

# Hexaazatrinaphthylene 유도체를 정공 주입층으로 사용한 고효율 녹색 인광 OLEDs

이재현<sup>†</sup> · 이종희\*

국립한밭대학교 창의융합학과, \*한국전자통신연구원 OLED 연구센터  
(2015년 10월 5일 접수, 2015년 10월 13일 심사, 2015년 10월 19일 채택)

## Efficient Green Phosphorescent OLEDs with Hexaazatrinaphthylene Derivatives as a Hole Injection Layer

Jae-Hyun Lee<sup>†</sup> and Jonghee Lee\*

Department of Creative Convergence Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea  
\*OLED Research Center, Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 34129, Korea  
(Received October 5, 2015; Revised October 13, 2015; Accepted October 19, 2015)

### 초 록

유기발광다이오드(organic light emitting diodes, OLEDs)는 높은 효율, 안정성, 신물질 개발과 같은 연구들을 바탕으로 차세대 디스플레이 및 조명으로써의 높은 기술력과 학문적 발전을 달성하였다. 본 논문에서는 hexaazatrinaphthylene (HAT) 유도체들을 OLEDs 소자의 정공주입층으로 사용하여 제작된 고효율의 녹색 인광 OLEDs 소자의 특성을 연구하였다. Indium Tin Oxide (ITO)전극과 정공수송층 사이에 삽입된 박막의 HAT 유도체층은 1,000 cd/m<sup>2</sup>의 구동 조건에서 OLEDs 소자의 외부양자효율을 기존의 8.8%에서 13.6%로, 전류효율을 30.8 cd/A에서 47.7 cd/A로 각각 향상시켰다. 삽입된 HAT 유도체층은 발광층 내부에서 최적화된 전자-정공의 균형을 이루게 하여 소자의 효율 향상에 기여하였다.

### Abstract

Organic light emitting diodes (OLEDs) are regarded as the next generation display and solid-state lighting due to their superb achievements from extensive research efforts on improving the efficiency and stability of OLEDs in addition to developing new materials. Herein, efficient green phosphorescent OLEDs were obtained by using hexaazatrinaphthylene (HAT) derivatives as a hole injection layer. External quantum and current efficiencies of OLEDs were enhanced from 8.8% and 30.8 cd/A to 13.6% and 47.7 cd/A, respectively by inserting a thin layer of HAT derivatives between the ITO and hole transporting layer. The enhancement of OLEDs was found to be originated from the inserted HAT derivatives, which resulted in the optimized hole-electron balance inside the emission layer.

**Keywords:** organic light emitting diodes, hole injection layer, efficiency

## 1. 서 론

고효율의 유기발광소자(Organic light emitting diodes, OLEDs)는 효율적인 전하주입, 주입된 전자, 정공의 균형된 비율, 발광물질의 높은 내부 광자 효율과 외부로의 효과적인 광추출 등의 여러 가지 조건들을 만족해야만 가능하다[1-2]. 효율적인 전하의 주입을 위해서는 전극의 일함수와 발광층의 highest occupied molecular orbital (HOMO) 혹은 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지 준위와의 전하 주입 장벽을 줄여줄 수 있는 에너지 준위를 가지는 전자 주입층 (electron injection layer, EIL), 정공 주입층(hole injection layer, HIL)을 삽입하거나 전자 수송층(electron transporting layer, ETL), 정공 수

송층(hole transporting layer, HTL)에 전기적인 도핑을 진행하여 전하의 주입 장벽을 낮출 수 있다[3]. 유기물 반도체의 전기적 도핑은 반도체의 자유 전하 밀도 증가와 반도체의 전기 전도도를 증가시키기 때문에 OLEDs 소자의 구동 전압 감소와 전력 효율 증가를 가능하게 한다[4-5].

