



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월07일 10-0714523 2007년04월26일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7002881	(65) 공개번호	10-2002-0042823
(22) 출원일자	2002년03월02일	(43) 공개일자	2002년06월07일
심사청구일자	2005년05월23일		
번역문 제출일자	2002년03월02일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/005882	(87) 국제공개번호	WO 2001/18149
국제출원일자	2000년08월30일	국제공개일자	2001년03월15일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장 JP-P-1999-00248880 1999년09월02일 일본(JP)

(73) 특허권자 신닛테츠가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고

(72) 발명자 소에다마히토
일본국후쿠오카겐기타큐슈시도바타구오아자나카바루사키노하마46-80
신닛테츠가가쿠가부시키키가이샤

 미야자키히로시
일본국후쿠오카겐기타큐슈시도바타구오아자나카바루사키노하마46-80
신닛테츠가가쿠가부시키키가이샤

승화 구간의 온도를 300℃ 이상 420℃ 미만, 제품 회수 구간의 주 구간(principal zone)의 온도를 100℃ 이상 250℃ 미만으로 유지하면서 10 Torr 이하의 감압하에서 승화에 의해 원 재료 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 정제하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료용의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄의 정제방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 승화 정제 장치는 승화 구간 및 제품 회수 구간을 포함하는 회수 구간을 가지며, 적어도 제품 회수 구간의 주 구간의 온도가 설정온도의 $\pm 10^\circ\text{C}$ 이내가 되도록 온도 제어되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료용의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄의 정제방법.

청구항 5.

적어도 글래스 기판/투명 전극/홀 운송 층/발광 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자로서, 발광 층에 포함되는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄이 제1항에 기재된 유기 EL 재료인 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

청구항 6.

적어도 글래스 기판/투명 전극/홀 주입 층/홀 운송 층/발광 층/전자 운송 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자로서, 전자 운송 층에 포함되는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄이 제1항에 기재된 유기 EL 재료인 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

청구항 7.

적어도 글래스 기판/투명 전극/홀 운송 층/발광 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자로서, 발광 층에 포함되는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄이 제4항에 기재된 유기 EL 재료용의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄의 정제방법으로 정제된 것임을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

청구항 8.

적어도 글래스 기판/투명 전극/홀 운송 층/발광 층/전자 운송 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자로서, 전자 운송 층에 포함되는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄이 제4항에 기재된 유기 EL 재료용의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄의 정제방법으로 정제된 것임을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

명세서

기술분야

본 발명은 평판 패널 디스플레이의 제조에서 중요성이 증가하는 유기 EL 재료의 구성 물질로서 유용한 신규한 트리스(8-퀴놀리노레이트: quinolinolato)알루미늄과 전술한 화합물을 정제하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

유기 전계발광(electroluminescent) 소자(이후 "유기 EL 소자"라 한다)는, 발광 층을 포함하는 유기 화합물 층과, 이 유기 화합물 층을 협지(挾持)하는 한쌍의 전극으로 구성되며, 구체적으로는 양극/유기 발광 층/음극을 기본 구조로 하고, 이것에 홀 주입 층과 전자 주입 층을 적절히 형성한 것이 알려져 있다. 유기 발광 층으로 유용한 재료(이후 "유기 EL 재료"라 한다)로서, 알려진 예들의 전형은 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(이후 "Alq3"라 한다)이 Eastman Kodak Company의

C. V. Tang, S. A. VanSlyke 등에 의해 Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987)에서 보고되었다. 그 외에도 치환 8-퀴놀리놀-알루미늄 착체(complex)와 8-퀴놀리놀-옥소알루미늄(oxoaluminum) 착체 등도 알려져 있다. 한편, Alq3는 착체이기 때문에, 때때로 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체 또는 간단히 착체라 불리는 경우가 있다.

최근의 활발한 연구에 의해 유기 EL 소자의 실용성이 향상하는 가운데, 발광 층을 구성하는 유기 화합물의 순도와 이와 같은 화합물에 함유된 불순물 등이 유기 EL 소자의 휘도, 발광효율, 그 외의 기본성능이나 소자의 수명에 영향을 미친다고 말해지고 있다. Alq3에 대해서도, 예를 들면 일본 특허 제2902745호와 제2823352호에는 품질상 구비해야 할 요점이 기재되어 있고, 일본 특허 공개 JP11-171801A에는 제조기술이 기재되어 있다.

