

(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
2023 年 10 月 26 日 (26.10.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/202151 A1

(51) 国际专利分类号:
H10K 50/10 (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/143069

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 28 日 (28.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210405597.2 2022 年 4 月 18 日 (18.04.2022) 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 516000 (CN)。

(72) 发明人: 关杰豪 (**GUAN, Jiehao**); 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 516000 (CN)。张建新 (**ZHANG, Jianxin**); 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 516000 (CN)。杨一行 (**YANG, Yixing**); 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 516000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司 (**PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY (SHENZHEN) CO., LTD.**); 中国广东省深圳市南山区粤海街道大冲社区华润置地大厦 C 座 2901, Guangdong 518052 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** FILMLAYER OF LIGHT EMITTING DIODE AND FILMFORMING METHOD THEREFOR, AND LIGHT EMITTING DIODE

(54) 发明名称: 发光二极管膜层及其成膜方法、发光二极管

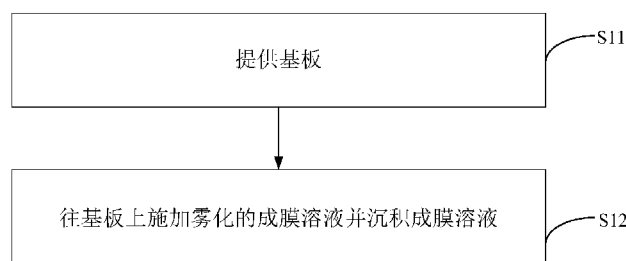


图 2

S11 Provide a substrate
S12 Apply an atomized film-forming solution to a substrate and deposit the film-forming solution

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application is a film layer of a light emitting diode and a film forming method therefor, and a light emitting diode. In the film forming method for the film layer of a light emitting diode of the present application, a film-forming solution is atomized into a fine liquid flow, and after the atomized fine liquid flow is applied to a substrate, the atomized fine liquid flow can be uniformly dispersed on the substrate to form a liquid film having a certain flow velocity and few bubbles. The liquid film has surface cleaning and infiltrating effects, such that the film layer can be smoothed, and the flatness and the binding property of the film layer can be improved.

(57) 摘要: 本申请公开了发光二极管膜层及其成膜方法、发光二极管。本申请的发光二极管膜层的成膜方法, 通过将成膜溶液雾化细液流, 将雾化后的细液流施加在基板上后, 雾化后的细液流能够在基板上均匀分散形成具有一定流速、气泡少的液膜, 该液膜具有清洗-浸润表面的效果, 从而能够平滑膜层, 提高膜层平整度以及结合性。

[见续页]



WO 2023/202151 A1

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))。

发光二极管膜层及其成膜方法、发光二极管

本申请要求于 2022 年 04 月 18 日在中国专利局提交的、申请号为 202210405597.2、申请名称为“发光二极管膜层的成膜方法”的中国专利申请的
5 优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及显示技术领域，尤其涉及一种发光二极管膜层及其成膜方法、
发光二极管。

10 背景技术

近年来，发光二极管已实现产业化应用，其中一些发光二极管，例如量子
点发光二极管因为具有高亮度、高色纯度、100% Rec.2020 色域、高外量子效
率，低功耗，低制造成本等诸多优点而备受关注。目前多数发光二极管采用的
器件结构包括基板、阳极、透明空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输
15 层、电子注入层和阴极，在一些情况下，也会包括阻挡层等。为提高器件的出
光效率和工作寿命，这些功能层的制备都需要控制平面粗糙度和膜层厚度。

薄膜的制备方法有很多，其中，溶液法具有工艺简单、成本低廉、易实现
大面积成膜等优点，是显示器件不同膜层制备的重要方法。常见的溶液法包括
旋转涂布、喷墨打印等，薄膜制备期间，成膜溶液一般静置在滴液装置中（参
20 见图 1），对于胶体溶液、分层溶液、介稳态溶液等而言，静置过程中溶液容
易因溶质聚沉、析出等问题而导致溶液浓度发生变化，使得制备的膜层的厚度
难以控制；而滴液装置中的溶液（例如量子点金属氧化物 ZnO 胶体溶液）出
现溶质团聚后，形成的颗粒会使成膜的膜层存在凸点，如此，则可能会导致水
氧的侵入，从而影响器件寿命，更甚的会由于膜层凸点的尖端放电而造成器件
25 损坏。此外，对于一些液体而言，其性质十分不稳定，需要现配现用，这对于
溶液法的应用提出了更高的工艺要求。

有研究披露，使用超声喷雾代替液滴的溶液法，可有效提高膜层的均匀度。
然而，对于现有的超声波而言，超声喷雾过程中，液体在超声的作用下容易形
成气泡，所形成的气泡在破裂瞬间会在周围形成水流冲击波，导致水流加速度

非常大，破裂的气泡周围的局部的压力可达到上千个大气压，此种现象被称为超声的空化作用。空化作用会使得材料表面状态破坏，进而造成材料光电特性发生变化，影响器件性能，并且空化作用也会在一定程度上破坏膜层。因此，亟待一种技术方案来解决溶液法制备膜层时溶质团聚的问题。

5

技术解决方案

因此，本申请提供一种发光二极管膜层及其成膜方法、发光二极管

本申请实施例提供一种发光二极管膜层的成膜方法，包括：提供基板；以及往所述基板施加雾化的成膜溶液并沉积所述成膜溶液。

10 可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶液的雾化方式为利用兆声波进行雾化，所述兆声波的频率为 400~1000kHz。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述兆声波的功率为 20~200W。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述往所述基板施加雾化的成膜溶液并沉积所述成膜溶液的步骤，在保护气体的环境下进行；其中，所述保护气体的环境中的水含量小于 5ppm；和/或所述保护气体选自氮气、氩气中的一种或多种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶液为经所述兆声波分散的成膜溶液。

20 可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶液经过所述兆声波分散之后，雾化形成所述雾化的成膜溶液。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，所述成膜溶质包括配体，所述配体选自于 C1~8 的硫醇、C3~8 的膦、C1~8 的膦酸、C1~8 的胺、C1~4 的羧酸、C1~4 的醇中的一种或多种。

25 可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶质利用反应物合成，在合成所述成膜溶质的过程中，利用所述兆声波分散所述反应物。

可选的，在本申请的一些实施例中，利用所述反应物合成所述成膜溶质包括：提供所述反应物以及极性溶剂，所述反应物包括金属盐以及沉淀剂；以及在所述兆声波的分散下将所述金属盐、所述沉淀剂以及所述极性溶剂混合。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述金属盐选自于硝酸盐、醋酸盐、

硫酸盐、氯化盐、碳酸盐、高氯酸盐中的一种或多种；和/或所述沉淀剂选自草酸、尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸、碳酸氢盐、硫脲、氢氧化四甲铵、乙醇胺中的一种或多种；和/或所述极性溶剂选自于甲醇、乙醇、异丙醇、水中的一种或多种。

5 可选的，在本申请的一些实施例中，所述成膜溶质包括 ZnO，所述金属盐选自锌有机盐，所述沉淀剂选自碱，所述锌有机盐与所述碱的质量比为 1~3:1。

10 可选的，在本申请的一些实施例中，分散所述成膜溶液或合成所述成膜溶质时，利用所述兆声波进行持续性扰动；或者利用所述兆声波以 0.5~10min 的时间间隔进行间歇式扰动。

可选的，在本申请的一些实施例中，利用所述兆声波以 0.5~1min 的时间间隔进行间歇式扰动。

15 可选的，在本申请的一些实施例中，在沉积所述成膜溶液之后，还包括：利用所述兆声波雾化清洗剂至所述成膜溶液形成的表面；和/或在沉积所述成膜溶液之后，还包括：利用所述兆声波雾化配体交换溶液至所述成膜溶液形成的表面。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述发光二极管膜层为空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层中的一种或多种。

