

文章编号:1007-2780(2009)03-0311-11

基于喷墨打印技术的聚合物电致发光显示

彭俊彪, 刘南柳, 王 坚

(华南理工大学 高分子光电材料与器件研究所;特种功能材料教育部重点实验室,
广东 广州 510640, E-mail:psjbpeng@scut.edu.cn)

摘 要: 喷墨打印聚合物电致发光显示(PLED)技术具有操作简单、成本低廉、易于产业化的特点。文章介绍和分析了喷墨打印聚合物 PLED 技术的现状、产业化所面临的问题及其可能的解决途径,探讨了喷墨打印 PLED 的未来发展趋势。

关 键 词: 喷墨打印;PLED;成膜工艺;发展趋势

中图分类号: TN383⁺.1;TN 304.5 **文献标识码:** A

1 引 言

有机电致发光显示(OLED)具有器件轻薄、能耗低、视角宽、响应速度快和图像质量好等特点,被公认为可取代液晶显示器的下一代主流平板显示器,其产品化进程也得到快速发展。有机电致发光显示(OLED)可分为小分子发光显示(SM-OLED)和聚合物发光显示(PLED)两种形式。小分子发光显示器件起步较早^[1],无源的 SM-OLED 早在 1997 年就由日本先锋公司率先实现了产业化。SM-OLED 一般采用真空热蒸发技术成膜,需要比较昂贵的真空设备,生产成本相对较高;而 PLED 一般采用溶液加工方式制备薄膜,如旋涂、印刷、打印等技术,使用造价较低的印刷型设备,具有低成本的优势。随着高性能聚合物材料的不断研发和薄膜制备技术的进一步完善,PLED 的产业化有望得到更快的发展。

高质量聚合物薄膜的制备是 PLED 器件制作的关键。旋涂法无疑是最简便快捷的,而且成膜质量较好。但是这种方法一般只适于制作简单的单层器件,对于多层结构器件,聚合物溶液中的溶剂往往会溶解损坏前一层薄膜^[2]。旋涂法虽然也可用于制作大尺寸显示屏,但材料浪费严重,导致生产成本较高。此外,这种通过将溶液滴在衬底上,利用离心力原理直接涂覆的方法需要借助

其它技术才能实现彩色显示。

PLED 的彩色显示主要有光刻、凹版印刷和喷墨打印等 3 种实现方法。光刻方法是对聚合物薄膜进行刻蚀以实现图案化的方法,即在发光聚合物中掺入可在 UV 光照射下产生交联的添加剂,在掩膜的帮助下使聚合物薄膜的相应部位曝光,未曝光的薄膜部分被溶剂溶解洗去,留下的部分形成发光像素图形,曝光时间及添加剂的浓度均会对器件的性能产生很大影响。因此,优化各种工艺参数是实现高性能发光器件的关键^[3]。光刻方法需要分别对红绿蓝 3 种发光材料进行 3 次刻蚀才能实现彩色图案,工艺流程比较复杂。

凹版印刷术是用图案化的浮雕固定在滚筒上,粘上聚合物功能材料转印在衬底上形成三基色发光像素的方法,雕版的精度决定器件的分辨率。2006 年的 SID 会议上展出了用这种技术制作的分辨率为 210 ppi 的原型产品^[4]。凹版印刷在操作上具有非常好的可连续性,使该技术有望成为产业化技术,并且适用于制备柔性器件^[5]。这种技术需要控制溶液在干燥过程中形成的有可能与相邻像素相连的不均匀突起,其关键是要适当调整溶液的粘度,控制溶液在衬底上的铺展性及溶剂的挥发性,才能得到均匀的聚合物膜层。膜层的厚度也依赖于印在衬底上的溶液量及溶质的含量等因素。在技术实施过程中,每次都需要

收稿日期:2009-03-05;修订日期:2009-03-27

基金项目:国家“973”项目(No. 2009CB623604);国家自然科学基金(No. 50573024, 50433030);国家“863”项目(No. 2008AA03A311)资助

对浮雕进行彻底的清洗以避免浮雕与溶液及衬底间的交叉污染,从而降低器件的发光性能。

喷墨打印技术是通过微米级的打印喷头将空穴传输材料,如 PEDOT/PSS(掺杂聚苯胺),以及红、绿、蓝三色发光材料的溶液分别喷涂在预先已经图案化了的 ITO 衬底上的子像素坑中,形成红绿蓝三基色发光像素单元。膜层的厚度由打印在像素内的溶质数量决定,通过调整溶剂的挥发性可得到厚度均匀的膜层。这种非接触式打印方式避免了对功能溶液的接触性污染。由于这种方法能极大地节省昂贵的发光材料,而且通过使用有多个喷射口的喷头打印(128 或 256 个喷射口)可以大幅缩短制膜时间,因此,喷墨打印彩色图案化技术在 PLED 制造领域已被确认为向产业化发展的主流技术,设备、原材料和器件制造工艺等在近几年都取得了很大的进展。喷墨打印技术不仅在 PLED 制造领域有所应用,现在也是 LCD 彩色滤光膜的新一代制造技术,与现有技术相比,在节约原料、降低成本方面优势显著。

喷墨打印技术需要准确的定位系统才能提高像素分辨率,对设备的精度要求较高。另外,如何配制可打印的高效率发光材料溶液,实现厚度均匀的聚合物膜层是这种技术的关键^[6]。本文介绍和分析了喷墨打印技术制作 PLED 显示器件的现状及其产业化所面临的问题,初步探讨了其未来的发展趋势和应用前景。

2 喷墨打印制备 PLED 技术的现状

喷墨打印技术发明于 19 世纪。历史上曾出现了连续模式、间歇模式以及 DOD(drop-on-demand)模式 3 种类别。随着时代的发展,技术的进步,前两者逐渐被淘汰,而 Hansell 在 1946 年发明的 DOD 模式则沿用至今,当时使用声波驱动产生液滴。Zoltan 的发明将压电技术应用到喷墨打印技术中,推动了喷墨打印技术的进一步发展。1998 年, Yang 等人在 SID 会议上展出了使用喷墨打印技术制备的 PLED 器件,同年 11 月他们又使用喷墨打印技术成功制备出双色 PLED 器件^[7],开始了将喷墨打印技术应用于制备 PLED 器件的探索与实践。图 1 所示为喷墨打印的全彩色 PLED 结构示意图。

