



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0050713  
(43) 공개일자 2013년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)  
C07D 235/18 (2006.01) C07D 401/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0115925

(22) 출원일자 2011년11월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

심중원

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

이관희

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

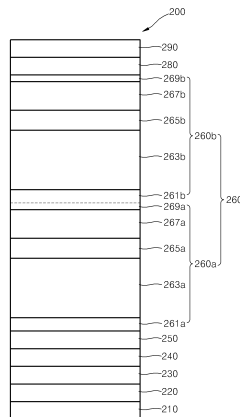
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 평판 표시 장치

**(57) 요약**

기관, 제1전극, 제2전극, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 발광층, 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재된 전자 수송층을 포함하고; 상기 발광층은 청색 발광층을 포함하고; 상기 전자 수송층은, 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층을 포함한 유니트를 적어도 1개 포함하고; 상기 제1혼합층의 두께는 상기 제2혼합층의 두께보다 큰 유기 발광 소자가 제공된다.

**대표도 - 도2**



(72) 발명자

**윤지환**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

**임자현**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기관, 제1전극, 제2전극, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 발광층, 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재된 전자 수송층을 포함하고;

상기 발광층은 청색 발광층을 포함하고;

상기 전자 수송층은, 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층을 포함한 유니트를 적어도 1개 포함하고;

상기 제1혼합층의 두께는 상기 제2혼합층의 두께보다 큰,

유기 발광 소자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층이 상기 유니트를 2개 포함하는 유기 발광 소자.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1혼합층의 두께와 상기 제2혼합층의 두께의 비가 2:1 내지 5:1인 유기 발광 소자.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1단일층의 두께가 상기 제3단일층의 두께보다 큰 유기 발광 소자.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1단일층의 두께와 상기 제3단일층의 두께의 비가 2:1 내지 5:1인 유기 발광 소자.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1단일층, 상기 제2단일층 및 상기 제3단일층의 두께가 서로 독립적으로 1Å 내지 100Å의 범위 내에서 선택된 유기 발광 소자.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층의 두께가 서로 독립적으로 10Å 내지 300Å의 범위 내에서 선택된 유기 발광 소자.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1단일층, 상기 제2단일층 및 상기 제3단일층 중 임의의 1층의 두께가 상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층 중 임의의 1층의 두께보다 작은 유기 발광 소자.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층 중 적어도 1층이 상기 제2물질의 농도 구배를 형성하는 유기 발광 소자.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

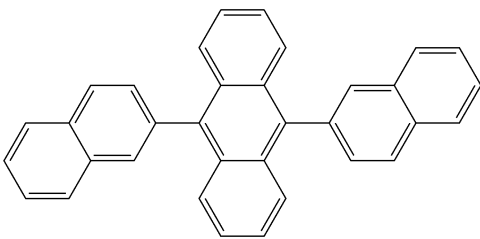
상기 제1물질이 안트라센계 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 11**

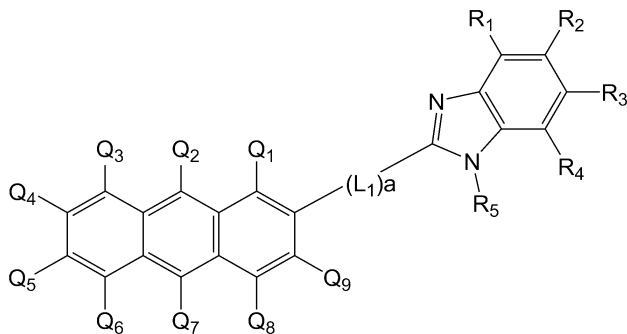
제1항에 있어서,

상기 제1물질이 하기 화학물 5, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 유기 발광 소자:

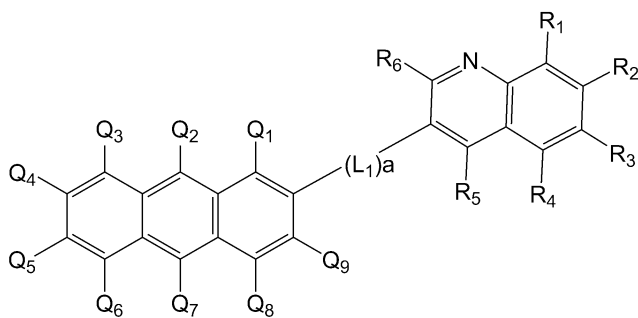
<화학물 5>



<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 및 2 중,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알콕시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>아실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된

C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기이고, 이 중 인접한 2 이상은 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고;

L<sub>1</sub>은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴렌기이고;

Q<sub>1</sub> 내지 Q<sub>9</sub>는 서로 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기이고;

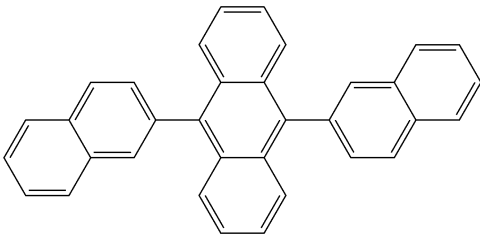
a는 1 내지 10의 정수이다.

**청구항 12**

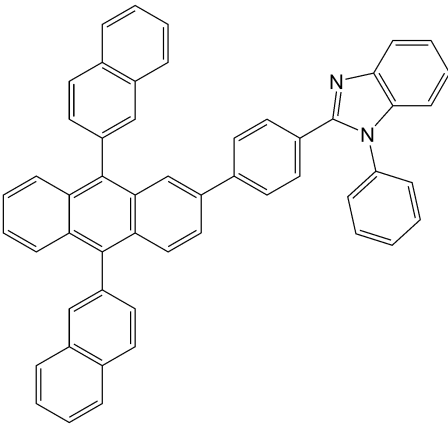
제1항에 있어서,

상기 제1물질이 하기 화합물 5, 하기 화합물 6 및 하기 화합물 7 중 적어도 1종을 포함하는 유기 발광 소자:

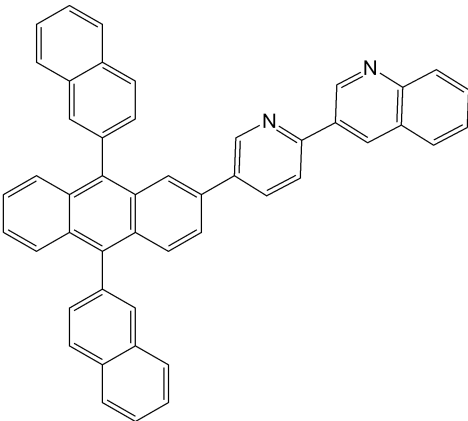
<화합물 5>



<화합물 6>



<화합물 7>



**청구항 13**

제1항에 있어서,

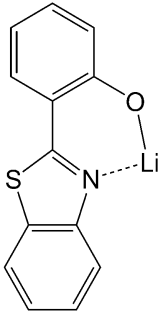
상기 제2물질이 Li 착물을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 제2물질이 리튬 퀴놀레이트 및 하기 화합물 8 중 적어도 1종을 포함하는 유기 발광 소자:

<화합물 8>



**청구항 15**

제1항에 있어서,

상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 1종을 더 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 16**

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층과 상기 제2전극 사이에 전자 주입층을 더 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 17**

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층이, 상기 제3단일층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제4단일층, 상기 제4단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제3혼합층, 상기 제3혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제5단일층, 상기 제5단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제4혼합층, 및 상기 제4혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제6단일층을 더 포함하고,

상기 제3혼합층의 두께는 상기 제4혼합층의 두께보다 크고, 상기 제4단일층의 두께는 상기 제6단일층의 두께보다 큰 유기 발광 소자.

**청구항 18**

기판 상에 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상에 발광층을 형성하는 단계, 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, 및 상기 전자 수송층 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하고;

상기 전자 수송층 형성 단계는

제1물질을 방출하는 제1증착원 및 제2물질을 방출하는 제2증착원을 준비하는 단계,

상기 제1물질이 방출되는 영역과 상기 제2물질이 방출되는 영역이 서로 중첩되도록 상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 소정 간격을 사이에 두고 배치하는 단계 및

상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 상기 전자 수송층 형성 영역의 제1말단에서 제2말단을 거쳐 다시 제1말단까지 적어도 1회 왕복시켜 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함

한 제3단일층을 포함한 유닛을 적어도 1개 형성하는 단계를 포함하는 유기 발광 소자의 제조 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 제1증착원 및 상기 제2증착원의 상기 왕복 단계를 2회 수행하는 유기 발광 소자의 제조 방법.

