

유기 발광 다이오드의 발광 효율 및 전하 캐리어 특성 분석

Analysis Techniques for Evaluating Luminous Efficiency and Charge Carrier Dynamics of Organic Light-Emitting Diodes

정재근 · 김도영 · 박민호 | Jae-Geun Jung · Do-Young Kim · Min-Ho Park

Department of Materials Science and Engineering, Soongsil University,
369, Sangdo-Ro, Dongjak-Gu, Seoul 06978, Korea
E-mail: minhopark@ssu.ac.kr

1. 서론

유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes, OLED)는 높은 명암비, 넓은 시야각, 빠른 응답 속도, 우수한 색 재현성 등 뛰어난 광학적 특성을 지니고 있어 차세대 디스플레이 및 조명 기술로 주목받고 있다.¹⁻³ OLED 디스플레이는 유기발광재료가 스스로 빛을 생성하는 자발광 특성을 가져 백라이트 유닛(backlight unit)과 액정(liquid crystal)이 필요 없는 단순한 구조를 가지며, 이로 인해 디스플레이의 두께와 무게를 대폭 줄일 수 있는 장점이 있다. 이러한 소재적 특성과 디스플레이 구조적 이점으로 인해 플렉서블 디스플레이, 웨어러블 기기 등 다양한 폼팩터를 가지는 제품 개발을 가능하게 하며, 스마트폰, 텔레비전, 차량용 디스플레이, XR 디스플레이 등 전자산업 분야에 활발히 활용되고 있다.⁴⁻⁶

고효율 OLED 소자를 제작하기 위해서는 전자와 정공의 주입, 전달, 여기자 형성 및 재결합 과정을 분석하고 정밀하게 제어하는 것이 중요하다. 특히, 전하 주입과 전달 효율이 낮은 경우, 발광층 내 전하 불균형으로 인한 발광 효율 저하, 구동 전압 상승, 과도한 전하 축적에 따른 소자 열화 등 다양한 문제가 발생할 수 있다.⁷ 따라서 전하 캐리어의 물리적 특성을 정확히 분석하고 이를 기반으로 소자 구조를 최적화하는 전략이 필수적이다.

이를 위해 다양한 전기광학적 특성 측정 기법들이 활용되고 있으며, 특히 전류밀도-전압-휘도(current density-voltage-luminance, $J-V-L$) 분석, space charge limited current (SCLC) 분석, 정전용량-전압(capacitance-voltage, $C-V$) 분석이 대표적으로 사용된다. 이러한 분석 기법들을 통해 소자 내 전하의 주입 및 수송 특성을 정량적으로 파악할 수 있으며, 전하 균형 상태를 정량적 또는 정성적으로 분석하는 데 유용하다. 따라서 본

Author



정재근

2023
2025
2025-현재송실대학교
유기신소재파이버공학과 (학사)
송실대학교 신소재공학과 (석사)
송실대학교 신소재공학과 연구원

김도영

2023
2025
2025-현재송실대학교
유기신소재파이버공학과 (학사)
송실대학교 신소재공학과 (석사)
송실대학교 신소재공학과 연구원

박민호

2017
2017-2019
2019-2021
2021-2023
2023-현재포항공과대학교 신소재공학과 (박사)
서울대학교 재료공학부 (Post-Doc.)
삼성 디스플레이 QD-OLED R&D team (Senior Researcher)
송실대학교 유기신소재파이버공학과 조교수
송실대학교 신소재공학과 조교수

총설에서는 OLED 소자의 성능 최적화 및 신뢰성 향상에 기여할 수 있는 전기광학적 특성 분석 기법들을 정리하고, 고효율 OLED 구현을 위한 핵심 측정 기술들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 OLED의 외부 양자 효율 분석법

OLED는 구동 시 양극(anode)에서는 정공이, 음극(cathode)에서는 전자가 각각 주입되어 전하수송층을 통해 발광층으로 이동한다. 발광층에서는 주입된 전자와 정공이 만나 여기자(exciton)를 형성하고, 방사성 재결합(radiative recombination)을 통해 광자(photon)를 방출한다. 이러한 발광 과정의 효율은 내부 양자 효율(internal quantum efficiency, IQE)로 정의되며, 이는 전하 균형 계수(γ), 방사성 재결합 비율(η_{rad}), 그리고 발광 재료의 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY)에 의해 결정된다.

