



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109994643 A

(43)申请公布日 2019. 07. 09

(21)申请号 201810002961.4

(22)申请日 2018.01.02

(71)申请人 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

申请人 福州京东方光电科技有限公司

(72)发明人 刘承俊 尹君垚 戴文勤

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 李莎 李弘

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

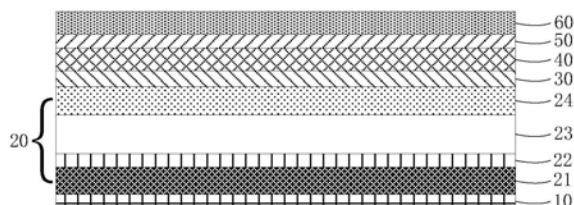
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置

(57)摘要

本发明公开了一种有机发光二极管器件,包括层叠设置的阳极层、有机发光层和阴极层,所述阴极层在远离所述阳极层的一侧设置有自修复层,所述自修复层用于通过氧化还原反应对所述阴极层进行修复。本发明还公开了一种有机发光二极管器件制造方法、显示基板和显示装置。本发明提出的有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置,可改善电极性能。



1. 一种有机发光二极管器件,包括层叠设置的阳极层、有机发光层和阴极层,其特征在于,所述阴极层在远离所述阳极层的一侧设置有自修复层,所述自修复层用于通过氧化还原反应对所述阴极层进行修复。

2. 根据权利要求1所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述自修复层包含最高价态过渡金属酸根盐。

3. 根据权利要求2所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述最高价态过渡金属酸根是通过在所述阴极层上原位氧化低价态过渡金属酸根盐得到的。

4. 根据权利要求2所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述过渡金属包括钒、锰、铬中的任意一种。

5. 根据权利要求1所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述自修复层还包含锆、聚天冬氨酸盐、氟硼酸盐、硼酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述自修复层在远离所述阴极层的一侧设置有防水层。

7. 根据权利要求1所述的有机发光二极管器件,其特征在于,所述阴极层的材料为铝合金。

8. 一种有机发光二极管器件制造方法,其特征在于,包括:

形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层;

利用转化液处理所述阴极层,在所述阴极层上形成自修复转化膜;所述转化液中包括低价态过渡金属酸根盐;

利用氧化剂溶液处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,形成自修复膜。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述过渡金属包括钒、锰、铬中的至少一种。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述转化液的成分包括偏钒酸盐、偏铬酸盐、锰酸盐、氟硼酸、氟锆酸钾、硼酸和偏钒酸钠中的至少一种。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述转化液的成分包括:氟硼酸0.2-0.4g/L、氟锆酸钾1.5-3g/L、硼酸0.2-0.4g/L和偏钒酸钠3-5g/L,并利用氨水和硝酸将pH值调节至4.0-5.0。

12. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,利用转化液处理所述阴极层,在所述阴极层上形成自修复转化膜,包括:

将清洗后的所述阴极层放入转化液中,水浴保证处理过程中温度为20-30℃,处理时间为5-8min,制备过程中添加聚天冬氨酸钠进行辅助成膜,聚天冬氨酸钠浓度为0.4-1g/L。

13. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,利用氧化剂溶液处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,形成自修复膜,包括:

利用双氧水作为氧化剂,处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐;所述双氧水浓度为1.5-6g/L,双氧水pH值为5.0-6.0,浸泡时间为2-4min,浸泡温度为23-30℃。

14. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,还包括:

利用去离子水冲洗形成有所述自修复转化膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温

度为100-110℃；

和/或，

利用去离子水冲洗形成有所述自修复膜的阴极层，并干燥处理10-15min，干燥温度为100-110℃。

15. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于，还包括：

在所述自修复膜上形成防水层。

16. 根据权利要求15所述的方法，其特征在于，在所述自修复膜上形成防水层，包括：

利用包含全氟硅烷的乙醇溶液处理所述自修复膜，形成防水层。

17. 根据权利要求16所述的方法，其特征在于，所述全氟硅烷的质量分数为0.1-10%；处理时间为1-2h，处理温度为20-40℃；

所述方法还包括：

干燥处理形成有所述防水层的阴极层，处理时间为5-8min，处理温度为80-90℃。

18. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于，还包括对所述阴极层进行清洗的步骤，具体包括：

利用碳酸钠的乙醇-水溶液处理所述阴极层，其中，乙醇与水的体积比为1:4-1:3，碳酸钠的浓度为8-10g/L；处理方式为超声清洗，处理时间为3-5min，处理温度为23-30℃；

利用去离子水冲洗所述阴极层，并干燥处理2-3min，干燥温度为100-110℃；

利用硝酸对所述阴极层表面进行活化处理，硝酸质量分数为10%-15%。

19. 一种显示基板，其特征在于，包括如权利要求1-7任一项所述的有机发光二极管器件。

20. 一种显示装置，其特征在于，包括如权利要求19所述显示基板。

有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,特别是指一种有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置。

背景技术

[0002] OLED(organic light emitting diode,有机发光二极管)显示设备,是一种利用有机发光材料在电场驱动下发生载流子注入和复合而发光的显示设备,具有自发光、广视角、高对比度、低耗电、高反应速度等优点。

[0003] OLED器件在封装过程中,由于内部和外部存在的水汽和氧气,会与阴极发生反应,造成点位腐蚀,形成缺陷点位。这些缺陷点位多以微孔空缺点位的形式存在,造成阴极平整度下降、膜面脱离并影响电子传输,影响OLED使用寿命。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明实施例的目的之一,在于提出一种有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置,可改善电极性能。

[0005] 基于上述目的,本发明实施例的第一个方面,提供了一种有机发光二极管器件,包括层叠设置的阳极层、有机发光层和阴极层,所述阴极层在远离所述阳极层的一侧设置有自修复层,所述自修复层用于通过氧化还原反应对所述阴极层进行修复。

[0006] 可选的,所述自修复层包含最高价态过渡金属酸根盐。

[0007] 可选的,所述最高价态过渡金属酸根是通过在所述阴极层上原位氧化低价态过渡金属酸根盐得到的。

[0008] 可选的,所述过渡金属包括钒、锰、铬中的任意一种。

[0009] 可选的,所述自修复层还包含锆。

[0010] 可选的,所述自修复层还包含聚天冬氨酸盐。

[0011] 可选的,所述自修复层还包含氟硼酸盐和硼酸盐。

[0012] 可选的,所述自修复层在远离所述阴极层的一侧设置有防水层。

[0013] 可选的,所述阴极层的材料为铝合金。

[0014] 本发明实施例的第二个方面,提供了一种有机发光二极管器件制造方法,包括:

[0015] 形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层;

[0016] 利用转化液处理所述阴极层,在所述阴极层上形成自修复转化膜;所述转化液中包括低价态过渡金属酸根盐;

[0017] 利用氧化剂溶液处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,形成自修复膜。

[0018] 可选的,所述过渡金属包括钒、锰、铬中的至少一种。

[0019] 可选的,所述转化液的成分包括偏钒酸盐、偏铬酸盐或锰酸盐中的至少一种。

[0020] 可选的,所述转化液的成分包括氟硼酸、氟锆酸钾、硼酸和偏钒酸钠。

[0021] 可选的,所述转化液的成分包括:氟硼酸0.2-0.4g/L、氟锆酸钾1.5-3g/L、硼酸0.2-0.4g/L和偏钒酸钠3-5g/L,并利用氨水和硝酸将pH值调节至4.0-5.0。

[0022] 可选的,利用转化液处理所述阴极层,在所述阴极层上形成自修复转化膜,包括:

[0023] 将清洗后的所述阴极层放入转化液中,水浴保证处理过程中温度为20-30℃,处理时间为5-8min,制备过程中添加聚天冬氨酸钠进行辅助成膜,聚天冬氨酸钠浓度为0.4-1g/L。

[0024] 可选的,利用氧化剂溶液处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,形成自修复膜,包括:

[0025] 利用双氧水作为氧化剂,处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐;所述双氧水浓度为1.5-6g/L,双氧水pH值为5.0-6.0,浸泡时间为2-4min,浸泡温度为23-30℃。

[0026] 可选的,所述方法还包括:

[0027] 利用去离子水冲洗形成有所述自修复转化膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃。

[0028] 可选的,所述方法还包括:

[0029] 利用去离子水冲洗形成有所述自修复膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃。

[0030] 可选的,所述方法还包括:

[0031] 在所述自修复膜上形成防水层。

[0032] 可选的,在所述自修复膜上形成防水层,包括:

[0033] 利用包含全氟硅烷的乙醇溶液处理所述自修复膜,形成防水层。

[0034] 可选的,所述全氟硅烷的质量分数为0.1-10%;处理时间为1-2h,处理温度为20-40℃;

[0035] 所述方法还包括:

[0036] 干燥处理形成有所述防水层的阴极层,处理时间为5-8min,处理温度为80-90℃。

[0037] 可选的,所述方法还包括对阴极层进行清洗的步骤。

[0038] 可选的,对阴极层进行清洗,包括:

[0039] 利用碳酸钠的乙醇-水溶液处理所述阴极层,其中,乙醇与水的体积比为1:4-1:3,碳酸钠的浓度为8-10g/L;处理方式为超声清洗,处理时间为3-5min,处理温度为23-30℃;

[0040] 利用去离子水冲洗所述阴极层,并干燥处理2-3min,干燥温度为100-110℃;

[0041] 利用硝酸对所述阴极层表面进行活化处理,硝酸质量分数为10%-15%。

[0042] 本发明实施例的第三个方面,提供了一种显示基板,包括如前一项所述的有机发光二极管器件。

[0043] 本发明实施例的第四个方面,提供了一种显示装置,其包括如前所述显示基板。

[0044] 从上面所述可以看出,本发明实施例提供的有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置,通过在所述阴极层上形成自修复层,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。

附图说明

- [0045] 图1为本发明提供的有机发光二极管器件的一个实施例的结构示意图；
- [0046] 图2为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的一个实施例的流程示意图；
- [0047] 图3为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的另一个实施例的流程示意图；
- [0048] 图4为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的又一个实施例的流程示意图；
- [0049] 图5为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的再一个实施例的流程示意图；
- [0050] 图6a、6b分别为形成自修复层前后，阴极层表面在显微镜下的图像示意图。

具体实施方式

[0051] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本发明进一步详细说明。

[0052] 需要说明的是，本发明实施例中所有使用“第一”和“第二”的表述均是为了区分两个相同名称非相同的实体或者非相同的参量，可见“第一”“第二”仅为了表述的方便，不应理解为对本发明实施例的限定，后续实施例对此不再一一说明。

[0053] 本发明实施例的第一个方面，提供了一种有机发光二极管器件的一个实施例，可以改善电极性能。如图1所示，为本发明提供的有机发光二极管器件的一个实施例的结构示意图。

[0054] 所述有机发光二极管(OLED)器件，包括层叠设置的阳极层10、有机发光层20和阴极层30，所述阴极层30在远离所述阳极层10的一侧设置有自修复层40，所述自修复层40用于通过氧化还原反应对所述阴极层30进行修复；可选的，所述自修复层40可在阴极层30与水汽、氧气发生腐蚀时，通过氧化还原反应使阴极层基体发生再钝化，修补腐蚀点位，提升阴极层平整度，维持阴极层膜面间的良好稳定性。

[0055] 从上述实施例可以看出，本发明实施例提供的有机发光二极管器件，通过在所述阴极层上形成自修复层，增强了阴极层的工作稳定性，能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题，提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。

[0056] 在一些可选实施方式中，所述自修复层40包含最高价态过渡金属酸根盐，其中的过渡金属以最高价形式存在于自修复层40的膜层结构中，实现网状氧化膜体系的构筑。在阴极层30与水汽、氧气发生腐蚀时，由于平衡体系受到破坏，高价态过渡金属酸根离子会通过腐蚀介质进入阴极层微孔发生聚合和二次保护，通过氧化还原反应使阴极层基体发生再钝化，修补腐蚀点位，提升阴极层平整度，维持阴极层膜面间的良好稳定性。这里的最高价态可以是指过渡金属在处于酸根离子状态时具有其本身可具有的最高价态，例如钒(V)的最高价态为+5价。

[0057] 在一些可选实施方式中，所述最高价态过渡金属酸根是通过在所述阴极层30上原位氧化低价态过渡金属酸根盐得到的；通过在阴极层上原位氧化低价态过渡金属酸根盐得到最高价态过渡金属酸根，能够较好地使高价态过渡金属酸根离子更容易通过腐蚀介质进

入阴极层微孔发生聚合和二次保护,通过氧化还原反应使阴极层基体发生再钝化,从而更好地对阴极层进行修复。这里的最高价态可以是指过渡金属在处于酸根离子状态时具有其本身可具有的最高价态,例如钒(V)的最高价态为+5价;这里的低价态可以是指过渡金属在处于酸根离子状态时具有其本身可具有的相对于最高价态而言的低价态,例如钒(V)的低价态就包括+4、+3、+2价,这里,较佳的,对于钒而言,这里的低价态可以是形成偏钒酸盐时的+3价。

