



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0028460  
(43) 공개일자 2019년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/0059 (2013.01)  
H01L 51/0002 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7003406  
(22) 출원일자(국제) 2017년06월30일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2019년02월01일  
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/091265  
(87) 국제공개번호 WO 2018/001372  
국제공개일자 2018년01월04일  
(30) 우선권주장  
201610525274.1 2016년07월01일 중국(CN)

(71) 출원인  
저지양 유니버시티  
중국, 310027 저지양, 항저우 시티, 시후 디스트릭트, 즈어다 로드, 넘버 38  
나징 테크놀로지 코포레이션 리미티드  
중국 310052저지양, 항저우, 빈지양 디스트릭트, 창허 커뮤니티, 치우이 로드 넘버 428, 빌딩 넘버 3, 3층  
(72) 발명자  
진 이정  
중국, 310027 저지양, 항저우 시티, 시후 디스트릭트, 즈어다 로드, 넘버 38  
량 샤오용  
중국, 310027 저지양, 항저우 시티, 시후 디스트릭트, 즈어다 로드, 넘버 38  
천 차오  
중국 310052 저지양, 항저우, 빈지양 디스트릭트, 창허 커뮤니티, 치우이 로드 넘버 428, 빌딩 넘버 3, 3층  
(74) 대리인  
특허법인우인

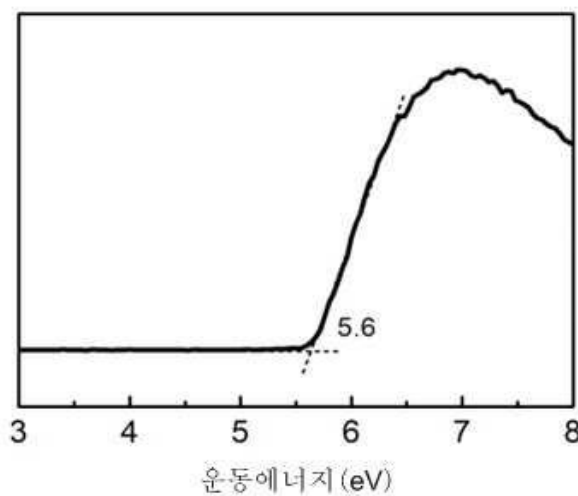
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 산화니켈 박막 및 그 제조방법, 기능재료, 박막구조의 제조방법 및 전기발광소자

**(57) 요약**

본 발명은, 일종의 산화니켈 박막 및 그 제조방법, 기능재료, 박막구조의 제조방법 및 전기발광소자에 관한 것이다. 상기 산화니켈 박막은, 산화니켈 막층과, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고, 상기 유기분자는 산화니켈 막층의 표면에 연결된다. 상기 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는 산화니켈 표면에 반방향의 산화니켈 전기장을 형성시키는 것과 같은 효과가 있으므로, 산화니켈 박막 표면의 일함수를 향상시킨다. 고 표면 일함수 산화니켈을 QLED 소자와 OLED 소자에 적용할 경우, 정공 주입율을 향상시킨다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/006* (2013.01)

*H01L 51/56* (2013.01)

---

**명세서**

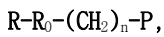
**청구범위**

**청구항 1**

산화니켈 막층과,  
 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고,  
 상기 유기분자는 상기 산화니켈 막층의 표면에 연결되는 것을 특징으로 하는  
 산화니켈 박막.

**청구항 2**

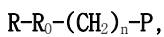
제 1 항에 있어서,  
 상기 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,



그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기, 실록시기, 아민기 중의 하나이고 상기 산화니켈 막층과 연결되며, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이고, R은 상기 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다리아졸기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 O원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기인 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
 상기 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,

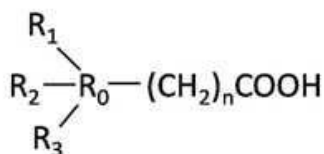


그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기, 실록시기, 아민기 중의 하나이고, 상기 산화니켈 막층의 산화니켈과 연결되고,

n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이며, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 상기 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다리아졸기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 O원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기인 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막.

**청구항 4**

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,  
 상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



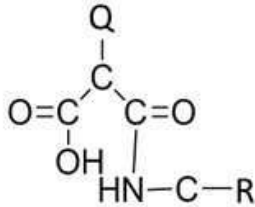
그중, R<sub>0</sub>는 C 원자 또는 페닐기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며,

상기 COOH는 COO<sup>-</sup>로 상기 산화니켈 막층과 연결되는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,

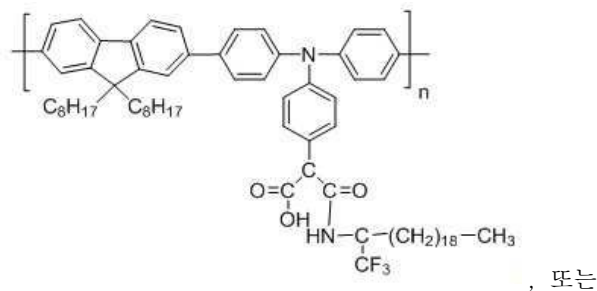
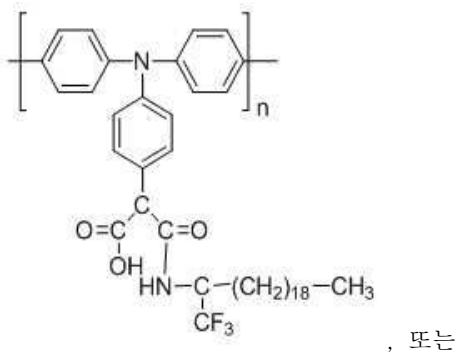
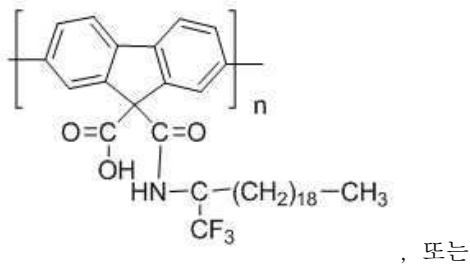


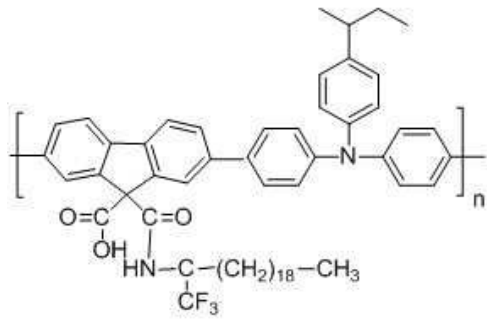
그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 상기 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 페리딜기, 티아졸일기, 옥사다이아졸기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,





n은 1보다 크거나 같은 정수인 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막.

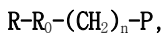
**청구항 7**

산화니켈과, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고, 상기 유기분자는 상기 산화니켈과 연결되는 것을 특징으로 하는 기능재료.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,

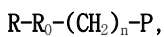


그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이고 상기 산화니켈과 연결되며, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이고, R은 상기 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 0원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기인 것을 특징으로 하는 기능재료.

**청구항 9**

제 7 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,

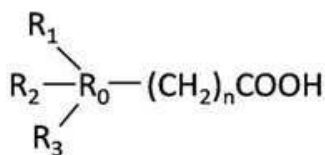


그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이고, 상기 산화니켈과 연결되며, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이고, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 0원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기인 것을 특징으로 하는 기능재료.

**청구항 10**

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,

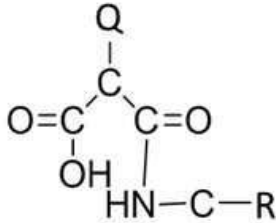


그중, R<sub>0</sub>는 C 원자 또는 페닐기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, 상기 COOH는 COO<sup>-</sup>로 상기 산화니켈 막층과 연결되는 것을 특징으로 하는 기능재료.

**청구항 11**

제 7 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,

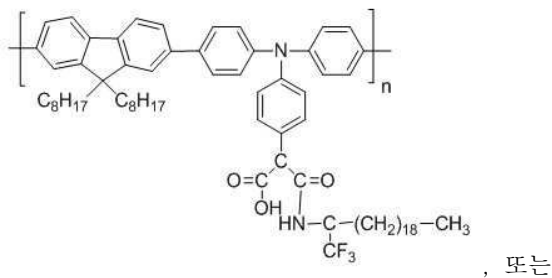
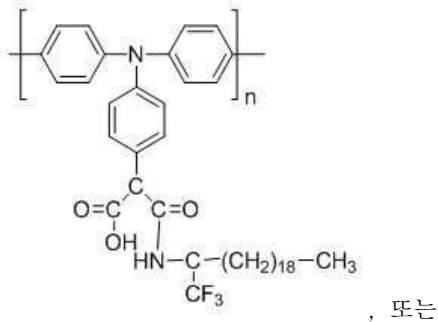
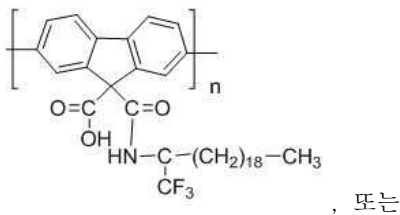


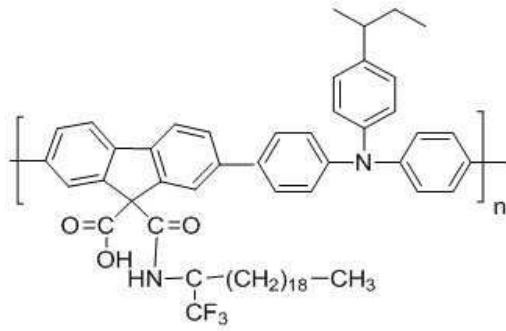
그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 상기 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 페리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기 및 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, COOH는 COO<sup>-</sup>로 상기 산화니켈과 연결되는 것을 특징으로 하는 기능재료.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,





n은 1보다 크거나 같은 정수인 것을 특징으로 하는 기능재료.

### 청구항 13

산화니켈 전구체 용액을 백터에 설치하고, 상기 산화니켈 전구체 용액에 대해 제 1 차 폴림처리를 하여 산화니켈 막층을 형성하는 단계,

산화니켈 막층 표면에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 설치하는 단계,

그리고, 질소나 불활성기체 분위기에서 상기 유기분자가 설치된 산화니켈 막층에 대해 제 2 차 폴림처리를 하는 단계를 특징으로 하는 청구항 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 산화니켈 박막의 제조방법.

### 청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 산화니켈 전구체 용액은 수용성 니켈염과 글리신을 포함한 수용액으로서, 바람직하게는 상기 수용성 니켈염은 질산니켈을 사용하고, 그중 상기 질산니켈과 글리신의 분자비는 1: 10 ~ 1 : 1, 또는 상기 산화니켈 전구체 용액은 수용성 니켈염과 에탄올아민을 포함한 알코올류 용액으로서, 바람직하게는 상기 수용성 니켈염은 초산 니켈을 사용하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막의 제조방법.

### 청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 제 1 차 폴림처리 온도는 130 ~ 300 °C, 처리시간은 10 ~ 90 min 로 하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막의 제조방법.

### 청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 제 2 차 폴림처리 온도는 80 ~ 180 °C, 시간은 1 ~ 60 min 로 하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막의 제조방법.

### 청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 산화니켈 전구체 용액을 코팅, 잉크젯 프린팅, 또는 프린팅으로 상기 백터에 설치하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막의 제조방법.

