(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3672125号
(P3672125)
(45)発行日　平成17年7月13日(2005.7.13)　(24)登録日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H05B 33/26	H05B 33/26	
G09F 9/30	G09F 9/30	360
H05B 33/10	H05B 33/10	

請求項の数 10　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平8-32609
(22)出願日　平成8年1月26日(1996.1.26)
(65)公開番号　特開平9-204985
(43)公開日　平成9年8月5日(1997.8.5)
審査請求日　平成14年6月28日(2002.6.28)

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川６丁目７番３５号
(74)代理人　100076059
弁理士　逢坂　宏
(72)発明者　鬼島　靖典
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社　内

審査官　里村　利光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学的素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電極上に有機層が設けられている光学的素子を製造するに際し、超音波の作用下に、少なくとも疎水性側鎖部にリンを含むチタネート系カップリング剤によって前記電極を表面処理し、この処理表面上に前記有機層を設ける、光学的素子の製造方法。
【請求項２】
チタネート系カップリング剤の溶液中に電極を浸漬して表面処理を行う、請求項１に記載した方法。
【請求項３】
一般式：
Ｘ－Ｔｉ－Ｙ
（但し、Ｘは主鎖部、Ｙはリンを含む側鎖部である。）
で表されるチタネート系カップリング剤を使用する、請求項１に記載した方法。
【請求項４】
Ｘは酸素原子を異種原子として有するヘテロ環からなり、Ｙはジアルキルピロホスフェートからなる、請求項１に記載した方法。
【請求項５】
Ｘはテトラアルコキシル基からなり、Ｙはジアルキルホスファイトからなる、請求項１に記載した方法。
【請求項６】

チタネート系カップリング剤の疎水性側鎖官能基に長鎖アルキル基を含ませている、請求項１に記載した方法。
【請求項７】
疎水基の側鎖官能基にリンを含むチタネート系カップリング剤によって、光学的に透明な電極を表面処理し、この処理表面上に前記有機層を設ける、請求項１に記載した方法。
【請求項８】
光学的に透明な基体上に、チタネート系カップリング剤によって表面処理した光学的に透明な電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び／又は有機電子輸送層、及び金属電極を順次積層する、請求項７に記載した方法。
【請求項９】
有機電界発光素子として構成する、請求項８に記載した方法。
【請求項１０】
素子をカラーディスプレイ用素子として構成する、請求項８に記載した方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、光学的素子の製造方法に関し、例えば、自発光の平面型ディスプレイであって、特に、有機薄膜を電界発光層に用いる有機電界発光ディスプレイに好適な光学的素子の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、マルチメディア指向の商品を初めとして、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡潔に、瞬時に、充分な量で取り出す必要があり、そのために、ディスプレイを初めとする様々な表示素子について研究が行われている。
【０００３】
また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化、薄型に対する要求も日々、高まっているのが現状である。
【０００４】
例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサなどの、表示素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴い、その表示素子である液晶ディスプレイに関しての技術革新も素晴らしいものがある。
【０００５】
今日、液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられており、ラップトップ型情報処理機器はもちろんのこと、小型テレビや時計、電卓を初めとして、我々の日常使用する製品に多く用いられている。
【０００６】
これらの液晶ディスプレイは液晶が低電圧駆動、低消費電力であるという特徴を生かし、小型から大容量表示デバイスに至るまで、人間と機械のインターフェースとして、表示素子の中心として研究されてきた。
【０００７】
しかし、この液晶ディスプレイは自発光性がないため、バックライトを必要とし、このバックライト駆動に、液晶を駆動するよりも大きな電力を必要とするため、結果的に内蔵蓄電池等では使用時間が短くなり、使用上の制限がある。
【０００８】
さらに、液晶ディスプレイは視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子には適していなく、また、液晶分子の配向状態による表示方法なので、視野角の中においても、角度によりコントラストが変化してしまうのも大きな問題である。
【０００９】
また、駆動方式から考えれば、駆動方式の一つであるアクティブマトリクス方式は、動画

を扱うに十分な応答速度を示すが、ＴＦＴ駆動回路を用いるため、画素欠陥により画面サイズの大型化が困難である。ＴＦＴ駆動回路を用いることは、コストダウンの点から考えても好ましくない。

【００１０】

別の駆動方式である、単純マトリクス方式は低コストである上に画面サイズの大型化が比較的容易であるが、動画を扱うに十分な応答速度を有していないという問題がある。

【００１１】

これに対し、自発光性表示素子は、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【００１２】

プラズマ表示素子は低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているものの、薄型化、コストの面での問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バイアスを必要とし、携帯用デバイスには適していない。

【００１３】

無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等が商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交流バイアス駆動であり、駆動には数百Ｖ必要であり、またフルカラー化は困難であると思われる。

【００１４】

一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半に、強く螢光を発生するアントラセン単結晶へのキャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い期間、研究されてきたが、低輝度、単色で、しかも単結晶であったため、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究として行われていた。

【００１５】

しかし、1987年にEastman Kodak 社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機薄膜電界発光素子を発表して以来、各方面で、Ｒ、Ｇ、Ｂの三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製方法等の研究開発が盛んに行われている。

【００１６】

さらに、有機材料の特徴であるが、分子設計等により様々な新規材料が発明され、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有する、有機電界発光表示素子のカラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われ始めている。

【００１７】

有機電界発光素子（以下、有機ＥＬ素子と称することがある。）は、１μｍ以下の膜厚であり、電流を注入することにより電気エネルギーを光エネルギーに変換して面状に発光するなど、自発光型の表示デバイスとして理想的な特徴を有している。

【００１８】

図13は、従来の有機ＥＬ素子10の一例を示す。この有機ＥＬ素子10は、透明基板（例えばガラス基板）６上に、ＩＴＯ（Indium tin oxide）透明電極５、ホール輸送層４、発光層３、電子輸送層２、陰極（例えばアルミニウム電極）１を例えば真空蒸着法で順次製膜したものである。

