

## 高分辨率量子点图案化技术

潘友江<sup>1</sup>, 林立华<sup>1,2</sup>, 杨开宇<sup>1</sup>, 陈伟<sup>1</sup>, 胡海龙<sup>1,2</sup>, 郭太良<sup>1,2</sup>, 李福山<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>福州大学光电显示技术研究所, 福建 福州 350108;<sup>2</sup>福建省光电信息科技创新实验室, 福建 福州 350108

**摘要** 由于量子点优异的材料特性,包括可调的能带间隙、高量子产率、高稳定性和可低成本地溶液加工等,其在显示领域引发了浓厚的兴趣和研究热潮。近年来,随着全世界对高质量显示的需求日益增长,特别是随着虚拟/增强现实(VR/AR)等近眼显示技术的兴起,对高亮度、高分辨率、高效率以及低功耗的显示技术提出了更高的要求。本文全面探讨了高分辨率量子点图案化技术,深入解析它们的工艺流程,并详细阐述它们在量子点显示器件中的各种应用。此外,还概述了高分辨率量子点图案化技术在实际应用中所面临的主要挑战。我们认为,要将高分辨率量子点图案化技术真正地应用到实际设备中,必须全面考虑各种因素,不仅包括从图案化技术出发,同时还涉及到从材料选择和器件结构设计等多个角度的深入思考和策划。本综述可为高分辨率量子点图案化技术行业的发展和研究提供有价值的参考。

**关键词** 显示技术; 量子点; 高分辨率; 图案化技术

中图分类号 O482.31

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231458

## 1 引言

显示技术的持续创新一直在推动着人机交互体验的革新,随着生活水平的稳步提升,人们对更加优质的显示体验的需求也在不断升级。从最初的单色显示演变到今天的彩色显示,从被动发光变化到主动发光,再到从表面成像进步到空间立体成像,显示产品已然具有更轻量化、智能化以及立体化的发展趋势。全球普遍追求的目标是实现超高画质与超低功耗并存的健康显示方式。特别值得一提的是,近年来随着虚拟/增强现实(VR/AR)等近眼显示技术的兴起,显示技术面临了一个挑战,即如何在微型化的显示屏幕上,实现与传统大屏幕相匹敌甚至更高的显示质量。具体来说,近眼显示器件必须具备超高的像素密度[ $>1000$  ppi(分辨率单位:每英寸像素数)]以及超高的亮度[ $>10^6$  nit(亮度单位)]<sup>[1-2]</sup>。传统的显示技术在这方面显然无法满足需求,这就需要新一代显示技术的支持和发展。

过去几年间,量子点作为一种新型发光材料,以其可调的能带宽度、高的量子产率、优良的稳定性以及可溶液处理的特性,受到了广泛的关注<sup>[3-7]</sup>。量子点是一种具有独特光学和电学特性的半导体纳米颗粒,其尺寸通常在 2~10 nm 之间,一般采用核壳结构[图 1(a)],核表面会覆盖一定厚度的宽禁带无机半导体壳层,再在壳层表面生长有机配体进行缺陷钝化<sup>[8]</sup>。除

了常见的 II-VI 族、III-V 族、IV 族等传统胶体量子点之外,基于钙钛矿结构的量子点也因其卓越的发光性能和独特的可原位制备能力而受到了广泛的关注,其原子或基团以  $ABX_3$  的形式在对称度极高的晶格上有序排布,其中,A 一般指 MA、FA 等有机分子基团或 Cs 原子,B 一般指 Pb、Sn、Bi 等金属原子,X 则指 Cl、Br、I 等卤素原子<sup>[9-11]</sup>。在量子点内部,电子的运动受到严格限制,平均自由路径短,电子的局域性和相干性增强。因此,如图 1(b)所示,通过调整量子点的尺寸,可以利用量子限域效应来调整其能带宽度<sup>[12]</sup>。由于量子点的发光波长可调范围广,并且发光半峰全宽窄,基于红绿蓝(RGB)量子点的发光器件可以展示更丰富的色彩,覆盖更大面积的色域<sup>[13]</sup>[图 1(c)]。此外,如图 1(d)所示,RGB 量子点发光器件的外量子效率均已超过 20%,能够满足实际生活使用<sup>[14]</sup>。

为了成功地将量子点发光技术融入下一代高端显示技术中,我们将面临两大主要挑战:首先,必须解决如何在量子点层实现高分辨率图案化的问题;其次,量子点发光器件的稳定性仍然有待提高。本文旨在全面审视高分辨率量子点图案化技术的现状与发展。本文主要内容涉及以下几个方面:1)系统分类介绍各种高分辨率量子点图案化技术;2)分析这些技术的优势及其局限性;3)总结当前高分辨率量子点图案化技术面临的主要挑战;4)综述影响量子点发光器件稳定性的

收稿日期: 2023-08-21; 修回日期: 2023-12-04; 录用日期: 2023-12-11; 网络首发日期: 2023-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(62075043)、国家重点研发计划(2022YFB3606500)

通信作者: \*fslif@fzu.edu.cn

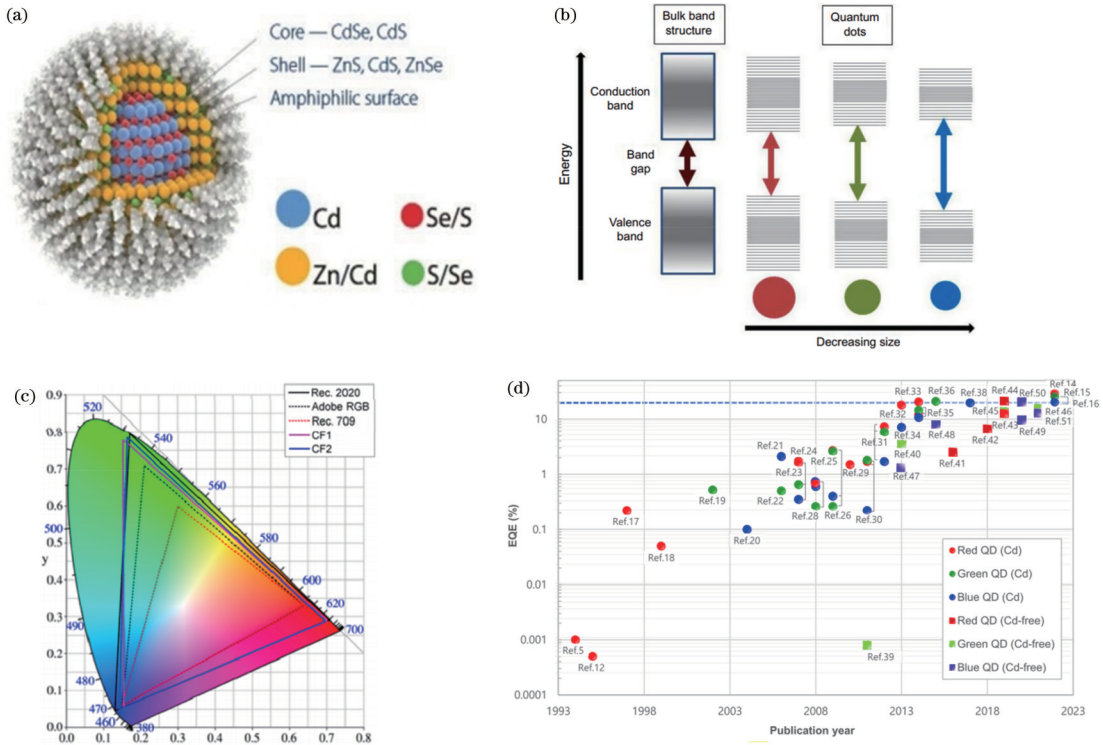


图 1 量子点的结构、尺寸效应和发展现状。(a)量子点核壳结构示意图<sup>[8]</sup>；(b)量子点尺寸与发光带隙的关系<sup>[12]</sup>；(c)基于 RGB 三色量子点发光二极管(QLED)的色域覆盖范围<sup>[13]</sup>；(d)QLED外量子效率的发展现状<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Structure, size effect, and development status of quantum dots (QDs). (a) Core-shell structure diagram of QD<sup>[8]</sup>; (b) relationship between QD size and emission bandgap<sup>[12]</sup>; (c) color gamut representation of RGB quantum dot light emitting diodes (QLEDs)<sup>[13]</sup>; (d) development trend of external quantum efficiencies (EQEs) in QLEDs<sup>[14]</sup>

关键因素。希望此篇综述能为该领域的研究者提供宝贵的见解,助力量子点图案化技术在高质量显示领域的进一步发展和应用。

## 2 高分辨率量子点图案化技术

在量子点显示技术的发展中,关键在于实现大面积全彩量子点像素的制备和高稳定性的发光器件,这是其商业化进程的基础。为了迎合下一代显示产品的要求,亟须开发更多高分辨率、大面积且成本效益高的先进制造技术,以实现量子点图案化的工业化生产。本文重点介绍了 7 种已报道的量子点图案化技术:喷墨打印、光刻技术、光交联技术、区域选择性沉积、光学微腔技术、转移印刷以及基于原位制备的钙钛矿量子点图案化。这些技术各具特色,为量子点显示技术的发展提供了多样化的选择和可能性。

### 2.1 喷墨打印

喷墨打印实现高分辨率量子点图案化的基本过程如图 2(a)所示,通过电刺激压电陶瓷(PZT)挤压喷嘴,从喷嘴中喷射出固定数量的量子点墨水到达预设的像素槽中<sup>[15]</sup>。通过调控电刺激的波形、基板的特性以及像素槽的尺寸等来控制最终形成的像素大小。喷墨打印具有低成本、较高的材料利用率、无需掩模板和

快速微图案化等优势<sup>[16-19]</sup>。然而,传统的喷墨打印技术受限于针头大小和对准精度,通常情况下,喷墨打印的最小图案尺寸大多在几十微米到几百微米这个尺度<sup>[20-22]</sup>。这限制了其在高分辨率显示器中的潜在应用。2019年,郭浩中团队采用了超精细喷墨打印系统,如图 2(b)所示,实现了 1.65 μm 的超窄线宽量子点图案<sup>[23]</sup>,远小于传统喷墨打印所能达到的最小线宽(~20 μm)。区别于传统的喷墨打印技术,电流体打印是利用电场将墨水从墨嘴拉出而不是挤出,因此它具有高分辨率的打印能力<sup>[24-29]</sup>。2023年,如图 2(c)所示,陈卓团队<sup>[30]</sup>利用电流体打印方法成功地制造了分辨率为 500 ppi 的底部发射和顶部发射电致量子点发光器件,其最大电流效率分别为 14.4 cd/A 和 16.5 cd/A [图 2(d)]。

除了图案尺寸受到限制,墨滴在基板上干燥的过程中,往往会出现膜层不均匀的现象,即咖啡环效应<sup>[31]</sup>,这将直接影响发光层薄膜的形貌和均匀性,从而最终影响器件的整体性能。咖啡环效应的形成是因为溶质倾向于在液滴的周围停留或聚集,然后在基底上干燥。这就形成了一个致密的环状沉积物,导致其内部的厚度较低<sup>[32]</sup>。2017年,本文作者团队通过引入双溶剂的方式来抑制咖啡环效应的产生,通过喷墨打印沉积了均匀的量子点薄膜[图 2(e)~(g)]<sup>[33]</sup>。通过调

节癸烷和环己基苯的比例,来调控量子点墨水的沸点、接触角、黏度以及表面张力,成功地在基板上沉积了没有咖啡环的均匀量子点发光层,其表面粗糙度仅有 2.10 nm。在此基础上制备了完整的图案化量子点发光器件,如图 2(h)~(i)所示,该器件具有 2.0 V 的低开启电压,最大亮度为 12100 cd/m<sup>2</sup>,最大电流效率为

