

(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
2019 年 4 月 25 日 (25.04.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/075856 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) **H01L 51/56** (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113055

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 27 日 (27.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710967310.4 2017 年 10 月 17 日 (17.10.2017) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电半导体显示技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO.,

LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明街道塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 张育楠 (ZHANG, Yunan); 中国广东省深圳市光明新区公明街道塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦15E, 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,

(54) Title: PEROVSKITE LIGHT-EMITTING DIODE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 钙钛矿发光二极管及其制作方法

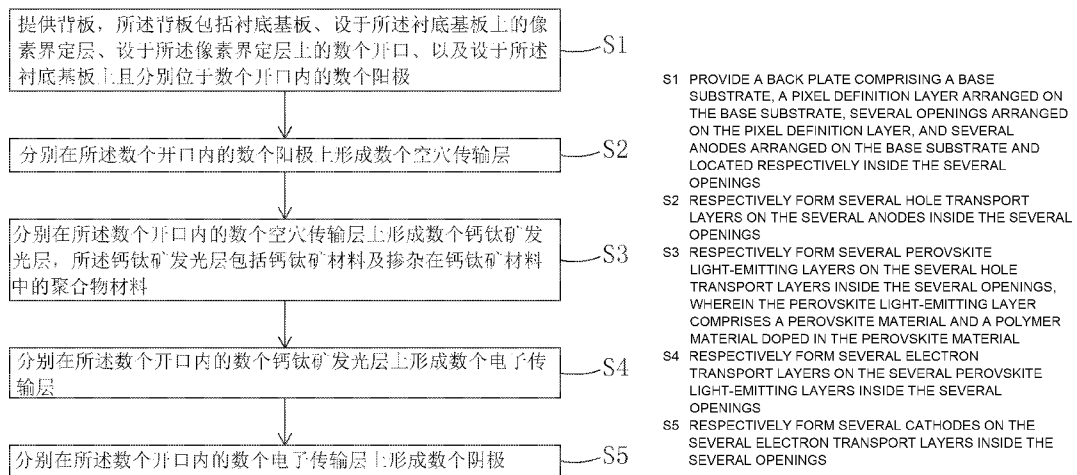


图1

(57) Abstract: Disclosed are a perovskite light-emitting diode and a manufacturing method therefor. The manufacturing method of the perovskite light-emitting diode of the present invention relates to the preparation of a perovskite light-emitting layer by doping a suitable polymer material in a perovskite material, which is capable of improving the film-forming property of the perovskite material, reducing the generation of pinholes in a perovskite light-emitting layer, and also improving the light emission behavior of the perovskite light-emitting diode, and is also capable of efficiently adjusting the physical properties of perovskite light-emitting layer

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,
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))。

inkjet printing ink, allowing same to meet process requirements for inkjet printing and improving the inkjet printing effect of the perovskite light-emitting layer. The perovskite light-emitting diode of the present invention is prepared and obtained using the method, the perovskite light-emitting layer thereof has a good film forming effect, and substantially no pinholes are generated, and therefore, the perovskite light-emitting diode has good light emission behavior.

(57) 摘要: 本发明提供一种钙钛矿发光二极管及其制作方法。本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法通过在钙钛矿材料中掺杂合适的聚合物材料来制备钙钛矿发光层, 一方面能够提升钙钛矿材料的成膜性, 减少钙钛矿发光层中针孔的产生, 进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现; 另一方面能够有效调节钙钛矿发光层喷墨打印墨水的物理性质, 使其满足喷墨打印的制程需求, 提升钙钛矿发光层的喷墨打印效果。本发明的钙钛矿发光二极管采用上述方法制备得到, 其钙钛矿发光层具有较好的成膜效果, 基本无针孔产生, 因此钙钛矿发光二极管具有较好的发光表现。

钙钛矿发光二极管及其制作方法

技术领域

本发明涉及显示技术领域，尤其涉及一种钙钛矿发光二极管及其制作方法。

背景技术

以 ABX_3 为基本化学式的钙钛矿材料以最早发现于钙钛矿石中的钛酸钙 ($CaTiO_3$) 化合物而得名。钙钛矿结构的特征是以 B 位阳离子为中心的 X 八面体共顶连接，并嵌在以 A 位离子为顶点的四方体中。A、B 位阳离子既可由单一离子也可由多种离子占据，根据 A、B 位阳离子的种类及其离子半径的不同，可以构筑出微结构特征各异、物理性能千变万化的钙钛矿材料。

钙钛矿材料是一种可溶液加工的半导体材料，具有低成本、载流子迁移率高、光吸收系数大等特点，近几年来在太阳能电池领域有非常优异的表现。与此同时，钙钛矿材料具有出波长可调、发射光谱窄等发光特性，在电致发光以及显示等领域中也有巨大的潜力。

目前制作钙钛矿薄膜的方法包括溅射、蒸镀、丝印、旋涂、刮涂、涂覆和喷墨打印等方法，其中溅射和蒸镀成本高，丝印厚度和精度不好控制，旋涂不适于大规模生产，涂覆和喷墨打印可适用于低成本、连续、大面积的规模化工业生产中。与涂覆相比，喷墨打印的厚度和位置控制精确，具有微米级分辨率，可实现全数字图形输出，可通过计算机对加工过程灵活高精度控制。钙钛矿可分散于溶剂中配制成墨水，利用喷墨打印技术可以精确地按所需量将量子点材料沉积在设定的位置，沉积形成精密像素薄膜，有利于钙钛矿发光二极管器件的制造，降低成本。