【００１９】

そして、陽極である透明電極５と陰極１との間に直流電圧７を選択的に印加することによって、透明電極５から注入されたキャリアとしてのホールがホール輸送層４を経て、また陰極１から注入された電子が電子輸送層２を経て、それぞれ発光層３に到達して電子－ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光８が生じ、透明基板６の側から観察できる。

【００２０】

発光層３には、例えば亜鉛錯体を含有させることもできるが、実質的に亜鉛錯体のみからなる層（但し、複数種の亜鉛錯体の併用が可能）であってよいし、或いは亜鉛錯体に螢光物質を添加した層であってもよい。また、亜鉛錯体と他の発光物質であるアントラセン、

ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン等を併用してよい。こうした亜鉛錯体又は螢光物質等との混合物は、電子輸送層２に含有させることができる。

【００２１】

図14は、別の従来例を示すものであり、この例においては、発光層３を省略し、電子輸送層２に上記の亜鉛錯体又は螢光物質との混合物を含有させ、電子輸送層２とホール輸送層４との界面から所定波長の発光18が生じるように構成した有機ＥＬ素子20を示すものである。

【００２２】

図15は、上記の有機ＥＬ素子の具体例を示す。即ち、各有機層（ホール輸送層４、発光層３又は電子輸送層２）の積層体を陰極１と陽極５との間に配するが、これらの電極をマトリクス状に交差させてストライプ状に設け、輝度信号回路30、シフトレジスタ内蔵の制御回路31によって時系列に信号電圧を印加し、多数の交差位置（画素）にてそれぞれ発光させるように構成している。

【００２３】

従って、このような構成により、ディスプレイとして勿論、画像再生装置としても使用可能となる。なお、上記のストライプパターンを赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の各色毎に配し、フルカラー又はマルチカラー用として構成することができる。

【００２４】

こうした有機ＥＬ素子を用いた、複数の画素からなる表示デバイスにおいて、発光する有機薄膜層２、３、４は一般に、透明電極５と金属電極１との間に挟まれており、透明電極５側に発光する。

【００２５】

しかし、上記のような有機ＥＬ素子も、なお未解決の問題を有している。

【００２６】

例えば、有機ＥＬ素子のカラーディスプレイへの応用を行う上で、Ｒ、Ｇ、Ｂの三原色の安定した発光は必要不可欠な条件である。しかし、現在の段階では、緑色発光材料以外には、ディスプレイに応用可能な十分な安定性、色度、輝度等を兼ね備えた赤色、及び青色材料についての報告はなく、各方面で検討されているのが実情である。また、緑色発光材料として有望なアルミニウムーキノリン錯体は色度が若干ずれているのが現状である。

【００２７】

また、フルカラーディスプレイの応用を考えると、低電圧駆動は必要不可欠な条件であるが、Ｒ、Ｇ、Ｂの三原色の各色において改善の余地が残されている。

【００２８】

しかしながら、Ｒ、Ｇ、Ｂの三原色の発光層を作製するためには、異なった発光材料を用いる必要があり、このことがＲ、Ｇ、Ｂの三原色の各色で有機ＥＬ素子の特性の違いをもたらしている。

【００２９】

さらに、有機ＥＬ素子の特性向上のためには、真空一貫プロセスで素子の作製を行う必要があるが、カラーディスプレイへの応用を行う上で、各色で異なった層構造により低電圧駆動を実現することを考えると、作製装置である蒸着機等の設備の大幅な改良が必要になり、現実的に困難性がある。

【００３０】

これらの問題点について考えると、カラーディスプレイへの応用を行う上で、低電圧駆動を達成するためには、各色で共通の処理を行い、その後に発光素子を作製し、そのＲ、Ｇ、Ｂの三原色の各色においては、共通の層構造及び材料を持ち、有機ホール輸送層、有機発光層、有機電子輸送層、金属電極が積層された構造を有することが望ましい。

【００３１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであって、低電圧駆動が可能であり

、しかも高輝度で発光して有機層の劣化も抑制されるような光学的素子の製造方法を提供することを目的としている。

【００３２】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、電極上に有機層が設けられている光学的素子を製造するに際し、超音波の作用下に、少なくとも疎水性側鎖部にリンを含むチタネート系カップリング剤によって前記電極を表面処理し、この処理表面上に前記有機層を設ける、光学的素子の製造方法に係るものである。

【００３３】

本発明の製造方法によれば、上記のチタネート系カップリング剤の少なくとも疎水性側鎖部にリンを含んでいるため、超音波の作用下に、このようなチタネート系カップリング剤によってカップリング処理された電極を用いると、有機層の密着性が向上し、低電圧駆動に顕著な効果があることが判明したのである。

【００３５】

本発明の製造方法によれば、電極を上記のチタネート系カップリング剤によって簡便に前処理を施しているので、ホール輸送層、発光層、電子輸送層という一般的に良く知られている単純な構造でも、特性の改善と、有機層の劣化抑制を効果的に実現できると共に、各層の特性が最も良くなるように有機層の多層構造を真空一貫プロセスで容易に作製することができる。

【００３６】

本発明において、上記の「チタネート系カップリング剤」とは、チタンを中心金属として、一方に親水性主鎖部が、他方に疎水性側鎖部が結合されたものであって、主鎖部が対象物である電極と結合すると同時に側鎖部が有機層に親和することによって、電極を表面改質して電極－有機層間を良好にカップリングする作用のある化学物質である。

【００３７】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法において、

一般式：

Ｘ－Ｔｉ－Ｙ

（但し、Ｘは主鎖部、Ｙはリンを含む側鎖部である。）

で表されるチタネート系カップリング剤を使用することが望ましい。

【００４３】

本発明の製造方法においては、前記チタネート系カップリング剤の溶液中に電極を浸漬して表面処理を行うことが望ましい。

【００４４】

そして、上記の処理剤としては、

一般式：

Ｘ－Ｔｉ－Ｙ

（但し、Ｘは主鎖部、Ｙはリンを含む側鎖部である。）

で表されるチタネート系カップリング剤を使用することが望ましい。

【００４５】

そして、上記のＸは酸素原子を異種原子として有するヘテロ環からなり、Ｙはジアルキルピロホスフェートからなることが望ましく、又は、Ｘはテトラアルコキシル基からなり、Ｙはジアルキルホスファイトからなる方法が望ましい。

