



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105679958 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201610247744.2

(22)申请日 2016.04.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105679958 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(73)专利权人 京东方科技集团股份有限公司

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

(72)发明人 孟虎

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 许静 黄灿

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

审查员 叶颖惠

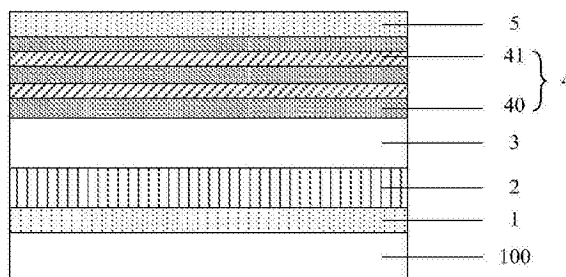
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

电致发光器件及其制作方法、显示装置

(57)摘要

本发明涉及显示技术领域,公开了一种电致发光器件及其制作方法、显示装置。所述电致发光器件的电子传输层包括用于传输电子的第一膜层和与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节电子传输层的电子迁移率,便于实现与空穴传输层的空穴迁移率匹配,使空穴传输层的材料选择不会受到限制,降低生产成本,保证器件的发光效率。



1. 一种电致发光器件,包括设置在一基底上的电子传输层,所述电子传输层包括用于传输电子的第一膜层,其特征在于,所述电子传输层还包括与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率;

所述调节结构为与所述第一膜层接触设置的第二膜层;

所述电子传输层包括至少两个所述第一膜层,相邻两个所述第一膜层之间具有一所述第二膜层;

所述第二膜层的厚度为1~2nm。

2. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述调节结构的材料为氧化石墨烯。

3. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述第一膜层由无机材料制得。

4. 根据权利要求3所述的电致发光器件,其特征在于,所述第一膜层由ZnO量子点或ZnMgO量子点制得。

5. 根据权利要求1所述的电致发光器件,其特征在于,所述电致发光器件还包括:

设置在所述基底上的阳极;

设置在所述阳极上的空穴传输层;

设置在所述空穴传输层上的电致发光层;

设置在所述电子传输层上的阴极;

所述电子传输层位于所述电致发光层和阴极之间。

6. 根据权利要求5所述的电致发光器件,其特征在于,所述电致发光层由量子点材料制得。

7. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求1-6任一项所述的电致发光器件。

8. 一种权利要求1-6任一项所述的电致发光器件的制作方法,包括:

在一基底上形成电子传输层,形成电子传输层的步骤包括形成用于传输电子的第一膜层,其特征在于,形成电子传输层的步骤还包括:

形成与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率;

形成与所述第一膜层接触设置的调节结构的步骤具体为:

形成与所述第一膜层接触设置的第二膜层,由所述第二膜层形成所述调节结构;

当所述电子传输层包括至少两个所述第一膜层时,具体在相邻两个所述第一膜层之间形成一所述第二膜层;

所述第二膜层的厚度为1~2nm。

9. 根据权利要求8所述的制作方法,其特征在于,形成电子传输层的步骤具体包括:

溶解一导电材料,制备导电溶液,用于形成所述第一膜层;

溶解所述调节材料,制备调节溶液;

按一定比例在所述导电溶液中加入所述调节溶液,形成混合溶液;

利用所述混合溶液形成所述电子传输层。

10. 根据权利要求8所述的制作方法,其特征在于,利用氧化石墨烯形成所述调节结构。

11. 根据权利要求10所述的制作方法,其特征在于,所述制作方法还包括:

制备氧化石墨烯溶液。

12. 根据权利要求11所述的制作方法,其特征在于,制备氧化石墨烯溶液的步骤包括:  
在低温环境下,混合石墨粉、硝酸钠和浓硫酸,并加入催化剂;  
反应完成后,分离出氧化石墨;  
利用氧化石墨制备氧化石墨烯溶液。

13. 根据权利要求12所述的制作方法,其特征在于,所述催化剂为高锰酸钾,反应完成后,加入双氧水将剩余的高锰酸钾还原为二氧化锰,经过多次过滤洗涤,分离出氧化石墨。

