

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-164943
(P2004-164943A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10	H05B 33/10	3K007
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
// C09K 11/06	C09K 11/06 620	
	C09K 11/06 660	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-327927 (P2002-327927)	(71) 出願人	000103747 オプトレックス株式会社 東京都荒川区東日暮里五丁目7番18号
(22) 出願日	平成14年11月12日 (2002.11.12)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
		(74) 代理人	100103894 弁理士 家入 健
		(72) 発明者	高橋 亮 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	加藤 直樹 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機EL表示素子の発光輝度寿命を向上させ、発光特性を安定化させるための有機EL表示素子の製造方法を提供する。

【解決手段】陽極と陰極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向のエイジングと、陰極の電位が陽極の電位より高い条件で発光層に通電する逆方向のエイジングとを組み合わせる実施し、逆方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値が、順方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値の2倍以上であるようにする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、

陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向のエイジングと、陰極の電位が陽極の電位より高い条件で発光層に通電する逆方向のエイジングとを組み合わせ実施し、

逆方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値が、順方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値の 2 倍以上であるようにする、

有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

10

【請求項 2】

50 以上 110 以下の環境温度でエイジングを実施することを含み、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項 3】

電流密度あたりの輝度が初期値の 90% 以下となるまでエイジングを行う、請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項 4】

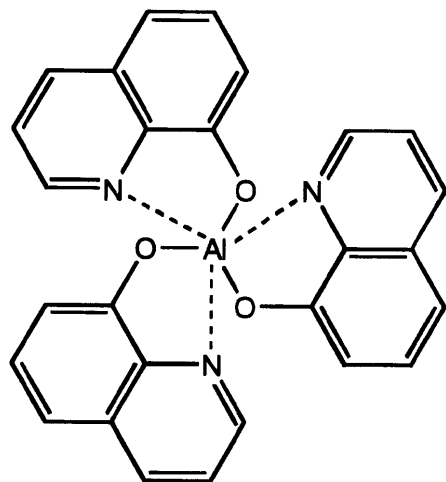
電流密度あたりの輝度変化が単調減少になるまでエイジングを行う、請求項 1, 2 または 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項 5】

発光層を、式 (III) で表される化合物 A と蛍光性色素と式 (II) で表される化合物 B とから構成し、化合物 A と蛍光性色素と化合物 B との合計量に対し、蛍光性色素の割合が 0.1 ~ 10 mol% であり、化合物 B の割合が 1 ~ 50 mol% であるようにする、請求項 1, 2, 3 または 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

20

【化 1】

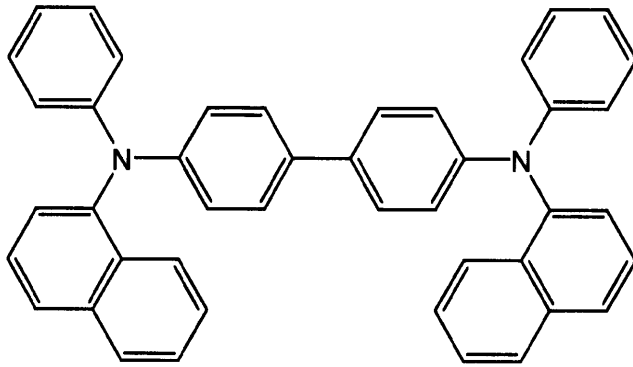


..... (III)

30

40

【化 2】



10

..... (II)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELと略称する）表示素子の製造方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

近年の情報通信分野における急速な技術開発の進展に伴い、CRTに代わるフラットディスプレイに大きな期待が寄せられている。なかでも有機EL表示素子は、高速応答性、視認性、輝度などの点に優れるため盛んに研究が行われている。

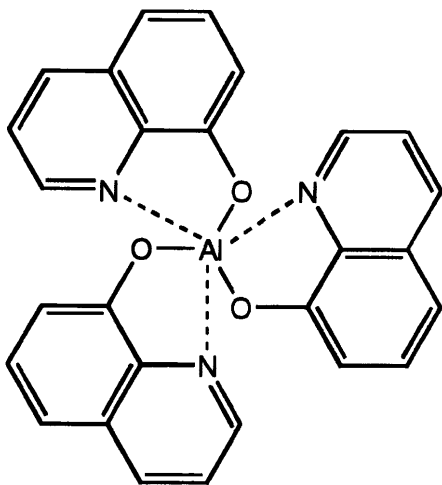
【0003】

1987年に米国コダック社のTangらによって発表された有機EL表示素子は、有機薄膜の2層積層構造を有し、下式（III）に示す、発光層にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下「Alq」と略称する）を使用し、10V以下の低電圧駆動で、 1000 cd/m^2 と高輝度が得られた。この有機EL表示素子は、発光効率 1.5 lm/W の緑色発光素子であった（例えば非特許文献1参照。）。

30

【0004】

【化 3】



..... (III)

40

【0005】

しかしながら、有機EL表示素子では、発光時間の経過によって電流密度あたりの輝度が

50

低下することが知られており、この輝度低下速度を抑制し有機 E L 表示素子の発光輝度寿命を向上させることが重要な課題となっている。

【 0 0 0 6 】

有機 E L 表示素子の発光輝度寿命を向上させる方法としては、正孔輸送層に耐熱性の高い材料を用いたり、発光層に長寿命色素をドーピングする方法などが研究されている。