**청구항 20**

소스, 드레인, 게이트 및 활성층을 포함한 트랜지스터 및 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 유기 발광 소자를 구비하고,

상기 소스 및 드레인 중 1개와 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 전기적으로 연결된 평판 표시 장치.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 다층 구조의 전자 수송층을 구비한 유기 발광 소자, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 평판 표시 장치에 관한 것이다. 보다 상세하게는 다층 구조의 전자 수송층을 구비함으로써 청색 발광 소자의 수명이 크게 개선된 유기 발광 소자, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 평판 표시 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 발광 소자는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있어 널리 주목 받고 있다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 통상적으로 유기화합물로 이루어진 유기 박막층들이다. 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면, 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 캐소드로부터 주입된 전자는 전자 수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성하고 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.

[0004] 대한민국 공개특허 제2010-0080763호에는 복수의 적층 유기막을 단일의 공정에서 형성할 수 있도록 하기 위한 것으로, 제1증착영역으로 제1증착물질을 방출하는 제1증착원과, 제2증착영역으로 제2증착물질을 방출하는 제2증착원을 준비하는 단계와, 상기 제1증착영역과 제2증착영역이 서로 중첩하는 제1중첩 영역이 설정되도록 제1증착원과 제2증착원을 조정하는 단계와, 상기 제1증착원과 제2증착원을 가동해 상기 제1증착물질 및 제2증착물질을 피처리체의 일부에 증착하는 단계와, 상기 제1증착원 및 제2증착원을 피처리체의 일단으로부터 타단까지 이동시키되, 상기 피처리체의 일단으로부터 상기 제1증착영역, 제1중첩영역 및 제2증착영역이 순차로 진행되도록 하는 단계를 포함하고, 상기 제1증착물질과 제2증착물질은 서로 다른 박막 형성 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 공개특허는 박막 형성 방법에 관한 것으로서 제1증착물질과 제2증착물질의 형성 방법을 개시하고 있을 뿐 그 재료와 두께에 관한 최적 조건에 대해서는 전혀 언급하지 않고 있다.

[0005] 대한민국 공개특허 제2010-0022638호에는 전자 수송층에 전자 이동도를 촉진하는 물질 농도를 순차적으로 증가시켜 다층으로 형성함으로써 발광 효율 및 수명을 향상시키도록 한 유기 발광 표시 장치로서, 기판상에 형성된 양극과, 상기 양극과 일정한 간격을 갖고 대응되게 형성되어 전계를 형성하는 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 차례로 적층되어 형성된 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 포함하여 구성되는 유기층을 포함하며, 상기 전자 수송층은 전자의 이동도를 촉진하는 물질이 상기 발광층의 계면에서 전자 주입층까지 점차적으로 증가되도록 물질이 다층으로 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치가 개시되어 있다. 상기 공개특허는 유기 발광 소자에서 정공의 이동도가 전자의 이동도보다 빨라 발광층 내에서 전자와 정공이 반응하는 속도가 느려 발광 효율이 떨어진다는 문제점을 인식하고, 이를 해결하기 위하여 전자 수송층에 전자 이동도를 촉진하는 물질 농도를 순차적으로 증가시켜 다층으로 형성함으로써 전자와 정공의 반응 속도를 향상시킴으로써 발광 효율 및 수명을 향상시키고자 한 것이다. 그러나, 다층의 전자 수송층에 전자 이동도를 촉진하는 물질의 농도를 순차적으로 증가시키는 것(즉, 물질 농도와 층 두께)만으로는 정공의 이동도와 전자의 이

동도를 효과적으로 제어하기 어려운 면이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2010-0080763호
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2010-0022638호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 다층 구조의 전자 수송층을 구비하여 정공 및 전자의 주입 및 흐름이 균형을 이룸으로써 우수한 효율 및 수명 등의 성능을 가지는 유기 발광 소자를 제공하고자 한다. 또한, 상기 유기 발광 소자의 제조 방법 및 이를 포함하는 평판 표시 장치를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 한 측면에 따라, 기관, 제1전극, 제2전극, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 발광층, 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 개재된 전자 수송층을 포함하고; 상기 발광층은 청색 발광층을 포함하고; 상기 전자 수송층은, 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층을 포함한 유니트를 적어도 1개 포함하고; 상기 제1혼합층의 두께는 상기 제2혼합층의 두께보다 큰 유기 발광 소자가 제공된다.
- [0009] 상기 전자 수송층은 상기 유니트를 2개 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 제1혼합층의 두께와 상기 제2혼합층의 두께의 비는 2:1 내지 5:1일 수 있다.
- [0011] 상기 제1단일층의 두께는 상기 제3단일층의 두께보다 클 수 있다.
- [0012] 상기 제1단일층의 두께와 상기 제3단일층의 두께의 비가 2:1 내지 5:1일 수 있다.
- [0013] 상기 제1단일층, 상기 제2단일층 및 상기 제3단일층의 두께는 서로 독립적으로 1Å 내지 100Å의 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0014] 상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층의 두께는 서로 독립적으로 10Å 내지 300Å의 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0015] 상기 제1단일층, 상기 제2단일층 및 상기 제3단일층 중 임의의 1층의 두께는 상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층 중 임의의 1층의 두께보다 작을 수 있다.
- [0016] 상기 제1혼합층 및 상기 제2혼합층 중 적어도 1층은 상기 제2물질의 농도 구배를 형성할 수 있다.
- [0017] 상기 제1물질은 안트라센계 물질을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 제2물질은 Li 착물을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 유기 발광 소자는 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 1층을 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 유기 발광 소자는 상기 전자 수송층과 상기 제2전극 사이에 전자 주입층을 더 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 전자 수송층은, 상기 제3단일층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제4단일층, 상기 제4단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제3혼합층, 상기 제3혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제5단일층, 상기 제5단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제4혼합층, 및 상기 제4혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제6단일층을 더 포함하고, 상기 제3혼합층의 두께는 상기 제4혼합층의 두께보다 크고, 상기 제4단일층의 두께는 상기 제6단일층의 두께보다 클 수 있다.

[0022] 다른 한 측면에 따라, 기관 상에 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상에 발광층을 형성하는 단계, 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계, 및 상기 전자 수송층 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하고; 상기 전자 수송층 형성 단계는 제1물질을 방출하는 제1증착원 및 제2물질을 방출하는 제2증착원을 준비하는 단계, 상기 제1물질이 방출되는 영역과 상기 제2물질이 방출되는 영역이 서로 중첩되도록 상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 소정 간격을 사이에 두고 배치하는 단계 및 상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 상기 전자 수송층 형성 영역의 제1말단에서 제2말단을 거쳐 다시 제1말단까지 적어도 1회 왕복시켜 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층을 포함한 유니트를 적어도 1개 형성하는 단계를 포함하는 유기 발광 소자의 제조 방법이 제공된다.

[0023] 상기 유기 발광 소자의 제조 방법은 상기 제1증착원 및 상기 제2증착원의 상기 왕복 단계를 2회 수행할 수 있다.

[0024] 또 다른 한 측면에 따라, 소스, 드레인, 게이트 및 활성층을 포함한 트랜지스터 및 상기 설명한 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 소스 및 드레인 중 1개와 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 전기적으로 연결된 평판 표시 장치가 제공된다.

**발명의 효과**

[0025] 상기 유기 발광 소자는, 종래의 유기 발광 소자에서 전자 수송층의 재료 및 구조를 변형함으로써, 녹색 및 적색 발광 소자의 수명을 포함한 다른 특성을 그대로 유지하면서 청색 발광 소자의 수명은 크게 개선시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0026] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.  
 도 2는 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.  
 도 3은 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 적색 발광층의 시간-휘도 관계를 나타낸 그래프이다.  
 도 4는 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 녹색 발광층의 시간-휘도 관계를 나타낸 그래프이다.  
 도 5는 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 청색 발광층의 시간-휘도 관계를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 발광 소자(100)의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.  
 [0028] 상기 유기 발광 소자(100)는 기관(110), 제1전극(120), 정공 주입층(130), 정공 수송층(140), 발광층(150), 전자 수송층(160), 전자 주입층(180) 및 제2전극(190)이 순서대로 적층된 구조를 갖는다. 상기 발광층(150)은 청색 발광층을 포함하고, 상기 전자 수송층(160)은 제1물질을 포함한 제1단일층(161), 상기 제1단일층(161) 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층(163), 상기 제1혼합층(163) 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층(165), 상기 제2단일층(165) 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층(167) 및 상기 제2혼합층(167) 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층(169)을 포함한다. 상기 제1혼합층(163)의 두께는 상기 제2혼합층(167)의 두께보다 크게 형성되어 있다.  
 [0029] 상기 기관(110)으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기관을 사용할 수 있는데, 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성 등이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.  
 [0030] 상기 기관(110) 상에는 제1전극(120)이 형성되어 있다. 상기 제1전극(120)은 기관(110) 상에 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다. 상기 제1전극(120)은 애노드일 수 있으며, 이 경우 정공 주입이 용이하도록 제1전극용 물질은 높은 일함수를 갖는 물질 중에서 선택될 수 있다. 상기 제1전극(120)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 투과형 전극으로는 투명하고 전도성이 우수

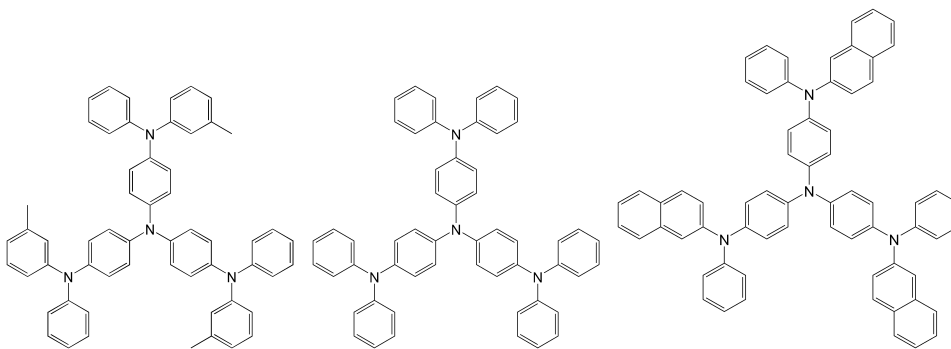
한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>) 또는 산화아연(ZnO) 등을 이용할 수 있다. 또는, 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In) 또는 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 이용하여 반투과형 전극을 형성할 수도 있다.

