

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 11 月 6 日 (06.11.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/176845 A1

- (51) 国际专利分类号:
B41J 2/01 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *H01L 21/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/081602
- (22) 国际申请日: 2013 年 8 月 16 日 (16.08.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310156248.2 2013 年 4 月 28 日 (28.04.2013) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。
- (72) 发明人: 王向华 (WANG, Xianghua); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。邱龙臻 (QIU, Longzhen); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。刘则 (LIU, Ze); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601, Beijing 100101 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: INKJET PRINTING METHOD FOR ORGANIC FILM

(54) 发明名称: 有机薄膜的喷墨打印方法

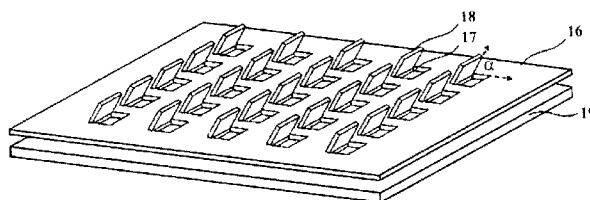


图 10 / Fig.10

(57) Abstract: Disclosed is an inkjet printing method for an organic film, the method comprising: adjusting the surface energy of a printing substrate; and printing an organic film on the printing substrate, such that liquid drops on the substrate are spread out uniformly when printing. By adopting the inkjet printing method, the uniformity of the thickness of a printing film and the quality of an inkjet pattern are improved.

(57) 摘要: 一种有机薄膜的喷墨打印方法, 包括: 调节打印衬底的表面能; 在打印衬底上打印有机薄膜, 使得在打印衬底上的液滴均匀铺展。采用这种喷墨打印方法, 提高了打印薄膜厚度的均匀性以及喷墨图案的质量。

WO 2014/176845 A1

有机薄膜的喷墨打印方法

技术领域

本发明的实施例涉及一种有机薄膜的喷墨打印方法。

5 背景技术

由于喷墨打印技术具有高效、低成本、非接触形式及柔性的加工过程等特点，因此，采用喷墨打印形成的图案被广泛应用于有机电子器件的加工中。通过打印功能性高分子溶液，喷墨打印实现了功能高分子薄膜的沉积和图案化，并实现了有机发光二极管、有机薄膜晶体管（OTFT）及其集成器件的加
10 工。

喷墨打印一般采用墨滴交叠覆盖的方式形成连续薄膜。与打印单点或单线条图案相比，通过多线条交叠覆盖形成大面积连续薄膜的工艺容易导致薄膜厚度不均，不连续或者图案形变等问题。针对这一问题，现有技术采用衬底温度的变化来控制墨水的干燥过程，实现打印连续的有机薄膜。在过低的
15 衬底温度下打印小分子有机半导体墨水，打印的图案在干燥过程中会导致图案变形，而过高的衬底温度则易导致薄膜不连续，因此采用合适的衬底温度在一定程度上可以减少图案形变，同时获得连续均匀的薄膜。但是利用这种控制衬底温度方法打印大面积薄膜时，打印速度往往比较慢，尤其是在衬底温度较低的情况下，而升高衬底温度又会带来薄膜结晶度低的问题。因此在
20 喷墨打印工艺中，衬底温度的调节范围比较有限。

采用混合溶剂的墨水，由于两种溶剂组分在表面张力上的差异，会引起液滴内部的马兰戈尼对流（Marangoni convection）。在最简单的单墨滴打印的情况下，随着溶剂挥发，衬底上的圆形墨滴与衬底的接触线的移动通常是各向同性的后退。当溶质浓度达到一定阈值后，接触线停止移动，溶质开始从
25 边缘向中间通过自组装形成薄膜，这种情况下薄膜的形状和形貌比较容易控制。但是在打印线条或者二维薄膜的情况下，墨滴彼此交叠。在打印初始阶段，衬底上的溶剂通过打印补充的速度大于溶剂挥发的速度，而在打印后期，溶剂挥发速度和溶质结晶生长的速度均因为液体表面积的增加而增加。在这种情况下，控制薄膜的几何形状和微观形貌需要对自组装环境进行动态调节。

例如在单程打印一个线条形状的工艺中，线条起始端附近的薄膜比末端要厚，结晶度一般也比较高。这主要是因为，在墨水干燥过程中溶质的快速结晶引起浓度梯度，并且驱动溶质分子定向迁移。在打印线条的不同部位，由于墨水浓度不同而引致组装速度的变化甚至是生长模式的改变，因此导致薄膜的厚度和形貌不均。

图 1 所示为现有的喷墨打印方式。根据图形打印的需要，如打印区域 14 为源电极 13 和漏电极 15 之间的有机半导体层，喷头 11 下端的喷嘴 12 可以按照一定的频率连续喷射墨水液滴。前一滴液滴的落点和后一滴液滴的落点之间的间距为点间距。在此，沿 Y 方向打印的线条为列，沿 X 方向打印的线条为行，沿 Y 方向打印一次为一个行程。打印时喷头 11 首先沿 Y 方向打印一行，再沿 X 方向移动一个列间距，再沿 Y 方向打印下一行，如此反复，形成一定面积的打印薄膜。现有技术多采用衬底的移动来实现 Y 方向和 X 方向的移动，衬底的移动速度和移动距离根据墨点的点间距确定。通常打印的点间距在 X 方向和 Y 方向都是相同的。当点间距足够小的情况下可以形成连续薄膜。在打印一定宽度的有机薄膜时，需要多个行程才可以打印出足够宽度的薄膜。在较长行程的打印过程中，由于墨水的干燥速度相对较快，常常出现的问题是相邻的线条之间会出现不连续交叠或不均匀。

由上述分析可知，通过现有的喷墨打印技术，会存在薄膜的厚度不均匀、薄膜不连续或图案形变的问题。

发明内容

本发明的实施例提供一种喷墨打印方法，用以提高薄膜厚度的均匀性，进而提高喷墨图案的质量。

根据本发明的一个方面，提供一种有机薄膜的喷墨打印方法，其包括：

调节打印衬底的表面能；

在打印衬底上打印有机薄膜，使得在打印衬底上的液滴均匀铺展。

根据本发明的一个实施例，所述使得在打印衬底上的液滴均匀铺展包括使得在打印衬底上的铺展的液滴直径为打印机喷嘴喷出的球形液滴直径的 2~4 倍。

根据本发明的一个实施例，所述调节打印衬底的表面能包括在打印衬底表面沿打印列方向或者垂直于打印列方向形成表面能梯度。

根据本发明的一个实施例，所述形成表面能梯度包括：

对打印衬底表面进行氟化处理；

5 通过立体掩膜版，对打印衬底表面进行紫外臭氧清洗，所述立体掩膜版包括具有多个开口的掩膜版基底及设置于掩膜版基底每个开口处的翘片，所述翘片所在平面与掩膜版基底所在平面的夹角为 $10^{\circ}\sim 100^{\circ}$ ，所述开口对应打印衬底上需打印有机薄膜的区域，当透过所述立体掩膜版对打印衬底进行紫外臭氧清洗时，打印衬底上需打印有机薄膜的区域形成表面能梯度。

