

文章编号: 1007-2780(2012)05-0590-05

有机绝缘层材料聚(4-乙烯基苯酚) 喷墨打印工艺研究

何 慧^{1,2}, 王 刚², 赵谡玲¹, 刘 则², 侯文军², 代 青², 徐 征^{1*}

(1. 北京交通大学 发光与光信息技术教育部重点实验室, 光电子技术研究所, 北京 100044;

2. 京东方科技集团 技术研发中心, 北京 100176)

摘 要: 通过压电喷墨打印方式在氧化铟锡(ITO)玻璃上直接图案化打印聚(4-乙烯基苯酚)(PVP), 研究了不同浓度 PVP 的电学特性, 从电容、漏电流、击穿场强几个方面进行了分析。结果表明, 采用打印方式得到的 PVP 绝缘层在 0~40 V 的外加电压下, 漏电流密度在 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 范围内, 为打印方式制备高性能交联 PVP(CL-PVP)介电层提供了必要的参考。

关 键 词: 聚(4-乙烯基苯酚); 喷墨打印; 有机薄膜晶体管; 绝缘层

中图分类号: TN321+.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122705.0590

Inkjet Printing Organic Dielectric Material - Poly(4-Vinylphenol)

HE Hui^{1,2}, WANG Gang², ZHAO Su-ling¹,LIU Ze², HOU Wen-jun², DAI Qing², XU Zheng^{1*}

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education,

Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Technology Research Institute, BOE Technology Group Co., LTD, Beijing 100176, China)

Abstract: The piezoelectric inkjet printing of a polymer dielectric-poly (4-vinylphenol) (PVP), directly patterned onto Indium Tin Oxide (ITO) glasses, has been demonstrated. The electric characteristic of inkjet printed PVP dielectric films with various concentrations was studied. Capacitance, leakage current, and breakdown electric fields of the thin films were analyzed. The results show that with the applied voltage of 0~40 V, inkjet printed PVP films exhibit low leakage current density in the range of $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, as a necessary reference for printing a high performance cross-linked PVP (CL-PVP) insulator.

Key words: poly(4-vinylphenol); inkjet print; organic thin film transistor; dielectrics

收稿日期: 2012-04-28; 修订日期: 2012-06-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2010CB327704); 教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-10-0220); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2012JBZ001); 国家自然科学基金(No. 60978060, 10974013); 教育部博士点基金(No. 20090009110027); 北京市自然科学基金(No. 1102028); 国家杰出青年科学基金(No. 60825407); 北京交通大学基础科研业务费(No. 2010JBZ003)

作者简介: 何慧(1987-), 女, 广东兴宁人, 硕士研究生, 主要从事平板显示器件和测试技术的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

1 引 言

近年来,以喷墨打印技术为代表的印刷电子技术越来越受到产业界的关注,主要原因有两个方面。一方面,印刷电子器件可以实现低成本电子器件,如 RFID 电子标签。RFID 电子标签^[1]将大幅改善库存控制、工厂自动化以及超市收银等应用领域的现状。另一方面,是来源于柔性大面积显示^[2]的要求,它将在电子纸、大面积显示等领域应用。对于这些应用,传统镀膜工艺要么达不到成本要求,要么不符合机械柔性或者工艺兼容性(如低成本大面积柔性显示),因此打印方式正好适用于这些应用领域。同时,喷墨打印技术发展迅速,商用打印系统已能实现线宽小于 20 μm 并且平整度好的膜^[3]。

目前,最常用的无机绝缘层材料是二氧化硅,其介电常数为 3.9,但这类无机材料一般都采用 PECVD 等方式沉积成膜,其制作工艺常需要高温且成本高,因此这些材料在制备电子纸、大面积显示等器件时应用很有限。而大多数聚合物绝缘材料可以通过简单的溶液法在室温下制备得到,工艺设备相对简单。这就使得有机绝缘材料成为介电材料研究热点之一。目前广泛研究的有机高分子介电材料主要有,聚(4-乙烯基苯酚)(poly(4-vinylphenol),PVP)、聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol,PVA)、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride,PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate,PMMA)、聚苯乙烯(Polystyrene,)PS、聚酰亚胺(Polyimide,PI)^[4]等,其中由于 PVP 具有良好的绝缘性能和相对低温热固化条件,成为其中的研究热点。H. Klauk^[5]报道了采用旋转涂布

