



나노물질 기반의 광변환층 개발 동향

김동룡¹, 최문기^{1,2} 

¹ 울산과학기술원 반도체소재·부품대학원 미래반도체연구센터

² 울산과학기술원 신소재공학과

Advances in Nanomaterials-Based Color Conversion Layer

Dongryong Kim¹ and Moon Kee Choi^{1,2}

¹ Center for Future Semiconductor Technology (FUST), Graduate School of Semiconductor Materials and Devices Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

(Received September 7, 2022; Accepted September 11, 2022)

Abstract: Color conversion layer refers to a layer that converts the blue light emitted from the backlight into the red and green light. Heavy metal-free quantum dots and perovskite nanocrystals have attracted great attention as base materials for color conversion layers due to their outstanding optical characteristics. Here, we review recent advances in the development of color conversion layers based on quantum dots. First, we overview the representative optical characteristics of quantum dots and perovskite nanocrystals, and then introduce printing techniques for color converting layers including photolithography, inkjet printing, and nanoimprinting. Finally, we conclude this review with a brief perspective.

Keywords: Color conversion layer, Quantum dot, Perovskite nanocrystals, Printing

1. 서론

컬러필터는 지난 몇 십년 동안 디스플레이의 백라이트에서 나온 백색광을 적, 녹, 청 서브 픽셀로 풀컬러를 표현하기 위해 대중적으로 사용되어 왔다. 주로 LCD의 백라이트에서 나온 빛이 액정을 통과하고 컬러필터에 도달하는데, 이 때 빛의 삼원색인 적, 녹, 청색의 컬러필터가 하나의 서브 픽셀마다 존재한다. 컬러필터는 각 필터와 동일한 색

의 파장만 통과시키며 컬러필터를 통과한 빛은 적, 녹, 청 3가지 색으로 화소 단위로 추출된다. 이렇게 세 가지의 컬러필터를 통과한 빛이 조합되며 모든 색깔을 표현하게 된다.

최근에 디스플레이 산업이 발전함에 따라 자발광소자인 유기발광다이오드(OLED)에 대한 수요가 늘어나기 시작했고, 휘거나 접을 수 있는 디스플레이, 또는 롤 투 롤 방식의 폼팩터(form factor)를 변형할 수 있는 디스플레이에 대한 수요가 급격하게 늘어나고 있는 중이다. 일반적으로 자발광소자인 OLED는 적, 녹, 청 서브픽셀이 각각 광원이 되어 스스로 빛을 내기 때문에 컬러필터가 필요 없으나 고해상도 서브픽셀 구현을 위해 각각의 유기 발광재료를 FMM (fine metal mask)를 이용해 정교히 패터닝해야 한다. 따라서 대형 디스플레이를 구현할 때는 주로 유기 발광재료

✉ Moon Kee Choi; mkchoi@unist.ac.kr

Copyright ©2022 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.

의 패터닝이 필요없는 WOLED를 사용하게 되는데 이 경우, LCD 디스플레이와 같이 컬러필터를 이용한 3원색 빛의 추출이 필요해진다. 이때 기존에 주로 사용되던 염료와 색소 기반의 컬러필터는 OLED와 비교해 두께가 두껍고 색순도도 떨어지며 공정과정이 늘어나기 때문에 비용 측면에서 불리하다는 등의 단점이 발생한다 [1]. 또한 차세대 디스플레이의 품팩터로 일컬어지는 본연적으로 늘어나는 디스플레이를 구현하기 위해서는 색변환층 역시 본연적으로 늘어나면서 안정적으로 색변환이 가능한 특성을 보여야 한다.

최근 디스플레이의 색재현율을 높이기 위해 좁은 반치폭을 갖는 발광물질인 적/녹색 퀀텀닷(quantum dot)을 색변환층으로 활용하고자 하는 노력이 디스플레이 시장에 반영되고 있다. 색재현율은 디스플레이에서 표현된 색이 실제 사물의 색을 얼마나 정확하게 재현할 수 있는지를 판단하는 척도이며 적, 녹, 청 단위 색상의 색순도에 직접적으로 영향을 받는다. 최근 인쇄물의 표준 색재현율인 Adobe RGB를 넘어 REC2020 표준을 도입하여 자연의 총천연색을 보다 넓은 영역에서 표현하고자 하는 시도가 계속되고 있다. 퀀텀닷은 반도체 나노입자의 크기가 소재의 Bohr radius보다 작아질 때 양자제한효과에 의해 반도체의 밴드갭이 변화하는 특성을 이용한 소재이다. 퀀텀닷은 크기에 따라 밴드갭을 조절할 수 있어 합성을 통해 원하는 파장의 색깔을 나노미터 크기 조절할 수 있으며, 넓은 여기 파장 영역과 좁은 band edge emission 특성을 가져 30-40 nm의 좁은 반치폭(full-width-half-maximum)을 가져 매우 좋은 광학특성을 보인다. 최근 삼성전자를 필두로 퀀텀닷의 높은 색순도를 이용해 디스플레이의 색재현율을 높이는 제품들이 출시되고 있다. 삼성전자의 퀀텀닷이 포함된 컬러 강화 필름(color enhanced film)은 스크린과 백라이트 유닛 사이에 위치하여 컬러필터를 통과한 빛의 색순도를 향상시키는 역할을 한다. 단순히 퀀텀닷이 포함된 얇은 컬러 강화 필름을 공정상에 추가함으로써 인해 디스플레이의 색재현력을 비약적으로 향상시키는 장점을 가지고 있다 [2]. 또한 최근에는 양자점 박막을 패터닝하여 컬러필터로 활용하고자 하는 시도가 계속되고 있다.

청색광과 같은 높은 에너지의 빛을 녹색, 적색과 같이 낮은 에너지의 빛으로 바꾸는 것을 다운 컨버전(down conversion)이라고 한다. 이 때 높은 에너지의 빛이 낮은 에너지의 빛으로 바뀌면서 더 많은 광자들이 재방출되는데 더 많은 광자들이 생성되는 만큼 효율이 올라가게 된다. 특히 퀀텀닷은 크기에 따라 가시광선 전체의 파장을 가질 수 있다는 점에서 다운 컨버터로서 충분한 역할을 할 수 있다고 볼 수 있다 [3]. 다운 컨버터로서 적, 녹색 퀀텀닷을

사용하는 퀀텀닷 기반 백색광 LED는 NTSC (national television system committee) 표준 면적의 100% 이상을 만족하기도 한다 [4].

