



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102027079 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200980116785. 6

(22) 申请日 2009. 04. 07

(30) 优先权数据

10-2008-0033386 2008. 04. 10 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/001782 2009. 04. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/145504 KO 2009. 12. 03

(73) 专利权人 印可得株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 郑光春 赵显南 柳志勋

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

G09D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4600598 , 1986. 07. 15, 全文 .

JP 特开平 6-248212 A, 1994. 09. 06, 全文 .

US 6288141 B1, 2001. 09. 11, 全文 .

CN 1304965 A, 2001. 07. 25, 全文 .

审查员 贾燕

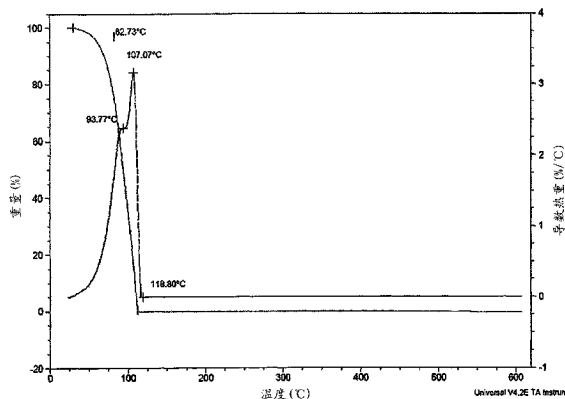
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

光电子器件用油墨组合物

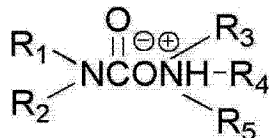
(57) 摘要

本发明涉及一种印刷用油墨组合物, 所述印刷用油墨组合物能够使光电子器件用材料油墨化并直接将所述油墨化材料应用于图案化工艺。更具体地, 本发明涉及一种光电子器件制造用印刷油墨组合物, 所述印刷油墨组合物能够通过调整核心材料的物理性质使其适于光电子器件(例如有机电致发光器件或有机薄膜晶体管)制造中的印刷方法而直接进行图案化。



1. 一种光电子器件制造用印刷油墨组合物,所述印刷油墨组合物通过将光电子器件用材料形成油墨而直接适用于图案化工艺,所述印刷油墨组合物包含相对于所述组合物的总重为 0.01 重量%~90 重量%的下述化合物,所述化合物选自化学式 1、化学式 2 和化学式 3 表示的化合物及它们的混合物:

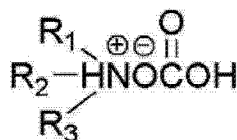
[化学式 1]



[化学式 2]



[化学式 3]



其中

R_1 至 R_6 独立地选自氢、羟基、 C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、(C_6 - C_{20}) 芳基 (C_1 - C_{30}) 烷基、官能团取代的 C_1 - C_{30} 烷基、官能团取代的 C_6 - C_{20} 芳基、它们的杂环化合物、聚合物和衍生物,其中,当 R_1 至 R_6 表示未取代有或取代有官能团的烷基或芳烷基时,碳链可以包含选自 N、S 和 O 的杂原子,并且 R_1 和 R_2 或者 R_4 和 R_5 可以独立地通过带有或不带有杂原子的亚烷基彼此连接以形成环。

2. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,其中, R_1 至 R_6 各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、二十二烷基、环丙基、环戊基、环己基、烯丙基、羟基、甲氧基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、氰基乙基、乙氧基、丁氧基、己氧基、甲氧基乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙氧基乙基、六亚甲基亚胺、吗啉、哌啶、哌嗪、乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺、三乙二胺、吡咯、咪唑、吡啶、羧甲基、三甲氧基甲硅烷基丙基、三乙氧基甲硅烷基丙基、苯基、甲氧基苯基、氰基苯基、苯氧基、甲苯基、苄基、聚烯丙胺、聚乙烯胺及它们的衍生物。

3. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,其中,化学式 1 表示的氨基甲酸铵化合物选自氨基甲酸铵、乙基氨基甲酸乙基铵、异丙基氨基甲酸异丙基铵、正丁基氨基甲酸正丁基铵、异丁基氨基甲酸异丁基铵、叔丁基氨基甲酸叔丁基铵、2-乙基己基氨基甲酸 2-乙基己基铵、十八烷基氨基甲酸十八烷基铵、2-甲氧基乙基氨基甲酸 2-甲氧基乙基铵、2-氰基乙基氨基甲酸 2-氰基乙基铵、二丁基氨基甲酸二丁基铵、双十八烷基氨基甲酸双十八烷基铵、甲基癸基氨基甲酸甲基癸基铵、六亚甲基亚胺氨基甲酸六亚甲基亚胺铵、吗啉氨基甲酸吗啉鎊、乙基己基氨基甲酸吡啶鎊、异丙基双氨基甲酸三乙二铵、苄基氨基甲酸苄基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基氨基甲酸三乙氧基甲硅烷基丙基铵及它们的衍生物或它

们的混合物组成的组；化学式 2 表示的碳酸铵化合物选自由碳酸铵、乙基碳酸乙基铵、异丙基碳酸异丙基铵、正丁基碳酸正丁基铵、异丁基碳酸异丁基铵、叔丁基碳酸叔丁基铵、2-乙基己基碳酸 2-乙基己基铵、2-甲氧基乙基碳酸 2-甲氧基乙基铵、2-氰基乙基碳酸 2-氰基乙基铵、十八烷基碳酸十八烷基铵、二丁基碳酸二丁基铵、双十八烷基碳酸双十八烷基铵、甲基癸基碳酸甲基癸基铵、六亚甲基亚胺碳酸六亚甲基亚胺铵、吗啉碳酸吗啉铵、苜基碳酸苜基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基碳酸三乙氧基甲硅烷基丙基铵、异丙基碳酸三乙二铵及它们的衍生物或它们的混合物组成的组；并且化学式 3 表示的碳酸氢铵化合物选自由碳酸氢铵、碳酸氢异丙基铵、碳酸氢叔丁基铵、碳酸氢 2-乙基己基铵、碳酸氢 2-甲氧基乙基铵、碳酸氢 2-氰基乙基铵、碳酸氢双十八烷基铵、碳酸氢吡啶鎓、碳酸氢三乙二铵及它们的衍生物或它们的混合物组成的组。

4. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,其中,所述光电子器件为有机发光二极管 (OLED) 或有机薄膜晶体管 (OTFT)。

5. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,其中,所述光电子器件用材料选自荧光聚合物、磷光聚合物、主体材料、掺杂材料、空穴输送材料、电子输送材料、有机半导体材料、光盘材料、光致变色材料、光化学烧孔材料、液晶材料、激光颜料材料、光学材料、抗蚀剂材料、光敏材料、照相材料、光导材料、电荷转移复合物、离子传导材料、超导材料、传感器材料、电致变色材料、压电材料、磁性材料、光电功能生物材料、有机光伏材料及它们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,所述印刷油墨组合物应用于选自喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、压印、凹版印刷、苯胺印刷、刻版印刷和盖印的印刷工艺。

7. 如权利要求 1 所述的光电子器件制造用印刷油墨组合物,所述印刷油墨组合物还包含选自溶剂、稳定剂、分散剂、粘合剂树脂、还原剂、表面活性剂、湿润剂、触变剂和流平剂中的至少一种组分。

光电子器件用油墨组合物

技术领域

[0001] 以下公开内容涉及一种直接适用于图案化工艺的印刷油墨组合物,所述组合物通过将光电子器件用材料形成油墨而获得,更具体地,涉及一种光电子器件制造用印刷油墨组合物,所述印刷油墨组合物通过控制用于制造光电子器件(包括有机发光二极管(OLED)或有机薄膜晶体管(OTFT))的关键材料的物理性质使其适用于印刷工艺并可直接进行图案化而获得。

背景技术

[0002] 近来,光电子器件已经在商业化方面取得成功,其尺寸增大和富有成本效益的制造也得到了深入研究。所述光电子器件的典型实例包括有机电致发光器件或有机发光二极管(OLED),它们是利用自发发光现象的发光器件,所述现象由对于在阳极与阴极之间包含荧光或磷光类发光层的器件施加电流时电子与空穴之间的偶合所引起。所述 OLED 具有简单的结构,通过简单的工艺而获得,并且实现了高图像品质和宽视角。此外,它们能够完全实现视频图像和高色纯度,并在低电压下以低能耗驱动,因此适于便携式电子设备。

[0003] 更具体而言,OLED 包含依次层叠在基板上的阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层和阴极。此处,阳极通常由具有低表面电阻和高透射率的氧化铟锡(ITO)形成。另外,可以在如上所述的两个电极之间设置多个有机薄膜,以提高发光效率和使用寿命。由于有机薄膜对于空气中的水分和氧气非常脆弱,因此要在器件的最上部分上形成封装膜,以提高其使用寿命。

[0004] 需要许多昂贵的真空室来形成所述高效的多层 OLED,并且还需要图案化掩模。此外,制造 OLED 的工艺在低温工作方面具有根本性的限制。基于这些原因,很难增大 OLED 的尺寸和提高其成本效益。因此,对于开发解决上述问题的新型工艺一直存在需求。

[0005] 更近一些时期,为克服上述问题已利用印刷工艺进行了许多尝试。例如,取代已知的沉积工艺的喷墨印刷工艺与沉积工艺的不同之处在于,其消耗较少量的材料,显示较高的效率,并可以实现尺寸增大和低温工作。因此,可将如塑料等柔性基板用在喷墨印刷工艺中,从而显著提高成本效益。结果,许多韩国和外国公司及组织对这种喷墨印刷工艺进行了积极的研究与开发。预计喷墨印刷技术适用于各种工业领域,包括电气/电子、能源、显示器、生物产业,并有助于生产许多种商品和改善成本效益和环境友好特性。

[0006] 喷墨印刷是低噪音、低成本且非接触的印刷技术。根据油墨喷射模式,喷墨印刷工艺分为两类:连续喷墨工艺和按需滴墨(DOD)工艺。连续喷墨工艺通过以下方式进行印刷:通过改变电磁场控制油墨方向同时用泵连续喷射油墨。DOD 工艺利用电信号仅在需要的时刻喷射油墨,并且进一步分为压电喷墨工艺和热喷墨工艺,压电喷墨工艺利用由电引起动态形变的压电板产生压力,热喷墨工艺利用受热产生的气泡在膨胀时所产生的压力。

[0007] 利用所述喷墨工艺制造 OLED 的方法可见于各种出版物,例如 T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu 和 J. C. Sturm, "Ink-jet Printing of doped Polymers for Organic Light Emitting Devices", Applied Physics Letters, 第 72 卷, 第 5 期, 第 519-521

页,1998。已知方法通常使用聚合物材料,如聚乙烯基吡啶或聚对苯乙炔 (PPV),但问题在于,与其他常规工艺相比,它们会造成液滴大小的不均匀和光电性质的劣化。这可能源于以下事实,即,已知工艺未能提供具有适于喷墨工艺的可控的粘度、表面张力、溶解性、干燥后的膜均匀性等

[0008] 油墨组合物将光电子器件(包括 OLED)的如发光、电子输送或空穴输送用材料等关键材料应用于喷墨印刷工艺,需要使油墨组合物具有最优的粘度、表面张力、溶解性、干燥后的膜均匀性等。这些性质会影响液滴形成系统、恒定压力下的液滴大小和速度。例如,当使用一般的光电子器件用喷墨系统时,鉴于良好的喷射性,油墨的最优粘度为 5cp ~ 15cp。然而,目前作为 OLED 的关键材料商业化和使用的最高效的高寿命化合物具有低溶解性和小分子量,因此在将其粘度控制为适于喷墨印刷工艺方面存在困难。基于此原因,使用了各种添加剂来控制粘度并测试喷射性。然而,一些添加剂在干燥后未被除去,仍然残留在油墨中充当杂质,由此对电气和光学性质等产生不利影响。结果,不能保持独特的色坐标、高效率 and 长使用寿命。另外,难以控制如电介质、半导体和导体等有机材料的溶解性和分子量,鉴于喷墨印刷所需的物理性质,难以用作有机薄膜晶体管 (OTFT) 的关键材料。使用各种添加剂的常规喷墨工艺会因器件制造后残留的杂质而使介电系数、电荷转移和导电性劣化。

[0009] 韩国专利第 2003-0058767 号公报公开了一种改善通过辊涂法形成的 OLED 的有机发光层的印刷性的方法。该方法使用下述混合物作为溶剂,所述混合物含有溶解度为 1 重量 / 体积%的第一溶剂、挥发度为 0.1 以下的第二溶剂和表面张力为 30 达因 /cm 以下的第三溶剂,来防止在涂布基板之前溶剂蒸发和改善溶解性和表面张力。然而,上述方法仅限于提高用于特定工艺的有机聚合物材料的溶解度特性,而不能实现根据不同种类的有机聚合物材料选择适当的溶剂组合,并且在控制适于印刷工艺的粘度方面存在困难。因此,该方法不适用于光电子器件制造的各种材料。