[0031] 상기 제1전극(120) 상에는 정공 주입층(HIL)(130)이 구비되어 있다. 정공 주입층(130)은 상기 제1전극(120) 상에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0032] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층(130)을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층(130)의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층(130)의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500°C, 진공도 10<sup>-8</sup> 내지 10<sup>-3</sup> torr, 증착 속도 0.01 내지 100 Å/sec의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0033] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층(130)을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층(130)의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층(130)의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0034] 정공 주입층(130) 물질로는 공지된 정공 주입 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine], TDATA, 2-TNATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

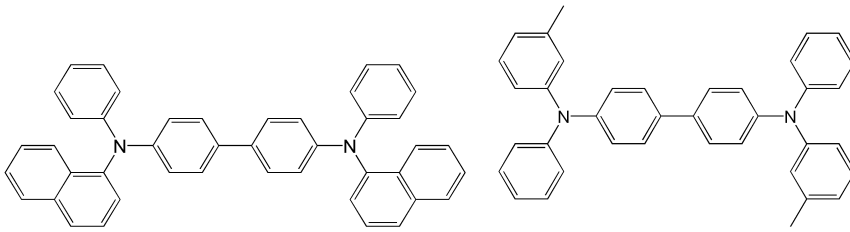


[0035] m-MTDATA                      TDATA                      2-TNATA

[0037] 상기 정공 주입층(130)의 두께는 약 100 Å 내지 10000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 1000 Å일 수 있다. 상기 정공 주입층(130)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 상승없이 만족스러운 정도의 정공 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0038] 다음으로 상기 정공 주입층(130) 상부에는 정공 수송층(HTL)(140)이 형성되어 있다. 정공 수송층(140)은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의하여 정공 수송층(140)을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층(130)의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0039] 정공 수송층 물질은 공지된 정공 수송 재료를 이용하여 형성할 수 있는데, 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐 카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(NPB) 등의 방향족 축합환을 갖는 아민 유도체, TCTA(4,4',4''-트리스(N-카바졸 일)트리페닐아민(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine)) 등과 같은 트리페닐아민계 물질과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다. 이 중, 예를 들면, TCTA의 경우, 정공 수송 역할 외에도, 발광층으로부터 엑시톤이 확산되는 것을 방지하는 역할도 수행할 수 있다.



NPB

TPD

[0040]

[0041]

[0042]

상기 정공 수송층(140)의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 800Å일 수 있다. 상기 정공 수송층(140)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0043]

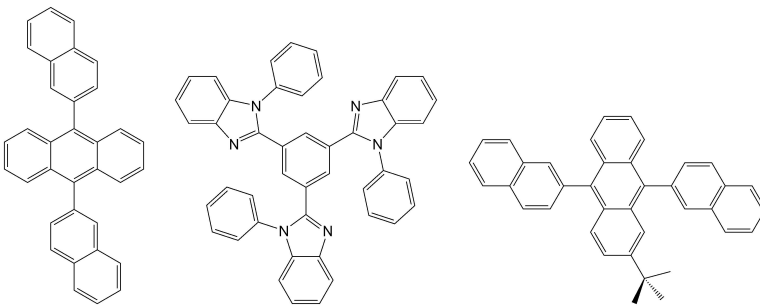
상기 정공 수송층(140) 상부에는 발광층(EML)(150)이 형성되어 있다. 상기 발광층(150)은 청색 발광층을 포함한다. 녹색 발광층 및 적색 발광층의 경우에는 발광층에서 전자의 이동이 정공이 이동보다 빨라 전자가 정공 수송층(140)으로 넘어가는 것을 방지하는 것이 중요하지만, 청색 발광층의 경우에는 발광층에서 정공의 이동이 전자의 이동보다 빨라 정공이 전자 수송층(160)으로 넘어가는 것을 방지하는 것이 중요하다. 청색 발광층에서는 이러한 이유로 인해 정공이 전자 수송층(160) 영역으로 치우치게 되면 발광 수명이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 하기 설명하는 바와 같이 전자 수송층(160)을 구성한다.

[0044]

발광층(150)은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다.

[0045]

상기 발광층(150)은 하나의 화합물을 포함하거나, 호스트와 도펀트의 조합을 포함할 수 있다. 호스트의 예로는 Alq<sub>3</sub>, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), TCTA, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일)안트라센), E3, DSA(디스티릴아릴렌), AND, 비스(2-(2-히드록시페닐)벤조티아졸레이트)징크(Bis(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate)zinc : Zn(BTZ)<sub>2</sub>), 하기 화합물 1, 하기 화합물 2을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



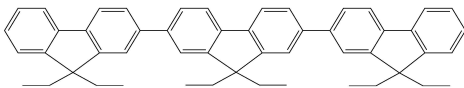
ADN

TPBI

TBADN

[0046]

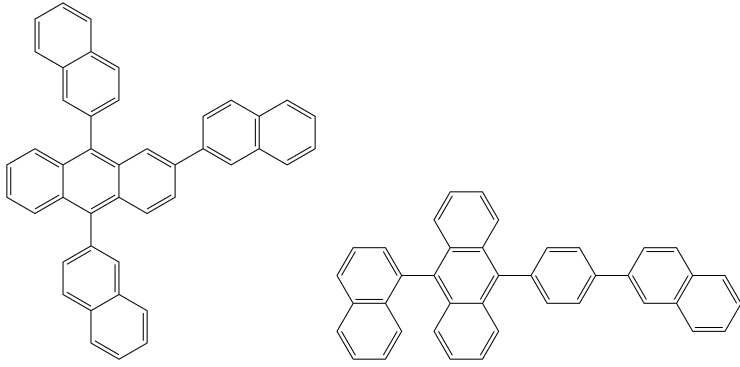
[0047]



E3

[0048]

[0049]

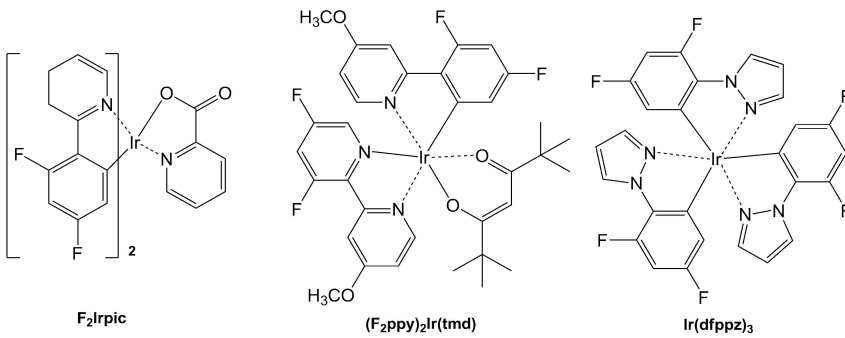


[0050]

[0051] <화합물 1>

<화합물 2>

[0052] 청색 도펀트로서,  $F_2Irpic$ ,  $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$ ,  $Ir(dfppz)_3$ , ter-플루오렌(fluorene), DPVBi, 4,4'-비스(4-디페닐아미노스타릴) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸 페틸렌 (TBPe), 하기 화합물 4 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

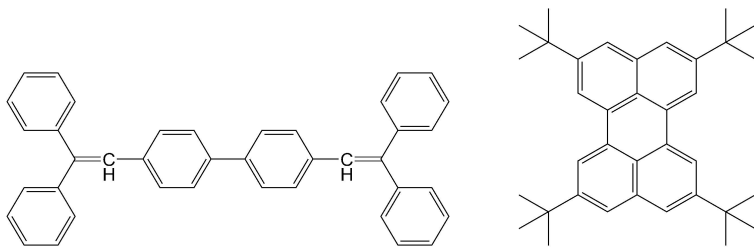


[0053]

