

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134162 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/104011

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 2 日 (02.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811621523.2 2018 年 12 月 28 日 (28.12.2018) CN

(71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)**
[CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路
17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: **苏亮 (SU, Liang)**; 中国广东省惠州市
仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong
516006 (CN)。 **谢相伟 (XIE, Xiangwei)**; 中国广
东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号
小区, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深
圳市福田区园岭街道深南中路 1014 号报春大厦 9
楼 (5 号信箱), Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) **Title:** QUANTUM DOT LIGHT-EMITTING DIODE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 量子点发光二极管及其制备方法

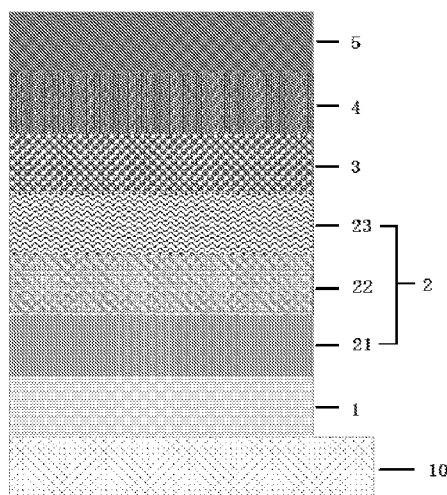


图 2

(57) **Abstract:** Provided is a quantum dot light-emitting diode, comprising an anode and a cathode provided oppositely, a quantum dot light-emitting layer provided between the anode and the cathode, and a hole function stack layer provided between the anode and the quantum dot light-emitting layer, the hole function stack layer comprises a hole injection layer, a hole transport layer provided on the hole injection layer, and an interface layer provided between the hole injection layer and the hole transport layer, wherein the hole injection layer is provided adjacent to the anode, and the material of the hole injection layer contains a transition metal oxide; the hole transport layer is provided adjacent to the quantum dot light-emitting layer, and the material of the hole transport layer contains organic hole transport material; and the material of the interface layer is graphene-based material.

(57) **摘要:** 一种量子点发光二极管, 包括相对设置的阳极和阴极, 在所述阳极和所述阴极之间设置的量子点发光层, 以及设置在所述阳极和所述量子点发光层之间的空穴功能叠层, 所述空穴功能叠层包括空穴注入层, 在所述空穴注入层上设置空穴传输层, 以及设置在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间的界面层, 其中, 所述空穴注入层邻近所述阳极设置, 且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物; 所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置, 且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料; 所述界面层的材料为石墨烯类材料。

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

量子点发光二极管及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请属于光电显示技术领域，尤其涉及一种量子点发光二极管及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于量子点独特的光电性质，例如发光波长随尺寸和成分连续可调、发光光谱窄、荧光效率高、稳定性好等，基于量子点的电致发光二极管(QLED)在显示领域得到广泛的关注和研究。此外，QLED显示还具有可视角大、对比度高、响应速度快、可柔性等诸多LCD所无法实现的优势，因而有望成为下一代的显示技术。

[0003] 经过几十年的发展，QLED的性能取得了很大的提高，已经步入商业化的轨道，但一些瓶颈也愈发凸显，制约着QLED的发展。其中一个严重的问题就是空穴和电子不平衡，电子在量子点发光层过量，导致量子点荧光猝灭以及俄歇复合，严重制约QLED的使用寿命。而导致QLED电子空穴不平衡的根源在于：金属氧化物电子传输层（尤其是ZnO）的导带底能级与量子点的导带底能级接近，电子注入势垒很小；而有机空穴传输层的HOMO能级与量子点价带顶能级差距较大，一般 $>0.5\text{eV}$ 以上；能级的不匹配导致电子更容易注入到量子点发光层。此外，金属氧化物的电子迁移率一般也大于有机空穴传输材料的空穴迁移率，更加剧了这种现象。因此，减小空穴传输层与量子点发光层之间的能级差距至关重要。

[0004] 当前，过渡金属氧化物因其独有的高功函数特性而被广泛用于空穴注入材料，它能够在阳极/空穴传输层界面形成有效的欧姆接触，大大提高空穴从阳极至空穴传输层的注入效率。但是，另一方面，过渡金属原子与有机空穴传输材料之间存在强烈的C2p-M3d轨道杂化（M指金属），使得有机物的HOMO能级与过渡金属氧化物的费米能级相近，难以继续提高有机空穴传输材料的HOMO能级。因此，只有打破或减弱这种强烈的C2p-M3d轨道杂化，才能够继续提高有机空穴

