

УДК 621.383.51

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА OLED ПАНЕЛЕЙ И СВЕТОДИОДОВ

П.Е. Сим, А.В. Васильев, В.И. Юрченко

ОАО НИИ полупроводниковых приборов, г. Томск
E-mail: yur_med@mail.ru

Рассмотрены достижения, полученные до 2011 г. в струйной печати полимеров. Обсуждаются процессы формирования капельки в пьезоэлектрических головках и рассматриваются их свойства. Описано изготовление органических светодиодов с изучением морфологии получаемых на подложке полимерных материалов. Различные материалы и технологии оцениваются с точки зрения дальнейшего развития.

Ключевые слова:

Органические светоизлучающие диоды, струйная печать, пьезоэлектрические головки.

Введение

В настоящее время, существует большой интерес к светоизлучающим диодам, произведенным из органических полимеров, из-за их низкой цены и применимости для изготовления цветных тонких экранов [1, 2]. В данной работе описано производство

OLED (organic light-emitting diodes) панелей и светоизлучающих диодов путем нанесения люминесцентных легированных полимеров с помощью струйной печати. OLED – это светодиоды, отличающиеся от стандартных тем, что излучающий материал у них является органическим [3–8].

Незначительная, на первый взгляд, модификация значительно изменяет всю технологию, а следовательно, и сферу применения светодиодов. К перспективным областям здесь следует отнести применение OLED-светодиодов в качестве источников освещения [1] (которые заменят традиционные лампы накаливания) и в различного рода дисплеях рис. 1 [2]. Уже сейчас органические светодиоды используются в дисплеях портативных устройств (например,отовых телефонов или mp3-плееров). Однако по мере совершенствования OLED-технологии следует ожидать вытеснение других технологий (например, на основе жидких кристаллов). Согласно данным исследований компании Nano Markets, около 70 % всех потребляемых органических светодиодов к 2015 г. будут использоваться для получения светоизлучающих материалов, данные материалы будут постепенно вытеснять традиционные виды дисплеев.

Сим Павел Евгеньевич, техник ОАО НИИ Полупроводниковых Приборов, г. Томск.
Email: nez@ya.ru
Область научных интересов: светотехнические изделия.

Васильев Александр Владимирович, руководитель группы отдела оптических систем ОАО НИИ Полупроводниковых Приборов, г. Томск.
Email: av-vasil@ya.ru
Область научных интересов: светотехнические изделия.

Юрченко Василий Иванович, нач. отдела оптических систем ОАО НИИ Полупроводниковых Приборов, г. Томск.
Email: yur_med@mail.ru
Область научных интересов: технология микро и оптоэлектроники, оптоэлектронные системы и приборы.



Рис. 1. Широкоформатные органические дисплеи

Следует отметить, что невысокие барьерные свойства (газо- и влагопроницаемость) и высокая стоимость светоизлучающих органических материалов пока препятствует полной замене традиционных дисплеев на основе стекла, выигрывающих у OLED дисплеев по соотношению цены и эксплуатационных свойств. Согласно прогнозу, такая ситуация с OLED дисплеями сохранится вплоть до конца 2012 г.

В основе работы OLED так же лежит принцип электролюминесценции, возможность некоторых органических соединений излучать свет под воздействием электрического тока. Каждая OLED-ячейка выполнена на основе нескольких тонких органических пленок, которые, в свою очередь, находятся между двумя тонкопленочными проводниками. При этом рабочее напряжение составляет примерно от 3 до 16 В.

Большая часть основных технических параметров (цветопередача и интенсивность излучения) зависит от органических материалов, которые используются при изготовлении дисплея по OLED-технологии.

Струйная печать полимеров для органических светоизлучающих диодов

Органические материалы обычно наносятся с помощью рулонного метода (в случае полимерных материалов) или с помощью испарения (в случае малых органических молекул). В ином случае, одиночный материал покрывает подложку таким образом, что только одноцветные устройства могут быть произведены. Прямая интеграция различных органических покрытий (для производства красных, зеленых и синих излучателей для цветных дисплеев) требовала бы нанесения определенных органических слоев. Из-за их чувствительности к водным растворам и многим растворителям нанесение органических материалов затруднительно [9].

Отдельного внимания заслуживает способ производства, основанный на принципах струйной печати [10, 11]. В последние годы ситуация с техническими характеристиками изготавливаемых подобным образом панелей меняется в лучшую сторону. Основой любого процесса струйной печати является процесс создания красителя или чернил и переноса этих капель на

носитель. Управление потоком капель позволяет добиться различной плотности и тональности изображения.

