

## (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  
2018年5月31日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号  
**WO 2018/095381 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**C09D 11/033** (2014.01) **H01L 51/30** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/112702

(22) 国际申请日: 2017年11月23日 (23.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201611051757.9 2016年11月23日 (23.11.2016) CN

(71) 申请人: 广州华睿光电材料有限公司(GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 潘君友(PAN, Junyou); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。 杨曦(YANG, Xi); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。 闫晓林(YAN, Xiaolin); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司(ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国

广东省广州市天河区花城大道85号3901房, Guangdong 510623 (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, 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))。

(54) Title: PRINTING INK COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USES THEREOF

(54) 发明名称: 印刷油墨组合物及其制备方法和用途

(57) Abstract: A printing ink composition comprises a functional material and a solvent, and the solvent can be vaporized from the printing ink composition to form a functional material thin film. The solvent is formed by mixing at least two organic solvents, which are a first solvent and a second solvent. The first solvent and the second solvent are soluble with each other, the boiling point of at least one of the first solvent and the second solvent is higher than or equal to 160°C, the surface tension of the first solvent is smaller than that of the second solvent, the viscosity of the first solvent is higher than that of the second solvent, and a difference between the surface tension of the first solvent and the surface tension of the second solvent is at least 2dyne/cm, and a difference between the viscosity of the first solvent and the viscosity of the second solvent is at least 2cPs. The solvent system containing at least two solvents can effectively dissolve the functional material without the need of adding an additive, and can also effectively prevent the occurrence of a "coffee-ring effect", and accordingly, the thin film having a uniform thickness and a strong electron transmission capability can be obtained.

(57) 摘要: 一种印刷油墨组合物, 包含功能材料和溶剂, 溶剂可从印刷油墨组合物中蒸发以形成功能材料薄膜; 溶剂至少由两种有机溶剂混合而成, 两种有机溶剂为第一溶剂和第二溶剂, 第一溶剂和第二溶剂互溶, 第一溶剂和第二溶剂中至少一种有机溶剂的沸点 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ , 第二溶剂的表面张力小于第一溶剂, 且第二溶剂的粘度大于第一溶剂, 第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为2dyne/cm, 第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为2cPs。上述至少包含两种有机溶剂的溶剂体系无需添加添加剂即能够更有效地溶解功能材料, 还能有效地防止"咖啡环效应"的发生, 从而可以得到厚度均匀、电荷传输能力强的薄膜。

WO 2018/095381 A1

## 印刷油墨组合物及其制备方法和用途

## 技术领域

本发明涉及有机光电材料技术领域，特别是涉及一种印刷油墨组合物及其制备方法和用途。

本申请要求于2016年11月23日提交中国专利局、申请号为201611051757.9、发明名称为“一种印刷电子组合物”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。

## 背景技术

作为新一代显示技术的有机发光二极管(OLED)是用蒸镀方法制备的，其制备过程中涉及大量的真空制程，材料利用率低，同时需要精细掩模(FMM)，成本较高，同时良率低。为了解决上述问题，采用印刷工艺实现高分辨全彩色显示的技术越来越受到关注。例如，喷墨打印能够大面积低成本地制备功能材料薄膜，相比传统的半导体生产工艺，喷墨打印低能耗，耗水量少，绿色环保，是具有极大的优势和潜力的生产技术。另一种新型显示技术，量子点发光二极管(QLED)，无法蒸镀，必须以印刷的方法制备。因此，实现印刷显示，必须突破印刷油墨及相关印刷工艺等关键问题。粘度和表面张力是影响印刷油墨及打印过程的重要参数。一种有前景的印刷墨水需要具备适当的粘度和表面张力。

有机半导体材料由于其溶液加工性，在电子和光电子器件中的应用已获得了广泛的关注并取得了显著的进展。溶液加工性使得有机功能材料可以通过一定的涂覆和印刷技术在器件中形成该功能材料的薄膜。这样的技术可以有效降低电子和光电子器件的加工成本，且满足大面积制备的工艺需求。目前，已有数家公司报道了用于打印的有机半导体材料油墨，例如：KATEEVA INC. 公开了一种用于可印刷 OLED 的基于酯类溶剂的有机小分子材料油墨(US2015044802A1)；UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION 公开了一种可印刷的基于芳族酮或芳族醚类溶剂的有机小分子材料油墨(US20120205637)；SEIKO EPSON CORPORATION 公开了可印刷的基于取代的苯衍生物溶剂的有机聚合物材料油墨。其它的涉及有机功能材料的印刷油墨的例子有：CN102408776A、CN103173060A、CN103824959A、CN1180049C、CN102124588B、US2009130296A1、US2014097406A1 等。

另一类可适合于印刷的功能材料是无机纳米材料，特别是量子点。量子点是具有量子限制效应的纳米尺寸的半导体材料，当受到光或电的刺激，量子点会发出具有特定能量的荧光，荧光的颜色(能量)由量子点的化学组成和尺寸形状决定。因此，对量子点尺寸形状的控制能有效调控其电学和光学性质。目前，各国都在研究量子点在全彩方面的应用，主要集中在显示领域。最近，量子点作为发光层的电致发光器件(QLED)得到了迅速发展，器件寿命得到很大的提高，如 Peng 等，在 Nature Vol 515 96(2015) 及 Qian 等，在 Nature Photonics Vol 9 259(2015)中所报道的。目前，已有数家公司报道了用于打印的量子点油墨：英国纳米技术有限公司(Nanoco Technologies Ltd)公开了一种包含纳米粒子的可印刷的油墨制剂的方法(CN101878535B)。通过选用合适的溶剂，比如甲苯和十二烷硫醇，得到了可印刷的纳米粒子油墨及相应的包含纳米粒子的薄膜；三星(Samsung Electronics)公开了一种用于喷墨打印的量子点油墨(US8765014B2)。这种油墨包含一定浓度的量子点材料、有机溶剂和具有高粘度的醇类聚合物添加剂。通过打印该油墨得到了量子点薄膜，并制备了量子点电致发光器件；QD 视光(QD Vision, Inc.)公开了一种量子点的油墨制剂，包含一种主体材料、一种量子点材料和一种添加剂(US2010264371A1)。

其它的涉及量子点印刷油墨的专利有：US2008277626A1，US2015079720A1，US2015075397A1，TW201340370A，US2007225402A1，US2008169753A1，US2010265307A1，

US2015101665A1, W02008105792A2。在这些已公开的专利中,为了调控油墨的物理参数,这些量子点油墨都包含有其它的添加剂,如醇类聚合物。具有绝缘性质的聚合物添加剂的引入往往会降低薄膜的电荷传输能力,对器件的光电性能具有负面影响,限制了其在光电器件中的广泛应用。

5 此外,在喷墨打印干燥成膜的过程中,经常性的伴随有“咖啡环效应”,即溶质材料容易向液滴边缘沉积,造成干燥后的薄膜出现边缘厚中心薄的形貌。这是因为在干燥过程中,溶剂主要从液滴边缘开始挥发,溶液体积变化则主要发生在液滴中心,继而导致溶液由中心向边缘流动。由此得到的厚度不均匀的薄膜对光电器件的进一步加工和器件性能都是十分不利的。因此,寻求一种合适的溶剂体系,降低喷墨打印薄膜的“咖啡环效应”,对改善薄膜的均匀性及器件的性能都显得尤为重要。

## 发明内容

根据本申请的各种实施例,提供一种印刷油墨组合物及其制备方法和用途,解决了背景技术中所涉及的一个或多个问题。

15 一种印刷油墨组合物,包含功能材料和溶剂,所述溶剂可从所述印刷油墨组合物中蒸发以形成功能材料薄膜;

所述溶剂至少由两种有机溶剂混合而成,所述两种有机溶剂为第一溶剂和第二溶剂,所述第一溶剂和所述第二溶剂互溶,所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种有机溶剂的沸点 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ ,所述第二溶剂的表面张力小于所述第一溶剂,且所述第二溶剂的粘度大于所述第一溶剂,所述第一溶剂和所述第二溶剂的表面张力差至少为 2 dyne/cm,所述第二溶剂和所述

20 所述第一溶剂的粘度差至少为 2 cPs。

上述印刷油墨组合物的制备方法,包括如下工序:

- 1) 使所述功能材料中的任一固体成分溶解到所述第一溶剂的工序,和
- 2) 向溶解有所述的固体成分的所述第一溶剂中加入所述第二溶剂形成混合溶液的工序。

25 一种电子器件,包括功能层,所述功能层是由上述的印刷油墨组合物所形成的功能材料薄膜。

## 附图说明

图 1 是一实施例的电子器件的示意图。

30

## 具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明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仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

35 在本发明中,按照本发明的组合物、印刷油墨组合物以及印刷油墨,或油墨具有相同的含义,它们之间可以互换。

在本发明中,主体材料,基质材料,Host 或 Matrix 材料具有相同的含义,它们之间可以互换。

40 在本发明中,金属有机络合物,金属有机配合物,有机金属配合物具有相同的含义,可以互换。

在本发明中,@ $25^{\circ}\text{C}$ 是指是在  $25^{\circ}\text{C}$  的条件下进行测量。

一种印刷油墨组合物,包含功能材料和溶剂,所述溶剂可从所述印刷油墨组合物中蒸发以形成功能材料薄膜;

所述溶剂至少由两种有机溶剂混合而成,所述两种有机溶剂为第一溶剂和第二溶剂,所述

45 所述第一溶剂和所述第二溶剂互溶,所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种有机溶剂的沸点

≥160° C, 所述第二溶剂的表面张力小于所述第一溶剂, 且所述第二溶剂的粘度大于所述第一溶剂, 所述第一溶剂和所述第二溶剂的表面张力差至少为 2 dyne/cm, 所述第二溶剂和所述第一溶剂的粘度差至少为 2 cPs。

5 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点≥160° C; 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点≥180° C; 在一些实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点≥200° C; 在另一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点≥250° C; 在另一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点或≥275° C; 在另一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种的沸点≥300° C。

10 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂的沸点都≥160° C; 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂沸点都≥180° C; 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂的沸点都≥200° C; 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂的沸点都≥220° C; 在一实施例中, 所述第一溶剂和所述第二溶剂的沸点都≥240° C。

选择沸点在上述范围内的溶剂可以防止堵塞喷墨印刷头的喷嘴。

15 在一实施例中, 一种组合物, 包含的至少两种的有机溶剂, 其中至少一种的粘度@25° C, 在 1 cPs 到 100cPs 范围。也就是说, 25° C 的条件下, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1cps~100cps。

20 在一个实施例中, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1cps~50cps; 在一个实施例中, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1cps~40 cps; 在一个实施例中, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1cps~30cps; 在一个实施例中, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1.5 cps~20 cps。这里的粘度是指在印刷时的环境温度下的粘度, 在一个实施例中, 在 15° C~30° C 的范围内; 在一个实施例中, 在 18° C~28° C 的范围内; 在一个实施例中, 在 20° C~25° C 的范围内; 在一个实施例中, 在 23° C~25° C 的范围内。如此配制的组合物将特别适合于喷墨印刷。

25 在某些实施例中, 按照本发明的组合物, 在 25° C 的条件下, 所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的表面张力为 19 dyne/cm~50 dyne/cm。

30 特定的基板和特定的印刷方法需要合适的组合物的表面张力参数。例如对喷墨印刷, 在一实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述的两种有机溶剂中至少一种的表面张力约在 19 dyne/cm 到 50 dyne/cm 的范围内; 在一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述的两种有机溶剂中至少一种的表面张力约在 22 dyne/cm 到 35 dyne/cm 的范围内; 在一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述的两种有机溶剂中至少一种的表面张力约在 25 dyne/cm 到 33 dyne/cm 的范围内。

35 在另一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述的两种有机溶剂的表面张力都在 19 dyne/cm 到 50 dyne/cm 的范围内; 在另一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述两种有机溶剂的表面张力都在 22 dyne/cm 到 35 dyne/cm 的范围内; 在另一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 所述的两种有机溶剂的表面张力都在 25 dyne/cm 到 33 dyne/cm 的范围内。

40 在一个实施例中, 在 25° C 的条件下, 印刷油墨组合物的表面张力在 19 dyne/cm 到 50 dyne/cm 的范围内; 在一个实施例中, 25° C 的条件下, 印刷油墨组合物的表面张力在 22 dyne/cm 到 35 dyne/cm 的范围内; 在一个实施例中, 25° C 的条件下, 印刷油墨组合物的表面张力在 25 dyne/cm 到 33 dyne/cm 的范围内。

40 印刷油墨组合物中包含满足上述沸点、表面张力参数及粘度参数的至少两种有机溶剂的溶剂体系, 以便形成具有均匀厚度及组成性质的功能材料薄膜。

另外, 一种印刷油墨组合物, 包含至少两种有机溶剂, 所述两种有机溶剂为第一溶剂和第二溶剂, 所述第二溶剂的表面张力小于所述第一溶剂, 且所述第二溶剂的粘度大于所述第一溶剂, 从而使得在喷墨打印和干燥过程中形成厚度分布均匀的功能材料薄膜。

45 在一个实施例中, 第一溶剂是所述功能材料的良溶剂。

在一个实施例中，第一溶剂和第二溶剂都是所述功能材料的良溶剂。

良溶剂是指溶解度 $\geq 1.0$ 重量%，较好是 $\geq 1.5$ 重量%，更好是 $\geq 2.0$ 重量%，最好是 $\geq 2.2$ 重量%。

本发明还涉及如上所述的印刷油墨组合物的一种制备方法。

5 根据该方法，一种如上所述的组合物，包括如下配制工序：

- 1) 使所述功能材料中的任一固体成分溶解到第一溶剂的工序，和
- 2) 向溶解有所述的固体成分的第一溶剂加入第二溶剂的工序。

上述方法可以得到能够抑制边缘流动、改善喷墨打印薄膜均匀性的功能材料油墨。

10 根据该方法，所用的第一溶剂对功能材料具有比较好的溶解性，保证功能材料在溶液中足够的溶解性和稳定性。所用的第一溶剂具有较高的沸点从而防止打印过程中喷嘴的阻塞并保证溶液喷射过程中的稳定性。

15 在喷墨打印干燥成膜的过程中，经常性的伴随有“咖啡环效应”，即溶质材料容易向液滴边缘沉积，造成干燥后的薄膜出现边缘厚中心薄的形貌。这是因为在干燥过程中，溶剂主要从液滴边缘开始挥发，溶液体积变化则主要发生在液滴中心，继而导致溶液由中心向边缘流动。本发明的目的便是有效抑制打印过程中的“咖啡环效应”。为此，本发明的双溶剂体系需同时满足：

(1) 第一溶剂和第二溶剂中至少一种有机溶剂的沸点 $\geq 160^\circ\text{C}$ ；

(2) 第二溶剂的表面张力小于第一溶剂，且第二溶剂的粘度大于第一溶剂。

其抑制“咖啡环效应”的可能机理如下：

20 (1) 至少有一种高沸点溶剂，在将组合物喷墨打印到基底的干燥过程中，由于其的高沸点和低挥发性，可以延长溶液液滴干燥时间，增加溶质在液滴中由高浓度区域向低浓度区域自由扩散的时间，降低干燥过程中溶质的不均匀分布，改善喷墨打印沉积薄膜的不均匀性。

25 (2) 由于第二溶剂的高粘度，所形成的高流动阻力，可以使溶液边缘流动强度有效降低，溶质的边缘沉积得到抑制，从而改善喷墨打印沉积薄膜的不均匀性，有效抑制“咖啡环”效应；

30 此外，由于第二溶剂比第一溶剂小的表面张力，将油墨喷射到基板后，在其干燥的过程中，溶液液滴表面可形成由边缘向中心表面张力增加的趋势，由此驱动表面溶液由边缘向中心流动。这与溶液内部由中心向边缘的流动形成环形的对流。这样的环形对流对干燥过程中功能材料的均匀分布是有益的，能有效降低功能材料在边缘的沉积，减弱“咖啡环效应”，使干燥后的功能材料薄膜具有良好的均匀性和平整性。

在一个实施例中，如上所述的一种印刷油墨组合物，第二溶剂的表面张力小于第一溶剂，第二溶剂的粘度大于第一溶剂。

为了实现上述的抑制“咖啡环”效应的高流动阻力，在一实施例中，第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 2 cPs。

35 在一实施例中，第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 4 cPs；

在一实施例中，第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 6 cPs；

在一实施例中，第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 8 cPs；

在一实施例中，第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 10 cPs。

在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 2 dyne/cm；

40 在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 4 dyne/cm；

在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 6 dyne/cm；

在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 8 dyne/cm。

在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 2 dyne/cm，同时第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 2 cPs；

45 在一实施例中，第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 4 dyne/cm，同时第二溶剂和

第一溶剂的粘度差至少为 4 cPs;

在一实施例中, 第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 6dyne/cm, 同时第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 6 cPs;

5 在一实施例中, 第一溶剂和第二溶剂的表面张力差至少为 8dyne/cm, 同时第二溶剂和第一溶剂的粘度差至少为 8 cPs。

如上所述的一种印刷油墨组合物, 其中第一溶剂占溶剂总重量的 30%~90%, 第二溶剂占溶剂总重量的 10%~70%。在一实施例中, 第二溶剂占溶剂总重量的 20%~60%; 在一实施例中, 第二溶剂占溶剂总重量的 20%~50%; 在一实施例中, 第二溶剂占溶剂总重量的 20%~40%。

在一实施例中, 第二溶剂的沸点大于第一溶剂的沸点。

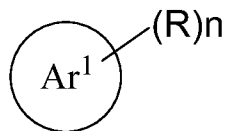
10 在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂的沸点至少高 10° C。在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂至少高 20° C。在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂至少高 30° C。在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂至少高 40° C。在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂至少高 50° C。在一实施例中, 第二溶剂的沸点比第一溶剂至少高 60° C。

在另一实施例中, 第一溶剂的沸点大于第二溶剂的沸点。

15 在另一实施例中, 第一溶剂的沸点比第二溶剂的沸点至少高 10° C。在另一实施例中, 第一溶剂的沸点比第二溶剂至少高 20° C。在另一实施例中, 第一溶剂的沸点比第二溶剂至少高 30° C。

在一个优选的实施例中, 按照本发明的组合物, 包含的两种有机溶剂中, 至少有一种是基于芳族或杂芳族的溶剂。

20 在另一个优选的实施例中, 一种印刷油墨组合物, 包含至少两种有机溶剂, 且其中至少有一种有机溶剂具有如下的通式:



(I)

其中,

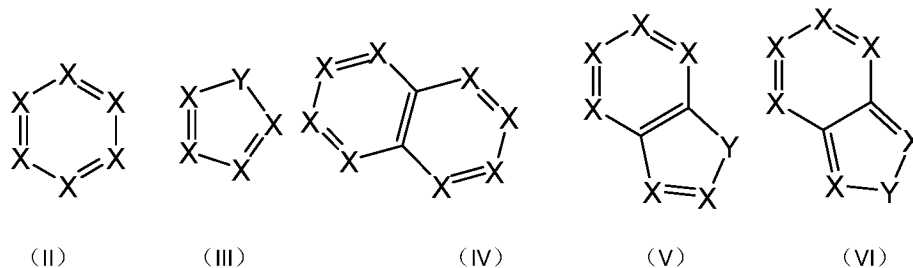
Ar<sup>1</sup>是具有 5~10 个环原子的芳环或杂芳环, n≥1, R 是取代基。