전이금속 산화물이나 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HAT-CN)과 같은 HIL은 새로운 개념의 정공주입 메커니즘을 바탕으로 높은 효율의 OLEDs 소자 결과를 얻을 수 있다는 것을 보여줬다[6-7]. 이러한 HIL의 정공주입 메커니즘은 HIL과 HTL 층간의 계면에서의 전하의 분리 및 HTL의 HOMO 에너지 준위로의 정공 이송, HIL의 LUMO 에너지 준위로의 전자 이송의 단계를 거치는 것으로 이해되고 있다[8-9]. 이러한 새로운 개념의 정공 주입 메커니즘은 HIL과 전극 일함수 사이의 정공 주입장벽을 극복하여 주입되는 기존의 field-assisted thermionic charge injection 메커니즘과는 다른 방식의 정공 주입을 가능하게 하였다[10-11]. 하지만 음극으로부터 주입되는 전자와 정공이 균형된 비율을 이루기 위해서는 이러한 HIL들이 다양

<sup>†</sup> Corresponding Author: Hanbat National University,  
Department of Creative Convergence Engineering, Daejeon 34158, Korea  
Tel: +82-42-821-1970 e-mail: jhyunlee@hanbat.ac.kr

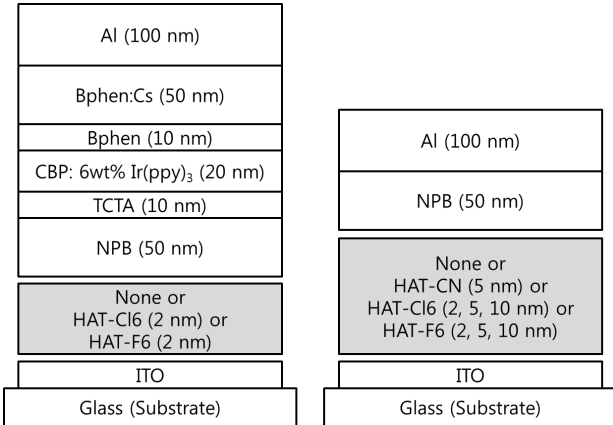


Figure 1. (a) Device structure of OLEDs with HAT-Cl6 or HAT-F6 and (b) hole-only device with HAT-CN, HAT-Cl6 or HAT-F6.

한 LUMO 준위를 가지고 있어야 다양한 소자의 구조에 따라 소자의 효율적인 구동이 가능할 수 있게 된다. 이러한 목적으로 5,6,11,12,17,18-hexaazatrinitrophenylene (HAT)와 2,3,8,9,14,15-hexafluoro-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinitrophenylene (HAT-F6), 2,3,8,9,14,15-hexachloro-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinitrophenylene (HAT-Cl6) and 1,2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16-dodecafluoro-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinitrophenylene (HAT-F12) 등과 같은 다양한 유도체들이 합성되었고 유기물 태양전지 등의 유기전자 소자에 적용되었다[12-15].

본 연구에는 다양한 HAT 유도체들을 인광 OLEDs 소자의 HIL로 적용하여 그 특성을 평가하였다. HAT-Cl6와 HAT-F6를 적용한 OLEDs 소자의 외부양자효율은 각각 13.6% 및 12.0%로 기본소자의 8.8%에 비하여 더 우수한 특성을 보였다. 이는 소자로 주입되는 정공 및 전자의 주입을 균형 있게 하여 효율을 증가시킨 것으로 판단된다.