На сегодняшний день существует два различных подхода управляемого потока капель. Первый метод основан на создании непрерывного потока капель. Второй метод организации потока предусматривает возможность непосредственного управления процессом получения капли в нужный момент времени. Системы, использующие этот метод управления потоком капель, получили название «импульсные системы».

Непрерывная струйная печать

Краситель, находящийся под давлением, поступает в сопло и разделяется на капли путем создания быстрых колебаний давления, получаемых с помощью какого-либо электромеханического средства. Колебания давления вызывают соответствующую модуляцию диаметра и скорости выходящей из сопла струи красителя, которая разделяется на отдельные капли под действием сил поверхностного натяжения (рис. 2).

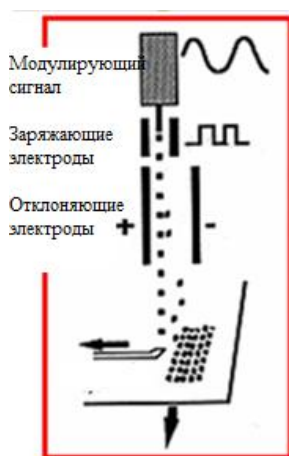


Рис. 2. Схема системы непрерывной подачи чернил

Этот метод позволяет достигать очень большой скорости создания капель: до 150 тыс. штук в секунду для коммерческих систем и до 1 млн штук для специальных систем. Для управления потоком капель используется электростатическая система отклонения. Вылетающие из сопла капли проходят через заряженный электрод, напряжение на котором меняется в соответствии управляющим сигналом. Поток капель попадает затем в пространство между двумя отклоняющимися электродами, имеющими постоянную разность потенциалов. В зависимости от полученного ранее заряда отдельные капли изменяют свою траекторию. Этот эффект позволяет управлять положением печатаемой точки и ее наличием или отсутствием на носителе. В последнем случае капля отклоняется настолько, что попадает в специальный улавливатель.

Импульсные системы

Импульсная технология подразумевает пузырьковую импульсную печать, печать твердыми чернилами или пьезоэлектрическую импульсную печать. Импульсные печатающие головки – это асинхронные устройства. Каждое отдельное сопло печатающей головки принтера выбрасывает порцию краски лишь по требованию (on demand). В устройствах импульсного типа рядом с соплом расположена маленькая камера, в которой создается необходимое давление. В качестве источника давления могут выступать: пьезоэлектрик, работающий как микропоршень, или тепловой импульс, воздействие которого способствует образованию пузырей с мгновенно испаряющимися красками. Давление выталкивает каплю краски из камеры. Краска проходит между подложкой и соплом, и постепенно, капля за каплей, появляется нужное изображение.

Термоструйный метод

Для реализации термоструйного метода каждое из сопел оборудовано одним или несколькими нагревательными элементами, которые при пропускании через них тока за несколь-

ко микросекунд нагреваются до температуры 600 °С. Возникающий при резком нагревании газовый пузырь выталкивает через выходные отверстие сопла порцию чернил, формирующую каплю (рис. 3). При прекращении действия тока нагревательный элемент остывает, пузырь разрушается, а на его место поступает очередная порция чернил из входного канала.

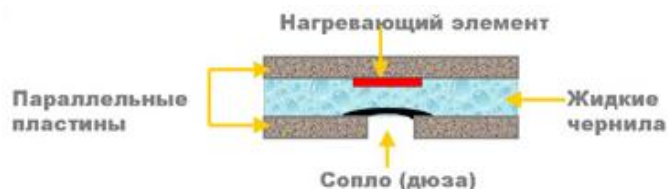


Рис. 3. Схема подачи чернила головкой термоструйным методом

Процесс создания капель в термических печатающих головках после подачи импульса на резистор почти неуправляем и имеет пороговую зависимость объема испаренного вещества от приложенной мощности, поэтому здесь динамическое управление объемом капли в отличие от пьезоэлектрической технологии весьма затруднительно.

Пьезоэлектрический метод

Пьезоэлектрические струйные головки для принтеров были разработаны в семидесятых годах. В большинстве таких принтеров избыточное давление в камере с чернилами создается с помощью диска из пьезоэлектрика. Для реализации пьезоэлектрического метода в каждое сопло установлен пьезоэлемент, связанный с чернильным каналом диафрагмой. Под воздействием электрического поля происходит деформация пьезоэлемента, благодаря которому сжимается и разжимается диафрагма, выдавливая каплю чернил через сопло (рис. 4).

Положительным свойством таких технологий струйной печати является управляемость электрическим полем, что дает возможность достаточно точно варьировать объемом капель. Тем менее, практическое использование модуляции объема капель затруднено тем, что при движущейся головке возникают ошибки позиционирования точки.

