



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월15일
(11) 등록번호 10-1233782
(24) 등록일자 2013년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-702377
(22) 출원일자(국제) 2006년03월14일
심사청구일자 2010년08월04일
(85) 번역문제출일자 2007년10월17일
(65) 공개번호 10-2007-0112861
(43) 공개일자 2007년11월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/304975
(87) 국제공개번호 WO 2006/112225
국제공개일자 2006년10월26일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00102782 2005년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05141671 A*
US06617051 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도호꾸 파이오니어 가부시끼가이샤
일본 야마가따켄 덴도시 오오아자 구노모토 아자
닛코 1105
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
(72) 발명자
마츠오 신지
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시끼가이샤종합연구소 내
후루미 히데유키
일본국 후쿠오카켄 키타큐슈시 토바타쿠 오아자
나카바루사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
가부시끼가이샤종합연구소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 오세주

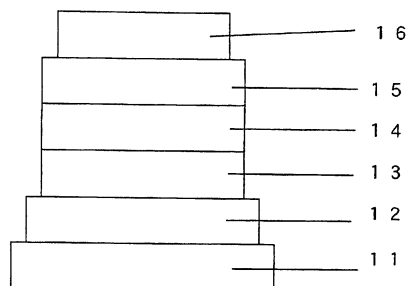
(54) 발명의 명칭 유기EL재료, 그것을 사용한 유기EL소자 및 유기EL소자의 제조방법

(57) 요약

증착공정시의 성막질의 감압도가 안정되고, 높은 생산효율이며, 신뢰성도 우수한 실용레벨에 견딜 수 있는 고품질의 유기EL소자가 얻어지는 알루미늄킬레이트착체 및 이것을 사용한 유기EL소자를 개시한다.

이 유기EL재료는 $L^1Al(L^2)_2$ 로 표현되는 알루미늄킬레이트착체로서, $Al(L^2)_3$ 으로 표현되는 착체의 함유량이 0.6mol% 이하인 것이다. 이 착체는 알루미늄알콕시드와 퀴놀리놀유도체를 반응시키고, 다음으로 페놀성화합물을 반응시켜서 착체화하고, 이것을 고도로 정제함으로써 얻어진다. 여기서, L^1 은 페놀레이트 배위자를 나타내며, L^2 는 치환 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

미야자키 히로시

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가
부시키가이샤종합연구소 내

이시이 카즈오

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가
부시키가이샤종합연구소 내

유키 토시나오

일본국 야마가타켄 요네자와시 하치만파라 4쵸메
3146-7 도호꾸파이오니어 가부시키가이샤 요네자와
공장 내

나이조 츠요시

일본국 야마가타켄 요네자와시 하치만파라 4쵸메
3146-7 도호꾸파이오니어 가부시키가이샤 요네자와
공장 내

특허청구의 범위

청구항 1

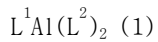
삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

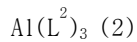
1)일반식(1)



단, L^1 은 페놀레이트 배위자를 나타내고, L^2 는 적어도 2위에 치환기를 가지는 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타낸다;

로 표현되는 알루미늄킬레이트착체를 합성하는 것,

2)상기 알루미늄킬레이트착체를 승화정제하여, 일반식(2)



단, L^2 는 적어도 2위에 치환기를 가지는 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타낸다;

로 표현되는 착체의 함유량이 0.6mol%이하인 유기EL재료로 하는 것,

3)상기 유기EL재료를 증착성막하는 것의 각 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기EL소자의 제조시의 제막실(製膜室)의 감압도를 안정되게 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량이 0.6mol%이하인 유기EL재료가, 알루미늄알콕시드와 퀴놀리놀유도체를 반응시키고, 다음으로 페놀성화합물을 반응시켜서 얻은 알루미늄킬레이트착체를 정제하여 얻어진 것이며, 유기EL소자가 양극과 음극 사이에, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층을 가지며, 발광층이 상기 유기EL재료를 포함하는 재료를 승화증착하여 형성되는 것임을 특징으로 하는 유기EL소자의 제조시의 제막실의 감압도를 안정되게 하는 방법.

청구항 5

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기일렉트로루미네센스소자(이하, 유기EL소자라 칭함) 및 그 유기재료층 등에 함유시키는 유기EL재료로서의 알루미늄킬레이트착체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 장래 유망한 디스플레이패널로서 주목을 받고 있는 유기EL패널을 구성하는 유기EL소자는, 그 일반적인 예로서 표시면인 유리기판상에, 투명전극으로서의 하부전극(예를 들면, 양극), 발광층을 포함하는 복수의 유기재료층, 금속전극으로 이루어지는 상부전극(예를 들면, 음극)을 차례대로 박막으로서 적층한 구조를 가지고 있다. 유기재료층에는, 발광층 외에, 정공(正孔)주입층, 정공수송층 등의 정공수송능을 가지는 재료로 이루어지는 층이나, 전자수송층, 전자주입층 등의 전자수송능을 가지는 재료로 이루어지는 층 등이 포함되며, 이들이 마련된 구성의

유기EL소자도 제안되어 있다. 또한 이들 유기재료층에는 저분자화합물 외에도 고분자화합물, 또한 무기화합물도 포함될 수 있다.

[0003] 발광층 및 전자 혹은 정공의 수송층을 가지는 적층체로 이루어지는 유기EL소자에 전계가 인가되면, 양극으로부터는 정공이, 음극으로부터는 전자가 주입된다. 유기EL소자는, 이 전자와 정공이 발광층에 있어서 재결합하여, 여기자(勵起子)가 형성되고, 그것이 기저(基底)상태로 돌아올 때에 방출되는 발광을 이용한 것이다. 발광의 고효율화나 소자를 안정구동시키기 위해, 발광층에 색소를 게스트재료로서 도프(dope)하는 경우도 있다.

[0004] 최근, 발광층에 형광재료 외에, 인광재료를 이용하는 것도 제안되어 있다. 유기EL소자의 발광층에 있어서, 전자와 정공의 재결합 후의 일중항 여기자와 삼중항 여기자의 발생확률이 1:3으로 생각되고 있어, 삼중항 여기자에 의한 발광인 인광을 이용한 소자 쪽이 일중항 여기자에 의한 발광인 형광을 사용한 소자의 3~4배의 발광효율의 달성이 기대된다.