## 2. 실험

Indium tin oxide (ITO)가 패터닝 유리기판이 OLEDs 제작과 hole-only 소자 제작에 사용되었다. 소자들은  $10^{-7}$  torr의 고진공상태에서 제작된 후 질소 분위기의 클러브박스에서 봉지되고 외부로 반출되어 측정되었다. OLEDs 소자 및 hole-only 소자의 구조는 Figure 1에서 보여지는 것과 같다. OLEDs 소자는 ITO (90 nm)/HAT-Cl6 or HAT-F6 (0 or 2 nm)/1,4-bis[N-(1-naphthyl)-N'-phenylamino]-4,4'-diamine (NPB) (50 nm)/4,4',4''-tri(Ncarbazolyl)triphenylamine (TCTA) (10 nm)/N,N'-dicarbazolyl-4,4'-biphenyl (CBP) doped with 6 wt% tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>) (20 nm)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) (10 nm)/ cesium (Cs) : BPhen (50 nm)/Al (100 nm)으로 구성되어 있다. 다양한 유도체들의 정공 주입 특성을 분석하기 위하여 ITO/HAT-CN (5 nm) or HAT-Cl6 or HAT-F6 (0, 2, 5, 10 nm)/Al (100 nm)의 구조를 가지는 hole-only 소자를 제작하였고 전류 밀도-전압 특성은 Keithley 2400으로 평가되었다.

## 3. 결과 및 고찰

S. Barlow 등은 다양한 분자구조를 가지는 HAT 유도체들을 설계하고 합성했다[12]. 할로겐화 HAT 유도체는 HAT 분자의 phenylene 고리의 수소원자를 염소나 플루오르로 치환한 구조를 가지는데 이러한 변

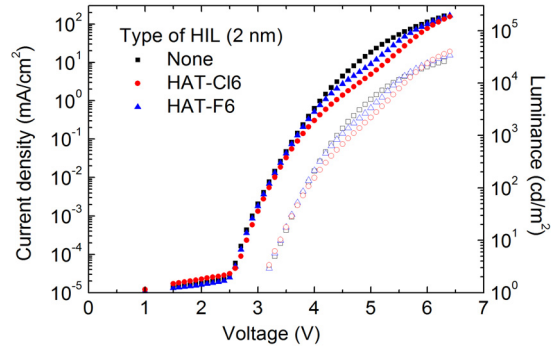


Figure 2. Current density versus voltage (filled symbol) and luminance versus voltage (empty symbol) characteristics of OLEDs without HAT derivative (rectangle) or with HAT-Cl6 (circle) and HAT-F6 (triangle).

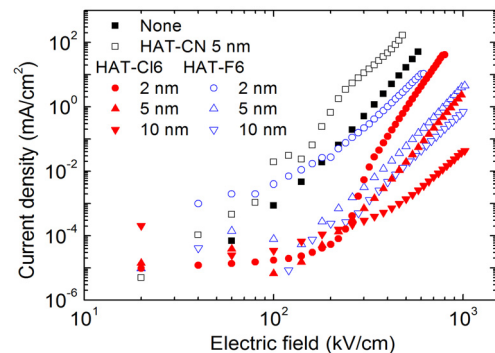


Figure 3. Current density versus voltage characteristics of hole only devices without HAT derivative (rectangle) or with 5 nm of HAT-CN (open rectangle) or 2 (circle), 5 (triangle) and 10 (inverted triangle) nm of HAT-Cl6 (solid symbol) and HAT-F6 (open symbol).

형을 통하여 분자의 에너지 준위 및 전자 수송능력을 제어할 수 있게 된다. 분자 시뮬레이션을 바탕으로 저자들은 HAT-F6, HAT-Cl6 및 HAT-F12 등의 할로겐화 HAT 유도체들이 HAT보다 더 큰 exothermic electron affinity를 가질 것으로 예측하였다[12]. 또한 막막 형태로 성막된 필름의 결정성 및 표면 거칠기 특성도 분자의 side group에 의하여 변경되어 HAT-Cl6는 phthalocyanine 유도체나 HAT-CN 분자들이 보여주던  $\pi$ -stacking 구조의 결정성을 가져 유도체 중에서 높은 전자 이동도를 가질 수 있다는 것을 보였다[7,12]. 할로겐화 HAT 유도체들의 OLEDs 소자에서의 정공 주입특성을 평가하기 위하여 얇은 막의 HAT를 ITO와 정공 수송층 사이에 증착한 소자와 그렇지 않은 소자의 전기적, 광학적 특성을 분석하였다. Figure 2는 HIL이 없는 소자, HAT-Cl6을 HIL로 적용한 소자, HAT-F6을 적용한 소자의 전류밀도-전압-휘도(current density-voltage-luminance,  $J$ - $V$ - $L$ ) 특성을 측정한 결과이다.