### 청구항 18

제 13 항에 있어서,

전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 산화니켈 막층 표면에 설치하기 전, 상기 제조방법에 상기 산화니켈 막층에 대한 자외선 - 오존처리를 더 포함하고, 바람직하게는 상기 자외선 - 오존처리 시간은 5 ~ 60 min, 자외선등 조사출력은 50 ~ 250 W 로 하는 것을 특징으로 하는 산화니켈 박막의 제조방법 .

**청구항 19**

사전에 준비한 산화니켈 용액을 백터에 설치하여 산화니켈 막층을 형성하는 단계,

상기 산화니켈 막층에 대해 자외선 - 오존처리 후, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 산화니켈 막층 표면에 설치하는 단계, 및

질소나 불활성기체 분위기에서 상기 유기분자가 설치된 산화니켈 막층에 대해 제 2 차 풀림처리하는 단계를 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 산화니켈 박막의 제조방법.

**청구항 20**

순서에 따라 겹쳐진 정공주입층, 제 1 전도층과 기판을 포함하고, 상기 제 1 전도층은 상기 기판에 설치되는, 박막구조의 제조방법에 있어서,

상기 제조방법은 제 1 전도층이 설치된 상기 기판을 백터로 하는 단계,

제 13항 내지 제 19항 중 어느 한 항의 제조방법으로, 상기 제 1 전도층에 산화니켈 박막을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 산화니켈 박막이 상기 정공주입층인 것을 특징으로 하는 박막구조의 제조방법.

**청구항 21**

순서에 따라 겹쳐진 기판, 제 1 전도층, 정공주입층, 발광층, 제 2 전도층을 포함하는, 전기발광소자에 있어서,

상기 정공주입층은 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 산화니켈 박막, 상기 산화니켈 박막의 산화니켈 막층은 상기 제 1 전도층에 접촉하여 설치되고, 상기 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는, 산화니켈 막층의 상기 제 1 전도층과 떨어진 표면에 설치되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 광전소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 일종의 산화니켈 박막 및 그 제조방법, 기능재료, 박막 구조의 제조방법 및 전기발광소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 인듐주석산화물(ITO: Indium tin oxide) 투명 전도성 박막은 우수한 전기전도도를 갖고, 투광도가 90%이상이므로, 광범위하게 유기전기발광소자(OLED:Organic Light-Emitting Diode), 퀀텀닷 전기발광소자(QLED:Quantum Dot Light-Emitting Diode), 유기태양광전지(OPV:Organic Photovoltaic) 등 광전소자의 전극으로 사용되는 동시에 투광창으로 사용된다.

[0003] 현재, 일반 ITO의 표면 일함수는 4.5 eV ~ 4.8 eV로서, 대부분의 OLED 유기 기능층의 최고준위 점유 분자궤도(Highest Occupied Molecular Orbital, 약칭 HOMO) 보다 낮기 때문에, 양극으로서 정공주입시 비교적 높은 전위 장벽을 극복해야 하고, 따라서 OLED 소자에 매우 높은 작업 전압을 가해야한다. 그리고 정공주입효율이 높지 않아, 최종적으로 소자의 발광강도와 발광효율이 너무 낮고, 소자의 안정성이 좋지 못한 결과를 초래한다. 현재 실제 OLED 소자 제조기술에서는 일반적으로 ITO 위에 정공주입층, 예를 들어, 기능층의 HOMO 에너지 준위와 ITO의 표면 일함수에 적합한 PEDOT : PSS를 설치하여 효과적인 정공 주입을 실현한다. 그러나 이러한 방법의 결점은 PEDOT : PSS는 산성을 띠므로 장기간 사용시 ITO박막을 부식시키므로, 최종적으로는 소자의 발광효율과 수명을 저하시킨다.

[0004] 산화니켈은 일종의 P타입 반도체 재료이고, 그 결정 격자에 Ni<sup>2+</sup> 빈자리가 존재하므로 정공 전도 성능을 나타낸다. 공개번호가 CN 103840047A 인 중국 특허신청서에서 ITO 표면에 산화니켈 콜로이드 박막을 제조하는 방법을 공개하고, 이를 정공 수송층으로 하여 일종의 OLED 소자를 조립하였는 바, 이는 동일구조 조건에서 PEDOT : PSS를 정공 수송층으로 한 소자보다 성능이 우수하다.

[0005] 그러나 산화니켈 박막의 표면 일함수는 약 5.0eV 로서, 이 값은 일반 ITO의 표면 일함수보다 높지만 대부분의

유기 정공 수송재료, 특히 OLED 소자 그리고 QLED 소자의 정공 수송재료의 HOMO 에너지 준위와 비교시 여전히 비교적 큰 차이가 있고, 박막의 정공 주입능력을 향상시키는데 한계가 있다. 그러므로 어떻게 산화니켈 전도 박막의 표면 일함수를 향상시키고, OLED 소자 그리고 QLED 소자에 응용하는 것은 여전히 해결해야 할 문제이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) CN 103840047A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명의 주요 목적은, 일종의 산화니켈 박막 및 그 제조방법, 기능재료, 박막구조의 제조방법 및 전기발광소자를 제공함으로써, 종래기술에서 산화니켈 박막의 표면 일함수가 OLED 소자 그리고 QLED 소자의 요구사항을 만족시키지 못하는 문제를 해결하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

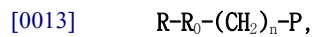
[0008] 상기 목적을 실현하기 위해, 본 발명의 한 측면에 따르면, 일종의 산화니켈 박막을 제공하고,

[0009] 산화니켈 막층과,

[0010] 전자 끄는 기(electron withdrawing groups)를 구비한 유기분자를 포함하고,

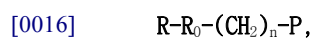
[0011] 유기분자는 산화니켈 막층의 표면에 연결된다.

[0012] 또한, 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,



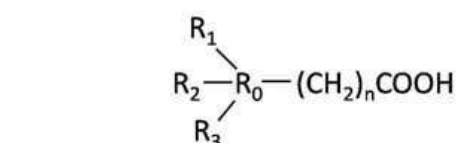
[0014] 그중, P는 카르복시기, 티올기(thiol group), 인산기, 실록시기, 아미노기 중의 하나이고, 산화니켈 막층과 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이며, R은 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기(perfluoroalkyl), 카르보닐기(carbonyl group), 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기(nitro group), 숄피닐기, 숄포닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기(thiazolyl group), 옥사다이아졸기(oxadiazolyl group), 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, 아실아미노기의 원자는  $R_0$ 와 연결되고,  $R_0$ 은 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

[0015] 또한, 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,



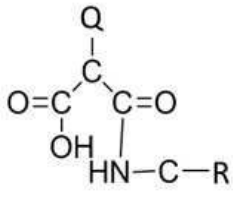
[0017] 그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기, 실록시기, 아실아미노기 중의 하나이고, 산화니켈 막층의 산화니켈과 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이고, R은 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함하고, 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 숄피닐기, 숄포닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다이아졸기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 0원자는  $R_0$ 와 연결되고,  $R_0$ 은 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

[0018] 또한, 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0020] 그중, R<sub>0</sub>는 C 또는 페닐기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는 COO<sup>-</sup>로 산화니켈 막층과 연결된다.

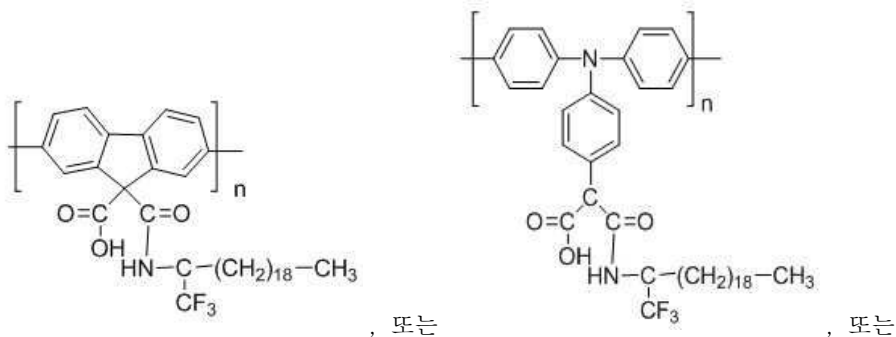
[0021] 또한, 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,



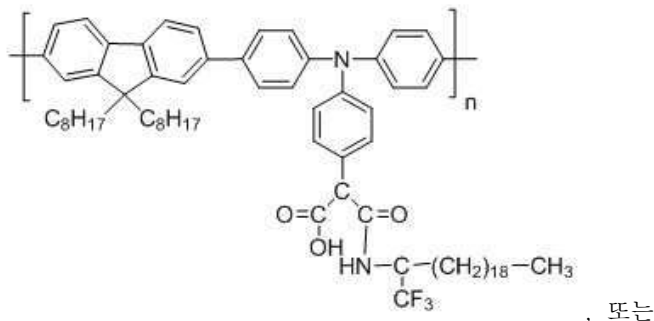
[0022]

[0023] 그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함하고, 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술페닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다리아졸기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함한다.

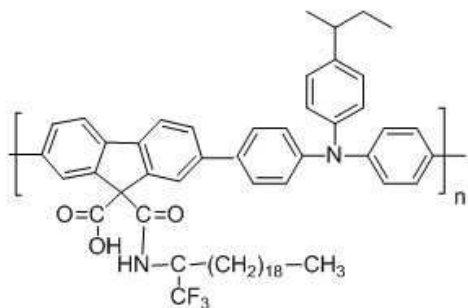
[0024] 또한, 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0025]



[0026]



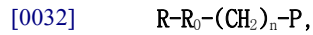
[0027]

[0028] n은 1보다 크거나 같은 정수이다.

[0029] 본 발명의 또 한 방면에 따르면, 일종의 기능재료를 제공하고,

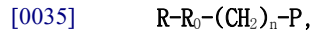
[0030] 산화니켈과, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고, 유기분자는 산화니켈과 연결된다.

[0031] 또한, 유기분자는 아래 구조식(I)을 갖고,



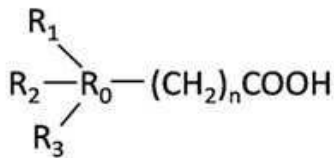
[0033] 그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이고, 산화니켈과 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이고, R은 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 O원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

[0034] 또한, 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0036] 그중, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이고, 산화니켈과 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이며, R은 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함하고, 또한 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, 아실아미노기의 O원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

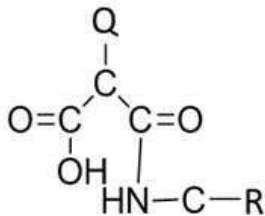
[0037] 또한, 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0038] ,

[0039] 그중, R<sub>0</sub>는 C 또는 페닐기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는 COO<sup>-</sup>로 산화니켈과 연결된다.

