

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 215/30 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0036114

(43) 공개일자 2006년04월27일

(21) 출원번호 10-2006-7002527

(22) 출원일자 2006년02월06일

번역문 제출일자 2006년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/011334

국제출원일자 2004년08월06일

(87) 국제공개번호 WO 2005/014551

국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00289309 2003년08월07일 일본(JP)

(71) 출원인
신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
파이오니아 가부시키가이샤
일본 도쿄도 메구로쿠 메구로 1쵸메 4반 1고

(72) 발명자
마쓰오 신지
일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 도바타쿠 오아자 나카바루사키노하마 46반
치노 80 신닛테츠 가가쿠 가부시키가이샤소고켄큐쇼내
미야자키 히로시
일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 도바타쿠 오아자 나카바루사키노하마 46
반치노 80 신닛테츠가가쿠 가부시키가이샤소고켄큐쇼내
쓰지 다이시
일본 사이타마켄 쓰루가시마시 후지미 6쵸메 1반 1고 파이오니아가부시
키가이샤 소고켄큐쇼내

(74) 대리인 유미특허법인

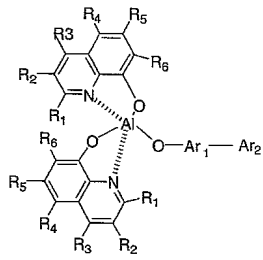
심사청구 : 없음

(54) 유기 E L 재료용 알루미늄 킬레이트 착체

요약

장시간 구동에 의한 발광 강도의 열화가 적고, 내구성이 우수한 유기 EL 소자를 형성하는 발광층 재료로서 적합한 유기 EL용 재료를 제공한다.

일반식(1)로 표현되는 알루미늄 킬레이트 착체에 있어서, 불순물로서 일반식(1)에서의 Ar₂가 할로젠으로 이루어진 구조의 화합물의 양이 350 중량ppm 이하인 유기 EL 재료용 알루미늄 킬레이트 착체:



식에서, Ar₁은 1~2환의 아틸렌기이며, Ar₂는 1~2환의 아틸기이며, R₁~R₆는 수소 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타낸다. 상기 불순물은 Ar₂가 할로젠인 화합물이다.

대표도

도 1

색인어

알루미늄 킬레이트 착체, 유기 EL 소자, 발광 강도, 발광층, 인광 재료, 유기 정공 수송층

명세서

기술분야

본 발명은, 유기 전계발광 소자(이하, 유기 EL 소자라 칭함) 및 그 발광층 등에 함유시키는 재료로서 유용한 알루미늄 킬레이트 착체(chelate complex)에 관한 것이다.

배경기술

일반적으로, 유기 재료를 사용한 디스플레이 패널을 구성하는 각 유기 EL 소자는, 표시면으로서의 유리 기판 상에, 투명 전극으로서의 양극, 유기 발광층을 포함하는 복수 개의 유기 재료층, 금속 전극으로 이루어지는 음극을 차례로 박막으로서 적층한 구조를 가지고 있다.

유기 재료층에는, 유기 발광층 외에, 정공(正孔) 주입층, 정공 수송층, 등의 정공 수송 능력을 가지는 재료로 이루어지는 층과, 전자 수송층, 전자 주입층 등의 전자 수송 능력을 가지는 재료로 이루어지는 층 등이 포함되고, 이들이 설치된 구성의 유기 EL 소자도 제안되어 있다. 전자 주입층에는 무기 화합물도 포함된다.

유기 발광층 및 전자 또는 정공 수송층의 적층체로 된 유기 EL 소자에 전계가 인가되면, 양극으로부터는 정공이, 음극으로부터는 전자가 주입된다. 유기 EL 소자는, 이 전자와 정공이 유기 발광층에서 재결합하여 여기자(勵起子; excitron)가 형성되고, 그것이 기저 상태로 돌아올 때 방출되는 발광을 이용한 것이다. 발광의 효율을 높이거나 소자를 안정적으로 구동시키기 위해, 발광층에 색소를 게스트 재료(guest material)로서 도핑하는 경우도 있다.

최근, 발광층에 형광 재료 외에, 인광(燐光) 재료를 이용하는 것도 제안되어 있다. 유기 EL 소자의 발광층에 있어서, 전자와 정공의 재결합 후의 1중항 여기자(singlet excitron)와 삼중항 여기자(triplet excitron)의 발생 확률이 1:3이라고 생각되며, 삼중항 여기자에 의한 인광도 이용한 소자의 경우가 1중항 여기자에 의한 형광을 사용한 소자의 3~4배의 발광 효율을 달성하는 것으로 생각되기 때문이다.

한편, 유기 EL 소자의 저전력성(低電力性), 발광 효율의 향상과 구동 안정성을 향상시키기 위해, 유기 발광층과 음극 사이에 유기 발광층으로부터 정공이 이동되는 것을 제한하는 정공 블로킹층을 설치하는 것이 제안되어 있다. 이 정공 블로킹층에 의해 정공을 발광층 중에 효율적으로 축적함으로써, 전자와의 재결합 확률을 향상시켜, 발광의 고효율화를 달성할 수 있다. 정공 블로킹 재료로서 페난트롤린 유도체나 트리아졸 유도체가 유효한 것으로 보고되어 있다.

특허 문헌 1: 일본국 특개4-206685호 공보

특허 문헌 2: 일본국 특개2001-237079호 공보

특허 문헌 3: 일본국 특개2001-284056호 공보

JP04-206685A에는, 옥시퀴놀린 화합물과 페놀성 화합물과의 알루미늄 착체(이하, AIQ2OR이라 함)가, 블루(blue) 방출성 발광 재료로서의 유기 EL 재료로서, 유용한 것으로 보고되어 있다. 이 AIQ2OR는, 2분자의 8-옥시퀴놀린 화합물과 1분자의 페놀성 화합물이, 1개의 알루미늄 원자와 착체를 형성한 구조를 가진다. JP04-206685A에서는, AIQ2OR를 전자 수송층에 존재시켜, 발광시키는 예를 개시하고 있다.

JP2001-237079A에는, 정공 저지층(阻止層)에 AIQ2OR를 존재시킨 인광 발광 또는 형광 발광의 유기 EL 소자가 보고되어 있다. 또, JP2001-284056A에는, 인광 재료를 포함하는 발광층과 전자 수송층의 사이에 정공 저지층을 설치하고, 이것에 AIQ2OR를 존재시킨 인광 발광 유기 EL 소자가 보고되어 있다.

JP2001-237079A 및 JP2001-284056A에 있어서는, AIQ2OR의 구체예로서, 옥시퀴놀린 화합물이 2-메틸-8-옥시퀴놀린이며, 페놀성 화합물이 4-페닐페놀인 화합물로부터 얻어지는 (1,1'-비페닐)-4-올레이토)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토-N1,08)알루미늄(이하, BAlq라 함)을 예시하고 있다. 그러나, BAlq는 우수한 내구성을 나타내지만, Ip가 충분히 크지 않기 때문에 정공 블로킹 능력이 뒤떨어진다고 하는 결점이 있다. 그러므로, 정공 저지층으로서 BAlq를, 전자 수송층으로서 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토-N1,08)알루미늄(이하, Alq3라 함)을 사용한 경우는, 전자 수송층이 발광해 버린다. 적색의 인광 발광을 이용한 유기 EL 소자에 있어서는, Alq3의 발광(녹색)은 색도(色度) 열화로 연결된다. 그래서, 인광 재료를 게스트 재료에 사용한 발광층을 가지는 유기 EL 소자에 있어서, 호스트(host) 재료에 AIQ2OR를 사용하고, 양호한 발광 특성을 유지하면서 긴 구동 수명을 달성할 수 있는 경우가 있다는 것이 발견되었다.

그러나, AIQ2OR를 사용한 소자에 있어서, 수명상의 불균일이 크다는 것이 실용화하는 데에 커다란 장애로 되어 있고, 그와 같이 수명이 불균일한 원인에 대하여 전혀 해명되어 있지 않다. 따라서, 신뢰성 높은 실용 소자를 제조하는 데 있어서 불가결한 재료의 관리 지표는 물론, 수명 개선의 지표마저 검토가 이루어지지 않은 상태였다.

발명의 상세한 설명

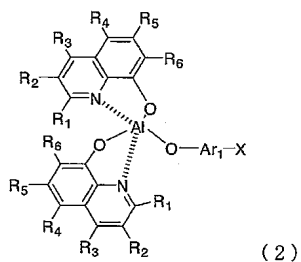
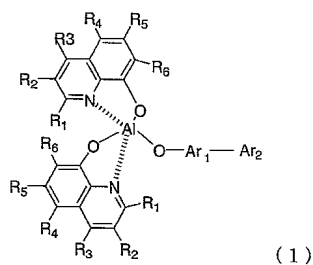
발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명의 목적은, AIQ2OR를 재료로서 포함하는 유기 EL 소자에 있어서, 소자 수명에 영향을 미치는 원인을 해명하고, 해결 수단을 제공하고, 또한 신뢰성 높은 실용 소자를 제조하는 데 있어서 불가결한 재료의 관리 지표를 부여함으로써, 유기 EL 소자로서 우수한 기능을 발현시키고, 나아가 특히 경시적 발광 강도의 열화가 적을 뿐 아니라 신뢰성도 우수한, 실용 레벨에 견딜 수 있는 고품질의 유기 EL 재료 및 이것을 사용한 유기 EL 소자를 제공하는 것에 있다.

과제를 해결하기 위한 수단

본 발명자들은, 실용에 견딜 수 있는 AIQ2OR로 이루어지는 유기 EL 재료의 개발에 있어서 예의 검토한 결과, 통상적 방법에 의해 제조된 AIQ2OR에는 특징적인 불순물이 포함되는 것을 발견하고, 이러한 불순물의 함유량과 유기 EL 소자의 내구성과의 관련성을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은, 일반식(1)로 표현되는 알루미늄 킬레이트 착체에 있어서, 불순물로서 일반식(2)로 표현되는 화합물의 양이 350 중량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료용 알루미늄 킬레이트 착체이다.



일반식(1) 및 (2)에 있어서, Ar_1 는 1~2환의 아릴렌기이며, Ar_2 는 1~2환의 아릴기이며, Ar_1 와 Ar_2 에 포함되는 방향족환의 수가 합계로 2~4환이며, Ar_1 또는 Ar_2 에 포함되는 방향족환이 2개 이상인 경우, 이들 방향족환은 축합되어 있을 수도 있다. $R_1 \sim R_6$ 는 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타낸다. 또, X는 할로젠을 나타낸다. 또, 일반식(1) 및 (2)에 있어서, 동일한 기호는 동일한 것을 의미한다.

