(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 6 月 4 日 (04.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/108087 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/109366

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 30 日 (30.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811432581.0 2018年11月28日 (28.11.2018) 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: **程陆玲 (CHENG, Luling)**; 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)。 **杨一行 (YANG, Yixing)**; 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)。

(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,

(54) **Title:** QUANTUM DOT LIGHT EMITTING DIODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **发明名称:** 一种量子点发光二极管及其制备方法

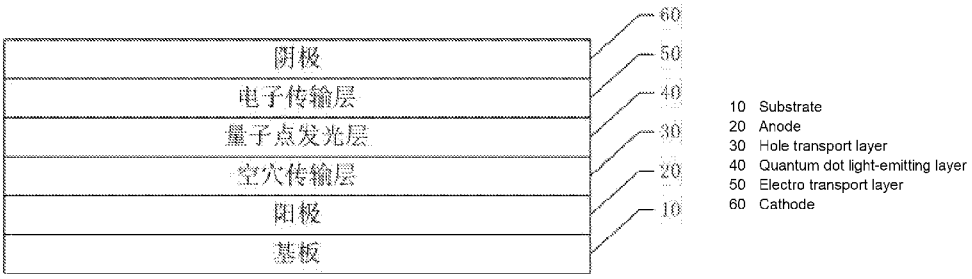


图 1

(57) **Abstract:** A quantum dot light emitting diode and a preparation method therefor. The quantum dot light emitting diode comprises: a cathode (60), an anode (20), and a quantum dot light emitting layer (40) provided between the cathode (60) and the anode (20). The quantum dot light-emitting layer (40) is made of a mixed material consisting of quantum dots and oil-soluble PAMAM dendrimer. The exciton Bohr radius of the quantum dots is larger than the diameter of the quantum dots. The spatial distance between the quantum dots in the quantum dot light emitting layer (40) is effectively increased by the oil-soluble PAMAM dendrimer, so that the energy transfer between the quantum dots is effectively reduced, and the fluorescence intensity of the quantum dot light emitting layer is indirectly increased; in addition, the oil-soluble PAMAM dendrimer can wrap on the surfaces of the quantum dots to bind excitons, thereby improving the quantum yield of the quantum dot light emitting layer and further improving the light emitting efficiency of the quantum dot light emitting diode.

(57) **摘要:** 一种量子点发光二极管及其制备方法，该量子点发光二极管包括阴极（60）、阳极（20）以及设置在该阴极（60）和阳极（20）之间的量子点发光层（40），该量子点发光层（40）材料为由量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料，该量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。其中，该量子点发光层（40）中的量子点之间的空间距离会被油溶性PAMAM树形分子有效的拉开，从而有效地降低了量子点之间的能量转移，间接地提高了量子点发光层的荧光强度；另外，该油溶性PAMAM树形分子可包裹在量子点表面，对激子进行束缚，从而可提高量子点发光层的量子产率，进而提高量子点发光二极管的发光效率。

WO 2020/108087 A1

[见续页]

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, 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))。

一种量子点发光二极管及其制备方法

技术领域

本公开涉及量子点发光二极管领域，尤其涉及一种量子点发光二极管及其制备方法。

背景技术

在量子点发光二极管中，利用激子波尔半径远大于颗粒粒径的量子点作为发光层材料时，制得的器件发光效率较低，其主要原因是因为发光层中的量子点与量子点之间会产生激子能量转移，从而造成量子产率（QY）较低。

对于以激子波尔半径远大于颗粒粒径的量子点作为量子点发光层材料的量子点发光二极管而言，如何提高量子点发光层的量子产率是提升量子点发光二极管发光效率的关键。现有的技术是对该类激子波尔半径远大于颗粒粒径的量子点在外层生长一层宽带隙壳层，这能够在一定程度上降低量子点与量子点之间的能量转移，但不能够大幅的改善该类量子点固态膜的量子产率，因此现有技术有待改进。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本公开的目的在于提供一种量子点发光二极管及其制备方法，旨在解决现有量子点材料的量子产率较低，导致量子点发光二极管发光效率较低的问题。

本公开的技术方案如下：

一种量子点发光二极管，包括阴极、阳极以及设置在所述阴极和阳极之间的量子点发光层，其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

