(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2019-522367
(P2019-522367A)
(43)公表日　令和1年8月8日(2019.8.8)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	C	3K107
H05B 33/14	(2006.01)	H05B	33/14	A	4K022
H05B 33/10	(2006.01)	H05B	33/14	Z	
C23C 20/06	(2006.01)	H05B	33/10		
		H05B	33/22	D	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 61 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-569158 (P2018-569158)
(86)(22)出願日　平成29年6月30日 (2017.6.30)
(85)翻訳文提出日　平成30年12月28日 (2018.12.28)
(86)国際出願番号　PCT/CN2017/091265
(87)国際公開番号　WO2018/001372
(87)国際公開日　平成30年1月4日 (2018.1.4)
(31)優先権主張番号　201610525274.1
(32)優先日　平成28年7月1日 (2016.7.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国 (CN)

(71)出願人　310006626
浙江大学
中華人民共和国３１００２７浙江省杭州市西湖区浙大路３８号
(71)出願人　519001844
▲納▼晶科技股▲フン▼有限公司
中華人民共和国・３１００５２・ジェージャン・ハンジョウ・ビンジャン・ディストリクト・チャンヘ・コミュニティー・チウイ・ロード・ナンバー・４２８・ビルディング・ナンバー・３・サード・フロア
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】
本発明は、酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子を提供する。該酸化ニッケル薄膜は、酸化ニッケル膜層と電子吸引基を備える有機分子を含む。該有機分子が酸化ニッケル膜層の表面に結合されている。電子吸引基を備える有機分子が存在する結果として、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLED素子およびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性を高められた。

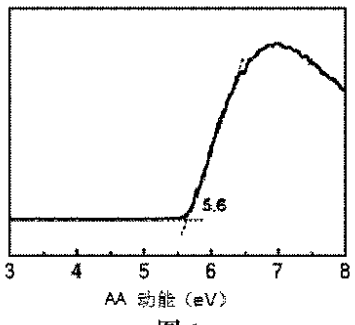
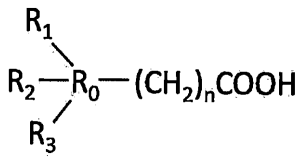


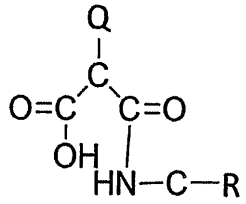
図1
AA Kinetic energy

【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸化ニッケル薄膜であって、
酸化ニッケル膜層と、
電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケル膜層の表面に結合されていることを特徴とする酸化ニッケル薄膜。
【請求項２】
前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し；nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化ニッケル薄膜。
【請求項３】
前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化ニッケル薄膜。
【請求項４】
前記有機分子は、下記構造式を備える：
【化１】



ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり；R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されていることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の酸化ニッケル薄膜。
【請求項５】
前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化２】

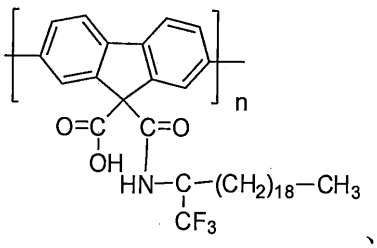


ここで、Qは、任意の基であり；Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化ニッケル薄膜。

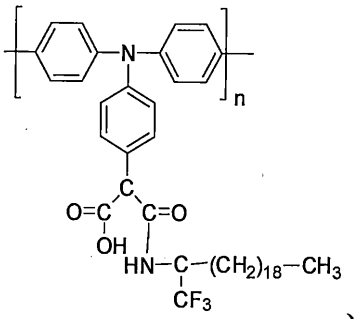
【請求項６】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

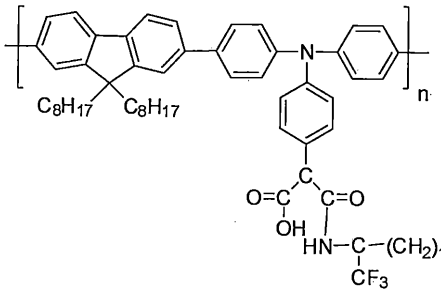
【化３】



、または

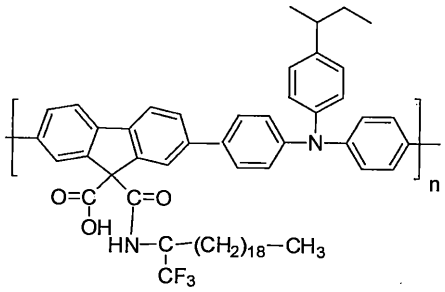


、



または

、または



nは1以上の整数であることを特徴とする、請求項5に記載の酸化ニッケル薄膜。

【請求項７】

機能性材料であって、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする機能性材料。

【請求項８】

前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し；nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項7に記載の機能性材料。

【請求項９】

前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

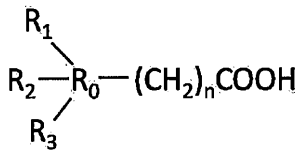
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し；nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項7に記載の機能性材料。

【請求項１０】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化４】

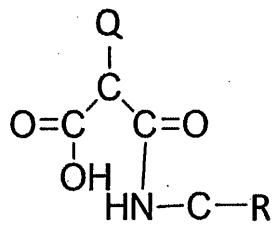


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり；R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする、請求項8または請求項9に記載の機能性材料。

【請求項１１】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化５】



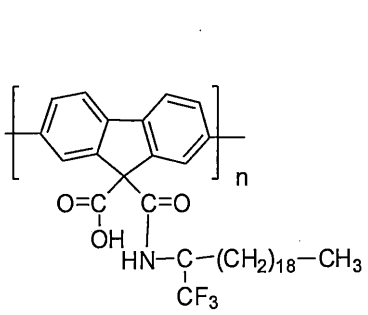
ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ、前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びト

リアゾール基らなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、前記構造式COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする、請求項7に記載の機能性材料。

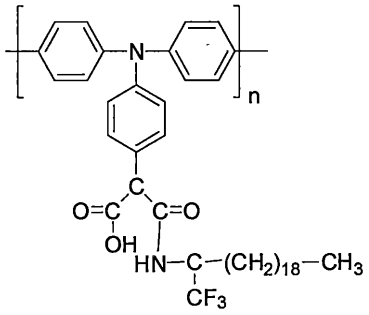
【請求項１２】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

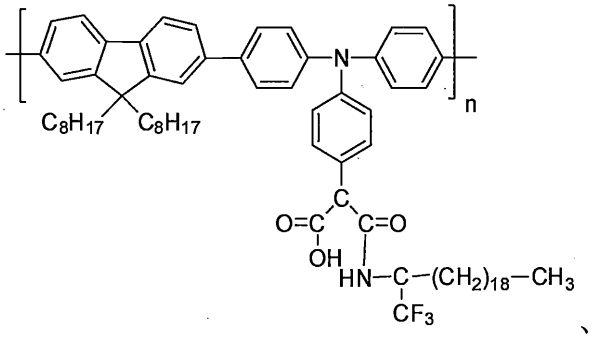
【化６】



、または

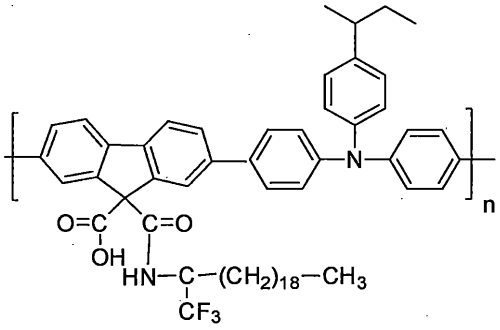


、



または

、



または

nは、1以上の整数であることを特徴とする、請求項11に記載の機能性材料。

【請求項１３】

請求項1～請求項6のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜の製造方法であって、前記製造方法は、

酸化ニッケルの前駆体溶液をキャリアー上に設け、さらに、前記前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

続いて、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含むことを特徴とする前記酸化ニッケル薄膜の製造方法。

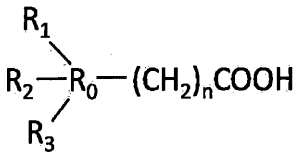
【請求項１４】

前記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であり、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることが好ましい、前記硝酸ニッケルとグリシンとのモル比は1：10～1：1である、あるいは、前記酸化ニッケル前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であり、前記水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることも好ましいことを特徴とする、請求項13に記載の

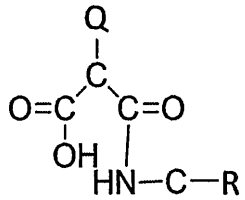
製造方法。
【請求項１５】
前記1回目アニール処理の温度は130～300℃、実施時間は10～90minであることを特徴とする、請求項13に記載の製造方法。
【請求項１６】
前記2回目アニール処理の温度は80～180℃、実施時間は1～60minであることを特徴とする、請求項13に記載の製造方法。
【請求項１７】
コーティング、インクジェットまたは印刷の方法で前記酸化ニッケルの前駆体溶液を前記キャリアー上に設けることを特徴とする、請求項13に記載の製造方法。
【請求項１８】
酸化ニッケル膜層の表面に、電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、前記紫外線オゾン処理は、時間が5～60min、紫外線照射パワーが50～250Wであることが好ましい請求項13に記載の製造方法。
【請求項１９】
請求項1～請求項6のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜の製造方法であって、前記製造方法は、
予め製造された酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、
前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、
窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子が設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含むことを特徴とする前記酸化ニッケル薄膜の製造方法。
【請求項２０】
正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法であって、前記第1導電層が前記基板上に設けられている工程、
第1導電層が設けられた前記基板をキャリアーとする、
前記第1導電層上に請求項13～請求項19のいずれかに記載の製造方法で前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する工程と、を含むことを特徴とする薄膜構造体の作製方法。
【請求項２１】
基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔注入層は、請求項1～請求項6のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜であり、前記酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が前記第1導電層に接され、前記電子吸引基を備える有機分子が前記酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光電素子の分野に関し、具体的に、酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
インジウムスズ酸化物（Indium tin oxide、以下ITOと略称する）透明導電膜は、優れた導電性、光透過率が＞90%の特性を備えるため、有機エレクトロルミネセンス素子（Organic Light-Emitting Diode、以下OLEDと略称する）、量子ドットエレクトロルミネセンス素子（Quantum Dot Light-Emitting Diode、以下QLEDと略称する）、有機太陽電池（Organic Photovoltaic、OPVと略称する）などの光電素子の電極として広く用いられ、さらに、光透過窓とも用いられる。

【０００３】
従来、ITO表面の仕事関数は、4.5 eV～4.8 eVであり、ほとんどのOLEDの有機機能層の最高電子占有軌道（Highest Occupied Molecular Orbital、以下HOMOと略称する）よりも低いため、ITOは陽極として正孔を注入するときに、比較的高い障壁を克服する必要があり、さらに、OLED素子に比較的高い作動電圧を施される必要があることになり、また、正孔注入効率が優れないため、したがって、素子の発光強度、発光効率が低くなり、素子の安定性が良くなくなる。従来のOLED素子の実際の作製技術において、効果的な正孔の注入を向上するために、通常、たとえば、機能層のHOMOエネルギー準位とITOの表面仕事関数を合致するポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート（PEDOT：PSS ）のような正孔注入層をITOフイルム上に設けられる。しかしながら、該方法には、PEDOT：PSSは、酸性物質であり、長い使用期間にわたって、ITOフイルムを侵食し、素子の発光効率と寿命が低下されるという欠点を有する。
【０００４】
酸化ニッケルは、P型半導体材料であり、その結晶格子にNi^{2+}空孔が有するため、正孔伝導の特性を示す。公報番号CN 103840047Aである中国特許出願において、ITO表面に1層の酸化ニッケルコロイド薄膜を製造する方法が提供され、さらに、この薄膜を正孔輸送層としてOLED素子を組み立てる、このOLEDは同じ構造のPEDOT：PSSを正孔輸送層とする素子の性能よりも優れる。
【０００５】
しかしながら、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数値が普通のITOの表面仕事関数よりも高く、約5.0eV程度であるが、ほとんどの有機正孔輸送材料、特にOLED素子およびQLED素子に適する正孔輸送材料のHOMOエネルギー準位に比べて、まだ差があり、薄膜の正孔注入の改善効果に限りがある。したがって、どのように酸化ニッケル導電性薄膜の表面仕事関数を高め、OLED素子とQLED素子に適用することが早急に解決する問題である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】中国特許出願CN 103840047A
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子を提供し、従来技術における酸化ニッケル導電性薄膜の表面の仕事関数がOLED素子およびQLED素子の要件を満たすことができない問題を解決することをおもな目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記の課題を解決するため、本発明の実施例に係る第1の様態によれば、酸化ニッケル薄膜を提供し、該酸化ニッケル薄膜であって、酸化ニッケル膜層と、電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケル膜層の表面に結合されている。
【０００９】
前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、
Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、前記ア

ミド基における0原子がR_0に結合されていり、
R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。
【００１０】
さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、
Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり、
R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。
【００１１】
さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：
【化１】

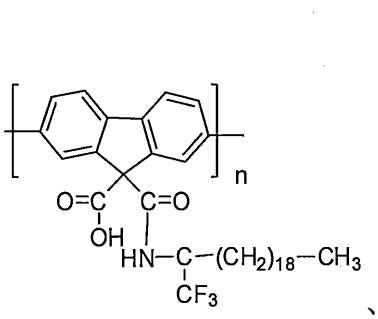


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、
R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO^-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。
【００１２】
さらに、前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：
【化２】

