유연인쇄전자학술지, 2023년 12월, 제2권 제2호, pp. 211-227
Journal of Flexible & Printed Electronics, December 2023, Vol. 2, Issue 2, pp. 211-227
Received 2023-10-31, Revised 2023-12-12, Accepted 2023-12-27
https://doi.org/10.56767/jfpe.2023.2.2.211
eISSN: 2951-2174

REVIEW

형태 가변형 양자점 발광 다이오드의 개발 관련 최신 연구 동향

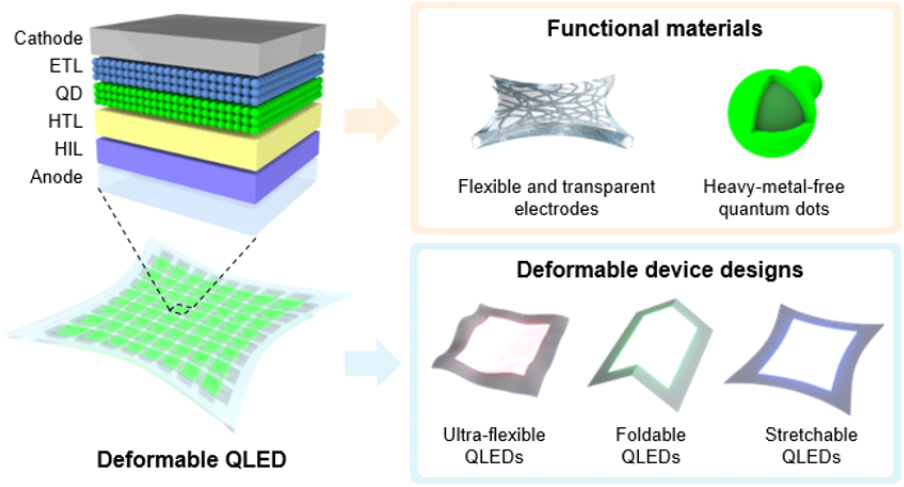
박태우, 김동찬*

가천대학교 화공생명공학과

Recent Advances in the Development of Deformable Quantum Dot Light-Emitting Diodes

Taewoo Park, Dong Chan Kim*

Department of Chemical and Biological Engineering, Gachon University, Seongnam, Korea



ABSTRACT

Deformable displays, capable of freely transforming their shapes, have become a megatrend of next-generation display development as they can provide new user experience in various human-friendly display applications. Among various light-emitting devices, deformable quantum dot light-emitting diode (QLED) has exhibited its potential as a promising candidate for deformable displays, due to its high color reproducibility, high luminous performance, solution-processability, and compatibility with slim device design. Here, we provide an overview of recent technological advancements for deformable QLEDs, especially focusing on functional materials and device designs. We conclude this review with a brief discussion of future research outlook.

Key Words: Deformable displays, QLEDs, Flexible and transparent electrodes, Heavy-metal-free QDs, Flexible QLEDs

*Correspondence: dckim@gachon.ac.kr

1. 서론

화면을 구부리거나 접는 등 기기의 형태를 자유롭게 변형할 수 있는 형태 가변형 디스플레이는 가역적인 스크린 크기 조절을 비롯한 사용자/어플리케이션 별 맞춤형 폼 팩터(form factor)를 구현 가능하여, 전례 없는 수준의 높은 인터페이스 자유도 및 사용자 경험(user experience)을 제공할 수 있다[1-3]. 2019년 삼성전자에서 출시된 갤럭시 Z 폴드(Galaxy Z Fold)의 전세계적인 성공은 폴더블(foldable) 디스플레이의 대중화를 이끌었으며, 이후 유수의 글로벌 디스플레이 제조 업체들이 멀티 폴더블(multi-foldable), 롤러블(rollable), 슬라이더블(slidable), 스트레처블(stretchable) 디스플레이 등 다양한 차세대 형태 가변형 디스플레이의 프로토타입을 선보이는 등, 형태 가변형 디스플레이는 미래 정보 디스플레이 기술 개발의 최신 트렌드로 자리 잡았다. 이에, 학계 및 산업계 전반에서 관련 기술에 대한 연구 및 개발이 활발히 이루어지고 있다[4-5].

기존 형태 가변형 디스플레이용 발광 소자 기술로는 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diode, OLED)가 널리 활용되고 있다[6-7]. 액정 구동부와 백라이트 유닛의 조합을 반드시 필요로 하는 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)와 달리, OLED는 유기 발광층으로의 직접적인 전하 주입에 기반한 전계 발광 방식을 활용하므로 소자 두께를 대폭 줄일 수 있다. 소자 두께가 얇아질수록 휘어짐 변형 시 소자 내부 활성층에 가해지는 변형률이 줄어들게 되므로, 기계적 변형에 의한 전자 재료들의 비가역적 손상을 최소화할 수 있어 형태 가변형 디스플레이에 적용되기에 적합하다.

하지만, OLED의 이러한 구조적 장점과 별개로, 유기 발광 소재 특유의 넓은 반치폭(full-width half maximum, FWHM)을 비롯한 낮은 색재현력, 산소/수분/열/자외선 등 외부 환경에 대한 취약성, 진공 증착 기반의 높은 공정 단가 등 치명적인 단점들이 존재하며[8-9], 이를 극복하기 위해 다양한 차세대 발광 소재 기술이 연구되었다. 특히, 반도체 나노 결정인 양자점(quantum dot, QD)은 높은 색순도 및 색 재현력, 파장 조절의 용이성, 안정성 등의 장점을 갖고 있어, OLED의 단점을 극복할 차세대 디스플레이 소재로 꼽힌다.

양자점의 디스플레이 활용은 크게 광발광(photoluminescence, PL)를 활용하는 방식과 전계 발광(electroluminescence, EL)을 활용하는 두 가지 방식으로 나뉜다. 2023년 기준, 광발광 기반의 양자점 향상 필름(quantum dot enhancement film, QDEF) 기술 및 양자점 컬러 필터(quantum dot color filter, QDCF) 기술이 상용화 되어 있으며, 두 기술 모두 백라이트 유닛을 필요로 한다. 반면, 양자점의 전계 발광을 활용하는 양자점 발광 다이오드(quantum dot light-emitting diode, QLED)는 아직 연구 개발 단계에 있다. QLED는 광발광 방식과 달리 백라이트 유닛을 필요로 하지 않아 OLED와 비슷한 수준의 얇은 소자 두께 구현이 가능하며, 빛의 손실이 적어 더 높은 소자 효율을 달성할 수 있다. 이러한 장점 등을 기반으로, QLED는 차세대 형태 가변형 디스플레이용 발광 소자 기술로 최근 많은 주목을 받고 있다[10-11].

이에 본 종설 논문에서는 형태 가변이 가능한 QLED의 최신 개발 동향에 대해 다루며, 특히 소재 및 소자 구조 분야에서 이루어진 기술적 진보에 대해 자세히 논의하고자 한다. 우선, 투명하고 유연한 전극용 전도성 소재 및 중금속을 함유하고 있지 않은 양자점 발광 소재 등 형태 가변형 QLED개발을 위한 필수 기능성 소재의 개발에 대해 다루고자 한다. 또한, 플렉서블, 폴더블, 스트레처블 QLED등 다양한 소자 구조를 가진 형태 가변형 QLED의 연구 개발 사례들을 소개할 예정이다. 마지막으로, 미래 연구 전망에 대한 간단한 논의를 통해 본 종설 논문을 끝맺고자 한다.

2. 형태 가변형 QLED용 소재 개발

2.1. 유연하고 투명한 전극 소재

QLED는 양극/정공 주입층/정공 전달층/양자점 발광층/전자 전달층/음극 등의 박막 적층 구조를 가지는 발광 소자이다[12]. 고성능 형태가변형 QLED를 제작하기 위해서는 소자 내 모든 구성 요소들의 최적화를 필요로 하며, 이는 전극의 소재 및 공정에 대한 논의 역시 반드시 포함한다. 일반적인 QLED용 전극 소재의 경우 도선 저항에 의한 전압 강하를 최소화하기 위한 고전도 특성과, 계면에서의 전하 전달 장벽을 줄이기 위해 최적화된 일함수 등 우수한 전기적 특성을 확보하여야 한다. 동시에, 발광층에서 생성된 광자를 소자 외부로 효율적으로 방출하기 위해서는 양극과 음극 중 적어도 한 개 이상의 전극은 가시광 영역 대에서 고투과 특성을 가져야 한다. 한편, 형태 가변형 QLED에 적용되기 위해서는 지속적인 기계적 변형 하에도 비가역적 소재 손상 및 열화를 최소화 하기 위해 유연성을 비롯한 우수한 기계적 특성 또한 요구된다. 이번 파트에서는 형태 가변형 QLED내 유연하고 투명한 상/하부 전극으로 활용될 수 있는 다양한 전도성 소재들에 대해, 이들의 적용 사례, 증착 및 패터닝 공정, 강점 및 이슈 등을 논의하고자 한다(Fig. 1).

