




“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 印刷显示材料与技术

彭俊彪 兰林锋 等 著

 科学出版社



国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

# 印刷显示材料与技术

彭俊彪 兰林锋 等/著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

印刷电子学是一门新兴的学科，是电子学的未来发展方向。印刷显示是印刷电子领域中较接近应用的一个方向，其具有低成本、柔性化、可大面积生产等显著特点，是解决高成本问题和实现超大面积量产的有效途径。本书较全面地介绍了印刷显示前沿领域的重要研究成果，主要包括印刷有机发光材料与器件工艺，印刷薄膜晶体管材料与器件工艺，印刷显示集成技术、驱动技术、封装技术，以及印刷显示的未来发展方向等。

本书可以为高等学校材料、物理、化学和信息等专业的本科生、研究生和相关领域的科研或生产工作者提供参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

印刷显示材料与技术/彭俊彪等著. —北京：科学出版社，2019.10  
(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-062357-7

I. 印… II. 彭… III. 印刷材料-显示材料 IV. TS802.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 201525 号

责任编辑：张淑晓 付林林/责任校对：杜子昂

责任印制：肖 兴/封面设计：黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2019 年 10 月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2019 年 10 月第一次印刷 印张：18 3/4 插页：2

字数：360 000

定价：128.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

# “光电子科学与技术前沿丛书”编委会

主 编 姚建年 褚君浩

副主编 李永舫 李树深 邱 勇 唐本忠 黄 维

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 树	王 悦	王利祥	王献红	占肖卫
帅志刚	朱自强	李 振	李文连	李玉良
李儒新	杨德仁	张 荣	张德清	陈永胜
陈红征	罗 毅	房 喻	郝 跃	胡 斌
胡志高	骆清铭	黄 飞	黄志明	黄春辉
黄维扬	龚旗煌	彭俊彪	韩礼元	韩艳春
裴 坚				

# 丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合，涉及半导体材料在光电子领域的应用，是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化，以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展，光电子科学与技术水平有了很大程度的提高，半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度，逐步在若干方面赶上了世界水平，并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景，将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识，将启迪青年学者与学子的思维，推动和引领这一科学技术领域的发展。为此，我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会，在丛书专家委员会和科学出版社的组织下，邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家，将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标，内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论，也涵盖了太阳电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料，以及有机/聚合物光电子器件和集成光电子器件等光电子器件，还包括光电子激光技术、飞秒光谱技

术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用，将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教，帮助我们共同打造这套丛书。

在丛书编委会和科学出版社的共同努力下，“光电子科学与技术前沿丛书”获得 2018 年度国家出版基金支持，并入选了“十三五”国家重点出版物出版规划项目。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作，希望丛书的出版为助力光电子科学与技术研究的深入，促进学科理论体系的建设，激发创新思想，推动我国光电子科学与技术产业的发展，做出一定的贡献。

最后，感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们！

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018 年 8 月

# 前 言

新型显示技术已成为引领国民经济发展的变革性技术之一。从笨重的显像管(如 CRT)显示器发展到平面液晶(如 TFT-LCD)显示器,再到柔性有机发光二极管(OLED)显示器,每一发展阶段都对人们的生活产生了巨大影响。显示器的轻、薄、柔特点使移动更加便利,加上通信网络的普及,使得功能强大的智能手机成为人们生活的必备品,极大地改变了人们的生活方式。

随着新材料、新工艺和新型仪器设备的不断涌现,新型显示正朝着超高分辨率、大尺寸、轻薄柔性和低成本方向发展。传统的基于真空镀膜的显示技术存在成本高、制备工艺复杂、能耗高等问题,而印刷显示技术具有低成本、柔性化、可大面积生产等显著特点,是解决高成本问题和实现超大面积量产的有效途径。

目前在印刷显示方面出版的著作中,大多只集中在印刷显示的某一方面,如 OLED、印刷有机薄膜晶体管(OTFT)、印刷导电材料等。然而,印刷显示是一个系统工程,其工业化还需要解决核心材料、器件、印刷工艺及设备等方面的诸多问题,只有将这些内容结合起来进行综合考虑,才能更深入地理解印刷显示技术的精髓,为更系统、更深入地研究印刷显示提供参考。因此,有必要组织各方优势力量,进行全面深入的讨论并形成一部关于印刷显示方面的著作。