## 电致发光器件及其制作方法、显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,特别是涉及一种电致发光器件及其制作方法、显示装置。

### 背景技术

[0002] 量子点材料作为一种零维纳米材料,具有带隙可调,比表面积大,光电性能优越,近年来在发光二极管、太阳能电池、光探测器、显示等领域受到广泛关注。特别在显示领域,电致发光的量子点器件获得了较高的发光效率,产业化逐渐取得进展。

[0003] 对于电致发光的量子点器件,以CdSe/ZnS、CdS/ZnS等核壳结构量子点发光材料为例,目前广泛采用的器件结构为阳极/空穴注入层/空穴传输层/量子点发光层/电子传输层/阴极。电子传输层通常采用旋涂ZnO量子点等无机材料制得,其电子迁移率通常远远大于由有机材料制得的电子传输层的电子迁移率,约2-3个数量级。这就造成了电子电流远超过空穴电流。为此,空穴传输层必须具有低的LUMO能级,空穴传输层/量子点层界面的电子势垒使得多余的电子被限制在量子点发光层。另外,考虑到溶剂互溶的问题,空穴传输层还必须选择某些特定的材料,比如Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine(4-丁基-N,N'-二苯基苯胺均聚物简称poly-TBD)、Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine)](简称TFB)等,这使得空穴传输层的材料选择也受到限制。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种电致发光器件及其制作方法、显示装置,用以解决电子传输层的电子迁移率与空穴传输层的空穴迁移率不同时,导致空穴传输层的材料选择受到限制的问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明实施例中提供一种电致发光器件,包括设置在一基底上的电子传输层,所述电子传输层包括用于传输电子的第一膜层,所述电子传输层还包括与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率。

[0006] 本发明实施例中还提供一种显示装置,包括如上所述的电致发光器件。

[0007] 本发明实施例中还提供一种如上所述的电致发光器件的制作方法,包括:

[0008] 在一基底上形成电子传输层,形成电子传输层的步骤包括形成用于传输电子的第一膜层,形成电子传输层的步骤还包括:

[0009] 形成与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率。

[0010] 本发明的上述技术方案的有益效果如下:

[0011] 上述技术方案中,电致发光器件的电子传输层的电子迁移率可调,便于实现与空穴传输层的空穴迁移率匹配,使空穴传输层的材料选择不会受到限制,降低生产成本,保证

器件的发光效率。

### 附图说明

[0012] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0013] 图1表示本发明实施例中电致发光器件的结构示意图一;

[0014] 图2表示本发明实施例中电致发光器件的结构示意图二。

### 具体实施方式

[0015] 下面将结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0016] 实施例一

[0017] 本实施例中提供一种电致发光器件,包括依次设置在一基底100上的阳极1、空穴传输层2、发光层3、电子传输层4和阴极5。发光层3由量子点材料、有机发光材料等电致发光材料制得,电子和空穴在发光层3中的复合能够激发发光层3发光。为了提高发光效率,还可以在阳极1和空穴传输层2之间设置空穴注入层(图中未示出),在电子传输层4和阴极5之间设置电子注入层(图中未示出)。

[0018] 电子传输层4包括用于传输电子的第一膜层,还包括与第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率。所述第一膜层可以由有机材料制得,也可以由量子点等无机材料制得。

[0019] 上述电致发光器件,通过设置调节结构,使电子传输层的电子迁移率可调。当电子传输层和空穴传输层的载流子(包括电子和空穴)迁移率差别较大时,通过所述调节结构的调节作用能够实现电子传输层与空穴传输层的载流子迁移率匹配,使得空穴传输层的材料选择不会受到限制,降低生产成本,保证器件的发光效率。

[0020] 其中,所述调节结构的电子迁移率可以大于(或小于)第一膜层的电子迁移率,用于增加(或降低)所述第一传输层的电子迁移率。所述调节结构也可以选择导电性很差、电子迁移率很低的材料,以有效降低所述第一膜层的电子迁移率。