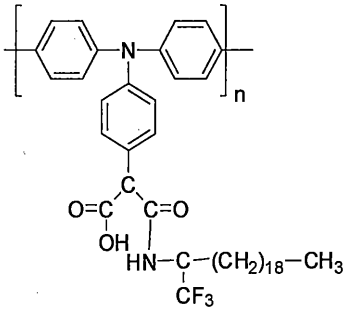


ここで、Qは、任意の基であり、
Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。
【００１３】
さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：

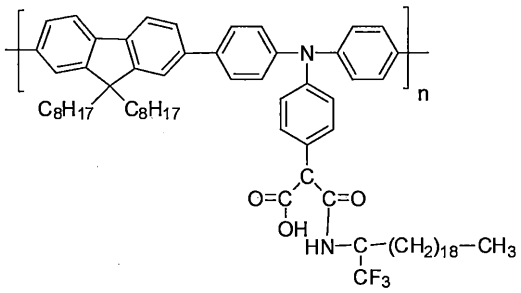
【化３】



、または

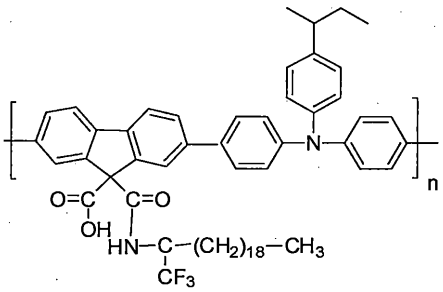


、



または

、または



nは1以上の整数である。

【００１４】

本発明の実施例に係る第2の様態によれば、機能性材料を提供し、機能性材料であって、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケルに結合されている。

【００１５】

前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、

Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり、

R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００１６】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、

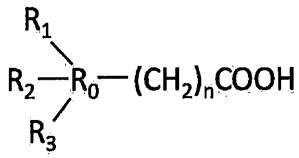
Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり、

R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００１７】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化４】



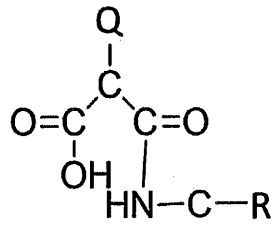
ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、

R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されている。

【００１８】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化５】

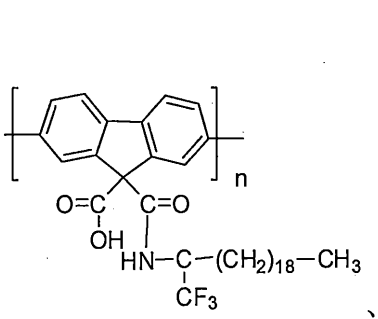


ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ、前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基らなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、前記構造式COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されている。

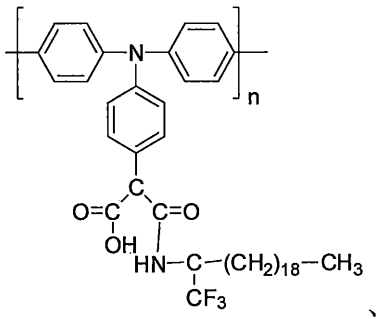
【００１９】

さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：

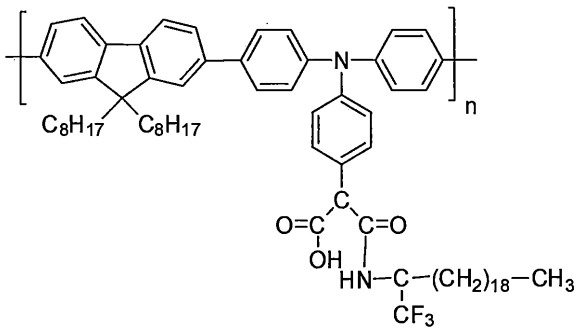
【化６】



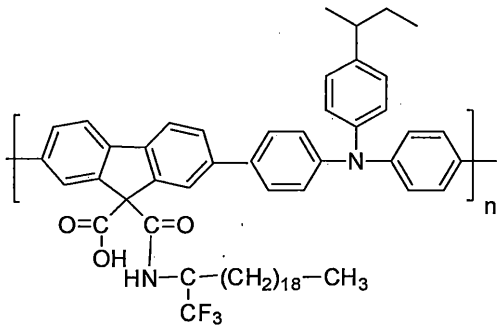
、または



、



または、



または

nは、1以上の整数である。

【００２０】

本発明の実施例に係る第3の様態によれば、酸化ニッケル薄膜の製造方法を提供し、該方法は、

酸化ニッケルの前駆体溶液をキャリアー上に設け、さらに、前記前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

続いて、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含む。

【００２１】

さらに、前記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であり、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることが好ましい、前記硝酸ニッケルとグリシンとのモル比は1：10～1：1である、あるいは、

前記酸化ニッケル前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であり、前記水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることも好ましい。

【００２２】

さらに、前記1回目アニール処理の温度は130～300℃、実施時間は10～90minである。

【００２３】

さらに、前記2回目アニール処理の温度は80～180℃、実施時間は1～60minである。

【００２４】

さらに、コーティング、インクジェットまたは印刷の方法で前記酸化ニッケルの前駆体溶液を前記キャリアー上に設ける工程を含む。

【００２５】

さらに、酸化ニッケル膜層の表面に、電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、

前記紫外線オゾン処理は、時間が5～60min、紫外線照射パワーが50～250Wであることが好ましい。

【００２６】

本発明の実施例に係る第3の様態によれば、酸化ニッケル薄膜の製造方法を提供し、該方法は、

予め製造された酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含む。

【００２７】

本発明の実施例に係る第4の様態によれば、薄膜構造体の作製方法を提供し、正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法であって、前記第1導電層が前記基板上に設けられている、

第1導電層が設けられた前記基板をキャリアーとする、

前記いずれかに記載の製造方法で前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する方法を含む。

【００２８】

本発明の実施例に係る第5の様態によれば、エレクトロルミネセンス素子を提供し、基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子であって、

前記いずれかに記載の酸化ニッケル薄膜であり、前記酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が前記第1導電層に接され、前記電子吸引基を備える有機分子が前記酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられている。

【００２９】

本発明は、酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケル原子が安定的に結合されていることが推定され、また、電子吸引基を備える有機分子が存在する結果として、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

【００３０】

本出願の一部を構成する明細書の図面は、本発明をさらに説明するために用いられ、本発明の概略性実施例及び説明が本発明を解釈するために用いられ、本発明に過度の限定を構成するわけではない。

【図面の簡単な説明】

【００３１】

【図１】図1は、実施例1のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。

【図２】図2は、比較例1のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。

【図３】図3は、実施例2のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図で

ある。
【図４】図4は、実施例17、34および35の量子ドットエレクトロルミネセンス素子の構造を示す概略図である。
【図５】図5は、作動電圧とともに変化する実施例17および比較例2の素子の外部量子効率（EQE）の折れ線を示す図である。
【図６】図6は、作動電圧とともに変化する実施例17および比較例2の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図７】図7は、実施例18のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図８】図8は、比較例3のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図９】図9は、実施例19のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図１０】図10は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例3の素子の輝度の折れ線を示す図である 。
【図１１】図11は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例3の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１２】図12は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例4の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１３】図13は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例4の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１４】図14は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例3の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１５】図15は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例3の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１６】図16は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例4の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１７】図17は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例4の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００３２】
互いに衝突しない限り、本発明の実施例及び実施例に記載の特徴を互いに組み合わせることができる。以下、図面及び具体的な実施例を結合して本発明を更に詳しく説明する。
【００３３】
背景技術に説明されたように、従来技術においては、酸化ニッケル導電性薄膜の表面の仕事関数が低くため、OLED素子およびQLED素子の要件を満たすことができない。従って、この問題を解決するために、本出願における典型的な実施形態において、酸化ニッケル薄膜が提供され、該酸化ニッケル薄膜は、酸化ニッケル膜層および電子吸引基を備える有機分子を含み、該有機分子が酸化ニッケル膜層の表面に結合されている。解明のために、本出願においては、酸化ニッケルは、特にNiOを意味するわけでなく、すなわち、特にニッケル原子と酸素原子のモル比は、1：1という意味するわけでない、様々なモル比で構成された酸化ニッケルであってもよい。本出願においては、酸化ニッケルは、酸化ニッケルナノクリスタルを指す。
【００３４】
本出願に提供する酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケル原子が安定的に結合されていることが推定され、また、電子吸引基を備える有機分子が存在する結果として、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、

素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。電子吸引基を備える有機分子は、薄膜製造方法によって、一部分の有機分子が酸化ニッケル膜層の内部に入ることが可能である。

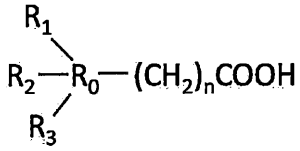
【００３５】

本出願の好ましい実施例においては、上記有機分子は、下記構造式を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pが酸化ニッケル膜層に結合され、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であり。

【００３６】

上記有機分子は、下記構造式を備えることがより好ましい：

【化７】



ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、R_1、R_2およびR3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して酸化ニッケル膜層に結合されている。

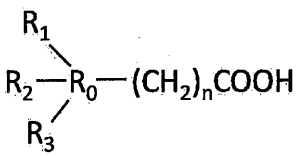
【００３７】

または前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００３８】

好ましい前記有機分子は、下記構造式（III）を備える：

【化８】

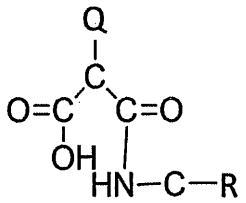


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、R_1、R_2およびR3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式（III）のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００３９】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

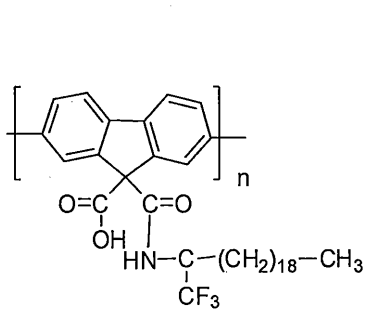
【化９】



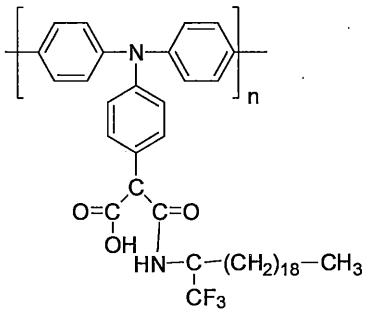
ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。Qは、化学的にC原子と結合する基である。

具体的に、構造式（II）は、下記の化学構造であってもよい：

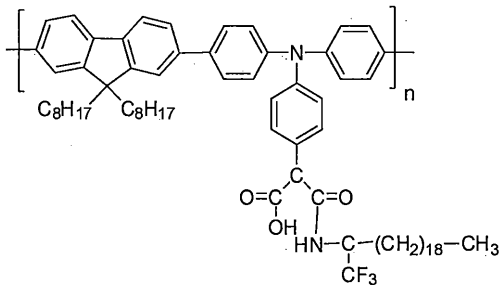
【化１０】



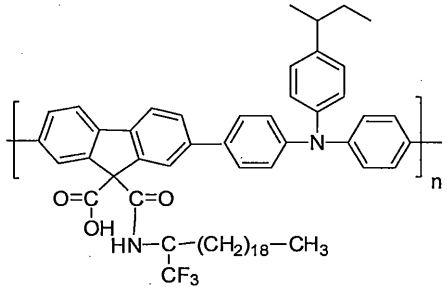
、または



、または



、または



nは、1以上の整数であり、n=5000～500万であることが好ましい、そのうち、CF_3は、電子吸引基である。上記の各構造式のCF_3の位置および数を変えることによって好適な有機分子を得てもよいが、たとえば、CF_3がアルキル基の水素原子を置換する、また、上記の構造式のアルキル基の数を変えることによって好適な有機分子を得てもよい。

【００４０】

有機分子を、上記物質から選ぶと、酸化ニッケル薄膜の仕事関数が高められ、正孔注入障壁が減少され、正孔注入効率が高められることが可能である。

【００４１】

本出願における別の典型的な実施例においては、機能性材料が提供され、該機能性材料は、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、かつ、有機分子が酸化ニッケルに結合されている。

【００４２】

本発明は、上記の機能性材料が酸化ニッケルと電子吸引基を備える有機分子を有し、分析によって、該有機分子のアニオン（アニオンがＰ基由来で、たとえばCOOH）と酸化ニッケル膜層のニッケルが安定的に結合されていることが推定され、また、該酸化ニッケル薄膜に電子吸引基を備えする有機分子が結合されて、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニ

ッケル電界を設けることに等しい、このため、機能性材料が利用されるとき、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

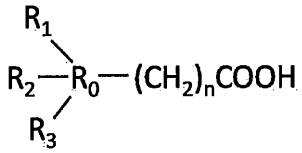
【００４３】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、アミド基におけるO原子がアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基のR_0に結合されており、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であり。

【００４４】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化１１】



ここで、R_0は、C原子であってもよいし、フェニル基であってもよい。R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００４５】

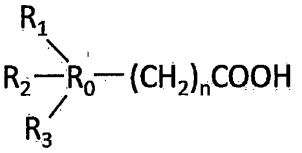
または前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、そのうち、アミド基におけるO原子がアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基のR_0に結合されており、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００４６】

前記有機分子は、下記構造式（III）を備えるが好ましい：

【化１２】



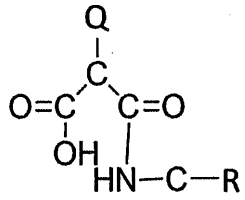
ここで、R_0は、C原子であってもよいし、フェニル基であってもよい。R_1、R_2およびR_3

は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００４７】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化１３】