【 0 0 0 7 】

また、連続通電時の輝度低下は、通電開始初期に著しいという特性に着目し、輝度劣化を抑制して長期安定な特性を得るためのエージング方法が提案されている。

【 0 0 0 8 】

このエージングの方法としては、高電流通電する方法（例えば特許文献 1 参照。）や陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向やその逆方向の階段状波形電圧を駆動電圧値まで印加する方法（例えば特許文献 2 参照。）、更には、50 以上の加熱処理による有機 E L 表示素子安定化法（例えば特許文献 3 参照。）が提案されているが、これらの処理では発光輝度寿命の向上効果はまだ不十分である。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】

特開平 8 - 1 8 5 9 7 9 号公報（段落番号 0 0 0 9）

【 0 0 1 0 】

【特許文献 2】

特開平 4 - 1 4 7 9 4 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 1 】

【特許文献 3】

特開平 5 - 1 8 2 7 6 4 号公報（段落番号 0 0 1 2 ~ 0 0 1 4）

【 0 0 1 2 】

【特許文献 4】

特開平 2 - 3 1 1 5 9 1 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 3 】

【特許文献 6】

特開平 2 - 2 8 9 6 7 5 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 4 】

【特許文献 7】

特開平 2 - 2 1 6 7 9 1 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 5 】

【特許文献 8】

特開平 1 - 2 4 5 0 8 7 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 6 】

【特許文献 9】

特開平 3 - 3 3 1 8 3 号公報（特許請求の範囲）

【 0 0 1 7 】

【特許文献 10】

特開平 5 - 3 3 1 4 5 9 号公報（段落番号 0 0 0 5 ~ 0 0 1 4）

【 0 0 1 8 】

【特許文献 11】

特開平 7 - 9 0 2 6 0 号公報（段落番号 0 0 1 9）

【 0 0 1 9 】

【非特許文献 1】

「アプライドフィジックスレター（Applied Physics Letter）」
、米国、1987年、第51巻、p. 913

【 0 0 2 0 】

【非特許文献 2】

「アプライドフィジックスレター (Applied Physics Letter)」
、米国、1991年、第59巻、p. 2760

【0021】

【非特許文献3】

「アプライドフィジックスレター (Applied Physics Letter)」
、米国、1997年、第70巻、p. 152

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光輝度寿命が改善され、発光特性を安定化させた有機EL表示素子を製造する方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるであろう。

10

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明の態様1は、陽極と陰極との間に発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向のエイジングと、陰極の電位が陽極の電位より高い条件で発光層に通電する逆方向のエイジングとを組み合わせ実施し、逆方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値が、順方向のエイジングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値の2倍以上であるようにする、有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

【0024】

20

本発明の態様2は、50 以上110 以下の環境温度でエイジングを実施することを含む、上記態様1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

【0025】

本発明の態様3は、電流密度あたりの輝度が初期値の90%となるまでエイジングを行う、上記態様1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

【0026】

本発明の態様4は、電流密度あたりの輝度変化が単調減少になるまでエイジングを行う、上記態様1、2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

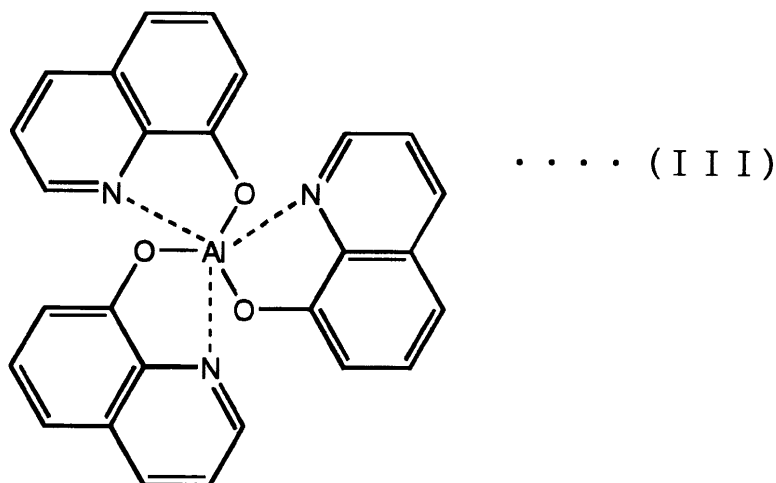
30

【0027】

本発明の態様5は、発光層を、式(III)で表される化合物Aと蛍光性色素と式(II)で表される化合物Bとから構成し、化合物Aと蛍光性色素と化合物Bとの合計量に対し、蛍光性色素の割合が0.1~10mol%であり、化合物Bの割合が1~50mol%であるようにする、上記態様1、2、3または4に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

