

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ IN**

**XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO DIODE PHÁT QUANG
HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN**

**GVHD: CAO XUÂN VŨ
SVTH: NGUYỄN THỊ THÙY DƯƠNG
MSSV: 15148009
SVTH: ĐỖ HIỆP XUÂN HẢO
MSSV: 15148014
SVTH: LÊ THANH TUẤN
MSSV: 15148060**



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 8/2019

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO



ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

**XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO DIODE PHÁT
QUANG HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN**

Sinh viên thực hiện :

Nguyễn Thị Thùy Dương - 15148009

Đỗ Hiệp Xuân Hào - 15148014

Lê Thanh Tuấn - 15148060

Khóa: 2015

Ngành: Công nghệ in

GVHD: Th.S Cao Xuân Vũ

Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 8 năm 2019

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO



ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

**XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO DIODE PHÁT
QUANG HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN**

Sinh viên thực hiện :

Nguyễn Thị Thùy Dương - 15148009

Đỗ Hiệp Xuân Hào - 15148014

Lê Thanh Tuấn - 15148060

Khóa: 2015

Ngành: Công nghệ in

GVHD: ThS. Cao Xuân Vũ

Thành phố Hồ Chí Minh, tháng 8 năm 2019

Tp. Hồ Chí Minh, ngày tháng năm 2019

NHIỆM VỤ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

Họ và tên sinh viên: Nguyễn Thị Thuỳ Dương	MSSV: 15148009
Họ và tên sinh viên: Đỗ Hiệp Xuân Hảo	MSSV: 15148014
Họ và tên sinh viên: Lê Thanh Tuấn	MSSV: 15148060
Ngành: Công nghệ in	Lớp: 15148CL_IN
Giảng viên hướng dẫn: ThS. Cao Xuân Vũ	ĐT: 0909.043.689
Ngày nhận đề tài:	Ngày nộp đề tài: 06/8/2019

1. Tên đề tài: Xây dựng quy trình chế tạo diode phát quang hữu cơ bằng phương pháp in phun
2. Các số liệu, tài liệu ban đầu:
 - Nguyên lý hoạt động của OLED.
 - Các phương pháp sản xuất OLED truyền thống.
 - Tài liệu về nguyên lý của phương pháp in phun.
3. Nội dung thực hiện đề tài:
 - Tìm hiểu đặc tính kỹ thuật của OLED
 - Chứng minh khả năng phù hợp của in phun trong sản xuất OLED so với các phương pháp in còn lại
 - Vật liệu in cho chế tạo OLED phù hợp với in phun
 - Xây dựng quy trình chế tạo OLED bằng phương pháp in phun
4. Sản phẩm
 - Quy trình chế tạo, biểu mẫu các thông số đo kiểm OLED

TRƯỞNG NGÀNH

GIẢNG VIÊN HƯỚNG DẪN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM
KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO

PHIẾU ĐÁNH GIÁ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
(DÀNH CHO GIÁO VIÊN HƯỚNG DẪN)

Tên đề tài: XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO DIODE PHÁT QUANG HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN	
Tên sinh viên 1: Nguyễn Thị Thùy Dương	MSSV: 15148009 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên sinh viên 2: Đỗ Hiệp Xuân Hảo	MSSV: 15148014 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên sinh viên 3: Lê Thanh Tuấn	MSSV: 1548060 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên GVHD: Cao Xuân Vũ Học vị: Thạc sĩ	Chức danh: Phó Trưởng khoa Đơn vị công tác: Khoa In & TT

NHẬN XÉT

1. VỀ THÁI ĐỘ VÀ HÀNH VI

2. VỀ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

2.1 Về cấu trúc đề tài:-----

2.2 Về nội dung đề tài:-----

2.3 Về ưu và nhược điểm của đề tài:-----

3. ĐIỂM ĐÁNH GIÁ

TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm
1.	Kết cấu luận án	30	
	<i>Đúng format với đầy đủ cả hình thức và nội dung của các mục(theo hướng dẫn của khoa In và TT)</i>	10	
	<i>Tính sáng tạo của đồ án</i>	10	
	<i>Tính cấp thiết của đề tài</i>	10	
2.	Nội dung nghiên cứu	50	
	<i>Khả năng ứng dụng kiến thức toán học, khoa học và kỹ thuật, khoa học xã hội, ...</i>	10	
	<i>Khả năng thực hiện/phân tích/tổng hợp/đánh giá</i>	10	
	<i>Khả năng thiết kế chế tạo một hệ thống, thành phần, hoặc quy trình đáp ứng yêu cầu đưa ra với những ràng buộc thực tế.</i>	10	
	<i>Khả năng cải tiến và phát triển</i>	10	
	<i>Khả năng sử dụng công cụ kỹ thuật, phần mềm chuyên ngành, ...</i>	10	
3.	Ứng dụng vào đời sống thực tế	10	
4.	Sản phẩm của đồ án	10	
	Tổng điểm	100	

4. KẾT LUẬN

- Đồng ý cho bảo vệ
- Không đồng ý cho bảo vệ

Ngày.....tháng.....năm.....

Giáo viên hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM
KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO

PHIẾU ĐÁNH GIÁ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
(DÀNH CHO GIÁO VIÊN PHẢN BIỆN)

Tên đề tài: XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO DIODE PHÁT QUANG HỮU CƠ BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN	
Tên sinh viên 1: Nguyễn Thị Thùy Dương	MSSV: 15148009 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên sinh viên 2: Đỗ Hiệp Xuân Hảo	MSSV: 15148014 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên sinh viên 3: Lê Thanh Tuấn	MSSV: 1548060 Chuyên ngành: Công nghệ in
Tên GVGPB: Chế Quốc Long Học vị: Thạc sĩ	Chức danh: Trưởng bộ môn KTI Đơn vị công tác: Khoa In & TT

NHẬN XÉT

1. Về cấu trúc đề tài:

2. Về nội dung đề tài

3. Về sản phẩm của đề tài

4. Về ưu và nhược điểm của đề tài:

5. Các câu hỏi cần trả lời và các đề nghị chỉnh sửa:

6. ĐÁNH GIÁ

TT	Nội dung đánh giá	Điểm tối đa	Điểm
5.	Kết cấu luận án	30	
	<i>Đúng format với đầy đủ cả hình thức và nội dung của các mục(theo hướng dẫn của khoa In và TT)</i>	10	
	<i>Tính sáng tạo của đồ án</i>	10	
	<i>Tính cấp thiết của đề tài</i>	10	
6.	Nội dung nghiên cứu	50	
	<i>Khả năng ứng dụng kiến thức toán học, khoa học và kỹ thuật, khoa học xã hội, ...</i>	10	
	<i>Khả năng thực hiện/phân tích/tổng hợp/đánh giá</i>	10	
	<i>Khả năng thiết kế chế tạo một hệ thống, thành phần, hoặc quy trình đáp ứng yêu cầu đưa ra với những ràng buộc thực tế.</i>	10	
	<i>Khả năng cải tiến và phát triển</i>	10	
	<i>Khả năng sử dụng công cụ kỹ thuật, phần mềm chuyên ngành, ...</i>	10	
7.	Ứng dụng vào đời sống thực tế	10	
8.	Sản phẩm của đồ án	10	
	Tổng điểm	100	

7. KẾT LUẬN

- Đồng ý cho bảo vệ
 Không đồng ý cho bảo vệ

Ngày.....tháng.....năm.....

Giáo viên phản biện
(Ký và ghi rõ họ tên)

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, nhóm nghiên cứu xin gửi lời cảm ơn chân thành đến thầy – Th.S Cao Xuân Vũ, nhờ đến sự hướng dẫn tận tình và chi tiết của thầy mà nhóm đã có cơ hội tiếp cận với nhiều kiến thức, giải pháp và thiết bị mới; từ đó giúp nhóm hoàn thành đề tài với kết quả vượt kỳ vọng. Sau đó, nhóm nghiên cứu rất trân trọng sự dạy dỗ của tất cả quý thầy cô thuộc trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật nói chung và Khoa in và truyền thông nói riêng trong suốt 4 năm vừa qua. Dù thầy cô có lúc nghiêm khắc và khó tính, nhưng nhóm hiểu mục đích đều là để sinh viên có cơ hội khám phá và phát triển tốt hơn. Và chính sự bức phá trong đề tài này là minh chứng cho kết quả của quá trình rèn luyện trên, nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn quý thầy cô. Sau cùng là lời cảm ơn gửi đến bạn bè, người thân, những người đã luôn đồng hành cùng các thành viên trong nhóm để hỗ trợ về cả mặt tinh thần lẫn vật chất để hoàn thành đề tài này.

TÓM TẮT

Nội dung đề tài *Xây dựng quy trình chế tạo diode phát quang hữu cơ bằng công nghệ in phun* gồm 3 vấn đề chính: Chứng minh tính khả thi của việc áp dụng công nghệ in phun trong sản xuất vật liệu diode phát quang; Đề xuất một quy trình sản xuất có tính ứng dụng cao; Cách thức đo kiểm và chọn ra mẫu sản phẩm đạt yêu cầu.

Trong đó, nhóm nghiên cứu chứng minh tính khả thi của đề tài thông qua các thông số và giả thuyết về giá trị Z, hiện tượng coffee-ring, và khả năng ứng dụng thiết bị in phun vào in điện tử. Sau đó, nhóm nghiên cứu thiết kế cấu trúc vật liệu OLED và chọn lựa nguyên vật liệu dựa vào sự phù hợp về mặt thông số kỹ thuật. Cuối cùng cấu trúc được đưa ra gồm 6 lớp: Đế/ Anode (ITO)/ HIL (PEDOT:PSS)/ HTL (PDHF.F6)/ EML (PFP-3)/ Cathode (Ag). Tuy nhiên, cùng số lớp trên, nhóm thực hiện những phương án khác nhau như: xử lý bề mặt, tráng phủ, in,... nhằm mục đích tìm ra mẫu có hiệu suất cao nhất trong quá trình thực nghiệm. Kết quả được đánh giá sau khi đo kiểm các mẫu thông qua 3 thông số chính: Tọa độ màu (CIE), độ chói, và hiệu suất. Đồng thời nhóm đưa ra những dự đoán về kết quả so sánh mẫu thực nghiệm, với định hướng dựa theo những kết quả và đề xuất từ một số thí nghiệm đã được thực hiện trước đó.

Cuối cùng, nhóm nghiên cứu đưa ra một số đề xuất để đưa quy trình sản xuất từ thực nghiệm vào thực tế. Qua đó, đánh giá những điểm mạnh, điểm yếu của công nghệ và đề xuất hướng cải tiến.

MỤC LỤC

NHIỆM VỤ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP.....	i
PHIẾU ĐÁNH GIÁ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP	ii
LỜI CẢM ƠN	vi
TÓM TẮT	vii
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT	xi
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	xii
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, BIỂU ĐỒ.....	xiii
PHẦN MỞ ĐẦU	1
1. Tổng quan về lĩnh vực nghiên cứu.....	1
2. Mục tiêu, khách thể và đối tượng nghiên cứu.....	2
3. Nhiệm vụ đề tài và phạm vi nghiên cứu	2
3.1 Nhiệm vụ đề tài	2
3.2 Phạm vi nghiên cứu.....	2
3.3 Phương pháp nghiên cứu.....	3
CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT	4
1.1 Giới thiệu chung về OLED.....	4
1.1.1 Khái niệm OLED.....	4
1.1.2 Cấu trúc OLED	5
1.1.3 Nguyên lý hoạt động.....	7
1.1.4 Phân loại	8
1.1.5 Phương pháp sản xuất.....	9
1.1.6 Ứng dụng	10
1.2 Kỹ thuật in phun	11
1.2.1 Khái niệm in phun.....	11
1.2.2 Phân loại các kỹ thuật in phun.....	12
1.2.2.1 Kỹ thuật in phun liên tục.....	12
1.2.2.2 Các kỹ thuật in phun nhỏ giọt tại nơi cần (DOD).....	13

1.2.2.2.1 Kỹ thuật in phun nhiệt	13
1.2.2.2.2 Kỹ thuật in phun piezo	14
CHƯƠNG 2: ỨNG DỤNG KỸ THUẬT IN PHUN TRONG SẢN XUẤT MÀN HÌNH OLED	15
2.1 Đặt vấn đề	15
2.2 Phương pháp in	15
2.3 Hướng ứng dụng	18
2.3.1. Tính chất của mực in	19
2.3.2. Liên hệ giữa bề mặt vật liệu và mực in	20
CHƯƠNG 3: XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU OLED BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN	23
3.1 Các vấn đề liên quan	23
3.1.1 Cấu trúc OLED	23
3.1.2 Nguyên vật liệu	24
3.1.3 Thiết bị và một số yếu tố liên quan đến chất lượng in	29
3.1.3.1 Bộ phận điều khiển chuyển động in (carriage):	31
3.1.3.2 Khoảng cách giọt mực và độ phân giải	33
3.1.3.3 Kiểm soát tia mực phun ra	35
3.1.3.4 Căn chỉnh và kiểm tra chất lượng mẫu in	36
3.1.3.5 Thiết lập các thông số máy in	37
3.2 Quy trình chế tạo	38
3.3 Đánh giá sản phẩm in	44
3.3.1 Bước sóng phát quang (λ_m) và tọa độ màu (CIE 1931):	44
3.3.2 Độ chói	45
3.3.3 Hiệu suất thiết bị	47
3.3.3.1 Các công thức tính toán	47
3.3.3.2 Thiết bị đo hiệu suất	47
3.3.4 Các thông số khác	49
3.3.4.1 Chỉ số kết xuất màu (Color Rendering Index – CRI)	49

3.3.4.2 Nhiệt độ màu tương quan (Color Correlated Temperature - CCT)	49
3.3.4.3 Dự đoán tuổi thọ thiết bị dựa trên các thử nghiệm	50
CHƯƠNG 4: PHÁT TRIỂN SẢN PHẨM	53
4.1 Tiềm năng	53
4.2 Hướng cải thiện quy trình sản xuất OLED bằng công nghệ in phun	54
PHẦN KẾT LUẬN.....	55
1. Kết quả đạt được:.....	55
2. Kết quả chưa đạt được:	58
3. Kỳ vọng.....	58
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	59
PHỤ LỤC 1: THÔNG SỐ CÁC THIẾT BỊ ĐO KIỂM.....	61
PHỤ LỤC 2: CÁC CHUẨN ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG OLED.....	64

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

OLED:	Organic Light Emission Diode
POLED:	Phosphorescent Organic Light Emission Diode
HTL:	Hole inject layer
EML:	Emissive layer
ETL:	Electron transport layer
FMM:	Fine Metal mask
ITO:	Indium tin oxide
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) và poly(styrene sodium sulphonate)
PFP-3	1,1'-(9,9-Bis(4-(hexyloxy)phenyl)-9H-fluorene-2,7-diyl) dipylene
AZO:	Aluminium doped zinc oxide
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
LOMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
VTE:	Vacuum Thermal Evaporation
OVPD:	Organic Vapor Phase Deposition
LITI:	Laser-Induced Thermal Imaging
NIP:	Non-Impact-Printing
DOD:	Drop on demand
CHN:	Cyclohexanone
PET:	Polyethylene terephthalate
NMP:	N-Methyl-2-pyrrolidone
PDHF.F6:	Poly(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)
CCT:	Color Correlated Temperature
CRI:	Color Rendering Index
SED:	Stretched Exponential Decay
ALT:	Accelerated Lifetime Testing
CIE:	Commission Internationale de l'éclairage (Tiếng Pháp)
PE:	Power Efficiency
CE:	Current Efficiency

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 2.1 So sánh ba phương pháp in phun, flexo, ống đồng (nguồn: IntertechPira).

Bảng 2.2 So sánh giữa hai công nghệ in phun liên tục và DOD sử dụng piezo (nguồn: IntertechPira).

Bảng 3.1 Một số loại vật liệu điện phát quang phân theo màu

Bảng 3.2 Các thông số của hai loại dung môi CHN (dung môi chính) và NMP (dung môi phụ trợ) theo nghiên cứu của Wei-Huang trong Inkjet-Printed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes.

Bảng 3.3 Các thông số thiết bị thiết lập

Bảng 3.4 Bảng thông số hoá chất, dung môi.

Bảng 3.5 Hướng dẫn đo đạc các thông số trong bảng 3.2.

Bảng 3.6 Bảng thông số đo được từ vật liệu đế tráng ITO.

Bảng 3.7 Kết quả đo kiểm OLED.

Bảng 3.8 Kết quả đo độ chói theo các mức điện áp tăng dần (chu kỳ 0,5V từ 2 đến 15V)

Bảng 3.9 Phân loại nguồn sáng và ứng dụng theo CCT.

Bảng 1 Tổng hợp những hóa chất hữu cơ được sử dụng.

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, BIỂU ĐỒ

Hình 1.1 Ví dụ minh họa về ưu điểm của màn hình OLED so với màn hình LCD.

Hình 1.2 Minh họa cấu trúc cơ bản của OLED.

Hình 1.3 Nguyên lý hoạt động của OLED.

Hình 1.4 Mô tả phương pháp bay hơi chân không.

Hình 1.5 Một số sản phẩm thương mại với OLED.

Hình 1.6 Minh họa hệ thống phương pháp in phun liên tục.

Hình 1.7 Kỹ thuật in phun nhiệt.

Hình 1.8 Kỹ thuật in phun piezo.

Hình 2.1 Minh họa khảo sát của Fromm cho thấy khi giá trị Z quá thấp (a) sẽ kéo dài thời gian giọt mực rời đầu phun hơn bình thường (b) như thế nào; với t là đơn vị thời gian μs .

Hình 2.2 Mô tả hiện tượng Coffee-ring. 2.2 khi mực chưa khô; 2.2 khi mực đã khô.

Hình 2.3 Quá trình sấy khô sau khi lắng đọng bằng in phun: a) Hình thành vòng cà phê; b) Coffee - ring bị ức chế bởi dòng chảy Marangoni.

Hình 3.1 Cấu trúc OLED gồm 6 lớp.

Hình 3.2 Bề mặt của lớp ITO chưa được xử lý (a) và được xử lý (b) theo nghiên cứu và quan sát của Fulvia Villani.

Hình 3.3 Cấu trúc hóa học PEDOT:PSS.

Hình 3.4 Cấu trúc hóa học PDHF.F6.

Hình 3.5 Cấu trúc hóa học PFP-3.

Hình 3.6 Mô tả thành phần của các lớp hữu cơ.

Hình 3.7 Thành phần chính của máy in.

Hình 3.8 Hiện thị giọt mực quan sát qua camera Drop Watch.

Hình 3.9 Bộ phận chuyển động in.

Hình 3.10 Hình minh họa đầu in.

Hình 3.11 Xác định độ phân giải mẫu theo hướng X và Y. Độ phân giải theo hướng X được quản lý bởi một bộ mã hóa và phụ thuộc vào khoảng cách thả được giải quyết. Độ phân giải theo hướng Y phụ thuộc vào góc bộ chuyển động in.

Hình 3.12 Minh họa góc gắn bộ chuyển động in ở góc $11,5^\circ$.

Hình 3.13 Các giọt mực bị lỗi.

Hình 3.14 Đo kích thước giọt (mực dẫn điện bằng bạc trên polyetylen terephthalate) (chất nền) bằng camera Fiducial.

Hình 3.15 Quy trình thực nghiệm.

Hình 3.16 Cấu trúc 5 mẫu đề xuất.

Hình 3.17 Minh họa máy đo nhiệt độ màu.

Hình 3.18 Tọa độ màu CIE 1931.

Hình 3.19 Biểu diễn đồ họa về cách tìm giá trị hiện tại tương ứng với giá trị độ chói. Trong ví dụ này $L = 2000 \text{ cd / m}^2$ và giá trị tương quan của dòng điện là $I = 2,5 \text{ mA}$ (Nguồn Ossila).

Hình 3.20 (a) các thiết lập thiết bị đo hiệu suất; (b) máy đo độ chói đang tập trung vào điểm giữa (điểm khoanh tròn) của mẫu OLED để đo độ chói.

Hình 3.21 Bo mạch cấp điện.

Hình 3.22 Hình ảnh thực tế cho các giá trị khác nhau của CRI tại $\text{CCT} = 2700\text{K}$.

Hình 3.23 Dự đoán tuổi thọ từ các bài kiểm tra gia tốc (tăng giá trị độ chói). Các vòng tròn màu đen đại diện cho dữ liệu thử nghiệm.

Hình 3.24 Thiết bị đo độ chói được tích hợp cả hai đơn vị của Ossila.

Hình 4.1 Mô tả OLED ma trận thụ động (PMOLED).

Hình 4.2 Mô tả OLED ma trận chủ động (AMOLED).

Hình 1. Quy trình sản xuất OLED bằng công nghệ in phun DOD.

PHẦN MỞ ĐẦU

1. Tổng quan về lĩnh vực nghiên cứu

Hiện nay, khi khoa học kỹ thuật phát triển một cách mạnh mẽ, nhịp sống của con người theo đó cũng tăng lên, đòi hỏi nhu cầu về kết nối và liên lạc liên tục. Nói như trong thời đại 4.0, là thời đại của internet và dữ liệu số, trao đổi và học hỏi giữa người và máy. Từ đó, không chỉ con người giao tiếp với nhau, mà còn là con người giao tiếp với máy móc, thiết bị. Và sự giao tiếp đó được duy trì thông qua nhiều thiết bị nghe, nhìn, cảm ứng khác nhau, trong đó có màn hình nói riêng và thiết bị hiển thị hình ảnh nói chung. Trên thực tế, đã có những phát minh mới mang tính đột phá trong cải tiến kỹ thuật màn hình. Và trong đó, một thiết bị đã ra đời mang trong mình đầy đủ những đặc tính nổi trội hơn hẳn mọi công nghệ màn hình ở thời điểm hiện tại: nhẹ hơn, mỏng hơn, uốn dẻo hơn, rõ nét hơn, màu sắc trung thực hơn, đặc biệt là tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường. Không đâu xa lạ, có lẽ mọi người ai cũng sẽ từng được nghe qua tên của công nghệ kể trên, đó chính là công nghệ màn hình OLED. Tuy nhiên, sau hơn hai thập kỷ, từ cuối thế kỷ XX đến nay, OLED vẫn rất xa lạ với cả người dùng lẫn những nhà cung cấp thiết bị nghe nhìn. Vì sao một công nghệ mang tính đột phá như vậy lại có sự phát triển chậm chạp? Vì sao chúng ta lại chưa thể cảm nhận được lợi ích thiết thực mà OLED mang lại? Đồng ý rằng sự phát triển của một công nghệ mới là không thể vội vàng, nhưng khi nhìn lại, ta sẽ nhận ra một lí do đáng tiếc. Rằng điều mấu chốt khiến đa số nhà sản xuất, nhà đầu tư khó có thể áp dụng công nghệ OLED là vì giá thành sản xuất quá cao và kích thước thuộc tầm trung bình. Như vậy, vấn đề lớn ở đây chính là khâu sản xuất.

Nhìn nhận vấn đề ở góc độ trên, ta mới cảm nhận được sự cần thiết trong việc nâng cao khả năng đưa OLED ứng dụng nhiều hơn trong đời sống. Và nhóm nghiên cứu, những người thực hiện đề tài, cũng có cùng nỗi băn khoăn đó. Nhưng không có khó khăn nào là không có giải pháp. Mới đây, các nhà nghiên cứu đã công bố một phương án khả thi giúp hạ giá thành sản xuất, cũng như tăng kích thước và số lượng sản phẩm OLED lên đáng kể. Không đâu xa lạ, đó chính là áp dụng phương pháp in phun vào chế tạo OLED. Và do đây là một công nghệ quá đổi mới mẻ và chưa phát triển trên thế giới, nên đây thật sự là một thử thách với nhóm nghiên cứu. Tuy nhiên, xác định được khả năng của mình, cùng vai trò là những người kỹ sư in tương lai, chúng tôi cảm thấy rằng mình có thể góp phần mang lại bước tiến mới trong giải pháp sản xuất OLED bằng công nghệ in phun. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu đã không ngần ngại triển khai đề tài này với một tư thế tích cực và phấn khởi.

Như vậy, mục đích cuối cùng là gì? Là thông qua bài báo cáo này, chúng ta sẽ có một giải pháp khả thi trong chế tạo OLED với giá thành rẻ hơn và quy mô lớn hơn cùng công nghệ in phun. Thông qua đó, mở ra nhiều hướng ứng dụng hơn nữa cho công nghệ OLED, hướng đến một môi trường khoa học kỹ thuật thân thiện với cả người dùng lẫn môi trường tự nhiên.

2. Mục tiêu, khách thể và đối tượng nghiên cứu

- Làm sáng tỏ các vấn đề liên quan đến nguyên lý hoạt động, hệ thống, thiết bị, nguyên vật liệu của: vật liệu điện phát quang, chế tạo diode phát quang hữu cơ, ứng dụng ngành in trong chế tạo diode phát quang hữu cơ.
- Biết rõ rằng đây là một đề tài có sự kết hợp liên ngành (in, điện tử, vật lý, hóa học), nên sinh viên cần phải biết đâu là trọng tâm liên quan đến chuyên ngành của mình để dồn lực nghiên cứu; tránh đi lan man, gây mất thời gian và công sức.
- Sau khi hoàn thành đề án có những kiến thức cơ bản về diode phát quang hữu cơ, phương pháp chế tạo, thiên hướng ứng dụng.