[0058] 可选的,所述过渡金属包括钒(V)、锰(Mn)、铬(Cr)中的任意一种。

[0059] 在一些可选实施方式中,所述自修复层40还包含锆(Zr);可选的,所述锆是通过形成网状的Zr-O-Al交联膜层而存在在所述自修复层40中的。所述Zr-O-Al交联膜层,是良好的耐腐蚀层,能够避免阴极直接与水汽氧气接触。

[0060] 在一些可选实施方式中,所述自修复层40还包含聚天冬氨酸盐;可选的,所述聚天冬氨酸盐是因为聚天冬氨酸与Zr发生络合反应,生成Zr-O键并在烘烤过程通过Zr-O连接发生交联聚合,形成网状结构而存在于所述自修复层40中的,这样能使所述过渡金属能够均匀分布于网状结构中。

[0061] 在一些可选实施方式中,所述自修复层40还包含氟硼酸盐和硼酸盐。可选的,所述氟硼酸盐和硼酸盐是因为在形成自修复层40的过程中,通过加入硼酸和氟硼酸作为反应的催化剂,加速水解反应的进行,缩短反应时间而存在于所述自修复层40中的。

[0062] 在一些可选实施方式中,如图1所示,所述自修复层40在远离所述阴极层30的一侧设置有防水层50,从而进一步确保了阴极层的防水防氧化。可选的,所述防水层50中包含全氟硅烷,从而能够较好地实现防水防氧化的效果。

[0063] 在一些可选实施方式中,所述自修复层的厚度为0.5-1.0 μm ,这样,自修复层厚度较小,使其不对最终产品的整体厚度产生影响。

[0064] 在一些可选实施方式中,所述阴极层的材料10为铝合金。这是因为,通过设置自修复层40,使得阴极不再限于使用镁铝合金,而是可以采用任意的铝合金材质,例如钙铝合金等,从而扩充了阴极的选择范围。

[0065] 可选的,如图1所示,所述有机发光二极管器件还包括封装层60。所述有机发光层20还包括空穴注入层21、空穴传输层22、有机发光层23和电子传输层24。当然,需要明确的是,这里有机发光层20的结构并不唯一,在一些情况下,其具体结构可以不采用这里提供的结构,例如没有空穴传输层22或者电子传输层24,等等,也应当属于本发明的保护范围。

[0066] 本发明实施例的第二个方面,提供了一种有机发光二极管器件制造方法的一个实施例,可以改善电极性能。如图2所示,为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的一个实施例的流程示意图。

[0067] 所述有机发光二极管器件制造方法,包括:

[0068] 步骤701:形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层;

[0069] 步骤703:利用转化液处理所述阴极层,在所述阴极层上形成自修复转化膜;所述转化液中包括低价态过渡金属酸根盐;可选的,所述过渡金属包括钒、锰、铬中的至少一种;所述转化液的成分包括偏钒酸盐、偏铬酸盐或锰酸盐中的至少一种;可选的,这里的利用转化液处理可以采用喷雾方式来实现;

[0070] 步骤704:利用氧化剂溶液处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐

转化为最高价态过渡金属酸根盐,形成自修复膜;可选的,这里的利用氧化剂溶液处理可以采用喷雾方式来实现。

[0071] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过在所述阴极层上形成包含最高价态过渡金属酸根盐的自修复层,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。

[0072] 需要说明的是,上述实施例中重点描述了在阴极层上形成自修复膜的工艺步骤,实际上的有机发光二极管器件制造方法并不仅限于上述步骤,而是还可以包括其他工艺步骤。

[0073] 在一些可选实施方式中,所述有机发光二极管器件制造方法还可包括:

[0074] 步骤702:对所述阴极层进行清洗,即,对于一些纯度不高的金属材料进行清洗处理,以进一步提高阴极的纯度和洁净度。在某些下,当金属材料本身纯度和洁净度较高时,可以省略该清洗步骤。

[0075] 在一些可选实施方式中,所述有机发光二极管器件制造方法还包括:

[0076] 步骤705:在所述自修复膜上形成防水层,从而进一步确保了阴极层的防水防氧化。

[0077] 本发明实施例还提供了一种有机发光二极管器件制造方法的另一个实施例,可以改善电极性能。如图3所示,为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的另一个实施例的流程示意图。

[0078] 所述有机发光二极管器件制造方法,包括:

[0079] 步骤801:形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层;

[0080] 步骤802:利用碳酸钠的乙醇-水溶液处理所述阴极层,其中,乙醇与水的体积比为1:4-1:3,碳酸钠的浓度为8-10g/L;处理方式为超声清洗,处理时间为3-5min,处理温度为23-30℃;可选的,可将阴极层浸没于Na₂CO₃的乙醇-水溶液中,以使所述溶液能够更好地处理该阴极层;可选的,所述阴极层为铝合金。

[0081] 步骤803:利用去离子水冲洗所述阴极层,并干燥处理2-3min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0082] 步骤804:利用硝酸(HNO₃)对所述阴极层表面进行活化处理,硝酸质量分数为10%-15%。

[0083] 步骤805:将清洗后的所述阴极层放入转化液中,水浴保证处理过程中温度为20-30℃,处理时间为5-8min,制备过程中添加聚天冬氨酸钠进行辅助成膜,从而在所述阴极层上形成自修复转化膜;所述转化液的成分包括:氟硼酸0.2-0.4g/L、氟锆酸钾1.5-3g/L、硼酸0.2-0.4g/L和偏钒酸钠3-5g/L,并利用氨水和硝酸将pH值调节至4.0-5.0,所述聚天冬氨酸钠浓度为0.4-1g/L。

[0084] 具体地,氟锆酸钾为成膜主盐,作为水解过程中的Zr源,用于形成Zr-O-Al交联膜层;偏钒酸钠作为高价V的原料,当pH增大时,在聚天冬氨酸的作用下均匀的分布于网状结构中;聚天冬氨酸:具有多羟基结构,可在铝合金表面发生络合及螯合作用,改变氟锆酸钾的沉积模式,提升有效成分之间的结合力,最终形成结构紧密的有机无机交联网络结构;聚

