

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2022.03.004

基于光刻工艺的高分辨全彩QLED器件制备与性能优化*

高宏锦, 井继鹏, 李福山, 胡海龙**

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108)

摘 要: 采用基于光酸反应的光刻工艺, 获得均匀的红、绿、蓝三基色量子点薄膜作为发光层, 成功制备出高分辨全彩QLED器件(子像素宽度 $5\ \mu\text{m}$)。通过对光刻量子点表面进行配体钝化, 并引入电荷阻挡层以降低非发光区的漏电流, 明显提升了全彩QLED的器件性能, 所制备器件的最大亮度为 $23\ 831\ \text{cd}/\text{m}^2$, 外量子效率为 3.78% 。

关键词: 光刻; 像素化; 光酸反应; 量子点发光器件

中图分类号: TN27 **文献标志码:** A **中国分类号:** 1005-488X(2022)03-0176-05

Fabrication and Performance Optimization of Full-color QLED Devices Based on Photolithography

GAO Hongjin, JING Jipeng, LI Fushan, HU Hailong

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN)

Abstract: A photolithography process based on photo acid reaction was used to obtain uniform red, green and blue quantum dot films as light-emitting layers, and a high-resolution full-color QLED device (sub-pixel width of $5\ \mu\text{m}$) was successfully prepared. The device performance of full-color QLEDs was significantly improved by ligand passivation of photolithographic quantum dot surfaces, as well as by introduction of a charge blocking layer to reduce the leakage current in the non-emitting region. The resultant QLEDs showed the maximum brightness of $23\ 831\ \text{cd}/\text{m}^2$ and external quantum efficiency of 3.87% .

Key words: photolithography; pixelation; photoacid reaction; quantum dot light-emitting device

引 言

作为一种新型显示技术, 量子点发光二极管

(QLEDs)具有发射带宽窄、发光效率高、发射波长可调、高色域和光稳定性好等优异特性^[1-5]。更重要的是, QLEDs基于纳米尺寸的量子点(QD), 其性能

收稿日期: 2022-03-04

* 基金项目: 国家自然科学基金(62075043)

作者简介: 高宏锦(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分辨量子点发光显示器件;

井继鹏(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为半导体量子点发光材料与器件;

胡海龙(1978—), 男, 研究员, 研究方向为光电显示材料与器件。(E-mail: huhl@fzu.edu.cn)

** 通讯作者

理论上不受像素尺寸的影响,适用于高分辨率显示器的制造。QLED像素图案的实现主要通过喷墨印刷(IJP)^[6-8]、转移印刷^[9-11]和光刻^[12-14]等实现。IJP工艺不仅面临着构建几十微米以下小像素的巨大挑战,且难以控制墨水中固体纳米颗粒在有限空间内的扩散以及墨水干燥过程中三相接触线钉扎对成膜的影响,导致量子点薄膜不均匀,器件性能较差。尽管转移印刷在制备超小像素方面已显示出独特的潜力,但弹性印章的下垂和剥落不可避免地会影响薄膜的形态和质量。尤其是在超小尺度下,印章的精确对准面临巨大挑战,难以实现高分辨率全色器件的制造。光刻技术作为一种工序简单、低成本、成熟的工艺,广泛应用于显示器件制备,可以实现高精度子像素的构建。近年来,光刻技术越来越多地用于图案化量子点薄膜制备。将量子点与光刻胶混合是一种常用的图案化策略,然而,由于非导电的光刻胶会阻碍电荷注入,该方案不适合制备电致发光器件。

