

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4943326号
(P4943326)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012.3.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)
H O 1 L 51/50 (2006.01)
H O 5 B 33/10 (2006.01)
C O 7 F 5/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/10
H O 5 B 33/22 B
C O 7 F 5/06 E

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-521144 (P2007-521144)
(86) (22) 出願日 平成18年3月14日 (2006.3.14)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/304975
(87) 国際公開番号 W02006/112225
(87) 国際公開日 平成18年10月26日 (2006.10.26)
審査請求日 平成20年8月27日 (2008.8.27)
(31) 優先権主張番号 特願2005-102782 (P2005-102782)
(32) 優先日 平成17年3月31日 (2005.3.31)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(73) 特許権者 000221926
東北パイオニア株式会社
山形県天童市大字久野本字日光1105番
地
(74) 代理人 100082739
弁理士 成瀬 勝夫
(74) 代理人 100087343
弁理士 中村 智廣
(74) 代理人 100088203
弁理士 佐野 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機 E L 材料、それを使用した有機 E L 素子及び有機 E L 素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1) 一般式 (1)

 $L^1 A 1 (L^2)_2$ (1)(但し、 L^1 はフェノラート配位子を示し、 L^2 は少なくとも 2 位に置換基を有する 8 - キノリラート配位子を示す)

で表されるアルミニウムキレート錯体を、アルミニウムアルコキシドとキノリノール誘導体を反応させ、次にフェノール性化合物を反応させることにより合成すること、

2) 前記アルミニウムキレート錯体を昇華精製して、一般式 (2)

 $A 1 (L^2)_3$ (2)(但し、 L^2 は少なくとも 2 位に置換基を有する 8 - キノリラート配位子を示す)

で表される錯体の含有量が 0.6 mol % 以下である有機 E L 材料とすること、

3) 前記有機 E L 材料を蒸着成膜すること、の各工程を含むことを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 2】

有機 E L 素子が陽極と陰極の間に、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む有機層を有し、発光層が前記有機 E L 材料を含む材料を昇華蒸着して形成されるものである請求項 1 記載の有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 E L 素子という）及びその有機材料層等に含有させる有機 E L 材料としてのアルミニウムキレート錯体に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

将来有望なディスプレイパネルとして注目を浴びている有機 E L パネルを構成する有機 E L 素子は、その一般的な例として表示面であるガラス基板上に、透明電極としての下部電極（例えば、陽極）、発光層を含む複数の有機材料層、金属電極からなる上部電極（例えば、陰極）を、順次、薄膜として積層した構造を有している。有機材料層には、発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層などの正孔輸送能を持つ材料からなる層や、電子輸送層、電子注入層などの電子輸送能を持つ材料からなる層などが含まれ、これらが設けられた構成の有機 E L 素子も提案されている。なお、これら有機材料層には低分子化合物の他にも高分子化合物、更には無機化合物も含まれ得る。

10

【 0 0 0 3 】

発光層並びに電子あるいは正孔の輸送層を有する積層体からなる有機 E L 素子に電界が印加されると、陽極からは正孔が、陰極からは電子が注入される。有機 E L 素子は、この電子と正孔が発光層において再結合し、励起子が形成され、それが基底状態に戻るときに放出される発光を利用したものである。発光の高効率化や素子を安定駆動させるために、発光層に色素をゲスト材料としてドープすることもある。

【 0 0 0 4 】

20

近年、発光層に蛍光材料の他に、りん光材料を利用することも提案されている。有機 E L 素子の発光層において、電子と正孔の再結合後の一重項励起子と三重項励起子の発生確率が 1 : 3 と考えられており、三重項励起子による発光であるりん光を利用した素子の方が一重項励起子による発光である蛍光を使った素子の 3 ~ 4 倍の発光効率の達成が期待される。

【 0 0 0 5 】

一方、有機 E L 素子の低電力性、発光効率の向上と駆動安定性を向上させるために、有機発光層と陰極の間に有機発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロッキング層を設けることが提案されている。この正孔ブロッキング層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確立を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体があると報告されている。

30

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平5-214332号公報

【 特許文献 2 】 特開2001 - 237079号公報

【 特許文献 3 】 特開2001 - 284056号公報

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 には、オキシキノリン化合物とフェノール性化合物とのアルミニウム錯体（以下、AIQ20R という）が、ブルー放出性発光材料としての有機 E L 材料として、有用であることが報告されている。この AIQ20R は、2 分子の 8-オキシキノリン配位子と 1 分子のフェノール性配位子とが、1 つのアルミニウム原子と錯体を形成した構造を有する。特許文献 1 では、AIQ20R を電子輸送層に存在させ、発光させる例を開示している。

40

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 には、正孔阻止層に AIQ20R を存在させたりん光発光又は蛍光発光の有機 E L 素子が報告されている。また、特許文献 3 には、りん光材料を含む発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設け、これに AIQ20R を存在させたりん光発光有機 E L 素子が報告されている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 2 及び 3 においては、AIQ20R の具体例として、オキシキノリン化合物が 2-メチル-8-オキシキノリンであり、フェノール性化合物が 4-フェニルフェノールである化合物