[0005] 한편, 유기EL소자의 저전력성, 발광효율의 향상과 구동안정성을 향상시키기 위해, 유기발광층과 음극 사이에 유기발광층으로부터의 정공의 이동을 제한하는 정공블로킹층을 마련하는 것이 제안되어 있다. 이 정공블로킹층에 의해 정공을 발광층 중에 효율적으로 축적함으로써, 전자와의 재결합 확률을 향상시켜, 발광의 고효율화를 달성할 수 있다. 정공블로킹재료로서 페난트롤린(phenanthroline)유도체나 트리아졸유도체가 유효하다고 보고되어 있다.

[0006] [특허문헌 1] 일본국 특허공개 평5-214332호 공보

[0007] [특허문헌 2] 일본국 특허공개 2001-237079호 공보

[0008] [특허문헌 3] 일본국 특허공개 2001-284056호 공보

[0009] 특허문헌 1에는, 옥시퀴놀린화합물과 페놀성화합물의 알루미늄착체(이하, AIQ20R이라 칭함)가, 블루 방출성 발광재료로서의 유기EL재료로서 유용하다는 것이 보고되어 있다. 이 AIQ20R은, 2분자의 8-옥시퀴놀린 배위자와 1분자의 페놀성 배위자가 1개의 알루미늄원자와 착체를 형성한 구조를 가진다. 특허문헌 1에서는, AIQ20R을 전자수송층에 존재시켜 발광시키는 예를 개시하고 있다.

[0010] 특허문헌 2에는, 정공저지층에 AIQ20R을 존재시킨 인광발광 또는 형광발광의 유기EL소자가 보고되어 있다. 또한 특허문헌 3에는, 인광재료를 포함하는 발광층과 전자수송층 사이에 정공저지층을 마련하고, 이것에 AIQ20R을 존재시킨 인광발광 유기EL소자가 보고되어 있다.

[0011] 특허문헌 2 및 3에 있어서는, AIQ20R의 구체예로서, 옥시퀴놀린화합물이 2-메틸-8-옥시퀴놀린이고, 페놀성화합물이 4-페닐페놀인 화합물로부터 얻어지는 (1,1'-비페닐)-4-올라토)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트-N1,08)알루미늄(이하, BA1q라 칭함)을 예시하고 있다. 그러나 BA1q는 내구성은 우수하지만, Ip(이온화포텐셜)가 충분히 크지 않기 때문에 정공블로킹능이 떨어진다고 하는 결점이 있다. 이 때문에, 정공저지층으로서 BA1q를, 전자수송층으로서 트리스(8-하이드록시퀴놀린알루미늄)(이하, Alq₃이라 칭함)을 이용한 경우는 전자수송층이 발광해 버린다. 적색의 인광발광을 이용한 유기EL소자에 있어서는, Alq₃의 발광(녹색)은 색도(色度) 열화로 이어진다. 그래서, 인광재료를 게스트재료로 이용한 발광층을 가지는 유기EL소자에 있어서, 호스트재료에 AIQ20R을 이용한 경우, 양호한 발광특성을 유지한 채, 장구동수명화를 달성시키는 것이 요망되고 있다.

[0012] AIQ20R은 유기EL재료로서의 물성이 우수하여, AIQ20R을 사용한 유기EL소자는 발광특성이나 장수명화 등의 높은 성능을 나타낸다. 그러나 AIQ20R과 같은 알루미늄킬레이트착체를 유기EL재료로서 이용한 유기EL소자의 제조공정의 하나인 증착공정에 있어서, 성막(成膜) 챔버(chamber)의 증착초기에 있어서의 감압도가 안정되지 못하게 되는 문제가 발생하는 것이 판명되었다. 감압도가 안정되지 않은 채 증착공정을 행하면, 균일한 박막형성이 행해지지 않아 제품간에서의 성능의 편차가 발생한다. 또한 감압도가 안정되는 것을 기다렸다가 증착공정을 행하면, 제품간의 편차는 해소되지만, 유기EL재료 및 증착개시까지의 시간을 현저하게 낭비하게 된다. 이와 같이 감압도를 흐트러뜨리는 원인을 가지는 재료를 이용하는 것은, 실용적인 유기EL소자의 제조공정에 있어서, 품질관리나 생산효율 면에서 큰 장애가 되고 있다. 또한 실용화에 성공하더라도 제조비용에 현저하게 악영향을 미칠 수 밖에 없었다.

[0013] 또한 AIQ20R 등의 알루미늄착체는, 고비점이기 때문에 가스크로마토그래피로 분석은 행할 수 없고, 또한 고속액체크로마토그래피(HPLC)에 있어서도 그 분석조건하에서는 용이하게 분해가 일어나기 때문에, 순도 또는 불순물의 함유량을 정량적으로 파악하는 것이 곤란하였다. 즉, 감압도를 흐트러뜨리는 원인에 대해서는 전혀 해명되어 있지 않을 뿐 아니라, 높은 생산효율이면서, 신뢰성 높은 유기EL소자를 제조하기 위해 불가결한 유기EL재료의

관리지표조차 존재하지 않는 상태였다.