[0021] 本发明通过在电子传输层4中增加调节结构41来调节电子迁移率,下面通过两个具体实施方式来介绍具体的实现结构。

[0022] 在一个具体的实施方式中,如图1所示,电子传输层4包括用于传输电子的第一膜层40和与第一膜层40接触设置的调节结构。所述调节结构为与第一膜层40接触设置的第二膜层41,用于调节第一膜层41的电子迁移率。当所述调节结构由导电性很差、电子迁移率很低的材料制得时,设置第二膜层41的厚度为1~2nm,厚度极薄,利用隧穿效应的可调节性实现电子传输层导电性及电子迁移率的连续可调,进而得到更好的载流子平衡度和器件性能。

[0023] 可选的,电子传输层4包括至少两个第一膜层40,相邻两个第一膜层40之间具有第二膜层41,更有效实现电子迁移率的连续可调。

[0024] 在另一个具体的实施方式中,如图2所示,电子传输层4包括用于传输电子的第一膜层和与所述第一膜层接触设置的调节结构。所述调节结构由掺杂在所述第一膜层中的调节材料制得,用于调节所述第一膜层的电子迁移率。其中,所述调节结构的具体形态可以为掺杂在所述第一膜层中的细小颗粒状,并均匀分布。

[0025] 以上只是在电子传输层中形成调节结构的两种具体结构形式,在工艺上便于实现,能够降低生产成本。实际应用过程中,在电子传输层中形成调节结构的结构形式并不局限于上述两种,只要与电子传输层的第一膜层接触设置,能够调节第一膜层的电子迁移率即可。

[0026] 本发明的技术方案尤其适用于电子传输层4的第一膜层由量子点等无机材料制得,因为量子点材料的电子迁移率远大于空穴传输层的空穴迁移率,导致电子电流远超过空穴电流,为此,空穴传输层必须具有低的LUMO能级,从而发光层和空穴传输层界面的电子势垒使得多余的电子被限制在发光层中,保证发光效率。本发明可以通过上述调节结构来降低电子传输层4的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配,克服了空穴传输层的材料选择受到上述限制的问题。具体的,所述第一膜层的材料可以选择ZnO量子点或ZnMgO量子点。电子传输层4的调节结构由导电性很差、电子迁移率很低材料制得,用于降低电子传输层的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配。

[0027] 本实施例中,当电子传输层4的第一膜层由量子点等无机材料制得时,电子传输层4的调节结构由氧化石墨烯制得。因为氧化石墨烯中的 $sp^2$ 杂化被严重破坏,使得氧化石墨烯基本丧失了导电性,其导电性及电子迁移率很低,能够降低电子传输层4的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配。具体的,氧化石墨烯的LUMO能级仅为1.29eV,这使得其具有极好的电子阻挡能力,所述调节结构由掺杂在电子传输层4中的氧化石墨烯制得(参见图2所示),可以降低电子传输层的导电性及电子迁移率。通过在电子传输层4中掺杂不同比例的氧化石墨烯实现电子传输层导电性及电子迁移率的连续可调,进而得到更好的载流子平衡度和器件性能;氧化石墨烯也可以通过成膜工艺形成厚度很薄(1~2nm)的第二膜层41(参见图1所示)。第二膜层41与第一膜层40接触设置,形成所述调节结构,用以降低电子传输层2的导电性及电子迁移率。通过在电子传输层4中引入若干极薄的氧化石墨烯层(即第二膜层41),利用隧穿效应的可调节性实现电子传输层导电性及电子迁移率的连续可调,进而得到更好的载流子平衡度和器件性能。进一步地,设置电子传输层4包括至少两个第一膜层40,相邻两个第一膜层40之间具有一氧化石墨烯层41,更有效实现电子迁移率的连续可调。

[0028] 当然,电子传输层4的调节结构的材料并不局限为氧化石墨烯,也可以为其他导电性差,电子迁移率低材料,具体的实现结构可以参见所述调节结构的材料为氧化石墨烯时的实现结构。

