

Quantum DotのDisplay応用技術開発動向

2024. 7.2

シニアアナリスト
占部哲夫

1. Quantum Dot 開発と事業化の経緯	4	2.4 Micro LED Micro Display の画素内色変換試作例	41
1.1 Quantum Dot 開発の歴史	5	2-4-1 Sharp	
1.2 CdSe Quantum Dot	7	2-4-2 BOE	
1.3 非 Cd 系 Quantum Dot	8	2-4-3 Mojo Vision	
1.4 Perovskite Quantum Dot	9	2-5 Micro LED Micro Display の画素内色変換応用まとめ	45
1.5 各種 QD の特性まとめ	10		
1.5 I III IV Quantum Dot	11		
2. 色変換素子への応用	12	3. QD-LED 技術開発動向	46
2.1 色変換材料としての QD	13	3.1 要約	47
2.2 液晶バックライトへの応用	14	3.2 QD-LED 特性の進化と現状	48
2-2-1 エッジライト型バックライトへの応用形態		3-2-1 Overview	
2-2-2 直下型バックライトでの応用形態		3-2-2 非Cd系 QD-LED と Cd系 QD LED の特性比較	
2-2-3 Mini LED バックライト用色変換材料		3-2-3 非Cd系 QD-LED 特性の進化	
2-2-4 Perovskite QD を用いた Mini LED LCD		3-2-4 QD-LED の劣化要因	
2.3 画素内色変換 (In Pixel Color Conversion)	21	3.3 Blue QD-LED の開発	52
2-3-1 要約		3-3-1 ZnSe/ZnS QD-LED の長波長化	
2-3-2 画素内色変換の実用化例：QD OLED		3-3-2 ZnSe/ZnS QD-LED の反応性制御エピタキシャル成長による長波長化	
2-3-3 画素内色変換における課題と対策		3-3-3 ZnSe/ZnS QD-LED の長波長化と更なる特性改善	
2-3-4 QD パターン化プロセス		3-3-4 Core/Shell 構造設計による特性改善	
2-3-5 Micro LED Micro Display の画素内色変換		3-3-5 QD 保護技術による特性改善	

3-4 非 Cd 系 Red QD-LEDの開発 ----- 57

3-4-1 デバイス設計 による非Cd系 Red QD-LED の特性改善

3-4-2 非Cd系 Red QD-LED の寿命解析

3-5 QD-LED デバイス構造 ----- 59

3-5-1 Inverted

3-5-2 ZnO ETL層

3-5-3 New HTL層

3-5-4 Top Emission

3-5-5 Tandem

3-5-6 Meta surface によるフルカラー化

3-5-7 今後の QD-LED の更なる性能向上に向けて

3-6 QD-LED プロセス ----- 72

3-6-1 Spin Coating

3-6-2 Inkjet Printing

3-6-3 EHD Printing

3-6-4 UV Lithography

3-6-5 転写 Micro Contact Printing

3-7 QD-LED ディスプレイ試作 ----- 80

3-7-1 BOE

3-7-2 Sharp

3-7-3 Samsung Display

3-8 White 発光 QD-LED ----- 88**3-9 Perovskite QD-LED** ----- 89

3-9-1 EQE の進化

3-9-2 Ligand Exchange による EQE改善

3-9-3 ETL による特性改善

3-9-4 今後の課題

3-9-5 課題への対策：Blue Perovskite の高効率化

2-2 液晶バックライトへの応用

2-2-3 Mini LED Backlight 用色変換材料

- Green及びRedの色変換材料としての蛍光体（KSF など）とQD（CdSe, InP, Perovskite）の発光スペクトル幅と変換効率をプロットしたのが図1である。スペクトル幅は色純度に、変換効率は輝度（或は輝度一定であれば消費電力）に対応している。この図から、消費電力的にはInPやCdSeのようなQDよりも蛍光体の方が優れているが、GreenではPerovskite が蛍光体とほぼ同等の消費電力である上に色純度がはるかに優れていることが判る。一方で、RedはKSFが色純度も消費電力も優れている。^{*}
- 図2はGreenとRedのどのような組み合わせがRec2020のカバー率と輝度で優位となるかを示しており、GreenはPerovskite、RedはKSFという組み合わせが最良であることが分る。