20 可选的，在本申请的一些实施例中，所述空穴注入层的材料选自于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌、铜酞菁、1,4,5,8,9,11-六氮杂苯甲腈、 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS 中的一种或多种，所述 x 的取值范围为 1~3；和/或所述空穴传输层的材料选自于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)、
25 聚乙烯基咔唑、聚(N,N'双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺、4,4'-二(9-咔唑)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、石墨烯、 C_{60} 、 NiO_y 、 MoO_y 、 WO_y 、 CrO_y 、 CuO 、 MoS_y 、 MoSe_y 、 WS_y 、 WSe_y 、 CuS 中的一种或多种，所述 y 的取值范围为 1~3；和/或所述空穴阻挡层的材料选自于 ZnO、 TiO_2 、

SnO、ZrO₂、Ta₂O₃中的一种或多种；和/或所述发光层为量子点发光层，所述量子点发光层的材料选自于CdSe、CdS、ZnSe、ZnS、CdTe、ZnTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnTeS、CdSeS、CdSeTe、CdTeS、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdSeSTe、ZnSeSTe、CdZnSeSTe、CdSe/ZnS、CdZnSe/ZnS、CdS/CdZnS、InP、InAs、InAsP、InP/InAsP、PbS、PbSe、PbTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、PbSe/PbS中的一种或多种；和/或所述电子阻挡层的材料选自于聚乙烯基吡啶、聚[9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺]、1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基环己烷、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、NiO、V₂O₅、MoO₃、WO₃中的一种或多种；和/或所述电子传输层的材料选自于包括或未包括配体的ZnO、TiO₂、SnO₂、Ta₂O₃、ZrO₂、NiO、TiLiO、ZnAlO、ZnO、ZnSnO、ZnLiO、InSnO中的一种或多种；所述配体选自于羟基、羧基、硫醇基、膦基、胺基、氰基中的一种或多种；和/或所述电子注入层的材料选自于LiF、CsF中的一种或多种。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述发光二极管膜层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层；其中，所述发光二极管膜层为所述空穴注入层时，利用兆声波雾化所述成膜溶液，其中，所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，所述成膜溶质为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸，所述成膜溶剂为甲苯；所述发光二极管膜层为所述空穴传输层时，利用兆声波雾化所述成膜溶液，其中，所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，所述成膜溶质为聚[9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺]，所述成膜溶剂为四氢呋喃；所述发光二极管膜层为发光层时，利用兆声波雾化所述成膜溶液，其中，所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，所述成膜溶质为CdSe，所述成膜溶剂为甲苯，所述利用所述兆声波雾化所述成膜溶液之前，所述成膜溶液经过兆声波分散，并利用所述兆声波进行间歇式扰动；所述发光二极管膜层为电子传输层时，利用兆声波雾化所述成膜溶液；其中，所述成膜溶液的制备方法包括：提供反应物以及乙醇，所述反应物包括醋酸锌以及氢氧化钠；以及在所述兆声波的分散下将所述醋酸锌、所述氢氧化钠以及所述乙醇混合，并利用所述兆声波进行持续扰动，得到所述成膜溶液。

可选的，在本申请的一些实施例中，所述利用兆声波雾化所述成膜溶液中

的所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 50W；所述利用所述兆声波进行间歇式扰动，包括：利用所述兆声波以 1min 的时间间隔进行间歇式扰动；所述成膜溶液经过兆声波分散中，所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 100W；所述在所述兆声波的分散下将所述醋酸锌、所述氢氧化钠以及所述乙醇混合，并利用所述兆声波进行持续扰动中，所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 100W。

相应的，本申请实施例提供一种发光二极管膜层，由上述的发光二极管膜层的成膜方法制得。

相应的，本申请实施例提供一种发光二极管，包括上述的发光二极管膜层。

10 附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

- 15 图1是现有技术中成膜溶液静置在滴液装置中的示意图；
图2是本申请提供的发光二极管膜层的成膜方法一实施例的流程示意图；
图3是本申请实施例1中利用声波雾化空穴传输层的成膜溶液时的示意图；
图4是本申请实施例1中对空穴注入层进行成膜的示意图；
图5是本申请实施例3中对量子点发光层进行成膜的示意图；
20 图6是本申请实施例5中对电子传输层的成膜的示意图；
图7是器件的电流密度与电压的关系的数据图；
图8是器件的器件效率与亮度的关系的数据图。

其中，附图标记说明：

- 25 基板101；兆声波喷头102；兆声波分散容器103；第一容器104；第二容器105；细点凸起20。

本申请的实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是

全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。

此外，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申请，并不用于限制本申请。在本申请中，在未作相反说明的情况下，使用的方位词如“上”和“下”具体为附图中的图面方向。另外，在本申请的描述中，术语“包括”是指“包括但不限于”。本申请的各种实施例可以以一个范围的形式存在；应当理解，以一范围形式的描述仅仅是因为方便及简洁，不应理解为对本申请范围的硬性限制；因此，应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如，应当认为从 1 到 6 的范围描述已经具体公开子范围，例如从 1 到 3，从 1 到 4，从 1 到 5，从 2 到 4，从 2 到 6，从 3 到 6 等，以及所述范围内的单一数字，例如 1、2、3、4、5 及 6，此不管范围为何皆适用。另外，每当在本文中指出数值范围，是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

在本申请中，“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况。其中 A，B 可以是单数或者复数。

在本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“至少一种”、“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a,b,或 c 中的至少一项(个)”，或，“a,b,和 c 中的至少一项(个)”，均可以表示：a, b, c, a-b (即 a 和 b), a-c, b-c, 或 a-b-c，其中 a,b,c 分别可以是单个，也可以是多个。

参阅图2，图2是本申请提供的发光二极管膜层的成膜方法一实施例的流程示意图，本申请实施例提供发光二极管膜层的成膜方法，包括：

步骤 S11：提供基板；以及
步骤 S12：往基板上施加雾化的成膜溶液并沉积成膜溶液。

本实施例中，通过将成膜溶液雾化为细液流，将雾化后的细液流施加在基板上后，雾化后的细液流能够在基板上均匀分散形成具有一定流速、气泡少的液膜，该液膜具有清洗-浸润表面的效果，从而能够平滑膜层，提高膜层平整度以及结合性。

上述基板可以为包括电极的基板，也可以为包括电极和其他功能层的基板。当上述基板为包括电极的基板时，在往基板上施加雾化的成膜溶液之前，可以利用丙酮、乙醇、去离子水等溶剂对基板上的金属电极进行超声清洗。清洗完毕将金属电极上残余的溶剂干燥之后，可以利用紫外光照射基板上的金属电极，以提高金属电极的功函数。

上述“往基板上施加雾化的成膜溶液”可以通过喷头往基板上喷涂上述雾化的成膜溶液实现。上述“基板上”的“上”为广义的上，既可以是直接将成膜溶液施加在基板上，也可以是将成膜溶液施加在形成于基板表面的膜层之上。进一步地，上述沉积可以采用旋涂的方法，也可以采用喷墨打印的方法。当旋涂时，基板的转速可以为 500~5000rpm。

进一步地，沉积成膜溶液后，可以对沉积的成膜溶液进行退火干燥，例如可以通过加热的方式对成膜溶液进行干燥，加热的温度可以为 80~100℃，具体加热温度可以根据成膜溶液中溶剂的种类和性质决定，当然也可以通过真空干燥或其他干燥方式对沉积的成膜溶液进行退火干燥，在此不做限定。

