

(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
2019 年 7 月 4 日 (04.07.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/129015 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) **H01L 33/00** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/123689

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 26 日 (26.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711431438.5 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017) CN
201711435544.0 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017) CN
201711435211.8 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017) CN
201711435542.1 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017) CN
201711433458.6 2017 年 12 月 26 日 (26.12.2017) CN

(71) 申请人: **TCL 集团 股 份 有 限 公 司 (TCL CORPORATION)** [CN/CN]; 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)。

(72) 发明人: **杨一行(YANG, Yixing)**; 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)。程陆玲(**CHENG, Luling**); 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: 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙)(**JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY(SHENZHEN)**); 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区高新南七道 20 号深圳国家工程实验室大楼 A503, Guangdong 518000 (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。

(54) **Title:** THIN FILM AND FABRICATION METHOD THEREFOR AND QLED DEVICE

(54) 发明名称: 一种薄膜及其制备方法与 QLED 器件

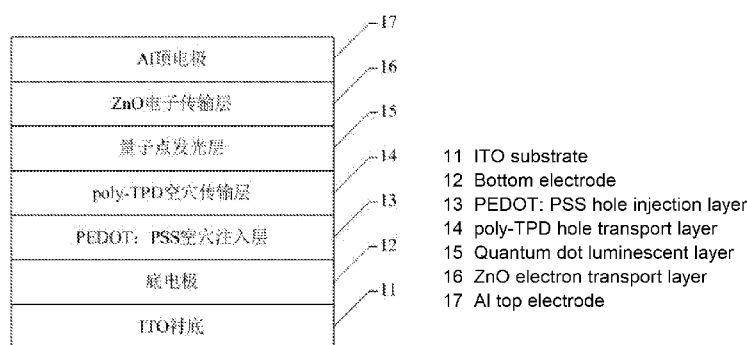


图 9

(57) **Abstract:** A thin film and a fabrication method therefor, and a quantum dot light-emitting diode (QLED) device, the thin film comprising a polymer material and quantum dots dispersed within the polymer material, wherein the polymer material comprises at least one barrier polymer material, the weight-average molecular weight of the barrier polymer material being higher than 100,000. The thin film comprises quantum dots and a polymer material, and the polymer material is used to effectively isolate the quantum dots and increase the distance between the quantum dots, thereby decreasing interaction among the quantum dots, inhibiting to the greatest extent possible the radiation-free energy transfer and concentration quenching among the quantum dots, and achieving the promotion of the luminescent quantum yield of the quantum dots within the thin film.

(57) **摘要:** 一种薄膜及其制备方法与 QLED 器件, 所述薄膜包括高分子材料和分散在所述高分子材料中的量子点, 其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料, 所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。薄膜中含有量子点与高分子材料, 利用高分子材料有效隔离量子点并增大量子点之间的相互距离, 从而减少量子点之间的相互作用并最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭, 达到薄膜中量子点发光量子产率的提升。

(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, 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))。

一种薄膜及其制备方法与 QLED 器件

技术领域

本发明涉及量子点技术领域，尤其涉及一种薄膜及其制备方法与 QLED 器件。

背景技术

量子点是一种在三个维度尺寸上均被限制在纳米数量级的特殊材料，这种显著的量子限域效应使得量子点具有了诸多独特的纳米性质：发射波长连续可调、发光波长窄、吸收光谱宽、发光强度高、荧光寿命长以及生物相容性好等。这些特点使得量子点在生物标记、平板显示、固态照明、光伏太阳能等领域均具有广泛的应用前景。

在典型的电致发光显示应用中，量子点通常是单独成膜从而形成一层仅包含量子点材料的发光层，这与有机发光二极管器件（OLED）中，发光材料（称为客体材料）通常是以一定比例的掺杂浓度混合在主体材料中然后成膜的情况是不相同的。在主体-客体混合材料发光层的情形中，空穴和电子首先通过各自传输层材料注入到主体材料的导带和价带能级上并形成激子，此时激子并不倾向于发生复合，而是通过能量传递的方式将激子转移到客体材料中，在客体材料中激子发生复合发射出相应波长的光子。由于在 OLED 中，客体有机分子本身并不具有能级束缚的功能，因此如果单独成膜形成仅含客体材料的发光层，会发生非常强烈的无辐射能量转移和浓度淬灭，因此主体-客体的混合体系对于 OLED 来说是一种更有效的获得高发光效率的方式。

但对于量子点发光二极管（QLED）来说，由于量子点自身具有核壳结构，因此一般来说，高质量的量子点自身就会具有非常良好的能级束缚及相应的激子束缚能力，所以直接采用纯的量子点材料作为发光层就能够实现很好的器件发光效率，同时器件结构更简单、激子损失途径减少。

但是有一些量子点由于核壳结构设计的局限性，导致在这类量子点中对于自身的能级和激子束缚能力很有限，这类量子点虽然能够在溶液状态下（即量子点粒子之间距离比较大）展现出较高的发光量子产率，但在固态薄膜中（即量子点粒子之间紧密堆积）会由于强烈的无辐射能量转移和浓度淬灭导致发光效率显著

降低。因此基于这类量子点的 QLED 器件效率就会很低。

因此对于这类自身能级和激子束缚能力有限的量子点，其相应 QLED 器件的设计和制备方案有待改进。

发明内容

一种薄膜，其中，所述薄膜包括高分子材料和分散在所述高分子材料中的量子点，其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。

一种薄膜的制备方法，其中，包括步骤：

将量子点和高分子材料混合在分散介质中；

将混合后的溶液制成薄膜，得到所述薄膜；

其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。

一种 QLED 器件，所述 QLED 器件包括量子点发光层，其中，所述量子点发光层为本发明所述薄膜。

有益效果：薄膜中含有量子点与高分子材料，利用高分子材料有效隔离量子点并增大量子点之间的相互距离，从而减少量子点之间的相互作用并最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭，达到薄膜中量子点发光量子产率的提升。阻隔高分子材料的分子量若过小，无法起到足够的隔离效果，因此要求能够实现有效隔离量子点的阻隔高分子材料的重均分子量在 10 万以上；阻隔高分子材料的分子量越高，对于量子点相互之间的隔离效果就越好，因而在量子点薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

附图说明

图 1 为本发明中 PVK 的结构式。

图 2 为本发明中 TFB 的结构式。

图 3 为本发明中 poly-TPD 的结构式。

图 4 为本发明中 MEH-PPV 的结构式。

图 5 为本发明中 PVK 的衍生物的结构式。

图 6 为本发明中 PVK 的另一衍生物的结构式。

图 7 为本发明中 PVK 的又一衍生物的结构式。

图 8 为本发明的实施方式提供一种薄膜的制备方法的流程图。

图 9 为本发明实施例 14 中量子点发光二极管的结构示意图。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的実施方式和具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

