(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109810571 A (43)申请公布日 2019. 05. 28

(21)申请号 201711163330.2

(22)申请日 2017.11.21

(71)申请人 TCL集团股份有限公司 地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术 开发区十九号小区

(72)发明人 李雪

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所 44237

代理人 黄志云

(51) Int.CI.

CO9D 11/36(2014.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

无机纳米材料印刷油墨及其制备方法和应 用

(57)摘要

本发明提供了一种无机纳米材料印刷油墨,所述无机纳米材料印刷油墨中的溶剂为有机溶剂,所述无机纳米材料印刷油墨包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟醚类有机溶剂,所述含氟醚类有机溶剂的结构如结构通式IV所示: $(R^{b'})_{n'}-(R_f^b)_{n-0}-(R_f^a)_{m-1}(R^{a'})_{m'}$ 式IV式IV中,所述 R_f^a 、 R_f^b 独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;所述 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

1.一种无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述无机纳米材料印刷油墨中的溶剂为有机溶剂,所述无机纳米材料印刷油墨包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟醚类有机溶剂,所述含氟醚类有机溶剂的结构如结构通式IV所示:

$$(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - 0 - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m'}$$
 $\mp V$

式IV中,所述R_f^a、R_f^b独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

所述Rad 、Rbd 独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1, lm、n不同时为0:m'、n'分别为0或1。

- 2.如权利要求1所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述部分氟化或全氟化的 烷基、芳基包括 $-CF_2-、-C_kF_{2k+1}、-CFC_kF_{2k+1}-、-CF_2C_kF_{2k+1}、-C_6F_jH_{5-j}$,其中,j为1-4的正整数,k 为1-10的正整数。
- 3.如权利要求1所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述含氟醚类有机溶剂选自2-溴-1,1,2-三氟乙基乙醚、3-溴-5-氟苯甲醚、2,3,5,6-四氟茴香醚、氟甲基全氟异丙烯基醚、2-(4-溴二氟甲氧基苯)-2-甲基丙基3-苯氧基苄基醚、双(4-氟苯基)醚、2,2-双(三氟甲基)-4,4-二氨基苯基醚、3-(2,2,3,3-四氟丙氧基)-1,2-氧化丙烯、2-溴四氟乙基三氟乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、乙基全氟丁基醚、1,2,2-四氟乙基乙醚、1,1,2,2-四氟苯乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-4-甲基苯基醚、缩水甘油醚十六氟壬基醚和2,3-二氟苯己醚中的一种或多种。
- 4.如权利要求1-3任一项所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,按重量比计,所述无机纳米材料与所述有机溶剂的质量比为0.01-20.0:80-99.9,且所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%。
- 5.如权利要求4所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,按重量比计,所述无机纳米材料与有机溶剂的质量比为4-15:85-96,且所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-50%。
- 6.如权利要求5所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述无机纳米材料印刷油墨由所述无机纳米材料和所述有机溶剂组成,按重量比计,所述无机纳米材料与所述有机溶剂的质量比为4-15:85-96,且所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-50%。
- 7.如权利要求5所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述的无机纳米材料印刷油墨还包括辅助试剂,所述辅助试剂选自电荷传输剂、粘度调节剂和分散剂中的一种或几种。
- 8. 如权利要求7所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述无机纳米材料印刷油墨由所述无机纳米材料、所述有机溶剂和所述辅助试剂组成。
- 9.如权利要求1-3任一项所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述含氟醚类有机溶剂的沸点为120℃-380℃。
- 10.如权利要求1-3任一项所述的无机纳米材料印刷油墨,其特征在于,所述含氟醚类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5mPa.s-50mPa.s,在25℃下的表面张力为20-50mN/m。
- 11.一种如权利要求1-10任一项所述无机纳米材料印刷油墨的制备方法,包括以下步骤:

提供无机纳米材料和有机溶剂,所述有机溶剂中至少含有一种含氟醚类有机溶剂; 将无机纳米材料溶于有机溶剂中形成所述无机纳米材料印刷油墨。 12.一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

按照权利要求11所述方法制备无机纳米材料印刷油墨;

采用喷墨打印在载体上沉积无机纳米印刷油墨,经过干燥处理,得到无机纳米材料薄膜。

- 13. 如权利要求12所述的无机纳米材料薄膜的制备方法,其特征在于,所述干燥处理的方式包括升温干燥、降温干燥、减压干燥中的至少一种。
- 14. 如权利要求13所述的无机纳米材料薄膜的制备方法,其特征在于,所述升温干燥的温度为30-180℃,时间为0-30min;

所述降温干燥的温度为0-20℃;

所述干燥处理的真空度为1×10⁻⁶Torr至常压。

无机纳米材料印刷油墨及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电致发光二极管显示技术领域,尤其涉及一种无机纳米材料印刷油墨及其制备方法。

背景技术

[0002] 量子点(quantum dot,QD),又可称为纳米晶,是一种由II-VI族或III-V族元素组成的纳米颗粒。量子点是零维(zero-dimensional)的纳米半导体材料,其三个维度的尺寸都不大于其对应的半导体材料的激子玻尔半径的两倍,量子点的性能一般受量子限域效应(quantum confinement effect)、表面效应和掺杂的影响。量子点的粒径一般介于1~10nm之间,由于电子和空穴被量子限域,连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构,受激后可以发射荧光。量子点具有新颖的电子和光学等性能,量子点的化学成分,保障发光颜色可以覆盖从蓝光到红光的整个可见区,而且色纯度高、连续可调,是具有突破性工业应用的材料。近年来,量子点发光材料在在LED照明、液晶显示等领域发挥了很大的作用,量子点替代传统的荧光粉,有效地提高了LED以及液晶显示的色域。最近,发光材料作为发光层的量子点发光二极管(QLED)在固态照明、平板显示等领域具有广泛的应用前景,受到了学术界以及产业界的广泛关注。

[0003] 量子点的溶液处理特性使得量子点发光层可以通过旋涂、刮涂、喷射、喷墨打印等多种方式制备。相对前面几种方法,喷墨打印技术可以精确地按所需量将量子点发光材料沉积在适当位置,让半导体材料均匀沉积形成薄膜层。通过喷墨打印制备量子点发光层,材料的利用率非常高,制造商可以降低生产成本,简化制作工艺,容易普及量产,降低成本。喷墨打印技术是目前公认的可以解决大尺寸QLED屏的制造难题的有效方法。

[0004] 然而,喷墨打印技术需要制备合适的墨水,墨水需要足够稳定。首先,喷墨打印墨水需要足够的分散性和疏水性,使得纳米粒子可以在溶液状态下分散均匀,同时避免溶剂吸收水分子,破坏量子点表面的配体环境。其次,喷墨打印墨水还需要具有适当的粘度、表面张力。合适的粘度和表面张力不仅可以实现打印机稳定喷墨,还可以使得墨水在像素矩阵内稳定铺展,提高润湿性,有效防止外溢以及避免铺展不到位。同时,合适的粘度和表面张力还可以在墨水干燥过程中实现溶剂均匀扩散,防止形成咖啡环等不均匀的墨滴膜。而对于量子点墨水来说,迫切需要研发一种既能具有较好分散性和疏水性,且具有可调控粘度、表面张力,又可在后处理过程中方便去除的溶剂,使得量子点油墨能够满足喷墨打印要求,稳定出墨,高润湿性,稳定铺展,干燥均匀,成膜均一。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种无机纳米材料印刷油墨及其制备方法,旨在解决现有的无机纳米材料印刷油墨综合稳定性(包括表面张力、稳定性、分散性、粘度和挥发性)难以兼顾的问题。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种无机纳米材料薄膜的制备方法。

[0007] 本发明是这样实现的,一种无机纳米材料印刷油墨,所述无机纳米材料印刷油墨中的溶剂为有机溶剂,所述无机纳米材料印刷油墨包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟醚类有机溶剂,所述含氟醚类有机溶剂的结构如结构通式IV所示:

[0008] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - 0 - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m'}$ $\sharp V$

[0009] 式IV中,所述Rfa、Rfb独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0010] 所述Rad 、Rbd 独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0011] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0012] 相应的,一种无机纳米材料印刷油墨的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 提供无机纳米材料和有机溶剂,所述有机溶剂中至少含有一种含氟醚类有机溶剂:

[0014] 将无机纳米材料溶于有机溶剂中形成所述无机纳米材料印刷油墨。

[0015] 以及,一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 按照上述方法制备无机纳米材料印刷油墨;

