

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/22 H05B 33/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812355.1

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159409C

[22] 申请日 2000.8.30 [21] 申请号 00812355.1

[30] 优先权

[32] 1999.9.2 [33] JP [31] 248880/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/005882 2000.8.30

[87] 国际公布 WO2001/018149 日 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.1

[71] 专利权人 新日铁化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 副田真日 宫崎浩 斋藤亨

审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 7 页

[54] 发明名称 有机场致发光材料

[57] 摘要

本发明提供一种作为有机 EL 元件具有优异性能的有机铝络合物及其制造方法。本发明的有机 EL 材料，是由差示扫描量热法中在 350 ~ 400℃ 之间的发热量在 2J/g 以下且在 400 ~ 450℃ 之间显示出以 420℃ 附近为吸热峰值的顶点的 70 ~ 120J/g 的吸热的有机铝络合物构成的。这种有机 EL 材料可以用如下方法获得，即，将原料三(8-羟基喹啉)合铝在 20Torr 以下的减压条件下，且将升华部的温度保持在 300℃ 以上、不足 420℃，制品析出部的温度保持在 100℃ 以上、不足 250℃，进行升华精制。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、由三(8-羟基喹啉)合铝制成的有机场致发光材料,其特征
在于,在氮气流下的差示扫描量热法中,在350~400℃之间的发热量
在2J/g以下,且在400~450℃之间显示出以420℃附近为吸热峰顶
点的70~120J/g的吸热。

2、如权利要求1所述的由三(8-羟基喹啉)合铝构成的有机场
致发光材料,在FT-IR测得的红外吸收光谱中,在 $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处没有峰,
在 $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处有峰。

3、用具有升华部及包括制品析出部的析出部的升华精制装置精制
有机场致发光材料用三(8-羟基喹啉)合铝的方法,其特征不在于,将
原料三(8-羟基喹啉)合铝在1333Pa以下的减压条件下,且在升华
部的温度保持在300℃以上、不足420℃,制品析出部的主区域的温度
保持在100℃以上、不足250℃的情况下进行升华精制。

4、如权利要求3所述的有机场致发光材料用的三(8-羟基喹啉)
合铝的精制方法,其中,进行温度控制,从而把至少制品析出部的主
区域的温度控制在设定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内。

5、有机场致发光元件,至少具有玻璃基板/透明电极/空穴输运层
/发光层/电极构成的层,存在于发光层中的三(8-羟基喹啉)合铝是
权利要求1所述的有机场致发光材料。

6、有机场致发光元件,至少具有玻璃基板/透明电极/空穴注入层
/空穴输运层/发光层/电子输运层/电极构成的层,存在于电子输运层
中的三(8-羟基喹啉)合铝是权利要求1所述的有机场致发光材料。

7、如权利要求5所述的有机场致发光元件,存在于发光层中的三
(8-羟基喹啉)合铝是用权利要求4所述的有机场致发光材料用的三
(8-羟基喹啉)合铝的精制方法精制的。

8、有机场致发光元件,至少具有玻璃基板/透明电极/空穴输运层
/发光层/电子输运层/电极构成的层,存在于电子输运层中的三(8-
羟基喹啉)合铝是权利要求4所述的有机场致发光材料用的三(8-羟
基喹啉)合铝的精制方法精制的。

有机场致发光材料

技术领域

本发明涉及构成有机场致发光材料的新的三(8-羟基喹啉)合铝及其精制方法,所述有机场致发光材料在制造平板显示器中的重要性正在日益增加。

背景技术

有机场致发光元件(下面称之为有机EL元件)由包含发光层的有机化合物层及夹持该有机化合物层的一对电极构成,具体地说以阳极/有机发光层/阴极结构为基础,在其上适当地设置空穴注入层和电子注入层,这种元件是公知的。作为有机发光层的材料(有机EL材料),例如,已知有柯达公司的 C.V.Tang, S.A.VanSlyke 等人发表在 Appl.Phys.Lett., 51(1987), 913 上的三(8-羟基喹啉)合铝(下面简称为 Alq3)为代表的材料,除此之外,取代的 8-羟基喹啉合铝络合物及 8-羟基喹啉-氧合铝络合物等也是公知的。此外,由于 Alq3 是络合物,有时称作三(8-羟基喹啉)合铝络合物或者简单地称之为络合物。

通过近年来的活跃研究发现,在提高有机EL元件的实用性的因素中,可以说构成所使用的发光层的有机化合物的纯度,所含有的不纯物等会影响有机EL元件的亮度、发光效率及其它基本性能和元件的寿命。对于 Alq3,例如日本特许第 2902745 号及 2823352 号公报中描述了其质量上应当具备的主要特点,在 JP11-171801A 号公报中描述了其制造技术。

众所周知,Alq3 是面式和经式两种异构体的混合物,并有各种分析报告(例如,Anal.Chem., 1968, 40(13), 1945-51: 利用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的两种异构体的鉴定, Talanta, 1967(14), 1213-20: 质谱, Acta.Chem.Scand., 1968, 22(4), 1067-75: 红外吸收光谱)。但

是,到目前为止,这些异构体对于有机 EL 元件的性能有什么样的影响的定量关系尚没有相应的报导。

例如,关于微量杂质的影响、结晶结构和立体结构的影响,是否有微量杂质时更好些,如果是的话,那么到底是什么样的杂质、以及含有这种杂质的量到底是多少更好,对于结晶结构等什么样的结构更好,这在目前尚不清楚。这是因为本来 Alq₃ 就是高纯度的,它们与发光机制的关系还不是很清楚的缘故。

其中,对于用作有机 EL 材料的 Alq₃ 的精制,一般采用升华精制法。然而,在采用现有公知的电炉及玻璃装置的升华精制方法中,可以说不能提高到充分满足作为有机 EL 材料的要求的纯度。有机 EL 元件在实际使用时的重要性能与材料的纯度、所含杂质的种类以及含量等的关系还有许多地方未搞清楚,可以认为,这大部分是由于这种升华精制技术引起的。通过 EL 元件结构的改善可以说其基本性能已提高到实用的水平的今天,也正在寻求着眼于 Alq₃ 的工业生产的升华精制技术的实用化。进而,作为有机 EL 材料的分析技术及制造技术的开发也成为重要的课题。

本发明的目的是提供作为有机 EL 元件材料具有优异的功能的 Alq₃ 及其制造方法。

对发明的描述

本发明是一种由三(8-羟基喹啉)合铝络合物构成的有机 EL 材料,其特征在于,在氮气流下的差示扫描量热法中,在 350~400℃ 之间的发热量在 2J/g 以下,且在 400~450℃ 之间,具有以 420℃ 附近作为吸热峰值的顶点,其吸热量为 70~120J/g。此外,本发明是一种用 FT-IR(付里叶变换红外)进行的红外吸收光谱中,在 $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处没有峰值,在 $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处有峰值的三(8-羟基喹啉)合铝络合物构成的前述有机 EL 材料。

