



본연적 신축성을 갖는 발광 다이오드 개발 동향

고원진¹, 최문기^{1,2} 

¹ 울산과학기술원 신소재공학과

² 울산과학기술원 반도체소재부품대학원

Advances in Intrinsically Stretchable Light-Emitting Diodes

Wonjin Koh¹ and Moon Kee Choi^{1,2}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
Ulsan 44919, Korea

² Graduate School of Semiconductor Materials and Devices Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology
(UNIST), Ulsan 44919, Korea

(Received September 6, 2023; Revised October 11, 2023; Accepted October 11, 2023)

Abstract: Intrinsically stretchable light-emitting diodes, composed of stretchable electrodes, charge transport layers, and luminescent materials, have garnered significant interest for enhancing human well-being and advancing the field of deformable electronics. Various luminescent materials, such as perovskites and organics, have been integrated with stretchable elastomers to function as the stretchable emissive layers in these intrinsically stretchable LEDs. Stretchable conductors including Ag nanowire based percolating structures and conducting polymers have been utilized as stretchable transparent electrode. Despite this progress, their performances in terms of efficiency and stability remain challenging compared to their structurally stretchable and rigid LED counterparts. This review offers a comprehensive overview of recent advancements in intrinsically stretchable LEDs, focusing on material innovations.

Keywords: Intrinsically stretchable light-emitting diodes, Perovskite, Stretchable emitter

1. 서론

디스플레이 산업은 현대 전자 기기 및 기계와 인간 간의 상호작용을 중심으로 발전하고 있는 핵심 분야이다. 인간과 기계 간의 소통을 원활하게 하기 위한 인터페이스로서의 역할은 더욱 중요해지고 있으며, 이에 따라 디스플레이에 사용되는 소재와 기술의 혁신은 더욱 필수적인 요소로

자리잡고 있다 [1-8].

스트레처블 전자소자(stretchable electronics)는 이러한 전자 기기의 발전을 주도하고 있는 주목할 만한 분야 중 하나이다 [9-13]. 특히, 스트레처블 전자소자는 신축성을 갖고, 다양한 변형이 가능한 유연한 피부에 밀착하여 작동할 수 있기 때문에 인간 친화적인 전자 시스템을 구현하며 다음 세대의 인터페이스로서 많은 관심을 받고 있다. 신축성 발광 다이오드(stretchable light-emitting diode)는 스트레처블 전자소자 내의 다양한 센서의 신호 및 전자신호들을 사용자가 알아보기 쉽게 시각화하는 역할을 담당한다 [14]. 발광 다이오드에 신축성을 부여하는 데는 크게 구조적 신축성(structurally stretchable)과 본연적 신축

✉ Moon Kee Choi; mkchoi@unist.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

성(intrinsically stretchable) 두 가지 접근법이 있다 [15].

구조적인 신축성 발광 다이오드는 물결 모양(buckling), 서펜틴 구조(serpentine), 키리가미 구조(kirigami) 등 구조적 디자인을 활용하여 소자에 변형을 부여하여 높은 수준의 신축성을 유도한다 [16]. 그러나 이러한 방식은 부드러운 인체 피부와의 접촉을 완벽하게 보장하지 못하며 3차원 변형 구조로 인한 이미지 왜곡 및 시야각 변화를 가져올 수 있고 주로 픽셀 간 전극 배선 부위의 interconnection에 신축성을 부가하다 보니 해상도 저하를 야기할 수 있다.

이러한 문제에 대응하기 위해 본질적 신축성 발광 다이오드의 개발과 관련된 연구가 활발히 진행되었다 [15]. 본질적 신축성 발광 다이오드는 전극(electrodes), 전하 수송층(charge transport layers), 발광층(emissive layers), 기판(substrates) 등 발광 다이오드를 구성하는 모든 소재를 신축성 소재로 제작하며 그들의 전기적, 광학적, 기계적 특성을 변형 후에도 유지하는 것을 목표로 한다.

이 리뷰 논문에서는 본질적 신축성 발광 다이오드의 제작 과정 및 특성에 대해 상세히 고찰하고자 한다. 첫째로, 현재 고색 재현율을 보이는 발광층인 페로브스카이트(perovskite)를 활용한 본질적 신축성 발광 다이오드에 대해 알아보하고자 한다. 둘째로, 고분자 발광층을 활용한 본질적 신축성 발광 다이오드에 대해 알아보하고자 한다.

2. 본질적 신축성 발광 다이오드

2.1 페로브스카이트 발광 다이오드

2.1.1 본질적 신축성 페로브스카이트 발광 다이오드

유기 할로겐화물 페로브스카이트는 좁은 반치폭을 가져 높은 색재현율을 보일 수 있고, 평균자유행로(mean free path)가 마이크로미터 대로 매우 길어 광전자 소자 관련 다양한 응용 분야에서 각광받고 있는 물질이다. 이에 따라 유연한 페로브스카이트 발광 다이오드에도 활용하고자 하는 노력이 있으나 순수 페로브스카이트 기반의 신축성 소자는 큰 영계수(>12 GPa)와 취성과 같은 문제를 안고 있다. 이를 해결하기 위해서 캘리포니아 대학교 Qibing Pei 그룹은 늘어날 수 있는 발광층과 전극으로 구성된 본질적 신축성 페로브스카이트 발광 다이오드를 개발하였다 [17]. 연구 결과, 마이크로미터 크기의 메틸암모늄 납 삼브로마이드(MAPbBr₃) 결정이 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO) 매트릭스에 박힌 형태의 PEO 복합 필름을 발광 다이오드의 발광층으로 사용하였다. MAPbBr₃/PEO 복합 필름은 약 100%의 선형 변형을 가한 후에도 균일한 구조를 유지하였다 [그림 1(a)]. 그리고 X-선 회절(X-ray diffraction analysis) 분석 결과, 50% 선형 변형을 가했을 때에도 MAPbBr₃/PEO 복합 필름의 결정 구조가 무결함을 보여주었다 [그림 1(b)].

