



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105206757 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201510745035.2

H01L 27/32(2006.01)

(22)申请日 2015.11.05

审查员 徐颖

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105206757 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(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 王欣欣 彭锐 许凯 上官荣刚

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 彭瑞欣 陈源

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

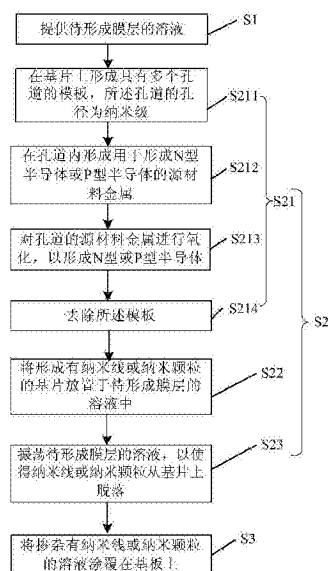
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置

(57)摘要

本发明提供一种有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置,所述有机发光二极管包括电子传输层和空穴传输层,所述电子传输层中掺杂有N型掺杂物,所述N型掺杂物包括多个由N型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线;和/或所述空穴传输层中掺杂有P型掺杂物,所述P型掺杂物包括多个由P型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线。本发明能够提高有机发光二极管的出光率,改善显示装置的显示效果。



1. 一种有机发光二极管的制作方法,其特征在于,包括:
提供待形成膜层的溶液;
在所述待形成膜层的溶液中掺杂纳米线或纳米颗粒,其中,所述待形成膜层为电子传输层,所述纳米线和所述纳米颗粒的材料为N型半导体材料;或者,所述待形成膜层为空穴传输层,所述纳米线和所述纳米颗粒的材料为P型半导体材料;
将掺杂有纳米线或纳米颗粒的溶液涂覆在基板上;
所述在待形成膜层的溶液中掺杂纳米线或纳米颗粒的步骤包括:
在基片上形成多个纳米线或纳米颗粒;
将形成有纳米线或纳米颗粒的基片放置于所述待形成膜层的溶液中;
振荡所述待形成膜层的溶液,以使得所述纳米线或纳米颗粒从所述基片上脱落。
2. 根据权利要求1所述的制作方法,其特征在于,所述振荡所述待形成膜层的溶液的步骤包括:利用超声振荡仪对所述溶液进行超声振荡。
3. 根据权利要求1所述的制作方法,其特征在于,所述在基片上形成多个纳米线或纳米颗粒的步骤包括:
在所述基片上形成具有多个孔道的模板,所述孔道的孔径为纳米级;
在所述孔道内形成用于形成N型半导体或P型半导体的源材料金属;
对所述孔道的源材料金属进行氧化,以形成N型半导体或P型半导体;
去除所述模板。
4. 根据权利要求3所述的制作方法,其特征在于,所述基片为金属基片,所述在所述基片上形成具有多个孔道的模板的步骤包括:
将所述基片置于电解质溶液中并对所述基片进行阳极化处理,以在所述基片表面形成金属氧化物层,且所述金属氧化物层被所述电解质腐蚀形成多个所述孔道,形成有孔道的金属氧化物层即为所述模板。
5. 根据权利要求4所述的制作方法,其特征在于,在所述将所述基片置于电解质溶液中进行阳极化处理的步骤之前还包括:
对所述基片进行退火处理或抛光处理。
6. 根据权利要求4所述的制作方法,其特征在于,所述基片为铝片,所述去除所述模板的步骤包括:
利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层,并保留所述孔道内的N型半导体或P型半导体。
7. 根据权利要求6所述的制作方法,其特征在于,所述在利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层的步骤包括:利用超声振荡仪对所述碱性溶液进行超声振荡。
8. 根据权利要求3所述的制作方法,其特征在于,所述基片为石英基片,所述在所述基片上形成具有多个孔道的模板的步骤包括:
将所述基片置于反应腔室中;
向所述反应腔室中通入反应气体,以在所述基片上形成碳纳米管阵列,所述碳纳米管阵列即为所述具有多个孔道的模板。
9. 根据权利要求8所述的制作方法,其特征在于,所述反应气体包括氢气、乙炔和氩气。
10. 根据权利要求3至9中任意一项所述的制作方法,其特征在于,所述孔道的深度在