$F_2Irpic$

$(F_2ppy)_2Ir(tmd)$

$Ir(dfppz)_3$

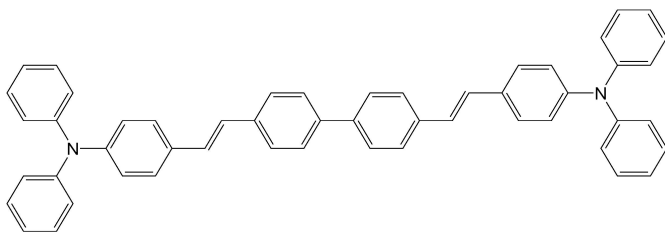


[0054]

[0055]

DPVBi

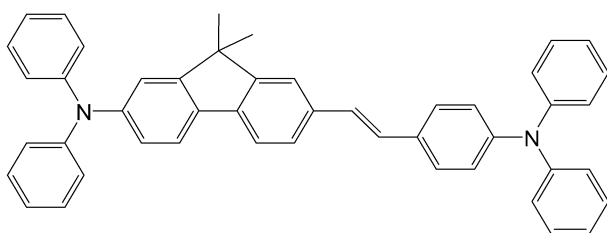
TBPe



[0056]

[0057]

DPAVBi



[0058]

[0059] <화합물 4>

- [0060] 도펀트와 호스트를 함께 사용하는 경우, 도펀트의 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.
- [0061] 상기 발광층(150)의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층(150)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.
- [0062] 발광층(150)의 상부에는 정공 저지층(HBL)(도 1에는 미도시함)이 형성되어 있을 수 있다. 발광층(150)이 인광 도펀트를 포함하는 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상이 발생할 수 있고 이를 방지하기 위하여, 발광층(150) 상에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공 저지층을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 정공 저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다. 공지의 정공 저지 재료도 사용할 수 있는데, 이의 예로는, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다.
- [0063] 정공 저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 정공저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.
- [0064] 상기 발광층(150) 상에(정공 저지층을 형성하였다면 정공 저지층 상에)는 다층으로 구성된 전자 수송층(160)이 구비된다.
- [0065] 상기 전자 수송층(160)은 제1물질을 포함한 제1단일층(161), 상기 제1단일층(161) 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층(163), 상기 제1혼합층(163) 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층(165), 상기 제2단일층(165) 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층(167) 및 상기 제2혼합층(167) 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층(169)이 순서대로 적층된 유니트를 포함한다. 상기 전자 수송층(160)은 상기 제1단일층(161), 제1혼합층(163), 제2단일층(165), 제2혼합층(167) 및 제3단일층(169)으로 이루어지는 유니트가 한번 더 반복된 총2개의 유니트로 이루어질 수 있다.
- [0066] 상기 전자 수송층(160)은 제1단일층(161), 제1혼합층(163), 제2단일층(165), 제2혼합층(167) 및 제3단일층(169)이 차례로 적층된 구조를 가져, 전자의 주입과 수송을 적절히 조절하는 효과와 정공을 저지하는 효과를 동시에 가질 수 있다. 통상의 유기 발광 소자는 구동 후 시간의 경과에 따라 전자 또는 정공의 양이 변화함으로써 발광 영역에서 생성되는 엑시톤의 수가 점점 감소하여, 캐리어 균형(carrier balance)이 무너질 수 있고, 이것이 유기 발광 소자의 수명 저하의 원인이 될 수 있다. 그러나, 상기 유기 발광 소자(100)는 다층 구조의 전자 수송층(160)이 각각 서로 동일한 에너지 레벨을 갖는 제1단일층(161)과 제3단일층(169), 및 제1혼합층(163)과 제2혼합층(167)을 포함하고, 제2단일층(165)을 중심으로 제1단일층(161)과 제1혼합층(163)이 제3단일층(169)과 제2혼합층(167)에 대해 대칭되어 있어 제1혼합층(163)의 두께와 제2혼합층(167)의 두께를 조절함으로써 전자의 이동 속도를 조절하고 캐리어의 흐름을 일정하게 유지시킬 수 있다. 구체적으로, 제1혼합층(163)의 두께를 제2혼합층(167)의 두께보다 두껍게 한 비대칭구조를 채택함으로써 전자의 이동 속도와 캐리어의 흐름을 효율적으로 제어하고 그 결과 유기 발광 소자의 수명 향상에 기여할 수 있다.
- [0067] 제1혼합층(163)이 제2혼합층(167)보다 발광층(150)에 더 인접하고 있으므로, 발광층(150)으로부터 전자 수송층(160)으로 넘어오는 정공을 보다 효과적으로 저지하기 위해 제1혼합층(163)의 두께를 제2혼합층(167)의 두께보다 두껍게 한 것이 긍정적인 영향을 미친 것으로 생각된다.
- [0068] 예를 들면, 상기 제1혼합층(163)의 두께와 상기 제2혼합층(167)의 두께비는 약 2:1 내지 약 5:1일 수 있다.
- [0069] 상기 제1단일층(161)의 두께는 상기 제3단일층(169)의 두께보다 두껍게 할 수 있다.
- [0070] 제3단일층(169)은 제2전극(190) 쪽에 인접하고 있어 정공에 의한 손상을 적게 받으나 제1단일층(161)은 발광층(150) 쪽에 인접하고 있어 정공에 의한 손상을 더 받을 수 있다. 따라서, 제3단일층(169)의 두께를 줄여주는 만큼 제1단일층(161)의 두께를 늘려주면 정공에 의한 손상은 적어질 수 있을 것으로 생각된다.
- [0071] 예를 들면, 상기 제1단일층(161)의 두께와 상기 제3단일층(169)의 두께비는 약 2:1 내지 약 5:1일 수 있다.
- [0072] 상기 단일층들(제1단일층(161), 상기 제2단일층(165) 및 상기 제3단일층(169)) 중 임의의 1층은 상기 혼합층들(제1혼합층(163) 및 제2혼합층(167))중 임의의 1층의 두께보다 작을 수 있다. 이것은 혼합층들이 제2물질을 포함하므로 균일한 농도를 가지거나 일정한 농도 구배를 형성할 수 있는데 이러한 균일한 농도나 일정한 농도 구

배는 보다 두꺼운 층에서 유리하게 제어할 수 있기 때문이다.

[0073] 상기 다층 구조의 전자 수송층(160)은 이렇게 제1단일층(161)과 제1혼합층(163)이 각각 제3단일층(169)과 제2혼합층(167)에 비해 두꺼운 비대칭 구조를 가져 발광층(150)에 가까이 형성된 층들은 두껍고 발광층(150)으로부터 멀리 형성된 층들은 얇은 구조를 가진다. 이러한 다층 구조의 전자 수송층(160)은 전자의 이동 속도를 조절하고 캐리어의 흐름을 일정하게 유지시켜 특히 청색 발광층의 수명을 향상시킬 수 있다.

[0074] 도 2는 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

[0075] 상기 유기 발광 소자(200)는 기관(210), 제1전극(220), 정공 주입층(230), 정공 수송층(240), 발광층(250), 전자 수송층(260), 전자 주입층(280) 및 제2전극(290)이 순서대로 적층된 구조를 갖는다.

[0076] 상기 발광층(250)은 청색 발광층을 포함한다. 유기 발광 소자(200)가 청색 발광층을 포함하는 경우에 이러한 다층 구조의 전자 수송층(26)이 유리한 효과를 가질 수 있음을 앞서 설명한 바와 같다.

[0077] 상기 전자 수송층(260)은, 제1물질을 포함한 제1단일층(261a), 상기 제1단일층(261a) 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층(263a), 상기 제1혼합층(263a) 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층(265a), 상기 제2단일층(265a) 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층(267a) 및 상기 제2혼합층(267a) 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층(269a), 상기 제3단일층(269a) 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제4단일층(261b), 상기 제4단일층(261b) 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제3혼합층(263b), 상기 제3혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제5단일층(265b), 상기 제5단일층(265b) 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제4혼합층(267b), 및 상기 제4혼합층(267b) 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제6단일층(269b)을 더 포함한다. 여기서, 상기 제1혼합층(263a)의 두께는 상기 제2혼합층(267a)의 두께보다 크게 형성되어 있고, 상기 제3혼합층의 두께(263b)의 두께는 상기 제4혼합층(267b)의 두께보다 크게 형성되어 있다.

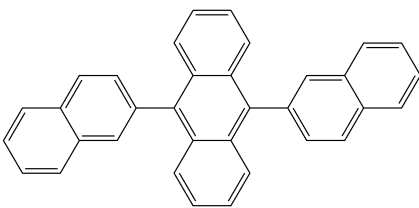
[0078] 상기 제1단일층(261a)의 두께는 상기 제3단일층(269a)의 두께보다 두껍고, 상기 제4단일층(261b)의 두께는 상기 제6단일층(269b)의 두께보다 두꺼울 수 있다.