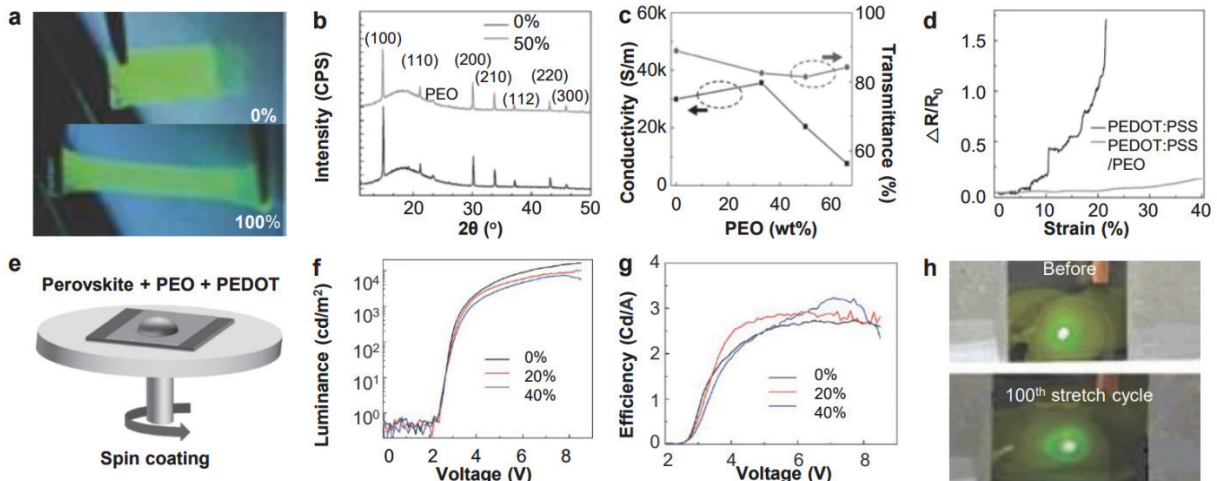


Fig. 1. (a) Schematic before and after stretching the MAPbBr₃/PEO composite film, (b) XRD patterns before and after stretching the MAPbBr₃/PEO composite film, (c) conductivity and transmittance as the amount of PEO in the PEDOT:PSS/PEO composite electrode increases, (d) changes in resistance as strain increases, (e) schematic showing the manufacturing processes of the stretchable perovskite LEDs, (f-g) luminance (f), and efficiency (g) characteristics as the amount of voltage for the stretchable perovskite LEDs before and after stretching to 20% and 40% strain, and (h) schematic of the stretchable perovskite LED before and after the 100th stretch cycle at strain of 0% and 40%.

신축성 페로브스카이트 발광 다이오드를 제작하기 위해서는 발광층뿐만 아니라 전극도 신축성을 가져야 하며 이중 한 전극은 빛을 내보내기 위해 투명해야 한다. 따라서 고분자 물질인 PEO ($M_w \approx 5,000,000$)와 PEDOT:PSS를 복합화하여 양극을 제작했다. 다양한 PEO 중량 비율로 제조된 박막 전극은 전도도와 투과율 특성을 조사한 결과, PEO 33 wt%에서 가장 높은 전도도인 $35,600 \text{ S m}^{-1}$ 과 550 nm 파장에서 82%의 높은 투과율을 보였다 [그림 1(c)]. 또한, 최대 40%의 다양한 인장변형을 가했을 때, 순수 PEDOT:PSS 전극의 경우 4% 변형 이후에 급격한 저항 변화가 나타났지만, PEDOT:PSS/PEO 복합 필름은 0.13%의 낮은 저항 변화율을 보였다 [그림 1(d)]. 음극으로는 자체적으로 신축성을 가진 액체 금속인 갈륨-인듐 공융합금 (EInGa)이 사용되었다.

투명 양극으로 PEDOT:PSS/PEO를 사용하여 스핀 코팅 (spin-coating)을 통해 디메틸실록산 (PDMS) 기판 위에 증착한 후, 그 위에 MAPbBr₃/PEO 복합 필름을 복합 발광층으로 코팅하였다. 또한, 음극으로는 EInGa를 사용하여

스핀 코팅을 통해 본질적 신축성 페로브스카이트 발광 다이오드 소자를 제작하였다 [그림 1(e)]. 발광 다이오드 소자의 전압에 따른 휘도 변화 및 전류 효율을 측정한 결과, 휘도 강도는 전압 증가에 따라 증가하여 8.5 V에서 $15,960 \text{ cd m}^{-2}$ 로 측정되었고, 전류 효율도 전압에 따라 상승하여 5.2 V 이후에서 2.7 cd A^{-1} 로 측정되어 최대 외부 양자 효율 0.62%를 보였다. 또한, 소자를 20%, 40% 선형 변형 후에도 휘도와 전류 효율은 일관된 추세를 보였다 [그림 1(f), (g)]. 마지막으로, 0%와 40% 사이에서 100회의 인장 실험을 진행한 결과에 따르면 발광 다이오드 소자는 여전히 발광 특성을 유지함을 확인할 수 있었다 [그림 1(h)].

2.1.2 신축성 터치 반응형 페로브스카이트 발광 다이오드 (PeLETD)

본질적 신축성 페로브스카이트 발광 다이오드 분야에서 다양한 발전 방법이 시도되고 있고 소자의 기계적 안정성, 전기적 성능이 향상되고 있는 추세이다. 그럼에도 불구하고 신축성 터치 반응형 페로브스카이트 발광 다이오드의

