



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111653688 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201910160949.0

H01L 51/56 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.04

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

(56) 对比文件

申请公布号 CN 111653688 A

US 2019048259 A1, 2019.02.14

(43) 申请公布日 2020.09.11

CN 109301074 A, 2019.02.01

(73) 专利权人 TCL科技集团股份有限公司

Hengzhi Chen et al.. Preparation and  
surface modification of highly dispersed  
nano-ZnO with stearic acid activated by  
N,N'-carbonyldiimidazole.《Materials  
Letters》.2012, 第82卷第167-170页.

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠

Hengzhi Chen et al.. Preparation and  
surface modification of highly dispersed  
nano-ZnO with stearic acid activated by  
N,N'-carbonyldiimidazole.《Materials  
Letters》.2012, 第82卷第167-170页.

风三路17号TCL科技大厦

(72) 发明人 程陆玲 杨一行

审查员 丁萍

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51) Int.Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(54) 发明名称

一种复合材料及其制备方法、量子点发光二极管

(57) 摘要

本发明提供一种复合材料及其制备方法、量子点发光二极管，所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羧基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。所述的复合材料表面具有稳定的有机分子，将所述复合材料用作量子点发光二极管的电子传输层时，在工作状态下，不仅能保持良好的传输性能，并且复合材料表面的所述有机分子还不易脱落，能提高器件的稳定性。

S01 提供金属氧化物纳米颗粒；

S02 将所述金属氧化物纳米颗粒与有机分子在极性溶剂中混合，反应得到所述复合材料。

1. 一种复合材料，其特征在于，所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子或二琥珀酰亚胺基碳酸酯；

所述金属氧化物纳米颗粒与所述有机分子通过成键反应结合。

2. 根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述金属氧化物纳米颗粒选自一种或多种二元金属氧化物纳米颗粒；和/或，

Mg、Mn、Al、Cu、Fe、Ag和Au中的一种或多种掺杂的二元金属氧化物纳米颗粒；

其中，所述二元金属氧化物纳米颗粒选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO、ZrO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述有机分子选自表氟醇、表氯醇、表溴醇、表碘醇、二乙烯砜、三乙烯砜、四乙烯砜、溴化氰、氟化氰、氯化氰、碘化氰、三氟代乙烷磺酰氯、三氟代乙烷磺酰溴、三氟代乙烷磺酰碘、三氟代乙烷磺酰氟、三氟代丙烷磺酰氯、三氟代丙烷磺酰溴、三氟代丙烷磺酰碘或三氟代丙烷磺酰氟。

4. 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供金属氧化物纳米颗粒；

将所述金属氧化物纳米颗粒与有机分子在极性溶剂中混合，进行成键反应，得到所述复合材料；

所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

5. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，按所述的有机分子的摩尔与金属氧化物纳米颗粒的质量比为：(0.1~10mmol) : 100mg，将所述金属氧化物纳米颗粒与有机分子在极性溶剂中混合。

6. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述反应的温度为0~60℃；和/或，

所述反应的时间为1~120min。

7. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述金属氧化物纳米颗粒表面结合有羟基；

和/或，所述极性溶剂选自乙醇、甲醇、水、乙腈和四氢呋喃中的一种或多种。

8. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述金属氧化物纳米颗粒选自一种或多种二元金属氧化物纳米颗粒；和/或，

Mg、Mn、Al、Cu、Fe、Ag和Au中的一种或多种掺杂的二元金属氧化物纳米颗粒；

其中，所述二元金属氧化物纳米颗粒选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO、ZrO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。

9. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述有机分子选自表氟醇、表氯醇、表溴醇、表碘醇、二乙烯砜、三乙烯砜、四乙烯砜、溴化氰、氟化氰、氯化氰、碘化氰、三氟代乙烷磺酰氯、三氟代乙烷磺酰溴、三氟代乙烷磺酰碘、三氟代乙烷磺酰氟、三氟代丙烷磺酰氯、三氟代丙烷磺酰溴、三氟代丙烷磺酰碘或三氟代丙烷磺酰氟。

10. 一种量子点发光二极管，包括：阴极、阳极和设置在所述阴极和所述阳极之间的量

子点发光层，其特征在于，所述阴极和所述量子点发光层之间还设置有电子传输层，所述电子传输层材料为复合材料，所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子或二琥珀酰亚胺基碳酸酯；

