

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810032545.5

[51] Int. Cl.

H01L 51/56 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B05D 1/26 (2006.01)

B05D 3/12 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101483223A

[22] 申请日 2008.1.11

[21] 申请号 200810032545.5

[71] 申请人 上海广电电子股份有限公司

地址 200060 上海市普陀区长寿路 97 号

[72] 发明人 刘 畅 吴欢荣 汪 敏 余 峰

[74] 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

代理人 吴宝根

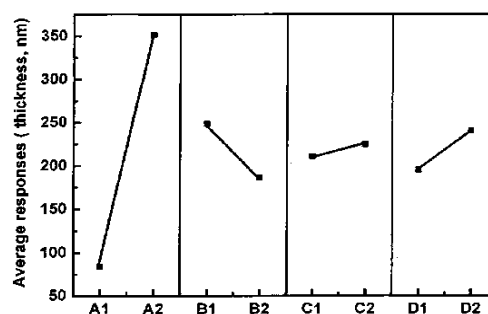
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法

[57] 摘要

一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，涉及电致发光器件技术领域；所要解决的是较快确定所需成膜条件的技术问题；该方法的步骤包括：1) 采用正交设计方法，以包括溶剂种类、溶液浓度、旋涂初始加速度、旋涂速率、旋涂时间影响聚合物电致发光材料成膜的参数为正交因素；2) 取所述参数各不同取值为各因素水平，连同所考察的薄膜形貌参数，填入正交矩阵表；3) 根据正交理论中的直观分析法，分析计算所述参数对响应值(薄膜形貌参数)的影响程度，能得到因素之间的重要性次序；4) 根据这个重要性次序设置成膜参数，对各成膜条件进行适当改变，能较快得到所需的聚合物材料薄膜。本发明具有能较快确定所需成膜条件，节省时间，节约成本的特点。



1、一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，其特征在于，方法的步骤包括：

1) 采用正交设计方法，以包括溶剂种类、溶液浓度、旋涂初始加速度、旋涂速率、旋涂时间的影响聚合物电致发光材料成膜的参数为正交因素；

2) 取所述参数各不同的取值为各因素水平，连同所考察的薄膜形貌参数（如厚度），填入正交矩阵表；

3) 根据正交理论中的直观分析法，分析计算所述参数对响应值（薄膜形貌参数）的影响程度，能得到因素之间的重要性次序；

4) 根据这个重要性次序设置成膜参数，对各成膜条件进行适当改变，能较快得到所需的聚合物材料薄膜。

2、根据权利要求1所述的获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，其特征在于：所述直观分析法对正交矩阵的计算主要包括三个步骤：

①计算每个因素每个水平所对应的响应值总和；

②计算每个因素每个水平每次实验的平均响应值；

③计算极差 R 。 $R = \max\{1, 2, 3\} - \min\{1, 2, 3\}$ ，数字1, 2, 3代表某个因素在步骤②所得到的结果； R 代表了这个因素对响应值的影响。

3、根据权利要求1所述的获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，其特征在于：所述直观分析法对于混合型正交设计，应乘以一个校正系数 d ；校正后的极差： $R' = r^{1/3} \times R \times d$ ， r 是每个因素每个水平在矩阵中出现的次数，对于非混合型正交设计， r 和 d 都相同；其中， R' 代表这个因素对响应值的影响。

一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法

技术领域

本发明涉及电致发光器件技术，特别是涉及一种在聚合物电致发光器件领域中能较快获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法。

背景技术

有机电致发光是有机材料在电流或电场激发作用下发光的现象。比较起其他的显示技术，具有对比度高、重量轻、厚度薄、工艺简单、温度范围广、可选择材料范围广等优点。从材料方面来说，有机电致发光(OLED)可以分为小分子电致发光和聚合物电致发光(PLED)。材料不同对应不同的制备工艺，小分子发光材料的成膜一般采用真空蒸镀方法，真空蒸镀法是发展比较成熟的成膜技术，但由于要求高真空条件而造成设备成本高，另外对面板尺寸也有很大限制，并且还要求材料热稳定性好。聚合物发光材料具有良好的溶解性能，所以可以采用简便易行的溶液成膜法。目前用于沉积聚合物薄膜的方法有旋涂法、喷墨打印(Ink Jet Printing, IJP)、丝网印刷(Screen Printing)、激光热转写法(Laser Transcription Method)、凸版凹版印刷法(Relief and Intaglio Printing)等方法，其中旋涂法目前因其操作简便而在实际中得到了广泛的应用。