HIL의 유무와 상관없이 모든 소자는 2.5 V의 낮은 임계전압과 급격한 전류밀도의 증가 특성을 보였고 이것은 Cs가 도핑된 BPhen과 Al 전극 사이에서 전자의 주입이 매우 잘 이루어진 것으로 이해할 수 있었다. 흥미롭게도 OLEDs 소자의 turn-on 전압은 추가적인 HAT-Cl6 및 HAT-F6의 추가에도 변화하지 않았다. 이것은 실험에서 사용된 OLEDs 소자의 turn-on 전압이 대부분 전자 주입층에 의하여 결정된 것임을 알 수 있게 한다. 하지만 구동 전압 영역에서의 전류밀도는 HIL 적용 시 감소하였다. 4.5 V에서 4.4 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 가졌던 소자에 비하여 HAT-Cl6나 HAT-F6를 삽입한 소자의 경우 각각

Table 1. Summarized Performance of OLEDs without HAT Derivative or with HAT-Cl6 and HAT-F6

HIL	Operating voltage (V)	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Current efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	External quantum efficiency (%)	CIE (X, Y)
None	4.4	3.3	30.8	21.9	8.8	(0.34,0.61)
HAT-F6	4.5	2.4	42.1	29.8	12.0	(0.35,0.60)
HAT-Cl6	4.7	2.1	47.7	32.2	13.6	(0.34,0.61)

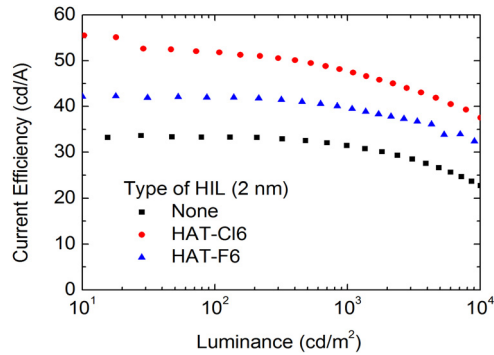


Figure 4. Current efficiency versus current density characteristics of OLEDs without HAT derivative (rectangle) or with HAT-Cl6 (circle) and HAT-F6 (triangle).

2.7과 1.4 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보였다. 얇은 전하 주입층의 삽입에 따른 소자의 전류밀도의 변화는 일반적으로 삽입층의 의한 계면의 vacuum level shift에 의한 것으로 설명된다. 왜냐하면 추가된 2 nm의 유기물 층은 유기물 층을 통한 전하의 이동에 의한 소자의 전류밀도 변화를 설명할 수 없을 정도로 얇기 때문이다[16-17]. 하지만 소자의 turn-on 전압이 HAT 유도체의 삽입과 상관없이 일정한 결과를 바탕으로 판단해 보면 vacuum level shift는  $J-V$  특성에 큰 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있었다. OLEDs 소자의 전류밀도-전압 특성을 이해하기 위해서 할로겐화 HAT 유도체의 유무에 따른 hole-only 소자를 제작하였다. Figure 3는 ITO (150 nm)/HAT-CN, HAT-Cl6 or HAT-F6 (0, 2, 5 or 10 nm)/NPB (400 nm)/Al (100 nm)로 구성된 hole-only 소자의 전류밀도-전압 특성을 측정된 결과이다. HAT-CN을 삽입한 소자 5의 경우는 NPB와 HAT-CN 계면에서의 정공-전자의 분리 및 정공 주입이 가능했기 때문에 NPB만 있는 소자4보다 높은 전류밀도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 낮은 LUMO 에너지 준위(6.7 eV)를 가지는 HAT-CN의 경우는 NPB에서 매우 효과적인 정공의 주입층으로 작동하는 것을 할 수 있다. 하지만 HAT-Cl6과 HAT-F6를 삽입한 경우는 Figure 2의 OLEDs 소자의 결과와 같이 hole-only 소자의 전류밀도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. HAT-Cl6과 HAT-F6의 LUMO 에너지 준위가 각각 4.1 eV와 4.2 eV로 발표된 문헌들의 결과로 볼 때 NPB와의 계면에서 정공의 주입을 늦어지도록 조정하는 것으로 이해할 수 있다[12,15]. 할로겐화 HAT 유도체들의 LUMO 에너지 준위가 NPB와의 계면에서 효과적으로 정공을 충분히 분리하기에 부족했던 것으로 판단된다.

