(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114746363 B
(45)授权公告日 2024.12.13

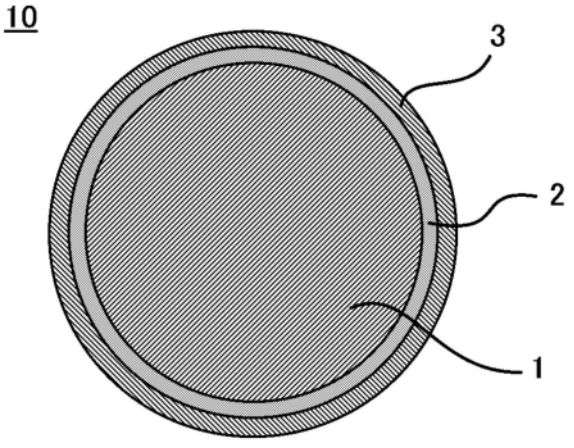
(21)申请号 202080083102.8
(22)申请日 2020.10.29
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114746363 A
(43)申请公布日 2022.07.12
(30)优先权数据
2019-217782 2019.12.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/040566 2020.10.29
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/111777 JA 2021.06.10
(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 野岛义弘 青木伸司 鸢岛一也
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 谢顺星
(51)Int.Cl.
C01B 19/04(2006.01)
C01B 19/00(2006.01)
C09K 11/08(2006.01)
C09K 11/56(2006.01)
C09K 11/88(2006.01)
B82Y 20/00(2011.01)
B82Y 40/00(2011.01)
G02B 5/20(2006.01)
F21S 2/00(2016.01)
F21Y 115/10(2016.01)
(56)对比文件
CN 103154183 A,2013.06.12
审查员 顾明杰
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

量子点、波长转换材料、背光单元、图像显示装置及量子点的制造方法

(57)摘要

本发明为一种量子点，其为结晶性纳米颗粒，所述量子点具有核颗粒与包含所述核颗粒上的多个层的多层结构，所述量子点以Zn、S、Se及Te为构成元素，所述量子点自所述量子点的中心起在半径方向上具有至少一个量子阱结构。由此，可提供一种为结晶性纳米颗粒的量子点，其不含Cd、Pb等有害物质，发光半值宽度等发光特性优异，具有高量子效率。



CN 114746363 B

1.一种量子点,其为结晶性纳米颗粒,其特征在于,

所述量子点具有核颗粒与包含所述核颗粒上的多个层的多层结构,所述量子点以Zn、S、Se及Te为构成元素,

所述量子点自所述量子点的中心起在半径方向上具有至少一个量子阱结构,所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnTe/ZnS_ySe_{1-y}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0\leq y<1$,或所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0<y<1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leq\alpha\leq 1$、$0\leq\beta\leq 1$、$0\leq\gamma\leq 1$,

或者,

在半径方向上具有包含两个以上量子阱结构的超晶格结构,所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/(ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma)_n/ZnS_zSe_{1-z}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leq\alpha\leq 1$、$0\leq\beta\leq 1$、$0\leq\gamma\leq 1$、n为1以上的整数。

2.一种波长转换材料,其特征在于,其含有权利要求1所述的量子点。

3.一种背光单元,其具备权利要求2所述的波长转换材料。

4.一种图像显示装置,其具备权利要求3所述的背光单元。

5.一种量子点的制造方法,其为为结晶性纳米颗粒的量子点的制造方法,其特征在于,

所述制造方法具有形成核颗粒的工序与在所述核颗粒的表面上形成多个层的工序,

所述核颗粒及所述多个层以Zn、S、Se及Te为构成元素,

自所述量子点的中心起在半径方向上形成所述核颗粒及所述多个层、或所述多个层所构成的至少一个量子阱结构,所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnTe/ZnS_ySe_{1-y}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0\leq y<1$,或所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0<y<1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leq\alpha\leq 1$、$0\leq\beta\leq 1$、$0\leq\gamma\leq 1$,

或者,

在半径方向上具有包含两个以上量子阱结构的超晶格结构,所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/(ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma)_n/ZnS_zSe_{1-z}$的组成,其中,$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leq\alpha\leq 1$、$0\leq\beta\leq 1$、$0\leq\gamma\leq 1$、n为1以上的整数。

量子点、波长转换材料、背光单元、图像显示装置及量子点的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及为结晶性纳米颗粒的量子点(quantum dot)、波长转换材料、背光单元(backlightunit)、图像显示装置及该量子点的制造方法。

背景技术

[0002] 粒径为纳米尺寸的半导体晶体颗粒被称作量子点,由于通过光吸收而产生的激子会被限制在纳米尺寸的区域中,因此半导体晶体颗粒的能级变得离散,且其带隙(bandgap)因粒径而发生变化。由于这些效果,与通常的荧光体相比,量子点的荧光发光的亮度高且效率高,并且其发光峰尖锐(sharp)。