이 리뷰에서는 새로운 양자점 발광소재들을 기반으로 활발히 연구되는 색변환층에 대해 자세히 고찰하고자 한다. 색변환층으로써 현재 각광받고 있는 퀀텀닷은 어떠한 원리로 색변환층의 역할을 하고 있는지, 색변환층으로 사용되는 퀀텀닷의 종류에는 무엇이 있고 각각에 대한 장단점이 무엇인지 알아보고자 한다. 또한 색변환층의 효율을 높이기 위해서 리간드 교환 방법도 사용하기도 한다. 이외에도 프린팅 방식도 색변환층에 여러가지 영향을 끼치기도 한다. 포토리소그래피 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 그리고 나노임프린팅 공정에 대해 서로 장단점을 비교하면서 현재 색변환층에 대한 연구가 얼마나 진행되어왔는지 알아보도록 한다.

2. 퀀텀닷

2.1 퀀텀닷의 원리

퀀텀닷은 Bohr radius이하의 크기를 갖는 수 나노미터 크기의 반도체를 일컫는 말이며 크게 코어와 셸, 그리고 리간드로 이루어져 있다 (그림 1(a)) [5]. 코어는 크기에 따라 방출되는 빛의 파장에 영향을 주며, 셸은 코어를 보호하는 역할을 한다. 리간드는 입자의 용매도와 전기적 특성에 관여를 한다. 일반적으로 퀀텀닷의 크기가 작아지면 작아질수록 전도대의 가장 낮은 자리와 가전자대의 가장 높은 자리의 차이(밴드갭)가 커진다 [3]. 이러한 원리는 양자제한 효과 때문인데, 반도체 소자의 크기가 엑시톤 보어 반지름보다 작아질 경우에 일어나는 원리이며, 반지름의 크기가 작아지면 작아질수록 방출되는 파장의 길이도 짧아지게 된다. 이 때 방출되는 파장의 반치폭이 좁기 때문에 높은 색순도를 가지게 된다 (그림 1(b)) [6].

코어와 셸에 대한 다양한 처리 방법을 통해 높은 방출 효율과 안정성을 갖는 퀀텀닷을 만들 수 있다. 표면 원자의 충분한 패시베이션(passivation)을 가지고 있는 코어셸 형태의 퀀텀닷은 높은 양자수율을 가지게 되며 다양한 처리 조건에 따라 방출 효율을 극대화할 수 있다. 무기물 기반의 퀀텀닷은 유기발광소재에 비해 높은 안정성을 가지나 디스플레이의 장시간 구동을 위해 여전히 열, 빛, 수분, 및 산소에 대한 높은 안정성이 요구되므로 이를 향상시키기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는 중이다.

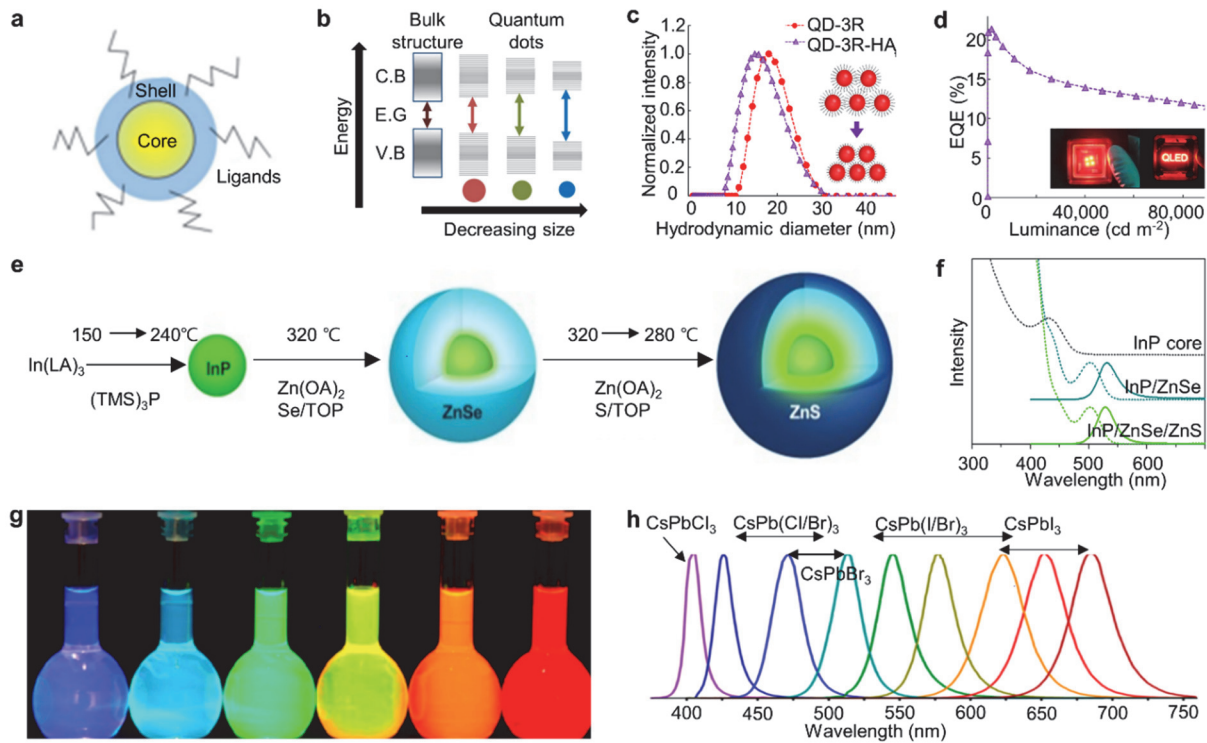


Fig. 1. (a) Schematic diagram of core-shell structure of quantum dots (QDs), (b) splitting of energy levels in QDs due to the quantum confinement effect and increasing bandgap with decrease in size of the nanocrystals, (c) dynamic laser scattering spectra of quantum dots before (QD-3R) and after (QD-3R-HA) ligand exchange, (d) EQE–luminance profile. Inset shows photographs of four-pixel QD-LED and text-patterned QD-LED, (e) synthesis scheme of InP/ZnSe/ZnS QDs, (f) absorption (dotted lines) and emission (solid lines) spectra of InP core (black), InP/ZnSe (dark cyan), and InP/ZnSe/ZnS QDs (green), (g) PL image of various perovskite QDs under 365 nm light, and (h) PL spectra of perovskite QDs.

