

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802148. X

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100426939C

[22] 申请日 2003.11.12 [21] 申请号 03802148. X  
[30] 优先权

[32] 2002.11.12 [33] JP [31] 327927/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014388 2003.11.12

[87] 国际公布 WO2004/045254 日 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.12

[73] 专利权人 奥博特瑞克斯株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 日本精机株式会社

[72] 发明人 高桥亮 加藤直树 小船伸司

[56] 参考文献

JP2003-282253A 2003.10.3

US4949019 1990.8.14

US20020123291A1 2002.9.5

审查员 张春伟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
代理人 胡 焯

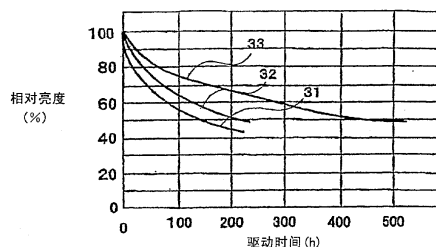
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机电致发光显示元件的制造方法

[57] 摘要

提供了使有机 EL 显示元件的发光亮度寿命提高、发光特性稳定的有机 EL 显示元件的制造方法。在阳极和阴极间具备发光层的有机电致发光显示元件的制造方法中，组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化，反方向老化中的施加电压对施加时间的积分值为正方向老化中的施加电压对施加时间的积分值的 2 倍以上。



\* 初始值为100%时的值

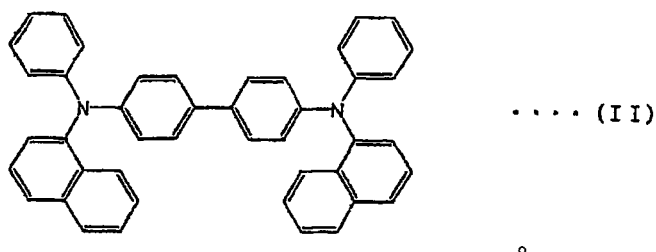
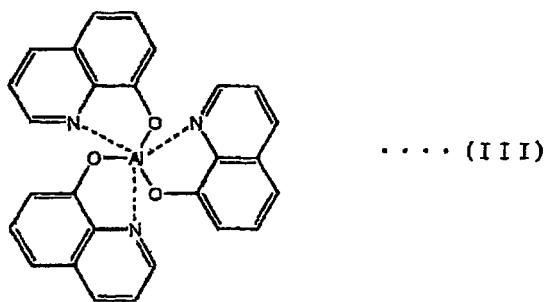
1. 有机电致发光显示元件的制造方法，所述有机电致发光显示元件在阳极和阴极间具备发光层的有机电致发光显示元件，其特征在于，组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化，反方向老化中的施加电压对施加时间的积分值为正方向老化中的施加电压对施加时间的积分值的2倍以上。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光显示元件的制造方法，其特征还在于，包括在50°C以上110°C以下的环境温度下实施老化的步骤。

3. 如权利要求1或2所述的有机电致发光显示元件的制造方法，其特征还在于，进行老化直至对应于电流密度的亮度为初始值的90%以下。

4. 如权利要求1或2所述的有机电致发光显示元件的制造方法，其特征还在于，进行老化直至对应于电流密度的亮度变化变为单调减少。

5. 如权利要求1或2所述的有机电致发光显示元件的制造方法，其特征还在于，发光层由式(III)表示的化合物A、荧光色素和式(II)表示的化合物B构成，相对于化合物A、荧光色素和化合物B的总量，荧光色素的比例为0.1~10摩尔%，化合物B的比例为1~50摩尔%，



## 有机电致发光显示元件的制造方法

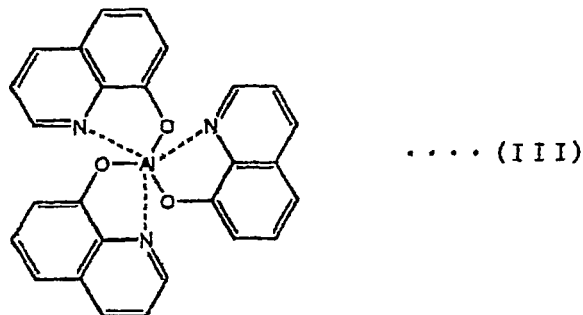
## 技术领域

本发明涉及有机电致发光(以下简称为有机 EL)显示元件的制造方法。

## 背景技术

近年来,在信息通信领域,随着技术开发的飞速发展,正期待着以平面显示器替代 CRT。其中,有机 EL 显示元件具有高速响应性、观看性、亮度等优点,因此正大力进行研究。

1987 年美国柯达公司的 Tang 等人揭示的有机 EL 显示元件具有有机薄膜的双层层叠结构,在发光层使用下式(III)所示的三(8-キノリノラト)铝(以下简称为“Alq”),以 10V 以下的低电压驱动获得 1000cd/m<sup>2</sup> 的高亮度。该有机 EL 显示元件是发光效率为 1.5lm/W 的绿色发光元件(例如,参考[应用物理学快报(Applied Physics Letter)],美国,1987 年,第 51 卷, p.913)。



但是众所周知,有机 EL 显示元件随着发光时间的增加,对应于电流密度的亮度会下降,抑制这种亮度的下降速度、使有机 EL 显示元件的发光亮度寿命提高就成为重要的课题。