现有某些量子点自身的核壳结构对于能级和激子束缚能力很有限，其虽然能够在溶液状态下（此时量子点粒子之间距离大）展现出较高的发光量子产率，但在固态薄膜中（此时量子点粒子之间紧密堆积）会由于强烈的无辐射能量转移和浓度淬灭导致发光效率显著降低。这是因为当量子点的核壳结构在能级上不能很好对电子云或者激子进行束缚时，电子云或者激子就会更容易扩散到量子点表面，此时如果量子点之间的距离很近相互作用很强（例如固态薄膜中的情形），那么量子点中扩散到表面的电子云或者激子就会发生强烈的相互作用，从而发生强烈的无辐射能量转移和浓度淬灭，使得在固态薄膜中的量子点发光量子产率显著降低。因而使得使用这种固态薄膜的 QLED 器件效率也会显著降低。

所以对于这种自身核壳结构不能提供足够的对于能级和激子束缚的量子点来说，现有技术中使用纯量子点材料作为 QLED 器件中量子点发光层薄膜的方案不能获得很好的效果。

对于这种自身核壳结构不能提供足够的对于能级和激子束缚的量子点，为了能够增大量子点之间距离从而减少量子点之间的相互作用，以便最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭，需要将量子点与高分子材料混合制备薄膜，利用高分子材料有效隔离量子点并增大量子点之间的相互距离，从而减少量子点之间的相互作用并最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭，达到量子点薄膜发光量子产率的提升。利用这种具有高发光量子产率的量子点薄膜到 QLED 器件中，就能实现高效率的 QLED 器件。因此，本发明主要改进见下文：

本发明的实施方式提供一种薄膜，其中，所述薄膜包括高分子材料和分散在所述高分子材料中的量子点，其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材

料，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。

本发明的实施方式薄膜中含有量子点与高分子材料，利用高分子材料有效隔离量子点并增大量子点之间的相互距离，从而减少量子点之间的相互作用并最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭，达到薄膜中量子点发光量子产率的提升。阻隔高分子材料的分子量若过小，无法起到足够的隔离效果，因此要求能够实现有效隔离量子点的阻隔高分子材料的重均分子量在 10 万以上；阻隔高分子材料的分子量越高，对于量子点相互之间的隔离效果就越好，因而在量子点薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。利用这种具有高发光量子产率的薄膜到 QLED 器件中，就能实现高效率的 QLED 器件。

本发明的实施方式薄膜含有量子点与一种或一种以上阻隔高分子材料，阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万，这是因为所述阻隔高分子材料的重均分子量若过小，无法起到有效的隔离效果。所述阻隔高分子材料的重均分子量越高，对于量子点相互之间的隔离效果就越好，在薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

在一些实施方式中，所述量子点为油溶性量子点或水溶性量子点。

在一些具体的实施方式中，所述量子点为油溶性量子点，所述油溶性量子点的表面配体为硫醇或羧酸。

在一些具体的实施方式中，所述量子点选自 II-VI 族量子点、III-V 族量子点和 IV-VI 族量子点中的一种或多种。在一些具体的实施方式中，所述量子点选自 II-VI 族、III-V 族、IV-VI 族的单一量子点及 II-VI 族、III-V 族、IV-VI 族的核壳型量子点或混合型量子点中的一种或多种。在一些具体的实施方式中，II-VI 族单一量子点选自 CdSe、CdS、ZnSe、ZnS、CdTe、ZnTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnTeS、CdSeS、CdSeTe、CdTeS、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdSeSTe、ZnSeSTe 和 CdZnSeSTe 等中的一种；III-V 族单一量子点选自 InP、GaP、GaAs、InAs、InAsP、GaAsP、InGaP、InGaAs 和 InGaAsP 等中的一种；IV-VI 族单一量子点选自 PbS、PbSe、PbTe、PbSeS、PbSeTe 和 PbSTe 等中的一种；所述核壳型量子点选自 CdZnSe/ZnS、CdZnSeS/ZnS、CdTe/ZnS、CdZnSe/ZnS、CdZnSeS/ZnS、CdTe/ZnS、CdTe/CdSe、CdTe/ZnTe、CdSe/CdS 和 CdSe/ZnS 等中的一种；所述混合型量子点选自 CdTe/CdS/ZnS 等。

在一些具体的实施方式中，所述量子点选自 II-VI 族量子点。

在一些具体的实施方式中，所述量子点选自含 Te 的 II-VI 族量子点。含 Te 的 II-VI 族量子点相比于含 Se 的 II-VI 族量子点具有更窄的能带隙，因此在制备可见光波段（绿色或红色）的发光量子点时，不能生长较厚的壳层，以避免发光波长过分红移，因此所述的量子点之间的距离会非常接近，在固态膜中的相互作用强的现象会在含 Te 的 II-VI 族量子点中更为突出，在固态薄膜中强烈的无辐射能量转移和浓度淬灭会导致含 Te 的 II-VI 族量子点发光效率显著降低。因此对于含 Te 的 II-VI 族量子点的 QLED 器件来说，对量子点发光层薄膜中量子点间发光效率淬灭的有效避免变得尤其重要。在一些具体的实施方式中，所述量子点选自含 Cd 和 Te 的 II-VI 族量子点。在一些具体的实施方式中，所述量子点选自 CdTe、CdTeS 及以 CdTe 或 CdTeS 为核的核壳量子点中的一种。由于 CdTe、CdTeS 等含 Cd、Te 的量子点相对其他含 Te 的 II-VI 族量子点的导带能级更深，对于电子的束缚效果更好，因此同样的避免发光效率淬灭的办法会对 CdTe、CdTeS 等产生更佳的效果。

在一些实施方式中，所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上。由于含有阻隔高分子材料和量子点的薄膜在 QLED 器件应用中作为发光层，需考虑到电荷注入到薄膜后在阻隔高分子材料中的电荷传输，所以阻隔高分子材料的载流子迁移率需满足一定的要求（在 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上）。

在一些具体的实施方式中，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 20 万。阻隔高分子材料的重均分子量越高，对于量子点相互之间的隔离效果就越好。选择重均分子量高于 20 万的阻隔高分子材料，可以进一步提高对量子点相互之间的隔离效果，从而进一步提升薄膜中量子点发光量子产率。

在一些具体的实施方式中，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 30 万。

在一些具体的实施方式中，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 50 万。

在一些实施方式中，所述阻隔高分子材料选自重均分子量高于 50 万的 PVK（聚(9-乙烯基咔唑)）及其衍生物、重均分子量高于 50 万的 TFB 及其衍生物、重均分子量高于 50 万的 poly-TPD 及其衍生物、重均分子量高于 50 万的 MEH-PPV（聚（2-甲氧基-5-（2'-乙基己氧基）-1,4-对苯乙炔））及其衍生物的一种。其中，所述 PVK 的结构式见图 1，所述 TFB 的结构式见图 2，所述 poly-TPD 的结构式见图 3，所述 MEH-PPV 的结构式见图 4。在一些具体的实施方式中，所述 TFB 的衍生物可以选自图 5-图 7 中任一种结构分子。选择上述阻隔高分子

