

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3516671号
(P3516671)

(45) 発行日 平成16年4月5日 (2004.4.5)

(24) 登録日 平成16年1月30日 (2004.1.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

6 6 0

C 0 9 K 11/06

6 6 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

B

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-522362 (P2001-522362)

(86) (22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 5 8 8 2

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 1 8 1 4 9

(87) 国際公開日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

審査請求日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(31) 優先権主張番号 特願平11-248880

(32) 優先日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 副田 眞日止

日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先

の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社

総合研究所内

(72) 発明者 宮崎 浩

日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先

の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社

総合研究所内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L材料

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素気流下での示差走査熱量分析において350～400℃の間での発熱量が2 J/qであり、且つ400～450℃の間で420℃付近を吸熱ピークの頂点とする70～120 J/qの吸熱を示すことを特徴とするトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムからなる有機E L材料。

【請求項2】 F T - I Rによる赤外吸収スペクトルにおいて、418±2 cm⁻¹にピークを有さず、423±2 cm⁻¹にピークを有するトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムからなる請求項1記載の有機E L材料。

【請求項3】 原料トリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムを、10 Torr以下の減圧下、且つ昇華部の温度を300℃以上、420℃未満、製品析出部の主帯域の温度を100℃以上、250℃未満に保持し、且つ、

2

製品析出部の主帯域の温度が設定温度±10℃以内となるように温度制御して昇華精製することを特徴とする有機E L材料用のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムの精製方法。

【請求項4】 昇華精製装置が、昇華部及び製品析出部を含む析出部を有し、少なくとも製品析出部の主帯域の温度が設定温度±5℃以内となるように温度制御されている請求項3記載の有機E L材料用のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムの精製方法。

【請求項5】 少なくともガラス基板/透明電極/正孔輸送層/発光層/電極からなる層を有する有機E L素子において、発光層に存在させるトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムが、請求項1記載の有機E L材料である有機E L素子。

【請求項6】 少なくともガラス基板/透明電極/正孔

注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、電子輸送層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項1記載の有機EL材料である有機EL素子。

【請求項7】 少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電極からなる層を有する有機EL素子において、発光層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項3記載の有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法で精製されたものである有機EL素子。

【請求項8】 少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、電子輸送層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項3記載の有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法で精製されたものである有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、フラットパネルディスプレイとして重要性を増しつつある有機ELの構成材料となる新規トリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム及びその精製方法に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は、発光層を含む有機化合物層とこの有機化合物層を挟持する一対の電極から構成され、具体的には陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたものが知られている。有機発光層の材料（有機EL材料）としては、例えばコダック社のC.V.Tanq、S.A.VanSlykeらによりAppl.Phys. Lett., 51(1987), 913で発表されたトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）が代表的な材料として知られており、その他にも置換8-オキシキノリノラトアルミニウム錯体や8-オキシキノリノラト-オキソアルミニウム錯体等も公知である。なお、Alq3は錯体であるので、トリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム錯体あるいは単に錯体とも称されることがある。

近年の活発な研究によって有機EL素子の実用性が向上する中で、使用される発光層構成有機化合物の純度、含有不純物などが有機EL素子の輝度、発光効率その他の基本性能や素子寿命に影響すると言われている。Alq3についても、例えば日本特許第2902745号及び同2823352号公報には品質上具備すべき要点が記載されており、JP 11-171801A号公報には製造技術が記載されている。

Alq3がフェイシャル型とメリジナル型との2種類の異性体混合物であることは公知であり各種の解析データが報告されている（例えば Anal.Chem., 1968, 40(13), 1945-51: 1H-NMRスペクトルによる両異性体の同定、Talanta, 1967(14), 1213-20: 質量スペクトル、Acta. Chem.

Scand., 1968, 22(4), 1067-75: 赤外吸収スペクトル）。しかしながら、これらの異性体が有機EL素子の性能にどのように影響するかについての定量的な相関は、殆ど報告されていない。

例えば、微量不純物の影響や結晶構造や立体構造の影響については、微量不純物が存在した方がよいのか、その場合、どのようなものがどの程度含まれることがよいのかとか、結晶構造等についてはどのような構造がよいのかというようなことについても明確にされていない。これは、もともと、Alq3が高純度であることや、これらと発光機構の関が明確でないことによるものである。

ところで、有機EL材料とするためのAlq3の精製には、昇華精製法が一般に採用されている。しかし、従来公知の電気炉及びガラス装置を用いた昇華精製方法では、有機EL材料として十分満足できるような純度に高めることができないことが考えられる。有機EL素子の実用上重要な性能と材料の純度、含有不純物の種類や量等との関係は未だに不明確な点が多いが、このような昇華精製技術に起因する点も多いと考えられる。EL素子構成の改良により基本性能は実用レベルまで向上したと言われるに至った今、Alq3の工業生産をにらんだ昇華精製技術の実用化も求められている。更に、有機EL材料としての分析技術と製造技術の開発とが重要な課題となっている。

本発明の目的は、有機EL素子材料として優れた機能を持つAlq3及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、窒素気流下での示差走査熱量分析において350～400℃の間での発熱量が2 J/g以下であり、且つ400～450℃の間で420℃付近を吸熱ピークの頂点とする70～120 J/gの吸熱を示すことを特徴とするトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム錯体からなる有機EL材料である。また、本発明は、FT-IRによる赤外吸収スペクトルにおいて、 $418 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有さず、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有するトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム錯体からなる前記有機EL材料である。

更に、本発明は、原料トリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムを、10 Torr以下の減圧下、且つ昇華部の温度を300℃以上、420℃未満、製品析出部の主帯域の温度を100℃以上、250℃未満に保持して昇華精製することを特徴とする有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法である。また、本発明は、昇華精製装置が、昇華部及び製品析出部を含む析出部を有し、少なくとも製品析出部の主帯域の温度が設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内となるように温度制御されている前記有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法である。

また、本発明は、少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電極からなる層を有する有機EL

素子において、又は少なくともガラス基板／透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、発光層及び／又は電子輸送層に存在させるAlq3が、前記の有機EL材料又は前記の有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法で精製されたAlq3である有機EL素子である。

本発明者らは、有機EL素子性能を左右するAlq3の品位を把握するため各種の化学的及び物理的分析を行った結果、既に報告されている前述のスペクトル（IR、¹H-NMR等）データとは別に、熱分析結果がEL素子性能に関連していることを見出した。すなわち、従来技術で昇華精製したAlq3（以下、従来品）及び本発明者らが開発した独自の昇華精製装置で精製したAlq3（以下、本発明品）の両者についてIR、¹H-NMR、質量、UV、蛍光（溶液）各スペクトル及び示差熱並びに示差走査熱量等の分析を行い、分析結果とITO／正孔輸送層（TPD）／電子輸送層（Alq3）／Al・Li電極から構成される有機EL素子の基本性能との関連を検討した。

本発明品と従来品とのフーリエ変換IR（FT-IR）スペクトルを比較するといくつかの吸収ピークで3～5cm⁻¹程度の差異が認められた。FT-IRでは分解能（本実験では2cm⁻¹）以上の差異は有意であると言われているが、上記差異を根拠に錯体構造（分子内、分子間）の僅かな変化を定量的に説明することはかなり難しい。両異性体の一方のみを調製又は単離することが極めて難しいことにその一因がある。また、UV、蛍光、質量、¹H-NMR（400MHz）等のスペクトルでは両者の間には明確なデータの差異が認められなかった。

ところが、示差走査熱量（以下、DSC）及び示差熱（以下、DTA）分析において、両者に明らかな差異が認められた。従来品のDSC分析では350～400℃間で5～15 J/qの発熱ピークと400～450℃の間で417～421℃付近をピークの頂点とする大きな吸熱ピークを示し、その吸熱量は60～90J/qであった。一方、本発明品では350～400℃間での発熱ピークが殆ど認められず、発熱量が実質的にはゼロであり、400～450℃間での420℃付近を頂点とする大きな吸熱ピークの吸熱量は概ね70～120J/q、好ましくは70～100J/q、より好ましくは80～100J/qであった。また、従来品のDTA分析においても380℃付近の小さな発熱と420℃付近の大きな吸熱とが観察された。但し、DSCデータでの判定の方が容易であった。

このような熱分析上の差異を示す本発明品及び従来品を用いて、ITO／TPD／Alq3／Al・Liで構成された有機EL素子を作成し、素子性能の指標である輝度を比較した。その結果、本発明品の方が素子の初期輝度が高いことが確認された。本発明は上記事実から完成されたものである。

まず、本発明のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム（Alq3）からなる有機EL材料について説明す

る。このAlq3は、窒素気流下の示差走査熱量分析（試料量10mg）において、350～400℃の間での発熱量が2 J/q（ジュール／グラム）以下であり、且つ400～450℃の間で420℃付近を吸熱ピークの頂点とする70～120J/qの吸熱を示す。従来の有機EL材料用のAlq3あるいは未精製のAlq3は、350～400℃の間での発熱であるが、本発明の有機EL材料用のAlq3は、この発熱が2 J/q以下、好ましくは明確なピークが表れないものである。この発熱の原因は不明であるが、このAlq3を使用すると有機EL材料用として優れることが見出された。また、400～450℃の間で420℃付近を吸熱ピークとする吸熱は、Alq3の融解熱、分解熱、気化熱、相変化熱等が複合的に検出された熱量であり、この付近には独立したピークが一つのみあることがよい。これらが有機EL材料としての性能に及ぼす理由は定かではないが、素子性能に関しては素子作成時（高温、真空下での蒸着）の材料の分解、不純物の挙動や正孔輸送材料との接触による性能低下等の外的要因が影響することが考えられるため、それが示差熱分析のピークと関係あると考えられる。

本発明のAlq3は、更にFT-IRによる赤外吸収スペクトルにおいて、418±2cm⁻¹にピークを有さず、423±2cm⁻¹にピークを有することがよい。これについても、従来の有機EL材料用のAlq3あるいは原料Alq3は、418±2cm⁻¹にピークを有し、423±2cm⁻¹にピークを有さないものが多い。この点でも上記を満足する本発明品を使用すると有機EL材料用として優れることが見出された。