天冬氨酸是良好的缓蚀剂,不光对铝合金具有防腐作用,也可以用于钢铁、铜及铜合金的防腐;硼酸在水溶液中呈现弱酸性,作为反应的催化剂,也叫作促进剂,能够加速水解反应的进行,缩短反应时间;氟硼酸与硼酸一起作为促进剂,呈现强酸性,可以调节pH,也可以与硼酸一起作为缓冲剂,维持溶液pH稳定。

[0085] 步骤806:利用去离子水冲洗形成有所述自修复转化膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0086] 这里制备得到自修复转化膜是有机无机复合网状膜层,其中Zr-O-Al交联膜层起到防腐保护的作用,均匀分布的最高价V起到修复填补的作用;具体地:

[0087] Zr-O-Al交联膜层的形成(防腐层):铝合金基底在溶液处理过程中,与溶液中的氟锆酸根形成原电池,发生析氢或者吸氧反应,引起溶液中局部pH的升高,在局部环境中水解形成 $Zr(OH)_4$ 和 $Al(OH)_3$ 。两种氢氧化物在高温烘烤下脱水成键形成Zr-O-Al交联膜层,是良好的耐腐蚀层,能够避免阴极直接与水汽氧气接触。

[0088] 高价V网状结构的形成(修复层):反应过程中聚天冬氨酸在铝合金基底上发生吸附,并主要和氟锆酸根发生络合反应,聚天冬氨酸与Zr发生络合反应生成Zr-O键并在烘烤过程通过Zr-O连接发生交联聚合,形成网状结构。同时,在溶液中局部pH增大的过程中,溶液中的V大多以 $VO(OH)_3$ 、 $VO_2(OH)_2$ 等复合氧化物存在,由于聚天冬氨酸的存在而均匀的分布于网状结构中。

[0089] 步骤807:利用双氧水作为氧化剂,处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,即保证复合膜中钒的价态处于最高价,从而形成自修复膜;所述双氧水浓度为1.5-6g/L,双氧水pH值为5.0-6.0,浸泡时间为2-4min,浸泡温度为23-30℃。

[0090] 经过处理后,V均以最高价形式存在于膜层结构中,实现了网状氧化膜体系的构筑。当膜层下铝合金与水汽氧气发生腐蚀时,由于平衡体系受到破坏,高价态V会通过腐蚀介质进入微孔发生聚合和二次保护,通过氧化还原反应使基体发生再钝化,修补腐蚀点位,提升阴极平整度,维持阴极膜面间的良好稳定性。

[0091] 步骤808:利用去离子水冲洗形成有所述自修复膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0092] 至此,Zr-O-Al交联膜层和高价V网状结构这两种有效成分均有序均匀分布于网状结构中,二者的结合既可以有效防腐,又可以在腐蚀后实现修复,相辅相成,能够有效地提升有机发光二极管使用寿命。

[0093] 步骤809:利用包含全氟硅烷的乙醇溶液处理所述自修复膜(可选的,将形成有自修复膜的阴极层浸没于全氟硅烷(PFAS)的乙醇溶液中),形成防水层;所述全氟硅烷的质量分数为0.1-10%(优选为1%);处理时间为1-2h,处理温度为20-40℃;这样,在自修复层表面进行微量有机物疏水处理后而形成的防水层,进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。

[0094] 步骤810:干燥处理形成有所述防水层的阴极层,处理时间为5-8min,处理温度为80-90℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0095] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过在用于制作阴极层的阴极层上形成包含最高价态过渡金属酸根盐的自修复膜,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。具体地,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过转化液浸渍处理,获得了自修复膜,增强了铝合金阴极的工作稳定性;进一步地,自修复膜上方的防水层,又进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。相对于其他有机发光二极管器件装置利用多层结构膜或封装膜来获得防水的效果,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,在防水的同时还实现了铝合金阴极的稳定,同时还能保持有机发光二极管器件的整体厚度较薄。

[0096] 针对本发明实施例中自修复层能增强铝合金阴极的抗腐蚀能力,而且V(钒)为自修复过程作用物,以下数据可以说明:

[0097] 表1 3%NaCl溶液电化学腐蚀测试结果

[0098]

样品	电化学腐蚀电位 (V)	电化学腐蚀电流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
普通锆转化膜	-1.76	0.745
本发明自修复层	-0.52	0.011

[0099] 与在阴极层上形成普通锆转化膜相比,本发明实施例的电化学腐蚀电位明显降低,相应的电化学腐蚀电流也随之降低,说明本发明实施例中自修复层可以有效的实现铝合金阴极的防腐蚀。

[0100] 表2电化学阻抗测试结果

[0101]

样品	表面层电容 ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	表面层电阻 ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	扩散层电阻 ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
普通锆转化膜	$1.87\cdot 10^{-7}$	$2.45\cdot 10^3$	$3.48\cdot 10^{-4}$
本发明转化膜	$2.06\cdot 10^{-6}$	$9.84\cdot 10^3$	$1.97\cdot 10^{-3}$

[0102] 与在阴极层上形成普通锆转化膜相比,本发明实施例的自修复层的阻抗值及表层电容值明显提升,说明膜层耐腐蚀性能明显增加,表层电容的增加也说明本发明实施例的膜层的纹路较多,这是由于聚天冬氨酸形成了良好的网状结构。

[0103] 表3本发明自修复层通过盐水加速腐蚀后的表面元素分析

[0104]

主要元素	未处理	2天	4天	6天
Al	85.62	70.14	69.52	68.05
V	7.52	10.87	14.54	15.13

[0105] 对表面的元素进行了分析,在处理过程中,Al元素含量开始降低明显,随后趋于稳定;V元素的含量逐步增加也趋于稳定。其中,在第2天时,Al腐蚀严重;在第4天,Al的腐蚀过程随着V元素的增加慢慢降低,到最后腐蚀基本停止了,V元素的增加对Al的自修复和抗腐蚀作用明显。结合图6a和6b所示,可以看出缺陷点位平整度明显提高,可知V是自修复的作用成分。同时,上述变化趋势也与自修复原理也是一致的。

[0106] 本发明实施例中的V(钒)作为膜层的自修复有效成分,是过渡金属元素,元素周期

表中的位置为：第四周期VB族，当其位于高价态时，具有很强的氧化能力，能够氧化阴极铝合金，修复缺陷点位，紧邻的第四周期元素Cr（铬）、Mn（锰）也具有类似的化学性质。

[0107] 本发明实施例还提供了一种有机发光二极管器件制造方法的又一个实施例，可以改善电极性能。如图4所示，为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的又一个实施例的流程示意图。