0.2~20 μm 之间,孔径在5~100nm之间。

有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光器件领域,具体涉及一种有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(Organic Light Emitting Diodes,简称OLED)被誉为新一代平板显示器件,具有自发光、宽视角、对比度高、反应时间快、柔性显示等优势,有望成为下一代主流平板显示技术,是目前平板显示技术中受到关注最多的技术之一。有机发光二极管包括阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层,为了提高有机发光二极管器件中的导电性能,一般会对空穴传输层进行P型掺杂和/或对电子传输层进行N型掺杂,其中P型掺杂物主要氧化钼、氧化钨、碳酸铯等,N型掺杂物主要是碱金属化合物,如氟化锂等。在制作过程中,通过蒸镀具有P型掺杂的材料来形成具有P型掺杂的空穴传输层或通过蒸镀具有N型掺杂的材料来形成具有N型掺杂的电子传输层。蒸镀形成的结构可以提升有机发光二极管器件本身的效率和降低电压,但是对有机发光二极管器件的出光率并没有什么提高。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置,以在提升有机发光二极管本身的效率和降低电压的同时,提高有机发光二极管器件的出光率。

[0004] 为了实现上述目的,本发明提供一种有机发光二极管,包括电子传输层和空穴传输层,所述电子传输层中掺杂有N型掺杂物,所述N型掺杂物包括多个由N型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线;和/或所述空穴传输层中掺杂有P型掺杂物,所述P型掺杂物包括多个由P型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线。

[0005] 优选地,所述纳米线的直径在5~100nm之间,长度在0.2~20um之间;所述纳米颗粒的粒径在5~100nm之间。

[0006] 优选地,所述N型半导体材料包括硒化锌、氟化锌中的任意一种;所述P型半导体材料包括碲化铋、硫化镉、硒化镉、氮化镓、二氧化钛、氧化锌中的任意一种。

[0007] 相应地,本发明还提供一种有机发光二极管的制作方法,包括:

[0008] 提供待形成膜层的溶液;

[0009] 在所述待形成膜层的溶液中掺杂纳米线或纳米颗粒,其中,所述待形成膜层为电子传输层,所述纳米线和所述纳米颗粒的材料为N型半导体材料;或者,所述待形成膜层为空穴传输层,所述纳米线和所述纳米颗粒的材料为P型半导体材料;

[0010] 将掺杂有纳米线或纳米颗粒的溶液涂覆在基板上。

[0011] 优选地,所述在待形成膜层的溶液中掺杂纳米线或纳米颗粒的步骤包括:

[0012] 在基片上形成多个纳米线或纳米颗粒;

