



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102504803 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201110300683. 9

(22) 申请日 2011. 09. 29

(73) 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街
5625 号

(72) 发明人 韩艳春 邢汝博 丁艳 丁自成

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C09D 11/10 (2006. 01)

B41M 5/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 02069119 A1, 2002. 09. 06, 说明书第 2 页,
说明书第 6 页实施例 1, 说明书附图第 1 页 FIG. 2.

US 2007173578 A1, 2007. 07. 26, 摘要, 说明书附图 FIGURE 2, 说明书第 5 页 Table 1, 说明书第 7 页 Table 2.

CN 1310930 A, 2001. 08. 29, 全文.

审查员 周劫聪

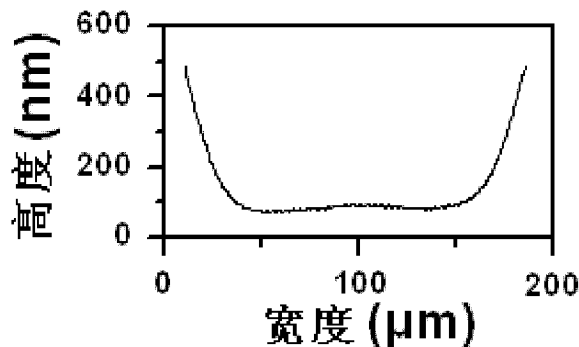
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法, 具体涉及有机发光材料溶液领域。解决现有技术有机发光薄膜的均匀性差、材料的利用率低的问题, 该有机发光材料溶液是由氯苯作为第一溶剂, 异丙基苯作为第二溶剂, 聚(9, 9-二正辛基芴)、聚(9, 9-二辛基芴-交替-[2. 1. 3] 苯并噻二唑)、聚(9, 9-二辛基芴-交替-4, 7-二(2'-噻吩基) 苯并噻二唑) 或聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1, 4-苯乙烯撑) 为溶质组成。该有机发光材料溶液改善喷墨打印沉积有机发光薄膜均匀性。



1. 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,其特征在于,按重量百分比该组合物由以下组分组成:

第一溶剂:57.0%-78.8%,

第二溶剂:20.5%-41.5%,

溶质:0.2%-2.5%;

其中,第一溶剂为氯苯;

第二溶剂为异丙基苯;

溶质为聚(9,9-二正辛基芴)、聚(9,9-二辛基芴-交替-[2,1,3]苯并噻二唑)、聚(9,9-二辛基芴-交替-4,7-二(2'-噻吩基)苯并噻二唑)或聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙烯撑)。

2. 如权利要求1所述的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,其特征在于,所述溶质为聚(9,9-二辛基芴-交替-[2,1,3]苯并噻二唑)。

3. 如权利要求1所述的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,其特征在于,所述第一溶剂的含量为58.0%-77.0%。

4. 如权利要求1所述的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,其特征在于,所述第二溶剂的含量为21.0%-41.2%。

5. 基于权利要求1所述的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液的制备方法,其特征在于,其步骤如下:按配方,先称取溶质置于容器中,再称取第一溶剂氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取第二溶剂异丙基苯放入上述混合溶液中搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

6. 如权利要求5所述所述的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液的制备方法,其特征在于,所述将第二溶剂异丙基苯放入上述混合溶液中,在室温至60℃的温度条件下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料溶液领域，具体涉及一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机发光显示由于其高亮度、宽视角及柔性轻型等特点而被广泛关注和深入研究。为实现彩色有机发光显示，必须对红、绿、蓝三色有机发光薄膜进行图案化，加工成发光像素阵列。喷墨打印可充分利用有机发光材料可溶液加工的特点，简单高效的实现大面积基底上的薄膜图案化，且过程易于自动化控制，从而可以有效降低加工成本并保护材料性能，因此被认为是最有潜力在有机发光显示加工中应用的图案化技术。