[0029] 本实施例中的电致发光器件可以为顶发射型,底发射型或双面发射型。其中,顶发射型电致发光器件的光线从器件的顶部射出,阳极1由反射金属材料制得,如:银,阴极5由透明导电材料制得,如:ZnO、IGO、IZO、ITO、IGZO,光线从器件的顶部射出。底发射型电致发光器件的光线从基底一侧射出,阳极1由透明导电材料制得,如:ZnO、IGO、IZO、ITO、IGZO,阴极5由反射金属材料制得,如:银,基底100为透明基底,光线从基底100的射出。双面发射型电致发光器件的光线既从器件的顶部射出,也从基底一侧射出,阳极1和阴极5的一部分由

透明导电材料制得,另一部分由反射金属材料制得,基底100可以为透明基底。为了防止环境中的水氧影响电致发光器件的性能,还需在电致发光器件上形成封装层,所述封装层包括阻隔水氧的无机绝缘层,如:氮化硅层、氧化硅层或两者的复合层。

[0030] 本实施例中还提供一种显示装置,包括上述的电致发光器件,由于克服了空穴传输层的材料选择受到载流子迁移率不同的限制,从而保证了器件的性能,并降低了产品的生产成本。

[0031] 当应用于显示装置上时,电致发光器件形成在显示基板的基底上,通过控制电致发光器件自主发光来实现显示,如:有机发光二极管显示装置。

[0032] 实施例二

[0033] 基于同一发明构思,本实施例中提供一种实施例一中的电致发光器件的制作方法,包括:

[0034] 在一基底上依次形成阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。所述发光层可以由量子点材料制得,如: CdSe/ZnS、CdS/ZnS等核壳结构量子点,也可以由荧光材料、磷光材料等有机发光材料制得。为了提高发光效率,还可以在阳极和空穴传输层之间形成空穴注入层,在电子传输层和阴极之间形成电子注入层。

[0035] 其中,形成电子传输层的步骤包括:

[0036] 形成用于传输电子的第一膜层。

[0037] 形成与所述第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率。

[0038] 通过上述步骤形成的电子传输层包括调节结构,用于调节电子传输层的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配,使得空穴传输层的材料选择不会受到载流子迁移率不同的限制,降低生产成本,保证器件的发光效率。

[0039] 本实施例中电子传输层的所述第一膜层可以由有机材料制得,也可以由量子点等无机材料制得,用于传输电子。所述调节结构的电子迁移率可以大于(或小于)所述第一膜层的电子迁移率,用于增加(或降低)第一膜层的电子迁移率。所述调节结构也可以选择导电性很差、电子迁移率很低的材料,以有效降低所述第一膜层的电子迁移率。

[0040] 下面通过两个具体的实施方式来介绍如何在电子传输层中增加调节结构来调节电子迁移率。

[0041] 在一个具体的实施方式中,所述电子传输层包括用于传输电子的第一膜层,形成与所述第一膜层接触设置的调节结构的步骤具体为:

[0042] 形成与所述第一膜层接触设置的第二膜层,由所述第二膜层形成所述调节结构。

[0043] 上述步骤通过第二膜层形成调节结构,与第一膜层层叠且接触设置。当所述调节结构由导电性很差、电子迁移率很低的材料制得时,设置所述第二膜层的厚度为1~2nm,厚度极薄,利用隧穿效应的可调节性实现电子传输层导电性及电子迁移率的连续可调,进而得到更好的载流子平衡度和器件性能。可选的,所述电子传输层包括至少两个所述第一膜层,具体在相邻两个所述第一膜层之间形成一所述第二膜层,更有效实现电子迁移率的连续可调。

[0044] 在另一个具体的实施方式中,电子传输层包括用于传输电子的第一膜层,形成与所述第一膜层接触设置的调节结构的步骤具体为:

