

# 量子点/环氧树脂光学薄膜的制备及性能研究

李 雪

(TCL 集团工业研究院,深圳 518067)

**摘 要** 通过溶液分散法将量子点分散在聚己内酯多元醇增韧的环氧树脂混合物中,得到量子点/环氧树脂胶液,将量子点/环氧树脂胶液与固化剂甲基六氢苯酐及促进剂四乙基溴化铵混合加热固化,制备了量子点功能化的环氧树脂光学薄膜。通过紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱等方法对量子点/环氧树脂光学薄膜的性能进行研究。结果表明,量子点/环氧树脂光学薄膜不仅保留了量子点在溶液状态下的紫外吸收和荧光发射的光学性能,而且具有优良的发光性能和力学强度,适合作为光学器件使用。

**关键词** 量子点,环氧树脂,荧光,光学薄膜

## Preparation and characterization of QD/EP optical film

Li Xue

(TCL Corporate Research, Shenzhen 518067)

**Abstract** The quantum dot (QD)/epoxy resin (EP) solution was prepared by dispersing the QD in EP toughened by polycaprolactone polyol. The QD/EP solution was heated and cured by mixed with methylhexahydrophthalic anhydride and tetraethylammonium bromide as hardener and accelerator respectively to obtain QD/EP optical films. The properties of QD/EP films were studied by UV-Vis and fluorescence spectrum (PL). The results indicated that QD/EP not only retained the optical properties of UV absorption and fluorescence emission of QD in solution, but also had excellent luminescent properties and mechanical strength, which were suitable for optical applications.

**Key words** quantum dots, epoxy resin, fluorescent light, optical film

随着电子技术的发展,发光二极管(LED)已广泛应用于照明及显示领域。目前 LED 白光普遍采用氮化镓(GaN)芯片和黄色荧光粉 YAG:Ce,因此只有蓝光和黄光,光谱缺失红光导致 LED 显色指数(CRI)很低,通常只有 60 左右<sup>[1-3]</sup>。若将 LED 应用于液晶显示器背光源,则液晶显示器色域比较低,只有约 72%,色彩饱和度有待进一步提高。

为解决这一技术问题,以量子点作为荧光材料的显示技术应运而生<sup>[4-5]</sup>。量子点是直径在 1~20nm 的半导体纳米粒子,当量子点受到光或电的刺激时,会发出不同颜色的单色光,而且量子点发光具有宽吸收、发射峰窄的特点,发射峰随着量子点组成和尺寸而变化,可以覆盖紫外光到近红外光整个可见光谱范围。因此,通过调节量子点的组成和尺寸,可以得到色域更加饱满的图像。量子点背光技术的应用可以将液晶显示器的色域提升至美国国家电视标准委员会(NTSC)要求的 110%。量子点光

稳定性好,可以保证 LED 照明及显示的长久稳定性。除了提升色域之外,量子点背光技术的优势还表现为:量子点发射峰窄,分离的红、绿、蓝光谱与彩色滤光片的透过光谱区间基本吻合;与使用荧光粉的 LED 相比可以提高背光源的利用率,在相同的工作电压下,量子点背光技术能够将屏幕亮度提高 120%。然而,纯量子点是粉末状材料,而且其尺寸小,表面效应显著,极易团聚,因此无法单独作为发光器件使用<sup>[6-7]</sup>。聚合物材料具有透明性好、化学性能稳定、机械性能可调及易加工成型等优点,越来越多地被用于制备聚合物/无机纳米粒子复合材料。将半导体量子点分散封装于特定的聚合物材料中制备的聚合物/量子点复合材料兼具了量子点的功能性及聚合物易加工的特点<sup>[8-11]</sup>。

环氧树脂因具有机械性能好、耐高温、尺寸稳定性好等优点,被广泛用作包括 LED 光源在内的电子封装材料<sup>[12]</sup>。量子点表面含有正辛基硫醇配体,与

