

(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2004-103332

(P2004-103332A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

// C09K 11/06

F I

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

C09K 11/06 690

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2002-261790 (P2002-261790)

(22) 出願日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(72) 発明者 加藤 慎治

千葉県佐倉市山王2-36-6

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB15 AB18 DB03  
FA01

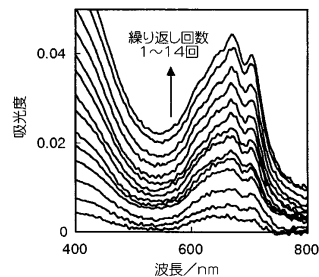
(54) 【発明の名称】 フタロシアニン化合物多層薄膜、フタロシアニン化合物薄膜の製造方法、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高い結合安定性と優れた表面平坦性を持つフタロシアニン化合物薄膜、フタロシアニン化合物多層薄膜の製造方法、並びにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【解決手段】(1) ヒドロキシ基を有する基材表面に、一般式-M(-O-R<sup>1</sup>)<sub>n</sub> (式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、R<sup>1</sup>は炭素数1~10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、nは2以上の整数である。)で表される基を有する化合物(A)を結合させる工程と、(2) ヒドロキシ基を生成させる工程と、(3) 前記(2)の工程で生成したヒドロキシ基に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物(B)を結合させる工程と、(4) ヒドロキシ基を生成させる工程とを有する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(1) ヒドロキシ基を有する基材表面に、一般式  $-M(-O-R^1)_n$  (式中、Mは周期律表 4 族、5 族、6 族又は 13 族に属する元素からなる群から選択される 1 つの元素であり、 $R^1$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基からなる群から選択される 1 つの基であり、n は 2 以上の整数である。) で表される基を有する化合物 (A) の溶液を接触させて、該化合物 (A) を基材表面に結合させる工程と、

(2) 前記 (1) の工程で得られた基材の表面に結合させた前記化合物 (A) 中に残存する前記  $-O-R^1$  基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、

(3) 前記 (2) の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を 2 個以上有するフタロシアニン化合物 (B) の溶液を接触させ、前記ヒドロキシ基にフタロシアニン化合物 (B) を結合させる工程と、 10

(4) 前記 (3) の工程で結合させたフタロシアニン化合物 (B) 中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有することを特徴とするフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記 (4) の工程後に加熱処理する、請求項 1 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 3】

前記 (4) の工程の後に、さらに前記 (1) ～ (4) の工程を 1 回又は 2 回以上繰り返し、前記化合物 (A) から形成される層と前記フタロシアニン化合物 (B) から形成される層を交互に積層する、請求項 1 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。 20

## 【請求項 4】

前記 (1) ～ (4) の工程を 1 回又は 2 回以上繰り返した後に加熱処理する、請求項 3 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 5】

(5) ヒドロキシ基を有する基材表面に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を 2 個以上有するフタロシアニン化合物 (B) の溶液を接触させ、フタロシアニン化合物 (B) を基材表面に結合させる工程と、

(6) 前記 (5) の工程で得られた基材の表面に結合させたフタロシアニン化合物 (B) 中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、 30

(7) 前記 (6) の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、一般式  $-M(-O-R^1)_n$  (式中、Mは周期律表 4 族、5 族、6 族又は 13 族に属する元素からなる群から選択される 1 つの元素であり、 $R^1$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基からなる群から選択される 1 つの基であり、n は 2 以上の整数である。) で表される基を有する化合物 (A) の溶液を接触させて、前記ヒドロキシ基に化合物 (A) を結合させる工程と、

(8) 前記 (7) の工程で結合させた前記化合物 (A) 中に残存する前記  $-O-R^1$  基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有することを特徴とするフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 6】

前記 (8) の工程後に加熱処理する、請求項 5 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。 40

## 【請求項 7】

前記 (8) の工程の後に、さらに前記 (5) ～ (8) の工程を 1 回又は 2 回以上繰り返し、前記フタロシアニン化合物 (B) から形成される層と前記化合物 (A) から形成される層とを交互に積層する、請求項 5 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 8】

前記 (5) ～ (8) の工程を 1 回又は 2 回以上繰り返した後に加熱処理する、請求項 7 に記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

## 【請求項 9】

前記基材が基材本体とその少なくとも一方の表面上を被覆する被覆層とから構成され、該被覆層が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{InO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  及び  $\text{HfO}_2$  からなる群から選ばれる金属酸化物により形成される、請求項 1～8 のいずれかに記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

【請求項 10】

前記被覆層がヒドロキシ基を有するカップリング剤が結合された  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Pt}$  からなる群から選ばれる金属により形成される、請求項 9 記載のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法。

【請求項 11】

基材表面に、一般式  $-\text{M}(-\text{O}-\text{R}^1)_n$  (式中、 $\text{M}$  は周期律表 4 族、5 族、6 族又は 13 族に属する元素からなる群から選択される 1 つの元素であり、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～10 のアルキル基からなる群から選択される 1 つの基であり、 $n$  は 2 以上の整数である。) で表される基を有する化合物 (A) から形成される層 (A) と、アルコキシ基と結合したケイ素原子を 2 個以上有するフタロシアニン化合物 (B) から形成される層 (B) とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層 (A) 及び層 (B) とが酸素原子を介して結合されていることを特徴とするフタロシアニン化合物多層薄膜。 10

【請求項 12】

基材表面に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を 2 個以上有するフタロシアニン化合物 (B) から形成される層 (B) と、一般式  $-\text{M}(-\text{O}-\text{R}^1)_n$  (式中、 $\text{M}$  は周期律表 4 族、5 族、6 族又は 13 族に属する元素からなる群から選択される 1 つの元素であり、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～10 のアルキル基からなる群から選択される 1 つの基であり、 $n$  は 2 以上の整数である。) で表される基を有する化合物 (A) から形成される層 (A) とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層 (B) 及び層 (A) とが酸素原子を介して結合されていることを特徴とするフタロシアニン化合物多層薄膜。 20

【請求項 13】

前記フタロシアニン化合物 (B) が、中心金属を有していない塩基型、若しくは中心金属として銅又はチタンを有する中和型である、請求項 11 又は 12 に記載のフタロシアニン化合物多層薄膜。

【請求項 14】

基材上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、及び陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、 30

前記正孔注入層が、アルコキシ基と結合したケイ素原子を 2 個以上有するフタロシアニン化合物 (B) を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法により得られるフタロシアニン化合物薄膜が、前記正孔注入層を構成する、請求項 14 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】

請求項 11～13 のいずれかに記載のフタロシアニン化合物薄膜が、前記正孔注入層を構成する、請求項 14 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフタロシアニン化合物を含む薄膜基板と、その製造方法、並びに該薄膜基板を構成要素とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。更に詳しくは、高い結合安定性と優れた表面平坦性を持つフタロシアニン化合物を含む薄膜基板と、ナノメートル単位で膜厚を制御できる該薄膜基板の製造方法、並びに該薄膜基板を構成要素とする有機エレクトロルミネッセンス素子、例えば、光標識、照明装置、固体画像増幅器、及び高情報量表示装置の分野に利用できる発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

50

フタロシアニン化合物は優れた光学的・電気的特性を示し、熱・光・電子線に対して強い耐性を持つため、種々の手法で基材上に薄膜化され、古くから顔料や電子写真技術における有機感光体として実用化されている。また、近年では、フタロシアニン化合物の薄膜を用いて、 $\text{NO}_x$  やハロゲンなどの電子受容性ガスに対するセンサ素子や、色素増感型太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス素子への応用を指向した研究が活発化している。

#### 【0003】

多くのフタロシアニン化合物は昇華性を示し、しかも室温での蒸気圧が低いため真空中での取り扱いが容易であることから、それらの薄膜化手法として真空蒸着法が多用されてきた。しかしながら、フタロシアニン分子の高い会合性により、微結晶または粒塊が製造され易く、それにより派生する薄膜表面の凹凸が各種機能発現において問題となっている。特に近年、フタロシアニン化合物の真空蒸着薄膜が、有機エレクトロルミネッセンス素子の優れた正孔注入層として注目されているが（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）

、電極として用いられる酸化錫インジウム（ITO）膜で被覆された基材は局所的な表面突起があることが多く、粒塊の製造され易いフタロシアニン蒸着膜との密着安定性の低さ、及び成膜後の表面凹凸が素子特性上、大きな問題となっているのも事実である。