[0003] 在喷墨打印沉积液滴的干燥成膜过程中，由于溶剂蒸汽主要由液滴边缘区域挥发，而溶液体积变化主要发生在液滴中心区域，因此会造成液滴内部形成由中心向边缘的溶液流动。这种流动会带动溶质向液滴边缘迁移，并最终在边缘沉积，而形成边缘厚中心薄的沉积形貌，称为“咖啡环效应”。喷墨打印沉积有机发光材料得到的有机发光薄膜同样存在咖啡环效应，并造成薄膜厚度不均匀，严重影响由其加工得到的发光器件的性能。降低喷墨打印沉积薄膜的咖啡环效应，改善喷墨打印沉积薄膜的均匀性，不仅可提高有机发光材料的利用效率，降低器件加工成本，更重要的是增加喷墨打印图案化有机发光平板显示中像素的有效发光面积比例，从而提高器件的电学性能，并延长其使用寿命。开发具有稳定的喷墨打印性能，并能够在喷墨打印沉积中改善有机发光薄膜均匀性的有机发光材料溶液，是实现喷墨打印加工彩色有机发光显示器件的关键之一。2004 年 Langmuir 杂志第 20 卷 7789 页报道了 Schubert U. S. 等采用可形成对流的溶剂体系在氟化的玻璃基底上喷墨打印聚苯乙烯薄膜并改善其均匀性的研究工作。该方法只进行了可去润湿的氟化基底表面的非光电功能性聚合物的喷墨打印成膜，且得到与咖啡环效应相反的中间厚边缘薄的薄膜形貌，以上因素决定了其不能适用于有机光电薄膜的喷墨打印加工中。2007 年 Journal of Materials Chemistry 杂志第 17 卷 667 页报道了 Schubert U. S. 等利用溶液凝胶化的高粘度抑制溶液边缘流动，改善喷墨打印沉积的二氧化钛薄膜均匀性的方法。该方法只适用于可在加热条件下凝胶化的溶液体系，因此限制了使用材料的范围。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术有机发光薄膜的均匀性差、材料的利用率低的问题，本发明提供一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法。

[0005] 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液，按重量百分比该组合物由以下组分组成：

[0006] 第一溶剂：57.0% -78.8%，

[0007] 第二溶剂：20.5% -41.5%，

[0008] 溶质 :0.2% -2.5% ;

[0009] 其中,第一溶剂为氯苯 ;

[0010] 第二溶剂为异丙基苯 ;

[0011] 溶质为聚(9,9-二正辛基芴)(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl);PF0)、聚(9,9-二辛基芴-交替-[2.1.3]苯并噻二唑)(Poly[(9,9-dioctyl-fluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)];F8BT)、聚(9,9-二辛基芴-交替-4,7-二(2'-噻吩基)苯并噻二唑)(Poly[9,9-dioctyl-fluorene-co-4,7-di(2'-thienyl)-benzothiadiazole];F8TBT)或聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙烯撑)(Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene);MEH-PPV)。

[0012] 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液的制备方法,其步骤如下:

[0013] 按配方,先称取溶质置于容器中,再称取第一溶剂氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取第二溶剂异丙基苯放入上述混合溶液中搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0014] 发明原理:本发明首先选择对有机发光材料具有良好溶解性的溶剂作为第一溶剂,第一溶剂作为溶液的主体,具有较高的沸点以保证溶液喷射过程的稳定性,第一溶剂同时对有机发光材料具有良好的溶解性以保证有机发光材料分子在溶液中的分子分散和分散稳定性;然后选择一种第二溶剂,该溶剂与第一溶剂相比具有更高的沸点和更低的表面张力,在喷墨打印到基底后的干燥过程中,可形成溶液表面由边缘向中心表面张力增加的效果,并驱动形成由边缘向中心的表面溶液流动,结合溶液内部由中心向边缘的流动,因此在溶液中产生环形对流,环形对流可对溶液产生搅拌作用,提高溶质分布均匀性,降低边缘沉积强度,达到改善喷墨打印沉积有机发光薄膜均匀性的目的。

[0015] 有益效果:

[0016] 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,能在喷墨打印溶液的干燥过程中利用内部对流改善溶质分布均匀性,可抑制咖啡环效应并增加沉积的有机发光薄膜的平均厚度和厚度的均匀性,并且降低薄膜边缘厚度梯度变化的有机发光薄膜宽度,增加有机发光薄膜制备有机电致发光器件的有效发光面积比例并改善发光均匀性,延长器件的使用寿命;有机发光薄膜平均厚度的增加提高了有机发光材料的利用效率,可降低生产中材料的使用量和生产成本;氯苯和异丙苯作为溶剂沸点较低,使其更容易从薄膜中除去,降低加工过程能耗和时间,并特别适用于有结晶倾向的有机发光材料的无定形薄膜的加工,利于提高有机电致发光器件性能。

附图说明

[0017] 图1是对比例1中的PF0溶液喷墨打印沉积的条带状PF0薄膜的横截面高度图;

[0018] 图2是对比例2中的PF0溶液喷墨打印沉积的条带状PF0薄膜的横截面高度图;

[0019] 图3是实施例2中的PF0溶液喷墨打印沉积的条带状PF0薄膜的横截面高度图;

[0020] 图4是实施例3中的F8BT溶液喷墨打印沉积的条带状F8BT薄膜的横截面高度图;