図1*

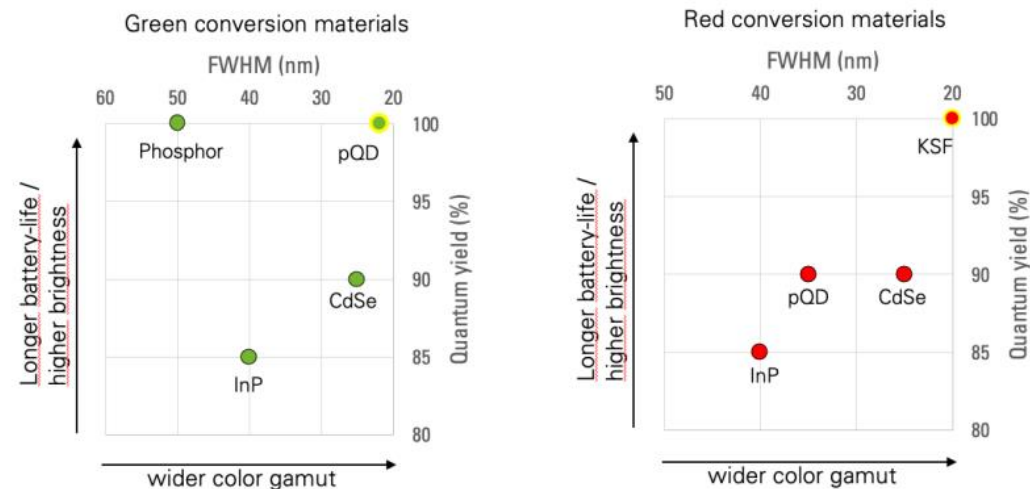
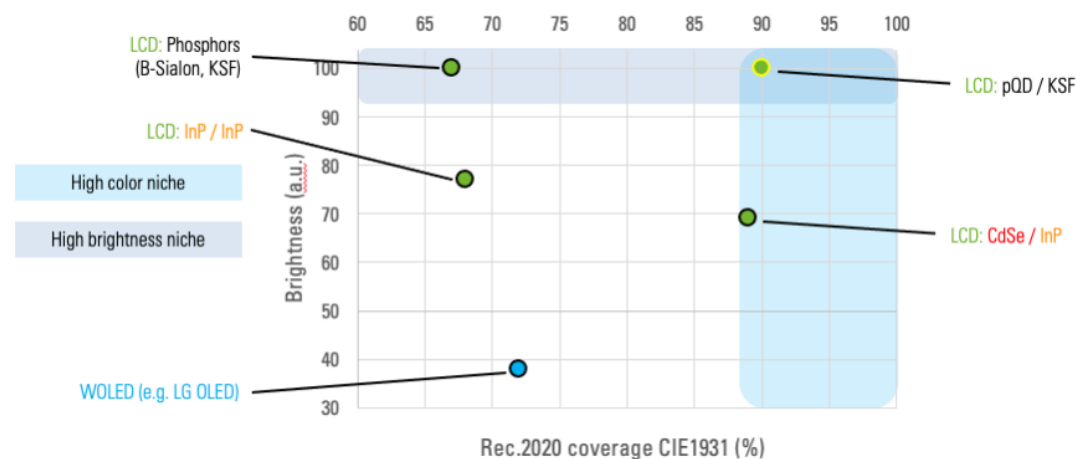


図2*



* Norman A Luechinger SID2022 Digest 26-2 p299

2-3 画素内色変換 (In Pixel Color Conversion)

2-3-3 画素内色変換における課題と対策

❖ 光散乱剤の効果

- Blueの入力光が色変換層を通る間に、変換されずに通り抜けるBlue光を出来るだけ少なくするためには、QDの濃度を高くするかQD層厚を増加させるかという選択肢があるが、それ以外にTiO₂のような光散乱剤を混入して光学パスを長くするという選択肢がある。これらが色変換される光の特性にどのような影響を与えるかを Palomaki Consulting が光学シミュレーションによって調べた結果を SID2022で発表した。*
- QD濃度を増加させると通過するBlue光は大幅に減少するが、色変換されたGreen光はそれほど増えない。(図1 A) これはBlue光は直進性が高いが、変換されたGreen光は等方的に発光するため、側壁で一部が吸収されるためである。QD層厚を増加させるとBlue光だけでなく、色変換されたGreen光も減少してしまう。(図1 B) これはQD層厚が増加することで側壁の面積も増加することによる吸収の増加が要因である。散乱剤を増加させるとBlue光の透過が減少し、色変換されるGreen光が増加する。(図1 C) 従って、光散乱剤の混入が効果的であることが判る。
- QDによる色変換システムでは、QDが放出した光子が他のQDによって再吸収されるため、QD発光のピーク波長がレッドシフトする。そしてレッドシフトの程度は光散乱剤の濃度が高くなるほど大きくなることに注意が必要である。(図2)

