

文章编号:1007-2780(2017)03-0169-08

超高色域图案化量子点彩膜的研究

齐永莲*, 王 丹, 邱 云, 张 斌, 周婷婷, 谢蒂旆, 薛建设, 赵合彬, 曲连杰, 石广东
(京东方科技集团股份有限公司 显示器件事业群, 北京 100176)

摘要:平板显示中影响色域的两个关键因素为背光源发光光谱特性和彩色滤光片的透过光谱特性。在 TFT-LCD 的高色域领域,为了实现 BT2020 标准,我们开发了量子点光刻胶替代彩色滤光片的方法。首先合成新型的量子点光刻胶,将其作为色彩转换膜制备在彩色滤光片下方,通过背光激发量子点自发光,可得到色纯度更高的红绿光。研究表明,自主开发的量子点光刻胶可以有效地进行色转换,可耐受光刻工艺,在高温烘烤和碱性显影下,可保持一定转换效率,且能实现 pattern 化,避免目前用白光直接搭配彩膜的漏光问题,有效地提高色域。

关键词:量子点;光刻胶;图案化;高色域;显示

中图分类号:TP394.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173203.0169

Ultra-high color gamut and patterned color filter based on quantum dot photoresist

QI Yong-lian*, WANG Dan, QIU Yun, ZHANG Bin, ZHOU Ting-ting, XIE Di-ni,
XUE Jian-she, ZHAO He-bin, QU Lian-jie, SHI Guang-dong

(Display Business Group CTO Org., BOE Technology Group Co. LTD, Beijing 100176, China)

Abstract: The spectra of color filter and back light are important factors that affect color gamut in display area. In order to achieve higher color gamut (BT2020) in TFT-LCD area, we developed a novel quantum dot resist which can displace color filter and improve color pure. This quantum dot resist could be patterned through photo process including cleaning, coating, exposure, developing and post bake. The result indicates that quantum dot resist can achieve higher color gamut than quantum dot BLU.

Key words: quantum dot; photo resist; pattern; high color gamut; display

1 引言

随着显示技术的不断发展和进步,显示器能够最大范围的呈现自然的色彩并给观众带来更为真实震撼的视觉体验非常重要。在显示领域,

LED 背光源的发光光谱特性和彩色滤光片的透过光谱特性是影响色域的重要指标。在广色域的实现方式中,目前多家厂家已经开发了高色域背光来取代传统的 B+Y 背光,如 RG 粉背光、YG 粉背光、RGB LED 背光以及量子点背光。但这些背光的发光光谱在红色和绿色波段都有比较宽

收稿日期:2016-07-21;修订日期:2016-08-22.

* 通信联系人, E-mail: qiyonglian@boe.com.cn

的半峰宽,导致最终颜色的色纯度下降,其中量子点背光因其 RGB 三色的半峰宽窄,色纯度高,因而可以实现更高的色域,目前可以实现 NTSC 110% 的色域。因为量子点遇到水和氧容易发生猝灭,所以量子点背光存在信赖性问题,且量子点膜片的价格居高不下,导致在量产中应用有限。

另外在白光 OLED 领域,目前中大尺寸采用的是白光 EL 做背光搭配彩色滤光片的方式,因受限于白光 EL 的发光光谱,现在色域只能达到 NTSC 80% 左右。相比较小尺寸的 OLED 和中大尺寸的 LCD 产品,色域优势很不明显。在上述两种显示模式中,因其采用的彩色滤光片半峰宽宽,导致透过光的色纯度下降,影响了整体的色域^[1-3]。

基于此背景和目的,我们调研分析了量子点光刻胶替代彩膜的可行性和技术优势,并研发了这一新型材料,对比量子点背光,B+Y 背光等分别在色域方面进行了测试和分析,证明了量子点光刻胶搭配彩色滤光片,可以提高色纯度,比量子点背光实现更高的色域。