本発明のAlq3は、示差走査熱量分析又は示差走査熱量分析とFT-IRが上記を満足すればよいが、同時に両方を満足するとよりよい有機EL材料となる。すなわち、これを満足する本発明のAlq3は、製膜性、電子輸送性、発光効率、輝度など有機EL材料として求められる条件を十分に満たしている。

次に、本発明のAlq3の製造方法について説明する。原料Alq3の合成は従来公知の方法で差し支えない。例えば、8-オキシキノリンとアルミニウム源である硫酸アルミニウム、アンモニウム明礬等の無機アルミニウム化合物やアルミニウムアルコキシドその他の有機アルミニウム化合物とを適当な溶媒中で反応させることで、容易に調製することができる。このようにして調製した粗製Alq3は未反応原料や原料由来の不純物及び不完全な配位化合物等を含んでいる。また、反応で使用した溶媒が水であれば結晶水として、有機溶媒であれば配位子として粗製錯体と共存していることがある。水や溶媒の存在は上記熱分析で容易に把握することができる。

このようにして調製した原料Alq3を昇華精製するが、従来は、析出部の加熱温度調整を行わない公知のガラス製昇華精製装置で昇華操作を繰り返し精製したのち、有機EL材料としてきた。この場合の一般的な昇華操作の繰り返し回数は3回と言われている。ところが、この方

法で精製したAlq3を発光及び／又は電子輸送材料として用いた有機EL素子は、輝度、寿命その他の基本的な素子特性が不十分であった。

そこで、本発明の精製方法では、原料Alq3を、10 Torr以下の減圧下、好ましくは3 Torr以下の減圧下、且つ原料を昇華させる昇華部の温度を300℃以上、420℃未満、製品又は中間体として回収される精製Alq3が析出する製品析出部の主帯域の温度を100℃以上、250℃未満に保持して昇華精製する。このように制御することにより、昇華速度、析出温度が微妙に異なる成分を効率的に分離でき、有機EL材料用として優れるものとなると考えられる。昇華部温度については、420℃以上に上げるとAlq3の分解を促進するため、精製効率を著しく低下させ、また300℃未満では、原料Alq3が充分な速度で昇華しないため、生産性が著しく低下する。製品析出部の温度については、250℃以上では製品Alq3の析出効率が低下し、100℃未満では良好な特性を示す製品が得られない。これは、析出部の温度が低すぎると製品Alq3以外の不純物の析出が同時に起こることによるものと考えられる。また、厳密には原料昇華部温度と製品析出部温度は、蒸気圧に関係するため、圧力によって変動する。例えば、3Torr以下であれば、原料昇華部温度は300℃以上、415℃未満であることが望ましく、製品析出部温度は100℃以上、200℃未満に保持することが望ましい。すなわち、圧力を低くすれば、原料昇華部温度と製品析出部温度共に下げることができるので、原料、製品共に熱による変性を抑制することができ、有利である。なお、本発明でいう製品析出物は、精製Alq3を析出させる帯域であり、ここで析出したAlq3を製品（中間精製品を含む。以下、同じ。）として回収するものである。また、主帯域は、製品析出部の全部又は主要部となる帯域であり、ここで析出したAlq3を、製品の全部又は大部分として回収するものである。なお、主帯域で析出したAlq3の全部を製品として回収する必要はなく、この帯域の末端部分で析出したAlq3の品質が不十分な場合などは、一部は製品として回収しないこともあり得る。

また、本発明の精製方法は、昇華精製装置が昇華部及び析出部を有し、少なくとも精製Alq3を析出させる主帯域の温度が設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に温度制御されていることが望ましい。また、昇華部についても、Alq3の分解温度に近い場合可能な限り厳密な温度管理をすることが望ましく、設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に温度制御されていることがよい。すなわち、昇華精製装置は昇華部、析出部及び真空装置を有し、原料は昇華部で加熱昇華され、析出部で順次析出し、未析出ガス等は真空装置へ流れるというような構造を有し、下流側に向かって温度が低下していくものであることが好ましい。そして、析出部は流れ方向にある幅を有し、一定温度に保持された帯域を少なくとも1

つ設け、好ましくは複数設け、前記製品析出部温度内の設定温度に保たれた帯域を精製Alq3を析出させる主帯域とし、この温度が設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内に温度制御されていることが望ましい。例えば、析出部を筒状とし、流れ方向に、温度がほぼ水平に保たれた少なくとも一つの帯域と階段状又はスロープ状に温度が低下させるようにされた帯域を設ければ、ある幅をもった帯域を一定温度にすることができ、純度やEL特性の異なるAlq3や不純物を段階的に析出させることができる。例えば、製品の精製Alq3を析出させる主帯域を設け、次にそれより低い温度に設定された帯域を設けることが有利であり、その帯域の長さ（面積）は設備の規模によっても異なるが10～100 cm程度がよく、製品の精製Alq3を析出させる主帯域内の温度は設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは 5°C 以内、より好ましくは 2°C 以内に収めることがよい。このように温度を厳密に制御することにより、その帯域内で析出する精製Alq3の品質を可及的に均一なものとなることができ、ここで析出する精製Alq3の実質的全部を製品とすることが可能となる。また、上記設定温度は前記のように減圧度等により変化するものであるが、2 Torr程度の場合、 150°C 前後とすることがよい。また、析出部を温度の異なる複数の帯域とし、それぞれの温度を制御することにより、それぞれの帯域で特定の物質又は組成物を選択的に析出させることができる。

昇華精製装置の材質は、ガラス製であっても、金属製であってもよいが、急速加熱が可能であること、局所過熱が減少すること、高い減圧が可能であることなどの理由で金属製が好ましく、特に昇華部及び製品析出部の主帯域は金属製とすることが好ましい。この場合、外側は鉄等の金属とし、内面はステンレス、アルミニウム等の金属の他、パイレックスガラス、石英ガラスやアルミナ等のセラミックス製としてもよい。昇華部温度は420℃以上まで自由に設定できるようにすることがよく、加熱方法は抵抗加熱、誘導加熱等の電気加熱、熱媒体を使用する間接加熱等の公知の方法が採用できるが、一定の設定温度に安定して保持することが望ましい昇華部や製品析出部の主帯域部分は、外側にジャケットを設け、そこに一定温度の熱媒体を流す間接加熱方式や抵抗加熱や誘導加熱等の電熱加熱とすることが有利である。このようにすれば、ジャケットを設けた部分の帯域がほぼ一定温度に保たれるため、ジャケットを設ける部分又は電熱加熱する部分を変化させることにより、その帯域の幅や位置を自由に変えることができる。そして、熱媒体の温度や供給電力を制御することにより設定温度が制御される。昇華に際して通常は、目的とする製品の精製Alq3の捕集温度が最も高く、その下流側に向かって低温に設定し、真空ラインに接続された末端捕集部はほぼ室温とすることがよい。原料Alq3中に含まれていた不純物やAlq3等の分解で発生した不純物等の精製品を汚染する成分は、異なる温度の析出部にその蒸気圧や沸点、凝固点に

応じて捕集される。

このような所定温度による析出捕集操作を昇華精製装置に取り込むことによって、昇華精製品の品質が従来法の昇華品より向上し、結果的に精製Alq3の有機EL材料としての機能を高めることができる。本発明の精製方法で得られたAlq3は、前記示差走査熱量分析又はFT-IRの特性値を満足させることが多いが、満足しない場合は、捕集部の段数を増し夫々の段毎の温度勾配を小さくすることや、再度昇華精製を繰り返すことで目的を達成できる。また、本発明の精製方法で得られるAlq3は、従来法で得られるAlq3より有機EL材料としての機能が

高いので、必ずしも前記示差走査熱量分析又はFT-IRの特性値を満足させる必要はない。

図面の簡単な説明

図1は、金属製昇華精製装置の概念図を示す。また、図2は、実施例1のFT-IRスペクトルを、図3はDSCチャートを示す。図4は、比較例1のFT-IRスペクトルを、図5はDSCチャートを示す。図6は、実施例2のFT-IRスペクトルを、図7はDSCチャートを示す。図8は、比較例2のFT-IRスペクトルを、図9はDSCチャートを示す。図10は有機EL素子の構成を示す断面図である。図11は、有機EL素子の輝度-電圧曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

昇華精製装置の好ましい一例を、その概念図を示す図1により説明する。図中、1は昇華部、2は析出部の製品析出部、3は析出部の第2帯域であり、4はトラップ、5は真空ポンプ、6は熱媒体加熱、循環装置、7はジャケット、8は熱媒体流路である。昇華部1、製品析出部2は、筒状の金属製とされ、熱媒体用配管8からジャケット7に循環供給される熱媒体により加熱又は冷却され、且つ独立して温度制御される。熱媒体加熱、循環装置6の温度制御を厳密にし、熱媒体の循環供給量を十分にすることにより、ジャケット7で囲まれた昇華部1及び製品析出部2の温度を所定の設定温度で、帯域内の温度差を所定の範囲に収めることが可能である。昇華した原料を含む流れは、製品析出部2で製品となる精製Alq3が析出し、第2帯域3でEL材料としての品質を劣るAlq3や不純物が析出し、トラップ4で析出しない粉末等が分離され、ガス状物は真空ポンプ5に引かれて排出される。

EL素子としては、ガラス基板／透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなるものなどが使用でき、正孔注入層や電子輸送層などのいくつかは省略可能である。そして、本発明の有機EL材料は、発光層及び／又は電子輸送層に好適に使用できる。EL素子の好ましい一例を、その概念図を示す図10により説明する。図10は、Alq3／Al・Liからなる素子を示し、ガラス基板／ITO／TPD／Alq3／Al・Liからなる素子を示し、図中、11はガラス基板、12はITO電極、13は正孔輸送層（TPD）、14は発光層、15

はAl・Li電極、16は電源であり、Alq3は発光層4に存在させる。本発明の有機EL材料は、定法により使用することができる。また、ドーパントのような他の有機EL材料と併用して使用することもできる。

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

本発明の窒素気流下での示差走査熱量分析は、セイコー電子工業株式会社製熱分析装置（SSC/5200のDSC220型示差操作熱量計をインジウム及びビズで校正）を使用して行った。これを標準の測定方法とする。なお、DSC分析では、装置の校正方法により測定値が変動することがあるが、上記標準の測定方法で測定した数値を本発明の発熱ピーク又は吸熱ピークの温度と吸熱量とする。