Figure 3에서 보는 것과 같이 HAT-Cl6의 두께가 2 nm에서 10 nm로 증가할수록 hole-only 소자의 전류밀도가 점차적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 HAT-Cl6가 균일하게 표면을 덮고 있어서 2 nm의 얇은 두께에서도 박막을 잘 형성하고 있는 것임을 알 수 있게 한다. 이것은 HAT-Cl6의 분자구조가 평면상이므로 박막 형성 시에 결정성을 잘 보였던 이전의 연구 결과들과도 일치하는 결과이다[12]. 하

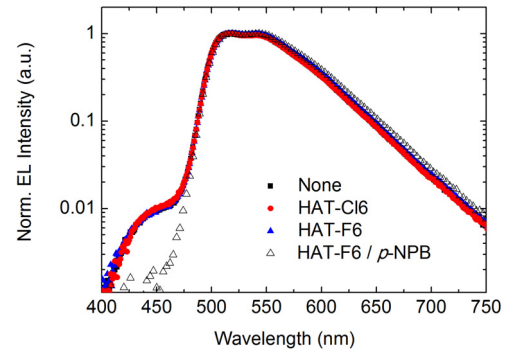


Figure 5. Log-scaled electroluminescent (EL) spectra of OLEDs without HAT derivative (rectangle), with HIL of HAT-Cl6 (circle) or HAT-F6 (triangle), and with HIL of HAT-F6 and HIL of HAT-F6 doped NPB (open triangle symbol).

지만 HAT-F6를 2 nm 삽입한 경우는 다른 두께의 소자들에 비하여 전혀 다른 경향을 보이며 낮은 전압에서는 오히려 추가적인 삽입층이 없는 소자와 비슷한  $J-V$  특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 HAT-6의 경우 증착 초기에는 박막이 disconnected 구조를 가져서 OLEDs 소자의 픽셀면에 불균일한 전하의 주입이 일어났던 것으로 이해할 수 있다[18]. 이러한 결과들로부터 OLEDs의 효율적인 제작과 안정적인 구동을 위해서는 HAT-F6보다는 HAT-Cl6가 우수한 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

Figure 4는 HAT-Cl6나 HAT-F6를 삽입한 OLEDs와 삽입하지 않은 OLEDs 기본 소자의 전류효율 측정 결과를 보여주고 있다. HAT-F6를 삽입한 OLEDs 소자의 경우는 1,000 cd/m<sup>2</sup>에서의 전압으로 정의되는 구동 전압이 4.5 V의 값을 가졌고, 이때 42.1 cd/A의 전류 효율을 보여 추가적인 전하주입층이 없는 기본 소자의 30.8 cd/A에 비하여 증가된 효율을 보였다. 이에 반하여 HAT-Cl6를 삽입한 소자의 경우는 4.7 V의 구동 전압에서 전류 효율이 47.7 cd/A의 값을 가졌다. 할로겐화 HAT를 정공 주입층으로 적용한 OLEDs 소자들이 보다 높은 효율을 가질 수 있는 것은 발광층으로 도달하는 전자와 정공의 비율이 잘 맞기 때문으로 볼 수 있다[19-20]. Hole-only 소자의 전류밀도-전압 특성에서 확인한 것과 같이 할로겐화 HAT 추가 삽입층에 의해 지연된 정공의 주입은 OLEDs 소자의 보다 높은 양자 효율의 증가를 보였다. 소자의 다른 특성들은 Table 1에 요약되어 있다.

