

文章编号: 1000-7032(2023)06-1059-10

## 基于原子层沉积的量子点色彩转换膜封装

严银菓<sup>1</sup>, 蔡俊虎<sup>1</sup>, 周小健<sup>1</sup>, 陈恩果<sup>1,2\*</sup>, 徐 胜<sup>1,2</sup>, 叶 芸<sup>1,2</sup>, 郭太良<sup>1,2</sup>

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 平板显示技术国家地方联合工程实验室, 福建 福州 350108;

2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室), 福建 福州 350108)

**摘要:** 量子点色转换是实现新型显示器件全彩化和提升显示色域的一种有效策略,但量子点环境稳定性差限制了其应用和发展。本文基于具有自限制表面反应特性的原子层沉积工艺,探索了在量子点色彩转换膜上原位生长致密的氧化铝封装膜,该封装方法将具有高光透过率、高致密的材料与贴合紧密的工艺有效结合。仿真结果表明,氧化铝封装的量子点色彩转换膜的出光强度达到了未封装的94.9%。并且,实验结果也表明,氧化铝封装基板的光透过率是空白基板的96.4%,而且封装后的量子点色彩转换膜在高温高湿(85 °C, 85% RH)环境中工作240 h后,光转换效率仍然保持初始的60.8%,比未封装的光转换效率(11.43%)提升了63.9%。该封装方法实现了在量子点色彩转换膜出光强度不受影响的同时,有效提升量子点色彩转换膜的稳定性,为量子点色彩转换膜的稳定性提升提供了一条可行思路,同时扩展了原子层沉积工艺在光电显示领域的应用,具有重要的科学意义和应用前景。

**关键词:** 氧化铝; 原子层沉积; 量子点色彩转换膜; 光透过率; 稳定性。

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230012

## Encapsulation of Quantum-dot Color Conversion Films Based on Atomic Layer Deposition

YAN Yinguo<sup>1</sup>, CAI Junhu<sup>1</sup>, ZHOU Xiaojian<sup>1</sup>, CHEN Enguo<sup>1,2\*</sup>, XU Sheng<sup>1,2</sup>, YE Yun<sup>1,2</sup>, GUO Tailiang<sup>1,2</sup>

(1. National-Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, College of Physics and Information Engineering,

Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Science &amp; Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (Mindu Innovation Laboratory),

Fuzhou 350108, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ceg@fzu.edu.cn

**Abstract:** Quantum dot color conversion (QDCC) is an effective strategy to realize the full color of new display devices and improve the display color gamut, but the poor environmental stability of QD limits its application and development. Based on the atomic layer deposition (ALD) process with self-limiting surface reaction characteristics, this paper explores the *in-situ* growth of dense alumina encapsulation film on a quantum-dot color conversion film (QDCCF). This encapsulation method effectively combines a high light transmittance and high dense material with a tightly bonded process. The simulation results show that the light intensity of the QDCCF encapsulated by alumina reaches 94.9% of that of the unencapsulated one. Furthermore, the experimental results also show that the light transmittance of the substrate with alumina encapsulation is 96.4% of the blank substrate. Moreover, after working for 240 h in a high temperature and high humidity (85 °C, 85% RH) environment, the light conversion efficiency of the encapsulated QDCCF remains 60.8% of the initial, which is 63.9% higher than the unencapsulated (11.43%). The encapsulation method effectively improves the stability of QDCCF while the light intensity is not affected, which

收稿日期: 2023-01-19; 修订日期: 2023-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(62175032); 福建省自然科学基金(2021J01579); 福建省科技重大专项(2021HZ021001); 闽都创新实验室自主部署项目(2020ZZ111)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62175032); Fujian Provincial Natural Science Foundation Project(2021J01579); Fujian Provincial Key Science and Technology Project(2021HZ021001); Fujian Science &amp; Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China(2020ZZ111)

provides a feasible idea for improving the stability of QDCCF, and expands the application of ALD process in the field of photoelectric display, which has important scientific significance and application prospects.

**Key words:** alumina; atomic layer deposition; quantum dot color conversion film; light transmittance; stability

## 1 引 言

量子点相比传统的发光材料具有宽激发谱和窄发射谱、高色纯度、高量子产率和发光波长可调等优点,是一种很有前途的荧光材料。它可以提供高色纯度的下转换光,从而显著提高显示器的色域<sup>[1-9]</sup>。将量子点色彩转换膜与液晶显示器(LCD)结合可大幅提高液晶显示器件的光效与色域<sup>[10-12]</sup>;与 Micro-LED 结合可实现 Micro-LED 超高分辨率和高色域的全彩化显示<sup>[13-16]</sup>。量子点材料由于其较大的比表面积,具有极高的活性,对水分和氧气非常敏感,量子点表面的配体很容易脱落或被氧化,在激发光的催化下会发生荧光猝灭<sup>[17-19]</sup>。当前,量子点色彩转换膜仍面临如何克服量子点稳定性、保证器件寿命和性能的关键问题,对量子点及其器件稳定性改善的研究意义重大。

近年来,研究者们通过对单体量子点进行有机或无机包覆以提高量子点的稳定性,如使用二氧化硅和硫化锌等材料对单体的量子点进行改性,提高量子点的环境稳定性<sup>[20-23]</sup>,从而提高量子点色彩转换膜的稳定性,但是该包覆策略常常需要考虑量子点的包覆材料与光刻胶材料的兼容性。除了在量子点色转换材料本身下功夫,也有通过在量子点色彩转换膜两侧添加阻隔膜来提高量子点色彩转换膜的稳定性<sup>[24]</sup>。但传统的阻隔膜不仅存在光透过率低的问题,而且当量子点色彩转换膜表面存在不平整时,势必会造成量子点色彩转换膜与阻隔膜之间贴合不够紧密,从而给器件稳定性和出光性能造成影响<sup>[25-26]</sup>。因此,研究透光且致密的封装材料与贴合紧密的封装工艺对量子点色彩转换膜光学性能和稳定性的提升是很有必要的。

