



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109923689 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201880004151.0

(22)申请日 2018.06.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109923689 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(30)优先权数据
10-2017-0121474 2017.09.20 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/006919 2018.06.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/059499 KO 2019.03.28

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 千民承 洪性佶 金炯锡 崔愍偶

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.
H01L 51/56(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件
KR 20160059609 A,2016.05.27,
JP 2013209352 A,2013.10.10,
KR 100852113 B1,2008.08.13,
CN 102924207 A,2013.02.13,
CN 106474760 A,2017.03.08,
US 2014336384 A1,2014.11.13,
WO 2013065626 A1,2013.05.10,
KR 101288441 B1,2013.07.26,
KR 20130076272 A,2013.07.08,

审查员 王鹏

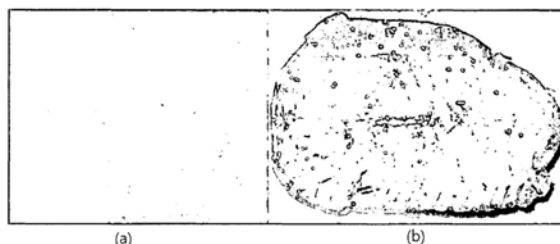
权利要求书3页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法

(57)摘要

本发明涉及一种作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,根据本发明的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法能够以简单且有效的方法提供高纯度的有机物质,特别是能够提供通过抑制释气来提高工序进行速度而能够提高生产效率,并且使蒸镀速度稳定化而防止由于不均匀的蒸镀引起的不良的高纯度的有机物质。

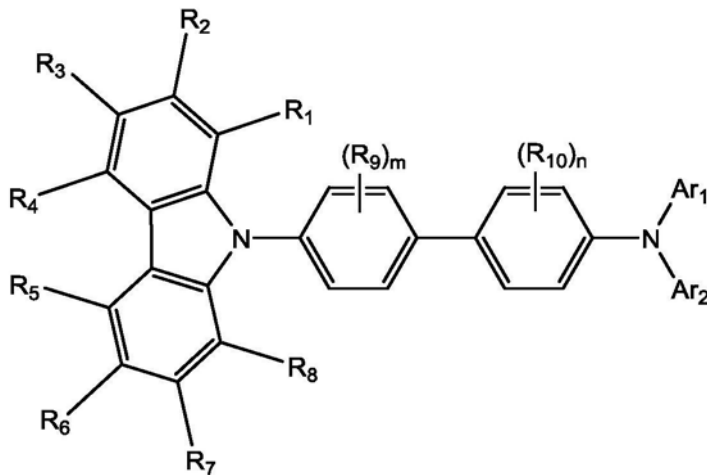


1. 一种作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,包括:
 将作为有机发光元件的材料使用的有机物质升华纯化的步骤;
 将所述升华纯化的有机物质熔融而得到凝聚的有机物质的步骤;以及
 将所述凝聚的有机物质从杂质中分离回收的步骤。

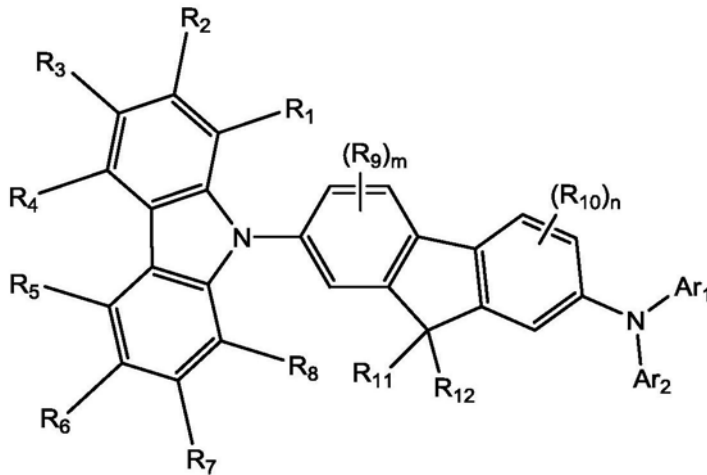
2. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,其中,
 所述有机物质用作覆盖层的材料。

3. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,其中,
 所述有机物质是由下述化学式1或2表示的化合物:

化学式1



化学式2



所述化学式1和2中,

R_1 至 R_{12} 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数2至10的烯基、碳原子数1至10的烷氧基、碳原子数6至20的芳基和碳原子数5至20的杂芳基,或者 R_1 至 R_{12} 彼此连接形成环,

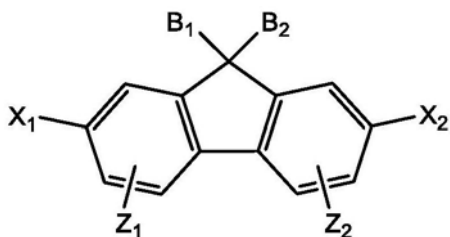
Ar_1 和 Ar_2 彼此相同或不同,各自独立地选自碳原子数6至20的芳基和碳原子数5至20的杂芳基,

m 和 n 各自独立地为0至4的整数。

4. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,其中,

所述有机物质是由下述化学式3表示的化合物：

化学式3



所述化学式3中，

X₁为被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-咔唑基；被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基；或者被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基，

X₂为被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-咔唑基；被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基；被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基；或-NAr₁Ar₂，

Ar₁和Ar₂各自独立地为被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数6至20的芳基；或者被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数5至20的杂芳基，

B₁和B₂彼此相同或不同，各自独立地为氢；氘；烷基；被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数6至20的芳基；被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数5至20的杂芳基；或者被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的芳烷基，

Z₁和Z₂彼此相同或不同，各自独立地为氢；氘；卤素；烷基；烷氧基；选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的碳原子数6至20的芳基；或者选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的碳原子数5至20的杂芳基。

5. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，其中，所述有机物质是通过差示扫描量热仪可测定熔融温度即T_m的物质。

6. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，其中，在所述升华纯化步骤前还包括测定所述有机物质的熔融温度即T_m和1%热分解温度即Td1%的步骤。

7. 根据权利要求6所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，其中，所述熔融在所述熔融温度以上且小于所述1%热分解温度的温度下进行。

8. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，其中，所述熔融在1至10托的压力下进行。

9. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，其中，

所述熔融在非活性气体气氛下进行。

10. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,其中,还包括对所述凝聚的有机物质进行冷却的步骤。

11. 根据权利要求1所述的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法,其中,还包括对从所述杂质中分离回收的有机物质进行粉碎的步骤。

作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法

技术领域

[0001] 相关申请的相互引用

[0002] 本申请主张基于2017年9月20日的韩国专利申请第10-2017-0121474号的优先权，包含该韩国专利申请的文献中公开的全部内容作为本说明书的一部分。

[0003] 本发明涉及作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法。

背景技术

[0004] 随着将有机材料用于有机发光元件、有机半导体元件、有机光电转换元件、有机传感元件等电子元件的例子逐渐增加，以低成本提供作为有机电子元件制造的材料使用的高品质的有机物质越来越重要。

[0005] 特别是用于有机发光元件的电子注入层、电子传输层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、覆盖层等的导电性有机物质含有杂质时可能会给有机电子元件的性能带来严重的不良影响，因此必需以优选为99.9%以上的高纯度进行纯化的过程。

[0006] 另外，最近还有开发回收用于有机电子元件的制造的导电性有机物质而再次纯化的工序的趋势。例如，有机发光元件通过在真空状态下使导电性有机物质蒸发而在基板上蒸镀的方式制造，这时被蒸镀在基板上的量小于蒸发的有机材料的10%，其余附着于工序装置表面。这时即使将附着于工序装置表面的导电性有机物质通过刮取等方式回收，其中也含有各种杂质，因此为了对其进行再利用，必须要求以高纯度再次纯化的过程。

[0007] 目前作为用于将有机发光元件等有机电子元件制造中使用的高纯度的导电性有机物质以可实用的水平大量纯化的方法，使用升华纯化法。升华纯化法是利用导电性有机物质和其中包含的杂质的升华点差异的纯化方法，具体是如下方法：通过将配置于维持真空状态的管内部的长度方向一端部的导电性有机物质加热至升华点以上而使其升华，导电性有机物质在管内部的长度方向另一端部区域被冷却而使其再结晶化，从而得到杂质被去除的高纯度的导电性有机物质。但是，根据升华纯化法，将被再结晶化而蒸镀于管内壁的纯化有机材料以手工作业刮取而采集，这时，在拆卸外部管而刮取的过程中，有机物质暴露于空气中而可能发生污染或变质现象。

[0008] 特别是，将包含这种杂质的有机物质用作有机发光元件的材料来制造有机发光元件时，由于真空蒸镀工序中发生的释气(Out-gassing)而工序准备时间变长，从而发生生产效率降低的问题，由于蒸镀速度变得不稳定而以不均匀的厚度蒸镀的部分产生亮度的不均匀性而成为不良的原因。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供将作为有机发光元件的材料使用的有机物质进行纯化的方法，其能够以简单且有效的纯化方法得到高纯度的有机物质。

[0010] 根据本发明的一实施例，提供一种作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，包括：将作为有机发光元件的材料使用的有机物质升华纯化的步骤；将上述升华纯

化的有机物质熔融而得到凝聚的有机物质的步骤;以及将上述凝聚的有机物质从杂质中分离回收的步骤。

[0011] 通常情况下,由于用于有机发光元件的有机物质应该是杂质含量极少的高纯度状态,因此只通过升华纯化工序难以得到需要的纯度的物质。

[0012] 但是,本发明的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法基于以下方法:在对升华纯化的有机物质进行熔融时发生相平衡,从想要纯化的物质中去除杂质的方法。由此,在对升华纯化的有机物质进行熔融的情况下,高纯度的有机物质从杂质中分离而凝聚,通过将其冷却和回收的过程而能够得到高纯度的有机物质。此外,在将这种高纯度的有机物质用作有机发光元件的材料的情况下,通过抑制释气(Out gassing)来提高工序进行速度而能够提高生产效率,使蒸镀速度稳定化而能够防止由不均匀的蒸镀引起的不良。

[0013] 下面,对根据发明的具体实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法更详细地进行说明。

[0014] 根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法可以包括测定上述有机物质的熔融温度(T_m)和1%热分解温度($T_{d1\%}$)的步骤。上述熔融温度可以通过DSC(Differential scanning calorimetry,差示扫描量热仪)进行测定。此外,上述1%热分解温度是上述有机物质的初期重量减少1%时的温度,可以通过TGA(Thermogravimetric analysis,热重分析)进行测定。

[0015] 上述有机物质的纯化方法包括将作为有机发光元件的材料使用的有机物质升华纯化的步骤。由于混合物的不同物质之间的极性类似而难以通过色谱法或再结晶分离,但在有机物质与杂质之间的熔融温度(T_m ;熔点(Melting Point))的差异大时,或者,没有上述熔融温度的情况下,升华温度的差异大时,可以利用这种升华纯化工序将需要的物质进行纯化。

[0016] 具体而言,若对上述升华纯化工序进行说明,则如下。首先,将装有有机物质的盒配置于内部管,可以使内部管真空化。可以利用真空泵将上述内部管控制在约 10^{-5} 托的真空状态。这时,真空泵的构成可以根据设备特性而不同地构成,但是,一般情况下,可以一并使用干泵(Dry Pump)和TMP(Turbo Molecular Pump,涡轮分子泵)。具体而言,可以直至约 10^{-2} 托的低真空使用干泵,然后,直至约 10^{-5} 托使用TMP。通过在真空状态下进行上述升华纯化工序,从而升华或气化温度降低而工序温度降低,由此可降低对上述有机物质的热损伤可能性。此外,与高温相比,低温在保持温度方面稳定,能够去除装置内部的杂质。

[0017] 然后,可以用加热器逐渐提高温度而使其在内部管整体上形成温度梯度。升温速度越快越有利于减少工序时间,但在过快地提高温度时,可能会超调(Overshooting)而不利于调节到需要的温度,当超过通过上述TGA测定的1%热分解温度时,有机物质可能会损伤,因此优选根据装置和有机物质的种类来控制升温速度。

