

文章编号: 1000-7032(2020)05-0592-11

基于 InP/ZnS 核壳结构量子点的色转换层设计及制作

王家先^{1,2}, 陶 金¹, 吕金光¹, 李 阳^{1,2}, 赵永周^{1,2},
李盼园^{1,2}, 秦余欣¹, 张 宇³, 郝振东¹, 王维彪^{1*}, 梁静秋^{1*}

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 提出了采用环境友好型 InP/ZnS 核壳结构量子点材料制备匹配蓝光 Micro-LED 阵列的量子点色转换层以实现 Micro-LED 阵列器件全彩化的技术方案。通过采用倒置式量子点色转换层方案, 实现了 InP/ZnS 量子点材料和 Micro-LED 阵列的非直接接触, 从而可以缓解 LED 中热量聚集导致的量子点材料发光主波长偏移、半峰宽展宽以及发光效率衰减等问题。量子点色转换层中内嵌 PDMS 聚合物柔性膜层, 可以消除咖啡环效应, 同时, 色转换层中内嵌飞秒激光图案化处理的 500 nm 长波通滤光膜层, 可以抑制蓝光从非蓝色像素单元出射。最后, 实验制备了像素单元中心间距 90 μm 的 16 $\times$ 16 InP/ZnS 量子点色转换层。该设计可以实现基于蓝光 Micro-LED 阵列的全彩色 Micro-LED 显示器件的制备, 并且该制备方法可以降低全彩色 Micro-LED 阵列显示器件的制备成本。

关 键 词: Micro-LED; InP/ZnS 量子点材料; 色转换层; 全彩显示器件

中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fjxb20204105.0592

Design and Fabrication of Color Conversion Layer Based on InP/ZnS Core-shell Quantum Dots

WANG Jia-xian^{1,2}, TAO Jin¹, LYU Jin-guang¹, LI Yang^{1,2}, ZHAO Yong-zhou^{1,2}, LI Pan-yuan^{1,2},
QIN Yu-xin¹, ZHANG Yu³, HAO Zhen-dong¹, WANG Wei-biao^{1*}, LIANG Jing-qiu^{1*}

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wangwb@ciomp.ac.cn; liangjq@ciomp.ac.cn

Abstract: In this paper, we propose a technical route to prepare full-color display device based on blue Micro-LED array and environmental friendly InP/ZnS quantum dots. We design the new structure of full-color Micro-LED display device. We design and prepare InP/ZnS quantum dots color conversion layer which matches the blue Micro-LED array. In our new structure of full-color Micro-LED device, InP/ZnS quantum dots color conversion layer is inverted and has no direct touch with the blue Micro-LED array which can relieve the adverse effect on the PL characteristic of InP/ZnS

收稿日期: 2020-03-04; 修订日期: 2020-03-23

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB1801900); 广东省科技计划(2016B010111003); 吉林省科技发展计划(20180201024GX, 20190302062GX); 应用光学国家重点实验室(SKLAO: 201908); 中国科学院青年创新促进会基金(2018254)资助项目
Supported by National Key Research and Development Program of China(2018YFB1801900); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province(2016B010111003); Science and Technology Development Plan of Jilin Province(20180201024GX, 20190302062GX); State Key Laboratory of Applied Optics(SKLAO: 201908); Youth Innovation Promotion Association CAS (2018254)

quantum dots material. In order to prepare quantum dots layer with uniform film and uniform luminescence, flexible PDMS polymer layer is embedded into the substrate of the color conversion layer to eliminate coffee-ring effect. At the same time, the patterned 500 nm longwave filter film embedded into the substrate of the color conversion layer can suppress blue light emission which can improve the color purity of the InP/ZnS quantum dot pixel luminescence unit. Finally, a 16×16 InP/ZnS quantum dots color conversion layer with a pixel pitch of 90 μm was prepared experimentally. Based on the design and preparation method, the full-color Micro-LED device can be prepared with lower cost and higher efficiency.

Key words: micro-LED; InP/ZnS quantum dots material; color conversion layer; full-color display device

1 引言

Micro-LED 显示技术是近年来继 OLED 显示技术后最受关注的平板显示技术^[1-2]。Micro-LED 是固体主动发光器件,具有工作电压低、发光效率高、响应速度快、性能稳定可靠、工作温度范围宽等优点^[3-5],在大屏显示、中小型及微型显示器件中具有重要应用,如手表、手机、微型投影机、无掩膜光刻、AR、VR 等^[5-7]。

在 Micro-LED 器件发展前期,国际上的研究工作多集中于红光^[3,8-9]、蓝绿光^[10-12]以及紫外光^[13]等单色 Micro-LED 器件的结构、制作工艺、器件特性等方面^[8-13]。随着对 Micro-LED 显示器件应用需求的日益迫切,全彩色 Micro-LED 器件制备技术逐渐成为了研究热点。目前,国际上全彩色 Micro-LED 显示器件的制备主要采用三基色 Micro-LED 芯片转移拼装技术,包括流体自组装^[14]、PDMS 转印^[15]以及机械转印^[16]等。但由于全彩色 Micro-LED 显示器件由巨量的 Micro-LED 芯粒组成,而 Micro-LED 芯粒尺寸通常小于 100 μm ,迄今为止,芯片转移拼装方案在 LED 芯粒的拾取、转移精度控制、转移效率及缺陷修复等方面的技术瓶颈仍有待攻克。

除了三基色 Micro-LED 芯片转移拼装技术方案外,研究人员也在探索通过量子点材料(Quantum dots, QDs)进行色彩转换实现 Micro-LED 阵列器件的红蓝绿全色显示。量子点材料是无机半导体纳米材料,常通过化学溶液法合成,具有发射光谱可调、宽激发光谱、窄半峰宽等优点^[17-19],将其应用于显示器件领域,可以提升器件全彩显示品质。2015 年, Han 等将红光、绿光和蓝光 CdSe/ZnS 量子点材料通过雾化喷涂技术涂敷于 UV Micro-

LED 阵列器件表面,实现了基于 CdSe/ZnS 量子点材料的全彩 Micro-LED 阵列器件制备^[20]。此后,研究人员逐渐探索了通过光刻技术^[21-22]、PDMS 转印^[23]等技术将量子点材料涂敷于 Micro-LED 器件表面来制备全彩显示器件。然而,当量子点材料被用于 Micro-LED 显示器件时,在器件结构设计、量子点材料定向成膜工艺、重金属污染、材料发光效率以及材料稳定性等方面仍有诸多问题需要深入研究。

