

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504804 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201110300701. 3

(22) 申请日 2011. 09. 29

(71) 申请人 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)

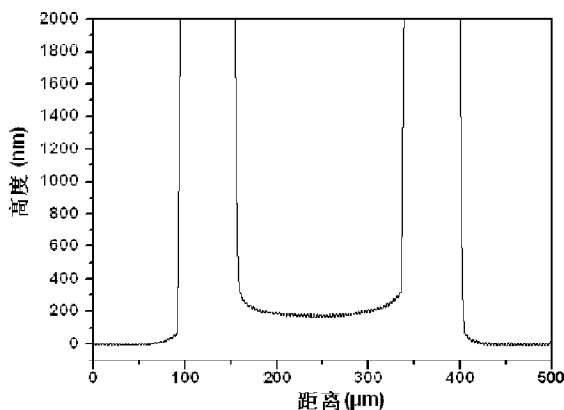
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种利用抑制边缘流动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抑制边缘流动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, 涉及有机发光材料溶液领域。解决现有技术中有机发光薄膜的均匀性差的问题, 该有机发光材料溶液是由甲苯、二甲苯、氯苯或异丙基苯为第一溶剂, 二氯苯、对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯或氯萘为第二溶剂, 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增加喷墨打印薄膜的平均厚度, 明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。



1. 一种利用抑制边缘流动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:38.8% -91.9%,

第二溶剂:7.7% -60.1%,

溶质:0.2% -2.5%;

其中,第一溶剂为甲苯、二甲苯、氯苯或异丙基苯;

第二溶剂为二氯苯、对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯或氯萘;

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所述的一种利用抑制边缘流动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,所述第一溶剂为氯苯或异丙基苯。

3. 如权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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,所述第二溶剂为二氯苯、四氢萘或环己基苯。

4. 如权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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)。

5. 如权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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66.7% -89.8%。

6. 如权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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19.7% -58.7%。

7. 如权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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,所述溶质的含量为0.5% -1.5%。

8. 基于权利要求1所述的一种利用抑制边缘流动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,步骤如下:按配方,先称取溶质置于容器中,再称取第一溶剂加入容器中,形成混合溶液,然后再称取第二溶剂放入上述混合溶液中搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

9. 如权利要求8所述的一种利用抑制边缘流动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,所述将第二溶剂放入上述混合溶液中,在室温至80℃的温度条件下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

一种利用抑制边缘流动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,具体涉及一种利用抑制边缘流动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,称之为边缘流动。这种边缘流动会带动溶质向溶液边缘迁移,并最终在边缘沉积,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,严重影响加工得到的有机电致发光器件的性能。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和发光均匀性,从而提高器件的电学性能,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、材料的使用范围受到限制的问题,本发明提供一种利用抑制边缘流动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] 一种利用抑制边缘流动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 :38.8% -91.9%，

[0007] 第二溶剂 :7.7% -60.1%，

[0008] 溶质 :0.2% -2.5% ；

[0009] 其中，第一溶剂为甲苯、二甲苯、氯苯或异丙基苯 ；

[0010] 第二溶剂为二氯苯、对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯或氯萘 ；

[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] 一种利用抑制边缘流动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，再称取第一溶剂加入容器中，形成混合溶液，然后再称取第二溶剂放入上述混合溶液中搅拌，完全溶解后，得到一种利用抑制边缘流动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，具有较高的沸点从而保证溶液喷射过程的稳定性，并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，第二溶剂与第一溶剂相比具有更高的沸点和粘度，在喷墨打印到基底上的干燥过程中，由于第二溶剂的高沸点和低挥发性，降低了溶液边缘流动的驱动力，结合第二溶剂的高粘度形成的高流动阻力，使溶液边缘流动强度有效降低，溶质的边缘沉积得到抑制，由此改善喷墨打印沉积薄膜的不均匀，第二溶剂的高沸点同时导致溶液的干燥时间延长，使增加溶质在溶液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在溶液中的区域分布不均匀性，改善喷墨打印沉积薄膜均匀性。

[0015] 有益效果

[0016] 一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液可以直接喷墨打印，具有稳定和可重复的溶液喷射过程，保证了打印过程的稳定性；喷墨打印沉积得到的有机发光薄膜边缘沉积强度降低，薄膜平均厚度增加且厚度均匀性改善；这增加了有机发光薄膜的有效发光面积比例，改善了有机发光器件的发光均匀性和器件寿命，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。