50

から得られる(1,1'-ビフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,08)アルミニウム(以下、BAIqという)を例示している。しかし、BAIqは耐久性には優れるが、Ip(イオン化ポテンシャル)が十分に大きくないため正孔ブロッキング能が劣るという欠点がある。このため、正孔阻止層としてBAIqを、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)(以下、Alq₃という)を用いた場合は、電子輸送層が発光してしまう。赤色のりん光発光を利用した有機EL素子においては、Alq₃の発光(緑色)は色度劣化につながる。そこで、りん光材料をゲスト材料に用いた発光層を有する有機EL素子において、ホスト材料にAIQ2ORを用いた場合、良好な発光特性を維持したまま、長駆動寿命化を達成させることが望まれている。

【0010】

10

AIQ2ORは有機EL材料としての物性は優れており、AIQ2ORを使用した有機EL素子は発光特性や長寿命化などの高い性能を示す。しかし、AIQ2ORのようなアルミニウムキレート錯体を有機EL材料として用いた有機EL素子の製造工程の一つである蒸着工程において、成膜チャンバの蒸着初期における減圧度が安定しなくなるという問題が発生することが判明した。減圧度が安定しないまま蒸着工程を行うと、均一な薄膜形成が行えず、製品間での性能のばらつきが生じる。また、減圧度が安定するのを待ってから蒸着工程を行うと、製品間のばらつきは解消されるが、有機EL材料及び蒸着開始するまでの時間を著しくロスすることとなる。このように減圧度を乱す原因を有する材料を用いることは、実用的な有機EL素子の製造工程において、品質管理や生産効率の点から大きな障害となっている。また、実用化に成功しても、製造コストに著しく悪影響を及ぼすことが必至であった。

20

【0011】

更に、AIQ2OR等のアルミニウム錯体は、高沸点であることからガスクロマトグラフィーで分析は行えず、また高速液体クロマトグラフィー(HPLC)においてもその分析条件下では容易に分解が起こるため、純度あるいは不純物の含有量を定量的に把握することが困難であった。すなわち、減圧度を乱す原因については全く解明されていないのみならず、高い生産効率で、且つ信頼性の高い有機EL素子を製造するために不可欠である有機EL材料の管理指標すら存在していない状態であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0012】

本発明は、このような問題に対処することを課題の一例とするものである。すなわち、AIQ2ORを有機EL材料として含む有機EL素子において、素子製造時の蒸着工程初期の成膜室の減圧度が安定しない原因を解明し、その解決手段を提供することにある。成膜室の減圧度が安定することにより、有機EL素子の製品間の均一な性能を保持し、かつ有機EL素子の製造工程における製造タクトタイム短縮によるコストダウンを図ることである。加えて、信頼性高く実用素子を製造する上で不可欠な材料の管理指標を与えることにより、実用性のある量産品として高品質な有機EL材料及びこれを使用した有機EL素子を提供すること等が本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

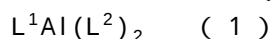
40

【0013】

本発明者らは、実用性の高いAIQ2ORからなる有機EL材料の開発において鋭意検討した結果、通常の方法により調製されたAIQ2ORには特徴的な不純物が含まれること、その不純物は熱に不安定であり、加熱によって容易に分解することを見出した。この特徴的な不純物の含有量と、蒸着工程時の成膜室の減圧度が不安定となる現象との関連性を明らかにすることにより、本発明を完成するに至った。

【0014】

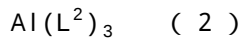
本発明は、一般式(1)



(但し、L¹はフェノラート配位子を示し、L²は少なくとも2位に置換基を有する8-キノリ

50

ラート配位子を示す)で表されるアルミニウムキレート錯体からなる有機EL材料において、一般式(2)



(但し、 L^2 は少なくとも2位に置換基を有する8-キノリラート配位子を示す)で表される錯体の含有量が0.6mol%以下である有機EL材料に関する。

【0015】

また、本発明は、前記の有機EL材料を製造するに当たり、アルミニウムアルコキシドとキノリノール誘導体を反応させ、次にフェノール性化合物を反応させて得たアルミニウムキレート錯体を精製して、一般式(2)で表される錯体の含有量を0.6mol%以下とする有機EL材料の製造方法に関する。

10

更に、本発明は、前記の有機EL材料を含む材料を昇華蒸着して得られる層を有する有機EL素子に関する。

更にまた、本発明は、1) 一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体を合成すること、2) 前記アルミニウムキレート錯体を昇華精製して前記の有機EL材料とすること、3) 前記有機EL材料を蒸着成膜すること、の各工程を含む有機EL素子の製造方法に関する。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機EL材料は、上記一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体からなるものであり、微量の不純物を含み得るが、特定の不純物の含有量が一定値以下である必要がある。

20

【0017】

このアルミニウムキレート錯体は、AlQ2ORに対応させることができる。すなわち、Q及び L^2 は少なくとも2位に置換基を有する8-キノリラート配位子を示し、OR及び L^1 は置換基を有しても良いフェノラート配位子を示す。

ここで、少なくとも2位に置換基を有する置換8-キノリラート配位子は、アルミニウムに対し3以上の結合を立体的に障害する2位の置換基を有する。例えば、2位のメチル基、エチル基等が挙げられる。この8-キノリラート配位子は2位以外に1以上の置換基を有してもよく、この置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

30

フェノラート配位子としては、フェノラート、ナフトラート、フェナントラート等の無置換のフェノラート配位子の他、1以上の置換基を有する置換フェノラート配位子がある。この置換基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アルキル基、アルキルフェニル基等が挙げられる。置換位置には制限はないが、2位に置換基を有することは望まれない。置換フェノラート配位子としては、フェニルフェノラート、ナフチルフェノラート、フェニルナフトラート、フェナントリルフェノラート、フェニルフェナントラート、ナフチルナフトラート等の配位子が挙げられる。なお、アルキル基の炭素数は1～6の範囲が好ましい。

