



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106450040 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610990546.5

(22)申请日 2016.11.10

(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 鄂尔多斯市源盛光电有限责任公司

(72)发明人 郑克宁

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243  
代理人 许静 刘伟

(51) Int. Cl.  
H01L 51/54(2006.01)  
H01L 51/56(2006.01)

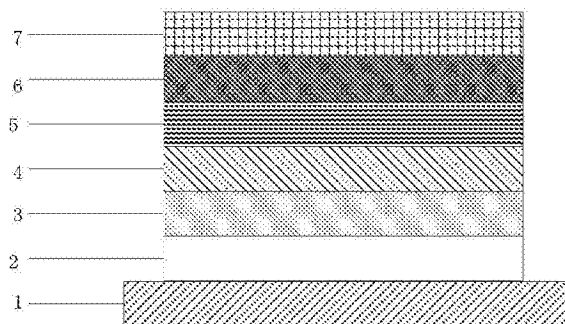
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

## (54)发明名称

一种有机发光二极管、其制备方法及显示装置

## (57)摘要

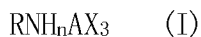
本发明涉及显示领域,特别涉及一种有机发光二极管,包括:相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的发光层,所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层,所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;所述有机金属卤化物钙钛矿材料能够与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ , LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ , HOMO $<-5.3\text{eV}$ 。由于有机金属卤化物钙钛矿材料与其他有机材料及无机材料均具有较好的相容性,因此可以有效的连接有机发光二极管中的阴极与其他有机材料层,避免两者由于受热等原因造成的剥离。而且,所述材料制成的缓冲层能级符合有机发光二极管的要求,较好的保证了有机发光二极管的发光性能。



1. 一种有机发光二极管,包括:相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的发光层,其特征在于,所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层,所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

所述有机金属卤化物钙钛矿材料与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ ,LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ ,HOMO $<-5.3\text{eV}$ 。

2. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征在于,所述有机金属卤化物钙钛矿材料如下式I所示:



其中R为烷基,n为1~3的整数,A为铅和锡中的一种或两种,X为卤素原子中的一种或两种。

3. 根据权利要求2所述的有机发光二极管,其特征在于,所述R为C1~C20的烷基。

4. 根据权利要求2所述的有机发光二极管,其特征在于,所述有机金属卤化物钙钛矿材料为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnI}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 。

5. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征在于,所述阳极与发光层之间依次设置空穴注入层和空穴传输层;所述发光层和阴极之间设置有电子传输层,所述阴极与电子传输层之间设置缓冲层。

6. 一种有机发光二极管的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供一衬底基板;

在所述衬底基板上制备阳极;

形成发光层;

制备缓冲层;所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

所述有机金属卤化物钙钛矿材料与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ ,LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ ,HOMO $<-5.3\text{eV}$ ;

制备阴极,得到有机发光二极管。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,制备所述缓冲层的方法为:

将化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 与卤化物在真空中共蒸镀,经退火后晶化完全,得到缓冲层;

其中R为烷基,n为1~3的整数,X为卤素原子中的一种或两种;所述卤化物为卤化铅和/或卤化锡。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 与卤化物的质量比为1:1~1:3。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述方法具体为:

提供一衬底基板;

在所述衬底基板上制备阳极;

在所述阳极上制备形成空穴注入层;

在所述空穴注入层上制备形成空穴传输层;

在所述空穴传输层上制备发光层;

在所述发光层上制备形成电子传输层;

在所述电子传输层上制备缓冲层;

制备阴极,得到有机发光二极管。

10. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求1~5任意一项所述的有机发光二极管。

## 一种有机发光二极管、其制备方法及显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及显示领域,特别涉及一种有机发光二极管、其制备方法及显示装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,有机发光二极管(OLED)显示器由于其具有自发光、广视角(达 $175^\circ$ 以上)、短反应时间( $1\mu\text{s}$ )、高发光效率、广色域、低工作电压(3-10V)、面板薄(厚度可小于 $1\mu\text{m}$ )、可制作大尺寸与可绕曲的面板及制程简单等特性,成为国内外非常热门的新兴平面显示器产品。