在一实施例中，成膜溶液的雾化方式为利用兆声波雾化成膜溶液，兆声波的频率为 400~1000kHz，当兆声波的频率在上述范围内时，兆声波可以将成膜溶液雾化成具有一定流速的细液流，对基板表面的膜层的细点凸起起到一定的清洗作用，从而使得基板表面的膜层更加清洁平整，清洁表面的表面能会增高，这也会使得基板表面的膜层具有更好的结合性；同时兆声波的频率在上述范围内时，能够减少甚至避免雾化的成膜溶液中的空化效应（作用），从而保护膜层，使其免遭空化效应的破坏。

本实施例中，利用频率为 400~1000kHz 的兆声波雾化成膜溶液并沉积上述雾化的成膜溶液。通过上述兆声波能够将成膜溶液雾化为细液流，将雾化后的细液流施加在基板上后，雾化后的细液流能够在基板上均匀分散形成具有一定流速、气泡少的液膜，该液膜具有清洗-浸润表面的效果，从而能够平滑膜层，提高膜层平整度以及结合性，同时由于兆声波的频率在 400~1000kHz 之间，由于频率较高，其能够减少甚至避免雾化的成膜溶液产生空化效应而对膜层造成破坏，进而提高器件性能。

在一些实施例中，兆声波的功率为 20~200W。

当兆声波的功率在上述范围内时，能够有效雾化成膜溶液。进一步地，可以通过调整兆声波的功率能够调整制备膜层的厚度以及均匀性。

在一些实施例中，往基板上施加雾化的成膜溶液并沉积成膜溶液是在保护气体的环境下进行；保护气体的环境中的水含量小于 5ppm。

5 上述保护气体可以选自于氮气、氩气或其他惰性气体中的一种或多种。保护气体的环境中的水含量小于 5ppm 是指，在一百万份数的体积保护气体中所含水蒸汽的体积份数小于 5。进一步的，为了实现上述保护气体环境，膜层的制备可以在手套箱中进行。

在一些实施例中，成膜溶液为经兆声波分散的成膜溶液。

10 一些成膜溶液静置时不稳定，容易形成团聚颗粒、结晶（例如胶体成膜溶液）。当成膜溶液中形成大颗粒的团聚颗粒或结晶时，通过兆声波雾化的成膜溶液中的大颗粒会随着雾化的细微流冲击膜层造成膜层损伤，同时成膜溶液中的大颗粒在经过旋涂后会留在膜层中，使得膜层表面存在大凸点，最终可能刺破膜层，使得水氧渗透进膜层而影响器件性能，因此对于上述成膜溶液，在利用兆声波雾化其之前需要对其进行分散处理。机械搅拌作为一种传统的分散方法，其分散原理是使液体整体流动，但机械搅拌的应用范围具有局限性，例如传统的机械搅拌很难阻止纳米颗粒的团聚。因此本申请通过兆声波分散成膜溶液，一方面兆声波的高能扰动能够避免包括纳米颗粒在内的颗粒发生团聚或结晶，保证了所成膜层的平整、均匀；另一方面，本申请中使用的兆声波的频率为 400~1000kHz，当兆声波频率在上述范围内时，能够有效减少甚至避免分散时兆声波在成膜溶液中产生空化效应，从而能够保留成膜溶液中纳米颗粒的原始表面结构，进而保证膜层材料的光电性能不发生改变。

15

20

虽然分散成膜溶液的兆声波与雾化成膜溶液的声波参数一致，但可以理解的是分散成膜溶液的兆声波与雾化成膜溶液的兆声波可以通过不同的设备产生。

25

进一步地，可以将成膜溶液经兆声波分散后立刻雾化并沉积至基板之上，如此能够缩短成膜溶液制备、转移所花费的时间，并且能够将极不稳定、极易产生团聚的成膜溶液应用至溶液法中，拓宽了溶液法工艺对成膜溶液的选择范围。

在一些实施例中，成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，成膜溶质包括配体，配体可以选自于 C1~8 的硫醇、C3~8 的膦、C1~8 的膦酸、C1~8 的胺、C1~4 的羧酸、C1~4 的醇中的一种或多种。

可以理解的是，上述成膜溶液中的成膜溶质就是沉积成膜溶液后形成的膜层的材料。基于上述配体碳链中碳原子数未超过 8，上述配体可以被视为短碳链配体。当配体为短碳链配体时，成膜溶液中的溶质表面的配体更容易脱落而使溶质团聚成颗粒，因此，对于带有短碳链配体的溶质而言，利用上述兆声波进行分散更有利于得到稳定的、溶质未团聚的成膜溶液。在一些实施例中，也可以对包括较长碳链配体的成膜溶质进行分散，上述较长碳链配体可以选自但不限于油酸（OA）、正三辛基膦（TOP）、1-十二硫醇（DDT）、十二烷胺（DDA）。

进一步地，当成膜溶液中的溶质为 CdS 基量子点、ZnSe 基量子点、InP 基量子点等量子点时，短碳链配体可以包括 C3~8 的硫醇，C3~8 的膦或膦酸，C3~8 的胺类等；当成膜溶液中的溶质为 ZnO 等纳米颗粒时，短碳链配体可以包括 C1~4 的硫醇，C1~4 的膦酸，C1~4 的胺类，C1~4 的羧酸，C1~4 的醇类等。

在一些实施例中，成膜溶液中的溶质利用反应物合成，在合成溶质的过程中，利用兆声波分散所述反应物。

直接利用兆声波合成成膜溶质，能够在合成的过程中对成膜溶质进行分散，将包括合成得到的溶质的成膜溶液直接利用兆声波雾化并沉积，如此既能够减少成膜的步骤，也有利于成膜溶液的性质稳定。合成溶质时，根据所需合成的需要，可以是以一定的体积比或质量比将不同的反应物以一定流速注入反应器中并利用上述声波扰动。可以理解的是，利用兆声波分散反应物，合成溶质可以是相对独立的操作，换言之，合成得到溶质后，可以进一步对包括上述溶质的成膜溶液继续分散，也可以合成得到溶质后停止对包括上述溶质的成膜溶液的分散。优选地，合成得到溶质后，进一步对包括上述溶质的成膜溶液继续分散。

在一些实施例中，利用反应物合成成膜溶质包括：

提供反应物以及极性溶剂，反应物包括金属盐以及沉淀剂；以及

在兆声波的分散下将金属盐、沉淀剂以及极性溶剂混合。在一些实施例中，金属盐可以选自于硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、氯化盐、碳酸盐、高氯酸盐中的一种或多种。

5 在一些实施例中，沉淀剂可以选自于草酸、尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸、碳酸氢盐、硫脲、氢氧化四甲铵、乙醇胺中的一种或多种。在一些实施例中，沉淀剂也可以被称为成核反应剂。

在一些实施例中，极性溶剂可以选自于甲醇、乙醇、异丙醇、水中的一种或多种。

10 在一些实施例中，合成的溶质可以为金属氧化物胶体（例如 ZnO 胶体），进一步地，当合成的溶质为 ZnO 胶体时，反应物可以是醋酸锌等有机盐，沉淀剂可以是氢氧化钾，其中锌有机盐和碱的质量比可以是 1~3: 1，反应温度可以是 40~70℃，反应时长可以为 30~60min。

进一步地，合成的溶质还可以为在含有 Zn、K、Na 的卤盐体系中合成的量子点胶体。

15 在一些实施例中，分散成膜溶液或合成溶质，利用兆声波进行持续性扰动；或者

利用兆声波以 0.5~10min 的时间间隔进行间歇式扰动。

优选地，利用兆声波以 0.5~1min 的时间间隔间歇式扰动成膜溶液。

20 在一些实施例中，在沉积成膜溶液之后，还包括：利用兆声波雾化清洗剂至成膜溶液形成的表面。即通过兆声波将清洗剂雾化至成膜溶液形成的表面。

需要说明的是，此处“在沉积成膜溶液之后”，可以对成膜溶液进行干燥固化，也可以不对成膜溶剂进行干燥固化。优选地，在成膜溶液干燥固化之前利用兆声波雾化清洗剂至成膜溶液形成的表面。如此，既能够缩短清洗时间，又能够清除纳米颗粒膜层表面的凸起、毛刺等缺陷，使膜层更加平整均匀。