【0028】

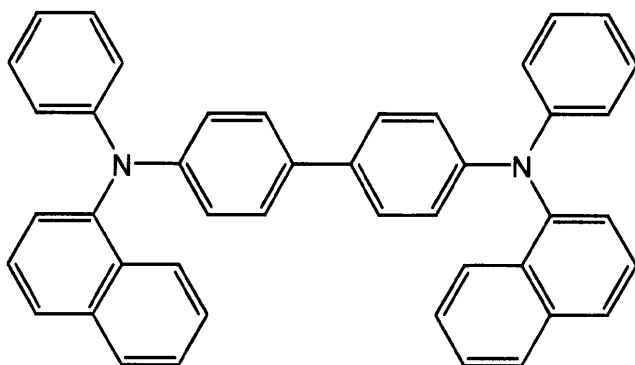
【化4】



10

【0029】

【化5】



20

30

【0030】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図、表、式、実施例等を使用して説明する。これらの図、表、式、実施例等および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。なお、これらの図において、同一の要素については同一の符号を付すものとする。

【0031】

一般的に有機EL表示素子の連続通電時の劣化カーブは、後述する図3の曲線31に示すように通電開始初期に著しい低下を示し、不安定である。このため、有機EL表示素子の陽極と陰極との間に電圧を印加し、有機EL表示素子の発光層に通電した状態で所定時間保持するエージングは、その後の通電による輝度低下を抑制する効果を有し、有効である。

40

【0032】

検討の結果、所定条件の下、陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向のエージングと、陰極の電位が陽極の電位より高い条件で発光層に通電する逆方向のエージングとを組み合わせる実施することが有効であることが判った。

【0033】

陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電するエージングである順方向のエー

50

ジングは、有機EL表示素子を発光させながら有機EL表示素子の初期劣化を予め起こす効果を有するが、逆方向エージングは、非発光の状態で微少電流を流すことによる、有機EL表示素子劣化に大きく寄与する部位を予め低減させる効果や発光層内の分子を再配列させ、輝度変化を安定化させる効果が特に著しい。エージングのその他の効果としては、有機EL表示素子のリーク部位の修復効果も挙げることができる。これには、順方向エージング、逆方向エージングとも有効である。

【0034】

以下にまず、本発明に用いられる有機EL表示素子について図面に従って説明する。図1は本発明の有機EL表示素子の基本的な構成の模式的側断面図であり、図2はその応用例の模式的側断面図である。

10

【0035】

図1において、有機EL表示素子は、基板1、陽極2、発光層3、陰極4をこの順に積層してなっている。図2においては、陽極2と発光層3との層間に正孔界面層6と輸送層5とが、陰極4と発光層3との層間に電子輸送層7と界面層8とが設けられている。

【0036】

本発明における基板1は、有機EL表示素子の支持体であり、一般的に、ガラス、プラスチックフィルム等の透明な基板が使用される。プラスチックの場合には、ポリカーボネート、ポリメタアクリレート、ポリサルホンなどを例示できる。

【0037】

陽極2は透明電極で、基板1の上に設けられる。この透明電極としては、インジウム錫酸化物(ITO)薄膜や錫酸化物の膜を使用することができる。また、仕事関数の大きい銀、金等の金属、ヨウ化銅などの無機導電性物質、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子により構成してもよい。

20

【0038】

この陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法等が一般的であるが、導電性高分子の場合には、適当なバインダーとの溶液を基板上に塗布したり、電解重合により直接基板上に薄膜を作製することができる。陽極の膜厚は、必要とする透明性に依存するが、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上であり、この場合の膜厚は一般的に、5~1000nm、好ましくは10~500nmである。

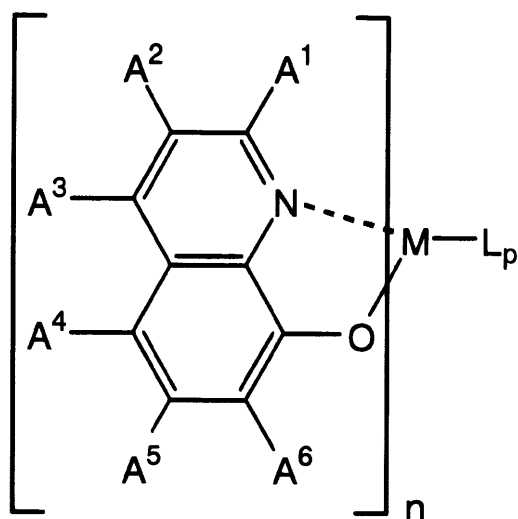
【0039】

基本的な構成では、発光層3が陽極2の上に設けられる。発光層3に用いる物質としては、蛍光量子収率が高く、陰極4からの電子注入効率が高く、さらに電子移動度が高い化合物が有効であり、公知の有機発光性物質を使用できる。本発明では、下記式(I)で示される8-オキシキノリン系錯体を好ましく使用できる。

30

【0040】

【化6】



... (I)

10

【0041】

なお、上記化学式中、 $A^1 \sim A^6$ は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、アリールアミン基、アラルキル基、アルキルアミン基または芳香族炭化水素基を、Mは金属原子を、nは1～3の整数を、Lはアルコキシ基またはアリールオキシ基を、pは0～2の整数を夫々表す。それらの基の水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよいし、炭素炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。