[0010] 如上所述,相关技术的光电子器件制造用油墨组合物在控制粘度、溶解性和膜均匀性以使所述油墨组合物适用于如喷墨工艺等印刷工艺方面存在困难。因此,通过作为油墨提供的光电子材料的印刷而成膜的工艺被限制于形成某些有机发光层。结果,在实现柔性光电子器件及其尺寸增大和富有成本效益的制造方面存在显著的限制。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的实施方式涉及提供油墨形式的用于如有机发光二极管 (OLED) 或有机薄膜晶体管 (OTFT) 等光电子器件的关键材料的印刷的油墨组合物,所述印刷油墨组合物包含具有特定结构以控制油墨的粘度、溶解性和膜均匀性的化合物,其中,所述化合物容易在足够低的温度下分解并且不会不利地影响所获得的光电子器件的特性。

[0013] 本发明的另一实施方式涉及将所述印刷油墨组合物应用于光电子器件的各种关键材料,使其可以实现柔性器件的制造和器件的尺寸增大,并提高成本效益。

[0014] 技术方案

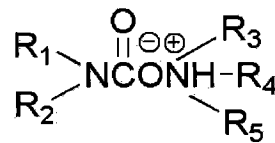
[0015] 为解决上述技术问题,我们已经进行了深入的研究,并发现,当将氨基甲酸铵化合物或碳酸铵化合物混入如有机发光器件 (OLED) 或有机薄膜晶体管 (OTFT) 等光电子器件用

印刷油墨组合物中时,可以容易地控制油墨的粘度、溶解性和膜均匀性。另外,此处所使用的氨基甲酸铵化合物或碳酸铵化合物可以在足够低的温度下自发分解,因此不会对所获得的器件的品质产生不利影响。因此,可以将以其他方式不适用于印刷油墨的许多具有高效率 and 长使用寿命的化合物形成为适于印刷工艺的油墨。结果,可以提供柔性器件,以实现器件尺寸的增大和提高成本效益。

[0016] 在一个总的方面中,提供了通过将光电子器件用材料形成为油墨而获得的直接适用于图案化工艺的印刷油墨组合物。更具体而言,提供了油墨形式的用于印刷如 OLED 或 OTFT 等光电子器件的关键材料的印刷油墨组合物,所述印刷油墨组合物包含:由化学式 1 表示的氨基甲酸铵化合物、由化学式 2 表示的碳酸铵化合物、由化学式 3 表示的碳酸氢铵化合物或它们的混合物。

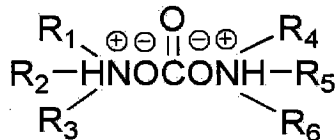
[0017] [化学式 1]

[0018]



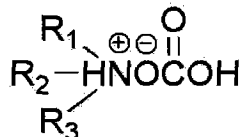
[0019] [化学式 2]

[0020]



[0021] [化学式 3]

[0022]



[0023] 在上述化学式 1 ~ 3 中, R_1 至 R_6 独立地选自氢、羟基、 C_1 - C_{30} 烷氧基、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、(C_6 - C_{20}) 芳基 (C_1 - C_{30}) 烷基、官能团取代的 C_1 - C_{30} 烷基、官能团取代的 C_6 - C_{20} 芳基、其杂环化合物、聚合物和衍生物,其中,当 R_1 至 R_6 表示未取代有或取代有官能团的烷基或芳烷基时,碳链可以包含选自 N、S 和 O 的杂原子,并且 R_1 和 R_2 或者 R_4 和 R_5 可以独立地通过带有或不带有杂原子的亚烷基彼此连接以形成环。

[0024] 在化学式 1 ~ 3 中, R_1 至 R_6 的具体实例包括但不限于氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、二十二烷基、环丙基、环戊基、环己基、胆甾醇基、烯丙基、羟基、甲氧基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、氰基乙基、乙氧基、丁氧基、己氧基、甲氧基乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙氧基乙基、六亚甲基亚胺、吗啉、哌啶、哌嗪、乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺、三乙二胺、吡咯、咪唑、吡啶、羧甲基、三甲氧基甲硅烷基丙基、三乙氧基甲硅烷基丙基、苯基、甲氧基苯基、氰基苯基、苯氧基、甲苯基、苄基及其衍生物、如聚烯丙胺或聚乙烯亚胺等聚合物及其衍生物。

[0025] 化学式 1 的氨基甲酸铵化合物的具体实例包括选自由氨基甲酸铵、乙基氨基甲酸

乙基铵、异丙基氨基甲酸异丙基铵、正丁基氨基甲酸正丁基铵、异丁基氨基甲酸异丁基铵、叔丁基氨基甲酸叔丁基铵、2-乙基己基氨基甲酸 2-乙基己基铵、十八烷基氨基甲酸十八烷基铵、2-甲氧基乙基氨基甲酸 2-甲氧基乙基铵、2-氰基乙基氨基甲酸 2-氰基乙基铵、二丁基氨基甲酸二丁基铵、双十八烷基氨基甲酸双十八烷基铵、甲基癸基氨基甲酸甲基癸基铵、六亚甲基亚胺氨基甲酸六亚甲基亚胺铵、吗啉氨基甲酸吗啉铵、乙基己基氨基甲酸吡啶铵、异丙基双氨基甲酸三乙二铵、苜基氨基甲酸苜基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基氨基甲酸三乙氧基甲硅烷基丙基铵及它们的衍生物或它们的混合物组成的组中的至少一种化合物。化学式 2 的碳酸铵化合物的具体实例包括选自由碳酸铵、乙基碳酸乙基铵、异丙基碳酸异丙基铵、正丁基碳酸正丁基铵、异丁基碳酸异丁基铵、叔丁基碳酸叔丁基铵、2-乙基己基碳酸 2-乙基己基铵、2-甲氧基乙基碳酸 2-甲氧基乙基铵、2-氰基乙基碳酸 2-氰基乙基铵、十八烷基碳酸十八烷基铵、二丁基碳酸二丁基铵、双十八烷基碳酸双十八烷基铵、甲基癸基碳酸甲基癸基铵、六亚甲基亚胺碳酸六亚甲基亚胺铵、吗啉碳酸吗啉铵、苜基碳酸苜基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基碳酸三乙氧基甲硅烷基丙基铵、异丙基碳酸三乙二铵及它们的衍生物或它们的混合物组成的组中的至少一种化合物。化学式 3 的碳酸氢铵化合物的具体实例包括选自由碳酸氢铵、碳酸氢异丙基铵、碳酸氢叔丁基铵、碳酸氢 2-乙基己基铵、碳酸氢 2-甲氧基乙基铵、碳酸氢 2-氰基乙基铵、碳酸氢双十八烷基铵、碳酸氢吡啶铵、碳酸氢三乙二铵及它们的衍生物或它们的混合物组成的组中的至少一种化合物。