Figure 5는 할로겐화 HAT 유도체의 삽입 유무에 따른 OLEDs 소자의 구동 전류 3 mA/cm<sup>2</sup>에서의 발광 스펙트럼 측정 결과를 보여주고 있다. 모든 소자들은 Ir(ppy)<sub>3</sub>가 도핑된 CBP 층을 발광층으로 하는 초록 인광 OLEDs 소자의 전형적인 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 소자 간의 약간의 스펙트럼 차이는 다양한 정공의 주입 조건에 따른 발광층 내의 recombination zone의 위치 차이 때문인 것으로 판단된다. 흥미롭게도 440 nm의 위치에서 CBP: Ir(ppy)<sub>3</sub> 발광층으로부터 발광하지 않는 작은 피크가 관찰되었다. 이러한 발광은 일반적으로 다음

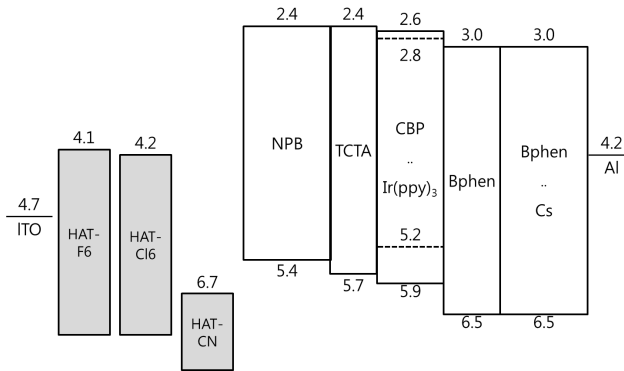


Figure 6. Energy diagram of OLEDs devices.

의 2가지 요인들로부터 발생할 수 있다. 첫 번째는 발광층 호스트 분자로부터 발광층 도펀트 분자로의 효과적인 에너지 이동(energy transfer)이 일어나지 않는 경우이고 두 번째는 전하가 발광층에 잘 가워지지 않은 경우 발광층 주변의 층으로부터 발광현상이 일어나는 경우이다[21-22].

Figure 5에서 발견된 짧은 파장 영역에서의 약한 발광 피크의 경우는 정공 주입층으로 사용된 NPB 층에 의한 것으로 판단된다. 왜냐하면 6 wt%의 Ir(ppy)<sub>3</sub>는 Förster 에너지 이동에 충분한 농도이므로 CBP에 의한 발광은 아니고, 또한 TCTA와 CBP, NPB의 발광 스펙트럼은 각각 460, 392, 436 nm에 위치하기 때문이다[22-23]. Figure 6은 OLEDs 소자의 에너지 준위 그림이다. EML과 HTL, HIL의 낮은 전자 차단 에너지 장벽(electron blocking barrier, LUMO<sub>TCTA</sub> = 2.4 eV, LUMO<sub>NPB</sub> = 2.4 eV, LUMO<sub>CBP</sub> = 2.6 eV)이 EML 내부로만 전자를 가둬놓지 못한 것으로 이해할 수 있다. 이에 반하여 EML과 ETL사이의 정공차단 장벽은 0.6 eV (HOMO<sub>CBP</sub> = 5.9 eV, HOMO<sub>Bphen</sub> = 6.5 eV)로 효과적으로 정공을 EML에 가두어 놓을 수 있었던 것으로 해석된다[24-25]. NPB층까지 이동한 전자가 ITO 전극에서 NPB 층으로 주입된 정공과 결합하여 exciton이 형성된 것이다[26]. 그러나 Figure 5에서처럼 NPB에 HAT 유도체들을 도핑한 소자에서는 NPB로부터의 발광이 일어나지 않았는데 이것은 HAT의 LUMO 에너지 준위로 트랩된 전자들이 exciton의 형성을 방해하고 NPB로부터의 발광을 저지한 것으로 이해할 수 있었다. 결론적으로 n-type 도핑된 Bphen을 통하여 전자는 음극으로부터 쉽게 주입되나 OLEDs 소자의 낮은 전자 차단 장벽 때문에 발광층 내부의 전자 밀도는 정공 밀도보다 낮게 되었고 HAT 유도체들을 적용한 OLEDs 소자는 정공의 주입지연을 통한 전자와의 주입 비율이 균형을 이루게 되어 OLEDs 소자의 효율 향상이 가능할 수 있었다는 결론을 내릴 수 있다.