20

【0042】

この8-オキシキノリン系錯体の金属原子Mとしては、リチウム、銀、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、イットリウム、スカンジウム、ランタン、鉛、ジルコニウム、マンガン、ルテチウムなどがある。これらの中でも、高い蛍光量子収率を有するベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、スカンジウムを中心金属として有する錯体を好ましく使用することができる。

30

【0043】

これら以外にも発光層の有機発光性物質としては、テトラフェニルブタジエン、スチリル系色素、オキサジアゾール系色素などを使用することができる。このような発光層3の膜厚は、通常10～200nmであり、好ましくは20～80nmである。

【0044】

また、有機EL表示素子の発光効率を向上させると同時にフルカラー表示を可能にする方法として、発光層中に別の蛍光量子収率の高い色素材料を併用してドーピングすることも有効である。このようなドーピング色素材料としては、公知の蛍光性有機材料を使用することができる。

40

【0045】

たとえば、スチルベン系色素、オキサゾール系色素、シアニン系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素などのレーザー用色素やアントラセン誘導体、ナフタセン誘導体、ペンタセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体などの芳香族炭化水素系物質、DCM(ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン)誘導体、ユーロピウム錯体、フェニルピリジンイリジウム錯体など幅広く使用することができる。このようなドーピング有機材料の濃度としては、発光層内において0.01～20mol%とすることが好ましい。

50

【0046】

本発明のエージング効果は、一般的な有機EL表示素子構成に適用できるが、発光層が電子輸送性と正孔輸送性とを有する場合は特に好ましい。

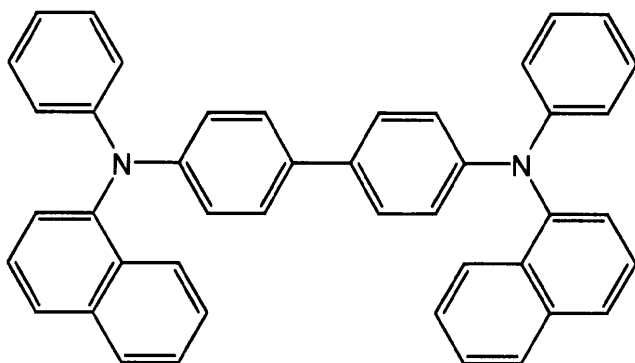
【0047】

たとえば、発光層中に8-オキシキノリン系錯体と正孔輸送性材料とを混合した系などが考えられる。この正孔輸送性材料については特に限定はないが、たとえば、下記式(II)に示される4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(NPD)やN,N'-ビス(フェナンスレン-9-イル)-N,N'-ビス-フェニルベンジジン(PPD)などを挙げるができる。更に、前述の蛍光量子収率の高い色素材料をドーピングして用いた構成なども好ましく用いられる。

10

【0048】

【化7】



20

..... (II)

【0049】

発光層の作製方法としては、真空蒸着法、ディップ法、スピコート法、LB法(ラングミュア・プロジェクト法)等の種々の方法が適用できる。ピンホール等の欠陥の無いサブミクロンオーダーの均一な薄膜を作製するためには、特に、真空蒸着法、スピコート法が好ましい。

30

【0050】

ドーピングを行う場合は、真空蒸着法では、ある一定割合で混合した材料を単一のポートやるつぼから昇華させる方法、複数のポートから複数の材料を別々に昇華させる方法などが適用できる。スピコート法では、溶媒中に複数の材料を一定割合で溶解して製膜することが好ましい。

【0051】

正孔輸送層5は、図2に示すように陽極2と発光層3との層間に必要に応じて設けることができる。この正孔輸送層5に用いる正孔輸送材料としては、陽極2からの正孔注入障壁が低く、さらに正孔移動度が高い材料を使用できる。

40

【0052】

このような正孔輸送材料としては、公知の正孔輸送材料を使用できる。たとえば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)や1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の芳香族ジアミン系化合物、前述のNPD、PPD、ヒドラゾン化合物(例えば特許文献4参照。)を使用することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリシランのような高分子材料も好ましく使用することができる(例えば非特許文献2参照。)

【0053】

50

正孔輸送層の材料としては、上記有機物質だけではなく無機物質である金属カルコゲン化合物、金属ハロゲン化合物、金属炭化物、ニッケル酸化物、鉛酸化物、銅の沃化物、鉛の硫化物等の p 型化合物半導体や p 型水素化非晶質シリコン、p 型水素化非晶質炭化シリコン等も使用することができる。また、前記正孔輸送物質を混合して層を形成することも好ましい。

【0054】

正孔輸送層の耐熱性や薄膜均一性を向上させるために、正孔のトラップとなりにくいバインダー樹脂を混合して使用することもできる。このようなバインダー樹脂としては、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂の含有量は、正孔移動度を低下させない 10 ~ 50 質量% が好ましい。有機物質、無機物質いずれを使用した場合においても正孔輸送層の膜厚は、通常、10 ~ 200 nm であり、好ましくは、20 ~ 80 nm である。