但是现有的钙钛矿材料通常情况下成膜性较差，成膜过程中形成的针孔 (pinhole) 很容易使得制备的钙钛矿发光二极管器件漏电流偏高，电流效率降低。

发明内容

本发明的目的在于提供一种钙钛矿发光二极管的制作方法，能够提升钙钛矿材料的成膜性，减少钙钛矿发光层中针孔的产生，进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现。

本发明的目的还在于提供一种钙钛矿发光二极管，其钙钛矿发光层具有较好的成膜效果，基本无针孔产生，因此钙钛矿发光二极管具有较好的发光表现。

为实现上述目的，本发明提供一种钙钛矿发光二极管的制作方法，包括：

提供背板，所述背板包括衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、以及设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极；

分别在所述数个开口内的数个阳极上形成数个空穴传输层；

分别在所述数个开口内的数个空穴传输层上形成数个钙钛矿发光层，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料；

分别在所述数个开口内的数个钙钛矿发光层上形成数个电子传输层；

分别在所述数个开口内的数个电子传输层上形成数个阴极。

所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为 10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒。

所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺聚合物与聚氧化乙烯中的一种或多种。

所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ，所述钙钛矿发光层中的聚合物材料为聚酰亚胺。

所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为 630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为 500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为 420nm-480nm。

本发明还提供一种钙钛矿发光二极管，包括：衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极、分别设于所述数个开口内且位于所述数个阳极上的数个空穴传输层、分别设于所述数个开口内且位于所述数个空穴传输层上的数个发光层、分别设于所述数个开口内且位于所述数个发光层上的数个电子传输层、以及分别设于所述数个电子传输层上的数个阴极；

其中，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料。

所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为 10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒。

所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺聚合物与聚氧化乙烯中的一种或多种。

所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ，所述钙钛矿发光层中的聚合物材料为聚酰亚胺。

所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为 630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为 500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为 420nm-480nm。

本发明还提供一种钙钛矿发光二极管的制作方法，包括：

提供背板，所述背板包括衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、以及设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极；

分别在所述数个开口内的数个阳极上形成数个空穴传输层；

分别在所述数个开口内的数个空穴传输层上形成数个钙钛矿发光层，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料；

分别在所述数个开口内的数个钙钛矿发光层上形成数个电子传输层；

分别在所述数个开口内的数个电子传输层上形成数个阴极；

其中，所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为 10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒；

其中，所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺与聚氧化乙烯中的一种或多种；

其中，所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为 630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为 500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为 420nm-480nm。

本发明的有益效果：本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法通过在钙钛矿材料中掺杂合适的聚合物材料来制备钙钛矿发光层，一方面能够提升钙钛矿材料的成膜性，减少钙钛矿发光层中针孔的产生，进而提升钙钛矿

发光二极管的发光表现；另一方面能够有效调节钙钛矿发光层喷墨打印墨水的物理性质，使其满足喷墨打印的制程需求，提升钙钛矿发光层的喷墨打印效果。本发明的钙钛矿发光二极管采用上述方法制备得到，其钙钛矿发光层具有较好的成膜效果，基本无针孔产生，因此钙钛矿发光二极管具有较好的发光表现。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

图 1 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的流程图；

图 2 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的步骤 S1 的示意图；

图 3 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的步骤 S2 的示意图；

图 4 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的步骤 S3 的示意图；

图 5 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的步骤 S4 的示意图；

图 6 为本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法的步骤 S5 的示意图及本发明的钙钛矿发光二极管的结构示意图。

具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

请参阅图 1，本发明提供一种钙钛矿发光二极管的制作方法，包括如下步骤：

步骤 S1、如图 2 所示，提供背板 80，所述背板 80 包括衬底基板 10、设于所述衬底基板 10 上的像素界定层 20、设于所述像素界定层 20 上的数个开口 21、以及设于所述衬底基板 10 上且分别位于数个开口 21 内的数个阳极 30。

具体的，所述衬底基板 10 为 TFT 基板。

具体的，所述数个开口 21 分别对应数个像素区域。

具体的，所述数个阳极 30 的材料包括 ITO（氧化铟锡）与 FTO（掺氟二氧化锡）中的一种或多种，所述数个阳极 30 采用磁控溅射成膜的方式制

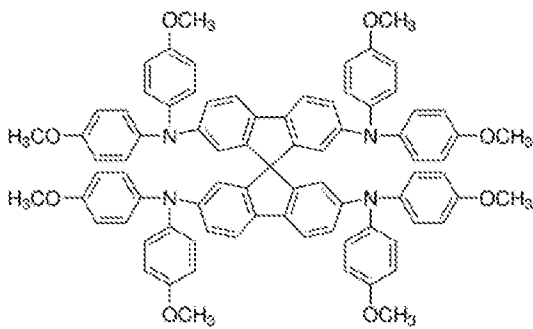
备, 所述数个阳极 30 的膜厚在 20nm 到 200nm 之间。

具体的, 所述像素界定层 20 为有机材料。

步骤 S2、如图 3 所示, 分别在所述数个开口 21 内的数个阳极 30 上形成数个空穴传输层 40。

5 具体的, 所述空穴传输层 40 包括有机小分子空穴传输材料或者聚合物空穴传输材料。

优选的, 所述有机小分子空穴传输材料为 Spiro-MeOTAD ($N^2, N^2, N^{2'}, N^{2'}, N^7, N^7, N^{7'}, N^{7'}$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine), 所述 Spiro-MeOTAD 的分子式为



10

优选的, 所述聚合物空穴传输材料为 PEDOT:PSS (Polyphonic(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate))。

具体的, 所述空穴传输层 40 采用湿法成膜法制备。优选的, 所述湿法成膜法为喷墨打印法 (Ink-jet Printing)。

15 具体的, 所述空穴传输层 40 的膜厚在 1nm 到 100nm 之间。

步骤 S3、如图 4 所示, 分别在所述数个开口 21 内的数个空穴传输层 40 上形成数个钙钛矿发光层 50, 所述钙钛矿发光层 50 包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料。