- [0013] 将形成有纳米线或纳米颗粒的基片放置于所述待形成膜层的溶液中；
- [0014] 振荡所述待形成膜层的溶液，以使得所述纳米线或纳米颗粒从所述基片上脱落。
- [0015] 优选地，所述振荡所述待形成膜层的溶液的步骤包括：利用超声振荡仪对所述溶液进行超声振荡。
- [0016] 优选地，所述在基片上形成多个纳米线或纳米颗粒的步骤包括：
- [0017] 在所述基片上形成具有多个孔道的模板，所述孔道的孔径为纳米级；
- [0018] 在所述孔道内形成用于形成N型半导体或P型半导体的源材料金属；
- [0019] 对所述孔道的源材料金属进行氧化，以形成N型半导体或P型半导体；
- [0020] 去除所述模板。
- [0021] 优选地，所述基片为金属基片，所述在所述基片上形成具有多个孔道的模板的步骤包括：
- [0022] 将所述基片置于电解质溶液中并对所述基片进行阳极化处理，以在所述基片表面形成金属氧化物层，且所述金属氧化物层被所述电解质腐蚀形成多个所述孔道，形成有孔道的金属氧化物层即为所述模板。
- [0023] 优选地，在所述将所述基片置于电解质溶液中进行阳极化处理的步骤之前还包括：
- [0024] 对所述基片进行退火处理或抛光处理。
- [0025] 优选地，所述基片为铝片，所述去除所述模板的步骤包括：
- [0026] 利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层，并保留所述孔道内的N型半导体或P型半导体。
- [0027] 优选地，所述在利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层的步骤包括：利用超声振荡仪对所述碱性溶液进行超声振荡。
- [0028] 优选地，所述基片为石英基片，所述在所述基片上形成具有多个孔道的模板的步骤包括：
- [0029] 将所述基片置于反应腔室中；
- [0030] 向所述反应腔室中通入反应气体，以在所述基片上形成碳纳米管阵列，所述碳纳米管阵列即为所述具有多个孔道的模板。
- [0031] 优选地，所述反应气体包括氢气、乙炔和氩气。
- [0032] 优选地，所述孔道的深度在0.2~20 μm 之间，孔径在5~100nm之间。
- [0033] 相应地，本发明还提供一种显示基板，包括本发明提供的上述有机发光二极管。
- [0034] 相应地，本发明还提供一种显示装置，包括本发明提供的上述显示基板。
- [0035] 在本发明中，由于P型掺杂物的费米能级较低且接近空穴传输层的最高已占轨道较为接近，N型掺杂物的费米能级较高且接近电子传输层的最低未占轨道，从而提高电子和空穴的迁移率，改善导电性能。电子和空穴复合释放出的能量传递给发光层中的分子，使其受到激发，并进一步产生发光现象，而由于本发明中的N型掺杂物和P型掺杂物为纳米级的纳米线或纳米颗粒，纳米线和纳米颗粒的直径为纳米级，当纳米线或纳米颗粒在膜层中大量分布时，可以增加光的散射，从而提高有机发光二极管的出光率，提高器件的外量子效率，从而改善显示装置的显示效果。且本发明提供的有机发光二极管的制作方法较为简单，适合大面积生产。

附图说明

[0036] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0037] 图1是本发明的实施例中提供的有机发光二极管的一种结构示意图;

[0038] 图2是本发明的实施例中提供的有机发光二极管的另一种结构示意图;

[0039] 图3是本发明的实施例中提供的有机发光二极管的制作方法流程图;

[0040] 图4是本发明的实施例中基片和具有孔道的金属氧化物层的剖视图;

[0041] 图5是孔道的俯视图;

[0042] 图6是本发明的实施例中形成有纳米线的基片结构示意图;

[0043] 图7是纳米线混合在待形成膜层的溶液中的示意图。

[0044] 其中,附图标记为:

[0045] 10、阳极层;20、空穴注入层;30、空穴传输层;31、纳米线;40、发光层;50、电子传输层;60、电子注入层;70、阴极层;80、孔道;90、基片;91、金属氧化物层。

具体实施方式

[0046] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0047] 作为本发明的第一个方面,提供一种有机发光二极管,如图1和图2所示,包括空穴传输层30和电子传输层50,电子传输层50中掺杂有N型掺杂物,所述N型掺杂物包括多个由N型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线;和/或空穴传输层30中掺杂有P型掺杂物,所述P型掺杂物包括多个由P型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线。

[0048] 由于P型掺杂物的费米能级较低且接近空穴传输层30的最高已占轨道(HOMO)较为接近,N型掺杂物的费米能级较高且接近电子传输层50的最低未占轨道(LUMO),从而提高电子和空穴的迁移率,改善导电性能。电子和空穴复合释放出的能量传递给发光层40中的分子,使其受到激发,并进一步产生发光现象,而由于本发明中的N型掺杂物和P型掺杂物为纳米级的纳米线或纳米颗粒,纳米线和纳米颗粒的直径为纳米级,当纳米线或纳米颗粒在膜层中大量分布时,可以增加光的散射,从而提高有机发光二极管的出光效果,提高器件的外量子效率。