10

【0055】

陽極 2 と正孔輸送層 5 との層間に、リーク電流の防止、正孔注入障壁の低減、密着性向上等を目的として、界面層 6 を設けてもよい。このような界面層材料としては、トリフェニルアミンの誘導体である 4, 4', 4'' - トリス{N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ}トリフェニルアミン(以下「MTDATA」と略称する)や 4, 4', 4'' - トリス{N, Nジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(以下「TDATA」と略称する)や銅フタロシアニン等を好ましく使用できる(たとえば、特許文献 5 参照。)。この界面層 6 を設けるときの膜厚は 5 ~ 100 nm が好ましい。

20

【0056】

陰極 4 は、発光層 3 の上に設けられる。陰極には公知の有機 EL 表示素子用の陰極も含め種々のものを使用できる。たとえば、マグネシウム - アルミニウム合金、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、アルミニウム - リチウム合金、アルミニウム等がある。

【0057】

電子輸送層 7 は、発光層 3 と陰極 4 との層間に必要に応じて設けることができる。この電子輸送層 7 の電子輸送性物質としては、電子親和力が大きく電子の移動度が大きい物質が必要である。このような条件を満たす物質としては、シクロペンタジエン誘導体(たとえば特許文献 6 参照。)、オキサジアゾール誘導体(たとえば特許文献 7 参照。)、ビススチリルベンゼン誘導体(たとえば特許文献 8 参照。)、p - フェニレン化合物(たとえば特許文献 9 参照。)、フェナントロリン誘導体(たとえば特許文献 10 参照。)、トリアゾール誘導体(たとえば特許文献 11 参照。))などが挙げられる。

30

【0058】

電子輸送層 7 と陰極 4 との層間に、界面層 8 を必要に応じて設けることもできる。この界面層を設けることにより、駆動電圧の低減や発光効率の向上、長寿命化を達成することができる。この界面層は陰極からの電子注入を容易にする効果や陰極との密着性をあげる効果がある。

【0059】

このような界面層材料としては、フッ化リチウム(たとえば、非特許文献 3 参照。)に代表されるアルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物がある。このような界面層材料がそれ自体絶縁体である場合には、使用する膜厚は通常 5 nm 以下とすることにより陰極からの電子のトンネル注入が可能となると考えられる。2 nm 以下が好ましい。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属の - ジケトン錯体などの有機物も好ましい。これらの層は、有機 EL 表示素子として機能する範囲であれば、その層自体が複数の層で形成されていたり、それらの層間にさらに他の層を挟んだりしてもよい。

40

【0060】

これら正孔輸送層 5、界面層 6、陰極 4、電子輸送層 7、界面層 8 の作製方法としては、

50

真空蒸着法、ディップ法、スピコート法、LB法、化学的気相法(CVD法)等の種々の公知の手法が適用できる。ピンホール等の欠陥の無いサブミクロンオーダーの均一な薄膜を作製するためには、特に、真空蒸着法、スピコート法が好ましい。

【0061】

本発明の有機EL表示素子においては、大気中における保存安定性、駆動安定性を確保するために、高分子膜や無機保護膜をコーティングして基板間を封止し、大気中の酸素や水分から遮断することが好ましい。ただし、封止空間に、少量の酸素を含有することは、短絡抑制効果を有することになり好ましい。また、封止空間には、捕水剤を封入することも好ましい。

【0062】

続いて本発明の有機EL表示素子の製造方法におけるエージングについて説明する。本発明に係るエージングでは、陽極の電位が陰極の電位より高い条件で発光層に通電する順方向のエージングと、陰極の電位が陽極の電位より高い条件で発光層に通電する逆方向のエージングとを組み合わせる。

【0063】

エージングの時期は、発光層に通電する条件が整えば、有機EL表示素子の製造中のどの段階であってもよい。また有機EL表示素子としての形態が完成した後でもよい。

【0064】

エージングの環境雰囲気は、窒素中でも空気中でもよい。エージングの環境温度としては特に制限はなく、室温で行うことが可能である。ただし、50以上110以下が好ましい。この範囲にあると、エージングを加速でき、有機EL表示素子の各部品への熱的損傷も防止できるからである。

【0065】

順方向のエージングと逆方向のエージングとはどのように組み合わせてもよい。所定時間どちらかの方向のエージングを実施した後、その逆方向のエージングを所定時間実施してもよく、順方向のエージングと逆方向のエージングとを複数回切り替え実施してもよい。その回数には特に制限はない。直流印加でも交流印加でもよい。直流と交流とを組み合わせ使用してもよい。矩形波でもよい。

【0066】

通常、順方向のエージングの際には、有機EL表示素子動作時よりも高電流が導通する。逆方向のエージングの際には、電流はほとんど導通しない。順方向のエージングの際の電圧としては5~40Vが好ましく、電流としては5~1000mA/cm²が好ましい。逆方向のエージングの際の電圧としては10~50Vが好ましい。

【0067】

順方向のエージングと逆方向のエージングとは、上述したように相異なる効果を有するが、相乗効果もあり、その両方を所定の条件で実施することが重要である。順方向のエージングと逆方向のエージングとの割合によって、全体としての発光輝度寿命改善への影響が異なるからである。

