



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110246987 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201910180460.X

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2019.03.11

(30)优先权数据

10-2018-0028319 2018.03.09 KR

(71)申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 金泰亨 李晶姬 金星祐 J.A.金

元裕镐 张银珠

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟粲

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

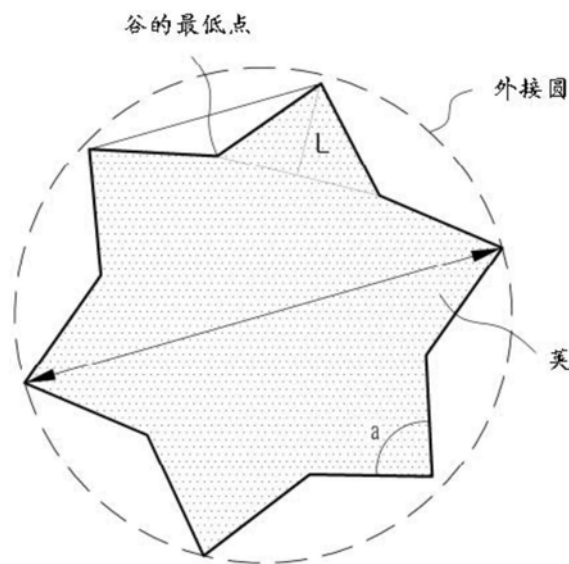
权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54)发明名称

量子点、其制造方法、电致发光器件和显示设备

(57)摘要

本发明涉及量子点、其制造方法、电致发光器件和显示设备。量子点包括：包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体材料的芯；以及设置在所述芯上（例如，直接设置在所述芯上）并且包括锌、硒和硫的半导体纳米晶体壳，其中所述量子点不包括镉，其中所述量子点的尺寸大于或等于约10纳米（nm）且所述量子点包括至少四个突起。还公开了其制造方法和包括其的电子器件。



1. 量子点,包括:
包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体材料的芯;以及
设置在所述芯上并且包括锌、碲和硫的半导体纳米晶体壳,
其中所述量子点不包括镉,
其中所述量子点的尺寸大于或等于10纳米,且
其中所述量子点包括至少四个突起。
2. 如权利要求1所述的量子点,其中在所述量子点中,碲相对于硒的摩尔比大于或等于0.001:1且小于或等于0.05:1。
3. 如权利要求1所述的量子点,其中
所述量子点的最大光致发光峰值波长大于或等于450纳米且小于或等于470纳米,且
所述量子点的最大光致发光峰具有小于或等于50纳米的半宽度。
4. 如权利要求1所述的量子点,其中所述芯包括 $ZnTe_xSe_{1-x}$,其中 x 大于0且小于或等于0.05。
5. 如权利要求1所述的量子点,其中所述半导体纳米晶体壳包括在从所述芯朝向所述量子点的最外表面的径向上变化的梯度组成。
6. 如权利要求1所述的量子点,其中在所述半导体纳米晶体壳中,硫的量在从所述芯朝向所述量子点的最外表面的径向上增加。
7. 如权利要求1所述的量子点,其中
所述半导体纳米晶体壳包括直接设置在所述芯上的第一层、以及设置在所述第一层上的外层,并且
所述第一层包括第二半导体纳米晶体,并且
所述外层包括具有与所述第二半导体纳米晶体的组成不同的组成的半导体纳米晶体。
8. 如权利要求7所述的量子点,其中所述第二半导体纳米晶体包括锌和碲,且所述外层包括锌和硫。
9. 如权利要求1所述的量子点,其中所述量子点的所述突起的至少一个具有大于或等于1纳米的长度。
10. 如权利要求1所述的量子点,其中在得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点相对于外接圆的面积比大于或等于0.4:1。
11. 如权利要求1所述的量子点,其中在得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点的所述突起的至少一个具有小于70度的边缘点角。
12. 如权利要求1所述的量子点,其中所述量子点具有大于或等于70%的量子效率。
13. 如权利要求1所述的量子点,其中所述量子点的最大光致发光峰的半宽度小于35纳米。
14. 如权利要求1所述的量子点,其中所述量子点具有大于或等于11纳米的尺寸。
15. 制造如权利要求1-14任一项所述的量子点的方法,其包括:
制备包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体的芯;以及
在大于或等于300°C的温度下在有机溶剂中在所述芯和有机配体的存在下使碲前体、硫前体、或其组合与锌前体以多个步骤反应以形成包括锌、碲和硫并且具有至少四个荚的半导体纳米晶体壳。

16. 如权利要求15所述的方法,其中在包括所述第一半导体纳米晶体的所述芯中,碲相对于硒的比率小于0.05:1。

17. 如权利要求15所述的方法,其中所述半导体纳米晶体壳的形成包括:使所述锌前体与所述硒前体反应,然后使所述锌前体与所述硫前体反应。

18. 电致发光器件,包括:

彼此面对的第一电极和第二电极,以及

设置在所述第一电极和所述第二电极之间的发光层,

其中所述发光层包括多个量子点,并且所述多个量子点包括如权利要求1-14任一项所述的量子点。

19. 如权利要求18所述的电致发光器件,进一步包括在所述第一电极和所述发光层之间、在所述第二电极和所述发光层之间、或在所述第一电极和所述发光层之间以及在所述第二电极和所述发光层之间的电荷辅助层。

20. 如权利要求19所述的电致发光器件,其中所述电荷辅助层包括电荷注入层、电荷传输层或其组合。

21. 如权利要求18所述的电致发光器件,其中所述电致发光器件的峰值外量子效率大于或等于4%。

22. 如权利要求18所述的电致发光器件,其中所述电致发光器件被配置为发射如下的光:其具有在450纳米和460纳米之间的最大发光峰值波长以及小于或等于25纳米的半宽度。

23. 显示设备,包括如权利要求18-22任一项所述的电致发光器件。

量子点、其制造方法、电致发光器件和显示设备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年3月9日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2018-0028319的优先权和权益、以及由其产生的所有权益,将其全部内容通过引用引入本文中。

技术领域

[0003] 公开了量子点。

背景技术

[0004] 与块状(本体)材料不同,纳米颗粒的物理特性(例如,能带隙和熔点)可通过改变纳米颗粒尺寸而控制。例如,半导体纳米晶体颗粒(也称为量子点)是具有几纳米的尺寸的结晶材料。半导体纳米晶体颗粒具有相对小的尺寸和相对大的每单位体积的表面积并且呈现量子限制(限域)效应,并因此可具有与拥有相同组成的块状材料不同的性质。量子点可吸收来自激发源的光以被激发,并且可发射对应于量子点的能带隙的能量。

[0005] 量子点可使用如下合成:气相沉积方法如金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)等,包括将前体材料添加到有机溶剂以生长晶体的湿化学方法,等等。在所述湿化学方法中,有机化合物如配体/配位溶剂可配位于(例如键合至)纳米晶体的表面上以在晶体生产期间控制晶体生长。

[0006] 为了改善量子点的光致发光性质,可使用芯-壳结构,但具有改善的性质的芯-壳量子点可包括基于镉的材料。因此,仍然需要开发具有合乎期望的光致发光性质的无镉半导体纳米晶体颗粒。

发明内容

[0007] 实施方式提供能够以改善的电致发光性质发射蓝光的无镉量子点。

[0008] 实施方式提供制造所述量子点的方法。

[0009] 实施方式提供包括所述量子点的电子器件。

[0010] 在实施方式中,量子点包括:包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体材料的芯;以及设置在所述芯上(例如直接设置在所述芯上)并包括锌、硒和硫的半导体纳米晶体壳,其中所述量子点不包括镉,其中所述量子点的尺寸大于或等于约10纳米(nm)且所述量子点(例如半导体纳米晶体壳)具有至少四个突起。

[0011] 在所述量子点中,碲相对于硒的摩尔比可大于或等于约0.001:1。

[0012] 在所述量子点中,碲相对于硒的摩尔比可小于或等于约0.05:1。

[0013] 所述量子点的最大光致发光峰值波长可大于或等于约450纳米(nm)。

[0014] 所述量子点的最大光致发光峰值波长可小于或等于约470nm。

[0015] 所述量子点的光致发光峰可具有小于或等于约50nm、小于或等于约45nm、小于或等于约40nm、或者小于或等于约36nm的半宽度。

[0016] 所述芯可包括 $ZnTe_xSe_{1-x}$,其中x大于0且小于或等于约0.05。

[0017] 所述芯的尺寸可大于或等于约2nm。

[0018] 所述半导体纳米晶体壳可具有在从所述芯朝向所述量子点的最外表面的径向上变化的梯度组成。在所述半导体纳米晶体壳中,硫的量可在从所述芯朝向所述量子点的最外表面的径向上增加。

[0019] 所述半导体纳米晶体壳可包括直接设置在所述芯上的第一层以及设置在所述第一层上的外层。所述第一层可包括第二半导体纳米晶体。所述外层可包括具有与所述第二半导体纳米晶体的组成不同的组成的第三半导体纳米晶体。

[0020] 所述第二半导体纳米晶体可包括锌和硒以及任选地硫。所述外层可包括锌和硫。所述半导体纳米晶体壳的最外层可不包括硒。

[0021] 所述量子点的所述突起的至少一个可具有大于或等于约1nm、例如大于或等于约2nm、或者大于或等于约3nm的长度。

[0022] 在得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点相对于外接圆的面积比可大于或等于约0.4:1。所述外接圆可为完全包围所述量子点的最小圆且所述量子点的最外点可在所述外接圆的圆周上。

