

논문 18-12-13

# Zn(HPB)<sub>2</sub>를 Hole Blocking Layer로 이용한 OLEDs의 특성 연구

## Study on Properties of OLEDs using Zn(HPB)<sub>2</sub> as Hole Blocking Layer

김동은<sup>1</sup>, 김두석<sup>2</sup>, 이범종<sup>3</sup>, 권영수<sup>1,2,a</sup>

(Dong-Eun Kim<sup>1</sup>, Doo-Seok Kim<sup>2</sup>, Burm-Jong Lee<sup>3</sup>, and Young-Soo Kwon<sup>1,2,a</sup>)

### Abstract

Recently, organic light emitting diodes(OLEDs) is widely used as one of the information display techniques. We synthesized 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole(Zn(HPB)<sub>2</sub>). We studied the luminescent properties of OLEDs using Zn(HPB)<sub>2</sub>. The ionization potential(IP) and the electron affinity(EA) of Zn(HPB)<sub>2</sub> investigated using cyclic-voltammetry(C-V). The IP and EA were 6.5 eV and 3.0 eV, respectively. The PL and EL spectra of Zn(HPB)<sub>2</sub> were observed at the wavelength of 450 nm. We used Zn(HPB)<sub>2</sub> as an emitting layer and hole blocking layer. At the experiment about hole blocking effect, we inserted Zn(HPB)<sub>2</sub> between emitting material layer(EML) and cathode, and between hole transport layer(HTL) and emitting material layer(EML). We measured current density-voltage and luminance-voltage characteristics at room temperature.

**Key Words** : OLEDs, Zn(HPB)<sub>2</sub>, Hole blocking, Cyclic voltammetry

### 1. 서론

차세대 영상산업은 대형화 및 평면화 형태의 디스플레이를 추구하고 있다. OLEDs는 LCD에 비해 응답속도가 빠르고 휘도가 뛰어나며, 박막화가 가능하다는 장점이 있다. 현재 OLEDs의 경우에는 분자량이 적고 PL 특성이 좋은 functional 단분자를 이용한 연구와 반도체와 전도성이 좋은 고분자를 이용한 연구가 활발히 되고 있다[1].

OLEDs 재료는 낮은 구동전압에서 충분한 캐리어를 발광층으로 주입시킬 수 있고 높은 형광효율을 가지는 유기물질이어야 한다. 따라서 열에 강하고 발광효율이 뛰어난 유기 재료에 대한 연구와 함께 소자의 안정성에 대한 연구가 요구된다[2].

현재까지 Al complex와 같은 유기금속성 화합물들이 OLEDs의 발광재료로 많이 이용되어왔고, 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 이 중에서 Alq<sub>3</sub>는 그 특성이 지금까지 알려져 있는 다른 재료들에 비하여 가장 뛰어난 발광효과를 가지고 있다고 알려져 있다[4]. 또한, Sheng-Gui Liu 등에 의해 Zn-complexes를 이용한 연구도 활발히 진행되고 있다[5].

본 연구에서는 저분자 물질인 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 합성하여 전기적·광학적 특성에 관하여 연구하였다. 즉, 순환 전압 전류법을 이용하여 물질의 에너지 밴드 갭을 측정하였으며, PL, EL 스펙트럼을 확인하였다[6]. 그리고 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 발광층과 hole blocking layer로 사용하여 OLEDs에서의 발광 특성과 hole blocking 효과에 관하여 연구하였다[7].

1. 동아대학교 전기공학과  
(부산시 사하구 하단2동 840)  
2. 동아대학교 항만물류시스템학과  
3. 인제대학교 화학과  
a. Corresponding Author : yskwon@dau.ac.kr  
접수일자 : 2005. 8. 6  
1차 심사 : 2005. 9. 27  
심사완료 : 2005. 10. 14

### 2. 실험

본 연구에서는 새로운 물질인 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole(Zn(HPB)<sub>2</sub>)를 합성하였다[8]. 그림 1은 합성한 Zn(HPB)<sub>2</sub>의 화학구조이다.

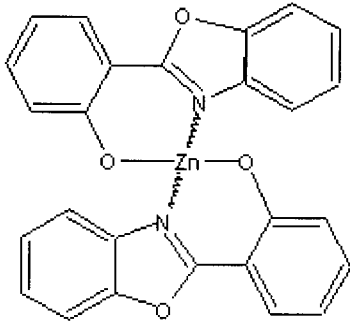


그림 1. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 화학구조.

Fig. 1. Chemical structure of Zn(HPB)<sub>2</sub>.