$$IQE = \eta_{rad} \times \gamma \times PLQY \quad (1)$$

그러나, 실제로 측정되는 빛의 세기는 소자 외부로 방출되는 광자의 양에 의해 결정되므로 광 추출 효율(outcoupling efficiency, η_{oc})을 반드시 고려해야 한다. 이에 따라, 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)은 소자 내부에서 생성된 광자 중 외부로 추출된 광자의 비율로 정의되며, 다음과 같이 정의된다.

$$EQE = IQE \times \eta_{oc} \quad (2)$$

고효율 OLED 소자를 구현하기 위해서는 EQE를 결정하는 각 요소의 값을 최대한 향상시키는 것이 중요하다. 이 중에서도, γ 는 전자와 정공이 발광층에서 얼마나 균형적으로 만나 재결합하는지를 직접적으로 반영하는 요소로, γ 가 1에 가까울수록 이상적으로 전자와 정공이 발광에 기여하게 될 수 있어 높은 IQE 확보에 의한 높은 EQE를 달성할 수 있다. 반대로 γ 값이 낮으면 전자와 정공 비율의 불균형을 초래하여 재결합에 참여하지 못하는 전하의 소멸로 인해 발광 효율이 크게 저하된다.

따라서 고효율 OLED를 설계하고 제작하기 위해서는 전하 캐리어의 주입 및 수송 특성을 정밀하게 조절하여 발광층 내에서 전하 균형을 향상시키는 것이 반드시 필요하다. 이에, 본 총설에서는 OLED의 성능 향상 및 최적화를 위해 전하 캐리어 특성 평가에 활용되는 주요 측정 및 분석 기법들을 소개하고자 한다.

2.2 전하 트랩 및 이동도 분석법

공간 전하 제한 전류(SCLC) 분석법은 OLED에서 전하

캐리어의 주입과 이동도 특성을 분석하는 분석 기법이다.⁸ 유기 반도체는 일반적으로 높은 전하 이동도를 가진 무기 반도체와 달리, 열에너지에 의해 생성된 자유 캐리어 밀도 n_0 를 가지며, 전기적으로 절연 특성을 나타낸다. 이때 외부에서 전압이 인가되어 n_0 보다 높은 밀도의 캐리어가 주입되면, 주입된 캐리어가 유기물 층 내에 공간 전하를 형성하여 전류 흐름을 제한하게 된다. 이러한 현상은 특히 단일 전하 캐리어 장치에서 두드러지며, SCLC 분석을 통해 전하 이동도, 트랩 밀도 등 전기적 특성을 확인할 수 있다.

SCLC 분석은 OLED 소자의 전류 밀도-전압(J - V) 특성 곡선을 logarithmic scale로 나타낸 그래프를 기반으로 분석하며, 일반적으로 곡선의 기울기(m)에 따라 ohmic 영역, trap-limited SCLC 영역, trap-filled-limit 영역, trap-free SCLC 영역의 네 영역으로 구분할 수 있다(그림 1a).

Ohmic 영역에서는 전류 밀도가 전압에 선형적으로 비례하여 $J \propto V$ 의 관계를 가진다. 이 영역에서는 열에 의해 생성된 전하 캐리어가 주된 전류를 형성하며, 주입된 전하의 양이 적어 공간 전하 효과가 무시된다. 이 영역에서의 전류 밀도 (A/cm^2)는 다음과 같은 수식으로 표현된다.

$$J = qn_0\mu \frac{V}{L} \quad (3)$$

여기서 q 는 전하량(1.602×10^{-19} C), n_0 는 자유 전하 캐리어 밀도(cm^{-3}), μ 는 전하 이동도($cm^2/V \cdot s$), L 는 유기물층의 두께(cm)이다.

Trap-limited SCLC 영역에서는 주입된 전하가 내부의 트랩 상태에 고립되면서, 전압이 증가함에 따라 전류가 비선형적으로 증가하며, $J \propto V^m$ ($m > 2$)의 관계를 가진다. 이 영역에서는 트랩이 전하 이동을 제한한다. Trap-limited SCLC 영역에서의 전류 밀도는 다음과 같은 수식으로 표현된다.