根据本发明的一个实施例，所述调节打印衬底表面能包括对打印衬底进行疏水处理和/或亲水处理。

10 根据本发明的一个实施例，所述对打印衬底进行疏水处理和/或亲水处理包括：

对打印衬底进行氟化处理，使得打印衬底表面呈现疏水性；和/或

对打印衬底进行紫外臭氧清洗，使得打印衬底表面呈现亲水性。

15 根据本发明的实施例，对上述喷墨打印方法，所述有机薄膜采用变列间距打印形成。

根据本发明的实施例，所述变列间距打印的列间距按照打印列的先后顺序递减。

对上述的喷墨打印方法，所述有机薄膜采用单程多列打印形成。

根据本发明的一个实施例，所述单程多列打印为单程三列打印。

20 根据本发明的一个实施例，所述有机薄膜还采用变行程间距打印。

本发明喷墨打印方法可以应用于平板显示中的有机薄膜的制作，也可以应用于太阳能电池板中的有机薄膜的制作，也可以应用于其它光电子产品中有机薄膜的制作，因此，本发明不限于上面所列举的应用。

25 附图说明

以下将结合附图对本发明的实施例进行更详细的说明，以使本领域普通技术人员更加清楚地理解本发明，其中：

图 1 为现有的喷墨打印方法示意图；

图 2 为本发明喷墨打印方法第一实施例示意图；

30 图 3 为本发明喷墨打印方法第一实施例打印的有机薄膜的照片；

图 4 为现有的喷墨打印方法第一对比例打印的有机薄膜的照片；

图 5 为现有的喷墨打印方法第二对比例打印的有机薄膜的照片；

图 6 为本发明喷墨打印方法第二实施例打印的有机薄膜的照片；

图 7 为本发明喷墨打印方法第三实施例打印方式的示意图；

图 8 为本发明喷墨打印方法第三实施例打印的有机薄膜的照片；

5 图 9 为本发明喷墨打印方法第四实施例示意图；

图 10 为本发明喷墨打印方法第五实施例示意图。

附图标记：

11-喷头 12-喷嘴 13-源电极 14-打印区域 15-漏电极

16-立体掩膜版 17-通孔 18-翘片 19-打印衬底

10

具体实施方式

为使本发明的实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例的附图对本发明的实施例的技术方案进行清楚、完整的描述。显然，所描述的实施例仅是本发明的一部分示例性实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的示例性实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例都属于本发明的保护范围。

15

为了提高打印效率，提高打印有机薄膜的质量，本发明的实施例提供了一种有机薄膜的喷墨打印方法。在该技术方案中，采用调节打印衬底表面能的形式来控制喷墨的液滴在打印衬底表面的铺展，使得液滴在打印衬底的面铺展均匀，因此使得有机薄膜厚度均匀并且能提高有机薄膜形成的图案的质量。

20

根据本发明实施例提供的有机薄膜的喷墨打印方法，其包括：调节打印衬底的表面能；在打印衬底上打印有机薄膜，使得在打印衬底上的液滴均匀铺展。

25

在本发明的实施例中，若图案本身具有梯度变化，比如非平行沟道或者梯度变化的表面能都可以对其上方的喷墨液滴产生作用。恰当利用这种作用可以有效克服溶质分子定向迁移带来的薄膜图形和形貌变化。例如，所述使得在打印衬底上的液滴均匀铺展包括：当调节的打印衬底表面能使在打印衬底上的铺展的液滴直径为打印机喷嘴喷出的球形液滴直径的约 2~4 倍时，薄膜的均匀度和形貌的效果最好。以 10 皮升的打印喷头为例，即喷头的喷嘴喷出的单个球形液滴的直径约为 20 μ m 时，对打印衬底的表面能进行调节后，使

30

得在打印衬底上铺展的液滴的直径为约 40~80 μm ，这样的液滴铺展有利于在打印衬底表面成膜。因此，可以采用调节打印衬底的表面能来克服溶质分子定向迁移带来的薄膜图形和形貌的变化，使得薄膜厚度均匀，进而提高喷墨图案的质量。

- 5 根据本发明的实施例，所述调节打印衬底的表面能包括在打印衬底表面沿打印列方向或者垂直于打印列方向形成表面能梯度。例如，所述形成表面能梯度包括：对打印衬底表面进行氟化处理；通过立体掩膜版，对打印衬底表面进行紫外臭氧清洗。所述立体掩膜版可以包括具有多个开口的掩膜版基底及设置于掩膜版基底每个开口处的翘片，所述翘片所在平面与掩膜版基底所在平面的夹角可以为约 10°~100°，所述开口对应打印衬底上需打印有机薄膜的区域。当透过所述立体掩膜版对打印衬底进行紫外臭氧清洗时，打印衬底上需打印有机薄膜的区域形成表面能梯度。

- 15 在本发明的实施例中，形成表面能梯度的方式可以有多种。例如，采用具有开口和翘片的立体掩膜版对打印衬底进行处理，由于翘片对开口区域的部分遮挡作用，使得需打印有机薄膜的区域上形成具有一定梯度的表面能。

- 20 根据本发明的实施例，所述调节打印衬底表面能包括对打印衬底进行疏水处理和/或亲水处理。所述疏水处理可以采用氟化处理，使衬底表面形成疏水表面；所述亲水处理可以采用紫外臭氧清洗，使衬底表面形成亲水表面，根据喷墨的墨水和衬底的表面性能，对衬底进行疏水处理和/或亲水处理，使得衬底表面和墨水相配合，使墨水在衬底表面进行合适的铺展。

在本发明实施例中，由于一些打印衬底的表面能不适合直接进行喷墨打印，因此采用氟化处理形成疏水性的衬底表面，再采用紫外臭氧清洗形成具有一定亲水性的适于打印有机薄膜的衬底表面。

- 25 根据本发明的一些实施例，所述有机薄膜可以采用变列间距打印形成。例如，所述变列间距打印的列间距按照打印列的先后顺序递减。

- 30 如果采用的喷墨打印工艺中，构成薄膜的多线条的列间距相等，通常也就是控制打印单线条的点间距，这样的方式常常出现两种不利的情况。一种情况是墨水干燥成膜过程从四周向中间发展，最终在薄膜的中央区域形成的薄膜质量较差；另一种情况是若打印方向自左向右，则薄膜自左向右干燥成膜，但同时溶质会自右向左迁移，造成薄膜厚度左高右低，往往还伴随着薄膜形貌的突变。这两种情况都会导致薄膜均匀性和材料性能下降，或者导致