2.1.1. 하부 투명 전극용 소재

유연하고 투명한 하부 전극용 소재의 경우, 앞서 언급된 전기적/광학적/기계적 특성 외에도, 다음의 특성들을 추가로 확보하여야 한다[13]. 먼저, 공통층 및 발광층 등 다수의 활성층 박막 들을 하부 전극 위에 균일하게 적층하기 위해서는 매끄러운 표면 평활성을 가져야 한다. 거친 전극 표면 위에 박막을 적층할 시, 발광면 내 부분적인 과전류 경로 및 단락을 유도하여 소자 효율 감소 및 불균일한 면발광으로 이어질 수 있다. 두번째로, 유연 기판 위 공정이 가능하여야 한다. 유연 기판의 내열성은 일반적으로 200~250℃ 이하로, 증착 온도가 이보다 높은 물질의 경우 전극 소재로 사용이 어렵다.

인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)을 비롯한 투명한 전도성 산화물 소재는 형태 가변형 QLED의 하부 투명 전극으로 가장 널리 활용되는 소재이다. ITO는 우수한 전도도(~10^4 S/cm) 및 높은 가시광 영역대 투과도(~80% 이상)를 가지고 있어, 형태 가변형 QLED의 하부 투명 전극으로 널리 활용되어 왔다[14-15]. 일반적으로 ITO전극은 플라즈마 기반 고주파 스퍼터링 공정에 의해 증착된다. 고전도성 ITO를 증착하기 위해서는 보통 300℃ 이상의 높은 증착 온도가 필요하지만, 타겟 조성 및 공정 조건의 최적화 등을 통해 유연 기판 위 저온 증정에도 우수한 전도도 및 투과도를 확보할 수 있다. 또한, 스퍼터링 공정 시 섀도우 마스크를 활용할 시 패터닝이 용이한 장점이 있다. 이외에도, ITO 박막은 평균 표면 거칠기 ~2 nm 이하의 매끄러운 표면을 가지고 있어 균일한 상부 활성층 코팅이 가능하며, -4.3~4.5 eV의 일함수를 가지고 있어 양극 및 음극 소재로 모두 응용될 수 있는 등 높은 활용도를 가지고 있다[16].

하지만, ITO는 단단하고 깨지기 쉬운 기계적특성을 가지고 있어, 1~2% 내외의 변형에도 재료 내 미세 균열이 발생하는 등 전극 성능의 비가역적 열화로 이어질 수 있다[17-18]. 이를 해결하고자 응력을 효과적으로 분산 혹은 중화시킬 수 있는 소자 구조에 대한 연구가 이루어 졌으나[19], 그럼에도 한계치 이상의 휘어짐 변형이 지속적으로 가해질 시, 소재의 영구적 손상으로 인해 전극 저항이 대폭 상승하게 될 우려가 있다. 이러한 한계점은 인듐 소재의 공급 불안정성 및 지속적 단가 상승 등의 추가적인 요인과 더불어 ITO 소재의 대표적인 한계점으로 간주되며, ITO를 대체할 수 있는 차세대 유연 투명 전극 소재에 대한 연구가 활발

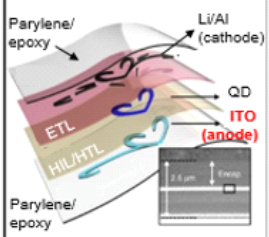
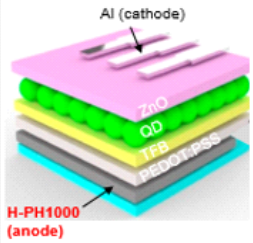
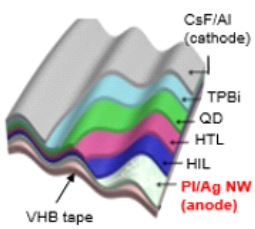
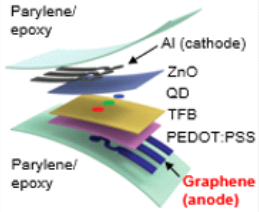
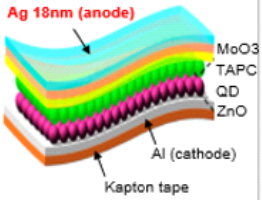
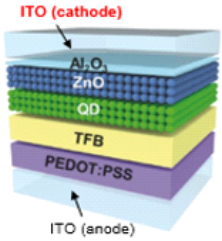
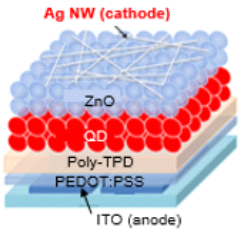
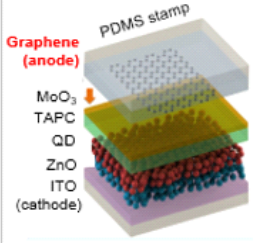
Bottom electrodes	Transparent oxides (Conventional electrodes)	Conducting polymers	1D nanomaterials	2D materials
Device structures				
Deposition & patterning	- Sputtering with shadow masks	- Spin coating followed by lithography	- Spraying with shadow masks, embedded in PI	- Multiple aligned transfer printing process
Major advantages	- High conductivities and transmittance - High device performance	- High transmittance - Solution processability	- High flexibility and stretchability	- High transmittance - Mechanical/chemical stability
Issues and challenges	- Brittleness - Expensive material	- Low conductivities - Low stability (oxidation)	- Strategies to form uniform surface morphologies - Low stability (oxidation)	- Multiple transfer printing process for high conductivity
Top electrodes	**Metal thin films (Conventional electrodes)**	**Transparent oxides**	**1D nanomaterials**	**2D materials**
Device structures				
Deposition & patterning	- Thermal evaporation with shadow masks	- Sputtering with shadow masks	- Solution processing followed by scraping	- Multiple aligned transfer printing process
Major advantages	- Ease of deposition - High device performance	- High conductivities and transmittance	- High flexibility and stretchability	- High transmittance - Mechanical/chemical stability
Issues and challenges	- Low transmittance (trade-off between conductivities)	- Damages during sputtering - Brittleness	- Damages during solution-processed deposition - Low stability (oxidation)	- Multiple transfer printing process for high conductivity

Fig. 1. Various conductive materials for flexible and transparent top/bottom electrodes of deformable QLEDs. Device structures, deposition and patterning methods, major advantages, and current issues are provided for each conductive material. Images were adopted with permission from [14], Copyright 2015, Springer Nature [23], Copyright 2023, MDPI [23], Copyright 2018, Wiley-VCH [30], Copyright 2015, Wiley-VCH [33], Copyright 2014, American Chemical Society [35], Copyright 2018, Wiley-VCH [36], Copyright 2015, Springer Nature, and [37] Copyright 2017, American Chemical Society.

히 이루어지고 있다.

전도성 고분자의 경우, 박막의 높은 투과도(~85% 이상), 용액 공정성 등 다양한 강점들로 인해 투명하고 유연한 하부 전극 소재로 각광받고 있다. 형태 가변형 QLED의 투명 전극으로 사용되는 대표적인 전도성 고분자 소재는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)이다[20-21]. 전극용 PEDOT:PSS는 π-공액 구조에 의한 원활한 정공 이동과 함께,

~5.1 eV의 높은 일함수를 가지고 있어 계면에서의 정공 전달 장벽을 크게 낮출 수 있다[22-23]. 일반적으로 PEDOT:PSS는 수용액 혹은 알코올성 용매에 분산된 용액 상태로 존재하여, 스핀 코팅을 비롯한 다양한 용액 기반 공정에 의해 우수한 표면 평활성을 가진 박막을 코팅할 수 있다. 전극 패터닝의 경우 리소그래피와 결합된 식각 공정이 주로 사용된다[24].

반면, PEDOT:PSS 전극의 경우, 타 투명 전극 소재에 비해 상대적으로 낮은 전도도(< 10^3 S/cm)를 가지며, 10% 내외의 낮은 신축성을 가지고 있어 신축성 전극으로 활용이 어렵다. 이러한 성능적 단점을 보완하기 위해 계면활성제 혹은 이온성 액체 혼합, 극성 용매 기반 후공정 등의 방식이 보고되었다[21].

다양한 전도성 나노 물질을 유연하고 투명한 전극 제작에 활용하는 시도 역시 꾸준히 보고되고 있다. 특히, 은 나노와이어(silver nanowire, Ag NW)는 금속 소재 특유의 높은 전도성 및 합성의 용이성을 기반으로 전극 제작에 널리 활용된다[25]. 은 나노와이어 표면의 유기 리간드는 용액 내 안정적 분산에 기여하며, 이를 바탕으로 섀도우 마스크를 활용한 스프레잉 공정 등 용액 기반 증착 공정을 통해 전극 제작이 가능하다. 이 때, 다수의 나노와이어들 간의 퍼콜레이션 네트워크가 형성되며, 기계적 변형에도 나노와이어의 간의 접합을 통해 고전도성(~10^4 S/cm)을 계속 유지할 수 있다[26]. 또한, 네트워크 내 빈 공간을 통해 빛이 그대로 투과할 수 있어 높은 투과도를 확보할 수 있다. 특히, 종횡비가 높은 나노와이어를 사용할 시 더 낮은 로딩 용량으로 네트워크를 형성할 수 있어 전극의 전도도 및 투과도를 동시에 향상시킬 수 있다[27].