[0049] 具体地,所述纳米线的直径在5~100nm之间,长度在0.2~20um之间;所述纳米颗粒的粒径在5~100nm之间。

[0050] 具体地,所述N型半导体材料可以包括硒化锌(ZnSe)、氟化锌(ZnF₂)中的任意一种;所述P型半导体材料可以包括碲化铋(Bi₂Te₃)、硫化镉(CdS)、硒化镉(CdSe)、氮化镓(GaN)、二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)中的任意一种。

[0051] 所述有机发光二极管还包括阳极层10、阴极层70、空穴注入层20、发光层40和电子注入层60,其中,空穴注入层20、空穴传输层30、发光层40、电子传输层50和电子注入层60位于阳极层10和阴极层70之间并阳极层10向阴极层70方向依次设置。本发明对所述有机发光二极管的具体形式不作限定,只要在空穴传输层30中掺杂P型半导体材料制成的纳米线或纳米颗粒、在电子传输层50中掺杂N型半导体材料制成的纳米线或纳米颗粒即可。如图1所

示,有机发光二极管可以为底发光式正置型有机发光二极管,其阳极层10由透明材料制成,阴极层70由不透光的金属材料制成;或者如图2所示,有机发光二极管为底发光式倒置型有机发光二极管,其阳极层10由不透光的金属材料制成,阴极层70由透明材料制成。

[0052] 作为本发明的第二个方面,提供一种有机发光二极管的制作方法,如图3所示,包括以下步骤:

[0053] S1、提供待形成膜层的溶液;

[0054] S2、在所述待形成膜层的溶液中掺杂直径为纳米级的纳米线或纳米颗粒;

[0055] S3、将掺杂有纳米线或纳米颗粒的溶液涂覆在基板上,从而形成所需的膜层。

[0056] 其中,当所述待形成膜层为电子传输层50时,所述待形成膜层的溶液可以为富勒烯衍生物(PCBM)的水溶液等,纳米线31和所述纳米颗粒的材料为N型半导体材料,即可以向形成电子传输层50的溶液中掺杂N型半导体材料制作的纳米线或纳米颗粒;当所述待形成膜层为空穴传输层30时,所述待形成膜层的溶液可以为3,4-乙撑二氧噻吩单体和聚苯乙烯磺酸盐构成高分子聚合物的水溶液(PEDOT:PSS),所述纳米线和所述纳米颗粒的材料为P型半导体材料,即,可以向形成空穴传输层30的溶液中掺杂P型半导体材料制成的纳米线或纳米颗粒。

[0057] 通过这种制作方法形成的有机发光二极管中,电子传输层50中含有N型半导体材料制成的纳米线或纳米颗粒,空穴传输层中掺杂有P型材料制成的纳米线或纳米颗粒,因此,N型掺杂和P型掺杂不仅能够提高有机发光二极管的导电效率,纳米线和纳米颗粒还能够提高光的散射效果,提高器件的出光率。

[0058] 具体地,如图3所示,所述步骤S2包括:

[0059] S21、在基片90上形成多个纳米线31或纳米颗粒(如图6所示);

[0060] S22、将形成有纳米线31或纳米颗粒的基片90放置于所述待形成膜层的溶液中;

[0061] S23、振荡所述待形成膜层的溶液,以使得所述纳米线31或纳米颗粒从基片90上脱落,从而得到掺杂有纳米线31或纳米颗粒的溶液(如图7所示)。

[0062] 具体地,步骤S23包括:利用超声波振荡器对所述溶液进行超声振荡,其振荡功率和振荡时间可以根据实际需要确定,直至纳米线31或纳米颗粒从基片90上脱落。

[0063] 在本发明中采用模板法形成多个纳米线31或纳米颗粒。具体地,如图3所示,所述步骤S21包括:

[0064] S211、在基片90上形成具有多个孔道80的模板,所述孔道80的孔径为纳米级;

[0065] S212、在孔道80内形成用于形成N型半导体或P型半导体的源材料金属;

[0066] S213、对孔道80的源材料金属进行氧化,以形成N型半导体或P型半导体;