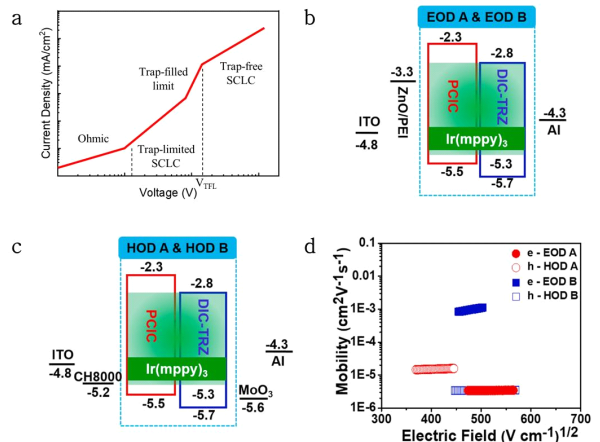


그림 1. (a) 유기 반도체에서 나타나는 SCLC 커브, (b) EOD, (c) HOD의 에너지 다이어그램, (d) SCLC 영역에서 계산된 이동도.⁹

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

여기서 ϵ_r 은 유기물의 상대 유전율이며, ϵ_0 는 진공 유전율 (8.854×10^{-14} F/cm), θ 는 트랩이 채워진 비율로, 트랩 밀도 대비 전도대 부근 자유 전하 밀도이다.

Trap-filled-limit 영역에서는 전압이 증가함에 따라 전류가 급격히 증가하며, 주입된 전하가 내부의 트랩 상태를 모두 채우고 더 이상 전하가 트랩에 포획되지 않는다. Trap-filled-limit 전압 (V_{TFL})은 다음과 같은 수식으로 표현되며, 이때 e 는 전자 전하량(1.602×10^{-19} C), N_t 는 트랩 밀도 (cm^{-3})이다.

$$V_{TFL} = \frac{e N_t L^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0} \quad (5)$$

Trap-free SCLC 영역에서는 트랩이 모두 채워진 후, $J \propto V^2$ ($m=2$)의 관계를 가진다. 이 영역에서는 주입된 전하가 자유롭게 이동하며, 공간 전하 효과가 전류를 제한한다. 이 영역에서의 전류 밀도는 Mott-Gurney 법칙에 따라 다음과 같은 수식으로 표현된다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (6)$$

이러한 SCLC 분석을 통해 전하 이동도(μ), 트랩 밀도(N_t)와 같은 전기적 특성을 정량적으로 확인할 수 있다.

예를 들어, 정공 단일 소자(hole-only device, HOD)와 전자 단일 소자(electron-only device, EOD)를 설계하여 발광층에서 정공 또는 전자의 트랩 밀도 특성과 전하 이동도를 독립적으로 평가할 수 있다. HOD는 PEDOT:PSS를 통해 정공을 주입하고, MoO_3 를 이용해 전자 주입을 차단함으로써, 발광층에 정공만 주입되도록 설계된다. 반대로 EOD는 ZnO/PEI 를 통해 전자를 주입하고 정공 주입을 억제함으로써, 발광층에 전자만 주입되는 구조를 갖는다. 이러한 소자 구조를 기반으로 SCLC 분석 또는 이어서 소개할 dark current 분석을 수행하면, 각각의 호스트 재료에서 정공 및 전자 수송 특성을 독립적으로 비교하고 분석할 수 있다(그림 1b,c).⁹ 이에 따라, 균형 잡힌 전하 수송 특성을 갖는 발광층 호스트 물질을 설계할 수 있고(그림 1d), 이러한 분석을 통해 고효율 OLED 소자 설계를 위한 재료 선택 및 구조 최적화에 효과적으로 활용될 수 있다.

2.3 전하 주입 효율 특성 분석법

유기물 층의 전하 이동도 뿐만 아니라, 전하의 효율적인 주입 역시 OLED의 성능과 수명에 직접적인 영향을 미치기

때문에, 전하 주입 효율 특성에 대한 분석도 고효율 OLED 개발에 필수적이다. 유기 반도체에서 전하 이동도와 주입 효율을 동시에 평가할 수 있는 대표적인 방법으로 dark-injection space-charge-limited current(DI-SCLC) 측정 기법이 사용된다.¹⁰ 특히, 정공 주입 특성 분석에 효과적인 이 측정법은, 양극/유기 계면이 ohmic contact을 형성하고, 유기/음극 계면에서는 전자가 차단되는 조건에서 이상적인 transient 전류 응답이 나타난다. 이러한 조건 하에서 트랩이 없는 단일 캐리어 주입 모델을 기반으로 푸아송 방정식을 통해 시간에 따른 전류 밀도 $J(t)$ 를 계산할 수 있다. $J(t)$ 는 $t = \tau_D$ 에서 최대값 J_D 에 도달한 후, $t > \tau_D$ 에서는 점차 감소하여, 정상 상태 전류 밀도 J_{SCL} 로 수렴하게 된다.

