



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210607334 U

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201921226295.9

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(22)申请日 2019.07.31

(66)本国优先权数据

201920711084.8 2019.05.17 CN

(73)专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 王坚 李妙姿 王娟红 江从彪
穆兰

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

代理人 何淑珍

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

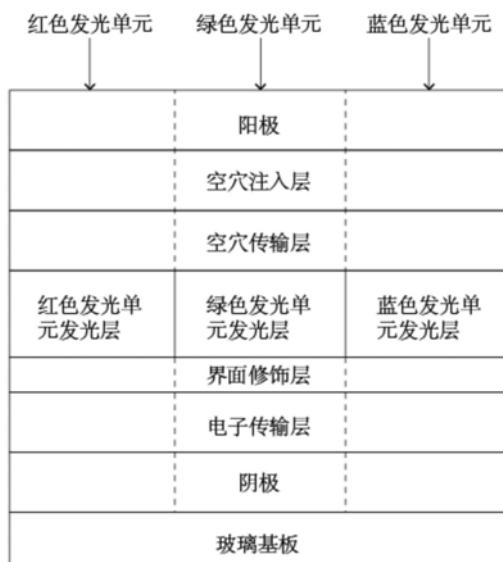
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)实用新型名称

一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏

(57)摘要

本实用新型公开了一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，所述全彩显示屏包括水平排列设置的蓝色发光子单元、绿色发光子单元和红色发光子单元；每一子单元均包括在阴极基板上依次层叠设置的电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极；红色发光子单元的发光层、绿色发光子单元的发光层均为钙钛矿材料，蓝色发光子单元的发光层为有机材料，且红色发光子单元的发光层的钙钛矿材料是通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。本实用新型利用蓝光有机材料具有较高的效率和较长的寿命的特点及这种有机、钙钛矿杂化的结构，实现高性能、长寿命与高显示色域的全彩显示屏。



1. 一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，包括水平排列设置的蓝色发光子单元、绿色发光子单元和红色发光子单元；每一子单元均包括在阴极基板上依次层叠设置的电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极；红色发光子单元的发光层、绿色发光子单元的发光层均为钙钛矿材料，蓝色发光子单元的发光层为有机材料，且红色发光子单元的发光层的钙钛矿材料是通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。

2. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述阴极基板为ITO基板、IZO基板或FTO基板。

3. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述蓝色发光单元发光层的材料为PFO或PFSO。

4. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述发光层厚度为20-100nm。

5. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述界面修饰层的材料为聚醚酰亚胺、聚乙烯亚胺或聚[9,9-二(3'-*N,N*-二甲胺基)丙基]-2,7-芴]-交-2,7-(9,9-二辛基芴)]，且厚度小于10nm。

6. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述阳极的材料为银、Al、ITO、ZnO、碳纳米管或石墨烯。

7. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于，所述空穴注入层是LUMO能级大于5.5eV的材料。

8. 根据权利要求1所述的喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，其特征在于。

一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏

技术领域

[0001] 本实用新型涉显示技术领域,具体涉及一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏。

背景技术

[0002] 金属卤化物钙钛矿材料具有优异的光电特性,可被广泛应用于太阳能电池、光探测器和发光二极管等光电器件。基于钙钛矿的发光二极管具有发光纯度高,发射效率高和激发能量低等特点,因而有可能成为替代无机量子点和传统的有机发光材料的新型发光材料。

[0003] 钙钛矿一大特点就是自身发光颜色可通过调节阴离子交换获得,2015年Georgian Nedelcu等人利用有机格林金属试剂MeMgX,油酸盐OAmX,和卤化铅PbX₂(X=Cl,Br,I)作为卤素原子来源均实现了钙钛矿离子交换,实现了可见光全光谱。2016年,Fu等人在合适的低温下使用正丁基碘化铵蒸气进行了气相阴离子交换过程,证实了在气态卤化物作为源的情况下,也可以对钙钛矿薄膜进行阴离子交换调节发光颜色。

[0004] 1994年,Saito等人采用了分子式为(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄(PAPI)的钙钛矿材料制备了钙钛矿发光器件,打开了钙钛矿电致发光器件研究的大门,可惜的是该器件只能在液氮温度下正常工作。2014年,Friend等人成功在室温下以低温溶液法制备了红外和绿光钙钛矿电致发光器件,进一步推动了钙钛矿电致发光器件的发展。目前红光和绿光钙钛矿电致发光器件外量子效率均已超过20%,但蓝光钙钛矿器件效率仍然较低,为此,提出一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏及其制备方法。

