文章编号 2095-1531(2017)05-0666-15

量子点液晶显示背光技术

季洪雷[1,2,3],周青超[1],潘 俊[2],柏泽龙[1],钟海政[1*]
(1. 北京理工大学 材料学院 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室,北京 100081;
2. TCL 多媒体研发中心,广东 深圳 518067;3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:量子点材料兼具极高的色纯度、发光颜色可调以及的荧光量子产率高等特点,已成为显示领域中的明星材料,在提升显示器件的色域方面具有巨大潜力。基于量子点材料的液晶显示背光技术是目前量子点材料在显示器件中的主流应用方向,引起了学术界和工业界的广泛关注。本文将综述量子点液晶显示背光技术的研究进展,主要包括量子点材料的选择、背光结构的应用以及材料复合与封装技术的发展现状,重点介绍了目前产业界广泛关注的量子点光学膜技术,特别是国内自主知识产权的低成本钙钛矿量子点光学膜技术,由于其具备广色域(124% NTSC)、易加工、低成本等特点,已成为具有成长潜力的技术路线。

关 键 词:量子点;背光技术;高色域;显示;钙钛矿;光学膜
中图分类号:TP394.1; TH691.9 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20171005.0666

Advances and prospects in quantum dots based backlights

JI Hong-lei[1,2,3], ZHOU Qing-chao[1], PAN Jun[2], BAI Ze-long[1], ZHONG Hai-zheng[1*]
(1. *Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*;
2. *TCL multimedia research and development center, Shenzhen* 518067, *China*;
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: hzzhong@bit.edu.cn*

Abstract: Quantum dots are rising as suitable candidates in the field of display application due to their extremely high color purity, tunable emission spectra and high photoluminescence efficiency, especially for their contribution to the expanded color gamut in display technology. Motivated by the commercialization in the market, quantum dots based backlights have drawn great deal of attentions from both the scientific and industrial circles. In this paper, the research progress of quantum dot liquid crystal display backlight technology is reviewed, including the selection of quantum dots materials, the application of backlight structure and the development of composite materials and encapsulation technology. In addition, this paper also introduces the low-cost perovskite quantum dot optical film technology, which is widely concerned by industrial circle, especially the low-cost perovskite quantum dot optical film technology with independent intellectual property rights. This technology has the advantages of wide color gamut(124% NTSC), easy processing, and low cost with a great development potential.

Key words: quantum dot; backlight technology; wide color gamut; display; perovskite; optical film

收稿日期:2017-05-11;**修订日期**:2017-08-13
基金项目:国家重点研发计划(No. 2017YFB0404600)
Supported by National Key R&D Program(No. 2017YFB0404600)

1　引　言

21 世纪是一个信息与显示的时代,显示技术无处不在,从日常使用的智能手机、平板电脑等小型显示设备,到家庭电视、广告显示屏等大型显示设备,以及办公用的投影仪等都与显示技术息息相关。纵观显示技术的发展历史,大致经历了从厚到薄、从重到轻、从黑白到彩色、从普清到 4K 的层层蜕变,其中包括已经退出历史舞台的阴极射线管成像技术(Cathode Ray Tube,CRT)和等离子显示技术(Plasma Display Panel,PDP),以及现在主流的液晶显示技术(Liquid Crystal Display,LCD)与飞速发展的有机发光二极管显示技术(Organic Light-Emitting Diode,OLED)。显示技术发展到今天,随着信息量的迅猛增长,人们从显示器中得到的信息不再限于简单的文字和图片,更多时候需要显示出色彩绚丽的图像和视频文件,这都要求显示器件具有优异的色彩表现力。色彩表现力可以用色域来衡量,简单的说,色域就是一个显示器件所能显示色彩的最大范围,在 CIE 色度图中呈现为红绿蓝三基色三个点所围成的三角形区域[1],NTSC 1931(National Television System Committee)是美国国家电视标准委员会制定的一个高清电视的显示标准[2]。目前普通的 LED 液晶电视的色域大概为 72% ~92% NTSC,OLED 的色域为 ~89% NTSC,而量子点液晶电视的色域能够达到 110% NTSC,由此可见基于量子点的液晶显示器在提升色域方面的潜力。近年来,随着显示器件各方面性能的不断刷新,全新的超高清显示定义标准(Rec. 2020 标准)也应运而生[3]。

日新月异的显示技术,经历了数代变迁,但每一代新技术的出现都从未离开过新材料的发展。量子点发光材料催生的量子点背光显示技术,是将量子点材料应用于 LCD 背光结构中,利用量子点材料的窄发射光谱优化 LCD 背光中的光谱成分,提高液晶显示器色彩表现力。2015 年以来,“量子点电视”逐渐走向市场,TCL、三星、海信等国内外知名的电视厂商都发布并开始出售自产的量子点电视。追溯量子点电视的发展历史,早在 2013 年,美国的 QD Vision 公司开发的 Color IQ 技术,被应用于 SONY 公司推出的高端电视中,当时叫做“特丽魅彩 TRILUMINOS”技术[4]。从科学研究的角度看,量子点显示技术更是由来已久,2010 年,来自三星公司的研究团队首次将量子点应用到了一台 46 英寸的液晶显示器研究样机中[5],显示图像的色彩大幅提升,色域达到了 104.3% NTSC,验证了量子点在提升 LCD 色域中的巨大潜力。本文主要从以下两个方面对量子点背光技术的进展进行了概述,并结合作者对量子点材料和显示技术的认识提出了量子点背光技术发展中存在的问题和挑战以及未来可能的发展方向。

(1)概述了量子点背光技术中具有重要应用前景的几类量子点材料及其发展现状。

(2)详细介绍了量子点背光技术的应用结构,以及对应于不同应用结构中的量子点材料的复合与封装工艺发展现状,主要分为量子点与无机材料复合形成的复合材料以及量子点与聚合物复合形成的量子点光学膜。

(3)最后重点介绍了目前产业界广泛关注的量子点光学膜技术,特别是国内自主知识产权的低成本钙钛矿量子点光学膜技术。

2　面向背光技术应用的量子点材料

量子点背光技术因为在色彩表现力方面的卓越表现,受到越来越多研究人员的关注和青睐。量子点,又称为纳米晶,是由有限数目的原子组成,3 个维度上的尺寸均在纳米数量级。量子点一般为球形或类球形,是由半导体材料制成的、稳定直径在 2 ~20 nm 的纳米粒子。作为一种新颖的半导体纳米材料,量子点具有许多独特的光学性质,诸如发光效率高、发射光谱窄、发射光谱可调等[6-8],这些性质都是量子点得以在显示器件中应用的重要前提。在这些光学性质中,量子点以其非常窄的半峰宽吸引着技术人员的眼球,被认为是“史上最好的发光材料”。

在一个典型的液晶显示器中,其色域主要是由背光源和液晶面板中的彩色滤光片共同决定的,而发光材料的半峰宽又决定了背光源的色域。在传统的白光 LED 背光源中,光谱由蓝光

(~450 nm)和较宽光谱的黄光(~550 nm)两种组分构成,而应用了量子点的背光技术中,光谱由窄发射的红绿蓝(RGB)三组分构成。从背光源中发出的白光经过彩色滤光片后会被过滤成 RGB 三基色的光,通过液晶控制 RGB 三基色的强度,从而实现不同彩色图像的显示。由此可以看出,在传统的白光 LED 背光中,彩色滤光片是决定液晶显示器色域的最主要因素,比如常用的 72 型彩色滤光片,得到的液晶显示器的最终色域为~72% NTSC[9],量子点背光技术的应用可以将液晶显示器的色域提升至 110% NTSC。此外,由于白光 LED 背光中大部分的黄光会被过滤掉,导致背光的利用率降低,相关的分析表明,彩色滤光片对背光的利用率仅为 30%。除了提升色域之外,量子点背光技术的优势还表现为,RGB 分离的背光光谱与彩色滤光片的透过率光谱区间基本吻合,从而可以提升背光源的利用率,在相同的工作电压下,量子点背光技术能够将屏幕亮度提升到原有的 120%。

