



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109920924 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910180380.4

(22)申请日 2019.03.11

(71)申请人 香港中文大学(深圳)

地址 518000 广东省深圳市龙岗区龙城街
道龙翔大道2001号

(72)发明人 官志强 张昭宇 黎小蒙 李波波
方铉

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李进

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

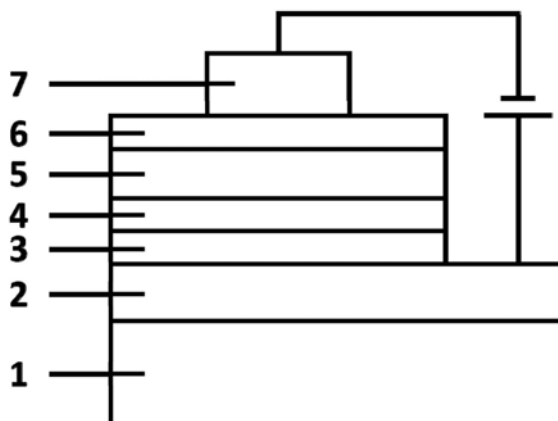
权利要求书3页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其
制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其制备方法,所述二维钙钛矿材料的通式为 A_2PbX_4 ,其中,X为卤族元素,A为有机胺基团。该二维钙钛矿材料,由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成,可以有效阻止水汽渗入无机正八面体,从而防止钙钛矿发生水解,增强钙钛矿在潮湿环境内的稳定性。由该二维钙钛矿材料制备的单一发光层所制备的白光LED器件,相比红+绿+蓝三色或蓝+黄双色组合而成的白光LED,单一发光层具有制备简单、价格低廉、颜色稳定等优势。



1. 一种二维钙钛矿材料,其特征在于,所述二维钙钛矿材料的通式为 A_2PbX_4 ,其中,X为卤族元素,A为有机胺基团。

2. 根据权利要求1所述的二维钙钛矿材料,其特征在于,所述X包括Cl、Br、I、F中的一种或者几种的组合;

优选的,所述X包括Cl和Br;

更优选的,所述Cl和Br的比例为1:1。

3. 根据权利要求1所述的二维钙钛矿材料,其特征在于,所述有机胺包括酰胺、醇胺、脂环胺、芳香胺、脂肪胺和萘系胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述脂肪胺包括一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、叔丁胺、癸胺、二甲胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、十二胺、三甲胺、三丙胺、正丁胺、己胺、十六胺、一乙胺、异丙胺、二正丁胺、2-乙基己胺、十八胺、二乙胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、二硬脂胺、三乙胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、三辛胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,4-丁二胺和1,10-癸二胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述醇胺包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、3-丙醇胺、一异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和N,N-二乙基乙醇胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述酰胺包括甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、己内酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述脂环胺包括三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺、六亚甲基亚胺、三亚乙基二胺、环乙烯亚胺和环己胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述芳香胺包括苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺和3,5-二甲基苯胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述萘系胺包括1-萘胺、2-萘胺、S酸、萘二胺和邻苯二甲酰亚胺中的一种或者几种的组合;

优选的,所述有机胺包括一元胺和二元胺中的一种或者两种的组合;

优选的,所述有机胺的碳原子数为2~18个,更优选为4~14个。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的二维钙钛矿材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将有机基溴化胺与氯化铅混合,制备得到该二维钙钛矿的发光材料。

5. 一种发光层,由权利要求1-3任一项所述的二维钙钛矿材料制备而成。

6. 根据权利要求5所述的发光层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将所述二维钙钛矿材料溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液,或将所述二维钙钛矿与聚合物混合溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液;再将所述前驱体溶液涂布成膜,对所得膜进行加热退火处理,得到该发光层;

优选的,所述涂布采用旋涂工艺;

优选的,所述聚合物选自聚氧化乙烯、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]、聚(9-乙烯基咔唑)中的任意一种;

优选的,所述二维钙钛矿材料与所述聚合物的质量比为100:30~100:1,更优选为100:20~100:5;

优选的,所述退火的温度为90~120℃,更优选的,所述退火的温度为100~110℃;

优选的,所述有机溶剂包括二甲基亚砷和二甲基甲酰胺中的任意一种;

优选的,所述前驱体的质量浓度为2%~20%,更优选为5%~15%。

7. 一种LED器件,其特征在于,包括依次连接的衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、如权利要求5所述的发光层、电子传输层和阴极层;

优选的,所述空穴注入层由3,4-聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐混合而成;

优选的,所述空穴传输层选自聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]或聚(9-乙烯基咔唑)中的一种;

优选的,所述空穴传输层的前驱体溶液的制备方法,包括以下步骤:将聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]或聚(9-乙烯基咔唑)溶解于氯苯溶剂中,更优选的,所述前驱体溶液的浓度优选为4~10mg/ml;

优选的,所述的阳极层的厚度为50~500nm,更优选为100~200nm;

优选的,所述的阳极层的方阻为5~20Ω,更优选为6~10Ω;

优选的,所述的空穴注入层的厚度为10~100nm,更优选为30~60nm;

优选的,所述的空穴传输层的厚度为10~100nm,更优选为20~50nm;

优选的,所述的发光层的厚度为10~200nm,更优选为30~100nm;

优选的,所述的电子传输层的厚度为10~100nm,更优选为30~50nm;

优选的,所述的阴极层的厚度为50~500nm,更优选为80~150nm;

优选的,所述电子传输层的材料选自1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯、三[2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基]硼烷和4,6-双(3,5-二(4-吡啶)基苯基)-2-甲基嘧啶中的任意一种;

优选的,所述衬底选自玻璃或聚对苯二甲酸乙二醇酯;

优选的,所述的阳极层选自氧化铟锡导电膜或掺氟氧化锡的透明膜中的一种。

8. 根据权利要求7所述的LED器件,其特征在于,所述的阴极层为氟化锂和金属铝的复合材料。

9. 根据权利要求7或8所述的LED器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、清洗镀有阳极层的衬底,干燥后进行预处理;

优选的,依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水进行所述清洗;

优选的,所述清洗采用超声清洗;

优选的,所述预处理为等离子体预处理;