С другой стороны, производство печатающих головок для пьезоэлектрических технологий оказывается слишком дорогим в пересчете на одну головку. Выход из строя такой головки требует серьезного сервисного обслуживания.

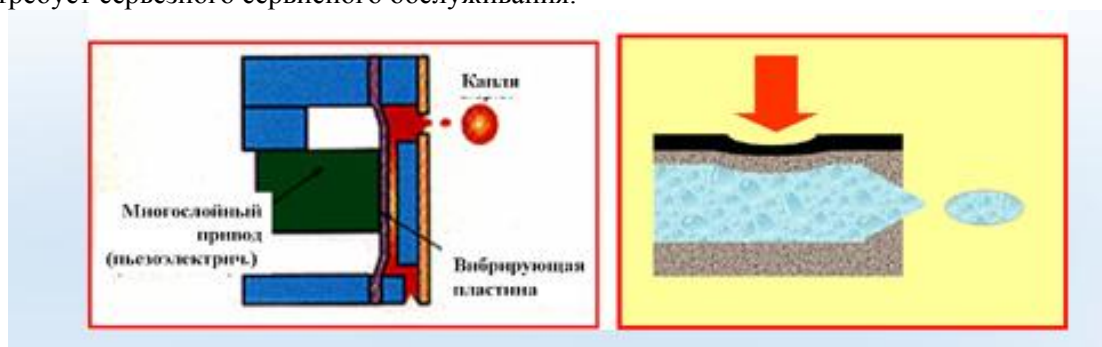


Рис. 4. Схема подачи капель пьезоэлектрической головкой

Пионер пьезоэлектрической технологии – фирма Epson – не смогла успешно соревноваться в объеме продаж со своими конкурентами Canon и Hewlett-Packard из-за сравнительно высокой технологической стоимости пьезоэлектрических печатающих головок – они дороже и сложнее, чем пузырьковые печатающие головки.

Головки для струйной печати

Обычно разрешение используемых в промышленности печатающих головок, предназначенных для изготовления печатной электроники, много меньше экспериментально полученных. Как правило, промышленные печатающие головки содержат 50–360 наконечников на 1 дюйм (2–15 наконечников на 1 см).

Достоинство такой печатающей головки – широкий диапазон пригодных для печати чернил с различными значениями вязкости и поверхностного напряжения. Многие изготовители разработали печатающие головки струйных принтеров стойкие к воздействию коррозионных жидкостей и агрессивных смесей и пригодные для нанесения разнообразных материалов.

В результате патентного анализа определены ближайшие аналоги разрабатываемых объектов и в качестве прототипов выбраны технология, метод и принтер для производства светоизлучающих устройств и дисплеев [12–14].

Современные материалы для изготовления печатных проводящих соединений

Печатные токопроводящие соединения уже давно используются в полимерных толсто пленочных печатных схемах. Во многих случаях для нанесения паст на основе проводящих материалов, таких как пасты с частицами углерода или серебра, используются методы шелкографии, флексографии, гравировки. Однако реологические свойства и размеры частиц такого материала неприемлемы для большинства систем струйной печати.

К одной из первых групп проводящих материалов, пригодных для струйной печати, относятся проводящие полимеры. Сейчас наиболее широко используется материал на основе смеси поли(3,4-этилендиокситиофен) и поли(4-стирен) сульфонат (PEDOT:PSS). Этот материал пригоден для получения пленок путем струйной печати с использованием специальных печатающих головок, способных выдерживать водные растворы проводящих чернил и возможное их коррозионное воздействие. При использовании PEDOT:PSS нельзя получить пленки с поверхностным сопротивлением менее 100 Ом/кв.

Лучшие результаты достигнуты в случае применения серебряных паст. Это частично обусловлено относительно высокой проводимостью естественного оксида, образующегося на частицах серебра. Чтобы решить проблему непригодности для струйной печати металлических частиц большого размера, обычно используемых при трафаретной печати, изготовители для получения стабильных растворов серебряных частиц субмикронных размеров применяют технологию нанодисперсии. Правда, даже при более чем 50 %-ном содержании в растворе частиц серебра и учете их удельного веса такое наполнение по объему частиц уже нельзя считать достаточным. В результате для получения пленки нужной толщины приходится выполнять несколько этапов печати. К недостаткам паст на основе наночастиц серебра относится и агрегация частиц, несмотря на их малый размер (менее 1 мкм), особенно при использовании паст с большим наполнением серебра. Вследствие этого надежность струйной печати может ухудшаться.