2.2 친환경소재 퀀텀닷

기존에 학계에서 활발히 연구되던 발광소재로서의 퀀텀닷은 대부분 카드뮴을 코어물질로 사용하기 때문에 디스플레이 제품에 퀀텀닷을 활용하기 위해서는 중금속을 함유하지 않는 인듐, 아연 기반의 친환경 퀀텀닷의 개발이 필수적이다.

2019년, 삼성종합기술원에서 InP/ZnSe/ZnS 적색 퀀텀닷을 합성하여 양자수율 100%를 보고하였다. 인듐기반 퀀텀닷의 반치폭은 35 nm이며 이를 사용하여 제작된 자발광소자인 QLED (quantum dot light-emitting diode)의 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)은 21.4%이다. 이는 기존에 보고되던 카드뮴 기반의 퀀텀닷과 비교해도 유사한 발광특성이며 충분히 카드뮴 기반 퀀텀닷의 대체제로 쓰일 정도의 성능을 선보이고 있다. 또한 이 논문에서 QLED의 특성을 향상시키기 위해 리간드 교환 방식을 사용하여 퀀텀닷 간의 거리를 조절하여 광학적 효율을 증가시켰다 (그림 1(c), (d)) [7].

InP/ZnSe/ZnS 퀀텀닷은 InP 코어에 precursor 비율을 점차적으로 변화시키며 두꺼운 ZnSe/ZnS 셸을 형성하여 발광소재의 surface defect을 최소화하고 표면을 보호한다 (그림 1(e)).

InP 코어와 InP/ZnSe, InP/ZnSe/ZnS의 흡광도와 방출 스펙트럼을 보면 (그림 1(f)), 450 nm 이하에서 흡광도가 증가하는 것은 ZnSe/ZnS 셸의 성장 정도를 나타내는 것이고, 피크에서 보이는 방출 꼬리의 감소는 트랩이 제거되었다는 것을 나타낸다. 이 실험에서 InP/ZnSe/ZnS 퀀텀닷은 528 nm에서 PLQY (photoluminescence quantum yield) $95.4 \pm 2.1\%$, 반치폭 36 nm을 나타낸다 [8].

인듐 기반의 퀀텀닷은 Bohr radius가 작아 true blue를 구현하기 어렵다는 단점을 갖는다. 그렇기에 최근에는 아연 기반의 퀀텀닷이 새로운 친환경 청색광소재로 떠오르고 있다. 2020년에 Nature에 발표된 논문에 따르면, ZnTeSe/ZnSe/ZnS 퀀텀닷을 합성하여 457 nm의 청색 발광을 보고하였다. 청색 퀀텀닷의 양자수율은 93%이며, EQE는 20.2%이다 [9].

2.3 페로브스카이트 나노입자

페로브스카이트란 원래에는 CaTiO_3 광석의 이름이었으나, 현재에는 AMX_3 의 화학식을 가지는 물질들을 총칭하는 용어이다. 주로 X에는 산소나 할로젠화물 물질들이 들어가며, M에는 배위수가 6인 금속이온, A에는 배위수가 12인 금속이 들어가는 게 일반적이다.

페로브스카이트 구조를 이용한 페로브스카이트 퀀텀닷(PQD)은 할로젠화 음이온을 Cl^- , Br^- 및 I^- 로 변화시킴으로써 청색에서 녹색, 및 적색까지 쉽게 색을 조정할 수 있다는 특징을 가지고 있고(그림 1(g), 1(h)), 좁은 반치폭(<30 nm), 높은 색재현력과 같은 장점들을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 최근에 많은 페로브스카이트 퀀텀닷을 색변환층으로 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있는 중이다 [10].

연구 초기에는 두 종류의 양이온이 모두 금속인 무기 페로브스카이트가 연구되었으나, 최근에는 유-무기가 혼합이 된 하이브리드 페로브스카이트가 무기물과 유기물의 장점 모두를 가진다는 점에서 각광을 받고 있는 중이다 [11].

납 기반의 다양한 할로젠화물 페로브스카이트 퀀텀닷들이 연구되어 왔고 그 중에서는 96%의 PLQY를 가지는 연구도 보고되었다. 다만 앞서 말한대로 납 기반의 페로브스카이트 또한 독성 문제와 친환경적인 문제로부터 자유롭지 못하다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 납이 없는 페로브스카이트 또한 연구되는 중이다 [12]. 2020년에 발표된 Maksym V. Kovalenko 그룹의 논문에 따르면 납이 없는 이종 페로브스카이트 $\text{Cs}_2\text{MInCl}_6$ (M = Na, K)에 안티몬(Sb)을 도펀트로 주입하는 방식으로 녹색과 청색을 내는데 성공하였다. 비록, 안티몬도 독성문제에 자유롭지는 못하나 납에 비해 적은 독성을 가진다는 점과 산소에 대해 안정성을 가진다는 점을 장점으로 가지고 있다. 녹색과 청색의 PLQY는 각각 93%와 82%에 도달하는데 성공하였다 [13].

3. 프린팅 공정 방식

3.1 포토리소그래피 공정

포토리소그래피 공정은 반도체의 표면에 사진 인쇄 기술을 통해 패턴을 만들어 넣는 기술이다. 노광, 현상, 에칭 등의 방법을 통해 반도체 표면에 고르게 분포 되어있는 포토레지스트의 화학적 변화를 일으켜 패턴을 만든다. 포토리소그래피 공정은 해상도가 높고, 재생산성이 높다는 장점을 가지고 있다.