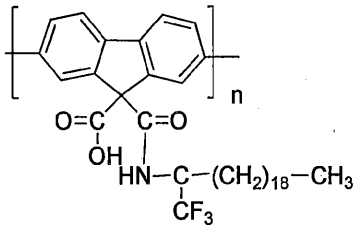


ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。ここで、COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

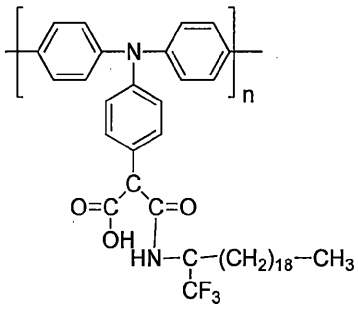
【００４８】

具体的に、構造式（II）は、下記の化学構造であってもよい：

【化１４】

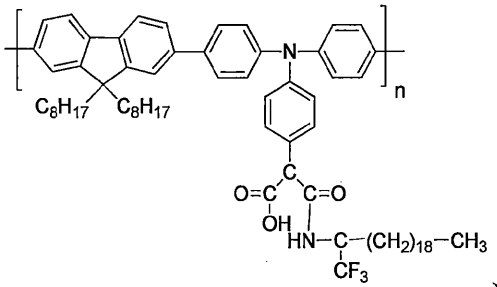


化合物（１）

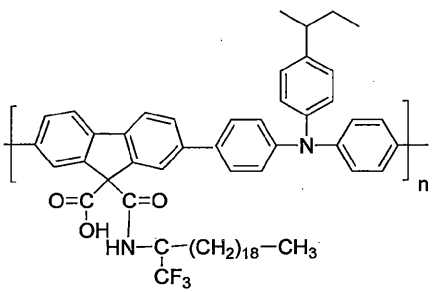


、または化合物（２）、

または



化合物（３）



、または化合物（４）

nは、1以上の整数である。

【００４９】
酸化ニッケル薄膜の有機分子は、上記各構造式を満たす混合物であってもよいし、単一化合物であってもよい。
【００５０】
本出願さらなる典型的な実施例においては、上記の酸化ニッケル薄膜の製造方法が提供され、該製造方法は、酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設け、1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、酸化ニッケル膜層の表面に有機分子が設けられている工程と、さらに、窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられた酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含む前記酸化ニッケル薄膜に製造する。
【００５１】
酸化ニッケル前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層に形成し、続いて、酸化ニッケル膜層に電子吸引基を備える有機分子を設け、前記有機分子が溶媒（たとえば、メタノール、エタノール、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、またはアセトン、または混合物溶媒、溶解性に応じて選ばれ）に溶解される、有機分子溶液に調製し、前記有機分子溶液を、液浸、スピンコート、インクジェット、スリットコートなどにより酸化ニッケル膜層に設けてもよい。さらに、2回目アニール処理を実施することによって有機分子のアニオンと酸化ニッケル表面のニッケル原子を反応させ、最終に、電子吸引基は、アニオンとニッケルの共有結合の作用によって酸化ニッケル膜層の表面に固定され、さらに、上記酸化ニッケル薄膜状の機能性材料が製造される。製造された薄膜状の機能性材料は、薄膜状態が変化されても、元の特性をまた保持することができる。
【００５２】
酸化ニッケル膜層の厚さは、上記酸化ニッケルの前駆体利用量によって決定される。有機分子が酸化ニッケルの膜層の表面に設けられるため、酸化ニッケル膜層の面積に応じて有機分子の量を確定してもよい。ニッケル酸化膜層の厚さは、1nm～1000nmであってもよい。
【００５３】
上記酸化ニッケルの前駆体溶液は、主に酸化ニッケルの生成に用いるため、従来技術における酸化ニッケルの製造に用いる酸化ニッケルの前駆体溶液は、いずれも本出願に用いると考えることができる。上記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であることが好ましい、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることがより好ましい、そのうち、硝酸ニッケルとグリシンのモル比は、1：10～1：1である。そのうち、酸化ニッケルの前駆体溶液の中の硝酸ニッケルの濃度は特別ではないが、通常の厚さを有する酸化ニッケル膜層を製造するために、その濃度が0.05～0.1mol/Lであることが好ましい。または、酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であることが好ましい、水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることがより好ましい、そのうち、酢酸ニッケルとエタノールアミンとのモル比は、1：5～1：0.5である。
【００５４】
酸化ニッケルの前駆体を酸化ニッケルに十分に転換することを確保するには、1回目アニール処理の温度および実施時間がそれぞれ130～300℃、10～90minであることが好ましい。通常、アニール処理は、加熱保温段階と冷却段階を含むが、しかしながら、本出願においては、アニール処理の温度および処理時間は、それぞれ加熱後に到達した温度、加熱時間を意味する。
【００５５】
有機分子を酸化ニッケル膜層に快速的かつ安定的に結合させるために、2回目アニール処理の温度および実施時間は、それぞれ80～180℃、1～60minであることが好ましい。温度が低過ぎる場合、アニール処理時間を適切に延長してもよい。
【００５６】

酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設ける方法がさまざまあり、たとえば、コーティング、インクジェットインクジェット、印刷、液浸などが用いられるが、実施を容易にするため、コーティング、インクジェットまたは印刷により酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設けることが好ましい。上記実施形態は、大面積基板に適用されてもよいし、かつ、基板にダメージを与えることなく、工業化に非常に重要な役割を果たし、工業生産の達成を容易にできる。

【００５７】

酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、好ましいのは、上記製造方法は、さらに前記酸化ニッケル膜層に紫外線オゾン処理を実施するステップを含み、具体的に、酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施することによって、酸化ニッケル膜層の表面の上にヒドロキシルラジカルを生成し、従って、有機分子と化学結合を提供し、有機分子との結合力を強化する一方で、酸化ニッケル膜層を洗浄し、有機分子との結合力を高める。酸化ニッケル膜層に対する紫外線オゾン処理、酸化ニッケル膜層の表面の上にヒドロキシルラジカルを形成し、従って、当業者は、使用装置およびヒドロキシル基の数の条件に応じ、紫外線オゾン処理の条件を選ぶことができる、紫外線オゾン処理の時間と紫外線照射パワーは、それぞれ5～60min、50～250Wであることが好ましい。上記条件の下で紫外線オゾン処理を実施すると、比較的短い時間で理想的な結果を得ることができる。

【００５８】

本出願さらなる典型的な実施形態においては、別の上記の酸化ニッケル薄膜の製造方法が提供され、下記を含む：予め製造された（従来技術であってもよい）酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、続いて、前記酸化ニッケルの膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、さらに、窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられた酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施し、前記酸化ニッケル薄膜に製造する工程。予め製造された酸化ニッケル溶液の中の酸化ニッケルは、表面リガンド（リガンドはC_2～C_{30}の脂肪酸根であってもよい）を備えるため、また有機分子とニッケル原子との化学結合を促進するため、酸化ニッケルの表面リガンドを除去し、ニッケル原子を露出させるには、当業者は、紫外線オゾン処理の条件を選択できる、好ましいのは、紫外線オゾン処理の時間と紫外線照射パワーは、それぞれ5～60min、50～250Wであることが好ましい。上記要件において紫外線オゾン処理を実施すると、比較的短い時間で理想的な結果を得ることができる。酸化ニッケルの溶液をキャリアー上に設ける方法がさまざまであり、たとえば、コーティング、インクジェット、印刷、液浸などが用いられるが、実施を容易にするため、コーティング、インクジェットまたは印刷により酸化ニッケルをキャリアー上に設けることが好ましい。非結合した有機分子をさらに除去するには、有機分子を溶解可能な洗浄溶媒で2回目アニール処理された酸化ニッケル薄膜を洗浄してもよい。

【００５９】

本出願さらなる典型的な実施形態においては、正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法が提供され、前記第1導電層は基板上に設けられている工程と、第1導電層が設けられた基板をキャリアーとして用いる、続いて、第1導電層に上記の製造方法によって前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する工程を含む。

【００６０】

さらに、第1導電層が設けられた基板をキャリアーとし、さらに、酸化ニッケル薄膜を製造する方法によってキャリアー上に酸化ニッケル薄膜を製造すると、簡単に第1導電層、基板と酸化ニッケル薄膜を備える薄膜構造体に形成することができる。該構造体は、単光子光源、太陽電池、エレクトロルミネセント照明、および表示装置などに用いてもよい。

【００６１】

本出願における酸化ニッケル薄膜の製造方法の条件が厳しくないため、上記製造方法に

用いる基板材料としては、従来技術の通常に用いる基板が用いられる。たとえば、ガラス、ポリマー、金属、合金材料、および前記多種の材料からなる複合材料の1種または複数種が用いられる。同じく、上記第1導電層用いる材料としては、従来技術における通常に用いられる導電性酸化薄膜であってもよく、ITO薄膜が好ましい。

【００６２】

本出願においては、さらに、基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子が提供され、該正孔注入層が上記の酸化ニッケル薄膜であり、酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が第1導電層に接触され、電子吸引基を備える有機分子が酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられている。正孔注入層と発光層との間に、たとえば、正孔輸送層、正孔阻止層などのほかの機能層があってもよい。発光層と第2導電層との間に、たとえば、電子阻止層、電子輸送層、電子注入層の1層または複数層などのほかの機能層があってもよい。

【００６３】

上記の説明とおり、高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をEL素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

【００６４】

上記エレクトロルミネセンス素子は、OLED素子であってもよいし、QLED素子であってもよい。すなわち、上記発光層は、量子ドット材料、有機蛍光材料および有機燐光材料からなる群からのいずれかの1種または複数種の組み合わせを含んでもよい。

【００６５】

従来技術においては、エレクトロルミネセンス素子がさまざま構造を備えであり、そのうちの1種を例にし、該エレクトロルミネセンス素子は、次の順に積層されたものを含む：基板、第1導電層、酸化ニッケル薄膜（正孔注入層）、正孔輸送層、正孔阻止層、発光層、電子阻止層、電子輸送層、電子注入層および第2導電層。

【００６６】

本発明の目的、技術的な解決手段及び利点をより明確にするために、下記に実施例、図面と併せて、本発明の実施形態についてさらに詳しく説明する。

【実施例】

【００６７】

実施例17と比較例2は、同じバッチの量子ドット材料を用い、実施例34、実施例35および比較例3～4は、同じ成分で、異なるバッチ量子ドット材料を用いる。

【００６８】

実施例1

S1：硝酸ニッケルとグリシンを、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、硝酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2：酸化ニッケル膜層に紫外線（紫外灯パワーが200Wで）オゾン処理を20min実施し、N2雰囲気のグローブボックスの中に、3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合薄膜上にコーティングする。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜に形成した。紫外光電子分光法（Ultraviolet photoelectron spectroscopy、以下UPSと略称する）で測定し、その結果を図1に示し、表面仕事関数は、5.5eVである。

【００６９】

実施例2

実施例2は、手順S3におけるアニール温度が140℃であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外光電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図3に示し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７０】

実施例3

実施例3は、手順S3におけるアニール温度が180℃、時間が2minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７１】

実施例4

実施例4は、手順S3におけるアニール温度が80℃、時間が60minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００７２】

実施例5

実施例5は、手順S3におけるアニール温度が200℃であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７３】

実施例6

実施例6は、手順S3におけるアニール温度が60℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００７４】

実施例7

実施例7は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロメチルフェニル酢酸であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００７５】

実施例8

実施例8は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロブチル酸であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００７６】

実施例9

実施例9は、手順S1におけるアニール温度が100℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７７】

実施例10

実施例10は、手順Ｓ１におけるアニール温度が300℃、時間が10minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７８】

実施例11

実施例11は、手順Ｓ１におけるアニール温度が80℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７９】

実施例12

実施例12は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：10のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８０】

実施例13

実施例13は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：1のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００８１】

実施例14

実施例14は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：12のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８２】

実施例15

実施例15は、手順S2におけるアニール時間が60min、紫外灯パワー50Wであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８３】

実施例16

実施例16は、手順S2におけるアニール時間が5min、紫外灯パワー250Wであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８４】

実施例17

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、該QLED素子は、基板10、陽極20、第1機能層30（解明のために、図4では、機能層30が2層に分割される目的は、ただ酸化ニッケル膜層の表面が電子吸引基を備える有機分子によって処理されることを説明することである。実際に分層処理を実施しない）、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、陰極70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、陽極は、実施例1におけるITO層であり、第1機能層30は、実施例1における酸化ニッケル薄膜であり、すなわち、実施例1における表面の修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、ZnOナノ粒子を用いる。Agを陰極として用いる。

【００８５】

比較例1

比較例1は、酸化ニッケル膜層に紫外線（紫外灯パワー200Wで）オゾン処理を20min実施した、S3手順はなしことを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図2に示し、その表面仕事関数は、5.0eVである。

【００８６】

比較例2

比較例2は、ITO表面に生成した酸化ニッケル薄膜のかわりに、第1機能層がPEDOT：PSS有機分子層である、ほかは実施例17の手順、材料、器械と同様でした。PEDOT：PSS有機分子表面仕事関数は、5.0eVである。

【００８７】

PHOTO RESEARCH社製のPR670分光光度/比色/放射線測定器を用い、2mA/cm^2の電流密度の

条件下、実施例17と比較例2に対して、作動電圧とともに変化する量子ドットのエレクトロルミネセンス素子 EQE（外部量子効率）及び輝度を測定し、その結果を図5と図6に示す。

【００８８】

図1～3の比較から分かるように、本出願の方法を用いて酸化ニッケル薄膜を製造すると、表面の仕事関数が高められ、さらに、QLED素子のEQE、輝度が高められた（図5及び図6に示す結果に合致した）。