一种量子点发光二极管的制备方法，其中，包括步骤：

提供一基板，在所述基板表面制备量子点发光层；

其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材

料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

有益效果：本公开采用由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料制备量子点发光层，所述量子点发光层中的量子点与量子点之间的空间距离会被油溶性 PAMAM 树形分子有效的拉开，从而有效地降低量子点与量子点之间的能量转移，间接地提高了量子点发光层的荧光强度；另外，当所述混合材料形成量子点发光层后，所述油溶性 PAMAM 树形分子可包裹在量子点表面，进一步地对激子进行束缚，从而提高量子点发光层的量子产率，进而提高量子点发光二极管的发光效率。

附图说明

图 1 为本公开一种量子点发光二极管较佳实施例的结构示意图。

图 2 为本公开一种正型结构的量子点发光二极管的制备方法流程图。

图 3 为本公开一种反型结构的量子点发光二极管的制备方法流程图。

具体实施方式

本公开提供一种量子点发光二极管及其制备方法，为使本公开的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本公开进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本公开，并不用于限定本公开。

量子点发光二极管有多种形式，且所述量子点发光二极管分为正型结构和反型结构，所述反型结构的量子点发光二极管可包括从下往上层叠设置的基板、阴极、电子传输层、量子点发光层、空穴传输层以及阳极。而本公开的具体实施方式中将主要以如图 1 所示的正型结构的量子点发光二极管为实施例进行介绍。具体地，如图 1 所示，所述正型结构的量子点发光二极管包括从下往上层叠设置的基板 10、阳极 20、空穴传输层 30、量子点发光层 40、电子传输层 50 以及阴极 60，其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

本实施例通过采用由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料作为量子

点发光层材料，能够有效提升量子点发光层的量子产率，从而提升量子点发光二极管的发光效率。实现上述效果的机理具体如下：

所述混合材料中，由于油溶性 PAMAM（聚酰胺-胺）树形分子的空间体积比量子点的直径要大，当采用所述混合材料制备成固态膜（量子点发光层）后，所述固态膜中的量子点与量子点之间的空间距离会被油溶性 PAMAM 树形分子有效的拉开，从而有效地降低了量子点与量子点之间的能量转移，间接地提高了固态膜的荧光强度；另外，当所述混合材料形成固态膜后，所述油溶性 PAMAM 树形分子可包裹在量子点表面，类似于在量子点表面包裹了一层分子壳层，所述油溶性 PAMAM 树形分子可进一步地对激子进行束缚，从而提高固态膜的量子产率，进而提高量子点发光二极管的发光效率。

在本实施例中，所述油溶性 PAMAM 树形分子的具体制备方法包括步骤：提供一种 PAMAM 树形分子；将所述 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂中，制得 PAMAM 树形分子溶液；在惰性气氛下向所述 PAMAM 树形分子溶液中加入端基修饰剂，混合使所述 PAMAM 树形分子上的胺基官能团与端基修饰剂发生反应生成油溶性基团，得到所述油溶性 PAMAM 树形分子。

未经过端基修饰的 PAMAM 树形分子为亲水性有机分子，其可以稳定存放并溶解在极性溶剂中，形成 PAMAM 树形分子溶液；在惰性气氛下向所述 PAMAM 树形分子溶液中加入过量的端基修饰剂并快速搅拌，并通过控制反应条件，可使 PAMAM 树形分子上末梢的胺基官能团部分或全部与端基修饰剂发生反应，从而制得油溶性 PAMAM 树形分子。在一些实施方式中，所述油溶性 PAMAM 树形分子为末梢官能团包括磺酰胺基的 PAMAM 树形分子，所述磺酰胺基为-NH-R，其中 R 为未取代的芳基、烷基取代的芳基和烷胺基取代的芳基中的一种或多种。所述端基修饰剂选自对甲苯磺酰氯、邻甲苯磺酰氯、间甲苯磺酰氯、对二甲氨基苯磺酰氯、邻二甲基苯磺酰氯和间二甲氨基苯磺酰氯中的一种或多种，但不限于此。作为举例，当向 PAMAM 树形分子溶液中加入对二甲氨基苯磺酰氯时，其反应式为：

