

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年6月4日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/107978 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/103478

(22) 国际申请日: 2019年8月30日 (30.08.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811443037.6 2018年11月29日 (29.11.2018) CN
201811443013.0 2018年11月29日 (29.11.2018) CN

(71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)** [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: **梁柱荣 (LIANG, Zhurong)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术产业开发区十九号小区, Guangdong

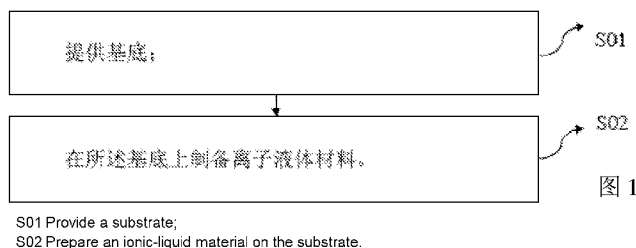
516006 (CN)。曹蔚然 (CAO, Weiran); 中国广东省惠州市仲恺高新技术产业开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。钱磊 (QIAN, Lei); 中国广东省惠州市仲恺高新技术产业开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市福田区园岭街道深南中路1014号报春大厦9楼 (5号信箱), Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) Title: QUANTUM DOT LIGHT-EMITTING DIODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 量子点发光二极管及其制备方法



(57) Abstract: A quantum dot light-emitting diode and a preparation method therefor. The quantum dot light-emitting diode comprises an anode, a cathode and a quantum dot light-emitting layer provided between the anode and the cathode, wherein an electron transport layer is disposed between the quantum dot light-emitting layer and the cathode, and the electron transport layer is provided with an ionic-liquid material on a surface thereof. The ionic-liquid material has characteristics such as stable chemical properties, a high degree of bonding, and strong resistance against water and oxygen, and can form a dense ionic-liquid material layer to improve carrier transport and alleviate defects on the surface of an electron transport layer, thereby reducing the transfer potential barrier of carriers inside the device and improving the light-emitting properties of the device. The ionic-liquid material also covers the surface of the electron transport layer so as to effectively resolve the issue in which the surface of an electron transport layer is not completely covered, has holes, or is uneven.

(57) 摘要: 一种量子点发光二极管及其制备方法, 该量子点发光二极管包括阳极、阴极以及设置在所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层, 所述量子点发光层与所述阴极之间设置有电子传输层, 所述电子传输层的表面设置有离子液体材料。因离子液体材料具有化学性质稳定、黏结度大、阻隔水氧能力强等特点, 其可以形成一层致密的离子液体材料层, 一方面能够提高载流子传输, 钝化该电子传输层表面的缺陷, 从而降低器件内部载流子的传输势垒, 提高器件的发光性能; 同时离子液体材料覆盖在电子传输层表面, 有效地克服了电子传输层表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整的缺陷。

WO 2020/107978 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84)** 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

发明名称：量子点发光二极管及其制备方法

[0001] 本申请要求于2018年11月29日在中国专利局提交的、申请号为2018114430376、发明名称为“量子点发光二极管及其制备方法”，以及申请号为2018114430130、发明名称为“量子点发光二极管及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请涉及显示技术领域，具体涉及一种量子点发光二极管及其制备方法。

背景技术

[0003] 量子点发光二极管（Quantum dots light-emitting diode, QLED），是一种新兴的显示器件，其原理和结构与有机发光二极管（Organic light-emitting diode, OLED）相似：即量子点和有机/无机半导体在外加直流电场驱动下，激子复合发光的一种平板显示器件。对比OLED，QLED的特点在于其发光材料采用胶体法制备的量子点。量子点独特的量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、量子尺寸效应和表面效应使其展现出出色的物理性质，尤其是优异的光学性能。相对于有机荧光染料，胶体量子点具有光谱可调，发光强度大、色纯度高、单光源可激发多色荧光等优势，有望成为下一代的平板显示器，具有广阔发展前景。

[0004] 然而，相关技术还有待进一步的研究和发展。

发明概述

技术问题

[0005] 发明人发现，由于QLED器件中，量子点和器件内部常用的金属纳米颗粒传输层材料一般采用溶液法制备，因此业内对QLED的产业化合适工艺普遍认为是溶液法中的喷墨打印法，该制备工艺简单，材料利用率低，制备效率高，被认为是未来平板显示非常有潜力的新技术。虽然QLED与OLED相比具有众多优势，但是由于QD及部分传输层材料等都是溶液相的纳米颗粒，与OLED膜层的成熟蒸镀工艺相比，成膜性能不容易控制，容易出现覆盖不全或者“针孔”等膜层问题，这不仅会对器件产生漏电流，降低器件的发光性能，并且最重要的是这些

缺陷区域会极大地影响器件的寿命。而根据目前业内的研究进展，QLED的器件效率已经达到市场化水平，但是器件寿命短的问题是制约QLED商业化的最大瓶颈，而此问题也是业内一致在努力解决的关键突破点。目前有报道通过改善封装方法、在ETL/Cathode界面引入绝缘高分子修饰层等途径提高器件寿命，但是提高效果不明显，且绝缘高分子层的引入反而会降低载流子的迁移率，以牺牲部分器件性能的基础上获得载流子的平衡和寿命的提高，这些方法虽然有一定效果但是并未能很好提高器件的寿命。

[0006] 本申请实施例的目的之一在于：提供一种量子点发光二极管及其制备方法，旨在解决现有器件的电子传输层的界面不均匀，膜层出现“针孔”现象，从而降低器件的发光效率和使用寿命的技术问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 为解决上述技术问题，本申请实施例采用的技术方案是：

[0008] 第一方面，提供了一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及设置在所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述量子点发光层与所述阴极之间设置有电子传输层，所述电子传输层的表面设置有离子液体材料。