所述金属氧化物纳米颗粒与所述有机分子通过成键反应结合。

## 一种复合材料及其制备方法、量子点发光二极管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域，尤其涉及一种复合材料及其制备方法，特别是一种量子点发光二极管的电子传输材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 纳米材料被誉为21世纪最具有前途的材料，量子点做为纳米材料领域的一个重要分支也有很重要的应用和研究价值。

[0003] 对于发光量子点而言，由于其具有较特殊的光学和电学性能能够应用在很多方面如：发光二极管、太阳能电池、荧光生物标记、照明等领域。

[0004] 量子点显示做为下一代新型显示技术仍然有很多技术问题没有解决，其中最为重要的问题就是寿命问题；影响量子点寿命的因素比较复杂，其中的一个因素就是量子点的功能层电子传输层对量子点发光二极管的影响因素比较大，推测其中的一个的因素可能与电子传输层的金属氧化物纳米颗粒的表面态有关。

[0005] 因此，针对以上现有技术有待改进。

### 发明内容

[0006] 一种复合材料，其中，包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羰基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

[0007] 有益效果：所述的复合材料表面具有稳定的有机分子，将所述复合材料用作量子点发光二极管的电子传输层时，在工作状态下，不仅能保持良好的传输性能，并且复合材料表面的所述有机分子还不易脱落，能提高器件的稳定性。

### 附图说明

[0008] 图1为本发明一些实施方式中，采用的有机化合物机构示意图和反应过程。

[0009] 图2为本发明一些实施方式中，复合材料的制备工艺流程图。

[0010] 图3为本发明一些实施方式中，量子点发光二极管的结构示意图。

### 具体实施方式

[0011] 为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0012] 在一些实施方式中，提供一种复合材料，其中，所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子，所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羰基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

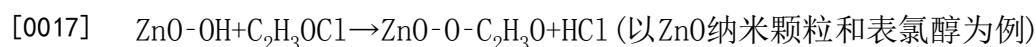
[0013] 有益效果：所述的复合材料表面具有稳定的有机分子，将所述复合材料用作量子

点发光二极管的电子传输层时,在工作状态下,不仅能保持良好的传输性能,并且复合材料表面的所述有机分子还不易脱落,能提高器件的稳定性。

[0014] 在一些实施方式中,所述金属氧化物纳米颗粒为n型半导体材料,例如,在一些具体的实施方式中,选自一种或多种二元金属氧化物纳米颗粒和/或Mg、Mn、Al、Cu、Fe、Ag和Au中的一种或多种掺杂的二元金属氧化物纳米颗粒,其中,所述二元金属氧化物纳米颗粒选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO、ZrO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0015] 在一些实施方式中,所述金属氧化物纳米颗粒表面结合有羟基。在一些实施方式中,所述有机分子选自水溶性分子,例如所述表卤醇类化合物分子选自表氟醇、表氯醇、表溴醇、表碘醇;所述乙烯砜类化合物分子选自二乙烯砜、三乙烯砜、四乙烯砜;所述卤化氰类化合物分子选自溴化氰、氟化氰、氯化氰、碘化氰;所述三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子选自三氟代乙烷磺酰氯、三氟代乙烷磺酰溴、三氟代乙烷磺酰碘、三氟代乙烷磺酰氟、三氟代丙烷磺酰氯、三氟代丙烷磺酰溴、三氟代丙烷磺酰碘或三氟代丙烷磺酰氟。

[0016] 如图1所示,进一步的,所述的表卤醇类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0018] 进一步的,所述的乙烯砜类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0020] 进一步的,所述的卤化氰类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0022] 进一步的,所述的三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:ZnO-OH+F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Cl→ZnO-O-F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>+HCl (以ZnO纳米颗粒和三氟代乙烷磺酰氯为例)

[0023] 其中,水溶性分子与初始的金属氧化物表面的羟基反应生成更加稳定的酸同时在纳米颗粒表面也生成了更加稳定的类似R-O-M分子结构,M-O-O-C-R2的分子结构,其中,R、R2为化合物基团(如R为表卤醇中的C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O,R2为卤化氰类化合物中的CN或三氟代烷烃磺酰卤类化合物中的三氟代烷烃磺酸基团),M为金属氧化物纳米颗粒中的金属元素。