[0023] 在得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点的所述突起的至少一个可具有小于约70度的边缘点角。所述边缘点角可为在所述二维图像中限定所述荚 (pod) 的所述至少一个的所述量子点的两个表面之间的角度。

[0024] 所述量子点可具有大于或等于约70%的量子效率。

[0025] 所述量子点的最大光致发光峰的半宽度 (FWHM) 可小于约35nm。

[0026] 所述量子点可具有大于或等于约11nm的尺寸。

[0027] 在实施方式中,制造前述量子点的方法包括:

[0028] 制备包括包含锌、硒和碲的第一半导体纳米晶体的芯;以及

[0029] 在大于或等于约300°C的温度下在有机溶剂中在所述芯和有机配体的存在下使硒前体、硫前体、或其组合与锌前体以多个步骤反应以形成包括锌、硒和硫且具有至少四个突起的半导体纳米晶体壳。

[0030] 在包括所述第一半导体纳米晶体的所述芯中,碲相对于硒的比率可小于约0.05:1。

[0031] 所述半导体纳米晶体壳的形成可包括:使所述锌前体与所述硒前体反应,然后使所述锌前体与所述硫前体反应。

[0032] 在实施方式中,电致发光器件可包括:彼此面对的第一电极和第二电极以及设置在所述第一电极和所述第二电极之间并包括多个量子点的发光层(即量子点发射层),并且所述多个量子点可包括前述量子点。

[0033] 所述电致发光器件可进一步包括在所述第一电极和所述发光层之间、在所述第二电极和所述发光层之间、或在所述第一电极和所述发光层之间以及在所述第二电极和所述发光层之间的电荷辅助层。

[0034] 所述电荷辅助层可包括电荷注入层、电荷传输层或其组合。

[0035] 所述电致发光器件的峰值外量子效率 (EQE) 可大于或等于约4%。

[0036] 所述电致发光器件可被配置为发射具有在约450nm和约460nm之间的最大发光峰值波长以及小于或等于约25nm的半宽度的光。

[0037] 在实施方式中,显示设备包括前述电致发光器件。

[0038] 可提供能够发射蓝光的无镉量子点。所述量子点可应用于多种显示设备、生物标记(生物传感器、生物成像)、光(电)检测器、太阳能电池、混杂复合物等。当将实施方式的量子点应用于电致发光器件中时,它们可呈现改善的EQE和增加的最大(Max)亮度。实施方式的量子点可显示降低的FWHM和增加的量子效率。

附图说明

[0039] 本公开内容的以上和其它优点和特征将通过参附图进一步详细地描述其示例性实施方式而变得更明晰,其中:

[0040] 图1是根据实施方式的量子点的二维图像(例如,得自电子显微镜法分析)的示意图。

[0041] 图2是根据实施方式的量子点(QD)LED器件的示意性横截面图。

[0042] 图3是根据实施方式的QD LED器件的示意性横截面图。

[0043] 图4是根据实施方式的QD LED器件的示意性横截面图。

[0044] 图5是实施例1中合成的量子点(QD2)的透射电子显微镜法图像。

[0045] 图6是实施例2中合成的量子点(QD3)的透射电子显微镜法图像。

[0046] 图7是对比例1中合成的量子点(QD1)的透射电子显微镜法图像。

[0047] 图8显示说明实施例中合成的量子点各自的透射电子显微镜法图像及其外接圆的图。

[0048] 图9显示说明实施例中合成的量子点各自的透射电子显微镜法图像及其边缘点角的图。

[0049] 图10显示说明对比例中合成的量子点各自的透射电子显微镜法图像及其边缘点角的图。

[0050] 图11是EQE(百分数(%))对发光度(坎德拉/平方米(Cd/m²))的图,其说明实施例3、实施例4和对比例2的器件的电致发光性质。

[0051] 图12是电流密度(mA/cm²)对电压(V)的图,其说明实施例3、实施例4和对比例2的器件的电致发光性质。

具体实施方式

[0052] 参照以下实例实施方式连同附于此的图,本公开内容的优点和特性、以及用于实现其的方法将变得清晰。然而,实施方式不应解释为限于本文中阐明的实施方式。除非另外定义,否则说明书中使用的所有术语(包括技术和科学术语)可以具有本领域普通知识的技术人员通常理解的含义使用。在常用词典中定义的术语不可理想化地或夸大地进行解释,除非清楚地定义。另外,除非明确地相反描述,否则词语“包括(包含)”将理解为意味着包括所述的要素,但不排除任何其它的要素。

[0053] 此外,单数包括复数,除非另外提及。

[0054] 在图中,为了清楚,放大层、膜、面板、区域等的厚度。在整个说明书中,相同的附图标记表示相同的元件。

[0055] 将理解,当一个元件如层、膜、区域或基板被称作“在”另外的元件“上”时,其可直

接在所述另外的元件上或者还可存在中间元件。相反,当一个元件被称作“直接在”另外的元件“上”时,则不存在中间元件。

[0056] 将理解,尽管术语“第一”、“第二”、“第三”等可在本文中用来描述各种元件、组分、区域、层和/或部分,但这些元件、组分、区域、层和/或部分不应被这些术语限制。这些术语仅用来使一个元件、组分、区域、层或部分区别于另外的元件、组分、区域、层或部分。因此,在不背离本文中的教导的情况下,下面讨论的“第一元件”、“组分”、“区域”、“层”或“部分”可称为第二元件、组分、区域、层或部分。

[0057] 如本文中使用的“约”包括所陈述的值且意味着在如由本领域普通技术人员考虑到所讨论的测量和与具体量的测量有关的误差(即,测量系统的限制)而确定的对于具体值的可接受的偏差范围内。例如,“约”可意味着在所陈述的值的一种或多种标准偏差内,或在所陈述的值的 $\pm 10\%$ 或 5% 内。

[0058] 本文中参照横截面图描述示例性实施方式,所述横截面图是理想化实施方式的示意图。因而,将预期作为例如制造技术和/或公差的结果的与图示的形状的偏差。因此,本文中描述的实施方式不应解释为限于如本文中所图示的区域的形状,而是包括由例如制造引起的形状上的偏差。例如,图示或描述为平坦的区域可典型地具有粗糙和/或非线性特征。而且,所图示的尖锐的角可为圆形的。因此,在图中图示的区域在本质上是示意性的,且它们的形状不意图说明区域的精确形状且不意图限制本权利要求的范围。

[0059] 如本文中使用的,当未另外提供定义时,“取代(的)”是指其中其氢原子的至少一个被取代基代替的化合物或部分,其中所述取代基可为C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C6-C30芳基、C7-C30烷芳基、C1-C30烷氧基、C1-C30杂烷基、C3-C30杂烷芳基、C3-C30环烷基、C3-C15环烯基、C6-C30环炔基、C2-C30杂环烷基、卤素(-F、-Cl、-Br或-I)、羟基(-OH)、硝基(-NO₂)、氰基(-CN)、氨基(-NRR',其中R和R'独立地为氢或C1-C6烷基)、叠氨基(-N₃)、脒基(-C(=NH)NH₂)、胍基(-NHNH₂)、亚胍基(=N(NH₂))、醛基(-C(=O)H)、氨基甲酰基(-C(O)NH₂)、硫醇基(-SH)、酯基(-C(=O)OR,其中R为C1-C6烷基或C6-C12芳基)、羧基(-COOH)或其盐(-C(=O)OM,其中M为有机或无机阳离子)、磺酸基团(-SO₃H)或其盐(-SO₃M,其中M为有机或无机阳离子)、磷酸基团(-PO₃H₂)或其盐(-PO₃MH或-PO₃M₂,其中M为有机或无机阳离子)、或其组合。

[0060] 如本文中使用的,烃基是指包括碳和氢的基团(例如,烷基、烯基、炔基或芳基)。所述烃基可为通过从烷烃、烯烃、炔烃或芳烃除去一个或多个氢原子而形成的具有单价或更多价的基团。在所述烃基中,至少一个亚甲基可被氧部分、羰基部分、酯部分、-NH-、或其组合代替。

[0061] 如本文中使用的,“烷基”是指线性或支化的饱和单价烃基(甲基、乙基、己基等)。

[0062] 如本文中使用的,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的线性或支化的单价烃基。

[0063] 如本文中使用的,“炔基”是指具有一个或多个碳-碳三键的线性或支化的单价烃基。

[0064] 如本文中使用的,“芳基”是指通过从芳族烃除去至少一个氢而形成的基团(例如,苯基或萘基)。

[0065] 如本文中使用的,“杂”是指其包括一个或多个(例如1至3个)如下的杂原子:N、O、

S、Si、P、或其组合。

[0066] 如本文中使用的，“族”是指周期表的族。

[0067] 半导体纳米晶体颗粒(在下文中,也称为量子点)可吸收来自激发源的光并且可发射对应于其能带隙的光。量子点的能带隙可取决于其尺寸和组成而改变。例如,随着所述量子点的尺寸增加,所述量子点可具有更窄的能带隙并且可显示增加的发光波长。半导体纳米晶体可用作多种领域例如显示器件、能量器件、或生物发光器件中的发光材料。