【0068】

この所定の条件としては、逆方向のエージングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値が、順方向のエージングにおける印加電圧の印加時間に関する積分値の2倍以上であるようにすることが適切であることが判明した。ここで、「印加電圧の印加時間に関する積分値」とは、印加時間を横軸に、印加電圧を縦軸にして印加電圧の時間的変化を描いた場合における、印加時間に関する印加電圧の積分値を意味する。一定の印加電圧を適用する場合は印加電圧と印加時間との積がこの積分値に該当する。

【0069】

図3の曲線31は、本発明に係るエージングを行わない場合における電流密度あたりの輝度の時間的変化、曲線32は、順方向のエージングのみを行った場合における電流密度あたりの輝度の時間的変化、曲線33は、本発明に係るエージングを行った場合における電流密度あたりの輝度の時間的変化を表す模式図である。曲線31~33の比較から、本発

10

20

30

40

50

明に係るエージングを行った場合、エージングを行わない場合や順方向のエージングのみを行った場合に比べ、電流密度あたりの輝度の時間的変化が減少していることが理解できる。即ち、曲線 33 に示すように本発明に係るエージングを行った場合には、発光輝度寿命が改善され、発光特性を安定化させた有機 EL 表示素子を製造することができる。

【0070】

エージングをどの程度まで行うかについては、電流密度あたりの輝度が、所定範囲内に入るまでエージングを行うことが好ましい。たとえば電流密度あたりの輝度が初期値の 90% となるまでエージングを行うことや初期の 80% となるまでエージングを行うことを例示できる。どの程度までにするかは、用途や目的に応じて、適宜決定できる。

【0071】

なお、発光層の構成によっては、エージングを行わない場合における電流密度あたりの輝度の時間的変化が単調ではなく、凸状部を有する場合があることが判明した。このような凸状部があると、有機 EL 表示素子の使用と共に、画素ごとの輝度にバラツキが生じやすく好ましくない現象が生じる。

【0072】

この例として、発光層を、式 (III) で表される化合物 A と蛍光性色素と式 (II) で表される化合物 B とから構成する場合を挙げることができる。この構成は、化合物 A と蛍光性色素と化合物 B との合計量に対し、蛍光性色素の割合が 0.1 ~ 10 mol% であり、化合物 B の割合が 1 ~ 50 mol% である場合に、有機エレクトロルミネッセンス表示素子用の発光層として長寿命を実現することができるが、エージングを行わない場合における電流密度あたりの輝度の時間的変化が単調ではないものがあり、図 4 の曲線 41 に示すように凸状部を有する場合がある。

【0073】

これについて、本発明に係るエージングを行えば、この凸状部を解消でき、図 4 の曲線 42 に示すように、電流密度あたりの輝度変化を単調減少させるようにでき、発光特性を安定化させることができることが判明した。すなわち、本発明に係るエージングをどの程度まで行うかについての判断基準としては、電流密度あたりの輝度変化が単調減少になるまでエージングを行うとする方法も有用である。

【0074】

このようにして得られる有機 EL 表示素子は、発光輝度寿命が改善されるため、陽極、陰極、絶縁材層を所望のパターンに形成して画素を作製し、ディスプレイとして使用したりする有機 EL 表示素子として有用である。また、大面積面発光体として使用して、液晶表示素子のバックライトや壁面照明素子として使用できる。このような照明素子として使用される場合も本発明に係る有機 EL 表示素子の範疇に属する。

【0075】

【実施例】

以下、本発明の具体的な態様を実施例および比較例により説明する。例 5 ~ 7, 10 が実施例であり、例 1 ~ 4, 8, 9 が比較例である。

【0076】

なお、結果は、20、定電流駆動 (100 mA / cm²) で、輝度半減までの時間を室

【0077】

表 1 中、順累計値は、エージング時間内での順方向に印加する電圧と印加時間との積 (Vh)、逆累計値は、エージング時間内での逆方向に印加する電圧と印加時間との積 (Vh)、エージング時間は、順方向と逆方向とのエージング時間の和、環境温度は、エージング中の温度を表す。また、発光輝度寿命とは、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を意味する。

【0078】

[例 1]

ガラス基板上に ITO を膜厚 200 nm で蒸着して、シート抵抗 7 / の陽極 2 を形成

10

20

30

40

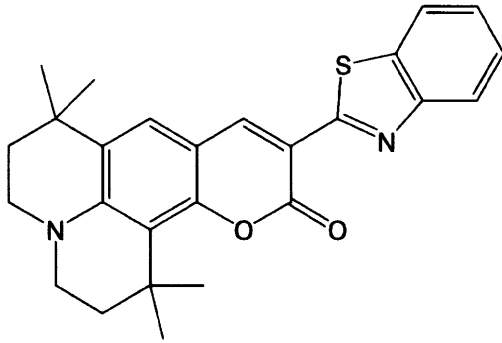
50

した。この陽極 2 上に、式 (I I) で示される N P D を、真空蒸着法により蒸着して、膜厚 60 nm の正孔輸送層 5 を形成した。次いで、式 (I I I) の A l q と下記式 (I V) のクマリン 545 T とを異なるポートを用いて共蒸着し、膜厚 60 nm の発光層 3 を形成した。

【 0079 】

【 化 8 】

..... (I V)