具体的, 所述钙钛矿发光层 50 中, 所述聚合物材料的质量百分比为
20 10%~90%。

具体的, 所述钙钛矿发光层 50 中的钙钛矿材料为量子点颗粒, 具有发光光谱窄及色纯度高的优点。根据尺寸的不同, 量子点颗粒发光的颜色也不同。

具体的, 所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种。优选的, 所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括
25 CH₃NH₃PbBr₃ 与 CH₃NH₃PbI₃ 中的一种或多种; 所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr₃。

具体的, 所述聚合物材料包括聚酰亚胺 (PIP, Polyimide Polymer) 与

聚氧化乙烯 (Polyethylene Oxide, PEO) 中的一种或多种。

最优的, 所述钙钛矿发光层 50 中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3 , 甲基铵溴化铅), 所述钙钛矿发光层 50 中的聚合物材料为聚酰亚胺 (PIP, Polyimide Polymer)。

5 具体的, 所述数个钙钛矿发光层 50 包括数个红色钙钛矿发光层 51、数个绿色钙钛矿发光层 52、及数个蓝色钙钛矿发光层 53, 所述红色钙钛矿发光层 51 的发光波长为 630nm-690nm, 所述绿色钙钛矿发光层 52 的发光波长为 500nm-560nm, 所述蓝色钙钛矿发光层 53 的发光波长为 420nm-480nm。由此可见, 所述红色钙钛矿发光层 51、绿色钙钛矿发光层 52、及蓝色钙钛矿发光层 53 发出的红、绿、蓝光的色谱较窄, 色纯度较高, 因此能够提高应用本发明的钙钛矿发光二极管的显示器的色域和色饱和度。

具体的, 所述钙钛矿发光层 50 采用湿法成膜法制备。优选的, 所述湿法成膜法为喷墨打印法 (Ink-jet Printing)。

15 具体的, 所述钙钛矿发光层 50 的膜厚在 1nm 到 200nm 之间。优选的, 所述钙钛矿发光层 50 的膜厚在 10nm 到 200nm 之间。

本发明在钙钛矿材料中掺杂聚合物材料制备钙钛矿发光层 50, 一方面能够提升钙钛矿材料的成膜性, 减少钙钛矿发光层 50 中针孔 (pinhole) 的产生, 进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现; 另一方面能够有效调节钙钛矿发光层 50 喷墨打印墨水的物理性质, 使其满足喷墨打印的制程需求, 提升钙钛矿发光层 50 的喷墨打印效果。

步骤 S4、如图 5 所示, 分别在所述数个开口 21 内的数个钙钛矿发光层 50 上形成数个电子传输层 60。

具体的, 所述电子传输层 60 的材料包括有机电子传输材料与金属氧化物中的一种或多种。

25 优选的, 所述有机电子传输材料为 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene); 所述金属氧化物为氧化钛 (TiO_2)。

具体的, 所述电子传输层 60 采用蒸镀成膜法或者湿法成膜法制备。

30 具体的, 所述电子传输层 60 的材料为有机电子传输材料时, 所述空穴传输层 40 采用蒸镀成膜法制备; 所述电子传输层 60 的材料为金属氧化物时, 所述空穴传输层 40 采用湿法成膜法制备。

具体的, 所述电子传输层 60 的膜厚在 1nm 到 100nm 之间。优选的, 所述电子传输层 60 的膜厚在 5nm 到 50nm 之间。

步骤 S5、如图 6 所示, 分别在所述数个开口 21 内的数个电子传输层

60 上形成数个阴极 70。

具体的，所述阴极 70 的材料为常用低功函金属材料。优选的，所述阴极 70 的材料包括锂 (Li)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、镧 (La)、铈 (Ce)、铕 (Eu)、镱 (Yb)、铝 (Al)、铯 (Cs)、铷 (Rb)、及以上金属的合金中的一种或多种。

具体的，所述阴极 70 采用真空蒸镀法制备。

具体的，所述阴极 70 的膜厚在 50nm 到 3000nm 之间。

优选的，所述阴极 70 包括设于所述电子传输层 60 上的第一阴极薄膜（未图示）与设于所述第一阴极薄膜上的第二阴极薄膜（未图示），所述第一阴极薄膜的材料为钙 (Ca)，所述第一阴极薄膜的厚度在 0.5nm 到 30nm 之间，所述第二阴极薄膜的材料为铝 (Al)，所述第二阴极薄膜的厚度在 50nm 到 2000nm 之间，所述第一阴极薄膜与第二阴极薄膜均采用真空蒸镀法制备。

本发明的钙钛矿发光二极管的制作方法通过在钙钛矿材料中掺杂合适的聚合物材料来制备钙钛矿发光层 50，一方面能够提升钙钛矿材料的成膜性，减少钙钛矿发光层 50 中针孔 (pinhole) 的产生，进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现；另一方面能够有效调节钙钛矿发光层 50 喷墨打印墨水的物理性质，使其满足喷墨打印的制程需求，提升钙钛矿发光层 50 的喷墨打印效果。

请参阅图 6，基于上述钙钛矿发光二极管的制作方法，本发明还提供一种钙钛矿发光二极管，包括：衬底基板 10、设于所述衬底基板 10 上的像素界定层 20、设于所述像素界定层 20 上的数个开口 21、设于所述衬底基板 10 上且分别位于数个开口 21 内的数个阳极 30、分别设于所述数个开口 21 内且位于所述数个阳极 30 上的数个空穴传输层 40、分别设于所述数个开口 21 内且位于所述数个空穴传输层 40 上的数个发光层 50、分别设于所述数个开口 21 内且位于所述数个发光层 50 上的数个电子传输层 60、以及分别设于所述数个电子传输层 60 上的数个阴极 70；