[0068] 具有光致发光性质的量子点可包括镉(Cd)。镉可引起环境和/或健康问题,并且是在多个国家中根据限制有害物质指令(Restriction of Hazardous Substances Directive)(RoHS)规定的限制元素。因此,仍然需要开发具有改善的光致发光特性的无镉量子点。例如,开发能够发射蓝光无镉量子点可为有利的。此外,需要开发能够在电致发光器件中显示降低的FWHM、提高的外量子效率和增加的亮度的无镉量子点。

[0069] 根据实施方式的量子点具有下面将描述的结构和组成,并由此可在电致发光器件中以所需波长(例如,蓝光)和改善的性质发射光。

[0070] 实施方式的量子点(例如,量子点或多个量子点)不包括镉。实施方式的量子点或芯可不包括锰、铜、或其组合。实施方式的量子点包括:包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体的芯;以及设置在所述芯的至少一部分上并包括锌、硒和硫的半导体纳米晶体壳。所述量子点(或多个量子点)具有大于或等于约10nm的颗粒尺寸(例如,平均颗粒尺寸)并且所述半导体纳米晶体壳(平均)具有至少四个荚。在实施方式中,荚(或突起)可为在得自电子显微镜法分析的所述量子点的二维图像中彼此分离的突出部分(参见图1)。如本文中使用的,词语“荚”和词语“突起”可互换地使用。

[0071] 在实施方式的量子点中,碲相对于硒的摩尔比可大于或等于约0.001:1。碲相对于硒的摩尔比可小于或等于约0.05:1。实施方式的量子点可发射蓝光。所述蓝光具有在大于或等于约450nm且小于或等于约470nm的波长范围内的最大发光峰。所述量子点的最大发光峰可具有小于或等于约41nm、例如约40nm的半宽度。

[0072] 在所述芯中,所述第一半导体纳米晶体可包括有限量的碲。所述芯可包括 $ZnTe_xSe_{1-x}$,其中x大于0且小于或等于约0.05。

[0073] 例如,在实施方式的芯或量子点中,相对于1摩尔硒,碲的量可大于或等于约0.001摩尔、大于或等于约0.005摩尔、大于或等于约0.006摩尔、大于或等于约0.007摩尔、大于或等于约0.008摩尔、大于或等于约0.009摩尔、大于或等于约0.01摩尔、大于或等于约0.02摩尔、或者大于或等于约0.025摩尔。在所述芯中或在所述量子点中,相对于1摩尔硒,碲的量可小于或等于约0.053摩尔、例如小于或等于约0.05摩尔、小于或等于约0.049摩尔、小于或等于约0.048摩尔、小于或等于约0.047摩尔、小于或等于约0.046摩尔、小于或等于约0.045摩尔、小于或等于约0.044摩尔、小于或等于约0.043摩尔、小于或等于约0.042摩尔、小于或等于约0.041摩尔、小于或等于约0.04摩尔、小于或等于约0.035摩尔、小于或等于约0.03摩尔、小于或等于约0.025摩尔、或者小于或等于约0.02摩尔。

[0074] 所述芯可具有大于或等于约2nm、大于或等于约3nm、或者大于或等于约3.5nm的尺寸(平均尺寸)(例如,直径或平均直径)。所述芯的(平均)尺寸可小于或等于约5nm、或者小于或等于约4nm。

[0075] 实施方式的量子点具有设置在所述芯上的包括锌(Zn)、硒(Se)和硫(S)的半导体

纳米晶体壳,其中所述量子点在如通过其电子显微镜法分析获得的二维图像中具有(平均)拥有至少四个荚(例如,大于或等于约5个荚、或者大于或等于约6个荚)的形态(例如,也称为多荚(多脚,multi-pod)结构)。所述荚的(平均)数量可小于或等于约15、例如小于或等于约10、小于或等于约9、小于或等于约8、小于或等于约7、或者小于或等于约6。

[0076] 参照图1,实施方式的量子点具有6个荚,但实施方式不限于此。实施方式的量子点可具有谷(valley),即相邻荚之间的空间。在实施方式的量子点中,谷(或谷的最低点)的数量可大于或等于约2、大于或等于约3、大于或等于约4。在实施方式的量子点中,谷(或谷的最低点)的数量可小于或等于约10、小于或等于约9、小于或等于约8、小于或等于约7、小于或等于约6、或者小于或等于约5。

[0077] 谷的最低点可为在得自电子显微镜法分析的二维图像中相邻的两个荚的横截面的两个相对侧(或其延长线)相遇的点。与连接相邻的两个荚的顶点的直线相比,所述谷的最低点可位于更靠近所述量子点的中心。(参见图1的线)

[0078] 在得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点的至少一个荚可具有小于约70度、例如69度、小于或等于约68度、小于或等于约67度、小于或等于约66度、小于或等于约65度、小于或等于约64度、小于或等于约63度、小于或等于约62度、小于或等于约61度、小于或等于约60度的边缘点角 α 。所述角可为约44度至约68度。所述量子点的边缘点角可为由相邻的两个荚的横截面的两个相对侧(或其延长线)形成的角度。所述边缘点角可为在所述二维图像中限定荚的所述量子点的两个表面之间的角度。(参见图1,角 α)

[0079] 所述量子点的荚的至少一个可具有大于或等于约0.5nm、例如大于或等于1nm、大于或等于约2nm、或者大于或等于约3nm、大于或等于约4nm、或者大于或等于约5nm的(例如,突出的)长度(例如,如通过电子显微镜法分析的二维图像测定的)。所述荚的至少一个的长度可小于或等于约20nm、小于或等于约20nm、小于或等于约15nm、小于或等于约10nm、或者小于或等于约6nm。所述荚的长度可通过电子显微镜法分析测定。例如,所述荚(突起)的长度可作为从边缘点到连接与所述边缘点相邻的谷的两个最低点的直线的垂直距离(例如高度)而测定。

[0080] 在所述量子点的得自电子显微镜法分析的二维图像中,所述量子点相对于外接圆的面积比可大于或等于约0.4:1、例如大于或等于约0.5:1、大于或等于约0.51:1、大于或等于约0.52:1、或者大于或等于约0.53:1。所述外接圆可为其直径是连接所述荚的(例如,相对的两个)顶点的直线的最大长度的圆,例如,包括所述量子点的得自其电子显微镜法分析的二维图像的所有点在内并具有最小直径的圆。所述外接圆可为完全包围所述量子点的最小圆,其中所述量子点的最外点在所述外接圆的圆周上。(参见图1和图8)

[0081] 当应用于电致发光器件时,与不具有前述特征例如尺寸和形态的量子点(例如,具有基本上圆形或不具有突出部分或谷的量子点)相比,具有前述的形态、尺寸等特征的实施方式的量子点可呈现提高的性质。

[0082] 在实施方式中,所述半导体纳米晶体壳可具有在径向(例如,从所述芯起)上变化的梯度组成。在所述半导体纳米晶体壳中,硫的量可朝向所述量子点的表面增加。

[0083] 在实施方式中,所述半导体纳米晶体壳可包括至少两个层,其中相邻层可具有不同的组成。在实施方式中,所述半导体纳米晶体壳可包括直接设置在所述芯上的第一层和设置在所述第一层上或上方的至少一个外层(例如,第二层或第三层)。所述第一层可包括

第二半导体纳米晶体。所述外层(例如,第二层或在所述第二层上方的第三层)可包括具有与所述第二半导体纳米晶体不同的组成的第三半导体纳米晶体。

[0084] 所述第二半导体纳米晶体可包括锌、硒和任选地硫。所述外层的半导体纳米晶体可包括锌和硫以及任选地硒。所述量子点的最外层可包括由锌和硫组成的半导体纳米晶体。

[0085] 所述半导体纳米晶体壳的外层可包括第二层和第三层,所述第二层包括包含锌和硒以及任选地硫的第三半导体纳米晶体,且所述第三层包括包含锌和硫的第四半导体纳米晶体。所述第三层可为最外层。

[0086] 所述第四半导体纳米晶体可具有大于所述第二半导体纳米晶体和所述第三半导体纳米晶体的能带隙。在实施方式中,所述第二半导体纳米晶体可包括ZnSe、ZnSeS、或其组合。所述第三半导体纳米晶体可包括ZnSeS、ZnS、或其组合。所述第四半导体纳米晶体可包括ZnS(或由ZnS组成)。

[0087] 在实施方式的量子点中,碲相对于硒的摩尔比可小于或等于约0.1:1、小于或等于约0.05:1、小于或等于约0.049:1、小于或等于约0.048:1、小于或等于约0.047:1、小于或等于约0.046:1、小于或等于约0.045:1、小于或等于约0.044:1、小于或等于约0.043:1、小于或等于约0.042:1、小于或等于约0.041:1、小于或等于约0.04:1、小于或等于约0.035:1、或者小于或等于约0.03:1。在实施方式的量子点中,碲相对于硒的摩尔比可大于或等于约0.0001:1、大于或等于约0.005:1、或者大于或等于约0.01:1。在所述量子点中,组分各自的量可经由适合的分析工具如电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等测量和证实。

[0088] 在实施方式中,量子点可具有预定的碲相对于锌的摩尔比。在实施方式中,量子点可具有预定的硫相对于硒的摩尔比。实施方式的量子点可具有预定的硫和硒之和相对于锌的摩尔比。在实施方式中,量子点可具有预定的硫相对于锌的摩尔比。在实施方式中,量子点可具有预定的硒相对于锌的摩尔比。