한편, 기판 위에 코팅된 은 나노와이어 네트워크는 추가 평탄화 공정을 진행하지 않을 시, 표면 거칠기가 수십~수백 nm에 달하는 거친 표면을 가지고 있다. 따라서, 은 나노와이어 네트워크를 QLED의 하부 전극으로 사용하기 위해서는 고분자 매트리스 내 퍼콜레이션 네트워크를 매립하는 방식의 임베딩 공정 등을 통해 표면 평활성을 반드시 개선하여야 한다. 임베딩 공정을 통해 제작된 은 나노와이어 컴포짓 기반 전극의 경우, 50% 이상의 신축 변형 하에도 전도성을 유지할 수 있음과 동시에 높은 광학적 투과도를 가질 수 있음이 보고되었다[28]. 한편, 대기 중에 노출된 은 성분의 산화에 의한 전극 성능 저하 또한 해당 전극의 상용화를 위해 해결되어야 할 이슈이다[29]. 이를 해결하기 위해 은 나노와이어의 표면을 금으로 코팅하는 방식 등이 보고되었다.

마지막으로, 그래핀 등 2차원 전도성 소재는 특유의 높은 투과도(~95% 이상) 및 우수한 기계적 안정성 등을 기반으로 많은 연구에서 형태 가변형 QLED의 하부 투명 전극으로 활용되었다[30]. 그래핀의 경우 0.5 nm 이하의 두께를 가진 2차원 탄소 동소체 박막으로 이론적으로 매우 높은 전기전도성과 높은 기계적/화학적 안정성을 가지고 있다[31]. 일반적으로, 그래핀을 QLED의 투명 전극으로 활용할 시에는 충분한 전도도를 확보하기 위하여 그래핀 단일층 박막 보다는 다중 전사 프린팅 공정을 기반으로 이중막 혹은 삼중막 등 그래핀 다층막이 주로 활용된다[32]. 하지만, 대면적 증착 기술의 부재, 동종/이종 계면의 고품질 접촉 형성, 고해상도 패터닝 기반 정밀한 배열의 다중 전사 프린팅, 국소 저항의 제어 등 아직 많은 연구 과제가 남아 있는 상황이다.

2.1.2. 상부 투명 전극용 소재

투명한 상부 전극의 경우, 상부 발광 QLED 혹은 완전 투명 QLED에서 활용될 수 있다. 상부 투명 전극용 소재 선정 시, 우수한 전기적/광학적/기계적 성능의 확보 외에도, 전극 증착 및 패터닝 공정 시 하부 공통층 및 발광층 등에 미치는 영향을 반드시 고려하여야 한다. 이에 많은 용액 기반 소재들의 사용이 제한되며, 고온 혹은 플라즈마 등을 활용한 진공 증착 공정 역시

다양한 분석을 통해 호환성 검토를 거쳐야 한다.

가장 널리 사용되는 유연한 상부 투명 전극은 ~20 nm 내외의 얇은 두께를 가진 금속 박막이다[33]. 금속 박막 소재의 경우, 일반적으로 은이 많이 활용되며, 진공 열증착 방식을 통해 섀도우 마스크와 함께 증착된다. 이러한 방식은 내부 활성층에 손상을 주지 않은 채로 전극의 증착 및 패터닝이 가능하여 높은 공정 신뢰성 및 재현성을 확보할 수 있다. 또한, 금속 박막 특유의 기계적 연성은 휘어짐 변형에도 고전도도 유지가 가능하여, 형태 가변형 QLED용 투명 전극으로 적용하기 적합하다.

반면, 박막 두께에 따라 상반되는 전도도와 투과도 특성을 가지고 있어, 최소 전도도를 확보하려면 타 소재에 비해 낮은 투과도(< 70%) 특성을 감수하여야 한다. 이에, 광학적 분석을 기반으로 한 특수 소자 구조 설계를 통해, 상부 투명 전극으로의 광 방출 효율을 향상시키려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다[34].

ITO 등의 투명 전도성 산화물 소재의 경우, 우수한 전기적/광학적 특성을 기반으로 하부 투명 전극에 널리 활용되었지만, 그에 비해 상부 투명 전극으로 활용된 사례는 훨씬 드물다. 이는 ITO 증착 시 플라즈마 기반 스퍼터링 공정이 주로 활용되기 때문으로, 고에너지 플라즈마 입자에 의해 내부 양자점 발광층 및 유기 공통층이 손상을 입을 가능성이 있기 때문이다. 스퍼터링 증착 시 필연적으로 발생하는 소재 손상을 방지하기 위해 다양한 시도가 있어 왔으며, 이의 대표적인 예로 산화 알루미늄 박막을 보호층으로 활용하는 방법이 최근 보고되었다[35]. 약 2 nm 두께의 산화 알루미늄 박막을 약 35 nm 두께의 산화 아연 나노 입자 위에 코팅한 후 ITO 스퍼터링 시, 플라즈마에 의한 양자점 성능 손상이 대폭 방지되었다.

은 나노와이어를 비롯한 1차원 전도성 나노소재 역시 QLED의 상부 전극으로 활용된 사례가 보고되었다. 하부 전극의 경우와 달리, 섀도우 마스크를 포함한 스프레잉 공정은 용매 입자와의 충격에 의해 하부 층이 물리화학적 손상을 입을 수 있어 공정 신뢰도 및 재현성에 영향을 줄 수 있다. 이에, 은 나노와이어 용액 스핀 코팅을 통한 네트워크 전면 증착 후 전극 외 부분을 블레이드로 긁어 내는 방식이 보고되었으나[36], 공정의 낮은 확장성 및 전극 해상도의 한계 등이 단점으로 지적되었다. 그럼에도 은 나노와이어 기반 네트워크는 타 전극 소재 대비 높은 기계적 신축성을 가지고 있어, 신축성 상부 전극으로 활용하기 위해 지속적인 연구가 이루어지고 있다.

그래핀 등의 2차원 전도성 소재 역시 상부 전극으로 활용될 수 있다[37]. 해당 연구에서는 polydimethylsiloxane(PDMS) 스탬프를 활용하여 그래핀 전극을 소자 위에 전사하였다. 하지만, 하부 전극의 케이스와 마찬가지로 정밀하게 배열된 상태의 다중 전사 프린팅 공정을 비롯한 다수의 기술적인 과제가 남아 있는 상황이다.

2.2. 비중금속 양자점 발광 소재

1994년 Alivisatos 그룹에 의하여 카드뮴 셀레나이드(CdSe) 양자점 기반 QLED가 학계에 최초 보고된 이후로, CdSe 양자점은 II-VI형 화합물 특유의 높은 안정성, 우수한 광 양자 효율, 합성의 용이성 등 다양한 소재적 강점들을 바탕으로 QLED의 주 발광 소재로 활용되었다. 이에, 코어-쉘 양자점 합성법의 진보, 전하 전달층 유/무기 소재 개발, 소자내 전하 이동/재결합 및 열화 메커니즘 분석 등 다양한 분야에서 이루어진 기술적 혁신을 바탕으로 CdSe 기반 QLED 소자의 발광 효율 및 수명은 크게 향상되었다.

하지만, CdSe 양자점 내 포함된 카드뮴 성분은 미량에도 인체 및 생태계 전반에 지속적인 악영향을 줄 수 있어, 디스플레이 기기를 포함한 전자기기 적용이 제한되었다. 2002년 유럽 연합에서 공표된 전기 및 전자장비에 대한 특정 위험 물질 사용 규제 지침(restricted

hazardous substances, RoHS)에 카드뮴 소재가 포함되며, CdSe 양자점 기반 디스플레이의 유럽 내 제조 및 판매가 모두 금지되게 되었다. 더욱이, 형태가변형 QLED 기술이 웨어러블 디스플레이, 플렉서블/폴더블 모바일 디스플레이 등 인체와의 직접 접촉 빈도가 높은 소형 디스플레이에 적용될 여지가 높음을 고려하였을 때, 중금속 성분을 포함하지 않은 양자점을 사용한 고성능 QLED의 개발은 필수 선행 기술이다.

이에, 기존 CdSe 양자점 소재를 대체할 비중금속 양자점 발광 소재에 대한 학계 및 산업계의 관심이 모아지며, 고성능 및 장수명 특성을 가진 비중금속 양자점 기반 QLED를 개발하기 위한 지속적인 연구가 이루어졌다(Fig. 2(a))[38-53].