図1

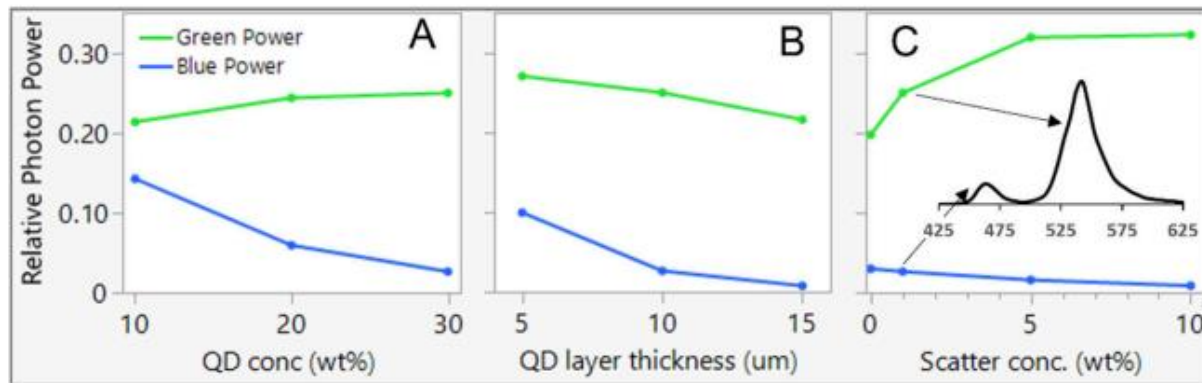
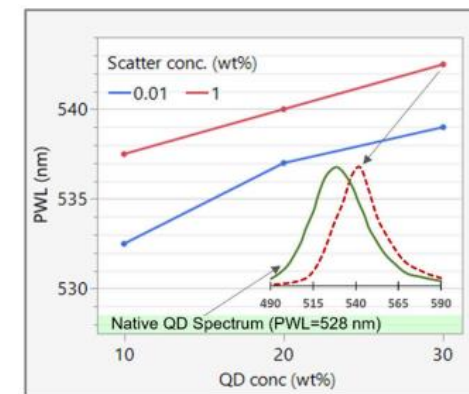


図2



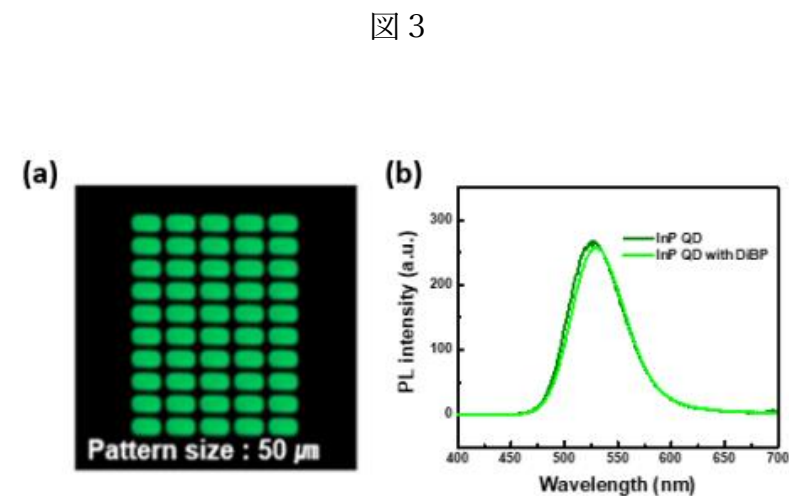
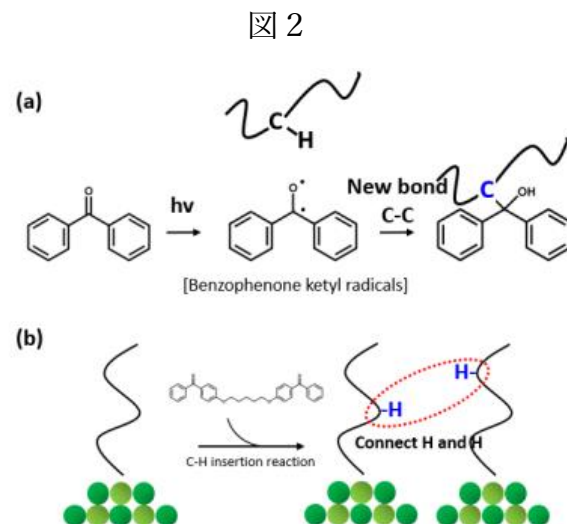
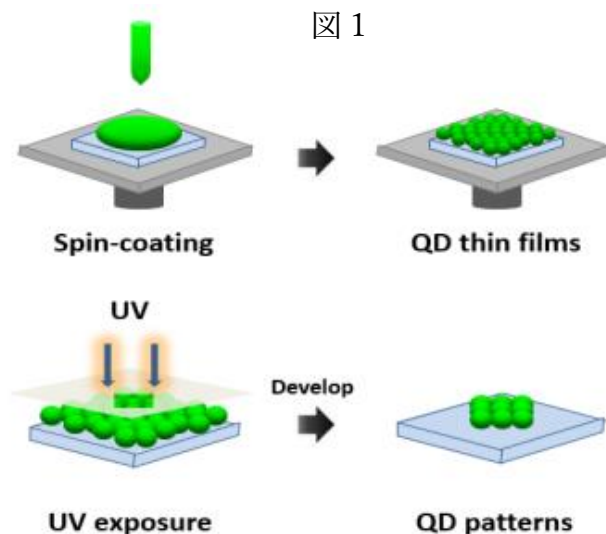
* Peter Palomaki et. al. SID2022 Digest 26-3 p303