3. Nhiệm vụ đề tài và phạm vi nghiên cứu

3.1 Nhiệm vụ đề tài

- Sinh viên phải vận dụng được kiến thức và kỹ năng để giải quyết các vấn đề và đạt được mục tiêu đề ra.
- Hoàn thành đề án có trách nhiệm. Không gian dối, lấp liếm lỗi trong quá trình thực hiện đề án. Vì đây là một đề án thiên về khoa học công nghệ nên cần tìm hiểu kỹ để tránh những trường hợp nói bừa, nói càn.

3.2 Phạm vi nghiên cứu

Bài nghiên cứu này tập trung vào định hình rõ một quy trình sản xuất cụ thể có thể đáp ứng được các tiêu chí sau:

- Có áp dụng công nghệ in trong quá trình sản xuất, cụ thể là in phun DOD.
- Là một quy trình được xây dựng theo hướng kế thừa thành công và đề xuất của các đề tài có liên quan trên thế giới. Các đề tài đó được quản lý, nghiên cứu, và phát triển bởi những đơn vị nghiên cứu có uy tín.
- Được các cá nhân/ tập thể nghiên cứu hoặc những công ty, doanh nghiệp, tổ chức hoạt động ở các lĩnh vực liên quan đánh giá tích cực.
- Có khả năng ứng dụng tại Việt Nam.
- Hơn hết tôi sẽ đi sâu vào nghiên cứu những vấn đề liên quan đến ngành in (máy in và vật liệu in). Đối với những phần liên quan đến những lĩnh vực khác (quang học, điện tử, cơ khí, vật liệu,...), tôi sẽ có đề cập nhưng không đi sâu vào giảng giải và chứng minh quá chi tiết.

3.3 Phương pháp nghiên cứu

Nhóm tác giả dùng ba phương pháp nghiên cứu sau:

- Phương pháp phân tích và tổng hợp lý thuyết.
- Phương pháp phân loại và hệ thống hóa lý thuyết.
- Phương pháp giả thuyết.

CHƯƠNG 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Giới thiệu chung về OLED

1.1.1 Khái niệm OLED

OLED (Organic Light-Emitting Diode) hay đi-ốt phát quang hữu cơ có một hoặc nhiều lớp bán dẫn hữu cơ kẹp giữa hai điện cực, chúng phát sáng khi có một dòng điện chạy qua theo nguyên lý điện phát quang. Nhờ vào đặc điểm này mà màn hình OLED có các điểm ảnh tự phát sáng độc lập thay vì cần đèn nền như nhiều loại màn hình khác. Từ đó, OLED có những ưu điểm và nhược điểm sau:

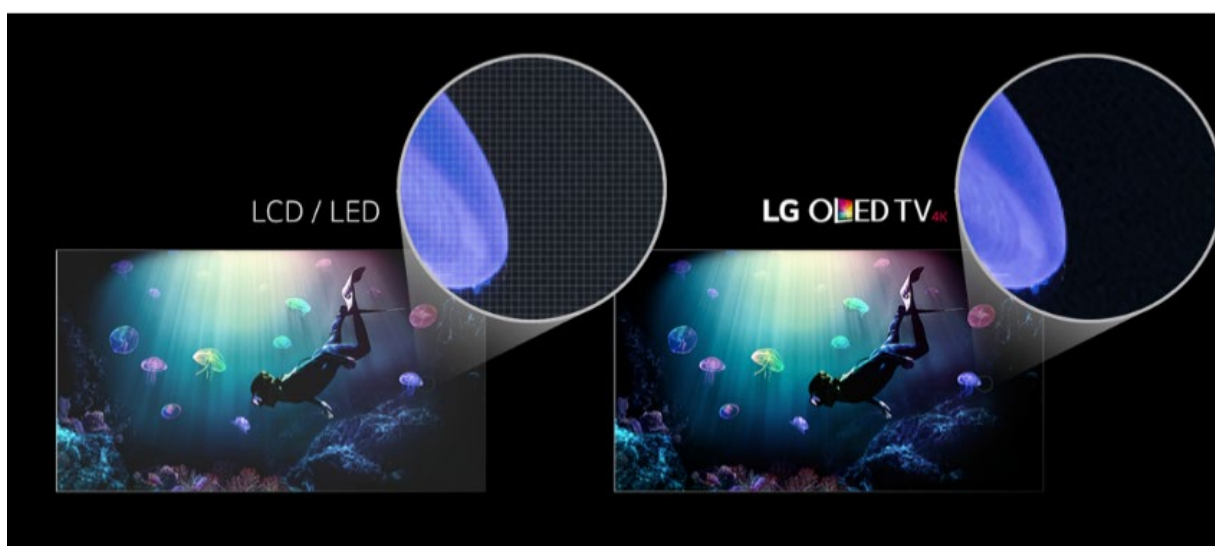
- Màu sắc rực rỡ và chính xác: mỗi điểm ảnh trên OLED đều có khả năng điều khiển độc lập, điều đó giúp màu sắc tái hiện trở nên chính xác đến từng chi tiết.
- Độ tương phản cao, nền đen tuyệt đối: ví dụ ở màn hình LCD hay QLED sử dụng các bóng đèn nhỏ để chiếu sáng từ phía sau nên dù có nhiều công nghệ cải tiến nhưng vẫn không thể chặn được hoàn toàn ánh sáng từ đèn xung quanh phát ra, khó đạt màu đen tuyệt đối. Trong khi đó, màn hình OLED với khả năng bật tắt từng điểm ảnh giúp việc tái hiện sắc đen trở nên hoàn hảo. Cùng với màu đen tuyệt đối, TV OLED cũng có khả năng thể hiện màu trắng tinh khiết đến độ tương phản vượt trội.
- Hình ảnh chuyển động mượt, góc nhìn rộng: Nhờ vào ba ưu điểm trên ta có được hệ quả là OLED có cấu trúc siêu mỏng nên sự sai lệch do hiện tượng tán sắc (ánh sáng chiếu qua lăng kính bị tách thành nhiều chùm ánh sáng đơn) là rất nhỏ; màu đen tuyệt đối nên dù nhìn nghiêng vẫn là màu đen và độ sáng cao một cách đồng nhất.
- Tiết kiệm năng lượng, thân thiện môi trường: Vì không sử dụng đèn nền nên khi hiển thị màu đen, màn hình OLED sẽ không sử dụng năng lượng. Đồng thời còn giúp thiết bị tỏa ít nhiệt lượng khi được sử dụng trong thời gian dài.
- Nhưng cũng chính cấu trúc mỏng manh như vậy khiến thiết bị OLED không chịu được lực va đập lớn, tiếp theo là dễ bị hư hỏng khi gặp nước.

Những dấu mốc quan trọng trong nghiên cứu và phát triển OLED được đề cập trong bảng dưới đây:

Bảng 1.1 Các dấu mốc quan trọng trong nghiên cứu và chế tạo OLED.

Thời gian	Diễn biến
1950s	Lần đầu được nghiên cứu tại Pháp, khi phát hiện một luồng sáng phát ra khi có dòng điện tác động.

1960s	Sử dụng tế bào điện phát quang anthracene.
1977	Hideki Shirakawa xuất bản nghiên cứu về vật liệu dẫn điện cao.
1987	Chin Tang và Van Slyke lần đầu tiên sản xuất thành công LED từ vật liệu hữu cơ (là OLED sau này).
1988	Chihaya Adachi và Tetsuo Tsutsui phát triển OLED đa lớp
1990	Phát hiện khả năng điện phát quang trong vật liệu polymer. Từ đó, nhóm nghiên cứu trường Cambridge (Vương quốc Anh) phát triển OLED có nền polymer.
1997	Teruo Tohma nghiên cứu thành công Passive matrix OLED.
1998	Mark Thompson và Stephen Forrest phát triển PHOLED



Hình 1.1 Ví dụ minh họa về ưu điểm của màn hình OLED so với màn hình LCD.

1.1.2 Cấu trúc OLED

Cấu trúc cơ bản gồm các lớp đế, anode, HTL, EML, ETL và cathode:

- Substrate (lớp đế): kính hoặc các loại màng polymer.
- Anode trong suốt: Màng TCO (transparent conducting oxide) với công thoát cao thường được dùng làm anode cho OLED. Với anode dẫn điện trong suốt (thường sử dụng ITO có công thoát khoảng 4,8 eV) thì ánh sáng phát xạ có thể thoát được ra khỏi

linh kiện. Việc chọn anode thích hợp là phải tạo ra được các lỗ trống tích điện dương, chúng được phun vào các lớp hữu cơ.

- Lớp phun/truyền lỗ trống (Hole inject layer – HIL; Hole transport layer - HTL): Tại giao diện với anốt, lớp hữu cơ phun lỗ trống loại p (HIL) kiểm soát và tăng cường quá trình phun lỗ trống từ anốt. Lớp HIL này phải có độ linh động của polaron-lỗ trống cao, điều đó có nghĩa là mức LUMO (mức năng lượng thấp nhất) và thế năng ion hóa E_i phải thấp, mức HOMO (mức năng lượng cao nhất) phải cao và xấp xỉ với công thoát của anode. Dẫn đến dễ dàng phun vào lớp hữu cơ này. Vật liệu làm nên lớp này có những đặc điểm như sau:

+ Lớp HIL/HTL thường là copper phthalocyanine (CuPc) và perylenetetracarboxylic-dianitride (PTCDA). Đối với vật liệu polymer kết hợp, các vật liệu có tính chất phun lỗ trống (HIL) thường là poly ethylenedioxy thiophene (PEDOT), PEDOT-PSS (Polyethylene dioxythiophene pha tạp Polystyrene Sulfonate), polyaniline.

+ Đối với vật liệu phân tử “nhỏ”, loại vật liệu có gốc amin nhân thơm là thích hợp nhất so với các vật liệu phân tử “nhỏ” khác. Loại vật liệu hữu cơ loại p thường được sử dụng làm HTL là diphenyl diamines (TPD) và (NPB) vì chúng có độ ổn định cao trong môi trường nhiệt độ. PVK (polyvinyle carbozole) cũng thường được sử dụng làm lớp truyền lỗ trống.

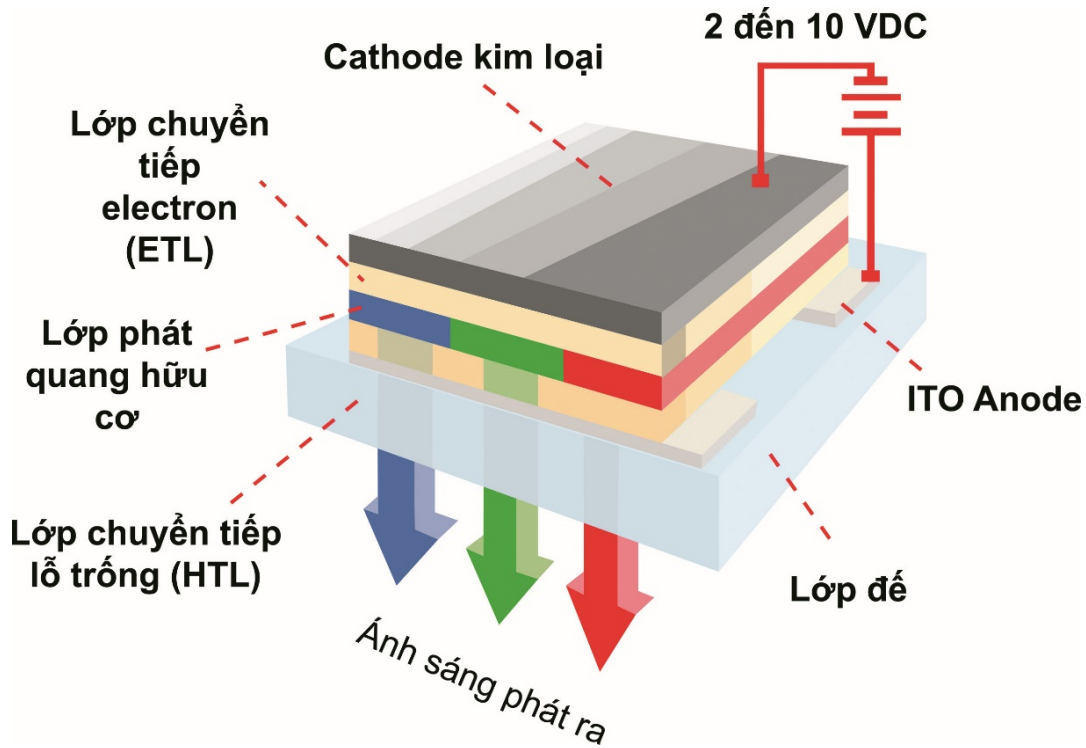
+ Đối với polymer kết hợp, vật liệu thường sử dụng làm HTL là poly paraphenylene vinylene (PPV). Dung dịch polymer này dễ dàng được chế tạo không cần bất cứ quá trình xử lý nhiệt nào, do đó nó là một vật liệu rất được ưa chuộng. Ngoài ra, có một số lớp HTL có thể dùng làm vật liệu phát sáng với điều kiện là phải hình thành được các exciton.

- Lớp phát quang (Emissive layer – EML): lớp modul nhựa hữu cơ trong suốt (polymer) chuyển tiếp e từ cathode (thường là polyfluorene), đây là nơi xảy ra hiện tượng phát quang. Màu sắc mà tế bào phát ra phụ thuộc vào loại phân tử sử dụng trong lớp này.

- Lớp truyền điện tử (Electron transport layer – ETL): Lớp phun điện tử hữu cơ ETL được dùng để giúp các electron đến từ cathode đi vào lớp EML. Lớp này đòi hỏi phải có độ linh động điện tử cao, có mức HOMO cao và LUMO thấp.

- Cathode: Cathode là kim loại có công thoát thấp, các vật liệu thường được sử dụng làm cathode kim loại là calcium (Ca) và magnesium (Mg). Aluminium (Al) thường được sử dụng để phủ lên các catốt nhằm chống oxy hóa. Đôi khi cũng có thể sử

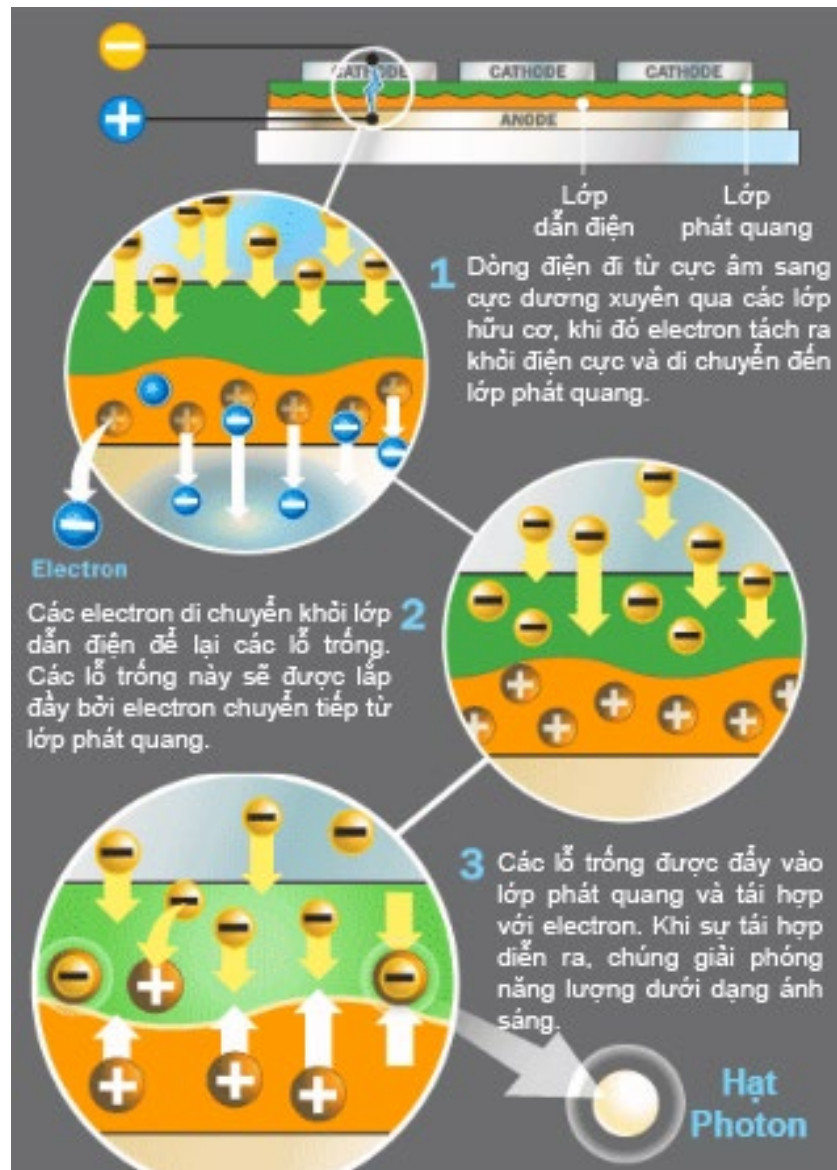
dùng cùng một vật liệu cho catốt và anốt ví dụ như thay thế cathode kim loại bằng ITO hay AZO (anode cũng là ITO hay AZO) sẽ cho linh kiện có nhiều khả năng ứng dụng hơn.



Hình 1.2 Minh họa cấu trúc cơ bản của OLED.

1.1.3 Nguyên lý hoạt động

Khi có một điện thế tác động lên vật liệu, dòng điện tử sẽ chạy từ cực âm đến cực dương của vật liệu. trong đó điện tử được "điền" vào các obitan trống có mức năng lượng thấp nhất (LUMO) nằm trong các phân tử của lớp hữu cơ, và bị "rút" ra khỏi các obitan đầy có mức năng lượng cao nhất (HOMO) nằm tại anode. Cả quá trình này được gọi là sự tiêm nhập của lỗ trống vào trong HOMO. Lực tĩnh điện làm "di chuyển" vị trí các lỗ trống và các điện tử lại gần nhau và chúng kết hợp tạo thành các exciton - một trạng thái liên kết giữa điện tử và lỗ trống. Hiện tượng kết hợp xảy ở lớp phát quang vì trong vật liệu bán dẫn hữu cơ khi lỗ trống có khả năng linh động cao hơn điện tử. Khi trạng thái exciton của điện tử và lỗ trống bị phân rã, năng lượng thoát ra, đi kèm với việc phát ra một bức quang với tần số và bước sóng nằm trong phổ nhìn thấy được, nói cách khác nó phát ra ánh sáng mắt nhìn thấy được.



Hình 1.3 Nguyên lý hoạt động của OLED.

1.1.4 Phân loại

Phân loại theo cấu tạo:

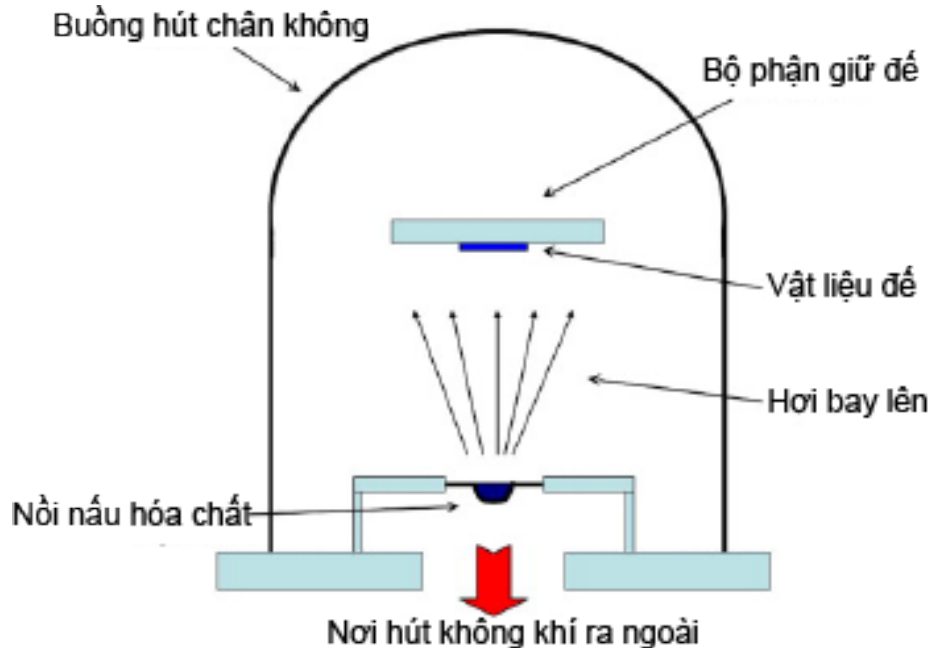
- Passive-matrix OLED (PMOLED): OLED ma trận thụ động
- Active-matrix OLED (AMOLED): OLED ma trận chủ động
- Transparent OLED: màn hình OLED trong suốt có thể nhìn xuyên qua.
- Top-emitting OLED: OLED phát sáng đỉnh
- Foldable OLED: OLED có độ dẻo cao, có thể gập lại.
- White OLED: OLED ánh sáng trắng.

1.1.5 Phương pháp sản xuất

Hiện nay có rất nhiều phương pháp chế tạo OLED tùy thuộc vào cấu trúc cũng như mục đích sử dụng của nó. Những công nghệ chế tạo phổ biến có thể kể đến như bay hơi chân không; tạo khuôn bằng laser; in (ống đồng, flexo, in phun). Tất cả vật liệu OLED thương mại hiện nay đều được sản xuất bằng lắng đọng chân không.

- Bay hơi chân không:

Phương pháp bay hơi chân không sử dụng buồng chân không trong đó các phân tử hữu cơ được làm nóng, bay hơi và sau đó ngưng tụ trên lớp đế (được làm mát). Phương pháp này đòi hỏi sử dụng “mặt nạ” để tạo mẫu các pixel cho lớp hữu cơ (về sau cũng là điểm màu). “Mặt nạ” này được gọi là “Mặt nạ bóng” (còn được gọi là Mặt nạ kim loại mịn, hay FMM) là một lớp kim loại rất mỏng với các khe là các pixel. Phương pháp này không hiệu quả vì rất tốn kém (hầu hết các vật chất hữu cơ bay hơi xuất hiện trên thành của buồng chân không hoặc trên mặt nạ chứ không phải trên đế). “Mặt nạ bóng” cũng giới hạn độ phân giải ở mức khoảng 230 ppi (độ chính xác khoảng 15 micromet) và rất khó để điều chỉnh trong sản xuất để lớn. Phương pháp này chỉ phù hợp với các OLED có cấu tạo từ hợp chất phân tử nhỏ.



Hình 1.4 Mô tả phương pháp bay hơi chân không.

Universal Display và Đại học Princeton đã phát triển một phương pháp mới gọi là lắng đọng pha hơi hữu cơ (OVPD). Công nghệ này sử dụng lắng đọng pha khí (trong buồng áp suất thấp, do đó không cần chân không) trong đó các vật liệu hữu cơ được

vận chuyển đến chất nền bằng khí mang trợ (như nitơ). UDC độc quyền cấp phép công nghệ OVPD cho Aixtron, người cung cấp thiết bị sản xuất OVPD cho cả dây chuyền thí điểm R & D và sản xuất hàng loạt. Theo Aixtron, OVPD hiệu quả và chính xác hơn VTE (nhưng nó chưa được sử dụng trong sản xuất hàng loạt).

- **Ram (ủ) laser:**

Phương pháp ram laser sử dụng tia laser để tạo mẫu cho các vật liệu hữu cơ. Ý tưởng đầu tiên là sử dụng VTE để định hình vật liệu hữu cơ trên một lớp màng, sau đó đặt lớp màng này lên đế. Một tia laser được sử dụng để làm nóng lớp màng và chuyển vật liệu hữu cơ nó vào chất nền.

Phương pháp ủ laser hàng đầu là dùng hình ảnh nhiệt cảm ứng bằng laser (LITI). LITI chính xác hơn nhiều so với *Bay hơi chân không* (độ chính xác của khuôn là khoảng 2,5 micromet) và có thể đạt được mật độ điểm ảnh cao hơn (hơn 300 ppi). LITI cũng dễ dàng hơn để mở rộng quy mô cho các chất nền lớn.

- **Phương pháp in:**

Sản xuất OLED bằng phương pháp in được cho là nhanh chóng, hiệu quả và số lượng lớn nhất. Đã từng có nhiều thử nghiệm với các phương pháp in phun, flexo, ống đồng và in lụa. Kết quả nghiên cứu đến hiện tại cho thấy in phun được cho là có tính khả thi nhất. Tuy nhiên, cho đến nay vẫn chưa có một quy trình nào thật sự hiệu quả trên quy mô công nghiệp. Do vậy, có rất ít công ty sẵn sàng áp dụng phương pháp in vào sản xuất mặc dù ưu điểm là vượt trội hơn hẳn.

Một đại diện tiêu biểu có thể kể đến là DuPont. Họ đã áp dụng in phun liên tục cho phép tốc độ sản xuất nhanh hơn, kích thước lớn hơn; tuy nhiên độ phân giải vẫn chưa cao do chưa thể tối ưu hóa đầu in. Nhưng rõ ràng đây là một minh chứng cho thấy tiềm năng của in điện tử trong sản xuất OLED.

1.1.6 Ứng dụng

Hiện tại, OLED đang được áp dụng vào các loại thiết bị màn hình từ nhỏ như mặt đồng hồ, máy mp3 đến các loại lớn như màn hình TV, màn hình cong,... Những công ty tiêu biểu đang sử dụng màn hình OLED có thể kể đến như LG, Samsung, Sony, Apple,...



Hình 1.5 Một số sản phẩm thương mại với OLED.