传输材料的HOMO能级，从而减小空穴传输层/量子点发光层之间的空穴注入势垒。

发明概述

技术问题

[0005] 本申请实施例提供了一种量子点发光二极管及其制备方法，以解决现有的量子点发光二极管过渡金属原子与有机空穴传输材料之间存在强烈的 $C_{2p}-M_{3d}$ 轨道杂化，难以继续提高有机空穴传输材料的HOMO能级的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本申请实施例是这样实现的，第一方面，提供了一种量子点发光二极管，包括相对设置的阳极和阴极，在所述阳极和所述阴极之间设置的量子点发光层，以及设置在所述阳极和所述量子点发光层之间的空穴功能叠层，所述空穴功能叠层包括空穴注入层、在所述空穴注入层上设置的空穴传输层以及设置在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间的界面层，其中，所述空穴注入层邻近所述阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。

[0007] 第二方面，提供了一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

[0008] 在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层，其中，所述空穴注入层邻近所述阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。

发明的有益效果

有益效果

[0009] 本申请提供的量子点发光二极管，在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间设置界面层，且所述界面层的材料为石墨烯类材料。具有该结构的量子点发光二极管，界面层的设置可以减弱甚至打破有机空穴传输材料分子与过渡金属氧化

物之间强烈的 $C_{2p}-M_{3d}$ 轨道杂化；同时，相对于有机空穴传输材料分子在过渡金属氧化物表面的分子取向为“直立型”的情况，采用石墨烯类材料作为界面层后，有机空穴传输材料分子在所述界面层的分子取向转变为“倾倒型”，从而使得分子取向角大幅减小，此时，有机空穴传输材料分子最外层主要为 π 轨道，对 $\sigma(C-H)$ 轨道有屏蔽作用，从而提高了有机空穴传输材料的HOMO能级，降低空穴传输层/量子点发光层之间的空穴注入势垒，提高空穴的数量和注入效率，促进电荷平衡，进一步提高QLED的性能。

[0010] 本申请提供的量子点发光二极管的制备方法，只需在常规量子点发光二极管的制备方法的基础上，在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层即可实现，方法简单可控。

对附图的简要说明

附图说明

[0011] 图1是本申请实施例提供的空穴功能叠层的结构示意图；

[0012] 图2是本申请实施例提供的量子点发光二极管的结构示意图；

[0013] 图3是本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法流程示意图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0014] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请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申请，并不用于限定本申请。

[0015] 在本申请的描述中，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。在本申请的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

[0016] 如图1所示，本申请实施例第一方面提供一种量子点发光二极管，包括相对设置的阳极1和阴极5，在阳极1和阴极5之间设置的量子点发光层3，以及设置在阳极1和量子点发光层3之间的空穴功能叠层2，空穴功能叠层2包括空穴注入层21

在空穴注入层21上设置的空穴传输层23以及设置在空穴注入层21和空穴传输层23之间的界面层22，其中，所述空穴注入层21邻近阳极1设置，且空穴注入层21的材料含有过渡金属氧化物；空穴传输层23邻近量子点发光层3设置，且空穴传输层23的材料含有有机空穴传输材料；界面层22的材料为石墨烯类材料。

[0017] 本申请实施例提供的量子点发光二极管，在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间设置界面层，且所述界面层的材料为石墨烯类材料。具有该结构的量子点发光二极管，界面层的设置可以减弱甚至打破有机空穴传输材料分子与过渡金属氧化物之间强烈的 $C_{2p}-M_{3d}$ 轨道杂化；同时，相对于有机空穴传输材料分子在过渡金属氧化物表面的分子取向为“直立型”的情况，采用石墨烯类材料作为界面层后，有机空穴传输材料分子在所述界面层的分子取向转变为“倾倒型”，从而使得分子取向角大幅减小，此时，有机空穴传输材料分子最外层主要为 π 轨道，对 $\sigma(C-H)$ 轨道有屏蔽作用，从而提高了有机空穴传输材料的HOMO能级，降低空穴传输层/量子点发光层之间的空穴注入势垒，提高空穴的数量和注入效率，促进电荷平衡，进一步提高QLED的性能。