环氧树脂链段相容性较好,能够使量子点在环氧树脂中分散均匀,在加热固化过程中也不会发生相分离,得到量子点分散均匀,薄膜表面平整的量子点/环氧树脂光学薄膜。本研究以脂环族环氧树脂 CELLOXIDE 2021P 为原料,以甲基六氢苯酐为固化剂,以聚己内酯多元醇 DAICEL 205U 为增韧剂,制备了封装量子点的耐候、柔性环氧树脂光学薄膜,并对光学薄膜的性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

甲苯、甲基六氢苯酐、四乙基溴化铵,均为化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;脂环族环氧树脂 CELLOXIDE 2021P、聚己内酯多元醇 DAICEL 205U,日本大赛璐公司。

紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV 365 型),日本岛津公司;荧光分光光度计(PL, FS5 型),英国爱丁堡公司;粒径分析仪(Omni 型),美国 Nano-brook 公司;流变仪(MCR 102 型),奥地利 Anton Paar 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 型),赛默飞世尔科技公司;热重分析仪(TG, TGA2 型),梅特勒-托利多公司。

### 1.2 实验方法

红、绿、蓝量子点的制备方法见参考文献[13]。

环氧固化剂的配制:将 99g 甲基六氢苯酐与 1g 四乙基溴化铵混合,加热至 80℃,待四乙基溴化铵完全溶解后冷却至室温封存备用。

量子点/环氧树脂胶液的制备:在脂环族环氧树脂 CELLOXIDE 2021P 中添加增韧剂聚己内酯多元醇 DAICEL 205U,混合均匀得到环氧树脂胶液。量取 50mg 红色量子点粉末加入干燥的烧杯中,加入 1mL 甲苯,振荡至充分溶解。将量子点甲苯溶液加入环氧树脂胶液中混合均匀,加热至 50℃ 真空干燥除去甲苯溶剂,得到量子点/环氧树脂胶液。

量子点/环氧树脂光学薄膜的制备:将量子点/环氧树脂胶液与环氧固化剂按质量比 100:55 混合,将混合均匀的胶液浇注到涂有脱模剂的平板模具中使其流平,然后放入烘箱于 80℃ 烘烤 1h,再升温至 120℃ 烘烤 1h 使环氧树脂凝胶,继续升温至 150℃ 固化 2h,冷却至室温后脱膜得到量子点/环氧树脂光学薄膜。

### 1.3 测试与表征

采用紫外-可见分光光度计测试样品的紫外吸

收光谱;采用荧光分光光度计在最佳激发波长下扫描,测定样品的荧光光谱,液体样品装在比色皿内测定,薄膜样品则直接在膜夹具上测定。采用积分球法测定荧光量子产率,即荧光物质吸光后所发射的荧光的光子数与吸收的激发光的光子数之比。采用粒径分析仪测试量子点/环氧树脂胶液中量子点的粒径。采用流变仪测试样品的流变性能,选择平板测试系统,首先将样品升温至 180℃ 固化 1h,然后降温至 0℃,以 10℃/min 的升温速率扫描至 200℃;采用傅里叶变换红外光谱仪测试样品的红外光谱;采用热重分析仪分析样品的热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚己内酯多元醇添加量对环氧树脂固化物性能的影响

环氧树脂作为一种重要的热固性树脂,具有优良的电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、良好的化学稳定性和粘接强度高等特性,广泛应用于 LED 封装胶、滤光片等光学器件中。双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂是目前产量最大的环氧树脂,但双酚 A 缩水甘油醚环氧树脂分子中含有大量苯环,固化物虽然耐热性能好、力学强度高,但用于光学器件中易吸收紫外线发生老化而发生黄变。因此,实验选用不含苯环和不饱和键的脂环族环氧树脂 CELLOXIDE 2021P 作为基础树脂,以甲基六氢苯酐作为固化剂<sup>[12]</sup>制备环氧树脂固化物。环氧树脂与环氧酸酐反应需要有合适的促进剂才能在中等温度下固化<sup>[14]</sup>。以四乙基溴化铵作为固化促进剂,由于其结构中不含不饱和键,因此烘烤后环氧树脂固化物不会发生黄变。