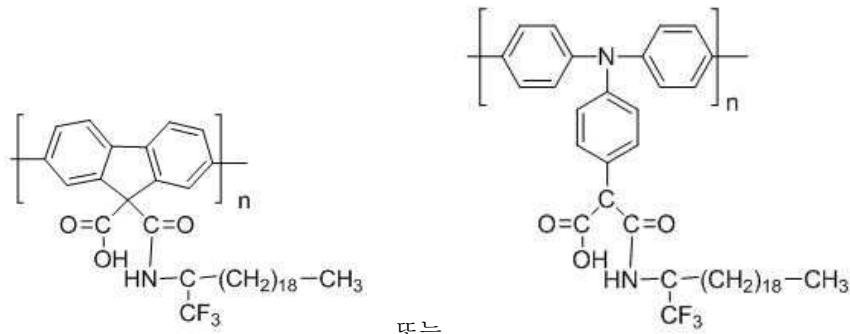
[0040] 또한, 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,



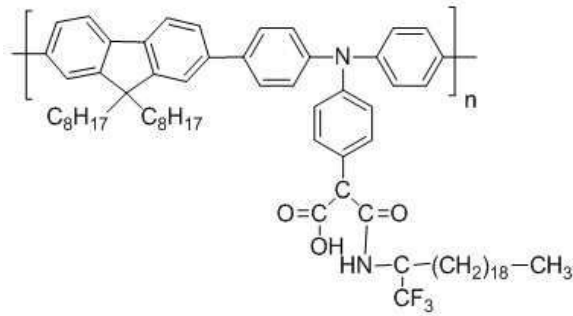
[0041] ,

[0042] 그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함하고, 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, COOH는 COO<sup>-</sup>로 산화니켈과 연결된다.

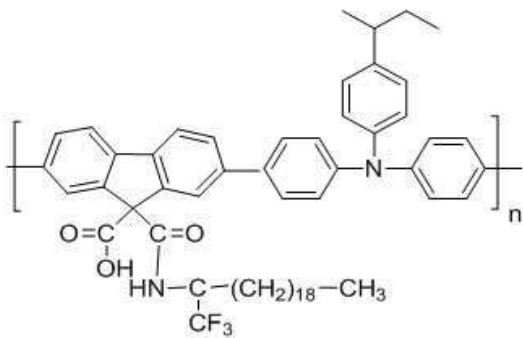
[0043] 또한, 유기분자는 아래 구조식 중의 하나를 갖고,



[0044] , 또는 , 또는



[0045] , 또는



[0046]

[0047] n은 1보다 크거나 같은 정수이다.

[0048] 본 발명의 또 한 방면에 따르면, 상기 어느 한 항의 산화니켈 박막의 제조방법을 제공하고, 상기 제조방법은, 산화니켈 전구체 용액을 벡터(vector)에 설치하고, 산화니켈 전구체 용액에 대해 제1차 폴림처리를 하여 산화니켈 막층을 형성하는 단계,

[0049] 산화니켈 막층 표면에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 설치하는 단계,

[0050] 및 질소나 불활성기체 분위기에서 유기분자가 설치된 산화니켈 막층에 대해 제2차 폴림처리를 하는 단계를 포함한다.

[0051] 또한, 산화니켈 전구체 용액은 수용성 니켈염과 글리신을 포함한 수용액(aqueous solution)으로서, 바람직하게는 수용성 니켈염은 질산니켈(nickel nitrate)을 사용하고, 그중 질산니켈과 글리신의 분자비는 1 : 10 ~ 1 : 1, 또는 산화니켈 전구체 용액은 수용성 니켈염과 에탄올아민을 포함한 알코올류 용액으로서, 바람직하게는 수용성 니켈염은 초산 니켈을 사용한다.

[0052] 또한, 제1차 폴림처리 온도는 130 ~ 300 ℃, 처리시간은 10 ~ 90 min로 한다.

[0053] 또한, 제2차 폴림처리 온도는 80 ~ 180 ℃, 처리시간은 1 ~ 60 min로 한다.

[0054] 또한, 산화니켈 전구체 용액을 코팅, 잉크젯 프린팅, 또는 프린팅으로 벡터에 설치한다.

[0055] 또한, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 산화니켈 막층 표면에 설치하기 전, 제조방법에는 또한 산화니켈 막층에 대한 자외선 - 오존처리를 포함하고, 바람직하게는 자외선 - 오존처리 시간은 5 ~ 60 min, 자외선등 조사출력은 50 ~ 250 W로 한다.

- [0056] 본 발명의 또 한 방면에 따르면, 어느 한 항의 산화니켈 박막의 제조방법을 제공하고, 상기 제조방법은, 사전에 준비한 산화니켈 용액을 백터에 설치하여 산화니켈 막층을 형성하는 단계, 산화니켈 막층에 대해 자외선 - 오존 처리 후, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 산화니켈 막층 표면에 설치하는 단계, 및 질소나 불활성기체 분위기에서 유기분자가 설치된 산화니켈 막층에 대해 제 2 차 플립처리하는 단계를 포함한다.
- [0057] 본 발명의 또 한 방면에 따르면, 일종의 박막구조 제조방법을 제공하고,
- [0058] 박막구조는 순서에 따라 겹쳐진 정공주입층(hole injection layer), 제 1 전도층과 기관을 포함하고, 제 1 전도층은 기관에 설치되고,
- [0059] 제조방법은 제 1 전도층이 설치된 기관을 백터로 하는 단계, 상기 어느 한 항의 제조방법으로, 제 1 전도층에 산화니켈 박막을 형성하는 단계를 포함하며, 산화니켈 박막이 정공주입층이다.
- [0060] 본 발명의 또 한 방면에 따르면, 일종의 전기발광소자를 제공하고, 순서에 따라 겹쳐진 기관, 제 1 전도층, 정공주입층, 발광층, 제 2 전도층을 포함하고,
- [0061] 정공주입층은 상기 어느 한 항의 산화니켈 박막이고, 산화니켈 박막의 산화니켈 막층은 제 1 전도층에 접촉하여 설치되고, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는, 산화니켈 막층의 제 1 전도층과 떨어진 표면에 설치된다.

**발명의 효과**

- [0062] 본 발명의 기술방안으로 산화니켈 박막 표면에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 설치하였다. 분석에 따르면, 유기분자의 음이온은 산화니켈 박막의 니켈과 안정적인 화학연결을 하고, 이 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는, 산화니켈 표면에 하나의 반방향 산화니켈 전기장을 형성시킨 것과 같으므로, 산화니켈 박막의 표면 일함수를 향상시킨다. 그리고 본 출원의 고 표면 일함수 산화니켈 박막을 QLED 소자와 OLED 소자에 적용시 정공주입율을 향상시키므로, 소자에 유해한 PEDOT : PSS 사용을 피면할 수 있고, 따라서 소자의 성능과 안정성을 향상시킨다.

**도면의 간단한 설명**

- [0063] 본 출원의 일부분인 명세서 및 도면은 본 발명을 더 잘 이해할 수 있도록 하기 위해 제공한 것이고, 본 발명의 간략한 실시예와 설명은 본 발명을 해석하기 위한 것으로서, 본 발명을 부적절하게 제한하는 것으로 이해해서는 안 된다;
- 도1은, 실시예 1의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한 것이다;
- 도2은, 비교예 1의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한 것이다;
- 도3은, 실시예 2의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한 것이다;
- 도4는, 실시예 17, 34 와 35의 퀀텀닷 전기발광소자의 구조 설명도이다;
- 도5는, 실시예 17과 비교예 2의 소자의 외부 양자 효율(EQE)이 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도6은, 실시예 17과 비교예 2의 소자의 휘도가 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도7은, 실시예 18의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한다;
- 도8은, 비교예 3의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한다;
- 도9은, 실시예 19의 ITO / 산화니켈 박막의 UPS 에너지 스펙트럼을 도시한다;
- 도10은, 실시예 34와 비교예 3의 소자의 휘도가 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도11은, 실시예 34와 비교예 3의 소자의 외부 양자 효율(EQE)이 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도12은, 실시예 34과 비교예 4의 소자의 휘도가 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도13은, 실시예 34와 비교예 4의 소자의 외부 양자 효율(EQE)이 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도14은, 실시예 35과 비교예 3의 소자의 휘도가 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;
- 도15은, 실시예 35와 비교예 3의 소자의 외부 양자 효율(EQE)이 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;

도16은, 실시예 35과 비교예 4의 소자의 휘도가 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다;

도17은, 실시예 35와 비교예 4의 소자의 외부 양자 효율(EQE)이 작업 전압에 따라 변화하는 곡선도이다.

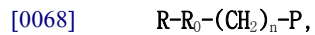
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0064] 여기서, 상호 충돌되지 않는 상황하에서 본 발명중의 실시예 및 실시예에 기재된 특징을 상호 접합할 수 있다. 아래 도면을 참조하고 실시예를 연결하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0065] 배경기술에서 분석한 바와 같이, 현존 기술의 산화니켈 전도성 박막은 표면 일함수가 낮기 때문에 OLED 소자 그리고 QLED 소자의 요구사항을 만족시킬 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 출원의 한 대표적인 실시형태에서 일종의 산화니켈 박막을 제공하였는 바, 상기 산화니켈 박막은, 산화니켈 막층과, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고, 상기 유기분자는 산화니켈 막층 표면에 연결된다. 설명이 필요한 것은, 본 출원의 산화니켈은, 다만 NiO, 즉, 니켈원자 : 산소원자의 분자비례가 1 : 1인 것을 가리키는 것이 아니라, 각종 분자비로 구성된 산화니켈일 수 있다. 본 출원의 산화니켈은 산화니켈 나노결정체를 가리킨다.

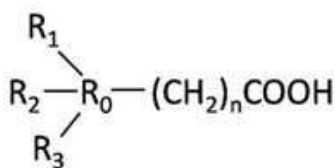
[0066] 본 출원에서 제공하는 산화니켈 박막 표면에는 전자 끄는 기를 구비한 유기분자가 설치되었다. 분석에 따르면, 상기 유기분자의 음이온과 산화니켈 막층의 니켈사이에 안정적인 화학연결이 형성되고, 또한 상기 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는, 산화니켈 표면에 하나의 반방향 산화니켈 전기장을 형성시킨 것과 같으므로, 산화니켈 박막의 표면 일함수를 향상시킨다. 그리고 본 출원의 고 표면 일함수 산화니켈 박막을 QLED 소자와 OLED 소자에 사용시 정공 주입율을 향상시키므로써, 소자에 유해한 PEDOT : PSS 사용을 피면할 수 있고, 따라서 소자의 성능과 안정성을 향상시킨다. 전자 끄는 기를 구비한 유기분자 또한 부동한 제조공법으로 인해 일부 유기분자가 산화니켈 막층 내부에 진입할 수 있다.

[0067] 본 출원의 한 바람직한 실시예에서, 상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



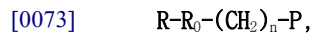
[0069] 여기서, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이며, 산화니켈 막층에 연결된다. n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$  이고 R은 상기 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰기, 술폰기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기와 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, 아실아미노기의 0원자는  $R_0$  와 연결되고,  $R_0$ 는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

[0070] 진일보로, 상기 유기분자는 바람직하게는 아래와 같은 구조식을 갖고,



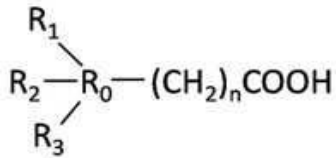
[0071]

[0072] 여기서,  $R_0$ 는 C 또는 페닐기,  $R_1$ ,  $R_2$ 와  $R_3$ 는 각각  $CF_3$ , F, CN,  $NO_2$ , Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는  $COO^-$ 로 상기 산화니켈과 연결된다. 혹은 상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0074] 여기서, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이며, 산화니켈 막층에 연결된다. n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$  이고, R은 상기 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술폰기, 술폰기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기와 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하며, 그중, 아실아미노기의 0원자는  $R_0$  와 연결되고,  $R_0$ 는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

[0075] 진일보로, 상기 유기분자는 바람직하게는 아래와 같은 구조식을 갖고,



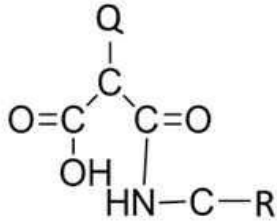
[0076]

[0077]

여기서, R<sub>0</sub>는 C 또는 페닐기, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는 COO<sup>-</sup>로 상기 산화니켈과 연결된다.