材料,可以最大化提高对量子点相互之间的隔离效果,从而最大化提升薄膜中量子点发光量子产率。

在一些实施方式中,所述薄膜由量子点和一种阻隔高分子材料组成,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。换句话说,本实施方式中所述薄膜中仅含一种特定的高分子材料,所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万,所述阻隔高分子材料的重均分子量越高,对于量子点相互之间的隔离效果就越好,在薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

在一些具体的实施方式中,所述阻隔高分子材料的重均分子量在 10 万-30 万之间,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-30%。

在一些具体的实施方式中,所述阻隔高分子材料的重均分子量在 30 万-50 万之间,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-66%。

在一些具体的实施方式中,所述阻隔高分子材料的重均分子量在 50 万-150 万之间,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。

阻隔高分子材料的分子量越高,对于量子点相互之间的隔离效果就越好,因而在量子点薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

在一些具体的实施方式中,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-20%。

在一些具体的实施方式中,所述量子点占薄膜的质量分数为 2-10%。

在一些具体的实施方式中,所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上,以进一步增强电荷在薄膜中的传输。

在一些实施方式中,所述薄膜由量子点和高分子材料组成,所述高分子材料由两种阻隔高分子材料组成。换句话说,本发明实施方式高分子材料只包括两种阻隔高分子材料,所述两种阻隔高分子材料的重均分子量均高于 10 万,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。所述两种阻隔高分子材料的重均分子量越高,对于量子点相互之间的隔离效果就越好,在薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

所述阻隔高分子材料的重均分子量在 50 万-150 万之间,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。在一些具体的实施方式中,所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-20%。

在一些具体的实施方式中,所述量子点占薄膜的质量分数为 2-10%。

在一些具体的实施方式中,所述两种阻隔高分子材料的载流子迁移率均在

$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上, 以进一步增强电荷在薄膜中的传输。

在一些实施方式中, 所述高分子材料还包括至少一种电荷传输调节高分子材料, 所述电荷传输调节高分子材料的重均分子量低于 10 万, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数低于 10%。换句话说, 本发明的实施方式高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料和至少一种电荷传输调节高分子材料, 所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万, 所述电荷传输调节高分子材料的重均分子量低于 10 万, 所述阻隔高分子材料的重均分子量越高, 对于量子点相互之间的隔离效果就越好, 在薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。所述电荷传输调节高分子材料的加入能够调节薄膜应用在 QLED 器件中的电荷传输性能, 并能够保证薄膜本身的发光量子产率不受影响。

当阻隔高分子材料的载流子迁移率过高时 (在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上), 需要在薄膜中加入电荷传输调节高分子材料, 这种情形下的电荷传输调节高分子材料需为非导电高分子, 以便有效控制和调节电荷在薄膜中的传输。

在一些具体的实施方式中, 所述高分子材料由一种阻隔高分子材料和一种电荷传输调节高分子材料组成。换句话说, 本发明的实施方式高分子材料仅为一种阻隔高分子材料和一种电荷传输调节高分子材料, 所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万, 所述电荷传输调节高分子材料的重均分子量低于 10 万, 所述阻隔高分子材料的重均分子量越高, 对于量子点相互之间的隔离效果就越好, 在薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。

所述阻隔高分子材料的重均分子量在 50 万-150 万之间, 所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。在一些具体的实施方式中, 所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-20%。

在一些具体的实施方式中, 所述量子点占薄膜的质量分数为 2-10%。

在一些实施方式中, 所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下, 所述电荷传输调节高分子材料选自导电高分子, 从而增强电荷在薄膜中的传输, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 0.5-5%。在一些具体的实施方式中, 所述导电高分子选自聚乙炔、聚苯硫醚、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等中的一种。

在一些实施方式中, 所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上, 所述电荷传输调节高分子材料选自非导电高分子, 以便有效控制和调节电荷

在薄膜中的传输，所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 5-10%。在一些具体的实施方式中，所述非导电高分子选自酚醛树脂、聚乙烯、聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯等中的一种。

在一些实施方式中，所述薄膜由量子点和高分子材料组成，所述高分子材料由两种阻隔高分子材料和一种电荷传输调节高分子材料组成。

所述阻隔高分子材料的重均分子量在 50 万-150 万之间，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。在一些具体的实施方式中，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-20%。在一些具体的实施方式中，所述量子点占薄膜的质量分数为 2-10%。

在一些实施方式中，所述两种阻隔高分子材料的载流子迁移率均在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下，所述电荷传输调节高分子材料选自导电高分子，从而增强电荷在薄膜中的传输，所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 0.5-5%。在一些具体的实施方式中，所述导电高分子选自聚乙炔、聚苯硫醚、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩中的一种。

在一些实施方式中，所述两种阻隔高分子材料的载流子迁移率均在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上，所述电荷传输调节高分子材料选自非导电高分子，以便有效控制和调节电荷在薄膜中的传输，所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 5-10%。在一些具体的实施方式中，所述非导电高分子选自酚醛树脂、聚乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯中的一种。

本发明的实施方式还提供一种薄膜的制备方法的流程图，如图 8 所示，其包括步骤：

S10、将量子点和高分子材料混合在分散介质中；

S20、将混合后的溶液制成薄膜，得到所述薄膜；

其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。

在一些实施方式中，所述分散介质选自有机溶剂。在一些具体的实施方式中，所述有机溶剂选自非极性有机溶剂，在一些具体的实施方式中，所述非极性有机溶剂可以选自氯仿、甲苯、氯苯、正己烷、正辛烷、十氢萘、十三烷、正辛基苯、

三辛基膦 (TOP)、三丁基膦 (TBP)、十八烯 (ODE)、油酸 (OA)、十八烷基胺 (ODA)、三辛胺 (TOA) 和油胺 (OAm) 等中的一种。

在一些实施方式中, 采用溶液法将混合后的溶液制成薄膜, 得到所述薄膜。在一些具体的实施方式中, 所述溶液法选自旋涂法、印刷法、刮涂法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法和条状涂布法等中的一种。

本发明的实施方式还提供一种 QLED 器件, 所述 QLED 器件包括量子点发光层, 其中, 所述量子点发光层为本发明所述薄膜。本发明的实施方式将具有高发光量子产率的薄膜应用到 QLED 器件中, 能够实现高效率的 QLED 器件。

在一些实施方式中, 所述薄膜的厚度为 10-80nm。

下面通过实施例对本发明的实施方式进行详细说明。

实施例 1

本实施例不同量子点重量百分比的薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdZnS 核壳量子点充分溶于 10 mL 氯苯中, 形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液, 此量子点溶液的发光峰为 631 nm, 半峰宽为 30 nm, 发光量子产率为 56%;

2)、分别称取 40 mg、30 mg、20 mg、10 mg、8 mg、4 mg、2 mg、1 mg、0.5 mg、0.3 mg、0.1 mg 的 PVK (重均分子量为: ~110 万) 各自充分溶于 0.5 mL 的氯苯中;