实用新型内容

[0005] 本实用新型的目的在于提供一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0006] 本实用新型的目的至少通过如下技术方案之一实现。

[0007] 一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏,包括水平排列设置的蓝色发光子单元、绿色发光子单元和红色发光子单元;每一子单元均包括在阴极基板上依次层叠设置的电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极;红色发光子单元的发光层、绿色发光子单元的发光层均为钙钛矿材料,蓝色发光子单元的发光层为有机材料,且红色发光子单元的发光层的钙钛矿材料是通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。

[0008] 进一步的,所述阴极基板为ITO基板、IZO基板或FTO基板中的一种。

[0009] 进一步的,所述蓝色发光单元发光层的材料为PFO或PFSO,所述发光层厚度为20-100nm。

[0010] 进一步的,所述界面修饰层的材料为聚醚酰亚胺、聚乙烯亚胺或聚[9,9-二(3'-(N,N-二甲胺基)丙基)-2,7-芴]-交-2,7-(9,9-二辛基芴)],且厚度小于10nm;所述阳极的材料为银、Al、ITO、ZnO、碳纳米管或石墨烯;所述空穴注入层是LUMO能级大于5.5eV的材料,

具体为深导带的金属氧化物。

[0011] 进一步的，所述空穴传输层的材料为PFO、PFSO、TPA、PVK或TFB。

[0012] 进一步的，所述电子传输层为金属氧化物纳米颗粒，且金属氧化物纳米颗粒的迁移率在 $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上，金属氧化物纳米颗粒的导带在-4.3eV至-3.9eV之间。如纳米氧化锌、纳米氧化钛或是纳米氧化锌铝。

[0013] 进一步的，所述绿色发光子单元的发光层的材料和所述红色发光子单元的发光层的材料的通式为 ABX_3 ，其中，A为甲胺离子、甲脒离子、铯离子中的一种或两种以上，B为铅离子，X为溴离子或碘离子中的一种或两种。

[0014] 进一步的，所述红色发光单元发光层的钙钛矿材料是通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到，且所述离子交换为，对绿光钙钛矿材料进行碘蒸汽或碘溶液处理。

[0015] 所述界面修饰层的材料为聚醚酰亚胺、聚乙烯亚胺或聚[9,9-二(3'- $(\text{N},\text{N}-\text{二甲胺基})$ 丙基)-2,7-芴]-交-2,7-(9,9-二辛基芴)]，其厚度小于10nm。

[0016] 进一步的，所述蓝色发光单元阴极、所述绿色发光单元阴极和所述红色发光单元阴极一体成型；所述蓝色发光单元电子传输层、所述绿色发光单元电子传输层和所述红色发光单元电子传输层一体成型；所述蓝色发光单元空穴注入层、所述绿色发光单元空穴注入层和所述红色发光单元空穴注入层一体成型；所述蓝色发光单元阳极、所述绿色发光单元阳极和所述红色发光单元阳极一体成型。

[0017] 所述喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏的制备方法，包括以下步骤：

[0018] (1) 制备电子传输层

[0019] 将电子传输层材料溶液旋涂、涂布或喷墨打印于阴极基板上表面，热处理；

[0020] (2) 制备界面修饰层

[0021] 将界面修饰材料溶解与水醇溶剂中，旋涂、涂布或喷墨打印于电子传输层上方；

[0022] (3) 制备绿色发光子单元发光层和红色发光子单元发光层前体

[0023] 将绿光钙钛矿前驱体溶液喷墨打印于绿色、红色发光单元界面修饰层上表面，然后热处理；

[0024] (4) 制备蓝色发光单元发光层、绿色发光单元空穴传输层

[0025] 将蓝光有机材料溶解在非极性溶剂中，喷墨打印于蓝色发光单元界面修饰层、绿色发光单元发光层上表面，之后再热处理；

[0026] (5) 制备红色发光子单元的发光层

[0027] 利用含碘的有机盐材料，对红色发光单元发光层前体进行蒸汽处理；

[0028] (6) 制备红色发光子单元的空穴传输层

[0029] 将空穴传输材料溶解在非极性溶剂中，喷墨打印于红色发光单元发光层上表面；

[0030] (7) 制备空穴注入层

[0031] 将金属氧化物蒸镀或者溅射于发光层上表面；

[0032] (8) 制备金属阳极

[0033] 将阳极材料蒸镀或者溅射于空穴传输层的上表面；

[0034] (9) 封装。

[0035] 进一步的，根据步骤(4)制备蓝色发光单元的发光层、绿色发光单元空穴传输层；接着使用含碘的有机盐材料对红色发光单元发光层前体进行蒸汽处理或溶液处理制备得