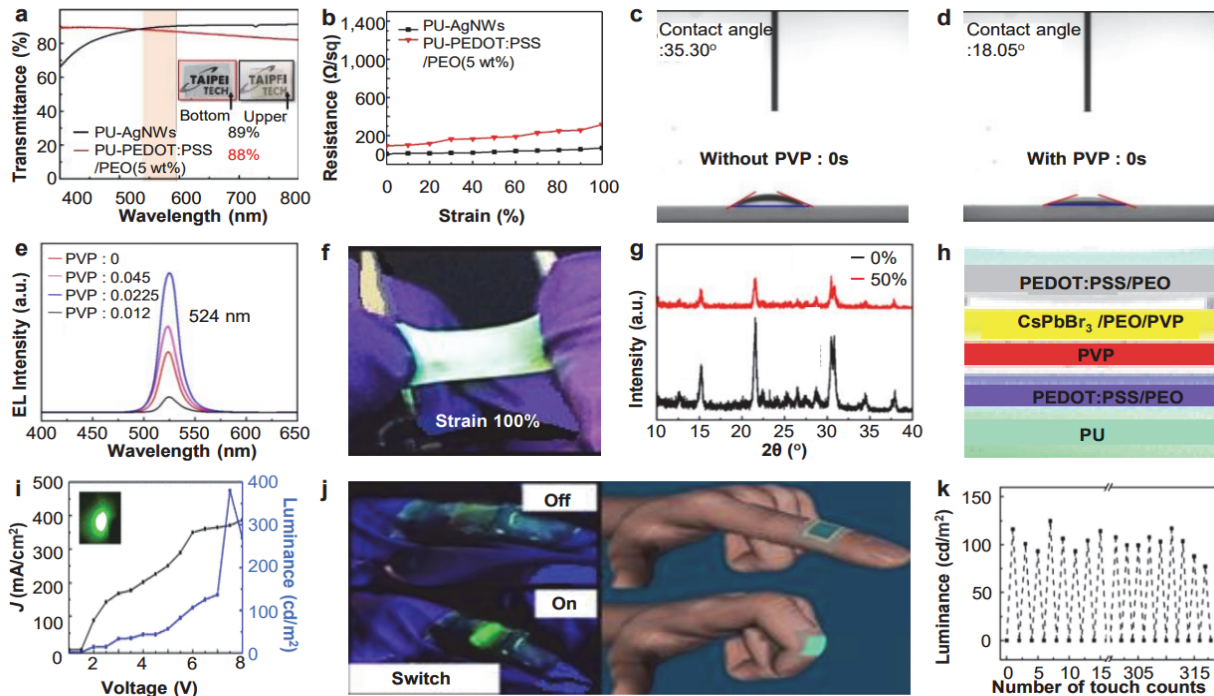


Fig. 2. (a) Transmittance spectra of PU-AgNWs and PU-PEDOT:PSS/PEO (5 wt), (b) sheet resistance for PU-AgNWs and PU-PEDOT:PSS/PEO (5 wt) with increasing strain, (c-d) contact angle measured in H₂O deposited onto (c) PEDOT:PSS and (d) PEDOT:PSS/PVP surfaces, (e) EL spectra according to the amount of PVP added to a CsPbBr₃/PEO film, (f) schematic of the CsPbBr₃/PEO composite film after stretching to 100% strain, (g) XRD patterns of the CsPbBr₃/PEO/PVP composite films before and after 100% strain, (h) schematic of the structure of stretchable touch-responsive perovskite light-emitting diodes, (i) current density and luminance characteristics as the amount of voltage of the stretchable touch-responsive perovskite light-emitting diodes, (j) schematic of bendable perovskite light-emitting diodes attached on the finger, and (k) luminance changes with the number of touch-responsive test of the devices under 3 V.

개발은 큰 진전을 이루지 못했다. Chou 그룹은 압력의 즉각적인 시각화를 보여주는 터치 반응 페로브스카이트 발광 다이오드를 개발하였지만, 이 소자는 단단한 인듐 주석 산화물(ITO)/폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 기판으로 높은 변형을 견딜 수 없다. 이를 해결하기 위해 국립 타이베이 과학기술 대학교 Chi-Ching Kuo 그룹은 CsPbBr₃/폴리에틸렌 옥사이드(PEO)/폴리비닐피롤리돈(PVP) 발광층과 유연하고 투명한 PU/AgNWs 전극을 음극, PEDOT:PSS/PEO를 양극으로 사용하여 신축성 페로브스카이트 발광 터치 반응 소자(PeLETD)를 제작하였다 [18].

전극이 매끄러운 표면과 적절한 기계적 강도를 갖도록 전사 공정을 통해 제작되었으며 낮은 시트 저항($\sim 10 \Omega \text{ sq}^{-1}$)과 높은 투명도(89%)를 나타냈다. 더불어 최대 100% 변형률까지 안정성을 유지하면서 늘어날 수 있다. 그리고 전도성이 높은 PEDOT:PSS를 PEO와 혼합하여 양극으로 사용하였는데, PEDOT:PSS/PEO 복합 전극은 매끄러운 표면을 가지고 변형에도 안정적인 전도성을 보였다 [그림 2(a), (b)]. 더불어, 디바이스의 터치 반응성을 강화하기 위해 상부 전극과 발광층 사이에 PET 스페이서를 도입하여 두 전극을 분리했다. 이렇게 함으로써 PU/AgNW 복합 전극에 효율적인 압력을 가할 때 서로 접촉하여 전기적 연결을 형성하고 발광을 유도하여 디바이스의 터치 반응성을 충족시켰다. 또한, 발광층을 증착할 때는 PVP층을 PEDOT:PSS/PEO 전극에 증착하여 페로브스카이트가 더 잘 습윤(wetting)되도록 하였다. SEM 이미지 분석 결과, PVP를 첨가한 경우 H₂O로 도포된 표면에 PEDOT:PSS에 PVP를 혼합한 용액이 더욱 접촉각도가 줄어든다는 것을 확인할 수 있다 [그림 2(c), (d)]. 그리고 발광층은 페로브스카이트에 PVP와 PEO를 혼합하여 발광층의 부드러운 형태를 촉진하고 신축성을 향상시켰다. PEO 사슬의 얽힘은 기계적 탄성을 증가시키기 때문에 발광층의 신축성을 높인다. 전기발광(EL) 스펙트럼을 분석한 결과, 발광층을 CsPbBr₃/PEO/PVP (1:0.125:0.0225)으로 혼합했을 때 EL 강도가 가장 높았다. PEO와 PVP의 통합이 페로브스카이트 필름의 EL 방출을 향상시킴을 보여준다 [그림 2(e)]. CsPbBr₃/PEO/PVP 필름은 100%의 선형 변형을 가해도 안정적으로 발광 특성을 유지하여 높은 신축성을 가진다. 더불어 X-선 회절(XRD)을 통해 분석한 결과, 50% 변형 시에도 소자의 결정 구조가 안정적으로 유지됨을 알 수 있다 [그림 2(f), (g)].

이와 같은 방식으로 개발된 신축성 터치 반응형 페로브스카이트 발광 다이오드는 다음과 같은 구조로 구성되었다 [그림 2(h)]. 이 소자는 낮은 전압(2 V)에서 동작하며 7.5 V에서는 380.5 cd m⁻²의 높은 휘도를 가진다 [그림 2(i)].

또한 손가락으로 소자를 꾀었을 때 스위치 OFF 상태로 전환되며, 손가락을 굽혔을 때 ON 상태로 바뀌어 발광하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 터치 반응성은 300번 동안 커지고 꺼지기를 반복하여도 안정하게 유지한다 [그림 2(j), (k)].

2.2 유기 발광 다이오드

2.2.1 본질적 신축성 유기 발광 다이오드

본질적 신축성 유기 발광 다이오드(*is*-OLED)는 신축성 디스플레이의 주요 구성 요소로서, 모든 재료와 구성 요소가 신축성과 기계적 견고성을 갖춘 유기 발광 소자이다. 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 개발하려면 기계적 신축성을 갖는 재료의 특성과 신축성 메커니즘을 규명하는 연구가 필요하다. 연세대학교 박진우 교수 그룹은 저분자 비이온 계면활성제(Triton X) 물질과 슈퍼 엘로우(SY)를 사용하여 기계적 신축성이 우수한 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 개발하였다 [19]. 발광 재료층(*is*-EML)은 가소제로 Triton X를 사용하여 SY와 혼합하여 제조되었다 [그림 3(a)]. 가소제는 사슬 간 상호 작용을 줄여 공액 중합체의 자유 부피를 증가시켜 SY를 더 부드럽고 신축성 있게 만드는 역할을 한다. 발광층의 영률, 균열 개시 변형률(crack onset strain)을 분석한 결과, SY에 Triton X가 혼합된 *is*-EML은 본래의 SY 대비 낮은 영률과 높은 균열 개시 변형률을 나타냈다. 이는 Triton X가 발광층의 기계적 특성을 효과적으로 조절할 수 있음을 보여준다 [그림 3(b)]. *is*-EML의 정공 이동도와 전자 이동도 분석 결과, SY에 대한 Triton X의 무게 비율이 증가함에 따라 캐리어 이동도가 감소하였다. 그러나 무게 비율이 일정 수준으로 증가하면 캐리어 이동도가 약간 증가하는 것을 보였다. 이는 Triton X가 최적 비율에서 발광층의 전기적 특성을 개선시키는 역할을 한다는 것을 나타내며 이러한 기계적 및 전기적 특성을 고려하여 ST2를 발광층으로 선택하였다 [그림 3(c)].