[0018] 当上述盒的温度高于装在其中的有机物质的升华点时,有机物质开始升华,升华的气体分子通过上述盒的孔流到外部后,通过压力梯度,可以开始向设置有真空泵的方向移动。这时,升华点比有机物质高的杂质可以残留在上述盒的内部,移动的气体分子在具有升华点以下的温度的上述内部管的区间再次转化成固体相,在内部管的内表面可能形成结晶态或非晶态。经过充分的时间后,停止加热,逐渐冷却至与常温相同时,可以拆卸内部管,将形成于内表面的纯化物质刮取并回收。

[0019] 但是,由于通常情况下用于有机发光元件的物质应该是杂质含量极少的高纯度状态,只通过升华纯化工序难以得到所需纯度的物质。而且在为了得到高纯度的物质只是将升华纯化工序重复2次以上的情况下,存在以下问题:在从内部管刮取有机物质的过程中发生量损失,并且每次重复纯化时,在拆卸内部管和外部管的过程中,有机物质暴露于空气中,可能会发生由氧或水蒸气引起的污染或变质现象,纯化所需时间整体变长。

[0020] 但是,根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法通过将升华纯化的有机物质熔融的工序去除杂质,从而能够用简单且有效的方法纯化有机物质,在将通过熔融工序去除杂质的有机物质用作有机发光元件的材料的情况下,通过抑制释气来提高工序进行速度而能够提高生产效率,使蒸镀速度稳定化,从而具有能够防止由于不均匀的蒸镀引起的不良的效果。

[0021] 根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法包括:在回收上述升华纯化的有机物质后,将其熔融而得到凝聚的有机物质的步骤。当熔融上述升华纯化的有机物质时,发生相平衡,高纯度的有机物质彼此凝聚,从而能够从想要纯化的有机物质中去除杂质。因此,通过后续冷却并回收的工序,能够得到高纯度的有机物质。

[0022] 上述熔融工序可以在1至10托的真空状态下进行。通过在10托以下的真空状态下进行上述熔融工序,从而可降低对有机物质的热损伤可能性,与高温相比,低温在温度保持方面能够稳定。但是,当上述压力小于1托时,可能发生引起有机物质的气化的问题。

[0023] 这时,为了保持一定的压力,可以使非活性气体流入到装置内部,由此上述熔融可以在非活性气体气氛下进行。作为上述非活性气体,可以使用氩(Ar)气、氮(N₂)气等,上述非活性气体的纯度越高,可以记载越可靠的工序结果。

[0024] 上述熔融工序可以在上述熔融温度以上且小于上述1%热分解温度的温度下进行,在这种温度下,有机物质的熔融能够稳定地进行且能够提高工序效率。

[0025] 根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法可以包括对通过上述熔融工序凝聚的有机物质进行冷却的步骤。通过使装置外部的风扇(Fan)工作而能够将装置内部的温度降低至室温,非活性气体的流量在维持真空压力的范围内尽可能地控制得较高,才能容易地降低装置内部的温度。

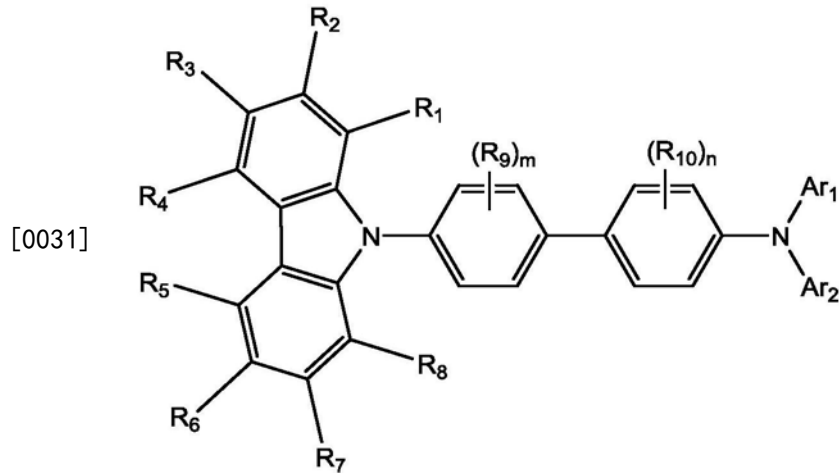
[0026] 根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法可以包括从杂质中分离回收上述凝聚的有机物质的步骤。由此能够将杂质中回收的高纯度的有机物质回收,能够将其粉碎而用作有机发光元件的材料。在将上述粉碎的有机物质用作有机发光元件的材料的情况下,通过抑制释气来提高工序进行速度而能够提高生产效率,使蒸镀速度稳定化,从而具有能够防止由于不均匀的蒸镀引起的不良的效果。

[0027] 根据本发明的一实施例的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法中,上述纯化的有机物质可以用作覆盖层(CPL;Capping Layer)的材料。

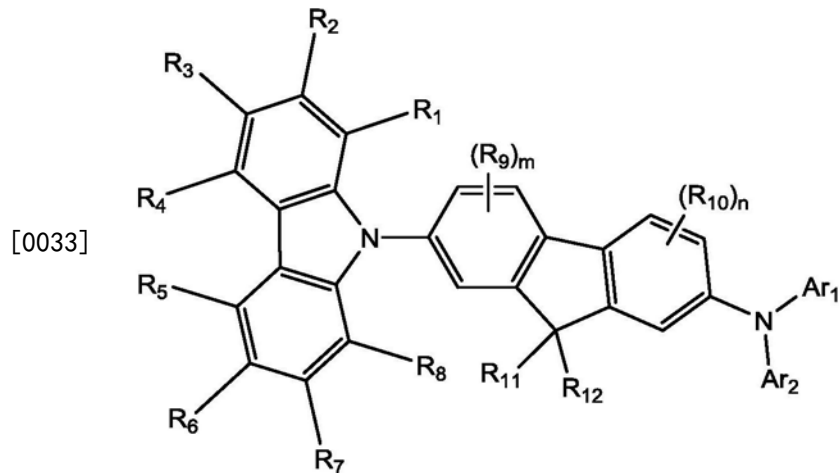
[0028] 另外,上述纯化的有机物质可以为通过差示扫描量热仪(DSC;Differential Scanning Calorimetry)可测定熔融温度(T_m)的物质。具体而言,上述纯化方法包括熔融有机物质的工序,因此上述有机物质可以为具有熔融温度的有机物质。相反,无法通过上述DSC测定熔融温度的有机物质,即不具有熔融温度而直接升华的有机物质由于无法适用熔融工序而存在无法有效地去除杂质的问题。