传统量子点材料主要为以 CdSe 为核心的核壳类量子点,具有较窄的发光半峰宽(FWHM < 30 nm)、较高的量子产率(> 90%)、良好的蓝光吸收特性,已被应用于 QLED 显示应用领域,作为对 LCD 电视中背光源的改进,但镉的重金属毒性限制了其在显示领域的广泛应用^[24]。钙钛矿量子点 APbX_3 ($A = \text{Cs}, \text{MA}, X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是新兴量子点材料,具有优异的发光特性、窄的发光半峰宽(FWHM < 20 nm)、较高的量子产率(> 70%)以及优异的蓝光吸收特性,但稳定性差和铅的重金属毒性使其在显示领域的应用受限。铟类量子点主要为 InP 类,与 CdSe、钙钛矿等量子点相比, InP 量子点发光半峰宽较宽(FWHM > 38 nm),量子产率接近 CdSe 类(> 60%),虽然其在蓝光波段吸收相对较弱,但低生物毒性使其可能在未来显示领域得到广泛应用^[25]。

本文提出了一种全彩色阵列显示器件结构,该结构采用 InP/ZnS 核壳结构量子点作为色转换材料,借助 InP/ZnS 量子点材料的颜色转换特性,以实现蓝光 Micro-LED 阵列的全彩显示能力。本文也探究了不同膜厚 InP/ZnS 量子点材料对蓝光光源的光吸收特性,针对单纯增加量子点膜层厚度抑制蓝光出射时效率较低的问题,提出了引入

滤光片提高蓝光抑制效率的方案。最后,设计并制备了新型量子点色转换层基板,采用喷墨打印技术,制备了单像素单元尺寸 $70\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ 、像素中心间距 $90\ \mu\text{m}$ 的 16×16 的 InP/ZnS 量子点色转换层。

2 全彩色阵列显示器件工作原理及其结构设计

2.1 全彩色阵列显示器件工作原理

全彩色阵列显示器件中包含红色、绿色和蓝色三种颜色光,遵循加法混色原理将三种颜色混合后可以产生各种颜色,因此,我们合理选择三种光源就可以使器件具备全彩显示能力。

InP/ZnS 量子点材料是一种粒径尺寸在 $1 \sim 10\ \text{nm}$ 之间的无机半导体纳米颗粒,如图 1(a),该材料内核为 InP,壳层材料为 ZnS,壳层外为有机配体材料。由于量子尺寸效应,通过在量子点材料合成过程中调控其颗粒尺寸,可以实现对其能隙宽度、激子束缚能的调节。如图 1(b),随着量子点尺寸的缩小,量子点材料发射光谱向短波方向移动。

本研究中,全彩色阵列显示器件中三基色光源分别由 $450\ \text{nm}$ 蓝光 LED、红光 InP/ZnS 量子点、绿光 InP/ZnS 量子点提供, $450\ \text{nm}$ 蓝光 LED 同时

被用作激发光源辐照 InP/ZnS 量子点材料发光, InP/ZnS 量子点材料辐射出的红光和绿光提供全彩显示器件所需的另外两种光源,如图 2(a) 所示。

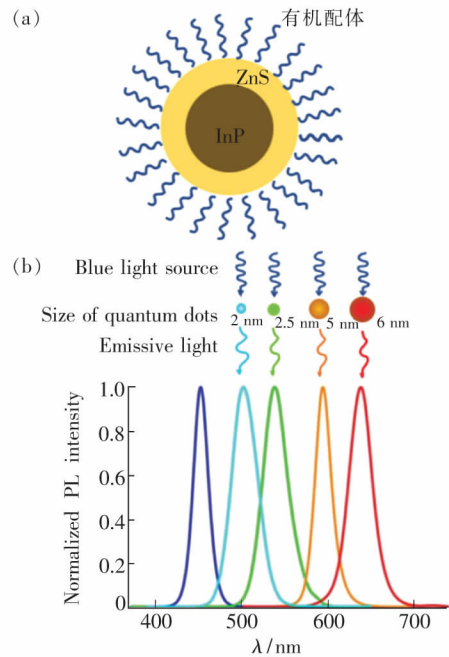


图 1 (a) InP/ZnS 核壳量子点材料结构示意图; (b) 量子点材料发光波长的尺寸依赖性。

Fig. 1 (a) Structure of InP/ZnS core-shell quantum dots. (b) Narrow size-tunable light enables precise control over the color *via* varying the nanoparticle size.

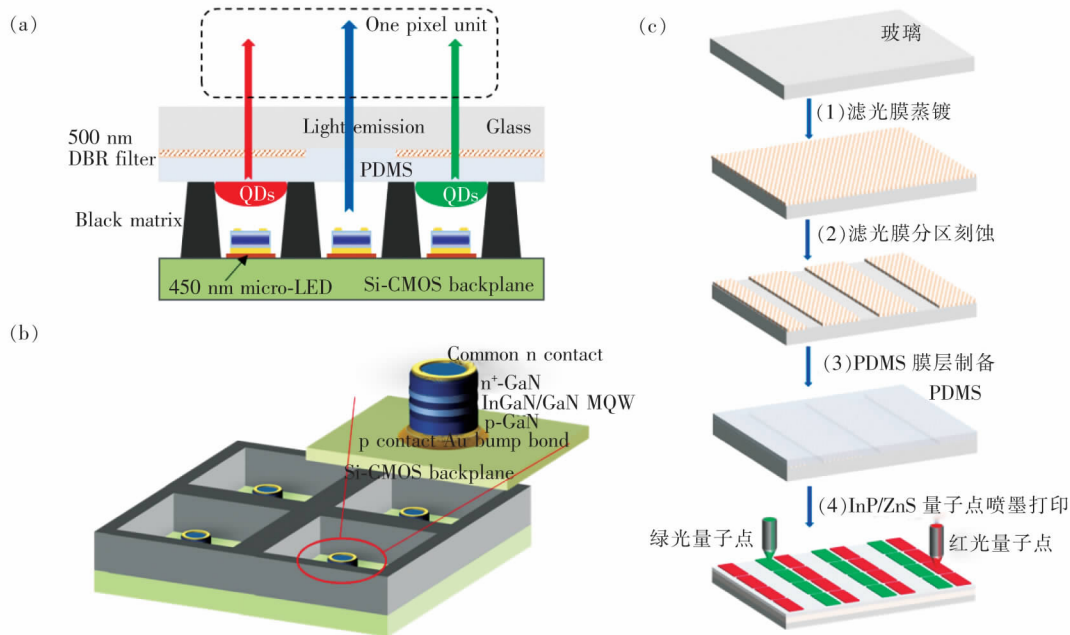


图 2 (a) 全彩色阵列显示器件结构示意图; (b) $450\ \text{nm}$ 蓝光 Micro-LED 阵列示意图; (c) 量子点色转换层制作流程。
Fig. 2 (a) Profile diagram of full-color array display device. (b) Device stereogram of blue Micro-LED array with black matrix. (c) Manufacture process of QDs color conversion layer.