【００４６】

更に、上記したチタネート系カップリング剤の疎水性側鎖官能基に長鎖アルキル基を含ませるのがよい。

【００４７】

また、疎水基の側鎖官能基にリンを含むチタネート系カップリング剤によって、光学的に透明な電極を表面処理し、この処理表面上に前記有機層を設ける方法が望ましい。

【００４８】
そして、上記の素子は、光学的に透明な基体上に、チタネート系カップリング剤によって表面処理した光学的に透明な電極、有機ホール輸送層、有機発光層及び／又は有機電子輸送層、及び金属電極を順次積層することが望ましい。
【００４９】
これにより、上記の素子は、好適な有機電界発光素子の製造方法となり、この素子はカラーディスプレイ用素子としても好適なものとなる。
【００５０】
【実施例】
以下、本発明の実施例について詳細に説明する。
【００５１】
図１は、第１の実施例によるチタネート系カップリング剤Ｉの構造式であり、主鎖部Ｘが酸素を異種原子（ヘテロ原子）として含む５員環からなり、側鎖部Ｙはリン酸残基及びこれとアルコキシ基（－ＯＣ$_8$Ｈ$_{17}$）との間にリン（Ｐ）又はリン酸残基を結合したものからなっている。
【００５２】
このチタネート系カップリング剤Ｉを用いて、後述する製造方法において、例えばＩＴＯからなる透明電極を有するガラス基板の表面処理を行うことにより、このチタネート系カップリング剤Ｉを介して有機層が透明電極に密着し易くなる。
【００５３】
図２は、第２の実施例によるチタネート系カップリング剤IIの構造式であり、主鎖部Ｘは酸素を異種原子（ヘテロ原子）として含みかつカルボニル基を有する５員環からなり、側鎖部Ｙは上記チタネート系カップリング剤Ｉと同様に、リン酸残基、及びこれとアルコキシ基との間にリン（Ｐ）を結合したものからなっている。
【００５４】
このチタネート系カップリング剤IIを用いて、上記と同様にＩＴＯ透明電極の表面処理を行うことによって、有機層が透明電極と密着し易くなる。
【００５５】
図３は、第３の実施例によるチタネート系カップリング剤III の構造式であり、主鎖部Ｘはアルコキシ基（Ｃ$_8$Ｈ$_{17}$Ｏ－）からなっており、側鎖部Ｙは、アルコキシ基（－ＯＣ$_{13}$Ｈ$_{27}$）を結合したリン（Ｐ）又はリン酸残基を有している。
【００５６】
このチタネート系カップリング剤III を用いて、上記と同様にＩＴＯ透明電極の表面処理を行うことによって、有機層が透明電極と密着し易くなる。
【００５７】
図４は、上記のようにして表面処理したＩＴＯ透明電極５上のチタネート系カップリング剤（ここでは「Ｘ－Ｔｉ－Ｙ」と簡略に示す。）の作用を模式的に示した図である。
【００５８】
図示のように、チタネート系カップリング剤で表面処理されたＩＴＯ透明電極５の表面には、チタネート系カップリング剤の親水性の主鎖部Ｘが透明電極５の表面に結合し、チタン原子Ｔｉに結合した他方の側鎖部Ｙが有機分子Ｑの側に向くことになる。
【００５９】
こうしたチタンカップリング剤の結合状態は、特に単層で電極５上に付着したものであるが、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）及びエネルギー分散Ｘ線分光法（ＥＤＸ）等によって確認することができる。
【００６０】
上記のチタネート系カップリング剤Ｉ～III を使用した本実施例の有機ＥＬ素子は、図５に示す構造からなり、以下に述べる方法によって製造することができる。
【００６１】
ガラス基板６上にＩＴＯからなる透明電極５（アノード）を真空蒸着法により形成し、そ

のＩＴＯ透明電極５の表面を上記したチタネート系カップリング剤で処理した上に、図示のように順次、ＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）からなるホール輸送層４、Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）からなる発光層３及び／又は電子輸送層２、アルミニウム電極１（カソード）を真空蒸着法により積層し、有機ＥＬ素子９を作製する。もちろん、発光層３が電子輸送層２又はホール輸送層４としての作用を兼ね備えたシングルヘテロ型の有機ＥＬ素子（図14参照）としても有効である。

【００６２】

この有機ＥＬ素子９のＩＴＯ作製において、有機層（ホール輸送層４、発光層３、電子輸送層２）及びアルミニウム電極１の蒸着は、図６に示すような真空蒸着装置11を使用する。この装置の内部には、アーム12の下に固定された一対の支持手段13が設けられ、この双方の固定手段13、13の間には、透明ガラス基板６を下向きにし、マスク22をセットできるステージ機構（図示省略）が設けられている。そして、ガラス基板及びマスク22の下方には、所定個数の各種蒸着源28を配置する。蒸着源28は、電源29による抵抗加熱方式で加熱される。この加熱には、必要に応じてＥＢ（電子線）加熱方式等も使用される。

【００６３】

まず、ＩＴＯ透明電極５を形成したガラス基板６に対しチタネート系カップリング剤でＩＴＯ透明電極５を予め表面処理した。この透明ガラス基板６は、有機溶剤、紫外線（ＵＶ）オゾン処理により表面を十分に清浄した後、上記真空蒸着装置11により赤（Ｒ）、緑（Ｇ）、青（Ｂ）の３色を発光するストライプを隣接して形成するため、有機層及び金属電極を蒸着マスクを用いてそれぞれ蒸着している。

