



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107565033 A

(43)申请公布日 2018.01.09

(21)申请号 201610525274.1

(22)申请日 2016.07.01

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

申请人 纳晶科技股份有限公司

(72)发明人 金一政 梁骁勇 陈超

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 赵囡囡 梁文惠

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

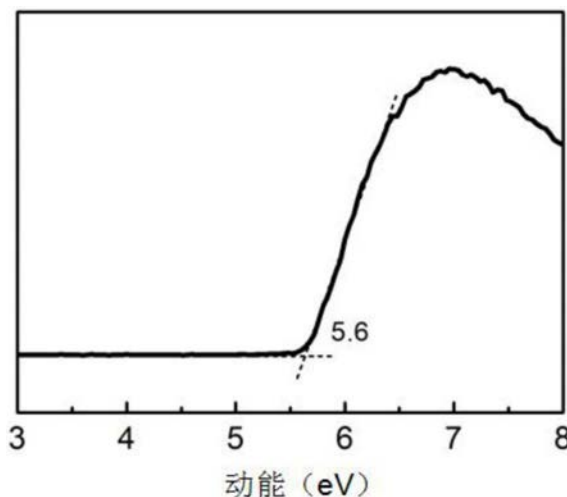
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法
及电致发光器件

(57)摘要

本发明提供了一种氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法
及电致发光器件。该氧化镍薄膜包括：氧化镍膜层；具有吸电子基团的有机分子，
该有机分子连接设置在氧化镍膜层表面上。该有机分子利用吸电子基团与氧化
镍薄膜表面的羟基自由基形成化学键稳定连接，且由于该具有吸电子基团的有
机分子的存在，相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场，进而提高
了氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜
应用到QLED器件和OLED器件时，使得空穴注入率提高，进而可以避免使用对
器件有损害的PEDOT:PSS，从而提高了器件的性能和稳定性。

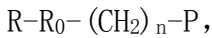


1. 一种氧化镍薄膜,其特征在于,所述氧化镍薄膜包括:

氧化镍膜层;

具有吸电子基团的有机分子,所述有机分子连接设置在所述氧化镍膜层表面上。

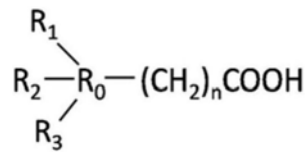
2. 根据权利要求1所述的氧化镍薄膜,其特征在于,所述有机分子具有如下结构式:



其中:P是羧基、巯基、磷酸基中的一种,且P与所述氧化镍膜层连接;

n是整数且 $0 \leq n \leq 15$,优选 $0 \leq n \leq 6$,R是所述吸电子基团且选自下列基团的一种或多种:卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、铵基、硝基、亚硫酰基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基,其中,酰胺基的O原子与R₀连接,R₀为烷基、烯基、二烯基或苯基。

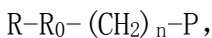
3. 根据权利要求2所述的氧化镍薄膜,其特征在于,所述有机分子具有如下结构式:



其中,R₀为C或者苯基,R₁、R₂和R₃各自独立地选自CF₃、F、CN、NO₂、Cl、Br和I中的任意一种,所述COOH以COO-与所述氧化镍膜层连接。

4. 一种功能材料,其特征在于,包括氧化镍及具有吸电子基团的有机分子,所述有机分子与所述氧化镍连接。

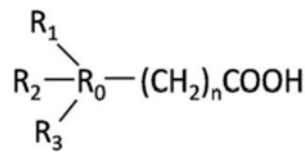
5. 根据权利要求4所述的功能材料,其特征在于,所述有机分子具有如下结构式:



其中:P是羧基、巯基、磷酸基中的一种,且P与所述氧化镍连接;

n是整数且 $0 \leq n \leq 15$,优选 $0 \leq n \leq 6$,R是吸电子基团且选自下列基团的一种或多种:卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、铵基、硝基、亚硫酰基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基,其中,酰胺基的O原子与R₀连接,R₀为烷基、烯基、二烯基或苯基。

6. 根据权利要求4所述的功能材料,其特征在于,所述有机分子具有如下结构式:



其中,R₀为C或者苯基,R₁、R₂和R₃各自独立地选自CF₃、F、CN、NO₂、Cl、Br和I中的任意一种,所述COOH以COO-与所述氧化镍连接。

7. 一种权利要求1至3中任一项所述的氧化镍薄膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将氧化镍前驱体溶液设置于载体上,并对所述氧化镍前驱体溶液进行第一次退火,形成氧化镍膜层;