[0108] 所述有机发光二极管器件制造方法，包括：

[0109] 步骤901：形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层；

[0110] 步骤902：利用碳酸钠的乙醇-水溶液处理所述阴极层，其中，乙醇与水的体积比为1:4-1:3，碳酸钠的浓度为8-10g/L；处理方式为超声清洗，处理时间为3-5min，处理温度为23-30℃；可选的，可将阴极层浸没于Na₂CO₃的乙醇-水溶液中，以使所述溶液能够更好地处理该阴极层；可选的，所述阴极层为铝合金。

[0111] 步骤903：利用去离子水冲洗所述阴极层，并干燥处理2-3min，干燥温度为100-110℃；可选的，所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的，在一些情况下，除了采用鼓风干燥箱进行干燥外，也可以采用室温干燥。

[0112] 步骤904：利用硝酸（HNO₃）对所述阴极层表面进行活化处理，硝酸质量分数为10%-15%。

[0113] 步骤905：将清洗后的所述阴极层放入转化液中，水浴保证处理过程中温度为20-30℃，处理时间为5-8min，制备过程中添加聚天冬氨酸钠进行辅助成膜，从而在所述阴极层上形成自修复转化膜；所述转化液的成分包括：氟硼酸0.2-0.4g/L、氟锆酸钾1.5-3g/L、硼酸0.2-0.4g/L和重铬酸钾2.4-4g/L，并利用氨水和硝酸将pH值调节至4.0-5.0，所述聚天冬氨酸钠浓度为0.4-1g/L。

[0114] 具体地，氟锆酸钾为成膜主盐，作为水解过程中的Zr源，用于形成Zr-O-Al交联膜层；重铬酸钾作为高价Cr的原料，当pH增大时，在聚天冬氨酸的作用下均匀的分布于网状结构中；聚天冬氨酸：具有多羟基结构，可在铝合金表面发生络合及螯合作用，改变氟锆酸钾的沉积模式，提升有效成分之间的结合力，最终形成结构紧密的有机无机交联网络结构；聚天冬氨酸是良好的缓蚀剂，不光对铝合金具有防腐作用，也可以用于钢铁、铜及铜合金的防腐；硼酸在水溶液中呈现弱酸性，作为反应的催化剂，也叫作促进剂，能够加速水解反应的进行，缩短反应时间；氟硼酸与硼酸一起作为促进剂，呈现强酸性，可以调节pH，也可以与硼酸一起作为缓冲剂，维持溶液pH稳定。

[0115] 步骤906：利用去离子水冲洗形成有所述自修复转化膜的阴极层，并干燥处理10-15min，干燥温度为100-110℃；可选的，所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的，在一些情况下，除了采用鼓风干燥箱进行干燥外，也可以采用室温干燥。

[0116] 这里制备得到自修复转化膜是有机无机复合网状膜层，其中Zr-O-Al交联膜层起到防腐保护的作用，均匀分布的最高价Cr起到修复填补的作用；具体地：

[0117] Zr-O-Al交联膜层的形成（防腐层）：铝合金基底在溶液处理过程中，与溶液中的氟锆酸根形成原电池，发生析氢或者吸氧反应，引起溶液中局部pH的升高，在局部环境中水解形成Zr(OH)₄和Al(OH)₃。两种氢氧化物在高温烘烤下脱水成键形成Zr-O-Al交联膜层，是良好的耐腐蚀层，能够避免阴极直接与水汽氧气接触。

[0118] 高价Cr网状结构的形成（修复层）：反应过程中聚天冬氨酸在铝合金基底上发生吸

附,并主要和氟锆酸根发生络合反应,聚天冬氨酸与Zr发生络合反应生成Zr-O键并在烘烤过程通过Zr-O连接发生交联聚合,形成网状结构。同时,在溶液中局部pH增大的过程中,溶液中的Cr由于聚天冬氨酸的存在而均匀的分布于网状结构中。

[0119] 步骤907:利用双氧水作为氧化剂,处理所述自修复转化膜,使所述低价态过渡金属酸根盐转化为最高价态过渡金属酸根盐,即保证复合膜中Cr的价态处于最高价;所述双氧水浓度为0.5-2g/L,双氧水pH值为8.5-10(弱碱性),浸泡时间为2-4min,浸泡温度为23-30℃。

[0120] 经过处理后,Cr均以最高价形式存在于膜层结构中,实现了网状氧化膜体系的构筑。当膜层下铝合金与水汽氧气发生腐蚀时,由于平衡体系受到破坏,高价态Cr会通过腐蚀介质进入微孔发生聚合和二次保护,通过氧化还原反应使基体发生再钝化,修补腐蚀点位,提升阴极平整度,维持阴极膜面间的良好稳定性。

[0121] 步骤908:利用去离子水冲洗形成有所述自修复膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0122] 至此,Zr-O-Al交联膜层和高价Cr网状结构这两种有效成分均有序均匀分布于网状结构中,二者的结合既可以有效防腐,又可以在腐蚀后实现修复,相辅相成,能够有效地提升有机发光二极管使用寿命。

[0123] 步骤909:利用包含全氟硅烷的乙醇溶液处理所述自修复膜(可选的,将形成有自修复膜的阴极层浸没于全氟硅烷(PFAS)的乙醇溶液中),形成防水层;所述全氟硅烷的质量分数为0.1-10%(优选为1%);处理时间为1-2h,处理温度为20-40℃;这样,在自修复层表面进行微量有机物疏水处理后而形成的防水层,进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。

[0124] 步骤910:干燥处理形成有所述防水层的阴极层,处理时间为5-8min,处理温度为80-90℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0125] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过在用于制作阴极层的阴极层上形成包含最高价态过渡金属酸根盐的自修复膜,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。具体地,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过转化液浸渍处理,获得了自修复膜,增强了铝合金阴极的工作稳定性;进一步地,自修复膜上方的防水层,又进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。相对于其他有机发光二极管器件装置利用多层结构膜或封装膜来获得防水的效果,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,在防水的同时还实现了铝合金阴极的稳定,同时还能保持有机发光二极管器件的整体厚度较薄。

[0126] 本发明实施例还提供了一种有机发光二极管器件制造方法的再一个实施例,可以改善电极性能。如图5所示,为本发明提供的有机发光二极管器件制作方法的再一个实施例的流程示意图。

[0127] 所述有机发光二极管器件制造方法,包括:

[0128] 步骤1001:形成层叠的阳极层、有机发光层和阴极层;