[0026] 在化学式 1 ~ 3 表示的化合物中,考虑到与有机溶剂的溶混性和低温分解能力方面,取代基 $R_1 \sim R_6$ 中的至少一个优选具有 1 ~ 20 个碳原子,更优选为 3 ~ 20 个碳原子。

[0027] 氨基甲酸铵或碳酸铵化合物可以通过本领域技术人员公知的任何一种方法来制备。例如, J. Am. Chem. Soc. (70, 第 3865 页 (1948))、J. Am. Chem. Soc. (73, 第 1820 页 (1951))、J. Prakt. Chem. (9, 第 917 页 (1959))、J. Am. Chem. Soc. (123, 第 10393 页 (2001))、Langmuir (18, 7124 (2002)) 和美国专利第 4, 542, 214 号 (1985. 9. 17) 公开了可以由伯胺、仲胺、叔胺或其混合物和二氧化碳制备所述化合物。所述制备可以在环境压力或加压下于在无任何溶剂的情况下或在溶剂存在下进行。可使用的溶剂的具体实例包括:如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇等醇类、如乙二醇等二醇类或甘油、如乙酸乙酯、乙酸丁酯或乙酸卡必醇酯等乙酸酯类、如乙醚、四氢呋喃或二氧六环等醚类、如甲基乙基酮或丙酮等酮类、如己烷或庚烷等脂肪烃、如苯或甲苯等芳香烃或者如氯仿、二氯甲烷或四氯化碳等卤代烃等等。二氧化碳可以以气相鼓泡通入,也可以作为固体干冰提供。也可以使用超临界二氧化碳。

[0028] 除上述方法外,还可以使用用于制备氨基甲酸铵或碳酸铵衍生物的任何方法,只要其能提供具有与上述结构相同的结构的最终产物即可。换言之,对于溶剂、反应温度、浓度或催化剂等不存在特别限制。

[0029] 由化学式 1 ~ 3 表示的化合物或其混合物可以以任意量用在光电子器件制造用印刷油墨组合物中,只要其能使印刷油墨组合物具有所希望的特性即可。通常,相对于印刷油墨组合物的总重,所述化合物的用量可为 0.01 重量% ~ 90 重量%,优选为 0.05 重量% ~ 90 重量%,更优选为 0.1 重量% ~ 70 重量%。若该化合物的用量低于 0.01 重量%,则不能获得充分的效果。另一方面,若该化合物的用量大于 90 重量%,则因其他组分(包括光电子材料和溶剂)的量的过度减少而在成膜后不能获得所希望的物理性质。

[0030] 此处所公开的光电子器件制造用印刷油墨组合物除包含化学式 1 ~ 3 表示的化合

物或其混合物之外,还可以包含其他添加剂,如溶剂、稳定剂、分散剂、粘合剂树脂、还原剂、表面活性剂、湿润剂、触变剂或流平剂。

[0031] 对于印刷油墨组合物中所使用的溶剂不存在特别限制,只要其能够使印刷油墨组合物具有所希望的特性即可。可使用的溶剂的具体实例包括:水、如乙醇或甲醇等醇类、如乙二醇等二醇类、如乙酸甲酯或乙酸乙酯等乙酸酯类、如乙醚、四氢呋喃、茴香醚或甲基茴香醚等醚类、如丙酮、甲基乙基酮或苯乙酮等酮类、如己烷或庚烷等脂肪烃、如苯、甲苯、二甲苯或四氢化萘等芳香烃或者如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳或氯苯等卤代烃等等。

[0032] 此处所公开的印刷油墨组合物包含光电子器件制造用材料。任何 OLED 或 OTFT 制造用材料、光电子功能材料或现用于常规光电子器件中的有机材料、有机-无机杂化材料或有机金属络合物都可以用于本发明,只要其溶于所选择的溶剂中即可。具体而言,可以将以其他方式不适于形成适用于直接图案印刷的油墨的各种结构或功能材料用在此处所公开的印刷油墨组合物中。

[0033] 光电子器件制造用材料的具体实例包括:聚合物,如均聚物,包括聚噻吩聚合物、聚对苯撑聚合物、聚对苯乙炔聚合物、聚芴聚合物、聚腈基聚合物、聚苯胺聚合物、聚喹啉聚合物、聚乙烯吡唑(PVK)聚合物或聚吡咯聚合物,和具有两种以上重复单元的共聚物,包括聚芴乙炔共聚物、聚螺环芴共聚物或聚芳基胺乙炔共聚物,各种用于提高溶解性的聚合物衍生物,包括 PEDOT/PSS,电致发光聚合物,包括绿色发光聚合物(可获自 Merck 的 SPG-020),或电荷转移聚合物材料;和低分子量材料,如 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)-三苯胺(2-TNATA)及其衍生物,4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)-三苯胺(m-MTDATA)及其衍生物、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPB)及其衍生物、四苯基联苯胺(TPD)及其衍生物、N,N,N',N'-四(2-萘基苯基)(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TNB)及其衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(AlQ₃)及其衍生物、酞菁铜(II)(CuPC)及其衍生物、9,10-二(2-萘基)蒽(ADN)及其衍生物、1,4-二(2,2-二苯基乙烯基)联苯(DPVBi)及其衍生物、1,3-二[(对叔丁基)苯基-1,3,4-噁二唑基]苯(OXD-7)及其衍生物、5,12-二氢-5,12-二甲基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14-二酮(DMAQ)及其衍生物、4,4'-(双(9-乙基-3-吡唑亚乙烯基))-1,1'-联苯(DczVBi)及其衍生物、芳基胺取代的联苯乙炔(DSA-胺)及其衍生物、4-(二腈基亚甲基)-2-甲基-6-(久洛尼定-4-基-乙烯基)-4H-吡喃(DCM2)及其衍生物、5,6,11,12-四苯基并四苯(红荧烯)及其衍生物、4,4',4''-三(吡唑-9-基)-三苯胺(TCTA)及其衍生物、4,4'-双(吡唑-9-基)联苯(CBP)及其衍生物、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯酚)铝(III)(BA1q)及其衍生物、2-(4-联苯基)-5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)及其衍生物、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)及其衍生物、10-(2-苯并噻唑基)-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]喹啉-11-酮(C-545T)及其衍生物、4-(二腈基甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-基-乙烯基)-4H-吡喃(DCJTb)及其衍生物、2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)及其衍生物、三[2-(2-吡啶基)苯基-C,N]-铱(Ir(ppy)₃)及其衍生物、双(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶基-N,C-3')(乙酰丙酮)铱(btp₂Ir[acac])及其衍生物、双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基-N,C-2')(吡啶甲酸)铱(FIrpic)及其衍生物、八乙基紫菜碱铂(II)(PtOEP)及其衍生物、2,6-双(4-吡唑苯乙炔基)乙基己基茴香醚及其衍生物和其他可溶于所选择的溶剂