2.1 PLED 喷墨打印设备

现在研发 PLED 喷墨打印设备的公司主要

有日本真空公司(ULVAC)的子公司 Litrex 公司、荷兰的 Philips 公司、美国的 MicroFab 公司和 Spectra 公司。PLED 喷墨打印设备已发展到第 7 代并开始研发第 8 代,可以制备边长 2 m 以上的大尺寸聚合物显示屏。而溶液喷射口间距及喷射容量可独立调控的多喷射口打印头的研制基本上达到了高分辨率和高产率的要求。Litrex 公司在 2005 年研发出的第 7 代打印设备(Gen 7)^[8]可用于制作 2.5 m 见方的大尺寸显示屏,液滴的定位精度高达 15 μm 。第 7 代具有高精度的液滴状态检测装置,能在很短的时间内检测出打印头中 128 个喷射口液滴形成的状况,其特有的 DPN(Driver per Nozzle)模式及智能模块能根据液滴状况的检测信息及时调整液滴的大小及其下落速度,从而很好地控制薄膜的厚度,可以调节的喷射口相对位置使第 7 代能制备高达 200 ppi 的 PLED 显示屏。

2003 年, Philips 公司在荷兰组建了世界上第一条 PLED 生产线。这条生产线能制备衬底尺寸为 350 mm $\times$ 350 mm(Gen 2)的显示器件,自组装的打印机上装有 4 个独立的打印头分别用来打印 PEDOT/PSS 及红绿蓝 3 种发光材料(图 2),每个打印头配置 256 个溶液喷射口,各喷射口喷出的溶液量可控制在 10~20 pL。一般来说,各喷射口喷出的液滴容量均衡性及喷射口喷出液滴运动轨迹与垂直方向的偏差度是衡量打印针头质量的关键因素。前者决定像素内薄膜的厚度及均匀性,后者则关系到液滴的定位准确性^[9]。在制备显示屏过程中,他们采用新的打印方法(图 3),即沿着子像素短径方向打印(与平常打印方向垂直),使用多个喷射口同时向单个子像素单元喷射,而在像素沿等不需要打印溶液的区域上方的喷射口则不工作,这样可以保证像素内薄膜厚度的均匀^[10]。利用这台打印机可制作 69 cm(24 in)的 PLED 显示屏,如果增大位移平台的尺寸,也可以制作更大尺寸的显示屏。

Litrex 公司设计的打印头配有特定的软件,可以检测到液滴定位误差,并将误差信息分解成打印平台位移误差、打印头校准误差、打印头内部误差、衬底对位误差及液滴喷射同步误差等 5 个因素,并分别予以补偿修正,使打印定位误差控制在 2 μm 以内,这种打印设备可制作分辨率高达 200 ppi 的点阵显示屏^[11]。

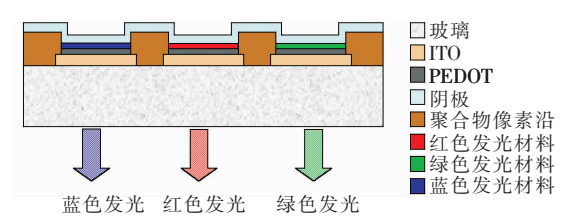


图 1 喷墨打印全彩色 PLED 结构示意图
Fig. 1 Structure of full color PLED by ink-jet printing

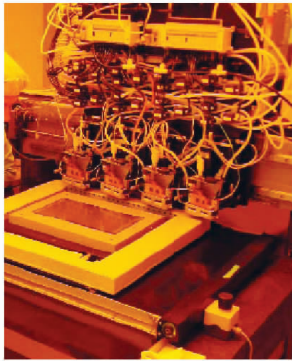


图 2 Philips 公司的多打印头和多喷射口打印机^[10]
Fig. 2 Multi-nozzle and multi-printed-head inkjet printer installed by Philips

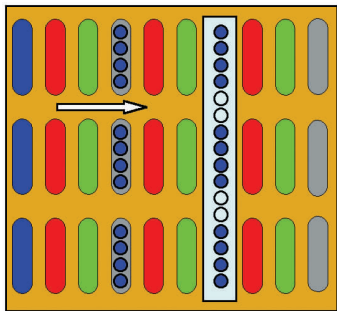


图 3 多喷射口同时向单个子像素单元喷射溶液(箭头表示打印的方向)
Fig. 3 Multi-nozzles are used to print a single sub-pixel simultaneously (The arrow denotes the print direction)

MicroFab 公司研发的打印头有单孔喷射和可分别独立控制的多孔喷射。单孔喷射操作简单,造价相对较低,一般应用在实验室做前期研发工作^[12,13]。MicroFab 公司研发的多孔喷射打印头的各喷射口可以独立操作(独立的控制电路和分别配有各自的溶液连通容器,类似一组单孔喷射打印头),将这样的打印头安装在数字控制旋转台装置上,利用相应的软件控制旋转打印头使其与待打印的衬底像素匹配,就可以用一个多喷射