[0029] 另外,根据本发明的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法中,上述有机物质可以为由下述化学式1或2表示的化合物。

[0030] [化学式1]



[0032] [化学式2]



[0034] 上述化学式1和2中,

[0035] R_1 至 R_{12} 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数2至10的烯基、碳原子数1至10的烷氧基、碳原子数6至20的芳基和碳原子数5至20的杂芳基,或者 R_1 至 R_{12} 彼此连接形成环,

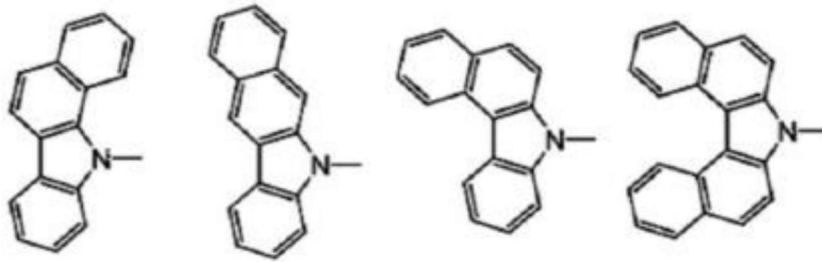
[0036] Ar_1 和 Ar_2 彼此相同或不同,各自独立地选自碳原子数6至20的芳基和碳原子数5至20的杂芳基,

[0037] m 和 n 各自独立地可以为0至4的整数。

[0038] 上述化学式1和2的 R_1 至 R_{12} 中,彼此相邻的基团可以形成环。例如,化学式1和2的 R_1 至 R_8 中,彼此相邻的基团可以结合而形成与N-吡啶基稠合的环。 R_1 至 R_8 中彼此相邻的基团结合而形成的环通常情况下是5至8元环,但优选为5或6元环,更优选为6元环。此外,该环可以为芳香族环,也可以为非芳香族环,优选为芳香族环。此外,可以为芳香族烃环,也可以为芳香族杂环,但优选为芳香族烃环。

[0039] 在上述化学式1和2的N-吡啶基中, R_1 至 R_8 中任一个结合而形成与N-吡啶基结合的稠环的例子可举出下述例子。

[0040]

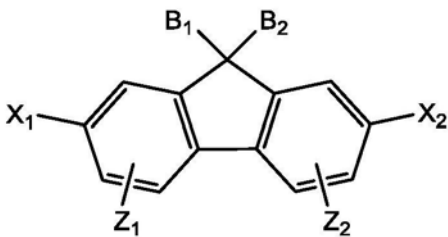


[0041] 上述化学式1和1的 R_1 至 R_8 特别优选全部为氢原子(即,N-咔唑基是非取代的)的情况,或者是1个以上为甲基、苯基或甲氧基中的任一个且其余为氢原子的情况。

[0042] 另外,上述有机物质可以为由下述化学式3表示的化合物。

[0043] [化学式3]

[0044]



[0045] 上述化学式3中,

[0046] X_1 为被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-咔唑基;被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基(N-페녹사디일기);或者被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基(N-페노티아디일기),

[0047] X_2 为被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-咔唑基;被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基;被选自卤素、碳原子数1至10的烷基、碳原子数1至10的烷氧基和碳原子数6至20的芳基中的1种以上取代或未取代的N-吩噻嗪基;或 $-NAr_1Ar_2$,

[0048] Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数6至20的芳基;或者被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数5至20的杂芳基,

[0049] B_1 和 B_2 彼此相同或不同,各自独立地为氢;氘;烷基;被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数6至20的芳基;被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的碳原子数5至20的杂芳基;或者被选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的1种以上取代或未取代的芳烷基,

[0050] Z_1 和 Z_2 可以彼此相同或不同,各自独立地为氢;氘;卤素;烷基;烷氧基;选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的碳原子数6至20的芳基;或者选自卤素、烷基、烷氧基和芳基中的碳原子数5至20的杂芳基。

[0051] 作为上述化学式3的X₁的取代或未取代的N-咪唑基、取代或未取代的N-吩噻嗪基、或者取代或未取代的N-吩噻嗪基的具体例,可举出N-咪唑基、2-甲基-N-咪唑基、3-甲基-N-咪唑基、4-甲基-N-咪唑基、3-正丁基-N-咪唑基、3-正己基-N-咪唑基、3-正辛基-N-咪唑基、3-正癸基-N-咪唑基、3,6-二甲基-N-咪唑基、2-甲氧基-N-咪唑基、3-甲氧基-N-咪唑基、3-乙氧基-N-咪唑基、3-异丙氧基-N-咪唑基、3-正丁氧基-N-咪唑基、3-正辛氧基-N-咪唑基、3-正癸氧基-N-咪唑基、3-苯基-N-咪唑基、3-(4'-甲基苯基)-N-咪唑基、3-氯-N-咪唑基、N-吩噻嗪基、N-吩噻嗪基、2-甲基-N-吩噻嗪基等。

[0052] 作为上述化学式3的X₂的取代或未取代的N-咪唑基、取代或未取代的N-吩噻嗪基、取代或未取代的N-吩噻嗪基的具体例子,例如可举出作为X₁的具体例而举出的取代或未取代的N-咪唑基、取代或未取代的N-吩噻嗪基、取代或未取代的N-吩噻嗪基等。