【００８９】

実施例18

S1：硝酸ニッケルとグリシンを、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、硝酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2： 3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合膜上にコーティングする。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃アニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法（Ultraviolet photoelectron spectroscopy、以下UPSと略称する）で測定し、その結果を図7に示し、表面仕事関数は、5.４eVである。

【００９０】

実施例19

実施例19は、手順S3におけるアニール温度が140℃であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図9に示す、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.5eVである。

【００９１】

実施例20

実施例20は、手順S3におけるアニール温度が180℃、時間が2minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【００９２】

実施例21

実施例２１は、手順S3におけるアニール温度が80℃、時間が60minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９３】

実施例22

実施例２２は、手順S3におけるアニール温度が200℃であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【００９４】

実施例23

実施例23は、手順S3におけるアニール温度が60℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９５】

実施例24

実施例24は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロメチルフェニル酢酸であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本

実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９６】

実施例25

実施例25は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロブチル酸であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.2eVである。

【００９７】

実施例26

実施例26は、手順Ｓ１のアニール温度が100℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９８】

実施例27

実施例27は、手順S1のアニール温度が300℃、時間が10minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９９】

実施例28

実施例28は、手順Ｓ１のアニール温度が80℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【０１００】

実施例29

実施例29は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：10のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【０１０１】

実施例30

実施例30は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：1のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【０１０２】

実施例31

実施例31は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：12のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【０１０３】

実施例32

S1：酢酸ニッケルとエタノールアミンのエタノール溶液（またはエタノールアミンのメトキシエタノール溶液）を、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、酢酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2： 3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合膜にコーティングする。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min

実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法で測定し、本実施例ITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【０１０４】

実施例33

1）1mmolのステアリン酸ニッケル、0.2mmolの保護リガンドステアリン酸リチウム（5:1のモル比）、6mmolのオクタデカノール及び10mlの1-オクタデセンを50mlの反応フラスコに加え、不活性保護雰囲気において、50℃まで磁気攪拌し、さらに、反応系を30 min真空操作にする。

2）不活性雰囲気において温度を180℃に、200min保温し、反応液を室温まで冷却し、さらに、遠心分離精製処理を行うと、コロイド状NiOナノ結晶を得る。

3）上記のコロイド状NiOナノ結晶をオクタンに溶解すると、酸化ニッケル溶液に調製する。

【０１０５】

上記調製された100g/Lの酸化ニッケル溶液をITO基板にコーティングし、紫外線（50 W）オゾン処理を60min実施する。上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、150℃でアニール処理を30 min実施し、続いて、その表面をエタノールで3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜に製造した、すなわち、表面が修飾されたITOの/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜に製造した。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.8eVである。

【０１０６】

実施例34

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は、実施例18におけるITO層で、第1機能層30が実施例18における酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層は、すなわち、実施例34における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１０７】

実施例35

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は、実施例１８におけるITO層で、第1機能層30が実施例３５における酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層は、すなわち、実施例３５における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１０８】

実施例36

S1：酢酸ニッケルとエタノールアミンのエタノール溶液（またはエタノールアミンのメトキシエタノール溶液）を、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、酢酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2： 3 mmol/L濃度の前記化合物（１）のトルエン溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合膜にコーティングする、その中、化合物（１）のn=500。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法で測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【０１０９】

比較例3

実施例18のように、手順S1と同様の手順、材料、器械実施した、手順Ｓ２とＳ３は実施しない。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図8に示し、その表面仕事関数は、4.8eVである。量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は実施例18におけるITO層で、第1機能層30が比較例3における上記酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層がすなわち比較例3における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１１０】

比較例4

比較例4は、ITO表面に生成した酸化ニッケル薄膜のかわりに、第1機能層がPEDOT：PSS有機分子層を設置する、ほかは実施例34と同様の手順、材料、器械で実施した。ITO/PEDOT：PSS有機分子の表面仕事関数は、5.0eVである。

【０１１１】

比較例5

実施例32のように、手順S1と同様の手順、材料、器械だけ実施した、手順Ｓ２とＳ３は実施しない。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その表面仕事関数は、4.9eVである。

【０１１２】

PHOTO RESEARCH社製のPR670分光光度/比色/放射線測定器を用い、2mA/cm^2の電流密度で実施例34、実施例35および比較例3、比較例4に対して、作動電圧とともに変化される量子ドットのエレクトロルミネセンス素子 EQE（外部量子効率）及び輝度を測定し、その結果を図10～図17に示す。

【０１１３】

図7～9の比較から分かるように、本出願の方法を用いて酸化ニッケル薄膜を製造すると、表面の仕事関数が高められ、さらに、QLED素子のEQE、輝度が高められた（図10～図17に示す結果に合致した）。

【０１１４】

上記の説明からわかるように、本発明の上記実施例によれば、下記の技術的な効果が得られた：

本出願において提供される酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子が設けられており、前記有機分子のアニオンが酸化ニッケル薄膜の表面のニッケル原子と安定的に結合されている、酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケルが安定的に結合されていることが推定され、また、該酸化ニッケル薄膜に電子吸引基を備えする有機分子が結合されて、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高めら

れ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

【０１１５】

本発明は、前記で記述され、図面で図示した特定の構成に限定されず、その範囲を離脱しない状況で、様々な修正や変更を実施してもよい。本発明の範囲は、添付される特許請求の範囲のみにより限定される。

【図１】

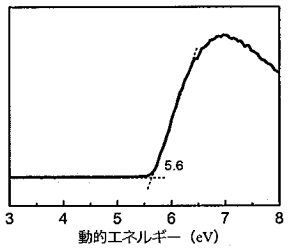


図１

【図２】

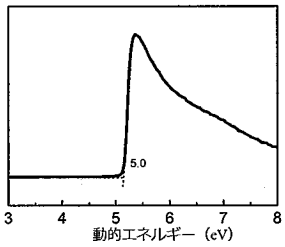


図２

【図３】

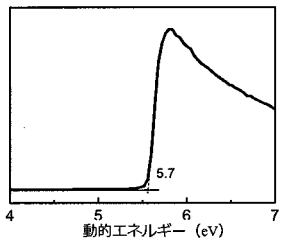


図３

【図４】

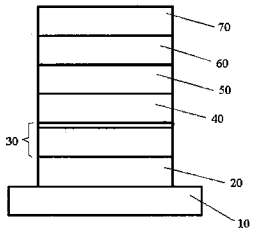


図４

【図５】

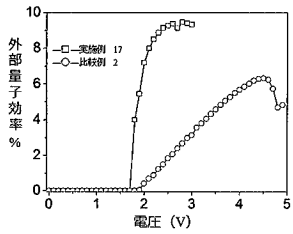


図５

【図６】

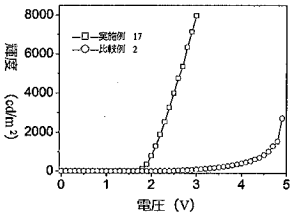


図６

【図７】

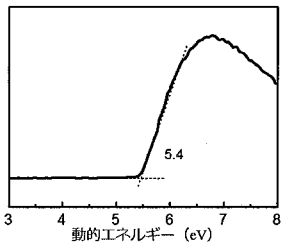


図７

【図８】

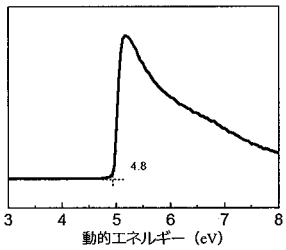


図８

【図９】

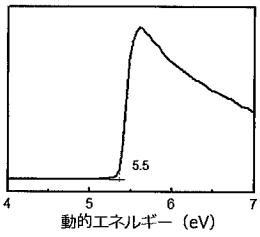


図９

【図１０】

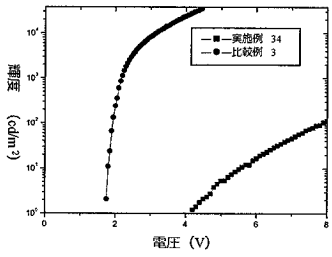


図１０

【図１１】

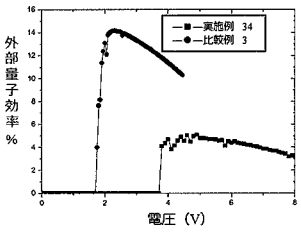


図１１

【図１２】

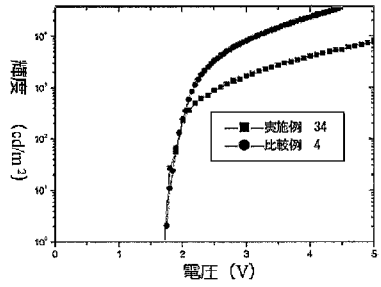


図１２

【図１３】

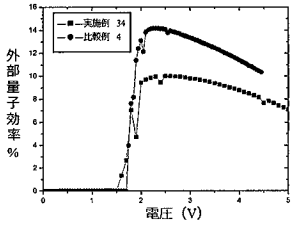


図 13

【図１４】

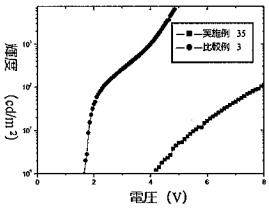


図 14

【図１５】

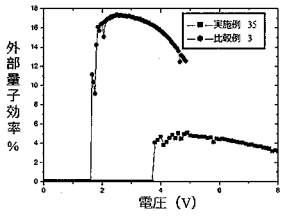


図 15

【図１６】

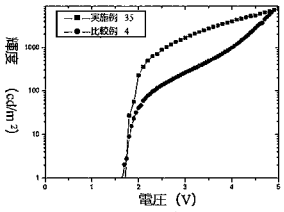


図 16

【図１７】

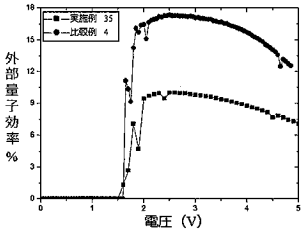
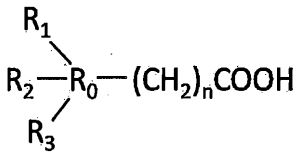


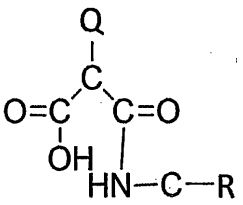
図 17

【手続補正書】
【提出日】平成31年1月7日(2019.1.7)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光電素子の分野に関し、具体的に、酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
インジウムスズ酸化物（Indium tin oxide、以下ITOと略称する）透明導電膜は、優れた導電性、光透過率が＞90%の特性を備えるため、有機エレクトロルミネセンス素子（Organic Light-Emitting Diode、以下OLEDと略称する）、量子ドットエレクトロルミネセンス素子（Quantum Dot Light-Emitting Diode、以下QLEDと略称する）、有機太陽電池（Organic Photovoltaic、OPVと略称する）などの光電素子の電極として広く用いられ、さらに、光透過窓とも用いられる。
【０００３】
従来、ITO表面の仕事関数は、4.5 eV～4.8 eVであり、ほとんどのOLEDの有機機能層の最高電子占有軌道（Highest Occupied Molecular Orbital、以下HOMOと略称する）よりも低いため、ITOは陽極として正孔を注入するときに、比較的高い障壁を克服する必要があり、さらに、OLED素子に比較的高い作動電圧を施される必要があることになり、また、正孔注入効率が優れないため、したがって、素子の発光強度、発光効率が低くなり、素子の安定性が良くなくなる。従来のOLED素子の実際の作製技術において、効果的な正孔の注入を向上するために、通常、たとえば、機能層のHOMOエネルギー準位とITOの表面仕事関数を合致するポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート（PEDOT：PSS ）のような正孔注入層をITOフイルム上に設けられる。しかしながら、該方法には、PEDOT：PSSは、酸性物質であり、長い使用期間にわたって、ITOフイルムを侵食し、素子の発光効率と寿命が低下されるという欠点を有する。
【０００４】
酸化ニッケルは、P型半導体材料であり、その結晶格子にNi^{2+}空孔が有するため、正孔伝導の特性を示す。公報番号CN 103840047Aである中国特許出願において、ITO表面に1層の酸化ニッケルコロイド薄膜を製造する方法が提供され、さらに、この薄膜を正孔輸送層としてOLED素子を組み立てる、このOLEDは同じ構造のPEDOT：PSSを正孔輸送層とする素子の性能よりも優れる。
【０００５】
しかしながら、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数値が普通のITOの表面仕事関数よりも高く、約5.0eV程度であるが、ほとんどの有機正孔輸送材料、特にOLED素子およびQLED素子に適する正孔輸送材料のHOMOエネルギー準位に比べて、まだ差があり、薄膜の正孔注入の改善効果に限りがある。したがって、どのように酸化ニッケル導電性薄膜の表面仕事関数を高め、OLED素子とQLED素子に適用することが早急に解決する問題である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】中国特許出願CN 103840047A
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】

【０００７】
本発明は、酸化ニッケル薄膜及びその製造方法、機能性材料、薄膜構造体の作製方法およびエレクトロルミネセンス素子を提供し、従来技術における酸化ニッケル導電性薄膜の表面の仕事関数がOLED素子およびQLED素子の要件を満たすことができない問題を解決することをおもな目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記の課題を解決するため、本発明の実施例に係る第1の様態によれば、酸化ニッケル薄膜を提供し、該酸化ニッケル薄膜であって、酸化ニッケル膜層と、電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケル膜層の表面に結合されている。
【０００９】
さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：
$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、
Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり、
R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。
【００１０】
さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：
【化１】



ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、
R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。
【００１１】
さらに、前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：
【化２】