1.2 Kỹ thuật in phun

1.2.1 Khái niệm in phun

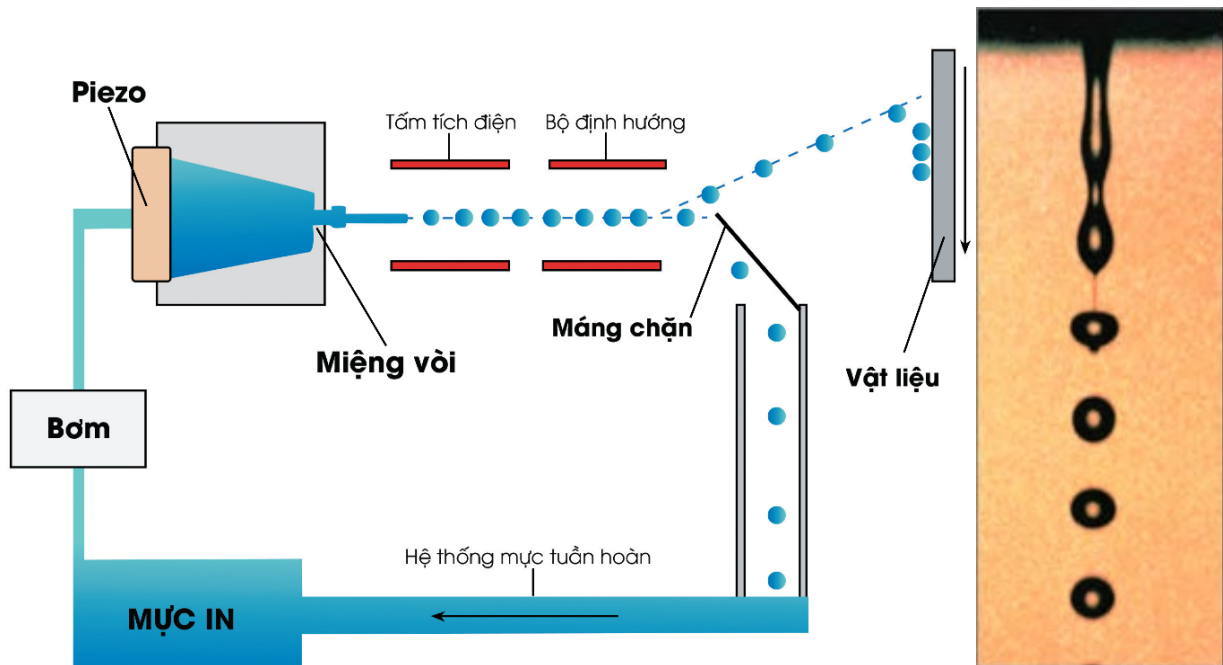
In phun là phương pháp in không dùng bản in, các hạt mực nhỏ được phun trực tiếp lên bề mặt vật liệu in với độ chính xác cao. Có hai phương pháp in phun chính đó là in phun liên tục và in phun nhỏ giọt tại nơi cần (DOD) sử dụng gốm piezo. In phun DOD được ưu chuộng và phát triển hơn trong ngành công nghiệp in điện tử, trong khi in phun liên tục được ứng dụng rộng rãi cho văn phòng hoặc máy in gia đình. Công nghệ in phun là phương pháp in NIP, mực ở trong khoang chứa mực được truyền thẳng lên bề mặt vật liệu (đã được xử lý bề mặt) thông qua đầu phun. Sự khô của mực trên bề

mặt vật liệu có thể do sự bay hơi dung môi hoặc thay đổi liên kết hoá học (ví dụ như liên kết trong các nguyên tử polymer) hoặc sự kết tinh. Máy in phun thường được sử dụng ở hai dạng: in phun liên tục và in phun dạng DOD – nhỏ giọt tại nơi cần (Drop on demand). Sự khác biệt giữa hai công nghệ ở một vài tính năng và nguyên lý.

1.2.2 Phân loại các kỹ thuật in phun

1.2.2.1 Kỹ thuật in phun liên tục

Dưới hình 1.6 thể hiện những đặc điểm của phương pháp in phun liên tục: mực được bơm qua vòi phun tạo thành các tia mực với hình dạng khác nhau. Sự tạo thành hạt mực dựa trên sự rung động của piezo điện gây áp lực tới dòng mực làm phun ra (tuy nhiên về bản chất, với phương pháp này sẽ làm dòng mực sẽ không ổn định và dẫn tới sức căng bề mặt của mực sẽ dần bị hao mòn). Khi hạt mực băng qua các điện cực, nó sẽ được tích điện và lệch khỏi dòng mực thẳng. Các hạt mực được tích điện sẽ hướng đến vị trí chất nền bởi trường điện từ, còn hạt mực không được tích điện sẽ bị chặn bởi máng chặn và đi vào hệ thống mực tuần hoàn.



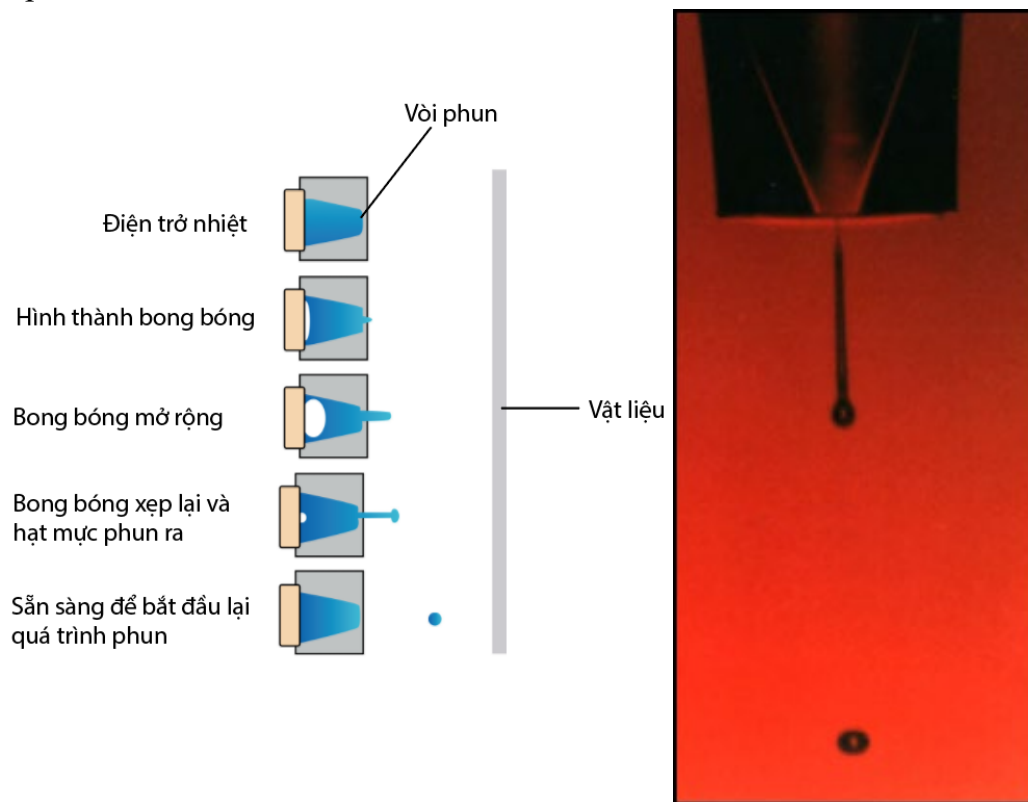
Hình 1.6 Minh hoạ hệ thống phương pháp in phun liên tục.

Cái tên liên tục dựa trên sự hình thành của các hạt mực, được định hướng các đường đi khác nhau bởi điện trường và tĩnh điện. Hình ảnh in được tạo ra khi mực đến chất nền. Thông thường, hệ thống in liên tục có tần số khoảng 75 kHz, tốc độ phun mực 20 m/s, đường kính vòi khoảng 60 μm và hạt mực khoảng 120 μm , in phun liên tục thường được sử dụng cho in nhanh hoặc in trên vải.

1.2.2.2 Các kỹ thuật in phun nhỏ giọt tại nơi cần (DOD)

1.2.2.2.1 Kỹ thuật in phun nhiệt

Một hệ thống vòi phun bao gồm một bình chứa mực và một điện trở nhỏ như phác thảo trong hình 1.7. Một xung điện được truyền lên điện cực, làm nóng điện cực và mực in ở quanh điện cực. Sau đó mực xung quanh bắt đầu bay hơi, tạo thành một bong bóng to dần và nó sẽ tạo ra một áp lực để đẩy mực dưới dạng giọt đi ra ngoài vòi phun. Khi nguồn xung điện ở trạng thái “off” thì nhiệt độ giảm thì bong bóng co lại, xuất hiện khoảng chân không từ đó mực được bơm lại bình chứa mực cho lần phun tiếp theo.

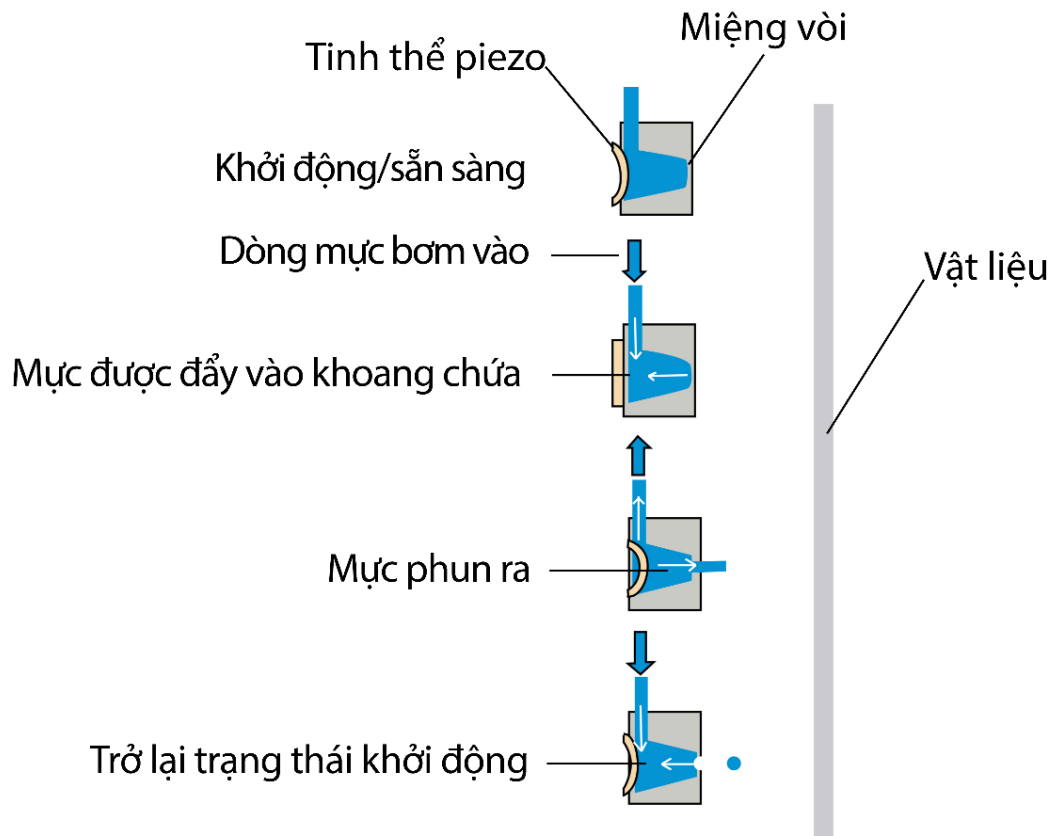


Hình 1.7 Kỹ thuật in phun nhiệt.

Tuy nhiên kỹ thuật in phun nhiệt cũng có một số hạn chế nhất định. Tuổi thọ vòi phun bị hạn chế do tích tụ nhiệt xung quanh điện trở nên cần mực đặc biệt để tương thích với sự thay đổi nhanh chóng của nhiệt độ. Công nghệ in phun nhiệt không thể phù hợp với in điện tử vì mực in chịu tác động của nhiệt khi các hạt nano kim loại trong mực được nung nóng trong khoang chứa mực có thể lắng đọng quanh các điện cực, dẫn đến dần dần các lớp kim loại tích tụ xung quanh điện trở gây ra sự giảm nhiệt độ truyền qua mực để giúp nó bay hơi.

1.2.2.2.2 Kỹ thuật in phun piezo

Kỹ thuật in phun piezo là kỹ thuật phổ biến nhất được sử dụng trong in điện tử. Vòi phun piezo không sử dụng nhiệt cho mực hữu cơ so với kỹ thuật in nhiệt. Một xung điện từ các điện cực được truyền đến gốm điện piezo để gây ra một độ lệch, tạo ra sóng lan truyền bên trong buồng và đẩy các giọt mực ra. Do sự tác động nhanh của các tấm gốm điện tử piezo (trong phạm vi μs), in phun piezo nhanh hơn in phun sử dụng bong bóng nhiệt thường bị hạn chế tốc độ bởi thời gian thêm làm mát của bong bóng để trở lại bình thường.



Hình 1.8 Kỹ thuật in phun piezo.

CHƯƠNG 2: ỨNG DỤNG KỸ THUẬT IN PHUN TRONG SẢN XUẤT MÀN HÌNH OLED

2.1 Đặt vấn đề

Xét lại những nhược điểm từ các dòng thiết bị sử dụng công nghệ OLED như màn hình TV, di động, đồng hồ số,... Ta dễ dàng nhận ra lý do OLED không phổ biến chính yếu là do giá thành sản xuất quá đắt đỏ, cũng như thời gian sản xuất lâu. Ngoài ra, đối với những hãng công nghệ sản xuất OLED, việc chế tạo những tấm vật liệu có kích thước lớn gần như bất khả thi do thiết bị không thể đáp ứng; ví dụ như việc bay hơi chân không hóa chất (mục 1.5.5) ở mức độ công nghiệp sẽ cần một buồng hút chân không khổng lồ. Do đó, vấn đề cải thiện điều kiện sản xuất OLED rất được các nhà đầu tư quan tâm. Họ đã đặt ra hai câu hỏi lớn: Công nghệ nào có thể đáp ứng những thiếu sót bên trên?, và tiềm năng sẽ như thế nào? May mắn thay, một giải pháp đã và đang tồn tại có thể trả lời hai câu hỏi trên, đó là áp dụng công nghệ in.

Nhờ vào sự phát triển vượt bậc của ngành in và hóa học vào đầu thế kỷ XXI đến nay, sản phẩm in đã không còn bị bó hẹp trong các mảng sách, báo, bao bì,... nữa. Xu hướng thử nghiệm các vật liệu điện tử trên các phương pháp in khác nhau đã cho ra nhiều phân nhánh in điện tử với tiềm năng to lớn, chế tạo OLED cũng không phải là một ngoại lệ. Đặc biệt khi dùng công nghệ in, sẽ không yêu cầu những thiết bị to lớn, phức tạp mà vẫn có thể làm ra những sản phẩm có kích thước lớn với tốc độ nhanh hơn nhiều lần so với các phương pháp truyền thống (phụ thuộc tốc độ in). Hiểu đơn giản, chỉ cần có phương án đưa những vật liệu và thành phần thiết bị vào máy in, cụ thể là vòi phun và mực in dạng nano, chúng ta sẽ mở ra được một hướng đi mới. Tiếp theo đó sẽ là những phương án đảm bảo rằng OLED được chế tạo bằng in phun có tính chất không khác gì các OLED sản xuất truyền thống, nếu không muốn nói là vượt trội hơn.

Trong chương 2 này, chúng ta sẽ cùng tìm ra một phương pháp in phù hợp nhất trong chế tạo OLED. Phương pháp lựa chọn sẽ gồm 2 bước chính: so sánh và chọn một phương pháp in phù hợp; và chứng minh sự phù hợp của phương pháp đó trong quá trình chế tạo.

2.2 Phương pháp in

Đầu tiên, chúng ta hãy tìm hiểu lý do vì sao lại chọn in phun trong chế tạo OLED thay vì các phương pháp khác. Trong khi đó, cả in phun, in flexo và ống đồng đều là các phương pháp in tiềm năng nhất trong ứng dụng in điện tử.

Lợi thế của các phương pháp in kể trên lần lượt là:

- **In phun:**
 - Nhiều loại mực in khác nhau có thể được in lên một chất nền
 - Có khả năng truyền mực chính xác trên khổ in rộng, bởi vì đầu in có thể được căn chỉnh “cố định” với các chi tiết cụ thể.
 - Chu vi in cụ thể đã được xác định, ít xảy ra biến dạng trên vật liệu nền sau khi in do không có lực ép vật lý giữa thiết bị và chất nền.
- **In ống đồng:** có độ phủ mực cao, tốc độ in nhanh, chất lượng ổn định.
- **In flexo:** có lợi thế tương đồng với in ống đồng qua sự ổn định chất lượng (số lượng từ trung bình đến dài), với khả năng in liên tục, tốc độ cao. Nhưng giá cả lại rất cạnh tranh, tuy nhiên không có thiết kế cụ thể dành cho in điện tử hiện nay.

Bảng 2.1 So sánh ba phương pháp in phun, flexo, ống đồng (nguồn: IntertechPira).

	In phun	In flexo	In ống đồng
Công nghệ	Đơn giản – với nhiều đầu phun mực được sử dụng với các hạt mực “độc lập” khi phun trên bề mặt, các hạt mực được sắp xếp “mạch lạc” nhiều lớp trên bề mặt vật liệu.	Phức tạp – hình ảnh được tạo ra từ bản in photopolymer và mực từ trục anilox. Bản in dẻo có độ dày từ 3 – 9 mm, được dán vào bề mặt ống bản.	Dễ hơn so với in flexo, mực in được tích trữ trong các lỗ cell (chi tiết in) trực in và được ép in lên chất nền, chi tiết in trên cell được truyền lên chất nền.
Căn chỉnh	Khá dễ dàng với sự hỗ trợ của phần mềm	(Không có thông tin diễn giải)	Rất khó vì các trục yêu cầu căn chỉnh với chất nền nằm dưới, trục khá nặng, kích thước lớn và chất nền có thể bị dẫn hoặc nhăn do tác động của lực ép.
Độ phân giải (lateral) μm	20 – 50	80	75
Độ dày lớp mực (μm)	< 0.5	3 - 8	2 - 5

Độ nhớt (mPas)	< 20	50-200	50 - 500
Lượng vật liệu đưa vào quá trình sản xuất in (m ² /giây)	0.01	10	60
Chi phí trang thiết bị	100.000 – 500.000 \$	0.5 triệu – 2 triệu \$	1.5 – 1.9 triệu \$
Ứng dụng điển hình	In điện tử	In bao bì	Tạp chí

Từ bảng trên ta có thể thấy in phun có lợi thế hơn so với in flexo và ống đồng, nó có khả năng tạo mẫu cực kỳ linh hoạt, mẫu được tạo từ các lệnh được cung cấp cho máy in từ máy tính. Vì các lệnh của máy tính được tạo từ phần mềm, các bản cập nhật (chi tiết in) có thể được thực hiện theo thời gian thực cho các mẫu. Tiếp theo đó, ta tiến hành so sánh giữa hai công nghệ in phun là in phun liên tục và in phun DOD để xem tính tương thích của hai công nghệ với nền công nghiệp in điện tử ở bảng dưới đây (*không đề cập đến phương pháp in phun nhiệt với lý do đã đề cập ở mục 1.2.2.2.1*):

Bảng 2.2 So sánh giữa hai công nghệ in phun liên tục và DOD sử dụng piezo (Nguồn IntertechPira).

CÁC CÔNG NGHỆ IN PHUN ỨNG DỤNG CHO IN ĐIỆN TỬ	
In phun liên tục	In phun nhỏ giọt tại nơi cần
Hệ thống phức tạp – các hạt mực được định hướng bằng các điện cực rồi tới chất nền và các hạt mực được luân chuyển tuần hoàn liên tục.	Đơn giản hơn với hệ thống “mát” – piezoelectric với sự thay đổi hình dạng của tinh thể piezo làm mực ra khỏi miệng vòi phun (hình dạng và thể tích mực tùy vào sự dao động của piezo)
Tần số lớn nhất < 1 MHz	Tần số nhỏ nhất < 10 KHz

Kích thước hạt mực: 20 – 150 μ m	Kích thước hạt mực: 25 – 70 μ m
Dòng mực dài, tuy nhiên chỉ sử dụng được một loại đơn lẻ	Mực in có thể mở rộng được nhiều thành phần khác nhau (các loại mực khác nhau)
Mực in bay hơi và dễ biến đổi (không ổn định thành phần)	Độ nhớt mực cao và kết dính
Mực có thể dính ở các điện cực gây mất ổn định hệ thống	
Độ nhớt thấp < 20 mPas	
Ứng dụng cho in nhanh	Sử dụng phổ biến cho in điện tử
Mực in tuần hoàn không phù hợp vì thường dễ hỏng và mực in dành cho in điện tử rất đắt nên không thể chấp nhận nhiều hao hụt, lãng phí. Hạt mực của in phun liên tục lớn nên độ phân giải không cao (khả năng điều chỉnh thể tích – độ lớn hạt mực ở các vùng khác nhau)	Gia nhiệt tại đầu in
Sử dụng cho in văn phòng hoặc gia đình	Phù hợp cho ngành in mới mẻ là in điện tử

Từ bảng trên có thể thấy việc lựa chọn công nghệ in phun DOD là phù hợp với ngành in điện tử, vì tính linh hoạt trong công nghệ với việc cùng lúc sử dụng nhiều loại mực cùng lúc (khả thi trong việc tạo ra nhiều lớp khác nhau) cùng với đó, việc sử dụng hệ thống mực in tuần hoàn là một bất lợi vì mực in không giữ được tính chất ổn định như ban đầu. Việc sử dụng công nghệ DOD piezo ổn định hơn so với in phun liên tục.

2.3 Hướng ứng dụng

Sau khi đã lựa chọn phương pháp in phun DOD, làm sao ta biết được việc áp dụng vào chế tạo OLED là khả thi? Nhóm nghiên cứu sẽ chứng minh điều đó thông qua hai giả thuyết và thông số về: *Tính chất của mực in và sự liên hệ giữa bề mặt vật liệu và mực.*

2.3.1. Tính chất của mực in

Tính chất mực in, cụ thể là của giọt mực được đặc biệt quan tâm do ảnh hưởng của nó đến chất lượng in. Trong in phun DOD điện tử, nếu mực không đạt yêu cầu có thể dẫn đến các vấn đề về tắc nghẽn đầu phun, in sai vị trí hoặc sự biến dạng hạt mực khi in,... Đã có rất nhiều nghiên cứu về vấn đề này với nhiều giả thuyết và kết luận khác nhau, nhưng chung quy đều xoay quanh hai tính chất vật lý là sức căng bề mặt và độ nhớt. Qua đó, nhóm nghiên cứu đã quyết định theo hướng nghiên cứu của Fromm. Vì ông đã cụ thể hóa việc kiểm soát chất lượng giọt mực thông qua sức căng bề mặt và độ nhớt trong in phun, bằng những phương trình và biến số cụ thể. Phương trình của Fromm được xây dựng trên nền tảng phương trình Navier-Stokes. Trong đó, Fromm đề cập đến hai biến số: Reynolds (R) là tỷ lệ của lực quán tính và độ nhớt; Weber (W) là tỷ lệ của lực quán tính và sức căng bề mặt, như sau:

$$R = \frac{\rho V d}{\eta}$$
$$W = \frac{\rho V^2 d}{\gamma}$$

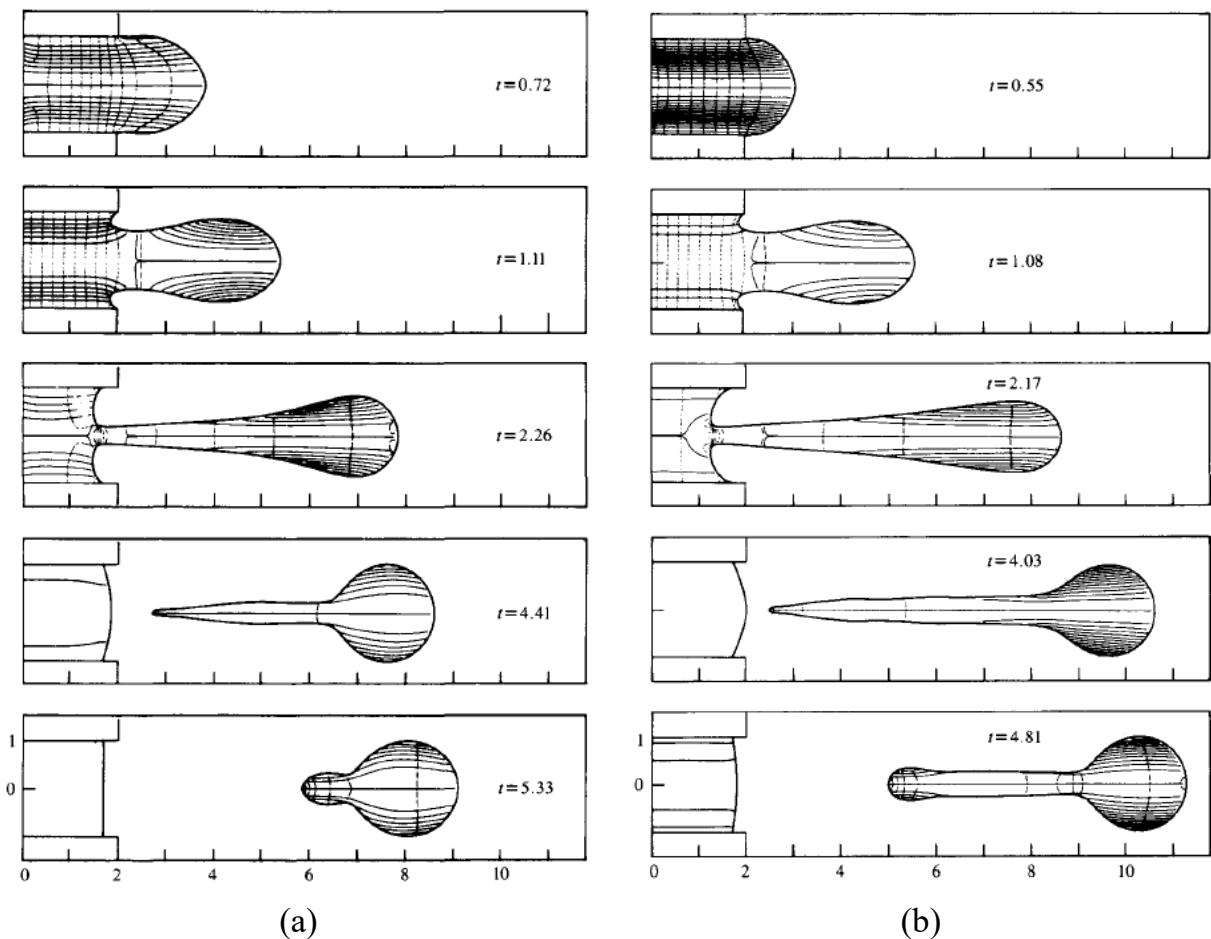
Trong đó d, V lần lượt là đường kính vòi phun và tốc độ phun; ρ , γ , η lần lượt là mật độ chất lỏng, sức căng bề mặt, độ nhớt của mực.