口的打印头制备多种规格的器件而不必改变喷射孔间的间距,这种装置多用于实验室新材料评估和开发新结构的显示器件^[13]。

2.2 喷墨打印的 PLED 原型产品

自 1999 年日本 Seiko Epson 公司与 CDT 合作在美国 SID 上展示了第一台使用喷墨打印技术制作的全彩 PLED 显示屏后,美国 Dupont 显示公司等研发机构使用喷墨打印技术先后研发出了各自的全彩 PLED 显示屏。2002 年,Seiko Epson 又在 SID 上展出了分辨率为 130 ppi,亮度达 150 cd/m²,低温多晶硅驱动的有源 5.3 cm (2.1 in)全彩 PLED 显示屏^[14]。他们使用多喷射口打印头,PEDOT 与发光层均采用喷墨打印方法制备。2003 年,Dupont 显示公司展示了 5.1 cm (2 in)80 dpi 无源全彩 82×3×128 点阵显示屏^[15],该显示屏像素大小为 100 μm×300 μm,每个子像素内打印 2~6 滴溶液,保证子像素内 PEDOT 层的厚度为 100~200 nm,发光层的厚度控制在 60~100 nm。在薄膜制备过程中,他们使用高沸点溶剂防止溶液堵住喷射口。2004 年是喷墨打印 PLED 技术发展较快的一年,Seiko Epson 公司使用拼接技术制成了对角线 102 cm(40 in),厚度仅 2.1 mm,寿命达 2 000 h 以上的喷墨打印全彩色 PLED 显示屏(图 4)。CASIO 电脑公司展出了 5.3 cm(2.1 in)非晶硅(a-Si) TFT 驱动的 160×3×128 点阵有源 PLED 彩色显示屏^[16],显示屏对比度为 100:1。Philips 公司使用自组装的打印机,研制出 33 cm(13 in)有源全彩色 576×3×324 像素、厚度为 1.2 mm 的 PLED 显示屏^[10],亮度达到 600 cd/m²。OSRAM 光电半导体公司使用 Spectra SX 128 型号打印头打印 PEDOT,用 Spectra SE 128 型号打印头制备发光层,制备了无源驱动 160×3×128 点阵全彩色显示屏^[17]。2005 年,CDT 通过改进溶液配方及薄膜干燥条件改善了像素内薄膜质量,获得了均匀性好的薄膜,成功制备出 17.8 cm(7 in) a-Si TFT 驱动的 480×3×320 有源全彩色显示屏^[18]。同年,Dopont 显示展出 35.8 cm(14.1 in) a-Si TFT 驱动的 1 280×3×768 的有源全彩色显示屏^[19],分辨率为 106 ppi,对比度高达 2 000:1,亮度为 500 cd/m²,能量效率为 5 lm/W,亮度均匀性为 85%。2006 年,CDT 也研发出 35.8 cm(14.1 in) a-Si TFT 驱动的 1 280×3×768 的有源全彩显示

屏^[20],色域达 53%,R、B、G 色坐标分别为(0.66, 0.40)、(0.39,0.61)、(0.16,0.23)。同年,Sharp 公司的 9.1 cm(3.6 in),分辨率高达 202 ppi,640×3×360 的有源点阵屏问世,亮度为 200 cd/m²。他们采用 CGG(Continuous Grain Silicon) TFT 技术,使用小至喷射 7 pL 溶液量的喷头使溶液准确落入到尺寸仅为 42 μm×126 μm 子像素单元内^[21]。2007 年,日本 Toshiba 公司的 52.8 cm (20.8 in),分辨率为 72 ppi,像素尺寸 354 μm×354 μm,使用低温 p-Si TFT 驱动的顶发射全彩色显示屏在 SID 上展出^[22]。他们在衬底(含 TFT)与 ITO 之间加入一层从下至上由微起伏层、反射层和折射率为 1.51 的平面层(发光层折射率为 1.81)组成的散射层,增加了光的抽出效率,有效提高了显示屏的发光效率和亮度。



图 4 Epson 研制的 102 cm(40 in)1 280×768 LTPS TFT 驱动的 PLED

Fig. 4 102 cm(40 in) PLED with LTPS TFT developed by Epson



图 5 华南理工大学研制的 3.8 cm(1.5 in)无源 PLED

Fig. 5 3.8 cm(1.5 in)PM-LED made by SCUT

我国在喷墨打印 PLED 显示屏领域也取得一定进展。华南理工大学在 2002 年利用自主创新聚合物材料和旋涂技术实现了红、绿、蓝单色显示屏。2004 年利用喷墨打印技术实现了 3.8 cm (1.5 in),分辨率为 77 ppi,96×3×64 的点阵全彩色显示屏(图 5)。在制备彩色显示屏过程中,

解决了由于隔离柱阻挡而引起的膜厚不均问题和发光高分子溶液配制问题,显示屏的五点均匀性高达 80%,色域达 50%,效率为 0.75 cd/A^[23]。

总之,PLED 技术是当前平板显示领域的研发热点,有许多国际知名公司,如 Philips、Du-pont、Epson 公司等积极参与。在 PLED 制备技术中,喷墨打印技术是发展的主流。喷墨打印技术经历了从低分辨率到高分辨率,从无源到有源驱动的发展过程。在有源驱动中,低温多晶硅技术和无定形 a-Si 技术各有市场,大尺寸高分辨率的有源 PLED 显示屏将是未来发展的方向。专用 PLED 打印设备也有较快发展,不仅有针对性实验研发机构的实验设备,而且已出现适用于量产的设备,其性能逐渐趋于完善。

3 PLED 喷墨打印的成膜工艺

使用喷墨打印技术制备高性能 PLED 显示屏必须具备 3 个条件,即高精度喷墨打印设备、高性能可溶性聚合物发光材料和打印墨水的配制。下面对喷墨打印成膜技术进行介绍和分析。

3.1 可打印的聚合物溶液

聚合物一般由几千到几百万个单元链组成。一般而言,聚合物溶液的粘度较大,而现在使用的打印设备只能打印粘度在 $(1\sim20)\times10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的溶液,因此需要调节聚合物溶液的浓度等参数以提高溶液的可打印性。聚合物溶液一般是非牛顿流体,溶液因弹性张力在喷射时可形成长达数百微米的细丝而难以得到稳定的液滴^[24]。Meyer 与 Christani 等的研究结果是:当聚合物材料溶解在甘油与水的共混溶剂中时,分子量较高的聚合物材料在高溶液浓度下也能表现牛顿流体特性,虽然也有细丝产生,但一般不会形成卫星状液滴^[25]。证明通过选择不同的溶剂可以调整溶液的可打印性。