[0009] 在一个实施例中，所述电子传输层靠近所述阴极的表面设置有由所述离子液体材料组成的第一离子液体材料层。

[0010] 在一个实施例中，所述阴极、所述第一离子液体材料层与所述电子传输层层叠形成。

[0011] 在一个实施例中，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。

[0012] 在一个实施例中，所述电子传输层靠近所述量子点发光层的表面设置有由所述离子液体材料组成的第二离子液体材料层。

[0013] 在一个实施例中，所述电子传输层、所述第二离子液体材料层与所述量子点发光层层叠形成。

[0014] 在一个实施例中，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。

[0015] 在一个实施例中，所述电子传输层的材料选自过渡金属氧化物和过渡金属硫系化合物中的一种或多种纳米颗粒。

- [0016] 在一个实施例中，所述电子传输层的表面包括一种或多种所述离子液体材料，所述离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，
- [0017] 所述有机阳离子选自烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基取代的咪唑离子、烷基取代的吡啶离子中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。
- [0018] 在一个实施例中，所述烷基季铵离子选自N,N-二乙基-N-甲基-N-(n-丙基)铵阳离子和N,N-二乙基-N-甲基-(2-甲氧乙基)铵阳离子中的一种；或者，
- [0019] 所述烷基季磷离子选自十四烷基三丁基磷阳离子、四羟甲基磷阳离子、乙基三丁基磷阳离子和四丁基磷阳离子中的一种；或者，
- [0020] 所述烷基取代的咪唑离子选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-甲基-3-正辛基咪唑阳离子中的一种；或者，
- [0021] 所述烷基取代的吡啶离子选自N-乙基吡啶阳离子、N-丁基吡啶阳离子、N-己基吡啶阳离子、N-辛基吡啶阳离子和N-甲基-N-丙基吡啶阳离子中的一种；或者，
- [0022] 所述卤素离子选自F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻中的一种；或者，
- [0023] 所述无机酸阴离子选自BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻和C₈H₁₇SO₄⁻中的一种。
- [0024] 在一个实施例中，所述离子液体材料中的有机阳离子选自烷基季铵离子和烷基取代的咪唑离子中的一种。
- [0025] 在一个实施例中，所述离子液体材料中的有机阳离子为非对称阳离子；和/或
- [0026] 所述离子液体材料中的有机阳离子和无机阴离子之间形成有氢键。
- [0027] 在一个实施例中，所述离子液体材料选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-乙基-3-甲基咪唑、1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑四氟硼酸盐和N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)四氟硼酸季铵盐中的至少一种。
- [0028] 第二方面，提供了一种量子点发光二极管的制备方法，包括如下步骤：
- [0029] 提供基底；

- [0030] 在所述基底上制备离子液体材料。
- [0031] 在一个实施例中，在所述基底上制备离子液体材料的步骤包括：直接将一种或多种离子液体材料沉积在所述基底上，进行退火处理；
- [0032] 在一个实施例中，所述退火处理的温度为40~220°C；和/或，
- [0033] 所述退火处理的时间为5~240min。
- [0034] 在一个实施例中，在所述基底上制备离子液体材料的步骤包括：配制含有一种或多种离子液体材料的溶液，将所述溶液沉积在所述基底上后，进行退火处理。
- [0035] 在一个实施例中，所述溶液中离子液体的浓度为0.2~60mg/mL；和/或，
- [0036] 所述退火处理的温度为40~220°C；和/或，
- [0037] 所述退火处理的时间为5~240min。
- [0038] 在一个实施例中，所述离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，所述有机阳离子选自烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基取代的咪唑离子、烷基取代的吡啶离子中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。
- [0039] 在一个实施例中，所述烷基季铵离子选自N,N-二乙基-N-甲基-N-(n-丙基)铵阳离子和N,N-二乙基-N-甲基-(2-甲氧乙基)铵阳离子中的一种；或者，
- [0040] 所述烷基季磷离子选自十四烷基三丁基磷阳离子、四羟甲基磷阳离子、乙基三丁基磷阳离子和四丁基磷阳离子中的一种；或者，
- [0041] 所述烷基取代的咪唑离子选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-甲基-3-正辛基咪唑阳离子中的一种；或者，
- [0042] 所述烷基取代的吡啶离子选自N-乙基吡啶阳离子、N-丁基吡啶阳离子、N-己基吡啶阳离子、N-辛基吡啶阳离子和N-甲基-N-丙基吡啶阳离子中的一种；或者，
- [0043] 所述卤素离子选自F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻中的一种；或者，
- [0044] 所述无机酸阴离子选自BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻和C₈H₁₇SO₄⁻中的一种。

发明的有益效果

有益效果

[0045] 本申请实施例提供的量子点发光二极管的有益效果在于：该量子点发光二极管在电子传输层表面设置有离子液体材料，因离子液体材料具有化学性质稳定、黏结度大、阻隔水氧能力强等特点，其可以形成一层致密的离子液体材料层，一方面能够提高载流子传输，钝化该电子传输层表面的缺陷，从而降低器件内部载流子的传输势垒，提高器件的发光性能；同时离子液体材料覆盖在电子传输层表面，有效地克服了电子传输层表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整的缺陷，同时当量子点发光二极管为柔性器件时，通过引入离子液体材料能够在器件弯曲折叠过程中有效地保护电子传输层，并实现裂缝的自修复功能，从而提高器件的可设计性和使用寿命。

[0046] 本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法的有益效果在于：该制备方法工艺简单成本低，在所述基底上直接制备离子液体材料，该离子液体材料不仅具有导电性强、性质稳定、可设计性好、蒸气压小、黏结度大、绿色无污染的突出优点，而且具有结构致密，热稳定性和阻隔水氧能力好的特点，因此可以通过在基底表面不同的功能层，即可直接将制备的离子液体材料用与修饰该功能层，从而可以提高器件的发光性能和使用寿命。

对附图的简要说明

附图说明

[0047] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0048] 图1为本申请一实施例的量子点发光二极管的制备方法流程示意图；

[0049] 图2为本申请一实施例的量子点发光二极管的结构示意图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0050] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以