其中，所述钙钛矿发光层 50 包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料。

具体的，所述钙钛矿发光二极管工作时，所述阳极 30 将空穴注入空穴传输层 40 中，所述空穴传输层 40 帮助空穴从阳极 30 传输到发光层 50 中，所述阴极 70 将电子注入到电子传输层 60 中，所述电子传输层 60 帮助电子从阴极 70 传输到发光层 50 中，空穴和电子在发光层 50 中复合发光。

具体的，所述衬底基板 10 为 TFT 基板。

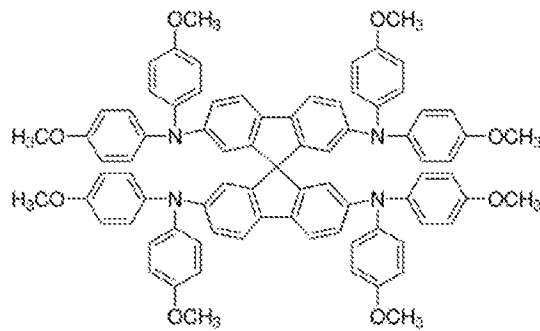
具体的，所述数个开口 21 分别对应数个像素区域。

具体的，所述数个阳极 30 的材料包括 ITO（氧化铟锡）与 FTO（掺氟二氧化锡）中的一种或多种，所述数个阳极 30 的膜厚在 20nm 到 200nm 之间。

5 具体的，所述像素界定层 20 为有机材料。

具体的，所述空穴传输层 40 包括有机小分子空穴传输材料或者聚合物空穴传输材料。

优选的，所述有机小分子空穴传输材料为 Spiro-MeOTAD，所述



Spiro-MeOTAD 的分子式为

。

10 优选的，所述聚合物空穴传输材料为 PEDOT:PSS。

具体的，所述空穴传输层 40 的膜厚在 1nm 到 100nm 之间。

具体的，所述钙钛矿发光层 50 中，所述聚合物材料的质量百分比为 10%~90%。

15 具体的，所述钙钛矿发光层 50 中的钙钛矿材料为量子点颗粒，具有发光光谱窄，色纯度高的优点。根据尺寸的不同，量子点颗粒发光的颜色也不同。

具体的，所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种。优选的，所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括
20 CsPbBr_3 。

具体的，所述聚合物材料包括聚酰亚胺（PIP, Polyimide Polymer）与聚氧化乙烯（Polyethylene oxide, PEO）中的一种或多种。

25 最优的，所述钙钛矿发光层 50 中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ （ MAPbBr_3 ，甲基铵溴化铅），所述钙钛矿发光层 50 中的聚合物材料为聚酰亚胺（PIP, Polyimide Polymer）。

具体的，所述数个钙钛矿发光层 50 包括数个红色钙钛矿发光层 51、数个绿色钙钛矿发光层 52、及数个蓝色钙钛矿发光层 53，所述红色钙钛矿发光层 51 的发光波长为 630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层 52 的发光波

长为 500nm-560nm, 所述蓝色钙钛矿发光层 53 的发光波长为 420nm-480nm。由此可见, 所述红色钙钛矿发光层 51、绿色钙钛矿发光层 52、及蓝色钙钛矿发光层 53 发出的红、绿、蓝光的色谱较窄, 色纯度较高, 因此能够提高应用本发明的钙钛矿发光二极管的显示器的色域和色饱和度。

5 具体的, 所述钙钛矿发光层 50 的膜厚在 1nm 到 200nm 之间。优选的, 所述钙钛矿发光层 50 的膜厚在 10nm 到 200nm 之间。

具体的, 所述电子传输层 60 的材料包括有机电子传输材料与金属氧化物中的一种或多种。

10 优选的, 所述有机电子传输材料为 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene); 所述金属氧化物为氧化钛 (TiO_2)。

具体的, 所述电子传输层 60 采用蒸镀成膜法或者湿法成膜法制备。

15 具体的, 所述电子传输层 60 的材料为有机电子传输材料时, 所述空穴传输层 40 采用蒸镀成膜法制备; 所述电子传输层 60 的材料为金属氧化物时, 所述空穴传输层 40 采用湿法成膜法制备。

具体的, 所述电子传输层 60 的膜厚在 1nm 到 100nm 之间。优选的, 所述电子传输层 60 的膜厚在 5nm 到 50nm 之间。

20 具体的, 所述阴极 70 的材料为常用低功函金属材料。优选的, 所述阴极 70 的材料包括锂 (Li)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、镧 (La)、铈 (Ce)、铕 (Eu)、镱 (Yb)、铝 (Al)、铯 (Cs)、铷 (Rb)、及以上金属的合金中的一种或多种。

具体的, 所述阴极 70 的膜厚在 50nm 到 3000nm 之间。

25 优选的, 所述阴极 70 包括设于所述电子传输层 60 上的第一阴极薄膜 (未图示) 与设于所述第一阴极薄膜上的第二阴极薄膜 (未图示), 所述第一阴极薄膜的材料为钙 (Ca), 所述第一阴极薄膜的厚度在 0.5nm 到 30nm 之间, 所述第二阴极薄膜的材料为铝 (Al), 所述第二阴极薄膜的厚度在 50nm 到 2000nm 之间。

30 本发明的钙钛矿发光二极管通过在钙钛矿材料中掺杂合适的聚合物材料来制备钙钛矿发光层 50, 一方面在不影响器件性能的前提下, 能够提升钙钛矿材料的成膜性, 减少钙钛矿发光层 50 中针孔 (pinhole) 的产生, 进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现; 另一方面能够有效调节钙钛矿发光层 50 喷墨打印墨水的物理性质, 使其满足喷墨打印的制程需求, 提升钙钛矿发光层 50 的喷墨打印效果。