정공 수송층(HTL)은 Triton X를 PEDOT:PSS AI 4083에 첨가하여 구성하였다. AI 4083로 구성된 정공수송층과 *is*-HTL의 기계적 특성을 분석한 결과, Triton X가 5 wt% 첨가된 *is*-HTL의 영률은 2.5 Mpa로 AI 4083 대비 크게 감소했다. 마찬가지로 COS 측정 결과, AI 4083은 10% 미만의 변형률에서 심각한 균열을 보였지만 *is*-HTL은 최대 160%까지 늘어났을 때에도 균열이 나타나지 않았다 [그림 3(d)]. Triton X는 강한 정전기적 상호작용을 통해 PEDOT과 PSS가 결합을 억제하며, 이로써 나노 섬유 모양을 가진 PEDOT이 PSS와의 상 분리를 통해 긴 섬유 모양을 가져

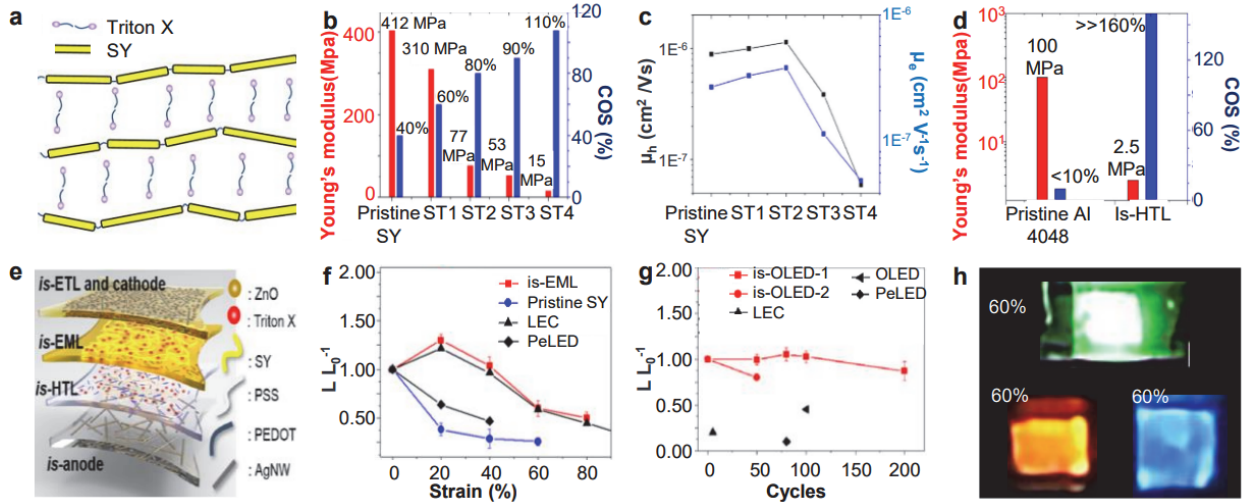


Fig. 3. (a) Schematics of is-EML mixing Triton X and SY, (b) mechanical properties of pristine SY and is-EML thin films (weight ratio of SY to Triton X : Pristine SY=1:0, ST1=5:1, ST2=2:1, ST3=1:1, ST4=1:2), (c) carrier mobility of pristine SY and is-EMLs measured through the hole- and electron-only devices, (d) mechanical properties of pristine AL 4048 and is-HTL thin films, (e) schematic of the structure of is-OLEDs, (f) relative luminance change ($L_p \cdot L_0^{-1}$) of is-OLEDs based on is-EML, pristine SY, LEC from Nat. Photonics. 2013, and PeLED from Adv. Mater. 2017 as strain increases, (g) relative luminance change of is-OLEDs based on is-OLED which is stretched to 40% (is-OLED-1) and 50% (is-OLED-2), LEC, OLED, and PeLED during cyclic stretching tests, and (h) schematic of 60% variation of is-OLED based on blue, yellow, and red light-emitting polymers.

서 기계적 신축성에 유리하다.

음극과 양극에는 1차원 은나노와이어(AgNW) 네트워크를 사용하였고 전자수송층(ETL)에는 폴리메틸렌이민 에톡실화(d-PEIE)와 ZnO 나노입자를 함께 사용하여 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 제작하였다 [그림 3(e)]. 이 소자의 휘도 변화율을 측정할 결과, 40%까지 선형 변형을 가하더라도 소자의 휘도가 안정적으로 유지되며, 최대 80%까지 늘어났을 때에도 광학적 특성을 유지하며 12 V에서 $1,167 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 의 휘도를 유지한다 [그림 3(f)]. 또한 40% 변형률에서 200 사이클을 거친 후에도 소자의 초기 휘도가 90% 이상 유지됨을 알 수 있다 [그림 3(g)]. 실제 디스플레이에서 본질적 신축성 유기 발광 다이오드의 적용 가능성을 검증하기 위해 적색, 녹색, 청색 발광 고분자를 기반으로 한 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 제작한 결과, 소자의 성능이 Triton X를 첨가한 후 증가했으며, 최대 60%의 변형률까지 성능을 유지하였음이 확인되었다 [그림 3(h)].

2.2.2 그래핀 기반 2D 접촉면 고효율 본질적 신축성 유기 발광 다이오드

위에서 설명한 본질적 신축성 유기 발광 다이오드의 경우, 전류 효율이 약 $1.6 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 으로, 인듐 주석 산화물(ITO) 양극과 금속 음극을 사용하는 구조적인 발광 다이오드와

비교했을 때 약 $20 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 의 높은 전류 효율을 달성하지 못했다. 양극과 음극으로 사용한 1차원 AgNW 네트워크는 접촉 면적이 제한되어 있어 일함수(WF)가 매우 낮아 효율적인 전자 또는 정공 주입이 되지 않았던 것으로 분석되었다. 이를 해결하기 위해서 서울대학교 이태우 교수 연구팀은 2D 접촉 신축성 전극(TCSE)을 양극과 음극으로 사용하여 고효율 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 개발하였다 [20]. AgNW 네트워크 위에 그래핀과 그래핀 스크롤층을 포함한 TCSE를 사용하여, TCSE와 인접한 유기층 사이의 계면에서 2차원 접촉을 형성했다 [그림 4(a)]. 이 그래핀층의 전하 캐리어 특성을 홀 효과 측정을 통해 확인한 결과, 캐리어 이동도는 그래핀층에서 $519.27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 AgNW 네트워크($73.39 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)보다 높았다. 또한 TCSE의 표면 캐리어 밀도($9.10 \times 1,015 \text{ cm}^{-2}$)는 AgNW 네트워크($5.84 \times 1,015 \text{ cm}^{-2}$)의 거의 두 배에 달했으며, 그래핀층이 전극의 전하를 확산시켰다는 것을 나타냈다 [그림 4(b)]. TCSE의 일함수를 분석한 결과, TCSE의 일함수는 AgNW (WF=4.20 eV)보다 높은 4.60 eV를 보였으며, 이는 그래핀층이 TCSE의 표면 변형에 영향을 미쳤다는 것으로 나타난다. p-TCSE의 일함수는 PFSA를 p형 도펀트로 사용한 경우 4.60 eV에서 5.69 eV로 상승하여 양극으로서 정공 주입 능력이 향상되었다. 더불어, n-TCSE의 경우에는 PEI를 n형 도펀트로 사용하여 일함수가 4.04 eV로