[0067] S214、去除所述模板。

[0068] 具体地,可以通过电沉积的方式在孔道80内形成N型半导体或P型半导体的源材料金属。源材料金属与反应气体或液体反应形成N型半导体或P型半导体。所述源材料金属为能够形成半导体的金属,例如,在形成电子传输层50时,所述纳米线31或纳米颗粒的材料为N型半导体材料,如硒化锌(ZnSe),相应地,所述源材料金属为锌等;在形成空穴传输层30时,所述纳米线31或纳米颗粒的材料为P型半导体材料,如硒化镉(CdSe)、氮化镓(GaN)等,相应地,所述源材料金属为镉(Cd)、镓(Ga)等。需要说明的是,在步骤S213中对源材料金属进行氧化时,所述“氧化”是指广义上的氧化,即,源材料金属失去电子的过程,而并不限定

是将源材料金属与含氧气体或溶液发生氧化反应。

[0069] 可以利用不同的模板来制备纳米线31,作为本发明的一种具体实施方式,基片90为金属基片,步骤S211具体包括:

[0070] 将基片90置于电解质溶液中并对该基片90进行阳极化处理,以在基片90表面形成金属氧化物层91,且金属氧化物层91被所述电解质腐蚀形成多个孔道80,如图4和图5所示,形成有孔道80的金属氧化物层91即为所述模板。进行阳极化处理时,以金属基片为阳极,在电解过程中,氧的阴离子与金属基片反应产生金属氧化物层91,随膜厚的增大,金属氧化物层91的电阻也变大,使得电解电流变小,这时,与电解液接触的金属氧化物层91发生部分溶解,形成多个孔径为纳米级的孔道80。其中孔道80的孔径及长度可以通过调节电解质的种类、电解温度和电解时间等因素来调节。

[0071] 制成基片90的金属可以为较活泼的金属,在本发明中,基片90为铝片,所述电解质可以为硫酸、草酸、磷酸中任意一种或几种的混合,铝片在酸性电解质中被阳极化形成氧化铝膜层,且氧化铝上形成多个纳米级的孔道80,形成孔道80的氧化铝即为所述模板。

[0072] 进一步地,将基片90置于电解质中的步骤之前还包括:

[0073] 对基片90进行退火处理或抛光处理,以提高基片90表面的金属颗粒均匀分布程度。退火时,可以在氮气环境中退火2至4小时,退火温度 $450^{\circ}\sim 550^{\circ}$ 。抛光可以为化学抛光或电化学抛光。

[0074] 具体地,去除所述模板的步骤具体包括:

[0075] 利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层,并保留所述孔道80内的N型半导体或P型半导体,所述碱性溶液可以为氢氧化钠。

[0076] 优选地,在利用碱性溶液溶解掉所述金属氧化物层的过程中,利用超声振荡仪对所述碱性溶液进行超声振荡,从而加快溶解速度。

[0077] 作为本发明的另一种具体实施方式,采用碳纳米管阵列作为所述模板,碳纳米管的形成可以利用化学气相沉积法来形成碳纳米管。具体地,基片90为石英基片,在基片90上形成具有多个孔道80的模板的步骤具体包括:

[0078] 将所述基片90置于反应腔室内;

[0079] 向所述反应腔室内通入反应气体,以在基片90上形成碳纳米管阵列,所述碳纳米管阵列即为所述具有多个孔道80的模板。

[0080] 具体地,所述反应气体包括氢气、乙炔和氩气。其中,氩气作为保护气体,氢气作为还原气体,乙炔为源材料气体,在通入反应气体之前可以先在基片90形成催化剂颗粒层,如铁、钴、镍等,生成碳纳米管生成碳纳米管时,反应腔室的温度在 $700^{\circ}\sim 800^{\circ}$ 之间。