Theo đó, mối quan hệ giữa R và W được thể hiện thông qua biến số Ohnesorge (Oh); Oh là tỷ số giữa Reynolds (R) và căn bậc hai Weber (W). Mục đích nhằm loại bỏ giá trị tốc độ phun trong hai biểu thức trên. Sau cùng, để dễ hình dung và tính toán, chúng ta quy biến số Oh về một giá trị đại diện nghịch đảo được đặt là Z. Nghĩa là Z đại diện cho giá trị thể hiện sự phù hợp của chất lỏng khi in phun DOD:

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{\sqrt{W}}{R} = \frac{\sqrt{d\rho\gamma}}{\eta}$$

Sau khảo sát, Fromm cho rằng với phương pháp in phun DOD, giá trị tối thiểu $Z > 2$ là cần thiết. Tuy nhiên, nghiên cứu của Jang trong *Ảnh hưởng từ tính chất vật lý của chất lỏng lên khả năng in phun* năm 2009, kết luận bổ sung rằng giá trị Z tốt nhất nên đạt là $4 < Z < 14$.

- Giá trị Z quá thấp: giọt mực có đuôi kéo dài, nghĩa là thời gian giọt mực rời đầu phun lâu hơn, dẫn đến in sai vị trí.
- Giá trị Z quá cao: độ nhớt phân tán thấp, nghĩa là các giọt mực được phun không đồng đều.



Hình 2.1 Minh họa khảo sát của Fromm cho thấy khi giá trị Z quá thấp (a) sẽ kéo dài thời gian giọt mực rời đầu phun hơn bình thường (b) như thế nào; với t là đơn vị thời gian micro-giây.

2.3.2. Liên hệ giữa bề mặt vật liệu và mực in

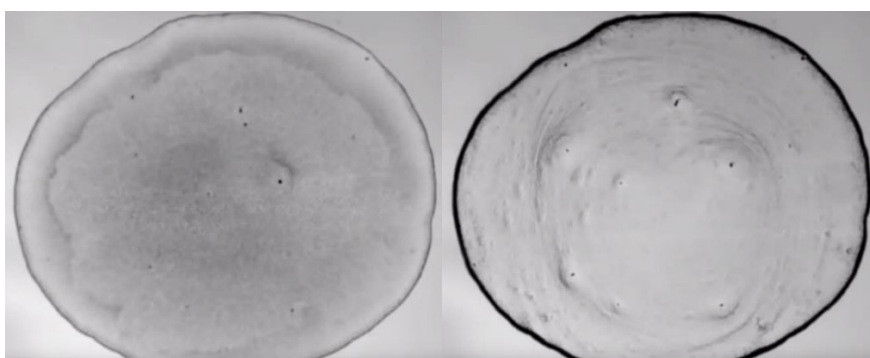
Không giống như việc in ấn để thể hiện hình ảnh và màu sắc, in điện tử có một trở ngại rất lớn từ sự khác biệt về tính chất hóa lý giữa các lớp mực. Do vậy, nhóm nghiên cứu cho rằng khi đề cập đến sự liên hệ giữa bề mặt vật liệu và mực, ta cần lưu ý ba vấn đề. Một là, đảm bảo sự kết dính giữa mực đang in lên bề mặt khi in; trong đó, bề mặt khi in có thể là lớp đế hoặc một lớp hóa chất được phủ (hoặc in) lên trước đó. Hai là, những lớp hóa chất không được tác dụng hóa học với nhau (khô hoàn toàn). Ba là, hình ảnh in là mảng nguyên, không tram hóa; cần sự đồng nhất về tính chất ở mỗi lớp, cũng như có sự phân biệt rạch ròi giữa các lớp hóa chất.

Cấu trúc những lớp hóa chất trong OLED đã được nghiên cứu, phân loại, và liệt kê khá rõ ràng (mục 3.1), nên sau khi được làm khô, các lớp hữu cơ gàn như sẽ không

bị bóc tách khỏi nhau, chưa kể còn có lớp vật liệu che chắn trên cùng (kính hoặc màng). Vì vậy, câu hỏi dính hay không dính không phải quá lo ngại. Thay vào đó, sự quan tâm nên dành để tìm ra phương án làm thế nào để mọi điểm trên bề mặt của vật liệu có tính chất như nhau (một cách tương đối). Khi đó, người ta đã phát hiện ra một hiện tượng, đó là hiện tượng tràn viền giọt mực (Coffee-ring). Hiện tượng này đặc biệt gây khó chịu với những sản phẩm in điện tử do nó làm tính chất trên một sản phẩm in không đồng đều, cũng như dễ xảy ra lỗi khi hoạt động.

Hiện tượng coffee-ring được miêu tả như sau:

Hiện tượng coffee-ring là hiện tượng các hạt (phân tử) bị phân tán từ trung tâm về vùng biên của hạt mực, nó xảy ra trong quá trình khô của hạt mực đến khi mực khô hẳn. Kết quả là viền của giọt mực có độ dày cao hơn phần trung tâm, điều này làm giảm độ phân giải in, bề mặt vật liệu mất cân bằng lý hóa, dẫn tới tuổi thọ của thiết bị giảm.



(a)

(b)

Hình 2.2 Mô tả hiện tượng Coffee-ring. (a) khi mực chưa khô; (b) khi mực đã khô.

Quy chung lại thì có hai lý do chính gây nên hiện tượng coffee-ring: giọt mực không đồng đều và chất nền không bằng phẳng. Tuy nhiên hiện tượng này xảy ra ngẫu nhiên và không đồng đều, nguyên nhân do sự khác nhau trong quá trình thẩm ướt của mực trên bề mặt chất nền, các tương tác mức độ phân tử trong hạt mực in, sức căng bề mặt và nhiệt độ của vật liệu,...

Trong đề tài này, dựa trên nhiều nghiên cứu đã biết, nhóm nghiên cứu tổng hợp 4 cách khắc phục hiện tượng coffee-ring như sau:

(1) Phương pháp electrowetting: điều chỉnh các đặc tính làm ướt bề mặt dựa vào ứng dụng điện trường xoay chiều. Phương pháp này làm cho các phân tử trong mực luôn dao động qua lại (khi đã nằm trên chất nền chờ đến khi khô) làm cho phân tử không thể đọng lại cố định một chỗ hoặc ở hai biên. Tuy nhiên phương pháp này khó

ứng dụng trong phạm vi sản xuất công nghiệp vì nó đòi hỏi cường độ điện áp xoay chiều rất lớn.

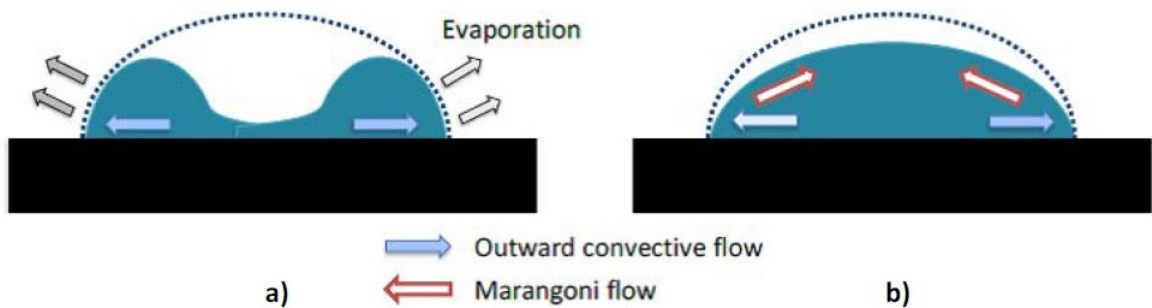
(2) Phương pháp thứ hai là làm cho đường kính hạt mực ở mức dưới 10 μm . hạt mực nhỏ làm khả năng khô nhanh hơn do bốc hơi dung môi nhanh chóng, các phân tử trong hạt mực sẽ không đủ thời gian khuếch tán ra hai biên

(3) Cách thứ ba là làm cho tốc độ khô của vùng giữa hạt mực tăng hơn so với hai biên, làm cho các dòng dịch chuyển vào giữa giọt mực chống lại dòng hướng ra biên.

(4) Phương pháp thứ tư, là phương pháp tối ưu hóa cơ chế khô bằng cách làm cân bằng thông số Marangoni (Ma), sao cho $Ma \approx 3$ với công thức như sau:

$$Ma = \frac{\Delta\gamma r}{\eta D}$$

Trong đó, $\Delta\gamma$ là sức căng bề mặt của trung tâm đến biên hạt mực, r là bán kính hạt mực, η là độ nhớt của mực, D là hằng số khuếch tán phân tử. Cụ thể, ta có thể điều chỉnh hoặc thay đổi dung môi; điều chỉnh năng lượng bề mặt; thêm chất hoạt động bề mặt; thời gian sấy khô; điều chỉnh đặc tính mao dẫn trong vật liệu. Các phương án cụ thể sẽ được trình bày ở *chương 3*.



Hình 2.3 Quá trình sấy khô sau khi lắng đọng bằng in phun: a) Hình thành vòng cà phê; b) Coffee - ring bị ức chế bởi dòng chảy Marangoni.

CHƯƠNG 3: XÂY DỰNG QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU OLED BẰNG CÔNG NGHỆ IN PHUN

3.1 Các vấn đề liên quan

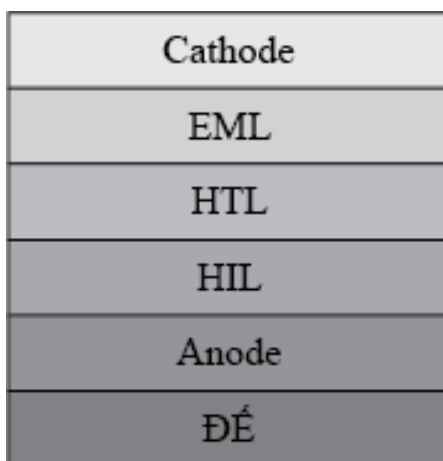
3.1.1 Cấu trúc OLED

Khi muốn xây dựng một căn nhà, đầu tiên chúng ta phải thiết kế và xác định xem căn nhà đó sẽ có hình thù như thế nào; gồm bao nhiêu chức năng cụ thể ở mỗi khu vực trong nhà... Tương tự như vậy, mức độ thành công mà đề xuất của nhóm nghiên cứu đạt được phụ thuộc rất lớn vào một cấu trúc OLED hợp lý và khả thi. Nó sẽ quyết định tất cả các bước phía sau từ việc chọn vật liệu cho đến việc dựng nên một quy trình hiệu quả.

Như đã đề cập ở mục 1.1.3, cấu trúc cơ bản của OLED chỉ yêu cầu 5 lớp (không kể lớp đế): Anode, HTL, EML, ETL, Cathode. Tuy nhiên, thiết bị sẽ vận hành với hiệu suất rất kém, đôi khi là nó không thể phát sáng nếu ta chỉ có 5 lớp như vậy. Do vậy, trên thực tế, trong cấu trúc OLED sẽ được bổ sung thêm một hoặc hai lớp là: lớp tiêm lỗ trống (Hole inject layer – HIL) và lớp tiêm điện tử (Electron inject layer - EIL). Lớp HIL có nhiệm vụ kiểm soát và tăng cường quá trình phun lỗ trống từ anode tại giao diện của nó với anode; đồng nghĩa với mức LUMO thấp và mức HOMO cao xấp xỉ anode. Vật liệu tạo lớp HIL thường là poly ethylenedioxy thiophene (PEDOT), PEDOT-PSS (Polyethylene dioxythiophene pha tạp Polystyrene Sulfonate), polyaniline,... Lớp EIL có nhiệm vụ tương tự nhưng độ hiệu quả không tích cực như HIL. Hơn nữa, ta có thể tăng cường sự truyền electron trực tiếp tại lớp EIL bằng cách pha tạp chất; nên nhóm nghiên cứu không đề xuất chế tạo với cấu trúc lớp EIL để giảm độ phức tạp và rủi ro. Bên cạnh đó, một số hóa chất có thể đảm nhận hai vai trò của cả lớp EML và ETL; cho nên nhóm nghiên cứu đề xuất rút gọn cả lớp ETL.

Một vấn đề khác cần lưu ý là thiết kế ma trận tạo điểm ảnh. Bằng các phương pháp chế tạo truyền thống, điểm ảnh trên OLED có hai dạng ma trận chính là: ma trận thụ động (PMOLED) và ma trận chủ động (AMOLED). Tuy nhiên, như đã đề cập, không riêng gì ở đề tài này mà việc chế tạo vật liệu điện phát quang bằng phương pháp in phun nói chung trên thế giới vẫn còn chưa hoàn thiện và còn nhiều thiết sót, nên nhóm nghiên cứu sẽ gác lại công đoạn thiết kế ma trận điểm. Và đơn giản, thay vào đó là những hình ảnh đồ họa cố định phát quang đơn sắc.

Như vậy, cấu trúc mà nhóm nghiên cứu đề xuất sẽ gồm 6 lớp: Đế, Anode, HIL, HTL, EML, Cathode - với hình ảnh đồ họa cố định phát quang đơn sắc.



Hình 3.1 Cấu trúc OLED gồm 6 lớp.

3.1.2 Nguyên vật liệu

Đối với nhóm nghiên cứu, việc tìm hiểu và lựa chọn nguyên vật liệu là quá trình khá khó khăn và tốn công nhất. Các lớp hữu cơ trong OLED đa phần vượt ngoài tầm hiểu biết của nhóm nghiên cứu, vì đa số liên quan mật thiết đến hóa học hữu cơ và vật liệu nano. Vì thế, việc tự phân tích và tìm những vật liệu phù hợp là bất khả thi. Thay vào đó, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn giải pháp là tổng hợp những nghiên cứu chế tạo OLED bằng in phun DOD có thực nghiệm. Sau đó, nhóm nghiên cứu sàng lọc những phương án khả thi nhất, và cuối cùng là dựa trên đó để chọn ra những hóa chất hữu cơ phù hợp với cấu trúc định trước của mình.

Bảng 3.1 Một số loại vật liệu điện phát quang phân theo màu.

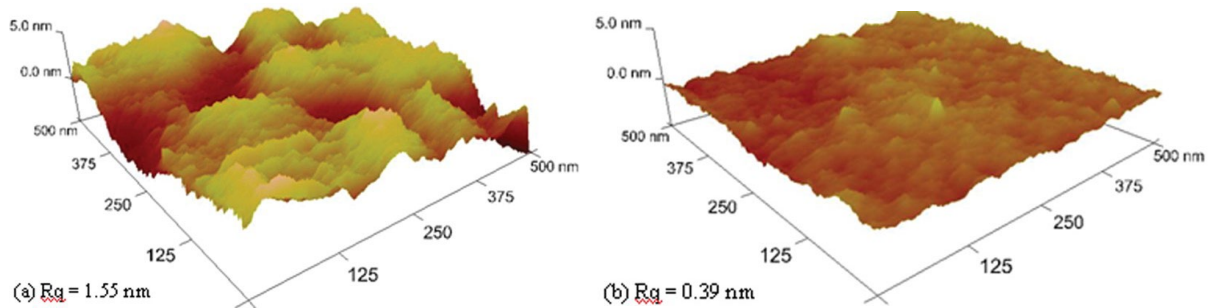
Màu sắc	Vật liệu	CIE		Thông số		
		x	y	$\eta_{ext}(\%)$	$cd A^{-1}$	$lm W^{-1}$
Blue	DSA-doped DPVBi	—	—	2.4	2.8	1.5
	BCzVB-doped CBP	0.15	0.16	2.6	3.5	—
	BCzVB-doped DPVBi	0.15	0.14	5.7	7.0	—
	DPVBi	0.16	0.14	—	1.8	1.1
	SAIq	0.17	0.19	3.0	6.9	2.0
Green	Alq ₃	—	—	1.3	—	—
	QA-doped Alq ₃	—	—	3.0	—	—
	coumarin-doped Alq ₃	—	—	2.5	—	—
	Alq ₃	0.39	0.55	—	2.6	—
	DMQA-doped Alq ₃	0.39	0.59	—	7.3	—
Red	DCM-doped Alq ₃	—	—	—	—	—
	DCJTb-doped Alq ₃	0.64	0.36	—	2.5	0.9
	DCJTb- and rubrene-doped Alq ₃	0.64	0.35	—	3.2	1.2
White	DPVBi/Alq ₃	0.28	0.34	—	4.7	2.9
	DCJTb-doped SAIq	0.33	0.39	2.0	6.6	2.3
	PAP-ph + Alq ₃ + DCM-doped Alq ₃	0.35	0.34	1.9	3.9	2.0

Alq3 = tris(8-hydroxyquinolato)aluminium(III).
 BCzVB = 4, 4'-(bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-phenyl.
 CBP = 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl.
 DCJTb = 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran. DCM = 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran.
 DMQA = N, N'-dimethylquinacridone.
 DPVBi = 4, 4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl.
 DSA = distyrylarylene.
 PAP-ph = 1,7-diphenyl-4-biphenyl-3,5-dimethyl-1,7-dihydrodipyrzolo[3,4-b;4', 3'-e]pyridine. QA = quinacridone.
 SALq = bis(2-methyl-8-quinolato)-(triphenylsiloxy)aluminium(III).

Trước hết, chúng ta sẽ đi qua một số hóa chất hữu cơ đã và đang được sử dụng cho lớp phát quang trong chế tạo OLED tại bảng 3.1. Thêm vào đó, nhóm định hướng chính phần vật liệu theo đề xuất từ hai nghiên cứu của Wei-Huang trong *Inkjet-Printed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes: Halogen-Free Inks, Printing Optimization, and Large-Area Patterning*⁽⁰⁾ và của Fulvia Villani trong *Inkjet Printed Polymer Layer on Flexible Substrate for OLED Applications*⁽⁰⁾. Cụ thể cho từng lớp vật liệu như sau:

- **Lớp đế được tráng sẵn ITO (lớp anode):**

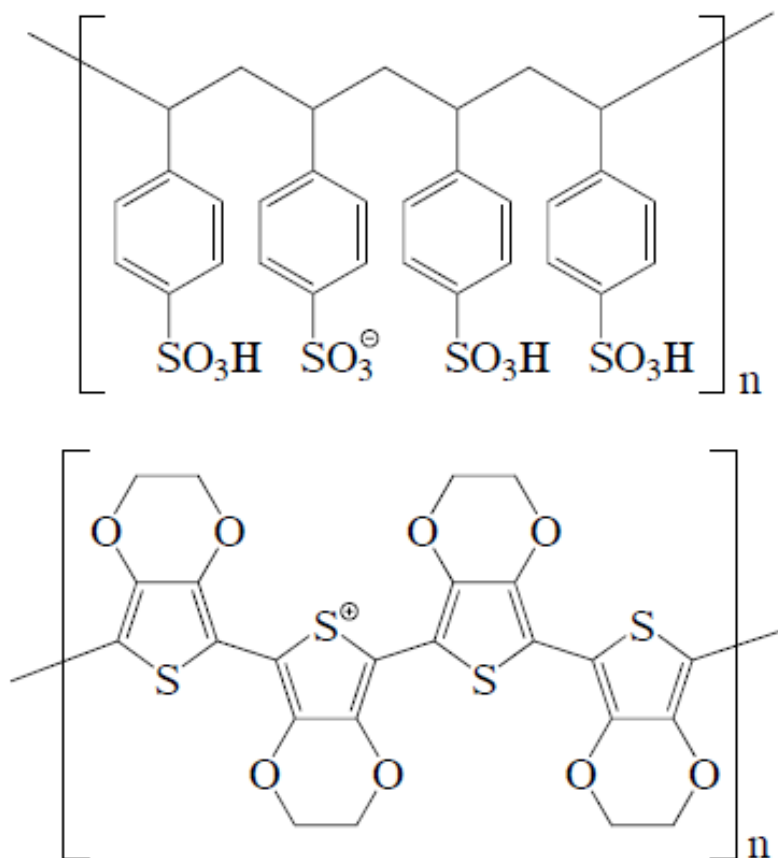
• Từ ưu điểm có thể chế tạo trên nhiều loại vật liệu nền khác nhau của OLED, việc chọn lớp đế sẽ ưu tiên cho những lựa chọn sẵn có. Và hiện nay, trên thị trường in điện tử, vật liệu để tráng phủ Indium tin oxit (ITO – cũng là lớp anode) là lựa chọn được ưa chuộng nhất do chế tạo dễ dàng, có độ bền cao và khả năng ứng dụng rộng rãi. Và lớp anode ITO tráng kèm được ưa chuộng do là một chất dẫn trong suốt, dẫn điện tốt, dễ lắng đọng trên kính hoặc màng PET. Nên nhóm nghiên cứu đề xuất chọn kính tráng ITO và PET tráng ITO là hai vật liệu đế/ anode để thực nghiệm.



Hình 3.2 Bề mặt của lớp ITO chưa được xử lý (a) và được xử lý (b) theo nghiên cứu và quan sát của Fulvia Villani.

- **Ứng dụng:** Nhóm nghiên cứu đề xuất hai hướng ứng dụng là: sử dụng dưới trạng thái nguyên bản, và xử lý Piranha hai loại vật liệu kể trên trước khi sử dụng. Trong quá trình thực nghiệm, Fulvia Villani đã chứng minh được rằng dung dịch Piranha có tác dụng tích cực đến chất lượng OLED về sau. Cụ thể, dung dịch Piranha làm bề mặt ITO bằng phẳng hơn, giảm độ phân cực, đồng thời tăng khả năng dẫn điện. Quy trình xử lý chi tiết được đề cập mục 3.4.

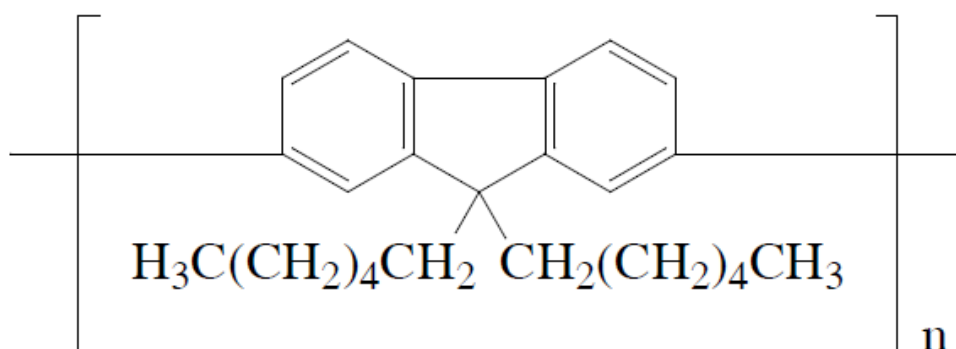
- **Lớp HIL:** poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)



Hình 3.3 Cấu trúc hóa học PEDOT:PSS.

- PEDOT:PSS đóng vai trò khá quan trọng và thường xuyên được tin dùng là lớp HIL trong cấu trúc OLED. Theo nhiều nghiên cứu về vật liệu OLED đã chứng minh được rằng, việc thêm lớp PEDOT:PSS một cách phù hợp nhằm hỗ trợ cho anode có thể cải thiện đáng kể hiệu suất phát quang. Chính vì thế, PEDOT:PSS được cho là một trong những chất dẫn có hiệu suất cao nhất vào thời điểm hiện tại. Hơn nữa, nó còn có độ dẻo và độ trong suốt cao nên dễ ứng dụng.