本书作者课题组多年来一直从事印刷有源矩阵有机发光二极管(AMOLED)显示的研究,在印刷 OLED 和印刷薄膜晶体管(TFT)等方面进行了一些特色研究,在国际上首次实现了用全溶液方法印刷制备的 OLED 显示(包括金属阴极),在国内率先突破了基于稀土氧化物 TFT 的彩色、透明、柔性 AMOLED 显示技术。我

们将尽可能地把国内外在印刷显示方面的主要研究成果与我们自身的研究成果结合起来,全面反映在本书中,力求做到概念清晰、易于理解,体现当今印刷显示的先进成果,并提供相应的分析与解读。

本书基本涵盖了印刷显示各个节点的关键技术,除了 OLED 和 TFT 外,还包括了集成技术、驱动技术、封装技术以及印刷显示材料与技术的发展趋势等。每章的作者和主要内容如下:第 1 章绪论(彭俊彪),简述印刷显示的基本概念、历史过程和发展趋势;第 2 章印刷 OLED 材料与器件工艺(彭俊彪、应磊、郑华、邹建华),从 OLED 结构和原理出发,介绍可印刷 OLED 的发光材料、界面材料及相关的印刷制备工艺;第 3 章印刷 TFT 材料与器件工艺(兰林锋、应磊、宁洪龙、姚日晖、彭俊彪),介绍 TFT 的原理、分类、材料及制备技术,着重介绍可印刷的 TFT 材料与工艺,包括可印刷半导体层、电极、栅介电材料及其印刷制备方法;第 4 章印刷显示阵列制备、封装及驱动技术(郑华、兰林锋、吴为敬、徐苗、彭俊彪),介绍印刷显示的阵列制备技术、彩色化技术、封装技术和驱动技术;第 5 章印刷显示材料与技术展望(应磊、兰林锋),介绍新型可印刷发光材料(包括热激活延迟荧光材料、杂化“局域-电荷转移”材料、量子点发光材料、聚集诱导发光材料、钙钛矿发光材料),一维半导体(或电极)材料,二维半导体(或电极)材料,高分辨率印刷技术,柔性卷对卷印刷技术等。

我们诚挚地感谢国家出版基金的资助,感谢姚建年院士和科学出版社对本书出版的全力支持,并衷心感谢曹镛院士的指导。

由于印刷显示材料与技术跨越了材料、物理、化学及电子信息等学科领域,还涉及到了一些生产工艺,涉及的理论较深、较广、较新,加上我们的水平有限,书中的疏漏难免,敬请读者批评指正。

# 目 录

丛书序	i
前言	iii
<b>第 1 章 绪论</b>	001
1.1 印刷显示的概念	001
1.2 印刷技术的发展历史	003
1.3 本书的内容与结构	004
参考文献	005
<b>第 2 章 印刷 OLED 材料与器件工艺</b>	006
2.1 印刷 OLED 器件结构、工作原理、性能评测及发展历史	007
2.1.1 OLED 器件结构及工作原理	007
2.1.2 有机发光二极管性能评价指标	014
2.1.3 有机发光二极管的发展历史及其现状	015
2.2 可印刷有机/聚合物发光材料	020
2.2.1 可印刷有机小分子发光材料	021
2.2.2 聚合物发光材料	026
2.2.3 树枝状大分子发光材料	040
2.3 有机电致发光器件的界面材料	045
2.3.1 阳极界面材料	045
2.3.2 阴极界面材料	050

2.4 印刷薄膜工艺 .....	054
2.4.1 旋涂工艺及其在 OLED 中的应用 .....	055
2.4.2 喷墨打印工艺及其在 OLED 中的应用 .....	060
2.4.3 提拉制膜工艺及其在 OLED 中的应用 .....	063
2.5 印刷制备有机发光二极管器件工艺 .....	066
2.5.1 “咖啡环”效应 .....	066
2.5.2 “咖啡环”效应的影响因素 .....	068
参考文献 .....	082

### 第 3 章 印刷 TFT 材料与器件工艺 .....

3.1 薄膜晶体管基本原理与性能表征 .....	100
3.1.1 薄膜晶体管的概念与发展历史 .....	100
3.1.2 TFT 的工作原理 .....	102
3.1.3 TFT 的基本参数 .....	102
3.1.4 TFT 的分类 .....	106
3.2 印刷 TFT 的半导体材料与薄膜工艺 .....	109
3.2.1 印刷 TFT 简介 .....	109
3.2.2 聚合物半导体材料 .....	110
3.2.3 溶液加工有机小分子半导体材料 .....	112
3.2.4 OTFT 的界面材料 .....	113
3.2.5 OTFT 的最新进展 .....	117
3.2.6 可印刷氧化物半导体材料 .....	120
3.3 印刷介电材料与薄膜工艺 .....	134
3.3.1 可印刷无机介电材料及其薄膜工艺 .....	135
3.3.2 可印刷有机聚合物介电材料及其工艺 .....	143
3.3.3 无机/有机复合介电材料及其工艺 .....	146
3.4 可印刷电极材料与薄膜工艺 .....	149
3.4.1 可印刷金属电极材料及其工艺 .....	150
3.4.2 可印刷氧化物电极材料及其工艺 .....	154
3.4.3 其他可印刷电极材料 .....	155
参考文献 .....	156