[0081] 待形成的膜层可以为电子传输层50或空穴传输层30,也就是说,步骤S1至S3可以用于制作电子传输层50,也可以用于制作空穴传输层30,优选地,电子传输层50和空穴传输层30均由步骤S1至S3提供的方法来制作。所述有机发光二极管的制作方法还包括空穴注入层20、发光层40、电子注入层60等有机膜层以及金属电极的制作,具体可以采用蒸镀的方法制作。

[0082] 在上述两种实施方式中,通过控制金属基片在电解质溶液中的电解时间等因素来控制金属氧化物层上孔道80的深度和孔径,或通过控制在石英基片上生长碳纳米管的时间、反应温度等因素来控制碳纳米管的长度和孔径。具体地,所述模板上孔道80的深度在

0.2~20 μm 之间,孔径在5~100nm之间,从而使得形成的N型半导体纳米线或P型半导体纳米线的长度在0.2~20 μm 之间,直径在5~100nm之间。

[0083] 作为本发明的第三个方面,提供一种显示基板,包括本发明提供的上述有机发光二极管,由于本发明提供的有机发光二极管的发光效率提高,因此,包括有机发光二极管的显示基板的显示效果也相应改善。

[0084] 作为本发明的第四个方面,提供一种显示装置,包括上述显示基板,可以看出,由于本发明中的N型掺杂物和P型掺杂物为纳米级的纳米线或纳米颗粒,因而增加了光的散射,从而提高了有机发光二极管的出光效果,提高了器件的外量子效率,改善了显示装置的显示效果。并且,在制作所述有机发光二极管时,将N型半导体或P型半导体纳米线混合在待形成膜层的溶液中,然后对该混合有纳米线的溶液进行涂覆以膜层即可,制作方法比较简单,适合大面积应用。

