



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640957 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380025670.2

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104640957 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据

10-2012-0027039 2012.03.16 KR

10-2013-0016841 2013.02.18 KR

10-2013-0016859 2013.02.18 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/002124 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/137689 KO 2013.09.19

(73)专利权人 世宗大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72)发明人 徐暎洙 梁熙成 朴相律 孙惠美
金孝宣

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 姜长星 孙昌浩

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C08K 9/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 101146869 A, 2008.03.19, 全文.

US 2012/0113672 A1, 2012.05.10, 说明书第14页第[0130]段, 说明书附图11B, 第10页第[0105]段, 第10页第[0107]段, 第13页第[0124]段, 第14页第[0130]段.

王石泉等. 量子点-聚苯乙烯复合微球的制备.《胶体与聚合物》.2006, 第24卷28-32.

审查员 张慧慧

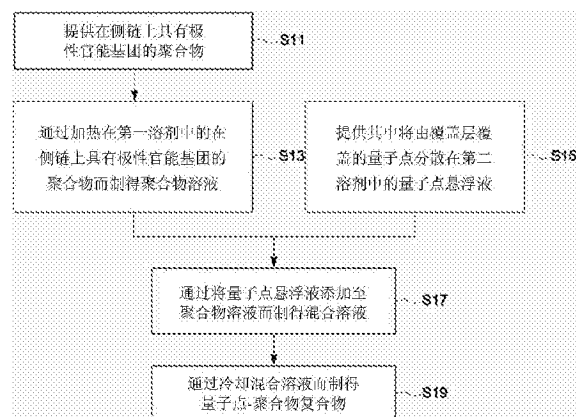
权利要求书3页 说明书21页 附图21页

(54)发明名称

微胶囊量子点-聚合物复合物、该复合物的制造方法、光学元件及该光学元件的制造方法

(57)摘要

本发明提供微胶囊量子点-聚合物复合物、该复合物的制造方法, 光学元件、该光学元件的制造方法。为了制造所述微胶囊量子点-聚合物复合物, 首先在第一溶剂中加热在侧链上具有官能基团的聚合物以形成聚合物溶液。将包含分散在第二溶剂中的由覆盖层覆盖的量子点的量子点悬浮液添加至所述聚合物溶液以形成混合溶液。冷却所述混合溶液以形成包含分散在聚合物基体中的量子点的量子点-聚合物复合物。



1. 制造微胶囊量子点-聚合物复合物的方法,该方法包括:

通过加热在第一溶剂中的聚合物而制得聚合物溶液,所述聚合物是部分氧化的聚烯烃蜡,

通过将量子点悬浮液添加至该聚合物溶液而制得混合溶液,在所述量子点悬浮液中由覆盖层覆盖的量子点分散在第二溶剂中;及

通过冷却该混合溶液而制得量子点-聚合物复合物,在所述量子点-聚合物复合物中量子点分散在聚合物基体中,

其中,聚合物基体包含多个依次层叠的晶态板材,多个量子点位于晶态板材之间,

量子点-聚合物复合物是具有椭球实心体的形状的颗粒,

所述颗粒的在长轴方向或短轴方向上的长度在几个微米至几十微米的范围内,

所述颗粒的厚度在几十纳米至几个微米的范围内。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述聚合物的软化点在70至200℃的范围内。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述聚合物的酸值为1至100mgKOH/g。

4. 根据权利要求3的方法,其中所述聚合物的酸值为3至40mgKOH/g。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述聚合物具有可交联的取代基。

6. 根据权利要求1的方法,其中通过额外地将与所述部分氧化的聚烯烃蜡相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物添加至第一溶剂而制得所述聚合物溶液。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述高分子量聚合物是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

8. 根据权利要求6的方法,其中相对于100重量份的所述部分氧化的聚烯烃蜡,包含5至30重量份的高分子量聚合物。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述第一溶剂和所述第二溶剂是相同的。

10. 根据权利要求1或9的方法,其中所述第一溶剂和所述第二溶剂是非极性溶剂。

11. 根据权利要求1的方法,其额外地包括在所述量子点-聚合物复合物的表面上形成无机材料的钝化层。

12. 根据权利要求11的方法,其中所述无机材料是选自以下组中的无机颗粒:氧化钛、氧化硅、氧化铝、石墨烯、氧化石墨烯和碳纳米管。

13. 包含量子点-聚合物复合物的微胶囊量子点-聚合物复合物,其中多个量子点分散在包含聚合物的聚合物基体中,所述聚合物是部分氧化的聚烯烃蜡,所述多个量子点中的每个量子点由覆盖层覆盖,

其中,聚合物基体包含多个依次层叠的晶态板材,所述多个量子点位于晶态板材之间,

量子点-聚合物复合物是具有椭球实心体的形状的颗粒,

所述颗粒的在长轴方向或短轴方向上的长度在几个微米至几十微米的范围内,

所述颗粒的厚度在几十纳米至几个微米的范围内。

14. 根据权利要求13的微胶囊量子点-聚合物复合物,其中所述聚合物的酸值为3至40mgKOH/g。

15. 根据权利要求13的微胶囊量子点-聚合物复合物,其中所述聚合物具有可交联的取代基。

16. 根据权利要求13的微胶囊量子点-聚合物复合物,其中所述聚合物基体额外地包含与所述部分氧化的聚烯烃蜡相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。

17. 根据权利要求16的微胶囊量子点-聚合物复合物, 其中所述高分子量聚合物是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

18. 根据权利要求13的微胶囊量子点-聚合物复合物, 其额外地包含位于所述量子点-聚合物复合物的表面上的无机颗粒。

19. 制造光学器件的方法, 该方法包括:

提供基底; 及

将其中分散有微胶囊量子点-聚合物复合物的悬浮液提供在该基底的一个表面上,

其中, 该微胶囊量子点-聚合物复合物具有聚合物基体, 并且多个量子点分散在该聚合物基体中, 所述多个量子点中的每个量子点由覆盖层覆盖, 聚合物基体包含聚合物, 所述聚合物是部分氧化的聚烯烃蜡,

聚合物基体包含多个依次层叠的晶态板材, 所述多个量子点位于晶态板材之间,

量子点-聚合物复合物是具有椭球实心体的形状的颗粒,

所述颗粒的在长轴方向或短轴方向上的长度在几个微米至几十微米的范围内,

所述颗粒的厚度在几十纳米至几个微米的范围内。

20. 根据权利要求19的方法, 其中所述基底是板型或管型的基材。

21. 根据权利要求19的方法, 其中所述基底是其上安装有发光二极管的基材, 将悬浮液提供在基底上是指将其中密封树脂与该悬浮液混合的混合溶液提供在该基底上。

22. 根据权利要求21的方法, 其中所述聚合物具有可交联的取代基, 并且在密封树脂固化的同时使该可交联的取代基也发生固化。

23. 根据权利要求19的方法, 其中所述聚合物具有可交联的取代基, 该方法额外地包括在将悬浮液提供在基底上之后使所述聚合物发生固化。

24. 根据权利要求19的方法, 其中所述聚合物基体额外地包含与所述部分氧化的聚烯烃蜡相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。

25. 根据权利要求24的方法, 其中所述高分子量聚合物是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

26. 光学器件, 其包括:

基底; 及

光学转化层, 其位于该基底的一个表面上并且包括微胶囊量子点-聚合物复合物,

其中, 该量子点-聚合物复合物包括聚合物基体以及分散在该聚合物基体中的多个量子点, 聚合物基体包含聚合物, 所述聚合物是部分氧化的聚烯烃蜡, 所述多个量子点中的每个量子点由覆盖层覆盖,

聚合物基体包含多个依次层叠的晶态板材, 所述多个量子点位于晶态板材之间,

量子点-聚合物复合物是具有椭球实心体的形状的颗粒,

所述颗粒的在长轴方向或短轴方向上的长度在几个微米至几十微米的范围内,

所述颗粒的厚度在几十纳米至几个微米的范围内。

27. 根据权利要求26的光学器件, 其中所述基底是板型基材, 并且所述光学转化层位于所述基底的上表面上。

28. 根据权利要求26的光学器件, 其中所述基底是管型基材, 并且所述光学转化层位于所述基底的内表面上。

29. 根据权利要求26的光学器件,其中所述基底是其上安装有发光二极管的基材,并且所述光学转化层是其中所述量子点-聚合物复合物分散在密封树脂中的层。

30. 根据权利要求26的光学器件,其中所述聚合物具有可交联的取代基,并且所述聚合物通过该可交联的取代基发生固化。

31. 根据权利要求26的光学器件,其中所述聚合物基体额外地包含与所述部分氧化的聚烯烃蜡相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。

32. 根据权利要求31的光学器件,其中所述高分子量聚合物是低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

微胶囊量子点-聚合物复合物、该复合物的制造方法、光学元件及该光学元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及量子点,更具体而言涉及微胶囊量子点-聚合物复合物。

背景技术

[0002] 因为量子点是具有芯或芯-壳结构的半导体颗粒,其尺寸为几个纳米,量子点通过根据颗粒尺寸由激发获得的能量发射在不同波长范围内的光线,其有效地用于许多应用,尤其是用于LED发光领域。为了将量子点应用于LED领域,通常将量子点分散在树脂溶液中以供使用。

[0003] 然而,已知由于颗粒的强烈的团聚趋势,量子点的分散性低,因此使量子效率降低。此外,在将量子点暴露于氧化性环境,例如氧或水分,或暴露于高温条件时,由于量子点的物理化学转化也使量子效率降低。为了减少量子点的团聚,有人尝试通过与量子点的表面上的配位体例如三正辛基磷氧化物(TOPO)、油酸、硬脂酸、棕榈酸、十八胺、十六胺等共价键合而防止量子点团聚以提高量子点的稳定性(参考US 7,056,471等)。然而,在将量子点分散在可固化的树脂溶液中时,会发生量子点的团聚,或者会使量子效率降低,及在树脂硬化之后会使量子效率连续地降低。

[0004] 此外,加速的寿命测试是一种测量量子点在可固化的树脂中的长期稳定性的测试方法,其是量子点实际用于LED等应用场合所需的,根据加速的寿命测试的结果,已知量子效率根据处理时间迅速降低。因此,限制了量子点的商业应用。

发明内容

[0005] 本发明涉及提供具有优异的量子点分散性并且能够长期保持量子效率稳定的量子点-聚合物复合物。

[0006] 本发明还涉及提供具有高的热阻的量子点-聚合物复合物。

[0007] 为了提供上述量子点-聚合物复合物,本发明的一个方面提供一个制造微胶囊量子点-聚合物复合物的方法的实施方案。通过加热在第一溶剂中的在侧链上具有极性官能基团的聚合物而制备聚合物溶液。通过将其中由覆盖层覆盖的量子点分散在第二溶剂中的量子点悬浮液添加至聚合物溶液而制备混合溶液。将该混合溶液冷却,从而制备量子点-聚合物复合物,其中量子点分散在聚合物基体中。

[0008] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是晶态聚合物。在侧链上具有极性官能基团的聚合物的软化点可以在70至200℃的范围内。该极性官能基团可以是含有含氧基团的官能基团。该含氧基团可以是-OH、-COOH、-COH、-O-或-CO。

[0009] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是部分氧化的聚合物。在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链可以是选自以下组中的聚合物:聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是选自以下组中的聚合物:部分氧化的聚烯烃、部分氧化的聚苯乙烯、部分氧化的聚酯、部分氧化的聚碳酸酯、部分

氧化的聚酰胺、部分氧化的聚酰亚胺及其组合。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是部分氧化的聚烯烃蜡。

[0010] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是聚马来酸酐与选自以下组中的聚合物的共聚物：聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合。在一个实施方案中，在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是聚烯烃-聚马来酸酐共聚物蜡。

[0011] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有1至100mgKOH/g的酸值。特别地，在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有3至40mgKOH/g的酸值。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有可交联的取代基。

[0012] 可以将与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物添加至第一溶剂以制备聚合物溶液。该高分子量聚合物可以与在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链相同。该高分子量聚合物可以是低密度聚乙烯(LDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)。相对于100重量份在侧链上具有极性官能基团的聚合物，可以包含5至30重量份的高分子量聚合物。

[0013] 第一溶剂和第二溶剂可以相同。第一溶剂和第二溶剂可以是非极性溶剂。在一个实施方案中，第一溶剂和第二溶剂可以彼此无关地是苯、二甲苯、甲苯、环己烷或四氯化碳。

[0014] 在制备聚合物溶液的过程中，加热温度可以是约90至130℃。聚合物溶液的冷却速率可以是1至200℃/min。

[0015] 可以在量子点-聚合物复合物的表面上形成无机材料的钝化层。该无机材料可以是无机颗粒。该无机颗粒可以是选自以下组中的无机颗粒：氧化钛、氧化硅、氧化铝、石墨烯、氧化石墨烯及碳纳米管。

[0016] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的另一个方面提供微胶囊量子点-聚合物复合物。该微胶囊量子点-聚合物复合物可以包括聚合物基体，其包含在侧链上具有极性官能基团的聚合物。由覆盖层覆盖的量子点分散在聚合物基体中。

[0017] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是晶态聚合物。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是部分氧化的聚烯烃蜡或聚烯烃-聚马来酸酐共聚物蜡。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有3至40mgKOH/g的酸值。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有可交联的取代基。该聚合物基体可以额外包含与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。该高分子量聚合物可以与在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链相同。该高分子量聚合物可以是LDPE或HDPE。相对于100重量份在侧链上具有极性官能基团的聚合物，可以包含5至30重量份的高分子量聚合物。

[0018] 该无机颗粒可以位于量子点-聚合物复合物的表面上。

[0019] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一个方面提供制造光学器件的方法。首先，提供基底。然后，将其中分散有微胶囊量子点-聚合物复合物的悬浮液提供在基底上。该微胶囊量子点-聚合物复合物具有包含在侧链上具有极性官能基团的聚合物的聚合物基体，并将由覆盖层覆盖的量子点分散在聚合物基体中。

[0020] 该基底可以是板型基材。在此，将悬浮液提供在基底的表面上可以是指将悬浮液涂布在该基底的上表面上。另一方面，该基底可以是管型基材，将悬浮液提供在基底的表面上可以是指利用毛细现象将悬浮液涂布在基底的内表面上。

[0021] 此外，该基底可以是其上安装有发光二极管的基材。在此，将悬浮液提供在基底上

可以是指将其中密封树脂与悬浮液混合的混合溶液提供在基底上。该密封树脂可以是选自以下组中的树脂：环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、有机硅树脂、丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸酯树脂及其组合。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有可交联的取代基。在此情况下，可交联的取代基也可以在密封树脂发生固化的同时进行固化。此外，在将悬浮液提供在基底上之后，可以额外地实施在侧链上具有极性官能基团的聚合物的固化。

[0022] 该聚合物基体可以额外包含与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。该高分子量聚合物可以是LDPE或HDPE。

[0023] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一方面提供光学器件。该光学器件包括基底。光学转化层位于基底上。该光学转化层包含微胶囊量子点-聚合物复合物。每一种量子点-聚合物复合物均包括包含在侧链上具有极性官能基团的聚合物的聚合物基体以及分散在聚合物基体中的由覆盖层覆盖的量子点。

[0024] 该基底可以是光传导聚合物薄膜，或者是玻璃基材。该基底可以是板形，光学转化层可以位于该基底的上表面上。另一方面，该基底可以是管形，光学转化层可以位于基底的内表面上。

[0025] 此外，该基底可以是其上安装有发光二极管的基材。在此，光学转化层可以是其中量子点-聚合物复合物分散在密封树脂中的层。该密封树脂可以是选自以下组中的树脂：环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、有机硅树脂、丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸酯树脂及其组合。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有可交联的取代基，在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以通过可交联的取代基进行固化。

[0026] 该聚合物基体可以额外包含与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。该高分子量聚合物可以是LDPE或HDPE。

[0027] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一方面提供光学器件的另一个实施方案。该光学器件包括基底。光学转化层位于基底的一个表面上。该光学转化层包括包含在侧链上具有极性官能基团的聚合物的聚合物微颗粒以及位于聚合物微颗粒外部的量子点。该聚合物微颗粒可以通过无机材料的钝化层加以钝化。该聚合物微颗粒可以额外包含与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。该基底是其上安装有发光二极管的基材，光学转化层可以是其中聚合物微颗粒和量子点分散在密封树脂中的层。可以额外地包括分散在密封树脂中的磷光体(Phosphors, 无机发光材料)。

[0028] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一方面提供制造光学器件的方法的另一个实施方案。首先，提供基底。然后，将其中分散有包含在侧链上具有极性官能基团的聚合物的聚合物微颗粒以及位于聚合物微颗粒外部的量子点的悬浮液提供在基底的一个表面上。

[0029] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一方面提供制造聚合物微颗粒的方法。首先，通过加热在溶剂中的在侧链上具有极性官能基团的聚合物形成聚合物溶液。将该聚合物溶液冷却，然后获得聚合物微颗粒。可以在聚合物微颗粒的表面上形成无机材料的钝化层。可以通过额外地将与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物添加至该溶剂而形成聚合物溶液。

[0030] 为了提供上述量子点-聚合物复合物，本发明的再一方面提供聚合物微颗粒。该聚

合物微颗粒包括具有极性官能基团并且是晶态的聚合物的聚合物基体,其具有椭球实心体(ellipsoidal solid)的形状。在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是部分氧化的聚烯烃蜡。可以在聚合物微颗粒的表面上形成无机材料的钝化层。该聚合物基体可以额外包含与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物。

[0031] 根据本发明的实施方案,在冷却聚合物溶液和量子点悬浮液的混合溶液的过程中,在聚合物通过自组装形成微胶囊时,位于该聚合物的侧链上的极性官能基团可以提高与量子点的相互作用,因此量子点可以被捕获在聚合物基体或自组装结构中,并且同时量子点也可以稳定地分散和定位。因此,在微胶囊量子点-聚合物复合物中的聚合物基体可以保护量子点不受氧化性环境如氧或水分的影响,并且不受高温条件的影响。此外,微胶囊可以容易地分散在各种不同的聚合物或树脂溶液及各种不同的聚合物或树脂熔体中,因此即使在去除溶剂、冷却或固化之后仍然可以保持分散性。因此,可以稳定地长期保持量子效率。

[0032] 此外,除了在侧链上具有极性官能基团的聚合物以外,可以额外地添加具有与该聚合物相比更高的平均分子量的高分子量聚合物,因此可以抑制量子点由于受热引起的损坏,并且可以提高量子点-聚合物复合物的热阻或热稳定性。

附图说明

[0033] 图1是描述根据本发明的一个示例性实施方案制造聚合物微颗粒的方法的流程图。

[0034] 图2是描述根据本发明的一个示例性实施方案制造量子点-聚合物复合物的方法的流程图。

[0035] 图3A是描述通过依照图2所述的方法制造的量子点-聚合物复合物微胶囊的示意图。

[0036] 图3B所示为示意性描述图3A的聚合物微颗粒的正视图和侧视图。

[0037] 图3C是描述图3A的部分A的放大的透视图,图3D是沿着图3C的线I-I'提取的截面图。

[0038] 图4是描述根据本发明的另一个示例性实施方案制造量子点-聚合物复合物的方法的流程图。

[0039] 图5是描述通过依照图4所述的方法制造的量子点-聚合物复合物的示意图。

[0040] 图6A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0041] 图6B是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的透视图。

[0042] 图7是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0043] 图8A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0044] 图8B和8C是描述根据本发明的其他的示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0045] 图9A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0046] 图9B是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的透视图。

[0047] 图10是在去除甲苯之后由根据实施例1获得的聚合物溶液拍摄的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0048] 图11是根据实施例2获得的结果的SEM照片。