作为使有机 EL 显示元件的发光亮度寿命提高的方法,正在研究空穴传输层使用耐热性高的材料或在发光层中掺合长寿命色素的方法等。

此外,注意到连续通电时的亮度下降是在通电开始初期特别明显的特性,提出了抑制亮度劣化以获得长期稳定的特性的老化方法。

作为该老化方法,提出了以大电流通电的方法(例如,参考日本专利特开

平 8-185979 号公报)；施加在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向和其反方向的阶梯状波形电压达到驱动电压值(例如，参考日本专利特开平 4-14794 号公报)；以及通过 50℃ 以上的加热处理使有机 EL 显示元件稳定的方法(例如，参考日本专利特开平 5-182764 号公报)，但这些处理都不能充分提高发光亮度寿命。

本发明的目的是提供制造改善发光亮度寿命、使发光特性稳定的有机 EL 显示元件的方法。本发明的另一目的及优点将在以下的说明中明确。

### 发明的揭示

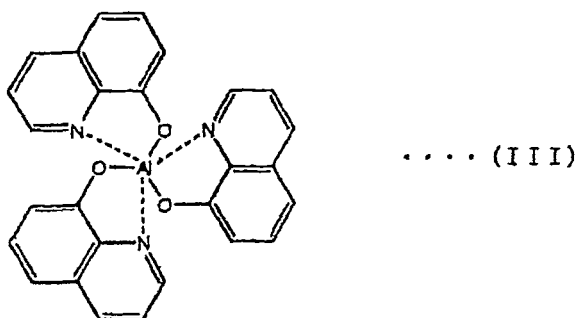
本发明 1 提供了在阳极和阴极间具备发光层的有机电致发光显示元件的制造方法，该方法的特征是，组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化，反方向老化中的施加电压对施加时间的积分值为正方向老化中的施加电压对施加时间的积分值的 2 倍以上。

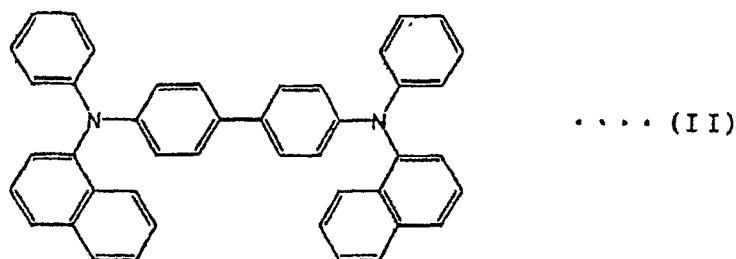
本发明 2 进一步限定以上本发明 1 所述的有机电致发光显示元件的制造方法，该方法包括在 50℃ 以上 110℃ 以下的环境温度下实施老化的步骤。

本发明 3 进一步限定以上本发明 1 或 2 所述的有机电致发光显示元件的制造方法，进行老化直至对应于电流密度的亮度为初始值的 90%。

本发明 4 进一步限定以上本发明 1、2 或 3 所述的有机电致发光显示元件的制造方法，进行老化直至对应于电流密度的亮度变化变为单调减少。

本发明 5 进一步限定以上本发明 1、2、3 或 4 所述的有机电致发光显示元件的制造方法，发光层由式 (III) 表示的化合物 A、荧光色素和式 (II) 表示的化合物 B 构成，相对于化合物 A、荧光色素和化合物 B 的总量，荧光色素的比例为 0.1~10 摩尔%，化合物 B 的比例为 1~50 摩尔%。





对附图的简单说明

图 1 为本发明的有机 EL 显示元件的基本例子的剖面侧视示意图。

图 2 为本发明的有机 EL 显示元件的应用例的剖面侧视示意图。

图 3 是表示有机 EL 显示元件的对应于电流密度的亮度随时间变化的曲线图。

图 4 是表示有机 EL 显示元件的对应于电流密度的亮度随时间变化的另一曲线图。

图 5 为本发明的有机 EL 显示元件的另一应用例的剖面侧视示意图。

图 6 为本发明的有机 EL 显示元件的又一应用例的剖面侧视示意图。

标号说明：1 为基板，2 为阳极，3 为发光层，4 为阴极，5 为空穴传输层，6 为界面层，7 为电子传输层，8 为界面层。

实施发明的最佳方式

以下，用图、表、式和实施例等对本发明的实施方式进行了说明。这些图、表、式、实施例等及说明为本发明的例示，本发明的范围并不仅限于此。符合本发明的技术思想的其它实施方式当然也包括在本发明的范围内。这些图中，对相同的要素采用相同的标号表示。

一般，有机 EL 显示元件连续通电时的劣化曲线如后述的图 3 的曲线 31 所示，在通电开始初期明显下降，不稳定。因此，在有机 EL 显示元件的阳极和阴极间施加电压、以向有机 EL 显示元件的发光层通电的状态下在规定时间内进行老化，具有抑制因其后的通电而造成的亮度下降的效果。

研究的结果可知，在规定条件下有效的方法是组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化。

在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的老化即正方向的老化，具有一边使有机 EL 显示元件发光一边预先引起有机 EL 显示元件的初始劣化的效果，反方向的老化具有特别明显的效果，包括通过以非发光状态流过极少的电流而预先使对有机 EL 显示元件的劣化有很大影响的部位减少的效果、以及使发光层内的分子重新排列和使亮度变化稳定的效果。老化的其它效果还可例举出对有机 EL 显示元件的泄漏部位的修复效果。正方向的老化和反方向的老化对此都有效。

以下，首先参考附图对用于本发明的有机 EL 显示元件进行说明。图 1 为本发明的有机 EL 显示元件的基本构成的剖面侧视示意图，图 2 为其应用例的剖面侧视示意图。