10

#### 【0004】

一方、表面平坦性が良好で、且つナノメートル単位で膜厚や組成が制御されたフタロシアニン化合物を含む薄膜の製造方法として、長鎖アルキル基等を導入して両親媒性を付与したフタロシアニン化合物を用いて行うラングミュアープロジェクト（LB）法が知られている（例えば、特許文献3、特許文献4参照。）。例えば、長鎖アルキル基等の疎水性部位を有するフタロシアニン化合物の単分子膜を水面上に形成させ、それを繰り返し基材上に移し取るにより、比較的簡便に表面平坦性の良好なフタロシアニン化合物を含む分子性積層薄膜を作製することができる。しかしながら、厚み精度の良好な薄膜を得るためには、高価で比較的大がかりなLB膜製造装置が必要である。また、得られたフタロシアニン化合物を含む分子性積層薄膜の各層は、単に物理吸着に基づいて積層されているために、薄膜の結合安定性は必ずしも高くない。

20

#### 【0005】

更に一方では、近年、基材表面に対して化学結合することが可能な官能基を有するフタロシアニン化合物を用いて、フタロシアニン化合物を基材表面に固定化することにより、結合安定性の高いフタロシアニン化合物の単分子膜を基材上に製造する研究が行われている。

例えば、ハロゲン化シリル基やメルカプト基等の官能基を持つフタロシアニン化合物を適当な溶媒に溶解させ、その溶液に基材を浸漬させることにより、フタロシアニン化合物を含む単分子膜を簡便に得ることができる（例えば、非特許文献1、非特許文献2参照。）。これらは結合安定性の高いフタロシアニン化合物を含む薄膜を提供し得る。

30

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平10-36832号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-102052号公報

##### 【特許文献3】

特開平6-320102号公報

##### 【特許文献4】

特開平9-152729号公報

##### 【非特許文献1】

エム・ジェー・クック（M. J. Cook）、アール・ハーサンス（R. Hersans）、ジェー・マックマード（J. McMurrd）、ディー・エー・ラッセル（D. A. Russell）、ジャーナル・オブ・マテリアルズ・ケミストリー（J. Mater. Chem.）、6巻、1996年、p. 149-p. 154

##### 【非特許文献2】

40

50

ゼット・リー (Z. Li)、エム・リバーマン (M. Lieberman)、ダブリュー・ヒル (W. Hill)、ラングミュア (Langmuir)、17巻、2001年、p. 4887-p. 4894

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記技術（例えば、非特許文献1、非特許文献2参照。）は、基材表面にフタロシアニン化合物の単分子膜を作製する技術であり、分子積層によりナノメートル単位における膜厚制御を意図したものではない。

本発明は、高い結合安定性と優れた表面平坦性を持つフタロシアニン化合物を含む薄膜基板と、ナノメートル単位で膜厚を制御できる該薄膜基板の製造方法と、該薄膜基板を用いることによる正孔注入層と陽極との密着安定性が高く、低い印加電圧で輝度の高い発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法は、（1）ヒドロキシ基を有する基材表面に、一般式  $-M(-O-R^1)_n$ （式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、nは2以上の整数である。）で表される基を有する化合物（A）の溶液を接触させて、該化合物（A）を基材表面に結合させる工程と、（2）前記（1）の工程で得られた基材の表面に結合した前記化合物（A）中に残存する前記  $-O-R^1$  基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、（3）前記（2）の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物（B）の溶液を接触させ、前記ヒドロキシ基に該フタロシアニン化合物（B）を結合させる工程と、（4）前記（3）の工程で前記化合物（A）に結合させたフタロシアニン化合物（B）中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有することを特徴とする。

本発明のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法は、（5）ヒドロキシ基を有する基材表面に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物（B）の溶液を接触させ、フタロシアニン化合物（B）を基材表面に結合させる工程と、（6）前記（5）の工程で得られた基材の表面に結合させたフタロシアニン化合物（B）中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、（7）前記（6）の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、一般式  $-M(-O-R^1)_n$ （式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、nは2以上の整数である。）で表される基を有する化合物（A）の溶液を接触させて、前記ヒドロキシ基に化合物（A）を結合させる工程と、（8）前記（7）の工程で結合させた前記化合物（A）中に残存する前記  $-O-R^1$  基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有することを特徴とする。

【0009】

本発明のフタロシアニン化合物多層薄膜は、基材表面に、一般式  $-M(-O-R^1)_n$ （式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、nは2以上の整数である。）で表される基を有する化合物（A）から形成される層（A）と、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物（B）から形成される層（B）とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層（A）及び層（B）とが酸素原子を介して結合されていることを特徴とする。

本発明のフタロシアニン化合物多層薄膜は、基材表面に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物（B）から形成される層（B）と、一般式  $-M(-O-R^1)_n$ （式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素から

なる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、 $n$ は2以上の整数である。)で表される基を有する化合物(A)から形成される層(A)とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層(B)及び層(A)とが酸素原子を介して結合されていることを特徴とする。

#### 【0010】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基材上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、及び陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層が、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物(B)を含むことを特徴とする。

10

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施形態に係るフタロシアニン化合物薄膜の製造方法は、(1)ヒドロキシ基を有する基材表面に、一般式 $-M(-O-R^1)_n$ (式中、 $M$ は周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される1つの基であり、 $n$ は2以上の整数である。)で表される基を有する化合物(A)(以下、金属アルコキシド化合物(A)と記す)の溶液を接触させて、金属アルコキシド化合物(A)を基材表面に結合させる工程と、(2)前記(1)の工程で得られた基材の表面に結合した金属アルコキシド化合物(A)中に残存する $-O-R^1$ 基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、(3)前記(2)の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物(B)の溶液を接触させ、ヒドロキシ基にフタロシアニン化合物(B)を結合させる工程と、(4)前記(3)の工程で化合物(A)に結合させたフタロシアニン化合物(B)中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有する。以下、各工程について更に詳細に説明する。

20

#### 【0012】

(1)の工程では、ヒドロキシ基を有する基材表面に、金属アルコキシド化合物(A)の溶液を接触させて、金属アルコキシド化合物(A)を基材表面に結合させる。金属アルコキシド化合物(A)を、ヒドロキシ基を有する基材表面に結合させる方法としては、金属アルコキシド化合物(A)の溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ、金属アルコキシド化合物(A)が溶解する溶媒で洗浄し、次いで、乾燥させる方法が挙げられる。この操作により、金属アルコキシド化合物(A)は、基材表面のヒドロキシ基との縮合反応を通じて、金属-酸素結合を介して基材表面に結合することができる。

30

#### 【0013】

本発明において用いられる基材としては、その表面にヒドロキシ基を有するものであって、例えば、基材本体とその少なくとも一方の表面上を被覆する被覆層とから構成されるものが用いられる。ここで、基材本体としては、ガラス、金属または樹脂から形成されるものが例示でき、被覆層としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $InO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 及び $HfO_2$ からなる群から選ばれる金属酸化物またはヒドロキシ基を有するカップリング剤が結合されたAu、Ag、Cu及びPtからなる群から選ばれる金属により形成されるものが挙げられる。このような基材を用いることによって、該表面に金属アルコキシド化合物(A)又はフタロシアニン化合物(B)が結合され易く、基材と薄膜との密着安定性を得ることができる。

40

#### 【0014】

なお、上記カップリング剤としては、使用する基材本体表面に共有結合できる官能基とヒドロキシ基とを1分子中に併せ持つ化合物であれば特に制限なく、例えば、ヒドロキシ基を有する硫黄化合物が挙げられる。一般に、表面がAu、Ag、CuおよびPtからなる群から選ばれる金属を有する基材を硫黄化合物の溶液に浸漬すると、該硫黄含有基が基材表面と化学結合し、安定な単分子層を製造することが知られている。

#### 【0015】

50

ヒドロキシ基を有する硫黄化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルメルカプタン、3-ヒドロキシプロピルメルカプタン、4-ヒドロキシブチルメルカプタン、6-ヒドロキシヘキシルメルカプタン、12-ヒドロキシドデシルメルカプタン、4-ヒドロキシチオフェノールなどのヒドロキシ基を有するメルカプタン、2,2'-ジヒドロキシエチルスルフィドなどのヒドロキシ基を有するスルフィド化合物、2,2'-ジヒドロキシエチルジスルフィドなどのヒドロキシ基を有するジスルフィド化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0016】