【0018】

本発明の有機EL材料(本アルミニウムキレート錯体ともいう)は、キノリノール誘導体及びフェノール性化合物から構成される。このアルミニウムキレート錯体からなる有機EL材料は、有機EL素子に使用されるが、好ましくは発光層中のホスト材料又は正孔阻止材料として使用される。一般式(1)で示されるアルミニウムキレート錯体の製造方法については、特許文献1に報告されているように、エタノール溶媒中、アルミニウムイソプロポキシドとキノリノール誘導体、フェノール性化合物を順次反応させ、錯体化する方法などが知られている。

40

【0019】

一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体は、2種類の配位子が2:1のモル比で配位したアルミニウム錯体であるが、キノリノール誘導体として2-メチル-8-ヒドロキシキノリンのような2位に置換基を有する場合、立体障害の効果により一般式(2)で表

50

されるような単一の配位子のみが3個配位することを防ぐとされ、特開平6-172751号公報では、一般式(2)で表される化合物の1種であるアルミニウムの2-メチル-8-ヒドロキシキノリントリス錯体が形成出来なかったとの記述がある。

【0020】

このように、これまでは、一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体を合成する際、2位に置換基を有する8-ヒドロキシキノリンを配位子として用いた場合、一般式(2)で表される錯体は生成しないと考えられていた。従って、一般式(2)で表される錯体が混入した場合の具体的な悪影響についてもはっきりとは判明していなかった。

【0021】

本発明者らは、一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体を通常の方法により調製した場合、一般式(2)で表される錯体を副生し、アルミニウムキレート錯体中に一般式(2)で表される錯体を含有すると、有機EL素子製造時の蒸着工程における成膜室内の減圧度が安定しなくなることを見出し、且つ一般式(2)で表される錯体の含有量を0.6mol%以下である本アルミニウムキレート錯体を使用して有機EL素子を製造すると、その蒸着工程において成膜室内の減圧度が乱れるという問題は発生しないことを見出した。

【0022】

一般式(2)で表される錯体は分解し易いと考えられ、有機EL材料中にこの錯体がかでも存在すると、蒸着工程時に、分解に伴う揮発性ガスが発生することとなり、成膜室内の減圧度に著しく悪影響を及ぼすものと考えられる。通常の方法により調製した場合、一般式(2)で表される錯体の含有量は2.0 mol%以上であり、通常の精製法(再結晶と昇華精製)を行っても1.0 mol%以上であることが見出された。通常一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体の製造は、合成反応後、昇華によって精製(精製工程)された後、有機EL材料として使用されているが、我々の検討によれば一回の昇華精製のみでは減圧度を乱さない程度まで一般式(2)で表される錯体を除去することは困難である。数回昇華精製を繰り返すことで、一般式(2)で表される不純物の含有量を0.6mol%以下とした本アルミニウムキレート錯体を得ることができる。本発明における精製工程は、昇華精製を2回以上、好ましくは3回以上行うことがよい。すなわち、アルミニウムアルコキシドとキノリノール誘導体を反応させ、次にフェノール性化合物を反応させて一般式(1)で表されるアルミニウムキレート錯体を合成したのち、必要により通常の精製法を行い、その後複数回の昇華精製を行うことにより、本アルミニウムキレート錯体を得る方法が適する。

【0023】

一般的な有機EL素子の製造方法は、ガラス等の基板上に有機EL素子駆動用TFE、カラーフィルタ、下部電極、絶縁膜等を形成する前処理工程、下部電極上に有機EL材料、上部電極を成膜する成膜工程、封止キャップや封止膜により有機EL素子を外気から封止する封止工程等からなる。そのなかの成膜工程における有機EL材料の成膜は、真空雰囲気にした成膜室内で真空蒸着を行う蒸着工程がなされている。このとき、成膜室の減圧度が安定しなければ、有機EL材料の均質な薄膜成形が行うことができない。本発明では、前述の精製工程を施した有機EL材料を用いることで、成膜室内の減圧度が乱れるという問題が発生せず、均一な有機EL材料の薄膜形成を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明による有機EL素子の一例を示す構造図

【図2】蒸着工程における成膜室の構造図

【図3】精製工程における昇華精製装置の構造図

【符号の説明】

【0025】

11；基板、12；下部電極(陽極)、13；有機正孔輸送層、14；発光層、15；電子輸送層、16；上部電極(陰極)、21；成膜室、22；基板保持ユニット、23；バルブ、25；成膜源

10

20

30

40

50

、31；ガラス製外筒、32；ガラス製内筒、37；粗原料、33；マントルヒーター

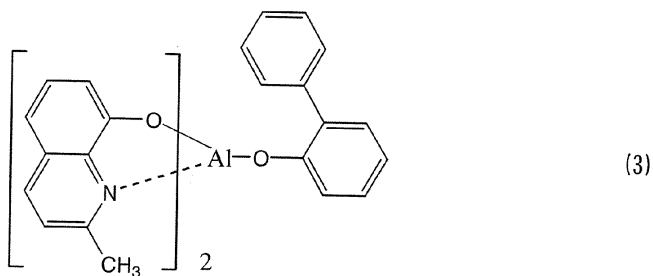
【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

