

文章编号:1007-2780(2012)06-0765-05

气溶胶喷墨打印在有机器件制备中的应用

杨春和,唐爱伟,滕 枫*

(北京交通大学 理学院 化学系, 光电子技术研究所, 北京 100044, E-mail: chy@bjtu. edu. cn)

摘 要: 气溶胶喷墨打印是近年来新出现的一种打印技术。通过将形成的墨水气溶胶喷射至基底表面而成膜,使得气溶胶喷墨打印对墨水的黏度要求低、打印分辨率好、适用墨水的范围广。文章对气溶胶喷墨打印技术的基本原理、在有机器件制备方面的应用以及将来的改进等方面进行了简介和评价。

关 键 词: 喷墨打印;有机材料;气溶胶;光电器件

中图分类号: O484. 4 **文献标识码:** A **DOI:** 10. 3788/YJYXS20122706. 0765

Aerosol Jet Printing and Its Application in Organic Devices

YANG Chun-he, TANG Ai-wei, TENG Feng*

(*Institute of Optoelectronic Technology, Department of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China, E-mail: chy@bjtu. edu. cn*)

Abstract: Aerosol jet printing is a new printing technique developed in recent years. Film forming on the substrate is achieved with the jet printing of the ink aerosol stream. This enables the aerosol jet printing to realize high-resolution printing with wide-range inks of different viscosity. The working mechanism, the application in the fabrication of organic devices, and the future of the aerosol jet printing are reviewed and envisioned.

Key words: jet printing; organic material; aerosol; optoelectronic device

1 引 言

喷墨打印技术是一种可用于制备薄膜,生产廉价、高效的电子和光电子器件的手段之一^[1]。它的特点是可以大规模、低成本、连续工作。现代印刷技术已经开始渗透至有机电子器件的制备过程之中。这些印刷技术包括丝网印刷^[2-3]、转移印刷^[4-5]、电喷^[6-7]、喷墨打印等等。最初,印刷技术只是用于电子导线,用于连接电子器件与电流收集电极。随着人们对于有机材料性能的认识和新材料的开发,现在已经可以使用打印技术,直接在基底上形成有机薄膜制备器件。但是,对于有机

纳米器件的制备而言,精细的喷墨打印技术显然更适合于纳米尺度薄膜的制备。近年来,有机喷墨打印技术已经被广泛地应用于有机器件制备的各个方面^[8-9]。

有机喷墨打印技术就是将有机物质的墨水(含有特定浓度有机物的有机溶液)通过喷头快速喷射至基底表面,进而在有机溶剂挥发后形成薄膜。一般由两种方法将墨水喷出:其一是通过压电器件将墨水挤出;另外一种是利用加热、使喷头处的墨水快速膨胀而喷出。在打印有机薄膜的过程中,无论是哪一种技术都无可避免地会遇到喷墨口被堵塞的状况;即使没有完全堵塞,由于溶剂

收稿日期: 2012-09-26; 修订日期: 2012-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61108063, No. 61077022); 国家杰出青年基金(No. 61125505)

作者简介: 杨春和(1968—),男,吉林磐石人,博士,主要从事光电子器件及物理的研究。

* 通讯联系人, E-mail: fteng@bjtu. edu. cn

挥发而形成的有机物颗粒会混杂在打印薄膜中成为缺陷。除此之外,喷墨打印对于墨水的黏度也有要求。黏度过小或高都不能保证打印的顺利进行和薄膜的质量。这样对于由喷墨打印来大规模、低成本制备有机器件就形成了障碍。

2 气溶胶喷墨打印技术

近年来,人们开发了建立在喷墨打印技术之上的新打印技术——气溶胶喷墨打印技术(见图 1)^[10]。这种打印技术是将墨水通过超声震荡(或气流)方式形成气溶胶,利用传输载气(又称雾化气)将气溶胶输运至喷墨口并打印至基底上的。为了保证打印气流的方向,另外一束遮盖气体完全覆盖于墨水气流的外部。由于气溶胶的形成对有机溶液的黏度要求低,因此,气溶胶打印利用的墨水黏度的范围非常大。打印的分辨率可以由气溶胶的浓度、雾化气的流量、遮盖气体的流量以及喷墨口的孔径决定。