[0003] 此外,由于带隙因其粒径而发生变化这一特性,量子点具有能够控制发射波长的特征,其作为固态照明或显示器的波长转换材料的应用受到期待。例如,通过在显示器中将量子点用作波长转换材料,能够实现比现有的荧光体材料更宽的色域、更低的耗电。

[0004] 作为将量子点用作波长转换材料的安装方法,提出了一种将量子点分散于树脂材料中,通过在透明膜上层压含有量子点的树脂材料从而制成波长转换膜,并将其安装到背光单元中的方法(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2013-544018号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2010-535262号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2013/162334号

[0010] 专利文献4:日本特表2011-513181号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2019-81905号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:Journal ofAmerican Chemical Society 2003,Vol.125,Issue 41,p12567-12575

发明内容

[0014] 本发明要解决的技术问题

[0015] 作为现有的量子点而被广泛使用的量子点含有有害的Cd、Pb,若考虑对人体的影响、环境负担,则谋求一种不含这些有害物质的量子点。

[0016] 作为不含Cd、Pb等有害物质的量子点,提出了InP类量子点(专利文献2)、$AgInS_2$、$AgInSe_2$类量子点(专利文献3)、$CuInS_2$、$CuInSe_2$类量子点(专利文献4)等。然而,与含有Cd、Pb的量子点相比,这些量子点的发光半值宽度较宽(broad),无法得到特性与含有Cd、Pb的量子点同等或其以上的量子点。

[0017] 针对上述问题,作为不含Cd、Pb的量子点,提出了一种Zn类的量子点,报告了其具

有与发光半值宽度为40nm以下的含有Cd、Pb的量子点同等级别的特性(专利文献5)。然而，这种现有的ZnTe类量子点的量子效率低，为了将其用作显示器等的波长转换材料，要求进一步改善量子效率。

[0018] 本发明为了解决上述问题而完成，其目的在于提供一种不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发光特性优异、具有高量子效率的量子点及该量子点的制造方法。

[0019] 解决技术问题的技术手段

[0020] 本发明为了达成上述目的而完成，本发明提供一种量子点，该量子点为结晶性纳米颗粒，所述量子点具有核颗粒与包含所述核颗粒上的多个层的多层结构，所述量子点以Zn、S、Se及Te为构成元素，所述量子点自所述量子点的中心起在半径方向上具有至少一个量子阱结构。

[0021] 根据这种量子点，形成不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发光特性优异、具有高量子效率的量子点。

[0022] 此时，能够将所述量子点制成在半径方向上具有包含两个以上量子阱结构的超晶格结构的量子点。

[0023] 由此，形成发光半值宽度等发光特性更优异、具有更高的量子效率的量子点。

[0024] 此时，能够制成所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnTe/ZnS_ySe_{1-y}$ ($0\leqslant x\leqslant 1$、$0\leqslant y\leqslant 1$)的组成或具有$ZnS_xSe_{1-x}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}$ ($0\leqslant x\leqslant 1$、$0\leqslant y\leqslant 1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leqslant\alpha\leqslant 1$、$0\leqslant\beta\leqslant 1$、$0\leqslant\gamma\leqslant 1$)的组成的量子点。

[0025] 由此，形成发光半值宽度等发光特性更优异、具有更高的量子效率的量子点。

[0026] 此时，能够制成所述量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/(ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma)_n/ZnS_zSe_{1-z}$ ($0\leqslant x\leqslant 1$、$0\leqslant y\leqslant 1$、$0\leqslant z\leqslant 1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leqslant\alpha\leqslant 1$、$0\leqslant\beta\leqslant 1$、$0\leqslant\gamma\leqslant 1$、n为1以上的整数)的组成的量子点。

[0027] 由此，形成发光半值宽度等发光特性更优异、具有更高的量子效率的量子点。

[0028] 此时，能够提供一种含有所述量子点的波长转换材料。

[0029] 由此，能够提供一种波长转换材料，其具有目标发射波长，色彩再现性良好，发光效率良好。

[0030] 此时，能够提供具备所述波长转换材料的背光单元、具备所述背光单元的图像显示装置。

[0031] 由此，能够提供可转换为具有依赖于量子点的发射波长的任意波长分布的光的背光单元、图像显示装置。

[0032] 此时，能够提供一种量子点的制造方法，其为为结晶性纳米颗粒的量子点的制造方法，其特征在于，所述制造方法具有形成核颗粒的工序与在所述核颗粒的表面上形成多个层的工序，所述核颗粒及所述多个层以Zn、S、Se及Te为构成元素，自所述量子点的中心起在半径方向上形成所述核颗粒及所述多个层、或所述多个层所构成的至少一个量子阱结构。