将脂环族环氧树脂 CELLOXIDE 2021P 与甲基六氢苯酐按照质量比 100:130 混合配胶,所得环氧树脂固化物的玻璃化转变温度非常高,固化物非常脆且固化过程中就发生开裂,因此需要添加增韧剂使环氧树脂在室温下具有较好的韧性便于加工和使用。以聚己内酯多元醇 DAICEL 205U 作为增韧剂,添加不同比例的聚己内酯多元醇得到玻璃化转变温度不同的环氧树脂固化物。通过流变仪扫描增韧剂添加比例不同的环氧树脂固化物储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ )随温度变化的趋势,并以损耗模量  $G''$  峰值温度作为玻璃化转变温度点。

图 1 为聚己内酯多元醇添加量不同的环氧树脂固化物  $G'$  及  $G''$  随温度变化的曲线图。由图可知:随着增韧剂聚己内酯多元醇与环氧酸酐质量比的增加,室温下环氧树脂固化物韧性变好,其玻璃化转变

温度逐渐向低温方向移动。环氧树脂固化物的  $G'$  随温度增加也会在高温下呈现出热固性树脂固有的橡胶平台。当聚己内酯多元醇添加量占环氧酸酐质量分数 80% 时,所得环氧树脂固化物的  $G'$  在温度高于 175℃ 的橡胶平台的后期出现逐步下降趋势,表现出流动的特征。而且所制环氧树脂固化物在室温下表面发黏,因此不适合作为薄膜材料。当聚己内酯多元醇添加量占环氧酸酐质量分数 60% 时,所得环氧树脂固化物的玻璃化转变温度为 55℃。拉伸强度测试结果表明,聚己内酯多元醇添加量为 60% 时(质量分数),制备的环氧树脂薄膜拉伸强度为 58MPa,断裂伸长率为 33%,在室温下具有较好的韧性,便于加工和使用。为此将聚己内酯多元醇添加量确定为 60%,用于制备量子点/环氧树脂胶液。

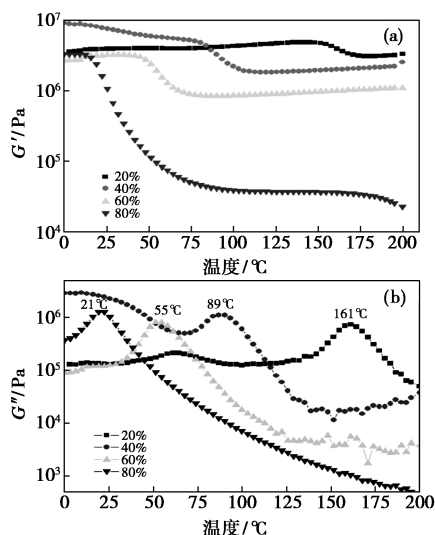


图1 聚己内酯多元醇添加量不同的环氧树脂固化物  $G'$  (a) 及  $G''$  (b) 随温度变化的曲线图

## 2.2 FT-IR 分析

图2为量子点/环氧树脂胶液、量子点/环氧树脂光学薄膜的 FT-IR 谱图。由图可以看出:与量子点/环氧树脂胶液相比,量子点/环氧树脂光学薄膜中位于  $1785\text{cm}^{-1}$  处的酸酐中  $\text{C}=\text{O}$  双键的伸缩