- **Thông tin chung:** thuộc nhóm polyfluorene. PEDOT:PSS là một hỗn hợp polymer của hai ionomer. Một thành phần trong hỗn hợp này được tạo thành từ natri polystyrene *sulfonate* là một polystyrene sulfonated. Một phần của các nhóm sulfonyl bị khử liên kết và mang điện tích âm. Các thành phần poly khác (3,4-ethylenedioxythiophene) hoặc PEDOT là một polymer liên hợp và mang điện tích dương. Các đại phân tử trên tích điện tạo thành một muối đa phân tử.
- **Ứng dụng:** Bay hơi chân không phủ trên lớp ITO. Nhóm nghiên cứu đã thử tìm phương án in phun, nhưng PEDOT:PSS hiện nay chỉ có thể ứng dụng được với bay hơi chân không. Theo dự đoán của chúng tôi nguyên nhân là do cấu trúc phân tử phức tạp, khả năng khuếch tán trong dung môi không ổn định, cũng như chưa có dung môi phù hợp.
- **Lớp HTL:** poly(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl) (PDHF.F6)
- Theo nghiên cứu và thực nghiệm của Fulvia Villani, ông cho rằng PDHF.F6 là một chất phù hợp để có thể ứng dụng cùng in phun DOD. Hơn nữa, PDHF.F6 có khả năng tương thích và hoạt động tốt với lớp vật liệu trước đó là PEDOT:PSS.
- **Thông tin chung:** thuộc nhóm polyfluorene. Phát ra ánh sáng xanh dương, bước sóng cao nhất có thể đạt trong khoảng 410 – 420 nm. Được sử dụng nhiều trong sản xuất LED và OLED.
- **Ứng dụng:** Hòa tan PDHF.F6 vào dung môi Toluene với tỷ lệ 15 mg/mL.



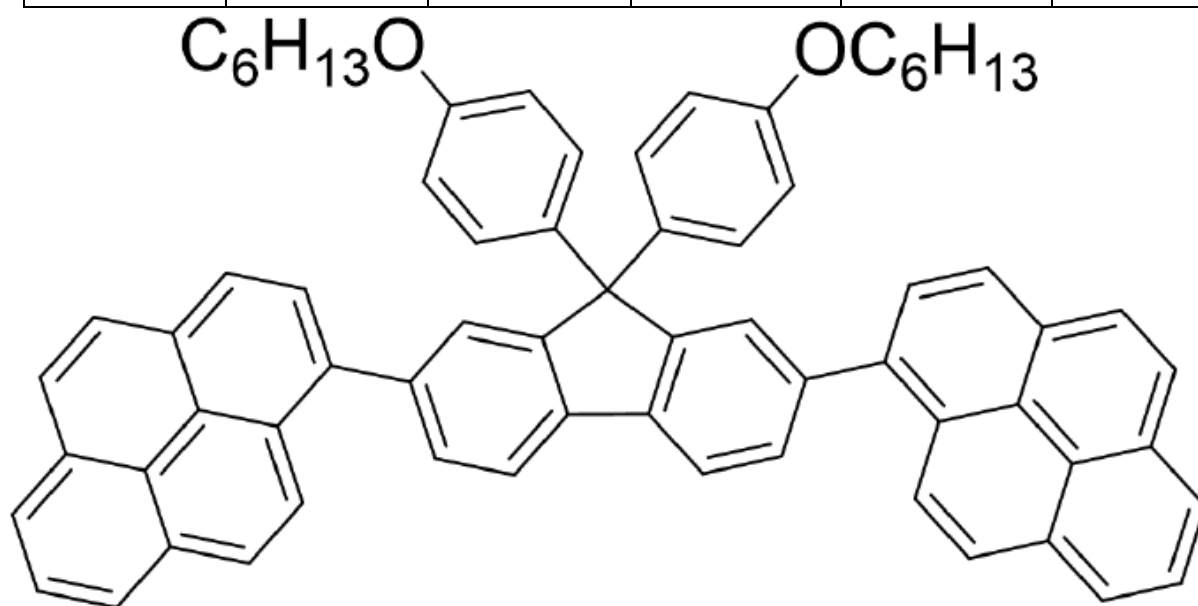
Hình 3.4 Cấu trúc hóa học PDHF.F6.

- **Lớp EML:** Trong thí nghiệm của Wei-Huang và cộng sự, họ đề xuất một tổ hợp polymer dựa trên nền polymer PFP-X,X. Kết luận sau cùng cho thấy polymer 1,1'-(9,9-Bis(4-(hexyloxy)phenyl)-9H-fluorene-2,7-diyl)dipyrene có tính chất quang tốt nhất trong quá trình nghiên cứu. Kí hiệu là PFP-3.

- **Thông tin chung:** thuộc nhóm polyfluorene. Ánh sáng phát quang màu xanh dương.
- **Ứng dụng:** dung môi nên được sử dụng là Cyclohexanone (CHN) ($C_6H_{10}O$) – thành phần chính, và N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) – thành phần phụ, với tỷ lệ CHN/NMP là 9:1. Tỷ lệ dung môi cũng như loại hóa chất sử dụng được chứng minh dựa vào trị số Z đã đề cập ở mục 2.2.4.1 và qua thực nghiệm với tỷ lệ khác nhau, cụ thể kết quả đo được trong bảng 3.2

Bảng 3.2 Các thông số của hai loại dung môi CHN (dung môi chính) và NMP (dung môi phụ trợ) theo nghiên cứu của Wei-Huang trong *Inkjet-Printed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes*.

Tên dung môi	Điểm sôi ($^{\circ}C$)	Độ nhớt (cP)	Năng lượng bề mặt (mN/m)	Mật độ phân tử (g/cm^3)	Giá trị Z
CHN	155	2.02	34.5	0.95	12.7
NMP	204	1.65	40.7	1.03	9.01

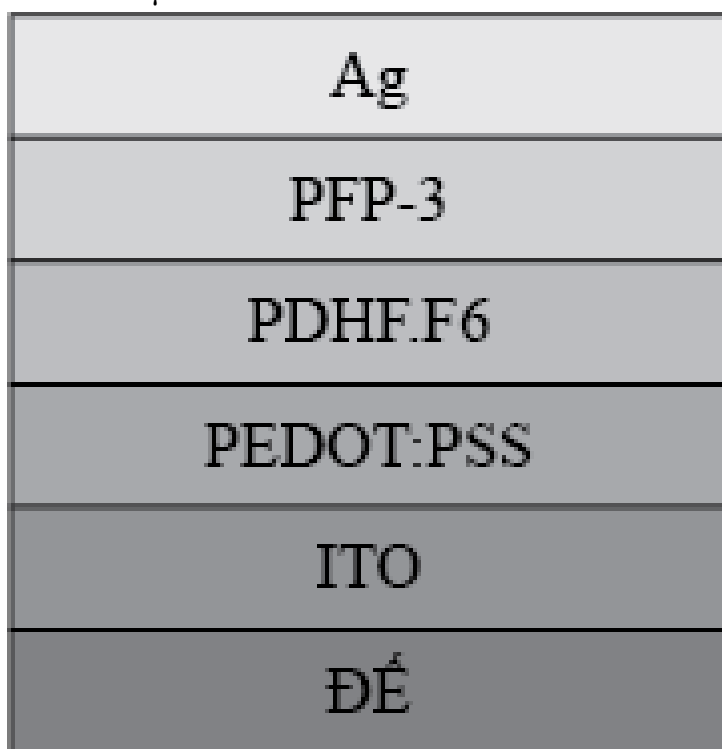


Hình 3.5 Cấu trúc hóa học PFP-3.

- **Lớp Cathode:** Dựa vào điều kiện hiện nay tại Việt Nam, mực dẫn điện có tính ổn định cao bao gồm mực nhôm và mực nano bạc. Trong đó, mực nano bạc do Đại học

Khoa học Tự nhiên điều chế sẵn có và tính dẫn điện phù hợp. Như vậy, lớp Cathode sẽ được in với mực nano bạc. Đặc tính kỹ thuật của mực nano bạc như sau:

- Các thành phần mực in: Ethylene glycon (10 – 40 %), Ethanol (10 – 70 %), Ag (2 – 30 %).
- Mật độ: 1.23 - 1.24 g/mL
- Sức căng bề mặt ở 25°C: 30 – 33 nN/m²
- Độ nhớt ở 22 °C: 11 – 15 Cp
- Điện trở suất: 4 – 80 $\mu\Omega/cm^2$

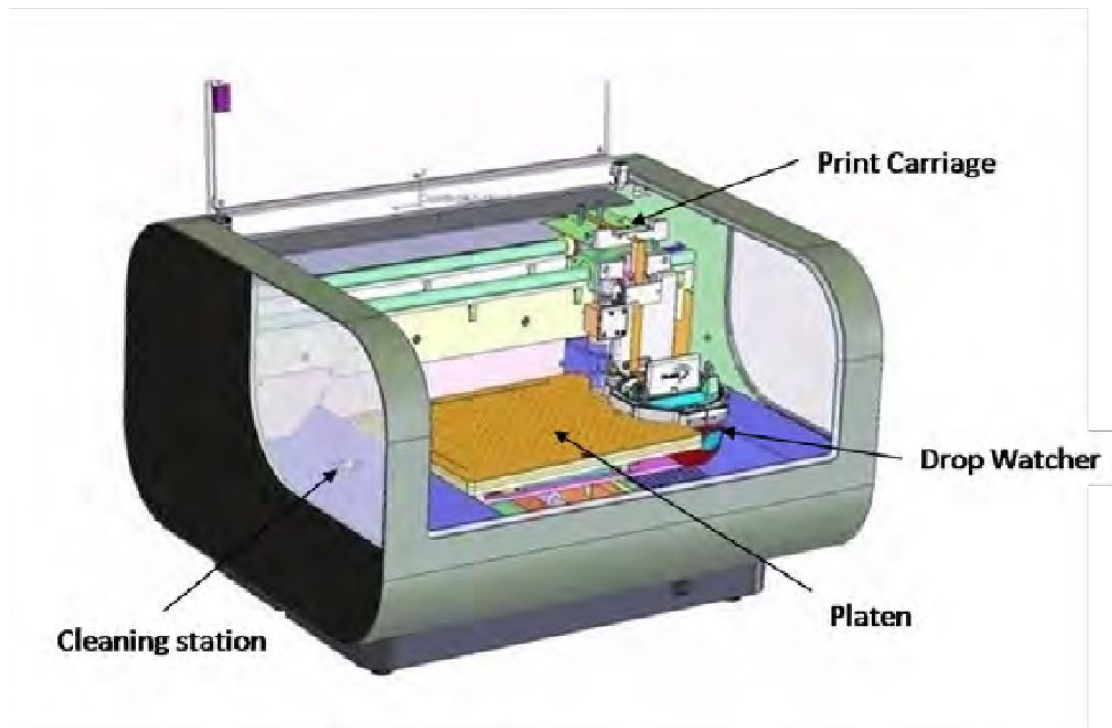


Hình 3.6 Mô tả thành phần của các lớp hữu cơ.

3.1.3 Thiết bị và một số yếu tố liên quan đến chất lượng in

Trong đề tài này, nhóm nghiên cứu lựa chọn thiết bị in dựa trên hai tiêu chí chính: có khả năng in điện tử, và hiện có tại Việt Nam. Máy in được chọn là máy in Diamatix 2800, hiện đang được sử dụng tại phòng lab trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh. Cấu hình máy được mô tả ở hình 3.7, gồm 4 bộ phận chính:

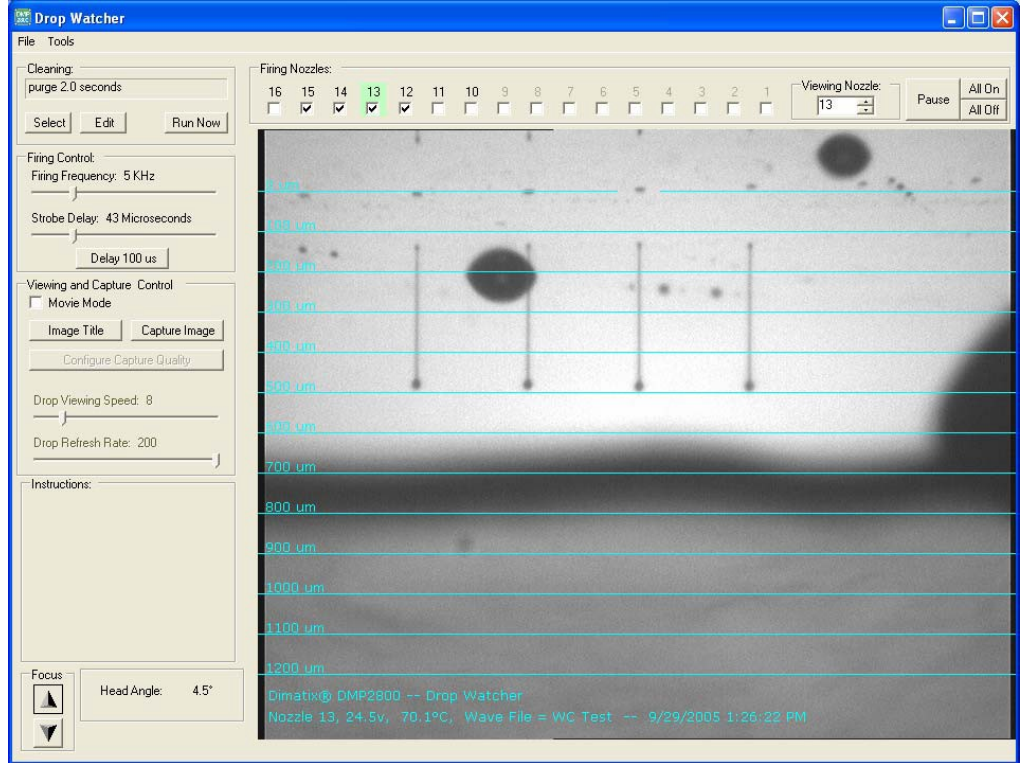
- Print carriage (bộ phận điều khiển chuyển động in): nó là phần hỗ trợ vật lý cho cartridge (đầu in) và đại diện chính cho thiết bị.



Hình 3.7 Thành phần chính của máy in.

- Để in: là nơi chứa vật liệu, được làm nóng và đồng thời được trang bị hệ thống hút chân không để cố định chất nền. Nhiệt độ để là một thông số quan trọng vì ảnh hưởng đến thời gian khô của mực in, để có thể được làm nóng tối đa 60°C, việc làm nóng để in cũng là nguyên nhân gây nên việc tắc nghẽn vòi phun. Chức năng hút chân không giúp chất nền được giữ cố định trên vật liệu in, tuy nhiên sẽ không hiệu quả đối với chất nền không bằng phẳng, cứng hoặc điện tích chất nền quá nhỏ so với lớp để, khi đó việc sử dụng băng keo hai mặt sẽ hiệu quả hơn.
- Hệ thống làm sạch và miếng thấm hút: giúp bảo trì, bảo dưỡng cartridge (đầu in) có tác dụng làm sạch theo chu kì.
- Camera quan sát hạt mực (Drop Watch): là camera được gắn để theo dõi đường đi hạt mực khi nó bắt đầu ra khỏi miệng vòi.

Toàn bộ hệ thống máy in được điều khiển bởi phần mềm FujiFilm Diamatix. Các tính năng và hướng dẫn sử dụng được mô tả trong sách hướng dẫn của nhà sản xuất, tuy nhiên sẽ không đủ để hiểu và đánh giá vấn đề nảy sinh trong quá trình thực nghiệm, mà phải qua ý kiến của chuyên gia chạy máy, quan sát thực tế, và yếu tố ảnh hưởng xung quanh để đưa ra kết luận.



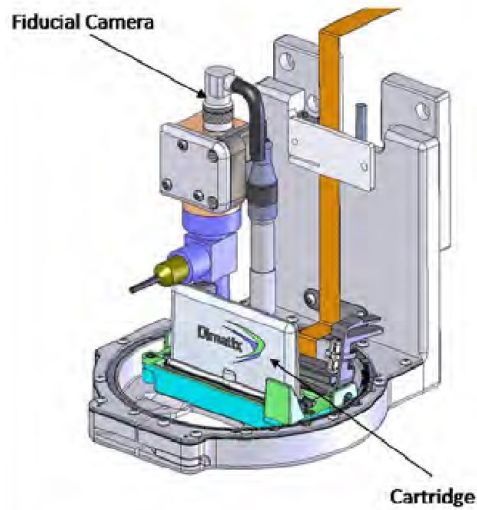
Hình 3.8 Hiện thị giọt mực quan sát qua camera Drop Watch.

Nhóm nghiên cứu tiếp tục tìm hiểu về những yếu tố hoặc thông số có thể ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm in. Dưới đây là tập hợp 4 yếu tố mà nhóm nghiên cứu cho là đáng lưu tâm và cần thiết phải kiểm soát nhất: Nguyên lý vận hành và thông số đầu phun; Độ phân giải dựa trên khoảng cách giữa các giọt mực; Kiểm soát chất lượng giọt mực phun ra; Kiểm tra chất lượng giọt mực trên vật liệu.

3.1.3.1 Bộ phận điều khiển chuyển động in (carriage):

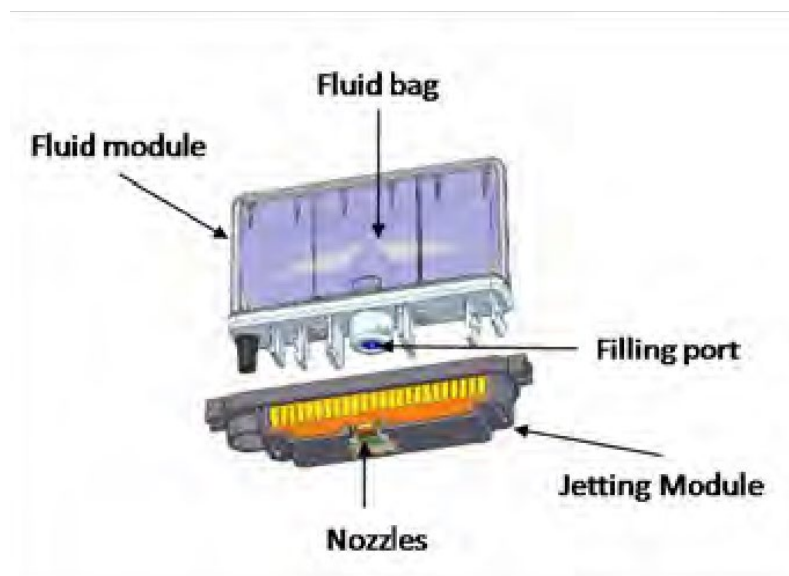
Bộ phận chuyển động in gồm đầu in và sẽ được gắn kèm theo Fiducial Camera – camera giúp quan sát bề mặt chất nền sau khi được mực phun lên, qua đó chúng ta có thể căn chỉnh thiết bị cũng như đánh giá chất lượng mẫu in.

Trong suốt quá trình in, đầu in sẽ di chuyển theo chiều ngang (chiều X) trên bề mặt chất nền và chiều Y (chiều dọc) sẽ theo chiều di chuyển của lớp đế. Nói cách khác, quy trình in là sự chuyển động theo chiều ngang của đầu in và các dịch chuyển dọc của chất nền. Quy trình in đặc biệt này ảnh hưởng mạnh đến sự lắng đọng của các giọt mực trên đế và do đó, lựa chọn các thông số in tối ưu để đạt được chất lượng in tốt nhất. Khoảng cách tối đa giữa đầu phun và chất nền (chiều Z) là 25mm. Việc điều chỉnh chiều Z sẽ hữu ích hơn đối với chất nền dày.



Hình 3.9 Bộ phận chuyển động in.

Đầu in sẽ bao gồm hai bộ phận đó là module chứa chất lỏng – với túi nhựa chứa mực khoảng 3 ml và vòi phun – với khoảng 16 vòi phun, khoảng cách mỗi vòi là 256 μm , được đặt ở các hàng đơn lẻ. Kích thước mỗi vòi phun khoảng 21.5 μm . Đầu in tương thích với các loại dung môi như: Aliphatic alcohols, aromatic hydrocarbons (như là: anisole – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ hay trimethyl benzen), aliphatic hydrocarbon (như là hexane, DODEcane), cellusolves, glycols, lactate esters, aliphatic và aromatic ketones và polyethylene glycols.



Hình 3.10 Hình minh họa đầu in.

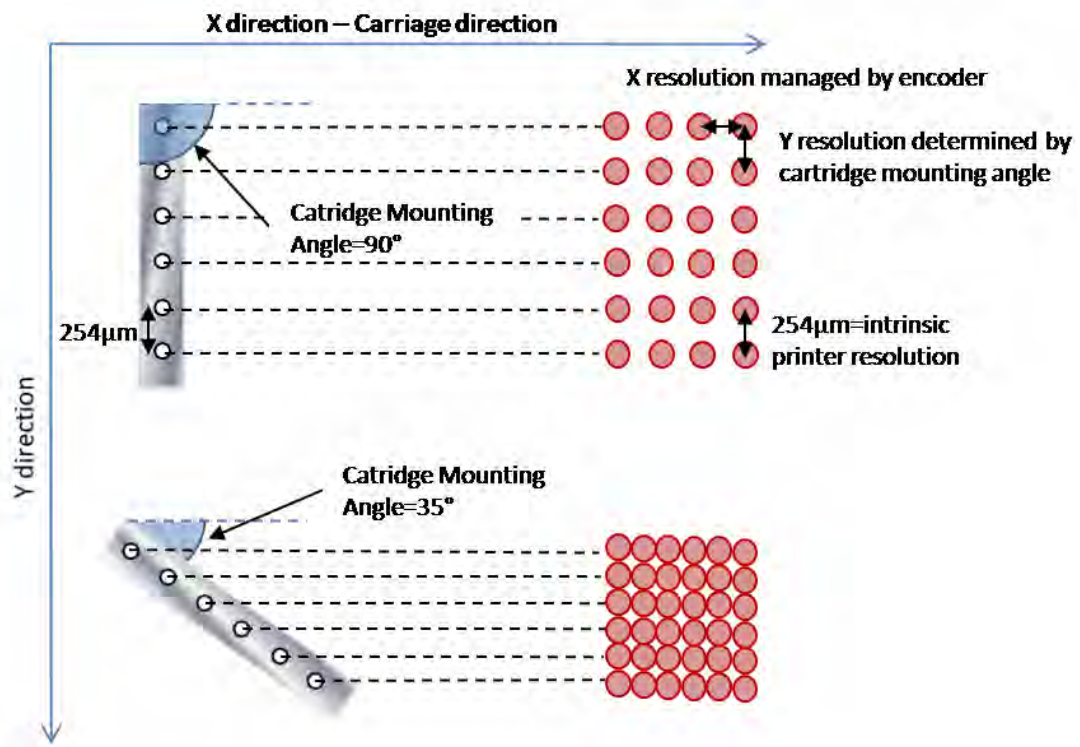
Đầu in có bộ gia nhiệt tích hợp có khả năng làm nóng chất lỏng đến nhiệt độ tối đa 70°C trong cấu trúc phun. Cần lưu ý rằng việc làm nóng mực có thể gây ra tắc nghẽn vòi phun nhanh hơn, đặc biệt là khi sử dụng mực dựa trên dung môi có độ bay hơi cao. Vì lý do này, trong hầu hết các trường hợp, giữ nhiệt độ ở đầu in ở nhiệt độ phòng là lựa chọn tốt nhất. Túi nhựa chứa mực không được làm nóng và không có cơ chế làm mát tích hợp. Các đặc tính vật lý của chất lỏng (do nhà sản xuất đưa ra cần có để đạt được hiệu suất in tối ưu như sau:

- Độ nhớt: 10 – 12 cps tại vòi phun
- Sức căng bề mặt: 28 – 33 dyne/cm tại vòi phun
- Nhiệt độ bay hơi thấp nhất: nhiệt độ sôi của chất lỏng cao hơn 100 °C
- Phải được khử khí (Degrassing): có thể bằng hệ thống hút chân không, sóng siêu âm hoặc xoay ly tâm.
- Bộ lọc: nên lọc chất lỏng bằng bộ lọc bằng nylon 0.2 µm
- Độ axit: pH giữa 4 đến 9 được đề nghị.

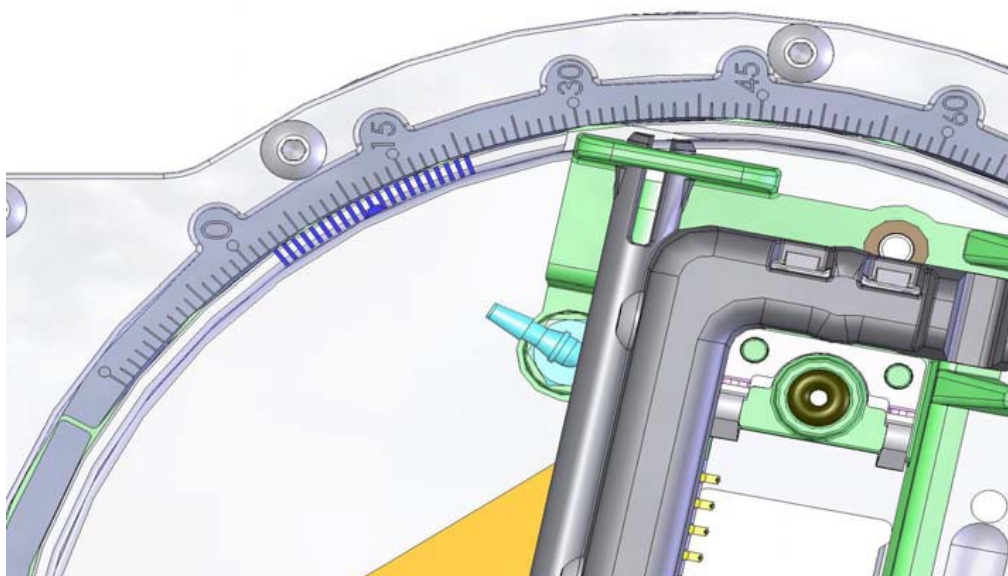
3.1.3.2 Khoảng cách giọt mực và độ phân giải

Kích thước giọt mực và khoảng cách đường các dãy vòi phun phụ thuộc vào sự tương tác của chất nền sử dụng và giọt mực. Diamatix cung cấp hai loại đầu phun để thay đổi thể tích hạt mực được phun ra đó là DMC-11601 và DMC-11610 với thể tích giọt mực lần lượt là 1 pL và 10 pL. ở đây. Thể tích giọt mực phụ thuộc vào tần số phun và điện áp đẩy mực (firing voltage) để tạo nên. Sử dụng giọt mực có thể tích 1 pL dễ gây tắc vòi phun đặc biệt là mực được làm từ các hạt nano phân tán. Thông thường, với kích thước giọt mực khoảng 40 µm trên polymer có thể đạt được với thể tích giọt mực cung cấp là 10 pL. Việc xác định kích thước giọt mực là phép toán cơ bản để thiết lập giá trị Drop Spacing (khoảng cách giữa hai giọt mực liên tiếp) để đạt được độ phân giải mong muốn trên mẫu in.