$Dendrimer\text{-}NH_2+(CH_3)_2\text{-}N\text{-}C_{10}H_6\text{-}SOCl \rightarrow Dendrimer\text{-}NHOS\text{-}\ C_{10}H_6\text{-}N\text{-}(CH_3)_2+HCl$；

当向 PAMAM 树形分子溶液中加入对甲苯磺酰氯时，其反应式为：

Dendrimer-NH_2+CH_3-C_6H_4-SOOCl→Dendrimer-NHSOO-C_6H_4-CH_3；所述 Dendrimer-NH_2为 G1-G10 代的 PAMAM 树形分子，所述 PAMAM 树形分子在经过端基修饰后能够有效分散在油相溶液中，便于与油相量子点混合形成固态膜。

在一些实施方式中，所述油溶性 PAMAM 树形分子选自第一代 PAMAM 树形分子(G1)、第二代 PAMAM 树形分子(G2)、第三代 PAMAM 树形分子(G3)、第四代 PAMAM 树形分子(G4)、第五代 PAMAM 树形分子(G5)、第六代 PAMAM 树形分子(G6)、第七代 PAMAM 树形分子(G7)、第八代 PAMAM 树形分子(G8)、第九代 PAMAM 树形分子(G9)和第十代 PAMAM 树形分子(G10)等中的一种或多种，但不限于此。

本实施例中，所述 PAMAM（聚酰胺-胺）树形分子是由不同的分子单元 A（乙二胺）和分子单元 B（丙烯酸甲酯）反应得到，所述 PAMAM 树形分子可由发散法合成，第一步由乙二胺和丙烯酸甲酯反应生成羧酸酯，第二步将得到的羧酸酯与过量的乙二胺反应，经过上述两步反应后即可制得第一代 PAMAM 树形分子，重复上述两步反应即可得到更高代数的 PAMAM 树形分子。不同代数的 PAMAM 树形分子所含有的分子单元 A 和分子单元 B 的通式为：$A(2^n+2^{n-1}+\ldots+2^{n-3})+B(2^{n+1}+2^n+\ldots+2^{n-1})$，其中 n 的取值为 3-10；另外，第一代 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 A+4B，第二代 PAMAM 树形分子含有分子单元 A 和分子单元 B 的通式为 5A+8B。

在一些实施方式中，由于随着 PAMAM 树形分子的代数变大，其空间体积也越大，为保证 PAMAM 树形分子能够有效地将量子点与量子点之间的空间距离拉大，当选用的量子点的波尔半径相对较大时，则选择代数较大的 PAMAM 树形分子与所述量子点匹配形成混合材料；当选用的量子点的波尔半径相对较小时，则选择代数较小的 PAMAM 树形分子与所述量子点匹配形成混合材料。在一些实施方式中，将量子点的波尔半径与量子点的直径之间相差控制为 6-100nm，所述油溶性 PAMAM 树形分子选自第五代 PAMAM 树形分子、第六代 PAMAM 树形分子、第七代 PAMAM 树形分子、第八代 PAMAM 树形分子、第九代 PAMAM 树形分子和第十代 PAMAM 树形分子中的一种或多种。由于 PAMAM 树形分子随着代数的增加不仅其空间体积变大，而且其粘度系数也随着增大，因此，所述 PAMAM 树形分子与量子点混合后不仅能够增大量子点之间的距

离，还能够改善量子点的成膜性能。在一些实施方式中，为保证发光层整体的亮度，将量子点的波尔半径与量子点的直径之间相差控制为为 20-40nm，所述油溶性 PAMAM 树形分子选自第六代 PAMAM 树形分子和第七代 PAMAM 树形分子中一种或两种。

在一些实施方式中，为保证量子点之间的空间距离能被 PAMAM 树形分子拉开，从而减小量子点之间的能量转移，应将所述油溶性 PAMAM 树形分子与量子点按照设定的比例进行混合形成混合材料。由于不同代数的 PAMAM 树形分子，其分子量差异较大，因此，当选用不同代数的 PAMAM 树形分子与量子点组成混合材料时，其摩尔质量比差异较大。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第五代 PAMAM 树形分子，则所述第五代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 1-5mmol:10mg。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第六代 PAMAM 树形分子，则所述第六代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.5-4 mmol:10mg。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第七代 PAMAM 树形分子，则所述第七代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.3-3 mmol:10mg。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第八代 PAMAM 树形分子，则所述第八代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.2-2 mmol:10mg。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第九代 PAMAM 树形分子，则所述第九代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.1-1 mmol:10mg。