25 在一些实施例中，在沉积成膜溶液之后，还包括：利用兆声波雾化配体交换溶液至成膜溶液形成的表面。即通过兆声波将配体交换溶液雾化至成膜溶液形成的表面。

此处“在沉积成膜溶液之后”，同样既可以对成膜溶液进行干燥固化，也可以不对成膜溶剂进行干燥固化。优选地，在成膜溶液干燥固化之前利用兆声波

雾化配体交换溶液至成膜溶液形成的表面。

在一些实施例中，膜层为空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层中的一种或多种。

进一步地，可以利用上述的成膜方法在发光二极管的制备过程中仅制备空
5 穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子阻挡层、电子传输层、电
子注入层中的一层，也可以利用上述成膜方法在发光二极管的制备过程中层叠
制备空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子阻挡层、电子传输
层、电子注入层中的所有膜层。当层叠制备上述膜层时，相邻设置的膜层间的
10 成膜溶剂可以不互溶，如此能够避免在已成膜的膜层上制备新膜层时，新膜层
的成膜溶剂破坏已制备的膜层。进一步地，上述发光二极管可以为正置结构的
发光二极管，也可以为倒置结构的发光二极管；上述发光二极管可以为顶发射
的发光二极管，也可以为底发射的发光二极管，还可以为双面发射的发光二极
管。

上述发光二极管可以包括阴极和阳极，阳极的材料可以选自但不限于
15 ITO、FTO、IZO、ITZO、ICO、SnO₂、In₂O₃、Cd:ZnO、F:SnO₂、In:SnO₂、
Ga:SnO₂、AZO、Ni、Pt、Au、Ag、Ir 中的一种或多种；上述“Cd:ZnO”中的“:”
表示掺杂。

阴极的材料可以选自但不限于金属材料、碳材料、金属氧化物中的一种或
多种。其中，金属材料可以选自但不限于 Al、Ag、Cu、Mo、Au、Ba、Ca、
20 Mg 中的一种或多种；碳材料可以选自但不限于石墨、碳纳米管、石墨烯、碳
纤维中的一种或多种；金属氧化物可以是掺杂或未掺杂金属氧化物，具体可以
选自但不限于 ITO、FTO、ATO、AZO、GZO、IZO、MZO、AMO 中的一种
或多种；进一步地，阴极还可以为具有掺杂或未掺杂的金属氧化物-金属-掺杂
或未掺杂的金属氧化物结构（掺杂或未掺杂金属氧化物之间夹着金属）的复合
25 电极，复合电极可以选自但不限于 AZO-Ag-AZO、AZO-Al-AZO、ITO-Ag-ITO、
ITO-Al-ITO、ZnO-Ag-ZnO、ZnO-Al-ZnO、TiO₂-Ag-TiO₂、TiO₂-Al-TiO₂、
ZnS-Ag-ZnS、ZnS-Al-ZnS、TiO₂-Ag-TiO₂、TiO₂-Al-TiO₂ 中的一种或多种。

在一些实施例中，空穴注入层的材料选自于聚（3,4-乙烯二氧噻吩）-聚苯
乙烯磺酸（PEDOT:PSS）、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌（F4-TCNQ）、

铜酞菁 (CuPc)、1,4,5,8,9,11-六氮杂苯甲腈 (HATCN)、 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS 中的一种或多种, 所述 x 的取值范围为 1~3;

空穴传输层的材料选自于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)

5 (TFB)、聚乙烯基咔唑 (PVK)、聚(N,N'双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺) (POLY-TPD)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA)、4,4'-二(9-咔唑)联苯 (DCBP)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (NPB)、石墨烯、 C_{60} 、 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_y 、 MoSe_y 、 WS_y 、 WSe_y 、 CuS 中的一种或多
10 种, 所述 y 的取值范围为 1~3;

空穴阻挡层的材料选自于 ZnO 、 TiO_2 、 SnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_3 中的一种或多种;

发光层为量子点发光层, 所述量子点发光层的材料选自于 CdSe 、 CdS 、 ZnSe 、 ZnS 、 CdTe 、 ZnTe 、 CdZnS 、 CdZnSe 、 CdZnTe 、 ZnSeS 、 ZnSeTe 、 ZnTeS 、
15 CdSeS 、 CdSeTe 、 CdTeS 、 CdZnSeS 、 CdZnSeTe 、 CdZnSTe 、 CdSeSTe 、 ZnSeSTe 、 CdZnSeSTe 、 CdSe/ZnS 、 CdZnSe/ZnS 、 CdS/CdZnS 、 InP 、 InAs 、 InAsP 、 InP/InAsP 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 PbSeS 、 PbSeTe 、 PbSTe 、 PbSe/PbS 中的一种或多种;

电子阻挡层的材料选自于聚乙烯基咔唑 (PVK)、聚[9,9-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺] (TFB)、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基环己烷
20 (TAPC)、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (NPB)、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 中的一种或多种;

电子传输层的材料选自于包括或未包括配体的 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_3 、 ZrO_2 、 NiO 、 TiLiO 、 ZnAlO 、 ZnO 、 ZnSnO 、 ZnLiO 、 InSnO 中的一种或多种;
所述电子传输层的材料的配体选自于羟基、羧基、硫醇基、膦基、胺基、氰基
25 中的一种或多种;

电子注入层的材料选自于 LiF 、 CsF 中的一种或多种。

进一步地, 当空穴注入层的材料为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌、铜酞菁、1,4,5,8,9,11-六氮杂苯甲腈等有机物时, 空穴注入层的成膜溶剂可以选自但不限于氯苯、甲苯、二氯苯、苯

甲酸乙酯中的一种或多种；当空穴注入层的材料为 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS 等无机物时，空穴注入层的成膜溶剂可以选自但不限于水、乙醇、甲醇、异丙醇等极性溶剂中的一种或多种。

进一步地，当空穴传输层的材料为聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)、聚乙烯基咔唑、聚(N,N'双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺、4,4'-二(9-咔唑)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、石墨烯、C60时，空穴传输层的成膜溶剂可以选自但不限于二氯苯、苯、氯苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、氯仿、1,2-二氯乙烷或三氯乙烯等弱极性溶剂中的一种或多种；当空穴传输层的材料为 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS ，空穴传输层的成膜溶剂可以选自但不限于水、乙醇、甲醇、异丙醇等极性溶剂中的一种或多种。

进一步地，发光层的材料可以为具备发光能力的直接带隙化合物半导体，具体可以选自但不限于II-VI族化合物、III-V族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物或IV族单质等量子点材料中的一种或多种。进一步地，上述量子点材料可以具有较长碳链的配体或较短碳链的配体，其中，较长碳链的配体可以选自但不限于油酸(OA)、正三辛基膦(TOP)、1-十二硫醇(DDT)、十二烷胺(DDA)中的一种或多种；较短碳链的配体可以选自但不限于C3~8的硫醇，C3~8的膦或膦酸，C3~8的胺类中的一种或多种；发光层的成膜溶剂可以选自但不限于烷烃(如庚烷、正己烷)、氯仿、甲苯等弱极性溶剂中的一种或多种。