与通常的喷墨打印技术相比,气溶胶打印技术具有一下的优点:对打印溶液的黏度要求低;喷墨口很少堵塞;长时间打印;对基底要求低;可打印有机溶液、纳米溶胶甚至是近微米级的银胶等。在打印过程中,几乎不要考虑溶液的黏度,只要是溶液就可以经超声形成气溶胶而打印。由于遮盖

气流和雾化气流的共同作用,气溶胶几乎不与喷墨口的内壁接触,所以在长时间的打印过程中喷墨口被堵塞的几率很小。气溶胶打印喷墨口与基底的距离一般可在~5 mm 内调节,因此打印对基底的要求很低,可以对具有特异结构的基底进行打印。可利用气溶胶打印的材料可以是有机小分子材料,高分子材料,纳米金属、非金属材料以及它们的混合物等。相比较而言,气溶胶打印机的制造更简单,尤其是对打印头喷口尺寸的要求不高。精细的打印可以通过遮盖气流,雾化气流以及喷口尺寸共同作用来控制,而不必如喷墨打印般必须通过制作精细的喷口来控制液滴。

在实验过程中也发现,有机溶剂的沸点过低是不适合用于气溶胶打印的。例如,甲苯的沸点是 110 ℃,广泛地应用于化工生产和薄膜制备过程中。通常的喷墨打印技术也是可以使用甲苯的。但在气溶胶喷墨打印中,气溶胶小液滴中的甲苯会迅速失去进入到遮盖气体或大气中,导致固态有机粉末形成。这些粉末一部分被遮盖气体吹离,一部分混入打印的薄膜中,还有一些覆盖于已打印好的薄膜表面。这对于高质量薄膜的打印显然是不利的。因此,打印到基底上的材料必须仍处于溶液态。在实践中发现对于有机相的打印要尽量选用沸点高于 130 ℃的溶剂,即使这样,也最好在其中再添加 1%~5%的高沸点溶剂。这不仅有利于减少固态粉末的形成,也有利于高质量薄膜的打印^[11]。

3 气溶胶喷墨技术应用

气溶胶打印技术最早的研发是基于在硅太阳能电池制备中打印银栅极。但最近已经被用于有机薄膜和器件的制备。通过喷墨打印来制备有机器件是解决器件制备过程的高成本问题最可能的途径之一。通常的夹心型有机器件由基底(透明或非透明导电材料)、阳极修饰材料、有机活性层材料以及金属阴极(含界面修饰层)构成。下面将总结一下气溶胶打印技术在器件制备中应用于基底的高分子修饰、活性层打印以及金属电极的制备等几个方面的工作。

3.1 金属电极的打印

Mette 等人在 2007 年首次报道了利用气溶胶喷墨打印技术制备硅太阳能电池的集流银电极。通过调节打印参数,发现由有机银胶打印电极的

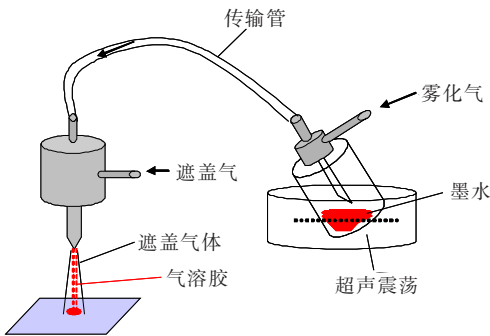


图 1 气溶胶打印原理示意图(以超声震荡产生气溶胶为例)。将墨水(如高分子溶液)置于超声状态下产生气溶胶雾。雾化气通入气溶胶中,气溶胶则随雾化气流经传输管导入到打印头中。在打印头中,气溶胶为遮盖气体所覆盖,然后从喷口喷射而出。

Fig. 1 Schematic diagram of the aerosol jet printing (sonication type). The ink (e. g. polymer solution) is agitated to form the atomized gas which is transported to the printer head through the plastic tube, covered with the sheath gas, and then jet printed.