将所述氧化镍膜层经过紫外-臭氧处理后,在氧化镍膜层表面设置有机分子;以及在氮气或惰性气体气氛中对设置有所述有机分子的氧化镍膜层进行第二次退火处理,

得到所述氧化镍薄膜。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述氧化镍前驱体溶液为包括水溶性镍盐与甘氨酸的水溶液,优选所述水溶性镍盐为硝酸镍,其中所述硝酸镍与甘氨酸的摩尔比为1:10~1:1。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述第一次退火处理的温度为130~300℃,处理时间为10~90min。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述紫外-臭氧处理的时间为5~60min,紫外灯照射功率为50~250W。

11. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述第二次退火处理的温度为80~180℃,时间为1~60min。

12. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,采用涂覆、打印或印刷的方式将所述氧化镍前驱体溶液设置于所述载体上。

13. 一种薄膜结构的制作方法,所述薄膜结构包括依次叠置的空穴注入层、第一导电层和基板,所述第一导电层设置在所述基板上,其特征在于,所述制作方法包括:

以设置有所述第一导电层的所述基板为载体;

利用权利要求7至12中任一项所述的制备方法制备氧化镍薄膜,且将氧化镍前驱体溶液设置在所述导电层上,所述氧化镍薄膜为所述空穴注入层。

14. 一种电致发光器件,包括依次叠置的基板、第一导电层、空穴注入层、发光层和第二导电层,其特征在于,所述空穴注入层为权利要求1至3中任一项所述的氧化镍薄膜,所述氧化镍薄膜的氧化镍膜层接触设置在所述第一导电层上,所述具有吸电子基团的有机分子设置在所述氧化镍膜层的远离所述第一导电层的表面上。

氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法 及电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电器件领域,具体而言,涉及一种氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法以及电致发光器件。

背景技术

[0002] 氧化铟锡(Indium tin oxide,简称ITO)透明导电薄膜具有优异的导电能力,并且具有>90%的透光度,广泛作为如有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode,简称OLED)、量子点电致发光器件(Quantum Dot Light-Emitting Diode,简称QLED)、有机光伏电池(Organic Photovoltaic,简称OPV)等光电器件的电极使用,还同时兼做透光窗口。

[0003] 目前,常规ITO的表面功函数为4.5eV~4.8eV,低于大部分OLED有机功能层的最高电子占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital,简称HOMO),导致其在作为光阳极将空穴注入时需要克服较高的势垒,进而导致需要给OLED器件施加很高的工作电压,加之其空穴注入效率不高,最终导致器件的发光强度及发光效率低偏低、器件稳定性差。在现有的OLED器件的实际制造技术中,一般会在ITO上引入一层空穴注入层,如聚乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)用以匹配功能层的HOMO能级与ITO的表面功函数,从而实现空穴的有效注入。但是该方法的不足之处在于PEDOT:PSS呈酸性,在长期使用中会腐蚀ITO薄膜,并最终导致器件的发光效率和寿命的降低。

[0004] 氧化镍是一种P型半导体材料,其晶格中存在Ni²⁺空位,所以呈现空穴导电的性能。公开号为CN 103840047A中国专利申请公开了在ITO表面制备一层氧化镍胶体薄膜的方法,并利用其作为空穴传输层组装出一种OLED器件,其在性能表现上优于相同结构条件下的以PEDOT:PSS为空穴传输层的器件。

[0005] 但是氧化镍薄膜的表面功函数约为5.0eV,该数值虽然高于普通ITO的表面功函数,但是和大部分有机空穴传输材料尤其是适用于OLED器件以及QLED器件的空穴传输材料的HOMO能级相比仍然有较大差距,对提高薄膜的空穴注入能力有限。所以如何提高氧化镍导电薄膜的表面功函数以将其应用于OLED器件以及QLED器件仍是一个亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的在于提供一种氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法以及电致发光器件,以解决现有技术中氧化镍导电薄膜的表面功函数不能满足OLED器件以及QLED器件要求的问题。

[0007] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种氧化镍薄膜,该氧化镍薄膜包括:氧化镍膜层;具有吸电子基团的有机分子,该有机分子连接设置在氧化镍膜层表面上。

[0008] 进一步地,上述有机分子具有如下结构式:R-R₀-(CH₂)_n-P,其中:P是羧基、巯基、磷酸基中的一种,且P与氧化镍膜层连接;n是整数且0≤n≤15,优选0≤n≤6,R是吸电子基团

且选自下列基团的一种或多种:卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、铵基、硝基、亚硫酸基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基,其中,酰胺基的O原子与R₀连接,R₀为烷基、烯基、二烯基或苯基。

[0009] 进一步地,上述有机分子具有如下结构式:
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 - R_0 - (CH_2)_n COOH \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$$
 其中,R₀为C或者