ヒドロキシ基を有する硫黄化合物を用いて基材本体を処理するには、例えば、当該化合物のいずれか1つを溶媒に溶解させ、その溶液に基材本体を接触させた後、基材本体を引き上げ、該化合物が溶解する溶媒で洗浄する方法が挙げられる。ヒドロキシ基を有する硫黄化合物を溶解させる溶媒としては、例えば、メタノール、2-プロパノールの如きアルコール系化合物；アセトン、2-ブタノンの如きケトン系化合物；ヘキサン、ヘキサデカンの如き脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素；塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタンの如きハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンの如きエーテル系化合物、及びこれらの混合物などが挙げられるが、これらの溶媒に限定されるものではなく、硫黄含有基およびヒドロキシ基と反応しない溶媒であれば使用できる。

10

#### 【0017】

ヒドロキシ基を有する硫黄化合物の溶液中の濃度は、通常、0.001ミリモル／リットル～5モル／リットルであり、0.1～100ミリモル／リットルが好ましい。該濃度が0.001ミリモル／リットルよりも薄い場合、反応の進行に長時間を要する傾向にある。

20

#### 【0018】

ヒドロキシ基を有する硫黄化合物の溶液による処理温度は、10～120℃が好ましく、15～80℃が特に好ましい。該溶液による処理時間は、通常、1分間～24時間であるが、一般に処理温度が低いと長い処理時間を要するので、処理時間が30分間～6時間となるよう処理温度を調整することが好ましい。

#### 【0019】

ヒドロキシ基を有する硫黄化合物の溶液から基材本体を引き上げた後の洗浄操作は、未反応の硫黄化合物を除去するために重要であって、該硫黄化合物を溶解することができる上記溶媒を用いて行うことができる。乾燥方法としては特に制限がなく、10～100℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

30

#### 【0020】

このような基材表面に結合させる金属アルコキシド化合物(A)としては、一般式  $-M(-O-R^1)_n$  (式中、Mは周期律表4族、5族、6族又は13族に属する元素からなる群から選択される1つの元素であり、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群から選択される基であり、nは2以上の整数である。)で表される基を含む化合物である。該金属アルコキシド化合物(A)のうち本発明に好適なものとしては、例えばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ニオブ、ホウ素、ケイ素のアルコキシド化合物が挙げられる。より具体的にはチタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ニオブペンタブトキシド、ホウ素トリメトキシド、シランテトラメトキシド等が挙げられるが、上記の金属に任意の炭素数のアルコキシ基が結合した化合物であれば、制限なく用いられる。また、アセチルアセトン等の配位子を有し、2つ以上のアルコキシ基を有する金属アルコキシド化合物も用いることができる。

40

#### 【0021】

また、上記金属アルコキシド化合物に少量の水を添加し、部分的に加水分解、縮合させて得られる金属アルコキシドオリゴマー(市販品を例示すれば、東京化成工業社製、カタログNo. B0743、商品名「テトラ-n-ブチルオルソチタネート4量体」(T e t r

50

a-n-butyl Orthotitanate, Tetramer))、又は金属アルコキシドゲル等、複数個あるいは複数種の金属を有する2核又はクラスター型の金属アルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づくポリマーなどを使用することも可能である。これらの中でも、基材表面のヒドロキシ基との反応性及びナノメートル単位における膜厚制御の観点から、チタンを含むアルコキシド化合物(A)が好ましく、水分を高度に除去し得る有機溶媒への溶解性の観点から、チタントトラプトキシドが特に好ましい。また、本発明において金属アルコキシド化合物(A)は、必要に応じて、2種以上を組み合わせて使用することにより、基材表面に複合酸化物薄膜を形成することも可能である。

#### 【0022】

10

上記金属アルコキシド化合物(A)を溶解させる溶媒としては、金属アルコキシド化合物(A)を溶解でき、且つ、金属アルコキシド化合物(A)及び基材表面の官能基と反応しない有機溶媒であれば特に制限はない。ただし、水分は金属アルコキシド化合物(A)の加水分解及び縮合反応を加速し、膜厚制御を困難にするばかりでなく、溶液中における不要な分子間縮合反応を促進するため、脱水操作を施した含水率の低い有機溶媒が好ましい。

金属アルコキシド化合物(A)を溶解させる有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

20

#### 【0023】

上記金属アルコキシド化合物(A)の溶液を基材に接触させる際の溶液の温度は0~120℃であり、10~60℃が好ましい。また、基材と金属アルコキシド化合物(A)の溶液との接触処理時間は10秒間~24時間が好ましく、30秒間~1時間がより好ましい。

#### 【0024】

基材を金属アルコキシド化合物(A)の溶液から引き上げた後、洗浄して乾燥させる。この洗浄操作は、未吸着の金属アルコキシド化合物(A)を基材表面から除去するために重要であって、金属アルコキシド化合物を溶解することができる上記溶媒を用いて行うことができる。乾燥方法としては特に制限がなく、10~100℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

30

#### 【0025】

(2)の工程では、基材表面に結合した金属アルコキシド化合物(A)中に残存する-O-R<sup>1</sup>基(R<sup>1</sup>は炭素数1~10のアルキル基からなる群から選択される基を示す。)を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる。

基材表面に結合した金属アルコキシド化合物(A)中に残存する-O-R<sup>1</sup>基の加水分解は、基材を含水溶媒中に浸漬することで行うことができる。ここで用いられる含水溶媒としては、水、及び水と有機溶媒、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の有機溶媒との混合溶媒等を用いることができる。混合溶媒における水と有機溶媒との混合比に特に制限はないが、アルコキシド結合の加水分解を有効に行うためには含水率10質量%以上が好ましく、特に含水率20質量%以上が特に好ましい。

40

#### 【0026】

加水分解の処理温度は0~120℃が好ましく、10~60℃が特に好ましい。また、処理時間は10秒間~24時間が好ましく、30秒間~1時間がより好ましい。さらに加水分解の際、触媒として、蟻酸や酢酸等のカルボン酸成分を共存させることもできる。

#### 【0027】

また、加水分解反応後、洗浄して乾燥させる。洗浄操作は、加水分解生成物を除去するた

50



めに必要であって、加水分解反応に用いた上記含水溶媒を用いて行うことができる。乾燥方法としては特に制限がなく、10～100℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

#### 【0028】

(3)の工程では、上記(2)工程の処理を経た基材に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物(B)の溶液を接触させて、基材に結合させた金属アルコキシド化合物(A)に、フタロシアニン化合物(B)を結合させる。

上記フタロシアニン化合物(B)を基材表面に結合させる方法としては、フタロシアニン化合物(B)の溶液に基材を接触させた後、基材を引き上げ、フタロシアニン化合物(B)が溶解する溶媒で洗浄して乾燥させる方法が挙げられる。この操作により、フタロシアニン化合物(B)は、基材表面に存在する金属アルコキシド化合物(A)由来のヒドロキシ基との縮合反応を通じて、ケイ素-酸素結合を介して基材表面に結合することができる。

10

#### 【0029】

本発明に使用されるフタロシアニン化合物(B)としては、ヒドロキシ基と縮合反応し、且つ加水分解によりヒドロキシ基を生成し得るアルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物であれば特に制限なく、そのような化合物としては、アルコキシ基と結合したケイ素原子を含む構造単位をフタロシアニン骨格のベンゼン環上、即ち、フタロシアニン骨格の1～4、8～11、15～18、及び22～25位の内、任意の位置に2個以上有する化合物が挙げられる。アルコキシ基と結合したケイ素原子を含む構造単位としては、フタロシアニン骨格のベンゼン環上にアルコキシ基と結合したケイ素原子が直接結合したものでもよく、または適当な鎖長の、例えば、炭素数1～20個の(ポリ)メチレン鎖を介してフタロシアニン骨格とケイ素原子が結合されたものでもよい。ただし、ケイ素原子とフタロシアニン骨格を連結する(ポリ)メチレン鎖の鎖長が長く、構造が柔軟であると、基材表面に結合する際、アルコキシ基と結合した全てのケイ素原子が1度に基材表面と結合する可能性があり、逐次的な積層操作によるナノメートル単位の膜厚制御が困難になる傾向にある。一方、ケイ素原子とフタロシアニン骨格を連結する(ポリ)メチレン鎖の鎖長が短いと、フタロシアニン化合物の有機溶媒に対する溶解性が低くなる傾向にある。従って、上記事情を考慮した結果、(ポリ)メチレン鎖としては炭素数1～20個のものが好ましく、より好ましくは炭素数3～15個のもの、特に好ましくは炭素数4～12個のものである。