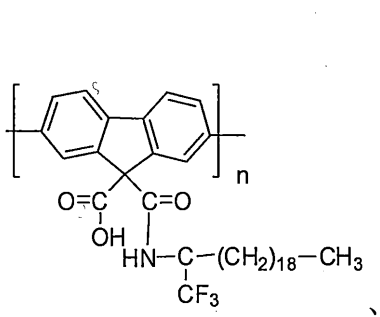
ここで、Qは、任意の基であり、
Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれ

る少なくとも１種である。

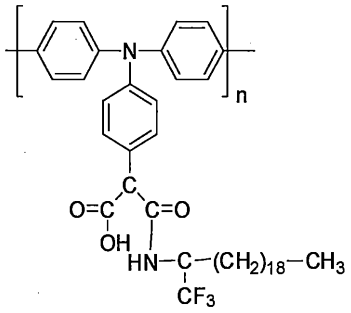
【００１２】

さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：

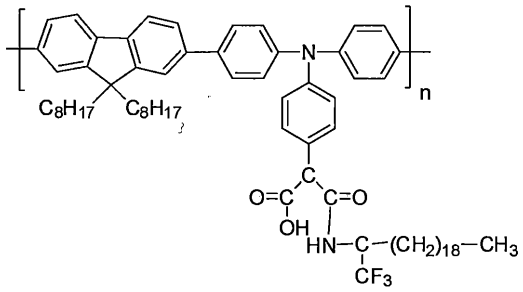
【化３】



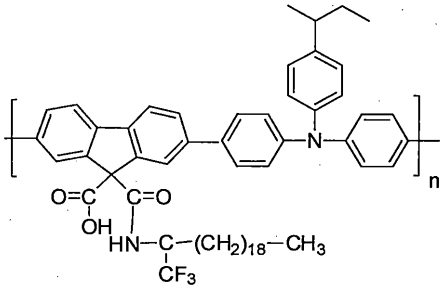
、または



、



または



、または

nは1以上の整数である。

【００１３】

本発明の実施例に係る第2の様態によれば、機能性材料を提供し、機能性材料であって、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケルに結合されている。

【００１４】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、

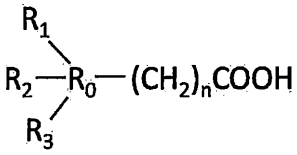
Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり、

R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００１５】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化４】



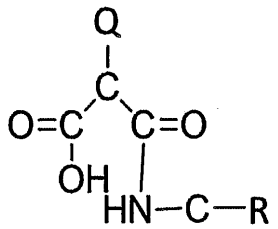
ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、

R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されている。

【００１６】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化５】

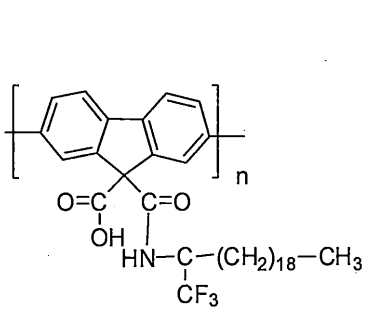


ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ、前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基らなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、前記構造式COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されている。

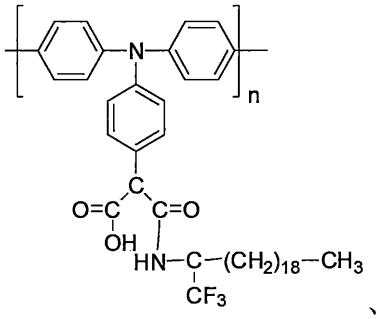
【００１７】

さらに、前記有機分子は、下記構造式を備える：

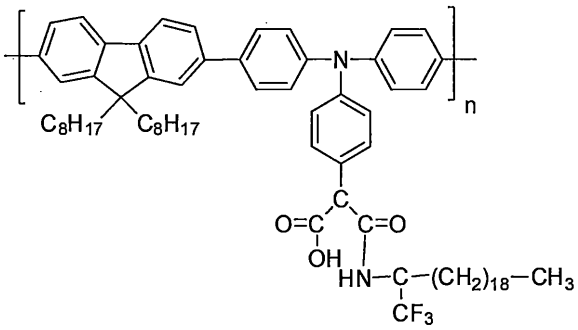
【化６】



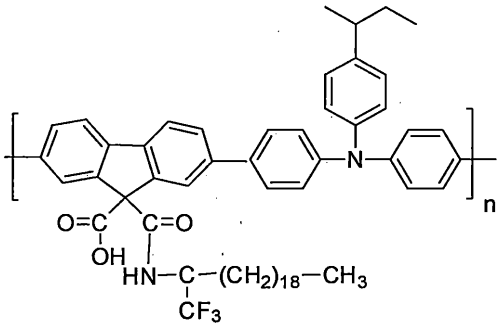
、または



、



または 、



または

nは、1以上の整数である。

【００１８】

本発明の実施例に係る第3の様態によれば、酸化ニッケル薄膜の製造方法を提供し、該方法は、

酸化ニッケルの前駆体溶液をキャリアー上に設け、さらに、前記前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

続いて、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含む。

【００１９】

さらに、前記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であり、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることが好ましい、前記硝酸ニッケルとグリシンとのモル比は1：10～1：1である、あるいは、

前記酸化ニッケル前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であり、前記水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることも好ましい。

【００２０】

さらに、前記1回目アニール処理の温度は130～300℃、実施時間は10～90minである。

【００２１】

さらに、前記2回目アニール処理の温度は80～180℃、実施時間は1～60minである。

【００２２】

さらに、コーティング、インクジェットまたは印刷の方法で前記酸化ニッケルの前駆体溶液を前記キャリアー上に設ける工程を含む。

【００２３】

さらに、酸化ニッケル膜層の表面に、電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、

前記紫外線オゾン処理は、時間が5～60min、紫外線照射パワーが50～250Wであることが好ましい。

【００２４】

本発明の実施例に係る第3の様態によれば、酸化ニッケル薄膜の製造方法を提供し、該方法は、

予め製造された酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対してアニール処理を実施する工程と、を含む。

【００２５】

本発明の実施例に係る第4の様態によれば、薄膜構造体の作製方法を提供し、正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法であって、前記第1導電層が前記基板上に設けられている、

第1導電層が設けられた前記基板をキャリアーとする、

前記いずれかに記載の製造方法で前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する方法を含む。

【００２６】

本発明の実施例に係る第5の様態によれば、エレクトロルミネセンス素子を提供し、基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子であって、

前記いずれかに記載の酸化ニッケル薄膜であり、前記酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が前記第1導電層に接され、前記電子吸引基を備える有機分子が前記酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられている。

【００２７】

本発明は、酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケル原子が安定的に結合されていることが推定され、また、電子吸引基を備える有機分子が存在する結果として、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

【００２８】

本出願の一部を構成する明細書の図面は、本発明をさらに説明するために用いられ、本発明の概略性実施例及び説明が本発明を解釈するために用いられ、本発明に過度の限定を構成するわけではない。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】図1は、実施例1のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。

【図２】図2は、比較例1のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。

【図３】図3は、実施例2のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図で

ある。
【図４】図4は、実施例17、34および35の量子ドットエレクトロルミネセンス素子の構造を示す概略図である。
【図５】図5は、作動電圧とともに変化する実施例17および比較例2の素子の外部量子効率（EQE）の折れ線を示す図である。
【図６】図6は、作動電圧とともに変化する実施例17および比較例2の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図７】図7は、実施例18のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図８】図8は、比較例3のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図９】図9は、実施例19のITO/酸化ニッケル薄膜のUPSエネルギースペクトルを示す図である。
【図１０】図10は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例3の素子の輝度の折れ線を示す図である 。
【図１１】図11は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例3の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１２】図12は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例4の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１３】図13は、作動電圧とともに変化する実施例34および比較例4の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１４】図14は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例3の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１５】図15は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例3の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【図１６】図16は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例4の素子の輝度の折れ線を示す図である。
【図１７】図17は、作動電圧とともに変化する実施例35および比較例4の素子の外部量子効率（EQE）折れ線を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００３０】
互いに衝突しない限り、本発明の実施例及び実施例に記載の特徴を互いに組み合わせることができる。以下、図面及び具体的な実施例を結合して本発明を更に詳しく説明する。
【００３１】
背景技術に説明されたように、従来技術においては、酸化ニッケル導電性薄膜の表面の仕事関数が低くため、OLED素子およびQLED素子の要件を満たすことができない。従って、この問題を解決するために、本出願における典型的な実施形態において、酸化ニッケル薄膜が提供され、該酸化ニッケル薄膜は、酸化ニッケル膜層および電子吸引基を備える有機分子を含み、該有機分子が酸化ニッケル膜層の表面に結合されている。解明のために、本出願においては、酸化ニッケルは、特にNiOを意味するわけでなく、すなわち、特にニッケル原子と酸素原子のモル比は、1：1という意味するわけでない、様々なモル比で構成された酸化ニッケルであってもよい。本出願においては、酸化ニッケルは、酸化ニッケルナノクリスタルを指す。
【００３２】
本出願に提供する酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケル原子が安定的に結合されていることが推定され、また、電子吸引基を備える有機分子が存在する結果として、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、

素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。電子吸引基を備える有機分子は、薄膜製造方法によって、一部分の有機分子が酸化ニッケル膜層の内部に入ることが可能である。

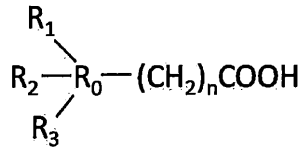
【００３３】

本出願の好ましい実施例においては、上記有機分子は、下記構造式を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pが酸化ニッケル膜層に結合され、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であり。

【００３４】

上記有機分子は、下記構造式を備えることがより好ましい：

【化７】



ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、R_1、R_2およびR3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して酸化ニッケル膜層に結合されている。

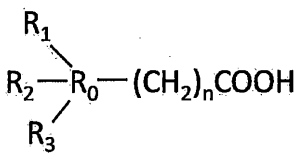
【００３５】

または前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００３６】

好ましい前記有機分子は、下記構造式（III）を備える：

【化８】

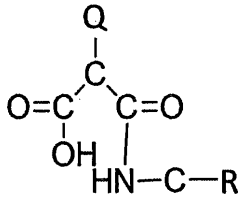


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり、R_1、R_2およびR3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式（III）のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００３７】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

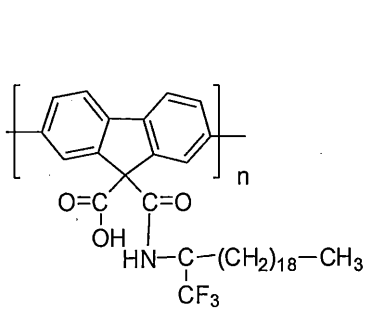
【化９】



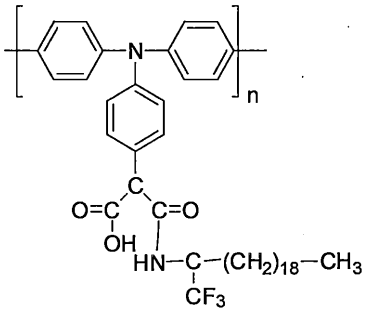
ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。Qは、化学的にC原子と結合する基である。

具体的に、構造式（II）は、下記の化学構造であってもよい：

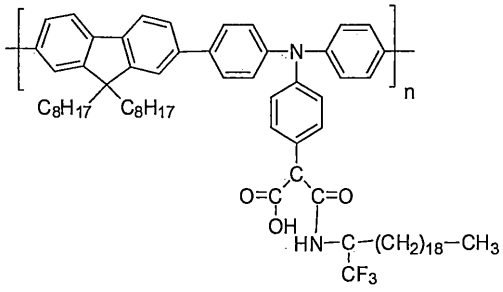
【化１０】



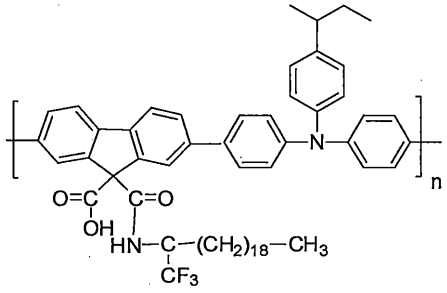
、または



、または



、または



nは、1以上の整数であり、n=5000～500万であることが好ましい、そのうち、CF_3は、電子吸引基である。上記の各構造式のCF_3の位置および数を変えることによって好適な有機分子を得てもよいが、たとえば、CF_3がアルキル基の水素原子を置換する、また、上記の構造式のアルキル基の数を変えることによって好適な有機分子を得てもよい。

【００３８】

有機分子を、上記物質から選ぶと、酸化ニッケル薄膜の仕事関数が高められ、正孔注入障壁が減少され、正孔注入効率が高められることが可能である。

【００３９】

本出願における別の典型的な実施例においては、機能性材料が提供され、該機能性材料は、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、かつ、有機分子が酸化ニッケルに結合されている。

【００４０】

本発明は、上記の機能性材料が酸化ニッケルと電子吸引基を備える有機分子を有し、分析によって、該有機分子のアニオン（アニオンがＰ基由来で、たとえばCOOH）と酸化ニッケル膜層のニッケルが安定的に結合されていることが推定され、また、該酸化ニッケル薄膜に電子吸引基を備えする有機分子が結合されて、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニ

ッケル電界を設けることに等しい、このため、機能性材料が利用されるとき、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

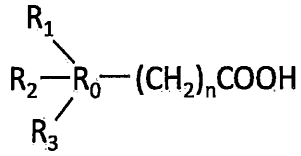
【００４１】

さらに、前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、アミド基におけるO原子がアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基のR_0に結合されており、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であり。