10

20

【 0080 】

このときの発光層 3 中のクマリン 545 T の濃度は 1.0 mol % であった。その上に界面層 8 として L i F の 0.5 nm 厚の層、陰極 4 として A l の 200 nm 厚の層を順番に蒸着して、図 5 に示すような有機 E L 表示素子を作製した。このときの真空度は 0.00107 Pa であった。

【 0081 】

上記有機 E L 表示素子に対して、エージングとして、順方向バイアス電圧 12 V 連続 10 ms の印加と、逆方向バイアス電圧 15 V 連続 10 ms の印加とを交互に繰り返す駆動 (周波数 50 Hz) を 40 時間行った。なお、環境温度は、20 とした。

【 0082 】

この有機 E L 表示素子に対して、20 、定電流駆動 (100 mA / cm²) で、窒素雰囲気中で発光させ輝度半減までの時間を測定した。

30

【 0083 】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の 93 % となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【 0084 】

[例 2]

例 1 の製膜後、エージングを行わないこと以外は例 1 と同様に発光輝度寿命測定まで行った。なお、電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【 0085 】

40

[例 3]

例 1 のエージングで、順方向バイアス電圧 12 V 連続 10 ms の印加と、バイアス電圧なし連続 10 ms の状態とを交互に繰り返す駆動 (周波数 50 Hz) を 40 時間行ったこと以外は、例 1 と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

【 0086 】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の 93 % となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【 0087 】

[例 4]

例 1 のエージングで、有機 E L 表示素子にバイアス電圧を印加せずに 55 の環境温度に

50

100時間保持した以外は、例1と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

【0088】

なお、保持による電流密度あたりの輝度低下は認められなかった。また、電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【0089】

[例5]

例1のエージングで、順方向バイアス電圧12V連続5msの印加と、逆方向バイアス電圧12V連続15msの印加とを交互に繰り返す駆動(周波数50Hz)を80時間行ったこと以外は、例1と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

【0090】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の90%となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【0091】

[例6]

例1のエージングで、順方向バイアス電圧12V連続5msの印加と、逆方向バイアス電圧12V連続15msの印加とを交互に繰り返す駆動(周波数50Hz)を20時間行い、環境温度を55とした以外は、例1と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

【0092】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の86%となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【0093】

[例7]

例1のエージングで、順方向バイアス電圧12V連続5時間の印加と、逆方向バイアス電圧12V連続15時間の印加とを繰り返す駆動を行い、環境温度を55とした以外は、例1と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

【0094】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の86%となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【0095】

[例8]

ガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着して、シート抵抗7 / の陽極2を形成した。この陽極2上に、真空蒸着法により、界面層6として銅フタロシアニンよりなる20nm厚の層を蒸着し、更に式(II)のNPDを蒸着して膜厚60nmの正孔輸送層5を形成した。次いで、式(III)のAlqと式(IV)のクマリン545Tと式(II)のNPDとを異なるポートを用いて共蒸着し、膜厚60nmの発光層3を形成した。

【0096】

このときの発光層中のクマリン545Tの濃度は1.0mol%、NPDの濃度は30mol%であった。その上に界面層8としてLiFの0.5nm厚の層、陰極4としてAlの200nm厚の層を順番に蒸着して、図6に示す有機EL表示素子を作製した。このときの真空度は0.00107Paであった。

【0097】

上記有機EL表示素子に対して、エージングとして、順方向バイアス電圧12V連続10msの印加と、逆方向バイアス電圧15V連続10msの印加とを交互に繰り返す駆動(周波数50Hz)を40時間行った。なお、環境温度は、20とした。

【0098】

この有機EL表示素子に対して、20、定電流駆動(100mA/cm²)で、発光させ輝度半減までの時間を測定した。

【0099】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の90%となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は非単調減少を示した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

[例 9]

エージングを行わなかったこと以外は例 8 と同様にして発光輝度寿命測定まで行った。電流密度あたりの輝度変化は非単調減少を示した。

【 0 1 0 1 】

[例 1 0]

例 8 のエージングで、順方向バイアス電圧 1 5 V 連続 0 . 1 2 5 m s の印加と、逆方向バイアス電圧 1 0 V 連続 0 . 9 8 7 5 m s の印加とを交互に繰り返す駆動（周波数 1 0 0 H z ）を 1 0 0 時間行い、環境温度を 8 5 とした以外は、例 8 と同様に発光輝度寿命測定まで行った。

10

【 0 1 0 2 】

なお、エージングにより電流密度あたりの輝度が初期値の 8 8 % となった。また、その後の電流密度あたりの輝度変化は単調減少を示した。

【 0 1 0 3 】

上記例 1 ~ 1 0 の結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

例番号	順累計値(V h)	逆累計値 (Vh)	逆累計値/ 順累計値	エージング 時間(h)	環境温度 (°C)	発光輝度寿命 (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

20

30

【 0 1 0 5 】

【 発明の 効果 】

本発明により、発光輝度寿命が改善され、発光特性を安定化させた有機 E L 表示素子を製造することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の有機 E L 表示素子の基本的な例の模式的側断面図。