3)、在上述 PVK 氯苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合, 从而依次形成 PVK/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1、2/1、1/1、0.5/1、0.3/1、0.1/1 mg/mL 的氯苯溶液;

4)、在惰性气氛中将上述氯苯溶液通过旋涂的方法成膜, 并在 120°C 下退火 15 分钟, 即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

实施例 2

阻隔高分子材料的加入对于薄膜发光量子产率的提升效果

实施例 1 中各薄膜的发光量子产率如下表 1 所示, 相比于由纯量子点材料所形成的薄膜 (最后一行), 在薄膜中加入不同比例的阻隔高分子材料 (此例中为 PVK) 可以显著改善薄膜的发光量子产率, 从纯薄膜的 3% 大幅增加到 53%, 基本接近量子点在溶液中的发光量子产率, 说明 PVK 高分子在薄膜中对于量子点

的隔离效果良好。此例中 PVK 具有很大的重均分子量 (110 万), 可以看到, QD 的重量百分比在 2-90% 的大范围内均有发光效率的改善作用。

表 1、薄膜的发光量子产率

PVK:QD 重量浓度比例 (mg/mL)	QD 重量百分比 (%)	薄膜 发光量子产率(%)
40:1	2.4	53
30:1	3.2	37
20:1	4.8	28
10:1	9.1	22
8:1	11.1	16
4:1	20.0	15
2:1	33.3	12
1:1	50.0	9
0.5:1	66.7	7
0.3:1	76.9	7
0.1:1	90.9	5
0.0:1	100	3

实施例 3

本实施例不同量子点重量百分比的薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdZnS 核壳量子点充分溶于 10 mL 氯苯中, 形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液, 此量子点溶液的发光峰为 631 nm, 半峰宽为 30 nm, 发光量子产率为 56%;

2)、分别称取 40 mg、30 mg、20 mg、10 mg、8 mg、4 mg、2 mg、1 mg、0.5 mg、0.3 mg、0.1 mg 的 PVK (重均分子量为: ~50 万) 各自充分溶于 0.5 mL 的氯苯中;

3)、在上述 PVK 氯苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合, 从而依次形成 PVK/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1、2/1、1/1、0.5/1、0.3/1、0.1/1 mg/mL 的氯苯溶液;

4)、在惰性气氛中将上述氯苯溶液通过旋涂的方法成膜, 并在 120°C 下退火

15 分钟，即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

实施例 4

阻隔高分子材料的加入对于薄膜发光量子产率的提升效果

实施例 3 中各薄膜的发光量子产率如下表 2 所示，相比于由纯量子点材料所形成的薄膜（最后一行），在薄膜中加入不同比例的阻隔高分子材料（此例中为 PVK）可以显著改善薄膜的发光量子产率，从纯薄膜的 3% 大幅增加到 52%，基本接近量子点在溶液中的发光量子产率，说明 PVK 高分子在薄膜中对于量子点的隔离效果良好。此例中 PVK 具有较大的重均分子量（50 万），可以看到，QD 的重量百分比在 2-66% 的大范围内均有发光效率的改善作用。

表 2、薄膜的发光量子产率

PVK:QD 重量浓度比例 (mg/mL)	QD 重量百分比 (%)	薄膜 发光量子产率(%)
40:1	2.4	52
30:1	3.2	38
20:1	4.8	27
10:1	9.1	22
8:1	11.1	14
4:1	20.0	13
2:1	33.3	10
1:1	50.0	8
0.5:1	66.7	8
0.3:1	76.9	4
0.1:1	90.9	3
0.0:1	100	3

实施例 5

本实施例不同量子点重量百分比的薄膜的制备方法，包括以下步骤：

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdS 核壳量子点充分溶于 10 mL 甲苯中，形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液，此量子点溶液的发光峰为 628 nm，半峰宽为 32 nm，

发光量子产率为 54%;

2)、分别称取 40 mg、30 mg、20 mg、10 mg、8 mg、4 mg、2 mg、1 mg、0.5 mg、0.3 mg、0.1 mg 的 TFB (重均分子量为: ~20 万)各自充分溶于 0.5 mL 的甲苯中;

3)、在上述 TFB 甲苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合,从而依次形成 TFB/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1、2/1、1/1、0.5/1、0.3/1、0.1/1 mg/mL 的甲苯溶液;

4)、在惰性气氛中将上述甲苯溶液通过旋涂的方法成膜,并在 110℃ 下退火 15 分钟,即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

实施例 6

阻隔高分子材料的加入对于薄膜发光量子产率的提升效果

实施例 5 中各薄膜的发光量子产率如下表 3 所示,相比于由纯量子点材料所形成的薄膜(最后一行),在薄膜中加入不同比例的阻隔高分子材料(此例中为 TFB)可以显著改善薄膜的发光量子产率,从纯量子点薄膜的 3%大幅增加到 48%,基本接近量子点在溶液中的发光量子产率,说明 TFB 高分子在薄膜中对于量子点的隔离效果良好。此例中 TFB 具有的重均分子量为 20 万,可以看到, QD 的重量百分比在 2-30%的范围内均有发光效率的改善作用。相比于实施例 2 和实施例 4,可以看到,当阻隔高分子的重均分子量增大时,能够起到改善效率作用的 QD 重量百分比范围更大。

表 3、薄膜的发光量子产率

TFB:QD 重量浓度比例 (mg/mL)	QD 重量百分比 (%)	薄膜 发光量子产率(%)
40:1	2.4	48
30:1	3.2	35
20:1	4.8	28
10:1	9.1	19
8:1	11.1	15
4:1	20.0	12
2:1	33.3	5

1:1	50.0	2
0.5:1	66.7	<1
0.3:1	76.9	<1
0.1:1	90.9	<1
0.0:1	100	3

实施例 7

本实施例不同量子点重量百分比的薄膜的制备方法，包括以下步骤：

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdS 核壳量子点充分溶于 10 mL 甲苯中，形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液，此量子点溶液的发光峰为 628 nm，半峰宽为 32 nm，发光量子产率为 54%；

2)、分别称取 40 mg、30 mg、20 mg、10 mg、8 mg、4 mg、2 mg、1 mg、0.5 mg、0.3 mg、0.1 mg 的 TFB (重均分子量为：5 万)各自充分溶于 0.5 mL 的甲苯中；

3)、在上述 TFB 甲苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合，从而依次形成 TFB/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1、2/1、1/1、0.5/1、0.3/1、0.1/1 mg/mL 的甲苯溶液；

4)、在惰性气氛中将上述甲苯溶液通过旋涂的方法成膜，并在 110℃ 下退火 15 分钟，即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

实施例 8

过小分子量的阻隔高分子材料的加入对于薄膜发光量子产率的提升效果对比

实施例 7 中各薄膜的发光量子产率如下表 4 所示，相比于由纯量子点材料所形成的薄膜（最后一行），在薄膜中加入不同比例的分子量仅为 5 万的阻隔高分子材料（此例中为 TFB）时薄膜的发光量子产率几乎没有改善，说明低分子量的 TFB 高分子在薄膜中对于量子点的隔离效果不佳。