[0053] 在上述化学式3的-NAr₁Ar₂中,Ar₁和Ar₂表示取代或未取代的芳基或杂芳基。作为上述Ar₁和Ar₂的具体例子,可举出苯基、1-萘基、2-萘基、2-蒎基、9-蒎基、4-喹啉基、4-吡啶基、3-吡啶基、2-吡啶基、3-咪唑基、2-咪唑基、3-噻吩基、2-噻吩基、2-咪唑基、2-噻唑基、2-苯并咪唑基、2-苯并噻唑基、2-苯并咪唑基、4-甲基苯基、3-甲基苯基、2-甲基苯基、4-乙基苯基、3-乙基苯基、2-乙基苯基、4-正丙基苯基、4-异丙基苯基、2-异丙基苯基、4-正丁基苯基、4-异丁基苯基、4-仲丁基苯基、2-仲丁基苯基、4-叔丁基苯基、3-叔丁基苯基、2-叔丁基苯基、4-正戊基苯基、4-异戊基苯基、2-新戊基苯基、4-叔戊基苯基、4-正己基苯基、4-(2'-乙基丁基)苯基、4-正庚基苯基、4-正辛基苯基、4-(2'-乙基己基)苯基、4-叔辛基苯基、4-正癸基苯基、4-正十二烷基苯基、4-正十四烷基苯基、4-环戊基苯基、4-环己基苯基、4-(4'-甲基环己基)苯基、4-(4'-叔丁基环己基)苯基、3-环己基苯基、2-环己基苯基、4-乙基-1-萘基、6-正丁基-2-萘基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4-二乙基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,5-二异丙基苯基、2,6-二异丁基苯基、2,4-二叔丁基苯基、2,5-二叔丁基苯基、4,6-二叔丁基-2-甲基苯基、5-叔丁基-2-甲基苯基、4-叔丁基-2,6-二甲基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基、2-乙氧基苯基、4-正丙氧基苯基、3-正丙氧基苯基、4-异丙氧基苯基、2-异丙氧基苯基、4-正丁氧基苯基、4-异丁氧基苯基、2-仲丁氧基苯基、4-正戊氧基苯基、4-异戊氧基苯基、2-异戊氧基苯基、4-新戊氧基苯基、2-新戊氧基苯基、4-正己氧基苯基、2-(2'-乙基丁基)氧基苯基、4-正辛氧基苯基、4-正癸氧基苯基、4-正十二烷氧基苯基、4-正十四烷氧基苯基、4-环己氧基苯基、2-环己氧基苯基、2-甲氧基-1-萘基、4-甲氧基-1-萘基、4-正丁氧基-1-萘基、5-乙氧基-1-萘基、6-甲氧基-2-萘基、6-乙氧基-2-萘基、6-正丁氧基-2-萘基、6-正己氧基-2-萘基、7-甲氧基-2-萘基、7-正丁氧基-2-萘基、2-甲基-4-甲氧基苯基、2-甲基-5-甲氧基苯基、3-甲基-5-甲氧基苯基、3-乙基-5-甲氧基苯基、2-甲氧基-4-甲基苯基、3-甲氧基-4-甲基苯基、2,4-二甲氧基苯基、2,5-二甲氧基苯基、2,6-二甲氧基苯基、3,4-二甲氧基苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,5-二乙氧基苯基、3,5-二-正丁氧基苯基、2-甲氧基-4-乙氧基苯基、2-甲氧基-6-乙氧基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基、4-联苯基、3-联苯基、2-联苯基、4-(4'-甲基苯基)

苯基、4-(3'-甲基苯基)苯基、4-(4'-甲氧基苯基)苯基、4-(4'-正丁氧基苯基)苯基、2-(2'-甲氧基苯基)苯基、4-(4'-氯苯基)苯基、3-甲基-4-联苯基、3-甲氧基-4-联苯基、4-氟苯基、3-氟苯基、2-氟苯基、4-氯苯基、3-氯苯基、2-氯苯基、4-溴苯基、2-溴苯基、4-氯-1-萘基、4-氯-2-萘基、6-溴-2-萘基、2,3-二氟苯基、2,4-二氟苯基、2,5-二氟苯基、2,6-二氟苯基、3,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3-二氯苯基、2,4-二氯苯基、2,5-二氯苯基、3,4-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2,5-二溴苯基、2,4,6-三氯苯基、2,4-二氯-1-萘基、1,6-二氯-2-萘基、2-氟-4-甲基苯基、2-氟-5-甲基苯基、3-氟-2-甲基苯基、3-氟-4-甲基苯基、2-甲基-4-氟苯基、2-甲基-5-氟苯基、3-甲基-4-氟苯基、2-氯-4-甲基苯基、2-氯-5-甲基苯基、2-氯-6-甲基苯基、2-甲基-3-氯苯基、2-甲基-4-氯苯基、3-甲基-4-氯苯基、2-氯-4,6-二甲基苯基、2-甲氧基-4-氟苯基、2-氟-4-甲氧基苯基、2-氟-4-乙氧基苯基、2-氟-6-甲氧基苯基、3-氟-4-乙氧基苯基、3-氯-4-甲氧基苯基、2-甲氧基-5-氯苯基、3-甲氧基-6-氯苯基、5-氯-2,4-二甲氧基苯基等,但并不仅限于此。

[0054] 另外,本说明书中,“取代或未取代的”的用语是指被选自氘、卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、咪唑基、芳基胺基、由芳基取代或未取代的苧基和腈基中的1个以上的取代基取代或不具有任何取代基。

[0055] 另外,本说明书中,上述取代基还可以被追加的取代基取代,作为它们的具体例子,可举出卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、咪唑基、芳基胺基、由芳基取代或未取代的苧基、腈基等,但并不仅限于此。

[0056] 根据本发明的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法可以通过简单且有效的方法提供高纯度的有机物质,并且可提供抑制释气而实现可靠性高的工序的进行且防止由于不均匀的蒸镀引起的不良的高纯度的有机物质。

附图说明

[0057] 图1的(a)是对升华纯化后回收的有机物质进行拍摄的照片,(b)是对熔融和冷却后回收的有机物质进行拍摄的照片。

[0058] 图2是示意性地示出本发明的熔融和冷却工序中使用的装置的图。

[0059] 图3是示出实施例1和比较例1的有机发光元件的真空度测定结果的图表。

[0060] 图4是示出实施例1和比较例1的有机发光元件的蒸镀速度测定结果的图表。

[0061] 图5是实施例1和比较例1的有机发光元件中的、对覆盖层使用适用了熔融过程的材料元件的发光照片(a)以及使用未适用熔融过程的材料元件的发光照片(b)。

具体实施方式

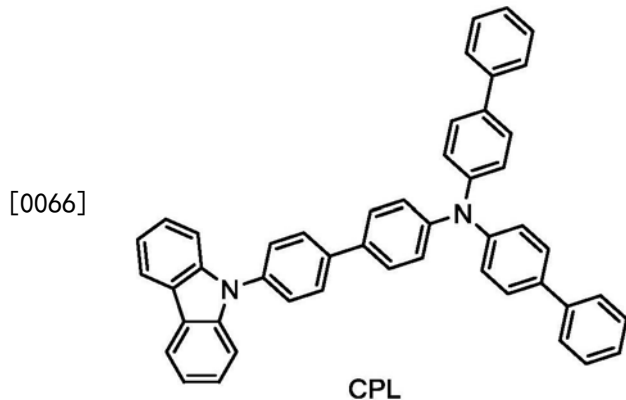
[0062] 下面,为了帮助理解发明而提示优选实施例。但是,下述实施例只不过是用于例示本发明,本发明并不仅限于此。

