

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.06.014

基于溶液法的三基色量子点发光二极管的实现

陈知新, 谢文明

(福建工程学院 微电子技术研究中心, 福建 福州 350118)

摘要: 利用红、绿、蓝三基色量子点材料作为发光层, 使用旋涂法实现了 3 种颜色的量子点发光二极管的制备。选择合适材料和溶剂形成各功能层薄膜, 通过改变量子点溶液的浓度来调控器件的光电性能。对不同浓度下的量子点溶液制备的三色器件进行测试和比较, 得到 3 种颜色量子点溶液的合适浓度, 使最终制备的三基色发光器件具有相同的制备工艺和相当的发光亮度, 其亮度均可达到 10^4 cd/m^2 的量级, 为后续使用喷墨打印法来实现三基色 QLED 提供理论和实践基础。

关键词: 量子点发光二极管; 溶液法; 旋涂; 三基色

中图分类号: TN383.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2020)06-0587-06

Realization of three-primary-color QLEDs based on the solution method

CHEN Zhixin, XIE Wenming

(Research Center for Microelectronics Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Three-color quantum dot light-emitting diodes (QLED) were prepared by the spin-coating method with red, green and blue quantum dots as the light-emitting layer. Suitable materials and solvents were selected to form each functional layer film to regulate the photoelectric performances of the devices by changing the concentration of quantum dot solution. The three-color devices prepared by quantum dot solution at different concentrations were tested and compared to obtain the appropriate concentration of three-color quantum dot solution, so that the final three-primary-color light-emitting devices have the same preparation process and equivalent luminance, and its luminance can reach the order of $10^4 \text{cd}/\text{m}^2$. It provides a theoretical and practical basis for the subsequent use of inkjet printing method to realize the three-primary-color QLED.

Keywords: QLED; solution method; spin coating; three primary colors

量子点 (quantum dot, QD) 是一种能把激子束缚在三个空间方向上的半导体纳米结构, 三维尺寸介于 $1 \sim 15 \text{ nm}$, 发光波长与其物理尺寸相关。由于量子效应, 不同尺寸的 QD 可以发出不同颜色的光^[1]。QD 抗氧和抗水特性都很好, 生产成本较低, 是应用于显示领域的新型发光材料。其中, 利用 QD 制备而成的电致发光器件称为量子点发光二极管 (quantum dot light-emitting diode, QLED)^[2]。QLED 凭借着优越的光电性能, 如: 功耗低、色纯度高、寿命长、抗水氧、易于制备等特

点, 有望成为新一代的发光器件应用于显示技术中。^[3]

1983 年贝尔实验室的 Brus^[4] 发现了 CdS 的 QD, 发现 CdS 颗粒发光的颜色与其尺寸有关。1994 年 V.I. Clovin 等^[5] 首次以 CdSe 和导电聚合物制备了发光器件, 但发光效果并不理想。随着 QD 研究的不断深入, 不同的 QLED 材料和器件被制备出来, 性能越来越好。2015 年, 李晓云等^[6] 制备以 CdSe/ZnS 量子点作为发光材料的白光 QLED, 在电压为 15 V 时, 器件的亮度达 $1\,500 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。目前,

收稿日期: 2020-08-03

基金项目: 国家地方联合工程实验室开放基金 (GY-Z18038); 福建工程学院科研基金 (GY-Z14072)

第一作者简介: 陈知新 (1980—), 男, 福建莆田人, 讲师, 硕士, 研究方向: 纳米电子器件。

QD 的光致发光特性已被应用于液晶显示的背光源,制成的液晶显示屏与使用其他背光源的液晶显示屏相比,其产生的光的三基色(红、绿、蓝)纯净度更高、色域覆盖率更广、色彩控制更精确。^[7]研究表明,在同等画质下,QLED 的节能性是 OLED(organic light-emitting diode,有机发光二极管)的两倍,发光效率将提升 30% 以上^[8],在显示领域有非常大的发展空间和应用市场。正因如此,京东方、飞利浦、三星电子、天马、TCL 等大公司纷纷投入 QLED 商用领域的研发布局。2019 年 1 月,中国“国家印刷及柔性显示创新中心”、TCL 集团及其控股子公司华星光电等企业联合开发的全球首款结合量子点(QD)与 OLED 双重优势的喷墨打印 H-QLED 显示样机在美国拉斯维加斯 CES 展会上面世。2020 年 7 月,京东方宣布在高分辨率、全彩 QLED 的研究方面取得重大突破,实现了分辨率 500 ppi 的全彩 QLED 器件。QLED 被认为是下一代显示技术的主要研究对象。