【００６４】

図７は、上記の方法により作製した有機ＥＬ素子９の具体例を示す平面図である。即ち、サイズＬが30㎜×30㎜のガラス基板６上に、サイズｌが２㎜×２㎜のＩＴＯ透明電極５を上記した蒸着装置により約 100nmの厚さで蒸着後に、全面にSiO_2 30を蒸着し、これを所定の画素パターンにエッチングして多数の開口31を形成し、ここに透明電極５をそれぞれ露出させる。従って、SiO_2 によって２㎜×２㎜の発光領域（画素）ＰＸ以外をマスクし、この状態で一旦、蒸着装置外に取り出し、チタネート系カップリング剤でＩＴＯ透明電極５を表面処理した後、図６の蒸着装置11内に入れ、各画素に対し蒸着マスクを用いて各有機層４、３、２及びアルミニウム電極１を順次形成する。

【００６５】

次に、具体的な例について、有機ＥＬ素子とその製造方法を説明する。但し、以下の例では、発光層を電子輸送層と兼用した素子を作製した。

【００６６】

実施例１

この実施例による有機ＥＬ素子を作製するには、まず、図７に示したように、30㎜×30㎜のガラス基板６上にＩＴＯ電極（膜厚約 100nm）５を設けたＩＴＯ基板上に、SiO_2 蒸着により２㎜×２㎜の発光領域以外をマスクした有機ＥＬ素子作製用のセルを作製した。そして、このＩＴＯ透明電極５を有するガラス基板表面（具体的には、SiO_2 間に露出したＩＴＯ電極表面）を、図１に示した構造式の、末端疎水基にリン（Ｐ）を含むチタネート系カップリング剤Ｉであるビス（ジオクチルピロフォスフェート）エチレンチタネート（プレンアクトＫＲ－２３８Ｓ、味の素（株）製）によって表面処理した。

【００６７】

この表面処理においては、上記のＫＲ－２３８Ｓをｎ－ヘキサン中に体積比で 0.5%になるように溶解させて処理（反応）溶液を作成し、この反応溶液中で超音波洗浄処理下で１時間以上、カップリング反応処理を行った。その後、ｎ－ヘキサンによって未処理の（例えばSiO_2 層上の）ＫＲ－２３８Ｓを洗い落とした後、減圧下に 120℃で乾燥処理を行い、アセトン、エタノールでそれぞれ10分間洗浄を行った後、ＵＶオゾン洗浄を80℃で20分間行い、表面の有機物を十分に除去した。但し、上記の表面処理（以下、他の例についても同じ）は必ずしも超音波による洗浄処理下でなくても他の反応促進条件又は手段を採

用してもよい。

【００６８】

次に、この表面処理されたＩＴＯ透明電極５を有するガラス基板６を図６に示した真空蒸着装置に入れ、蒸着マスクを用いて、図８に示すＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）してホール輸送層４を形成した。

【００６９】

次に、蒸着マスクを用い、ホール輸送層４の上に、電子輸送性を持った図９に示す発光材料であるアルミニウム－キノリン錯体Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）を50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）して発光層（電子輸送層も兼ねるもの：以下、同様）３を形成した後、カソード電極としてアルミニウムを約２ｋÅの厚みに蒸着（蒸着速度11～13Å/sec）して金属電極１を形成し、有機ＥＬ素子９を作製した。

【００７０】

上記のようにして作製された有機ＥＬ素子の特性を測定したところ、印加電圧７Ｖの時に約700cd/m^2の輝度を得ることができ、発光開始電圧（発光のしきい値電圧：以下、同様）は約 3.5Vであった。また、この有機ＥＬ素子は印加電圧 7.5Vで有機層が劣化を始め、輝度が低下したが、後述する比較例１に比べて有機層の劣化が抑制され、高輝度を低電圧で実現できた。

【００７１】

実施例２

この実施例２においても、実施例１と同じく、図７の如きパターンにＩＴＯ透明電極５を形成したガラス基板６の表面を、図２に示した構造式の、末端疎水基にリン（Ｐ）を含むチタネート系カップリング剤IIであるビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート（プレンアクトＫＲ－１３８Ｓ、味の素（株）製）で表面処理した。

【００７２】

この表面処理においては、上記のＫＲ－１３８Ｓをｎ－ヘキサン中に体積比で 0.5%になるように溶解させて反応溶液を作成し、この反応溶液中で超音波洗浄処理下で１時間以上、カップリング反応処理を行った。その後、ｎ－ヘキサンで未処理のＫＲ－１３８Ｓを洗い落とした後、減圧下に 120℃で乾燥処理を行い、アセトン、エタノールでそれぞれ10分間洗浄を行った後、ＵＶオゾン洗浄を20分間行った。

【００７３】

次に、この表面処理されたＩＴＯ透明電極５を有するガラス基板６を図６に示した真空蒸着装置に入れ、蒸着マスクを用いて、図８に示したＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）してホール輸送層４を形成した。

【００７４】

次に、蒸着マスクを用い、ホール輸送層４の上に、電子輸送性を持った発光材料である図９のアルミニウム－キノリン錯体Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）を発光層３として50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）した後、カソード電極としてアルミニウムを約２ｋÅの厚みに蒸着（蒸着速度11～13Å/sec）して金属電極１を形成し、有機ＥＬ素子９を作製した。

【００７５】

上記のようにして作製された有機ＥＬ素子の特性を測定したところ、印加電圧９Ｖの時に約 1100cd/m^2の輝度を得ることができ、発光開始電圧は約 3.5Vであった。この有機ＥＬ素子は印加電圧 9.5Vで有機層が劣化を始め、輝度が低下したが、後述する比較例１に比べて有機層の劣化が大幅に抑制され、高輝度を低電圧で実現することが可能であった。

【００７６】

実施例３

この実施例３においても、実施例１と同じく、図７の如きパターンにＩＴＯ透明電極５を形成したガラス基板６の表面を、図３に示した構造式の、末端疎水基にリン（Ｐ）と長鎖

アルキル基を含むチタネート系カップリング剤III であるテトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート（プレンアクトＫＲ－４６Ｂ、味の素（株）製）で表面処理した。

【００７７】

この表面処理においては、上記のＫＲ－４６Ｂをｎ－ヘキサン中に体積比で 0.5%になるように溶解させて反応溶液を作成し、この反応溶液中で超音波洗浄処理下で１時間以上、カップリング反応処理を行った。その後、ｎ－ヘキサンで未処理のＫＲ－４６Ｂを洗い落とした後、減圧下に 120℃で乾燥処理を行い、アセトン、エタノールでそれぞれ10分間洗浄を行った後、ＵＶオゾン洗浄を20分間行った。