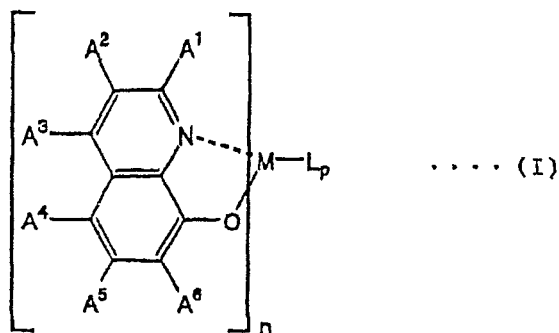
图 1 中，依次层叠基板 1、阳极 2、发光层 3、阴极 4，形成有机 EL 显示元件。图 2 中，在阳极 2 和发光层 3 的层间设置了空穴界面层 6 和传输层 5，在阴极 4 和发光层 3 的层间设置了电子传输层 7 和界面层 8。

本发明中的基板 1 为有机 EL 显示元件的支撑体，一般使用玻璃、塑料薄膜等透明基板。使用塑料的情况下，可例举有聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚砜等。

阳极 2 为透明电极，设置于基板 1 上。该透明电极可采用铟锡氧化物(ITO)薄膜或锡氧化物膜。此外，也可由功函数较大的银、金等金属，碘化铜等无机导电性物质，聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子构成。

作为阳极的制作方法，一般包括真空蒸镀法、溅射法等，但为导电性高分子时，可在基板上涂布与适当的粘合剂形成的溶液，通过电解聚合直接在基板上制成薄膜。阳极的膜厚取决于所需要的透明度，一般对可见光的透射率在 60%以上，较好是在 80%以上。这种情况下的膜厚一般为 5~1000nm，较好为 10~500nm。

基本构成中，发光层 3 设置于阳极 2 上。用于发光层 3 的物质最好是荧光量子收率高、从阴极 4 的电子注入效率高、且电子迁移率高的化合物，可采用公知的有机发光物质。本发明中，最好采用以下式(I)表示的 8-羟基喹啉系配位化合物。



上述化学式中， $A^1-A^6$  分别独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、羟基、氰基、碳原子数 1-12 的烷基、碳原子数 1-12 的烷氧基、芳基、芳氧基、酰基、芳胺基、芳烷基、烷基氨基或芳香烃基；M 表示金属原子；n 表示 1-3 的整数；L 表示烷氧基或芳氧基；p 表示 0-2 的整数。这些基团中的氢原子的一部分可被卤素原子取代，在碳-碳键之间可插入氧原子。

作为该 8-羟基喹啉系配位化合物的金属原子 M 有锂、银、铍、镁、钙、锶、锌、镉、铝、镓、铟、铊、铋、钷、镧、铅、铈、锰、镨等。其中最好使用以含有具有高荧光量子收率的铍、镁、铝、锌、钷作为中心金属的配位化合物。

除此以外，作为发光层的有机发光物质可使用四苯基丁二烯、苯乙烯系色素、氧联二吡咯系色素等。这种发光层 3 的膜厚通常为 10~200nm，较好为 20~80nm。

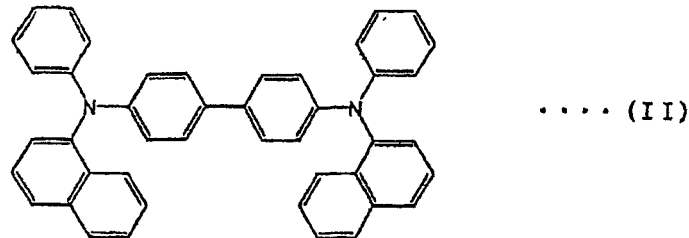
此外，作为使有机 EL 显示元件的发光效率有所提高、同时可显示全彩色的方法，有效的方法是在发光层中并用掺杂其它荧光量子收率高的色素材料。这种掺杂色素材料可使用公知的荧光有机材料。

例如，可广泛使用茈系色素、噁唑系色素、花青苷系色素、咕吨系色素、噁嗪系色素、香豆素系色素、吡啶系色素等激光用色素和葱衍生物、并四苯衍生物、并五苯衍生物、茈衍生物、茈衍生物等芳香族烃类物质，DCM(二氰基亚甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃)衍生物，铈配位化合物，苯基吡啶铈配位化合物等。这种掺杂有机材料的浓度在发光层内最好为 0.01~20 摩尔%。

本发明的老化效果可适用于一般的有机 EL 显示元件的构成，在发光层具有电子输送性和空穴输送性的情况下特别理想。

例如，考虑在发光层中采用 8-羟基喹啉系配位化合物和空穴输送性材料

的混合系等。对该空穴输送性材料无特别限定，例如，可举出有下式(II)表示的4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)和N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双苯基联苯胺(PPD)等。此外，最好采用掺合了前述荧光量子收率高的色素材料的构成等。



作为发光层的制作方法，可采用真空蒸镀法、浸涂法、旋涂法、LB法(朗缪尔-布洛杰特法)等各种方法。为了制作没有小孔等缺陷的亚微米数量级的均匀薄膜，特别理想的是真空蒸镀法和旋涂法。

进行掺合时，在真空蒸镀法中，可采用使以一定比例混合的材料从单一的容器或坩埚中升华的方法、以及使多种材料分别从多个容器升华的方法等。在旋涂法中，最好使多种材料以一定比例溶解于溶剂中然后制膜。