발명의 상세한 설명

- [0014] 본 발명은 이와 같은 문제에 대처하는 것을 과제의 일례로 하는 것이다. 즉, AIQ20R을 유기EL재료로서 포함하는 유기EL소자에 있어서, 소자 제조시의 증착공정 초기의 성막실(成膜室)의 감압도가 안정되지 않는 원인을 해명하여, 그 해결수단을 제공하는 것에 있다. 성막실의 감압도가 안정됨으로써, 유기EL소자의 제품간의 균일한 성능을 유지하면서, 유기EL소자의 제조공정에 있어서의 제조 택트타임(takt time) 단축에 의한 비용절감을 도모하는 것이다. 더불어, 신뢰성 높게 실용소자를 제조하는 데 있어 불가결한 재료의 관리지표를 부여함으로써, 실용성 있는 양산품으로서 고품질의 유기EL재료 및 이것을 사용한 유기EL소자를 제공하는 것 등이 본 발명의 목적이다.
- [0015] 본 발명자들은, 실용성 높은 AIQ20R로 이루어지는 유기EL재료의 개발에 있어서 예의검토한 결과, 통상의 방법에 의해 조제된 AIQ20R에는 특징적인 불순물이 포함되는 것, 그 불순물은 열에 불안정하며, 가열에 의해 용이하게 분해되는 것을 발견하였다. 이 특징적인 불순물의 함유량과, 증착공정시의 성막실의 감압도가 불안정해지는 현상의 관련성을 명백하게 함으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0016] 본 발명은 일반식(1)
- [0017] $L^1Al(L^2)_2$ (1)
- [0018] (단, L^1 은 페놀레이트 배위자를 나타내며, L^2 는 적어도 2위에 치환기를 가지는 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타냄)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체로 이루어지는 유기EL재료에 있어서, 일반식(2)
- [0019] $Al(L^2)_3$ (2)
- [0020] (단, L^2 는 적어도 2위에 치환기를 가지는 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타냄)으로 표현되는 착체의 함유량이 0.6mol%이하인 유기EL재료에 관한 것이다.
- [0021] 또한 본 발명은, 상기의 유기EL재료를 제조하는 데 있어, 알루미늄알콕시드와 퀴놀리놀유도체를 반응시키고, 다음으로 페놀성화합물을 반응시켜서 얻은 알루미늄킬레이트착체를 정제하여, 일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량을 0.6mol%이하로 하는 유기EL재료의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 또한 본 발명은, 상기의 유기EL재료를 포함하는 재료를 승화증착하여 얻어지는 층을 가지는 유기EL소자에 관한 것이다.
- [0023] 그리고 또한 본 발명은 1)일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체를 합성하는 것, 2)상기 알루미늄킬레이트착체를 승화정제하여 상기의 유기EL재료로 하는 것, 3)상기 유기EL재료를 증착성막하는 것의 각 공정을 포함하는 유기EL소자의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명의 유기EL재료는, 상기 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체로 이루어지는 것이며, 미량의 불순물을 포함할 수 있지만, 특정의 불순물의 함유량이 일정치 이하일 필요가 있다.
- [0026] 이 알루미늄킬레이트착체는 AIQ20R에 대응시킬 수 있다. 즉, Q 및 L^2 는 적어도 2위에 치환기를 가지는 8-퀴놀리놀레이트 배위자를 나타내며, OR 및 L^1 은 치환기를 가져도 좋은 페놀레이트 배위자를 나타낸다.
- [0027] 여기서, 적어도 2위에 치환기를 가지는 치환 8-퀴놀리놀레이트 배위자는, 알루미늄에 대하여 3 이상의 결합을 입체적으로 저해하는 2위의 치환기를 가진다. 예를 들면, 2위의 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다. 이 8-퀴놀리놀레이트 배위자는 2위 이외에 1 이상의 치환기를 가져도 되고, 이 치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 시아노기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.
- [0028] 페놀레이트 배위자로서는, 페놀레이트, 나프톨레이트, 페난트롤레이트 등의 무치환의 페놀레이트 배위자 외에, 1 이상의 치환기를 가지는 치환 페놀레이트 배위자가 있다. 이 치환기로서는, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 알킬기, 알킬페닐기 등을 들 수 있다. 치환위치에는 제한은 없지만, 2위에 치환기를 가지는 것은 바람직하지 않다. 치환 페놀레이트 배위자로서는, 페닐페놀레이트, 나프틸페놀레이트, 페닐나프톨레이트, 페난트릴페놀레이트, 페닐페난트롤레이트, 나프틸나프톨레이트 등의 배위자를 들 수 있다. 또한 알킬기의 탄소

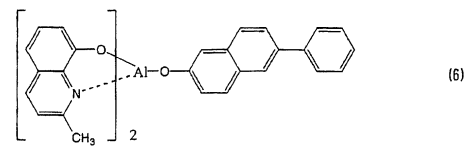
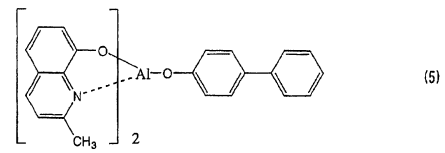
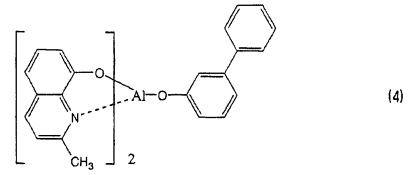
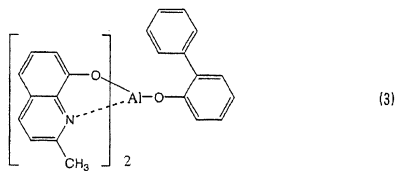
수는 1~6의 범위가 바람직하다.