综上所述, 本发明提供一种钙钛矿发光二极管及其制作方法。本发明

的钙钛矿发光二极管的制作方法通过在钙钛矿材料中掺杂合适的聚合物材料来制备钙钛矿发光层，一方面在不影响器件性能的前提下，能够提升钙钛矿材料的成膜性，减少钙钛矿发光层中针孔的产生，进而提升钙钛矿发光二极管的发光表现；另一方面能够有效调节钙钛矿发光层喷墨打印墨水的物理性质，使其满足喷墨打印的制程需求，提升钙钛矿发光层的喷墨打印效果。本发明的钙钛矿发光二极管采用上述方法制备得到，其钙钛矿发光层具有较好的成膜效果，基本无针孔产生，因此钙钛矿发光二极管具有较好的发光表现。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种钙钛矿发光二极管的制作方法，包括：

提供背板，所述背板包括衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、以及设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极；

分别在所述数个开口内的数个阳极上形成数个空穴传输层；

分别在所述数个开口内的数个空穴传输层上形成数个钙钛矿发光层，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料；

分别在所述数个开口内的数个钙钛矿发光层上形成数个电子传输层；

分别在所述数个开口内的数个电子传输层上形成数个阴极。

2、如权利要求1所述的钙钛矿发光二极管的制作方法，其中，所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒。

3、如权利要求1所述的钙钛矿发光二极管的制作方法，其中，所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺与聚氧化乙烯中的一种或多种。

4、如权利要求3所述的钙钛矿发光二极管的制作方法，其中，所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ，所述钙钛矿发光层中的聚合物材料为聚酰亚胺。

5、如权利要求1所述的钙钛矿发光二极管的制作方法，其中，所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为420nm-480nm。

6、一种钙钛矿发光二极管，包括：衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极、分别设于所述数个开口内且位于所述数个阳极上的数个空穴传输层、分别设于所述数个开口内且位于所述数个空穴传输层上的数个发光层、分别设于所述数个开口内且位于所述数个发光层上的数个电子传输层、以及分别设于所述数个电子传输层上的数个阴极；

其中，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料。

7、如权利要求6所述的钙钛矿发光二极管，其中，所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒。

8、如权利要求6所述的钙钛矿发光二极管，其中，所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺与聚氧化乙烯中的一种或多种。

9、如权利要求8所述的钙钛矿发光二极管，其中，所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ，所述钙钛矿发光层中的聚合物材料为聚酰亚胺。

10、如权利要求6所述的钙钛矿发光二极管，其中，所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为420nm-480nm。

11、一种钙钛矿发光二极管的制作方法，包括：

提供背板，所述背板包括衬底基板、设于所述衬底基板上的像素界定层、设于所述像素界定层上的数个开口、以及设于所述衬底基板上且分别位于数个开口内的数个阳极；

分别在所述数个开口内的数个阳极上形成数个空穴传输层；

分别在所述数个开口内的数个空穴传输层上形成数个钙钛矿发光层，所述钙钛矿发光层包括钙钛矿材料及掺杂在钙钛矿材料中的聚合物材料；

分别在所述数个开口内的数个钙钛矿发光层上形成数个电子传输层；

分别在所述数个开口内的数个电子传输层上形成数个阴极；

其中，所述钙钛矿发光层中，所述聚合物材料的质量百分比为10%~90%；所述钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为量子点颗粒；

其中，所述钙钛矿材料包括有机金属卤化物钙钛矿材料与无机钙钛矿材料中的一种或多种；所述有机金属卤化物钙钛矿材料包括 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的一种或多种；所述无机钙钛矿材料包括 CsPbBr_3 ；所述聚合物材料包括聚酰亚胺与聚氧化乙烯中的一种或多种；

其中，所述数个钙钛矿发光层包括数个红色钙钛矿发光层、数个绿色

钙钛矿发光层、及数个蓝色钙钛矿发光层，所述红色钙钛矿发光层的发光波长为 630nm-690nm，所述绿色钙钛矿发光层的发光波长为 500nm-560nm，所述蓝色钙钛矿发光层的发光波长为 420nm-480nm。

- 12、如权利要求 11 所述的钙钛矿发光二极管的制作方法，其中，所述
- 5 钙钛矿发光层中的钙钛矿材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ，所述钙钛矿发光层中的聚合物材料为聚酰亚胺。