[0021] 图5是实施例6中的PF0溶液喷墨打印沉积的条带状PF0薄膜的横截面高度图。

具体实施方式

[0022] 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,按重量百分比该组合物由以下组分组成:

[0023] 第一溶剂:57.0% -78.8%,优选为 58.0% -77.0% ;

[0024] 第二溶剂:20.5% -41.5%,优选为 21.0% -41.2% ;

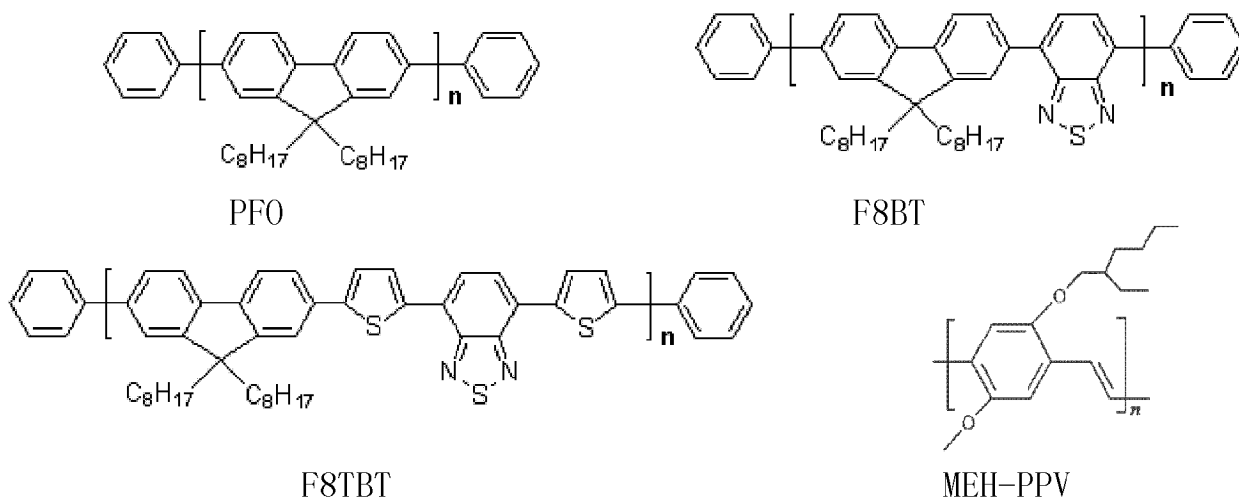
[0025] 溶质:0.2% -2.5% ;优选为 0.8% -1.5% ;

[0026] 其中,第一溶剂为氯苯;

[0027] 第二溶剂为异丙基苯;

[0028] 溶质为聚(9,9-二正辛基芴)(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl);PF0)、聚(9,9-二辛基芴-交替-[2.1.3]苯并噻二唑)(Poly[(9,9-dioctyl-fluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)];F8BT)、聚(9,9-二辛基芴-交替-4,7-二(2'-噻吩基)苯并噻二唑)(Poly[9,9-dioctyl-fluorene-co-4,7-di(2'-thienyl)-benzothiadiazole];F8TBT)或聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙烯撑)(Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene);MEH-PPV),所述溶质的结构式如下:

[0029]



[0030] 所述 PF0(自行合成)的数均分子量为 4.5-10.2 万,分子量分布在 1.92-2.18 范围内;F8BT(自行合成)的数均分子量为 5.2-12.4 万,分子量分布在 1.90-2.09 范围内;F8TBT(自行合成)的数均分子量为 4.0-10.1 万,分子量分布在 1.90-2.91 范围内;MEH-PPV(购自 Aldrich 公司)的数均分子量为 4-10 万,分子量分布在 5-6 范围内。

[0031] 一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液的制备方法,其步骤如下:

[0032] 按配方,先称取溶质置于容器中,再称取第一溶剂氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取第二溶剂异丙基苯放入上述混合溶液中,在室温至 60℃ 的温度条件下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0033] 对比例 1

[0034] 首先称取 0.8 克数均分子量 8.8 万、分子量分布 2.07 的 PF0 放入容器中,再称取 99.2 克的氯苯加入容器中,在室温下搅拌,至有机发光材料 PF0 完全溶解形成透明溶液。

[0035] 图 1 是对比例 1 中的 PF0 溶液喷墨打印沉积的条带状 PF0 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中薄膜横截面高度呈凹陷状,边缘和中心最大高度差达到 200 纳米且呈现逐渐变化的趋势。

[0036] 对比例 2

[0037] 首先称取 0.8 克数均分子量 8.8 万、分子量分布 2.07 的 PF0 放入容器中,再称取 99.2 克的异丙基苯加入容器中,在室温下搅拌,至有机发光材料 PF0 完全溶解形成透明溶液。