2 量子点彩膜光刻胶的原理和合成方法

2.1 量子点发光原理介绍

量子点为半径小于或者接近于激子波尔半径的半导体纳米晶体,因为其三个维度的尺寸都在 1~10 nm 范围,内部的电子输运受到限制,电子的局域性和相干性增强,量子限域效应显著,且连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构,所以不同尺寸的量子点,电子和空穴被量子限域的程度不一样,故在受到外来能量激发后,不同尺寸的量子点将发出不同颜色的光,尺寸越大,发出的光峰位也越大。典型的量子点由发光核、半

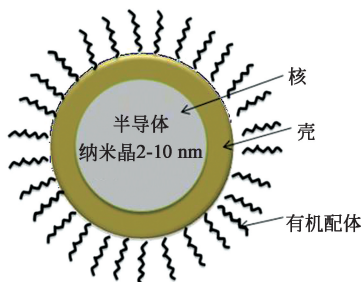


图 1 量子点组成结构

Fig.1 Structure of quantum dot material

导体壳、壳外包覆有宽带隙有机物构成的配体,防止因为量子点表面不饱和悬挂键增多,导致非辐射复合,降低发光效率,比如油酸,三辛胺等。图 1 为量子点的组成示意图。

2.2 量子点光刻胶与普通光刻胶对比区别

目前显示行业常用的普通光刻胶采用颜料型光刻胶来吸收掉其他波长的光,从而得到需要颜色的光,如红色滤光片将白色背光中的蓝光成分和绿光成分吸收掉,只允许红色通过,从而得到红色。此种情况下,背光中有约 2/3 的光被滤光片吸收掉,光的利用率会下降。而且颜料型的彩膜光刻胶其半峰宽有 50 nm 以上,导致色纯度不高。如图 2 所示为目前颜料型普通彩膜的透过光谱。

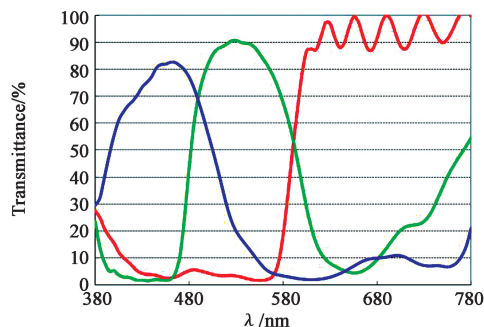


图 2 目前通用彩色滤光片的透过光谱

Fig.2 Transmittance spectra of normal color filters

而本文中探索的量子点光刻胶,采用将背光完全转换为所需颜色的光,不存在滤光的问题,所以可以提高光的利用率。表 1 为量子点彩膜光刻胶的组分及比例示例组分。它采用将量子点粉体或者溶液分散在光刻胶中,此光刻胶为负性的彩膜光刻胶,但不含颜料体。其主要成分为丙烯酸碱可溶性树脂,用来保持成膜后的性质稳定和成膜均匀;溶剂可调节光刻胶的粘度,进而调节膜厚;丙烯酸类聚合物单体是由光引发剂引发发生聚合反应,从而链接成网络状聚合物;光引发剂,影响到光刻胶的聚合度;流平剂,表面活性剂,助剂,影响到光刻胶膜的均匀性、涂覆性以及显影均匀性;将量子点以一定比例均匀分散,量子点受蓝色或者白色背光激发,使光刻胶自发光,之后搭配彩膜滤掉未转化的背光,提高色纯度。量子点因其自身性质的受限,在有水和氧气的情况下,会发生猝灭,所以整个的制备过程中,需严格控制水氧。

表1 量子点彩膜光刻胶组成成分示例及比例

Tab.1 Content of QD photo resist

PR	组分	比例
量子点	CdSe/CdS	1~30
溶剂	PGMEA	40~70
树脂	丙烯酸碱可溶树脂	5~30
引发剂	羟基环己基苯基甲酮	1~3
单体	季戊四醇三甲基丙烯酸甲酯	5~15
助剂	硅烷偶联剂	1~3