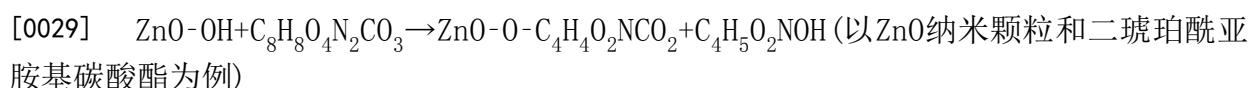
[0024] 在一些实施方式中,所述有机分子选自油溶性分子。

[0025] 在一些实施方式中,所述的油相化合物分子为羰基咪唑、二琥珀酰亚胺基碳酸酯等不限于此。

[0026] 进一步的,所述的羰基咪唑与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0028] 进一步的,所述的二琥珀酰亚胺基碳酸酯与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0030] 油溶性分子中含有特定的基团(如R3=N-O-R4,其中,R3/R4为短链的有机亲水基

团)能够与羟基 (-OH) 中的H进行结合生成更加稳定的R1=NH亲水分子同时在纳米颗粒表面也生成了更加稳定的类似R4-O-M分子结构,其中,R4为短链的有机亲水分子,M为金属氧化物纳米颗粒中的金属元素。

[0031] 如图2所示,本发明的一些实施方式,还提供一种复合材料的制备方法,其中,包括如下步骤:

[0032] S01提供金属氧化物纳米颗粒;

[0033] S02将所述金属氧化物纳米颗粒与有机分子在极性溶剂中混合,反应得到所述复合材料;

[0034] 所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子,所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羧基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

[0035] 在一些实施方式中,所述步骤S01中,所述金属氧化物纳米颗粒为n型半导体材料,例如,在一些具体的实施方式中,选自一种或多种二元金属氧化物纳米颗粒和/或Mg、Mn、Al、Cu、Fe、Ag和Au中的一种或多种掺杂的二元金属氧化物纳米颗粒,其中,所述二元金属氧化物纳米颗粒选自TiO<sub>2</sub>、ZnO、NiO、W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO、ZrO<sub>2</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0036] 在一些实施方式中,所述步骤S01中,所述金属氧化物纳米颗粒表面结合有羟基。

[0037] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述有机分子选自水溶性分子,例如所述表卤醇类化合物分子选自表氯醇、表溴醇、表碘醇;所述乙烯砜类化合物分子选自二乙烯砜、三乙烯砜、四乙烯砜;所述卤化氰类化合物分子选自溴化氰、氟化氰、氯化氰、碘化氰;所述三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子选自三氟代乙烷磺酰氯、三氟代乙烷磺酰溴、三氟代乙烷磺酰碘、三氟代乙烷磺酰氟、三氟代丙烷磺酰氯、三氟代丙烷磺酰溴、三氟代丙烷磺酰碘或三氟代丙烷磺酰氟。

[0038] 进一步的,所述的表卤醇类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:

[0039] ZnO-OH+C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OC1→ZnO-O-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O+HCl (以ZnO纳米颗粒和表氯醇为例)

[0040] 进一步的,所述的乙烯砜类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:

[0041] ZnO-OH+C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S0<sub>2</sub>→ZnO-O-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>S0<sub>2</sub> (以ZnO纳米颗粒和二乙烯砜为例)

[0042] 进一步的,所述的卤化氰类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:

[0043] ZnO-OH+CNBr→ZnO-O-CN+HBr (以ZnO纳米颗粒和溴化氰为例)

[0044] 进一步的,所述的三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:ZnO-OH+F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S0<sub>2</sub>Cl→ZnO-O-F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S0<sub>2</sub>+HCl (以ZnO纳米颗粒和三氟代乙烷磺酰氯为例)

[0045] 其中,水溶性分子中与羟基 (-OH) 进行结合生成更加稳定的酸同时在纳米颗粒表面也生成了更加稳定的类似R-O-M分子结构,M-O-O-C-R2的分子结构,其中,R、R2为化合物基团,M为金属氧化物纳米颗粒中的金属元素。

[0046] 在一些实施方式中,所述步骤S01中,所述金属氧化物纳米颗粒表面结合有羟基。

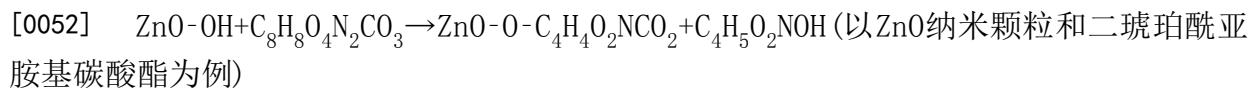
[0047] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述有机分子选自油溶性分子。