[0003] 最简单的OLED由阳极、发光层和阴极组成。一般的OLED由依次设置阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层及阴极组成。

[0004] 金属阴极和有机材料的性能差距较大,特别是热膨胀系数不同,表1是OLED阴极常用材料以及电子传输层常用材料的膨胀系数对比表,由表1可以看出,电子传输层的有机材料的膨胀系数大于阴极无机材料的膨胀系数。

[0005]

阴极常用材料名称	热膨胀系数 ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
Yb	25
Mg	26
LiF	33.4
Ag	19.5
电子传输层或者发光层常用材料	热膨胀系数 ( $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
8-羟基喹啉锂	200

[0006] 因此OLED在做信赖性测试如高温信赖性测试时,会在阴极和与阴极接触的有机材料层之间的界面处出现剥离或者卷曲。

[0007] 缺陷的产生就会影响载流子的注入,进而产生不可逆的破坏,因此驱动电压,寿命会受到影响。由于对彩色发光单元的影响程度不同会直接影响到白画面的亮度及色坐标,因此就会出现信赖性测试过程中白画面出现发黄,发青等,室温后不可恢复的现象。

### 发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种有机发光二极管,提高有机发光二极管中阴极与有机材料层之间的连接性能,避免阴极材料与其他有机材料层的界面处出现剥离或者卷曲。解决由有机发光二极管构成的显示面板在高温中出现白画面的发黄及发青现象。

[0009] 本发明公开了一种有机发光二极管,包括:相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的发光层,所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层,所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

[0010] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ ,LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ ,HOMO $<-5.3\text{eV}$ 。

[0011] 优选的,所述有机金属卤化物钙钛矿材料如下式I所示:

[0012]  $RN_nAX_3$  (I)

[0013] 其中R为烷基,n为1~3的整数,A为铅和锡中的一种或两种,X为卤素原子中的一种或两种。

[0014] 优选的,所述R为C1~C20的烷基。

[0015] 优选的,所述有机金属卤化物钙钛矿材料为 $C_3H_7NH_3SnICl_2$ 、 $C_4H_9NH_3PbBrCl_2$ 、 $C_5H_{11}NH_3SnI_2Cl$ 、 $C_3H_7NH_3SnCl_3$ 或 $C_6H_{13}NH_3PbIBr_2$ 。

[0016] 优选的,所述阳极与发光层之间依次设置空穴注入层和空穴传输层;所述发光层和阴极之间设置有电子传输层,所述阴极与电子传输层之间设置缓冲层。

[0017] 本发明公开了一种有机发光二极管的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 提供一衬底基板;

[0019] 在所述衬底基板上制备阳极;

[0020] 形成发光层;

[0021] 制备缓冲层;所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

[0022] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1eV$ ,LUMO大于 $-3.36eV$ ,HOMO $<-5.3eV$ ;

[0023] 制备阴极,得到有机发光二极管。

[0024] 优选的,制备所述缓冲层的方法为:

[0025] 将化合物 $RN_nX$ 与卤化物在真空中共蒸镀,经退火后晶化完全,得到缓冲层;

[0026] 其中R为烷基,n为1~3的整数,X为卤素原子中的一种或两种;所述卤化物为卤化铅和/或卤化锡。

[0027] 优选的,所述化合物 $RN_nX$ 与卤化物的质量比为1:1~1:3。

[0028] 优选的,所述方法具体为:

[0029] 提供一衬底基板;

[0030] 在所述衬底基板上制备阳极;

[0031] 在所述阳极上制备形成空穴注入层;

[0032] 在所述空穴注入层上制备形成空穴传输层;

[0033] 在所述空穴传输层上制备发光层;

[0034] 在所述发光层上制备形成电子传输层;

[0035] 在所述电子传输层上制备缓冲层;

[0036] 制备阴极,得到有机发光二极管。

[0037] 本发明还公开了一种显示装置,包括上述技术方案所述的有机发光二极管。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有机发光二极管,包括:相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的发光层,所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层,所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;所述有机金属卤化物钙钛矿材料能够与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1eV$ ,LUMO大于 $-3.36eV$ ,HOMO $<-5.3eV$ 。

