喷墨打印在大尺寸OLED显示中的应用

唐兆兵^{1†}, 丁硕^{1,2†}, 康凯¹, 章婷¹, 向超宇^{1*}, 钱磊^{1*}

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;

2. 宁波诺丁汉大学理工学院机械、材料与制造工程系, 宁波 315100

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: xiangchaoyu@nimte.ac.cn; qianlei@nimte.ac.cn

2020-10-20 收稿, 2020-12-24 修回, 2020-12-28 接受, 2020-12-29 网络版发表

中国科学院率先行动“百人计划”(A类)和宁波市“3315系列计划”(2020A-01-B)资助

摘要 显示作为信息交互的窗口,在当前信息科技发展中的地位愈加重要.随着信息化尤其是大数据等的发展,人们对大尺寸显示的需求大增.主动发光OLED(organic light-emitting diode)显示技术是下一代终端显示的有力竞争者,但在大尺寸显示领域并未展现明显的优势,已商业化的仅有白光OLED技术,但是白光OLED屏的价格居高不下.QD-OLED是即将推出的另一种大尺寸OLED显示技术,但量产时间一再推迟.这些都限制了OLED在大尺寸显示领域的商业应用.喷墨打印技术具有诸多优点,是目前最适合大尺寸OLED的制备技术,也是显示行业的重点研发方向,但喷墨打印OLED在器件性能上的不足限制了其商业化应用.因此,实现高效稳定的印刷OLED具有重要意义.本文将从大尺寸OLED显示技术现状开始,简介喷墨打印OLED相关材料与器件的进展,及其在大尺寸显示领域的应用,并提出今后可能的发展方向.

关键词 OLED, 印刷显示, 喷墨打印, 大尺寸显示, 有机墨水, 新型显示

随着现代信息革命的发展,信息化处理、数据分析等对我们今天生活的方方面面都产生了巨大影响,而大尺寸显示技术在大量的数据分析和处理中发挥着重要作用.传统的液晶平板显示技术(liquid crystal display, LCD)在大尺寸显示上不再具有成本优势,显示性能也难以满足新的要求^[1].因此,发展新的显示技术成为必然选择.

有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)因具有能耗低、色彩丰富、可柔性、对比度高、视场角大等优点而被广泛关注并研究,已在显示领域的智能手机、平板电脑、电视等以及照明领域的平面光源、车尾灯等方面得到了应用,尤其是其可折叠的特点,使其在新一代智能显示领域应用潜力巨大^[1~3].近些年, OLED在大尺寸显示的应用仅有白光

OLED(white OLED, WOLED)技术,并在大尺寸电视上实现了量产.但WOLED采用了热蒸镀的方法制备,其材料利用率低下,且良率较低、制造成本高,导致其价格居高不下,不能大范围推广,且仅有约30%的光能透过彩色滤光片而被有效利用,大大降低了发光效率^[4].相较而言,RGB三基色并置显示是较优的显示策略^[5],但受限于热蒸镀制备工艺,难以实现大面积均匀制备,因此,新的适合大面积加工工艺的研究显得尤为迫切.

喷墨打印(inkjet printing, IJP)是一种高精密、无需掩模版的图案化直写技术,具有工艺简单、成本低下、适合大面积制备等优势,已被广泛应用于电子行业^[6].基于喷墨打印的OLED也被广泛研究^[7~9],效率和寿命均取得了巨大进展.虽然喷墨打印的蓝光器件与

引用格式: 唐兆兵, 丁硕, 康凯, 等. 喷墨打印在大尺寸OLED显示中的应用. 科学通报, 2021, 66: 2117~2128

Tang Z B, Ding S, Kang K, et al. Application of inkjet printing in the large area display of organic light-emitting diode (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2117~2128, doi: [10.1360/TB-2020-1350](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1350)

实际应用差距较大,但是红绿器件在1000 nits下的 T_{95} 寿命均已超过10000 h,显示出其商业化应用的巨大前景.近期,京东方^[10]报道了基于喷墨打印的55英寸8 K的AMOLED电视,峰值亮度400 nits.广东聚华通过改进的像素设计,采用喷墨打印OLED技术实现了403 ppi的高分辨率显示屏^[11],在柔性显示上的应用也已经被报道^[12].2016年,日本JOLED公司正式运行G4.5的印刷OLED试验线体,目前已投建G5.5的印刷OLED量产线体,月产能可达2万片.国内TCL也拟在广州投建G8.5印刷OLED产线,预计2023年量产.但是,喷墨打印的OLED技术还没有完全实现商业化应用,主要受限于器件稳定性低下,这受到多方面因素的影响,而墨水材料、工艺制程是其中的关键.本文主要总结了当前主流的大尺寸OLED显示技术,介绍了目前有机墨水材料和OLED喷墨打印工艺两方面的进展及现状,以及喷墨打印OLED在大尺寸显示领域的应用前景和面临的技术挑战.