여기서, 아릴렌기와 아릴기(Ar_1 및 Ar_2)가 직접 결합되어 있는 것이 필요하고, Ar_1 에 Ar_2 가 핵치환된 구조를 가진다. Ar_1 및 Ar_2 로서는, 각각 $H-Ar_1-H$ 및 Ar_2-H 로 나타내면, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐 또는 이들의 알킬 치환체를 예시할 수 있다. 알킬 치환체의 알킬기로서는 탄소수 1~6의 알킬기(저급 알킬기라 함)가 바람직하고, 치환수는 3 이하가 바람직하다. 그리고, Ar_1 이 나프틸렌기 또는 페닐렌기, Ar_2 가 나프틸기 또는 페닐기인 것이 보다 바람직하다. 또, Ar_1 과 Ar_2 에 포함되는 방향족환의 수가 합계로 2~3환인 것이 바람직하다.

일반식(1) 및 (2)에 있어서, $R_1 \sim R_6$ 는 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내지만, 탄화수소기로서는, 알킬기, 알케닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기이다. 그러나, 아릴기 또는 아릴기를 함유한 기는 제외된다. 또, X로서는, Br, I 또는 Cl이 바람직하다.

상기 알루미늄 킬레이트 착체는, 알루미늄이소프로폭사이드에 퀴놀리놀 유도체와 $HO-Ar_1-Ar_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 차례로 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 알루미늄 킬레이트 착체는, 양극과 음극의 사이에 유기 화합물로 이루어지는 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 발광층의 호스트 재료로서 사용할 수 있다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

일반식(1)로 나타내어지는 본 발명의 알루미늄 킬레이트 착체(AIQ2OR라 함)로 이루어지는 유기 EL 재료는, 유기 EL 소자에 사용되지만, 바람직하게는 발광층 중의 호스트 재료로서 사용된다. AIQ2OR의 제조 방법에 대하여는, JP 04-206685 A에 보고되어 있는 바와 같이, 에탄올 용매 중에서, 알루미늄이소프로폭사이드와 퀴놀리놀 유도체, 페놀성 화합물을 차례로 반응시켜 착체화하는 방법이 알려져 있다.

이 때 배위자로서 사용되는 퀴놀리놀 유도체의 합성에는, 아릴아민 화합물과 할로아릴 화합물을 사용하는 울만 반응(Ullmann reaction) 등을 채용할 수 있지만, 8-옥시퀴놀린 등의 범용적인 화합물이면, 시판품을 사용할 수도 있다.

또, 페놀성 화합물의 합성에는, 유기 붕소 화합물과 할로젠화물 또는 트리플레이트(triflate) 화합물을 사용하는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응(Ar_1-X 또는 $Ar_1-OTf + Ar_2-B(OH)_2 \rightarrow Ar_1-Ar_2$) 등 이외에, 디아조늄염을 사용한 반응($Ar_1 + Ar_2-N_2Cl \rightarrow Ar_1-Ar_2$), 할로젠화물을 구리 촉매 하에서 반응을 행하는 울만 반응($Ar_1-X + Ar_2-X \rightarrow Ar_1-Ar_2$), 그러나

르 시약을 비롯한 각종 유기 금속 화합물을 사용한 반응($\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-MgX} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$, $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-Li} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$, $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-ZnX} \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$, $\text{Ar}_1\text{-X} + \text{Ar}_2\text{-SnMe}_3 \rightarrow \text{Ar}_1\text{-Ar}_2$) 등의 이미 알려진 크로스 커플링(cross-coupling) 반응을 이용할 수 있다. 그리고, 상기 반응식에서, Ar_1 및 Ar_2 는, 방향족기를 나타낸다. 그러나, 히드록시아릴 할라이드가 부산물 또는 미반응으로 남는 반응이 본 발명에 적합하다.

페놀성 화합물의 합성은, $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현되는 화합물과 $(\text{Ar}_2)_a\text{-Y}$ 로 표현되는 화합물을 반응시키는 방법이 매우 적합하다. 여기서, Ar_1 , Ar_2 및 X는 일반식(1) 및 (2)의 Ar_1 , Ar_2 및 X와 같은 의미를 갖는다. 또, Y는 Cu, X, Li, B(OH)_2 , MgX , ZnX , SnMe_3 등을 나타내고, X는 할로젠을 나타내고, a는 1~10의 정수를 나타내지만, a는 Y의 가수(價數)에 대응한다. 이 반응에서는, $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물과 $(\text{X})_a\text{-Y}$ 로 표현되는 화합물 또는 그의 분해 생성물이 반응 생성물로서 얻어진다. 이 반응은, 통상은 유기 용매 중에서 행해지므로, 이것을 산성 조건에서 물로 추출하면, 목적으로 하는 페놀성 화합물은 유기 용매상으로, 할로젠을 포함하는 화합물은 수상으로 옮겨진다. 그래서, 목적으로 하는 페놀성 화합물은 수세(水洗)만으로 정제 가능하게 되어, 이러한 방식으로 정제되었다.

또한, 얻어진 페놀성 화합물은, 알루미늄 킬레이트 착체의 원료로서 사용되지만, 알루미늄 킬레이트 착체의 합성 반응에서는 알코올류가 부산물로 생성되기 때문에, 상기 반응 종료 후에도 세정 등의 정제 처리가 행해지므로, 페놀성 화합물의 정제에는 충분한 주의가 필요하다고는 생각되지 않았다.

그런데, $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 합성할 때, $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현 되는 할로젠화물이 수 중량%~십수 중량% 잔존하고, 합성된 페놀성 화합물의 정제를 수증 추출 또는 수세만을 사용하는 정제법에서는 이것을 충분히 제거하는 것이 곤란한 것으로 밝혀졌다. 또한, 이러한 할로젠화물을 포함하는 페놀성 화합물로부터 일반식(1)로 표현되는 AIQ2OR를 합성하면, 일반식(2)로 표현되는 부산물(이하, AIQ2X라 함)이 생성되고, 이 반응 생성물을 정제할 때에도 일반적인 알코올 세정 등으로는 충분히 제거하기 곤란하다는 것이 발견되었다.

그리고, 이러한 부산물을 일정량 이상 포함하는 알루미늄 킬레이트 착체를 사용하여 유기 EL 소자를 제조하면, 발광 강도의 열화 속도를 현저하게 높이는 원인으로 되는 것을 발견하였다. 일반적으로 유기 EL 소자를 제조할 때는, 이들 재료는 기관의 유기층 상에 증착시키는 경우가 많지만, AIQ2X는 AIQ2OR와 마찬가지로 증착되어, 유기 EL 소자의 유기층 중에 함유되기 때문인 것으로 예상된다.

AQ2OR 중의, 불순물로서의 AIQ2X의 함유량을 350ppm 이하로 함으로써, 열화 속도를 실용상 문제가 없을 정도로 저하시킬 수가 있어 100ppm 이하의 흔적량으로 하면, 실용상 충분한 발광 수명을 부여하는 유기 EL 소자의 제조가 가능하다는 것을 발견하였다.

AIQ2X의 함유량을 350ppm 이하로 하는 방법으로서, 1) $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 합성할 때, 반응 종료 후의 분리 및 정제를 수세, 증류 분리뿐 아니라, 유기 용매를 사용하는 재결정 등을 조합하여, 페놀성 화합물 중의 불순물의 함유량을 350ppm 이하로 하는 방법, 2) 알루미늄알코올레이트, 퀴놀리늄 유도체와 페놀성 화합물을 차례로 반응시켜 알루미늄 킬레이트 착체를 합성할 때, 반응 종료 후의 분리 및 정제를, 알코올 세정뿐 아니라, 승화 정제 등을 조합하여 불순물의 함유량을 350ppm 이하로 하는 방법, 3) 상기 1) 및 2)를 조합시키는 방법, 4) $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2\text{-H}$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 합성할 때, 미반응의 $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현되는 할로젠화물이 일정량 이하가 되도록, $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 와 Ar_2 함유 화합물의 몰비를 이론량보다 작게 하는 방법 또는 반응 온도를 올리거나 반응 시간을 충분히 하여 전자의 반응율을 90% 이상으로 하는 등의 방법이 있다. 그중에서도, 상기 3)의 방법 또는 반응에서 얻어진 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 재결정 정제하고, 또한, 이를 사용하여 얻어진 알루미늄 킬레이트 착체를 승화 정제하는 방법이 유효하다.

$\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현되는 할로젠화물의 분석 방법으로서, HPLC로 행할 수 있고, Br 화합물의 검출 하한은 0.5 ppm(중량)이다. 이 할로젠화물의 함유량이 350 ppm 이하이면, 최종적으로 얻어지는 알루미늄 킬레이트 착체 중의 AIQ2X의 함유량을 350 ppm 이하로 할 수 있다. 한편, 최종적으로 얻어지는 알루미늄 킬레이트 착체 중의 AIQ2X의 분석에 대해서는, 이들 알루미늄 킬레이트 착체가 고온에서 불안정하고, 크로마토그래피 분석에 있어서 고온으로 유지된 컬럼 통과 시에 분해되므로, 직접 상기 함유량을 측정하는 것은 곤란하지만, 이온 크로마토그래피에 의해 할로젠 함유량을 분석할 수 있으므로, 이로부터 AIQ2X의 함유량으로 환산할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 말하는 일반식(2)로 표현되는 AIQ2X의 함유량은, X로 표현되는 할로젠의 양을 측정하고, 그것으로부터 환산한 값이다.

그리고, 본 발명의 유기 EL 재료용의 화물의 알루미늄 킬레이트 착체는, 일반식(2)로 표현되는 화합물의 양이 350 중량 ppm 이하가 되도록 품질 관리되어 생산, 출하 또는 사용 단계에서, 이 양을 측정 관리하는 것이 바람직하다.

본 발명의 착체를 제조할 때의 원료인 페놀성 화합물의 제조 시에 부산물로서 생성되는 할로겐화물을 제거하는 방법으로는, 통상 사용되고 있는 재결정, 정석(晶析), 증류, 흡착 등의 방법을 사용할 수 있지만, 재결정이 간편, 확실하여 바람직하다. 그리고, 퀴놀리놀 유도체의 제조 시에 부산물로서 할로겐화물이 생성되는 경우도, 이것을 제거하기 위한 정제를 행하는 것이 좋고, 상기와 동일한 정제 방법을 채용할 수 있다. 제거 수준으로서는, 퀴놀리놀 유도체 및 페놀성 화합물 중의 할로겐 화합물을 350 중량ppm 이하, 바람직하게는 검출 하한 이하로 한다.

전술한 퀴놀리놀 유도체나 페놀성 화합물의 정제를 행하지 않는 경우, 최종 제품인 일반식(1)로 표현되는 AIQ2OR에 일반식(2)로 표현되는 AQ2X가 수 중량%~십수 중량% 포함되지만, 승화 정제 등을 행함으로써, 1/10 이하의 수준으로 감소시키는 것이 가능하다.

퀴놀리놀 유도체 및 페놀성 화합물의 배위자 단계의 정제와 최종 제품인 알루미늄 착체 단계의 정제 중 어느 한 가지를 확실하게 행함으로써 본 발명의 목적을 달성할 수 있지만, 양쪽을 병용하는 것이 보다 바람직하다.