方式制备 PVP 作为介电层,其绝缘性能良好,在 5 V 时漏电流密度小于 5×10^{-8} A/cm²。同时,T. Kawase^[6]也报道了采用旋涂 PVP 绝缘层制备 Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)(P8T2)有机晶体管的研究,其电极 Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)(PEDOT)采用打印方式沉积,如此得到器件的迁移率为 0.02 cm²/V·s,开关比为 10⁵。在 Chih-Ting Lin^[7]等人的研究中,构建了聚-3 己基噻吩/碳纳米管(Poly(3-hexylthiophene)/Carbon nanotube,P3HT/CNPs)全打印薄膜晶体管,其中绝缘层由质量分数为 4% 的 PVP 溶液制备,OTFT 的迁移率达 0.053 cm²/V·s,开关比为 10⁴。Huai-Yuan Tseng^[8],Steven E. Molesa^[9],Seungjun Chung^[10]等人分别实验验证了喷墨方式制备质量分数为 3%~12% 的 PVP 绝缘膜,并用于全打印或半打印有机薄膜晶体管。但采用喷墨打印制备 PVP 介电薄膜的特性研究尚未见报道。

因此,本文试图采用喷墨打印手段研究出低漏电流 PVP 介电薄膜,并期望通过对 PVP 墨水浓度和退火条件的研究,开发出可采用喷墨打印技术的均匀 PVP 薄膜。我们使用可交联 PVP 作为有机高分子介电材料,甲基化聚(三聚氰胺-co-甲醛)(PMF)作为交联剂,研究了墨水浓度、CL-PVP/PMF 配比关系对墨水的可打印性的影响,不同打印参数(点间距、打印电压等)以及退火工艺参数与薄膜的电学性能的关系。

2 实验准备

2.1 材料

实验所用材料如表 1 所示。

表 1 实验材料
Table 1 Materials used in the experiment

中文名称	英文名称及缩写	材料规格	厂商	处理
聚(4-乙烯基苯酚)	Poly(4-vinylphenol),PVP	Mw ~25 000	Aldrich	
甲基化聚 (三聚氰胺-co-甲醛)	Poly (melamine-co-formaldehyde) methyiated,PMF	Mn ~432	Aldrich	超声溶解 30 min
丙二醇单甲醚乙酸酯	Propylene glycol monomethyl ether acetate,PGMEA	Mw ~132.16, bp 145 ~ 146 ℃ (lit.)	Sigma-Aldrich	
ITO 导电玻璃基板	Indium tin oxide coated glass slide, square	surface resistivity ~ 18 Ω/□	BOE	pre-cleaned

2.2 设备

本实验用到的仪器有:黏度计(Cambridge Viscosity VICOLAB4000),紫外臭氧清洗机(Novascan PSD RYO SERIES),喷墨打印机(Fuji-film DMP-3000),真空蒸镀系统, α -step 膜厚测试仪,扫描电子显微镜 SEM(Hitachi S4000),LCR 测试仪(Hioki 3532-50),半导体性能测试仪(LCDM8700)。

其中压电式喷墨打印机 DMP-3000,其配套喷头 OEM DMC-11610 喷出液滴体积为 10 PL,在 300 mm×300 mm 范围内,其精度达±5 μm 。

3 实验与结果分析

3.1 PVP 墨水的调制

如表 2 所示,我们配置了 3 种不同浓度比例的 CL-PVP/PMF 溶液。通过溶液黏度及表面张力的调节考察了墨水喷墨行为,从中发现和寻找

达到稳定喷墨的最佳墨水浓度。在传统的旋涂工艺中,溶解 PVP 的常用溶剂为乙醇、丙酮、异丙醇^[11]等等,尽管也有实验采用这些溶剂打印方式制备绝缘膜^[12],但这些溶剂沸点过低(分别为 78 $^{\circ}\text{C}$ 、56 $^{\circ}\text{C}$ 、82 $^{\circ}\text{C}$),在喷墨打印过程中容易挥发,导致喷头堵塞,影响打印效率并且不易清洗。因此,本研究采用沸点较高的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)作为溶剂,有效地改善了墨水堵塞的问题。

