

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 109326729 A

(43) 申请公布日 2019.02.12

---

(21) 申请号 CN2017110646955.8

(22) 申请日 2017.08.01

(71) 申请人 TCL 集团股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区

(72) 发明人 梁柱荣 曹蔚然 刘佳

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

代理人 官建红

(51) Int. CI

权利要求说明书 说明书 幅图

---

(54) 发明名称

一种 QLED 器件及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于显示器件领域，提供了一种 QLED 器件及其制备方法。本发明提供的 QLED 器件，其发光层引入了表面带官能团的碳材料层和孔隙填充有量子点的多孔硅膜层，一方面，量子点填充在多孔硅膜层的孔隙中，量子点的排布紧密程度及厚度能够通过改变多孔硅膜层的空隙率、空隙大小及膜厚等进行轻松地调控，从而提

高器件的发光均匀性和稳定性；另一方面，表面带官能团的碳材料层的引入不仅能作为量子点排序的平台，而且其优异的导电性能可以提高载流子的传输和注入，从而提高器件的发光效率。

#### 法律状态

法律状态公告日	法律状态信息	法律状态
2021-05-28	发明专利申请公布后的驳回	发明专利申请公布后的驳回
2019-08-23	实质审查的生效	实质审查的生效
2019-02-12	公开	公开

# 权利要求说明书

- 1.一种 QLED 器件,所述器件包括依次设置的衬底、底电极、第一功能层、发光层、第二功能层以及顶电极,其特征在于,所述发光层包括设置在所述第一功能层上的表面带官能团的碳材料层;设置在所述碳材料层上的多孔硅膜层,所述多孔硅膜层的孔隙填充有量子点。
- 2.如权利要求 1 所述的 QLED 器件,其特征在于,所述孔隙的直径为 4nm-200nm 。
- 3.如权利要求 1 所述的 QLED 器件,其特征在于,所述多孔硅膜层的膜层厚度为 5nm-200nm 。
- 4.如权利要求 1-3 任一项所述的 QLED 器件,其特征在于,所述多孔硅膜层由硅烷偶联剂、嵌段共聚物、强酸促进剂以及有机溶剂制成。
- 5.如权利要求 4 所述的 QLED 器件,其特征在于,所述多孔硅膜层由硅烷偶联剂、嵌段共聚物、强酸促进剂以及有机溶剂的质量比为 1:(0.0001-0.01):(0.0001-0.01):(0.5-50):(0.5-100)
- 6.如权利要求 4 所述的 QLED 器件,其特征在于,所述嵌段共聚物所含的嵌段包括聚乙二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙烯吡啶烷酮、长链全氟烷基、聚硅氧烷基、聚乳酸、乳酸-羟基乙酸共聚物、聚  $\epsilon$ -己内酯、聚苄基天门冬氨酸、聚苄基谷氨酸、聚苯乙烯、聚异丙基丙烯酰胺中的至少一种。
- 7.如权利要求 4 所述的 QLED 器件,其特征在于,所述有机溶剂包括饱和烃、不饱和烃、芳香烃、醇、酮、醚、酯、以及它们的衍生物中的至少一种。
- 8.如权利要求 1-3 任一项所述的 QLED 器件,其特征在于,所述碳材料层的材料包括石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、介孔碳、碳纤维、碳纳米颗粒、富勒烯、碳量子点、石墨、碳气凝胶中的至少一种。
- 9.如权利要求 1-3 任一项所述的 QLED 器件,其特征在于,所述官能团包括碳碳双键、碳碳叁键、卤素原子、羟基、醚基、巯基、硫醚基、醛基、羰基、羧基、酯基、硝基、亚硝基、氨基、亚胺基、磺基、酰基、硝酰基、磺酰基、氰基、异氰基、腙基、膦基、肟基、环氧基、偶氮基、芳香环基中的至少一种。
- 10.如权利要求 1-3 任一项所述的 QLED 器件,其特征在于,所述量子点包括无机半导

体纳米晶、无机钙钛矿型半导体、有机-无机杂化钙钛矿型半导体中的至少一种。

11.一种 QLED 器件的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

在衬底上依次沉积底电极和第一功能层;