【００７８】

次に、この表面処理されたＩＴＯ透明電極５を有するガラス基板６を図６に示した真空蒸着装置に入れ、蒸着マスクを用いて、図８に示したＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）してホール輸送層４を形成した。

【００７９】

次に、蒸着マスクを用い、ホール輸送層４の上に、電子輸送性を持った発光材料である図９のアルミニウム－キノリン錯体Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）を発光層３として50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）した後、カソード電極としてアルミニウムを約２ｋÅの厚みに蒸着（蒸着速度11～13Å/sec）して金属電極１を形成し、有機ＥＬ素子９を作製した。

【００８０】

上記のようにして作製された有機ＥＬ素子の特性を測定したところ、印加電圧12Ｖの時に約 1000cd/m^2の輝度を得ることができ、発光開始電圧は約 4.0Ｖであった。この有機ＥＬ素子は印加電圧12.5Ｖで素子がショートしてしまったが、この直前まで全く有機層の劣化が測定されなかった。従って、後述する比較例１に比べて有機層の劣化が全くなく、高電圧での駆動に好適な有機ＥＬ素子を実現することが可能であった。

【００８１】

比較例１

この比較例１においても、前記した実施例１と同様に、図７の如きパターンにＩＴＯ透明電極５を形成したガラス基板６を使用したが、チタネート系カップリング剤によってＩＴＯ透明電極５を表面処理せず、その上に、図８に示したＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）を図６の装置において真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）してホール輸送層４を形成した。

【００８２】

次に、蒸着マスクを用い、ホール輸送層４の上に、電子輸送性を持った発光材料である図９のアルミニウム－キノリン錯体Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）を発光層３として50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）した後、カソード電極としてアルミニウムを約２ｋÅの厚みに蒸着（蒸着速度11～13Å/sec）して金属電極１を形成し、有機ＥＬ素子を作製した。

【００８３】

上記のようにして作製された有機ＥＬ素子の特性を測定したところ、印加電圧８Ｖの時に約650cd/m^2の輝度を得ることができ、発光開始電圧は約 4.5Ｖであった。この有機ＥＬ素子は印加電圧 8.5Ｖで有機層が劣化を始め、輝度が低下し、 8.5Ｖ以上で素子自体が溶けることがあった。また、前記した実施例１～３に比べて電圧上昇時に急激に有機層が劣化し、その劣化が顕著であり、しかも劣化が実施例１～３に比べて低電圧で早く生じた。

【００８４】

比較例２

この比較例２の場合も、前記した実施例１と同じく、図７のパターンにＩＴＯ透明電極５を形成したガラス基板６の表面を、図10に示す構造式の末端疎水基にベンゼン環を含むチ

タネート系カップリング剤であるイソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート（プレンアクトＫＲ－９ＳＡ、味の素（株）製）で表面処理した。

【００８５】

この表面処理においては、上記のＫＲ－９ＳＡをｎ－ヘキサン中に体積比で 0.5%になるように溶解させて反応溶液を作成し、この反応溶液中で超音波洗浄処理下で１時間以上、カップリング反応処理を行い、その後、ｎ－ヘキサンで未処理のＫＲ－９ＳＡを洗い落とした後、減圧下に 120℃で乾燥処理を行い、アセトン、エタノールでそれぞれ10分間洗浄を行った後、ＵＶオゾン洗浄を20分間行った。

【００８６】

次に、この表面処理されたＩＴＯ透明電極５を有するガラス基板６を図６に示した真空蒸着装置に入れ、蒸着マスクを用いて、図８に示したＴＰＤ（Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）４，４’－ジアミノビフェニル）を真空蒸着法により真空下で約50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）してホール輸送層４を形成した。

【００８７】

次に、蒸着マスクを用い、ホール輸送層４の上に、電子輸送性を持った発光材料である図９のアルミニウム－キノリン錯体Alq_3（トリス（８－キノリノール）アルミニウム）を発光層３として50nmの厚みに蒸着（蒸着速度２～４Å/sec）した後、カソード電極としてアルミニウムを約２ｋÅの厚みに蒸着（蒸着速度11～13Å/sec）して金属電極１を形成し、有機ＥＬ素子を作製した。

【００８８】

上記のようにして作製された有機ＥＬ素子の特性を測定したところ、印加電圧 8.5Vの時に約700cd/m^2の輝度を得ることができ、発光開始電圧は約 4.0Vであった。この有機ＥＬ素子は比較例１とほぼ特性が同じであり、低電圧駆動への寄与は見られなかった。

【００８９】

次に、上記した各実施例及び各比較例による有機ＥＬ素子のそれぞれについて、ＩＴＯ透明電極５の表面の表面エネルギーを接触角測定法により測定したところ、図11に示すように、チタネート系カップリング剤で表面処理した実施例１～３の場合、表面処理していない比較例１に比べて表面エネルギーが低下する結果が得られたが、末端疎水基にリンが含まれていないチタネート系カップリング剤を用いた比較例２では比較例１に比べても表面エネルギーが増加していた。

【００９０】

他のサンプルについても同様の測定を行ったが、低電圧駆動化に効果のある実施例１～３のチタネート系カップリング剤を使用して表面処理を行ったものに関しては、ＩＴＯ透明電極の表面エネルギーが低下する傾向が得られた。

【００９１】

従って、表面エネルギーが低下することによって、透明電極に対する有機層の密着性が改善されたと考えられ、図１～図３のチタネート系カップリング剤を用いると、透明電極の表面エネルギーを低下させ、低電圧駆動化に効果があると考えられる。このことは、図12に示すデータによって確認された。

【００９２】

図12は、上記した各実施例及び各比較例による有機ＥＬ素子についての上記した特性の測定結果をまとめて示すグラフであり、それぞれの測定値をプロットして印加電圧と輝度との関係を表したものである。このグラフにおいて、符号15は第１の実施例、符号16は第２の実施例、符号17は第３の実施例、符号18、19はそれぞれ比較例１及び比較例２の測定値に基づく曲線である。

