



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101151345 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200680010700.2

C07F 5/06 (2006.01)

(22) 申请日 2006.03.14

C07D 215/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

H05B 33/10 (2006.01)

102782/2005 2005.03.31 JP

C09K 11/06 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007.09.29

US 5141671 A, 1992.08.25, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

JP 2004-359671 A, 2004.12.24, 说明书第

PCT/JP2006/304975 2006.03.14

0129-0130 段, 第 0115-0118 段.

(87) PCT申请的公布数据

WO 03-051796 A1, 2003.06.26, 说明书第 1

W02006/112225 JA 2006.10.26

页第 16-17 行, 29-31 行, 第 4 页第 6-10 行, 第 17 页第 7-12 行.

(73) 专利权人 新日铁化学株式会社

CN 1483724 A, 2004.03.24, 全文.

地址 日本东京

JP 2001-237079 A, 2001.08.31, 全文.

专利权人 日本东北先锋公司

US 2002-0015859 A1, 2002.02.07, 全文.

(72) 发明人 松尾真嗣 古海英之 宫崎浩

审查员 张丹

石井和男 结城敏尚 内城强

(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 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 3 页

(54) 发明名称

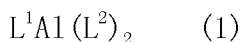
有机 EL 材料、使用该材料的有机 EL 元件及有机 EL 元件的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了蒸镀工序时成膜室的减压度稳定、生产效率高并且可得到可靠性好的可耐实用水平的高品质有机 EL 元件的铝螯合配位化合物及使用该化合物的有机 EL 元件。该有机 EL 材料是 $L^1Al(L^2)_2$ 表示的铝螯合配位化合物, 是 $Al(L^2)_3$ 表示的配位化合物的含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料。该配位化合物通过使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应, 接着与酚性化合物反应配位化, 然后高度地进行精制得到。式中, L^1 表示酚盐配位基, L^2 表示取代 8-羟基喹啉盐配位基。

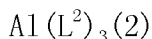
1. 有机 EL 元件的制造方法,其特征在于,包括下述工序:

1) 合成通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物,



式中, L^1 表示酚盐配位基, L^2 表示至少在 2 位有取代基的 8- 羟基喹啉盐配位基,

2) 把前述铝螯合配位化合物升华精制成通式 (2) 所示配位化合物含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料,



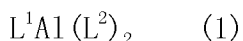
式中, L^2 表示至少在 2 位有取代基的 8- 羟基喹啉盐配位基,

3) 将前述有机 EL 材料进行蒸镀成膜。

2. 权利要求 1 所述的有机 EL 元件的制造方法,其特征在于,通式 (2) 表示的配位化合物含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料是对使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应、接着与酚性化合物反应得到的铝螯合配位化合物进行精制后得到的,有机 EL 元件在阳极与阴极之间有含空穴传输层、发光层及电子传输层的有机层,发光层是将含所述的有机 EL 材料材料升华蒸镀形成的。

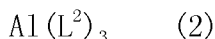
3. 使有机 EL 元件制造时的成膜室的减压度稳定的方法,其特征在于,包括下述工序:

1) 合成通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物,



式中, L^1 表示酚盐配位基, L^2 表示至少在 2 位有取代基的 8- 羟基喹啉盐配位基,

2) 把前述铝螯合配位化合物升华精制成通式 (2) 所示配位化合物含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料,



式中, L^2 表示至少在 2 位有取代基的 8- 羟基喹啉盐配位基,

3) 将前述有机 EL 材料进行蒸镀成膜。

4. 权利要求 3 所述的使有机 EL 元件制造时的成膜室的减压度稳定的方法,其中通式 (2) 表示的配位化合物含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料是对使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应、接着与酚性化合物反应得到的铝螯合配位化合物进行精制后得到的,有机 EL 元件在阳极与阴极之间有含空穴传输层、发光层及电子传输层的有机层,发光层是将含所述的有机 EL 材料材料升华蒸镀形成的。

有机 EL 材料、使用该材料的有机 EL 元件及有机 EL 元件的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件（以下，称有机 EL 元件）及其中的作为使有机材料层等含有的有机 EL 材料的铝螯合配位化合物。

背景技术

[0002] 构成作为将来有发展前景的显示板而引人注目的有机 EL 板的有机 EL 元件，作为其一般的例子，有在作为显示面的玻璃基板上顺序地有作为透明电极的下部电极（例如，阳极），含发光层的多个的有机材料层，金属电极构成的上部电极（例如，阴极），成为薄膜而复合的结构。有机材料层中除了发光层外，还含空穴注入层、空穴传输层等的具有空穴传输能力的材料构成的层，还有电子传输层、电子注入层等的有电子传输能力的材料构成的层等，也提出了设有这些层构成的有机 EL 元件方案。再者，这些有机材料层除了低分子化合物外，还可含有高分子化合物、无机化合物。

[0003] 对有发光层及电子或空穴传输层的层合体构成的有机 EL 元件施加电场时，从阳极注入空穴，从阴极注入电子，有机 EL 元件是该电子与空穴在发光层再结合形成激子、利用该激子返回基态时放出的发光的元件。为了发光的高效率化或使元件稳定驱动，有时在发光层中掺杂色素作为客体材料。

[0004] 近年，发光层中除了荧光材料外，也提出了利用磷光材料的方案。有机 EL 元件的发光层中，电子与空穴再结合后的单态激子与三态激子的发生几率估计是 1 : 3，期待着实现利用作为三态激子发光的磷光的元件的发光效率是使用作为单态激子发光的荧光元件的 3-4 倍。

[0005] 另外，为了有机 EL 元件的低电耗，提高发光效率和提高驱动稳定性，也提出了在有机发光层与阴极之间设限制来自有机发光层的空穴移动的空穴阻止层的方案。通过利用该空穴阻止层而高效率地将空穴积存在发光层中，使与电子的再结合几率提高，可实现发光的高效率化。作为空穴阻止材料报道了菲绕啉衍生物或三唑衍生物有效。

[0006] 专利文献 1 : 特开平 5-214332 号公报

[0007] 专利文献 2 : 特开 2001-237079 号公报

[0008] 专利文献 3 : 特开 2001-284056 号公报

[0009] 专利文献 1 报道了羟基喹啉化合物与酚性化合物的铝配位化合物（以下，称 AlQ_2OR ）作为蓝色放出性发光材料的有机 EL 材料使用。该 AlQ_2OR 具有 2 个分子的 8- 羟基喹啉 - 配位基和 1 个分子的酚性配位基与 1 个铝原子形成配位化合物的结构。专利文献 1 公开了使电子传输层中存在 AlQ_2OR 而发光的例子。