(2)、在步骤(1)中预处理后的阳极层上制备空穴注入层,在所述空穴注入层上制备空穴传输层,在所述空穴传输层上制备发光层,在所述发光层上制备电子传输层和阴极层,封装得到该LED器件;

优选的,所述空穴传输层采用溶液法制备而成;

优选的,所述制备空穴传输层的操作在惰性气体中进行;

优选的,所述制备发光层之前,对所述空穴传输层进行等离子氧化处理,更优选的,所述等离子氧化处理的时间为5s~35s,更优选为15s~25s;

优选的,所述发光层采用溶液法制备而成;

优选的,所述制备发光层的操作在惰性气体中进行;

优选的,所述电子传输层和阴极层采用热蒸发法制备而成;

优选的,所述制备电子传输层和阴极层在真空蒸发室中进行操作。

10. 根据权利要求7或8所述的LED器件在显示技术和白光照技术中的应用。

一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及显示与照明技术领域,具体而言,涉及一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,一种有机无机杂化钙钛矿材料因其优异的光电性质受到了全球科研人员的广泛关注。有机无机杂化钙钛矿材料具有吸收系数高、载流子迁移率高、载流子扩散长度长、晶体缺陷数量少、带宽从蓝光到近红外可调、激子束缚能低、是直接带隙等优点。此外钙钛矿的原材料价格低廉、来源广泛、并且器件制备方法简单,有利于工业大规模生产,体现了巨大的商业应用潜力。

[0003] 由于其出色的光电特性,钙钛矿材料先后被应用在太阳能电池 (“Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, Journal of the American Chemical Society, 131, 6050-6051, 2009) 和LED (“Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite”, Nature nanotechnology, 9, 687-692, 2014) 等光电子器件上。

[0004] 目前基于钙钛矿材料的近红外光和绿光LED器件的外量子效率已经超过了20%,基本达到商用产品的标准。但是,蓝光和白光LED器件外量子效率还较低,难以满足RGB三色显示和照明的实际应用。另外,传统的有机无机杂化钙钛矿是三维立体结构,对水汽非常敏感,暴露在潮湿空气中易发生水解,导致器件工作稳定性差,不符合商用产品可靠性的要求。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的第一目的在于提供一种二维钙钛矿材料,以解决三维钙钛矿材料对水汽非常敏感、暴露在潮湿空气中易发生水解、导致器件工作稳定性差的问题,所述的二维钙钛矿材料,由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成,可以有效阻止水汽渗入无机正八面体,从而防止钙钛矿发生水解,增强钙钛矿在潮湿环境内的稳定性。

[0007] 本发明的第二目的在于提供一种所述的二维钙钛矿材料的制备方法,该方法将有机基溴化胺与氯化铅按比例混合,具有反应条件简单、方便易得等优点。二维钙钛矿材料可以使用roll-to-roll、喷墨打印等溶液法制备,而不需要复杂的热蒸镀或MOCVD等大型设备,适用于大面积柔性基板的工业生产。

[0008] 本发明的第三目的在于提供一种发光层,该发光层由单一的二维钙钛矿材料制备而成,将二维钙钛矿材料与聚合物混合制备发光层薄膜,可以降低薄膜的粗糙度,使薄膜表面更加光滑,降低漏电流,从而提高载流子复合率。

[0009] 本发明的第四目的在于提供一种白光LED器件,以解决多色组合系统中不同颜色

材料寿命不同会导致的色坐标偏移的问题,从下至上依次设置为衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极层,相比红+绿+蓝三色或蓝+黄双色组合而成的白光LED,单一发光层具有制备简单、价格低廉、颜色稳定等优势。

[0010] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0011] 一种二维钙钛矿材料,所述二维钙钛矿材料的通式为 A_2PbX_4 ,其中,X为卤族元素,A为有机胺基团。

[0012] 优选的,所述X包括Cl、Br、I、F中的一种或者几种的组合;

[0013] 更优选的,所述X包括Cl和Br;

[0014] 更优选的,所述Cl和Br的比例为1:1。

[0015] 优选的,所述有机胺包括酰胺、醇胺、脂环胺、芳香胺、脂肪胺和萘系胺中的一种或者几种的组合;

[0016] 更优选的,所述脂肪胺包括一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、叔丁胺、癸胺、二甲胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、十二胺、三甲胺、三丙胺、正丁胺、己胺、十六胺、一乙胺、异丙胺、二正丁胺、2-乙基己胺、十八胺、二乙胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、二硬脂胺、三乙胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、三辛胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,4-丁二胺和1,10-癸二胺中的一种或者几种的组合;

[0017] 更优选的,所述醇胺包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、3-丙醇胺、一异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和N,N-二乙基乙醇胺中的一种或者几种的组合;

[0018] 更优选的,所述酰胺包括甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、己内酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或者几种的组合;

[0019] 更优选的,所述脂环胺包括三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺、六亚甲基亚胺、三亚乙基二胺、环乙烯亚胺和环己胺中的一种或者几种的组合;

[0020] 更优选的,所述芳香胺包括苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺和3,5-二甲基苯胺中的一种或者几种的组合;

[0021] 更优选的,所述萘系胺包括1-萘胺、2-萘胺、S酸、萘二胺和邻苯二甲酰亚胺中的一种或者几种的组合;

[0022] 更优选的,所述有机胺包括一元胺和二元胺中的一种或者两种的组合;

[0023] 更优选的,所述有机胺的碳原子数为2~18个,更优选为4~14个。

[0024] 所述的二维钙钛矿材料的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 将有机基溴化胺与氯化铅混合,制备得到该二维钙钛矿的发光材料。

[0026] 一种发光层,由所述的二维钙钛矿材料制备而成。

[0027] 优选的,所述的发光层的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 将所述二维钙钛矿材料溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液,或将所述二维钙钛矿与聚合物混合溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液;再将所述前驱体溶液涂布成膜,对所得膜进行加热退火处理,得到该发光层;

[0029] 更优选的,所述涂布采用旋涂工艺;

[0030] 更优选的,所述聚合物选自聚氧化乙烯、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]、聚(9-

乙烯基咔唑)中的任意一种;