합성되어진 Zn(HPB)<sub>2</sub>에 관한 전기적 특성[이온화에너지(Ionization Potential; IP), 전기친화도(Electron Affinity; EA), 에너지 밴드 갭(Energy Bandgap; Eg)]을 측정하기 위하여 전기화학적 방법으로 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry: C-V)을 사용하였다. 3 전극 시스템을 이용한 C-V 분석 장치를 그림 2에 나타내었다. 3 전극 시스템으로 보조전극(counter electrode)은 0.8 mm 백금선(Pt)을 사용하였고, 작업전극(working electrode)은 OLEDs의 전극으로 사용하는 ITO와 Al에 직접 시료를 필름 형태로 입힌 작업전극을 사용하였다. 이 때 필름은 진공-열 증착법을 이용하여 1000 Å의 두께로 제작하였고, 산화반응 측정은 ITO 작업전극을 사용하고 환원반응 측정은 Al 작업전극을 각각 사용하였다. 기준전극(reference electrode)은 0.1M Ag/AgCl을 사용하였다. 표준용액은 acetonitrile 유기용매, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> 전해질을 사용하여 제작하였다.

유리 기판 위에 형성된 ITO 전극의 두께는 1500 Å이었으며, 표면 저항은 15 Ω/□ 이다. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 발광 특성을 확인하기 위하여 소자 구조를 ITO/α-NPD(400 Å)/Zn(HPB)<sub>2</sub>(600 Å)/Al(1200 Å)으로 구성하였다. 유기물과 금속은 진공도 5×10<sup>-6</sup> torr에서 증착하였으며, 각각의 증착율은 1.0 Å/s, 10 Å/s로 하였다. 그리고 에너지 밴드 갭을 고려하여 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 hole blocking layer로 사용하여 소자를 제작하였다. Zn(HPB)<sub>2</sub>를 정공수송층과 발광층 사이, 그리고 발광층과 음극 사이에 삽입하여 hole blocking 효과에 관한 실험을 진행하였다. 동시에 hole blocking 물질인 PBD를 사용하여 같은 조건으로 소자를 제작한 후, Zn(HPB)<sub>2</sub>를 사용한 소자와 비교하였다. 표 1은 실험에 사용된 소자의 구조를 각각 나타내었다.

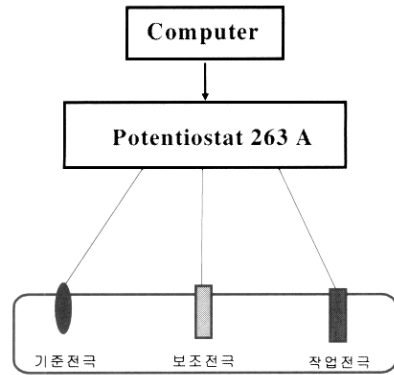


그림 2. 3전극 전기화학 실험장치.

Fig. 2. The electrochemical 3-electrode setup.

표 1. 소자구조.

Table 1. The device structure.

Device	소자 구조
Device1	ITO/α-NPD/Zn(HPB) <sub>2</sub> /Al
Device2	ITO/α-NPD/Alq <sub>3</sub> /Zn(HPB) <sub>2</sub> /Al
Device3	ITO/α-NPD/Alq <sub>3</sub> /PBD/Al
Device4	ITO/α-NPD/Zn(HPB) <sub>2</sub> /Alq <sub>3</sub> /Al
Device5	ITO/α-NPD/PBD/Alq <sub>3</sub> /Al

### 3. 결과 및 고찰

Zn(HPB)<sub>2</sub>의 광학적 특성을 조사하기 위하여 진공 증착으로 필름을 제작하여 PL 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 device 1 소자구조로 제작하여 EL 스펙트럼을 측정하였다. 그림 3에 Zn(HPB)<sub>2</sub>의 PL, EL 스펙트럼을 나타내었다. PL은 450 nm, EL은 447 nm로 blue 발광을 한다는 것을 알 수 있었다.

그림 4에는 Zn(HPB)<sub>2</sub>의 cyclic voltammogram을 나타내었다. Ag/AgCl 기준전극에 대한 E<sup>OX</sup> onset은 1.7 V, E<sup>RED</sup> onset은 -1.8 V이며, 기준전극 Ag/AgCl에 대한 순환전압전류 보정값 4.8을 더해주면, Zn(HPB)<sub>2</sub>의 이온화에너지는 6.5 eV, 전자친화도는 3.0 eV, 에너지 밴드 갭은 3.5 eV임을 각각 알 수 있다[9,10]. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 IP 값이 6.5 eV로 발광층으로 사용된 Alq<sub>3</sub>보다 IP 값이 높기 때문에 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 hole blocking 물질로 사용하였으며, hole blocking 효과를 얻을 수 있었다.