【 図 2 】 本発明の有機 E L 表示素子の応用例の模式的側断面図。

【 図 3 】 有機 E L 表示素子の電流密度あたりの輝度の時間的変化を示すグラフ。

40

【 図 4 】 有機 E L 表示素子の電流密度あたりの輝度の時間的変化を示す他のグラフ。

【 図 5 】 本発明の有機 E L 表示素子の他の応用例の模式的側断面図。

【 図 6 】 本発明の有機 E L 表示素子の他の応用例の模式的側断面図。

【 符号の説明 】

1 : 基板

2 : 陽極

3 : 発光層

4 : 陰極

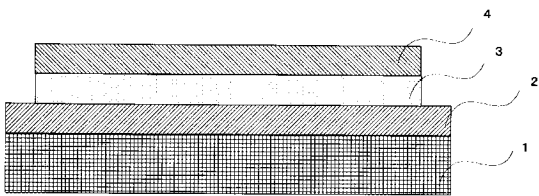
5 : 正孔輸送層

6 : 界面層

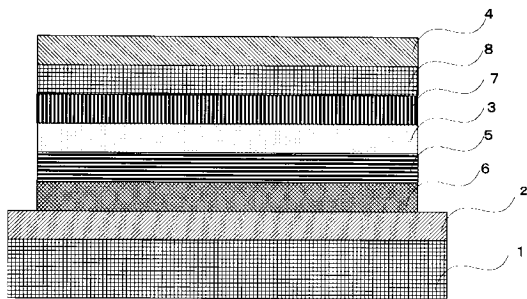
50

- 7 : 電子輸送層
- 8 : 界面層

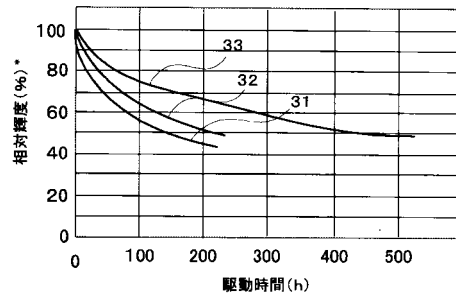
【図1】



【図2】

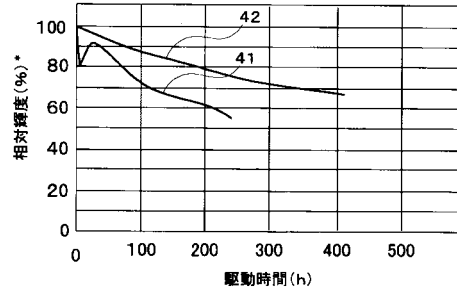


【図3】



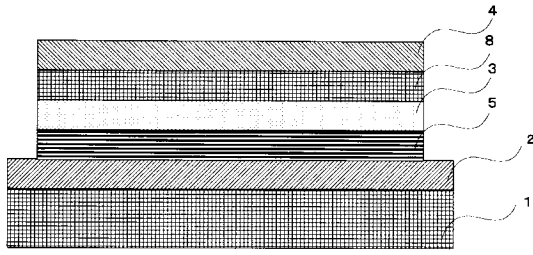
* 初期値を100%とした場合の値

【図4】

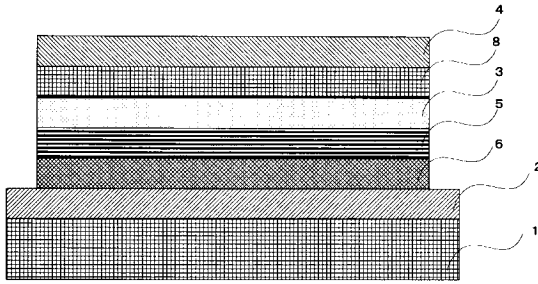


* 初期値を100%とした場合の値

【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 小船 伸司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 DB03 FA00 FA03

专利名称(译)	制造有机电致发光显示元件的方法		
公开(公告)号	JP2004164943A	公开(公告)日	2004-06-10
申请号	JP2002327927	申请日	2002-11-12
[标]申请(专利权)人(译)	旭玻璃有限公司		
申请(专利权)人(译)	光王公司 旭玻璃有限公司		
[标]发明人	高橋亮 加藤直樹 小船伸司		
发明人	高橋 亮 加藤 直樹 小船 伸司		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H01L51/56 H05B33/10 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/145 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0081 H01L51/56 H01L2251/568 H05B33/10 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.B C09K11/06.620 C09K11/06.660 G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA00 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD66 3K107/FF12 3K107/FF14 3K107/FF17 3K107/GG28 3K107/GG55 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/JA01 5C094/JA20		
其他公开文献	JP4154215B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于制造有机EL显示元件的方法，该方法用于提高有机EL显示元件的发光亮度寿命并稳定发光特性。在用于制造在阳极和阴极之间具有发光层的有机电致发光显示装置的方法中，在阳极的电势高于阴极的电势的条件下，对发光层通电的正向老化；以及 与在电压高于阳极的电势的条件下对发光层通电的反向老化一起执行，并且与在反向老化中施加的电压的施加时间有关的积分值为施加电压 至少是整数值的两倍。 [选择图]无