表 4、薄膜的发光量子产率

TFB:QD 重量浓度比例 (mg/mL)	QD 重量百分比 (%)	薄膜 发光量子产率(%)
40:1	2.4	5

30:1	3.2	3
20:1	4.8	3
10:1	9.1	2
8:1	11.1	3
4:1	20.0	<1
2:1	33.3	<1
1:1	50.0	<1
0.5:1	66.7	<1
0.3:1	76.9	<1
0.1:1	90.9	<1
0.0:1	100	3

实施例 9

本实施例薄膜（由量子点、一种阻隔高分子材料 TFB 和一种电荷传输调节高分子材料 PMMA 组成）的制备方法，包括以下步骤：

1)、称取 20 mg 的 CdTeS/CdS 核壳量子点充分溶于 10 mL 甲苯中，形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液，此量子点溶液的发光峰为 605 nm，半峰宽为 29 nm，发光量子产率为 56%；

2)、分别称取 40/3 mg、30/2 mg、20/2 mg、10/1 mg、8/0.5 mg、4/0.2 mg 的 TFB (重均分子量为：~20 万) /PMMA 各自充分溶于 0.5 mL 的甲苯中；

3)、在上述 TFB/PMMA 甲苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合，从而依次形成 TFB/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1 mg/mL 的甲苯溶液，此时电荷传输调节高分子材料 PMMA 在 高分子材料中的重量百分比在 5-10%范围内；

4)、在惰性气氛中将上述甲苯溶液通过旋涂的方法成膜并在 110 °C 下退火 15 分钟，即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜；

5) 由于电荷传输调节高分子材料的加入主要是改善薄膜应用在 QLED 器件中的电荷传输，对薄膜本身的发光量子产率影响不大，因此其对于薄膜发光量子产率的提升效果与实施例 6 类似。

实施例 10

本实施例薄膜（由量子点、一种阻隔高分子材料 PVK 和一种电荷传输调节高分子材料聚噻吩组成）的制备方法，包括以下步骤：

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdZnS 核壳量子点充分溶于 10 mL 氯苯中，形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液，此量子点溶液的发光峰为 631 nm，半峰宽为 30 nm，发光量子产率为 56%；

2)、分别称取 40/1.5 mg、30/1.0 mg、20/1.0 mg、10/0.5 mg、8/0.3 mg、4/0.2 mg、2/0.1 mg、1/0.03 mg、0.5/0.01 mg 的 PVK (重均分子量为：~110 万)/聚噻吩各自充分溶于 0.5 mL 的氯苯中；

3)、在上述 PVK/聚噻吩氯苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合，从而依次形成 PVK/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1 mg/mL 的氯苯溶液，此时电荷传输调节高分子材料聚噻吩在分子材料中的重量百分比在 5% 以下；

4)、在惰性气氛中将上述氯苯溶液通过旋涂的方法成膜并在 120 °C 下退火 15 分钟，即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

由于电荷传输调节高分子材料的加入主要是改善薄膜应用在 QLED 器件中的电荷传输，对薄膜本身的发光量子产率影响不大，因此其对于量子点薄膜发光量子产率的提升效果与实施例 2 类似。

实施例 11

本实施例薄膜（由量子点、阻隔高分子材料 PVK 和阻隔高分子材料 TFB 组成）的制备方法，包括以下步骤：

1)、称取 20 mg 的 CdTe/CdZnS 核壳量子点充分溶于 10 mL 氯苯中形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液，此量子点溶液的发光峰为 631 nm，半峰宽为 30 nm，发光量子产率为 56%；

2)、分别称取 20/20 mg、15/15 mg、10/10 mg、5/5 mg、4/4 mg、2/2 mg、1/1 mg、0.5/0.5 mg、0.3/0.2 mg、0.2/0.1 mg 的 PVK (重均分子量为：~110 万)/TFB (重均分子量为：~20 万)各自充分溶于 0.5 mL 的氯苯中；

3)、在上述 PVK/TFB 氯苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合，从而依次形成 PVK/TFB/QD 重量浓度为 20/20/1、15/15/1、10/10/1、5/5/1、4/4/1、2/2/1、1/1/1、0.5/0.5/1、0.3/0.2/1、0.2/0.1/1 mg/mL 的氯

苯溶液；

4)、在惰性气氛中将上述氯苯溶液通过旋涂的方法成膜并在 120 °C 下退火 15 分钟，即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

实施例 12

阻隔高分子材料的加入对于薄膜发光量子产率的提升效果

实施例 11 中各薄膜的发光量子产率如下表 5 所示，相比于由纯量子点材料所形成的薄膜（最后一行），在薄膜中加入不同比例的阻隔高分子材料（此例中为 PVK+TFB）可以显著改善薄膜的发光量子产率，从纯量子点薄膜的 3%大幅增加到 50%，基本接近量子点在溶液中的发光量子产率，说明 PVK+TFB 阻隔高分子材料在薄膜中对于量子点的隔离效果良好。此例中 PVK 和 TFB 分别具有重均分子量~110 万和~20 万，可以看到，QD 的重量百分比在 2-70%的大范围内均有发光效率的改善作用。

表 5、薄膜的发光量子产率

PVK:TFB:QD 重量 浓度比例 (mg/mL)	QD 重量百分比 (%)	薄膜发光量子产率 (%)
20:20:1	2.4	50
15:15:1	3.2	35
10:10:1	4.8	31
5:5:1	9.1	23
4:4:1	11.1	16
2:2:1	20.0	12
1:1:1	33.3	10
0.5:0.5:1	50.0	8
0.3:0.2:1	66.7	5
0.2:0.1:1	76.9	5
0:0:1	100	3

实施例 13

本实施例薄膜（由量子点、阻隔高分子材料 TFB、阻隔高分子材料 poly-TPD

和一种电荷传输调节高分子材料 PMMA 组成) 的制备方法, 包括以下步骤:

1)、称取 20 mg 的 CdTeS/CdS 核壳量子点充分溶于 10 mL 甲苯中形成浓度为 2 mg/mL 的量子点溶液, 此量子点溶液的发光峰为 605 nm, 半峰宽为 29 nm, 发光量子产率为 56%;

2)、分别称取 30/10/3 mg、20/10/2 mg、15/5/2 mg、6/4/1 mg、5/3/0.5 mg、3/1/0.2 mg 的 TFB (重均分子量为: ~20 万) / poly-TPD (重均分子量为: ~12 万) /PMMA 各自充分溶于 0.5 mL 的甲苯中;

3)、在上述 TFB/poly-TPD/PMMA 甲苯溶液中分别加入在步骤 1) 中所配制的量子点溶液 0.5 mL 并充分混合, 从而依次形成 TFB+poly-TPD/QD 重量浓度为 40/1、30/1、20/1、10/1、8/1、4/1 mg/mL 的甲苯溶液, 此时电荷传输调节高分子材料 PMMA 在分子材料中的重量百分比在 5-10% 范围内;