[0017] 采用喷墨打印在载体上沉积无机纳米印刷油墨,经过干燥处理,得到无机纳米材料薄膜。

[0018] 本发明提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式IV所示的含氟醚类有机溶剂。所述含氟醚类有机溶剂表面张力低,可以更有效铺展润湿下层薄膜。且氟醚较醚吸水率更低,可以有效减少形成的无机纳米材料膜如量子点膜的吸附水量,减少量子点膜后处理难度。同时,氟醚的极性弱,相对可以减少对下层功能传输层薄膜的破坏。此外,所述含氟醚类有机溶剂还具有显著的阻燃性,可以提高无机纳米材料墨水如量子点墨水存储的安全性。所述含氟醚类有机溶剂无毒安全环保,全球变暖潜能值(GWP)低,臭氧消耗潜值(ODP)为0,有效保护环境。

[0019] 采用具有结构通式IV所示的含氟醚类有机溶剂作为有机溶剂组分的无机纳米材料印刷油墨,不仅能够使得无机纳米材料在印刷油墨中分散均匀、稳定储存。而且,含有上述特定结构的含氟醚类有机溶剂的无机纳米材料印刷油墨,其表面张力在20-50mN/m范围内,在25-35℃条件下的粘度为0.5-50.0mPa.s,能够满足目前喷墨打印机对粘度和表面张力的要求,实现无机纳米材料层的喷墨打印方式,打印过程中实现稳定出墨、稳定铺展、高润湿性、干燥均匀、成膜均一,得到具有像素点阵、高分辨率、电致激发的无机纳米材料发光层。同时,本发明提供的无机纳米材料印刷油墨具有适当的挥发性能,可以使得打印制备的无机纳米材料层中的有机分子挥发完全,得到不含油墨有机溶剂、且致密排布的膜层,从而有效保证无机纳米材料间电荷传输,降低阈值电压,提高能效。

[0020] 综上,本发明提供的无机纳米材料印刷油墨具有较好的疏水稳定性和分散性能、合适的粘度和表面张力、挥发性能,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如通过喷墨打印方法制备发光二极管中的无机纳米材料发光层。

[0021] 本发明提供的无机纳米材料印刷油墨的制备方法,只需将无机纳米材料溶于含有特定结构的含氟醚类溶剂的有机溶剂中即可,操作简单易控,不需要严苛的条件,可实现大批量生产。

[0022] 本发明提供的无机纳米材料薄膜的制备方法,只需将无机纳米材料在有机溶剂中

充分分散,制得无机纳米材料印刷油墨,进而在载体上进行喷墨打印、干燥即可获得,方法简单,易于实现标准化控制。

具体实施方式

[0023] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,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以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语"第一"、"第二"仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有"第一"、"第二"的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,"多个"的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0025] 本发明实施例提供了一种无机纳米材料印刷油墨,所述无机纳米材料印刷油墨中的溶剂为有机溶剂,所述无机纳米材料印刷油墨包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟有机溶剂。所述含氟有机溶剂中含氟,具有较高的结构稳定性(结构比碳氢结构稳定),氟原子难以被极化,从而使得氟碳链具有极高的表面活性、化学稳定性、良好相容性等优良性能。

[0026] 作为第一种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟硅烷类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟硅烷类有机溶剂,且所述含氟硅烷类有机溶剂的结构如结构通式I所示:

[0027] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m'} - SiR_1(R_2)(R_3)$

[0028] 式I中,所述R_f^a、R_f^b独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0029] 所述R^{b'}选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I、磺酸酯基、磺酰基酯基、甲氧基:

[0030] 所述Ra 选自C1-30的脂肪族、芳香族基团、磺酸酯基、磺酰基酯基、甲氧基:

[0031] 所述R₁、R₂、R₃独立地选自H、烃基或取代烃基、芳基或取代芳基;

[0032] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0033] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式I所示的含氟硅烷类有机溶剂,含有Si-C键,所述内旋转能垒低,分子体积大,内聚能密度低,赋予所述含氟硅烷类有机溶剂优异的疏水性。进一步的,所述含氟硅烷类有机溶剂中含氟,氟原子具有最大电负性(3.98)、半径小(0.135Å),具有高氧化性、高电离能等特性,这种特性使得氟碳键键能高,具有较高的结构稳定性(结构比碳氢结构稳定),氟原子难以被极化,从而使得氟碳链链具有极高的表面活性、化学稳定性、良好相容性等优良性能。

[0034] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基、芳基包括- CF_2 -、- C_kF_{2k+1} 、- CF_kF_{2k+1} 、- $CF_kF_$

[0035] 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 的选择没有明确限定,可以独立地选自H、烃基或取代烃基、芳基或取代芳基。

[0036] 具体优选的,所述含氟硅烷类有机溶剂包括二甲氧基甲基(3,3,3-三氟丙基) 硅、(3,3,3-三氟丙基) 二氯甲基硅烷、氯二甲基-3,3,3-氟丙基硅烷、三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三甲基硅烷基2-(氟磺酰基) 二氟乙酸酯、双(三氟甲磺酰酸) 二叔丁基硅基酯、叔丁基二甲硅基三氟甲磺酸酯、二甲氧基甲基(3,3,3-三氟丙基) 硅、1-氟-4-(三甲基硅基) 苯、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷、1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,4-双(三甲基硅基) 四氟苯、(三甲基硅基) 甲基三氟甲烷磺酸酯、(七氟丙基) 三甲基硅烷、双(九氟己基二甲基硅氧基) 甲基硅烷、1H,1H,2H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷。所述含氟硅烷类有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的含氟硅烷类有机溶剂类型具有较好的疏水稳定性和分散性能、合适的粘度和表面张力、挥发性能,在成膜后的后处理中可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0037] 作为第二种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟酯类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟酯类有机溶剂,且所述含氟酯类有机溶剂的结构如结构通式 II 所示:

[0038] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - C00 - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m'}$ $\rightrightarrows \coprod$

[0039] 式Ⅱ中,所述Rfa、Rfb独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0040] 所述Rai、Rbi独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0041] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0042] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式II 所示的含氟酯类有机溶剂。所述含氟酯类有机溶剂具有高粘性,可以有效克服墨滴重力,便于喷墨打印,出墨稳定;还可以克服墨滴补偿流动,使得成膜均匀,无咖啡环,成膜性好。同时,氟原子具有高氧化性、高电离能、难以被极化等特性,使得氟碳键键能高,具有较高的结构稳定性(结构比碳氢结构稳定),从而使得氟碳链具有极高的表面活性、化学稳定性、良好相容性等优良性能。此外,所述含氟酯类有机溶剂易于溶于脂溶性溶剂,不溶于水,因此阻碍了水分子的侵入,从而达到较好的防水效果。

[0043] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基、芳基包括- $CF_2-,-C_kF_{2k+1},-CF_cK_F_{2k+1},-CF_cK_F_{2k+1},-C_cF_jH_{5-j}$,其中,j为1-4的正整数,k为1-10的正整数。优选的部分氟化或全氟化的烷基、芳基,具有合适的碳原子数和氟原子数,可以赋予所述含氟硅烷类有机溶剂合适的粘度,有利于提高喷墨打印的工作性能,并提高由喷墨打印制备的膜层性能。

[0044] 具体优选的,所述含氟酯类有机溶剂包括氟代丙酰基乙酸乙酯、氟乙酸丁酯、氟乙酸乙酯、氯氟乙酸乙酯、溴氟乙酸乙酯、4,4,4-三氟-2-丙基-3-氧丁酸乙酯、氟(苯巯基)乙酸乙酯、氟丙二酸二甲酯、2,3,3,3-四氟丙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、氟己酸乙酯、2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸1、甲基2-氟-3-氧戊酯、丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸六氟丁酯、正丁酸2,2,2-三氟乙酯、2-氟丙二酸二乙酯、4,4-二氟乙酰乙酸乙酯、丙烯酸八氟戊酯、4-氟苯基乙酸酯、氯甲酸-4-氟苯酯、3-氟苯基乙酸酯、五氟苄基正辛酸酯、

二甲基-4-(三氟甲基)邻苯二甲酸酯、三氟乙酸苯酯、环己烷甲酸-3-氟苯酯、乙基2,4,5-三氟-3-碘苯甲酸酯、反式-4-乙基-环己烷羧酸-4-氟-苯酯、邻苯二甲酸二甲氧乙酯。所述含氟酯类有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟酯类有机溶剂类型具有更合适的粘度,能更好地适应喷墨打印对粘度的要求,且在成膜后的后处理中,所述含氟酯类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0045] 作为第三种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟酮类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟酮类有机溶剂,且所述含氟酮类有机溶剂的结构如结构通式III所示:

[0046] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - CO - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m}$

[0047] 式Ⅲ中,所述Rfa、Rfb独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0048] 所述Rai、Rbi 独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0049] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0050] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式Ⅲ所示的含氟酮类有机溶剂。由于氟原子的电负性为3.98,是所有元素中最高的;同时,范德华半径为0.135,是除氢以外最小的,因此,氟原子结合电子的能力很强,可极化率低。加上含氟酮类基团不具有高反应活性的质子(如氢),因此,含有氟原子的所述含氟酮类有机溶剂化学性质稳定,具有优良的耐化学反应性、耐氧化性和低腐蚀性,对沉积的载体或下层功能层(如QLED器件中的电子功能层或空穴功能层)的影响小,从而能够保证制备的器件的功能稳定性。此外,所述含氟酮类有机溶剂与其他溶剂的相容性好,容易获得稳定均一的量子点墨水溶液。

[0051] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基、芳基包括- CF_2 -、 $-C_kF_{2k+1}$ 、 $-CF_2C_kF_{2k+1}$ 、 $-CF_2C_kF_{2k+1}$ 、 $-C_6F_jH_{5-j}$,其中,j为1-4的正整数,k为1-10的正整数。优选的部分氟化或全氟化的烷基、芳基,具有合适的碳原子数和氟原子数,可以赋予所述含氟硅烷类有机溶剂更好的化学稳定性,有利于提高喷墨打印的工作性能,并提高由喷墨打印制备的膜层性能。

[0052] 具体优选的,所述含氟酮类有机溶剂包括1-氟-3-苯基丙烷-2-酮、3,3,3-三氟-1-苯丙烷-1,2-二酮、1,1,1-三氟-3-苯基丙酮、1-氟-3-苯基丙烷-2-酮、2,2-二氟-1-苯基-1,3-丁二酮、2,2-二氟-1-苯基-1,3-丁二酮、2,2-二氟-1-苯基-1,3-丁二酮、2,2-二氟-1-苯基-1,3-丁二酮、1,1,1-三氟-2,4-己二酮、2-(三氟乙酰基)环戊酮、2-(三氟乙酰基)环己酮、1,1,1-三氟-6-甲基-2,4-庚二酮、2-(三氟乙酰基)环己酮、1,1,1-三氟-5-甲基-2,4-己二酮、1,1,1-三氟-2,4-庚二酮、1-环丙基-4,4,4-三氟-1,3-丁二酮、1,1,1-三氟-5,5-二甲基-2,4-己二酮、1,1,1-三氟-3-甲基-2,4-己二酮、1,1,1-三氟-5-甲基-2,4-庚二酮、甲基全氟壬基酮、间三氟甲基苯乙酮、4'-氟-3'-(三氟甲基)苯乙酮、4-氟-3-(三氟甲基)苯丙酮、1-[2,4-二氟-3-(三氟甲基)苯基]乙酮、2-氟-6-(三氟甲基)苯乙酮、3-氟-5-(三氟甲基)苯乙酮、4-氟-2-三氟甲基苯乙酮、2-溴-2-(2-氟苯基)-1-环丙基乙酮、1-环丙基-2-(2-氟苯基)乙酮、邻三氟甲基苯乙酮、甲基全氟戊基酮、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,

5-辛二酮。所述含氟酮类有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟酮类有机溶剂类型具有更好的化学稳定性,能更好地适应喷墨打印对粘度的要求,且在成膜后的后处理中,所述含氟酮类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0053] 作为第四种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟醚类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟醚类有机溶剂,且所述含氟醚类有机溶剂的结构如结构通式IV所示:

[0054] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^{b})_{n} - 0 - (R_f^{a})_{m} - (R^{a'})_{m'}$ $\sharp V$

[0055] 式IV中,所述 R_f^a 、 R_f^b 独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0056] 所述Rad 、Rbd 独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0057] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0058] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式IV所示的含氟醚类有机溶剂。所述含氟醚类有机溶剂表面张力低,可以更有效铺展润湿下层薄膜。且氟醚较醚吸水率更低,可以有效减少形成的无机纳米材料膜如量子点膜的吸附水量,减少量子点膜后处理难度。同时,氟醚的极性弱,相对可以减少对下层功能传输层薄膜的破坏。此外,所述含氟醚类有机溶剂还具有显著的阻燃性,可以提高无机纳米材料墨水如量子点墨水存储的安全性。所述含氟醚类有机溶剂无毒安全环保,全球变暖潜能值(GWP)低,臭氧消耗潜值(ODP)为0,有效保护环境。

[0059] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基、芳基包括- CF_2 -、- C_kF_{2k+1} 、- CF_kF_{2k+1} 、-

[0060] 具体优选的,所述含氟醚类有机溶剂包括2-溴-1,1,2-三氟乙基乙醚、3-溴-5-氟苯甲醚、2,3,5,6-四氟茴香醚、氟甲基全氟异丙烯基醚、2-(4-溴二氟甲氧基苯)-2-甲基丙基3-苯氧基苄基醚、双(4-氟苯基)醚、2,2-双(三氟甲基)-4,4-二氨基苯基醚、3-(2,2,3,3-四氟丙氧基)-1,2-氧化丙烯、2-溴四氟乙基三氟乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、乙基全氟丁基醚、1,2,2-四氟乙基乙醚、1,1,2,2-四氟乙基一4-甲基苯基醚、缩水甘油醚十六氟壬基醚、2,3-二氟苯己醚。所述含氟醚类有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟醚类有机溶剂类型具有更好的表面张力,能更好地适应喷墨打印对粘度的要求,且在成膜后的后处理中,所述含氟醚类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0061] 作为第五种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟芳烃类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟芳烃类有机溶剂,且所述含氟芳烃类有机溶剂的结构如结构通式V所示:

[0062]
$$(R^{b'})_{n'} - (R_f^{b})_{n} - (R_f^{a})_{m} - (R^{a'})_{m'}$$
 $\sharp V$

[0063] 式V中,所述 R_f ^a选自部分氟化或全氟化的烷基;

[0064] 所述 R_f ^b选自部分氟化、全氟化或非氟化的芳烃;

[0065] 所述R^{a'}、R^{b'}独立地选自H、C1-30的脂肪族基团、C5-30的芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0066] 所述m, n, m', n' 的取值范围满足:m, n分别为0或1,m, n不同时为0;m', n'分别为0或1;且当n为0时,所述 $R^{a'}, R^{b'}$ 中至少有一个为C5-30的芳香族基团;当m为0时,所述 R_f^b 选自部分氟化或全氟化的芳烃。

[0067] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式V所示的含氟芳烃类有机溶剂。所述含氟芳烃类有机溶剂中,一方面,氟原子范德华半径小,导致分子间引力小,因而具有很低的表面张力,易于在成膜过程中流平铺展。另一方面,所述含氟芳烃类有机溶剂具有芳烃化合物的性质,具有较大的极性,易于与墨水中其他功能溶剂分子进行很好的互溶混合,防止无机纳米材料如量子点在其他功能调节溶剂中团聚沉出,保持了墨水的稳定性;同时拓展了功能调节溶剂的使用范围,有效调节了墨水的粘度等性能参数,增强了墨水的打印成膜性等。此外,所述含氟芳烃类有机溶剂比碳数相同的含氟烷烃溶剂具有更高的沸点,因此可以提高墨水的沸点,适当降低挥发速率,适合制备大尺寸显示基板。

[0068] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基包括- CF_2 -、- C_kF_{2k+1} 、- CFC_kF_{2k+1} 、- CFC_kF_{2k+1} ,所述部分氟化或全氟化包括- $C_6F_jH_{5-j}$,所述非氟化芳烃没有严格限制,其中,j为1-4的正整数,k为1-10的正整数。优选的官能团,具有合适的碳原子数和氟原子数,可以赋予所述含氟芳烃类有机溶剂更合适的表面张力,易于在成膜过程中流平铺展,有利于提高喷墨打印的工作性能,并提高由喷墨打印制备的膜层性能。