<b>第4章 印刷显示阵列制备、封装及驱动技术</b> .....	164
4.1 OLED 显示像素阵列的印刷制备技术 .....	164
4.1.1 印刷 OLED 显示屏的制备步骤 .....	164
4.1.2 喷墨打印 OLED 发光层的工艺流程 .....	166
4.2 印刷显示屏的彩色化方案 .....	178
4.2.1 红绿蓝三基色独立发光方案 .....	179
4.2.2 白光加彩色滤光片方案 .....	179
4.2.3 蓝光加色转换层方案 .....	179
4.3 印刷 TFT 阵列技术 .....	181
4.3.1 TFT 驱动 OLED 原理 .....	181
4.3.2 TFT 阵列的印刷制备技术 .....	182
4.3.3 全印刷 TFT 制备技术 .....	198
4.4 显示像素电路 .....	202
4.4.1 2T1C 像素电路 .....	203
4.4.2 补偿型像素电路 .....	205
4.4.3 阵列编程方法 .....	213
4.5 行驱动集成技术 .....	216
4.5.1 显示驱动架构 .....	216
4.5.2 行驱动电路的结构和时序 .....	217
4.5.3 用于行驱动电路的 TFT 器件 .....	218
4.5.4 典型行驱动电路 .....	218
4.6 印刷显示器件封装技术 .....	225
4.6.1 印刷显示发展趋势及封装技术 .....	225
4.6.2 水氧渗透机制与检测方法 .....	226
4.6.3 针对 OLED 器件的薄膜封装技术 .....	231
参考文献 .....	242
<b>第5章 印刷显示材料与技术展望</b> .....	251
5.1 新型可印刷发光材料 .....	251
5.1.1 新型可印刷有机/高分子发光材料 .....	252
5.1.2 量子点发光材料 .....	259
5.1.3 聚集诱导发光材料 .....	261
5.1.4 钙钛矿发光材料 .....	263

5.2 新型印刷 TFT 材料 .....	265
5.2.1 碳纳米管 TFT .....	265
5.2.2 石墨烯 TFT .....	268
5.3 高分辨率印刷显示 .....	270
5.4 印刷柔性显示 .....	273
参考文献 .....	277
索引 .....	283
彩图	

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 印刷显示的概念

随着中国“十三五”规划的推出和中央对“中国制造 2025”关注的逐渐增强，中国显示面板产业逐步增加了投资，并进入快速成长期。虽然传统的液晶显示 (liquid-crystal display, LCD) 依然占据着市场的主流地位，但是，其显示效果及利润率都逐渐失去优势。近年来有机发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED) 以其自身所具备的自发光、高对比、广色域、大视角、响应快、可实现柔性显示等一系列突出优点<sup>[1-3]</sup>，被认为是最具潜力的下一代新型平板显示技术之一。从市场表现看，中小尺寸的 OLED 成长强劲，大尺寸 OLED 还处于市场导入期。国内京东方科技集团股份有限公司 (京东方)、深圳市华星光电技术有限公司 (华星)、天马微电子股份有限公司 (天马)、信利光电股份有限公司 (信利)、维信诺科技股份有限公司 (微信诺)、上海和辉光电有限公司 (和辉) 等国内显示面板制造和生产的龙头企业开始布局并投资建立数条 OLED 生产线。为了突破海外的技术壁垒和实现产业链的升级，各企业和单位也逐渐增加了对下一代 OLED 显示技术研发的投入。就制作工艺而言，由于传统精细金属掩模 (fine metal mask, FMM) 技术的局限，各厂商对以印刷方式制作 OLED 显示器的工艺兴趣也越发浓厚，“如何实现更快地降低制造成本和提供更具竞争力的市场价格”成为进一步扩大其市场份额的关键问题。