1 主流大尺寸OLED显示

现代信息技术中,大尺寸的轻薄显示技术一直是人们追求的方向.当下主流的LCD显示屏,仍然占据了大尺寸显示市场半壁江山,主要得益于成本上的巨大优势.据统计,2019年度大尺寸显示面板出货量达到了7.76亿片,2020年出货量与2019年基本持平,产品主要以LCD为主,但LCD在对比度、能耗、响应速度、视角角及柔性等方面均难以满足越来越高的显示质量要求.因此,大尺寸OLED面板越来越受到市场青睐.2019年,LG Display在中国市场的OLED电视销量在300万台左右,2020年的出货量在450万台左右,预期2021年将达到700万.据Omdia研究公司预测,由于上游OLED面板产能的进一步释放以及下游的小米、华为等入局,大尺寸OLED面板市场将进一步扩大.大尺寸OLED显示技术得到了快速发展,目前主流技术是LG的WOLED技术,三星正在推出QD-OLED技术进行竞争,预计2021年量产.下面对两种技术做简单介绍.

1.1 WOLED技术

WOLED技术通过蒸镀WOLED作为光源,再利用RGB的彩色滤光片(color filter, CF)进行彩色化显示,如图1(a)所示.该方法大大简化了大面积有机材料蒸镀工艺对掩模版对位精度、阴影等的要求,掩模版的变形问题也大大降低,提升了OLED大面板的产品良率.

而彩色滤光片可将白光转换为红绿蓝三色光,在液晶中是极为成熟的技术,但这大大降低了OLED的电致发光效率,因为CF仅能透过约30%的光^[4],WOLED的结构一般包括单发光层、多发光层和叠层结构.为了提升OLED电致发光效率,四像素结构(RGBW)被提出并应用,该方法同时也改善了OLED显示寿命^[13],但是“烧屏”现象仍有发生.近期,环宇显示(universal display corporation, UDC)通过金属电极的表面等离子体效应增加光取出效率,提高OLED器件寿命,解决了“烧屏”^[14].目前,OLED白光面板由于成本等原因,市场占有率依然远远低于液晶显示,有待进一步发展.

1.2 QD-OLED技术

当前的大尺寸OLED市场几乎完全被WOLED牢牢占据,为提升显示的发光效率,降低生产成本,三星显示推出了以蒸镀的蓝光OLED作为背光,加上量子点色彩转换(quantum dot color conversion, QDCC)形成三基色发光,实现全彩显示的方案,即QD-OLED,如图1(b)所示,预计在2021年量产.量子点材料因具有窄发光光谱、高发光效率、易调谐的光谱、适合溶液加工等特点,被广泛应用于显示领域,尤其是在去重金属的研究上,近年也取得了巨大进展^[15~17],QD-OLED对显示色域和显色指数有明显改善.但无重金属的红绿In系量子点的量产仍然是一道瓶颈,且QD-OLED对蓝光OLED的要求较高,一般采用叠层器件结构,这对基板的驱动薄膜晶体管(thin-film transistor, TFT)提出了更高的要求,目前主要采用氧化物TFT技术,量产难度较大.其中,QDCC一般采用喷墨打印方式制备,还难以实现较高的分辨率^[18,19].

综上,三基色的OLED依然是大尺寸OLED面板最终的目标,当前的热蒸镀工艺显然难以达成,而喷墨打印在大尺寸面板制造中具有得天独厚的优势,同时与热蒸镀工艺亦可兼容.因此,发展喷墨打印的三基色OLED技术及其在大尺寸显示领域的应用具有重要的实际意义,其面临的难点有两方面:(1)有机墨水,尤其是发光有机墨水的研制;(2)喷墨打印工艺技术的发展,包括设备和制程.

2 有机墨水材料

在喷墨打印制造大尺寸显示屏中,有机墨水材料处于十分关键的地位.有机墨水材料的各项物理化学性质,直接关系到最终制备的OLED器件的性能和质

图1 (网络版彩色)当前主流的大尺寸OLED技术。(a) WOLED; (b) QD-OLED

Figure 1 (Color online) Currently common large area display of OLED. (a) WOLED; (b) QD-OLED

量。打印过程中,有机墨水从喷墨打印机的喷嘴流出,形成稳定的液滴,随后与打印基板相互作用并最终形成薄膜和器件。通常,有机墨水材料的流体力学特性,尤其是墨水与喷墨打印的喷嘴之间的相互作用可以通过奥内佐格数 Oh (Ohnesorge number)^[20],或者它的倒数 Z 来表征。

奥内佐格数 Oh 的定义为雷诺数 Re (Reynolds number)和韦伯数 We (Weber number)平方根的比值,其中雷诺数 Re 表征惯性和黏性作用力之间的关系,而韦伯数 We 则代表惯性和毛细作用力之间的平衡,如式(1)~(3)所示^[21,22]。

$$Re = \frac{v\alpha\rho}{\eta}, \quad (1)$$

$$We = \frac{v^2\alpha\rho}{\gamma}, \quad (2)$$

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\frac{v\alpha\rho}{\eta}}{\sqrt{\frac{v^2\alpha\rho}{\gamma}}} = \frac{\sqrt{\alpha\rho\gamma}}{\eta}, \quad (3)$$

其中, v , ρ , γ , η 分别代表有机墨水材料的平均流速、密度、表面张力和黏度; α 是系统的特征尺寸,代表喷墨打印机中喷嘴的半径。作为雷诺数和韦伯数平方根的比值, Z 与有机墨水材料的平均流速 v 无关,只取决于墨水材料本身的性质和系统的特征尺寸。

关于喷墨打印过程中 Oh 或 Z 数值影响的研究已经取得了充分的进展。早在1984年,Fromm^[23]就基于不可压缩流体的力学模型对喷墨打印过程进行了模拟计算,结果表明,只有在 $Z>2$ 的情况下,按需喷墨(drop-on-demand, DOD)系统中才能形成稳定的液滴。随后,Reis和Derby^[24]通过计算流体力学模型与相应实验,研究了喷墨打印时液滴自由表面的形成过程,并确定可打印墨水的 Z 值应该在1~10。Jang等人^[22]则通过观察具有不同