在一些实施方式中，若所述 PAMAM 树形分子为第十代 PAMAM 树形分子，则所述第十代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.05-0.5 mmol:10mg。

在一些实施方式中，所述量子点为油相量子点，所述油相量子点选自 PbS、PbSe、CdTe、HgS、AgS 和 InP 中的一种或多种，但不限于此。

在一些实施方式中，本公开还提供一种反型结构的量子点发光二极管，其包括从下往上依次层叠设置的基板，阴极、电子传输层、量子点发光层、空穴传输层和阳极，其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

需说明的是，本公开不限于上述结构的量子点发光二极管，还可进一步包括界面功能层或界面修饰层，包括但不限于电子阻挡层、空穴阻挡层、电极修饰层、隔离保护层中的一种或多种。本公开所述量子点发光二极管可以部分封装、全封装或不封装。

在一些实施方式中，所述阳极的材料选自掺杂金属氧化物；其中，所述掺杂金属氧化物包括但不限于铟掺杂氧化锡（ITO）、氟掺杂氧化锡（FTO）、锑掺杂氧化锡（ATO）、铝掺杂氧化锌（AZO）、镓掺杂氧化锌（GZO）、铟掺杂氧化锌（IZO）、镁掺杂氧化锌（MZO）、铝掺杂氧化镁（AMO）中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述空穴传输层的材料选自具有良好空穴传输能力的有机材料，例如可以为但不限于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)（TFB）、聚乙烯咔唑（PVK）、聚(N, N'双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)（Poly-TPD）、聚(9,9-二辛基芴-共-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺)（PFB）、4,4’,4’’-三(咔唑-9-基)三苯胺（TCTA）、4,4'-二(9-咔唑)联苯（CBP）、N,N’-二苯基-N,N’-二(3-甲基苯基)-1,1’-联苯-4,4’-二胺（TPD）、N,N’-二苯基-N,N’-（1-萘基）-1,1’-联苯-4,4’-二胺（NPB）、掺杂石墨烯、非掺杂石墨烯和 C60 中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述电子传输层材料包括但不限于氧化锌、氧化镍和氧化钛中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述阴极的材料选自导电碳材料、导电金属氧化物材料和金属材料中的一种或多种；其中导电碳材料包括但不限于掺杂或非掺杂碳纳米管、掺杂或非掺杂石墨烯、掺杂或非掺杂氧化石墨烯、C60、石墨、碳纤维和多孔碳中的一种或多种；导电金属氧化物材料包括但不限于 ITO、FTO、ATO 和 AZO 中的一种或多种；金属材料包括但不限于 Al、Ag、Cu、Mo、Au、或它们的合金；其中所述金属材料中，其形态包括但不限于致密薄膜、纳米线、纳米球、纳米棒、纳米锥和纳米空心球中的一种或多种。

具体的，量子点发光二极管分正型结构和反型结构。正型结构包括层叠设置的阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的量子点发光层，正型结构的阳极设置在衬底上，在阳极和量子点发光层之间还可以设置空穴传输层、空穴注入层和电子阻挡层等空穴功能层，

在阴极和量子点发光层之间还可以设置电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层等电子功能层。反型结构包括层叠设置的阳极、阴极和设置在阳极和阴极之间的量子点发光层，反型结构的阴极设置在衬底上，在阳极和量子点发光层之间还可以设置空穴传输层、空穴注入层和电子阻挡层等空穴功能层，在阴极和量子点发光层之间还可以设置电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层等电子功能层。