実施例1

硫酸アルミニウム16水和物25gと純度99%の8-オキシキノリン35gとを水93gに加え、攪拌しながら33%水酸化ナトリウム29gを滴下して中和、反応させた。精製した固形物をろ取し、水洗、乾燥してAlq3 36gを得た。

この原料Alq3 20gを、図1に示す金属製昇華精製装置を用いて昇華精製を行った。昇華部1、製品析出部2は、筒状の金属製とされ、供給される熱媒体により加熱又は冷却され、独立して温度制御される。第2帯域3は空冷とした。真空ポンプ5により系内を2Torrの減圧にし、昇華部1の温度を400℃に、製品析出部2の設定温度となる内壁温度を150℃に、熱媒体の入り口温度と出口温度の差を2℃以内に保持し、3時間昇華させ、固体を析出部の内表面に捕集した。この昇華精製装置の昇華部1は内容積約500ml、第1帯域2の内容積約500ml、長さが30cmであり、製品析出部2で捕集された精製Alq3は、14gであった。

比較例1

実施例1と同様に硫酸アルミニウムと8-オキシキノリンとから調製した原料Alq3を5g、内容積300mlの丸底円筒フラスコ底部に装入し、水冷却管を有するフラスコカバーを装着した。その後、2Torrの真空中、400℃に3時間加熱して原料Alq3を昇華させ、水冷却管表面に捕集した。捕集したAlq3を再度フラスコ底部に装入し、同一条件で昇華させた。再度、捕集Alq3をフラスコ底部に装入し、同一条件で昇華させ、合計3回の昇華を繰り返して、1.5gの精製Alq3を得た。

前記実施例1及び比較例1の製品析出部で得られた精製Alq3を分析した結果、UV、蛍光スペクトルでは差異が認められず、品質分析、¹H-NMRスペクトルからはいずれもAlq3であることが確認できた。一方、両者で差異が認められたFT-IR及びDSCチャートを図2～図5に示す。図2は実施例1のAlq3のFT-IRチャートであり、422cm⁻¹にピークを有し、418±2cm⁻¹にはピークを有していなかったのに対し、一方、図4で示す比較例1のAlq3のFT-IRチャートでは、419cm⁻¹にピークを有してい

たが、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していない。図3は実施例1のAlq3のDSCチャートを示し、350~400℃間の発熱ピークは認められず、419.5℃を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=85.6 J/g）を有していたのに対し、図5で示す比較例1のAlq3のDSCチャートでは、389.2℃を頂点とする発熱ピーク（発熱量=5.4J/g）と419.6℃を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=87.5J/g）の両方を有している。

実施例2

実施例1と同様に、アンモニウム明礬22.7gと8-オキシキノリン21.8gとを水150gに加え、攪拌しながら33%水酸化ナトリウム6.5gを滴下して中和、反応させた。生成した固形物を水洗、乾燥させてAlq3 21gを得た。この原料Alq3 15gを図1に示す金属製昇華精製装置を使い、同様の条件で精製してAlq3 11gを得た。

実施例2で調製した原料Alq3 5gを比較例1と同様のガラス装置で3回昇華精製し、Alq3 1.7gを得た。実施例2と比較例2で得られた精製Alq3のFT-IRとDSCの分析チャートを図6~9に示す。図6は実施例2のAlq3のFT-IRチャートを示し、 422 cm^{-1} にピークを有し、 $418 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していなかったのに対し、図8で示す比較例2のAlq3のFT-IRチャートでは、 419 cm^{-1} にピークを有していたが、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していなかった。図7は実施例2のAlq3のDSCチャートを示し、350~400℃間の発熱ピークは認められず、420.9℃を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=93.6 J/g）を有していたのに対し、一方、図9で示す比較例2のAlq3のDSCチャートでは、387.0℃を頂点とする発熱ピーク（発熱量=6.6J/g）と419.6℃を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=83.6J/g）の両方を有していた。

実施例3

実施例1と同様に原料Alq3を調製し、実施例1と同様の金属製昇華精製装置に原料Alq3を10g仕込み、昇華部温度を380℃、製品析出部の設定温度を150℃とし、3時間、圧力2 Torrで運転し、昇華精製する実験を10回行った。精製品のDSC分析（試料量約10mg）の結果を *

*表1に示す。いずれにおいても、350~400℃における発熱ピークは確認されず、420℃付近に頂点を持つ85~97 J/gの吸熱ピークを有していた。

【表1】

DSC分析		
番号	ピーク温度	吸熱量
1	418 ℃	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

実施例4

実施例1と同様な実験において、昇華部温度、製品析出部の設定温度及び圧力を変化させた実験を行った。条件、結果を表2に示す。実験番号1~4は実施例に該当し、5~8は比較例に該当する。実験番号1、2及び4では、昇華部温度、製品析出部温度又は時間のいずれかがやや高いか、長いかなるためDSCにわずかな発熱が認められる。実験番号3は、DSCに発熱はないが、収率がやや低い。実験番号5は、昇華温度が高いため、原料の一部がビッチ化して、収率が低い。実験番号6~7は、昇華温度が低いか、圧力が高いため、原料が昇華しない。実験番号8は、製品析出部濃度が高いため、ここから回収された製品を ^{27}Al -NMRで測定すると、Alの配位数が6から5に変化したと推測できるものが30%前後混在していた。

【表2】

番号	圧力 Torr	温度 (℃)		時間 hr	歩留 %	DSCピーク (J/g)		IRピーク cm^{-1}
		昇華部	製品析出部			350-400℃	約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

実施例5

実施例1と同様に原料Alq3を調製し、実施例1と同様

の金属製昇華精製装置に原料Alq3を100g仕込み、昇華部温度を400℃、製品析出部の設定温度を180℃とし、3時

間、圧力1.5Torrで運転し、昇華精製する実験を3回行った。精製品のDSC分析（試料量約10mg）の結果を表3に示す。

なお、標準のDSC装置での測定に加え、実施例5では、DSC装置をスズ、インジウムに加えて亜鉛を用いた3点で校正した後、分析に使用した。この場合の吸熱量は、標準のDSC装置での標準の測定方法による測*

* 定値に比べやや高めの数字であった。いずれのDSC装置を使用した場合においても、ピーク温度及び吸熱量に多少の数値の変化はあるが、350～400℃における発熱ピークは確認されず、420℃付近に頂点を持つ90～120J/gの吸熱ピークを有していた。

【表3】

番号	DSC分析		
	3点校正法		標準法 吸熱量
	ピーク温度	吸熱量	
1	418.4℃	106.1J/g	92.0J/g
2	417.7	116.2	94.2
3	419.5	119.6	95

実施例6

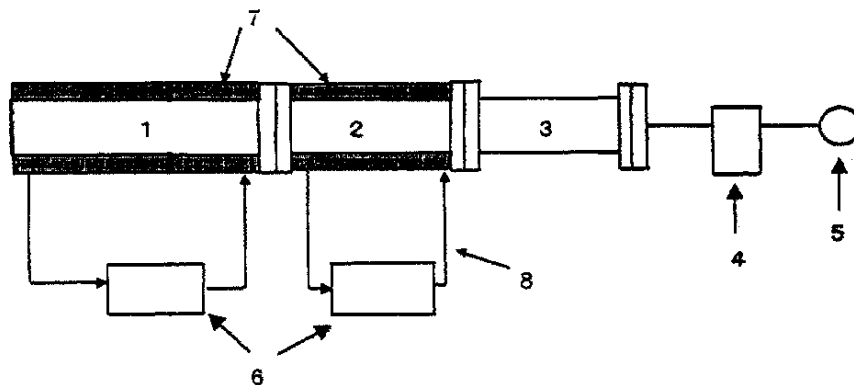
実施例1及び比較例1で得た精製Alq3を用いて図10に示した構成のガラス基板/ITO/TPD/Alq3/Al・Li素子を作成し、性能を比較した。結果は図11に示したが、10V輝度は、実施例1の精製Alq3のとき、437(cu/m²)であり、比較例1の精製Alq3のとき、179(cu/m²)であった。図11において、実線は実施例1の精製Alq3(Alq3N)の結果であり、点線は比較例1の精製Alq3(Alq3O)の結果である。

※ また、実施例2の精製Alq3と比較例2の精製Alq3について、同様に素子の輝度比較を行ったところ、10V輝度は夫々480及び200(cu/m²)であった。

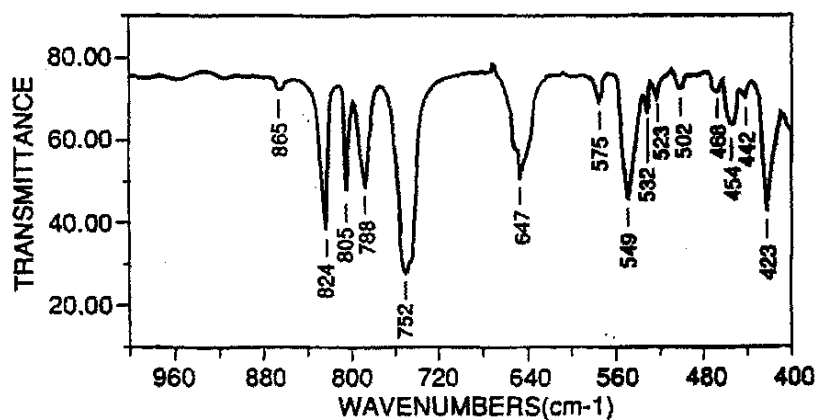
産業上の利用可能性

本発明の有機EL材料は、EL素子の輝度、効率、寿命等の基本特性が優れるため、有機EL素子の材料として有用である。また、本発明の精製方法は、コンパクトな装置で原料Alq3の分解を抑制しながら収率よく高純度化を達成でき、経済性にも優れる。