[0010] 专利文献 2 报道了使空穴阻止层存在 AlQ_2OR 而发磷光或发荧光的有机 EL 元件。另外，专利文献 3 报道了在含磷光材料的发光层与电子传输层之间设空穴阻止层，使该空穴阻止层中存在 AlQ_2OR 的发磷光的有机 EL 元件。

[0011] 专利文献 2 及 3 中，作为 AlQ_2OR 的具体例，举出了由羟基喹啉化合物是 2- 甲

基-8-羟基喹啉、酚性化合物是 4-苯基苯酚的化合物制得的(1,1'-联苯基)-4-羟基)双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)铝(以下,称 BA1q)。然而,BA1q 虽然耐久性好,但由于 Ip(离子化位能)不十分大,故存在空穴阻止能力差的缺点。因此,作为空穴阻止层使用 BA1q,作为电子传输层使用三(8-羟基喹啉铝(以下,称 Alq₃))的场合,电子传输层发光。利用红色磷光发光的有机 EL 元件中,Alq₃ 的发光(绿色)与色度劣化有关。因此在有客体材料使用磷光材料的发光层的有机 EL 元件中,主体材料使用 AlQ₂OR 的场合,希望仍维持良好的发光特性,实现长驱动寿命化。

[0012] AlQ₂OR 作为有机 EL 材料的物性好,使用 AlQ₂OR 的有机 EL 元件显示出发光特性或长寿命化等的高性能。然而,在作为使用 AlQ₂OR 这种铝螯合配位化合物作为有机 EL 材料的有机 EL 元件制造工序之一的蒸镀工序中,判明发生在成膜室的蒸镀初期的减压度不稳定的问题。减压度不稳定而直接进行蒸镀工序时,不进行均匀的薄膜形成,产生制品间性能的偏差。另外,如果待减压度稳定后再进行蒸镀工序,虽然解决了制品间的偏差,但显著地浪费有机 EL 材料及到开始蒸镀的时间。这样使用有减压度不稳原因的材料在实用的有机 EL 元件的制造工序中,从质量管理、生产效率的观点考虑成为很大的问题,而即使是实用化成功,也必然对制造成本造成明显的不良影响。

[0013] 此外,由于 AlQ₂OR 等的铝配位化合物是高沸点,不能采用气相色谱分析,而即使是高效液相色谱(HPLC)时,由于在其分析条件下容易引起分解,故难定量地掌握纯度或杂质的含量。即,对减压度不稳的原因不仅完全不清楚,而且目前尚不存在为了制造高生产效率且可靠性高的有机 EL 元件而不可缺少的有机 EL 材料的管理指标。

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明把解决这样的问题作为课题的一例。即,对含 AlQ₂OR 作为有机 EL 材料的有机 EL 元件,搞清了元件制造时蒸镀工序初期的成膜室减压度不稳定的原因,提供其解决方法。通过对成膜室的减压度进行稳定,保持有机 EL 元件制品间的均匀性能,并且通过缩短有机 EL 元件制造工序中制造间歇(タクト)时间,实现成本降低。此外,本发明目的在于通过提供可靠性高且制造实用元件上不可缺少的材料的管理指标,提供作为有实用性的工业产品的高质量的有机 EL 材料及使用该材料的有机 EL 元件等。

[0016] 解决课题的方法

[0017] 本发明人对实用性高的 AlQ₂OR 构成的有机 EL 材料的开发潜心进行研究的结果,发现使用通常的方法制备的 AlQ₂OR 含有特征性的杂质,该杂质对热不稳定,受热容易分解。通过搞清这种特征性的杂质的含量与蒸镀工序时成膜室的减压度不稳定现象的关联性而完成了本发明。

[0018] 本发明涉及通式(1)

[0019] $L^1Al(L^2)_2$ (1)

[0020] (式中,L¹表示酚盐配位基,L²表示至少在 2 位有取代基的 8-羟基喹啉盐配位基)表示的铝螯合配位化合物构成的有机 EL 材料中,通式(2)

[0021] $Al(L^2)_3$ (2)

[0022] (式中,L²表示至少在 2 位有取代基的 8-羟基喹啉盐配位基)所示配位化合物含

量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料。

[0023] 另外,本发明涉及制造前述有机 EL 材料时,使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应,接着与酚性化合物反应,对得到的铝螯合配位化合物进行精制,制造通式 (2) 所示配位化合物的含量为 0.6mol% 以下的有机 EL 材料的方法。

[0024] 此外,本发明涉及具有含前述的有机 EL 材料材料升华蒸镀得到的层的有机 EL 元件。

[0025] 另外,本发明涉及包含 1) 合成通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物,2) 前述铝螯合配位化合物升华精制成前述的有机 EL 材料,3) 将前述有机 EL 材料蒸镀成膜、的各工序的有机 EL 元件的制造方法。

[0026] 以下,详细地说明本发明。

[0027] 本发明的有机 EL 材料是由上述通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物构成的材料,可以含有微量的杂质,但特定的杂质的含量必须是一定值以下。

[0028] 该铝螯合配位化合物可以与 AlQ_2OR 对应。即, Q 与 L^2 表示至少在 2 位有取代基的 8-羟基喹啉配位基, OR 与 L^1 表示可以有取代基的酚盐配位基。

[0029] 这里,至少在 2 位有取代基的取代 8-羟基喹啉配位基,具有对铝立体地阻碍 3 以上的结合的 2 位的取代基。例如,可举出 2 位的甲基、乙基等。该 8-羟基喹啉配位基除 2 位以外,也可以有 1 个以上的取代基,作为该取代基,可举出甲基、乙基、丙基、苯基、氰基、三氟甲基等。

[0030] 作为酚盐配位基,除了酚盐、萘盐、菲盐等未取代的酚盐配位基以外,还有,有 1 个以上取代基的取代酚盐配位置。

[0031] 作为该取代基,可举出苯基、萘基、菲基、烷基、烷基苯基等。取代位置没有限制,最好在 2 位没有取代基。作为取代酚盐配位基,可举出苯基酚盐、萘基酚盐、苯基萘盐、菲基酚盐、苯基菲盐、萘基萘盐等的配位基。再者,烷基的碳原子数优选 1-6 的范围。