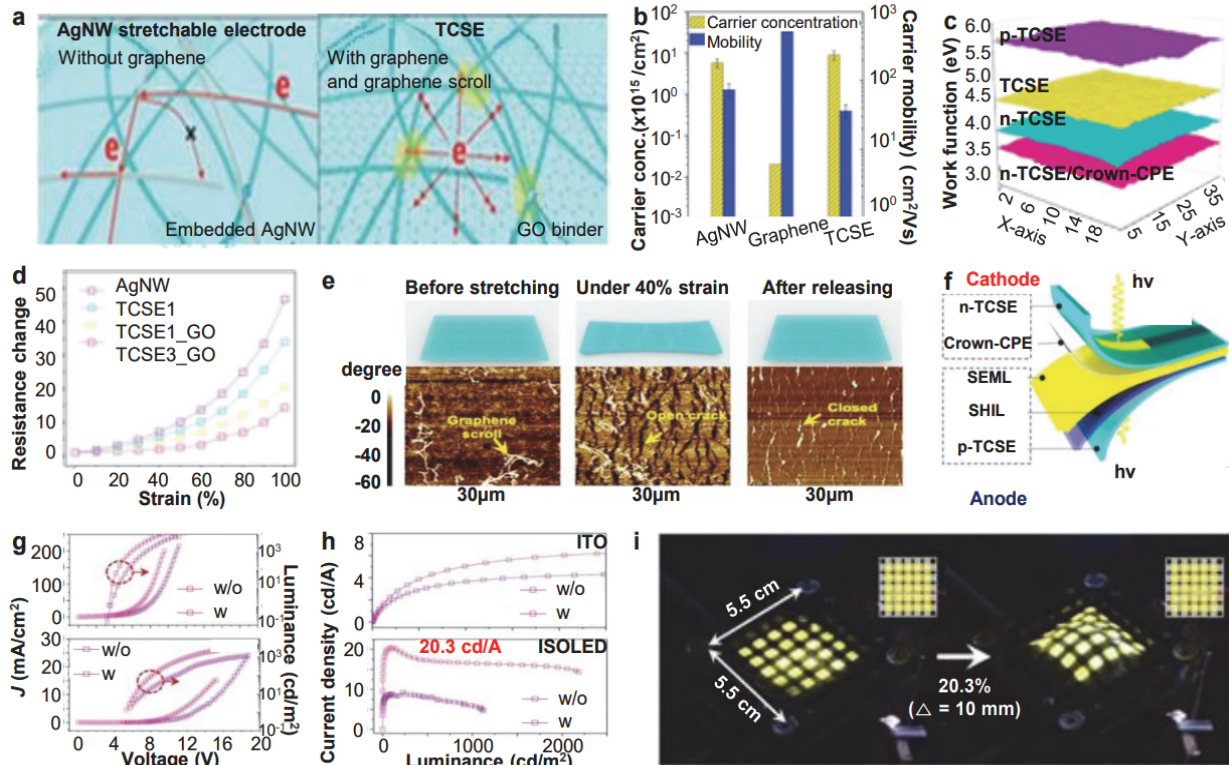


Fig. 4. (a) Schematic of the pristine AgNW stretchable electrode and TCSE, (b) sheet carrier concentration and carrier mobility of AgNW, graphene, and TCSE, (c) Kelvin probe mapping of work function of TCSE before and after molecular doping using PFSA (p-TCSE), PEI (n-TCSE), and PEI/Crown-CPE (n-TCSE/Crown-CPE), (d) resistance change as strain increased to 100% of AgNW, TCSE, and TCSE with multiple layers of graphene, (e) atomic force microscopy (AFM) phase images taken during the in situ stretching test to 40% on graphene, (f) schematic of the structure of the is-OLED based on 2D-contact stretchable electrodes, (g-f) current density-voltage-luminance, (g) and current efficiency-luminance, (f) characteristics of is-OLED and ITO with or without using the Crown-CPE interlayer, and (i) convex stretching of passive matrix is-OLED by using a hemispherical stylus with a radius of 20.5 mm.

감소하여 음극으로서 전자 주입 능력이 향상되었음을 확인할 수 있다. 이에 추가적으로, 음이온성 크라운 공액 고분자 전해질(CPE) 중간층을 도입한 n-TCSE는 가장 낮은 일함수인 3.63 eV를 보여 전자 주입 능력을 크게 향상시킬 수 있었다 [그림 4(c)]. 정적 인장 테스트(static tensile test)를 사용하여 TCSE의 기계적 안정성을 평가한 결과, 그래핀 스크롤이 있는 한 층의 그래핀이 포함된 TCSE (TCSE1)는 AgNW보다 기계적으로 더 잘 늘어났다. 또한, 그래핀 스크롤이 있는 그래핀의 3중 층(TCSE3)은 40%의 선형 변형에서 저항 변화(R/R_0)가 1.8로 우수한 신축성을 나타냈다 [그림 4(d)]. 그래핀은 5% 미만의 변형률에서 쉽게 균열이 발생하는 경향이 있었으나, 그래핀 스크롤의 층간 삽입(interpolation)이 균열을 연결하여 그래핀층의 역할을 낮추고 신축성을 증가시켰다. 40%의 변형률에서 인장 시험을 하는 동안의 AFM (atomic force microscopy) 이미지를 분석한 결과, 그래핀층에 열린 균열이 형성되었

지만 그래핀 스크롤이 이를 연결하여 균열의 전파를 줄였다는 것을 나타냈다 [그림 4(e)].

TCSE를 양극과 음극으로 사용하여 그래핀 기반 2D 접촉면 고효율 본질적 신축성 유기 발광 다이오드를 제작하였다 [그림 4(f)]. 이 소자는 $2,185 \text{ cd m}^{-2}$ 의 최대 휘도와 5.3 V의 턴온 전압을 보이고 119.2 cd m^{-2} 일 때 최대 전류 효율이 20.3 cd A^{-1} 으로 측정되었다 [그림 2(g), (h)]. 그리고 3인치, 5×5 패시브 매트릭스 본질적 신축성 유기 발광 다이오드는 볼록한 모양으로 인한 20%의 변형에도 안정적인 발광을 유지하였다 [그림 4(i)].