进而,本发明是一种有机 EL 材料用的三(8-羟基喹啉)合铝的精制方法,其特征在于,将原料三(8-羟基喹啉)合铝在 1333Pa(10Torr)以下的低气压下且将升华部的温度保持在 300℃ 以上,低于 420℃,将制品

析出部的主区域的温度保持在 100℃ 以上, 不到 250℃, 进行升华精制。此外, 本发明是一种前述有机 EL 材料用的三(8-羟基喹啉)合铝精制方法, 其中, 升华精制装置具有包含升华部及制品析出部的析出部, 并进行温度控制, 至少把制品析出部的主区域的温度控制在设定温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之内。

此外, 本发明是一种有机 EL 元件, 在至少具有玻璃基板/透明电极/空穴输运层/发光层/电极构成的层的有机 EL 元件中, 或者在至少具有玻璃基板/透明电极/空穴注入层/空穴输运层/发光层/电子输运层/电极构成的层的有机 EL 元件中, 存在于发光层及/或电子输运层内的 Alq3 是前述有机 EL 材料或利用前述有机 EL 材料用的三(8-羟基喹啉)合铝的精制方法精制的 Alq3。

本发明的发明人等为了掌握影响有机 EL 元件性能的 Alq3 的成分进行了各种化学分析和物理分析, 结果发现, 除了已经报导过的前面所述的光谱(IR, $^1\text{H-NMR}$ 等)数据之外, 热分析结果与 EL 元件的性能有关。即, 对于用现有技术升华精制的 Alq3 (下面称之为现有产品)以及由本发明的发明人等自己开发的升华精制装置精制的 Alq3 (下面称之为本发明的产品)进行 IR 光谱, $^1\text{H-NMR}$ 谱, 质谱, UV 光谱, 荧光光谱(溶液)各种分析以及差热分析和差示扫描量热法, 研究了分析结果与由 ITO/空穴输运层(TPD)/电子输运层(Alq3)/Al-Li 电极构成的有机 EL 元件的基本性能之间的关系。

当比较本发明的产品与现有产品的付里叶变换红外(FT-IR)光谱时, 发现, 在几个吸收峰值处有 $3\sim 5\text{cm}^{-1}$ 左右的差异。在 FT-IR 中, 超过分辨率(在本实验中设定为 2cm^{-1})的差异应该说是有意义的, 但是, 根据上述差异, 很难定量地说明络合物结构(分子内、分子间)的微小变化。其原因之一是, 仅仅制造或分离两种异构体之一是极其困难的。此外, 利用 UV, 荧光, 质量, $^1\text{H-NMR}$ (400MHz) 等光谱并未发现两者之间的明确的数据差异。

但是, 在差热扫描(下面称之为 DSC)及差热(以下称之为 DTA)分析中, 可以看出两者之间的明显的差异。在现有产品的 DSC 分析中,

显示出在 350 ~ 400℃ 之间有 5 ~ 15J/g 的发热峰值, 在 400 ~ 450℃ 之间, 有以 417 ~ 421℃ 附近为峰值顶点的大的吸热峰值, 其吸热量为 60 ~ 90J/g。另一方面, 在本发明的产品中, 于 350 ~ 400℃ 之间几乎未发现发热峰, 其发热量实质上为零, 在 400 ~ 450℃ 之间, 以 420℃ 附近为顶点有大的吸热峰值, 其吸热量大约为 70 ~ 120J/g, 优选地为 70 ~ 100J/g, 更优选地为 80 ~ 100J/g。此外, 在现有产品的 DTA 分析中, 也观察到在 380℃ 附近的小的发热, 及在 420℃ 附近大的吸热。但用 DSC 数据进行判断更为容易。

利用这种显示出热分析上的差异的本发明的产品和现有产品, 制成以 ITO/TPD/Alq₃/Al·Li 构成的有机 EL 元件, 比较作为元件性能的指标的亮度。其结果表明, 本发明的产品制成的元件其初始亮度高。从上述事实实现了本发明。

下面, 首先说明本发明的由三(8-羟基喹啉)合铝(Alq₃)构成的有机 EL 材料。这种 Alq₃ 在氮气气流下的差示扫描量热法(试样量 10mg)中, 在 350 ~ 400℃ 之间的发热量在 2J/g(焦耳/克)以下, 且在 400 ~ 450℃ 之间以 420℃ 附近作为吸热峰的顶点, 显示出 70 ~ 120J/g 的吸热。现有的有机 EL 材料用的 Alq₃ 或未精制的 Alq₃, 在 350 ~ 400℃ 之间发热, 本发明的有机 EL 材料用 Alq₃, 这种发热量在 2J/g 以下, 优选没有明显的峰。这种发热的原因尚不清楚, 但是, 采用这种(指本发明的产品)Alq₃ 作为有机 EL 材料时, 可以看出其明显的优越性。此外, 在 400 ~ 450℃ 之间, 以 420℃ 附近作为吸热峰的吸热, 是 Alq₃ 的溶解热、分解热、气化热、相变热等综合测出的热量, 在其附近只有一个独立的峰较好。它们影响作为有机 EL 材料的性能的原因目前尚无定论, 但是, 在制造元件时(高温、真空下气相沉积)的材料分解、杂质的行为以及与空穴输运材料接触造成的性能下降等是对元件的性能造成影响的主要外因, 而这些与差热分析的峰是有关系的。

本发明的 Alq₃ 优选进而在由 FT-IR 进行的红外吸收光谱中, 在 $418 \pm 2 \text{cm}^{-1}$ 处没有峰, 在 $423 \pm 2 \text{cm}^{-1}$ 处有峰。而现有的有机 EL 材料用的

Alq3 或原料 Alq3, 则大多在 $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处有峰, 而在 $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处没有峰。在这一点上, 在使用满足上述条件的本发明的产品作为有机 EL 材料时, 也发现它具有优越性。

本发明的 Alq3 只要是差示扫描量热法或者差示扫描量热法和 FT-IR 满足上述条件的就可以, 但如果同时满足上述两种条件的话则成为更好的有机 EL 材料。即, 满足这些条件的本发明的 Alq3, 制膜性能、电子输运性能、发光效率、亮度等作为有机 EL 材料所要求的条件都可以得到充分的满足。

下面对本发明的 Alq3 的制造方法进行说明。原料 Alq3 的合成可以用现有技术中的公知方法进行。例如, 通过把 8-羟基喹啉和作为铝源的硫酸铝、铵矾等无机铝化合物或醇铝等有机铝化合物在适当的溶剂中进行反应, 可以很容易进行制备。这样制备的粗制 Alq3 含有未反应的原料以及由原料带来的杂质以及未完全配位的化合物等。此外, 如果反应时所使用的溶剂是水的话, 可以作为结晶水与粗制络合物共存, 如果用有机溶剂的话, 可以作为配体与粗制络合物共存。水或溶剂的存在用上述热分析很容易掌握。