[0033] 由此，能够制造一种不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发光特性优异、具有高量子效率的量子点。

[0034] 发明效果

[0035] 如上所述，根据本发明，能够提供一种不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发

光特性优异、具有高量子效率的量子点及该量子点的制造方法。此外,通过制成使用了这种量子点的波长转换材料及图像显示装置,能够提供发光效率高且色彩再现性良好的波长转换材料以及图像显示装置。

附图说明

[0036] 图1示出本发明的量子点的一个实例。

具体实施方式

[0037] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限定于此。

[0038] 如上所述,谋求一种不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发光特性优异、具有高量子效率的量子点及该量子点的制造方法。

[0039] 本申请的发明人对上述技术问题进行了认真研究,结果发现,下述量子点不含Cd、Pb等有害物质,发光半值宽度等发光特性优异,具有高量子效率,从而完成了本发明,所述量子点为结晶性纳米颗粒,所述量子点具有核颗粒与包含所述核颗粒上的多个层的多层结构,所述量子点以Zn、S、Se及Te为构成元素,所述量子点自所述量子点的中心起在半径方向上具有至少一个量子阱结构。

[0040] 此外,还发现了通过下述量子点的制造方法,能够制造不含Cd、Pb等有害物质、发光半值宽度等发光特性优异、具有高量子效率的量子点,从而完成了本发明,所述量子点的制造方法为为结晶性纳米颗粒的量子点的制造方法,该制造方法具有形成核颗粒的工序与在所述核颗粒的表面上形成多个层的工序,所述核颗粒及所述多个层以Zn、S、Se及Te为构成元素,自所述量子点的中心起在半径方向上形成所述核颗粒及所述多个层、或所述多个层所构成的至少一个量子阱结构。

[0041] 如上所述,存在改善Zn类量子点的发光效率这一技术问题。对此,本申请的发明人为了解决这种技术问题进行了认真研究。结果发现,通过自量子点(颗粒)的中心起在半径方向上形成以带隙大的层夹持带隙小的层的量子阱结构,能够提高量子效率。

[0042] (量子点)

[0043] 首先,对本发明的量子点进行说明。图1中示出本发明的量子点的一个实例。本发明的量子点10具有核壳结构,该核壳结构具有核颗粒1与包含所述核颗粒1上的多个层的多层结构,该量子点10以Zn、S、Se及Te为构成元素。此外,自量子点(颗粒)的中心起在半径方向上具有以带隙大的层3夹持带隙小的层2的量子阱结构。另外,“以Zn、S、Se及Te为构成元素”是指可以含有不可避免的杂质。

[0044] 只要自量子点(颗粒)的中心起在半径方向上形成以带隙大的层夹持带隙小的层的量子阱结构,则对该量子点的核及核颗粒上的多个层(有时也称为“壳”或“壳层”)的Zn、Te、Se、S的组成比没有特别限制,能够根据作为目标的发射波长等发光特性适当选择。

[0045] 优选量子点的量子阱结构及组成为$ZnS_xSe_{1-x}/ZnTe/ZnS_ySe_{1-y}$($0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$)、$ZnS_xSe_{1-x}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}$($0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$\alpha+\beta+\gamma=1$、$0\leq\alpha\leq 1$、$0\leq\beta\leq 1$、$0\leq\gamma\leq 1$)这样的组成。其中,以ZnTe层、$ZnS_\alpha Se_\beta Te\ \gamma$层的带隙小于$ZnS_xSe_{1-x}$层及$ZnS_ySe_{1-y}$层的方式确定组成比。

[0046] 此外,更优选量子阱结构具有$ZnS_xSe_{1-x}/(ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma/ZnS_ySe_{1-y}/ZnS_\alpha Se_\beta Te_\gamma)_n/$

ZnS_zSe_{1-z}(0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1、α+β+γ=1、0≤α≤1、0≤β≤1、0≤γ≤1、n为1以上的整数)的组成。这种量子点为发光半值宽度等发光特性更优异、具有更高的量子效率的量子点。

[0047] 此外,作为量子点的量子阱结构及组成,优选调整核及壳层的Zn、Te、Se、S的比率而自量子点(颗粒)的中心起在半径方向上形成两个以上的以带隙大的层夹持带隙小的层的量子阱结构的结构及组成。作为这种量子点的量子阱结构及组成,优选ZnS_xSe_{1-x}/(ZnTe/ZnSe/ZnTe)$_n$/ZnS_ySe_{1-y}(0≤x≤1、0≤y≤1、n为1以上的整数)所表示的量子阱结构及组成。