[0018] 具体的，本申请实施例中，所述量子点发光二极管还可以包括基板10。基板10可以选择常规的衬底材料，包括柔性基板和硬质基板，如玻璃基板。

[0019] 根据基板10设置位置的不同，所述量子点发光二极管可以分为正置型量子点发光二极管和倒置型量子点发光二极管。其中，所述正置型量子点发光二极管中，阳极1设置在基板10上；所述倒置型量子点发光二极管中，阴极5设置在基板10上。

[0020] 所述量子点发光二极管包括相对设置的阳极1和阴极5，阳极1和阴极5的材料选择及其厚度范围，可以参照常规量子点发光二极管进行设定。

[0021] 所述量子点发光二极管中，在阳极1和阴极5之间设置的量子点发光层3，量子点发光层3中至少含有量子点。在一些实施例中，所述量子点可以是II-VI族化合物半导体的单核结构，也可以是II-VI族形成的核壳量子点，具体包括但不限于CdSe、ZnCdS、CdSeS、ZnCdSeS、CdSe/ZnS、CdSeS/ZnS、CdSe/CdS、CdSe/CdS/ZnS、ZnCdS/ZnS、CdS/ZnS或ZnCdSeS/ZnS。在一些实施例中，所述量子点可以是III-V族化合物半导体的单核结构，也可以是III-V族形成的核壳量子点，具

体包括但不限于GaAs、GaN、InP、InP/ZnS。在一些实施例中，所述量子点可以是I-III-VI族化合物半导体的单核结构，也可以是I-III-VI族形成的核壳量子点，具体包括但不限于CuInS、AgInS、CuInS/ZnS、AnInS/ZnS。在一些实施例中，所述量子点可以是IV族单质半导体，如Si、C、Graphene等。在一些实施例中，所述量子点可以是钙钛矿量子点等。

[0022] 量子点发光层3的厚度，可以参照常规的量子点发光二极管中量子点发光层的厚度进行设定。

[0023] 本申请实施例中，在阳极1和量子点发光层3之间的空穴功能叠层2，具体的，如图2所示，空穴功能叠层2包括空穴注入层21在空穴注入层21上设置的空穴传输层23以及设置在空穴注入层21和空穴传输层23之间的界面层22，其中，所述空穴注入层21邻近阳极1设置，且空穴注入层21的材料含有过渡金属氧化物。

[0024] 其中，空穴注入层21的材料中至少含有过渡金属氧化物，在一些实施例中，空穴注入层21的材料为过渡金属氧化物。具体的，所述过渡金属氧化物包括但不限于 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Rb_2O 中的至少一种。在一些实施例中，所述过渡金属氧化物包括一种组分，如 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Rb_2O 中的一种；在一些实施例中，所述过渡金属氧化物包括两种组分，如 MoO_3 和 WO_3 ， MoO_3 和 V_2O_5 、 WO_3 和 Rb_2O 、 WO_3 和 V_2O_5 ；在一些实施例中，所述过渡金属氧化物包括三种组分，如 MoO_3 和 WO_3 和 V_2O_5 ， MoO_3 和 V_2O_5 和 Rb_2O 。空穴注入层21的厚度，可以参考量子点发光二极管中空穴注入层的厚度进行设定。

[0025] 空穴传输层23的材料中至少含有有机空穴传输材料，在一些实施例中，空穴传输层23的材料为有机空穴传输材料。具体的，所述有机空穴传输材料为具有空穴传输能力的有机物，可以为小分子和/或聚合物，具体包括但不限于CBP、TCTA、NPB、NPD、PVK、TFB中的至少一种。在一些实施例中，所述有机空穴传输材料包括一种组分，如CBP、TCTA、NPB、NPD、PVK、TFB中的一种；在一些实施例中，所述有机空穴传输材料包括两种组分，如CBP和TCTA、CBP和NPB、TCTA和NPD、PVK和TFB；在一些实施例中，所述有机空穴传输材料包括三种组分，如CBP和TCTA和TFB、CBP和NPB和NPD、TCTA和NPD和PVK。空穴传输层23的厚度，可以参考量子点发光二极管中空穴注入层的厚度进行

