



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113169275 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 14

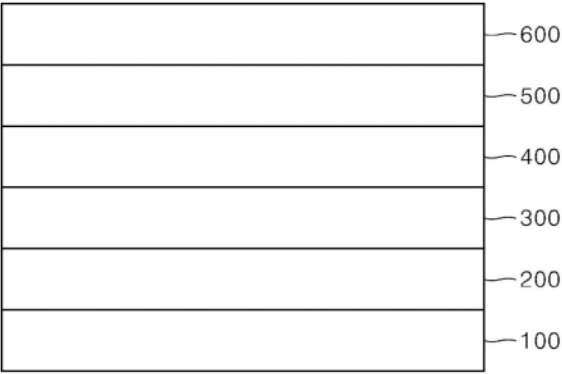
(21) 申请号 201980079130.X	专利权人 高丽大学校产学协力团 蔚山科学技术院
(22) 申请日 2019.11.20	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113169275 A	(72) 发明人 禹汉永 张起哲 宋明勋 文晶玫 崔秀石 T·L·阮 李承珍 张充铉
(43) 申请公布日 2021.07.23	
(30) 优先权数据 10-2018-0152009 2018.11.30 KR	(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002 专利代理师 王冬慧
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.05.31	(51) Int.Cl. H10K 50/15 (2023.01) H10K 85/10 (2023.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/KR2019/015967 2019.11.20	(56) 对比文件 CN 104681731 A,2015.06.03 US 2013068305 A1,2013.03.21
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/111650 KO 2020.06.04	
(73) 专利权人 乐金显示有限公司 地址 韩国首尔	审查员 韩婷 权利要求书2页 说明书15页 附图16页

(54) 发明名称

钙钛矿发光装置

(57) 摘要

本发明涉及钙钛矿发光二极管。根据本发明,通过用具有基于铵的抗衡离子的阴离子共轭聚合物代替常规空穴传输层中包含的PEDOT:PSS,可以防止由PEDOT:PSS引起的发光装置特性的降低,并且通过用含有共轭聚合物的空穴传输层来钝化钙钛矿发光层的缺陷,和提高晶体生长,可大大改善发光特性。



1. 钙钛矿发光装置,其包括:

第一电极;

设置在第一电极上的空穴传输层;

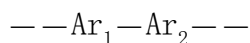
设置在所述空穴传输层上的钙钛矿发光层;

设置在所述钙钛矿发光层上的电子传输层;和

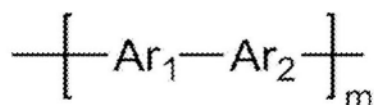
设置在所述电子传输层上的第二电极,

其中所述空穴传输层包含由以下化学式1或以下化学式2表示的化合物:

[化学式1]

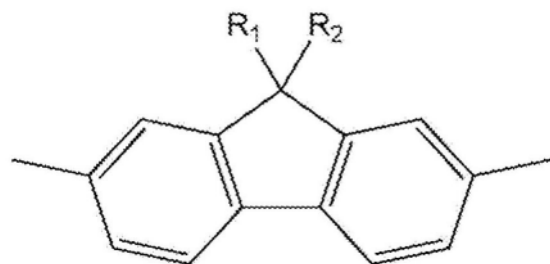


[化学式2]



其中 Ar_1 由以下化学式3表示:

[化学式3]



其中 R_1 和 R_2 中的每一个独立地选自 $-C_nH_{2n}-X^+Y^-$,其中 n 是1至10的整数;和 $-Ar_3-(O-C_nH_{2n}-X^+Y^-)_1$,其中 n 是1至10的整数,1是1至3之间的整数,

其中 Ar_3 是亚苯基,

其中 X^- 是 SO_3^- ,且 Y^+ 是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 或 $NR_3R_4R_5R_6^+$,

其中 R_3 至 R_6 中的每一个独立地选自具有1至4个碳原子的烷基,

其中 Ar_2 是亚苯基,并且

其中 m 是2至1,000,000的整数。

2. 根据权利要求1所述的装置,其中所述空穴传输层的HOMO能级在5.0至6.0eV的范围内。

3. 根据权利要求1所述的装置,其中所述空穴传输层的LUMO能级与所述钙钛矿发光层的LUMO能级之差为0.3eV或更大。

4. 根据权利要求1所述的装置,其中在所述空穴传输层的表面上,水的接触角为 10° 或更大。

5. 根据权利要求1所述的装置,其中所述钙钛矿发光层的厚度为500nm或更小。

6. 根据权利要求1所述的装置,其中采用在所述钙钛矿发光装置的驱动方向上施加的电应力,对所述空穴传输层进行后处理。

7. 根据权利要求1所述的装置,其中将所述钙钛矿发光装置封装,然后在室温和氮气气氛中老化至少12小时。

8. 根据权利要求2所述的装置,其中所述空穴传输层的HOMO能级在5.60至6.0eV的范围内。

钙钛矿发光装置

技术领域

[0001] 本公开涉及钙钛矿发光装置。

背景技术

[0002] 当前,显示器行业正从无机发光装置向有机发光装置转变。由于有机发光装置的柔性特征、相对简单的结构和制备工艺以及轻巧的重量,因此其作为下一代柔性电子装置正引起关注。此外,由于无机量子点材料的高色纯度,其次于有机发光装置正引起关注。

[0003] 然而,即使有机发光装置具有高效率,但是其发光光谱的半峰全宽(full width at half maximum,FWHM)宽,使得色纯度差。其发光颜色由量子点尺寸控制的无机量子点具有良好的色纯度。但是,在合成过程期间很难控制量子点的尺寸。

[0004] 此外,由于有机发光装置和无机量子点材料的高制备成本,它们在低价产品的生产中受到限制。因此,对于具有高色纯度、简单的制备工艺和较低的制备成本的钙钛矿发光装置的关注正在增加。

[0005] 特别地,金属卤化物钙钛矿材料具有廉价性。其合成方法非常简单。可以对金属卤化物钙钛矿材料进行溶解处理。此外,金属卤化物钙钛矿材料具有光致发光和电场电致发光特性,并且可以应用于发光装置。

[0006] 然而,尽管对于发光装置而言,金属卤化物钙钛矿可能具有这样的优点,但是金属卤化物钙钛矿在将其应用于发光装置方面可能具有局限性。

[0007] 首先,由于钙钛矿界面处或界面内部存在的各种缺陷,导致发光效率劣化。

[0008] 例如,点缺陷和线性晶界起到阱的作用,从而使电子和空穴以热形式非辐射复合。因此,在发光装置和太阳能电池中,其效率可能劣化。换句话说,由于这些缺陷的能级存在于导带与价带的能级之间,因此在该缺陷的能级处电子或空穴被俘获,从而限制了电荷的转移,因此导致不期望的非辐射复合。

[0009] 为了减少这样的缺陷,可以在形成钙钛矿发光层之前形成钝化层。然而,用于形成钝化层的常规材料通常不具有导电性,这在空穴或电荷传输方面是不利的。

[0010] 其次,钙钛矿发光层通常设置在空穴传输层的顶部。用作空穴传输层材料的PEDOT:PSS表现出强酸性,因此不利地影响发光装置的寿命、性能和稳定性。此外,已报道的研究结果表明,激子的荧光猝灭严重地发生在PEDOT:PSS与活性层之间的界面处。

发明内容

[0011] 技术目的

[0012] 本公开的一个目的是提供一种钙钛矿发光装置,其中在空穴传输层上生长钙钛矿发光层时,可以防止钙钛矿发光层中的缺陷,而无需在空穴传输层与钙钛矿发光层之间引入单独的钝化层。

[0013] 此外,本公开的一个目的是提供一种钙钛矿发光装置,其中用具有特定的抗衡离子的共轭聚合物代替常规空穴传输层中包含的PEDOT:PSS,从而防止由PEDOT:PSS引起的发

光特性的降低。

[0014] 本公开的目的不限于上述目的。上文未提到的本公开的其他目的和优点可以从以下描述中理解并且可以从本公开的实施方案更清楚地理解。此外,容易理解的是,本公开的目的和优点可以通过如本文中公开的特征及其组合来实现。

[0015] 技术方案

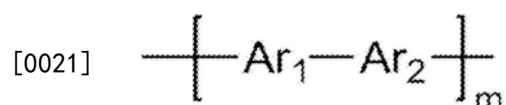
[0016] 根据本公开的钙钛矿发光装置包括第一电极;设置在第一电极上的空穴传输层;设置在空穴传输层上的钙钛矿发光层;设置在钙钛矿发光层上的电子传输层;和设置在电子传输层上的第二电极,

[0017] 其中,空穴传输层包含由以下化学式1或以下化学式2表示的化合物;

[0018] [化学式1]

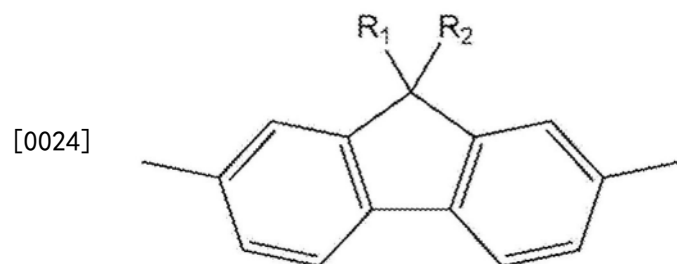
[0019] $-\text{Ar}_1-\text{Ar}_2-$

[0020] [化学式2]



[0022] 其中 Ar_1 由以下化学式3表示:

[0023] [化学式3]



[0025] 其中 R_1 和 R_2 中的每一个独立地选自 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{X}^-\text{Y}^+$ (n 是1至20的整数)和 $-\text{Ar}_3-(\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{X}^-\text{Y}^+)_1$ (n 是1至20的整数,1是1至3的整数),

[0026] 其中 Ar_3 是苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基或硒吩基(selenophenyl),其中 X^- 是 SO_3^- 、 CO_2^- 或 PO_3^{2-} ,且 Y^+ 是 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 或 $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6^+$,其中 R_3 至 R_6 中的每一个独立地选自具有1至20个碳原子的烷基,其中 Ar_2 是取代或未取代的芳基,并且其中 m 是2至1,000,000的整数。

[0027] 技术效果

[0028] 根据本公开,用具有离子官能团的导电共轭聚合物代替常规空穴传输层中包含的PEDOT:PSS,从而防止由酸性PEDOT:PSS引起的发光装置的寿命、性能和稳定性的劣化,同时保持空穴传输层的特性。

[0029] 此外,空穴传输层中包含的共轭聚合物具有特定的抗衡离子,从而赋予空穴传输层与钙钛矿发光层之间的界面钝化作用。因此,当在空穴传输层上生长钙钛矿发光层时,可以抑制钙钛矿发光层中的缺陷。因此,不必在空穴传输层上形成单独的钝化层以防止钙钛矿发光层中的缺陷。

[0030] 除了上述效果之外,还将在描述本公开的具体细节的同时描述本公开的具体效果。

附图说明

[0031] 图1示意性地示出了根据本公开的一个实施方案的钙钛矿发光装置的截面图。

[0032] 图2示出了采用了PEDOT:PSS和由化学式1或化学式2表示的化合物(FPS-K、FPS-TMA、MPS-TMA)的钙钛矿发光装置的能量图。

[0033] 图3示出了根据比较例1制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层的HOMO能级的UPS测量结果。

[0034] 图4至图6示出了根据实施例1至3分别制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层的HOMO能级的UPS测量结果。

[0035] 图7示出了根据比较例1制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层表面上的水的接触角的测量结果。

[0036] 图8至图10示出了根据实施例1至3分别制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层表面上的水的接触角的测量结果。

[0037] 图11示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的PL寿命的测量结果。

[0038] 图12示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的电流密度的测量结果。

[0039] 图13示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的亮度的测量结果。

[0040] 图14示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的发光效率的测量结果。

[0041] 图15示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的外部量子效率的测量结果。

[0042] 图16示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置老化之前和老化之后的外部量子效率的变化的测量结果。

[0043] 图17示出了根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的钙钛矿发光层的XPS分析结果,不同之处在于形成了10nm厚的钙钛矿发光层。

[0044] 图18示出了根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的钙钛矿发光层的XRD分析结果,不同之处在于形成了10nm厚的钙钛矿发光层。

[0045] 图19示出了以与实施例1、实施例2和比较例1相同的方式制备的钙钛矿发光装置的150nm厚的钙钛矿发光层的XPS分析结果。

[0046] 图20示出了以与实施例1、实施例2和比较例1相同的方式制备的钙钛矿发光装置的150nm厚的钙钛矿发光层的XRD分析结果。

[0047] 图21示出了基于施加于根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的电应力(电流密度)的外部量子效率的变化的测量结果。

[0048] 图22示出了对根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置施加电应力之前和之后的外部量子效率的变化的测量结果。

具体实施方式

[0049] 下面将参考附图详细描述如上所述的目的、特征和优点。因此,在本公开所属技术

领域中具有普通知识的人可以容易地实现本公开的技术思想。在描述本公开时,当确定与本公开相关的已知部件的详细描述可能不必要地使本公开的要点模糊时,则省略对其的详细描述。在下文中,将参考附图详细描述本公开的优选实施方案。附图中相同的附图标记用于表示相同或相似的部件。

[0050] 另外,还将理解的是,当第一元件或层被称为在第二元件或层“上(或下)”时,第一元件可直接设置在第二元件上或下,或可以间接设置在第二元件上或下并将第三元件或层设置在第一元件或层与第二元件或层之间。