#### 4. 결 론

할로겐화 HAT 유도체를 (HAT-CI6, HAT-F6) 정공 주입층으로 적용하여 제작된 인광 OLEDs 소자의 발광 특성을 조사하였다. HAT-CI6를 삽입하여 제작된 OLEDs는 소자의 구동전압에서 외부양자 효율이 13.6%로 정공 주입층이 없는 기본소자(8.8%)에 비하여 1.5배 향상하는 결과를 보였다. Hole-only 소자의 전류밀도-전압 특성 분석과 OLEDs 소자의 EL 스펙트럼 분석을 통하여 OLEDs 소자의 효율 향상 원인을 분석한 결과 삽입된 정공 주입층에 의해 정공의 주입 지연이 일어나 발광층에서 전자와의 비율이 균형을 이루게 된 것으로 해석되

었다. 또한 HAT-CI6는 정공 주입층 박막의 두께 제어 공정에 용이하여 박막의 두께에 따른 안정한 전류 밀도의 제어가 가능하였다.

#### 감 사

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산학연협력 기술개발사업(C0299233)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### References

1. K.-H. Kim, S. Lee, C.-K. Moon, S.-Y. Kim, Y.-S. Park, J.-H. Lee, J. W. Lee, J. Huh, Y. You, and J.-J. Kim, Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes, *Nat. commun.*, **5**, 4769 (2014).
2. S.-Y. Kim, W.-I. Jeong, C. Mayr, Y.-S. Park, K.-H. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, W. Brütting, and J.-J. Kim, Organic Light-Emitting Diodes with 30% External Quantum Efficiency Based on a Horizontally Oriented Emitter, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3896-3900 (2013).
3. E. Forsythe, M. Abkowitz, and Y. Gao, Tuning the Carrier Injection Efficiency for Organic Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3948-3952 (2000).
4. J.-H. Lee and J.-J. Kim, Interfacial doping for efficient charge injection in organic semiconductors, *Phys. Status Solidi A*, **209**, 1399-1413 (2012).
5. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers, *Chem. Rev.*, **107**, 1233-1271 (2007).
6. L. Liao and K. P. Klubek, Power efficiency improvement in a tandem organic light-emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 223311 (2008).
7. J.-H. Lee, S. Lee, J.-B. Kim, J. Jang, and J.-J. Kim, A high performance transparent inverted organic light emitting diode with 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile as an organic buffer layer, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15262-15266 (2012).
8. S. Lee, J.-H. Lee, J.-H. Lee, and J.-J. Kim, The Mechanism of Charge Generation in Charge-Generation Units Composed of p Doped Hole-Transporting Layer/HAT-CN/n-Doped Electron-Transporting Layers, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 855-860 (2012).
9. K. S. Yook, S. O. Jeon, and J. Y. Lee, Efficient hole injection by doping of hexaazatriphenylene hexacarbonitrile in hole transport layer, *Thin Solid Films*, **517**, 6109-6111 (2009).
10. Y.-K. Kim, J. W. Kim, and Y. Park, Energy level alignment at a charge generation interface between 4,4'-bis(N-phenyl-1-naphthylamino)biphenyl and 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 063305 (2009).
11. S. M. Park, Y. H. Kim, Y. Yi, H.-Y. Oh, and J. W. Kim, Insertion of an organic interlayer for hole current enhancement in inverted organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 063308 (2010).
12. S. Barlow, Q. Zhang, B. R. Kaafarani, C. Risko, F. Amy, C. K. Chan, B. Domercq, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, and T. V. Timofeeva, Synthesis, ionisation potentials and electron affinities of hexaazatriphenylene derivatives, *Chem. -Eur. J.*, **13**, 3537-3547 (2007).
13. B. R. Kaafarani, T. Kondo, J. Yu, Q. Zhang, D. Dattilo, C. Risko, S. C. Jones, S. Barlow, B. Domercq, and F. Amy, High