由于聚合物链较长,聚合物链间的相互缠绕也会影响溶液的可打印性。例如,聚对苯撑乙烯(MEH-PPV)溶液浓度达到 5 mg/mL 时,就容易堵住喷射口无法喷出溶液,更不能形成液滴;但是将溶液超声处理后,浓度为 5~7 mg/mL 的甲苯、二甲苯、氯苯溶液都能形成稳定的液滴。GPC 测试结果表明超声并没有使聚合物链断裂,超声只是打散了 MEH-PPV 链间的相互缠绕而提高了溶液的可打印性^[26]。

3.2 精确的定位

在喷墨打印 PLED 技术中,如何将喷射口准确定位在待打印像素点上使液滴能够准确落入相应位置,是制备 PLED 器件的关键。使液滴准确喷涂在像素点位置取决于两个条件^[27]:一是液滴离开喷射口时的运行轨迹与理想的喷射方向的误差,这与喷嘴的垂直偏差度及液滴的稳定性有关;二是因打印平台位移误差引起的喷射口的实际位置与理想位置的偏差。两者结合在一起造成液滴的定位偏差。图 6 中,当喷射口的位置偏差(Δr)及液滴的运行轨迹不变时,只要把衬底从位置 1 调至位置 2,即喷射口与衬底的间距减少了 Δh ,喷射偏差就减少了 Δd 。可见,在其它条件不变时,减少打印喷射口与衬底的距离可以有效抑制由于液滴的运行轨迹导致的偏差,提高液滴定位精度。

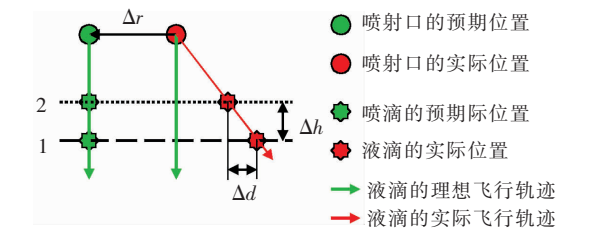


图 6 改变衬底与喷射口的距离对液滴定位的影响
Fig. 6 Influence of the distances between jet-nozzle and substrate on the drop site

对于高分辨率的 PLED 器件,单个红、绿、蓝子像素点的径度短至 $50\text{ }\mu\text{m}$,这样容量 10 pL 、直径约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴允许的定位误差仅为 $\pm 10\text{ }\mu\text{m}$,而现有仪器的位移误差在 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,喷头的垂直度偏差稍大或液滴下落轨迹稍有偏差,就会有部分液滴落在子像素范围外,甚至落入相邻的子像素单元内。减少喷嘴孔径至 5 pL 的溶液量可以放宽定位偏差^[28]。此外,用氟代烃处理衬底可以使像素坑沿对聚合物材料同时具有疏水疏油性而不影响 ITO 衬底的亲水性,这样可以促使因打印方向略有偏离而落到坑沿的聚合物液滴在表面排斥力的作用下自动滑入像素坑中。

使用压电 DOD 喷头打印时,液滴的运动由喷射时离开喷嘴的速度决定,在空气阻力的作用下其运行轨迹会有所偏离,也会影响定位的精确性。静电喷墨打印弥补了这个缺陷。在静电喷墨打印时,离开喷嘴的液滴受到来自喷嘴与衬底之间电场的加速,可以减少空气阻力的干扰,这样能

更精确定位,实现高分辨率的 PLED 器件^[29]。

3.3 薄膜的厚度均匀性

喷墨打印成膜过程需要经历喷射、飞行、碰撞及铺展成膜几个环节(图 7)。液滴离开喷嘴后飞行下落碰撞到衬底时,动能的作用使液滴自发铺开至最大,而液滴的表面张力又促使液滴回弹,这样的过程经过几次来回最后达到平衡状态形成稳定的薄膜^[30]。研究表明:溶液的粘度、溶液与衬底的接触角及衬底的表面能决定了溶液在衬底上的铺展性。为了制备点阵显示屏,既要使液滴准确落入预定位置,还要减少溶液与衬底的接触角,使溶液能铺满整个像素,因为液滴铺展的范围由接触角决定^[30]。实验表明:在没有做 UV 处理的 ITO 表面直接打印 PEDOT 溶液,溶液不能铺满整个像素单元(图 8a)。在 UV 处理 15 min 后,ITO 表面的油性物质被紫外光分解而使表面呈亲水性,使薄膜均匀并铺满整个像素(图 8b)。

较小的接触角能增加溶液的润湿性而使其铺满整个像素单元。但是较小的接触角会带来新的问题,如当液滴与衬底的接触角约为 30° 时,会出

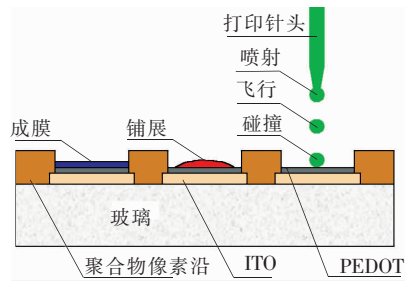


图 7 喷墨打印成膜过程示意图
Fig. 7 Processes of film formation in ink-jet deposition

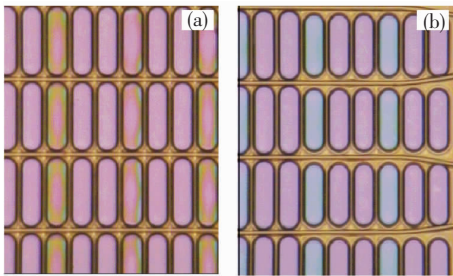


图 8 在 ITO 上打印 PEDOT/PSS 溶液。(a) 打印时衬底没有经过 UV 光照射;(b)打印前衬底先经过 UV 光照射 15 min 。
Fig. 8 Ink-jet printing PEDOT/PSS onto ITO substrate: (a) without treated and (b) pretreated by UV light.