对于正型器件而言，设置在衬底上的底电极为阳极，在本公开的一种实施方式中，所述基板可以为衬底上设置底电极；在本公开的又一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极和层叠设置在衬底表面的空穴传输层；在本公开的又一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极、层叠设置在衬底表面的空穴注入层和层叠设置在空穴注入层表面的空穴传输层；在本公开的还一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极、层叠设置在衬底表面的空穴注入层、层叠设置在空穴注入层表面的空穴传输层和层叠设置在空穴传输层表面的电子阻挡层。

对于反型器件而言，设置在衬底上的底电极为阴极，在本公开的一种实施方式中，所述基板可以为衬底上设置底电极；在本公开的又一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极和层叠设置在衬底表面的电子传输层；在本公开的又一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极、层叠设置在衬底表面的电子注入层和层叠设置在电子注入层表面的空穴传输层；在本公开的还一种实施方式中，所述基板可以包括衬底、层叠设置在衬底表面的底电极、层叠设置在衬底表面的电子注入层、层叠设置在电子注入层表面的电子传输层和层叠设置在电子传输层表面的空穴阻挡层。

进一步地，本公开还提供一种如图 1 所示正型结构的量子点发光二极管的制备方法的实施例，如图 2 所示，包括以下步骤：

S10、提供一衬底，在所述衬底上制备阳极；

S20、在所述阳极上制备空穴传输层；

S30、在所述空穴传输层上制备量子点发光层，其中，所述量子点发光层材料为由

量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径；

S40、在所述量子点发光层上制备电子传输层；

S50、在所述电子传输层上制备阴极，得到所述量子点发光二极管。

本公开中，各层制备方法可以是化学法或物理法，其中化学法包括但不限于化学气相沉积法、连续离子层吸附与反应法、阳极氧化法、电解沉积法、共沉淀法中的一种或多种；物理法包括但不限于溶液法（如旋涂法、印刷法、刮涂法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法或条状涂布法等）、蒸镀法（如热蒸镀法、电子束蒸镀法、磁控溅射法或多弧离子镀膜法等）、沉积法（如物理气相沉积法、原子层沉积法、脉冲激光沉积法等）中的一种或多种。

在一些实施方式中，在所述空穴传输层上制备量子点发光层的步骤包括：

将所述混合材料溶解在非极性溶剂中，生成胶体溶液；

在所述空穴传输层表面沉积所述胶体溶液成膜，在80-150℃条件下退火处理15-60min，制得量子点发光层。

本公开采用由量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料制备量子点发光层，所述量子点发光层中的量子点与量子点之间的空间距离会被油溶性PAMAM树形分子有效的拉开，从而有效地降低量子点与量子点之间的能量转移，间接地提高了量子点发光层的荧光强度；另外，当所述混合材料形成量子点发光层后，所述油溶性PAMAM树形分子可包裹在量子点表面，进一步地对激子进行束缚，从而提高量子点发光层的量子产率，进而提高量子点发光二极管的发光效率。

本公开还提供一种反型结构的含空穴传输层的QLED的制备方法，如图3所示，包括如下步骤：

S100、提供一衬底，在所述衬底上制备阴极；

S200、在所述阴极上制备电子传输层；

S300、在电子传输层上制备量子点发光层，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径；

S400、在量子点发光层上制备空穴传输层；

S500、在空穴传输层上制备阳极，得到 QLED。

上述各层的制备方法可以是化学法或物理法，其中化学法包括但不限于化学气相沉积法、连续离子层吸附与反应法、阳极氧化法、电解沉积法、共沉淀法中的一种或多种；物理法包括但不限于物理镀膜法或溶液法，其中溶液法包括但不限于旋涂法、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、条状涂布法；物理镀膜法包括但不限于热蒸发镀膜法、电子束蒸发镀膜法、磁控溅射法、多弧离子镀膜法、物理气相沉积法、原子层沉积法、脉冲激光沉积法中的一种或多种。

综上所述，本公开采用由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料制备量子点发光层，所述量子点发光层中的量子点与量子点之间的空间距离会被油溶性 PAMAM 树形分子有效的拉开，从而有效地降低量子点与量子点之间的能量转移，间接地提高了量子点发光层的荧光强度；另外，当所述混合材料形成量子点发光层后，所述油溶性 PAMAM 树形分子可包裹在量子点表面，进一步地对激子进行束缚，从而提高量子点发光层的量子产率，进而提高量子点发光二极管的发光效率。