발명의 효과

본 발명의 유기 EL용 재료를 사용함으로써, 장시간의 구동에 의한 발광 강도의 열화가 적고, 내구성이 뛰어난 유기 EL 소자가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 유기 EL 소자의 층 구조의 일례를 나타낸 구조도이다.

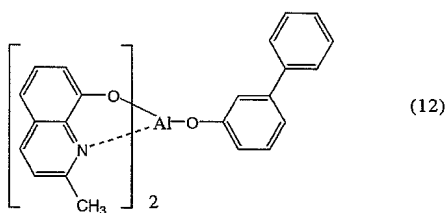
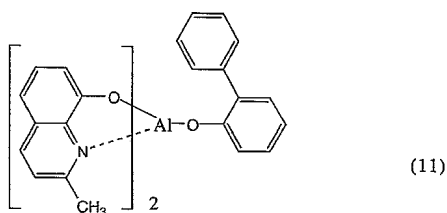
[부호의 설명]

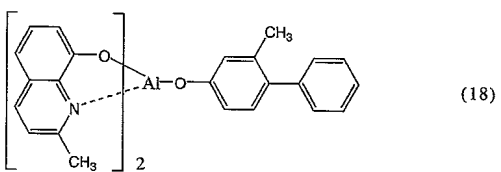
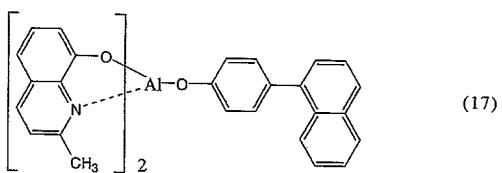
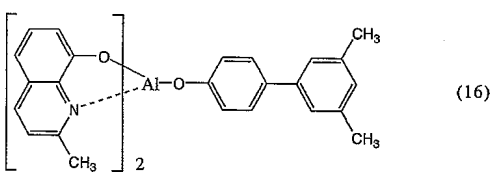
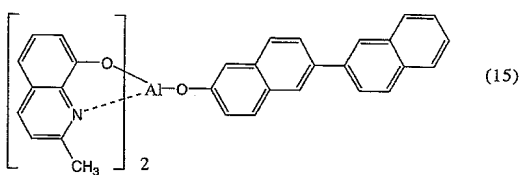
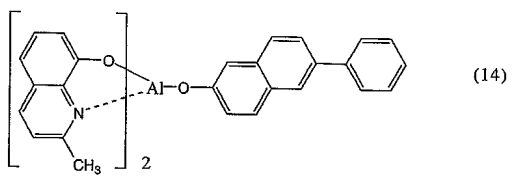
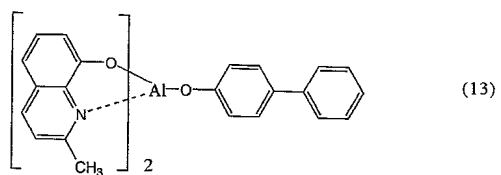
1; 유리 기판, 2; 투명 전극(양극), 3; 유기 정공 수송층, 4; 유기 발광층, 6; 전자 수송층, 7; 금속 전극(음극)

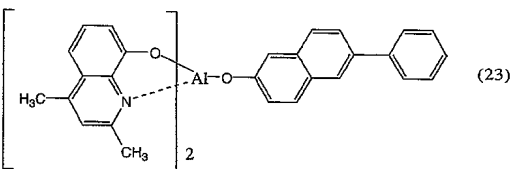
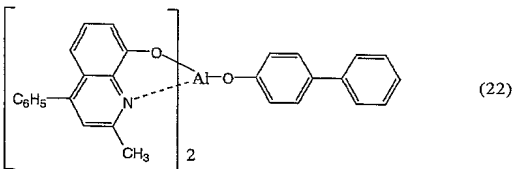
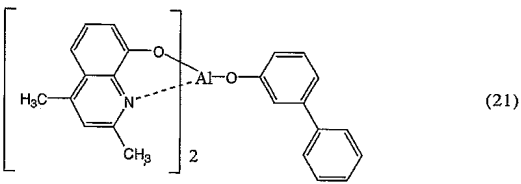
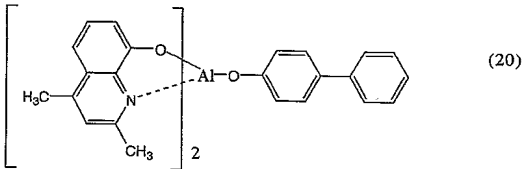
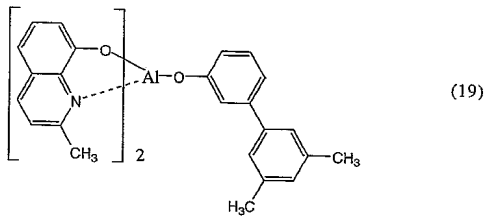
실시예

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에서, 본 발명의 유기 EL 재료용 알루미늄 킬레이트 착체로서 적합한 AIQ2OR를 화합물(11)~(23)으로 예시하지만, 이것에 한정되지 않는다.

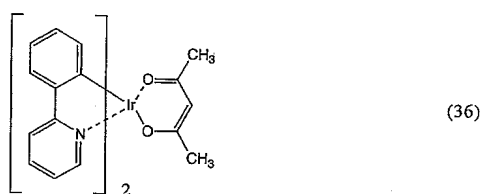
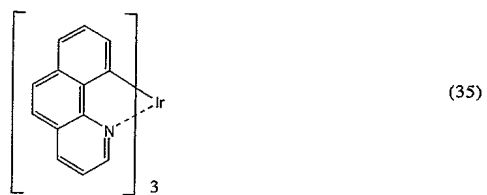
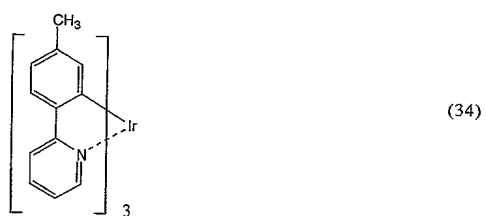
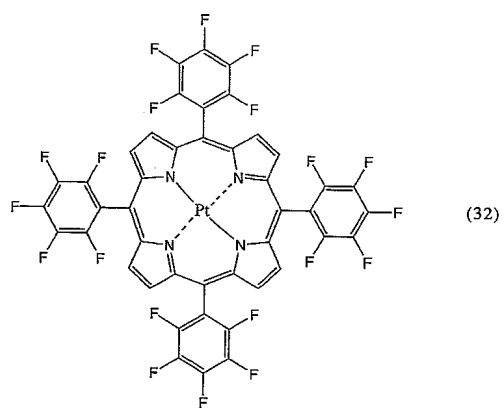
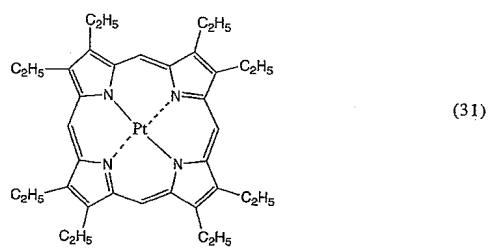


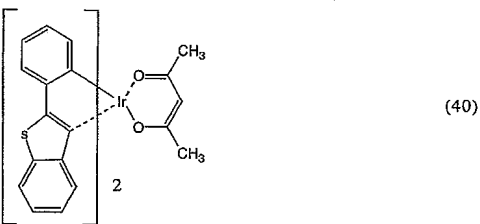
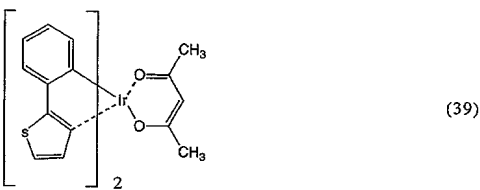
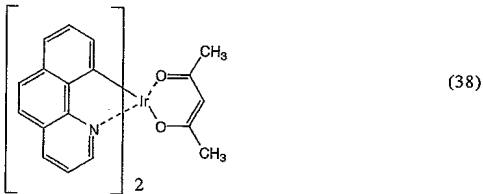
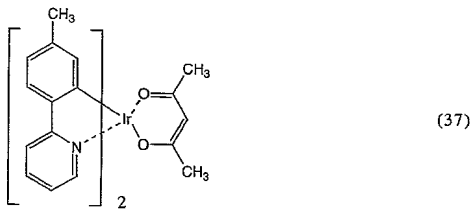




본 발명의 알루미늄 킬레이트 착체는, 유기 EL 재료로서 사용된다. 이 유기 EL 재료는, 유기 EL 소자의 전자 수송층, 정공 저지층, 발광층 등에 사용할 수 있지만, 발광층에 사용하는 것이 바람직하다. 유리하게는, 호스트 재료와 게스트 재료를 가지는 발광층의 호스트 재료에 사용된다. 이 경우, 게스트 재료로서는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금으로부터 선택된 인광성 유기 귀금속 착체 화합물이 사용된다. 이와 같은 호스트 재료와 게스트 재료를 발광층에 포함하는 유기 EL 소자는 경시적 발광 강도의 열화가 적고, 또한 신뢰성도 우수한 것으로 된다.

상기 게스트 재료의 인광성 유기 귀금속 착체 화합물을, 화합물(31)~(40)으로 이하에 예시하지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.





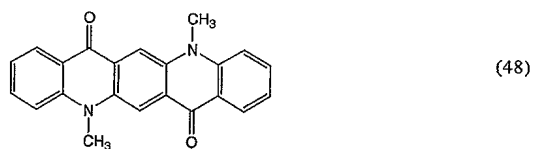
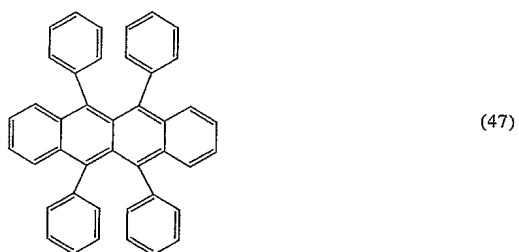
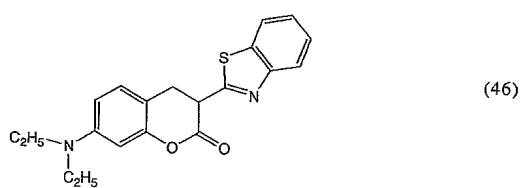
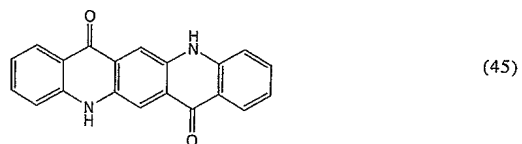
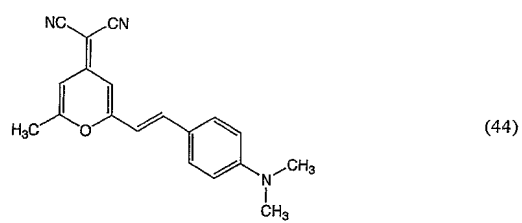
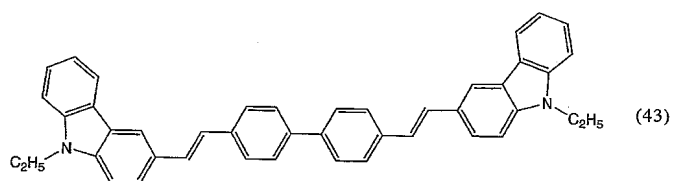
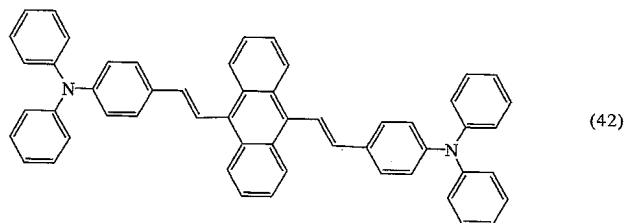
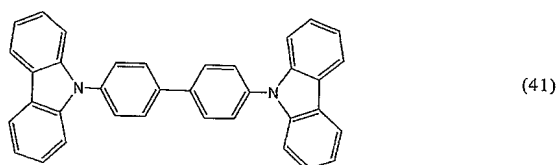
이하에 본 발명의 유기 EL 소자의 일례를, 유기 EL 소자의 층 구조를 설명하기 위한 단면도를 나타낸 도 1을 참조하면서 설명한다.