[0048] 此外,作为本发明的量子点的量子阱结构及组成,优选自量子点(颗粒)的中心起在半径方向上具有超晶格结构,该超晶格结构具有多个由以带隙大的层夹持带隙小的层的量子阱结构构成的重复结构。作为这种具有多个量子阱结构的结构,能够例示出ZnS_xSe_{1-x}/(ZnTe/ZnS_ySe_{1-y}/ZnTe)$_n$/ZnS_zSe_{1-z}(0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1、n为1以上的整数)所表示的结构。

[0049] 该量子点中的量子阱层的厚度能够配合作为目标的发射波长、特性而适当选择,为了进一步提高量子效率,优选为3nm以下,特别优选为1nm以下。此外,量子阱结构没有特别限制,可以为带隙呈矩形的结构,也可以为带隙呈阶梯状的结构。

[0050] 除了可期待通过在量子点中形成量子阱结构而使激子局域化、提高复合概率所带来的效果以外,还可期待通过存在量子阱层这样的薄膜层,抑制因晶格失配(lattice mismatch)而产生的失配位错(misfit dislocation)的生成。认为出于上述理由,能够提高量子效率。

[0051] 此外,量子点的核颗粒及壳层的尺寸、形状没有特别限定,可配合作为目标的发射波长、特性适当选择。优选将量子点的平均粒径设为20nm以下。若平均粒径为这种范围,则能够更稳定地获得量子尺寸效应,稳定地维持高发光效率,更易于基于粒径来控制带隙。

[0052] 可在量子点的表面上进一步具有有机分子、无机分子或者聚合物等的覆盖层,此外,覆盖层的厚度也可根据目的适当选择。覆盖层的厚度没有特别限制,但若为使量子点与覆盖层的合计粒径为100nm以下的厚度,则分散性更稳定,能够更有效地防止透光率的下降、凝聚,故而优选。

[0053] 作为覆盖层,可例示出硬脂酸、油酸、棕榈酸、二巯基琥珀酸、油胺、十六烷基胺、十八烷基胺、1-十二烷硫醇、三辛基氧化膦、三苯基氧化膦等有机分子;聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚倍半硅氧烷、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈、聚乙二醇等聚合物;二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化镓等无机分子。

[0054] 另外,能够对利用透射电子显微镜(Transmission ElectronMicroscope:TEM)得到的颗粒图像进行测量,并根据20个以上的颗粒的长径与短径的平均径、即二轴平均径的平均值计算量子点的粒径及壳层厚度。关于壳层厚度,能够以壳层形成反应前后的粒径的平均值的差的形式计算。当然,平均粒径的测定方法不限于此,也可以通过其他方法进行测定。

[0055] (量子点的制造方法)

[0056] 本发明的为结晶纳米颗粒的量子点的制造方法具有形成核颗粒的工序与在核颗粒的表面上形成多个层的工序。此外,核颗粒及多个层以Zn、S、Se及Te为构成元素而形成,自量子点的中心起在半径方向上形成核颗粒及多个层、或多个层所构成的至少一个量子阱

结构。

[0057] 作为形成量子阱结构的方法没有特别限定,例如能够使用SILAR(Successive Ion LayerAdsorption and Reaction(连续离子层吸附反应))法(非专利文献1)逐层形成改变了带隙的层,由此得到具有量子阱结构的量子点,所述SILAR法中,向存在已形成的核颗粒或核壳颗粒的经过加热的溶液中,交替滴加Zn前驱体与硫属化物(chalcogenide)前驱体。

[0058] 此外,还存在通过使硫属化物元素从相邻的层扩散从而形成量子阱结构的方法。例如,通过在具有ZnTe/ZnSe这一核壳结构的量子点中使相邻的硫属化物元素扩散,能够形成ZnTe/ZnSeTe/ZnSe。此外,作为其他形式,例如,通过在具有由ZnSe/ZnTe/ZnS构成的核壳结构的量子点中形成ZnSe/ZnTeSeS/ZnS,能够进行带隙的控制。

[0059] 在基于硫属化物元素的扩散的量子阱层的形成方法中,加热方法、加热温度及处理时间能够根据目标特性适当选择。作为热处理方法,能够例示出使用包覆式加热器(mantle heater)对分散于高沸点溶剂中的量子点进行加热的方法。为了提高扩散层的组成均一性,优选以300℃以上的加热温度处理1小时以上。

[0060] (波长转换材料)

[0061] 能够由本发明的量子点得到波长转换材料。作为波长转换材料,可列举出波长转换膜、滤色片(color filter)等用途,但不限于这些用途。能够得到具有目标发射波长、色彩再现性良好、发光效率良好的波长转换材料。