解释本申请，并不用于限定本申请。

- [0051] 需说明的是，术语“第一”、“第二”仅用于便于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明技术特征的数量。“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。
- [0052] 本申请实施例中，所述离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐，也称为低温熔融盐，该离子液体具有导电性强、性质稳定、耐热性高、蒸气压低、不易燃、绿色无污染、通过阴阳离子的设计可以调节材料的各方面性能等突出优点。利用离子液体材料的特有性能，在器件电子传输层表面设置离子液体材料。
- [0053] 本申请一些实施例提供一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及设置在所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述量子点发光层与所述阴极之间设置有电子传输层，所述电子传输层的表面设置有离子液体材料。
- [0054] 本申请实施例提供的量子点发光二极管在电子传输层表面设置有离子液体材料，因离子液体材料具有化学性质稳定、黏结度大、阻隔水氧能力强等特点，其可以形成一层致密的离子液体材料层，一方面能够提高载流子传输，钝化该电子传输层表面的缺陷，从而降低器件内部载流子的传输势垒，提高器件的发光性能；同时离子液体材料覆盖在电子传输层表面，有效地克服了电子传输层表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整的缺陷，同时当量子点发光二极管为柔性器件时，通过引入离子液体材料能够在器件弯曲折叠过程中有效地保护电子传输层，并实现裂缝的自修复功能，从而提高器件的可设计性和使用寿命。
- [0055] 本申请实施例中，所述电子传输层的表面包括一种或多种所述离子液体材料，所述离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，所述有机阳离子选自烷基季铵离子 $[\text{NR}_x\text{H}_{4-x}]^+$ 、烷基季磷离子 $[\text{PR}_x\text{H}_{4-x}]^+$ 、烷基取代的咪唑离子 $[\text{R}_1\text{R}_3\text{im}]^+$ 、烷基取代的吡啶离子 $[\text{RPy}]^+$ 中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。
- [0056] 具体地，所述烷基季铵离子选自N,N-二乙基-N-甲基-N-(n-丙基)铵阳离子和N,N-二乙基-N-甲基-(2-甲氧乙基)铵阳离子中的一种；所述烷基季磷离子选自十四烷基三丁基磷阳离子、四羟甲基磷阳离子、乙基三丁基磷阳离子和四丁基磷阳离子

子中的一种；所述烷基取代的咪唑离子选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-甲基-3-正辛基咪唑阳离子中的一种；所述烷基取代的吡啶离子选自N-乙基吡啶阳离子、N-丁基吡啶阳离子、N-己基吡啶阳离子、N-辛基吡啶阳离子和N-甲基-N-丙基吡啶阳离子中的一种；所述卤素离子选自F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻中的一种；所述无机酸阴离子选自BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻和C₈H₁₇SO₄⁻中的一种。

[0057] 因为烷基季铵类离子液体和烷基取代的咪唑类离子液体的电化学稳定性更好，因此，本申请一实施例中，有机阳离子为烷基季铵离子、烷基取代的咪唑离子。

[0058] 再一实施例中，所述有机阳离子为非对称阳离子；和/或，所述有机阳离子和无机阴离子之间形成有氢键。

[0059] 评价离子液体实用性的重要指标是它的熔点，离子液体的结构与其熔点之间有着决定性的关系，直接关系到离子液体的使用温度范围。在阳离子相同的情况下，随着阴离子体积的增大熔点逐渐降低，比较不同的氯化物的熔点可以了解阳离子对熔点的影响。在阴离子相同的情况下，随着阳离子体积的增大熔点逐渐降低。并且，为了在室温下保持液态，离子液体为非对称的。离子液体的结构对称性越低，分子间作用力越弱，阳离子或阴离子电荷分布越均匀，离子液体的熔点就越低。

[0060] 阴离子生成化合物的熔点由大到小的顺序为：Cl⁻>NO₂⁻>NO₃⁻>AlCl₄⁻>BF₄⁻>CF₃SO₃⁻>CF₃CO₂⁻。

[0061] 常温下离子液体的黏度是水的黏度的几十倍到上百倍。阴阳离子的结构对离子液体黏度有很大影响：阳离子的取代基的碳链长增加离子液体的黏度增加，如阳离子为[bmin]的离子液体比[emin]的黏度大得多；取代基的烷基支化使离子液体的黏度增加，如阳离子为[ibmin]的离子液体比[bmin]的黏度大；另外，离子液体的黏度主要有范德华力和氢键作用决定，阴离子的体积减小，使范德华力减小，静电作用增大，而黏度变小；阴离子碱性大，黏度小，如[emin]F(HF)_n的阴

离子碱性大，黏度最小。因此，阴阳离子形成氢键后，离子液体的黏度增大；离子液体的黏度与温度的关系符合Vogel-Tammann-Fulchers方程。

[0062] 综上，有机阳离子为非对称阳离子，且所述有机阳离子和无机阴离子之间形成有氢键的离子液体材料既保证熔点低，又具有很好的粘度。

[0063] 在本申请实施例中，所述离子液体材料选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-乙基-3-甲基咪唑、1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑四氟硼酸盐和N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)四氟硼酸季铵盐中的至少一种。

[0064] 在一实施例中，所述电子传输层靠近所述阴极的表面设置有由所述离子液体材料组成的第一离子液体材料层。在阴极、电子传输层之间的表面设置有第一离子液体材料层，这样不仅可以钝化电子传输层，而且可以改善阴极。因离子液体材料具有化学性质稳定、黏结度大、阻隔水氧能力强等特点，其形成一层致密的第一离子液体材料层后，一方面能够提高载流子传输，钝化阴极表面缺陷，从而降低器件内部载流子的传输势垒，提高器件的发光性能；同时第一离子液体材料层覆盖在阴极表面，有效地克服了阴极表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整等导致的器件漏电流严重、器件寿命衰减迅速的问题，从而提高器件的使用寿命。具体地，所述阴极、所述第一离子液体材料层与所述电子传输层层叠形成。这样第一离子液体材料层不仅可以很好地改善阴极表面，还可以很好地钝化电子传输层叠，有效地克服了电子传输层叠靠近阴极表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整的缺陷，即可以更好地对阴极和电子传输层之间的界面改善。

[0065] 在一实施例中，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。

[0066] 在一实施例中，所述电子传输层靠近所述量子点发光层的表面设置有由所述离子液体材料组成的第二离子液体材料层。第二离子液体材料层一方面能够提高载流子传输，钝化功能层表面（即电子传输层的表面）的缺陷，从而降低器件内部载流子的传输势垒，提高器件的发光性能；同时第二离子液体材料层覆盖在电子传输层表面，有效地克服了电子传输层表面覆盖不全或存在针孔或表面