苯基,R₁、R₂和R₃各自独立地选自CF₃、F、CN、NO₂、Cl、Br和I中的任意一种,COOH以COO⁻与氧化镍膜层连接。

[0010] 根据本申请的另一方面,提供了一种功能材料,包括氧化镍及具有吸电子基团的有机分子,有机分子与氧化镍连接。

[0011] 进一步地,上述有机分子具有如下结构式:R-R₀-(CH₂)_n-P,其中:P是羧基、巯基、磷酸基中的一种,且P与氧化镍连接;n是整数且0≤n≤15,优选0≤n≤6,R是吸电子基团且选自下列基团的一种或多种:卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、铵基、硝基、亚硫酸基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基,其中,酰胺基的O原子与R₀连接,R₀为烷基、烯基、二烯基或苯基。

[0012] 进一步地,上述有机分子具有如下结构式:
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 - R_0 - (CH_2)_n COOH \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$$
 其中,R₀为C或者

苯基,R₁、R₂和R₃各自独立地选自CF₃、F、CN、NO₂、Cl、Br和I中的任意一种,COOH以COO⁻与氧化镍连接。

[0013] 根据本申请的又一方面,提供了一种上述的氧化镍薄膜的制备方法,该制备方法包括:将氧化镍前驱体溶液设置于载体上,并对氧化镍前驱体溶液进行第一次退火,形成氧化镍膜层;将氧化镍膜层经过紫外-臭氧处理后,在氧化镍膜层表面设置有机分子;以及在氮气或惰性气体气氛中对设置有有机分子的氧化镍膜层进行第二次退火处理,得到氧化镍薄膜。

[0014] 进一步地,上述氧化镍前驱体溶液为包括水溶性镍盐与甘氨酸的水溶液,优选水溶性镍盐为硝酸镍,其中硝酸镍与甘氨酸的摩尔比为1:10~1:1。

[0015] 进一步地,上述第一次退火处理的温度为130~300℃,处理时间为10~90min。

[0016] 进一步地,上述紫外-臭氧处理的时间为5~60min,紫外灯照射功率为50~250W。

[0017] 进一步地,上述第二次退火处理的温度为80~180℃,时间为1~60min。

[0018] 进一步地,采用涂覆、打印或印刷的方式将上述氧化镍前驱体溶液设置于载体上。

[0019] 根据本申请再一方面,提供了一种薄膜结构的制作方法,该薄膜结构包括依次叠置的空穴注入层、第一导电层和基板,第一导电层设置在基板上,该制作方法包括:以设置有第一导电层的基板为载体;利用上述的制备方法制备氧化镍薄膜,且将氧化镍前驱体溶液设置在导电层上,氧化镍薄膜为空穴注入层。

[0020] 根据本申请再一方面,提供了一种电致发光器件,包括依次叠置的基板、第一导电层、空穴注入层、发光层和第二导电层,该空穴注入层为上述的氧化镍薄膜,氧化镍薄膜的氧化镍膜层接触设置在第一导电层上,具有吸电子基团的有机分子设置在氧化镍膜层的远

离第一导电层的表面上。

[0021] 应用本发明的技术方案,氧化镍薄膜表面设置了具有吸电子基团的有机分子,根据分析推测该有机分子利用吸电子基团与氧化镍薄膜表面的羟基自由基形成化学键稳定连接,且由于该具有吸电子基团的有机分子的存在,相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场,进而提高了氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜应用到QLED器件和OLED器件时,使得空穴注入率提高,进而可以避免使用对器件有损害的PEDOT:PSS,从而提高了器件的性能和稳定性。

附图说明

[0022] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0023] 图1为实施例1的ITO/氧化镍薄膜的UPS能谱;

[0024] 图2为对比例1的ITO/氧化镍薄膜的UPS能谱;

[0025] 图3为实施例2的ITO/氧化镍薄膜的UPS能谱;

[0026] 图4为实施例17的量子点电致发光器件的结构示意图;

[0027] 图5为实施例17和对比例2的器件的外量子效率(EQE)随工作电压变化曲线图;以及

[0028] 图6为实施例17和对比例2的器件的亮度随工作电压变化曲线图。

具体实施方式

[0029] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0030] 如背景技术所分析的,现有技术氧化镍导电薄膜的表面功函数,导致其不能满足OLED器件以及QLED器件要求,为了解决该问题,在本申请一种典型的实施方式中,提供了一种氧化镍薄膜,该氧化镍薄膜包括氧化镍膜层和有吸电子基团的有机分子,该有机分子连接地设置在氧化镍膜层表面上。