Метод струйной печати проводящих соединений можно разбить на две отдельные операции. Первоначально печатается материал-катализатор, который затем в ходе последующей операции нанесения металлического слоя преобразуется в проводящее покрытие; можно отделить друг от друга такие требования, как обеспечение надежной струйной печати и высокой проводимости покрытия. В производстве печатных плат для нанесения покрытий в сквозные отверстия широко используется метод химического восстановления. Ионы металла водного раствора оседают на поверхности подложки в результате каталитического восстановления. Химический состав ванны подбирается так, чтобы осаждаемый металл представлял собой эффективный катализатор реакции восстановления, тем самым обеспечивая дальнейшее нанесение покрытия после полного покрытия им исходного катализатора. Путем ввода каталитических материалов в состав чернил для струйной печати можно формировать нужный рисунок без поиска компромиссов между толщиной результирующей пленки и надежностью печати. Поскольку проводимость получаемой пленки зависит от продолжительности погружения подложки в ванну для нанесения гальванического покрытия, толщина первоначального печатного слоя не влияет на проводимость окончательного покрытия.

К достоинствам проводящих линий, нанесенных струйной печатью и методом химического восстановления, относится и простота пайки, и возможность выполнения традиционных процессов изготовления печатных плат, таких как нанесение иммерсионного золота по подслою никеля, иммерсионного олова или серебра, нанесение предотвращающих окисление покрытий и органических защитных покрытий.

Заключение

В ходе данной работы было выявлено, что предпочтительным для струйного метода является использование подачи капель пьезоэлектрической головкой, предложен аналог устройства для изготовления органических светодиодных панелей. Были сформулированы требования к печатающему устройству, необходимые для изготовления заданных органических светодиодов и дисплеев по таким параметрам, как габариты сопла, подложка и наносимый материал. Поиск и ретроспективность поиска позволили максимально полно охватить все технические решения, представляющие интерес для разработки технологического процесса OLED панелей методом струйной печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Стахарный С. Перспективы органических светодиодов в системах освещения // Современная светотехника. – 2010. – № 3. – С. 23–30.
2. Васильев А.В., Юрченко В.И. Разработка крупноформатных экранов на базе органических материалов с использованием струйных технологий // Информационно-измерительная техника и технологии: Материалы 2 научно-практ. конф. – Томск, 2011. – С. 142–148.
3. Юрченко В.И., Егунов А.Е. Органические материалы в создание распределенных светодиодных источников освещения // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Общероссийской с междунар. участием науч. конф. – Томск, 2007. – Т. 1. – С. 293–296.
4. Sirringhaus H., Shimoda T. Guest Editors Inkjet Printing of Functional Materials // MRS Bulletin. – 2003. – V. 28. – P. 802–806.
5. Печенкин А.Ю. Полупроводниковые полимеры как основа современных электролюминесцентных устройств // Химия 21 век: Новые технологии, новые продукты: Материалы XII научно-практ. конф. – Кемерово, 2009. – С. 118–120.
6. Kuznetsova R.T., Ermolina E.G., Gadirov R.M., Mayer G.V., Stuzhin P.A., Kalashnikova I.P., Korovin Y.V. Spectral-luminescent, photochemical and nonlinear optical properties of some cyclotetrapyrrole derivatives in liquid and solid media // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2008. – V. 12. – P. 1173–1181.
7. Еремина Н.С., Дегтяренко К.М., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В. Влияние состава композиций на основе органических соединений и хелатных комплексов алюминия и иридия на их электролюминесцентные характеристики // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2009. – Т. 45. – С. 54–58.
8. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция металлокомплексов комплексонатзамещенного тетрафенилпорфирина // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 2. – С. 168–172.
9. Stephen R.F. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic // Nature. – 2004. – V. 428. – P. 911–918.
10. Hebner T.R., Wu C.C., Marcy D., Lu M.H., Sturm J.C. Ink-Jet printing of doped polymers for organic light emitting diodes // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 72. – № 5. – P. 521–525.
11. Perelaer J., Smith P.J., Wijnen M.P., Bosch E., Eckardt R., Peter H.J., Ketelaars M., Schubert U.S. Droplet Tailoring Using Evaporative Inkjet Printing // Macromol. Chem. Phys. – 2009. – № 210. – P. 387–393.
12. Printing of organic electronic devices: pat.200601598421A1 US. № US 2006/0159842A1; fil. 14.01.04; pub.date 20.06.06.
13. Method for printing organic devices: pat.20050156176A1 US. № US 2005/0156176A1; fil. 16.01.04; pub.date 21.06.05.
14. Method of manufacturing QLED devices by deposition on curved substrates: pat. 007166006B2 US. № US 7,166,006B2; fil. 10.01.03; pub.date 23.01.07.

Поступила 01.11.2011 г.