附图说明

[0017] 图1是对比例中的F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横截面高度图；

[0018] 图2是实施例1中的F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横截面高度图；

[0019] 图3是实施例2中的的F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横

截面高度图；

[0020] 图 4 是实施例 5 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图；

[0021] 图 5 是实施例 7 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图；

[0022] 图 6 是实施例 8 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图；

[0023] 图 7 是实施例 9 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图。

具体实施方式

[0024] 一种利用抑制边缘流动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：

[0025] 第一溶剂：38.8% -91.9%，优选为 66.7% -89.8%；

[0026] 第二溶剂：7.7% -60.1%，优选为 19.7% -58.7%；

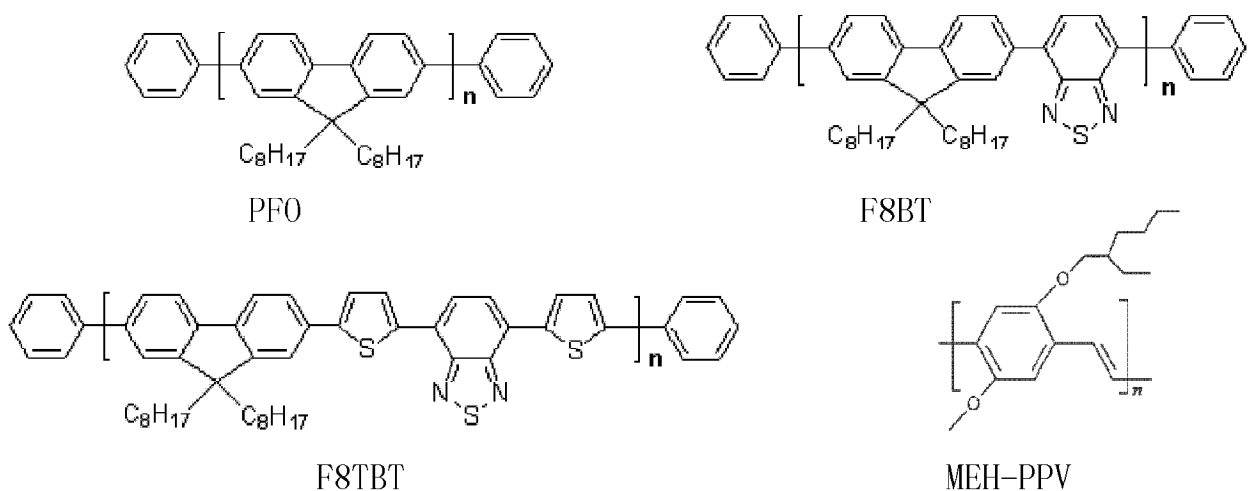
[0027] 溶质：0.2% -2.5%，优选为 0.5% -1.5%；

[0028] 其中，第一溶剂为甲苯、二甲苯、氯苯或异丙基苯；优选为甲苯或二甲苯；

[0029] 第二溶剂为二氯苯、对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯或氯萘；优选为二氯苯或对二异丙基苯；

[0030] 溶质为聚(9,9-二正辛基芴)(Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl);PFO)、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：

[0031]



[0032] 所述 PFO(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。

[0033] 一种利用抑制边缘流动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:

[0034] 按配方,先称取溶质置于容器中,再称取第一溶剂加入容器中,形成混合溶液,然后再称取第二溶剂放入上述混合溶液中,在室温至80°C的温度条件下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0035] 对比例1

[0036] 称取0.8克数均分子量10.4万、分子量分布1.94的F8BT置于容器中,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F8BT完全溶解形成透明溶液。

[0037] 图1是对比例中F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的F8BT薄膜的横截面高度呈现边缘高中间低的凹陷状,薄膜最大厚度和最小厚度差达到200nm。

[0038] 实施例1

[0039] 按配方,称取0.2克数均分子量10.4万、分子量分布1.94的F8BT置于容器中,再称取91.9克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取7.9克的对二异丙基苯,放入上述混合溶液中,在室温下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0040] 图2是实施例1中的F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的F8BT薄膜的横截面高度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0041] 实施例2

[0042] 按配方,称取2.5克数均分子量10.4万、分子量分布1.94的F8BT置于容器中,再称取38.8克的二甲苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取58.7克的二氯苯,放入上述混合溶液中,在40°C下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动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F8BT溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的F8BT薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的F8BT薄膜的横截面高度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0044] 实施例3

[0045] 按配方,称取0.2克数均分子量5.6万、分子量分布1.99的PFO置于容器中,再称取39.7克的二甲苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取60.1克的二氯苯,放入上述混合溶液中,在60°C下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动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。

[0046] 实施例4

[0047] 按配方,称取2.5克数均分子量8.5万、分子量分布5的MEH-PPV置于容器中,再称取89.8克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取7.7克的对二异丙基苯,放入上述混合溶液中,在60°C下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜

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。

[0048] 实施例 5

[0049] 按配方,称取 0.5 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 置于容器中,再称取 79.8 克的甲苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 19.7 克的戊苯,放入上述混合溶液中,在室温下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0050] 图 4 是实施例 5 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的 F8BT 薄膜的横截面高度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0051] 实施例 6