由于 QD 可溶于甲苯、正辛烷、正己烷等有机溶液中,并通过光致或电致的方法发光,所以通常使用溶液法来制备 QLED。^[9]为了实现三基色的像素化的显示,寻找合适的 QD 材料来发出亮度相当的红绿蓝三色光并使用合适的方式来实现三基色的 QLED 成为目前重要的研究方向。^[10-11]

本研究选择合适的 QD 作为发光层材料,利用旋涂法在基板上依次旋涂各功能层制备出了红、绿、蓝 3 种发光颜色的器件,3 种器件的结构相同,易于制作并且通用性较强。通过给各功能层材料选择合适的溶剂,调整各层溶液的浓度和旋涂的参数,最终获得制备工艺相同且发光亮度相当的三基色 QLED,为后续研发适用于喷墨打印法制备的三基色像素化 QLED 的墨水以及相应的制备工艺提供实用的基础数据和理论基础。

1 实验

1.1 基板准备

基板为玻璃,上面有宽度为 3 mm 的氧化铟锡(indium tin oxide,ITO)阳极图案。ITO 膜层厚度为 130 nm 左右,方阻 $\leq 15\Omega/\square$,透过率 $\geq 86\%$ 。首先,对基板使用丙酮、异丙醇和超纯水溶液依次进行超声处理;然后,放在对流烘箱中烘干基板;最后,通过臭氧等离子机对基板清洗 5 min,进一步清洁基板表面同时增加其表面对溶液的附着性。

1.2 功能层溶液配制及器件制备流程

在处理过的基板上用旋涂法依次旋涂上空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层溶液。具体制备过程如下。

空穴注入层使用聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate),PEDOT:PSS)。旋涂时先以 500 r/min 低速旋转 3 s,再用 3 000 r/min 高速旋转 40 s 后,使用加热台以 130℃ 加热 20 min,形成的空穴注入层厚度在 40 nm 左右。

空穴传输层使用 1,2,4,5-四(三氟甲基)苯(1,2,4,5-Tetrakis(trifluoromethyl)benzene,TFB)。将 TFB 溶解于氯苯中,浓度为 8 mg/mL。旋涂参数与 PEDOT:PSS 相同,最终形成的空穴传输层厚度在 60 nm 左右。

发光层的红绿蓝 3 种 QD 材料使用苏州星烁纳米科技有限公司生产的 CdSe/ZnS,溶剂为正辛烷。将该材料的溶液稀释成多种不同的浓度值分别进行实验。为了获得制备工艺的一致性,旋涂的参数统一为 500 r/min 低速旋转 3 s,再用 2 000 r/min 高速旋转 40 s 后,使用加热台以 100℃ 加热 5 min。形成的厚度在 20~60 nm 之间。

电子传输层使用氧化锌(ZnO),其制备方法如下:

(1)将 2.59 g 的乙酸锌二水合物放置于干净的带盖玻璃瓶中。

(2)量取 125 mL 的甲醇,注入到乙酸锌二水合物中,密封好。

(3)将乙酸锌二水合物甲醇溶液放在加热磁力搅拌器上以 65℃ 剧烈搅拌。

(4)将 1.48 g 的 KOH 固体溶解于 65 mL 甲醇中,在 15 min 内温度为 60~65℃ 时将该 KOH 溶液滴加到乙酸锌二水合物甲醇溶液中,形成混合溶液。

(5)将(4)获得的混合溶液置于 65℃ 的加热磁力搅拌器中,继续加热并用磁力搅拌 2.5 h。溶液变混浊,开始产生纳米颗粒。此时停止加热和磁力搅拌,让混合溶液自然沉淀。