[0062] 本发明的波长转换材料的制造方法没有特别限定,能够根据目的适当选择。在制作波长转换膜时,通过将本发明的量子点与树脂混合,能够将其分散于树脂中。在该工序中,能够将使量子点分散于溶剂中而成的溶液添加混合在树脂中而使其分散在树脂中。此外,还能够通过去除溶剂,将呈粉体状的量子点添加于树脂中进行混炼,从而使其分散在树脂中。或者,还存在在量子点共存下使树脂的构成要素的单体、低聚物进行聚合的方法。量子点在树脂中的分散方法没有特别限制,可以根据目的适当选择。

[0063] 使量子点分散的溶剂只要与所使用的树脂具有相容性即可,没有特别限制。此外,树脂材料没有特别限制,可以根据所需的特性适当选择有机硅树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂等。为了提高作为波长转换材料的效率,优选这些树脂的透射率高,特别优选透射率为80%以上。

[0064] 此外,还可以含有除量子点以外的物质,可含有作为光散射体的二氧化硅、氧化锆、氧化铝、二氧化钛等微粒,也可含有无机荧光体、有机荧光体。作为无机荧光体,可例示出YAG、LSN、LYSN、CASN、SCASN、KSF、CSO、β-SIALON、GYAG、LuAG、SBCA,作为有机荧光体,可例示出苝衍生物、蒽醌衍生物、蒽衍生物、酞菁衍生物、花青苷衍生物、二噁嗪衍生物、苯并噁嗪酮(benzoxazinone)衍生物、香豆素衍生物、喹啉黄衍生物、苯并噁唑衍生物、吡唑啉衍生物等。

[0065] 此外,通过将使量子点分散于树脂中而得到的树脂组合物涂布在PET、聚酰亚胺等透明膜上,使其固化而形成树脂层,并进行层压加工,也能够得到波长转换材料。在透明膜上的涂布可以使用喷雾或喷墨等喷雾法、旋涂、棒涂机、刮刀法、凹版印刷法、胶版印刷法。此外,树脂层及透明膜的厚度没有特别限制,能够根据用途适当选择。

[0066] (背光单元、图像显示装置)

[0067] 本发明提供一种背光单元及具备该背光单元的图像显示装置,在所述背光单元

中,上述波长转换膜等波长转换材料配置在例如结合有蓝色LED的导光面板面上。此外,提供一种图像显示装置,其中,上述波长转换膜等波长转换材料配置在例如结合有蓝色LED的导光面板面与液晶显示面板之间。在这种背光单元、图像显示装置中,波长转换膜吸收作为光源且为一次光的蓝色光的至少一部分,并释放出波长比一次光长的二次光,由此能够转换为具有依赖于量子点的发射波长的任意波长分布的光。

[0068] 实施例

[0069] 以下,示出本发明的实施例及比较例,对本发明进行更具体的说明,但本发明并不受这些实施例及比较例的限定。

[0070] 对于以下示出的实施例、比较例中制作的量子点的荧光发光特性评价,使用量子效率测量系统(OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD.制造的QE-2100),将激发波长设为450nm,测定发光特性。此外,核粒径使用通过TEM观察而得到的20个颗粒的二轴平均径的平均值进行计算。壳层厚度以反应前后的20个颗粒的二轴平均径的平均值的差的形式进行计算。

[0071] (溶液制备)

[0072] 向20mL的三辛基膦中添加79mg的硒粉末,加热搅拌至150℃,使硒粉末溶解,制备硒溶液。

[0073] 向20mL的三辛基膦中添加128mg的碲粉末,加热搅拌至150℃,使碲粉末溶解,制备碲溶液。

[0074] 向20mL的三辛基膦中添加32mg的硫粉末,加热搅拌至150℃,使硫粉末溶解,制备硫溶液。

[0075] 向29mL的1-十八烯中添加460mg的无水乙酸锌与6.9mL的油酸,在进行脱气处理之后,加热至180℃使其溶解,制备锌溶液。

[0076] [实施例1]

[0077] (ZnSe核颗粒的合成)

[0078] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。然后,在氮气气氛下,将10mL的上述硒溶液与0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的己烷溶液混合,迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至250℃的烧瓶中,以250℃使其反应30分钟,合成ZnSe核颗粒,得到包含ZnSe核颗粒的溶液。

[0079] (ZnTe量子阱层的形成)

[0080] 在以250℃加热搅拌包含ZnSe核颗粒的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的锌溶液,加热40分钟。进一步缓慢滴加0.5mL的碲溶液,将溶液温度加热至280℃,以280℃使其反应45分钟,得到包含ZnSe/ZnTe的溶液。

[0081] (ZnS壳层的形成)