[0049] 图12是根据实施例3获得的结果的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

[0050] 图13是显示根据实施例1和实施例3获得的结果的X射线衍射 (XRD) 谱的图。

[0051] 图14所示为在比较例1和实施例5中制造的光学器件在波长为365nm的UV灯下以光学方式拍摄的照片。

[0052] 图15是显示在室温下离开在比较例1和实施例5中制造的光学器件之后根据所经过的时间的薄膜的绝对量子产率的图。

[0053] 图16是显示在比较例2和实施例6中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后光致发光强度根据存储时间的改变的图。

[0054] 图17是显示在比较例2和实施例7中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后光致发光强度根据存储时间的改变的图。

[0055] 图18是显示在比较例2和实施例9中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后光致发光强度根据存储时间的改变的图。

[0056] 图19和20分别是根据实施例10和实施例11获得的聚合物微颗粒的SEM照片。

[0057] 图21、22和23分别是显示根据比较例2、实施例6和实施例13获得的发光二极管根据工作时间的的光致发光率的图。

[0058] 图24A、25A、26A和27A分别是显示根据比较例2、实施例16、实施例15和实施例14制造的发光二极管根据在高温和高湿度条件下的存储时间的光谱强度分布的图。

[0059] 图24B、25B、26B和27B是显示根据比较例2、实施例16、实施例15和实施例14制造的发光二极管根据在高温和高湿度条件下的存储时间的光致发光率的图。

具体实施方式

[0060] 下面详细地描述本发明的示例性的实施方案。然而,本发明并不限制于下述的示例性的实施方案,而是可以各种不同的形式实现。描述以下示例性的实施方案从而使本领域技术人员能够实施和实现本发明。在整个说明书中相同的附图标记是指相同的单元。

[0061] 应当理解,在本说明书中,当提到一层在其他层“上”时,这可以意味着该层直接位于其他层上或者其他层位于其中。

[0062] 图1是描述根据本发明的一个实施方案制造聚合物微颗粒的方法的流程图。

[0063] 参照图1,提供在侧链上具有极性官能基团的聚合物(S1)。

[0064] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链可以包括例如选自以下组中的聚合物:聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合。特别地,在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链可以是选自以下组中的均聚物:聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合,或者可以是包括选自以下组中的两种或更多种的共聚物:聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合。此外,在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链可以是晶态聚合物,例如可以是聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯等。

[0065] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以具有取决于极性官能基团的比例的酸值,例如,酸值在约1至约100mgKOH/g的范围内,特别是在约3至约40mgKOH/g的范围内。此外,在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是具有特定的分子量分布的蜡。该聚合物可以是软化点分布在约70至约200℃之间的物质,例如约70至约160℃之间,及作为另一个例子,约80至约150℃之间。该极性官能基团可以含有含氧基团。在该实施方案中,含氧基团可

以是-OH、-COOH、-COH、-O-、-CO等。

[0066] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是部分氧化的聚合物。作为含氧基团被不规则地引入主链或侧链的聚合物,该部分氧化的聚合物可以包括选自以下组中的聚合物:部分氧化的聚烯烃、部分氧化的聚苯乙烯、部分氧化的聚酯、部分氧化的聚碳酸酯、部分氧化的聚酰胺、部分氧化的聚酰亚胺及其组合。特别地,部分氧化的聚合物可以是部分氧化的聚烯烃,其是晶态聚合物。该部分氧化的聚烯烃可以选自以下组中:部分氧化的聚乙烯、部分氧化的聚丙烯及其组合。该部分氧化的聚乙烯可以是具有特定的分子量分布的部分氧化的聚烯烃蜡,例如,部分氧化的聚乙烯蜡或部分氧化的聚丙烯蜡。该部分氧化的聚烯烃蜡可以是软化点分布在约70至约200℃之间的物质,例如约70至约160℃之间,及作为另一个例子,约80至约150℃之间。

[0067] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是聚马来酸酐与选自以下组中的聚合物的共聚物:聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合,例如聚乙烯-聚马来酸酐共聚物、聚丙烯-聚马来酸酐共聚物或聚苯乙烯-聚马来酸酐共聚物。特别地,在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以是具有特定的分子量分布的聚烯烃-聚马来酸酐共聚物蜡,例如聚乙烯-聚马来酸酐共聚物蜡、聚丙烯-聚马来酸酐共聚物蜡或聚苯乙烯-聚马来酸酐共聚物蜡,并且可以是软化点分布在约70至约200℃之间的物质,例如约70至约160℃之间,及作为另一个例子,约80至约150℃之间。

[0068] 在侧链上具有极性官能基团的聚合物可以额外具有可交联的取代基。在该实施方案中,该聚合物可以在侧链上包括环醚(如环氧化物或氧杂环丁烷)、异氰酸酯、丙烯酸酯或硫醇。特别地,在极性官能基团包括含氧基团(如-OH、-COOH等)时,该聚合物的一部分的-OH基和/或一部分的-COOH基可以被环醚(如环氧化物或氧杂环丁烷)、异氰酸酯、丙烯酸酯或硫醇取代。

[0069] 将在侧链上具有极性官能基团的聚合物在溶剂中加热以制备聚合物溶液(S3)。

[0070] 该溶剂可以是可在特定范围内的温度下溶解在侧链上具有极性官能基团的聚合物的溶剂。在该实施方案中,在该聚合物是非极性的时,该溶剂可以是非极性溶剂。该溶剂可以是苯、二甲苯、甲苯、环己烷或四氯化碳。

[0071] 可以将与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物添加至溶剂。该高分子量聚合物例如可以包括选自以下组中的聚合物:聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺及其组合。该高分子量聚合物可以不在侧链上具有极性官能基团,并且可以是与在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链相同种类的聚合物。在该实施方案中,若在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链是聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯等),则该高分子量聚合物可以是聚乙烯,更确切地说是低密度聚乙烯(LDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)。该高分子量聚合物的与平均分子量相关的熔体指数可以是10至70g/min(190℃/2.16kg)。在聚合物溶液中,相对于100重量份在侧链上具有极性官能基团的聚合物,可以包含5至30重量份的高分子量聚合物。

[0072] 该聚合物可以是在室温下不可溶于该溶剂的。因此,通过加热在该溶剂中的聚合物,该聚合物可以溶解在该溶剂中,从而可以制备聚合物溶液。在此,加热温度可以是约80至约130℃,从而使该聚合物可以完全溶解。

[0073] 然后,通过冷却聚合物溶液制备聚合物微颗粒(S9)。在冷却过程中,在侧链上具有

极性官能基团的聚合物可以通过再结晶或自组装形成具有聚合物基体的聚合物微颗粒,在聚合物基体中至少一部分是晶态的。在再结晶期间,含氧基团(作为在该聚合物的侧链上的极性官能基团的一个例子)可以提高聚合物的自组装率。

[0074] 在冷却之后该混合溶液的温度可以是室温。在冷却混合溶液时,冷却速率可以是约1至约200℃/min。这是因为所制备的微颗粒的形状和尺寸可以取决于冷却速率(或溶液的浓度)而改变。在添加了高分子量聚合物时,在冷却过程中,高分子量聚合物还可以发生再结晶或自组装。

[0075] 可以使用连续反应器实施上述操作。在该实施方案中,聚合物溶液的制备(S3)可以在高温溶液罐中进行,通过冷却聚合物溶液制备聚合物微颗粒的步骤(S9)可以在冷却罐中进行,聚合物微颗粒的回收可以在回收罐中进行,高温溶液罐、冷却罐和回收罐可以互相连接而构成连续反应器。

[0076] 图2是描述根据本发明的一个实施方案制备量子点-聚合物复合物的方法的流程图。根据该实施方案的该制备方法与依照图1所述的制造方法相似,区别在于以下描述。

[0077] 参照图2,提供在侧链上具有极性官能基团的聚合物(S11)。对于在侧链上具有极性官能基团的聚合物,可以参考依照图1的描述。

[0078] 通过加热在第一溶剂中的在侧链上具有极性官能基团的聚合物而制备聚合物溶液(S13)。可以将高分子量聚合物添加至第一溶剂,所述高分子量聚合物是与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的聚合物。对于高分子量聚合物,可以参考依照图1的描述。

[0079] 第一溶剂可以是可在特定范围内的温度下溶解该聚合物的溶剂。在该实施方案中,若该聚合物是非极性的,则该溶剂可以是非极性溶剂。该溶剂可以是苯、二甲苯、甲苯、环己烷或四氯化碳。

[0080] 该聚合物可以是在室温下不可溶于该溶剂的。因此,通过加热在第一溶剂中的聚合物,该聚合物可以溶解在第一溶剂中,从而可以制备聚合物溶液。在此,加热温度可以是约80至约130℃,从而使该聚合物可以完全溶解。此外,该聚合物在聚合物溶液中的浓度可以是0.1至100mg/ml。

[0081] 此外,提供其中由覆盖层覆盖的量子点分散在第二溶剂中的量子点悬浮液(S15)。

[0082] 该量子点可以具有芯-壳型的单层结构或多层结构。量子点的每一层可以包含选自以下组中的一种或多种: CdS、CdO、CdSe、CdTe、ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、MnS、MnO、MnSe、MnTe、MgO、MgS、MgSe、MgTe、CaO、CaS、CaSe、CaTe、SrO、SrS、SrSe、SrTe、BaO、BaS、BaSe、BaTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe、Al₂O₃、Al₂S₃、Al₂Se₃、Al₂Te₃、Ga₂O₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂O₃、In₂S₃、In₂Se₃、In₂Te₃、SiO₂、GeO₂、SnO₂、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbO₂、PbS、PbSe、PbTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、BP、Si、Ge及其组合。

[0083] 该覆盖层可以是在量子点的表面上形成化学键(例如配价键)的配位体的层,并且可以防止在该溶剂中的量子点的团聚。该覆盖层可以是选自以下组中的材料的层: 氧化膦、有机胺、有机酸和膦酸及其组合,其中该材料具有非极性的长链烷基或芳基。在该实施方案中,该覆盖层可以是选自以下组中的材料的层: 三正辛基膦氧化物(TOPO)、硬脂酸、棕榈酸、十八胺、十六胺、十二胺、月桂酸、油酸、己基膦酸及其组合。

[0084] 第二溶剂可以是可分散被覆盖的量子点的溶剂。

[0085] 然后,通过将量子点悬浮液添加至聚合物溶液而制备混合溶液(S17)。在混合溶液中,量子点与聚合物的重量比可以在1:1000与1:1之间。

[0086] 混合溶液的温度可以是约150℃或更低,以防止量子点损坏。然而,为了使该聚合物完全溶解在混合溶液中,混合溶液的温度可以是约80℃或更高。该聚合物可以溶解在混合溶液中,包括覆盖层的量子点也可以显示出良好的分散性。因此,该量子点和该聚合物可以在混合溶液中良好地混合。

[0087] 为此,第一和第二溶剂可以是可在混合溶液的温度范围内具有互溶性的溶剂。

[0088] 在该实施方案中,第一和第二溶剂可以是可溶解该聚合物并且同时溶解量子点的覆盖层的普通溶剂。特别地,若形成覆盖层的材料及该聚合物是非极性的,则该普通溶剂可以是非极性溶剂。在此,第一和第二溶剂可以彼此无关地是苯、二甲苯、甲苯、环己烷或四氯化碳。此外,第一和第二溶剂可以是相同的溶剂,例如甲苯。

[0089] 在另一个实施方案中,第一和第二溶剂可以不是普通溶剂,或者可以不具有相同的极性,条件是它们可以混合。在此,第一溶剂可以是非极性溶剂,例如苯、二甲苯、甲苯、环己烷或四氯化碳,第二溶剂可以是乙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、甲乙酮(MEK)、NN-二甲基甲酰胺(DMF)或水。

[0090] 然后,将混合溶液冷却(S19)。在此过程中,该聚合物可以发生再结晶以形成聚合物基体,多个量子点可以被捕获在聚合物基体中,然后可以形成微胶囊量子点-聚合物复合物。该量子点可以不规则地分布和分散在聚合物基体中。在此,在聚合物的侧链上的极性官能基团可以提高该聚合物的自组装率,并且还可以用作捕获量子点的捕获位点。在该过程中,高分子量聚合物也可以发生再结晶或自组装以形成聚合物基体。

[0091] 在冷却之后该混合溶液的温度可以是室温。在冷却混合溶液时,冷却速率可以是约1至约200℃/min。因为所制造的量子点-聚合物复合物的形状和尺寸可以取决于上述的冷却速率或该聚合物在聚合物溶液中的浓度而发生改变,并且量子点的稳定性可以取决于形状而发生改变,所以可能需要适当地控制冷却速率和聚合物的浓度。

[0092] 可以使用连续反应器实施上述操作。在该实施方案中,可以在高温溶液罐中制备聚合物溶液(S13),通过将量子点悬浮液添加至聚合物溶液制备混合溶液的步骤(S17)可以在混合罐中实施,通过冷却混合溶液制备聚合物-量子点复合物的步骤(S19)可以在冷却罐中实施,该聚合物-量子点复合物的回收可以在回收罐中实施,高温溶液罐、混合罐、冷却罐和回收罐可以互连接而构成连续反应器。

[0093] 图3A是描述通过依照图2所述的方法制造的量子点-聚合物复合物微胶囊的示意图。图3B所示为描述图3A的聚合物微颗粒的正视图和侧视图。

[0094] 参照图3A和3B,微胶囊量子点-聚合物复合物10可以包括聚合物基体15以及分散和位于聚合物基体15中的量子点11。覆盖层13可以位于量子点11的外部,换言之,在量子点11与聚合物基体15之间围绕每个量子点11。

[0095] 该聚合物基体15可以包括在侧链上具有极性官能基团的聚合物,在添加了高分子量聚合物时还可以包括与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量的高分子量聚合物,在该聚合物的侧链上的极性官能基团可以用作捕获量子点11的捕获位点。因此,量子点11可以稳定地位于聚合物基体15中。因此,在侧链上具有极性官能基团的聚合物的酸值可以在约1至约100mgKOH/g的范围内。另一方面,该极性官能基团可以作为

对于聚合物基体的缺陷。该缺陷会损害聚合物基体15的抗吸湿性。因此,在侧链上具有极性官能基团的聚合物的酸值可以是约40mgKOH/g或更低,例如约30mgKOH/g或更低。特别地,在侧链上具有极性官能基团的聚合物的酸值可以在约3至约40mgKOH/g的范围内,更优选在约3至约30mgKOH/g的范围内。

[0096] 此外,若在侧链上具有极性官能基团的聚合物是晶态聚合物(在包括高分子量聚合物时,高分子量聚合物也是晶态聚合物),则该微胶囊量子点-聚合物复合物10可以具有特定的形状。在侧链上具有极性官能基团的聚合物的主链是聚烯烃时,例如该聚合物是部分氧化的聚烯烃,尤其是部分氧化的聚烯烃蜡,并且在还包括高分子量聚合物时高分子量聚合物是聚烯烃,微胶囊(即微胶囊量子点-聚合物复合物10)可以具有椭球实心体的形状或类似杏仁的形状。在此,该胶囊在长轴方向(即X轴方向)上的长度(x)可以在几个微米至几十微米的范围内,例如1至20 μm ,在短轴方向(即Y轴方向)上的长度(y)可以在几个微米至几十微米的范围内,例如1至10 μm ,厚度(即Z轴方向)可以在几十纳米至几个微米的范围内,例如100nm至2 μm 。

[0097] 若侧链上具有极性官能基团的聚合物是非极性聚合物,例如,其主链是聚烯烃,特别地,在侧链上具有极性官能基团的聚合物是聚烯烃蜡,则聚合物基体15由于非极性可以具有低水含量特性或优异的防潮性能,因此可以避免量子点11损坏。因此,量子点-聚合物复合物10可以长期保持优异的量子效率。

[0098] 此外,在包括高分子量聚合物时,因为高分子量聚合物与在侧链上具有极性官能基团的聚合物相比具有更高的平均分子量,所以可以提高聚合物基体15的熔体粘度。在此情况下可以确定的是,可以抑制量子点11由于受热引起的变性。更确切地说,若将量子点-聚合物复合物10置于几百度的高温环境,例如在发光二极管工作时所产生的热量,则该聚合物基体15会熔化,然而通过添加高分子量聚合物可以降低在熔化时的流动程度(degree of flow)。在此情况下,可以提高量子点-聚合物复合物10的形状稳定性,因此量子点11可以不暴露于外部,因此,通向量子点11的传热可以保持在封闭状态。因此,通过抑制由于受热引起的量子点11损坏,可以改善量子点-聚合物复合物10的热阻或热稳定性。然而,本发明并不限制于这一理论。如上所述,若该聚合物额外地包含可交联的取代基,则聚合物基体15可以经过固化过程,可交联的取代基在固化过程中会发生固化,因此进一步改善了防潮性能和热阻,由此更加有效地避免量子点11损坏。

[0099] 图3C是描述图3A的部分A的放大的透视图,图3D是沿着图3C的线I-I'提取的截面图。

[0100] 参照图3C和图3D,可以解释聚合物基体15和量子点11在依照图3A所述的微胶囊量子点-聚合物复合物中的位置关系。然而,该位置关系通过实验预先确定,并非限制于此。

[0101] 聚合物基体15可以包括多个依次层叠的晶态板材和位于这些板材之间的非晶聚合物。在该实施方案中,聚合物基体15的主链是聚烯烃,尤其是聚乙烯,聚合物基体15可以包括多个依次层叠的六边形板材。多个层叠的板材可以存在于一个微胶囊量子点-聚合物复合物10中,每片板材可以在不同的方向上层叠。

[0102] 该量子点11可以位于聚合物基体15的多个晶态板材之间。覆盖层13可以位于量子点11的外部,换言之,在量子点11与聚合物基体15之间围绕量子点11。

[0103] 此外,使用依照图1所述的方法制造的聚合物微颗粒可以具有与颗粒相同的形状

和结构,区别在于图3A、3B、3C和3D中的由覆盖层13覆盖的量子点11。

[0104] 图4是描述根据本发明的另一个示例性实施方案制造量子点-聚合物复合物的方法的流程图。图5是描述通过依照图4所述的方法制造的量子点-聚合物复合物的示意图。

[0105] 参照图4和5,可以在通过在图2(S11,S13,S15,S17,S19)中所述的方法获得的量子点-聚合物复合物的表面上(换言之,在聚合物基体的表面上)形成无机材料的钝化层20(S21)。该无机材料20可以是无机颗粒。该无机颗粒可以是氧化钛、氧化硅、氧化铝、石墨烯、氧化石墨烯或碳纳米管。至少两种上述的无机颗粒可以位于量子点-聚合物复合物的表面上。在此情况下,可以形成双层无机钝化层20。在该实施方案中,在氧化硅层位于量子点-聚合物复合物的表面上之后,氧化钛层可以额外地位于氧化硅层上。

[0106] 一部分的无机颗粒(例如氧化钛、氧化硅和氧化铝)可以通过溶胶凝胶法形成。此外,若量子点-聚合物复合物的表面(换言之,形成聚合物基体的聚合物)具有特定的酸值,例如1至100mgKOH/g,尤其是3至40mgKOH/g,则可以提高无机颗粒在量子点-聚合物复合物的表面上的附着率(adherence rate)。该无机材料20可以提高微胶囊的热稳定性或抗吸湿性,并且可以发挥针对其他污染物的屏蔽层的作用。此外,无机材料20可以抑制量子点-聚合物复合物10的团聚。因此,通过无机材料20钝化的量子点-聚合物复合物可以作为粉末形式的产品制造。

[0107] 在本发明的另一个实施方案中,采用依照图1所述的方法制造的聚合物微颗粒的表面可以通过无机材料20加以钝化。

[0108] 图6A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。图6B是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的透视图。

[0109] 参照图6A和图6B,可以提供基底50。该基底50可以具有板形(图6A)或管形(图6B)。作为光传导基材,该基底50可以是玻璃或聚合物薄膜。该聚合物薄膜可以是聚酰亚胺薄膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