如图2所示，空穴传输层5可根据需要设置于阳极2和发光层3的层间。作为用于该空穴传输层5的空穴输送材料，可使用来自阳极2的空穴注入势垒低、空穴迁移率高的材料。

作为该空穴输送材料，可使用公知的空穴输送材料。例如，可使用N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(TPD)和1,1'-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷等芳香族二胺系化合物，前述NPD, PPD, 脞化合物(例如参考日本专利特开平2-311591号公报)。此外，可使用聚-N-乙烯基吡啶和聚硅烷这样的高分子材料(例如，参考[应用物理学快报(Applied Physics Letter)], 美国, 1991年, 第59卷, p.2760)。

作为空穴传输层的材料，除了上述有机物质之外，还可使用作为无机物质的金属硫属化物、金属卤化物、金属碳化物、镍氧化物、铅氧化物、铜的碘化物、铅的硫化物等p型化合物半导体和p型氢化非晶态硅、p型氢化非晶态碳化硅等。此外，可混合前述空穴输送物质形成层。

为了提高空穴传输层的耐热性和薄膜均匀性，可混合使用很难形成空穴陷阱的粘合剂树脂。该粘合剂树脂可例举有聚醚砜、聚碳酸酯和聚酯等。粘

合剂树脂的含量较好为不使空穴迁移率下降的 10~50 质量%。不论是使用有机物质还是无机物质的情况下，空穴传输层的膜厚通常为 10~200nm，较好为 20~80nm。

以防止电流泄漏、降低空穴注入屏障、提高附着性等为目的，也可在阳极 2 和空穴传输层 5 的层间设置界面层 6。该界面层材料最好采用作为三苯基胺衍生物的 4,4',4''-三{N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基}三苯基胺(以下简称为“MTDATA”)、4,4',4''-三{N,N-二苯基氨基}三苯基胺(以下简称为“TDATA”)、酞菁铜等(例如，参考日本专利特开平 4-308688 号公报)。设置该界面层 6 时的膜厚最好为 5~100nm。

在发光层 3 上设置阴极 4。阴极可使用包括公知的有机 EL 显示元件用阴极在内的各种电极。例如，镁-铝合金、镁-银合金、镁-铟合金、铝-锂合金、铝等。

可根据需要在发光层 3 和阴极 4 的层间设置电子传输层 7。作为该电子传输层 7 的电子输送性物质，必须是电子亲和力大、且电子迁移率大的物质。满足该条件的物质可例举有环戊二烯衍生物(例如参考日本专利特开平 2-289675 号公报)、噁二唑衍生物(例如参考日本专利特开平 2-216791 号公报)、双苯乙烯基苯衍生物(例如参考日本专利特开平 1-245087 号公报)、对亚苯基化合物(例如参考日本专利特开平 3-33183 号公报)、菲绕啉衍生物(例如参考日本专利特开平 5-331459 号公报)、三唑衍生物(例如参考日本专利特开平 7-90260 号公报)等。

根据需要也可在电子传输层 7 和阴极 4 的层间设置界面层 8。通过设置该界面层，能够达到驱动电压减小、发光效率提高及延长寿命的要求。该界面层的效果是可使来自阴极的电子容易注入，并可提高与阴极的附着性。

作为该界面层材料，包括以氟化锂(例如，参考[应用物理学快报(Applied Physics Letter)], 美国，1997 年，第 70 卷，p. 152)为代表的碱金属氟化物、碱土金属氟化物、氧化镁、氧化锶、氧化铝、氧化锂等碱金属和碱土金属的氧化物。在该界面层材料本身为绝缘体的情况下，由于所用膜厚通常在 5nm 以下，所以可实现来自阴极的电子隧道注入，最好在 2nm 以下。此外，可使用碱金属和碱土金属的  $\beta$ -二酮配位化合物等有机物。这些层在起到作为有

机 EL 显示元件功能的范围内，层本身可由多层形成，或在这些层间还夹着其它层。

这些空穴传输层 5、界面层 6、阴极 4、电子传输层 7、界面层 8 的制作方法可采用真空蒸镀法、浸涂法、旋涂法、LB 法、化学气相淀积法 (CVD 法) 等各种公知的方法形成。为了制得无小孔等缺陷的亚微米数量级的均匀薄膜，特别好的是采用真空蒸镀法和旋涂法。

在本发明的有机 EL 显示元件中，为了确保其在大气中的保存稳定性和驱动稳定性，最好涂布高分子膜和无机保护膜，密封基板与基板间的空隙，阻断大气中的氧和水分。但是，密封空间中最好含有少量的氧，它具有抑制短路的效果。此外，密封空间中还最好封入捕水剂。

接着，对本发明的有机 EL 显示元件的制造方法中的老化进行说明。本发明中的老化是组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化。

只要准备好向发光层通电的条件，老化可在有机 EL 显示元件的制造中的任何阶段进行。此外，也可在形成有机 EL 显示元件后进行。

老化的环境气氛可以是在氮气中，也可在空气中。对老化的环境温度无特别限定，可在室温下进行。但是，最好是在 50℃ 以上 110℃ 以下。在该范围内，可加速老化，能够防止对有机 EL 显示元件的各部件的热损伤。

正方向的老化和反方向的老化可任意组合。可在规定时间实施任一方向的老化后，以规定时间实施其反方向的老化，也可多次交替实施正方向的老化和反方向的老化。对次数无特别限定。可施加直流也可施加交流。也可组合使用直流和交流，还可采用矩形波。