的材料。

[0034] OLED 的关键材料的典型实例（包括发光材料、空穴注入材料、空穴输送材料、电子输送材料和电子注入材料）和 OTFT 的关键材料的典型实例（包括有机半导体材料、导电聚合物材料和介电材料）如表 1 中所示。

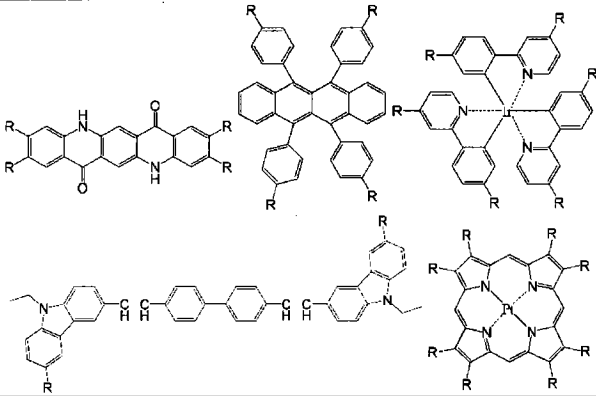
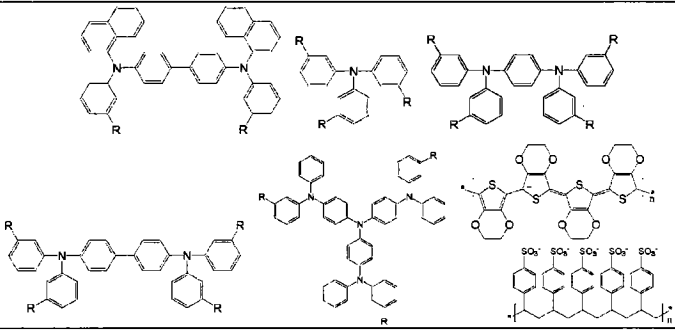
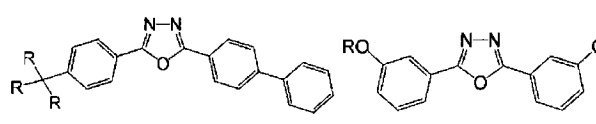
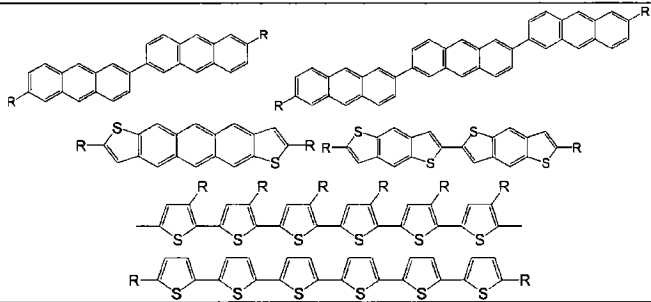
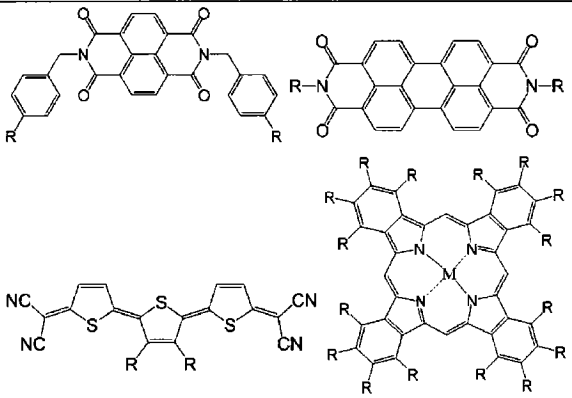
[0035] 除 OLED 和 OTFT 的关键材料之外，也可以以油墨的形式提供用于有机光电子器件中的其他重要材料，将它们容易地应用于器件的制造中。所述材料的具体实例包括光盘 (photodisk) 材料、光致变色材料、光化学烧孔 (PHB) 材料、液晶材料、激光颜料材料、线性或非线性光学材料、抗蚀剂材料、光敏材料、照相材料、光导材料、有机光伏材料、导电材料、电致变色材料、离子传导材料、热电材料、电荷转移复合物材料、介电材料、压电材料、传感器材料、磁性材料、光电功能生物材料或不适于形成印刷油墨的其他材料。所述材料的典型实例以结构式示于表 2 中，其可取代有合适的取代基，以提高器件的包括粘合性和薄膜性等品质。

[0036] [表 1]

[0037]

		结构
OLED	荧光聚合物	
	磷光聚合物	
	低分子量主体	

[0038]

	<p>低分子量 掺杂物</p>	
	<p>空穴输 送材料</p>	
	<p>电子输 送材料</p>	
<p>OTFT</p>	<p>p 型</p>	
	<p>n 型</p>	

[0039] [表 2]

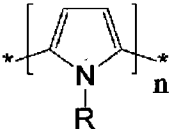
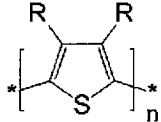
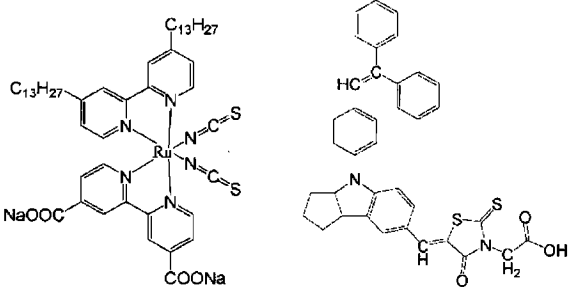
[0040]

		结构
光电功能有机材料	光盘材料	
	光致变色材料	
	PHB 材料	
	液晶材料	
	激光染料	
	光学材料	

[0041]