[0048] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述的油相化合物分子为羧基咪唑、二琥珀酰亚胺基碳酸酯等不限于此。

[0049] 进一步的,所述的羧基咪唑与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0051] 进一步的,所述的二琥珀酰亚胺基碳酸酯与表面含有羟基的金属氧化物纳米颗粒的化学反应过程为:



[0053] 油溶性分子中含有特定的基团(如R3=N-0-R4,其中,R3/R4为短链的有机亲水分子)能够与羟基(-OH)中的H进行结合生成更加稳定的R1=NH亲水分子同时在纳米颗粒表面也生成了更加稳定的类似R4-O-M分子结构,其中,R4为短链的有机亲水分子,M为金属氧化物纳米颗粒中的金属元素。

[0054] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,按所述的有机分子的摩尔与金属氧化物纳米颗粒的质量比为:(0.1~10mmol):100mg,将所述金属氧化物纳米颗粒与有机分子在极性溶剂中混合。

[0055] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述反应的温度为0~60℃。所述反应的时间为1~120min。

[0056] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述金属氧化物纳米颗粒表面结合有羟基。

[0057] 在一些实施方式中,所述步骤S02中,所述极性溶剂选自乙醇、甲醇、水、乙腈和四氢呋喃中的一种或多种。

[0058] 所述的复合材料表面具有稳定的有机分子,将所述复合材料用作量子点发光二极管的电子传输层时,在工作状态下,不仅能保持良好的传输性能,并且复合材料表面的所述有机分子还不易脱落,能提高器件的稳定性。

[0059] 在一些实施方式中,还提供一种量子点发光二极管,包括:阴极、阳极和设置在所述阴极和所述阳极之间的量子点发光层,其中,所述阴极和所述量子点发光层之间还设置有点子传输层,所述电子传输层材料为复合材料,所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子,所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羧基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

[0060] 如图3所示,在一些具体的实施方式中,提供一种量子点发光二极管,包括阳极、设置在阳极表面的空穴传输层、设置在空穴传输层表面的量子点发光层、设置在量子点发光层表面的电子传输层、设置在电子传输层表面的阴极,所述电子传输层材料为复合材料,所述复合材料包括金属氧化物纳米颗粒和结合在所述金属氧化物纳米颗粒表面的有机分子,所述有机分子选自表卤醇类化合物分子、乙烯砜类化合物分子、卤化氰类化合物分子、三氟代烷烃磺酰卤类化合物分子、羧基咪唑或二琥珀酰亚胺基碳酸酯。

[0061] 采用所述复合材料的量子点发光二极管,由于所述复合材料表面具有稳定的有机分子,将所述复合材料用作量子点发光二极管的电子传输层时,在工作状态下,不仅能保持良好的传输性能,并且复合材料表面的所述有机分子还不易脱落,能提高器件的稳定性。

[0062] 下面以具体实施例对本发明进行详细描述。

[0063] 实施例一：

[0064] 1) 取1mmol的溴化氰,100mg的ZnO纳米颗粒1一起分散在20ml的乙醇中放置在空气中,然后在室温下搅拌20min,搅拌停止后向混合液中添加沉淀剂然后离心分离得到表面含有氰酸脂基团的ZnO纳米颗粒2。

[0065] 2) 将1)中制备得到的表面具有稳定分子的ZnO纳米颗粒2制备成浓度为30mg/ml备用。

[0066] 3) 利用2)中配制好的ZnO纳米颗粒2采用涂旋涂的方式在量子点发光器件的发光层上制备一层电子传输层,然后在蒸镀电极和器件封装制备完整的量子点发光器件。

[0067] 实施例二：

[0068] 1) 取1mmol的表氯醇,100mg的ZnMgO纳米颗粒1一起分散在20ml的乙醇中放置在空气中,然后在室温下搅拌20min,搅拌停止后向混合液中添加沉淀剂然后离心分离得到表面含有环氧基团的ZnMgO纳米颗粒2。

[0069] 2) 将1)中制备得到的表面具有稳定分子的ZnMgO纳米颗粒2制备成浓度为30mg/ml备用。

[0070] 3) 利用2)中配制好的ZnMgO纳米颗粒2采用涂旋涂的方式在量子点发光器件的发光层上制备一层电子传输层,然后在蒸镀电极和器件封装制备完整的量子点发光器件。