[0052] 按配方,称取 0.5 克数均分子量 9.0 万、分子量分布 2.71 的 F8TBT 置于容器中,再称取 81.6 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 17.9 克的四氢萘,放入上述混合溶液中,在 50°C 下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动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。

[0053] 实施例 7

[0054] 按配方,称取 1.0 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 置于容器中,再称取 66.7 克的异丙基苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 32.3 克的四氢萘,放入上述混合溶液中,在 50°C 下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0055] 图 5 以实施例 7 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的 F8BT 薄膜的横截面高度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0056] 实施例 8

[0057] 按配方,称取 1.5 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 置于容器中,再称取 72.0 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 26.5 克的环己基苯,放入上述混合溶液中,在 70°C 下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0058] 图 6 以实施例 8 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的 F8BT 薄膜的横截面高度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性

[0059] 实施例 9

[0060] 按配方,称取 0.8 克数均分子量 10.4 万、分子量分布 1.94 的 F8BT 置于容器中,再称取 78.1 克的氯苯加入容器中,形成混合溶液,然后再称取 21.1 克的氯萘,放入上述混合溶液中,在 80°C 下搅拌,完全溶解后,得到一种利用抑制边缘流动改善喷墨打印薄膜均匀性的有机发光材料溶液。

[0061] 图 7 以实施例 9 中的 F8BT 溶液喷墨打印沉积到限制性沟道内的 F8BT 薄膜的横截面高度图,从图中可以看出,图中位于两个高起的限制性图案中间的 F8BT 薄膜的横截面高