2.3 量子点彩膜光刻胶的发光原理

量子点彩膜光刻胶发光原理是(如图3所示)利用光刻胶中的量子点成分受蓝色背光激发可以发出红光或者绿光的基本原理,再通过光刻胶实现图案化,在红色像素区域先制备普通红色滤光片,之后在其上制备红色量子点光刻胶(蓝色或白色背光照射红色量子点光刻胶时发出红光,但因蓝光不能完全转换为红光,所以需要制备一层普通滤光片将未转化的蓝光过滤掉),保证红色的色纯度。同样在绿色像素区域制备绿色量子点光刻胶和普通的绿色滤光片,过滤掉未转化的蓝光以保证绿色的色纯度,同时可以有效地降低来自外界环境光的反射,蓝色像素区域视背光而定,若采用蓝色背光则蓝色像素区域为空白不需要制备滤光层;若采用白色背光,则在次像素区域需制备蓝色滤光膜,以滤掉其他颜色的光,如图4所示,

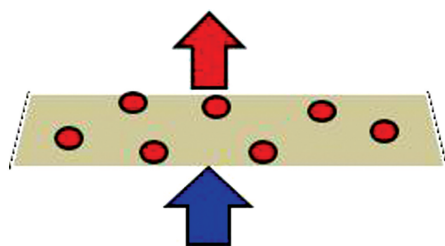


图3 量子点光刻胶发光示意图

Fig.3 Graph of quantum dot photo resist

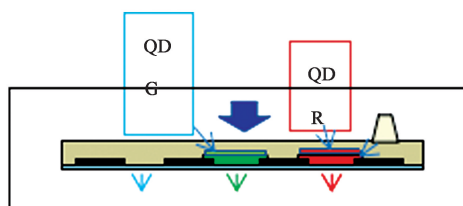


图4 量子点光刻胶在面板内部的结构

Fig.4 Structure of quantum dot photo resist in cell

量子点光刻胶采用光刻的方法实现图案化,直接制备在像素区和普通的彩色滤光片为相同的图案,采用普通的彩色滤光片也可以防止外界光中的蓝光对量子点的激发,避免反射。

2.4 量子点彩膜光刻胶的自主开发技术

制备量子点彩色光刻胶,和制备普通彩色光刻胶相比,有4个技术难点需要突破。

2.4.1 量子点猝灭问题

量子点遇到水和氧气容易猝灭,在一定的溶剂中,因溶剂的极性,pH值不同,以及体系中的自由基影响等,都会造成量子点的猝灭。具体原因可能为量子点所存在的光刻胶体系中,若存在富电子基团,则会将富足的电子注入到空穴,相当于被表面陷阱捕获,使得正常的e-h复合受阻,发光猝灭,故需要选择结构含有离域 π 键的共轭体系,使电子尽可能发生电子云离域,减少其猝灭。

2.4.2 量子点在光刻胶中的混溶和分散问题

量子点本身为一种无机的纳米晶,其在光刻胶体系中需要保持分散均匀才可实现发光均匀。本文中量子点的分散分为两步:第一首先将量子点超声分散在氯仿中,超声—降温—继续超声;溶液呈澄清,放置无沉淀和团聚,第二步将氯仿和量子点继续混合并超声,可以分散均匀无团聚;另外通过更改量子点的有机配体,来保证其在光刻胶体系中的不团聚和分散均匀。

本文中使用的量子点的有机配体为油酸和三辛胺等,均匀分散于溶液后目测分散后溶液透亮澄清,涂膜后膜的表面均匀;所使用的量子点性能见表2。

表2 本研究中采用的量子点的性能数据

Tab.2 Data of QD materials

量子点	性能数据	备注
材料	CdSe/CdS	—
有机配体	油酸、三辛胺等	—
半峰宽	R(39 nm); G(37 nm)	—
外量子效率 (EQE)	5%~15%	结合器件 结构计算
内量子效率 (IQE)	R(80%); G(76%)	积分球 测试