量子点发光材料的种类繁多,半峰宽窄是保证其在背光技术中应用的一个重要前提。在这部分内容中,我们将对几类在背光技术中具有重要应用前景的量子点材料进行简要概述。如图 1 所示,在量子点的发展历史长河中,以 CdSe 为代表的Ⅱ~Ⅵ族量子点研究的最早,技术也最为成熟,是目前显示背光技术中使用最多的材料。CdSe 量子点材料合成在 1993 年取得了突破性进展后[10],有关材料的合成、性质、结构以及应用方面的研究源源不断,最近检索表明这篇文章的引用次数高达 8 300 多次。由于核壳结构以及合金化手段是提升 CdSe 量子点发光效率和稳定性的重要手段[11-14],前面提到的第一次将 CdSe 量子点应用到 46 英寸的液晶显示器背光的研究中,所使用的 CdSe 量子点就是合金化结构和多壳层的核壳结构[5]。在Ⅱ~Ⅵ族的 CdSe 量子点体系中,材料的半峰宽在 30~50 nm 之间,在精细的合成条件与结构的控制下,前面提到的绿光量子点半峰宽可以小于 30 nm。与此同时,材料的荧光量子产率逐步提升,已经接近 100%。然而,限制这类材料发展的最主要因素还是 Cd 元素的存在,目前已经有多个国家明确宣布限制含 Cd 电子产品的使用,2016 年 1 月,中国颁布的《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》中[15],Cd 的含量要求低于 100 ppm,因此寻求非镉材料体系成为发展的必然趋势。

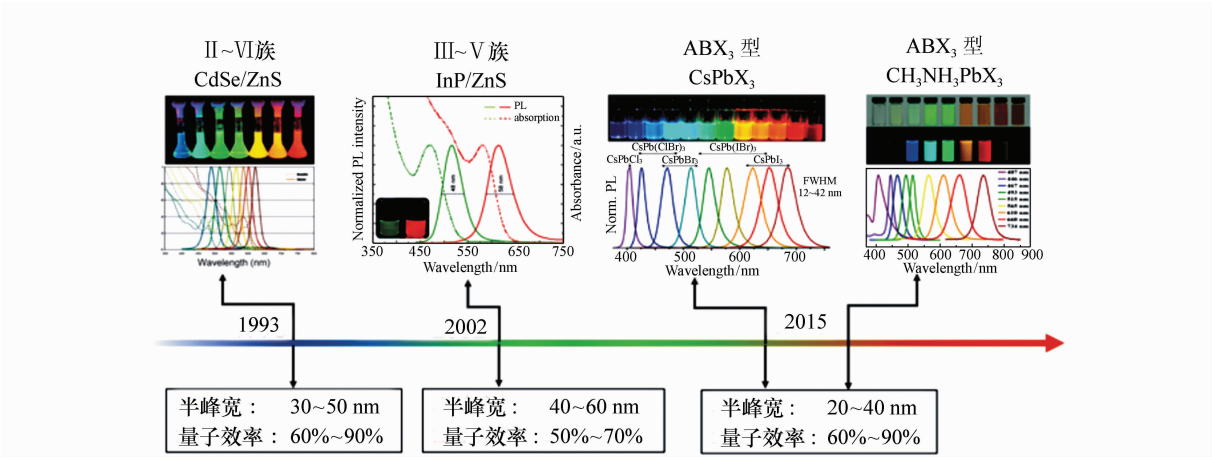


图 1 在显示器件中具有重要应用前景的几类量子点材料

Fig. 1 Several potential quantum dots for display applications

在无 Cd 量子点材料中,以 InP 为代表的Ⅲ~Ⅴ族量子点是发展的相对最为成熟的一类材料,该类材料的合成工艺与 CdSe 量子点相似,2002 年,取得突破进展,一直受到持续的关注[16]。与 CdSe 量子点相比,InP 体系的量子点材料,荧光量子产率略低,一般在 70% 左右,在发光峰的半峰宽方面,InP 量子点要比 CdSe 量子点宽很多,核壳结构的绿光 InP/ZnS 量子点的半峰宽为 40~50 nm,红光 InP/ZnS 量子点为~55 nm,与传统的稀土发光材料相比,在提升液晶显示器的色域上

的优势不明显[17]。作为一类环境友好型的量子点材料,提升 InP 量子点的半峰宽和亮度是当前的主要挑战。

除上面提到的Ⅱ ~ Ⅵ族和Ⅲ ~ Ⅴ族两大类材料之外,近两年来出现的 ABX_3 型钙钛矿量子点材料引起了人们的密切关注,2015 年,本课题组的研究人员采用配体辅助再沉淀的方法成功合成出了 $CH_3NH_3PbX_3$(X = Br,I,Cl)有机无机杂化钙钛矿量子点[18],$CH_3NH_3PbX_3$ 量子点的发光波长在可见光区内能够很容易地进行调节,无须包覆核壳结构,材料的荧光量子产率达到了 70%,经过优化之后已经超过 90%。除此之外,钙钛矿量子点材料的发光半峰宽非常窄(绿光量子点 ~21 nm),远远低于现有的含镉量子点材料的半峰宽。将绿光钙钛矿量子点与一种红光 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 荧光粉混合封装在蓝光 LED 芯片结构中,最终得到的白光 LED 器件的色域为 130% NTSC,展现出了该类材料在量子点背光技术中的巨大应用潜力[19-23]。

此同时,来自瑞士联邦理工学院的 KOVALENKO 等研究人员,采用热注入的方法成功合成出了纯无机的 $CsPbX_3$(X = Cl,Br,I)的钙钛矿量子点发光材料[24]。纯无机的 $CsPbX_3$ 钙钛矿量子点具有与 $CH_3NH_3PbX_3$ 量子点相似的性质,如图 1 所示,值得关注的是 $CsPbBr_3$ 绿光量子点的半峰宽更是低至 ~15 nm,虽然作者未能将 $CsPbX_3$ 量子点应用于 LED 器件中,但是通过模拟计算,使用该量子点发光材料的显示器件色域值可达 140% NTSC。钙钛矿量子点的高效发光以及窄半峰宽特性可能将量子点显示的优势发挥得淋漓尽致,必将成为当下乃至未来显示领域中的代表性材料,这两篇论文的发表掀起来钙钛矿量子点显示技术的研究热潮[25]。

3　基于量子点材料的背光技术

3.1　量子点背光技术的封装结构简介

在量子点背光技术中,根据量子点材料封装方式的不同可以分为 3 种类型[26]:

(1)“芯片封装型”(On-chip),如图 2(a)所示,在这种结构中,量子点发光材料替代传统的荧光粉材料封装在贴片蓝光 LED 中,得到一系列的贴片白光 LED,再根据背光模组的尺寸焊接制成的 LED 灯条。这种结构的优势在于量子点发光材料的用量非常小,降低了成本。然而,这种结构对量子点材料的稳定性要求非常高。一般蓝光 LED 芯片,正常工作时发光芯片与支架之间的结温在 85 ~120 ℃,再加上量子点发光材料自身在光转换过程中释放的部分热能,实际情况下,量子点发光材料需要在 ~150 ℃的温度下长期保持正常的发光性能。此外,一个 1 W 的蓝光 LED 芯片的辐射光功率密度为 ~60 W/cm^2,即量子点发光材料除了需要具备高的热稳定性之外,还需要具备高的光稳定性,这对于目前的量子点发光材料而言,仍然是需要克服的巨大挑战。

(2)“光学膜集成型”(On-surface),如图 2

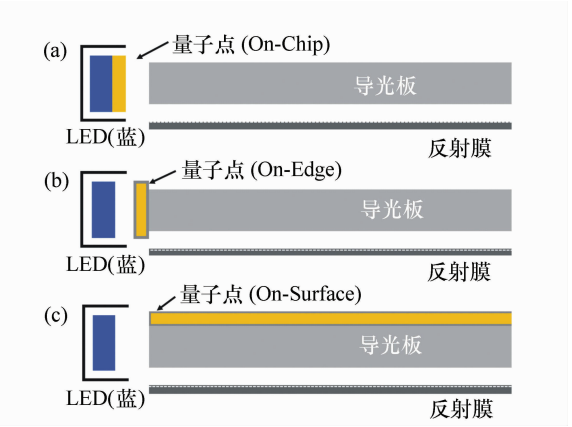


图 2　量子点背光结构示意图:(a)“芯片封装型”结构,量子点发光材料封装在蓝光 LED 贴片上;(b)“侧管封装型”结构,量子点与基质形成的复合材料置于蓝光 LED 与导光板的侧边;(c)“光学膜集成型”结构,量子点与基质形成的量子点光学膜置于导光板的正上方[26]