[0110] 可以将其中分散有依照图2或图4所述的微胶囊量子点-聚合物复合物的悬浮液提供在基底50上。悬浮液中的溶剂可以是甲苯或乙醇。将悬浮液提供在基底的一个表面上可以是指将悬浮液涂布在该基底的上表面上。例如,在基底50是板型基材时(图6A),可以通过湿法涂布例如喷涂或棒式涂布将悬浮液涂布在该基底的上表面上。另一方面,在基底50是管型基材时(图6B),将悬浮液提供在基底的一个表面上可以是指利用毛细现象将悬浮液涂布在基底的内表面上50。

[0111] 然后,可以去除溶剂以形成光学转化层60。该光学转化层60是具有量子点-聚合物复合物的层,量子点-聚合物复合物可以颗粒形式分散和位于光学转化层60中。光学转化层60的形成可以额外包括涂布悬浮液,然后使涂布的悬浮液固化。

[0112] 该光学器件100可以位于分离的光源上,光学转化层60中的量子点-聚合物复合物可以将由光源发射的光线转化成在所期望的波长范围内的光线。

[0113] 图7是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。

[0114] 参照图7,提供包括器件区域和围绕器件区域的外围区域的基底50。该基底50可以是硅基材、金属基材、陶瓷基材或树脂基材。该器件区域可以是其上安装有发光二极管半导体芯片的区域,外围区域可以是除器件区域以外的区域。

[0115] 该基底50可以包括在其器件区域上的焊接区71和72。具有空腔80a的壳体80可以

位于基底50的外围区域。一部分的焊接区71和72可以暴露于空腔80a中。该壳体80可由硅、金属、陶瓷或树脂形成。基底50和壳体80可以是不分离的整体式。

[0116] 发光二极管芯片C位于暴露于空腔80a中的焊接区71之一上。该发光二极管芯片C具有N型半导体层、P型半导体层和置于它们之间的活性层。在N型半导体层与P型半导体层之间施加电场时,电子和空穴重新结合,然后发光二极管芯片C发射光线。该发光二极管芯片C可以是GaAlAs-发光二极管芯片、AlGaIn-发光二极管芯片、AlGaInP-发光二极管芯片、AlGaInPAs-发光二极管芯片或GaN-发光二极管芯片之一。该发光二极管芯片C可以是发射可见光、紫外光或红外光的器件。发光二极管芯片C的N型电极和P型电极可以分别通过导线W电连接至焊接区71和72。

[0117] 此外,可以提供其中分散有微胶囊量子点-聚合物复合物的悬浮液,依照图2或图4所述。可以通过将悬浮液和密封树脂(溶剂)混合而制备涂布溶液。该密封树脂可以是可固化的树脂。在该实施方案中,密封树脂可以选自以下组中:环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、有机硅树脂、丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸酯树脂及其组合。在涂布溶液中可以额外地包含磷光体。

[0118] 可以通过将涂布溶液打点在发光二极管芯片C上而形成光学转化层60。光学转化层60的形成可以额外包括在将涂布溶液打点之后使打点的涂布溶液固化。若量子点-聚合物复合物中的聚合物(基体)具有可交联的取代基,则该聚合物(基体)也可以在使混合溶液固化的过程中与可固化的树脂同时发生固化。该可固化的树脂可以包含固化剂,该固化剂可以流入量子点-聚合物复合物中并使聚合物(基体)发生固化。可以使用印刷法或分配法将混合溶液打点。

[0119] 该光学转化层60通过将由发光二极管芯片C发射的光线转化成波长更短的光线可以实现显示出合适的颜色的器件。在该实施方案中,若发光二极管芯片C是产生紫外线的器件,则通过其中提供有红色量子点、绿色量子点和蓝色量子点的光学转化层60可以实现发射白光的器件。若发光二极管是产生蓝光的器件,通过其中提供有黄色量子点的光学转化层60可以实现发射白光的器件。

[0120] 否则,若发光二极管是产生蓝光的器件,则通过其中提供有黄色无机磷光体和红色量子点的光学转化层60可以实现发射白光的器件。在此情况下,可以实现适合于照明的暖白色。在此,与使用红色磷光体的情况相比,使用量子点作为红色的光学转化器可以实现更高的成本效益,并且与其中使用了磷光体的情况相比,量子点的优异的光学转化效率还可以减少在器件中的使用量。

[0121] 在制备量子点-聚合物复合物时,可以如下方式制造量子点-聚合物复合物:在一种量子点-聚合物复合物中可以包括多种能够将光线转化成不同颜色的光线的量子点。另一方面,可以将若干种各自具有不同种类的量子点并且能够将光线转化成不同颜色的光线的量子点-聚合物复合物混入该混合溶液中。

[0122] 图8A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。根据该实施方案的光学器件与依照图7所述的光学器件相似,区别在于以下描述。

[0123] 参照图8A,提供包括器件区域和围绕器件区域的外围区域的基底50。该基底50可以包括在其器件区域上的焊接区71和72。具有空腔80a的壳体80可以位于基底50的外围区域。发光二极管芯片C位于暴露于空腔80a中的焊接区71之一。

[0124] 此外,可以提供其中分散有依照图1所述的聚合物微颗粒15和由覆盖层13覆盖的量子点11的悬浮液。聚合物微颗粒15的表面可以依照图5所述涂布有无机材料。磷光体30可以额外地分散在悬浮液中。

[0125] 悬浮液中的溶剂可以是甲苯或乙醇。可以通过将该悬浮液和密封树脂65(溶液)混合而制备涂布溶液。该密封树脂65可以是可固化的树脂。在该实施方案中,该密封树脂65可以选自以下组中:环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、有机硅树脂、丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯-丙烯酸酯树脂及其组合。该密封树脂65可以是变黄可能性低的有机硅树脂。

[0126] 可以通过将涂布溶液在发光二极管芯片C上打点而形成光学转化层60。

[0127] 由于在聚合物微颗粒15中包含的在侧链上具有极性官能基团的聚合物,极性官能基团可以暴露于聚合物微颗粒15的表面上。由于极性官能基团,由覆盖层13覆盖的量子点11和磷光体30可以附着在聚合物微颗粒15的表面上。该聚合物微颗粒15可以良好地分散在光学转化层60中。因此,附着在聚合物微颗粒15的表面上量子点11也可以良好地分散。为了对量子点11和覆盖层13进行描述,可以参考图2中的描述。

[0128] 光学转化层60的形成可以额外包括在将涂布溶液打点之后使打点的涂布溶液固化。若聚合物微颗粒15中的聚合物(基体)具有可交联的取代基,则在使混合溶液固化的过程中,密封树脂65可以发生固化,同时聚合物(基体)也可以发生固化。该密封树脂65可以包含固化剂,其可以流入聚合物微颗粒15中并使聚合物(基体)发生固化。可以使用印刷法或分配法将混合溶液打点。

[0129] 聚合物微颗粒15、由覆盖层13覆盖的量子点11和磷光体30可以分散和位于光学转化层60中。然而,如上所述,由覆盖层13覆盖的量子点11和磷光体30可以附着在聚合物微颗粒15的表面上。因此,如上所述,量子点11在光学转化层60中的分散性也可以是优异的。因为聚合物微颗粒15由于非极性而具有低水含量特性或优异的防潮性能,所以可以保护附着在聚合物微颗粒15上的量子点11不受高温和高湿度条件的影响。此外,因为聚合物微颗粒15的形状是比较平坦的椭球实心体,如在图8A和8B中所述,聚合物微颗粒15可以具有大的相对于聚合物微颗粒15的质量的表面积。因此,可以增加附着在聚合物微颗粒15上的量子点11的数量,并且由于聚合物微颗粒15而可以提高光学转化层60的抗吸湿性。此外,若在聚合物微颗粒15中包含高分子量聚合物,则可以改善聚合物微颗粒15的热阻或热稳定性,因此,还可以改善附着在其上的量子点11的热阻或热稳定性。

[0130] 该光学转化层60通过将由发光二极管芯片C发射的光线转化成波长更短的光线可以实现显示出合适的颜色的器件。在该实施方案中,若发光二极管芯片C是产生蓝光器件,则通过其中提供有黄色或绿色的无机磷光体和红色量子点的光学转化层60可以实现发射白光的器件。在此情况下,可以实现适合于照明的暖白色。在此,与使用红色磷光体的情况相比,使用量子点作为红色的光学转化器可以实现更高的成本效益,并且与其中使用了磷光体的情况相比,量子点的优异的光学转化效率还可以减少使用量。

[0131] 图8B和8C是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。根据该实施方案的光学器件与依照图8A所述的光学器件相似,区别在于以下描述。

[0132] 参照图8B和图8C,可以在发光二极管芯片C上形成其中分散有磷光体30并且包含第一密封树脂63的磷光体光学转化层60a。然后,可以在磷光体光学转化层60a上形成其中分散有聚合物微颗粒15和由覆盖层13覆盖的量子点11并且包含密封树脂65的量子点光学

转化层60b。磷光体光学转化层60a和量子点光学转化层60b构成光学转化层60。

[0133] 该量子点光学转化层60b可以通过将涂布溶液打点而形成(图8B),或者可以在磷光体光学转化层60a上以分离的薄膜的形状而形成(图8C)。

[0134] 图9A是描述根据本发明的另一个示例性实施方案的光学器件的截面图。根据该实施方案的光学器件与依照图6A和6B所述的光学器件相似,区别在于以下描述。

[0135] 参照图9A和9B,可以将其中分散有依照图1所述的聚合物微颗粒15和由覆盖层13覆盖的量子点11的悬浮液提供在基底50上。聚合物微颗粒15的表面可以依照图5所述涂布有无机材料。磷光体30可以额外地分散在悬浮液中。悬浮液中的溶剂可以是甲苯或乙醇。

[0136] 提供悬浮液可以是指将悬浮液涂布在基底50的一个表面上。例如,在基底50是板型基材时(图9A),可以通过湿法涂布例如喷涂或棒式涂布将悬浮液涂布在该基底的上表面上。另一方面,在基底50是管型基材时(图9B),将悬浮液提供在基底的一个表面上可以是指利用毛细现象将悬浮液涂布在基底的内表面上50。

[0137] 然后,可以去除溶剂以形成光学转化层60。形成光学转化层60可以额外包括在涂布悬浮液之后使涂布的悬浮液固化。

[0138] 该聚合物微颗粒15、由覆盖层13覆盖的量子点11和磷光体30可以分散和位于光学转化层60中。然而,如上所述,由覆盖层13覆盖的量子点11和磷光体30可以附着在聚合物微颗粒15的表面上。

[0139] 该光学器件100可以位于分离的光源上,在光学转化层60中的量子点11和磷光体30可以将由光源发射的光线转化成在所期望的波长范围内的光线。在该实施方案中,在光源是蓝色光源时,磷光体30可以是黄色或绿色的磷光体,量子点11可以是红色量子点。

[0140] 下面,示例性实施例用于帮助理解本发明。然而,以下实验实施例仅用于帮助进行解释,本发明并不限制于以下实验实施例。

[0141] [实验实施例;实施例]

[0142] 比较例1:制造光学薄膜

[0143] 制备其中将0.75g的MEK添加至3g的环氧双丙烯酸酯低聚物的可固化的树脂溶液,并将其加热至90℃。将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液和可固化的树脂溶液混合之后,将60mg的UV固化引发剂(irgacure 184)添加至混合溶液,然后制得涂布溶液。将该涂布溶液保持在45℃,然后使用棒式涂布机将该涂布溶液以10μm的厚度施加在厚度为140μm的光学PET薄膜上。然后,使用UV辐照器使涂层固化。

[0144] 比较例2:制造发光二极管

[0145] 将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液和1g的有机硅树脂混合之后,使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除。将去除了溶剂的悬浮液注射在蓝色发光二极管上,然后在100℃下固化10小时。

[0146] 实施例1:制备聚合物微颗粒

[0147] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,然后将50mg酸值为约17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。然后,移除加热装置,并将聚合物溶液冷却至室温。

[0148] 实施例2:制备聚合物微颗粒

[0149] 在将在实施例1中冷却至室温的聚合物溶液离心分离之后,去除上清液,然后获得沉淀物。然后,将3ml乙醇添加至沉淀物,并进行混合。在此,依次添加0.3ml正硅酸乙酯(TEOS)和0.2ml氨溶液,并搅拌5小时。然后,去除上清液,用乙醇洗涤沉淀物一次。将所得的沉淀物在热风炉中于70℃下干燥24小时。

[0150] 实施例3:制备量子点-聚合物复合物

[0151] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将50mg酸值为约17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液添加至0.75g温度为100至110℃的聚合物溶液之后,制得混合溶液,然后将混合溶液冷却至室温。

[0152] 实施例4:制备量子点-聚合物复合物

[0153] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将50mg酸值为约3mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液添加至0.75g温度为100至110℃的聚合物溶液之后,制得混合溶液,然后将混合溶液冷却至室温。

[0154] 实施例5:制造光学薄膜

[0155] 将0.75g在实施例3中冷却至室温的混合溶液与3g的环氧双丙烯酸酯低聚物混合,然后制得涂布溶液。然后,将60mg的UV固化引发剂(irgacure 184)在涂布溶液中良好地混合,然后使用棒式涂布机将该涂布溶液以10μm的厚度施加在厚度为140μm的光学PET薄膜上。然后,使用UV辐照器使涂层固化。

[0156] 实施例6:制造发光二极管

[0157] 在将0.75g在实施例3中冷却至室温的混合溶液和1g的有机硅树脂混合之后,使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除。将15mg去除了溶剂的混合溶液注射在蓝色发光二极管上,并在100℃下固化10小时。

[0158] 实施例7:制造发光二极管

[0159] 在将0.75g在实施例4中冷却至室温的混合溶液和1g的有机硅树脂混合之后,使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除。将15mg去除了溶剂的混合溶液注射在蓝色发光二极管上,并在100℃下固化10小时。

[0160] 实施例8:制备聚合物微颗粒

[0161] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将50mg酸值为约37mgKOH/g的部分氧化的聚丙烯蜡进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。然后,移除加热装置,并将聚合物溶液冷却至室温。

[0162] 实施例9:制造发光二极管

[0163] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将50mg酸值为约37mgKOH/g的部分氧化的聚丙烯蜡进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液添加至

0.75g温度为100至110℃的聚合物溶液之后,制得混合溶液,然后将混合溶液冷却至室温。在将0.75g经冷却的混合溶液和1g的有机硅树脂混合之后,在室温下使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除。将15mg去除了溶剂的混合溶液注射在蓝色发光二极管上,并在100℃下固化10小时。

[0164] 实施例10:制备聚合物微颗粒

[0165] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将酸值为约17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡和LDPE进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。在此,以如下方式制备聚合物溶液:部分氧化的聚乙烯蜡和LDPE的总重量为50mg,其中LDPE的重量比为5重量%、10重量%或20重量%。然后,移除加热装置,并在缓慢搅拌的情况下将聚合物溶液冷却至室温。在室温下使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除,然后获得聚合物微颗粒。

[0166] 实施例11:制备聚合物微颗粒

[0167] 以与实施例10相同的方式获得聚合物微颗粒,区别在于:使用HDPE代替LDPE。

[0168] 实施例12:制造发光二极管

[0169] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将酸值为约17 (mgKOH/g) 的部分氧化的聚乙烯蜡和5mg的LDPE进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.15ml的量子点悬浮液添加至温度为100至110℃的聚合物溶液并搅拌之后,制得混合溶液,然后将混合溶液冷却至室温。在将0.75g冷却至室温的混合溶液和1g的有机硅树脂混合之后,在室温下使用减压旋转蒸发器将溶剂完全去除。将15mg去除了溶剂的混合溶液注射在蓝色发光二极管上,并在120℃下固化10小时。

[0170] 实施例13:制造发光二极管

[0171] 以与实施例12相同的方式制造发光二极管,区别在于:使用HDPE代替LDPE。

[0172] 实施例14:制造发光二极管

[0173] 将5g的甲苯添加至20ml玻璃瓶,将酸值为约17 (mgKOH/g) 的部分氧化的聚乙烯蜡和5mg的LDPE进一步添加至该玻璃瓶,将该混合溶液在于100至110℃下加热的情况下搅拌直至该溶液变透明,然后制得聚合物溶液。然后,移除加热装置,将聚合物溶液冷却至室温,由此获得其中聚合物微颗粒分散在甲苯中的聚合物微颗粒悬浮液。此外,将包括作为覆盖层的十六胺的CdSe/ZnS芯-壳量子点以20mg/ml的浓度分散在甲苯中以制备量子点悬浮液。在将0.3ml的量子点悬浮液、0.75g的聚合物微颗粒悬浮液和1g的有机硅树脂混合之后,制得混合溶液,然后使用减压旋转蒸发器在室温下由此去除溶剂。将15mg去除了溶剂的混合溶液注射在蓝色发光二极管上,并在100℃下固化10小时。

[0174] 实施例15:制造发光二极管

[0175] 以与实施例14相同的方式制造发光二极管,区别在于:使用酸值为约3mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡代替酸值为约17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡。

[0176] 实施例16:制造发光二极管

[0177] 以与实施例14相同的方式制造发光二极管,区别在于:使用酸值为约0mgKOH/g的聚乙烯蜡代替酸值为约17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡。

[0178] 各个比较例1至2及实验实施例1至13的条件汇总于以下的表1。

[0179] 表1

[0180]

	量子点悬浮液		聚合物溶液		量子点， 覆盖层	可固化的 树脂	无机 钝化
	量子点， 覆盖层	分散 介质	聚合物(酸值；单 位：mgKOH/g)	溶剂			
实施例 1	-	-	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 17)	甲苯	-	-	-
实施例 2	-	-	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 17)	甲苯	-	-	氧化 硅
实施例 3	CdSe/ZnS 芯-壳量子点， 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 17)	甲苯	-	-	-
实施例 4	CdSe/ZnS 芯-壳量子点， 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 3)	甲苯	-	-	-
实施例 5	CdSe/ZnS 芯-壳量子点， 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值 17)	甲苯	-	环氧双丙烯 酸酯低聚物	-
实施例 6	CdSe/ZnS 芯-壳量子点， 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 17)	甲苯	-	有机硅树脂	-
实施例 7	CdSe/ZnS 芯-壳量子点， 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙 烯蜡(酸值: 3)	甲苯	-	有机硅树脂	-

[0181]

实施例 8	-	-	部分氧化的聚丙烯蜡(酸值: 37)	甲苯	-	-	-
实施例 9	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	甲苯	部分氧化的聚丙烯蜡(酸值: 37)	甲苯	-	有机硅树脂	-
实施例 10	-	-	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 17) LDPE	甲苯	-	-	-
实施例 11	-	-	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 17) HDPE	甲苯	-	-	-
实施例 12	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 17) LDPE	甲苯	-	有机硅树脂	-
实施例 13	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	甲苯	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 17) HDPE	甲苯	-	有机硅树脂	-
实施例 14	-	-	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 17)	甲苯	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	有机硅树脂	-
实施例 15	-	-	部分氧化的聚乙烯蜡(酸值: 3)	甲苯	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	有机硅树脂	-
实施例 16	-	-	聚乙烯蜡 (酸值: 0)	甲苯	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	有机硅树脂	-
比较例 1	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	甲苯	-	-	-	环氧双丙烯酸酯低聚物	-
比较例 2	CdSe/ZnS 芯-壳量子点, 十六胺	甲苯	-	-	-	有机硅树脂	-

[0182] 图10是在去除甲苯之后由根据实施例1获得的聚合物溶液拍摄的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0183] 参照图10,将部分氧化的聚乙烯蜡于再结晶过程中制造成椭球实心体或杏仁的形狀的聚合物微颗粒。