进一步地，上述电子传输层的成膜溶剂可以选自但不限于水、乙醇、甲醇、异丙醇等极性溶剂中的一种或多种。

实施例1

本实施例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法，包括：

步骤1：提供镀有ITO膜层(阳极)的基板101，利用丙酮和乙醇对ITO膜层进行超声清洗15min然后用去离子水清洗ITO膜层，然后在150℃的加热板上

干燥上述基板10min，之后利用紫外光照射（UV）基板101上的ITO膜层20min，以增加ITO功函数；

步骤2：将清洗干净的基板放入手套箱，利用声波喷头102雾化空穴注入层的成膜溶液，将雾化后的空穴注入层的成膜溶液喷涂至ITO膜层上，并旋涂空穴注入层的成膜溶液，喷涂过程中，声波可以对基板101表面的膜层的细点凸起20起到一定的清洗作用，从而使得基板101表面的膜层更加清洁平整（参见图3），其中空穴注入层成膜溶液中的成膜溶质为PEDOT:PSS（质量分数2.8%），成膜溶剂为甲苯，上述声波的频率为600kHz，功率为50W，喷涂时间为5s，基板转速为2000rpm，旋涂时间为30s，随后在150℃的加热板上加热基板101 20min（雾化旋涂空穴注入层的成膜溶液的示意图参见图4）；

步骤3：在制备完成的空穴注入层上旋涂空穴传输层，空穴传输层的成膜溶质为TFB（在成膜溶液中的浓度为6.5mg/mL），成膜溶剂为四氢呋喃，基板转速为3000rpm，旋涂时间为时间30s，随后在120℃的加热板上加热基板101 20min；

步骤4：在制备完成的空穴传输层上旋涂量子点发光层，量子点发光层的成膜溶质为CdSe（在成膜溶液中的浓度为10mg/mL），成膜溶剂为甲苯，基板转速为1500rpm，旋涂时间为30s，随后于100℃的加热板上加热基板101 5min。

步骤5：在制备完成的量子点发光层上旋涂电子传输层，电子传输层的成膜溶质为ZnO（在成膜溶液中的浓度为30mg/mL），成膜溶剂为乙醇，基板转速为4000rpm，旋涂时间为30s，随后于80℃的加热板上加热基板101 10min；

步骤6：通过热蒸发，在真空度不高于 3×10^{-4} Pa的环境下在电子传输层上，蒸镀Al作为发光二极管的阴极，蒸镀速度为1埃/秒，蒸镀时间为200s，蒸镀的Al膜层厚度为20nm，得到顶发射的正置型量子点发光二极管；

步骤7：测试器件的JVL数据，确定器件的电流密度（参见图7），以及器件效率（参见图8）。

步骤8：使用2mA的恒流驱动，测试器件的工作寿命，如表1所示。

实施例2

本实施例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法，包括：

步骤1~2: 与实施例1中步骤1~2相同;

步骤3: 利用声波喷头雾化空穴传输层的成膜溶液, 将雾化后的空穴传输层的成膜溶液喷涂至空穴注入层上, 并旋涂空穴传输层的成膜溶液, 其中空穴传输层成膜溶液中的成膜溶质为TFB (在成膜溶液中的浓度为10mg/mL), 成膜溶剂为四氢呋喃, 上述声波的频率为600kHz, 功率为50W, 喷涂时间为5s, 基板转速为2000rpm, 旋涂时间为30s, 随后在120℃的加热板上加热基板20min;

步骤4: 利用声波喷头雾化量子点发光层的成膜溶液, 将雾化后的量子点发光层的成膜溶液喷涂至空穴传输层上, 并旋涂量子点发光层的成膜溶液, 其中量子点发光层的成膜溶质为CdSe (在成膜溶液中的浓度为14mg/mL), 成膜溶剂为甲苯, 上述声波的频率为600kHz, 功率为50W, 喷涂时间为5s, 基板转速为1000rpm, 旋涂时间为30s, 随后在100℃的加热板上加热基板5min;

步骤5: 利用声波喷头雾化电子传输层的成膜溶液, 将雾化后的电子传输层的成膜溶液喷涂至量子点发光层上, 并旋涂电子传输层的成膜溶液, 其中电子传输层的成膜溶质为ZnO (在成膜溶液中的浓度为30mg/mL), 成膜溶剂为乙醇, 上述声波的频率为600kHz, 功率为50W, 喷涂时间为5s, 基板转速为2500rpm, 旋涂时间为30s, 随后在80℃的加热板上加热基板10min;

步骤6: 通过热蒸发, 在真空度不高于 3×10^{-4} Pa的环境下在电子传输层上, 蒸镀Al作为发光二极管的阴极, 蒸镀速度为1埃/秒, 蒸镀时间为100s, 蒸镀的Al膜层厚度为10nm, 得到顶发射的正置型量子点发光二极管;

步骤7~8: 与实施例1中步骤1~3相同。

实施例3

本实施例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法, 包括:

步骤1~3: 与实施例1中步骤1~3相同;

步骤4: 量子点发光层的成膜溶液置于声波分散容器103中, 声波分散容器103中的声波频率设置为600kHz, 功率设置为100W, 利用声波间歇式扰动上述量子点发光层的成膜溶液, 间歇时长1min; 然后利用声波喷头102雾化量子点发光层的成膜溶液, 将雾化后的量子点发光层的成膜溶液喷涂至空穴传输层上, 并旋涂量子点发光层的成膜溶液, 其中量子点发光层的成膜溶质为CdSe

(在成膜溶液中的浓度为14mg/mL)，成膜溶剂为甲苯，上述声波的频率为600kHz，功率为50W，喷涂时间为5s，基板转速为1000rpm，旋涂时间为30s，随后在100℃的加热板上加热基板101 5min（分散并雾化旋涂量子点发光层的成膜溶液的示意图参见图5）；

- 5 步骤5：电子传输层成膜的溶液置于声波分散容器103中，声波分散容器103中的声波频率设置为600kHz，功率设置为100W，利用声波间歇式扰动上述电子传输层的成膜溶液，间歇时长0.5min；然后利用声波喷头102雾化电子传输层的成膜溶液，将雾化后的电子传输层的成膜溶液喷涂至量子点发光层上，并旋涂电子传输层的成膜溶液，其中电子传输层的成膜溶质为ZnO（在成膜溶液
- 10 中的浓度为30mg/mL），成膜溶剂为乙醇，上述声波的频率为600kHz，功率为50W，喷涂时间为5s，基板转速为2500rpm，旋涂时间为30s，随后在80℃的加热板上加热基板101 10min；

步骤6~8：与实施例2中步骤6~8相同。

实施例4

- 15 本实施例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法，包括：

步骤1~4：与实施例3中步骤1~4相同；

- 步骤5：将包括目标配体辛硫醇的配体交换溶液（配体交换溶液的溶剂为乙醇）置于声波分散容器中，容器中的声波频率设置为600kHz，功率设置为
- 20 100W，利用声波间歇式扰动上述电子传输层的成膜溶液，间歇时长1min；然后利用声波喷头雾化配体交换溶液，将雾化后的配体交换溶液喷涂至量子点发光层上，并旋涂配体交换溶液，随后在80℃的加热板上加热基板10min；

步骤6~9：与实施例3中的步骤5~8相同。

实施例5

- 25 本实施例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法，包括：

步骤1~4：与实施例3中步骤1~4相同；

步骤5：配制0.1mol/L的醋酸锌的无水乙醇溶液置于第一容器104中，配制1mol/L的氢氧化钠乙醇溶液置于第二容器105，在声波分散容器103中放置

200ml的无水乙醇作为稀释溶剂，然后将醋酸锌的无水乙醇溶液与氢氧化钠乙醇溶液以体积比2:1注入到声波分散容器103中形成混合反应液，在声波分散容器103中的声波频率设置为600kHz，功率设置为100W，利用声波持续扰动上述混合反应液2h，使其反应生成30mg/mL的ZnO胶体溶液，作为电子传输层的成膜溶液；然后利用声波喷头102雾化电子传输层的成膜溶液，将雾化后的电子传输层的成膜溶液喷涂至量子点发光层上，并旋涂电子传输层的成膜溶液，上述声波的频率为600kHz，功率为50W，喷涂时间为5s，基板转速为2500rpm，旋涂时间为30s，随后在80℃的加热板上加热基板101 10min（合成、分散并雾化电子传输层的成膜溶液的示意图参见图6）；