(6)将溶液冷却至室温后,分离出上清液,用 20 mL 的甲醇加入沉淀物中洗涤两次,再将 70 mL 正丁醇、5 mL 甲醇、5 mL 氯仿加入到沉淀物中去,便可得到分散在正丁醇中的 ZnO 沉淀,形成浓度为 6 mg/mL 的均匀 ZnO 纳米粒子溶液。

(7)旋涂时先以 500 r/min 低速旋转 3 s,再用 3 000 r/min 高速旋转 40 s 后,使用加热台以 100℃ 加热 10 min^[12],形成的电子传输层厚度在 30 nm 左右。

(8)将基板放入蒸镀机中,在腔体被抽到 3×10^{-4} Pa 真空度时,通过图案化的掩模版在基板上蒸镀银作为器件的阴极(厚度在 120 nm 左右)。阴极阳极垂直交叉,最终在基板上形成 4 个有效发光面积为 3 mm×3 mm 的发光区域。

1.3 器件的制备及测试设备

使用北京创世威纳科技有限公司的 SC-1B 匀胶机完成旋涂工艺;使用中国科学院沈阳仪器股份有限公司的高真空三室薄膜沉积系统蒸镀银阴极;使用日立的 F-4600 荧光分光光度计测试光谱数据;使用半导体参数分析仪(Keithley 4200)和探针台(Everbeing BD-6)测试器件的电学性能;使用 TOPCON—SR-3A 型分光辐射度计采集器件亮度;使用原子力显微镜(AFM, Bruker Multimode 8)测量器件的表面形貌。所有设备在室温和千级洁净室的大气环境下进行。

2 结果与讨论

使用三基色的 QD 作为发光层制备出 3 种发光颜色的 QLED,3 种器件使用相同的制备工艺,均为 ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD/ZnO/Ag。根据其发光的颜色将其分别命名为 R(红光 QLED)、G(绿光 QLED)和 B(蓝光 QLED)。QLED 的器件结构如图 1(a)所示,工作原理如图 1(b)所示。

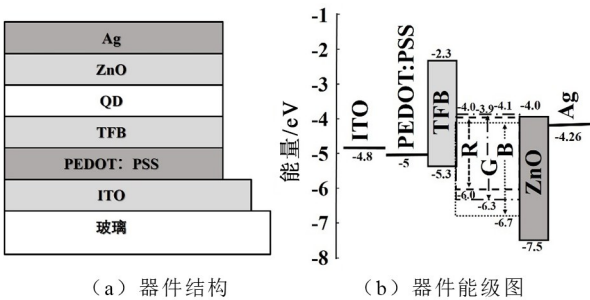


图 1 器件结构和能级图

Fig.1 Structure and energy level of devices

2.1 器件各功能层选择

QLED 器件工作时,电子从阴极经电子传输层注入量子点发光层,空穴从阳极经空穴传输层注入量子点发光层,电子和空穴在发光层复合形

成激子发光。器件的空穴注入层使用 PEDOT:PSS 来实现。该材料具有分子结构简单、能隙小、电导率高等特点,一方面可以填充 ITO 薄膜上的孔洞,提高基板的平整度;另一方面,PEDOT:PSS 与 ITO 之间的界面势垒为 0.2 eV,两者间的接触为欧姆接触,有良好的空穴注入,如图 1(b)所示。

QLED 器件中的空穴传输层材料要具备高的空穴迁移率和合适的能级来平衡器件的电荷输运,提高激子在发光层的复合概率。聚合物材料 TFB、Poly-TPD、PVK 是常用空穴传输层材料。它们的最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)与最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和空穴迁移率如表 1 所示。

表 1 3 种空穴传输层材料的参数
Tab.1 Parameters of three kinds of hole transport layer materials

空穴传输层材料	(HOMO/LUMO)/eV	空穴迁移率/ (cm ² ·(V·s) ⁻¹)
TFB	-2.3 /-5.3	1×10 ⁻²
Poly-TPD	-2.3 /-5.2	1×10 ⁻⁴
PVK	-2.2 /-5.8	2.5×10 ⁻⁶