可利用的有效薄膜面积大幅减少。尽管可以通过增加打印面积和采用适当的图案偏移印制图案化薄膜器件，但是这已经明显限制了印制图案薄膜的效率。

在本发明的一些实施例中，可以采用变列间距的打印技术。例如，在自左向右打印大面积薄膜图案的过程中，设定自左向右打印的列间距逐渐减小，
5 这样就能有效防止薄膜出现左高右低的现象，可以使薄膜厚度更均匀，使薄膜的形貌更均匀。而且采用单程多列以及变列间距的打印技术，不仅可以高效率地打印大规模的连续的薄膜，而且可以有效解决薄膜厚度不均匀的问题。

在上述的喷墨打印方法中，所述有机薄膜可以采用单程多列打印形成。

在本发明的一些实施例中，采用多列打印一个行程的方式，可以避免采
10 用单列打印容易出现薄膜厚度不均匀的问题，并且提高了打印效率。对于单程多列打印的方式，可以采用的打印机为具有多个并排喷头的打印机，多个并排喷头的喷嘴同时喷出墨滴来实现多列打印。

根据本发明的一些实施例，所述有机薄膜还可以采用变行程间距打印。

在本发明的实施例中，一个行程与下一个行程的行程间距可以相同，也
15 可以不同。当行程间距按照打印行程的先后顺序递减时，也跟变列间距类似，可以有效解决薄膜厚度不均匀的问题。例如，假设列间距为 N 倍的液滴直径， N 为正整数，则变列间距打印的列间距可以按照液滴直径的 N 倍、 $N-1$ 倍、 $N-2$ 倍直至 1 倍的规律递减，即，打印的第一列与第二列的列间距为 N 倍的液滴直径，打印的第二列和第三列的列间距为 $N-1$ 倍的液滴直径等，打印的
20 线条在打印起始较疏松，在打印后期较密集。

以采用 10 皮升打印喷头为例，即喷头喷出单个液滴的体积 V 为 10 皮升。根据本发明的一个实施例，所述单程多列打印的打印列间距为 5~50 微米 (μm)，例如列间距可以为 5 微米、10 微米、15 微米、20 微米、25 微米、30 微米、45 微米、50 微米。在其他打印喷头尺寸的情况下，列间距例如可以正
25 比于单个液滴体积的立方根。

根据本发明的一个实施例，所述单程多列打印可以为单程三列打印。单程多列打印可以一个行程打印三列，也可以一个行程打印两列，也可以一个行程打印四列，也可以一个行程打印五列，一般根据打印的行程来确定，打印的行程越长需要的单程打印的列数就越多。

30 本发明实施例的喷墨打印方法可以应用于平板显示中的有机薄膜的制作，也可以应用于太阳能电池板中的有机薄膜的制作，也可以应用于其它光

电子产品中有机薄膜的制作，但是本发明不限于此。

以下列举示例性的实施例对本发明喷墨打印方法进行说明，以下实施例都以采用 10 皮升打印喷头为例，即喷嘴喷出的球形液滴的直径约为 20 μ m。

实施例 1

5 本实施例采用单程多列打印方式打印有机薄膜，并在打印有机薄膜之前调节打印衬底的表面能，采用多喷头实现多列打印，以下以多喷头喷墨打印底接触的有机薄膜晶体管为例进行说明。

10 本实施例采用多喷头打印，如图 2 所示，喷头 11 沿着 X 方向排列的空间周期为打印列间距，每个喷头 11 的喷嘴 12 的喷射按照相同的频率和确定的相位差分别由彼此独立的脉冲电压波形控制。

打印衬底为制备有金 (Au) 电极的硅片，且硅片表面预先生长厚度为约 300nm 的热氧化硅。本实施例要求在源电极 13 和漏电极 15 之间打印聚 3-己基噻吩 (简称为 P3HT，一种有机聚合物半导体) 墨水溶液，溶剂为邻二氯苯，聚 3-己基噻吩的浓度为约 0.25 ~ 0.75wt.%。

15 由于热氧化硅衬底的亲水性很强，不利于喷墨打印，因此首先调节打印衬底的表面能。

步骤一、氟化处理硅片，优选采用干法氟化处理 (FDTS)，使得硅片表面呈现疏水性；

20 步骤二、将氟化处理后的硅片放进紫外臭氧清洗机，设置温度 35 $^{\circ}$ C，时间 8min，按启动键自动完成紫外臭氧清洗，使得硅片表面呈现一定的亲水性；

步骤三、如图 2 所示，喷墨打印 P3HT 薄膜于底接触 OTFT 器件的源电极 13 和漏电极 15 之间的打印区域 14，形成有机半导体层。以喷头 11 的喷嘴 12 喷出的球形液滴的直径为约 20 μ m 为例，经对打印衬底处理后，单个液滴在打印衬底表面铺展后直径在约 40~80 μ m 之间，并且液滴大小均匀。在本发明实施例中采用三个喷头 11 同时打印三列，设定的列间距为单个液滴直径，即为约 20 μ m，单程打印的宽度刚好覆盖约 45 微米的平行沟道。

图 3 为采用单程三列打印的墨水干燥后形成的底接触的 OTFT 器件的光学照片。由该照片可以看出，打印区域的直线型较好，图案均匀，并未发生形变。

30 图 4 为采用现有的单程单列打印的 TIPS 并五苯 (全称为 6,13-双 (三异丙基硅烷基乙炔基) 并五苯) 墨水干燥后的光学照片。由该照片可以看到，

打印的相邻两列存在部分交叠，不能很好地形成薄膜。

可见，在采用单列打印的情况下，需要多个行程才可以打印出足够宽度的薄膜覆盖沟道区域，常常出现的问题是相邻的线条之间会出现不连续交叠，而采用多列打印可以避免线条之间的不连续交叠，提高薄膜均匀性。

5 实施例 2

本实施例采用变列间距的方式打印矩形薄膜，并在打印有机薄膜之前调节打印衬底的表面能。

当墨水中的溶质分子在衬底上的结晶速度明显高于溶剂挥发速度的情况下，溶质分子的结晶引起溶质分子沿着 X 方向的反方向迁移，对薄膜形状和形貌产生不良影响。为了克服这种溶质迁移效应，除了提高温度之外，还可以采用变列间距的打印方法，其特点是沿着 Y 方向的点间距不变，但是沿着 X 方向的列间距是渐变的。