<p>抗蚀剂材料</p>	<p>PMMA</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \quad \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$ <p>PGMA</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \quad \quad \text{COOCH}_2\text{---CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
<p>光敏材料</p>	
<p>照相材料</p>	
<p>光导材料</p>	
<p>电荷转移复合物</p>	
<p>离子导体</p>	
<p>超导体</p>	

[0042]

	传感器	
	电致变色材料	
	光伏材料	

[0043] 在表 1 和表 2 中, m 和 n 各自表示正整数, 并且 R 表示任意取代基, R 的具体实例包括但不限于烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷基羰基、三烷基甲硅烷基烷基羰基、亚胺、醚、酯、腈、硫代烷氧基、硫代酸酯、氨基、乙烯基或卤原子等。如从表 1 和 2 中可以看出的, OLED 或 OTFT 用材料可以以荧光材料、磷光材料、电荷输送材料、电子输送材料、低分子量材料、树枝状化合物、低聚物、聚合物、杂化材料等提供。另外, 所述材料可以以各种混合物的形式使用。

[0044] 此处所公开的印刷油墨组合物可以通过选自旋涂、辊涂、喷涂、浸涂、流涂、刮板涂布或分配等的任何一种涂布工艺进行涂布。更具体而言, 所述印刷油墨组合物可应用于能够图案化和涂布的印刷工艺, 所述印刷工艺包括喷墨印刷、胶版印刷、凹版印刷、凹版胶版印刷、苯胺印刷、丝网印刷、压印、微接触印刷、刻版印刷或盖印等。

[0045] 油墨的粘度、溶解性和膜均匀性

[0046] 有利效果

[0047] 此处所公开的光电子器件用印刷油墨组合物包含氨基甲酸铵化合物或碳酸铵化合物, 其控制油墨的粘度、光电子器件用材料的溶解性、膜均匀性等, 并在印刷后在足够低的温度下会自发分解, 因此不会对所获得的器件的品质产生不利影响。因此, 可以以其他方式不适用于印刷油墨的许多具有高效率 and 长使用寿命的化合物形成为适于印刷工艺的油墨。结果, 可以提供柔性器件, 实现器件尺寸的增大和提高成本效益。

附图说明

[0048] 图 1 是由制备例 1 获得的化合物的热重分析 (TGA) 温谱图。

[0049] 图 2 是显示通过印刷实施例 1 的组合物形成的表面的表面粗糙度的原子力显微镜 (AFM) 图。

[0050] 图 3 是利用通过印刷实施例 4 的组合物形成的图案的发光而拍摄的照片。

具体实施方式

[0051] 下面描述实施例。以下实施例仅用于说明性目的，并不意在限制本公开的范围。

[0052] 氨基甲酸盐和碳酸盐化合物的制备

[0053] [制备例 1]:正丁基氨基甲酸正丁基铵的制备

[0054] 在室温向配置有搅拌器和进气管的密封且加压的 250mL 反应器中引入 100g(1.367mol) 正丁基胺，并向其中逐渐引入二氧化碳气体以进行反应。随着反应的进行，二氧化碳消耗降低，令反应混合物充分反应，直至不再消耗二氧化碳。以此方式，获得 128.85g(收率 99%，0.677mol) 白色粉末形式的正丁基氨基甲酸正丁基铵。通过热重分析(TGA) 表征所获得的化合物，温谱图如图 1 所示。如从图 1 可以看出的，氨基甲酸盐化合物在低于 120°C 的温度完全热分解。

[0055] [制备例 2]:正辛基碳酸正辛基铵的制备

[0056] 在通过利用冷却水将温度保持为 30°C 以下的情况下，向配置有搅拌器和进气管的 250mL Schlenk 瓶中引入 100g(0.774mol) 正辛基胺和 6.97g(0.387mol) 纯化水，并向其中逐渐加入 22g(0.5mol) 二氧化碳气体。然后，在搅拌下反应 2 小时。随着反应进行，反应混合物的粘度增加。最后，获得 119.08g(收率 96%，0.372mol) 作为透明液体的正辛基碳酸正辛基铵。

[0057] [制备例 3]:戊基碳酸氢戊基铵的制备

[0058] 在室温向配置有搅拌器和进气管的 250mL Schlenk 瓶中引入 100g(1.147mol) 戊胺和 20.65g(1.147mol) 纯化水，并向其中逐渐引入二氧化碳气体以进行反应。随着反应的进行，二氧化碳消耗降低，令反应混合物充分反应，直至不再消耗二氧化碳。以此方式，获得 148.95g(收率 99%，1.136mol) 作为透明液体的戊基碳酸氢戊基铵。

[0059] 印刷油墨组合物的制备和表征

[0060] [实施例 1]

[0061] 向配置有搅拌器的 10mL 烧瓶中加入 3g 来自 Aldrich Co. 的聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(磺化苯乙烯)(PEDOP/PSS)、1g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵和 3g 乙醇(Aldrich Co.)，并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来，通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物，以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度，结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性。喷墨印刷性的评价包括：将组合物印刷在玻璃基板上达到 80nm 厚度，在 150°C 干燥组合物 10 分钟，并测定表面粗糙度。如图 2 所示，在喷墨印刷后通过原子力显微镜(AFM) 测定表面粗糙度，如 1.23 的平均 Ra 值所证实，显示出表面粗糙度较高。

[0062] [实施例 2]

[0063] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 2,6-双(4-咪唑苯乙烯基)-乙基己基茴香醚(INKTEC Co., Ltd.)、2g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵、4g 甲基茴香醚(Aldrich) 和 4g 苯乙酮(Aldrich)，并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来，通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物，以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度，结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。

[0064] [实施例 3]

[0065] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 3,3,5,5-四(4-叔丁基苯乙烯基)-4,4-二甲氧基联苯 (INKTEC Co., Ltd.)、1.5g 由制备例 2 获得的正辛基碳酸正辛基铵、2.5g 甲苯 (Aldrich) 和 6g 四氢化萘 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。

[0066] [实施例 4]

[0067] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 绿色发光聚合物 SPG-020 (Merck)、3g 由制备例 3 获得的戊基碳酸氢戊基铵 (Aldrich)、2g 氯苯 (Aldrich) 和 5g 四氢化萘 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。对该组合物进行喷墨印刷以形成图案,图案显示在利用发光而拍摄的图 3 的照片中。从图 3 中可以看出,图案实现了高品质的绿色发光。