[0069] 具体优选的,所述含氟芳烃类有机溶剂包括氟苯、4-甲基三氟甲苯、4-氟溴乙基苯、3-溴-5-氟三氟甲苯、2,2,2-三氟-4-甲氧基乙酰苯、5-溴-2-氟三氟甲苯、2-氯-6-氟三氟甲苯、2-溴-5-氟三氟甲苯、1,2-二溴-5-氟-3-(三氟甲基)苯、3-氯-4-氟三氟甲苯、4-氯-2-氟三氟甲苯、5-溴-2-氟三氟甲苯、5-氯-2-氟三氟甲苯、4-(二氟甲氧基)碘苯、3-氟三氟甲苯、3-溴-2-氟三氟甲苯、3,5-双三氟甲基苄基溴、4-氟-2-(三氟甲基)溴苄、4-(三氟甲基)苄基氯、4-(三氟甲基)苄基氯、3-氟-4-(三氟甲基)溴苄、2-氟-5-(三氟甲基)溴苄、3-氟溴苄、3-(三氟甲基)溴苄、2-(三氟甲基)苄溴、2,4-双(三氟甲基)溴苯、3,5-二氟-4-三氟甲基溴苯、(土)-4-氟苯乙烯环氧化物。所述含氟芳烃有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟芳烃类有机溶剂类型具有更好的表面张力,易于在成膜过程中流平铺展,且在成膜后的后处理中,所述含氟芳烃类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0070] 作为第六种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟烷烃类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟烷烃类有机溶剂,且所述含氟烷烃类有机溶剂的结构如结构通式VI所示:

[0071] $(R^{b'})_{n'} - (R_f^{b})_{n} - (R_f^{a})_{m} - (R^{a'})_{m'}$ $\sharp VI$

[0072] 式VI中,所述 R_f^a 、 R_f^b 独立地选自部分氟化或全氟化的烷基;

[0073] 所述Ra'、Rb'独立地选自H、C1-30的脂肪族、F、C1、Br、I;

[0074] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0

或1。

[0075] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式VI所示的含氟烷烃类有机溶剂。所述含氟烷烃类有机溶剂中,氟原子电负性大,半径小,C-F键短、键能大。一方面,所述含氟烷烃类有机溶剂中含氟烷烃主链上连接的氟原子沿着锯齿状碳碳键作螺旋状分布,使含氟烷烃主链受到屏蔽,避免受外界因素(光、水、氧以及化学物品)的影响,保持良好的化学稳定性。另一方面,所述含氟烷烃类有机溶剂中对无机纳米材料特别是量子点具有很好的分散性,可以作为无机纳米材料墨水如量子点墨水的主要分散溶剂,具有较好的分散稳定性。且所述含氟烷烃类有机溶剂中与其他溶剂具有较好的相容性,因此,即便将所述含氟烷烃类有机溶剂与其他主溶剂共同作为无机纳米材料墨水的有机溶剂,仍然可以保持量子点墨水的分散稳定性。此外,所述含氟烷烃类有机溶剂中,氟碳键键能高,结构比碳氢结构稳定,氟原子非常难以被极化,加之烷烃对下层溶解性本身就很小,使得所述无机纳米材料墨水如量子点墨水中所述含氟烷烃类有机溶剂对载体或下层功能如空穴传输层或电子传输层的作用力小,可以减少对下层功能层的渗透和剥离,避免无机纳米材料层如量子点层与功能传输层界面不清,可以保持功能传输层的稳定性。

[0076] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基包括-CF-、-CF₂-、-C_kF_{2k+1}、-CFC_kF_{2k+1}-、-CF₂C_kF_{2k+1},其中,k为1-10的正整数。优选的部分氟化或全氟化的烷基,具有合适的碳原子数和氟原子数,可以赋予所述含氟烷烃类有机溶剂更好的分散性能和化学稳定性,有利于提高喷墨打印的工作性能,并提高由喷墨打印制备的膜层性能。

[0077] 具体优选的,所述含氟烷烃类有机溶剂包括1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷、1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷、1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷、1-溴-1,2,2,2-四氟乙烷、四氟乙烯的五氟碘乙烷调聚物、1,6-二碘代十二氟己烷、全氟己基碘烷、全氟辛基碘烷、1-溴全氟乙烷、1H-十三氟己烷、全氟溴辛烷、全氟己烷、十五氟碘庚烷、1-氟庚烷、十二氟-1,9-癸二烯、4,4,5,5,6,6,7,7,7-九氟庚基碘化物、全氟全氢芴、1H,1H,2H,2H-七氟-3,3-双(三氟甲基)-1-碘己烷、1-溴-4,4,5,5,6,6,6-七氟-3,3-双(三氟甲基)己烷、1,3-二溴-1,1-二氟庚烷、1,6-二溴全氟己烷、1,1,3,5,6-五氯九氟己烷、1H,6H-全氟己烷、1-碘-1h,1H-全氟己烷、1,6-二溴-2-氯-1,1,2-三氟己烷、1,6-二氯全氟己烷、1,1,1,2,2,3,3-七氟-7-碘庚烷、1H-6-溴全氟己烷、1,3,5-三溴-1,6-二氯九氟己烷、1,1,1-三氟-3-碘庚烷、1-溴-6-氟-己烷、1,1,1,3,5,6-六氯八氟己烷、1,1,2,2-四氢全氟己基碘、全氟庚烷、氟环戊烷、氟代环己烷。所述含氟烷烃类有机溶剂可以选自上述溶剂中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟烷烃类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0078] 作为第七种优选实施情形,所述含氟有机溶剂为含氟醇类有机溶剂,即所述无机纳米材料印刷油墨,包括至少一种无机纳米材料和至少一种含氟醇类有机溶剂,且所述含氟醇类有机溶剂的结构如结构通式WII所示:

[0079] $[(R^{b'})_{n'} - (R_f^b)_{n} - (R_f^a)_{m} - (R^{a'})_{m'}] - 0H$ $\sharp VIII$

[0080] 式VII中,所述R_f^a、R_f^b独立地选自部分氟化或全氟化的烷基、芳基;

[0081] 所述R^{a'}、R^{b'}独立地选自H、C1-30的脂肪族、芳香族基团、F、C1、Br、I;

[0082] 所述-0H与碳原子相连,且不与苯环碳直接相连;

[0083] 所述m、n、m'、n'的取值范围满足:m、n分别为0或1,且m、n不同时为0;m'、n'分别为0或1。

[0084] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,采用具有结构通式VIII所示的含氟醇类有机溶剂。所述含氟醇类有机溶剂中,一方面,氟醇与醇性质相似,可以提高墨水的粘度,提高成膜性;另一方面,相对醇而言,氟醇具有脂溶性和疏水性,因此可以减少水汽的引入,避免影响无机纳米材料如量子点的光电性能。此外,氟原子具有较强的电负性,所述含氟醇类有机溶剂可以提高与量子点配体的相容性,增强量子点的分散稳定性;而且室温下所述含氟醇类有机溶剂能溶解很多通常难于溶解的有机物,可以拓展墨水中其他溶剂的使用范围;所述含氟醇类有机溶剂还可以有效与其他溶剂形成相互作用,提高墨水粘度,提高出墨稳定性。

[0085] 值得说明的是,本发明实施例所述含氟芳烃类有机溶剂结构中,-0H连在碳原子上,但当-0H与苯环上的碳直接相连时,所述含氟芳烃类有机溶剂对无机纳米材料如量子点的溶解性较差,不能作为无机纳米材料印刷油墨的溶剂。因此,所述-0H不与苯环碳直接相连。

[0086] 具体的,本发明实施例中,优选的,所述部分氟化或全氟化的烷基包括 $-CF_2-$ 、 $-C_kF_{2k+1}$ 、 $-CFC_kF_{2k+1}-$ 、 $-CF_2C_kF_{2k+1}$,所述部分氟化或全氟化包括 $-C_6F_jH_{5-j}$,所述非氟化芳烃没有严格限制,其中,j为1-4的正整数,k为1-10的正整数。优选的部分氟化或全氟化的烷基、芳基,具有合适的碳原子数和氟原子数,可以赋予所述含氟醇类有机溶剂更合适的粘度,易于在成膜过程中提高成膜性,有利于提高喷墨打印的工作性能,并提高由喷墨打印制备的膜层性能。