不平整的缺陷，同时当量子点发光二极管为柔性器件时，通过引入离子液体材料层，能够在器件弯曲折叠过程中有效地保护电子传输层，并实现裂缝的自修复功能，从而提高器件的可设计性和使用寿命。具体地，所述电子传输层、所述第二离子液体材料层与所述量子点发光层层叠形成。这样第二离子液体材料层在改善电子传输层表面的同时，还可以进一步钝化量子点发光层，有效地克服了量子点发光层靠近电子传输层表面覆盖不全或存在针孔或表面不平整的缺陷。

[0067] 在一实施例中，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。

[0068] 在一实施例中，阳极和量子点发光层之间设有空穴功能层。如空穴注入层，或层叠的空穴注入层和空穴传输层，其中空穴传输层与量子点发光层相邻。

[0069] 本申请一实施例中，提供一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及设置在所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述量子点发光层与所述阴极之间设置有电子传输层，所述电子传输层靠近所述阴极的表面设置有第一离子液体材料层，且所述电子传输层靠近所述量子点发光层的表面设置有第二离子液体材料层。离子液体材料层作为界面修饰层，设置在阴极靠近所述电子传输层的表面和电子传输层靠近所述量子点发光层的表面，从而形成两层离子液体材料层，通过协同效果作用，进一步增加注入到量子点发光层中的电子数量，从而进一步提高器件发光效率。

[0070] 本申请实施例中，上述第一离子液体材料层和第二离子液体材料层中的离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，所述有机阳离子选自烷基季铵离子 $[NR_xH_{4-x}]^+$ 、烷基季磷离子 $[PR_xH_{4-x}]^+$ 、烷基取代的咪唑离子 $[R_1R_3im]^+$ 、烷基取代的吡啶离子 $[RPy]^+$ 中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。所述第二离子液体材料层中的离子液体材料可以与所述第一离子液体材料层中的离子液体材料相同或不同，具体可以在上述阐明的离子液体材料选择范围内进行选择。具体地，第一离子液体材料和第二离子液体材料层中的离子液体材料选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-乙基-3-甲基咪唑、1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑

四氟硼酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑四氟硼酸盐和N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)四氟硼酸季铵盐中的至少一种。

[0071] 在一实施例中，所述电子传输层的材料为过渡金属氧化物和过渡金属硫系化合物中的一种或多种纳米颗粒。所述过渡金属氧化物包括ZnO、TiO₂、SnO₂、Ta₂O₃、ZrO₂、NiO、TiLiO、ZnAlO、ZnMgO、ZnSnO、ZnLiO、InSnO中的一种或多种，所述金属硫系化合物包括CdS、ZnS、MoS、WS、CuS。在做成柔性器件的时候，这些纳米颗粒组成的膜层极易出现裂缝等问题导致器件失效，而通过引入离子液体材料层能够在器件弯曲折叠过程中有效地保护纳米颗粒组成电子传输层并实现裂缝的自修复功能，提高器件的可设计性和使用寿命。

[0072] 另一方面，本申请实施例还提供一种量子点发光二极管的制备方法，如图1所示，包括如下步骤：

[0073] S01：提供基底；

[0074] S02：在所述基底上制备离子液体材料。

[0075] 本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法，工艺简单成本低，在所述基底上直接制备离子液体材料，该离子液体材料层不仅具有导电性强、性质稳定、可设计性好、蒸气压小、黏结度大、绿色无污染的突出优点，而且具有结构致密，热稳定性和阻隔水氧能力好的特点，因此可以在基底表面覆载不同的功能层，直接将制备的离子液体材料层用与修饰该功能层，从而提高器件的发光性能和使用寿命。

[0076] 具体地，在基底上制备离子液体材料形成第一离子液体材料层或第二离子液体材料层。

[0077] 对于第一离子液体材料层，位置在所述电子传输层靠近阴极的表面：具体地，上述步骤S01中；如基底表面设置有阴极，则直接在阴极表面制备第一离子液体材料层，再于第一离子液体材料层上制备电子传输层；如基底表面设置有电子传输层（此时基底为阳极基底），则直接在电子传输层表面制备第一离子液体材料层，再在第一离子液体材料层表面制备阴极。

[0078] 对于第二离子液体材料层：其制备工艺基本与第一离子液体材料层相同，而位置在所述电子传输层靠近所述量子点发光层的表面。

[0079] 在一实施例中，上述步骤S02中：在所述基底上制备离子液体材料层的步骤包括：可以直接将离子液体材料沉积在所述基底上，进行退火处理；或者，可以配制含有离子液体材料的溶液后，将所述溶液沉积在所述基底上，然后进行退火处理。其中，溶液中的溶剂为有机溶剂。

[0080] 其中，溶解在有机溶剂中的离子液体的浓度为0.2~60mg/mL。有机溶剂包括但不限于饱和烃、不饱和烃、芳香烃、醇类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、腈类溶剂、酯类溶剂、以及它们的衍生物中的一种或者是多种组成的混合有机溶剂。特别地，所述的溶解离子液体的溶剂为醇类溶剂，包括但不限于一元醇、多元醇和芳香醇中的一种或多种，具体包括但不限于甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、丙二醇、丙三醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、正丁醇、苯甲醇、苯乙醇中的一种或多种。上述制备离子液体材料层的方法即为溶液成膜法，包括但不限于旋涂法、印刷法、刮涂法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法、条状涂布法中的一种或多种。

[0081] 而上述退火处理的温度为40~220°C；所述退火处理的时间为5~240min。

[0082] 具体一实施例中，一种正型结构量子点发光二极管的制备包括以下步骤：

[0083] 步骤S1：在衬底上制备阳极；

[0084] 步骤S2：在阳极上制备空穴功能层（具体可以是空穴注入层，或依次层叠的空穴注入层和空穴传输层）；

[0085] 步骤S3：在空穴功能层上制备量子点发光层；

[0086] 步骤S4：在量子点发光层上制备电子传输层；

[0087] 步骤S5：在电子传输层上制备第一离子液体材料层；

[0088] 步骤S6：在第一离子液体材料层上制备阴极。

[0089] 具体一实施例中，一种正型结构量子点发光二极管的制备包括以下步骤：

[0090] 步骤S1：在衬底上制备阳极；

[0091] 步骤S2：在阳极上制备空穴功能层（具体可以是空穴注入层，或依次层叠的空穴注入层和空穴传输层）；

[0092] 步骤S3：在空穴功能层上制备量子点发光层；

[0093] 步骤S4：在量子点发光层上制备第二离子液体材料层；

[0094] 步骤S5: 在第二离子液体材料层制备电子传输层;