[0184] 图11是根据实施例2获得的结果的SEM照片。

[0185] 参照图11,在依照图10所述的聚合物微颗粒上形成无机钝化层。该无机钝化层是由氧化硅颗粒形成的层。

[0186] 图12是根据实施例3获得的结果的透射电子显微镜 (TEM) 照片。

[0187] 参照图12, 获得杏仁或椭球实心体的形状的微胶囊量子点-聚合物复合物 (图12A)。在此, 在微胶囊的边缘部分的放大的照片中发现, 不具有量子点的纯的聚合物基体位于外围部分并围绕内部的量子点, 而多个量子点均匀地分散和位于内部 (图12B)。

[0188] 图13是显示根据实施例1和实施例3获得的结果的X射线衍射 (XRD) 谱的图。

[0189] 参照图13, 发现根据实施例1获得的聚合物微颗粒显示出聚乙烯的晶体结构的典型的谱。因此, 结晶度可以预计为约67%。此外, 还可以看到根据实施例3获得的微胶囊量子点-聚合物复合物显示出与根据实施例1获得的聚合物微颗粒基本上相同的谱。因此, 根据实施例3获得的微胶囊量子点-聚合物复合物的内部结构可以预计包含位于由聚乙烯形成的晶态板材之间的量子点, 依照图3C和3D如上所述。

[0190] 图14所示为在比较例1和实施例5中制造的光学器件在波长为365nm的UV灯下以光学方式拍摄的照片。

[0191] 参照图14, 发现实施例5的光学器件显示出与比较例1的光学器件相比更加均匀的着色。在比较例1的情况下, 应当理解, 环氧树脂中的量子点发生团聚, 而不是分散。然而, 在实施例5的情况下, 应当理解, 显示出均匀的着色, 条件是量子点基本上均匀地分散在微胶囊中 (即在聚合物基体中), 并且量子点-聚合物复合物也基本上均匀地分散在环氧树脂中。

[0192] 图15是显示在室温下离开在比较例1和实施例5中制造的光学器件之后根据所经过的时间的薄膜的绝对量子产率的图。

[0193] 参照图15, 发现在根据实施例5获得的光学器件中绝对量子效率随着所经过的时间的小幅改变。另一方面, 发现在根据比较例1获得的光学器件中绝对量子效率随着所经过的时间迅速降低。在比较例1的情况下, 发现根据所经过的时间, 量子点被损坏。然而, 在实施例5的情况下, 发现即使在时间经过之后仍然保持绝对量子效率, 这是因为由于聚合物基体的抗吸湿性而产生小的量子点损坏, 同时量子点存在于聚合物基体中。

[0194] 图16是显示在比较例2和实施例6中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后及在使用LED光通量测量装置测定发光二极管的PL强度之后光致发光 (PL) 强度根据存储时间的改变的图。

[0195] 参照图16, 发现在根据实施例6获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间的小幅改变。另一方面, 发现在根据比较例2获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间迅速降低。因此, 在比较例2的情况下, 发现由于水分, 根据所经过的时间, 量子点被损坏。然而, 在实施例6的情况下, 发现即使在时间经过之后仍然保持PL强度, 这是因为由于聚合物基体的抗吸湿性而产生小的量子点损坏, 同时量子点存在于聚合物基体。

[0196] 图17是显示在比较例2和实施例7中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后及在使用LED光通量测量装置测定根据存储时间的PL强度之后PL强度根据存储时间的改变的图。

[0197] 参照图17, 发现在根据实施例7获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间的小幅改变。另一方面, 发现在根据比较例2获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间迅速降低。PL强度的这一改变趋势与根据实施例6和比较例2获得的发光二极管相似, 如依照图16所述。因此, 在实施例7的情况下, 发现量子点存在于聚合物基体中, 因此由于聚合物基体的抗吸湿性而产生小的量子点损坏, 如同在实施例6的情况下。

[0198] 然而,参照图16和17,与部分氧化的聚乙烯蜡的酸值为17mgKOH/g(实施例6)的情况相比,在部分氧化的聚乙烯蜡的酸值为3mgKOH/g(实施例7)时,发现PL强度在更短的时间内降低。然而,与初始PL强度(在恒温恒湿测试之前,天数=0)相比,实施例7的发光二极管即使在经过10天之后仍然进一步显示出更高的PL强度。因此,发现即使在聚合物基体的酸值为3mgKOH/g时,仍然可以通过有效地捕获量子点而引发量子点在聚合物基体中的分散。

[0199] 图18是显示在比较例2和实施例9中制造的发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储及使用LED光通量测量装置测定根据存储时间的PL强度之后光致发光强度根据存储时间的改变的图。

[0200] 参照图18,发现在根据实施例9获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间的小幅改变。另一方面,发现在根据比较例2获得的发光二极管中PL强度根据所经过的时间迅速降低。PL强度的这一改变趋势与根据实施例6、实施例7和比较例2获得的发光二极管相似,如依照图16和图17所述。因此,在实施例9的情况下,发现量子点存在于聚合物基体中,因此由于聚合物基体的抗吸湿性而产生小的量子点损坏,如同在实施例6和实施例7的情况下。

[0201] 参照图16和图18,与其中使用酸值为17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡的情况相比,在使用酸值为37mgKOH/g的部分氧化的聚丙烯蜡(实施例9)时,发现基本上相似的PL强度的改变。因此,可以理解,部分氧化的聚丙烯蜡也可以与部分氧化的聚乙烯蜡相似地有效地捕获量子点。

[0202] 图19和20分别是根据实施例10和实施例11获得的聚合物微颗粒的SEM照片。

[0203] 参照图19和20,发现即使在将LDPE或HDPE添加至聚合物溶液时,仍然可以获得椭球实体或杏仁的形状的聚合物微颗粒。与没有将LDPE或HDPE添加至聚合物溶液的情况(图10,实施例1)相比,在将LDPE或HDPE添加至聚合物溶液时,发现聚合物微颗粒的形狀的改变更小。然而,可以看出,在将LDPE添加至聚合物溶液时(图19),颗粒的厚度轻微增大。此外,发现在将HDPE添加至聚合物溶液时(图20),颗粒的侧部的表面是轻微粗糙的。推测这一结果归因于HDPE的高的结晶度,但是本发明并不受此理论限制。

[0204] 图21、22和23分别是显示根据比较例2、实施例6和实施例13获得的发光二极管根据工作时间的的光致发光率的图。在此,发光二极管在3.2V和60mA的条件下工作,使用LED光通量测量装置测量光致发光率。测量光致发光率基于初始光致发光率的比例。

[0205] 参照图21、22和23,在其中量子点不被聚合物基体围绕的比较例2的情况下(图21),在发光二极管工作之后立即发现光致发光显著降低。然而,在其中使用了具有被聚合物基体围绕的量子点的量子点-聚合物复合物的实施例6的情况下(图22),发现光致发光倾向于相对于发光二极管的初始光致发光率升高了。此外,在其中使用了具有被包含HDPE的聚合物基体围绕的量子点的量子点-聚合物复合物的实施例13的情况下(图22),发现光致发光也倾向于相对于发光二极管的初始光致发光率升高了。

[0206] 以下的表2所示为通过测量根据比较例2、实施例6、实施例12和实施例13的发光二极管在室温、3.2V和60mA的条件下工作之后的发光性质获得的光致发光率。使用LED光通量测量装置测量光致发光。基于初始光致发光计算光致发光率。

[0207] 表2

[0208]

	比较例 2	实施例 6	实施例 12	实施例 13
--	-------	-------	--------	--------

[0209]

工作天数 (天)	7	6	8	8
光致发光率 (%)	37	74	96	97

[0210] 参照表2,在其中量子点不被聚合物基体围绕的比较例2的情况下,在工作7天之后光致发光降低了63%。应当理解这意味着,通过几百度的加热,例如在约100至约150℃的范围内加热,其是在发光二极管工作时产生的,从而使量子点损坏。

[0211] 在其中使用了具有被聚合物基体围绕的量子点的量子点-聚合物复合物的实施例6的情况下,在工作6天之后光致发光降低了26%,但是应当理解这是相对于比较例2的巨大改进。此外,在其中使用了具有被包含LDPE和HDPE的聚合物基体围绕的量子点的量子点-聚合物复合物的实施例12和实施例13的各种情况下,在工作8天之后光致发光分别仅降低了4%和3%。

[0212] 因此,在形成具有被聚合物基体围绕的量子点的量子点-聚合物复合物时,发现可以降低由于由发光二极管产生的发热引起量子点损坏的概率。此外,在聚合物基体中包含高分子量聚合物如LDPE或HDPE时,可以理解,可以进一步降低由于受热引起量子点损坏的概率。可以确定的是,通过LDPE (熔体指数为约50g/min) 和HDPE (熔体指数为约18g/min) 降低了聚合物基体在高温下的流动性,因此即使在高温下仍然可以保持量子点-聚合物的形状,因此抑制了量子点的损坏。然而,本发明并不受此理论限制。

[0213] 图24A、25A、26A和27A分别是根据比较例2、实施例16、实施例15和实施例14的发光二极管根据在高温和高湿度条件下的存储时间的辐射强度对波长的图。图24B、25B、26B和27B分别是显示根据比较例2、实施例16、实施例15及实施例14的发光二极管根据在高温和高湿度条件下的存储时间的光致发光率的图。在此,在发光二极管在控制到温度为85℃且相对湿度为85%的恒温恒湿器中存储之后,使用LED光通量测量装置测量发光二极管的PL强度。基于初始PL强度测量光致发光率。

[0214] 参照图24A和24B,在根据存储时间保持由发光二极管本身产生的波长为460nm的蓝光的强度的情况下,发现被量子点吸收的蓝光的量保持均匀均匀。然而,发现由于量子点的光转化产生的波长为630nm的红光的强度逐渐降低,而在高温和高湿度条件下的存储时间延长了。发现在经过约17天之后,红光的强度相对于初始状态降低了约14%。

[0215] 这建议,在没有将聚合物微颗粒添加至光电转化层时,在高温和高湿度条件下量子点的光转化效率显著降低。

[0216] 参照图25A和图25B,在发光二极管在高温和高湿度条件下储存约21天之后,红光的强度,即光致发光相对于初始状态降低了约15%。

[0217] 在与比较例2相比稍微推迟了光致发光开始降低的时刻(图24A和24B)的情况下,发现与其中没有将聚合物微颗粒添加至光电转化层的情况(比较例2及图24A和24B)相比,在将使用酸值为0mgKOH/g的聚乙烯蜡制得的聚合物微颗粒添加至光电转化层的情况下(实施例16及图25A和25B)显示出量子点的光转化效率的小幅提高。这一提高可以归因于在光

电转化层中包含聚合物微颗粒时光电转化层的抗吸湿性的提高。然而,提高的程度并不太高,并应当理解,这是因为酸值为0mgKOH/g的聚乙烯蜡几乎不包含在侧链上的极性官能基团,因此由聚乙烯蜡形成的聚合物微颗粒没有将量子点有效地吸附在其表面上。

[0218] 参照图26A、26B、27A及27B,在使用酸值为3mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡制备聚合物微颗粒时(实施例15及图26A和26B),发现发光二极管在高温和高湿度条件下存储约21天之后,光致发光降低了约3%。此外,在使用酸值为17mgKOH/g的部分氧化的聚乙烯蜡制备聚合物微颗粒时(实施例14及图27A和27B),发现即使发光二极管在高温和高湿度条件下存储约21天之后,光致发光仍然增加了约9%。

[0219] 这些结果建议,与其中没有将聚合物微颗粒添加至光电转化层(比较例2及图24A和24B)的情况或者其中将使用酸值为0mgKOH/g的聚乙烯蜡制备的聚合物微颗粒添加至光电转化层的情况(实施例16及图25A和25B)相比,通过使用部分氧化的聚乙烯蜡制备聚合物微颗粒(实施例14和15)可以大大地抑制在高温和高湿度条件下光致发光的降低。应当理解,这是因为如上所述,聚合物微颗粒可以将量子点吸附在其表面上,因此在使用在侧链上具有极性官能基团的聚合物制备聚合物微颗粒时,可以保护量子点不受水分影响。

[0220] 此外,发现根据实施例14至16的发光二极管的初始的红光强度为约 $1e^{-3}$ (通过测量装置测得的相对值,在校正之前),这与根据比较例2的发光二极管相比显著提高了。这些结果归因于在将聚合物微颗粒添加至光电转化层中时量子点的分散性的升高。尤其是在使用在侧链上具有极性官能基团的聚合物时,看到量子点被吸附在聚合物微颗粒的表面上,因此进一步提高了量子点的分散性。

[0221] 虽然上面连同示例性实施例详细地描述了本发明,但是应当理解,本发明不应被限制于这些示例性实施例,本领域技术人员可以在后面请求保护的本发明的精神和范围内作出各种改变和修改。