[0078]

상기 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,



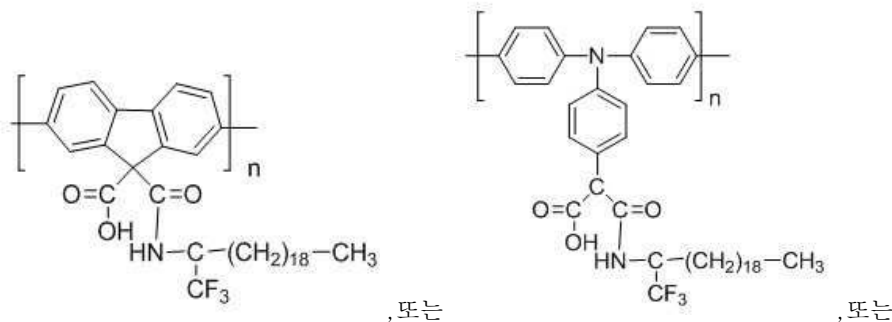
[0079]

[0080]

그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 상기 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아아졸기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, COOH는 COO<sup>-</sup>로 상기 산화니켈과 연결된다. Q는 화학적으로 C 원자와 연결한 기를 포함한다.

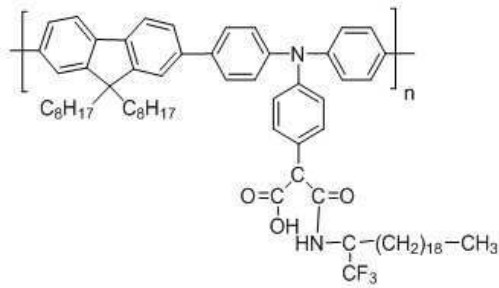
[0081]

구체적으로, 구조식(II)는 아래 화학구조식일 수 있고,

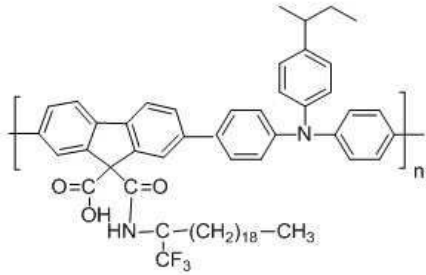


[0082]

[0083]



[0084] , 또는



[0085]

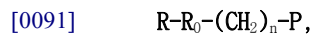
[0086] n은 1보다 크거나 같은 정수이며, 바람직하게는 5000 ~ 500만이고, 그중 CF<sub>3</sub>는 전자 끄는 기이다. 상기 각 구조식 중의 CF<sub>3</sub>의 위치와 수량을 변경, 예를 들어, CF<sub>3</sub>으로 알킬기의 수소 원자를 치환하여도 적합한 유기분자를 얻을 수 있다. 그리고 상기 각 구조식 중의 알킬기의 수량을 변경시켜서 적합한 유기분자를 얻을 수 있다.

[0087] 유기분자가 상기 물질일 경우, 산화니켈 박막의 일함수를 향상시키고, 정공 주입의 전위 장벽을 약화시키고, 정공주입효율을 향상시킬 수 있다.

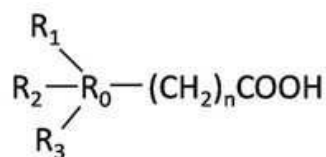
[0088] 본 출원의 다른 한 대표적인 실시형태에서 일종의 기능재료를 제공하였다. 상기 기능재료는 산화니켈과, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 포함하고, 유기분자는 산화니켈과 연결된다.

[0089] 본 출원에서 제공한 상기 기능재료의 산화니켈에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자가 연결되고, 분석에 따르면, 상기 유기분자의 음이온(기로부터 얻음, 예를들어, COOH)은 산화니켈의 니켈에 안정적인 화학연결이 형성되고, 상기 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는, 산화니켈 표면에 하나의 반방향 산화니켈 전기장을 형성시킨 것과 같으므로, 기능재료로 박막을 제조한 경우, 산화니켈 박막의 표면 일함수를 향상시킨다. 그리고 본 출원의 고 표면 일함수 산화니켈 박막을 QLED 소자와 OLED 소자에 사용시 정공 주입율을 향상키므로써, 소자에 유해한 PEDOT : PSS 사용을 피면할 수 있고, 따라서 소자의 성능과 안정성을 향상시킨다.

[0090] 또한, 바람직한 상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,



[0092] 여기서, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이며 산화니켈에 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$ 이며, R은 상기 전자 끄는 기로서, 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술페닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사디아졸일기와 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, 아실아미노기의 O원자는 R<sub>0</sub>와 연결되고, R<sub>0</sub>는 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다. 더 바람직하게는, 상기 유기분자는 바람직하게는 아래와 같은 구조식을 갖고,



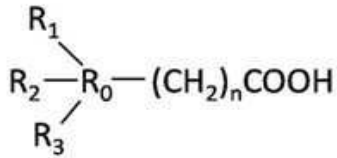
[0093]

[0094] 여기서, R<sub>0</sub>는 C 또는 페닐기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>는 각각 CF<sub>3</sub>, F, CN, NO<sub>2</sub>, Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는 COO<sup>-</sup>로 산화니켈과 연결된다. 혹은 상기 유기분자는 아래 구조식을 갖고,

[0095]  $R-R_0-(CH_2)_n-P$ ,

[0096] 여기서, P는 카르복시기, 티올기, 인산기 중의 하나이며, 산화니켈에 연결되고, n은 정수로서,  $0 \leq n \leq 15$ , 바람직하게는  $0 \leq n \leq 6$  이며, R은 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함하며, 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다이아졸기와 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, 아실아미노기의 O원자는  $R_0$ 와 연결되고,  $R_0$ 은 알킬기, 알케닐기, 디에닐기 또는 페닐기이다.

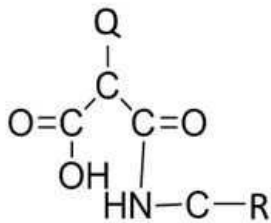
[0097] 더 나아가서, 상기 유기분자는 바람직하게는 아래와 같은 구조식을 갖고,



[0098]

[0099] 여기서,  $R_0$ 는 C 또는 페닐기이고,  $R_1$ ,  $R_2$ 와  $R_3$ 는 각각  $CF_3$ , F, CN,  $NO_2$ , Cl, Br과 I중의 임의의 한 가지이며, COOH는  $COO^-$ 로 상기 산화니켈과 연결된다.

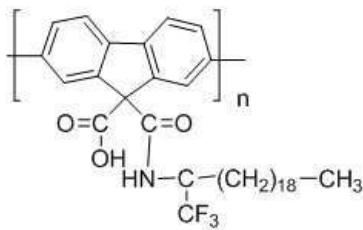
[0100] 상기 유기분자는 아래 구조식(II)을 갖고,



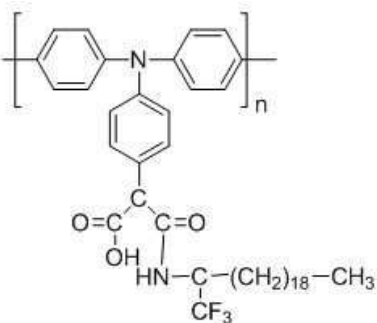
[0101]

[0102] 그중, Q는 임의의 기이고, R은 적어도 하나의 상기 전자 끄는 기를 포함하고, 상기 전자 끄는 기는 할로젠, 퍼플루오르알킬기, 카르보닐기, 카르복시기, 시아노기, 암모늄기, 니트로기, 술피닐기, 술폰닐기, 아실아미노기, 피리딘기, 포스포늄기, 피리딜기, 티아졸일기, 옥사다이아졸기, 트리아졸일기 중의 한 가지 또는 여러 가지를 포함하고, 그중, COOH는  $COO^-$ 로 상기 산화니켈과 연결된다.

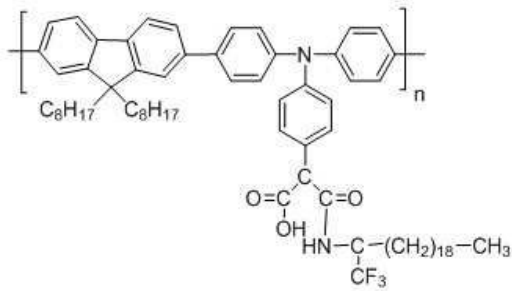
[0103] 구체적으로, 구조식(II)는 아래 화학 구조식일 수 있고,



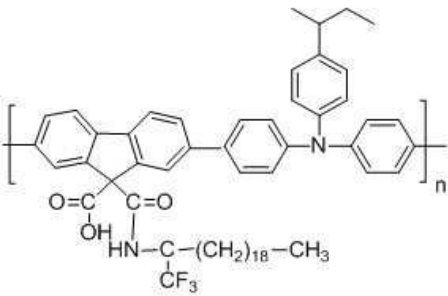
[0104] 화합물(1), 또는



[0105] 화합물(2), 또는



[0106] 화합물(3), 또는



[0107] 화합물(4)

[0108] n은 1보다 크거나 같은 정수이다.

[0109] 산화니켈 박막 중의 유기분자는 각각 상기 구조식을 만족하는 물질의 혼합물 또는 단일 화합물일 수 있다.

[0110] 본 출원의 또 한 대표적인 실시형태에서 일종의 상기 산화니켈 박막의 제조방법을 제공하였는 바, 상기 제조방법은 산화니켈 전구체 용액을 백터에 설치하고, 제1차 풀림처리를 하여 산화니켈 막층을 형성하고, 산화니켈 막층 표면에 유기분자를 설치하며, 그리고 질소나 불활성 기체 분위기에서 유기분자가 설치된 산화니켈 막층을 제 2 차 풀림처리를 하여 산화니켈 박막을 얻는다.

[0111] 산화니켈 전구체 용액에 대해 제 1 차 풀림처리를 하여 산화니켈 막층을 얻고, 한 끝에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 산화니켈 막층에 설치, 유기분자를 용제(용제는 예를 들어 메틸알코올, 에탄올, 클로로벤젠, 디메틸술폰, N,N-디메틸포름아미드, 또는 아세톤, 또는 혼합물 용제, 용해성에 따라 적합한 용제 선택)에 용해하여 유기분자 용액을 만든다. 유기분자 용액은 침포, 스프레이 코팅, 프린트, 슬롯다이코팅 등의 방식으로 산화니켈 막층에 설치, 그리고 제 2 차 풀림처리를 하여 상기 유기분자의 음이온과 산화니켈 표면의 니켈이 반응하도록 한다. 전자 끄는 기는 음이온과 니켈의 공유연결에 의해 산화니켈 막층 표면에 고정되고, 나아가서 상기 산화니켈 박막상태의 기능재료가 만들어 진다. 이러한 박막상태의 기능재료는 박막상태가 개변되어도 여전히 기존 성능을 유지할 수 있다.

[0112] 상기 산화니켈 전구체의 용량은 산화니켈 막층의 두께에 따라 결정된다. 유기분자가 산화니켈 막층 표면에 설치되므로, 산화니켈 막층 면적에 의해 설치할 유기분자의 양을 정할 수 있다. 산화니켈 막층의 두께는 1 nm ~ 1000 nm 일 수 있다.