Alq3는 페이스얼(facial)형과 머리디어널(meridional)형의 두 이성질체(isomer)의 혼합인 것이 널리 알려졌고, 다양한 분석 데이터가 보고되었다: 예를 들면, 『¹H-NMR 스펙트럼에 의한 두 이성질체의 동정(同定)』 <Anal. Chem., 1968, 40(13), 1945-51>; 『질량 스펙트럼』 <Talanta, 1967(14), 1213-20>; 『적외선 흡수 스펙트럼』 <Acta Chem. Scand., 1968, 22(4), 1067-75> 이다. 그러나, 정량적으로 유기 EL 소자의 성능에 두 이성질체가 어떻게 영향을 주는지에 관해서는 실제적인 보고가 발표되지 않았다.

미량의 불순물들, 결정 구조 및 입체 구조의 영향에 관해서는 그리 명확하지 않다; 예를 들면, 미량의 불순물들의 존재가 유의한지 아닌지와 유의하다면 어떤 불순물들이 얼마나 포함되어야 하는지 또는 어떤 결정 구조가 바람직한지가 명백하지 않다. 이것은, 본래, Alq3가 고순도인 것이나, 이것들과 발광 메카니즘의 관계가 명확하지 않은 것에 의한 것이다.

그런데, 유기 EL 재료로 하기 위한 Alq3의 정제에는, 승화에 기초한 정제방법이 일반적으로 채용되고 있다. 그러나 공지의 전기로나 글래스 장치를 사용한 승화 정제방법에서는, 유기 EL 재료로 사용되기에 만족할만한 수준으로 Alq3의 순도를 높일 수 있는지가 의문시된다. 유기 EL 소자의 실용상 중요한 성능과 재료의 순도, 함유 불순물의 종류나 양 등과의 관계는 아직 불명확한 점이 많은데, 이러한 승화 정제 기술에 기인하는 점도 많다고 생각된다. EL 소자 구성의 개량에 의해 기본 성능은 실용 수준까지 향상되었다고 말해지기에 이른 지금, Alq3의 공업 생산을 주시한 승화 정제 기술의 실용화도 요구되고 있다. 또한, 유기 EL 재료로서의 분석 기술과 제조 기술의 개발도 중요한 문제가 되고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 유기 EL 소자 재료로서 뛰어난 성능을 갖는 Alq3 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명은 질소 흐름하에서의 시차 주사 열량 분석(differential scanning calorimetry)에 있어서, 350~400°C 사이에서의 발열량이 2J/g 이하이고, 또한 400~450°C 사이에서 420°C 부근을 흡열 피크의 정점으로 하는 70~120J/g의 흡열을 나타내는 것을 특징으로 하는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체를 포함하는 유기 EL 재료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 FT-IR에 의해 측정된 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, $418 \pm 2 \text{cm}^{-1}$ 에 피크를 갖지 않으며, $423 \pm 2 \text{cm}^{-1}$ 에 피크를 갖는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체로 이루어지는 상기 유기 EL 재료이다.

또한, 본 발명은 유기 EL 재료용 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 정제하는 방법과 관계가 있으며, 300°C 이상 420°C 미만의 승화 구간의 온도와 100°C 이상 250°C 미만으로 제품 회수 구간의 주 구간(principal zone)의 온도를 유지하면서 10 Torr 이하의 감압하에서의 승화에 의해 원 재료 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 정제하는 것을 포함한다. 또한, 본 발명은 유기 EL 재료용 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄을 정제하는 방법과 관계가 있고, 여기서 승화 정제 장치는 승화 구간과 회수 구간을 포함하며, 전술된 회수 구간은 제품 회수 구간을 포함하고, 적어도 제품 회수 구간의 주 구간의 온도는 설정온도의 $\pm 10^\circ\text{C}$ 이내로 제어된다.

또한, 적어도 글래스 기관/투명 전극/홀 운송 층/발광 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 또는 적어도 글래스 기관/투명 전극/홀 주입 층/홀 운송 층/발광 층/전자 운송 층/전극으로 이루어지는 층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 발광 층 및/또는 전자 운송 층에 포함되는 Alq3가, 상기의 유기 EL 재료 또는 상기의 유기 EL 재료용의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄의 정제방법으로 정제된 Alq3인 유기 EL 소자이다.