设定。

[0026] 本申请实施例中，在空穴注入层21和空穴传输层23之间设置界面层22。界面层的设置，可以阻隔空穴注入层21中的过渡金属氧化物和空穴传输层23中的有机空穴传输材料之间的直接接触，从而减弱甚至打破有机空穴传输材料分子与过渡金属氧化物之间强烈的 $C_{2p}-M_{3d}$ 轨道杂化。同时，相对于有机空穴传输材料分子在过渡金属氧化物表面的分子取向为“直立型”的情况，采用石墨烯类材料作为界面层后，有机空穴传输材料分子在界面层22的分子取向转变为“倾倒型”，从而使得分子取向角大幅减小，此时，有机空穴传输材料分子最外层主要为 π 轨道，对 $\sigma(C-H)$ 轨道有屏蔽作用，从而提高了有机空穴传输材料的HOMO能级。

[0027] 具体的，本申请实施例中的界面层22的材料为石墨烯类材料。所述石墨烯类材料作为界面层22的材料，不仅可以阻隔空穴注入层21中的过渡金属氧化物和空穴传输层23中的有机空穴传输材料之间的直接接触；而且，有机空穴传输材料进入界面层22后，有机空穴传输材料在石墨烯类材料中的取向为“倾倒型”，从而提高了有机空穴传输材料的HOMO能级。

[0028] 在一些实施例中，界面层22的材料选自未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的至少一种。在一些实施例中，界面层22的材料为一种材料，如未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的一种；在一些实施例中，界面层22的材料为两种材料，如未改性石墨烯和氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和石墨烯量子点；未改性石墨烯和石墨烯量子点；在一些实施例中，界面层22的材料为三种及以上种材料，如未改性石墨烯和氧化石墨烯和石墨烯量子点。其中，所述未改性石墨烯为没有对石墨烯进行过任何处理的原始石墨烯；所述还原的氧化石墨烯为将氧化石墨烯进行还原后获得的石墨烯。上述界面层22的材料，能够提高了有机空穴传输材料的HOMO能级。

[0029] 从量子点发光二极管的出光方向和材料导电性考虑，在一些实施例中，界面层22的材料选自还原的氧化石墨烯或石墨烯量子点。在一些实施例中，界面层22的材料选自还原的氧化石墨烯和石墨烯量子点。所述还原的氧化石墨烯、所述石墨烯量子点不仅具有较好的导电性，而且透光性较好，以其作为界面层22的

材料，由于材料具有带隙，透光性较好，因此可以实现量子点发光二极管从阳极1一侧出光。所述未改性石墨烯导电性虽好，但透光性相当不如所述还原的氧化石墨烯、所述石墨烯量子点好；而所述氧化石墨烯虽然能够满足透光性要求，但导电性不如所述还原的氧化石墨烯、所述石墨烯量子点好。

[0030] 本申请实施例中，界面层22的厚度为1nm~30nm。若界面层22的厚度过厚，会导致电阻增加，从而从另一方面降低量子点二极管的发光性能。

[0031] 在一些实施例中，界面层22的材料为还原的氧化石墨烯，界面层22的厚度为1nm~5nm。由于所述还原的氧化石墨烯为大尺寸片状分子，其平面方向一般具有几百纳米至数微米，因此，当形成的界面层22厚度较大时，不可避免地产生褶皱等缺陷，造成薄膜不均匀、不致密，进而容易造成器件漏电以及发光不均匀的问题。

[0032] 在一些实施例中，界面层22的材料为石墨烯量子点。由于石墨烯量子点平面方向尺寸小，一般只有几十纳米，容易形成致密、均匀的薄膜，因此，在一些实施例中，界面层22的厚度为2nm~15nm，此时形成的膜层不仅能够提高有机空穴传输材料的HOMO能级；而且具有较小的电阻。

[0033] 在一些实施例中，界面层22的材料为未改性石墨烯，界面层22的厚度小于等于10nm。由于未改性石墨烯透光性较差，若厚度过厚，仍然能够发挥提高有机空穴传输材料的HOMO能级的效果，但采用其作为界面层22的材料时，由于材料透光性差，不利于获得从阳极出光的量子点发光二极管。

[0034] 在一些实施例中，界面层22的材料为氧化石墨烯。氧化石墨烯量子点具有带隙，透光性较好。在一些实施例中，界面层22的厚度为5nm~10nm。此时形成的膜层不仅能够提高有机空穴传输材料的HOMO能级；而且具有较小的电阻。