在聚合物溶液成膜过程中，操作条件对成膜过程、薄膜形貌甚至最终器件的光电性能都有至关重要的影响。比如溶剂的选择，聚合物材料在不同性质的溶剂中溶解能力不同，大分子链与溶剂分子的相互作用不同，分子链的构象或形态也会有很大差别，因此在成膜之后，其光学性能势必受到影响。但是，基于溶液方法的特殊性，聚合物材料不象小分子材料真空蒸镀成膜一样，可以在成膜过程中精确控制成

膜速率和膜厚，而事实上对于有机电致发光器件，有机材料的形貌和厚度对器件的效率和寿命等性能都有很大影响。因此，掌握聚合物成膜过程的内在规律，使其更加可控以提高成膜均一性和器件发光性能，是目前在 PLED 应用中的关键因素之一。

发明内容

针对上述现有技术中存在的缺陷，本发明所要解决的技术问题是提供一种节省时间，节约成本的获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法。

为了解决上述技术问题，本发明所提供的一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，其特征在于，方法的步骤包括：1) 采用正交设计方法，以包括溶剂种类、溶液浓度、旋涂初始加速度、旋涂速率、旋涂时间等影响聚合物电致发光材料成膜的参数为正交因素；2) 取所述参数各不同的取值为各因素水平，连同所考察的薄膜形貌参数（如厚度），填入正交矩阵表；3) 根据正交理论中的直观分析法，分析计算所述参数对响应值（薄膜形貌参数）的影响程度，可以得到因素之间的重要性次序；4) 根据这个重要性次序设置成膜参数，对各成膜条件进行适当改变，能较快得到所需的聚合物材料薄膜。

进一步的，所述直观分析法对正交矩阵的计算主要包括三个步骤：①计算每个因素每个水平所对应的响应值总和；②计算每个因素每个水平每次实验的平均响应值；③计算极差 R 。 $R = \max\{1, 2, 3\} - \min\{1, 2, 3\}$ ，数字 1, 2, 3 代表某个因素在步骤②所得到的结果； R 代表了这个因素对响应值的影响。

进一步的，所述直观分析法对于混合型正交设计（即矩阵中几个因素的水平数不同），直接比较极差值 R 并不能正确地反映出影响因素的相对影响大小；对于这种情况，应乘以一个校正系数 d （附表 2）；校正后的极差： $R' = r^{1/2} \times R \times d$ ， r 是每个因素每个水平在矩阵中出现的次数，对于非混合型正交设计， r 和 d 都相同；此时， R' 代表这个因素对响应值的影响。

利用本发明提供的获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，由于采用正交设计方法，避免了实际操作中为了得到所需要的特定薄膜参数的薄膜而进行多次试验，造成对聚合物材料和基板的浪费。本发明提供的方法通过计算得到每个因素对薄膜形貌参数的影响，可以有针对性的对主要因素取值进行改动来大致确定形貌参数的范围，然后对次要因素进行改动来小范围调整形貌参数。极大的节省了时间，并且节约成本。

所述正交设计（Orthogonal Design）是筛选实验中的重要方法之一，其优点是可以通过较少的计算步骤可以考虑较多的影响因素，同时识别出其中的决定因素。在正交设计中，所有的因素和它们各自的水平（即某个量的不同取值）在正交矩阵中呈正交分布。对于几个相关因素，如果某个因素在不同水平对应的平均响应值的极差越大，那么该因素对响应值的影响也就越显著，因此它在响应过程中就越具有决定或支配的地位。这是正交设计理论中的直观分析法的思路。

附图说明

图 1 是本发明实施例中 MEH-PPV 的分子式的示意图；

图 2 是本发明实施例 2 中对不同因素的极差（ R ）之间的直观比较图。

具体实施方式

以下结合附图说明对本发明的实施例作进一步详细描述，但本实施例并不用于限制本发明，凡是采用本发明的相似结构及其相似变化，均应列入本发明的保护范围。

本发明提供一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法。利用统计学中的正交设计法，在所用的成膜手段中，选择影响薄膜形貌的几个主要因素，设计正交矩阵，进行成膜试验。根据正交理论中的直接分析法，对正交矩阵中的数据进行分析，可以得到各个因素对响应值（薄膜形貌参数）的影响程度。根据所得到的结论，

对各成膜条件进行适当改变, 可以实现对薄膜形貌的粗调和微调。这种方法避免了实际操作中为了得到所需要的一定薄膜参数的薄膜而进行多次试验, 造成对聚合物材料和基板的浪费。