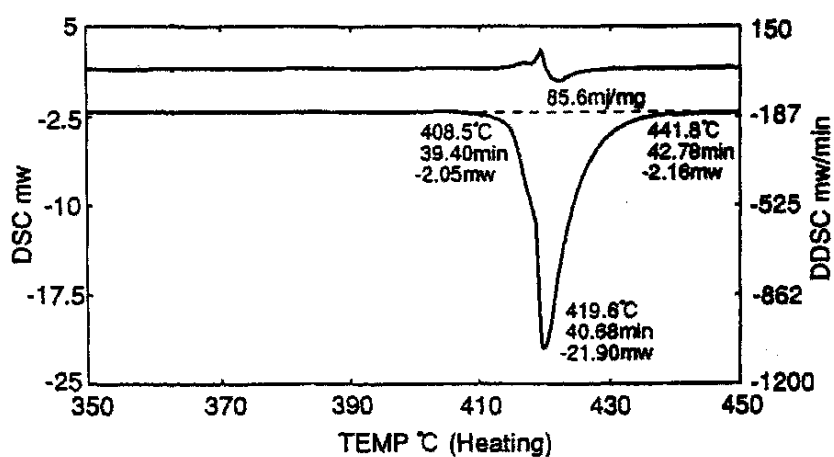
【図1】



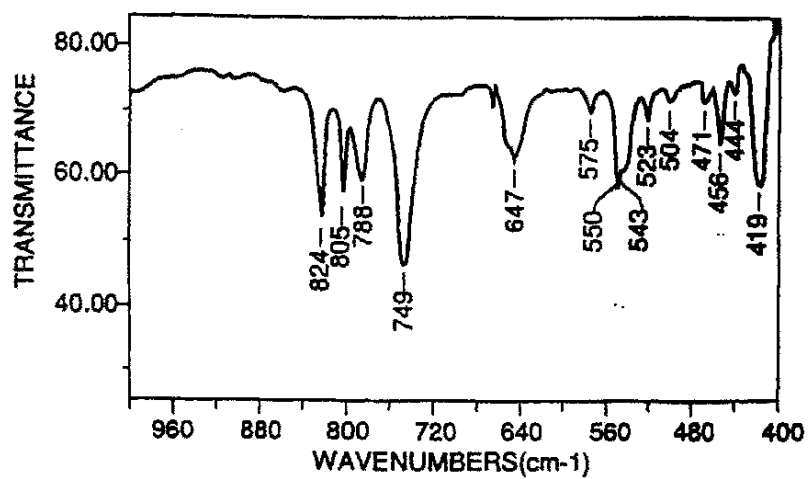
【図2】



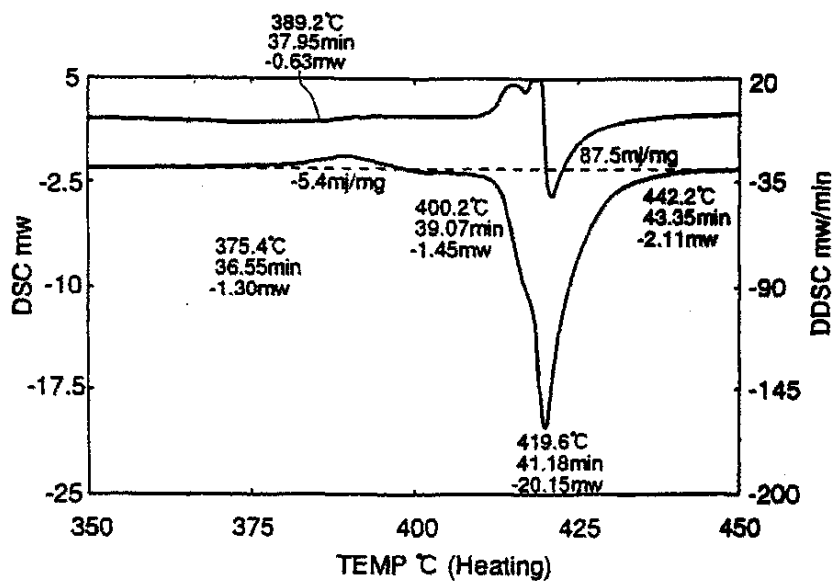
【図3】



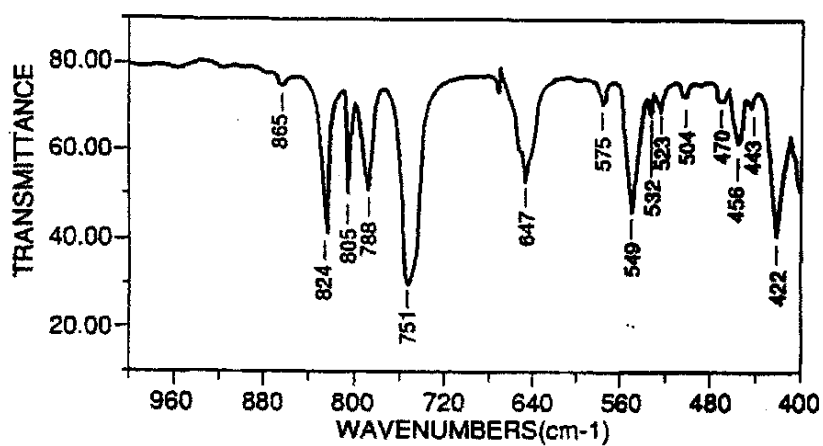
【図4】



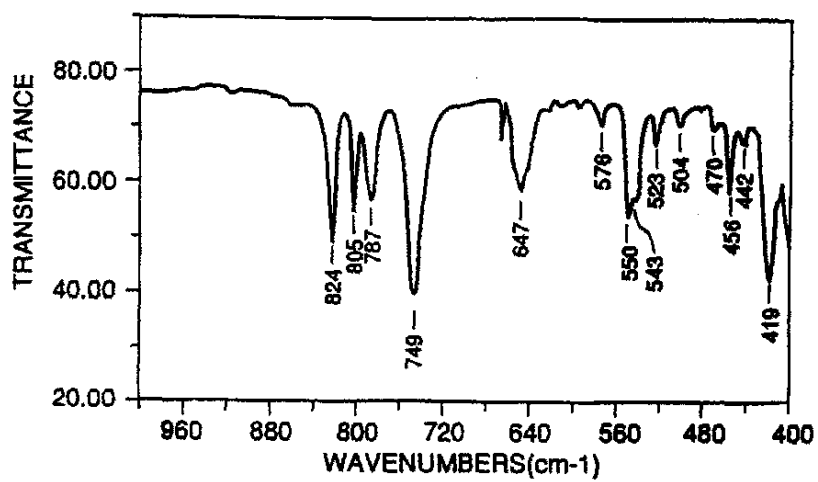
【図5】



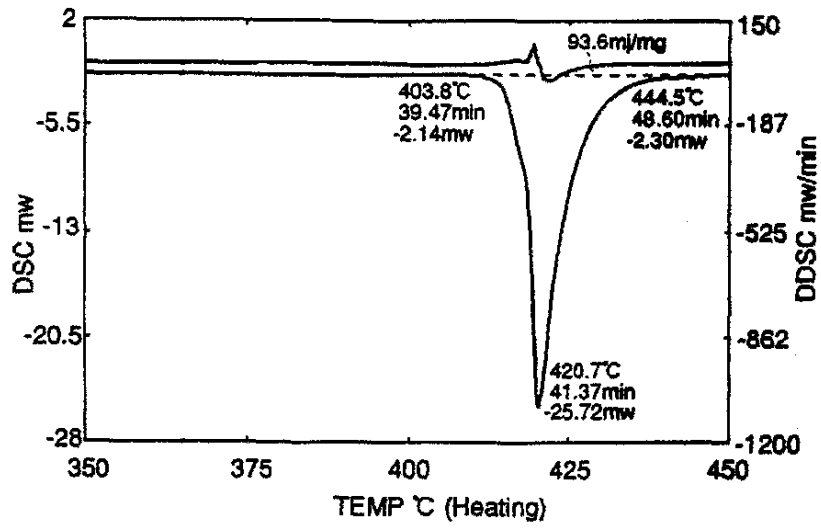
【図6】



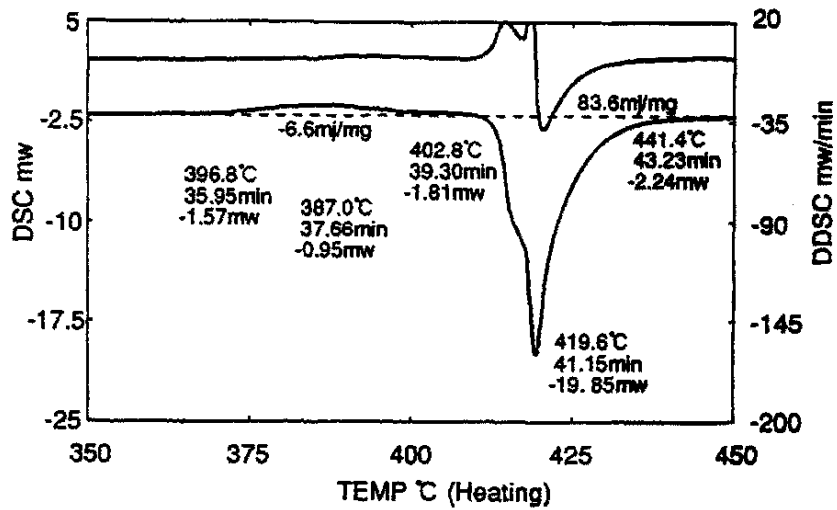
【図8】



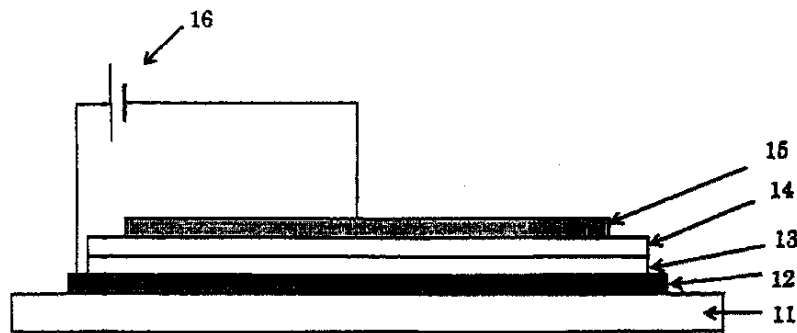
【図7】



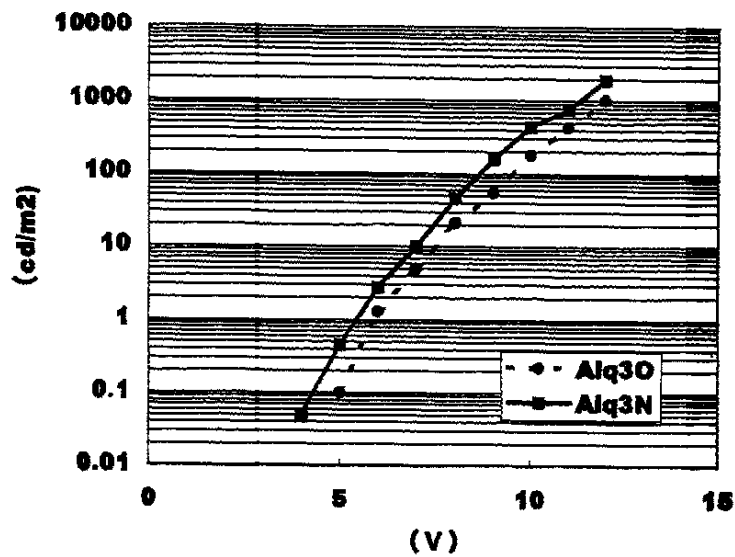
【図9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 亨
日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先
の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社
総合研究所内