现咖啡环现象^[31],即在液滴边沿接触线处由于溶剂挥发速度较快而形成由内向外的补偿液流,致使薄膜出现周围厚中间薄的现象。Emine Tekin 认为加热衬底能减缓这种现象,因为加热衬底等于加速了整个液滴溶剂的挥发,减少了聚合物材料向接触线的转移^[24]。另外还有人研究发现,通过加热衬底可以使溶液凝胶化而能消除咖啡环的现象^[32]。高低沸点溶剂共混的方法也能有效抑制咖啡环现象而形成均匀的薄膜^[33,34],其原因是高沸点的溶剂挥发速度较慢,随着溶剂的挥发,边沿接触线处高沸点的溶剂比例高于内部而使其局部蒸汽压低于内部,这样会诱导液体由外向内流动。加入高沸点溶剂不但能消除咖啡环形成质量较好的膜层,而且其低挥发性的特点还使喷嘴不易被堵住,有利于喷出稳定的液滴。选择适合的高沸点溶剂是成膜质量的关键因素,在溶液干燥成膜的最后一段过程中,低沸点溶剂已经先挥发,只剩下高沸点溶剂,所以,薄膜的平整与光滑全依赖于高沸点溶剂的性质^[21]。当然,溶剂的比例优化也是直接影响薄膜的质量及可重复性的关键因素之一。但是也有不同情况,例如 Dan Soltman 等发现^[35],加热衬底使其上的 PEDOT 溶液形成咖啡环现象更加明显,因为在衬底加热过程中会使溶液边的溶剂挥发更快从而诱导更多的溶质颗粒流向边沿接触线处;而冷却衬底却能减轻咖啡环现象。这种截然相反的现象可能是因为不同的溶剂和溶质特性引起的。

4 PLED 产业化面临的问题及解决方案

虽然喷墨打印 PLED 显示屏具有潜在的成本优势,但到目前为止,各种会议中展示的主要还是原型产品。参考现在产业化技术最为成熟的 LCD 和 PDP,可以得知一项新的平板显示技术要实现产业化必须具备以下几个条件^[36]:

(1) 器件寿命要长于 10 000 h

到目前为止,展出的 PLED 样品在寿命方面的报道较少,只有 2004 年 Seiko Epson 研发的 102 cm(40 in)产品报道器件寿命达到约 2 000 h,这离市场标准还有很长的路要走。

(2) 大尺寸器件的生产能力

2004 年已能使用喷墨打印技术制作 102 cm(40 in)的 PLED 显示屏,从技术上已经证明可以

实现大尺寸器件的生产。

(3) 高分辨率

PLED 的分辨率已高达 200 dpi,超过了市场要求的 100 dpi 标准。

(4) 低成本

只有较低的制造成本才能在市场竞争中取得一席之地,目前由于材料的原因,PLED 成本较高。但是喷墨打印制备的 PLED 结构简单,不需要如制备 LCD 所需的复杂的背光源和滤色片,加上使用喷墨打印技术能够显著节省材料,因此用喷墨打印技术制备的 PLED 成本将有较大的下降空间。

从上述分析可知,现在 PLED 产业化的瓶颈主要是器件的寿命问题。影响喷墨打印 PLED 器件寿命的因素是多方面的。要解决这一问题,需要从聚合物发光材料、器件结构以及器件封装等多方面做进一步深入的研究。

4.1 聚合物与无机纳米材料复合获得稳定的蓝光材料

在 PLED 器件中,高效率、高亮度的蓝光材料聚芴常作为主体材料与磷光染料共混形成三基色。但聚芴易被光氧化,在电场作用下发光颜色由纯蓝光转为蓝绿色光,蓝色发光材料的不稳定性成为影响 PLED 器件寿命的关键因素。将二维硅酸盐纳米材料与聚芴材料在三氯乙烯中超声共混,形成的聚芴分子插入硅酸盐纳米层的叠层结构可以得到高亮度、稳定的纯蓝光^[37]。其主要原因是无机电质硅酸盐层阻止了氧的渗透及激子的迁移而提高了薄膜的光稳定性。同时,无机纳米层的插入妨碍了聚合物的链间相互作用因而解决了聚芴在工作过程中的化学老化问题,这是一类发光比较稳定的纳米复合材料。

4.2 非酸性新材料取代 PEDOT/PSS 提高器件的寿命

PLED 器件包括阳极修饰层,为了进一步平整透明电极 ITO 表面,一般会在 ITO 与聚合物发光层之间加入一层聚合物材料,通常是 PEDOT/PSS,以提高器件的寿命和发光效率。但是, PEDOT/PSS 具有较强酸性,一方面会腐蚀打印喷头从而影响液滴的稳定性,另一方面在器件工作过程中会腐蚀 ITO 电极使器件容易老化。美国 Dupont 显示公司研制出一种弱酸性高功函数的水溶性材料取代 PEDOT/PSS^[38],在 PH=7

时其功函数达 5.4 eV(PEDOT/PSS 的功函数为 4.7 eV),这种新的聚合物材料使器件的效率提高了 3 倍,寿命提高了近 20 倍,在 25 ℃、相对湿度 59% 的环境下,新材料薄膜的吸水率不到 4% (PEDOT/PSS 的吸水率是 25%)。

4.3 改进器件结构提高器件寿命

住友化学与筑波实验室的研究人员应用逆向工程(Reverse-engineering),即对老化器件从阴极-发光层-PEDOT 等实行层层剥离,分析各层老化后的性能,研究聚合物发光器件的老化机制^[39]。他们发现:在电子和空穴载流子双向注入器件中,电子和空穴分别从阴极和阳极注入,在电场作用下迁移到发光层中复合形成激子而辐射发光,未复合的电子会在电场作用下注入到 PEDOT/PSS 层中,使 PEDOT/PSS 发生化学老化,导致在发光层与 PEDOT/PSS 界面处生成了一层不可溶膜,这种情况在单电子或单空穴注入的器件中没有发现。因此,他们认为 PLED 器件的老化是由于载流子注入不平衡导致形成淬灭中心。他们通过设计器件结构,在 PEDOT/PSS 与发光层之间插入一层具有空穴传输、电子阻挡功能的有机薄层,在 1 000 cd/m² 初始亮度下红、绿、蓝聚合物发光器件的寿命分别达到了 8.9 × 10⁵ h、7.9 × 10⁵ h 和 1 × 10⁵ h。这些材料也能打印成膜,如果优化打印工艺使膜层质量达到旋涂的水平,有可能获得长寿命的喷墨打印 PLED 显示屏。