[0095] 步骤S6: 在电子传输层上制备阴极。

[0096] 具体一实施例中, 一种正型结构量子点发光二极管的结构图1所示, 其制备包括以下步骤:

[0097] 步骤S1: 在衬底上制备阳极;

[0098] 步骤S2: 在阳极上制备空穴功能层(具体可以是空穴注入层, 或依次层叠的空穴注入层和空穴传输层);

[0099] 步骤S3: 在空穴功能层上制备量子点发光层;

[0100] 步骤S4: 在量子点发光层上制备第二离子液体材料层;

[0101] 步骤S5: 在第二离子液体材料层上制备电子传输层;

[0102] 步骤S6: 在电子传输层上制备第一离子液体材料层;

[0103] 步骤S7: 在第一离子液体材料层上制备阴极。

[0104] 具体一实施例中, 一种反型结构量子点发光二极管的制备包括以下步骤:

[0105] 步骤S1: 在衬底上制备阴极;

[0106] 步骤S2: 在阴极上制备第一离子液体材料层;

[0107] 步骤S3: 在第一离子液体材料层上制备电子传输层;

[0108] 步骤S4: 在电子传输层上制备量子点发光层;

[0109] 步骤S4: 在量子点发光层上制备空穴功能层;

[0110] 步骤S5: 在空穴功能层上制备阳极。

[0111] 具体一实施例中, 一种反型结构量子点发光二极管的制备包括以下步骤:

[0112] 步骤S1: 在衬底上制备阴极;

[0113] 步骤S2: 在阴极上制备第一离子液体材料层;

[0114] 步骤S3: 在第一离子液体材料层上制备电子传输层;

[0115] 步骤S4: 在电子传输层上制备第二离子液体材料层;

[0116] 步骤S5: 在第二离子液体材料层上制备量子点发光层;

[0117] 步骤S6: 在量子点发光层上制备空穴传输层;

[0118] 步骤S7: 在空穴传输层上制备空穴注入层;

[0119] 步骤S8: 在空穴注入层上制备阳极, 得到量子点发光二极管。

- [0120] 其中，上述制备方法中，所述阴极包括但不限于金属材料、碳材料、金属氧化物中的一种或多种。其中，所述金属材料包括Al、Ag、Cu、Mo、Au、Ba、Ca、Mg中的一种或多种。所述碳材料包括石墨、碳纳米管、石墨烯、碳纤维中的一种或多种。所述金属氧化物可以是掺杂或非掺杂金属氧化物，包括ITO、FTO、ATO、AZO、GZO、IZO、MZO、AMO中的一种或多种，也包括掺杂或非掺杂透明金属氧化物之间夹着金属的复合电极，其中，所述复合电极包括AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂、ZnS/Ag/ZnS、ZnS/Al/ZnS、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂中的一种或多种。
- [0121] 其中，所述电子传输层选自具有电子传输能力的无机材料和/或有机材料，其中，所述的无机电子传输层材料选自掺杂或非掺杂的金属氧化物、掺杂或非掺杂的金属硫化物中的一种或多种。其中，所述掺杂或非掺杂金属氧化物包括ZnO、TiO₂、SnO₂、Ta₂O₃、ZrO₂、NiO、TiLiO、ZnAlO、ZnMgO、ZnSnO、ZnLiO、InSnO中的一种或多种。所述掺杂或非掺杂金属硫化物包括CdS、ZnS、MoS、WS、CuS中的一种或多种。
- [0122] 其中，所述量子点发光层的量子点材料为II-VI族化合物、III-V族化合物、II-V族化合物、III-VI化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物或IV族单质中的一种或多种。具体地，所述量子点发光层使用的半导体材料包括但不限于II-VI半导体的纳米晶，比如CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、PbS、PbSe、PbTe和其他二元、三元、四元的II-VI化合物；III-V族半导体的纳米晶，比如GaP、GaAs、InP、InAs和其他二元、三元、四元的III-V化合物；所述的用于电致发光的半导体材料还限于II-V族化合物、III-VI化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、IV族单质等。
- [0123] 其中，所述量子点发光层的量子点材料还可以为掺杂或非掺杂的无机钙钛矿型半导体、和/或有机-无机杂化钙钛矿型半导体；具体地，所述的无机钙钛矿型半导体的结构通式为AMX₃，其中A为Cs⁺离子，M为二价金属阳离子，包括但不限于Pb²⁺、Sn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Cr²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Ge²⁺、Yb²⁺

、 Eu^{2+} ，X为卤素阴离子，包括但不限于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ；所述的有机-无机杂化钙钛矿型半导体的结构通式为 BMX_3 ，其中B为有机胺阳离子，包括但不限于 CH_3 、 $(\text{CH}_2)_{n-2}\text{NH}_3^+$ ($n \geq 2$)或 $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^{2+}$ ($n \geq 2$)。当 $n=2$ 时，无机金属卤化物八面体 MX_6 通过共顶的方式连接，金属阳离子M位于卤素八面体的体心，有机胺阳离子B填充在八面体间的空隙内，形成无限延伸的三维结构；当 $n > 2$ 时，以共顶的方式连接的无机金属卤化物八面体 MX_6 在二维方向延伸形成层状结构，层间插入有机胺阳离子双分子层（质子化单胺）或有机胺阳离子单分子层（质子化双胺），有机层与无机层相互交叠形成稳定的二维层状结构；M为二价金属阳离子，包括但不限于 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Eu^{2+} ；X为卤素阴离子，包括但不限于 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。