[0031] 更优选的,所述二维钙钛矿材料与所述聚合物的质量比为100:30~100:1,更进一步优选为100:20~100:5;

[0032] 更优选的,所述退火温度为90~120℃,更进一步优选的,所述退火的温度为100~110℃;

[0033] 更优选的,所述有机溶剂包括二甲基亚砷和二甲基甲酰胺中的任意一种;

[0034] 更优选的,所述前驱体的质量浓度为2%~20%,更进一步优选为5%~15%。

[0035] 一种LED器件,包括依次连接的衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、所述的发光层、电子传输层和阴极层。

[0036] 优选的,所述空穴注入层由3,4-聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐混合而成。

[0037] 优选的,所述空穴传输层选自聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]或聚(9-乙烯基咔唑)中的一种。

[0038] 优选的,所述空穴传输层的前驱体溶液的制备方法,包括以下步骤:将聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]或聚(9-乙烯基咔唑)溶解于氯苯溶剂中,更优选的,所述前驱体溶液的浓度优选为4~10mg/ml。

[0039] 优选的,所述的阳极层的厚度为50~500nm,更优选为100~200nm。

[0040] 优选的,所述的阳极层的方阻为5~20Ω,更优选为6~10Ω。

[0041] 优选的,所述的空穴注入层的厚度为10~100nm,更优选为30~60nm。

[0042] 优选的,所述的空穴传输层的厚度为10~100nm,更优选为20~50nm。

[0043] 优选的,所述的发光层的厚度为10~200nm,更优选为30~100nm。

[0044] 优选的,所述的电子传输层的厚度为10~100nm,更优选为30~50nm。

[0045] 优选的,所述的阴极层的厚度为50~500nm,更优选为80~150nm。

[0046] 优选的,所述电子传输层的材料选自1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯、三[2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基]硼烷和4,6-双(3,5-二(4-吡啶)基苯基)-2-甲基嘧啶中的任意一种。

[0047] 优选的,所述衬底选自玻璃或聚对苯二甲酸乙二酯。

[0048] 优选的,所述的阳极层选自氧化铟锡导电膜或掺氟氧化锡的透明膜中的一种。

[0049] 优选的,所述的阴极层为氟化锂和金属铝的复合材料。

[0050] 所述的LED器件的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1)、清洗镀有阳极层的衬底,干燥后进行预处理;

[0052] 优选的,依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水进行所述清洗;

[0053] 优选的,所述清洗采用超声清洗;

[0054] 优选的,所述预处理为等离子体预处理;

[0055] (2)、在步骤(1)中预处理后的阳极层上制备空穴注入层,在所述空穴注入层上制备空穴传输层,在所述空穴传输层上制备发光层,在所述发光层上制备电子传输层和阴极层,封装得到该LED器件;

[0056] 优选的,所述空穴传输层采用溶液法制备而成;

[0057] 优选的,所述制备空穴传输层的操作在惰性气体中进行;

[0058] 优选的,所述制备发光层之前,对所述空穴传输层进行等离子氧化处理,更优选

的,所述等离子氧化处理的时间为5~35s,更优选为15~25s;

[0059] 优选的,所述发光层采用溶液法制备而成;

[0060] 优选的,所述制备发光层的操作在惰性气体中进行;

[0061] 优选的,所述电子传输层和阴极层采用热蒸发法制备而成;

[0062] 优选的,所述制备电子传输层和阴极层在真空蒸发室中进行操作。

[0063] 所述的LED器件在显示技术和白光照技术中的应用。

[0064] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0065] (1) 本发明所提供的二维钙钛矿材料,由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成,可以有效阻止水汽渗入无机正八面体,从而防止钙钛矿发生水解,增强钙钛矿在潮湿环境内的稳定性。

[0066] (2) 本发明所提供的二维钙钛矿材料的制备方法,将有机基溴化胺与氯化铅按比例混合,具有反应条件简单、方便易得等优点。二维钙钛矿材料可以使用roll-to-roll、喷墨打印等溶液法制备,而不需要复杂的热蒸镀或MOCVD等大型设备,适用于大面积柔性基板的工业生产。

[0067] (3) 本发明所提供的发光层由单一的二维钙钛矿材料制备而成,将二维钙钛矿材料与聚合物混合制备发光层薄膜,可以降低薄膜的粗糙度,使薄膜表面更加光滑,降低漏电流,从而提高载流子复合率。

[0068] (4) 本发明所提供的LED器件,从下至上依次设置为衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极层,是一种白光LED器件,相比红+绿+蓝三色或蓝+黄双色组合而成的白光LED,单一发光层具有制备简单、价格低廉、颜色稳定等优势。

附图说明

[0069] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式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,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0070] 图1是本发明所提供的二维钙钛矿单一发光层白光LED器件的结构示意图;

[0071] 图2是本发明所提供的二维钙钛矿材料有机阳离子和正八面体无机阴离子交替叠层分布的示意图;

[0072] 图3是本发明所提供的二维钙钛矿做发光层的扫描电子显微镜 (SEM) 照片;

[0073] 图4是本发明所提供的二维钙钛矿与聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]混合做发光层的SEM照片;

[0074] 图5是本发明所提供的二维钙钛矿与聚(9-乙烯基咔唑)混合做发光层的SEM照片。

[0075] 附图说明:1-透明衬底;2-阳极层;3-空穴注入层;4-空穴传输层;5-发光层;6-电子传输层;7-阴极层。

具体实施方式

[0076] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的

实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0077] 本发明所提供的一种二维钙钛矿材料,所述二维钙钛矿材料的通式为 A_2PbX_4 ,其中,X为卤族元素,A为有机胺基团。该材料由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成,可以有效阻止水汽渗入无机正八面体,从而防止钙钛矿发生水解,增强钙钛矿在潮湿环境内的稳定性。