[0113] 상기 산화니켈 전구체 용액의 주요 작용은 산화니켈을 형성하는데 있으므로, 현존기술에서 산화니켈 제조에 사용되는 산화니켈 전구체 용액은 모두 본 출원에 사용하는 것을 고려해 볼 수 있다. 상기 산화니켈 전구체 용액은 바람직하게는 수용성 니켈염과 글리신을 포함한 수용액으로서, 더 나아가서 수용성 니켈염은 바람직하게는 질산니켈이고, 질산니켈과 글리신의 분자비는 1 : 10 ~ 1 : 1 이다. 그중, 산화니켈 전구체 용액의 질산니켈 농도에 대해서는 특별한 요구사항이 없고, 바람직하게는 농도를 0.05 ~ 0.1 mol/L 로 하여 일반적인 두께의 산화니켈 막층을 만드는데 사용한다. 또는, 산화니켈 전구체 용액은 수용성 니켈염과 에탄올아민을 포함한 알코올 용액으로서, 수용성 니켈염은 바람직하게는 초산 니켈이고, 초산 니켈과 에탄올아민의 분자비는 1 : 5 ~ 1 : 0.5 이다.

[0114] 산화니켈 전구체가 충분히 산화니켈로 전환될 수 있도록 보증하기 위해, 제 1 차 풀림처리는 바람직하게는 온도를 130 ~ 300 °C, 처리시간을 10 ~ 90 min로 한다. 일반적으로 풀림처리는 가열 보온단계와 냉각단계를 포함하나, 본 출원의 풀림처리 온도는 가열후 도달하는 온도를 가리키고, 처리시간은 가열시간을 가리킨다.

[0115] 유기분자가 신속히 산화니켈 막층과 비교적 안정적인 연결을 하도록 하기 위해, 바람직하게는 상기 제 2 차 풀림처리 온도를 80 ~ 180°C, 시간을 1 ~ 60 min로 한다. 만약 온도가 비교적 낮을 경우, 풀림시간을 적당히 연

장할 수 있다.

- [0116] 산화니켈 전구체 용액을 백터에 설치하는 방법은, 예를 들어 코팅, 잉크젯 프린팅, 프린팅, 디핑 등 여러 가지가 있는데, 편하게 실시하게 위해서는, 바람직하게는 코팅, 잉크젯 프린팅이나 프린팅 방식으로 산화니켈 전구체 용액을 백터에 설치한다. 상기 실시형태는 면적이 큰 기관에 사용하기 적합하고, 또한 기관에 손상을 주지 않는다. 이는 산업화에 있어서 매우 중요한 부분이며, 산업화 생산을 쉽게 실현할 수 있다.
- [0117] 산화니켈 막층 표면에 전자 끄는 기를 구비한 유기분자를 설치하기 전, 바람직한 상기 제조방법은 또한 상기 산화니켈 막층 자외선 - 오존처리를 포함한다. 산화니켈 막층 자외선 - 오존처리는, 한 방법으로는 산화니켈 막층 표면에 수산기 자유기 층을 형성시키므로써 유기분자와의 화학연결을 제공하여, 유기분자와의 연결력을 강화시키고, 다른 한 방법으로는 산화니켈 막층을 청결하게 하여 유기분자와의 연결력을 향상시킨다. 자외선 - 오존으로 산화니켈 막층을 처리하는 고유성능을 이용하여, 산화니켈 막층 표면에 유리 수산기를 형성한다. 그러므로, 이 분야의 기술인원은 사용하는 설비 그리고 필요한 수산기 수량에 따라 자외선 - 오존처리 조건을 설정할 수 있는 바, 바람직하게는 상기 자외선 - 오존처리 시간을 5 ~ 60 min, 자외선 램프의 자외선 출력을 50 ~ 250 W로 한다. 상기 조건에서 자외선 - 오존처리를 하면, 비교적 짧은 시간에 이상적인 처리효과를 얻을 수 있다.
- [0118] 본 출원의 또 하나의 대표적인 실시형태에서, 상기 산화니켈 막의 또 한 가지 제조방법을 제공하였는 바, 사전에 준비한 산화니켈 용액(그 제조방법은 현존 기술의 방법일 수 있음)을 백터에 설치하여 산화니켈 막층을 형성하고, 상기 산화니켈 막층은 자외선 - 오존처리를 한 후, 전자 끄는 기를 포함한 유기분자를 산화니켈 막층 표면에 설치한다. 그리고 질소나 불활성 기체 분위기에서 상기 유기분자가 설치된 산화니켈 막층에 대해 제 2 차 플립처리를 하여 상기 산화니켈 박막을 얻는다. 사전에 준비한 산화니켈 용액중의 산화니켈은 표면 리간드(리간드는 C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> 지방산기일 수 있음)를 구비하므로, 유기분자와 니켈의 화학연결을 촉진시키기 위해, 즉, 산화니켈 표면의 리간드를 제거하여 더 많은 니켈원자를 노출시키기 위해, 본 분야의 기술인원은 자외선 - 오존처리 조건을 설정할 수 있는바, 바람직하게는 상기 자외선 - 오존처리 시간을 5 ~ 60 min, 자외선 램프의 출력을 50 ~ 250 W로 한다. 상기 조건에서 자외선 - 오존처리를 하면, 비교적 짧은 시간에 이상적인 처리효과를 얻을 수 있다.
- [0119] 산화니켈 용액을 백터에 설정하는 방법은, 예를 들어 코팅, 잉크젯 프린팅, 프린팅, 디핑 등 여러가지 방법이 있는데, 편리하게 실시하기 위해서는, 바람직하게는 코팅, 프린팅 또는 잉크젯 프린팅으로 산화니켈을 백터에 설치한다. 그리고, 연결하지 못한 유기분자를 진일보 제거하기 위해서는, 제 2 차 플립처리 후 산화니켈 막층을 세척할 수 있는 바, 세척 용액은 이러한 유기분자를 용해할 수 있는 용액을 사용하면 된다.
- [0120] 본 출원의 또 다른 하나의 대표적인 실시형태에서, 또한, 박막구조의 제조방법을 제공하였는 바, 상기 박막 구조는 순서대로 겹쳐진 정공주입층, 제 1 전도층과 기관으로서, 그 제조방법은 제 1 전도층을 구비한 기관을 백터로 하고, 제 1 전도층에 상기 제조방법으로 산화니켈 박막을 제조하는 바, 산화니켈 막층은 곧 정공주입층이다.
- [0121] 제 1 전도층을 구비한 기관을 백터로 하고, 산화니켈 박막을 제조하는 방법으로 백터에 산화니켈 박막을 만들면, 제 1 전도층, 기관 및 산화니켈 박막을 구비한 박막 구조를 만들 수 있는 바, 제조방법이 간단하다. 상기 구조는 단일광자 광원, 태양전지, 전기발광 조명 및 디스플레이 장치에 적용할 수 있다.
- [0122] 본 출원의 산화니켈 박막 제조방법은 조건이 느슨하기 때문에, 상기 제조방법에 사용되는 기관 재료는 현존기술을 사용한 일반 기관, 예를 들어 유리, 폴리머, 금속, 합금재료, 그리고 상기 여러가지 재료로 만든 복합재료 중의 한 가지 또는 몇 가지일 수 있다. 마찬가지로, 상기 제 1 전도층에 사용되는 재료는 현존기술을 사용한 일반 전도성 산화물 박막층을 사용할 수 있고, 바람직하게는 ITO 박막을 사용한다.
- [0123] 본 출원은 또한 일종의 전기발광소자를 제공하였는 바, 상기 전기발광소자는 순서대로 겹쳐진 기관, 제 1 전도층, 정공주입층, 발광층 및 제 2 전도층을 포함하고, 상기 정공주입층은 상기 산화니켈 박막이고, 산화니켈 박막의 산화니켈 막층은 제 1 전도층에 접촉하여 설치, 전자 끄는 기를 구비한 유기분자는 산화니켈 막층의 제 1 전도층과 떨어진 표면에 설치된다. 정공주입층과 발광층 사이에는 기타 기능층, 예를 들어, 정공전송층, 정공장벽층이 있을 수 있다. 발광층과 제 2 전도층 사이에는 기타 기능층, 예를 들어, 전자장벽층, 전자전송층, 전자주입층 중의 한개 층, 또는 여러개 층이 있을 수 있다.
- [0124] 전술한 바와 같이, 본 출원의 고 표면 일함수 산화니켈을 QLED 소자와 OLED 소자에 적용할 경우, 정공 주입율을 향상시키고, 소자에 유해한 PEDOT : PSS 사용을 피면할 수 있으며, 따라서 소자의 성능과 안정성을

향상시킨다.

- [0125] 상기 전기발광소자는 OLED 소자 또는 QLED 소자일 수 있는 바, 즉, 상기 발광층은 퀀텀닷 재료, 유기 형광 및 유기 인광 재료로 구성된 그룹중의 임의의 한 가지 또는 여러 가지의 조합을 포함할 수 있다.
- [0126] 현존기술의 전기발광소자 또한 여러 가지 구조가 있는 바, 그중 한 가지를 예를 들면, 상기 전기발광소자는 순서대로 겹쳐진 기판, 제 1 전도층, 산화니켈 박막 (정공주입층), 정공전송층, 정공장벽층, 발광층, 전자장벽층, 전자전송층, 전자주입층, 제 2 전도층을 포함한다.
- [0127] 본 발명의 목적, 기술방안과 장점을 더 잘 설명하기 위해, 아래와 같이 실시예와 도면을 통해 본 발명의 실시방법에 대해 진일보 상술한다.
- [0128] 실시예 17, 비교예 2에서 사용한 퀀텀닷 원료는 동일 로트이고, 실시예 34, 실시예 35, 비교예 3 ~ 4에서 사용한 퀀텀닷 원료는 성분이 같은 다른 로트에 속한다.
- [0129] 실시예 1
- [0130] S1: 질산니켈과 글리신을 3 : 5 분자비로 물에 용해시켜 산화니켈 전구체 용액을 만든다. 그중, 질산니켈의 농도는 0.06 mol/L이다. 스피코팅(회전속도: 4000 rpm) 방법으로 ITO 기판을 산화니켈 전구체로 코팅하고, 산화니켈 전구체 용액을 대기중에서 200 °C 조건에서 60 min 동안 풀림처리하여 산화니켈 막층을 얻는다.
- [0131] S2: 산화니켈 막층을 20 min 동안 자외선 - 오존처리한다. 그중, 자외선 램프의 출력은 200 W이다. N<sub>2</sub>분위기의 글러브 박스에서, 농도가 3 mmol/L인 트리플루오로메틸벤조산(trifluoromethyl benzoic acid) / 에탄올 용액을 스피코팅(회전속도: 2000rpm) 방식으로 ITO / 산화니켈 복합 박막에 도포한다.
- [0132] S3: 글러브 박스에서 상기 박막을 가열판에 놓고, 120 °C 조건에서 30 min 동안 풀림처리를 한다. 그 다음 에탄올 용액으로 그 표면을 3번 세척하고 건조시켜 산화니켈 박막, 즉 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막을 얻는다. 자외선 광전자 스펙트럼(UPS:Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 으로 테스트 진행하였으며, 테스트 결과는 도1과 같고, 표면 일함수는 5.5 eV이다.
- [0133] 실시예 2
- [0134] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 140 °C 인 것이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 테스트 결과는 도3과 같고, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0135] 실시예 3
- [0136] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 180 °C 인 것이다. 시간은 2 분 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0137] 실시예 4
- [0138] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 80 °C 인 것이다. 시간은 60 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6 eV이다.
- [0139] 실시예 5
- [0140] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 200 °C 인 것이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0141] 실시예 6
- [0142] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 60 °C 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0143] 실시예 7.