【００４２】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化１１】



ここで、R_0は、C原子であってもよいし、フェニル基であってもよい。R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００４３】

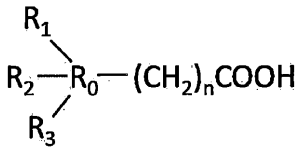
または前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい、Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、そのうち、アミド基におけるO原子がアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基のR_0に結合されており、R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基である。

【００４４】

前記有機分子は、下記構造式（III）を備えるが好ましい：

【化１２】



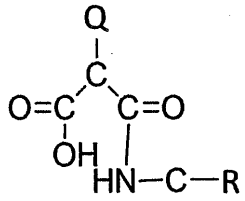
ここで、R_0は、C原子であってもよいし、フェニル基であってもよい。R_1、R_2およびR_3

は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記構造式のCOOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

【００４５】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化１３】

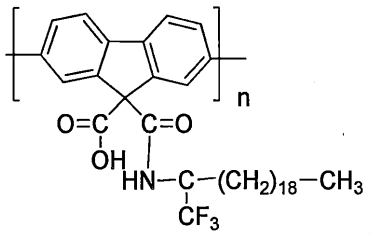


ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。ここで、COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されている。

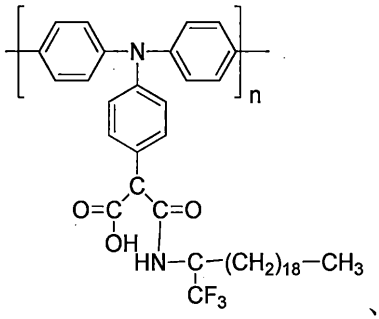
【００４６】

具体的に、構造式（II）は、下記の化学構造であってもよい：

【化１４】

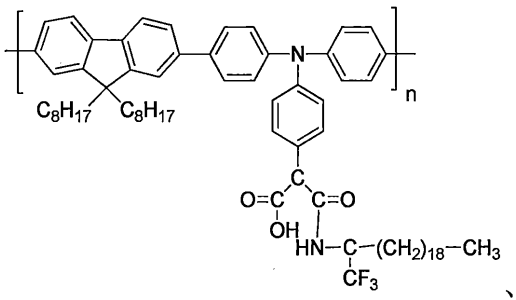


化合物（１）



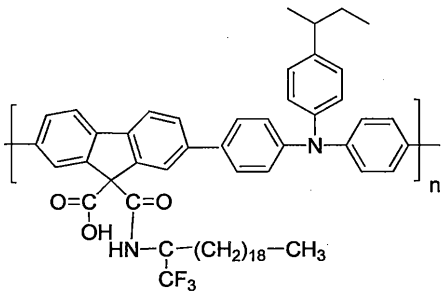
、または化合物（２）、

または



化合物（３）

、または化合物（４）



nは、1以上の整数である。

【００４７】
酸化ニッケル薄膜の有機分子は、上記各構造式を満たす混合物であってもよいし、単一化合物であってもよい。
【００４８】
本出願さらなる典型的な実施例においては、上記の酸化ニッケル薄膜の製造方法が提供され、該製造方法は、酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設け、1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、酸化ニッケル膜層の表面に有機分子が設けられている工程と、さらに、窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられた酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含む前記酸化ニッケル薄膜に製造する。
【００４９】
酸化ニッケル前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層に形成し、続いて、酸化ニッケル膜層に電子吸引基を備える有機分子を設け、前記有機分子が溶媒（たとえば、メタノール、エタノール、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、またはアセトン、または混合物溶媒、溶解性に応じて選ばれ）に溶解される、有機分子溶液に調製し、前記有機分子溶液を、液浸、スピンコート、インクジェット、スリットコートなどにより酸化ニッケル膜層に設けてもよい。さらに、2回目アニール処理を実施することによって有機分子のアニオンと酸化ニッケル表面のニッケル原子を反応させ、最終に、電子吸引基は、アニオンとニッケルの共有結合の作用によって酸化ニッケル膜層の表面に固定され、さらに、上記酸化ニッケル薄膜状の機能性材料が製造される。製造された薄膜状の機能性材料は、薄膜状態が変化されても、元の特性をまた保持することができる。
【００５０】
酸化ニッケル膜層の厚さは、上記酸化ニッケルの前駆体利用量によって決定される。有機分子が酸化ニッケルの膜層の表面に設けられるため、酸化ニッケル膜層の面積に応じて有機分子の量を確定してもよい。ニッケル酸化膜層の厚さは、1nm～1000nmであってもよい。
【００５１】
上記酸化ニッケルの前駆体溶液は、主に酸化ニッケルの生成に用いるため、従来技術における酸化ニッケルの製造に用いる酸化ニッケルの前駆体溶液は、いずれも本出願に用いると考えることができる。上記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であることが好ましい、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることがより好ましい、そのうち、硝酸ニッケルとグリシンのモル比は、1：10～1：1である。そのうち、酸化ニッケルの前駆体溶液の中の硝酸ニッケルの濃度は特別ではないが、通常の厚さを有する酸化ニッケル膜層を製造するために、その濃度が0.05～0.1mol/Lであることが好ましい。または、酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であることが好ましい、水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることがより好ましい、そのうち、酢酸ニッケルとエタノールアミンとのモル比は、1：5～1：0.5である。
【００５２】
酸化ニッケルの前駆体を酸化ニッケルに十分に転換することを確保するには、1回目アニール処理の温度および実施時間がそれぞれ130～300℃、10～90minであることが好ましい。通常、アニール処理は、加熱保温段階と冷却段階を含むが、しかしながら、本出願においては、アニール処理の温度および処理時間は、それぞれ加熱後に到達した温度、加熱時間を意味する。
【００５３】
有機分子を酸化ニッケル膜層に快速的かつ安定的に結合させるために、2回目アニール処理の温度および実施時間は、それぞれ80～180℃、1～60minであることが好ましい。温度が低過ぎる場合、アニール処理時間を適切に延長してもよい。
【００５４】

酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設ける方法がさまざまあり、たとえば、コーティング、インクジェットインクジェット、印刷、液浸などが用いられるが、実施を容易にするため、コーティング、インクジェットまたは印刷により酸化ニッケル前駆体溶液をキャリアー上に設けることが好ましい。上記実施形態は、大面積基板に適用されてもよいし、かつ、基板にダメージを与えることなく、工業化に非常に重要な役割を果たし、工業生産の達成を容易にできる。

【００５５】

酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、好ましいのは、上記製造方法は、さらに前記酸化ニッケル膜層に紫外線オゾン処理を実施するステップを含み、具体的に、酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施することによって、酸化ニッケル膜層の表面の上にヒドロキシルラジカルを生成し、従って、有機分子と化学結合を提供し、有機分子との結合力を強化する一方で、酸化ニッケル膜層を洗浄し、有機分子との結合力を高める。酸化ニッケル膜層に対する紫外線オゾン処理、酸化ニッケル膜層の表面の上にヒドロキシルラジカルを形成し、従って、当業者は、使用装置およびヒドロキシル基の数の条件に応じ、紫外線オゾン処理の条件を選ぶことができる、紫外線オゾン処理の時間と紫外線照射パワーは、それぞれ5～60min、50～250Wであることが好ましい。上記条件の下で紫外線オゾン処理を実施すると、比較的短い時間で理想的な結果を得ることができる。

【００５６】

本出願さらなる典型的な実施形態においては、別の上記の酸化ニッケル薄膜の製造方法が提供され、下記を含む：予め製造された（従来技術であってもよい）酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、続いて、前記酸化ニッケルの膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、さらに、窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられた酸化ニッケル膜層に対してアニール処理を実施し、前記酸化ニッケル薄膜に製造する工程。予め製造された酸化ニッケル溶液の中の酸化ニッケルは、表面リガンド（リガンドはC_2～C_{30}の脂肪酸根であってもよい）を備えるため、また有機分子とニッケル原子との化学結合を促進するため、酸化ニッケルの表面リガンドを除去し、ニッケル原子を露出させるには、当業者は、紫外線オゾン処理の条件を選択できる、好ましいのは、紫外線オゾン処理の時間と紫外線照射パワーは、それぞれ5～60min、50～250Wであることが好ましい。上記要件において紫外線オゾン処理を実施すると、比較的短い時間で理想的な結果を得ることができる。酸化ニッケルの溶液をキャリアー上に設ける方法がさまざまであり、たとえば、コーティング、インクジェット、印刷、液浸などが用いられるが、実施を容易にするため、コーティング、インクジェットまたは印刷により酸化ニッケルをキャリアー上に設けることが好ましい。非結合した有機分子をさらに除去するには、有機分子を溶解可能な洗浄溶媒でアニール処理された酸化ニッケル薄膜を洗浄してもよい。

【００５７】

本出願さらなる典型的な実施形態においては、正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法が提供され、前記第1導電層は基板上に設けられている工程と、第1導電層が設けられた基板をキャリアーとして用いる、続いて、第1導電層に上記の製造方法によって前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する工程を含む。

【００５８】

さらに、第1導電層が設けられた基板をキャリアーとし、さらに、酸化ニッケル薄膜を製造する方法によってキャリアー上に酸化ニッケル薄膜を製造すると、簡単に第1導電層、基板と酸化ニッケル薄膜を備える薄膜構造体に形成することができる。該構造体は、単光子光源、太陽電池、エレクトロルミネセント照明、および表示装置などに用いてもよい。

【００５９】

本出願における酸化ニッケル薄膜の製造方法の条件が厳しくないため、上記製造方法に用いる基板材料としては、従来技術の通常に用いる基板が用いられる。たとえば、ガラス

、ポリマー、金属、合金材料、および前記多種の材料からなる複合材料の1種または複数種が用いられる。同じく、上記第1導電層用いる材料としては、従来技術における通常に用いられる導電性酸化薄膜であってもよく、ITO薄膜が好ましい。

【００６０】

本出願においては、さらに、基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子が提供され、該正孔注入層が上記の酸化ニッケル薄膜であり、酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が第1導電層に接触され、電子吸引基を備える有機分子が酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられている。正孔注入層と発光層との間に、たとえば、正孔輸送層、正孔阻止層などのほかの機能層があってもよい。発光層と第2導電層との間に、たとえば、電子阻止層、電子輸送層、電子注入層の1層または複数層などのほかの機能層があってもよい。

【００６１】

上記の説明とおり、高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をEL素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の性能と安定性が高められる。

【００６２】

上記エレクトロルミネセンス素子は、OLED素子であってもよいし、QLED素子であってもよい。すなわち、上記発光層は、量子ドット材料、有機蛍光材料および有機燐光材料からなる群からのいずれかの1種または複数種の組み合わせを含んでもよい。

【００６３】

従来技術においては、エレクトロルミネセンス素子がさまざま構造を備えであり、そのうちの1種を例にし、該エレクトロルミネセンス素子は、次の順に積層されたものを含む：基板、第1導電層、酸化ニッケル薄膜（正孔注入層）、正孔輸送層、正孔阻止層、発光層、電子阻止層、電子輸送層、電子注入層および第2導電層。

【００６４】

本発明の目的、技術的な解決手段及び利点をより明確にするために、下記に実施例、図面と併せて、本発明の実施形態についてさらに詳しく説明する。

【実施例】

【００６５】

実施例17と比較例2は、同じバッチの量子ドット材料を用い、実施例34、実施例35および比較例3～4は、同じ成分で、異なるバッチ量子ドット材料を用いる。

【００６６】

実施例1

S1：硝酸ニッケルとグリシンを、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、硝酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2：酸化ニッケル膜層に紫外線（紫外灯パワーが200Wで）オゾン処理を20min実施し、N2雰囲気のグローブボックスの中に、3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合薄膜上にコーティングする。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜に形成した。紫外光電子分光法（Ultraviolet photoelectron spectroscopy、以下UPSと略称する）で測定し、その結果を図1に示し、表面仕事関数は、5.5eVである。

【００６７】

実施例2

実施例2は、手順S3におけるアニール温度が140℃であることを除いて、実施例1の手順

、材料、器械と同様でした。紫外光電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図3に示し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００６８】

実施例3

実施例3は、手順S3におけるアニール温度が180℃、時間が2minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００６９】

実施例4

実施例4は、手順S3におけるアニール温度が80℃、時間が60minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００７０】

実施例5

実施例5は、手順S3におけるアニール温度が200℃であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７１】

実施例6

実施例6は、手順S3におけるアニール温度が60℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００７２】

実施例7

実施例7は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロメチルフェニル酢酸であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００７３】

実施例8

実施例8は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロブチル酸であることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００７４】

実施例9

実施例9は、手順S1におけるアニール温度が100℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７５】

実施例10

実施例10は、手順Ｓ１におけるアニール温度が300℃、時間が10minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７６】

実施例11

実施例11は、手順Ｓ１におけるアニール温度が80℃、時間が90minであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７７】

実施例12

実施例12は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：10のモル比で水に溶解し

、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００７８】

実施例13

実施例13は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：1のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.7eVである。

【００７９】

実施例14

実施例14は、手順S1における硝酸ニッケルとグリシンを、1：12のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製するであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８０】

実施例15

実施例15は、手順S2におけるアニール時間が60min、紫外灯パワー50Wであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８１】

実施例16

実施例16は、手順S2におけるアニール時間が5min、紫外灯パワー250Wであることを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【００８２】

実施例17

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、該QLED素子は、基板10、陽極20、第1機能層30（解明のために、図4では、機能層30が2層に分割される目的は、ただ酸化ニッケル膜層の表面が電子吸引基を備える有機分子によって処理されることを説明することである。実際に分層処理を実施しない）、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、陰極70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、陽極は、実施例1におけるITO層であり、第1機能層30は、実施例1における酸化ニッケル薄膜であり、すなわち、実施例1における表面の修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、ZnOナノ粒子を用いる。Agを陰極として用いる。