대표적인 비중금속 양자점 소재인 인듐 포스파이드(InP) 양자점은 나노입자의 조성 및 크기 조절을 통해 녹색~적색 영역(520~630 nm) 파장 대에 해당하는 가시광 발광 특성을 가질 수 있다. 최초의 InP 양자점 기반 QLED는 2011년에 보고되었다[38]. 해당 연구에서는 InP/ZnSeS 양자점을 합성하여 발광 소재로 활용, 약 532 nm의 발광 파장을 가지는 녹색 QLED를 개발하였다. 하지만, 초기 InP 양자점 소재는 CdSe 양자점 소재 대비 낮은 입자 안정성과 광 양자 효율(< 70%)를 가지고 있었으며, 이로 인해 소자 제작 시 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE) 기준 3% 이하의 낮은 QLED 성능을 기록하였다. 하지만, 지속적인 양자점 합성법 발전 및 조성 최적화를 통해 꾸준한 성능 진보를 이루었고, 최근 최대 EQE 20% 이상, 최대 휘도 100,000 cd m^{-2}의 고성능 InP 양자점 기반 QLED

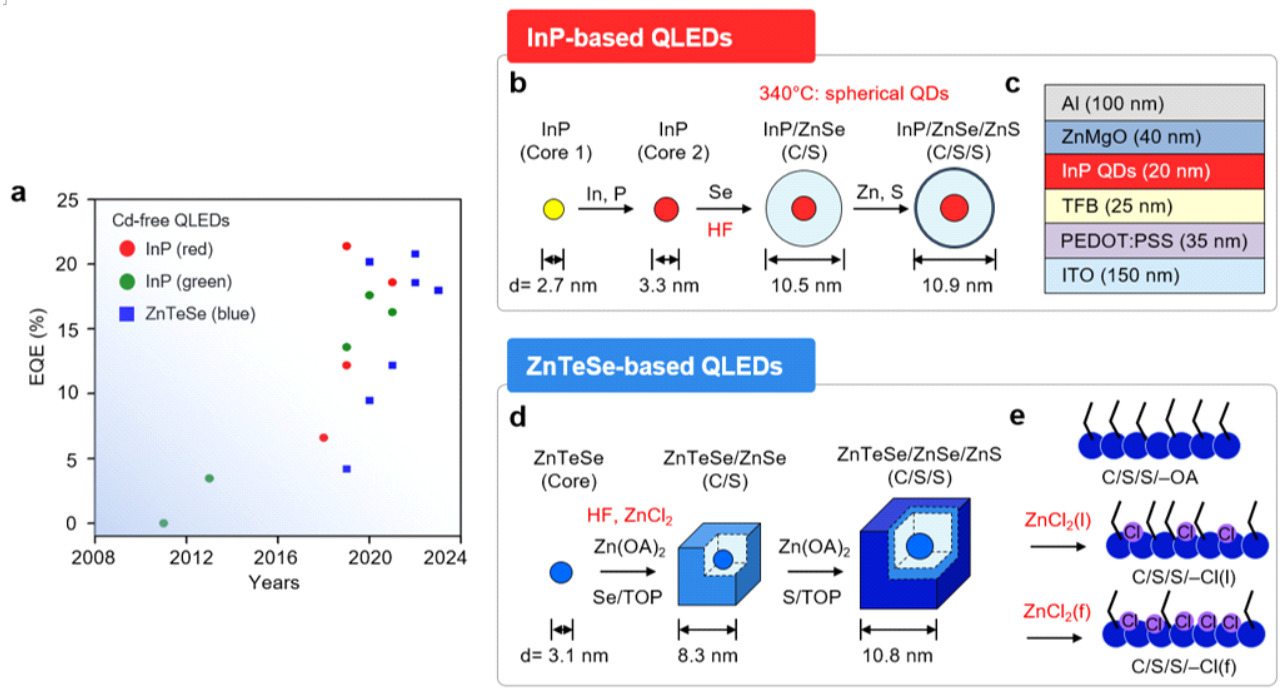


Fig. 2. Heavy-metal-free QLEDs. (a) EQE development trends of QLEDs based on heavy-metal-free QDs [38-53]. (b, c) State-of-the-art InP-based QLED [43]. Synthesis of InP/ZnSe/ZnS QDs (b), and the device structure (c) of the InP-based QLED. (d, e) State-of-the-art ZnTeSe-based QLEDs [49]. Synthesis of ZnTeSe/ZnSe/ZnS QDs (d), and ligand exchange of ZnTeSe/ZnSe/ZnS QDs (e). The oleic acid ligands are replaced to chlorides via liquid-/film-state ligand exchange process.

가 보고되었다(Fig. 2(b))[43]. 해당 연구에서는 합성 과정 내 불산의 주입 및 정교한 합성 온도 최적화를 통해 구형에 가까운 균일한 InP 양자점 합성법을 보고하였다. 또한, 기존 전자 전달층 소재로 널리 활용되던 산화 아연(ZnO) 나노입자를 산화 마그네슘 아연(ZnMgO) 나노입자로 대체하여 고성능 적색 QLED를 보고하였다(Fig. 2(c)).

청색 발광을 위한 비중금속 양자점 소재로는ZnSe 및 ZnTeSe 양자점이 주로 활용된다. 최근 ZnTeSe/ZnSe/ZnS 구조를 가진 양자점의 정교한 합성법 및 이를 기반으로 한 고성능 청색 QLED가 개발되었다(Fig. 2(d))[49]. 본 연구에서는 합성 과정내 불산 주입을 통해 쉘 성장 시 입자 표면 산화막 생성을 방지함과 동시에, 양자점 표면의 올레산 리간드(oleic acid, OA)를 염소 리간드(Cl^-) 로 치환하는 액상 및 필름 상태 리간드 교환 방식을 통하여 양자점으로의 전하 수송을 촉진하였다(Fig. 2(e)). 이를 바탕으로 최대 EQE 20.2%, 최대 휘도 88,900 cd m^{-2}의 고성능 청색 QLED가 개발되었다.

형태 가변형 QLED가 모바일 디스플레이, 웨어러블 디스플레이 등 인체와 밀접한 소형 전자기기에 활용될 여지가 높다는 점을 감안하였을 때, 고성능/장수명 특성을 모두 가진 비중금속 양자점 기반 QLED의 개발은 형태 가변형 QLED의 개발에 있어 필수 선결과제이다. 하지만, EQE 20% 이상의 고성능 비중금속 양자점 기반 QLED가 다수 보고된 반면, QLED의 수명 및 구동 안정성의 경우 디스플레이 제품 상용화에 필요한 안정성 기준치에 비해 다소 낮은 상황이다. 이러한 낮은 구동 안정성은, 얇고 유연한 봉지막이 적용되는 형태 가변형 QLED의 개발에 더욱 치명적인 문제로 작용할 수 있다. 이를 해결하기 위해서, QLED의 열화 메커니즘 분석 등 비중금속 양자점 기반 QLED의 구동 안정성을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

3. 다양한 형태 가변형 QLED

3.1. 초유연 QLED

일반적으로, 재료 두께가 얇아질수록 재료에 인가되는 변형률은 그에 비례하여 감소하게 된다. 따라서, 형태 가변형 QLED의 기판, 전극, 활성층, 봉지층을 포함한 총 두께를 수 마이크로미터 수준 이하로 낮출 경우, 주름짐, 접힘, 구김 등 고강도 기계적 변형에도 내부 소재 손상을 최소화하여 안정적인 구동 특성을 확보할 수 있다. 이러한 소자 두께를 극단적으로 낮추는 방식과 함께 기계적 중립면을 활용하는 전략 역시 널리 활용된다. 기계적 중립면에서는 휘어짐에 의해 재료에 가해지는 응력이 0이 되므로, 해당 평면에 ITO 등 단단하고 깨지기 쉬운 기계적 성질의 소재를 배치할 시 저항 변 등 기계적 변형에 의한 소재 열화를 최소화할 수 있다.

이러한 전략을 기반으로, 최근 3 마이크로미터 이하의 얇은 두께를 가진 초유연 투명 QLED가 개발되었다(Fig. 3(a))[35]. 해당 연구에서는 양극과 음극 소재로 모두 ITO 전극을 활용하여 80% 이상의 높은 투과도를 확보하였고, 발광층 및 전자 전달층 소재의 최적화를 통하여 9 V 기준 하부 발광 43,000 cd m^{-2}, 상부 발광 30,000 cd m^{-2} 등 투명 발광 소자 기준 우수한 휘도 성능을 기록하였다(Fig. 3(b)). 또한, 해당 소자는 상하부 ITO 전극을 포함한 활성층이 상부 및 하부 봉지층 사이 기계적 중립면에 위치하는 소자 구조를 가지고 있어(Fig. 3(c)), 0.05 mm 곡률 반경의 휘어짐 변형 및 200 회의 지속적인 휘어짐 변형 테스트(곡률 반경 1 mm) 하에서 휘도 및 구동 전류의 큰 변화 없이 안정적인 발광 성능을 기록하였다(Fig. 3(d)~Fig. 3(f)). 이러한 높은 기계적 안정성을 기반으로, 해당 소자는 사람 피부 및 종이 등 다양한 곡면 위에 부착된 채 작동하였으며, 차세대 투명 디스플레이 분야로의 발전 가능성을 기대케 하였다(Fig. 3(g) 및 Fig. 3(h)).