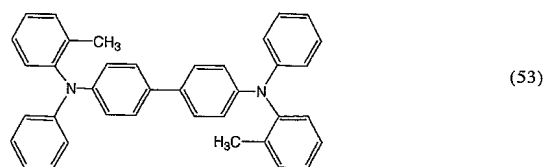
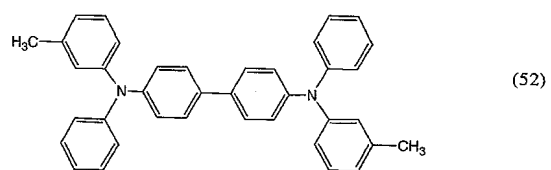
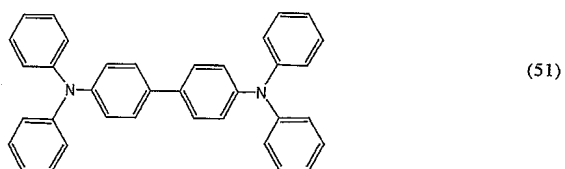
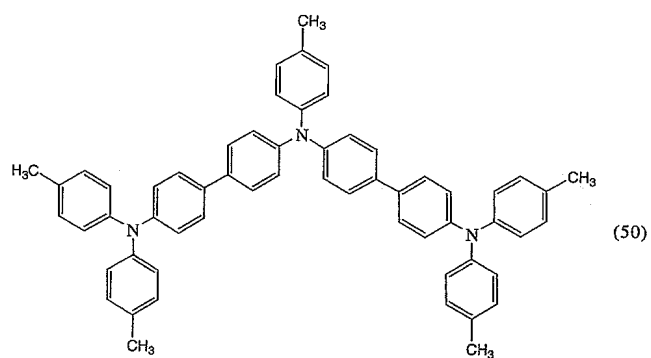
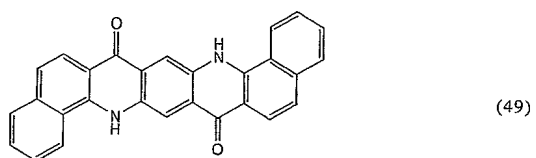
도 1에 나타난 유기 EL 소자는, 유리 등의 투명 기판(1), 양극(2), 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 수송층(6) 및 음극(7)으로 구성되어 있다. 이것은, 유리 등의 투명 기판(1) 상에, 투명한 양극(2), 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층(3), 발광층(4), 전자 수송층(6) 및 일 함수가 낮은 재료인, 예컨대, 금속 음극(7)이 적층되어 얻어진다. 구체적으로는, 양극으로 인듐 주석 산화물(이하, ITO라 함), 정공 수송층에 4,4'-비스(N-나프틸-N-페닐-아미노)비페닐(이하, NPB라 함) ($I_p=5.4\text{eV}$), 발광층에 AlQ2OR로 이루어지는 유기 호스트 재료, 전자 수송층에 Alq3, 음극에 알루미늄을 사용한 구성이 있다.

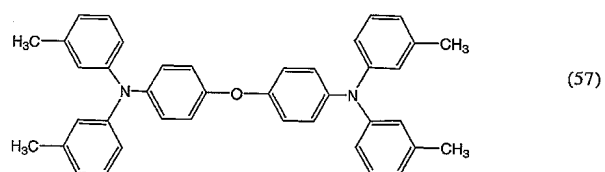
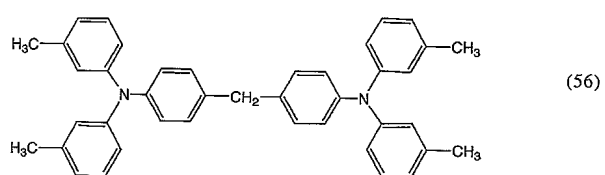
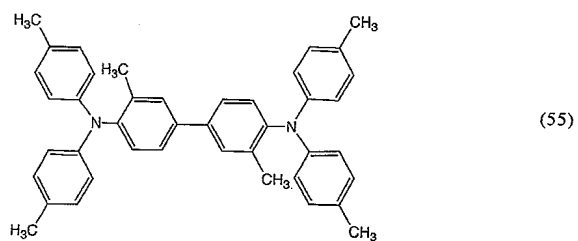
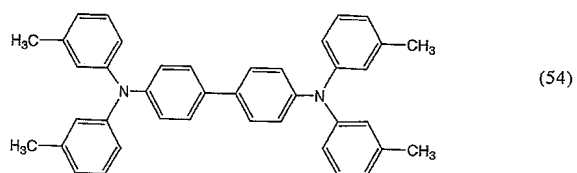
도 1에 나타난 유기 EL 소자 이외의 다른 유기 EL 소자 구조에는, 전자 수송층(6) 및 음극(7) 사이에 Li_2O 등의 전자 주입층을 박막으로서 적층하여 막을 형성한 것도 바람직하게 예시할 수 있다. 또, 양극(2) 및 정공 수송층(3) 사이에, 구리 프탈로시아닌(이하, CuPc라 함) 등의 포르피린(porphyrin) 화합물 등의 정공 주입층을 박막으로서 적층하여 막을 형성한 것도 바람직하게 예시할 수 있다.

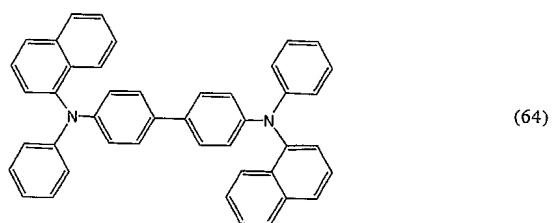
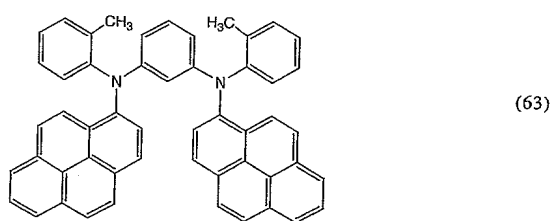
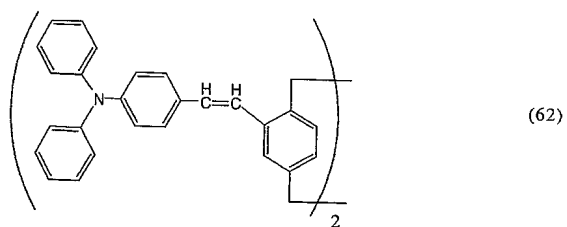
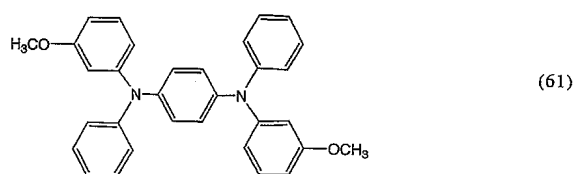
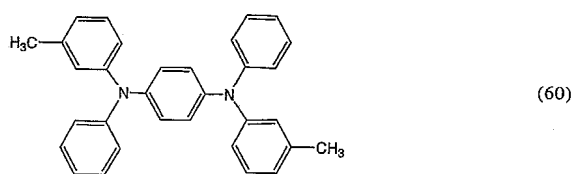
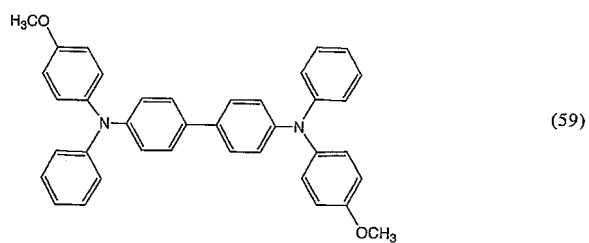
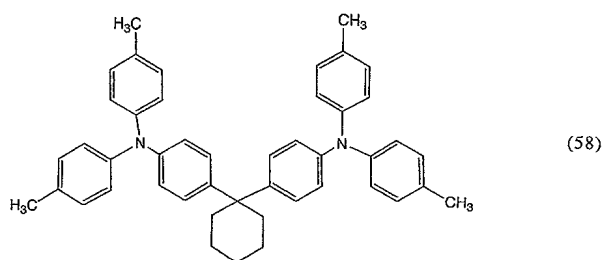
양극(2)에는 ITO 등의 일 함수(work function)가 큰 도전성 재료로 두께가 $1000\sim 3000\text{\AA}$ 정도이고, 또는 금으로 두께가 $800\sim 1500\text{\AA}$ 정도인 것을 이용할 수 있다. 그리고, 금을 전극 재료로서 사용한 경우에는, 전극은 반투명 상태로 된다. 음극 및 양극에 대해서는, 한쪽이 투명하거나 반투명하면 된다. 또, 음극(7)에는, 예를 들면 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 은 또는 각각의 합금 등의 일 함수가 작은 금속으로 이루어지고, 두께가 약 $100\sim 5000\text{\AA}$ 정도인 것을 이용할 수 있다.

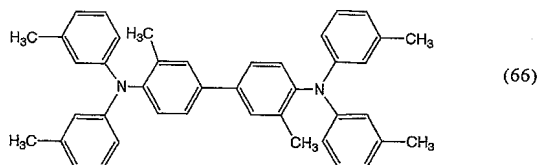
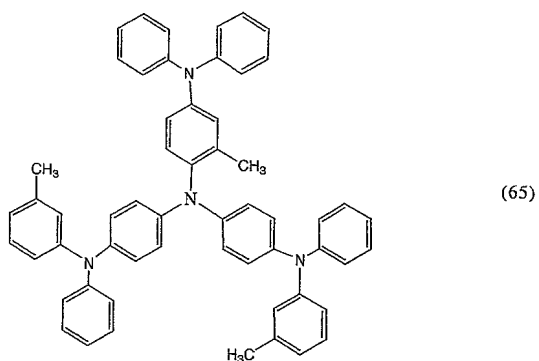
정공 수송층(3)에 포함되는 성분은, 정공 수송 능력을 가진 물질이면 되고, 예를 들면, 하기에 나타내는 화합물(41)~(66)이 있다.