线宽可控制在 $14\text{ }\mu\text{m}$ 或更小,用水相银胶墨水打印的电极线宽在 $40\text{ }\mu\text{m}$ 左右^[10]。若实验中使用喷射气流(而不是超声震荡)来产生气溶胶,则须使用低黏度、小粒径银胶的墨水。由于低黏度的墨水在高温基底上的润湿导致打印电极的高宽比差,他们又发展出了在银墨水中添加十六醇(熔点为 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$)形成热熔墨水来打印高宽比大、与电池接触面积小的金属银电极的方法(如图 2 所示)^[12]。使得应用多喷口气溶胶打印来制作太阳能电池的集流栅极成为可能。直接打印的金属电极导电性并不能满足光电池的要求,须进一步通过光诱导电镀或加热退火来改善其质量和导电能力^[12-16]。

为了改善银电极的电导率,Zhao 等人将碳纳米管与银胶混合,以超声方式产生气溶胶并打印出高电导率的精细电极^[17]。碳纳米管可以弥合银电极中的缺陷,所以混合电极的电导率得以改善。在超声制备气溶胶过程中,他们将墨水进行机械搅拌以保证墨水的均一性,消除了墨水稳定性对打印的影响。

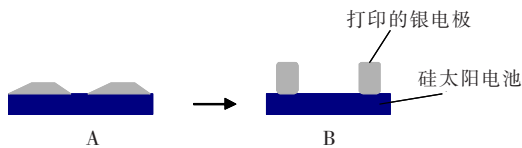


图 2 由于使用低黏度的银胶墨水,气溶胶打印电极时,银胶润湿硅太阳能电池表面使得电极变宽(A);在加入十六醇后,“热熔”的墨水打印在室温的基底上,由于浸润性差,所以电极的高宽比得以提高,减少了电极的接触面积(B)。

Fig. 2 The width of the printed silver electrodes on Si substrate is large due to the wetting of the low-viscous Ag ink (A); The melted ink with cetyl alcohol shows poor wetting to the Si solar cell, which results in the narrow electrodes and reduced contact area (B).

3.2 有机高分子薄膜的打印

3.2.1 用水溶液墨水打印薄膜

赵建文等以加入了 1% 的表面活性剂的碳纳米管水溶液为墨水,成功利用气溶胶喷墨打印制备了碳纳米管的场效应晶体管,且晶体管的响应无滞后性^[18]。显示气溶胶喷墨打印在打印半导体材料及微型器件方面大有可为。

水溶液 PEDOT(导电聚噻吩衍生物)作为有

机高分子器件中的阳极修饰材料一般由旋转涂沫制备。近来也有了用喷墨打印制备 PEDOT 薄膜的报道^[19]。由于 PEDOT 为水溶液,而水的沸点对于气溶胶打印来说还是低了一些(尤其对于长时间、大面积打印)。因此,要在其中加入一些高沸点的有机物来减少打印过程中水的损失。一般说来,能够和水相溶的高沸点有机溶剂均可。但是 PEDOT 由于其导电特性、形貌和机械性能受添加剂的影响较大,因此选择有机添加剂时应尽量避开 DMF 等可导致薄膜变脆、易剥离的有机添加剂。与通常的喷墨打印相比,气溶胶打印的 PEDOT 薄膜不仅平整度不好而且电导率受添加剂影响大;而通常的喷墨打印已经可以打印出满足器件制备的 PEDOT 薄膜了。显然,导电聚合物薄膜的气溶胶打印还需要认真的研究、实验。

3.2.2 用有机溶液打印薄膜

桥本研究组详细研究了气溶胶打印太阳能电池薄膜过程中的各种打印参数^[11]。根据使用聚合物分子量的不同,聚合物的浓度可根据膜厚的要求在 $1\sim 5\text{ mg/mL}$ 变化。而有机溶剂则应根据有机材料的溶解度选择沸点高的溶剂。在打印中通常选择邻二氯苯为主溶剂,根据有机材料的特点,当添加少许的有机添加剂来调节薄膜的形貌。例如在打印 P3HT/PCBM(聚 3-己基噻吩与[60]富勒烯衍生物)薄膜时添加 2% 的硫醇,而在打印 PCBTDP/PCBM(聚呋唑衍生物与[70]富勒烯衍生物)时使用邻二氯苯的混合溶剂(添加 25% 的氯苯)来改善聚合物的溶解性。尽管改薄膜的表面沉积有很多近微米级的固体颗粒,但经溶剂退火后的器件的效率仍能获得提升(见表 1)。这表明薄膜表面的平整度对器件光电转换的影响有限,而材料本体的形貌结构才是决定期间效率的关键。通过打印参数控制来实现材料形貌结构调节是获得高品质薄膜的保证。