对这样制备的原料 Alq3 的升华精制, 在现有技术中, 利用对析出部的加热温度不进行调整的公知的玻璃制升华精制装置反复进行升华操作精制之后, 能成为有机 EL 材料。在这种情况下, 一般的升华操作的反复次数为三次。但是, 把利用这种方法精制的 Alq3 作为发光及/或电子输运材料使用的有机 EL 元件, 其亮度寿命及其它基本的元件特性不是十分理想的。

而在本发明的精制方法中, 将原料 Alq3 在 1333Pa(10Torr)以下的减压下, 优选在 399.9Pa(3Torr)以下的减压下, 且将使原料升华的升华部的温度保持在 300°C 以上、不足 420°C , 而将析出作为制品或中间体回收的精制 Alq3 的制品析出部的主区域的温度保持 100°C 以上、不足 250°C 进行升华精制。通过进行这种控制, 可以有效地分离出升华速度、析出温度有微妙的差异的成分, 作为有机 EL 材料使用是十分优异的。对于升华部的温度, 由于超过 420°C 以上时会促使 Alq3 的分

解, 显著降低精制效率, 此外, 当不足 300°C 时, 由于原料 Alq_3 不能以足够的速度升华, 所以生产效率显著下降。对于制品析出部的温度, 当在 250°C 以上时, 制品 Alq_3 的析出效率降低, 当不足 100°C 时不能获得具有良好特性的制品。可以认为, 这是由于当析出部的温度过低时, 会引起除制品 Alq_3 以外的杂质同时析出的缘故。此外, 严格地说, 原料升华部的温度和制品析出部的温度与蒸汽压有关, 所以随压力的变化而变化。例如, 如果压力在 399.9Pa (3Torr) 以下的话, 原料升华部温度优选地保持在 300°C 以上, 不足 415°C , 制品析出部的温度优选地保持在 100°C 以上, 不足 200°C 。即, 如果压力降低, 原料升华部的温度和制品析出部的温度同时下降, 所以, 能够同时抑制原料及制品因热而造成的变质, 是有利的。此外, 在本发明中, 所谓制品析出部是指析出精制 Alq_3 的区域, 在这里析出的 Alq_3 作为制品 (含中间精制品, 以下相同。) 进行回收。此外, 所谓主区域是制品析出部的全部或主要部分的区域, 将在这里析出的 Alq_3 作为制品的全部或大部分进行回收。此外, 没有必要把在主区域析出的 Alq_3 的全部作为制品进行回收, 在该区域的末端部分析出的 Alq_3 的质量不太好时, 也可以将该部分不作为制品回收。

此外, 本发明的精制方法, 其升华精制装置具有升华部和析出部, 至少将析出精制 Alq_3 的主区域的温度控制在设定温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之内, 优选控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内, 更优选地控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之内。此外, 对于升华部, 由于接近 Alq_3 的分解温度, 所以最好是尽可能地进行严格地温度控制, 将温度控制在设定温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之内, 优选控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内, 更优选地控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之内。即, 升华精制装置具有升华部、析出部及真空装置, 原料在升华部加热升华, 在析出部依次析出, 未析出的气体等流入真空装置, 优选地, 越向下游侧温度越向下降。同时, 析出部至少设置一个、优选地设置多个在流动方向有一定宽度、保持一定温度的区域, 把保持在前述制品析出部温度内的设定温度的区域作为析出精制 Alq_3 的主区域, 该温度最好是控制在设定温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之内。例如, 将析出部制成筒状, 如果沿流动方向设置将温度几乎保持恒定的至少一个区域以及使温度呈阶梯状或斜坡状下降的区域的话, 可以使具有

一定宽度的区域保持在一定的温度，可使纯度及 EL 特性不同的 Alq₃ 和杂质分阶段地析出。例如，设置析出制品的精制 Alq₃ 的主区域，然后设置设定温度低于主区域的温度的区域，这是很有利的，该区域的长度（面积）视设备的规模而异，可为 10~100cm 左右，析出制品的精制 Alq₃ 的主区域内的温度控制在设定温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之内，优选地控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之内，更优选地控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之内。通过这样严格地控制温度，可以使在该区域内析出的精制 Alq₃ 的质量尽可能地均匀，在这里析出的精制 Alq₃ 实质上全部都可以作为产品。此外，如前面所述，上述设定温度随着减压程度的不同而异，在 266.6Pa(2Torr)左右时，可以在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右。此外，可将析出部制成温度不同的多个区域，通过控制各个区域的温度，可以在各个区域选择性地析出特定的物质或组合物。

升华精制装置的材料，可以是玻璃制的，也可以是金属制的，从可以急剧加热、减少局部过热、可进行高的减压等观点出发，优选地为金属制造的，特别是升华部及制品析出部的主区域，优选地为金属制造的。在这种情况下，可以外侧用铁等金属制造，里面用不锈钢、铝等金属制造，也可以用 Pyrex 玻璃，石英玻璃以及氧化铝等陶瓷制造。升华部的温度直到 420 $^{\circ}\text{C}$ 以上可自由设定，作为加热方法，可以采用电阻加热、感应加热等电加热，以及使用热介质的间接加热等公知的方法，在最好是稳定地保持在一定的设定温度的升华部及制品析出部的主区域部分，在其外侧设置套管，在其内流过一定温度的热介质的间接加热方法以及在其内部进行电阻加热及感应加热等电加热等是有利的。这样，由于在设置套管的部分的区域可以保持在基本上一一定的温度，通过改变设置套管的部分或改变电加热的部分，可以自由地改变该区域的宽度及位置。同时，通过控制热介质的温度及供电功率，控制设定温度。在升华时，通常作为目标制品的精制 Alq₃ 的捕集温度最高，向其下游侧设定成低温，在与真空管线连接的末端捕集部接近于室温。含于原料 Alq₃ 中的杂质以及 Alq₃ 等的分解生成的杂质等污染精制产品的成分，在不同温度的析出部按照其蒸汽压、沸点及凝固点进行捕集。

通过将这种根据规定温度的析出捕集操作引入升华精制装置，可以

使升华精制产品的质量高于现有方法的升华制品的质量,从而,可以提高精制 Alq₃ 作为有机 EL 材料的性能。用本发明的精制方法制得的 Alq₃, 大多数满足前面所述的差示扫描量热法或 FT-IR 的特性值,在不满足这些特性值的情况下,增加捕集部的级数,缩小各级的温度梯度,或反复进行再次升华精制,就可以达到目的。此外,利用本发明的精制方法获得的 Alq₃, 比起现有技术的方法获得的 Alq₃, 作为有机 EL 材料的性能更高,所以不一定必须满足前述差示扫描量热法或 FT-IR 的特性值。

附图的简单说明

- 图 1 是金属制升华精制装置的示意图;
- 图 2 是表示实施例 1 的 FT-IR 光谱;
- 图 3 表示实施例 1 的 DSC 图;
- 图 4 表示比较例 1 的 FT-IR 光谱;
- 图 5 表示比较例 1 的 DSC 图;
- 图 6 表示实施例 2 的 FT-IR 光谱;
- 图 7 表示实施例 2 的 DSC 图;
- 图 8 表示比较例 2 的 FT-IR 光谱;
- 图 9 表示比较例 2 的 DSC 图;
- 图 10 是表示有机 EL 元件的结构的剖视图;
- 图 11 是表示有机 EL 元件的亮度-电压曲线图。