[0035] 本申请实施例中，所述量子点发光二极管还包括设置在阴极5和量子点发光层3之间的电子功能层4，电子功能层4包括电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层中的至少一层。具体地，在一实施例中，所述量子点发光二极管包括电子传输层，所述电子传输层设置在所述阴极5和所述量子点发光层3之间。在一实施例中，所述量子点发光二极管包括电子传输层、电子注入层，所述电子注入层邻近所述阴极5设置，所述电子传输层邻近所述量子点发光层3设置。在另一实施

例中，所述量子点发光二极管包括电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层，所述电子注入层邻近所述阴极5设置，所述空穴阻挡层邻近所述量子点发光层3设置，所述电子传输层设于所述电子注入层与所述空穴阻挡层之间。

[0036] 在一些实施例中，所述量子点发光二极管还包括设置在阴极5和量子点发光层3之间的电子传输层。电子传输层的材料可以为ZnO、TiO₂等n型无机金属氧化物；也可以为有机电子传输材料，如Bphen、TmPyPb、TPBi、BCP、B3PYMPM等；还可以上述有机/无机材料的复合。

[0037] 本申请实施例所述量子点发光二极管可以通过下述方法制备获得。

[0038] 相应的，如图3所示，本申请实施例第二方面提供一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

[0039] 在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层，其中，所述空穴注入层邻近所述阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。

[0040] 本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法，只需在常规量子点发光二极管的制备方法的基础上，在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层即可实现，方法简单可控。

[0041] 具体的，提供表层为空穴传输层或空穴注入层的基底，在所述基底的空穴传输层上沉积界面材料，形成界面层。所述界面层的材料选自未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的至少一种。在一些实施例中，所述界面层的材料为一种材料，如未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的一种；在一些实施例中，所述界面层的材料为两种材料，如未改性石墨烯和氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和石墨烯量子点；未改性石墨烯和石墨烯量子点；在一些实施例中，所述界面层的材料为三种及以上种材料，如未改性石墨烯和氧化石墨烯和石墨烯量子点。

[0042] 在一些实施例中，通过溶液加工法在所述基底的空穴传输层上沉积界面材料，形成界面层。

[0043] 在一些实施例中，所述所述界面层的材料为还原的氧化石墨烯，所述界面层的

制备方法为：在表层为空穴传输层或空穴注入层的基底上，沉积还原的氧化石墨烯溶液，干燥后得到界面层。

[0044] 在一些实施例中，所述所述界面层的材料为还原的氧化石墨烯，所述界面层的制备方法为：在表层为空穴注入层的基底上，沉积氧化石墨烯溶液，在温度为150°C~180°C的条件下退火处理，得到界面层。通过在温度为150°C~180°C的条件下退火处理，使氧化石墨烯和过渡金属氧化物形成M-O-C键（M指过渡金属原子），造成氧化石墨烯被还原。

[0045] 本申请实施例中，所述表层为空穴传输层或空穴注入层的基底包括两种情形。在一种情形中，基底为表层是空穴注入层的基底。此时，所述基底至少包括阳极和设置在所述阳极上的空穴注入层。进一步的，所述阳极可以设置在基板上。在该情形中，在制备完界面层后，还包括在界面层上制备空穴传输层，在空穴传输层上制备量子点发光层，在量子点发光层上制备阴极。在一些实施例中，在量子点发光层上制备电子功能层后，再在电子功能层上制备阴极。其中，在一些实施例中，所述阴极和所述阳极通过蒸镀制备，所述空穴注入层可以采用蒸镀或溶液加工法制备，在一些实施例中，其他层通过溶液加工法制备。

[0046] 在另一种情形中，基底为表层是空穴传输层的基底。此时，所述基底至少包括阴极，在阴极上设置的量子点发光层，在量子点发光层上制备的空穴传输层。在一些实施例中，在制备量子点发光层之前，还包括在阴极上制备电子功能层。进一步的，所述阴极极可以设置在基板上。在该情形中，在制备完界面层后，还包括在界面层上制备空穴注入层，在空穴注入层上制备阳极。在一些实施例中，所述阴极和所述阳极通过蒸镀制备，所述空穴注入层可以采用蒸镀或溶液加工法制备，在一些实施例中，其他层通过溶液加工法制备。