[0124] 其中，所述空穴传输层和/或空穴注入层的材料包括但不限于PEDOT:PSS、CuPc、F4-TCNQ、HATCN、过渡金属氧化物、过渡金属硫系化合物中的一种或多种。其中，所述过渡金属氧化物包括 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 中的一种或多种。所述金属硫系化合物包括 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS 中的一种或多种。所述的空穴传输层材料包括但不限于聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)、聚乙烯吡啶、聚(N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)、聚(9,9-二辛基芴-共-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺)、4,4',4''-三(吡啶-9-基)三苯胺、4,4'-二(9-吡啶)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、15-N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、石墨烯、 C_{60} 中的至少一种。作为另一个实施例，所述空穴传输层选自具有空穴传输能力的无机材料，包括但不限于 NiO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 CuO 、 MoS_x 、 MoSe_x 、 WS_x 、 WSe_x 、 CuS 中的至少一种。

[0125] 其中，所述阳极包括但不限于金属材料、碳材料、金属氧化物、空穴注入材料中的一种或多种。其中，所述金属材料包括Al、Ag、Cu、Mo、Au、Ba、Ca、Mg中的一种或多种。所述碳材料包括石墨、碳纳米管、石墨烯、碳纤维中的一种或多种。所述金属氧化物可以是掺杂或非掺杂金属氧化物，包括ITO、FTO、ATO、AZO、GZO、IZO、MZO、AMO中的一种或多种，也包括掺杂或非掺杂

透明金属氧化物之间夹着金属的复合电极，其中，所述复合电极包括AZO/Ag/AZO、AZO/Al/AZO、ITO/Ag/ITO、ITO/Al/ITO、ZnO/Ag/ZnO、ZnO/Al/ZnO、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂、ZnS/Ag/ZnS、ZnS/Al/ZnS、TiO₂/Ag/TiO₂、TiO₂/Al/TiO₂

中的一种或多种。所述的空穴注入材料包括但不限于PEDOT:PSS、CuPc、F4-TCNQ、HATCN、过渡金属氧化物、过渡金属硫系化合物中的一种或多种。其中，所述过渡金属氧化物包括NiO_x、MoO_x、WO_x、CrO_x、CuO中的一种或多种。所述金属硫系化合物包括MoS_x、MoSex、WS_x、WSex、CuS中的一种或多种。

[0126] 其中，所述衬底为刚性衬底或柔性衬底，其中，所述的刚性衬底包括但不限于玻璃、金属箔片中的一种或多种；所述的柔性衬底包括但不限于聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚醚醚酮（PEEK）、聚苯乙烯（PS）、聚醚砜（PES）、聚碳酸酯（PC）、聚芳基酸酯（PAT）、聚芳酯（PAR）、聚酰亚胺（PI）、聚氯乙烯（PV）、聚乙烯（PE）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、纺织纤维中的一种或多种。

[0127] 其中，上述制备量子点发光二极管，除了以上特殊说明外，各层的制备方法可以是化学法或物理法，其中化学法包括但不限于化学气相沉积法、连续离子层吸附与反应法、阳极氧化法、电解沉积法、共沉淀法中的一种或多种；物理法包括但不限于物理镀膜法或溶液法，其中溶液法包括但不限于旋涂法、印刷法、刮涂法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法、条状涂布法；物理镀膜法包括但不限于热蒸发镀膜法、电子束蒸发镀膜法、磁控溅射法、多弧离子镀膜法、物理气相沉积法、原子层沉积法、脉冲激光沉积法中的一种或多种。

[0128] 最后本申请实施例还提供一种印刷量子点显示屏，包括上述量子点发光二极管。

[0129] 本申请先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对本申请进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

[0130] 实施例1

[0131] 一种量子点发光二极管，其制备过程如下：

[0132] 首先将[BMIM]BF₄溶解在甲醇中，配制成5mg/mL的离子液体溶液，然后按以下步骤制备器件：

[0133] (1) 在ITO导电玻璃上旋涂一层PEDOT:PSS空穴注入层；

[0134] (2) 在PEDOT:PSS空穴注入层上旋涂一层TFB空穴传输层；

[0135] (3) 在TFB空穴传输层上旋涂一层CdSe/ZnS量子点发光层；

[0136] (4) 将上述离子液体溶液以3000rpm/s旋涂在CdSe/ZnS量子点发光层上，得到一层致密的[BMIM]BF₄离子液体材料层；

[0137] (5) 在[BMIM]BF₄离子液体材料层上旋涂一层ZnO电子传输层；

[0138] (6) 在ZnO电子传输层上蒸镀一层Al阴极层，得到量子点发光二极管。

[0139] 实施例2

[0140] 一种量子点发光二极管，其制备过程如下：

[0141] 首先将[BMIM]BF₄溶解在甲醇中，配制成2mg/mL的离子液体溶液，然后按以下步骤制备器件：

[0142] (1) 在ITO导电玻璃上旋涂一层ZnO电子传输层；

[0143] (2) 将上述离子液体溶液以5000rpm/s旋涂在ZnO电子传输层上，然后于80°C加热30min，得到一层致密的[BMIM]BF₄离子液体材料层；

[0144] (3) 在[BMIM]BF₄离子液体材料层上旋涂一层CdSe/ZnS量子点发光层；

[0145] (4) 在CdSe/ZnS量子点发光层上旋涂一层TFB层；

[0146] (5) 在TFB层上旋涂一层NiO空穴注入层；

[0147] (6) 在NiO空穴注入层上蒸镀一层Al阳极层，得到量子点发光二极管。

[0148] 实施例3

[0149] 一种量子点发光二极管，其制备过程如下：

[0150] 首先将[BMIM]BF₄溶解在甲醇中，配制成5mg/mL的离子液体溶液，然后按以下步骤制备器件：

[0151] (1) 在ITO导电玻璃上旋涂一层PEDOT:PSS空穴注入层；

[0152] (2) 在PEDOT:PSS空穴注入层上旋涂一层TFB空穴传输层；

[0153] (3) 在TFB空穴传输层上旋涂一层CdSe/ZnS量子点发光层；

[0154] (4) 在CdSe/ZnS量子点发光层上旋涂一层ZnO电子传输层;

[0155] (5) 将上述离子液体溶液以5000rpm/s旋涂在ZnO电子传输层上, 得到一层致密的[BMIM]BF₄离子液体材料层;

[0156] (6) 在[BMIM]BF₄离子液体材料层上蒸镀一层Al阴极层, 得到量子点发光二极管。

[0157] 实施例4

[0158] 一种量子点发光二极管, 其制备过程如下:

[0159] 首先将[BMIM]BF₄溶解在甲醇中, 配制成5mg/mL的离子液体溶液, 然后按以下步骤制备器件:

[0160] (1) 在ITO导电玻璃上旋涂一层PEDOT:PSS空穴注入层;

[0161] (2) 在PEDOT:PSS空穴注入层上旋涂一层TFB空穴传输层;

[0162] (3) 在TFB空穴传输层上旋涂一层CdSe/ZnS量子点发光层;

[0163] (4) 将上述离子液体溶液以3000rpm/s旋涂在CdSe/ZnS量子点发光层上, 得到一层致密的[BMIM]BF₄离子液体材料层;

[0164] (5) 在[BMIM]BF₄离子液体材料层上旋涂一层ZnO电子传输层;

[0165] (6) 将上述离子液体溶液以5000rpm/s旋涂在ZnO电子传输层上, 然后于80°C加热30min, 得到一层致密的[BMIM]BF₄离子液体材料层;

[0166] (7) 在[BMIM]BF₄离子液体材料层上蒸镀一层Al阴极层, 得到量子点发光二极管。

[0167] 以上仅为本申请的可选实施例而已, 并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说, 本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及设置在所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述量子点发光层与所述阴极之间设置有电子传输层，其特征在于，所述电子传输层的表面设置有离子液体材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层靠近所述阴极的表面设置有由所述离子液体材料组成的第一离子液体材料层。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阴极、所述第一离子液体材料层与所述电子传输层层叠形成。
- [权利要求 4] 如权利要求2所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层靠近所述量子点发光层的表面设置有由所述离子液体材料组成的第二离子液体材料层。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层、所述第二离子液体材料层与所述量子点发光层层叠形成。
- [权利要求 7] 如权利要求5所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述第一离子液体材料层的厚度为：5-80nm。
- [权利要求 8] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层的材料选自过渡金属氧化物和过渡金属硫系化合物中的一种或多种纳米颗粒。
- [权利要求 9] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述电子传输层的表面包括一种或多种所述离子液体材料，所述离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，所述有机阳离子选自烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基取代的咪唑离子、烷基取代的吡啶离子中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。
- [权利要求 10] 如权利要求9所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述烷基季铵

离子选自N,N-二乙基-N-甲基-N-(n-丙基)铵阳离子和N,N-二乙基-N-甲基-(2-甲氧乙基)铵阳离子中的一种；或者，所述烷基季磷离子选自十四烷基三丁基磷阳离子、四羟甲基磷阳离子、乙基三丁基磷阳离子和四丁基磷阳离子中的一种；或者，

所述烷基取代的咪唑离子选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-甲基-3-正辛基咪唑阳离子中的一种；或者，

所述烷基取代的吡啶离子选自N-乙基吡啶阳离子、N-丁基吡啶阳离子、N-己基吡啶阳离子、N-辛基吡啶阳离子和N-甲基-N-丙基吡啶阳离子中的一种；或者，

所述卤素离子选自F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻中的一种；或者，

所述无机酸阴离子选自BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻和C₈H₁₇SO₄⁻中的一种。

- [权利要求 11] 如权利要求9所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述离子液体材料中的有机阳离子选自烷基季铵离子和烷基取代的咪唑离子中的一种。
- [权利要求 12] 如权利要求9所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述离子液体材料中的有机阳离子为非对称阳离子；和/或所述离子液体材料中的有机阳离子和无机阴离子之间形成有氢键。
- [权利要求 13] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述离子液体材料选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、氯化1-乙基-3-甲基咪唑、1-癸基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-甲基-3-正辛基咪唑四氟硼酸盐和N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)四氟硼酸季铵盐中的至少一种。
- [权利要求 14] 一种量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供基底；

在所述基底上制备离子液体材料。

[权利要求 15] 如权利要求14所述的制备方法，其特征在于，在所述基底上制备离子液体材料的步骤包括：直接将一种或多种离子液体材料沉积在所述基底上，进行退火处理；

[权利要求 16] 如权利要求15所述的制备方法，其特征在于，所述退火处理的温度为40~220°C；和/或，
所述退火处理的时间为5~240min。

[权利要求 17] 如权利要求14所述的制备方法，其特征在于，在所述基底上制备离子液体材料的步骤包括：配制含有一种或多种离子液体材料的溶液，将所述溶液沉积在所述基底上后，进行退火处理。

[权利要求 18] 如权利要求17所述的制备方法，其特征在于，所述溶液中离子液体的浓度为0.2~60mg/mL；和/或，
所述退火处理的温度为40~220°C；和/或，
所述退火处理的时间为5~240min。

[权利要求 19] 如权利要求14所述的制备方法，其特征在于，所述离子液体材料为有机阳离子和无机阴离子组成的盐；其中，所述有机阳离子选自烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基取代的咪唑离子、烷基取代的吡啶离子中的一种，所述无机阴离子选自卤素离子和无机酸阴离子中的一种。

[权利要求 20] 如权利要求14所述的制备方法，其特征在于，所述烷基季铵离子选自N,N-二乙基-N-甲基-N-(n-丙基)铵阳离子和N,N-二乙基-N-甲基-(2-甲氧乙基)铵阳离子中的一种；或者，
所述烷基季磷离子选自十四烷基三丁基磷阳离子、四羟甲基磷阳离子、乙基三丁基磷阳离子和四丁基磷阳离子中的一种；或者，
所述烷基取代的咪唑离子选自1-丁基-3-甲基咪唑阳离子、1-乙基-3-甲基咪唑阳离子、1-辛基-3-甲基咪唑阳离子、1-癸基-3-甲基咪唑阳离子、1-己基-3-甲基咪唑阳离子和1-甲基-3-正辛基咪唑阳离子中的一种；
或者，

所述烷基取代的吡啶离子选自N-乙基吡啶阳离子、N-丁基吡啶阳离子、N-己基吡啶阳离子、N-辛基吡啶阳离子和N-甲基-N-丙基吡啶阳离子中的一种；或者，

所述卤素离子选自F⁻、Cl⁻、Br⁻和I⁻中的一种；或者，

所述无机酸阴离子选自BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(C₂F₅SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻和C₈H₁₇SO₄⁻中的一种。