按照实施例 1 中步骤一和步骤二调节氧化硅衬底的表面能，以喷头 11 的喷嘴 12 喷出的球形液滴的直径为约 $20\mu\text{m}$ 为例，经对打印衬底处理后，单个液滴在打印衬底表面铺展后直径在约 $40\sim 80\mu\text{m}$ 之间，并且液滴大小均匀。图 5 是采用常规的打印方法，即 X 方向和 Y 方向点间距相同，分别采用 $15\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 的点间距打印的三个条形 TIPS 并五苯薄膜。由照片可以看出三个条形薄膜都不是规矩的矩形，都具有不同程度的图形变异。如图 6 所示为采用变列间距的打印方法打印的两块薄膜，例如，采用了 $15\mu\text{m}$ 的 Y 方向点间距，点间距与喷嘴喷出的球形液滴的直径相当，X 方向的列间距按照打印列的先后顺序从 $60\mu\text{m}$ ， $45\mu\text{m}$ ， $30\mu\text{m}$ 到 $15\mu\text{m}$ 依次减小。图 6 所示的薄膜形状为规则的矩形，可见与设定的打印图案是一致的。

实施例 3

本实施例采用单程多列并变行程间距的打印方式打印矩形薄膜。单程多列打印采用多喷头打印，这里的行程间距指单程多列打印一个行程与下一个行程的间距。

大规模重复的阵列图案，如平板显示的驱动电路 OTFT 阵列的打印效率与 Y 方向打印行程和同时采用的喷头数量成正比。采用图 7 所示的打印图案，其特点是沿着 Y 方向的点间距不变，X 方向的行程间距也是固定的，但是沿着 X 方向的列间距是周期性变化的。以图 7 所示为例，单元图案包括三段线条，每个线条包括三列 Y 方向的列点阵部分交叠，每段线条采用三个喷头同

时打印，每个喷头可以打印一个列点阵线条，一个单元图案采用三个喷头同时打印需打印三个行程。通过增加单元图案在 Y 方向的重复周期数，可以提高打印效率。但是重复周期数受到墨水干燥速度和同时使用的喷头数量的制约。适当增加同时使用的喷头数量，可以相应增加单元图案沿着 Y 方向的重复周期数，从而大幅提高打印大规模阵列的效率。图 8 所示的是打印在 PVP（聚（4-乙烯基苯酚））绝缘衬底上的有机薄膜阵列的矩形 TIPS 并五苯薄膜单元图案，薄膜由四条三喷头打印的粗线条交叠形成，连续而且致密。但是仍然可以看到溶质有向左移动的倾向，即图案左边突出。粗线条之间的间距也可以是渐变的，以图 7 所示三根线条为例，适当增加从左向右的第一条粗线与第二条粗线的距离，即增加第一行程和第二行程的行程间距，有利于抑制溶质向左迁移形成左边突出。

实施例 4

本实施例采用单程多列打印，并且打印衬底为具有几何梯度的非平行沟道 OTFT。

如图 9 所示，采用梯形手指状的源电极 13 和梯形手指状的漏电极 14 结构，其特点是手指的宽度渐变，手指之间的打印区域 14 即沟道宽度也是沿着 X 方向渐变的。具有这种非平行沟道的 OTFT 器件结构的打印过程可以利用图案的几何梯度控制墨水的流动方向，抑制溶质的定向迁移。因此，采用单程多列打印方式，例如采用多喷头打印，并采用如图 7 所示的周期性变间距的打印图案进行打印。

实施例 5

在打印有机薄膜晶体管的有机半导体层的过程中，有机半导体层的薄膜在平行于衬底表面的平面内生长的方向对有机薄膜晶体管器件的性能有决定性作用，这种情况下需要对衬底表面进行处理形成表面能梯度。

本实施例采用单程多列打印，即采用多喷头实现多列打印，并且首先调节打印衬底的表面能，使得表面能的色散分量和极性分量的变化范围为约 0~50 毫牛/米。以喷头 11 的喷嘴 12 喷出的球形液滴的直径为约 20 μm 为例，经对打印衬底处理后，单个液滴在打印衬底表面铺展后直径在约 40~80 μm 之间，并且液滴大小均匀。表面能的大小是色散分量和极性分量的代数和。表面能的梯度可以是表面能大小或者两个分量中的一个或全部沿 X 方向或沿 Y 方向有梯度变化趋势。

在打印衬底表面形成表面能梯度可以如下进行。

如图 10 所示, 打印衬底 19 可以选为氧化硅片, 在该氧化硅片上制备具有顶接触的薄膜晶体管阵列, 首先需制备位于源电极和漏电极之间的有机半导体层, 在制备有机半导体之前, 对打印衬底 19 表面进行氟化处理, 例如, 5 在打印衬底 19 表面自组装全氟十二烷基三氯硅烷单分子层, 得到疏水的打印衬底表面; 然后通过立体掩膜版 16, 对打印衬底 19 表面进行选择性的紫外臭氧清洗, 立体掩膜版 16 的矩形通孔 17 投影于打印衬底 19 形成矩形投影区域, 在该矩形投影区域需打印薄膜晶体管的有机半导体层。立体掩膜版 16 上翘起的金属片, 即翘片 18, 与掩膜版基底的夹角 α 可以设计为约 10° ~ 100° 范围内的一个角度, 例如夹角 α 为约 10° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 80° 、 85° 、 90° 或 100° 。10 在通过矩形通孔 17 对打印衬底上与通孔 17 对应的矩形投影区域进行紫外臭氧表面清洗时, 由于翘片 18 的部分遮挡效果, 打印衬底 19 表面的矩形投影区域在紫外臭氧清洗后具有梯度变化的表面能。如图 10 所示, 每个矩形投影区域的从左到右亲水性逐渐增加, 即表面能逐渐升高, 这样就在衬底表面的15 每个矩形投影区域形成了表面能梯度。

在打印衬底上形成表面能梯度后, 采用多喷头在每个矩形投影区域单程多列打印用于形成有机半导体层的墨水, 可以利用这种表面能梯度对喷墨打印的有机半导体薄膜进行控制, 提高打印薄膜的工艺稳定性并缩小薄膜性能的分布范围, 降低工艺成本。在本发明实施例中, 从源电极到漏电极的打印20 衬底表面的表面能逐渐减小或逐渐增加, 形成表面能梯度, 这样的表面能梯度会使得墨水分子取向形成单一取向, 进而提高了源电极和漏电极之间的导电性能。当然, 在打印衬底表面形成的表面能梯度可以根据薄膜器件的性能进行调整和优化。