4.44 cd/A。

由于喷墨打印过程中涉及的许多机制仍不清楚,通过这种方法制造的高分辨率量子点发光器件的效率往往比通过旋转涂层制造的方法要低。其次,对于高分辨显示场景,通过喷墨打印技术实现数百万个像素点均匀发光依然是一个巨大的挑战。

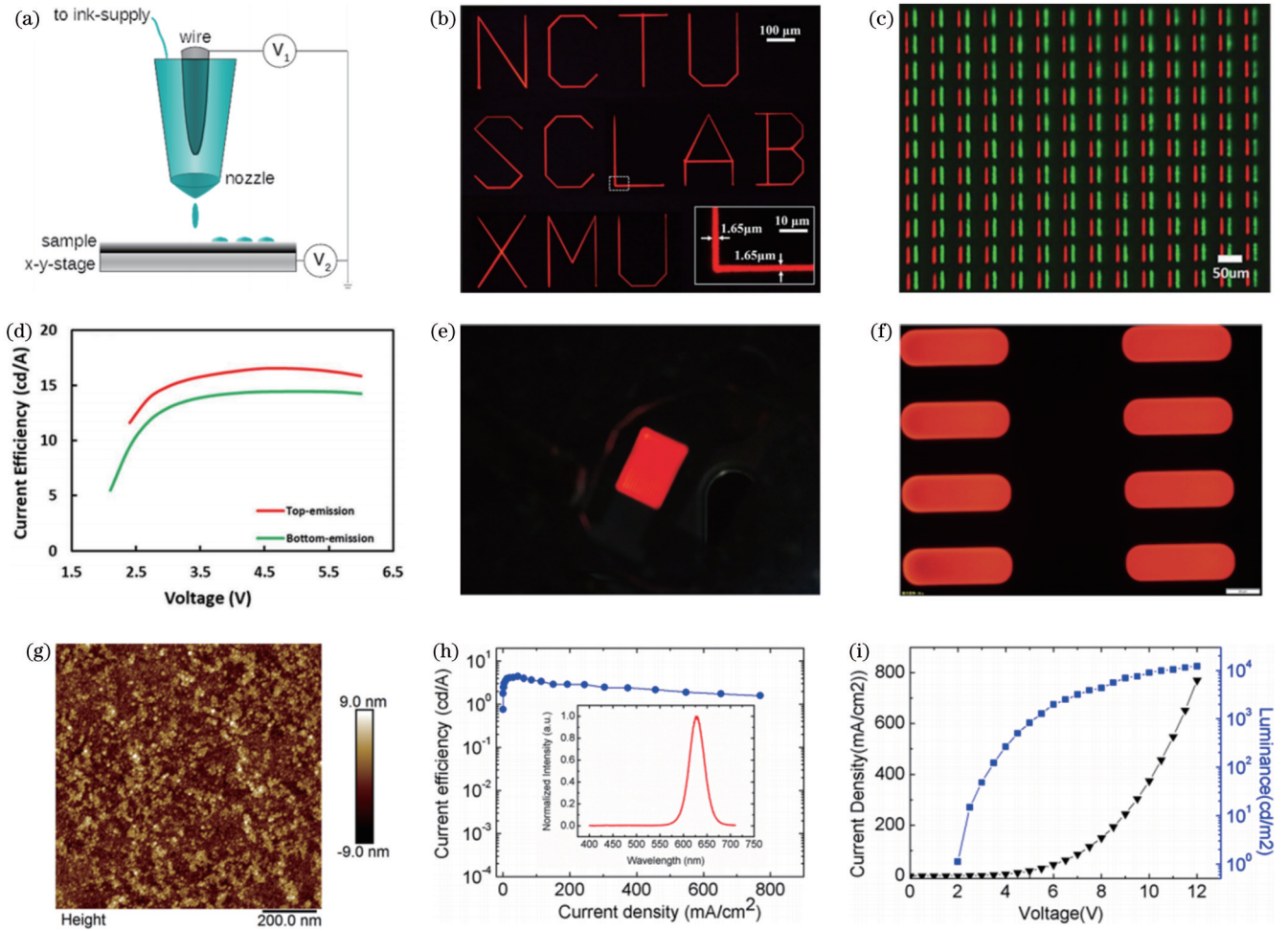


图 2 利用喷墨打印实现量子点图案化的研究。(a)喷墨打印原理图<sup>[15]</sup>;(b)采用超精细喷墨打印系统在玻璃上打印图案的荧光显微镜图像,最小线宽为 1.65 μm<sup>[23]</sup>;(c)放大的红、绿亚像素同时点亮时的电致发光图像<sup>[30]</sup>;(d)底部和顶部发射的图案化 QLED 的电流效率曲线<sup>[30]</sup>;(e)4 V 偏置电压下喷墨打印 QLED 的点亮照片<sup>[33]</sup>;(f)用含有体积比为 90% 的环己基苯的量子点油墨喷墨打印的量子点薄膜的电致发光的显微镜图像<sup>[33]</sup>;(g)喷墨打印的量子点薄膜的原子力显微镜图像<sup>[33]</sup>;(h)喷墨打印的 QLED 的电流效率-电流密度曲线<sup>[33]</sup>;(i)喷墨打印的红色 QLED 的电流密度-电压-亮度曲线<sup>[33]</sup>

Fig. 2 Research on patterning of QDs using inkjet printing. (a) Schematic of inkjet printing<sup>[15]</sup>; (b) fluorescence microscope image of patterns printed on glass by super-inkjet printing system, and minimum linewidth is 1.65 μm<sup>[23]</sup>; (c) magnified electroluminescence images of red and green sub-pixels when lightening simultaneously<sup>[30]</sup>; (d) current efficiency curves of bottom and top emission patterned QLEDs<sup>[30]</sup>; (e) light-on photograph of inkjet-printed QLED with bias voltage of 4 V<sup>[33]</sup>; (f) electroluminescence (EL) microscope image of subpixel with inkjet-printed QD film using QD inks containing 90% cyclohexylbenzene with volume ratios<sup>[33]</sup>; (g) atomic force microscope (AFM) image of inkjet-printed QD film<sup>[33]</sup>; (h) current efficiency-current density curve of inkjet-printed QLEDs<sup>[33]</sup>; (i) current density-voltage-luminance (J-V-L) curve of inkjet-printed red QLEDs<sup>[33]</sup>

## 2.2 光刻工艺

传统的光刻工艺实现量子点图案化的基本过程如图 3 所示<sup>[34]</sup>,在衬底上旋涂光刻胶后,通过曝光、显影,构建出量子点像素槽。利用光刻胶的图案来定义量子

点像素的大小和位置。接着,在带有图案化光刻胶的基板上沉积单色量子点,最后剥离多余的光刻胶获得单色量子点图案。重复以上步骤,将不同位置的像素槽和不同颜色的量子点材料组合在一起,就可以得到

全彩量子点图案化阵列。

传统的光刻工艺具有高分辨率、低成本以及适合大面积生产等优势。然而,由于光刻胶的残留会导致器件性能降低以及子像素中出现杂色。2020年,徐晓光团队<sup>[35]</sup>通过牺牲层辅助光刻方法,如图4所示,红色、绿色和蓝色的量子点按顺序排列。用0.5 mm厚的玻璃作为图案化基底。一个由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)组成的牺牲层被旋涂到基底上。接着,一个负性的光刻胶涂覆在牺牲层上,并通过掩膜在365 nm的紫外光下曝光。不需要的子像素被曝光,使得负性光刻胶留在基底上,而在显影过程中,需要的子像素上的光刻胶被洗去,露出牺牲层材料。接着,基底通过感应耦合等离子体蚀刻进行干法蚀刻。因此,在所

需的子像素中,玻璃基底被暴露出来,而不需要的子像素则被牺牲层和光刻胶覆盖。之后,带有烷基硫醇配体的红色量子点通过旋涂的方式涂布在基底上。在量子点沉积之后,被光刻胶图案化的基底被浸入到超声波浴中的酒精中,以去除牺牲层、光刻胶和涂在光刻胶上的量子点,从而在玻璃基底上提供了第一种量子点图案。牺牲层沉积、光刻胶图案化、感应耦合等离子体蚀刻、量子点涂覆和去除过程构成了单色量子点图案化的一个周期。这个周期可以重复用于其他颜色量子点的图案化。通过这种方法,他们成功地制作了一个分辨率为500 ppi的全彩色无源矩阵量子点发光器件原型。结果表明在图案化量子点层子像素中没有出现杂色。

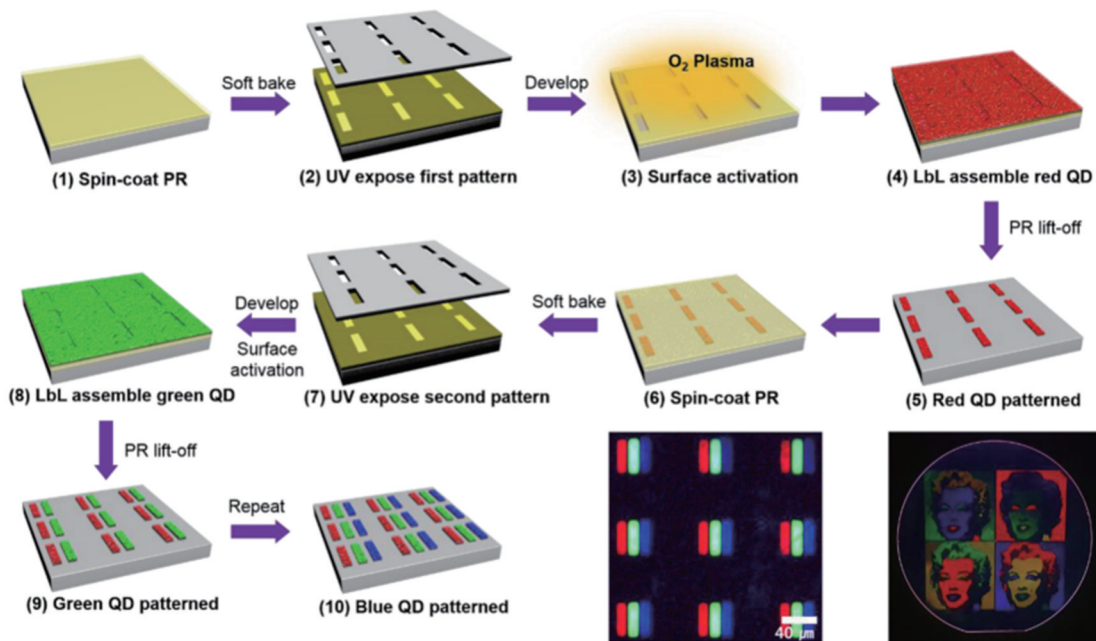


图3 采用传统光刻技术制备全彩QLED的流程示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Flow chart of full-color QLED fabrication based on traditional photolithography<sup>[34]</sup>

### 2.3 光交联工艺

除了利用光刻胶作为量子点像素槽进行量子点图案化以外,还可以利用光敏材料进行量子点层的直接图案化,即量子点发光器件的光交联工艺。有两种可行的方法可以用于量子点发光器件的光交联:第一种策略是将光敏材料作为基底,通过曝光改变特定区域基底的性质,接着在基底上沉积量子点材料形成图案化;另一种策略是将光交联剂材料直接添加到量子点溶液中制备薄膜,接着进行曝光和显影,完成图案化。如前所述,量子点的结构通常是核壳结构,并且在最外层有配体对缺陷进行钝化<sup>[7]</sup>。在光交联过程中,光交联剂与量子点配体发生反应进行交联,光交联剂不接触作为发光区域的量子点核,因此,量子点在光交联过程中可以保持较高的发光稳定性以及发光性能<sup>[36-41]</sup>。