2.4.3 量子点在光刻胶中的发光效率

量子点光刻胶的发光效率包含两个方面:其一为量子点自身在背光下的发光效率,主要和背光的亮度和发光峰位以及量子点的粒径大小有关系,另外保证量子点的较少猝灭也可以提高其发光效率。其二为量子点的外量子效率,其和本身的器件结构和背光的利用率有关系,通过优化器件结构改善量子点配方来提高背光对量子点的激发,可以有效提高其发光效率,从而改善显示亮度。

2.4.4 量子点光刻胶在光刻工艺中的问题

量子点光刻胶含一定比例的量子点,量子点遇水时,水与被激发的量子点形成捕获态,发光会猝灭,而遇到氧气时,氧气会与被激发的量子点形成非辐射态,使发光猝灭;同时高温时量子点表面的有机配体会遭到破坏,造成发光猝灭。在整个光刻工艺中,包括清洗过程、曝光、显影过程以及后烘过程,这些工艺过程会对量子点的荧光产生破坏,故需严格控制工艺条件,尽可能减少工艺过程对量子点发光的破坏。图 5 为量子点光刻胶的工艺流程图。

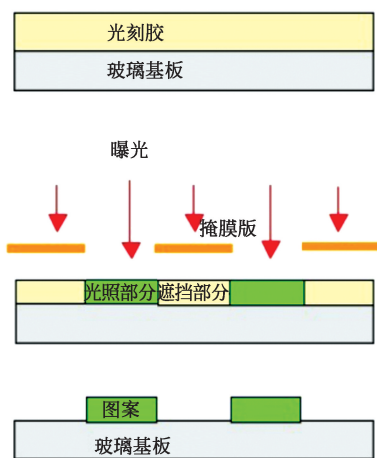


图 5 量子点光刻胶的工艺流程图

Fig.5 Diagram of QD PR process

3 量子点彩膜光刻胶提升色域的分析

量子点光刻胶因为其自发光特性,结合量子点半峰宽窄色纯度高的优势,可以避免白色背光中漏光问题,实现比量子点背光更高的色域。以下将对量子点光刻胶在色域方面的优势进行分析。

分析。

3.1 量子点彩膜光刻胶提高 TFT-LCD 显示的色域分析

3.1.1 采用普通背光和量子点背光的色纯度对比和漏光分析

如图 6 所示,目前 TFT-LCD 显示器用背光和彩色滤光片的透过光谱图,采用了 B+Y 粉的白色背光搭配高色域 CF。图 6(a)为背光通过红色彩膜的图谱,图中深色区域为背光中红色透过彩膜的部分,从图中可以看出,红色彩膜约透过了 B+Y 背光中 1/5,且透过部分会有橙色光部分(约 580 nm 波段的光),所以不仅背光的大部分光被浪费损失掉,色纯度也因 580 nm 波段的橙色光透过有所降低。图 6(b)为背光通过绿色彩膜的图谱,其重叠的深色区域为绿色彩膜透过的部分,绿色彩膜的半峰宽较宽,在透过绿色的同时也将背光中 550 nm 波段的黄色也透过,降低了绿色的色纯度。