Fig. 2　Schematic of quantum dots based backlight: (a) “On-chip” structure, in which the quantum dot light emitting material is encapsulated on the blue LED chip. (b) “On-edge” structure, where the quantum dot based composite material is placed on the side between the blue LED and the light guide plate. (c) “On-surface” structure, where the quantum dots based optical film is directly placed above the light guide plate[26]

(c)所示,量子点发光材料制成光学膜以远程封装的形式应用到背光模组中,量子点材料制成的光学膜位于背光模组中导光板的正上方。蓝光LED先制成灯条置于背光模组的侧边,LED灯条发出的蓝光经过导光板和反射膜的协同作用形成了均匀的蓝光面光源,蓝光面光源再激发光学膜中的量子点材料发出绿光和红光,进而组合形成白光背光源。在这种结构中,量子点发光材料受到来自蓝光LED芯片的热辐射影响大幅降低[27],加上导光板对蓝光的均匀分布作用,量子点发光材料需要承受的光辐射也只有1~10 mW/cm^2,现有的量子点发光材料完全能够满足应用要求。只是在这种结构中,随着背光模组尺寸的增大,量子点发光材料的用量大,带来的直接后果是工程应用成本高。因此,在"光学膜集成型"背光应用结构中,量子点光学膜的大面积制备成本高是限制其大规模应用的重要原因之一。

(3)"侧管封装型"(On-edge),如图2(b)所示,这种结构是前面两种背光结构的折中方式,先将量子点材料封装成长条状,然后置于蓝光LED灯条和导光板的侧边,一方面能够降低蓝光LED的热辐射和光辐射对量子点发光材料的影响,另一方面还能够减少实际应用中量子点发光材料的消耗量。从理论而言,"侧管封装型"结构也是量子点背光技术最具应用潜力的应用方式之一[28]。但是现有的量子点玻璃管封装技术存在发光效率低以及不利于组装操作的问题,在实际应用中逐渐被淘汰。

早在2013年,发表的一篇关于量子点发光材料与显示应用的文献中[26],作者预言了5年内(即到2018年)上述三种量子点背光技术应用结构在不同尺寸的显示器件中的应用走向:在智能手机、平板电脑等中小尺寸显示器件中以"芯片封装型"和"光学膜集成型"结构为主,在电视等大尺寸显示器中以"侧管封装型"结构为主。

时间来到了2017年,就当下量子点背光技术的发展情况而言,在2014年到2015年之间,美国的QD Vision公司开发的"量子点光管技术"成功应用于"侧管封装型"背光结构中[29],实现了量子点电视的商业化,可以称为"第一代"量子点背光技术。但是在这种玻璃光管封装的量子点背光技术中,量子点材料面临着容易泄露以及碎裂的安全性问题,限制了其大规模应用和发展。

此后,在2015年,3M公司和Nanosys公司联合开发的应用于"光学膜集成型"结构中的量子点增强膜技术成为了当下量子点背光技术的主流发展方向[30],也可以称为"第二代"量子点背光技术。国内的纳晶、普家福等公司也都在发展各自的量子点光学膜技术,上述几家公司的量子点光学膜主要是基于CdSe量子点进行,而韩国的三星公司也在开发其基于InP量子点的光学膜技术,目前市面上均有相对应的量子点电视出售,价格都在万元以上。

基于量子点光学膜的背光技术大多应用在55英寸以上的高端液晶显示器中,到目前为止没有关于采用量子点背光技术的手机或者平板显示器等小尺寸显示器出现,主要原因还是归结于OLED显示技术的飞速发展[31-32],在小尺寸屏幕中,OLED显示技术日渐成熟,虽然从色域这一参数上看OLED没有量子点背光技术有优势,但是OLED显示技术相比于基于液晶显示器的量子点背光技术要更加轻薄与节能,完全符合小尺寸显示器件的设计要求和发展趋势。

因此,基于量子点背光技术的量子点电视要想真正得到普及和推广应用,需要降低成本。目前量子点光学膜的高成本与量子点材料的用量大以及制备工艺繁琐紧密相关,因此,量子点背光技术应用的关键还要归结到量子点发光材料上,一方面可以从提升量子点发光材料的稳定性出发,开发能够满足"芯片封装型"结构应用的量子点材料,这一路线的难度较高;另一方面可以开发新型的封装与复合手段来提升量子点发光材料的应用稳定性和可靠性[33],从而制备出满足"侧管封装型"结构的量子点背光技术,与此同时发展"光学膜集成型"结构用量子点光学膜的工艺简化技术,从生产工艺的角度推进量子点背光技术的普及与应用。

3.2 量子点背光技术中的无机复合材料与工艺

量子点发光材料的稳定性是目前应用中的技术关键。除了从结构层面上(核壳结构与合金化结构等)提高材料的稳定性之外,量子点发光材

料的稳定性还可以通过与其它基质材料复合的方式来优化和改善,量子点发光材料与基质材料复合在一起可以形成新的稳定结构。常用的基质材料分为有机和无机两大类,有机材料以硅胶树脂、环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等透明聚合物为主[34-37],无机材料以各种氧化物和无机盐为主,最近的一些研究表明,采用无机材料作为量子点的复合基质得到的复合材料具有更好的稳定性表现[38],对于"芯片封装型"以及"侧管封装型"的背光结构来说,量子点发光材料的稳定性是限制其应用的关键,因此,关于量子点与无机基质材料复合的研究报道层出不穷,研究人员都希望发展新的复合技术来获得可以稳定使用的复合发光材料。

2012 年,OTTO 等人[39]首次将水溶性的 CdTe 量子点复合到了 NaCl、KCl 和 KBr 的离子型无机盐中,最终获得了如图 3(a)所示的基于无机盐晶体的量子点复合发光材料,与单纯的量子点溶液相比,嵌入到无机盐晶体中的量子点材料的光稳定性得到了显著提升。但是对于 NaCl 这类离子型的无机盐来说,它们大多只能溶解在水溶剂体系中,因此要实现上述量子点与无机盐基质的复合过程,需要量子点发光材料也同时能溶解于水溶剂体系中。少数直接在水相体系中合成出来的量子点材料的发光效率较低,不能满足应用要求,而绝大多数的高质量量子点发光材料都是在油相体系中合成的,诸如前面提到的 CdSe 量子点、InP 量子点以及 ABX_3 型的钙钛矿量子点,这几类量子点材料均不能分散在水溶剂体系中,要实现与上述无机盐基质的复合,通常需要经过一个转相或配体交换过程,将油溶性量子点表面的有机胺配体置换为可以分散在水相体系中的有机酸配体[40]。

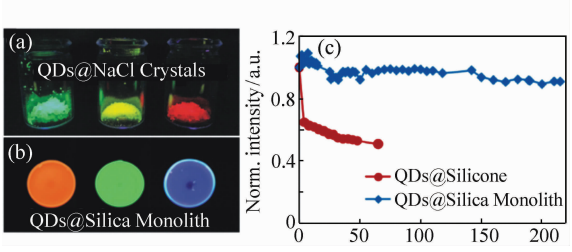


图 3　(a)CdSe/ZnS 量子点与 NaCl 无机盐晶体形成的复合发光材料[39];(b)CdSe/CdS/ZnS 量子点与二氧化硅通过溶胶-凝胶缩合反应形成的复合发光玻璃[42];(c)复合发光玻璃与有机硅胶树脂基复合发光材料的热稳定性对比[42]

Fig. 3　(a) Composite formed by embedding CdSe/ZnS quantum dots in NaCl crystals[39]. (b) Inorganic silica-based glass formed by embedding CdSe/CdS/ZnS quantum dots in silica monolith[42]. (c) Thermal stability of inorganic silica-based glass and organic silicone resin-based composite material[42]