Z 值的墨水从喷嘴流出后形成液滴的过程,指出适合喷墨打印的墨水应具有4~14的 Z 值。同时,他们指出,当墨水的 Z 值过低时,液体中压力的耗散会比较严重,从而形成过长时间的拖尾现象^[25];而当墨水的 Z 值过高时,则会形成卫星点,如图2所示。这两种情况都会严重影响喷墨打印制备的薄膜的性能和稳定性。以常用有机空穴传输层材料PEDOT:PSS的墨水为例,当 Z 值分别为4.63和5.37时,球形的稳定液滴分别在墨水离开喷嘴后45和65 μ s后形成,满足稳定喷墨打印工艺的要求^[26]。

高质量的喷墨打印过程中,有机墨水材料不仅需要能够通过喷嘴形成适合打印的、稳定的液滴,还需要能够与打印基板相互作用并形成高质量的薄膜。在喷墨打印OLED过程中,通常需要保证各层薄膜形貌和结构的均一性,即使只是OLED薄膜厚度的区别,也会导致器件亮度和外量子效率的损失^[27]。因此,理解并控制有机墨水材料与基板之间的相互作用十分关键。

在有机墨水接触基片之后,液滴会发生变形并向基板边缘流动。在有机墨水逐渐自然干燥并形成最终固态薄膜的过程中,形成的薄膜可能会产生中间薄、边缘厚的“咖啡环”效应^[28]。在喷墨打印OLED过程中,“咖啡环”效应会导致形成的薄膜厚度和表面粗糙度不均匀,从而导致打印的精度降低,造成材料的浪费,并且也会严重降低器件的效率和寿命,甚至导致器件失效^[29]。“咖啡环”效应的产生与有机墨水在基板上的润湿性和墨水的蒸发速率等因素有关。当有机墨水在基板上扩展时,在表面张力梯度的作用下,会同时发生沿着基板表面由中心向边缘的Marangoni流和沿着液滴表面由边缘向中心的毛细流,如果液滴的边缘扩展受阻,随着墨水中的溶剂不断蒸发,材料在墨水边缘堆积,最终形成“咖啡环”效应^[30]。目前,试图消除“咖啡环”效应的研究已有很多。Vancauwenberghe等人^[31]通

图2 具有不同Z值的墨水形成液滴过程的照片^[25]. (a) $Z=2.17$; (b) $Z=3.57$; (c) $Z=4.08$; (d) $Z=6.57$; (e) $Z=7.32$; (f) $Z=13.68$; (g) $Z=17.32$
Figure 2 The photographs of droplet formation with different Z values^[25]. (a) $Z=2.17$; (b) $Z=3.57$; (c) $Z=4.08$; (d) $Z=6.57$; (e) $Z=7.32$; (f) $Z=13.68$; (g) $Z=17.32$

过在墨水液滴上施加高频交流电压诱导液滴的边缘产生震荡,从而保证液滴边缘能够在基板上充分扩展. Shen等人^[32]则发现,当液滴的直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时,液滴在基板上很快干燥,抑制了液相下墨水内部粒子的迁移,避免了“咖啡印”效应的产生. 此外,从“咖啡环”效应产生的原因出发,提高液滴中心蒸发速率可以有效抑制由中心向边缘的Marangoni流的产生,进而降低“咖啡环”效应^[33]. Poulard和Damman^[34]指出,调控Marangoni流的方向也有利于制备更为均一的薄膜. 目前,对Marangoni流的控制可以通过诸多手段进行,例如,改变溶剂的种类和使用具有不同表面张力的混合溶剂^[34,35]、加入表面活性剂以改变墨水材料的表面能^[36]、控制打印基板温度^[29]等. 然而,值得注意的是,常规表面活性剂的加入易产生激子淬灭中心,因此应

在打印过程中去除.

有机发光材料是OLED显示技术的核心材料. 根据有机发光材料发光原理的不同,常见的有机发光材料可以分为以下三类:荧光(fluorescence)材料、磷光(phosphorescence)材料和热激活延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料,分别对应于荧光、磷光和热激活延迟荧光的物理过程,如图3所示^[37].

有机荧光材料的研发应用已经具有相当长的历史. 从20世纪60年代观测到蒽单晶在高电压下的蓝光发射开始^[38],众多荧光材料已被用来实现有机电致发光. 其中,三(8-羟基喹啉)铝(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, Alq3)及其类似物作为最成功的有机荧光材料,广泛应用于绿光OLED器件中^[39]. 然而,受限于常规有机荧光分子中单线态仅占激发态的 $1/4$,占激发态 $3/4$ 的三

线态无法直接跃迁回基态发出光子, 有机荧光OLED的内量子效率上限难以超过25%, 严重制约了其进一步的发展与应用。

为进一步提高OLED的效率, 应充分利用OLED中产生的三线态激子。通过向OLED中掺杂铱、铂、金等贵金属的配合物, 利用其自旋电子耦合效应使磷光OLED的理论极限内量子效率达到100%^[40,41]。目前, 以三(2-苯基吡啶)合铱(III)(tris(2-phenylpyridine)iridium (III)), Ir(ppy)₃为代表的铱配合物制备的磷光OLED, 其外量子效率早已超过30%^[42], 而通过喷墨打印技术制备的磷光OLED, 其性能也已经取得了一定的进展^[43,44]。