25 在某些优先的实施例中, 按照通式 (I) 所示的有机溶剂, 其中 Ar<sup>1</sup>是具有 5~9 个环原子的芳族环或杂芳族环。芳族基团指至少包含一个芳环的烃基, 包括单环基团和多环的环系统。杂芳族基团指包含至少一个杂芳环的烃基 (含有杂原子), 包括单环基团和多环的环系统。这些多环的环可以具有两个或多个环, 其中两个碳原子被两个相邻的环共用, 即稠环。多环的这些环种, 至少一个是芳族的或杂芳族的。

30 具体地, 芳族基团的例子有: 苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、芘、苯并芘、三亚苯、茈、芴、及其衍生物。

35 具体地, 杂芳族基团的例子有: 呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、噁唑、噁二唑、噻唑、四唑、吡啶、吡嗪、吡咯并咪唑、吡咯并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、邻二氮萘、喹喔啉、菲啶、伯啶、喹唑啉、喹唑啉酮、及其衍生物。

在一个实施例中, 所述的组合物包含有具有通式 (I) 的有机溶剂, 其较为优选的例子可以用以下的通式 (II) ~通式 (VI) 进一步表示:



其中,

X 是 CR<sup>1</sup> 或 N;

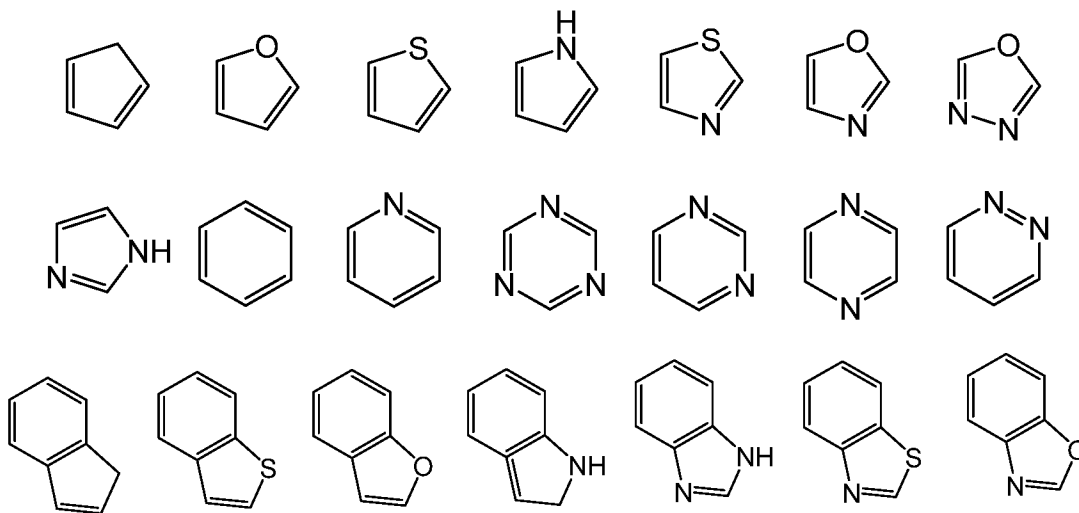
Y 选自 CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SiR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, NR<sup>6</sup> 或, C(=O), S, 或 O。

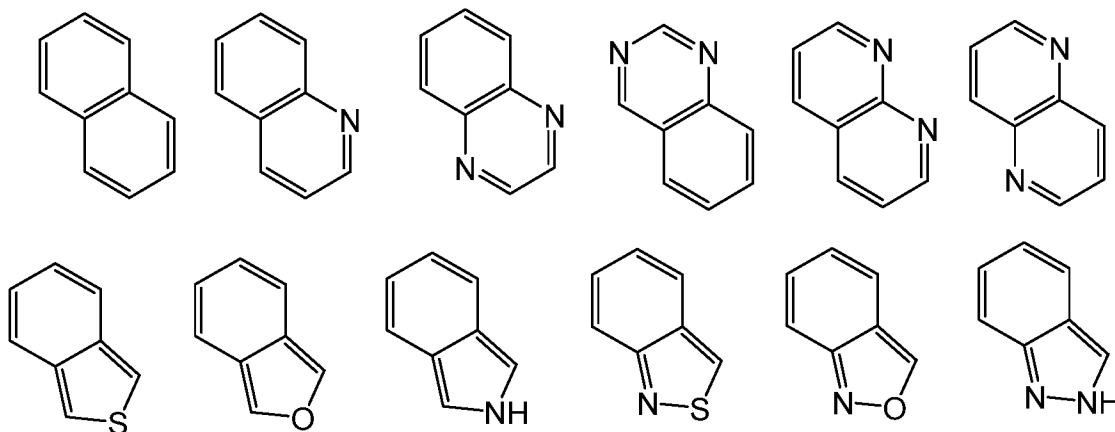
- 5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 各自独立地选自 H、D 或具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团, 或具有 1 至 10 个 C 原子的取代的酮基基团, 或具有 2 至 10 个 C 原子的烷氧基羰基基团, 或具有 7 至 10 个 C 原子的芳氧基羰基基团, 氰基基团 (-CN), 氨基甲酰基基团 (-C(=O)NH<sub>2</sub>), 卤甲酰基基团 (-C(=O)-X 其中 X 代表卤素原子), 甲酰基基团 (-C(=O)-H),
- 10 异氰基基团, 异氰酸酯基团, 硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团, 羟基基团, 硝基基团, CF<sub>3</sub> 基团, Cl, Br, F, 可交联的基团或者具有 5 至 10 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系, 或具有 5 至 10 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 或其组合。

其中一个或多个基团 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 可以彼此和/或与 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 或 R<sup>6</sup> 所连接的原子一起形成单环或多环的脂族或芳族环系。

- 15 在一个实施例中, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 各自独立地选自 H、D, 或具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或者具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团, 或具有 1 至 6 个 C 原子的取代的酮基基团, 或具有 2 至 6 个 C 原子的烷氧基羰基基团, 或具有 7 至 6 个 C 原子的芳氧基羰基基团, 氰基基团 (-CN), 氨基甲酰基基团 (-C(=O)NH<sub>2</sub>), 卤甲酰基基团 (-C(=O)-X 其中 X 代表卤素原子),
- 20 甲酰基基团 (-C(=O)-H), 异氰基基团, 异氰酸酯基团, 硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团, 羟基基团, 硝基基团, CF<sub>3</sub> 基团, Cl, Br, F, 可交联的基团或者具有 5 至 8 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系, 或具有 5 至 8 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 或这些体系的组合, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 或 R<sup>6</sup> 可彼此和/或与 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> 或 R<sup>6</sup> 所连接的原子一起形成单环或多环的脂族或芳族环系。

- 25 在一个实施例中, 通式 (I) 中的 Ar<sup>1</sup> 选自如下结构单元:





在某些实施例中，通式(1)中的至少一个取代基R选自具有1至10个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或者具有3至10个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团，或具有1至10个C原子的取代的酮基基团，或具有2至10个C原子的烷氧基羰基基团，或具有7至10个C原子的芳氧基羰基基团，氰基基团(-CN)，氨基甲酰基基团(-C(=O)NH<sub>2</sub>)，卤甲酰基基团(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)，甲酰基基团(-C(=O)-H)，异氰基基团，异氰酸酯基团，硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团，羟基基团，硝基基团，CF<sub>3</sub>基团，Cl，Br，F，可交联的基团或者具有5至10个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至10个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这些体系的组合，R可彼此和/或与其所连接的原子一起形成单环或多环的脂族或芳族环系。

在一个实施例中，通式(1)中的至少一个取代基R选自具有1至6个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或者具有3至6个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团，或具有1至6个C原子的取代的酮基基团，或具有2至6个C原子的烷氧基羰基基团，或具有6至7个C原子的芳氧基羰基基团，氰基基团(-CN)，氨基甲酰基基团(-C(=O)NH<sub>2</sub>)，卤甲酰基基团(-C(=O)-X其中X代表卤素原子)，甲酰基基团(-C(=O)-H)，异氰基基团，异氰酸酯基团，硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团，羟基基团，硝基基团，CF<sub>3</sub>基团，Cl，Br，F，可交联的基团或者具有5至8个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至8个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这些体系的组合，其中一个或多个基团R可以彼此和/或与其连接的原子一起形成单环或多环的脂族或芳族环系。

在其中一实施例中，基于芳族或杂芳族溶剂选自：对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、1,3-二丙氧基苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、二苄醚、2-异丙基萘、喹啉、异喹啉、8-羟基喹啉、2-咪喃甲酸甲酯、2-咪喃甲酸乙酯等。

在一实施例中，所述的组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种是基于芳族酮的有机溶剂。

在一实施例中，所述的芳族酮的溶剂为四氢萘酮，例如：1-四氢萘酮和2-四氢萘酮。

在另一些实施例中，所述的四氢萘酮溶剂包含1-四氢萘酮和2-四氢萘酮的衍生物，即被至少一个取代基取代的四氢萘酮。这些取代基包括脂肪族基、芳基、杂芳基、卤素等。

在一实施例中，芳族酮的溶剂选自2-(苯基环氧)四氢萘酮或6-(甲氧基)四氢萘酮。

在另一些实施例中，所述的芳族酮的溶剂选自：苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、及其衍生物。

在一实施例中，芳族酮的溶剂选自4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲



基苯丙酮、3-甲基苯丙酮或2-甲基苯丙酮。

在另一些实施例中，所述印刷油墨组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种是不含有芳族或杂芳族基团的酮溶剂，例如：异佛尔酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、樟脑、葑酮。

5 在一个实施例中，所述的组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种是基于芳族醚的有机溶剂。

所述芳族醚溶剂选自：3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、苄基丁基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基本乙醚、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、10 1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苯醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃或乙基-2-萘基醚。

在一个实施例中，所述的芳族醚溶剂是3-苯氧基甲苯。

在另一个实施方案中，所述的组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种是基于酯的有机溶剂。

15 所述酯溶剂选自：辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯或油酸烷酯等。

在某些实施例中，所述酯溶剂是辛酸辛酯或癸二酸二乙酯。

在另一些实施例中，一种印刷油墨组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种有机溶剂选自脂肪族酮溶剂。

20 在另一些实施例中，一种印刷油墨组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种有机溶剂选自脂肪族醚溶剂。

所述的脂肪族酮的有机溶剂可选自：2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、佛尔酮或二正戊基酮等。

25 所述的脂肪族醚的有机溶剂可选自：戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚等。

在另一些优先的实施例中，一种印刷油墨组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种有机溶剂选自脂环族溶剂。

30 所述脂环族溶剂选自：四氢萘、环己基苯、十氢化萘、2-苯氧基四氢呋喃、1,1'-双环己烷、丁基环己烷、松香酸乙酯、松香酸苄酯、乙二醇碳酸酯、氧化苯乙烯、异佛尔酮、3,3,5-三甲基环己酮、环庚酮、葑酮、1-四氢萘酮、2-四氢萘酮、2-(苯基环氧)四氢萘酮、6-(甲氧基)四氢萘酮、γ-丁内酯、γ-戊内酯、6-己内酯、N,N-二乙基环己胺、环丁砜或2,4-二甲基环丁砜。

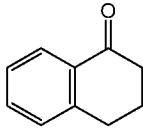
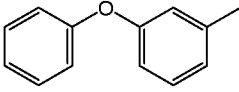
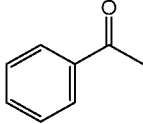
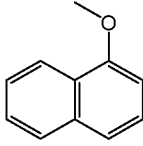
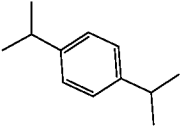
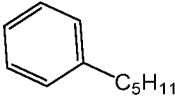
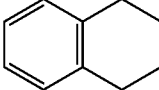
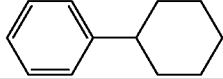
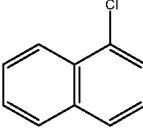
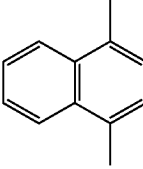
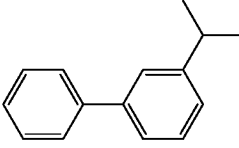
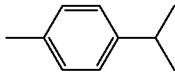
在另一个实施例中，一种印刷油墨组合物，包含的两种有机溶剂中，至少有一种有机溶剂选自无机酯溶剂。

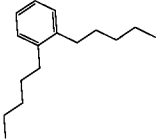
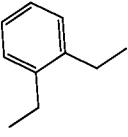
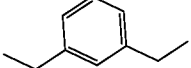
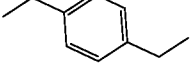
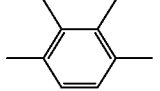
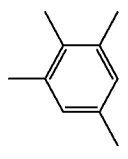
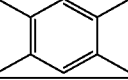
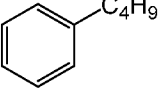
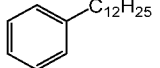
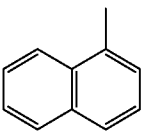
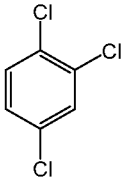
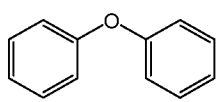
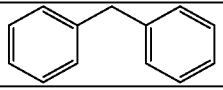
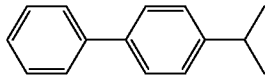
35 所述无机酯溶解选自：硼酸三丁酯、硼酸三戊酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、磷酸二乙酯、磷酸二丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯等。

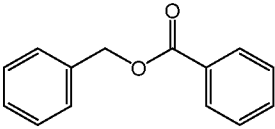
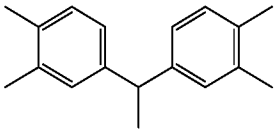
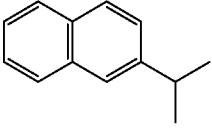
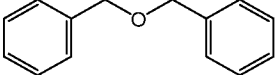
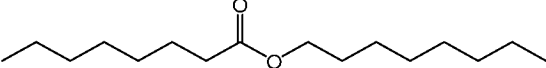
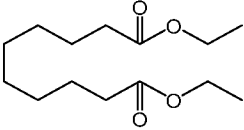
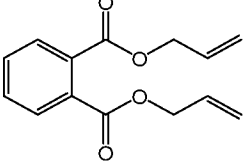
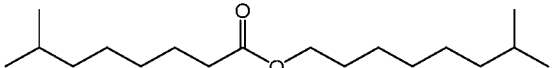
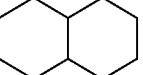
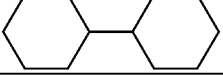
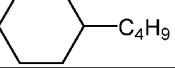
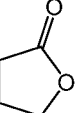
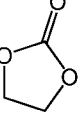
40 相比于传统的溶解功能材料的溶剂(如甲苯、二甲苯、氯仿、氯苯、二氯苯、正庚烷等)，上述至少包含两种有机溶剂的溶剂体系无需添加添加剂即能够更有效地溶解功能材料，还能有效地防止“咖啡环效应”的发生，从而可以得到厚度均匀、电荷传输能力强的薄膜，适用于光电器件。

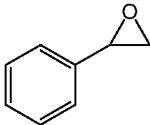
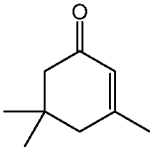
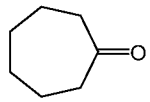
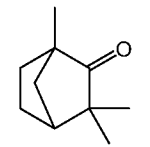
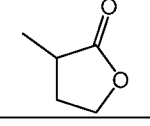
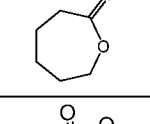
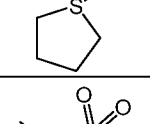
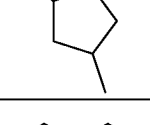
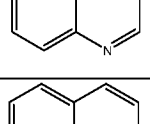
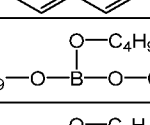
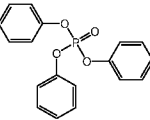
下面列出部分上述溶剂例子的沸点、表面张力及粘度参数，但不限于此：

名称	结构式	沸点 (°C)	表面张力@RT (dyne/cm)	粘度 @RT (cPs)
----	-----	------------	----------------------	--------------------

1-四氢萘酮		256	42	8.6
3-苯氧基甲苯		272	37.4	5
苯乙酮		202	39	1.6
1-甲氧基萘		270	43	7.2
对二异丙基苯		210	28.3	1.2
戊苯		205	30.4	1.3
四氢萘		207	35.9	2
环己基苯		238	34	4
氯萘		260	43	3
1,4-二甲基萘		268	40	6
3-异丙基联苯		296	34	9
对甲基异丙苯		177	28.8	3.4

二戊苯		255-280	30	4.7
邻二乙苯		183	30	3.8
间二乙苯		181	29	1.24
对二乙苯		183	29	3.6
1,2,3,4-四甲苯		205	29	2
1,2,3,5-四甲苯		205	29	2
1,2,4,5-四甲苯		197	29	2
丁苯		183	29.23	1
十二烷基苯		331	30.12	5.4
1-甲基萘		240	38	3
1,2,4-三氯苯		214	31	1.6
二苯醚		257	38	3.5
二苯甲烷		265	37	1.5
4-异丙基联苯		298	34	9

苯甲酸苄酯		324	44	8.3
1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷		333	34	10
2-异丙基萘		268	36	4
二苄醚		298	39	8.7
辛酸辛酯		307	30.1	4.56
癸二酸二乙酯		312	32.9	6
邻苯二甲酸二烯丙酯		290	39.2	9~13
异壬酸异壬酯		285	27.8	7
十氢化萘		196	29	3.4
1,1'-双环己烷		239	33	3.75
丁基环己烷		181	27	1.2
丁内酯		204	35	1.7
乙二醇碳酸酯		238	37	2

氧化苯乙烯		194	43	2
异佛尔酮		215	32	2.6
环庚酮		181	31.5	2.6
葑酮		193	31	3.6
ε-戊内酯		207	29	3.4
6-己内酯		215	32	1.1
环丁砜		287	35	10
2,4-二甲基 环丁砜		280	28	7.9
喹啉		237	45	4.3
异喹啉		243	46	3.3
硼酸三丁酯	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	234	24.5	1.2
硼酸三戊酯	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_{11}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \\   \\ \text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$	275	27.3	2.88
磷酸三乙酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	215	30.2	1.6
磷酸三苯酯		245	40	11

双溶剂体系实施例如下表所示 (但不限制于):