[0038] 图 2 是对比例 2 中的 PF0 溶液喷墨打印沉积的条带状 PF0 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中薄膜横截面高度呈凹陷状,边缘和中心最大高度差接近 200 纳米且呈现逐渐变化的趋势。

[0039] 实施例 1

[0040] 首先称取 0.2 克数均分子量 8.5 万、分子量分布 5 的 MEH-PPV 放入容器中,再称取 78.8 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 21.0 克的异丙基苯,放入上述混合溶液中,在室温下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。本实施例制备出的有机发光材料溶液可以明显的改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0041] 实施例 2

[0042] 首先称取 2.5 克数均分子量 4.5 万、分子量分布 1.92 的 PF0 放入容器中,再称取 77.0 克的氯苯,形成混合溶液,然后再称取 20.5 克的异丙基苯,放入上述混合溶液中,在 60℃ 的温度下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0043] 图 3 是实施例 2 中的 PF0 溶液喷墨打印沉积的条带状 PF0 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,薄膜中心区域高度均匀,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0044] 实施例 3

[0045] 首先称取 1.0 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 放入容器中,再称取 58.3 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 40.7 克的异丙基苯,放入上述混合溶液中,在室温下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0046] 图 4 是实施例 3 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积的条带状 F8BT 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,薄膜中心区域高度均匀,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0047] 实施例 4

[0048] 首先称取 1.5 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 放入容器中,再称取 57.0 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 41.5 克的异丙基苯,放入上述混合溶液中,在 50℃ 的温度下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。本实施例制备出的有机发光材料溶液可以明显的改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0049] 实施例 5

[0050] 首先称取 0.8 克数均分子量 9.0 万、分子量分布 2.71 的 F8TBT 放入容器中,再称取 58.0 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 41.2 克的异丙基苯,放入上述混

合溶液中,在 40℃的温度下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。本实施例制备出的有机发光材料溶液可以明显的改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0051] 实施例 6

[0052] 首先称取 0.8 克数均分子量 8.8 万、分子量分布 2.07 的 PFO 放入容器中,再称取 70.9 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 28.3 克的异丙基苯,放入上述混合溶液中,在室温下搅拌,完全溶解后,得到一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0053] 图 5 是实施例 6 中的 PFO 溶液喷墨打印沉积的条带状 PFO 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,薄膜中心区域高度均匀,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0054] 从以上实施例和对比例可以看出,本发明的一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液,可以明显的改善喷墨打印薄膜的均匀性。