[0047] 下面结合具体实施例进行说明。

[0048] 实施例1

[0049] 一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

[0050] 以透明导电薄膜ITO作为阳极，所述阳极的厚度为50nm；

[0051] 采用溶液加工法在阳极上沉积WO₃纳米颗粒，100°C退火30分钟，制备空穴注入层，所述空穴注入层的厚度为30nm；

- [0052] 采用溶液加工法在空穴注入层上沉积还原的氧化石墨烯，70°C退火30分钟，制备界面层，所述界面层的厚度为5nm；
- [0053] 采用溶液加工法在界面层上沉积PVK，150°C退火30分钟，制备有机空穴传输层，所述有机空穴传输层的厚度为20nm；
- [0054] 采用溶液加工法在有机空穴传输层上沉积CdSe/ZnS，100°C退火30分钟制备量子点发光层，所述量子点发光层的厚度为25nm；
- [0055] 采用溶液加工法在量子点发光层上利用溶液法沉积ZnO纳米颗粒，80°C退火30分钟，制备电子传输层，电子传输层的厚度为30nm；
- [0056] 在电子传输层上蒸镀Al作为阴极，所述阴极的厚度为100nm。
- [0057] 实施例2
- [0058] 一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：
- [0059] 以透明导电薄膜ITO作为阳极，所述阳极的厚度为50nm；
- [0060] 采用溶液加工法在阳极上沉积 V_2O_5 纳米颗粒，100°C退火30分钟，制备空穴注入层，所述空穴注入层的厚度为30nm；
- [0061] 采用溶液加工法在空穴注入层上沉积氧化石墨烯，180°C退火60分钟，制备界面层，所述界面层的厚度为3nm；
- [0062] 采用溶液加工法在界面层上沉积PVK，150°C退火30分钟，制备有机空穴传输层，所述有机空穴传输层的厚度为20nm；
- [0063] 采用溶液加工法在有机空穴传输层上沉积CdSe/ZnS，100°C退火30分钟制备量子点发光层，所述量子点发光层的厚度为25nm；
- [0064] 采用溶液加工法在量子点发光层上利用溶液法沉积ZnO纳米颗粒，80°C退火30分钟，制备电子传输层，电子传输层的厚度为30nm；
- [0065] 在电子传输层上蒸镀Al作为阴极，所述阴极的厚度为100nm。
- [0066] 实施例3
- [0067] 一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：
- [0068] 以透明导电薄膜ITO作为阳极，所述阳极的厚度为50nm；
- [0069] 采用溶液加工法在阳极上沉积 V_2O_5 纳米颗粒，100°C退火30分钟，制备空穴注入层，所述空穴注入层的厚度为30nm；

- [0070] 采用溶液加工法在空穴注入层上沉积石墨烯量子点，100°C退火60分钟，制备界面层，所述界面层的厚度为10nm；
- [0071] 采用溶液加工法在界面层上沉积PVK，150°C退火30分钟，制备有机空穴传输层，所述有机空穴传输层的厚度为20nm；
- [0072] 采用溶液加工法在有机空穴传输层上沉积CdSe/ZnS，100°C退火30分钟制备量子点发光层，所述量子点发光层的厚度为25nm；
- [0073] 采用溶液加工法在量子点发光层上利用溶液法沉积ZnO纳米颗粒，80°C退火30分钟，制备电子传输层，电子传输层的厚度为30nm；
- [0074] 在电子传输层上蒸镀Al作为阴极，所述阴极的厚度为100nm。
- [0075] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种量子点发光二极管，其特征在于，包括相对设置的阳极和阴极，在所述阳极和所述阴极之间设置的量子点发光层，以及设置在所述阳极和所述量子点发光层之间的空穴功能叠层，所述空穴功能叠层包括空穴注入层、在所述空穴注入层上设置的空穴传输层以及设置在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间的界面层，其中，所述空穴注入层邻近所述阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料选自未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的至少一种。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料选自还原的氧化石墨烯或石墨烯量子点。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料选自还原的氧化石墨烯和石墨烯量子点。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的厚度为1nm~30nm。
- [权利要求 6] 如权利要求3或4所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料为还原的氧化石墨烯，界面层的厚度为1nm~5nm。
- [权利要求 7] 如权利要求3所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料为石墨烯量子点，界面层的厚度为2nm~15nm。
- [权利要求 8] 如权利要求2所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料为未改性石墨烯，界面层的厚度小于等于10nm。
- [权利要求 9] 如权利要求2所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述界面层的材料为氧化石墨烯，界面层的厚度为5nm~10nm。
- [权利要求 10] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述量子点发光二极管还包括设置在所述阴极和所述量子点发光层之间的电子功能

