

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2023.04.002

## 超高像素密度的白色量子点发光器件\*

郑文晨, 郑悦婷, 白洁玉, 赵等临, 孟汀涛, 徐中玮, 赵浩兵,  
郭太良, 李福山\*\*

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108)

**摘要:** 利用LB(Langmuir-Blodgett)转移印刷技术成功制备了分辨率为12 700 ppi的高性能QLED(Quantum Dot Light-emitting Devices, 量子点发光二极管)。通过该方法制备的超高分辨率红色QLED器件的EQE为15.27%。此外还成功制备了EQE为4.9%的超高分辨率白色QLED器件。本工作为下一代高分辨率显示器的实现提供了一种思路。

**关键词:** 转移印刷; 高分辨率; 量子点发光二极管

**中图分类号:** TN383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)04-0287-06

## White Quantum Dot Light-emitting Devices with Ultrahigh Pixel Density

ZHENG Wenchen, ZHENG Yueting, BAI Jieyu, ZHAO Denglin, MENG Tingtao, XU Zhongwei, ZHAO Haobing, GUO Tailiang, LI Fushan

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

**Abstract:** With the continuous development of near-eye display technology, the next generation display technology has more stringent requirements on resolution. In this work, a Langmuir-Blodgett transfer printing (LB-TP) technology was used to realize high-performance quantum-dot light-emitting diodes (QLEDs) with a resolution of 12 700 pixels per inch (ppi). The external quantum efficiency (EQE) of the red QLED device prepared by this method was as high as 15.27%. In addition, a white ultra-high resolution QLED device with an EQE of 4.9% was successfully realized. This work could provide a route for manufacturing of the next generation high resolution display.

**Key words:** transfer printing; high resolution; QLED

收稿日期: 2023-03-13

\* 基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3606500)

作者简介: 郑文晨(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分辨率QLED;

郑悦婷(1994—), 女, 博士研究生, 研究方向为高分辨率QLED;

白洁玉(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为喷墨打印。

\*\* 通讯作者: 李福山(1978—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事光电信息方向的研究。(E-mail: fslif@fzu.edu.cn)

## 引 言

胶体量子点因其发射光谱窄、发射波长可调范围大、发光效率高和稳定性好等优点而得到了广泛的研究<sup>[1-5]</sup>。这些优点使得高性能量子点发光二极管(QLED)在显示应用中显示出广阔的前景<sup>[6-9]</sup>。考虑到下一代显示器对图像质量和能耗有较高的要求,从实用的角度制备高质量的量子点(quantum dots, QDs)薄膜具有重要的意义<sup>[10-13]</sup>。对于近眼显示器,为了消除由于纱窗效应引起的不适,每1个视场角至少需要60个像素<sup>[14]</sup>。一般来说,人的水平视场角为210度,垂直视场角为100度,即只有当水平方向包含超过12 600像素,垂直方向包含超过6 000像素时,才能实现近眼显示。然而,要实现如此高分辨率并且高性能的QLED显示器件仍然具有挑战性。

传统的高分辨率QLED主要是通过喷墨印刷、光刻法和转移印刷(以下简称转印)来制备<sup>[15-21]</sup>。喷墨打印过程中在制备亚微米级的量子点像素时会面临着巨大的困难,并且由于咖啡环效应的存在,难以制备均匀、致密的薄膜,这也限制了其在高分辨率显示领域中的应用<sup>[22-25]</sup>。光刻产生的量子点像素会有光刻胶残留物,这会阻碍电荷的传输,影响器件的性能。相比之下,转印可以制备超小的QLED像素,而且不含有有机残留物,不过由于漏电流的存在,制备的高分辨率QLED的外量子效率(EQE)通常不高<sup>[26-27]</sup>。值得一提的是,Meng等通过LB转印技术成功制备了EQE达14.72%的高分辨率红色QLED<sup>[28-30]</sup>。然而,由于无法制备超高分辨率的蓝色QLED,该方案仍然存在瓶颈。