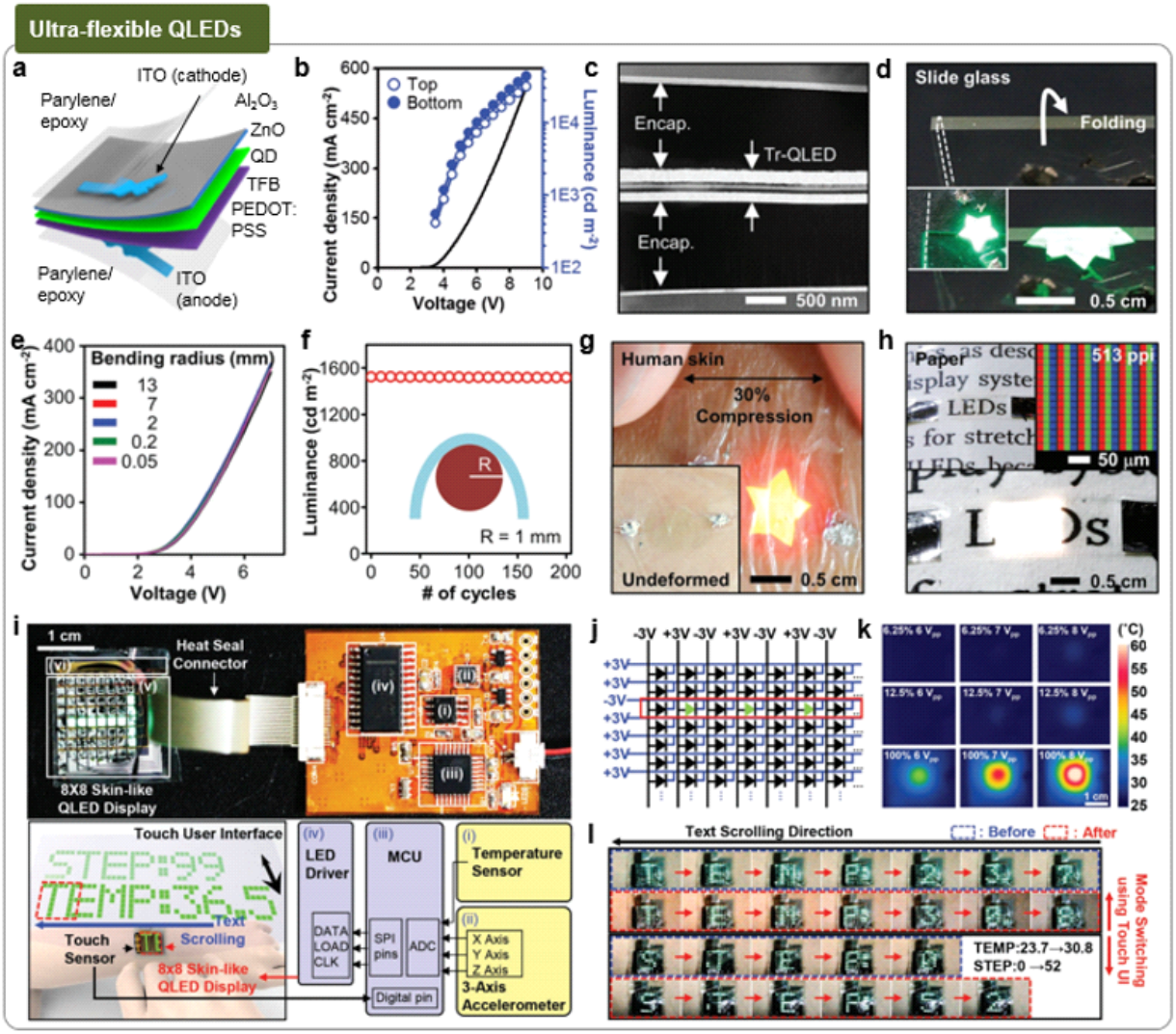


Fig. 3. Ultra-flexible QLEDs. (a) Device structure of ultra-flexible transparent QLED. (b) *J–V–L* characteristics of transparent QLED. (c) Cross-sectional TEM image of ultra-flexible transparent QLED. (d-f) Mechanical stability of ultra-flexible transparent QLED. Folding deformation (d), bending test (e), and cyclic bending test data (f) of the devices. Images were adopted from permission from [35], Copyright 2018, Wiley-VCH. (i) Wearable display system based on ultra-flexible QLED array and various wearable sensors, including a temperature sensor, an accelerometer, and a touch sensor. (j) Passive-matrix operation of ultra-flexible QLED array. (k) Temperature analysis of ultra-flexible QLED array. (l) Exhibition of various sensor-acquired information via ultra-flexible QLED arrays. Images were adopted from permission from [54], Copyright 2017, Wiley-VCH.

이와 더불어 온도 센서, 터치 센서, 가속 센서 등 다양한 웨어러블 센서와 초유연 QLED가 결합된 형태의 웨어러블 디스플레이 시스템이 최근 보고되었다(Fig. 3(i))[54]. 해당 연구의 초유연 QLED는 총 64개의 픽셀로 구성된 8 × 8 어레이 형태이며, 수동 매트리스 구동 방식에 의해 개별적인 픽셀 구동이 가능하여 간단

한 글자 및 이미지를 표시할 수 있다(Fig. 3(j)). 또한, 픽셀 구동 업타임 최적화를 통해 소자 온도 상승을 최소화하여 피부 위에 적용되었을 때 열에 의한 피부 손상을 방지할 수 있다(Fig. 3(k)). 개발된 웨어러블 디스플레이 시스템은 다양한 센서들에서 얻어진 정보를 실시간으로 표시할 수 있음과 동시에, 터치센서 입력을 통한 표시 모드 체인지가 가능하여 사용자와 디바이스 간 양방향 정보 이동이 가능한 웨어러블 인터페이스로 기능할 수 있음이 보고되었다(Fig. 3(l)).

3.2. 3차원 폴더블 QLED

최근 휘어짐 변형의 곡률 반경을 정교하게 컨트롤하여, 2차원 형태인 초유연 QLED를 임의의 3차원 구조로 변형할 수 있는 3차원 폴더블 QLED가 보고되었다[55]. 휘어짐 변형의 곡률 반경을 기존 1 mm 내외에서 수십 마이크로미터 수준으로 낮출 경우, 접힘부가 마치 실제 종이를 접듯 날카로운 모서리로 접히는 모양새가 된다. 접힘부의 곡률 반경은 접힘부의 폭 및 두께에 의해 크게 영향을 받으며, 일반적으로 주변부 두께 대비 접힘부의 두께가 얇을수록 휘어짐 곡률 반경이 작아지게 된다.

해당 연구에서는 선택적 레이저 식각 공법을 개발하여 임의의 전개도를 따라 소자 상부를 레이저로 식각하며 접힘선과 잘림선을 구현하였다(Fig. 4(a)). 선택적 레이저 식각 공법은 Ag 등의 금속 성분으로 구성된 식각 방지막을 포함한 특수한 소자 구조를 요구한다(Fig. 4(b)). 문턱 세기 이상의 레이저가 소자 상부에 조사될 시, 소자 전체가 식각되어 잘림선이 구현된다. 반면, 문턱 세기 이하의 레이저가 소자 상부에 가해질 시, 낮은 식각 저항성을 가진 상부 에폭시 층은 그대로 식각되는 반면, 높은 식각 저항성을 가진 은 식각 방지막 및 하부 QLED 활성부는 식각되지 않는다. 이는 소자 내 두께의 지엽적인 차이를 유발하여, 소자에 외부힘이 가해질 시 대부분의 변형이 식각부에 집중되며 낮은 곡률 반경의 접힘 변형이 구현된다(Fig. 4(c)). 접힘선의 곡률 반경은 기존 1 mm 내외에서 대폭 줄며 약 50 마이크로미터 내외를 기록하였다(Fig. 4(d)).

한편, 이러한 날카로운 접힘 변형에도 3차원 폴더블 QLED는 발광면 손상 없이 안정적인 발광을 구현하였다. 이러한 높은 기계적 안정성은 ITO 평면을 기계적 중립면 위에 배치하여 ITO에 인가되는 변형율을 최소화하는데 최적화된 특수한 접힘부 소자 구조에서 비롯되었다(Fig. 4(e)~Fig. 4(g)). 해당 기술은 2차원 8×8 QLED 어레이에 적용되었고, 병풍 모양(Fig. 4(h)) 및 별 모양(Fig. 4(i)) 등 다양한 3차원 구조로 자유자재로 접힘 변환할 수 있음을 보고하였다.

3.3. 스트레처블 QLED

최근, 소자에 신축성 변형이 가해진 상황에도 안정적인 발광 성능을 유지할 수 있는 스트레처블 QLED가 개발되었다. 대부분의 초유연 QLED 및 3D 폴더블 QLED가 소자의 국소적인 휘어짐 변형에 기반하는 반면, 스트레처블 QLED는 소자 내 휘어짐 및 신축성 변형이 모두 가능하여 더욱 높은 자유도의 형태 가변 폼팩터를 구현할 수 있어, 차세대 형태 가변 디스플레이의 핵심 기술로 간주된다.