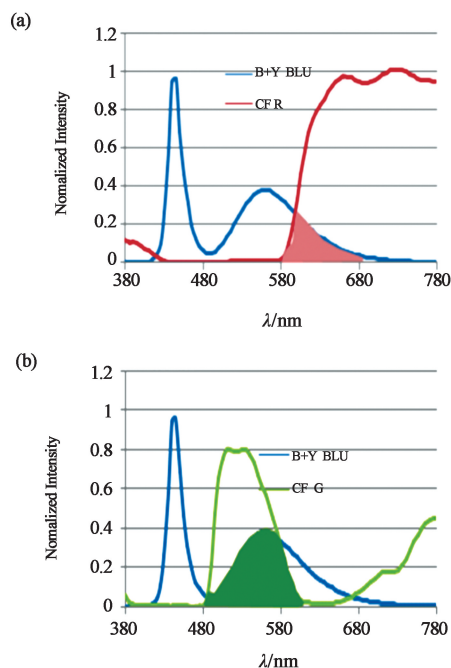


图 6 (a)白色背光和红色彩膜;(b)白色背光和绿色彩膜

Fig.6 Match spectra of B+Y back light and R color filter (a); G color filter (b)

图 7 为采用量子点背光和彩膜搭配的图谱,因量子点半峰宽窄,其形成的白光中,红色、绿色、蓝色各自有较窄的发光光谱,虽然整体的亮度下降,但色域相比 B+Y 白光的色域要很大的提高,

从图7中看出,其通过蓝色彩膜时有较多的绿色,漏出影响色纯度;通过绿色彩膜时,也有红色漏出影响红色的色纯度。

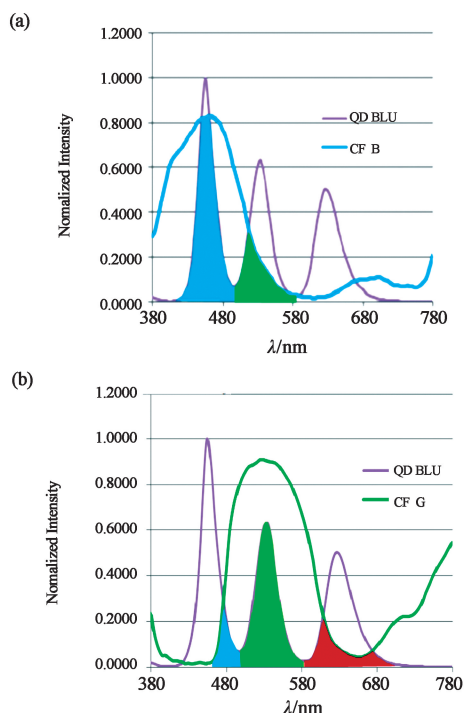


图7 (a)QD 背光和蓝色彩膜匹配图示;(b)QD 背光和绿色彩膜匹配图示

Fig.7 Match spectra of QD back light and B color filter (a), G color filter (b)

通过公式计算其色域,得到如表3的色坐标表格,其最终采用量子点背光的色域为 NTSC 108%,蓝色和绿色的色纯度下降。

表3 采用量子点背光和彩膜搭配后的色度数据

Tab.3 Chromity of QD BLU and color filter

QD BLU	R		G		B	
色坐标	x	y	x	y	x	y
	0.685	0.306	0.217	0.735	0.152	0.06
色域	108% NTSC					

3.2 采用量子点彩膜光刻胶在提高色域的优势分析

采用背光照射量子点彩膜(最上层搭配普通彩膜),测试其发光和最终透过光谱,在此光谱下进行色域的模拟计算。此模拟测试的理论建立是量子点彩膜先受到蓝色 LED 背光的激发发出红光或者绿光,之后在上面覆盖普通的红色彩膜或

者绿色彩膜,滤掉未完全吸收的蓝色背光,得到最终的色坐标和亮度值。

在蓝色背光的激发下红色量子点光刻胶自发光,发光峰位位于 635 nm 左右,半峰宽约 35 nm,但因蓝光利用率不高,且量子点发光方向是自然发光,导致外量子效率较低,加上普通红色彩膜之