2.2.3 울 폴리머 발광 다이오드(APLED)

최근 유기 발광 다이오드는 광 신경 자극, 치료, 이미징 등 다양한 분야에서 사용되고 있고 지속적으로 모니터링하기 위해서는 피부와 유사한 센서의 개발이 중요해지고 있다. 특히 폴리머 발광 다이오드는 낮은 구동 전압, 높은

밝기, 빠른 응답 시간, 장기적인 안정성 및 솔루션 기반 처리와 같은 이점을 갖추고 있어, 피부 위 디스플레이에 이상적인 플랫폼이 될 수 있다. 스탠퍼드 대학 Zhenan Bao 그룹은 나노 집적 발광 폴리머 구조를 가진 발광층을 사용하고, 전도도가 높은 투명한 신축성 양극과 음극을 사용하여 올 폴리머 발광 다이오드 소자를 개발하였다 [21]. 올 폴리머 발광 다이오드는 모든 구성 요소가 폴리머 소재로 이루어진 발광 다이오드이다. 먼저 발광 폴리머로 슈퍼엘로우 (SY)를, 부드러운 탄성 매트릭스로 폴리우레탄(PU)을 사용해서 SY/PU 필름으로 탄성 발광층을 형성하였다 [그림 5(a)]. SY/PU 필름의 기계적 특성 분석 결과, PU 함량이 0에서 70 wt%까지 증가할수록 SY/PU의 탄성 계수는 4.9 GPa에서 205 MPa로 감소함을 확인하였다 [그림 5(b)]. 부드러운 PU 엘라스토머의 통합으로 전체 필름 계수가 감소하여 신축성이 향상되었으며, 특히 PU 함량이 증가할수록 상대적 전자 및 정공 전류 밀도가 향상되었다. 이 중 50 wt%

PU 함량일 때 가장 우수한 결과를 나타냈다 [그림 5(c)].

또한, 올 폴리머 발광 다이오드를 제조하기 위해서 전도도가 높은 투명한 신축성 양극과 음극으로 PEDOT:PSS/PR을 사용하였다. 수용성 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 백본과 첨가제 폴리로탁산(PR)을 개발하여, PEDOT:PSS와 PR을 광교차 결합을 통해 PEDOT:PSS/PR 전극을 형성했다 [그림 5(d)]. 이 전극은 높은 전도성과 투명성을 유지하면서 100%의 선형 변형에도 안정적인 신축성을 보였다 [그림 5(e)]. 5 wt%의 PR을 첨가했을 때 전극의 전체 영률이 2.6 GPa에서 790 MPa로 감소하였고, 선형 변형에 따른 전극의 저항 변화가 매우 낮아 우수한 전도성을 보였다 [그림 5(f), (g)].

올 폴리머 발광 다이오드 소자는 약 5 V의 턴온 전압에서 작동하며, 15 V에서 약 7,450 cd m⁻²의 최대 휘도를 나타냈다. 이는 기존의 신축성 폴리머 발광 다이오드와 비교하여 가장 높은 수준의 성능을 나타내는 것으로 확인되었

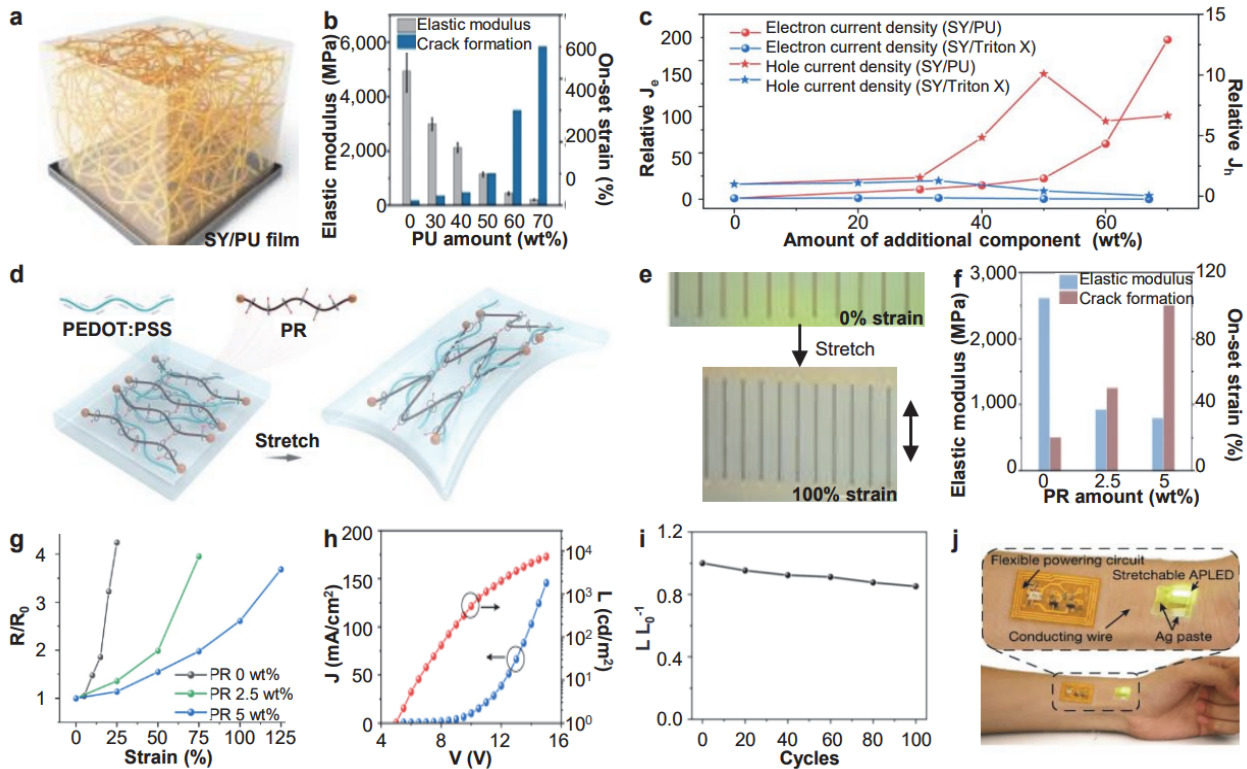


Fig. 5. (a) Schematic structure of the homogeneous SY/PU light-emitting film with uniformly distributed nanofibre structures, (b) elastic modulus and on-set strain from free-standing SY/PU thin films, (c) relative electron and hole current densities with increased amounts of PU and Triton X, (d) schematic for the morphology variation of a PEDOT:PSS/PR film before and after stretching, (e) schematic of photo patterned PEDOT:PSS/PR electrodes before and after stretching to 100% strain, (f) elastic modulus and on-set strain of PEDOT:PSS/PR electrodes as increased amount of PR wt%, (g) resistance change of PEDOT:PSS/PR electrodes as strain increased, (h) current density and luminance characteristics of a stretchable APLED as voltage increased, (i) relative luminance change of stretchable APLED under repeatedly stretching and releasing processes at 40% strain, and (j) a stretchable APLED integrated with the skin for a long at 9 V.