印刷显示技术指以旋涂、丝印或喷墨打印等方法，将金属、无机材料、有机材料转移到衬底上，制成发光显示器件的技术。印刷显示技术是未来显示技术发展的重要方向，其终极目标是在常温、常压下以按需给料方式实现全印刷发光显

示器件，以达到“像印报纸一样制造显示器”的目的。

随着 OLED 产业的日益成熟，印刷电子在材料和装备方面拥有了良好的积累，其应用及工艺也均获得了较快的发展。印刷显示技术作为一种具有生产快速、低成本等优势的技术受到业内广泛关注，它的出现，有望破解大尺寸 OLED 瓶颈。

对比目前已经实现应用的真空蒸镀制造 OLED 显示技术，印刷显示技术具有如下优点：

第一是材料利用率高，在传统 OLED 蒸镀技术中，若不考虑 OLED 蒸镀材料的回收使用，材料利用率为 5%~20%；而印刷显示技术只是在需要的地方才喷涂有机发光材料，如图 1-1 所示，极大提高了材料的利用率，理论上可以达到 90%，甚至 100%，也更加环保。

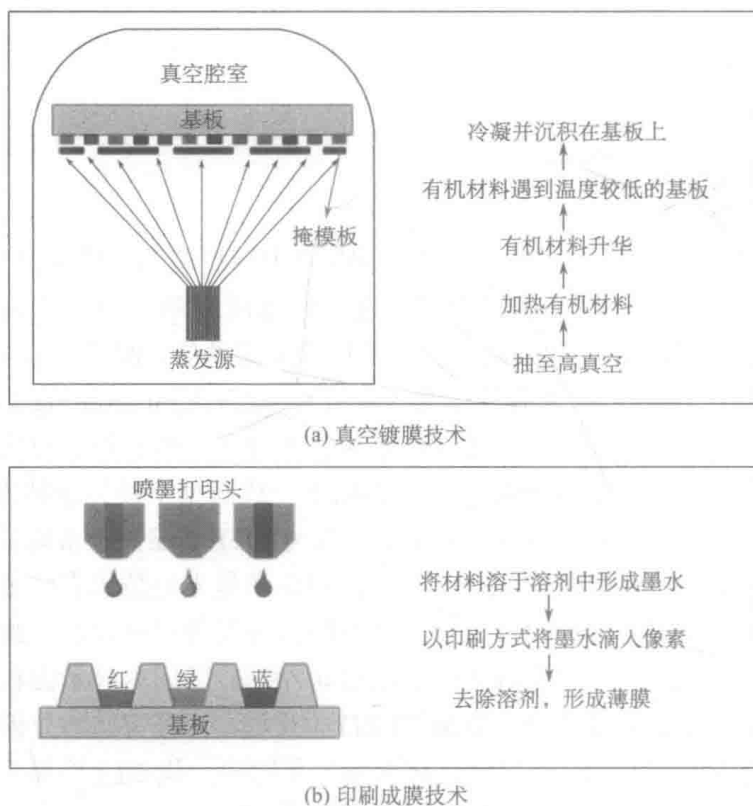


图 1-1 真空镀膜技术和印刷成膜技术的对比

第二是不受设备与大尺寸精细金属掩模板的限制，印刷技术可以制备大尺寸显示面板。

第三是由于印刷技术不需要真空蒸镀腔体和精密金属掩模板等，再加上节省材料及无须维护真空蒸镀设备，可有效降低成本。同时，用印刷技术取代真空蒸

镀技术还有可能实现柔性和卷对卷的生产, 大幅提高效率、降低成本。

从驱动方式角度看, OLED 显示可以分为被动式(无源矩阵有机发光二极管, passive-matrix organic light-emitting diode, PMOLED)和主动式(有源矩阵有机发光二极管, active-matrix organic light-emitting diode, AMOLED)两种<sup>[4]</sup>。PMOLED 在大尺寸显示上面临整体亮度大幅降低的问题, 只能用在小尺寸的显示屏上。大尺寸的 OLED 显示必须采用有源矩阵驱动的方式。

AMOLED 主要由 OLED 发光单元和薄膜晶体管(thin-film transistor, TFT)控制单元两部分组成, 因此, 这两个组成部分都用印刷工艺制备才是真正的印刷显示。

相比于印刷 OLED, 印刷 TFT 起步较晚, 还较不成熟<sup>[5-7]</sup>。由于 TFT 的沟道尺寸通常在  $10\mu\text{m}$  以内, 远小于 OLED 发光单元的尺寸, 所以印刷 TFT 对印刷精度提出了更高的要求。此外, 全印刷 TFT 还需要实现包括电极布线、栅绝缘层、钝化层材料的印刷, 因此, 实现全印刷 TFT 需要在材料、墨水、印刷设备、印刷工艺等多个方面进行突破。