[0068] [实施例 5]

[0069] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯胺、1.5g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵、2g 甲苯 (Aldrich)、2g 氯苯 (Aldrich) 和 3.5g 苯乙酮 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。

[0070] [实施例 6]

[0071] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)、2.5g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵、2.5g 甲苯 (Aldrich) 和 5g 苯乙酮 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得喷墨印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。

[0072] [实施例 7]

[0073] 向配置有搅拌器的 200mL 烧瓶中加入 1g 2,6-双(4-咪唑苯乙烯基)-乙基己基茴香醚 (INKTEC Co., Ltd.)、50g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵、25g 甲基茴香醚 (Aldrich) 和 25g 苯乙酮 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 30 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得微凹版印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。印刷性的评价包括:将组合物印刷在 PET 基板上达到 80nm 厚度,在 150 $^{\circ}$ C 干燥组合物 10 分钟,并测定表面粗糙度。

[0074] [实施例 8]

[0075] 向配置有搅拌器的 200mL 烧瓶中加入 30g PEDOT/PSS (Aldrich)、80g 由制备例 1 获得的正丁基氨基甲酸正丁基铵和 30g 乙醇 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 30 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得苯胺印刷用组合物。测定

所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。印刷性的评价包括:将组合物印刷在 PET 基板上达到 80nm 厚度,在 150℃干燥组合物 10 分钟,并测定表面粗糙度。

[0076] [比较例 1]

[0077] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 2,6-双(4-咪唑苯乙烯基)-乙基己基茴香醚 (INKTEC Co.,Ltd.)、6g 甲基茴香醚 (Aldrich) 和 4g 苯乙酮 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。利用 DMP-2813 系统测定喷墨印刷性并以与实施例 1 所述相同的方式进行评价。

[0078] [比较例 2]

[0079] 向配置有搅拌器的 20mL 烧瓶中加入 0.1g 绿色发光聚合物 SPG-020 (Merck)、5g 氯苯 (Aldrich) 和 5g 四氢化萘 (Aldrich),并在室温搅拌该反应混合物 10 分钟。接下来,通过 0.2 μ 的薄膜过滤器过滤该反应混合物,以获得微凹版印刷用组合物。测定所获得的组合物的粘度、表面张力、印刷性和表面粗糙度,结果如表 3 中所示。印刷性的评价包括:将组合物印刷在 PET 基板上达到 80nm 厚度,在 150℃干燥组合物 10 分钟,并测定表面粗糙度。

[0080] [表 3]

[0081]

	粘度(cp)	表面张力 (达因/cm)	印刷性	表面粗糙度
实施例 1	8.2	33	良好	Ra: 1.23 nm
实施例 2	9.1	32	良好	Ra: 1.88 nm
比较例 1	0.9	31	差	Ra: 4.33 nm
实施例 3	7.5	32	良好	Ra: 1.53 nm
实施例 4	10.6	33	良好	Ra: 2.13 nm
实施例 5	9.4	32	良好	Ra: 2.53 nm
实施例 6	7.9	32	良好	Ra: 1.64 nm
实施例 7	53	32	良好	Ra: 2.87 nm
比较例 2	4.8	32	差	Ra: 11.37 nm
实施例 8	212	31	良好	Ra: 3.21 nm

[0082] 当将表中的实施例 2 与比较例 1 进行比较时可以发现,包含正丁基氨基甲酸正丁基铵的实施例 2 的组合物具有适于喷墨印刷的粘度,显示了优异的印刷性,并且对印刷后形成的表面提供了显著改善的表面粗糙度。

[0083] 另外,当将实施例 7 与比较例 2 比较时,实施例 7 的组合物具有比较例 2 的组合物更高的粘度,当应用于凹版印刷时,显示出优异的印刷性,并且提供了显著改善的表面粗糙度。