2019년에 발표된 jin jang 그룹의 논문에 따르면 적색과 녹색 색변환층을 만들기 위해 직접 다중 코팅(direct multi coating)방식을 사용했다. 멀티 코팅의 과정은 먼저 녹색 퀀텀닷을 코팅한 뒤 네거티브 타입의 퀀텀닷 레지스트를 이용해 빨간색 색변환층을 만들 곳에 자외선에 노출시킨다. 그리고 현상 작업을 완료한 뒤 빨간색 퀀텀닷도 똑같은 과정을 반복한다 (그림 2(a)). 이 실험에서 퀀텀닷 포토레지스트를 합성하기 위해 퀀텀닷 용액, 수지, 경화제, 첨가제 및 광시개제를 적당한 양으로 혼합하였으며, 퀀텀닷을 PR (photoresist)에 분산시키기 위해 PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate)를 용매로 사용하였고 퀀텀닷 용액을 좀 더 잘 분산시키기 위해 Takoma 분산제를 이용하였다. 이 결과 양자수율이 90%이고 반치폭이 31 nm인 우수한 발광특성을 가지는 퀀텀닷 고분자 복합체를 얻게 되었고, 10 μm 의 고밀도의 효율적인 퀀텀닷 색변환층을 성공적으로 만들어냈다 (그림 2(b)) [14].

2020년 Hao-chung Kuo 그룹은 풀 컬러 마이크로 LED 디바이스를 만들기 위해 포토리소그래피 방법을 사용했다. 포토리소그래피 공정의 가장 큰 장점인 대면적 제작을 통해 80 μm x 80 μm 크기의 컬러 픽셀을 만들어내는데 성공하였다 (그림 2(c), 2(d)). 이 때 반극성의 마이크로 LED 위에 퀀텀닷 포토레지스트와 블랙 매트릭스를 리소그래피 과정을 통해 올려 두었다. 적색, 녹색, 청색의 퀀텀닷 포토레지스트들이 0.7 mm 두께로 투명한 유리 표면 위에 컬러 픽셀로 형성되었고 얼라이너와 자외선 레진을 사용하여 마이크로 LED 위에 컬러 픽셀을 붙잡아 두었다. 이렇게 만들어진 색변환층은 블랙 매트릭스를 통해 잔여 푸른색 빛을 최소화하여 보다 선명한 색을 만들어내는데 성공했다 [15].

2020년 Lih Y. Lin 그룹은 열에 취약한 페로브스카이트 특성상 공정상에서 PR의 접착력 향상을 위해 고온 열처리를 요하는 리소그래피 공정에 페로브스카이트 퀀텀닷을 적용하기 어렵다는 한계를 극복하고 페로브스카이트 퀀텀닷 패턴을 제작하였다. 패럴린을 이용하여 페로브스카이트 박막을 보호하면서 성공적으로 페로브스카이트만을 표면 위에 코팅하는데 성공한 것이었다. 2.5 μm 두께의 패럴린 박막을 화학기상성장법(Chemical vapor deposition)을 통해 깨끗한 표면 위에 증착하였고, 녹색 페로브스카이트는 Phenethylammonium bromide(PEABr), CsBr과 PbBr_2 를 dimethyl sulfoxide(DMSO)용액과 잘 섞어 합성했다. 그 결과 녹색 페로브스카이트의 PLQY는 70%에 도달하였고, 청색과 적색 페로브스카이트는 각각 할로젠화 브롬화물(bromide halide)을 염화 할로젠화물(chloride

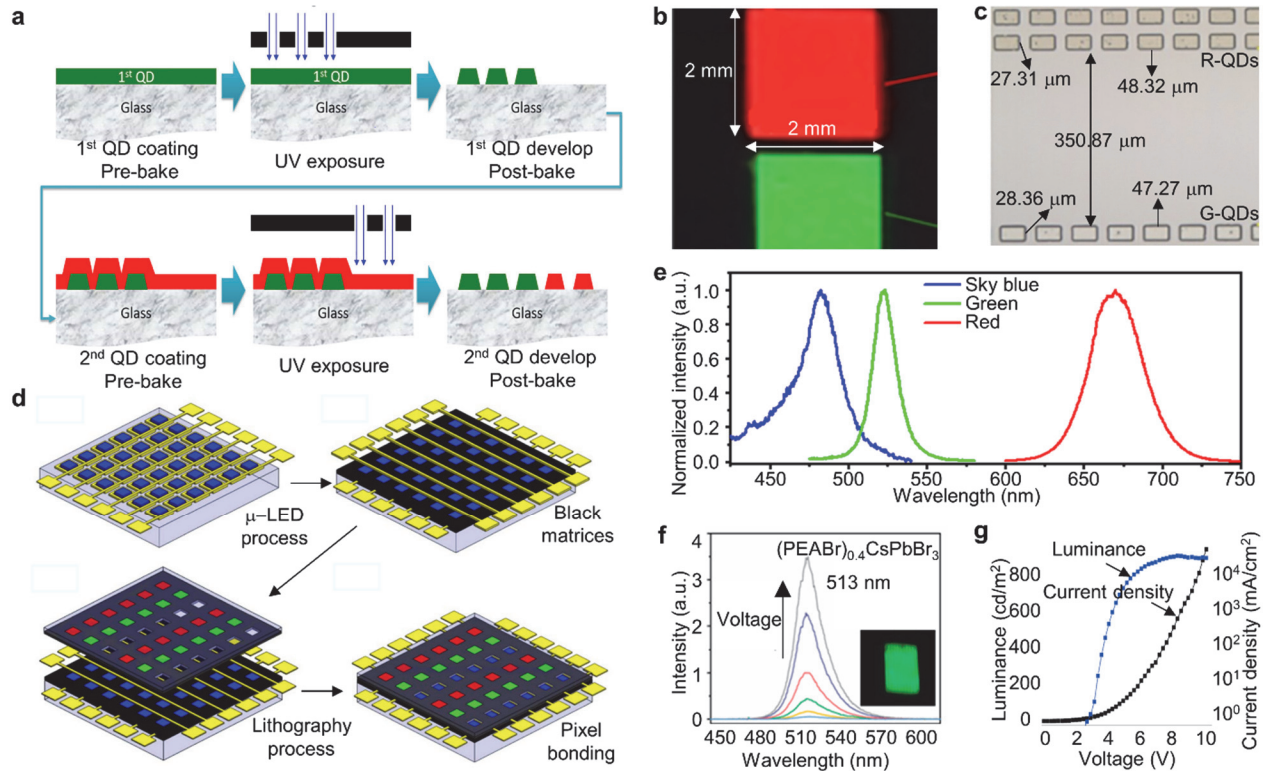


Fig. 2. (a) Process flow to form green QD and red QD color conversion layers (CCLs) on same plane. It is noted that each QD CCLs were deposited by direct multicoating process, (b) PL image of the patterned green and red QD CCLs, (c) magnified optical image of QD CCLs, (d) process flow for the fabrication of a full-color RGB pixel array using photolithography process, (e) PL spectra of blue, green, and red perovskite films, (f) EL spectra of pixelated perovskite light-emitting diodes at various voltages from 3 to 5 V. The inset photograph shows a large emitting area ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) with patterned green perovskites, and (g) L - V - J characteristics of pixelated perovskite light-emitting diodes.