实施发明的最佳形式

现根据表示其示意图的图 1 说明升华精制装置的一个优选实施例。图中, 1 为升华部, 2 为析出部的制品析出部, 3 为析出部的第一区域, 4 为捕集器, 5 为真空泵, 6 为热介质加热循环装置, 7 为套管, 8 为热介质流路。升华部 1, 制品析出部 2 为筒状金属性的, 利用从热介质用配管 8 循环供应给套管 7 的热介质加热或冷却, 且独立地进行温度控制。对热介质加热循环装置 6 的温度进行严格地控制, 通过供应足够的热介质的循环供应量, 可以使由套管 7 包围的升华部 1 及制品析出部 2 的温度处于规定的设定温度, 并将区域内温度差控制在规定的范围之内。包

含升华的原料的物质流在制品析出部 2 析出成为制品的精制 Alq_3 , 在第二区域 3 析出作为 EL 材料的质量差的 Alq_3 及杂质, 在捕集器 4 分离出不析出的粉末等, 气体状物则被吸引到真空泵 5 而被排出。

作为 EL 元件, 可以使用由玻璃基板/透明电极/空穴注入层/空穴输运层/发光层/电子输运层/电极构成的元件, 可以省略空穴注入层或电子输运层等。同时, 本发明的有机 EL 材料可适用于用作发光层及/或电子输运层。下面利用图 10 所示的示意图说明 EL 元件的一个优选例子。图 10 表示由 $\text{Alq}_3/\text{Al}\cdot\text{Li}$ 构成的元件, 表示由玻璃基板/ITO/TPD/ $\text{Alq}_3/\text{Al}\cdot\text{Li}$ 构成的元件。图中, 11 表示玻璃基板, 12 表示 ITO 电极, 13 表示空穴输运层 (TPD), 14 为发光层, 15 表示 $\text{Al}\cdot\text{Li}$ 电极, 16 表示电源, Alq_3 存在于发光层 4 中。本发明的有机 EL 材料, 可按常规方法使用。此外, 也可以和掺杂物等其它有机 EL 材料一起使用。

下面用实施例对本发明进行说明, 但本发明并不被这些实施例所限定。

本发明在氮气流下的差示扫描量热法用 Seiko 电子工业株式会社制造的热分析装置 (用铟及锡校正的 SSC/5200 的 DSC220 型示差操作热量计) 进行。将其作为标准的测定方法。此外, 在 DSC 分析中, 测定值会依装置的校正方法而变化, 这里把用上述标准的测定方法测定的数值作为本发明的发热峰值或吸热峰值的温度及吸热量。

实施例 1

将硫酸铝 16 水合物 25g 与纯度 99% 的 8-羟基喹啉 35g 加入 93g 水中, 一面搅拌一面加入 33% 氢氧化钠 29g 进行中和反应。滤取精制的固态物质, 水洗, 干燥, 获得 36g Alq_3 。

用图 1 所示的金属制升华精制装置对这种原料 Alq_3 20g 进行升华精制。升华部 1、制品析出部 2 为金属制圆筒状, 利用所供应的热介质加热或冷却, 独立地进行温度控制。第二区域 3 进行空气冷却。用真空泵 5 将系统内减压到 2Torr, 将升华部 1 的温度保持在 400°C , 将作为制品析出部 2 的设定温度的内壁温度保持在 150°C , 并且将热介质入口

温度与出口温度的温度差保持在 2℃ 以内, 进行 3 小时的升华, 把固体捕集到析出部的内表面上。这种升华精制装置的升华部 1 的内部容积约 500ml, 第一区域 2 的内部容积约 500ml, 长度 30cm, 在制品析出部 2 捕集的精制 Alq3 为 14g。

比较例 1

与实施例 1 同样, 将由硫酸铝和 8-羟基喹啉制备的原料 5gAlq3 装入内部容积 300ml 的圆底圆筒状烧瓶的底部, 装上具有水冷却管的烧瓶盖。然后, 在 266.6Pa(2Torr)的真空下, 于 400℃ 加热 3 小时, 使原料 Alq3 升华, 捕集到水冷却管表面上。将捕集到的 Alq3 再次装入烧瓶的底部, 使之在同一条件下升华, 再次将捕集到的 Alq3 装入烧瓶底部, 在同一条件下升华, 反复进行共计三次升华, 获得 1.5g 的精制 Alq3。

对前述实施例 1 及比较例 1 的制品析出部获得的精制 Alq3 进行分析, 分析结果中, 在 UV、荧光光谱中未发现差异, 从质谱、¹H-NMR 光谱都可以确认是 Alq3。另一方面, 可以确认两者的差异的 FT-IR 及 DSC 图, 示于图 2~图 5。图 2 是实施例 1 的 Alq3 的 FT-IR 图, 在 422cm⁻¹ 处有峰, 在 418±2cm⁻¹ 处没有峰, 与此相反, 在图 4 所示的比较例 1 的 Alq3 的 FT-IR 图中, 在 419cm⁻¹ 有峰, 而在 423±2cm⁻¹ 没有峰。图 3 是实施例 1 的 Alq3 的 DSC 图, 未发现在 350~400℃ 之间的发热峰, 有以 419.5℃ 为顶点的吸热峰(吸热量=85.6J/g), 与此相反, 在图 5 所示的比较例 1 的 Alq3 的 DSC 图中, 有以 389.2℃ 为顶点的发热峰(发热量=5.4J/g)以及以 419.6℃ 为顶点的吸热峰(吸热量=87.5J/g)两个峰。

实施例 2

和实施例 1 同样, 把铵矾 22.7g 和 8-羟基喹啉 21.8g 加入到 150g 水中, 一面搅拌一面滴入 33%的氢氧化钠 6.5g 进行中和反应。将生成的固态物质进行水洗, 干燥, 获得 Alq3 21g。将该原料 Alq3 15g 用图 1 所示的金属制升华精制装置在同样的条件下精制获得 Alq3 11g。

将实施例 2 制备的原料 Alq3 5g 在和比较例 1 相同的玻璃装置中进行三次升华精制, 获得 Alq3 1.7g。将实施例 2 和比较例 2 中获得

的精制 Alq_3 的 FT-IR 和 DSC 的分析图示于图 6~图 9。图 6 表示实施例 2 的 Alq_3 的 FT-IR 图, 在 422cm^{-1} 处有峰, 在 $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 处没有峰, 与此相反, 图 8 所示的比较例 2 的 Alq_3 的 FT-IR 图中, 在 419cm^{-1} 处有峰, 而在 $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 没有峰, 图 7 表示实施例 2 的 Alq_3 的 DSC 图, 在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 之间未发现发热峰, 有以 420.9°C 为顶点的吸热峰(吸热量 = 93.6J/g), 与此相反, 在图 9 所示的比较例 2 的 Alq_3 的 DSC 图中, 具有以 387.0°C 为顶点的发热峰(发热量 6.6J/g) 和以 419.6°C 为顶点的吸热峰(吸热量 = 83.6J/g) 两个峰。