2.2 全彩色阵列显示器件结构设计

全彩色阵列显示器件结构如图 2(a) 所示,该器件由 450 nm 蓝光 Micro-LED 阵列和量子点色转换层两部分构成。450 nm 蓝光 Micro-LED 阵列结构如图 2(b) 所示,该蓝光 Micro-LED 阵列器件结构自下而上依次为 Si 基 CMOS 背板、蓝光 LED 像素发光单元以及光刻胶隔离栅。蓝光 LED 像素发光单元间通过光刻工艺制备光刻胶隔离栅,以解决蓝光 Micro-LED 激发量子点发光时的光串扰问题。光刻胶隔离栅的高度大于 InP/ZnS 量子点膜层厚度和蓝光 Micro-LED 厚度之和,从而可以缓解 LED 中热量聚集导致的量子点材料发光主波长偏移、半峰宽展宽以及发光效率衰减等问题^[26-27]。

图 2(a) 中上半部分的 InP/ZnS 量子点色转换层自下而上依次为 InP/ZnS 量子点像素单元、聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)膜层、500 nm 长波通 DBR 滤光膜层、玻璃基板,其中,玻璃基板厚度为 150 μm ,PDMS 膜层厚度为 30 μm 。量子点色转换层倒置于 Micro-LED 阵列器件上方,450 nm 蓝光 LED 可以激发 InP/ZnS 量子点材料辐射出红光和绿光。InP/ZnS 量子点色转换层的制作流程如图 2(c) 所示。首先,在 150 μm 厚的透明玻璃基板表面蒸镀 500 nm 长波通滤光膜,通过 1 030 nm 飞秒激光对 DBR 滤光膜分层分区刻蚀;然后,在滤光膜层上制备 20 ~ 30 μm 厚的 PDMS 聚合物膜层;最后,通过喷墨打印在 PDMS 聚合物膜层上制备红光和绿光 InP/ZnS 量子点像素单元。

3 量子点色转换层的制作

3.1 材料选择

研究中使用的 InP/ZnS 量子点材料获取自苏州星烁纳米科技有限公司。红光 InP/ZnS 量子点 InP 核和 ZnS 壳层的厚度分别为 (3.5 ± 0.5) nm 和 (4 ± 0.5) nm,绿光 InP/ZnS 量子点 InP 核和 ZnS 壳层的厚度分别为 (2.5 ± 0.5) nm 和 (3 ± 0.5) nm。InP/ZnS 甲苯量子点溶液的紫外-可见光吸收谱和 450 nm 激发光源下的发光谱如图 3(a)、(b) 所示。InP/ZnS 量子点材料在紫外光区域相对 450 nm 蓝光区域吸收度较高,但由于紫外光泄露可能对人眼产生伤害,同时,以蓝光 LED 作为激发光源时可以省略蓝光 InP/ZnS 量子

点材料,简化器件结构,所以本实验中选择以 450 nm 蓝光 LED 作为 InP/ZnS 量子点材料的激发光源。在 450 nm 蓝光激发条件下测量,红光 InP/ZnS QDs 发光主波长为 628 nm,半峰宽 51 nm,绿光 InP/ZnS QDs 发光主波长为 525 nm,半峰宽 39 nm。以 450 nm 蓝光 LED 光源、628 nm InP/ZnS 红光量子点光源和 525 nm InP/ZnS 绿光量子点光源作为该显示器件的三基色光源,理论色域空间覆盖率为 135% NTSC,可以较好地满足全彩器件显色质量要求。

在制备量子点膜层时,如果将 InP/ZnS 量子点溶液直接滴定于玻璃基板表面,由于液滴边缘和玻璃基板较强的粘滞作用,液滴边缘处会产生三相线定扎效应^[28]。同时,液滴的不均匀蒸发引起液滴内部的外向毛细流动,将量子点颗粒携带至液滴边缘逐渐沉积呈环状,即咖啡环效应^[29],影响量子点像素单元发光效果,如图 4(a) 所示。为解决这一问题,在玻璃基板上制备疏水特性的 PDMS 膜层作为过渡层和量子点材料的支撑层。当量子点溶液滴定于 PDMS 膜层表面时,液滴边缘和 PDMS 基板粘滞作用较小,液滴边缘处的三

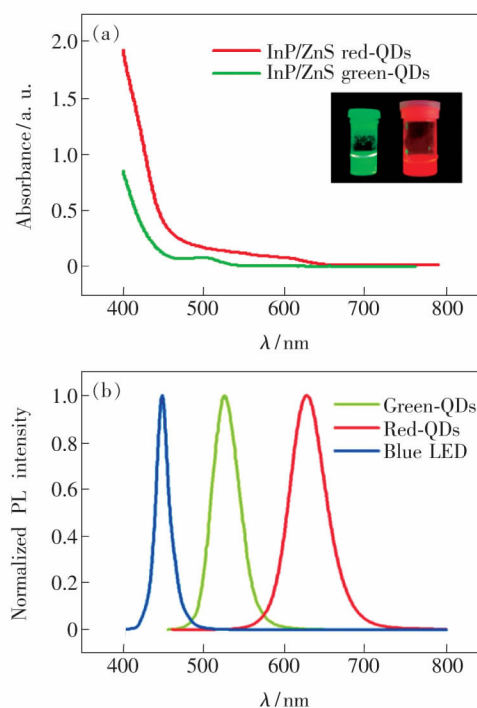


图3 InP/ZnS 甲苯溶剂体系量子点溶液。(a) 紫外-可见光吸收谱;(b) 450 nm 激发光源下的荧光光谱。

Fig. 3 InP/ZnS QDs solution in toluene solvent system. (a) UV-Vis absorption spectra. (b) PL emission spectra measured at the excitation wavelength of 450 nm.

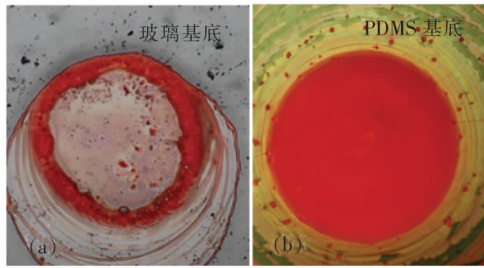


图 4 咖啡环效应的抑制(365 nm 激发光下成像)。(a) 玻璃基底上制备的量子点膜层; (b) PDMS 基底上制备的量子点膜层。

Fig. 4 Inhibition of coffee ring effect(Photoed at the excitation wavelength of 365 nm) . (a) QDs film prepared on glass substrate. (b) QDs film prepared on PDMS substrate.