[0051] 将理解的是,当元件或层被称为“连接至”或“联接至”另一个元件或层时,其可以直接在该另一元件或层上、直接连接至该另一元件或层、或直接联接至该另一元件或层,或者可以存在一个或多个中间元件或层。另外,还将理解的是,当元件或层被称为在两个元件或层“之间”时,其可以是这两个元件或层之间的唯一元件或层,或者也可能存在一个或多个中间元件或层。

[0052] 在下文中,将描述根据本公开的一些实施方案的钙钛矿发光装置。

[0053] 图1示意性地示出了根据本公开的一个实施方案的钙钛矿发光装置的截面图。

[0054] 参考图1,根据本公开的一个实施方案的钙钛矿发光装置包括:设置在基板100上的第一电极200,设置在第一电极200上的空穴传输层300,设置在传输层300上的钙钛矿发光层400,设置在钙钛矿发光层400上的电子传输层500,和设置在电子传输层500上的第二电极600。

[0055] 在钙钛矿发光装置中,当施加电压穿过第一电极200和第二电极600时,从第一电极200注入的空穴通过空穴传输层300移动到钙钛矿发光层400,而从第二电极600注入的电子通过电子传输层500移动到钙钛矿发光层400。载流子诸如空穴和电子在钙钛矿发光层400中彼此复合以产生激子。当激子从激发态变为基态时则发光。

[0056] 基板100可以是在常规半导体工艺中使用的基板。例如,基板100可以包括硅、硅氧化物、金属箔(例如,铜箔、铝箔、不锈钢箔等)、金属氧化物、聚合物基板及它们的组合。

[0057] 金属箔可以由具有高熔点并且不用作能够形成石墨烯的催化剂的材料制成。金属氧化物的实例包括氧化铝、钼氧化物、氧化铟锡等。聚合物基板的实例包括Kepton箔、聚醚砜(PES)、聚丙烯酸酯(PAR)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚碳酸酯(PC)、三乙酸纤维素酯(TAC)、乙酸丙酸纤维素酯(CAP)等。然而,本公开不限于此。

[0058] 第一电极200可以由导电聚合物,或导电金属氧化物,诸如氧化铟锡(ITO)或掺杂有氟的锡氧化物(Fluorine-doped Tin Oxide,FTO)制成,但不限于此。例如,第一电极200可以由石墨烯、碳纳米管、还原的氧化石墨烯、金属纳米线或金属网格制成。

[0059] 可以使用沉积工艺,诸如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、溅射、脉冲激光沉积(PLD)、热蒸发、电子束蒸发、原子层沉积(ALD)或分子束外延(MBE),来形成第一电极200。

[0060] 在一个实例中,第一电极200可以具有包括导电层(未示出)和表面能量调节层(未示出)的结构。具体地,表面能量调节层可以设置在导电层上。

[0061] 导电层可以包含导电聚合物和第一氟基材料。表面能量调节层可以包含第二氟基材料,但是不能包含导电层中包含的导电聚合物。就此而言,第一氟基材料和第二氟基材料

可以相同或彼此不同。

[0062] 例如,导电聚合物可以包括聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、聚苯乙烯、聚亚乙基二氧基噻吩、聚乙炔、聚亚苯基、聚苯乙炔 (polyphenylvinylene)、聚吡唑、含有其两个或更多个不同重复单元的共聚物、其衍生物、或它们中两种或更多种的共混物。

[0063] 就此而言,表面能量调节层的电离电势能级的绝对值大于钙钛矿发光层400的电离电势能级(或HOMO能量:最高占有分子轨道能级)的绝对值。因此,可以使空穴从表面能量调节层到钙钛矿发光层400的转移顺利进行。因此,由于可以增加钙钛矿发光层400中的激子产生效率,因此可以改善钙钛矿发光装置的特性,诸如效率、低驱动电压和寿命。

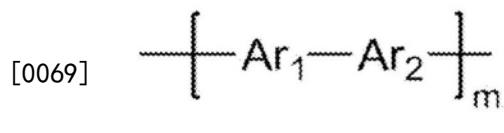
[0064] 设置在第一电极200上的空穴传输层300可以包含在相同电场下空穴迁移率大于电子迁移率的材料。

[0065] 更具体地,空穴传输层300可以包含由以下化学式1或以下化学式2表示的化合物,或同时包含由以下化学式1表示的化合物和由化学式2表示的化合物:

[0066] [化学式1]

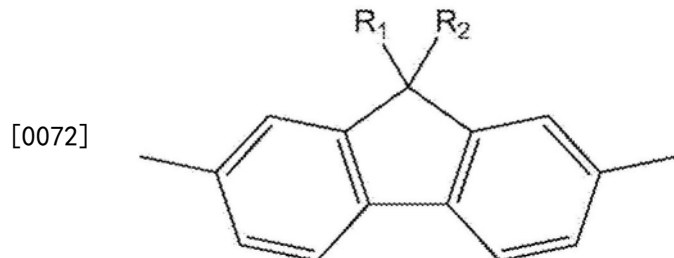
[0067] $-\text{Ar}_1-\text{Ar}_2-$

[0068] [化学式2]



[0070] 就此而言, Ar_1 由以下化学式3表示:

[0071] [化学式3]



[0073] 其中 R_1 和 R_2 中的每一个独立地选自 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{X}-\text{Y}^+$ (n 是 1 至 20 的整数) 和 $-\text{Ar}_3-$ ($-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{X}^-\text{Y}^+$) (n 是 1 至 20 的整数, 1 是 1 至 3 的整数), Ar_3 是苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基或硒吩基, X^- 是 SO_3^- 、 CO_2^- 或 PO_3^{2-} , 且 Y^+ 是 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 或 $\text{NR}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6^+$, R_3 至 R_6 中的每一个独立地选自具有 1 至 20 个碳原子的烷基, Ar_2 是取代或未取代的芳基, 并且 m 是 2 至 1,000,000 的整数。

[0074] 就此而言, 具有 1 至 20 个碳原子的烷基是指具有 1 至 20 个碳原子的饱和脂族基团, 包括直链烷基和支化烷基。直链或支化烷基在其主链中可具有 10 个或更少 (例如, C_1 - C_{10} 直链、 C_3 - C_{10} 支化)、优选 4 个或更少、更优选 3 个或更少碳原子。

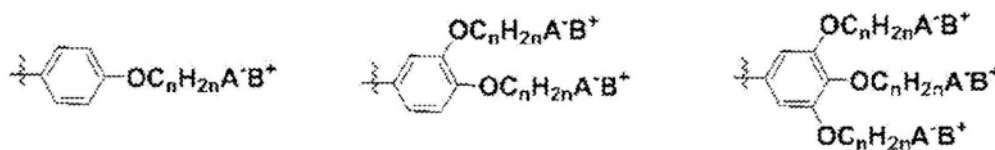
[0075] 具体地, 烷基可以包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊-1-基、戊-2-基、戊-3-基、3-甲基丁-1-基、3-甲基丁-2-基、2-甲基丁-2-基、2,2,2-三甲基乙-1-基、正己基、正庚基和正辛基, 但不必限于此。

[0076] 如本文所用, 除非另有定义, 否则芳基是指包括单环或彼此稠合或共价连接的多环 (优选 1-4 个环) 的不饱和芳族环。芳基的非限制性实例可以包括苯基、联苯基、邻三联苯

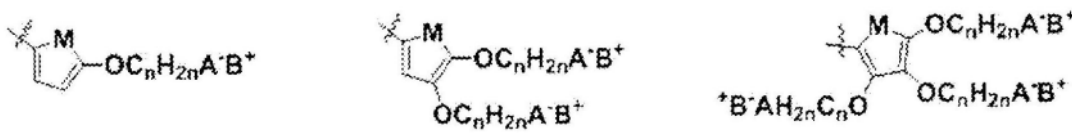
基、间三联苯基、对三联苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-茈基、2-茈基和4-茈基。

[0077] Ar_2 可以是取代或未取代的芳基。当 Ar_2 为取代的芳基时,与芳基中的任何碳键合的氢可以被选自以下的官能团取代:氘、取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、包含至少一个杂原子的取代或未取代的 C_2-C_{10} 杂烷基、取代或未取代的 C_2-C_{10} 烯基、取代或未取代的 C_2-C_{10} 炔基、取代或未取代的 C_2-C_{10} 烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的 C_1-C_{10} 卤代烷基、卤素、氰基、羟基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的酰胺、氨基甲酸酯、硝基、羧基、羧酸酯、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的芳烷基和季铵。然而,可以确定取代 Ar_2 中的氢的官能团的种类,只要不破坏本文预期的由化学式1和/或化学式2表示的空穴传输层材料的性能即可。

[0078] Ar_3 可以独立地是具有1至3个烷氧基取代基的苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基或硒吩基,并且可以包括具有以下化学式的基团:



[0079]



[0080] 就此而言,M为氧、氮、硫或硒。

[0081] 在本文中,卤素是指氟(-F)、氯(-Cl)、溴(-Br)或碘(-I)。卤代烷基是指被上述卤素取代的烷基。例如,卤代甲基是指甲基(-CH₂X、-CHX₂或-CX₃),其中甲基的至少一个氢已被卤素取代。

[0082] 此外,在本文中,烷氧基是指-O-(烷基)基团和-O-(未取代的环烷基)基团。就此而言,烷基是指具有1至10个碳原子的直链或支化的烷基,以及未取代的环烷基是指具有3至10个碳原子的环烷基。

[0083] 具体地,烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、正戊氧基、正己氧基、1,2-二甲基丁氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基等,但不限于此。

[0084] 当取代 Ar_2 中的氢的官能团是烯基或炔基时,烯基的 sp^2 -杂化碳或炔基的 sp -杂化碳可与 Ar_2 直接键合或可经由烷基的 sp_3 -杂化碳与 Ar_2 间接键合,该烷基的 sp_3 -杂化碳与烯基的 sp^2 -杂化碳或炔基的 sp -杂化碳偶联。

[0085] 在本文中,杂芳基是指其中在如上定义的芳基中的至少一个碳原子被非碳原子诸如氮、氧或硫取代的官能团。

[0086] 杂芳基的非限制性实例可以包括呋喃基、四氢呋喃基、吡咯基、吡咯烷基、噻吩基、四氢噻吩基、噁唑基、异噁唑基、三唑基、噻唑基、异噻唑基、吡唑基、吡唑烷基、噁二唑基、噻二唑基、咪唑基、咪唑啉基、吡啶基、哒嗪基、三嗪基、哌啶基、吗啉基、硫代吗啉基、吡嗪基、哌嗪基、嘧啶基、茶啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、吲哚啉基、吲哚基、吲唑基、喹啉

基、喹啉基、异喹啉基、肉啉基(cinoliny1)、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、蝶啶基、喹宁环基、咪唑基、吡啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、嘌呤基、苯并咪唑基、苯并噻唑基等以及它们所相关的类似物。

[0087] 在本文中,芳烷基是指作为芳基取代的烷基的官能团并且是 $-(CH_2)_nAr$ 的上位术语。芳烷基的实例包括苄基 $(-CH_2C_6H_5)$ 或苯乙基 $(-CH_2CH_2C_6H_5)$ 。

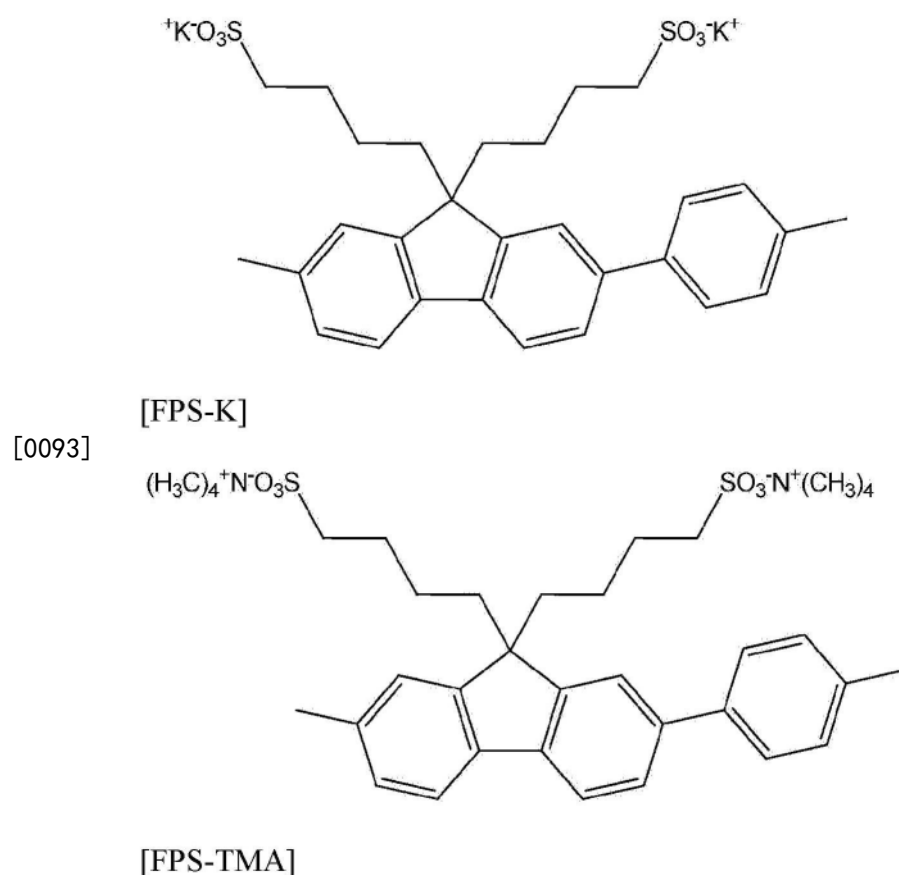
[0088] 在本文中,除非另有定义,否则环烷基或含杂原子的杂环烷基可分别理解为烷基或杂烷基的环状结构。