【００９３】

この結果によれば、実施例１のデータ15は、約 3.5Vで発光し始め、発光開始時から高輝度性を示し、それ以後も低電圧で輝度の立ち上がりが良く、印加電圧７Ｖで約700cd/m^2の輝度が得られる。但し、 7.5Vで劣化が始まるが、比較例に比べれば電圧上昇時の有機層の劣化は抑制された。

【００９４】
これに比べて、実施例２のデータ16は、約 3.5Vで発光し始め、輝度の立ち上がりは劣るものの、約９Ｖの電圧時に約 1100cd/m^2の輝度が得られ、実施例１以上の輝度を示す。但し、約 9.5Vで有機層が劣化し始めるが、後述の比較例よりは大幅に劣化が抑制できた。
【００９５】
また、実施例３の場合は、データ17のように、約４Ｖで発光し始め、12V時には約 1000cd/m^2の輝度が得られ、輝度の立ち上がりは上記した実施例１、２よりは遅いものの、より高電圧下でも高輝度を発揮し、有機層の劣化も後述する比較例に比べれば大幅に抑制された。
【００９６】
一方、比較例の場合、比較例１は約 4.5V、比較例２は約４Ｖで発光し始め、輝度も比較例１は８Ｖで約650cd/m^2、比較例２は 8.5Vで約700cd/m^2を示しているが、比較例１は 8.5Vで有機層が劣化し始めしかも劣化が早く、劣化の度合いが顕著である（これは比較例２でも同様）。これは、ＩＴＯ透明電極と有機層とが良好に密着していないこと（表面エネルギーの増加）に依るものと考えられる。
【００９７】
従って、上記したように実施例１～３の有機ＥＬ素子は、比較例１、２に比べて、低電圧駆動性及び高輝度性に優れ、有機層の劣化が少なく、信頼性の高いことが明らかである。中でも、実施例１の場合は、低電圧駆動性及び高輝度性、更には表面エネルギーの減少により、有機層の劣化も極めて少なく、優位性が顕著である。
【００９８】
以上に示したように、本実施例によれば、チタネート系カップリング剤の側鎖部にリン（又はリン酸残基）を含有させることにより、ＩＴＯ透明電極の表面エネルギーを低下させ、これによって有機層の成膜性が向上し、ＩＴＯ透明電極とこの上に積層される有機層との結合状態が良くなる。従って、ＩＴＯ透明電極からホールが効率よく注入され、発生のしきい値電圧が低く、低電圧駆動性、耐久性又は耐劣化性（耐電圧性）が向上すると共に、輝度性能が向上する。
【００９９】
また、これまで、フルカラーディスプレイを作製する際に、各層の特性が最も良くなるような有機層の多層構造を真空での一貫プロセスで作製することは困難であり、設備投資の面を考えても不利であったが、透明電極を有するガラス基板に対し予め上記のチタネート系カップリング剤Ｉ～III によって簡便に前処理を施しているので、電子輸送層、発光層、ホール輸送層の一般的に良く知られている単純な構造でも、特性の改善と、有機層の劣化抑制に効果があった。従って、有機層の各色用の多層構造を共通の構造で形成でき、真空での一貫プロセスが可能となった。
【０１００】
以上、本発明の実施例を説明したが、上述の実施例によれば、本発明の技術的思想に基づいて種々の変形が可能である。
【０１０１】
例えば、前述した一般式：Ｘ－Ｔｉ－Ｙにおいて、Ｘ（主鎖部）はＩＴＯ透明電極と結合可能な親水性を有するものであればよく、またＹ（側鎖部）は有機物質と親和性のあるものであればよく、前述した以外のものでも採用することができる。
【０１０２】
また、側鎖部に含まれるリンの個数及び位置は、前述したもの以外にも例えば３個又はそれ以上であってもよく、位置も変更することができる。また、主鎖部にリンを導入して、側鎖部と同様の作用を生ぜしめることもできる。
【０１０３】
また、側鎖部の長鎖アルキル基の種類としては、例えば、その炭素数を６以上の範囲内で変え、疎水性等の物性をコントロールすることができる。
【０１０４】

また、チタンの原子価（結合種の数）は適宜に選ぶこともでき、上述したものに限定されない。

【０１０５】

また、チタネート系カップリング剤によるＩＴＯ透明電極の表面処理は、ＩＴＯ透明電極を蒸着したガラス基板を溶液に浸漬して表面処理する以外に、溶液をスプレー塗布するか又は蒸着等の方法も考えられる。この表面処理時には、超音波照射による外部エネルギーで、カップリング反応を促進する。

【０１０６】

また、アノード電極、電子輸送層、ホール輸送層、カソード電極の材料は上記に限るものではなく、例えばホール輸送層であるならば、ベンジジン誘導体、スチリルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラゾン誘導体等のホール輸送層性機物質を用いてもよい。同様に、電子輸送層には、ペリレン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体等の電子輸送性有機物質を用いてもよい。

【０１０７】

カソード電極材料については、効率良く電子を注入するために、電極材料の真空準位からの仕事関数の小さい金属を用いるのが好ましく、アルミニウム以外にも、例えば、インジウム、マグネシウム、銀、カルシウム、バリウム、リチウム等の低仕事関数金属を単体で、または他の金属との合金として安定性を高めて使用してもよい。

【０１０８】

本発明においてはアノード電極側から有機電界発光を取り出すため、アノード電極にはＩＴＯからなる透明電極を用いたが、もちろん効率良くホールを注入するために、アノード電極材料の真空準位からの仕事関数が大きいもの、例えば金、二酸化スズ－アンチモン混合物、酸化亜鉛－アルミニウム混合物等の電極を用いてもよい。