halide)와 할로겐화 요오드(iodine halide)로 바꿔 합성했다. 청, 녹, 적색 페로브스카이트 파장은 각각 482 nm, 523 nm, 670 nm이며 (그림 2(e)), 각각의 반치폭은 28 nm, 17 nm, 38 nm이다. 녹색 페로브스카이트에 3~5 V의 전압을 가해줬을 때의 EL (electroluminescence) 스펙트럼을 살펴보면 19 nm의 반치폭을 갖는 높은 색순도를 보인다 (그림 2(f)). 이런 방식으로 4 μm의 고해상도 대면적 페로브스카이트 패턴을 얻는데 성공하였다. 또한 30 μm 크기의 어레이의 휘도, 전류 밀도 그리고 전압의 관계를 측정해보면 전류 밀도는 전압에 따라 기하급수적으로 늘어나고 있으며 디바이스들의 턴 온 전압은 약 3.4 V, 8.4 V에서 최대 휘도를 보인다. 8.4 V 이후에 휘도가 감소하는 이유는 줄열과 Auger recombination에 의해 일어나는 현상이다 (그림 2(g)). 이러한 포토리소그래피 공정과정은 단가가 비싸다는 단점이 여전히 존재하나 위와 같은 방법으로 물질에 손상을 끼친다는 리소그래피공정의 단점을 해결하는 방식으로 좋은 쪽으로 이용될 수 있다 [16].

3.2 잉크젯 프린팅 공정

잉크젯 프린팅 기반의 색변환층 제작 공정에서 가장 중요한 것은 바로 잉크의 개발이다. 잉크의 안정성에 따라 프린팅을 할 수 있는지 결정되기 때문이다. 특히, 잉크젯 프린팅에 쓰이는 잉크들에 다른 추가 입자들을 섞기도 하는 만큼 잉크의 리올로지(rheology)와 분출성(jettability)을 측정하는 것은 중요하다. 분출성은 오노조르게 수에 의해 예측할 수 있다. 오노조르게 수란 점성력과 관성력, 그리고 표면 장력을 연관시키는 무차원 수이다.

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\gamma\rho^2}} \quad (1)$$

μ , γ , ρ , D 는 각각 잉크 점성력, 표면 장력, 밀도, 그리고 잉크젯 노즐 지름이며, 오노조르게 수의 역수가 1에서 10 사이가 되었을 때 좋은 분출성을 가진다고 볼 수 있다 [17]. 앞서 설명한대로 페로브스카이트 퀀텀닷의 단점 중 하

나는 바로 열에 취약하다는 것이다. 특히 포토리소그래피 공정은 공정과정에서 고온 어닐링이 필수적인만큼 페로브스카이트 기반의 퀀텀닷에게 어울리지 않는 공정 방법이다. 그렇기에 페로브스카이트 기반의 색변환층 제작은 잉크젯 프린팅 방식을 도입하는 경우가 많다. 잉크젯 프린팅 공정은 압전 노즐에서 나오는 페로브스카이트 퀀텀닷 잉크를 बैं크 구조의 기판에 주입시키는 방식으로 진행된다 (그림 3(a)). 이런 잉크젯 프린팅 방식은 포토리소그래피 공정과 달리 마스크가 필요 없는 등의 공정과정 자체가 간단하다는 장점이 있으며 잉크만 잘 선택하면 고해상도의 프린팅을 할 수 있다는 장점 또한 가지고 있다.

광학적 효율을 높이기 위해서 리간드 교환 방법을 쓰기도 한다. 보통 긴 리간드를 짧은 리간드로 치환시키는 방법을 사용하는데, 이렇게 되면 입자 사이의 거리가 좁혀지게 되고, 입자 사이의 거리가 가까워지게 되는 만큼 전기적 흐름이 원활하게 되는 현상이 일어난다. 리간드 치환을 위해 합성된 페로브스카이트 나노입자 분산액에 치환하고자 하는 과량의 리간드를 투여하여 일정시간 동안 확산을 이용한 치환이 이뤄지게 한 뒤 원심분리기로 분리해서 리간드

가 치환된 양자점을 얻는 방법을 이용한다 [18].

2020년에 발표된 Hsueh-Shih Chen 그룹의 논문에 따르면 full color 마이크로 LED의 색변환층을 만들기 위해서 페로브스카이트 잉크젯 프린팅 방식을 사용했다. 이 논문에서는 기존에 염화나트륨층이 퀀텀닷을 보호하는데 효과적인 결과를 보였지만 띠틈이 넓고(반치폭 >45 nm) PLQY가 작다는 점에 주목하였다(양자수율 <50%). 이러한 광학적 특성을 개선하기 위해 소수성 기반의 리간드를 친수성 기반의 리간드로 교환하였으며, 친수성 기반의 퀀텀닷은 소수성 기판 위에서 자발적으로 염화나트륨 결정 안으로 동봉시켰다. 이 때 퀀텀닷의 표면 에너지와 잉크가 매우 중요한 역할을 하는데, 염화나트륨 안에 퀀텀닷을 동봉시키기 위해서 퀀텀닷과 염화나트륨간의 접촉력이 염화나트륨끼리의 응집력보다 커야 하기 때문이다. 이렇게 만든 퀀텀닷은 풀 컬러 마이크로 LED를 대략적으로 좁은 반치폭(<30 nm)을 가지게 하는데 성공했다. 그리고 기존 퀀텀닷이 이를 지난 후에 빛의 세기가 감소하고 띠틈이 넓어진 것에 비해 염화나트륨에 동봉된 퀀텀닷은 이를 뒤에도 빛의 세기나 띠틈에 큰 변화가 없다는 점에서 우수한 안정성