Hình 3.11 theo hướng X, máy in quản lý việc phóng ra một giọt từ vòi theo tín hiệu bộ mã hóa và độ phân giải hình ảnh tương ứng với DropSpacing được cài đặt, trong khi theo hướng Y, khoảng cách giữa hai giọt mực kế tiếp nhau được xác định bởi góc lắp đầu in (góc giữa hướng quét của đầu in và dây vòi phun – cũng chính là khoảng cách hai vòi trong một cùng một dây - 254 µm)



Hình 3.11 Xác định độ phân giải mẫu theo hướng X và Y. Độ phân giải theo hướng X được quản lý bởi một bộ mã hóa và phụ thuộc vào khoảng cách thả được giải quyết. Độ phân giải theo hướng Y phụ thuộc vào góc bộ chuyển động in.



Hình 3.12 Minh họa góc gắn bộ chuyển động in ở góc $11,5^\circ$.

Góc gắn carriage được đặt thủ công thông qua hệ thống xoay cho phép người vận hành xoay hộp mực theo góc mong muốn bằng hai thang chia độ (Hình 3.12). Khoảng Drop Spacing được điều chỉnh trong khoảng từ 5 đến 254 μm . Mối quan hệ toán học liên kết Drop Spacing và độ phân giải được báo cáo trong phương trình bên dưới. Vì vậy, khi góc lắp giảm, độ phân giải in sẽ tăng.

$$\text{DropSpacing } (\mu\text{m}) = \frac{25400}{\text{resolution (dpi)}}$$

Vì kích thước của chi tiết in (điểm) phụ thuộc vào lực tương tác giữa chất lỏng cụ thể và chất nền được sử dụng, trước khi in mẫu mong muốn, nên muốn đo kích thước của một mẫu giọt đọng lại có thể được thực hiện bằng Camera Fiducial.

3.1.3.3 Kiểm soát tia mực phun ra

Kiểm soát chất lượng của giọt mực phun ra là yếu tố chủ yếu để đạt chất lượng in tốt nhất. Nó có thể đạt được với hai cách khác nhau và bổ sung cho nhau: vệ sinh bảo dưỡng đầu in và kiểm soát hình thái giọt mực được phun ra. Các hoạt động bảo trì được hỗ trợ bởi cả phần mềm và phần cứng của máy in và được thiết kế để luôn chuẩn bị và duy trì hiệu suất phun tối ưu. Trong trạm làm sạch có một miếng hấp thụ (thay thế sau mỗi lần in mới để làm sạch), có chức năng thấm mực từ vòi phun. Bốn chức năng chính có thể được kết hợp tạo thành Chu kỳ làm sạch:

- Thanh lọc: ban đầu, chất lỏng trong túi chứa mực được đẩy ra dần dần thay thế không khí trong đầu phun, một lượng mực lớn bị đẩy ra để đảm bảo không còn không khí (việc tồn tại không khí trong đầu phun gây ra hiện tượng bọt khí, mực sẽ bị tắt nghẽn ở đầu phun)
- Spitting: Một lượng mực được xác định trước được phun ở tần số định trước để làm sạch các vòi phun và giữ cho bề mặt đường dẫn chất lỏng luôn ẩm ướt.
- Blotting: Đầu in sẽ hạ xuống và tiếp xúc với tấm làm sạch để miếng đệm có thể hấp thụ chất lỏng dư thừa từ tấm vòi phun
- Meniscus Control: Để ngăn mực ra khỏi vòi phun, một khoảng chân không thấp được áp dụng cho bình chứa mực và nên giảm mức độ chân không nếu một số vòi phun không hoạt động.

Chu trình làm sạch đều phải thực hiện trước (gần như bắt buộc để đạt được hiệu suất in đạt yêu cầu), trong và sau khi in và cả trong thời gian máy không làm việc. Có thể theo dõi và điều chỉnh các tia mực bằng cách sử dụng Drop Watcher Camera

System, bao gồm một Pad Watcher Drop (miếng thấm) có thể thay thế, thấm mực được đẩy ra và một máy ảnh kỹ thuật số có độ thu phóng hình ảnh 150 x (hình ảnh hiển thị độ phân giải 2,25 μm mỗi pixel). Khi các vòi được định vị trên hệ thống, nó cho phép quan sát trực tiếp độ phun của mực, vùng hình ảnh biểu thị diện tích thực khoảng 1,4 mm x 1,1 mm trên đầu in, bao gồm 5 vòi phun trên một dây, nhưng có thể thay đổi trong số 16 vòi phun có trong đầu in có thể quan sát từng dây vòi. Các đầu phun được coi là hoạt động tốt nếu chúng được tạo thành từ các giọt đơn, hình cầu, hướng của chúng vuông góc với miếng thấm hút mực bên dưới và song song với nhau.

Trong quá trình phun, một số thông số có thể được cài đặt hoặc sửa đổi:

- Điện áp đẩy mực: Nó tương ứng với độ lệch áp dụng để làm biến dạng piezo cho sự phóng ra của giọt. Nó có thể được điều chỉnh cho từng vòi độc lập. Rõ ràng, các loại mực khác nhau đòi hỏi điện áp đẩy mực khác nhau để đạt được hiệu suất phun tối ưu. Nói chung, điện áp bắn đẩy mực tạo ra những giọt khá nhỏ gọn nhưng với đuôi dài, ngược lại, điện áp bắn thấp cho phép giảm chiều dài đuôi mực, để giảm vận tốc rơi và tránh các giọt nước văng khi chạm với chất nền.
- Tần số phun: Đó là tần số mà các vòi phun ra các giọt. Nó ảnh hưởng đến tốc độ in, độ lệch của chi tiết in và nó phụ thuộc hoàn toàn vào mẫu cụ thể.
- Số lượng vòi phun: cũng có thể được hiểu là tần số phun, việc lựa chọn số lượng vòi phun được sử dụng phụ thuộc hoàn toàn vào mẫu và độ chính xác cần thiết. Đối với các mẫu có độ chính xác cao và hình ảnh đan xen, sử dụng ít vòi phun trong là hợp lý, ngược lại, đối với in vật liệu có bề mặt không bằng phẳng, sử dụng nhiều đầu phun là hợp lý để tăng tốc độ in và mực được phủ đều hơn trên bề mặt. Cần lưu ý rằng việc in với nhiều hơn một vòi nghĩa là sử dụng nhiều vòi phun liên kề: việc chọn nhóm vòi phun có hiệu suất phun tốt nhất nói chung là rất quan trọng và đôi khi nó có thể khá khó khăn trên thực tế. Kiểm tra hiệu suất phun tốt của các vòi được chọn ngay trước khi in là điều hoàn toàn nên làm.

3.1.3.4 Căn chỉnh và kiểm tra chất lượng mẫu in

Camera Fiducial là một công cụ bao gồm một camera, được gắn trên bộ chuyển động in, giúp có thể quan sát tất cả các bộ phận của đế. Trường nhìn của nó có chiều rộng 1,62 mm và chiều cao 1,22 mm với độ phân giải 2,54 μm mỗi pixel. Người vận hành có thể chọn ba chế độ hoạt động ánh sáng khác nhau: trường sáng, trường tối và cả hai (có hai nguồn sáng); trường sáng đòi hỏi cường độ ánh sáng cao (có thể điều chỉnh bởi người vận hành) trong khi trường tối chỉ yêu cầu cường độ ánh sáng rất thấp

và cho phép dễ dàng xem chất lỏng trên chất nền có độ khúc xạ cao. Máy ảnh Fiducial, cũng cho phép đo kích thước của một giọt hoặc dòng in, như được hiển thị trong Hình 3.14 để đo kích thước giọt của mực dẫn điện bằng bạc trên đế polyetylen terephthalate. Tương tự, nhóm nghiên cứu sẽ cần kiểm tra kích thước và chất lượng giọt mực tại một khu vực ngẫu nhiên tại mỗi lớp hóa chất.



Hình 3.13 Các giọt mực bị lỗi: sai hướng, đuôi mực và tốc độ không đạt.

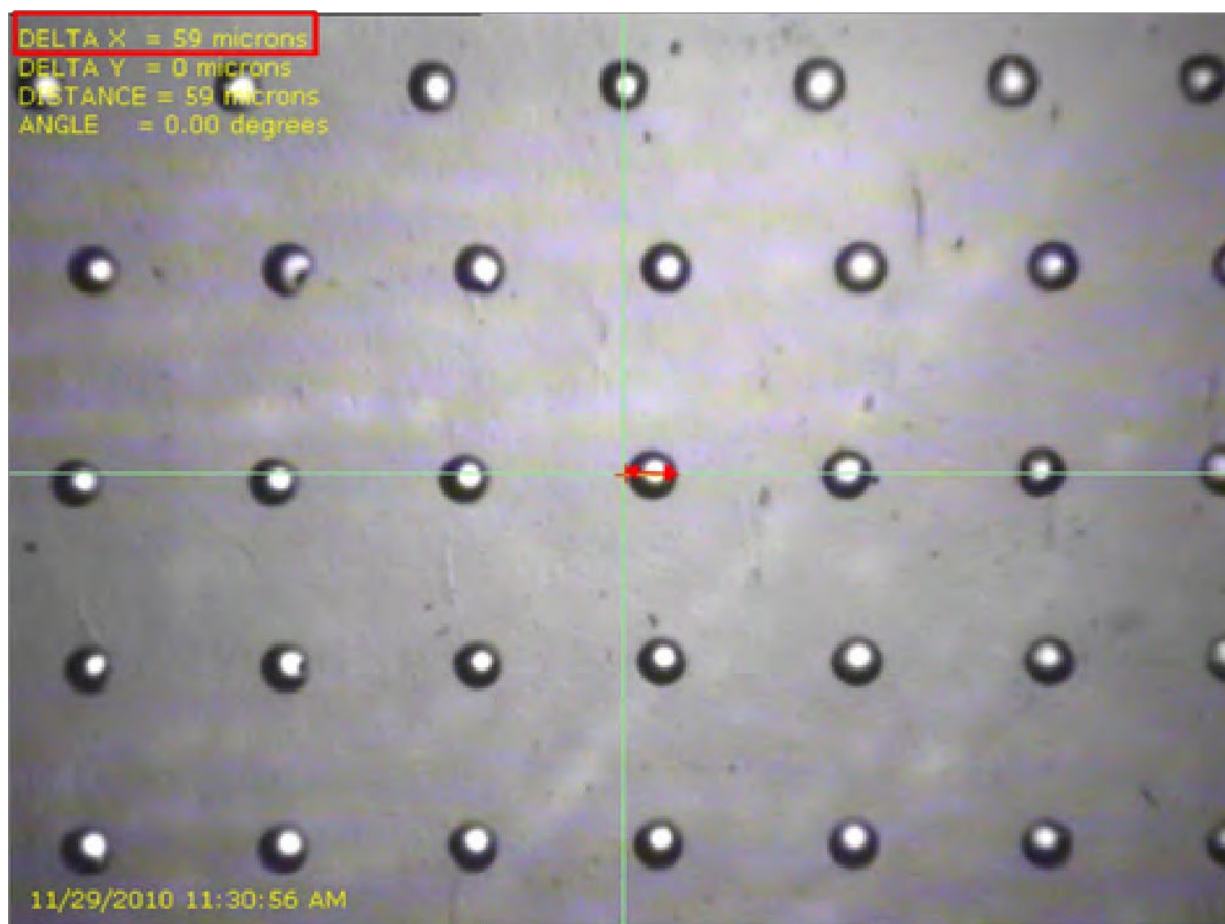
3.1.3.5 Thiết lập các thông số máy in

Sau quá trình tìm hiểu về đặc tính thiết bị, vật liệu với các thực nghiệm khoa học trước đó, nhóm nghiên cứu đưa ra các thông số thiết bị nhằm phục vụ việc thiết lập các thông số máy in cụ thể như sau (giữ mặc định đối với các thông số khác):

Bảng 3.3 Các thông số in thiết lập cho máy in Diamatix 2800:

STT	Thông số	Giá trị
1.	Loại đầu phun DMC – 11610, 12 vòi	Thể tích giọt mực mỗi vòi: 10 pL
2.	Tần số phun	5 kHz
3.	Điện áp đẩy mực	17 V
4.	Nhiệt độ đế in	60 °C

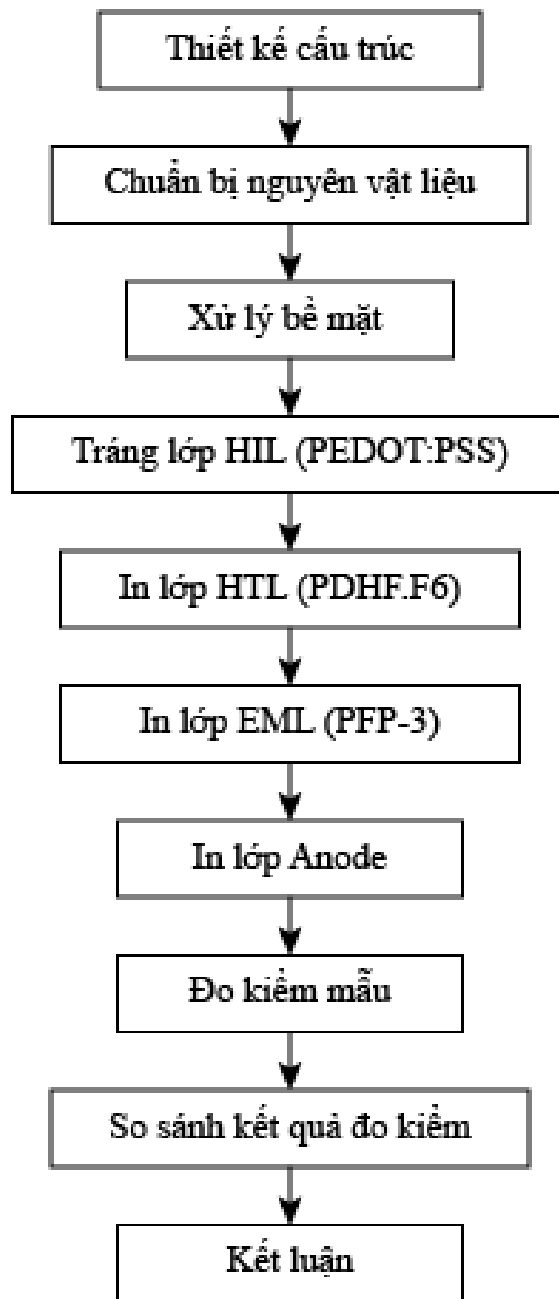
5.	DropSpacing	20 μm , quá trình vận hành nếu thấy các hạt mực không liên kết thì điều chỉnh nhỏ hơn nữa.
6.	Khoảng cách đầu in đến chất nền	1 mm
7.	Nhiệt độ đầu in	Theo nhiệt độ phòng, duy trì ở mức nhiệt độ khoảng 30°C



Hình 3.14 Đo kích thước giọt (mực dẫn điện bằng bạc trên polyetylen terephthalate) (chất nền) bằng camera Fiducial.

3.2 Quy trình chế tạo

Dựa vào tính chất của các lớp hữu cơ, đặc điểm máy in, yêu cầu chế tạo, nhóm nghiên cứu đề ra một quy trình gồm 10 bước, cụ thể như sau:



Hình 3.15 Quy trình thực nghiệm

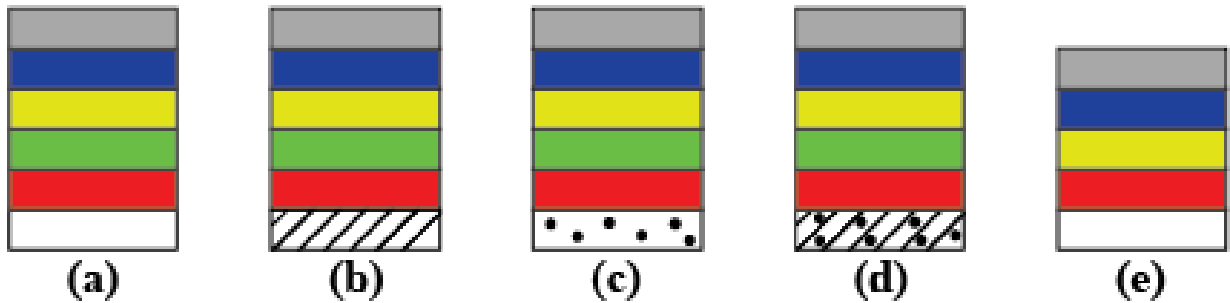
B1. Thiết kế cấu trúc vật liệu:

Về cơ bản, cấu trúc các lớp sẽ mang bản chất như đã đề xuất ở mục 3.2. Tuy nhiên, với tính chất chế tạo thử nghiệm nên nhóm nghiên cứu muốn đề ra nhiều trường hợp để xem xét và đưa ra kết luận về một cấu trúc tối ưu nhất. Vì thế, sẽ có 5 cấu trúc được chế tạo:

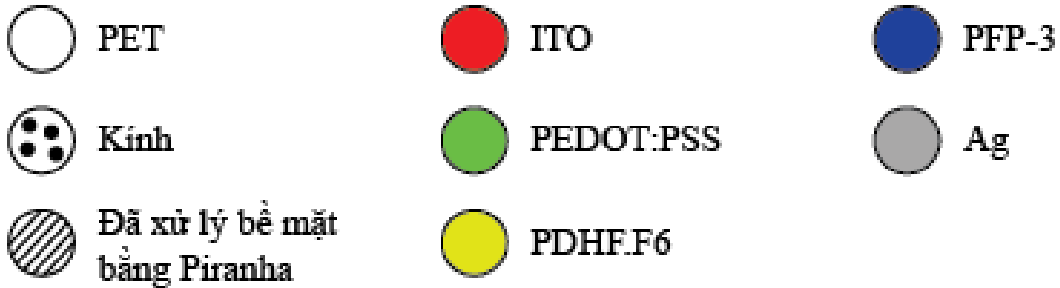
- a. PET + ITO/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- b. PET + ITO + xử lý bề mặt/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- c. Kính + ITO/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- d. Kính + ITO + xử lý bề mặt/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- e. PET + ITO/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.

Theo những trường hợp trên, ta sẽ tìm ra được cấu trúc tối ưu khi so sánh kết quả giữa:

- (a) và (b); (c) và (d): Kiểm tra hiệu quả của quá trình xử lý bề mặt.
- (a) và (c); (b) và (d): Sự khác biệt giữa lớp đế bằng kính và PET.
- (a) và (e): Kiểm tra hiệu quả của lớp hữu cơ PEDOT:PSS.



Chú thích



Hình 3.16 Cấu trúc 5 mẫu đề xuất.

B2. Chuẩn bị nguyên vật liệu:


Kích thước vật liệu để được chọn là:


- Đế kính tráng ITO: 1” x 1” x 0.7 mm, điện trở R: 8 - 10 ohm/sq, độ dày ITO: 180 nm.
 - Đế PET tráng ITO: 1” x 1” x 0.175 mm, R < 14 ohm/sq, độ dày ITO: 115 nm.
- Đối với vật liệu đế, các thông số cần thu thập sẽ được ghi nhận tại bảng 3.5 ở bước 3. Đối với hóa chất hữu cơ, hóa chất phụ trợ và dung môi, chúng ta thu thập dữ liệu vào bảng 3.3 để kiểm soát điều kiện của hóa chất:

Bảng 3.4 Bảng thông số hoá chất, dung môi.

Thông số Tên (viết tắt)	Điểm sôi (°C)	Độ nhớt (cP)	Sức căng bề mặt (mN/m)	Mật độ phân tử (g/cm ³)	Giá trị Z
CHN					
NMP					
PEDOT:PSS					
PDHF.F6					
PFP-3					
Toluene					

Bảng 3.5 Hướng dẫn đo đạc các thông số trong bảng 3.2.

Thông số	Phương pháp đo	Thiết bị đo
Điểm sôi (°C)	Thông tin được cung cấp từ nhà sản xuất	
Sức căng bề mặt (mN/m)		
Độ nhớt (cP)	Độ nhớt được tính gián tiếp thông qua độ nhớt của nước bằng công thức: $\eta_1 = \rho_1 t_1 / \rho_2 t_2 \times \eta_2$. Trong đó, η_1 và η_2 là các hệ số độ nhớt của chất lỏng và nước, ρ_1 và ρ_2 lần lượt là mật độ của chất lỏng và nước.	Dụng cụ đo độ nhớt Ostwald 
Mật độ phân tử (g/cm ³)	Cân khối lượng hoá chất của 1 cm ³ thể tích. Áp dụng công thức tính mật độ phân tử $\rho = \frac{m}{V}$, với m là khối lượng cân được và V	Cân tiểu ly

	= 1 cm ³ .	
Giá trị Z	<p>Áp dụng vào công thức tính Z mục 2.3.1, ta có: $Z = \frac{\sqrt{d\rho\gamma}}{\eta}$.</p> <p>Trong đó d, đường kính vòi phun; ρ, γ, η lần lượt là mật độ chất lỏng, sức căng bề mặt, độ nhớt của mực. Từ các giá trị đo được ở trên.</p>	

B3. Xử lý bề mặt lớp đế tráng ITO bằng hóa chất Piranha (mẫu (b) và (d)):

Piranha là hỗn hợp của dung dịch axit sulfuric (H₂SO₄) và hydro peroxide (H₂O₂), được sử dụng để làm dư lượng hữu cơ khỏi chất nền. Bởi vì hỗn hợp là một tác nhân oxy hóa mạnh, nó sẽ loại bỏ hầu hết các chất hữu cơ, và nó cũng sẽ làm cho bề mặt có tính ưa nước cao (trương thích với nước). Quy trình xử lý như sau:

- Pha chế Piranha với tỷ lệ H₂SO₄ : H₂O₂ là 4:1 (đây là một dung dịch nguy hiểm nên quá trình pha chế yêu cầu bảo hộ cao và hết sức cẩn thận; tham khảo hướng dẫn từ các phòng thí nghiệm).
- Nhúng vật liệu nền tráng ITO vào dung dịch trong 5 phút ở nhiệt độ phòng.
- Rửa sạch vật liệu nền tráng ITO với nước cất và sấy khô bằng ni tơ.
- Đo và ghi nhận thông số vật liệu vào bảng 3.4.

Bảng 3.6 Bảng thông số đo được từ vật liệu đế tráng ITO.

Thông số Vật liệu	Độ dày (mm)	Độ láng (mm)	Độ phân cực	Sức căng bề mặt (mJ/m ²)	Điện trở (Ω/m ²)
Kính tráng ITO					

Kính tráng ITO + xử lý Piranha					
PET tráng ITO					
PET tráng ITO + xử lý Piranha					

Trong đó, tất cả các thiết bị đo độ dày, độ láng, độ phân cực và sức căng bề mặt được đề cập tại phụ lục 1.

B4. Dùng phương pháp bay hơi chân không để tráng lớp PEDOT:PSS (tùy mẫu):

Như đã nói, để tráng lớp hữu cơ PEDOT:PSS chúng ta cần sử dụng phương pháp bay hơi chân không. Nên những mẫu (a), (b), (c), (d) sẽ được gửi tráng PEDOT:PSS trước khi đến công đoạn in.

B5. In lớp PDHF.F6; sấy khô bằng nhiệt 60°C trong 3 giờ.

B6. In lớp phát quang PFP-3 (xanh dương) - hòa tan trong dung môi CHN/NMP.

- Theo như nhận định ở mục 3.1, chúng ta đã thống nhất hình ảnh hiển thị là cố định và đơn sắc xanh dương. Nên nếu muốn tạo hình ảnh thay vì mảng màu nguyên, chúng ta sẽ in hình ảnh mong muốn tại lớp này. Nhưng theo nhóm nghiên cứu, trước hết chúng ta cần in mảng nguyên để tìm ra cấu trúc tốt nhất rồi sau đó sẽ đến chế tạo những mẫu in hình ảnh đồ họa.

B7. In lớp Anode

B8. Đo kiểm mẫu (chi tiết tại mục 3.3)

B9. So sánh kết quả.

B10. Kết luận.

Trong kết luận cần rút ra được những nhận định về:

Nội dung	Dự đoán kết quả
Cấu trúc có hiệu suất cao nhất	Mẫu (c) Kính + ITO/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
Cấu trúc có hiệu suất bé nhất	Mẫu (e) PET + ITO/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
Hiệu quả của quá trình xử lý bề mặt	Xử lý bề mặt có hiệu quả với những mẫu (b) và (d) có hiệu suất cao hơn, bề mặt phát quang ổn định hơn, chất lượng giọt mực sau khi in tốt hơn.
Hiệu quả của lớp PEDOT:PSS	Mẫu (e) không được tráng lớp PEDOT:PSS phát sáng không đều, ánh sáng yếu, có độ bền không cao.