[0032] 本发明的有机 EL 材料(本铝螯合配位化合物)由羟基喹啉衍生物与酚性化合物构成。铝螯合配位化合物构成的有机 EL 材料在有机 EL 元件中使用,但优选作为发光层中的主体材料或空穴阻止材料使用。有关通式 (1) 表示铝螯合配位化合物的制造方法,如专利文献 1 所述,众知在乙醇溶剂中使异丙氧基铝与羟基喹啉衍生物、酚性化合物顺序反应进行配位化合物化的方法等。

[0033] 通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物,是 2 种的配位基按 2 : 1 的摩尔比进行配位的铝配位化合物。作为羟基喹啉衍生物如 2-甲基-8-羟基喹啉那样的在 2 位有取代基的场合,由于空间位阻的效果,如通式 (2) 所示的单一的配位基仅防止进行 3 个配位,特开平 6-172751 号公报有不能形成作为通式 (2) 所示化合物一种的铝的 2-甲基-8-羟基喹啉三配位化合物的描述。

[0034] 因此,迄今合成通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物时,使用在 2 位有取代基的 8-羟基喹啉作为配位基的场合,估计不生成通式 (2) 表示的配位化合物。因此,对混入通式 (2) 所示配位化合物中的场合的具体不良影响并不清楚。

[0035] 本发明人发现采用通常的方法制备通式 (1) 所示铝螯合配位化合物的场合,副产通式 (2) 表示的配位化合物,如果铝螯合配位化合物中含有通式 (2) 表示的配位化合物,则在有机 EL 元件制造时的蒸镀工序中成膜室内的减压度不稳定,并且发现使用通式 (2) 表示

的配位化合物的含量是 0.6mol% 以下的本铝螯合配位化合物制造有机 EL 元件时,不发生其蒸镀工序中成膜室内的减压度紊乱的问题。

[0036] 考虑到通式 (2) 表示的配位化合物容易分解,有机 EL 材料中微量地存在该配位化合物时,在蒸镀工序时,随着分解产生挥发性气体,估计对成膜室内的减压度明显地带来不良影响。已发现采用通常的方法制备的场合,通式 (2) 表示的配位化合物的含量是 2.0mol% 以上,即使是进行通常的精制(再结晶与升华精制)也是 1.0mol% 以上。通常通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物的制造,在合成反应后采用升华精制(精制工序)后,作为有机 EL 材料使用,但根据发明人的研究,只通过一次的升华精制很难除去能达到减压度不乱程度的通式 (2) 表示的配位化合物。通过反复多次升华精制,可得到使通式 (2) 所示杂质的含量为 0.6mol% 以下的本铝螯合配位化合物,本发明中的精制工序进行 2 次以上的升华精制,优选进行 3 次以上。即,宜于采用下述方法:使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应,接着与酚性化合物反应,合成通式 (1) 表示的铝螯合配位化合物后,根据需要进行通常的精制,然后通过进行多次的升华精制,制得本铝螯合配位化合物。

[0037] 一般的有机 EL 元件的制造方法,由在玻璃等的基板上形成有机 EL 元件驱动用 TFT、滤色器、下部电极、绝缘膜等的前处理工序,在下部电极上使有机 EL 材料、上部电极成膜的成膜工序、通过封堵间隙或封堵膜封装有机 EL 元件隔绝外界气体的封装工序等构成。其中的成膜工序中的有机 EL 材料的成膜,在形成真空环境气氛的成膜室内完成进行真空蒸镀的蒸镀工序。此时,如果成膜室的减压度不稳定,则不能进行有机 EL 材料的均质的薄膜成型。本发明通过使用实施前述精制工序的有机 EL 材料,可以不发生成膜室内的减压度紊乱的问题,进行均匀的有机 EL 材料的薄膜形成。

附图说明

[0038] 图 1 表示本发明的有机 EL 元件的一例的结构图;

[0039] 图 2 表示蒸镀工序中成膜室的结构图;

[0040] 图 3 表示精制工序中升华精制装置的结构图。

[0041] 符号说明

- | | | |
|--------|----|----------|
| [0042] | 11 | 基板 |
| [0043] | 12 | 下部电极(阳极) |
| [0044] | 13 | 有机空穴传输层 |
| [0045] | 14 | 发光层 |
| [0046] | 15 | 电子传输层 |
| [0047] | 16 | 上部电极(阴极) |
| [0048] | 21 | 成膜室 |
| [0049] | 22 | 基板保持机构 |
| [0050] | 23 | 阀 |
| [0051] | 25 | 成膜源 |
| [0052] | 31 | 玻璃制外筒 |
| [0053] | 32 | 玻璃制内筒 |
| [0054] | 37 | 粗原料 |