[0071] 实施例三：

[0072] 1) 取1mmol的羰基咪唑,100mg的ZnO纳米颗粒1一起分散在20ml的乙醇中放置在空气中,然后在室温下搅拌20min,搅拌停止后向混合液中添加沉淀剂然后离心分离得到表面含有咪唑氨基甲酸酯的ZnO纳米颗粒2。

[0073] 2) 将1)中制备得到的表面具有稳定分子的ZnO纳米颗粒2制备成浓度为30mg/ml备用。

[0074] 3) 利用2)中配制好的ZnO纳米颗粒2采用涂旋涂的方式在量子点发光器件的发光层上制备一层电子传输层,然后在蒸镀电极和器件封装制备完整的量子点发光器件。

[0075] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

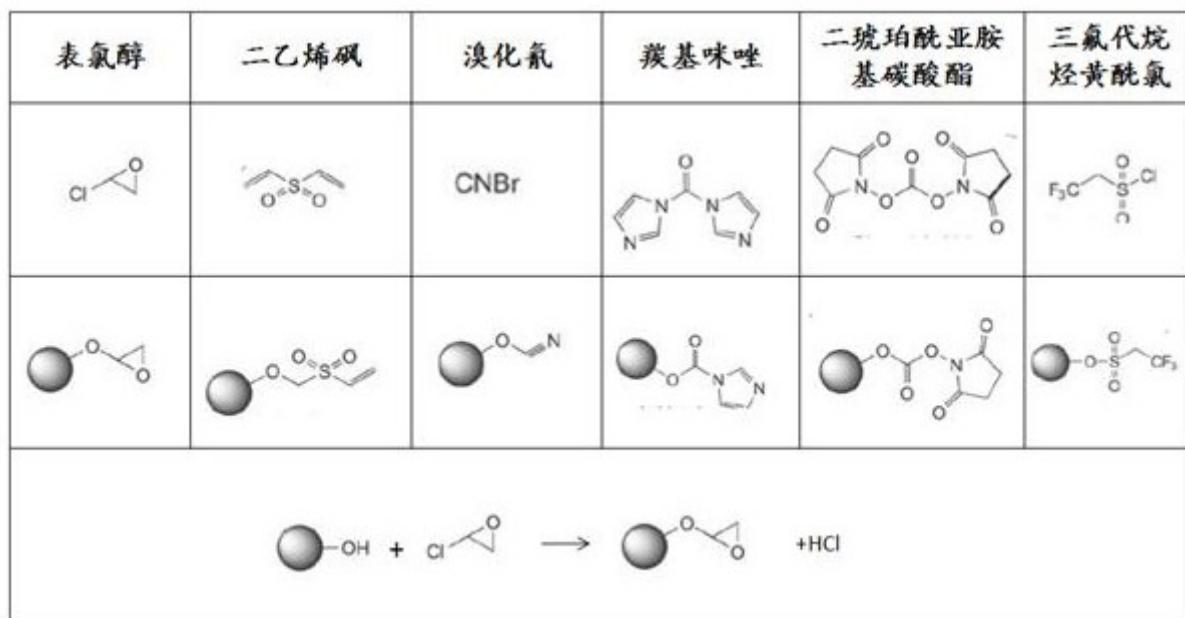


图1



图2

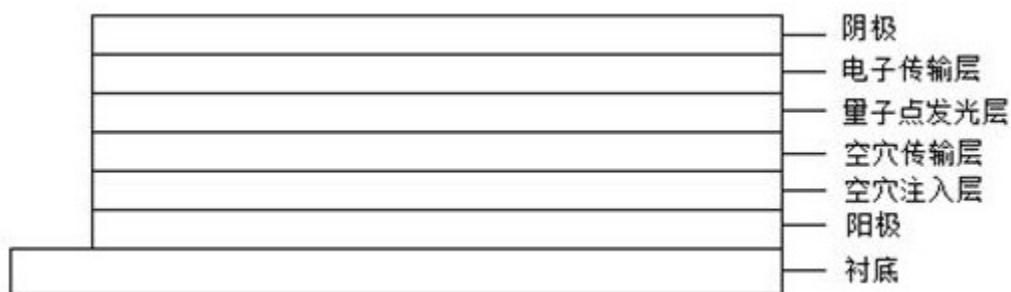


图3