另外,由于聚合物材料易被水氧侵蚀,研制密封性好的粘胶^[40]以及开发新的封装技术^[41-43]都能有效提高 PLED 的器件寿命。

5 未来发展趋势

喷墨打印制备 PLED 的产业化技术已基本成熟:高效率、长寿命、可打印的聚合物发光材料已有较大发展;打印设备以及相关成膜工艺基本上都能满足制备高分辨率显示屏的要求;102 cm (40 in)的喷墨打印 PLED 显示屏样品已研发成功,三星科技(SAIT)提供的无缝拼接技术^[44]的应用将使制备更大更完美的 PLED 显示屏成为可能。但是,PLED 产品要想进入市场与 LCD 及等离子显示屏进行竞争,除了 PLED 显示屏性能要不断改善外,制造成本还需要有较大幅度的降低。

5.1 开发全打印 PLED 显示屏以具有低成本优势

制备喷墨打印 PLED 通常使用已经图案化的、透光性好的 ITO 玻璃做阳极衬底,其上再制备并刻蚀聚酰亚胺聚合物薄膜形成像素井,喷墨打印 PEDOT/PSS 及发光层后,使用真空蒸镀方法制备阴极薄膜。这种 PLED 显示屏制作方式只是在制备聚合物薄膜过程中使用了喷墨打印技术,但是制备阴极仍然使用真空技术,这样使用的设备既有喷墨打印部分还有真空蒸镀部分,在这种情况下,还不能充分发挥喷墨打印技术的低成本优势。如果从阳极图形化、制备聚合物薄膜到制备阴极都采用喷墨打印技术,这种全打印的 PLED 显示屏将更具有低成本优势,更有利于其迅速走入市场。

5.1.1 喷墨打印图案化阳极

打印刻蚀技术可用于图案化制作,具体做法是在均匀薄膜上打印能溶解薄膜的溶剂而形成规则排列的像素井^[45]。Berend 等人将异丙基酸打印在聚苯乙烯薄膜上得到了图案化的薄膜^[46]。并通过调节溶剂量、溶剂落点间距得到了不同形状的像素井,井的大小基本上由溶剂在衬底上的铺展范围决定。因此,可以用这种方法刻蚀聚合物薄膜,通过控制溶剂的量和位置制备所需要的像素结构。用 PEDOT/PSS 层做阳极并在其上打印过氧化氢溶剂刻蚀图案也是一种图案化的方法^[47]。研究表明,通过改变 PEDOT 与 PSS 的比例,不但可调整溶液的粘度改善其可打印性,同时,薄膜的导电性也得到提高^[48]。小至 5 pL 的打印液滴在衬底上铺开的直径可控制在 10 μm 甚至更小,因而打印刻蚀技术可以达到高分辨率的要求。

5.1.2 喷墨打印阴极

Cabot 公司已研制出可打印的金属浆料,它是一种稳定的银纳米颗粒分散稠液,可直接用 DOD 打印设备打印,只需 100 ℃ 加热,其方块电阻仅为 0.1~0.5 Ω/□^[49]。高粘度、银粉粒径较大的银胶则可采用无喷口的超声喷墨打印方式制备^[50]。超声打印头主要由变频器及声透镜组成,变频器产生超声波束,声透镜传递超声波且使待打印的溶液聚焦成液滴,液滴的直径由超声波的频率决定,约等于波长。这种没有喷射口的装置特别适于打印高粘度、易堵打印头的稠液。

5.1.3 喷墨打印薄膜晶体管阵列

薄膜晶体管阵列(TFT)是有源显示屏中必需的基板,目前喷墨打印 TFT 也取得了很大进展。通过加热衬底及选择优化溶剂,喷墨打印 6,13-双(三异丙硅基乙炔基)(TIPS)并五苯薄膜,得到了迁移率为 $0.05 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的 TFT,其开关比达到 10^6 ^[51]。另外,利用聚酰亚胺的疏水性,在 $5 \mu\text{m}$ 宽的聚酰亚胺条两侧分别打印 PE-DOT 做源漏电极,得到了沟道长仅为 $5 \mu\text{m}$,迁移率为 $0.02 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,开关比为 10^5 的有机 TFT^[52]。

5.2 喷墨打印杂化发光材料

5.2.1 可打印的聚合物小分子杂化材料

小分子材料具有合成工艺简单、易提纯、发光效率高和器件稳定性好的特点。制备小分子薄膜通常采用真空热蒸发方法,器件制备过程中需要金属掩膜。如果要求显示屏的分辨率较高,金属掩膜的制作成本将大幅增加。为了降低有机薄膜制备成本,近年来研究者开始研制可溶性的小分子发光材料,以便能用喷墨打印等方式制备薄膜,实现全彩色发光器件^[53,54]。但是,小分子溶液一般粘度和表面张力较小,在喷墨打印过程中难以形成稳定的液滴,这样导致成膜性差,直接影响发光器件的性能。聚合物主体与可溶小分子共混的方法取两者之长有望能够较好地解决这个问题。

这种混合溶液既可以改善聚合物粘度大、易堵喷口的缺点,又可以充分发挥小分子的高效率和长寿命的特点^[55]。

5.2.2 可打印的无机有机杂化材料

量子点(Quantum Dot, QD)发光器件因其展现的高外量子效率、饱和而可调的发光光谱(由粒径调节)及在水环境中的稳定性而成为研究的热点。QD 可以在有机溶剂中合成,能在非极性溶剂(甲苯,氯仿等)中分散成稳定的悬浮液,可用滴定、旋涂及微接触印刷等方式制成薄膜^[56]。在蓝色发光层上用 QD 已尝试制成像素尺寸为 $500 \mu\text{m}$,发光均匀,色度好的红、绿、蓝点阵发光显示屏^[57]。可以设想,经过进一步摸索打印工艺,利用量子点与聚合物共混材料有可能使用喷墨打印方法制备出高性能的显示屏。