【０１０９】

なお、上述した実施例は、モノカラー用の有機ＥＬ素子を主として説明したが、発光材料を選択することによって、Ｒ、Ｇ、Ｂの三色を発光するフルカラー用、又はマルチカラー用の有機ＥＬ素子を上述した方法で作製することができる。その他、本発明はディスプレイ用としてだけでなく、光源用としても使用可能な有機ＥＬ素子に適用できると共に、他の光学的用途にも適用することができる。

【０１１０】

【発明の作用効果】

本発明は上述した如く、電極上に有機層が設けられている光学的素子を製造するに際し、超音波の作用下に、少なくとも疎水性側鎖部にリンを含むチタネート系カップリング剤によって前記電極を表面処理し、この処理表面上に前記有機層を設けているので、前記チタネート系カップリング剤の少なくとも疎水性側鎖部に含まれるリンにより、電極の表面エネルギーを低下させ、電極に対する有機層の密着性（従って、成膜性）が向上し、この電極と有機層とが密着し易くなる。この結果、電極からのホール等のキャリアの注入効率がよくなり、また電極上に積層する有機層の劣化を防止することができ、低電圧駆動及び高輝度化が可能となる。

【０１１１】

また、前記電極に対し予め上記のチタネート系カップリング剤によって簡便に前処理を施せるので、特性の改善と、有機層の劣化抑制に効果があり、従って、有機層の構造を共通の構造で形成でき、真空での一貫プロセスが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に基づくチタネート系カップリング剤Ｉの構造式である。

【図２】本発明に基づくチタネート系カップリング剤IIの構造式である。

【図３】本発明に基づくチタネート系カップリング剤III の構造式である。

【図４】同チタネート系カップリング剤の作用を示す模式図である。

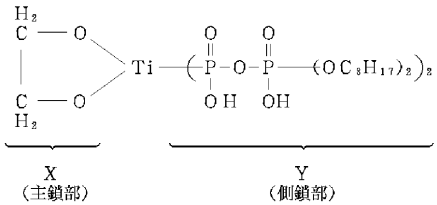
【図５】同有機ＥＬ素子の概略断面図である。

【図６】真空蒸着装置の概略図である。

【図７】同ガラス基板上に多数の画素を形成した有機ＥＬ素子を示す平面図である。
【図８】同ホール輸送層材料であるＴＰＤの構造式である。
【図９】同発光層材料であるアルミニウム－キノリン錯体の構造式である。
【図１０】比較例に使用したチタネート系カップリング剤の構造式である。
【図１１】同実施例及び比較例のＩＴＯ透明電極の表面エネルギーに関する評価をまとめて示した図表である。
【図１２】同実施例及び比較例の有機ＥＬ素子の特性を比較して示したグラフである。
【図１３】従来例による有機ＥＬ素子を示す概略断面図である。
【図１４】同有機ＥＬ素子の他の例を示す概略断面図である。
【図１５】同有機ＥＬ素子の具体例を示す概略斜視図である。
【符号の説明】
１・・・金属電極（カソード）
２・・・電子輸送層
３・・・発光層
４・・・ホール輸送層
５・・・ＩＴＯ透明電極（アノード）
６・・・ガラス基板
７・・・直流電圧
８、18・・・発光
９、10、20・・・有機ＥＬ素子
11・・・真空蒸着装置
12・・・アーム
13・・・支持手段
28・・・蒸着源
29・・・電源
30・・・輝度信号回路
31・・・抑制回路
Ｘ・・・主鎖部
Ｙ・・・側鎖部
Ｑ・・・有機分子
ＰＸ・・・画素