[0039] 本发明采用有机金属卤化物钙钛矿材料作为缓冲层,由于有机金属卤化物钙钛矿材料是一种有机及无机的杂化材料,与其他有机材料及无机材料均具有较好的相容性,因此可以有效的连接有机发光二极管中的阴极与其他有机材料层,避免两者由于受热等原因

造成的剥离。而且,所述材料制成的缓冲层能级符合有机发光二极管的要求,较好的保证了有机发光二极管的发光性能。

#### 附图说明

[0040] 图1表示电子传输层加热前的原子力显微镜扫描图;

[0041] 图2表示金属阴极加热前的原子力显微镜扫描图;

[0042] 图3表示本发明实施例公开的一种有机发光二极管的结构示意图;

[0043] 图4表示本发明实施例公开的另外一种有机发光二极管的结构示意图;

[0044] 图5表示本发明制备有机发光二极管的流程图;

[0045] 图6表示本发明另外一种制备有机发光二极管的流程图;

[0046] 图7表示有机发光二极管的能级图。

[0047] 图示说明:

[0048] 1为阳极,2为空穴注入层,3为空穴传输层,4为发光层,5为电子传输层,6为缓冲层,7为阴极。

#### 具体实施方式

[0049] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0050] 现有的OLED由依次设置阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层及阴极组成。由界面处的原子力显微镜扫描图可以看出两者在界面处的差异,如图1和图2所示。

[0051] 本发明公开了一种有机发光二极管,如图3所示,包括:相对设置的阴极和阳极,以及位于阴极和阳极之间的发光层,所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层,所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

[0052] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ , LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ , HOMO $<-5.3\text{eV}$ 。

[0053] 在本发明中,由有机金属卤化物钙钛矿材料制成的缓冲层既亲和无机材料,也亲和有机材料,有效改善了有机/无机界面处的连接问题。本发明首次发现了该种材料作为缓冲层的应用。

[0054] 在本发明中,所述有机金属卤化物钙钛矿材料如下式I所示:

[0055]  $\text{RNH}_n\text{AX}_3$  (I)

[0056] 其中R为烷基,所述R优选为C1~C20的烷基;n为1~3的整数,即n为1、2或者3,A为铅和锡中的一种或两种,X为卤素原子中的一种或两种。

[0057] 所述钙钛矿化合物可以为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 。

[0058] 式I所示的化合物是具有钙钛矿结构的自组装晶体,该材料具有合适的能带结构。其种,有机链段、铅或锡原子、以及卤素原子分别占据钙钛矿晶格的三个位置(称为A、B、X位置),由此构成三维立体结构,拥有较好的结晶度。有机链段中的烷基链可以和有机材料层具有较好的结合;有机链段的氨基以及卤素原子能够与阴极金属形成更好的结合界面。式I

所示的化合物可以减缓高温对分子扰动的影响,在做温度依赖性测试时,可以依靠其有机链段的扭动避免与其接触的界面发生损坏,避免有机层与无机层之间发生剥离。

[0059] 进一步的,本发明的有机发光二极管还设置有空穴注入层、空穴传输层及电子传输层。所述阳极与发光层之间依次设置空穴注入层和空穴传输层;所述发光层和阴极之间设置有电子传输层,所述阴极与电子传输层之间设置缓冲层。如图4所示,即阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、缓冲层、阴极依次设置。

[0060] 所述阳极优选为ITO电极,所述阳极的厚度优选为5nm~1000nm,更优选为100nm~300nm。

[0061] 所述空穴传输层的材料优选为(9,9-二辛基芴)-(4,4'-N-异丁基苯-二苯胺)共聚物(TFB)、聚合物三苯基二胺衍生物(poIy-TPD),N,N'-二苯基-N,N'-( $\alpha$ -萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPD)和N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)中的任意一种。

[0062] 所述空穴注入层的材料优选为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)。

[0063] 所示发光层的材料优选为有机高分子发光材料,如聚对苯乙炔、10-羟基喹啉铍,8-羟基喹啉锂等。

[0064] 电子传输层的材料优选为金属配合物(如8-羟基喹啉锂)、1,3,4-恶二唑或者1,2,4-三唑。

[0065] 所述阴极优选为Al、LiF/Al、Ca、Ba、Ca/Al、Ag中的一种或多种。

[0066] 本发明公开了一种有机发光二极管的制备方法,如图5所示包括以下步骤:

[0067] 提供一衬底基板;

[0068] 在所述衬底基板上制备阳极;

[0069] 形成发光层;

[0070] 制备缓冲层;所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;

[0071] 所述缓冲层与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ ,

[0072] LUMO大于 $-3.36\text{eV}$ ,HOMO $<-5.3\text{eV}$ ;

[0073] 制备阴极,得到有机发光二极管。

[0074] 本发明对于阳极、发光层及阴极的制作方法没有特殊限制,按照本领域技术人员熟知的方式进行制备即可。

[0075] 所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成,所述有机金属卤化物钙钛矿材料优选如式I所示: $\text{RNH}_n\text{AX}_3$  (I)

[0076] 其中R为烷基,所述R优选为C1~C20的烷基;n为1~3的整数,A为铅或者锡中的一种或两种,X为卤素原子中的一种或两种。

[0077] 所述钙钛矿化合物可以为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 。

[0078] 所述有机金属卤化物钙钛矿材料为式I所示化合物时,其制备方法优选为:

[0079] 将化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 与卤化物在真空中共蒸镀,经退火后晶化完全,得到缓冲层;

[0080] 其中R为烷基,n为1~3的整数,X为卤素原子中的一种或两种;所述卤化物为卤化铅和/或卤化锡。

[0081] 所述化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 中,R优选为C1~20的烷基,n优选为3,所述化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 优选为

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 或者 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{I}$ 。所述化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 的蒸镀温度优选为 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 。

[0082] 所述卤化物可以为氯化铅、溴化铅、碘化铅氯化锡、溴化锡、或者碘化锡。所述卤化铅或卤化锡的蒸镀温度优选为 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 。所述化合物 $\text{RNH}_n\text{X}$ 与卤化物的质量比优选为 $1:1\sim 1:3$ 。

[0083] 所述蒸镀过程中,真空度 $<10^{-5}\text{Pa}$ ,蒸镀速率优选为 $1\sim 3\text{A/s}$ 。

[0084] 所述方法制备的缓冲层,杂质缺陷少,结构致密,表面均匀。

[0085] 进一步的,本发明的有机发光二级管还包括空穴注入层、空穴传输层、电子传输层,如图6所示,具体方法为:

[0086] 提供一衬底基板;

[0087] 在所述衬底基板上制备阳极;

[0088] 在所述阳极上制备形成空穴注入层;

[0089] 在所述空穴注入层上制备形成空穴传输层;

[0090] 在所述空穴传输层上制备发光层;

[0091] 在所述发光层上制备形成电子传输层;

[0092] 在所述电子传输层上制备缓冲层;所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成;所述缓冲层与有机材料及无机材料相容,并且带隙 $<3.1\text{eV}$ , $\text{LUMO}$ 大于 $-3.36\text{eV}$ , $\text{HOMO}$  $<-5.3\text{eV}$ ;

[0093] 制备阴极,得到有机发光二极管。

[0094] 图7为有机发光二级管的能级图。由该能级图可以看出,有机卤化物钙钛矿材料制成的缓冲层满足能级的要求。

[0095] 根据有机发光二级管的性能,还可以添加其他层级结构,如在空穴传输层和发光层之间设置电子阻挡层,在阴极上设置阴极覆盖层等。

[0096] 本发明还公开了一种显示装置,包括上述的有机发光二极管。由于发光层选用的材料不同,有机发光二极管发出光也表现出不同的颜色,多种颜色配合使显示装置表现白画面。对显示装置进行高温信赖性测试时,本发明的有机发光二极管避免了有机材料层与阴极之间出现剥离的缺陷,从而避免了显示装置的白画面出现发黄、发青等不可恢复的色偏现象,大幅度提升良率。

[0097] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0098] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