度均一,明显改善喷墨打印薄膜的均匀性。

[0062] 从对比例和以上实施例可以看出,本发明制备出的有机发光材料溶液,薄膜的横截面高度均一,可以明显的改善溶液沉积薄膜的均匀性。

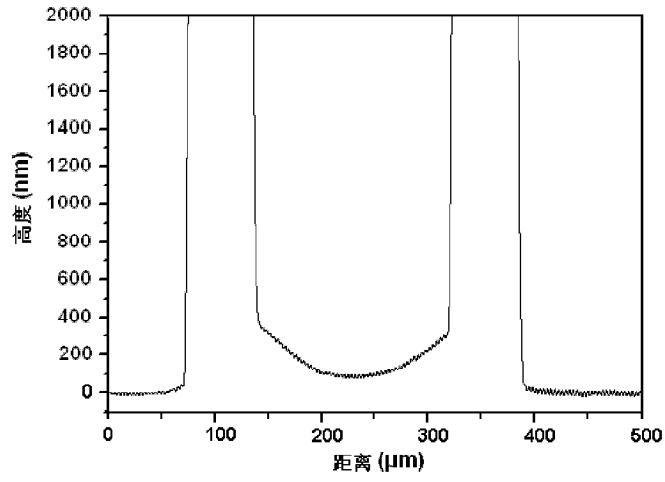


图 1

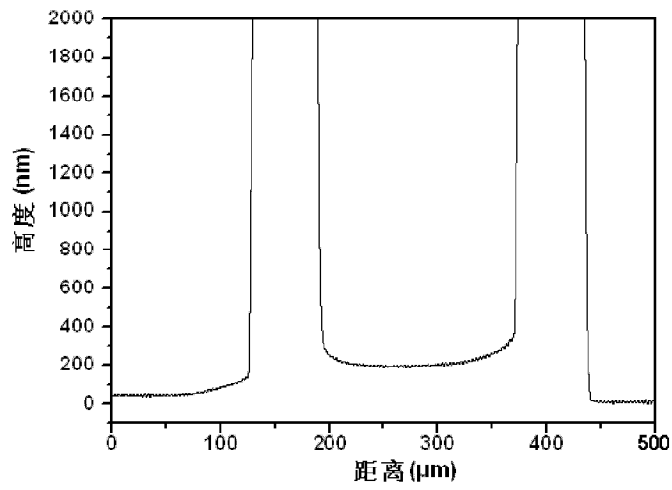


图 2

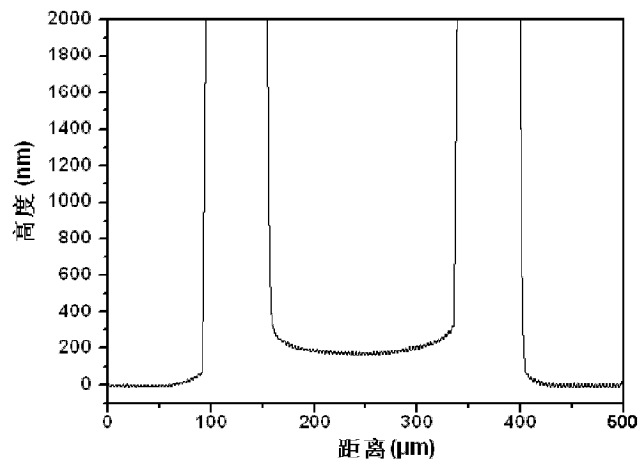


图 3

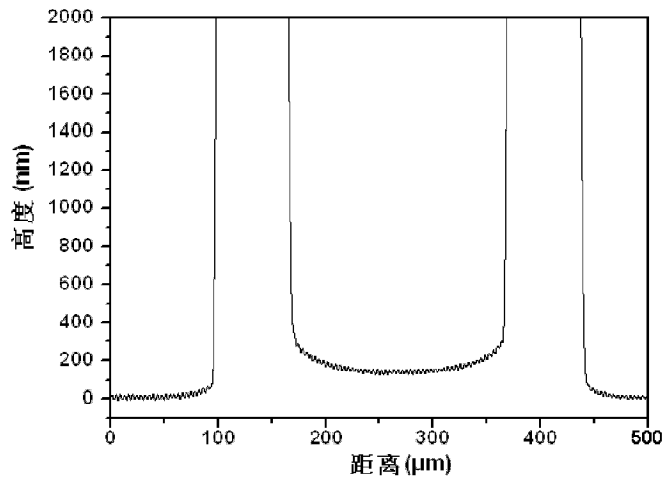


图 4

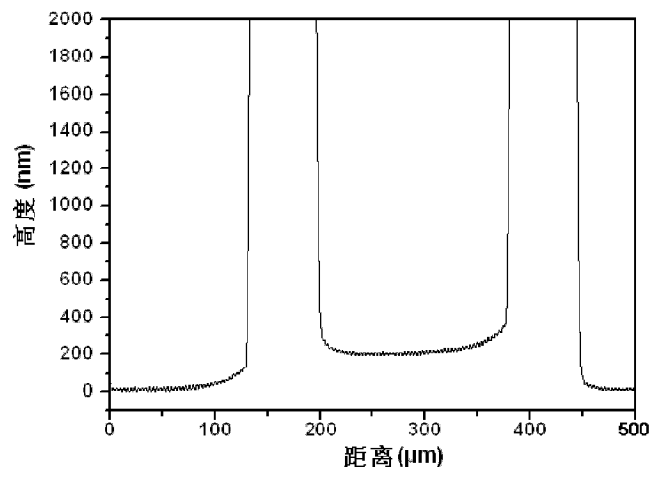


图 5

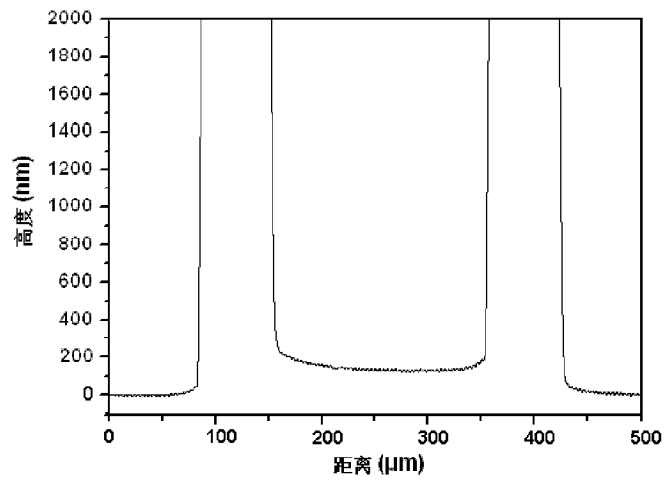


图 6

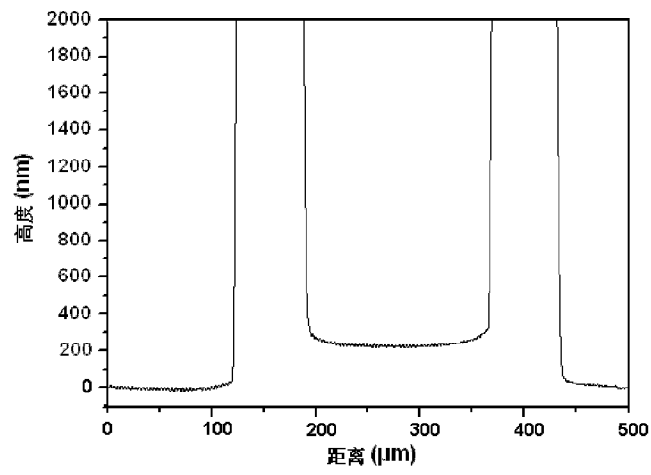


图 7