光酸反应过程可用于纳米颗粒的图形化。该过程利用紫外光诱导光酸反应剂分解产生酸性基团,去除无机纳米材料表面的配体形成悬空键,并以酸性基团(如 Cl^-)与悬空键结合形成新的配体,从而改变纳米颗粒在母液中的溶解度^[15]。基于光酸反应的光刻工艺无需添加光刻胶,对电致发光器件的电荷输运影响小。而且,在不引入新的材料或功能层的情况下,重复该工艺可在同一基板上制备不同薄膜。文中采用基于光酸反应的光刻工艺制备了红、绿、蓝量子点薄膜阵列,并以此作为发光层实现了全彩QLED器件。相比目前喷墨打印构建的几十微米或更大的子像素尺寸,本工艺轻易获得了子像素宽度小至 $5\ \mu\text{m}$ 的高分辨器件。此外,针对光酸反应过程引入新的缺陷态以及图形化器件漏电流增大问题,分别采用量子点配体再钝化和引入电荷阻挡层的策略,有效提升器件性能。

1 实验

实验中所用的聚乙撑二氧噻吩-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)购置于西安宝莱特公司,2-(4-甲氧基苯基)乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪(MBT)由上海阿拉丁生化科技股份有限公司获得,电极材料Ag购置于中诺新材。红(RQD)、绿(GQD)、蓝(BQD)量子点由苏州星烁纳米科技有

限公司提供。本实验制备的全彩QLED器件结构为ITO/PEDOT:PSS/TFB/RQD:GQD:BQD/ZnMgO/Ag。为提高水性PEDOT:PSS溶液在衬底上的浸润性,利用紫外臭氧(UVO,型号BZS250GF-TC)对ITO表面处理10 min。采用旋涂工艺在ITO上沉积50 nm厚的PEDOT:PSS空穴注入层,并于 $120\ ^\circ\text{C}$ 退火20 min。采用同样的工艺参数,将空穴传输层TFB(40 nm)旋涂在PEDOT:PSS上。MBT(浓度1.2 mg/ml)溶于12.5 mg/ml量子点分散液中(正辛烷溶剂),将掺杂了MBT的蓝色量子点溶液旋涂在TFB上,再将基片与蓝色子像素掩膜版对位,依次进行曝光(URE-2000/35, 30 s)、显影(30 s)、清洗处理。重复该图形化工艺,在蓝色量子点相邻位置分别制备绿色和红色的量子点薄膜阵列。图1为基于光酸反应的光刻工艺制备全彩量子点薄膜的流程图。红、绿、蓝三基色量子点薄膜厚度均为30 nm。在量子点薄膜层上旋涂一层ZnMgO作为电子传输层并 $100\ ^\circ\text{C}$ 退火20 min。上述制备流程均在大气环境中进行。将制备的图案化发光层样品放入真空腔,蒸镀银(Ag)作阴极,Ag的厚度为80~120 nm。

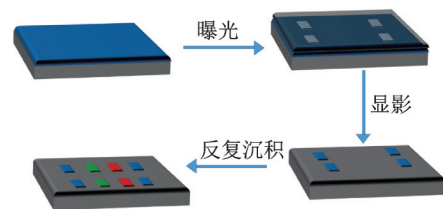


图1 全彩量子点薄膜的光刻工艺制备流程图

Fig.1 Illustration schematic of the fabrication procedure of full-color QD films

文中使用荧光显微镜(型号为Olympus BX51M)对图形化量子点薄膜的微结构进行表征。采用光纤光谱仪(Ocean Optics USB2000+)测试器件的电致发光光谱,用半导体测试仪(Keithley 4200)记录器件的电流-电压(I - V)曲线。

2 结果与讨论

首先制备蓝色量子点子像素:将蓝色量子点与MBT的混合溶液以2 000 rpm旋涂在TFB上,利用光刻机进行曝光,在正辛烷母液中浸滞30 s后,用高纯氮气吹干表面存留的正辛烷溶液,在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下退火20 min。通过同样的参数和工艺,在蓝色子像素的相邻位置上分别制备了绿色和红色的子像素。图2