- [0144] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S2 에서 사용된 화합물은 4-(트리플루오로메틸)페닐아세트산이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0145] 실시예 8
- [0146] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S2 에서 사용된 화합물은 4,4,4-트리플루오로부티르산(trifluorobutyric acid)이다. 처리후 UPS로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6eV이다.
- [0147] 실시예 9
- [0148] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1 에서 풀림처리 온도가 100 ℃ 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0149] 실시예 10
- [0150] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1 에서 풀림처리 온도가 300 ℃ 인 것이다. 시간은 10 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0151] 실시예 11
- [0152] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1에서 풀림처리 온도가 80 ℃ 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0153] 실시예 12
- [0154] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 10 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6 eV이다.
- [0155] 실시예 13
- [0156] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 1 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.7 eV이다.
- [0157] 실시예 14
- [0158] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 12 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6 eV이다.
- [0159] 실시예 15
- [0160] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S2에서 자외선 - 오존처리 시간은 60 min, 자외선등 조사출력은 50 W 로 한다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6 eV이다.
- [0161] 실시예 16
- [0162] 구체적 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1과 같고, 차이점은 단계 S2에서 자외선-오존처리 시간은 5 min, 자외선등 조사출력은 250 W 로 한다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.6 eV이다.
- [0163] 실시예 17
- [0164] 일종의 퀀텀닷 전기발광소자(QLED)로서, 그 구조는 도4에서 도시한 바와 같고, 상기 QLED 소자는 기판(10), 양극(20), 제 1 기능층(30)(해석이 필요한 것은 도4에서 (30)을 두개 층으로 나눈 것은 다만, 산화니켈 막층 표면

을 전자 끄는 기를 구비한 유기분자로 처리한 것을 나타내기 위함이고, 실제로 층이 분리된 것이 아님), 제 2 기능층(40), 발광층(50), 제 3 기능층(60), 음극(70)을 포함한다. 그중, 기판은 투명 유리 기판, 양극은 실시예 1의 ITO 층, 제 1 기능층(30)은 실시예 1의 산화니켈 박막, 양극과 제 1 기능층은 곧 실시예 1의 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막이다. 제 2 기능층은 poly - TPD(4-부틸-N,N-디페닐아닐린 호모폴리머)와 PVK(폴리에틸렌카르바졸)이다. 발광층(50)은 퀀텀닷 발광재료이다. 제 3 기능층은 ZnO 나노 입자이고, Ag는 음극으로 사용된다.

[0165] 비교예 1

[0166] 구체적인 단계, 사용하는 재료 및 기기는 실시예 1 의 단계 S1과 같고, 그 다음 산화니켈 막층을 20 min 동안 자외선 - 오존처리를 하는데, 자외선 램프의 조사출력은 200 W 이다. 그리고 후속 단계인 S3은 진행하지 않는다. 자외선 광전자 스펙트럼으로 박막 테스트 진행하였으며, 테스트 결과는 도2에서 도시한 것과 같고, 표면 일함수는 5.0 eV이다.

[0167] 비교예 2

[0168] 구체적인 단계, 사용재료 및 기기는 실시예 17과 같고, 차이점은 제 1 기능층이 ITO 표면에 형성된 산화니켈 박막이 아니라 PEDOT : PSS 유기분자층인 점이고, ITO / PEDOT : PSS 유기분자의 표면 일함수는 5.0 eV이다.

[0169] PHOTO RESEARCH 회사에서 생산한 PR670 분광 광도 / 색도 / 복사계를 사용하고, 전류밀도가 2 mA/cm<sup>2</sup>인 조건에서, 실시예 17과 비교예 2의 퀀텀닷 전기발광소자의 EQE(외부 양자 효율)의 작업전압에 따른 변화, 그리고 휘도의 작업전압에 따른 변화를 측정하였는 바, 측정결과는 도5와 도6에서 도시한 것과 같다.

[0170] 도1 내지 도3을 비교했을 때, 본 출원의 방법으로 제조한 산화니켈 박막의 표면 일함수는 항상 되었고, 따라서 QLED 소자의 EQE와 휘도가 향상되었다.(이는 도5와 6에서 나타난 결과와 일치한다.)

[0171] 실시예 18

[0172] S1: 질산니켈과 글리신을 3 : 5 분자비로 물에 용해시켜 산화니켈 전구체 용액을 만든다. 그중, 질산니켈의 농도는 0.06 mol/L이다. 스핀코팅(회전속도: 4000 rpm) 방법으로 ITO 기판을 산화니켈 전구체로 코팅하고, 산화니켈 전구체 용액을 대기중에서 200 °C 조건에서 60 분 동안 풀림처리하여 산화니켈 막층을 얻는다.

[0173] S2: 농도가 3 mmol/L 인 트리플루오로메틸벤조산 / 에탄올 용액을 스핀코팅(회전속도: 2000rpm) 방식으로 ITO / 산화니켈 복합 박막에 도포한다.

[0174] S3: 글러브 박스에서 상기 박막을 가열판에 놓고, 120 °C 조건에서 30분 동안 풀림처리를 한다. 그 다음 에탄올 용액으로 그 표면을 3번 세척하고 건조시켜 산화니켈 박막, 즉 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막을 얻는다. 자외선 광전자 스펙트럼(UPS:Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 으로 테스트 진행하였으며, 테스트 결과는 도7과 같고, 표면 일함수는 5.4 eV이다.

[0175] 실시예 19

[0176] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 140 °C 인 것이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 테스트 결과는 도9와 같고, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.5 eV이다.

[0177] 실시예 20

[0178] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 180 °C 인 것이다. 시간은 2 분 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.3 eV이다.

[0179] 실시예 21

[0180] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 80 °C 인 것이다. 시간은 60 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.

[0181] 실시예 22

[0182] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 200 °C 인

것이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.3 eV이다.

- [0183] 실시예 23
- [0184] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S3에서 풀림처리 온도가 60 °C 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0185] 실시예 24
- [0186] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S2에서 사용된 화합물은 4-(트리플루오로메틸)페닐아세트산이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0187] 실시예 25
- [0188] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S2에서 사용된 화합물은 4,4,4-트리플루오로부티르산이다. 박막에 대해 UPS로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.2 eV이다.
- [0189] 실시예 26
- [0190] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 풀림처리 온도가 100 °C 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0191] 실시예 27
- [0192] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 풀림처리 온도가 300 °C 인 것이다. 시간은 10 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0193] 실시예 28
- [0194] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 풀림처리 온도가 80 °C 인 것이다. 시간은 90 min 이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.3 eV이다.
- [0195] 실시예 29
- [0196] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 10 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 박막에 대해 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0197] 실시예 30
- [0198] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 1 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.3 eV이다.
- [0199] 실시예 31
- [0200] 구체적인 단계와 사용하는 재료 및 기기는 실시예 18과 같고, 차이점은 단계 S1에서 산화니켈 전구체 용액중의 질산니켈과 글리신을 1 : 12 분자비로 물에 용해시켜 제조하는 점이다. 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0201] 실시예 32
- [0202] S1 : 초산니켈과 에탄올아민의 에탄올 용액(또는, 에탄올아민의 메톡시 에탄올 용액)을 3 : 5 분자비로 물에 용해시켜 산화니켈 전구체 용액을 만든다. 그중, 초산니켈의 농도는 0.06 mol/L 이다. 스피코팅(회전속도: 4000 rpm) 방법으로 ITO 기판을 산화니켈 전구체로 코팅하고, 산화니켈 전구체 용액을 대기중에서 200°C 조건에서 60

분 동안 풀림처리하여 산화니켈 막층을 얻는다.

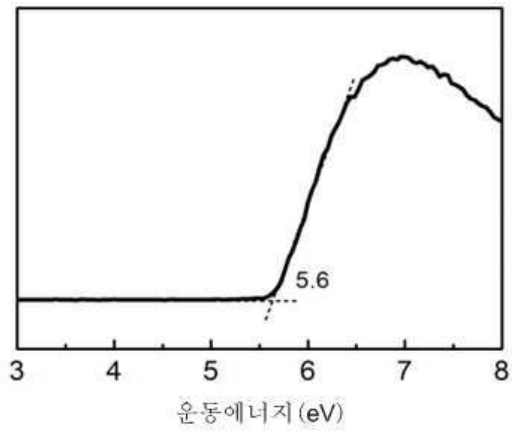
- [0203] S2: 농도가 3 mmol/L 인 트리플루오로메틸벤조산 / 에탄올 용액을 스핀코팅(회전속도: 2000rpm) 방식으로 ITO / 산화니켈 복합 박막에 도포한다.
- [0204] S3: 글러브 박스에서 상기 박막을 가열판에 놓고, 120 °C 조건에서 30 min 동안 풀림처리를 한다. 그 다음 에탄올 용액으로 그 표면을 3번 세척하고 건조시켜 산화니켈 박막, 즉 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막을 얻는다. 자외선 광전자 스펙트럼으로 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 산화니켈 표면 일함수는 5.4 eV이다.
- [0205] 실시예 33
- [0206] 1) 1 mmol 스테아르산니켈, 0.2 mmol 보호 리간드 스테아르산리튬(분자비 5 : 1), 6 mmol 스테아릴알코올, 10 ml 1-옥타데센을 50 ml 반응 플라스크에 넣고, 불활성 기체 분위기에서 마그네틱 스테어링하여 온도를 50 °C까지 높인 후, 반응계를 진공상태로 하여 30분 동안 온도를 유지한다.
- [0207] 2) 불활성 기체 분위기에서 180 °C 에 도달할 때까지 가열하고, 200분 동안 온도를 유지하고, 그 다음 반응 용액을 실온으로 냉각, 이어서 원심분리를 통해 정제하여 콜로이드 NiO 나노결정체를 얻는다.
- [0208] 3) 상기 콜로이드 NiO 나노결정체를 옥테인에 용해시켜 산화니켈 용액을 만든다.
- [0209] 상기 방법으로 제조한 100 g/L 산화니켈 용액을 ITO 기판에 코팅하고, 단계 S2의 자외선 - 오존 처리시간을 10분 으로 하고, 자외선 램프의 조사출력은 50 W 로 한다. 상기 박막을 가열판에 방치한 후 150 °C 조건에서 30분 동안 풀림처리 진행, 그 다음 에탄올로 표면을 3번 세척하고, 건조시켜 산화니켈 박막, 즉 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막을 얻는다. 자외선 광전자 스펙트럼으로 박막 테스트 진행하였으며, 본 실시예에서 ITO / 산화니켈 표면 일함수는 5.8 eV이다.
- [0210] 실시예 34
- [0211] 일종의 퀀텀닷 전기발광소자(QLED)로서, 그 구조는 도4에서 도시한 것과 같고, 상기 QLED 소자는 기판(10), 제 1 전도층(20), 제 1 기능층(30), 제 2 기능층(40), 발광층(50), 제 3 기능층(60), 제 2 전도층(70)을 포함한다. 그중, 기판은 투명 유리 기판이고, 제 1 전도층은 실시예 18의 ITO 층, 제 1 기능층(30)은 실시예 18의 산화니켈 박막, 제 1 전도층과 제 1 기능층은 곧 실시예 34의 표면 마무리를 한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막이다. 제 2 기능층은 poly - TPD(4-부틸-N,N-디페닐아닐린 호모폴리머)와 PVK(폴리에틸렌 카르바졸)이다. 발광층(50)은 퀀텀닷 발광재료이다. 제 3 기능층은 Zn<sub>90</sub>Mg<sub>100</sub> 나노 입자이고, Ag는 제 2 전도층으로 사용된다.
- [0212] 실시예 35
- [0213] 일종의 퀀텀닷 전기발광소자(QLED)로서, 그 구조는 도4에서 도시한 것과 같고, 상기 QLED 소자는 기판(10), 제 1 전도층(20), 제 1 기능층(30), 제 2 기능층(40), 발광층(50), 제 3 기능층(60), 제 2 전도층(70)을 포함한다. 그중, 기판은 투명 유리 기판이고, 제 1 전도층은 실시예 18의 ITO 층, 제 1 기능층(30)은 실시예 33의 산화니켈 박막, 제 1 전도층과 제 1 기능층은 곧 실시예 35의 표면 마무리를 한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막이다. 제 2 기능층은 poly - TPD(4-부틸-N,N-디페닐아닐린 호모폴리머)와 PVK(폴리에틸렌 카르바졸)이다. 발광층(50)은 퀀텀닷 발광재료이다. 제 3 기능층은 Zn<sub>90</sub>Mg<sub>100</sub> 나노 입자이고, Ag는 제 2 전도층으로 사용된다.
- [0214] 실시예 36
- [0215] S1: 초산니켈과 에탄올아민의 에탄올 용액(또는, 에탄올아민의 메톡시 에탄올 용액)을 3 : 5 분자비로 물에 용해시켜 산화니켈 전구체 용액을 만든다. 그중, 초산니켈의 농도는 0.06 mol/L 이다. 스핀코팅(회전속도: 4000 rpm) 방법으로 ITO 기판을 산화니켈 전구체로 코팅하고, 산화니켈 전구체 용액을 대기중에서 200 °C 조건에서 60 min 동안 풀림처리하여 산화니켈 막층을 얻는다.
- [0216] S2: 농도가 3 mmol/L 인 상기 화합물(1)의 톨루엔 용액(toluene solution)을 스핀코팅(회전속도: 2000rpm) 방식으로 ITO / 산화니켈 복합 박막에 도포한다.
- [0217] S3: 글러브 박스에서 상기 박막을 가열판에 놓고, 120 °C 조건에서 30 min 동안 풀림처리를 한다. 그 다음 톨루엔 용액으로 그 표면을 3번 세척하고 건조시켜 산화니켈 박막, 즉 표면 개질한 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도