原子层沉积技术是一种有序的纳米膜形成方法,可以实现衬底上原位沉积一种致密度高、厚度可控的光滑薄膜<sup>[27-29]</sup>。本文基于原子层沉积工艺,探索了在量子点色彩转换膜上原位生长氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )层的封装策略。利用仿真与实验结合,证明了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的高光透过率以及对量子点色彩转换膜出光不会造成明显的光能损失;测试对

比了有无 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 封装的量子点色彩转换膜的稳定性;通过光转换效率对量子点色彩转换膜的发光性能进行了衡量。

## 2 量子点色彩转换膜制备

本文采用光刻工艺制备了量子点色转换层,实验使用的红色量子点光刻胶采购于广东谱加福光电科技有限公司,其型号为PJF-B1220507R2。光刻技术主要包括前期的基板清洗、旋涂、前烘、曝光、显影、后烘等工艺步骤。(1)基板清洗:首先使用无尘棉布和玻璃水对玻璃基板进行清洗;接着依次使用丙酮、异丙醇(或者无水乙醇)和纯水对玻璃基板进行超声清洗20~30 min;最后再使用恒温加热器烘干。(2)旋涂成膜:由于量子点光刻胶里面含有散射粒子,故每次使用前需将量子点光刻胶材料在800 r/min磁力搅拌下15 min,再静置5 min消除磁子旋转带来的气泡。旋涂的参数为高速800 r/min,时间为30 s。(3)前烘:在100 °C的恒温条件下,烘烤7 min,挥发量子点光刻胶材料中的部分溶剂,增加膜层与玻璃基板的附着力,然后冷却2 min再进行下一步的曝光。(4)曝光:本实验使用的光刻机(URE-2000/35)功率为10.8 mW/cm<sup>2</sup>,曝光时间为20 s,实验采用的是负性光刻胶,被紫光照射的膜层发生交联固化反应保留下来,未被紫光照射的膜层区域将被去除。(5)显影:将曝光完成的量子点色彩转换膜浸没至显影液中轻轻晃动60 s后取出,再将显影完成后的量子点色彩转换膜浸入纯水中缓慢晃动,最后用氮气将量子点色彩转换膜表面的水渍吹干。(6)后烘:将膜层置于150 °C的高温下烘烤20 min,进一步挥发掉光刻胶中的溶剂及残余的水分。

图1(a)展示的是本文采用的CdSe/ZnS量子点的可见光吸收谱(Abs)和光致发光谱(PL),光致发光光谱的发射峰唯一且对称,中心波长为626 nm,位于红色波段。量子点的半峰宽为26 nm,发光色纯度较高。同时,还可以观察到吸收光谱相对于发射光谱发生了小部分红移,这是由于在发出荧光之前,激发态分子经历了振动松弛和内转化的过程而

失去部分能量<sup>[30]</sup>。图1(b)表示的是上、中、下层量子点溶液的光致发光光谱,3个位置的光致发光强度基本保持一致,说明了CdSe/ZnS量子点在甲苯溶液中分散均匀。图1(c)表示在透射电子显微镜(TEM)下红色量子点的透射电镜图,可以看出量子点尺寸大小较为统一,分散较为均匀。图1(c)的插图是量子点的粒径分布直方图,通过TEM图像和粒径分布统计图表明,CdSe/ZnS核壳量子点的粒径尺寸约为9 nm,粒径分布符合预期的正态分布,尺寸分布均匀性较好,这对量子点色彩转换膜的成膜均匀性有着重大意义。图1(d)展示的是制备的量子点色彩转换膜样品,玻璃基板的大小为2 cm×2 cm,量子点色彩转换膜的尺寸为1 cm×1 cm,通过台阶仪测得薄膜的厚度约为5 μm。量子点色彩转换膜的可见光吸收谱和

光致发光发射谱如图1(e)所示,光致发光光谱的中心波长位于631 nm,半峰宽为28 nm,发射波长的红移主要来自甲苯溶剂蒸发,这在一定程度上引起了纳米粒子的聚集。从图1(e)的插图可以看出量子点色彩转换膜在荧光显微镜下出光分布均匀,未出现出光的明暗相间分布,证明量子点在光刻胶中均匀分散。量子点色彩转换膜在原子力显微镜(AFM)下的表面形貌如图1(f)所示,经过光刻后的膜层表面整体光滑平整,粗糙度均方根值为1.25 nm;但从原子力显微镜下的3D形貌图可以看出,仍然存在比较明显的白色和黑色区域,其对应的就是量子点色彩转换膜表面的凸起和凹陷区域,凹陷深度为4.4 nm,凸起高度为5.2 nm,高度差可达9.6 nm,而这些凸起和凹陷都将给量子点色彩转换层下一步的封装带来较大的挑战。