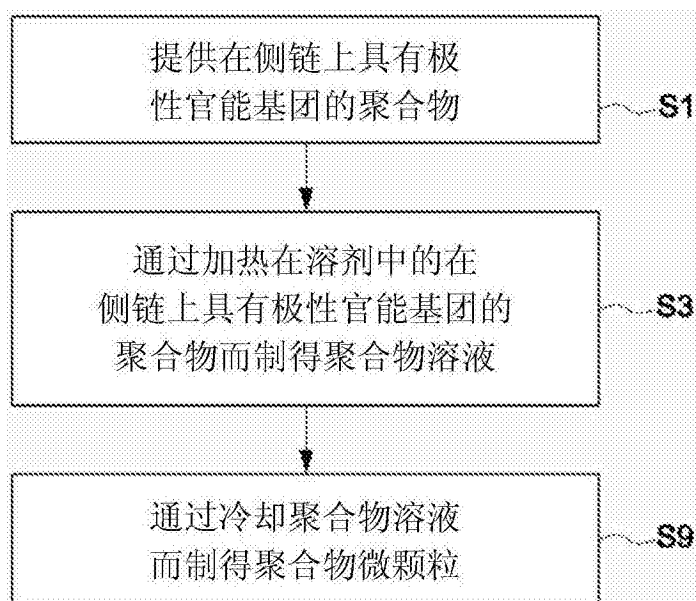


图1

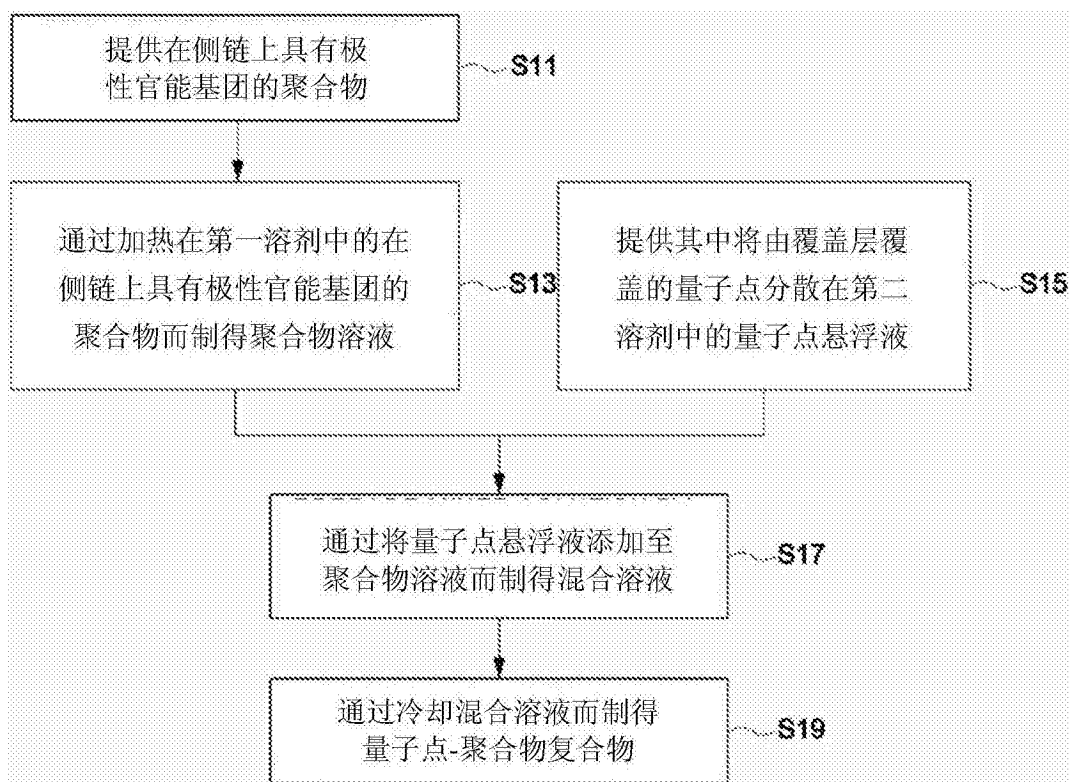


图2

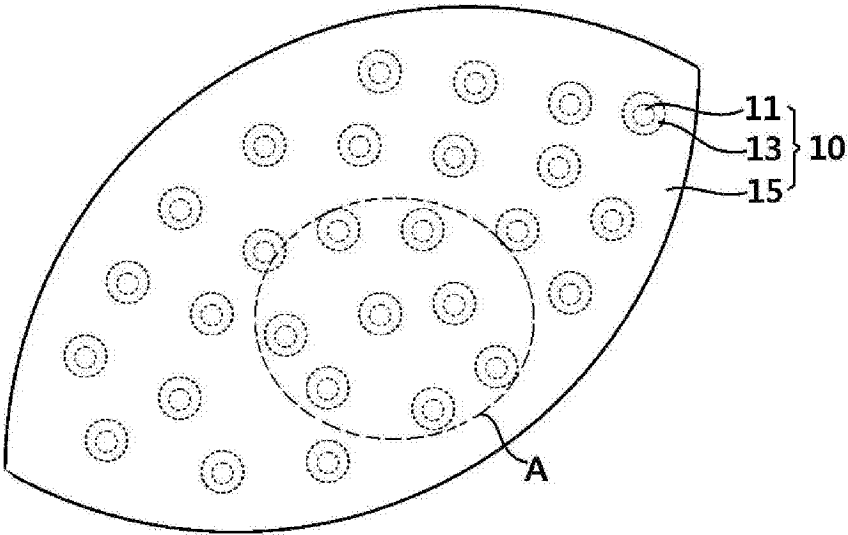


图3A

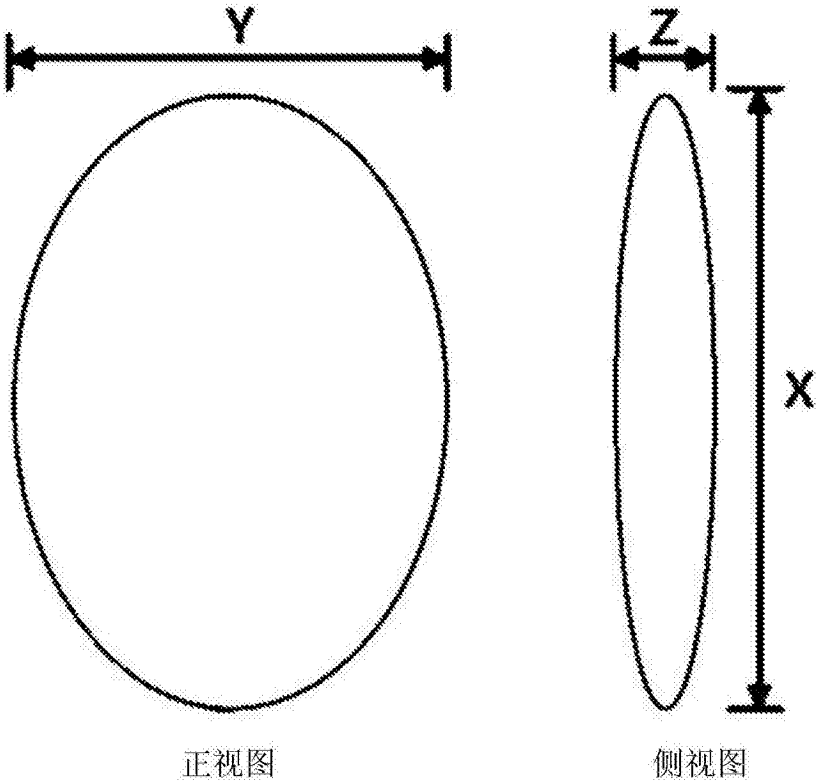


图3B

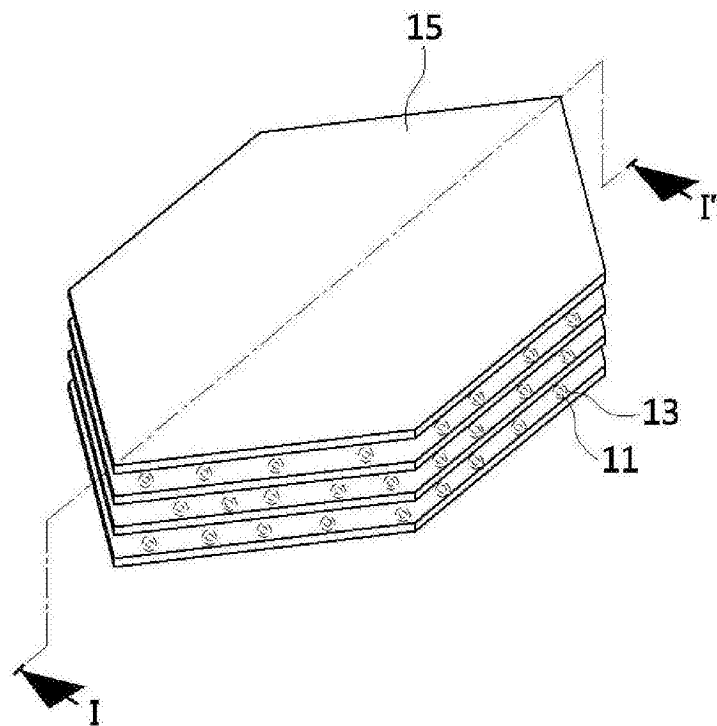


图3C

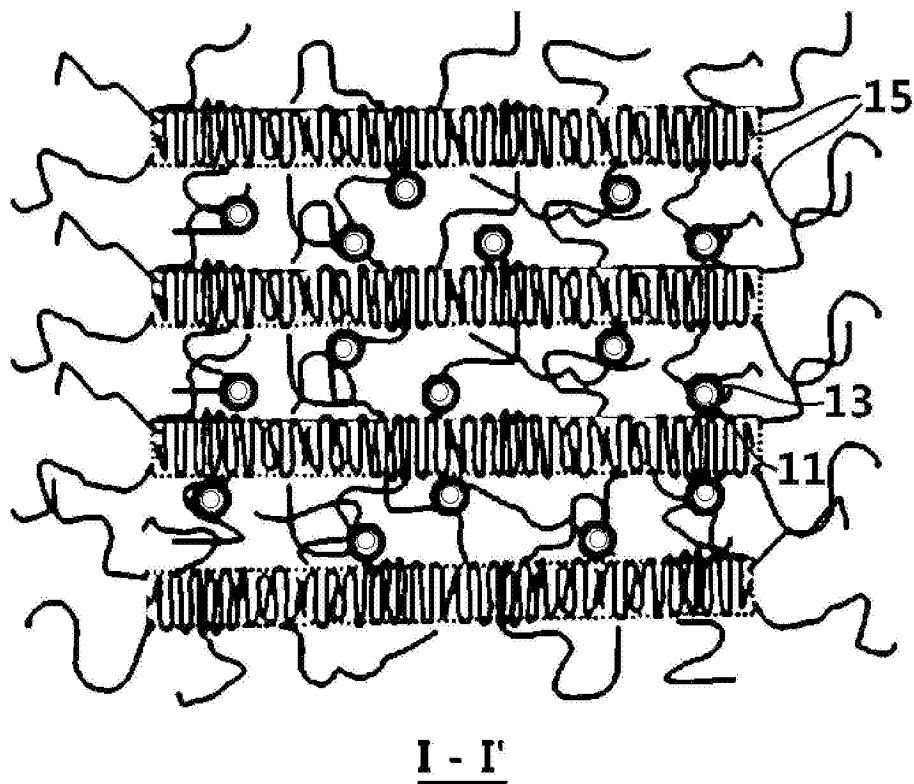


图3D

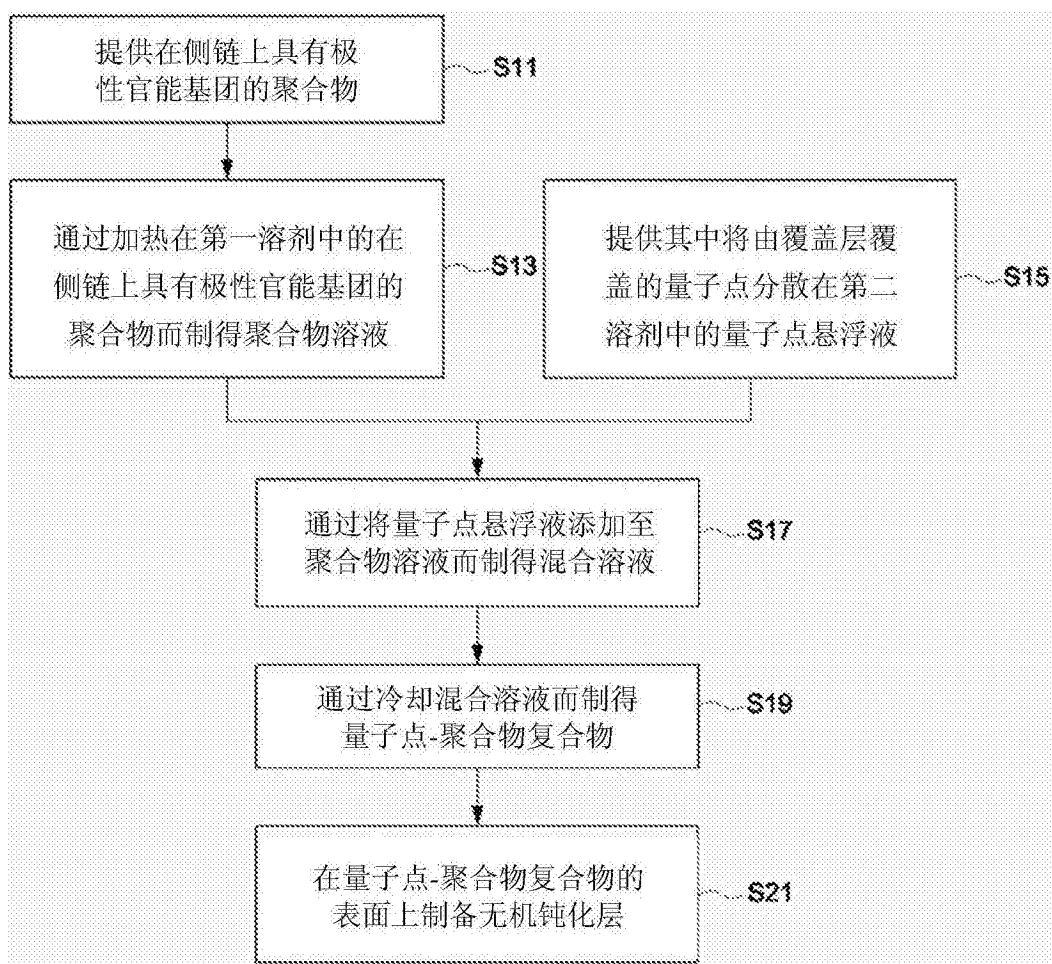


图4

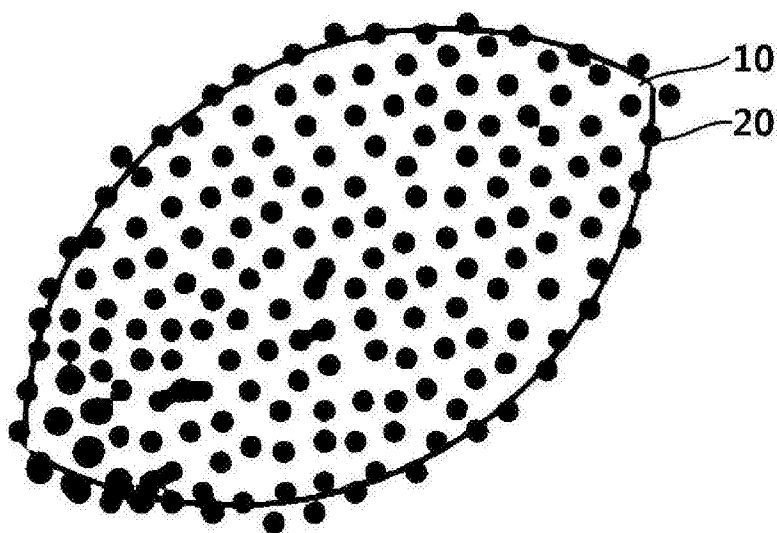


图5

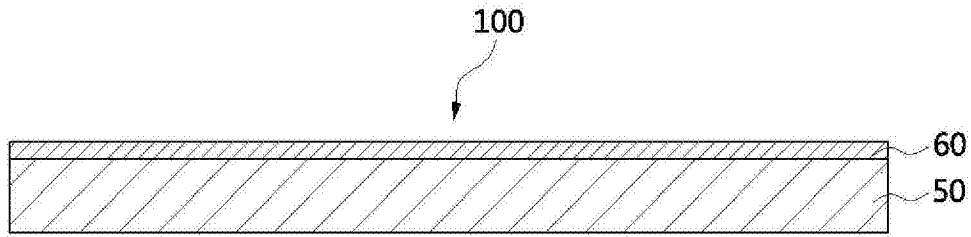


图6A

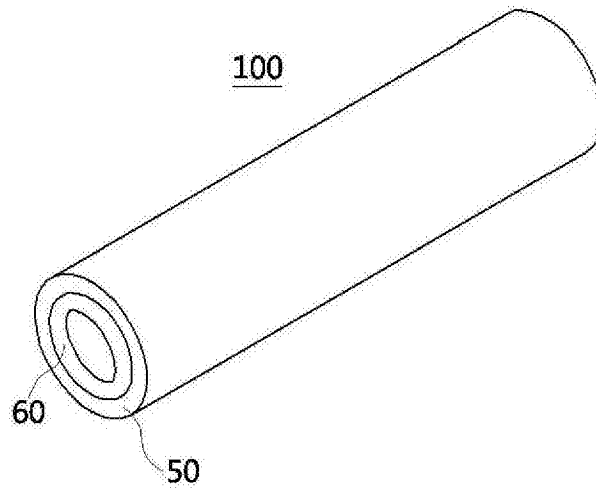