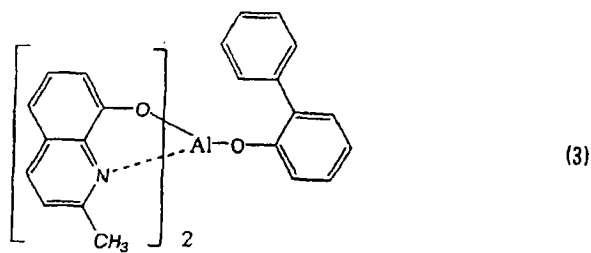
[0055] 33 套筒加热器

[0056] 实施发明的最佳方式

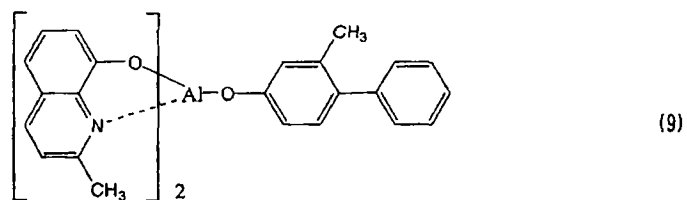
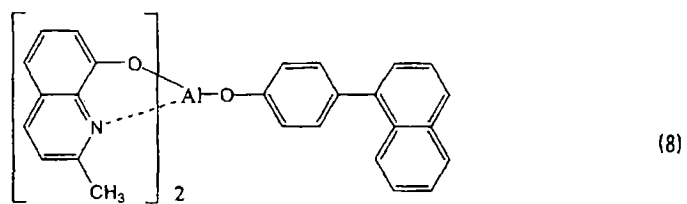
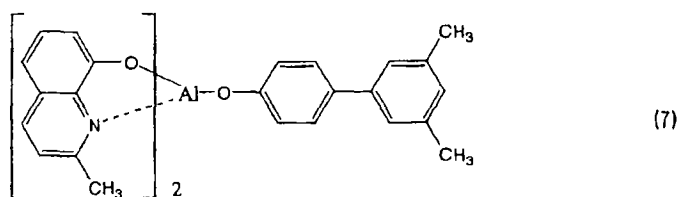
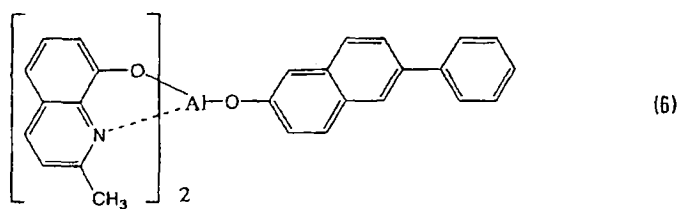
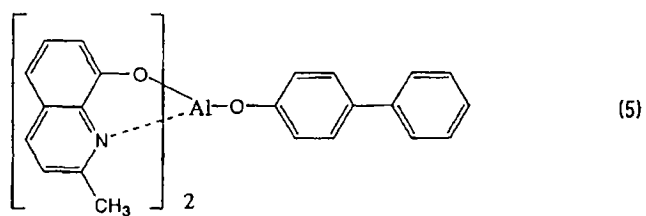
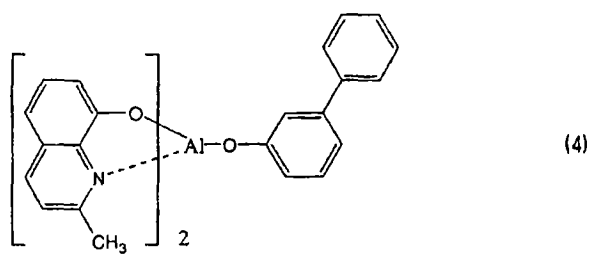
[0057] 以下举出适合作为本发明的有机 EL 材料用的铝螯合配位化合物的铝螯合配位化合物的例子,但不限于此。由举出的铝螯合配位化合物可理解本发明的铝螯合配位化合物合成中使用的喹啉盐类及酚盐类。而且合成的铝螯合配位化合物只要不进行特别高度的精制或特种精制处理,则通式 (2) 表示的杂质含量便超出 0-0.6mol% 的范围。

[0058] (3)-(13)

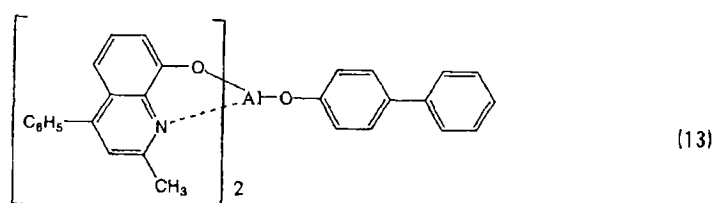
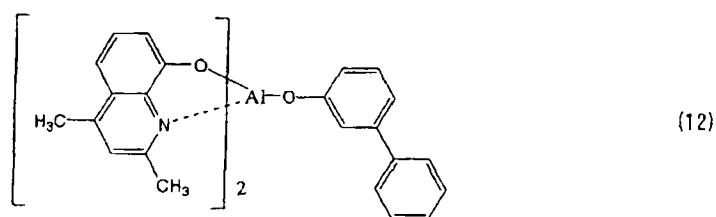
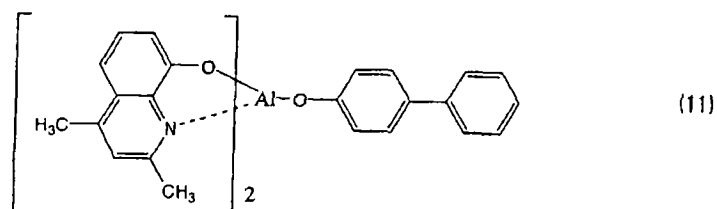
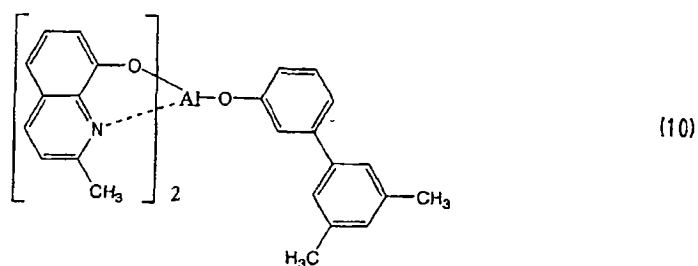
[0059]



[0060]



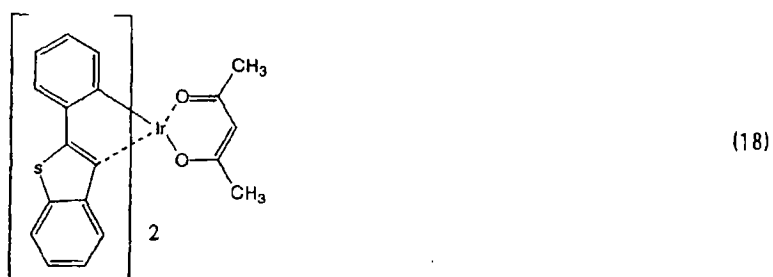
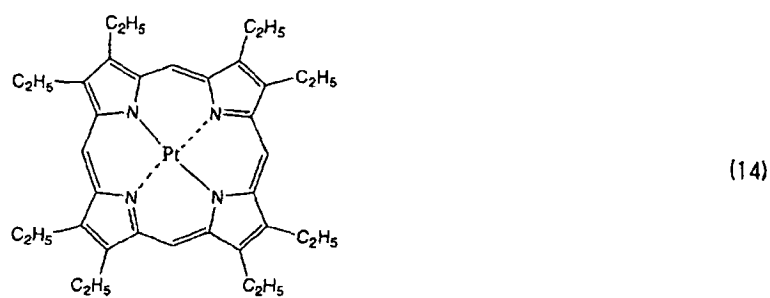
[0061]