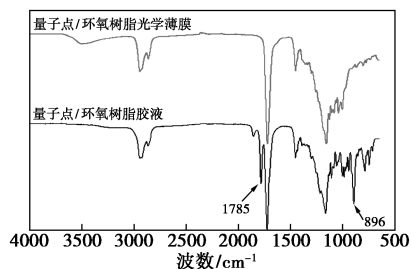


图2 量子点/环氧树脂胶液、量子点/环氧树脂光学薄膜的 FT-IR 谱图

振动峰及位于  $896\text{cm}^{-1}$  处的环氧基振动峰消失,说明经过固化反应后量子点/环氧树脂胶液中的酸酐与环氧基发生交联反应且反应完全。

## 2.3 量子点/环氧树脂胶液 UV-Vis 及 PL 分析

使用日光灯和波长 365nm 的紫外光照射量子点/环氧树脂胶液,发现在日光灯照射下,量子点/环氧树脂胶液澄清透明;而在紫外光照射下,该胶液发出鲜艳明亮的红、绿、蓝三色光。

量子点/环氧树脂胶液的 UV-Vis 谱图及 PL 谱图分别见图3、图4。结合图3和图4可知:蓝、绿、红3种颜色量子点的紫外吸收峰波长分别为 448nm、515nm、621nm;蓝、绿、红3种颜色量子点的荧光发射峰波长分别为 466nm、535nm、635nm,半峰宽分别为 19nm、32nm、33nm。通过粒径分析仪测得蓝、绿、红3种颜色量子点的粒径分别为 10.38nm、11.78nm、12.40nm。

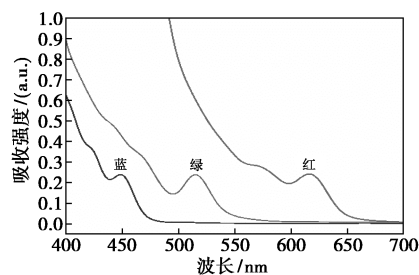


图3 量子点/环氧树脂胶液的 UV-Vis 谱图

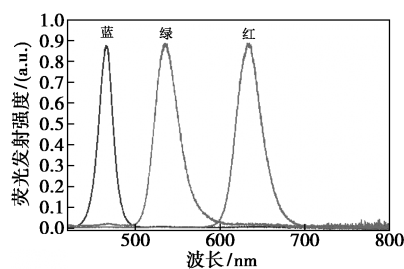


图4 量子点/环氧树脂胶液的 PL 谱图

## 2.4 量子点/环氧树脂光学薄膜性能研究

### 2.4.1 UV-Vis 分析

使用日光灯和波长 365nm 的紫外光照射量子点/环氧树脂光学薄膜,发现在日光灯照射下,量子点/环氧树脂光学薄膜规则平整,成膜性较好,透光率较高,同时量子点分散均匀,无团聚现象;而在紫外光照射下,量子点/环氧树脂光学膜发出鲜艳明亮的红、绿、蓝三色光。

量子点/环氧树脂光学薄膜的 UV-Vis 谱图见图5。由图可以看出:量子点/环氧树脂光学薄膜中仍可看到激子吸收峰,蓝、绿、红3种颜色量子点的

紫外吸收峰波长分别为 450nm、514nm、620nm, 这表明环氧树脂基体内的量子点纳米粒子仍然呈现出半导体量子点的吸收特性。量子点/环氧树脂光学薄膜中 3 种颜色量子点的紫外吸收峰波长与量子点/环氧树脂胶液中量子点的紫外吸收峰波长基本一致, 说明量子点分散在环氧树脂基体后没有发生团聚。

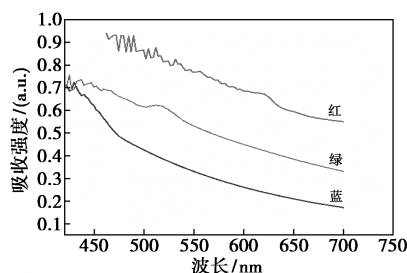


图 5 量子点/环氧树脂光学薄膜的 UV-Vis 谱图

#### 2.4.2 PL 分析

量子点/环氧树脂光学薄膜的 PL 谱图见图 6。由图可知: 蓝、绿、红 3 种颜色量子点对应的荧光发射峰的波长分别为 471nm、537nm、644nm, 半峰宽为 17nm、30nm、35nm。与量子点/环氧树脂胶液相比, 量子点/环氧树脂光学薄膜中蓝、绿、红 3 种颜色量子点的发射峰位置发生了少量的红移, 荧光发射曲线峰型保持一致, 半峰宽基本没有发生变化。半高宽的大小与量子点的尺寸分布有关, 半高宽越小, 量子点尺寸分布越窄。所以可以推测, 量子点进入环氧树脂基体后, 其尺寸及其分布没有发生明显变化。由于量子点没有发生团聚, 所以量子点/环氧树脂光学薄膜的荧光性能基本保持不变。