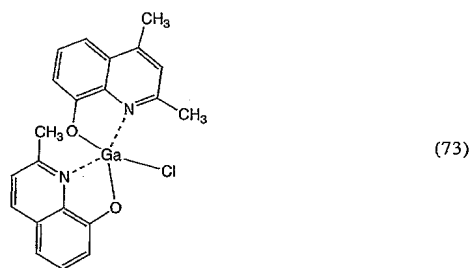
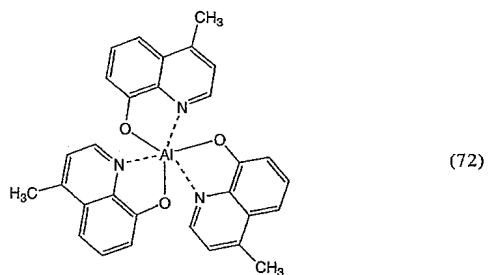
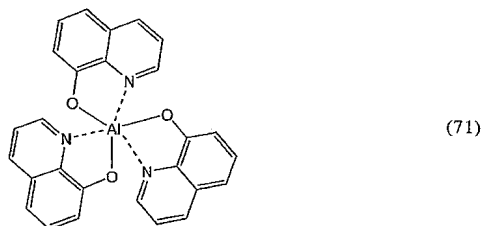


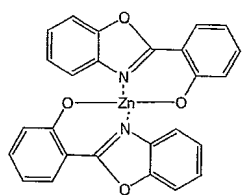




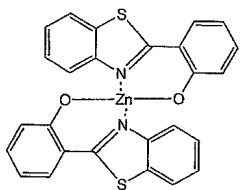
발광층을 구성하는 호스트 재료로서 사용되는 알루미늄 킬레이트 착제로서는, 상기의 AlQ2OR가 있고, 게스트 재료로서 사용되는 인광성 유기 귀금속 착체 화합물은, 상기 유기 귀금속 착체 화합물이 있다. 그러나, 필요에 따라, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 다른 재료를 소량 배합할 수도 있다. 그리고, 호스트 재료 대 게스트 재료의 사용 비율(중량)은, 97:3 ~ 70:30 정도가 바람직하다.

전자 수송층(6)을 구성하는 재료는 공지 재료, 예를 들면, 하기에 나타내는 화합물(71)~(89)로부터 선택될 수 있다.

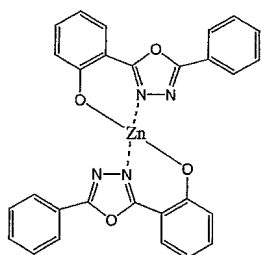




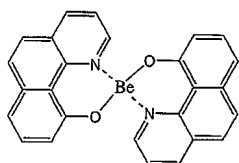
(74)



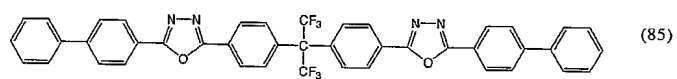
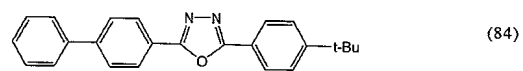
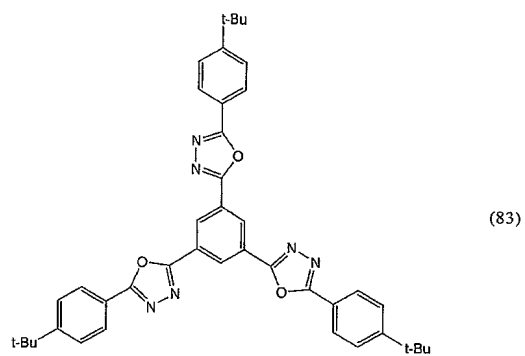
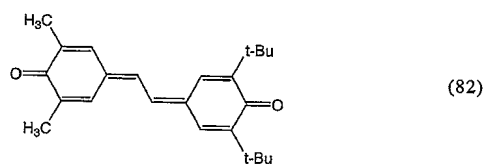
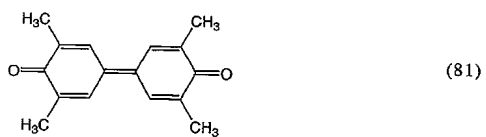
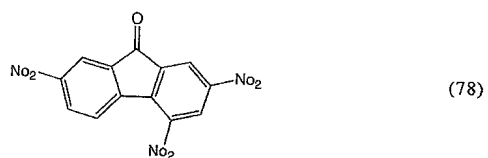
(75)

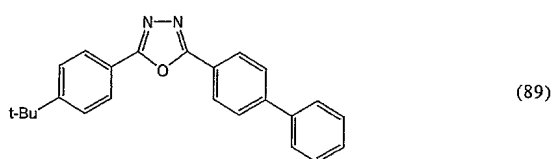
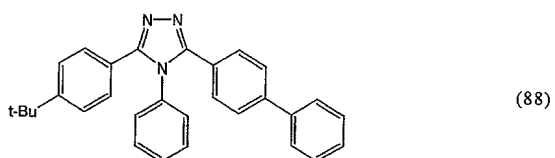
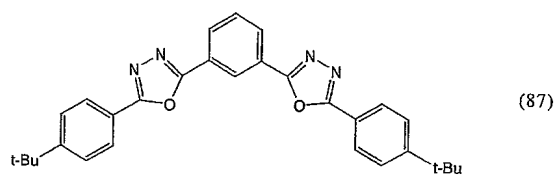
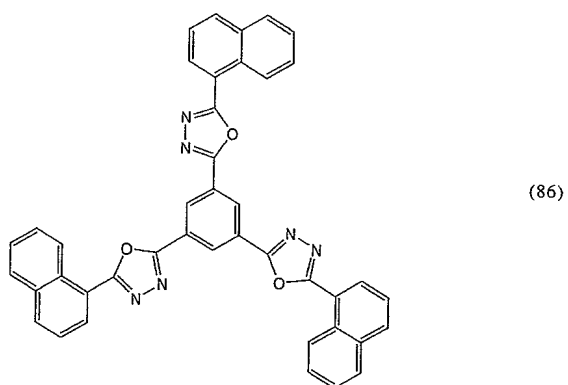


(76)

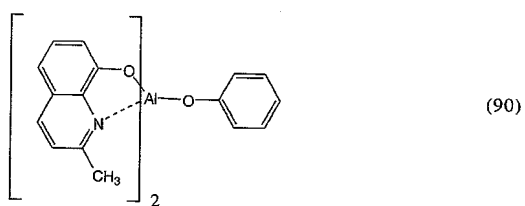


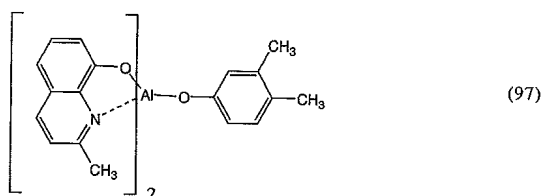
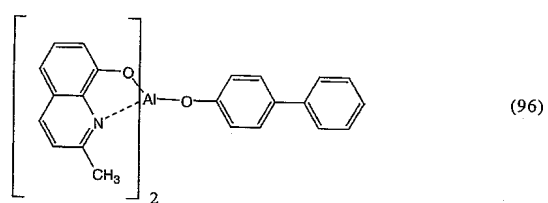
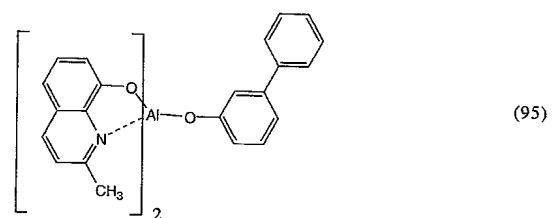
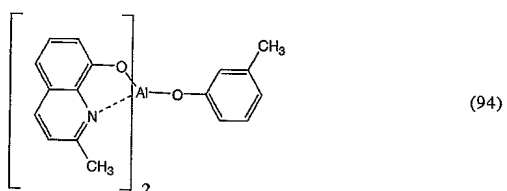
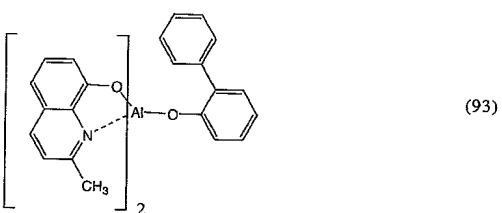
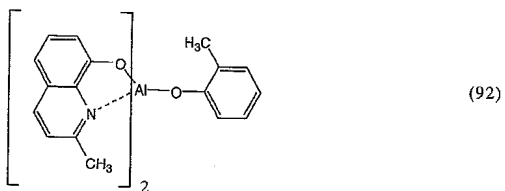
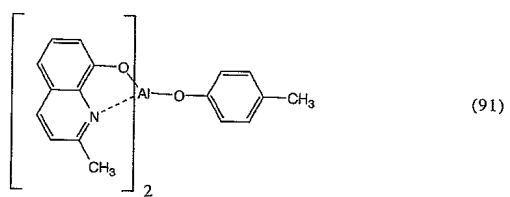
(77)

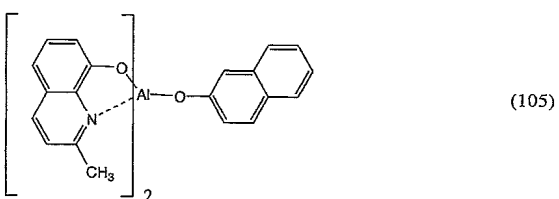
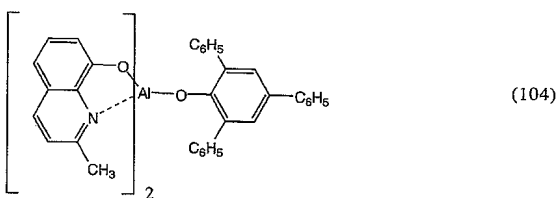
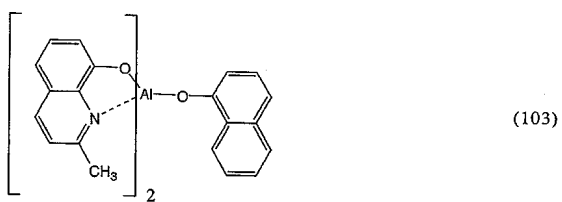
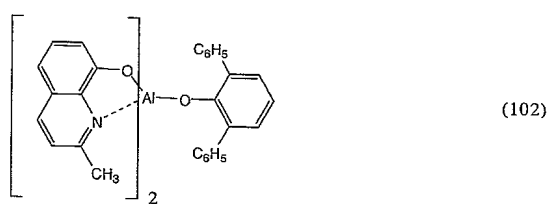
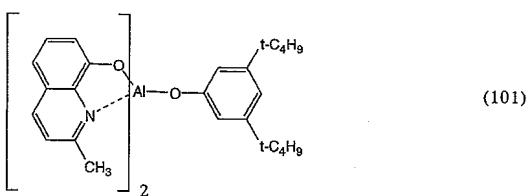
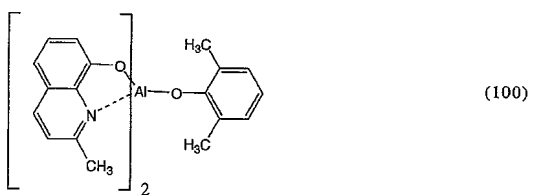
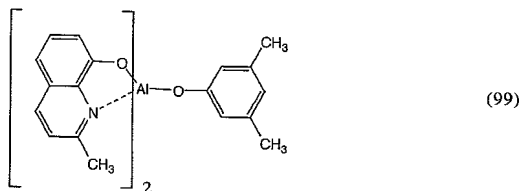
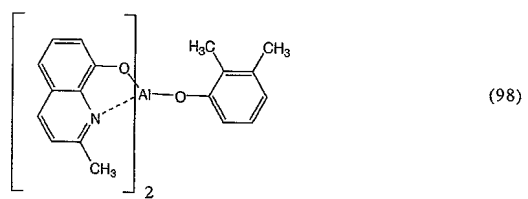