应当理解的是，本公开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公开所附权利要求的保护范围。

权利要求书

1、一种量子点发光二极管，包括阴极、阳极以及设置在所述阴极和阳极之间的量子点发光层，其特征在于，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

2、根据权利要求 1 所述量子点发光二极管，其特征在于，所述油溶性 PAMAM 树形分子为末梢官能团包括磺酰胺基的 PAMAM 树形分子，所述磺酰胺基为-NH-R，其中 R 为未取代的芳基、烷基取代的芳基和烷胺基取代的芳基中的一种或多种。

3、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述 PAMAM 树形分子选自第五代至第十代 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

4、根据权利要求 3 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述 PAMAM 树形分子选自第六代或第七代 PAMAM 树形分子中的一种或多种。

5、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述混合材料中，若所述 PAMAM 树形分子为第五代 PAMAM 树形分子，则所述第五代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 1-5mmol:10mg。

6、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，若所述 PAMAM 树形分子为第六代 PAMAM 树形分子，则所述第六代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.5-4 mmol:10mg。

7、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，若所述 PAMAM 树形分子为第七代 PAMAM 树形分子，则所述第七代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.3-3 mmol:10mg。

8、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，若所述 PAMAM 树形分子为第八代 PAMAM 树形分子，则所述第八代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.2-2 mmol:10mg。

9、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，若所述 PAMAM 树形分子为第九代 PAMAM 树形分子，则所述第九代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.1-1 mmol:10mg。

10、根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管，其特征在于，若所述 PAMAM 树形

分子为第十代 PAMAM 树形分子，则所述第十代 PAMAM 树形分子的摩尔量与量子点的质量之比为 0.05-0.5 mmol:10mg。

11、根据权利要求 1 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阳极和所述量子点发光层之间还设置有空穴传输层。

12、根据权利要求 11 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述空穴传输层材料选自 TFB、PVK、Poly-TPD、PFB、TCTA、CBP、TPD、NPB、掺杂石墨烯、非掺杂石墨烯和 C60 中的一种或多种。

13、根据权利要求 1 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阴极和所述量子点发光层之间还设置有电子传输层。

14、根据权利要求 13 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层选自氧化锌、氧化镍和氧化钛中的一种或多种。

15、根据权利要求 1 所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述量子点选自 PbS、PbSe、CdTe、HgS、AgS 和 InP 中的一种或多种。

16、一种量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，包括步骤：

提供一种基板，在所述基板表面制备量子点发光层；

其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性 PAMAM 树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径。

17、根据权利要求 16 所述量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述油溶性 PAMAM 树形分子的制备方法包括步骤：

将 PAMAM 树形分子溶解在极性溶剂后加入端基修饰剂，混合使所述 PAMAM 树形分子上末梢的胺基官能团全部或部分与端基修饰剂发生反应，得到所述油溶性 PAMAM 树形分子。

18、根据权利要求 17 所述量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述端基修饰剂选自对甲苯磺酰氯、邻甲苯磺酰氯、间甲苯磺酰氯、对二甲氨基苯磺酰氯、邻二甲基苯磺酰氯和间二甲氨基苯磺酰氯中的一种或多种。

19、根据权利要求 18 所述量子点发光二极管的制备方法，在所述基板表面制备量

子点发光层的步骤包括：

采用溶液法在所述基板沉积所述混合材料后退火，制得所述量子点发光层。

20、根据权利要求 19 所述量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，在所述基板表面制备量子点发光层的步骤包括：