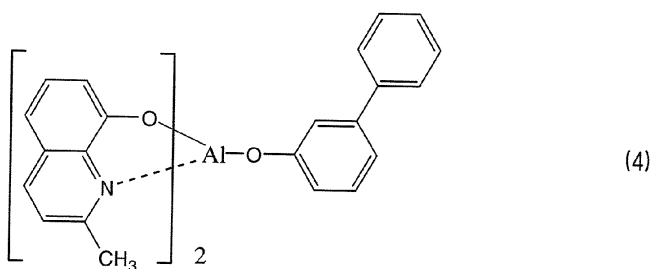
以下に、本発明の有機EL材料用のアルミニウムキレート錯体として適するアルミニウムキレート錯体を例示するが、これに限定されない。例示されたアルミニウムキレート錯体から、本発明のアルミニウムキレート錯体の合成に使用するキノラート類及びフェノラート類が理解される。そして、合成されたアルミニウムキレート錯体は、特に高度又は特別な精製処理をしない限り、一般式(2)で表される不純物の含有量が0～0.6mol%の範囲を外れる。

【0027】

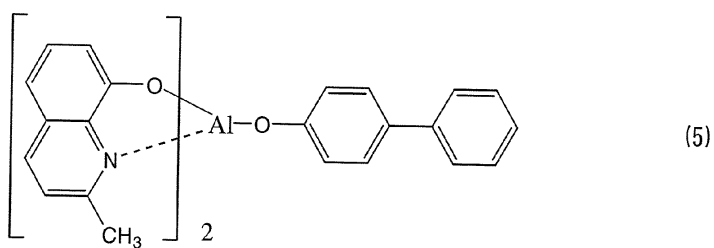
10



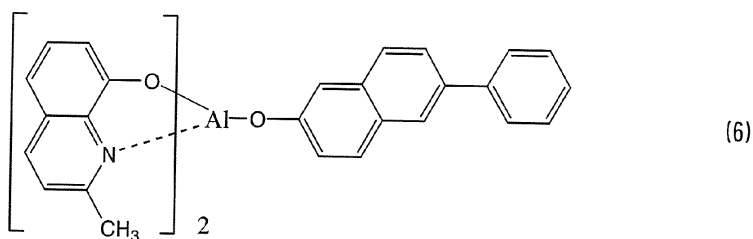
20

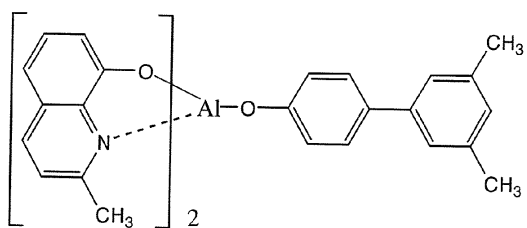


30



40

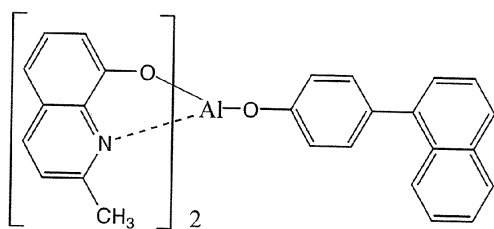




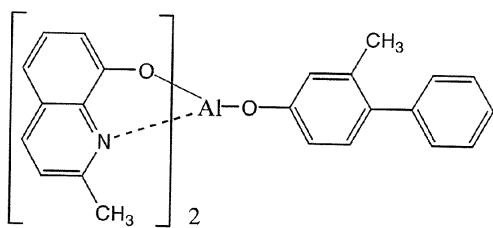
(7)

【 0 0 2 8 】

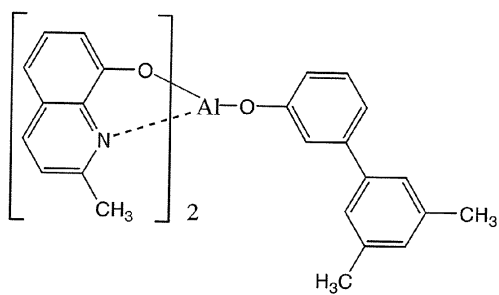
10



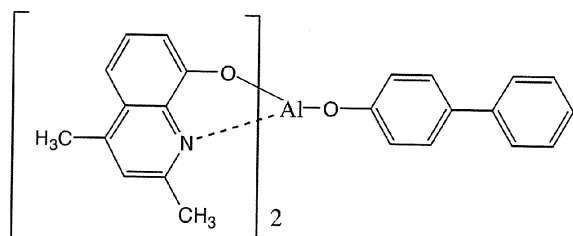
(8)



(9)

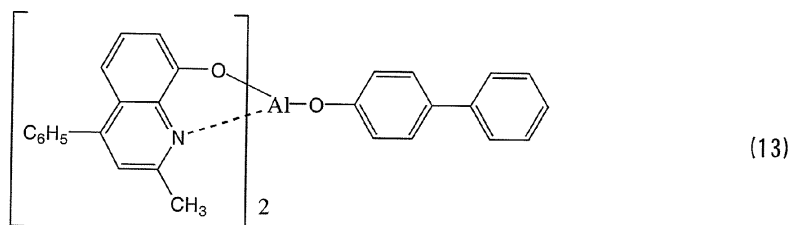
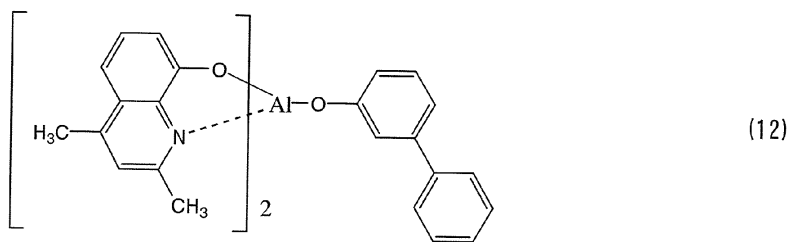