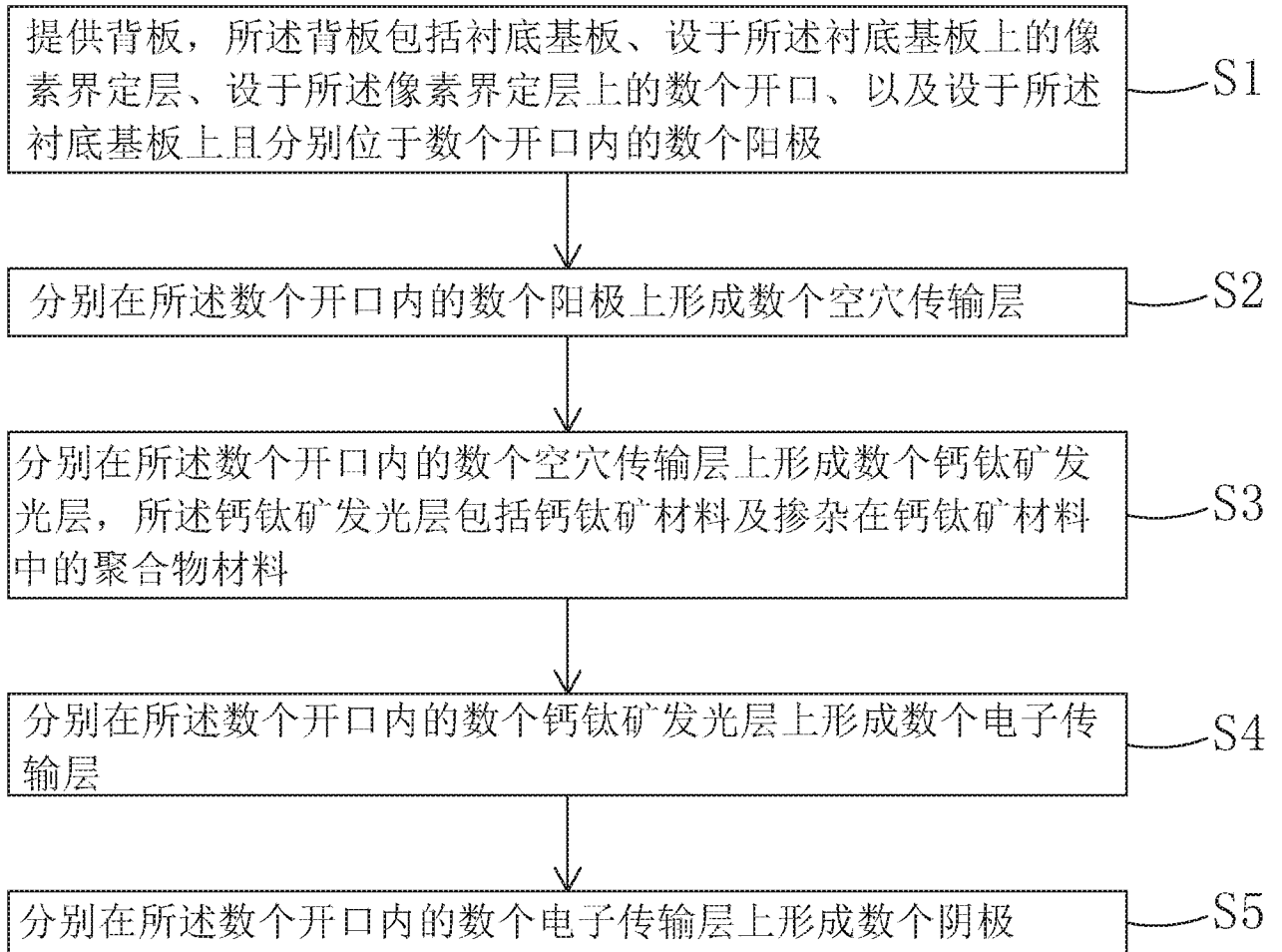


图1

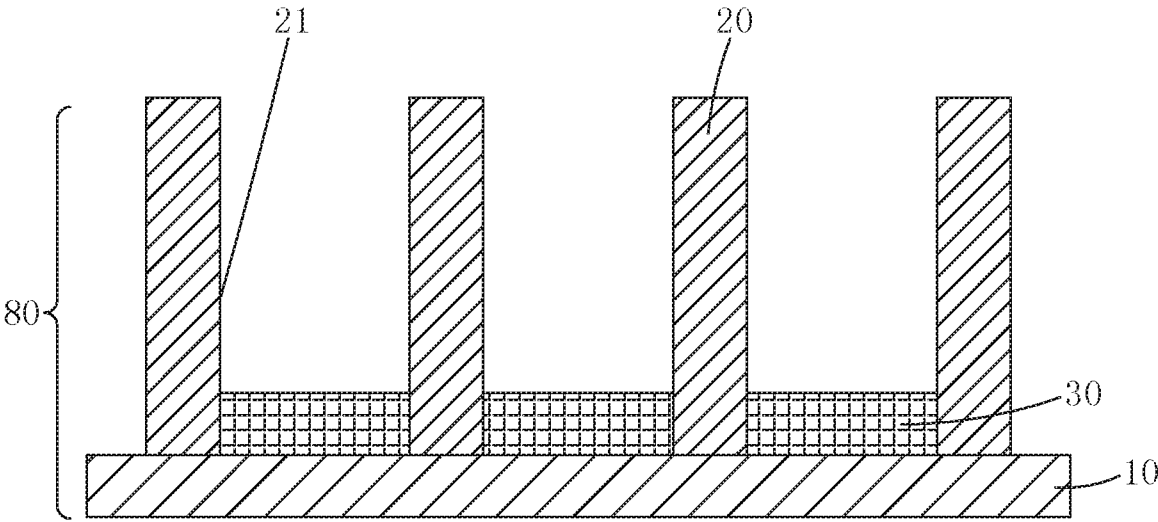


图2

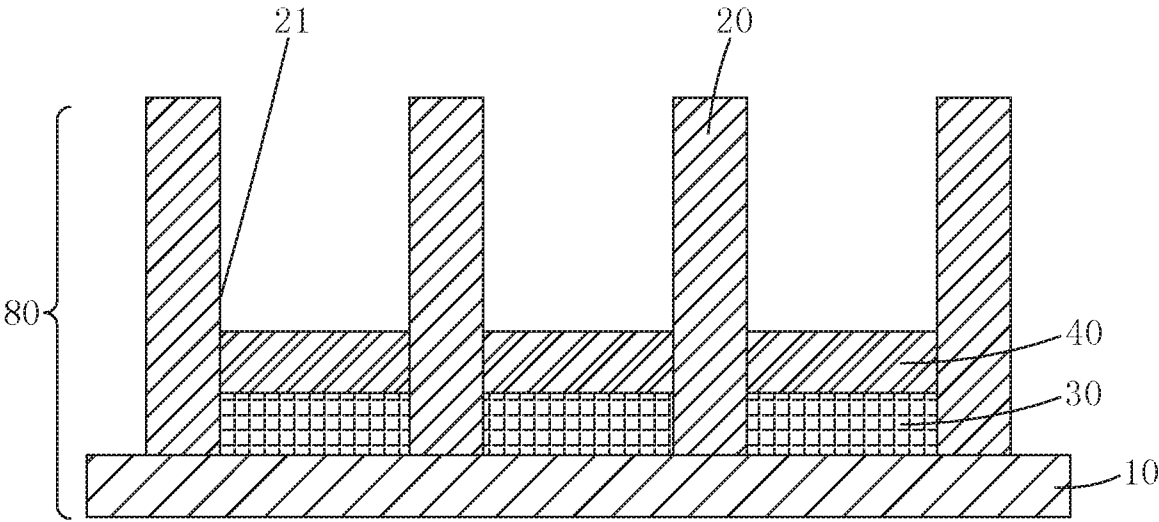


图3

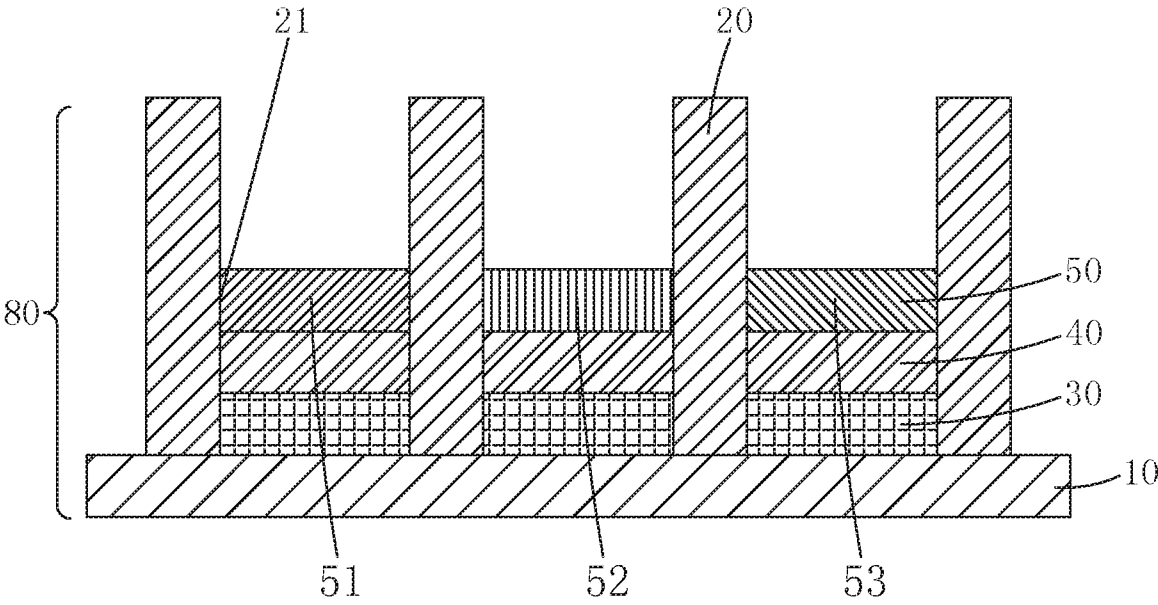


图4

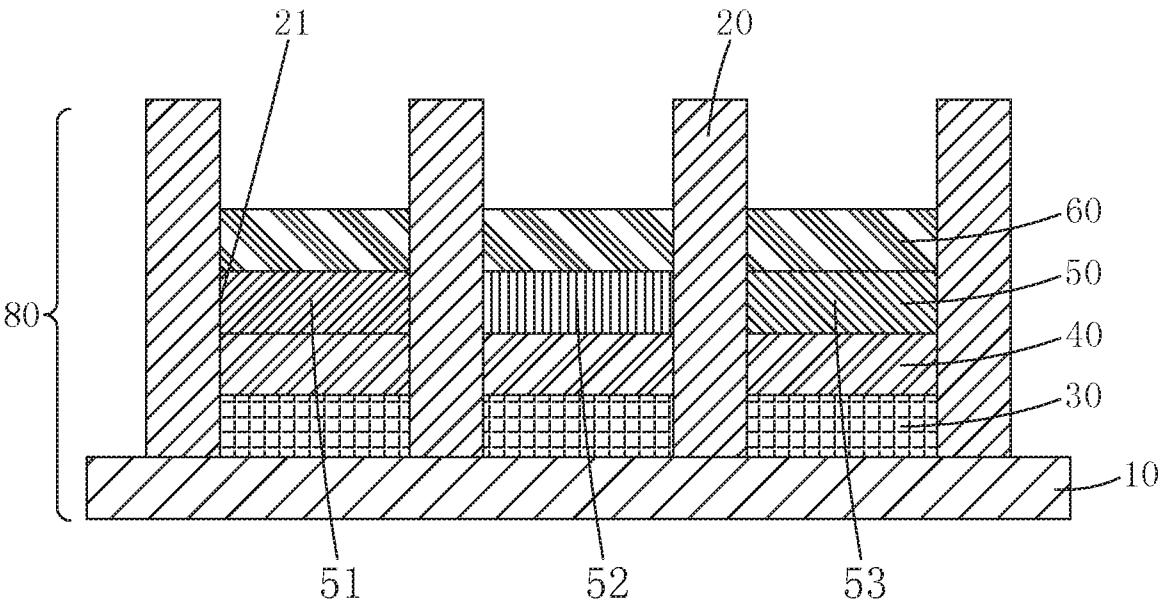


图5

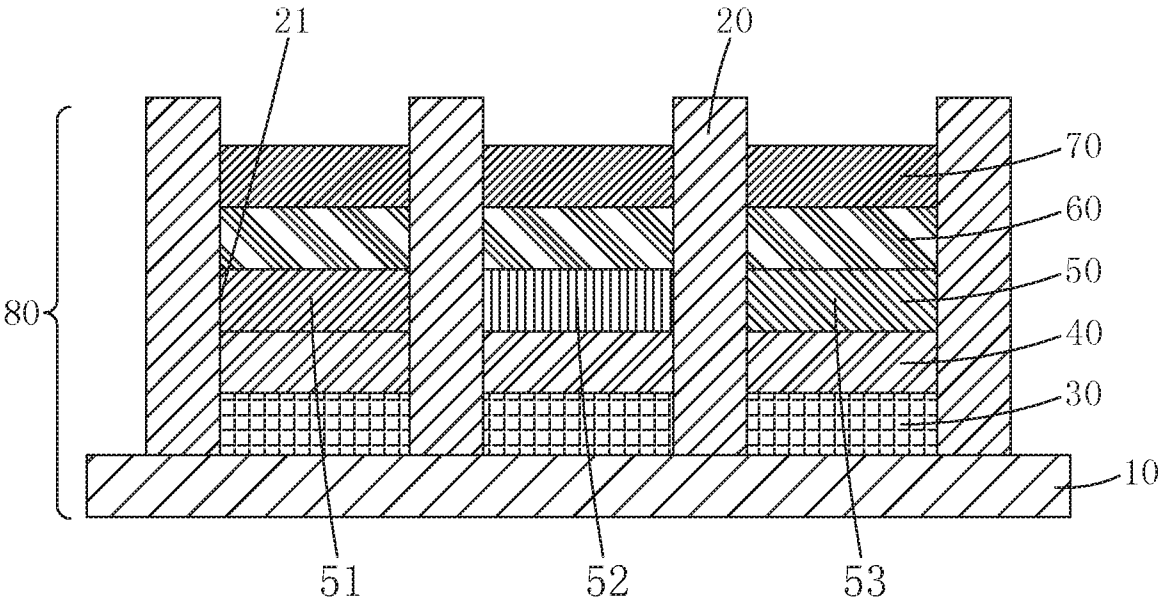


图6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/113055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/56(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)

H01L

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)

DWPI, CNABS, VEN, SIPOABS, CNKI: 有机发光, 有机显示, 有机光电, 有机电场发光, 电致发光, 电致显示, 发光, 量子点, CsPb+, 空穴, 波长, Electroluminescen+, EL, OLED, LED, ELD, display, organic, light, emit+, quantum, dot, wavelen+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106450021 A (SOUTH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA ET AL.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs [0067]-[0164], and figure 1	1-10
Y	CN 105870287 A (INSTITUTE OF SEMICONDUCTORS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 August 2016 (2016-08-17) description, paragraphs [0032]-[0049], and figures 1-2	1-10
A	CN 105870349 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 17 August 2016 (2016-08-17) entire document	1-12
A	JP 2003243726 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 29 August 2003 (2003-08-29) entire document	1-12



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

08 July 2018

Date of mailing of the international search report