由表 1 可见,PVK 的 HOMO 过低(-5.8 eV)导致 PEDOT:PSS(-5 eV)进入 PVK 时有很大的势垒,不利于空穴的注入。TFB 和 Poly-TPD 的 HOMO 和 LUMO 相似,它们与 PEDOT:PSS 之间的界面势垒在 0.3 eV 以内,有利于空穴从 PEDOT:PSS 注入到空穴传输层中。但 TFB 有更高的空穴迁移率,可保证空穴与电子的传输匹配,使电子空穴对注入更平衡。将 3 种空穴传输层材料在旋涂了 PEDOT:PSS 的 ITO 基板上制备出不同的薄膜(3 种材料均溶解于氯苯中,浓度为 8 mg/mL,均使用 3 000 r/min 的转速来旋涂),并进行形貌表征,如图 2 所示。TFB 薄膜表面粗糙度最低,其均方根表面粗糙度(RMS)为 0.369 nm。这说明 TFB 薄膜厚度较为统一,缺陷态少,表面平滑,成膜性最好。相比之下,Poly-TPD 薄膜表面较为粗糙(RMS=0.951 nm),缺陷较多,成膜较差,将导致由其薄膜制备的器件在发光时会产生较大的漏电流,使器件性能下降。虽然 PVK 薄膜

表面和 TFB 薄膜表面相当 ($\text{RMS} = 0.391 \text{ nm}$), 但由于其空穴传输率较低, 且 HOMO 较低, 不利于

空穴的注入, 故最终本研究制备的器件的空穴传输层材料使用 TFB 来实现。^[13]

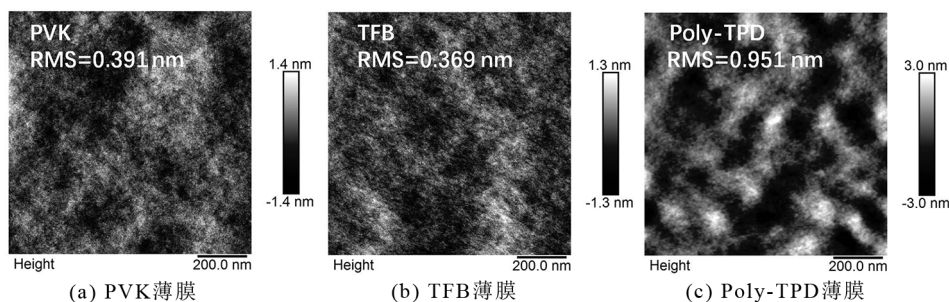


图 2 3 种空穴传输材料薄膜的 AFM 表面形貌图

Fig.2 AFM surface morphology of the films formed by three kinds of hole transport materials

发光层的 QD 材料是核壳结构, 由无机半导体发光核、高带宽的半导体壳以及外层包覆的有机配体组成。本研究中发光核使用 CdSe, 壳层材料采用 ZnS。ZnS 是带隙较宽的半导体纳米材料, 晶格参数与 CdSe 相匹配, 能对 CdSe 核进行包覆, 能有效钝化量子点表面缺陷, 将激子限制在 CdSe 核内的狭小空间, 减小非辐射复合概率, 抑制闪烁, 提高荧光量子效率, 获得很强的荧光发射, 且不会影响量子点的发光峰位置。为了避免上层材料的溶剂对下层材料的影响, 上下两层材料的溶剂最好是选择正交的溶剂。^[14] QD 的溶剂为正辛烷, 不会破坏下层的空穴传输层, 同时能充分地溶解 QD。QD 的发光颜色是通过使用不同尺寸大小的 QD 来实现的, 实验使用的红、绿和蓝 QD 的直径分别为 13、11、8 nm。

电子传输层使用 ZnO 纳米颗粒来实现。ZnO 属于高电子迁移率的无机材料, 稳定性高, 对水和氧有一定隔绝作用, 溶于极性溶液, 不会破坏 QD 层。ZnO 的 LUMO 在 -4.0 eV 左右, 与 3 种量子点的 LUMO 接近, 促进了电子从阴极到发光层的有效注入, 而且能阻挡空穴流向阴极 (ZnO 的 HOMO 为 -7.5 eV), 从而提高了电子和空穴的注入效率。