通常在进行正方向的老化时，流过大于有机 EL 显示元件工作时的电流。进行反方向的老化时，几乎不流过电流。正方向的老化时的电压较好为 5~40V，电流较好为 5~1000mA/cm<sup>2</sup>。反方向的老化时的电压较好为 10~50V。

如上所述，正方向的老化和反方向的老化虽具有不同的效果，但也有共同的效果，重要的是在规定条件下实施两个方向的老化。根据正方向的老化和反方向的老化的比例，对作为整体的发光亮度寿命改善的影响有所不同。

作为规定条件，已经明确的是使反方向的老化中的施加电压对施加时间的积分值为正方向的老化中的施加电压对施加时间的积分值的2倍以上是比较适当的。这里的“施加电压对施加时间的积分值”表示在以施加时间为横轴、施加电压为纵轴描绘施加电压经时变化时的对施加时间的施加电压的积分值。采用一定的施加电压时，施加电压和施加时间的积就是该积分值。

图3的曲线31表示不进行本发明的老化时对应于电流密度的亮度的经时变化，曲线32表示只进行正方向的老化时对应于电流密度的亮度的经时变化，曲线33表示进行本发明的老化时对应于电流密度的亮度的经时变化。从曲线31~33的比较可看出，进行本发明的老化的情况与不进行老化的情况和只进行正方向的老化的情况相比，对应于电流密度的亮度的经时变化减少。即，如曲线33所示，进行本发明的老化的情况下，能够制造发光亮度寿命得到改善、发光特性稳定的有机EL显示元件。

关于老化进行到何种程度，最好是进行老化直至对应于电流密度的亮度达到规定范围。例如，可进行老化直至对应于电流密度的亮度达到初始值的90%，或达到初始的80%。可根据用途和目的对进行到何种程度作适当选择。

另外知道，根据发光层的结构，有时在不进行老化的情况下的对应于电流密度的亮度的经时变化并不是单调的，而是具备凸起部分。如果具有该凸起部分，则在使用有机EL显示元件的同时，每一像素的亮度容易产生不均匀，出现不良情况。

作为其例子，可例举发光层由式(III)表示的化合物A、荧光色素和式(II)表示的化合物B构成的情况。该构成中，在对应于化合物A、荧光色素和化合物B的总量，荧光色素的比例为0.1~10摩尔%，化合物B的比例为1~50摩尔%时，虽能够实现作为有机电致发光显示元件用的发光层的长寿命，但在不进行老化的情况下的对应于电流密度的亮度的经时变化并不是单调的，如图4的曲线41所示，有时具有凸起部分。

针对这种情况，如果进行本发明的老化，则表明能够消除该凸起部分，如图4的曲线42所示，能够使对应于电流密度的亮度变化单调减少，使发光特性稳定。即，作为本发明的老化进行到何种程度的判断基准，有用的方法是进行老化直至对应于电流密度的亮度变化达到单调减少为止。

以上获得的有机 EL 显示元件由于改善了发光亮度寿命，因此将阳极、阴极和绝缘层形成所希望的图形制成像素，形成可作为显示器使用的有机 EL 显示元件。此外，可作为大面积的面发光体使用，作为液晶显示元件的背光源或壁面照明元件使用。作为这样的照明元件使用的情况也包括在本发明的有机 EL 显示元件的范围内。

### 实施例

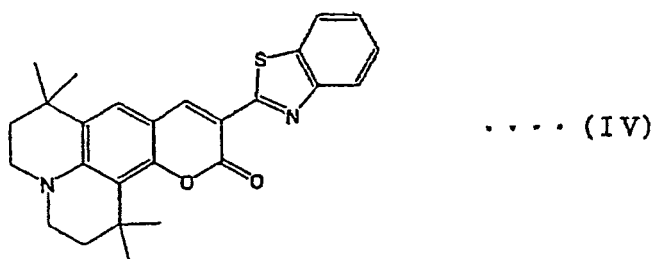
以下，通过实施例和比较例对本发明的具体情况进行说明。例 5~7、10 为实施例，例 1~4、8、9 为比较例。

在 20°C 的温度下以恒流驱动 (100mA/cm<sup>2</sup>)，在氮气中测定亮度减半为止的时间，将结果记于表 1 中。

表 1 中，正累计值表示老化时间内施加于正方向的电压和施加时间的积 (Vh)，逆累计值表示老化时间内施加于反方向的电压和施加时间的积 (Vh)，老化时间为正方向和反方向的老化时间之和，环境温度表示老化中的温度。发光亮度寿命表示发光亮度变为初始值的一半的时间。

### [例 1]

以膜厚 200nm 将 ITO 蒸镀于玻璃基板上，形成表面电阻为 7Ω/□ 的阳极 2。在该阳极 2 上通过真空蒸镀法蒸镀式 (II) 表示的 NPD，形成膜厚 60nm 的空穴传输层 5。然后，用不同的容器同时蒸镀式 (III) 的 Alq 和下式 (IV) 的香豆素 545T，形成膜厚 60nm 的发光层 3。



此时的发光层 3 中的香豆素 545T 的浓度为 1.0 摩尔%。在其上依次蒸镀作为界面层 8 的 LiF 的 0.5nm 厚的层及作为阴极 4 的 Al 的 200nm 厚的层，制得图 5 所示的有机 EL 显示元件。此时的真空度为 0.00107Pa。