该实施例所述的利用立体掩膜版形成表面能梯度的方法不限于上述工艺25 步骤的组合, 还可以是其他表面处理方法的组合。立体掩膜版适用于干法气相表面处理 (如紫外臭氧清洗, 等离子体表面处理), 也适用于光学处理 (如紫外光照)。通过设计的翘片与掩膜版基底的夹角来调节干法气相表面处理在暴露区域的作用强度的变化梯度, 另外, 翘起的翘片的大小和形状是可变的, 翘片的数量和位置也是可变的, 比如每个矩形通孔可以设有左右对称的两个30 翘片。这样就可以应用于实现不同的梯度变化的图案。

以上举出的五个示例性实施例是非常规喷墨打印方式及其组合, 根据墨

水的物理性质，衬底材料和图案的特点，采用上述不同的打印方式和组合，可以克服墨水干燥过程中溶质迁移对薄膜形貌的不利影响，提高打印大面积连续薄膜的均匀性和重复性，提高打印精确度并且优化薄膜形貌；也可以实现大规模阵列的高速打印。

- 5 在本发明的实施例的喷墨打印方法中，采用调节打印衬底表面能的形式来控制喷墨的液滴在打印衬底表面的铺展，使得液滴在打印衬底的表面铺展均匀，因此，使得有机薄膜厚度均匀并且能提高有机薄膜形成的图案的质量。

显然，本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。本发明也意图包含属于本发明权利要求范围内的这些
10 修改和变形及其任何等同物。

权利要求书

1、一种有机薄膜的喷墨打印方法，其包括：

调节打印衬底的表面能；

在打印衬底上打印有机薄膜，使得在打印衬底上的液滴均匀铺展。

5 2、如权利要求1所述的喷墨打印方法，其中所述使得在打印衬底上的液滴均匀铺展包括使得在打印衬底上铺展的液滴直径为打印机喷嘴喷出的球形液滴直径的约2~4倍。

3、如权利要求1或2所述的喷墨打印方法，其中所述调节打印衬底的表面能包括在打印衬底表面沿打印列方向或者垂直于打印列方向形成表面能梯度。
10

4、如权利要求1-3任一项所述的喷墨打印方法，其中所述形成表面能梯度包括：

对打印衬底表面进行氟化处理；

15 通过立体掩膜版，对打印衬底表面进行紫外臭氧清洗，所述立体掩膜版包括具有多个开口的掩膜版基底及设置于掩膜版基底每个开口处的翘片，所述翘片所在平面与掩膜版基底所在平面的夹角为约10°~100°，所述开口对应打印衬底上需打印有机薄膜的区域，当透过所述立体掩膜版对打印衬底进行紫外臭氧清洗时，打印衬底上需打印有机薄膜的区域形成表面能梯度。