[0062] 本发明的铝螯合配位化合物作为有机 EL 材料使用。该有机 EL 材料可在有机 EL 元件的电子传输层、空穴阻止层、发光层等中使用,但优选在发光层或空穴阻止层中使用。在有主体材料和客体材料的发光层的主体材料中使用是有利的。该场合,作为客体材料,优选使用选自钪、铈、铈、银、镧、铈、铈、铂或金的磷光性有机贵金属配位化合物。发光层含有这样的主体材料和客体材料的有机 EL 元件,经时的发光强度劣化少,并且可靠性也好。不限于前述,也可以使用荧光材料等的发光材料作为客体材料。

[0063] 以下举出上述客体材料的磷光性有机贵金属配位化合物,但不限于此。

[0064]



[0065] 以下,边参照表示有机 EL 元件层结构的图 1,边对本发明的有机 EL 元件的一例进行说明。

[0066] 图 1 表示的有机 EL 元件由基板 11、下部电极 12、空穴传输层 13、发光层 14、电子传输层 15 及上部电极 16 构成。该有机 EL 元件在玻璃等的基板 11 上复合下部电极 12,有机化合物构成的空穴传输层 13,发光层 14,电子传输层 15 及上部电极 16 制得。作为其一例,有作为下部电极 2 的阳极使用铟锡氧化物(以下,称 ITO),空穴传输层使用 4,4'-双(N-萘基-N-苯基-氨基)联苯(以下,称 NPB)($I_p = 5.4\text{eV}$),发光层使用通式(1)表示的本发明的有机 EL 材料,电子传输层使用 Alq_3 ,上部电极的阴极使用铝的构成。

[0067] 另外,还可优选举出在电子传输层 15 及上部电极 16 间复合 Li_2O 、 LiF 等的电子注入层作为薄膜、成膜的构成。又可优选举出在下部电极 12 及空穴传输层 13 间复合铜酞菁(以下,称 CuPc) 等的卟啉化合物等的空穴注入层作为薄膜、成膜的构成。空穴传输层 13 中含的成分只要有空穴传输能力的物质即可。

[0068] 下部电极 12、上部电极 16 可以将任何一方设定成阳极、阴极。阳极使用功函数比阴极高的材料形成,可以使用厚度 600–5000 Å 左右的材料,优选 ITO 、 IZO 等的金属氧化物的透明导电膜,银、铬、镁、镍、铂、铝、金等的金属膜或合金膜,掺杂的聚苯胺,或掺杂的聚对苯乙炔 (polyphenylene vinylene) 等的非晶半导体等按单层膜或多个复合膜形成,下部电极 12 使用阴极的场合,有机材料层的构成相反。例如按照下部电极 12、电子传输层 15、发光层 14、空穴传输层 13、上部电极 16 形成。

[0069] 本发明中的有机 EL 元件的光的取出方向,也可适用于来自基板 11 侧的底部发射型有机 EL 元件或在其对置侧取出光的顶部发射型有机 EL 元件。

[0070] 构成发光层的有机 EL 材料不仅是单一的材料,而且也可以是主体材料与客体材料组合的有机层。作为主体材料使用的有机 EL 材料,有前述的本铝螯合配位化合物,作为此时组合的客体材料使用的有机材料,有磷光性有机贵金属配位化合物作为优选材料。该磷光性有机贵金属配位化合物,有前述的有机贵金属配位化合物。但,也可根据需要在不破坏本发明效果的范围内少量配合其他的材料。再者,客体材料相对于主体材料的使用比例(重量)可为 99.99 : 0.01–60 : 40 左右。

[0071] 作为构成电子传输层 15 的材料,可使用 Alq_3 等的各种公知的材料。还可使用本发明的铝螯合配位化合物。

[0072] 另外,也可设空穴阻止层,作为构成空穴阻止层的材料可使用 Alq_3 等的各种公知的材料。也可使用本发明的铝螯合配位化合物。

[0073] 以下边参照表示成膜室结构的图 2,边对本发明的有机 EL 元件制造方法的一例进行说明,再者,图 1 中使用的符号相同的部位可直接使用图 1 的符号。

[0074] 把已进行下部电极 12 等的成膜、制图的前处理工序后的基板 11 送到图 2 表示的成膜室 21 内,利用基板保持机构 22 固定该基板 11,成膜室 21 与阀 23 相连,利用阀 23 把成膜室 21 内的环境气氛设定成减压状态。把使用后述图 3 所示升华精制装置实施精制工序的有机 EL 材料 24 填充在成膜源 25 中。成膜源 25 利用采用电阻加热法等加热手段 26 进行加热,通过使有机 EL 材料升华或蒸发成为气体。通过使成为气体的成膜材料 27 在基板 11 上进行成膜,作为空穴传输层 13,发光层 14,电子传输层 15 及上部电极 16,进行成膜工序。利用这种成膜室 21 的成膜工序对有机 EL 元件使用的其他的有机材料或电极材料均可以使用。

[0075] 考虑到前述通式 (2) 表示的配位化合物容易分解,有机 EL 材料中存在一定量以上这种配位化合物时,对成膜室 21 内的减压度明显地带来不良影响。然而,通过使用本发明的有机 EL 材料,可以排除所述不良影响,形成均匀的薄膜。

[0076] 实施例

[0077] 以下,根据实施例更详细地说明本发明。

[0078] 合成例 1

[0079] 在装着冷却管、温度计、搅拌电机的 500ml 三口烧瓶中,加入 2-甲基-8-羟基喹啉

(市售品:纯度 98.0%以上,以下相同)8.3g,异丙氧基铝 10.7g,脱水乙醇 290ml,在氮气流下加热到回流温度,加热搅拌 1 小时。把反应液冷却到室温,用塞里塑料(Celite)过滤除去不溶分。把含反应中间体的母液移到装着搅拌电机的 500ml 三口烧瓶中,边在室温下搅拌边慢慢加入对羟基联苯 8.9g 与 2-甲基-8-羟基喹啉 8.3g 溶解于脱水乙醇 75ml 中的溶液,搅拌 1 小时。滤出生成的沉淀,用乙醇再用甲醇洗净后,在 70℃进行减压干燥 5 小时,得到式 (5) 表示的化合物 (5) 22.5g。含有作为通式 (2) 表示的化合物的三 (2-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (以下,称杂质 A) 2.0mol% 以上。