为依次沉积蓝色、绿色、红色量子点像素的荧光显微图,其中各子像素的宽度均为 $5\ \mu\text{m}$ 。

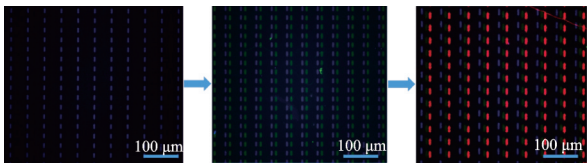


图 2 顺次沉积的蓝、绿、红量子点像素的荧光显微图

Fig.2 Fluorescence micrographs of sequentially deposited blue, green and red quantum dot subpixels

将上述制备出的量子点薄膜阵列作为发光层,制备了全彩量子点发光器件。图 3(a)为 QLED 器件结构图,图 3(b)为 $0\ \text{V}$ 偏压下,器件各功能层的能带结构。由图 3(c)中的器件电致发光光谱(EL)可以看

出,相比蓝色与绿色量子点的发光而言,红色量子点的发光强度稍高。由于量子点具有很高的荧光量子产率,短波长激发光可使其产生高效光致发光,因此蓝、绿光均可激发红色量子点产生荧光。三基色子像素位于器件中的同一层,器件点亮时,蓝、绿子像素所发出的部分光会被红色量子点吸收,并作为激发光产生额外的红光发射,进而增大红色发光峰强度。尽管如此,器件中三个子像素所发出的光谱仍位于白光区域,其色坐标为 $(0.36, 0.32)$ 。图 3(e)~(f)为 QLED 器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)和外量子效率-亮度(EQE - L)特性曲线。由图可知,全彩器件的最大亮度(工作电压 $10\ \text{V}$ 时)为 $10\ 590\ \text{cd}/\text{m}^2$,最大外量子效率为 1.36% 。