[0031] 本申请所提供的氧化镍薄膜表面设置了具有吸电子基团的有机分子,根据分析推测该有机分子利用吸电子基团与氧化镍薄膜表面的羟基自由基形成化学键稳定连接,且由于该具有吸电子基团的有机分子的存在,相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场,进而提高了氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜应用到QLED器件和OLED器件时,使得空穴注入率提高,进而可以避免使用对器件有损害的PEDOT:PSS,从而提高了器件的性能和稳定性。

[0032] 在本申请一种优选的实施例中,上述有机分子具有如下结构式: $R-R_0-(CH_2)_n-P$,其中:P是羧基、巯基、磷酸基中的一种,且P与氧化镍膜层连接;n是整数且 $0 \leq n \leq 15$,优选 $0 \leq n \leq 6$,R是吸电子基团且选自下列基团的一种或多种:卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、胺基、硝基、亚硫酸基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基,其中,酰胺基的O原子与 R_0 连接, R_0 为烷基、烯基、二烯基或苯基。进一步优选上述有机分子具有

如下结构式：
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 - R_0 - (CH_2)_n COOH \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$$
 其中， R_0 为C或者苯基， R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自 CF_3 、F、

CN、 NO_2 、Cl、Br和I中的任意一种，COOH以 COO^- 与氧化镍膜层连接。

[0033] 当有机分子选自上述物质时，能够提高氧化镍薄膜的功函数，减小空穴注入势垒，提高空穴注入效率。

[0034] 在本申请另一种典型的实施方式中，提供了一种功能材料，该功能材料包括氧化镍及具有吸电子基团的有机分子，有机分子与氧化镍连接。

[0035] 本申请所提供的上述功能材料中的氧化镍上连接有具有吸电子基团的有机分子，根据分析推测该有机分子利用吸电子基团与氧化镍薄膜表面的羟基自由基形成化学键稳定连接，且由于该具有吸电子基团的有机分子的存在，相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场，当利用该功能材料组合物制备薄膜时，能够提高氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜应用到QLED器件和OLED器件时，使得空穴注入率提高，进而可以避免使用对器件有损害的PEDOT:PSS，从而提高了器件的性能和稳定性。

[0036] 进一步地，优选上述有机分子具有如下结构式： $R-R_0-(CH_2)_n-P$ ，其中：P是羧基、巯基、磷酸基中的一种，且P与氧化镍连接；n是整数且 $0 \leq n \leq 15$ ，优选 $0 \leq n \leq 6$ ，R是吸电子基团且选自下列基团的一种或多种：卤素、全氟烷基、羰基、羧基、氰基、铵基、硝基、亚硫酰基、磺酰基、酰氨基、吡啶鎓、磷鎓、吡啶基、噻唑基、噁二唑基和三唑基，其中，酰胺基的O原子与 R_0 连接， R_0 为烷基、烯基、二烯基或苯基。更优选上述有机分子具有如下结构式：

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 - R_0 - (CH_2)_n COOH \\ \diagup \\ R_3 \end{array}$$
 其中， R_0 为C或者苯基， R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自 CF_3 、F、CN、 NO_2 、Cl、Br

和I中的任意一种，COOH以 COO^- 与氧化镍连接。

[0037] 在本申请又一种典型的实施方式中，提供了一种上述的氧化镍薄膜的制备方法，该制备方法包括：将氧化镍前驱体溶液设置于载体上，进行第一次退火，形成氧化镍膜层；将氧化镍膜层经过紫外-臭氧处理后，在氧化镍膜层表面设置有机分子；以及在氮气或惰性气体气氛中对设置有有机分子的氧化镍膜层进行第二次退火处理，得到氧化镍薄膜

[0038] 将氧化镍前驱体溶液进行第一次退火，得到氧化镍膜层；然后，通过对氧化镍膜层的紫外-臭氧处理，一方面在氧化镍表面生成一层羟基自由基，以提供与有机分子键合的连接键，另一方面对氧化镍膜层进行清洁，提高有机分子与其的结合力，接着设置一端含有吸电子基团的化合物；并通过第二次退火处理，使该化合物的吸电子基团与氧化镍表面的羟基反应，最终吸电子基团通过共价键的作用固定在氧化镍的表面上，进而得到上述氧化镍薄膜或具有薄膜状的功能材料。所得到的薄膜状的功能材料在改变其薄膜状态后仍可保持原有性能。

[0039] 上述氧化镍前驱体用量的多少决定所形成的氧化镍膜层的厚度；由于有机分子设置在氧化镍膜层表面，因此可以根据氧化镍膜层面积确定所加入的有机分子的量。

[0040] 上述氧化镍前驱体溶液的主要作用是用于生成氧化镍，因此现有技术中用于制备

氧化镍的氧化镍前驱体溶液均可考虑应用至本申请中。优选上述氧化镍前驱体溶液为包括水溶性镍盐与甘氨酸的水溶液,进一步优选水溶性镍盐为硝酸镍,其中硝酸镍与甘氨酸的摩尔比为1:10~1:1。其中,氧化镍前驱体溶液中的硝酸镍的浓度没有特殊要求,优选其浓度为:0.05~0.1mol/L,以制备常规厚度的氧化镍膜层。