然而, 磷光OLED器件由于其核心材料包含高生产成本的贵金属, 其商业化进程始终受到限制。同时, 高效率、长寿命的蓝光磷光OLED材料还有待进一步的研

发。为解决当前三色OLED显示屏中蓝光OLED的效率和寿命问题, 降低OLED生产成本, 杂化局域电荷转移态(hybridized local charge-transfer state, HLCT)材料^[45]、三线态-三线态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)材料^[46]等诸多研究都已取得了一定的成果。在众多的尝试之中, 热激活延迟荧光材料的研发也展现出其潜在的光明前景。热激活延迟荧光材料通过材料分子设计, 降低了单线态S₁和三线态T₁之间的能量差, 使得常温下由热能引发的三线态激子向单线态激子的转变成为可能。由于这一过程的时间在几微秒到几百微秒之间, 因此被称为热激活延迟荧光^[39]。目前, 可用于喷墨打印技术制备OLED的部分热激活延迟荧光材料的结构如图4所示。

目前, 除有机发光材料外, 功能材料包括电极材料、空穴传输层、电子传输层和其他各类功能层等,

图3 (网络版彩色) 荧光、磷光和热激活延迟荧光的物理过程^[37]

Figure 3 (Color online) The diagram of physics of fluorescence, phosphorescence and TADF^[37]

图4 (网络版彩色) 不同发射波长的可用于溶液法制备OLED的TADF材料^[47]

Figure 4 (Color online) Solution-processable TADF materials with different luminance spectra^[47]

也取得了较大进展. 银纳米线因其良好的导电性、分散性、可打印性和机械稳定性, 成为喷薄打印技术中良好的电极材料备选^[47,48]. 常规的空穴传输层PEDOT:PSS和纳米颗粒墨水也都能应用在喷墨打印技术中.

3 喷墨打印OLED

3.1 喷墨打印OLED器件

喷墨打印OLED器件与热蒸镀器件一样, 由阳极和阴极电极之间的各有机功能层堆叠构成, 按照出光方向的不同, 分为底发射和顶发射. 由于具有更优的开口率, 顶发射结构在实际应用中更多采用^[49]. 根据器件结构中阳极和阴极以及各功能层的制备顺序, 又可以分为正置结构和倒置结构^[50]. 各器件结构如图5所示. 在喷墨打印OLED器件中, 为了避免墨水对上一层产生破坏, 会选用正交溶剂来配置墨水. 由于空穴材料一般是聚合物, 易于溶液加工, 喷墨打印OLED器件常采用正置结构, 且发光层上的电子传输和电子注入层均采用热蒸镀的方式完成制备. 聚合物交联(cross-link)的方法常用在空穴传输层中, 以提高器件效率^[51,52]. 但是, 打印OLED器件的性能仍然与旋涂器件的性能差距明显, 这主要是受薄膜的平整度及均一性影响较大, 要求墨水有合适的黏度(10 mPa·s), 墨水在基板上的良好铺展性以及干燥成膜的工艺过程都影响着成膜质量, 较差的薄膜质量对器件性能的衰减甚至达到85%以上^[53]. 因此, 形成均匀平整的薄膜是喷墨打印OLED器件制备中的首要任务. 除墨水和基板本身的性质外, 真空干燥工艺便成为打印成膜的重要工艺步骤, 包括温度、抽真空速度和时间等, 若在像素内薄膜平整度达到85%

以上, 即可认为形成了平整薄膜^[53].

3.2 喷墨打印工艺

喷墨打印技术是一种将目标材料溶解在有机溶剂中后, 通过喷墨直写的方式在基板上形成各种图案的方法, 在OLED中用于形成不同发光颜色的像素级OLED器件, 以实现彩色显示, 是一种目前主流的非接触式溶液沉积技术. 其不需要掩模版, 可重复加工, 且有利于制备大面积的图案, 在印刷电路板及纺织行业已得到了应用. 在显示领域, 喷墨打印技术也得到了广泛使用, 包括薄膜晶体管^[54]、电极^[55]、色彩转换层^[56]等, 其中发光器件的制备应用研究最引人关注, 这可以极大地降低生产成本. 按照打印过程中出墨方式的不同, 喷墨打印可分为连续喷墨(continuous inkjet)和按需喷墨两种. 连续喷墨是将液滴按照固定的频率进行稳定喷射, 再采用移动容器是否盛住墨滴来决定墨滴的落点, 该方法适合于纺织等行业的图案化印刷需求. 按需喷墨方式具有更高的材料利用率且图案化过程更加灵活, 适合于光电行业^[57]. 按需喷墨又包含热发泡式和压电陶瓷式两种, 其中压电喷墨式是通过电压对压电传感器直接产生作用, 可以通过改变驱动电压来调节墨滴的体积和墨滴速度, 也是目前OLED行业普遍采用的打印方式^[58]. 其原理如图6(b)所示, 电压脉冲信号作用于压敏原件, 使其产生形变后, 改变了腔室内的压力, 使墨滴喷出. 当外加电压消失后, 压敏原件恢复, 停止出墨.

在整个喷墨打印过程中, 喷墨打印设备是其核心技术之一. 目前, 喷墨打印设备技术都掌握在发达国家企业手中, 比如Kateeva、Panasonic、Tokyo Eletron等.