(10)



(11)

40



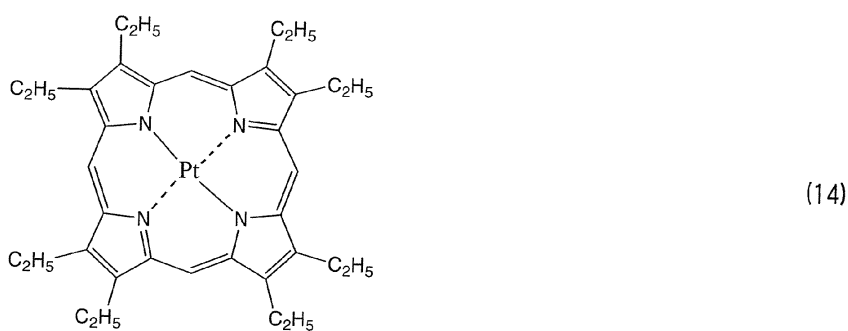
【 0 0 2 9 】

本発明のアルミニウムキレート錯体は、有機EL材料として使用される。この有機EL材料は、有機EL素子の電子輸送層、正孔阻止層、発光層等に使用し得るが、発光層又は正孔阻止層に使用することが好ましい。有利には、ホスト材料とゲスト材料を有する発光層のホスト材料に使用される。この場合、ゲスト材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金若しくは金から選ばれるりん光性有機貴金属錯体化合物が使用されることが好ましい。このようなホスト材料とゲスト材料を発光層に含む有機EL素子は、経時的発光強度の劣化が少なく、且つ信頼性にも優れたものとなる。前述に限らず、蛍光材料等の発光材料をゲスト材料として用いることもできる。

【 0 0 3 0 】

上記ゲスト材料のりん光性有機貴金属錯体化合物を以下に例示するが、これに限られるものではない。

【 0 0 3 1 】



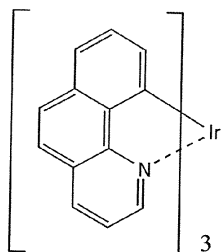
10

20

30

40

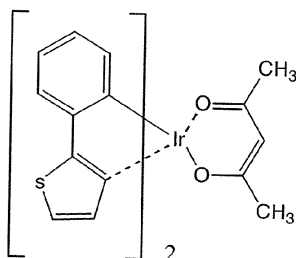
50



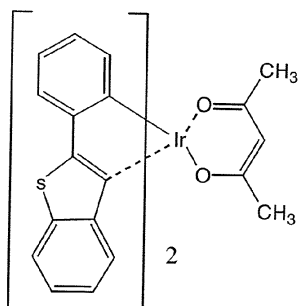
(16)

【 0 0 3 2 】

10



(17)



(18)

20

【 0 0 3 3 】

以下に本発明の有機EL素子の一例を、有機EL素子の層構造を示す図1を参照しつつ説明する。

30

図1に示す有機EL素子は、基板11、下部電極12、正孔輸送層13、発光層14、電子輸送層15及び上部電極16から構成されている。これは、ガラスなどの基板11上に、下部電極12、有機化合物からなる正孔輸送層13、発光層14、電子輸送層15及び上部電極16を積層させて得られる。その一例として、下部電極2としての陽極にインジウムスズ酸化物（以下、ITOという）、正孔輸送層に4,4'-ビス（N-ナフチル-N-フェニル-アミノ）ビフェニル（以下、NPBという）（ $I_p = 5.4\text{eV}$ ）、発光層に一般式（1）によって示される本発明の有機EL材料、電子輸送層に Alq_3 、上部電極7の陰極にアルミニウムを用いた構成がある。

【 0 0 3 4 】

また、電子輸送層15及び上部電極16間に Li_2O 、 LiF などの電子注入層を薄膜として積層、成膜したものも好ましく挙げられる。また、下部電極12及び正孔輸送層13間に銅フタロシアニン（以下、 CuPc という）等のポルフィリン化合物などの正孔注入層を薄膜として積層、成膜したものも好ましく挙げられる。正孔輸送層13に含まれる成分は、正孔輸送能力を有する物質であればよい。

40

【 0 0 3 5 】

下部電極12、上部電極16には、どちらを陽極、陰極に設定してもよい。陽極は陰極より仕事関数の高い材料で形成され、厚さが600～5000 程度のものが用い得る。好ましくは、ITO、IZOなどの金属酸化物の透明導電膜、銀、クロム、マグネシウム、ニッケル、白金、アルミニウム、金等の金属膜若しくは合金膜、ドーパされたポリアニリンやドーパされたポリフェニレンビニレン等の非晶質半導体等を単層膜若しくは複数の積層膜で形成して

50

いる。下部電極12に陰極を用いた場合は、有機材料層の構成は逆向き、例えば下部電極12、電子輸送層15、発光層14、正孔輸送層13、上部電極16のように形成される。

【0036】

本発明における有機EL素子の光の取り出し方向は、基板11側からのボトムエミッション型有機EL素子やその反対側に光を取り出すトップエミッション型有機EL素子にも適用可能である。