为了解决这些挑战,本研究使用稀土纳米颗粒作为绝缘层,利用Langmuir-Blodgett(LB)转印技术构建蜂窝状绝缘薄膜,然后通过旋涂将量子点嵌入微孔中,形成图案化的发光层。采用LB转印技术制备的宽带隙绝缘层薄膜均匀致密,可以很好地阻挡漏电流,同时保证了小像素的有序排列。该方法制备的红色QLED的分辨率为12 700 ppi, EQE高达15.27%,是迄今为止报道的高分辨率QLED中EQE最高的。此外,还成功实现了一个EQE为4.9%,像素密度也为12 700 ppi的白色超高分辨率QLED器件,成功解决了LB转印技术无法制备白色QLED的问题,在性能有保障的前提下成功实现了超高分辨率QLED的制备,也为下一代高分辨率显示器的实现提供了一个思路。

## 1 实 验

### 1.1 蜂窝状绝缘薄膜的制备

油性上转换纳米颗粒(近红外光)购自南京先锋纳米。采用LB转印技术,将它转印到器件上成为图案化绝缘薄膜。具体过程是在朗缪尔槽注入去离子水,将分散在环己烷的100  $\mu\text{l}$ 纳米颗粒滴入去离子水中。溶剂蒸发后,两个滑障以0.3  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度相互接近。通过Wilhelmy吊片法测定表面压,当曲线成线性变化时,滑障停止移动,此时通过水平提拉法可将纳米颗粒转移到蜂窝状图案的PDMS(Polydimethylsiloxane)上,进行干燥之后便可将PDMS上的纳米颗粒转移到目标基板上形成蜂窝状绝缘薄膜。

### 1.2 QLED的制备

ITO(氧化铟锡)玻璃需要在使用前分别用去离子水、丙酮、异丙醇分别超声10 min,并依次以每分钟3 000转的旋涂转速将poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-styrenesulfonate(PEDOT:PSS)和poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)(TFB)旋涂在ITO玻璃上,并以120  $^{\circ}\text{C}$ 加热20 min。而后将蜂窝状绝缘薄膜印于TFB薄膜上,以80  $^{\circ}\text{C}$ 加热5 min。最后,以每分钟2 000转的旋涂转速将量子点和ZnMgO依次旋涂在蜂窝状绝缘薄膜上,并以80  $^{\circ}\text{C}$ 加热15 min。

## 2 超高分辨率红光QLED的制备与表征

PDMS(聚二甲基硅氧烷)印章由于具有表面能较低以及可拾取铺展于水面上的材料的特点而被应用于LB转印过程中<sup>[31-32]</sup>。为了形成图案化的蜂窝状绝缘层薄膜,制备了一个直径为650 nm,蜂窝微孔中心间距为2  $\mu\text{m}$ ,深度为450 nm的PDMS印章微孔阵列。

图1(a)展示了LB转印的流程图。在朗缪尔槽中注入去离子水作为亚相,将溶于己烷的绝缘纳米颗粒滴少量于水面上。去离子水的张力为72  $\text{mN}/\text{m}$ ,己烷的张力为25  $\text{mN}/\text{m}$ ,在张力的作用下,有机溶剂在表面扩散,纳米颗粒随着有机溶剂的扩散也随机分布在水面。当有机溶剂蒸发之后,水面上形成由绝缘纳米颗粒构成的薄膜,再以一定的速率用滑障压缩膜表面,绝缘纳米颗粒便会慢慢地有序排列在