[0082] 在以280℃加热搅拌该溶液时,缓慢滴加5.5mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。缓慢滴加0.24mL的1-十二烷硫醇,进一步使其反应30分钟。通过上述方式,得到包含具有ZnSe/ZnTe/ZnS的量子阱结构的量子点的溶液(量子点溶液)。

[0083] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0084] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为503nm、发光的半值宽度为25nm、内量子效率为31%。此外,进行TEM分析,其结果,ZnSe/ZnTe/ZnS分别具有2.8nm的核粒径、0.6nm/1.8nm的壳层厚度。

[0085] [实施例2]

[0086] (ZnSeS核颗粒的合成)

[0087] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。然后,在氮气气氛下,将7.6mL的所述硒溶液、3.3mL的硫溶液及0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的已烷溶液混合,迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至270℃的烧瓶中,以270℃使其反应30分钟,合成$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$核颗粒,得到包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$核颗粒的溶液。

[0088] (ZnSeTe量子阱层的形成)

[0089] 在以250℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$核颗粒的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的锌溶液,加热40分钟。进一步将0.3mL的碲溶液与0.1mL的硒溶液混合,缓慢滴加该混合溶液,将溶液温度加热至280℃,以280℃使其反应45分钟,得到包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}/ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$的溶液。

[0090] (ZnSeS壳层的形成)

[0091] 在以280℃加热搅拌该溶液时,缓慢滴加6.2mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。进一步将3.3mL的硒溶液与0.04mL的1-十二烷硫醇混合,缓慢滴加该混合溶液,进一步使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含具有$ZnSe_{0.7}S_{0.3}/ZnSe_{0.25}Te_{0.75}/ZnSe_{0.5}S_{0.5}$的量子阱结构的量子点的溶液(量子点溶液)。

[0092] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0093] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为531nm、发光的半值宽度为28nm、内量子效率为38%。此外,进行TEM分析,其结果,$ZnSe_{0.7}S_{0.3}/ZnSe_{0.25}Te_{0.75}/ZnSe_{0.5}S_{0.5}$分别具有2.2nm的核粒径、0.5nm/1.6nm的壳层厚度。

[0094] [实施例3]

[0095] (ZnSe核颗粒的合成)

[0096] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。在氮气气氛下,将10mL的所述硒溶液与0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的已烷溶液混合,迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至250℃的烧瓶中,以250℃使其反应30分钟,合成ZnSe核颗粒,得到包含ZnSe核颗粒的溶液。

[0097] (ZnTe量子阱层的形成)

[0098] 在以250℃加热搅拌包含ZnSe核颗粒的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的锌溶液,加热30分钟。进一步,缓慢滴加0.5mL的碲溶液,将溶液温度加热至260℃,以260℃使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含ZnSe/ZnTe核壳量子点的溶液。

[0099] (ZnSe壳层的形成)

[0100] 在以270℃加热搅拌包含ZnSe/ZnTe核壳颗粒的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的

锌溶液,以270℃使其反应30分钟。缓慢滴加0.5mL的硒溶液,进一步使其反应30分钟。通过上述方式,得到包含具有ZnSe/ZnTe/ZnSe结构的量子点的溶液。

[0101] (ZnTe量子阱层的形成)

[0102] 在以270℃加热搅拌包含具有ZnSe/ZnTe/ZnSe结构的量子点的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的锌溶液,加热40分钟。进一步,缓慢滴加0.4mL的碲溶液,将溶液温度加热至280℃,以280℃使其反应30分钟。通过上述方式,得到包含具有ZnSe/ZnTe/ZnSe/ZnTe结构的量子点的溶液。

[0103] (ZnS壳层的形成)

[0104] 在以280℃加热搅拌包含ZnSe/ZnTe/ZnSe/ZnTe核壳颗粒的溶液时,缓慢滴加5.5mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。缓慢滴加0.2mL的1-十二烷硫醇,进一步使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含ZnSe/ZnTe/ZnSe/ZnTe/ZnS这一具有两个量子阱结构的量子点的溶液(量子点溶液)。

[0105] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0106] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为520nm、发光的半值宽度为30nm、内量子效率为49%。此外,进行TEM分析,其结果,ZnSe/ZnTe/ZnSe/ZnTe/ZnS分别具有2.5nm的核粒径、0.5nm/0.7nm/0.4nm/1.4nm的壳层厚度。

[0107] [实施例4]

[0108] (ZnSeS核颗粒的合成)

[0109] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。在氮气气氛下,将7.6mL的所述硒溶液、3.3mL的硫溶液及0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的己烷溶液混合,迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至270℃的烧瓶中,以270℃使其反应30分钟,合成$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒,得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒的溶液。

[0110] (ZnSSeTe量子阱层的形成)