10 步骤6~8：与实施例3中步骤6~8相同。

对比例（常规制备方法）：

本对比例公开一种正置顶发射结构的发光二极管的制备及测试方法，包括：

步骤1：与实施例1中的步骤1相同。

15 步骤2：在ITO膜层上旋涂空穴注入层，空穴注入层的成膜溶质为PEDOT:PSS（质量分数2.8%），成膜溶剂为甲苯，基板转速为3000rpm，旋涂时间为30s，随后在150℃的加热板上加热基板20min；

步骤3~8：与实施例1中的步骤3~8相同。

20 使用2mA的恒流驱动各实施例和对比例制备的器件，测试器件的工作寿命等数据，参见表1。其中L表示器件的最高亮度，单位为cd/m²；T95表示器件在2mA的恒流驱动下亮度衰减至95%所用时间单位为h；T95_1K表示器件亮度为1000nit时，亮度衰减至95%所需时间,单位为h。

25 表1 器件工作寿命测试数据

	L (cd/m ²)	T95 (h)	T95_1000nits (h)
对比例	117480	3.23	10680.5

实施例 1	105491	5.55	15274.9
实施例 2	144413	4.95	23236.8
实施例 3	155985	5.49	29372.9
实施例 4	155438	6.10	32446.9
实施例 5	154304	6.81	35735.8

从表1中可以看出：相对于对比例，利用本申请的成膜方法成膜（实施例1~5）制备的器件T95与T95_1K均有所上升，说明利用本申请的成膜方法所制备的器件寿命有所提升。当发光二极管器件的所有膜层均按照本申请中的成膜方法制备时，器件的亮度也有所提升，说明利用本申请的成膜方法所成膜层更为平整、均匀，从而提升了器件的性能。另外，当利用声波直接合成并分散成膜溶质后用于成膜时（实施例5），器件的寿命最长，说明声波合成并分散成膜溶质能够更有效地避免成膜溶质团聚，从而能够制得更为平整、均匀的膜层。

另外从图7中可以看出，实施例1~5与对比例的器件的电流密度变化不大，但从图8可以看出，相对对比例，利用本申请中的成膜方法制备的器件的器件效率明显提升，进一步佐证本申请中技术方案所成膜层的平整度和膜层均匀性较佳。

以上对本申请实施例所提供的发光二极管膜层及其成膜方法、发光二极管进行了详细介绍，本文中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想；同时，对于本领域的技术人员，依据本申请的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

权 利 要 求 书

- 1.一种发光二极管膜层的成膜方法，其中，包括：
提供基板；以及
- 5 往所述基板施加雾化的成膜溶液并沉积所述成膜溶液。
- 2.根据权利要求1所述的成膜方法，其中，所述成膜溶液的雾化方式为利用兆声波进行雾化，所述兆声波的频率为400~1000kHz。
- 3.根据权利要求2所述的成膜方法，其中，所述兆声波的功率为20~200W。
- 4.根据权利要求1-3任一项所述的成膜方法，其中，所述往所述基板施加
- 10 雾化的成膜溶液并沉积所述成膜溶液的步骤，在保护气体的环境下进行；
其中，所述保护气体的环境中的水含量小于5ppm；和/或
所述保护气体选自氮气、氩气中的一种或多种。
- 5.根据权利要求1-4任一项所述的成膜方法，其中，所述成膜溶液为经所述兆声波分散的成膜溶液。
- 15 6.根据权利要求5所述的成膜方法，其中，所述成膜溶液经过所述兆声波分散之后，雾化形成所述雾化的成膜溶液。
- 7.根据权利要求2-6任一项所述的成膜方法，其中，所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂，所述成膜溶质包括配体，所述配体选自于C1~8的硫醇、C3~8的膦、C1~8的膦酸、C1~8的胺、C1~4的羧酸、C1~4的醇中的一种或
- 20 多种。
- 8.根据权利要求7所述的成膜方法，其中，所述成膜溶质利用反应物合成，在合成所述成膜溶质的过程中，利用所述兆声波分散所述反应物。
- 9.根据权利要求8所述的成膜方法，其中，利用所述反应物合成所述成膜溶质包括：
- 25 提供所述反应物以及极性溶剂，所述反应物包括金属盐以及沉淀剂；以及在所述兆声波的分散下将所述金属盐、所述沉淀剂以及所述极性溶剂混合。
- 10.根据权利要求9所述的成膜方法，其中，所述金属盐选自于硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、氯化盐、碳酸盐、高氯酸盐中的一种或多种；和/或

所述沉淀剂选自于草酸、尿素、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸、碳酸氢盐、硫脲、氢氧化四甲铵、乙醇胺中的一种或多种；和/或

所述极性溶剂选自于甲醇、乙醇、异丙醇、水中的一种或多种。

11.根据权利要求 9 所述的成膜方法，其中，所述成膜溶质包括 ZnO，所述金属盐选自锌有机盐，所述沉淀剂选自碱，所述锌有机盐与所述碱的质量比为 1~3: 1。

12.根据权利要求 7-11 任一项所述的成膜方法，其中，分散所述成膜溶液或合成所述成膜溶质时，利用所述兆声波进行持续性扰动；或者利用所述兆声波进行间歇式扰动。

13.根据权利要求 12 所述的成膜方法，其中，利用所述兆声波以 0.5~1min 的时间间隔进行间歇式扰动。

14.根据权利要求 1-13 任一项所述的成膜方法，其中，在沉积所述成膜溶液之后，还包括：利用所述兆声波雾化清洗剂至所述成膜溶液形成的表面；和/或

在沉积所述成膜溶液之后，还包括：利用所述兆声波雾化配体交换溶液至所述成膜溶液形成的表面。

15.根据权利要求 1-14 任一项所述的成膜方法，其中，所述发光二极管膜层为空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层中的一种或多种。

16.根据权利要求 15 所述的成膜方法，其中，所述空穴注入层的材料选自于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌、铜酞菁、1,4,5,8,9,11-六氮杂苯甲腈、NiO_x、MoO_x、WO_x、CrO_x、CuO、MoS_x、MoSe_x、WS_x、WSe_x、CuS 中的一种或多种，所述 x 的取值范围为 1~3；和/或

所述空穴传输层的材料选自于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)、聚乙烯基咔唑、聚(N,N'双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺、4,4'-二(9-咔唑)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、石墨烯、C60、NiO_y、MoO_y、WO_y、CrO_y、CuO、MoS_y、MoSe_y、WS_y、WSe_y、CuS 中的一

种或多种, 所述 y 的取值范围为 1~3; 和/或

所述空穴阻挡层的材料选自于 ZnO 、 TiO_2 、 SnO 、 ZrO_2 、 Ta_2O_3 中的一种或多种; 和/或

所述发光层为量子点发光层, 所述量子点发光层的材料选自于 CdSe 、 CdS 、
5 ZnSe 、 ZnS 、 CdTe 、 ZnTe 、 CdZnS 、 CdZnSe 、 CdZnTe 、 ZnSeS 、 ZnSeTe 、 ZnTeS 、
 CdSeS 、 CdSeTe 、 CdTeS 、 CdZnSeS 、 CdZnSeTe 、 CdZnSTe 、 CdSeSTe 、 ZnSeSTe 、
 CdZnSeSTe 、 CdSe/ZnS 、 CdZnSe/ZnS 、 CdS/CdZnS 、 InP 、 InAs 、 InAsP 、 InP/InAsP 、
 PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 PbSeS 、 PbSeTe 、 PbSTe 、 PbSe/PbS 中的一种或多种; 和/或