[0089] 环烷基的非限制性实例包括环戊基、环己基、1-环己烯基、3-环己烯基和环庚基等。

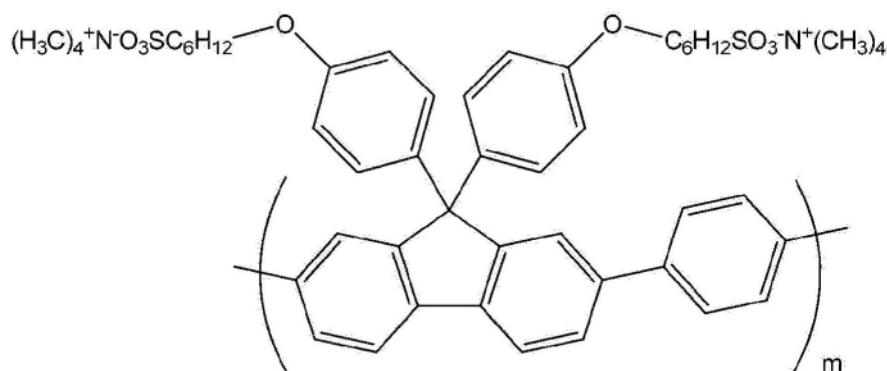
[0090] 含有杂原子的环烷基的非限制性实例包括1-(1,2,5,6-四氢吡啶基)、1-哌啶基、2-哌啶基、3-哌啶基、4-吗啉基、3-吗啉基、四氢呋喃-2-基、四氢呋喃-3-基、四氢噻吩-2-基、四氢噻吩-3-基、1-哌嗪基和2-哌嗪基等。

[0091] 此外,环烷基或含有杂原子的环烷基可以具有其中环烷基、含有杂原子的环烷基、芳基或杂芳基与其稠合或共价连接的形式。

[0092] 由化学式1和/或化学式2表示的化合物可以包括以下化合物,并且仅是代表性化合物的实例,并且不必限于此。



[0094]



[MPS-TMA]

[0095] 包括FPS-K、FPS-TMA和MPS-TMA的由化学式1和/或化学式2表示的化合物具有导电性。因此,包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物的层可以用作空穴传输层。

[0096] 此外,与常规空穴传输层中包含的PEDOT:PSS不同,由化学式1和/或化学式2表示的化合物具有中性pH,从而防止由酸性PEDOT:PSS引起的发光装置的性能、稳定性和寿命的降低。

[0097] 用于改善在空穴传输层300上生长的钙钛矿的结晶度的常规钝化材料通常是不导电的,因此在传输空穴方面具有局限性。然而,由化学式1和/或化学式2表示的化合物具有离子官能团(例如, K^+ 、 $N^+(CH_3)_4$),因此可以容易的方式控制其离子性能。当化合物包含在钙钛矿发光层400中包含的离子时,可以将钝化效果赋予空穴传输层300与钙钛矿发光层400之间的界面。因此,当在空穴传输层300上生长钙钛矿发光层时,可以防止在钙钛矿发光层400中的缺陷。

[0098] 特别地,MPS-TMA可以不仅在主链中而且在支链中包含苯环,从而改善化合物的疏水性。在这种情况下,在包含MPS-TMA的空穴传输层300的表面上,水的接触角可以是 10° 或更大、优选 15° 或更大,这大于在PEDOT:PSS表面上的水的接触角 13.8° 。以这种方式,包含MPS-TMA的空穴传输层300改善了其上形成了钙钛矿发光层400的空穴传输层300的顶表面的疏水性。因此,当在空穴传输层300上涂布用于形成钙钛矿发光层400的前体时,可以减少对空穴传输层300的破坏。

[0099] 图2示出了分别采用了PEDOT:PSS和由化学式1和/或化学式2表示的化合物(FPS-K、FPS-TMA、MPS-TMA)的钙钛矿发光装置的能量图。

[0100] 参考图2,包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物的空穴传输层300的HOMO能级可以为5.0至6.0eV。包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物的空穴传输层300与钙钛矿发光层400的HOMO能级之差可以为0.26eV或更小。此外,包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物的空穴传输层300与钙钛矿发光层400的LUMO能级之差可以为0.3eV或更大。

[0101] 包含用作常规空穴传输材料的PEDOT:PSS的空穴传输层的HOMO能级为约5.01eV。包含PEDOT:PSS的空穴传输层与钙钛矿发光层400的HOMO能级之差为约0.70eV或更大,可以起到大的空穴注入势垒的作用。另一方面,与PEDOT:PSS不同,由化学式1和/或化学式2表示的化合物具有“深”HOMO能级,因此可能有助于空穴注入势垒的不存在。

[0102] 此外,参考图2,包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物的空穴传输层300具有2.70至3.0eV的低LUMO能级,使得其导带与钙钛矿发光层400的导带之间存在大间隙。因此,

可以将电子有效地阻挡在空穴传输层300中,从而提高空穴和电子在钙钛矿发光层400中的复合效率。

[0103] 另外,可以使用对其施加电应力,来对空穴传输层300进行后处理。

[0104] 就此而言,施加电应力可以指后处理,其中在第一电极200和第二电极600之间产生电场,以允许由化学式1和/或化学式2表示的化合物中包含的离子在其上形成钙钛矿发光层400的空穴传输层300的表面上有效地钝化。

[0105] 此外,本文中的后处理可以进一步包括老化处理,其中将对其施加电应力之后已封装的钙钛矿发光装置在室温下保持24小时或更长时间。

[0106] 通过该老化处理,可以通过在空穴传输层300与钙钛矿发光层400之间的界面处的离子流动,更有效地钝化钙钛矿晶体界面处的缺陷。

[0107] 钙钛矿发光层400可以包括金属卤化物钙钛矿材料。

[0108] 就此而言,金属卤化物钙钛矿材料具有 ABX_3 、 A_2BX_4 、 ABX_4 或 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n为2至6的整数)的组成,其中A可以是一价有机阳离子或一价金属阳离子,B可以是二价或三价金属离子,且X可以是一价卤离子。

[0109] 例如,A可以是基于脒鎓(amidinium)的有机离子、有机铵阳离子、或一价碱金属阳离子。B可以是Pb、Mn、Cu、Ga、Ge、In、Al、Sb、Bi、Po、Sn、Eu、Yb、Ni、Co、Fe、Cr、Pd、Cd、Ca、Sr或它们的组合。X可以是Cl、Br、I或它们的组合。

[0110] 金属卤化物钙钛矿材料的晶体结构具有面心立方(FCC)结构,其中中心金属(M)位于中心并且6个卤素元素(X)分别设置在六面体的所有面处,或具有体心立方(BCC)结构,其中八个有机铵(RNH_3)分别位于六面体的所有顶点。

[0111] 就此而言,金属卤化物钙钛矿材料的晶体结构可以具有立方结构,其中六面体的所有面彼此以 90° 相交,并且宽度、长度和高度彼此相等;或者具有四方结构,其中六面体的所有面彼此以 90° 相交,并且宽度和长度彼此相等但与高度不同。

[0112] 此外,钙钛矿发光层400的金属卤化物钙钛矿材料可以具有包含有机材料和无机材料的混合物的钙钛矿晶体结构。金属卤化物钙钛矿材料的有机和无机材料可以分别包括 CH_3NH_3 ,以及Pb和X(Cl, Br或I)。本公开不必限于此。

[0113] 例如,金属卤化物钙钛矿材料可以是 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_{3-x}I_x$ 或 $CH_3NH_3PbBr_{3-x}Cl_x$ 。

[0114] 金属卤化物钙钛矿材料可以包括具有层状形状的二维结构的 A_2BX_4 、 ABX_4 或 $A_{n-1}Pb_nI$ (n为2至6的整数)。就此而言,A是有机铵材料,B是金属材料,并且X是卤素元素。

[0115] 例如,A可以是 $(CH_3NH_3)_n$ 、 $(C_xH_{2x+1}NH_3)_2$ 、 $(CH_3NH_3)_n$ 、 $(RNH_3)_2$ 、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$ 、 $(CF_3NH_3)_n$ 、 $(CF_3NH_3)_n$ 、 $(C_xF_{2x+1}NH_3)_2$ 、 $(CF_3NH_3)_n$ 或 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ (n和x均是大于1的整数)。B可以是二价或三价过渡金属、稀土金属、碱土金属、Pb、Sn、Ge、Ga、In、Al、Sb、Bi、Po或它们的组合。就此而言,稀土金属可以是Ge、Sn、Pb、Eu或Yb。碱土金属可以是Ca或Sr。X可以是Cl、Br、I或它们的组合。

[0116] 在根据本公开的一个实施方案的钙钛矿发光装置中,钙钛矿发光层400的厚度可以是500nm或更小,优选小于150nm。

[0117] 通常,当在包含PEDOT:PSS作为空穴传输材料的空穴传输层上生长钙钛矿时,由于如上所述的各种原因,可能形成具有低结晶度的钙钛矿发光层或者在钙钛矿发光层中可能

会出现缺陷。因此,例如,甚至当形成的钙钛矿发光层具有150nm或更大的厚度时,形成钙钛矿晶体,但是由于界面处的许多缺陷,引发了大的漏电流和非辐射复合,导致发光装置的效率降低。

[0118] 在一个实例中,根据本公开,空穴传输层300包含由化学式1和/或化学式2表示的化合物。与PEDOT:PSS相比,由化学式1和/或化学式2表示的化合物由于中性pH特性和抗衡离子,可以改善在空穴传输层300上生长的钙钛矿发光层400的结晶度并且可以减少界面缺陷。

[0119] 换句话说,由化学式1和/或化学式2表示的化合物钝化位于空穴传输层300的界面处的钙钛矿发光层400的晶体中的缺陷,使得可生长更稳定化的钙钛矿相。

[0120] 因此,与使用PEDOT:PSS的情况相比,即使当采用的钙钛矿发光层400具有较小厚度(例如10nm)时,根据本公开的一个实施方案的钙钛矿发光装置仍可以表现出足够的发光特性。

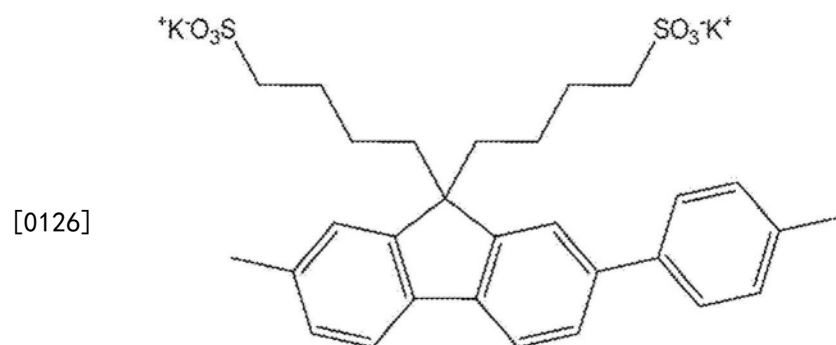
[0121] 钙钛矿发光层400上的电子传输层500可以包括已知的电子传输材料诸如Alq₃(三(8-羟基喹啉根合)铝)、TAZ(3-(联苯基-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑)、BAIq(双(8-羟基-2-甲基喹啉)-(4-苯基苯氧基)铝)、BeBq₂(双(10-羟基苯并[h]喹啉根合)铍)、BCP(浴铜灵)、Bphen(二苯基菲咯啉(Bathophenanthroline))、TBPI(2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基-1-H-苯并咪唑))、TmPyPB(1,3,5-三(间吡啶-3-基苯基)苯)、3TPYMB(三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷)或TpPyPB(1,3,5-三(对吡啶-3-基-苯基)苯)。另外,虽然未单独示出,但是电子注入层可以设置在电子传输层500上。

[0122] 设置在电子注入层上的第二电极600可以由具有较低功函数的金属、其合金、导电化合物及它们的组合制成。其具体实例包括锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-镧(Mg-In)和镁-银(Mg-Ag)。

[0123] 在下文中,给出了本公开的具体实施例。然而,如下所述的实施例仅旨在具体地举例说明或描述本公开,而不应将本公开限制于此。

[0124] 实施例1

[0125] 在玻璃基板上涂布作为第一电极的ITO之后,将包含以下化合物[FPS-K]的溶液(3mg/ml,在共溶剂(甲醇+去离子水)中)旋涂(5000rpm,45秒)在第一电极上,然后在100°C热处理10分钟,以形成5nm厚的空穴传输层。



[FPS-K]

[0127] 将PbBr₂:FABr:PMABr=1:0.67:0.67的溴化铅(PbBr₂)、甲脒氢溴酸盐(FABr)和苯甲胺氢溴酸盐(PMABr)以0.3M(基于Pb)的浓度溶解在溶剂(DFM:DMSO=7:3)中,从而制备