2018年,Ju团队<sup>[37]</sup>采用第一种策略,提出了一种采用空间光辅助和局部控制的表面裁剪的精细图案化方法。光交联图案化过程如图5(a)所示,首先,使用镀铬石英掩模板对聚乙烯亚胺(PEI)位点进行紫外辐照,形成预先图案化的区域。照射的PEI在乙醇冲洗中去除,而未照射的PEI保留在ZnO电子传输层上。在这些PEI上,CdSe/ZnS量子点被涂布并退火,以增强PEI和量子点层之间的键合。非照射区域的强附着力使量子点层能承受溶剂清洗,而照射区域的量子点因弱键合而容易在甲苯冲洗中去除。通过重复PEI涂层紫外照射(使用不同的掩膜来分别制作红、绿、蓝像素)和冲洗,实现了全彩量子点层的图案化。实现的原理如图5(b)所示。制备的全彩量子点发光器件示意图如图5(c)所示,结果表明,器件的最大发光亮度为1950 cd/m<sup>2</sup>,电流效率为2.9 cd/A[图5(d)~(e)]。然

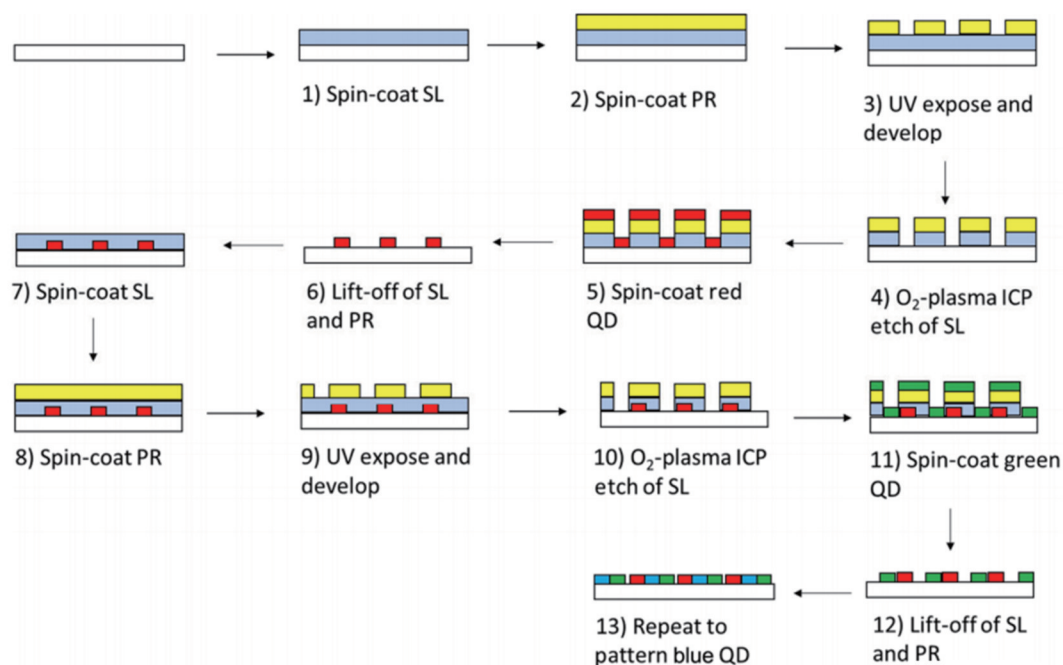


图4 通过牺牲层辅助光刻方法制作全彩无源矩阵 QLED 的流程示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 4 Flow chart of full-color passive-matrix QLED fabricated via sacrificial layer assisted photolithography<sup>[35]</sup>

而,基于这种策略形成量子点图案化的过程中,不可避免地需要在量子点发光器件的原有结构中引入多余的材料,进而导致器件性能的降低。

基于第二种策略,2020年,Kang团队<sup>[39]</sup>报道了一种使用光驱动的配体交联剂形成量子点图案化的方法。如图6所示,利用两端都含有叠氮基团的分子与量子点的烷基链配体在紫外光照下发生的C-H插入反应,使得相邻量子点的配体在紫外光照下发生交联。利用这个过程,可以对基于不同颜色的核壳量子点进行图案化。成功制备了红、绿、蓝三色的量子点图案,亚像素尺寸为 $4\ \mu\text{m}\times 16\ \mu\text{m}$ ,对应像素密度为1400 ppi。

同年,Talpin团队<sup>[40]</sup>通过构建带有光敏配体的量子点,使其配体在曝光过程中发生光化学反应,从而改变量子点在特定溶剂中的溶解度,在显影时仅保留目标区域的量子点,从而实现量子点层的直接光刻图案化,实现了全彩色的量子点像素制备。其制备过程如图7所示,将光酸引发剂(PAG)分子加入量子点甲苯溶液中制备可光刻发光纳米晶体(PEN)墨水,接着将PEN墨水在基板上沉积成膜,通过掩模板控制指定区域的量子点被紫外光照射,在紫外光照射下,PAG产生了游离的氢离子,该指定区域的量子点油酸配体与游离的氢离子反应变成游离态的油酸,从而导致量子点的溶解性被改变,最后通过甲苯进行显影,溶解掉未被曝光区域的量子点,采用这种方法制备的图案的最小线宽可以达到 $1.5\ \mu\text{m}$ 。这种方法在量子点上引入光敏配体或添加光敏成分,这不可避免地会影响量子点的荧光产率,显影过程中对量子点的损伤也不可

避免。

## 2.4 区域选择性沉积

选择性电泳沉积是一种区域选择性沉积方法。2021年,孙小卫团队<sup>[42]</sup>通过选择性电泳沉积的方法成功地实现了1000 ppi的大面积全彩量子点薄膜。其实现过程如图8所示,在电泳沉积之前,通过电离量子点配体上的羧基,让量子点带上负电,使其可以由外电场驱动在溶液中迁移,此外,需要制造出图案化的电极。在电场的作用下,量子点会沉积到具有相反电性的电极上,从而实现图案化的量子点薄膜。这种方法可以快速地大面积的量子点层图案化,并且通过控制电场强度可以在很大的范围内对量子点的厚度进行精确的控制。此外,量子点薄膜的表面形貌、填充密度和折射率都是可调的,因此这种方法可以满足各种光电器件。然而,这种方法的像素密度取决于图案化电极的大小,对微电极的制备工艺提出了更高的要求。

选择性沉积的另一种策略是湿润性诱导沉积,通过界面的湿润性差异诱导材料在选定的区域沉积。2019年,胡彬彬团队<sup>[43]</sup>报道了一种将量子点纳米颗粒组装成一个微观结构的方法,该方法使用不对称湿润性微模板来调节溶液的脱湿过程。其实现过程如图9所示,首先,将连续的量子点溶液浸入微柱模板和基板之间的凹槽中。随着溶剂的蒸发,连续的液体膜汇聚到模板边缘,在顶部留下溶液,形成液体桥。在进一步的脱湿过程中,每个微柱顶部都固定了一个液体桥。因此,在溶剂完全蒸发后,量子点纳米颗粒组装在目标基板的选定位置上。这种简便的方法是制造大面积、

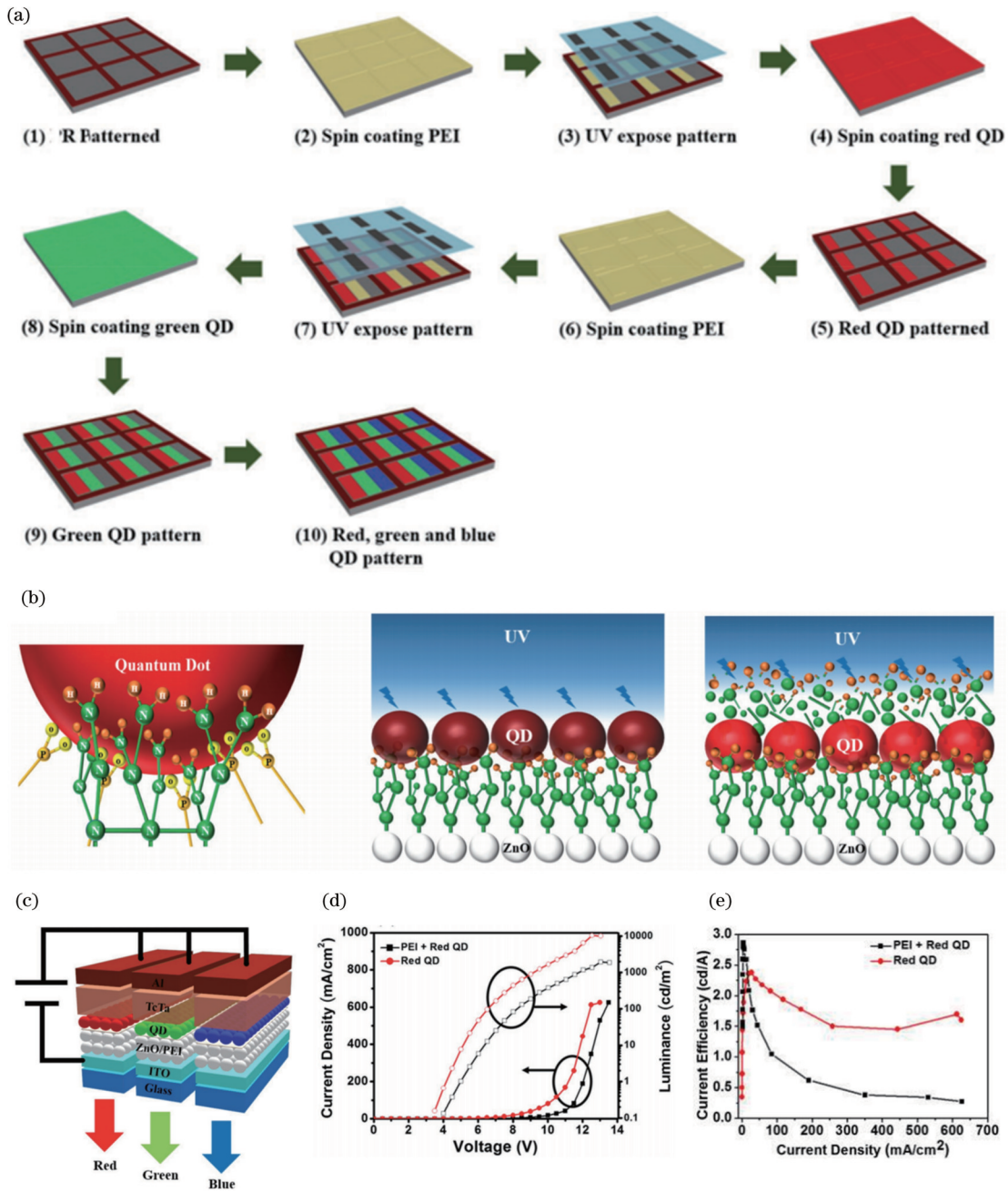


图 5 利用直接光刻方法制备量子点图案的研究。(a)量子点图案的光刻工艺流程示意图<sup>[37]</sup>;(b)紫外光线下 QD 表面与 PEI 结合示意图<sup>[37]</sup>;(c)全彩 QLED 结构示意图<sup>[37]</sup>;(d)图案化 QLED 的电流密度-电压-亮度图<sup>[37]</sup>;(e)图案化 QLED 的电流效率<sup>[37]</sup>

Fig. 5 Research on preparation of QD patterns using direct photolithography method. (a) Illustration of photolithography process for patterning of QDs<sup>[37]</sup>; (b) schematic of QD surface combined with PEI under ultraviolet light<sup>[37]</sup>; (c) structure schematic of full-color QLEDs<sup>[37]</sup>; (d) J-V-L graph of patterned QLEDs<sup>[37]</sup>; (e) current efficiency of patterned QLEDs<sup>[37]</sup>

有序的量子点微阵列的有效方法。

## 2.5 光学微腔

直接对量子点层进行图案化实现高分辨率量子点发光的方法,包括喷墨打印、光刻以及光交联都会不可避免地量子点材料造成损伤,降低器件的整体性能。通过在器件内部进行光学上的设计可以有效避免这种损伤。其中的光学微腔技术已经在有机发光二极管的研究领域得到广泛报道<sup>[44-49]</sup>。在器件两端设置金属反射镜构建出谐振腔,通过调整器件内部功能层的厚度