【００８３】

比較例1

比較例1は、酸化ニッケル膜層に紫外線（紫外灯パワー200Wで）オゾン処理を20min実施した、S3手順はなしことを除いて、実施例1の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図2に示し、その表面仕事関数は、5.0eVである。

【００８４】

比較例2

比較例2は、ITO表面に生成した酸化ニッケル薄膜のかわりに、第1機能層がPEDOT：PSS有機分子層である、ほかは実施例17の手順、材料、器械と同様でした。PEDOT：PSS有機分子表面仕事関数は、5.0eVである。

【００８５】

PHOTO RESEARCH社製のPR670分光光度/比色/放射線測定器を用い、2mA/cm^2の電流密度の条件下、実施例17と比較例2に対して、作動電圧とともに変化する量子ドットのエレクト

ロルミネセンス素子 EQE（外部量子効率）及び輝度を測定し、その結果を図5と図6に示す。

【００８６】

図1～3の比較から分かるように、本出願の方法を用いて酸化ニッケル薄膜を製造すると、表面の仕事関数が高められ、さらに、QLED素子のEQE、輝度が高められた（図5及び図6に示す結果に合致した）。

【００８７】

実施例18

S1：硝酸ニッケルとグリシンを、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、硝酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2： 3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合膜上にコーティングする。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃アニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法（Ultraviolet photoelectron spectroscopy、以下UPSと略称する）で測定し、その結果を図7に示し、表面仕事関数は、5.４eVである。

【００８８】

実施例19

実施例19は、手順S3におけるアニール温度が140℃であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図9に示す、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.5eVである。

【００８９】

実施例20

実施例20は、手順S3におけるアニール温度が180℃、時間が2minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【００９０】

実施例21

実施例２１は、手順S3におけるアニール温度が80℃、時間が60minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９１】

実施例22

実施例２２は、手順S3におけるアニール温度が200℃であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。

【００９２】

実施例23

実施例23は、手順S3におけるアニール温度が60℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９３】

実施例24

実施例24は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロメチルフェニル酢酸であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【００９４】
実施例25
実施例25は、手順S2に利用した化合物がトリフルオロブチル酸であることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.2eVである。
【００９５】
実施例26
実施例26は、手順Ｓ１のアニール温度が100℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。
【００９６】
実施例27
実施例27は、手順S1のアニール温度が300℃、時間が10minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。
【００９７】
実施例28
実施例28は、手順Ｓ１のアニール温度が80℃、時間が90minであることを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。
【００９８】
実施例29
実施例29は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：10のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。
【００９９】
実施例30
実施例30は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：1のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.3eVである。
【０１００】
実施例31
実施例31は、手順Ｓ１の硝酸ニッケルとグリシンを、1：12のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製することを除いて、実施例18の手順、材料、器械と同様でした。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。
【０１０１】
実施例32
S1：酢酸ニッケルとエタノールアミンのエタノール溶液（またはエタノールアミンのメトキシエタノール溶液）を、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、酢酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。
S2： 3 mmol/L濃度のトリフルオロメチル安息香酸/エタノール溶液をスピンコート（回転数：2000rpm）によりITO/酸化ニッケル複合膜にコーティングする。
S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を

製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法で測定し、本実施例ITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.4eVである。

【０１０２】

実施例33

1）1mmolのステアリン酸ニッケル、0.2mmolの保護リガンドステアリン酸リチウム（5:1のモル比）、6mmolのオクタデカノール及び10mlの1-オクタデセンを50mlの反応フラスコに加え、不活性保護雰囲気において、50℃まで磁気攪拌し、さらに、反応系を30 min真空操作にする。

2）不活性雰囲気において温度を180℃に、200min保温し、反応液を室温まで冷却し、さらに、遠心分離精製処理を行うと、コロイド状NiOナノ結晶を得る。

3）上記のコロイド状NiOナノ結晶をオクタンに溶解すると、酸化ニッケル溶液に調製する。

【０１０３】

上記調製された100g/Lの酸化ニッケル溶液をITO基板にコーティングし、紫外線（50 W）オゾン処理を60min実施する。上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、150℃でアニール処理を30 min実施し、続いて、その表面をエタノールで3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜に製造した、すなわち、表面が修飾されたITOの/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜に製造した。紫外電子分光法で薄膜を測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.8eVである。

【０１０４】

実施例34

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は、実施例18におけるITO層で、第1機能層30が実施例18における酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層は、すなわち、実施例34における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１０５】

実施例35

量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は、実施例１８におけるITO層で、第1機能層30が実施例３５における酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層は、すなわち、実施例３５における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性薄膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１０６】

実施例36

S1：酢酸ニッケルとエタノールアミンのエタノール溶液（またはエタノールアミンのメトキシエタノール溶液）を、3：5のモル比で水に溶解し、酸化ニッケルの前駆体溶液を作製し、そのうち、酢酸ニッケルの濃度は、0.06mol/Lである。スピンコート（回転数：4000rpm）により酸化ニッケルの前駆体溶液をITO基板にコーティングし、空気の中に200℃において酸化ニッケル前駆体溶液に対してアニール処理を60min実施し、酸化ニッケル膜層を形成する。

S2： 3 mmol/L濃度の前記化合物（１）のトルエン溶液をスピンコート（回転数：2000r

pm）によりITO/酸化ニッケル複合膜にコーティングする、その中、化合物（１）のn=500。

S3：上記薄膜をグローブボックスの加熱パネルに配置し、120℃でアニール処理を30min実施し、さらに、エタノールでその表面を3回洗浄し、乾燥すると、酸化ニッケル薄膜を製造した、すなわち表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜に形成した。紫外光電子分光法で測定し、本実施例におけるITO/酸化ニッケルの表面仕事関数は、5.6eVである。

【０１０７】

比較例3

実施例18のように、手順S1と同様の手順、材料、器械実施した、手順Ｓ２とＳ３は実施しない。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その結果を図8に示し、その表面仕事関数は、4.8eVである。量子ドットのエレクトロルミネセンス素子（QLED）であって、その構造を図4に示し、前記QLED素子は、基板10、第1導電層20、第1機能層30、第2機能層40、発光層50、第3機能層60、第2導電層70を含む。そのうち、基板は、透明ガラス基板であり、第1導電層は実施例18におけるITO層で、第1機能層30が比較例3における上記酸化ニッケル膜であり、第1導電層 /第1機能層がすなわち比較例3における表面が修飾されたITO/酸化ニッケル複合透明導電性膜である。第2機能層は、poly-TPD（4-ブチル-N、N-ジフェニルアニリンホモポリマー）およびPVK（ポリエチレンカルバゾール）である。発光層50は、量子ドット発光材料を用いる。第3機能層は、$Zn_{90}Mg_{10}O$ナノ粒子を用いる。Agを第2導電層として用いる。

【０１０８】

比較例4

比較例4は、ITO表面に生成した酸化ニッケル薄膜のかわりに、第1機能層がPEDOT：PSS有機分子層を設置する、ほかは実施例34と同様の手順、材料、器械で実施した。ITO/PEDOT：PSS有機分子の表面仕事関数は、5.0eVである。

【０１０９】

比較例5

実施例32のように、手順S1と同様の手順、材料、器械だけ実施した、手順Ｓ２とＳ３は実施しない。紫外電子分光法で薄膜を測定し、その表面仕事関数は、4.9eVである。

【０１１０】

PHOTO RESEARCH社製のPR670分光光度/比色/放射線測定器を用い、2mA/cm^2の電流密度で実施例34、実施例35および比較例3、比較例4に対して、作動電圧とともに変化される量子ドットのエレクトロルミネセンス素子 EQE（外部量子効率）及び輝度を測定し、その結果を図10～図17に示す。

【０１１１】

図7～9の比較から分かるように、本出願の方法を用いて酸化ニッケル薄膜を製造すると、表面の仕事関数が高められ、さらに、QLED素子のEQE、輝度が高められた（図10～図17に示す結果に合致した）。

【０１１２】

上記の説明からわかるように、本発明の上記実施例によれば、下記の技術的な効果が得られた：

本出願において提供される酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子が設けられており、前記有機分子のアニオンが酸化ニッケル薄膜の表面のニッケル原子と安定的に結合されている、酸化ニッケル薄膜の表面に電子吸引基を備える有機分子を設け、分析によって、該有機分子のアニオンと酸化ニッケル膜層のニッケルが安定的に結合されていることが推定され、また、該酸化ニッケル薄膜に電子吸引基を備えする有機分子が結合されて、酸化ニッケルの表面にリバース酸化ニッケル電界を設けることに等しい、このため、酸化ニッケル薄膜の表面仕事関数が高められた。さらに、本出願である高表面仕事関数を備える酸化ニッケル薄膜をQLEDおよびOLED素子に用いるときに、正孔注入率が高められ、さらに、素子にダメージを与えるPEDOT：PSSの使用が避けられ、したがって、素子の

性能と安定性が高められる。

【０１１３】

本発明は、前記で記述され、図面で図示した特定の構成に限定されず、その範囲を離脱しない状況で、様々な修正や変更を実施してもよい。本発明の範囲は、添付される特許請求の範囲のみにより限定される。

【手続補正２】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化ニッケル薄膜であって、

酸化ニッケル膜層と、

電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケル膜層の表面に結合されていることを特徴とする酸化ニッケル薄膜。

【請求項２】

前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)_n\text{-}P$、

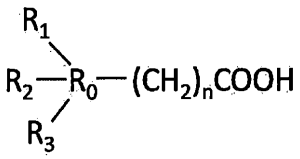
ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し、

nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基におけるO原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化ニッケル薄膜。

【請求項３】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化１】

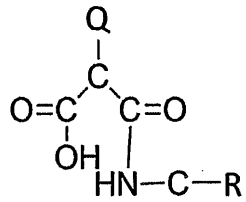


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり；R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF_3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケル膜層に結合されていることを特徴とする、請求項2または請求項3に記載の酸化ニッケル薄膜。

【請求項４】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化２】

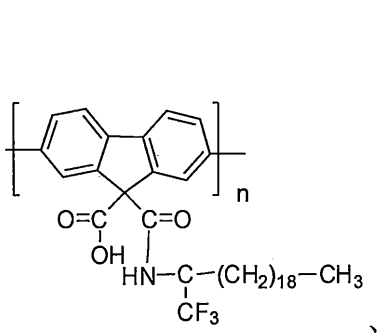


ここで、Qは、任意の基であり；Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする、請求項1に記載の酸化ニッケル薄膜。

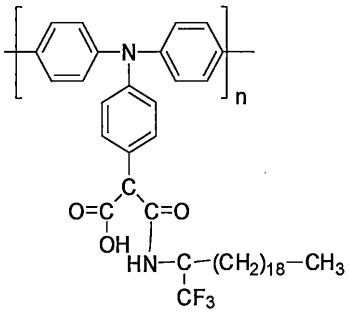
【請求項５】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

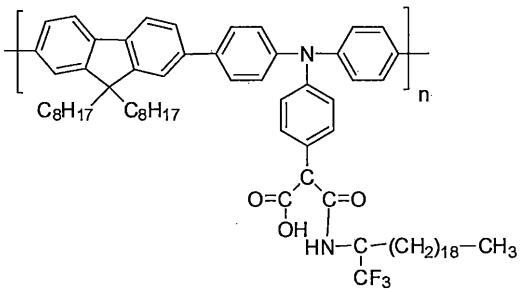
【化３】



、または

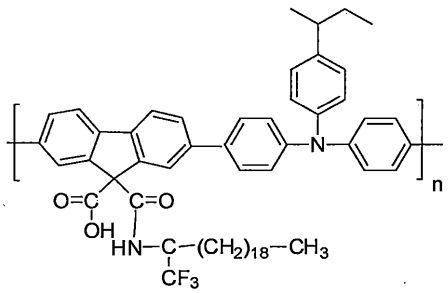


、



または

、または



nは1以上の整数であることを特徴とする、請求項5に記載の酸化ニッケル薄膜。

【請求項６】

機能性材料であって、酸化ニッケルおよび電子吸引基を備える有機分子を含み、前記有機分子が前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする機能性材料。

【請求項７】

前記有機分子は、下記構造式（I）を備える：

$R\text{-}R_0\text{-}(CH_2)n\text{-}P$、

ここで、Pは、カルボキシル基、スルフヒドリル基、リン酸基、シロキリル基、アンモニウム基からなる群から選ばれる1種であり、かつ、Pは前記酸化ニッケル膜層に結合し；

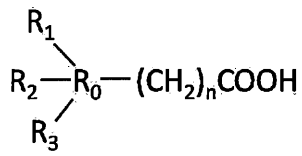
nは0～15の整数であり、0～６の整数であることが好ましい；Rは、前記電子吸引基であり、かつ、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基からなる群から選ばれる少なくとも１種を含み、前記アミド基における0原子がR_0に結合されていり；R_0はアルキル基、アルケニル基、ジエン基またはフェニル基であること

を特徴とする、請求項6に記載の機能性材料。

【請求項８】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

【化４】

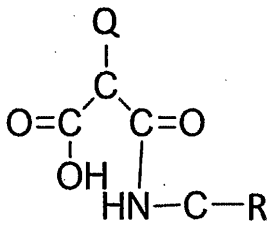


ここで、R_0は、C原子またはフェニル基であり；R_1、R_2およびR_3は各々独立に、CF3基、F原子、CN基、NO_2基、Cl原子、Br原子およびI原子の中から選ばれるいずれかの1種であり、前記COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする、請求項7に記載の機能性材料。