实施例 3

以和实施例 1 相同的方法制备原料 Alq_3 , 把 10g 原料 Alq_3 装入到和实施例 1 一样的金属制升华精制装置中, 令升华部温度为 380°C , 制品析出部的设定温度为 150°C , 在压力 $266.6\text{Pa}(2\text{Torr})$ 下运转 3 小时, 进行 10 次升华精制实验。将精制品的 DSC 分析(试样量约为 10mg) 的结果示于表 1。在任何一个试样中都未发现 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 处的发热峰, 具有以 420°C 附近为顶点的 $85\sim 97\text{J/g}$ 的吸热峰。

【表 1】

编号	DSC 分析	
	峰值温度 $^\circ\text{C}$	吸热量
1	418°C	92 J/g
2	421	89.6
3	421	93.6
4	421	91
5	419	88.1
6	421	89.9
7	421	90.8
8	420	85.7
9	420	85.6
10	421	96.3
平均	420	90.3

实施例 4

在与实施例 1 相同的实验中, 进行使升华部温度、制品析出部的设定温度及压力变化的实验。试验条件及结果示于表 2。实验编号 1~4 为实施例, 5~8 为比较例。在实验编号 1、2 及 4 中, 由于升华部温度、制品析出部温度或时间中之一稍高或稍长, 所以在 DSC 中看出稍有发热。实验编号 3 在 DSC 中没有发热, 收率稍低。实验编号 5 由于升华温度高, 原料的一部分沥青化, 收率偏低。实验编号 6~7 由于升华温度低或压力高, 原料不升华。实验编号 8 由于析出部温度高, 将回收的制品用 ^{27}Al -NMR 测定时, 推测出大约混合有 30% 的 Al 的配位数从 6 变化到 5 的制品。

【表 2】

编号	压力 (× 133.3Pa)	温度 (℃)		时间 小时	收率 %	DSC 峰值 (J/g)		IR 峰值 cm ⁻¹
		升华部	制品析出部			350 - 400℃	约 420 ℃	
1	2	400	200	3	70	0.5	94.4	424
2	2	400	200	1	65	1.6	91.1	423
3	4	360	100	5	55	0.0	91.5	422
4	2	340	150	20	52	0.4	88.2	422
5	10	430	200	4	10	-	-	-
6	2	280	150	20	0	-	-	-
7	15	415	150	5	0	-	-	-
8	3	400	270	3	70	0.2	87.0	425

实施例 5

用和实施例 1 相同的方式制备原料 Alq₃, 将 100g 原料 Alq₃ 装入与实施例 1 相同的金属制升华精制装置中, 令升华部的温度为 400℃,

制品析出部的设定温度为 180℃，在压力 199.95Pa(1.5Torr)运转 3 小时，进行三次升华精制实验。精制品的 DSC 分析（试样量约 10mg）的结果示于表 3。

除用标准的 DSC 装置测定之外，在实施例 5 中，在把 DSC 装置用锡、铟之外再用锌进行三点校正之后，用于进行分析。在这种情况下与用标准的 DSC 装置的标准测定方法所得到的测定值相比，所获得的吸热量稍高。在使用任何一种 DSC 装置时虽然峰值温度及吸热量有若干数值上的变化，但在 350～400℃之间都未发现发热峰，具有以 420℃附近为顶点的 90～120J/g 的吸热峰。

【表 3】

编号	DSC 分析		
	3 点校正		标准法 吸热量
	峰值温度 ℃	吸热量	
1	418.4 ℃	106.1 J/g	92.0 J/g
2	417.7	116.2	94.2
3	419.5	119.6	95

实施例 6

用实施例 1 及比较例 1 所获得的精制 Alq3 制成图 10 所示的结构的玻璃基板/ITO/TPD/Alq3/Al·Li 元件。进行性能比较。其结果示于图 11，其中电压为 10V 时的亮度，在用实施例 1 的精制 Alq3 时为 437 (cd/m²)，在用比较例 1 的精制 Alq3 时，为 179 (cd/m²)。在图 11 中，实线表示实施例 1 的精制 Alq3 (Alq3N) 的结果，虚线表示用比较例 1 的精制 Alq3 (Alq30) 的实验结果。

此外，对于实施例 2 的精制 Alq3 与比较例 2 的精制 Alq3，也进行了同样的元件亮度的比较，在电压为 10V 时的亮度分别为 480 及 200 (cd/m²)。

工业上的可利用性

本发明的有机 EL 材料，由于 EL 元件的亮度、效率、寿命等基本特性优异，所以作为有机 EL 元件的材料是有用的。此外，本发明的精制方法，在可以用紧凑的装置抑制原料 Alq3 的分解的同时，可以获得高的收率及高纯度，在经济上也是很有利的。