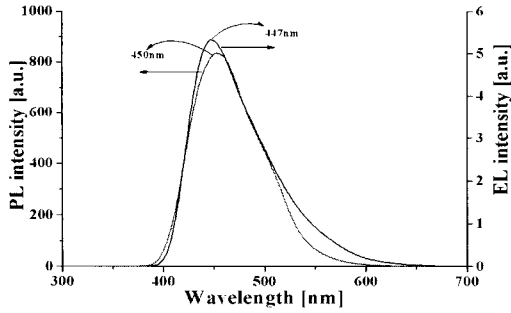


그림 3. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 PL, EL 스펙트럼.  
Fig. 3. PL, EL spectrum of Zn(HPB)<sub>2</sub>.

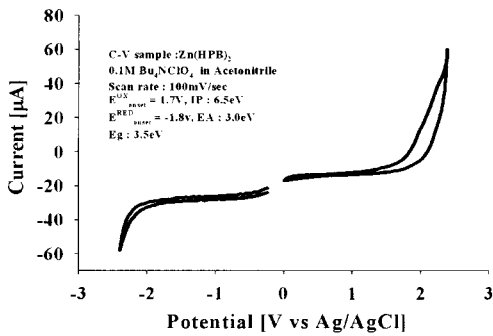


그림 4. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 cyclic voltammogram.  
Fig. 4. Cyclic voltammogram of Zn(HPB)<sub>2</sub>.

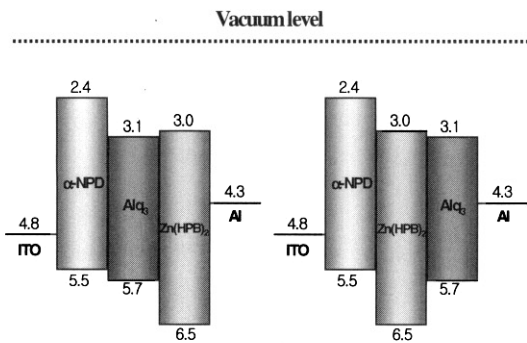


그림 5. Zn(HPB)<sub>2</sub>를 hole blocking layer로 사용하였을 때의 energy band diagram.  
Fig. 5. Energy band diagram of the devices using Zn(HPB)<sub>2</sub> as hole blocking layer.

그림 5에 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 hole blocking layer로 사용하였을 때의 energy band diagram을 나타내었다.

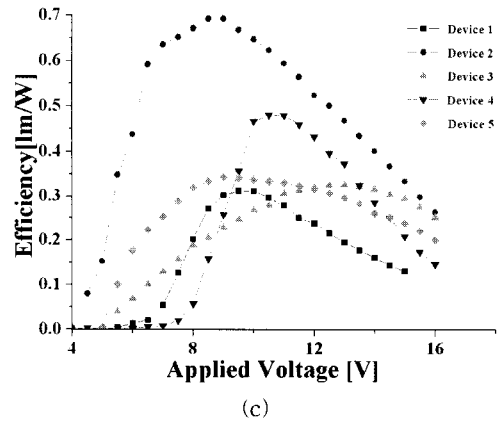
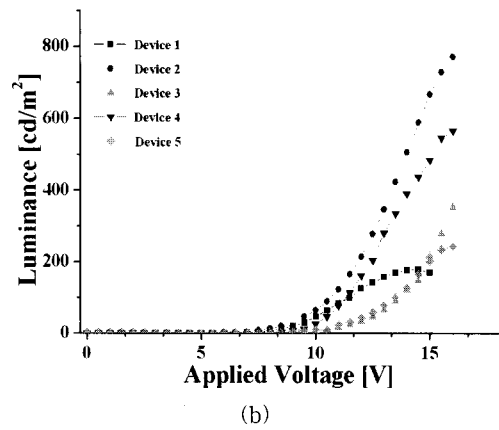
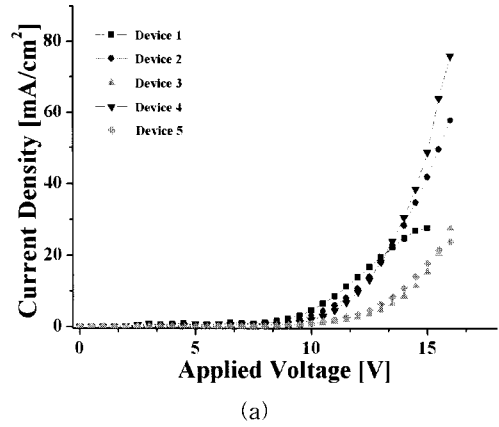


그림 6. Zn(HPB)<sub>2</sub>와 PBD를 사용한 소자의 (a) 전압-전류밀도, (b) 전압-휘도, (c) 전압-효율 특성.

Fig. 6. (a) Voltage-current density, (b) voltage-luminance, and (c) voltage-efficiency characterization of the devices using Zn(HPB)<sub>2</sub> and PBD.