2.2 QD 的光谱特性

通过改变 CdSe 核的尺寸改变 QD 的发光峰位置, 因此可以用该方法制备出的不同发光颜色的 QD 来实现三基色的 QLED 器件。由图 3 可见, 3 种 QD 的溶液光致发光光谱 (PL) 和器件的电致发光光谱 (EL) 基本重合且发光峰很窄, 光谱呈对称状。其中, R 和 G 的 PL 与 EL 几乎重合, R 的峰值都位于 630 nm 处, 半峰宽为 24 nm ; G 的

峰值都位于 530 nm 处, 半峰宽为 23 nm 。这表明 R 和 G 器件在发光时, 其电子空穴主要是在 QD 层内复合, 发光纯度高无杂光。而 B 的 PL 与 EL 有略微错位, 其中, B 的溶液的 PL 的峰值在 460 nm 处, 半峰宽为 25 nm 。B 的 EL 峰值 462 nm 处, 半峰宽为 27 nm , 说明 EL 光谱包含 QD 的光谱和少量 TFB 的发光光谱。究其原因, 蓝光 QD 的 HOMO 能级较深, 空穴会在 QD 和 TFB 层的界面处发生积累, 过量的电子渗透到 TFB 中, 并与空穴在 TFB 中发生复合放出能量, 造成 TFB 的发光。不过峰值的偏移只有 2 nm , 影响并不显著, 对蓝光的发光效果没有产生太大的影响。

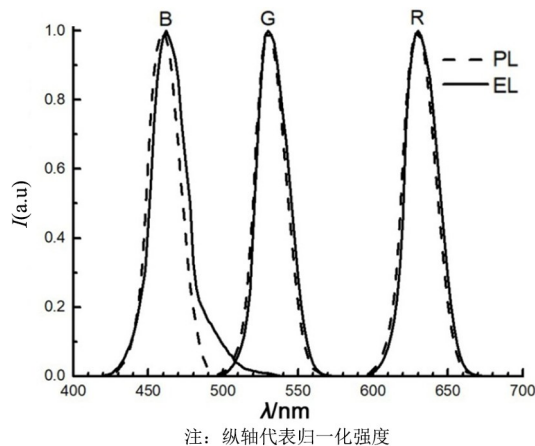


图 3 QDs 的光谱曲线图

Fig.3 Spectrum curves of QDs

2.3 QD 溶液的浓度对器件光电性能的影响

为了研究 QD 溶液的浓度对发光效果的影响, 将每一种 QD 材料分别以 10、13、16、19 mg/mL 的浓度配制成 4 种溶液用于相应的 QLED 的制

备,分别测量其光电性能数据。最后,每种颜色的数据,结果如表 2 所示。
器件只取光电性能较好的 3 种浓度制备的 QLED

表 2 3 种器件的光电特性
Tab.2 Photoelectric characteristics of three devices

器件名称	浓度/ (mg · mL ⁻¹)	开启电压/ V	L_{\max} / (10 ⁴ cd · m ⁻²)	CE _{max} / (cd · A ⁻¹)	CIE
R1	10	2.1	1.18 (8.5 V)	17.3 (6.0 V)	(0.70,0.29)
R2	13	2.0	1.50 (8.5 V)	20.2 (6.0 V)	
R3	16	2.2	0.98 (8.5 V)	15.4 (6.0 V)	
G1	10	2.3	1.59 (9.0 V)	20.8 (6.2 V)	(0.15,0.80)
G2	13	2.2	2.03 (9.0 V)	25.2 (6.2 V)	
G3	16	2.3	1.47 (9.0 V)	19.4 (6.2 V)	
B1	13	2.9	0.77 (9.5 V)	3.6 (6.8 V)	(0.15,0.04)
B2	16	2.8	1.02 (9.5 V)	5.3 (6.8 V)	
B3	19	3.0	0.82 (9.5 V)	4.1 (6.8 V)	