[0087] 具体优选的,所述含氟醇类有机溶剂包括3,3,4,4,5,5,5-六氟戊醇、4,4,5,5,5-五氟戊醇、全氟己基乙醇、6-全氟丁基己醇、6-全氟己基己醇、八氟戊醇、2-(全氟丁基)乙 醇、庚氟己烷-1-醇、1,1,1-三氟-2-辛醇、6-氟-1-己醇、1,1,1-三氟-2-壬醇、5-溴-4,4,5, 5-四氟-1-戊醇、1H,1H,5H-八氟戊-1-醇、1,1,1,2,2-五氟十二烷基-3-醇、2,2,3,3,4,4,5, 5-八氟-1-戊醇、1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-癸醇、1H, 1H-九氟-1-戊醇、反式-2-氟环己醇、氟美 西诺、3,5-双三氟甲基苄醇、4-(三氟甲基)苄醇、4-(三氟甲基)环己醇、2-(三氟甲基)环己 醇、2-(三氟甲基)苯甲醇、2,3,4,5-四氟苯甲醇、对氟苯甲醇、对氟苯乙醇、4-溴-3-氟苯甲 醇、1-[4-(三氟甲基)苯基]乙醇、间苯氧基对氟苄醇、5-氯-2-(三氟甲基)-3-氟苯乙醇、4-甲氧基-2,3,5,6-四氟苯甲醇、4-氟-3-甲氧基苯甲醇、2-氟-3-(三氟甲基)苯甲醇、3-氟-5-(三氟甲基) 苯甲醇、2-氟-5-(三氟甲基) 苯甲醇、2-氟-4-(三氟甲基) 苯甲醇、3-氟-4-(三氟 甲基) 苯甲醇、3,5-二氟苄醇、3-氟-4-氯苄醇、4-(二氟甲氧基) 苄醇、1-(4-氟苯基)-1-乙 醇、2,4-二溴苄醇、4-(二氟甲氧基)苯甲醇、5-氟-2-甲基苯甲醇、3-溴-5-氟苄醇、1-[3,5-双(三氟甲基)苯基]乙醇、α-环丙基-4-氟苯甲醇、4-氟-2-甲基苯甲醇、3-(二氟甲氧基)苯 甲醇、3-氟苄醇、2,5-二氟苄醇、2,3-二氟苄醇。。所述含氟醇类有机溶剂可以选自上述溶剂 中的一种,也可以采用上述溶剂中的多种进行组合,形成混合溶剂。优选的所述含氟醇类有 机溶剂类型具有更合适的粘度,易于在成膜过程中提高成膜性,且在成膜后的后处理中,所 述含氟醇类有机溶剂可以通过加热、降温、减压等方式完全去除,不会影响喷墨打印制备得 到的无机纳米材料膜层,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如量子点发光层。

[0088] 本发明实施例中,基于喷墨打印的需要,溶剂温度过高或过低都不利于形成致密排布的膜层。具体的,当溶剂沸点过低时,印刷油墨在喷墨打印制备膜层的过程中,溶剂挥发,从而影响印刷油墨的整体性能(如分散性能、粘度、表面张力),无法满足喷墨打印要求;当溶剂沸点过高时,在后续成膜过程中需借助高温才能去除,这样会影响印刷油墨中的溶质成分如无机纳米材料的性能,如造成量子点的荧光淬灭。具体的,本发明实施例中,所述含氟硅烷类有机溶剂的沸点为80℃-350℃;所述含氟酯类有机溶剂的沸点为140℃-380℃;所述含氟酮类有机溶剂的沸点为120℃-360℃;所述含氟醚类有机溶剂的沸点为120℃-380℃;所述含氟芳烃类有机溶剂的沸点为120℃-400℃;所述含氟烷烃类有机溶剂的沸点为120℃-350℃;所述含氟醇类有机溶剂的沸点为130℃-400℃。本发明实施例提供的上述含氟有机溶剂均具有合适的沸点,喷墨打印制备无机纳米材料层时合适的挥发性能,可以从溶剂体系中完成蒸发,从而形成致密排布的膜层。

[0089] 本发明实施例中,满足上述特定结构的所述含氟有机溶剂具有合适的粘度和表面张力。具体的,所述含氟硅烷类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-50mN/m,所述含氟酯类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-60mN/m;所述含氟酮类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-60mN/m;所述含氟醚类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-50mN/m;所述含氟芳烃类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-60mN/m;所述含氟烷烃类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-60mN/m;所述含氟醇类有机溶剂在25℃下的粘度范围为0.5cPs-50cPs,在25℃下的表面张力为20-80mN/m。本发明实施例提供的上述含氟有机溶剂均具有合适的粘度和表面张力,能够满足目前喷墨打印机对粘度和表面张力的要求,实现无机纳米材料层的喷墨打印方式,得到具有像素点阵、高分辨率、电致激发的无机纳米材料发光层。

[0090] 本发明实施例中,所述无机纳米材料印刷油墨的有机溶剂,可以只含有上述含氟类有机溶剂中的一种类型,也可以为上述含氟类有机溶剂中的两种或两组以上类型形成的组合溶剂,还可以是上述含氟类有机溶剂中的至少一种类型与其他有机溶剂形成的混合溶剂,来调节无机纳米材料印刷油墨的分散性能与粘度的平衡。进一步的,每一种所述含氟类有机溶剂类型可以根据实际需要选择一种或多种。

[0091] 本发明实施例中,所述无机纳米材料墨水中含有无机材料,所述无机纳米材料也可以采用一种或多种。

[0093] 所述无机纳米材料的组成形式不受限制,可以为掺杂或非掺杂的无机纳米材料,其中,掺杂指的是所述无机纳米材料的内部还含有其他掺杂元素。具体的,所述无机纳米材

料可为量子点材料。其中,所述量子点的配体包括酸配体、硫醇配体、胺配体、(氧) 膦配体、磷脂、软磷脂、聚乙烯基吡啶等中的至少一种。作为具体实施例,所述酸配体为十酸、十一烯酸、十四酸、油酸、硬脂酸中的至少一种;所述硫醇配体为八烷基硫醇、十二烷基硫醇、十八烷基硫醇中的至少一种;所述胺配体包括油胺、十八胺、八胺中的至少一种;所述(氧) 膦配体为三辛基膦、三辛基氧膦的至少一种。

[0094] 本发明实施例中,所述量子点的结构类型不受限制,可采用均一混合类型、梯度混合类型、核-壳类型或联合类型。

[0095] 本发明实施例所述无机纳米材料印刷适用于喷墨打印量子点发光层,当所述无机纳米材料印刷油墨中水含量较高时,由于水难于挥发或去除,容易在所述量子点油墨中残留,进而影响形成的所述量子点发光层的性能。有鉴于此,本发明实施例所述量子点优选为油溶性量子点。

[0096] 作为具体优选实施例,所述量子点的平均尺寸为2-20nm。

[0097] 优选的,本发明实施例中,以所述无机纳米材料印刷油墨的总重量为100%计,包括如下重量百分含量的下列组分:

[0098] 无机纳米材料 0.01-20.0%;

[0099] 有机溶剂 0.01-99.9%;

[0100] 即所述无机纳米材料与所述有机溶剂的质量比为0.01-20.0:80-99.9;

[0101] 其中,所述有机溶剂中含有所述含氟有机溶剂,且所述含氟有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%。

[0102] 在具体实施例中,所述含氟硅烷类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%;或所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%;或所述含氟酮类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%;或所述含氟醚类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%;或所述含氟醚类有机溶剂占所述有机溶剂占所述有机溶剂占所述有机溶剂占所述有机溶剂占所述有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-90%。应当理解,所述有机溶剂中,除了所述含氟有机溶剂,还可以含有其它有机溶剂。

[0103] 具体的,上述含氟有机溶剂占所述有机溶剂总重的重量百分含量可为1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%。应当理解,所述无机纳米材料印刷油墨中,所述含氟有机溶剂的含量越高,对应含氟有机溶剂发挥的性能越好,所述无机纳米材料印刷油墨的综合性能更高(如所述含氟硅烷类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨,的疏水稳定性更好,所述含氟酯类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨具有更适合喷墨打印的粘度,所述含氟酮类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨的化学稳定性更好;所述含氟醚类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨具有更合适的表面张力;所述含氟对定类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨具有可调的表面张力;所述含氟醚类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨具有可调的表面张力;所述含氟对层类有机溶剂使得所述无机纳米材料印刷油墨具有可调的粘度),更能满足喷墨打印要求。

[0104] 以所述无机纳米材料印刷油墨的总重为100%计,所述无机纳米材料的重量百分含量为0.1-20.0%,作为具体实施例,所述无机纳米材料的用量可为0.1%、0.2%、0.5%、0.8%、1.0%、2.0%、4.0%、5.0%、8.0%、10.0%、12.0%、15.0%、18.0%、20.0%等具体

数值含量。进一步的,作为优选实施例,所述无机纳米材料的用量为4-15%。作为一种优选方式,所述无机纳米材料印刷油墨由所述无机纳米材料和所述有机溶剂组成,按重量比计,所述无机纳米材料与所述有机溶剂的质量比为4-15:85-96,且所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-50%。即所述无机纳米材料印刷油墨中除了所述无机纳米材料和所述有机溶剂外,不含有其他辅助试剂。