5、如权利要求1-4任一项所述的喷墨打印方法，其中所述调节打印衬底表面能包括对打印衬底进行疏水处理和/或亲水处理。
20

6、如权利要求1-5任一项所述的喷墨打印方法，其中所述对打印衬底进行疏水处理和/或亲水处理包括：

对打印衬底进行氟化处理，使得打印衬底表面呈现疏水性；和/或

对打印衬底进行紫外臭氧清洗，使得打印衬底表面呈现亲水性。

25 7、如权利要求1~6任一项所述的喷墨打印方法，其中所述有机薄膜采用变列间距打印形成。

8、如权利要求7所述的喷墨打印方法，其中所述变列间距打印的列间距按照打印列的先后顺序递减。

9、如权利要求1~8任一项所述的喷墨打印方法，其中所述有机薄膜采用
30 单程多列打印形成。

10、如权利要求 9 所述的喷墨打印方法，其中所述单程多列打印为单程三列打印。

11、根据权利要求 1-10 任一项所述的喷墨打印方法，其中所述有机薄膜还采用变行程间距打印。

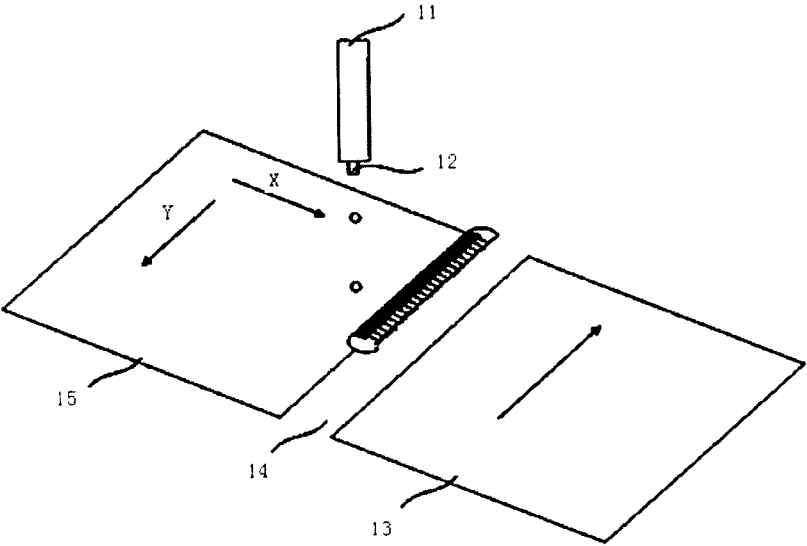


图 1

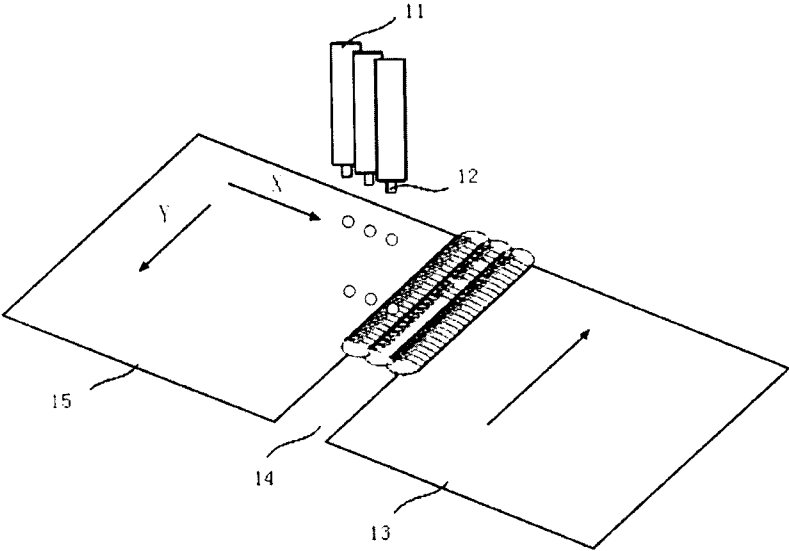


图 2

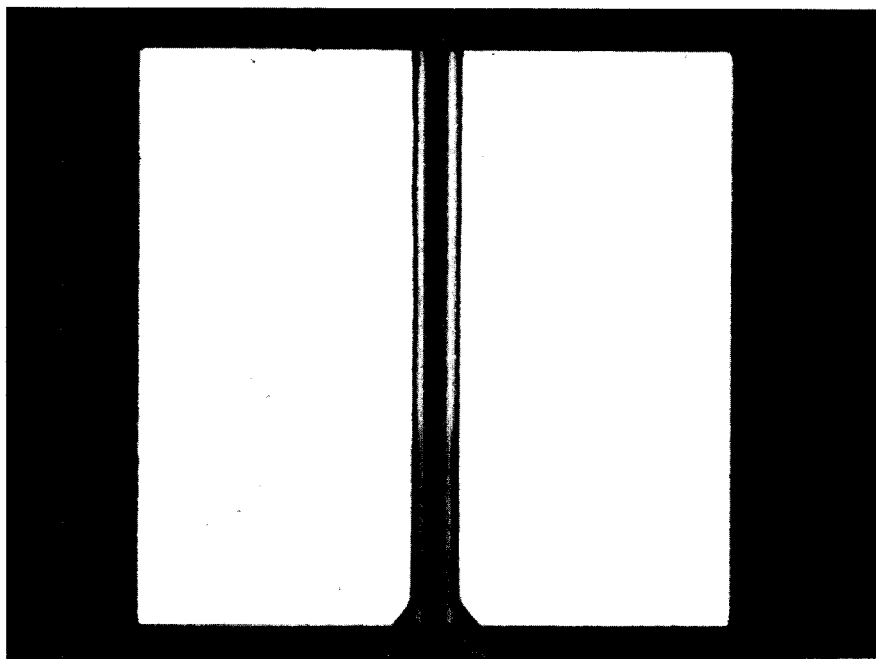


图 3

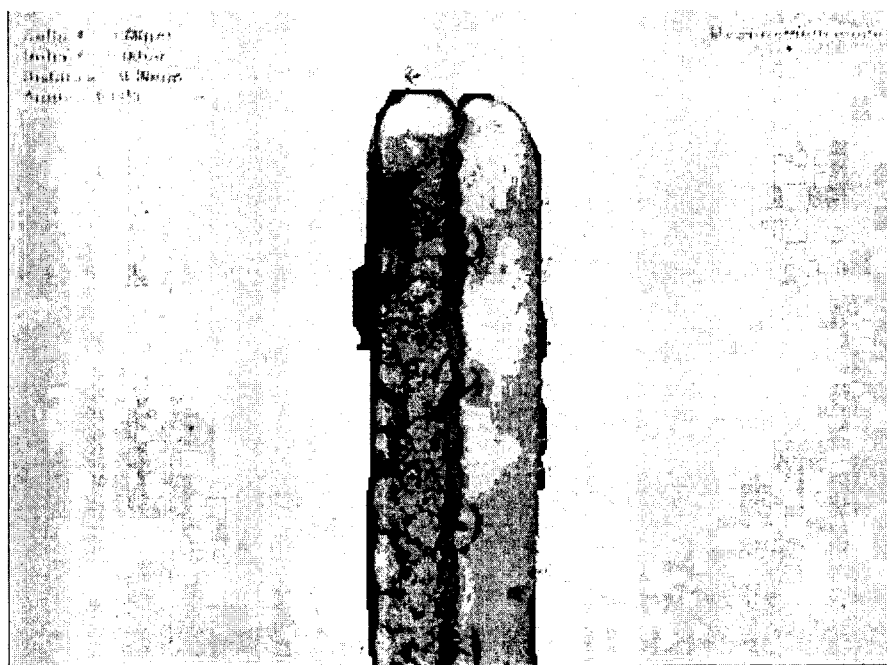


图 4

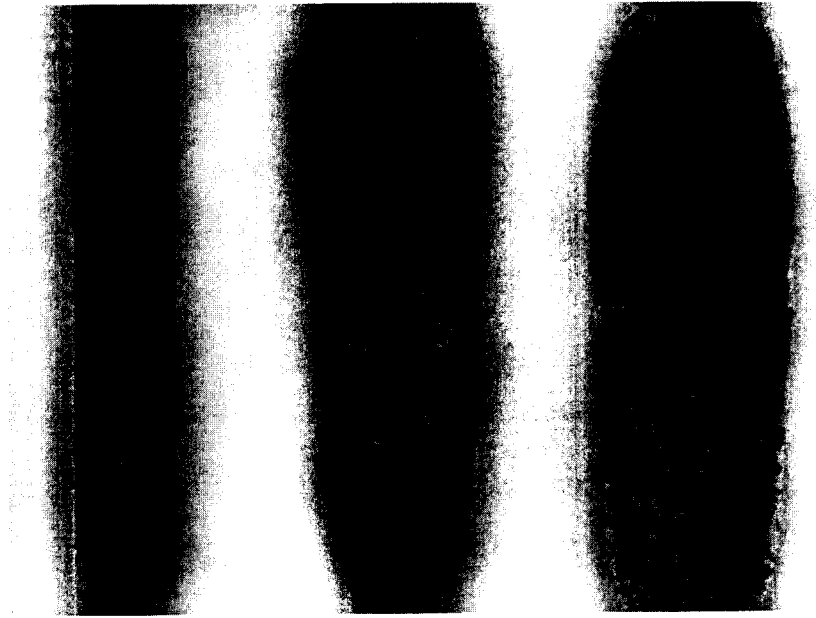


图 5

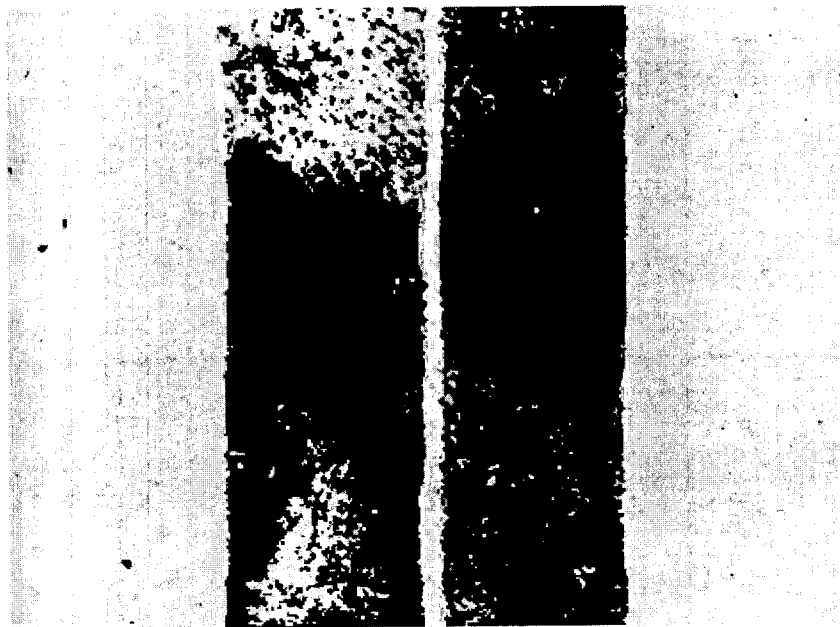


图 6

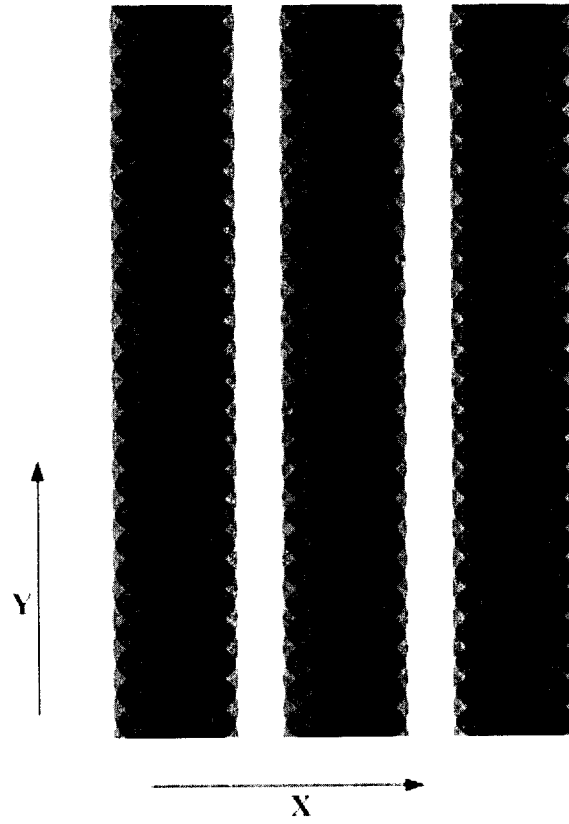


图 7

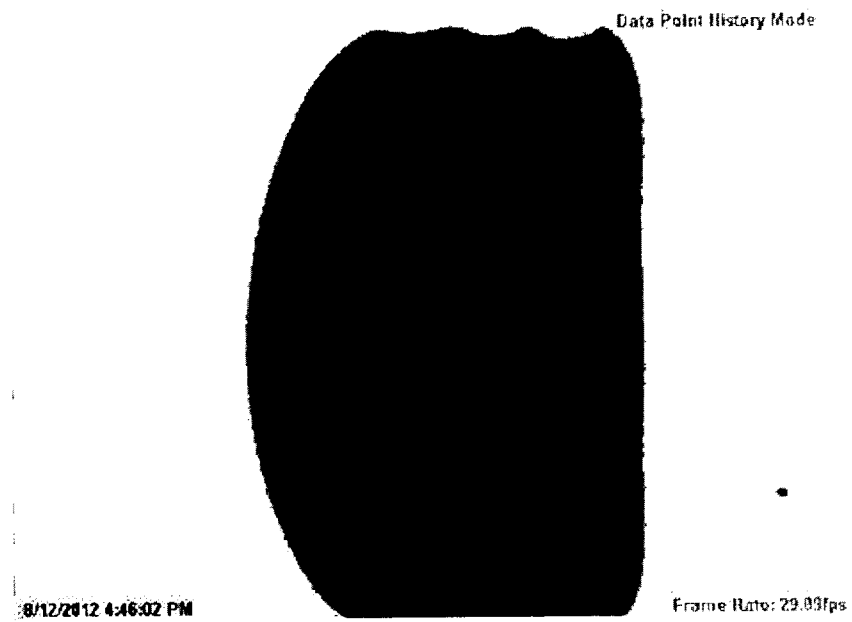


图 8

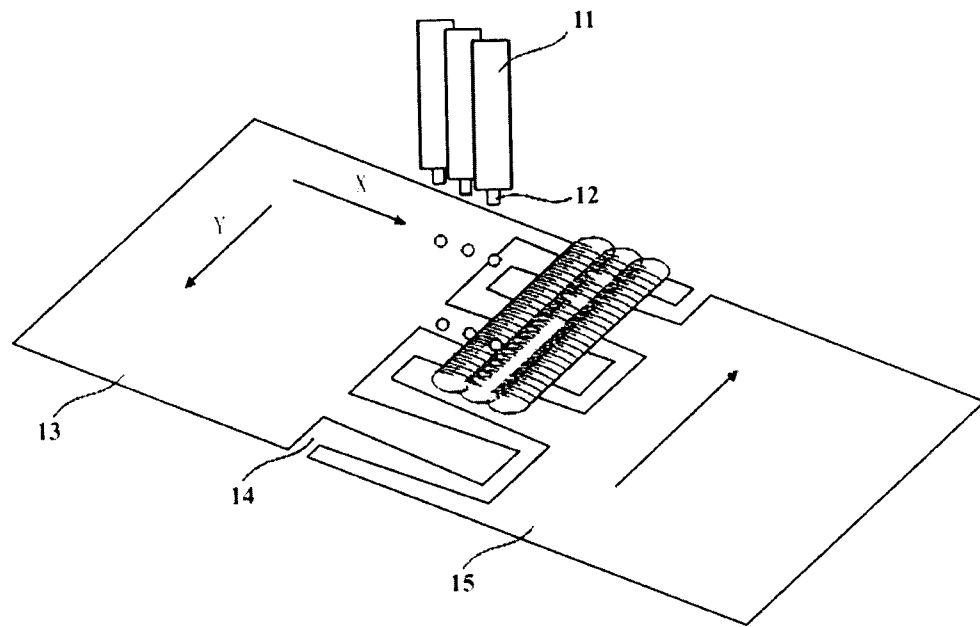


图 9

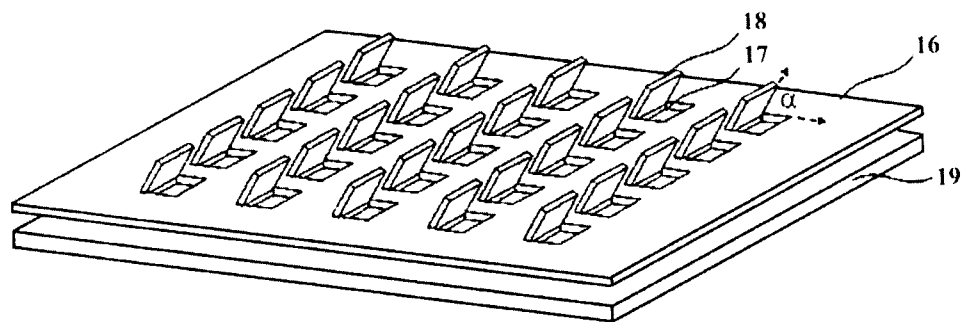


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/081602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B41J 2/-; B41M 5/-; H01L 51/-; H01L 21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: organic, film, ink jet, substrate, surface energy, hydrophilic, liquid affinity, hydrophobic, liquid repellent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103241025 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 14 August 2013 (14.08.2013) figures 1, 2, 9 and 10, description, embodiments 1 to 5, claims 1 to 11	1-11
X	CN 1258428 A (SEIKO EPSON CORP.) 28 June 2000 (28.06.2000) description, page 1, line 5 to page 7, line 21, page 8, lines 10 to 26, page 10, line 6 to page 14, line 21 and figures 1, 2A to 2C	1-11
X	CN 1496198 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 May 2004 (12.05.2004) description, page 5, line 11 to page 8, line 17 and figures 1 to 6	1-11
X	CN 103066004 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 24 April 2013 (24.04.2013) description, paragraphs [0037] to [0049] and claims 1 to 10	1-11