调整谐振腔的谐振波长,进而控制器件发射光线的颜色。2021年,陈树明团队<sup>[50]</sup>在白量子点发光器件中构建谐振腔实现了全彩图案化量子点发光器件。其实现原理如图 10 所示,以白光量子点发光器件为基础,在内部构建出光学谐振腔,接着通过控制 IZO 的厚度调整谐振腔的谐振波长,允许红、绿、蓝光在腔内产生共振,从而选择性地白光发射分别转换为红、绿、蓝发射。整个过程只需要对 IZO 基底的厚度进行调整就可以完成量子点层的图案化,从而避免了对量子点的

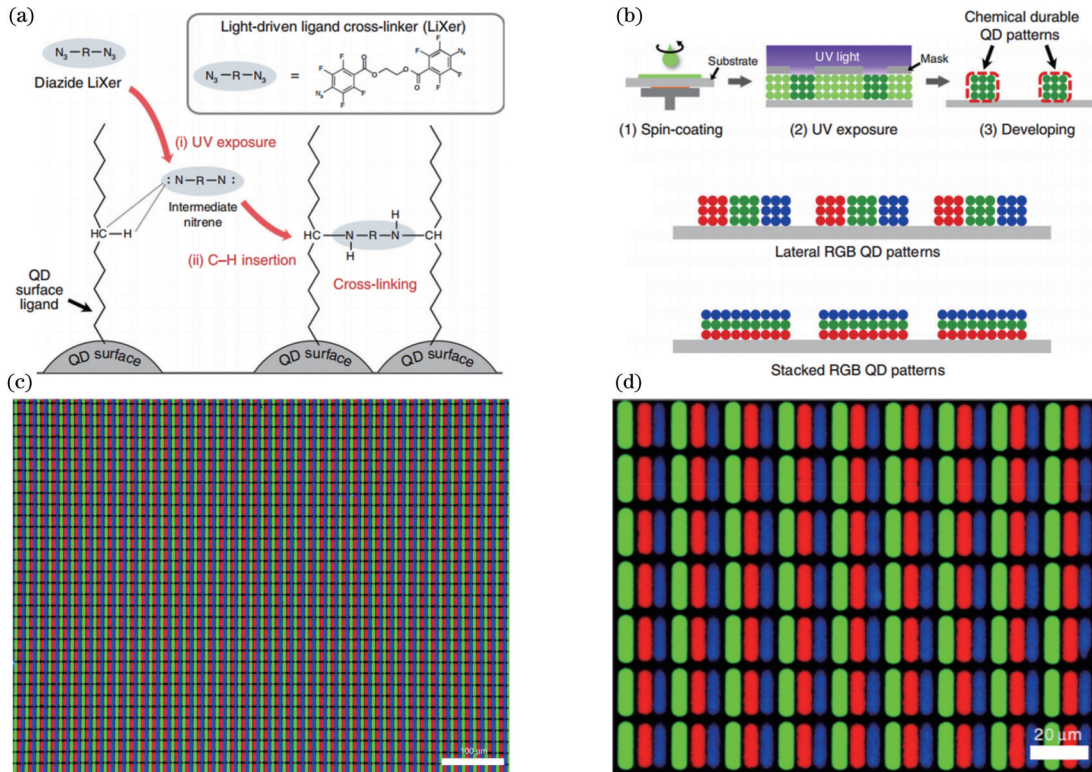


图 6 使用光驱动的配体交联剂形成量子点图案化的方法。(a)基于LiXer中亚氮基团的C-H插入反应,对相邻量子点间配体交联过程的示意图<sup>[39]</sup>; (b)使用LiXer对量子点进行光学图案化过程的示意描述、水平定位的红绿蓝量子点图案,以及通过连续应用光学图案化过程得到的RGB量子点的垂直堆叠图案<sup>[39]</sup>; (c)通过连续光学图案化过程获得的RGB量子点图案的荧光显微镜图像<sup>[39]</sup>; (d)图(c)的放大图<sup>[39]</sup>

Fig. 6 Method of forming QD patterning using light-driven ligand crosslinking agents. (a) Schematic description of ligand crosslinking process between neighbouring QDs based on C-H insertion reaction of nitrene moiety of LiXer<sup>[39]</sup>; (b) schematic description of optical patterning process of QDs using LiXer, patterns of horizontally aligned red, green, and blue QDs, and vertically stacked patterns of RGB QDs obtained by continuously applying optical patterning process<sup>[39]</sup>; (c) fluorescence microscopic image of RGB QD patterns that are obtained through consecutive photo-patterning processes<sup>[39]</sup>; (d) magnified view of (c)<sup>[39]</sup>

损伤。通过这种方法,可以制备出分辨率为1700 ppi的全彩量子点电致发光器件,其RGB三种颜色的亮度分别可以达到22170、51930、3064 cd/m<sup>2</sup>。但是,这种技术需要复杂的工艺实现,限制了其在大规模生产中的应用。

## 2.6 转移印刷

转移印刷是一种接触式打印技术,其基本过程是用印章拾取欲打印的材料,接着将带有材料的印章与基板接触,最后将印章移开就可将材料转移到基板上。应用于高分辨率量子点发光器件的转移印刷技术包括凹版印刷、浸没式转移印刷、牺牲层辅助转移印刷以及转印结合Langmuir-Blodgett薄膜技术。2015年,Hyeon团队采用凹版转印技术以减少原始设计与最终像素形状之间的差异<sup>[51]</sup>,并最终实现2460 ppi分辨率的量子点发光器件,该技术允许RGB像素对齐,这些对齐的RGB像素可以用来制造高效的白光量子点发光器件或者有源矩阵驱动的全彩显示器。其过程如图11(a)所示,涂在供体基材上的量子点层被一个平坦的弹性聚二甲基硅氧烷印章捡起,捡起的量子点层在凹

槽上轻轻接触并脱离。只有量子点层的非接触部分留在印章上,并被转印到目标基底上,基于相同的原理,也可以进行多次转移印刷,第二层量子点层完好地集成在第一层上,而没有出现形态的变化。2020年,Jung团队<sup>[52]</sup>提出了浸没式转移印刷的方式,其过程如图11(b)所示,将量子点转移到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)印章上,接着将带有图案的量子点与基板接触,并将它们一起浸没于丙酮中让PMMA印章溶解,在基板上留下量子点图案。通过这种方法,他们可以实现最小像素为0.5 μm的量子点图案,然而,这种方法需要将基板浸入到丙酮中,这可能会对其他功能层的性能产生不利影响。2016年,Rogers团队<sup>[53]</sup>设计了牺牲层辅助转移印刷,工艺过程如图11(c)所示,过程开始于制备硅晶片基底,表面涂上十八烷基三氯硅烷(ODTS)以减少黏附,然后在其上旋涂红色量子点和ZnO,并进行热退火。接着通过电子束蒸发添加100 nm厚的铝电极。使用印章剥离选定区域形成像素化图案,印章定义像素尺寸。然后在像素化QD/ZnO/Al上旋涂一层薄氟聚合物并退火,形成低能量涂

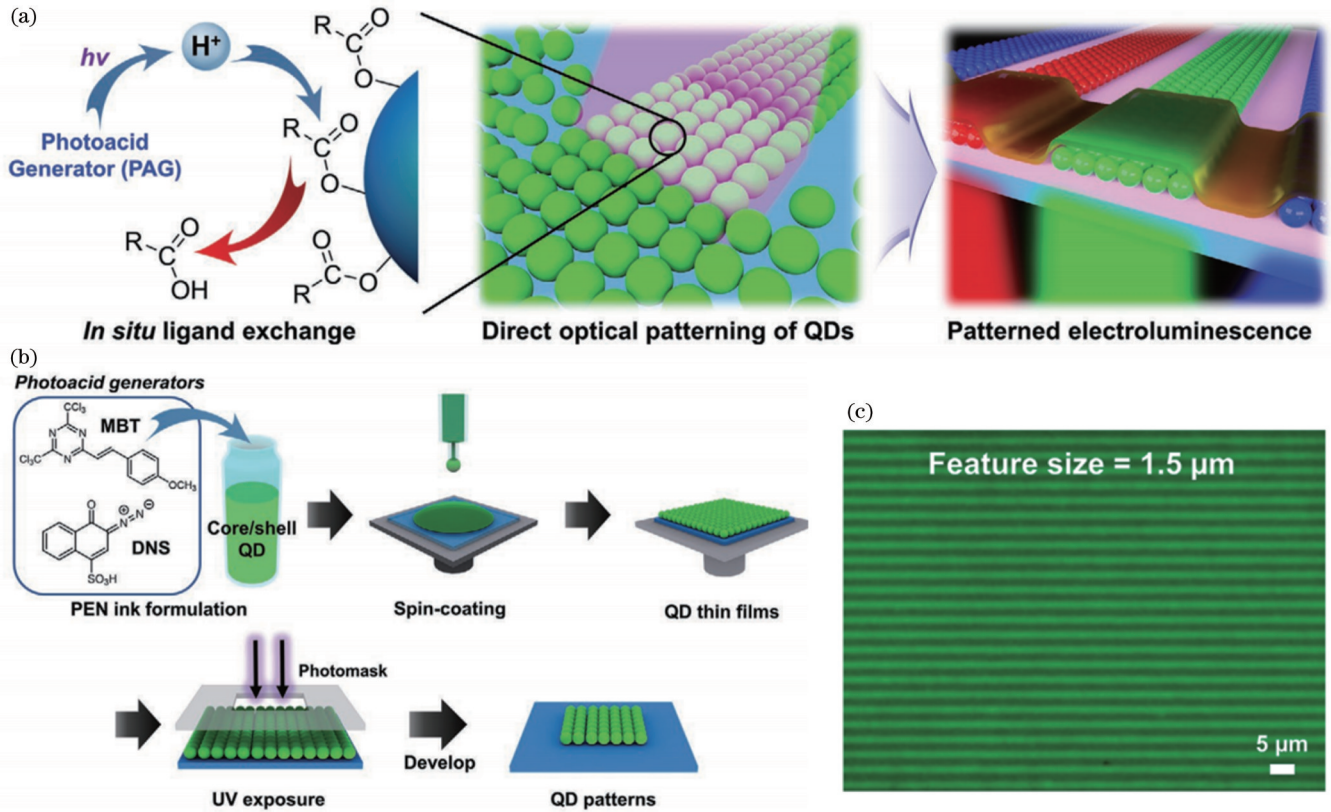


图 7 直接光刻量子点图案化的研究。(a)量子点直接光刻图案化的示意图<sup>[40]</sup>;(b)使用可光刻型墨水制备图案化量子点的过程<sup>[40]</sup>;(c)通过绿色量子点图案的荧光显微镜图像,最小线宽为  $1.5 \mu m$ <sup>[40]</sup>

Fig. 7 Research on direct photolithography patterning of QDs. (a) Schematic illustrations of patterning of direct optical lithography of QD<sup>[40]</sup>; (b) process of using photo-patternable emissive nanocrystal inks for patterning luminescent QDs<sup>[40]</sup>; (c) fluorescence microscopic image of green QD pattern with a minimum line width of  $1.5 \mu m$ <sup>[40]</sup>