현재까지 보고된 대부분의 스트레처블 QLED는 소자에 가해진 신축성 변형을 효과적으로 분산시켜 전극, 발광층, 공통층을 포함한 QLED 활성부의 손상을 최소화할 수 있는 특수한 소자 구조 설계를 차용하였으며, 이는 형태에 따라 크게 두 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째 구조는 QLED 단일 픽셀들 사이를 신축성 배선으로 연결한 형태의 소자 구조이다(Fig. 5(a))[56]. 신축성이 없는 폴리이미드(polyimide) 단위 기판 위에 QLED 단일 픽셀을 제작한 후, 각각의 픽셀 들은 신축성 PDMS 기판 위에 전사되었다. 기판에 신축성 변형이 가해지게 되면, 대부분의 변형은 픽셀 외부에 집중되며 단단한 기판 위에 놓여있는 QLED의 활성층

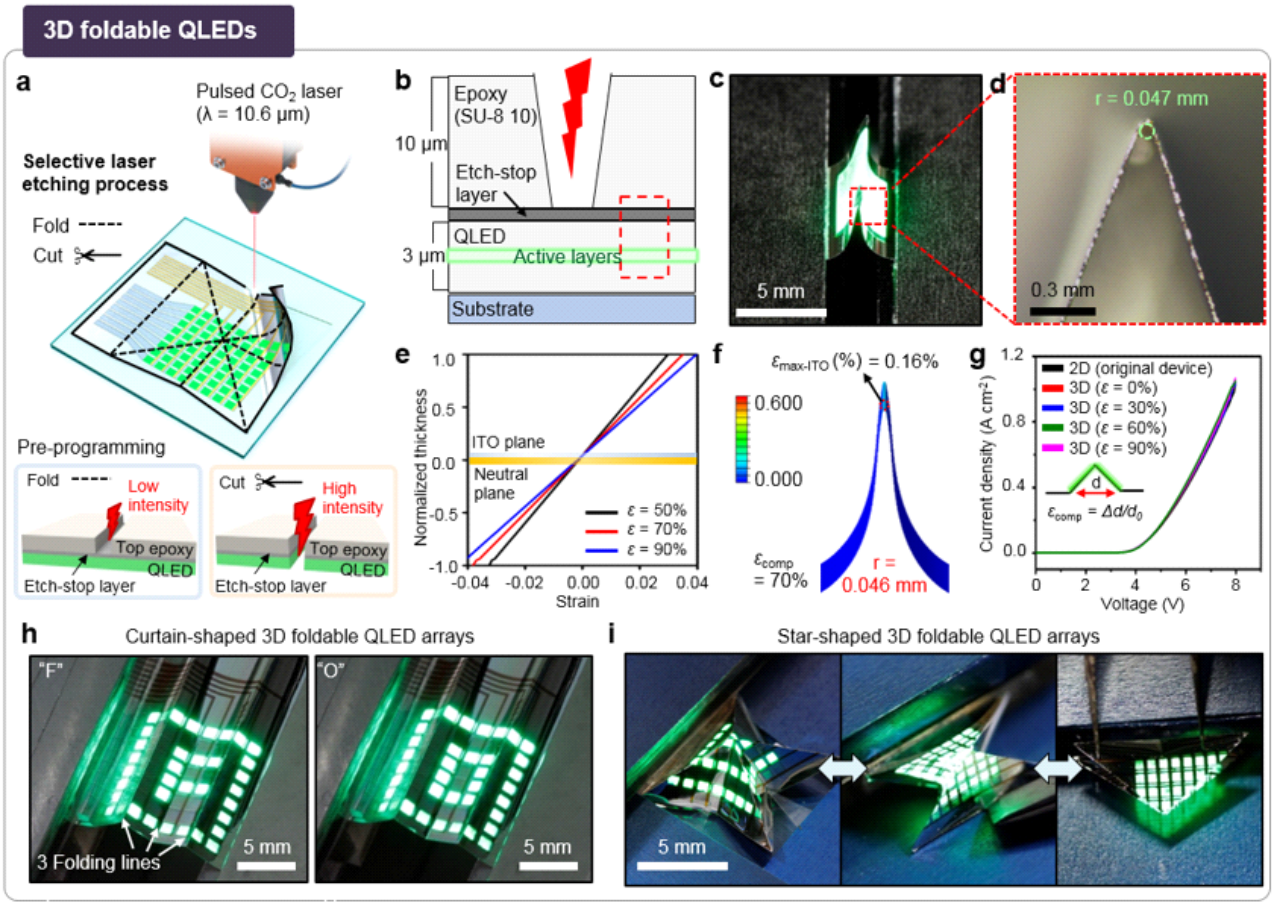


Fig. 4. Three-dimensional (3D) foldable QLEDs. (a) Selective laser etching process for pre-programming of two-dimensional (2D) QLEDs. Folding (bottom left) and cutting (bottom right) of devices are controlled by adjusting laser intensity. (b) Schematic image of the device structure, including etch-stop layer. (c) Photograph of sharply-folded QLED. (d) Magnified image of crease. (e) Strain distribution of the deformed QLED calculated by finite element analysis. (f) Estimation of the strain applied on ITO electrdoes. (g) Current–voltage characteristics of the deformed QLED under various compressive strains. (h) Cutain-shaped 3D foldable QLED arrays. (i) Star-shaped 3D foldable QLED arrays. Images were adopted from permission from [55], Copyright 2021, Springer Nature.

에 가해지는 변형은 최소화된다. 한편, 픽셀과 픽셀 사이를 연결하는 배선은 신축성 기판 위에 증착된 금박막으로 구성되었다. 기계적 신축 변형이 가해졌을 때 금 박막 표면에 미세한 크랙이 발생하며 전도성이 유지된다. 해당 연구에서는 이러한 아일랜드-브릿지 구조를 바탕으로 스트레처블 5×5 QLED 어레이를 구현하였다.

QLED에 신축성을 부여할 수 있는 두 번째 방법은 3차원 파형을 가진 주름진 구조를 구현하는 것이다 (Fig. 5(b))[57]. 얇고 유연한 QLED를 제작하여 미리 늘어나 있는 신축성 기판 위에 전사한 후, 원상태로 복구하게 되면 수십~수백 마이크로 미터의 파장을 가진 파형 구조가 형성된다. 주름진 QLED에 재차 신축성 변형을 가할 시 주름이 펴지며 소자가 늘어나게 된다.

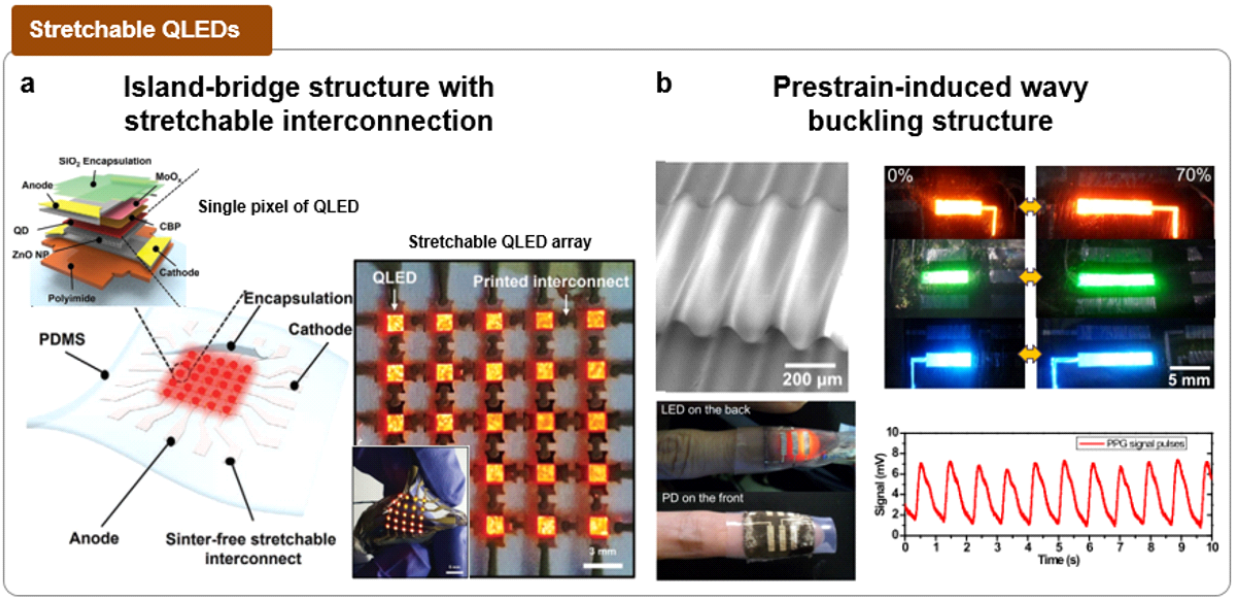


Fig. 5. Stretchable QLEDs. (a) Stretchable QLED arrays based on island-bridge structure. Each QLED pixel is connected with stretchable interconnections. Images were adopted from permission from [56], Copyright 2021, Wiley-VCH. (b) Stretchable QLEDs based on prestrain-induced wavy buckling structure. Wearable photoplethysmographic sensor was fabricated based on stretchable QLEDs and photodiodes. Images were adopted from permission from [57], Copyright 2021, American Chemical Society.

이러한 구조가 견딜 수 있는 변형율의 한계는 기존 기판에 가해진 변형율에 비례한다. 예를 들면, 140%의 사전 응력이 가해진 기판 위에 얇고 유연한 QLED를 전사하게 되면, 최대 70%의 신축성을 가진 스트레처블 QLED를 구현할 수 있다. 이러한 방식을 사용하여 스트레처블 QLED 및 스트레처블 광 다이오드가 제작되었고, 이를 기반으로 피부 위에 부착된 형태의 웨어러블 혈류 센싱 시스템이 구현되었다.