采用溶液法在所述基板沉积所述混合材料，在 80-150℃条件下退火处理 15-60min，制得所述量子点发光层。


阴极
电子传输层
量子点发光层
空穴传输层
阳极
基板
60
50
40
30
20
10

图 1

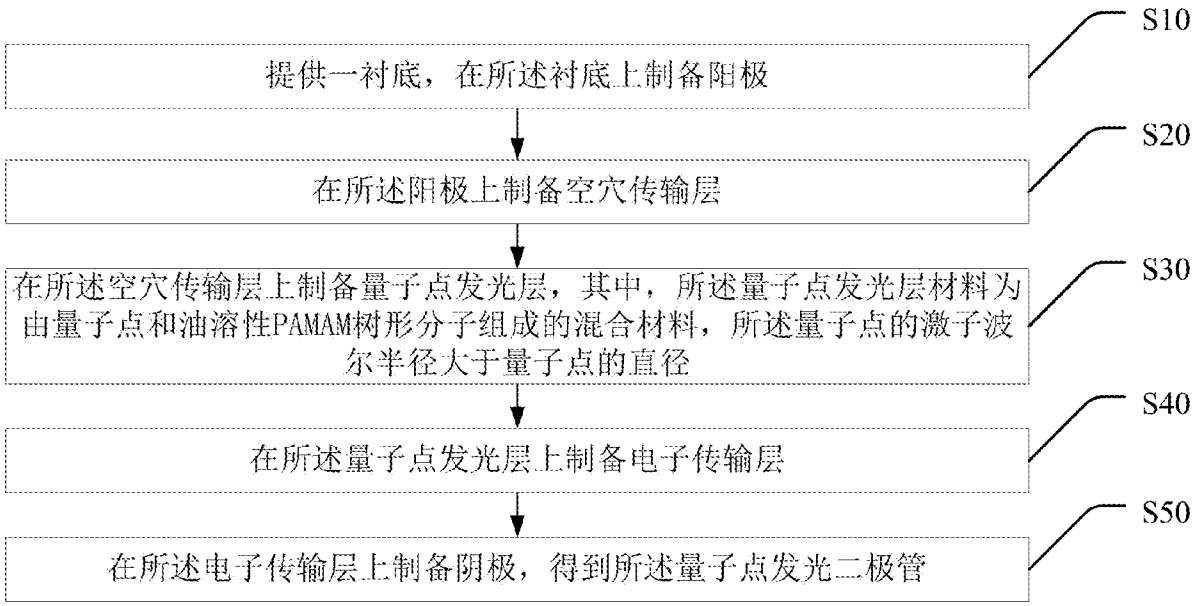

提供一衬底，在所述衬底上制备阳极
S10
在所述阳极上制备空穴传输层
S20
在所述空穴传输层上制备量子点发光层，其中，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径
S30
在所述量子点发光层上制备电子传输层
S40
在所述电子传输层上制备阴极，得到所述量子点发光二极管
S50