结合图 4 中 3 种器件的光电性能曲线图可以看出:QD 的浓度对器件的性能影响较大。当浓度较低时(如表 2 中的 R1、G1 和 B1),发光材料分布较为稀疏,无法形成致密的薄膜,薄膜上有空洞,影响了发光的效果;当浓度过高时(如表 2 中的 R3、G3 和 B3),薄膜过厚,发光材料成膜时容

易出现团聚现象,薄膜均匀性较差,也会影响发光效果;只有浓度适中时(如表 2 中的 R2(13mg/mL)、G2(13mg/mL)和 B2(16mg/mL),形成的薄膜较致密,没有太多的团聚现象,薄膜厚度适中,由此制成的器件发光效果最好。

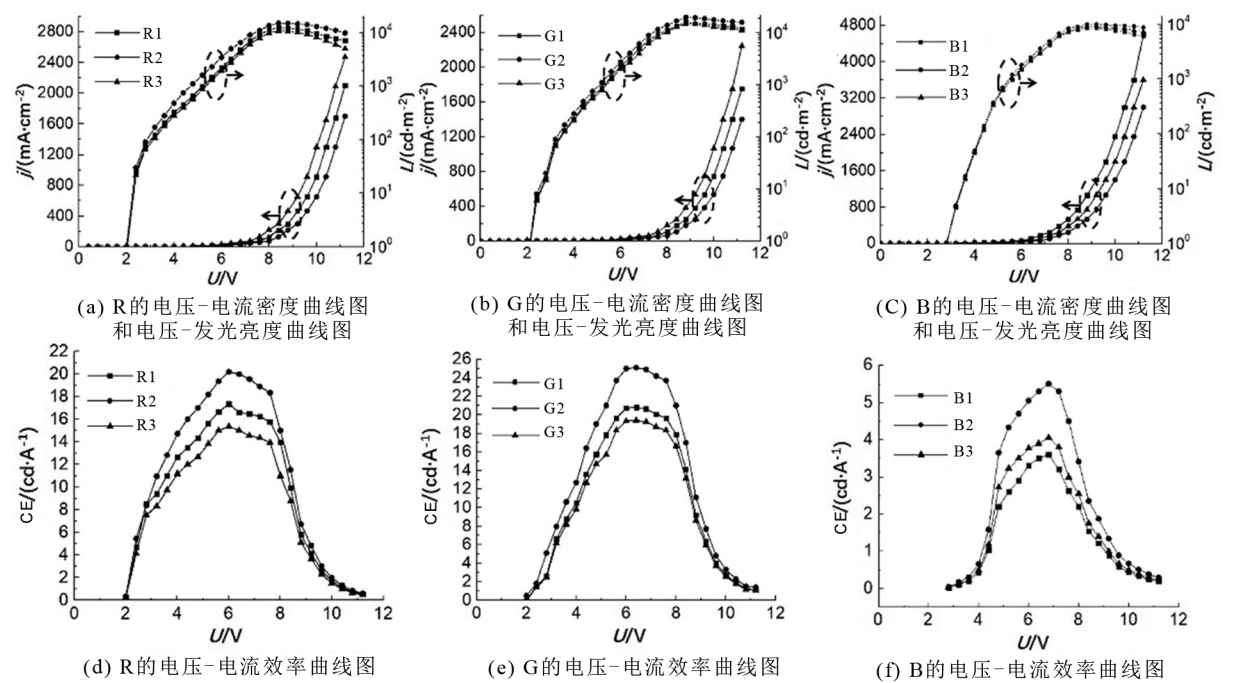


图 4 3 种器件的光电性能曲线
Fig.4 Photoelectric performance curves of three devices

制备出的 3 种 QLED 均能发出较亮的光,亮度都在 10^4 cd/m² 量级左右。其中图 4(a)、4(b)、4(c) 是 R、G、B 3 种器件的 QD 材料在不同浓度时的电压-电流和电压-亮度曲线。根据测试数据, G 器件的最大亮度高达 2.03×10^4 cd/m² (9.0 V, 13 mg/mL), 启动电压 2.3 V; R 器件的亮度最大值也不弱, 可达 1.50×10^4 cd/m² (8.5 V, 13 mg/mL), 启动电压 2.0 V。而 B 器件由于各层能级的匹配程度不如 R、G 器件, 故最大亮度相对较低, 但也达到了 1.02×10^4 cd/m² (9.5 V, 16 mg/mL)。同时, 如图 2(b) 由于 B 的 HTL 与 QD 间在空穴移动时存在较高的能级差, 空穴的注入需要克服更大的势垒, 这导致其开启电压较高, 达到 2.8 V。图 4(d)、4(e)、4(f) 为 3 种 QLED 器件的电压-电流效率曲线图。R、G 和 B 器件的最高效率分别可达到 25.2、20.2、5.3 cd/A。其中 R 和 G 器件由于各材料层间势垒较低, 载流子平衡性较好, 电子和空穴能很好地在发光层中复合, 故电流效率较高; 而 B 器件由于空穴传输层和发光层间地势垒

较大(如图 1(b)), 极大地阻碍了空穴的注入, 电子和空穴的复合区域接近空穴传输层除了引起 TFB 的发光外还产生了较大的激子淬灭, 从而导致器件效率下降。

3 结语

使用旋涂法制备的三基色 QLED 使用了相同的功能层材料、溶剂和制备工艺。通过调节合适的量子点溶液浓度使得 3 种 QLED 达到相似的光电性能。相同的功能层材料、溶剂和制备工艺可以减少喷墨打印法制备工艺的复杂度; 3 种 QLED 的光电性能相似性使其适合应用于 RGB 三基色的像素化显示技术中。所以实验得到的各功能层材料、相应溶剂和浓度等数据可直接用于基于喷墨打印法的三基色像素化 QLED 的制备。后续研究可再寻找更合适的空穴传输层材料或加入合适的电子阻挡层材料来调节电子和空穴传输的平衡性, 提高蓝光的发光效率, 减低其开启电压, 使三基色的 QLED 性能更加一致。

参考文献:

- [1] 张锋, 薛建设, 喻志农, 等. 量子点发光在显示器件中的应用[J]. 液晶与显示, 2012, 27(2): 163-167.