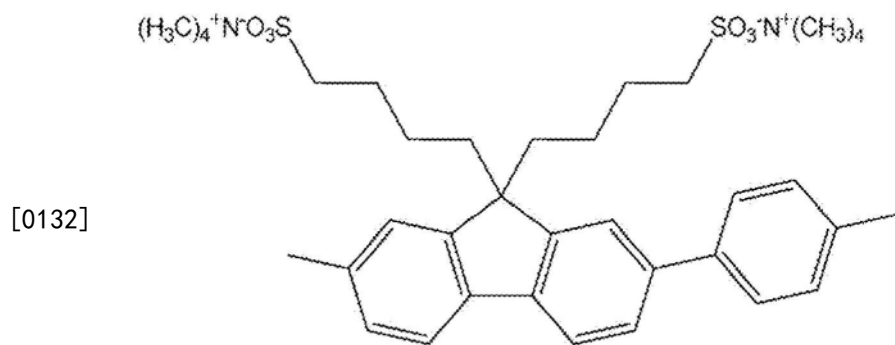
$\text{PMA}_2\text{FA}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 溶液。

[0128] 将 $\text{PMA}_2\text{FA}_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ 溶液旋涂在空穴传输层上(3000rpm,30秒)之后,在其上滴加作为反溶剂的氯苯以形成150nm厚的钙钛矿发光层。

[0129] 随后,在钙钛矿发光层上依次热沉积50nm厚的TPBi电子传输层、1nm厚的LiF电子注入层和100nm厚的第二电极(A1),从而制备钙钛矿发光装置。

[0130] 实施例2

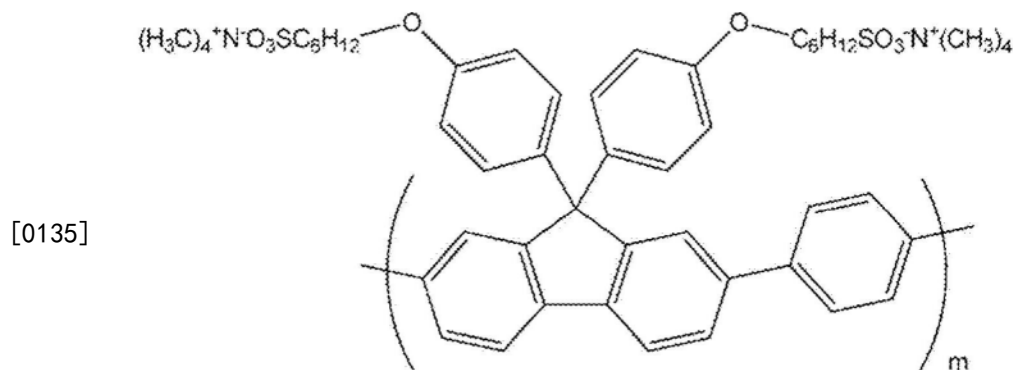
[0131] 以与实施例1相同的方式制备钙钛矿发光装置,不同之处在于使用化合物[FPS-TMA]代替化合物[FPS-K]。



[FPS-TMA]

[0133] 实施例3

[0134] 以与实施例1相同的方式制备钙钛矿发光装置,不同之处在于使用化合物[MPS-TMA]代替化合物[FPS-K]。



[MPS-TMA]

[0136] 比较例1

[0137] 以与实施例1相同的方式制备钙钛矿发光装置,不同之处在于使用PEDOT:PSS代替化合物[FPS-K]。

[0138] 实验例1. 空穴传输层的HOMO能级的测量

[0139] 使用紫外线电子光谱法(UPS),测量根据实施例1至实施例3和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层的HOMO能级。测量结果示于图3至图6,

[0140] 参考图3至图6,PEDOT:PSS的HOMO能级为5.01eV,FPS-K的HOMO能级为5.98eV,FPS-TMA的HOMO能级为5.80eV,以及MPS-TMA的HOMO能级为5.70eV。

[0141] 参考图2,该图示出了钙钛矿发光装置的能量图,可以确定的是,包含由化学式1或

化学式2表示的化合物的空穴传输层的HOMO能级为5.60至6.0eV,并且包含由化学式1或化学式2表示的化合物的空穴传输层与钙钛矿发光层的HOMO能级之差为0.26eV或更小。

[0142] 另一方面,可以确定的是,包含PEDOT:PSS的空穴传输层的HOMO能级为约5.01eV,并且钙钛矿发光层与包含PEDOT:PSS的空穴传输层的HOMO能级之差为约0.70eV或更大。因此,与包含由化学式1或化学式2表示的化合物的空穴传输层不同,在比较例1中出现了大的空穴注入势垒。

[0143] 实验例2.在空穴传输层表面上的水的接触角的测量

[0144] 当空穴传输层具有高亲水性时,由于其与钙钛矿的良好相容性,这可以改善在空穴传输层上生长的钙钛矿的结晶度。然而,当将钙钛矿前体材料涂布在空穴传输层上时,由于钙钛矿前体材料而造成的对空穴传输层表面的损坏的可能性也可能增加。

[0145] 为了测量根据实施例1至实施例3和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层的亲水性,在形成空穴传输层之后,将水(H₂O)滴在其表面上以测量表面接触角。测量结果示于图7至图10。

[0146] 参考图7至图10,包含FPS-K和FPS-TMA以及PEDOT:PSS中的每一个的空穴传输层表现出约15°或更小的在表面上的水的接触角,表现出亲水性表面。然而,当MPS-TMA包含在空穴传输层中时,与其他空穴传输层相比,其疏水性相对增加。

[0147] 如上所述,包含MPS-TMA的空穴传输层表现出疏水性表面。因此,在钙钛矿前体材料的旋涂期间,即使当空穴传输层的一部分溶解时,也可以抑制空穴传输材料之间的聚集,从而防止对空穴传输层的破坏。

[0148] 实验例3.钙钛矿发光装置的PL寿命的测量

[0149] 将激发光照射至根据实施例1至3和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置。然后,基于激发光的照射持续时间来测量其PL寿命。

[0150] 图11和表1示出了根据实施例1至3和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的PL寿命的测量结果。

[0151] 表1

[0152]

实施例	$\tau_{\text{平均}}$ (ns)	χ^2
实施例1	5.42	1.2516
实施例2	9.99	1.1731
实施例3	10.47	1.2315
比较例1	1.70	1.1150
实施例1(老化)	5.79	1.1792
实施例2(老化)	17.53	1.1801
实施例3(老化)	19.96	1.1557
比较例1(老化)	0.62	1.1564

[0153] 参考PL寿命测量结果,可以确定的是,根据实施例1至3中的每一个制备的钙钛矿发光装置的PL寿命长于根据比较例1制备的钙钛矿发光装置的PL寿命。这是因为,在根据比较例1制备的钙钛矿发光装置中,由空穴传输层中的PEDOT:PSS引起了钙钛矿发光层中的缺陷,因此发生了PL猝灭,从而降低了PL寿命。

[0154] 在根据实施例2和实施例3中的每一个制备的钙钛矿发光装置中,空穴传输材料的

抗衡离子包括钙钛矿发光层中包含的离子。因此,可以实现对位于空穴传输层与钙钛矿发光层之间的界面处的钙钛矿晶体缺陷的钝化效果。因此,可以确定的是,根据实施例2和实施例3中的每一个制备的钙钛矿发光装置的PL寿命比实施例1制备的钙钛矿发光装置的PL寿命相对更长。

[0155] 此外,在实施例3中,可以确定的是,与实施例1和实施例2的PL寿命相比,由于MPS-TMA的疏水性,空穴传输层受到的破坏更小,因此PL寿命相对更长。

[0156] 在一个实施例中,在根据实施例1至实施例3和比较例1中的每一个制备钙钛矿发光装置,然后封装所述装置之后,在室温和氮气气氛中对封装的装置老化处理24小时,然后在相同条件下测量其PL寿命。因此,可以看出,根据比较例1制备的钙钛矿发光装置具有短PL寿命,而根据实施例1至3制备的钙钛矿发光装置具有较长的PL寿命。

[0157] 实验例4. 钙钛矿发光装置的性能评价

[0158] 测量根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置中每一个的电流密度、亮度、发光效率、功率效率和外部量子效率(EQE)。

[0159] 图12示出了根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置的电流密度的测量结果。

[0160] 参考图12,可以确定的是,在比较例1中,在低压区域(0至2V)中存在漏电流。该测量结果可以确定为是由于钙钛矿发光层中的缺陷引起的,该缺陷由使用包含PEDOT:PSS的空穴传输层引起。

[0161] 图13示出根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置的亮度的测量结果。图14示出了根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置的发光效率的测量结果。图15示出了根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置的外部量子效率的测量结果。图16示出了根据实施例1至3和比较例1制备的钙钛矿发光装置在室温和氮气气氛中老化处理24小时之前和之后的外部量子效率的变化的测量结果。此外,表2描述了图13至图16的测量结果。

[0162] 表2

实施例	$L_{\max}$ (cd/m ²)@ 偏压	$LE_{\max}$ (cd/A)@ 偏压	$PE_{\max}$ (lm/W)@偏压	$EQE_{\max}$ (%)@ 偏压	开启电压 (V)(0.1 cd/m ²)
实施例1	15,400 @5.0V	20.7 @4.2V	16.0 @4.0V	4.8 @4.2V	3.0
实施例2	13,500 @5.0V	22.2 @4.2V	16.8 @4.0V	5.4 @4.2V	3.0
实施例3	25,600 @5.0V	26.8 @4.4V	19.8 @4.2V	6.2 @4.4V	3.0
比较例1	9,200 @5.8V	9.3 @4.6V	6.6 @4.4V	2.3 @4.6V	3.0
实施例1 (老化)	12,500 @5.0V	24.1 @4.0V	18.9 @4.0V	5.6 @4.0V	3.0
实施例2 (老化)	14,800 @5.0V	43.6 @3.8V	36.0 @3.8V	10.2 @3.8V	3.0
实施例3 (老化)	25,600 @5.0V	51.4 @3.8V	42.5 @3.8V	11.9 @3.8V	3.0
比较例1 (老化)	8,600 @5.4V	7.7 @4.6V	5.5 @4.4V	1.9 @4.6V	3.0

[0164] 参考图13至图16和表2中的结果,可以确定的是,与比较例1相比,根据实施例1至3中的每一个制备的钙钛矿发光装置的性能得到了改善。可以确定的是,在这些实施例中,根据实施例3制备的钙钛矿发光装置具有最高的性能。可以预期,钙钛矿发光装置的性能之差是由与引起实验例3中钙钛矿发光装置的PL寿命之差的原因相同的原因所引起。

[0165] 此外,根据比较例1制备的钙钛矿发光装置在老化后表现出整体发光装置性能下降,而根据实施例1至3中的每一个制备的钙钛矿发光装置在老化后表现出整体发光装置性能提高。

[0166] 实验例5.钙钛矿发光装置的界面评价

[0167] 使用XPS(X射线光电子谱)和XRD(X射线衍射)分析,评价根据实施例1、实施例2和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置的空穴传输层与钙钛矿发光层之间的界面,即,与空穴传输层接触的钙钛矿发光层表面上的钙钛矿结晶度。

[0168] 图17示出根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的XPS分析结果。图18示出了根据实施例1、实施例2和比较例1分别制备的钙钛矿发光装置的XRD分析结果。

[0169] 参考图17,当生长10nm厚的钙钛矿发光层时,根据比较例1的钙钛矿发光装置具有最高的pb 4f的结合能。实施例1和实施例2依次具有紧接其后较低的结合能。这意味着与PEDOT:PSS相比,由化学式1和/或化学式2表示的化合物可以形成具有更少的 PbBr_2 和更少的卤化物空位缺陷的钙钛矿发光层。

[0170] 参考图18,当在空穴传输层上生长10nm厚的钙钛矿发光层时,在根据实施例1和实施例2中的每一个制备的钙钛矿发光装置中可以确定钙钛矿的XRD峰。然而,在根据比较例1制备的钙钛矿发光装置中不能确定钙钛矿的XRD峰。

[0171] 在一个实例中,如图19和图20中所示,当钙钛矿发光层的厚度为150nm时,在根据实施例1、实施例2和比较例1制备的所有钙钛矿发光装置中可以确定钙钛矿晶体的XRD峰,不像钙钛矿发光层的厚度为10nm的情形。

[0172] 也就是说,随着钙钛矿发光层的厚度增加,由空穴传输层中包含的空穴传输材料引起的缺陷的影响趋于降低。然而,即使当形成的钙钛矿发光层具有150nm或更大的厚度时,形成钙钛矿晶体,但是界面处的许多缺陷仍引起大量漏电流和非辐射复合,从而降低了钙钛矿发光装置的效率。

[0173] 实验例6.基于电应力的施加来评价钙钛矿发光装置的性能变化

[0174] 为了根据电应力的施加来评价钙钛矿发光装置的性能变化,在增加施加到根据实施例1、实施例2和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置的电流密度的同时,测量外部量子效率(EQE)的变化。

[0175] 图21示出了基于在发光装置的驱动方向上施加于根据实施例1、实施例2和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置的电应力(电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$,电应力施加时间:30秒)的外部量子效率的变化的测量结果。

[0176] 图22示出了在发光装置的驱动方向上向根据实施例1、实施例2和比较例1中的每一个制备的钙钛矿发光装置施加电应力(电流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$,电应力施加时间:30秒)之前/之后的外部量子效率的变化的测量结果。

[0177] 参考图21和图22可知,可以确定的是,在根据比较例1制备的钙钛矿发光装置中,施加电应力之后,外部量子效率降低,而在根据实施例1和实施例2中的每一个制备的钙钛矿发光装置中,在施加电应力之后,发光装置的外部量子效率提高。

[0178] 基于附图中所示的实施方案进行了以上描述,但是在本领域技术人员的水平,可以对其进行各种改变或修改。因此,只要这些改变和修改不脱离本公开的范围,则可以将它