6 结 论

PLED 显示技术虽然起步较晚,而且还存在许多的技术难题,但其潜在的高性能、低成本优势以及可制备柔性器件的特点吸引了众多投资者的目光,大尺寸、高分辨率的原型产品不断研发问世,商品化所必备的材料、设备和工艺条件已趋近成熟。相信在不久的将来,PLED 显示器必将在平板显示市场中占据一席之地。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Forrest Stephen R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic [J]. *Nature*, 2004, 428(29):911-917.
- [3] Gather Malte, Köhnen Anne, Meerholz Klaus. Solution-processed full-color polymer-OLED displays fabricated by direct photolithography [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:909-911.
- [4] Kitazume E, Takeshita K, Murata K, *et al.* Development of polymer light-emitting diode(PLED) displays using the relief printing method [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:1467-1470.
- [5] Nakajima Hiroyoshi, Morito Shigeru, Nakajima Hirofumi, *et al.* Flexible OLEDs poster with gravure printing method [C]//*SID 2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005:1196-1199.
- [6] 彭俊彪. 有机光电技术——(一)有机/高分子电致发光技术及产业化进展 [J]. *有机光电*, 2003, 24(4):092-692.
- [7] Chang Shunchi, Bharathan Jayesh, Yang Yang. Dual-color polymer light-emitting pixels processed by hybrid inkjet printing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(18):2561-2563.
- [8] Albertalli David. Gen 7 PFD inkjet equipment-development status [C]//*SID 2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005:1200-1203.
- [9] Fleuster M, Klein M, Roosmalen P V, *et al.* Mass manufacturing of full color passive-matrix and active-matrix PLED displays [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004:1276-1279.

- [10] Van der Vaart N C, Lifka H, Young N D, *et al.* Towards large-area full-color active-matrix printed polymer OLED television [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004; 1284-1287.
- [11] Bruner Scott, Xu David. Drop landing accuracy improvements in inkjet printed OLED displays [C]//*SID 2007 Digest*, Long Beach, USA; SID, 2007; 1611-1612.
- [12] Grove M, Hayes D, Antohe B, *et al.* Array printheads for the ink jet fabrication of color polymer LEDs [C]//*SID 2002 Digest*, Boston, USA; SID, 2002; 627-629.
- [13] Grove M, Hayes D, Wallace D, *et al.* Variable ink-jet printing of polymer OLED display panels using array print-heads [C]//*SID 2003 Digest*, Baltimore, USA; SID, 2003; 1182-1185.
- [14] Funamoto Tatsuki, Matsueda Yojiro, Yokoyama Osamu, *et al.* A 130-ppi, full-color polymer OLED display fabricated using an ink-jet process [C]//*SID 2002 Digest*, Boston, USA; SID, 2002; 899-901.
- [15] Macpherson Charlie, Anzlowar M, Innocenzo J, *et al.* Development of full color passive PLED displays by inkjet printing [C]//*SID 2003 Digest*, Baltimore, USA; SID, 2003; 1191-1193.
- [16] Shirasaki Tomoyuki, Ozaki Tsuyoshi, Sato Kazuhito, *et al.* Full-color polymer AM-OLED using ink-jet and a-Si TFT Technologies [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004; 1516-1519.
- [17] Gupta Rahul, Ingle Andrew, So Franky, *et al.* Ink jet printed organic displays [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004; 1281-1283.
- [18] Lee Dongwon, Chung JinKoo, Rhee Jungsoo, *et al.* Ink jet printed full color polymer LED displays [C]//*SID 2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005; 527-529.
- [19] Saafir Ameen K, Chung Jinkoo, Joo Insu, *et al.* A "14.1" WXGA solution processed OLED display with a-Si TFT [C]//*SID 2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005; 968-970.
- [20] Rhee Jungsoo, Wang Jianpu, Soonwook Cha, *et al.* A 14.1-in. full-color polymer-LED displays with a-Si TFT backplane by ink-jet printing [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006; 895-897.
- [21] Gohda Tadashi, Kobayashi Yuhki, Okano Kiyoshi, *et al.* A 3.6-in. 202-ppi full-color AMPLED display fabricated by ink-jet method [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006; 1767-1770.
- [22] Okutani Satoshi, Kamiura Norihiko, Sano Hiroshi, *et al.* A 20.8-inch WXGA full color AMOLED display by inter-grating scattering reflector with micro-bumps [C]//*SID 2007 Digest*, Long Beach, USA; SID, 2007; 173-176.
- [23] Niu Qiaoli, Shao Yuxuan, Xu Wei, *et al.* Full color and monochrome passive-matrix polymer light-emitting diodes flat panel displays made with solution processes [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(1):95-100.
- [24] Tekin Emine, Smith Patrick J, Schubert Ulrich S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles [J]. *Soft Matter*, 2008, (4):703-713.
- [25] Christanti Y, Walker L M. Surface tension driven jet break up of stain-hardening polymer solutions [J]. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 2001, 100:9-26.
- [26] Tekin Emine, Holder Elisabeth, Kozodaev Dmitry, *et al.* Controlled pattern formation of MEH-PPV by ink-jet printing [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17:277-284.
- [27] Letendre Will. Challenges in jetting OLED fluids in the manufacturing of FPD using piezoelectric micro-pumps [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004; 1273-1275.
- [28] McDonald M. Manufacture of flat panel displays using piezoelectric drop-on-demand ink jet [C]//*SID 2003 Digest*, Baltimore, USA; SID, 2003; 1186-1189.
- [29] Uchikoga Shuichi, Amemiya Isao. Various inkjet methods for thin film transistor array fabrication [C]//*SID 2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008; 433-436.
- [30] Ikegawa Masato, Azuma Hitoshi. Droplet behaviors on substrate in thin-film formation using ink-jet printing [J]. *J. SME International Journal*, 2004, 47(3):490-496.
- [31] Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389(6653):827-829.
- [32] Van den Berg A M J, de Laat A W M, Smith P J, *et al.* Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17:677-683.
- [33] Tekin Emine, de Gans Berend-Jan, Schubert Ulrich S. Ink-jet printing of polymers—from single dots to thin film