相线定扎效应消失^[30-31],液滴蒸发过程中三相线随着液滴体积减小不断回缩,量子点材料得以集聚于液滴中心,如图 4(b) 所示。PDMS 的柔性特征也适配量子点喷墨打印工艺制程,有助于制备高成膜质量的量子点膜层材料。此外,将 PDMS

膜层从玻璃基板上剥离,也可得到柔性量子点色转换层。

3.2 实验制作

实验中遵循图 2(c) 设计的工艺流程制备量子点色转换层,各工艺步骤制备的样片如图 5 所示。色转换层制备工艺包括 500 nm 长波通 DBR 滤光膜层蒸镀、DBR 滤光膜层分区刻蚀、PDMS 膜层制备以及量子点材料喷墨打印等。

首先,采用 DE400DUL 电子束蒸发镀膜系统,250 °C 条件下在玻璃基底上沉积 12.5 个周期的 0.5TiO₂/SiO₂/0.5TiO₂ 结构实现 500 nm 长波通滤光膜层的制备,图 5(a) 为蒸镀完 500 nm 长波通滤光膜的玻璃基板截面图。然后,通过飞秒激光加工系统实现 DBR 滤光膜的刻蚀,详细加工参数为:激光波长 1 030 nm,脉冲宽度 401 fs,重复频率 200 kHz,功率 100 mW,滤光膜层刻蚀深度 5 μm,刻蚀线宽 20 μm。图 5(b) 为飞秒激光刻蚀后的滤光膜层表面,图 5(c) 为刻蚀后的滤光膜层在 450 nm 蓝光辐照下的效果。

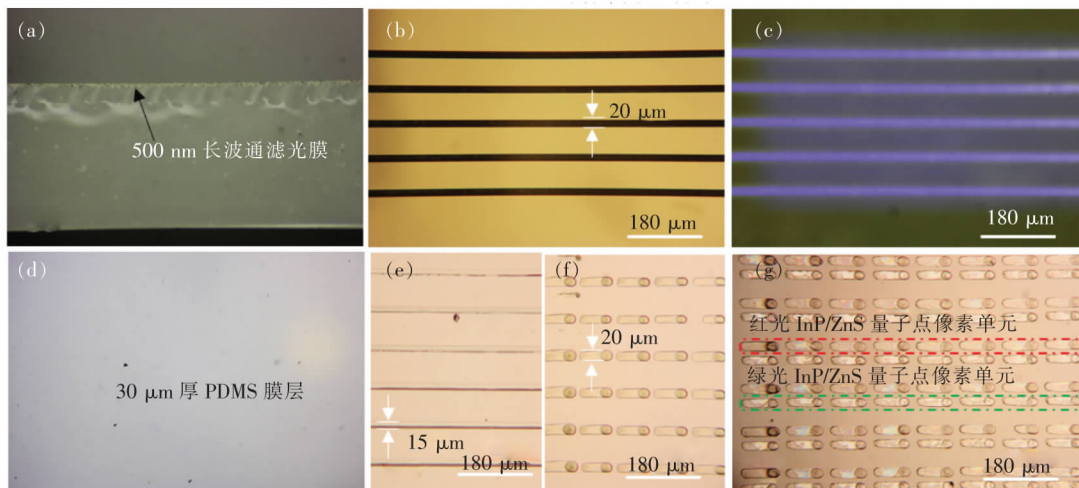


图 5 (a) 500 nm 长波通 DBR 滤光膜截面图; (b) 飞秒激光刻蚀后的滤光膜层表面; (c) 刻蚀后的滤光膜层 450 nm 蓝光辐照效果; (d) DBR 滤光膜层上的 30 μm 厚 PDMS 膜层; (e) 喷墨打印的线宽 15 μm 的线条形量子点材料膜层; (f) 喷墨打印的线宽 20 μm 的矩形量子点材料膜层; (g) InP/ZnS 量子点像素单元阵列。

Fig. 5 (a) Cross section of 500 nm long wave pass DBR filter film. (b) DBR film etching with femtosecond laser. (c) Photo of etched DBR filter film under 450 nm excitation. (d) 30 micron PDMS film on DBR filter. (e) Ink-jet fabrication of 15 μm linear quantum dots film. (f) Ink-jet fabrication of 20 μm rectangular quantum dots film. (g) InP/ZnS QDs pixel unit array.

图 5(d) 中 DBR 滤光膜层上 30 μm 厚的 PDMS 膜层的制备通过匀胶工艺实现,PDMS 膜层制备原材料为道康宁 184,其包含基材和交联剂两部分,基材为正庚烷和聚二甲基硅氧烷混合物,交联剂为正硅酸乙酯。制备膜层时,将基材和交

联剂按 5:1 配比混合均匀;然后吸取合适剂量混合液滴定于蒸镀有 DBR 滤光膜层的玻璃基板表面,匀胶时保持匀胶机转速 1 000 r/min,匀胶 30 s,旋涂完成后将玻璃基板静置于真空烘箱中水平度良好的平台表面 10 min,材料中的气泡逃逸出材

料体系;最后,在 120 °C 条件下真空烘箱中加热 2 h,实现 PDMS 膜层的固化。

InP/ZnS 量子点材料的高精度定向喷涂通过海斯 IJDAS-300 喷墨打印系统实现,实验中使用内径 20 μm 的玻璃针头,压电陶瓷外加工作电压 5 V,工作方式接触式喷墨。图 5(e) 为喷墨打印的线宽 15 μm 的线条形量子点材料膜层,图 5(f) 为喷墨打印的线宽 20 μm 的矩形量子点材料膜层。图 5(g) 为在 PDMS 膜层上喷墨打印的红光 InP/ZnS 量子点材料和绿光 InP/ZnS 量子点材料所组成的 InP/ZnS 量子点像素单元阵列。

4 结果与讨论

4.1 不同厚度 InP/ZnS 量子点材料膜层蓝光吸收特性分析

为研究不同膜厚 InP/ZnS 量子点材料膜层的蓝光吸收特性,我们建立了图 6(a) 所示物理模型并定义以下参数: 蓝光激发光源中光子数为 S ,膜层厚度为 Δx 的量子点材料蓝光吸收率为 A 、蓝光透过率为 T 、蓝光反射率为 R ,InP/ZnS 量子点荧光产额(PLQY)为 Q ,量子点膜层厚度为 x 。为降低物理模型复杂度,对物理模型进行合理简化,分析中不考虑量子点材料对被反射的蓝光激发光源的二次吸收,同时忽略量子点材料的红光自吸收效应。蓝光穿透膜层厚度为 x 的 InP/ZnS 量子点膜层后,蓝光透过率 η_{trans} 为:

$$\eta_{\text{trans}} = T^{\frac{x}{\Delta x}}, \quad (1)$$

蓝光穿透膜层厚度为 x 的 InP/ZnS 量子点膜层后剩余蓝光光子数为:

$$N_{\text{blue}} = S \cdot T^{\frac{x}{\Delta x}}, \quad (2)$$

蓝光穿透厚度为 x 的 InP/ZnS 量子点膜层后激发出的红光或绿光光子数 N_{hv} 为:

$$N_{\text{hv}} = S \cdot T^0 \cdot A \cdot Q + S \cdot T^1 \cdot A \cdot Q + S \cdot T^2 \cdot A \cdot Q + \cdots + S \cdot T^{\frac{x-2}{\Delta x}} \cdot A \cdot Q + S \cdot T^{\frac{x-1}{\Delta x}} \cdot A \cdot Q, \quad (3)$$

$$N_{\text{hv}} = S \cdot A \cdot Q \cdot (T^0 + T^1 + T^2 + \cdots + T^{\frac{x-2}{\Delta x}} + T^{\frac{x-1}{\Delta x}}), \quad (4)$$

$$N_{\text{hv}} = S \cdot A \cdot Q \left(\frac{1 - T^{\frac{x}{\Delta x}}}{1 - T} \right), \quad (5)$$