图5 (网络版彩色)典型的OLED器件结构. (a) 顶发射和底发射器件结构; (b) 正置结构和倒置结构OLED

Figure 5 (Color online) The schematic diagram of OLED. (a) Top-emission and bottom-emission structures; (b) traditional structure and inverted structure

图6 (网络版彩色)喷墨打印简介。(a)分类;(b)压电式按需喷墨打印原理图^[6]

Figure 6 (Color online) The introduction of inkjet printing technique. (a) Classification; (b) the schematic diagram of drop on demand inkjet printing^[6]

国内的一些设备厂商虽然已经取得一些进步,但是核心零部件依然难以自给自足,例如喷头和精密电机等,仍有待继续发展。

3.3 喷墨打印OLED显示

主动发光的OLED已经成为当前的主流显示技术之一,受限干蒸镀工艺,虽然在小尺寸的智能手机等领域应用较多,但在大尺寸显示方面依然价格高昂,导致市场占有率难以大幅上升,喷墨打印OLED技术便成为未来走向大尺寸显示应用的关键技术。国内的京东方、华星光电以及国外的三星、LG、JOLED都对此进行了大力的研发投入,以期取得领先优势。目前,喷墨打印OLED技术已经取得了部分进展。JOLED表示实现了喷墨打印OLED屏的量产,将用于医疗显示行业。自1998年Hebner等人^[59]第一次利用喷墨打印制备聚合物的OLED显示屏以来,喷墨打印OLED技术得到了快速进步。2020年,京东方用喷墨打印技术制备了55英寸的8K OLED电视^[60]。台湾友达也展出了17.3英寸的高分辨率(255 ppi)喷墨打印OLED电视,亮度达到 350 cd/m^2 ,色域 $>100\%$ NTSC^[61]。根据打印材料的不同,喷墨打印OLED分为聚合物(polymer-OLED)和小分子(SM-OLED)两种。由于发光原理不同,又分为荧光、磷光和TADF三种。目前,打印墨水以荧光和磷光为主,部分企业已在开发TADF墨水材料,但距离应用较远,故目前的有机墨水以荧光和磷光材料应用为主。

由于聚合物的分子量较高,PLED(polymer light emitting diode)一直采用溶液法进行制备。1999年, SID

(Society for Information Display)上展出的第一台喷墨打印显示屏即采用了PLED方式^[62],且聚合物作为功能层材料更是被广泛应用。2004年,SeikoEpson公司使用拼接技术成功制备了对角线为102 cm、厚度为2.1 mm且寿命达2000 h以上的喷墨打印全彩PLED显示屏。2010年, Singh等人^[63]制备了基于喷墨打印的OLED显示屏,发光材料使用了含铱原子的大分子磷光材料,最大发光亮度达 6000 cd/m^2 ,量子效率为1.4%,有着相对低的启亮电压(在6.8 V下为 5 cd/m^2)。有机聚合物依然是印刷行业使用较多的材料。Dupont和Sumitomo是两家主要开发喷墨打印OLED用聚合物墨水的厂家,且均达到了效率 $>70 \text{ cd/A}$,寿命 $T_{95}@1000 \text{ cd/m}^2 > 9000 \text{ h}$ 。由于蒸镀小分子的OLED显示屏表现出良好的性能,因此喷墨打印小分子OLED器件引起了人们的关注。德国的Merk在喷墨打印小分子墨水研究上取得了巨大进步。表1总结了近年喷墨打印OLED的性能指标^[64-67]。也有部分研究人员通过设计双像素界定层^[68]及改善功能层^[12,69]等来改善成膜从而提升器件性能,喷墨打印OLED取得了欣喜的进步和较大的关注。

随着喷墨打印设备及有机墨水材料的持续进步,喷墨打印OLED在2017年左右达到了蒸镀OLED在2010年左右的水平(图7(a)),在分辨率和效率上大约达到蒸镀OLED在2012年的性能,差距比较明显。在大尺寸显示领域,与WOLED及LCD相比较,喷墨打印OLED可以完全覆盖高分辨率的产品(图7(b)),因此具备了产业化应用的基础,应用前景巨大,也是当前显示行业的重点研究方向。

表 1 基于喷墨打印的小分子和聚合物OLED器件性能(代表公司: Merk和Sumitomo)**Table 1** The electroluminescence characteristics of polymer and small molecular OLEDs based on inkjet printing (from company: Merk and Sumitomo)

器件	CIE-1931(x, y)	1000 cd/m ²	
		Efficiency(cd/A)	T ₉₅ (h)
SM-OLED	Red (0.70, 0.30)	22.1	8300
	Green (0.28, 0.70)	108.7	6000
	Blue (0.14, 0.06)	3.5	200
polymer-OLED	Red (0.66, 0.34)	23	7000
	Green (0.32, 0.63)	76	25000
	Blue (0.14, 0.09)	5.7	1000

4 总结与展望

喷墨打印OLED技术是新一代显示屏制造技术, 在大尺寸显示应用上具有低成本、轻薄、可折叠等诸多优势. 国际、国内多家显示制造企业已拟规划和建设喷墨打印OLED生产线, 日本的JOLED甚至宣称已量产出货中尺寸的喷墨打印OLED显示屏, 国内TCL也在积极规划喷墨打印OLED的量产线体. 但是, 喷墨打印OLED依然面临着诸多挑战.