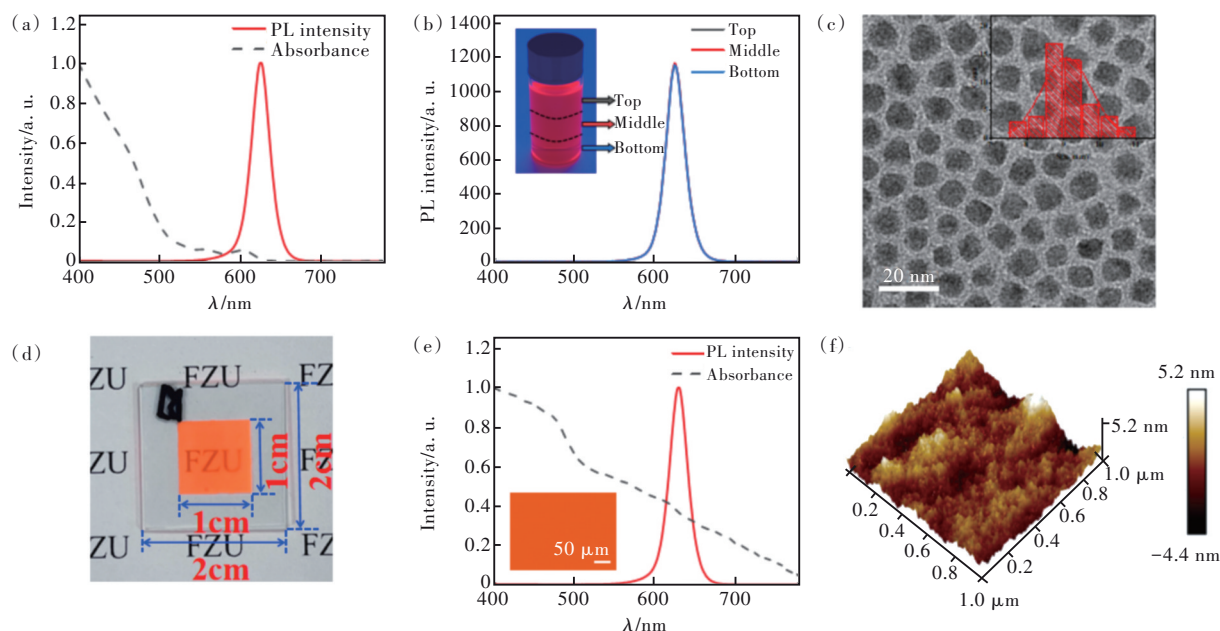


图1 (a) CdSe/ZnS量子点的光致发光发射谱和可见光吸收谱;(b)量子点溶液发光均匀性表征;(c) CdSe/ZnS量子点的透射电子显微镜图像;(d)量子点色彩转换膜;(e)量子点色彩转换膜的光致发光发射谱和可见光吸收谱;(f)量子点色彩转换膜的原子力显微镜图像。

Fig.1 (a) Abs and PL spectra of the CdSe/ZnS quantum dots. (b) Characterization of luminescence uniformity in quantum dot solution. (c) TEM image of CdSe/ZnS quantum dots. (d) Quantum dot color conversion film (QDCCF). (e) Abs and PL spectra of the QDCCF. (f) AFM images of QDCCF.

### 3 氧化铝封装层的原位生长

采用光刻工艺制备的量子点色彩转换膜其表面整体光滑平整,但是仍然不可避免地会存在部分凸起和凹陷。如果选用普通的封装工艺,例如直接在量子点色彩转换膜上涂覆一层阻隔材料或在量子点色彩转换膜两侧贴合上阻隔膜,都会造

成封装不致密的现象,从而影响量子点色彩转换膜的稳定性。

氧化铝是原子层沉积最常见的薄膜,具有高透明度、高禁带宽度、高介电常数、高阻隔性以及良好的化学和热稳定性。本文引入具有自限制表面反应特性的原子层沉积技术,原位反应生成一层致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,紧密地与量子点色彩转换膜贴合

在一起,阻隔水分和氧气的侵蚀,提高量子点色彩转换膜的稳定性。

在原子层沉积过程中,铝的来源是三甲基铝[Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TMA],氧的来源是去离子水(H<sub>2</sub>O)。原子层沉积反应腔内一个完整的沉积周期如图2所示。首先将气相前驱体TMA通入反应腔后,与基板表面的羟基(—OH)发生反应,并吸附在基板

上。然后用高纯度的氮气(N<sub>2</sub>)轻轻地吹走气态反应物CH<sub>4</sub>和过量的前驱体TMA。同样地,将第二种前驱体水蒸气以脉冲形式引入反应室,然后与附着在基板表面的前驱体TMA反应生成一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原子层,吸附在基板上,同时形成副产物CH<sub>4</sub>。最后再用99.99%的高纯氮气(N<sub>2</sub>)将多余的前驱体TMA和副产物CH<sub>4</sub>从反应腔中清除出去。

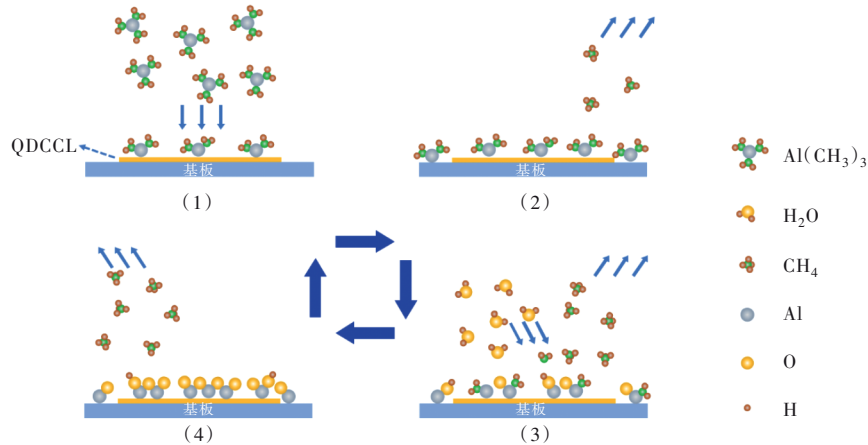


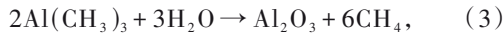
图2 原子层沉积反应过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of ALD reaction process