- [0045] 利用掺杂在所述第一膜层中的调节材料形成所述调节结构。
- [0046] 通过上述步骤形成的调节结构由掺杂在所述第一膜层中的调节材料制得,与第一膜层接触设置。
- [0047] 该实施方式中,形成电子传输层的步骤具体可以包括:
- [0048] 溶解一导电材料,制备导电溶液,用于形成所述第一膜层;
- [0049] 溶解所述调节材料,制备调节溶液;
- [0050] 按一定比例在所述导电溶液中加入所述调节溶液,形成混合溶液;
- [0051] 利用所述混合溶液形成所述电子传输层。
- [0052] 上述步骤中,所述调节溶液和导电溶液可以以1:1、1:5、1:10等体积比进行混合,并通过超声使其混合均匀。
- [0053] 上述两个具体实施方式中给出了在电子传输层中形成调节结构的两种具体结构形式,在工艺上便于实现,能够降低生产成本。实际应用过程中,在电子传输层中形成调节结构的结构形式并不局限于上述两种,只要与电子传输层的第一膜层接触设置,能够调节第一膜层的电子迁移率即可。
- [0054] 本发明的技术方案尤其适用于电子传输层的第一膜层由量子点等无机材料制得,因为量子点材料的电子迁移率远大于空穴传输层的空穴迁移率,导致电子电流远超过空穴电流,为此,空穴传输层必须具有低的LUMO能级,从而发光层和空穴传输层界面的电子势垒使得多余的电子被限制在发光层中,保证发光效率。而本发明可以通过上述调节结构降低第一膜层的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配,克服了空穴传输层的材料选择受到上述限制的问题。
- [0055] 本实施例中,当电子传输层的第一膜层由量子点(如:ZnO量子点、ZnMgO)等无机材料制得时,利用氧化石墨烯形成所述调节结构,由于氧化石墨烯的导电性和电子迁移率很低,能够降低第一膜层的电子迁移率,使其与空穴传输层的空穴迁移率匹配。
- [0056] 为了便于利用氧化石墨烯形成所述调节结构,所述制作方法还包括:
- [0057] 制备氧化石墨烯溶液。
- [0058] 则,当所述调节结构由掺杂在所述第一膜层中的氧化石墨烯制得时,具体可以在按一定比例制备第一膜层的导电溶液中加入氧化石墨烯溶液,形成混合溶液,并利用所述混合溶液形成所述电子传输层;当所述调节结构由与所述第一膜层接触设置的氧化石墨烯层形成时,具体通过旋涂等成膜工艺在第一膜层上形成氧化石墨烯层,由层叠设置的第一膜层和氧化石墨烯层形成电子传输层。由于氧化石墨烯是单一的原子层,可以随时在横向尺寸上扩展到数十微米,有利于形成极薄的膜层,形成的氧化石墨烯层的厚度可以达到1~2nm。可选的,相邻的两个第一膜层之间均形成一氧化石墨烯层,利用隧穿效应的可调节性有效实现电子传输层导电性及电子迁移率的连续可调。
- [0059] 本实施例中,制备氧化石墨烯溶液的步骤包括:
- [0060] 在低温环境下,混合石墨粉、硝酸钠和浓硫酸,并加入催化剂;
- [0061] 反应完成后,分离出氧化石墨;
- [0062] 利用氧化石墨制备氧化石墨烯溶液。
- [0063] 上述制备方法的低温环境可以通过冰水浴来提供,即将混合有石墨粉、硝酸钠和浓硫酸的容器置入冰水中。使用的所述催化剂可以为高锰酸钾,反应完成后,加入双氧水将



剩余的高锰酸钾还原为二氧化锰,经过多次过滤洗涤,分离出氧化石墨。然后可以在液相体系中利用超声的空化效应,分散破碎氧化石墨,制备氧化石墨烯溶液。所述液相体系可以为水,因为氧化石墨烯在水中具有优越的分散性。