们理解为包括在本公开的范围內。

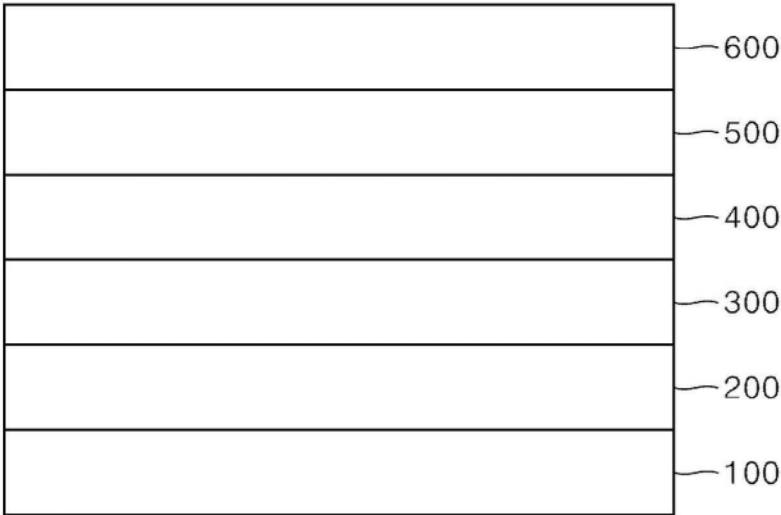


图1

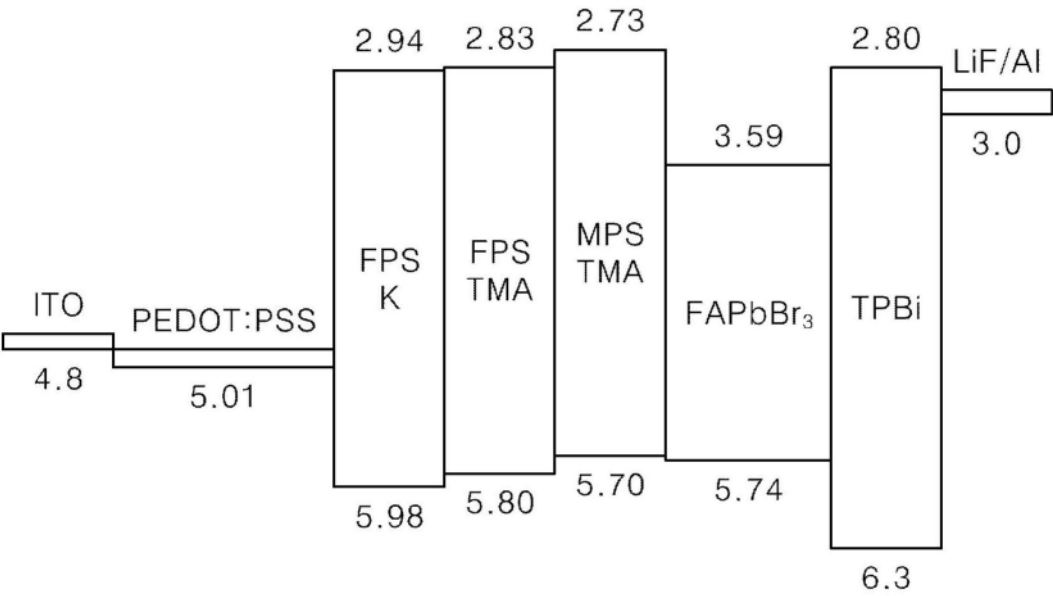


图2

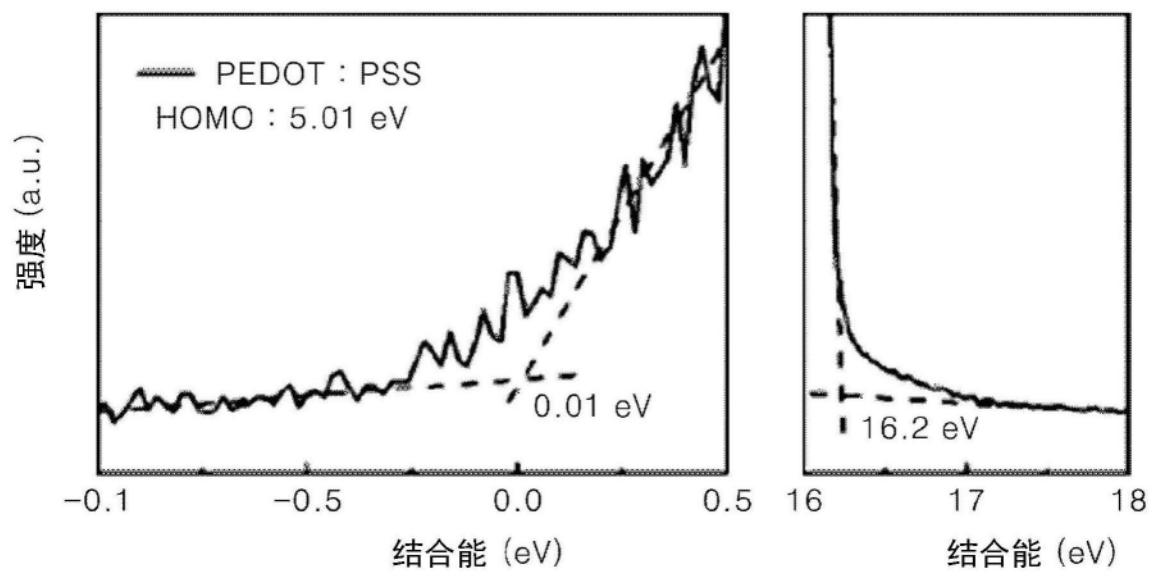


图3

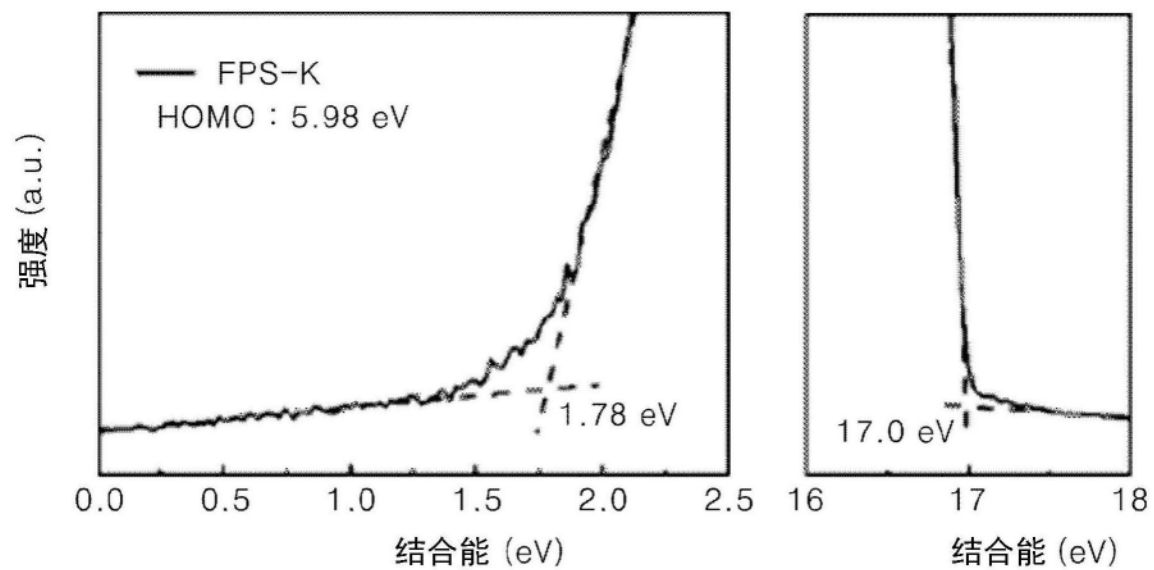


图4

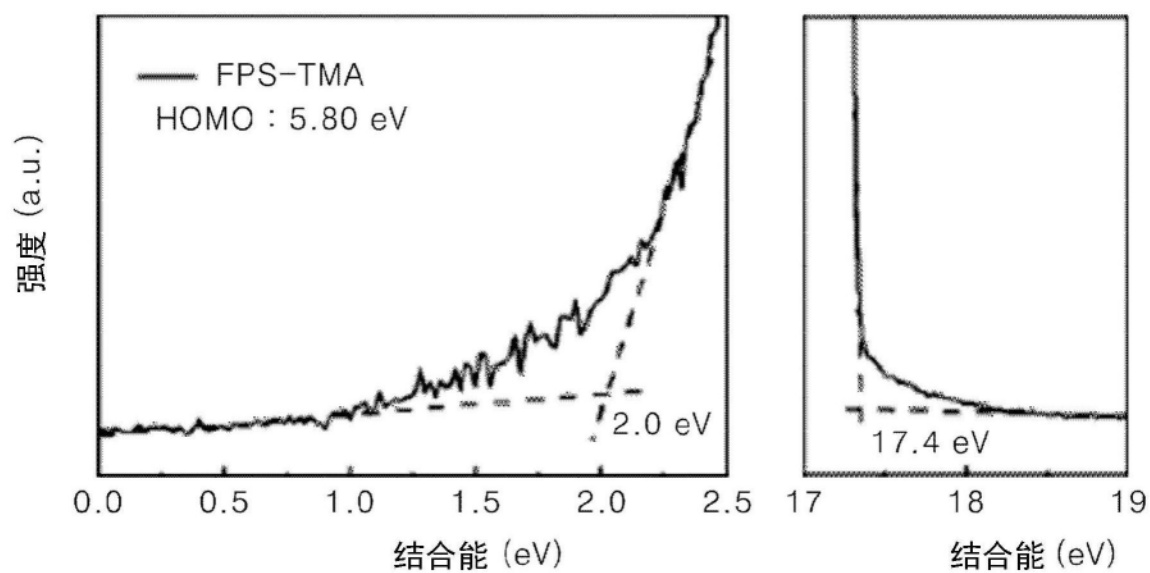


图5