化学反应方程式为:



总的化学反应方程式为



反应式(1)和(2)又称为一个原子层沉积循环中的两个半反应,具有自限制和互补性的特点,

自限制反应中基团的饱和和吸附量是由空间位阻效应和表面活化基团的数量决定的<sup>[31]</sup>。\*表示吸附在表面的官能团。通过设置原子层沉积的循环次数,便可完成薄膜的沉积并精确地控制膜厚。

表1是原子层沉积技术制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的实验参数。

表1 沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的实验参数

Tab.1 Experimental parameters of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film deposition

薄膜厚度/nm	沉积温度/°C	TMA 脉冲时间/s	N <sub>2</sub> 吹扫时间/s	H <sub>2</sub> O 脉冲时间/s	N <sub>2</sub> 吹扫时间/s	循环数
40	90	0.2	6	0.15	10	504
60	90	0.2	6	0.15	10	756
80	90	0.2	6	0.15	10	1 008
100	90	0.2	6	0.15	10	1 260

影响薄膜受水分和氧气侵蚀的一个主要因素是氧化铝薄膜的厚度,本文采用钙膜腐蚀法对不同厚度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的封装效果进行了评价。该方法将氧化铟锡(ITO)涂层玻璃封装在钙膜中,通过测量电阻的变化,计算得到一个性能指标,即水汽透过率(WVTR)。在刻蚀并镀好钙膜的ITO玻璃上沉积Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,之后将封装好钙膜的ITO玻璃放入85 °C、85% RH的恒温恒湿箱中进行老化,加快

水氧的侵蚀速度,最后得到在不同厚度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜封装下,钙膜的归一化电导率随时间的变化趋势如图3(a)所示。通过计算得到不同厚度Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的水汽透过率,如图3(b)所示。40 nm和60 nm(插图所示样品)、80 nm和100 nm厚度的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的水汽透过率分别为2.08×10<sup>-2</sup>, 1.66×10<sup>-2</sup>, 1.37×10<sup>-2</sup>, 1.18×10<sup>-2</sup> g/(m<sup>2</sup>·d),表明随Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜厚度的增加,该薄膜的水氧透过率越小,其阻隔水氧的能力越好。



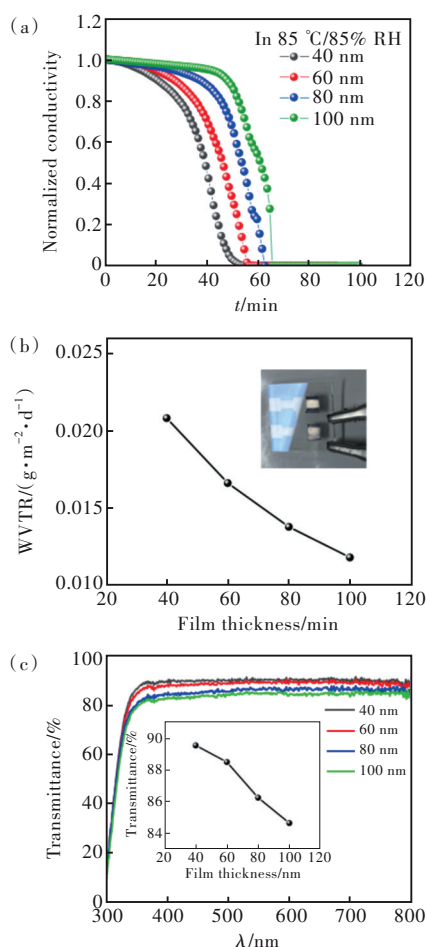


图3 (a)不同厚度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的钙膜测试曲线;(b)不同厚度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对应的 WVTR 曲线;(c)不同厚度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光透过率。

Fig.3 (a) Calcium film test curve with different thickness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) WVTR curves corresponding to different thicknesses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (c) Light transmittance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different thickness.

薄膜的水氧阻隔能力会随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜膜厚的增加而增加,但同时越厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜意味着越高的时间成本和材料成本。不同厚度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光透过率变化如图 3(c) 所示,薄膜的光透过率会随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜厚度的增加而降低,影响量子点色彩转换膜的出光强度。薄膜的光透过率随膜厚增加而减小的速率在 60 nm 后有小幅增大,其原因可能是随薄膜厚度的增加,薄膜的应力出现了增大,导致薄膜结构出现裂纹。Choi 等的研究表明,厚度为 60 nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜是实现简单、有效的薄膜封装厚度<sup>[32]</sup>。鉴于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜阻隔水氧的能力、光透过率等原因,综合考虑本实验设计的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜厚度为 60 nm。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉积完成后,在量子点色彩转换膜的表面附着了一层致密的

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层。图 4(a) 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 封装的量子点色彩转换膜的超高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像,从图中可以清楚地观察到分层现象,量子点色彩转换膜上方紧密附着上了薄薄的一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,厚度约为 60 nm。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 下方是量子点色彩转换膜,可以看出量子点色彩转换层中均匀地分散着许多小白点,这些小白点就是 CdSe/ZnS 量子点,由此可以说明量子点在量子点膜中仍然具有良好的分散性,良好的分散性将有利于提高量子点色彩转换膜的光转换效率。图 4(b) 显示了相应的能量色散 X 射线光谱(EDX)线扫描,其扫描的方向如图 4(a) 所示。从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜层向量子点色转换层方向进行扫描,随扫描距离的增加,一开始 Al 元素的信号强度比 Cd 元素信号强度高并保持相对稳定;当扫描距离在 60 nm 左右时,Al 元素信号强度出现了急剧降低,而 Cd 元素信号强度出现了急剧上升。这一现象说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的厚度也在 60 nm 左右,与设计的薄膜厚度一致,说明原子层沉积工艺具有良好的薄膜厚度控制性。同时,发现 Cd 信号峰值位于 Si 信