## 1.2 印刷技术的发展历史

印刷术是中国古代四大发明之一。它始于隋朝的雕版印刷, 经宋仁宗时期毕昇的发展、完善, 产生了活版印刷[图 1-2(a)], 并传至欧洲。在欧洲, 印刷术得到了进一步发展和完善, 其中, 德国人谷登堡(Gutenberg)对其进行了突出改进和重大发展, 他于约 1440 年创造的铅合金活版印刷术[图 1-2(b)]被世界各国广泛应用, 直到现在, 仍被使用<sup>[8]</sup>。活版印刷加快了知识的传播, 也提高了人们的读写



(a) 毕昇(约971—1051年)



(b) 谷登堡(1398—1468年)

图 1-2 (a) 毕昇及其发明的活版印刷; (b) 谷登堡及其创造的铅合金活版印刷

能力。常见的大批量印刷(mass printing)技术根据印刷版的类型可以分为:凸版印刷(flexographic printing)、凹版印刷(gravure printing)、平版印刷(planographic printing)和透印(也称丝网印刷,screen printing)<sup>[9]</sup>。

传统的大批量印刷技术通过对衬底施加压力实现墨水的转印,为接触式印刷技术。由于接触式印刷技术会产生墨水较大的浪费,人们发明了非接触式印刷技术,如喷墨打印或者喷雾式打印。墨水按照数字图像要求通过喷嘴驱动沉积到衬底上。由于不需要使用印刷版,非接触式印刷更加灵活,而且印刷过程中化学药品及打印材料的损耗更小。

印刷技术的应用领域持续扩展,从最基本的在纸面上印刷文字延伸至在各种纺织品或者聚合物薄膜上印刷图案,再后来发展到3D打印和印刷电子器件。最近,印刷电子学推动了柔性器件的快速发展,这一发展动力来自于使用低成本、大规模和高产量的卷对卷(roll-to-roll,R2R)或者片对片(sheet-to-sheet,S2S)生产线制备出小巧轻便、轻薄柔韧、价格便宜且方便回收的电子部件或电子设备的愿望。这其中具备代表性的前景就是制备出可弯曲甚至可折叠的柔性电子器件,如OLED显示、电子纸、射频识别(radio frequency identification,RFID)标签和有机光伏(organic photovoltaic,OPV)等。

相比于大规模的集成电路,平板显示的像素集成度较低、对器件性能的要求较低,因此相对易于通过印刷的方法制备。特别是OLED显示,由于很多有机(聚合物)发光材料的可溶解性,可与印刷技术天然匹配;另外,由于有机物的可弯曲(甚至可拉伸)特性,OLED还与柔性衬底相匹配,也使得采用卷对卷的方式生产OLED显示成为可能。因此,显示的印刷制备是可行的。印刷显示技术能够最大限度地降低显示器的制造成本,是未来显示制造技术的一个重要的发展方向。

### 1.3 本书的内容与结构

本书从OLED原理出发,分别介绍印刷OLED材料与器件工艺、印刷TFT材料与器件工艺、OLED与TFT的集成与驱动技术、印刷AMOLED的封装技术,最后概括性介绍印刷显示的未来发展方向,包括新型印刷有机发光材料、量子点发光材料、聚集诱导发光材料、钙钛矿发光材料、一维或二维TFT材料、高分辨率印刷显示、柔性印刷显示等。

## 参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymer. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [3] Braun D, Heeger A J. Visible-light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1982-1984.
- [4] 文尚胜, 黄文波, 兰林锋, 等. 有机光电子技术. 广州: 华南理工大学出版社, 2013.
- [5] Garnier F, Hajlaoui R, Yassar A, et al. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, 1994, 256: 1684-1686.
- [6] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 2000, 290: 2123-2126.
- [7] Mizukami M, Cho S I, Watanabe K, et al. Flexible organic light-emitting diode displays driven by inkjet-printed high-mobility organic thin-film transistors. *IEEE Electr Device L*, 2018, 39(1): 39-42.
- [8] Meggs P B, Purvis A W. *Megg's History of Graphic Design*. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [9] Pieter F M, Iryna Y, Jurriaan H. Fabrication of transistors on flexible substrates: From mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies. *Adv Mater*, 2012, 24(41): 5526-5541.