- [0029] 본 발명의 유기EL재료(본 알루미늄킬레이트착체라고도 칭함)는 퀴놀리놀유도체 및 페놀성화합물로 구성된다. 이 알루미늄킬레이트착체로 이루어지는 유기EL재료는, 유기EL소자에 사용되는데, 바람직하게는 발광층 중의 호스트 재료 또는 정공저지재료로서 사용된다. 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체의 제조방법에 대해서는, 특허문헌 1에 보고되어 있는 바와 같이, 에탄올용매 중, 알루미늄이소프로폭시드와 퀴놀리놀유도체, 페놀성화합물을 차례대로 반응시켜서, 착체화하는 방법 등이 알려져 있다.
- [0030] 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체는 2종류의 배위자가 2:1의 몰비로 배위한 알루미늄착체이지만, 퀴놀리놀유도체로서 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린과 같은 2위에 치환기를 가지는 경우, 입체 장애의 효과에 의해 일반식(2)으로 표현되는 바와 같은 단일의 배위자만이 3개 배위하는 것을 방지한다고 여겨져, 일본국 특허공개 평6-172751호 공보에서는, 일반식(2)으로 표현되는 화합물의 1종인 알루미늄의 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린트리스착체를 형성할 수 없었다는 기술이 있다.
- [0031] 이와 같이, 지금까지는, 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체를 합성할 때, 2위에 치환기를 가지는 8-하이드록시퀴놀린을 배위자로서 이용한 경우, 일반식(2)으로 표현되는 착체는 생성되지 않는다고 생각되고 있었다. 따라서, 일반식(2)으로 표현되는 착체가 혼입한 경우의 구체적인 악영향에 대해서도 확실하게는 판명되어 있지 않았다.
- [0032] 본 발명자들은, 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체를 통상의 방법에 의해 조제한 경우, 일반식(2)으로 표현되는 착체를 부생(副生)하여, 알루미늄킬레이트착체 중에 일반식(2)으로 표현되는 착체를 함유하면, 유기EL소자 제조시의 증착공정에 있어서의 성막실 내의 감압도가 안정되지 않게 되는 것을 발견하고, 또한 일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량을 0.6mol%이하인 본 알루미늄킬레이트착체를 사용하여 유기EL소자를 제조하면, 그 증착공정에 있어서 성막실 내의 감압도가 흐트러지는 문제는 발생하지 않는 것을 발견하였다.
- [0033] 일반식(2)으로 표현되는 착체는 분해하기 쉽다고 생각되어, 유기EL재료 중에 이 착체가 조금이라도 존재하면, 증착공정시에, 분해에 수반되는 휘발성 가스가 발생하게 되어, 성막실 내의 감압도에 현저하게 악영향을 미칠 것으로 생각된다. 통상의 방법에 의해 조제한 경우, 일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량은 2.0mol%이상이고, 통상의 정제법(재결정과 승화정제)을 행해도 1.0mol%이상인 것이 발견되었다. 통상 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체의 제조는, 합성반응 후, 승화에 의해 정제(정제공정)된 후, 유기EL재료로서 사용되고 있지만, 발명자들의 검토에 의하면 1회의 승화정제만으로는 감압도를 흐트러뜨리지 않을 정도까지 일반식(2)으로 표현되는 착체를 제거하는 것은 곤란하다. 수회 승화정제를 반복함으로써, 일반식(2)으로 표현되는 불순물의 함유량을 0.6mol%이하로 한 본 알루미늄킬레이트착체를 얻을 수 있다. 본 발명에 있어서의 정제공정은 승화정제를 2회 이상, 바람직하게는 3회 이상 행하는 것이 좋다. 즉, 알루미늄알콕시드와 퀴놀리놀유도체를 반응시키고, 다음으로 페놀성화합물을 반응시켜서 일반식(1)으로 표현되는 알루미늄킬레이트착체를 합성한 후, 필요에 따라 통상의 정제법을 행하고, 그 후 복수회의 승화정제를 행함으로써, 본 알루미늄킬레이트착체를 얻는 방법이 적합하다.
- [0034] 일반적인 유기EL소자의 제조방법은, 유리 등의 기판상에 유기EL소자 구동용 TFT, 컬러필터, 하부전극, 절연막 등을 형성하는 전처리공정, 하부전극상에 유기EL재료, 상부전극을 성막하는 성막공정, 봉지(封止)캡이나 봉지막에 의해 유기EL소자를 외기로부터 봉지하는 봉지공정 등으로 이루어진다. 그 중의 성막공정에 있어서의 유기EL재료의 성막은, 진공분위기로 한 성막실 내에서 진공증착을 행하는 증착공정이 이루어지고 있다. 이때, 성막실의 감압도가 안정되지 않으면, 유기EL재료의 균질한 박막성형을 행할 수 없다. 본 발명에서는, 상술의 정제공정을 실시한 유기EL재료를 이용함으로써, 성막실 내의 감압도가 흐트러지는 문제가 발생하지 않고, 균일한 유기EL재료의 박막성형을 행할 수 있다.

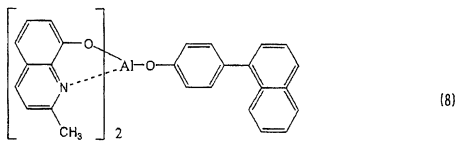
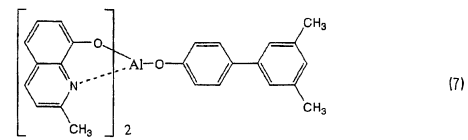
실시예

- [0046] 이하에, 본 발명의 유기EL재료용의 알루미늄킬레이트착체로서 적합한 알루미늄킬레이트착체를 예시하는데, 이에 한정되지 않는다. 예시된 알루미늄킬레이트착체로부터, 본 발명의 알루미늄킬레이트착체의 합성에 사용하는 퀴놀리놀레이트류 및 페놀레이트류가 이해된다. 그리고, 합성된 알루미늄킬레이트착체는, 특히 고도 또는 특별한 정제처리를 하지 않는 한, 일반식(2)으로 표현되는 불순물의 함유량이 0~0.6mol%의 범위를 벗어난다.

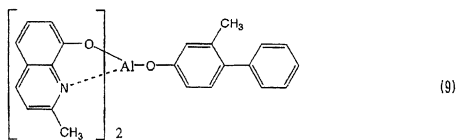
[0047]

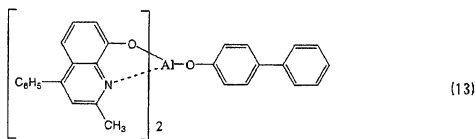
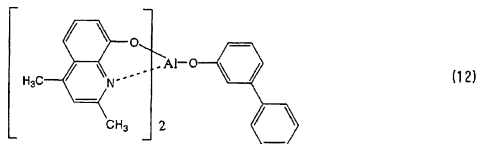
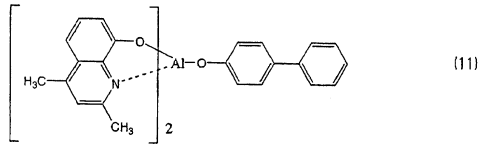
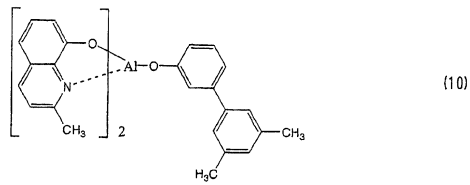