[0129] 步骤1002:利用碳酸钠的乙醇-水溶液处理所述阴极层,其中,乙醇与水的体积比

为1:4-1:3,碳酸钠的浓度为8-10g/L;处理方式为超声清洗,处理时间为3-5min,处理温度为23-30℃;可选的,可将阴极层浸没于 Na_2CO_3 的乙醇-水溶液中,以使所述溶液能够更好地处理该阴极层;可选的,所述阴极层为铝合金。

[0130] 步骤1003:利用去离子水冲洗所述阴极层,并干燥处理2-3min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0131] 步骤1004:利用硝酸(HNO_3)对所述阴极层表面进行活化处理,硝酸质量分数为10%-15%。

[0132] 步骤1005:将清洗后的所述阴极层放入转化液中,水浴保证处理过程中温度为20-30℃,处理时间为5-8min,制备过程中添加聚天冬氨酸钠进行辅助成膜,从而在所述阴极层上形成自修复转化膜;所述转化液的成分包括:氟硼酸0.2-0.4g/L、氟锆酸钾1.5-3g/L、硼酸0.2-0.4g/L和高锰酸钾2.6-4.3g/L,并利用氨水和硝酸将pH值调节至4.0-5.0,所述聚天冬氨酸钠浓度为0.4-1g/L。

[0133] 具体地,氟锆酸钾为成膜主盐,作为水解过程中的Zr源,用于形成Zr-O-Al交联膜层;高锰酸钾作为高价Mn的原料,当pH增大时,在聚天冬氨酸的作用下均匀的分布于网状结构中;聚天冬氨酸:具有多羟基结构,可在铝合金表面发生络合及螯合作用,改变氟锆酸钾的沉积模式,提升有效成分之间的结合力,最终形成结构紧密的有机无机交联网络结构;聚天冬氨酸是良好的缓蚀剂,不光对铝合金具有防腐作用,也可以用于钢铁、铜及铜合金的防腐;硼酸在水溶液中呈现弱酸性,作为反应的催化剂,也叫作促进剂,能够加速水解反应的进行,缩短反应时间;氟硼酸与硼酸一起作为促进剂,呈现强酸性,可以调节pH,也可以与硼酸一起作为缓冲剂,维持溶液pH稳定。

[0134] 步骤1006:利用去离子水冲洗形成有所述自修复转化膜的阴极层,并干燥处理10-15min,干燥温度为100-110℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0135] 这里制备得到自修复转化膜是有机无机复合网状膜层,其中Zr-O-Al交联膜层起到防腐保护的作用,均匀分布的最高价Mn起到修复填补的作用;具体地:

[0136] Zr-O-Al交联膜层的形成(防腐层):铝合金基底在溶液处理过程中,与溶液中的氟锆酸根形成原电池,发生析氢或者吸氧反应,引起溶液中局部pH的升高,在局部环境中水解形成 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。两种氢氧化物在高温烘烤下脱水成键形成Zr-O-Al交联膜层,是良好的耐腐蚀层,能够避免阴极直接与水汽氧气接触。

[0137] 高价Mn网状结构的形成(修复层):反应过程中聚天冬氨酸在铝合金基底上发生吸附,并主要和氟锆酸根发生络合反应,聚天冬氨酸与Zr发生络合反应生成Zr-O键并在烘烤过程通过Zr-O连接发生交联聚合,形成网状结构。同时,在溶液中局部pH增大的过程中,溶液中的Mn由于聚天冬氨酸的存在而均匀的分布于网状结构中。

[0138] 由于锰酸根在此步骤中不参与反应,因此无需再利用去离子水进行处理。

[0139] 经过处理后,Mn均以最高价形式存在于膜层结构中,实现了网状氧化膜体系的构筑。当膜层下铝合金与水汽氧气发生腐蚀时,由于平衡体系受到破坏,高价态Mn会通过腐蚀介质进入微孔发生聚合和二次保护,通过氧化还原反应使基体发生再钝化,修补腐蚀点位,提升阴极平整度,维持阴极膜面间的良好稳定性。

[0140] 至此,Zr-O-Al交联膜层和高价Mn网状结构这两种有效成分均有序均匀分布于网状结构中,二者的结合既可以有效防腐,又可以在腐蚀后实现修复,相辅相成,能够有效地提升有机发光二极管使用寿命。

[0141] 步骤1007:利用包含全氟硅烷的乙醇溶液处理所述自修复膜(可选的,将形成有自修复膜的阴极层浸没于全氟硅烷(PFAS)的乙醇溶液中),形成防水层;所述全氟硅烷的质量分数为0.1-10%(优选为1%);处理时间为1-2h,处理温度为20-40℃;这样,在自修复层表面进行微量有机物疏水处理而形成的防水层,进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。

[0142] 步骤1008:干燥处理形成有所述防水层的阴极层,处理时间为5-8min,处理温度为80-90℃;可选的,所述干燥处理可采用鼓风干燥箱。可选的,在一些情况下,除了采用鼓风干燥箱进行干燥外,也可以采用室温干燥。

[0143] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过在用于制作阴极层的阴极层上形成包含最高价态过渡金属酸根盐的自修复膜,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命。具体地,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,通过转化液浸渍处理,获得了自修复膜,增强了铝合金阴极的工作稳定性;进一步地,自修复膜上方的防水层,又进一步确保了铝合金阴极的防水防氧化。相对于其他有机发光二极管器件装置利用多层结构膜或封装膜来获得防水的效果,本发明实施例提供的有机发光二极管器件制造方法,在防水的同时还实现了铝合金阴极的稳定,同时还能保持有机发光二极管器件的整体厚度较薄。

[0144] 本发明实施例的第三个方面,提供了一种显示基板的一个实施例,可以改善电极性能。

[0145] 所述显示基板,包括如前所述有机发光二极管器件的任一实施例。

[0146] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的显示基板,通过在有机发光二极管器件的阴极层上形成自修复层,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命,从而提升了显示基板的发光效率和使用寿命。

[0147] 本发明实施例的第四个方面,提供了一种显示装置的一个实施例,可以改善电极性能。

[0148] 所述显示装置,其特征在于,包括如前所述显示基板。

[0149] 需要说明的是,本实施例中的显示装置可以为:电子纸、手机、平板电脑、电视机、笔记本电脑、数码相框、导航仪等任何具有显示功能的产品或部件。

[0150] 从上述实施例可以看出,本发明实施例提供的显示装置,通过在有机发光二极管器件的阴极层上形成自修复层,增强了阴极层的工作稳定性,能够极大的改善有机发光二极管器件电极失效问题,提升有机发光二极管器件的发光效率和使用寿命,从而提升了显示装置的发光效率和使用寿命。