[0063] 实施例1

[0064] 1)作为覆盖层的材料的有机物质(CPL)纯化工序

[0065] 利用DSC(Differential scanning calorimetry,差示扫描量热仪)和TGA(Thermogravimetric analysis,热重分析)对由下述化学式CPL表示的化合物分别测定熔融温度(T_m)和1%热分解温度($T_d1\%$)。具体而言,作为DSC装置,使用DSC Q100 V9.6

Build 290,作为TGA装置,使用Q500。测定结果,确认出熔融温度大概是320℃,1%热分解温度是382℃。



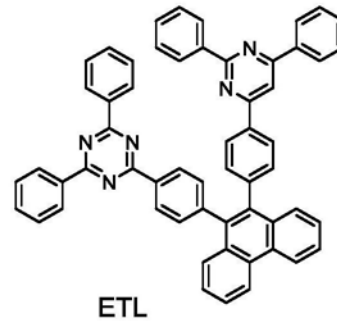
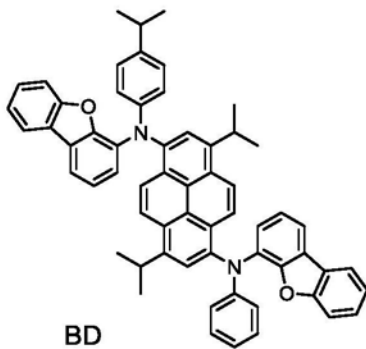
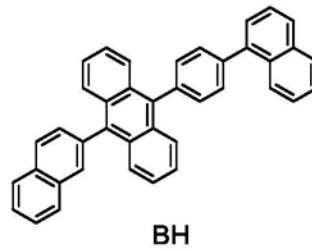
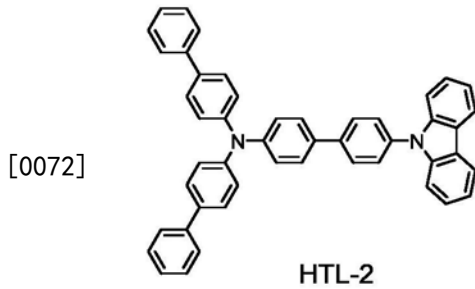
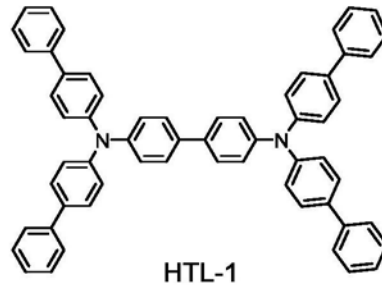
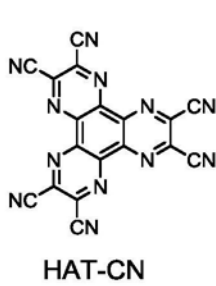
[0067] 将4kg的上述化合物装入升华纯化装置的盒内部使其升华纯化。然后,将内部管和外部管拆卸,将在内部管的壁面结晶化的有机物质刮取回收。图1的(a)是对升华纯化后回收的有机物质进行拍摄的照片。

[0068] 将上述升华纯化后回收的有机物质利用图2的一般的升华纯化设备进行了熔融工序。具体而言,在2个一侧堵塞的石英舟(quartz boat)中分别装入1000g的试料,使上述石英舟的堵塞部分朝向外侧,设置于2和3区域(zone),使用干泵将内部管控制在约10托的真空状态。这时,为了维持一定的压力,使氩气流入装置内部。

[0069] 然后,将2和3区域以5℃/分钟的升温速度升温至330℃。当各个石英舟内试料完全熔融时,中止加热,打开炉子(furnace),使氩气以300sccm流入内部管。利用外部风扇(fan),将炉子的温度降低至50℃而冷却。然后,回收了冷却的试料。图1的(b)是对熔融和冷却后回收的有机物质进行拍摄的照片。接着,粉碎了回收的有机物质。

[0070] 2)有机发光元件制造工序

[0071] 在玻璃基板上,将Ag以100nm的厚度蒸镀,将ITO(indium tin oxide,氧化铟锡)以100nm的厚度蒸镀后,加入到溶解有洗涤剂的蒸馏水中,用超声波进行洗涤。此外,利用氮等离子体将上述基板洗涤5分钟后,将基板输送至真空蒸镀机。在这样准备的ITO透明电极上,将由下述化学式HAT-CN表示的化合物以5nm的厚度热真空蒸镀而形成空穴注入层。在上述空穴注入层上,将作为传输空穴的物质的由下述化学式HTL-1表示的化合物以110nm的厚度真空蒸镀而形成第一空穴传输层。接着,在上述第一空穴传输层上,将作为传输空穴的另一物质的由下述化学式HTL-2表示的化合物以25nm的厚度真空蒸镀而形成第二空穴传输层。接着,在上述第二空穴传输层上,以膜厚度20nm将由下述化学式BH表示的化合物和由下述化学式BD表示的化合物以19:1的重量比真空蒸镀而形成发光层。接着,在上述发光层上真空蒸镀由下述化学式ETL表示的化合物,以30nm的厚度形成了电子传输层。在上述电子传输层上,依次将氟化锂(LiF)以1nm厚度、将镁(Mg)和银(Ag)以10:1的重量比且以12nm厚度真空蒸镀而形成了阴极。在上述阴极上,将上述纯化的化合物(CPL)以厚度60nm真空蒸镀而形成覆盖层。