그림 6은 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 발광층과 hole blocking layer로 사용했을 때 (a)전압-전류밀도, (b)전압-휘도, (c)전압-효율 특성이다. Hole blocking layer를 정공수송층과 발광층 사이에 삽입하였을 때, Zn(HPB)<sub>2</sub>를 사용한 소자(device 2)는 16 V에서 휘도가 565 cd/m<sup>2</sup>으로 나타났으며, PBD를 사용한 소자(device 3)는 243 cd/m<sup>2</sup>으로 나타났다. 그리고, Hole blocking layer를 발광층과 음극 사이에 삽입하였을 때 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 사용한 소자(device 4)는 16 V에서 휘도가 771 cd/m<sup>2</sup>으로 나타났으며, PBD를 사용한 소자(device 5)는 350 cd/m<sup>2</sup>으로 나타났다. 또한, Zn(HPB)<sub>2</sub>를 사용한 경우 PBD를 사용한 경우 보다 구동전압은 감소하였으며, 전류밀도는 증가하였다. 이것은 Zn(HPB)<sub>2</sub>가 PBD 보다 hole blocking layer로 더 효과적이라는 것을 나타내는 결과이었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 합성하여 이 물질의 발광 특성에 관하여 연구하였다. Zn(HPB)<sub>2</sub>의 EL, PL 스펙트럼이 각각 447 nm, 450 nm로 블루 발광을 하는 것을 확인 할 수 있었다. 전기화학적 분석 결과 이온화에너지가 6.5 eV, 전자친화도는 3.0 eV임을 확인 할 수 있었다. Zn(HPB)<sub>2</sub>를 이용한 OLEDs의 특성을 알아보기 위해서 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 발광층으로 사용하였으며, 에너지 밴드 갭을 고려하여 hole blocking layer로도 사용하였다. Zn(HPB)<sub>2</sub>를 hole blocking layer로 사용한 경우, PBD를 사용하였을 때 보다 구동전압은 감소하였고, 전류밀도는 증가하였으며, 휘도는 약 2배 증가 한 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Zn(HPB)<sub>2</sub>가 PBD보다 더 효과적으로 hole blocking을 한다는 것을 나타내는 결과이었다. 따라서 Zn(HPB)<sub>2</sub>를 발광층 보다 hole blocking layer로 사용할 경우 효율이 향상된 OLEDs를 제작 할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고 문헌

[1] R. F. Service, "Organic light emitters gain longevity", Science, Vol. 273, No. 5277, p. 878, 1996.  
 [2] 양기성, 김병상, 김두석, 신흠규, 권영수, "ITO

기판의 산소 플라즈마처리에 의한 OLED의 전기적·광학적 특성에 관한 연구", 대한전기학회논문지, Vol. 54c, No. 1, p. 8, 2005.

[3] K. S. Yang, H. K. Shin, C. Kim, and Y. S. Kwon, "Photoluminescent and electroluminescent investigation of OLEDs using Alq<sub>2</sub>-Nq", Colloids and surfaces A, Vol. 257-258, p. 63, 2005.  
 [4] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3611, 1989.  
 [5] S.-G. Liu, J.-L. Zuo, Y. Wang, Y.-Z. Li, and X.-Z. You, "Synthesis, crystal structure and blue electroluminescence of a new zinc complex based on 2,6 - bis (benzimidazolyl)pyridine", Journal of physics and chemistry of solids, Vol. 66, No. 5, p. 735, 2005.  
 [6] T. J. Dingemans, A. Bacher, M. Thelakkat, L. G. Pedersen, E. T. Samulski, and H.-W. Schmidt, "Spectral tuning of light emitting diodes with phenyl-thiophenes", Synthetic Metals, Vol. 105, No. 3, p. 171, 1999.  
 [7] Y. Kim and W. B. Im, "Effect of hole-blocking layer doped with electron-transport molecules on the performance of blue organic light-emitting device", Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 201, No. 9, p. 2148, 2004.  
 [8] N. Donze, P. Pechy, M. Gratzel, M. Schaer, and L. Zuppiroli, "Quinolate zinc complexes as electron transporting layers in organic light-emitting diodes", Chemical Physics Letters, Vol. 315, No. 5-6, p. 405, 1999.  
 [9] V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H.-W. Schmidt, and D. Haarer, "Electroluminescent behavior of a homologous series of phenylenevinylene oligomers", Advanced Materials, Vol. 11, No. 2, p. 119, 1999.  
 [10] X. Wu, Y. Liu, and D. Zhu, "Synthesis and characterization of a new conjugated polymer containing cyano substituents for light-emitting diodes", J. Mater. Chem., Vol. 11, No. 5, p. 1327, 2001.