[0085] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

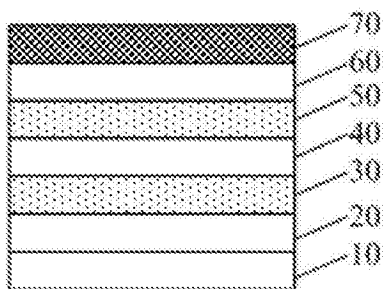


图1

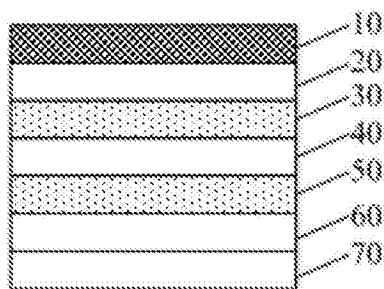


图2

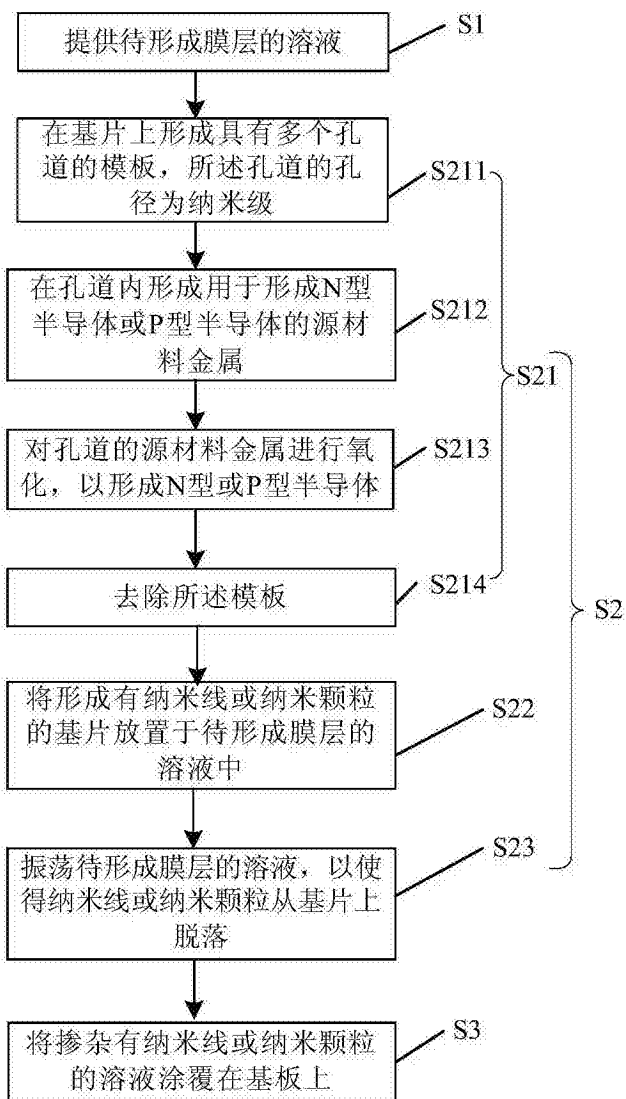


图3

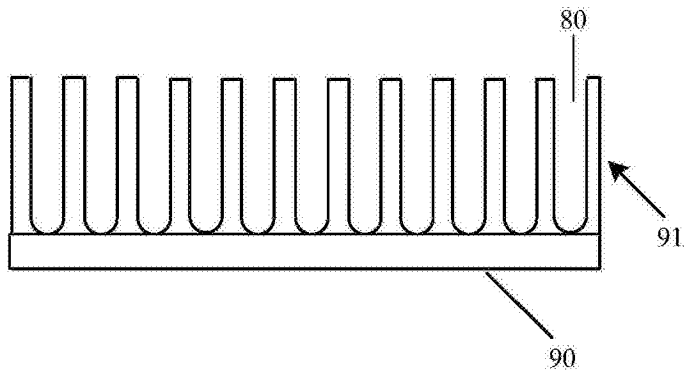


图4

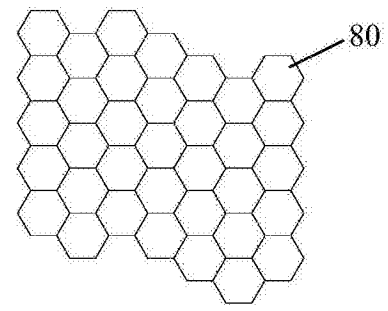


图5

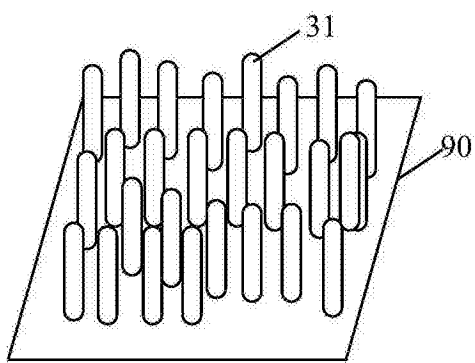


图6

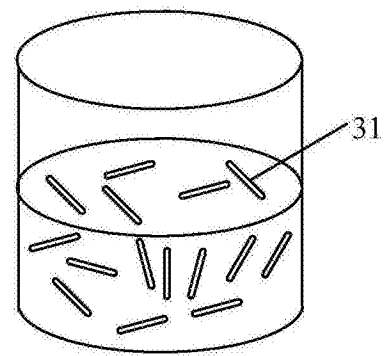


图7

专利名称(译)	有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置		
公开(公告)号	CN105206757B	公开(公告)日	2016-09-07
申请号	CN201510745035.2	申请日	2015-11-05
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
[标]发明人	王欣欣 彭锐 许凯 上官荣刚		
发明人	王欣欣 彭锐 许凯 上官荣刚		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/5268 H01L51/506 H01L51/5076 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/56 H01L2251/5369		
代理人(译)	陈源		
审查员(译)	徐颖		
其他公开文献	CN105206757A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光二极管及其制作方法、显示基板和显示装置，所述有机发光二极管包括电子传输层和空穴传输层，所述电子传输层中掺杂有N型掺杂物，所述N型掺杂物包括多个由N型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线；和/或所述空穴传输层中掺杂有P型掺杂物，所述P型掺杂物包括多个由P型半导体材料制成的纳米颗粒或纳米线。本发明能够提高有机发光二极管的出光率，改善显示装置的显示效果。