从表 2 中可以看出,随着 CL-PVP 的浓度增加,高分子溶液黏度快速增大,溶液的表面能变化不明显。这是因为高分子溶液的主要成分为极性溶剂和极性高分子,影响膜表面的主要是溶剂,所以,不同浓度表面能没有明显变化。由于 DMP-3000 打印机要求墨水黏度介于 2~30 cP,表面张力介于 20~40 mN/m,理想溶液黏度为 10 cP、表面张力为 30 mN/m。因此,我们选定 10% 质量分数的溶液进行喷墨打印研究。

表 2 三种浓度 PVP 墨水的粘度和表面张力

Table 2 Viscosity and surface tension of the PVP ink with three different concentrations

	Pure PGMEA	4%PVP,PMF2%	7%PVP,PMF2%	10%PVP,PMF2%
黏度/cP	1.66	2.68	4.95	8.45
表面张力/(mN·m ⁻¹)	23.5	26.8	26.7	25.5

3.2 PVP 墨水打印研究

为了打印均匀平坦的介电薄膜,首先我们考察了墨水不同打印点间距对薄膜成形的影响。将墨水用 0.4 μm 过滤膜过滤除去杂质后灌入到墨盒中,放置一段时间将墨水中的空气排出以后再

进行打印实验。我们研究了以氧化钢锡(ITO)玻璃为基板在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时墨水的阵列打印,其中,用作基板的 ITO 玻璃,ITO 厚度为 135 nm、尺寸为 3 cm×3 cm。在打印前进行清洗处理,首先紫外臭氧等离子体处理 15 min,然后依次使用丙酮、乙醇

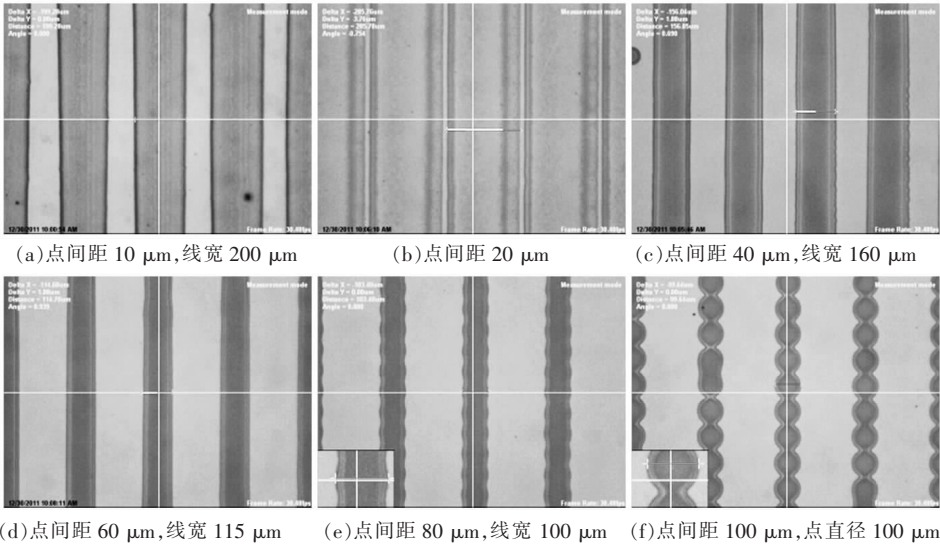


图 1 不同点间距 10% PVP 溶液的打印

Fig. 1 Inkjet print of 10% PVP solution in different drop spacing

和去离子水超声波处理 10 min,氮气吹干。图 1 中,通过控制合适的打印墨滴间距,可以看到 10%质量分数的点直径为 100 μm 左右,打印点间距大于点直径时,沉积在基板上的墨滴呈单个液滴状;点间距介于半直径和直径之间时,打印呈锯齿现状;点间距小于等于半直径时,得到良好的直线。点间距越小,得到的线宽越宽。