[0089] 在实施方式的量子点中,碲相对于锌的摩尔比可小于0.01:1、例如小于或等于约0.009:1、小于或等于约0.008:1、或者小于或等于约0.007:1。碲相对于锌的摩尔比可大于或等于约0.001:1、例如大于或等于约0.002:1、大于或等于约0.003:1、或者大于或等于约0.004:1。

[0090] 在实施方式的量子点中,硒相对于硫的摩尔比可大于或等于约0.3:1、例如大于或等于约0.4:1、或者大于或等于约0.5:1。在实施方式的量子点中,硒相对于硫的摩尔比可小于或等于约1:1、例如小于或等于约0.9:1、或者小于或等于约0.8:1。

[0091] 在实施方式的量子点中,硫相对于Zn的摩尔比可大于或等于约0.3:1、大于或等于约0.4:1、大于或等于约0.49:1、或者大于或等于约0.5:1。在实施方式的量子点中,硫相对于Zn的摩尔比可小于或等于约0.9:1。

[0092] 在实施方式的量子点中,硒相对于Zn的摩尔比可大于或等于约0.1:1。在实施方式的量子点中,硒相对于Zn的摩尔比可小于或等于约0.47:1、例如小于或等于约0.45:1、小于或等于约0.4:1、或者小于或等于约0.39:1。

[0093] 实施方式的量子点可具有大于或等于约10nm、例如大于或等于约11nm、或者大于或等于约15nm的尺寸(例如,平均尺寸)。所述量子点的(平均)尺寸可小于或等于约50nm、例如小于或等于约45nm、小于或等于约40nm、小于或等于约35nm、小于或等于约30nm、小于或

等于约29nm、小于或等于约28nm、小于或等于约27nm、或者小于或等于约26nm。所述量子点的尺寸(或平均尺寸)可由通过电子显微镜法分析(例如,TEM分析)获得的二维图像测定。在实施方式中,所述量子点的尺寸(或平均尺寸)可为外接圆的直径。

[0094] 实施方式的量子点可发射具有在大于或等于约450nm、例如大于或等于约451nm、大于或等于约455nm且小于或等于约470nm(例如,小于约470nm、小于或等于约465nm、或者小于或等于约460nm)的波长的最大光致发光峰的蓝光。所述蓝光可具有约450nm至约460nm的最大发光峰值波长。

[0095] 最大(光致发光)峰可具有小于或等于约40nm、小于或等于约39nm、小于或等于约38nm、小于或等于约37nm、小于或等于约36nm、小于或等于约35nm、小于或等于约34nm、小于或等于约33nm、小于或等于约32nm、小于或等于约31nm、小于或等于约30nm、小于或等于约29nm、小于或等于约28nm、或者小于或等于约27nm的半宽度(FWHM)。

[0096] 实施方式的量子点可以大于或等于约70%、例如大于或等于约71%、大于或等于约72%、大于或等于约73%、大于或等于约74%、大于或等于约75%、大于或等于约76%、大于或等于约77%、大于或等于约78%、或者大于或等于约79%的改善的量子效率(在本文中也称为量子产率(QY))发射蓝光。所述量子点可具有大于或等于约80%、大于或等于约90%、大于或等于约95%、大于或等于约99%、或者100%的量子效率。

[0097] 在实施方式中,制造所述量子点的方法包括:制备包括包含锌、硒和碲的第一半导体纳米晶体的芯(在下文中,也称为芯);以及

[0098] 在大于或等于约300°C的温度下在有机溶剂中在包括所述第一半导体纳米晶体的所述芯和有机配体的存在下使锌前体与选自硒前体和硫前体的至少一种的非金属前体以多个步骤反应以形成包括锌、硒和硫并在所述芯的表面上具有前述形态的半导体纳米晶体壳。

[0099] 所述半导体纳米晶体壳的形成可包括:使锌前体和硒前体反应,然后使锌前体和硫前体反应。

[0100] 在实施方式中,可通过如下获得所述芯:制备包括锌前体和有机配体的锌前体溶液;准备(制备)硒前体和碲前体;将所述锌前体溶液加热至第一反应温度并将所述硒前体和所述碲前体任选地与有机配体一起添加至其以在其间进行反应。

[0101] 所述锌前体可包括Zn粉末、ZnO、烷基化Zn化合物(例如,C2-C30二烷基锌如二乙基锌)、醇锌(例如,乙醇锌)、羧酸锌(例如,乙酸锌)、硝酸锌、高氯酸锌、硫酸锌、乙酰丙酮锌、卤化锌(例如,氯化锌)、氰化锌、氢氧化锌、碳酸锌、过氧化锌、或其组合。所述锌前体的实例可包括二甲基锌、二乙基锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、碘化锌、溴化锌、氯化锌、氟化锌、碳酸锌、氰化锌、硝酸锌、氧化锌、过氧化锌、高氯酸锌、硫酸锌、或其组合。

[0102] 所述硒前体可包括硒-三辛基膦(Se-TOP)、硒-三丁基膦(Se-TBP)、硒-三苯基膦(Se-TPP)、硒-二苯基膦(Se-DPP)、或其组合,但不限于此。

[0103] 所述碲前体可包括碲-三辛基膦(Te-TOP)、碲-三丁基膦(Te-TBP)、碲-三苯基膦(Te-TPP)、或其组合,但不限于此。

[0104] 所述硫前体可包括己硫醇、辛硫醇、癸硫醇、十二硫醇、十六硫醇、巯基丙基硅烷、硫-三辛基膦(S-TOP)、硫-三丁基膦(S-TBP)、硫-三苯基膦(S-TPP)、硫-三辛胺(S-TOA)、双三甲基甲硅烷基硫、硫化铵、硫化钠、或其组合。

[0105] 所述有机溶剂可为C6-C22伯胺如十六烷基胺、C6-C22仲胺如二辛基胺、C6-C40叔胺如三辛基胺、含氮杂环化合物如吡啶、C6-C40烯烃如十八烯、C6-C40脂族烃如十六烷、十八烷或角鲨烷、被C6-C30烷基取代的芳族烃如苯基十二烷、苯基十四烷、或苯基十六烷、被至少一个(例如,1、2或3个)C6-C22烷基取代的伯膦、仲膦或叔膦(例如,三辛基膦)、被(例如1、2或3个)C6-C22烷基取代的伯膦氧化物、仲膦氧化物或叔膦氧化物(例如,三辛基膦氧化物)、C12-C22芳族醚如苯基醚或苄基醚、或其组合。

[0106] 所述有机配体可配位至(例如,键合至)所产生的纳米晶体的表面,并且可对发光和电学特性具有影响以及可有效地将纳米晶体分散在溶液相中。实施方式的量子点可分散在有机溶剂中,因为它们包括键合至其表面的有机配体。所述有机配体可包括RCOOH、RNH₂、R₂NH、R₃N、RSH、RH₂PO、R₂HPO、R₃PO、RH₂P、R₂HP、R₃P、ROH、RCOOR、RPO(OH)₂、R₂POOH、或其组合,其中R相同或不同且独立地包括氢、取代或未取代的C1-C24脂族烷基、取代或未取代的C6-C20芳族烷基、或其组合,条件是R的至少一个不是氢。可使用一种或多种配体。

[0107] 有机配体化合物的实例可包括:甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、辛硫醇、十二硫醇、十六硫醇、十八硫醇、苄硫醇;甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、辛胺、十二烷基胺、十六烷基胺、油胺、十八烷基胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺;甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、十二酸、十六酸、十八酸、油酸、苯甲酸、棕榈酸、硬脂酸;膦如甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、戊基膦、三丁基膦或三辛基膦;膦氧化物化合物如甲基膦氧化物、乙基膦氧化物、丙基膦氧化物、丁基膦氧化物或三辛基膦氧化物;二苯基膦或三苯基膦化合物、或其氧化物化合物;膦酸等,但不限于此。可使用一种或多种有机配体化合物。在实施方式中,所述有机配体化合物可为RCOOH和胺(例如,RNH₂、R₂NH和/或R₃N)的组合。

[0108] 在包括所述第一半导体纳米晶体的芯中,碲相对于硒的摩尔比可为小于或等于约0.05:1。为了形成所述芯,用于形成所述芯的硒前体的量可大于或等于约20摩尔、例如大于或等于约25摩尔、大于或等于约26摩尔、大于或等于约27摩尔、大于或等于约28摩尔、大于或等于约29摩尔、大于或等于约30摩尔、大于或等于约31摩尔、大于或等于约32摩尔、大于或等于约33摩尔、大于或等于约34摩尔、大于或等于约35摩尔、大于或等于约36摩尔、大于或等于约37摩尔、大于或等于约38摩尔、大于或等于约39摩尔、或者大于或等于约40摩尔,基于1摩尔碲前体。所述硒前体的量可小于或等于约60摩尔、小于或等于约59摩尔、小于或等于约58摩尔、小于或等于约57摩尔、小于或等于约56摩尔、或者小于或等于约55摩尔,基于1摩尔所述碲前体。在前述的量的范围内,可形成具有前述组成的所述芯。