在所述第一功能层上沉积表面带官能团的碳材料层,在所述碳材料层上沉积多孔硅膜层并于所述多孔硅膜层上沉积量子点,得到发光层;或提供表面带官能团的碳材料层,在所述碳材料层上沉积多孔硅膜层形成复合层,将所述复合层沉积于所述第一功能层上,于所述复合层的所述多孔硅膜层上沉积量子点,得到发光层;

在所述发光层上依次沉积第二功能层和顶电极。

12.如权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于,所述多孔硅膜层的制备步骤包括:

按预设比例提供硅烷偶联剂、嵌段共聚物、强酸促进剂以及有机溶剂;

将所述硅烷偶联剂、所述嵌段共聚物、所述强酸促进剂以及所述有机溶剂混合,形成混合溶液;

将所述混合溶液沉积在所述碳材料层上并加热固化。

13.如权利要求 12 所述的制备方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂、所述嵌段共聚物、所述强酸促进剂以及所述有机溶剂的混合质量比为 $1:(0.0001-0.01):(0.0001-0.01):(0.5-50):(0.5-100)$

14.如权利要求 12 或 13 所述的制备方法,其特征在于,所述加热固化的温度为 $60^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$ 。

# 说明书

<p>技术领域

本发明属于显示器件领域,尤其涉及一种 QLED 器件及其制备方法。

背景技术

量子点(Quantumdot, QD)是一种准零维纳米材料,类似超晶格和量子阱,其颗粒大小约为 1nm-100nm, 具有量子限域效应、表面效应、量子尺寸效应和量子隧道效应等性能,以及单色性好、色纯度高、发光光谱窄等突出优点,是一种非常有前景的纳米材料。基于量子点的发光二极管被称为量子点发光二极管(Quantumdotslight-emittingdiode, QLED)是一种新型的显示技器件。量子点显示的优势在于色域覆盖广、色彩容易控制以及色纯度高优点,被认为是显示技术的新星,同时也被认为是显示技术的革命性代表。

目前,在 QLED 的制备技术中,最常用且最有希望实现大规模产业化的生产加工方法是溶液成膜法,特别是器件中的除电极外的量子点发光层以及各种功能层。例如,对于量子点发光层的沉积方法,目前大多数溶液相成膜工艺是将表面配体功能化的量子点溶于有机溶剂中,配置成量子点溶液或量子点墨水,接着通过旋涂或印刷方式沉积衬底或底功能层上,然后采用同样的成膜方法在量子点发光层上沉积电子传输层(如 ZnO),最后蒸镀电极,得到 QLED 器件。但是,量子点的颗粒尺寸与普通离子或有机小分子相比较,并且量子点表面含有丰富的有机配体,成膜后量子点颗粒之间的连接并不紧密,膜层相对松散,同时与其下方的空穴传输层之间紧密度低,沉积后的量子点仍有很大机会在后续其他功能层的溶液法成膜过程中重新溶解带走或直接冲走,导致量子点膜层不均匀,以及器件发光不均匀。即使采用难溶解量子点的溶剂,也难以避免该过程的发生,而且也因为这样,后续功能层材料的选择也会受到其可选溶剂的限制。

因此,现有的 QLED 器件存在由于量子点发光层成膜不均匀、结构松散、容易出现团聚和覆盖不全等造成的器件发光不均匀和器件不稳定等问题。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种 QLED 器件及其制备方法,旨在解决现有的 QLED 器件存在由于量子点发光层成膜不均匀、结构松散、容易出现团聚和覆盖不全等造成的器件发光不均匀和器件不稳定等问题。

本发明提供了一种 QLED 器件,所述器件包括依次设置的衬底、底电极、第一功能层、发光层、第二功能层以及顶电极,所述发光层包括

设置在所述第一功能层上的表面带官能团的碳材料层;

设置在所述碳材料层上的多孔硅膜层,所述多孔硅膜层的孔隙填充有量子点。

本发明还提供了一种 QLED 器件的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

在衬底上依次沉积底电极和第一功能层;

在所述第一功能层上沉积表面带官能团的碳材料层,在所述碳材料层上沉积多孔硅膜层并于所述多孔硅膜层上沉积量子点,得到发光层;或提供表面带官能团的碳材料层,在所述碳材料层上沉积多孔硅膜层形成复合层,将所述复合层沉积于所述第一功能层上,于所述复合层的所述多孔硅膜层上沉积量子点,得到发光层;