[0080] 合成例 2

[0081] 在装着冷却管、温度计、搅拌电机的 200ml 三口烧瓶中,加入 2-甲基-8-羟基喹啉 6.4g,异丙氧基铝 4.1g,脱水乙醇 100ml,在氮气流下加热到回流温度,进行加热搅拌 1 小时。把反应液冷却到室温,使用塞里塑料过滤除去不溶分。把含反应中间体的母液移到装着搅拌电机的 200ml 三口烧瓶中,在室温下边搅拌边慢慢加入 2-甲基-8-羟基喹啉 3.2g 溶解于脱水乙醇 40ml 中的溶液,进行 1 小时搅拌。滤出生成的沉淀,用乙醇、再用甲醇洗涤后,在 70℃进行减压干燥 5 小时,得到固体 8.6g。NMR 分析的结果,确认是作为通式 (2) 表示的化合物的三 (2-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (杂质 A)。

[0082] 精制例 1

[0083] 将合成例 1 制得的化合物 (5) 反复进行 4 次升华精制。升华精制,使用图 3 所示升华精制装置对合成例 1 制得的化合物 10.0g 进行精制 (精制工序)。升华精制装置由玻璃制外筒 31 与玻璃制内筒 32 构成,作为加热部的玻璃制外筒被套筒加热器 33 加热,作为捕集部的玻璃制内筒 32 被由管 34 供给、从管 35 排出的氮气冷却。由与真空泵相连的管 36 将系统内减压到 2.0 毛,加热部温度为 360℃,在捕集部的玻璃制内筒 32 的外壁捕集化合物 (5) 作为精制化合物。再者,作为粗原料 37 的化合物 (5) 装入玻璃制外筒 31 的底部。对被捕集部捕集的精制化合物重复 4 次同样的操作。最终被捕集的精制化合物 A 是 1.35g。通过 NMR 分析确认精制化合物 A 中不含有通式 (2) 表示的配位化合物 (杂质 A)。精制化合物 A 作为本发明的铝螯合配位化合物 (有机 EL 材料) 使用。

[0084] 实施例 1-3 及比较例 1-2

[0085] 使用上述精制例 1 得到的精制化合物 A,配成以下的样品 1-5。

[0086] 样品 1:精制化合物 A

[0087] 样品 2:在精制化合物 A 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.4mol%。

[0088] 样品 3:在精制化合物 A 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.6mol%。

[0089] 样品 4:在精制化合物 A 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.8mol%。

[0090] 样品 5:在精制化合物 A 中配合合成例 2 得到的杂质 A1.0mol%。

[0091] 再者,样品 4-5 是比较用的样品。

[0092] 样品 1-5 作为有机 EL 材料,送往蒸镀源 (成膜源) 的蒸镀原料 (有机 EL 材料) 的加入量为 20g,在成膜室进行 1×10^{-4} Pa 以下的高真空化蒸镀,制成有机 EL 元件,有机 EL 元件按以下的顺序制成。在玻璃基板上采用溅射法形成 110nm 的 ITO 膜作为下部电极。接着对 ITO 蚀刻制图,形成 2mm 的条纹的下部电极。然后,在下部电极上形成光致抗蚀剂 AZ6112 (东京应化工业制) 图形。接着对玻璃基板使用表面活性剂洗涤,用纯水洗涤后,在低湿度下充分干燥。然后 UV 臭氧洗涤 10 分钟 (前处理工序)。

[0093] 然后,把洗净的玻璃基板投入成膜室。成膜室的真空度设定成 1×10^{-4} Pa 后,使用电阻加热蒸镀,按每秒 0.5nm 的成膜速度将 CuPc 形成 25nm 厚的膜,形成空穴注入层。同样按每秒 0.5nm 的成膜速度将 NPB 进行电阻加热真空成膜,形成空穴传输层。再把上述样品 1-5 分别按每秒 0.5nm 的成膜速度进行 50nm 电阻加热真空成膜,作为发光层。此外,把 Alq_3 按每秒 0.5nm 的成膜速度进行电阻加热真空成膜,成为 30nm 的厚度作为电子传输层。接着,把 LiF 按每秒 0.01nm 的成膜速度进行电阻加热真空成膜成为 0.3nm 的厚度,作为电子注入层。最后实施阴极用的荫罩,使与下部电极的条纹正交的 2mm 宽的条纹状铝按每秒 1nm 的速度进行电阻加热真空成膜,成为 100nm 的厚度,作为上部电极(成膜工序)。有机 EL 发光部利用下部电极的 ITO 与上部电极的铝的交叉部确定,有机 EL 发光部的尺寸是 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0094] 调查蒸镀工序中成膜室内减压度的变动及此时制成的有机 EL 元件性能的差别状况。元件性能的偏差由使用各样品制成的有机 EL 元件的电压-辉度特性等特性的偏差来判断。把结果示于表 1。

[0095] 再者,表 1 中,◎、○、×、×× 表示以下的水平。

[0096] [减压度变动]

[0097] ◎:完全没有减压度的变动

[0098] ○:减压度略乱

[0099] ×:减压变乱

[0100] ××:减压度明显乱

[0101] [元件性能的偏差]

[0102] ◎:基本上无偏差

[0103] ○:虽然略产生偏差但不影响实用

[0104] ×:产生明显的偏差,由于元件的合格率降低,故难实用

[0105] ××:明显地产生偏差,且由于元件性能也明显降低,故不能实用。

[0106] [表 1]

[0107]

	样品	杂质 A 含量 mol %	减压度变动	元件性能偏差
实施例 1	1	0.0	◎	◎
实施例 2	2	0.4	◎	◎
实施例 3	3	0.6	○	○
比较例 1	4	0.8	×	×
比较例 2	5	1.0	××	××

[0108] 合成例 3

[0109] 在装着冷却管、温度计、搅拌电机的 500ml 三口烧瓶中,加入 6-溴-2-萘酚 26.8g,四(三苯基膦)钯 4.6g,甲苯 100ml,在 50℃ 进行搅拌。在固体分大致溶解的时刻,加入苯基硼酸 14.6g 溶解在乙醇 100ml 中的溶液,进行搅拌。在溶液混合的时刻加入碳酸钠 30g

的 100ml 水溶液,加热到回流温度,进行 1 小时加热搅拌。反应结束后,加入稀盐酸直到水层变成弱酸性。回收有机层,减压蒸馏除去溶剂。在得到的粗生成物中加入甲苯 50ml 进行再结晶,用甲苯洗涤滤出的结晶,在 80℃进行减压干燥,得到 11.9g 的 6- 苯基 -2- 萘酚。