X	JP 9-203803 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 August 1997 (05.08.1997) description, paragraphs [0007] to [0040] and figure 1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 December 2013 (26.12.2013)	Date of mailing of the international search report 16 January 2014 (16.01.2014)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer GAO, Limin Telephone No. (86-10) 62085066

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/081602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-221890 A (HITACHI PLANT ENG & CONSTR CO., LTD. et al.) 18 August 2005 (18.08.2005) the whole document	1-11
X	JP 9-230129 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 September 1997 (05.09.1997) description	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/081602

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103241025 A	14.08.2013	None	
CN 1258428 A	28.06.2000	WO 9948339 A	23.09.1999
		EP 0989778 A	29.03.2000
		JP 2000-353594 A	19.12.2000
		TW 439389 B	07.06.2001
		JP 2002-334782 A	22.11.2002
		JP 2002-372921 A	26.12.2002
		US 2004201048 A	14.10.2004
		US 2005170550 A	04.08.2005
		US 2005170076 A	04.08.2005
		US 2005186403 A	25.08.2005
		JP 2006-086128 A	30.03.2006
		KR 20060038371 A	03.05.2006
		KR 20060038370 A	03.05.2006
		KR 20060038372 A	03.05.2006
		EP 1793650 A	06.06.2007
		CN 101005124 A	25.07.2007
		CN 101005123 A	25.07.2007
		CN 101005125 A	25.07.2007
		CN 101017885 A	15.08.2007
		US 2009020751 A	22.01.2009
CN 1496198 A	12.05.2004	KR 20040012439 A	11.02.2004
		DE 10236404 A	19.02.2004
		JP 2004-071547 A	04.03.2004
		US 2004079940 A	29.04.2004
CN 103066004 A	24.04.2013	None	
JP 9-203803 A	05.08.1997	None	
JP 9-230129 A	05.09.1997	None	
JP 2005-221890 A	18.08.2005	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/081602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J 2/01 (2006.01) i

B41M 5/00 (2006.01) i

H01L 51/56 (2006.01) i

H01L 21/00 (2006.01) i

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B41J 2/-; B41M 5/-; H01L 51/-; H01L 21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: 有机, 膜, 喷墨, 打印, 衬底, 表面能, 亲水, 疏水, organic, film, ink jet, substrate, surface energy, hydrophilic, liquid affinity, hydrophobic, liquid repellent