在所述发光层上依次沉积第二功能层和顶电极。

本发明提供的 QLED 器件的发光层引入了表面带官能团的碳材料层和孔隙填充有量子点的多孔硅膜层,一方面,量子点填充在多孔硅膜层的孔隙中,量子点的排布紧密

程度及厚度能够通过改变多孔硅膜层的空隙率、空隙大小及膜厚等进行轻松地调控,从而提高器件的发光均匀性和稳定性;另一方面,表面带官能团的碳材料层的引入不仅能作为量子点排序的平台,对量子点具有锚定作用,使得量子点在后续其他功能层的溶液法成膜过程中不容易被重新溶解带走或直接冲走,而且其优异的导电性能可以提高载流子的传输和注入,从而提高器件的发光效率。本发明提供的 QLED 器件的制备方法,制备工艺简单,成本低,可实现大规模生产。

## 附图说明

图 1 是本发明的实施例提供的 QLED 器件的结构示意图;

图 2 为本发明的实施例提供的 QLED 器件的制备方法的流程示意图;

图 3 为本发明的另一实施例提供的 QLED 器件的制备方法的流程示意图。

## 具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

请参阅图 1,图 1 为本发明实施例提供的 QLED 器件的结构示意图。该 QLED 器件包括依次设置的衬底 1、底电极 2、第一功能层 3、发光层 4、第二功能层 5 以及顶

电极 6,发光层 4 包括设置在第一功能层 3 上的表面带官能团的碳材料层和设置在碳材料层上的多孔硅膜层,多孔硅膜层的孔隙填充有量子点。

在本发明实施例中,衬底 1 的选用不受限制,可以采用刚性基板,也可以采用柔性基板。其中,刚性基板包括但不限于玻璃、金属箔片中的一种或多种;柔性基板包括但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯乙烯(PS)、聚醚砜(PES)、聚碳酸酯(PC)、聚芳基酸酯(PAT)、聚芳酯(PAR)、聚酰亚胺(PI)、聚氯乙烯(PV)、聚乙烯(PE)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、纺织纤维中的一种或多种。

在本发明实施例中,QLED 器件不受器件结构的限制,可以是正型结构的器件,也可以反型结构的器件。当 QLED 器件的结构为正型结构时,则底电极 2 为阳极,第一功能层 3 为空穴功能层,第二功能层 5 为电子功能层,顶电极 6 为阴极;当 QLED 器件的结构为反型结构时,则底电极 2 为阴极,第一功能层 3 为电子功能层,第二功能层 5 为空穴功能层,顶电极 6 为阳极。

本实施例以 QLED 器件的结构为正型结构对器件进行解释说明,需要说明的是,本实施例对阳极、空穴功能层、电子功能层以及阴极的描述并不只限于对正型结构的描述,同样适用于对反型结构的 QLED 器件阳极、空穴功能层、电子功能层以及阴极的描述。

在本发明实施例中,底电极 2 为阳极,沉积在衬底 1 上,底电极 2 材料的选用不受限制,可选自掺杂金属氧化物,包括但不限于铟掺杂氧化锡(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO)、锑掺杂氧化锡(ATO)、铝掺杂氧化锌(AZO)、镓掺杂氧化锌(GZO)、铟掺杂氧化锌(IZO)、镁掺杂氧化锌(MZO)、铝掺杂氧化镁(AMO)中的一种或多种,也可以选自掺杂或非掺杂的透明金属氧化物之间夹着金属的复合电极,包括但不限于 AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、TiO



2

/Ag/TiO

2

、TiO

2

/Al/TiO

2

、ZnS/Ag/ZnS、ZnS/Al/ZnS、TiO

2

/Ag/TiO

2

、TiO

2

/Al/TiO

2

中的一种或多种。

在本发明实施例中,第一功能层 3 为空穴功能层,用于注入和传输空穴,包括但不限于依次设置在底电极上的至少一层空穴注入层和至少一层空穴传输层;为了进一步提高空穴的注入效率,第一功能层 3 还可以包括设置在空穴传输层上的电子阻挡层。

具体地,空穴注入层包括但不限于有机空穴注入材料、掺杂或非掺杂的过渡金属氧化物、掺杂或非掺杂的金属硫系化合物中的一种或多种。其中,有机空穴注入材料包括但不限于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)、酞菁铜(CuPc)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰醌-二甲烷(F4-TCNQ)、2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-氮杂苯并菲(HATCN) 中的一种或多种;过渡金属氧化物包括但不限于 MoO