配体交换过程能够实现量子点发光材料从油溶性到水溶性的转变,但是同时也会导致量子点发光材料的发光效率降低。ADAM 等人[41]采用将 CdSe/ZnS 量子点表面的有机配体替换为 MPA,从而得到水溶性的 CdSe/ZnS 量子点,然后再选用 $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 作为无机盐基质材料进行复合。但是由于配体交换过程中量子点材料的量子产率下降了 ~50%,这是限制复合材料发光效率的最主要因素。

除此之外,有机改性的硅酸盐玻璃是一类优选的无机基质材料,量子点材料与有机改性的硅酸盐玻璃通过溶胶-凝胶缩合反应可以得到力学性能好、量子点分散均匀、透明性高的复合发光玻璃。如图 3(b)所示,JANG 等人[42]首先采用 6-巯基己醇将 CdSe/CdS/ZnS 量子点表面的配体进行置换,然后选用四乙基原硅酸盐(TEOS)作为基质材料,添加丙胺作为溶胶-凝胶缩合反应的催化剂,最终得到了量子点体积浓度为 12% 的复合发光材料,在 100 ℃下退火后还能维持原有的荧光强度(见图 3(c))。溶胶-凝胶法制备的复合发光材料除了能够提高量子点的稳定性之外,该方法制备的复合材料力学性能好,形状可以控制,在前面提到的"侧管封装型"应用结构中具有很大的应用潜力,特别是相比于量子点光管技术而言,溶胶-凝胶法制备的复合发光材料在应用上具有更高的安全性。

无机材料基质的结构致密性以及对紫外、蓝光的耐受性,作为量子点的复合基质可以提供有效的保护作用,获得更加优异的光热稳定性能。但是,量子点材料与无机材料之间的可加工性是限制其大规模应用的重要因素,具体表现在以下

两个方面：

第一，量子点材料与无机材料基质的溶剂匹配性差，前面提到的几类量子点材料均不能够满足与无机材料基质直接复合的条件，但是经过配体交换之后的量子点通常会极大地降低材料的发光效率。

第二，量子点材料与无机材料基质形成复合材料的周期长，产率低，难以实现批量化生产。

针对上述问题，聚合物基质材料的优势就显得非常突出，较之无机材料而言，一些常用的光学基质材料（PS、PMMA、PET）在抗紫外和抗氧化能力方面虽然存在一定的不足，但是可以通过引入添加剂的方式来解决。因此，发展聚合物基的量子点复合发光材料是量子点走向应用的关键，也一直是科学界和工业界研发人员的关注重点。聚合物作为量子点材料的复合基质，在材料种类的选择上具有无限的可能性，可以根据量子点材料的加工特性选择合适的聚合物基质及其加工方法，从而获得满足“光学膜集成型”背光应用要求的量子点光学膜（发光效率高、面积大、透明性高、稳定性好等）。

3.3 背光应用中的量子点光学膜发展现状

聚合物基质材料的选择是复合材料制备的基础，聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）因其在可见光区非常高的透光率被广泛使用[43]，韩国的一个研究小组采用PMMA作为量子点发光材料的复合基质，采用PVA/PVP的混合物作为中间粘结层，采用溶剂挥发工艺制备了双层的复合发光薄膜[44]。

除了PMMA之外，还有种类繁多的聚合物可供选择，聚乙烯吡咯烷酮（PVP）就是其中之一，LEE[17]等人分别将绿色和红色的InP/ZnS量子点嵌入到PVP基质中获得了绿色和红色的复合发光薄膜。此外，WANG等人[45]采用氰基纤维素作为量子点的基质材料，得到柔韧性良好的复合发光薄膜，ZENG等人[46]选用PVA作为量子点的基质材料，同样制备得到了复合发光薄膜。ZHU等人[47]选用PEEK作为量子点的基质材料，由于PEEK聚合物自身就具备光致发光性质，通过调节量子点与PEEK的发光波长，可以实现复合材料在紫外光激发下发出不同颜色的光。

前面提到的这几类聚合物基质材料其衍生物都是基于量子点的溶解性进行选择，比如与PMMA类似的可以溶解在非极性溶剂（氯仿、甲苯等）中的聚合物适合于油相体系中合成的量子点材料，与PVA类似的可以溶解在极性溶剂（水）中的聚合物适合于水溶性的量子点材料。因此，根据前面提到的几类窄半峰宽的量子点材料的溶液加工特性，选择匹配的聚合物基质是制备高质量量子点光学膜的关键步骤之一。

此外，聚合物基质的选择还与能否大面积制备紧密相关，特别是复合薄膜的力学性质，大面积的光学膜制备要求聚合物基质材料具有一定的柔韧性，否则当光学膜材料的面积增大后很容易发生碎裂、断裂等现象，不能满足应用要求。如图3（a）所示，MUTLUGUN等人[48]在InP/ZnS量子点的合成中引入十四烷酸作为配体，这种方法合成出来的量子点材料与PMMA复合得到的薄膜表面具有很强的疏水性，很容易与基底分离，最终得到了面积为50 cm×50 cm的大面积量子点光学膜。由此可见，聚合物基质材料的一大优势在于容易进行制备工艺的放大，获得满足“光学膜集成型”背光结构中应用的大面积量子点光学膜。

PMMA作为一种光学材料，俗称有机玻璃，其透光率高达92%，作为量子点材料的复合基质也能够实现大面积的光学膜制备，但是问题在于制备得到的光学薄膜透光率差，应用到“光学膜集成型”的背光结构中必然会降低背光模组的整体发光效率。造成这一问题的主要原因是量子点材料与聚合物基质的相容性差，在成膜过程中量子点材料不能均匀分散在聚合物基质中，量子点材料发生团聚进而在聚合物基质中形成较大颗粒，产生光散射现象。

量子点材料的表面调控以及量子点与聚合物之间的界面调控是制备高性能复合薄膜的重要手段。在聚合物基质选择的基础上，复合过程的控制是制备高性能的聚合物基量子点复合薄膜的关键，具体表现为如何提高复合薄膜中量子点与聚合物的兼容性，减少量子点材料的团聚，保证量子点的发光效率，同时降低量子点掺杂对聚合物基质材料透光性、柔韧性等性质的不良影响[49]。如图3（b）所示，北京化工大学的LIANG等人[50]将配体交换后形成的水溶性CdSe/ZnS量子点与

PVA 聚合物基质进行复合,通过引入层状的双氢氧化物(LDH),提高了量子点与聚合物基质之间的界面相容性,从而获得了具有高透明性的量子点光学膜。

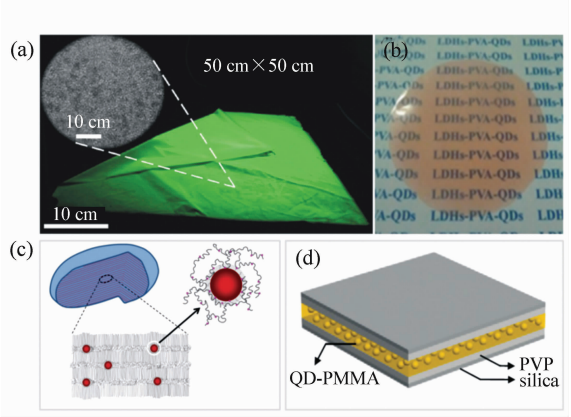


图 4　(a)InP/ZnS 量子点与 PMMA 基质复合得到的大面积量子点光学膜[48];(b)CdSe/ZnS 量子点与 PVA 基质复合得到的透明量子点光学膜[50];(c)CdSe/ZnS 量子点与氧化聚乙烯基质形成的复合材料结构示意图[53];(d)量子点光学膜两侧的阻隔膜结构示意图[60]

Fig. 4　(a) Quantum dot based optical film with large area [48]. (b) Quantum dots based optical films with high transparency[50]. (c) Quantum dots based optical films with stable structure[53]. (d) Quantum dots based optical films with barriers[60]