[0109] 所述第一反应温度可大于或等于约280°C、例如大于或等于约290°C。用于形成所述芯的反应时间没有特别限制并且可适当地进行选择。例如,所述反应时间可大于或等于约5分钟、大于或等于约10分钟、大于或等于约15分钟、大于或等于约20分钟、大于或等于约25分钟、大于或等于约30分钟、大于或等于约35分钟、大于或等于约40分钟、大于或等于约45分钟、或者大于或等于约50分钟,但不限于此。例如,所述反应时间可小于或等于约2小时,但不限于此。通过控制所述反应时间,可控制所述芯的尺寸。

[0110] 可按照壳的所需组成适当地选择用于形成所述壳的反应条件。在实施方式中,可将溶剂和任选地有机配体在预定温度下(例如,在大于或等于约100°C的温度下)加热(或在真空下处理),并且将气氛变成惰性气体,然后在预定温度下(例如,在大于或等于约100°C的温度下)加热。然后,可注入芯,并且可顺序地或同时地注入壳前体并将所得混合物加热

至预定的反应温度以进行反应。

[0111] 可将壳前体例如作为不同比率的混合物顺序地添加一段反应时间以实现量子点的所需组成和/或形态或者以在所述芯上形成梯度或多层壳。在实施方式中,可通过使锌前体和硒前体反应而形成第一层,然后可形成外层,例如通过使锌前体和硫前体反应。用于形成所述壳的反应温度可大于或等于约300°C、或者大于或等于约310°C且小于或等于约330°C、或者小于或等于约325°C。

[0112] 在反应体系中,所述前体的量和浓度可考虑所述芯和所述壳的组成以及所述前体之间的反应性而进行选择。

[0113] 在反应完成后,将非溶剂添加至反应产物,并且可分离与所述配体化合物配位(例如,键合至所述配体化合物)的纳米晶体颗粒。所述非溶剂可为与在芯形成和/或壳形成反应中使用的溶剂能混溶并且不能使所产生的纳米晶体分散在其中的极性溶剂。所述非溶剂可取决于反应中使用的溶剂而选择,并且可为例如丙酮、乙醇、丁醇、异丙醇、水、四氢呋喃(THF)、二甲亚砜(DMSO)、二乙醚、甲醛、乙醛、乙二醇、具有与前述非溶剂类似的溶解度参数的溶剂、或其组合。所述纳米晶体颗粒的分离可包括离心、沉降、层析法或蒸馏。如果需要,可将经分离的纳米晶体颗粒添加至洗涤溶剂并洗涤。所述洗涤溶剂的类型没有特别限制,并且可使用具有与配体的溶解度参数类似的溶解度参数的溶剂,并且其实例可包括己烷、庚烷、辛烷、氯仿、甲苯、苯等。

[0114] 实施方式的量子点可不对水、任意以上列举的非溶剂、或其混合物是可分散的。实施方式的量子点可为不溶于水的。实施方式的量子点可分散在上述有机溶剂。在一些实施方式中,所述量子点可分散在C6-C40脂族烃、C6-C40芳族烃、或其混合物中。

[0115] 在实施方式中,电子器件包括所述半导体纳米晶体颗粒。所述器件可包括显示器件、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、量子点LED、传感器、太阳能电池、图像传感器或液晶显示器(LCD),但不限于此。

[0116] 在实施方式中,所述电子器件可为光致发光元件(例如,照明设备如量子点片或量子点轨或液晶显示器(LCD))或电致发光器件(例如,QD LED)。

[0117] 在实施方式中,所述电子器件可包括量子点片并且所述量子点可包括在所述量子点片中(例如,以半导体纳米晶体-聚合物复合物的形式)。

[0118] 在实施方式中,所述电子器件可为电致发光器件。所述电子器件可包括彼此面对的阳极1和阴极5以及设置在所述阳极和所述阴极之间并包括多个量子点的量子点发射层3,并且所述多个量子点可包括蓝光发射半导体纳米晶体颗粒(参见图2)。

[0119] 所述阴极可包括电子注入导体(例如,具有相对低的功函数)。所述阳极可包括空穴注入导体(例如,具有相对高的功函数)。电子/空穴注入导体可包括金属(例如,铝、镁、钨、镍、钴、铂、钡、或钙)、金属化合物(例如LiF)、合金、或其组合;金属氧化物如氧化镓铟或氧化铟锡;或导电聚合物如聚亚乙基二氧噻吩(例如,具有相对高的功函数),但不限于此。

[0120] 所述阴极和所述阳极的至少一个可为光透射电极或透明电极。在实施方式中,所述阳极和所述阴极二者都可为光透射电极。所述电极可为图案化的。

[0121] 所述光透射电极可例如由如下制成:透明导体,如氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)、氧化镓铟锡、氧化铟锡、氮化钛、聚苯胺或LiF/Mg:Ag,或薄的单层或多层的金属薄膜,但不限于此。当所述阴极和所述阳极之一是非光透射电极时,非光透射的阴极或阳极可

由例如如下制成：不透明导体，如铝 (Al)、锂铝 (Li:Al) 合金、镁-银合金 (Mg:Ag)、或氟化锂-铝 (LiF:Al)。

[0122] 所述光透射电极可设置在透明基板 (例如，绝缘透明基板) 上。所述基板可为刚性的或柔性的。所述基板可为塑料、玻璃或金属。

[0123] 所述阳极和所述阴极的厚度没有特别限制并且可考虑器件效率而进行选择。例如，所述阳极 (或所述阴极) 的厚度可大于或等于约 5nm、例如大于或等于约 50nm，但不限于此。例如，所述阳极 (或所述阴极) 的厚度可小于或等于约 100 微米 (μm)、例如小于或等于约 10 μm 、小于或等于约 1 μm 、小于或等于约 900nm、小于或等于约 500nm、或者小于或等于约 100nm，但不限于此。

[0124] 所述量子点发射层包括多个量子点。所述多个量子点包括根据实施方式的蓝光发射半导体纳米晶体颗粒。所述量子点发射层可包括蓝光发射半导体纳米晶体颗粒的单层。

[0125] 所述发射层可通过如下形成：制备包括分散在溶剂中的所述量子点的分散体，经由旋涂、喷墨涂覆或喷涂施加所述分散体，并将其干燥。所述发射层可具有大于或等于约 5nm、例如大于或等于约 10nm、大于或等于约 15nm、大于或等于约 20nm、或者大于或等于约 25nm 且小于或等于约 100nm、例如小于或等于约 90nm、小于或等于约 80nm、小于或等于约 70nm、小于或等于约 60nm、小于或等于约 50nm、小于或等于约 40nm、或者小于或等于约 30nm 的厚度。

[0126] 所述电子器件可包括在所述阳极和所述阴极之间的电荷 (空穴或电子) 辅助层。例如，所述电子器件可包括在所述阳极和所述量子点发射层之间的空穴辅助层 2 和/或在所述阴极和所述量子点发射层之间的电子辅助层 4 (参见图 2)。

[0127] 在图中，所述电子/空穴辅助层作为单层形成，但是所述电子/空穴辅助层不限于此并且可包括包含至少两个堆叠层的多个层。

[0128] 所述空穴辅助层可包括例如用于促进空穴注入的空穴注入层 (HIL)、用于促进空穴传输的空穴传输层 (HTL)、用于抑制电子传输的电子阻挡层 (EBL)、或其组合。例如，所述空穴注入层可设置在所述空穴传输层和所述阳极之间。例如，所述电子阻挡层可设置在所述发射层和所述空穴传输 (注入) 层之间，但不限于此。可适当地选择各层的厚度。例如，各层的厚度可为大于或等于约 1nm、大于或等于约 5nm、大于或等于约 10nm、大于或等于约 15nm、大于或等于约 20nm、或者大于或等于约 25nm 且小于或等于约 500nm、小于或等于约 400nm、小于或等于约 300nm、小于或等于约 200nm、小于或等于约 100nm、小于或等于约 90nm、小于或等于约 80nm、小于或等于约 70nm、小于或等于约 60nm、或者小于或等于约 50nm，但不限于此。所述空穴注入层可为通过溶液工艺 (例如，旋涂等) 形成的有机层。所述空穴传输层可为通过溶液工艺 (例如，旋涂等) 形成的有机层。

[0129] 所述电子辅助层可包括例如用于促进电子注入的电子注入层 (EIL)、用于促进电子传输的电子传输层 (ETL)、用于抑制空穴传输的空穴阻挡层 (HBL)、或其组合。例如，所述电子注入层可设置在所述电子传输层和所述阴极之间。例如，所述空穴阻挡层可设置在所述发射层和所述电子传输 (注入) 层之间，但不限于此。可适当地选择各层的厚度。例如，各层的厚度可大于或等于约 1nm、大于或等于约 5nm、大于或等于约 10nm、大于或等于约 15nm、大于或等于约 20nm、或者大于或等于约 25nm 且小于或等于约 500nm、小于或等于约 400nm、小于或等于约 300nm、小于或等于约 200nm、小于或等于约 100nm、小于或等于约 90nm、小于或等

于约80nm、小于或等于约70nm、小于或等于约60nm、或小于或等于约50nm,但不限于此。所述电子注入层可为通过沉积形成的有机层。所述电子传输层可包括无机氧化物或其纳米颗粒或者可包括通过沉积形成的有机层。