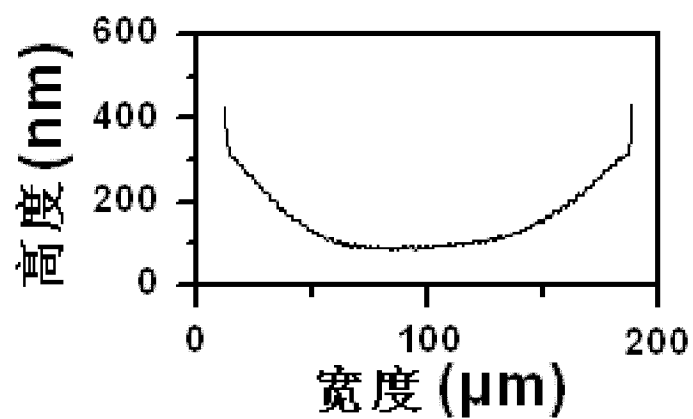


图 1

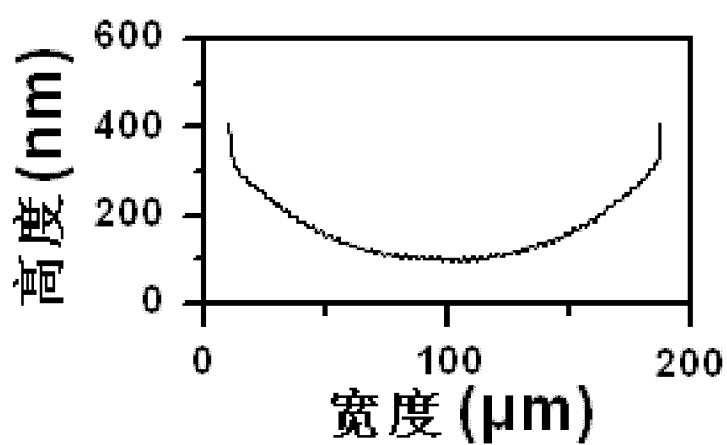


图 2

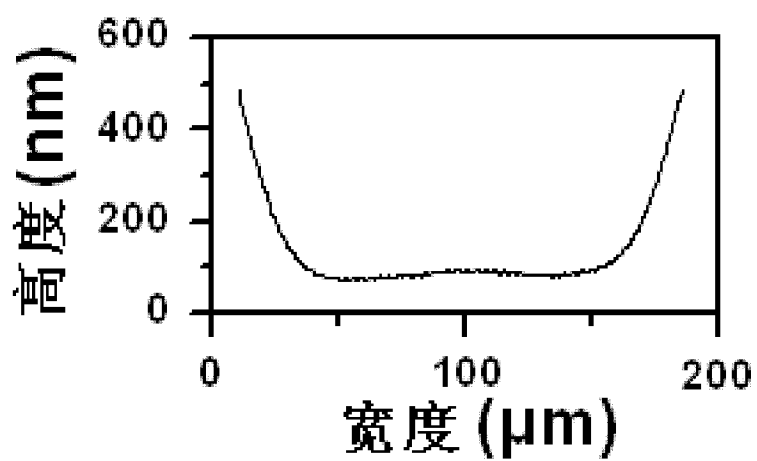


图 3

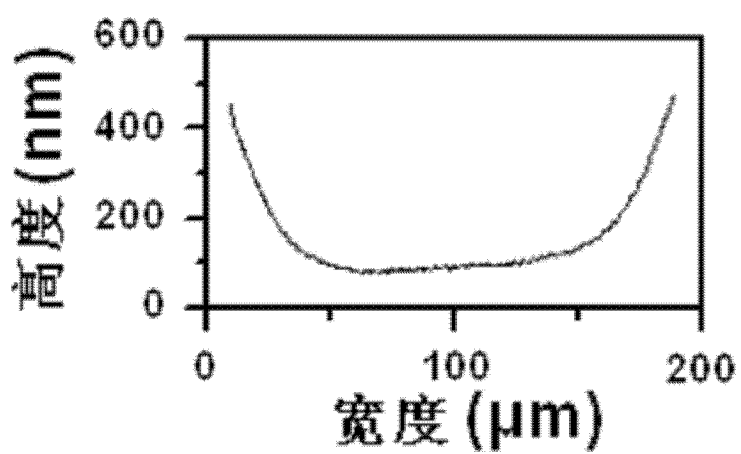


图 4

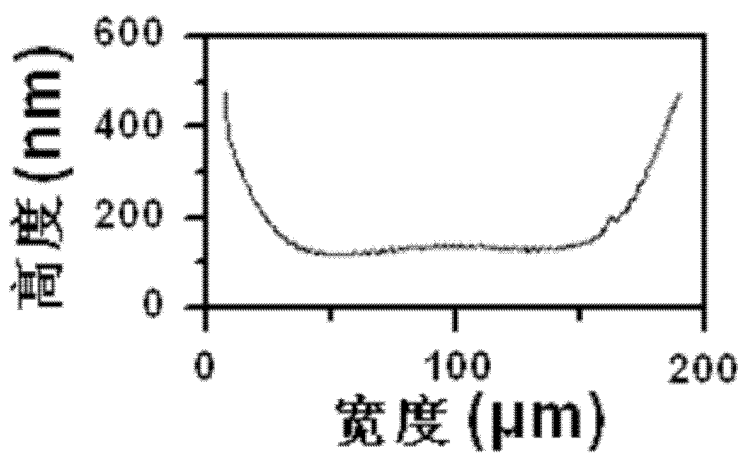


图 5

专利名称(译)	一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法		
公开(公告)号	CN102504803B	公开(公告)日	2013-11-27
申请号	CN201110300683.9	申请日	2011-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	韩艳春 邢汝博 丁艳 丁自成		
发明人	韩艳春 邢汝博 丁艳 丁自成		
IPC分类号	C09K11/06 C09D11/10 B41M5/50 C09D11/38 C09D11/50		
其他公开文献	CN102504803A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种利用对流改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液及其制备方法，具体涉及有机发光材料溶液领域。解决现有技术有机发光薄膜的均匀性差、材料的利用率低的问题，该有机发光材料溶液是由氯苯作为第一溶剂，异丙基苯作为第二溶剂，聚(9，9-二正辛基芴)、聚(9，9-二辛基芴-交替-[2.1.3]苯并噻二唑)、聚(9，9-二辛基芴-交替-4，7-二(2'-噻吩基)苯并噻二唑)或聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1，4-苯乙烯撑)为溶质组成。该有机发光材料溶液改善喷墨打印沉积有机发光薄膜均匀性。