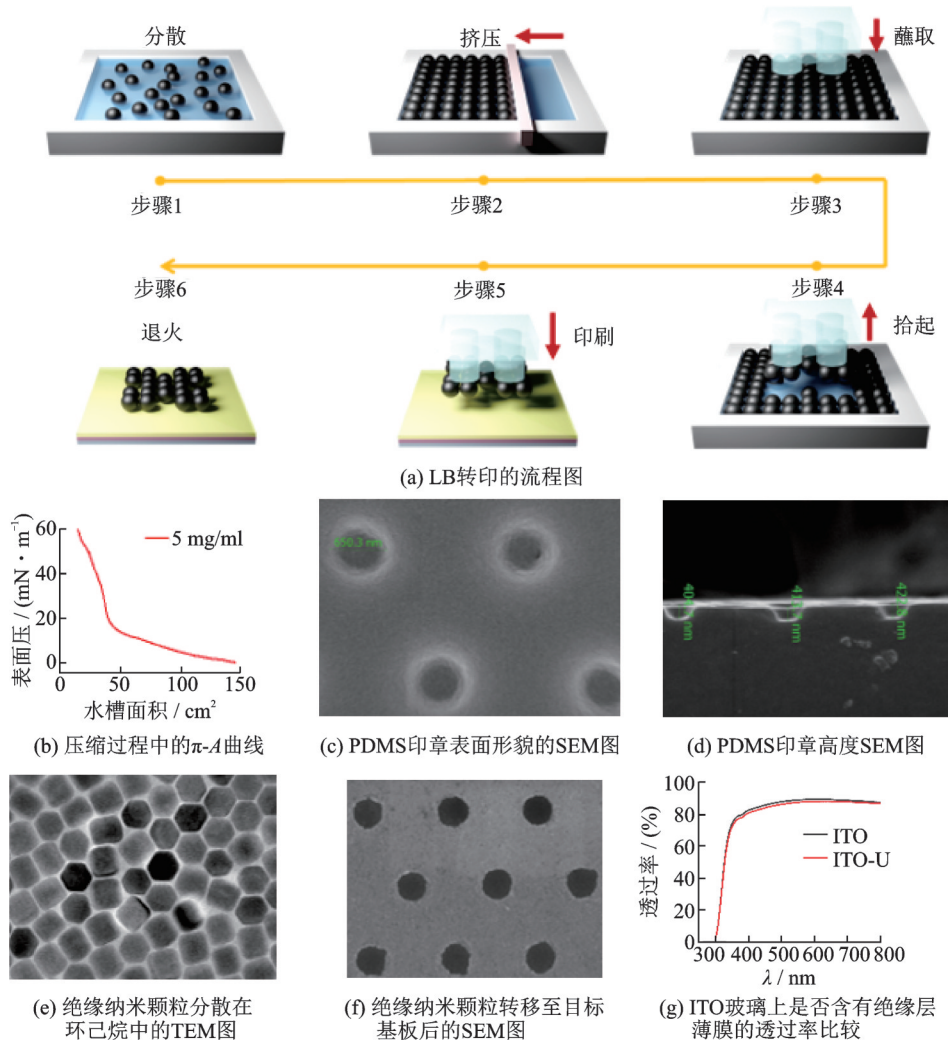


图1 LB转印的步骤和所需材料的表征

Fig.1 The specific steps of LB transfer printing and the characterization of the required materials

气/水界面。当以LB方法制备薄膜时,所选材料需要包含疏水配体,疏水配体的存在可以使得PDMS印章在蘸取过程中不会吸附水。并且正是由于配体之间的斥力,在滑障压缩膜表面过程中,能够使纳米颗粒之间不会产生团聚现象。此外,溶液的浓度需要足够低,以免成膜材料在铺展溶液中形成缔合结构。在压缩过程中,有膜区和无膜区产生的表面张力之差即为单分子膜的表面压,通常用Wilhelmy吊片法进行测定。

图1(b)是在压缩过程中获得的表面压力-表面积( $\pi$ -A)曲线,当表面压为20~30 mN/m时,斜率近乎为线性,此时认为纳米颗粒已经形成单层排布且致密有序的薄膜。然后使用已经制备好的PDMS印章通过LB技术蘸取绝缘纳米颗粒,在干燥后,将绝缘纳米颗粒转移到目标基板上,再次干燥即可得到需要的具有微坑的图案化基板。图1(c)~图1(d)展示了PDMS印章的表面形貌与高度,在这里需要特

别注意,坑的高度需要大于350 nm,否则在印的过程中有可能出现PDMS印章微结构之外的绝缘纳米颗粒也附着在基板表面的情况。图1(e)~图1(f)分别展示了绝缘纳米颗粒的形貌与通过LB转印技术转移到目标基板上的薄膜形貌,从插图中显示的放大图像来看,绝缘纳米颗粒构成的蜂窝状薄膜尺寸均一、结构完整,并完整复制了PDMS的图案。图1(g)显示了在ITO玻璃上制备绝缘薄膜与纯ITO的器件透过率对比。可以观察到,绝缘薄膜对可见光波段的透射率没有影响。