[0111] 在以250℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒的溶液时,缓慢滴加0.5mL所制备的锌溶液,加热40分钟。进一步,将0.28mL的碲溶液、0.14mL的硒溶液及0.05mL的硫溶液混合,缓慢滴加该混合溶液,将溶液温度加热至280℃,以280℃使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}/ZnS_{0.1}Se_{0.3}Te_{0.6}$的溶液。

[0112] (ZnSeS壳层的形成)

[0113] 在以280℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}/ZnS_{0.1}Se_{0.3}Te_{0.6}$的溶液时,缓慢滴加6.2mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。进一步,将3.3mL的硒溶液与0.04mL的1-十二烷硫醇混合,缓慢滴加该混合溶液,进一步使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含具有$ZnSe_{0.67}S_{0.33}/ZnS_{0.1}Se_{0.3}Te_{0.6}/ZnSe_{0.5}S_{0.5}$的量子阱结构的量子点的溶液(量子点溶液)。

[0114] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0115] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为592nm、

发光的半值宽度为38nm、内量子效率为52％。此外，进行TEM分析，其结果，$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnS_{0.1}Se_{0.3}Te_{0.6}$/$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$分别具有2.2nm的核粒径、0.5nm/1.6nm的壳层厚度。

[0116] [实施例5]

[0117] (ZnSeS核颗粒的合成)

[0118] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸，以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后，使用氮气对烧瓶内进行密封，以阻隔氧气的状态进行反应。在氮气气氛下，将7.6mL的所述硒溶液、3.3mL的硫溶液及0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的己烷溶液混合，迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至270℃的烧瓶中，以270℃使其反应30分钟，合成$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒，得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒的溶液。

[0119] (ZnSeTe量子阱层的形成)

[0120] 在以250℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$核颗粒的溶液时，缓慢滴加0.4mL所制备的锌溶液，加热40分钟。进一步，将0.3mL的碲溶液与0.1mL的硒溶液混合，缓慢滴加该混合溶液，将溶液温度加热至280℃，以280℃使其反应45分钟。通过上述方式，得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$核壳量子点的溶液。

[0121] (ZnSeS壳层的形成)

[0122] 在以280℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$核壳量子点的溶液时，缓慢滴加0.4mL所制备的锌溶液，以280℃使其反应30分钟。进一步，将0.3mL的硒溶液与0.1mL的1-十二烷硫醇混合，缓慢滴加该混合溶液，进一步使其反应45分钟。通过上述方式，得到包含具有$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$的量子阱结构的量子点的溶液。

[0123] (ZnSeTe量子阱层的形成)

[0124] 在以250℃加热搅拌包含具有$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$的量子阱结构的量子点的溶液时，缓慢滴加0.4mL所制备的锌溶液，加热40分钟。进一步，将0.3mL的碲溶液与0.1mL的硒溶液混合，缓慢滴加该混合溶液，将溶液温度加热至280℃，以280℃使其反应45分钟。通过上述方式，得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$的溶液。

[0125] (ZnSeS壳层的形成)

[0126] 在以280℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$的溶液时，缓慢滴加6.2mL所制备的锌溶液，以280℃使其反应30分钟。进一步，将3.3mL的硒溶液与0.04mL的1-十二烷硫醇混合，缓慢滴加该混合溶液，进一步使其反应45分钟。通过上述方式，得到包含$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$这一具有两个量子阱结构的量子点的溶液(量子点溶液)。

[0127] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮，使量子点沉淀，使用离心分离机，以10000rpm进行10分钟的离心分离处理，使回收的沉淀物再分散于甲苯中，对量子点进行提纯。

[0128] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定，其结果，发射波长为538nm、发光的半值宽度为35nm、内量子效率为56％。此外，进行TEM分析，其结果，$ZnSe_{0.67}S_{0.33}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.6}S_{0.4}$/$ZnSe_{0.25}Te_{0.75}$/$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$分别具有2.3nm的核粒径、0.5nm/0.6nm/0.3nm/1.1nm的壳层厚度。

[0129] [比较例1]

[0130] (ZnTe核颗粒的形成)

[0131] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。在氮气气氛下,将10mL的碲溶液与0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的已烷溶液混合,迅速地将该混合溶液滴入以270℃进行加热搅拌的三口烧瓶中,以270℃使其反应30分钟,合成ZnTe核颗粒,得到包含ZnTe核颗粒的溶液。

[0132] (ZnS壳层的形成)

[0133] 将包含ZnTe核颗粒的溶液加热至280℃,缓慢滴加5.5mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。缓慢滴加0.24mL的1-十二烷硫醇,进一步使其反应30分钟。通过上述方式,得到包含ZnTe/ZnS核壳量子点的溶液(量子点溶液)。