[0110] 合成例 4

[0111] 在装着冷却管、温度计、搅拌电机的 500ml 三口烧瓶中,加入 2- 甲基 -8- 羟基喹啉 (市售品:纯度 98.0%以上) 8.3g,异丙氧基铝 10.7g,脱水乙醇 290ml,在氮气流下加热到回流温度,进行 1 小时加热搅拌。把反应液冷却到室温,使用塞里塑料过滤除去不溶分。把含反应中间体的母液移到装着搅拌电机的 500ml 三口烧瓶中,在室温下边搅拌边慢慢加入合成例 3 制得的 6- 苯基 -2- 萘酚 11.5g 和 2- 甲基 -8- 羟基喹啉 8.3g 溶解于脱水乙醇 75ml 中的溶液,搅拌 1 小时,滤出生成的沉淀,用乙醇洗涤,接着用甲醇洗涤后,在 70℃减压干燥 5 小时,得到化合物 (6) 27.9g,含有杂质 A2.0mol% 以上。

[0112] 精制例 2

[0113] 将合成例 4 制得的化合物 (6) 重复 4 次进行升华精制。升华精制中,对该化合物 6.0g 使用精制例 1 使用的装置,将系统内减压到 2.0 毛,加热部温度为 360℃进行,对捕集部捕集的精制化合物重复 4 次同样的操作。最终捕集的精制化合物 B 是 1.10g。没检测出杂质 A。

[0114] 实施例 4-6 及比较例 3-4

[0115] 使用上述精制例 2 得到的精制化合物 B,配成样品 6-10。再者,样品 9-10 是比较用的样品。

[0116] 样品 6:精制化合物 B

[0117] 样品 7:精制化合物 B 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.4mol%。

[0118] 样品 8:精制化合物 B 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.6mol%。

[0119] 样品 9:精制化合物 B 中配合合成例 2 得到的杂质 A0.8mol%。

[0120] 样品 10:精制化合物 B 中配合合成例 2 得到的杂质 A1.0mol%。

[0121] 样品 6-10 为有机 EL 材料,采用实施例 1 同样的方法,制成在发光层上使用上述样品 6-10 的有机 EL 元件。调查蒸镀工序中成膜室减压度的变动及此时制成的元件性能的偏差状况。元件性能的偏差根据使用各样品制成的元件的电压-辉度特性等的特性偏差进行判断。把结果示于表 2。

[0122] 再者,表 2 中,◎、○、×、×× 表示与表 1 的场合同样的结果。

[0123] 表 2

[0124]

	样品	杂质 A 含量 mol%	减压度变动	元件性能偏差
实施例 4	6	0.0	◎	◎
实施例 5	7	0.4	◎	◎
实施例 6	8	0.6	○	○
比较例 3	9	0.8	×	×

比较例 4	10	1.0	××	××
-------	----	-----	----	----

[0125] 由表 1-2 看出,通式 (2) 所示配位化合物含量与蒸镀工序时减压度的变动及制造的有机 EL 元件性能的偏差显示出强的相关关系,通式 (2) 表示的配位化合物的含量在 0.6mol% 以下的范围时,减压度变动与元件性能偏差明显得到改善。

[0126] 产业上利用的可能性

[0127] 通过使用本发明的铝螯合配位化合物,可制得蒸镀工序时成膜室的减压度十分稳定、生产效率高而且可靠性也好、能耐实用水平的高质量的有机 EL 元件。该有机 EL 元件的制造方法可提高生产效率,降低制造成本,进行高的质量管理。