到红色发光子单元的发光层；再根据步骤6将空穴传输材料溶解于非极性溶剂中，喷墨打印于红色发光单元发光层上表面制备红色发光单元的空穴传输层，最后按照步骤(7)–步骤(8)制备空穴注入层和阳极，并封装。

[0036] 进一步的，所述步骤(1)中的电子传输层材料溶液的溶剂为乙醇、甲醇、异丙醇或乙二醇中的一种或两种以上，且溶液中包括稳定剂乙醇胺，溶液粘度为2–15cp。

[0037] 进一步的，步骤(4)中蓝光有机材料、空穴传输层材料及步骤(6)中空穴传输层材料溶解的非极性溶剂的沸点均为150–200℃。

[0038] 与现有技术相比，本实用新型的有益效果是：本实用新型通过这种杂化的结构，实现有机与钙钛矿杂化的高色域的全彩显示屏，利用蓝光有机材料具有较高的效率和较长的寿命的特点提高了本实用新型的使用寿命，且蓝光有机材料的喷墨打印工艺较为成熟，无需进一步探索。本实用新型通过离子交换的方式，实现红色发光单元中绿光钙钛矿材料向红光钙钛矿材料的转变，无需进一步探索红光钙钛矿前驱体溶液的喷墨打印工艺，简化制备工艺。同时，蓝光有机材料作为绿色发光单元的空穴传输层材料，起掩膜版作用，避免离子交换过程中绿色发光单元中绿光钙钛矿材料向红光钙钛矿材料转变，降低制备成本。

附图说明

- [0039] 图1为本实用新型喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏单个像素的结构示意图；
- [0040] 图2为实施例1中喷墨打印红色、绿色发光单元发光层结构示意图；
- [0041] 图3为实施例1中喷墨打印蓝色发光单元发光层、绿色发光单元空穴传输层结构示意图；
- [0042] 图4为实施例1中甲胺碘蒸汽处理诱导离子交换过程示意图；
- [0043] 图5为实施例1中单个像素器件示意图；
- [0044] 图6为实施例2中甲胺碘溶液处理诱导离子交换过程示意图；
- [0045] 图7为实施例2中蓝色发光层及空穴传输层制备过程示意图。

具体实施方式

[0046] 下面结合具体实施例对本实用新型进行进一步描述，但本实用新型的保护范围并不限于此。

实施例1

[0048] 一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，如图1所示，每个像素包括红色、绿色、蓝色三个发光单元，图中虚线代表所在层的材料相同。每个发光单元分别包含阴极、电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层、阳极。其中，红色、绿色发光单元发光层为钙钛矿材料，蓝色发光单元发光层为有机材料。进一步的，红色发光单元发光层的钙钛矿材料通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。

[0049] 电子传输层为金属氧化物纳米颗粒，且金属氧化物纳米颗粒的迁移率在 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上，金属氧化物纳米颗粒的导带在-4.3eV至-3.9eV之间，金属氧化物纳米颗粒的材料具体为纳米氧化锌，厚度为40nm。

[0050] 界面修饰层的材料为聚醚酰亚胺(PEI)，其厚度为8nm。

[0051] 蓝色发光单元发光层的材料与蓝色发光单元空穴传输层的材料相同，均为PFO，其

发射波峰在410-490nm之间,空穴迁移率在 10^{-3} - 10^{-4} cm²V⁻¹S⁻¹,具有较深的HOMO能级(5.6-6.0eV之间),蓝色发光单元发光层厚度为20nm。

[0052] 绿色发光单元空穴传输层的材料和红色光单元空穴传输层的材料均与蓝色发光单元空穴传输层的材料相同,此时其空穴载流子迁移率>电子载流子迁移率。

[0053] 绿色发光单元发光层的材料和红色发光单元发光层的材料均为钙钛矿材料。其中,红色发光单元发光层的钙钛矿材料通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。绿光钙钛矿材料具体为MAPbBr₃。

[0054] 空穴注入层是LUMO能级大于5.5eV的材料,具体为深导带的金属氧化物MoO₃,其厚度为8nm。

[0055] 蓝色发光单元阴极、所述绿色发光单元阴极和所述红色发光单元阴极一体成型;所述蓝色发光单元电子传输层、所述绿色发光单元电子传输层和所述红色发光单元电子传输层一体成型;所述蓝色发光单元空穴注入层、所述绿色发光单元空穴注入层和所述红色发光单元空穴注入层一体成型;所述蓝色发光单元阳极、所述绿色发光单元阳极和所述红色发光单元阳极一体成型。