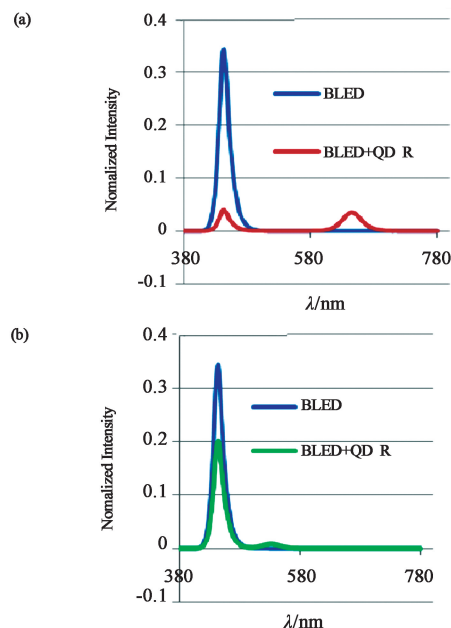


图8 (a)蓝色背光和激发红色量子点光谱对比,(b)蓝色背光和激发绿色量子点光谱对比

Fig.8 Emission spectra of R QD (a) by blue LED and (b) G QD

后,将未转化的蓝色背光过滤掉,形成色纯度高的红光。如图8所示,图8(a)中所标B为蓝色LED背光自身的光谱,B+QD R为蓝色LED激发红色量子点彩膜后的光谱,大部分蓝色被吸收转换为红色,但外量子效率并不高,其EQE可达15%,如图8(b)所示,同样的方法来测试绿色量子点光刻胶的光谱。绿色量子点的发光峰位在525 nm左右,半峰宽也是35 nm,蓝色B线为蓝色LED背光自身的光谱,B+QD G为蓝色LED激发绿色量子点彩膜后的光谱,大部分蓝色被吸收但转化出来的绿色很少,是因绿色和蓝色的发光峰位相近,转换效率较低,而且绿色量子点在蓝紫外区的吸光度较高,且绿色的吸收光谱与发光光谱有重叠,导致本身存在自吸收的问题。绿色的转换效率还有待进一步提高同时材料需要进一步优化。

如图9所示,(a)图中为蓝色LED激发红色

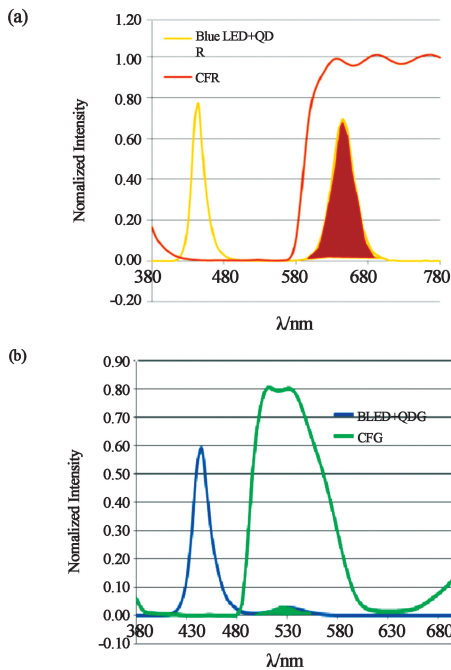


图 9 (a)红色量子点激发光谱和匹配彩膜后光谱对比,(b)绿色量子点激发光谱和匹配彩膜后光谱对比

Fig.9 Emission spectrum of R QD (a) by blue LED and (b) G QD

量子点彩膜后再经普通彩膜过滤后的光谱,其中红色区域为通过普通红色彩膜(CF R)滤光后的透过光谱,经过 CF R 滤色之后,未转化的蓝色被红色彩膜吸收,实现半峰宽较窄,且无其他波段的光透过红色彩膜,得到色纯度高的红色。

(b)图为蓝色 LED 激发绿色量子点彩膜后并经绿色普通彩膜滤光后的光谱,其中绿色区域即经彩膜滤光后的最终光谱,未转化的蓝色被绿色彩膜吸收,而且不会有其他波段的光透过绿色彩膜,保证了色纯度。