[0048]



[0049]





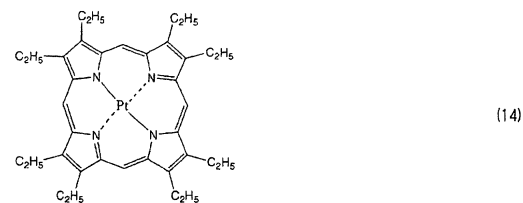
[0050]

[0051]

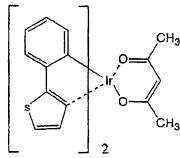
본 발명의 알루미늄킬레이트착체는 유기EL재료로서 사용된다. 이 유기EL재료는, 유기EL소자의 전자수송층, 정공저지층, 발광층 등에 사용할 수 있는데, 발광층 또는 정공저지층에 사용하는 것이 바람직하다. 유리하게는, 호스트재료와 게스트재료를 가지는 발광층의 호스트재료에 사용된다. 이 경우, 게스트재료로서는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 혹은 금으로부터 선택되는 인광성 유기귀금속착체화합물이 사용되는 것이 바람직하다. 이와 같은 호스트재료와 게스트재료를 발광층에 포함하는 유기EL소자는, 경시적 발광강도의 열화가 적으면서, 신뢰성도 우수한 것이 된다. 상술에 한정되지 않고, 형광재료 등의 발광재료를 게스트재료로서 이용할 수도 있다.

[0052]

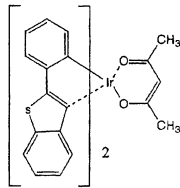
상기 게스트재료의 인광성 유기귀금속착체화합물을 이하에 예시하는데, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0053]



(17)



(18)

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

이하에 본 발명의 유기EL소자의 일례를 유기EL소자의 층구조를 나타내는 도 1을 참조하면서 설명한다.

도 1에 나타내는 유기EL소자는 기관(11), 하부전극(12), 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 상부전극(16)으로 구성되어 있다. 이것은 유리 등의 기관(11)상에, 하부전극(12), 유기화합물로 이루어지는 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 상부전극(16)을 적층시켜서 얻어진다. 그 일례로서, 하부전극(12)으로서의 양극에 인듐주석산화물(이하, ITO라 칭함), 정공수송층에 4,4'-비스(N-나프틸-N-페닐-아미노)비페닐(이하, NPB라 칭함)($I_p=5.4\text{eV}$), 발광층에 일반식(1)에 의해 표현되는 본 발명의 유기EL재료, 전자수송층에 Alq_3 , 상부전극(16)의 음극에 알루미늄을 이용한 구성이 있다.

또한 전자수송층(15) 및 상부전극(16)간에 Li_2O , LiF 등의 전자주입층을 박막으로서 적층, 성막한 것도 바람직하게 들 수 있다. 또한 하부전극(12) 및 정공수송층(13)간에 동프탈로시아닌(이하, CuPc 라 칭함) 등의 포르피린 화합물 등의 정공주입층을 박막으로서 적층, 성막한 것도 바람직하게 들 수 있다. 정공수송층(13)에 포함되는 성분은 정공수송능력을 가지는 물질이면 된다.

하부전극(12), 상부전극(16)에는 어느 쪽을 양극, 음극으로 설정해도 된다. 양극은 음극보다 일함수가 높은 재료로 형성되고, 두께가 $600\sim 5000\text{\AA}$ 정도의 것을 이용할 수 있다. 바람직하게는, ITO, IZO 등의 금속산화물의 투명도전막, 은, 크롬, 마그네슘, 니켈, 백금, 알루미늄, 금 등의 금속막 혹은 합금막, 도프된 폴리아닐린이나 도프된 폴리페닐렌비닐렌 등의 비결정질반도체 등을 단층막 혹은 복수의 적층막으로 형성하고 있다. 하부전극(12)에 음극을 이용한 경우는, 유기재료층의 구성은 반대방향, 예를 들면 하부전극(12), 전자수송층(15), 발광층(14), 정공수송층(13), 상부전극(16)과 같이 형성된다.

본 발명에 있어서의 유기EL소자의 빛의 추출 방향은, 기관(11)측으로부터의 보텀에미션형(bottom emission type) 유기EL소자나 그 반대측에 빛을 추출하는 톱에미션형(top emission type) 유기EL소자에도 적용가능하다.

발광층을 구성하는 유기EL재료는 단일의 재료뿐 아니라, 호스트재료와 게스트재료의 조합의 유기층이어도 된다. 호스트재료로서 사용되는 유기EL재료로서는, 상기의 본 알루미늄킬레이트착체가 있고, 그때 조합하는 게스트재료로서 사용되는 유기재료는 인광성 유기귀금속착체화합물이 바람직하다. 이 인광성 유기귀금속착체화합물은 상기의 유기귀금속착체화합물이 있다. 그러나 필요에 따라 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 다른 재료를 소량 배합하는 것도 가능하다. 또한 호스트재료에 대한 게스트재료의 사용비율(wt)은 $99.99:0.01\sim 60:40$ 정도가 좋다.

전자수송층(15)을 구성하는 재료로서는, Alq_3 등의 각종 공지의 재료가 사용가능하다. 또한 본 발명의 본 알루미늄킬레이트착체를 사용할 수도 있다.

또한 정공저지층을 마련할 수도 있고, 이것을 구성하는 재료로서는 Alq_3 등의 각종 공지의 재료가 사용가능하다. 또한 본 발명의 본 알루미늄킬레이트착체를 사용할 수도 있다.

이하에 본 발명의 유기EL소자의 제조방법의 일례를 성막실의 구조를 나타내는 도 2를 참조하면서 설명한다. 또한 도 1에서 사용한 기호가 공통인 것은 도 1의 기호를 그대로 이용한다.