20

30

#### 【0030】

また、フタロシアニン化合物(B)中に含まれるケイ素原子の数は、2個以上であれば特に制限はないが、合成の容易さ、及び薄膜作製の効率の観点から、4～8個が好ましく、4個又は8個が特に好ましい。また、1個のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は1～3個のいずれでもよいが、薄膜作製の効率の観点から3個が特に好ましい。

#### 【0031】

フタロシアニン化合物(B)は中心金属を含まないものであっても、含むものであってもよいが、後段で述べる有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔注入分子としての観点から、中心金属を有していない塩基型、又は中心金属として銅又はチタンを有する中和型のフタロシアニン化合物が好ましい。また、本発明においてフタロシアニン化合物は、必要に応じて、2種以上を組み合わせて使用することも可能である。

40

#### 【0032】

フタロシアニン化合物(B)の合成方法としては、例えば、炭素-炭素二重結合を含むアルケニル基を2個以上有するフタロシアニン化合物、より好ましくは、末端にアルケニル基を2個以上有するフタロシアニン化合物をその前駆体として、触媒である塩化白金酸6水和物の存在下、トリクロロシランを用いて該炭素-炭素二重結合をヒドロシリル化した後、ケイ素-酸素結合をアルコール分解することにより合成する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0033】

50

フタロシアニン化合物（B）を溶解させる溶媒としては、該フタロシアニン化合物を溶解でき、且つ、該フタロシアニン化合物及び基材表面の官能基と反応しない有機溶媒であれば特に制限なく、そのような有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などを挙げることができる。また、これらは単独で又は２種以上組み合わせて用いられる。

#### 【００３４】

また、フタロシアニン化合物（B）の溶液は、例えば、アルケニル基を２個以上有するフタロシアニン化合物（B'）からフタロシアニン化合物（B）へ化学反応により誘導体化した反応溶液から溶媒を留去後、残査を任意の溶媒に再溶解して調製される。具体的には、炭素－炭素二重結合を含むアルケニル基を２個以上有するフタロシアニン化合物、より好ましくは、末端にアルケニル基を２個以上有するフタロシアニン化合物を塩化白金酸６水和物およびトリクロロシランとともに溶媒に溶解し、該炭素－炭素二重結合をヒドロシリル化した後、該反応溶液にアルコールを加え、ケイ素－塩素結合をアルコール分解してフタロシアニン化合物（B）へ変換し、反応溶液から溶媒を留去後、残査を任意の溶媒に再溶解して調製される。

#### 【００３５】

このようなフタロシアニン化合物（B）の溶液を基材に接触させる際の溶液の温度は０～１２０℃であり、２０～８０℃が好ましい。また、接触処理時間としては１分間～４８時間が好ましく、１０分間～１２時間がより好ましい。

#### 【００３６】

基材をフタロシアニン化合物（B）の溶液から引き上げた後、洗浄して乾燥させる。この洗浄操作は、未吸着のフタロシアニン化合物（B）を基材表面から除去するために重要であって、フタロシアニン化合物（B）を溶解することができる上記溶媒を用いて行うことができる。乾燥方法としては特に制限がなく、１０～１００℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

#### 【００３７】

（４）の工程では、金属アルコキシド化合物（A）に結合させたフタロシアニン化合物（B）中に残存するケイ素アルコキシド結合を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる。フタロシアニン化合物（B）中に残存するケイ素アルコキシド結合の加水分解は、該基材を含水溶媒中に浸漬することで行うことができる。ここで用いる含水溶媒としては、水、及び水と有機溶媒、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の有機溶媒との混合溶媒等を用いることができる。混合溶媒における水と有機溶媒との混合比に特に制限はないが、ケイ素アルコキシド結合の加水分解を有効に行うためには含水率１０質量％以上が好ましく、特に含水率２０質量％以上が特に好ましい。

#### 【００３８】

加水分解の処理温度は０～１２０℃が好ましく、２０～８０℃が特に好ましい。また、処理時間は１分間～４８時間が好ましく、３分間～１２時間がより好ましい。さらに加水分解の際、触媒として、蟻酸や酢酸等のカルボン酸成分を共存させることもできる。

#### 【００３９】

また、加水分解反応後、洗浄して乾燥させる。基材の洗浄操作は、加水分解生成物を除去するために必要であって、加水分解反応に用いた上記含水溶媒を用いて行うことができる。乾燥方法としては特に制限がなく、１０～１００℃で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素、アルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

#### 【００４０】

上記のようにして、フタロシアニン化合物（B）中に残存するケイ素アルコキシド結合を加水分解してヒドロキシ基を生成させた後、基材を加熱処理する。この加熱処理により、

基材表面のヒドロキシ基と金属アルコキシド化合物（A）との間、金属アルコキシド化合物（A）間、金属アルコキシド化合物（A）とフタロシアニン化合物（B）の間、及びフタロシアニン化合物（B）間の縮合反応をより効果的に進行させることができ、これらの間に3次元ネットワークを形成させ、薄膜の結合安定性を向上させることができる。このときの加熱温度としては100～500℃が好ましく、120～250℃がより好ましい。また、この加熱処理は減圧下にて行ってもよい。

#### 【0041】

また、フタロシアニン化合物（B）中に残存するケイ素アルコキシド結合を加水分解してヒドロキシ基を生成させた基材に、加熱処理を施すことなく、金属アルコキシド化合物（A）の溶液を接触させることにより、基材上にさらに金属アルコキシド化合物（A）を結合させ、次いで該基材に対して、金属アルコキシド化合物（A）の加水分解、フタロシアニン化合物（B）の溶液との接触、フタロシアニン化合物（B）の加水分解の工程を繰り返すことにより、基材上に金属アルコキシド化合物（A）とフタロシアニン化合物（B）を含む逐次多層薄膜を形成させることができる。各工程の操作は、上述の方法で行うことができ、また、これらの繰り返し回数としては1回又は2回以上であり、2～100回が好ましく、より好ましくは5～30回程度である。

#### 【0042】

このようにして作製された逐次多層薄膜を有する基材に対して加熱処理を行う。この加熱処理により、基材表面のヒドロキシ基と金属アルコキシド化合物（A）との間、金属アルコキシド化合物（A）間、金属アルコキシド化合物（A）とフタロシアニン化合物（B）の間、及びフタロシアニン化合物（B）間の縮合反応をより効果的に進行させることができ、これらの間に3次元ネットワークを形成させ、薄膜の結合安定性を向上させることができる。このときの加熱温度としては100～500℃が好ましく、120～250℃がより好ましい。また、この加熱処理は減圧下にて行ってもよい。

#### 【0043】

このようにして得られるフタロシアニン化合物多層薄膜は、基材上に、金属アルコキシド化合物（A）から形成される層（A）と、フタロシアニン化合物（B）から形成される層（B）とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層（A）及び層（B）とが酸素原子を介して結合し、3次元ネットワークを形成している。そのため、上記フタロシアニン化合物多層薄膜は結合安定性に優れている。

#### 【0044】

本発明の製造方法によれば、1nm～100nmの任意の膜厚のフタロシアニン化合物を含む薄膜を基材上に簡便に製造できるため、ナノメートル単位で膜厚を容易に制御することができる。更に、本発明により製造されるフタロシアニン化合物多層薄膜は、走査型プローブ顕微鏡による表面プロファイルの測定から、 $R_m$  値（自乗平均面粗さ）2.0nm以内の高い表面平坦性を有し、且つ、優れた耐溶剤性を備えている。

#### 【0045】

また、上記以外の実施形態としては、ヒドロキシ基を有する基材に、最初に金属アルコキシド化合物（A）で処理することなく、まず、フタロシアニン化合物（B）の溶液を接触させることにより、基材上にフタロシアニン化合物（B）を結合させることができる。即ち、（5）ヒドロキシ基を有する基材表面に、アルコキシ基と結合したケイ素原子を2個以上有するフタロシアニン化合物（B）の溶液を接触させ、ヒドロキシ基にフタロシアニン化合物（B）を結合させる工程と、（6）前記（5）の工程で基材表面に結合させたフタロシアニン化合物（B）中に残存するアルコキシ基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程と、（7）前記（6）の工程で加水分解によって生成したヒドロキシ基に、金属アルコキシド化合物（A）の溶液を接触させて、金属アルコキシド化合物（A）を結合させる工程と、（8）前記（7）の工程で結合させた金属アルコキシド化合物（A）中に残存する $-O-R^1$  基を加水分解して、ヒドロキシ基を生成させる工程とを有する。なお、本実施形態と上記実施形態とにおいては、接触・結合させる溶液の順番が異なるのみであるため、各工程の詳細な説明を省略する。