基于LB转印构建蜂窝状绝缘薄膜后,通过旋涂红色量子点可将红色量子点完全嵌入微孔中,形成的R-B含图案化阻挡层的红色量子点薄膜(R-B)可以作为QLED器件的发光层。

如图2(a)所示,R-B图案化薄膜用作发光层(EML),以制备具有ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Ag器件结构的高分辨率QLED。图



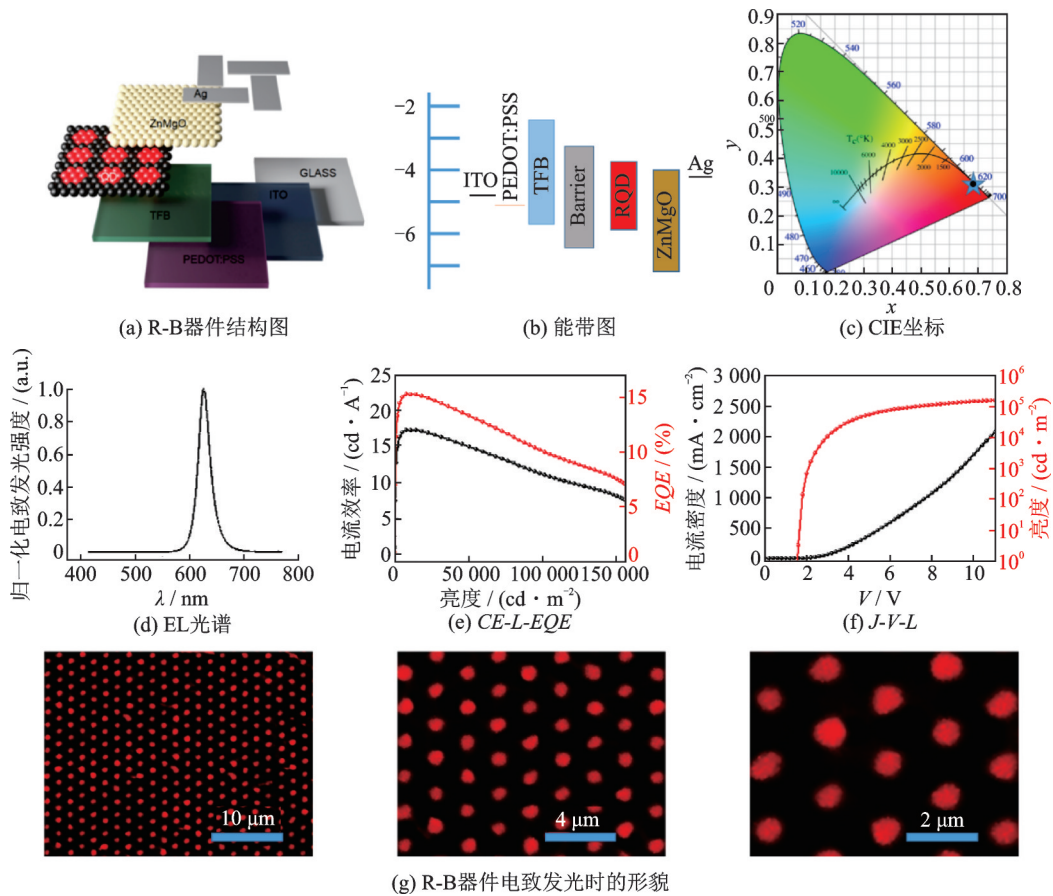


图 2 R-B 器件的结构与表征

Fig.2 Structure and characterization of R-B devices

2(b)显示了该器件的能带图,可以注意到由于不发光势垒较高,这会使电荷只从没有绝缘层覆盖的地方经过,因此电致发光(EL)的峰不会受到绝缘层的影响。

如图 2(c)~图 2(d)所示,当施加不同的电压时,CIE 的坐标始终位于标准的红色发光区域,同时 EL 峰值始终位于 625 nm。图 2(e)~图 2(f)分别显示了 QLED 的电流效率-亮度-外量子效率(CE-L-EQE)和电流密度-电压-亮度(J-V-L)特性,器件的 EQE 最大值为 15.27%,最大亮度达到了  $156\ 600\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ,最大的电流效率达到了  $17.37\ \text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ ,是目前超高分辨率 QLED 中 EQE 数值最高的,这是因为采用的 LB 转印技术构建的不发光绝缘层可以有有效的阻挡漏电流。