하부전극(12) 등의 성막·패터닝을 행한 전처리공정 후의 기관(11)을 도 2에 나타내는 성막실(21) 내에 반송하고, 그 기관(11)을 기관유지유닛(22)에 의해 고정한다. 성막실(21)은 밸브(23)가 접속되어, 밸브(23)에 의해 성막실(21) 내의 분위기를 감압상태로 설정한다. 후술의 도 3에 나타내는 승화정제장치에 의한 정제공정을 실시한 유기EL재료(24)를 성막원(25)에 충전한다. 성막원(25)에 저항가열법 등에 의한 가열수단(26)에 의해 가열하고,

유기EL재료를 승화 또는 증발시킴으로써 기체상으로 한다. 그리고, 기체상으로 된 성막재료(27)를 기관(11)에 정공수송층(13), 발광층(14), 전자수송층(15) 및 상부전극(16)으로서 성막시킴으로써 성막공정을 행한다. 이와 같은 성막실(21)을 이용하는 성막공정은, 유기EL소자에 사용될 수 있는 다른 유기재료 또는 전극재료에 대해서도 모두 적용할 수 있다.

[0065] 상기 일반식(2)으로 표현되는 착체는 분해하기 쉽다고 생각되어, 유기EL재료 중에 이 착체가 일정량 이상 존재하면, 성막실(21) 내의 감압도에 현저하게 악영향을 미친다. 그러나 본 발명의 유기EL재료를 사용함으로써, 이러한 악영향이 배제되어 균일한 박막을 성막할 수 있다.

[0066] <실시예>

[0067] 이하, 본 발명을 실시예에 근거하여, 더욱 상세하게 설명한다.

[0068] (합성예 1)

[0069] 냉각관, 온도계, 교반모터를 장착한 500ml 3구플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀(시판품: 순도 98.0%이상, 이하, 동일함) 8.3g, 알루미늄이소프로폭시드 10.7g, 탈수에탄올 290ml를 투입하고, 질소기류하 환류온도까지 가열하여, 1시간 가열교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트여과로 불용분을 제거하였다. 반응중간체를 포함하는 모액을 교반모터를 장착한 500ml 3구플라스크에 옮겨, 실온에서 교반하면서 p-하이드록시비페닐 8.9g과 2-메틸-8-퀴놀리놀 8.3g을 탈수에탄올 75ml에 용해한 용액을 서서히 첨가하여 1시간 교반하였다. 발생한 침전을 여과채취하고, 에탄올에 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압건조를 5시간 행하여 식(5)으로 표현되는 화합물(5) 22.5g을 얻었다. 일반식(2)으로 표현되는 화합물인 트리스-(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-알루미늄(이하, 불순물 A라 칭함)이 2.0mol%이상 포함되어 있었다

[0070] (합성예 2)

[0071] 냉각관, 온도계, 교반모터를 장착한 200ml 3구플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀 6.4g, 알루미늄이소프로폭시드 4.1g, 탈수에탄올 100ml를 투입하고, 질소기류하 환류온도까지 가열하여, 1시간 가열교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트여과로 불용분을 제거하였다. 반응중간체를 포함하는 모액을 교반모터를 장착한 200ml 3구플라스크에 옮겨, 실온에서 교반하면서 2-메틸-8-퀴놀리놀 3.2g을 탈수에탄올 40ml에 용해한 용액을 서서히 첨가하여 1시간 교반하였다. 발생한 침전을 여과채취하고, 에탄올에 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압건조를 5시간 행하여 고체 8.6g을 얻었다. NMR분석의 결과, 일반식(2)으로 표현되는 화합물인 트리스-(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-알루미늄(불순물 A)인 것을 확인하였다.

[0072] (정제예 1)

[0073] 합성예 1에서 얻어진 화합물(5)을 4회 반복하여 승화정제를 행하였다. 승화정제는, 합성예 1에서 얻어진 화합물 10.0g을 도 3에 나타내는 승화정제장치를 이용하여 정제를 행하였다(정제공정). 승화정제장치는 유리제 외통(31)과 유리제 내통(32)에 의해 구성되며, 가열부인 유리제 외통은 맨틀히터(33)에 의해 가열되고, 포집부인 유리제 내통(32)은 관(34)으로부터 공급되어, 관(35)에서 배출되는 질소가스에 의해 냉각된다. 진공펌프로 연결되는 관(36)으로부터 계내를 2.0Torr로 감압하고, 가열부 온도를 360℃로 하여, 화합물(5)을 포집부의 유리제 내통(32)의 외벽에 정제화합물로서 포집하였다. 또한 조원료(37)로서의 화합물(5)은 유리제 외통(31)의 바닥부에 장입하였다. 포집부에 포집된 정제화합물에 대하여 동일한 조작을 4회 반복하였다. 최종적으로 포집된 정제화합물 A는 1.35g이었다. NMR분석에 의해, 정제화합물 A에는 일반식(2)으로 표현되는 착체(불순물 A)를 함유하고 있지 않은 것을 확인하였다. 정제화합물 A를 본 알루미늄킬레이트착체(유기EL재료)로서 사용하였다.

[0074] (실시예 1~3 및 비교예 1~2)

[0075] 상기 정제예 1에서 얻은 정제화합물 A를 사용하여, 다음의 샘플 1~5로 하였다.