在变化万千的聚合物材料中,嵌段共聚物的结构在复合材料中能够发挥很好的作用,一方面可以采用嵌段共聚物在溶剂中的自组装特性进行纳米材料的合成[51],另一方面可以通过嵌段共聚物实现对纳米材料的定向排列[52]。合理利用嵌段共聚物的有序结构,将量子点材料嵌入其中,可以借此提高聚合物基质材料与量子点材料之间的兼容性,从而提升复合材料的各方面性质。

巧妙地运用聚合物基质材料的特殊结构和性质与量子点材料进行复合,能够设计和制备一些新型的复合发光材料,一方面能够提高复合材料中量子点的浓度,另一方面可以提高复合材料的稳定性。如图 3(c)所示,PARK 等人[53]采用氧化聚乙烯作为 CdSe/ZnS 量子点的聚合物基质,由于氧化聚乙烯的层状结晶结构可以充当天然的量子点阻隔层,可以有效地提升材料的稳定性。此外,ZHU 等人[54]采用氰基纤维素纳米纤维作为量子点的的聚合物基质,由于纳米纤维在纳米尺度下的相分离结构,使得量子点在 40% 的质量分数下,还具有很好的透光率。BOBROVSKY 等人[55]利用多孔结构的聚乙烯作为基质材料,将高浓度的 CdSe/ZnS 量子点稳定在基质材料中,起到保护作用。

除此之外,采用可交联的聚合物作为量子点基质也可以改善复合材料的稳定性,VAIDYA 等人[56]将发光波长为 550 nm 和 630 nm 的 CdSe/ZnS 混合量子点分散到交联聚合物中,降低了两种量子点材料之间的能量转移以及团聚现象,提高复合材料的发光质量和稳定性。

除了溶液加工工艺之外,紫外固化和热固化工艺在制备聚合物基量子点复合材料中也具有不可替代的作用[57-58]。前面所述的基于无机材料基质的复合材料可以进一步地与聚合物基质复合制备复合材料,因为基于无机材料基质的复合材料大多已经不具备在溶剂中的良好溶解性,所以紫外固化或者热固化的聚合物更有利于对上述复合材料进行二次加工,得到更加稳定的复合发光材料。CHEN 等人[59]选用 SiO_2 先作为 CdSe/ZnS 量子点的无机材料基质,制备得到复合粉末材料,再将制备得到的复合粉末材料与热固化的硅胶树脂材料封装在一起,作为 LED 器件中的光转换层,从加速老化测试的结果可以看出,CdSe/ZnS 量子点与 SiO_2 形成的粉末材料与硅胶封装后的表现出了很高的稳定性。

在上述复合发光薄膜的制备工艺基础上,复合发光薄膜的稳定性还可以通过结构的设计进一步得到提升和优化,从降低量子点材料受到外界环境的影响角度出发,通过复合薄膜的表面水氧阻隔技术,提升复合薄膜的应用稳定性。如图 4(d)所示,JANG 等人在复合发光薄膜两侧附上一层 PVP 和 SiO_2 的复合材料[60],进一步降低了外界水氧与量子点材料接触的几率,增强了该复合薄膜在工作过程中的稳定性。LIEN 等人[61]在复合发光材料的两侧用 PET 材料进行保护,两侧的 PET 材料可以阻挡一部分的水氧进入中间的复合发光膜层,从而提高复合发光薄膜在使用中的稳

定性。实际上,目前量子点电视中应用的量子点光学膜的制备技术中就包含了类似的水氧阻隔膜技术,只是相比而言,商业化的多层阻隔膜技术对外界水氧的阻隔效果更加优异,可以保证量子点发光材料的稳定性。

在科学研究中,除了采用聚合物作为阻隔层之外,相比而言无机薄膜材料具有很好的致密性。WOO 等人[62]先将量子点材料与硅胶树脂混合均匀制备得到量子点光学膜,然后再用原子层沉积技术在表面沉积不同厚度的 TiO_2 无机薄膜,实验结果表明,当沉积的 TiO_2 厚度达到 17.4 nm 时,制备得到的多层复合薄膜材料体系具有最高的稳定性。采用类似的方法,CHEN 等人[63]采用原子沉积技术在 CdSe/CdS/ZnS 多壳层的量子点材料表面先沉积 Al_2O_3 薄层,然后再用热固化的硅胶进行外封装,从而极大地提高了量子点的抗水氧性质,复合材料的稳定性得到了很大程度的改善。

由此可以看出,复合发光薄膜的表面水氧阻隔技术确实能够提升量子点光学膜在应用中的稳定性。由于多层水氧阻隔膜技术以及原子沉积的无机薄膜制备工艺相对复杂,成本比较高,也是限制量子点光学膜规模化应用的主要因素之一。

除了外界环境中的水氧之外,热辐射对量子点光学膜的影响一方面会造成聚合物基质材料的老化,致使聚合物基质的光学、力学性质下降,另一方面量子点材料在持续的热辐射效应下会发生不可逆的发光热猝灭现象,致使材料本身的发光效率下降。因此,如何降低复合材料在使用过程中受到的热辐射影响也是提高材料热稳定的重要手段之一。除了从背光应用结构(“侧管封装型”和“光学膜集成型”)的角度出发降低量子点光学膜受到的热辐射影响之外,从提高热传导性能的角度出发,同样能够降低热辐射对复合材料的不良影响。KIM 等人[64]在聚合物基量子点复合材料两侧附上石墨烯薄层,可以极大地提升热量在表面的传导,使聚合物基质中的发光组分受到的热辐射效应大大降低。此外,将少量的石墨烯或碳纳米管材料引入聚合物基质中,也能极大地提升复合材料的热传导性[65-67],有望降低发光器件的热辐射效应对复合材料的影响。但是,这类具有高热传导的材料的引入会降低复合薄膜的透光性,应用前景受限。

在现有商业应用的 CdSe 以及 InP 体系的量子点光学膜制备技术中,首先经过高温合成、清洗提纯后得到高质量的量子点材料,然后经过表面处理提高与聚合物基质之间的相容性,最后将量子点与聚合物基质材料封装在两层阻隔膜中间,形成夹层结构,从而阻止外界环境中水和氧气对夹层中量子点材料的影响,具体制备流程可以参考相关的专利申请文件[68-69]。如表 1 所示,该量子点光学膜的制备技术结合了前面提到的多种复合薄膜的优化制备方法,其中包括提升量子点材料与聚合物基质之间的兼容性,选用聚合物基质的紫外固化与热固化工艺,应用水氧阻隔膜技术等,多种手段的结合提高了量子点光学膜在应用中稳定性,同时解决了量子点光学膜的大面积制

表 1 量子点光学膜的系列优化方法及其应用效果

Tab. 1 A series of optimization methods for quantum dot based optical films and corresponding effects

	大面积	稳定性好	制备工艺简单	透明性高	发光效率高
基质选择	√	×	×	×	√
界面相容性	×	×	×	√	√
聚合物结构	×	√	×	×	√
阻隔膜技术	×	√	×	×	√
商品化技术	√	√	×	×	√
原位聚合	×	×	×	√	×
原位生长	×	×	√	×	×
原位制备技术	√	?	√	√	√

备难题,但是由此也带来了制备工艺繁琐、成本高、产率低等问题,而且由于量子点材料与聚合物基质之间还存在相容性问题,制备的量子点光学膜透明性差,影响了背光模组的出光效率以及液晶显示器的亮度。

在复合薄膜的加工工艺研究方面,采用静电纺丝技术制备得到的聚合物基量子点纳米纤维材料可以进一步通过相应的技术手段进行组装和排列,形成具有特殊光学性质的功能复合材料[70-73]。但是,目前采用静电纺丝制备复合薄膜的用时比较长,制备的复合薄膜透光性较差,还不能满足应用的要求。

此外,聚合物的原位聚合和量子点的原位制备是两类非常重要的复合材料制备技术,两种方法都有利于实现量子点材料在聚合物基质中的均匀分散。在聚合物原位聚合工艺中,如图 5(a)所示,ZHANG 等人[74]先把 CdTe 量子点材料表面的配体替换为能够聚合的 OVDAC 表面活性剂,然后采用 AIBN 作为引发剂进行原位聚合,最后获得了 CdTe/PS 或 CdTe/PMMA 的透明复合材料(见表 1)。