(1) 器件性能有待提升. 红绿喷墨打印OLED的效率和寿命都取得了巨大进步, 稳定性也基本达到了商业化应用要求, 但蓝光的性能依然远远落后于红绿器件, 这需从材料和器件以及工艺上共同改进. 同时, 红绿蓝三色衰退速度的差异亦会增加应用的难度.

(2) 提升打印的解析度. 这需要打印设备硬件提升和像素设计调整共同实现. 设备的瓶颈主要在喷头和与之匹配的控制及供墨系统, 必须降低墨滴体积以实现高解析度, 但这对墨水和打印精度的要求较高. 优化像素设计也是提升解析度的方法, 例如通过改变像素排列方式, 增加实际打印的像素面积, 在提高解析度的同时降低打印的难度, 再通过相应的电路驱动控制实现全彩显示.

(3) Mura消除. 打印中墨滴体积变化、铺展成膜、落点偏移等都可能导致像素中膜层的厚度、平整性 etc 发生改变, 从而在发光显示时出现Mura. 稳定的墨滴喷射及打印过程控制是必须的, 而Mura检测是目前常用的方法, 结合开发的动态算法, 根据不同喷头墨滴差异进行分别补偿, 并动态监控, 实现Mura消除. 同时, “咖啡环”效应的抑制对薄膜的均匀分布有着重要作用.

对于国内喷墨打印OLED行业, 虽然在终端屏体工艺上已取得较大进步, 但是核心材料、打印设备及封装材料设备等均严重依赖国外, 自主研发的设备还停留在低端应用, 有机墨水材料更是落后巨大. 新兴的TADF在效率和亮度上有了巨大提升, 但主要用于热蒸镀, 在喷墨打印工艺中应用还有待发展. 而量子点材料、钙钛矿材料在溶液加工上具有天然优势, 且可以与喷墨打印OLED工艺兼容, 尤其是量子点发光二极管也取得了令人鼓舞的进步, 将会在大尺寸显示技术领域形成良性竞争.

综上所述, 喷墨打印OLED技术已经取得令人瞩目的进展, 在大尺寸显示领域展现出明显优势, 且墨水材

图 7 (网络版彩色) 蒸镀OLED和喷墨打印OLED显示部分性能对比^[66]. (a) 蒸镀OLED在分辨率和效率上的发展以及近年喷墨打印OLED的水平; (b) 喷墨打印OLED与WOLED及LCD的对比

Figure 7 (Color online) The contrast of OLED performance between thermal deposition and inkjet printing^[66]. (a) The progress of power efficiency and resolution of thermal deposited OLED, comparing with the recent development of inkjet printed OLED; (b) the comparison between inkjet printed OLED and WOLED, LCD

料、工艺和设备的改进都显示出其巨大的应用前景。JOLED、三星、台湾友达光电、京东方和TCL等一批国内外企业在喷墨打印OLED/H-QLED显示屏领域取

得了多项进展,也在规划建设产业化线体,或许在未来的3~5年,喷墨打印的大尺寸显示屏产品就会上市,出现在你的生活中。

参考文献

- Chen H W, Lee J H, Lin B Y, et al. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: Present status and future perspectives. *Light Sci Appl*, 2018, 7: 17168
- Song J, Lee H, Jeong E G, et al. Organic light-emitting diodes: Pushing toward the limits and beyond. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907539
- Huang Y, Hsiang E L, Deng M Y, et al. Mini-LED, micro-LED and OLED displays: Present status and future perspectives. *Light Sci Appl*, 2020, 9: 105
- Xiong Y, Deng F. Theoretical and experimental analysis of RGBW display based on OLEDs/PLEDs. *Optik*, 2014, 125: 4810–4813
- Liu N L, Peng J B. The development of OLED color patterning technology (in Chinese). *Mater Res Appl*, 2010, (4): 313–316 [刘南柳, 彭俊彪. 有机电致发光显示彩色化技术及其发展. *材料研究与应用*, 2010, (4): 313–316]
- Chu Y, Qian C, Chahal P, et al. Printed diodes: Materials processing, fabrication, and applications. *Adv Sci*, 2019, 6: 1801653
- Böhm E, Levermore P, Tseng H R, et al. Ink-jet-printed OLED displays. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2017, 48: 842–844
- Gorter H, Coenen M J J, Slaats M W L, et al. Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes. *Thin Solid Films*, 2013, 532: 11–15
- Kang Y J, Bail R, Lee C W, et al. Inkjet printing of mixed-host emitting layer for electrophosphorescent organic light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 21784–21794
- Wu Z, Yan L, Li Y, et al. Development of 55-in. 8K AMOLED TV based on coplanar oxide thin-film transistors and inkjet printing process. *J Soc Inf Disp*, 2020, 28: 418–427
- Huo S T, Shao L Q, Dong T, et al. Real RGB printing AMOLED with high pixel per inch value. *J Soc Inf Disp*, 2020, 28: 36–43
- Feng C, Zheng X, Xu R, et al. Highly efficient inkjet printed flexible organic light-emitting diodes with hybrid hole injection layer. *Org Electron*, 2020, 85: 105822
- Deng F, Xiong Y. Analysis of novel OLED based four-primary displays. *Appl Mech Mater*, 2014, 541-542: 482–486
- Fusella M A, Saramak R, Bushati R, et al. Plasmonic enhancement of stability and brightness in organic light-emitting devices. *Nature*, 2020, 585: 379–382
- Huang Y M, Singh K J, Liu A C, et al. Advances in quantum-dot-based displays. *Nanomaterials*, 2020, 10: 1327
- Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nat Photonics*, 2012, 7: 13–23
- Xuan T, Shi S, Wang L, et al. Inkjet-printed quantum dot color conversion films for high-resolution and full-color micro light-emitting diode displays. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 5184–5191
- Li Y, Wu Y, Zhang S, et al. A novel QD-OLED Structure of high optical efficiency. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2019, 50(S1): 100–102
- Hu Z, Yin Y, Ali M U, et al. Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color OLED displays. *Nanoscale*, 2020, 12: 2103–2110
- Ohnesorge W V. Formation of drops by nozzles and the breakup of liquid jets. *Appl Mech Mater*, 1936, 16: 355–358
- Bergeron V, Bonn D, Martin J Y, et al. Controlling droplet deposition with polymer additives. *Nature*, 2000, 405: 772–775
- Jang D, Kim D, Moon J. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, 2009, 25: 2629–2635
- Fromm J E. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM J Res Dev*, 1984, 28: 322–333
- Reis N, Derby B. Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation. *MRS Proc*, 2000, 624: 65–70
- Qian L, Cong H, Zhu C. A numerical investigation on the collision behavior of polymer droplets. *Polymers*, 2020, 12: 263
- Singh A, Katiyar M, Garg A. Understanding the formation of PEDOT:PSS films by ink-jet printing for organic solar cell applications. *RSC Adv*, 2015, 5: 78677–78685
- Yoshioka Y, Jabbour G E. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. *Synth Met*, 2006, 156: 779–783
- Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 1997, 389: 827–829
- Soltman D, Subramanian V. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, 2008, 24: 2224–2231
- Amruth C, Łuszczynska B, Dupont B R G, et al. Inkjet printing technique and its application in organic light emitting diodes. *Disp Imag*, 2017, 2: 339–358
- Vancauwenberghe V, Di Marco P, Brutin D. Wetting and evaporation of a sessile drop under an external electrical field: A review. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2013, 432: 50–56