[0041] 为了保证氧化镍前驱体充分转化为氧化镍,优选第一次退火处理的温度为130~300℃,处理时间为10~90min。

[0042] 利用紫外-臭氧处理氧化镍膜层的固有性质,在氧化镍膜层表面形成羟基自由基,因此,本领域技术人员可以根据所采用的设备以及对羟基数目的要求选择紫外-臭氧处理的条件,优选,上述紫外-臭氧处理的时间为5~60min,紫外灯照射功率为50~250W。在上述条件下进行紫外臭氧处理,能够在较短的时间内得到理想的处理结果。

[0043] 为了快速地使有机分子较为稳定地结合到氧化镍膜层上,优选上述第二次退火处理的温度为80~180℃,时间为1~60min。如果温度较低,可以适当延长退火时间。

[0044] 将氧化镍前驱体溶液设置于载体上的方法有多种,比如涂覆、打印、印刷、浸渍等,为了便于施工,优选采用涂覆、打印或印刷的方式将氧化镍前驱体溶液设置于载体上。上述施工方式可适用于大面积基板,且对基板不产生损伤,对其产业化有非常重要的作用,易于实现产业化生产。

[0045] 在本申请又一种典型的实施方式中,还提供了一种薄膜结构的制作方法,该薄膜结构包括依次叠置的空穴注入层、第一导电层和基板,第一导电层设置在基板上,该制作方法包括:以设置有第一导电层的基板为载体;利用上述的制备方法制备氧化镍薄膜,且将氧化镍前驱体溶液设置在所述导电层上,氧化镍薄膜为空穴注入层。

[0046] 利用设置有第一导电层的基板为载体,进而再利用制备氧化镍薄膜的方法,在载体上制备氧化镍薄膜,从而就可以制备具有第一导电层、基板和氧化镍薄膜的薄膜结构,制备方法简单。

[0047] 由于本申请制备氧化镍薄膜的方法条件温和,因此用于上述制作方法的基板材料可以采用现有技术中常用的基板,比如可以为玻璃、聚合物、金属、合金材料、以及前述几种材料形成的复合材料中的一种或多种。同样,用于上述第一导电层的材料可以为现有技术中常用的导电氧化物薄膜层,优选为ITO薄膜。

[0048] 本申请进一步还提供了一种电致发光器件,包括依次叠置的基板、第一导电层、空穴注入层、发光层和第二导电层,该空穴注入层为上述的氧化镍薄膜,氧化镍薄膜的氧化镍膜层接触设置在第一导电层上,具有吸电子基团的有机分子设置在氧化镍膜层的远离第一导电层的表面上。

[0049] 如前所述,由于本申请的氧化镍薄膜具有较高的表面功函数,因此当将其应用至该电致发光器件中作为空穴注入层时,使得空穴注入了提高,进而可以避免在该电致发光器件中使用对器件有损害的PEDOT:PSS,从而提高了器件的性能和稳定性。

[0050] 上述电致发光器件可以为OLED器件或者为QLED器件,即上述发光层可以包含量子点材料、有机荧光和有机磷光材料组成的组中的任意一种或几种的组合。

[0051] 现有技术中的电致发光器件的结构也有多种,以其中一种为例,该电致发光器件包括依次叠置的:基板、第一导电层、氧化镍薄膜(作为空穴注入层)、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、第二电极。

[0052] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合实施例和附图对本发明实施方法进一步详细描述。

[0053] 实施例1

[0054] S1:硝酸镍与甘氨酸以3:5的摩尔比溶于水中制备氧化镍前驱体溶液,其中硝酸镍的浓度为0.06mol/L。通过旋涂的方法将氧化镍前驱体涂覆于ITO衬底上(转速:4000rpm),对氧化镍前驱体溶液在空气中200℃退火60min,得到氧化镍膜层。

[0055] S2:将氧化镍膜层经过紫外-臭氧处理20min,其中紫外灯照射功率为200W,在N₂气氛的手套箱中,将浓度为3mmol/L的三氟甲基苯甲酸/乙醇溶液旋涂于ITO/氧化镍复合薄膜上(转速:2000rpm)。

[0056] S3:在手套箱中,将上述薄膜置于加热面板,120℃退火30min,然后用乙醇将其表面清洗三遍,干燥,获得氧化镍薄膜,即获得经过表面修饰的ITO/氧化镍复合透明导电薄膜。用紫外电子能谱(Ultraviolet photoelectron spectroscopy,简称UPS)测试,测试结果见图1,表面功函数分别5.5eV。