[0064] 在制备完成氧化石墨烯溶液和导电溶液后,将所述氧化石墨烯溶液和导电溶液以1:1、1:5、1:10等体积比进行混合,并通过超声使其混合均匀,形成混合溶液,利用所述混合溶液形成电子传输层。也可以利用所述导电溶液形成第一膜层,利用氧化石墨烯溶液形成与第一膜层接触设置的氧化石墨烯层,由层叠设置的第一膜层和氧化石墨烯层形成电子传输层。可选的,相邻两个第一膜层之间均形成一氧化石墨烯层,氧化石墨烯层的厚度为1~2nm。

[0065] 本实施例中,结合图1和图2所示,电致发光器件的具体制作方法包括:

[0066] 依次用丙酮,酒精,去离子水清洗一基底100,并用UV光线照射10min;

[0067] 在基底100上形成阳极1;

[0068] 在阳极1上形成空穴注入层(图中未示出),厚度约为40nm,制作所述空穴注入层的材料可以通过将3,4-乙撑二氧噻吩单体的聚合物、聚苯乙烯磺酸盐溶解在水中制得,3,4-乙撑二氧噻吩单体的聚合物和聚苯乙烯磺酸盐混合在一起极大的提高了3,4-乙撑二氧噻吩单体的聚合物的溶解性,导电性很高;

[0069] 在所述空穴注入层上依次形成空穴传输层2、发光层3,并烘干;

[0070] 在发光层3上形成电子传输层4,包括形成用于传输电子的第一膜层和与第一膜层接触设置的调节结构,所述调节结构用于调节所述第一膜层的电子迁移率;

[0071] 在电子传输层4上形成依次形成电子注入层(图中未示出)、阴极5。

[0072] 至此完成电致发光器件的制作。

[0073] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和替换,这些改进和替换也应视为本发明的保护范围。

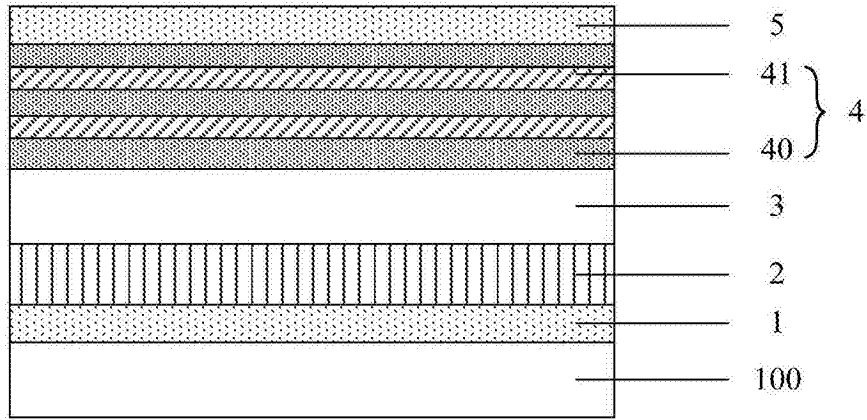


图1

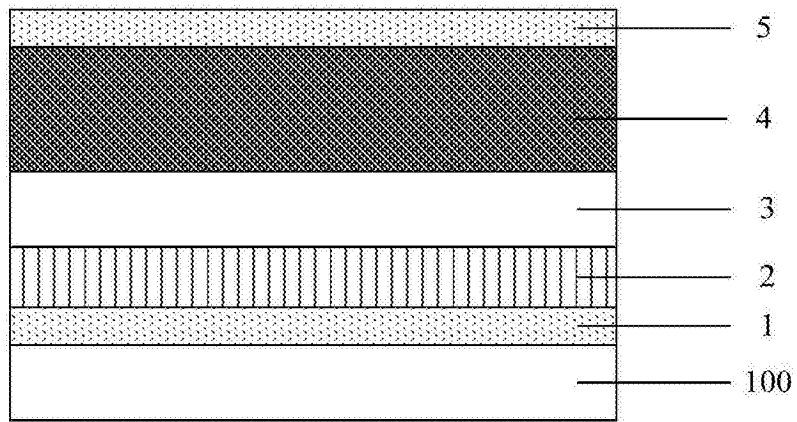


图2