[0079] 도 1과 도 2를 비교하면, 도 1의 유기 발광 소자(100)의 전자 수송층(160)은 1개 유니트의 다층 구조로 구성된 것이고, 도 2의 유기 발광 소자(100)의 전자 수송층(260)은 2개 유니트(260a, 260b)의 다층 구조로 구성된 것이다.

[0080] 상기 제1물질은 전자를 수송하는 역할을 할 수 있으며, 이를 고려하여 안트라센계 물질을 포함할 수 있다.

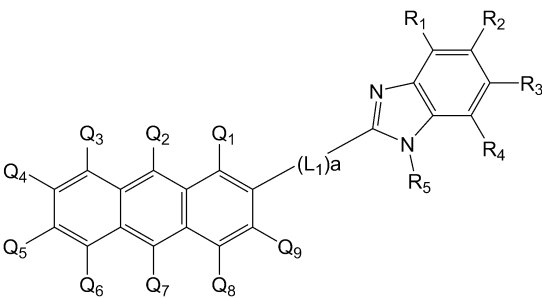
[0081] 예를 들어, 상기 제1물질은 하기 화합물 5, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0082] <화합물 5>



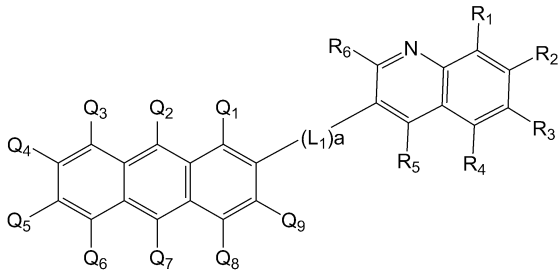
[0083]

[0084] <화학식 1>



[0085]

[0086] <화학식 2>



[0087]

[0088] 상기 화학식 1 및 2 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알콕시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>아실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기이고, 이 중 인접한 2 이상은 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고; L<sub>1</sub>은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴렌기이고; Q<sub>1</sub> 내지 Q<sub>9</sub>는 서로 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기이고; a는 1 내지 10의 정수이다.

[0089] 예를 들면, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>는 서로 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 시아노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리디닐기 또는 피라지닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 화학식 1 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 수소 원자이고, 상기 화학식 2 중 R<sub>5</sub>는 할로겐 원자, 히드록시기, 시아노기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리디닐기 또는 피라지닐기일 수 있다. 또한, 상기 화학식 2 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>6</sub>는 수소 원자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

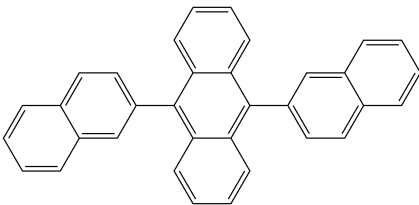
[0090] 예를 들면, 상기 Q<sub>1</sub> 내지 Q<sub>9</sub>는 서로 독립적으로, 수소 원자, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리디닐기 또는 피라지닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 화학식 1 및 2 중, Q<sub>1</sub>, Q<sub>3</sub>~Q<sub>6</sub>, Q<sub>8</sub> 및 Q<sub>9</sub>는 수소 원자이고, Q<sub>2</sub> 및 Q<sub>7</sub>은 서로 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리디닐기 또는 피라지닐기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 예를 들면, 상기 L<sub>1</sub>은 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기, 피리디닐렌기 또는 피라지닐렌기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 L<sub>1</sub>은 페닐렌기 또는 피리디닐렌기일 수 있다.

[0092] 예를 들면, 상기 a는 1, 2, 또는 3일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

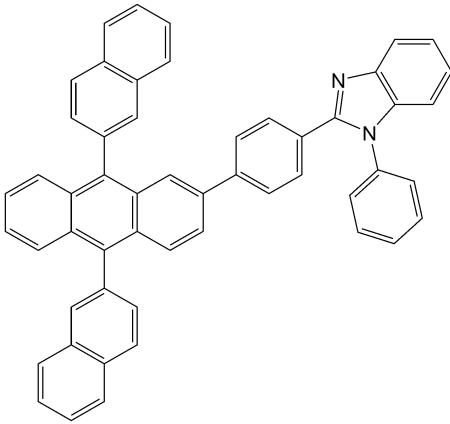
[0093] 상기 제1물질은 상기 화합물 5, 하기 화합물 6 또는 하기 화합물 7일 수 있다:

[0094] <화합물 5>



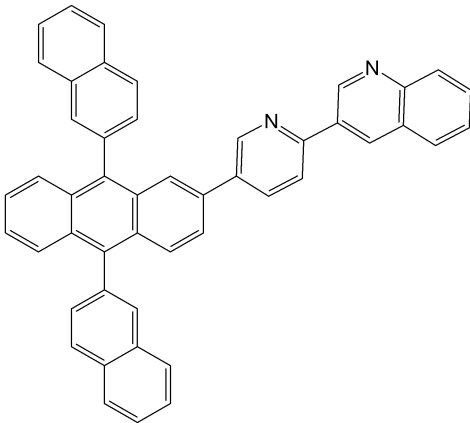
[0095]

[0096] <화합물 6>



[0097]

[0098] <화합물 7>

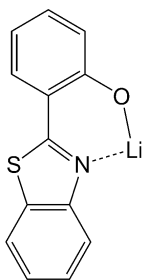


[0099]

[0100] 상기 제2물질은 전자를 주입하고 정공을 저지하는 역할을 할 수 있다. 이를 고려하여, 상기 제2물질은 Li 착물 일 수 있다.

[0101] 예를 들어, 상기 제2물질은 리튬 퀴놀레이트(Lithium Quinolate(LiQ)) 및 하기 화합물 8(LtBTZ) 중 적어도 1종을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0102] <화합물 8>



[0103]

[0104] 상기 제1단일층(161), 제2단일층(165) 및 제3단일층(169)의 두께는 서로 독립적으로, 1Å 내지 100Å, 예를 들면 5Å 내지 100Å, 구체적으로 5Å 내지 60Å일 수 있다. 상기 제1단일층(161), 제2단일층(165) 및 제3단일층(169)의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 전자를 효과적으로 주입 및 수송할 수 있다.

[0105] 상기 제1혼합층(163) 및 제2혼합층(167)의 두께는 서로 독립적으로, 10Å 내지 300Å, 예를 들면 60Å 내지 160Å, 구체적으로 60Å 내지 100Å일 수 있다. 상기 제1혼합층(163) 및 제2혼합층(167)의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 전자를 효과적으로 주입 및 수송할 수 있다.

[0106] 상기 제1혼합층(163) 중 제2물질의 함량은 제1혼합층(163) 100중량부 당 30중량부 내지 70중량부, 예를 들면 45

중량부 내지 55중량부일 수 있다. 또한, 제2혼합층(167) 중 제2물질의 함량은 제2혼합층(167) 100중량부 당 30중량부 내지 70중량부, 예를 들면 45중량부 내지 55중량부일 수 있다. 제1혼합층(163) 및 제2혼합층(167) 중 제2물질의 함량이 상술한 바를 만족하면 우수한 효율을 얻을 수 있다.

[0107] 상기 제1혼합층(163) 및/또는 제2혼합층(167) 중 제1물질과 제2물질의 중량비는, 서로 독립적으로, 100:1 내지 100:100 범위 내에 들 수 있다. 제1물질과 제2물질의 중량비가 상술한 바와 같은 범위를 만족하며, 우수한 효율 및 수명 특성을 얻을 수 있다.

[0108] 상기 제1혼합층(163) 중 제1물질과 제2물질은 균일하게 혼합된 상태로 존재할 수 있다. 균일하게 혼합된 상기 제1물질과 상기 제2물질 간의 중량비는 상술한 바와 같은 범위 내에서 선택될 수 있다.

[0109] 상기 제1혼합층(163) 및 상기 제2혼합층(167) 중 하나 이상의 층에 포함된 제2물질은 농도 구배를 형성하며 존재할 수 있다. 즉, 상기 제1혼합층(163), 상기 제2혼합층(167) 또는 상기 제1혼합층(163) 및 상기 제2혼합층(167)에 포함된 제1물질과 제2물질의 농도는 연속적으로 변할 수 있다.

[0110] 예를 들면, 상기 제1혼합층(163) 중 제2물질의 농도는 상기 제1단일층(161)에서 상기 제2단일층(165)을 향하는 방향에 따라 연속적으로 증가 또는 감소할 수 있다. 이로써, 유기 발광 소자(100)의 구동 전압이 보다 저하되고 수명이 보다 향상되는 결과를 가져올 수 있다.

[0111] 일 구현예에 따르면, 제2물질이 농도 구배를 형성하는 경우에, 상기 제1단일층(161)과 상기 제1혼합층(163) 사이의 계면에서의 제1물질과 제2물질 간의 중량비는 100:1이고, 상기 제1혼합층(163)과 상기 제2단일층(165) 사이의 계면에서의 제1물질과 상기 제2물질 간의 중량비는 100:100이며, 상기 제1혼합층(163) 중 제2물질의 농도는 상기 제1단일층(161)에서 상기 제2단일층(165)을 향하는 방향에 따라 점진적으로 증가할 수 있다.