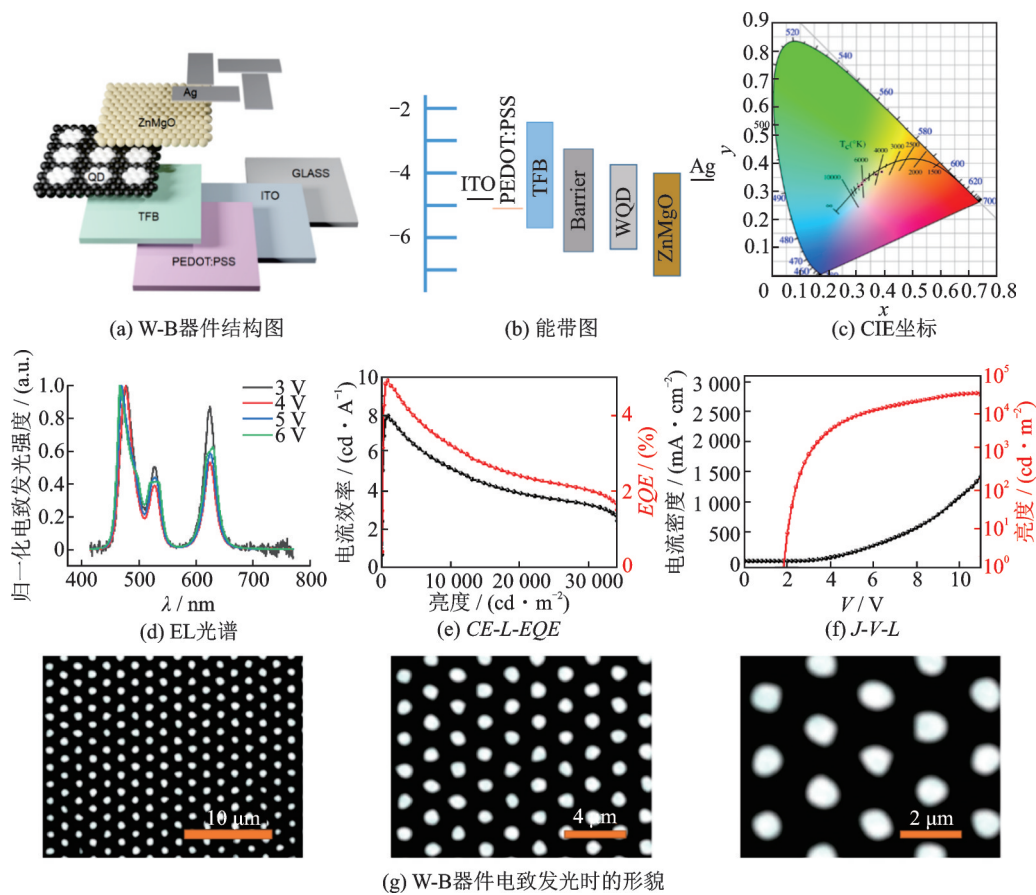
图 2(g)展示了 R-B 器件在电致发光时从宏观到微观的形貌,可以注意到,每个独立的像素排布是十分规则的。由于观察的时候采用了顶部发射,所以不会受到玻璃基板的影响,发光像素的边界比较清晰。其中每个像素点中心间距为  $2\ \mu\text{m}$ ,每个像素点自身直径为  $650\ \text{nm}$ 。以对角线第一个像素为