Sự khác biệt giữa lớp đế kính và PET	Xét về hiệu suất, 2 loại đế có hiệu suất tương đương nhau. Tuy nhiên, loại đế kính có phát sáng tốt hơn do độ trong suốt cao hơn vật liệu PET.
Độ bền lý hóa của mẫu	Tất cả các mẫu chịu va đập kém. Dễ hư hỏng khi có nước hoặc bụi bẩn bám vào. Những mẫu đế PET có khả năng biến dạng nhưng không cao.

3.3 Đánh giá sản phẩm in

Dù chế tạo bằng phương pháp nào thì các chuẩn đo chất lượng của OLED đều phải được áp dụng, tuy nhiên ở góc độ nghiên cứu chế tạo các mẫu OLED đơn sắc nên việc sử dụng quy chuẩn quốc tế về đánh giá OLED trong trường hợp này là chưa thực sự cần thiết. Thay vào đó, nhóm nghiên cứu chọn ra những thông số thể hiện được sự hiệu quả của việc áp dụng phương pháp in vào chế tạo OLED để đo kiểm. Đó chính là: bước sóng (λm) và tọa độ màu (CIE 1931), độ chói và hiệu suất thiết bị. Giá trị đo được ghi nhận vào bảng 3.6

Bảng 3.7 Kết quả đo kiểm OLED.

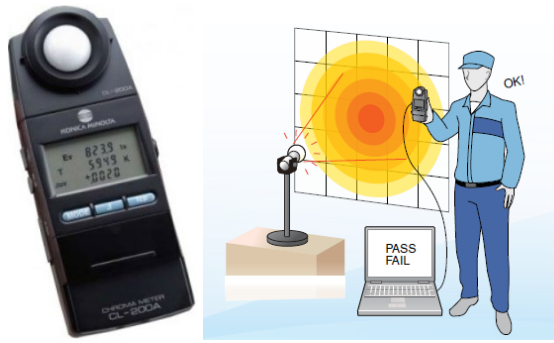
Mẫu	CIE		Bước sóng (λm)	Khoảng sai biệt màu (ΔE_{vxy})	Điện áp tối ưu	
	x	y			Volt	Ampe
(a)						
(b)						
(c)						
(d)						
(e)						

3.3.1 Bước sóng phát quang (λm) và tọa độ màu (CIE 1931):

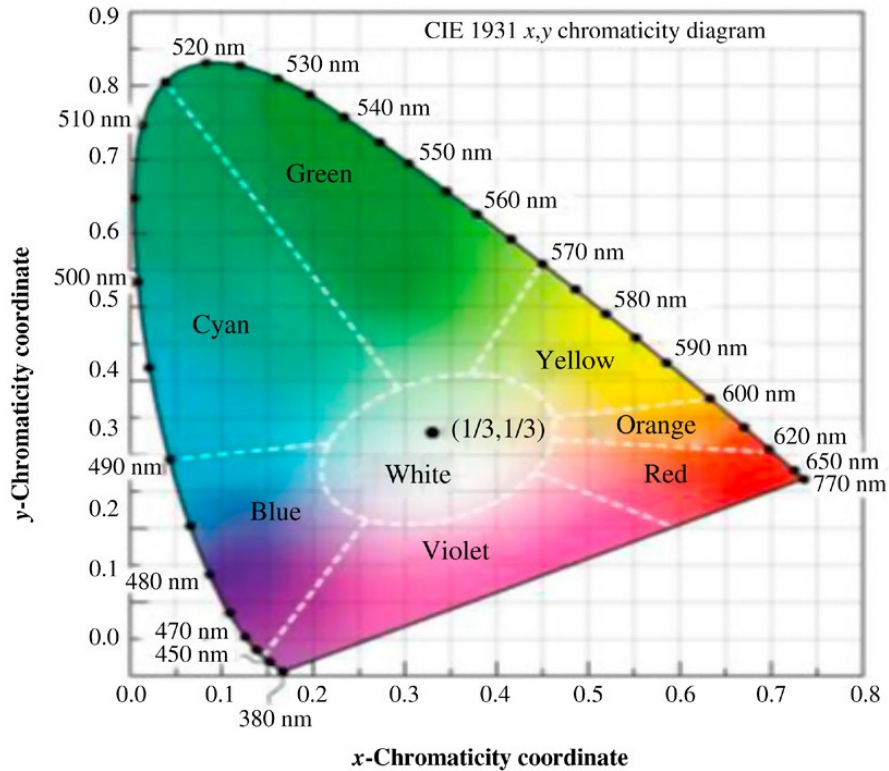
Thông qua các thông số đó chúng ta sẽ biết được liệu ánh sáng phát ra từ lớp phát quang (EML) có bị pha tạp màu hay không, nếu có thì ở mức độ như thế nào. Vì OLED thường được dùng với mục đích chính là chế tạo màn hình, nên việc thể hiện được màu sắc chuẩn sẽ rất quan trọng.

***Thiết bị sử dụng:** máy đo nhiệt độ màu và nhiệt độ màu tương đối CL - 200A Konica

Cách sử dụng đơn giản, chỉ cần quay camera của máy về nguồn sáng, máy sẽ hiển thị lên thông số độ chói đo được với khoảng cách đo lớn hơn 1000 mm.



Hình 3.17. Minh họa máy đo nhiệt độ màu.



Hình 3.18 Tọa độ màu CIE 1931.

3.3.2 Độ chói

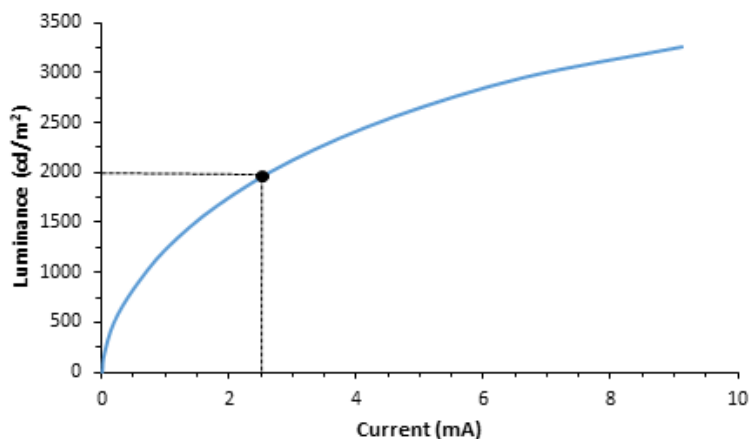
Đặc trưng cho khả năng bức xạ ánh sáng của nguồn hoặc bề mặt phản xạ gây nên cảm giác chói sáng đối với mắt, người ta đưa ra định nghĩa độ chói là đại lượng xác định cường độ ánh sáng phát ra trên một đơn vị diện tích của một bề mặt theo một hướng cụ thể nó ước lượng ánh sáng mà mắt người có thể cảm nhận và phụ thuộc vào hướng quan sát. Độ chói đóng vai trò cơ bản trong kỹ thuật chiếu sáng, nó là cơ sở của các khái niệm về tri giác và tiện nghi thị giác. Ngoài ra, độ chói còn là một thành phần để tính được hiệu suất thiết bị (mục 3.3.3.1). Đơn vị đo độ chói là candela/m² (cd/m²).

Độ chói được đo cùng thiết bị với giá trị hiệu suất (mục 3.3.3.2).

Từ việc thay đổi điện áp đặt vào hai cực của OLED (thực hiện trên máy đo hiệu suất, thường mức điện áp phù hợp với OLED nằm trong khoảng từ 2V đến 15V), chúng ta sẽ tìm ra được mức điện áp tối ưu (lúc hiệu suất cao nhất). Và để biểu hiện mối quan hệ trên, kết quả đo được ghi nhận trong bảng 3.7. Từ giá trị trong bảng 3.7 ta vẽ được sơ đồ biểu hiện mối quan hệ giữa cường độ dòng điện và độ chói (hình 3.19).

Bảng 3.8 Kết quả đo độ chói theo các mức điện áp tăng dần (chu kỳ 0,5V từ 2 đến 15V).

Mẫu	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)	
Thông số đo										
Mức điện áp (V)	Ampe	Cd/m ²	Ampe	Cd/m ²	Ampe	Cd/m ²	Ampe	Cd/m ²	Ampe	Cd/m ²
2										
2.5										
...										
14.5										
15										



Hình 3.19 Biểu diễn đồ họa về cách tìm giá trị hiện tại tương ứng với giá trị độ chói. Trong ví dụ này $L = 2000 \text{ cd} / \text{m}^2$ và giá trị tương quan của dòng điện là $I = 2,5 \text{ mA}$. (Nguồn Ossila).

3.3.3 Hiệu suất thiết bị

3.3.3.1 Các công thức tính toán

Được đánh giá thông qua đại lượng *hiệu suất lượng tử ngoài* (η_{ext}) – (*External Quantum Efficiency*) thông qua công thức

$$\eta_{ext} = \eta_r \varphi_f \chi \eta_{out}$$

Trong đó, η_r là xác suất của các lỗ trống và electron tái hợp, φ_f là hiệu suất lượng tử huỳnh quang, χ là phần các photon thoát ra khỏi thiết bị và η_{out} là xác suất xảy ra sự phân rã phóng xạ. Việc đánh giá *hiệu suất lượng tử ngoài* khá phức tạp vì nó đánh giá ở mức độ “vi mô” với thiết bị là một quả cầu tích hợp các thiết bị bên trong.

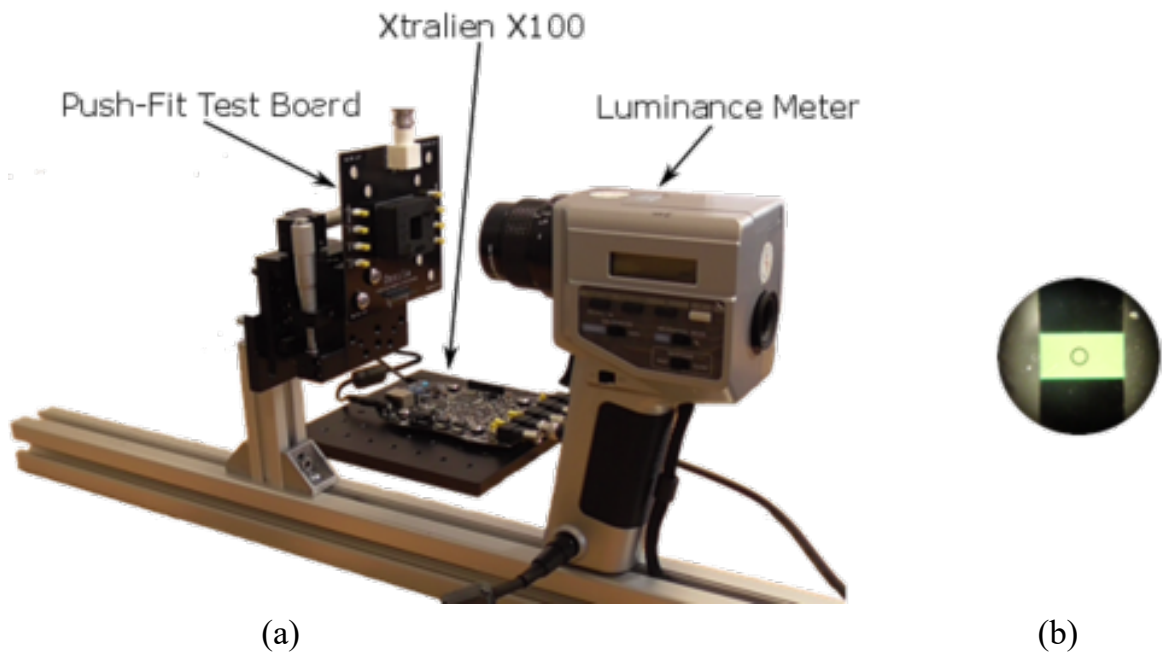
Ngoài thông số η_{ext} , giá trị hiệu suất năng lượng thiết bị (theo cách tính toán vĩ mô, tổng quát hơn) còn được tính toán từ giá trị mật độ dòng điện (j) và giá trị độ chói (L) với:

- j (A/m²) = $\frac{i}{S}$; với i (A) là cường độ dòng điện, S là diện tích của thiết bị tính bằng đơn vị m²
- Hiệu suất dòng điện: CE (cd/A) = $\frac{L}{j}$; trong đó L (cd/m²) là độ chói, j (A/m²) là giá trị mật độ dòng điện.
- Hiệu suất năng lượng: PE (lm/W) = $\frac{L \times S}{i \times V}$; trong đó: L (cd/m²), S (m²), j (A/m²) và điện áp V (Volt). Tính toán hiệu suất năng lượng có giá trị trong giả định rằng phát xạ của OLED là đẳng hướng.

Ở đây việc sử dụng cách đánh giá tổng quát đối với hiệu suất thiết bị là khả quan với nhóm nghiên cứu vì không có kiến thức chuyên sâu về điện cũng như thiết bị phục vụ việc đo đánh giá.

3.3.3.2 Thiết bị đo hiệu suất

Để đo được hiệu suất của OLED, cần 3 loại thiết bị tích hợp đó là: bo mạch cấp điện (cấp nguồn ra và nguồn vào, được thiết kế riêng để đo OLED với kích thước nhỏ), máy đo độ chói; một máy có tích hợp các cảm biến đo lường và phần mềm thống kê. (*Xem thông số các thiết bị tại phụ lục 1*)



Hình 3.20 (a) các thiết lập thiết bị đo hiệu suất; (b) máy đo độ chói đang tập trung vào điểm giữa (điểm khoanh tròn) của mẫu OLED để đo độ chói.

***Các bước tiến hành cài đặt và đo hiệu suất:**

① Đặt tấm OLED vào trong bo mạch cấp điện, cố định và đóng nắp



Hình 3.21 Bo mạch cấp điện.

- ② Kết nối các cổng, dây đầu nối các thiết bị liên quan
- ③ Cài đặt các giá trị điện áp, cường độ dòng điện cấp vào
- ④ Tiến hành đánh giá qua các giá trị thể hiện trên biểu đồ

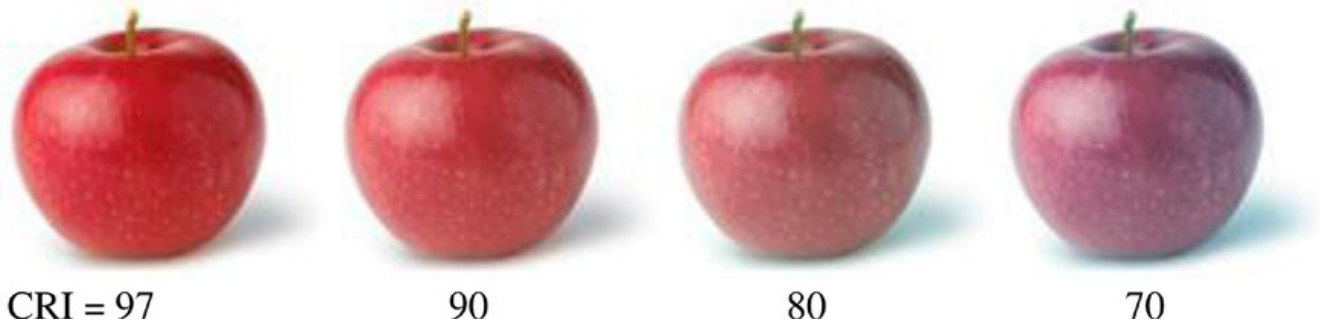
⑤ Lặp lại các thao tác, điều chỉnh các giá trị nguồn điện khác nhau để có sự đánh giá qua biểu đồ phân tích hiển thị trên màn hình. Qua việc đánh giá có thể điều chỉnh lại sản phẩm để nâng cao hiệu suất cũng như biết được giá trị nguồn điện nào mà mẫu OLED sẽ hiển thị với chất lượng tốt nhất.

3.3.4 Các thông số khác

Trong thực tế, đối với một vật liệu OLED hoàn chỉnh cần rất nhiều đánh giá khắc khe. Nhưng những thông số này chỉ áp dụng cho OLED có khả năng phát ra ánh sáng trắng, khác với mẫu thí nghiệm ánh sáng đơn sắc trong đề tài này. Nên có thể coi đây là phần mở rộng cho mục đánh giá sản phẩm OLED. Cụ thể, chất lượng của ánh sáng được tạo ra bởi các nguồn sáng trắng được đánh giá thêm ba thông số: chỉ số kết xuất màu (Color Rendering Index - CRI), nhiệt độ màu tương quan (Color Correlated Temperature - CCT), và tuổi thọ sản phẩm.

3.3.4.1 Chỉ số kết xuất màu (Color Rendering Index – CRI)

Phổ phát xạ của các nguồn chiếu sáng phải rộng và liên tục, bao phủ toàn bộ vùng phổ ánh sáng khả kiến để các vật thể với bất kỳ màu nào có thể được chiếu sáng một cách sống động bởi ánh sáng trắng tạo ra. Tham số được sử dụng để đánh giá khả năng của đèn để hiển thị chính xác tất cả các màu trong không gian sáng được gọi là chỉ số kết xuất màu (Color Rendering Index - CRI) . Nói chung, CRI của nguồn sáng được đo theo thang đo trong khoảng từ 0 đến 100. Giá trị CRI càng cao, khả năng tái tạo màu sắc thực của ánh sáng càng mạnh, được thể hiện như dưới hình Các nguồn chiếu sáng có CRI từ 80 trở lên đều tốt.



Hình 3.22 Hình ảnh thực tế cho các giá trị khác nhau của CRI tại CCT = 2700K.

3.3.4.2 Nhiệt độ màu tương quan (Color Correlated Temperature - CCT)

Bên cạnh CIE và CRI, một thông số khác để mô tả chất lượng của ánh sáng trắng là nhiệt độ màu tương quan (Corrected Color Temperature - CCT), được định nghĩa là nhiệt độ tuyệt đối mô tả màu tổng thể của đèn (nguồn sáng), được đo bằng

kelvin (K). Thang đo này được đặt theo tên của Lord Kelvin, một nhà phát minh người Anh. Đơn vị chính xác là kelvin (chữ thường), không phải độ Kelvin. CCT của một nguồn sáng là nhiệt độ của vật đen tuyệt đối phát xạ có toạ độ màu gần nhất với nguồn sáng. Cụm từ nhiệt độ màu tương đối thường được dùng để chỉ nhiệt độ màu gần giống nhất với nguồn ánh sáng đang được đề cập đến. Do đó, các giá trị nhiệt độ màu liên quan đến các nguồn sáng này là CCT và chưa hoàn toàn là nhiệt độ màu thực. Để chiếu sáng chất lượng cao, giá trị CCT của ánh sáng trắng phải nằm trong khoảng từ 2500K đến 6500K. Phân loại nguồn sáng và các ứng dụng dựa trên các giá trị CCT được tóm tắt trong bảng 3.8.

Bảng 3.9 Phân loại nguồn sáng và ứng dụng theo CCT.

CCT (K)	Phân loại nguồn sáng và ứng dụng
2700 – 3000	Ánh sáng vàng, giống màu sắc của ánh sáng đèn dây tóc và màu sắc của ánh sáng trắng ấm thường được sử dụng trong nhà để tạo ra một bầu không khí ấm áp.
3000 - 3200	Ánh sáng vàng hơn so với ánh sáng nêu trên, ứng dụng chiếu sáng nội thất.
3700 - 4000	Ánh sáng tự nhiên (màu vàng nắng) thường được sử dụng cho các môi trường ánh sáng văn phòng, cửa hàng, tầng hầm, hoặc phòng hội thảo. Gần giống ánh sáng đèn huỳnh quang thông thường compact.
5000 – 6500	Thông thường 5000-8000K. Đây là màu sắc của ánh sáng trắng có xu hướng gần màu xanh, thường được sử dụng trong môi trường sản xuất và độ sáng cao.
8000 - 10000	Nguồn ánh sáng ban ngày với giá trị CCT rất cao, được sử dụng cho làm vườn và chiếu sáng hồ cá.

3.3.4.3 Dự đoán tuổi thọ thiết bị dựa trên các thử nghiệm

Sự khác biệt giữa kiểm tra hiệu suất OLED tiêu chuẩn và kiểm tra tuổi thọ OLED là đầu dò để đo tuổi thọ không cần phải hiệu chuẩn (giống như kiểm tra hiệu suất được sử dụng để kiểm tra hiệu suất). Điều này có nghĩa là đầu dò để kiểm tra trọn đời có thể đơn giản như photodiode, vì điều chúng ta quan tâm là sự phân rã tương đối của độ sáng từ giá trị ban đầu mà chúng ta đặt (L_0).

- **Phương pháp 1: Đánh giá theo SED (Stretched Exponential Decay):**

$$L(t) = L_0 e^{-(t/\tau)^\beta}$$

Trong đó $L(t)$ là giá trị của độ chói theo thời gian, L_0 giá trị ban đầu của độ chói, t là thời gian, β và τ là các tham số. Độ chính xác của phép ngoại suy phụ thuộc rất nhiều vào lượng dữ liệu thực tế thu được ban đầu.

- **Phương pháp 2: Xác định chu kỳ phân rã của OLED theo ALT**

Phương pháp thứ hai là chạy các thử nghiệm tuổi thọ bằng cách tăng các giá trị L_0 ban đầu ở các mức cao và khác nhau, sau đó sử dụng dữ liệu thu được để ngoại suy kết quả tuổi thọ.

Năm 1996, Van Slyke đã mô tả quá trình suy thoái OLED với tên gọi là coulombic, tức là chỉ được xác định bằng tổng điện tích được sạc vào thiết bị. Theo giả định, năm 2002 Popovic và Aziz đã xác định độ chói ban đầu L_0 của thử nghiệm và tuổi thọ thu được (LT_{50} nếu xem xét phân rã 50% từ L_0) là một hằng số.

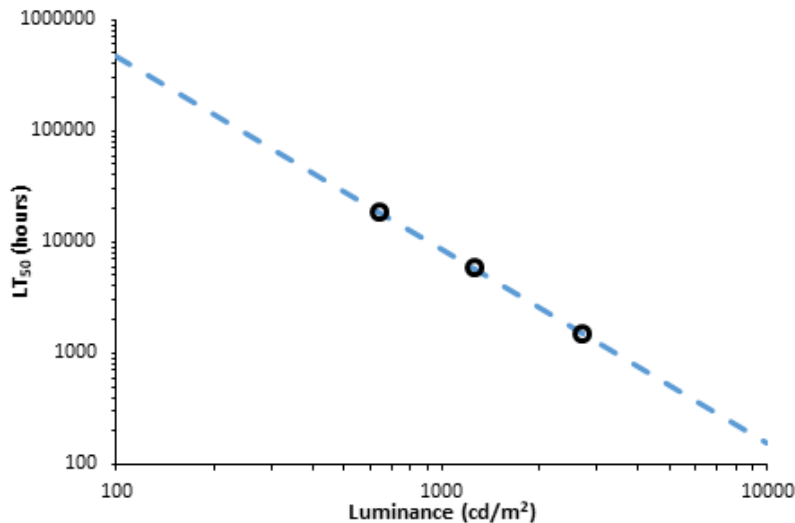
$$LT_{50} \cdot L_0^n = constant$$

Yếu tố này có thể dễ dàng được xác định bằng thực nghiệm chạy thử sức sống OLED cho các giá trị L_0 khác nhau.

Phương trình mới nhất có thể được viết lại dưới dạng:

$$\log LT_{50} = K - n \log L_0$$

Trong đó, $\log LT_{50}$ là mức độ phân rã ở trạng thái 50% hiệu suất độ chói, n là hệ số gia tốc.



Hình 3.23 Dự đoán tuổi thọ từ các bài kiểm tra gia tốc (tăng giá trị độ chói). Các vòng tròn màu đen đại diện cho dữ liệu thử nghiệm.

Thiết bị đánh giá: Thiết bị cần thiết để thực hiện các thí nghiệm tuổi thọ OLED là:

- Một đơn vị đo nguồn (đồng hồ đo nguồn) để điều khiển OLED
- Một đầu dò để đo cường độ ánh sáng phát ra theo thời gian

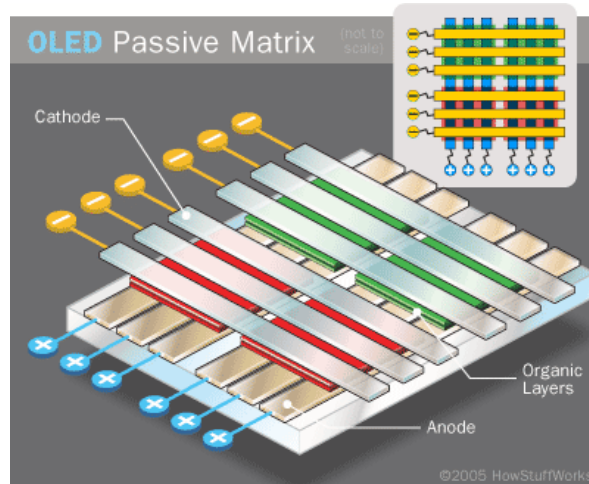


Hình 3.24 Thiết bị đo độ chói được tích hợp cả hai đơn vị của Ossila.