当量子点膜层厚度满足 $\frac{x}{\Delta x} \rightarrow +\infty$ 时,

$$\lim_{\frac{x}{\Delta x} \rightarrow +\infty} N_{\text{hv}} = \frac{S \cdot A \cdot Q}{1 - T}. \quad (6)$$

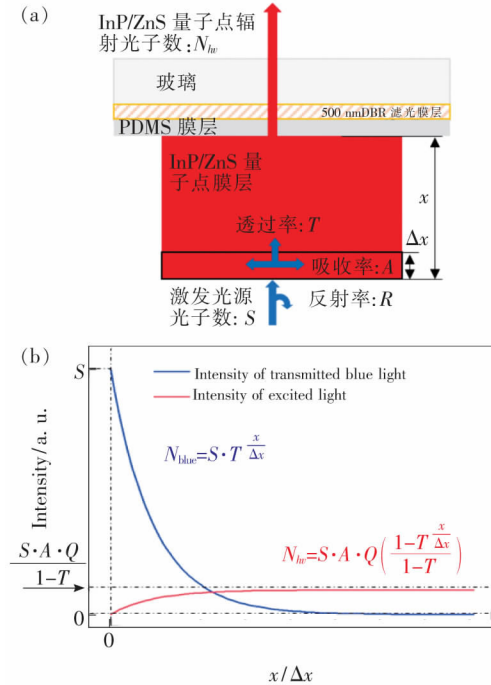


图6 (a) InP/ZnS 量子点材料膜层蓝光吸收模型; (b) 量子点膜层蓝光透射强度和量子点发光强度函数曲线。

Fig. 6 (a) Blue light absorption model of InP/ZnS quantum dots film. (b) The function curve of blue light transmission intensity and luminescence intensity of quantum dot film.

图 6(b) 为公式(2) 和公式(5) 对应的蓝光透射强度和量子点发光强度函数曲线图。由图中公式(2) 对应的蓝光透射强度函数曲线变化规律看到,蓝光光源激发条件下,量子点膜层蓝光透射率随膜层厚度 x 的增加以指数形式衰减。由图中公式(5) 对应的量子点膜层发光强度曲线变化规律看到,InP/ZnS 量子点材料受激辐射发出的光子数遵从 $N_{\text{hv}} = S \cdot A \cdot Q \left(\frac{1 - T^{\frac{x}{\Delta x}}}{1 - T} \right)$ 的形式递增,当量子点膜层厚度增加到一定值时,量子点材料受激辐射发出的光子数趋近于恒定值 $\frac{S \cdot A \cdot Q}{1 - T}$ 。

为进一步实验探究不同膜厚 InP/ZnS 量子点材料的蓝光吸收特性,实验制备了不同膜层厚度的 InP/ZnS 量子点膜层,并在 Ocean4000 光谱仪基础上搭建了量子点膜层 PL 特性测试平台,对量子点膜层蓝光吸收特性进行测量。不同厚度量子点膜层的制备通过移液枪在 PDMS 膜层上滴定不同体积的 5 mg/mL 甲苯溶剂体系的 InP/ZnS 量子点溶液实现。分别向 PDMS 膜层上滴定体积

为 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16 μL 的量子点溶液, 甲苯溶液挥发过程中, 量子点材料向液滴中心积聚, 形成特定厚度的量子点膜层。图 7(a) 为实验制备的多组红光和绿光 InP/ZnS 量子点膜层厚度数据, 量子点膜层厚度通过台阶仪测取。

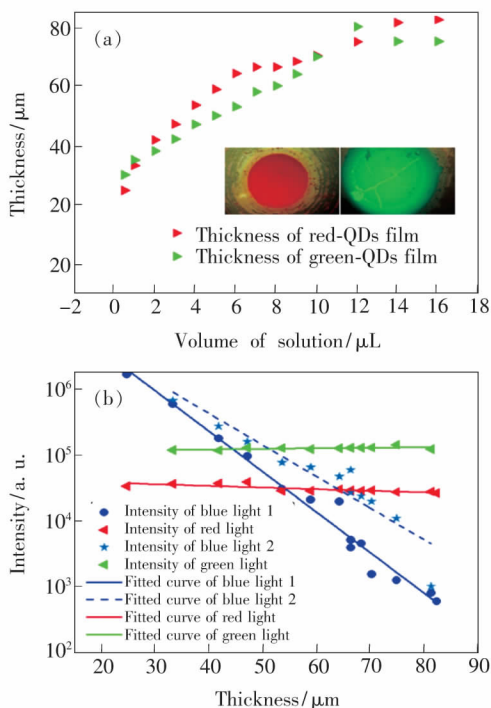


图 7 (a) 实验制备的多组红光和绿光 InP/ZnS 量子点膜层厚度数据; (b) 450 nm 蓝光激发条件下量子点材料膜层蓝光透射强度数据和发光强度数据。

Fig. 7 (a) Thickness data of red and green InP/ZnS quantum dots film prepared in experiment. (b) Blue light transmission intensity data and luminescence intensity data of quantum dot film layer at the excitation wavelength of 450 nm.