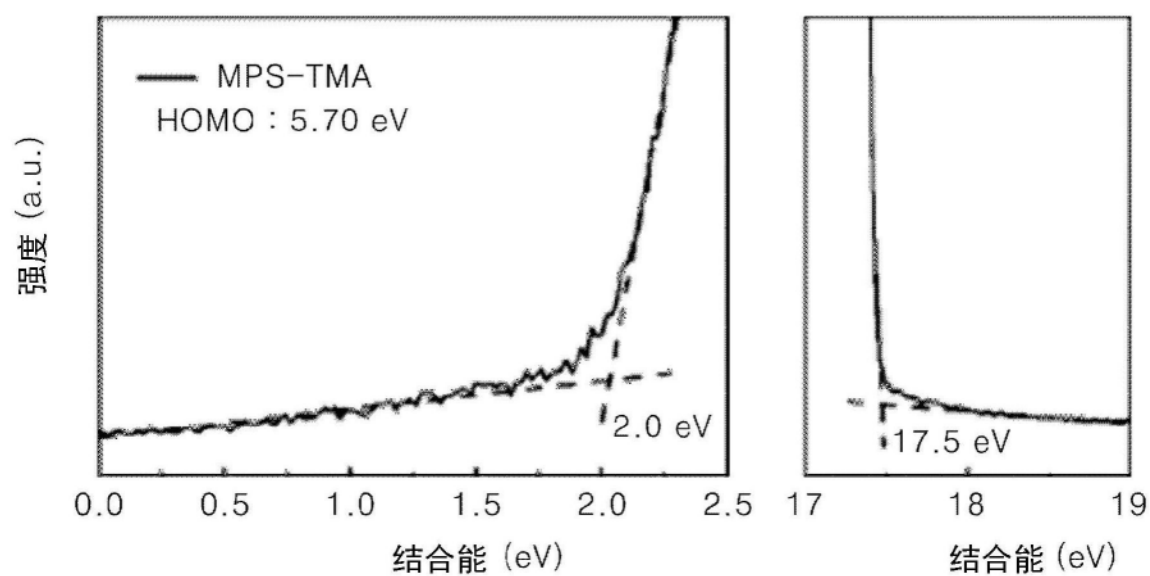


图6

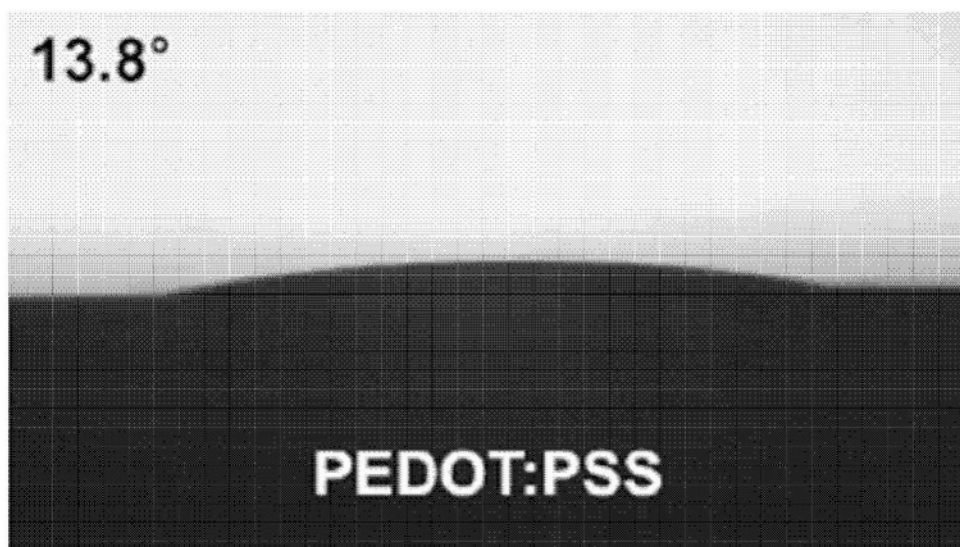


图7

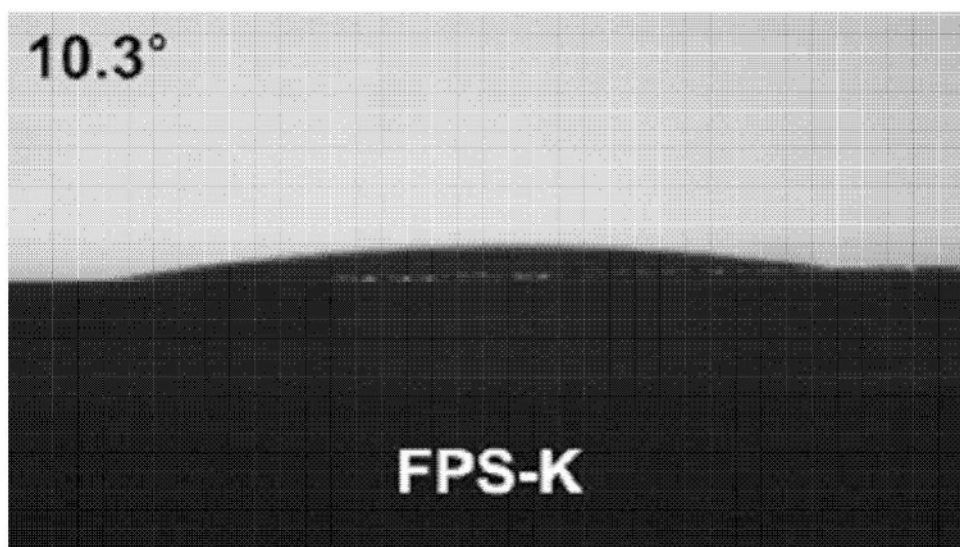


图8

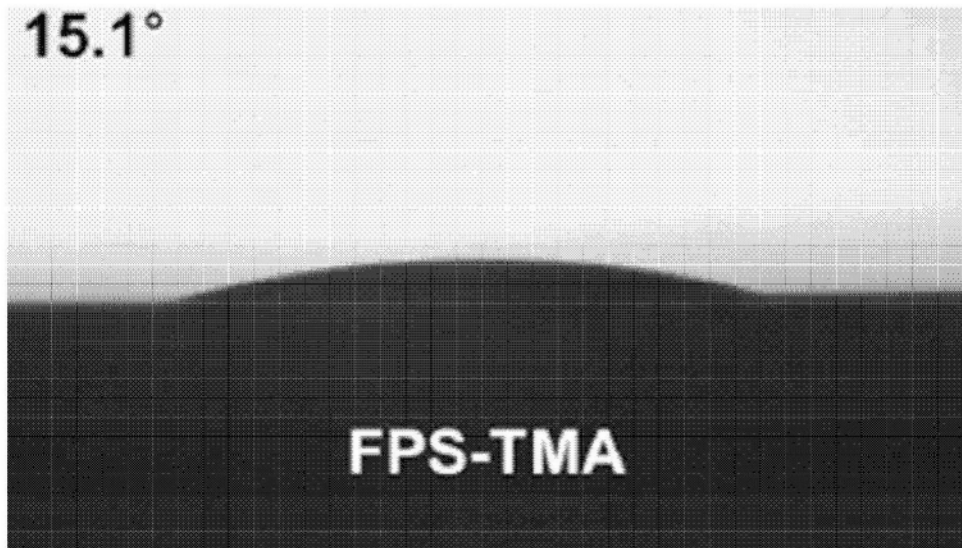


图9

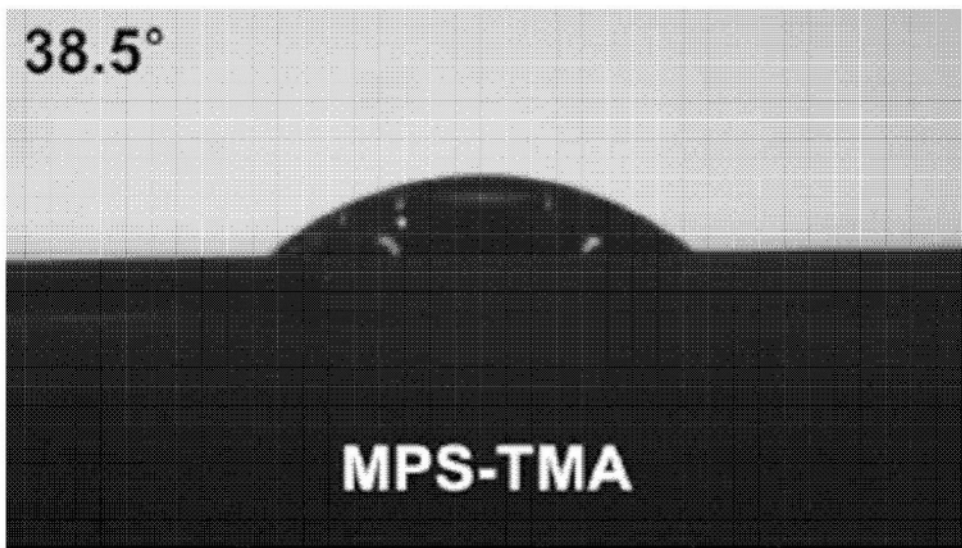


图10

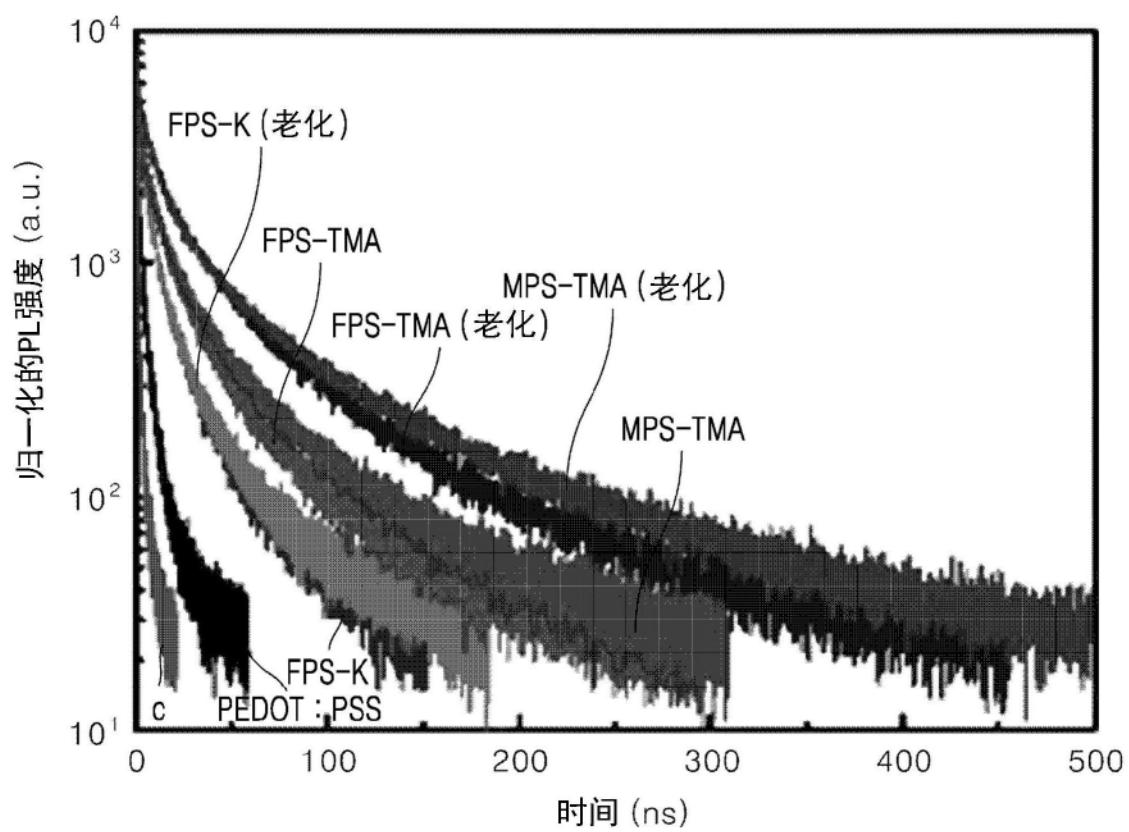