[0056] 下面参照附图对一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏的制备方法进行说明,包括以下步骤:

[0057] 第一步制备电子传输层,将溶液粘度为8cp的乙醇、甲醇、异丙醇和乙二醇的单独或混合溶剂的溶液中加入稳定剂乙醇胺,并将调制好的溶液旋涂于ITO阴极基板上表面,在120℃下热处理10min;

[0058] 第二步制备界面修饰层,将PEI溶解于水醇溶剂中,旋涂于电子传输层上方;

[0059] 第三步制备绿色发光单元发光层和红色发光单元发光层前体,将绿光钙钛矿前驱体溶液喷墨打印于绿色、红色发光单元界面修饰层上表面,如图2所示,随后在60℃下热处理10min;

[0060] 第四步制备蓝色发光单元发光层以及绿色发光单元空穴传输层,将蓝光有机材料PFO溶解在邻二氯苯或环己基苯或其混合溶剂中,喷墨打印于蓝色发光单元界面修饰层、绿色发光单元发光层上表面,随后在60℃下热处理10min,如图3所示;

[0061] 第五步制备红色发光单元发光层,利用甲基碘化胺(MAI),对红色发光单元发光层前体进行蒸汽处理,如图4所示;

[0062] 第六步制备红色发光单元空穴传输层,将空穴传输材料PFO溶解在邻二氯苯或环己基苯或其混合溶剂中,喷墨打印于红色发光单元发光层上表面;

[0063] 第七步制备空穴注入层,将金属氧化物蒸镀于发光层上表面;

[0064] 第八步制备金属阳极,将Al蒸镀于空穴传输层的上表面,如图5所示;

[0065] 第九步封装。

[0066] 实施例2

[0067] 一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏,如图1所示,每个像素包括红色、绿色、蓝色三个发光单元。每个发光单元分别包含阴极、电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层、阳极。其中,红色、绿色发光单元发光层为钙钛矿材料,蓝色发光单元发光层为有机材料。进一步的,红色发光单元发光层的钙钛矿材料通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。

[0068] 电子传输层为金属氧化物纳米颗粒,且金属氧化物纳米颗粒的迁移率在 $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上,金属氧化物纳米颗粒的导带在-4.3eV至-3.9eV之间,金属氧化物纳米颗粒的材料具体为纳米氧化锌,厚度为40nm。

[0069] 界面修饰层的材料为聚醚酰亚胺(PEI),其厚度为8nm。

[0070] 蓝色发光单元发光层的材料与蓝色发光单元空穴传输层的材料相同,均为PFO,其发射波峰在410-490nm之间,空穴迁移率在 $10^{-3}\text{-}10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,具有较深的HOMO能级(5.6-6.0eV之间),蓝色发光单元发光层厚度为20nm。

[0071] 绿色发光单元空穴传输层的材料和红色发光单元空穴传输层的材料均与蓝色发光单元空穴传输层的材料相同,此时其空穴载流子迁移率>电子载流子迁移率。

[0072] 绿色发光单元发光层的材料和红色发光单元发光层的材料均为钙钛矿材料。其中,红色发光单元发光层的钙钛矿材料通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。绿光钙钛矿材料具体为MAPbBr₃。

[0073] 空穴注入层是LUMO能级大于5.5eV的材料,具体为深导带的金属氧化物MoO₃,其厚度为8nm。

[0074] 蓝色发光单元阴极、所述绿色发光单元阴极和所述红色发光单元阴极一体成型;所述蓝色发光单元电子传输层、所述绿色发光单元电子传输层和所述红色发光单元电子传输层一体成型;所述蓝色发光单元空穴注入层、所述绿色发光单元空穴注入层和所述红色发光单元空穴注入层一体成型;所述蓝色发光单元阳极、所述绿色发光单元阳极和所述红色光单元阳极一体成型。

[0075] 下面参照附图对喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏的制备方法进行说明,包括以下步骤:

[0076] 第一步制备电子传输层,将溶液粘度为8cp的乙醇、甲醇、异丙醇和乙二醇的单独或混合溶剂的溶液中加入稳定剂乙醇胺,并将调制好的溶液旋涂于ITO阴极基板上表面,在120℃下热处理10min;

[0077] 第二步制备界面修饰层,将PEI溶解于水醇溶剂中,旋涂于电子传输层上方;

[0078] 第三步制备绿色发光单元发光层和红色发光单元发光层前体,将绿光钙钛矿前驱体溶液喷墨打印于绿色、红色发光单元界面修饰层上表面,在60℃下热处理10min;