第一溶剂	第二溶剂	重量比	
喹啉	1-四氢萘酮	40: 60~80: 20	
异喹啉		40: 60~80: 20	
氯萘	3-苯氧基甲苯	40: 60~80: 20	
氧化苯乙烯		40: 60~80: 20	
喹啉		40: 60~80: 20	
异喹啉		40: 60~80: 20	
3-苯氧基甲苯	3-异丙基联苯	40: 60~80: 20	
苯乙酮		40: 60~80: 20	
四氢萘		40: 60~80: 20	
氯萘		40: 60~80: 20	
1,4-二甲基萘		40: 60~80: 20	
1-甲基萘		40: 60~80: 20	
二苯醚		40: 60~80: 20	
二苯甲烷		40: 60~80: 20	
2-异丙基萘		40: 60~80: 20	
氧化苯乙烯		40: 60~80: 20	
喹啉		40: 60~80: 20	
异喹啉		40: 60~80: 20	
3-苯氧基甲苯		异壬酸异壬酯	40: 60~80: 20
苯乙酮			40: 60~80: 20
戊苯			40: 60~80: 20
四氢萘			40: 60~80: 20
环己基苯	40: 60~80: 20		
氯萘	40: 60~80: 20		
邻二乙苯	40: 60~80: 20		
十二烷基苯	40: 60~80: 20		
二苯醚	40: 60~80: 20		
二苯甲烷	40: 60~80: 20		
2-异丙基萘	40: 60~80: 20		
辛酸辛酯	40: 60~80: 20		
1,1-双环己烷	40: 60~80: 20		
丁内酯	40: 60~80: 20		
异佛尔酮	40: 60~80: 20		
环庚酮	40: 60~80: 20		
磷酸三乙酯	40: 60~80: 20		
	环丁砜		
3-苯氧基甲苯		40: 60~80: 20	
苯乙酮		40: 60~80: 20	
氯萘		40: 60~80: 20	
1,4-二甲基萘		40: 60~80: 20	

1-甲基萘		40: 60~80: 20
二苯醚		40: 60~80: 20
乙二醇碳酸酯		40: 60~80: 20
喹啉		40: 60~80: 20
异喹啉		40: 60~80: 20
苯乙酮	十二烷基苯	40: 60~80: 20
四氢萘		40: 60~80: 20
氯萘		40: 60~80: 20
1-甲基萘		40: 60~80: 20
二苯甲烷		40: 60~80: 20
丁内酯		40: 60~80: 20
异佛尔酮		40: 60~80: 20
异喹啉		40: 60~80: 20
3-苯氧基甲苯		40: 60~80: 20
苯乙酮		40: 60~80: 20
戊苯	2,4-二甲基环丁砜	40: 60~80: 20
环己基苯		40: 60~80: 20
氯萘		40: 60~80: 20
二乙苯		40: 60~80: 20
二甲苯		40: 60~80: 20
二氯苯		40: 60~80: 20
十二烷基苯		40: 60~80: 20
三氯苯		40: 60~80: 20
二苯醚		40: 60~80: 20
二苯甲烷		40: 60~80: 20
2-异丙基萘		40: 60~80: 20
1,1-双环己烷		40: 60~80: 20
丁内酯		40: 60~80: 20
环庚酮		40: 60~80: 20
喹啉		40: 60~80: 20
异喹啉	40: 60~80: 20	
磷酸三乙酯	40: 60~80: 20	

在一实施例中，第二溶剂为1-四氢萘酮，第一溶剂为喹啉。

在一实施例中，第二溶剂为3-苯氧基甲苯，第一溶剂为氯萘。

在一实施例中，第二溶剂为3-异丙基联苯，第一溶剂为苯乙酮。

在一实施例中，第二溶剂为异壬酸异壬酯，第一溶剂为戊苯。

5 在一实施例中，第二溶剂为环丁砜，第一溶剂为3-苯氧基甲苯。

在一实施例中，第二溶剂为十二烷基苯，第一溶剂为四氢萘。

在另一些实施例中，包含有两种有机溶剂的溶剂进一步包含有另一种有机溶剂，该另一种有机溶剂选自：甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、  
10 甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢萘、萘烷、茚和/或其混合物。

印刷油墨组合物还可以另外包括一个或多个其他组份，例如表面活性化合物，润滑剂，润湿剂，分散剂，疏水剂，粘接剂等，用于调节粘度，成膜性能，提高附着性等。

印刷油墨组合物可以通过多种打印或涂布技术沉积得到功能薄膜，适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印，喷印(Nozzle Printing)，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印，狭缝型挤压式涂布等。优选的打印技术是喷墨印刷，喷印及凹版印刷。有关打印技术，及其对有关油墨的相关要求，如溶剂及浓度，粘度等，的详细信息请参见 Helmut Kipphan 主编的《印刷媒体手册：技术和生产方法》(Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods)，ISBN 3-540-67326-1。一般地，不同的打印技术对所采用的油墨有不同的特性要求。例如，适用于喷墨打印的印刷油墨，需要对油墨的表面张力、粘度、及浸润性进行调控，使得油墨在印刷温度下(比如室温，25°C)能够很好地经由喷嘴喷出而不至于干燥于喷嘴或堵塞喷嘴，或能在特定的基板上形成连续、平整和无缺陷的薄膜。

本发明的印刷油墨组合物包含至少一种功能材料。该功能材料可以是有机材料或无机材料。

还可以通过对组合物中功能材料的浓度进行调节来调节粘度。本发明的包含有至少两种有机溶剂的溶剂体系可方便人们将印刷油墨按照所用的印刷方法在适当的范围内进行调节。

在一实施例中，组合物中的功能材料的重量比为 0.3%~30wt%；

在一实施例中，组合物中的功能材料的重量比为 0.5%~20wt%；

在一实施例中，组合物中的功能材料的重量比为 0.5%~15wt%；

在一实施例中，组合物中的功能材料的重量比为 0.5%~10wt%。

在一实施例中，功能材料是具有某些光电功能的材料。光电功能包括，但不限于，空穴注入功能，空穴传输功能，电子传输功能，电子注入功能，电子阻挡功能，空穴阻挡功能，发光功能，主体功能和光吸收功能。相应的功能材料被称为空穴注入材料(HIM)，空穴传输材料(HTM)，电子传输材料(ETM)，电子注入材料(EIM)，电子阻挡材料(EBM)，空穴阻挡材料(HBM)，发光体(Emitter)，主体材料(Host)和有机染料。

在一个实施方案中，一种印刷油墨组合物中包含的功能材料是无机纳米材料。

在一实施例中，所述的印刷油墨组合物中的无机纳米材料是无机半导体纳米粒子材料。

在一实施例中，无机纳米材料的平均粒径约在 1 到 1000nm 的范围内。在另一实施例中，无机纳米材料的平均粒径约在 1 到 100nm 的范围内。在另一实施例中，无机纳米材料的平均粒径约在 1 到 20nm 的范围内。在另一实施例中，无机纳米材料的平均粒径约在 1 到 10 nm 的范围内。

该无机纳米材料可以选自不同的形状，可以为球形、立方体、棒状、盘形或支化结构等不同纳米形貌，以及各种形状颗粒的混合物。

在一个实施例中，所述的无机纳米材料是量子点材料，具有非常狭窄的、单分散的尺寸分布，即颗粒与颗粒之间的尺寸差异非常小。优选地，单分散的量子点在尺寸上的偏差均方根小于 15%rms；更优地，单分散的量子点在尺寸上的偏差均方根小于 10%rms；最优地，单分散的量子点在尺寸上的偏差均方根小于 5%rms。

在一个实施例中，所述的无机纳米材料是发光材料。

在一个实施例中，所述的发光无机纳米材料是量子点发光材料。

发光量子点可以在波长 380 纳米到 2500 纳米之间发光。例如，具有 CdS 核的量子点的发光波长位于约 400 纳米到 560 纳米的范围；具有 CdSe 核的量子点的发光波长位于约 490 纳米到 620 纳米的范围；具有 CdTe 核的量子点的发光波长位于约 620 纳米到 680 纳米的范围；具有 InGaP 核的量子点的发光波长位于约 600 纳米到 700 纳米的范围；具有 PbS 核的量子点的发光波长位于约 800 纳米到 2500 纳米的范围；具有 PbSe 核的量子点的发光波长位于约 1200 纳米到 2500 纳米的范围；具有 CuInGaS 核的量子点的发光波长位于约 600 纳米到 680 纳米的



范围；具有 ZnCuInGaS 核的量子点的发光波长位于约 500 纳米到 620 纳米的范围；具有 CuInGaSe 核的量子点的发光波长位于约 700 纳米到 1000 纳米的范围。

在一个实施例中，所述的量子点材料包含：能够发出发光峰值波长位于 450nm~460nm 的蓝光、或发光峰值波长位于 520nm~540nm 的绿光、或发光峰值波长位于 615nm~630nm 的红光，或其混合物。

所包含的量子点可以选自特殊的化学组成、形貌结构和/或大小尺寸，以获得在电刺激下发出所需波长的光。关于量子点的发光性质与其化学组成、形貌结构和/或大小尺寸的关系可以参见 Annual Review of Material Sci., 2000, 30, 545-610; Optical Materials Express., 2012, 2, 594-628; Nano Res, 2009, 2, 425-447。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

量子点的窄的粒径分布能使量子点具有更窄的发光光谱(J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 8706; US 20150108405)。此外，根据所采用的化学组成和结构的不同，量子点的尺寸需在上述的尺寸范围内做相应调节，以获得所需波长的发光性质。

在一个实施例中，发光量子点是半导体纳米晶体。在一实施例中，半导体纳米晶体的尺寸为约 2 纳米到约 15 纳米的范围内。此外，根据所采用的化学组成和结构的不同，量子点的尺寸需在上述的尺寸范围内做相应调节，以获得所需波长的发光性质。

所述的半导体纳米晶体包括至少一种半导体材料，其中半导体材料可选自元素周期表 IV 族、II-VI 族、II-V 族、III-V 族、III-VI 族、IV-VI 族、I-III-VI 族、II-IV-VI 族、II-IV-V 族二元或多元半导体化合物或其混合物。

所述的半导体材料可选自：IV 族半导体化合物，由单质 Si、Ge 和二元化合物 SiC、SiGe 组成；II-VI 族半导体化合物，由二元化合物包括 CdSe、CdTe、CdO、CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgO、HgS、HgSe、HgTe，三元化合物包括 CdSeS、CdSeTe、CdSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CgHgS、CdHgSe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、HgZnS、HgSeSe 及四元化合物包括 CgHgSeS、CdHgSeTe、CgHgSTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、HgZnSeTe、HgZnSTe、CdZnSTe、HgZnSeS、组成；III-V 族半导体化合物，由二元化合物包括 AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb，三元化合物包括 AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、和四元化合物包括 GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb 组成，或 IV-VI 族半导体化合物，由二元化合物包括 SnS、SnSe、SnTe、PbSe、PbS、PbTe，三元化合物包括 SnSeS、SnSeTe、SnSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、PbSTe、PbSeS、PbSeTe 和四元化合物包括 SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe 组成。

在一个实施例中，发光量子点包含有 II-VI 族半导体材料，优先选自 CdSe、CdS、CdTe、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、CdZnSe 及其任意组合。在一实施例中，CdSe、CdS 的合成相对成熟而将此材料用作用于可见光的发光量子点。

在另一个实施例中，发光量子点包含有 III-V 族半导体材料，优先选自 InAs、InP、InN、GaN、InSb、InAsP、InGaAs、GaAs、GaP、GaSb、AlP、AlN、AlAs、AlSb、CdSeTe、ZnCdSe 及其任意组合。

在另一个实施例中，发光量子点包含有 IV-VI 族半导体材料，优先选自 PbSe、PbTe、PbS、PbSnTe、 $Tl_2SnTe_5$  及其任意组合。

在一个实施例中，量子点为一核壳结构。核与壳可以相同或不同地包括一种或多种半导体材料。

所述的量子点的核可以选自上述的元素周期表 IV 族、II-VI 族、II-V 族、III-V 族、III-VI 族、IV-VI 族、I-III-VI 族、II-IV-VI 族、II-IV-V 族二元或多元半导体化合物。具体的用于量子点核的实例包括：ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgS、MgSe、GaAs、

GaN、GaP、GaSe、GaSb、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InN、InSb、AlAs、AlN、AlP、AlSb、PbO、PbS、PbSe、PbTe、Ge、Si，及其任意组合的合金或混合物。

所述的量子点的壳包含有与核相同或不同的半导体材料。可用于壳的半导体材料包括元素周期表 IV 族、II-VI 族、II-V 族、III-V 族、III-VI 族、IV-VI 族、I-III-VI 族、II-IV-VI 族、II-IV-V 族二元或多元半导体化合物。具体的用于量子点核的实例包括：ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgS、MgSe、GaAs、GaP、GaSe、GaSb、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InN、InSb、AlAs、AlN、AlP、AlSb、PbO、PbS、PbSe、PbTe、Ge、Si，及其任意组合的合金或混合物。

所述的具有核壳结构的量子点，壳可以包括单层或多层的结构。壳包括一种或多种与核相同或不同的半导体材料。在一实施例中，在量子点核的表面包含有两种或两种以上的壳。在一个优选的实施例中，壳具有约 1 到 20 层的厚度。在一个更为优选的实施例中，壳具有约 5 到 10 层的厚度。

在一个实施例中，用于壳的半导体材料具有比核更大的带隙。特别优先的，壳核具有 I 型的半导体异质结构。

在另一个实施例中，用于壳的半导体材料具有比核更小的带隙。

在一个实施例中，用于壳的半导体材料具有与核相同或接近的原子晶体结构。这样的选择有利于减小核壳间的应力，使量子点更为稳定。

合适的采用核壳结构的发光量子点的例子(但不限制于)有：

红光：CdSe/CdS，CdSe/CdS/ZnS，CdSe/CdZnS 等

20 绿光：CdZnSe/CdZnS，CdSe/ZnS 等

蓝光：CdS/CdZnS，CdZnS/ZnS 等

在一个实施例中，量子点的制备方法是胶状生长法。在一个实施例中，制备单分散的量子点的方法选自热注射法(hot-inject)和/或加热法(heating-up)。制备方法包含在文件 Nano Res, 2009, 2, 425-447; Chem. Mater., 2015, 27 (7), pp 2246 - 2285。特此将上述列出的文件中的全部内容并入本文作为参考。

在一个实施例中，所述量子点的表面包含有有机配体。有机配体可以控制量子点的生长过程，调控量子点的相貌和减小量子点表面缺陷从而提高量子点的发光效率及稳定性。所述的有机配体可以选自吡啶，嘧啶，呋喃，胺，烷基膦，烷基膦氧化物，烷基膦酸或烷基次膦酸，烷基硫醇等。具体的有机配体的实例包括但不限于三正辛基膦，三正辛基氧化膦，三羟基丙基膦，三丁基膦，三(十二烷基)膦，亚磷酸二丁酯，亚磷酸三丁酯，亚磷酸十八烷基酯，亚磷酸三月桂酯，亚磷酸三(十二烷基)酯，亚磷酸三异癸酯，双(2-乙基己基)磷酸酯，三(十三烷基)磷酸酯，十六胺，油胺，十八胺，双十八胺，三十八胺，双(2-乙基己基)胺，辛胺，二辛胺，三辛胺，十二胺，双十二胺，三十二胺，十六胺，苯基磷酸，己基磷酸，四癸基磷酸，辛基磷酸，正十八烷基磷酸，丙烯二磷酸，二辛醚，二苯醚，辛硫醇或十二烷基硫醇。

在另一个实施例中，所述量子点的表面包含有无机配体。由无机配体保护的量子点可以通过对量子点表面有机配体进行配体交换得到。具体的无机配体的实例包括但不限于： $S^{2-}$ ， $HS^-$ ， $Se^{2-}$ ， $HSe^-$ ， $Te^{2-}$ ， $HTe^-$ ， $TeS_3^{2-}$ ， $OH^-$ ， $NH_2^-$ ， $PO_4^{3-}$ ， $MoO_4^{2-}$ ，等。该类无机配体量子点的例子可以参考文件：J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10612-10620; ACS Nano, 2014, 9, 9388-9402。特此将上述列出的文件中的全部内容并入本文作为参考。

在某些实施例中，量子点表面具有一种或多种相同或不同的配体。

在一个实施例中，具有单分散的量子点所表现出的发光光谱具有对称的峰形和窄的半峰宽。一般地，量子点的单分散性越好，其所表现的发光峰越对称，且半峰宽越窄。优选地，所述的量子点的发光半峰宽小于 70 纳米；更优选地，所述的量子点的发光半峰宽小于 40 纳米；最优选地，所述的量子点的发光半峰宽小于 30 纳米。

在一个实施例中，所述的量子点的发光量子效率大于 10%；在一个实施例中，所述的量子点的发光量子效率大于 50%；在一个实施例中，所述的量子点的发光量子效率大于 60%；在一个实施例中，所述的量子点的发光量子效率大于 70%。

其他可能对本发明有用的有关量子点的材料，技术，方法，应用和其他信息，在以下专利文献中有所描述，WO2007/117698，WO2007/120877，WO2008/108798，WO2008/105792，WO2008/111947，WO2007/092606，WO2007/117672，WO2008/033388，WO2008/085210，WO2008/13366，WO2008/063652，WO2008/063653，WO2007/143197，WO2008/070028，WO2008/063653，US6207229，US6251303，US6319426，US6426513，US6576291，US6607829，US6861155，US6921496，US7060243，US7125605，US7138098，US7150910，US7470379，US7566476，WO2006134599A1，特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在另一个实施方案中，发光半导体纳米晶体是纳米棒。纳米棒的特性不同于球形纳米晶粒。例如，纳米棒的发光沿长棒轴偏振化，而球形晶粒的发光是非偏振的（参见 Woggon 等，*Nano Lett.*, 2003, 3, p509）。纳米棒具有优异的光学增益特性，使得它们可能用作激光增益材料（参见 Banin 等 *Adv. Mater.* 2002, 14, p317）。此外，纳米棒的发光可以可逆地在外部电场的控制下打开和关闭（参见 Banin 等，*Nano Lett.* 2005, 5, p1581）。纳米棒的这些特性可以在某种情况下优先地结合到本发明的器件中。制备半导体纳米棒的例子有，WO03097904A1，US2008188063A1，US2009053522A1，KR20050121443A，特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在另一个实施例中，按照本发明的组合物中，所述的无机纳米材料是钙钛矿纳米粒子材料，特别是发光钙钛矿纳米粒子材料。

钙钛矿纳米粒子材料具有  $AMX_3$  的结构通式，其中 A 可选自有机胺或碱金属阳离子，M 可选自金属阳离子，X 可选自氧或卤素阴离子。具体的实例包括但不限于： $CsPbCl_3$ ， $CsPb(Cl/Br)_3$ ， $CsPbBr_3$ ， $CsPb(I/Br)_3$ ， $CsPbI_3$ ， $CH_3NH_3PbCl_3$ ， $CH_3NH_3Pb(Cl/Br)_3$ ， $CH_3NH_3PbBr_3$ ， $CH_3NH_3Pb(I/Br)_3$ ， $CH_3NH_3PbI_3$  等。有关钙钛矿纳米粒子材料的文献有 *NanoLett.*, 2015, 15, 3692-3696; *ACS Nano*, 2015, 9, 4533-4542; *Angewandte Chemie*, 2015, 127(19): 5785-5788; *Nano Lett.*, 2015, 15 (4), pp 2640 - 2644; *Adv. Optical Mater.* 2014, 2, 670 - 678; *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(3): 446-450; *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9187-9193; *Inorg. Chem.* 2015, 54, 740 - 745; *RSC Adv.*, 2014, 4, 55908-55911; *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (3), pp 850 - 853; *Part. Part. Syst. Charact.* 2015, doi: 10.1002/ppsc.201400214; *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8752-8780。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在另一个实施例中，按照本发明的组合物中，所述的无机纳米材料是金属纳米粒子材料。特别优先的是发光金属纳米粒子材料。