2-3 画素内色変換 (In Pixel Color Conversion)

2-3-5 Micro LED Micro display の画素内色変換

❖ フォトリソによるパターン化

- QDのPhotolithography として、QD膜上にフォトレジストを塗布・現像する方式では、そのプロセス中にQD膜が損傷する危険性がある。これを防ぐ方法としてジベンゾフェノン(DiBP)を用いた溶液ベースのプロセスをSungkyunkwan Univ. が開発し IDW2023で報告した。*
- クロロホルム中のInPとDiBPを図1のようにスピコートで塗布し、紫外線で露光するとDiBPがケチルラジカルを生成し、このラジカルがInPと相互作用して架橋を形成する。その様子を図2に示すが、生成したケチルラジカルが近傍のQD配位子の存在下で C-H挿入反応により新たな C-C 結合を形成して架橋する。
- このプロセスで作成した Green InP のパターンを図3に示す。パターンのサイズは50 μm である。



* Boram Kim et. al. IDW2023 Digest FMC11-2L p404

2-4 Micro LED Micro display の画素内色変換試作例

2-4-3 Mojo Vision

- 4,000ppi (～6 μ mピッチ) から10,000ppi (2.5 μ mピッチ) のAR Glass に要求される非常に高いppiレベルを達成するためには、直径～1 μ mのGreenとRed のサブピクセルを作るのに十分な精度でQDをパターンニングし、実質的にすべてのBlue光が変換されるようにQD材料の厚さを制御し、同時にピクセル間の光学的クロストークがないようにする必要があるが。Mojo Vision は、直径1.3 μ mのGreenとRed のサブピクセルを同じ基板上で作ることが出来ることを図1のように実証している。*
- テレビのような従来の大型ディスプレイ用途向けの QDは 4～8mW/cm² レベルの入射光束であるのに対し、AR用途では 4W/cm²以上の高い入射光束であるため入射する Blue 光に対して格段に高い信頼性が求められる。図2は Mojo Vision の Red QD 材料薄膜に 25°Cで 450nm の Blue光を 4W/cm² で照射したときの PL強度の時間依存性を測定したものである。PL強度が 80%まで低下するまでの時間は 3,000H 以上であった。*

図1

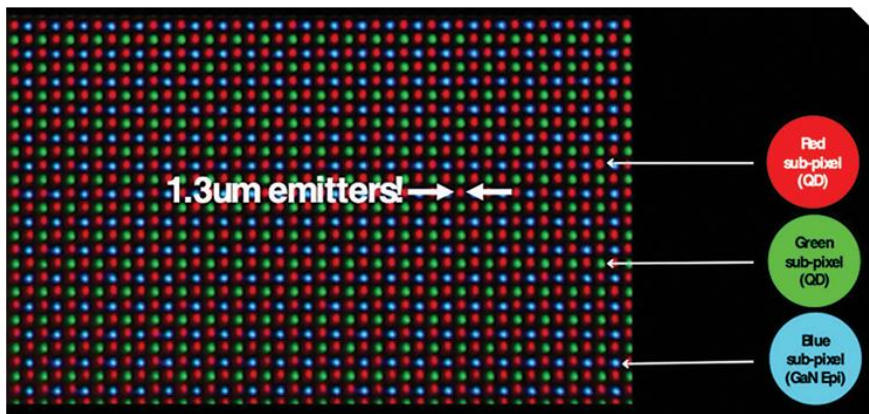
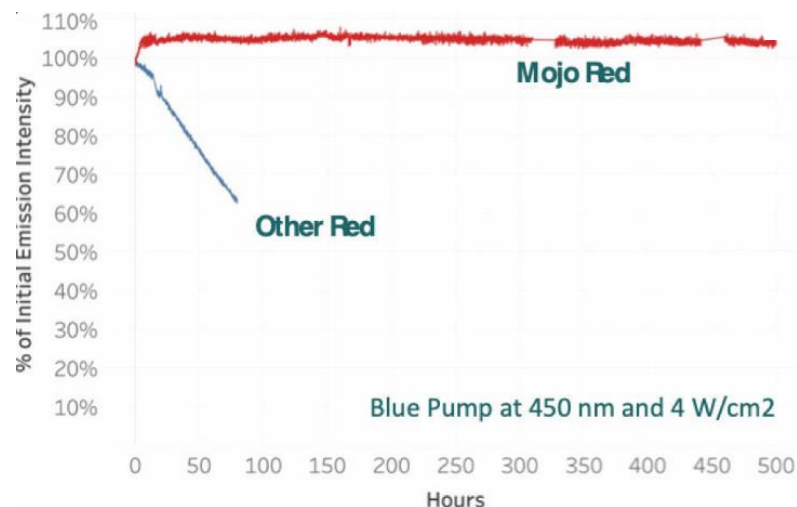