层，所述电子功能层包括电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层中的至少一层。

[权利要求 11] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述过渡金属氧化物选自 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Rb_2O 中的至少一种。

[权利要求 12] 一种量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层，其中，所述空穴注入层邻近阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。

[权利要求 13] 如权利要求12所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，在所述空穴传输层和所述空穴注入层之间制备界面层的方法为：在表层为空穴传输层或空穴注入层的基底上，通过溶液法沉积石墨烯类材料，制备界面层。

[权利要求 14] 如权利要求12所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述界面层的材料选自未改性石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、石墨烯量子点中的至少一种。

[权利要求 15] 如权利要求14所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述所述界面层的材料为还原的氧化石墨烯，所述界面层的制备方法为：在表层为空穴传输层或空穴注入层的基底上，沉积还原的氧化石墨烯溶液，干燥后得到界面层。

[权利要求 16] 如权利要求14所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述界面层的材料为还原的氧化石墨烯，所述界面层的制备方法为：在表层为空穴注入层的基底上，沉积氧化石墨烯溶液，在温度为 150°C ~ 180°C 的条件下退火处理，得到界面层。

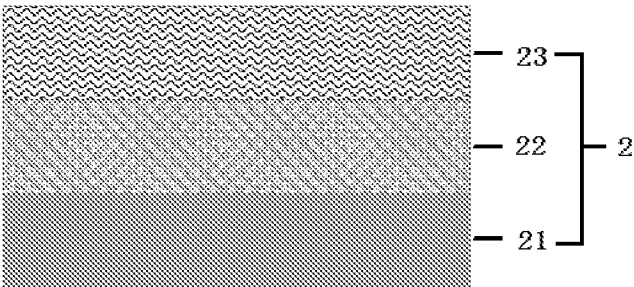


图 1

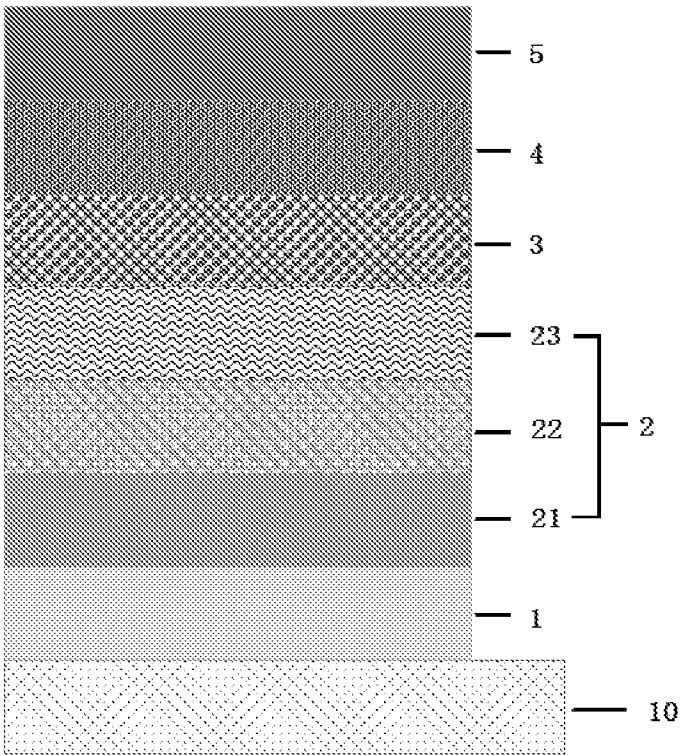


图 2

在空穴传输层和空穴注入层之间制备界面层，其中，所述空穴注入层邻近所述阳极设置，且所述空穴注入层的材料含有过渡金属氧化物；所述空穴传输层邻近所述量子点发光层设置，且所述空穴传输层的材料含有有机空穴传输材料；所述界面层的材料为石墨烯类材料。