- 32 Shen X, Ho C M, Wong T S. Minimal size of coffee ring structure. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5269–5274
- 33 Deegan R D, Bakajin O, Dupont T F, et al. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys Rev E*, 2000, 62: 756–765
- 34 Poulard C, Damman P. Control of spreading and drying of a polymer solution from marangoni flows. *Europhys Lett*, 2007, 80: 64001
- 35 Grimaldi I A, Barra M, De Girolamo Del Mauro A, et al. Inkjet printed perylene diimide based OTFTs: Effect of the solvent mixture and the printing parameters on film morphology. *Synth Met*, 2012, 161: 2618–2622
- 36 Kajiya T, Kobayashi W, Okuzono T, et al. Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15460–15466
- 37 Cai X, Su S J. Marching toward highly efficient, pure-blue, and stable thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802558
- 38 Helfrich W, Schneider W G. Transients of volume-controlled current and of recombination radiation in anthracene. *J Chem Phys*, 1966, 44: 2902–2909
- 39 Nakanotani H, Higuchi T, Furukawa T, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nat Commun*, 2014, 5: 1–7
- 40 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 41 Sun Y, Giebink N C, Kanno H, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*, 2006, 440: 908–912
- 42 Su S J, Gonmori E, Sasabe H, et al. Highly efficient organic blue-and white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off. *Adv Mater*, 2008, 20: 4189–4194
- 43 Mu L, He M, Jiang C, et al. Inkjet printing a small-molecule binary emitting layer for organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 6906–6913
- 44 An K, Yoon D G, Kang K T. Effects of residual solvent in printed phosphorescent emissive thin films as, the origin of limited efficiency in organic light emitting diodes. *Prog Org Coatings*, 2020, 147: 105781
- 45 Yao L, Yang B, Ma Y G. Progress in next-generation organic electroluminescent materials: Material design beyond exciton statistics. *Sci China Chem*, 2014, 57: 335–345
- 46 Kondakov D Y. Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: Current state and future outlook. *Philos Trans R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 2015, 373: 20140321
- 47 Yu J H, Cho K H, Kang K T, et al. Fabrication of auxiliary electrodes using Ag inkjet printing for OLED lighting. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2018, 49: 843–846
- 48 Ye T, Jun L, Kun L, et al. Inkjet-printed Ag grid combined with Ag nanowires to form a transparent hybrid electrode for organic electronics. *Org Electron*, 2017, 41: 179–185
- 49 Chen S, Deng L, Xie J, et al. Recent developments in top-emitting organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2010, 22: 5227–5239
- 50 Fukagawa H, Sasaki T, Tsuzuki T, et al. Long-lived flexible displays employing efficient and stable inverted organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706768
- 51 Xie L, Xiong X, Chang Q, et al. Inkjet-printed high-efficiency multilayer QLEDs based on a novel crosslinkable small-molecule hole transport material. *Small*, 2019, 15: 1900111
- 52 Xie L, Zhuang J, Su W, et al. Inkjet printed OLEDs based on novel cross-linkable electron transport materials. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2018, 49: 1815–1817
- 53 Bernatz G, Béalle G, Hamburger M, et al. Ink jet printed film formation and its impact on OLED device performance. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2019, 50: 1154–1156
- 54 Chung S, Cho K, Lee T. Recent progress in inkjet-printed thin-film transistors. *Adv Sci*, 2019, 6: 1801445
- 55 Teo M Y, RaviChandran N, Kim N, et al. Direct patterning of highly conductive PEDOT:PSS/ionic liquid hydrogel via microreactive inkjet printing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 37069–37076
- 56 Ho S J, Hsu H C, Yeh C W, et al. Inkjet-printed salt-encapsulated quantum dot film for UV-based RGB color-converted micro-light emitting diode displays. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 33346–33351
- 57 Du Z, Liu Y, Xing X, et al. Inkjet printing multilayer OLEDs with high efficiency based on the blurred interface. *J Phys D-Appl Phys*, 2020, 53: 355105
- 58 Zhang L, Ku T, Cheng X, et al. Inkjet droplet deposition dynamics into square microcavities for OLEDs manufacturing. *Microfluid Nanofluid*, 2018, 22, doi: <https://doi.org/10.1007/s10404-018-2068-y>
- 59 Hebner T R, Wu C C, Marcy D, et al. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 519–521
- 60 Wu Z, Yan L, Li Y, et al. Development of 55 inch 8K AMOLED TV by inkjet printing process. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2020, 51: 481–484
- 61 Chen P Y, Chen C C, Lin Y S, et al. 17.3 inch UHD resolution AMOLED panel fabricated by ink jet printing process. *SID Sympos Digest Tech*