图6B

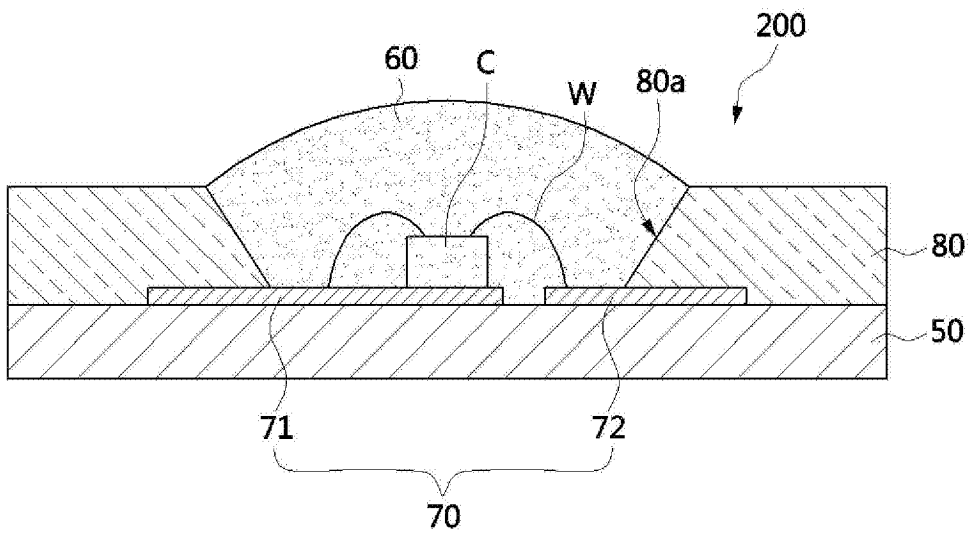


图7

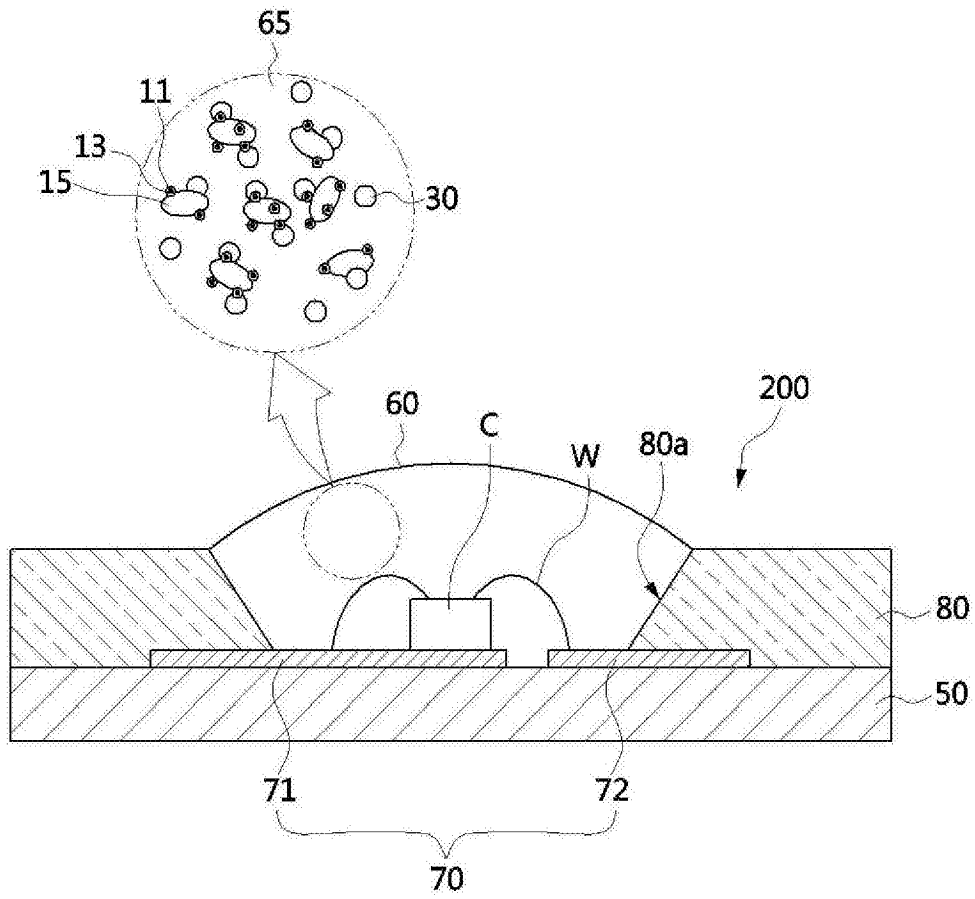


图8A

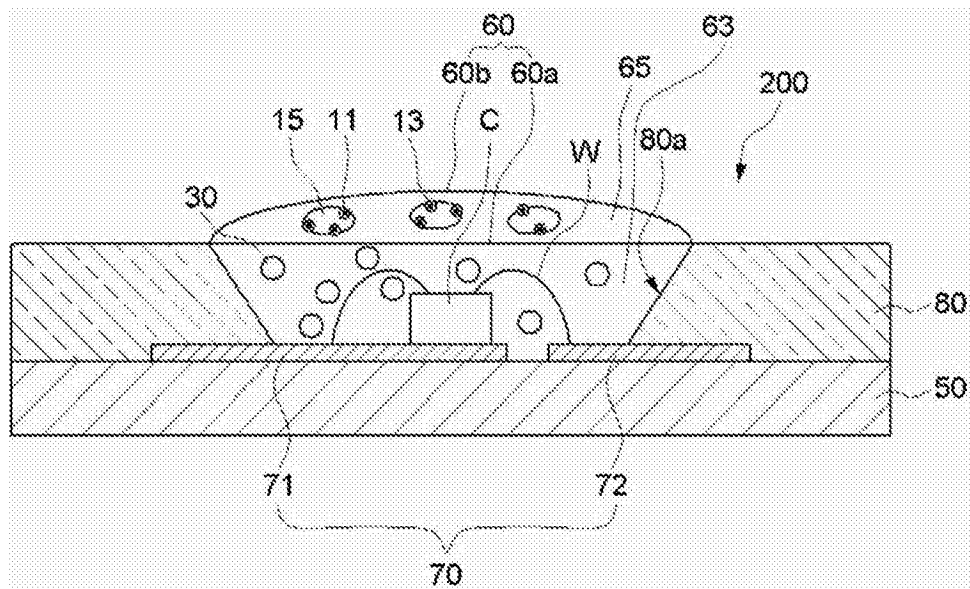


图8B

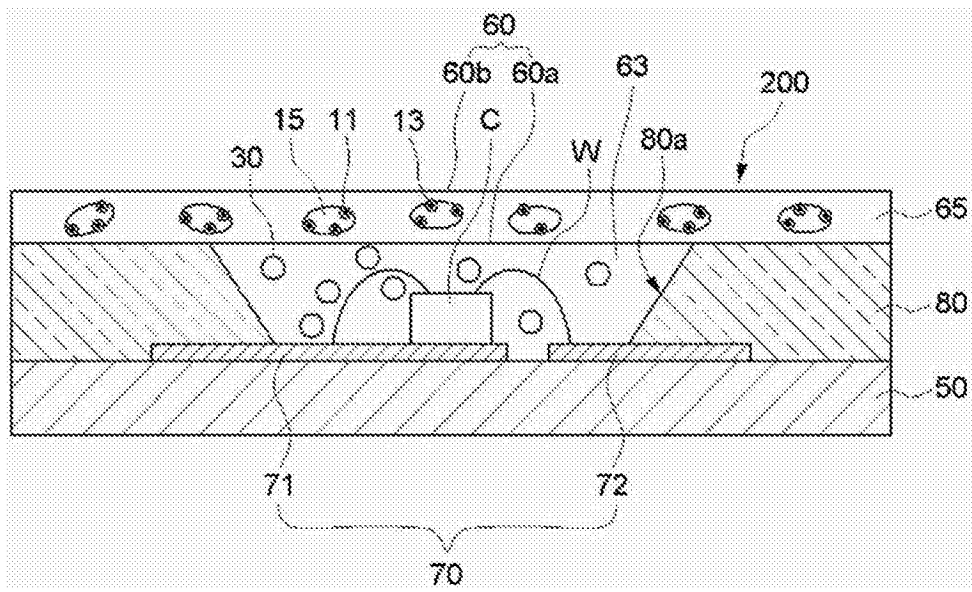


图8C

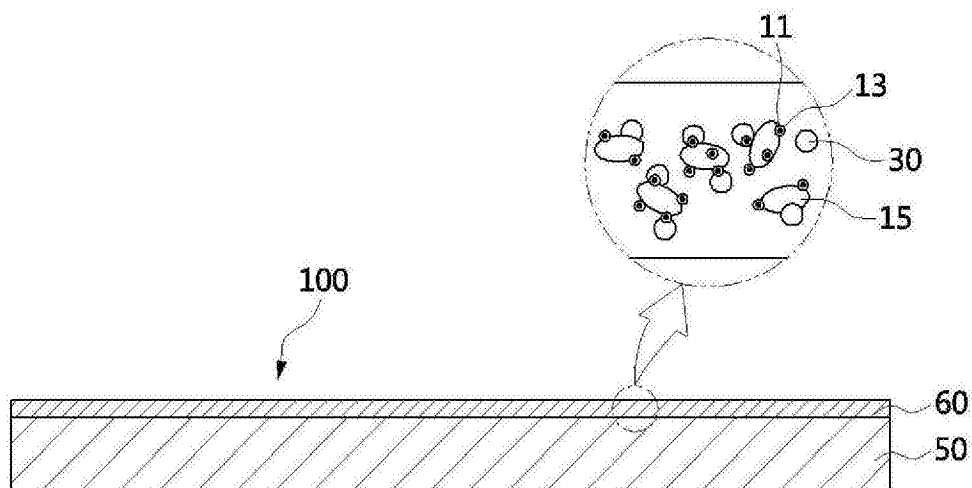


图9A

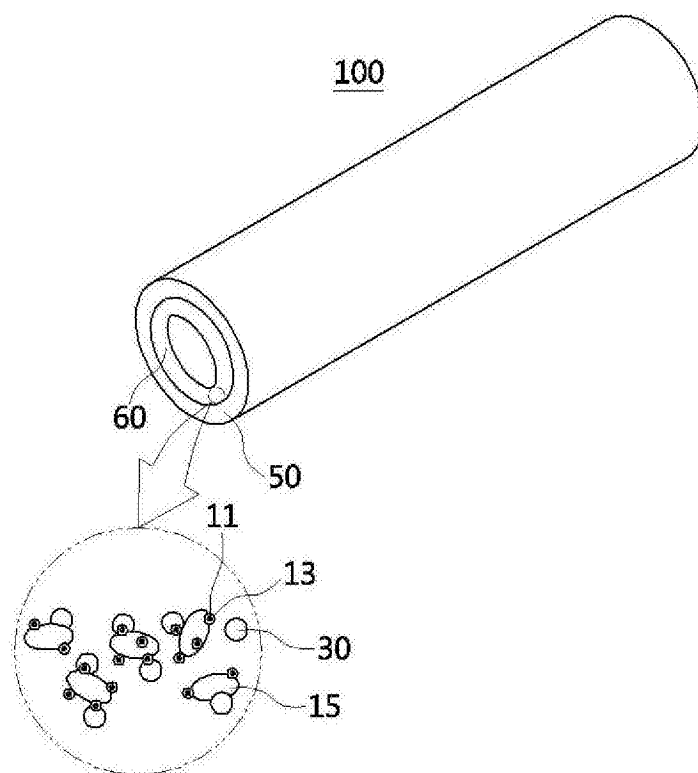


图9B

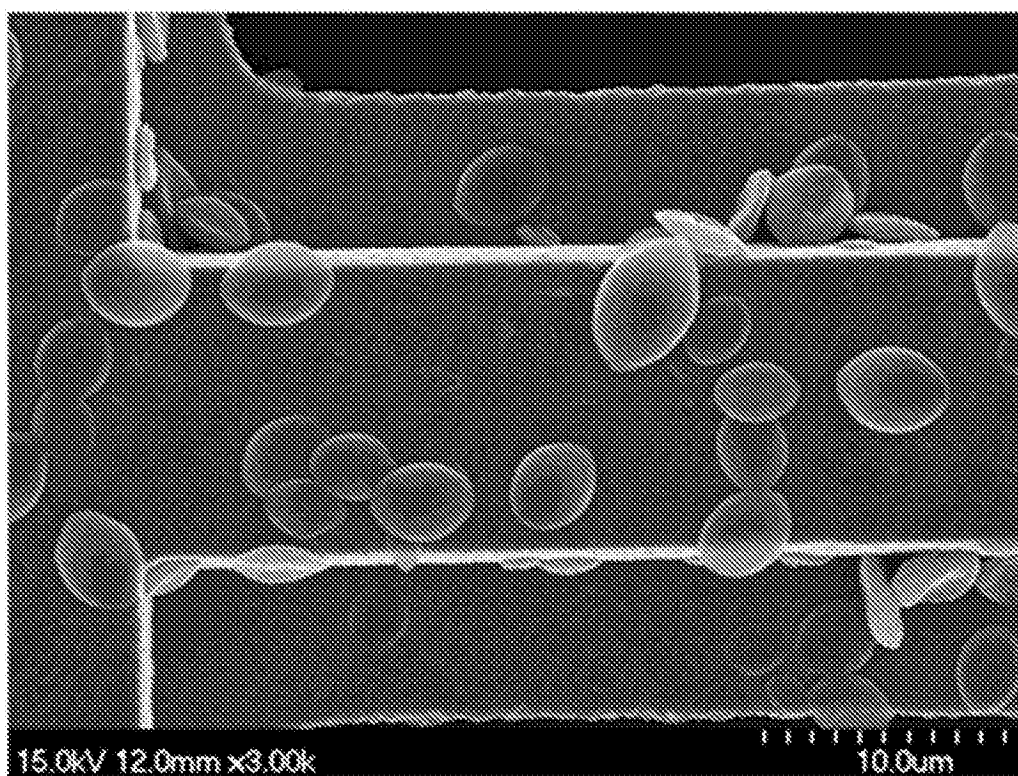


图10

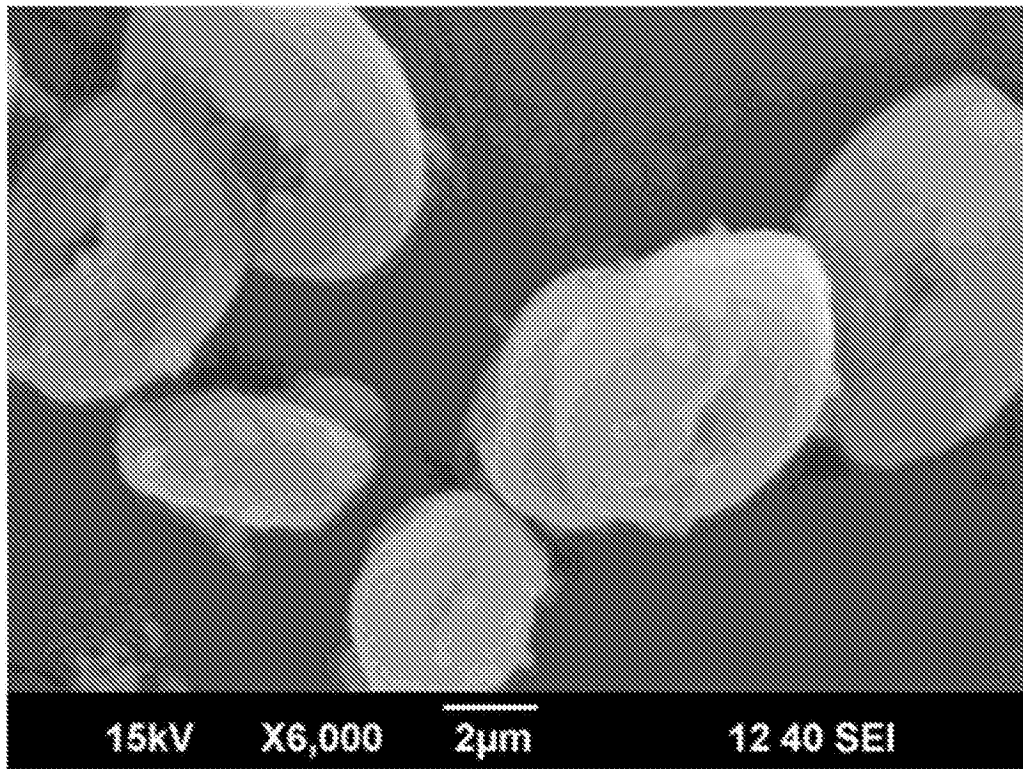


图11

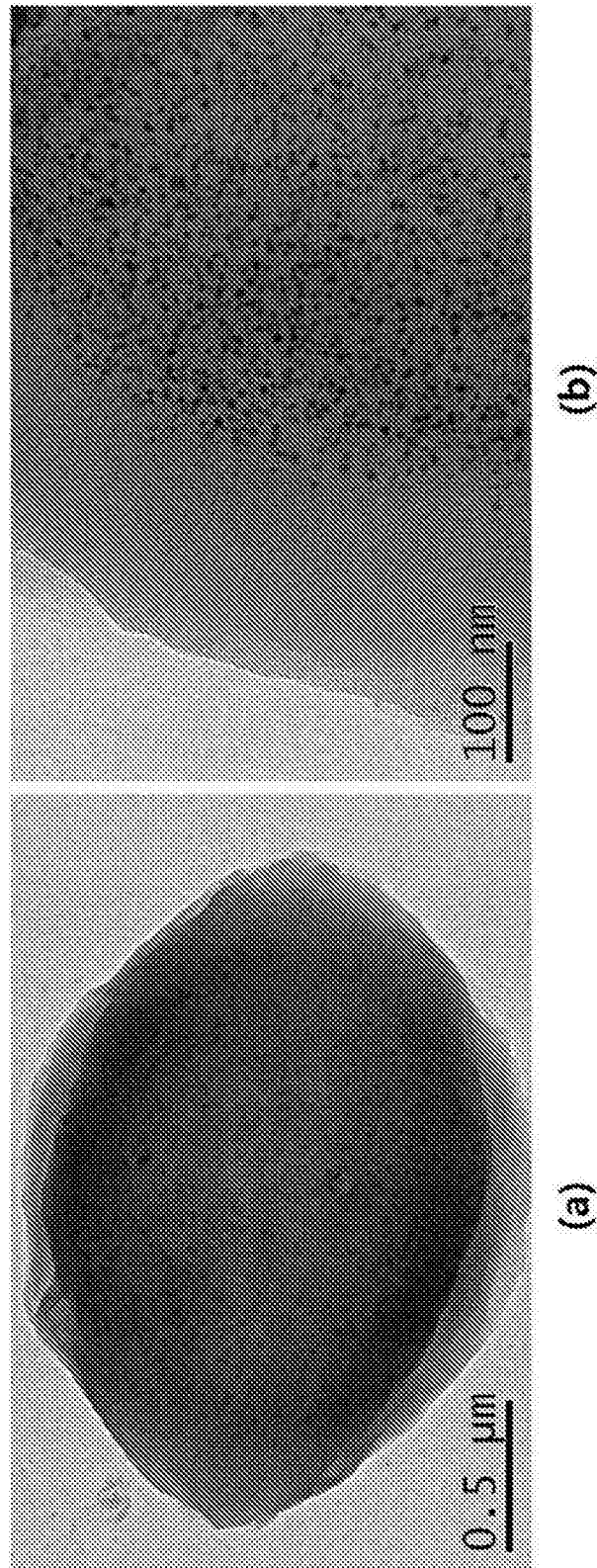


图12