[0130] 所述量子点发射层可设置在空穴注入(或传输)层或电子注入(或传输)层中。所述量子点发射层可作为单独层设置在所述空穴辅助层和所述电子辅助层之间。

[0131] 所述电荷辅助层、所述电子阻挡层和所述空穴阻挡层可包括例如有机材料、无机材料或有机/无机材料。所述有机材料可为具有空穴或电子相关性质的化合物。所述无机材料可为例如金属氧化物如氧化钼、氧化钨、氧化锌或氧化镍,但不限于此。

[0132] 所述空穴传输层(HTL)和/或所述空穴注入层可包括例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)(TFB)、聚芳基胺(多芳基胺)、聚(N-乙炔基咔唑)(PVK)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、m-MTDATA(4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯基胺)、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺(TCTA)、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、p型金属氧化物(例如,NiO、WO₃、MoO₃等)、碳质材料如氧化石墨烯、或其组合,但不限于此。

[0133] 所述电子阻挡层(EBL)可包括例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)、聚(9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺)(TFB)、聚芳基胺(多芳基胺)、聚(N-乙炔基咔唑)、聚苯胺、聚吡咯、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺(TPD)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α -NPD)、m-MTDATA、4,4',4''-三(N-咔唑基)-三苯基胺(TCTA)、或其组合,但不限于此。

[0134] 所述电子传输层(ETL)和/或所述电子注入层可包括例如1,4,5,8-萘-四羧酸二酐(NTCDA)、浴铜灵(BCP)、三[3-(3-吡啶基)-~~苯基~~]硼烷(3TPYMB)、LiF、Alq₃、Gaq₃、Inq₃、Znq₂、Zn(BTZ)₂、BeBq₂、ET204(8-(4-(4,6-二(萘-2-基)-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)喹诺酮)、8-羟基喹啉锂(Liq)、n型金属氧化物(例如,锌氧化物(氧化锌)、HfO₂等)、或其组合,但不限于此。在前述中,“q”是8-羟基喹啉,“BTZ”是2-(2-羟基苯基)苯并噻唑根,且“Bq”是10-羟基苯并[h]喹啉。

[0135] 所述空穴阻挡层(HBL)可包括例如1,4,5,8-萘-四羧酸二酐(NTCDA)、浴铜灵(BCP)、三[3-(3-吡啶基)-~~苯基~~]硼烷(3TPYMB)、LiF、Alq₃、Gaq₃、Inq₃、Znq₂、Zn(BTZ)₂、BeBq₂、或其组合,但不限于此。

[0136] 在根据实施方式的器件中,设置在透明基板100上的阳极10可包括金属氧化物透明电极(例如,ITO电极),并且面对所述阳极的阴极50可包括预定(例如,相对低的)功函数的金属(Mg、Al等)。例如,作为空穴传输层20的TFB和/或PVK以及作为空穴注入层20的PEDOT:PSS和/或p型金属氧化物可设置在透明电极10和发射层30之间。电子辅助层(例如,电子传输层)40可设置在量子点发射层30和阴极50之间。(参见图3)

[0137] 根据实施方式的器件具有反转的结构。这里,设置在透明基板100上的阴极50可包括金属氧化物透明电极(例如,ITO),并且面对所述阴极的阳极10可包括预定(例如,相对高的)功函数的金属(例如,Au、Ag等)。例如,n型金属氧化物(ZnO)可作为电子辅助层(例如,电子传输层)40设置在透明电极50和发射层30之间。空穴辅助层20(例如,包括TFB和/或PVK的空穴传输层和/或包括MoO₃或另外的p型金属氧化物的空穴注入层)可设置在金属阳极10和

量子点发射层30之间。(参见图4)

[0138] 在下文中,说明具体实施例。然而,这些实施例是示例性的,且本公开内容不限于此。

[0139] 实施例

[0140] 分析方法

[0141] 1.光致发光分析

[0142] 使用Hitachi F-7000光谱仪在372纳米(nm)的照射波长下获得所产生的纳米晶体的光致发光(PL)光谱。

[0143] 2.紫外(UV)光谱法分析

[0144] 使用Hitachi U-3310光谱仪进行UV光谱法分析以获得UV-可见吸收光谱。

[0145] 3.透射电子显微镜法(TEM)分析

[0146] 使用UT F30 Tecnai电子显微镜和图像程序image J获得纳米晶体的透射电子显微镜照片。

[0147] 4.电感耦合等离子体(ICP)分析

[0148] 使用Shimadzu ICPS-8100进行电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)分析。

[0149] 5.电致发光分析

[0150] 当施加电压时,通过使用由Keithley Co.,Ltd.制造的电流-电压(IV)测试仪2635B测量取决于电压的电流,并使用Konica Minolta Co.,Ltd.的CS-2000A,测量电致发光亮度。

[0151] 除非特别提及,否则在惰性气体气氛(氮气流动条件)下进行合成。在以下实施例等中,除非相反地限定,否则前体之间的(量)比率是指摩尔比率。

[0152] 量子点的合成

[0153] 实施例1:

[0154] 将硒、硫和碲分散在三辛基膦(TOP)中以获得2摩尔浓度(M)Se/TOP原液、2M S/TOP原液和0.1M Te/TOP原液。

[0155] 1.在300毫升(mL)反应烧瓶中,将乙酸锌与棕榈酸一起溶解在三辛基胺中,并在120°C在真空下加热。在1小时内,将反应器中的气氛转换为氮气。

[0156] 在300°C下加热之后,以预定的比率迅速添加所制备的Se/TOP原液和Te/TOP原液。在60分钟之后,将反应溶液迅速冷却至室温和向其添加丙酮以获得沉淀,将该沉淀经由离心分离。将获得的ZnTeSe芯分散在甲苯中。

[0157] 所使用的Zn前体和所使用的Se前体之间的摩尔比率(Zn:Se)为2:1,且Te相对于Se的摩尔比为0.05:1(Te:Se)。

[0158] 2.在300mL反应烧瓶中,放置三辛基胺,并且以2:1的摩尔比率向其添加乙酸锌和油酸并在120°C下在真空下处理。用氮气(N₂)替换所述烧瓶内的气氛。在所述反应烧瓶的温度升至300°C时,迅速注入所制备的ZnTeSe芯的甲苯分散体,然后向其添加Se/TOP原液并且反应进行120分钟以在所述芯上形成ZnSe层。然后,将S/TOP与油酸锌一起添加并且反应进行60分钟以在所述ZnSe层上形成ZnS层。Zn前体、Se前体和S前体的量之间的摩尔比率为约1:0.3:1.1。

[0159] 3.分析

[0160] (1) 对于所制备的量子点,进行光致发光分析并且结果总结于表1中。

[0161] (2) 对于所制备的量子点,进行电感耦合等离子体原子发射光谱法分析并且结果总结于表2中。

[0162] (3) 对于所制备的量子点,进行透射电子显微镜法分析并且结果示于图5中。从图5的结果,所制备的量子点具有约11nm的平均尺寸并具有至少四个荚。

[0163] 实施例2:

[0164] 1. 以与实施例1相同的方式制备芯-壳量子点,除了如下之外:在壳形成期间将所述反应温度升高至320℃。

[0165] 2.分析

[0166] (1) 对于所制备的量子点,进行光致发光分析并且结果总结于表1中。

[0167] (2) 对于所制备的量子点,进行电感耦合等离子体原子发射光谱法分析并且结果总结于表2中。

[0168] (3) 对于所制备的量子点,进行透射电子显微镜法分析并且结果示于图6中。从图6的结果,所制备的量子点具有约15.1nm的平均尺寸并具有至少四个荚。

[0169] 对比例1:

[0170] 1. 以与实施例1相同的方式制备芯-壳量子点,除了如下之外:在壳形成中不使用Se并且使用Zn:S=1:0.6的摩尔比率。

[0171] 2.分析

[0172] (1) 对于所制备的量子点,进行光致发光分析并且结果总结于表1中。

[0173] (2) 对于所制备的量子点,进行电感耦合等离子体原子发射光谱法分析并且结果总结于表2中。

[0174] (3) 对于所制备的量子点,进行透射电子显微镜法分析并且结果示于图7中。从图7的结果,所制备的量子点具有约8.3nm的平均尺寸并且其荚的平均数量小于四。

[0175] 对比例1-1:

[0176] 1. 以与实施例1相同的方式制备芯-壳量子点,除了如下之外:在芯的制备期间不使用碲。

[0177] 2.分析

[0178] (1) 对于所制备的量子点,进行光致发光分析并且结果总结于表1中。

[0179] (2) 对于所制备的量子点,进行电感耦合等离子体原子发射光谱法分析并且结果总结于表2中。

[0180] 表1

	PL (nm)	半宽度(FWHM) (nm)	量子产率(QY) (%)
[0181] 实施例 1(QD2)	450	21	76
实施例 2(QD3)	454	24	84
对比例 1(QD1)	445	23	72
对比例 1-1	443	15	76

[0182] 表2

	芯中的 Te:Se	摩尔比(X:Zn)				量子点 中的 Te:Se
		X=S	X=Zn	X=Se	X=Te	
[0183] 实施例 1 (QD2)	0.04:1	0.54:1	1:1	0.37:1	0.005:1	0.0135:1
实施例 2 (QD3)	0.05:1	0.56:1	1:1	0.38:1	0.005:1	0.013:1
对比例 1 (QD1)	0.04:1	0.49:1	1:1	0.47:1	0.001:1	0.002:1