4)、在惰性气氛中将上述甲苯溶液通过旋涂的方法成膜并在 110 °C 下退火 15 分钟, 即可制备得到具有不同量子点重量百分比的薄膜。

由于电荷传输调节高分子材料的加入主要是改善薄膜应用在 QLED 器件中的电荷传输, 对薄膜本身的发光量子产率影响不大, 因此其对于薄膜发光量子产率的提升效果与实施例 4 类似。

实施例 14

本实施例量子点发光二极管, 如图 9 所示, 自下而上依次包括: ITO 衬底 11、底电极 12、PEDOT: PSS 空穴注入层 13、poly-TPD 空穴传输层 14、量子点发光层 15、ZnO 电子传输层 16 及 Al 顶电极 17。

其中, 量子点发光层 15 的制备方法为: 配制 CdTe/CdZnS 量子点 (溶液的发光峰为 631 nm, 半峰宽为 30 nm, 发光量子产率为 56%) 重量浓度为 1 mg/mL、PVK 重量浓度为 20 mg/mL 的甲苯溶液, 以 3000 rpm 的转速旋涂成膜 60 秒, 在惰性气氛中 110 °C 下退火 15 分钟。

实施例 15

上述薄膜对于量子点发光二极管器件的效率提升

实施例 14 中采用含阻隔高分子材料 PVK 的薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件, 其外量子效率结果为 3.1%, 电致发光峰波长为 633 nm。

作为对比, 采用纯量子点材料作为量子点发光层的 QLED 器件, 其外量子

点效率结果为 0.5%，电致发光峰波长为 642 nm。

可以看到，采用含有 PVK 的量子点薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件效率相比于没有添加 PVK 的纯量子点作为发光层的器件要显著提高；同时发光峰波长相对于溶液中波长的红移程度也大大减少，进一步说明 PVK 对于量子点间的相互作用起到了有效的减弱效果。

实施例 16

电荷传输调节高分子对于量子点发光二极管器件的效率提升 1

采用实施例 14 中类似的器件结构和制备，其中，量子点发光层的制备方法为：配制 CdTe/CdZnS 量子点（溶液的发光峰为 631 nm，半峰宽为 30 nm，发光量子产率为 56%）重量浓度为 1 mg/mL、PVK 重量浓度为 20 mg/mL、聚噻吩重量浓度为 0.8 mg/mL 的氯苯溶液，以 3000 rpm 的转速旋涂成膜 60 秒，在惰性气氛中 110 °C 下退火 15 分钟。

采用含有 PVK 和聚噻吩的薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件，其外量子效率结果为 5.1%，电致发光峰波长为 633 nm。

而实施例 14 中采用只含阻隔高分子材料 PVK 的薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件，其外量子效率结果为 3.1%，电致发光峰波长为 633 nm。。

可以看到，虽然在含有 PVK 的量子点薄膜中加入适量的聚噻吩对于量子点膜的量子产率没有影响（实施例 10），但聚噻吩较高的电荷迁移率可以用以调节量子点发光层中的电荷传输以及相应的电荷平衡，因而可以进一步提升量子点 QLED 器件的发光效率。

实施例 17

电荷传输调节高分子对于量子点发光二极管器件的效率提升 2

采用实施例 14 中类似的器件结构和制备，其中，量子点发光层的制备方法为：配制 CdTe/CdZnS 量子点（溶液的发光峰为 628 nm，半峰宽为 32 nm，发光量子产率为 54%）重量浓度为 1 mg/mL、TFB 重量浓度为 30 mg/mL、PMMA 重量浓度为 2.5 mg/mL 的氯苯溶液，以 3000 rpm 的转速旋涂成膜 60 秒，在惰性气氛中 110 °C 下退火 15 分钟。同时，配制不含 PMMA 的量子点溶液作为对比并采用相同方法成膜。

采用含有 TFB 和 PMMA 的薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件，其外量子

效率结果为 4.3%，电致发光峰波长为 631 nm。

而采用只含阻隔高分子材料 TFB 的薄膜作为量子点发光层的 QLED 器件，其外量子效率结果为 2.7%，电致发光峰波长为 634 nm。。

可以看到，虽然在含有 TFB 的量子点薄膜中加入适量的 PMMA 对于量子点膜的量子产率没有影响（实施例 9），但 PMMA 较低的电荷迁移率可以用以调节量子点发光层中的电荷传输以及相应的电荷平衡，因而可以进一步提升量子点 QLED 器件的发光效率。

采用阻隔高分子材料对量子点之间的相互作用进行有效抑制后，提升了薄膜的发光效率，因此也提升相应 QLED 器件的发光效率；同时更小的电致发光峰红移也进一步说明了阻隔高分子材料对于量子点间相互作用的有效抑制。

综上所述，本发明的实施方式提供一种薄膜及其制备方法与 QLED 器件，薄膜中含有量子点与高分子材料，利用高分子材料有效隔离量子点并增大量子点之间的相互距离，从而减少量子点之间的相互作用并最大程度抑制量子点之间的无辐射能量转移和浓度淬灭，达到薄膜中量子点发光量子产率的提升。阻隔高分子材料的分子量若过小，无法起到足够的隔离效果，因此要求能够实现有效隔离量子点的阻隔高分子材料的重均分子量在 10 万以上；阻隔高分子材料的分子量越高，对于量子点相互之间的隔离效果就越好，因而在量子点薄膜中所能容纳的量子点的重量含量就越高。利用这种具有高发光量子产率的薄膜到 QLED 器件中，能够实现高效率的 QLED 器件。

应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

权 利 要 求 书

- 1、一种薄膜，其特征在于，所述薄膜包括高分子材料和分散在所述高分子材料中的量子点，其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。
- 2、根据权利要求 1 所述的薄膜，其特征在于，所述量子点为油溶性量子点，所述油溶性量子点的表面配体为硫醇或羧酸。
- 3、根据权利要求 2 所述的薄膜，其特征在于，所述量子点选自 II-VI 族量子点、III-V 族量子点和 IV-VI 族量子点中的一种或多种。
- 4、根据权利要求 3 所述的薄膜，其特征在于，所述量子点选自含 Te 的 II-VI 族量子点。
- 5、根据权利要求 4 所述的薄膜，其特征在于，所述量子点选自含 Cd 和 Te 的 II-VI 族量子点。
- 6、根据权利要求 1-5 任一项所述的薄膜，其特征在于，所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上。
- 7、根据权利要求 6 所述的薄膜，其特征在于，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 20 万。
- 8、根据权利要求 7 所述的薄膜，其特征在于，所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 50 万。
- 9、根据权利要求 1 所述的薄膜，其特征在于，所述阻隔高分子材料选自 PVK 及其衍生物、TFB 及其衍生物、poly-TPD 及其衍生物和 MEH-PPV 及其衍生物中的一种或多种。
- 10、根据权利要求 1 所述的薄膜，其特征在于，所述薄膜由量子点和一种阻隔高分子材料组成，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。
- 11、根据权利要求 10 所述的薄膜，其特征在于，所述阻隔高分子材料的重均分子量在 10-30 万之间，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-30%；
或者，所述阻隔高分子材料的重均分子量在 30-50 万之间，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-66%；
或者，所述阻隔高分子材料的重均分子量在 50-150 万之间，所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-90%。
- 12、根据权利要求 11 所述的薄膜，其特征在于，所述量子点占薄膜的质量分数