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103241025 A (京东方科技集团股份有限公司) 14.8 月 2013 (14.08.2013) 图 1-2, 9-10, 说明书实施例 1-5, 权利要求 1-11	1-11
X	CN 1258428 A (精工爱普生株式会社) 28.6 月 2000 (28.06.2000) 说明书第 1 页第 5 行至第 7 页第 21 行, 第 8 页第 10-26 行, 第 10 页第 6 行至第 14 页第 21 行以及图 1, 2A-2C	1-11
X	CN 1496198 A (三星移动显示器株式会社) 12.5 月 2004 (12.05.2004) 说明书第 5 页第 11 行至第 8 页第 17 行, 图 1-6	1-11
X	CN 103066004 A (京东方科技集团股份有限公司) 24.4 月 2013 (24.04.2013) 说明书第[0037]-[0049]段, 权利要求 1-10	1-11
X	JP 9-203803 A (ASAHI GLASS CO LTD) 05.8 月 1997 (05.08.1997) 说明书第[0007]-[0040]段, 图 1	1-11

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

26.12 月 2013(26.12.2013)

国际检索报告邮寄日期

16.1 月 2014 (16.01.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

高丽敏

电话号码: (86-10) 62085066

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2005-221890 A (HITACHI PLANT ENG & CONSTR CO LTD ET AL.) 18.8 月 2005 (18.08.2005) 全文	1-11
X	JP 9-230129 A (ASAHI GLASS CO LTD) 05.9 月 1997 (05.09.1997)说明书	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/081602

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103241025 A	14.08.2013	无	
CN 1258428 A	28.06.2000	WO 9948339 A	23.09.1999
		EP 0989778 A	29.03.2000
		JP 2000-353594 A	19.12.2000
		TW 439389 B	07.06.2001
		JP 2002-334782 A	22.11.2002
		JP 2002-372921 A	26.12.2002
		US 2004201048 A	14.10.2004
		US 2005170550 A	04.08.2005
		US 2005170076 A	04.08.2005
		US 2005186403 A	25.08.2005
		JP 2006-086128 A	30.03.2006
		KR 20060038371 A	03.05.2006
		KR 20060038370 A	03.05.2006
		KR 20060038372 A	03.05.2006
		EP 1793650 A	06.06.2007
		CN 101005124 A	25.07.2007
		CN 101005123 A	25.07.2007
		CN 101005125 A	25.07.2007
		CN 101017885 A	15.08.2007
		US 2009020751 A	22.01.2009
CN 1496198 A	12.05.2004	KR 20040012439 A	11.02.2004
		DE 10236404 A	19.02.2004
		JP 2004-071547 A	04.03.2004
		US 2004079940 A	29.04.2004
CN 103066004 A	24.04.2013	无	
JP 9-203803 A	05.08.1997	无	
JP 9-230129 A	05.09.1997	无	
JP 2005-221890 A	18.08.2005	无	

A. 主题的分类

B41J 2/01 (2006.01) i

B41M 5/00 (2006.01) i

H01L 51/56 (2006.01) i

H01L 21/00 (2006.01) i