图11

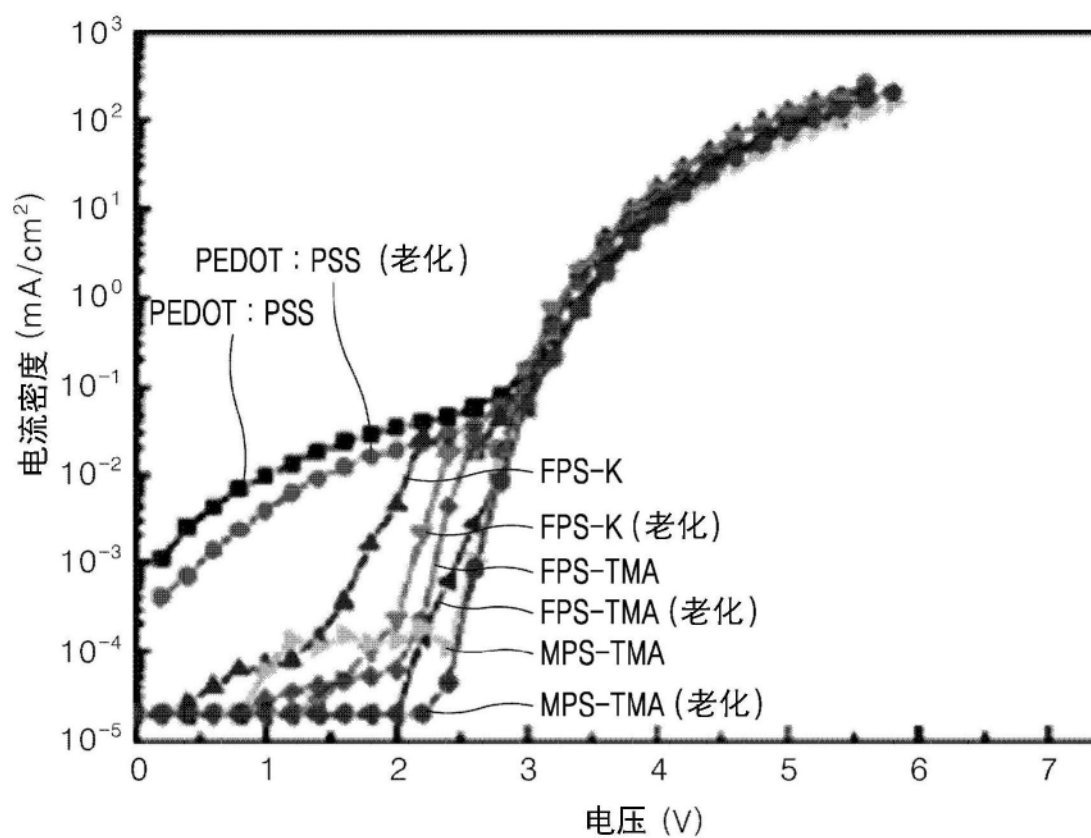


图12

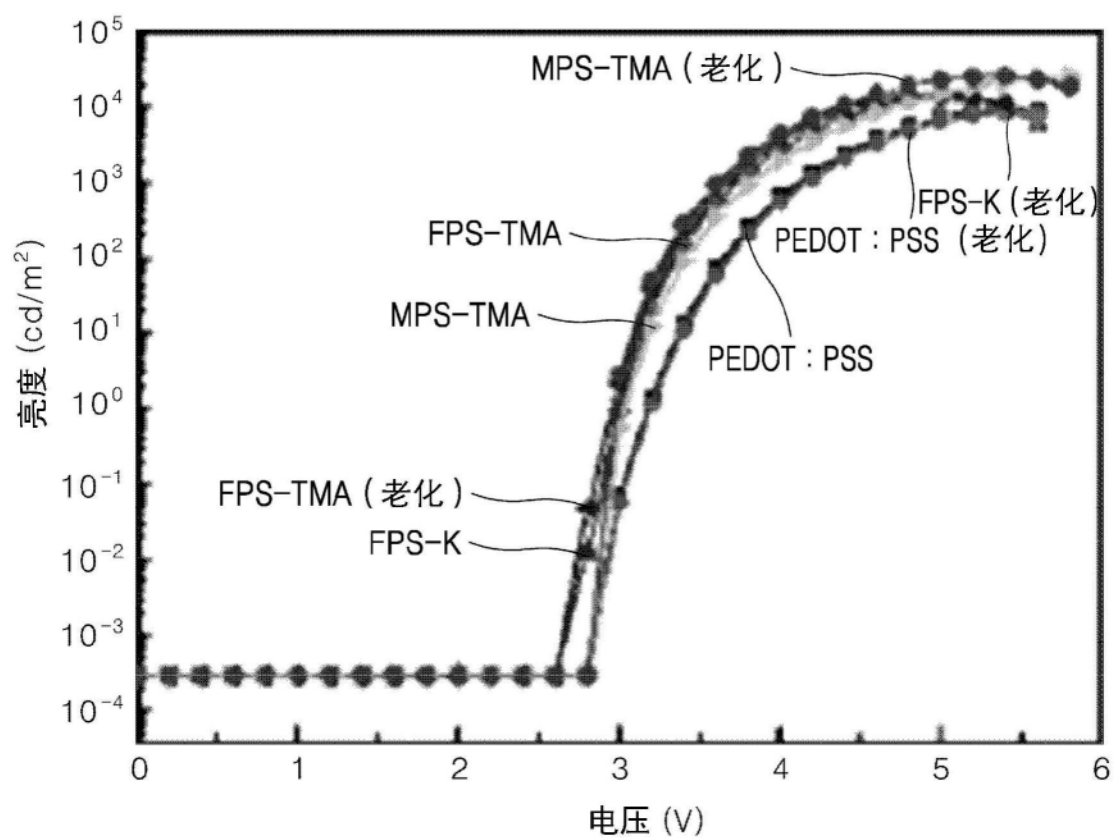


图13

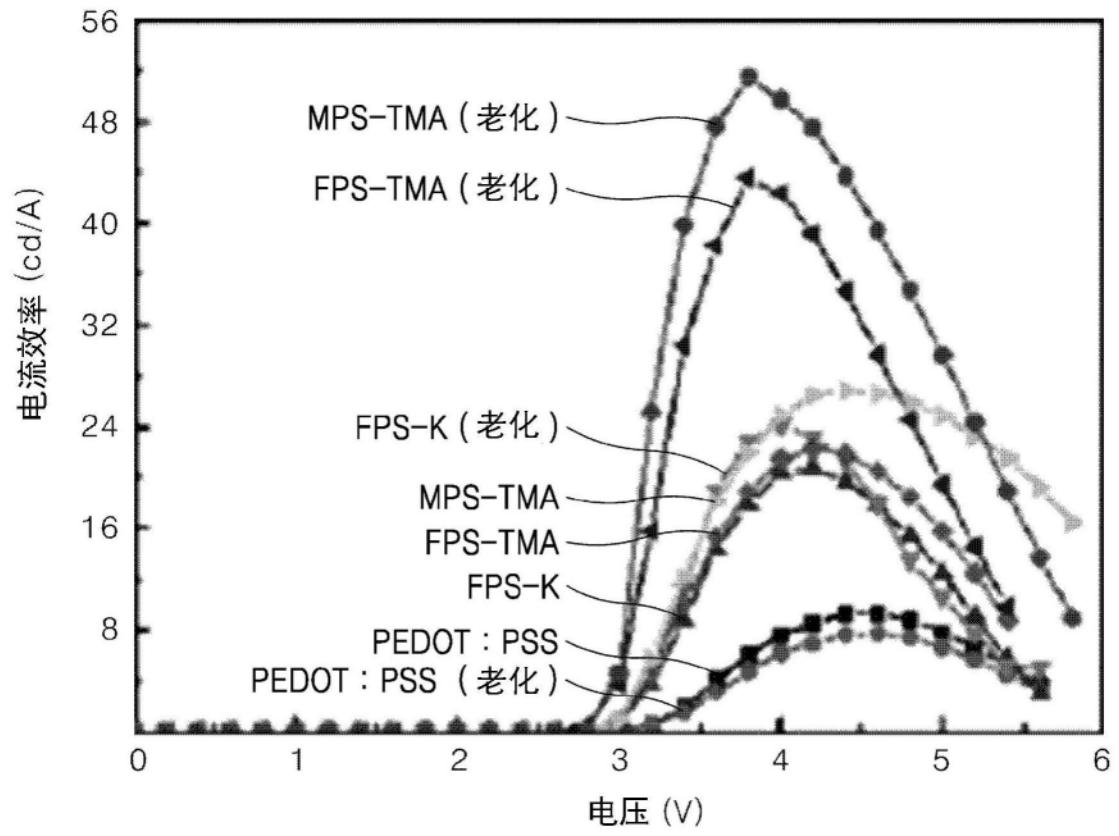


图14

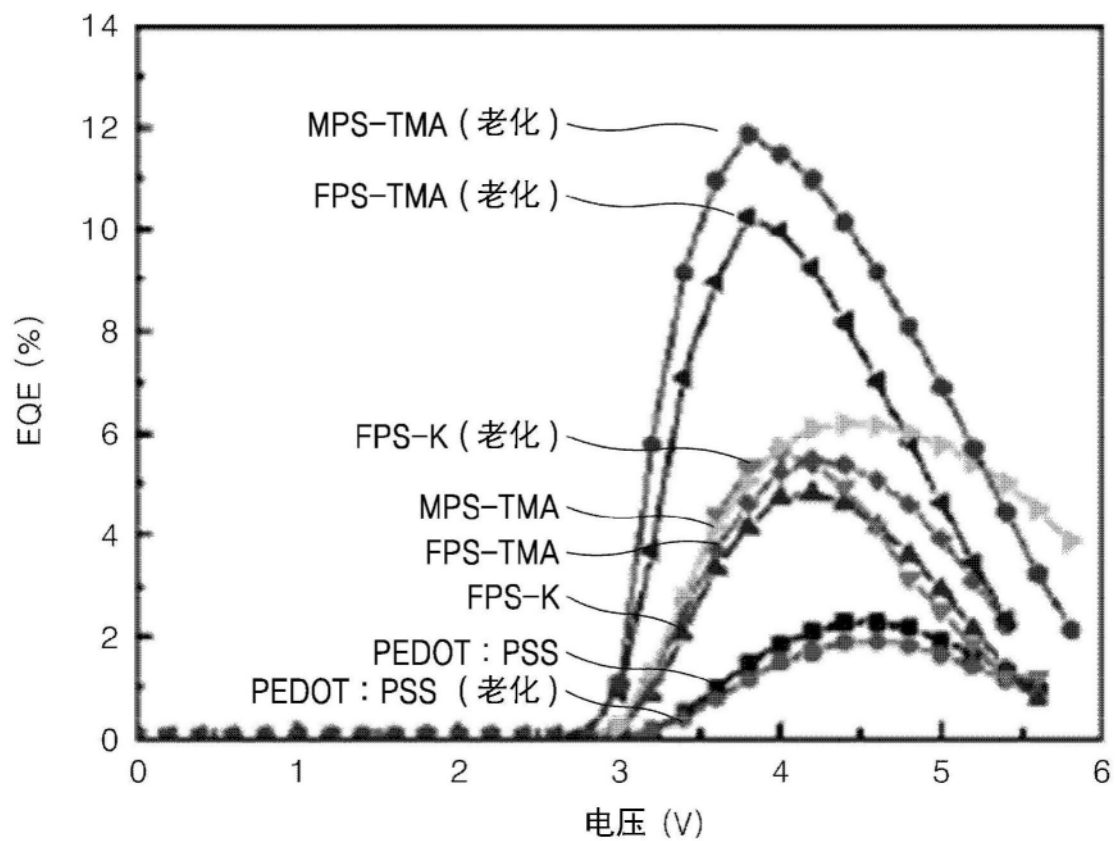


图15

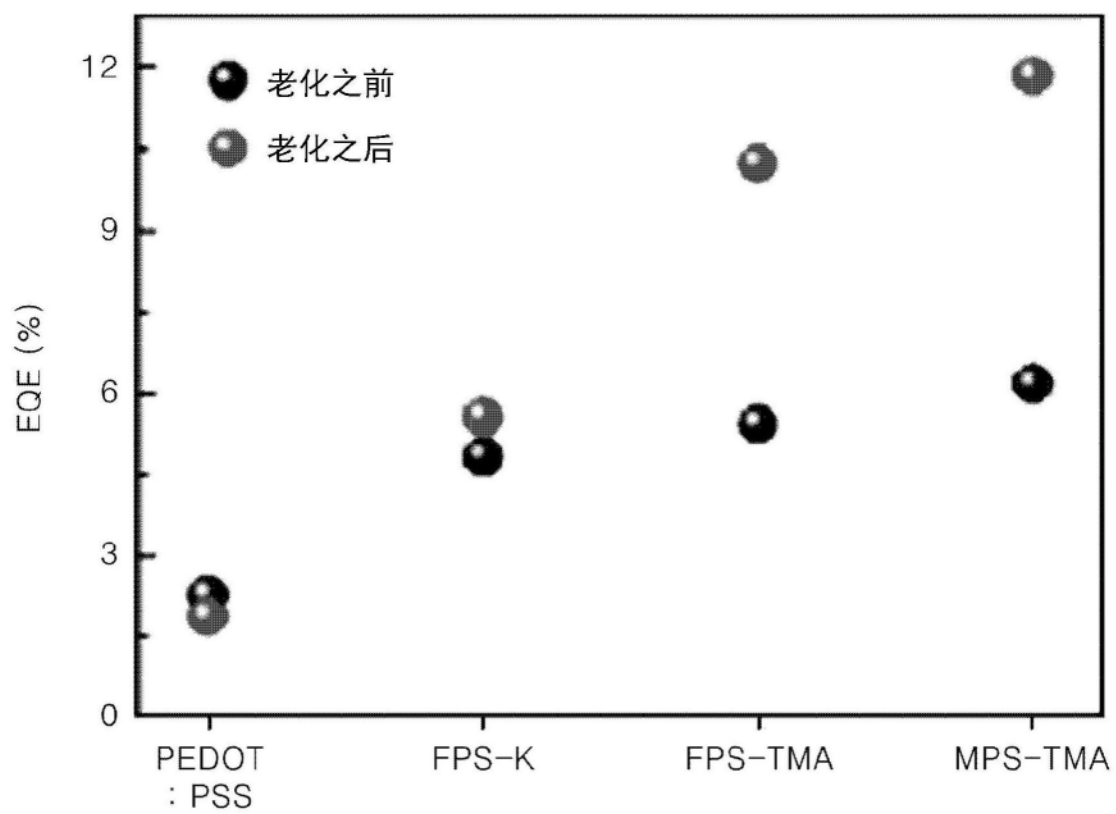


图16