본 발명의 발명자들은 유기 EL 소자 성능을 좌우하는 Alq3의 품위를 파악하기 위해 다양한 화학적이고 물리적인 분석을 수행하였고, 그 결과 지금까지 보고된 전술한 스펙트럼 데이터(IR, ¹H-NMR 등)와 별도로, 열 분석 결과가 유기 EL 소자의 성능과 관계가 있다는 것을 발견하였다. 즉 종래기술에 의해 승화 정제된 Alq3(이후 종래 물질이라 한다) 및 본 발명자들

이 개발한 독자의 승화 정제 장치로 정제한 Alq3(이후 신규 물질이라 한다)의 두 가지 모두를, IR, $^1\text{H-NMR}$, 질량, UV 및 형광(용액) 각 스펙트럼 및 시차열 그리고 시차 주사 열량 등의 분석을 행하고, 분석 결과와 ITO/홀 운송 층(TPD)/전자 운송 층(Alq3)/Al-Li 전극으로 구성되는 유기 EL 소자의 기본 성능과의 관계를 조사하였다.

종래와 신규 물질의 FT-IR(Fourier transform infrared spectrometry) 스펙트럼을 비교하면 흡수 피크의 몇몇에서 $3\sim 5\text{ cm}^{-1}$ 정도의 차이를 보인다. FT-IR에서는 분해능(여기서는 2 cm^{-1} 로 설정된다) 이상의 차이는 유의하다고 말할 수 있으나, 전술된 차이를 기초로 착체 구조(분자내, 분자간)의 약간의 변화를 정량적으로 설명하기는 매우 어렵다. 이의 한 이유는 두 이성질체의 한쪽만을 조제 또는 단리하는 것이 극도로 어렵기 때문이다. 또한, UV, 형광, 질량 및 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$ 등의 스펙트럼에서는 종래와 신규 물질 사이에 명확한 데이터의 차이가 보여지지 않았다.

그러나, 시차 주사 열량(이하, DSC)과 시차열(이하, DTA) 분석에서 두 물질 사이의 명백한 차이가 인식되었다. DSC에 의한 분석에 있어서, 종래 물질은 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서 $5\sim 15\text{ J/g}$ 의 발열 피크와 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 $417\sim 421^\circ\text{C}$ 부근을 피크의 정점으로 하는 큰 흡열 피크를 나타내며, 그 흡열량은 $60\sim 90\text{ J/g}$ 이었다. 한편, 신규 물질은 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서의 발열 피크는 거의 보여지지 않으며, 발열량이 실제적으로는 제로이고, $400\sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 420°C 부근을 정점으로 하는 큰 흡열 피크의 흡열량은 대략 $70\sim 120\text{ J/g}$, 바람직하게는 $70\sim 100\text{ J/g}$, 더 바람직하게는 $80\sim 100\text{ J/g}$ 이었다. 또한, DTA에 의한 분석에 있어서도, 종래 물질은 380°C 부근의 작은 발열과 420°C 부근의 큰 흡열이 관찰되었다. 단, 결과를 검토함에 있어 DSC 데이터를 사용하는 것이 더 쉽다.

ITO/TPD/Alq3/Al-Li로 구성된 유기 EL 소자를 열 분석상의 차이를 나타내는 신규와 종래 물질을 사용해서 작성하고, 소자 성능의 지표인 휘도를 비교하였다. 그 결과, 신규 물질 쪽의 소자가 초기 휘도가 높은 것이 확인되었다. 본 발명은 전술된 발견을 기초로 완성되었다.