[0057] 实施例2

[0058] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S3中退火温度为140℃。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,测试结果见图3,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0059] 实施例3

[0060] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S3中退火温度为180℃,时间为2min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0061] 实施例4

[0062] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S3中退火温度为80℃,退火时间为60min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.6eV。

[0063] 实施例5

[0064] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S3中退火温度为200℃。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0065] 实施例6

[0066] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S3中退火温度为60℃,退火时间为90min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.4eV。

[0067] 实施例7

[0068] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S2中所用化合物为对三氟甲基苯乙酸。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.4eV。

[0069] 实施例8

[0070] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,唯一不同的是步骤S2中所用的化合物是三氟丁酸。处理后用UPS进行测试,本实施例中ITO表面功函数为5.6eV。

[0071] 实施例9

[0072] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1中退火温度为100℃,退火时间为90min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0073] 实施例10

[0074] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1中退火温度为300℃,退火时间为10min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0075] 实施例11

[0076] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1中退火温度为80℃,退火时间为90min。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0077] 实施例12

[0078] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1的氧化镍前驱体溶液中的硝酸镍与甘氨酸以1:10的摩尔比溶于水中制备。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.6eV。

[0079] 实施例13

[0080] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1的氧化镍前驱体溶液中的硝酸镍与甘氨酸以1:1的摩尔比溶于水中制备。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.7eV。

[0081] 实施例14

[0082] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S1的氧化镍前驱体溶液中的硝酸镍与甘氨酸以1:12的摩尔比溶于水中制备。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.6eV。

[0083] 实施例15

[0084] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S2的紫外-臭氧处理60min,其中紫外灯照射功率为50W。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.6eV。

[0085] 实施例16

[0086] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1,不同的是步骤S2的紫外-臭氧处理5min,其中紫外灯照射功率为250W。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,本实施例中ITO/氧化镍表面功函数为5.6eV。

[0087] 实施例17

[0088] 一种量子点电致发光器件(QLED),其结构如图4所示,该QLED器件包括基板10,阳极20、第一功能层30,第二功能层40,发光层50、第三功能层60、阴极70。其中,基板是透明玻璃基板,阳极为实施例1的ITO层,第一功能层30为实施例1的氧化镍薄膜,二者即为实施例1的经过表面修饰的ITO/氧化镍复合透明导电薄膜。第二功能层为poly-TPD(4-丁基-N,N-二苯基苯胺均聚物)和PVK(聚乙烯基咔唑)。发光层50为量子点发光材料。第三功能层为ZnO纳米颗粒。Ag作为阴极。

[0089] 对比例1

[0090] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例1中步骤S1,并未进行其后续步骤S2,S3。用紫外光电能谱对薄膜进行测试,测试结果见图2,其表面功函数为5.0eV。

[0091] 对比例2

[0092] 具体步骤以及所用材料和仪器同实施例17,不同之处在于第一功能层不是在ITO表面生长的氧化镍薄膜,而是PEDOT:PSS有机分子层。

[0093] 采用PHOTO RESEARCH公司生产的PR670光谱光度/色度/辐射度计,在电流密度为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,检测实施例17和对比例2量子点电致发光器件的EQE(外量子效率)随工作电压变化以及亮度随工作电压变化情况,检测结果见图5和图6。

[0094] 由图1至3的对比可以看出,采用本申请的方法制备的氧化镍薄膜的表面功函数得到了提高,进而使得QLED器件的EQE和亮度提高(与图5和6显示结果一致)。

[0095] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0096] 本申请所提供的氧化镍薄膜表面设置了一层具有吸电子基团的有机分子,该有机分子利用吸电子基团与氧化镍薄膜表面的羟基自由基形成稳定连接,且由于该具有吸电子基团的有机分子的存在,相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场,进而提高了氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜应用到QLED器件和OLED器件时,使得空穴注入率提高,进而可以避免使用对器件有损害的PEDOT:PSS,从而提高了器件的性能和稳定性。