另外量子点彩膜中采用的是蓝色背光,当从蓝色像素发出光时为纯正的蓝色 GaN 光源,不掺杂其他波段的光,但是在量子点背光中,因为蓝色和绿色的发光峰位比较相近,而且蓝色彩膜的半峰宽较宽,故量子点白色背光在通过蓝色彩膜的同时,靠近蓝色波段的绿色部分也会透过蓝色的彩膜,发生了混色,很大的影响了蓝色的色纯度,同时绿色和红色也有类似情况。如表 4 的数据所示,采用量子点光刻胶比量子点背光的色域更高,可达到 NTSC 120%,而量子点背光色域在同样的彩膜匹配只有 108.7%,绿色量子点的发光峰位

如果进行优化,峰位若左移到 515 nm~520 nm 左右,进行模拟后可达到更高的色域 NTSC 127%,是 BT.2020 标准的 95%。图 10 为其在 CIE1931 坐标系上的色域面积对比。

表 4 采用量子点背光、量子点光刻胶以及材料优化后色域的对比数据

Tab. 4 Comparison of QD BLU and QD PR and optimized simulation chromity

QD BLU	R		G		B	
色坐标	x	y	x	y	x	y
	0.701	0.287	0.184	0.725	0.157	0.018
色域	119.3% NTSC					
QD CF	R		G		B	
色坐标	x	y	x	y	x	y
	0.701	0.287	0.13	0.747	0.157	0.018
色域	127.6% NTSC					

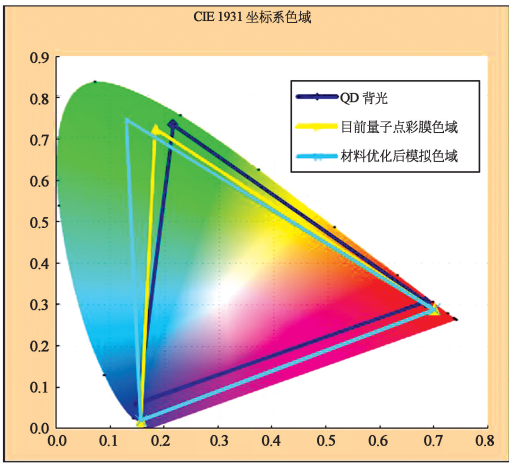


图 10 量子点背光和量子点光刻胶及材料优化后色域对比图示

Fig.10 Color gamut of QD back light and QD photo resist

4 量子点彩膜光刻胶的制备和图案化工艺

4.1 量子点彩膜光刻胶的制备实验

首先进行量子点的分散,若直接使用超声的话无法进行均匀分散,故本文量子点的分散分为两步:第一首先将量子点超声分散在氯仿中,超声—降温—继续超声循环待溶液呈澄清,放置无

沉淀和团聚,之后将氯仿量子点溶液和无颜料光刻胶继续混合并超声,可以分散均匀无团聚;实验使用 200 μL 左右的剂量,故超声是可以分散均匀的,如果用量较大,则需要长时间的机械搅拌或者剪切机等分散设备。

在制备量子点分散液的同时,要制备光刻胶母液,母液包括溶剂,光引发剂,树脂,单体,其他表面活性剂和流平剂等,与普通光刻胶制备工艺不同之处在于无须添加颜料,工艺相对简单,故在此不再赘述。

之后将量子点溶液和光刻胶的母液进行混合,继续进行超声分散一定的时间,待其成为均一混溶性好无沉淀的量子点光刻胶混合液。以红色量子点光刻胶的制备为例,如图 11 所示。