(56)参考文献 特開 平5-279371 (J P, A)
特開 平9-301934 (J P, A)
特開 平10-270167 (J P, A)
特開 平11-149983 (J P, A)
特開 平6-65409 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22
B01D 7/00
CA (STN)
WPI (DIALOG)

【公報種別】 特許公報の訂正
【部門区分】 第3部門第3区分
【発行日】 平成16年11月4日(2004.11.4)

【特許番号】 特許第3516671号(P3516671)
【登録日】 平成16年1月30日(2004.1.30)
【特許公報発行日】 平成16年4月5日(2004.4.5)
【出願番号】 特願2001-522362(P2001-522362)
【訂正要旨】 特許請求の範囲の誤載により下記のとおり全文を訂正する。
【国際特許分類第7版】

C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14
H 0 5 B 33/22

【F I】

C 0 9 K 11/06 6 6 0
H 0 5 B 33/14 B
H 0 5 B 33/22 B

【記】 別紙のとおり

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第3516671号
(P3516671)

(45) 発行日 平成16年4月5日(2004.4.5)

(24) 登録日 平成16年1月30日(2004.1.30)

(51) Int. Cl. ⁷	F I
C O 9 K 11/06	C O 9 K 11/06 6 6 O
H O 5 B 33/14	H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22	H O 5 B 33/22 B

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-522362 (P2001-522362)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成12年8月30日 (2000. 8. 30)		新日鐵化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/005882		東京都品川区西五反田七丁目2 1 番 1 1 号
(87) 国際公開番号	W02001/018149	(74) 代理人	100082739
(87) 国際公開日	平成13年3月15日 (2001. 3. 15)		弁理士 成瀬 勝夫
審査請求日	平成15年5月23日 (2003. 5. 23)	(74) 代理人	100087343
(31) 優先権主張番号	特願平11-248880		弁理士 中村 智廣
(32) 優先日	平成11年9月2日 (1999. 9. 2)	(74) 代理人	100088203
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐野 英一
早期審査対象出願		(72) 発明者	副田 眞日止
			日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の 浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素気流下での示差走査熱量分析において3 5 0～4 0 0℃の間での発熱量が2 J/g 以下であり、且つ4 0 0～4 5 0℃の間で4 2 0℃付近を吸熱ピークの頂点とする7 0～1 2 0 J/g の吸熱を示すことを特徴とするトリス (8-オキシキノリノラト) アルミニウムからなる有機E L材料。

【請求項 2】

F T－I Rによる赤外吸収スペクトルにおいて、4 1 8±2 cm⁻¹にピークを有さず、4 2 3±2 cm⁻¹にピークを有するトリス (8-オキシキノリノラト) アルミニウムからなる請求項 1 記載の有機E L材料。

【請求項 3】

原料トリス (8-オキシキノリノラト) アルミニウムを、1 0 Torr以下の減圧下、且つ昇華部の温度を3 0 0℃以上、4 2 0℃未満、製品析出部の主帯域の温度を1 0 0℃以上、2 5 0℃未満に保持し、且つ、製品析出部の主帯域の温度が設定温度±1 0℃以内となるように温度制御して昇華精製することを特徴とする有機E L材料用のトリス (8-オキシキノリノラト) アルミニウムの精製方法。

【請求項 4】

昇華精製装置が、昇華部及び製品析出部を含む析出部を有し、少なくとも製品析出部の主帯域の温度が設定温度±5℃以内となるように温度制御されている請求項 3 記載の有機E L材料用のトリス (8-オキシキノリノラト) アルミニウムの精製方法。

【請求項5】

少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電極からなる層を有する有機EL素子において、発光層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項1記載の有機EL材料である有機EL素子。

【請求項6】

少なくともガラス基板／透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、電子輸送層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項1記載の有機EL材料である有機EL素子。

【請求項7】

少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電極からなる層を有する有機EL素子において、発光層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項3記載の有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法で精製されたものである有機EL素子。

10

【請求項8】

少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、電子輸送層に存在させるトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムが、請求項3記載の有機EL材料用のトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウムの精製方法で精製されたものである有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

20

本発明は、フラットパネルディスプレイとして重要性を増しつつある有機ELの構成材料となる新規トリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム及びその精製方法に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は、発光層を含む有機化合物層とこの有機化合物層を挟持する一対の電極から構成され、具体的には陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたものが知られている。有機発光層の材料（有機EL材料）としては、例えばコダック社のC.V.Tang、S.A.Van SlykeらによりAppl.Phys. Lett., 51(1987),913で発表されたトリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）が代表的な材料として知られており、その他にも置換8-オキシキノリノラトアルミニウム錯体や8-オキシキノリノラト-オキソアルミニウム錯体等も公知である。なお、Alq3は錯体であるので、トリス（8-オキシキノリノラト）アルミニウム錯体あるいは単に錯体とも称されることがある。

30

近年の活発な研究によって有機EL素子の実用性が向上する中で、使用される発光層構成有機化合物の純度、含有不純物などが有機EL素子の輝度、発光効率その他の基本性能や素子寿命に影響すると言われている。Alq3についても、例えば日本特許第2902745号及び同2823352号公報には品質上具備すべき要点が記載されており、JP11-171801A号公報には製造技術が記載されている。

Alq3がフェイシャル型とメリジオナル型との2種類の異性体混合物であることは公知であり各種の解析データが報告されている（例えば Anal.Chem., 1968,40(13),1945-51: 1H-NMRスペクトルによる両異性体の同定、Talanta, 1967(14),1213-20: 質量スペクトル、Acta. Chem.Scand.,1968,22(4), 1067-75: 赤外吸収スペクトル）。しかしながら、これらの異性体が有機EL素子の性能にどのように影響するかについての定量的な相関は、殆ど報告されていない。

40

例えば、微量不純物の影響や結晶構造や立体構造の影響については、微量不純物が存在した方がよいのか、その場合、どのようなものがどの程度含まれることがよいのかとか、結晶構造等についてはどのような構造がよいのかというようなことについても明確にされていない。これは、もともと、Alq3が高純度であることや、これらと発光機構の関が明確でないことによるものである。

ところで、有機EL材料とするためのAlq3の精製には、昇華精製法が一般に採用されてい

50

る。しかし、従来公知の電気炉及びガラス装置を用いた昇華精製方法では、有機EL材料として十分満足できるような純度に高めることができないことが考えられる。有機EL素子の実用上重要な性能と材料の純度、含有不純物の種類や量等との関係は未だに不明確な点が多いが、このような昇華精製技術に起因する点も多いと考えられる。EL素子構成の改良により基本性能は実用レベルまで向上したと言われるに至った今、Alq3の工業生産をにらんだ昇華精製技術の実用化も求められている。更に、有機EL材料としての分析技術と製造技術の開発とが重要な課題となっている。

本発明の目的は、有機EL素子材料として優れた機能を持つAlq3及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、窒素気流下での示差走査熱量分析において350～400℃の間での発熱量が2 J/g以下であり、且つ400～450℃の間で420℃付近を吸熱ピークの頂点とする70～120 J/gの吸熱を示すことを特徴とするトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウム錯体からなる有機EL材料である。また、本発明は、FT-IRによる赤外吸収スペクトルにおいて、 $418 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有さず、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有するトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウム錯体からなる前記有機EL材料である。

更に、本発明は、原料トリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムを、10 Torr以下の減圧下、且つ昇華部の温度を300℃以上、420℃未満、製品析出部の主帯域の温度を100℃以上、250℃未満に保持して昇華精製することを特徴とする有機EL材料用のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムの精製方法である。また、本発明は、昇華精製装置が、昇華部及び製品析出部を含む析出部を有し、少なくとも製品析出部の主帯域の温度が設定温度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内となるように温度制御されている前記有機EL材料用のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムの精製方法である。

また、本発明は、少なくともガラス基板／透明電極／正孔輸送層／発光層／電極からなる層を有する有機EL素子において、又は少なくともガラス基板／透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電極からなる層を有する有機EL素子において、発光層及び／又は電子輸送層に存在させるAlq3が、前記の有機EL材料又は前記の有機EL材料用のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウムの精製方法で精製されたAlq3である有機EL素子である。

本発明者らは、有機EL素子性能を左右するAlq3の品位を把握するため各種の化学的及び物理的分析を行った結果、既に報告されている前述のスペクトル(IR、 $^1\text{H-NMR}$ 等)データとは別に、熱分析結果がEL素子性能に関連していることを見出した。すなわち、従来技術で昇華精製したAlq3(以下、従来品)及び本発明者らが開発した独自の昇華精製装置で精製したAlq3(以下、本発明品)の両者についてIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、質量、UV、蛍光(溶液)各スペクトル及び示差熱並びに示差走査熱量等の分析を行い、分析結果とITO／正孔輸送層(TPD)／電子輸送層(Alq3)／Al-Li電極から構成される有機EL素子の基本性能との関連を検討した。

本発明品と従来品とのフーリエ変換IR(FT-IR)スペクトルを比較するといくつかの吸収ピークで3～5 cm^{-1} 程度の差異が認められた。FT-IRでは分解能(本実験では2 cm^{-1})以上の差異は有意であると言われているが、上記差異を根拠に錯体構造(分子内、分子間)の僅かな変化を定量的に説明することはかなり難しい。両異性体の一方のみを調製又は単離することが極めて難しいことにその一因がある。また、UV、蛍光、質量、 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$ 等のスペクトルでは両者の間には明確なデータの差異が認められなかった。