3.3 PVP 薄膜绝缘性研究

为研究绝缘膜电学性质,我们采用金属-绝缘层-金属(M-I-M)结构来测量喷墨打印 PVP 作为绝缘层的材料性能和可靠性。在臭氧处理的 ITO 玻璃上打印 1.5 mm $\times$ 1.5 mm 的 PVP 薄膜,并通过两步退火过程使其交联。首先,100 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min 以干燥溶液,然后 200 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 30 min 以使其交联,退火升温速率为 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。最后真空掩膜蒸镀钛(6.8 nm)和金(54.4 nm)作为金属电极,掩模板是直径为 1 mm 的矩阵圆点。

3.3.1 电容特性

图 2 为 10%质量分数的 PVP 溶液在点间距分别为 10、20、40、60 μm 条件下喷墨打印,用 LCR 分析仪测试不同点间距薄膜的电容,多次测量求平均计算得其电容密度分别为 $C_{10}=0.665\text{ nF}/\text{cm}^2$, $C_{20}=2.121\text{ nF}/\text{cm}^2$, $C_{40}=11.601\text{ nF}/\text{cm}^2$, $C_{60}=28.010\text{ nF}/\text{cm}^2$ 。可以看出其电容特性良好,基本不随频率变化而变化。点间距为 80 μm 时,打印图像呈锯齿状,并且由于膜厚小针孔多,故其电容特性不好。在其他打印参数固定、墨水相同时,点间距增大,绝缘层厚度减小,存储电容增加。

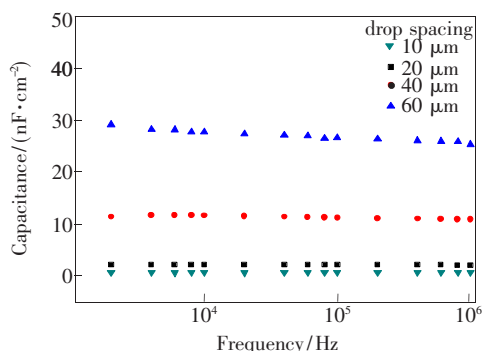


图 2 10%PVP 溶液在不同点间距打印条件下的电容密度

Fig. 2 Capacitance density of 10% PVP solution in different drop spacing

3.3.2 漏电特性

电介质不可能绝对不导电,加上直流电压时,电容器会有漏电流产生。半导体器件中,漏电是载流子穿过绝缘层的一种量子现象,它随绝缘层厚度的减小而成比例增加。绝缘层漏电流将增加功耗,需要更高的工作电压以弥补漏电造成的电流减少;其大小影响器件开关比,漏电流增大会导致开关比减小;同时,在电流泄露时会产生热量,这也会使半导体器件性能下降,甚至导致电路故障。因此,绝缘层的漏电特性也很重要。

对于 M-I-M 结构的喷墨 PVP 绝缘层,在两电极间从 0 V 开始施加正向电压,测试不同点间距打印参数下漏电流与施加电压的 I - V 曲线,如图 3。电压为 2 V 时,点间距为 10 μm 的漏电流 $I_{10}=1.77\times 10^{-13}\text{ A}$,电流密度 $J_{10}=2.255\times 10^{-11}\text{ A}/\text{cm}^2$;点间距为 20 μm 时,漏电流 $I_{20}=2.17\times 10^{-11}\text{ A}$,电流密度 $J_{20}=2.763\times 10^{-9}\text{ A}/\text{cm}^2$;点间距为 40 μm 时,漏电流 $I_{40}=1.22\times 10^{-8}\text{ A}$,漏电流密度 $J_{40}=1.553\times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$,漏电流值已经大到不能用于薄膜晶体管。点间距设置为 60 μm 时,施加正向电压小于 0.5 V,漏电流密度就达到 10^{-4} 量级。造成漏电流大的原因主要是绝缘层膜过薄,单层大点间距打印的情况下,咖啡环现象严重,形成尖端电场,导致漏电流急剧增加;而低电压击穿,则是因为膜厚过薄时,在极小电压的情况下击穿场强已达到 $10^6\text{ V}/\text{cm}$ 以上。电压继续增加,正向加压达 40 V,点间距为 10 μm 的薄膜漏电流 $I=1.25\times 10^{-10}\text{ A}$,漏电流密度 $J=1.592\times 10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$ 。我们知道漏电流密度小于 $10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$ 时就能应用于薄膜晶体管^[5],由此可知喷墨方式制备的 PVP 绝缘层性能良好。