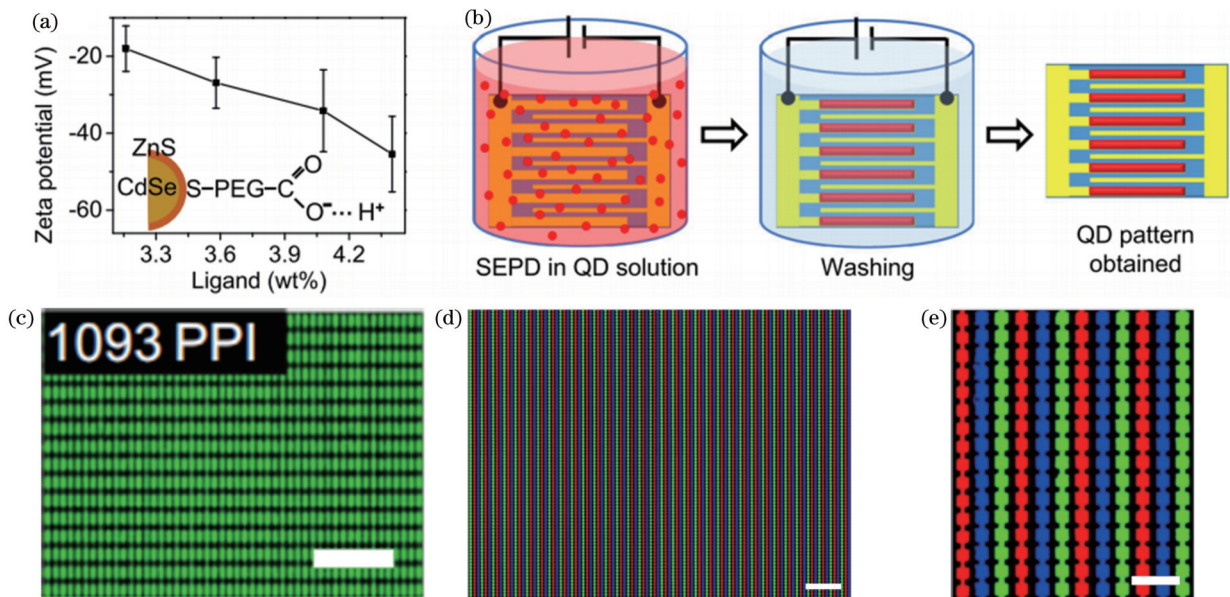


图 8 电泳沉积制备量子点图案的研究。(a)配体不同的量子点的电动电势<sup>[42]</sup>;(b)电泳沉积制备图案化量子点的流程示意图<sup>[42]</sup>;(c)绿色量子点图案的荧光显微镜图像,分辨率为 1093 ppi<sup>[42]</sup>;(d)通过三步电泳沉积制备的 RGB 量子点图案的荧光显微镜图像,标尺为  $200 \mu m$ <sup>[42]</sup>;(e)(d)的放大图,标尺为  $50 \mu m$ <sup>[42]</sup>

Fig. 8 Research on preparation of QD patterns by electrophoretic deposition. (a) Zeta potentials of QDs capped with different ligand contents<sup>[42]</sup>; (b) schematic illustration of process for preparing patterned QDs by electrophoretic deposition<sup>[42]</sup>; (c) fluorescence microscope image of green QD pattern with a resolution of 1093 ppi<sup>[42]</sup>; (d) fluorescence images of RGB QD patterns fabricated by three-step electrophoretic deposition. Scale bar is  $200 \mu m$ ; (e) magnified view of (d). Scale bar is  $50 \mu m$ <sup>[42]</sup>



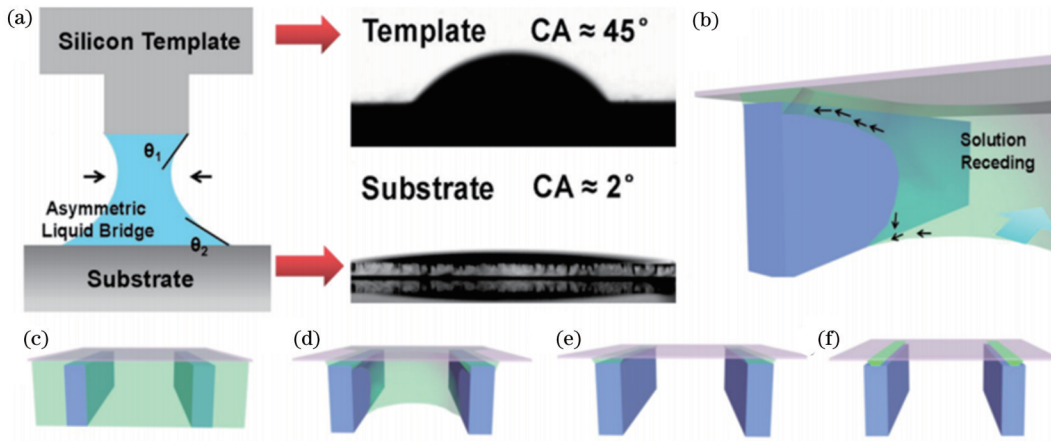


图 9 利用不对称湿润性诱导量子点在选定区域沉积的研究。(a)模板与衬底之间具有不对称接触角的单液桥的示意图<sup>[43]</sup>;(b)在矩形空间中,通过模板和基底之间的单一毛细管路径限制,小尺寸量子点纳米粒子在溶液脱湿过程中的移动方向<sup>[43]</sup>;(c)~(f)用于组装图案化量子点微阵列的非对称湿润模板技术的示意图。一个连续的量子点溶液在硅模板的凹槽中浸润,由于模板结构的引导,基板开始脱湿成为单个液桥,溶液全部蒸发后,得到了图案化的量子点微阵列<sup>[43]</sup>

Fig. 9 Research on inducing QDs to deposit in selected areas using asymmetric wettability. (a) Diagram of a single liquid bridge with an asymmetric contact angle between template and substrate<sup>[43]</sup>; (b) moving direction of small-size QD nanoparticles during solution dewetting processes in a single capillary trail confined between template and substrate in rectangle space<sup>[43]</sup>; (c)–(f) schematic illustration of asymmetric wettability template technique for assembling patterned QD microarrays. A continuous liquid of QD solution is immersing into groove between silicon templates, and substrate is dewetting into individual liquid bridges owing to guidance of template structure, yielding patterned QD microarrays after solution is total evaporated<sup>[43]</sup>

层。使用平整聚二甲基硅氧烷(PDMS)印章提取嵌入氟聚合物中的像素化叠层。这些叠层在升温下转移到玻璃基底上,该基底有预先图案化的氧化铟锡(ITO)阳极和旋涂并退火的聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)和聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-丁基苯基)二苯胺)(TFB)层。最后,浸泡在剥离剂中去除氟聚合物,完成多层转移过程。这种方法允许同时进行多层转移,从而可以在单个基底上集成不同的量子点层以及和这些量子点能级匹配的电子传输层。2022年,本文作者团队联合中国科学院宁波材料技术与工程研究所钱磊团队将转移印刷和Langmuir-Blodgett薄膜技术相结合,实现了25400 ppi的超高像素密度的红、绿量子点发光器件<sup>[54]</sup>。为了避免空穴传输层与电子传输层的直接接触,利用Langmuir-Blodgett薄膜技术结合转移印刷制备了蜂窝状的宽带隙量子点,再通过旋涂法将发光的红、绿量子点填入宽带隙量子点组成的蜂窝状微孔中,从而降低了器件的漏电流,提高了器件性能。其过程如图11(d)所示,首先在水面上铺展宽带隙的量子点纳米颗粒,在滑栈的挤压下,量子点自组装为一层致密的薄膜,接着用带有凹坑的PDMS印章将宽带隙量子点拾取、转移至目标基底上,在基底上就形成了蜂窝状的图案,最后将发光量子点通过旋涂的方法填入蜂窝状微孔中。通过这种方法制备了9072 ppi的红光量子点发光器件,器件的最大外量子效率(EQE)为14.72%,峰值亮度为262400 nit,为目前报道的峰值亮度和EQE最高的超高分辨率的量子点发光器件。但是,这种方法需要保

证印刷过程中量子点的稳定性和一致性,以及避免印刷过程对量子点产生的机械应力。

## 2.7 原位制备

针对钙钛矿量子点的独特特性,可以在不同的基底上原位制备图案化的钙钛矿量子点。钟海政团队<sup>[55]</sup>在2019年提出了一种原位喷墨打印策略,通过在聚合物层上打印钙钛矿前驱体溶液来制造钙钛矿量子点图案。其制备流程如图12(a)所示,将钙钛矿前驱液通过喷墨打印的方式滴到聚合物薄膜上,展开的前驱液使下方的聚合物部分溶解或膨胀,形成像素槽,随着前驱液的干燥结晶即可形成与聚合物基板复合的高发光效率的MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿量子点图案。他们通过这种方式分别制备了RGB三色的像素化钙钛矿量子点阵列[图12(b)]。2020年,孙小卫团队<sup>[56]</sup>同样采用喷墨打印的方式,在多种聚合物基底上打印准二维钙钛矿前驱液溶液,实现了大面积的钙钛矿图案制备[图12(c)],他们在前驱液中引入了苯乙胺基铵(PEA)<sup>+</sup>阳离子,使得钙钛矿的稳定性得到提升。除了通过喷墨打印策略原位制备钙钛矿图案,还可以利用激光的热效应。2021年,钟海政团队<sup>[57]</sup>通过激光直写的方式在基底上原位制备了图案化的CsPbI<sub>3</sub>量子点图案。制备过程如图12(d)所示,首先,通过旋涂的方式在基底上制备均匀的钙钛矿前驱液薄膜,随后,使用一个405 nm的纳秒激光器在薄膜上写下图案。钙钛矿前驱液在纳秒激光的热效应作用下,在原位结晶生成钙钛矿量子点。通过原位制备形成的钙钛矿量子点图案目前主要应用在光致发光领域,要想把这种工艺应