다 [그림 5(h)]. 또한, 이 소자는 100주기 동안 40%의 변형률을 가하여도 밝기가 원래 값의 약 85%로 유지되어 우수한 안정성을 보여주었다 [그림 5(i)]. 이와 더불어 사람의 피부에 부착된 상태에서 장기간 작동하기 위해 약 9 V의 낮은 전압으로 올 폴리머 발광 다이오드 소자에 지속적으로 전력을 공급할 수 있는 유연한 무선 에너지 하베스팅 시스템을 설계하였다 [그림 5(i)].

2.2.4 완전 신축성 TADF 유기 발광 다이오드

최근 유기 발광체는 2세대 발광체로써 인광(PH) 발광체와 3세대 발광체로서 열 활성화 지연 형광(TADF) 발광체로 나뉘며, 중금속이 없는 TADF 발광체는 생물학적, 환경적 독성이 최소화되고 가격이 저렴하여 인체 통합형 애플리케이션에 적합한 장점을 가지고 있다. 시카고 대학의 Sihong Wang 그룹은 TADF 발광체에 알킬 사슬을 삽입하여 완전 신축성 TADF 유기 발광 다이오드를 제작하였다 [22]. 폴리머 백본에 제한된 길이의 알킬 사슬을 삽입하면 분자 유연성이 증가하여 폴리머의 부드러움과 변형성이 향상된다는 것을 적용해서, 알킬 사슬이 삽입된 TADF 발광체를 제작하였다 [그림 6(a)].

삽입할 알킬 사슬의 길이를 정하기 위해서 1, 3, 6, 10개의 탄소 원자로 구성된, 알킬 사슬 길이가 다르지만 동일한 TADF 단위를 갖는 일련의 폴리머를 설계하고 합성하였다. 기계적 특성과 관련하여 균열 발생 변형률과 유리 전이 온

도(T_g)를 측정한 결과, 알킬 사슬이 증가함에 따라 사슬 역학이 효과적으로 향상되고 신축성이 증가하였다. 따라서 알킬 사슬 길이가 10개의 탄소로 이루어진 TADF 폴리머인 PDKCD 필름이 가장 우수한 신축성을 나타냈다 [그림 6(b)]. 폴리머의 외부 양자 효율 분석 결과, 알킬 사슬의 삽입은 전기발광 성능에 부정적인 영향을 미치지 않았다 [그림 6(c)]. PDKCD 필름에서 최대 100% 변형률까지 늘리는 동안 안정적인 외부 양자 효율을 유지함을 확인하였다 [그림 6(d)].

알킬 사슬을 삽입한 TADF 폴리머 설계에 대한 실험적 특성 분석을 원자 수준의 분자동역학(MD) 시뮬레이션에 적용한 결과, 연쇄 설계나 스트레칭 공정이 전기발광 및 효율에 부정적인 영향을 미치지 않음을 입증했다. 그리고 알킬 사슬의 길이가 증가할수록 반복되는 변형 시 외부 양자 효율의 저해가 줄어든다는 것을 확인하였으며 PDKCD 필름에서 폴리머 사슬의 형태를 추적한 결과, 스트레칭으로 인해 폴리머 분자가 변형 방향으로 점차적으로 인장되어 소멸하는 매커니즘을 확인하였다 [그림 6(e)].

발광층을 PDKCD로 구성한 완전 신축성 TADF 유기 발광 다이오드 소자는 단일 발광으로만 3.3%의 높은 외부 양자 효율을 기록했다 [그림 6(f)]. 그리고 이 소자는 4.75 V의 낮은 턴온 전압을 달성하여 상용 배터리로 전원을 공급할 수 있는 능력을 갖추었다 [그림 6(g)].

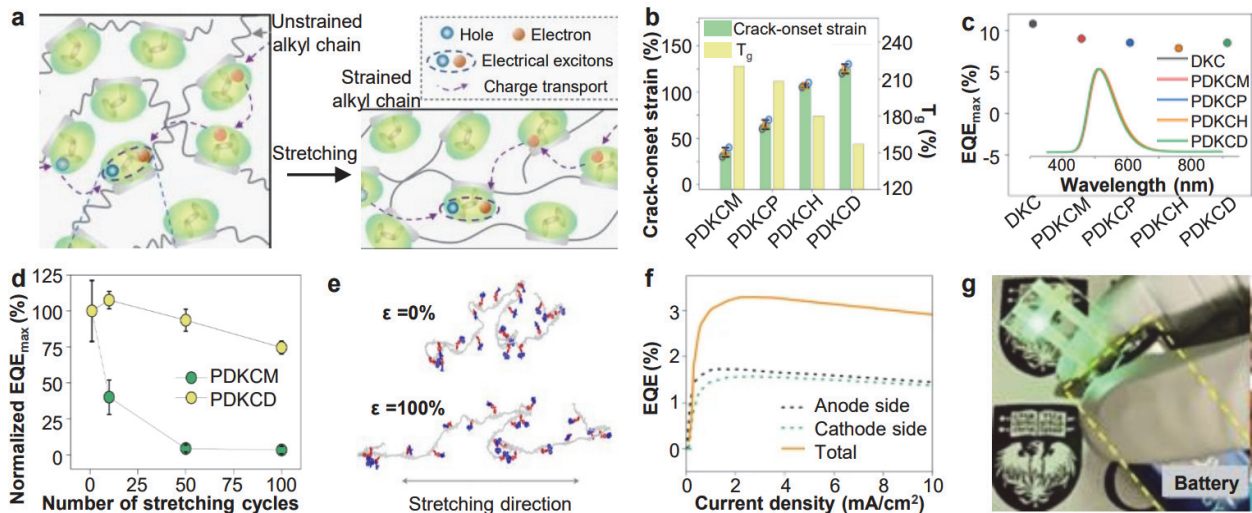


Fig. 6. (a) Design principle for realizing stretchable TADF polymers via the incorporation of soft alkyl chains into the polymer backbone, (b) crack-onset strains and glass transition temperature of stretchable TADF polymers based on DKC, PDKCM, PDKCP, PDKCH, and PDKCD, (c) EQE_{max} and EL spectra as wavelength increased of the five TADF emitters, (d) normalized EQE_{max} from PDKCD and PDKCM under repeatedly stretching and releasing processes at 100% strain, (e) schematic of representative chain taken from an MD simulation of PDKCD at 0% and 100% strain, (f) EQE–current density characteristics of both anode and cathode sides of the TADF OLED, and (g) photograph showing the stretchable TADF OLED with the ability to power a commercial battery.