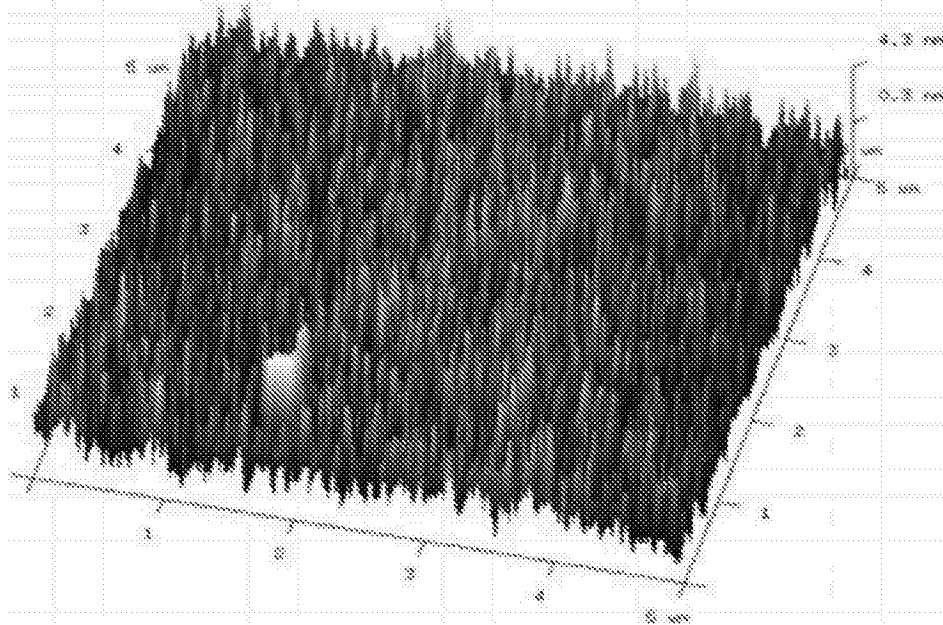


图1

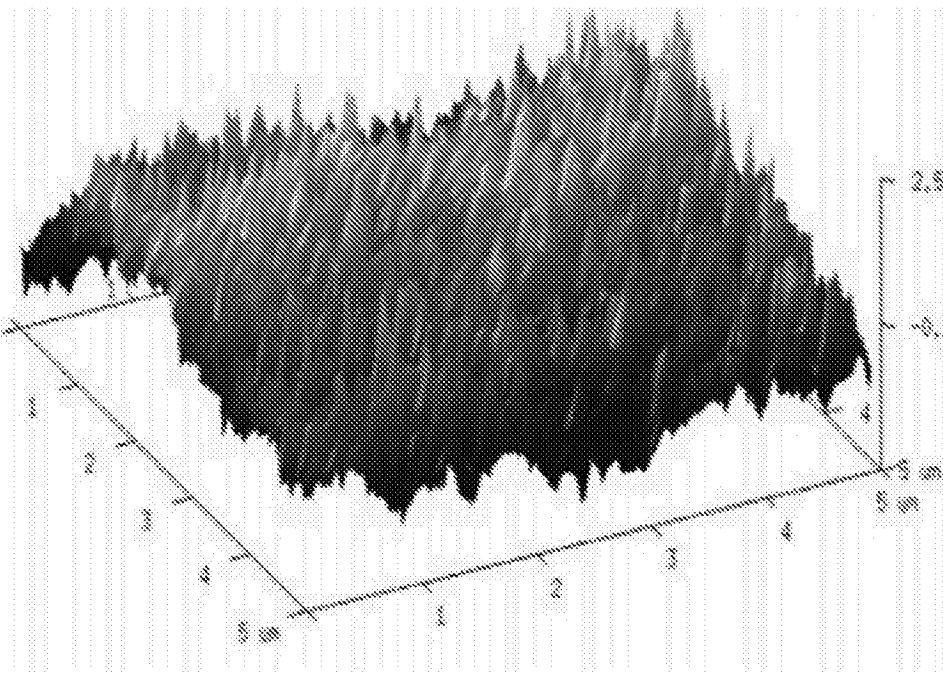


图2

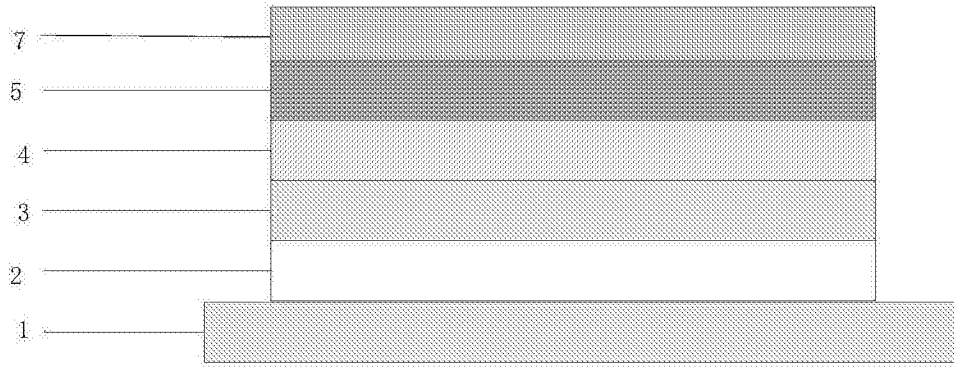


图3

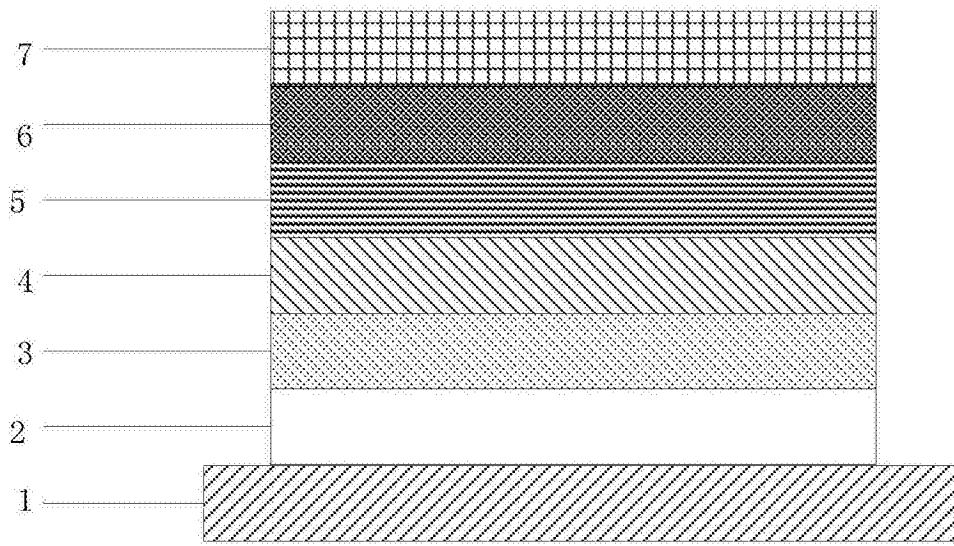


图4

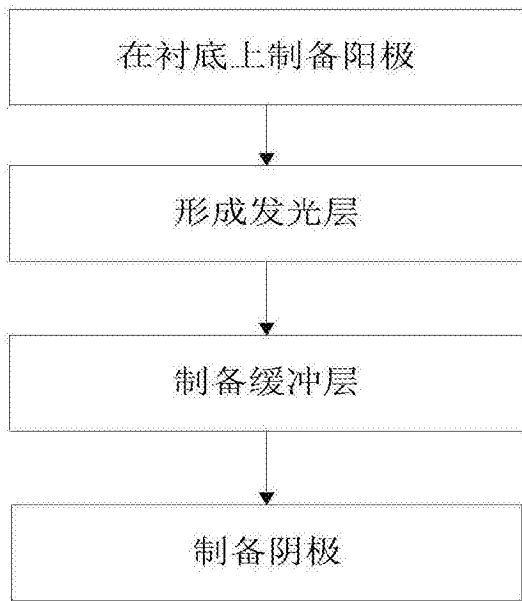


图5

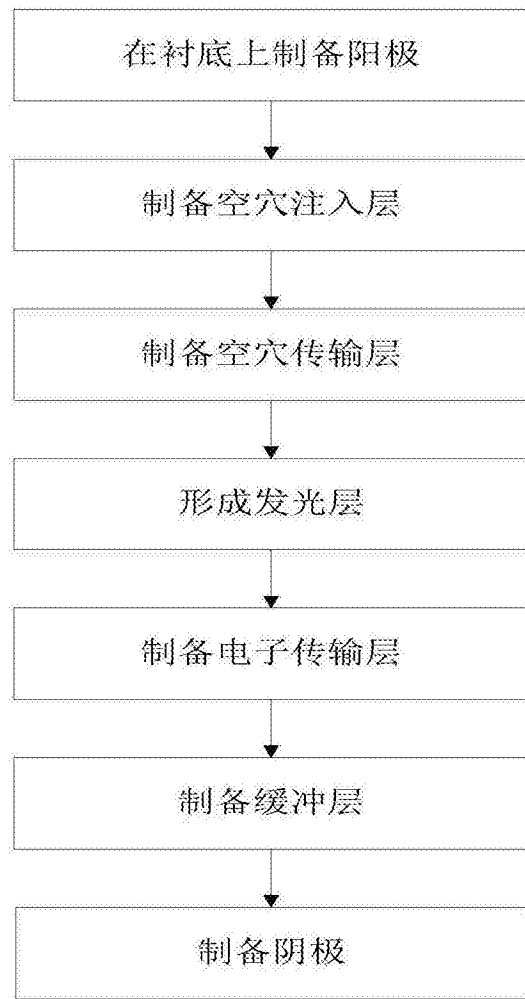


图6

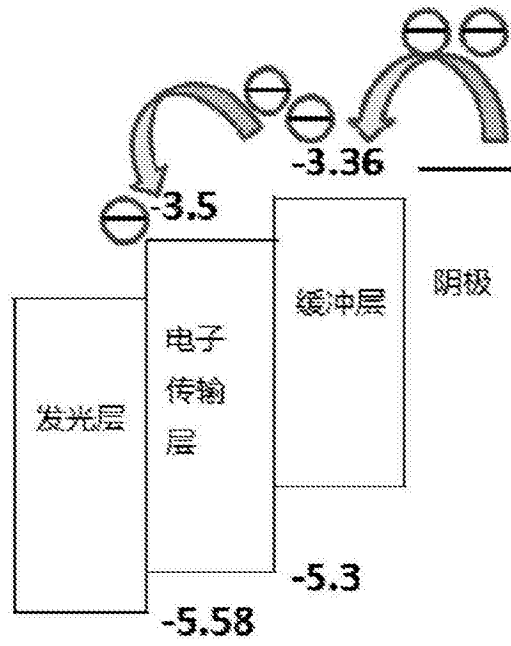


图7

专利名称(译)	一种有机发光二极管、其制备方法及显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN106450040A</a>	公开(公告)日	2017-02-22
申请号	CN201610990546.5	申请日	2016-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 鄂尔多斯市源盛光电有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 鄂尔多斯市源盛光电有限责任公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 鄂尔多斯市源盛光电有限责任公司		
[标]发明人	郑克宁		
发明人	郑克宁		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0077 H01L51/56		
代理人(译)	许静 刘伟		
其他公开文献	CN106450040B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及显示领域，特别涉及一种有机发光二极管，包括：相对设置的阴极和阳极，以及位于阴极和阳极之间的发光层，所述阴极靠近发光层的一侧设置有缓冲层，所述缓冲层由有机金属卤化物钙钛矿材料制成；所述有机金属卤化物钙钛矿材料能够与有机材料及无机材料相容，并且带隙  $< 3.1\text{eV}$ , LUMO 大于  $-3.36\text{eV}$ , HOMO  $< -5.3\text{eV}$ 。由于有机金属卤化物钙钛矿材料与其他有机材料及无机材料均具有较好的相容性，因此可以有效的连接有机发光二极管中的阴极与其他有机材料层，避免两者由于受热等原因造成的剥离。而且，所述材料制成的缓冲层能级符合有机发光二极管的要求，较好的保证了有机发光二极管的发光性能。