在长时间打印大面积器件时会面临气溶胶产生不均匀的问题。以超声制气溶胶为例,在墨水较多的初期,气溶胶产生量小一些;在打印中期气溶胶产生量大;在打印后期,由于溶液减少,超声震动的位置不在是最佳位置,气溶胶的发生量也会减少。这样就造成了薄膜的厚度不均匀,进而严重影响器件的性能。多喷口同时打印可以减少打印时间(同时减少了薄膜暴露在空气中的时间)是应对长时间、大面积打印的一个有力举措。此

表 1 聚合物太阳能电池的薄膜打印中使用高沸点溶剂及添加剂改善气溶胶喷墨打印薄膜的质量,器件的光电转换效率得以明显提高. 数据来自文献[11].

Table 1 High boiling-point organic solvents and additives lead to the improvement of the film quality printed with the aerosol jet printing. The energy conversion efficiency of the corresponding polymer solar cells increases^[11].

聚合物	溶剂	添加剂	能量转化效率/%
P3HT	o- Dichlorobenzene	无	1.20
		2% 1, 8-Octanedithiol	2.35
PCBTDP	o- Dichlorobenzene	无	3.51
		25% Chlorobenzene	3.92

外,气溶胶通过传输塑料管时会逐渐在管壁上聚集,长时间打印时,聚集的墨水小液滴会聚集成大的液滴,继而影响流量、甚至完全堵塞传输管,使得打印不得不终止。对这一问题,目前还没有可行的解决办法。

3. 3 全打印器件的制备

对于表面型器件,金属电极的打印、加热可以和有机薄膜的打印分开进行^[18]。先打印金属电极,而后在打印有机薄膜即可。而对夹心型电子器件来说,重要的是在有机薄膜上形成均匀致密的金属电极。打印有可能在低成本、短时间的情况下制备出金属电极。现在还没有通过喷墨打印成功制备金属电极的报道。一方面是由于金属胶体墨水的制备不仅受限于金胶与银胶,也受限于金属胶墨水在有机薄膜表面的浸润性。打印的金属胶体电极在加热后形成高导电性电极时,不仅会影响下层有机薄膜的形貌,同时也会导致电极在薄膜表面的剥离,使电接触变差。开发新型高导电的非金属电极,如碳纳米管、石墨烯等,或其杂化电极是未来全打印器件制备的关键点所在^[20-21]。

4 结 论

气溶胶喷墨打印是现代打印技术的一个新发展。它大大地扩展了传统喷墨打印的应用范围,使得在大气氛围下通过打印制备全打印的薄膜器

件成为可能。气溶胶打印区别于传统喷墨打印的另一个特点是气溶胶墨水束是在雾化气的帮助下快速喷射在基底上的,而通常的喷墨打印墨水是几乎是靠重力的作用“滴”在基底上的(因此,喷墨口与基底的距离很近,仅在 1 mm 左右)。这样就可以利用气溶胶喷墨打印产生的高速气溶胶,在已有的有机薄膜上选择性注入新材料,形成图案化的新杂化薄膜,进一步制备多功能器件等。然而,气溶胶打印也有着显著的缺点。对溶剂沸点的敏感使得溶剂的选择和配比成为成功打印的关键之一。解决的方法之一有可能是通过改进遮盖气体的溶剂含量来实现,即在遮盖气体进入打印头之前,先通过与墨水溶剂相同的溶剂进行饱和,使得遮盖气体不在从气溶胶中获取溶剂,减小固态粉末或高浓度液体颗粒的形成。另外一种办法是将遮盖气体也通过溶剂的气溶胶,形成遮盖气溶胶,目的也是减少溶剂的挥发。这两种办法都适合于使用低沸点溶剂的状况,对于直接打印聚合物薄膜会有一定的帮助。

在未来对气溶胶喷墨打印的改进应着重于遮盖气体的改进、传输管溶液饱和的控制以及其他非金属电极的打印等,也可以在开发多喷口打印的基础上开发 3D 的立体打印技术。相信气溶胶打印技术会随着这几个方面的不断改进成为有机电子器件制备中的一种重要手段。

参 考 文 献:

[1] Singh M, Haverinen H, Dhagat P, *et al.* Inkjet printing-process and its applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22 (6):673-685.