이와 같은 DI-SCLC transient 전류 밀도 곡선으로부터 아래와 같은 식을 통해 전하 주입 효율(η)을 구할 수 있다(그림 2a,b).¹¹

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \frac{E^2}{d} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{J_{DI}}{J_{SCL}} \quad (8)$$

예를 들어, trifluoromethanesulfonic acid(TFMS)로 도핑된 그래핀 양극을 사용한 경우, 일함수의 증가로 인해 정공 주입 장벽이 감소하며 $\eta=0.84$ 수준의 높은 정공 주입 효율을 달성할 수 있다. 이와 같이 DI-SCLC transient 분석을 통해 OLED 소자의 캐리어 주입 특성을 정량적으로 분석할 수 있으며, 계면 간의 ohmic 접촉 여부를 확인할 수 있는 분석법으로 활용될 수 있다.

2.4 전하 분포 및 주입 장벽 분석법

소자 내에 축적되는 전하의 양을 정량적으로 평가하기 위한 방법으로 OLED 소자의 정전용량-전압 특성을 측정하여 분석한다. 이 방법은 주입된 전하들이 소자 내부에서 균형을 이루고 있는지, 또는 특정 계면에 축적되어 있는지를 파악하는데 유용하다. 특히, 인가 전압 변화에 따른 정전용량의 변화를 모니터링함으로써, 소자 내 전하 분포의 비대칭성이나 전하 주입 장벽의 존재 여부를 확인할 수 있다.

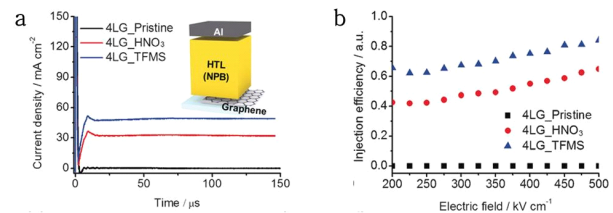


그림 2. (a) 50 V에서 측정된 DI-SCLC의 transient 전류 밀도, (b) 제작된 HOD 소자의 전류 밀도 측정을 통해 계산된 정공 주입 효율.¹¹

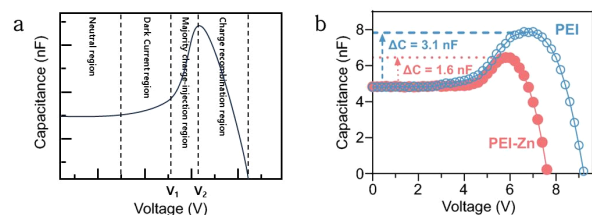


그림 3. (a) OLED의 이상적인 C - V 특성 곡선, (b) PEI 소자와 PEI-Zn 소자의 C - V 특성 분석.¹³

전형적인 OLED의 정전용량-전압 특성은 중성 영역(neutral region), 암전류 영역(dark current region), 다수 캐리어 주입 영역(major charge injection region) 그리고 전하 재결합 영역(charge recombination region)으로 구분된다(그림 3a).¹² $V < V_1$ 수준의 낮은 순방향 전압이 인가되는 구간에서는 유기층이 중성 상태를 유지하며, 계면에 소량의 전하가 트랩되어 있다. 이후, $V > V_1$ 의 전압이 인가되면, 다수 캐리어(major charge carrier)가 유기층에 주입되기 시작하면서 정전용량이 급격하게 증가하는 특성이 나타난다.

그리고, 전압이 V_2 에 도달하면 발광층에서 전자와 정공의 재결합이 나타나고, 이로 인해 정전용량이 급격히 감소한다. 이 지점은 이상적으로 OLED의 휘도가 0.1 nit가 측정되는 개시전압(turn-on voltage)에 해당한다.

그림 3b는 PEI와 Zn 이온이 킬레이트화 된 PEI 중간 삽입층에 따른 소자의 정전용량-전압 특성 변화를 나타낸 그래프이다.¹³ PEI 층이 삽입된 OLED에서 더 큰 정전용량 증가가 관찰된 것은 발광층/전자수송층 계면 및 PEI/10,10'-[5-(6-[1,1'-biphenyl]-4-yl-2-phenyl-4-pyrimidinyl)-1,3-phenylene]bis[9,10-dihydro-9,9-dimethyl-acridine](DMAC-BPP) 계면에서의 정공 축적으로 인한 결과로 해석된다. 이러한 경향은 OLED 소자 내 중간 삽입층에 따라 계면의 전하 축적을 유발할 수 있고, 구동 전압과 효율 특성과도 밀접하게 연관된다는 것으로 해석할 수 있다.