[0078] 本发明所提供的一种二维钙钛矿材料,所述X包括Cl、Br、I、F中的一种或者几种的组合;进一步地,所述X包括Cl和Br;更进一步地,所述Cl和Br等比例为1:1。进一步地,该通式可以为 A_2PbF_4 、 A_2PbCl_4 、 A_2PbBr_4 、 A_2PbI_4 、 $A_2PbCl_1Br_3$ 、 $A_2PbCl_2Br_2$ 、 $A_2PbCl_3Br_1$ 、 $A_2PbI_1Br_3$ 、 $A_2PbI_2Br_2$ 、 $A_2PbI_3Br_1$ 、 $A_2PbF_1Br_3$ 、 $A_2PbF_2Br_2$ 、 $A_2PbF_3Br_1$ 、 $A_2PbCl_1F_3$ 、 $A_2PbCl_2F_2$ 、 $A_2PbCl_3F_1$ 、 $A_2PbCl_1I_3$ 、 $A_2PbCl_2I_2$ 、 $A_2PbCl_3I_1$ 的组合。

[0079] 在本发明一些优选的实施例中,所述有机胺包括酰胺、醇胺、脂环胺、芳香胺、脂肪胺和萘系胺中的一种或者几种的组合。

[0080] 进一步地,所述脂肪胺包括一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、叔丁胺、癸胺、二甲胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、十二胺、三甲胺、三丙胺、正丁胺、己胺、十六胺、一乙胺、异丙胺、二正丁胺、2-乙基己胺、十八胺、二乙胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、二硬脂胺、三乙胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、三辛胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,4-丁二胺和1,10-癸二胺中的一种或者几种的组合。

[0081] 进一步地,所述醇胺包括一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、3-丙醇胺、一异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和N,N-二乙基乙醇胺中的一种或者几种的组合;

[0082] 进一步地,所述酰胺包括甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、己内酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的一种或者几种的组合。

[0083] 进一步地,所述脂环胺包括三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺、六亚甲基亚胺、三亚乙基二胺、环乙烯亚胺和环己胺中的一种或者几种的组合。

[0084] 进一步地,所述芳香胺包括苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺和3,5-二甲基苯胺中的一种或者几种的组合。

[0085] 进一步地,所述萘系胺包括1-萘胺、2-萘胺、S酸、萘二胺和邻苯二甲酰亚胺中的一种或者几种的组合。

[0086] 进一步地,所述有机胺包括一元胺和二元胺中的一种或者两种的组合。

[0087] 更进一步地,常用的有机胺基团包括乙基胺基团(EA^+ , $C_2H_5NH_3^+$)、异丁基胺基团(BA^+ , $C_4H_9NH_3^+$)、苯乙基胺基团(PEA^+ , $C_6H_5C_2H_4NH_3^+$)、苯丁基胺基团(PBA^+ , $C_6H_5C_4H_8NH_3^+$)和1-萘甲基胺基团(NMA^+ , $C_{10}H_7CH_2NH_3^+$)中的任一种。

[0088] 所述的二维钙钛矿材料由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成,如图2所示,由于有机阳离子含有憎水性胺基基团,可以有效阻止水汽渗入无机正八面体,从而防止钙钛矿发生水解,增强钙钛矿在潮湿环境

内的稳定性。

[0089] 在本发明一些优选的实施例中,二维钙钛矿材料的制备方法,包括以下步骤:

[0090] 将有机基溴化胺与氯化铅混合,制备得到该二维钙钛矿的发光材料。

[0091] 进一步地,所述有机基溴化胺与所述氯化铅的摩尔比值为(1.5-2.5):1。

[0092] 进一步地,所述的有机基溴化胺选自有机基溴化胺(ABr)与氯化铅的摩尔比值为2:1;所述的有机基溴化胺包括乙基溴化胺(EABr)、异丁基溴化胺(BABr)、苯乙基溴化胺(PEABr)、苯丁基溴化胺(PBABr)、1-萘甲基溴化胺(NMABr)中的任一种。

[0093] 本发明所提供的一种发光层,由所述的二维钙钛矿材料或者所制备的二维钙钛矿材料制备而成。该发光层由单一的二维钙钛矿材料制备而成,将二维钙钛矿材料与聚合物混合制备发光层薄膜,可以降低薄膜的粗糙度,使薄膜表面更加光滑,降低漏电流,从而提高载流子复合率。

[0094] 在本发明一些优选的实施例中,所述发光层的制备方法,包括以下步骤:

[0095] 将所述二维钙钛矿材料溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液,或将所述二维钙钛矿与聚合物混合溶解于有机溶剂中得到前驱体溶液;再将所述前驱体溶液涂布成膜,对所得薄膜进行加热退火处理,得到该发光层。

[0096] 将二维钙钛矿材料与聚合物混合制备发光层薄膜,可以降低薄膜的粗糙度,使薄膜表面更加光滑,降低漏电流,从而提高载流子复合率。

[0097] 进一步地,涂布采用旋涂工艺。

[0098] 进一步地,所述聚合物选自聚氧化乙烯、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]、聚(9-乙烯基咔唑)中的任意一种。

[0099] 进一步地,所述退火的温度为90℃~120℃。

[0100] 进一步地,所述二维钙钛矿材料与所述聚合物的质量比为100:30~100:1,更优选为100:20~100:5。

[0101] 进一步地,所述有机溶剂包括二甲基亚砜、二甲基甲酰胺中的任意一种。

[0102] 本发明所提供的一种LED器件,包括依次连接的设置为衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、所述的发光层、电子传输层和阴极层。

[0103] 进一步地,所述空穴注入层由3,4-聚乙撑二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐混合而成。

[0104] 进一步地,所述空穴传输层选自Poly-TPD或PVK。

[0105] 进一步地,所述空穴传输层的前驱体溶液的制备方法,包括以下步骤:将Poly-TPD或PVK溶解于氯苯溶剂中,更优选的,所述前驱体溶液的浓度优选为4~10mg/ml。

[0106] 进一步地,所述的阳极层的厚度为50~500nm,更优选为100~200nm。

[0107] 进一步地,所述的阳极层的方阻为5~20Ω,更优选为6~10Ω。

[0108] 进一步地,所述的空穴注入层的厚度为10~100nm,更优选为30~60nm。

[0109] 进一步地,所述的空穴传输层的厚度为10~100nm,更优选为20~50nm。

[0110] 进一步地,所述的发光层的厚度为10~200nm,更优选为30~100nm。

[0111] 进一步地,所述的电子传输层的厚度为10~100nm,更优选为30~50nm。

[0112] 进一步地,所述的阴极层的厚度为50~500nm,更优选为80~150nm。

[0113] 进一步地,所述电子传输层选自1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯、三[2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基]硼烷和4,6-双(3,5-二(4-吡啶)基苯基)-2-甲基嘧啶中的