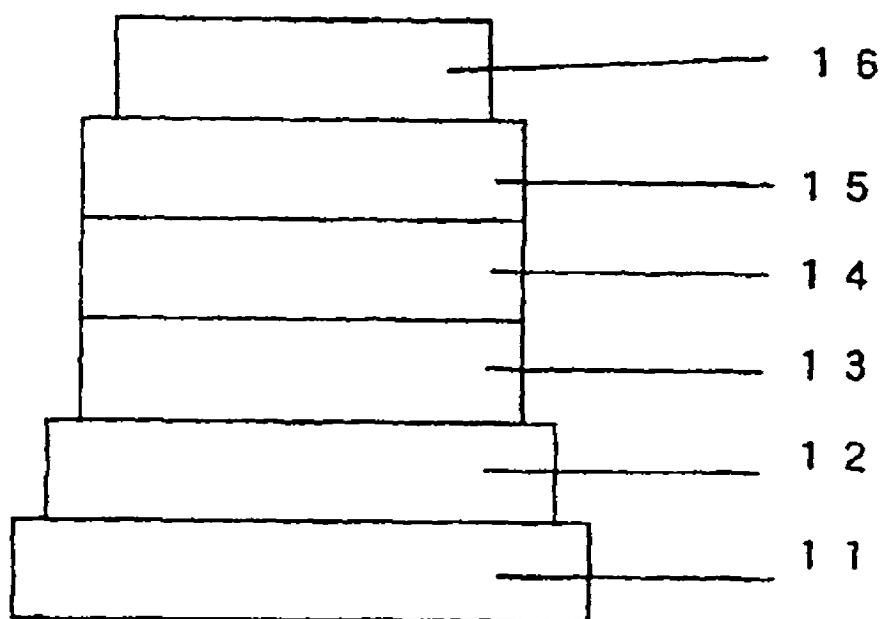


图 1

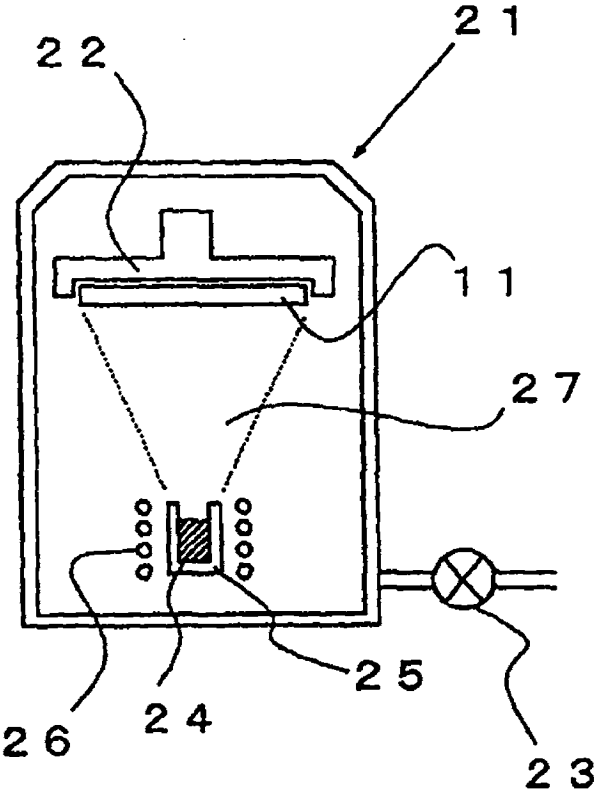


图2

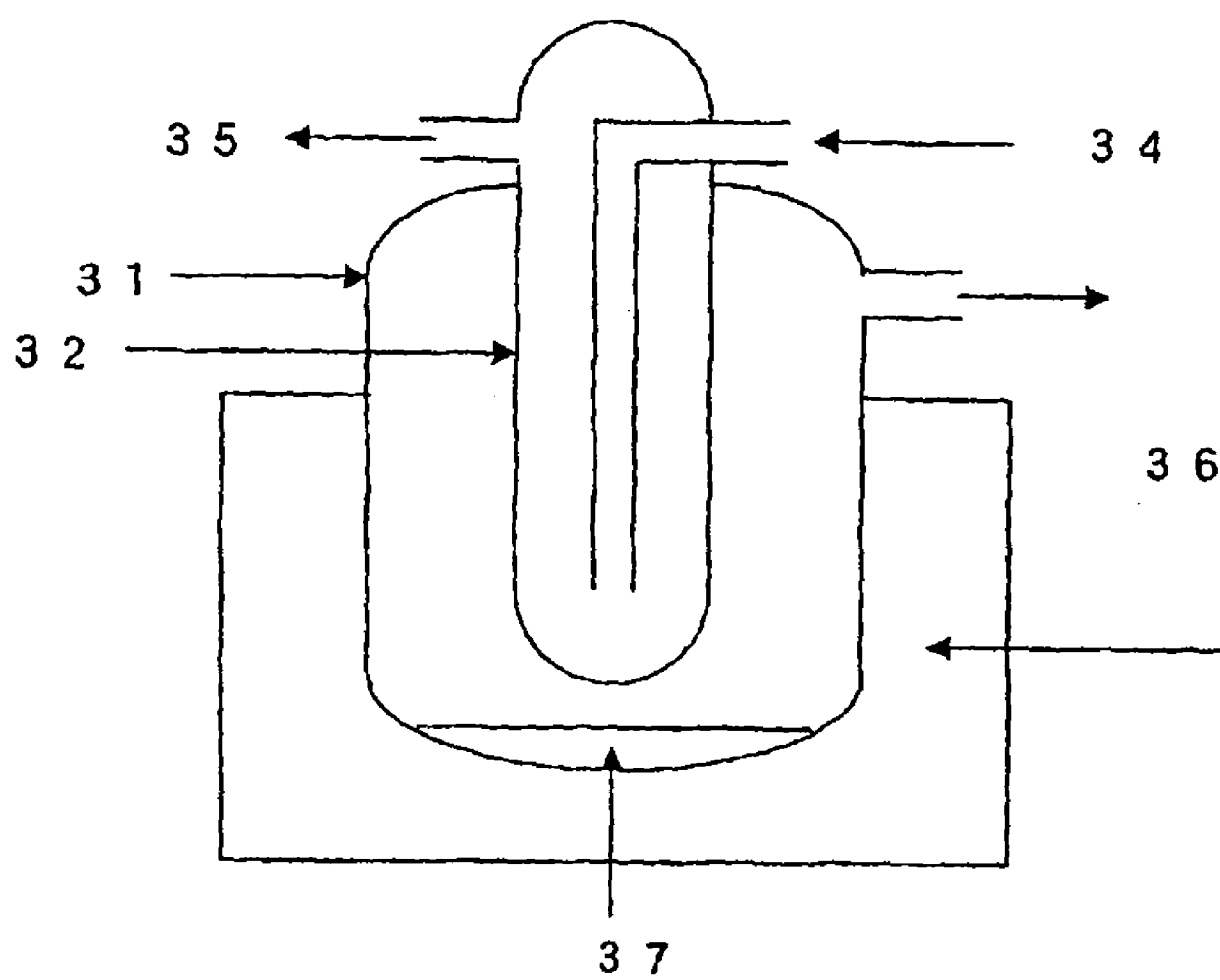


图 3

专利名称(译)	有机EL材料、使用该材料的有机EL元件及有机EL元件的制造方法		
公开(公告)号	CN101151345B	公开(公告)日	2010-12-01
申请号	CN200680010700.2	申请日	2006-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 日本东北先锋公司		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 日本东北先锋公司		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 日本东北先锋公司		
[标]发明人	松尾真嗣 古海英之 宫崎浩 石井和男 结城敏尚 内城强		
发明人	松尾真嗣 古海英之 宫崎浩 石井和男 结城敏尚 内城强		
IPC分类号	H01L51/00 C07F5/06 C07D215/30 H05B33/10 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0084 C09K2211/186 C09K11/06 H01L51/0025 C07F5/069 C23C14/12 H01L51/5012 H01L51/0081 H01L51/001 H01L51/0085 C07D215/30 H05B33/14		
代理人(译)	王健		
审查员(译)	张丹		
优先权	2005102782 2005-03-31 JP		
其他公开文献	CN101151345A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了蒸镀工序时成膜室的减压度稳定、生产效率高并且可得到可靠性好的可耐实用水平的高品质有机EL元件的铝螯合配位化合物及使用该化合物的有机EL元件。该有机EL材料是L1Al(L2)₂表示的铝螯合配位化合物，是Al(L2)₃表示的配位化合物的含量为0.6mol%以下的有机EL材料。该配位化合物通过使烷氧基铝与羟基喹啉衍生物反应，接着与酚性化合物反应配位化，然后高度地进行精制得到。式中，L1表示酚盐配位基，L2表示取代8-羟基喹啉盐配位基。

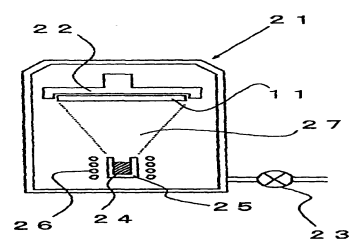


图 2