[0151] 需要指出的是,在附图中,为了图示的清晰可能夸大了层和区域的尺寸。而且可以理解,当元件或层被称为在另一元件或层“上”时,它可以直接在其他元件上,或者可以存在中间的层。另外,可以理解,当元件或层被称为在另一元件或层“下”时,它可以直接在其他元件下,或者可以存在一个以上的中间的层或元件。另外,还可以理解,当层或元件被称为

在两层或两个元件“之间”时，它可以为两层或两个元件之间惟一的层，或还可以存在一个以上的中间层或元件。通篇相似的参考标记指示相似的元件。

[0152] 所属领域的普通技术人员应当理解：以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

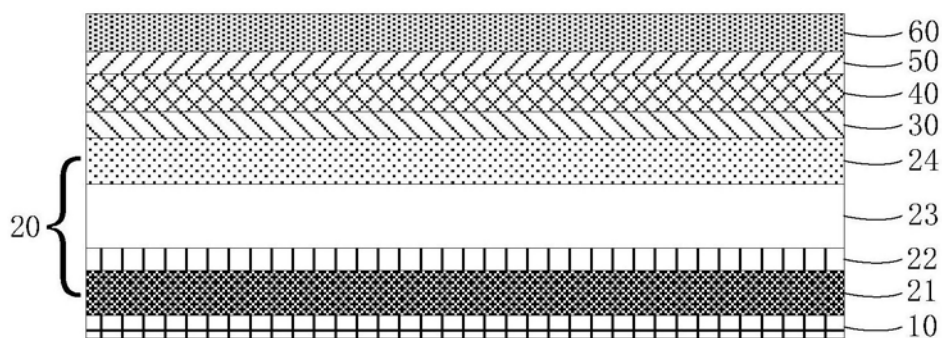


图1

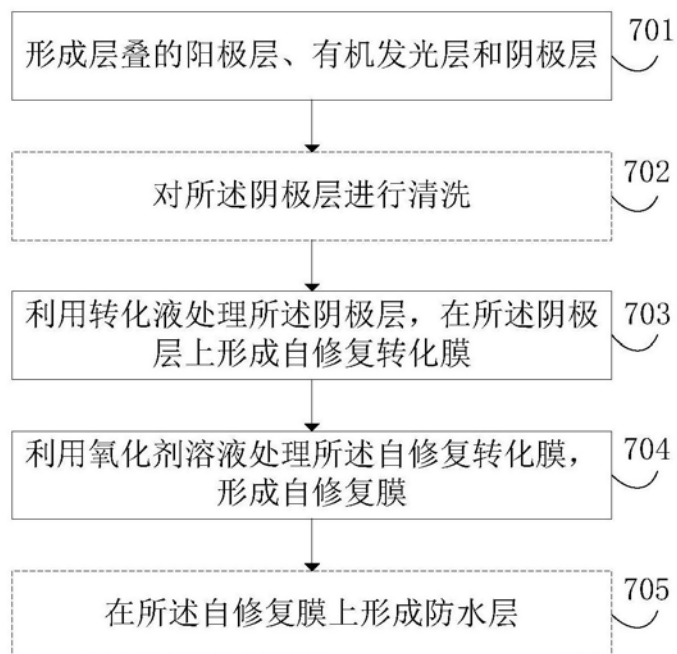


图2

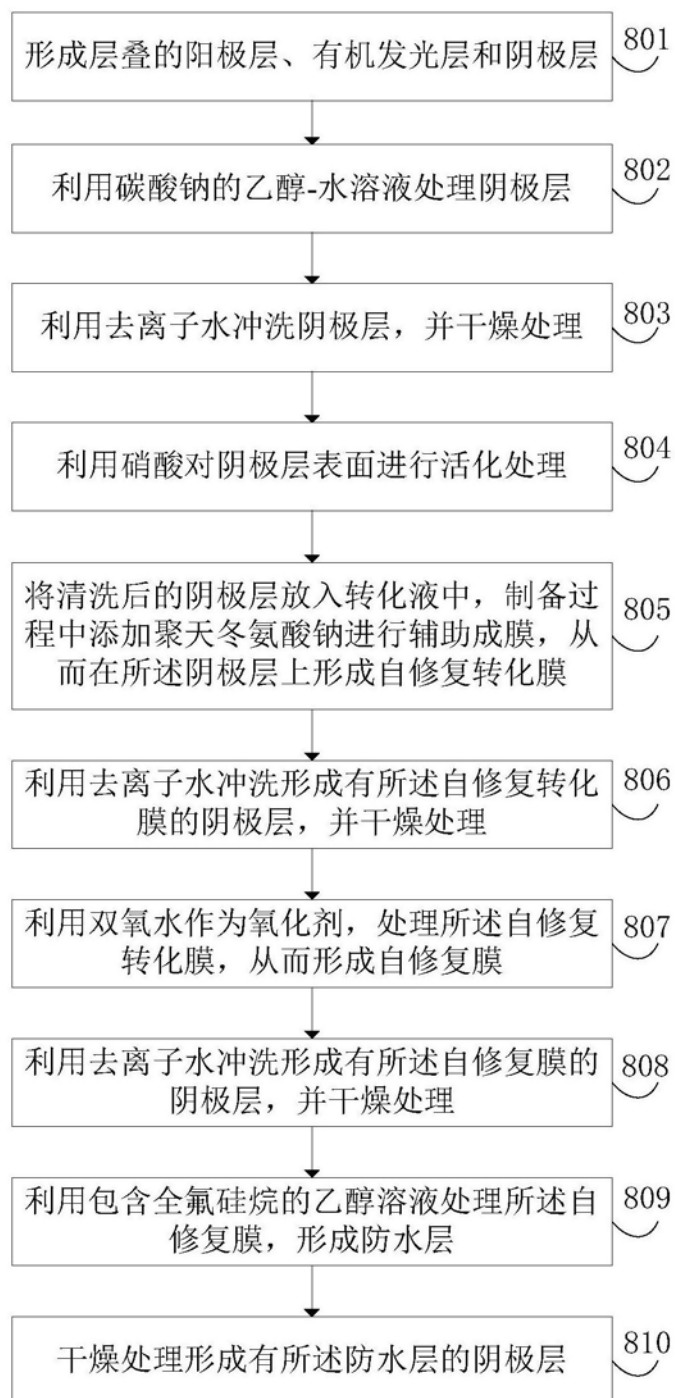


图3

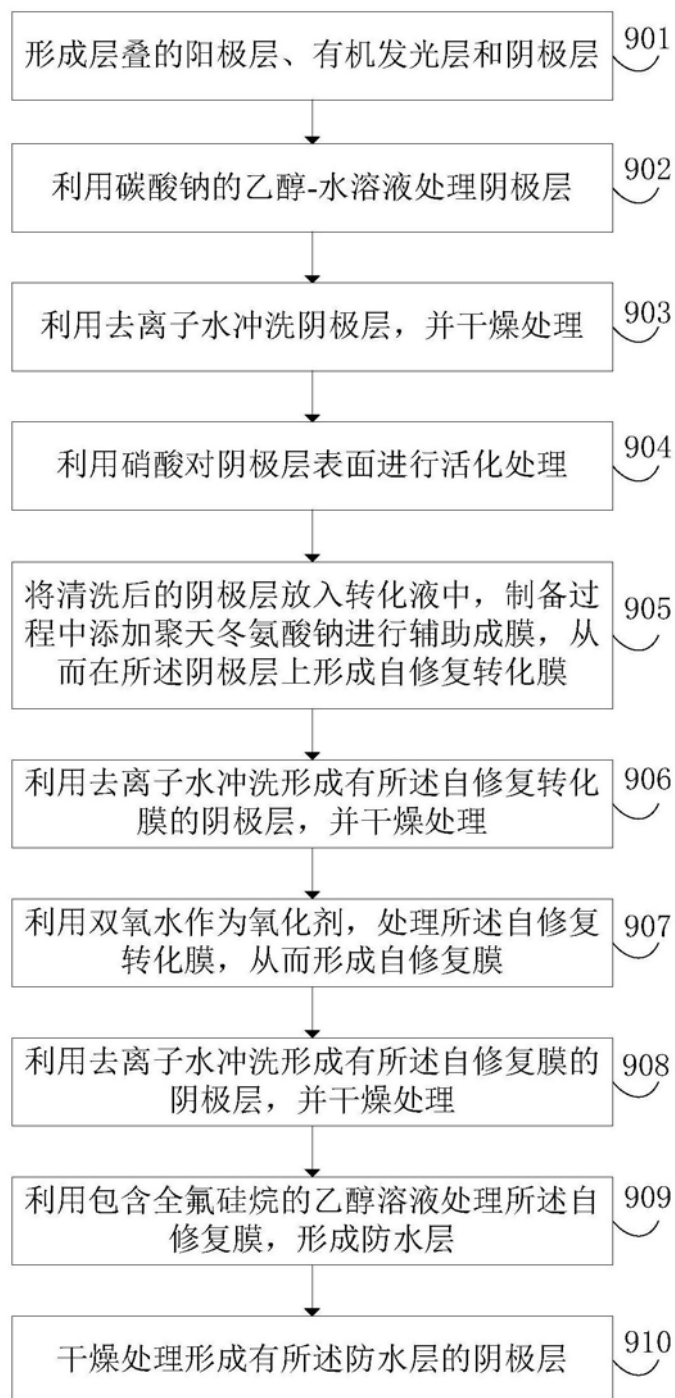


图4

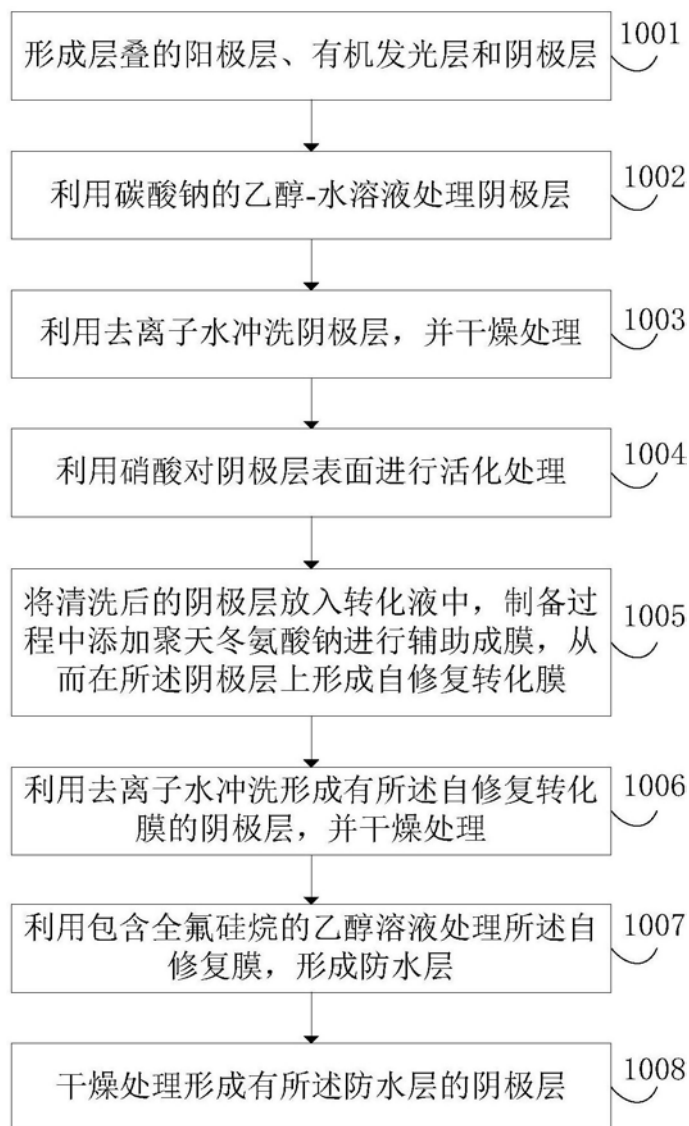


图5



图6a



图6b

专利名称(译)	有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置		
公开(公告)号	CN109994643A	公开(公告)日	2019-07-09
申请号	CN201810002961.4	申请日	2018-01-02
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 福州京东方光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 福州京东方光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 福州京东方光电科技有限公司		
[标]发明人	刘承俊 尹君垚 戴文勤		
发明人	刘承俊 尹君垚 戴文勤		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5221 H01L51/5253 H01L51/56 H01L51/52		
代理人(译)	李莎 李弘		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光二极管器件，包括层叠设置的阳极层、有机发光层和阴极层，所述阴极层在远离所述阳极层的一侧设置有自修复层，所述自修复层用于通过氧化还原反应对所述阴极层进行修复。本发明还公开了一种有机发光二极管器件制造方法、显示基板和显示装置。本发明提出的有机发光二极管器件及其制造方法、显示基板、显示装置，可改善电极性能。