23 July 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
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/CN2017/113055

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106450021	A	22 February 2017	None			
CN	105870287	A	17 August 2016	CN	105870287	B	23 January 2018
CN	105870349	A	17 August 2016	CN	105870349	B	26 September 2017
				WO	2017211127	A1	14 December 2017
JP	2003243726	A	29 August 2003	JP	4193471	B2	10 December 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113055

A. 主题的分类 H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/56(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) H01L 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)) DWPI, CNABS, VEN, SIPOABS, CNKI:有机发光, 有机显示, 有机光电, 有机电场发光, 电致发光, 电致显示, 发光, 量子点, CsPb+, 空穴, 波长, Electroluminescent+, EL, OLED, LED, ELD, display, organic, light, emit+, quantum, dot, wavelen+																	
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>Y</td> <td>CN 106450021 A (南方科技大学 等) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0067]段至第[0164]段、附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105870287 A (中国科学院半导体研究所) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0032]段至第[0049]段、附图1-2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105870349 A (京东方科技集团股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003243726 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 2003年 8月 29日 (2003 - 08 - 29) 全文</td> <td>1-12</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	Y	CN 106450021 A (南方科技大学 等) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0067]段至第[0164]段、附图1	1-10	Y	CN 105870287 A (中国科学院半导体研究所) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0032]段至第[0049]段、附图1-2	1-10	A	CN 105870349 A (京东方科技集团股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-12	A	JP 2003243726 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 2003年 8月 29日 (2003 - 08 - 29) 全文	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 106450021 A (南方科技大学 等) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0067]段至第[0164]段、附图1	1-10															
Y	CN 105870287 A (中国科学院半导体研究所) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 说明书第[0032]段至第[0049]段、附图1-2	1-10															
A	CN 105870349 A (京东方科技集团股份有限公司) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-12															
A	JP 2003243726 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 2003年 8月 29日 (2003 - 08 - 29) 全文	1-12															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 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 2018年 7月 8日		国际检索报告邮寄日期 2018年 7月 23日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 段小晋 电话号码 (86-10)62411592															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113055

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	106450021	A	2017年 2月 22日	无	
CN	105870287	A	2016年 8月 17日	CN	105870287 B 2018年 1月 23日
CN	105870349	A	2016年 8月 17日	CN	105870349 B 2017年 9月 26日
				WO	2017211127 A1 2017年 12月 14日
JP	2003243726	A	2003年 8月 29日	JP	4193471 B2 2008年 12月 10日