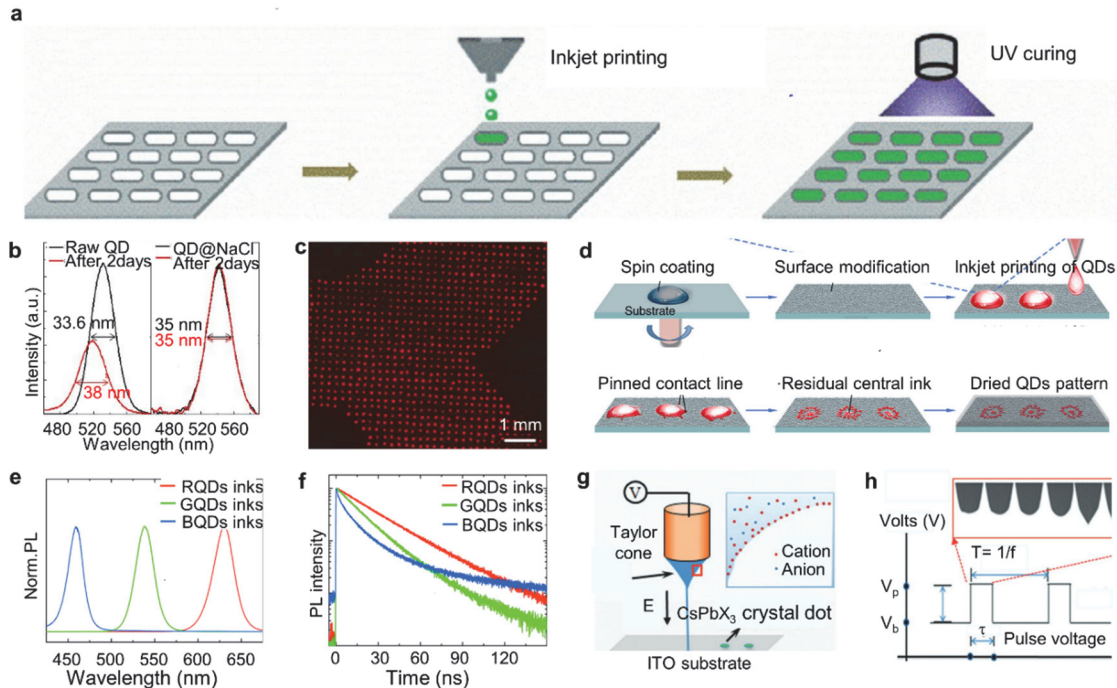


Fig. 3. (a) Schematic illustration of the PeQD color conversion film fabrication process by the inkjet-printing method using UV-curing-type ink, (b) PL spectra recorded from both samples. Raw QDs showed a significant intensity decay and peak shift/broadening (left side), while QD@NaCl particles exhibited no obvious change. The QD@NaCl particles were not dispersible in the benzoyl peroxide toluene solution, (c) fluorescence images of red patterns formed by micrometer-sized red QD@NaCl pixels (diameter = $3.74 \pm 0.5 \mu\text{m}$), (d) outline of formation processes of unclonable security labels by inkjet printing, (e) a fluorescence spectra, (f) time-resolved fluorescence decay measurements of red, green, and blue emission quantum dot (QD) inks excited at 375 nm, (g) schematic of the experimental setup for the EHD printing system. The inset shows the enlarged Taylor cone, and (h) pulse voltage used in EHD printing (bottom).

을 증명하였다 (그림 3(b)). 또한 NTSC표준의 110%를 가진 넓은 색영역의 풀 컬러 마이크로 LED를 재현하였다. 다만, 균일하지 않은 빛 반사로 인해 빛의 밝기는 균일하지 못한 단점을 가진다 (그림 3(c)) [19].

2019년 Lei Qian 그룹은 퀀텀닷 잉크를 잉크젯 프린팅 방식으로 패터닝하여 위조 방지 보안 라벨을 만들어 내는데 성공하였다. 붉은색, 녹색, 푸른색 퀀텀닷을 만들기 위해 각각 (CdSe/CdS/CdZnS, ZnCdSe/CdZnS, ZnCdS/CdZnS) II-IV족 퀀텀닷을 사용했고 oleic acid와 1-octadecene이 리간드와 용매로써 사용되었다. 잉크젯 프린팅 방식을 사용할 때, 무작위 고정점을 사용함으로써 항상 똑같지 않은 모양의 패턴을 구현했고, 머신 러닝 기법을 이용해 똑같지 않은 패턴의 모든 데이터를 모음으로써 위조 방지에 사용될 수 있는 랜덤 패턴을 제작하였다(그림 3(d)). 여기서 사용된 퀀텀닷은 청색, 녹색, 적색 순으로 459 nm, 532 nm, 631 nm에서 가장 높은 세기를 가지는 방출 스펙트럼을 보인다 (그림 3(e)). 각각의 반치폭은 20 nm, 24 nm, 28 nm이며 양자수율은 75%, 90%, 85%이다. 또한 각각의 잉크들은 27.5 ns, 17.0 ns, 7.6 ns의 lifetime을 갖는 것을 볼 수 있다 (그림 3(f)). 이와 같이 독특한 모양의 픽셀들을 모아 풀 컬러 보안 라벨을 저렴한 가격으로 제작할 수 있다 [20].

이외에도 압전 방식을 이용하는 기존의 잉크젯 프린팅과 달리 E-jet 프린팅(electrohydrodynamic printing)과 같이 전자기적 힘을 이용해서 잉크를 프린팅 하는 방식

도 있다. E-jet 프린팅의 원리는 다음과 같다. 금속이 코팅된 유리판과 붙어있는 기판 사이에 고전압을 가해줌으로써 잉크 내의 이온 이동이 노즐 표면에 축적된다. 이 때, 이온들의 쿨롱 반발 때문에 액체 표면이 원뿔 모양으로 바뀌게 되고, 정전기 힘이 표면 장력을 넘어설 때, 테일러 원뿔의 꼭대기에서 얇은 잉크가 방출된다 (그림 3(g)). 잉크를 제어하기 위해서 고전압을 가해주는데, 높은 전압을 가해줄 때에는 잉크가 짧은 시간에 방출되고, 낮은 전압을 가해줄 때에는 분사현상을 멈추어 잉크를 안정시키는 역할을 한다 (그림 3(h)). 잉크에 대한 다양한 범용성이 있다는 장점과 50 nm정도 선폭의 고해상도의 패터닝을 할 수 있다는 장점 때문에 E-jet 프린팅은 기존에 잉크젯 프린팅이 가지고 있는 선폭 한계를 극복할 수 있다는 장점을 갖는다 [21].