实验中选用 450 nm 蓝光光源作为量子点材料激发光源, 辐照到量子点膜层所在平面的蓝光强度为 $0.09 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 。对制备得到的红光和绿光量子点膜层进行蓝光吸收特性测试。图 7(b) 中离散的红色三角形数据点代表的是 25 ~ 83 μm 之间 14 组不同膜层厚度红光 InP/ZnS 量子点膜层在 $0.09 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 450 nm 蓝光强度辐照下的红光发光强度, 离散的蓝色圆形数据点代表的是透射过对应膜层厚度的红光 InP/ZnS 量子点膜层后的蓝光强度, 离散的绿色三角形数据点代表的是 25 ~ 83 μm 之间 14 组不同膜层厚度绿光 InP/ZnS 量子点膜层在 $0.09 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 450 nm 蓝光强度辐

照下的绿光发光强度, 离散的蓝色五星形数据点代表的是透射过对应膜层厚度的绿光 InP/ZnS 量子点膜层后的蓝光强度。通过对图 7(b) 中的离散数据进行拟合处理, 得到四条函数曲线。穿透过红光 InP/ZnS 量子点材料膜层的蓝光强度函数曲线:

$$y = 100^{-0.06x+7.8}, \quad (7)$$

穿透过绿光 InP/ZnS 量子点材料膜层的蓝光强度函数曲线:

$$y = 10^{-0.048x+7.54}, \quad (8)$$

红光 InP/ZnS 量子点膜层发光强度函数曲线:

$$y = 10^{4.64}, \quad (9)$$

绿光 InP/ZnS 量子点膜层发光强度函数曲线:

$$y = 10^{5.05}. \quad (10)$$

可以看到, 随着量子点膜层厚度增加, 穿透量子点膜层的蓝光强度以指数形式衰减, 经数据运算后得到单位厚度红光量子点膜层的蓝光透过率为 87% 单位厚度绿光量子点膜层的蓝光透过率为 89.5%。实验数据拟合得到的 InP/ZnS 量子点发光强度函数曲线为常函数, 前文中理论推导预测当量子点材料膜层厚度达到一定值时, 激发出的光子数趋近于理论恒定值 $\frac{S \cdot A \cdot Q}{1 - T}$, 实验得到的数据与理论预测相一致。

4.2 InP/ZnS 量子点材料膜层中蓝光出射抑制分析

为提高量子点像素单元发光色纯度, 减少 InP/ZnS 量子点像素单元发光时像素单元中的蓝光成分, 我们探究并分析了通过增加量子点膜层厚度和引入 DBR 滤光膜层两种方式实现蓝光出射抑制的方案。

图 7(b) 中, 拟合得到的红色实线和蓝色实线交点位置对应的红光量子点膜层厚度为 54 μm , 在该膜厚条件下, 量子点膜层辐射的红光强度与透过膜层的 450 nm 蓝光强度相同, 将蓝光强度相对该强度值衰减 90% 作为蓝光出射被完全抑制的标准, 由图中蓝色实线所代表的拟合曲线可得到蓝光出射完全被抑制时需膜层厚度为 65 μm 。同理, 对绿光量子点膜层而言, 膜层厚度为 70 μm 时透过绿光 InP/ZnS 量子点膜层的蓝光被完全抑制。因此, 通过增加量子点膜层厚度可以实现蓝光出射抑制, 但随着量子点材料膜层厚度的增加,

InP/ZnS 量子点像素单元发光强度没有得到相应增强。

色转换层基板中引入 DBR 滤光膜层也可以实现蓝光出射抑制。本研究在玻璃基板表面蒸镀有 500 nm 长波通 DBR 滤光膜层,该滤光膜层透射谱如图 8(a) 所示,其通带平均透过率 90%,截止带平均截止率 99.5%。图 8(b) 中黑色虚线表示的是滤光膜层引入后,450 nm 蓝光光源 0.09 mW/mm² 的激发强度下 55 μm 厚的绿光量子点材

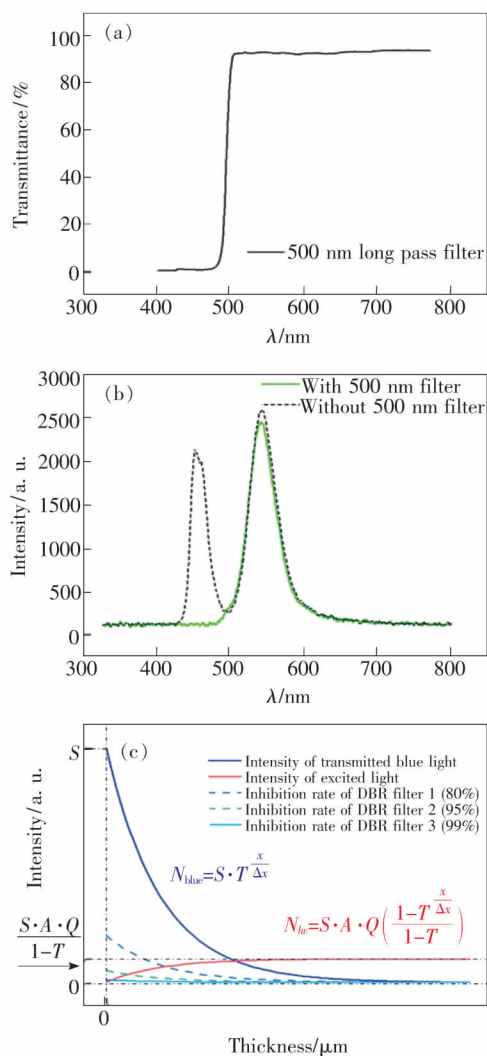


图 8 (a) DBR 滤光膜透射谱; (b) DBR 滤光膜层引入后 55 μm 厚绿光量子点材料膜层发光谱; (c) 截止率不同的 DBR 滤光膜层的理论蓝光抑制效果。

Fig. 8 (a) Transmittance spectrum of 9 pairs 0.5TiO₂/SiO₂/0.5TiO₂ distributed Bragg reflector. (b) PL spectra of green QDs film (thickness: 55 μm) with 500 nm DBR filter. (c) Theoretical blue light suppression effect of DBR filter film with different inhibition rate.

料膜层中绿光发光强度和透射过膜层的蓝光强度,蓝光成分被完全滤除。向图 6(a) 所示物理模型中分别引入 450 nm 处蓝光抑制率分别为 80%、95%、99% 三种特性 DBR 滤光膜层时,量子点膜层中蓝光出射抑制效果如图 8(c) 所示。对于各种膜层厚度的量子点材料,量子点像素单元发光时混杂的蓝光成分出射都被显著抑制。该方法相较于增加量子点材料膜层厚度抑制蓝光出射的方式,可以减少量子点材料使用量,降低器件成本。

4.3 InP/ZnS 量子点色转换层激发发光结果分析

本研究中制备了像素中心间距 90 μm、像素单元阵列数 16 × 16 的 InP/ZnS 量子点色转换层,绿光 InP/ZnS 量子点膜层平均厚度 5 μm,红光 InP/ZnS 量子点膜层平均厚度 3 μm,该色转换层倒置于蓝光 Micro-LED 阵列上方,可使蓝光 Micro-LED 阵列器件具备全彩显示能力。图 9(a) 为未制备滤光膜层的量子点色转换层在 0.01 mW/mm² 的 450 nm 光源条件下的点亮效果,450 nm 蓝光激发 InP/ZnS 量子点材料辐射出红光和绿光,但由于 InP/ZnS 量子点材料未完全吸收蓝光成分,部分蓝光透过量子点膜层降低了量子点像素单元发光色纯度。图 9(b) 为内嵌有图案化 500 nm 长波通 DBR 滤光膜的量子点色转换层在 450 nm 蓝光激发条件下的点亮效果,可以看出,DBR 滤光膜层有效抑制了蓝光出射,提高了红光和绿光像素单元的发光色纯度。图 9(b) 中观察到的红光 InP/ZnS 量子点膜层的亮度低于绿光 InP/ZnS 量子点膜层的亮度,这是由红光量子点膜层厚