为 0.5-20%;

和/或, 所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上。

13、根据权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述薄膜由高分子材料和分散在所述高分子材料中的量子点组成, 所述高分子材料由两种阻隔高分子材料组成。

14、根据权利要求 13 所述的薄膜, 其特征在于,

所述两种阻隔高分子材料的重均分子量均高于 10 万; 和/或,

所述量子点占薄膜的质量分数为 0.5-20%; 和/或,

所述两种阻隔高分子材料的载流子迁移率均在 $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上。

15、根据权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述高分子材料还包括至少一种电荷传输调节高分子材料, 所述电荷传输调节高分子材料的重均分子量低于 10 万。

16、根据权利要求 15 所述的薄膜, 其特征在于, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数低于 10%。

17、根据权利要求 16 所述的薄膜, 其特征在于, 所述高分子材料由一种阻隔高分子材料和一种电荷传输调节高分子材料组成。

18、根据权利要求 15-17 任一项所述的薄膜, 其特征在于, 所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下, 所述电荷传输调节高分子材料选自导电高分子, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 0.5-5%。

19、根据权利要求 15-17 任一项所述的薄膜, 其特征在于, 所述阻隔高分子材料的载流子迁移率在 $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上, 所述电荷传输调节高分子材料选自非导电高分子, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 5-10%。

20、根据权利要求 1 所述的薄膜, 其特征在于, 所述高分子材料由两种阻隔高分子材料和一种电荷传输调节高分子材料组成, 所述电荷传输调节高分子材料的重均分子量低于 10 万, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数低于 10%。

21、根据权利要求 20 所述的薄膜, 其特征在于, 所述两种阻隔高分子材料的载流子迁移率均在 $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下, 所述电荷传输调节高分子材料选自导电高分子, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 0.5-5%。

22、根据权利要求 20 所述的薄膜, 其特征在于, 所述两种阻隔高分子材料的载

流子迁移率均在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上, 所述电荷传输调节高分子材料选自非导电高分子, 所述电荷传输调节高分子材料占高分子材料的质量分数为 5-10%。

23、根据权利要求 18 或 21 所述的薄膜, 其特征在于, 所述导电高分子选自聚乙炔、聚苯硫醚、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩中的一种。

24、根据权利要求 19 或 22 所述的薄膜, 其特征在于, 所述非导电高分子选自酚醛树脂、聚乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和聚碳酸酯中的一种。

25、根据权利要求 17 所述的薄膜, 其特征在于, 所述阻隔高分子材料为 TFB, 所述电荷传输调节高分子材料为 PMMA。

26、一种薄膜的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

将量子点和高分子材料混合在分散介质中;

将混合后的溶液制成薄膜, 得到所述薄膜;

其中所述高分子材料包括至少一种阻隔高分子材料, 所述阻隔高分子材料的重均分子量高于 10 万。

27、根据权利要求 26 所述的薄膜的制备方法, 其特征在于, 所述量子点为油溶性量子点, 所述油溶性量子点的表面配体为硫醇或羧酸。

28、根据权利要求 27 所述的薄膜的制备方法, 其特征在于, 所述量子点选自含 Cd 和 Te 的 II-VI 族量子点。

29、根据权利要求 26 所述的薄膜的制备方法, 其特征在于, 所述薄膜中, 所述量子点的质量分数为 0.5-20%。

30、根据权利要求 26 至 29 任一项所述的薄膜的制备方法, 其特征在于, 所述阻隔高分子材料选自 PVK 及其衍生物、TFB 及其衍生物、poly-TPD 及其衍生物和 MEH-PPV 及其衍生物中的一种或多种。