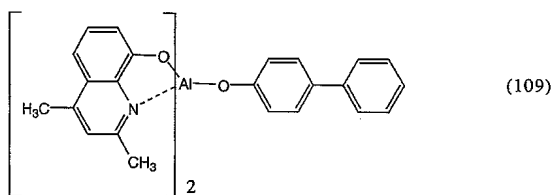
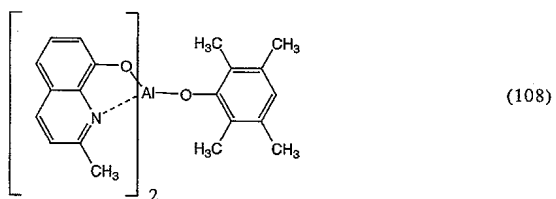
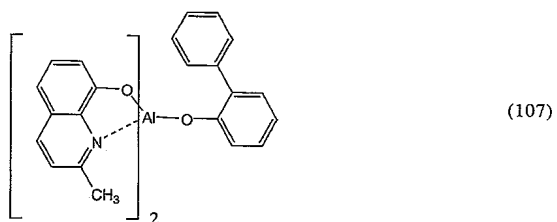
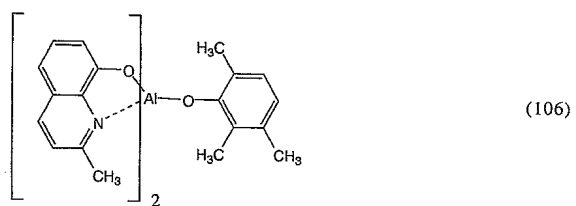


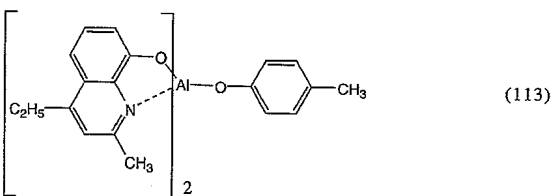
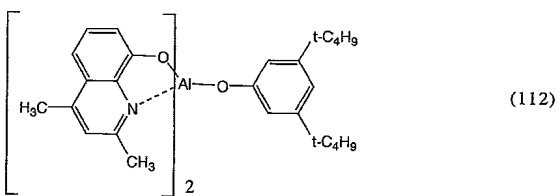
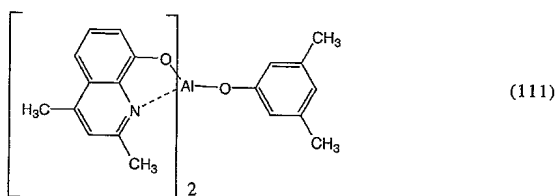
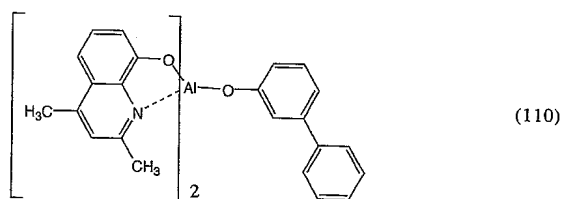
상기 식 중, t-Bu는 제3급 부틸기를 나타낸다. 또, 전자 수송 능력을 가진 유기 재료에는, 하기에 나타내는 화합물(90)~(125)와 같은 알루미늄 킬레이트 착체도 있다.

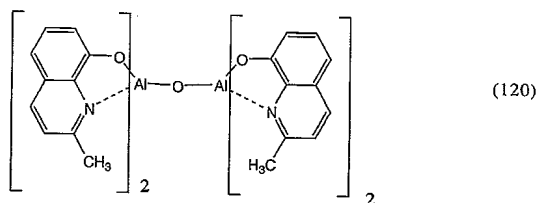
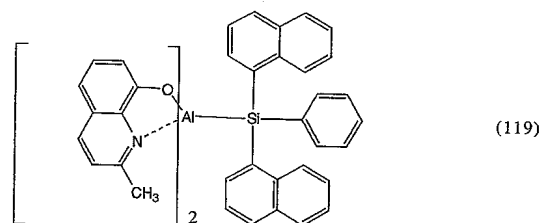
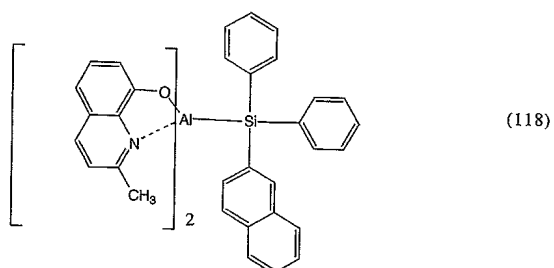
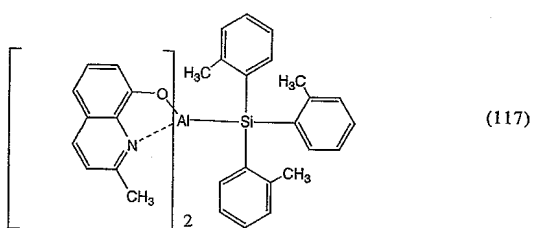
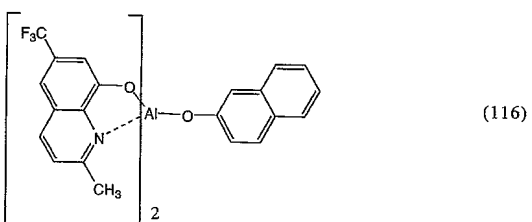
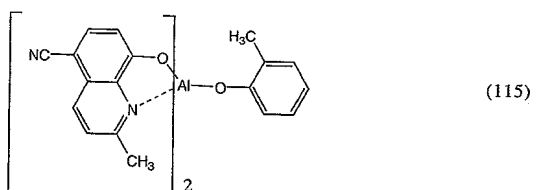
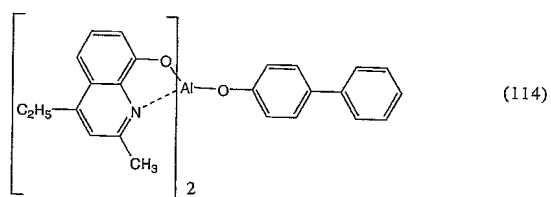


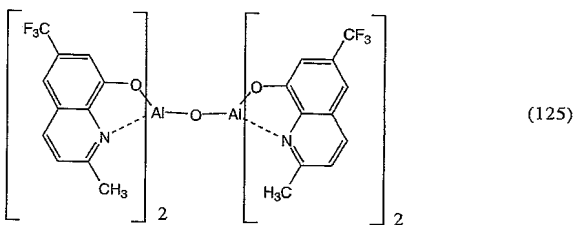
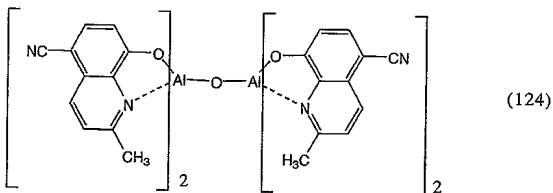
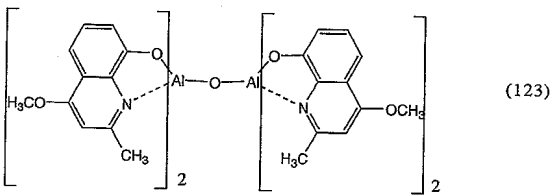
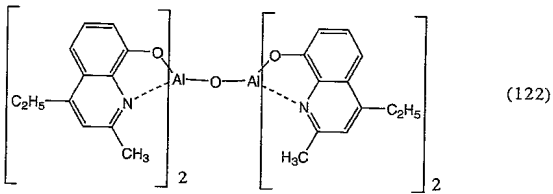
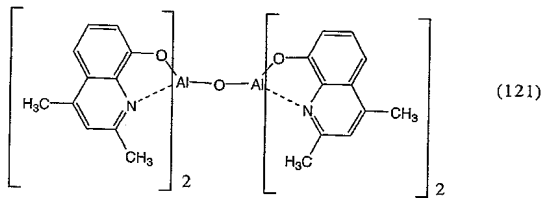




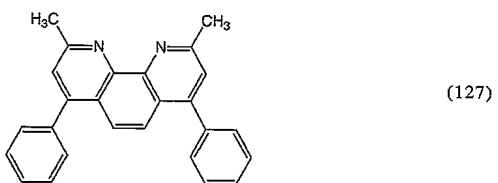
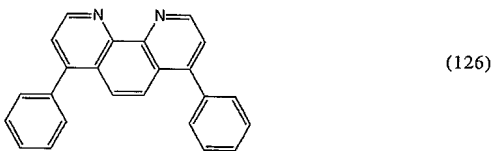


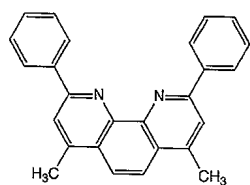




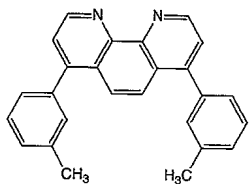


또한, 전자 수송층(6)에 사용할 수 있는 전자 수송 능력을 가진 유기 재료는, 하기에 나타내는 화합물(126)~(134)와 같은 페난트롤린 유도체로부터 선택될 수도 있다.