4. 결론 및 전망

본 총설 논문에서는 형태 가변형 QLED에 대한 최신 연구 동향에 대해 논의하였다. 먼저, 투명하고 유연한 전도성 소재의 상하부 투명 전극 적용 및 비중금속 양자점 소재 기반 QLED의 발전 등 필수 기능성 소재 분야에서 이루어진 기술적 진보에 대해 다루었다. 또한, 초유연 QLED, 3D 폴더블 QLED, 스트레처블 QLED 등 다양한 형태 가변형 QLED의 개발 사례에 대해 소개하였다.

하지만, 형태 가변형 QLED는 아직 연구 초기 단계에 있으며, 해당 기술이 상용화 제품으로 실증되기 위해서는 현 수준 대비 더욱 높은 발광 성능 및 안정성을 확보하여야 한다. 특히, 비중금속 양자점 기반 QLED의 낮은 구동 안정성은 극복해야 할 가장 큰 기술적 난제로 꼽히고 있다. 또한, 잉크젯 프린팅 등 대면적 소자 공정 기술의 신뢰도 및 재현성 확립과, 액티브 매트릭스 구동을 비롯한 기존 디스플레이 기술과의 융합 역시 중요한 기술적 이슈이다. 마지막으로 얇고 유연한 기계적 성질에도 높은 수준의 수분 및 산소 차폐 성능을 가진 유연 봉지막의 개발 또한 요구된다.

또한 앞선 세션에서 언급되었듯이, 기존 보고된 스트레처블 QLED의 경우, 신축성 배선 혹은 3차원 파형

의 주름 구조 등을 비롯한 구조적 접근 방식을 기반으로 하였다. 하지만, 이러한 구조적 접근 방식들은 각각의 단점을 가지고 있다. 먼저, 신축성 배선 방식의 경우, 신축 시 픽셀 부에 비해 배선 부의 면적 비율이 급격하게 늘어나며, 이는 디스플레이 적용 시 화면 밝기 감소로 이어질 수 있다. 반면, 주름 구조의 경우 QLED 내 박막에 지속적으로 복합 응력이 가해지며, 여러 방향으로의 빛 손실이 발생할 수 있다는 단점을 가지고 있다.

이러한 단점을 보완하기 위해 최근 내재적 신축성을 가진 QLED에 대한 관심이 모아지고 있다. 양자점 박막의 경우, 작은 신축 변형에도 소재 내 크랙이 발생되며 손상되기 때문에, 양자점 발광층에 신축성을 부여하기 위한 고분자 첨가제의 활용 등 재료 공학적 접근 방식이 필요하다. 위 기술적 난제들이 대다수 극복될 경우, 플렉서블/폴더블/스트레처블 등 형태 가변형 QLED가 상용화 되어, 웨어러블 디스플레이, 자유형상 디스플레이 등 다양한 상업용 차세대 디스플레이 제품으로 무궁무진한 활용도를 보여줄 것으로 기대된다.

기호설명

TEM: Transmission electron microscopy
HIL: Hole injection layer
HTL: Hole transport layer
ETL: Electron transport layer
Ag NW: Silver nanowire

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

T.P. and D.C.K. were involved in discussion and drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

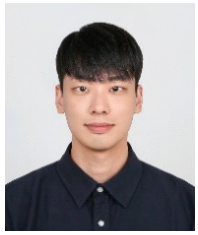
Funding

This work was supported by the Gachon University research fund of 2023(GCU-202300980001).

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

AUTHORS



박태우
2019～2023년: 가천대학교 전자공학과 학사
[관심분야] 광전소자, 양자점 디스플레이, 유연전자소자

김동찬
2010～2014년: KAIST 생명화학공학과 학사
2014～2021년: 서울대학교 화학생물공학부 박사
2021～2023년: 삼성종합기술원 QD Lab 책임연구원
2023년～현재: 가천대학교 화공생명공학부 조교수
[관심분야] 광전소자, 양자점 디스플레이, 유연전자소자, 신축성 전자소자

REFERENCES

[1] Kim, D. W.; Kim, S. W.; Lee, G.; Yoon, J.; Kim, S.; Hong, J. H. et al. Fabrication of Practical Deformable Displays: Advances and Challenges. Light Sci. Appl, 2023, 12 (1), 61.
[2] Kim, Y.; Choi, M. K. User-Interactive Display Integrating Stimuli-Detecting Sensors and Visualizing Displays. J. Flex. Print. Electron., 2022, 1 (2), 175-188.

[3] Koo, J. H.; Kim, D. C.; Shim, H. J.; Kim, T. H.; Kim, D. H. Flexible and Stretchable Smart Display: Materials, Fabrication, Device Design, and System Integration. Adv. Funct. Mater. 2018, 28 (35), 1700271.

[4] Koh, W. J.; Choi, M. K. Advances in Intrinsically Stretchable Light-Emitting Diodes. J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 2023, 36 (6), 537-546.

[5] Yoo, J.; Li, S.; Kim, D. H.; Yang, J.; Choi, M. K. Materials and Design Strategies for Stretchable Electroluminescent Devices. Nanoscale Horiz. 2022, 7 (8), 801-821.

[6] Yokota, T.; Zalar, P.; Kaltenbrunner, M.; Jinno, H.; Matsuhisa, N.; Kitanosako, H. et al. Ultraflexible Organic Photonic Skin. Sci. Adv. 2016, 2 (4), e1501856.

[7] Zhang, Z.; Wang, W.; Jiang, Y.; Wang, Y. X.; Wu, Y.; Lai, J. C. et al. High-Brightness All-Polymer Stretchable Led with Charge-Trapping Dilution. Nature. 2022, 603 (7902), 624-630.

[8] Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic Insights into the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes. MRS Bull. 2013, 38 (9), 721-730.

[9] Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M.; Thompson, M. E. Reliability and Degradation of Organic Light Emitting Devices. Appl. Phys. Lett. 1994, 65 (23), 2922-2924.

[10] Jang, E.; Jang, H. Review: Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Chem Rev. 2023, 123 (8), 4663-4692.

[11] Kim, J.; Roh, J.; Park, M.; Lee, C. Recent Advances and Challenges of Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications. Adv. Mater. 2023, e2212220.

[12] Dai, X.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X. et al. Solution-Processed, High- Performance Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. Nature. 2014, 515 (7525), 96-99.

[13] Tak, Y. H.; Kim, K. B.; Park, H. G.; Lee, K. H.; Lee, J. R. Criteria for Ito (Indium−Tin-Oxide) Thin Film as the Bottom Electrode of an Organic Light Emitting Diode. Thin Solid Films. 2002, 411 (1), 12-16.

[14] Choi, M. K.; Yang, J.; Kang, K.; Kim, D. C.; Choi, C.; Park, C. et al. Wearable Red-Green-Blue Quantum Dot Light-Emitting Diode Array Using High-Resolution Intaglio Transfer Printing. Nat Commun. 2015, 6, 7149.

[15] Hao, L.; Diao, X.; Xu, H.; Gu, B.; Wang, T. Thickness Dependence of Structural, Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide (Ito) Films Deposited on Pet Substrates. Appl. Surf. Sci. 2008, 254 (11), 3504-3508.

[16] Schlaf, R.; Murata, H.; Kafafi, Z. Work Function Measurements on Indium Tin Oxide Films. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2001, 120 (1-3), 149-154.

[17] Park, J. W.; Kim, G.; Lee, S. H.; Kim, E. H.; Lee, G. H. The Effect of Film Microstructures on Cracking of Transparent Conductive Oxide (Tco) Coatings on Polymer Substrates. Surf. Coat. Technol. 2010, 205 (3), 915-921.

[18] Song, J. K.; Son, D.; Kim, J.; Yoo, Y. J.; Lee, G. J.; Wang, L. et al. Wearable Force Touch Sensor Array Using a Flexible and Transparent Electrode. Adv. Funct. Mater. 2016, 27 (6), 1605286.

[19] Kishino, M.; Akamatsu, N.; Taguchi, R.; Hisano,

K.; Kuwahara, K.; Tsutsumi, O. et al. Neutral Mechanical Plane Shifting in Bending Elastomer Film Revealed by Quantification of Internal Strain. Adv. Eng. Mater. 2022, 24 (6), 2101041.

[20] Fan, X.; Nie, W.; Tsai, H.; Wang, N.; Huang, H.; Cheng, Y. et al. Pedot:Pss for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications. Adv. Sci (Weinh). 2019, 6 (19), 1900813.

[21] Wang, Y.; Zhu, C.; Pfattner, R.; Yan, H.; Jin, L.; Chen, S. et al. A Highly Stretchable, Transparent, and Conductive Polymer. Sci. Adv. 2017, 3 (3), e1602076.

[22] Jeong, S. H.; Woo, S. H.; Han, T. H.; Park, M. H.; Cho, H.; Kim, Y. H. et al. Universal High Work Function Flexible Anode for Simplified Ito-Free Organic and Perovskite Light-Emitting Diodes with Ultra-High Efficiency. NPG Asia Mater. 2017, 9 (7), e411-e411.

[23] Ma, J. H.; Kim, M. G.; Jeong, J. H.; Park, M. H.; Ha, H. J.; Kang, S. J. et al. Highly Efficient Ito-Free Quantum-Dot Light Emitting Diodes Via Solution-Processed Pedot: Pss Semitransparent Electrode. Mate. (Basel). 2023, 16 (11), 4053.