31、一种 QLED 器件, 所述 QLED 器件包括量子点发光层, 其特征在于, 所述量子点发光层为权利要求 1-25 任一项所述薄膜。

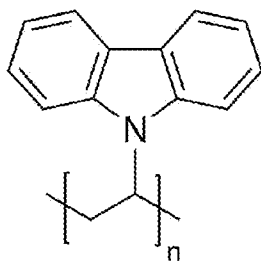


图 1

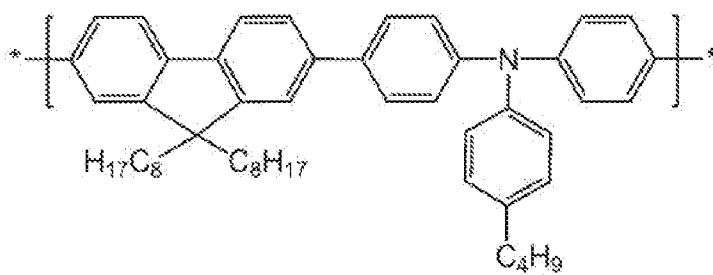


图 2

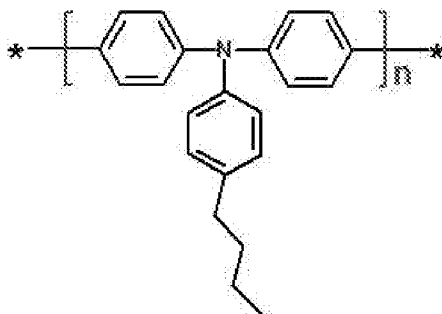


图 3

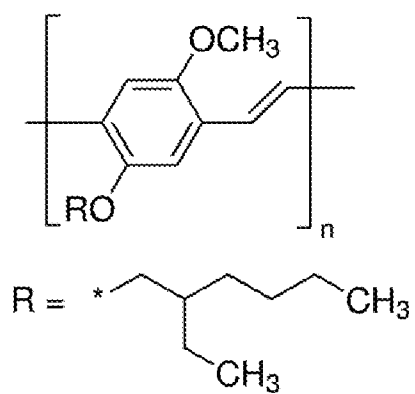


图 4

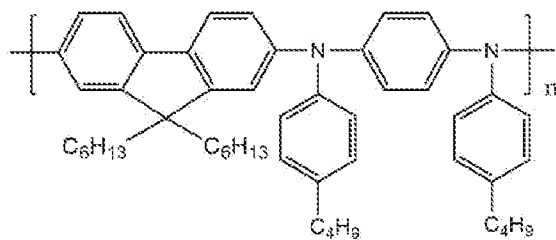


图 5

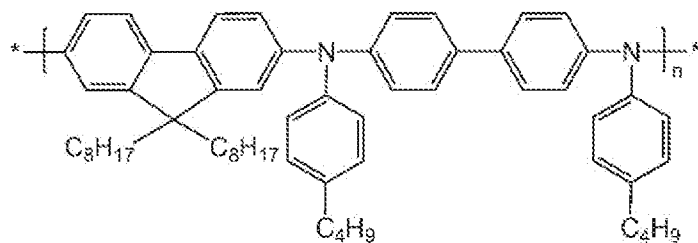


图 6

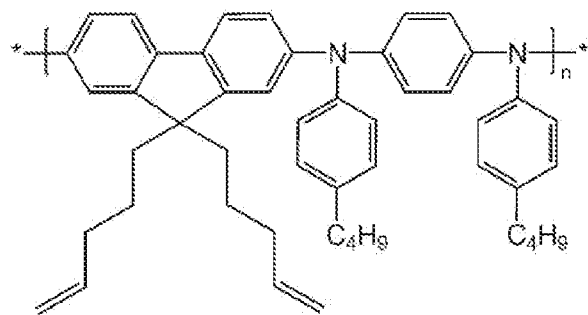


图 7

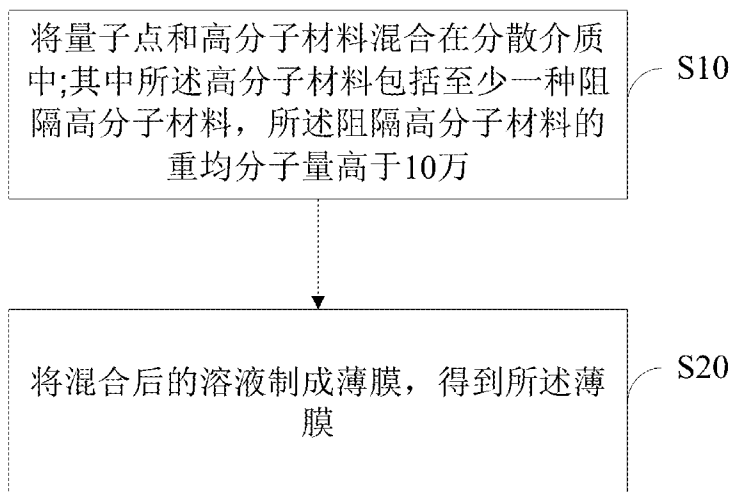


图 8

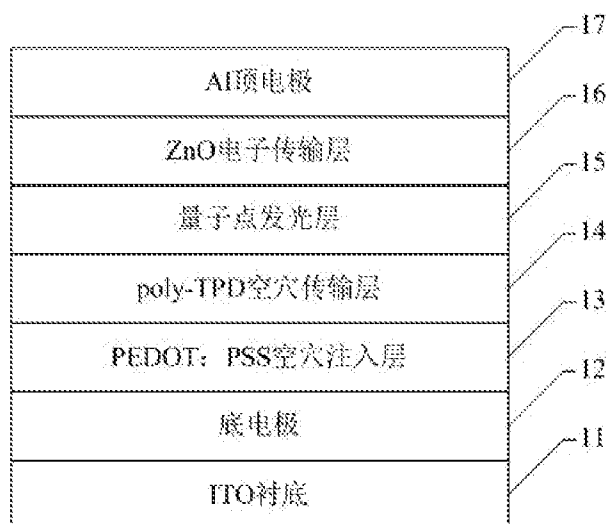


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/123689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i; H01L 33/00(2010.01)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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 量子点, 高分子, 聚合物, 十万, 硫醇, 羧酸, 载流子, 迁移率, 阻隔, quantum, dot, QD+, polymer, high, molecular, PVK, TFB, TPD, MEH, PPV, carrier, charge, mobility, obstruct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105694590 A (NNCRYSTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 June 2016 (2016-06-22) description, paragraphs [0026]-[0036], and figure 1	1-5, 10, 26-28, 31
Y	CN 105694590 A (NNCRYSTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 June 2016 (2016-06-22) description, paragraphs [0026]-[0036], and figure 1	11-14, 29
Y	CN 106910814 A (WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 June 2017 (2017-06-30) description, paragraphs [0032]-[0042], and figure 1	11-14, 29
A	CN 106590663 A (NNCRYSTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1-31
A	CN 106486571 A (WUHAN UNIVERSITY) 08 March 2017 (2017-03-08) entire document	1-31
A	CN 106449949 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-31
A	US 2010097691 A1 (RESEARCH FOUNDATION OF THE CITY UNIVERSITY OF NEW YORK) 22 April 2010 (2010-04-22) entire document	1-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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

04 March 2019

Date of mailing of the international search report

29 March 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (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/CN2018/123689

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105694590	A	22 June 2016	None			
CN	106910814	A	30 June 2017	WO	2018176651	A1	04 October 2018
				US	2018273843	A1	27 September 2018
CN	106590663	A	26 April 2017	None			
CN	106486571	A	08 March 2017	CN	106486571	B	26 October 2018
CN	106449949	A	22 February 2017	None			
US	2010097691	A1	22 April 2010	WO	2008042337	A2	10 April 2008
				WO	2008042337	A3	03 July 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/123689

A. 主题的分类

H01L 51/50(2006.01)i; H01L 33/00(2010.01)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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC: 量子点, 高分子, 聚合物, 十万, 硫醇, 羧酸, 载流子, 迁移率, 阻隔, quantum, dot, QD+, polymer, high, molecular, PVK, TFB, TPD, MEH, PPV, carrier, charge, mobility, obstruct

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 105694590 A (纳晶科技股份有限公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0026]-[0036]段、图1	1-5, 10, 26-28, 31
Y	CN 105694590 A (纳晶科技股份有限公司) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0026]-[0036]段、图1	11-14, 29
Y	CN 106910814 A (武汉华星光电技术有限公司) 2017年 6月 30日 (2017 - 06 - 30) 说明书第[0032]-[0042]段、图1	11-14, 29
A	CN 106590663 A (纳晶科技股份有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-31
A	CN 106486571 A (武汉大学) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 全文	1-31
A	CN 106449949 A (苏州星烁纳米科技有限公司) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-31
A	US 2010097691 A1 (RESEARCH FOUNDATION OF THE CITY UNIVERSITY OF NEW YORK) 2010年 4月 22日 (2010 - 04 - 22) 全文	1-31

☐ 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 3月 4日

国际检索报告邮寄日期

2019年 3月 29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

受权官员

赵慧

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53961203

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/123689

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	105694590	A	2016年 6月 22日	无			
CN	106910814	A	2017年 6月 30日	WO	2018176651	A1	2018年 10月 4日
				US	2018273843	A1	2018年 9月 27日
CN	106590663	A	2017年 4月 26日	无			
CN	106486571	A	2017年 3月 8日	CN	106486571	B	2018年 10月 26日
CN	106449949	A	2017年 2月 22日	无			
US	2010097691	A1	2010年 4月 22日	WO	2008042337	A2	2008年 4月 10日
				WO	2008042337	A3	2008年 7月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)