- [2] 李晓云, 徐涛, 许文政, 等. 基于 CdSe/ZnS 和 Alq₃ 的白光量子点 LED 的研究[J]. 光电子·激光, 2015, 26(8): 1454-1459.
- [3] 李继军, 聂晓梦, 甄威, 等. 显示技术比较及新进展[J]. 液晶与显示, 2018, 33(1): 74-84.
- [4] 汪盈. ZnCdSe 梯度合金量子点的壳层材料及其厚度对发光二极管性能的影响[D]. 开封: 河南大学, 2019.
- [5] COLVIN V, SCHLAMP M, ALIVISATOS A. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semi-conducting polymer[J]. Nature, 1994, 370(6488): 354-357.
- [6] ZHANG W, WANG C, ZHANG L, et al. Room temperature synthesis of cubic nanocrystalline CdSe in aqueous solution[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 151(2): 241-244.
- [7] 季洪雷, 周青超, 潘俊, 等. 量子点液晶显示背光技术[J]. 中国光学, 2017, 10(5): 666-680.
- [8] 王海成, 邓玲, 闫智然, 等. 平板显示技术的新星: 量子点发光二极管[J]. 金属世界, 2014(5): 34-37, 42.
- [9] 宋志成, 刘代明, 刘卫东, 等. Review on QLED and its applications in display[J]. 材料导报, 2017, 31(19): 122-128.
- [10] TODESCATO F, FORTUNATI I, MINOTTO A, et al. Engineering of semiconductor nanocrystals for light emitting applications[J]. Materials, 2016, 9(8): 672.
- [11] HAN J, KO D, PARK M, et al. Toward high-resolution, inkjet-printed, quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays[J]. Journal of the Society for Information Display, 2016, 24(9): 545-551.
- [12] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 041301.
- [13] 程泰. 高性能蓝光量子点发光二极管电子注入特性的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [14] ROSSETTI R, NAKAHARA S, BRUS L E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution[J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(2): 1086-1088.