在量子点的原位制备技术中,还可以先把能够反应生成量子点的前驱体原料分散到聚合物基质中,通过加热、紫外或者外界还原性气体引入等条件使得前驱体原料生长成为量子点材料。LUCCIO 等人[75]将 $Cd(SR)_2$ 前驱体分散到 PS 聚合物基质中,然后在 200 ℃下发生热分解形成 CdS 纳米晶,但是制备的复合材料发光效率低、透明性差(见表 1)。

原位制备技术从理论上来说可以提高量子点材料与聚合物基质的复合效率,提高量子点材料在聚合物基质中的分散质量,获得高质量的量子点光学膜。但由于量子点材料受到聚合物原位聚合过程中产生的大量自由基的影响,发生荧光猝灭现象,而且 CdSe 和 InP 类的量子点材料的原位形成需要在高温条件下进行,形核与生长过程不容易控制。

针对上述问题,本课题组发明了一种基于溶液加工工艺的钙钛矿量子点光学膜的“原位制备技术”[76]。如图 5(b)所示,钙钛矿量子点光学膜的“原位制备技术”主要分为 3 个阶段:第一阶段是配制包含有聚偏氟乙烯(PVDF)基质、钙钛矿量子点反应组分和有机溶剂的前驱体成膜溶液,并涂覆到相应基底上;第二阶段是将涂覆好的湿膜置于真空干燥箱中,随着有机溶剂的快速挥发,PVDF 基质结晶定型,呈无色透明状薄膜;第三阶段是随着残余有机溶剂的进一步挥发,钙钛矿组分达到临界形核浓度,在预先结晶的 PVDF 基质的空间限域作用下,量子点完成原位形核与生长过程,得到的钙钛矿量子点光学膜具有高透明性(>85%)、高荧光量子产率(>90%)。

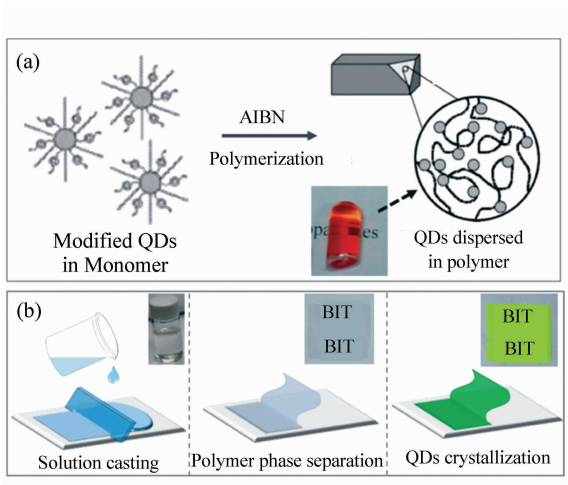


图 5　(a)引发量子点表面的可聚合单体发生原位聚合反应,制备所需的聚合物基量子点复合材料[74];(b)采用量子点在聚合物基质中原位形核与生长的方式来制备聚合物基量子点复合薄膜材料[76]

Fig. 5　(a) Quantum dots based composite fabricated by in-situ polymerization of the surface monomers[74]; (b) Quantum dots based composite film fabricated by in situ nucleation and growth of the quantum dot in the polymer matrix[76]

该“原位制备技术”工艺简单,容易进行工艺放大,图 6(a)展示了通过工艺放大之后制备的大面积钙钛矿量子点光学膜,从表 1 中罗列的参数可以看出,钙钛矿量子点光学膜及其“原位制备技术”具有很高的综合性能表现。在此基础上,研究人员将大面积的钙钛矿量子点光学膜集成到“光学膜集成型”的背光结构中,如图 6(b)所示,获得的背光源色域为 124% NTSC,进一步地与液晶面板集成后得到的液晶显示器样机的最终色域

为 105% NTSC,具体的显示效果见图 6(c),集成有钙钛矿量子点光学膜的液晶显示器样机显示的色彩更加饱和与艳丽(尤其是红色和绿色),初步展现出了钙钛矿量子点光学膜及其“原位制备技术”在量子点背光技术中的应用优势。这种量子点光学膜及其“原位制备技术”的出现或将为量子点背光显示技术的发展提供更广阔的空间。

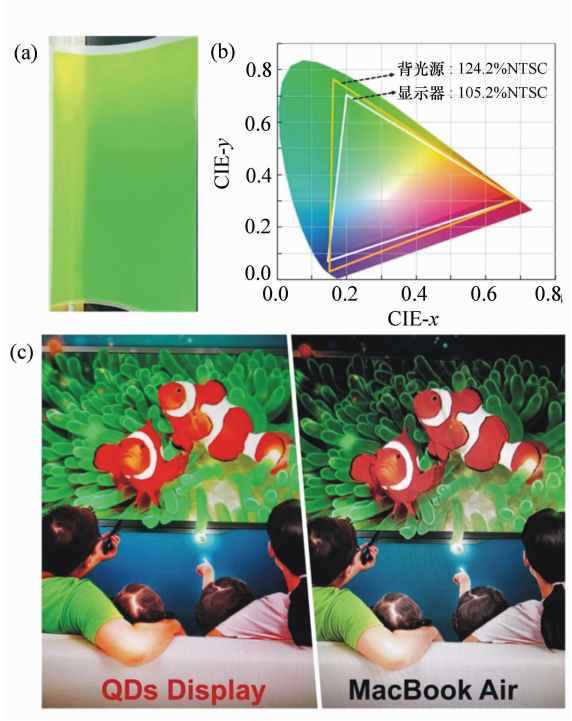


图 6 (a)“原位制备技术”制备的大面积钙钛矿量子点光学膜;(b)基于钙钛矿量子点光学膜的背光源和显示器样机在 CIE 色度图中的色域三角形;(c)集成有钙钛矿量子点光学膜的显示器样机与苹果笔记本显示器的显示效果对比

Fig. 6 (a) Perovskite quantum dots based optical film prepared by “in-situ fabrication technique”. (b) The color triangle of obtained backlight and LCD prototype in CIE 1931 diagram. (c) Comparison of a colorful picture display on the LCD prototype and Apple MacBook Air

4 结束语

量子点电视的诞生引发了行业内的色彩科技革命,打破了量子点技术走向显示应用的世界难题。量子点电视使用色彩最纯净的量子点背光技术,革命性的实现了全色域显示,能够最真实地还原图像色彩。与 OLED 电视相比,量子点电视还具备以下四大优势:更宽广的色域显示、更精准的色彩控制、更长的使用寿命以及更强的节能性,由此可以看出量子点电视在显示行业中的巨大应用前景。但是,目前限制量子点电视大规模应用的致命因素还是其高昂的价格。当前商品化的量子点光学膜制备工艺繁琐、成品率低,能够批量化供应的企业很少,目前最为成熟的应该是 3M 公司生产供应的 QDEF 量子点光学膜,国内很多企业也都在开展相关的量子点光学膜技术研发和生产。其中,阻隔膜和量子点材料是量子点光学膜制备中最为重要的两大组分,而目前关于比较成熟的 CdSe 量子点体系的合成方法以及阻隔膜的生产技术相关的核心专利主要掌握在外国公司手中,国内从事量子点以及光学膜生产的企业很难绕开专利的直接限制。

面对即将或者说是已经到来的“量子点显示时代”,量子点背光技术已然成为当下研究最为热门的一项应用型技术。除了目前已经成功商业化的基于 CdSe 和 InP 量子点体系的光学膜技术之外,近年来发展起来的 ABX_3 型钙钛矿量子点材料兼具半峰宽窄、发光效率高以及制备工艺简单的优点,完全满足制备新一代量子点光学膜的各项要求,是当下以及未来量子点背光技术发展的重要方向。简而言之,寻求更加简化的制备工艺制备具有更大面积、更高透明性、更高光效以及更高稳定性的量子点光学膜是实现量子点背光技术推广应用的关键技术难题。

此外,从量子点背光技术应用结构的源头出发,结合量子点材料的稳定性以及在 3 种背光应用方式中所需承受的热辐射和光辐射强弱,设计合成具有更高稳定性能的量子点材料,与此同时,进一步开展量子点材料与无机基质材料的复合,期望获得能够满足“芯片封装型”或“侧管封装型”背光应用结构的高稳定性复合材料也是推动量子点背光技术向前发展的重要手段。

参考文献:

[1] MOROVIC J. *Color Gamut Mapping*[M]. New York:John Wiley & Sons Inc.,2008.