任意一种。

[0114] 进一步地,所述衬底选自玻璃或聚对苯二甲酸乙二醇薄片。

[0115] 进一步地,所述的阳极层包括氧化铟锡或掺氟氧化锡透明薄膜。

[0116] 进一步地,所述的阴极层为氟化锂/金属铝复合材料。

[0117] 在本发明一些优选的实施例中,所述的LED器件的制备方法,包括以下步骤:

[0118] (1)、清洗镀有阳极层的衬底,干燥后进行预处理;

[0119] 进一步地,依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水进行所述清洗;

[0120] 进一步地,所述清洗采用超声清洗;

[0121] 进一步地,所述预处理为等离子体预处理;

[0122] (2)、在步骤(1)中预处理后的阳极层上制备空穴注入层,在所述空穴注入层上制备空穴传输层,在所述空穴传输层上制备发光层,在所述发光层上制备电子传输层和阴极层,封装得到该LED器件;

[0123] 进一步地,所述制备发光层之前,对所述空穴传输层进行等离子氧化处理,更优选的,所述等离子氧化处理的时间为5s~35s,更优选为15s~25s。

[0124] 进一步地,所述空穴传输层采用溶液法制备而成;

[0125] 进一步地,所述制备空穴传输层的操作在惰性气体中进行;

[0126] 进一步地,所述发光层采用溶液法制备而成;

[0127] 进一步地,所述制备发光层的操作在惰性气体中进行;

[0128] 进一步地,所述电子传输层和阴极层采用热蒸发法制备而成;

[0129] 进一步地,所述制备电子传输层和阴极层在真空蒸发室中进行操作。

[0130] 制备完空穴传输层的基片继续进行氧等离子预处理,目的是改善空穴传输层表面的润湿性,有利于发光层的制。

[0131] 所述的LED器件在显示技术和白光照技术中的应用。

[0132] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0133] 实施例1

[0134] 如图1所示,衬底为玻璃,阳极层为ITO,空穴注入层为PEDOT:PSS,空穴传输层为Poly-TPD,发光层为 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$,电子注入层为TPBi,阴极层为LiF/Al,整个器件结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/Poly-TPD (30nm)/ $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ (60nm)/TPBi (40nm)/LiF (1.5nm)/Al (100nm)。

[0135] 制备方法如下:

[0136] (1)依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对镀有ITO的玻璃衬底进行超声清洗,每步清洗15分钟,清洗后用高纯氮气吹干。

[0137] (2)将干燥的ITO/玻璃基片移入真空室,向真空室内充氧气,对ITO/玻璃基片进行氧等离子预处理,处理时间10分钟。

[0138] (3)从真空室取出处理完的基片,使用旋涂法在ITO表面制备空穴注入层PEDOT:PSS并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度140℃,退火时间10分

钟。

[0139] (4) 将涂覆了空穴注入层的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在PEDOT:PSS表面旋涂Poly-TPD并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度120℃,退火时间10分钟。

[0140] (5) 将涂覆了Poly-TPD的基片从手套箱中取出,移入真空室,向真空室内充氧气,对基片进行氧等离子预处理,处理时间25秒。

[0141] (6) 将处理完的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在Poly-TPD表面旋涂发光层 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度90℃,退火时间5分钟。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 薄膜的表面形貌SEM照片如图3所示, $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$ 的薄膜表面不连续,且有许多空洞。

[0142] (7) 将制备了空穴注入层、空穴传输层和发光层的基片移入真空蒸发室,在气压低于 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的条件下依次蒸镀电子传输层TPBi和阴极层LiF/Al,蒸镀速率为0.1纳米/秒。

[0143] (8) 将蒸镀完电子传输层和阴极层的LED器件从真空蒸发室中取出,在手套箱中进行环氧树脂封装。

[0144] 实施例2

[0145] 该实施例采用二维钙钛矿材料 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 作为LED发光层的材料。如图1所示,衬底为玻璃,阳极层为ITO,空穴注入层为PEDOT:PSS,空穴传输层为Poly-TPD,发光层为 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$,电子注入层为TPBi,阴极层为LiF/Al,整个器件结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/Poly-TPD (30nm)/ $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ (60nm)/TPBi (40nm)/LiF (1.5nm)/Al (100nm)。

[0146] 制备方法如下:

[0147] (1) 依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对镀有ITO的玻璃衬底进行超声清洗,每步清洗15分钟,清洗后用高纯氮气吹干。

[0148] (2) 将干燥的ITO/玻璃基片移入真空室,向真空室内充氧气,对ITO/玻璃基片进行氧等离子预处理,处理时间10分钟。

[0149] (3) 从真空室取出处理完的基片,使用旋涂法在ITO表面制备空穴注入层PEDOT:PSS并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度140℃,退火时间10分钟。

[0150] (4) 将涂覆了空穴注入层的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在PEDOT:PSS表面旋涂Poly-TPD并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度120℃,退火时间10分钟。

[0151] (5) 将涂覆了Poly-TPD的基片从手套箱中取出,移入真空室,向真空室内充氧气,对基片进行氧等离子预处理,处理时间25秒。

[0152] (6) 将处理完的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在Poly-TPD表面旋涂发光层 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_4$ 并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度90℃,退火时间5分钟。

[0153] (7) 将制备了空穴注入层、空穴传输层和发光层的基片移入真空蒸发室,在气压低于 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的条件下依次蒸镀电子传输层TPBi和阴极层LiF/Al,蒸镀速率为0.1纳米/秒。