起点,隔  $2\ \mu\text{m}$  便有一个像素点,对角线  $2.54\ \text{cm}$  内,一共有 12 700 个像素点,因此一共有 12 700 ppi。这是目前运用 LB 转印技术达到的最高像素单色 QLED 器件,在保障高 EQE、低漏电流的同时,像素也达到了 12 700 ppi。

### 3 超高分辨率白光 QLED 的制备与表征

为了实现 QLED 在显示器中的商业应用,有必要开发白色的超高分辨率 QLED。目前,白色 QLED 的制备主要由混合红绿蓝(RGB)量子点或堆叠 RGB QD 层组成<sup>[33-35]</sup>。为了实现高性能和超高分辨率的白色 QLED 器件,采用 LB 转印技术制备 W-B(含图案化阻挡层的白色量子点)薄膜,结构为 ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Ag。超高分辨率白色 QLED 的结构示意图如图 3(a)所示,白色 QLED 对应的能级结构如图 3(b)所示。

图 3(c)~(d)显示了白色 QLED 的 CIE 坐标和 EL 光谱。在施加电压为 4 V 时,器件的 CIE 坐标为



(g) W-B器件电致发光时的形貌

图3 W-B器件的结构与表征

Fig.3 Structure and characterization of W-B devices

(0.33,0.34),非常接近标准白光的CIE坐标(0.33、0.33)。在本研究中,混合发光层中红绿蓝量子点的重量比为1:2:15。

图3(e)~图3(f)显示了高分辨率白色QLED的CE-L-EQE和J-V-L特性。白色QLED的最大EQE达到4.9%,最大亮度达到34 223 cd·m<sup>-2</sup>,最大电流效率为7.95 cd·A<sup>-1</sup>。超高分辨率白色QLED在不同电压下的器件性能详见表1。图3(g)为该器件在电致发光过程中的光学图像,每个独立像素都有规则地排列,边界清晰。每个像素的直径为

表1 超高分辨率白色QLED在不同电压下的器件性能

Tab.1 Device performances of the W-B QLEDs at various voltages

电压/V	亮度/(cd·m <sup>-2</sup> )	EQE/(%)	CE/(cd·A <sup>-1</sup> )	CIE(x,y)
3.0	880	4.9	8.0	(0.39,0.37)
3.5	1 836	4.7	7.6	(0.37,0.36)
4.0	3 830	4.2	6.7	(0.33,0.34)
4.5	5 426	3.8	6.2	(0.32,0.33)
5.0	7 994	3.5	6.0	(0.32,0.33)
5.5	9 745	3.2	5.2	(0.31,0.32)
6.0	12 366	3.0	4.8	(0.31,0.32)

650 nm,像素高达12 700 ppi。表2将该工作的性能与之前报道的设备性能进行了比较,表明该方案具有更高的像素密度和更好的性能。

表2 本项工作与之前研究的高分辨率器件之间性能比较

Tab.2 Comparison of performances of high-resolution devices between this work and those reported previously

颜色	分辨率	EQE <sub>max</sub> /(%)	最大亮度/(cd·m <sup>-2</sup> )	CE <sub>max</sub> /(cd·m <sup>-2</sup> )	参考文献
红色	12 700 ppi	15.27	156 600	17.37	本文
白色	12 700 ppi	4.9	34 233	7.95	本文
红色	9 072 ppi	14.72	262 400	20.21	27
红色	2 μm	1.93	2 497	1.83	17
红色	30 μm	2.60	11 250	—	18
白色	2 460 ppi	2.35	14 000	—	25

器件内泄漏电流引起的焦耳加热是效率下降的主要原因。图4(a)为绝缘势垒层存在时的电子-空穴复合过程示意图。在这种情况下,ZnMgO作为ETL不会直接接触TFB(HTL)。由于白色量子点的能级结构更匹配,注入势垒较低,电荷趋向于无势垒层的白色量子点。如图4(b)所示,与没有