ところが、示差走査熱量(以下、DSC)及び示差熱(以下、DTA)分析において、両者に明らかな差異が認められた。従来品のDSC分析では350～400℃間で5～15 J/gの発熱ピークと400～450℃の間で417～421℃付近をピークの頂点とする大きな吸熱ピークを示し、その吸熱量は60～90 J/gであった。一方、本発明品では350～400℃間での発熱ピークが殆ど認められず、発熱量が実質的にはゼロであり、400～450℃間での420℃付近を頂点とする大きな吸熱ピークの吸熱量は概ね70～120 J/g、好ましくは70～100 J/g、より好ましくは80～100 J/gであった。また、従来品のDTA分析においても380℃付近の小さな発熱と420℃付近の

10

20

30

40

50

大きな吸熱とが観察された。但し、DSCデータでの判定の方が容易であった。

このような熱分析上の差異を示す本発明品及び従来品を用いて、ITO/TPD/Alq3/Al・Liで構成された有機EL素子を作成し、素子性能の指標である輝度を比較した。その結果、本発明品の方が素子の初期輝度が高いことが確認された。本発明は上記事実から完成されたものである。

まず、本発明のトリス(8-オキシキノリノラト)アルミニウム(Alq3)からなる有機EL材料について説明する。このAlq3は、窒素気流下の示差走査熱量分析(試料量10mg)において、350~400℃の間での発熱量が2 J/g(ジュール/グラム)以下であり、且つ400~450℃の間で420℃付近を吸熱ピークの頂点とする70~120 J/gの吸熱を示す。従来の有機EL材料用のAlq3あるいは未精製のAlq3は、350~400℃の間での発熱であるが、本発明の有機EL材料用のAlq3は、この発熱が2 J/g以下、好ましくは明確なピークが表れないものである。この発熱の原因は不明であるが、このAlq3を使用すると有機EL材料用として優れることが見出された。また、400~450℃の間で420℃付近を吸熱ピークとする吸熱は、Alq3の融解熱、分解熱、気化熱、相変化熱等が複合的に検出された熱量であり、この付近には独立したピークが一つのみあることがよい。これらが有機EL材料としての性能に及ぼす理由は定かではないが、素子性能に関しては素子作成時(高温、真空下での蒸着)の材料の分解、不純物の挙動や正孔輸送材料との接触による性能低下等の外的要因が影響することが考えられるため、それが示差熱分析のピークと関係あると考えられる。

本発明のAlq3は、更にFT-IRによる赤外吸収スペクトルにおいて、 $418 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有さず、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有することがよい。これについても、従来の有機EL材料用のAlq3あるいは原料Alq3は、 $418 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有し、 $423 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ にピークを有さないものが多い。この点でも上記を満足する本発明品を使用すると有機EL材料用として優れることが見出された。

本発明のAlq3は、示差走査熱量分析又は示差走査熱量分析とFT-IRが上記を満足すればよいが、同時に両方を満足するとよりよい有機EL材料となる。すなわち、これを満足する本発明のAlq3は、製膜性、電子輸送性、発光効率、輝度など有機EL材料として求められる条件を十分に満たしている。

次に、本発明のAlq3の製造方法について説明する。原料Alq3の合成は従来公知の方法で差し支えない。例えば、8-オキシキノリンとアルミニウム源である硫酸アルミニウム、アンモニウム明礬等の無機アルミニウム化合物やアルミニウムアルコキシドその他の有機アルミニウム化合物とを適当な溶媒中で反応させることで、容易に調製することができる。このようにして調製した粗製Alq3は未反応原料や原料由来の不純物及び不完全な配位化合物等を含んでいる。また、反応で使用した溶媒が水であれば結晶水として、有機溶媒であれば配位子として粗製錯体と共存していることがある。水や溶媒の存在は上記熱分析で容易に把握することができる。

このようにして調製した原料Alq3を昇華精製するが、従来は、析出部の加熱温度調整を行わない公知のガラス製昇華精製装置で昇華操作を繰り返し精製したのち、有機EL材料としてきた。この場合の一般的な昇華操作の繰り返し回数は3回と言われている。ところが、この方法で精製したAlq3を発光及び/又は電子輸送材料として用いた有機EL素子は、輝度、寿命その他の基本的な素子特性が不十分であった。

そこで、本発明の精製方法では、原料Alq3を、10 Torr以下の減圧下、好ましくは3 Torr以下の減圧下、且つ原料を昇華させる昇華部の温度を300℃以上、420℃未満、製品又は中間体として回収される精製Alq3が析出する製品析出部の主帯域の温度を100℃以上、250℃未満に保持して昇華精製する。このように制御することにより、昇華速度、析出温度が微妙に異なる成分を効率的に分離でき、有機EL材料用として優れるものとなると考えられる。昇華部温度については、420℃以上に上げるとAlq3の分解を促進するため、精製効率を著しく低下させ、また300℃未満では、原料Alq3が十分な速度で昇華しないため、生産性が著しく低下する。製品析出部の温度については、250℃以上では製品Alq3の析出効率が低下し、100℃未満では良好な特性を示す製品が得られない。これは、析出部の温度が低すぎると製品Alq3以外の不純物の析出が同時に起こることによるものと考えられる。ま

た、厳密には原料昇華部温度と製品析出部温度は、蒸気圧に関係するため、圧力によって変動する。例えば、3Torr以下であれば、原料昇華部温度は300℃以上、415℃未満であることが望ましく、製品析出部温度は100℃以上、200℃未満に保持することが望ましい。すなわち、圧力を低くすれば、原料昇華部温度と製品析出部温度共に下げることができるので、原料、製品共に熱による変性を抑制することができ、有利である。なお、本発明でいう製品析出物は、精製Alq3を析出させる帯域であり、ここで析出したAlq3を製品（中間精製品を含む。以下、同じ。）として回収するものである。また、主帯域は、製品析出部の全部又は主要部となる帯域であり、ここで析出したAlq3を、製品の全部又は大部分として回収するものである。なお、主帯域で析出したAlq3の全部を製品として回収する必要はなく、この帯域の末端部分で析出したAlq3の品質が不十分な場合などは、一部は製品として回収しないこともあり得る。

10

また、本発明の精製方法は、昇華精製装置が昇華部及び析出部を有し、少なくとも精製Alq3を析出させる主帯域の温度が設定温度±10℃以内、好ましくは±5℃、より好ましくは±2℃以内に温度制御されていることが望ましい。また、昇華部についても、Alq3の分解温度に近い場合可能な限り厳密な温度管理をすることが望ましく、設定温度±10℃以内、好ましくは±5℃、より好ましくは±2℃以内に温度制御されていることがよい。すなわち、昇華精製装置は昇華部、析出部及び真空装置を有し、原料は昇華部で加熱昇華され、析出部で順次析出し、未析出ガス等は真空装置へ流れるというような構造を有し、下流側に向かって温度が低下していくものであることが好ましい。そして、析出部は流れ方向にある幅を有し、一定温度に保持された帯域を少なくとも1つ設け、好ましくは複数設け、前記製品析出部温度内の設定温度に保たれた帯域を精製Alq3を析出させる主帯域とし、この温度が設定温度±10℃以内に温度制御されていることが望ましい。例えば、析出部を筒状とし、流れ方向に、温度がほぼ水平に保たれた少なくとも一つの帯域と階段状又はスロープ状に温度が低下させるようにされた帯域を設ければ、ある幅をもった帯域を一定温度にすることができ、純度やEL特性の異なるAlq3や不純物を段階的に析出させることができる。例えば、製品の精製Alq3を析出させる主帯域を設け、次にそれより低い温度に設定された帯域を設けることが有利であり、その帯域の長さ（面積）は設備の規模によっても異なるが10～100cm程度がよく、製品の精製Alq3を析出させる主帯域内の温度は設定温度±10℃以内、好ましくは5℃以内、より好ましくは2℃以内に収めることがよい。このように温度を厳密に制御することにより、その帯域内で析出する精製Alq3の品質を可及的に均一なものとすることができ、ここで析出する精製Alq3の実質的全部を製品とすることが可能となる。また、上記設定温度は前記のように減圧度等により変化するものであるが、2Torr程度の場合は、150℃前後とすることがよい。また、析出部を温度の異なる複数の帯域とし、それぞれの温度を制御することにより、それぞれの帯域で特定の物質又は組成物を選択的に析出させることができる。

20

30

昇華精製装置の材質は、ガラス製であっても、金属製であってもよいが、急速加熱が可能であること、局所過熱が減少すること、高い減圧が可能であることなどの理由で金属製が好ましく、特に昇華部及び製品析出部の主帯域は金属製とすることが好ましい。この場合、外側は鉄等の金属とし、内面はステンレス、アルミニウム等の金属の他、パイレックスガラス、石英ガラスやアルミナ等のセラミックス製としてもよい。昇華部温度は420℃以上まで自由に設定できるようにすることがよく、加熱方法は抵抗加熱、誘導加熱等の電気加熱、熱媒体を使用する間接加熱等の公知の方法が採用できるが、一定の設定温度に安定して保持することが望ましい昇華部や製品析出部の主帯域部分は、外側にジャケットを設け、そこに一定温度の熱媒体を流す間接加熱方式や抵抗加熱や誘導加熱等の電熱加熱とすることが有利である。このようにすれば、ジャケットを設けた部分の帯域がほぼ一定温度に保たれるため、ジャケットを設ける部分又は電熱加熱する部分を変化させることにより、その帯域の幅や位置を自由に変えることができる。そして、熱媒体の温度や供給電力を制御することにより設定温度が制御される。昇華に際して通常は、目的とする製品の精製Alq3の捕集温度が最も高く、その下流側に向かって低温に設定し、真空ラインに接続された末端捕集部はほぼ室温とすることがよい。原料Alq3中に含まれていた不純物やAlq3等の