[0112] 상기 제2혼합층(167)에 포함된 제1물질과 제2물질 역시, 상기 제1혼합층(163)에 대한 설명과 마찬가지로, 균일하게 혼합된 상태로 존재하거나, 제2물질이 농도 구배를 형성하면서 존재할 수 있다.

[0113] 예를 들면, 상기 제2혼합층(167) 중 제2물질의 농도는, 상기 제2단일층(165)에서 상기 제3단일층(169)을 향하는 방향에 따라 연속적으로 증가 또는 감소할 수 있다. 이로써, 유기 발광 소자(100)의 구동 전압이 보다 저하되고 수명이 보다 향상되는 결과를 가져올 수 있다.

[0114] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제2단일층(165)과 상기 제2혼합층(167) 사이의 계면에서의 제1물질과 제2물질 간의 중량비는 100:100이고, 상기 제2혼합층(167)과 상기 제3단일층(169) 사이의 계면에서의 제1물질과 상기 제2물질 간의 중량비는 100:1일 수 있으며, 상기 제2혼합층(167) 중 제2물질의 농도는 상기 제2단일층(165)에서 상기 제3단일층(169)을 향하는 방향에 따라 점진적으로 감소할 수 있다.

[0115] 상기 전자 수송층(160)은 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.

[0116] 상기 전자 수송층(160)을 증착법을 이용하여 형성할 경우, 전자 수송층(160)은, 제1증착영역으로 제1물질을 방출하는 제1증착원 및 제2증착영역으로 제2물질을 방출하는 제2증착원을 준비하는 단계, 상기 제1증착영역과 상기 제2증착영역이 서로 중첩하는 제1중첩영역이 설정되도록 상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 소정 간격을 사이에 두고 배치하는 단계; 및 상기 제1증착원과 상기 제2증착원을 발광층(150)(정공 저지층을 형성하였다면 정공 저지층 상부)의 제1말단에서 제2말단을 거쳐 다시 제1말단까지 적어도 1회 왕복시켜 왕복시켜 제1물질을 포함한 제1단일층, 상기 제1단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층, 상기 제1혼합층 상에 형성되고 상기 제2물질을 포함한 제2단일층, 상기 제2단일층 상에 형성되고 상기 제1물질과 상기 제2물질을 포함한 제2혼합층, 및 상기 제2혼합층 상에 형성되고 상기 제1물질을 포함한 제3단일층을 포함한 유니트를 적어도 1개 형성하는 단계를 수행함으로써 형성될 수 있다.

[0117] 이하, 상기 다층 구조의 전자 수송층(160)을 발광층(150) 상부에 형성하는 방법을 설명한다.

[0118] 발광층(150)의 일면(즉, 정공 주입층(130) 및 정공 수송층(140)이 형성되어 있지 않은 일면) 하부에 제1증착원 및 제2증착원이 배치될 수 있다. 상기 제1증착원은 상기 제1물질을 방출하는 증착원이고, 제2증착원은 상기 제2물질을 방출하는 증착원일 수 있다. 상기 제1증착원에 의하여 제1물질이 방출되는 영역 및 제2증착원에 의하여 제2물질이 방출되는 영역은 소정 각도를 갖는 부채꼴 형상을 가질 수 있다.

[0119] 상기 제1증착원과 상기 제2증착원은 상기 제1물질이 방출되는 영역과 상기 제2물질이 방출되는 영역이 서로 중

침되는 영역이 형성되도록 소정 간격으로 배치한다. 이로써, 상기 제1물질과 제2물질이 동시에 적층되어 제1물질과 제2물질을 모두 포함한 혼합층이 형성될 수 있다.

[0120] 상술한 바와 같이 소정 간격으로 이격된 제1증착원과 제2증착원이 배설된 베이스는 발광층(150) 하부의 제1말단에서 이동방향으로 이동하면서 제1물질만이 먼저 발광층(150)에 증착되어 제1물질을 포함한 제1단일층(161)이 형성되기 시작한다. 그 다음으로, 제1증착원과 제2증착원이 배설된 베이스가 이동 방향으로 계속 이동하면, 제1물질과 제2물질이 동시에 증착되는 영역이 형성되어, 제1물질을 포함한 제1단일층(161) 하부에 제1물질과 제2물질을 포함한 제1혼합층(163)이 형성되기 시작한다. 그 다음으로, 제1증착원과 제2증착원이 배설된 베이스가 이동 방향으로 계속 이동하면, 제2물질-함유층이 상기 제1혼합층(163) 하부에 형성되기 시작한다. 계속해서 제1증착원과 제2증착원이 배설된 베이스가 B 방향으로 계속 이동하여 발광층(150) 하부의 제2말단에 도착하면, 발광층(150) 하부에 제1물질을 포함한 제1단일층(161), 제1물질 및 제2물질을 포함한 제1혼합층(163) 및 제2물질-함유층이 형성될 수 있다. 상기 제1혼합층(163)에 포함된 제2물질은 농도 구배를 형성하며 존재할 수 있거나, 또는 상기 제1혼합층(163)에 포함된 제1물질과 제2물질은 균일한 상태로 혼합되어 존재할 수도 있다. 이어서, 발광층(150) 하부의 제2말단에 도착한 베이스는 진행 방향을 바꾸어 이동 방향과 반대인 방향으로 재이동하기 시작한다. 여기서 또 다른 제2물질-함유층이 제일 먼저 형성되기 시작한다. 계속하여, 베이스가 재이동 방향으로 이동하면서 제2단일층(165) 하부에는 제1물질 및 제2물질을 포함한 제2혼합층(167) 및 제2물질을 포함한 제3단일층(169)이 차례로 형성될 수 있다. 이 때, 제2물질-함유층과 또 다른 제2물질-함유층은 층 구성 성분이 동일하기 때문에, 이들 간의 계면은 실질적으로 불분명할 수 있어, 이들 층은 하나의 층으로 관찰될 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 제1증착원 및 제2증착원이 배설된 베이스가 발광층(150) 하부의 제1말단을 출발하여 제2말단을 거쳐 다시 제1말단으로 돌아오는 왕복 1회에 의하여 1개 유니트의 전자 수송층(160)을 형성할 수 있다. 이러한 방법은 적층 공정이 간단하고 빠르며, 단일 챔버 내에서 여러 막을 동시에 증착한다 하더라도 공정이 거의 동시에 이뤄지기 때문에 각 층의 성막 사이에 챔버 내를 배기할 필요가 없다.

[0121] 본 명세서 중의 “치환 또는 비치환된 A(A는 임의의 치환기)” 라는 표현 중 “치환된 A” 란 용어는 “상기 A의 하나 이상의 수소 원자가 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 실릴기 또는 이의 염 유도체, 술폰산기 또는 이의 염 유도체, 인산기 또는 이의 염 유도체, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알킬기, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>알케닐기, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>알키닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알콕시기, C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>시클로알킬기, C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>시클로알케닐기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴옥시기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴티오기, C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기, C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>축합다환기, N(Q<sub>101</sub>)(Q<sub>102</sub>)로 표시되는 그룹 및 Si(Q<sub>103</sub>)(Q<sub>104</sub>)(Q<sub>105</sub>)로 표시되는 그룹 중 1종으로 치환된 A” 를 의미한다. 여기서, Q<sub>101</sub> 내지 Q<sub>105</sub>는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 카르복실기, 실릴기, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알킬기, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>알케닐기, C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>알키닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알콕시기, C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>시클로알킬기, C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>시클로알케닐기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴옥시기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴티오기, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기 및 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>축합다환기 중 1종일 수 있다.

[0122] 예를 들면, 상기 “치환된 A” 란 “상기 A의 하나 이상의 수소 원자가 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 실릴기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 페닐기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 아줄레닐기, 헵타레닐기, 인다세닐기, 아세나프틸기, 플루오레닐기, 스파이로-플루오레닐기, 페날레닐기, 페난트레닐기, 안트릴기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 나프타세닐기, 피세닐기, 페틸레닐기, 펜타페닐기, 헥사세닐기, 피롤일기, 이미다졸일기, 벤조이미다졸일기, 페닐벤조이미다졸일기, 피라졸일기, 피리디닐기, 페닐피리디닐기, 페닐이미다조피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 페닐이미다조피리미디닐기, 피리다지닐기, 인돌일기, 이소인돌일기, 인다졸일기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 프탈라지닐기, 나프티리디닐기, 퀴녹살리닐기, 퀴나졸리닐기, 시놀리닐기, 카바졸일기, 페난트리디닐기, 아크리디닐기, 페난트롤리닐기, 페나지닐기, 푸라닐기, 벤조푸라닐기, 디벤조푸라닐기, 티오펜일기, 벤조[b]티오펜일기, 디벤조티오펜일기, 티아졸일기, 이소티아졸일기, 벤조티아졸일기, 옥사졸일기, 이소옥사졸일기, 벤조옥사졸일기, 트리아졸일기, 페닐트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 페닐옥사디아졸일기, 트리아지닐기, 페닐트리아지닐기, 디페닐에티닐기, 페닐에티닐플루오레닐기 및 페닐에티닐나프틸기, N(Q<sub>101</sub>)(Q<sub>102</sub>)로 표시되는 그룹 및 Si(Q<sub>103</sub>)(Q<sub>104</sub>)(Q<sub>105</sub>)로 표시되는 그룹 중 1종으로 치환된 A” 를 의미할 수 있다.