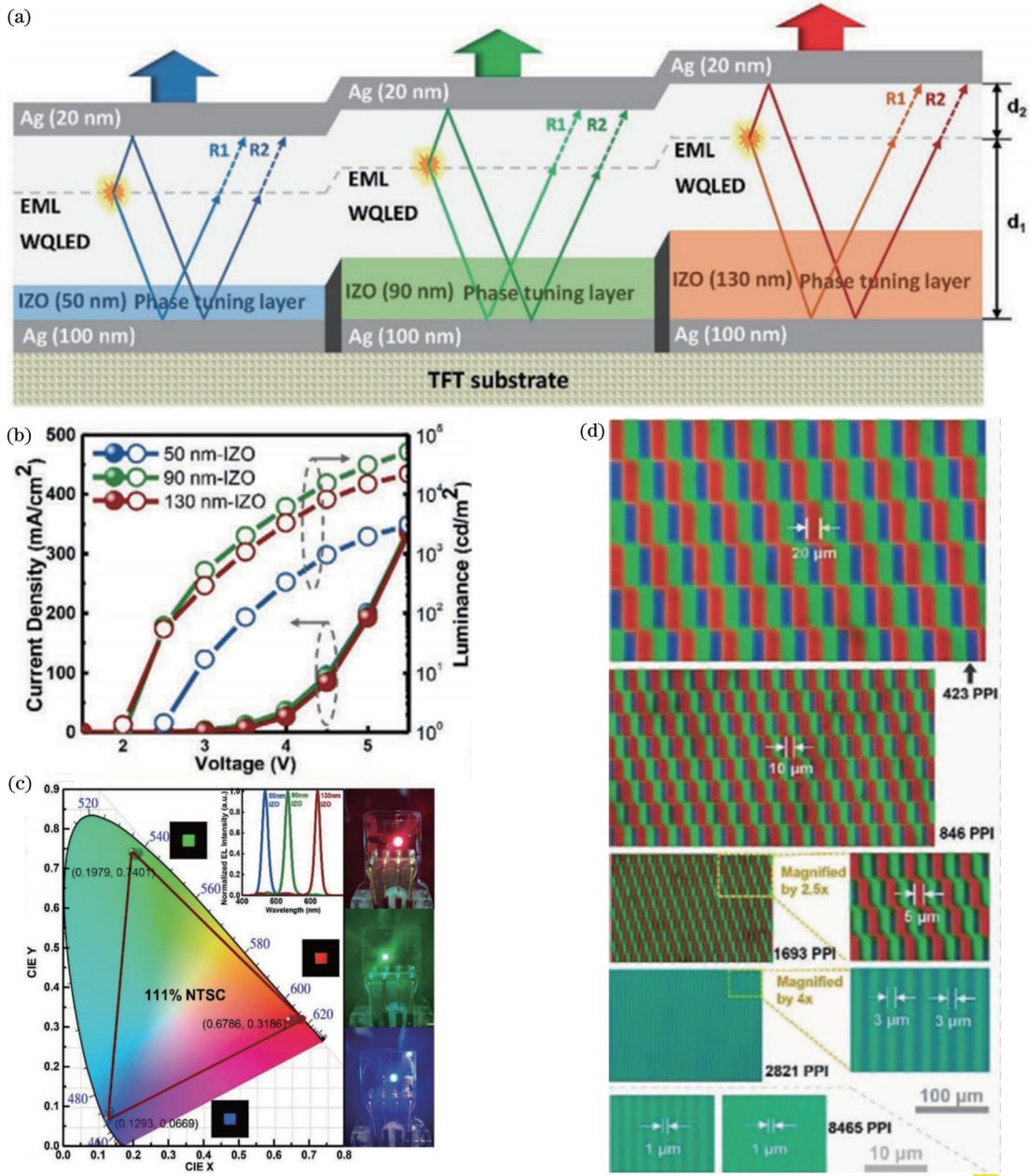


图 10 光学微腔实现量子点图案化的研究。(a)基于微腔的RGB QLED的工作原理示意图<sup>[50]</sup>;(b)像素化的量子点阵列,方块形像素大小从10  $\mu\text{m}$ 到5  $\mu\text{m}$ ,条纹状像素宽度从3  $\mu\text{m}$ 到1  $\mu\text{m}$ <sup>[50]</sup>;(c)色彩转换后发光的电流密度-电压-亮度曲线<sup>[50]</sup>;(d)通过光学微腔色转换实现的RGB量子点发光的色坐标图<sup>[50]</sup>

Fig. 10 Research on QD patterning using optical microcavities. (a) Schematic illustration of RGB QLED array<sup>[50]</sup>; (b) pixelated QD arrays with square pixel shape from 10 to 5  $\mu\text{m}$  and line pixel shape from 3 to 1  $\mu\text{m}$ <sup>[50]</sup>; (c) J-V-L curve of converted emission<sup>[50]</sup>; (d) color coordinate diagram of RGB QD luminescence achieved through optical microcavity color conversion<sup>[50]</sup>

用在电致显示器件上,需要解决它的稳定性问题。

### 2.8 影响量子点发光器件寿命性能的主要因素

除了实现高均匀性、高分辨率以及全彩的量子点图案化外,量子点发光器件的稳定性也是量子点显示技术迈向市场的关键因素。2019年,Chae团队<sup>[58]</sup>就针对量子点发光器件的稳定性问题作了报道,从图13可以看到,影响量子点发光器件的稳定性主要有以下几个方面。首先,量子点材料本身就容易与水氧等各种分子相互作用发生降解,从而导致器件性能的衰退;同

时,量子点材料在较高的温度下会产生不可逆的降解,然而,量子点发光器件在工作状态下的内部温度通常会达到150  $^{\circ}\text{C}$ 以上,这不可避免地会降低量子点的量子效率,最终导致器件的稳定性差;另一方面,量子点发光器件中常用的有机电荷传输层的分解也会影响量子点发光器件的长期稳定性。除了材料本身的问题,量子点发光器件的器件结构也是影响其稳定性的重要因素。由于常用的量子点发光器件结构中,电子在电子传输层中的迁移速率通常会远大于空穴在空穴传输

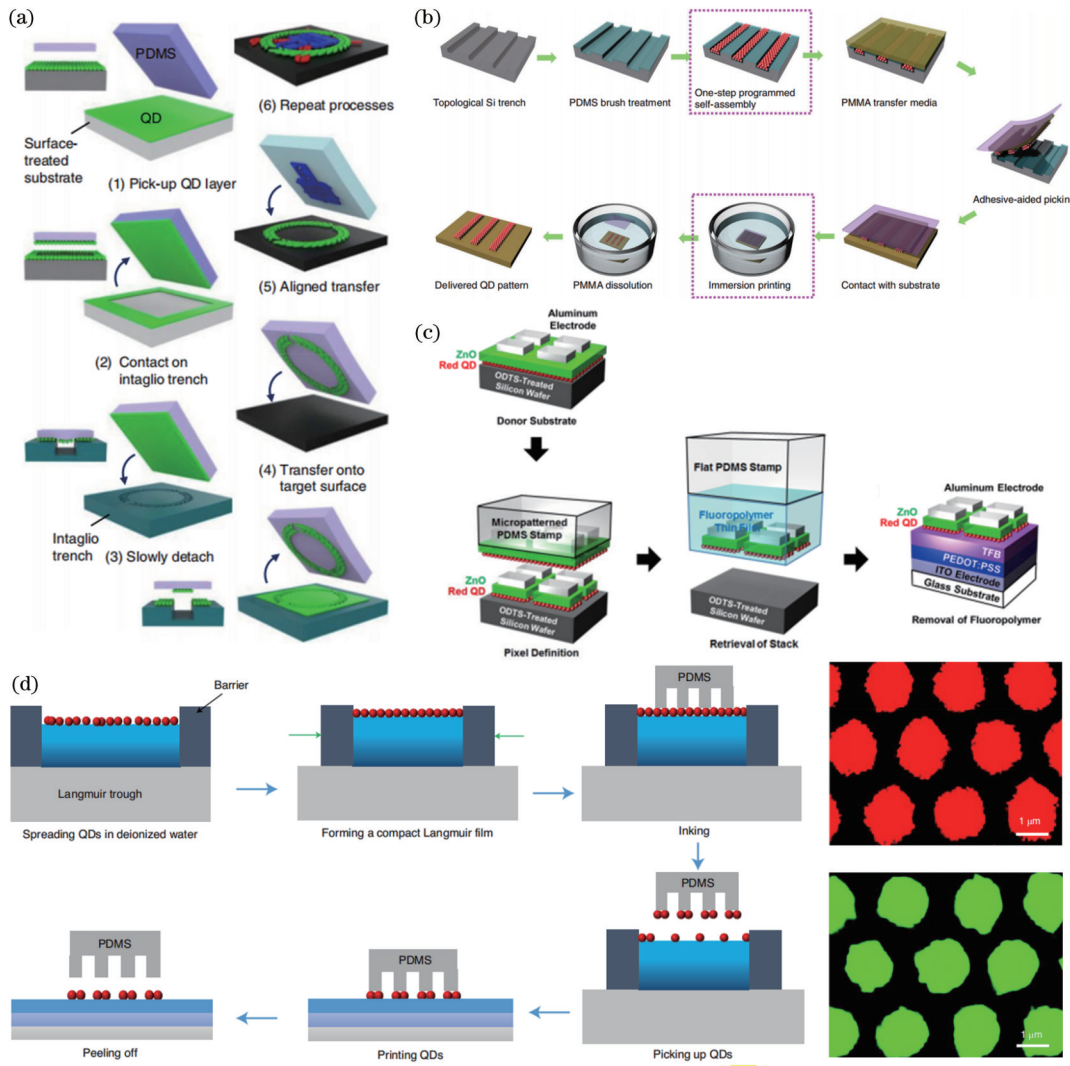


图 11 转移印刷制备量子点图案的研究。(a)凹版转移印刷工艺示意图<sup>[51]</sup>；(b)浸入式转移印刷工艺示意图<sup>[52]</sup>；(c)牺牲层辅助多层转移印刷工艺示意图<sup>[53]</sup>；(d)Langmuir-Blodgett 薄膜技术结合转移印刷工艺示意图以及红、绿量子点图案化薄膜的荧光显微镜图像<sup>[54]</sup>

Fig. 11 Research on preparation of QD patterns using transfer printing. (a) Schematic illustration of intaglio transfer printing process<sup>[51]</sup>; (b) schematic of immersion transfer-printing process<sup>[52]</sup>; (c) schematic illustration of a process for sacrificial layer assistant multilayer transfer printing<sup>[53]</sup>; (d) schematic of Langmuir-Blodgett-transfer printing process and fluorescence microscopy images of of patterned red and green QD films<sup>[54]</sup>

层的迁移速率,其次,电子从电子传输层注入量子点的势垒会小于空穴从空穴传输层注入量子点的势垒。这就导致注入到量子点的电子空穴是不平衡的,泄漏的电子会导致有机空穴传输层的损坏,同时产生的焦耳热也会进一步影响器件的长期稳定性。

### 3 高分辨率量子点图案化技术面临的问题

上述的这些方法都可以实现高分辨率量子点发光器件,然而,它们依然存在着许多问题。为了满足下一代显示产品的需要,量子点发光器件不仅要做到高分辨率,还要满足高亮度、高效率、低功耗、低成本。对应的量子点图案化方法需要满足高像素密度、高稳定性、高均匀性、对量子点无损伤、可溶液处理等要求。喷墨

打印、光刻、光交联、光学微腔、转移印刷、电泳沉积以及钙钛矿的原位制备都是实现高分辨率量子点图案化的关键技术,每种技术都有其独特的优点和弊端。

喷墨打印是一种非接触式打印技术,能实现大面积且精细的图案打印,打印精度受到喷头大小和喷墨精度的限制,对于需要纳米量级精度的应用可能不够理想,且需要特殊的量子点墨水以保证稳定性。光刻技术能实现纳米级别的图案化,但需要复杂的工艺流程和较高的成本,并且,对于柔性基底,光刻技术的应用受到限制。此外,光刻过程可能会对量子点的性能产生影响。光交联技术能在室温下对量子点进行固定,但需要寻找合适的光交联剂,并控制交联反应的条件,以防止过度交联导致的性能退化。利用光学微腔可以无损地实现量子点的色彩转换,但需要精密的制