图 1

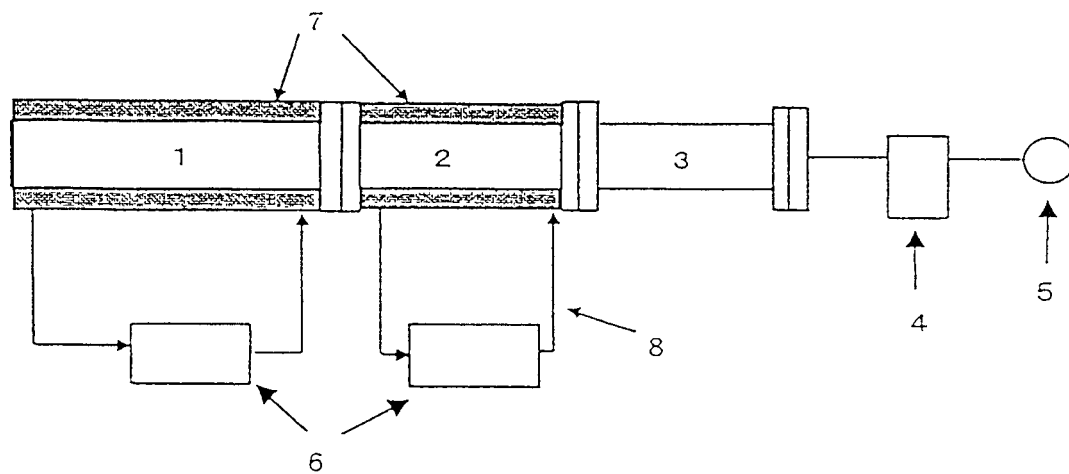


图 2

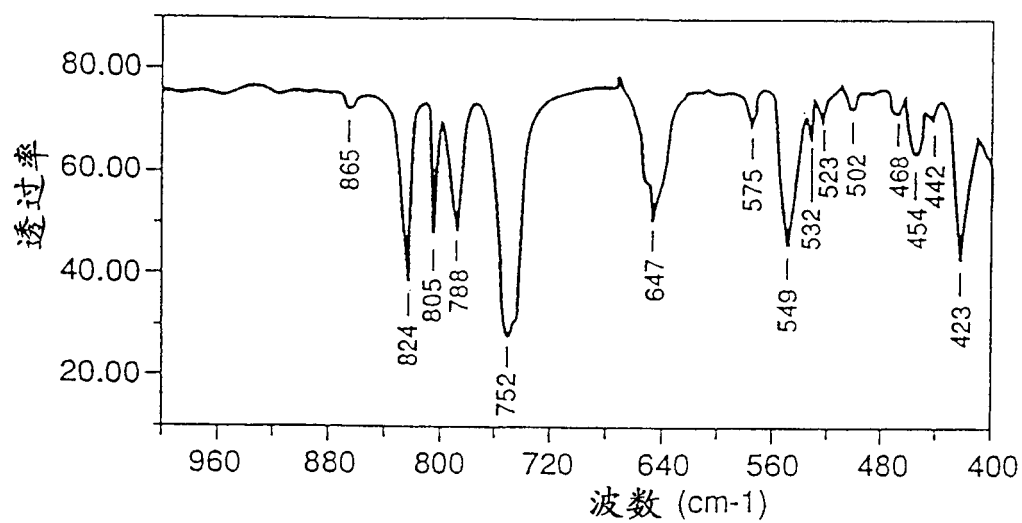


图 3

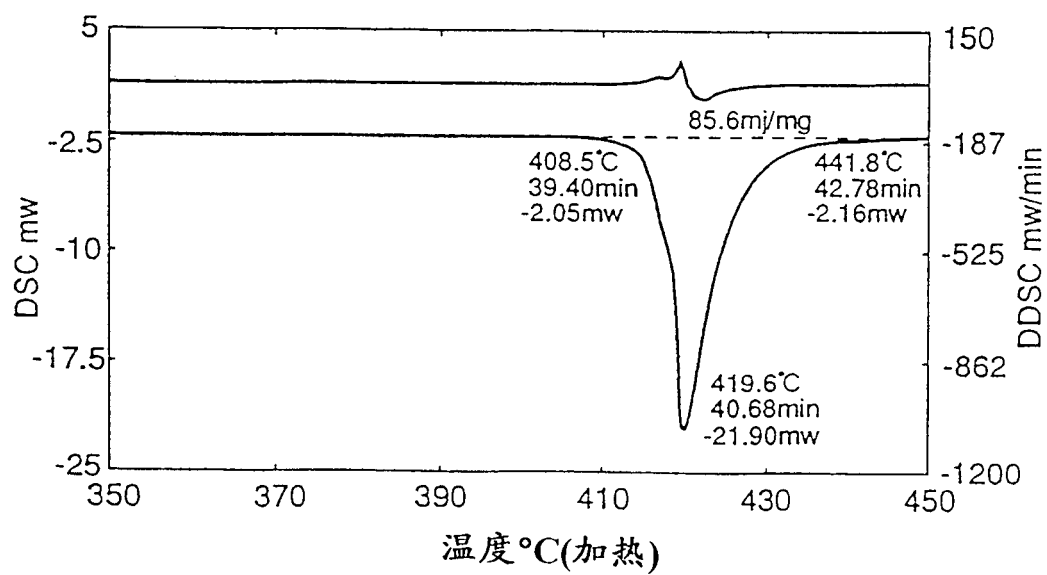


图 4

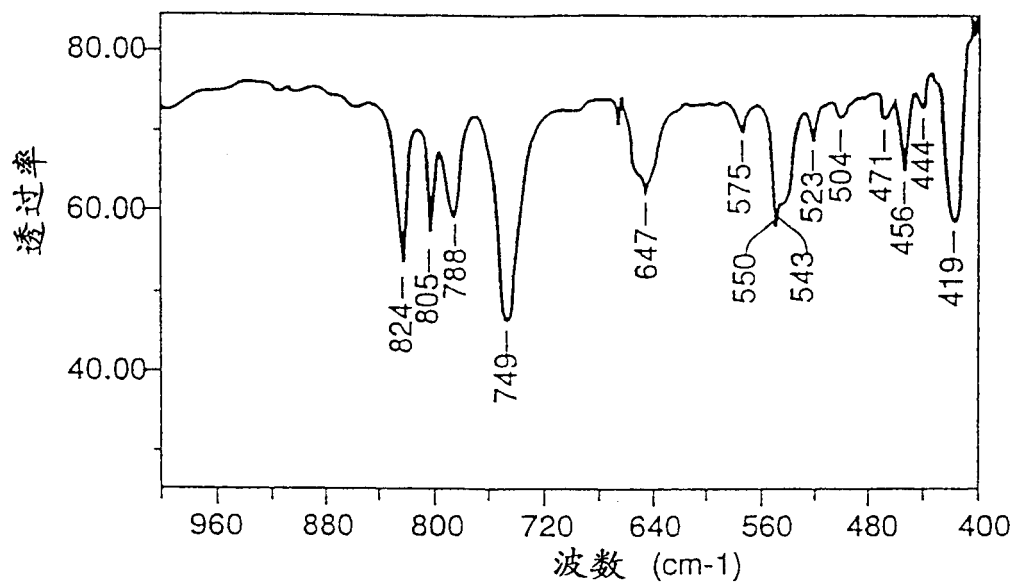


图 5

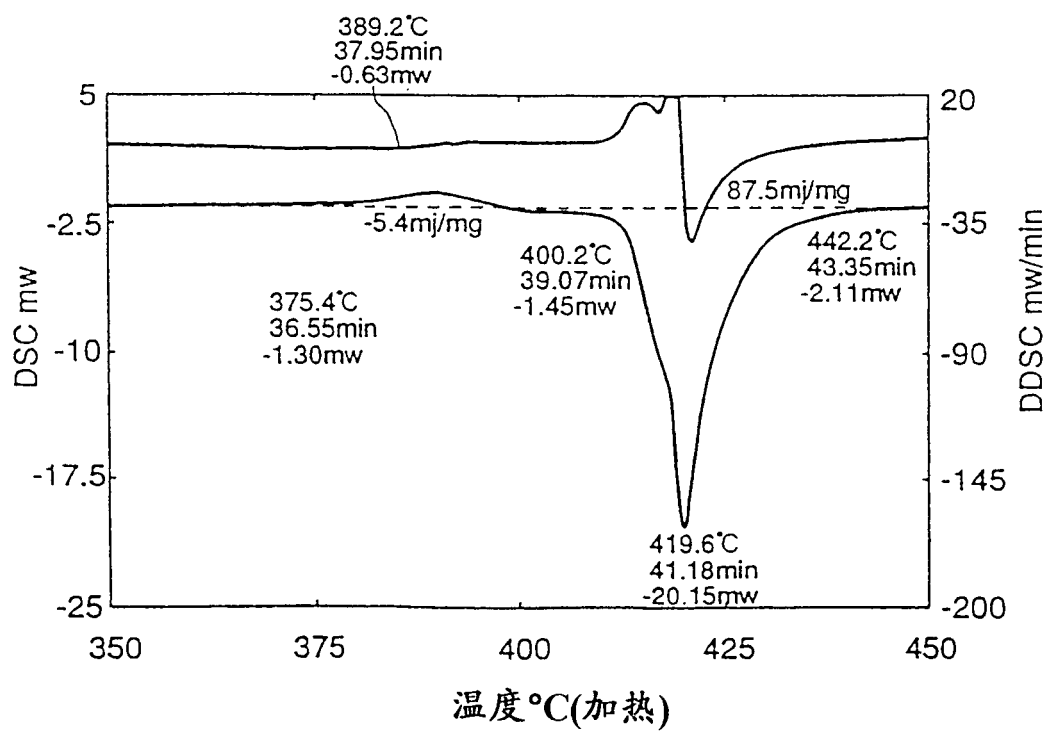


图 6

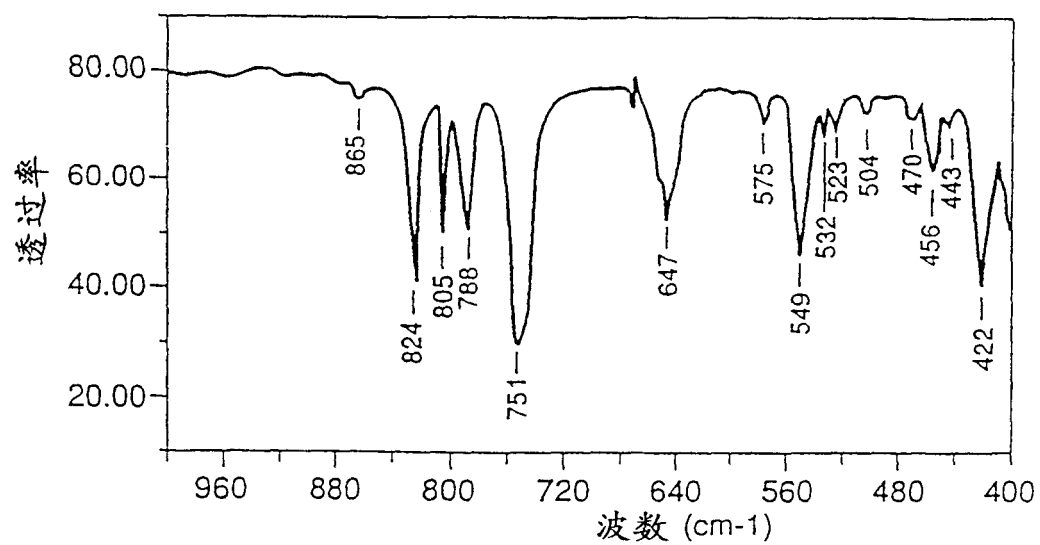


图 7

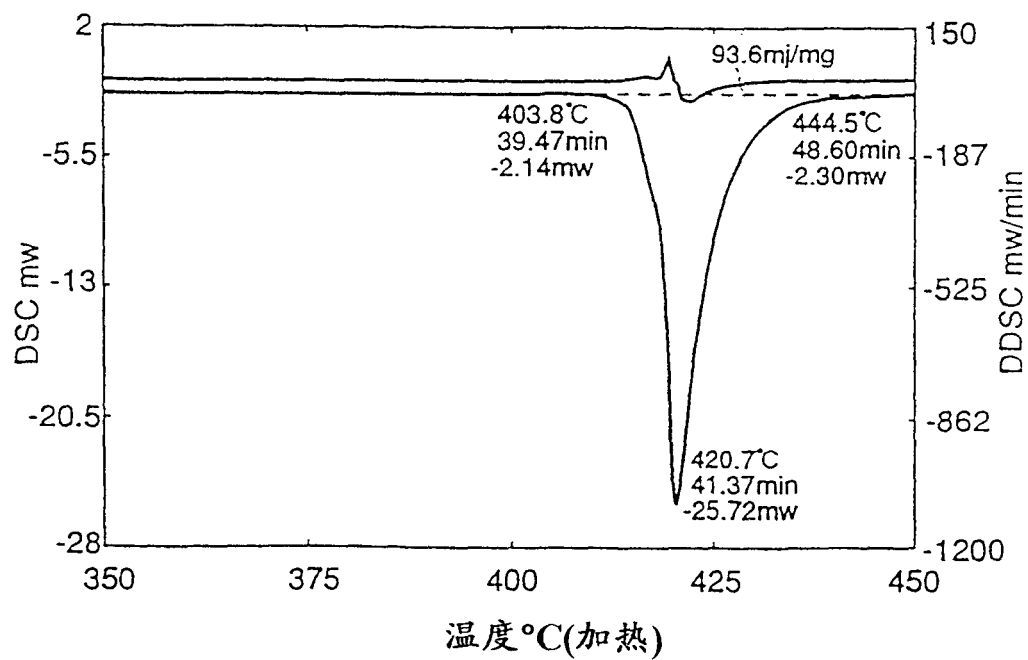


图 8

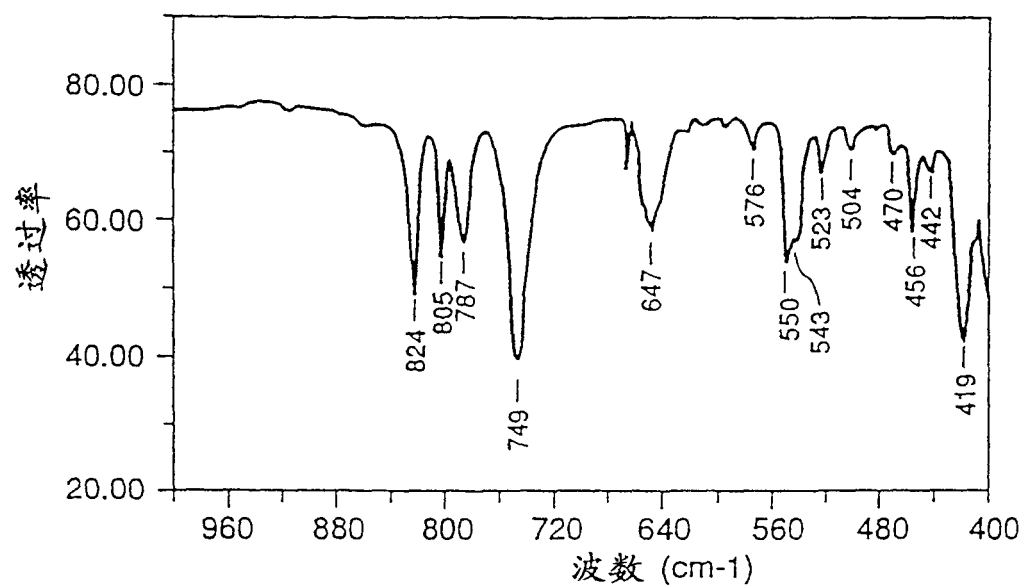


图 9