- Charge-Carrier Mobility in an Amorphous Hexaazatrinaphthylene Derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16358-16359 (2005).
14. C. Falkenberg, K. Leo, and M. K. Riede, Improved photocurrent by using n-doped 2,3,8,9,14,15-hexachloro-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinaphthylene as optical spacer layer in p-i-n type organic solar cells, *J. Appl. Phys.*, **110**, 124509 (2011).
  15. F. Selzer, C. Falkenberg, M. Hamburger, M. Baumgarten, K. Müllen, K. Leo, and M. Riede, Improved organic p-i-n type solar cells with n-doped fluorinated hexaazatrinaphthylene derivatives HATNA-F6 and HATNA-F12 as transparent electron transport material, *J. Appl. Phys.*, **115**, 054515 (2014).
  16. Y. E. Kim, H. Park, and J. J. Kim, Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 599 (1996).
  17. T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, Energy Level Alignment at Alq3/LiF/Al Interfaces Studied by Electron Spectroscopies: Island Growth of LiF and Size-Dependence of the Electronic Structures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 3666-3675 (2003).
  18. Q.-T. Le, E. W. Forsythe, F. Nüesch, L. J. Rothberg, L. Yan, and Y. Gao, Interface formation between NPB and processed indium tin oxide, *Thin Solid Films*, **363**, 42-46 (2003).
  19. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048-5051 (2001).
  20. R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.*, **104**, 014510 (2008).
  21. W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang, and J.-H. Kwon, Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs, *Org. Electron.*, **10**, 240-246 (2009).
  22. J. Li, Z. Si, C. Liu, C. Li, F. Zhao, Y. Duan, P. Chen, S. Liu, and B. Li, Highly efficient phosphorescent organic light-emitting devices based on Re(CO)3Cl-bathophenanthroline, *Semicond. Sci. Tech.*, **22**, 553-556 (2007).
  23. C.-B. Moon, W. Song, M. Meng, N. H. Kim, J.-A. Yoon, W. Y. Kim, R. Wood, and P. Mascher, Luminescence of Rubrene and DCJTb molecules in organic light-emitting devices, *J. Lumin.*, **146**, 314-320 (2014).
  24. S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, High efficiency phosphorescent organic light-emitting diodes using carbazole-type triplet exciton blocking layer, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223505 (2007).
  25. S. H. Kim, J. Jang, and J. Y. Lee, Relationship between host energy levels and device performances of phosphorescent organic light-emitting diodes with triplet mixed host emitting structure, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 083511 (2007).
  26. J. Y. Kim, N. H. Kim, J. W. Kim, J. S. Kang, J.-A. Yoon, S. I. Yoo, W. Y. Kim, and K. W. Cheah, Enhancement of external quantum efficiency and reduction of roll-off in blue phosphorescent organic light emitting diodes using TCTA inter-layer, *Opt. Mater.*, **37**, 120-124 (2014).