[0123] 일 구현예에 따라, 상기 유기 발광 소자는 트랜지스터를 포함한 평판 표시 장치에 포함될 수 있다. 소스, 드레인, 게이트 및 활성층을 포함한 트랜지스터 및 상기 다층 구조의 전자 수송층을 포함하는 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 소스 및 드레인 중 하나와 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 전기적으로 연결된 평판 표시 장치가

제공된다.

[0124] 상기 트랜지스터의 활성층은 비정질 실리콘층, 결정질 실리콘층, 유기 반도체층, 산화물 반도체층 등으로 다양한 변형이 가능하다.

[0125] 이하에서, 실시예를 들어, 본 발명의 일 구현예를 따르는 유기 발광 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

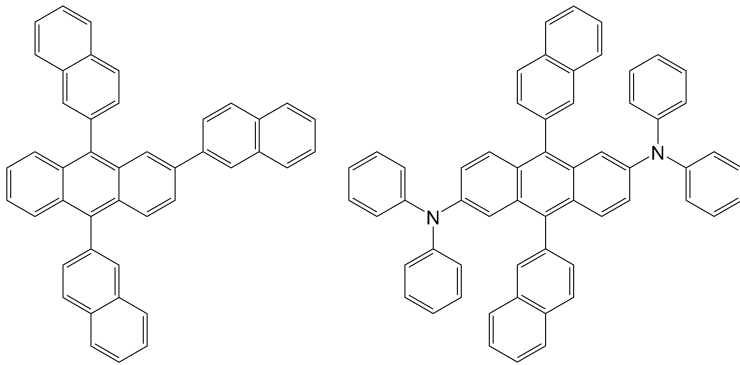
[0126] **실시예 1**

[0127] 코닝사(Corning)의 15Ω/cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO(제1전극)가 구비된 유리 기판을 50mm×50mm×0.7mm 크기로 잘라 이소프로필 알콜과 순수에서 각각 5분간 초음파 세정한 후 30분간 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 ITO 전극 상에 m-MTDATA를 진공 증착하여 750Å 두께의 정공 주입층을 형성한 다음, 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD를 진공 증착하여 150Å 두께의 정공 수송층을 형성하였다.

[0128] 상기 정공 수송층 상부에 호스트로서 Zn(BTZ)<sub>2</sub>을 92중량%, 도펀트로서 Ir(piq)<sub>3</sub>를 8중량%를 포함한 300Å 두께의 적색 발광층, 호스트로서 화합물 1을 97중량%, 도펀트로서 화합물 3을 3중량%를 포함한 300Å 두께의 녹색 발광층 및 호스트로서 화합물 2을 95중량%, 도펀트로서 화합물 4을 5중량%를 포함한 300Å 두께의 청색 발광층을 패터닝하여 형성하였다.

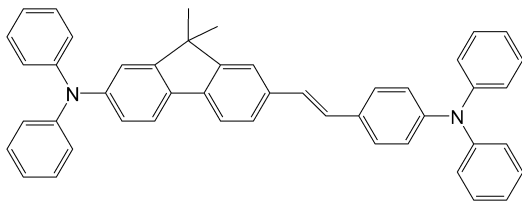
[0129] <화합물 1>

<화합물 3>



[0130]

[0131] <화합물 4>



[0132]

[0133] 이후, 제1물질로서 화합물 7 및 제2물질로서 LiQ를 이용하여 수행(즉, 증착원 왕복 2회)하여,

[0134] - 화합물 7의 제1단일층 7.5Å;

[0135] - 화합물 7+LiQ의 제1혼합층 123Å;

[0136] - LiQ의 제2단일층 10Å;

[0137] - 화합물 7+LiQ의 제2혼합층 41Å,;

[0138] - 화합물 7의 제3단일층 2.5Å 및 화합물 7의 제4단일층 7.5Å(상기 제3단일층 및 상기 제4단일층 간의 계면은 실질적으로 불분명하여, 10Å 두께의 층(화합물 7로 이루어짐)이 관찰될 수 있음);

[0139] - 화합물 7+LiQ의 제3혼합층 123Å;

[0140] - LiQ의 제5단일층 10Å;

- [0141] - 화합물 7+LiQ의 제4혼합층 41Å; 및
- [0142] - 화합물 7의 제6단일층 2.5Å;
- [0143] 로 이루어진 전자 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 상부에 LiF를 진공 증착하여 80Å 두께의 전자 주입층을 형성한 다음, Al을 진공 증착하여 1000Å 두께의 제2전극을 형성하였다.
- [0144] **비교예 1**
- [0145] 실시예 1에 기재된 방법에 따라, 유리 기판 상의 ITO 전극 상에, 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 형성하였다.
- [0146] 상기 적색 발광층, 녹색 발광층 및 청색 발광층 상부에, 제1물질로서 화합물 7 및 제2물질로서 LiQ를 이용하여 수행(즉, 증착원 왕복 2회)하여,
- [0147] - 화합물 7의 제1단일층 5Å;
- [0148] - 화합물 7+LiQ의 제1혼합층 82Å;
- [0149] - LiQ의 제2단일층 10Å;
- [0150] - 화합물 7+LiQ의 제2혼합층 82Å,;
- [0151] - 화합물 7의 제3단일층 5Å 및 화합물 7의 제4단일층 5Å(상기 제3단일층 및 상기 제4단일층 간의 계면은 실질적으로 불분명하여, 10Å 두께의 층(화합물 7로 이루어짐)이 관찰될 수 있음);
- [0152] - 화합물 7+LiQ의 제3혼합층 82Å;
- [0153] - LiQ의 제5단일층 10Å;
- [0154] - 화합물 7+LiQ의 제4혼합층 82Å; 및
- [0155] - 화합물 7의 제6단일층 5Å;
- [0156] 로 이루어진 전자 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 상부에 LiF를 진공 증착하여 80Å 두께의 전자 주입층을 형성한 다음, Al을 진공 증착하여 1000Å 두께의 제2전극을 형성하였다.
- [0157] **평가예 1**
- [0158] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 휘도를 시간에 따라 측정하여 적색 발광층, 녹색 발광층 및 청색 발광층에 대하여 각각 도 3, 4 및 5에 나타내었다. 도 3, 4 및 5의 y축은 0시간일 때의 휘도를 100%로 한 휘도비(%)이다. 휘도는 PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.(PhotoResearch사 제품임)를 이용하여 평가하였다.
- [0159] 도 3를 참조하면, 적색 발광층의 경우에는 실시예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명이 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명과 동등한 수준임을 알 수 있다. 도 4를 참조하면, 녹색 발광층의 경우에는 실시예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명이 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명과 동등한 수준이거나 또는 그 이상임을 알 수 있다. 도 5를 참조하면, 청색 발광층의 경우에는 실시예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명은 95% Drop 기준으로 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 수명보다 약 250%가 증가한 것을 알 수 있다.
- [0160] **평가예 2**
- [0161] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기 발광 소자의 효율 및 구동 전압을 PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.(PhotoResearch사 제품임)를 이용하여 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0162]

구분	적색 발광층			녹색 발광층			청색 발광층		
	구동전압 (V)	효율(Cd/A)	CIE x	구동전압 (V)	효율(Cd/A)	CIE x	구동전압 (V)	효율(Cd/A)	CIE x
실시예1	4.9	34.5	.667	4.8	74.3	.232	4.1	71.3	.045
비교예1	5.3	33.9	.668	4.9	75.0	.235	4.1	74.9	.044

[0163]

표 1을 참조하면, 적색 발광층의 경우에는 실시예 1에 따른 유기 발광 소자는 비교예 1에 따른 유기 발광 소자 대비 구동 전압이 0.4V 감소하였고, 효율은 거의 유사한 값을 나타낸 것을 알 수 있다. 녹색 발광층의 경우에는 실시예 1에 따른 유기 발광 소자는 비교예 1에 따른 유기 발광 소자 대비 거의 동등한 수준의 구동 전압 및 효율을 나타낸 것을 알 수 있다. 청색 발광층의 경우에도 실시예 1에 따른 유기 발광 소자는 비교예 1에 따른 유기 발광 소자 대비 거의 동등한 수준의 구동 전압 및 효율을 나타낸 것을 알 수 있다.