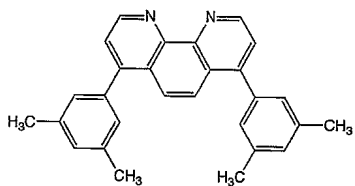




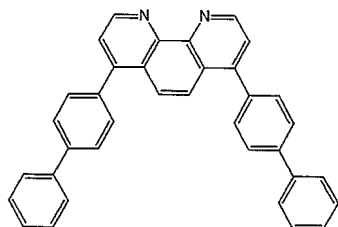
(128)



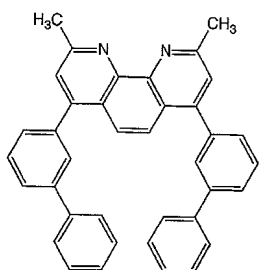
(129)



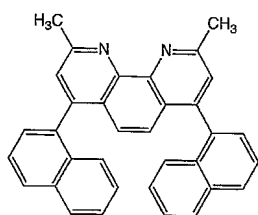
(130)



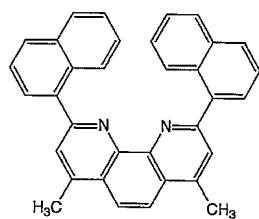
(131)



(132)



(133)



(134)

실시예

이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명한다. 그리고, % 및 ppm은, 각각 중량% 및 중량ppm이다. 또, 페닐성 화합물 중의 할로겐화물의 분석은 HPLC로 행했다(Br 화합물의 검출 한계는 0.5 ppm). 알루미늄 킬레이트 착체 중의 AlQ2X의 분석에 대해서는, 이온 크로마토그래피에 의해 할로겐 함유량을 측정(검출 한계는 50 ppm)하고, 이것을 AlQ2X의 함유량으로 환산함으로써 행했다.

합성예 1

냉각관, 온도계, 교반기를 장착한 3구 플라스크에, 6-브로모-2-나프톨 26.8 g, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 4.6 g, 톨루엔 100 ml을 투입하고, 50℃에서 교반을 행했다. 고체 성분이 거의 용해되었을 때, 페닐 붕산 14.6 g을 에탄올 100 ml에 용해한 용액을 가하고 교반을 행했다. 용액이 서로 혼합되었을 때, 탄산나트륨 30 g의 100 ml 수용액을 투입하고, 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응 종료 후, 수층이 약산성으로 될 때까지 묽은 염산을 가하여 유기층을 회수하고, 감압 증류에 의해 용매를 제거했다. 얻어진 조(粗)생성물에 톨루엔 50 ml를 가하여 재결정을 행하고, 여과하여 얻어진 결정을 톨루엔으로 세정하고, 80℃에서 감압 건조를 행하여, 11.9 g의 6-페닐-2-나프톨을 얻었다. HPLC에 의한 미반응 6-브로모-2-나프톨의 측정 결과는 미검출이었다.

합성예 2

2구 플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀(순도 98.0% 이상) 8.3 g, 알루미늄이소프로폭사이드 10.7 g, 탈수 에탄올 290 ml를 투입하고, 질소 기류 하에 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 이 여과액을 실온에서 교반하면서, 2-메틸-8-퀴놀리놀 8.3 g, 합성예 1에서 얻은 6-페닐-2-나프톨 11.5 g을 탈수 에탄올 75 ml에 용해한 용액을 천천히 가하여, 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 취득하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 행하고, 화합물(14) 27.9 g을 얻었다. 이온 크로마토그래피 분석에 의한 Br의 측정 결과는 미검출이며, 화합물(14)의 페닐기가 Br로 치환된 일반식(2)로 표현되는 화합물: 비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(6-브로모-2-나프톨레이트)-알루미늄-(III)(이하, BQMA라 함)에 상당하는 불순물은 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 3

3구 플라스크에, 6-브로모-2-나프톨 17.9 g, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 4.6 g, 톨루엔 200 ml를 투입하고, 실온에서 교반을 행했다. 고체 성분이 용해되었을 때, 페닐 붕산 9.8 g을 에탄올 200 ml에 용해한 용액을 가하고, 교반을 행했다. 그 후, 탄산나트륨 20 g의 200 ml 수용액을 투입하고, 실온 상태에서 1시간 동안 교반을 행했다. 반응 종료 후, 수층이 약산성으로 될 때까지 묽은 염산을 가하여 유기층을 회수하고, 감압 증류에 의해 용매를 제거하여, 22 g의 6-페닐-2-나프톨을 얻었다. 미반응 6-브로모-2-나프톨의 잔류량은 16%였다.

합성예 4

3구 플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀 7.2g, 알루미늄이소프로폭사이드 9.2g, 탈수 에탄올 270 ml를 투입하고, 질소 기류 하에서 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 여과액을 실온에서 교반하면서, 2-메틸-8-퀴놀리놀 7.2 g, 합성예 3에서 얻은 6-페닐-2-나프톨 9.9 g을 탈수 에탄올 50 ml에 용해한 용액을 천천히 가하고 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 여과 채취하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 동안 행하여 14 g의 화합물(14)을 얻었다. 이 화합물(14) 중의 Br의 양은 2000 ppm이며, BQMA는 500 ppm인 것으로 계산되었다.

합성예 5

합성예 2에서 얻어진 화합물(14)에 대해 다시 승화 정제를 행했다. 승화 정제는 합성예 2에서 얻어진 화합물 2.0 g에 대해, 유리제 외통(外筒)과 유리제 내통(內筒)으로 구성되며, 가열부와 포집부를 구비한 승화 정제 장치를 사용하여 정제를 행했다. 포집부는 공급되는 질소 가스에 의해 냉각된다. 진공 펌프에 의해 계 내를 2.0 Torr로 감압하고, 가열부 온도를 360℃로 하여 화합물을 포집부의 유리 내벽에 포집했다. 포집부에 포집된 화합물(14)은 1.1g이었다. Br은 미검출이며, BQMA는 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 6

300 mL 3구 플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀 4.33 g, 알루미늄이소프로폭사이드 5.56 g, 탈수 에탄올 160 mL를 투입하고, 질소 기류 하에서 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 여과액을 실온에서 교반하면서, 2-메틸-8-퀴놀리놀 4.33 g, 6-브로모-2-나프톨 6.07 g을 탈수 에탄올 30 mL에 용해한 용액을 천천히 가하여, 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 여과 채취하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 동안 행하여 BQMA 14g을 얻었다.

합성예 7

3구 플라스크에, o-아미노페놀 33 g, 진한 염산 207 g을 가하고, 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 순도 65%의 3-펜텐-2-온 51 g을 가열 환류하에서 2시간에 걸쳐 서서히 가하고, 추가로 2시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 실온까지 냉각하고, 48% NaOH 수용액 300 ml를 가하여 수상을 알칼리성으로 했다. 추가로 초산에틸을 가하여 유기층을 회수하고, 감압 증류에 의해 용매를 제거했다. 얻어진 조생성물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 추가로 헥산으로 재결정을 행하고, 여과 채취한 결정을 헥산으로 세정, 80℃에서 감압 건조를 행하여 18.9 g의 2,4-디메틸-8-퀴놀리놀을 얻었다.

합성예 8

3구 플라스크에, 합성예 7에서 얻은 2,4-디메틸-8-퀴놀리놀 3.5 g, 알루미늄이소프로폭사이드 4.1 g, 탈수 에탄올 150 ml를 투입하고, 질소 기류 하에서 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반을 행했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 여과액을 실온에서 교반하면서, 2,4-디메틸-8-퀴놀리놀 3.5 g, 합성예 1에서 얻은 6-페닐-2-나프톨 4.7 g을 탈수 에탄올 100 ml에 용해한 용액을 천천히 가하고 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 여과 채취하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 동안 행하여 화합물(23) 9.0 g을 얻었다. 이온 크로마토그래피 분석 결과, Br은 미검출이며, 화합물(23)의 페닐기가 Br로 치환된 일반식(2)로 표현되는 화합물: 비스-(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이토)(6-브로모-2-나프톨레이토)-알루미늄-(III)(이하, BDQMA라 함)에 상당하는 불순물은 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 9

3구 플라스크에, 6-브로모-2-나프톨 26.8 g, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 4.6 g, 톨루엔 100 ml를 투입하고, 50℃에서 교반을 행했다. 고체 성분이 거의 용해되었을 때, 2-나프탈렌 봉산 20.6 g을 에탄올 100 ml에 용해한 용액을 가하여, 교배를 행했다. 용액이 서로 혼합되었을 때, 탄산나트륨 30 g의 100 ml 수용액을 투입하고, 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응 종료 후, 수층이 약산성으로 될 때까지 묽은 염산을 가하여 유기층을 회수하고, 감압 증류에 의해 용매를 제거했다. 얻어진 조생성물에 톨루엔, 초산에틸을 가하여 재결정을 행하고, 여과 채취한 결정을 톨루엔으로 세정, 80℃에서 감압 건조를 행하고, 15.6 g의 6-(2-나프틸)-2-나프톨을 얻었다. 미반응 6-브로모-2-나프톨은 미검출이었다.

합성예 10

3구 플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀 8.3 g, 알루미늄이소프로폭사이드 10.7 g, 탈수 에탄올 290 ml를 투입하고, 질소 기류 하에서 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 여과액을 실온에서 교반하면서, 2-메틸-8-퀴놀리놀 8.3g, 화합물 9에서 얻은 6-(2-나프틸)-2-나프톨 14.1g을 탈수 에탄올 75ml에 용해시켜 용액을 천천히 가하고, 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 여과 채취하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 동안 행하여 화합물(15) 28.7 g을 얻었다. Br은 미검출이며, 화합물(15)의 나프틸기가 Br로 된 BQMA는 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 11

합성예 8에서 얻어진 2.0 g의 화합물(23)에 대해 추가로, 합성예 5에서 사용한 승화 정제 장치를 사용하여 승화 정제를 행했다. 진공 펌프에 의해 계 내를 2.0 Torr로 감압하고, 가열부 온도를 370℃로 하여 화합물을 포집부의 유리 내벽에 포집했다. 포집부에 포집된 화합물(23)은 1.2 g이었다. Br은 미검출이며, 불순물 BDQMA는 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 12

합성에 10에서 얻어진 2.0 g의 화합물(15)에 대해 추가로, 합성에 5에서 사용한 승화 정제 장치를 사용하여 승화 정제를 행했다. 진공 펌프에 의해 계 내를 2.0 Torr로 감압하고, 가열부 온도를 380℃로 하여 화합물을 포집부의 유리 내벽에 포집했다. 포집부에 포집된 화합물(15)은 1.1 g이었다. Br은 미검출이며, 불순물 BQMA는 350 ppm 미만으로 계산되었다.

합성예 13

3구 플라스크에, 합성예 7에서 얻은 2,4-디메틸-8-퀴놀리놀 3.5 g, 알루미늄이소프로폭사이드 4.1g, 탈수 에탄올 150 mL를 투입하고, 질소 기류 하에서 환류 온도까지 가열하고, 1시간 동안 교반했다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트 여과로 불용분을 제거했다. 여과액을 실온에서 교반하면서, 2,4-디메틸-8-퀴놀리놀 3.5 g, 6-브로모-2-나프톨 4.5 g을 탈수 에탄올 100 mL에 용해한 용액을 천천히 가하여, 1시간 동안 교반했다. 생성된 침전을 여과 채취하고, 에탄올, 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압 건조를 5시간 동안 행하여 BDQMA 14g을 얻었다.