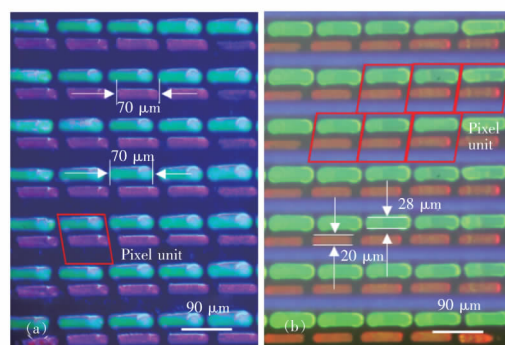


图 9 InP/ZnS 量子点色转换层 450 nm 激发光源辐照。(a) 无 DBR; (b) 有 DBR。

Fig. 9 InP/ZnS QDs color conversion layer at the excitation wavelength of 450 nm. (a) Without DBR. (b) With DBR.

度小于绿光量子点膜层而导致的。图 9(b) 中成像效果相比图 9(a) 较为模糊,这是由于图像摄取时 DBR 滤光膜层和量子点膜层间存在 30 μm 高度差所致。

通过 Ocean4000 光谱仪对图 9(b) 中量子点像素发光单元光谱进行测量,得到红光 InP/ZnS 量子点像素单元发光主波长为 648 nm,半高宽为 51 nm;绿光 InP/ZnS 量子点像素单元发光主波长为 545 nm,半高宽为 42 nm;蓝光主波长为 450 nm,半高宽为 18.5 nm。在 450 nm 蓝光激

发条件下,InP/ZnS 量子点材料膜层和甲苯体系 InP/ZnS 量子点溶液两种体系下的光学参数表现出不同的特征,如表 1 所示。可以观察到量子点膜层发光主波长相较甲苯溶液体系下发生偏移,这两种体系下材料的发光光谱曲线如图 10(a) 所示。将材料发光光谱曲线经计算得到的色坐标标注于 1931 CIE- xy 色空间中,如图 10(b),计算后得到 InP/ZnS 量子点色转换层色空间覆盖率为 120% NTSC,较好地满足了全彩器件显示质量要求。

表 1 两种不同体系下的 InP/ZnS 量子点材料光学参数(峰值波长、半高宽、色坐标)

Tab.1 Summarized optical properties of InP/ZnS QDs in two system(peak wavelength, FWHM, and 1931 CIE color coordinates)

		Peak wavelength/nm	FWHM	(CIE x , CIE y)
QDs solution	Red InP/ZnS QDs	628	51	(0.665,0.334)
	Green InP/ZnS QDs	525	39	(0.19,0.72)
QDs film	Red InP/ZnS QDs	648	51	(0.70,0.297)
	Green InP/ZnS QDs	545	42	(0.32,0.65)
	Blue LED	450	18.5	(0.157,0.018)

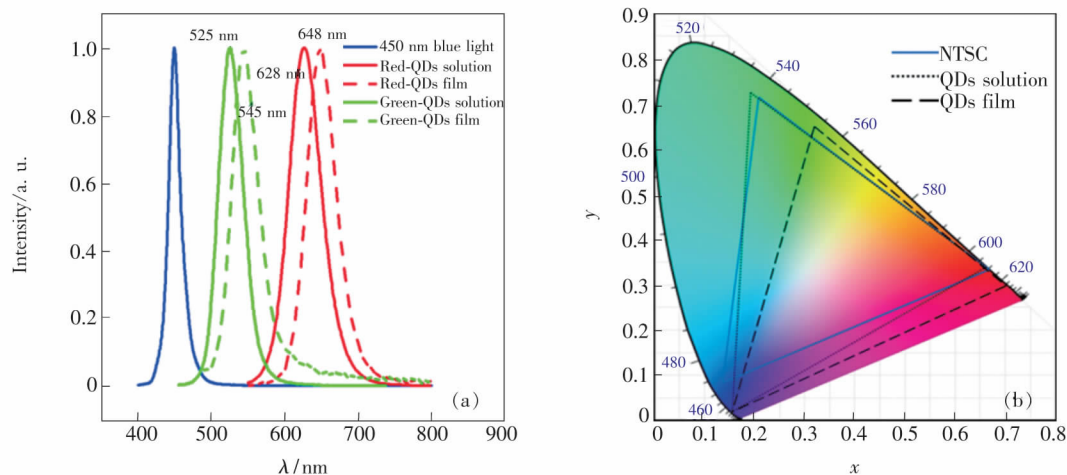


图 10 (a) 450 nm 激发光源下 InP/ZnS 量子点材料膜层和甲苯溶剂 InP/ZnS 量子点溶液发光谱; (b) InP/ZnS 量子点色转换层 1931 CIE- xy 色空间。

Fig. 10 (a) PL spectra of InP/ZnS QDs film and InP/ZnS QDs solution in toluene solvent at the excitation wavelength of 450 nm. (b) The 1931 CIE- xy color space chromaticity of the QDs color conversion layer.

5 结 论

本文设计了可以借助 InP/ZnS 量子点材料实现蓝光 Micro-LED 阵列器件全彩显示的新型器件结构,制备了单像素单元尺寸 70 μm $\times$ 25 μm 、像素单元中心间距 90 μm 、像素单元数 16 $\times$ 16 的

InP/ZnS 量子点色转换层,实现了 450 nm 蓝光 Micro-LED 和环境友好型 InP/ZnS 量子点材料两种无机半导体复合应用。同时,研究中分析了 InP/ZnS 量子点膜层的蓝光吸收特性,探究了通过量子点膜层厚度调控、DBR 滤光膜滤光的方式实现红光和绿光 InP/ZnS 量子点像素单元中蓝光

出射抑制的方案。将无毒 InP/ZnS 核壳量子点材料用于 Micro-LED 阵列器件,可以在规避 Cd 族量子点材料重金属毒性的同时,发挥量子点材料优异的光致发光特性,提升显示器件显示品质。但与此