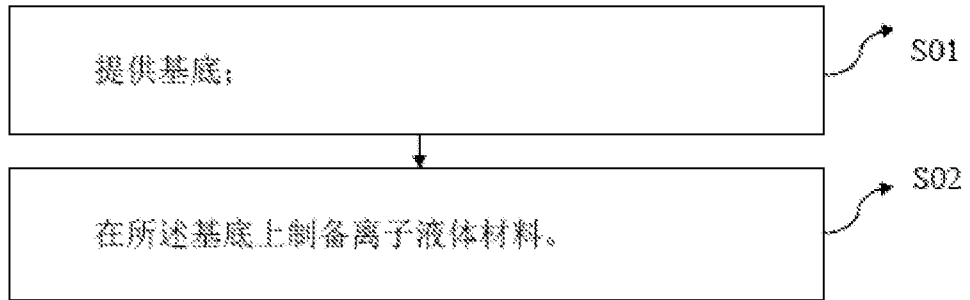


图 1



图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/103478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/56(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, IEEE: 量子点, 发光二极管, 有机, 离子液体, 有机熔融盐, 有机盐, 电子传输层, quantum, dot?, light, emit+, diode?, LED, OLED, QLED, ionic, liquid, electron, transport, layer, ETL		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108832010 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 November 2018 (2018-11-16) description, paragraphs [0005]-[0019], and figure 1	1, 5-20
A	CN 106062985 A (RICOH CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-10
A	CN 104272485 A (MERCK PATENT GMBH) 07 January 2015 (2015-01-07) entire document	1-20
A	US 2013092906 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 18 April 2013 (2013-04-18) entire document	1-20
A	BRINE, H. et al., "Ionic Liquid Modified Zinc Oxide Injection Layer for Inverted Organic Light-Emitting Diodes," <i>Organic Electronics</i> , Vol. 2013, No. (14), 22 October 2012 (2012-10-22), pp. 164-168	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
16 November 2019		27 November 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/103478

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108832010	A	16 November 2018	None			
CN	106062985	A	26 October 2016	US	2017069431	A1	09 March 2017
				JP	6520914	B2	29 May 2019
				KR	20160124186	A	26 October 2016
				JP	2019083324	A	30 May 2019
				EP	3113240	A1	04 January 2017
				JP	WO2015125587	A1	30 March 2017
				EP	3113240	A4	15 March 2017
				WO	2015125587	A1	27 August 2015
CN	104272485	A	07 January 2015	JP	2015524161	A	20 August 2015
				CN	104272485	B	16 November 2018
				KR	20150017730	A	17 February 2015
				US	2015105560	A1	16 April 2015
				JP	6502248	B2	17 April 2019
				WO	2013167224	A1	14 November 2013
				TW	201402779	A	16 January 2014
				EP	2847807	A1	18 March 2015
US	2013092906	A1	18 April 2013	WO	2011132697	A1	27 October 2011
				TW	201202388	A	16 January 2012
				JP	2011243966	A	01 December 2011

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/56(2006.01)i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 量子点, 发光二极管, 有机, 离子液体, 有机熔融盐, 有机盐, 电子传输层, quantum, dot?, light, emit+, diode?, LED, OLED, QLED, ionic, liquid, electron, transport, layer, ETL</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 108832010 A (合肥工业大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16) 说明书第[0005]-[0019]段, 图1</td> <td>1, 5-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106062985 A (株式会社理光) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104272485 A (默克专利有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013092906 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>BRINE, Hicham 等, . "Ionic liquid modified zinc oxide injection layer for inverted organic light-emitting diodes," Organic Electronics, , 第2013年卷, 第14期, 2012年 10月 22日 (2012 - 10 - 22), 第164-168页</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 108832010 A (合肥工业大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16) 说明书第[0005]-[0019]段, 图1	1, 5-20	A	CN 106062985 A (株式会社理光) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-10	A	CN 104272485 A (默克专利有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-20	A	US 2013092906 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文	1-20	A	BRINE, Hicham 等, . "Ionic liquid modified zinc oxide injection layer for inverted organic light-emitting diodes," Organic Electronics, , 第2013年卷, 第14期, 2012年 10月 22日 (2012 - 10 - 22), 第164-168页	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 108832010 A (合肥工业大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16) 说明书第[0005]-[0019]段, 图1	1, 5-20																		
A	CN 106062985 A (株式会社理光) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-10																		
A	CN 104272485 A (默克专利有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-20																		
A	US 2013092906 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 2013年 4月 18日 (2013 - 04 - 18) 全文	1-20																		
A	BRINE, Hicham 等, . "Ionic liquid modified zinc oxide injection layer for inverted organic light-emitting diodes," Organic Electronics, , 第2013年卷, 第14期, 2012年 10月 22日 (2012 - 10 - 22), 第164-168页	1-20																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>"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)</p> <p>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 11月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 11月 27日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>罗晓雅</p> <p>电话号码 86-(10)-53961230</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/103478

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	108832010	A	2018年 11月 16日	无	
CN	106062985	A	2016年 10月 26日	US	2017069431 A1 2017年 3月 9日
				JP	6520914 B2 2019年 5月 29日
				KR	20160124186 A 2016年 10月 26日
				JP	2019083324 A 2019年 5月 30日
				EP	3113240 A1 2017年 1月 4日
				JP	W02015125587 A1 2017年 3月 30日
				EP	3113240 A4 2017年 3月 15日
				WO	2015125587 A1 2015年 8月 27日
CN	104272485	A	2015年 1月 7日	JP	2015524161 A 2015年 8月 20日
				CN	104272485 B 2018年 11月 16日
				KR	20150017730 A 2015年 2月 17日
				US	2015105560 A1 2015年 4月 16日
				JP	6502248 B2 2019年 4月 17日
				WO	2013167224 A1 2013年 11月 14日
				TW	201402779 A 2014年 1月 16日
				EP	2847807 A1 2015年 3月 18日
US	2013092906	A1	2013年 4月 18日	WO	2011132697 A1 2011年 10月 27日
				TW	201202388 A 2012年 1月 16日
				JP	2011243966 A 2011年 12月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)