[0134] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0135] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为501nm、发光的半值宽度为30nm、内量子效率为11%。此外,进行TEM分析,其结果,ZnTe/ZnS分别具有2.1nm的核粒径、1.8nm的壳层厚度。

[0136] [比较例2]

[0137] (ZnSeS核颗粒的合成)

[0138] 向100mL的三口烧瓶中加入作为溶剂的20mL的1-十八烯、1.2mL的油酸,以120℃进行60分钟的脱气处理。脱气后,使用氮气对烧瓶内进行密封,以阻隔氧气的状态进行反应。在氮气气氛下,将7.6mL的该硒溶液、3.3mL的硫溶液及0.6mL的1.0mol/L二乙基锌的已烷溶液混合,迅速将该混合溶液滴入加热搅拌至270℃的烧瓶中,以270℃使其反应30分钟,合成$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$核颗粒,得到包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$核颗粒的溶液。

[0139] (ZnS壳层的形成)

[0140] 在以250℃加热搅拌上述包含核颗粒的溶液时,缓慢滴加1.4mL所制备的锌溶液,加热40分钟。进一步混合1.2mL的硫溶液,缓慢滴加该混合溶液,将溶液温度加热至280℃,以280℃使其反应45分钟,得到包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$/ZnS核壳量子点的溶液。

[0141] (ZnSeS壳层的形成)

[0142] 在以280℃加热搅拌包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$/ZnS核壳量子点的溶液时,缓慢滴加6.2mL所制备的锌溶液,以280℃使其反应30分钟。进一步将3.3mL的硒溶液与0.04mL的1-十二烷硫醇混合,缓慢滴加该混合溶液,进一步使其反应45分钟。通过上述方式,得到包含$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$/ZnS/$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$核壳量子点的溶液(量子点溶液)。

[0143] 向反应后的量子点溶液中添加以体积比计为该溶液的5倍的丙酮,使量子点沉淀,使用离心分离机,以10000rpm进行10分钟的离心分离处理,使回收的沉淀物再分散于甲苯中,对量子点进行提纯。

[0144] 对通过上述方式得到的量子点的发光特性进行测定,其结果,发射波长为538nm、发光的半值宽度为36nm、内量子效率为8%。此外,进行TEM分析,其结果,$ZnSe_{0.7}S_{0.3}$/ZnS/$ZnSe_{0.5}S_{0.5}$分别具有2.3nm的核粒径、1.0nm/1.6nm的壳层厚度。

[0145] 由上述实施例与比较例的结果可知,根据本发明的量子点,发光半值宽度等发光

特性优异,具有高量子效率,发光效率提升。

[0146] 另外,本发明不受上述实施方案限定。上述实施方案为例示,具有与本发明的权利要求书中记载的技术构思实质相同的构成、并发挥相同作用效果的技术方案均包含在本发明的技术范围内。

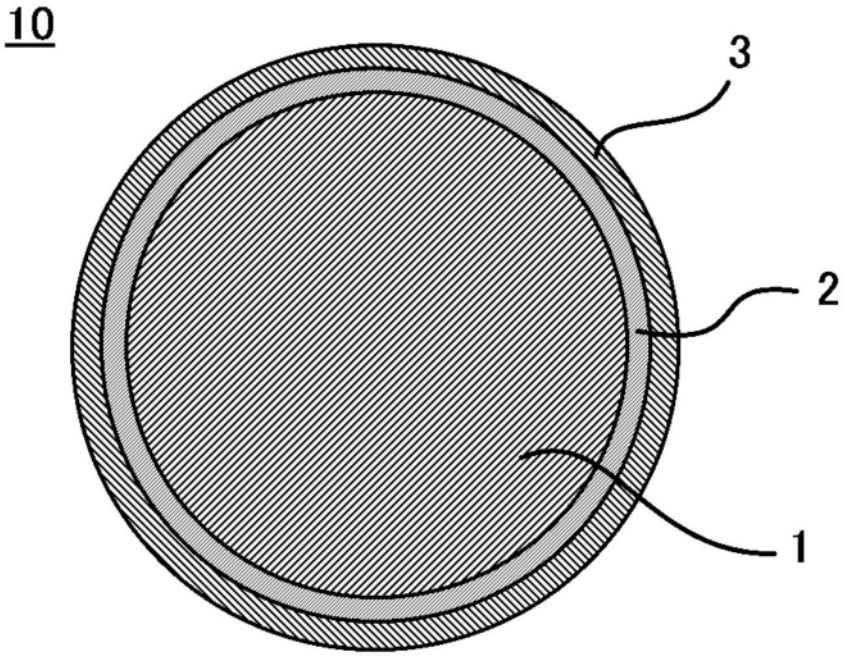


图1