【0037】

発光層を構成する有機EL材料は単一の材料だけではなく、ホスト材料とゲスト材料の組み合わせの有機層であっても良い。ホスト材料として使用される有機EL材料としては、前記の本アルミニウムキレート錯体があり、そのとき組み合わせるゲスト材料として使用される有機材料は、りん光性有機貴金属錯体化合物が好ましいものとしてある。このりん光性有機貴金属錯体化合物は、前記の有機貴金属錯体化合物がある。しかしながら、必要により、本発明の効果を損なわない範囲で他の材料を少量配合することも可能である。なお、ホスト材料に対するゲスト材料の使用割合(wt)は、99.99:0.01~60:40程度がよい。

【0038】

電子輸送層15を構成する材料としては、Alq₃等の各種公知の材料が使用可能である。また、本発明の本アルミニウムキレート錯体を使用することもできる。

また、正孔阻止層を設けることもでき、これを構成する材料としては、Alq₃等の各種公知の材料が使用可能である。また、本発明の本アルミニウムキレート錯体を使用することもできる。

【0039】

以下に本発明の有機EL素子の製造方法の一例を、成膜室の構造を示す図2を参照しつつ説明する。なお、図1で使用した記号が共通のものは、図1の記号をそのまま用いる。

下部電極12等の成膜・パターンニングを行った前処理工程後の基板11を図2に示す成膜室21内に搬送し、その基板11を基板保持ユニット22により固定する。成膜室21はバルブ23が接続され、バルブ23により成膜室21内の雰囲気圧を減圧状態に設定する。後述の図3に示す昇華精製装置による精製工程を施した有機EL材料24を成膜源25に充填する。成膜源25に抵抗加熱法等による加熱手段26によって加熱し、有機EL材料を昇華又は蒸発させることで気体状とする。そして、気体状とされた成膜材料27を基板11に正孔輸送層13、発光層14、電子輸送層15及び上部電極16として成膜させることで成膜工程を行う。このような成膜室21を利用する成膜工程は、有機EL素子に使われうる他の有機材料又は電極材料についてもいずれも適用できる。

【0040】

前記一般式(2)で示される錯体は分解し易いと考えられ、有機EL材料中にこの錯体が一定量以上存在すると、成膜室21内の減圧度に著しく悪影響を及ぼす。しかし、本発明の有機EL材料を使用することで、かかる悪影響が排除され、均一な薄膜を成膜することができる。

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例に基づき、更に詳細に説明する。

【0042】

合成例1

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール(市販品：純度98.0%以上。以下、同じ)8.3g、アルミニウムイソプロポキシド10.7g、脱水エタノール290mlを投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1時間加熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。反応中間体を含む母液を、攪拌モーターを装着した500ml三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながらp-ヒドロキシビフェニル8.9gと2-メチル-8-キノリノール8.3gを脱水エタノール75mlに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノ

10

20

30

40

50

ールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、式(5)で表される化合物(5)2.25gを得た。一般式(2)で表される化合物であるトリス-(2-メチル-8-キノリノラート)-アルミニウム(以下、不純物Aという)が2.0mol%以上含まれていた。

【0043】

合成例2

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した200ml三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール6.4g、アルミニウムイソプロポキシド4.1g、脱水エタノール100mlを投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1時間加熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。反応中間体を含む母液を、攪拌モーターを装着した200ml三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながら2-メチル-8-キノリノール3.2gを脱水エタノール40mlに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、固体8.6gを得た。NMR分析の結果、一般式(2)で表される化合物であるトリス-(2-メチル-8-キノリノラート)-アルミニウム(不純物A)であることを確認した。

【0044】

精製例1

合成例1で得られた化合物(5)を4回繰り返し昇華精製を行った。昇華精製は、合成例1で得られた化合物10.0gを、図3に示す昇華精製装置を用いて精製を行った(精製工程)。昇華精製装置はガラス製外筒31とガラス製内筒32により構成され、加熱部であるガラス製外筒はマントルヒーター33によって加熱され、捕集部であるガラス製内筒32は管34より供給され、管35から排出される窒素ガスにより冷却される。真空ポンプにつながる管36より系内を2.0Torrに減圧し、加熱部温度を360℃として、化合物(5)を捕集部のガラス製内筒32の外壁に精製化合物として捕集した。なお、粗原料37としての化合物(5)はガラス製外筒31の底部に装入した。捕集部に捕集された精製化合物について同様の操作を4回繰り返した。最終的に捕集された精製化合物Aは1.35gであった。NMR分析により、精製化合物Aには一般式(2)で表される錯体(不純物A)を含有していないことを確認した。精製化合物Aを本アルミニウムキレート錯体(有機EL材料)として使用した。

【0045】

実施例1～3及び比較例1～2

上記精製例1で得た精製化合物Aを使用して、次のサンプル1～5とした。

サンプル1：精製化合物A

サンプル2：精製化合物Aに合成例2で得た不純物Aを0.4mol%配合

サンプル3：精製化合物Aに合成例2で得た不純物Aを0.6mol%配合

サンプル4：精製化合物Aに合成例2で得た不純物Aを0.8mol%配合

サンプル5：精製化合物Aに合成例2で得た不純物Aを1.0mol%配合

なお、サンプル4～5は、比較のためのサンプルである。

【0046】

サンプル1～5を有機EL材料とし、蒸着源(成膜源)への蒸着原料(有機EL材料)仕込み量を20gとし成膜室にて 1×10^{-4} Pa以下の高真空化蒸着を行い、有機EL素子を作成した。有機EL素子は次のような手順で作成した。ガラス基板上に110nmのITOを下部電極としてスパッタ法により成膜した。次いで、ITOをエッチングによりパターンニングし、2mmのストライプの下部電極を形成した。次に、フォトレジストAZ6112(東京応化工業製)を、下部電極上にパターン形成した。次いで、ガラス基板を、界面活性剤にて洗浄し、純水にて洗浄した後、低湿度下で十分乾燥させた。その後、10分間UVオゾン洗浄した(前処理工程)。