10 所述电子阻挡层的材料选自于聚乙烯基吡啶、聚[9,9-二辛基-芴-共-N-(4-
丁基苯基)-二苯基胺]、1,1-双[(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷、 N,N' -二苯基
- N,N' -(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 中的一种或多种;
和/或

所述电子传输层的材料选自于包括或未包括配体的 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、
15 Ta_2O_3 、 ZrO_2 、 NiO 、 TiLiO 、 ZnAlO 、 ZnO 、 ZnSnO 、 ZnLiO 、 InSnO 中的一种
或多种; 所述配体选自于羟基、羧基、硫醇基、膦基、胺基、氰基中的一种或
多种; 和/或

所述电子注入层的材料选自于 LiF 、 CsF 中的一种或多种。

17. 根据权利要求 1 所述的成膜方法, 其中, 所述发光二极管膜层包括空
20 穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层;

其中, 所述发光二极管膜层为所述空穴注入层时, 利用兆声波雾化所述成
膜溶液, 其中, 所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂, 所述成膜溶质为聚(3,4-
乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸, 所述成膜溶剂为甲苯;

所述发光二极管膜层为所述空穴传输层时, 利用兆声波雾化所述成膜溶
25 液, 其中, 所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂, 所述成膜溶质为聚[9,9-
二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)-二苯基胺], 所述成膜溶剂为四氢呋喃;

所述发光二极管膜层为发光层时, 利用兆声波雾化所述成膜溶液, 其中,
所述成膜溶液包括成膜溶质和成膜溶剂, 所述成膜溶质为 CdSe , 所述成膜溶
剂为甲苯, 所述利用所述兆声波雾化所述成膜溶液之前, 所述成膜溶液经过兆

声波分散，并利用所述兆声波进行间歇式扰动；

所述发光二极管膜层为电子传输层时，利用兆声波雾化所述成膜溶液；其中，所述成膜溶液的制备方法包括：提供反应物以及乙醇，所述反应物包括醋酸锌以及氢氧化钠；以及在所述兆声波的分散下将所述醋酸锌、所述氢氧化钠以及所述乙醇混合，并利用所述兆声波进行持续扰动，得到所述成膜溶液。