[0076] 샘플 1: 정제화합물 A

[0077] 샘플 2: 정제화합물 A에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.4mol% 배합

[0078] 샘플 3: 정제화합물 A에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.6mol% 배합

[0079] 샘플 4: 정제화합물 A에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.8mol% 배합

[0080] 샘플 5: 정제화합물 A에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 1.0mol% 배합

- [0081] 또한 샘플 4~5는 비교를 위한 샘플이다.
- [0082] 샘플 1~5를 유기EL재료로 하고, 증착원(성막원)에의 증착원료(유기EL재료) 투입량을 20g으로 하고 성막실에서 1×10^{-4} Pa이하의 고진공화 증착을 행하여 유기EL소자를 작성하였다. 유기EL소자는 다음과 같은 순서로 작성하였다. 유리기판상에 110nm의 ITO를 하부전극으로서 스퍼터법에 의해 성막하였다. 이어서, ITO를 에칭에 의해 패터닝하여, 2mm의 스트라이프의 하부전극을 형성하였다. 이어서, 포토레지스트 AZ6112(TOKYO OHKA KOGYO 사 제품)를 하부전극상에 패터닝형성하였다. 이어서, 유리기판을 계면활성제로 세정하고, 순수로 세정한 후, 저습도하에서 충분히 건조시켰다. 그 후, 10분간 UV오존세정하였다(전처리공정).
- [0083] 그 후, 세정한 유리기판을 성막실에 투입하였다. 성막실의 진공도 1×10^{-4} Pa로 설정하고 나서, 저항가열증착을 이용해, CuPc를 매초 0.5nm의 성막속도로 25nm의 두께로 성막하여 정공주입층을 형성하였다. NPB를 마찬가지로 매초 0.5nm의 성막속도로 저항 가열 진공 성막하여 정공수송층을 형성하였다. 또한 발광층으로서 상기 샘플 1~5를 각각 매초 0.5nm의 성막속도로 50nm 저항 가열 진공 성막하였다. 또한 전자수송층으로서 Alq₃을 매초 0.5nm의 성막속도로 30nm의 두께로 저항 가열 진공 성막하였다. 이어서, 전자주입층으로서 LiF를 매초 0.01nm의 성막속도로 0.3nm의 두께로 저항 가열 진공 성막하였다. 마지막으로, 음극용의 새도우 마스크(shadow mask)를 실시하여, 하부전극의 스트라이프와 직교하는 2mm 폭의 스트라이프상 알루미늄을 상부전극으로서 매초 1nm의 속도로 100nm의 두께로 저항 가열 진공 성막하였다(성막공정). 유기EL발광부는 하부전극의 ITO와 상부전극의 알루미늄의 교차부에 의해 확정되어, 유기EL발광부의 크기는 2mm×2mm였다.
- [0084] 증착공정에 있어서의 성막실 내의 감압도의 변동 및 그때에 작성한 유기EL소자성능의 편차 정도를 조사하였다. 소자성능의 편차는, 각 샘플을 이용하여 작성한 유기EL소자의 전압-휘도특성 등의 특성의 편차에 의해 판단하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0085] 또한 표 1에 있어서 ◎, ○, ×, ××는 다음의 것을 나타낸다.
- [0086] [감압도 변동]
- [0087] ◎: 감압도의 변동이 전혀 없음, ○: 감압도가 약간 흐트러짐, ×: 감압도가 흐트러짐, ××: 감압도가 현저하게 흐트러짐
- [0088] [소자성능의 편차]
- [0089] ◎: 편차는 거의 없음, ○: 약간 편차는 발생하지만 실용에 지장없음, ×: 명백한 편차가 발생하여, 소자의 수율이 저하하기 때문에 실용이 곤란함, ××: 현저하게 편차가 발생하면서, 소자성능도 현저하게 저하하기 때문에 실용은 불가

표 1

	샘플	불순물 A 함유 mol%	감압도 변동	소자성능 편차
실시에 1	1	0.0	◎	◎
실시에 2	2	0.4	◎	◎
실시에 3	3	0.6	○	○
비교예 1	4	0.8	×	×
비교예 2	5	1.0	××	××

[0090]

[0091] (합성예 3)

[0092] 냉각관, 온도계, 교반모터를 장착한 500ml 3구플라스크에, 6-브로모-2-나프톨 26.8g, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 4.6g, 톨루엔 100ml를 투입하여, 50℃에서 교반을 행하였다. 고체분이 거의 용해되었을 때, 페닐보론산 14.6g을 에탄올 100ml에 용해한 용액을 첨가하여, 교반을 행하였다. 용액이 서로 섞였을 때, 탄산나트륨 30g의 100ml 수용액을 투입하고, 환류온도까지 가열하여, 1시간 가열교반을 행하였다. 반응종료 후, 회염산을 수층이 약산성이 될 때까지 첨가하여, 유기층을 회수하고, 감압증류에 의해 용매를 제거하였다. 얻어진 조생성물에 톨

루엔 50ml를 첨가하여 재결정을 행하고, 여과채취한 결정을 톨루엔으로 세정, 80℃에서 감압건조를 행하여 11.9g의 6-페닐-2-나프톨을 얻었다.

[0093] (합성예 4)

[0094] 냉각관, 온도계, 교반모터를 장착한 500ml 3구플라스크에, 2-메틸-8-퀴놀리놀(시판품: 순도 98.0%이상) 8.3g, 알루미늄이소프로폭시드 10.7g, 탈수에탄올 290ml를 투입하고, 질소기류하 환류온도까지 가열하여, 1시간 가열 교반을 행하였다. 반응액을 실온까지 냉각하고, 셀라이트여과로 불용분을 제거하였다. 반응중간체를 포함하는 모액을 교반모터를 장착한 500ml 3구플라스크에 옮겨, 실온에서 교반하면서 합성예 3에서 얻은 6-페닐-2-나프톨 11.5g과 2-메틸-8-퀴놀리놀 8.3g을 탈수에탄올 75ml에 용해한 용액을 서서히 첨가하여, 1시간 교반하였다. 발생한 침전을 여과채취하고, 에탄올에 이어서 메탄올로 세정 후, 70℃에서 감압건조를 5시간 행하여 화합물(6) 27.9g을 얻었다. 불순물 A가 2.0mol%이상 포함되어 있었다.

[0095] (정제예 2)

[0096] 합성예 4에서 얻어진 화합물(6)을 4회 반복하여 승화정제를 행하였다. 승화정제는 이 화합물 6.0g을 정제예 1에서 사용한 장치를 사용하여, 계내를 2.0Torr로 감압하고, 가열부 온도를 360℃로 하여 행하였다. 포집부에 포집된 정제화합물에 대하여 동일한 조작을 4회 반복하였다. 최종적으로 포집된 정제화합물 B는 1.10g이었다. 불순물 A는 검출되지 않았다.

[0097] (실시예 4~6 및 비교예 3~4)

[0098] 상기 정제예 2에서 얻은 정제화합물 B를 사용하여 샘플 6~10으로 하였다. 또한 샘플 9~10은 비교를 위한 샘플이다.