[2] SMITH A R. Color gamut transform pairs[J]. *ACM Siggraph Computer Graphics*,1978,12(3):12-19.

[3] ZHU R,LUO Z,CHEN H,*et al*.. Realizing Rec. 2020 color gamut with quantum dot displays[J]. *Optics Express*,2015,23(18):23680-23693.

[4] BOURZAC K. Quantum dots go on display[J]. *Nature*,2013,493(7432):283.

[5] JANG E,JUN S,JANG H,*et al*.. White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights[J]. *Advanced Materials*,2010,22(28):3076-3080.

[6] CHEN B K,ZHONG H Z,ZHANG W,*et al*.. Highly emissive and color-tunable $CuInS_2$-based colloidal semiconductor nanocrystals:off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance[J]. *Advanced Functional Materials*,2012,22(10):2081-2088.

[7] ZHONG H Z,BAI Z L,ZOU B S. Tuning the luminescence properties of colloidal Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ semiconductor nanocrystals for optoelectronics and biotechnology applications[J]. *J. Physical Chemistry Letters*,2012,3(21):3167-3175.

[8] KAMAT P V,SCHOLES G D. Quantum dots continue to shine brightly[J]. *J. Physical Chemistry Letters*,2016,7(3):584-585.

[9] 周忠伟,孟长军,王磊,等.液晶显示器广色域技术的研究[J].发光学报,2015,36(9):1071-1075.
ZHOU ZH W,MENG CH J,WANG L,*et al*. Research of wide color gamut technology for liquid crystal display[J]. *Chinese J. Luminescence*,2015,36(9):1071-1075.(in Chinese)

[10] MURRAY C B,NORRIS D J,BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *J. American Chemical Society*,1993,115(19):8706-8715.

[11] ZHONG X,FENG Y,KNOLL W,*et al*.. Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width[J]. *J. American Chemical Society*,2003,125(44):13559-13563.

[12] PENG X,SCHLAMP M C,KADAVANICH A V,*et al*.. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility[J]. *J. American Chemical Society*,1997,119(30):7019-7029.

[13] BAILEY R E,NIE S. Alloyed semiconductor quantum dots:tuning the optical properties without changing the particle size[J]. *J. American Chemical Society*,2003,125(23):7100-7106.

[14] CHEN Y,VELA J,HTOON H,*et al*.. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking[J]. *J. American Chemical Society*,2008,130(15):5026-5027.

[15] 政策法规司.电器电子产品有害物质限制使用管理办法[EB/OL].[2016-1-21].http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057254/n3057260/c4608532/content.html.

[16] BATTAGLIA D,PENG X. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent[J]. *Nano Letters*,2002,2(9):1027-1030.

[17] LEE S H,LEE K H,JO J H,*et al*.. Remote-type, high-color gamut white light-emitting diode based on InP quantum dot color converters[J]. *Optical Materials Express*,2014,4(7):1297-1302.

[18] ZHANG F,ZHONG H Z,CHEN C,*et al*.. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$(X = Br,I,Cl) quantum dots:potential alternatives for display technology[J]. *ACS Nano*,2015,9(4):4533-4542.

[19] HUANG H L,ZHAO F C,LIU L G,*et al*.. Emulsion synthesis of size-tunable $CH_3NH_3PbBr_3$ quantum dots:an alternative route toward efficient light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2015,7(51):28128-28133.

[20] YANG G L,FAN Q S,CHEN B K,*et al*.. Reprecipitation synthesis of luminescent $CH_3NH_3PbBr_3/NaNO_3$ nanocomposites with enhanced stability[J]. *J. Materials Chemistry C*,2016,4(48):11387-11391.

[21] LIU L G,HUANG S,PAN L F,*et al*.. Colloidal synthesis of $CH_3NH_3PbBr_3$ nanoplatelets with polarized emission through self-organization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2017. DOI:10.1002/anie.201610619.

[22] BAI Z L,ZHONG H Z. Halide perovskite quantum dots:potential candidates for display technology[J]. *Science Bulletin*,

2015,18(60):1622-1624.

[23] YANG G L,ZHONG H Z. Organometal halide perovskite quantum dots:synthesis, optical properties, and display applications[J]. *Chinese Chemical Letters*,2016,27(8):1124-1130.

[24] PROTESESCU L,YAKUNIN S,BODNARCHUK M I,*et al*.. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I):novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letter*,2015,15(6):3692-3696.

[25] WANG H C,LIN S Y,TANG A C,*et al*.. Mesoporous silica particle integrated with all-inorganic $CsPbBr_3$ perovskite quantum - dot nanocomposite(MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2016,55(28):7924-7929.

[26] COE-SULLIVAN S,LIU W,ALLEN P,*et al*.. Quantum dots for LED downconversion in display applications[J]. *ECS J. Solid State Science and Technology*,2013,2(2):R3026-R3030.

[27] 周青超,柏泽龙,鲁路,等.白光LED远程荧光粉技术研究进展与展望[J].中国光学,2015,8(3):313-328.
ZHOU Q CH,BAI Z L,LU L,*et al*.. Remote phosphor technology for white LED applications: advances and prospects [J]. *Chinese Optics*,2015,8(3):313-328.(in Chinese)

[28] 谢洪波,李韬,李富琳,等.LED背光源中侧发光导光管长度与出光性能的关系[J].发光学报,2011,32(9):934-938.
XIE H B,LI T,LI F L,*et al*.. Relationship between the length and emitted light property of side-emitting light pipe in LED back light source[J]. *Chinese J. Luminescence*,2011,32(9):934-938.(in Chinese)

[29] NICK R J,BREEN C A,DENTON C M,*et al*.. Method of making components including quantum dots, methods, and products:US,13762354[P]. 2013-02-07.

[30] 3M. Expericence color transformed: 3M color from 3M OSD[EB/OL]. http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/ en_US/NA_Optical/Systems/QDEF/

[31] TSUJIMURA T. *OLED Display Fundamentals and Applications*[M]. New York:John Wiley & Sons Inc.,2012.

[32] IWASAKI T. Recent progress and challenges of OLED technologies toward next-generation lighting[C]. Optical Instrumentation for Energy and Environmental Applications. Optical Society of America,2014:JTh1A. 1.

[33] STECKEL J S,HO J,HAMILTON C,*et al*.. Quantum dots:the ultimate down - conversion material for LCD displays [J]. *J. Society for Information Display*,2015,23(7):294-305.

[34] WANG Y,HE J,CHEN H,*et al*.. Ultrastable, highly luminescent organic-inorganic perovskite-polymer composite films [J]. *Advanced Materials*,2016,28(48):10710-10717.

[35] CHEN B,ZHONG H,WANG M,*et al*.. Integration of $CuInS_2$-based nanocrystals for high efficiency and high colour rendering white light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*,2013,5(8):3514-3519.

[36] SONG H,LEE S. Photoluminescent(CdSe) ZnS quantum dots polymethylmethacrylate polymer composite thin films in the visible spectral range[J]. *Nanotechnology*,2007,18(5):055402.

[37] LEE J,SUNDAR V C,HEINE J R,*et al*.. Full Color emission from Ⅱ ~ Ⅵ semiconductor quantum dot-polymer composites[J]. *Advanced Materials*,2000,12(15):1102-1105.

[38] SONG W S,KIM J H,YANG H. Silica-embedded quantum dots as downconverters of light-emitting diode and effect of silica on device operational stability[J]. *Materials Letter*,2013,111:104-107.

[39] OTTO T,M LLER M,MUNDRA P,*et al*.. Colloidal nanocrystals embedded in macrocrystals:robustness, photostability, and color purity[J]. *Nano Letter*,2012,12(10):5348-5354.

[40] DUBOIS F,MAHLER B,DUBERTRET B,*et al*.. A versatile strategy for quantum dot ligand exchange[J]. *J. American Chemical Society*,2007,129(3):482-483.