【0047】

その後、洗浄したガラス基板を、成膜室に投入した。成膜室の真空度 1×10^{-4} Paに設定してから、抵抗加熱蒸着を用いて、CuPcを毎秒0.5nmの成膜速度にて25nmの厚さに成膜し、正孔注入層を形成した。NPBを、同じく毎秒0.5nmの成膜速度にて抵抗加熱真空成膜し、正孔輸送層を形成した。更に、発光層として上記サンプル1～5をそ

れぞれ毎秒 0.5 nm の成膜速度で 50 nm 抵抗加熱真空成膜した。更に、電子輸送層として Alq_3 を毎秒 0.5 nm の成膜速度で 30 nm の厚さに抵抗加熱真空成膜した。続いて、電子注入層として LiF を毎秒 0.01 nm の成膜速度で 0.3 nm の厚さに抵抗加熱真空成膜した。最後に、陰極用のシャドウマスクを施し、下部電極のストライプと直交するような 2 mm 幅のストライプ状アルミニウムを上部電極として毎秒 1 nm の速度で 100 nm の厚さに抵抗加熱真空成膜した（成膜工程）。有機 EL 発光部は下部電極の ITO と上部電極のアルミニウムの交差部により確定され、有機 EL 発光部の大きさは 2 mm × 2 mm であった。

【0048】

蒸着工程における成膜室内の減圧度の変動及びその時に作成した有機 EL 素子性能のばらつき具合を調べた。素子性能のばらつきは、各サンプルを用いて作成した有機 EL 素子の電圧-輝度特性等の特性のばらつきにより判断した。その結果を表 1 に示す。

なお、表 1 において、○、○、×、×× は次のことを示す。

[減圧度変動]

○：減圧度の変動が全く無し、○：減圧度がやや乱れる、×：減圧度が乱れる、××：減圧度が著しく乱れる

[素子性能のばらつき]

○：ばらつきは殆ど無し、○：ややばらつきは生じるものの実用に支障無し、×：明らかなばらつきが生じ、素子の歩留が低下するため実用が困難、××：著しくばらつきが生じ、且つ素子性能も著しく低下するため実用は不可

【0049】

【表 1】

	サンプル	不純物 A 含有 mol%	減圧度変動	素子性能 ばらつき
実施例 1	1	0.0	◎	◎
実施例 2	2	0.4	◎	◎
実施例 3	3	0.6	○	○
比較例 1	4	0.8	×	×
比較例 2	5	1.0	××	××

【0050】

合成例 3

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した 500 ml 三口フラスコに、6-ブロモ-2-ナフトール 26.8 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 4.6 g、トルエン 100 ml を投入し、50℃ で攪拌を行った。固体分がほぼ溶解したところで、フェニルボロン酸 14.6 g をエタノール 100 ml に溶解した溶液を加え、攪拌を行った。溶液が混ざり合ったところで、炭酸ナトリウム 30 g の 100 ml 水溶液を投入し、還流温度まで加熱し、1 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、希塩酸を、水層が弱酸性になるまで加え、有機層を回収し、減圧蒸留により溶媒を除去した。得られた粗生成物にトルエン 50 ml を加えて再結晶を行い、濾取した結晶をトルエンにて洗浄、80℃ で減圧乾燥を行い、11.9 g の 6-フェニル-2-ナフトールを得た。

【0051】

合成例 4

冷却管、温度計、攪拌モーターを装着した 500 ml 三口フラスコに、2-メチル-8-キノリノール（市販品：純度 98.0% 以上）8.3 g、アルミニウムイソプロポキシド 10.7 g、脱水エタノール 290 ml を投入し、窒素気流下還流温度まで加熱し、1 時間加熱攪拌を行った。反応液を室温まで冷却し、セライト濾過にて不溶分を除去した。反応中間体を含む母液を、攪拌モ

ーターを装着した500ml三口フラスコに移し、室温にて攪拌しながら合成例3で得た6-フェニル-2-ナフトール11.5gと2-メチル-8-キノリノール8.3gを脱水エタノール75mlに溶解した溶液をゆっくり加え、1時間攪拌した。生じた沈殿を濾取し、エタノール次いでメタノールで洗浄後、70℃にて減圧乾燥を5時間行い、化合物(6) 27.9gを得た。不純物Aが2.0mol%以上含まれていた。

【0052】

精製例2

合成例4で得られた化合物(6)を、4回繰り返し昇華精製を行った。昇華精製はこの化合物6.0gを、精製例1で使用した装置を使用し、系内を2.0Torrに減圧し、加熱部温度を360℃として行った。捕集部に捕集された精製化合物について同様の操作を4回繰り返した。最終的に捕集された精製化合物Bは1.10gであった。不純物Aは検出されなかった。