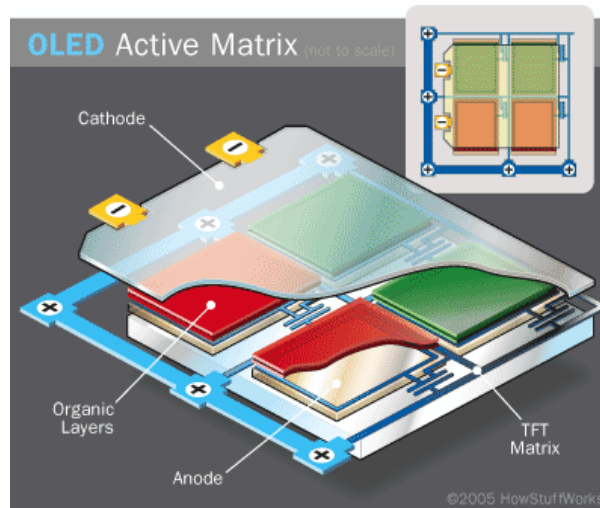
CHƯƠNG 4: PHÁT TRIỂN SẢN PHẨM

4.1 Tiềm năng

Sau khi quá trình thử nghiệm có tiến triển tốt, chắc chắn chúng ta cần nâng cấp cấu hình của vật liệu OLED lên mức cao hơn, nghĩa là chúng ta sẽ đưa những ma trận điểm vào phần hình ảnh in. Đơn giản nhất có thể kể đến như ma trận thụ động (PMOLED), và khó hơn như ma trận chủ động (AMOLED). Khả năng áp dụng ma trận là hoàn toàn có cơ sở. Ví dụ về ma trận thụ động, độ phân giải của vật liệu cao hay thấp phụ thuộc vào độ chính xác mà vòi phun có thể tạo được (minh họa hình 4.1). Về cơ bản, máy in với đầu in tân tiến như hiện nay có thể tạo được lưới điểm tốt hơn gấp vài chục lần các phương pháp chế tạo truyền thống.



Hình 4.1 Mô tả OLED ma trận thụ động (PMOLED).



Hình 4.2 Mô tả OLED ma trận chủ động (AMOLED).

Ngoài ra, ưu thế của phương pháp in phun cho phép chúng ta chế tạo OLED trên nhiều nền vật liệu khác nhau. Đó sẽ là cơ sở tốt nhất để ứng dụng OLED một cách rộng rãi. Và theo nhóm nghiên cứu, vật liệu hoàn hảo nhất để nhắm tới chính là màng nhựa (PET, PE, PP,...) với độ trong suốt cực cao. Điều đó cũng đòi hỏi thêm nhiều nghiên cứu về các lớp vật liệu phát quang hữu cơ, nhưng mong chờ sự thành công này là hoàn toàn có cơ sở với trình độ khoa học kỹ thuật của nhân loại như hiện nay.

Và đương nhiên, đỉnh điểm sẽ là khả năng áp vật liệu OLED lên bất cứ bề mặt nào mà bạn mong muốn: cửa kính, tường, túi xách,... Từ đó, những căn nhà hay vật dụng thông minh với khả năng biến đổi màu sắc, hình ảnh (ngoại, nội thất) sẽ được hiện thực hóa. Đối với ngành in, ưu điểm của màn hình OLED đồng thời hỗ trợ sự hiển thị màu trung thực và tinh xảo hơn, sẵn sàng phục vụ cho những yêu cầu chuẩn hóa khắc khe nhất. Và dĩ nhiên, bạn nghĩ sao với một mẫu bao bì với hình ảnh động trên đó?

4.2 Hướng cải thiện quy trình sản xuất OLED bằng công nghệ in phun

Để có được những đề xuất cải thiện thiết thực, nhóm nghiên cứu sẽ phân tích ưu nhược điểm của việc áp dụng phương pháp in phun như sau:

Ưu điểm:

- Thiết bị đơn giản, rẻ hơn các thiết bị trong sản xuất truyền thống
- Nguyên vật liệu sẵn có, đủ khả năng đáp ứng nhu cầu sản xuất.
- Công đoạn sản xuất ngắn hơn với thời gian sản xuất nhanh hơn.
- Sản xuất được trên nhiều loại vật liệu.
- Có khả năng cải thiện độ phân giải hình ảnh.

Nhược điểm:

- Nguyên vật liệu cho các cấu trúc OLED phức tạp chưa thể đưa hoàn toàn vào máy in phun.
- Chưa có chuẩn đánh giá riêng giành cho các sản phẩm in OLED
- Chưa có một chuẩn cấu trúc chuẩn nói chung cho từng màu riêng biệt cũng như khi kết hợp màu.
- Từ ưu nhược điểm trên, chúng tôi đề xuất cải thiện quy trình sản xuất như sau:
- Cần có sự thống nhất về quy trình và thông số sản xuất, kể cả thông số hóa chất và thông số cài đặt máy in.
- Cần có một quy chuẩn đánh giá cho sản phẩm in OLED
- Tìm ra thông số lý tưởng cho nguyên vật liệu và máy in và cải thiện nguyên vật liệu và áp dụng in phun cho tất cả các lớp.

PHẦN KẾT LUẬN

1. Kết quả đạt được:

Trong đề tài này, nhóm nghiên cứu đã tìm hiểu những vấn đề đáng lưu ý về tính chất mực in, sự liên hệ giữa bề mặt vật liệu và mực in. Hai vấn đề chính rút ra được là hai thông số tương ứng: giá trị Z và giá trị Ma . Trong đó, những dung dịch đưa vào máy in cần có giá trị $4 < Z < 14$; và có thể làm giảm hiện tượng coffee-ring bằng cách thay đổi giá trị Ma sao cho $Ma \approx 3$.

$$Z = \frac{\sqrt{d\rho\gamma}}{\eta}$$

$$Ma = \frac{\Delta\gamma r}{\eta D}$$

Trong đó d là đường kính vòi phun; ρ , γ , η lần lượt là mật độ chất lỏng, sức căng bề mặt, độ nhớt của mực; r và D lần lượt là bán kính hạt mực và hằng số phân tử. Sau đó nhóm nghiên cứu tiếp tục xây dựng một quy trình sản xuất OLED với máy in Dimatix 2800, đề xuất của nhóm là một quy trình thực nghiệm với 5 mẫu khác nhau đều với hình ảnh cố định và đơn sắc xanh dương.

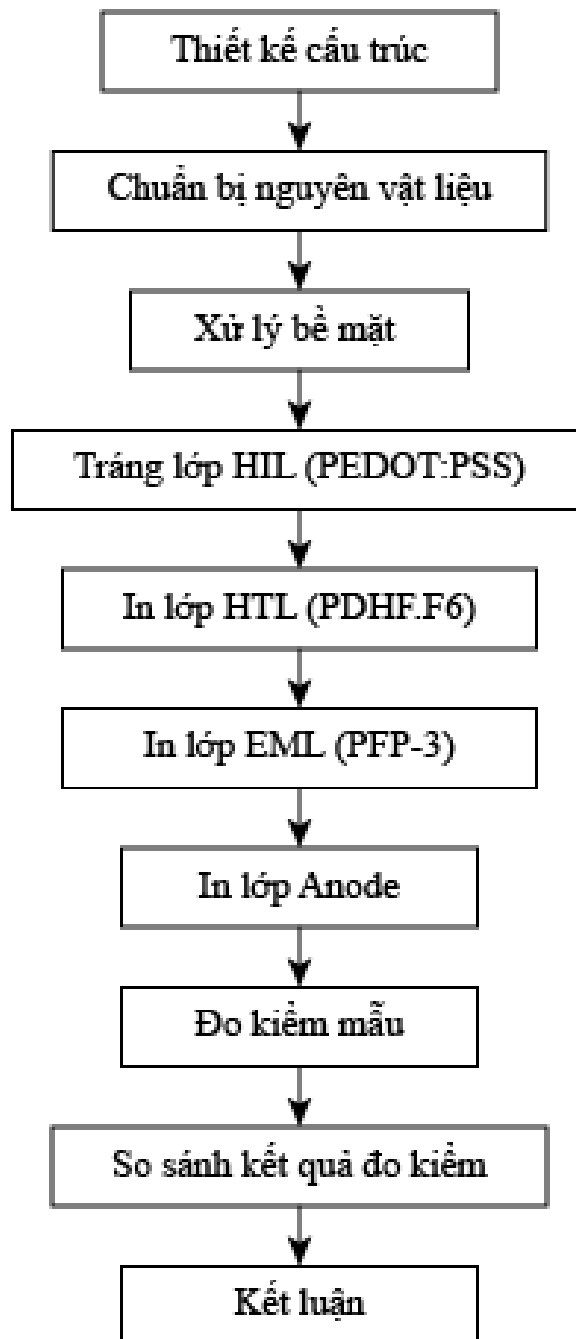
- PET + ITO/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- PET + ITO + xử lý bề mặt/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- Kính + ITO/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- Kính + ITO + xử lý bề mặt/ PEDOT:PSS/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.
- PET + ITO/ PDHF.F6/ PFP-3/ Ag.

Trong đó, các hóa chất hữu cơ nhóm sử dụng được tổng hợp trong bảng 4.1. Quy trình được nhóm đề xuất bên dưới trong hình 4.1

Bảng 1. Tổng hợp những hóa chất hữu cơ được sử dụng:

STT	Tên hóa chất	Vai trò	Thông tin chung	Phương thức ứng dụng
1	ITO	Anode	Là một chất được cấu thành từ indium, thiếc, oxy với tỉ lệ khác nhau; Có tính dẫn điện trong suốt, không màu.	Tráng phủ
2	PEDOT:PSS	HIL	Thuộc nhóm polyfluorene.	Tráng phủ bay

			<p>PEDOT:PSS là một hỗn hợp polymer của hai ionomer. Một thành phần trong hỗn hợp này được tạo thành từ natri polystyrene sulfonate là một polystyrene sulfonated. Một phần của các nhóm sulfonyl bị khử liên kết và mang điện tích âm. Các thành phần poly khác (3,4-ethylenedioxythiophene) hoặc PEDOT là một polymer liên hợp và mang điện tích dương. Các đại phân tử trên tích điện tạo thành một muối đa phân tử.</p>	hơi chân không
3	PDHF.F6	HTL	<p>Thuộc nhóm polyfluorene. Phát ra ánh sáng xanh dương, bước sóng cao nhất có thể đạt trong khoảng 410 – 420 nm. Được sử dụng nhiều trong sản xuất LED và OLED.</p>	In
4	PPF-3	EML	<p>Thuộc nhóm polyfluorene. Ánh sáng phát quang màu xanh dương.</p>	
5	Mực nano bạc	Cathode	<p>Dẫn điện và có công thoát electron theo lý thuyết là 4.78 (eV)</p>	



Hình 1. Quy trình sản xuất OLED bằng công nghệ in phun DOD

Trong đó, khâu đo kiểm mẫu và đánh giá được thực hiện thông qua 4 thông số: Bước sóng và CIE, độ chói, hiệu suất, điện áp sử dụng. Ta sử dụng kết quả đo kiểm để so sánh với mục đích rút ra những kết luận như sau:

So sánh mẫu	Kết luận rút ra
<ul style="list-style-type: none"> • (a) và (b); (c) và (d): Kiểm tra hiệu quả của quá trình xử lý bề mặt. • (a) và (c); (b) và (d): Sự khác biệt giữa lớp đế bằng kính và PET. • (a) và (e): Kiểm tra hiệu quả của lớp hữu cơ PEDOT:PSS. 	<ul style="list-style-type: none"> • Cấu trúc có hiệu suất cao nhất • Cấu trúc có hiệu suất bé nhất • Hiệu quả của quá trình xử lý bề mặt • Hiệu quả của lớp PEDOT:PSS • Sự khác biệt giữa lớp đế kính và PET • Độ bền lý hóa của mẫu

2. Kết quả chưa đạt được:

Nhóm nghiên cứu chưa có điều kiện thực nghiệm để đánh giá được quy trình đã xây dựng, do đó kéo theo việc chuẩn hóa quy trình gặp khó khăn. Lý do khách quan gồm 2 ý chính:

- Nguyên vật liệu không sẵn có tại Việt Nam: đa số nguyên vật liệu điện phát quang bắt buộc phải đặt hàng tại các quốc gia khác. Nhưng phương án đó không được chọn do thời gian hoàn thành đề tài không cho phép.
- Thiếu thiết bị: hướng thực nghiệm chủ yếu với thiết bị ở các phòng thí nghiệm trong nước. Và không phải thông số nào cũng có máy đo sẵn, nên sẽ có một vài chỗ được đo bằng thiết bị thay thế với thông số chưa phù hợp, nhưng vẫn có tính năng tương đồng.

3. Kỳ vọng

Nhóm nghiên cứu mong muốn đề tài này phát triển theo hướng chuẩn hóa quy trình sản xuất OLED bằng công nghệ in phun thông qua thực nghiệm. Nhóm đề xuất quá trình thực nghiệm nên sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ khác để: vừa tìm ra loại hóa chất phù hợp, vừa tạo thêm nhiều màu sắc. Thêm một bước nữa là áp dụng ma trận và bo mạch để hoàn thiện tính chất làm màn hình của OLED. Từ đó, lấy làm cơ sở mở rộng quy mô lên mức độ sản xuất công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt



- [1] Trần Quang Trung, "Nghiên cứu chế tạo oled khảo sát cấu trúc và các tính chất đặc trưng", luận án tiến sĩ vật lý đại học quốc gia thành phố hồ chí minh trường đại học khoa học tự nhiên, 193 trang

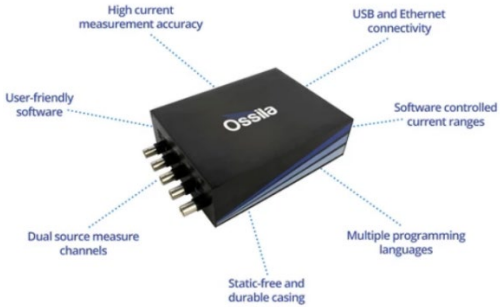
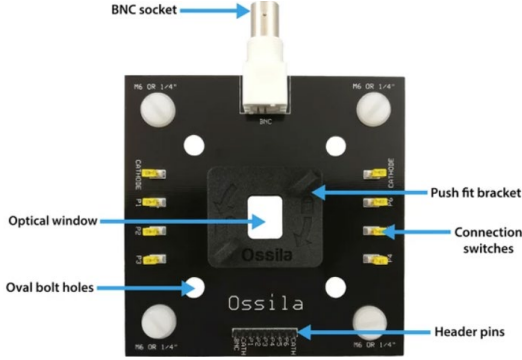

Tiếng Anh




- [2] Amruth C1, Beata Luszczynska1*, Bertrand G. R. Dupont1 and Zbigniew Sieradzki2 (2016) "Inkjet Printing Technique and Its Application in Organic Light Emitting Diodes". Lodz University of Technology, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland. Display and Imaging, Vol. 2, pp. 339–358
- [3] Bernard Geffroy, Philippe le Roy and Christophe Prat (2006) "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies", Society of Chemical Industry, Polymer International 55:572–582
- [4] Bryan Ellis, Ray Smith (2009) "Polymers a property database second edition". Crc press taylor & francis group, 1210 pages.
- [5] Eloi Ramon i Garci (2014) "Inkjet Printed Microelectronic Device and Circuits", Universitat Autònoma de Barcelona, 314 pages.
- [6] Fernando Araújo de Castro (2015) Current landscape of standardisation efforts in organic and printed electronics 2015 – a vamas review, 28 pages.
- [7] Fulvia Villani,* Paolo Vacca, Giuseppe Nenna, Olga Valentino, Gianbattista Burrasca, Tommaso Fasolino, Carla Minarini, and Dario della Sala (2009) "Inkjet Printed Polymer Layer on Flexible Substrate for OLED Applications". Enea Centro Ricerche Portici, piazzale Enrico Fermi 1, 80055 Portici (NA), Italy. J. Phys. Chem, pp 13398–13402.
- [8] Harvard laboratory safety guideline, "Piranha Solution Guideline".
- [9] H. Gorter, M.J.J. Coenen, M.W.L. Slaats, M. Ren, W. Lu, C.J. Kuijpers, W.A. Groen (2013) "Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes", Eindhoven University of Technology, Applied Physics, Eindhoven, Netherlands.

- [10] J. E. Fromm (1984) "Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets", International Business Machines Corporation, 12 pages.
- [11] Lu Zhou, Lei Yang, MengJie Yu, Yi Jiang, Cheng-Fang Liu, Wen-Yong Lai, and Wei Huang (2017) "Inkjet-Printed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes: Halogen-Free Inks, Printing Optimization, and Large-Area Patterning", Shaanxi Institute of Flexible Electronics (SIFE), Northwestern Polytechnical University (NPU), 127 West Youyi Road, Xi'an 710072, Shaanxi, China, 28 pages.
- [12] N. Thejo Kalyani, Hendrik Swart, S. J. Dhoble (2017) "Principles and applications of organic light emitting diodes (oleds)", elsevier ltd., 329 pages
- [13] Olgica Bakajin (1997)"Capillary Flow as the Cause of Ring Stains From Dried Liquid Drops", Porifera Inc.
- [14] Peng-Yu Chen, Chien-Chuan Chen, Cheng-Chih Hsieh, Ju-Mei Lin, Yu-Syuan Lin, and Yusin Lin (2015) "High Resolution Organic Light-Emitting Diode Panel Fabricated by Ink Jet Printing Process". AU Optronics Corporation, Advanced Process Research Division, HsinChu 300, Taiwan.
- [15] Pira International Ltd (2007) "Inkjet for Printed Electronics". Pira International Ltd, Cleve Road, Leatherhead, Surrey kt22 7ru, UK. 98 pages.
- [16] Ron Mertens (2011) "The oled handbook", tự nhân, 105 pages.

PHỤ LỤC 1: THÔNG SỐ CÁC THIẾT BỊ ĐO KIỂM

STT	Thiết bị	Thông số kỹ thuật
1.	<p>Máy đo nhiệt độ màu</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Vùng đo: 0.1 đến 99,990 lx - Độ chính xác: $\pm 2\%$ - Thời gian đo: 0.5s - Nhiệt độ/độ ẩm hoạt động: từ -10 – 40°C/ độ ẩm hoạt động dưới 85% ở nhiệt độ 35 °C - Loại tiêu chuẩn đo áp dụng: Tuân thủ các yêu cầu đối loại A của JIS C 1609-1: 2006 - Giá trị đo Tổng hợp màu: X, Y, Z; giá trị E_{vxy}, $E_{vu'v'}$, E_v - Sai biệt màu: ΔE_{vxy}, $\Delta E_{vu'v'}$; ΔE
2.	<p>Máy đo độ chói LS – 150 Konica (tích hợp trong thiết bị đo hiệu suất)</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Góc đo: 1° - Tiêu cự: $F = 85\text{mm}$ - Khoảng cách đo nhỏ nhất: 1012 mm - Đường kính vật thể nhỏ nhất có thể đo 14.4 mm (với khoảng cách 1.3 mm) - Thời gian đo: 0.7 – 4.3 s - Đơn vị đo: dc/m^2 hay fL - Độ chính xác: $\pm 2\%$ - Nhiệt độ/ độ ẩm hoạt động: 0 đến 40 °C / độ ẩm môi trường dưới 85% - Tiêu chuẩn: DIN 5032-7 - Hệ điều hành phù hợp: Từ Windows 7 trở lên

3.	<p>Đơn vị đo có tích hợp các cảm biến đo lường và phần mềm thống kê của Ossila ((tích hợp trong thiết bị đo hiệu suất)</p> 	<p><i>Không có thông số cụ thể</i></p>
4.	<p>Board mạch cấp nguồn Ossial (tích hợp trong thiết bị đo hiệu suất)</p> 	<p><i>Không có thông số cụ thể</i></p>
5.	<p>Phân cực kế</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Rất dễ vận hành với màn hình cảm ứng 3.5" - Điều chỉnh dễ dàng trên menu - Giá trị đo được tùy chọn hiển thị theo dạng góc quay quang học hay thang đo độ đường quốc tế. - Bù trừ nhiệt độ đáng tin cậy - Ống đo thích hợp cho bất kỳ mẫu nào - Đo lên đến mật độ quang 3.0 - Thời gian đo nhanh khoảng 1 giây - Tuân thủ dược điển (Mỹ, Anh,

		<p>Nhật, Châu Âu), GLP, ASTM, ICUMSA, NIST.</p>
<p>6.</p>	<p>Máy đo độ lún</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Nguồn điện cung cấp: AC220V±10% 2A 50Hz - Khoảng đo: (1~15)s,(15~300)s - Thể tích: Lớn (380±1) ml, Nhỏ (38±1) ml - Trạng thái: I50.66kPa -> 48kPa.II 50.66kPa -> 48kPa.III 50.66kPa -> 29.33kPa - Vùng kiểm tra: (10±0.05)cm² - Lực ép kiểm tra: (100±2)kPa - Data output: RS232 (Standard)/USB (Optional) - Nhiệt độ làm việc: Nhiệt độ (20 ± 10)°C. Độ ẩm < 85%
<p>7.</p>	<p>Đồng hồ đo độ dày điện tử</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Độ chia: 0.001 mm - Độ chính xác: ± 3μm - Lực đo: 3.5 N

PHỤ LỤC 2: CÁC CHUẨN ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG OLED

OLED ANSI/UL 8752

Những yêu cầu này áp dụng cho các tấm diode phát quang hữu cơ dành cho các chức năng, chiếu sáng môi trường xung quanh hoặc chiếu sáng thẩm mỹ và để lắp đặt di động hoặc cố định theo quy định của các tiêu chuẩn và để kết nối với các nguồn năng lượng cô lập (không kết nối) như máy phát điện, pin, pin nhiên liệu, pin mặt trời và các loại tương tự.

Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) IEC 623-1-1:2009 - Phần 1: Thông số kỹ thuật chung

Thông số chung cho các màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED). Nó xác định các quy trình chung để đánh giá chất lượng sẽ được sử dụng trong hệ thống IECQ và thiết lập các quy tắc chung cho các phương pháp đo điện quang, kiểm tra môi trường, cơ học và độ bền.

Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-1-2:2014-Phần 1-2: Thuật ngữ và ký hiệu

IEC 62341-1-2:2014 đưa ra các thuật ngữ được sử dụng nhiều, định nghĩa và ký hiệu của chúng cho màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED), với mục tiêu sử dụng cùng một thuật ngữ khi các ấn phẩm được phát hành tại các quốc gia khác nhau.

Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-5:2009-Phần 5: Phương thức kiểm tra môi trường

Xác định các phương pháp thử nghiệm để đánh giá độ bền của các module hiển thị diode phát quang hữu cơ (module hiển thị OLED) để sử dụng và lưu trữ trong môi trường sử dụng giả định

Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-5-2:2013-Phần 5-2: Phương pháp thử độ bền cơ học

Xác định các phương pháp thử nghiệm để đánh giá chất lượng độ bền cơ học của tấm nền và module màn hình phát quang hữu cơ (OLED) hoặc cách đóng gói chúng để vận chuyển. Nó được tính đến bất cứ khi nào có thể, các phương pháp thử nghiệm môi trường được nêu trong các phần của IEC 60068. Mục tiêu của tiêu chuẩn này là thiết lập các phương pháp thử nghiệm được ưa chuộng để đánh giá độ bền cơ học của các thiết bị màn hình OLED.

**Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-5-3:2013-
Phần 5-3: Phương pháp đo độ bám dính và tuổi thọ**

Chỉ định các điều kiện đo tiêu chuẩn và phương pháp đo để xác định độ bám dính và tuổi thọ của tấm nền và module hiện thị diode phát quang hữu cơ (OLED). Chủ yếu được áp dụng cho các modules.

**Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-6-1:2009-
Phần 6-1: Phương pháp đo các thông số điện quang**

Chỉ định các điều kiện đo tiêu chuẩn và phương pháp đo để xác định các thông số các module hiện thị diode phát quang hữu cơ (OLED), và khi được chỉ định, trong các phần sau: a) độ sáng và độ đồng đều; b) tỷ lệ tương phản trong phòng tối; c) màu sắc, độ đồng đều màu, gam màu và nhiệt độ tương quan; d) tiêu thụ điện năng.

**Màn hình Diode phát quang hữu cơ (OLED) theo tiêu chuẩn IEC 62341-6-2-Phần
6-2: Phương pháp đo chất lượng hình ảnh và hiệu suất môi trường xung quanh**

Chỉ định các điều kiện đo tiêu chuẩn và phương pháp đo để xác định chất lượng hình ảnh và hiệu suất môi trường xung quanh của các module và bảng hiện thị oled. Tài liệu này chủ yếu áp dụng cho các module hiển thị màu.

**Màn hình Diode phát quang hữu cơ (oled) theo tiêu chuẩn IEC 62341-6-3:2012
Phần 6-3: Phương pháp đo chất lượng hình ảnh**

Chỉ định các điều kiện đo tiêu chuẩn và phương pháp đo để xác định chất lượng hình ảnh của oled và module. Cụ thể, tiêu chuẩn này tập trung vào 5 khía cạnh của chất lượng hình ảnh: phạm vi góc nhìn, cross-talk, nhấp nháy, độ phân giải hình ảnh động và độ phân giải hình ảnh tĩnh.

OLED theo tiêu chuẩn IEC 62868 ed1.0 để phát quang chung - Yêu cầu an toàn

IEC 62868:2014 chỉ định các yêu cầu an toàn của oled để sử dụng trên được cung cấp tới 120V hoặc cung cấp tới 50V ở 50Hz hoặc 60Hz cho các mục đích chiếu sáng chung trong nhà và tương tự.

Đối với ánh sáng oled, các tiêu chuẩn ánh sáng chung đang được sử dụng như:

Đèn chiếu sáng theo tiêu chuẩn IEC 60598-1