所述的金属纳米粒子包括但不限于：铬 (Cr)、钼 (Mo)、钨 (W)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、镍 (Ni)、银 (Ag)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、钯 (Pd)、金 (Au)、锇 (Os)、铼 (Re)、铱 (Ir) 和铂 (Pt) 的纳米粒子。常见的金属纳米粒子的种类、形貌和合成方法可以参见：*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60-103; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7656-7673; *Adv. Mater.* 2003, 15, No. 5, 353-389; *Adv. Mater.* 2010, 22, 1781-1804; *Small*. 2008, 3, 310-325; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 2-46 等及其所引用的文献，特此将上述列出的文献中的全部内容并入本文作为参考。

在另一个实施方案中，所述的无机纳米材料具有电荷传输的性能。

在一个实施例中，所述的无机纳米材料具有电子传输能力。优先的，这类无机纳米材料选自 n 型半导体材料。n 型无机半导体材料的例子包括，但不限于，金属硫族元素化合物，金属磷族元素化合物，或元素半导体，如金属氧化物，金属硫化物，金属硒化物，金属碲化物，金属氮化物，金属磷化物，或金属砷化物。优先的 n-型无机半导体材料选自 ZnO, ZnS, ZnSe,

TiO<sub>2</sub>, ZnTe, GaN, GaP, AlN, CdSe, CdS, CdTe, CdZnSe 及其任意组合。

在某些实施例中,所述的无机纳米材料具有空穴传输能力。优先的,这类无机纳米材料选自 p 型半导体材料。无机 p-型半导体材料可选 NiO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub>, RuO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub> 及它们的任何组合。

5 在一实施例中,一种印刷油墨组合物,包含至少两种及两种以上的无机纳米材料。

在另一个实施例中,一种组合物包含有至少一种有机功能材料。

所述的有机功能材料包括:空穴(也称电洞)注入或传输材料(HIM/HTM)、空穴阻挡材料(HBM)、电子注入或传输材料(EIM/ETM)、电子阻挡材料(EBM)、有机主体材料(Host)、单重态发光体(荧光发光体)、热激活延迟荧光发光材料(TADF)、三重态发光体(磷光发光体),特别是发光有机金属络合物,有机染料。例如在 WO2010135519A1、US20090134784A1 和 WO 2011110277A1 中对各种有机功能材料有详细的描述,特此,将该 3 项专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在一实施例中,有机功能材料在上述溶剂中的溶解度至少是 0.2wt%;

在一实施例中,有机功能材料在上述溶剂中的溶解度至少是 0.3wt%;

15 在一实施例中,有机功能材料在上述溶剂中的溶解度至少是 0.6wt%;

在一实施例中,有机功能材料在上述溶剂中的溶解度至少是 1.0wt%;

在一实施例中,有机功能材料在上述溶剂中的溶解度至少是 1.5wt%。

有机功能材料可以是小分子和高聚物材料。在本发明中,小分子有机材料是指分子量至多为 4000g/mol 的材料,分子量高于 4000g/mol 的材料统称为高聚物。

20 在一个优先的实施方案中,一种印刷油墨组合物,包含的功能材料为有机小分子材料。

在一实施例中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有至少一种的主体材料和至少一种的发光体。

在一个实施例中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有一种主体材料和一种单重态发光体。

25 在另一个实施例中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有一种主体材料和一种三重态发光体。

在另一个实施例中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有一种主体材料和一种热激活延迟荧光发光材料。

30 在另一些实施方案中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有一种空穴传输材料(HTM)。

在另一些实施方案中,一种印刷油墨组合物中的有机功能材料包含有一种空穴传输材料(HTM),所述的 HTM 包含有一可交联基团。

下面将对适合优先的实施例中所述的有机小分子功能材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

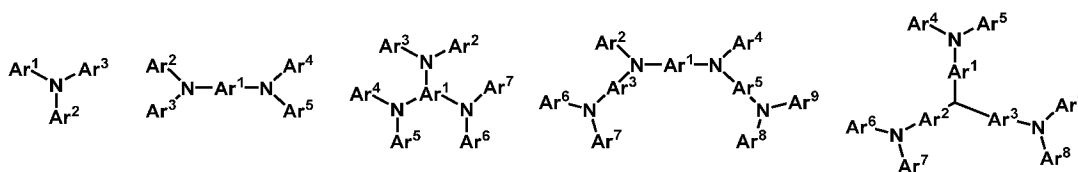
### 35 1. HIM/HTM/EBM

合适的有机 HIM/HTM 材料可选包含有如下结构单元的化合物:酞菁、卟啉、胺、芳香胺、联苯类三芳胺、噻吩、并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩、吡咯、苯胺、卞唑、氮茛并氮茛及它们的衍生物。另外,合适的 HIM 也包括含有氟烃的聚合物、含有导电掺杂的聚合物、导电聚合物,如 PEDOT:PSS。

40 电子阻挡层(EBL)用来阻挡来自相邻功能层,特别是发光层的电子。对比一个没有阻挡层的发光器件,EBL 的存在通常会导致发光效率的提高。电子阻挡层(EBL)的电子阻挡材料(EBM)需要有比相邻功能层,如发光层更高的 LUMO。

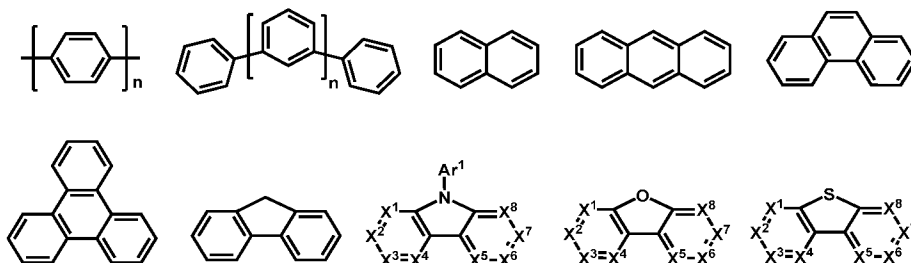
45 在一个实施方案中,EBM 有比相邻发光层更大的激发态能级,如单重态或三重态,这取决于发光体;同时,该 EBM 有空穴传输功能。通常具有高的 LUMO 能级的 HIM/HTM 材料可以作为 EBM。

可用作 HIM, HTM 或 EBM 的环芳香胺衍生化合物的例子包括(但不限于)如下的通式结构:



每个 Ar<sup>1</sup> 到 Ar<sup>9</sup> 可独立选自环芳香烃化合物, 如苯、联苯、三苯基、苯并、萘、蒽、非那烯、菲、芴、茈、屈、花、萘; 芳香杂环化合物, 如二苯并噻吩、二苯并呋喃、呋喃、噻吩、  
 5 苯并呋喃、苯并噻吩、吡啶、吡唑、咪唑、三氮唑、异恶唑、噻唑、恶二唑、恶三唑、二恶唑、噻二唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、恶嗪、恶噻嗪、恶二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮(杂)萘、喹啉、喹啉、萘、酞、蝶啶、氧杂萘、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、二苯并噻吩、苯并噻吩、  
 10 苯并呋喃吡啶、吡啶吡嗪、吡啶吡嗪、吡咯二吡啶、呋喃二吡啶、苯并噻吩吡啶、噻吩吡啶、  
 苯并噻吩吡啶和噻吩二吡啶; 包含有 2 至 10 环结构的基团, 它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团, 并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起, 如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中, 每个 Ar 可以进一步被取代, 取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

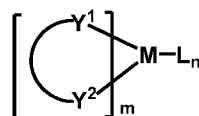
15 在一个方面, Ar<sup>1</sup> 到 Ar<sup>9</sup> 可独立选自包含如下组的基团:



n 是 1 到 20 的整数; X<sup>1</sup> 到 X<sup>8</sup> 是 CH 或 N; Ar<sup>1</sup> 如以上所定义。

环芳香胺衍生化合物的另外的例子可参见 US3567450, US4720432, US5061569, US3615404, 和 US5061569。

20 可用作 HTM 或 HIM 的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



M 是一金属, 有大于 40 的原子量;

(Y<sup>1</sup>-Y<sup>2</sup>) 是一两齿配体, Y<sup>1</sup> 和 Y<sup>2</sup> 独立地选自 C、N、O、P 和 S; L 是一个辅助配体; m 是一整数, 其值从 1 到此金属的最大配位数; m+n 是此金属的最大配位数。

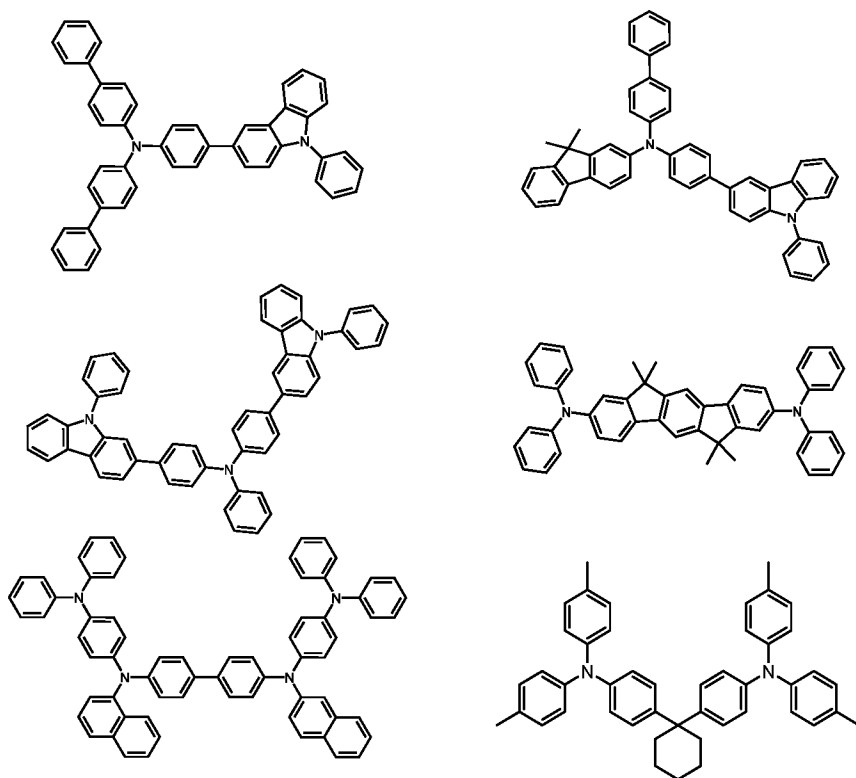
25 在一个实施例中, (Y<sup>1</sup>-Y<sup>2</sup>) 是 2-苯基吡啶衍生物。

在另一个实施例中, (Y<sup>1</sup>-Y<sup>2</sup>) 是一卡宾配体。

在另一个实施例中, M 选自 Ir、Pt、Os 和 Zn。

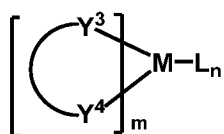
在另一个方面, 金属络合物的 HOMO 大于 -5.5 eV(相对于真空能级)。

在一实施例中, 选自以下任意化合物作为 HIM/HTM 的化合物:



2. 三重态主体材料(Triplet Host)

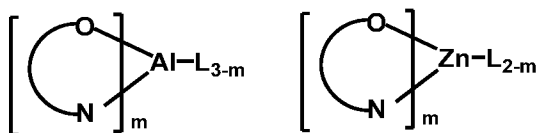
三重态主体材料的例子并不受特别的限制，任何金属络合物或有机化合物都可能被用作主体，只要其三重态能量比发光体（特别是三重态发光体或磷光发光体）更高。可用作三重态主体(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的通式结构：



5

M 是一金属；(Y<sup>3</sup>-Y<sup>4</sup>) 是一两齿配体，Y<sup>3</sup>和 Y<sup>4</sup>独立地选自 C, N, O, P, 和 S；L 是一个辅助配体；m 是一整数，其值从 1 到此金属的最大配位数；m+n 是此金属的最大配位数。

在一个实施方案中，可用作三重态主体的金属络合物有如下形式：



10 (O-N) 是一两齿配体，其中金属与 O 和 N 原子配位。

在某一个实施方案中，M 可选于 Ir 或 Pt。

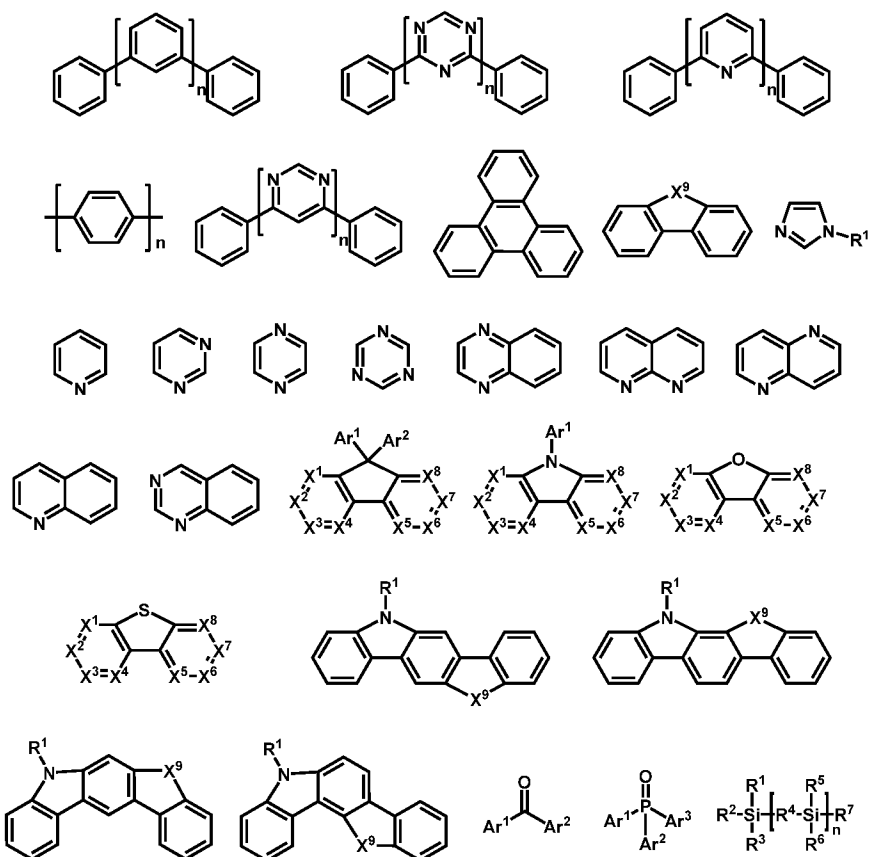
可作为三重态主体的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物，例如苯、联苯、三苯基、苯并、苄；包含有芳香杂环基的化合物，如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、吡啶、吡咯、吡啶、咪唑、咪唑、三唑类、恶唑、噻唑、恶二唑、恶三唑、二恶唑、噻二唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪类、恶嗪、恶噻嗪、恶二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、恶唑、二苯并恶唑、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮杂萘、喹啉、喹喔啉、茶、酞、蝶啶、氧杂蒽、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、苯并呋喃吡啶、呋喃并吡啶、苯并噻吩吡啶、噻吩吡啶、苯

15

并噻吩吡啶和噻吩苯并二吡啶；包含有 2 至 10 环结构的基团，它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团，并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起，如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中，每个 Ar 可以进一步被取代，取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

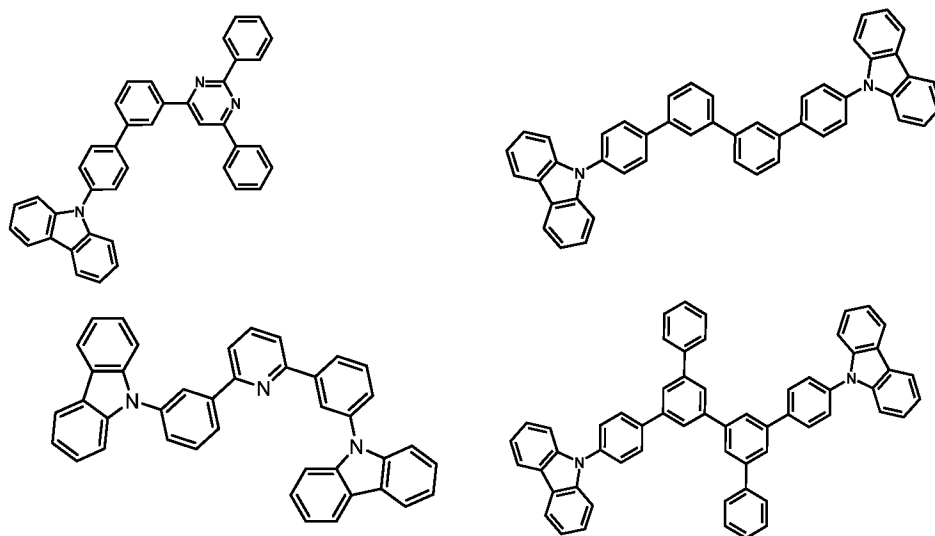
5

在一个实施方案中，三重态主体材料可选于包含至少一个以下基团的化合物：



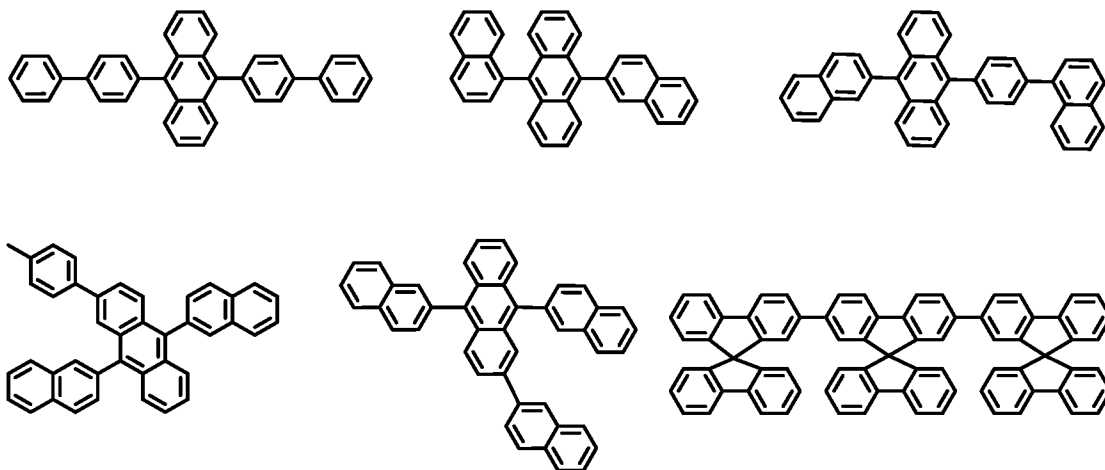
10  $R^1 - R^7$ 可相互独立地选自：氢，烷基，烷氧基，氨基，烯，炔，芳烷基，杂烷基，芳基或杂芳基。当  $R^1 - R^7$ 是芳基或杂芳基时，它们与上述的  $Ar^1$ 和  $Ar^2$ 意义相同； $n$ 是一个从 0 到 20 的整数； $X^1 - X^8$ 选自 CH 或 N； $X^9$ 选自  $CR^1R^2$ 或  $NR^1$ 。