먼저, 본 발명의 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3)을 포함하는 유기 EL 재료의 설명이 제공된다. 이 Alq3는, 질소 흐름하의 시차 주사 열량 분석(시료의 양은 10 mg)에 있어서, $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서의 발열량이 $2\text{ J/g}(\text{Joule/gram})$ 이하이고, 또한 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 420°C 부근을 흡열 피크의 정점으로 하는 $70\sim 120\text{ J/g}$ 의 흡열을 나타낸다. 종래 유기 EL 재료용의 Alq3 또는 정제되지 않은 Alq3는 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서의 발열이 있으나, 본 발명의 유기 EL 재료용 Alq3는 이 발열이 2 J/g 이하, 바람직하게는 명확한 피크가 나타나지 않는 것이다. 이 발열의 원인은 명백하지 않지만, 이 Alq3를 사용하면 유기 EL 재료용으로서 우수하다는 것이 발견되었다. 또한, $400\sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 420°C 부근을 흡열 피크로 하는 흡열은, Alq3의 용해열, 분해열, 기화열 및 상변이열 등이 복합적으로 검출된 열량이며, 이 부근에는 독립된 피크가 하나만 있는 것이 좋다. 이것이 유기 EL 재료로서의 성능에 어떤 영향을 주는지는 명확하지 않지만, 소자 작성시(고온, 진공하에서의 증착)의 재료의 분해, 불순물의 작용, 홀 운송 재료와의 접촉으로 인한 성능의 열화와 같은 외부 요인이 소자 성능에 영향을 주는 것을 생각할 수 있으므로, 그것이 시차 열 분석의 피크와 관계 있다고 생각된다.

본 발명의 Alq3는 FT-IR에 의한 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서, $418\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 에 피크를 갖지 않고, $423\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 에 피크를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 대해서도, 종래의 유기 EL 재료용 Alq3 또는 원 재료 Alq3는 대부분 $418\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 에 피크를 갖고, $423\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 에 피크를 갖지 않는다. 이 점에서, 전술된 상태를 만족하는 본 발명의 Alq3는 유기 EL 재료로서 우수하다는 것이 발견되었다.

본 발명의 Alq3는 시차 주사 열량 분석 또는 시차 주사 열량 분석과 FT-IR이 상기를 만족하면 되지만, 동시에 양쪽 요구를 만족하면 더 나은 성능의 유기 EL 재료가 된다. 즉, 이것을 만족하는 본 발명의 Alq3는 성형성, 전자 운송 특성, 발광 효율 및 휘도 등 유기 EL 재료로서 요구되는 조건을 충분히 만족하고 있다.

Alq3를 제조하기 위한 본 발명의 절차에 대해 설명한다. 원 재료 Alq3가 어떠한 어려움도 없이 종래의 방법의 하나에 따라 합성된다. 예를 들면, 적절한 용제에서 알루미늄의 소스(source)인 화합물과 8-하이드록시퀴놀린(hydroxyquinoline)을 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 여기서 알루미늄의 소스는 황산 알루미늄 및 암모늄 알루미늄(ammonium alum) 등의 무기 알루미늄 화합물 또는 알루미늄 알콕사이드(aluminum alkoxide) 그 외의 유기 알루미늄 화합물이다. 이렇게 해서 조제한 미가공(crude) Alq3는 미반응 원 재료나 원 재료 유래의 불순물 및 불완전한 배위 화합물 등을 포함하고 있다. 또한, 반응에서 사용한 용제가 물이면 결정수로서, 유기 용제이면 배위자로서 미가공 착체(crude complex)와 공존하고 있는 경우가 있다. 물이나 용제의 존재는 전술된 열 분석에 의해 쉽게 파악할 수 있다.

이렇게 해서 조제한 원 재료 Alq3를 승화에 의해 정제하는데, 종래는 회수 구간의 가열 온도 조절을 행하지 않은 공지의 글래스 승화 정제 장치에서 승화 조작을 반복해서 정제한 후, 유기 EL 재료로 해 왔다. 이 경우에, 반복되는 승화의 수는 일반적으로 세번이다. 그러나, 이 방법으로 정제된 Alq3를 발광 및/또는 전자 운송 재료로서 사용한 유기 EL 소자는 휘도, 수명 그 외의 기본적인 소자 특성이 불충분하다는 것이 발견되었다.