3. 결론

본 논문에서는 현재 빠르게 발전하고 있는 본질적 신축성 발광 다이오드에 대한 연구 동향을 심도 있게 다루었다. 가변형 발광 다이오드에 대한 연구는 구조적 신축성 발광 다이오드를 시작으로 발광 다이오드 구성 소재인 전극, 전하전달층, 발광층이 모두 유연하거나 신축성 있는 소재로 구성된 본질적 신축성 발광 다이오드로 분야가 확장되고 있다. 본질적 신축성 발광 다이오드가 뛰어난 성능과 효율을 얻기 위해서 유연성과 내구성을 가지면서 광학적 특성을 기존의 딱딱한 기판의 디스플레이만큼 구현할 수 있는 신축성 소재에 대한 연구가 필수적이다. 그리고 디바이스 구동 시 높은 전압으로 인한 소자의 열적 저하 문제 및 장기간 안정성 이슈를 해결해야 한다. 신규 소재 및 소자 구조에 대한 연구를 통해 본질적 신축성 디스플레이는 기존 디스플레이의 한계를 극복하고 유저의 요구에 따라 다양한 크기와 모양으로 변형 가능한 새로운 형태의 차세대 웨어러블 디스플레이 등으로 활용될 수 있을 것이다.

ORCID

Moon Kee Choi

<https://orcid.org/0000-0003-4536-3393>

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIT) (grant no.2021R1C1C1007997, 2022R1A5A6000846, 2021M3H4A3A01062963). This work was supported by the 2023 research Fund (1.230013.01) of UNIST.

REFERENCES

- [1] J. Yang, M. K. Choi, U. J. Yang, S. Y. Kim, Y. S. Kim, Y. S. Kim, J. H. Kim, D. H. Kim, and T. Hyeon, *Nano Lett.*, **21**, 26 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03939>
- [2] M. K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, and D. H. Kim, *npj Flexible Electron.*, **2**, 10 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41528-018-0023-3>
- [3] J. Kim, H. J. Shim, J. Yang, M. K. Choi, D. C. Kim, J. Kim, T. Hyeon, and D. H. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1700217 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201700217>
- [4] V. M. Arivunithi, H. Y. Park, S. S. Reddy, Y. Do, H. Park, E. S. Shin, Y. Y. Noh, M. Song, and S. H. Jin, *Macromol. Res.*, **29**, 149 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9020-9>
- [5] J. Yang, J. Yoo, W. S. Yu, and M. K. Choi, *Macromol. Res.*, **29**, 391 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9055-y>
- [6] S. Y. Kim, J. I. Kwon, H. H. Song, G. H. Lee, W. S. Yu, S. Li, M. K. Choi, and J. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **610**, 155579 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155579>
- [7] J. Y. Park, J. W. Jang, X. Shen, J. H. Jang, S. L. Kwak, H. Choi, B. R. Lee, and D. H. Hwang, *Macromol. Res.*, **31**, 721 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1007/s13233-023-00151-8>
- [8] H. Seung, C. Choi, D. C. Kim, J. S. Kim, J. H. Kim, J. Kim, S. I. Park, J. A. Lim, J. Yang, M. K. Choi, T. Hyeon, and D. H. Kim, *Sci. Adv.*, **8**, eabq3101 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq3101>
- [9] C. Choi, M. K. Choi, S. Liu, M. Kim, O. K. Park, C. Im, J. Kim, X. Qin, G. J. Lee, K. W. Cho, M. Kim, E. Joh, J. Lee, D. Son, S. H. Kwon, N. L. Jeon, Y. M. Song, N. Lu, and D. H. Kim, *Nat. Commun.*, **8**, 1664 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01824-6>
- [10] S. Jo, S. Cho, U. J. Yang, G. S. Hwang, S. Baek, S. H. Kim, S. H. Heo, J. Y. Kim, M. K. Choi, and J. S. Son, *Adv. Mater.*, **33**, 2100066 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202100066>
- [11] C. S. Park, M. S. Kim, H. H. Kim, S. H. Sunwoo, D. J. Jung, M. K. Choi, and D. H. Kim, *Appl. Phys. Rev.*, **9**, 021312 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1063/5.0093261>
- [12] S. Li, J. H. Jang, W. Chung, H. Seung, S. I. Park, H. Ma, W. J. Pyo, C. Choi, D. S. Chung, D. H. Kim, M. K. Choi, and J. Yang, *ACS Nano* (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05178>
- [13] M. Lee, H. Seung, J. I. Kwon, M. K. Choi, D. H. Kim, and C. Choi, *ACS Omega*, **8**, 5209 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00440>
- [14] J. Yoo, S. Ha, G. H. Lee, Y. Kim, and M. K. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 2302473 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202302473>
- [15] J. Yoo, S. Li, D. H. Kim, J. Yang, and M. K. Choi, *Nanoscale Horiz.*, **7**, 801 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1039/D2NH00158F>
- [16] J. I. Kwon, G. Park, G. H. Lee, J. H. Jang, N. J. Sung, S. Y. Kim, J. Yoo, K. Lee, H. Ma, M. Karl, T. J. Shin, M. H. Song, J. Yang, and M. K. Choi, *Sci. Adv.*, **8**, eadd0697 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.add0697>
- [17] S.G.R. Bade, X. Shan, P. T. Hoang, J. Li, T. Geske, L. Cai, Q. Pei, C. Wang, and Z. Yu, *Adv. Mater.*, **29**, 1607053 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201607053>
- [18] D. H. Jiang, Y. C. Liao, C. J. Cho, L. Veeramuthu, F. C. Liang, T. C. Wang, C. C. Chueh, T. Satoh, S. H. Tung, and C. C. Kuo, *Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 14408 (2020).

- doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23291>
- [19] J. H. Kim and J. W. Park, *Sci. Adv.*, **7**, eabd9715 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd9715>
- [20] H. Zhou, S. J. Han, A. K. Harit, D. H. Kim, D. Y. Kim, Y. S. Choi, H. Kwon, K. N. Kim, G. T. Go, H. J. Yun, B. H. Hong, M. C. Suh, S. Y. Ryu, H. Y. Woo, and T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **34**, 2203040 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202203040>
- [21] Z. Zhang, W. Wang, Y. Jiang, Y. X. Wang, Y. Wu, J. C. Lai, S. Niu, C. Xu, C. C. Shih, C. Wang, H. Yan, L. Galuska, N. Prine, H. C. Wu, D. Zhong, G. Chen, N. Matsuhisa, Y. Zheng, Z. Yu, Y. Wang, R. Dauskardt, X. Gu, J.B.H. Tok, and Z. Bao, *Nature*, **603**, 624 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04400-1>
- [22] W. Liu, C. Zhang, R. Alessandri, B. T. Diroll, Y. Li, H. Liang, X. Fan, K. Wang, H. Cho, Y. Liu, Y. Dai, Q. Su, N. Li, S. Li, S. Wai, Q. Li, S. Shao, L. Wang, J. Xu, X. Zhang, D. V. Talapin, J. J. de Pablo, and S. Wang, *Nat. Mater.*, **22**, 737 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01529-w>