- libraries [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14:2627-2632.
- [34] Carter Julian, Lyon Peter, Gregory Haydn, *et al.* Developing a scalable and adaptable ink jet printing process for OLED displays [C]//*SID 2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005:523-525.
- [35] Soltman Dan, Subramanian Vivek. Inkjet-printed line morphologies and temperature control the coffee ring effect [J]. *Langmuir*, 2008, 24:2224-2231.
- [36] Iino Shoichi, Miyashita Satoru. Printable OLEDs promise for future TV market [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:1463-1466.
- [37] Kim Young Chul, Kim Sung Soo, Park O Ok, *et al.* Polymer nanocomposite blue-light-emitting diodes [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:968-971.
- [38] Hsu Che-H, Shen Yulong, Skulason Hjalti, *et al.* A high work function hole-injection material for enhanced OLED performance [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:49-51.
- [39] Yamada Takeshi, Tsubata Yoshiaki, Ohnishi Toshihiro, *et al.* Recent progress in light-emitting polymers for full color OLEDs [C]//*SID 2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008:404-406.
- [40] Doerfler Rainer, Barth Siegfried, Wedel Armin, *et al.* New UV-curing OLED encapsulation adhesive with low water permeation [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:440-443.
- [41] Van Assche F J H, Vangheluwe R T, Evers M F J, *et al.* A thin film encapsulation stack for PLED and OLED displays [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004:695-697.
- [42] Rosink J J W M, Lifka H, Pierik A, *et al.* Ultra-thin encapsulation for large-area OLED displays [C]//*SID 2004 Digest*, Seattle, USA; SID, 2004:1272-1275.
- [43] Hemerik Marcel, Erven Rob van, Yang James, *et al.* Lifetime of thin-film encapsulation and its impact on OLED device performance [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:1571-1574.
- [44] Shim HongShik, Kee InSeo, Kim JongMin, *et al.* A novel seamless tiling technology for high resolution OLED displays [C]//*2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008:518-521.
- [45] Xia Yajun, Friend Richard H. Nonlithographic patterning through inkjet printing via holes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(25):253513(1-3).
- [46] DE Gans Berend-Jan, Hoepfner Stephanie, Schubert Ulrich S. Polymer-relief microstructure by inkjet etching [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18:910-914.
- [47] Yoshioka Yuka, Jabbour Ghassan E. Inkjet printing of oxidants for patterning of nanometer-thick conducting polymer electrodes [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18:1307-1312.
- [48] Elschner Andreas, Jonas Friedrich, Lovenich Wilfried, *et al.* PEDOT-based layers for TCO-substitution and hole-injection [C]//*SID 2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008:407-410.
- [49] Kowalski Mark, Caruso James, Edwards Chuck, *et al.* Inkjet printable metallic conductors for flat-panel display manufacturing [C]//*2005 Digest*, Boston, USA; SID, 2005:926-927.
- [50] Amemiya Isao, Nomura Yuko, Uchikoga Shuichi, *et al.* LED packaging by ink-jet microdeposition of high-viscosity resin and phosphor dispersion [C]//*SID 2007 Digest*, Long Beach, USA; SID, 2007:1603-1606.
- [51] Choi Min Hee, Lee Sun Hee, Kim Yong Hee, *et al.* Solvent effect on uniformity of the performance of inkjet printed organic thin-film transistors for flexible display [C]//*SID 2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008:440-443.
- [52] Shimoda Tatsuya. Ink-jet technology for fabrication processes of flat panel displays [C]//*SID 2003 Digest*, Baltimore, USA; SID, 2003:1178-1181.
- [53] Feehery William F. Solution processing of small-molecule OLEDs [C]//*2007 Digest* Long Beach, USA; SID, 2007:1834-1836.
- [54] Xia Sean, Cheon Kwang-Ohk, Brown Julie J, *et al.* Printable phosphorescent organic light emitting devices [C]//*SID 2008 Digest*, Los Angeles, USA; SID, 2008:295-298.
- [55] Yang Xiaohui, Neher D, Daubler T K, *et al.* Highly efficient single-layer polymer electrophosphorescent devices [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(2):161-166.
- [56] Bulovic Vladimir, Bawendi Moungi. Quantum dot light emitting devices for pixelated full color displays [C]//*SID 2006 Digest*, San Francisco, USA; SID, 2006:1368-1371.

[57] Kazlas Peter T, Steckel Jonathan S, Ramprasad Dorai, *et al.* Progress in developing high efficiency quantum dot displays[C]//*SID 2007 Digest*, San Francisco, USA:SID,2007:856-859.

Progress in Polymer Light-Emitting Displays by Ink-Jet Printing

PENG Jun-biao, LIU Nan-liu, WANG Jian

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology;
Key Laboratory of Specially Functional Materials of Ministry of Education,
Guangzhou 510640, China, E-mail:psjbpeng@scut.edu.cn*)

Abstract

Polymer light-emitting display (PLED) made by ink-jet printing has attracted considerable attention due to its simple process and low cost. In this article, the current situation related to ink-jet printing PLED,including development of PLED panels, printing equipments and printing technique, has been reviewed.

Key words:ink-jet printing; polymer light-emitting display; film formation

作者简介:彭俊彪(1962—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,从事有机高分子光电材料与器件研究。

2008 年物理学类期刊影响因子排序(前 10 名)

序号	期刊名称	影响因子
1	CHIN PHYS	1.960
2	物理学报	1.566
3	光谱学与光谱分析	1.162
4	液晶与显示	1.156
5	红外与毫米波学报	1.117
6	光子学报	1.092
7	光学学报	0.922
8	声学学报	0.807
9	应用光学	0.803
10	Advances in Atmospheric Sciences	0.674

在“中国科技期刊引证报告”统计的 1 765 种期刊中,《液晶与显示》期刊的影响因子在总排序中为 91。

摘自“中国科技期刊引证报告(核心版)”2008 年版