그래서, 본 발명의 정제방법은 원 재료 Alq3를, 원 재료를 승화시키는 승화 구간의 온도를 300℃ 이상 420℃ 미만, 제품 또는 중간 제품으로서 회수되는 정제 Alq3가 회수되는 제품 회수 구간의 주 구간의 온도를 100℃ 이상 250℃ 미만으로 유지하고, 또한 10 Torr 이하, 바람직하게는 3 Torr 이하의 감압하에서 승화 정제한다. 이렇게 제어함으로써, 승화 속도와 분리 온도가 미소하게 다른 구성요소들을 효과적으로 분리할 수 있어, 유기 EL 재료용으로서 유용한 좋은 품질의 Alq3가 된다고 생각된다. 승화 구간 온도에 대해서는 420℃ 이상으로 올리면 Alq3의 분해를 촉진하기 때문에, 정제 효율을 현저히 저하시키고, 또한 300℃ 미만에서는, 원료 Alq3가 충분한 속도로 승화하지 않기 때문에, 생산성이 현저히 저하한다. 제품 회수 구간의 온도에 대해서는, 250℃ 이상에서는 제품 Alq3의 분리 효율이 저하하고, 100℃ 미만에서는 양호한 특성을 나타내는 제품이 얻어지지 않는다. 이는 회수 구간의 온도가 매우 낮은 경우 제품 Alq3 이외의 불순물의 분리가 동시에 일어나는 것에 의한 것이라 생각된다. 엄밀히 말하면, 원료 승화 구간과 제품 회수 구간의 온도는 증기압과 관계가 있기 때문에, 압력에 따라 변동한다. 예를 들면, 3 Torr 이하이면, 원 재료 승화 구간의 온도를 300℃ 이상 415℃ 미만으로 유지하고, 제품 회수 구간의 온도를 100℃ 이상 200℃ 미만으로 유지하는 것이 바람직하다. 즉, 압력을 낮추면, 원 재료 승화 구간과 제품 회수 구간의 온도를 모두 낮출 수 있기 때문에, 원 재료와 제품 양쪽의 열에 의한 변동을 억제할 수 있는 이점이 있다. 한편, 본 발명에서 제품 회수 구간으로 취급된 구간은 정제된 Alq3가 제품(중간 정제품을 포함한다. 이하, 동일)으로서 분리되고 회수되는 구간이다. 주 구간은 제품 회수 구간의 전체 또는 중요 부분이 되는 구간이며, 제품의 전체 또는 대부분이 회수되는 구간이다. 한편, 주 구간에서 분리한 Alq3의 전부를 제품으로서 회수할 필요는 없으며, 주 구간의 말단 부분에서 분리한 Alq3의 품질이 불충분한 경우에는, 일부는 제품으로서 회수하지 않는 경우도 있을 수 있다.

또한, 본 발명의 정제방법은, 승화 정제 장치가 승화 구간과 회수 구간을 가지며, 적어도 정제된 Alq3가 분리되는 주 구간의 온도가 설정온도 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내, 바람직하게는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 더 바람직하게는 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 승화 구간에 대해서도 Alq3의 분해 온도에 가깝기 때문에, 가능한 한 엄밀한 온도 관리를 하는 것이 바람직하며, 설정온도 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내, 바람직하게는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 온도 제어되어 있는 것이 좋다. 즉, 승화 정제 장치는 승화 구간, 회수 구간과 진공 장치를 가지며, 원 재료는 승화 구간에서 가열 승화되고, 회수 구간에서 순차 분리되며, 분리되지 않은 물질을 함유한 기체 등은 진공장치로 흐르는 구조를 갖고, 하류측을 향해서 온도가 저하해 가는 것임이 바람직하다. 회수 구간은 바람직하게는 흐름 방향에 소정의 폭을 가지며, 온도가 일정 수준으로 유지된 구간을 적어도 하나 형성하고, 바람직하게는 복수개 형성하며, 상기 제품 회수 구간 온도 내의 설정온도로 유지된 구간을 정제 Alq3를 분리시키는 주 구간으로 하고, 이 온도가 바람직하게는 설정온도의 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어된다. 회수 구간을 실린더형으로 구성하고, 흐름 방향에, 온도가 대략적으로 일정하게 유지된 적어도 한 구간과 온도가 점차 또는 경사지게 저하되도록 된 구간을 형성하면, 소정 폭을 가진 구간을 일정 온도로 할 수 있어, 순도나 EL 특성이 다른 Alq3나 불순물들을 단계적으로 분리하는 것이 가능하게 된다. 예를 들면, 정제된 Alq3가 제품으로 분리되는 주 구간을 형성하고, 이후에 주 구간의 온도보다 낮은 수준으로 온도가 설정된 구간을 형성하는 것이 유리하며, 그 구간의 길이(면적)는 설비의 규모에 따라 변하지만 10~100cm 정도가 적절하고, 정제된 Alq3가 분리되는 주 구간 내부의 온도는 설정온도의 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내, 바람직하게는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내, 더 바람직하게는 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어되는 것이 좋다. 이와 같이 제공된 온도의 엄밀한 제어는 그 구간에서 분리되는 정제된 Alq3의 품질을 가능한 한 균일하게 만들고, 여기에서 분리된 정제된 Alq3의 실질적인 전부를 제품으로서 하는 것이 가능하다. 또한, 전술된 설정온도는 전술된 바와 같이 감압도 등에 의해 변화하는 것이지만, 2 Torr 정도인 경우는 150℃ 전후로 하는 것이 좋다. 회수 구간은 온도가 다른 복수의 구간으로 나뉠 수 있고, 각 구간에서의 온도의 개별적인 제어는 특정 물질 또는 성분을 선택적으로 분리할 수 있다.