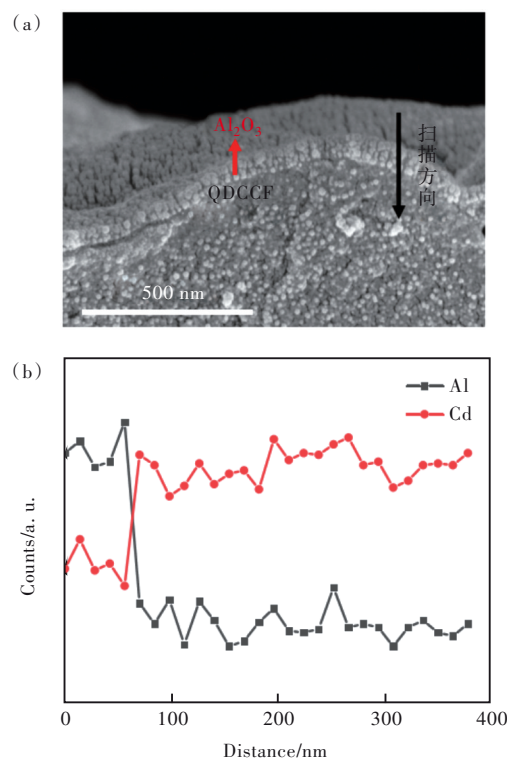


图4 (a)超高分辨率场发射扫描电子显微镜图像;(b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 封装的量子点色彩转换膜的能量色散 X 射线光谱线扫描。

Fig.4 (a) FESEM images. (b) EDX line-scan profiles of the QDCCF encapsulated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

号峰值之前,表明量子点色彩转换膜处于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和玻璃基板之间。

## 4 性能测试与分析

### 4.1 光透过率测试

为了探究  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜对量子点色彩转换膜出光强度的影响,通过仿真探究了有无  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的出光强度变化。仿真实验中,激发量子点采用的是蓝光光源,通过 Lighttools 仿真得到有无  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的出光强度变化如图 5(a) 所示,从图中可以看出封装后的量子点色彩转换膜的出光峰值强度达到了未封装量子点色彩转换膜的 94.9%。同时,通过实

验探究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜对光透过率的影响,实验结果如图 5(b) 所示。在可见光波段内(380 ~780 nm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜与空白玻璃基板的平均透过率相比,仅下降了 3.6%。由于采用原子层沉积工艺制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的工艺温度是 90 °C,而当制备温度控制在 400 °C 以下时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜具有“短程有序、长程无序”的非晶( $\alpha\text{-AlO}_x$ )结构,  $\alpha\text{-AlO}_x$  具有较小的折射率,在红外及可见光区域具有更宽的透光范围和更好的透光性<sup>[33]</sup>。所以制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜具有高光透过率,对量子点色彩转换膜的出光不会造成明显的光能损失。由于仿真时氧化铝薄膜材料的参数与实验制备存在一定偏差等原因,导致实验和仿真结果可能存在少量误差。

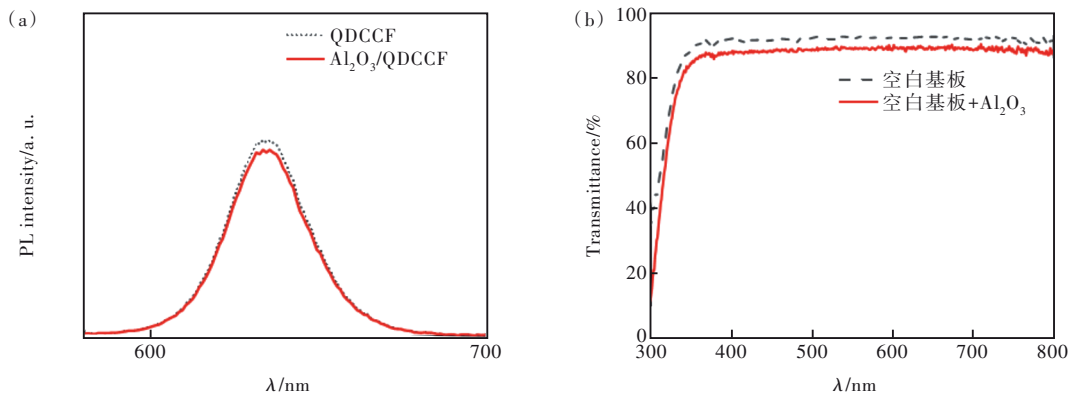


图 5 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的发射光谱(仿真);(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的光透过率(实验)。

Fig.5 (a) Emission spectra of QDCCF encapsulated in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (simulation). (b) Light transmittance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films (experiment).