[0099] 샘플 6: 정제화합물 B

[0100] 샘플 7: 정제화합물 B에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.4mol% 배합

[0101] 샘플 8: 정제화합물 B에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.6mol% 배합

[0102] 샘플 9: 정제화합물 B에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 0.8mol% 배합

[0103] 샘플 10: 정제화합물 B에 합성예 2에서 얻은 불순물 A를 1.0mol% 배합

[0104] 샘플 6~10을 유기EL재료로 하고, 실시예 1과 동일한 방법으로, 발광층에 상기 샘플 6~10을 이용한 유기EL소자를 작성하였다. 증착공정에 있어서의 성막실의 감압도의 변동 및 그때에 작성한 소자성능의 편차 정도를 조사하였다. 소자성능의 편차는 각 샘플을 이용하여 작성한 소자의 전압-휘도특성 등의 특성의 편차에 의해 판단하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0105] 또한 표 2에 있어서, ◎, ○, ×, ××는 표 1의 경우와 동일한 것을 나타낸다.

표 2

	샘플	불순물 A 함유 mol%	감압도 변동	소자성능 편차
실시예 4	6	0.0	◎	◎
실시예 5	7	0.4	◎	◎
실시예 6	8	0.6	○	○
비교예 3	9	0.8	×	×
비교예 4	10	1.0	×	×

[0106]

[0107] 표 1~2로부터, 일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량과, 증착공정시에 있어서의 감압도의 변동 및 제조한 유기EL소자의 성능의 편차가 강한 상관을 나타내고 있으며, 일반식(2)으로 표현되는 착체의 함유량이 0.6mol%이하의 범위에 있어서, 감압도 변동과 소자성능 편차가 현저하게 개선되는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0108] 본 알루미늄킬레이트착체를 사용함으로써, 증착공정시의 성막실의 감압도는 충분히 안정되고, 높은 생산효율이면서 신뢰성도 우수한 실용레벨에 견딜 수 있는 고품질의 유기EL소자가 얻어진다. 그 유기EL소자의 제조방법에 있어서는, 생산효율이 높아지고, 제조비용의 삭감, 높은 품질관리를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에 의한 유기EL소자의 일례를 나타내는 구조도이다.

[0036] 도 2는 증착공정에 있어서의 성막실의 구조도이다.

[0037] 도 3은 정제공정에 있어서의 승화정제장치의 구조도이다.

[0038] <부호의 설명>

[0039] 11: 기판 12: 하부전극(양극)

[0040] 13: 유기정공수송층 14: 발광층

[0041] 15: 전자수송층 16: 상부전극(음극)

[0042] 21: 성막실 22: 기판유지유닛

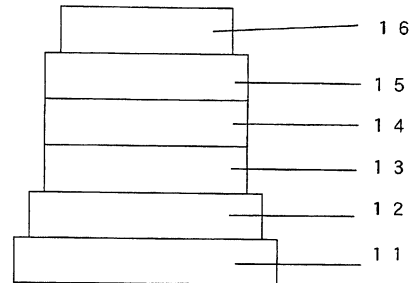
[0043] 23: 밸브 25: 성막원

[0044] 31: 유리제 외통 32: 유리제 내통

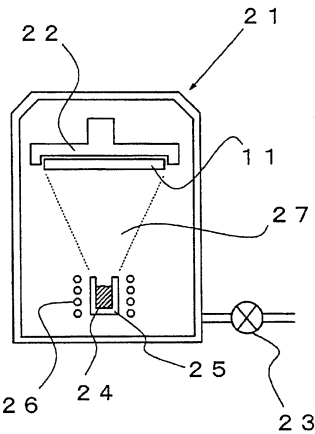
[0045] 37: 조원료 33: 맨틀히터

도면

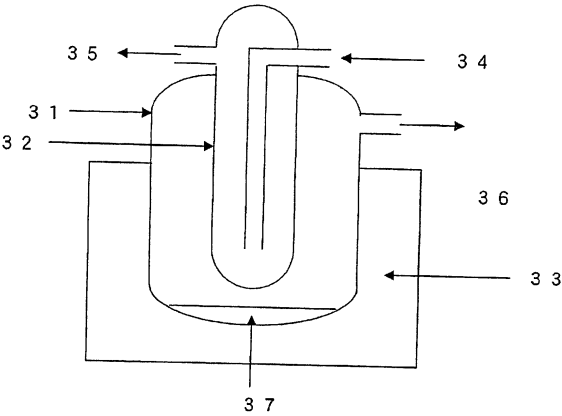
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	有机EL材料，使用其的有机EL器件和有机EL器件的制造方法		
公开(公告)号	KR101233782B1	公开(公告)日	2013-02-15
申请号	KR1020077023777	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)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社 先锋sikki古兰经东宝		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社 先锋sikki古兰经东宝		
[标]发明人	MATSUO SHINJI 마츠오 신지 FURUMI HIDEYUKI 후루미히데유키 MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시 ISHII KAZUO 이시이카즈오 YUKI TOSHINAO 유키토시나오 NAIJO TSUYOSHI 나이조츠요시		
发明人	마츠오 신지 후루미히데유키 미야자키히로시 이시이카즈오 유키토시나오 나이조츠요시		
IPC分类号	C09K11/06		
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		
代理人(译)	Yundongyeol		
优先权	2005102782 2005-03-31 JP		
其他公开文献	KR1020070112861A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种铝螯合物，其在气相沉积步骤中有效地稳定膜沉积室中的真空度，并且以高生产效率提供具有优异可靠性和耐受实用水平的高质量有机EL元件。有机EL材料是铝螯合物，其由L1Al (L2) 2表示，其中由Al (L2) 3表示的络合物的含量为0.6mol%或更低。该络合物通过使烷氧基铝与喹啉衍生物反应，随后使反应产物与酚类化合物反应形成络合物，并高度纯化该络合物而得到。在该式中，L1代表酚盐配体，L2代表取代的8-喹啉配体。©KIPO & WIPO 2008