同时,InP/ZnS 量子点材料在 450 nm 蓝光波段吸收率较低的问题仍有待材料研究的发展来解决,以提高基于 InP/ZnS 核壳结构量子点材料的全彩色 Micro-LED 阵列显示器件在显示领域的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] DAY J, LI J, LIE D Y C, *et al.*. III-nitride full-scale high-resolution microdisplays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(3): 031116-1-3.
- [2] WU T Z, SHER C W, LIN Y, *et al.*. Mini-LED and micro-LED: promising candidates for the next generation display technology [J]. *Appl. Sci.*, 2018, 8(9): 1557-1-17.
- [3] BAO X Z, LIANG J Q, LIANG Z Z, *et al.*. Design and fabrication of AlGaInP-based micro-light-emitting-diode array devices [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2016, 78: 34-41.
- [4] OU F, CHONG W C, XU Q C, *et al.*. P-125: monochromatic active matrix micro-LED micro-displays with >5,000 dpi pixel density fabricated using monolithic hybrid integration process [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2018, 49(1): 1677-1680.
- [5] JIANG H J, LIN J Y. Nitride micro-LEDs and beyond—a decade progress review [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(S3): A475-A484.
- [6] 冯思悦, 梁静秋, 梁中翥, 等. LED 微阵列投影系统设计 [J]. *中国光学*, 2019, 12(1): 88-96.
FENG S Y, LIANG J Q, LIANG Z Z, *et al.*. Design of projection system for a micro-LED array [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(1): 88-96. (in Chinese)
- [7] LINGLEY A R, ALI M, LIAO Y, *et al.*. A single-pixel wireless contact lens display [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2011, 21(12): 125014-1-8.
- [8] 梁静秋, 李佳, 王维彪. LED 阵列的设计和制作工艺研究 [J]. *液晶与显示*, 2006, 21(6): 604-608.
LIANG J Q, LI J, WANG W B. Design and fabrication of AlGaInP LED array [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2006, 21(6): 604-608. (in Chinese)
- [9] 班章, 梁静秋, 吕金光, 等. 微型倒装 AlGaInP 发光二极管阵列器件的光电性能 [J]. *光学学报*, 2018, 38(9): 315-322.
BAN Z, LIANG J Q, LV J G, *et al.*. Photoelectric characteristics of micro flip-chip AlGaInP light emitting diode array [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2018, 38(9): 315-322. (in Chinese)
- [10] GONG Z, MASSOUBRE D, XIE E Y, *et al.*. Yellow-green and amber InGaN micro-pixelated light-emitting diode arrays [C]. 2010 23rd Annual Meeting of The IEEE Photonics Society, Denver, CO, USA, 2010: 645-646.
- [11] LIU Z J, CHONG W C, WONG K M, *et al.*. Investigation of forward voltage uniformity in monolithic light-emitting diode arrays [J]. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 2013, 25(13): 1290-1293.
- [12] LIU Z J, WONG K M, KEUNG C W, *et al.*. Monolithic LED microdisplay on active matrix substrate using flip-chip technology [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2009, 15(4): 1298-1302.
- [13] JEON C W, GU E, DAWSON M D. Mask-free photolithographic exposure using a matrix-addressable micropixelated AlInGaN ultraviolet light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(22): 221105-1-3.
- [14] JACOBS H O, TAO A R, SCHWARTZ A, *et al.*. Fabrication of a cylindrical display by patterned assembly [J]. *Science*, 2002, 296(5566): 323-325.
- [15] FENG X, MEITL M A, BOWEN A M, *et al.*. Competing fracture in kinetically controlled transfer printing [J]. *Langmuir*, 2007, 23(25): 12555-12560.
- [16] LI Y, TAO J, ZHAO Y Z, *et al.*. 48 × 48 pixelated addressable full-color micro display based on flip-chip micro LEDs [J]. *Appl. Opt.*, 2019, 58(31): 8383-8389.
- [17] CUI H, PARK J H, PARK J G. Corrosion inhibitors in sodium periodate slurry for chemical mechanical planarization of ruthenium film [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, 2(3): P71-P75.

- [18] LUO Z Y, XU D M, WU S T. Emerging quantum-dots-enhanced LCDs [J]. *J. Disp. Technol.*, 2014, 10(7): 526-539.
- [19] STECKEL J S, HO J, HAMILTON C, *et al.*. 12. 1: invited paper: quantum dots: the ultimate down-conversion material for LCD displays [J]. *SID Symp. Dig. Techn. Pap.*, 2014, 45(1): 130-133.
- [20] HAN H V, LIN H Y, LIN C C, *et al.*. Resonant-enhanced full-color emission of quantum-dot-based micro LED display technology [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(25): 32504-32515.
- [21] BAI X, YANG H C, ZHAO B X, *et al.*. 4-4: flexible quantum dot color converter film for micro-LED applications [J]. *SID Symp. Dig. Techn. Pap.*, 2019, 50(1): 30-33.
- [22] KIM H M, RYU M, CHA J H J, *et al.*. Ten micrometer pixel, quantum dots color conversion layer for high resolution and full color active matrix micro-LED display [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2019, 27(6): 347-353.
- [23] 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]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7149-1-8.
- [24] BRUNETTI V, CHIBLI H, FIAMMENGIO R, *et al.*. InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: *in vitro* and *in vivo* toxicity assessment [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 307-317.
- [25] CHEN H W, HE J, WU S T. Recent advances on quantum-dot-enhanced liquid-crystal displays [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2017, 23(5): 1900611-1-11.
- [26] ROWLAND C E, LIU W Y, HANNAH D C, *et al.*. Thermal stability of colloidal InP nanocrystals: small inorganic ligands boost high-temperature photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 977-985.
- [27] NARAYANASWAMY A, FEINER L F, MEIJERINK A, *et al.*. The effect of temperature and dot size on the spectral properties of colloidal InP/ZnS core-shell quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(9): 2539-2546.
- [28] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, *et al.*. Contact line deposits in an evaporating drop [J]. *Phys. Rev. E*, 2000, 62(1): 756-1-10.
- [29] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, *et al.*. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389(6653): 827-829.
- [30] KO H Y, PARK J, SHIN H, *et al.*. Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(22): 4212-4215.
- [31] LI Y F, SHENG Y J, TSAO H K. Evaporation stains: suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis [J]. *Langmuir*, 2013, 29(25): 7802-7811.



王家先(1994-),男,江苏连云港人,硕士研究生,2017年于吉林大学获得学士学位,主要从事Micro-LED显示器件设计及应用方面的研究。

E-mail: wangjx19940125@163.com



梁静秋(1962-),女,辽宁沈阳人,博士,研究员,博士研究生导师,2003年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事微小型光学系统、微光机电系统(MOEMS)及微结构光学方面的研究。

E-mail: liangjq@ciomp.ac.cn



王维彪(1962-),男,江苏扬州人,博士,研究员,博士研究生导师,1999年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事微纳光学材料与器件方面的研究。

E-mail: wangwb@ciomp.ac.cn