18.根据权利要求 17 所述的成膜方法，其中，

所述利用兆声波雾化所述成膜溶液中的所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 50W；

所述利用所述兆声波进行间歇式扰动，包括：利用所述兆声波以 1min 的时间间隔进行间歇式扰动；

所述成膜溶液经过兆声波分散中，所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 100W；

所述在所述兆声波的分散下将所述醋酸锌、所述氢氧化钠以及所述乙醇混合，并利用所述兆声波进行持续扰动中，所述兆声波的频率为 600kHz，功率为 100W。

19、一种发光二极管膜层，其中，由权利要求 1-18 任一项所述的发光二极管膜层的成膜方法制得。

20、一种发光二极管，其中，包括权利要求 19 所述的发光二极管膜层。

附 图

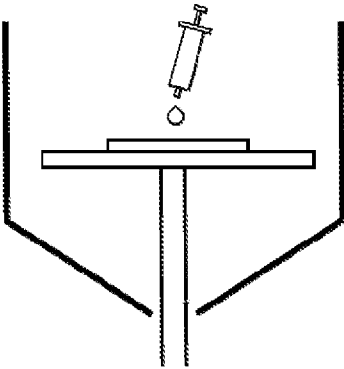


图 1

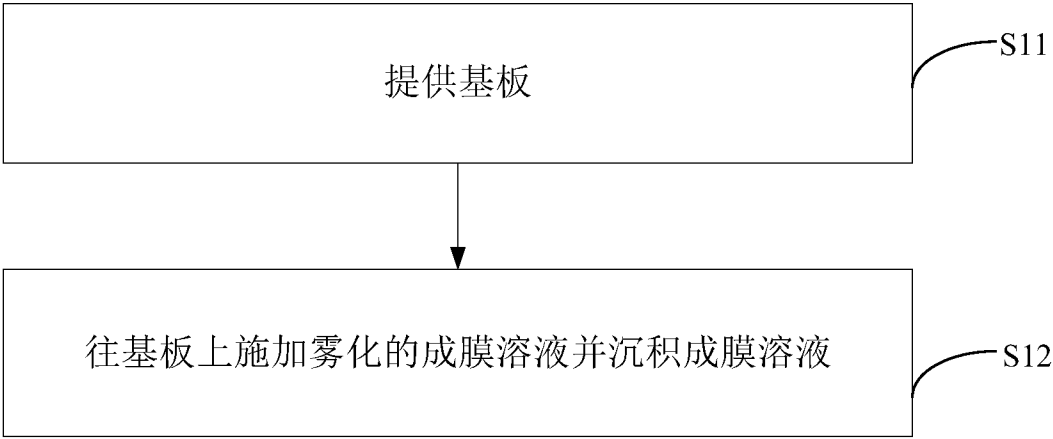


图 2

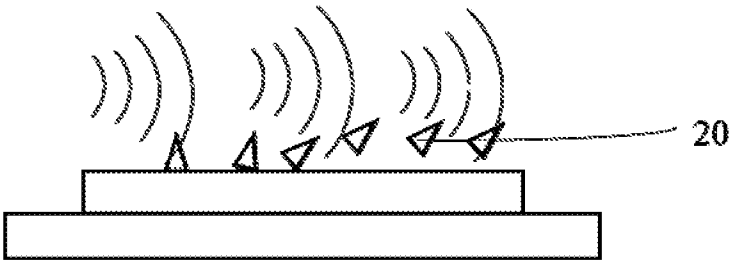


图 3

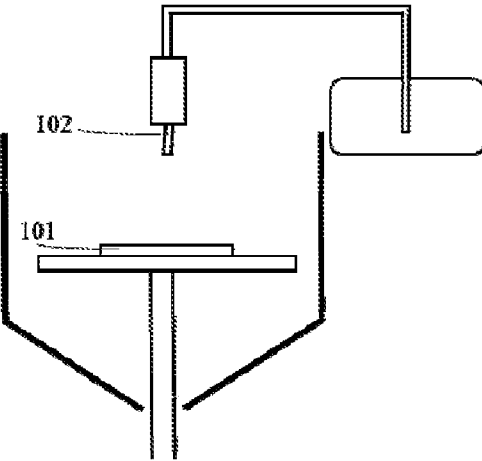


图 4

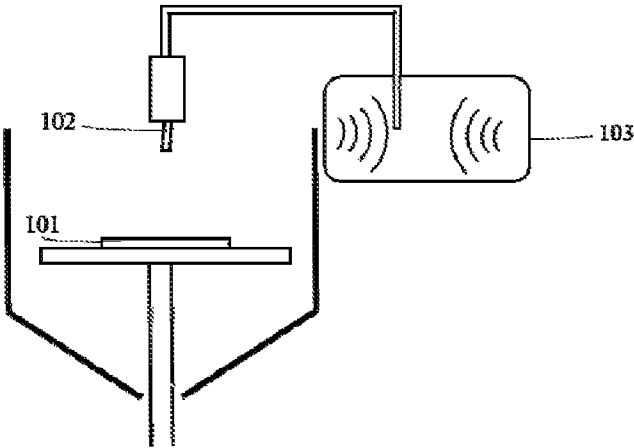


图 5

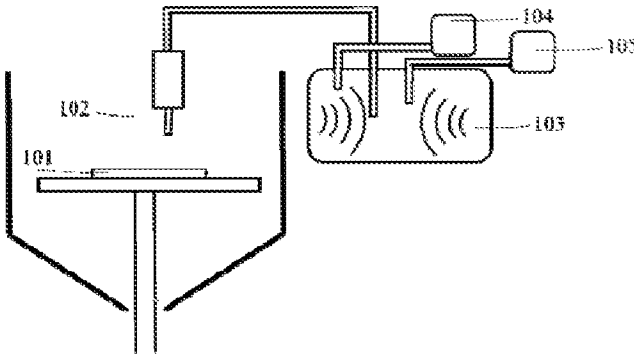


图 6

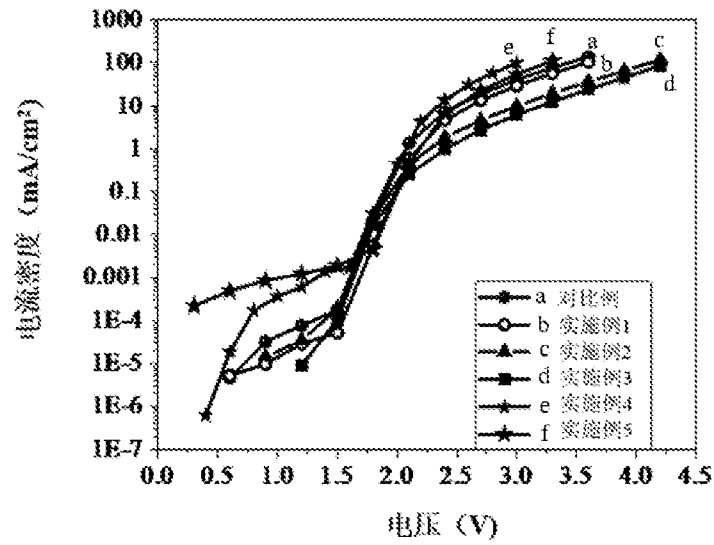


图 7

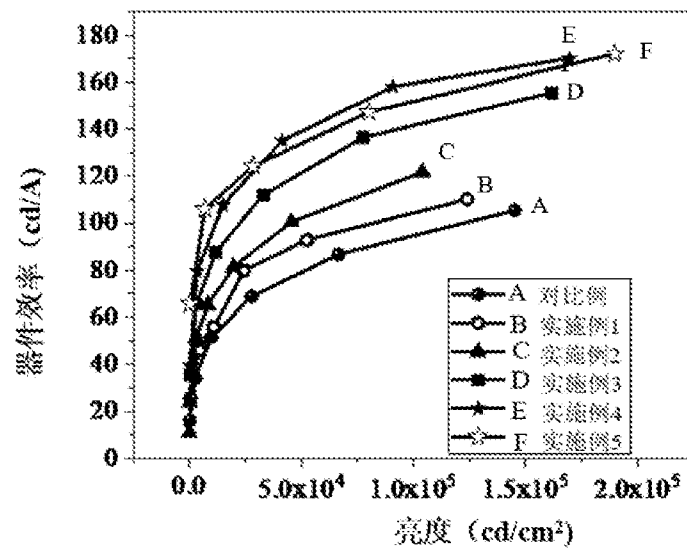


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/143069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K50/10(2023.01)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)

IPC:H01L51/-; H10K50/-

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, WOTXT, EPTXT, USTXT, ENTXT, VEN, CNKI: 有机发光二极管, 雾化, 薄膜, 高频, OLED, organic light emitting diode, atomize, film, high frequency

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109599508 A (JIAXING NADING OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 April 2019 (2019-04-09) description, paragraphs 25-104, and figure 1a	1, 15-16, 19-20
Y	CN 109599508 A (JIAXING NADING OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 April 2019 (2019-04-09) description, paragraphs 25-104, and figure 1a	2-14, 17-18
Y	CN 108778527 A (NIKON CORP.) 09 November 2018 (2018-11-09) description, paragraphs 5-72, and figures 1-2	2-14, 17-18
X	JP 2009199757 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 03 September 2009 (2009-09-03) description, paragraphs 8-97, and figures 1-2	1, 15-16, 19-20
Y	JP 2009199757 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 03 September 2009 (2009-09-03) description, paragraphs 8-97, and figures 1-2	2-14, 17-18
Y	JP 2002233796 A (AUTO NETWORK GIJUTSU KENKYUSHO:KK et al.) 20 August 2002 (2002-08-20) description, paragraphs 5-51	2-14, 17-18



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

22 February 2023

Date of mailing of the international search report

02 March 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/143069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018181658 A (INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF TECHNOLOGY JAPAN et al.) 15 November 2018 (2018-11-15) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/143069

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109599508	A	09 April 2019	CN	109599508	B	30 March 2021
CN	108778527	A	09 November 2018	WO	2017154937	A1	14 September 2017
				TW	201801799	A	16 January 2018
				HK	1255940	A1	06 September 2019
				TW	202114783	A	16 April 2021
				TWI	764479	B	11 May 2022
				TW	202233306	A	01 September 2022
				KR	20180122342	A	12 November 2018
				KR	102344403	B1	29 December 2021
				JP	2022046463	A	23 March 2022
				KR	20210158882	A	31 December 2021
				JPWO	2017154937	A1	10 January 2019
				JP	6984587	B2	22 December 2021
JP	2009199757	A	03 September 2009	JP	5125585	B2	23 January 2013
JP	2002233796	A	20 August 2002	None			
JP	2018181658	A	15 November 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/143069

A. 主题的分类 H10K50/10 (2023.01) 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) IPC:H01L51/-; H10K50/- 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、WOTXT、EPTXT、USTXT、ENTXT、VEN、CNKI: 有机发光二极管, 雾化, 薄膜, 高频, OLED, organic light emitting diode, atomize, film, high frequency		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109599508 A (嘉兴纳鼎光电科技有限公司) 2019年4月9日 (2019 - 04 - 09) 说明书第25-104段, 图1a	1, 15-16, 19-20
Y	CN 109599508 A (嘉兴纳鼎光电科技有限公司) 2019年4月9日 (2019 - 04 - 09) 说明书第25-104段, 图1a	2-14, 17-18
Y	CN 108778527 A (株式会社尼康) 2018年11月9日 (2018 - 11 - 09) 说明书第5-72段, 图1-2	2-14, 17-18
X	JP 2009199757 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 2009年9月3日 (2009 - 09 - 03) 说明书第8-97段, 图1-2	1, 15-16, 19-20
Y	JP 2009199757 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 2009年9月3日 (2009 - 09 - 03) 说明书第8-97段, 图1-2	2-14, 17-18
Y	JP 2002233796 A (AUTO NETWORK GIJUTSU KENKYUSHO 等) 2002年8月20日 (2002 - 08 - 20) 说明书第5-51段	2-14, 17-18
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年2月22日		国际检索报告邮寄日期 2023年3月2日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 赵芳 电话号码 (+86) 020-28958388

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2018181658 A (INST NATIONAL COLLEGES TECH JAPAN 等) 2018年11月15日 (2018 - 11 - 15) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/143069

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	109599508	A	2019年4月9日	CN	109599508	B	2021年3月30日
CN	108778527	A	2018年11月9日	WO	2017154937	A1	2017年9月14日
				TW	201801799	A	2018年1月16日
				HK	1255940	A1	2019年9月6日
				TW	202114783	A	2021年4月16日
				TWI	764479	B	2022年5月11日
				TW	202233306	A	2022年9月1日
				KR	20180122342	A	2018年11月12日
				KR	102344403	B1	2021年12月29日
				JP	2022046463	A	2022年3月23日
				KR	20210158882	A	2021年12月31日
				JPWO	2017154937	A1	2019年1月10日
				JP	6984587	B2	2021年12月22日
JP	2009199757	A	2009年9月3日	JP	5125585	B2	2013年1月23日
JP	2002233796	A	2002年8月20日		无		
JP	2018181658	A	2018年11月15日		无		