在一实施例中，三重态主体材料选自以下化合物：









#### 4. 单重态发光体(Singlet Emitter)

单重态发光体往往有较长的共轭  $\pi$  电子系统。迄今,已有许多例子,例如在 JP2913116B 和 WO2001021729A1 中公开的苯乙烯胺及其衍生物,和在 WO2008/006449 和 WO2007/140847 中公开的茚并芴及其衍生物。

在一个优先的实施方案中,单重态发光体可选自一元苯乙烯胺,二元苯乙烯胺,三元苯乙烯胺,四元苯乙烯胺,苯乙烯膦,苯乙烯醚或芳胺。

一个一元苯乙烯胺是指一化合物,它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个二元苯乙烯胺是指一化合物,它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个三元苯乙烯胺是指一化合物,它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个四元苯乙烯胺是指一化合物,它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个优选的苯乙烯是二苯乙烯,其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物,包含三个直接连接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。优选这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个具有稠环系统,并最好该稠环系统至少有 14 个芳香环原子。其中优选的例子有芳香葱胺,芳香葱二胺,芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺。一个芳香葱胺是指一化合物,其中一个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在 9 的位置上。一个芳香葱二胺是指一化合物,其中二个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在 9,10 的位置上。芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似,其中二元芳基胺基团最好连到芘的 1 或 1,6 位置上。

基于苯乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子,可在下述专利文件中找到: WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549, WO 2007/115610, US 7250532 B2, DE 102005058557 A1, CN 1583691 A, JP 08053397 A, US 6251531 B1, US 2006/210830 A, EP 1957606 A1 和 US 2008/0113101 A1 特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

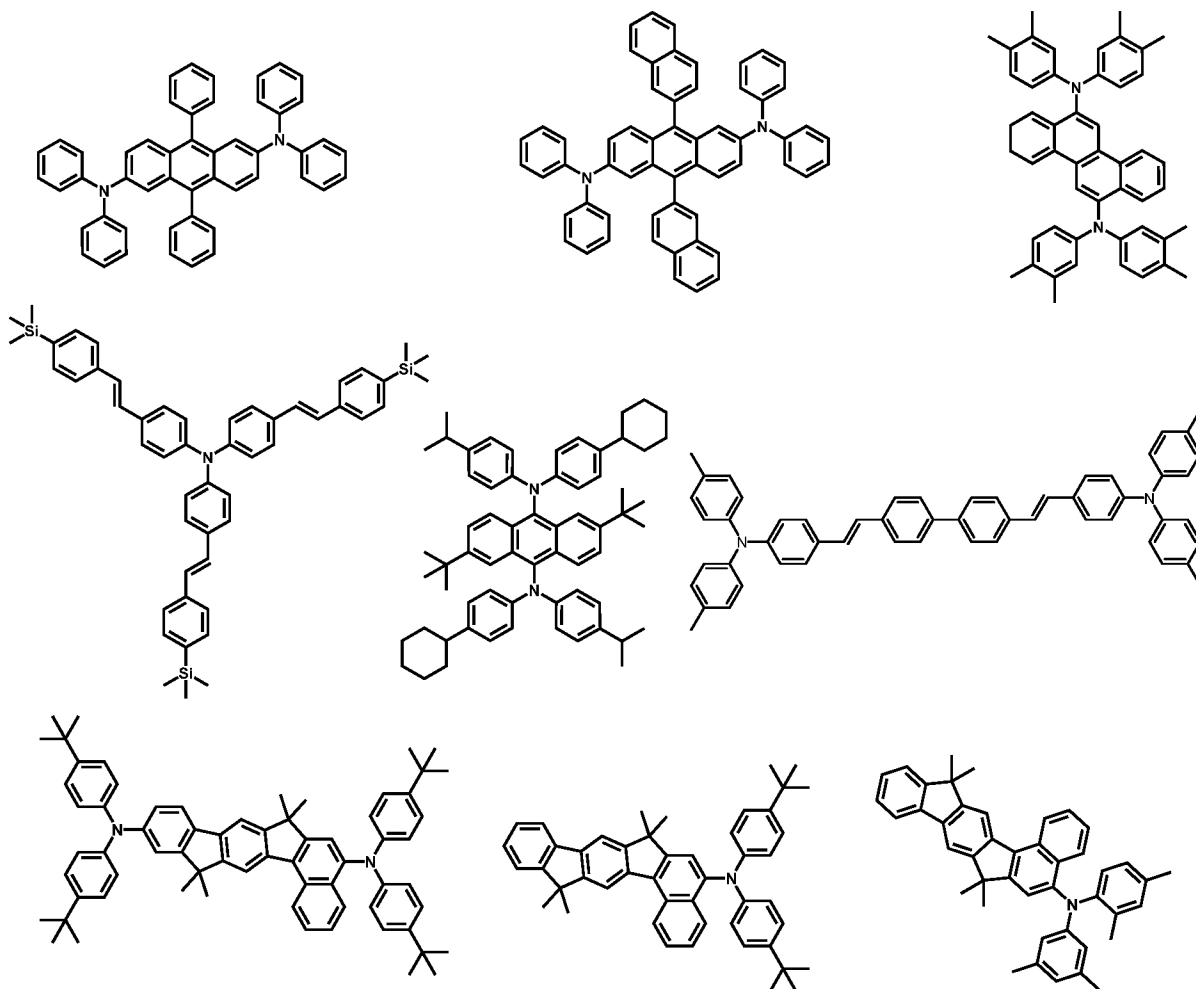
基于均二苯乙烯及其衍生物的单重态发光体的例子有 US 5121029。

进一步的优选的单重态发光体可选于茚并芴-胺和茚并芴-二胺,如 WO 2006/122630 所公开的,苯并茚并芴-胺和苯并茚并芴-二胺,如 WO 2008/006449 所公开的,二苯并茚并芴-胺和二苯并茚并芴-二胺,如 WO2007/140847 所公开的。

其他可用作单重态发光体的材料有多环芳烃化合物,特别是如下化合物的衍生物:葱(如 9,10-二(2-萘并葱)),萘,四苯,氧杂葱,菲,芘(如 2,5,8,11-四-t-丁基芘),茚并芘,苯撑(如 4,4'-双(9-乙基-3-吡啶乙烯基)-1,1'-联苯),二茚并芘,十环烯,六苯并苯,芴,螺二芴,芳基芘(如 US20060222886),亚芳香基乙烯(如 US5121029, US5130603),环戊二烯如四苯基环戊二烯,红荧烯,香豆素,若丹明,喹吖啶酮,吡喃如 4(二氟基亚甲基)-6-(4-

对二甲氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃 (DCM), 噻喃, 双(吡嗪基)亚胺硼化合物 (US 2007/0092753 A1), 双(吡嗪基)亚甲基化合物, carbostyryl 化合物, 噁嗪酮, 苯并恶唑, 苯并噻唑, 苯并咪唑及吡咯并吡咯二酮。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到: US 20070252517 A1, US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1, US 2007/0252517 A1。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在一实施例中, 单重态发光体选自以下化合物:



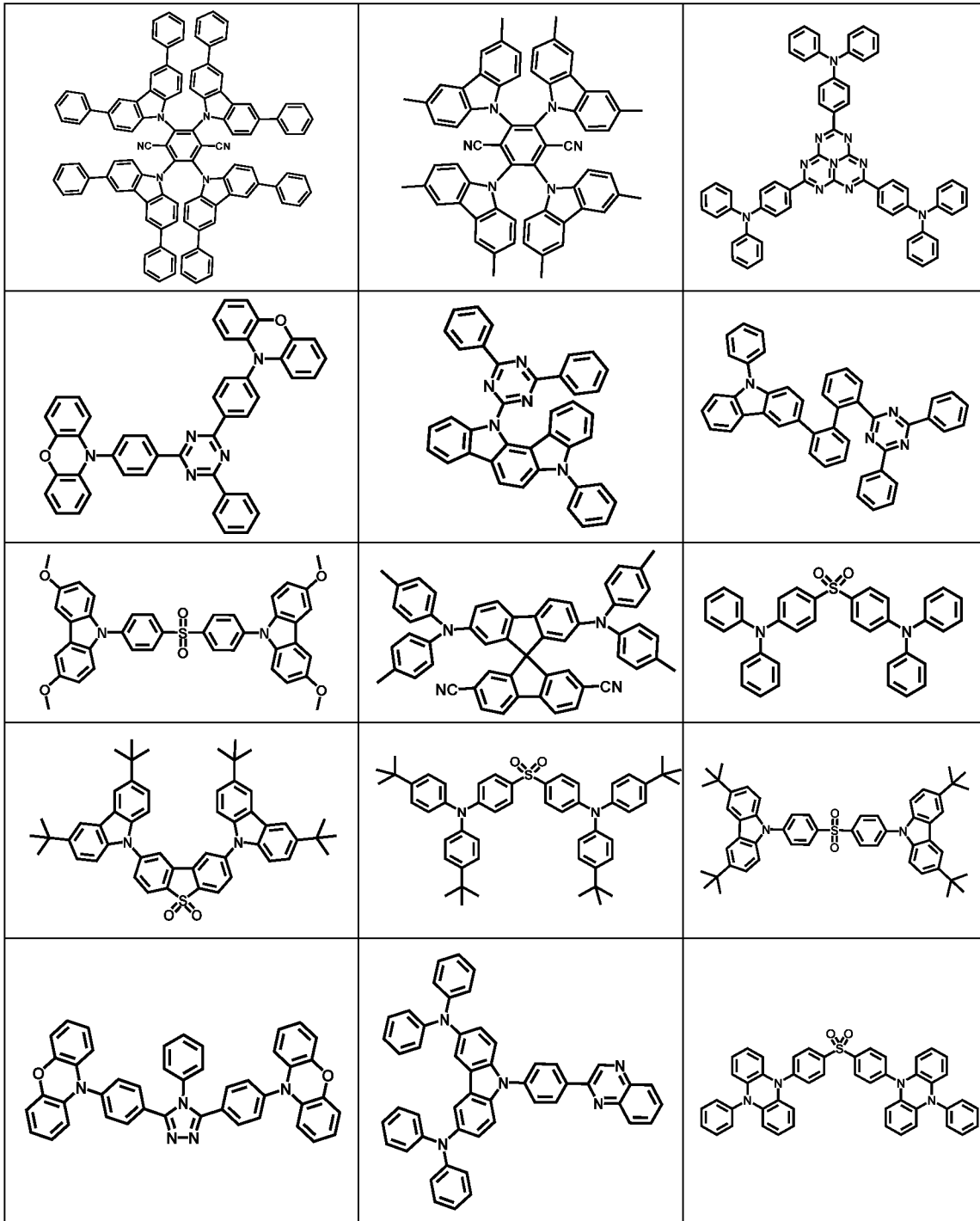
### 5. 热激活延迟荧光发光材料 (TADF):

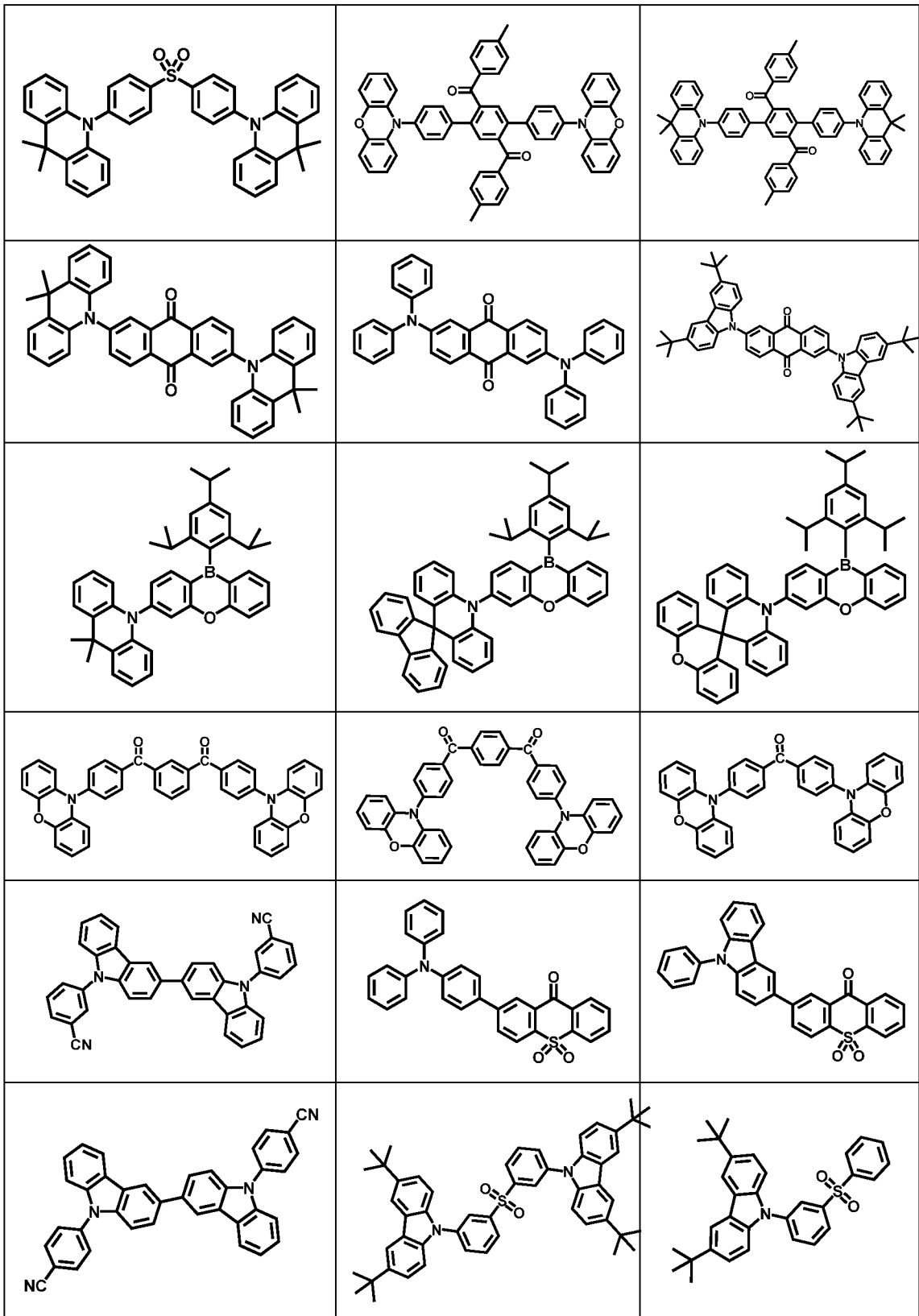
传统有机荧光材料只能利用电激发形成的 25%单线态激子发光, 器件的内量子效率较低 (最高为 25%)。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间穿越, 可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光, 使器件的内量子效率达到 100%。但磷光材料昂贵, 材料稳定性差, 器件效率滚降严重等问题限制了其在 OLED 中的应用。热激活延迟荧光发光材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差 ( $\Delta E_{st}$ ), 三线态激子可以通过反系间穿越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子。器件内量子效率可达到 100%。

TADF 材料需要具有较小的单线态-三线态能级差 ( $\Delta E_{st}$ )。在一实施例中, 该  $\Delta E_{st} < 0.3\text{eV}$ ; 在一实施例中,  $\Delta E_{st} < 0.2\text{eV}$ ; 在一实施例中,  $\Delta E_{st} < 0.1\text{eV}$ ; 在一实施例中,  $\Delta E_{st} < 0.05\text{eV}$ 。在一个优先的实施方案中, TADF 有较好的荧光量子效率。一些 TADF 发光的材料可在下述专利文件中找到: CN103483332 (A), TW201309696 (A), TW201309778 (A), TW201343874 (A), TW201350558 (A), US20120217869 (A1), WO2013133359 (A1), WO2013154064 (A1), Adachi, et. al. Adv. Mater., 21, 2009, 4802, Adachi, et. al. Appl. Phys. Lett., 98, 2011, 083302

, Adachi, et. al. Appl. Phys. Lett., 101, 2012, 093306, Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2012, 11392, Adachi, et. al. Nature Photonics, 6, 2012, 253, Adachi, et. al. Nature, 492, 2012, 234, Adachi, et. al. J. Am. Chem. Soc, 134, 2012, 14706, Adachi, et. al. Angew. Chem. Int. Ed, 51, 2012, 11311, Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2012, 9580  
 5 , Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2013, 10385, Adachi, et. al. Adv. Mater., 25, 2013, 3319, Adachi, et. al. Adv. Mater., 25, 2013, 3707, Adachi, et. al. Chem. Mater., 25, 2013, 3038, Adachi, et. al. Chem. Mater., 25, 2013, 3766, Adachi, et. al. J. Mater. Chem. C., 1, 2013, 4599, Adachi, et. al. J. Phys. Chem. A., 117, 2013, 5607, 特此将上述列出的专利或文章文件中的全部内容并入本文作为参考。

10 在一实施例中, TADF 发光材料选自以下化合物:





## 6. 三重态发光体 (Triplet Emitter)

三重态发光体也称磷光发光体。在一个优先的实施方案中，三重态发光体是有通式  $M(L)_n$  的金属络合物，其中  $M$  是一金属原子， $L$  每次出现时可以是相同或不同，是一有机配体，它

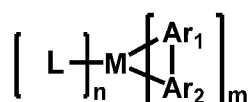
通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子 M 上, n 是一个大于 1 的整数, 优选 1, 2, 3, 4, 5 或 6。可选地, 这些金属络合物通过一个或多个位置连接到一个聚合物上, 最好是通过有机配体。

5 在一个实施方案中, 金属原子 M 选自过渡金属元素或镧系元素或锕系元素。 优先选择 Ir, Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Os, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Re, Cu 或 Ag, 特别优先选择 Os, Ir, Ru, Rh, Re, Pd 或 Pt。

在一个实施例中, 三重态发光体包含有螯合配体, 即配体通过至少两个结合点与金属配位, 特别优先考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。

10 在一实施例中, 有机配体选自: 苯基吡啶衍生物, 7,8-苯并喹啉衍生物, 2 (2-噻吩基) 吡啶衍生物, 2 (1-萘基) 吡啶衍生物, 或 2 苯基喹啉衍生物。所有这些有机配体都可能被取代, 例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮或苦味酸。

在一个实施方案中, 可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式:

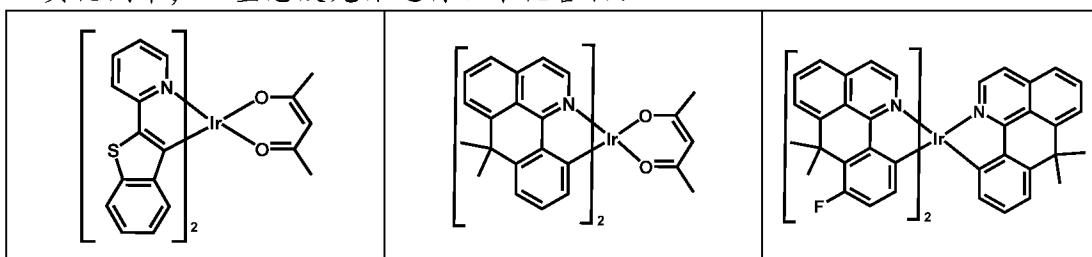


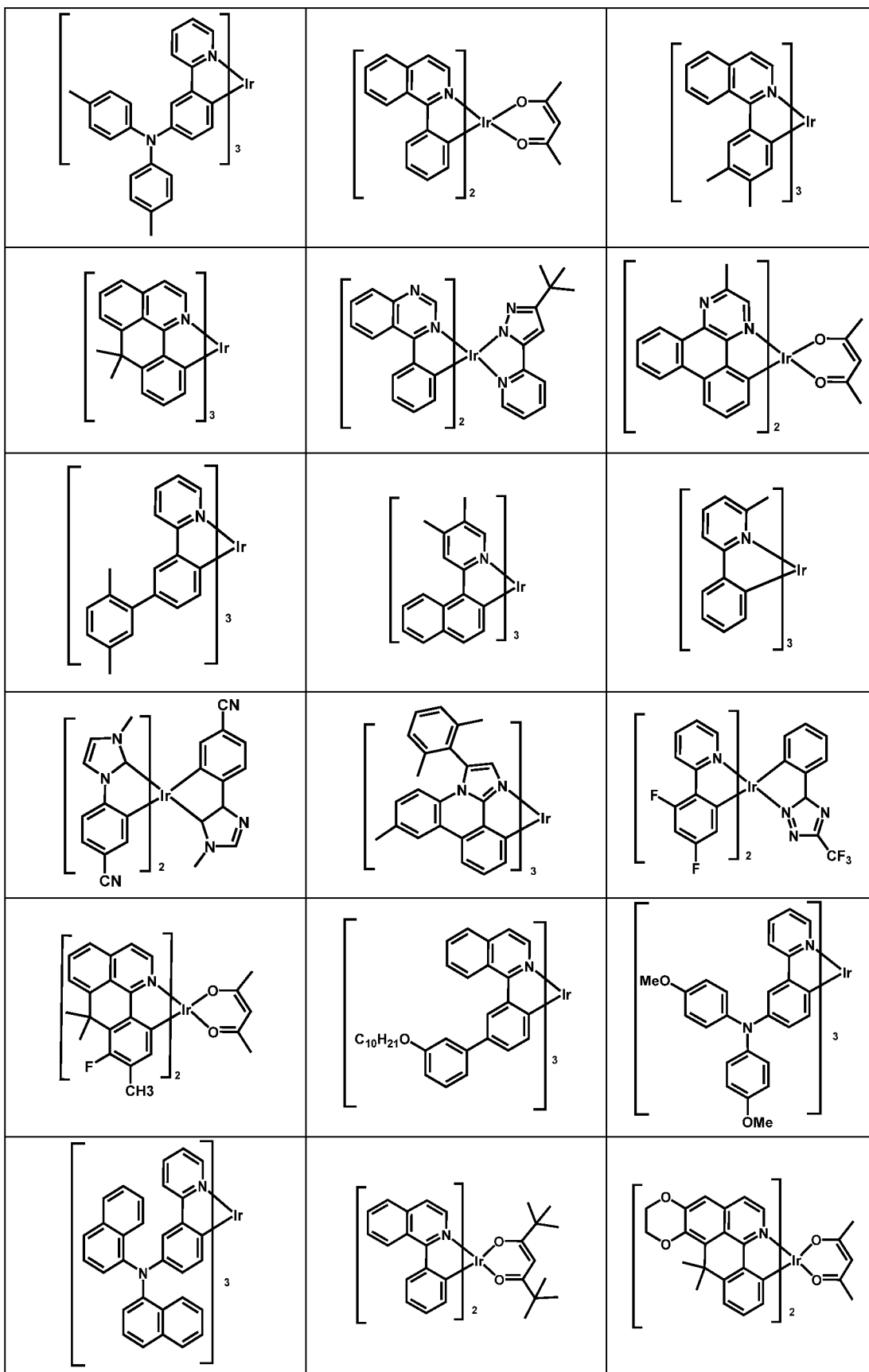
15 其中 M 是一金属, 选自过渡金属元素或镧系元素或锕系元素;

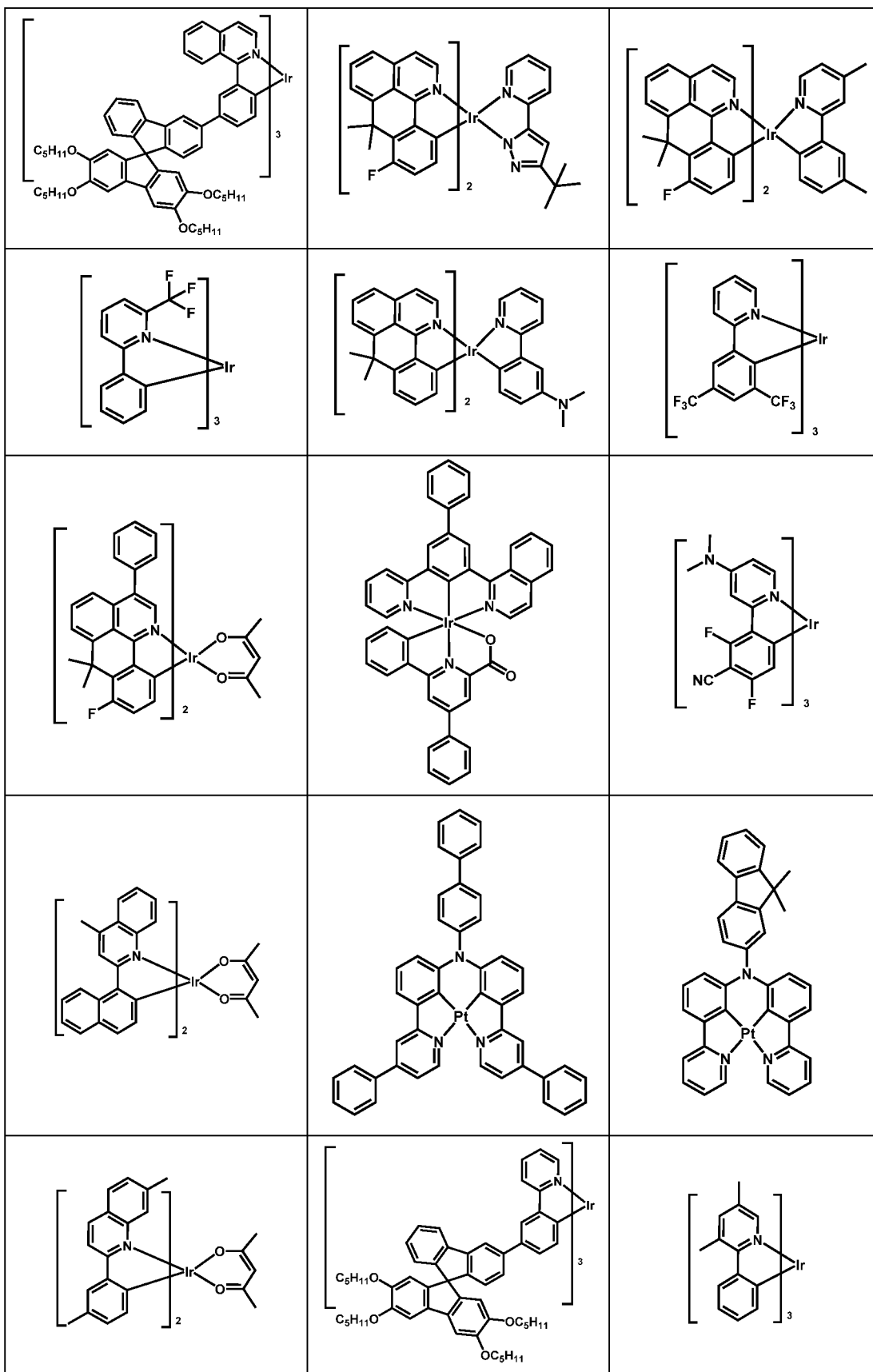
Ar<sup>1</sup> 每次出现时可以是相同或不同, 是一个环状基团, 其中至少包含有一个施主原子, 即有一孤对电子的原子, 如氮或磷, 通过该施主原子, 环状基团与金属配位连接; Ar<sup>2</sup> 每次出现时可以是相同或不同, 是一个环状基团, 其中至少包含有一个 C 原子, 通过它环状基团与金属连接; Ar<sup>1</sup> 和 Ar<sup>2</sup> 由共价键连接在一起, 可各自携带一个或多个取代基团, 它们也可再通过取代基团联接在一起; L 每次出现时可以是相同或不同, 是一个辅助配体, 优选于双齿螯合配体, 最好是单阴离子双齿螯合配体; m 是 1, 2 或 3, 优先地是 2 或 3, 特别优先地是 3; n 是 0, 1, 或 2, 优先地是 0 或 1, 特别优先地是 0;

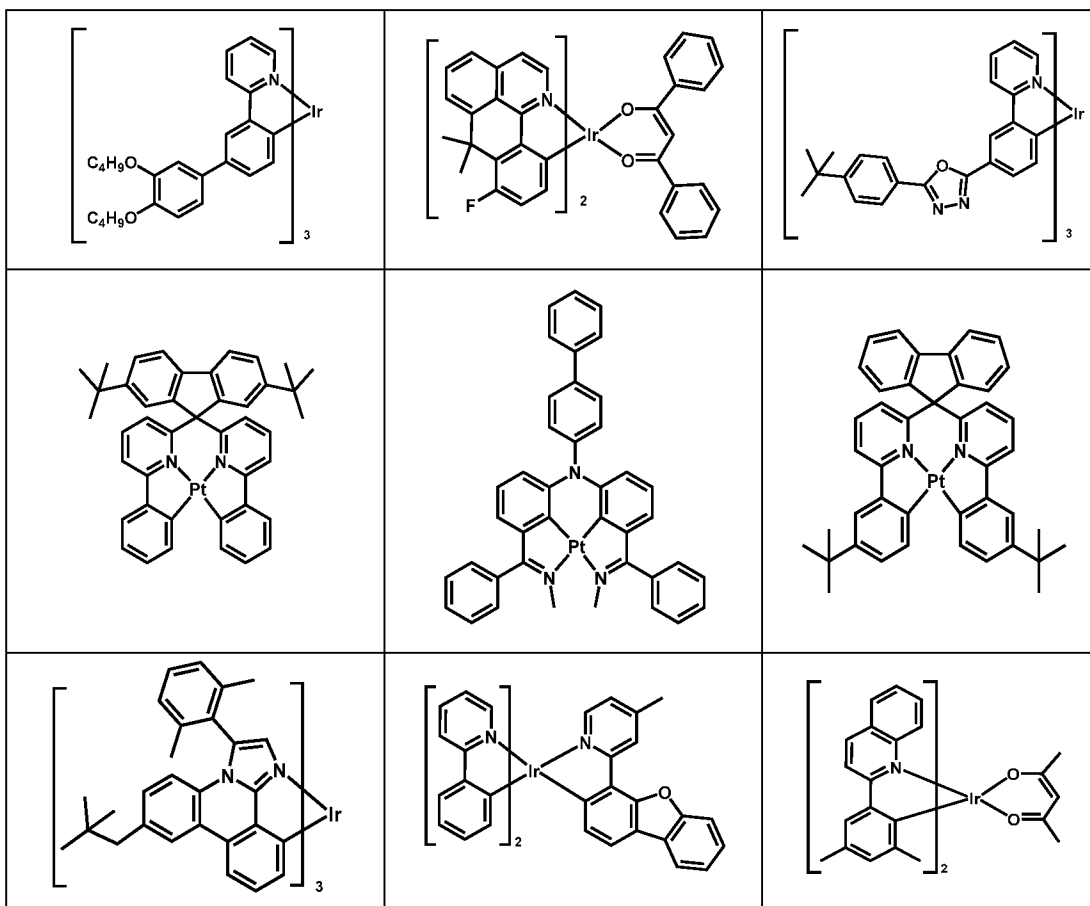
20 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到: WO 200070655, WO 200141512, WO 200202714, WO 200215645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005033244, WO 2005019373, US 2005/0258742, WO 2009146770, WO 2010015307, WO 2010031485, WO 2010054731, WO 2010054728, WO 2010086089, WO 2010099852, WO 2010102709, US 20070087219 A1, US 20090061681 A1, US 20010053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753, US 20090061681 A1, US 20090061681 A1, Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624, J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124, Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990, US 2007/0252517 A1, Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795, Wrighton, JACS 96, 1974, 998, Ma et al., Synth. Metals 94, 1998, 245, US 6824895, US 7029766, US 6835469, US 6830828, US 20010053462 A1, WO 2007095118 A1, US 2012004407A1, WO 2012007088A1, WO2012007087A1, WO 2012007086A1, US 2008027220A1, WO 2011157339A1, CN 102282150A, WO 2009118087A1。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。

35 在一实施例中, 三重态发光体选自以下化合物:





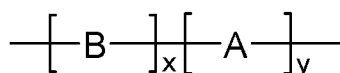




在一实施例中，组合物所包含的功能材料为高聚物材料。

以上所述的有机小分子功能材料，包括 HIM，HTM，ETM，EIM，Host，荧光发光体，磷光发光体，TADF 都可以作为重复单元包含在该高聚物中。

在一个实施例中，适合于本发明的高聚物是共轭高聚物。一般地，共轭高聚物有如下通式：



化学式 1

其中 B，A 在多次出现时可独立选择相同或不同的结构单元

10 **B:** 具有较大的能隙的 $\pi$ -共轭结构单元，也称骨干单元(Backbone Unit)，选自单环或多环芳基或杂芳基，优先选择的单元形式为苯，联二亚苯(Biphenylene)，萘，蒽，菲，二氢菲，9,10-二氢菲，芴，二芴，螺二芴，对苯乙炔，反茛并芴，顺茛并，二苯并-茛并芴，茛并萘及它们的衍生物。

15 **A:** 具有较小能隙的 $\pi$ -共轭结构单元，也称功能单元(Functional Unit)，按照不同的功能要求，可选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM)，电子注入或传输材料(EIM/ETM)，主体材料(Host)，单重态发光体(荧光发光体)，重态发光体(磷光发光体)的结构单元。

x, y: >0, 且 x+y=1;

在一实施例中，组合物中所包含的功能材料为高聚物 HTM。

20 在一个优先的实施例中，高聚物 HTM 材料为均聚物，该均聚物优选：聚噻吩，聚吡咯，聚苯胺，聚联苯类三芳胺，聚乙烯基吡唑及其衍生物。

在另一个特别优先的实施例中，高聚物 HTM 材料为化学式 1 表示的共轭共聚物，其中

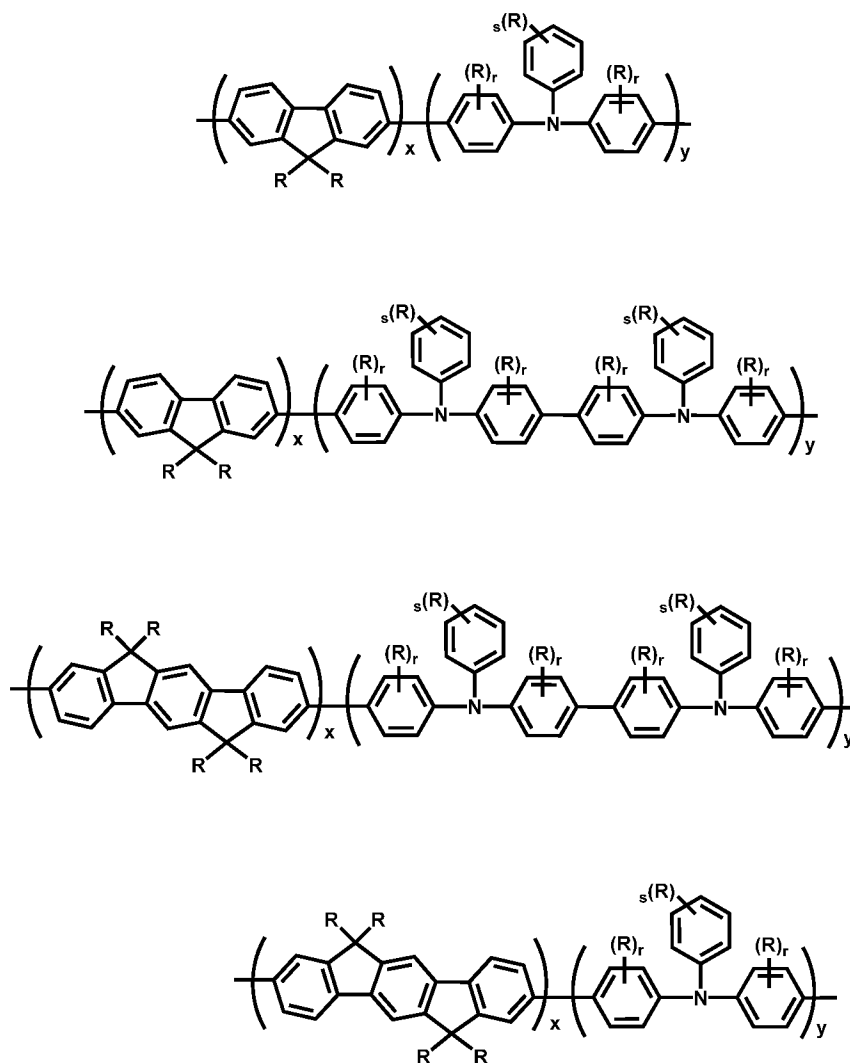


其中 B, A 在多次出现时可独立选择相同或不同的结构单元

B: 具有较大的能隙的 $\pi$ -共轭结构单元, 也称骨干单元 (Backbone Unit), 选自单环或多环芳基或杂芳基, 优先选择的单元形式为苯, 联二亚苯 (Biphenylene), 萘, 蒽, 菲, 二氢菲, 9,10-二氢菲, 芴, 二芴, 螺二芴, 对苯乙炔, 反茛并芴, 顺茛并, 二苯并-茛并芴, 茛并萘及它们的衍生物。

A: 具有空穴输运能力的功能基团, 可相同或不同地选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料 (HIM/HTM) 的结构单元; 在一个优先的实施例中, A 选自胺, 联苯类三芳胺, 噻吩, 并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩, 吡咯, 苯胺, 卟啉, indenocarbazole, 氮茛并氮芴, 并五苯, 酞菁, 卟啉及其的衍生物。

10 x, y:  $>0$ , 且  $x+y=1$ ; 通常  $y \geq 0.10$ , 比较好为  $\geq 0.15$ , 更好为  $\geq 0.20$ , 最好为  $x=y=0.5$ 。  
在一实施例中, 作为 HTM 的共轭高聚物可选自以下化合物:



其中,

R 各自彼此独立地选自: 氢, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或者具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团, 或具有 1 至 20 个 C 原子的取代的酮基基团, 或具有 2 至 20 个 C 原子的烷氧基羰基基团, 或具有 7 至 20 个 C 原子的芳氧基羰基基团, 氰基基团 ( $-\text{CN}$ ), 氨基甲酰基基团 ( $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ), 卤甲酰基基团 ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$  其中 X 代表卤素原子), 甲酰基基团 ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ), 异氰基基团, 异

氰酸酯基团, 硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团, 羟基基团, 硝基基团,  $CF_3$ 基团, Cl, Br, F, 可交联的基团或者具有 5 至 40 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系, 或具有 5 至 40 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 或这些体系的组合, 其中一个或多个基团 R 可以彼此和/或与所述基团 R 键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;