[0105] 作为另一种优选方式,所述无机纳米材料与有机溶剂的质量比为4-15:85-96,且 所述含氟酯类有机溶剂占所述有机溶剂总重的1-50%。进一步的,本发明实施例中,所述无 机纳米材料印刷油墨还可以包括辅助试剂,所述辅助试剂包括但不限于:电荷传输剂、粘度 调节剂和分散剂。

[0106] 其中,所述电荷传输机可以在将所述无机纳米材料印刷油墨制备得到无机纳米材料层如量子点发光层后,提高电荷传输性能,使得电荷传输更加顺畅有效,降低阈值电压,从而使得电子、空穴可以进行复合辐射发光。具体优选的,所述电荷传输剂可为聚咔唑、聚芴、聚苯胺、聚对苯乙烯撑(对苯乙炔)、聚乙炔、聚对苯、聚噻吩、聚吡啶、聚吡咯及其衍生物中的至少一种、或其中的至少两种形成的共聚物或共混物,但不限于此。

[0107] 为使所述量子点油墨进行喷墨打印时,油墨从喷墨打印头的喷嘴适当释放而不发生堵塞,同时具有较好的成膜特性,可以在所述无机纳米材料印刷油墨中加入粘度调节剂。所述粘度调节剂优选为多羟基醇、烷基乙二醇醚或三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、酪蛋白、羧甲基纤维素中的至少一种。具体的,所述多羟基醇为乙二醇、二甘醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-甲基-2-戊二醇、1,2,6-己三醇、丙三醇、聚乙二醇和双丙甘醇、聚乙烯醇中至少一种。所述烷基乙二醇醚为聚乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、双丙甘醇单甲醚和丙二醇正丙醚中的至少一种。

[0108] 所述分散剂可以有效地使所述量子点均匀分散在所述溶剂中并使该分散体系保持稳定。具体的,所述分散剂可以为一种或多种表面活性剂。所述表面活性剂可以是阴离子型、阳离子型、非离子型或两性表面活性剂。

[0109] 作为具体实施例,所述非离子表面活性剂包括但不限于直链或二级醇乙氧基化物、烷基酚聚氧乙烯醚、含氟表面活性剂、脂肪酸聚氧乙烯酯、脂肪胺聚氧乙烯醚、聚氧乙烯酸、聚氧乙烯和丙基氧化硅树脂基表面活性剂、烷基多糖苷、以及乙炔聚环氧乙烷表面活性剂中的至少一种。所述阴离子表面活性剂包括但不限于羧酸盐(例如,醚羧酸盐和磺化琥珀酸盐)、硫酸盐(例如,十二烷基硫酸钠)、磺酸盐(例如,十二烷基苯磺酸盐、α-烯基磺酸盐、烷基二苯醚双磺酸盐、脂肪酸牛磺酸盐、烷基萘磺酸盐)、磷酸盐(例如,烷基和芳基醇的磷酸酯)、膦酸盐和氧化胺表面活性剂和阴离子氟化表面活性剂中的至少一种。所述两性表面活性剂包括但不限于三甲胺乙内脂、磺基甜菜碱以及氨基丙酸脂中的至少一种。所述阳离子表面活性剂包括但不限于季铵化合物、阳离子胺氧化物、乙氧基脂肪胺和咪唑啉表面活性剂中的至少一种。

[0110] 为了充分实现所述无机纳米材料印刷油墨中,无机纳米材料印刷的充分分散,可以在所述无机纳米材料印刷油墨中加入其它有机溶剂。优选的,所述其它有机溶剂的重量占所述有机溶剂总重量的50%以上。

[0111] 进一步的,所述其它有机溶剂为氯苯、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、正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,4-二氧杂环己烷、1,2二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氢萘、萘烷、苯氧基甲苯、十二烷、1-甲氧基萘、1-丁基萘、邻二甲氧基苯、1-甲基萘、1,2-二甲基萘、环己基苯、1,2,4-三甲氧基苯、苯己烷、十四烷、1,2-二甲基萘、4-异丙基联苯、2-异丙基萘、1-乙基萘和1,2,3,4-四氢化萘中的至少一种。

[0112] 作为一种具体优选方式,所述无机纳米材料印刷油墨由所述无机纳米材料、所述有机溶剂和所述辅助试剂组成。本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨的粘度,通过所述含氟硅烷类有机溶剂的用量和具体类型进行调控。本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,在25-35℃条件下的粘度为0.5-60.0mPa.s,具体可为1mPa.s、5mPa.s、10mPa.s、15mPa.s、20mPa.s、25mPa.s、30mPa.s、35mPa.s、40mPa.s、45mPa.s、50mPa.s、55mPa.s、60mPa.s;进一步的,所述量子点油墨的粘度优选为25℃的粘度优选为1-30.0mPa.s,更优选为在25-35℃条件下的粘度为1-15.0mPa.s。所述无机纳米材料印刷油墨的表面张力为20.0-80.0mN/m,从而在喷墨打印过程中能够流畅地从打印喷头释放,且具有较好的成膜特性。具体的,述无机纳米材料印刷油墨的表面张力可为20.0mN/m、30.0mN/m、40.0mN/m、50.0mN/m、60.0mN/m、70.0mN/m、80.0mN/m。

[0113] 本发明实施例提供的采用上述几种具有特定结构通式的含氟有机溶剂作为有机溶剂组分的无机纳米材料印刷油墨,不仅能够使得无机纳米材料在印刷油墨中分散均匀、稳定储存。而且,所述无机纳米材料印刷油墨的表面张力在20-80mN/m范围内,在25-35℃条件下的粘度为0.5-60.0mPa.s,能够满足目前喷墨打印机对粘度和表面张力的要求,实现无机纳米材料层的喷墨打印方式,打印过程中实现稳定出墨、稳定铺展、高润湿性、干燥均匀、成膜均一,得到具有像素点阵、高分辨率、电致激发的无机纳米材料发光层。同时,本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨具有适当的挥发性能,可以使得打印制备的无机纳米材料层中的有机分子挥发完全,得到不含油墨有机溶剂、且致密排布的膜层,从而有效保证无机纳米材料间电荷传输,降低阈值电压,提高能效。综上,本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨具有较好的疏水稳定性和分散性能、合适的粘度和表面张力、挥发性能,特别适合喷墨打印制备无机纳米材料层,如通过喷墨打印方法制备发光二极管中的无机纳米材料发光层。

[0114] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨,可以通过下述方法制备获得。

[0115] 相应的,本发明实施例提供了一种无机纳米材料印刷油墨的制备方法,包括以下步骤:

[0116] S01.提供无机纳米材料和有机溶剂,所述有机溶剂中至少含有一种含氟类有机溶剂;

[0117] S02. 将无机纳米材料溶于有机溶剂中形成所述无机纳米材料印刷油墨。

[0118] 本发明实施例提供的无机纳米材料印刷油墨的制备方法,只需将无机纳米材料溶于含有特定结构的含氟类溶剂的有机溶剂中即可,操作简单易控,不需要严苛的条件,可实现大批量生产。

[0119] 具体的,上述步骤S01中,所述含氟类有机溶剂的类型可参见上文,具体的,如所述有机溶剂中至少含有一种含氟硅烷类有机溶剂;或所述有机溶剂中至少含有一种含氟酯类有机溶剂;或所述有机溶剂中至少含有一种含氟酮类有机溶剂;或所述有机溶剂中至少含

有一种含氟醚类有机溶剂;或所述有机溶剂中至少含有一种含氟芳烃类有机溶剂;或所述 有机溶剂中至少含有一种含氟醚类有机溶剂;或所述有机溶剂中至少含有一种含氟芳烃类 有机溶剂。当然,应当理解,所述有机溶剂还可以含有其他非含氟类有机溶剂,且所述含氟 类有机溶剂还可以含有上述溶剂中的两种或两种以上。

[0120] 所述无机纳米材料印刷油墨的配方及其优选组分、含量在上文中均已陈述,为了节约篇幅,此处不再赘述。

[0121] 上述步骤S02中,将无机纳米材料溶于有机溶剂中,分散形式不受限制,可采用搅拌方式实现。

[0122] 以及,本发明实施例还提供了一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0123] E01.按照上述方法制备无机纳米材料印刷油墨;

[0124] E02. 采用喷墨打印在载体上沉积无机纳米印刷油墨,经过干燥处理,得到无机纳米材料薄膜。

[0125] 本发明实施例提供的无机纳米材料薄膜的制备方法,只需将无机纳米材料在有机溶剂中充分分散,制得无机纳米材料印刷油墨,进而在载体上进行喷墨打印、干燥即可获得,方法简单,易于实现标准化控制。