### 4.2 稳定性测试

在量子点色彩转换膜原位生长  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜前后,用光谱彩色亮度计测量了它们各自的发射光谱,如图 6(b) 所示,经原子层沉积工艺沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜后的量子点色彩转换膜的发射光谱峰值强度是沉积前的 89.6%。导致下降的原因可能是由于在原子层沉积过程中,量子点色彩转换膜一直暴

露在水和氧气的环境中,水和氧气通过膜层表面微孔对量子点造成侵蚀,导致部分量子点失效,发射光谱强度不可避免地产生微小下降。图 6(a) 为测试模型示意图,蓝光背光源发射蓝光,激发红色量子点色彩转换膜发出红光,出射光将被光谱彩色亮度计收集,并得到对应的发射光谱。

衡量量子点色彩转换膜的光转换效率( $\eta_{\text{LCE}}$ )

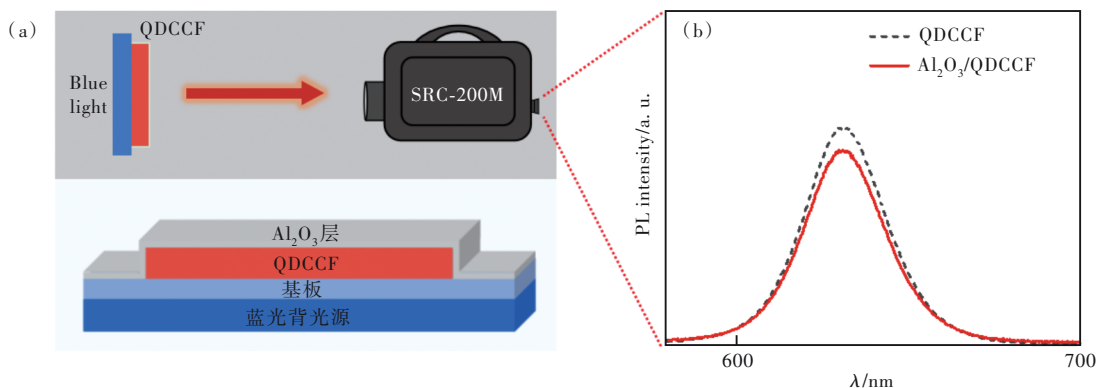


图 6 (a) 量子点色彩转换膜的光转换效率测试模型示意图;(b) 原子层沉积之后的量子点色彩转换膜的发射光谱。

Fig.6 (a) Schematic diagram of the light conversion efficiency test model of QDCCF. (b) Emission spectra of QDCCF films after ALD.

表达式如下:

$$\eta_{\text{LCE}} = \frac{I_{\text{oc}}}{I_{\text{in}}} = \frac{A_1}{A_0}, \quad (4)$$

$$A_0 = \int_{\lambda_{B2}}^{\lambda_{B1}} \varphi_B(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

$$A_1 = \int_{\lambda_{R2}}^{\lambda_{R1}} \varphi_R(\lambda) d\lambda, \quad (6)$$

其中, 转换后的光强和总入射光强分别定义为  $I_{\text{oc}}$

和  $I_{\text{in}}$ ;  $\varphi_B(\lambda)$  表示背光源蓝光光谱;  $\varphi_R(\lambda)$  表示红色量子点色彩转换膜的发射光谱;  $\lambda_{B1}$ 、 $\lambda_{B2}$  表示蓝光光谱的起始波长和截止波长,  $\lambda_{R1}$ 、 $\lambda_{R2}$  表示红光光谱的起始波长和截止波长;  $A_0$  表示入射光的光子数, 指的是图 7(a) 所示的蓝色曲线在蓝光光谱范围内与横坐标所围成的面积;  $A_1$  表示转换的光子数, 指的是图 7(a) 所示的红色曲线在红光光谱范围内与横坐标所围成的面积。

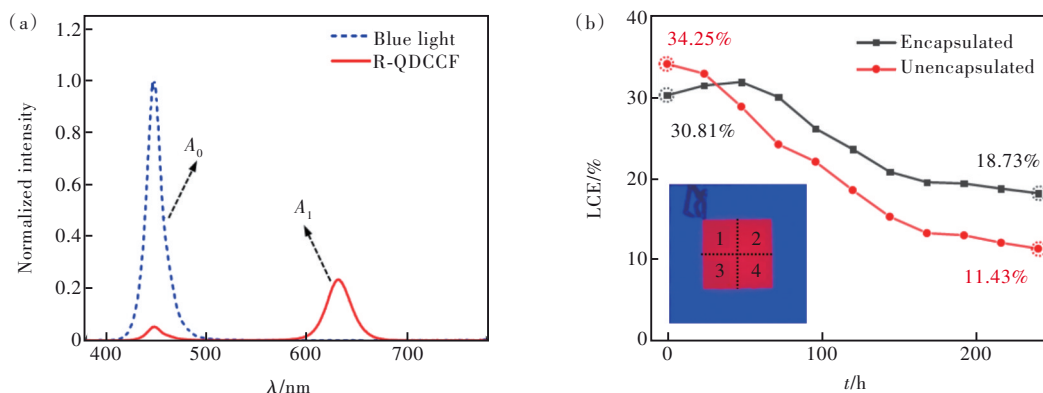


图7 (a)量子点色彩转换膜的发射光谱;(b)封装的量子点色彩转换膜在85 °C和85% RH环境下连续工作240 h的光转换效率变化趋势。

Fig.7 (a) Emission spectra of QDCCF. (b) Trend of light conversion efficiency of encapsulated QDCCF under continuous operation at 85 °C and 85% RH for 240 h.

将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜放置在高温高湿(85 °C和85% RH)的环境中工作240 h, 这种工作环境加速了量子点色彩转换膜的老化过程和表面缺陷暴露, 导致荧光猝灭和光转换效率衰减。每间隔24 h测量一次量子点色彩转换膜的发射光谱并计算其光转换效率的值, 为保证数据的可靠性, 每次测量取4个点, 分别计算出4个点的光转换效率, 取这4个点的平均光转换效率作为当前时间量子点色彩转换膜的光转换效率。量子点色彩转换膜的测试图如图7(b)插图所示, 蓝色区域是透过基板直接出射的蓝光, 红色区域是蓝光激发红色量子点色彩转换膜出射的红光。一开始  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的光转换效率为30.81%, 未封装的量子点色彩转换膜的光转换效率为34.25%; 随着时间的延长, 量子点色彩转换膜的光转换效率的变化如图7(b)所示,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的光转换效率随时间的变化趋势从不稳定状态发展到稳定状态, 连续工作48 h后光转换效率达到了一个峰值, 然后是一个缓慢的衰减到一个稳定的状态。这主要来自于光激活现象<sup>[34]</sup>。在量子点合成过程中, 由于有机配体的空间位阻和原料化合物之间的弱键合, 导致在