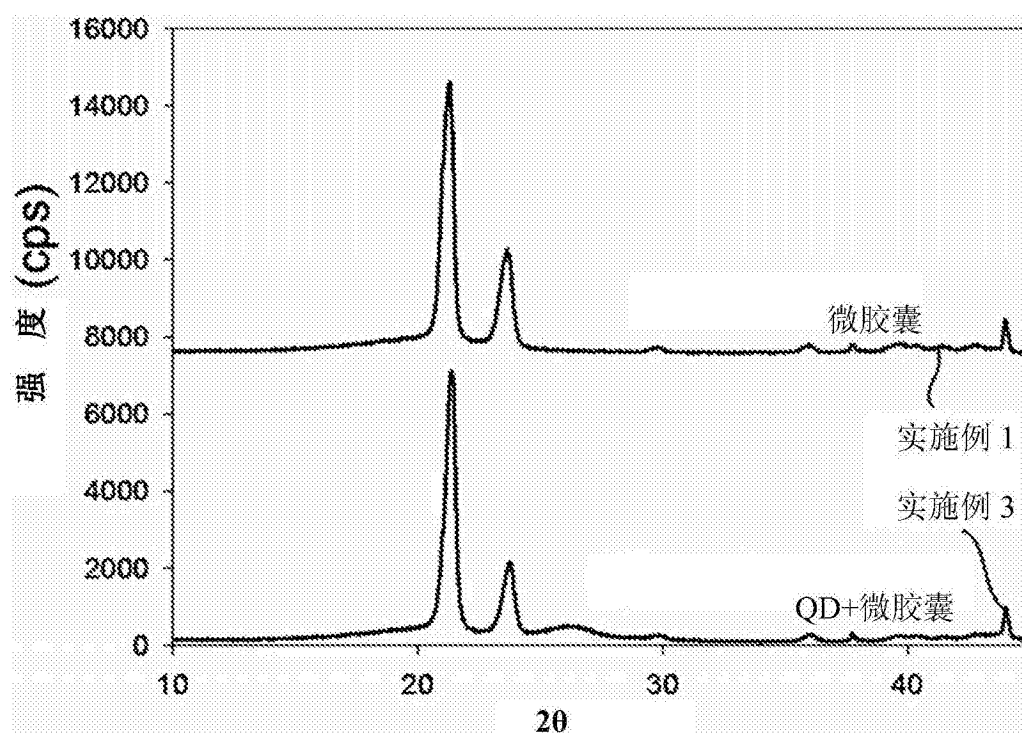


图13

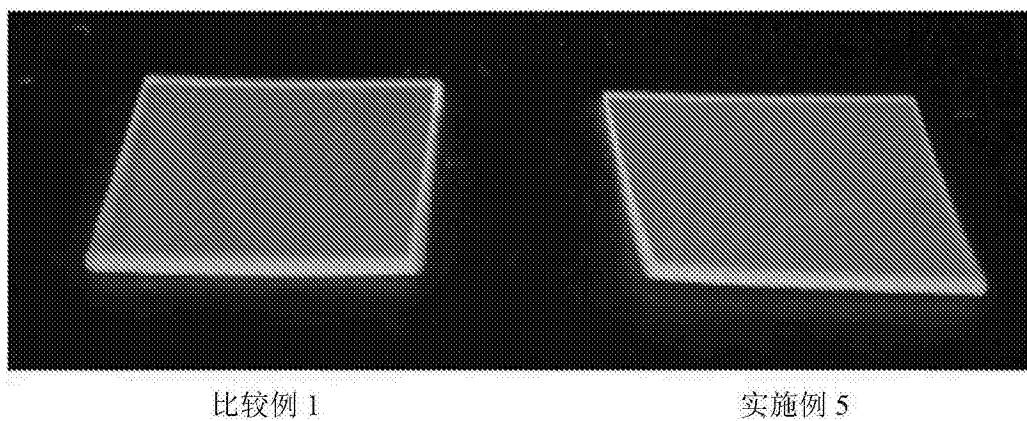


图14

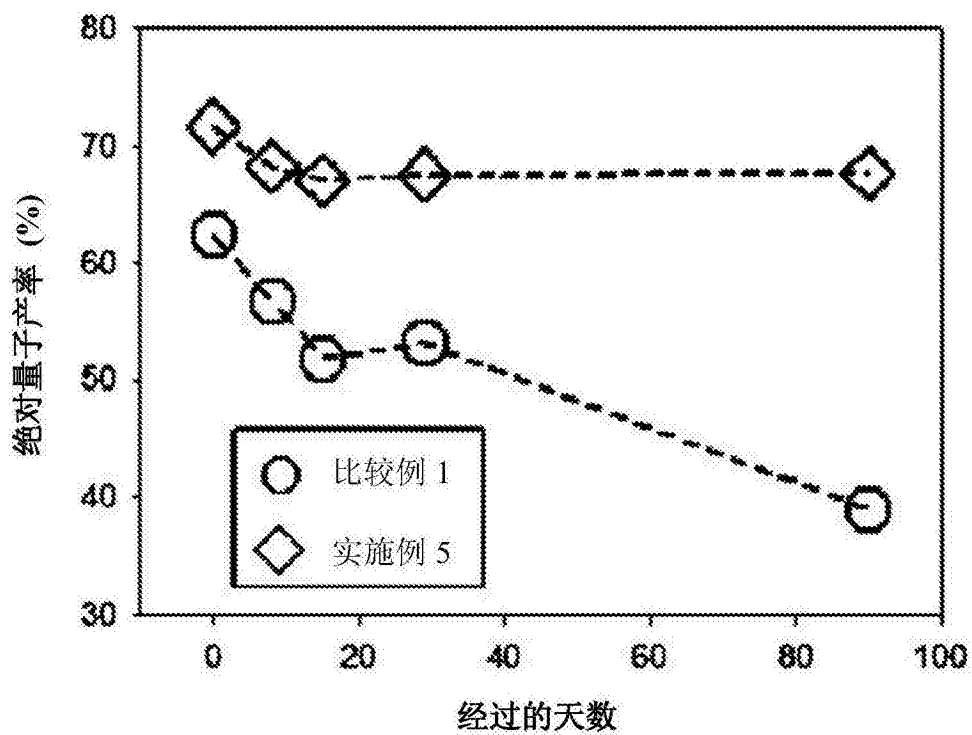


图15

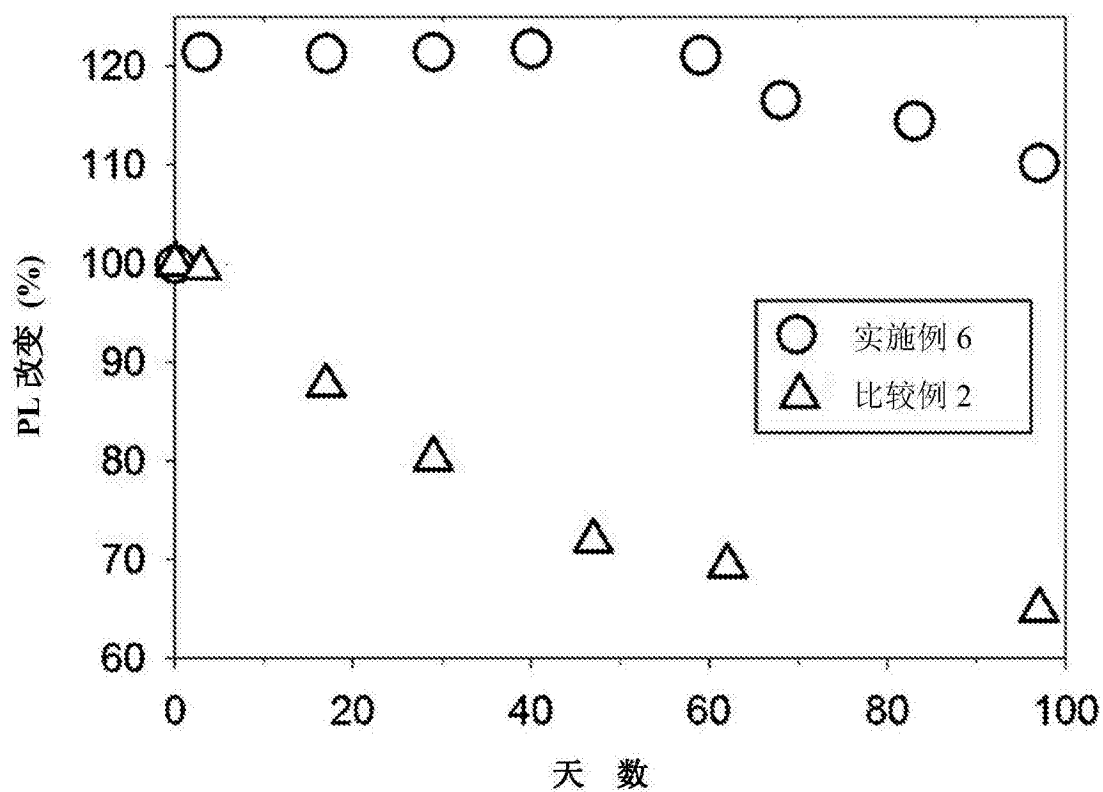


图16

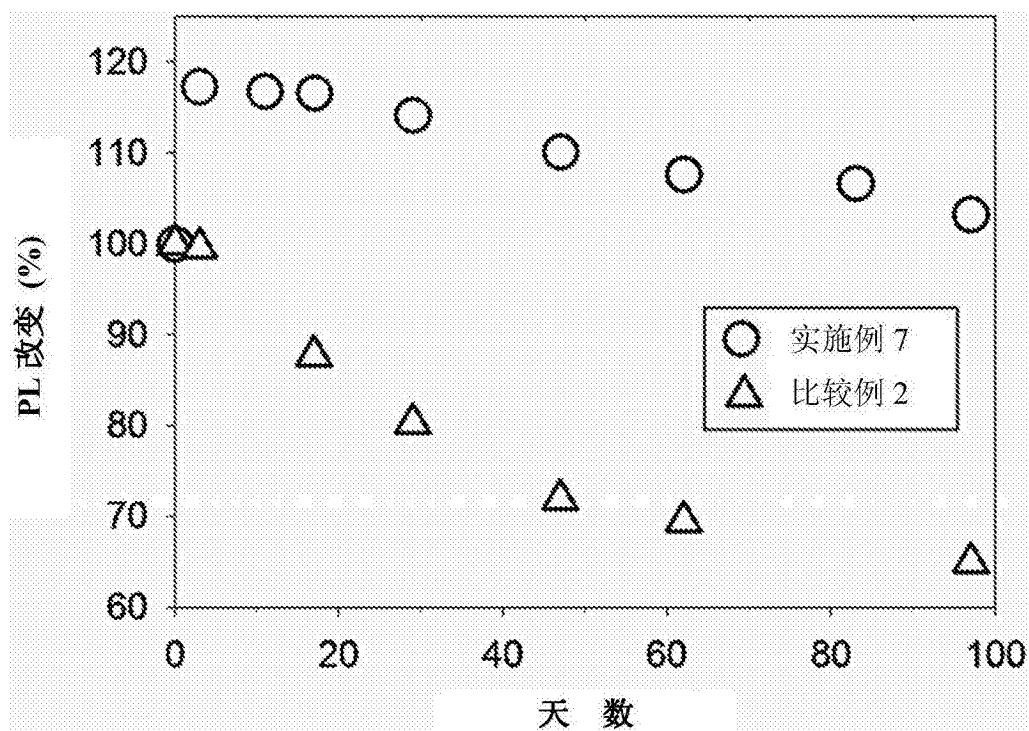


图17

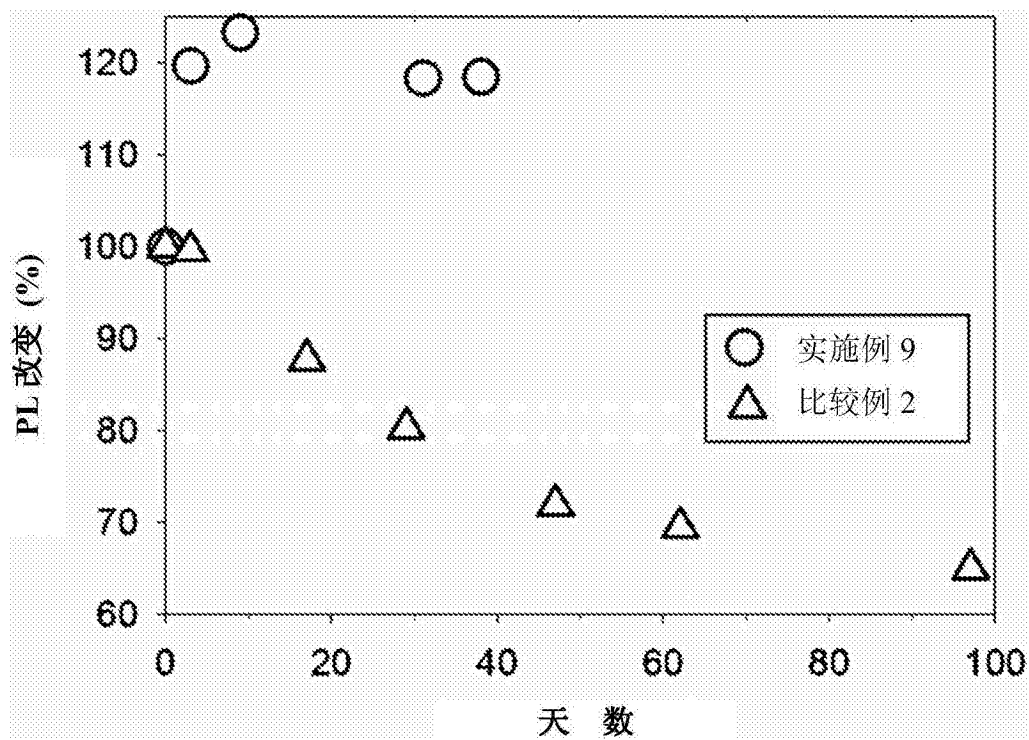


图18

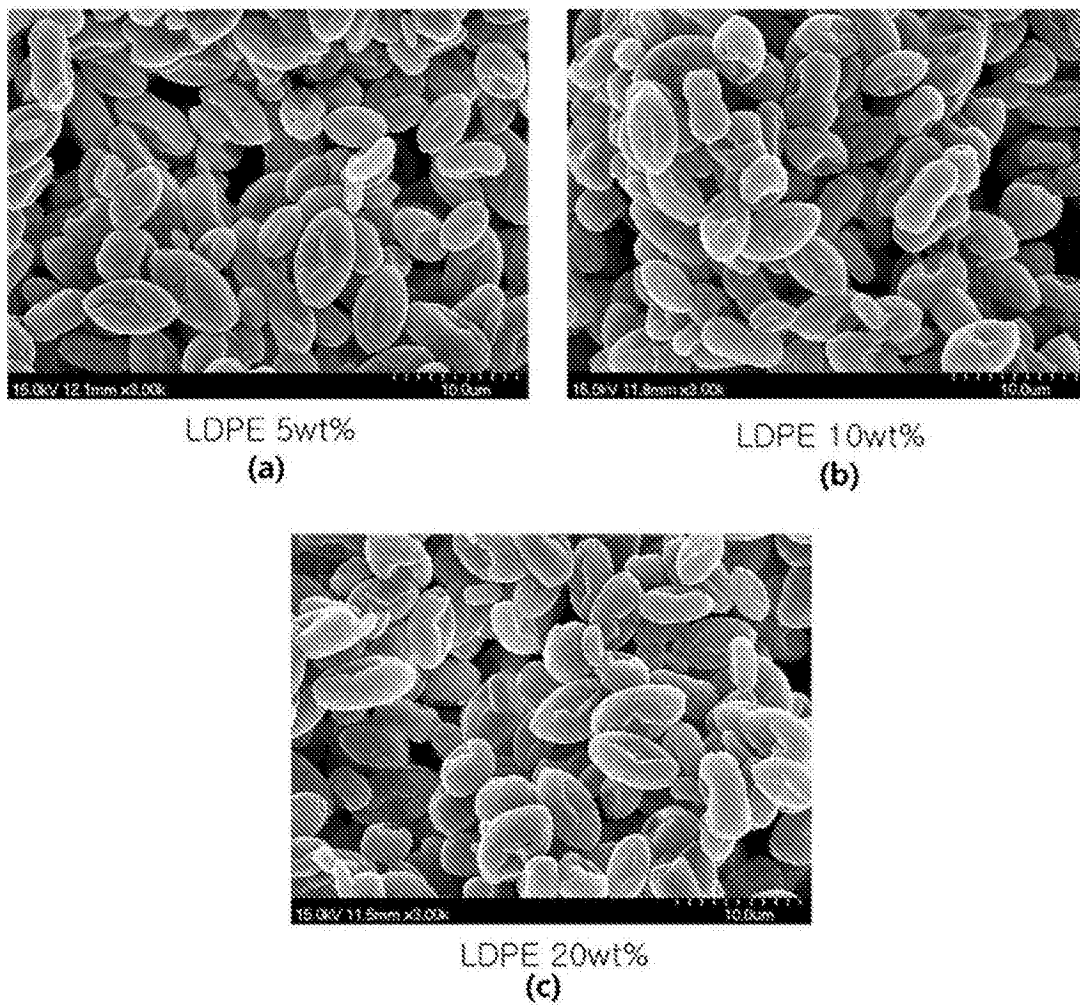


图19

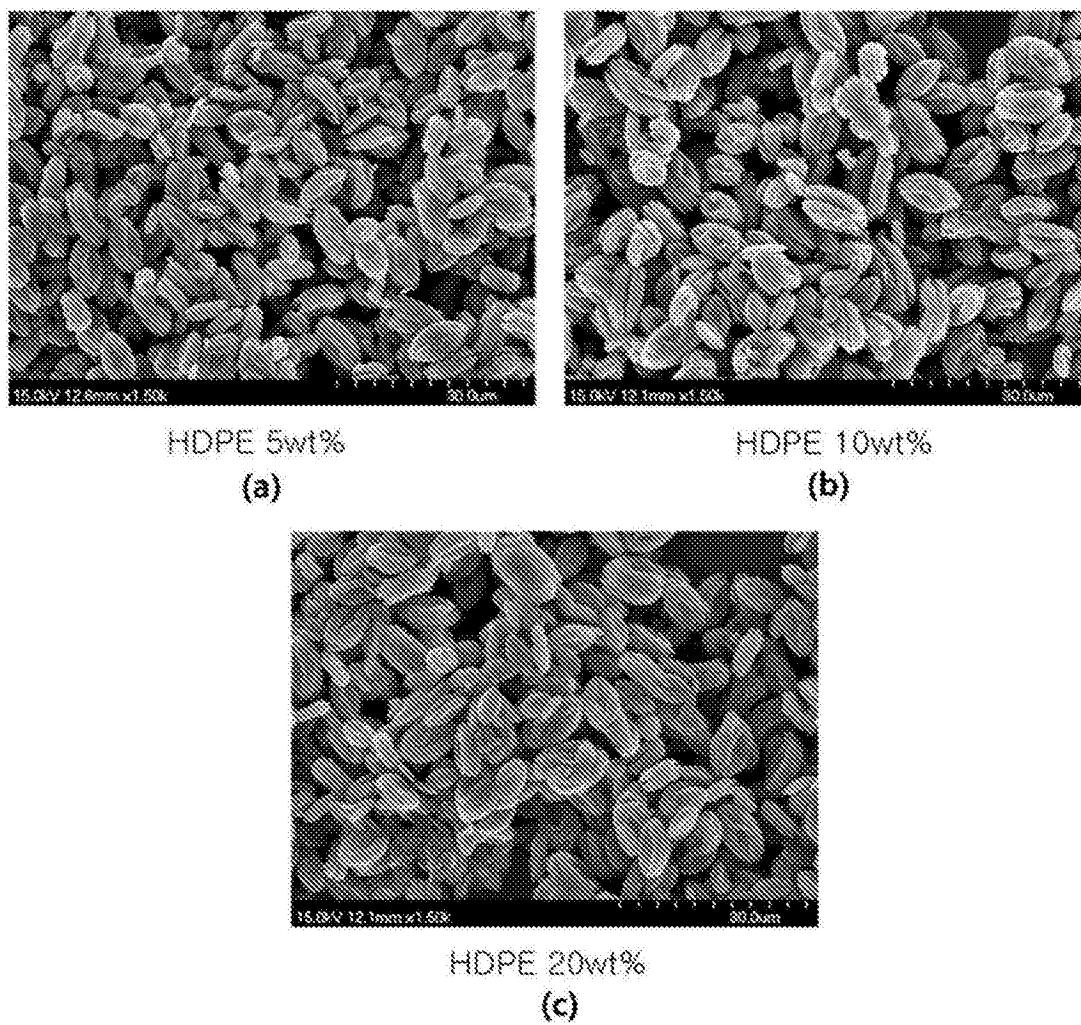


图20

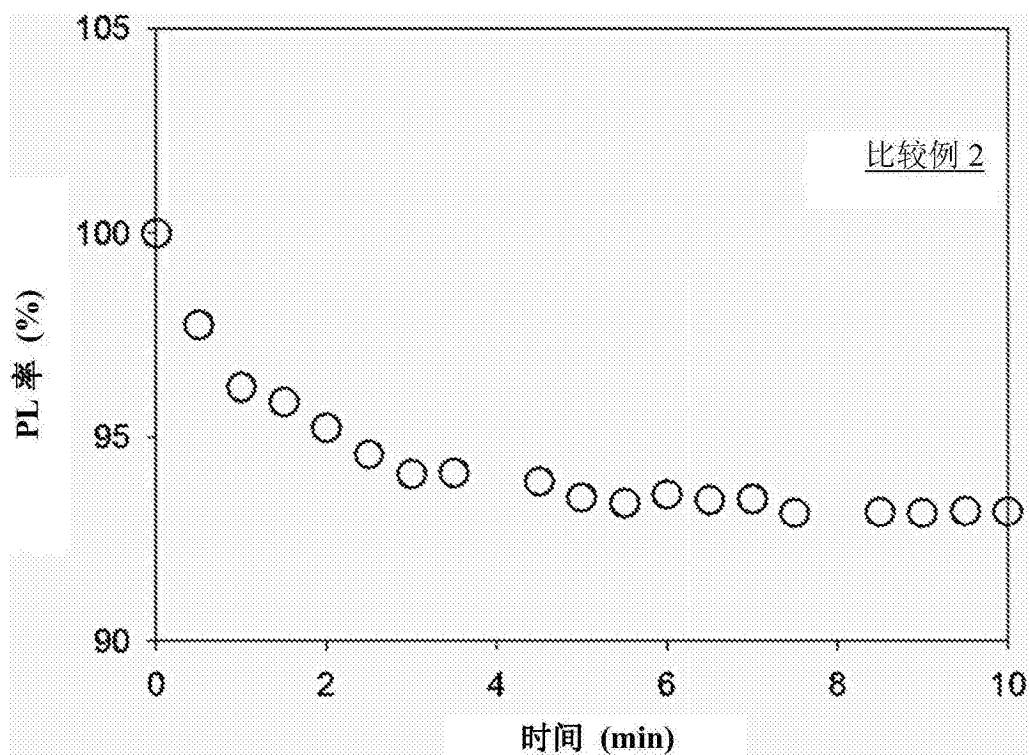


图21

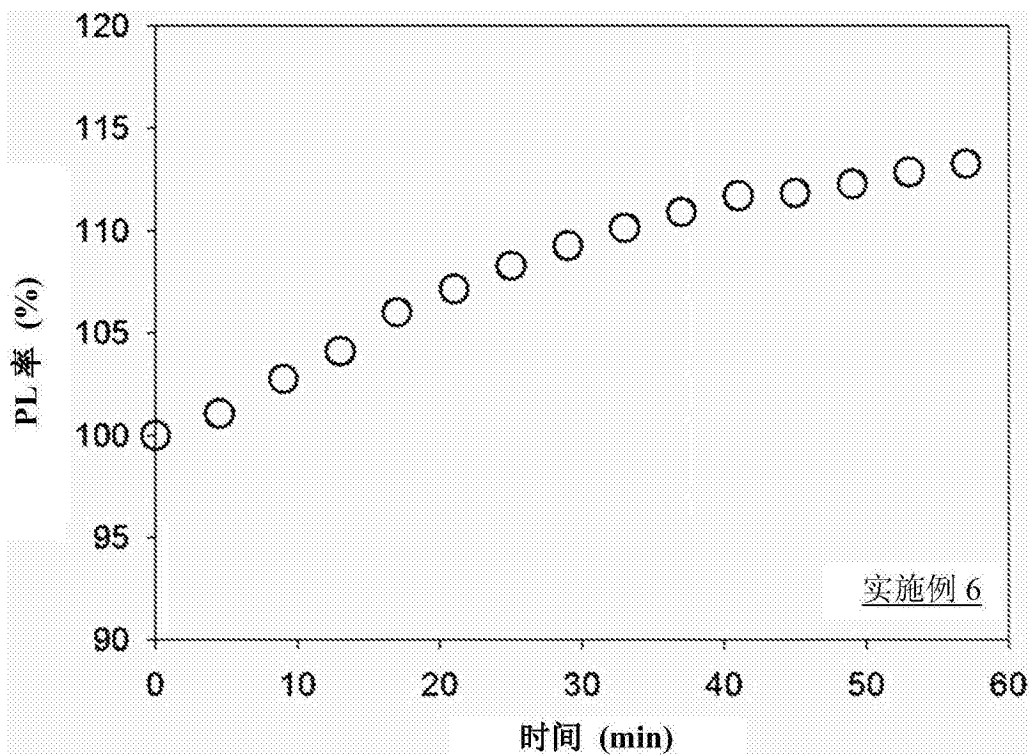