성 박막을 얻는다. 자외선 광전자 스펙트럼(UPS:Ultraviolet photoelectron spectroscopy)으로 테스트 진행하였으며, 표면 일함수는 5.6 eV이다.

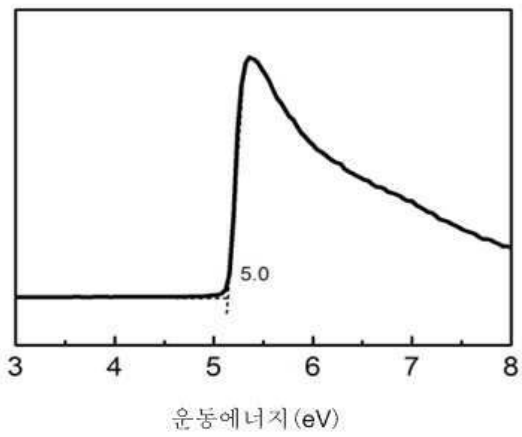
- [0218] 비교예 3
- [0219] 구체적 단계, 사용재료 및 기기는 실시예 18의 단계 S1과 같고, 후속 단계인 S2, S3은 진행하지 않는다. 자외선 광전자 스펙트럼으로 박막 측정하였으며, 측정결과는 도8과 같고, 표면 일함수는 4.8 eV이다. 일종의 퀀텀닷 전기발광소자(QLED)로서, 그 구조는 도4에서 도시한 바와 같고, 이러한 QLED 소자는 기관(10), 제 1 전도층(20), 제 1 기능층(30), 제 2 기능층(40), 발광층(50), 제 3 기능층(60), 제 2 전도층(70)을 포함한다. 그중, 기관은 투명 유리 기관, 제 1 전도층은 실시예 18의 ITO 층, 제 1 기능층(30)은 비교예3의 산화니켈 박막으로서, 제 1 전도층과 제 1 기능층은 비교예 3의 ITO / 산화니켈 복합 투명 전도성 박막이다. 제 2 기능층은 poly - TPD(4-부틸-N,N-디페닐아닐린 호모폴리머)와 PVK(폴리에틸렌 카르바졸)이다. 발광층(50)은 퀀텀닷 발광재료이다. 제 3 기능층은 Zn<sub>90</sub>Mg<sub>100</sub> 나노 입자이고, Ag는 제 2 전도층으로 사용된다.
- [0220] 비교예 4
- [0221] 구체적 단계, 사용재료 및 기기는 실시예 34와 같고, 차이점은 제 1 기능층이 ITO 표면에 형성된 산화니켈 박막이 아니라 PEDOT : PSS 유기분자층이고, ITO / PEDOT : PSS 유기분자 표면 일함수는 5.0 eV이다.
- [0222] 비교예 5
- [0223] 구체적 단계, 사용재료 및 기기는 실시예 32의 단계 S1과 같고, 후속 단계인 S2와 S3을 진행하지 않았다. 자외선 광전자 스펙트럼으로 박막을 측정한 결과, 표면 일함수는 4.9 eV이다.
- [0224] PHOTO RESEARCH 회사에서 생산한 PR670 분광 광도 / 색도 / 복사계를 사용하고, 전류밀도를 2 mA/cm<sup>2</sup>로 한 조건에서, 실시예 34, 실시예 35, 비교예 3, 비교예 4의 퀀텀닷 전기발광소자의 EQE(외부 양자 효율)의 작업전압에 따른 변화 및 휘도의 작업전압에 따른 변화를 측정하였는 바, 측정결과는 도10 내지 도17에서 도시한 바와 같다.
- [0225] 도7 내지 도9를 비교 했을 때, 본 출원의 방법으로 제조한 산화니켈 박막의 표면 일함수가 향상되었고, 따라서 QLED 소자의 EQE와 휘도가 향상되었다(이는 도10 내지 도17에서 나타낸 결과와 일치한다.)
- [0226] 상기 기술에서 볼 때, 본 발명의 상기 실시예는 아래와 같은 기술효과를 거두었다.
- [0227] 본 출원에서 제공한 산화니켈 박막 표면은 전자 꺾는 기를 구비한 유기분자가 한 층 설치되어 있고, 상기 유기분자의 음이온과 산화니켈 표면의 니켈원자는 안정적인 연결을 이루었다. 상기 전자 꺾는 기를 구비한 유기분자는 산화니켈 표면에 반방향의 산화니켈 전기장을 형성시키는 것과 같은 효과가 있으므로, 산화니켈 박막 표면의 일함수를 향상시킨다. 본 출원의 고 표면 일함수 산화니켈을 QLED 소자와 OLED 소자에 적용할 경우, 정공 주입을 향상시키고, 소자에 유해한 PEDOT : PSS 사용을 피할 수 있으며, 따라서 소자의 성능과 안정성을 향상시킨다.
- [0228] 본 발명의 원리가 본원에 나타난 예시적 실시예와 관련하여 설명되었지만, 본 발명의 원리는 이에 국한되지 않고, 임의의 수정, 변경 또는 치환까지 포함한다.