3.3 나노임프린팅 공정

나노임프린팅 공정은 몰드를 이용해서 프린팅 하는 나노 공정 과정이다. 앞서 다른 두 공정과 다르게 나노미터 크기의 고해상도 패턴을 손쉽게 얻는다는 뚜렷한 장점을 가지고 있으며, 한 번 몰드를 만든 뒤 여러 번 재사용할 수 있기 때문에 높은 비용이 필요하지 않다는 장점을 갖는다. 또한 평평하지 않은 곳에서도 프린팅을 할 수 있기 때문에 프린팅 하는 환경에도 영향이 적다. 나노임프린팅 공정 방식은 원하는 패턴의 마스터 템플릿을 만든 뒤 이를 패터닝

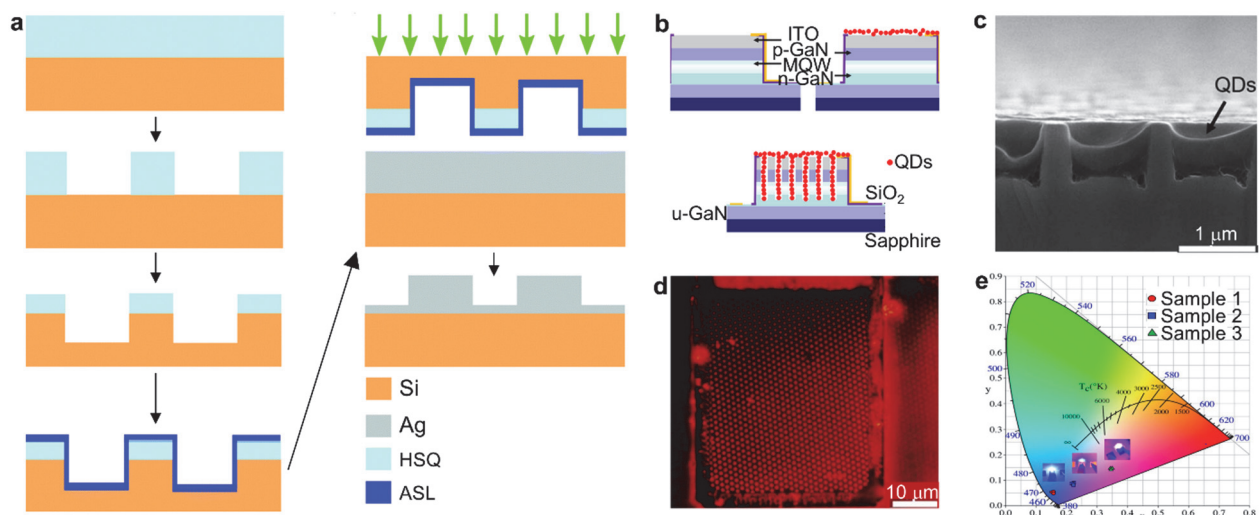


Fig. 4. (a) Schematic of the resistless nanoimprinting process, (b) schematic diagrams of bare-micro LED, micro LED + QDs, and nano hole + micro LED + QDs, (c) cross-sectional SEM image after filling with QDs, (d) fluorescence microscope image of micro LEDs with nano hole QD patterns, and (e) color coordinates of the three samples (operating at an injection current of 30 mA) in the CIE 1931 chromaticity diagram. The insertions are the light emission images of the three devices showing the color conversion effect.

을 요하는 박막위에 강한 열 및 압력을 이용하여 눌러서 표면에 요철을 만들어 패턴을 형성하는 방식이다(그림 4(a)). 보통 마스터 템플릿을 만들기 위해 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)방식을 사용한다 [22].

2021년 Jie Sun 그룹은 비방사 에너지 전달 방식(non-radiative energy transfer)을 통해 색변환층에 대한 효율을 높이는 방식을 보고했다. 기존에 빛을 이용해 에너지를 전달하는 방식은 박막 내 광자의 내부 반사와 분산으로 인해 실제 외부로 방출되는 광자의 수가 매우 적고, 그 결과 퀀텀닷에 의해 흡수되는 광자의 수도 적어져서 색변환층에 대한 효율이 매우 떨어지게 된다. 비방사 에너지 전달 방식은 퀀텀닷과 활동 영역(active region)과의 거리가 가까워야 에너지 전달 효율이 극대화되므로 이 실험에서는 나노구멍을 나노임프린팅 공정 방법을 통해 제작하는 방법을 사용했다. 마이크로 LED표면에 나노 구멍을 만들고, 퀀텀닷들을 나노 구멍 내부에 채웠다(그림 4(b)). 주사전사현미경(scanning electron microscopy)으로 본 결과 나노 구멍의 지름은 약 1 μm 이며 퀀텀닷이 나노 구멍 안에 효율적으로 들어간 뒤 활동 영역과 접촉을 잘했다는 사실을 알 수 있다(그림 4(c)). PL 이미지를 통해 퀀텀닷으로 채워진 마이크로 LED가 균일한 적색광을 발산함을 확인하였으며(그림 4(d)), 그 결과 나노 구멍을 만들지 않은 마이크로 LED에 비해 색변환 효율이 118% 향상되었다(그림 4(e)). 색 좌표계(color coordinate)를 보면 LED에서 발산된 청색광이 일부 변환되지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 브래그 반사 분포층(distributed Bragg reflection layer)을 LED표면에 붙여서 청색광을 재반사시켜 청색광을 좀 더 많이 변환시키는 방법으로 해결할 수 있다 [23].

다만 이러한 나노임프린팅 방식은 원하는 표면에 몰드를 접촉시키는 과정에서 컨택에 의한 오염이 생길 수 있으며 패턴의 얼라이먼트가 어렵다는 단점을 지닌다.