[0097] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

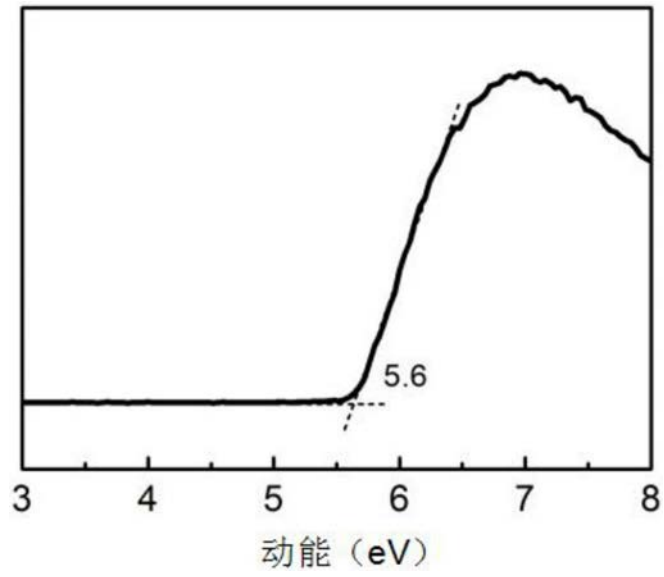


图1

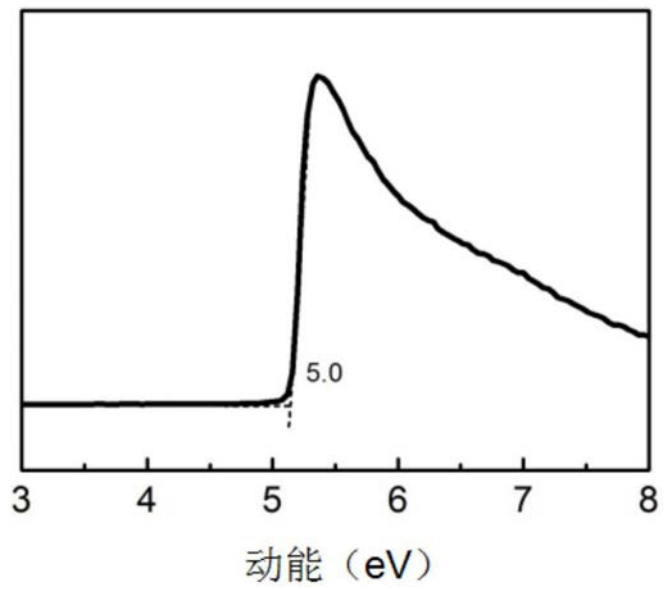


图2

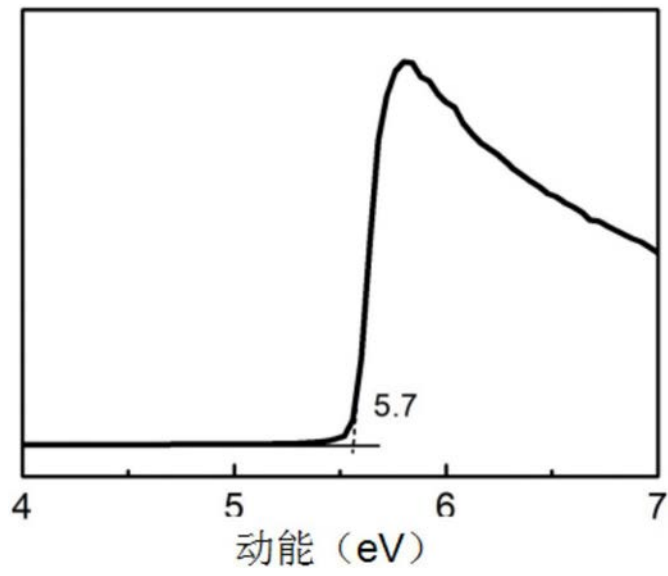


图3

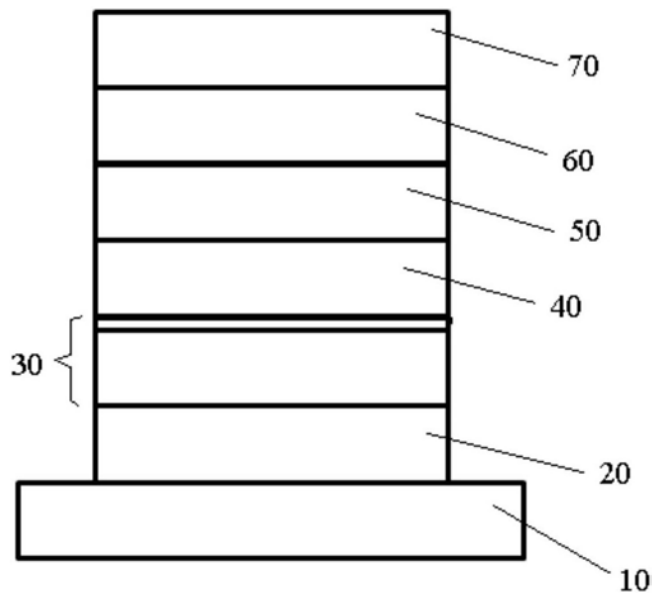


图4

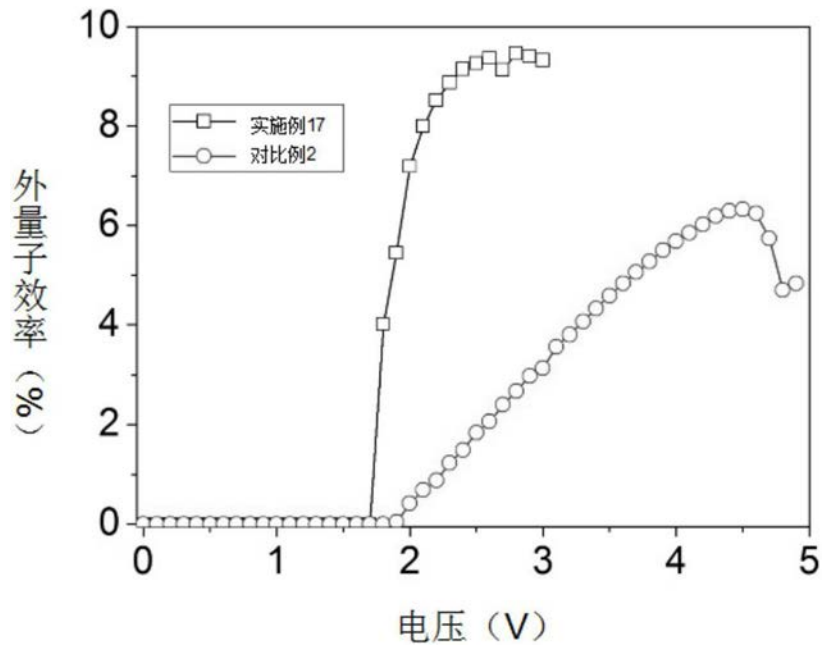


图5

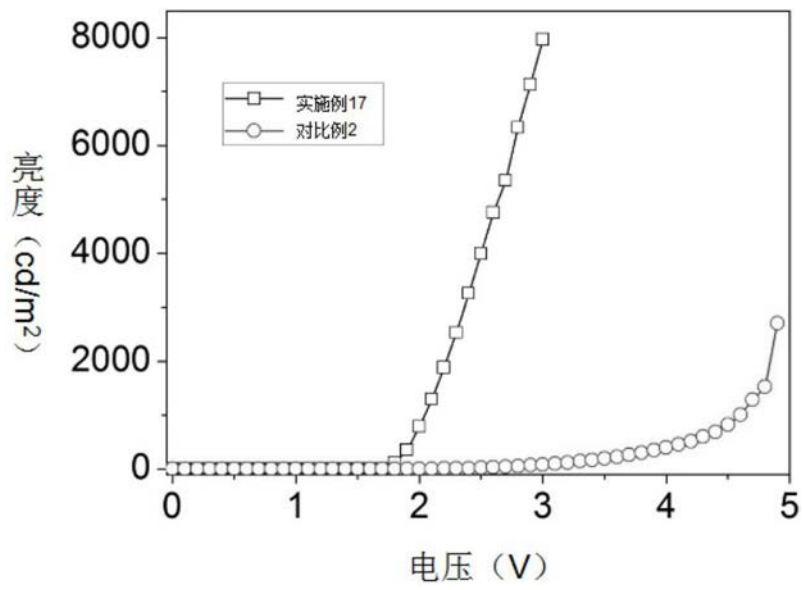


图6

专利名称(译)	氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法 & 电致发光器件		
公开(公告)号	CN107565033A	公开(公告)日	2018-01-09
申请号	CN201610525274.1	申请日	2016-07-01
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学 纳晶科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	浙江大学 纳晶科技股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	浙江大学 纳晶科技股份有限公司		
[标]发明人	金一政 梁骁勇 陈超		
发明人	金一政 梁骁勇 陈超		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/5088 H01L2251/303 H01L51/0002 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/56		
代理人(译)	赵囡囡 梁文惠		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种氧化镍薄膜及其制备方法、功能材料、薄膜结构的制作方法 & 电致发光器件。该氧化镍薄膜包括：氧化镍膜层；具有吸电子基团的有机分子，该有机分子连接设置在氧化镍膜层表面上。该有机分子利用吸电子基团与氧化镍薄膜表面的羟基自由基形成化学键稳定连接，且由于该具有吸电子基团的有机分子的存在，相当于在氧化镍表面建立起一个反向氧化镍的电场，进而提高了氧化镍薄膜的表面功函数。进而将本申请具有高表面功函数的氧化镍薄膜应用到QLED器件和OLED器件时，使得空穴注入率提高，进而可以避免使用对器件有损害的PEDOT:PSS，从而提高了器件的性能和稳定性。