[0126] 上述步骤E01制备无机纳米材料印刷油墨的方法如上文所述,为了节约篇幅,此处不再赘述。

[0127] 上述步骤E02中,通过选用合适的喷墨打印机进行喷墨打印,在载体上沉积无机纳米印刷油墨,然后对所述无机纳米印刷油墨进行干燥处理挥发溶剂。具体的,所述喷墨打印优选采用压电喷墨打印或热喷墨打印实现。所述干燥处理为升温干燥、降温干燥、减压干燥中的至少一种。作为一种实施方式,单独采用升温干燥、降温干燥、减压干燥中的一种进行干燥处理。作为另一种实施方式,采用升温干燥和减压干燥、或降温干燥和减压干燥进行干燥处理。优选的,所述升温干燥的温度为30-180℃,时间为0-30min;优选的,所述降温处理的温度为0-20℃;优选的,所述减压处理的真空度为1×10-6Torr至常压。

[0128] 经干燥得到无机纳米材料薄膜,如量子点薄膜。合适的干燥处理方式,可以在高效去除所述含氟硅烷类有机溶剂的前提下,保证所述无机纳米材料如量子点材料不受破坏。

[0129] 经喷墨打印形成的无机纳米材料薄膜干膜,厚度优选为10-100nm;进一步的,经喷墨打印形成的无机纳米材料薄膜干膜厚度为20-50nm。

[0130] 下面结合具体实施例进行说明。

[0131] 实施例1

[0132] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为10:90;所述有机溶剂由重量百分含量为80%的1-丁基萘溶剂和重量百分含量为20%的二甲氧基甲基(3,3,3-三氟丙基)硅溶剂组成,且1-丁基萘和二甲氧基甲基(3,3,3-三氟丙基)硅均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为聚吡咯。

[0133] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0134] S11.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0135] S12.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、1-丁基萘、聚吡咯和二甲氧基甲基(3,3,3-三氟丙基)硅溶剂,搅拌混合30min,得到量子

点油墨组合物;

[0136] S13.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的红色量子点层。在热板上加热到120 ℃、1×10⁻⁴Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0137] 实施例2

[0138] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为8:92;所述有机溶剂由重量百分含量为55%的1-(甲氧基甲氧基)萘、重量百分含量为30%的环己基苯和重量百分含量为15%的三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷溶剂组成,且1-(甲氧基甲氧基)萘、环己基苯、三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0139] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0140] S21.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0141] S22.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色CdZnSe/CdZnS、1-(甲氧基甲氧基)萘、环己基苯、三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷溶剂,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0142] S23.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的绿色量子点层。在热板上加热到 $110 \, ^{\circ} \, \text{C} \, \text{L} \times 10^{-6} \, \text{Torr}$ 下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0143] 实施例3

[0144] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0145] 油胺稳定的量子点

9%;

[0146] 有机溶剂

91%;

[0147] 其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS, 红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为55%的3-苯氧基甲苯、重量百分含量为25%的十氢化萘、重量百分含量为17%的十二烷和重量百分含量为3%的1,4-双(三甲基硅基)四氟苯组成,且3-苯氧基甲苯、十氢化萘、十二烷和1,4-双(三甲基硅基)四氟苯均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0148] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0149] S31.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0150] S32.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加3-苯氧基甲苯、十氢化萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、十二烷、1,4-双(三甲基硅基)四氟苯,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0151] S33.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 $20 \times 30 \text{um}$,分辨率 $200 \times 200 \text{ppi}$ 的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $160 \text{ $^{\circ}$}$ $\times 10^{-5} \text{Torr}$ 下挥发干燥30 min,得到三基色量子点发光层。

[0152] 实施例4

[0153] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为4:96;所述有机溶剂由重量百分含量为

50%的1-丁基萘溶剂和重量百分含量为50%的甲基丙烯酸八氟戊酯溶剂组成,且1-丁基萘和甲基丙烯酸八氟戊酯溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为聚对苯乙烯撑和1,4-丁二醇。

[0154] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0155] S41.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0156] S42.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、1-丁基萘溶剂、甲基丙烯酸八氟戊酯溶剂、聚对苯乙烯撑和1,4-丁二醇,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物:

[0157] S43.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的红色量子点层。在热板上加热到130 ℃、1×10⁻⁴Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0158] 实施例5

[0159] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0160] 油胺稳定的绿色CdZnSe/CdZnS 10%;

[0161] 有机溶剂

90%:

[0162] 其中,所述有机溶剂由重量百分含量为55%的1,2,4-三甲氧基苯、重量百分含量为30%的环己基苯和重量百分含量为15%的氟(苯巯基)乙酸乙酯溶剂组成,且1,2,4-三甲氧基苯、环己基苯、氟(苯巯基)乙酸乙酯溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0163] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0164] S51.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0165] S52.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色 CdZnSe/CdZnS、1,2,4-三甲氧基苯、环己基苯、氟(苯巯基)乙酸乙酯溶剂,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0166] S53.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的绿色量子点层。在热板上加热到120℃、1×10⁻⁶Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0167] 实施例6

[0168] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为15:85;其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为50%的3-苯氧基甲苯、重量百分含量为25%的2-异丙基萘、重量百分含量为22%的十二烷和重量百分含量为3%的4-氟苯基乙酸酯组成,且3-苯氧基甲苯、2-异丙基萘、十二烷和4-氟苯基乙酸酯均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0169] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0170] S61.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0171] S62.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加3-苯氧基甲苯、2-异丙基萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、十二烷和4-氟苯基乙酸酯,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0172] S63.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 $20 \times 30 \text{um}$,分辨率 $200 \times 200 \text{ppi}$ 的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $160 \text{ $^{\circ}$}$ $\times 10^{-5} \text{Torr}$ 下挥发干燥30 min,得到三基色量子点发光层。

[0173] 实施例7

[0174] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为5:95;所述有机溶剂由重量百分含量为75%的1,2-二甲基萘和重量百分含量为25%的甲基全氟壬基酮组成,且1,2-二甲基萘和甲基全氟壬基酮溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为羧甲基纤维素、聚吡啶和聚氧乙烯。

[0175] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0176] S71.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分:

[0177] S72.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、1,2-二甲基萘、甲基全氟壬基酮溶剂、羧甲基纤维素、聚吡啶和聚氧乙烯,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0178] S73.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的红色量子点层。在热板上加热到150 $\mathbb{C}_{1} \times 10^{-4}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0179] 实施例8

[0180] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0181] 油胺稳定的绿色CdZnSe/CdZnS 10%;

[0182] 有机溶剂

90%;

[0183] 其中,所述有机溶剂由重量百分含量为55%的4-异丙基联苯、重量百分含量为40%的环己基苯和重量百分含量为5%的4-氟-2-三氟甲基苯乙酮溶剂组成,且4-异丙基联苯、环己基苯、4-氟-2-三氟甲基苯乙酮溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0184] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0185] S81.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分:

[0186] S82.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色 CdZnSe/CdZnS、4-异丙基联苯、环己基苯、4-氟-2-三氟甲基苯乙酮,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0187] S83.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的绿色量子点层。在热板上加热到 $115 \, \mathbb{C} \, \sqrt{1} \times 10^{-6}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0188] 实施例9

[0189] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为6:94;所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为55%的3-苯氧基甲苯、重量百分含量为25%的1,2,3,4-四氢萘、重量百分含量为19%的二苯醚和重量百分含量为1%的2-溴-2-(2-氟苯基)-1-环丙基乙酮组成,且3-苯氧基甲苯、1,2,3,

4-四氢萘、二苯醚和2-溴-2-(2-氟苯基)-1-环丙基乙酮均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0190] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0191] S91.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0192] S92.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加3-苯氧基甲苯、1,2,3,4-四氢萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、二苯醚和2-溴-2-(2-氟苯基)-1-环丙基乙酮,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0193] S93.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $170 \, ^{\circ} \, \mathrm{C} \, \mathrm{C}$

[0194] 实施例10

[0195] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为4:96;所述有机溶剂由重量百分含量为70%的十四烷和重量百分含量为30%的双(4-氟苯基)醚组成,且十四烷和双(4-氟苯基)醚均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为脂肪酸聚氧乙烯酯。

[0196] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0197] S101.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0198] S102.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、十四烷溶剂、双(4-氟苯基)醚和脂肪酸聚氧乙烯酯,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物:

[0199] S103.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的红色量子点层。在热板上加热到160 $\mathbb{C}_{1} \times 10^{-4}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0200] 实施例11