図2

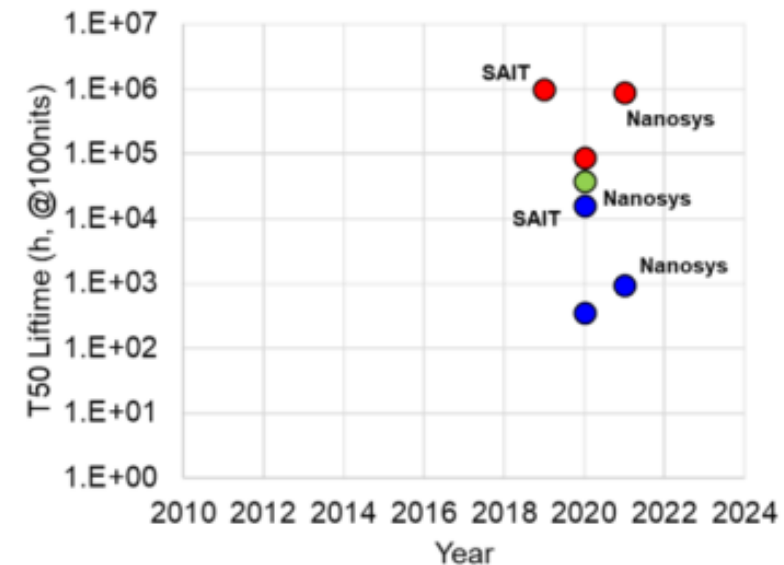
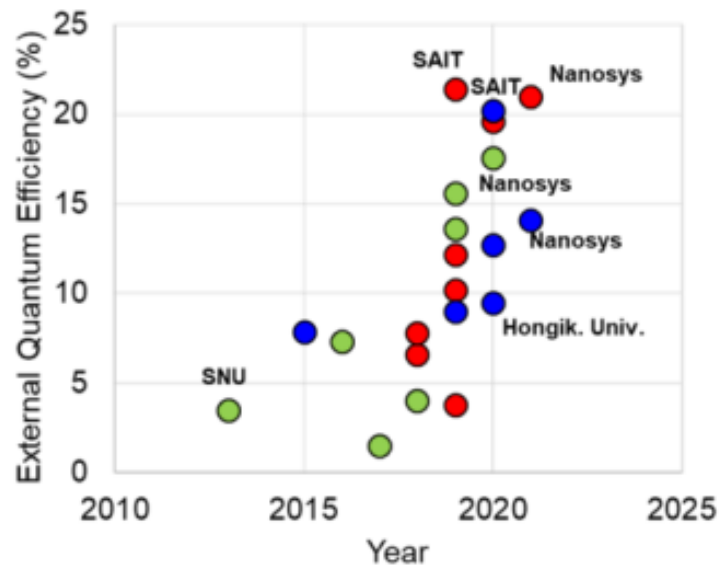


* Information Display May/June 2024 p26

3-2 QD-LED 特性の進化と現状

3-2-3 非Cd系QD-LED 特性の進化

- Samsung Display は InP QD を用いた All Inkjet QD-LED を SID2022 で発表した。その中で非 Cd 系 QD-LED の EQE と寿命の進化を下図のように纏めている。*
- Nanosysが良好な特性を出しているが、SAIT (Samsung Advanced Institute of Technology) も肩を並べる特性を報告している。