本发明的一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法。应用正交理论, 考察影响成膜各因素(正交设计中的“因素”)取不同数值(正交设计中的“水平”)时对薄膜形貌参数(如厚度, 对应正交设计中的“响应值”)的不同影响程度。根据正交设计中的直观分析法, 对正交矩阵的计算主要包括三个步骤: (1) 计算每个因素每个水平所对应的响应值总和; (2) 计算每个因素每个水平每次实验的平均响应值; (3) 计算极差 R 。 $R = \max\{1, 2, 3\} - \min\{1, 2, 3\}$, 数字 1, 2, 3 代表某个因素在步骤(2)所得到的结果。 R 代表了这个因素对响应值的影响。对于混合型正交设计(即矩阵中几个因素的水平数不同), 直接比较极差值 R 并不能正确地反映出影响因素的相对大小。对于这种情况, 要乘以一个校正系数 d (附表 2)。校正后的极差: $R' = r^{1/2} \times R \times d$, r 是每个因素每个水平在矩阵中出现的次数(对于非混合型正交设计, r 和 d 都相同)。此时, R' 代表这个因素对响应值的影响。

本发明提供的一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法。该方法也适用于在主要因素的取值确定的情况下, 对剩余的因素继续进行正交设计试验, 得出它们的重要性次序, 进一步调整这些因素的取值, 从而快速有效的得到所需要的形貌。

本发明提供的一种快速得到聚合物电致发光材料成膜条件的方法。利用本发明所说的方法适用于溶液成膜的多种手段, 如旋涂法中选择主要因素为溶剂、溶液浓度、旋涂速率、旋涂时间等, 喷墨打印成膜中选择溶剂、溶液浓度、液滴大小、液滴速率为考虑因素等。对于不同体系, 选择不同的参数和正交设计, 可以得到在此方法中的参数关系, 最后根据这个关系确定具体的成膜条件。

下面通过具体实施例进一步说明本发明。MEH-PPV (图 1) 是一种被广泛研究的用于 PLED 发光的聚合物材料, 实施例中用其来进行旋涂法成膜。

实施例 1:

1) 首先以溶液浓度、旋涂速率、旋涂时间为考察因素,应用正交设计法设计了一种正交矩阵, $L_8(4 \times 2^2)$ (表 1),应用于用氯仿(CHCl_3)溶解的 MEH-PPV 溶液体系;

表 1:

样品	因素 A, 浓度 (mg/ml)	因素 B, 旋涂速 率 (rpm)	因素 C, 旋涂时 间 (s)	薄膜厚度 (Å)
C1	1.5	3000	30	200
C2	1.5	5000	50	200
C3	2.5	3000	30	779
C4	2.5	5000	50	370
C5	3.5	3000	50	855
C6	3.5	5000	30	657
C7	5.0	3000	50	1516
C8	5.0	5000	30	1233

2) 根据表 1, 对各个条件的 MEH-PPV 溶液进行旋涂。各个样品除表中各因素设置不同之外, 其余条件均相同。并利用椭偏仪测得薄膜的厚度;

3) 应用正交理论的直观分析法, 对表 1 进行分析计算, 由于正交矩阵 $L_8(4 \times 2^2)$ 是混合矩阵 (即矩阵中几个因素的水平数不同), 应用校正系数 d (表 2) 比较 R' 值, 计算得到的各值如表 3, 从而得到三个因素对薄膜厚度的重要性次序: 溶液浓度) 旋涂速率) 旋涂时间;

表 2:

水平数	2	3	4	5	6	7	8	9	10
转换系数 (d)	0.71	0.52	0.45	0.40	0.37	0.35	0.34	0.32	0.31

表 3:

	因素 A	因素 B	因素 C
整体响应值 *	400	3350	2869
	1149	2460	2941
	1512	—	—
	2749	—	—

平均响应值 [*]	200	837.5	717.3
	574.5	615	735.3
	756	—	—
	1374.5	—	—
极差 R	1174.5	222.5	18
校正极差 R'	747.5	316	25.6

4) 根据步骤 3) 得到的因素重要性次序, 可以得出本体系中, 在根据厚度确定旋涂条件时, 溶液浓度是厚度的最主要决定因素, 用于确定膜厚的主要范围, 而旋涂速率和旋涂时间可用来膜厚的微调。

实施例 2:

1) 以溶液浓度、旋涂速率、旋涂时间和溶剂为考察因素, 应用正交设计法设计正交矩阵 $L_8(2^4)$ (表 4), 应用于同时考虑两种溶剂(氯仿和四氢呋喃(THF))的 MEH-PPV 溶液体系;

表 4:

样品	因素 A, 浓度 (mg/ml)	因素 B, 旋涂速率 (rpm)	因素 C, 旋涂时间 (s)	因素 D, 溶剂	薄膜厚度 (Å)
C3	2.5	3000	30	CHCl ₃	779
T1	2.5	3000	30	THF	300
C4	2.5	5000	50	CHCl ₃	370
T2	2.5	5000	50	THF	225
C7	5.0	3000	50	CHCl ₃	1516
T3	5.0	3000	50	THF	2375
C8	5.0	5000	30	CHCl ₃	1233
T4	5.0	5000	30	THF	1900

2) 根据表 4, 对各个条件的 MEH-PPV 溶液进行旋涂和膜厚测试。各个样品除表中各因素设置不同之外, 其余条件均相同;

3) 应用直观分析法, 对表 4 进行计算, 结果如表 5, 图 2 是对不同因素的极差 (R) 之间的直观比较。从而得到四个影响因素的重要性次序: 溶液浓度 > 旋涂速率 > 溶剂 > 旋涂时间;

表 5:

	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
整体响应值 ^a	1674	4970	4212	3898
	7024	3728	4486	4800
平均响应值 ^b	837	2485	2106	1949
	3512	1864	2243	2400
极差 <i>R</i>	2675	621	137	451

4) 根据步骤 3) 得到的因素影响次序, 可以得出本体系中, 在根据厚度要求确定旋涂条件时, 溶液浓度和转速是膜厚的主要决定因素, 用于确定膜厚的主要范围, 而溶剂的选择和旋涂时间可用来膜厚的微调。

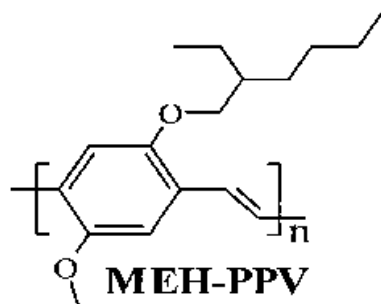


图 1

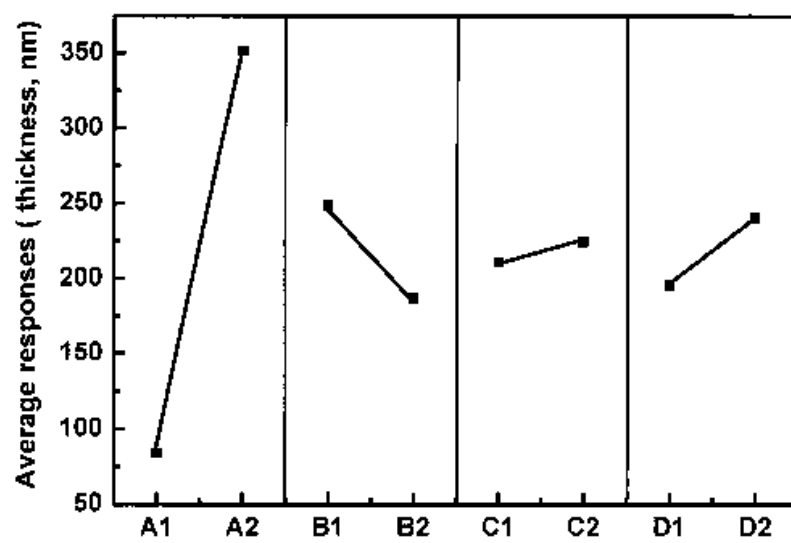


图 2

专利名称(译)	一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法		
公开(公告)号	CN101483223A	公开(公告)日	2009-07-15
申请号	CN200810032545.5	申请日	2008-01-11
[标]申请(专利权)人(译)	上海广电电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海广电电子股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海广电电子股份有限公司		
[标]发明人	刘畅 吴欢荣 汪敏 余峰		
发明人	刘畅 吴欢荣 汪敏 余峰		
IPC分类号	H01L51/56 C09K11/06 C08J5/18 B05D1/26 B05D3/12 B05D7/24		
代理人(译)	吴宝根		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种获得聚合物电致发光材料成膜条件的方法，涉及电致发光器件技术领域；所要解决的是较快确定所需成膜条件的技术问题；该方法的步骤包括：1)采用正交设计方法，以包括溶剂种类、溶液浓度、旋涂初始加速度、旋涂速率、旋涂时间影响聚合物电致发光材料成膜的参数为正交因素；2)取所述参数各不同取值为各因素水平，连同所考察的薄膜形貌参数，填入正交矩阵表；3)根据正交理论中的直观分析法，分析计算所述参数对响应值(薄膜形貌参数)的影响程度，能得到因素之间的重要性次序；4)根据这个重要性次序设置成膜参数，对各成膜条件进行适当改变，能较快得到所需的聚合物材料薄膜。本发明具有能较快确定所需成膜条件，节省时间，节约成本的特点。