绝缘阻挡层的器件相比,有蜂窝状绝缘薄膜的器件的电流密度明显降低,说明阻挡层可以有效地降低漏电流,防止过度的焦耳加热。从图4(c)可以看出,有绝缘层的器件寿命明显长于没有绝缘层的白色器件。根据表达式(1)计算该器件的寿命:

$$L_0^n \times T_{95} = \text{constant}. \quad (1)$$

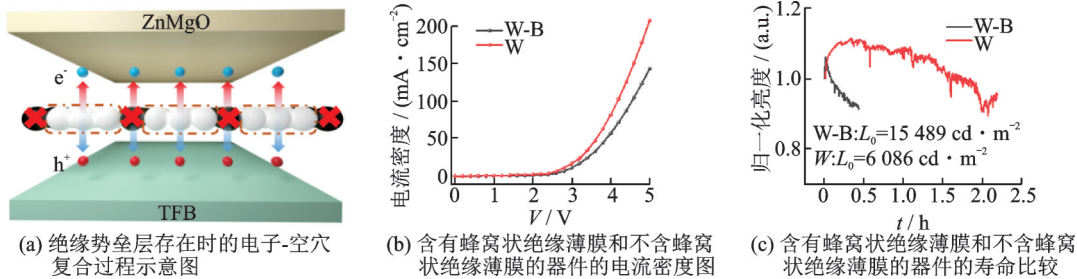


图4 绝缘势垒层对器件寿命的影响与表征

Fig.4 Influence and characterization of insulation barrier layer on device life

## 4 结 论

利用LB转印技术构建了蜂窝绝缘屏障层,并成功地制备了像素密度为12 700 ppi的超高分辨率红光QLED器件,红光器件的EQE达到15.27%,是迄今为止超高分辨率QLED中性能最高的。同时通过RGB量子点混合和LB转印过程相结合,成功地制备了像素密度为12 700 ppi的白光QLED。白光QLED的EQE达到4.9%,寿命( $T_{95}@1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ )为46.28 h。本工作成功解决了LB转印技术无法制备白色QLED的问题,在性能有保障的前提下成功实现了超高分辨率QLED的制备,也为下一代高分辨率显示器的实现提供了思路。

### 参 考 文 献

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. Nature, 1994, 370(6488): 354-357.
- [2] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. Science, 1996, 271(5251): 933-937.
- [3] Coe S, Woo W K, Bawendi M, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices[J]. Nature, 2002, 420(6917): 800-803.
- [4] Zhao J L, Bardecker J A, Munro A M, et al. Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer [J]. Nano Lett., 2006, 6(3): 463-467.
- [5] Zhao J L, Zhang J Y, Jiang C Y, et al. Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light-emitting diodes[J]. J. Appl. Phys., 2004, 96(6): 3206-3210.
- [6] Mashford B S, Stevenson M, Popovic Z, et al. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection[J]. Nat. Photonics, 2013, 7(5): 407-412.
- [7] Dai X L, Deng Y Z, Peng X G, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization[J]. Adv. Mater., 2017, 29(14): 1607022.
- [8] Lee K H, Han C Y, Kang H D, et al. Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer [J]. Acs. Nano, 2015, 9(11): 10941-10949.
- [9] Bae W K, Lim J, Lee D, et al. R/G/B/natural white light thin colloidal quantum dot-based light-emitting devices [J]. Adv. Mater., 2014, 26(37): 6387-6393.
- [10] Yang Z W, Gao M Y, Wu W J, et al. Recent advances in quantum dot-based light-emitting devices: Challenges and possible solutions[J]. Mater. Today, 2019, 24: 69-93.
- [11] Zhang Z X, Ye Y X, Pu C D, et al. High-performance, solution-processed, and insulating-layer-free light-emitting diodes based on colloidal quantum dots [J]. Adv. Mater., 2018, 30(28): 1801387.
- [12] Wang H C, Zhang H, Chen H Y, et al. Cadmium-free InP/ZnSeS/ZnS heterostructure-based quantum dot light-emitting diodes with a ZnMgO electron transport layer and a brightness of over  $10\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  [J]. Small, 2017, 13(13): 1603962.
- [13] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. Nature, 2014, 515(7525): 96-99.
- [14] 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.
- [15] Yang P H, Zhang L, Kong D J, et al. High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays [J]. Adv. Opt. Mater., 2020, 8(1): 1901429.
- [16] 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 Res., 2020, 13(9): 2485-2491.