[41] ADAM M,ERDEM T,STACHOWSKI G M,*et al*.. Implementation of high-quality warm-white light-emitting diodes by a model-experimental feedback approach using quantum dot salt mixed crystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2015,7(41):23364-23371.

[42] JUN S,LEE J,JANG E. Highly Luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-e-

mitting diodes[J]. *ACS Nano*,2013,7(2):1472-1477.

[43] KHANNA P K,SINGH N. Light emitting CdS quantum dots in PMMA:synthesis and optical studies[J]. *J. Luminescence*,2007,127(2):474-482.

[44] KIM J H,SONG W S,YANG H. Color-converting bilayered composite plate of quantum-dot-polymer for high-color rendering white light-emitting diode[J]. *Optics Letters*,2013,38(15):2885-2888.

[45] WANG H,SHAO Z,CHEN B,*et al*.. Transparent, flexible and luminescent composite films by incorporating $CuInS_2$ based quantum dots into a cyanoethyl cellulose matrix[J]. *RSC Advances*,2012,2(7):2675-2677.

[46] COSGUN A,FU R,JIANG W,*et al*.. Flexible quantum dot-PVA composites for white LEDs[J]. *J. Materials Chemistry C*,2015,3(2):257-264.

[47] ZHU L,HUO P,WANG Q,*et al*.. Photoluminescent poly(ether ether ketone)-quantum dot composite films[J]. *Chemical Communications*,2013,49(46):5283-5285.

[48] MUTLUGUN E,HERNANDEZ-MARTINEZ P L,EROGLU C,*et al*.. Large-Area(Over 50 cm × 50 cm) freestanding films of colloidal InP/ZnS quantum dots[J]. *Nano Letter*,2012,12(8):3986-3993.

[49] CHO S,KWAG J,JEONG S,*et al*.. Highly fluorescent and stable quantum dot-polymer-layered double hydroxide composites[J]. *Chemistry of Materials*,2013,25(7):1071-1077.

[50] LIANG R,YAN D,TIAN R,*et al*.. Quantum dots-based flexible films and their application as the phosphor in white light-emitting diodes[J]. *Chemistry of Materials*,2014,26(8):2595-2600.

[51] XU H,PANG X,HE Y,*et al*.. An unconventional route to monodisperse and intimately contacted semiconducting organic-inorganic nanocomposites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,2015,127(15):4719-4723.

[52] GAI Y,LIN Y,SONG D P,*et al*.. Strong ligand-block copolymer interactions for incorporation of relatively large nanoparticles in ordered composites[J]. *Macromolecules*,2016,49(9):3352-3360.

[53] PARK S Y,KIM H S,YOO J,*et al*.. Long-term stability of CdSe/CdZnS quantum dot encapsulated in a multi-lamellar microcapsule[J]. *Nanotechnology*,2015,26(27):275602.

[54] ZHU M,PENG X,WANG Z,*et al*.. Highly transparent and colour-tunable composite films with increased quantum dot loading[J]. *J. Materials Chemistry C*,2014,2(46):10031-10036.

[55] BOBROVSKY A,SHIBAEV V,ELYASHEVITCH G,*et al*.. Polyethylene-based composites containing high concentration of quantum dots[J]. *Colloid and Polymer Science*,2015,293(5):1545-1551.

[56] VAIDYA S V,COUZIS A,MALDARELLI C. Reduction in aggregation and energy transfer of quantum dots incorporated in polystyrene beads by kinetic entrapment due to cross-linking during polymerization[J]. *Langmuir*,2015,31(10):3167-3179.

[57] JANG J W,KIM J S,KWON O H,*et al*.. UV-curable silicate phosphor planar films printed on glass substrate for white light-emitting diodes[J]. *Optics Letters*,2015,40(16):3723-3726.

[58] YANG X,SHAO Q,YANG L,*et al*.. Preparation and performance of high refractive index silicone resin-type materials for the packaging of light-emitting diodes[J]. *J. Applied Polymer Science*,2013,127(3):1717-1724.

[59] CHEN W,WANG K,HAO J,*et al*.. High efficiency and color rendering quantum dots white light emitting diodes optimized by luminescent microspheres incorporating[J]. *Nanophotonics*,2016,5(4):565-572.

[60] JANG E P,SONG W S,LEE K H,*et al*.. Preparation of a photo-degradation-resistant quantum dot-polymer composite plate for use in the fabrication of a high-stability white-light-emitting diode[J]. *Nanotechnology*,2013,24(4):045607.

[61] LIEN J Y,CHEN C J,CHIANG R K,*et al*.. High color-rendering warm-white lamps using quantum-dot color conversion films[J]. *Optics Express*,2016,24(14):A1021-A1032.

[62] WOO J Y,LEE J,HAN C S. Alumina/polymer-coated nanocrystals with extremely high stability used as a color conversion material in LEDs[J]. *Nanotechnology*,2013,24(50):505714.

[63] CHEN G H,YEH C W,YEH M H,*et al*.. Wide gamut white light emitting diodes using quantum dot-silicone film protected by an atomic layer deposited TiO_2 barrier[J]. *Chemical Communications*,2015,51(79):14750-14753.

[64] KIM E,SHIM H W,UNITHRATTIL S,*et al*.. Effective heat dissipation from color-converting plates in high-power white

light emitting diodes by transparent graphene wrapping[J]. *ACS Nano*, 2015, 10(1): 238-245.

[65] SONG Y H, HAN G S, MANG S R, *et al*.. Design of a thermally stable rGO-embedded remote phosphor for applications in white LEDs[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2015, 3(2): 235-238.

[66] CHEN W, HAO J, LU R, *et al*.. P-93: High performance of quantum dot based light emitting diodes optimized by graphene sheets[C]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2016, 47(1): 1472-1475.

[67] LEE S, HONG J Y, JANG J. Multifunctional graphene sheets embedded in silicone encapsulant for superior performance of light-emitting diodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5784-5790.

[68] NELSON E W, ECKERT K L, KOLB W B, *et al*., Quantum dot film: US, 14/762, 173[P]. 2014-01-16.

[69] DUBROW R S, FREEMAN W P, LEE E, *et al*.. Quantum dot films, lighting devices, and lighting methods: US, 9199842[P]. 2015-12-01.

[70] MIN S Y, BANG J, PARK J, *et al*.. Electrospun polymer/quantum dot composite fibers as down conversion phosphor layers for white light-emitting diodes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11585-11589.

[71] KIM N, NA W, YIN W, *et al*.. $CuInS_2$/ZnS quantum dot-embedded polymer nanofibers for color conversion films[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2016, 4(13): 2457-2462.

[72] GALEOTTI F, MR Z W, CATELLANI M, *et al*.. Tailorable perylene-loaded fluorescent nanostructures: a multifaceted approach enabling their application in white hybrid LEDs[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2016, 4(23): 5407-5415.

[73] DI BENEDETTO F, CAMPOSEO A, PERSANO L, *et al*.. Light-emitting nanocomposite CdS-polymer electrospun fibres via in situ nanoparticle generation[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4234-4239.

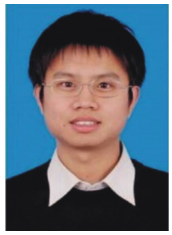
[74] ZHANG H, CUI Z, WANG Y, *et al*.. From water-soluble CdTe nanocrystals to fluorescent nanocrystal-polymer transparent composites using polymerizable surfactants[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(10): 777-780.

[75] ANTOLINI F, PENTIMALLI M, DI LUCCIO T, *et al*.. Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(24): 3181-3187.

[76] ZHOU Q, BAI Z, LU W, *et al*.. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal - embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(41): 9163-9168.

作者简介:

季洪雷(1980—),吉林白城人,硕士,工程师,2007 年于长春理工大学获得硕士学位,现就职于 TCL 多媒体全球研发中心,主要从事液晶显示背光相关的新材料、新技术方面的研究。E-mail: jihl@ tcl. com



钟海政(1981—),男,河北清河人,教授、博士生导师,2003 年于吉林大学获得学士学位,2008 年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事量子点材料及其照明显示应用方面的研究。E-mail: hzzhong@ bit. edu. cn