## 【0046】

また、本実施形態では、(8)の工程後に、基材を加熱処理してもよいし、加熱処理を施すことなく、上記(5)～(8)の工程を1回又は2回以上繰り返して、基材上にフタロシアニン化合物(B)と金属アルコキシド化合物(A)とを含む逐次多層薄膜を形成させた後に、逐次多層薄膜を有する基材に対して加熱処理を行うことができる。なお、このときの加熱条件や、上記実施形態を参照することができる。

## 【0047】

このようにして得られるフタロシアニン化合物多層薄膜は、基材上に、フタロシアニン化合物(B)から形成される層(B)と、金属アルコキシド化合物(A)から形成される層(A)とが、この順で交互に少なくとも二層積層され、且つ、基材表面、層(B)及び層(A)とが酸素原子を介して結合し、3次元ネットワークを形成している。そのため、上記フタロシアニン化合物多層薄膜は、結合安定性に優れている。

10

## 【0048】

本発明によってフタロシアニン化合物多層薄膜は、結合安定性および表面平坦性に非常に優れている。また、後段で述べるが、本発明のフタロシアニン化合物多層薄膜は、基材と薄膜との密着安定性に優れており、有機エレクトロルミネッセンス素子の構成要素として好適に用いられ非常に有用である。

## 【0049】

次に、上記フタロシアニン化合物多層薄膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

20

図1は、有機エレクトロルミネッセンス素子の最も簡単な構造であり、基材1上に、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、及び陰極6をこの順に積層した構造である。また、図2に示すように、基材1上に、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層7(又は電子輸送層7に加えて電子注入層8があってもよい)及び陰極6をこの順に積層した構造を以て、有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することもできる。但し、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、図1又は図2に示される構造に限定されるものではない。

## 【0050】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前述のフタロシアニン化合物を含む薄膜を正孔注入層3として必須の構成要素とする。

30

## 【0051】

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法について、さらに詳しく説明する。

ここで、基材1とは、フタロシアニン化合物薄膜の製造方法の説明における基材本体を指す。有機エレクトロルミネッセンス素子において用いるためには、機械的強度及び耐熱性を有し、透明であることが必須要件である。いくつかを例示すれば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス基板、又はポリエチレン基板、ポリエーテルサルホン基板、ポリプロピレン基板等の透明性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0052】

40

また、陽極2とは、フタロシアニン化合物薄膜の製造方法の説明における被覆層を指す。陽極2に用いる素材としては、フタロシアニン化合物薄膜の製造方法において説明した通り、ヒドロキシ基を基材1表面に付与することが必要である。さらに、有機エレクトロルミネッセンス素子において用いるためには、導電性を有していることが必須要件であり、導電性金属酸化物、金属、又は合金等が挙げられる。例えば、酸化錫インジウム(ITO)、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物、金、銀、白金等の金属及びそれらの合金等が挙げられる。但し、仕事関数が4 eVより小さいと正孔輸送層4への正孔注入が効率よく行われなことから、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好ましく、特に、価格、作製の容易さから、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の手法により基材1上に製造されたITO薄膜を用いることが好ま

50

しい。

#### 【0053】

陽極2は、素子の発光に十分な電流が供給できればよいので特に限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、 $300\Omega/\square$ 以下のITO薄膜であれば陽極2として機能するが、 $20\Omega/\square$ 以下の低抵抗電極を使用することが特に望ましい。また、ITO薄膜の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、 $100\sim 300\text{nm}$ の間で選択されることが適当である。

#### 【0054】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層3の作製方法は、上述したフタロシアニン化合物薄膜の製造方法に従って行うことができる。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記のフタロシアニン化合物薄膜からなる正孔注入層3以外の有機層各層の製造は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式製膜法やスピコーティングやディッピング等の湿式製膜法のいずれの方法も適用することができる。膜厚は適切な膜厚に設定する必要がある。陽極2と陰極6間の有機層全体の膜厚は $5\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好適であるが、 $10\sim 200\text{nm}$ の範囲が特に好ましい。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。湿式製膜法の場合、各層を製造する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン又はジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散して薄膜を製造するが、使用できる溶媒に特に限定はない。

10

20

#### 【0055】

正孔輸送層4の材料としては、例えば、公知慣用の低分子化合物系としてベンジジン型、フェニレンジアミン型又はスチリルアミン型のトリフェニルアミン誘導体や、カルバゾール等の3級アミン誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、又は $C_{60}$ 誘導体が挙げられ、また、公知慣用の共役系高分子として、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体又はポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

#### 【0056】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層5は発光材料のみからなる層、又は発光材料の他に発光補助材料を含む層であってもよい。発光材料又は発光補助材料としては、公知慣用のアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン又はペリレン等の縮合系芳香族化合物やビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチルルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペノリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、キノリノール系金属錯体誘導体、アゾメチン系金属錯体誘導体、希土類金属錯体誘導体、オキサジアゾール系金属錯体誘導体、チアジアゾール系金属錯体誘導体、ポルフィリン誘導体、ピリジン系金属錯体誘導体、又、共役系高分子としては、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体又はポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

30

40

#### 【0057】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送層7の材料としては、電解中において陰極6から効率よく電子が注入され、又、注入された電子を発光層5へ効率よく輸送する特性が必要である。従って、電子輸送層7の材料には電子親和力が大きく、且つ、電子移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が発生しにくい物質であることが要求される。

このような条件を満たす物質として、キノリノールアルミニウム錯体( $Alq_3$ )やベンゾキノリノールベリリウム錯体( $Bebq_2$ )等のキノリノール系金属錯体誘導体やオキサジアゾール誘導体、又はトリアゾール誘導体等が挙げられる。

#### 【0058】

50

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送層 7 と陰極 6 の間に電子注入層 8 を挿入してもよい。電子注入層 8 の挿入は、電界中において、陰極 6 から電子輸送層 7 への電子注入を促進するために有効である。

電子注入層 8 の材料としては、一般的に用いられている酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム等の金属フッ化物、キノリノールリチウム錯体、アセチルアセトナトリチウム錯体、ジ-tert-ブチロイルメタナトリチウム錯体又はベンゾイルリチウム塩等の有機化合物の金属錯体又は金属塩が挙げられる。

#### 【0059】

陰極 6 の材料としては、金、銀、白金、銅、鉄、錫、鉛、チタニウム、アルミニウム、インジウム、イットリウム、ルテニウム、マンガン、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はマグネシウム等の金属及びそれらの合金が用いられる。これらの選択に特に制限はないが、4 eV より小さな仕事関数を持つものが好ましく、特に、電子注入効率を上げて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はマグネシウム等の低仕事関数金属及びそれらの合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、電極保護のために、金、銀、白金、銅、鉄、錫、アルミニウム又はインジウム等の金属及びそれらの合金、シリカ又はチタニア等の無機物、ポリビニルアルコール又は塩化ビニル等の有機高分子化合物を積層することが望ましい。これらの電極の作製法は、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、コーティング法等が挙げられるが、導通がとれれば特に制限はない。

#### 【0060】

有機エレクトロルミネッセンス素子において、効率よく発光させるためには、陽極 2 又は陰極 6 のうち、少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明にすることが望ましい。透明電極は、上記した導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で、所定の透過性が確保できるように設定できる。

このようにして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子に、陽極 2 を＋、陰極 6 を－として、電圧 5 ～ 40 V 程度の電圧を印加することにより、発光が透明または半透明の電極側より観測することができる。ここで、電圧は主に直流電圧を指すが、パルス電圧や交流電圧を用いることも可能である。交流電圧を印加する場合には、陽極 2 が＋、陰極 6 が－の状態になった時のみ発光を観察することができる。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0061】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば、光標識、照明装置、固体画像増幅器、及び高情報量表示装置の分野に利用できる。

#### 【0062】

##### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、実施例において用いた測定、評価方法を以下に示す。

##### (1) 電子吸収スペクトル測定：

紫外可視分光光度計（日立製作所製 U-3500）を用い、フタロシアニン化合物を含む薄膜を有する基材の吸収スペクトルを測定した。

##### (2) 原子間力顕微鏡（AFM）：

走査型プローブ顕微鏡（セイコー電子製 SPI3700）を用い、コンタクトモードにてフタロシアニン化合物を含む薄膜の表面プロファイルを測定した。

##### (3) 膜厚測定：

表面粗さ測定計（SLOAN 製 DekTak 3030ST）を用い、フタロシアニン化合物を含む薄膜の膜厚を測定した。

#### 【0063】

##### （合成例 1）

10

20

30

40

50

[2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-オクタキス(ペンテ-4'-ニルオキシ)フタロシアニン〔以下、「 $H_2Pc-(Pen)_8$ 」と略称する。〕の合成]