对上述有机 EL 显示元件进行老化处理，即，正方向连续 10ms 施加偏置

电压 12V，反方向连续 10ms 施加偏置电压 15V，交替反复驱动(频率 50Hz)40 小时。环境温度为 20℃。

在氮气氛中，于 20℃以恒流驱动(100mA/cm<sup>2</sup>)使该有机 EL 显示元件发光，测定亮度减为一半为止的时间。

通过老化处理对应于电流密度的亮度变为初始值的 93%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

#### [例 2]

除了制膜后不进行老化之外，其它与例 1 同样，测定发光亮度寿命。对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

#### [例 3]

在老化中，正方向连续 10ms 施加偏置电压 12V，连续 10ms 不施加偏置电压，这样交替反复驱动(频率 50Hz)40 小时，除此之外，其它与例 1 同样，进行发光亮度寿命的测定。

通过老化，对应于电流密度的亮度变为初始值的 93%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

#### [例 4]

在老化中，不对有机 EL 显示元件施加偏置电压，而在 55℃的环境温度下保持 100 小时，除此之外，其它与例 1 同样，进行发光亮度寿命的测定。

保持的过程中未出现对应于电流密度的亮度下降，此外，对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

#### [例 5]

在老化中，正方向连续 5ms 施加偏置电压 12V，反方向连续 15ms 施加偏置电压 12V，这样交替反复驱动(频率 50Hz)80 小时，除此之外，其它与例 1 同样，进行发光亮度寿命的测定。

通过老化，对应于电流密度的亮度变为初始值的 90%。其后的对应于电流

密度的亮度变化表现为单调减少。

[例 6]

在老化中，正方向连续 5ms 施加偏置电压 12V，反方向连续 15ms 施加偏置电压 12V，这样交替反复驱动(频率 50Hz)20 小时，环境温度为 55℃，除此之外，其它与例 1 同样，进行发光亮度寿命的测定。

通过老化，对应于电流密度的亮度变为初始值的 86%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

[例 7]

在老化中，正方向连续 5 小时施加偏置电压 12V，反方向连续 15 小时施加偏置电压 12V，这样交替反复驱动，环境温度为 55℃，除此之外，其它与例 1 同样，进行发光亮度寿命的测定。

通过老化，对应于电流密度的亮度变为初始值的 86%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

[例 8]

以膜厚 200nm 将 ITO 蒸镀于玻璃基板上，形成表面电阻为  $7\Omega/\square$  的阳极 2。在该阳极 2 上通过真空蒸镀法蒸镀作为界面层 6 的由酞菁铜形成的 20nm 厚的层，再蒸镀式(II)的 NPD，形成膜厚 60nm 的空穴传输层 5。然后，用不同的容器同时蒸镀式(III)的 Alq 和式(IV)的香豆素 545T，形成膜厚 60nm 的发光层 3。

此时的发光层中的香豆素 545T 的浓度为 1.0 摩尔%，NPD 的浓度为 30 摩尔%。在其上依次蒸镀作为界面层 8 的 LiF 的 0.5nm 厚的层及作为阴极 4 的 Al 的 200nm 厚的层，制得图 6 所示的有机 EL 显示元件。此时的真空度为 0.00107Pa。

对上述有机 EL 显示元件进行老化处理，即，正方向连续 10ms 施加偏置电压 12V，反方向连续 10ms 施加偏置电压 15V，交替反复驱动(频率 50Hz)40 小时。环境温度为 20℃。

于 20℃ 以恒流驱动 (100mA/cm<sup>2</sup>) 使上述有机 EL 显示元件发光, 测定亮度减为一半为止的时间。

通过老化处理对应于电流密度的亮度变为初始值的 90%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为非单调减少。

[例 9]

除了不进行老化以外, 其它与例 8 同样, 进行发光亮度寿命测定。对应于电流密度的亮度变化表现为非单调减少。

[例 10]

老化中, 正方向连续 0.125ms 施加偏置电压 15V, 反方向连续 0.9875ms 施加偏置电压 10V, 这样交替反复驱动 (频率 100Hz) 100 小时, 环境温度为 85℃, 除此之外, 其它与例 8 同样, 进行发光亮度寿命测定。

通过老化, 对应于电流密度的亮度变为初始值的 88%。其后的对应于电流密度的亮度变化表现为单调减少。

上述例 1~10 的结果如表 1 所示。

表 1

例编号	正累计值 (Vh)	逆累计值 (Vh)	逆累计值/正累计值	老化时间 (h)	环境温度 (°C)	发光亮度寿命 (h)
例 1	240	300	1.25	40	20	370
例 2	0	0	—	—	—	150
例 3	240	0	0	40	20	240
例 4	0	0	—	100	55	160
例 5	240	720	3.00	80	20	480
例 6	60	180	3.00	20	55	490
例 7	60	180	3.00	20	55	490
例 8	240	300	1.25	40	20	550
例 9	0	0	—	—	—	290
例 10	18.75	987.5	52.7	100	85	950