图 11 量子点光刻胶制备流程图示

Fig.11 Fabrication of quantum dot photo resist

4.2 量子点彩膜光刻胶的图案化工艺

将量子点材料混合加入透明无色的光刻胶中(不含颜料),量子点以一定比例分散在光刻胶中形成自发光的量子点光刻胶,按照彩膜的工艺过程进行此光刻胶的图案化,量子点光刻胶粘度为 3~7 cp,以 Slit 方式或者 Slit Spin 的方式旋涂在玻璃基板上,VCD 真空干燥 30~60 s,真空压力降至 40 Pa,之后进行前烘,前烘温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,时间为 120 s,之后进行室温下的冷却,然后进行曝光,曝光量控制在 50~200 mJ/cm^2 ,gap 在 0~150 μm ,曝光机照度在 20 mW/cm^2 ,然后用 0.042% KOH 进行显影,显影时间为 30~50 s,之后用去离子水清洗,清洗时间维持 10 s,最后进行后烘工艺,后烘温度为 100~150 $^{\circ}\text{C}$,时间为 30 min~60 min。在此工艺条件下红色光刻胶实现了图案化(如图 12 所示),量子点在其中并没有发生聚合,突破了自发光光刻胶图案化困难这一难点。在曝光,显影,后烘之后量子点彩膜光刻胶的亮度保持初始值的 60% 以上,因光刻工艺中的水氧影响会有约 40% 以下的损耗,其最终封装在液晶盒内,后续水氧对其影响并不大。



图 12 量子点光刻胶光刻工艺后的图案

Fig.12 Pattern of quantum dot resist after photo process

5 未来与挑战

目前,量子点彩膜技术尚处基础研究和开发阶段,还有很多问题需要克服,比如亮度问题,材料和工艺优化问题,在 LCD 方面需要考虑破坏偏光,和内置偏光片配合使用问题;在白光 OLED 方面,需要配合有机发光层光谱共同开发才能实现最高色域,工艺方面量子点光刻胶在正常工艺下量子点会因过大的曝光量,烘烤温度过高导致量子点发光猝灭,从而影响量子点的发光和转换效率,在光刻工艺中因为水氧和曝光的原因,量子点发生部分猝灭,导致亮度有下降。所以需严格控制工艺条件,缩短显影时间,另外绿色的转换效率低也导致了亮度的提高受限,需要继续开发对量子点猝灭较少的光刻胶体系和光刻工艺,同时也需要改良光刻胶配方来实现亮度的提高,同时在 LCD 上也需要配合内置偏光的技术,才能达到高色域高亮度的显示需求。

6 结 论

本文介绍了量子点光刻胶的制备方法、性能和图案化工艺,分析了量子点光刻胶在提高色域的贡献,在 TFT-LCD 领域可以达到 95% BT2020 色域标准,在本研究中,我们也考察和测试了其在 OLED 方面的应用,经 IVL 测试和模拟,在中大尺寸的白光 WOLED 领域,也可以将色域显著提高,提高产品的竞争力。另外量子点光刻胶在低温固化工艺下可以保持较好的光转换效率,并且能实现图案化,是广色域实现的有效方法。我们需继续努力,迎难而上,争取使这一创新技术早日实现应用。

参 考 文 献:

- [1] 耿卫东, 郭嘉, 唐静, 等. 全无机胶体量子点显示技术[J]. 液晶与显示, 2014, 29(4): 479-484.
GENG W D, GUO J, TANG J, *et al.* All-inorganic colloidal quantum dots display technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(4): 479-484. (in Chinese)
- [2] HELFRICH M, SCHROTH P, GRIGORIEV D, *et al.* Growth and characterization of site-selective quantum dots [J]. *Physica Status Solidi A*, 2012, 209(12): 2387-2401.
- [3] KIM K, WOO J Y, JEONG S, *et al.* Photoenhancement of a quantum dot nanocomposite via UV annealing and its application to white LEDs [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7): 911-914.

作者简介: 齐永莲(1985—), 女, 山西大同人, 高级研究员, 2010 年于北京化工大学获得硕士学位, 2010 年加入京东方技术研发中心, 主要从事新工艺开发和显示器件新工艺技术的开发和推广工作。E-mail: qiyonglian@boe.com.cn