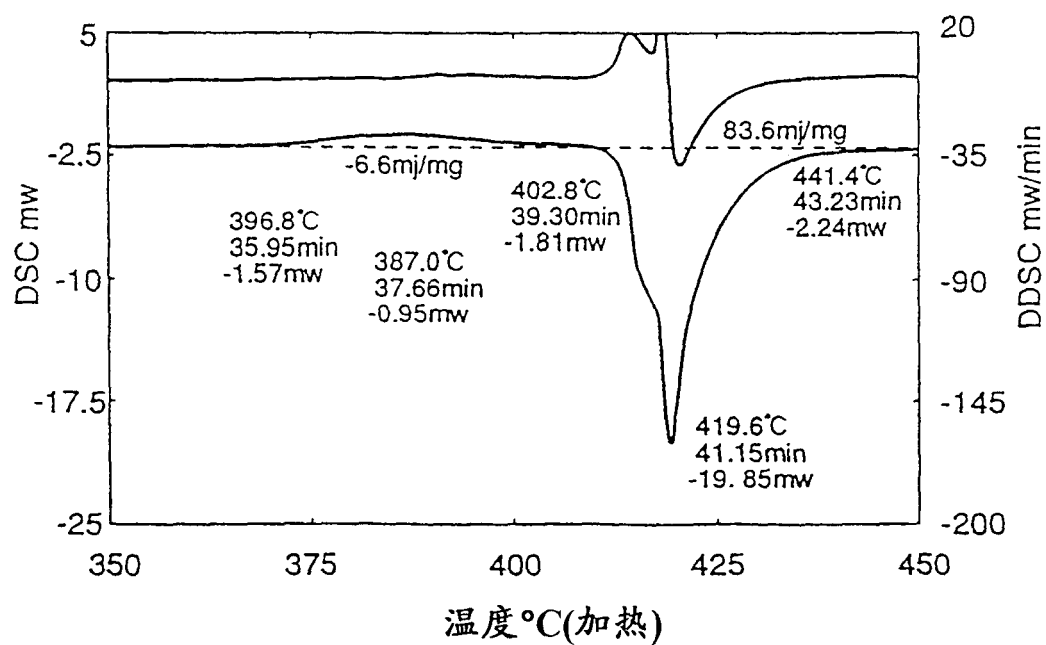


图 10

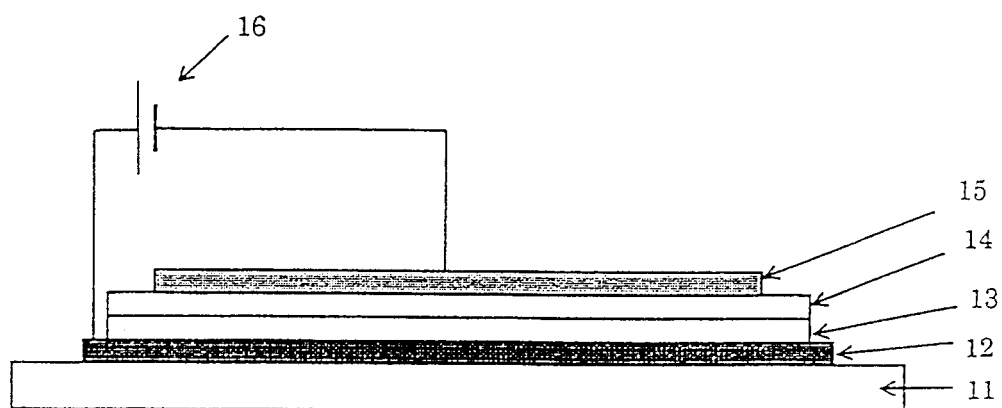
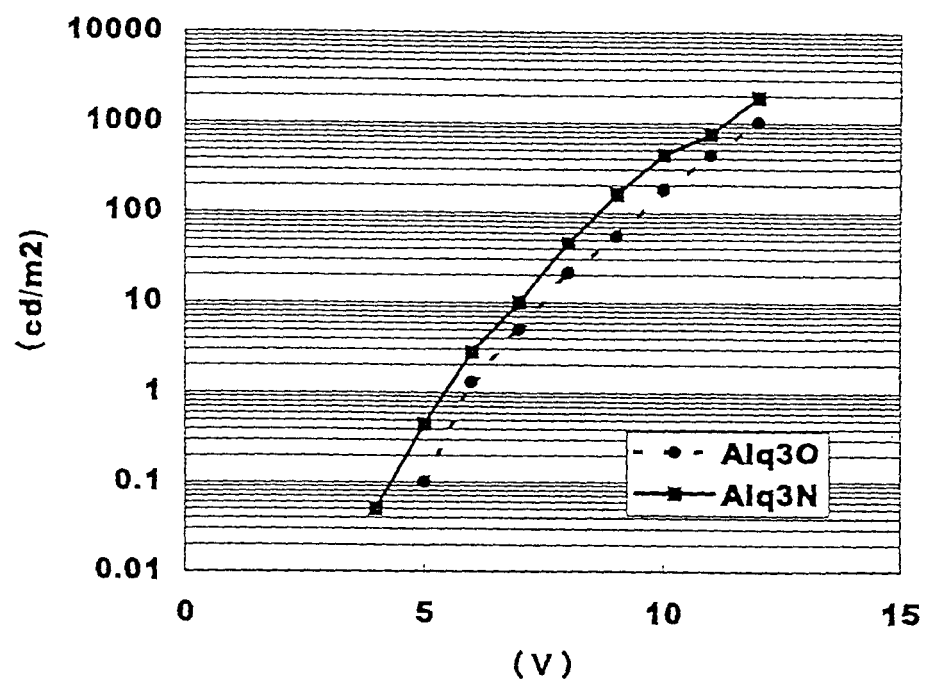


图 11



专利名称(译)	有机场致发光材料		
公开(公告)号	CN1159409C	公开(公告)日	2004-07-28
申请号	CN00812355.1	申请日	2000-08-30
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
[标]发明人	副田真日止 宫崎浩 斋藤亨		
发明人	副田真日止 宫崎浩 斋藤亨		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 C09K11/06 H05B33/22 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0079 H01L51/5012 H01L51/0008		
代理人(译)	王杰		
优先权	1999248880 1999-09-02 JP		
其他公开文献	CN1372588A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种作为有机EL元件具有优异性能的有机铝络合物及其制造方法。本发明的有机EL材料，是由差示扫描量热法中在350～400℃之间的发热量在2J/g以下且在400～450℃之间显示出以420℃附近为吸热峰值的顶点的70～120J/g的吸热的有机铝络合物构成的。这种有机EL材料可以用如下方法获得，即，将原料三(8-羟基喹啉)合铝在20Torr以下的减压条件下，且将升华部的温度保持在300℃以上、不足420℃，制品析出部的温度保持在100℃以上、不足250℃，进行升华精制。