[0079] 第四步制备红色发光单元发光层,将MAI溶液喷墨打印于红色发光单元发光层前体上以进行离子交换,如图6所示;

[0080] 第五步制备蓝色发光单元发光层以及空穴传输层。采用喷墨打印(或者旋转涂布)方式将有机聚合物PFSO沉积在第四步所制备的器件上方,PFSO作为蓝光发光层,同时作为红色发光单元、绿色发光单元和蓝色发光单元的空穴传输层,如图7所示,随后在60℃下热处理10min;

[0081] 第六步制备空穴注入层,将金属氧化物蒸镀于发光层上表面;

[0082] 第七步制备金属阳极,将Al蒸镀于空穴传输层的上表面;

[0083] 第八步封装。

[0084] 以上所述,仅为本实用新型较佳的具体实施方式,但本实用新型的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本实用新型揭露的技术范围内,根据本实用新型的技术方案及其实用新型构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本实用新型的保护范

围之内。

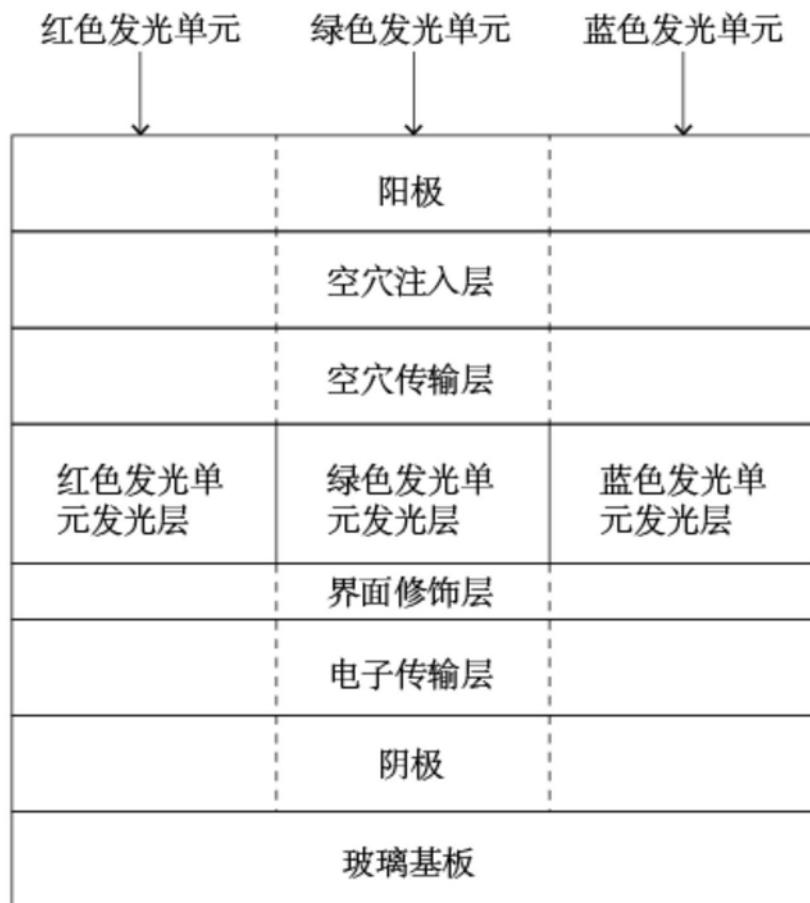


图1

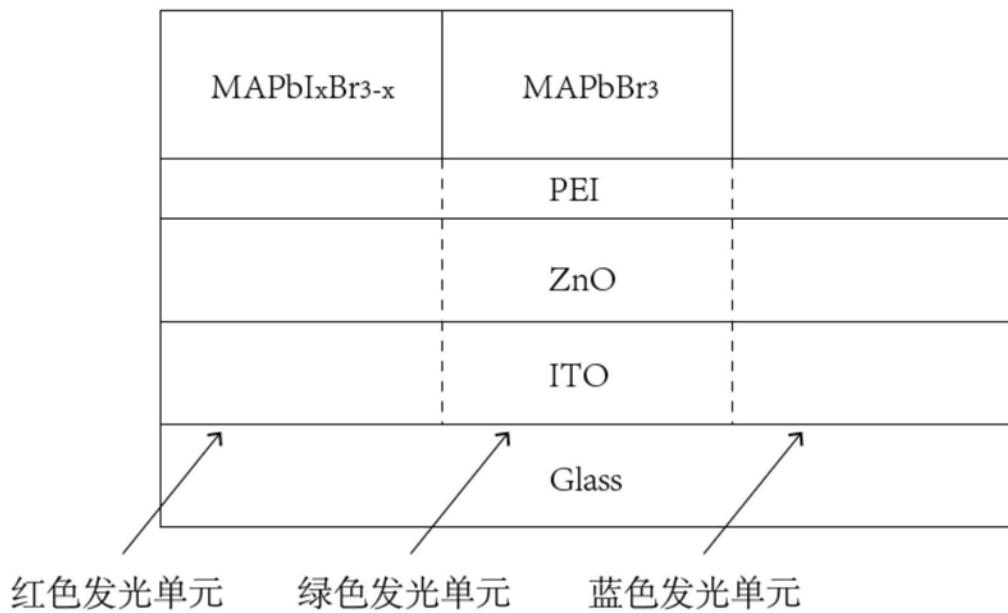


图2

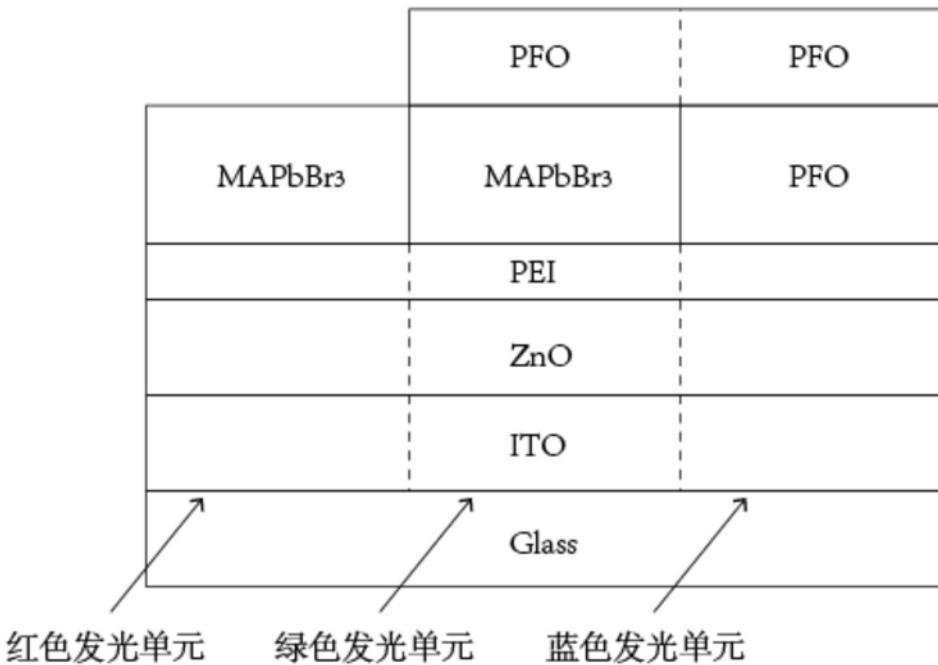


图3

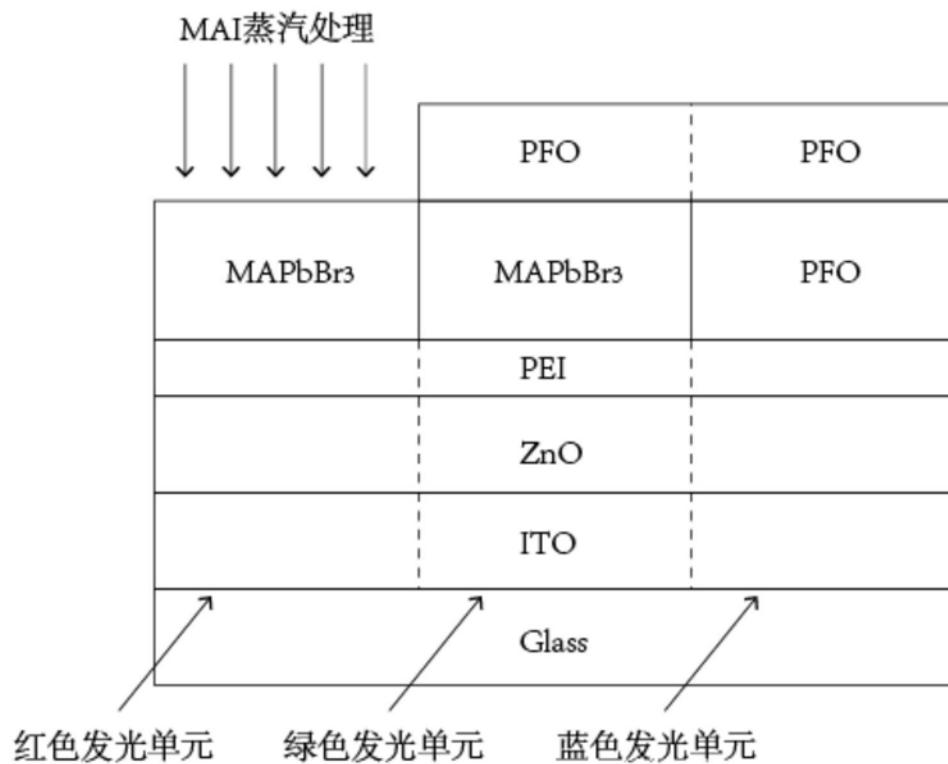


图4

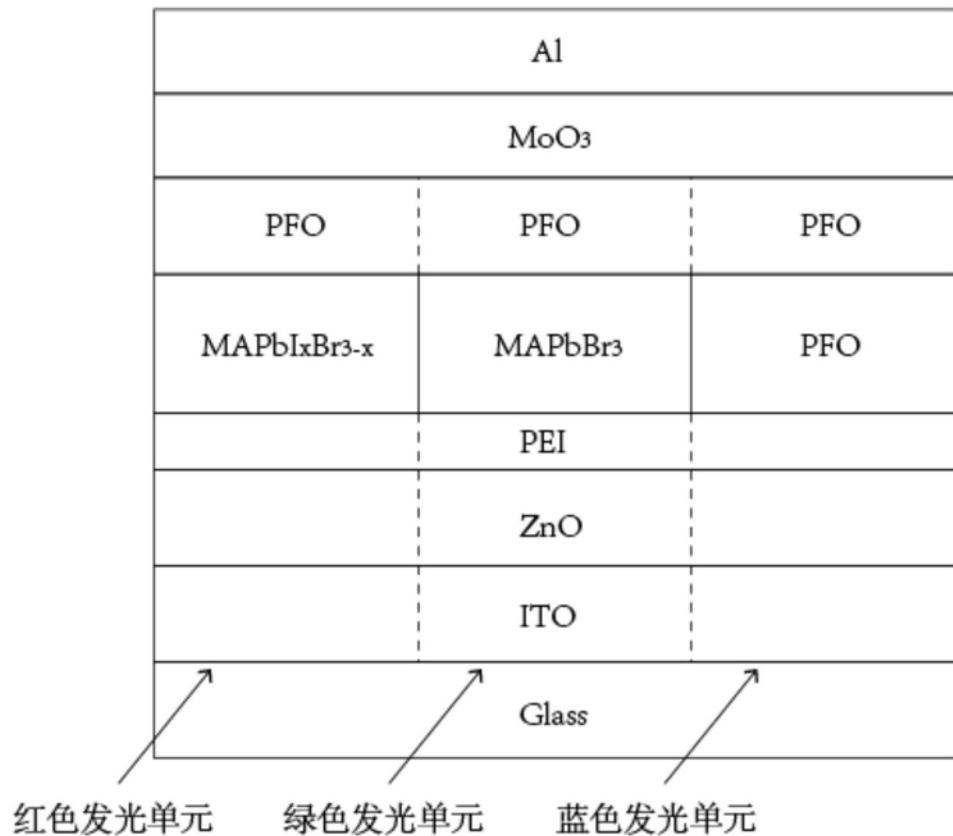


图5

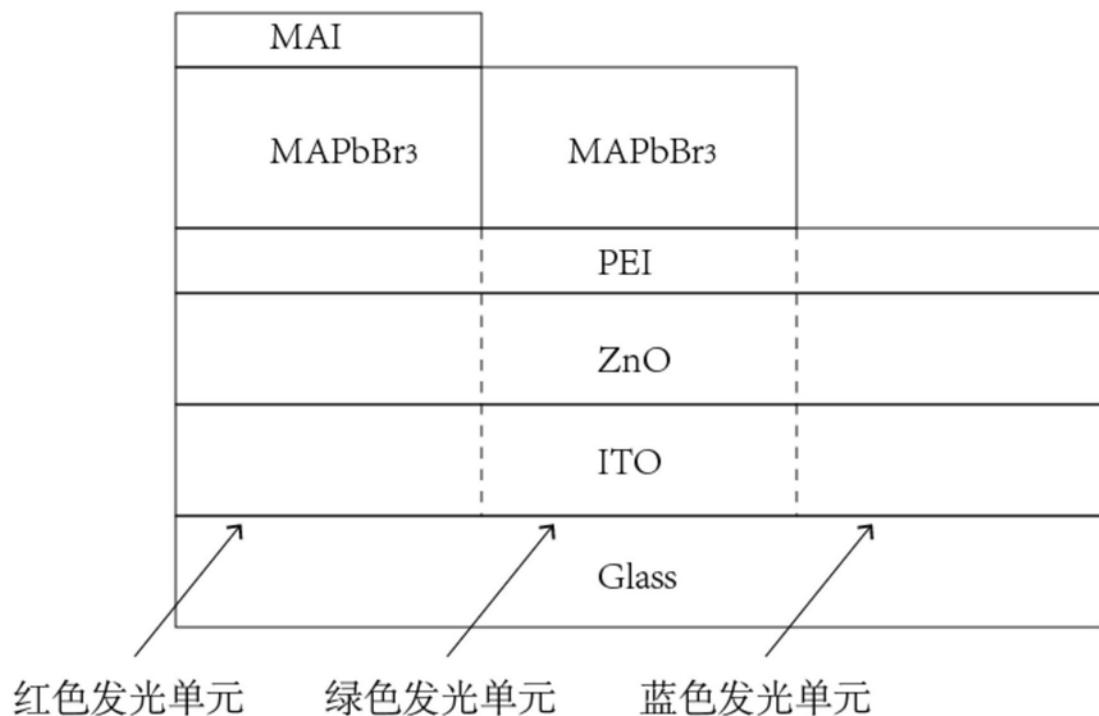


图6