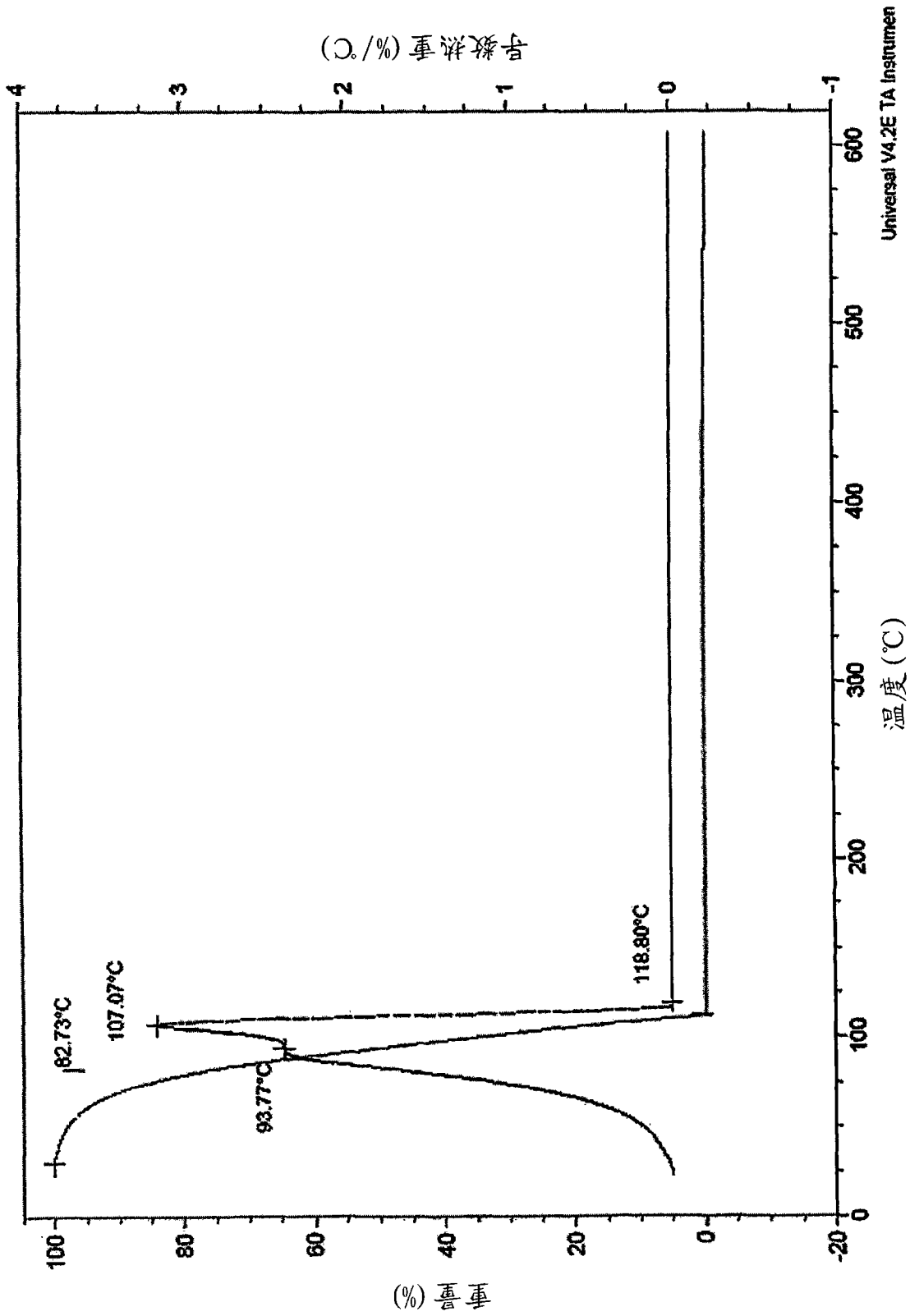


图 1

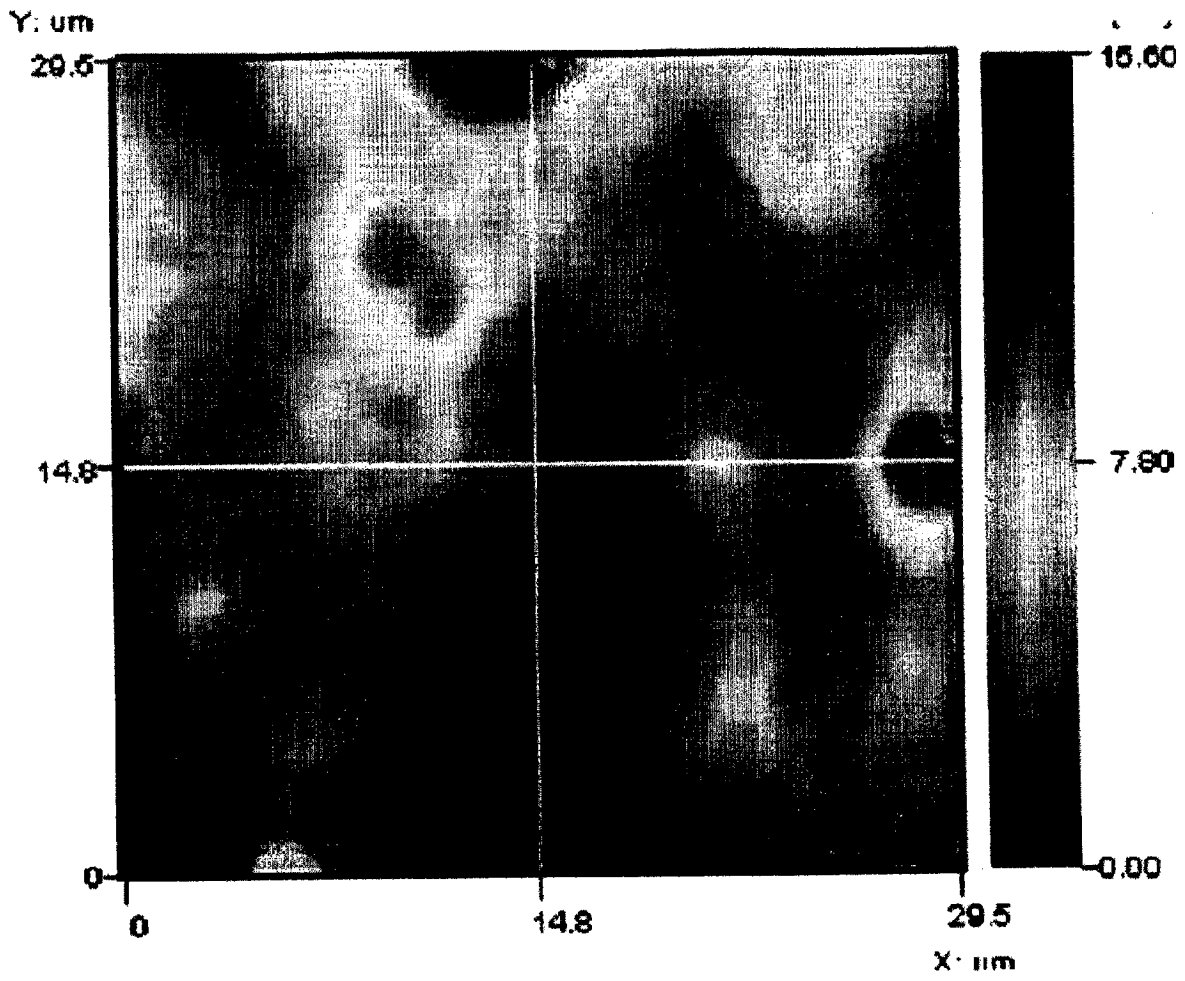


图 2

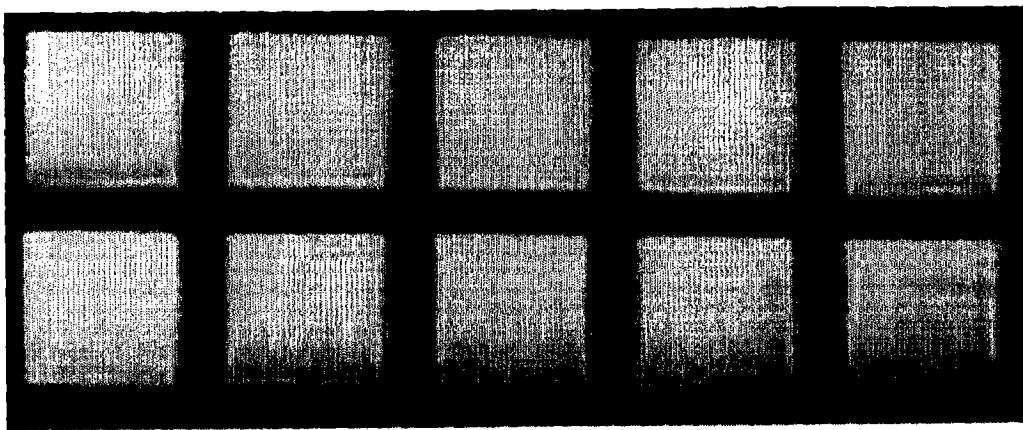


图 3