5 r 是 0, 1, 2, 3 或 4;

s 是 0, 1, 2, 3, 4 或 5;

x, y:  $>0$ , 且  $x+y=1$ ; 通常  $y \geq 0.10$ , 比较好为  $\geq 0.15$ , 更好为  $\geq 0.20$ , 最好为  $x=y=0.5$ 。

另一类优先选择的有机功能材料是具有电子传输能力的高聚物, 包括共轭高聚物和非共轭高聚物。

10 在一个实施例中, 选择的高聚物 ETM 材料为均聚物, 该均聚物优先选自: 聚菲, 聚菲罗啉, 聚茛并茛, 聚螺二茛, 聚茛及其衍生物。

优先选择的高聚物 ETM 材料为化学式 1 表示的共轭共聚物, 其中 A 在多次出现时可独立选择相同或不同的形式:

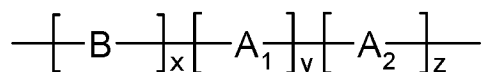
15 B: 具有较大的能隙的 $\pi$ -共轭结构单元, 也称骨干单元(Backbone Unit), 选自单环或多环芳基或杂芳基, 优先选择的单元形式为苯, 联二亚苯(Biphenylene), 萘, 蒽, 菲, 二氢菲, 9,10-二氢菲, 茛, 二茛, 螺二茛, 对苯乙炔, 反茛并茛, 顺茛并, 二苯并-茛并茛, 茛并萘及它们的衍生物。

20 A: 具有电子输运能力的功能基, 优先选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3), 苯, 联二亚苯, 萘, 蒽, 菲, Dihydrophenanthrene, 茛, 二茛, 螺二茛, 对苯乙炔, 茛, 茛, 9,10-Dihydrophenanthrene, 吩嗪, 菲罗啉, 反茛并茛, 顺茛并, 二苯并-茛并茛, 茛并萘, 茛并蒽及其衍生物。

x, y:  $>0$ , 且  $x+y=1$ ; 通常  $y \geq 0.10$ , 比较好为  $\geq 0.15$ , 更好为  $\geq 0.20$ , 最好为  $x=y=0.5$ 。

在另一个实施方案中, 按照本发明的组合物包含的功能材料为发光高聚物。

在一个实施例中, 发光高聚物是有如下通式的共轭高聚物:



25

化学式 2

B: 与化学式 1 的定义相同。

A1: 具有空穴或电子输运能力的功能基, 可选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM), 或电子注入或传输材料(EIM/ETM)的结构单元。

30 A2: 具有发光功能的基团, 可选自包含有以上所述的单重态发光体(荧光发光体), 重态发光体(磷光发光体)的结构单元。

x, y, z:  $>0$ , 且  $x+y+z=1$ ;

发光高聚物的例子在如下的专利申请中公开: WO2007043495, WO2006118345, WO2006114364, WO2006062226, WO2006052457, WO2005104264, WO2005056633, WO2005033174, WO2004113412, WO2004041901, WO2003099901, WO2003051092, WO2003020790, WO2003020790, US2020040076853, US2020040002576, US2007208567, US2005962631, EP201345477, EP2001344788, DE102004020298, 特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

40 在另一个的实施例中, 适合于本发明的高聚物是非共轭高聚物。这可以是所有功能基团都在侧链上, 而主链是非共轭的高聚物。一些用作磷光主体或磷光发光材料的这类非共轭高聚物在 US 7250226 B2, JP2007059939A, JP2007211243A2 和 JP2007197574A2 等专利申请中有公开, 一些用作荧光发光材料的这类非共轭高聚物在 JP2005108556, JP2005285661 和 JP2003338375 等专利申请中有公开。另外, 非共轭高聚物也可以是一种高聚物, 主链上共轭的功能单元通过非共轭的链接单元链接起来, 这种高聚物的例子在 DE102009023154.4 和

DE102009023156.0 中有公开。特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

本发明还涉及使上述的印刷油墨组合物在基板上形成功能材料薄膜的方法，包括以下步骤：

使用打印或涂布的方法，将所述印刷油墨组合物涂布到所述基板上；

5 使所述印刷油墨组合物中的所述溶剂蒸发。

即本发明涉及一种通过打印或涂布的方法制备包含功能材料的薄膜的方法。

其中将如上所述的任何一种组合物用印刷或涂布的方法涂布于一基板上的印刷或涂布的方法可选自：喷墨打印，喷印(Nozzle Printing)，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印，  
10 狭缝型挤压式涂布等。

在一个优选的实施例中，包含功能材料的薄膜为通过喷墨打印的方法制备。可用于打印按照本发明的油墨的喷墨打印机为已商业化的打印机，且包含按需打印喷头(drop-on-demand printheads)。这些打印机可以从 Fujifilm Dimatix (Lebanon, N. H.)，Trident International (Brookfield, Conn.)，Epson (Torrance, Calif)，Hitachi Data systems Corporation (Santa Clara, Calif)，Xaar PLC (Cambridge, United Kingdom)，和 Idanit Technologies, Limited (Rishon Le Zion, Isreal) 购得。例如，本发明可以使用 Dimatix Materials Printer DMP-3000 (Fujifilm) 进行打印。

本发明进一步涉及一种电子器件，该电子器件包括功能层，所述功能层是由上述的印刷油墨组合物所形成的功能材料薄膜。另外，该电子器件可以包含有一层或多层功能层，即可以包含有一层或多层功能材料薄膜，该功能层可以通过打印或涂布的方法制备。

合适的电子器件包括：量子点发光二极管(QLED)、量子点光伏电池(QPV)、量子点发光电池(QLEEC)、量子点场效应管(QFET)、量子点发光场效应管、量子点激光器，量子点传感器，有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器，有机传感器等。

25 图 1 是一实施例的电子器件的示意图。该电子器件是电致发光器件或光伏电池，如图 1 所示，包括一基片 101，一阳极 102，至少一发光层或光吸收层 104，一阴极 106。以下仅针对电致发光器件做说明。

基片 101 可以是不透明或透明的。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见，Bulovic 等 Nature 1996, 380, p29, 和 Gu 等, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, p2606。基材可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料，金属，半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优先的实施例中，基片可选于聚合物薄膜或塑料，其玻璃化温度  $T_g$  为  $150^\circ\text{C}$  以上，较好是超过  $200^\circ\text{C}$ ，更好是超过  $250^\circ\text{C}$ ，最好是超过  $300^\circ\text{C}$ 。合适的基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

35 阳极 102 可包括一导电金属或金属氧化物，或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到 HIL 或 HTL 或发光层中。在一个的实施例中，阳极的功函数和作为 HIL 或 HTL 的 p 型半导体材料的 HOMO 能级或价带能级的差的绝对值小于  $0.5\text{ eV}$ ，较好是小于  $0.3\text{ eV}$ ，最好是小于  $0.2\text{ eV}$ 。阳极材料的例子包括但不限于，Al, Cu, Au, Ag, Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, ITO, 铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的，本领域普通技术人员可容易地选择  
40 使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积，如一合适的物理气相沉积法，包括射频磁控溅射，真空热蒸发，电子束(e-beam)等。

在某些实施例中，阳极是图案结构化的。图案化的 ITO 导电基板可在市场上买到，并且可以用来制备根据本发明的器件。

45 阴极 106 可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到 EIL 或 ETL 或直接到发光层中。在一个的实施例中，阴极的功函数和作为 EIL 或 ETL 或 HBL 的 n 型半导体材

料的 LUMO 能级或导带能级的差的绝对值小于 0.5 eV, 较好是小于 0.3 eV, 最好是小于 0.2 eV。原则上, 所有可用作 OLED 的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括: Al, Au, Ag, Ca, Ba, Mg, LiF/Al, MgAg 合金, BaF<sub>2</sub>/Al, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Pt, ITO 等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积, 如一合适的物理气相沉积法, 包括射频磁控溅射, 真空热蒸发, 电子束(e-beam)等。

发光层 104 中至少包含有一发光功能材料, 其厚度可以在 2nm 到 200nm 之间。在一个优先的实施例中, 按照本发明的发光器件中, 其发光层是通过打印本发明的印刷油墨制备而成, 其中印刷油墨中包含有至少一种如上所述的发光功能材料, 特别是量子点或有机功能材料。

在一个实施例中, 按照本发明的发光器件进一步包含有一个空穴注层(HIL)或空穴传输层(HTL) 103, 其中包含有如上所述的有机 HTM 或无机 p 型材料。在一个优选的实施例中, HIL 或 HTL 可以通过打印本发明的印刷油墨制备而成, 其中印刷油墨中包含有具有空穴传输能力的功能材料, 特别是量子点或有机 HTM 材料。

在另一个实施例中, 按照本发明的发光器件进一步包含有一个电子注层(EIL)或电子传输层(ETL) 105, 其中包含有如上所述的有机 ETM 或无机 n 型材料。在某些实施例中, EIL 或 ETL 可以通过打印本发明的印刷油墨制备而成, 其中印刷油墨中包含有具有电子传输能力的功能材料, 特别是量子点或有机 ETM 材料。

本发明还涉及按照本发明的发光器件在各种场合的应用, 包括, 但不限于, 各种显示器件, 背光源, 照明光源等。

下面将结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于下述实施例, 应当理解, 所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到, 对本发明的各实施例所进行的一定的改变, 都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

### 实施例:

#### 实施例 1: 蓝光量子点的制备(CdZnS/ZnS)

称取 0.0512g 的 S 和量取 2.4mL 十八烯(ODE)于 25mL 的单口烧瓶中, 置于油锅中加热至 80°C 使 S 溶解, 备用, 以下简称溶液 1; 称取 0.1280g 的 S 和量取 5mL 油胺(OA)于 25mL 的单口烧瓶中, 置于油锅中加热至 90°C 使 S 溶解, 备用, 以下简称溶液 2; 称量 0.1028g CdO 和 1.4680g 的乙酸锌, 量取 5.6mL 的 OA 于 50mL 的三口烧瓶中, 将三口烧瓶置于 150mL 的加热套中, 两边瓶口用胶塞塞住, 上方连接一个冷凝管, 再连接至双排管, 加热至 150°C, 抽真空 40min, 再通氮气; 用注射器将 12mL 的 ODE 加入到三口烧瓶中, 升温至 310°C 时快速用注射器将 1.92mL 的溶液 1 打进三口烧瓶中, 计时 12min; 12min 一到, 用注射器将 4mL 的溶液 2 滴加至三口烧瓶中, 滴加速度大约为 0.5mL/min, 反应 3h, 停止反应, 立刻把三口烧瓶放入水中冷却至 150°C;

将过量的正己烷加入至三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶中的液体转移至多个 10mL 的离心管中, 离心, 除去下层沉淀, 重复三次; 在经过后处理 1 的液体中加入丙酮至有沉淀产生, 离心, 除去上层清液, 留下沉淀; 再用正己烷溶解沉淀, 后加丙酮至有沉淀出来, 离心, 除去上层清液, 留下沉淀, 重复三次; 最后用甲苯溶解沉淀, 转移至玻璃瓶中存储。

#### 实施例 2: 绿光量子点的制备(CdZnSeS/ZnS)

称量 0.0079g 的硒和 0.1122g 的硫于 25mL 的单口烧瓶中, 量取 2mL 的三辛基磷(TOP), 通氮气, 搅拌, 备用, 以下简称溶液 1; 称量 0.0128g 的 CdO 和 0.3670g 的乙酸锌, 量取 2.5mL 的 OA 于 25mL 的三口烧瓶中, 两边瓶口用胶塞塞住, 上方连接一个冷凝管, 再连接至双排管, 将三口烧瓶置于 50mL 的加热套中, 抽真空通氮气, 加热至 150°C, 抽真空 30min, 注射 7.5mL 的 ODE, 再加热至 300°C 快速注射 1mL 的溶液 1, 计时 10min; 10min 一到, 立刻停止反应, 将三口烧瓶置于水中冷却。

往三口烧瓶中加入 5mL 的正己烷，然后就混合液加入至多个 10mL 的离心管中，加入丙酮至有沉淀出来，离心。取沉淀，除去上层清液，用正己烷将沉淀溶解，加入丙酮至有沉淀产生，离心。重复三次。最后的沉淀用少量的甲苯溶解，转移至玻璃瓶中储存。

#### 5 实施例 3: 红光量子点的制备(CdSe/CdS/ZnS)

1 mmol 的 CdO, 4 mmol 的 OA 和 20 ml 的 ODE 加入到 100 ml 三口烧瓶中, 鼓氮气, 升温至 300°C 形成 Cd(OA)<sub>2</sub> 前驱体. 在此温度下, 快速注入 0.25 mL 的溶有 0.25 mmol 的 Se 粉的 TOP. 反应液在此温度下反应 90 秒, 生长得到约 3.5 纳米的 CdSe 核. 0.75 mmol 的辛硫醇在 300°C 下逐滴加入到反应液中, 反应 30 分钟后生长约 1 纳米厚的 CdS 壳. 4 mmol 的 Zn(OA)<sub>2</sub> 和 2 ml 的溶有 4 mmol 的 S 粉的 TBP 随后逐滴加入到反应液中, 用以生长 ZnS 壳 (约 1 纳米). 反应持续 10 分钟后, 冷却至室温。

往三口烧瓶中加入 5mL 的正己烷，然后就混合液加入至多个 10mL 的离心管中，加入丙酮至有沉淀出来，离心。取沉淀，除去上层清液，用正己烷将沉淀溶解，加入丙酮至有沉淀产生，离心。重复三次。最后的沉淀用少量的甲苯溶解，转移至玻璃瓶中储存。

15

#### 实施例 4: ZnO 纳米粒子的制备

将 1.475 g 醋酸锌溶于 62.5 mL 甲醇中, 得到溶液 1. 将 0.74 g KOH 溶于 32.5 mL 甲醇中, 得到溶液 2. 溶液 1 升温至 60 °C, 激烈搅拌. 使用进样器将溶液 2 逐滴滴加进溶液 1. 滴加完成后, 该混合溶液体系在 60 °C 下继续搅拌 2 小时. 移去加热源, 将溶液体系静置 2 小时. 采用 4500 rpm, 5 min 的离心条件, 对反应溶液离心清洗三遍以上. 最终得到白色固体为直径约 3 nm 的 ZnO 纳米粒子。

#### 实施例 5: 含喹啉与 1-四氢萘酮的量子点印刷油墨的制备

分别称量喹啉 (5.7g) 与 1-四氢萘酮 (3.8g) 溶剂 (重量比为 60: 40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中. 用丙酮将量子点从溶液中析出, 离心得到量子点固体. 在手套箱中称取 0.5g 量子点固体, 加到小瓶中的喹啉溶剂中, 在 60°C 温度下搅拌直至量子点完全分散后, 继续加入 1-四氢萘酮溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至量子点完全分散, 冷却至室温. 将得到的量子点溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤. 密封并保存。

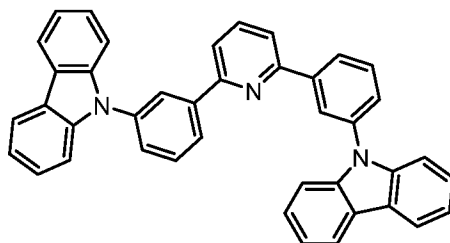
#### 30 实施例 6: 含苯乙酮与 3-异丙基联苯的 ZnO 纳米粒子印刷油墨的制备

分别称量苯乙酮 (5.7g) 与 3-异丙基联苯 (3.8g) 溶剂 (重量比为 60: 40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中. 在手套箱中称取 0.5g ZnO 纳米粒子固体, 加到小瓶中的苯乙酮溶剂中, 在 60°C 温度下搅拌直至 ZnO 纳米粒子完全分散后, 继续加入 3-异丙基联苯溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至 ZnO 纳米粒子完全分散, 冷却至室温. 将得到的 ZnO 纳米粒子溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤. 密封并保存。

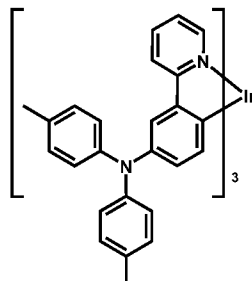
以下实施例中所涉及的有机功能材料均是可商业购得, 如吉林奥莱德 (Jilin OLED Material Tech Co., Ltd, www.jl-oled.com), 或按照文献报道的方法合成而得。

#### 40 实施例 7: 含氯萘与 3-苯氧基甲苯的有机发光层材料印刷油墨的制备

在该实施例中, 发光层有机功能材料包含一种磷光主体材料和一种磷光发光体材料. 磷光主体材料选自如下的咔唑衍生物:



磷光发光体材料选自如下铱配合物：



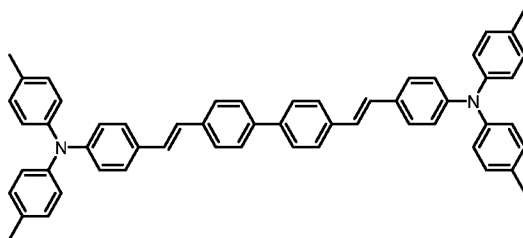
5 分别称量氯苯 (5.88g) 与 3-苯氧基甲苯 (3.92g) 溶剂 (重量比为 60:40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中。在手套箱中称取 0.18g 磷光主体材料和 0.02g 磷光发光体材料, 加到小瓶中的氯苯溶剂中, 搅拌混合。在 60°C 温度下搅拌直至有机功能材料完全溶解后, 继续加入 3-苯氧基甲苯溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至有机材料完全溶解, 冷却至室温。将得到的有机功能材料溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤。密封并保存。

10 实施例 8: 含戊苯与异壬酸异壬酯的有机发光层材料印刷油墨的制备

在该实施例中, 发光层有机功能材料包含一种荧光主体材料和一种荧光发光体材料。荧光主体材料选自如下的螺芴衍生物:



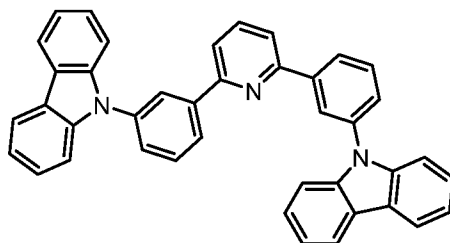
荧光发光体材料选自如下化合物:



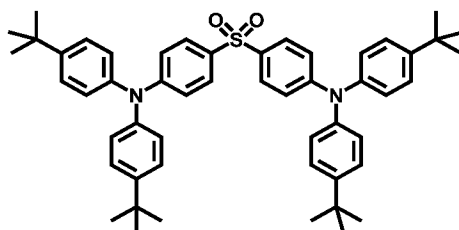
15 分别称量戊苯 (5.88g) 与异壬酸异壬酯 (3.92g) 溶剂 (重量比为 60:40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中。在手套箱中称取 0.19g 荧光主体材料和 0.01g 荧光发光体材料, 加到小瓶中的戊苯溶剂中, 搅拌混合。在 60°C 温度下搅拌直至有机功能材料完全溶解后, 继续加入异壬酸异壬酯溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至有机材料完全溶解, 冷却至室温。将得到的有机功能材料溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤。密封并保存。

实施例 9: 含 3-苯氧基甲苯与环丁砜的有机发光层材料印刷油墨的制备

在该实施例中, 发光层有机功能材料包含一种主体材料和一种 TADF 材料。主体材料选自如下结构的化合物:



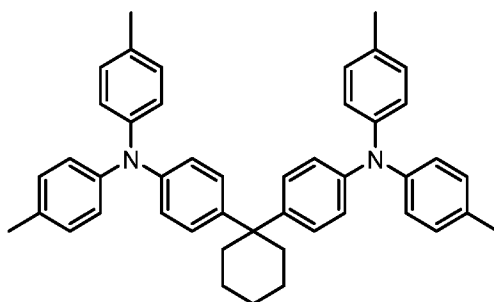
TADF 材料选自如下结构的化合物:



5 分别称量 3-苯氧基甲苯 (5.88g) 与环丁砜 (3.92g) 溶剂 (重量比为 60:40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中。在手套箱中称取 0.18g 主体材料和 0.02g TADF 材料, 加到小瓶中的 3-苯氧基甲苯溶剂中, 搅拌混合。在 60°C 温度下搅拌直至有机功能材料完全溶解后, 继续加入环丁砜溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至有机材料完全溶解, 冷却至室温。将得到的有机功能材料溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤。密封并保存。

#### 10 实施例 10: 含四氢萘与十二烷基苯的空穴传输材料印刷油墨的制备

在该实施例中, 印刷油墨包含一种具有空穴传输能力的空穴传输层材料。空穴传输材料选自如下的三芳胺衍生物:



15 分别称量四氢萘 (5.88g) 与十二烷基苯 (3.92g) 溶剂 (重量比为 60:40)。在小瓶内放入搅拌子, 清洗干净后转移至手套箱中。在手套箱中称取 0.2g 空穴传输材料, 加到小瓶中的四氢萘溶剂中, 搅拌混合。在 60°C 温度下搅拌直至有机功能材料完全溶解后, 继续加入十二烷基苯溶剂, 得到混合溶液并持续搅拌直至有机材料完全溶解, 冷却至室温。将得到的有机功能材料溶液经 0.2 μm PTFE 滤膜过滤。密封并保存。

#### 20 实施例 11: 粘度及表面张力测试

功能材料油墨的粘度由 DV-1 Prime Brookfield 流变仪测试; 功能材料油墨的表面张力由 SITA 气泡压力张力仪测试。

经上述测试, 实施例 5 得到的功能材料油墨的粘度为  $6.3 \pm 0.5$  cPs, 表面张力为  $43.2 \pm 0.3$  dyne/cm。

25 经上述测试, 实施例 6 得到的功能材料油墨的粘度为  $4.7 \pm 0.3$  cPs, 表面张力为  $36.2 \pm 0.3$  dyne/cm。

经上述测试, 实施例 7 得到的功能材料油墨的粘度为  $4.2 \pm 0.3$  cPs, 表面张力为  $39.6 \pm 0.5$  dyne/cm。

经上述测试,实施例 8 得到的功能材料油墨的粘度为  $3.8\pm 0.3$  cPs,表面张力为  $29.1\pm 0.3$  dyne/cm。

经上述测试,实施例 9 得到的功能材料油墨的粘度为  $6.7\pm 0.5$  cPs,表面张力为  $35.9\pm 0.5$  dyne/cm。

5 经上述测试,实施例 10 得到的功能材料油墨的粘度为  $3.6\pm 0.5$  cPs,表面张力为  $33.1\pm 0.5$  dyne/cm。

利用上述制备的基于两种有机溶剂体系的包含功能材料的印刷油墨,通过喷墨打印的方式,可制备发光二极管中的功能层,如发光层和电荷传输层,具体步骤如下。

10 将包含功能材料的油墨装入油墨桶中,油墨桶装配于喷墨打印机,如 Dimatix Materials Printer DMP-3000 (Fujifilm)。调节喷射油墨的波形、脉冲时间和电压,使油墨喷射达到最优,且实现油墨喷射范围的稳定化。在制备功能材料薄膜为发光层的有机发光二极管/量子点发光二极管(OLED/QLED)器件时,按照如下技术方案:OLED/QLED的基板为溅射有氧化铟锡(ITO)电极图案的 0.7 mm 厚的玻璃。在 ITO 上使像素界定层图案化,形成内部用于沉积打印油墨的孔。然后将 HIL/HTL 材料喷墨打印至该孔中,真空环境下高温干燥移除溶剂,得  
15 到 HIL/HTL 薄膜。此后,将包含发光功能材料的印刷油墨喷墨打印到 HIL/HTL 薄膜上,真空环境下高温干燥移除溶剂,得到发光层薄膜。随后将包含有电子传输性能的功能材料的印刷油墨喷墨打印到发光层薄膜上,真空环境下高温干燥移除溶剂,形成电子传输层(ETL)。在使用有机电子传输材料时,ETL 也可通过真空热蒸镀而成。然后 AI 阴极通过真空热蒸镀而成,最后封装完成 OLED/QLED 器件制备。

20 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

25 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。



## 权利要求书

1、一种印刷油墨组合物，其特征在于，包含功能材料和溶剂，所述溶剂可从所述印刷油墨组合物中蒸发以形成功能材料薄膜；

5 所述溶剂至少由两种有机溶剂混合而成，所述两种有机溶剂为第一溶剂和第二溶剂，所述第一溶剂和所述第二溶剂互溶，所述第一溶剂和所述第二溶剂中至少一种有机溶剂的沸点 $\geq 160^{\circ}\text{C}$ ，所述第二溶剂的表面张力小于所述第一溶剂，且所述第二溶剂的粘度大于所述第一溶剂，所述第一溶剂和所述第二溶剂的表面张力差至少为 2 dyne/cm，所述第二溶剂和所述第一溶剂的粘度差至少为 2 cPs。

10 2、根据权利要求1所述的印刷油墨组合物，其特征在于， $25^{\circ}\text{C}$ 的条件下，所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的表面张力为 19dyne/cm~50 dyne/cm。

3、根据权利要求1所述的印刷油墨组合物，其特征在于， $25^{\circ}\text{C}$ 的条件下，所述第一溶剂以及所述第二溶剂中至少一种的粘度为 1cps~100cps。

4、根据权利要求1-3任一项所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述第一溶剂占所述溶剂的总重量的 30%~90%，所述第二溶剂占所述溶剂的总重量的 10%~70%。

15 5、根据权利要求1-3任一项所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述第一溶剂或所述第二溶剂各自独立地选自：取代或未取代的芳族溶剂、取代或未取代的杂芳族溶剂、芳族酮溶剂、芳族醚溶剂、酯溶剂、直链脂肪族溶剂、脂环族溶剂、脂肪族酮溶剂、脂肪族醚溶剂、醇溶剂或无机酯溶剂。

20 6、根据权利要求5所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述取代或未取代的芳族溶剂或选自：对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、1,3-二丙氧基苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -二氯二苯甲烷、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、二苄醚或 2-异丙基萘；

所述取代或未取代的杂芳族溶剂选自：2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、4-(3-苯基丙基)吡啶、喹啉、异喹啉、8-羟基喹啉、2-咪喃甲酸甲酯或 2-咪喃甲酸乙酯；

30 所述芳族酮溶剂选自：1-四氢萘酮、2-四氢萘酮、苯乙酮、苯丙酮或二苯甲酮；所述 1-四氢萘酮或 2-四氢萘酮各自独立地任选被脂肪族基、芳基、杂芳基或卤素的取代基取代；所述苯乙酮、苯丙酮或二苯甲酮各自独立地任选被甲基取代；

35 所述芳族醚溶剂选自：3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、苄基丁基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基本乙醚、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苄醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢咪喃或乙基-2-萘基醚；

所述酯溶剂选自：辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯或油酸烷酯；

40 所述脂环族溶剂选自：四氢萘、环己基苯、十氢化萘、2-苯氧基四氢咪喃、1,1'-二环己烷、丁基环己烷、松香酸乙酯、松香酸苄酯、乙二醇碳酸酯、氧化苯乙烯、异佛尔酮、3,3,5-三甲基环己酮、环庚酮、葑酮、1-四氢萘酮、2-四氢萘酮、2-(苯基环氧)四氢萘酮、6-(甲氧基)四氢萘酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、6-己内酯、N,N-二乙基环己胺、环丁砜或 2,4-二甲基环丁砜；

所述脂肪族酮溶剂选自:2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、二正戊基酮、佛尔酮、异佛尔酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、樟脑或葑酮;

所述脂肪族醚溶剂选自:戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚;

所述无机酯溶剂选自:硼酸三丁酯、硼酸三戊酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、磷酸二乙酯、磷酸二丁酯或磷酸二(2-乙基己基)酯。

7、根据权利要求6所述的印刷油墨组合物,其特征在于,所述第二溶剂为1-四氢萘酮,所述第一溶剂为喹啉或异喹啉;

或者所述第二溶剂为3-苯氧基甲苯,所述第一溶剂选自:氯萘、氧化苯乙烯、喹啉或异喹啉;

或者所述第二溶剂为3-异丙基联苯,所述第一溶剂选自:3-苯氧基甲苯、苯乙酮、四氢萘、氯萘、1,4-二甲基萘、1-甲基萘、二苯醚、二苯甲烷、2-异丙基萘、氧化苯乙烯、喹啉或异喹啉;

或者所述第二溶剂为异壬酸异壬酯,所述第一溶剂选自:3-苯氧基甲苯、苯乙酮、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、邻二乙苯、十二烷基苯、二苯醚、二苯甲烷、2-异丙基萘、辛酸辛酯、1,1-双环己烷、丁内酯、异佛尔酮、环庚酮或磷酸三乙酯;

或者所述第二溶剂为环丁砜,所述第一溶剂选自:3-苯氧基甲苯、苯乙酮、氯萘、1,4-二甲基萘、1-甲基萘、二苯醚、乙二醇碳酸酯、喹啉或异喹啉;

或者所述第二溶剂为十二烷基苯,所述第一溶剂选自:苯乙酮、四氢萘、氯萘、1-甲基萘、二苯甲烷、丁内酯、异佛尔酮或异喹啉;

或者所述第二溶剂为2,4-二甲基环丁砜,所述第一溶剂选自:3-苯氧基甲苯、苯乙酮、戊苯、环己基苯、氯萘、二乙苯、二甲苯、二氯苯、十二烷基苯、三氯苯、二苯醚、二苯甲烷、2-异丙基萘、1,1-双环己烷、丁内酯、环庚酮、喹啉、异喹啉或磷酸三乙酯。

8、根据权利要求7所述的印刷油墨组合物,其特征在于,所述第二溶剂为1-四氢萘酮,所述第一溶剂为喹啉;

或者所述第二溶剂为3-苯氧基甲苯,所述第一溶剂为氯萘;

或者所述第二溶剂为3-异丙基联苯,所述第一溶剂为苯乙酮;

或者所述第二溶剂为异壬酸异壬酯,所述第一溶剂为戊苯;

或者所述第二溶剂为环丁砜,所述第一溶剂为3-苯氧基甲苯;

或者所述第二溶剂为十二烷基苯,所述第一溶剂为四氢萘。

9、根据权利要求7或8所述的印刷油墨组合物,其特征在于,所述第一溶剂和所述第二溶剂的重量比为40:60~80:20。

10、根据权利要求1所述的印刷油墨组合物,其特征在于,所述溶剂还包括:甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茛或其混合物。

11、根据权利要求1所述的印刷油墨组合物,其特征在于,所述功能材料的重量百分比为0.3%~30%,所述溶剂的重量百分比为70%~99.7%。

12、根据权利要求 1 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述功能材料为无机纳米材料或有机功能材料。

13、根据权利要求 1 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述的无机纳米材料是量子点材料，所述量子点材料的粒径具有单分散的尺寸分布，所述量子点材料的形状选自球形、立方体、棒状或支化结构。

14、根据权利要求 13 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述量子点材料为半导体纳米晶体；所述半导体纳米晶体包括至少一种半导体材料；所述半导体材料选自：元素周期表 IV 族、II-VI 族、II-V 族、III-V 族、III-VI 族、IV-VI 族、I-III-VI 族、II-IV-VI 族、II-IV-V 族二元或多元半导体化合物或其混合物。

15 15、根据权利要求 14 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，其特征在于，所述无机纳米材料选自钙钛矿纳米材料、金属纳米粒子材料、金属氧化物纳米粒子材料或其混合物。

16、根据权利要求 12 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述有机功能材料包括：空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体、主体材料及有机染料中的一种或多种。

15 17、根据权利要求 16 所述的印刷油墨组合物，其特征在于，所述有机功能材料包含有至少一种主体材料和至少一种发光体。

18、一种制备权利要求 1~17 中任一项所述的印刷油墨组合物的方法，包括如下工序：

1) 使所述功能材料中的任一固体成分溶解到所述第一溶剂的工序，和

2) 向溶解有所述的固体成分的所述第一溶剂中加入所述第二溶剂形成混合溶液的工序。

20 19、一种电子器件，其特征在于，包括功能层，所述功能层是由权利要求 1~17 中任一项所述的印刷油墨组合物所形成的功能材料薄膜。

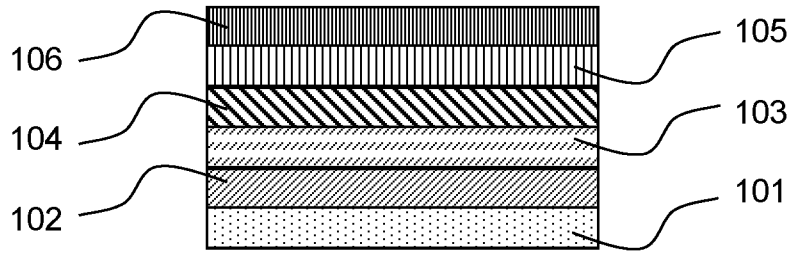


图 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2017/112702

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/033 (2014.01) i; H01L 51/30 (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)

C09D; 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)

CNXTX; CNABS; VEN: tetralone, quino, phenoxy toluene, 涂布, 印刷, 喷墨, 四氢萘酮, 喹啉, 苯氧基甲苯, 纳米, 量子点, 空穴,  
H01L51/0005, H01L51/0007, C09D11/033

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101180370 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 14 May 2008 (14.05.2008), claims 1-21, and description, page 3, paragraph 3 to page 5, paragraph 9, page 11, the first and the third paragraphs from the bottom, and page 12, paragraphs 1-3	1-6, 9-19
A	CN 101180370 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 14 May 2008 (14.05.2008), entire document	7, 8
A	CN 103824959 A (SEIKO EPSON CORP.) 28 May 2014 (28.05.2014), entire document	1-19
A	CN 101222021 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2008 (16.07.2008), entire document	1-19
A	CN 105038408 A (GUANGZHOU HUARUI PHOTOELECTRIC MATERIAL CO., LTD.) 11 November 2015 (11.11.2015), entire document	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
20 December 2017

Date of mailing of the international search report  
27 December 2017

Name and mailing address of the ISA  
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  
WANG, Hua  
Telephone No. (86-10) 62084927

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/112702

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101180370 A	14 May 2008	US 2009103284 A1	23 April 2009
		US 2015228901 A1	13 August 2015
		EP 2960299 A1	30 December 2015
		EP 1894976 B1	30 September 2015
		KR 20080007617 A	22 January 2008
		EP 2236561 B1	03 July 2013
		TW 200641098 A	01 December 2006
		EP 1894976 A4	06 May 2009
		CN 101180370 B	07 December 2011
		EP 1894976 A1	05 March 2008
		TW I531603 B	01 May 2016
		US 9045613 B2	02 June 2015
		WO 2006123741 A1	23 November 2006
		KR 101277916 B1	21 June 2013
EP 2236561 A1	06 October 2010		
CN 103824959 A	28 May 2014	JP 6225413 B2	08 November 2017
		KR 20140066091 A	30 May 2014
		JP 2014102878 A	05 June 2014
		TW 201420702 A	01 June 2014
		US 2014138655 A1	22 May 2014
CN 101222021 A	16 July 2008	GB 0104875 D0	18 April 2001
		CN 101222021 B	30 May 2012
		TW 527432 B	11 April 2003
CN 105038408 A	11 November 2015	WO 2017028639 A1	23 February 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/112702

<p><b>A. 主题的分类</b> C09D 11/033(2014.01)i; H01L 51/30(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>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09D; 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)) CNTXT;CNABS;VEN: tetralone, quino, phenoxy toluene, 涂布, 印刷, 喷墨, 四氢萘酮, 喹啉, 苯氧基甲苯, 纳米, 量子点, 空穴, H01L51/0005, H01L51/0007, C09D11/033</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></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 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1-21、说明书第3页第3段-第5页第9段、第11页倒数第3、1段、第12页第1-3段</td> <td>1-6, 9-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 全文</td> <td>7、8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103824959 A (精工爱普生株式会社) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101222021 A (剑桥显示技术有限公司) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105038408 A (广州华睿光电材料有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1-21、说明书第3页第3段-第5页第9段、第11页倒数第3、1段、第12页第1-3段	1-6, 9-19	A	CN 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 全文	7、8	A	CN 103824959 A (精工爱普生株式会社) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-19	A	CN 101222021 A (剑桥显示技术有限公司) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 全文	1-19	A	CN 105038408 A (广州华睿光电材料有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 权利要求1-21、说明书第3页第3段-第5页第9段、第11页倒数第3、1段、第12页第1-3段	1-6, 9-19																		
A	CN 101180370 A (住友化学株式会社) 2008年 5月 14日 (2008 - 05 - 14) 全文	7、8																		
A	CN 103824959 A (精工爱普生株式会社) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-19																		
A	CN 101222021 A (剑桥显示技术有限公司) 2008年 7月 16日 (2008 - 07 - 16) 全文	1-19																		
A	CN 105038408 A (广州华睿光电材料有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-19																		
国际检索实际完成的日期	2017年 12月 20日	国际检索报告邮寄日期	2017年 12月 27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	受权官员	王华																	
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084927																		

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/112702

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	101180370	A	2008年 5月 14日	US	2009103284	A1	2009年 4月 23日				
				US	2015228901	A1	2015年 8月 13日				
				EP	2960299	A1	2015年 12月 30日				
				EP	1894976	B1	2015年 9月 30日				
				KR	20080007617	A	2008年 1月 22日				
				EP	2236561	B1	2013年 7月 3日				
				TW	200641098	A	2006年 12月 1日				
				EP	1894976	A4	2009年 5月 6日				
				CN	101180370	B	2011年 12月 7日				
				EP	1894976	A1	2008年 3月 5日				
				TW	I531603	B	2016年 5月 1日				
				US	9045613	B2	2015年 6月 2日				
				WO	2006123741	A1	2006年 11月 23日				
				KR	101277916	B1	2013年 6月 21日				
				EP	2236561	A1	2010年 10月 6日				
				CN	103824959	A	2014年 5月 28日	JP	6225413	B2	2017年 11月 8日
								KR	20140066091	A	2014年 5月 30日
JP	2014102878	A	2014年 6月 5日								
TW	201420702	A	2014年 6月 1日								
US	2014138655	A1	2014年 5月 22日								
CN	101222021	A	2008年 7月 16日	GB	0104875	D0	2001年 4月 18日				
				CN	101222021	B	2012年 5月 30日				
				TW	527432	B	2003年 4月 11日				
CN	105038408	A	2015年 11月 11日	WO	2017028639	A1	2017年 2月 23日				

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)