[0073] 上述过程中,除了发光掺杂剂、银(Ag)和氟化锂以外的有机物的蒸镀速度维持 $1.0\text{\AA}/\text{sec}$,发光掺杂剂以 $0.05\text{\AA}/\text{sec}$ 与主体物质共蒸镀而调节至掺杂浓度。阴极的氟化锂的蒸镀速度维持 $0.3\text{\AA}/\text{sec}$,镁(Mg)和银(Ag)分别以 $1\text{\AA}/\text{sec}$ 和 $0.1\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度进行共蒸镀,蒸镀时真空度维持 2×10^{-7} 至 5×10^{-6} 托,从而制作了有机发光元件。

[0074] 比较例1

[0075] 除了不进行熔融工序以外,通过与实施例1相同的方法进行CPL纯化工序和有机发光元件制造工序,从而制造了有机发光元件。

[0076] 评价

[0077] 1) 真空度测定

[0078] 使用Granville Phillips公司的Convectron真空计(Convectron gauge)和电离真空计(Ionization gauge)测定实施例1和比较例1的有机发光元件的真空度,将其结果示于图3。

[0079] 根据图3确认出,实施例1与比较例1相比真空度低。由此,确认了不进行熔融工序的比较例1在真空蒸镀过程中发生释气(Out gassing)而整体真空度高。

[0080] 2) 蒸镀速度稳定性评价

[0081] 使用Inficon公司的IC6测定实施例1和比较例1的有机发光元件的蒸镀速度和成

膜厚度,将该蒸镀速度示于图4。

[0082] 根据图4确认出,实施例1与比较例1相比蒸镀速度稳定,另外,比较例1在蒸镀速度稳定化方面需要700秒以上的长时间。

[0083] 3) 覆盖层外观评价

[0084] 在实施例1和比较例1的有机发光元件中,拍摄覆盖层的外观并示于图5的(a)和(b)。图5的(a)是拍摄实施例1的覆盖层外观的照片,确认出没有如暗斑或不均匀之类的不良。相反,图5的(b)是拍摄比较例1的覆盖层外观的照片,根据该图确认出,由于速度波动而覆盖层以部分不均匀的厚度蒸镀,由此生成如暗斑或不均匀之类的不良。