4. 결론

현재 디스플레이 산업은 빠르게 발전하고 있는 중이다. 평면 방식의 디스플레이부터 시작해서 구부릴 수 있는 디스플레이, 롤투롤(roll-to-roll) 방식의 디스플레이를 넘어서 이제는 접을 수 있는 디스플레이로 최근 몇 년 동안 디스플레이의 구조가 빠르게 변화하고 있다 [24-27]. 그렇기에 최근에는 뛰어난 성능과 효율을 가지는 색변환층도 중요하지만 동시에 늘어나거나 접을 수 있는 기능도 동시에 요구되고 있는 중이다. 본 논문에서는 현재까지 색변환층에 대한 연구가 얼마나 이뤄졌는지 알아보았다. 프린팅 하

는 방식이나 퀀텀닷의 종류에 따라 장점이 있는 만큼 단점도 있다. 특히, 프린팅 하는 방식에 따른 여러가지 문제는 디스플레이 상용화에 직접적인 영향을 주기도 한다. 좀 더 많은 연구가 진행되며 청색 소자와 관련된 문제와 퀀텀닷 색변환층에 대한 효율 문제가 개선된다면 훗날 뛰어난 성능을 가진 디스플레이가 나올 수 있을 것이라고 생각한다.

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). This work was supported by UNIST research fund (1.220024.01). This work was supported by the Korea Medical Device Development Fund grant funded by the Korea government (Project Number: RS-2020-KD000114).

REFERENCES

- [1] R. W. Sabnis, *Displays*, **20**, 119 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-9382\(99\)00013-X](https://doi.org/10.1016/S0141-9382(99)00013-X)]
- [2] Y. H. Ko, P. Prabhakaran, S. I. Choi, G. J. Kim, C. H. Lee, and K. S. Lee, *Sci. Rep.*, **10**, 15817 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72468-8>]
- [3] S. Coe-Sullivan, W. Liu, P. Allen, and J. S. Steckel, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, R3026 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.012302jss>]
- [4] E. J. Jang, S. A. Jun, H. S. Jang, J. G. Lim, B. K. Kim, and Y. H. Kim, *Adv. Mat.*, **22**, 3076 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201000525>]
- [5] H. Chen, J. He, and S. T. Wu, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **23**, 1 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2017.2649466>]
- [6] S. Zhu, Y. B. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, B. Yang, *Nano Today*, **13**, 10 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.006>]
- [7] Y. H. Won, O. Cho, T. H. Kim, D. Y. Chung, T. H. Kim, H. J. Chung, H. S. Jang, J. H. Lee, D. H. Kim, and E. J. Jang, *Nature*, **575**, 634 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>]

- [8] Y. W. Kim, S. J. Ham, H. S. Jang, J. H. Min, H. J. Chung, J. H. Lee, D. H. Kim, and E. J. Jang, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 1496 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02063>]
- [9] T. H. Kim, K. H. Kim, S. W. Kim, S. M. Choi, H. S. Jang, H. K. Seo, H. J. Lee, D. Y. Chung, and E. J. Jang, *Nature*, **586**, 385 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2791-x>]
- [10] T. Xuan, S. Shi, L. Wang, H. C. Kuo, and R. J. Xie, *J. phy. Chem. Lett.*, **11**, 5184 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01451>]
- [11] Y. H. Kim, H. C. Cho, J. H. Heo, T. S. Kim, N. S. Myoung, C. L. Lee, S. H. Im, T. W. Lee, *Adv. Mater.*, **27**, 1248 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201403751>]
- [12] J. Sun, J. H. Yang, J. I. Lee, J. H. Cho, and M. S. Kang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 1573 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00301>]
- [13] A. Nocolak, V. Morad, K. M. McCall, S. Yakunin, Y. Shynkarenko, M. Wörle, and M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.*, **32**, 5118 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01004>]
- [14] H. M. Kim, M. S. Ryu, J.H.J. Cha, H. S. Kim, T. Jeong, and J. Jang, *Soc. Inf. Disp.*, **27**, 347 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jsid.782>]
- [15] S.W.H. Chen, Y. M. Huang, K. J. Singh, Y. C. Hsu, F. J. Liou, J. Song, J. W. Choi, P. T. Lee, C. C. Lin, Z. Chen, J. Han, T. Wu, and H. C. Kuo, *Photonic Research*, **8**, 630 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1364/PRJ.388958>]
- [16] C. Zou, C. Chang, D. Sun, K. F. Böhringer, and L. Y. Lin, *Nano Lett.*, **20**, 3710 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00701>]
- [17] M. Duan, Z. Feng, Y. Wu, Y. Yin, Z. Hu, W. Peng, D. Li, S. J. Chen, C. Y. Lee, and A. Lien, *Adv. Mat. Technol.*, **4**, 1900779 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/admt.201900779>]
- [18] F. Zhang, H. Zhong, C. Chen, X. G. Wu, X. Hu, H. Huang, J. Han, B. Zou, and Y. Dong, *Acs Nano.*, **9**, 4533 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154>]
- [19] S. J. Ho, H. C. Hsu, C. W. Yeh, and H. S. Chen, *Acs. Appl. Mater., Inter.*, **12**, 33346 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01154>]
- [20] Y. Liu, F. Han, F. Li, Y. Zhao, M. Chen, Z. Xu, X. Zheng, H. Hu, J. Yao, T. Guo, W. Lin, Y. Zheng, B. You, P. Liu, Y. Li, and L. Qian, *Nat. Commun.*, **10**, 2409 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10406-7>]
- [21] M. Zhu, Y. Duan, N. Liu, H. Li, J. Li, P. Du, Z. Tan, G. Niu, L. Gao, Y. Huang, Z. Yin, and J. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1903294 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201903294>]
- [22] J. J. Cadusch, E. Panchenko, N. Kirkwood, T. D. James, B. C. Gibson, K. J. Webb, P. Mulvaney, A. Roberts, *Nanoscale*, **7**, 13816 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR04042F>]
- [23] Z. Du, D. Li, W. Guo, F. Xiong, P. Tang, X. Zhou, Y. Zhang, T. Guo, Q. Yan, and J. Sun, *IEEE Electron Device Lett.*, **42**, 1184 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3089580>]
- [24] 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>]
- [25] 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>]
- [26] C. 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>]
- [27] J. Yang, M. K. Choi, U. J. Yang, S. Y. 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>]