量子点表面形成了较多的缺陷与悬垂键。此外, 量子点光刻胶制备过程中的热搅拌和磁性搅拌工艺, 以及质子溶剂之间的相互作用也可能导致一些配体从量子点表面分离。当暴露在光、水分和氧气下时, 量子点表面被光氧化, 一些表面缺陷通过氧化反应被钝化, 导致了荧光效率一定程度上的提高。最终,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的光转换效率为初始的60.8%。作为对照组的未封装的量子点色彩转换膜的光转换效率先在刚开始的24 h出现了小幅下降, 原因也是由于发生了光激活现象, 一定程度上削减了其下降速率, 在24 h后, 其光转换效率开始出现剧烈下降, 下降速率比封装后的量子点色彩转换膜的大, 光转换效率随时间的变化趋势也逐渐从不稳定状态发展到稳定状态, 最终未封装的量子点色彩转换膜的光转换效率为初始的33.4%。值得一提的是, 当样品都处于稳定状态时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜受到水汽侵蚀的速率得到减缓, 提高了量子点色彩转换膜的稳定性, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的光转换效率比未封装的光转换效率高。由图7(b)可知  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜最终的光转换效率为18.73%, 未封装的量子点色彩

转换膜最终的光转换效率为 11.43%,由计算式 $((18.73\%-11.43\%)/11.43\%)$ 可得光转换效率提升了 63.9%。这一结果充分证明了采用原子层沉积技术封装量子点色彩转换膜对阻断水分和氧气引起的侵蚀、提高量子点色彩转换膜稳定性的有效性。

## 5 结 论

本文探索了一种基于原子层沉积工艺对量子点色彩转换膜进行封装的有效方法,将高透光高致密的无机  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料与贴合紧密具有自限制表面反应特性的原子层沉积工艺相结合,协同保障在量子点色彩转换膜出光强度不受影响的同时,提高了量子点色彩转换膜的稳定性。该方法通过原子层沉积工艺,将一层高透光率且致密的无机  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装薄膜原位生长于量子点色彩转换膜表面。仿真结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装的量子点色彩转换膜的出光峰值强度是未封装的 94.9%。

经实验测量,有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜封装的基板的光透过率是空白基板的 96.4%,表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装膜不会对量子点色彩转换膜的出光造成明显的光能损失。将用原子层沉积工艺封装的量子点色彩转换膜和未封装的量子点色彩转换膜放置于高温高湿(85 °C和 85% RH)环境中点亮对比,240 h后封装样品的光转换效率为 18.73%,较未封装样品的光转换效率(11.43%)提升了 63.9%。这一结果充分证明了采用原子层沉积工艺封装量子点色彩转换膜对阻断水分和氧气引起的侵蚀、提高量子点色彩转换膜稳定性的有效性。本研究对新型显示器件中量子点色彩转换膜的致密封装提供了一条可行路径,对实现高性能全彩化显示具有重要意义。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230012>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] REN X X, ZHANG X, XIE H X, *et al.* Perovskite quantum dots for emerging displays: recent progress and perspectives [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(13): 2243-1-28.
- [ 2 ] MOON H, LEE C, LEE W, *et al.* Stability of quantum dots, quantum dot films, and quantum dot light-emitting diodes for display applications [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(34): 1804294-1-14.
- [ 3 ] KIM J, SHIM H J, YANG J, *et al.* Ultrathin quantum dot display integrated with wearable electronics [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(38): 1700217-1-6.
- [ 4 ] YU M N, SAEED M H, ZHANG S F, *et al.* Luminescence enhancement, encapsulation, and patterning of quantum dots toward display applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(13): 2109472-1-23.
- [ 5 ] YANG J, CHOI M K, YANG U J, *et al.* Toward full-color electroluminescent quantum dot displays [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(1): 26-33.
- [ 6 ] 叶芸, 喻金辉, 林淑颜, 等. 量子点背光技术的研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(1): 14-27.  
YE Y, YU J H, LIN S Y, *et al.* Progress of quantum dot backlight technology [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(1): 14-27. (in Chinese)
- [ 7 ] WANG C H, CAI J H, YE Y Y, *et al.* Full-visible-spectrum perovskite quantum dots by anion exchange resin assisted synthesis [J]. *Nanophotonics*, 2022, 11(7): 1355-1366.
- [ 8 ] 尹勇明, 孟鸿. 量子点、钙钛矿色转换全彩显示应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(4): 419-447.  
YIN Y M, MENG H. Progress of quantum dots and perovskite as color conversion materials for full-color display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 419-447. (in Chinese)
- [ 9 ] 蔡俊虎, 王晨辉, 胡新培, 等. CdSe/CdS 量子点聚合物复合材料的水致荧光可逆特性 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 714-724.  
CAI J H, WANG C H, HU X P, *et al.* Water-driven photoluminescence reversibility in CdSe/CdS quantum dots polymer composite [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 714-724. (in Chinese)
- [ 10 ] SHIH Y C, SHI F G. Quantum dot based enhancement or elimination of color filters for liquid crystal display [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2017, 23(5): 1901304-1-4.
- [ 11 ] KIM H J, SHIN M H, LEE J Y, *et al.* Realization of 95% of the Rec. 2020 color gamut in a highly efficient LCD using a