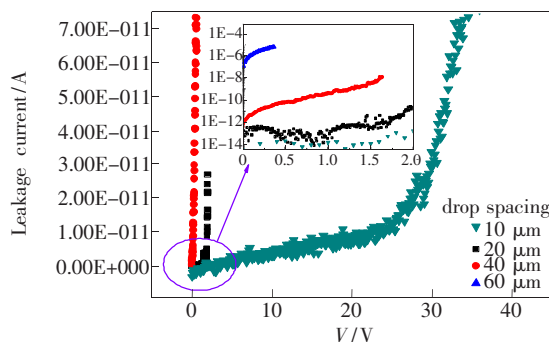


图 3 10% PVP 溶液在不同点间距打印条件下的漏电流
Fig. 3 Leakage current of 10% PVP solution in different drop spacing

4 结 论

采用喷墨打印方式讨论了 CL-PVP 作为介电材料的成膜与电学特性。重点研究了质量分数 10% 的 CL-PVP 喷墨打印行为和电容漏电特性,

打印间距大于墨滴直径时成膜性不好,容易造成漏电,打印间距为 $10\ \mu\text{m}$ 的绝缘膜的击穿电压达到了 $10^6\ \text{V/cm}$ 以上,施压 $0\sim 40\ \text{V}$ 时,漏电流密度在 $10^{-11}\sim 10^{-8}\ \text{A/cm}^2$ 范围内,已经达到了有机薄膜晶体管应用的性能。

参 考 文 献:

- [1] Sele C W, von Werne T, Friend R H, *et al.* Lithography-free, self-aligned inkjet printing with sub-hundred-nanometer resolution [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(8):997-1001.
- [2] 张天翼,许军,董佳垚. 胆甾型液晶显示技术和产业发展 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(6):741-745.
- [3] Bennett R, Edwards C, Lee J, *et al.* Precision industrial ink jet printing technology for full color PLED display and TFT-LCD manufacturing [C]//*International Display Manufacturing Conference (IDMC)*, Taipei, China; SID, 2003:499.
- [4] Peng X Z, Horowitz G, Fichou D, *et al.* All-organic thin-film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 2013 (1990):2013-2015.
- [5] Klauk H, Halik M, Zschieschang U, *et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92(9):5259-5263.
- [6] Kawase T, Sirringhaus H, Friend R H, *et al.* All-polymer thin film transistors fabricated by high-resolution ink-jet printing [C]//*IEDM Technical Digest: International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, USA; IEEE 2000: 623-626.
- [7] Lin C T, Hsu C H, Chen I R, *et al.* Enhancement of carrier mobility in all-inkjet-printed organic thin-film transistors using a blend of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanoparticles [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 8008-8012.
- [8] Tseng H Y, Subramanian V. All inkjet printed self-aligned transistors and circuits applications [C]//*IEDM Technical Digest: International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Baltimore, USA; IEEE, 2009: 1-4.
- [9] Molesa S E, Vornbrock A de la F, Chang P C, *et al.* Low-voltage inkjetted organic transistors for printed RFID and display applications [C]//*IEDM Technical Digest: International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Washington, USA; IEEE, 2005:109-112.
- [10] Chung S, Kim S O, Kwon S K, *et al.* All-inkjet-printed organic thin-film transistor inverter on flexible plastic substrate [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32(8):1134-1136.
- [11] Chen B, Cui T H, Liu Y, *et al.* All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, 47(5):841-847.
- [12] Cui T H, Liu Y, Chen B, *et al.* Printed polymeric passive RC filters and degradation characteristics [J]. *Solid-State Electronics*, 2005, 49(5):853-859.