### 产业上利用的可能性

通过本发明能够制得发光亮度寿命有所改善、发光特性稳定的有机 EL 显示元件。

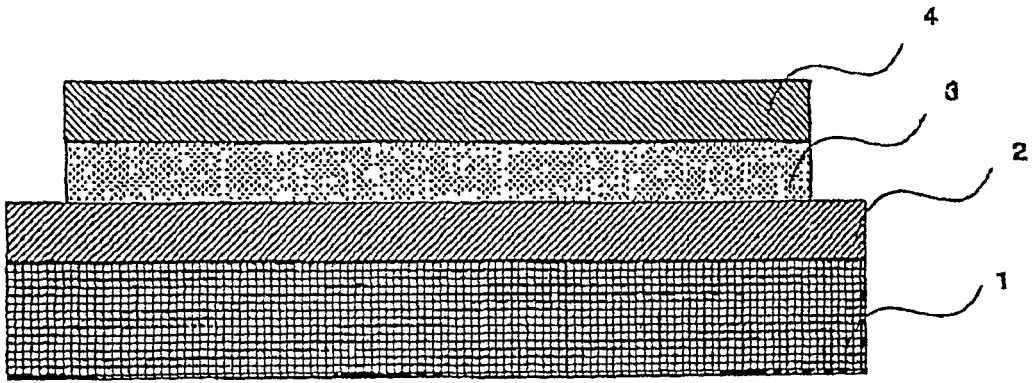


图 1

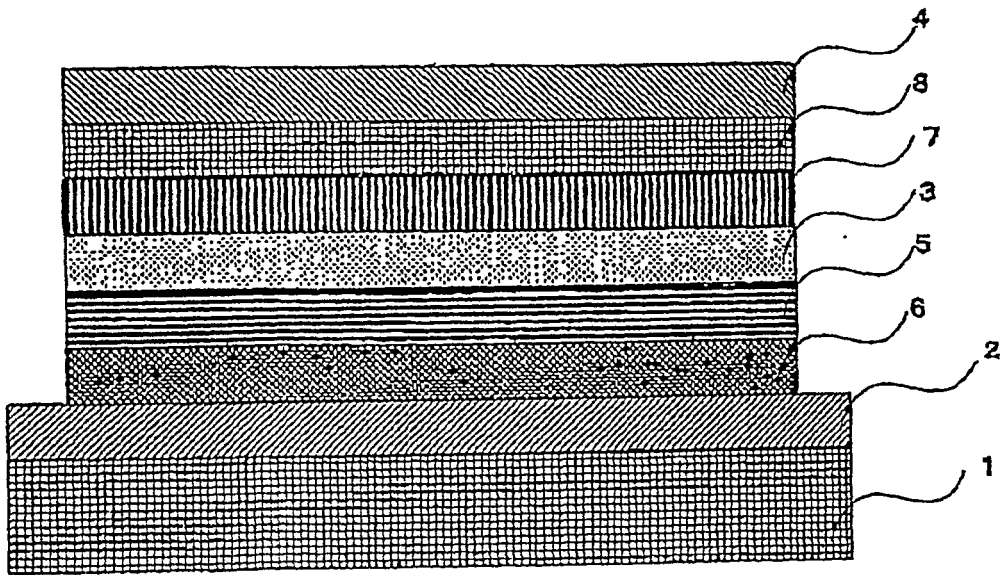
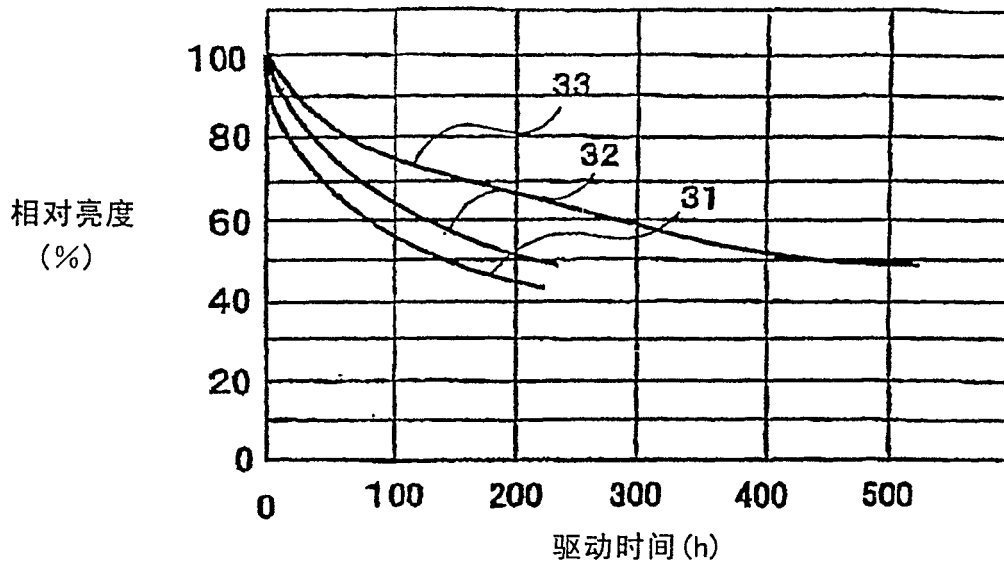
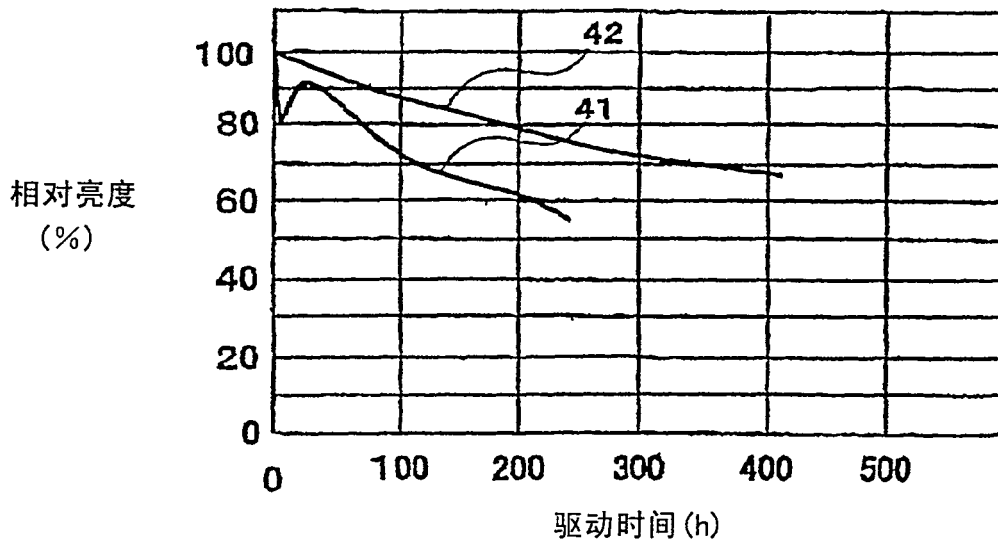