3

、VO

2

、WO

3

、CrO

3

、CuO 中的一种或多种;金属硫系化合物包括但不限于 MoS

2

、MoSe

2

、WS

2

、WSe

2

、CuS 中的一种或多种。

具体地,空穴传输层可选自具有空穴传输能力的有机材料和/或具有空穴传输能力的无机材料。其中,具有空穴传输能力的有机材料包括但不限于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)(TFB)、聚乙烯吡啶(PVK)、聚(N,N'双(4-丁基苯基)-N,N'双(苯基)联苯胺)(poly-TPD)、聚(9,9-二辛基芴-共-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺)(PFB)、4,4',4''-(吡啶-9-基)三苯胺(TCTA)、4,4'-(9-吡啶)联苯(CBP)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)中的一种或多种;具有空穴传输能力的无机材料包括但不限于掺杂石墨烯、非掺杂石墨烯、C60、掺杂或非掺杂的 MoO

3

、VO

2

、WO

3

、CrO

3

、CuO、MoS

2

、MoSe

2

、WS

2

、WSe

2

、CuS 中的一种或多种。

在本发明实施例中,发光层 4 由设置在第一功能层上的表面带官能团的碳材料层和设置在碳材料层上的多孔硅膜层复合组成,多孔硅膜层的孔隙填充有量子点。具体地,多孔硅膜层沉积在单层或多层的表面带官能团的碳材料层上,由此形成复合层,接

着在多孔硅膜层上沉积一层或多层量子点,量子点填充在多孔硅膜层的孔隙中,且量子点通过多孔硅膜层的孔隙同时在碳材料层的官能团上留下并被锚定,从而形成量子点规整排序且锚定于碳材料层的发光层 4,解决了现有的量子点发光层成膜不均匀、结构松散、容易出现团聚和覆盖不全的问题,使得发光器件发光均匀且稳定。

在本发明实施例中,表面带官能团的碳材料层中的材料包括掺杂或非掺杂的碳材料,具体包括石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、介孔碳、碳纤维、碳纳米颗粒、富勒烯、碳量子点、石墨、碳气凝胶中的至少一种;其中的官能团包括碳碳双键、碳碳叁键、卤素原子、羟基、醚基、巯基、硫醚基、醛基、羰基、羧基、酯基、硝基、亚硝基、氨基、亚胺基、磺基、酰基、硝酰基、磺酰基、氰基、异氰基、胍基、膦基、胍基、环氧基、偶氮基、芳香环基中的至少一种。量子点通过多孔硅膜层规整的排序复合在碳材料层中碳材料的官能团上,碳材料层不仅能作为量子点排序的平台对量子点具有锚定作用,使得量子点在器件的制备过程中不容易被重新溶解带走或直接冲走而且其优异的导电性能可以提高载流子的传输和注入,从而提高器件的发光效率。

在本发明实施例中,多孔硅膜层具有规整且可调控的孔隙和可调控的膜层厚度其中,孔隙直径为 4nm-200nm,膜层厚度为 5nm-200nm,优选地,膜层厚度为 5nm-100nm,更优选地,膜层厚度为 5nm-30nm。填充在多孔硅膜层孔隙中的量子点的排布紧密程度及厚度能够在制备过程中通过改变多孔硅膜层的孔隙率、孔隙大小、膜厚等进行轻松地调控,从而提高器件的发光均匀性和稳定性。

在本发明实施例中,多孔硅膜层可由硅烷偶联剂、嵌段共聚物、强酸促进剂、有机溶剂制成。其中,硅烷偶联剂、嵌段共聚物、强酸促进剂、有机溶剂的质量比为 1:(0.0001-0.01):(0.0001-0.01):(0.5-50);(不同的质量比对多孔硅膜层的孔隙和膜层厚度分布有影响,可以通过调节质量比调控多孔硅膜层孔隙和膜层厚度,优选地,质量比可以是 1:(0.0001-0.008):(0.001-0.01):(2-20):(4-50))

进一步地,嵌段聚合物具体是指将两种或两种以上性质不同的聚合物链段连在一起

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/96605524111011010>