攪拌機を備えたガラスフラスコに、カテコール10g(0.091モル)及び四塩化炭素200mlを仕込み、氷浴にて冷却しながら、四塩化炭素25mlに溶解した臭素9.8ml(0.19モル)を2時間かけて滴下した。反応混合物を室温まで昇温後、45時間攪拌した。反応混合物中、生成した薄紅色沈殿を濾過、さらに四塩化炭素にて洗浄後、真空乾燥し、4, 5-ジブロモカテコール22.6gを得た。性状は薄紅色固体で、収率は92モル%であった。

#### 【0064】

次いで、油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、4, 5-ジブロモカテコール5.0g(0.019モル)、炭酸カリウム5.5g(0.045モル)、及びN, N-ジメチルホルムアミド15mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、室温にて1時間攪拌した。その後、この反応混合物にN, N-ジメチルホルムアミド15mlに溶解した5-ブromo-1-ペンテン6.0g(0.041モル)を滴下、110℃に昇温後、22時間攪拌した。放冷後、この混合物に水200mlを加え、ジクロロメタン(50ml×3)にて抽出後、有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン、体積比2/1)により精製して、1, 2-ジブromo-4, 5-ビス(ペンテ-4'-ニルオキシ)ベンゼン7.0gを得た。性状は黄褐色液体で、収率は90モル%であった。

#### 【0065】

次いで、油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、1, 2-ジブromo-4, 5-ビス(ペンテ-4'-ニルオキシ)ベンゼン6.5g(0.016モル)、シアニ化銅4.2g(0.047モル)、及びN, N-ジメチルホルムアミド50mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、160℃にて4時間攪拌した。放冷後、この混合物を25%アンモニア水200mlに注ぎ、室温にて攪拌しながら10時間圧縮空気を吹き込んだ。反応混合物を濾過後、緑色残渣からメタノールにて25時間Soxhlet抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/トルエン、体積比1/2)により精製して、1, 2-ジシアノ-4, 5-ビス(ペンテ-4'-ニルオキシ)ベンゼン1.9gを得た。性状は白色固体で、収率は60モル%であった。

#### 【0066】

次いで、油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、1, 2-ジシアノ-4, 5-ビス(ペンテ-4'-ニルオキシ)ベンゼン1.3g(0.0044モル)及びN, N-ジメチルアミノエタノール5mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、油浴温度155℃にて25時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物を放冷した後、クロロホルム50mlを加え、1時間攪拌した。濃縮後、メタノール30mlを加え、生成した濃緑色沈殿に対してメタノール及びジクロロメタンを用いてSoxhlet抽出を行い、ジクロロメタンの抽出液から溶媒を留去することにより、 $H_2Pc-(Pen)_8$  0.46gを得た。性状は濃緑色固体で、収率は35モル%であった。このようにして得た $H_2Pc-(Pen)_8$ の各種分析結果は以下の通りであった。

#### 【0067】

(A)  $^1H$ -NMRスペクトル(300MHz、重水素化クロロホルム)  
化学シフト(ppm): 8.72(s, 8H)、6.10(m, 8H)、5.23(m, 16H)、4.63(t, 16H)、2.58(m, 16H)、2.29(m, 16H)。

(B) IRスペクトル(KBr)  
吸収波数( $cm^{-1}$ ): 3292(NH)、2923、2850、1641、1603、1450、1417、1384、1276、912、743。

(C) 元素分析  
 $C_{72}H_{82}N_8O_8$ として、計算値=C; 72.8%, H; 7.0%, N; 9.4%、実測値=C; 72.4%, H; 6.8%, N; 9.2%。

(D) 電子吸収スペクトル (ジクロロメタン)

吸収波長 (nm) : 699、663、348。

【0068】

(合成例2)

[2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-オクタキス (ペンテ-4'-ニルオキシ) フタロシアナト銅 (II) [以下、「CuPc-(Pen)<sub>8</sub>」] と略称する。] の合成]

合成例1において、1, 2-ジシアノ-4, 5-ビス (ペンテ-4'-ニルオキシ) ベンゼンの合成反応の際、得られた Soxhlet 抽出による残査物に対して、さらにジクロロメタンを用いて Soxhlet 抽出を17時間行い、抽出液から溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) により精製して、CuPc-(Pen)<sub>8</sub> 0.22 gを得た。性状は濃緑色固体で、収率は2.7モル%であった。このようにして得た CuPc-(Pen)<sub>8</sub> の各種分析結果は以下の通りであった。

【0069】

(A) <sup>1</sup>H-NMRスペクトル (300MHz、重水素化クロロホルム)

化学シフト (ppm) : 8.76 (s, 8H)、6.12 (m, 8H)、5.26 (m, 16H)、4.62 (t, 16H)、2.54 (m, 16H)、2.27 (m, 16H)。

(B) IRスペクトル (KBr)

吸収波数 (cm<sup>-1</sup>) : 2924、2851、1641、1606、1461、1419、1388、1279、1112、910、745。

(C) 元素分析

C<sub>72</sub>H<sub>80</sub>CuN<sub>8</sub>O<sub>8</sub> として、計算値 = C; 69.2%, H; 6.5%, N; 8.9%、実測値 = C; 68.0%, H; 6.5%, N; 8.7%。

(D) 電子吸収スペクトル (クロロホルム)

吸収波長 (nm) : 679、612、340。

【0070】

(合成例3)

[2, 9, 16, 23-テトラキス (ウンデセ-10'-ニルオキシ) フタロシアニン [以下、「H<sub>2</sub>Pc-(Und)<sub>4</sub>」] と略称する。] の合成]

油浴、及び攪拌機を備えたガラスフラスコ中、4-ニトロフタロニトリル10g (0.058モル)、10-ウンデセン-1-オール10.8g (0.064モル)、及び炭酸カリウム15.4g (0.11モル) をN, N-ジメチルホルムアミド70mlに加え、窒素ガス雰囲気下、60℃にて、20時間攪拌した。放冷後、この混合物に水600mlを加え、ジクロロメタン (100ml×3) にて抽出後、有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/ジクロロメタン、体積比1/1) により精製して、4-(ウンデセ-10'-ニルオキシ) フタロニトリル10.5gを得た。性状は白色固体で、収率は62モル%であった。

【0071】

油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、4-(ウンデセ-10'-ニルオキシ) フタロニトリル4.5g (0.015モル) 及びN, N-ジメチルアミノエタノール15mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、油浴温度150℃にて12時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物を放冷した後、クロロホルム75mlを加え、3時間攪拌した。濃縮後、メタノール30mlを加え、生成した濃緑色沈殿をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン/クロロホルム、体積比1/1) により精製して、H<sub>2</sub>Pc-(Und)<sub>4</sub> 2.2gを得た。性状は濃緑色固体で、収率は48モル%であった。このようにして得た H<sub>2</sub>Pc-(Und)<sub>4</sub> の各種分析結果は以下の通りであった。

【0072】

(A) <sup>1</sup>H-NMRスペクトル (300MHz、重水素化クロロホルム)

10

20

30

40

50



化学シフト (ppm) : 8.32 (m, 4H)、7.76 (m, 4H)、7.24 (m, 4H) 5.91 (m, 4H)、5.04 (m, 8H)、4.26 (t, 8H)、2.14 (d, 8H)、1.50~1.81 (m, 56H)。

(B) IRスペクトル (KBr)

吸収波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3284 (NH)、3070、2922、2851、1610、1472、1430、1388、1096、907。

(C) 元素分析

$\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{N}_8\text{O}_4$  として、計算値 = C ; 76.9%, H ; 8.3%, N ; 9.4%、実測値 = C ; 76.6%, H ; 8.2%, N ; 9.1%。

(D) 電子吸収スペクトル (ジクロロメタン)

吸収波長 (nm) : 704、668、342。

【0073】

(実施例1)