[24] Charlot, B.; Sassine, G.; Garraud, A.; Sorli, B.; Giani, A.; Combette, P. Micropatterning Pedot: Pss Layers. Microsyst. Technol. 2012, 19 (6), 895-903.

[25] Li, Y. F.; Chou, S. Y.; Huang, P.; Xiao, C.; Liu, X.; Xie, Y. et al. Stretchable Organometal-Halide-Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. Adv. Mater. 2019, 31 (22), e1807516.

[26] Jung, D.; Lim, C.; Shim, H. J.; Kim, Y.; Park, C.; Jung, J. et al. Highly Conductive and Elastic Nano-membrane for Skin Electronics. Sci. 2021, 373 (6558), 1022-1026.

[27] Kim, D. C.; Shim, H. J.; Lee, W.; Koo, J. H.; Kim, D. H. Material-Based Approaches for the Fabrication of Stretchable Electronics. Adv. Mater. 2020, 32 (15), 1902743.

[28] Kim, J. H.; Park, J. W. Intrinsically Stretchable Organic Light-Emitting Diodes. Sci. Adv. 2021, 7 (9), eabd9715.

[29] Choi, S.; Han, S. I.; Jung, D.; Hwang, H. J.; Lim, C.; Bae, S. et al. Highly Conductive, Stretchable and Biocompatible Ag-Au Core-Sheath Nanowire Composite for Wearable and Implantable Bioelectronics. Nat Nanotechnol. 2018, 13 (11), 1048-1056.

[30] Choi, M. K.; Park, I.; Kim, D. C.; Joh, E.; Park, O. K.; Kim, J. et al. Thermally Controlled, Patterned Graphene Transfer Printing for Transparent and Wearable Electronic/Optoelectronic System. Adv. Funct. Mater. 2015, 25 (46), 7109-7118.

[31] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S. et al. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. Nature. 2009, 457 (7230), 706-710.

[32] Kang, J.; Shin, D.; Bae, S.; Hong, B. H. Graphene Transfer: Key for Applications. Nanoscale. 2012, 4 (18), 5527-5537.

[33] Yang, X.; Mutlugun, E.; Dang, C.; Dev, K.; Gao, Y.; Tan, S. T. et al. Highly Flexible, Electrically Driven, Top-Emitting, Quantum Dot Light-Emitting Stickers. ACS Nano. 2014, 8 (8), 8224-8231.

[34] Lee, T.; Lee, M.; Seo, H.; Kim, M.; Chun, B.; Kwak, J. Top-Emitting Quantum Dot Light-Emitting Diodes: Theory, Optimization, and Application.

Small Methods. 2023, 2300266.

[35] Choi, M. K.; Yang, J.; Kim, D. C.; Dai, Z.; Kim, J.; Seung, H. et al. Extremely Vivid, Highly Transparent, and Ultrathin Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Adv. Mater. 2018, 30 (1), 1703279.

[36] Jing, P.; Ji, W.; Zeng, Q.; Li, D.; Qu, S.; Wang, J. et al. Vacuum-Free Transparent Quantum Dot Light-Emitting Diodes with Silver Nanowire Cathode. Sci. Rep. 2015, 5, 12499.

[37] Yao, L.; Fang, X.; Gu, W.; Zhai, W.; Wan, Y.; Xie, X. et al. Fully Transparent Quantum Dot Light-Emitting Diode with a Laminated Top Graphene Anode. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017, 9 (28), 24005-24010.

[38] Lim, J.; Bae, W. K.; Lee, D.; Nam, M. K.; Jung, J.; Lee, C. et al. Inp@Znses, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability. Chem. Mater. 2011, 23 (20), 4459-4463.

[39] Lim, J.; Park, M.; Bae, W. K.; Lee, D.; Lee, S.; Lee, C. et al. Highly Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes Enabled by the Direct Formation of Excitons within Inp@ Znses Quantum Dots. ACS Nano. 2013, 7 (10), 9019-9026.

[40] Cao, F.; Wang, S.; Wang, F.; Wu, Q.; Zhao, D.; Yang, X. A Layer-by-Layer Growth Strategy for Large-Size Inp/Znse/Zns Core–Shell Quantum Dots Enabling High-Efficiency Light-Emitting Diodes. Chem. Mater. 2018, 30 (21), 8002-8007.

[41] Li, Y.; Hou, X.; Dai, X.; Yao, Z.; Lv, L.; Jin, Y. et al. Stoichiometry-Controlled Inp-Based Quantum Dots: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence. J. Am. Chem. Soc. 2019, 141 (16), 6448-6452.

[42] Moon, H.; Lee, W.; Kim, J.; Lee, D.; Cha, S.; Shin, S. et al. Composition-Tailored Znmgo Nanoparticles for Electron Transport Layers of Highly Efficient and Bright Inp-Based Quantum Dot Light Emitting Diodes. Chem Commun (Camb), 2019, 55 (88), 13299-13302.

[43] Won, Y. H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D. Y.; Kim, T.; Chung, H. et al. Highly Efficient and Stable Inp/Znse/Zns Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Nature. 2019, 575 (7784), 634-638.

[44] Ippen, C.; Newmeyer, B.; Zehnder, D.; Kim, D.; Barrera, D.; Hotz, C. et al. R. 58-1: Invited Paper: Progress in High-Efficiency Heavy-Metal-Free Qd-Led Development. SID Symposium Digest of Technical Papers. 2020. pp 858-861.

[45] Chao, W. C.; Chiang, T. H.; Liu, Y. C.; Huang, Z. X.; Liao, C. C.; Chu, C. H. et al. High Efficiency Green Inp Quantum Dot Light-Emitting Diodes by Balancing Electron and Hole Mobility. Commun. Mater. 2021, 2 (1), 96.

[46] Han, M. G.; Lee, Y.; Kwon, H. i.; Lee, H.; Kim, T.; Won, Y. H. et al. Inp-Based Quantum Dot Light-Emitting Diode with a Blended Emissive Layer. ACS Energy Lett. 2021, 1577-1585.

[47] Jang, E. P.; Han, C. Y.; Lim, S. W.; Jo, J. H.; Jo, D. Y.; Lee, S. H. et al. Synthesis of Alloyed Znsete Quantum Dots as Bright, Color-Pure Blue Emitters. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019, 11 (49), 46062-46069.

[48] Han, C. Y.; Lee, S. H.; Song, S. W.; Yoon, S. Y.; Jo, J. H.; Jo, D. Y. et al. More Than 9% Efficient Znsete Quantum Dot-Based Blue Electroluminescent Devices. ACS Energy Lett. 2020, 5 (5), 1568-1576.

[49] Kim, T.; Kim, K. H.; Kim, S.; Choi, S. M.; Jang,

H.; Seo, H. K. et al. Efficient and Stable Blue Quantum Dot Light-Emitting Diode. Nature. 2020, 586 (7829), 385-389.

[50] Gao, M.; Yang, H.; Shen, H.; Zeng, Z.; Fan, F.; Tang, B. et al. Bulk-Like Znse Quantum Dots Enabling Efficient Ultranarrow Blue Light-Emitting Diodes. Nano Lett. 2021, 21 (17), 7252-7260.

[51] Lee, S. H.; Song, S. W.; Yoon, S. Y.; Jo, D. Y.; Kim, S. K.; Kim, H. M. et al. Heterostructural Tailoring of Blue Znsete Quantum Dots toward High-Color Purity and High-Efficiency Electroluminescence. Chem. Eng. J. 2022, 429.

[52] Kim, S. K.; Lee, S. H.; Yoon, S. Y.; Jo, D. Y.; Kim, H. M.; Kim, Y. et al. Localized Surface Plasmon-Enhanced Blue Electroluminescent Device Based on Znsete Quantum Dots and Auag Nanoparticles. Inorg. Chem. Front. 2022, 9 (13), 3138-3147.

[53] Bi, Y.; Cao, S.; Yu, P.; Du, Z.; Wang, Y.; Zheng, J. et al. Reducing Emission Linewidth of Pure-Blue Znsete Quantum Dots through Shell Engineering toward High Color Purity Light-Emitting Diodes. Small. 2023, 2303247.

[54] Kim, J.; Shim, H. J.; Yang, J.; Choi, M. K.; Kim, D. C.; Kim, J. et al. Ultrathin Quantum Dot Display Integrated with Wearable Electronics. Adv. Mater. 2017, 29 (38).

[55] Kim, D. C.; Yun, H.; Kim, J.; Seung, H.; Yu, W. S.; Koo, J. H. et al. Three-Dimensional Foldable Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Nature Electron. 2021, 4 (9), 671-680.

[56] Kim, S. H.; Baek, G. W.; Yoon, J.; Seo, S.; Park, J.; Hahm, D. et al. A Bioinspired Stretchable Sensory-Neuromorphic System. Adv. Mater. 2021, 33 (44), e2104690.

[57] Kim, T. H.; Lee, C. S.; Kim, S.; Hur, J.; Lee, S.; Shin, K. W. et al. Fully Stretchable Optoelectronic Sensors Based on Colloidal Quantum Dots for Sensing Photoplethysmographic Signals. ACS Nano. 2017, 11 (6), 5992-6003.