도면

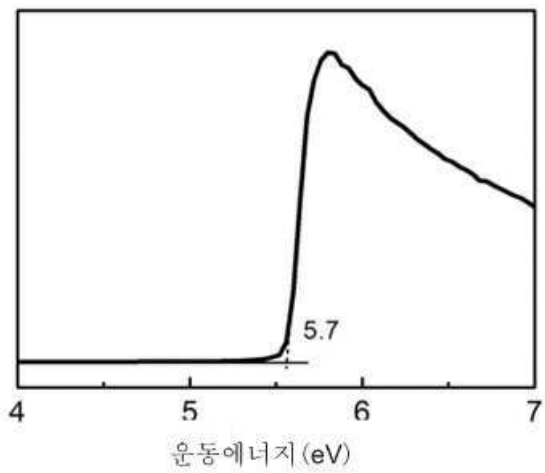
도면1



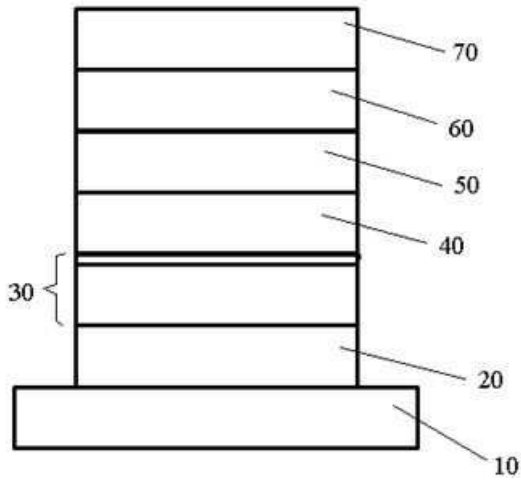
도면2



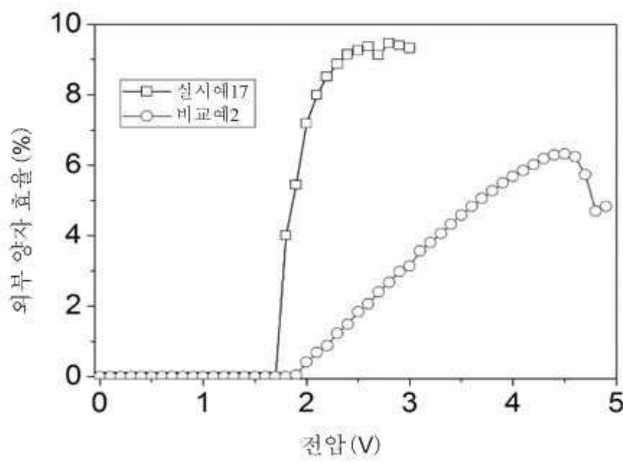
도면3



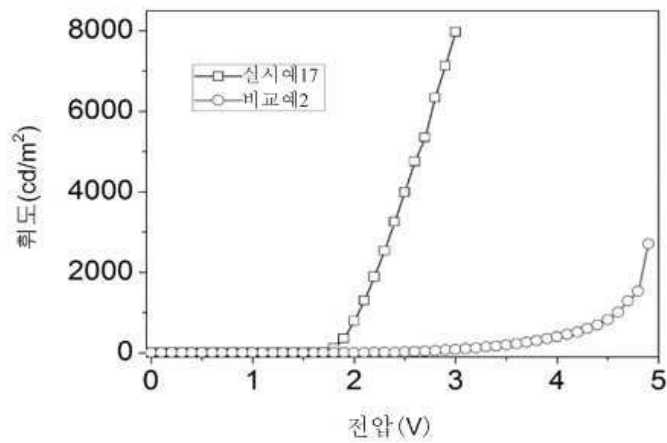
도면4



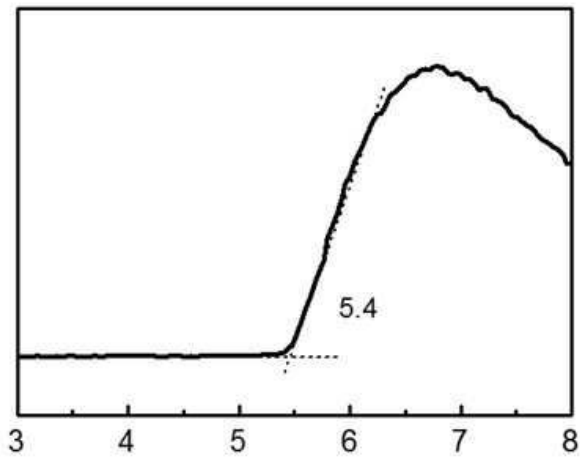
도면5



도면6

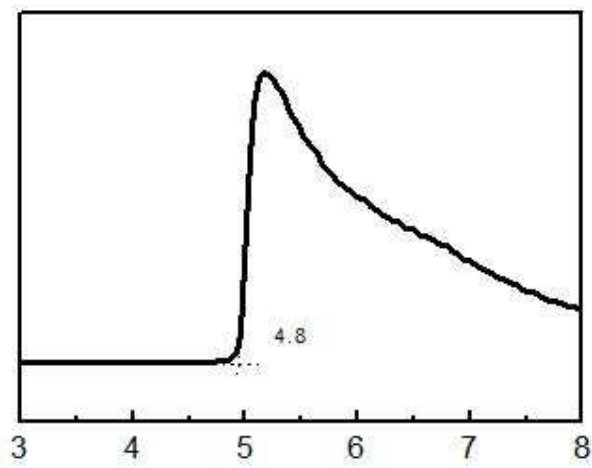


도면7

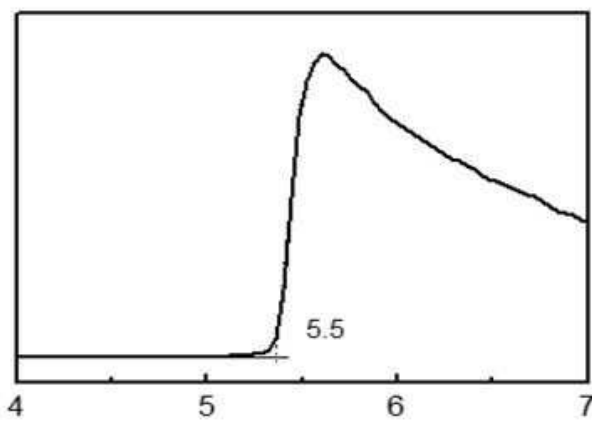


운동에너지 (eV)

도면8

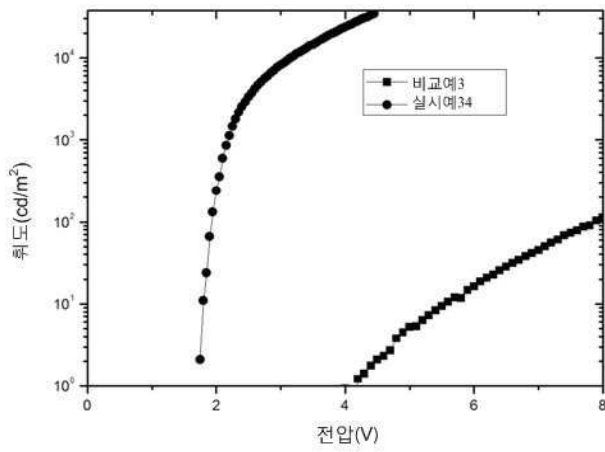


도면9

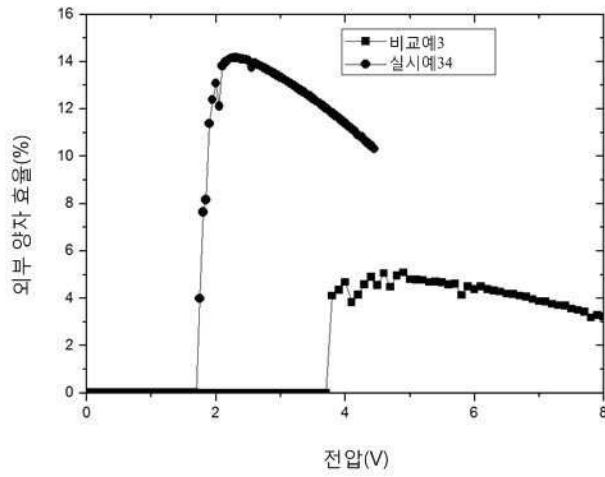


운동에너지 (eV)

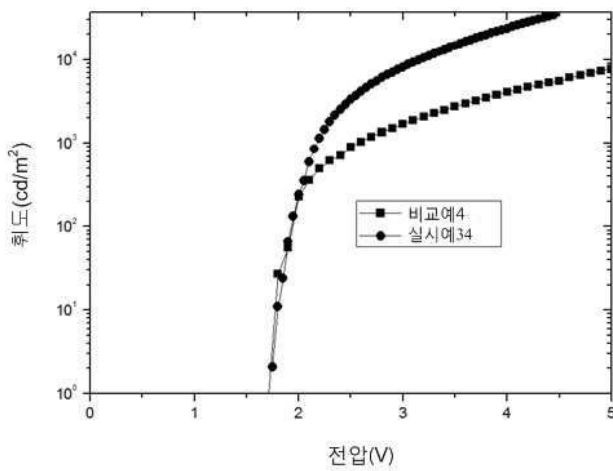
도면10



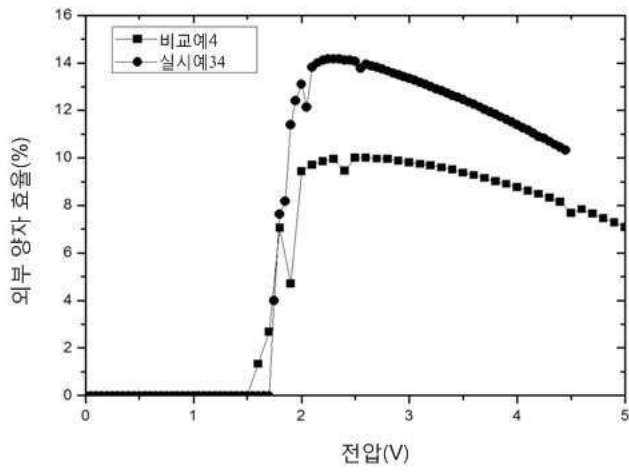
도면11



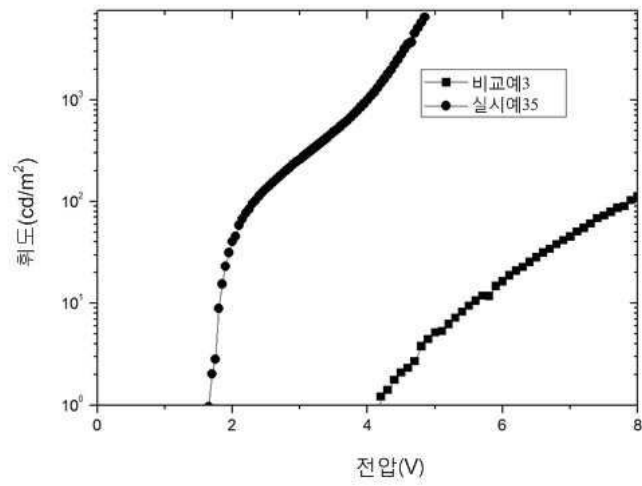
도면12



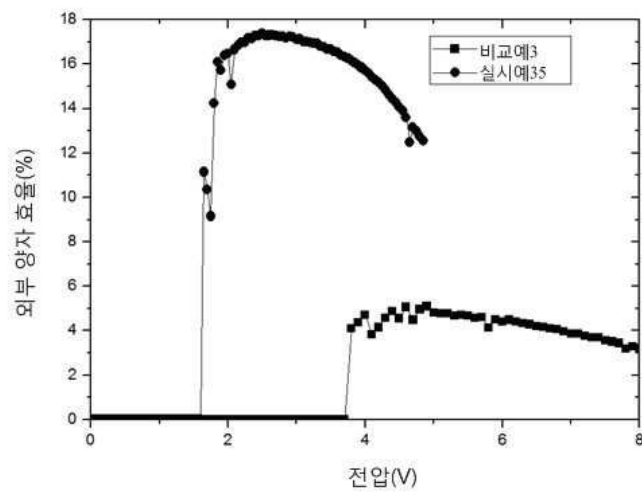
도면13



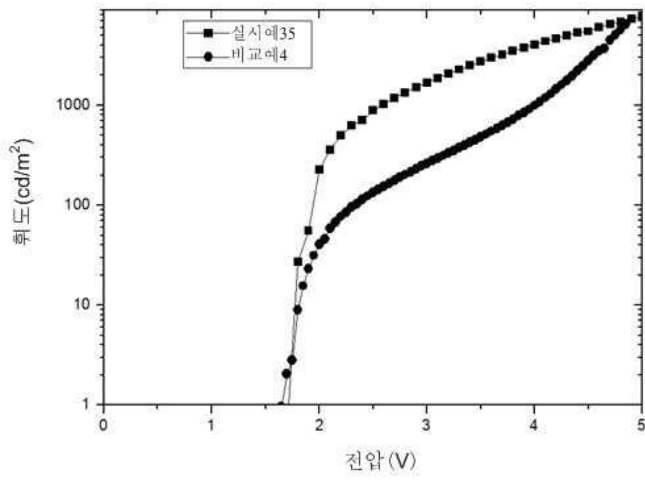
도면14



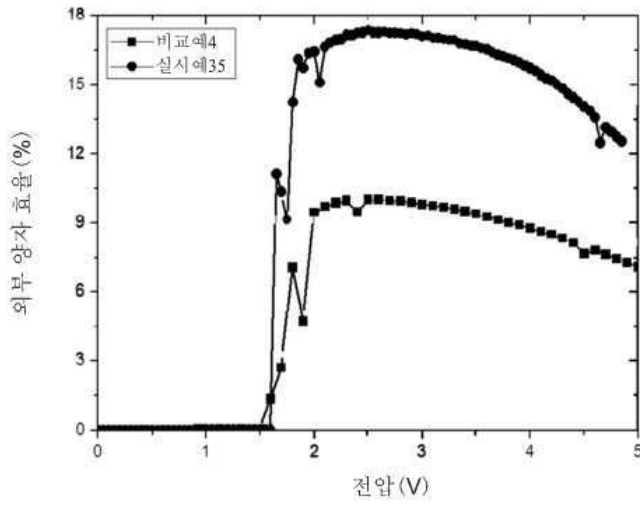
도면15



도면16



도면17



专利名称(译)	氧化镍薄膜及其制造方法，功能材料，薄膜结构的制造方法和电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020190028460A</a>	公开(公告)日	2019-03-18
申请号	KR1020197003406	申请日	2017-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	低清华大学		
申请(专利权)人(译)	我昂大学		
发明人	진 이정 량 샤오용 천 차오		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0002 H01L51/006 H01L51/56 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/5088 H01L2251/303		
优先权	201610525274.1 2016-07-01 CN		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种氧化镍薄膜，其制造方法，功能材料，薄膜结构的制造方法以及电致发光器件。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，并且有机分子连接至氧化镍膜层的表面。具有吸电子基团的有机分子具有与在氧化镍表面上沿相反方向形成氧化镍电场相同的效果，从而改善了氧化镍薄膜表面的功函数。当将高表面功函数的氧化镍应用于QLED器件和OLED器件时，可提高空穴注入率。