40

50

分解で発生した不純物等の精製品を汚染する成分は、異なる温度の析出部にその蒸発圧や沸点、凝固点に応じて捕集される。

このような所定温度による析出捕集操作を昇華精製装置に取り込むことによって、昇華精製品の品質が従来法の昇華品より向上し、結果的に精製Alq3の有機EL材料としての機能を高めることができる。本発明の精製方法で得られたAlq3は、前記示差走査熱量分析又はFT-IRの特性値を満足させることが多いが、満足しない場合は、捕集部の段数を増し夫々の段毎の温度勾配を小さくすることや、再度昇華精製を繰り返すことで目的を達成できる。また、本発明の精製方法で得られるAlq3は、従来法で得られるAlq3より有機EL材料としての機能が高いので、必ずしも前記示差走査熱量分析又はFT-IRの特性値を満足させる必要はない。

10

図面の簡単な説明

図1は、金属製昇華精製装置の概念図を示す。また、図2は、実施例1のFT-IRスペクトルを、図3はDSCチャートを示す。図4は、比較例1のFT-IRスペクトルを、図5はDSCチャートを示す。図6は、実施例2のFT-IRスペクトルを、図7はDSCチャートを示す。図8は、比較例2のFT-IRスペクトルを、図9はDSCチャートを示す。図10は有機EL素子の構成を示す断面図である。図11は、有機EL素子の輝度-電圧曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

昇華精製装置の好ましい一例を、その概念図を示す図1により説明する。図中、1は昇華部、2は析出部の製品析出部、3は析出部の第2帯域であり、4はトラップ、5は真空ポンプ、6は熱媒体加熱、循環装置、7はジャケット、8は熱媒体流路である。昇華部1、製品析出部2は、筒状の金属性となされ、熱媒体用配管8からジャケット7に循環供給される熱媒体により加熱又は冷却され、且つ独立して温度制御される。熱媒体加熱、循環装置6の温度制御を厳密にし、熱媒体の循環供給量を十分にすることにより、ジャケット7で囲まれた昇華部1及び製品析出部2の温度を所定の設定温度で、帯域内の温度差を所定の範囲に収めることが可能である。昇華した原料を含む流れは、製品析出部2で製品となる精製Alq3が析出し、第2帯域3でEL材料としての品質を劣るAlq3や不純物が析出し、トラップ4で析出しない粉末等が分離され、ガス状物は真空ポンプ5に引かれて排出される。EL素子としては、ガラス基板/透明電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電極からなるものなどが使用でき、正孔注入層や電子輸送層などのいくつかは省略可能である。そして、本発明の本発明の有機EL材料は、発光層及び/又は電子輸送層に好適に使用できる。EL素子の好ましい一例を、その概念図を示す図10により説明する。図10は、Alq3/Al・Liからなる素子を示し、ガラス基板/ITO/TPD/Alq3/Al・Liからなる素子を示し、図中、11はガラス基板、12はITO電極、13は正孔輸送層(TPD)、14は発光層、15はAl・Li電極、16は電源であり、Alq3は発光層4に存在させる。本発明の有機EL材料は、定法により使用することができる。また、ドーパントのような他の有機EL材料と併用して使用することもできる。

20

30

以下、本発明を実施例で説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

本発明の窒素気流下での示差走査熱量分析は、セイコー電子工業株式会社製熱分析装置(SSC/5200)のDSC220型示差操作熱量計をインジウム及びスズで校正)を使用して行った。これを標準の測定方法とする。なお、DSC分析では、装置の校正方法により測定値が変動することがあるが、上記標準の測定方法で測定した数値を本発明の発熱ピーク又は吸熱ピークの温度と吸熱量とする。

40

実施例1

硫酸アルミニウム16水和物25gと純度99%の8-オキシキノリン35gとを水93gに加え、攪拌しながら33%水酸化ナトリウム29gを滴下して中和、反応させた。精製した固形物をろ取り、水洗、乾燥してAlq3 36gを得た。

この原料Alq3 20gを、図1に示す金属製昇華精製装置を用いて昇華精製を行った。昇華部1、製品析出部2は、筒状の金属製となされ、供給される熱媒体により加熱又は冷却され、独立して温度制御される。第2帯域3は空冷とした。真空ポンプ5により系内を2Torrの

50

減圧にし、昇華部 1 の温度を 400℃ に、製品析出部 2 の設定温度となる内壁温度を 150℃ に、熱媒体の入り口温度と出口温度の差を 2℃ 以内に保持し、3 時間昇華させ、固体を析出部の内表面に捕集した。この昇華精製装置の昇華部 1 は内容積約 500ml、第 1 帯域 2 の内容積約 500ml、長さが 30cm であり、製品析出部 2 で捕集された精製 Alq3 は、14g であった。

比較例 1

実施例 1 と同様に硫酸アルミニウムと 8-オキシキノリンとから調製した原料 Alq3 を 5g、内容積 300ml の丸底円筒フラスコ底部に装入し、水冷却管を有するフラスコカバーを装着した。その後、2 Torr の真空下、400℃ に 3 時間加熱して原料 Alq3 を昇華させ、水冷却管表面に捕集した。捕集した Alq3 を再度フラスコ底部に装入し、同一条件で昇華させた。再度、捕集 Alq3 をフラスコ底部に装入し、同一条件で昇華させ、合計 3 回の昇華を繰り返して、1.5g の精製 Alq3 を得た。

10

前記実施例 1 及び比較例 1 の製品析出部で得られた精製 Alq3 を分析した結果、UV、蛍光スペクトルでは差異が認められず、品質分析、¹H-NMR スペクトルからはいずれも Alq3 であることが確認できた。一方、両者で差異が認められた FT-IR 及び DSC チャートを図 2 ～ 図 5 に示す。図 2 は実施例 1 の Alq3 の FT-IR チャートであり、 422 cm^{-1} にピークを有し、 $418 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していなかったのに対し、一方、図 4 で示す比較例 1 の Alq3 の FT-IR チャートでは、 419 cm^{-1} にピークを有していたが、 $423 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していない。図 3 は実施例 1 の Alq3 の DSC チャートを示し、350～400℃ 間の発熱ピークは認められず、419.5℃ を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=85.6 J/g）を有していたのに対し、図 5 で示す比較例 1 の Alq3 の DSC チャートでは、389.2℃ を頂点とする発熱ピーク（吸熱量=5.4 J/g）と 419.6℃ を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=87.5 J/g）の両方を有している。

20

実施例 2

実施例 1 と同様に、アンモニウム明礬 22.7g と 8-オキシキノリン 21.8g とを水 150g に加え、攪拌しながら 33% 水酸化ナトリウム 6.5g を滴下して中和、反応させた。生成した固形物を水洗、乾燥させて Alq3 21g を得た。この原料 Alq3 15g を図 1 に示す金属製昇華精製装置を使い、同様の条件で精製して Alq3 11g を得た。

実施例 2 で調製した原料 Alq3 5g を比較例 1 と同様のガラス装置で 3 回昇華精製し、Alq3 1.7g を得た。実施例 2 と比較例 2 で得られた精製 Alq3 の FT-IR と DSC の分析チャートを図 6 ～ 9 に示す。図 6 は実施例 2 の Alq3 の FT-IR チャートを示し、 422 cm^{-1} にピークを有し、 $418 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していなかったのに対し、図 8 で示す比較例 2 の Alq3 の FT-IR チャートでは、 419 cm^{-1} にピークを有していたが、 $423 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ にはピークを有していなかった。図 7 は実施例 2 の Alq3 の DSC チャートを示し、350～400℃ 間の発熱ピークは認められず、420.9℃ を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=93.6 J/g）を有していたのに対し、一方、図 9 で示す比較例 2 の Alq3 の DSC チャートでは、387.0℃ を頂点とする発熱ピーク（吸熱量=6.6 J/g）と 419.6℃ を頂点とする吸熱ピーク（吸熱量=83.6 J/g）の両方を有していた。

30

実施例 3

実施例 1 と同様に原料 Alq3 を調製し、実施例 1 と同様の金属製昇華精製装置に原料 Alq3 を 10g 仕込み、昇華部温度を 380℃、製品析出部の設定温度を 150℃ とし、3 時間、圧力 2 Torr で運転し、昇華精製する実験を 10 回行った。精製品の DSC 分析（試料量約 10 mg）の結果を表 1 に示す。いずれにおいても、350～400℃ における発熱ピークは確認されず、420℃ 付近に頂点を持つ 85～97 J/g の吸熱ピークを有していた。

40

【表 1】

DSC分析		
番号	ピーク温度	吸熱量
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

10

実施例 4

実施例 1 と同様な実験において、昇華部温度、製品析出部の設定温度及び圧力を変化させた実験を行った。条件、結果を表 2 に示す。実験番号 1 ～ 4 は実施例に該当し、5 ～ 8 は比較例に該当する。実験番号 1、2 及び 4 では、昇華部温度、製品析出部温度又は時間のいずれかがやや高いか、長いかなるため D S C にわずかな発熱が認められる。実験番号 3 は、D S C に発熱はないが、収率がやや低い。実験番号 5 は、昇華温度が高いため、原料の一部がピッチ化して、収率が低い。実験番号 6 ～ 7 は、昇華温度が低いか、圧力が高いため、原料が昇華しない。実験番号 8 は、製品析出部濃度が高いため、ここから回収された製品を²⁷Al-NMRで測定すると、Alの配位数が 6 から 5 に変化したと推測できるものが 3 0 % 前後混在していた。

20

【表 2】

番号	圧力 Torr	温度 (°C)		時間 hr	歩留 %	DSCヒート (J/g)		IRヒート cm ⁻¹
		昇華部	製品析出部			350-400°C	約 420°C	
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	91.6	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

30

実施例 5

実施例 1 と同様に原料 Alq3 を調製し、実施例 1 と同様の金属製昇華精製装置に原料 Alq3 を 100g 仕込み、昇華部温度を 400°C、製品析出部の設定温度を 180°C とし、3 時間、圧力 1.5 Torr で運転し、昇華精製する実験を 3 回行った。精製品の DSC 分析 (試料量約 10 mg) の結果を表 3 に示す。

40

なお、標準の D S C 装置での測定に加え、実施例 5 では、D S C 装置をスズ、インジウムに加えて亜鉛を用いた 3 点で校正した後、分析に使用した。この場合の吸熱量は、標準の D S C 装置での標準の測定方法による測定値に比べやや高めの数字であった。いずれの D S C 装置を使用した場合においても、ピーク温度及び吸熱量に多少の数値の変化はあるが、350 ～ 400 °C における発熱ピークは確認されず、420 °C 付近に頂点を持つ 90 ～ 120 J/g の吸熱ピークを有していた。