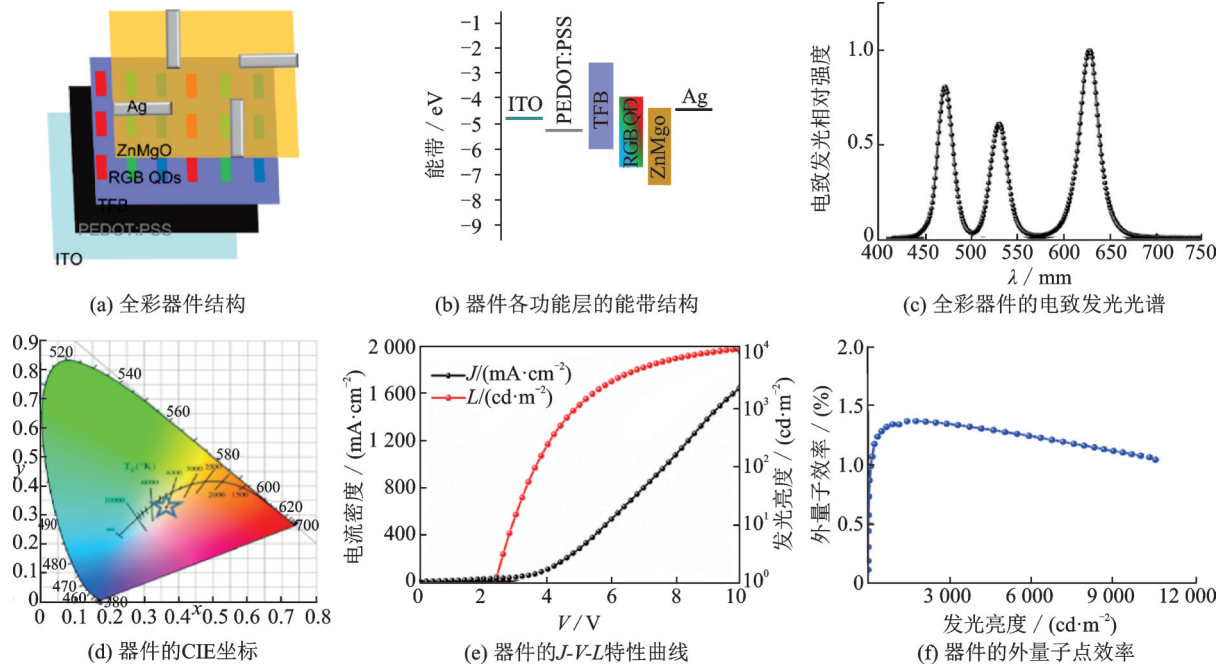


图 3 全彩 QLED 器件性能

Fig.3 Device performance of full-color QLEDs

由上述结果可以看出,器件的效率偏低,计划对其进行优化提升。在光酸反应的过程中,首先将量子点的表面配体脱落,然后再用氯离子与配体脱落留下来的悬空键结合,这一反应过程中必然会衍生出过多的、未被补偿的悬空键,导致量子点表面缺陷态增多,非辐射复合增大引起器件效率降低。因此考虑用有机配体对量子点表面进行处理以减少表面悬挂键。硫醇与半导体量子点表面有较强的结合力,在量子点合成中常用作配体。文中采用 1,2-乙二硫醇(EDT)作为配体钝化剂,对光刻后的量子点薄膜进行表面配体再钝化,减少其表面缺陷

态以提升器件性能。

将 EDT 按照 $0.125\ \text{v}/\text{v}\%$ 溶于正辛烷溶液中,然后滴加在制备好的全彩量子点薄膜上并静置 $1\ \text{min}$,待 EDT 与量子点充分结合后利用旋涂机的高速旋转,将多余的 EDT 和正辛烷溶液去除。图 4 为采用钝化工艺后的 QLED 器件电学性能。由图可知, $10\ \text{V}$ 时器件的最大亮度($19\ 225\ \text{cd}/\text{m}^2$)较钝化前提升了近一倍,最大外量子效率为 2.47% ,电流效率(CE)为 $3.52\ \text{cd}/\text{A}$ 。这表明通过配体钝化可以有效的减少量子点表面的缺陷态,抑制非辐射复合,从而提高器件性能。

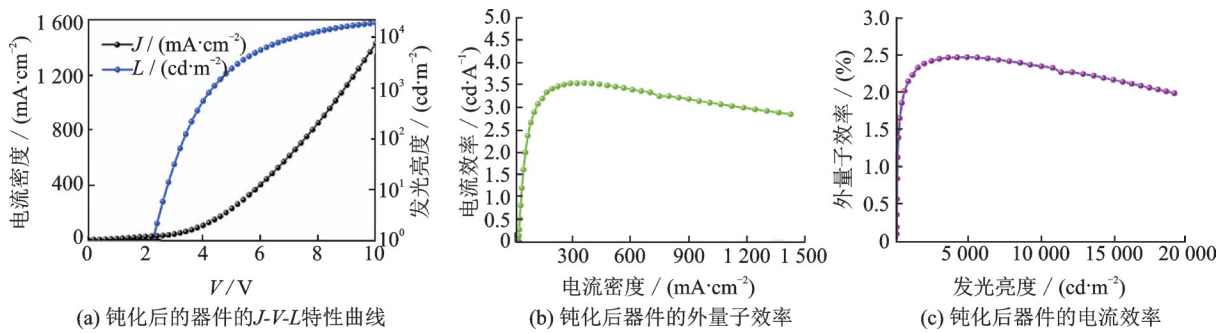


图4 钝化后器件的电学性能

Fig.4 Electrical performance of QLEDs after EDT-passivation

同时研究发现器件在 2 V 下的电流密度较大,如图 5(a)所示。由于此时 QLED 器件还没有达到开启电压,因此这部分电流主要源于非像素区域产生的漏电流。当发光层被图案化之后,子像素之间存在间隔区(即非发光区),使得该区域的空穴传输层 TFB 与旋涂在发光层上的 ZnMgO

直接接触,导通形成漏电流,使器件效率大幅度降低。为此,采用绝缘的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)作为电荷阻挡层来降低漏电流。将 PMMA 以 1 mg/ml 溶于丙酮中制备成溶液,以 4 000 rpm 旋涂在全彩量子点薄膜上,80 °C 下退火 20 min。