图 2

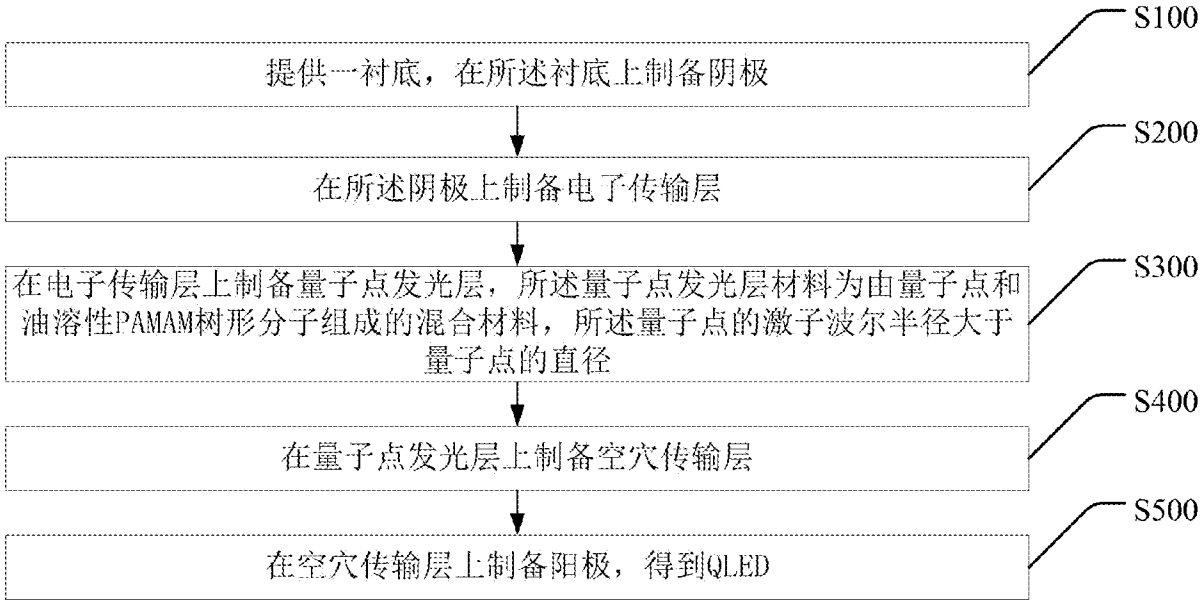

S100
提供一衬底，在所述衬底上制备阴极
S200
在所述阴极上制备电子传输层
S300
在电子传输层上制备量子点发光层，所述量子点发光层材料为由量子点和油溶性PAMAM树形分子组成的混合材料，所述量子点的激子波尔半径大于量子点的直径
S400
在量子点发光层上制备空穴传输层
S500
在空穴传输层上制备阳极，得到QLED

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/109366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 发光二极管, 量子点, PAMAM, 油溶性, 激子, 半径, 聚酰胺, 磺酰胺, 胺基, 树, 包裹, 包覆, 束缚, QLED, quantum, dot, oil, dendritic, exciton, amid+, cover+, bound+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107359264 A (QINGDAO HISENSE ELECTRONICS CO., LTD.) 17 November 2017 (2017-11-17) description, paragraphs [0021]-[0049], and figures 1-6	1-120
A	CN 107365580 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 21 November 2017 (2017-11-21) entire document	1-20
A	CN 106257703 A (PAN, Caifa) 28 December 2016 (2016-12-28) entire document	1-20
A	CN 105070849 A (TCL CORPORATION) 18 November 2015 (2015-11-18) entire document	1-20
A	US 2018215998 A1 (MERCK PATENT GMBH) 02 August 2018 (2018-08-02) entire document	1-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 December 2019	**27 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/CN2019/109366

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107359264	A	17 November 2017	None			
CN	107365580	A	21 November 2017	CN	107365580	B	30 July 2019
CN	106257703	A	28 December 2016	None			
CN	105070849	A	18 November 2015	CN	105070849	B	18 September 2018
US	2018215998	A1	02 August 2018	KR	20180030644	A	23 March 2018
				CN	107849440	A	27 March 2018
				JP	2018523724	A	23 August 2018
				WO	2017012688	A1	26 January 2017
				EP	3325571	B1	01 May 2019
				TW	201716543	A	16 May 2017
				EP	3325571	A1	30 May 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/109366

A. 主题的分类

H01L 51/50(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））

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI：发光二极管，量子点，PAMAM，油溶性，激子，半径，聚酰胺，磺酰胺，胺基，树，包裹，包覆，束缚，QLED, quantum, dot, oil, dendritic, exciton, amid+, cover+, bound+

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 107359264 A (青岛海信电器股份有限公司) 2017年 11月 17日 (2017-11-17) 说明书第[0021]-[0049]段、附图1-6	1-120
A	CN 107365580 A (东南大学) 2017年 11月 21日 (2017-11-21) 全文	1-20
A	CN 106257703 A (潘才法) 2016年 12月 28日 (2016-12-28) 全文	1-20
A	CN 105070849 A (TCL集团股份有限公司) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 全文	1-20
A	US 2018215998 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2018年 8月 2日 (2018-08-02) 全文	1-20

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2019年 12月 20日	2019年 12月 27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	受权官员 王雪婷 电话号码 86-(10)-53961207

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/109366

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	107359264	A	2017年 11月 17日	无			
CN	107365580	A	2017年 11月 21日	CN	107365580	B	2019年 7月 30日
CN	106257703	A	2016年 12月 28日	无			
CN	105070849	A	2015年 11月 18日	CN	105070849	B	2018年 9月 18日
US	2018215998	A1	2018年 8月 2日	KR	20180030644	A	2018年 3月 23日
				CN	107849440	A	2018年 3月 27日
				JP	2018523724	A	2018年 8月 23日
				WO	2017012688	A1	2017年 1月 26日
				EP	3325571	B1	2019年 5月 1日
				TW	201716543	A	2017年 5月 16日
				EP	3325571	A1	2018年 5月 30日