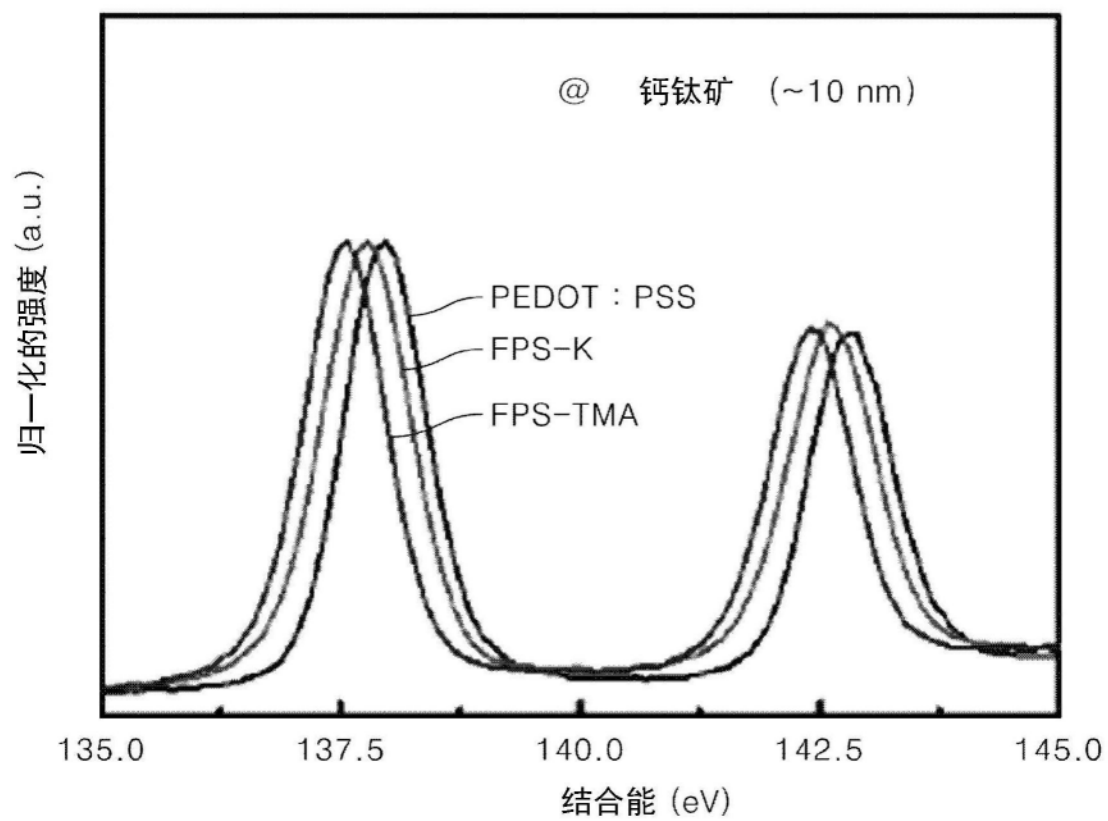


图17

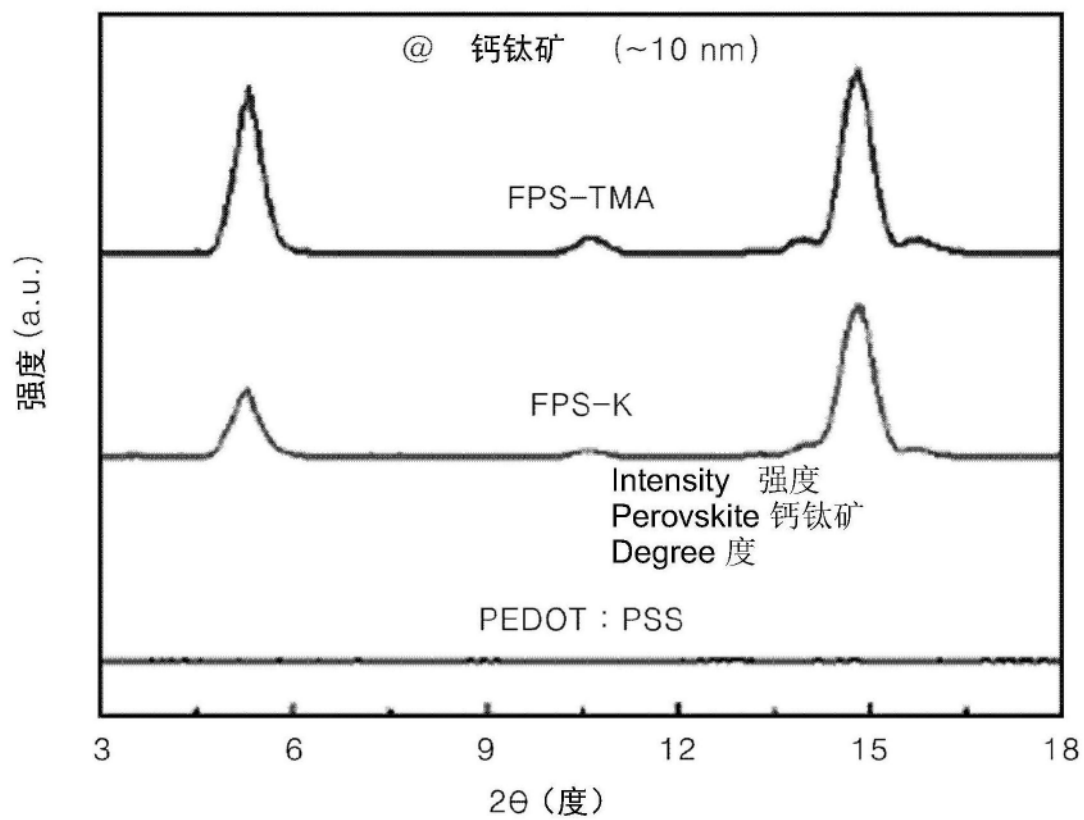


图18

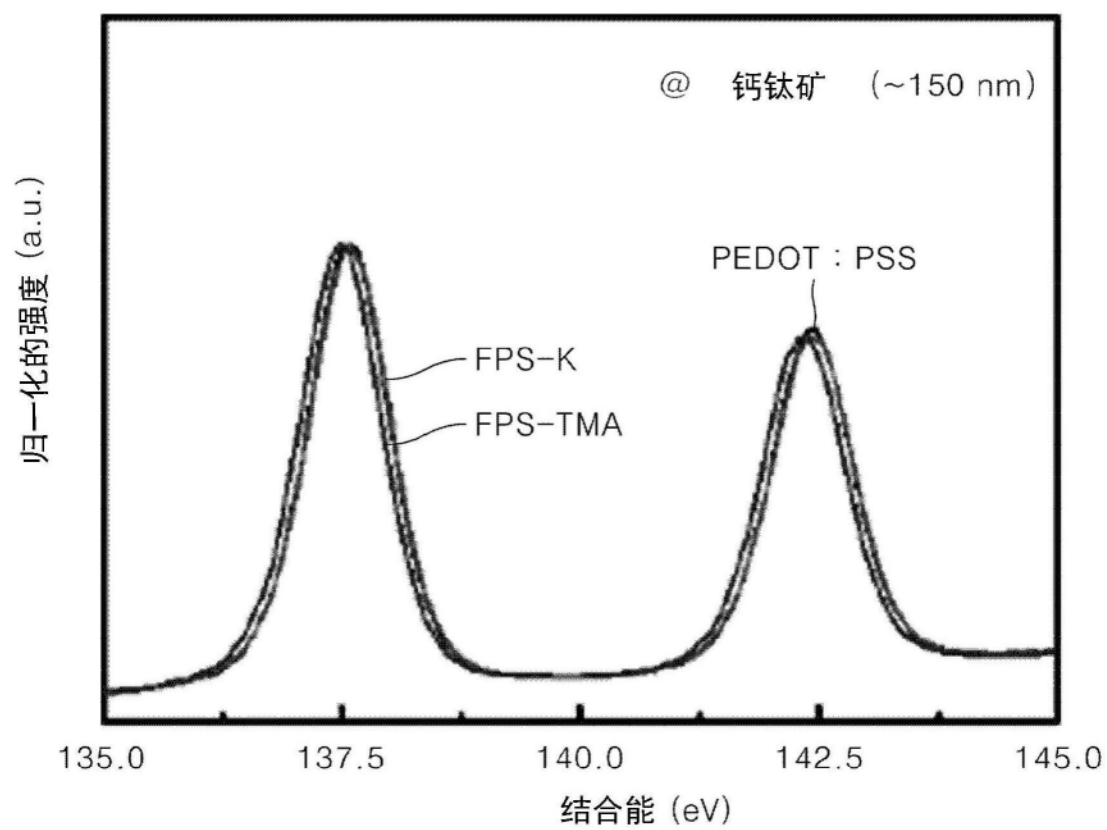


图19

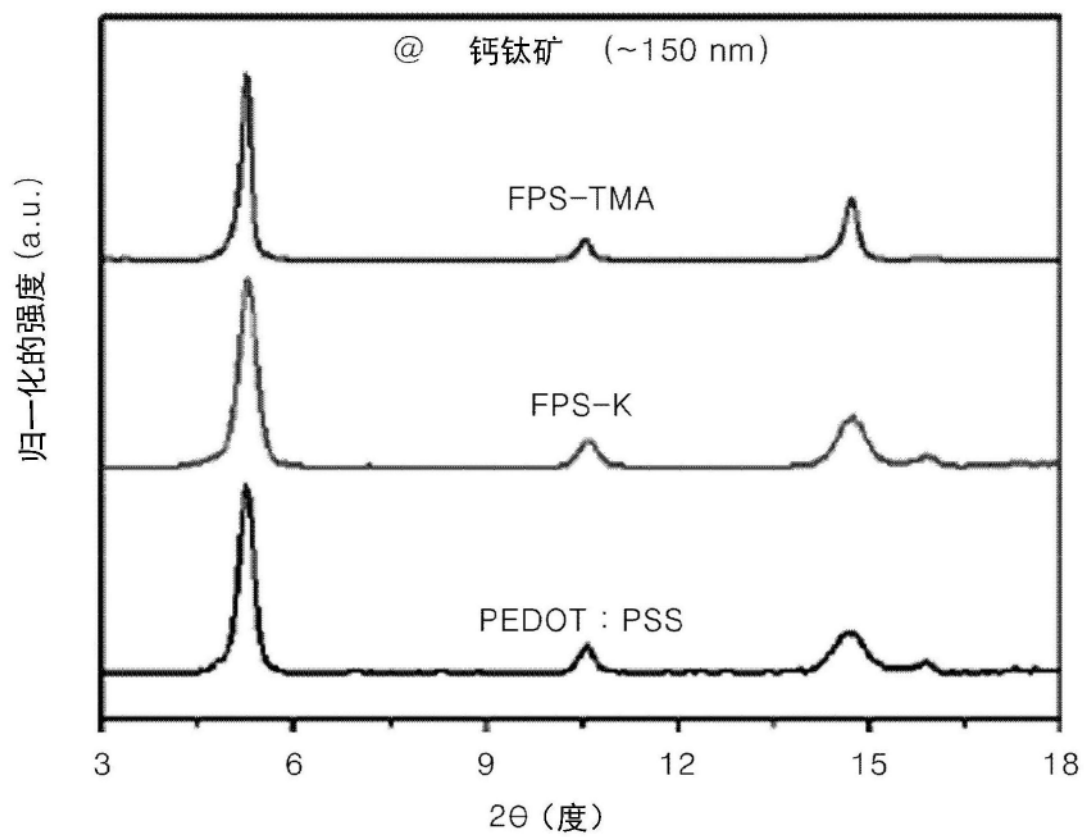


图20

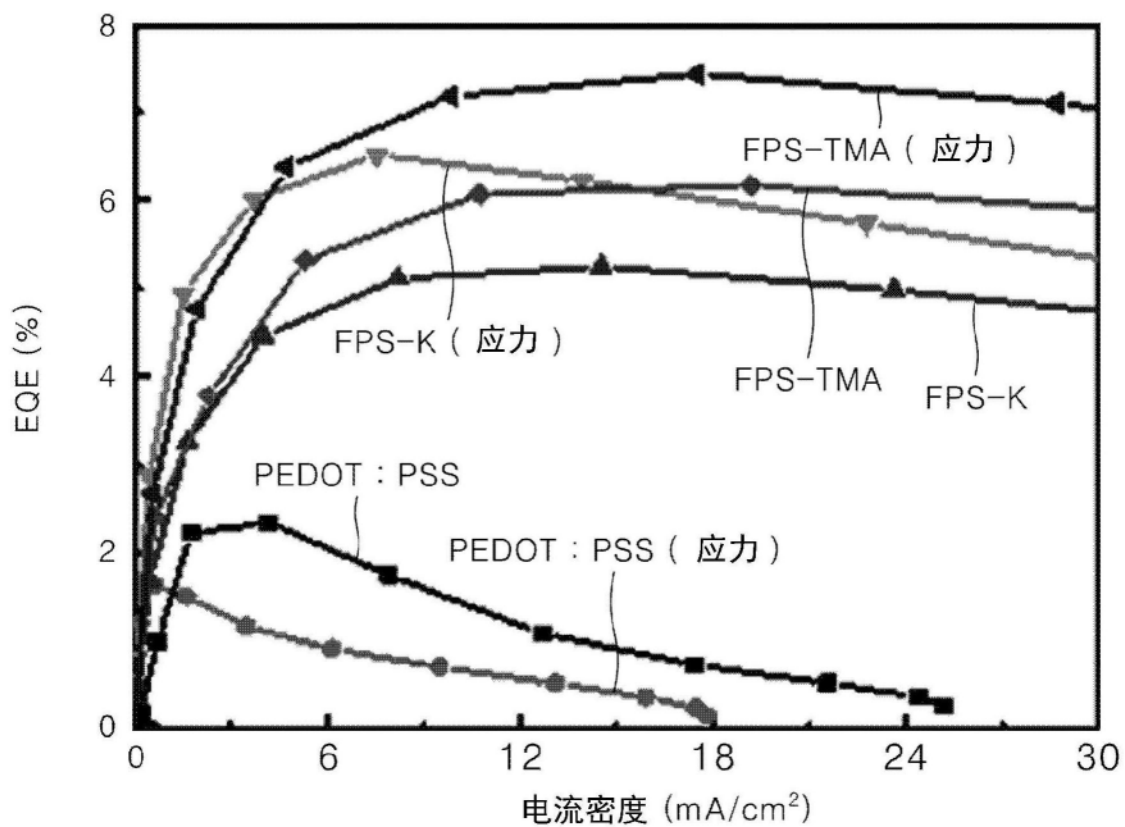


图21

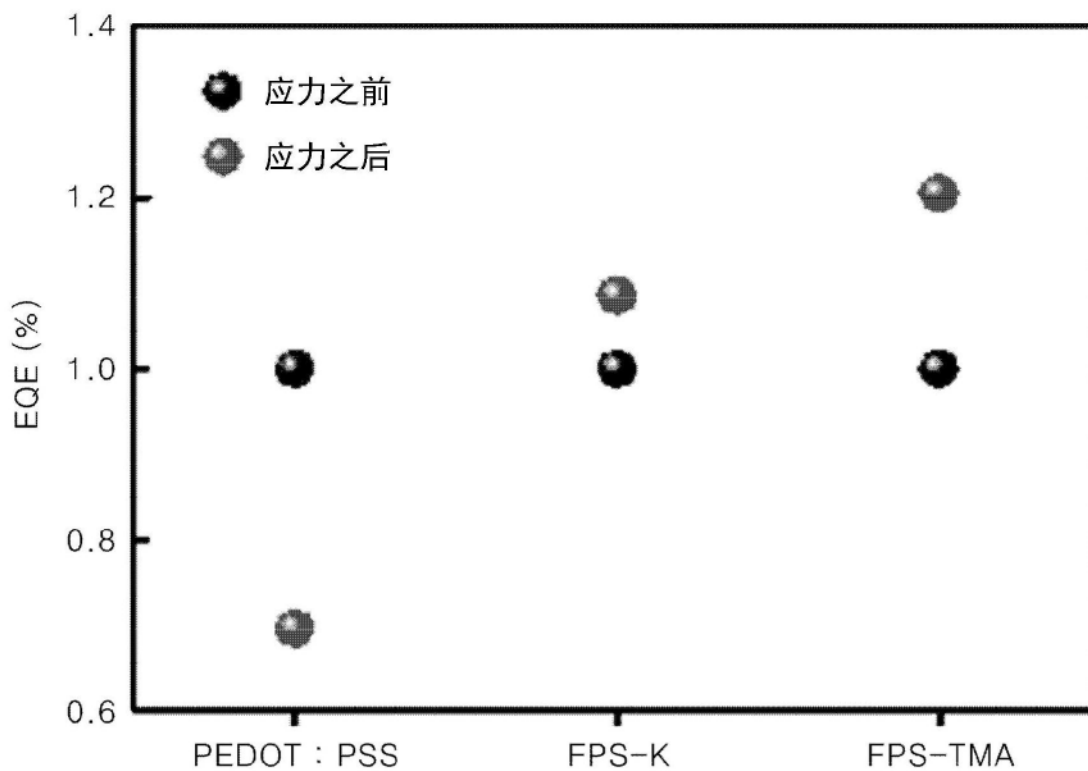


图22