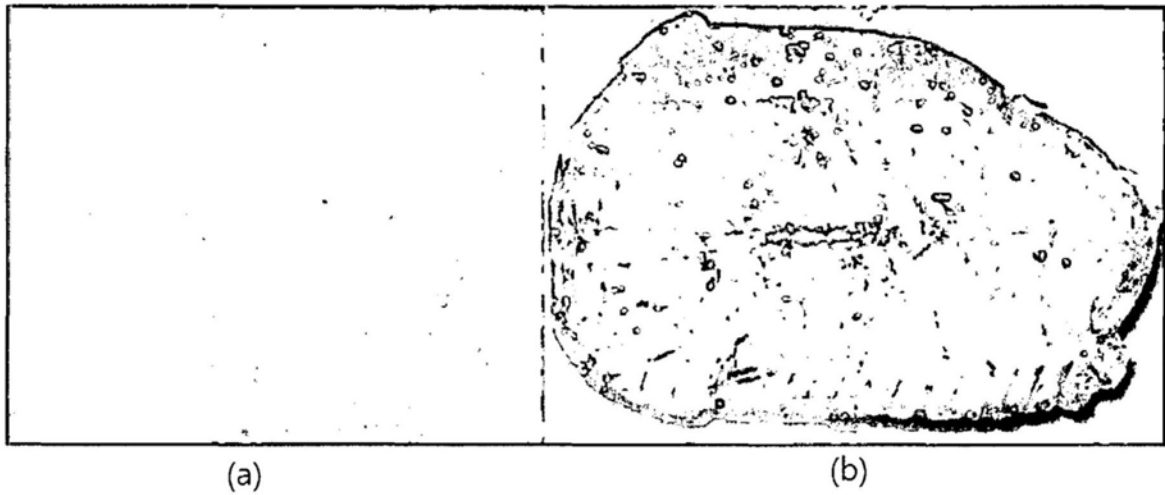


图1

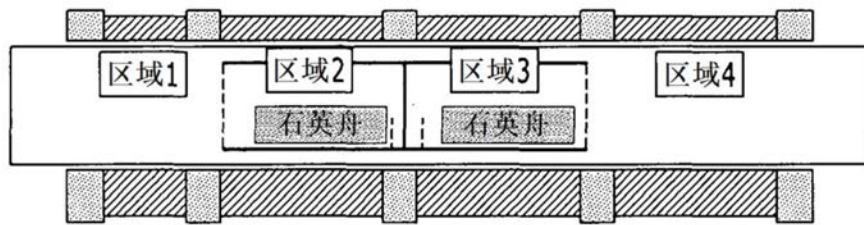


图2

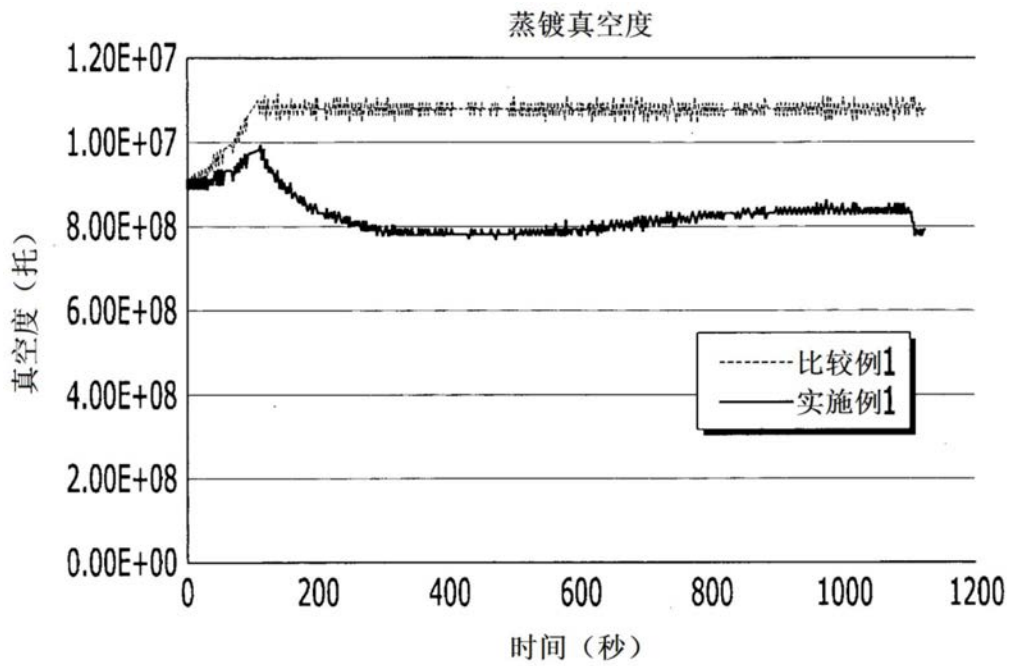


图3

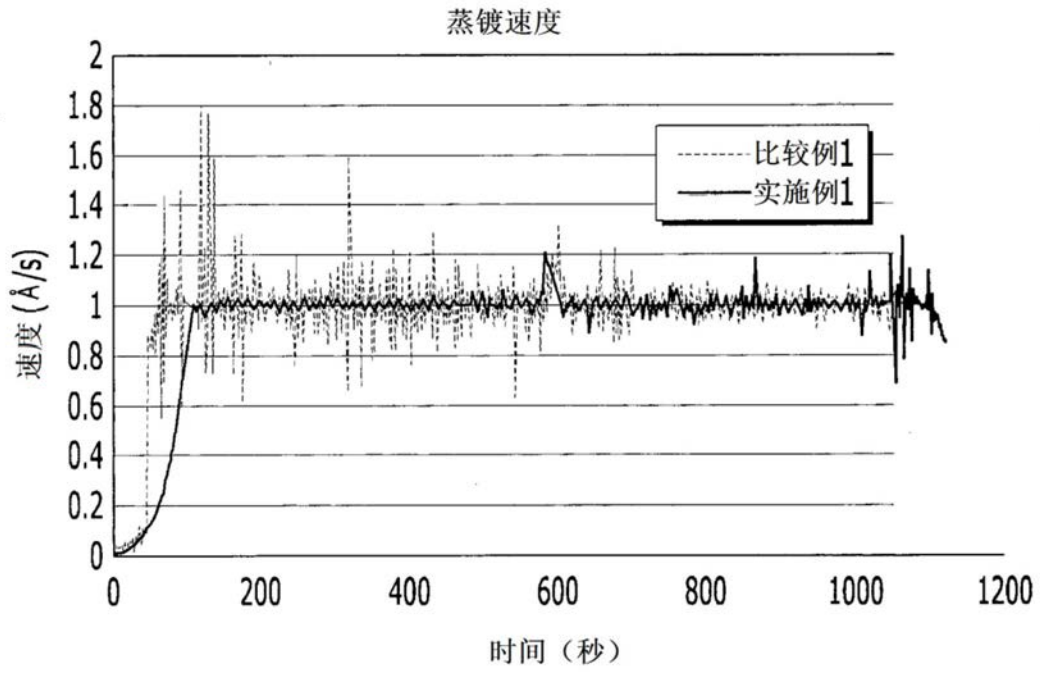


图4

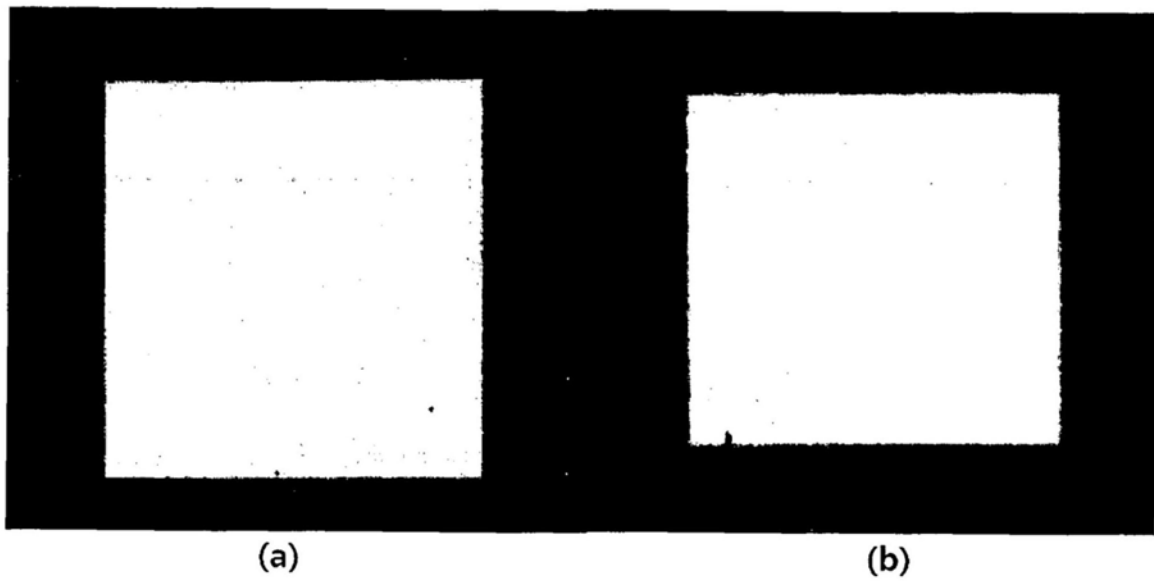


图5

专利名称(译)	作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法		
公开(公告)号	CN109923689B	公开(公告)日	2020-06-19
申请号	CN201880004151.0	申请日	2018-06-19
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
[标]发明人	千民承 洪性佶 金炯锡 崔愨偶		
发明人	千民承 洪性佶 金炯锡 崔愨偶		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0025 H01L51/0052 H01L51/0072 H01L51/56 H01L51/00		
代理人(译)	苗堃		
审查员(译)	王鹏		
优先权	1020170121474 2017-09-20 KR		
其他公开文献	CN109923689A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法，根据本发明的作为有机发光元件的材料使用的有机物质的纯化方法能够以简单且有效的方法提供高纯度的有机物质，特别是能够提供通过抑制释气来提高工序进行速度而能够提高生产效率，并且使蒸镀速度稳定化而防止由于不均匀的蒸镀引起的不良的高纯度的有机物质。