[0154] (8) 将蒸镀完电子传输层和阴极层的LED器件从真空蒸发室中取出,在手套箱中进行环氧树脂封装。

[0155] 实施例3

[0156] 该实施例采用二维钙钛矿材料 $\text{PEA}_2\text{PbCl}_4$ 作为LED发光层的材料。如图1所示,衬底为玻璃,阳极层为ITO,空穴注入层为PEDOT:PSS,空穴传输层为Poly-TPD,发光层为 $\text{PEA}_2\text{PbCl}_4$,电子注入层为TPBi,阴极层为LiF/Al,整个器件结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/Poly-TPD (30nm)/ $\text{PEA}_2\text{PbCl}_4$ (60nm)/TPBi (40nm)/LiF (1.5nm)/Al (100nm)。

[0157] 制备方法如下:

[0158] (1) 依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对镀有ITO的玻璃衬底进行超声清洗,每步清洗15分钟,清洗后用高纯氮气吹干。

[0159] (2) 将干燥的ITO/玻璃基片移入真空室,向真空室内充氧气,对ITO/玻璃基片进行氧等离子预处理,处理时间10分钟。

[0160] (3) 从真空室取出处理完的基片,使用旋涂法在ITO表面制备空穴注入层PEDOT:PSS并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度140℃,退火时间10分钟。

[0161] (4) 将涂覆了空穴注入层的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在PEDOT:PSS表面旋涂Poly-TPD并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度120℃,退火时间10分钟。

[0162] (5) 将涂覆了Poly-TPD的基片从手套箱中取出,移入真空室,向真空室内充氧气,对基片进行氧等离子预处理,处理时间25秒。

[0163] (6) 将处理完的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在Poly-TPD表面旋涂发光层 $\text{PEA}_2\text{PbCl}_4$ 并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度90℃,退火时间5分钟。

[0164] (7) 将制备了空穴注入层、空穴传输层和发光层的基片移入真空蒸发室,在气压低于 3×10^{-4} Pa的条件下依次蒸镀电子传输层TPBi和阴极层LiF/Al,蒸镀速率为0.1纳米/秒。

[0165] (8) 将蒸镀完电子传输层和阴极层的LED器件从真空蒸发室中取出,在手套箱中进行环氧树脂封装。

[0166] 实施例4

[0167] 该实施例采用将二维钙钛矿材料与PolyTPD混合的方法制备发光层前驱体溶液。如图1所示,衬底为玻璃,阳极层为ITO,空穴注入层为PEDOT:PSS,空穴传输层为Poly-TPD,发光层为 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PolyTPD,电子注入层为TPBi,阴极层为LiF/Al,整个器件结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/Poly-TPD (30nm)/ $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PolyTPD (60nm)/TPBi (40nm)/LiF (1.5nm)/Al (100nm)。

[0168] 制备方法如下:

[0169] (1) 依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对镀有ITO的玻璃衬底进行超声清洗,每步清洗15分钟,清洗后用高纯氮气吹干。

[0170] (2) 将干燥的ITO/玻璃基片移入真空室,向真空室内充氧气,对ITO/玻璃基片进行氧等离子预处理,处理时间10分钟。

[0171] (3) 从真空室取出处理完的基片,使用旋涂法在ITO表面制备空穴注入层PEDOT:PSS并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度140℃,退火时间10分钟。

[0172] (4) 将涂覆了空穴注入层的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在PEDOT:PSS表面旋涂Poly-TPD并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度120℃,退火时间10分钟。

[0173] (5) 将涂覆了Poly-TPD的基片从手套箱中取出,移入真空室,向真空室内充氧气,对基片进行氧等离子预处理,处理时间25秒。

[0174] (6) 将处理完的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在Poly-TPD表面旋涂发光层 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PolyTPD混合溶液并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度90℃,退火时间5分钟。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PolyTPD薄膜的表面形貌SEM照片如图4所示,薄膜表面平整,粗糙度低。

[0175] (7) 将制备了空穴注入层、空穴传输层和发光层的基片移入真空蒸发室,在气压低于 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 的条件下依次蒸镀电子传输层TPBi和阴极层LiF/Al,蒸镀速率为0.1纳米/秒。

[0176] (8) 将蒸镀完电子传输层和阴极层的LED器件从真空蒸发室中取出,在手套箱中进行环氧树脂封装。

[0177] 实施例5

[0178] 该实施例采用将二维钙钛矿材料与PVK混合的方法制备发光层前驱体溶液。如图1所示,衬底为玻璃,阳极层为ITO,空穴注入层为PEDOT:PSS,空穴传输层为Poly-TPD,发光层为 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PVK,电子注入层为TPBi,阴极层为LiF/Al,整个器件结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS (40nm)/Poly-TPD (30nm)/ $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PVK (60nm)/TPBi (40nm)/LiF (1.5nm)/Al (100nm)。

[0179] 制备方法如下:

[0180] (1) 依次使用乙醇溶液、丙酮溶液和去离子水对镀有ITO的玻璃衬底进行超声清洗,每步清洗15分钟,清洗后用高纯氮气吹干。

[0181] (2) 将干燥的ITO/玻璃基片移入真空室,向真空室内充氧气,对ITO/玻璃基片进行氧等离子预处理,处理时间10分钟。

[0182] (3) 从真空室取出处理完的基片,使用旋涂法在ITO表面制备空穴注入层PEDOT:PSS并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度140℃,退火时间10分钟。

[0183] (4) 将涂覆了空穴注入层的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在PEDOT:PSS表面旋涂Poly-TPD并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度120℃,退火时间10分钟。

[0184] (5) 将涂覆了Poly-TPD的基片从手套箱中取出,移入真空室,向真空室内充氧气,对基片进行氧等离子预处理,处理时间25秒。

[0185] (6) 将处理完的基片移入充满高纯氮气的手套箱中,使用旋涂法在Poly-TPD表面旋涂发光层 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PVK混合溶液并进行热退火处理,旋涂转速4000rpm,旋涂时间1分钟,退火温度90℃,退火时间5分钟。 $\text{PEA}_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$:PVK薄膜的表面形貌SEM照片如图5所示,薄膜表面平整,粗糙度低。

[0186] (7) 将制备了空穴注入层、空穴传输层和发光层的基片移入真空蒸发室,在气压低于 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 的条件下依次蒸镀电子传输层TPBi和阴极层LiF/Al,蒸镀速率为0.1纳米/秒。