[0184] 量子点的形态分析

[0185] 1. 量子点相对于外接圆的面积比

[0186] 对于实施例中制备的量子点测量量子点相对于外接圆的面积比,且结果示于图8中。图8的结果显示,在实施例中制备的量子点的情况下,平均而言,相对于外接圆的面积比大于或等于约0.4:1。

[0187] 2. 萘的边缘点角

[0188] (1) 对于实施例中制备的量子点测量萘相对于外接圆的边缘点角,且结果示于图9中。图9的结果显示,在实施例中制备的量子点的情况下,萘的边缘点角小于约70度。

[0189] (2) 对于对比例1中制备的量子点测量萘相对于外接圆的边缘点角,且结果示于图10中。图10的结果显示,在对比例1中制备的量子点的情况下,平均而言,萘的边缘点角大于或等于约70度。

[0190] 实施例3

[0191] 通过使用实施例1的量子点以如下方式制造发光器件。在具有沉积的氧化铟锡(ITO)电极(阳极)的玻璃基板上,分别经由旋涂法形成聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(磺苯乙烯)(PEDOT:PSS)层和PVK层作为空穴注入层和空穴传输层。在由此形成的聚(N-乙烯基吡唑)(PVK)层上方,旋涂量子点的辛烷分散体以形成量子点发射层,并且在所述量子点发射层上方,作为电子辅助层形成8-(4-(4,6-二(萘-2-基)-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)喹诺酮):8-羟基喹啉锂(ET204:Liq)层,在其上方气相沉积铝电极。

[0192] 对于制备的器件,评价电致发光性质且结果总结于图11、图12和表3中。

[0193] 实施例4:

[0194] 以与实施例3中所阐述的相同的方式制备电致发光器件,除了使用实施例2的量子点作为量子点之外。

[0195] 对于制备的器件,评价电致发光性质且结果总结于图11、图12和表3中。

[0196] 对比例2:

[0197] 以与实施例3中所阐述的相同的方式制备电致发光器件,除了使用对比例1的量子点作为量子点之外。

[0198] 对于制备的器件,评价电致发光性质且结果总结于图11、图12和表3中。

[0199] 表3

	最大 EQE (%)	EQE @ 100 尼特 ¹ (%)	最大的坎 德拉/安 (Cd/A)	$\lambda_{\text{最大}}$ ² (nm)	FWHM (nm)
[0200] 对比例 2	3.2	2.5	2.0	448	26
实施例 3	4.5	4.3	2.7	450	22
实施例 4	4.7	4.6	3.1	455	25

[0201] ¹尼特=坎德拉/平方米

[0202] ² $\lambda_{\text{最大}}$ =峰值发射波长

[0203] 图11、图12和表3的结果证实,与对比例1相比,包括实施例的量子点的器件可呈现改善的电致发光性质。

[0204] 尽管已经关于目前被认为是实践性的实例实施方式的内容描述了本公开内容,但是将理解,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,意图覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的多种变型和等同布置。