图22

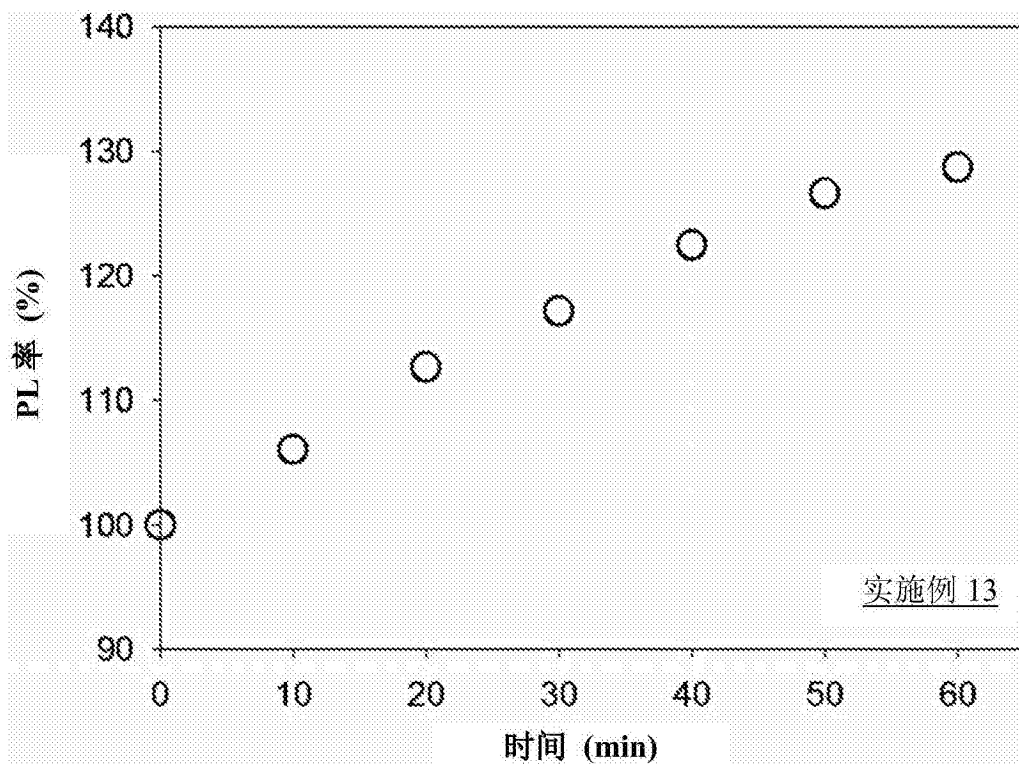


图23

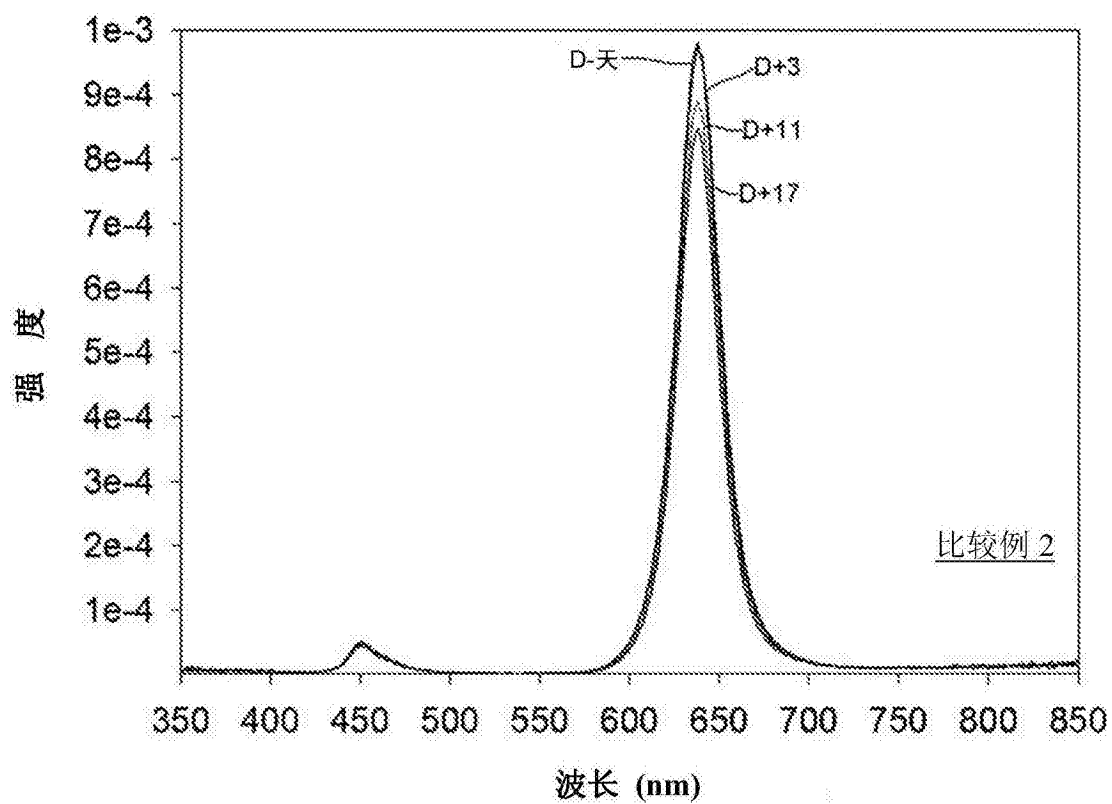


图24A

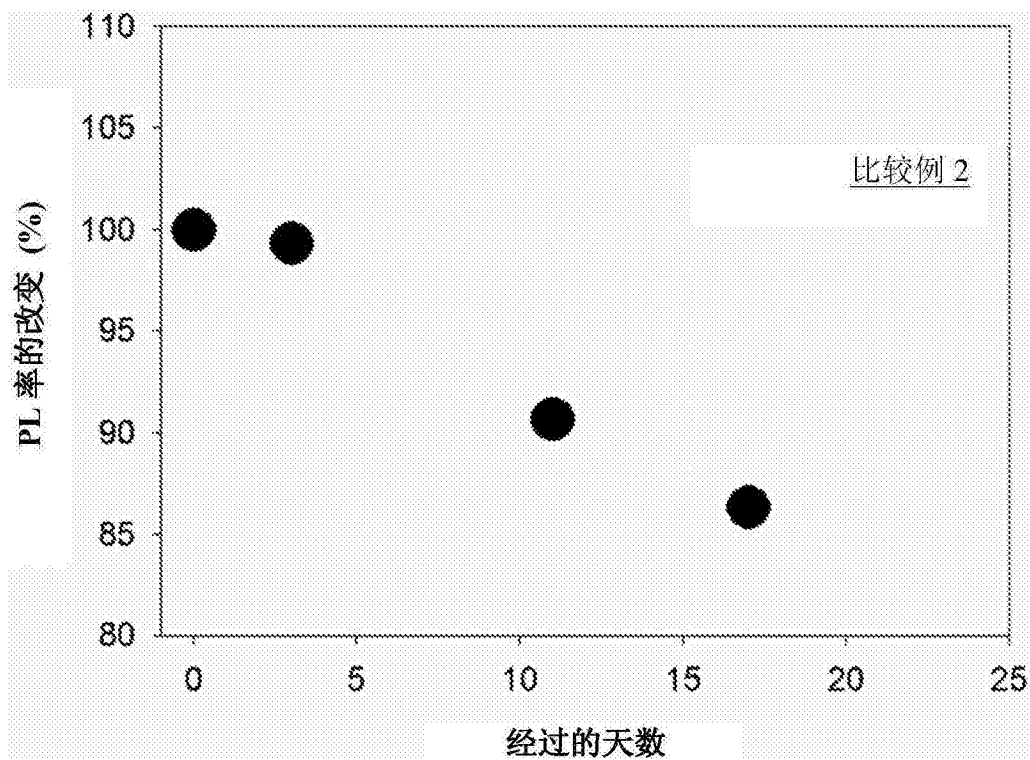


图24B

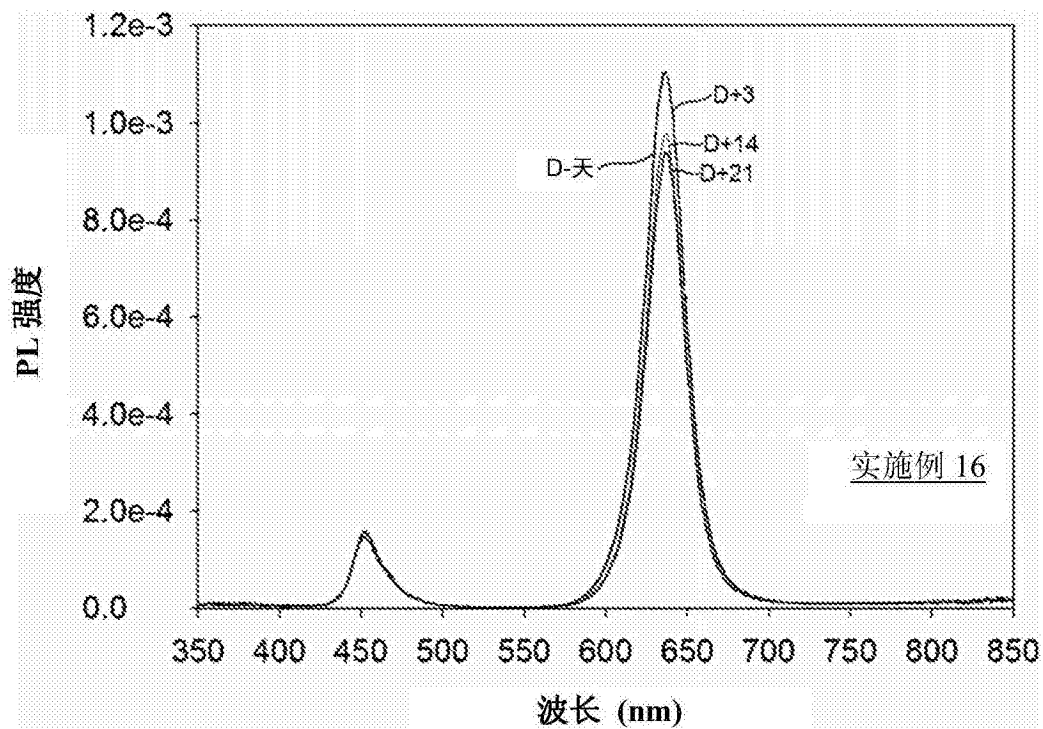


图25A

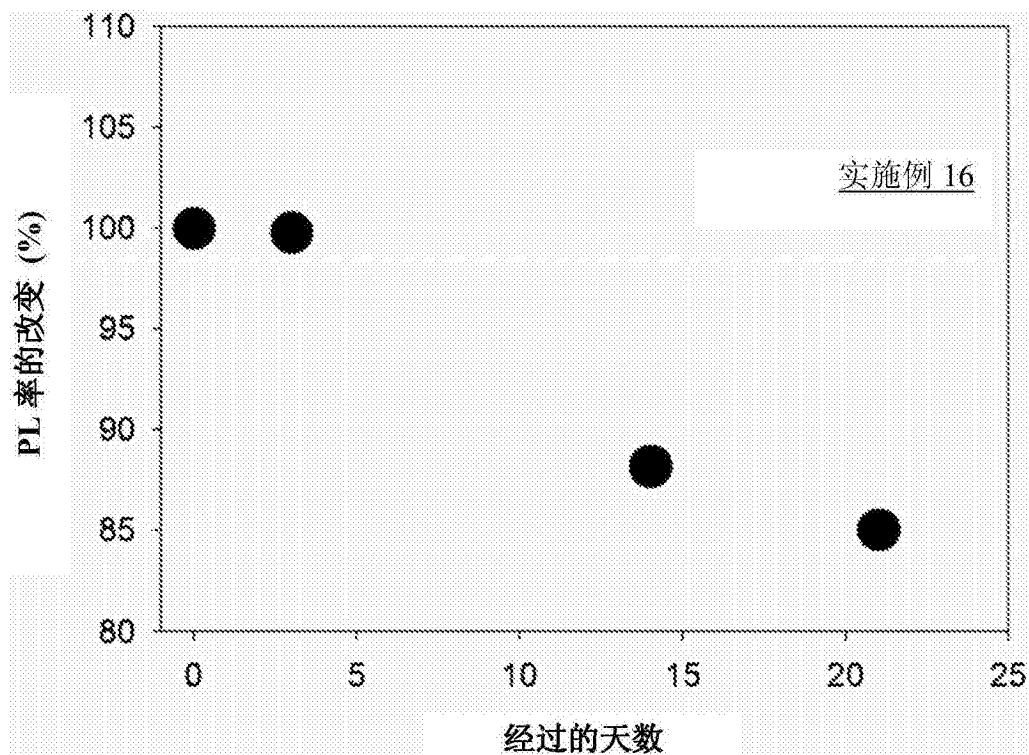


图25B

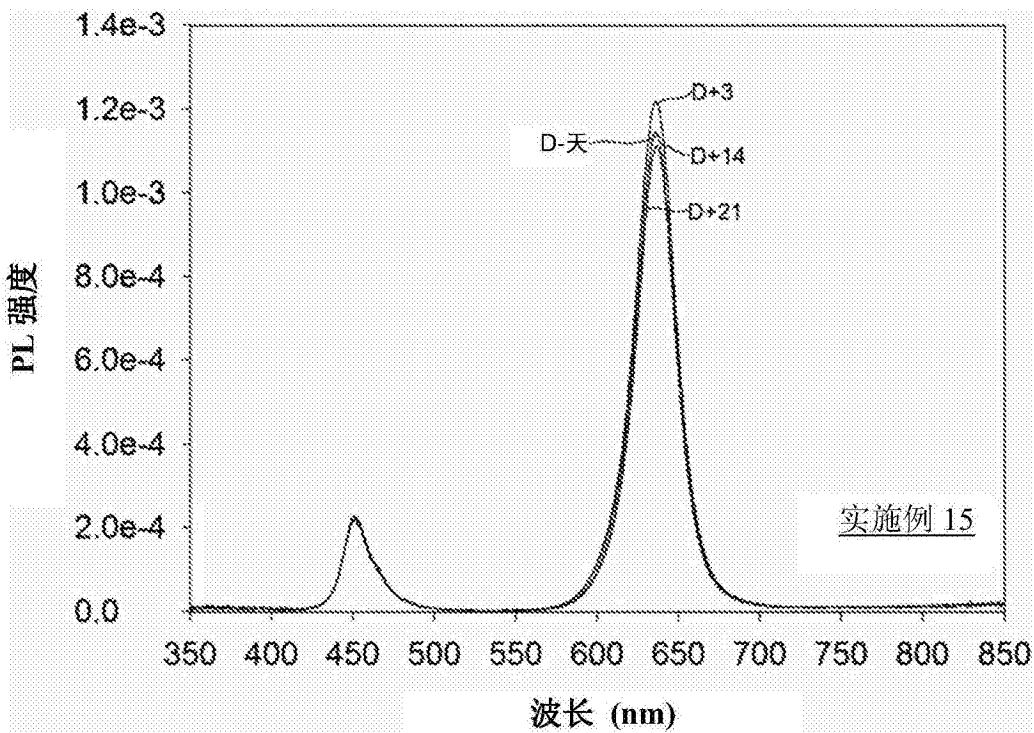


图26A

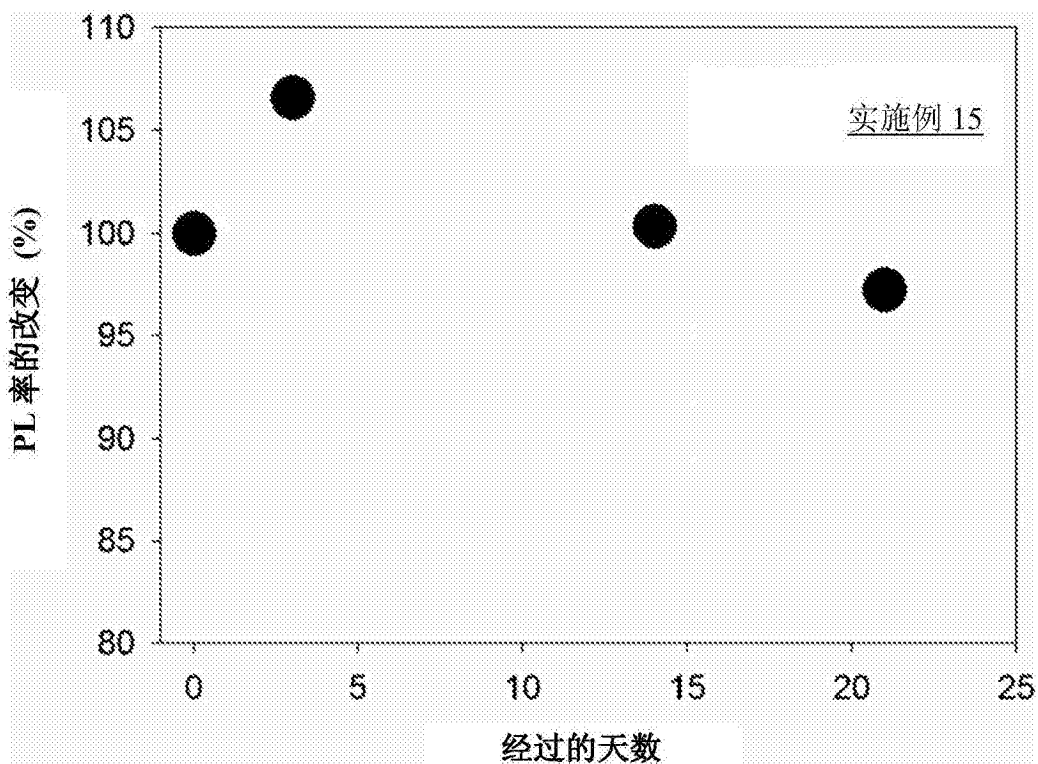


图26B

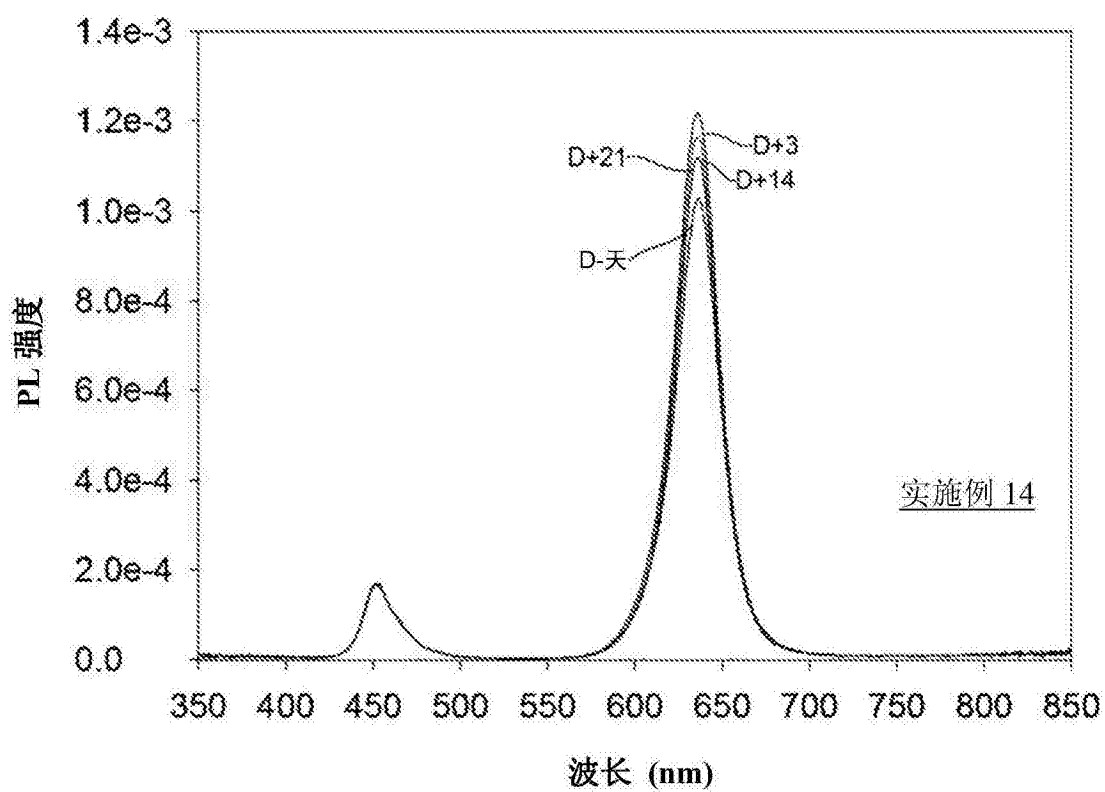


图27A

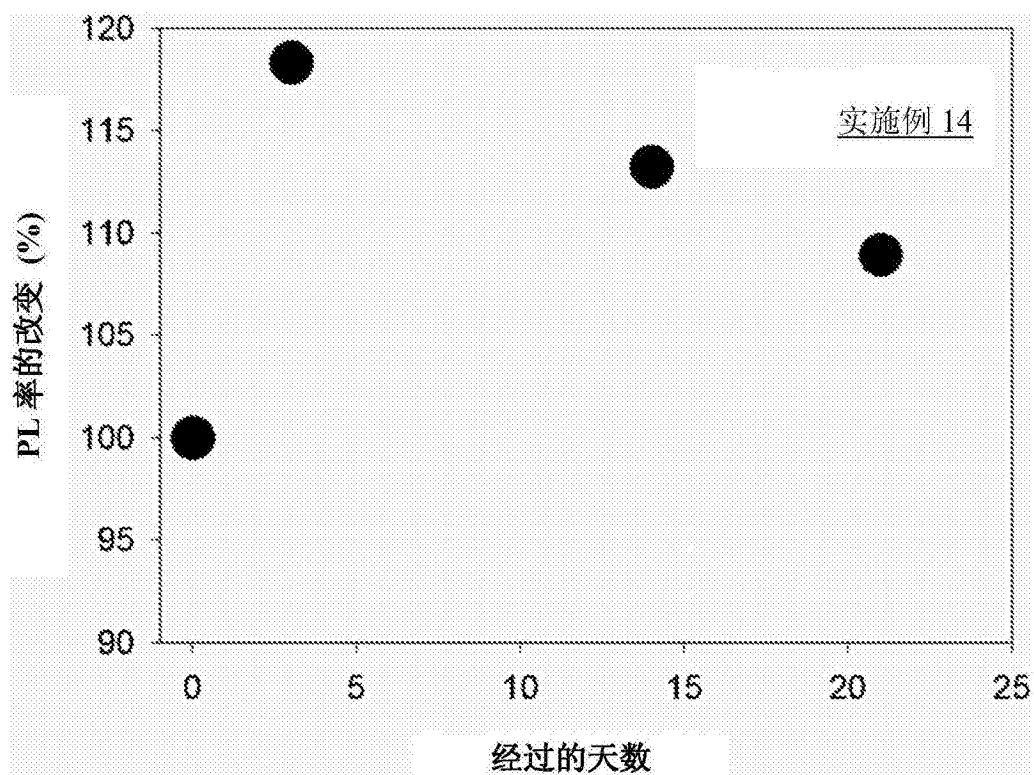


图27B