[0164]

이로부터, 실시예 1에 따른 유기 발광 소자는 비교예 1에 따른 유기 발광 소자 대비, 청색 발광 소자의 경우에만 한해서, 수명이 250% 가량 향상되고 구동 전압과 효율은 동등한 수준을 가짐을 확인할 수 있다.

[0165]

본 발명에 대하여 상기 실시예를 참조하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사항에 의하여 정해져야 할 것이다.

**부호의 설명**

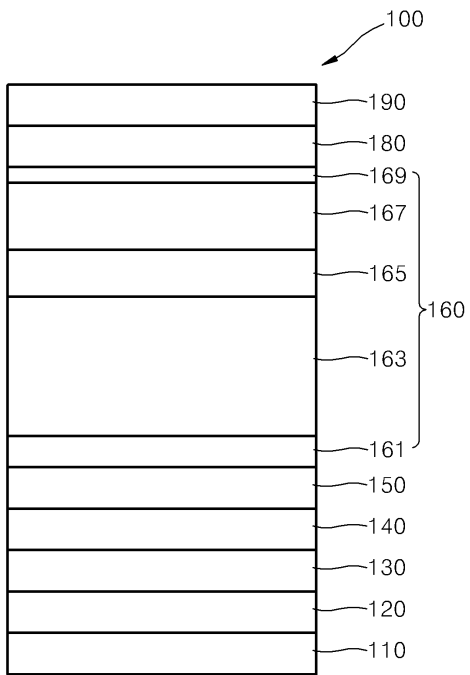
[0166]

- 100, 200: 유기 발광 소자
- 110, 210: 기관
- 120, 220: 제1전극
- 130, 230: 정공 주입층
- 140, 240: 정공 수송층
- 150, 250: 발광층
- 160, 260: 전자 수송층
- 260a: 제1유니트
- 260b: 제2유니트
- 161, 261a: 제1단일층
- 163, 263a: 제1혼합층
- 165, 265a: 제2단일층
- 167, 267a: 제2혼합층
- 169, 269a: 제3단일층
- 261b: 제4단일층
- 263b: 제3혼합층
- 265b: 제5단일층
- 267b: 제4혼합층
- 269b: 제6단일층
- 180, 280: 전자 주입층

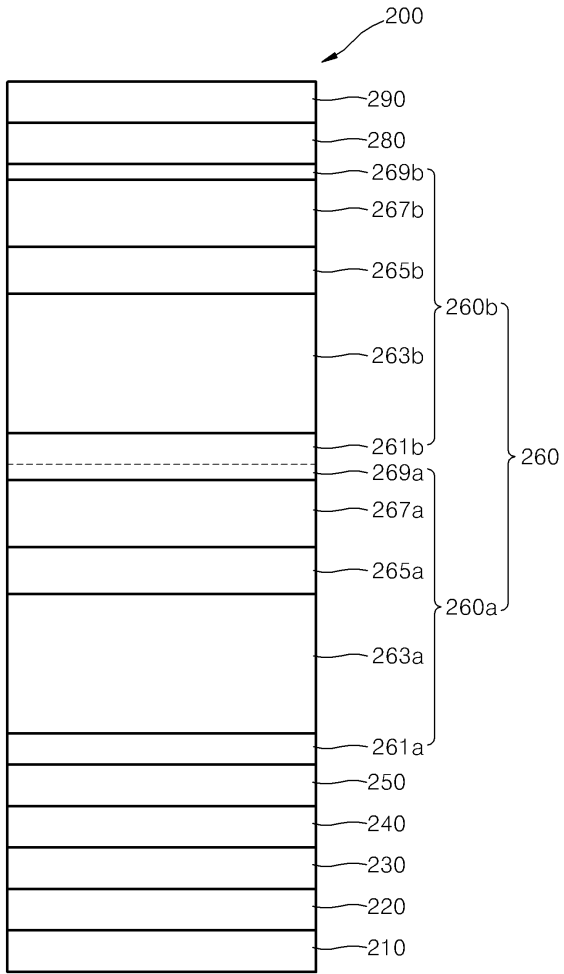
190, 290: 제2전극

도면

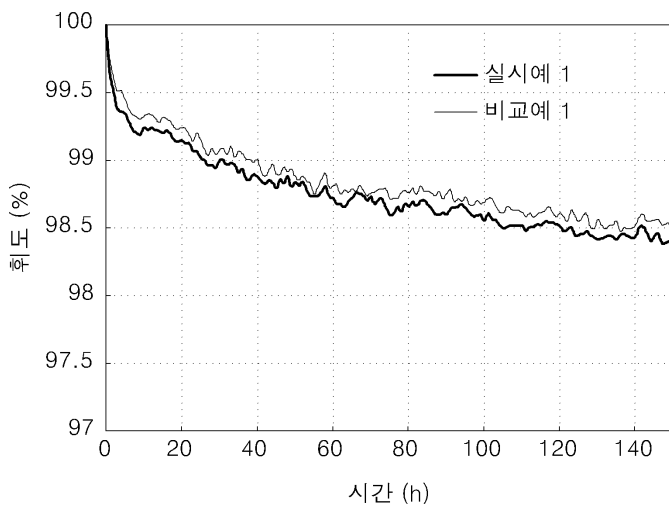
도면1



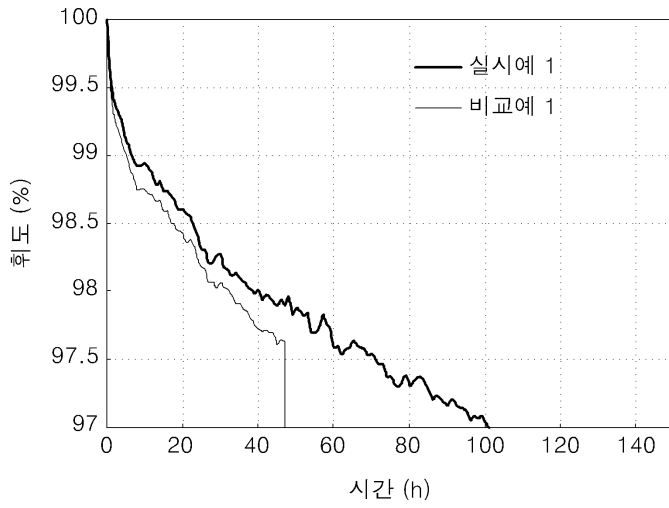
도면2



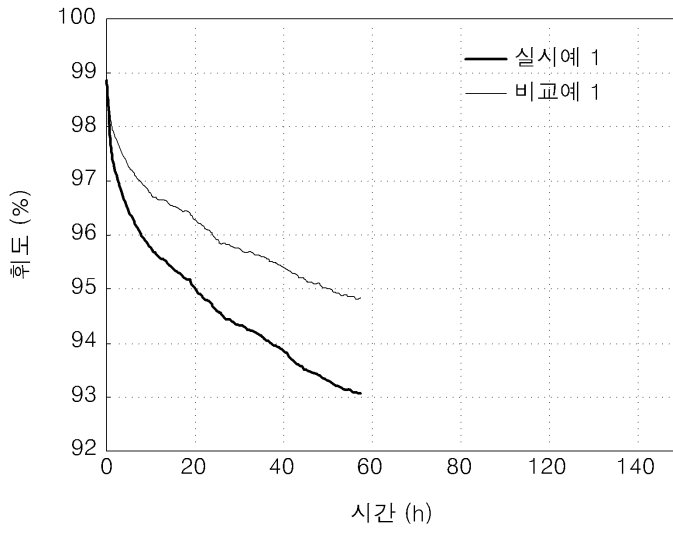
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	标题：有机发光器件，其制造方法以及包括该有机发光器件的平板显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020130050713A</a>	公开(公告)日	2013-05-16
申请号	KR1020110115925	申请日	2011-11-08
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	SIM JOONG WON 심중원 LEE KWAN HEE 이관희 YOON JI HWAN 윤지환 IM JA HYUN 임자현		
发明人	심중원 이관희 윤지환 임자현		
IPC分类号	H01L51/52 H05B33/22 C07D235/18 C07D401/04		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/5008 H01L51/508 H01L2251/5346 H01L51/50 H01L27/32 H01L51/0085 H01L51/0077 H01L51/0092 H01L2251/558 H01L51/5016 C07D235/18 C07D401/04 H01L51/5203 H01L51/5278 H05B33/22		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供第一混合层的厚度是大有有机发光装置，而不是第二混合层的厚度，包括第一混合层的单元，其包括在第一单层上形成的第一物质，包括允许的电子传输层在发光层和第二电极之间包括发光层，发光层包括蓝色发光层，电子传输层是第一物质，第一单层和第二材料，第二包括在形成的第二单层上形成的第一物质的混合层包括在第一混合层上的第二材料，并且形成的第二单层和第二材料以及第三齿轮第一层包括在第二混合层上的第一物质包含至少1。