[0201] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为10:90;所述有机溶剂由重量百分含量为50%的1-甲氧基萘、重量百分含量为45%的环己基苯和重量百分含量为5%的缩水甘油醚十六氟壬基醚组成,且1-甲氧基萘、环己基苯、缩水甘油醚十六氟壬基醚溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0202] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0203] S111.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分:

[0204] S112.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色CdZnSe/CdZnS、1-甲氧基萘、环己基苯、缩水甘油醚十六氟壬基醚,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0205] S113.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的绿色量子点层。在热板上加热到120℃、1×10⁻⁶Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0206] 实施例12

[0207] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为

100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0208] 油胺稳定的量子点

10%;

[0209] 有机溶剂

90%:

[0210] 其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为30%的3-苯氧基甲苯、重量百分含量为45%的十氢化萘、重量百分含量为24.5%的苯己烷和重量百分含量为0.5%的2,3-二氟苯己醚组成,且3-苯氧基甲苯、十氢化萘、苯己烷和2,3-二氟苯己醚均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0211] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0212] S121.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0213] S122.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加3-苯氧基甲苯、十氢化萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、苯己烷和2,3-二氟苯己醚,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0214] S123.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $160 \, ^{\circ} \, ^{\circ$

[0215] 实施例13

[0216] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为6:94;所述有机溶剂由重量百分含量为75%的1,2-二甲基萘和重量百分含量为25%的2-氟三氟甲氧基苯组成,且1,2-二甲基萘和2-氟三氟甲氧基苯均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为二乙二醇单乙醚和聚氧乙烯嵌段共聚物。

[0217] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0218] S131.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分:

[0219] S132.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、1,2-二甲基萘、2-氟三氟甲氧基苯、二乙二醇单乙醚和聚氧乙烯嵌段共聚物,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0220] S133.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的红色量子点层。在热板上加热到170 $\mathbb{C}_{1} \times 10^{-4}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0221] 实施例14

[0222] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为10:90;所述有机溶剂由重量百分含量为55%的邻二甲氧基苯、重量百分含量为40%的1-甲基萘和重量百分含量为5%的3-氟-4-(三氟甲基)溴苄组成,且邻二甲氧基苯、1-甲基萘、3-氟-4-(三氟甲基)溴苄溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0223] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0224] S141.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0225] S142.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色

CdZnSe/CdZnS、邻二甲氧基苯、1-甲基萘、3-氟-4-(三氟甲基) 溴苄,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物:

[0226] S143.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的绿色量子点层。在热板上加热到110℃、1×10⁻⁶Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0227] 实施例15

[0228] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0229] 油胺稳定的量子点

10%;

[0230] 有机溶剂

90%:

[0231] 其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为30%的十二烷、重量百分含量为39.5%的1,2,3,4-四氢化萘、重量百分含量为20%的苯乙醇和重量百分含量为10.5%的2,2,2-三氟-4-甲氧基乙酰苯组成,且十二烷、1,2,3,4-四氢化萘、苯乙醇和2,2,2-三氟-4-甲氧基乙酰苯均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0232] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0233] S151.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0234] S152.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加十二烷、1,2,3,4-四氢化萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、苯乙醇和2,2,2-三氟-4-甲氧基乙酰苯,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0235] S153.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 $20 \times 30 \text{um}$,分辨率 $200 \times 200 \text{ppi}$ 的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $160 \text{ $^{\circ}$}$ $\times 10^{-5} \text{Torr}$ 下挥发干燥30 min,得到三基色量子点发光层。

[0236] 实施例16

[0237] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为3:97;所述有机溶剂由重量百分含量为75%的1-甲氧基萘和重量百分含量为25%的1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷组成,且1-甲氧基萘和1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为聚咔唑、聚噻吩、烷基乙二醇醚、含氟表面活性剂。

[0238] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0239] S161.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分:

[0240] S162.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、1-甲氧基萘、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷、聚咔唑、聚噻吩、烷基乙二醇醚、含氟表面活性剂,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0241] S163.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的红色量子点层。在热板上加热到160 $\mathbb{C} \times 1 \times 10^{-4}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0242] 实施例17

[0243] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺

稳定的量子点与有机溶剂的质量比为5:95;所述有机溶剂由重量百分含量为55%的邻二甲氧基苯、重量百分含量为40%的1-乙基萘和重量百分含量为5%的1H-十三氟己烷组成,且邻二甲氧基苯、1-乙基萘、1H-十三氟己烷溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0244] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0245] S171.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0246] S172.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色 CdZnSe/CdZnS、邻二甲氧基苯、1-乙基萘、1H-十三氟己烷,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物:

[0247] S173.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成20×30um,分辨率200×200ppi的绿色量子点层。在热板上加热到120℃、1×10⁻⁶Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0248] 实施例18

[0249] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0250] 油胺稳定的量子点

10%;

[0251] 有机溶剂

90%;

[0252] 其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS, 红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为29.95%的十二烷、重量百分含量为50%的十氢化萘、重量百分含量为20%的苯乙酮和重量百分含量为0.05%的全氟庚烷组成,且十二烷、十氢化萘、苯乙酮和全氟庚烷均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0253] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0254] S181.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0255] S182.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加十二烷、十氢化萘、油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点)、苯乙酮和全氟庚烷,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0256] S183.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 $20 \times 30 \text{um}$,分辨率 $200 \times 200 \text{pp}$ i的蓝、绿、红色side-by-side量子点层。在热板上加热到 $150 \text{ $^{\circ}$}$ C、 $1 \times 10^{-5} \text{Torr}$ 下挥发干燥30 min,得到三基色量子点发光层。

[0257] 实施例19

[0258] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点、有机溶剂和辅助试剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为4:96;所述有机溶剂由重量百分含量为82%的十二烷和重量百分含量为18%的反式-2-氟环己醇组成,且十二烷和反式-2-氟环己醇均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%;所述辅助试剂为1,2,4-三甲氧基苯、苯己烷、聚苯胺。

[0259] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0260] S191.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0261] S192.提供500mL单口烧瓶,在搅拌的情况下,添加油胺稳定的红色CdSe/ZnS量子点、十二烷、反式-2-氟环己醇、1,2,4-三甲氧基苯、苯己烷、聚苯胺,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物;

[0262] S193.将所述量子点油墨组合物注入打印喷墨打印机墨盒,通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的红色量子点层。在热板上加热到160 $\mathbb{C} \times 1 \times 10^{-4}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0263] 实施例20

[0264] 一种无机纳米材料印刷油墨,包括油胺稳定的量子点和有机溶剂,其中,所述油胺稳定的量子点与有机溶剂的质量比为10:90;所述有机溶剂由重量百分含量为55%的邻二甲氧基苯、重量百分含量为40%的环己基苯和重量百分含量为5%的2,5-二氟苄醇组成,且邻二甲氧基苯、环己基苯、2,5-二氟苄醇溶剂均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0265] 一种无机纳米材料薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0266] S201.按照上述无机纳米材料印刷油墨的配方称取各组分;

[0267] S202.提供500mL高密度聚乙烯瓶,在搅拌的情况下,依次添加油胺稳定的绿色 CdZnSe/CdZnS、邻二甲氧基苯、环己基苯、2,5-二氟苄醇,搅拌混合30min,得到量子点油墨组合物:

[0268] S203.将所述量子点油墨组合物通过喷墨打印机在载体上喷墨打印,打印成 20×30 um,分辨率 200×200 ppi的绿色量子点层。在热板上加热到 $130 \, \mathbb{C} \, \text{、} 1 \times 10^{-6}$ Torr下挥发干燥30min,得到单色量子点发光层。

[0269] 实施例21

[0270] 一种无机纳米材料印刷油墨,以所述无机纳米材料印刷油墨的重量百分含量为100%计,包含下列重量百分含量的各组分:

[0271] 油胺稳定的量子点

10%;

[0272] 有机溶剂

90%:

[0273] 其中,所述油胺稳定的量子点为油胺稳定的蓝色CdS/CdZnS,(绿色CdZnSe/CdZnS,红色CdSe/ZnS量子点);所述有机溶剂由重量百分含量为40%的1,2,4-三甲氧基苯、重量百分含量为35%的十氢化萘、重量百分含量为24.5%的苯己烷和重量百分含量为0.5%的1,1,1-三氟-2-辛醇组成,且1,2,4-三甲氧基苯、十氢化萘、苯己烷和1,1,1-三氟-2-辛醇均经除水、除氧精制至纯度大于99.9%。

[0274] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。