【0053】

実施例4～6及び比較例3～4

上記精製例2で得た精製化合物Bを使用して、サンプル6～10とした。なお、サンプル9～10は、比較のためのサンプルである。

サンプル6：精製化合物B

サンプル7：精製化合物Bに合成例2で得た不純物Aを0.4mol%配合

サンプル8：精製化合物Bに合成例2で得た不純物Aを0.6mol%配合

サンプル9：精製化合物Bに合成例2で得た不純物Aを0.8mol%配合

サンプル10：精製化合物Bに合成例2で得た不純物Aを1.0mol%配合

【0054】

サンプル6～10を有機EL材料とし、実施例1同様の方法にて、発光層に上記サンプル6～10を用いた有機EL素子を作成した。蒸着工程における成膜室の減圧度の変動及びその時に作成した素子性能のばらつき具合を調べた。素子性能のばらつきは、各サンプルを用いて作成した素子の電圧-輝度特性等の特性のばらつきにより判断した。その結果を表2に示す。

なお、表2において、○、○、×、××は表1の場合と同様のことを示す。

【0055】

【表2】

	サンプル	不純物 A 含有 mol%	減圧度変動	素子性能 ばらつき
実施例 4	6	0.0	◎	◎
実施例 5	7	0.4	◎	◎
実施例 6	8	0.6	○	○
比較例 3	9	0.8	×	×
比較例 4	10	1.0	××	××

【0056】

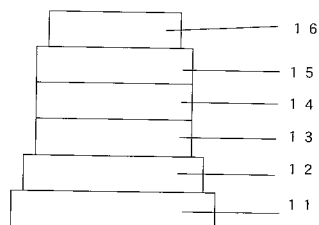
表1～2から、一般式(2)で表される錯体の含有量と、蒸着工程時における減圧度の変動及び製造した有機EL素子の性能のばらつきとが強い相関を示しており、一般式(2)で表される錯体の含有量が0.6mol%以下の範囲において、減圧度変動と素子性能ばらつきが著しく改善されることが伺える。

【産業上の利用の可能性】

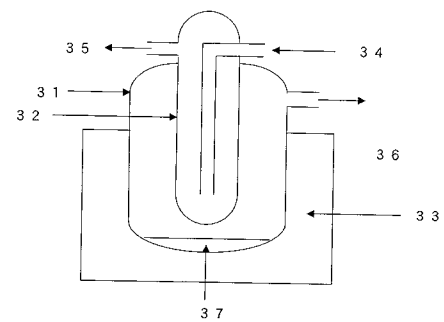
【0057】

本アルミニウムキレート錯体を使用することにより、蒸着工程時の成膜室の減圧度は十分安定し、高い生産効率で、且つ信頼性にも優れた、実用レベルに耐え得る高品質の有機ＥＬ素子が得られる。その有機ＥＬ素子の製造方法においては、生産効率がアップし、製造コストの削減、高い品質管理を可能とする。

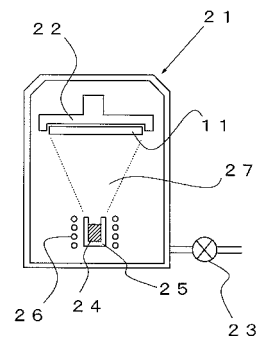
【図１】



【図３】



【図２】



フロントページの続き

- (72)発明者 松尾 真嗣
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 古海 英之
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 宮崎 浩
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 石井 和男
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 結城 敏尚
山形県米沢市八幡原4丁目3 1 4 6番地7 東北パイオニア株式会社米沢工場内
- (72)発明者 内城 強
山形県米沢市八幡原4丁目3 1 4 6番地7 東北パイオニア株式会社米沢工場内

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 特開2 0 0 4 - 3 5 9 6 7 1 (J P , A)
特開平0 5 - 2 1 4 3 3 2 (J P , A)
特開2 0 0 1 - 2 8 4 0 5 6 (J P , A)
特開2 0 0 1 - 2 3 7 0 7 9 (J P , A)
国際公開第2 0 0 3 / 0 5 1 7 9 6 (WO , A 1)
国際公開第2 0 0 5 / 0 1 4 5 5 1 (WO , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C09K 11/00- 11/89
C07F 5/06

专利名称(译)	有机EL材料，使用其的有机EL器件，以及有机EL器件的制造方法		
公开(公告)号	JP4943326B2	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	JP2007521144	申请日	2006-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 东北先锋股份有限公司		
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 結城敏尚 内城強		
发明人	松尾 真嗣 古海 英之 宫崎 浩 石井 和男 結城 敏尚 内城 強		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/10 C07F5/06		
CPC分类号	C07D215/30 C07F5/069 C09K11/06 C09K2211/186 C23C14/12 H01L51/001 H01L51/0025 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5012 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/10 H05B33/22.B C07F5/06.E		
代理人(译)	佐野荣一		
审查员(译)	小川由美		
优先权	2005102782 2005-03-31 JP		
其他公开文献	JPWO2006112225A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种铝螯合物，能够获得高质量的有机EL元件，该元件能够在气相沉积过程中具有高度减压的成膜室和有机EL的可靠性和高生产效率的实用水平公开了一种元素。 该有机EL材料由L1Al (L2) 2构成由Al (L2) 3表示的配合物的含量为0.6mol%或更少。该络合物通过使烷氧基铝与喹啉衍生物反应，然后与酚类化合物反应形成络合物，并以高纯度进行纯化而得到。这里，L1表示酚酞配体，L2表示取代的8-喹啉内酯配体。