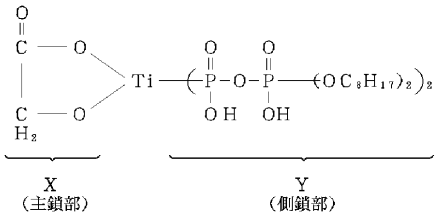
【図１】

チタネート系カップリング剤Ｉ



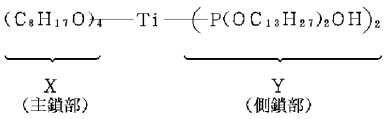
【図２】

チタネート系カップリング剤Ⅱ

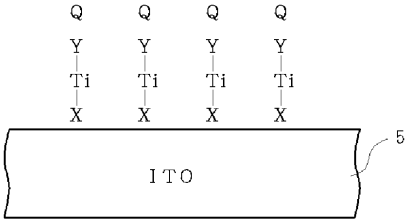


【図３】

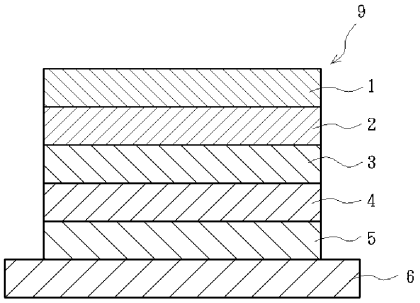
チタネート系カップリング剤Ⅲ



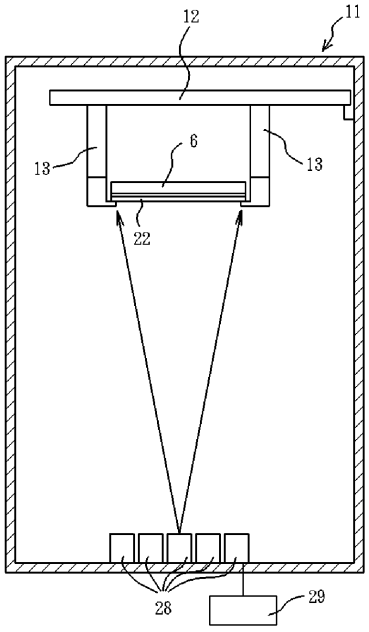
【図４】



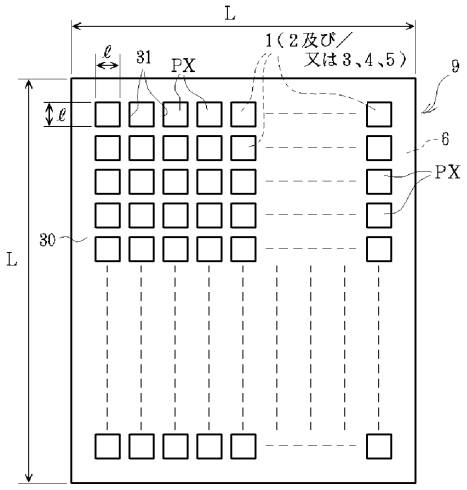
【図５】



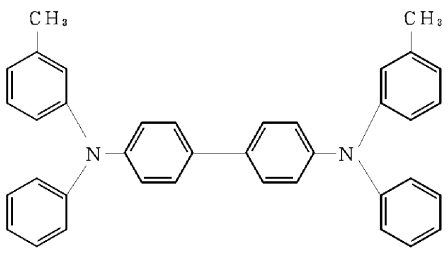
【図６】



【図７】

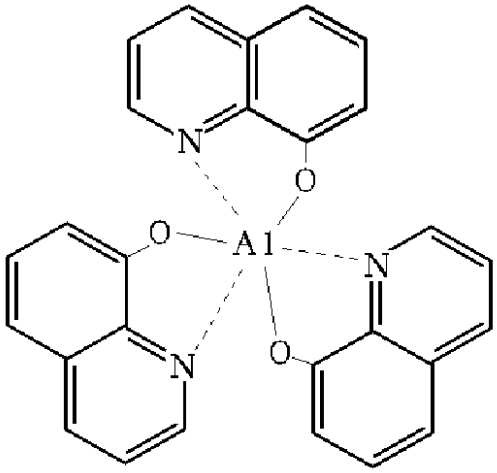


【図８】



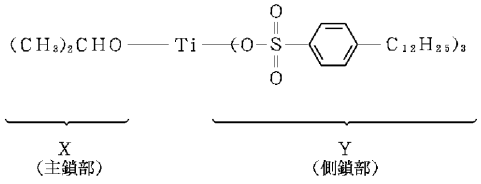
ＴＰＤの構造

【図９】



Alq_3 の構造

【図１０】

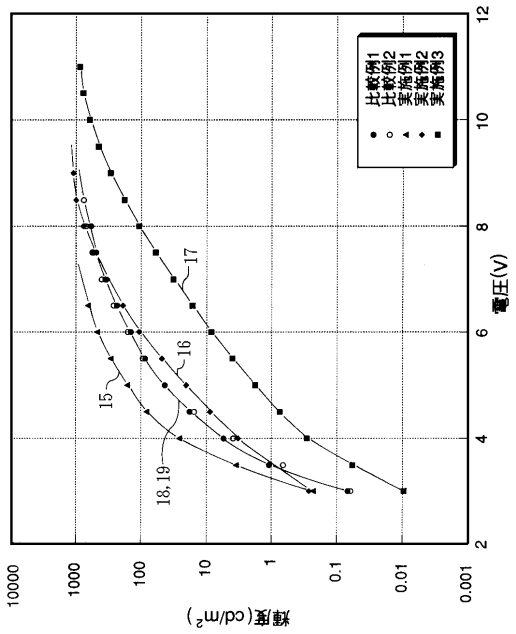


【図１１】

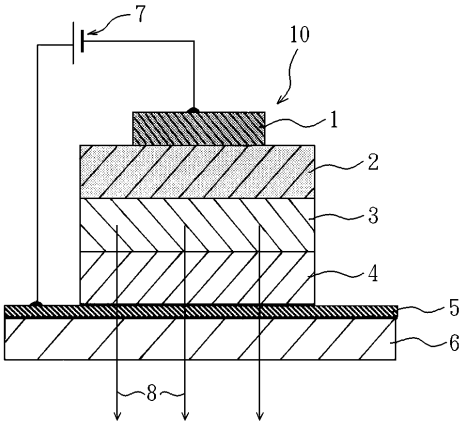
	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
表面エネルギーの増減	▬▬	▬	▬	０	＋＋

▬ 表面エネルギー減少
▬▬ 表面エネルギー減少大
＋＋ 表面エネルギー増加大

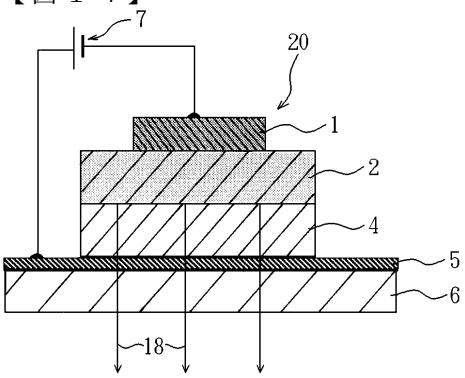
【図１２】



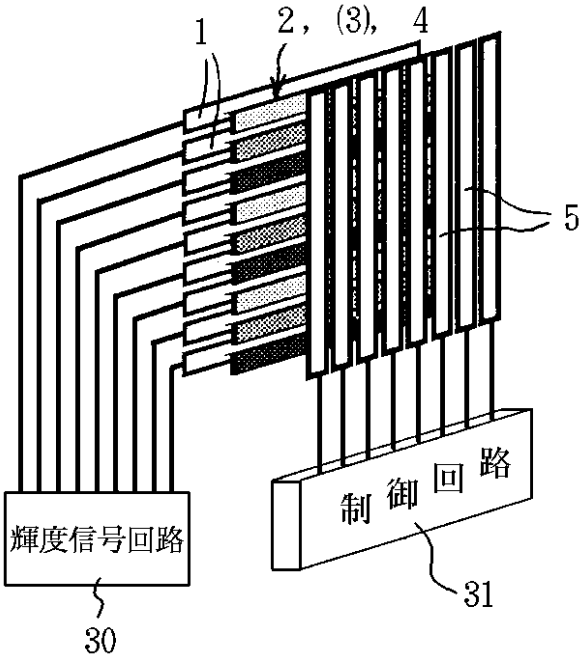
【図１３】



【図１４】



【図１５】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－２１２２８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１９２８７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１２６１４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４５４１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１０２７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９０１９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H05B33/00-33/28
H01B1/00-1/24