3. 결론

본 총설에서는 고효율 OLED 소자를 개발하기 위한 전하 캐리어 특성 측정의 중요성에 대해 강조하고, 이를 위한 다양한 전기광학적 분석 기법들을 소개하였다. 이상적인 전하 주입 및 수송 제어에 의한 전하 균형이 고효율 OLED 소자 구현의 필수 조건임을 살펴보았다. SCLC 분석을 통해 유기 반도체 내 전하 이동도 및 트랩 밀도를 정량적으로 평가할 수 있었으며,

HOD 및 EOD 소자를 기반으로 각 호스트 재료의 전하 수송 특성을 독립적으로 분석함으로써 균형 잡힌 전하 수송이 가능한 발광층 설계에 기여할 수 있음을 보여주었다. 또한, DI-SCLC transient 측정 기법을 통해 정공 주입 효율을 정량적으로 산출하고, 계면에서의 ohmic 접촉 여부를 분석할 수 있었다. 더불어, 정전용량-전압 측정을 통해 소자 내 전하 축적 및 전하 균형을 파악하고, 주입 장벽에 따른 전하 주입 특성 변화를 확인함으로써 소자의 구동 전압 및 발광 효율 특성에 밀접하게 영향을 미침을 확인하였다. 이러한 전기광학적 분석법들을 통해 OLED 소자의 물성을 체계적으로 분석하고 최적화함으로써, 향후 OLED 소자의 성능 및 신뢰성 향상을 위한 도구로 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. J. Lee, T.-H. Han, M.-H. Park, D. Y. Jung, J. Seo, H.-K. Seo, H. Cho, E. Kim, J. Chung, S.-Y. Choi, T.-S. Kim, T.-W. Lee, and S. Yoo, *Nat. Commun.*, **7**, 11791 (2016).
2. M. W. Ha, M.-H. Park, J. Y. Hwang, J. Kim, D.-H. Kim, T.-W. Lee, and Y.-H. Kim, *Dyes Pigm.*, **185**, 108880 (2021).
3. J.-H. Lee, C.-C. Liao, P.-J. Hu, and Y. Chang, *Synth. Met.*, **144**, 279 (2004).
4. M.-H. Park, T.-H. Han, Y.-H. Kim, S.-H. Jeong, Y. Lee, H.-K. Seo, H. Cho, and T.-W. Lee, *J. Photonics Energy*, **5**, 053599 (2015).
5. M.-H. Park, J.-Y. Kim, T.-H. Han, T.-S. Kim, H. Kim, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.*, **27**, 4308 (2015).
6. T.-H. Han, S.-H. Jeong, Y. Lee, H.-K. Seo, S.-J. Kwon, M.-H. Park, and T.-W. Lee, *J. Inf. Disp.*, **16**, 71 (2015).
7. D. B. Kim, J.-G. Jung, W. J. Jang, J. M. Kim, M.-H. Park, and B.-G. Kang, *Eur. Polym. J.*, **223**, 113627 (2025).
8. J. A. Röhr and R. C. I. MacKenzie, *J. Appl. Phys.*, **128**, 165701 (2020).
9. T. N. Le, E. Y. Park, V. Thangaraji, and M. C. Suh, *Org. Electron.*, **99**, 106346 (2021).
10. S. C. Tse, S. W. Tsang, and S. K. So, *J. Appl. Phys.*, **100**, 063708 (2006).
11. T.-H. Han, S.-J. Kwon, N. Li, H.-K. Seo, W. Xu, K. S. Kim, and T.-W. Lee, *Angew. Chem.*, **55**, 6197 (2016).
12. M. S. Al-Qrinawi, T. M. El-Agez, M. S. Abdel-Latif, and S. A. Taya, *Int. J. Thin. Film. Sci. Technol.*, **10**, 217 (2021).
13. S. Liu, C. Zang, J. Zhang, S. Tian, Y. Wu, D. Shen, L. Zhang, W. Xie, and C.-S. Lee, *Nano-Micro Lett.*, **14**, 14 (2022).