[0187] (8) 将蒸镀完电子传输层和阴极层的LED器件从真空蒸发室中取出,在手套箱中进

行环氧树脂封装。

[0188] 图4和图5是二维钙钛矿与聚合物混合后制备的发光层表面SEM图片,对比图3可以看出,通过混合聚合物可以降低发光层薄膜的粗糙度,使薄膜表面更加光滑,从而降低LED器件的漏电流,提高载流子复合率,进而提升LED的发光效率。

[0189] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;本领域的普通技术人员应当理解:在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围;因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些替换和修改。

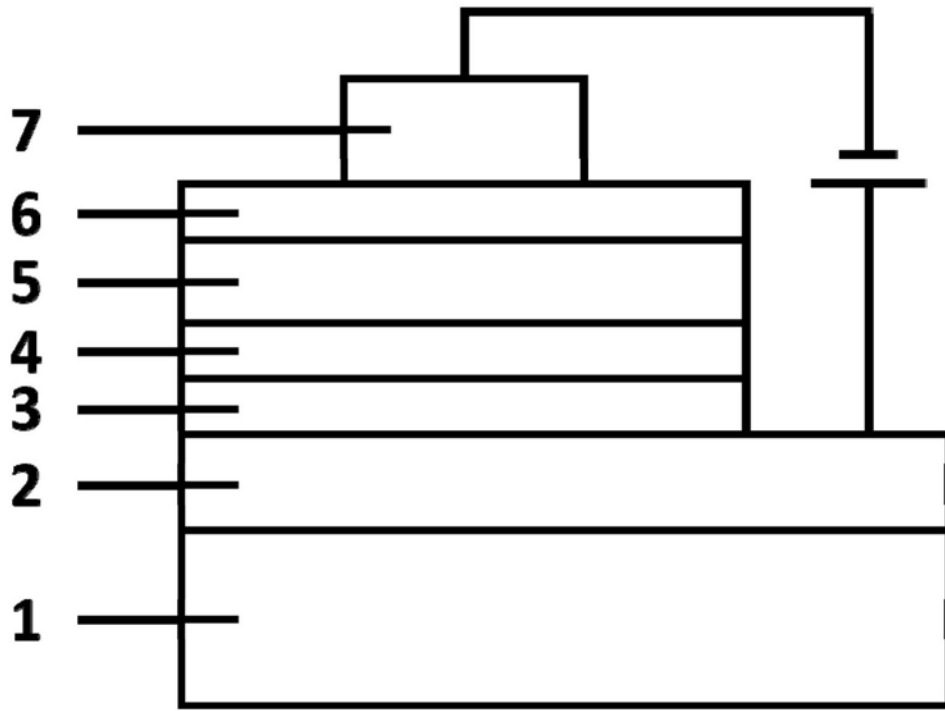


图1

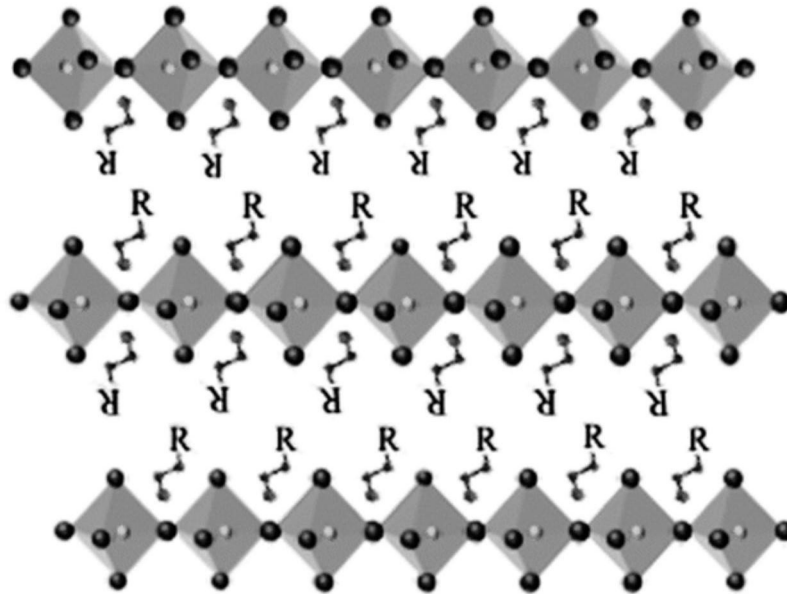


图2

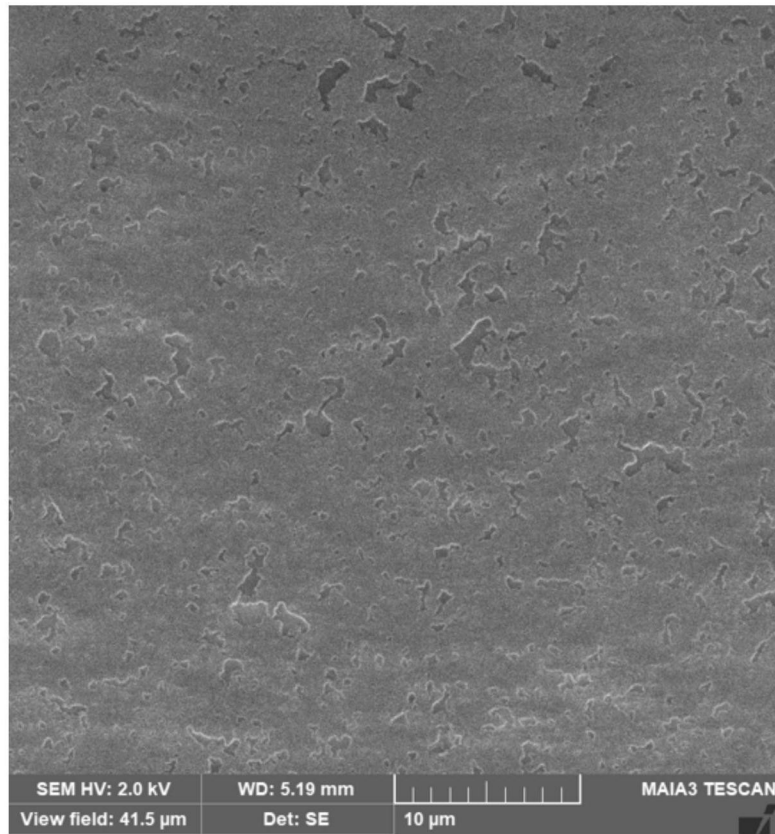


图3

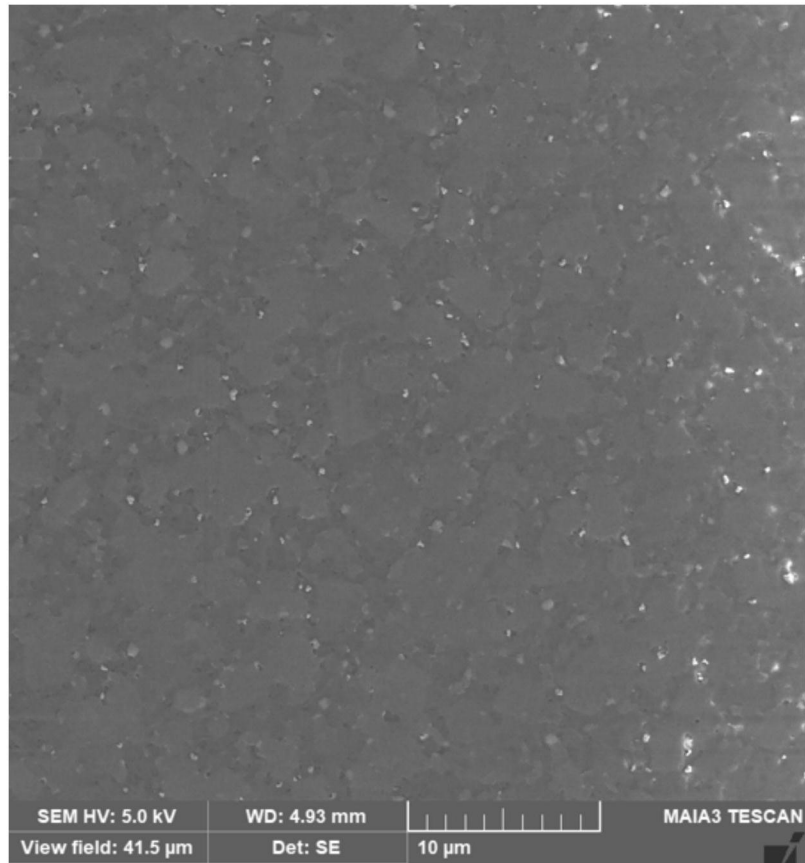


图4

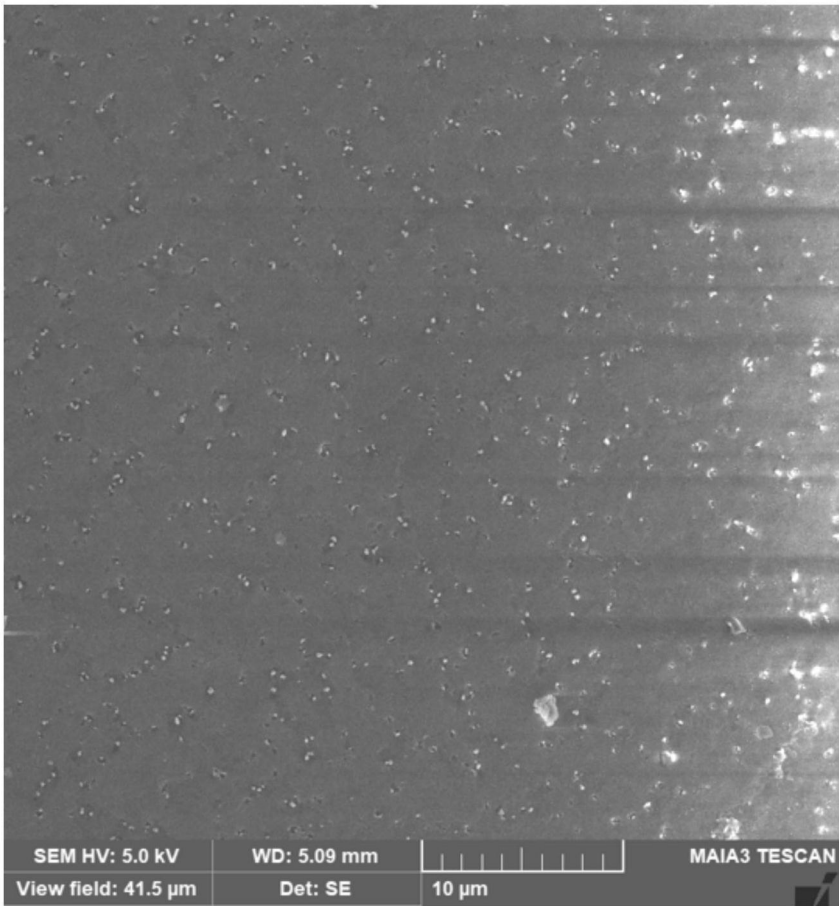


图5

专利名称(译)	一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN109920924A	公开(公告)日	2019-06-21
申请号	CN201910180380.4	申请日	2019-03-11
申请(专利权)人(译)	香港中文大学(深圳)		
当前申请(专利权)人(译)	香港中文大学(深圳)		
[标]发明人	官志强 张昭宇 黎小蒙 李波波 方铤		
发明人	官志强 张昭宇 黎小蒙 李波波 方铤		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56		
代理人(译)	李进		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种二维钙钛矿材料、发光层、LED器件及其制备方法，所述二维钙钛矿材料的通式为 A_2PbX_4 ，其中，X为卤族元素，A为有机胺基团。该二维钙钛矿材料，由含有憎水性胺基基团的有机阳离子和卤化铅构成的正八面体无机阴离子交替叠层分布构成，可以有效阻止水汽渗入无机正八面体，从而防止钙钛矿发生水解，增强钙钛矿在潮湿环境内的稳定性。由该二维钙钛矿材料制备的单一发光层所制备的白光LED器件，相比红+绿+蓝三色或蓝+黄双色组合而成的白光LED，单一发光层具有制备简单、价格低廉、颜色稳定等优势。