油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、 $\text{H}_2\text{Pc}-(\text{Pen})_8$  0.048g ( $4.0 \times 10^{-5}$  モル)、トリクロロシラン 0.80g (0.0061モル)、塩化白金酸6水和物 0.0048g ( $9.3 \times 10^{-6}$  モル)、及びトルエン 20ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下、油浴温度 100℃にて90時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物を放冷した後、トリエチルアミン 1.8g (0.018モル) 及びエタノール 0.81g (0.018モル) を加え、1時間攪拌した。生成した白色沈殿を濾過後、濾液から溶媒を留去し、濃緑色残渣を得た。このようにして得た残渣の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (300MHz、重水素化クロロホルム) から、 $\text{H}_2\text{Pc}-(\text{Pen})_8$  のペンテ-4'-ニルオキシ基に由来する 6.10 (8H)、5.23 (16H)、及び 2.58 (16H) ppm のピークが消失し、一方、5'-トリエトキシシリルペンチル基に由来する 3.84 (48H) 及び 0.62 (16H) ppm のピークが出現したことより、 $\text{H}_2\text{Pc}-(\text{Pen})_8$  のペンテ-4'-ニルオキシ基が 5'-トリエトキシシリルペンチル基に変換されたことが確認された。このようにして得た残渣を酢酸エチル 40ml に溶解した。この溶液を溶液 (A) と称する。表面にヒドロキシ基を有する石英基材を、トルエン/エタノール混合溶媒 (体積比 1/1) に溶解したチタンテトラブトキシドの 10ミリモル/リットル溶液中に室温 (20~23℃) にて3分間浸漬した後、取り出し、トルエン/エタノール混合溶媒 (体積比 1/1) 中で洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。この工程を工程 (I) と称する。

次に、該基材を水中に室温 (20~23℃) にて1分間浸漬した後、取り出し、水中で洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。この工程を工程 (II) と称する。

次に、該基材を溶液 (A) 中に 75℃ にて1時間浸漬した後、取り出し、酢酸エチル中で洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。この工程を工程 (III) と称する。

次に、該基材を水中に 50℃ にて3分間浸漬した後、取り出し、水中で洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥した。この工程を工程 (IV) と称する。

このようにして得た基材に、更に工程 (I) ~ 工程 (IV) を繰り返して行うことにより、フタロシアニン化合物薄膜を得た。得られたフタロシアニン化合物薄膜について、工程 (I) ~ 工程 (IV) を 1~14 回繰り返し、各回毎に吸収スペクトルを測定した。繰り返し回数に伴う吸収スペクトルの変化を図3に示した。また、吸収極大波長における吸光度変化を表1に、その結果をグラフ化したものを図4にそれぞれ示した。その結果、フタロシアニン化合物を含む薄膜基板の吸光度は、工程 (I) ~ 工程 (IV) の繰り返し回数に比例して増加することが確認された。

【0074】

【表1】

10

20

30

40

| 繰り返し回数 | 吸光度(670nm) |
|--------|------------|
| 1      | 0.003      |
| 2      | 0.006      |
| 3      | 0.009      |
| 4      | 0.014      |
| 5      | 0.016      |
| 6      | 0.018      |
| 7      | 0.022      |
| 8      | 0.023      |
| 9      | 0.026      |
| 10     | 0.029      |
| 11     | 0.033      |
| 12     | 0.037      |
| 13     | 0.041      |
| 14     | 0.044      |

10

20

## 【0075】

また、得られた薄膜について、工程（I）～工程（IV）の繰り返し操作を14回行った後に、表面粗さ測定計を用いて膜厚を測定した結果、32nmであった。

また、AFM像から、 $R_{ms}$  値（自乗平均面粗さ）1.8nmの平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより、いずれも膜厚値に変化がないことから、高い結合安定性が証明された。

## 【0076】

（実施例2）

油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、CuPc-（Pen）<sub>8</sub> 0.050g（ $4.0 \times 10^{-5}$  モル）、トリクロロシラン0.90g（0.007モル）、塩化白金酸6水和物0.008g（ $1.5 \times 10^{-5}$  モル）、及びトルエン20mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、油浴温度100℃にて110時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物を放冷した後、トリエチルアミン2.0g（0.02モル）及びエタノール0.92g（0.02モル）を加え、1時間攪拌した。生成した白色沈殿を濾過後、濾液から溶媒を留去し、濃緑色残渣を得た。このようにして得た残渣の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（300MHz、重水素化クロロホルム）から、CuPc-（Pen）<sub>8</sub> のペンテ-4'-ニルオキシ基に由来する6.12（8H）、5.26（16H）、及び2.54（16H）ppmのピークが消失し、一方、5'-トリエトキシシリルペンチル基に由来する3.88（48H）及び0.62（16H）ppmのピークが出現したことより、CuPc-（Pen）<sub>8</sub> のペンテ-4'-ニルオキシ基が5'-トリエトキシシリルペンチル基に変換されたことが確認された。このようにして得た残渣を酢酸エチル40mlに溶解した。この溶液を溶液（B）と称する。

溶液（A）を用いる代わりに、溶液（B）を用いる以外は実施例1と同様にして、フタロシアニン化合物薄膜を得た。

得られたフタロシアニン化合物薄膜について、工程（I）～工程（IV）を1～6回繰り返し、各回毎に吸収スペクトルを測定した。繰り返し回数に伴う吸収極大波長における吸光度変化を表2に示した。その結果、フタロシアニン化合物薄膜の吸光度は、工程（I）～工程（IV）の繰り返し回数に比例して増加することが確認された。

30

40

50

【0077】

【表2】

| 繰り返し回数 | 吸光度(670nm) |
|--------|------------|
| 1      | 0.003      |
| 2      | 0.011      |
| 3      | 0.015      |
| 4      | 0.019      |
| 5      | 0.023      |
| 6      | 0.027      |

10

【0078】

また、得られた薄膜について、工程（I）～工程（IV）の繰り返し操作を8回行った後に表面粗さ測定計を用いて膜厚を測定した結果、25nmであった。

また、AFM像から、 $R_{ms}$  値（自乗平均面粗さ）1.5nmの平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより、いずれも膜厚値に変化がないことから、高い結合安定性が証明された。

20

【0079】

（実施例3）

油浴、攪拌機、及び還流冷却器を備えたガラスフラスコに、 $H_2Pc-(Und)_4$  0.24g ( $2.0 \times 10^{-4}$  モル)、トリクロロシラン4.1g (0.03モル)、塩化白金酸6水和物0.024g ( $4.6 \times 10^{-5}$  モル)、及びトルエン100mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下、油浴温度100℃にて160時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物を放冷した後、トリエチルアミン9.1g (0.09モル) 及びエタノール4.1g (0.09モル) を加え、1時間攪拌した。生成した白色沈殿を濾過後、濾液から溶媒を留去し、濃緑色残渣を得た。このようにして得た残渣の $^1H-NMR$ スペクトル(300MHz、重水素化クロロホルム)から、 $H_2Pc-(Und)_4$  のウンデセーニルオキシ基に由来する5.91(4H)、5.04(8H)、及び2.14(8H) ppmのピークが消失し、一方、11'-トリエトキシシリルウンデシル基に由来する3.84(24H) 及び0.62(8H) ppmのピークが出現したことより、 $H_2Pc-(Und)_4$  のウンデセーニルオキシ基が11'-トリエトキシシリルウンデシル基に変換されたことが確認された。このようにして得た残渣を酢酸エチル200mlに溶解した。この溶液を溶液(C)と称する。溶液(A)を用いる代わりに、溶液(C)を用いる以外は実施例1と同様にして、フタロシアニン化合物薄膜を得た。

30

得られたフタロシアニン化合物薄膜について、工程（I）～工程（IV）を1～14回繰り返し、各回毎に吸収スペクトルを測定した。繰り返し回数に伴う吸収極大波長における吸光度変化を表3に示した。その結果、フタロシアニン化合物薄膜の吸光度は、工程（I）～工程（IV）の繰り返し回数に比例して増加することが確認された。

40

【0080】

【表3】

| 繰り返し回数 | 吸光度(670nm) |
|--------|------------|
| 1      | 0.003      |
| 2      | 0.005      |
| 3      | 0.008      |
| 4      | 0.010      |
| 5      | 0.012      |
| 6      | 0.014      |
| 7      | 0.016      |
| 8      | 0.018      |
| 9      | 0.020      |
| 10     | 0.022      |
| 11     | 0.024      |
| 12     | 0.027      |
| 13     | 0.030      |
| 14     | 0.034      |