【表 3】

番号	DSC分析		
	3点較正法		標準法
	ピーク温度	吸熱量	
1	418.4 °C	106.1 J/g	92.0 J/g
2	417.7	116.2	94.2
3	419.5	119.6	95

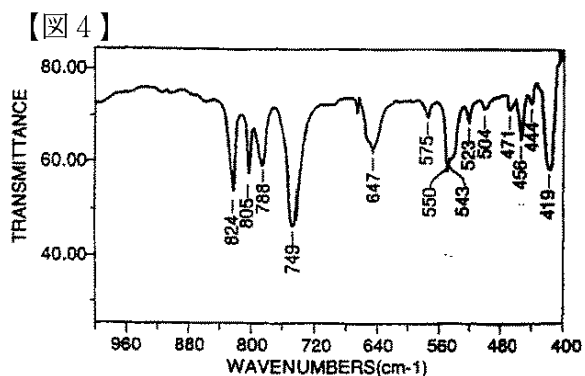
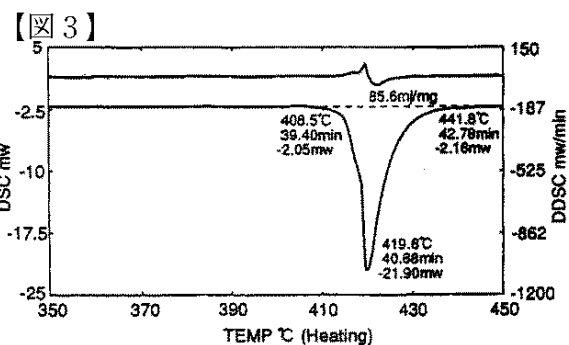
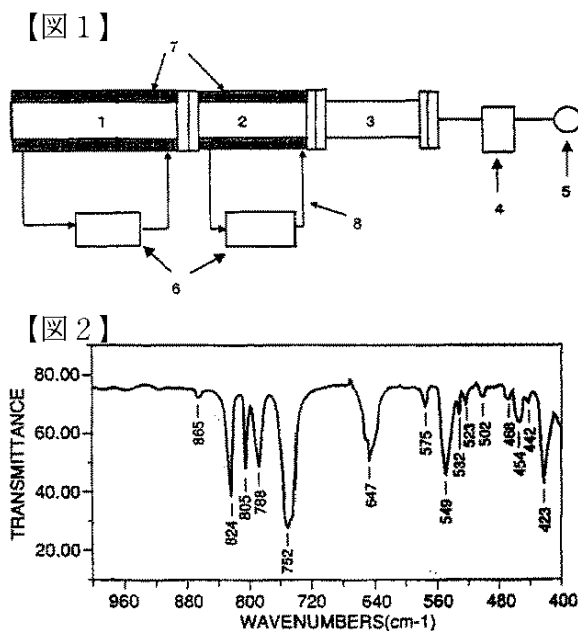
実施例 6

実施例1及び比較例1で得た精製Alq3を用いて図10に示した構成のガラス基板/ITO/TPD/Alq3/Al・Li素子を作成し、性能を比較した。結果は図11に示したが、10V輝度は、実施例1の精製Alq3のとき、437(c d/m^2)であり、比較例1の精製Alq3のとき、179(c d/m^2)であった。図11において、実線は実施例1の精製Alq3(Alq3N)の結果であり、点線は比較例1の精製Alq3(Alq3O)の結果である。

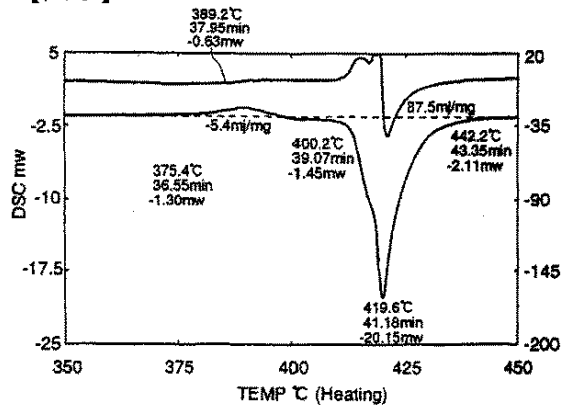
また、実施例2の精製Alq3と比較例2の精製Alq3について、同様に素子の輝度比較を行ったところ、10V輝度は夫々480及び200(c d/m^2)であった。

産業上の利用可能性

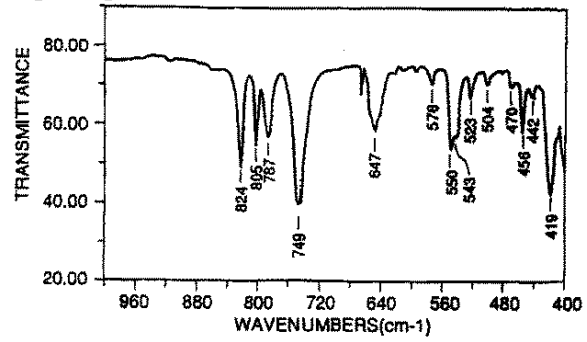
本発明の有機EL材料は、EL素子の輝度、効率、寿命等の基本特性が優れるため、有機EL素子の材料として有用である。また、本発明の精製方法は、コンパクトな装置で原料Alq3の分解を抑制しながら収率よく高純度化を達成でき、経済性にも優れる。



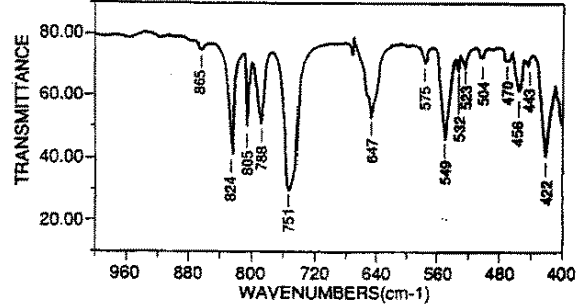
【図 5】



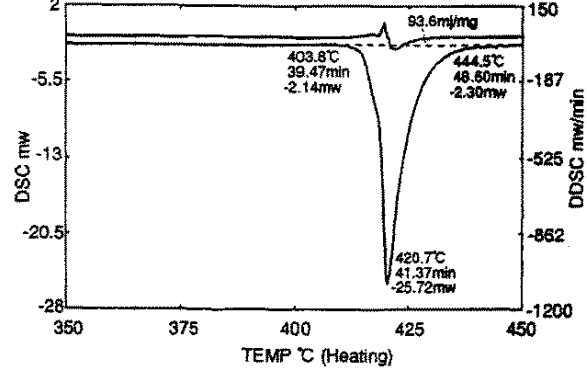
【図 8】



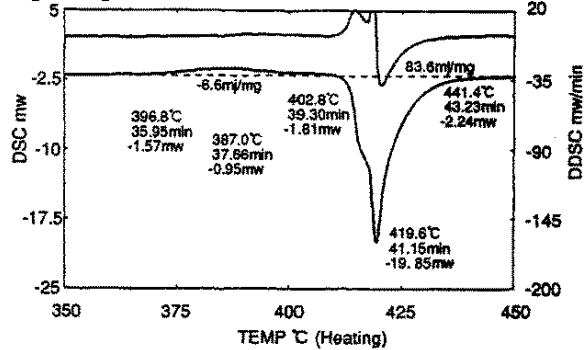
【図 6】



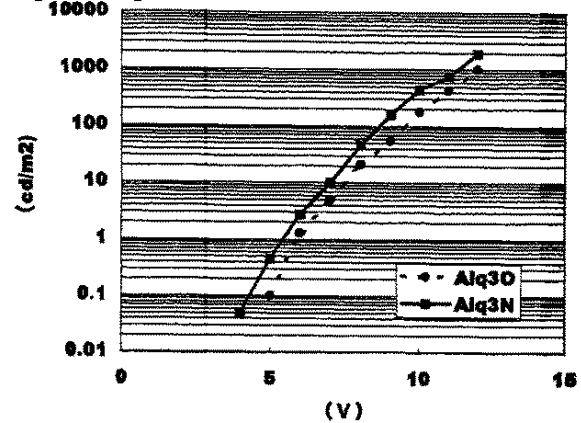
【図 7】



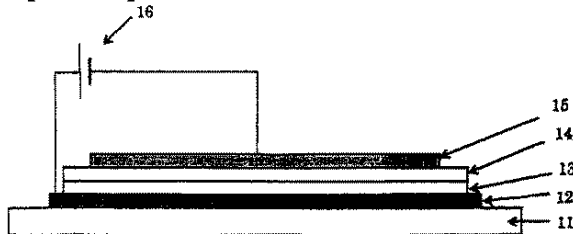
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮崎 浩
日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究
所内
- (72)発明者 齋藤 亨
日本国福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究
所内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開 平5-279371 (JP, A)
特開 平9-301934 (JP, A)
特開 平10-270167 (JP, A)
特開 平11-149983 (JP, A)
特開 平6-65409 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22
B01D 7/00
CA (STN)
WPI (DIALOG)

专利名称(译)	有机EL材料		
公开(公告)号	JP3516671B2	公开(公告)日	2004-04-05
申请号	JP2001522362	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 齋藤亨		
发明人	副田 真日止 宫崎 浩 齋藤 亨		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0079 H01L51/0008 H01L51/5012		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B		
审查员(译)	渡边洋子		
优先权	1999248880 1999-09-02 JP		
其他公开文献	JPWO2001018149A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机铝络合物及其制备方法本发明涉及一种有机铝络合物，其在有机EL器件中使用时表现出优异的性能，并且涉及该络合物的制备方法。本发明的有机EL材料包含在350-400°C的范围内产生2J / g或更低的热量并且在400-450°的范围内吸收70-120j / g的热量的有机铝络合物。在通过差示扫描量热法分析时，吸热峰的最大值位于420°C附近。可以通过在20托或更低的减压下通过升华在保持升华区中的温度在300°C以上且在420°C以下的温度下，通过提炼原料（8-喹啉酮基）铝来获得有机EL材料。在高于100°C和低于250°C的产品回收区中

DSC分析		
番号	ピーク温度	吸熱量
1	418 ℃	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