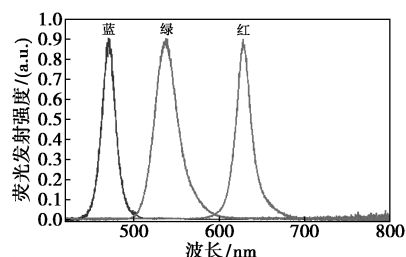


图 6 量子点/环氧树脂光学薄膜的 PL 谱图

#### 2.4.3 荧光量子产率对比

量子点/环氧树脂胶液、量子点/环氧树脂光学薄膜的荧光量子产率见表 1。由表可知: 与量子点/环氧树脂胶液相比, 量子点/环氧树脂光学薄膜的荧光量子产率有所下降, 这可能与薄膜的出光有关, 红、绿、蓝 3 种颜色量子点的荧光量子产率保持在 58.2%~59.3%之间。经过 80℃加速热老化 10d 后, 量子点/环氧树脂光学薄膜仍保持了较高的荧光量子产率。

表 1 量子点/环氧树脂胶液、量子点/环氧树脂光学薄膜的荧光量子产率

| 量子点 | 荧光量子产率/%   |              |              |
|-----|------------|--------------|--------------|
|     | 量子点/环氧树脂胶液 | 量子点/环氧树脂光学薄膜 | 80℃加速热老化 10d |
| 蓝色  | 72.3       | 59.3         | 58.2         |
| 绿色  | 69.1       | 56.1         | 52.2         |
| 红色  | 78.1       | 58.2         | 56.6         |

#### 2.4.4 TG 分析

纯环氧树脂、量子点/环氧树脂光学薄膜的 TG 曲线图见图 7。由图可以看出二者的热分解曲线相近, 热分解温度相当, 由此表明量子点的引入未影响固化后环氧树脂的热稳定性。

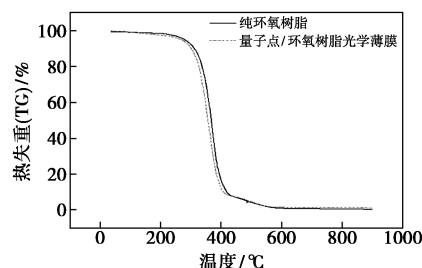


图 7 纯环氧树脂及量子点/环氧树脂光学薄膜的 TG 曲线图

### 3 结论

通过溶液分散法将量子点分散在添加增韧剂聚己内酯多元醇的脂环族环氧树脂中, 将改性环氧树脂与固化剂甲基六氢苯酚及促进剂混合并加热固化, 使量子点均匀稳定在树脂基体中, 制备了量子点/环氧树脂光学薄膜。制备的光学薄膜中量子点分散均匀, 发光性能较强, 薄膜对量子点的光透过性好且具有较好的力学性能, 可以单独作为量子点光学器件使用。该制备方法简便, 材料易得, 有望进一步推广应用。

#### 参考文献

- [1] 周青超, 柏泽龙, 鲁路, 等. 白光 LED 远程荧光粉技术研究进展与展望[J]. 中国光学, 2015, 8(3): 313-328.
- [2] Sheu J K, Chang S J, Kuo C H, et al. White-light emission from near UV in GaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2003, 15(1): 18-20.
- [3] Wu H, Zhang X, Guo C, et al. Three-band white light from in GaN-based blue LED chip precoated with green/red phosphors[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2005, 17(6): 1160-1162.

(下转第 265 页)