10

20

## 【0081】

また、得られた薄膜について、工程（I）～工程（IV）の繰り返し操作を8回行った後に表面粗さ測定計を用いて膜厚を測定した結果、29 nmであった。

また、AFM像から、 $R_{ms}$  値（自乗平均面粗さ）1.7 nmの平坦性に優れた表面プロファイルが観察され、一方、水、エタノール、クロロホルム、トルエンに50℃にて48時間浸漬する耐溶剤テストにより、いずれも膜厚値に変化がないことから、高い結合安定性が証明された。

## 【0082】

（実施例4）

石英基材に代えて、表面にシート抵抗10Ω/□の酸化錫インジウム（ITO）層を成膜したガラス基材を用いる以外は実施例1と同様にして、工程（I）～工程（IV）を1～14回繰り返して行い、フタロシアニン化合物薄膜を構成要素とした薄膜基板を作製した。得られた薄膜の膜厚を表面粗さ測定計を用いて測定したところ31 nmであった。また、走査型プローブ顕微鏡による表面プロファイルの測定から求めた $R_{ms}$  値（自乗平均面粗さ）は1.4 nmであった。

続いて、該基材に、N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（m-トリル）-ベンジジン（TPD）を製膜速度0.1～0.3 nm/秒にて真空蒸着して厚さ60 nmの層を製造した。次いで、キノリノールアルミニウム錯体（Alq<sub>3</sub>）を製膜速度0.1～0.3 nm/秒にて真空蒸着して厚さ60 nmの層を製造した。さらに、マグネシウムと銀を10：1の割合で200 nm共蒸着して製膜し（Mg：Ag層）、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

このようにして作製した素子のITO層を陽極、Mg：Ag層を陰極とし、6 Vを印加した結果、6.8 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度120 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認することができた。更に、印加電圧を8 Vまで昇圧したところ、26 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度540 cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認できた。

## 【0083】

（実施例5）

石英基材に代えて、表面にシート抵抗10Ω/□の酸化錫インジウム（ITO）層を成膜したガラス基材を用いる以外は実施例2と同様にして、工程（I）～工程（IV）を1～

30

40

50

10回繰り返して行い、フタロシアニン化合物薄膜を構成要素とした薄膜基板を作製した。得られた薄膜の膜厚を表面粗さ測定計を用いて測定したところ26nmであった。また、走査型プローブ顕微鏡による表面プロファイルの測定から求めた $R_{ms}$ 値（自乗平均面粗さ）は1.8nmであった。

続いて、該基材に、TPDを製膜速度0.1~0.3nm/秒にて真空蒸着して厚さ60nmの層を製造した。次いで、Alq<sub>3</sub>を製膜速度0.1~0.3nm/秒にて真空蒸着して厚さ60nmの層を製造した。さらに、マグネシウムと銀を10:1の割合で200nm共蒸着して製膜し（Mg:Ag層）、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

このようにして作製した素子のITO層を陽極、Mg:Ag層を陰極とし、6Vを印加した結果、7.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度120cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認することができた。更に、印加電圧を8Vまで昇圧したところ、27mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度550cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認できた。

#### 【0084】

（比較例1）

シート抵抗10Ω/□の酸化錫インジウムITO層を成膜したガラス基材に対して、実施例1と同様にしてフタロシアニン化合物を構成要素とした薄膜を作製する代わりに、H<sub>2</sub>Pc-（Pen）<sub>8</sub>を製膜速度0.1nm/秒にて真空蒸着して厚さ20nmの層を製造した以外は、実施例4と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

このようにして作製した素子のITO層を陽極、Mg:Ag層を陰極とし、6Vを印加した結果、5.2mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度85cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認した。更に、印加電圧を8Vまで昇圧したところ、20mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度420cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認した。本比較例で得た発光特性は、実施例4で得た発光特性と比較して明らかに劣っていた。

#### 【0085】

（比較例2）

シート抵抗10Ω/□の酸化錫インジウムITO層を成膜したガラス基材に対して、実施例1と同様にしてフタロシアニン化合物を構成要素とした薄膜を作製する代わりに、銅フタロシアニンを製膜速度0.1nm/秒にて真空蒸着して厚さ20nmの層を製造した以外は、実施例4と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

このようにして作製した素子のITO層を陽極、Mg:Ag層を陰極とし、6Vを印加した結果、6.0mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度100cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認した。更に、印加電圧を8Vまで昇圧したところ、24mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れると共に、輝度480cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を確認した。本比較例で得た発光特性は、実施例5で得た発光特性と比較して明らかに劣っていた。

#### 【0086】

##### 【発明の効果】

本発明のフタロシアニン化合物薄膜の製造方法によれば、ナノメートル単位の膜厚制御を容易に実施することができる。

本発明のフタロシアニン化合物多層薄膜は、高い結合安定性と優れた表面平坦性を有する。従って、本発明のフタロシアニン化合物多層薄膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、薄膜と基材との密着安定性が高いため、低い印加電圧で輝度の高い発光を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の積層構造の一形態を示す模式図である。

【図2】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の積層構造の一形態を示す模式図である。

【図3】実施例1において、フタロシアニン化合物を含む薄膜の積層化に伴う吸収スペクトルの変化を示す図である。

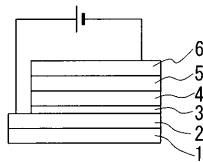
【図 4】 実施例 1 において、フタロシアニン化合物を含む薄膜の積層繰り返し回数と波長 670 nm における吸光度との関係を示す図である。

【符号の説明】

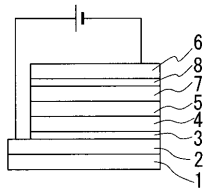
- 1 . . . 基材
- 2 . . . 陽極
- 3 . . . 正孔注入層
- 4 . . . 正孔輸送層
- 5 . . . 発光層
- 6 . . . 陰極
- 7 . . . 電子輸送層
- 8 . . . 電子注入

10

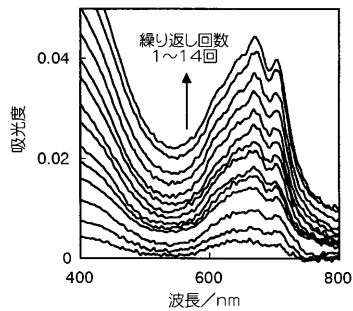
【図 1】



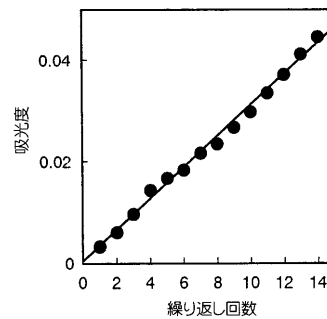
【図 2】



【図 3】



【図 4】



|             |                                                                                                                                                                      |         |            |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)     | 酞菁化合物多层薄膜，酞菁化合物薄膜的制造方法以及使用其的有机电致发光装置                                                                                                                                 |         |            |
| 公开(公告)号     | <a href="#">JP2004103332A</a>                                                                                                                                        | 公开(公告)日 | 2004-04-02 |
| 申请号         | JP2002261790                                                                                                                                                         | 申请日     | 2002-09-06 |
| 申请(专利权)人(译) | 财团法人川村理化学研究所                                                                                                                                                         |         |            |
| [标]发明人      | 加藤慎治                                                                                                                                                                 |         |            |
| 发明人         | 加藤 慎治                                                                                                                                                                |         |            |
| IPC分类号      | H01L51/50 C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22                                                                                                                    |         |            |
| FI分类号       | H05B33/22.D H05B33/10 H05B33/14.A C09K11/06.690                                                                                                                      |         |            |
| F-TERM分类号   | 3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC25 3K107/DD72 3K107/DD78 |         |            |
| 代理人(译)      | 渡边 隆                                                                                                                                                                 |         |            |
| 外部链接        | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                            |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供具有高粘合稳定性和优异表面平坦性能的酞菁化合物多层薄膜，薄膜的制造方法和使用该薄膜的有机电致发光元件。

ŽSOLUTION：该方法包括键合含有通式-M ( - O-R 1 ) n中表示的基团的化合物 ( A ) 的步骤 ( 其中，M是选自组成的组中的一种元素 ) 在元素周期表中属于第4,5,6或13族的元素中，R 1 是选自自由1至10C烷基组成的组中的一组，并且n是2或更大的整数 ) 在具有羟基的基材表面上 ( 1 ) ; 产生羟基 ( 2 ) ;将步骤 ( 2 ) 中制备的羟基键合到具有两个或多个与烷氧基键合的硅原子的酞菁化合物 ( B ) 上;并产生羟基 ( 4 ) 。 Ž