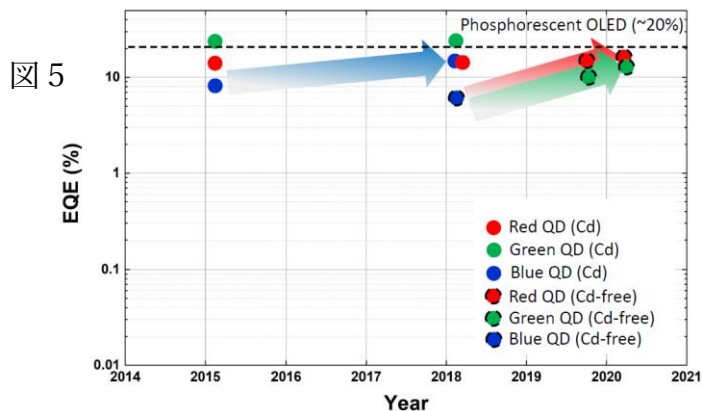
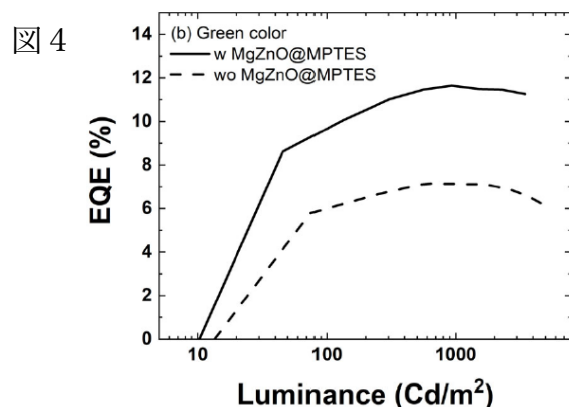
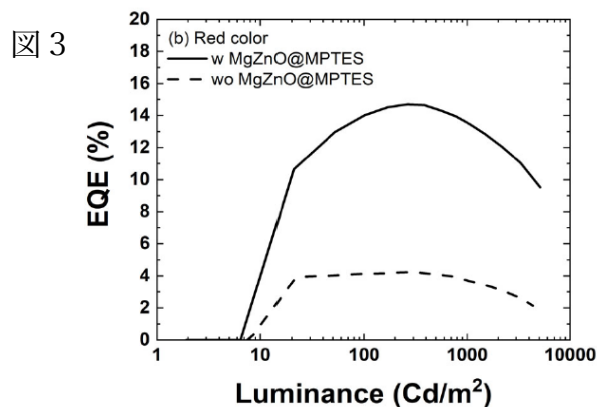
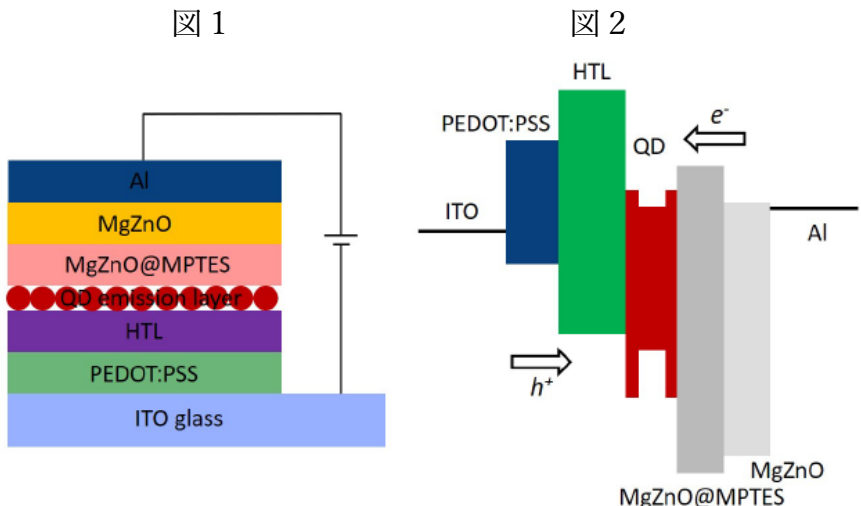


* Myoungjin Park et. al. SID2022 Digest 3-3 p5

3-5 QD-LED デバイス構造

3-5-2 ZnO ETL層

- Nano Photonica は electron と hole のキャリアバランスをとるために、QD (InP) 層と ETL 層の間に、3-mercapto-propyltriethoxysilane-capped MgZnO nanoparticles (MgZnO@MPTES) を挿入する方式を SID2020 で発表した。*
- MgZnO nanoparticle の表面に多くある欠陥を passivate することを狙って MgZnO@MPTES を図1の構造となるように挿入し、キャリアバランスを改善すると同時に素子の安定化を図った。
- その結果図3、図4に示すように MgZnO@MPTES の挿入によってRed では 14.69%, Green では 11.64% という大幅な EQE の改善ができた。
- 図5に示すように CdS 系に比較して劣っていた InP 系の EQE は、Red については肩を並べるレベルになっている。



* Baek Hyun Kim et. al. SID2020 Digest 51-1 p.746

3-5 QD-LED デバイス構造

3-5-4 Top Emission

- ❖ Strong cavity & RGB
 - TCL は RGB 全てを CdZnSe/ZnS 系の Core/Shell 型 QD で発光させ、それを Top Emission デバイスとして Bottom Emission デバイスの特性と比較した結果を SID2021 で報告した。*
 - 図 1 のような構成で作った Normal Stack の Bottom Emission QLED の特性は下記にまとめた。この特性は Solution process OLED とほぼ同等の特性と言える。
 - 次にこれを Top Emission の構成としてその電流効率を比較したのが図 2 である。電流効率は Green と Blue の TE-QLED で、それぞれ 1.8 倍と 1.5 倍に向上した。また Red と Green の Top Emission QLED の実用寿命は、Bottom Emission QLED と同等であった。