상기 합성예에서 얻은 화합물을 사용하여 다음의 샘플 1~5를 제조했다.

샘플 1: 합성예 2에서 얻은 화합물(14)

샘플 2: 합성예 4에서 얻은 화합물(14)

샘플 3: 합성예 5에서 얻은 화합물(14)

샘플 4: 합성예 2에서 얻은 화합물(14)에 합성예 6에서 얻은 BQMA를 1,000 ppm 배합

샘플 5: 합성예 2에서 얻은 화합물(14)에 합성예 6에서 얻은 BQMA를 10,000 ppm 배합

샘플 6: 합성예 11에서 얻은 화합물(23)

샘플 7: 합성예 12에서 얻은 화합물(15)

샘플 8: 합성예 11에서 얻은 화합물(23)에 합성예 13에서 얻은 BDQMA를 1,000 ppm 배합

샘플 9: 합성예 12에서 얻은 화합물(15)에 합성예 6에서 얻은 BQMA를 1,000 ppm 배합

그리고, 샘플 2, 4, 5, 8 및 9는 비교용 샘플이다.

실시예 1

ITO 양극 상에, CuPc를 증착 속도 3 Å/s로 250Å의 두께로 성막하고, 정공 주입층을 형성했다. 다음에, CuPc 정공 주입층 상에, NPB를 증착 속도 3 Å/s로 550Å의 두께로 성막하고, 정공 수송층을 형성했다. 다음에, NPB의 정공 수송층 상에, 유기 호스트 재료로서 상기 샘플 1과 적색의 인광을 발하는 유기 게스트 재료로서 상기 화합물(31):

2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 백금(II)(이하, HOEP라 함)을 상이한 증착원으로부터 475Å의 두께로 공증착(共蒸着)하고, 발광층을 형성했다. 이 때, 발광층 중의 유기 게스트 재료의 농도는 7%였다.

다음에, 이 발광층 상에, Alq3를 증착 속도 3 Å/s로 300Å의 두께로 증착하여 전자 수송층을 형성했다. 또한, Alq3 전자 수송층 상에 전자 주입층으로서 산화리튬(Li₂O)을 증착 속도 0.1Å/s로 10Å 증착하고, 그 위에 음극으로서 알루미늄(Al)을 10Å/s로 1000Å 적층하여 유기 EL 소자를 제조했다.

실시예 2

샘플 1 대신에 샘플 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조했다.

비교예 1~3

유기 호스트 재료로서, 샘플 1 대신에 샘플 2, 4 또는 5를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조했다.

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 유기 EL 소자에 대하여, 7 mA/cm²로 구동한 경우에 휘도가 50% 감쇠하는 데 걸린 시간을 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	샘플	50% 감쇠 시간 (hr)
실시예 1	1	2,000
실시예 2	3	3,150
비교예 1	2	150
비교예 2	4	18
비교예 3	5	1

표 1로부터, 불순물 BQMA의 함유량과 발광의 감쇠가 매우 밀접한 관계를 가지며, 이 불순물의 함유량이 350 ppm 이하인 범위에서, 발광 감쇠율이 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다.

실시예 3

ITO 양극 상에, CuPc를 증착 속도 3 Å/s로 250 Å의 두께로 성막하고, 정공 주입층을 형성했다. 다음에, CuPc 정공 주입층 상에, NPB를 증착 속도 3 Å/s로 550 Å의 두께로 성막하고, 정공 수송층을 형성했다. 다음에, NPB의 정공 수송층 상에, 유기 호스트 재료로서 상기 샘플 1과, 적색 인광을 발하는 유기 게스트 재료로서 PtOEP를, 상이한 증착원으로부터 475 Å의 두께로 공증착하여, 발광층을 형성했다. 이 때, 발광층 중의 PtOEP의 농도는 7%였다.

다음에, 이 혼합 발광층 상에, Alq3를 증착 속도 3 Å/s로 300 Å의 두께로 증착하고, 전자 수송층을 형성했다. 또한, Alq3 전자 수송층 상에 전자 주입층으로서 산화리튬을 증착 속도 0.1 Å/s로 10 Å 증착하고, 그 위에 음극으로서 알루미늄을 10 Å/s로 1000 Å 적층하여, 유기 EL 소자를 제조했다.

실시예 4~5

샘플 1 대신에 샘플 6 또는 7을 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조했다.

비교예 4~8

샘플 1 대신에 샘플 2, 4, 5, 8 또는 9를 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조했다.

상기 실시예 및 비교예의 유기 EL 소자를 5.5 mA/cm²로 구동한 경우에 휘도가 50% 감쇠하는 데 소요되는 시간을 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	샘플	50% 감쇠 시간 (hr)
실시예 3	1	50,000
실시예 4	6	40,000
실시예 5	7	38,000
비교예 4	2	1,200
비교예 5	4	145
비교예 6	5	5
비교예 7	8	120
비교예 8	9	110

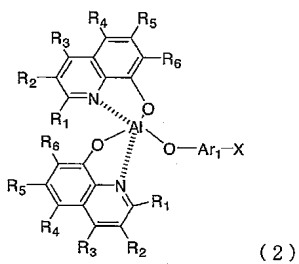
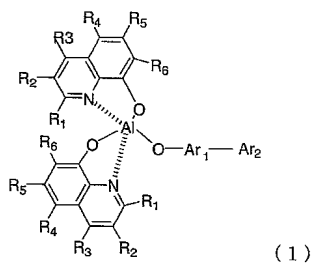
표 2로부터, 불순물 BQMA 또는 BDQMA의 함유량과 발광의 감쇠가 매우 밀접한 관계를 가지며, 이들 불순물의 함유량이 350 ppm 이하인 범위에서, 발광 감쇠율이 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식(1)로 표현되는 알루미늄 킬레이트 착체(chelate complex)에 있어서,

불순물로서 일반식(2)로 표현되는 화합물의 양이 350 중량ppm 이하인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료용 알루미늄 킬레이트 착체:



(식(1) 및 (2)에 있어서, Ar₁은 1~2환의 아릴렌기이며, Ar₂는 1~2환의 아릴기이며, Ar₁과 Ar₂에 포함되는 방향족환의 수가 합계로 2~4환이며, 이들 방향족환은 축합되어 있을 수도 있고, R₁~R₆는 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기를 나타내며, X는 할로젠을 나타냄).

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 일반식(1) 및 (2)의 Ar₁은 나프틸렌기 또는 페닐렌기이며, Ar₂는 나프틸기 또는 페닐기이며, X는 Br, Cl 또는 I인 것을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 일반식(1)의 Ar₁과 Ar₂에 포함되는 방향족환의 수가 합계로 2~3환인 것을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체.

청구항 4.

알루미늄이소프로폭사이드에 퀴놀리놀 유도체와 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 차례로 반응시켜 제1항에 기재된 알루미늄 킬레이트 착체를 제조하는 방법에 있어서,

상기 퀴놀리놀 유도체 및 상기 페놀성 화합물에 함유되어 있는, $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현되는 화합물의 양이 350 중량ppm 이하가 되도록 정제한 후, 반응에 제공하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체의 제조 방법.

청구항 5.

알루미늄이소프로폭사이드에 퀴놀리놀 유도체와 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 차례로 반응시켜 제1항에 기재된 알루미늄 킬레이트 착체를 제조하는 방법에 있어서,

반응에서 얻어진 상기 일반식(2)로 표현되는 화합물의 양을 350 중량ppm 이상 함유하는 조(粗) 알루미늄 킬레이트 착체를 승화 정제함으로써, 할로겐화물의 양이 350 중량ppm 이하로 될 때까지 정제하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체의 제조 방법.

청구항 6.

제4항 또는 제5항에 있어서,

$\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 상기 페놀성 화합물이, $\text{HO-Ar}_1\text{-X}$ 로 표현되는 화합물과 $(\text{Ar}_2)_a\text{-Y}$ (여기서, Y는 Cu, X, Li, B(OH)₂, MgX, ZnX, SnMe₃를 나타내고, X는 할로젠을 나타내고, a는 1~10의 정수를 나타냄)로 표현되는 화합물을 반응시켜 얻어진 것임을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체의 제조 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 반응에서 얻어진 $\text{HO-Ar}_1\text{-Ar}_2$ 로 표현되는 페놀성 화합물을 재결정 정제하는 단계, 및 상기 페놀성 화합물을 사용하여 얻어진 알루미늄 킬레이트 착체를 승화 정제하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 킬레이트 착체의 제조 방법.

청구항 8.

양극과 음극 사이에 유기 화합물로 이루어지는 발광층을 포함하는 유기 EL 소자에 있어서,

상기 발광층이 호스트 재료(host material)로서 제1항에 기재된 알루미늄 킬레이트 착체와 게스트 재료(guest material)로서 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금으로부터 선택된 인광성(磷光性) 유기 귀금속 착체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

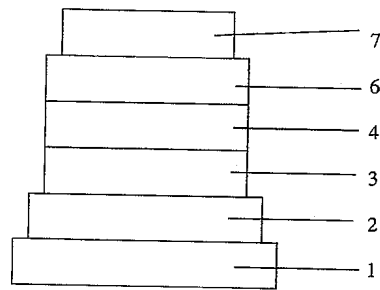
청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 일반식(2)로 표현되는 화합물의 양이 350 ppm 이하가 되도록 품질 관리되고, 생산, 출하 또는 사용 단계에서 상기 양이 측정 및 관리되는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료용 알루미늄 킬레이트 착체.

도면

도면1



专利名称(译)	用于有机EL材料的铝螯合物		
公开(公告)号	KR1020060036114A	公开(公告)日	2006-04-27
申请号	KR1020067002527	申请日	2004-08-06
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社 日本先锋公司		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社 先锋株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社 先锋株式会社		
[标]发明人	MATSUO SHINJI 마쓰오 신지 MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시 TSUJI TAISHI 쓰지다이시		
发明人	마쓰오 신지 미야자키히로시 쓰지다이시		
IPC分类号	C09K11/06 C07D215/30 C07F5/06 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0079 H01L51/5012 C09K2211/1029 H01L51/0059 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0062 C09K2211/186 H01L51/007 H01L51/0085 H01L51/0052 C07F5/069		
代理人(译)	您是我的专利和法律公司		
优先权	2003289309 2003-08-07 JP		
其他公开文献	KR101111542B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种适合作为发光层材料的有机EL材料，该有机EL材料用于形成耐久性优异的有机EL器件，并且由于长时间驱动而发光强度的劣化较小。一种用于有机电致发光材料的铝螯合物，其中具有通式(1)中Ar2为卤素的结构的化合物的量不大于350ppm(重量)，作为由通式(1)表示的铝螯合物中的杂质Ar2表示具有1至2个环的芳基，并且R1至R6表示氢或具有1至8个碳原子的烷基。杂质是Ar2为卤素的化合物。

1 指数方面 铝螯合物，有机EL器件，发光强度，发光层，磷光材料，有机空穴传输层