- Pap, 2020, 51: 595–598
- 62 Chang S C, Liu J, Bharathan J, et al. Multicolor organic light-emitting diodes processed by hybrid inkjet printing. *Adv Mater*, 1999, 11: 734–737
- 63 Singh M, Haverinen H M, Dhagat P, et al. Inkjet printing-process and its applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 673–685
- 64 Meyer S, Stolz S, Hamburger M, et al. Soluble small molecules in top emission OLED devices from ink jet printing: Requirements and performance status. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2020, 51: 391–393
- 65 Yamada T. Printed device performance of polymer-OLED materials. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2018, 49: 276–278
- 66 Kang J G, Koo Y, Ha J, et al. Recent developments in inkjet-printed OLEDs for high resolution, large area applications. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2020, 51: 591–594
- 67 Huang T, Jiang W, Duan L. Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5577–5596
- 68 Kim J, Kim Y G, Kang J G, et al. Effect of double-layered bank structure on hole-injection properties in inkjet-printed OLED devices. *SID Sympos Digest Tech Pap*, 2020, 51: 2079–2082
- 69 Du Z Z, Liu Y K, Xing X, et al. Inkjet printing multilayer OLEDs with high efficiency based on the blurred interface. *J Phys D-Appl Phys*, 2020, 53: 355105

Summary for “喷墨打印在大尺寸OLED显示中的应用”

Application of inkjet printing in the large area display of organic light-emitting diode

Zhaobing Tang^{1†}, Shuo Ding^{1,2†}, Kai Kang¹, Ting Zhang¹, Chaoyu Xiang^{1*} & Lei Qian^{1*}¹ Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;² Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, Faculty of Science and Engineering, University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: xiangchaoyu@nimte.ac.cn; qianlei@nimte.ac.cn

As the interaction media between human beings and electronic devices, display technology has become more and more important in our daily life with the development of modern information technology such as big data technology and artificial intelligence, which also brings the huge demands on the market of large area display. Active organic light-emitting diode (OLED) is one of the most competitive candidates for the next-generation display, fulfilling the demand of vivid color, wide view angle, flexible stretchability and high contrast. Thus, OLED devices have already been widely applied in small-size displays such as smart watches, smart phones, tablet computers and automobile monitor and so on. However, currently most commercialized OLED devices are still fabricated by high-cost methods, greatly hindering their application in large area display. For example, in the commercial large area display, only white OLED technology has been practically employed regardless of its high fabrication cost which is the reason of its less sharing market occupancy. White OLED technique faces some difficulties that can hardly be solved perfectly for adopting thermal deposition process, such as poor utilization of organic materials, expensive deposition facilities and low product yields, etc. The technique of QD-OLED is another alternative method for large area display, which is the upcoming scheme Samsung promotes firmly, but it has been repeatedly delayed in the mass production because there are still some unconquered barriers in materials and manufacturing processes. According to the announcement of Samsung display company, in the next half year of 2021, the commodity of QD-OLED will be appeared finally, but it could not be sold in large quantities, which will be with high price exceeding expectation of consumer. Therefore, including TV, phone and monitor, the retail price of OLED products is much higher than that of liquid crystal display (LCD) all the time, impeding the commercial application of large area OLED. With the advantages of effective material utilization, low cost and convenient fabrication of large area panel, inkjet printing is relatively suitable for the manufacture of large area OLED display, which is the crucial developing technique to the display companies and researching institutes. Except the immaturity of industrial inkjet machine and process, the efficiency and stability of OLED based on inkjet printing can't satisfy the requirements of commercialized application. Consequently, it is significant that OLED based on inkjet printing with high efficiency and long lifetime is realized and marketed by improving ink materials, devices and processes to achieve low price and outstanding performance. In this paper, starting with describing the current status of large area OLED display, we briefly introduce the recent progresses of inkjet printing OLED and relevant materials and devices, as well as their applications in large area display. Finally, we present our ideas about the future developing direction of new display of OLED based on inkjet printing technology.

OLED, printing display, inkjet printing, large area display, organic ink, new-type displaydoi: [10.1360/TB-2020-1350](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1350)