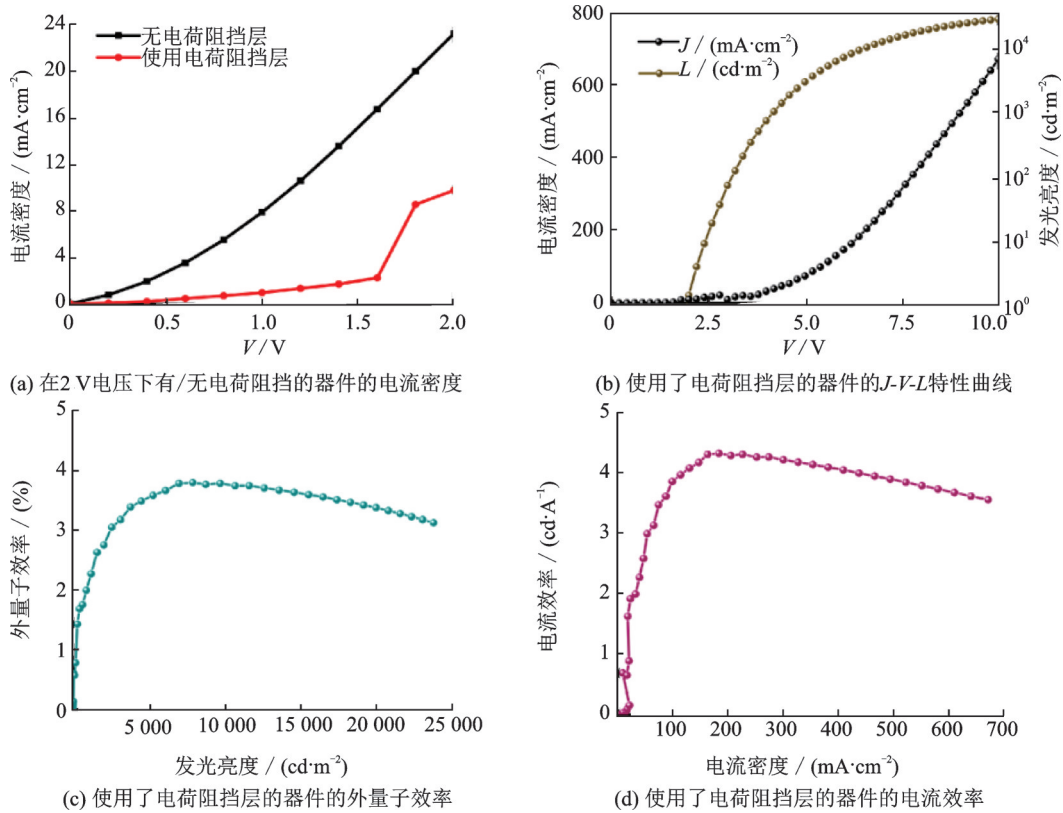


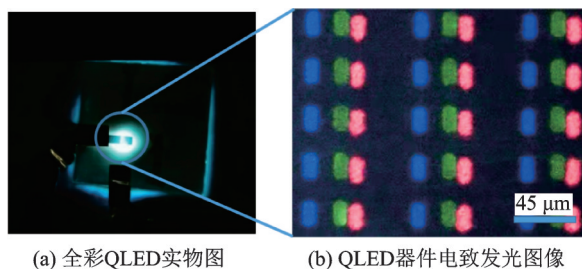
图5 具有电荷阻挡层的QLED器件电学性能

Fig.5 Electrical performance of QLEDs with a PMMA charge blocking layer

作为对比,图 5(a)也给出具有 PMMA 电荷阻挡层的器件漏电流。从图中可清晰看出,引入电荷阻挡层的 QLED 器件漏电流明显下降。图 5(b)~(d)为含阻挡层的 QLED 器件的 J - V - L 、 CE - J 和 EQE - L 特性曲线。由图可知,经过配体钝化处理并插入电荷阻挡层后,器件的最大亮度(10 V 时)达到