- patterned quantum dot film [J]. *Opt. Express*, 2017, 25(10): 10724-10734.
- [12] HUANG B L, GUO T L, XU S, *et al.* Color converting film with quantum-dots for the liquid crystal displays based on ink-jet printing [J]. *IEEE Photonics J.*, 2019, 11(3): 7000609-1-9.
- [13] 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.
- [14] CHEN S W H, SHEN C C, WU T Z, *et al.* Full-color monolithic hybrid quantum dot nanoring micro light-emitting diodes with improved efficiency using atomic layer deposition and nonradiative resonant energy transfer [J]. *Photonics Res.*, 2019, 7(4): 416-422.
- [15] 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. Display*, 2019, 27(6): 347-353.
- [16] 卢子元, 庄永漳, 仇旭, 等. Micro-LED全彩显示中量子点膜层制备及光转换效率优化 [J]. *发光学报*, 2022, 43(3): 421-429.
- LU Z Y, CHONG W C, ZHANG X, *et al.* Synthesis and conversion efficiency optimization of quantum dots layer for full-color micro-LED display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(3): 421-429. (in Chinese)
- [17] JUN S, LEE J, JANG E. Highly luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1472-1477.
- [18] CAI Y T, WANG H R, LI Y, *et al.* Trimethylsilyl iodine-mediated synthesis of highly bright red-emitting CsPbI<sub>3</sub> perovskite quantum dots with significantly improved stability [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(3): 881-889.
- [19] LI Z C, YAO W, KONG L, *et al.* General method for the synthesis of ultrastable core/shell quantum dots by aluminum doping [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(39): 12430-12433.
- [20] XIE H X, CHEN E G, YE Y, *et al.* Interfacial optimization of quantum dot and silica hybrid nanocomposite for simultaneous enhancement of fluorescence retention and stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 117(17): 171101-1-7.
- [21] CHO J, JUNG Y K, LEE J K, *et al.* Highly efficient blue-emitting CdSe-derived core/shell gradient alloy quantum dots with improved photoluminescent quantum yield and enhanced photostability [J]. *Langmuir*, 2017, 33(15): 3711-3719.
- [22] GUERRERO-MARTÍNEZ A, PÉREZ-JUSTE J, LIZ-MARZÁN L M. Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(11): 1182-1195.
- [23] XIE H X, CHEN E G, YE Y, *et al.* Highly stabilized gradient alloy quantum dots and silica hybrid nanospheres by core double shells for photoluminescence devices [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(4): 1428-1434.
- [24] 秦丽丽, 冯煜东, 董茂进, 等. 量子点膜用高阻隔膜制备技术研究进展 [J]. *表面工程与再制造*, 2021, 21(1): 23-28.
- QIN L L, FENG Y D, DONG M J, *et al.* Research progress in preparation technology of high barrier membrane for quantum dot membrane [J]. *Surf. Eng. Remanufacturing*, 2021, 21(1): 23-28. (in Chinese)
- [25] CHEN Y, CAI J H, LIN J Y, *et al.* Quantum-dot array with a random rough interface encapsulated by atomic layer deposition [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(1): 166-169.
- [26] CAI J, LIN J Y, CHEN Y, *et al.* Stacked encapsulation structure for discretely distributed quantum dot array [J]. *IEEE Photonics J.*, 2020, 12(2): 7000310-1-10.
- [27] CAO K, CAI J M, CHEN R. Inherently selective atomic layer deposition and applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(6): 2195-2207.
- [28] CAI J Y, HAN X X, WANG X, *et al.* Atomic layer deposition of two-dimensional layered materials: processes, growth mechanisms, and characteristics [J]. *Matter*, 2020, 2(3): 587-630.
- [29] GEORGE S M. Atomic layer deposition: an overview [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1): 111-131.
- [30] CAI J H, WANG C H, HU X P, *et al.* Water-driven photoluminescence reversibility in CsPbBr<sub>3</sub>/PDMS-PUa composite [J]. *Nano Res.*, 2022, 15(7): 6466-6476.
- [31] 段珊珊, 施昌勇, 杨丽珍, 等. 原子层沉积法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜研究近况和发展趋势 [J]. *真空*, 2021, 58(6): 13-20.
- DUAN S S, SHI C Y, YANG L Z, *et al.* The recent development and future of atomic layer deposition of alumina thin films [J]. *Vacuum*, 2021, 58(6): 13-20. (in Chinese)
- [32] KWON J H, JEONG E G, JEON Y, *et al.* Design of highly water resistant, impermeable, and flexible thin-film encapsulation based on inorganic/organic hybrid layers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(3): 3251-3261.

- [ 33 ] 石树正, 马立勇, 王占英. 原子层沉积制备非晶氧化铝薄膜及其光谱椭偏 [J]. 微纳电子技术, 2022, 59(11): 1218-1225.  
SHI S Z, MA L Y, WANG Z Y. Preparation by atomic layer deposition and spectroscopic ellipsometry of amorphous aluminium oxide films [J]. *Micronanoelectron. Technol.*, 2022, 59(11): 1218-1225. (in Chinese)
- [ 34 ] LLOPIS M V, RODRIGUEZ J C C, FERRERO M F J, *et al.* Dynamic analysis of the photoenhancement process of colloidal quantum dots with different surface modifications [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(38): 385703-1-9.



严银菓(1998-),男,贵州铜仁人,硕士研究生,2016年于福州大学获得学士学位,主要从事量子点色转换材料与器件的研究。

E-mail: 1375374080@qq.com



陈恩果(1984-),男,福建福州人,博士,教授,博士生导师,2013年于浙江大学获得博士学位,主要从事新型光电显示技术的研究。

E-mail: ceg@fzu.edu.cn