[2] Krebs F. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods; Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2009, 93(4):465-475.

- [3] Lee D, Choi J, Chae H, *et al.* Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing [J]. *Displays*, 2008, 29(5):436-439.
- [4] Yim K, Zheng Z, Liang Z, *et al.* Efficient conjugated-polymer optoelectronic devices fabricated by thin-film transfer-printing technique [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(7):1012-1019.
- [5] Joo C, Yook K, Jeon S, *et al.* Improved efficiency in solution processed green phosphorescent organic light-emitting diodes using a double layer emitting structure fabricated by a stamp transfer printing process [J]. *Org. Electron.*, 2009, 10(5):978-981.
- [6] Jang Y, Park Y, Lim J, *et al.* Patterning the organic electrodes of all-organic thin film transistors with a simple spray printing technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(18):183501(1-3).
- [7] Steirer K, Reese M, Rupert B, *et al.* Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells [J]. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2009, 93(4):447-453.
- [8] 邢汝博, 丁艳, 韩艳春. 喷墨打印图案化高分子薄膜及其在有机电子器件加工中的应用 [J]. *分子科学学报*, 2007, 23(2):75-81.
- [9] 何慧, 王刚, 赵谡玲, 等. 有机绝缘层材料聚(4-乙烯基苯酚)喷墨打印工艺研究 [J]. *液晶与显示*, 2012, 27(5):590-594.
- [10] Mette A, Richter P L, Horteis M, *et al.* Metal aerosol jet printing for solar cell metallization [J]. *Prog. Photovolt.*, 2007, 15(7):621-627.
- [11] Yang C, Zhou E, Miyanishi S, *et al.* Preparation of active layers in polymer solar cells by aerosol jet printing [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2011, 3(10):4053-4058.
- [12] Horteis M, Richter P L, Glunz S W. Improved front side metallization by aerosol jet printing of hotmelt Inks [C]// *The 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Valencia, Spain; EU PVSEC, 2008: 1402-1405.
- [13] King B H, O'Reilly M J, Barnes S M. Characterizing aerosol jet multi-nozzle process parameters for non-contact front side metallization of silicon solar cells [C]// *The 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Philadelphia, US; IEEE, 2009:001107-001111.
- [14] Shankar R, Groven L, Amert A, *et al.* Non-aqueous synthesis of silver nanoparticles using tin acetate as a reducing agent for the conductive ink formulation in printed electronics [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(29):10871-10877.
- [15] Pal E, Zollmer V, Lehmhus D, *et al.* Synthesis of $\text{Cu}_{0.55}\text{Ni}_{0.44}\text{Mn}_{0.01}$ alloy nanoparticles by solution combustion method and their application in aerosol printing [J]. *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, 384(1):661-667.
- [16] Drew K, Hopman S, Horteis M, *et al.* Combining laser chemical processing and aerosol jet printing: a laboratory scale feasibility study [J]. *Prog. Photovolt.*, 2011, 19(3):253-259.
- [17] Zhao D, Liu T, Park J G, *et al.* Conductivity enhancement of aerosol-jet printed electronics by using silver nanoparticles ink with carbon nanotubes [J]. *Microelectro. Eng.*, 2012, 96:71-75.
- [18] Zhao J W, Gao Y L, Lin J, *et al.* Printed thin-film transistors with functionalized single-walled carbon nanotube inks [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(5):2051-2056.
- [19] Srichan C, Saikrajang T, Lomas T, *et al.* Inkjet Printing PEDOT:PSS using Desktop Inkjet Printer [C]// *Ecti-Con:2009 6th International Conference on Electrical Engineering/electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology*, Chonburi, Thailand; IEEE, 2009,(1-2):434-437.
- [20] Biro L, Nemes-Incze P, Lambin P. Graphene: nanoscale processing and recent applications [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(6):1824-1839.
- [21] Liang X, Fu Z, Chou S. Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer [J]. *Nano Lett.* 2007, 7(12):3840-3844.