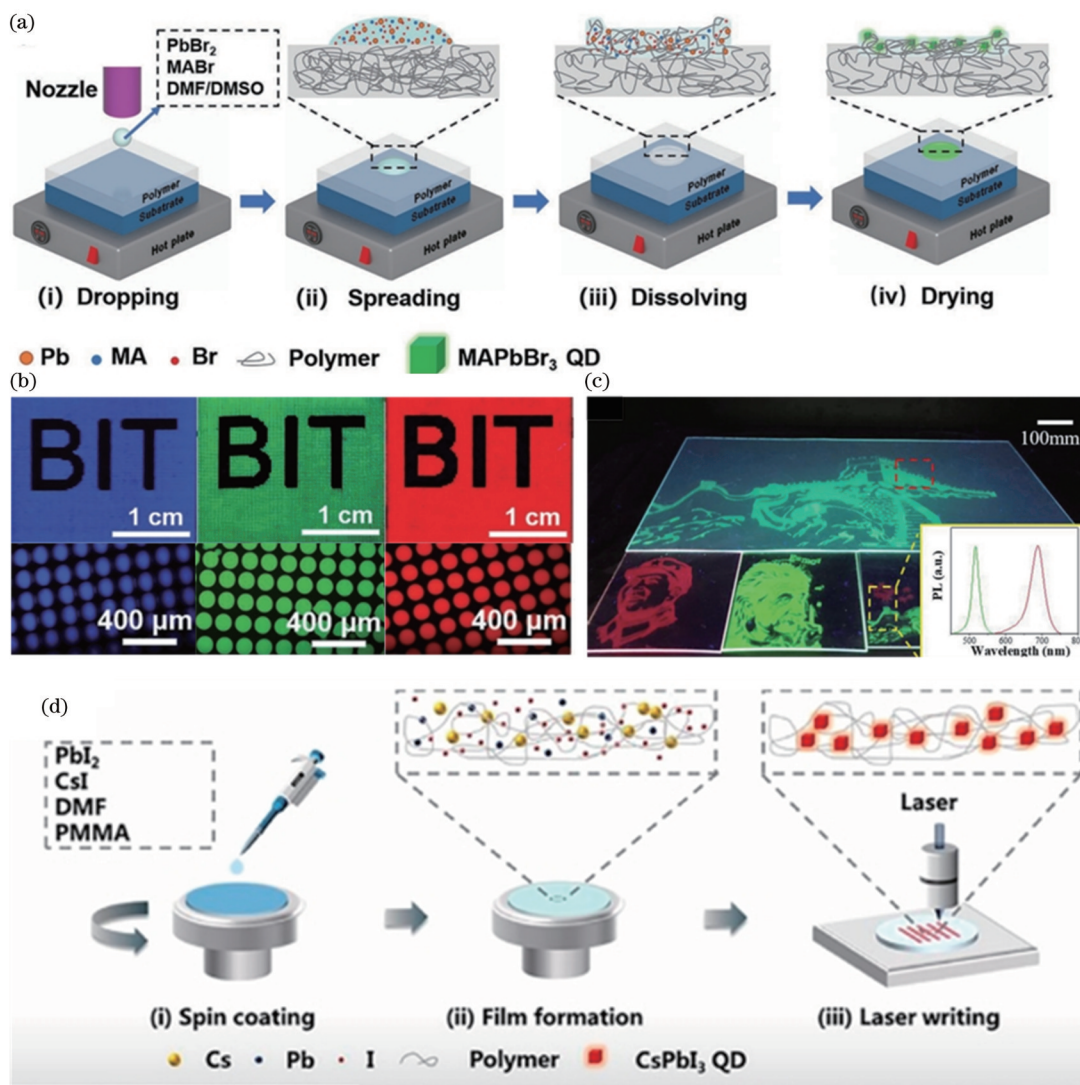


图 12 原位制备钙钛矿量子点图案的研究。(a)在聚合物基底上通过喷墨打印原位制备钙钛矿量子点流程图<sup>[55]</sup>;(b)紫外灯照射下的 RGB 钙钛矿量子点图案<sup>[55]</sup>;(c)大面积图案化钙钛矿量子点层<sup>[56]</sup>;(d)激光直写原位制备钙钛矿量子点流程图<sup>[57]</sup>

Fig. 12 Research on *in-situ* preparation of perovskite QD patterns. (a) Schematic diagram of *in-situ* inkjet printing strategy for fabricating patterning perovskite QD patterns on polymer substrate<sup>[55]</sup>; (b) RGB perovskite QD patterns under UV light illuminations<sup>[55]</sup>; (c) photography of large-area patterned perovskite QD layers<sup>[56]</sup>; (d) flow chart of *in-situ* preparation of perovskite QDs by laser writing<sup>[57]</sup>

程控制,对工艺要求高,同时,量子点与微腔的匹配需要精确控制,以保证满足共振条件。转移印刷可以实现大面积、高分辨率的量子点图案化,但需要保证印刷过程中量子点的稳定性和一致性,以及避免印刷过程对量子点产生的机械应力。电泳沉积技术可以快速实现大面积的量子点沉积,且可以精细控制沉积厚度,但需要找到合适的量子点分散液,并且基底材料需要有良好的电导性,另外,虽然电泳沉积可以实现大面积均匀沉积,但对于精细的图案制备可能需要结合其他技术。而原位制备钙钛矿量子点实现图案化的方法目前主要应用在光致发光领域,要想把这种技术应用到显示领域,还需要解决它的稳定性问题。总的来说,这些技术都有潜力实现高分辨率量子点设备的制备,但也都需要进一步的研究和优化以克服现有的挑战。

## 4 总结和展望

量子点,作为新兴的显示领域材料,以其高色纯度、高效率、可调光谱、广泛的光谱覆盖范围以及低成本的溶液加工等诸多优点,正逐渐引发科研领域的广泛关注。然而,要想将这种新型材料成功应用于日益繁盛的新一代显示技术,首要的挑战是实现量子点发光器件的高分辨率图案化,其次是提高量子点发光器件的工作寿命。高分辨率量子点图案化技术不仅需要满足高像素密度、高像素均一性,还需要确保不会对量子点本身的发光性能造成严重损害。同时,制备的高分辨率量子点层需要具备致密的薄膜结构和均匀的表面形貌以满足器件各功能层之间良好的界面接触,这对高分辨率量子点图案化技术提出了严苛的要求。另

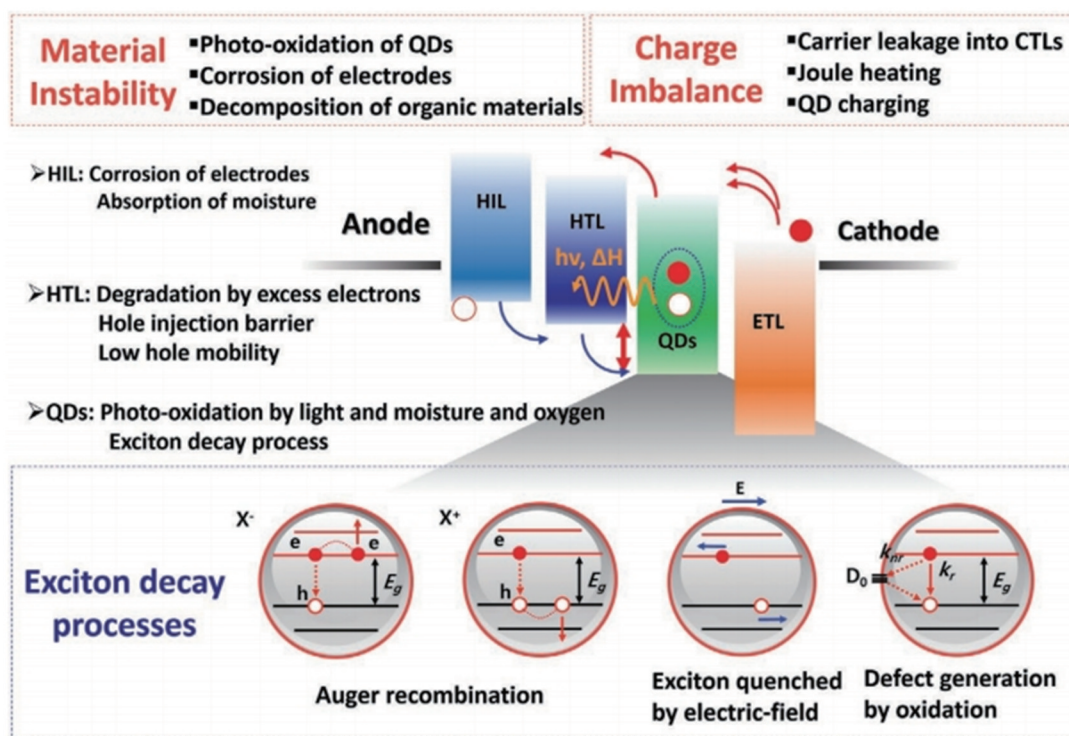


图 13 影响 QLED 寿命性能的主要因素总结<sup>[58]</sup>

Fig. 13 Summary of main factors affecting lifetime performance of QLEDs<sup>[58]</sup>

一方面,相比有机发光二极管,量子点发光器件的寿命仍然大大滞后,在构建器件的材料方面,量子点自身易受水氧的破坏,导致器件性能的衰退。从器件结构角度考虑,载流子的不平衡注入也是影响器件寿命的重要因素,注入多余的电子会引发非辐射复合,产生的焦耳热将进一步影响量子点发光器件的稳定性。本文全面总结了用于制备高分辨率量子点发光器件方面的各种图案化技术以及影响量子点发光器件稳定性的主要因素,旨在概述这一领域的最新进展,以便研究人员更好地理解 and 克服面临的挑战,推动量子点发光器件在高质量显示领域的进一步应用和发展。未来,随着量子点发光器件研究的深入,相信其在近眼显示领域的应用前景将越来越广阔,更高效、更稳定、更长寿命的高分辨率量子点发光器件有望在不久的将来面世。

参 考 文 献

[1] Ye T K, Li D P, Sun X W, et al. Research progress of quantum dot micro display technology[J]. Opto-Electronic Engineering 2022, 49(12): 220008.  
 [2] Cheng D W, Wang Q W, Liu Y E, et al. Design and manufacture AR head-mounted displays: a review and outlook [J]. Light: Advanced Manufacturing, 2021, 2(3): 336.  
 [3] Mashford B S, Nguyen T L, Wilson G J, et al. All-inorganic quantum-dot light-emitting devices formed *via* low-cost, wet-chemical processing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(1): 167-172.  
 [4] Chen S, Cao W R, Liu T L, et al. On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes[J]. Nature Communications, 2019, 10: 765.  
 [5] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, et al. Bright, multicoloured light-

emitting diodes based on quantum dots[J]. Nature Photonics, 2007, 1(12): 717-722.  
 [6] Ding K, Fang Y S, Dong S H, et al. 24.1% external quantum efficiency of flexible quantum dot light-emitting diodes by light extraction of silver nanowire transparent electrodes[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(19): 1800347.  
 [7] 程成, 邓徐俊. CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnS(核/壳)量子点的光致荧光寿命[J]. 光学学报, 2019, 39(8): 0830003.  
 Cheng C, Deng X J. Photoluminescence lifetime of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnS (core/shell) quantum dot[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(8): 0830003.  
 [8] Nasirzadeh K, Nazarian S, Hayat S M. Inorganic nanomaterials: A brief overview of the applications and developments in sensing and drug delivery[J]. Journal of Applied Biotechnology Reports, 2016, 3: 395-402.  
 [9] Stoumpos C C, Kanatzidis M G. Halide perovskites: poor man's high-performance semiconductors[J]. Advanced Materials, 2016, 28(28): 5778-5793.  
 [10] 刘一鸣, 陈永华, 黄维. 柔性钙钛矿发光二极管研究进展[J]. 光学学报, 2023, 43(21): 2100001.  
 Liu Y M, Chen Y H, Huang W. Progress on flexible perovskite light-emitting diodes[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(21): 2100001.  
 [11] Li Z T, Cao K, Li J S, et al. Review of blue perovskite light emitting diodes with optimization strategies for perovskite film and device structure[J]. Opto-Electronic Advances, 2021, 4(2): 20001901-20001915.  
 [12] Hong N H. Introduction to nanomaterials: basic properties, synthesis, and characterization[M]//Nano-sized multifunctional materials. Amsterdam: Elsevier, 2019: 1-19.  
 [13] Zhu R D, Luo Z Y, Chen H W, et al. Realizing Rec 2020 color gamut with quantum dot displays[J]. Optics Express, 2015, 23(18): 23680-23693.  
 [14] Jang E, Jang H. Review: quantum dot light-emitting diodes[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(8): 4663-4692.  
 [15] Gensler M, Boeffel C, Kröpke S, et al. 82-5: Late-news paper:

- high-resolution printing for future processing of RGB OLED displays[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2018, 49(1): 1117-1119.
- [16] Xiang C Y, Wu L J, Lu Z Z, et al. High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes[J]. Nature Communications, 2020, 11: 1646.
- [17] Singh M, Haverinen H M, Dhagat P, et al. Inkjet printing: process and its applications[J]. Advanced Materials, 2010, 22(6): 673-685.
- [18] de Gans B J, Duineveld P C, Schubert U S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments[J]. Advanced Materials, 2004, 16(3): 203-213.
- [19] Zheng H, Zheng Y N, Liu N L, et al. All-solution processed polymer light-emitting diode displays[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1971.
- [20] Bai J Y, Hu H L, Yu Y S, et al. Achieving high performance InP quantum dot light-emitting devices by using inkjet printing [J]. Organic Electronics, 2023, 113: 106705.
- [21] Yang P H, Zhang L, Kang D J, et al. High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(1): 1901429.
- [22] Li H G, Duan Y Q, Shao Z L, et al. QLEDs: high-resolution pixelated light emitting diodes based on electrohydrodynamic printing and coffee-ring-free quantum dot film[J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(10): 2070059.
- [23] Huang Chen S W, Shen C C, Wu T Z, et al. Full-color monolithic hybrid quantum dot nanoring micro light-emitting diodes with improved efficiency using atomic layer deposition and nonradiative resonant energy transfer[J]. Photonics Research, 2019, 7(4): 416-422.
- [24] Park J U, Hardy M, Kang S J, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing[J]. Nature Materials, 2007, 6(10): 782-789.
- [25] Galliker P, Schneider J, Eghlidi H, et al. Direct printing of nanostructures by electrostatic autofocussing of ink nanodroplets [J]. Nature Communications, 2012, 3: 890.
- [26] Nguyen T C, Choi W S. Electro spray mechanism for quantum dot thin-film formation using an electrohydrodynamic jet and light-emitting device application[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 11075.
- [27] Hayati I, Bailey A I, Tadros T F. Mechanism of stable jet formation in electrohydrodynamic atomization[J]. Nature, 1986, 319(6048): 41-43.
- [28] Collins R T, Jones J J, Harris M T, et al. Electrohydrodynamic tip streaming and emission of charged drops from liquid cones[J]. Nature Physics, 2008, 4(2): 149-154.
- [29] Porter B F, Mkhize N, Bhaskaran H. Nanoparticle assembly enabled by EHD-printed monolayers[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2017, 3: 17054.
- [30] Wang H W, Zhang Y M, Liu Y, et al. High-efficiency and high-resolution patterned quantum dot light emitting diodes by electrohydrodynamic printing[J]. Nanoscale Advances, 2023, 5(4): 1183-1189.
- [31] Ji S C, Xue Q, Xie G H. *In situ* post-synthesis of luminescent Lewis acid-base adducts[J]. Chemical Communications, 2023, 59(34): 5030-5038.
- [32] Kuang M X, Wang L B, Song Y L. Controllable printing droplets for high-resolution patterns[J]. Advanced Materials, 2014, 26(40): 6950-6958.
- [33] Liu Y, Li F S, Xu Z W, et al. Efficient all-solution processed quantum dot light emitting diodes based on inkjet printing technique[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(30): 25506-25512.
- [34] Park J S, Kyhm J, Kim H H, et al. Alternative patterning process for realization of large-area, full-color, active quantum dot display[J]. Nano Letters, 2016, 16(11): 6946-6953.
- [35] Mei W H, Zhang Z Q, Zhang A D, et al. High-resolution, full-color quantum dot light-emitting diode display fabricated via photolithography approach[J]. Nano Research, 2020, 13(9): 2485-2491.
- [36] Hahm D, Lim J, Kim H, et al. Direct patterning of colloidal quantum dots with adaptable dual-ligand surface[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(9): 952-958.
- [37] Kang H L, Kang J G, Won J K, et al. Spatial light patterning of full color quantum dot displays enabled by locally controlled surface tailoring[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(9): 1701335.
- [38] Ko J, Chang J H, Jeong B G, et al. Direct photolithographic patterning of colloidal quantum dots enabled by UV-crosslinkable and hole-transporting polymer ligands[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 42153-42160.
- [39] Yang J, Hahm D, Kim K, et al. High-resolution patterning of colloidal quantum dots via non-destructive, light-driven ligand crosslinking[J]. Nature Communications, 2020, 11: 2874.
- [40] Cho H, Pan J A, Wu H Q, et al. Optical patterning: direct optical patterning of quantum dot light-emitting diodes via *in situ* ligand exchange[J]. Advanced Materials, 2020, 32(46): 2070346.
- [41] Gao H J, Qie Y, Zhao H B, et al. High-performance, high-resolution quantum dot light-emitting devices through photolithographic patterning[J]. Organic Electronics, 2022, 108: 106609.
- [42] Zhao J Y, Chen L X, Li D Z, et al. Large-area patterning of full-color quantum dot arrays beyond 1000 pixels per inch by selective electrophoretic deposition[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4603.
- [43] Li X X, Hu B B, Du Z L, et al. Asymmetric wettability interfaces induced a large-area quantum dot microstructure toward high-resolution quantum dot light-emitting diodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(31): 28520-28526.
- [44] Joo W J, Kyoung J, Esfandyarpour M, et al. Metasurface-driven OLED displays beyond 10, 000 pixels per inch[J]. Science, 2020, 370(6515): 459-463.
- [45] Wang M S, Lin J, Hsiao Y C, et al. Investigating underlying mechanism in spectral narrowing phenomenon induced by microcavity in organic light emitting diodes[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1614.
- [46] Kim H K, Cho S H, Oh J R, et al. Deep blue, efficient, moderate microcavity organic light-emitting diodes[J]. Organic Electronics, 2010, 11(1): 137-145.
- [47] Cok R S, Shore J D. Microcavity white-emitting OLED devices [J]. Journal of the Society for Information Display, 2009, 17(8): 617-627.
- [48] Lee B W, Ju Y G, Hwang Y I, et al. Micro-cavity design of bottom-emitting AMOLED with white OLED and RGBW color filters for 100% color gamut[J]. Journal of the Society for Information Display, 2009, 17(2): 151-157.
- [49] Ishibashi T, Yamada J, Hirano T, et al. Active matrix organic light emitting diode display based on "super top emission" technology[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(5S): 4392-4395.
- [50] Chen L N, Qin Z Y, Chen S M. Ultrahigh resolution pixelated top-emitting quantum-dot light-emitting diodes enabled by color-converting cavities[J]. Small Methods, 2022, 6(1): 2101090.
- [51] Choi M K, Yang J, Kang K, et al. Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7149.
- [52] Nam T W, Kim M, Wang Y M, et al. Thermodynamic-driven polychromatic quantum dot patterning for light-emitting diodes beyond eye-limiting resolution[J]. Nature Communications, 2020, 11: 3040.
- [53] Kim B H, Nam S, Oh N, et al. Multilayer transfer printing for pixelated, multicolor quantum dot light-emitting diodes[J]. ACS

- Nano, 2016, 10(5): 4920-4925.
- [54] Meng T T, Zheng Y T, Zhao D L, et al. Ultrahigh-resolution quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(4): 297-303.
- [55] Shi L F, Meng L H, Jiang F, et al. *In situ* inkjet printing strategy for fabricating perovskite quantum dot patterns[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1903648.
- [56] Jia S Q, Li G Y, Liu P, et al. Highly luminescent and stable green quasi-2D perovskite-embedded polymer sheets by inkjet printing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(24): 1910817.
- [57] Zhan W J, Meng L H, Shao C D, et al. *In situ* patterning perovskite quantum dots by direct laser writing fabrication[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(3): 765-770.
- [58] Moon H, Lee C M, Lee W, et al. Stability of quantum dots, quantum dot films, and quantum dot light-emitting diodes for display applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1804294.

## Patterning Technology of High-Resolution Quantum Dots

Pan Youjiang<sup>1</sup>, Lin Lihua<sup>1,2</sup>, Yang Kaiyu<sup>1</sup>, Chen Wei<sup>1</sup>, Hu Hailong<sup>1,2</sup>, Guo Tailiang<sup>1,2</sup>,  
Li Fushan<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Optoelectronic Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China;*

<sup>2</sup>*Fujian Science and Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, Fujian, China*

### Abstract

**Significance** The evolution of display technology is a cornerstone of modern technological advancement, fundamentally transforming how humans interact with machines. This transformation is vividly apparent in human-computer interactions, where the integration of sophisticated display technologies has led to more intuitive and immersive experiences. The global living standard improvement has further fueled expectations for advanced display devices, with consumers seeking higher quality, efficiency, and functionality. The advent of near-eye display technologies such as augmented reality (AR), mixed reality (MR), and virtual reality (VR) has only heightened the demands for high-resolution microdisplays. These emerging technologies require displays that provide not only high resolution but also compactness, energy efficiency, and the ability to reproduce colors accurately and vividly. The current market is dominated by micro-LED technology and recognized for its superior brightness and energy efficiency. However, the production of full-color micro-LEDs poses significant challenges, chiefly in the massive transfer of differently colored LED chips onto a single wafer. This process demands an exceptionally high yield rate, making it both technologically challenging and costly.

As a new type of semiconductor nanocrystal materials with quantum confinement effects, quantum dots (QDs) have sparked great interest in the display field due to their unique properties such as tunable bandgaps, high quantum yields, high stability, and potential for cost-effective solution processing. QDs typically adopt a core-shell structure [Fig. 1(a)] and by adjusting the energy levels of the core-shell structure, excitons within the QDs can be confined. Organic ligands on the surface of QD shells provide steric hindrance among the dots, thus preventing aggregation and fluorescence quenching. The physicochemical properties of QDs can be adjusted by changing their organic ligands. Since Alivisatos's research team first reported LEDs with QDs as the electroluminescent layer in 1994, QD display devices have undergone 30 years of research. Additionally, high-resolution display devices using QDs have been realized via various patterning technologies to exhibit excellent device performance and fine pixel patterns. Although high-resolution patterning technology based on QDs has been extensively studied, there is still a lack of comprehensive reviews and summaries of recent work. Therefore, it is significant to summarize existing research and explore future development trends.

**Progress** The current leading high-resolution QD patterning technologies encompass inkjet printing, photolithography, photo-crosslinking, region-selective deposition, transfer printing, and *in-situ* fabrication. These technologies are thoroughly compared and summarized in their process flows, strengths, and weaknesses, as depicted in Figs. 2, 6, and 8-12. In 2023, the team led by researcher Chen Zhuo from BOE Technology Group Co., Ltd. utilized electrospray inkjet printing for fabricating both bottom-emitting and top-emitting electroluminescent QD devices, achieving a resolution of 500 ppi. In 2020, the team of Xu Xiaoguang at BOE successfully created a 500 ppi full-color passive matrix QD light-emitting device by a sacrificial layer-assisted photolithography method. That same year, Moon Sung Kang and the team at Sogang University in the republic of Korea developed a method for patterning QDs with a photo-driven ligand crosslinking agent, successfully producing full-color QD patterns with a resolution of 1400 ppi. In 2021, Sun Xiaowei and the team at Southern University of Science and Technology achieved a large-area full-color QD thin film with 1000 ppi resolution via

selective electrophoretic deposition. In 2019, Hu Binbin at Henan University reported on assembling QD nanoparticles into microstructures via wetting-induced deposition. In 2021, the team led by Chen Shuming at Southern University of Science and Technology built a resonant cavity in white light QD light-emitting devices to achieve full-color patterned QD devices and a QD film patterning resolution of 8465 ppi. In 2015, Taeghwan Hyeon and the team at the Institute for Basic Science in the republic of Korea realized QD light-emitting devices with a resolution of 2460 ppi using gravure transfer printing technology. In 2022, our team collaborated with the team of Qian Lei at the Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, integrated transfer printing with Langmuir-Blodgett film technology to create ultra-high pixel density QD light-emitting devices at 25400 ppi. In 2021, Zhong Haizheng and the team at the Beijing Institute of Technology prepared patterned CsPbI<sub>3</sub> QD patterns on substrates via laser direct writing *in situ*.

**Conclusions and Prospects** As carriers of visual information, display devices play an indispensable role in our daily lives. Emerging as revolutionary materials, QDs have become the ideal choice for next-generation display technologies with their unique properties such as tunable bandgaps, high quantum yields, and stability. Consequently, mastering high-resolution QD patterning is a crucial challenge that should be addressed for QD display devices to make significant strides in the market. In summary, various high-resolution QD patterning technologies require further detailed exploration to advance the applications and development of QD light-emitting devices in high-quality displays.

**Key words** display technology; quantum dot; high resolution; patterning technology