【請求項９】

前記有機分子は、下記構造式（II）を備える：

【化５】

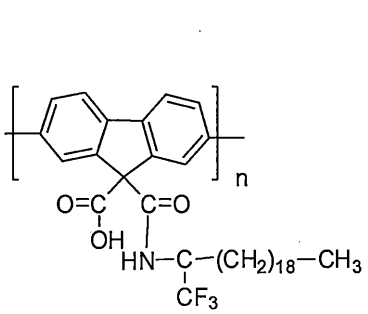


ここで、Qは、任意の基であり、Rは、少なくとも1つの前記電子吸引基を含み、かつ、前記電子吸引基は、ハロゲン元素、ペルフルオロアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、アンモニウム基、ニトロ基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基、ピリジニウム、ホスホニウム、ピリジル基、チアゾール基、オキサジアゾール基及びトリアゾール基らなる群から選ばれる少なくとも１種であり、そのうち、前記構造式COOHは、COO-を介して前記酸化ニッケルに結合されていることを特徴とする、請求項6に記載の機能性材料。

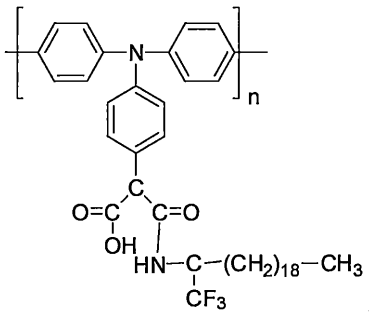
【請求項１０】

前記有機分子は、下記構造式を備える：

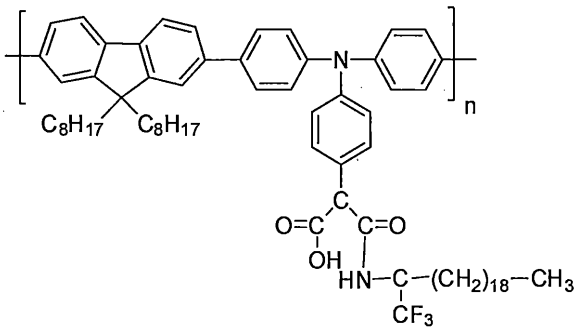
【化６】



、または

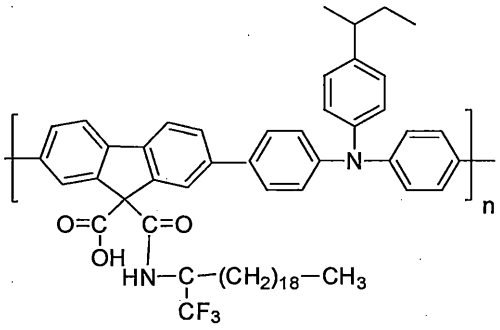


、



または

、



または

nは、1以上の整数であることを特徴とする、請求項9に記載の機能性材料。

【請求項１１】

請求項1～請求項5のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜の製造方法であって、前記製造方法は、

酸化ニッケルの前駆体溶液をキャリアー上に設け、さらに、前記前駆体溶液に対して1回目アニール処理を実施し、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

続いて、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子に設けられている酸化ニッケル膜層に対して2回目アニール処理を実施する工程と、を含むことを特徴とする前記酸化ニッケル薄膜の製造方法。

【請求項１２】

前記酸化ニッケルの前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とグリシンを含む水溶液であり、水溶性ニッケル塩としては、硝酸ニッケルが用いることが好ましい、前記硝酸ニッケルとグリシンとのモル比は1：10～1：1である、あるいは、前記酸化ニッケル前駆体溶液は、水溶性ニッケル塩とエタノールアミンを含むアルコール溶液であり、前記水溶性ニッケル塩としては、酢酸ニッケルが用いることも好ましいことを特徴とする、請求項11に記載の製造方法。

【請求項１３】

前記1回目アニール処理の温度は130～300℃、実施時間は10～90minであることを特徴とする、請求項11に記載の製造方法。

【請求項１４】

前記2回目アニール処理の温度は80～180℃、実施時間は1～60minであることを特徴とする、請求項11に記載の製造方法。

【請求項１５】

コーティング、インクジェットまたは印刷の方法で前記酸化ニッケルの前駆体溶液を前記キャリアー上に設けることを特徴とする、請求項11に記載の製造方法。

【請求項１６】

酸化ニッケル膜層の表面に、電子吸引基を備える有機分子を設ける前に、前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、前記紫外線オゾン処理は、時間が5～60min、紫外線照射パワーが50～250Wであることが好ましい請求項11に記載の製造方法。

【請求項１７】

請求項1～請求項5のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜の製造方法であって、前記製造方法は、

予め製造された酸化ニッケル溶液をキャリアー上に設け、酸化ニッケル膜層を形成する工程と、

前記酸化ニッケル膜層に対して紫外線オゾン処理を実施し、酸化ニッケル膜層の表面に電子吸引基を備える有機分子を設ける工程と、

窒素ガスまたは不活性ガス雰囲気において、有機分子が設けられている酸化ニッケル膜層に対してアニール処理を実施する工程と、を含むことを特徴とする前記酸化ニッケル薄膜の製造方法。

【請求項１８】

正孔注入層、第1導電層、基板がこの順に積層された薄膜構造体の作製方法であって、前記第1導電層が前記基板上に設けられている工程、

第1導電層が設けられた前記基板をキャリアーとする、

前記第1導電層上に請求項11～請求項17のいずれかに記載の製造方法で前記正孔注入層である酸化ニッケル薄膜を製造する工程と、を含むことを特徴とする薄膜構造体の作製方法。

【請求項１９】

基板、第1導電層、正孔注入層、発光層及び第2導電層がこの順に積層されたエレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔注入層は、請求項1～請求項5のいずれかに記載の酸化ニッケル薄膜であり、前記酸化ニッケル薄膜の酸化ニッケル膜層が前記第1導電層に接され、前記電子吸引基を備える有機分子が前記酸化ニッケル膜層の第1導電層から遠く離れる表面に設けられることを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/091265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50 (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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, ISI_Web of Science: ZHEJIANG UNIVERSITY, nano-crystal; JIN, Yizheng; LIANG, Xiaoyong; CHEN, Chao; nickel oxide, nickel protoxide, electron-withdrawing, OLED, PLED, organic electroluminescence, anneal, work function, nickel, oxide, film, membrane, semiconduct, semi, conduct, poly, organic, inorganic, hybrid, electroluminescence, work, function, NiO, NiOx, electron, absorb, withdraw, group, hole, transport, halogen, perf luoroalkyl, carbonyl, carboxide, carboxyl, cyano, ammonio, amino, nitro, sulfinyl, amide, pyridyl, phosphorus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SONAVANE, A.C. et al., "Simple and Rapid Synthesis of NiO/PPy Thin Films with Improved Electrochromic Performance", ELECTROCHIMICA ACTA, vol.55, 02 December 2009 (02.12.2009), pages 2344-2351	1, 7, 21
A	SONAVANE, A.C. et al., "Simple and Rapid Synthesis of NiO/PPy Thin Films with Improved Electrochromic Performance", ELECTROCHIMICA ACTA, vol.55, 02 December 2009 (02.12.2009), pages 2344-2351	2-6, 8-20
A	CN 103840047 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 04 June 2014 (04.06.2014), description, paragraphs [0009]-[0038]	1-21
A	WO 2014088691 A1 (ADVANCED TECH MATERIALS INC.), 12 June 2014 (12.06.2014), description, paragraphs [0005]-[0011]	1-21

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18 September 2017 (18.09.2017)	**29 September 2017 (29.09.2017)**
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 **CHEN, Jie** Telephone No.: (86-10) **61648318**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/091265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAI, Bai et al., "Low_Temperature Combustion-Synthesized Nickel Oxide Thin Films as Hole-Transport Interlayers for Solution-Processed Optoelectronic Devices", ADVANCED ENERGY MATERIALS, vol.4, no.6, 19 November 2013 (19.11.2013), page 1301460 (1 of 6)-(6 of 6)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/091265

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103840047 A	04 June 2014	CN 103840047 B	06 July 2016
WO 2014088691 A1	12 June 2014	US 2015318108 A1	05 November 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/091265

A. 主题的分类

H01L 51/50(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）)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, ISI_Web of Science: 浙江大学，纳晶，金一政，梁骁勇，陈超，氧化镍，氧化亚镍，吸电子，聚，膜，OLED，PLED，有机电致发光，退火，功函数，nickel, oxide, film, membrane, semiconduct, semi, conduct, poly, organic, inorganic, hybrid, electroluminescence, work, function, NiO, NiOx, electron, absorb, withdraw, group, hole, transport, halogen, perfluoroalkyl, carbonyl, carboxide, carboxyl, cyano, ammonio, amino, nitro, sulfinyl, amide, pyridyl, phosphorus

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	Sonavane A.C.等. "Simple and rapid synthesis of NiO/PPy thin films with improved electrochromic performance" Electrochimica Acta, 第55卷, 2009年 12月 2日 (2009-12-02), 第2344-2351页	1, 7, 21
A	Sonavane A.C.等. "Simple and rapid synthesis of NiO/PPy thin films with improved electrochromic performance" Electrochimica Acta, 第55卷, 2009年 12月 2日 (2009-12-02), 第2344-2351页	2-6, 8-20
A	CN 103840047 A (浙江大学) 2014年 6月 4日 (2014-06-04) 说明书第[0009]-[0038]段	1-21
A	WO 2014088691 A1 (ADVANCED TECH MATERIALS INC.) 2014年 6月 12日 (2014-06-12) 说明书第[0005]-[0011]段	1-21

☑ 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	国际检索报告邮寄日期
2017年 9月 18日	2017年 9月 29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 陈洁 电话号码 (86-10)61648318

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/091265

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	Sai Bai等. "Low-Temperature Combustion-Synthesized Nickel Oxide Thin Films as Hole-Transport Interlayers for Solution-Processed Optoelectronic Devices" Advanced Energy Materials, 第4卷, 第6期, 2013年 11月 19日 (2013-11-19), 第1301460 (1 of 6)-(6 of 6)页	1-21

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/091265

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	103840047	A	2014年 6月 4日	CN	103840047	B	2016年 7月 6日
WO	2014088691	A1	2014年 6月 12日	US	2015318108	A1	2015年 11月 5日

表 PCT/ISA/210（同族专利附件）（2009年7月）

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｃ２３Ｃ　20/06	

(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,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

(74)代理人　100133400
弁理士　阿部　達彦
(72)発明者　金　一政
中華人民共和国３１００２７浙江省杭州市西湖区浙大路３８号
(72)発明者　梁　▲驍▼勇
中華人民共和国３１００２７浙江省杭州市西湖区浙大路３８号
(72)発明者　▲陳▼　超
中華人民共和国・３１００５２・ジェージャン・ハンジョウ・ビンジャン・ディストリクト・チャンヘ・コミュニティー・チウイ・ロード・ナンバー・４２８・ビルディング・ナンバー・３・サード・フロア

Ｆターム(参考)　3K107 AA01 AA05 CC12 DD57 DD71 DD72 DD78 DD84 DD87 FF17
GG06 GG21 GG22 GG26
4K022 AA05 AA41 BA14 BA15 DA09 DB01 DB04 DB07 EA01 EA04

专利名称(译)	氧化镍薄膜及其制备方法，功能材料，制备薄膜结构的方法和电致发光元件		
公开(公告)号	JP2019522367A	公开(公告)日	2019-08-08
申请号	JP2018569158	申请日	2017-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	浙江大学		
申请(专利权)人(译)	浙江大学		
发明人	金 一政 梁 ▲驍▼勇 ▲陳▼ 超		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H05B33/10 C23C20/06		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/5088 H01L2251/303 H01L51/0002 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/14.A H05B33/14.Z H05B33/10 H05B33/22.D C23C20/06		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/AA05 3K107/CC12 3K107/DD57 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107/DD87 3K107/FF17 3K107/GG06 3K107/GG21 3K107/GG22 3K107/GG26 4K022/AA05 4K022/AA41 4K022/BA14 4K022/BA15 4K022/DA09 4K022/DB01 4K022/DB04 4K022/DB07 4K022/EA01 4K022/EA04		
代理人(译)	村山彦 安倍晋三龙彦		
优先权	201610525274.1 2016-07-01 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供氧化镍薄膜及其制造方法，功能材料，薄膜结构的制造方法以及电致发光元件。 氧化镍薄膜包括氧化镍膜层和具有吸电子基团的有机分子。 有机分子结合到氧化镍膜层的表面。 具有吸电子基团的有机分子的存在等同于在氧化镍的表面上提供反向的氧化镍电场，从而增强了氧化镍薄膜的表面功函数。 此外，当将本申请的具有高表面功函数的氧化镍薄膜用于QLED器件和OLED器件时，空穴注入速率增加，并且进一步避免了使用会损坏器件的PEDOT：PSS， 因此，可以提高设备的性能和稳定性。

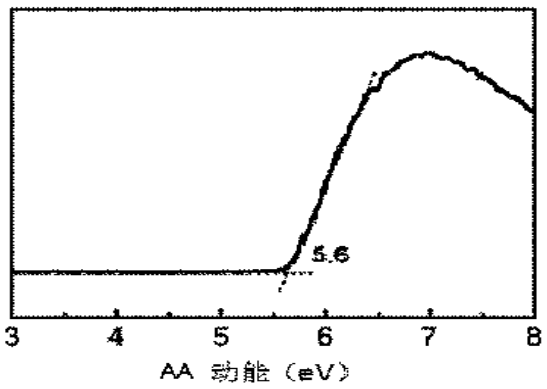


图 1

AA Kinetic energy