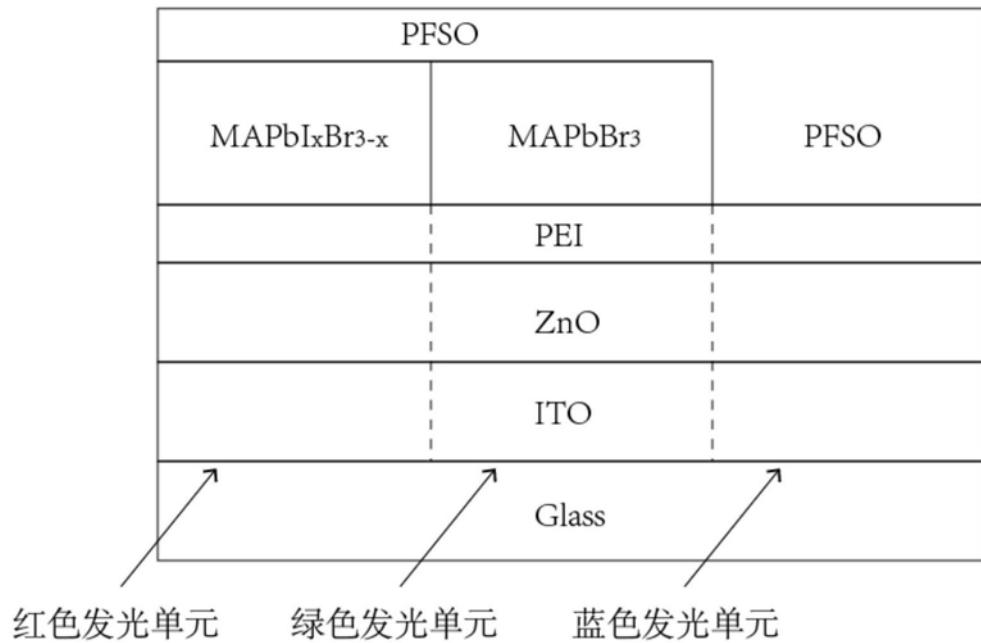


图7

专利名称(译)	一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏		
公开(公告)号	CN210607334U	公开(公告)日	2020-05-22
申请号	CN201921226295.9	申请日	2019-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南理工大学		
[标]发明人	王坚 李妙姿 王娟红 穆兰		
发明人	王坚 李妙姿 王娟红 江从彪 穆兰		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56		
代理人(译)	何淑珍		
优先权	201920711084.8 2019-05-17 CN		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本实用新型公开了一种喷墨打印有机、钙钛矿杂化全彩显示屏，所述全彩显示屏包括水平排列设置的蓝色发光子单元、绿色发光子单元和红色发光子单元；每一子单元均包括在阴极基板上依次层叠设置的电子传输层、界面修饰层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极；红色发光子单元的发光层、绿色发光子单元的发光层均为钙钛矿材料，蓝色发光子单元的发光层为有机材料，且红色发光子单元的发光层的钙钛矿材料是通过对绿光钙钛矿材料进行离子交换得到。本实用新型利用蓝光有机材料具有较高的效率和较长的寿命的特点及这种有机、钙钛矿杂化的结构，实现高性能、长寿命与高显示色域的全彩显示屏。