23 831 cd/m^2 ,最大外量子效率升至 3.78%,最高电流效率增至 4.29 cd/A 。图 6 为工作器件的实物图以及红、绿、蓝子像素点亮状态的显微图。可以看出,三种子像素均匀发光,三基色混合形成白色光谱。需要指出的是,电荷阻挡层是在图形化的量子点薄膜阵列上直接旋涂制备,除了在像素间隔区域

沉积了 PMMA 外,发光量子点层上也不可避免会存在一层超薄的聚合物,亦即在量子点层和电子传输层之间存在 PMMA 薄层。理论上,这一薄层会降低电子由传输层向量子点注入。然而,含 PMMA 的器件发光亮度几乎维持不变,效率大幅提升,表明量子点层上的 PMMA 层非常薄,对电子注入能力的影响小。综上,通过使用电荷阻挡层可以有效降低器件的漏电流,进一步提高器件效率。



(a) 全彩QLED实物图

(b) QLED器件电致发光图像

图 6 全彩 QLED 器件电致发光实物图与像素显微图

Fig.6 Electron luminescence images of full-color QLED device and microscope image of pixels

3 结 论

以 MBT 作为光酸反应剂,采用光刻工艺制备出了子像素宽度为 $5\ \mu\text{m}$ 的高分辨全彩 QLED 器件。利用 EDT 配体对光刻后的量子点薄膜进行再钝化,减少了量子点表面缺陷态,非辐射复合得到抑制。针对量子点像素间产生的漏电流问题,采用插入一电荷阻挡层的简单方法,将非发光像素区的电子传输层与空穴传输层阻隔,器件漏电流得到明显降低。利用配体再钝化和抑制漏电流的协同作用,优化后的 QLED 器件亮度为 $23\ 831\ \text{cd}/\text{m}^2$,最大外量子效率升至 3.78% ,电流效率为 $4.29\ \text{cd}/\text{A}$ 。上述结果表明,基于光酸反应的光刻工艺在高分辨 QLED 器件制备方面具有独特优势和应用潜力。

参 考 文 献

[1] Sun K, Li F, Zeng Q, et al. Blue quantum dot light emitting di-

odes with polyvinylpyrrolidone-doped electron transport layer [J]. *Organic Electronics*, 2018, 63: 65-70.

[2] Sun Q, 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.

[3] Tian F, Zhu Y, Xu Z, et al. Achieving highly efficient and stable quantum dot light-emitting diodes with interface modification [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2020, 41(9): 1384-1387.

[4] 唐爱伟,滕 枫,王元敏,等. II-VI 族半导体量子点的发光特性及其应用研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2005, 20(4): 302-308.

[5] 王 东,刘红缨,贺军辉,等. 旋涂法制备多功能薄膜的研究进展 [J]. *影像科学与光化学*, 2012, 30(2): 91-101.

[6] Kim B H, Onses M S, Lim J B, et al. High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 969-973.

[7] Wood V, Panzer M J, Chen J, et al. Inkjet-printed quantum dot - polymer composites for full-color AC-driven displays [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2151-2155.

[8] Yang P, 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.

[9] 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(1): 1-8.

[10] Keum H, Jiang Y, Park J K, et al. Photoresist contact patterning of quantum dot films [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10024-10031.

[11] Kim T H, Cho K S, Lee E K, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(3): 176-182.

[12] Wang Y, Fedin I, Zhang H, et al. Direct optical lithography of functional inorganic nanomaterials [J]. *Science*, 2017, 357(6349): 385-388.

[13] Wang Y, Pan J A, Wu H, et al. Direct wavelength-selective optical and electron-beam lithography of functional inorganic nanomaterials [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13917-13931.

[14] 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(1): 1-9.

[15] Cho H, Pan J A, Wu H, et al. Direct optical patterning of quantum dot light-emitting diodes via in situ ligand exchange [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(46): 2003805.