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/104011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/-; H01L27/-; H05B33/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; GOOGLE SCHOLAR: 发光, 发光二极管, 量子点, 纳米晶, 空穴, 传输, 传递, 输运, 输送, 注入, 界面, 间隔, 石墨烯, 氧化石墨烯; light-emitting, Light-Emitting Diode, quantum dot, QD, nanocrystal, hole, transfer, transmit, transport, inject, interface, space, graphene, graphene oxide, GO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PARK, Y.R. et al. "Graphene Oxide Inserted Poly(N-Vinylcarbazole)/Vanadium Oxide Hole Transport Heterojunctions for High-Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Diodes" <i>Adv. Mater. Interfaces</i> , Vol. 4, No. (15), 13 July 2017 (2017-07-13), pages 1700476 (1 of 11)-1700476 (11 of 11)	1-16
A	CN 104183774 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 03 December 2014 (2014-12-03) entire document	1-16
A	CN 105322098 A (TCL CORPORATION) 10 February 2016 (2016-02-10) entire document	1-16
A	KR 101552662 B1 (KYUNGPOOK NAT UNIV IND. ACAD) 14 September 2015 (2015-09-14) entire document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2019

Date of mailing of the international search report

27 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
 100088
 China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/104011

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	104183774	A	03 December 2014	None		
CN	105322098	A	10 February 2016	CN	105322098	B 19 June 2018
KR	101552662	B1	14 September 2015	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/104011

A. 主题的分类 H01L 51/50 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01L51/-; H01L27/-; H05B33/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; GOOGLE SCHOLAR: 发光, 发光二极管, 量子点, 纳米晶, 空穴, 传输, 传递, 输运, 输送, 注入, 界面, 间隔, 石墨烯, 氧化石墨烯; light-emitting, Light-Emitting Diode, quantum dot, QD, nanocrystal, hole, transfer, transmit, transport, inject, interface, space, graphene, graphene oxide, G0																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>PARK, Youngran 等. "Graphene Oxide Inserted Poly(N-Vinylcarbazole)/Vanadium Oxide Hole Transport Heterojunctions for High-Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Diodes" Adv. Mater. Interfaces, 第4卷, 第15期, 2017年 7月 13日 (2017 - 07 - 13), 第1700476 (1 of 11)至1700476 (11 of 11)页</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104183774 A (海洋王照明科技股份有限公司 等) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105322098 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 2月 10日 (2016 - 02 - 10) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 101552662 B1 (KYUNGPOOK NAT UNIV IND ACAD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	PARK, Youngran 等. "Graphene Oxide Inserted Poly(N-Vinylcarbazole)/Vanadium Oxide Hole Transport Heterojunctions for High-Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Diodes" Adv. Mater. Interfaces, 第4卷, 第15期, 2017年 7月 13日 (2017 - 07 - 13), 第1700476 (1 of 11)至1700476 (11 of 11)页	1-16	A	CN 104183774 A (海洋王照明科技股份有限公司 等) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 全文	1-16	A	CN 105322098 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 2月 10日 (2016 - 02 - 10) 全文	1-16	A	KR 101552662 B1 (KYUNGPOOK NAT UNIV IND ACAD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	PARK, Youngran 等. "Graphene Oxide Inserted Poly(N-Vinylcarbazole)/Vanadium Oxide Hole Transport Heterojunctions for High-Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Diodes" Adv. Mater. Interfaces, 第4卷, 第15期, 2017年 7月 13日 (2017 - 07 - 13), 第1700476 (1 of 11)至1700476 (11 of 11)页	1-16															
A	CN 104183774 A (海洋王照明科技股份有限公司 等) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 全文	1-16															
A	CN 105322098 A (TCL集团股份有限公司) 2016年 2月 10日 (2016 - 02 - 10) 全文	1-16															
A	KR 101552662 B1 (KYUNGPOOK NAT UNIV IND ACAD) 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14) 全文	1-16															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件													
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2019年 11月 10日	2019年 11月 27日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	程健																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(20)-28958376																

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/104011

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104183774	A	2014年 12月 3日	无	
CN	105322098	A	2016年 2月 10日	CN 105322098	B 2018年 6月 19日
KR	101552662	B1	2015年 9月 14日	无	