图 2



\* 初始值为100%时的值

图 3



\* 初始值为100%时的值

图 4

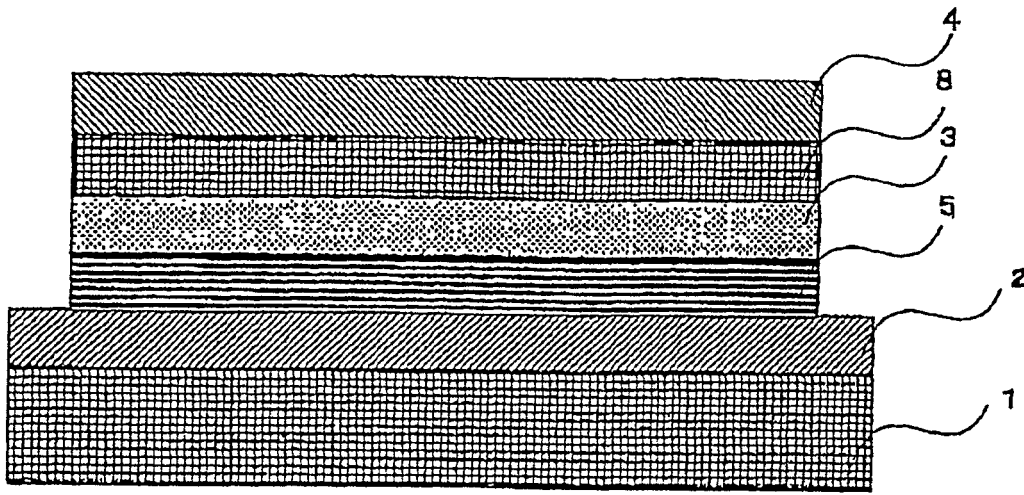


图 5

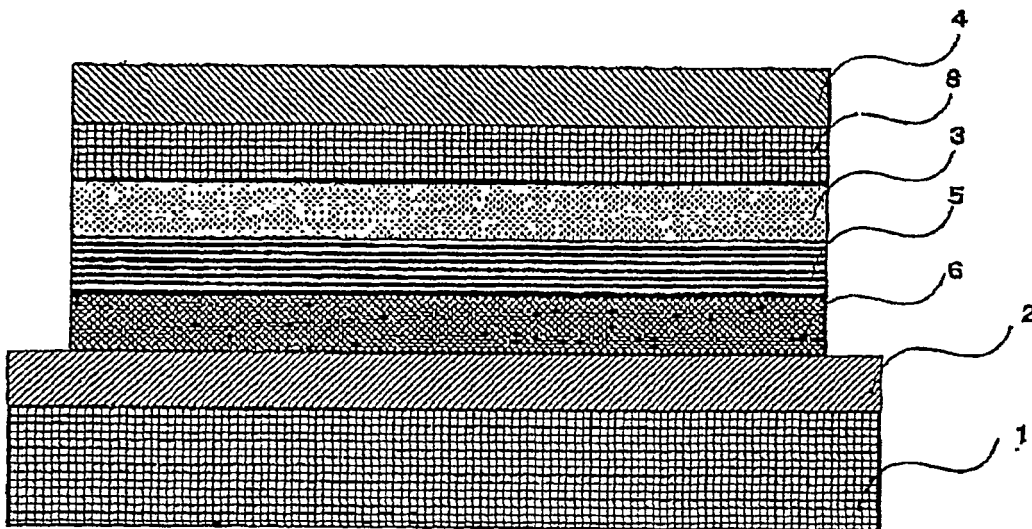


图 6

专利名称(译)	有机电致发光显示元件的制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN100426939C</a>	公开(公告)日	2008-10-15
申请号	CN03802148.X	申请日	2003-11-12
[标]申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社		
申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	奥博特瑞克斯株式会社 日本精机株式会社		
[标]发明人	高桥亮 加藤直树 小船伸司		
发明人	高桥亮 加藤直树 小船伸司		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L2251/568 H05B33/10 H01L51/56 H01L51/0059 H01L51/0062 Y10S428/917 H01L51/0081 H05B33/145		
代理人(译)	胡焯		
审查员(译)	张春伟		
优先权	2002327927 2002-11-12 JP		
其他公开文献	CN1615673A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

提供了使有机EL显示元件的发光亮度寿命提高、发光特性稳定的有机EL显示元件的制造方法。在阳极和阴极间具备发光层的有机电致发光显示元件的制造方法中，组合实施在阳极电位高于阴极电位的条件下向发光层通电的正方向的老化，和在阴极电位高于阳极电位的条件下向发光层通电的反方向的老化，反方向老化中的施加电压对施加时间的积分值为正方向老化中的施加电压对施加时间的积分值的2倍以上。