* Wenjin How et. al. SID2021 Digest 63-1 p.920

図 1

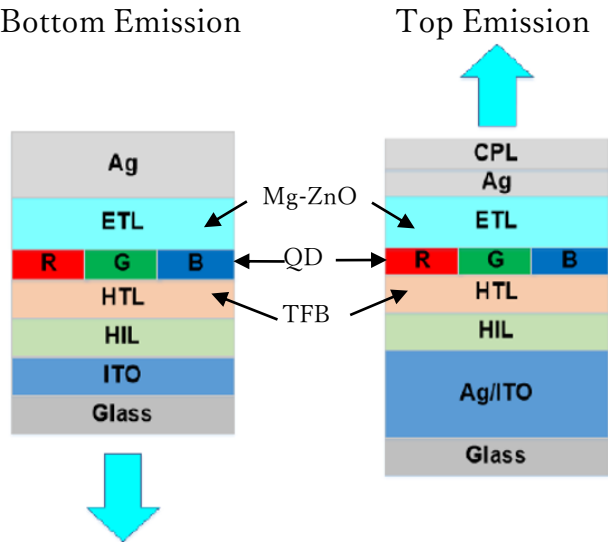
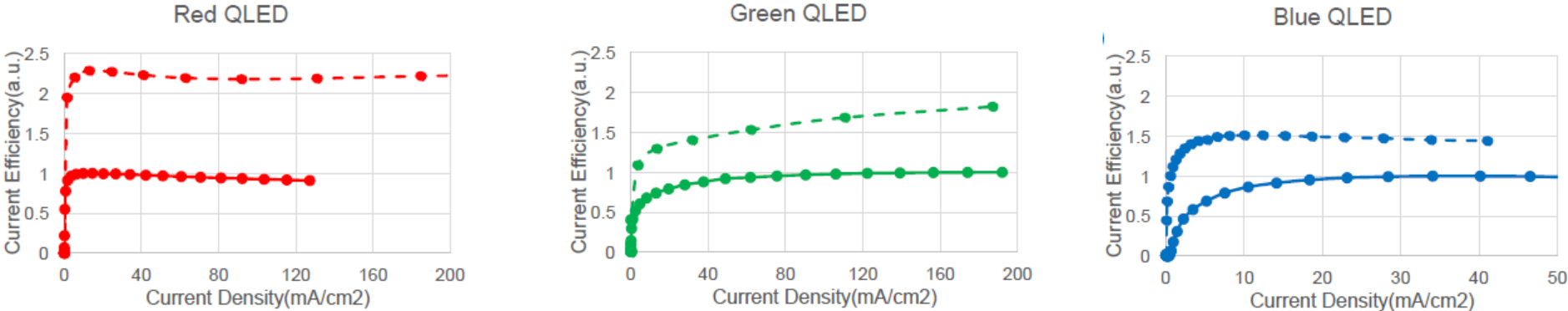


図 2



3-6 QD-LED プロセス

3-6-3 EHD (Electro Hydro Dynamic) Printing

- EHD Printing はピエゾ式インクジェット印刷 (IJP) とは異なり、図 1 のようにノズルと基板間に高い静電気力が加わるため、ノズル直径の大きさよりも 2~5 桁小さい液滴 (即ち、0.001~10 pL の範囲) を吐出することができる。更にピエゾ式インクジェットが吐出できるインク粘度が 1~30mPa.s の範囲であるのに対して、EHD Printing は 1~10,000mPa.s という広い範囲のインク粘度を吐出できるため、インク中のQD濃度に対する制限が大幅に緩和される。
- Fraunhofer は InP/ZnSe/ZnS QD をチオール官能性を有する半導体ポリマーと統合した QD/有機ナノハイブリッドを用いて、EHD Printing した結果をSID2023で報告した。*
- 図 2 に示すように EHD Printing によって 5 μ mピッチの印刷ができた。(a) は QD/有機ナノハイブリッド、(b) は HIL として用いた TFB を 5 μ mピッチで印刷してものの蛍光顕微鏡写真である。