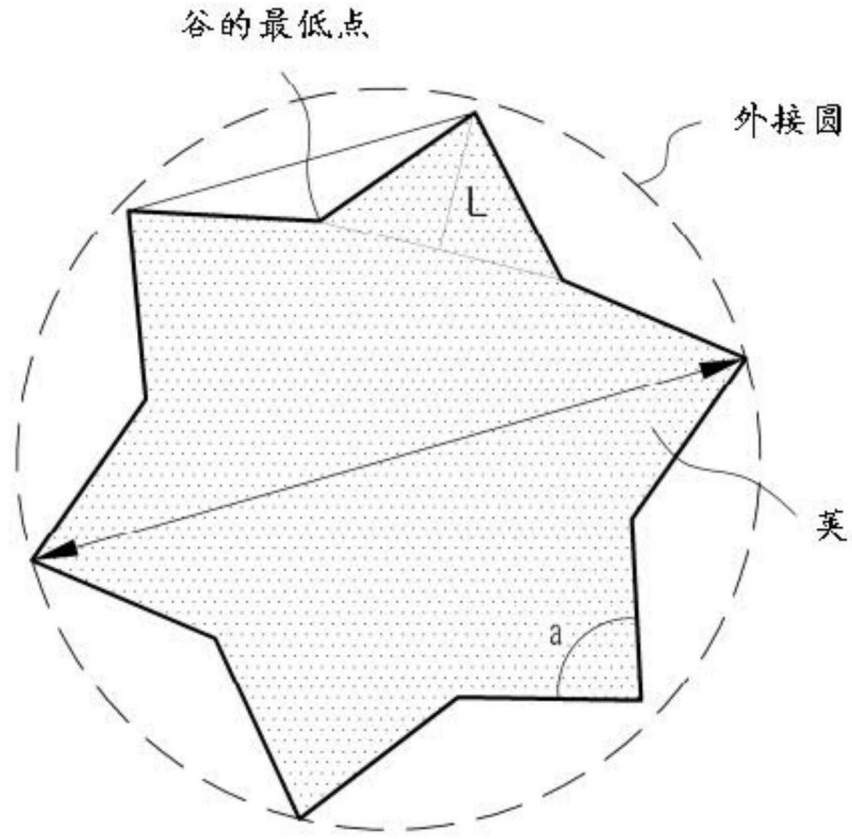


图1

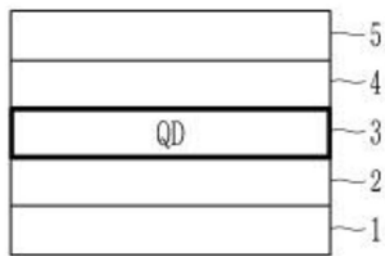


图2

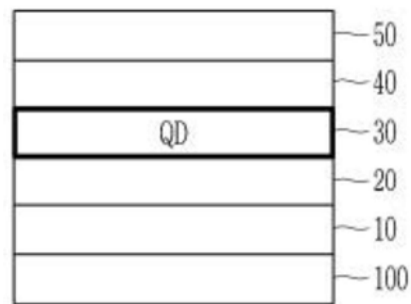


图3

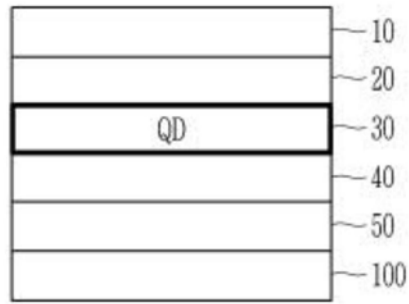


图4

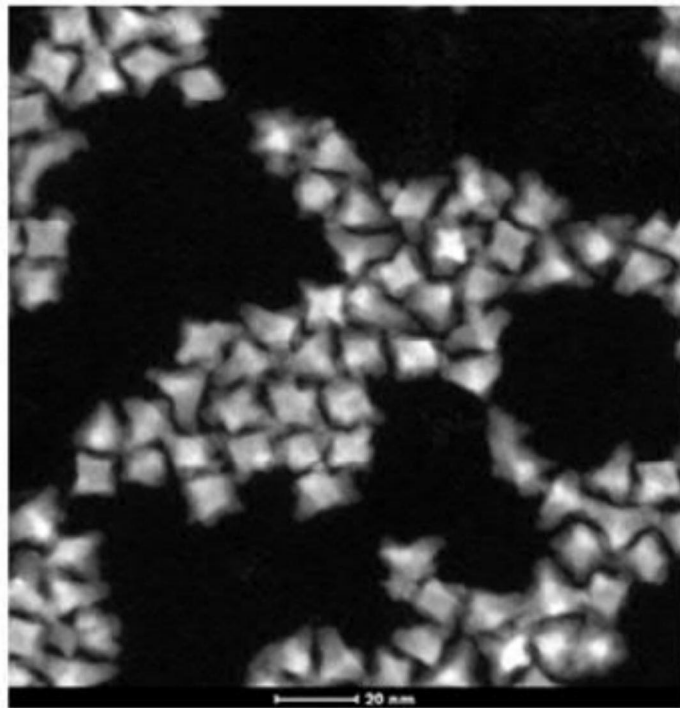


图5

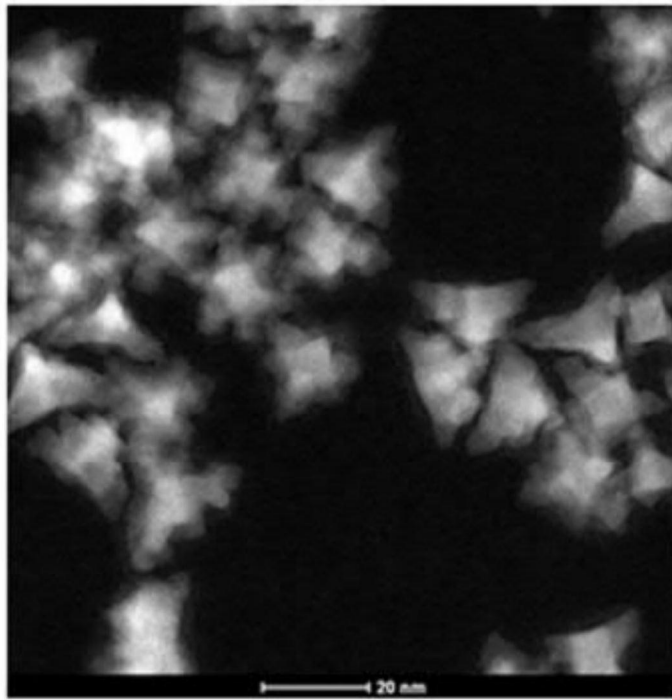


图6

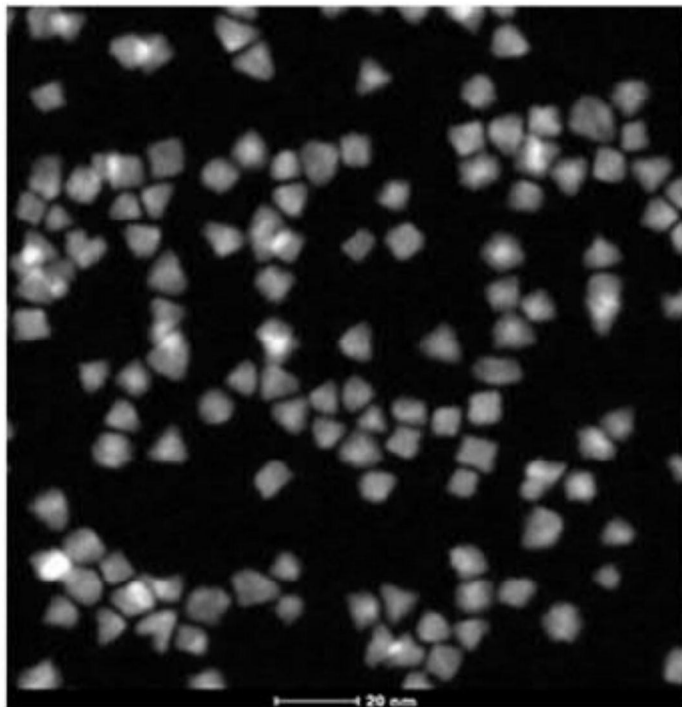


图7

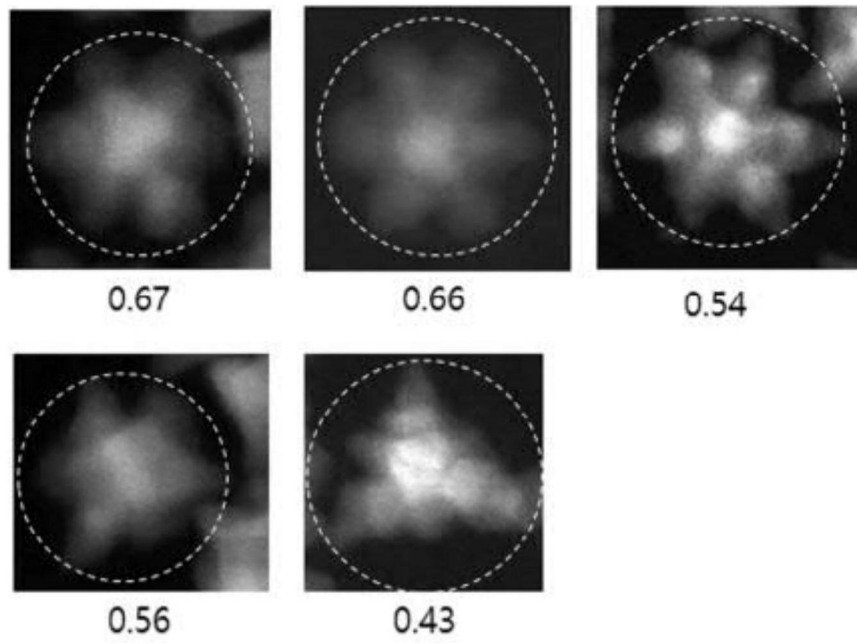


图8

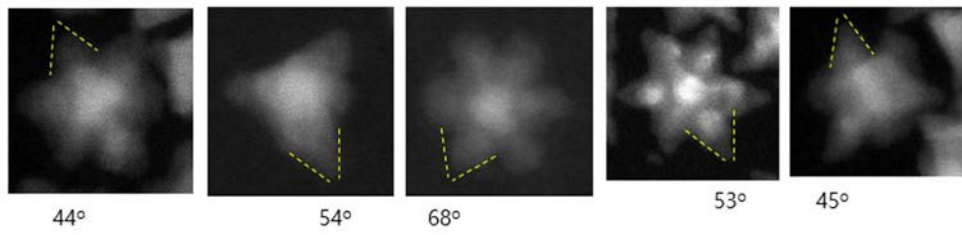


图9

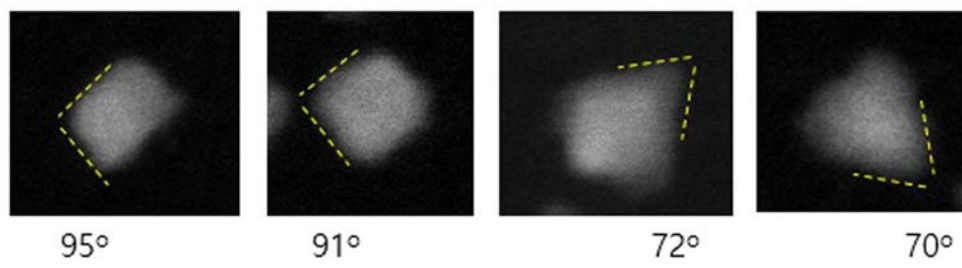


图10

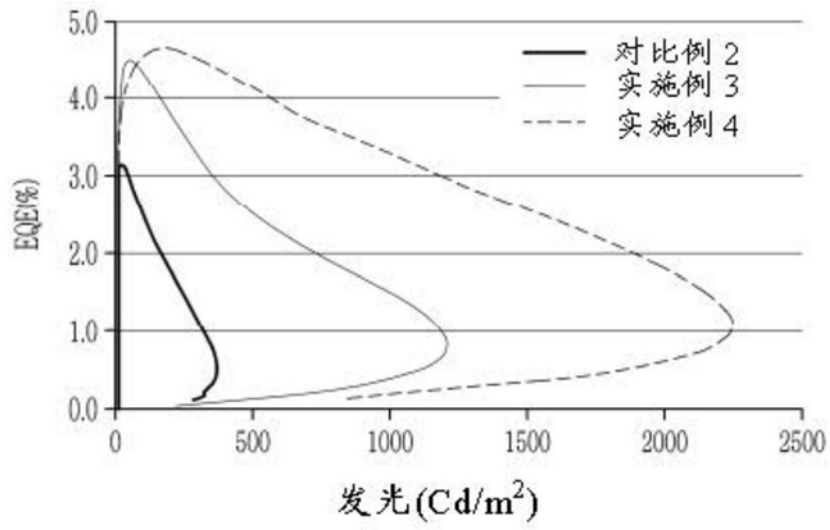


图11

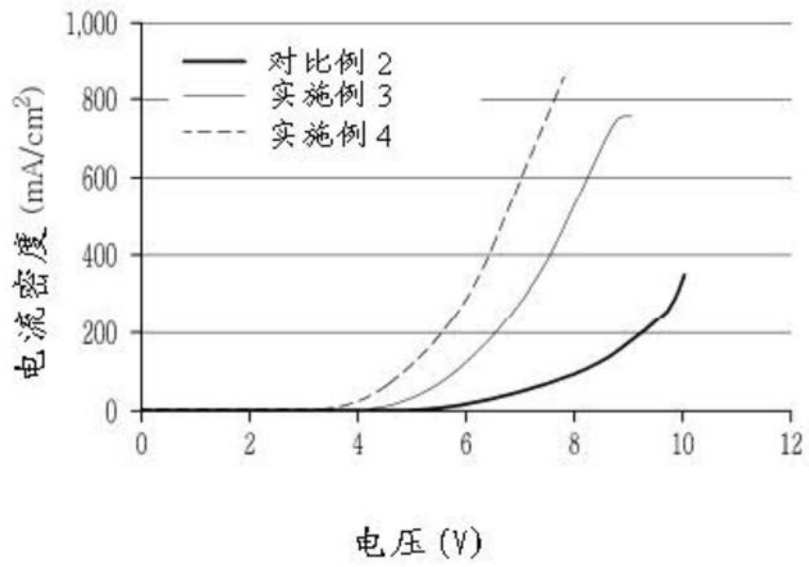


图12

专利名称(译)	量子点、其制造方法、电致发光器件和显示设备		
公开(公告)号	CN110246987A	公开(公告)日	2019-09-17
申请号	CN201910180460.X	申请日	2019-03-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
[标]发明人	金泰亨 李晶姬 金星祐 元裕镐 张银珠		
发明人	金泰亨 李晶姬 金星祐 J.A.金 元裕镐 张银珠		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/56 B82Y40/00		
CPC分类号	B82Y40/00 H01L51/502 H01L51/56 H01L2251/301 C09K11/02 C09K11/883 H05B33/14 B82Y20/00 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096		
优先权	1020180028319 2018-03-09 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及量子点、其制造方法、电致发光器件和显示设备。量子点包括：包括包含锌、碲和硒的第一半导体纳米晶体材料的芯；以及设置在所述芯上(例如，直接设置在所述芯上)并且包括锌、硒和硫的半导体纳米晶体壳，其中所述量子点不包括镉，其中所述量子点的尺寸大于或等于约10纳米(nm)且所述量子点包括至少四个突起。还公开了其制造方法和包括其的电子器件。