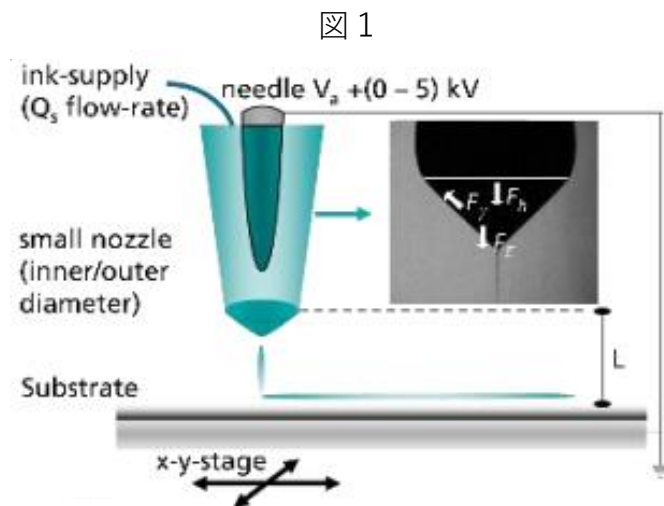
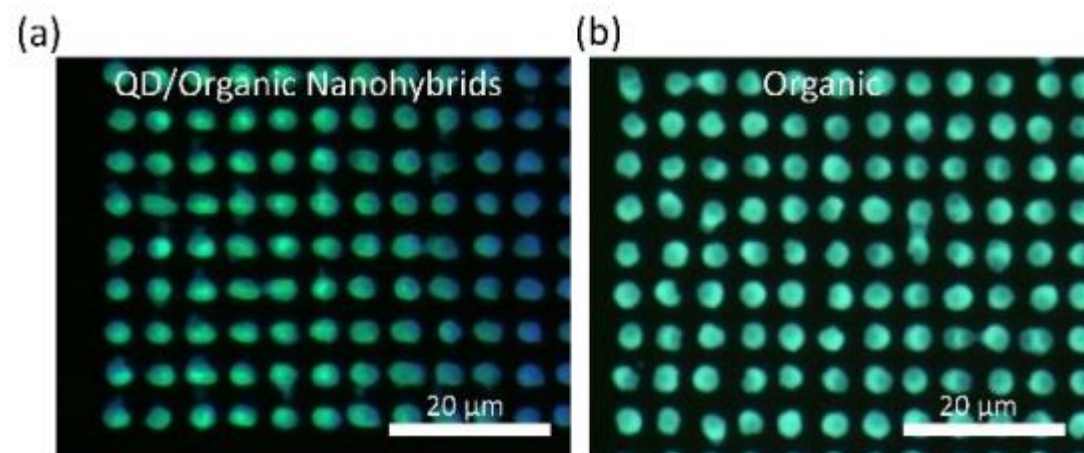


図 2



* Yohan Kim et. al. SID2023 Digest 69-4 p.982

3-7 QD-LED ディスプレイ試作

3-7-3 Samsung Display

- Samsung Display はAll inkjet process QD-LED 技術を更に進化させ、12.4”、182ppi の QD-LED display を IDW2023 で発表した。*
- 用いる非Cd系QDの配位子をオレイン酸よりもQD表面への親和性が高いチオール系の配位子に変換し、劣化の一因となる遊離配位子を減少させることによって安定性を確保した。また、鎖の短いチオール型配位子は鎖の長いオレイン酸型配位子よりも電子移動度の向上に有効であった。
- 182ppi の精細度を実現するためには、液滴の吐出位置精度を精密に制御することが求められ、また各画素の膜厚を均一にすることがTop emission でのmicro cavity を設計どおり働かせるために必須であるが、そのためには液滴の体積を正確に制御することが求められる。図1は Inkjet装置を30日間動作させたときのばらつきであるが、非常に正確に制御されていることが判る。
- この条件で作製した 12.4”、182ppi のQD-LED display を図2に示す。

図1

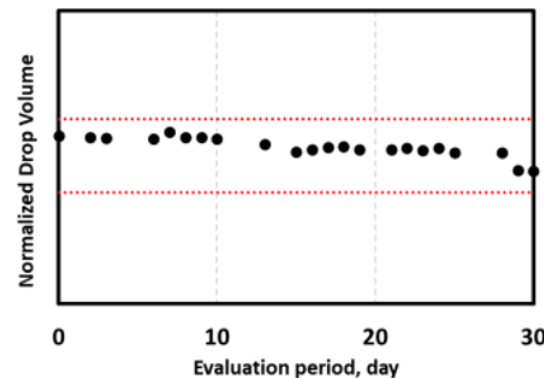
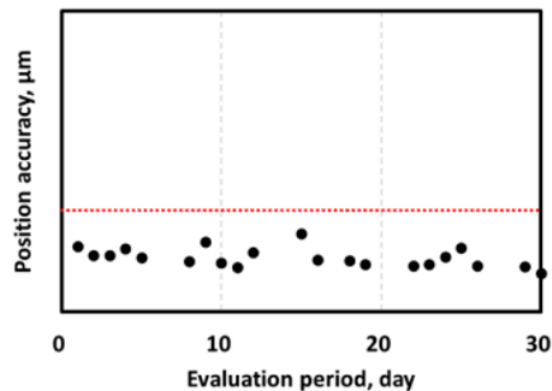


図2



* Masanobu Tanaka et. al. IDW2023 Digest MEET3-2 p.925