승화 정제 장치의 재료는 글래스 또는 금속일 수 있지만, 후자가 빠른 가열, 국부 과열을 줄이고 높은 감압이 가능하기 때문에 바람직하다. 특히, 승화 구간과 제품 회수 구간의 주 구간은 바람직하게는 금속으로 만들어진다. 이 경우에, 철과 같은 금속이 외부에 사용될 수 있고 스테인리스 스틸 및 알루미늄 또는 파이렉스, 석영 글래스 및 알루미늄 등의 세라믹 재료와 같은 금속 물질이 내면에 사용될 수 있다. 승화 구간은 온도가 420℃ 이상까지 자유롭게 설정될 수 있도록 설계되는 것이 바람직하고, 가열방법은 저항 가열, 유도 가열 등의 전기 가열, 열 운송 매체를 사용하는 간접 가열 등의 공지의 방법을 채용할 수 있으나, 일정한 설정온도로 안정되게 유지하는 것이 바람직한 승화 구간과 제품 회수 구간의 주 구간의 부분은, 외면에 덮개(jacket)를 형성하고, 거기에 일정 온도의 열 운송 매체를 흘리는 간접 가열 방식이나 저항 가열이나 유도 가열 등의 전열 가열로 하는 것이 유리하다. 덮개가 형성된 이 구간은 이 방법에 의해 거의 일정한 온도를 유지한다. 따라서, 덮개를 형성하는 부분 또는 전열 가열하는 부분을 변화시킴으로써, 그 구간의 폭과 위치를 자유롭게 변화시키는 것이 가능하다. 이와 같은 구간의 설정온도의 제어는 열 운송 매체의 온도나 공급전력을 제어함으로써 행해진다. 승화를 수행함에 있어 통상은, 목적으로 하는 제품의 정제 Alq3의 포집(捕集) 온도가 가장 높고, 그 하류측을 향해서 저온으로 설정되며, 진공

라인에 접속된 말단 포집 구간(collecting zone)은 거의 실온으로 하는 것이 좋다. 원 재료 Alq3에 있는 불순물과 Alq3의 분해에 의해 발생된 불순물과 같은 정제된 제품을 오염시키는 이들 성분들은 다른 온도의 회수 구간에 그 증기압력, 끓는 점 및 응고점에 따라 포집된다.

승화 정제 장치에 소정 온도에서의 포집을 위한 상기한 바와 같은 공정을 적용함으로써, 승화 제품의 품질이 종래법의 승화품보다 향상되어, 결과적으로, 유기 EL 재료로서 정제된 Alq3의 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 정제방법에 의해 얻어진 Alq3는 상기 시차 주사 열량 분석 또는 FT-IR의 특성값들을 만족시키는 것이 많으나, 만족하지 않는 경우는, 포집 구간의 단수를 증가해서 각각의 단마다의 온도 구배(勾配)를 작게 하는 것이나, 다시 승화 정제를 반복함으로써 목적을 달성할 수 있다. 또한, 본 발명의 정제방법에 의해 얻어진 Alq3는 종래방법에 의해 얻어진 Alq3보다 유기 EL 재료로서의 기능이 높기 때문에, 반드시 상기 시차 주사 열량 분석 또는 FT-IR의 특성값들을 만족시킬 필요는 없다.

실시에

승화 정제 장치의 바람직한 실시예가 도 1을 참조로 기술될 것이다. 이 개념도에서, 부호들은 다음을 나타낸다. 1은 승화 구간; 2는 회수 구간의 제품 회수 구간; 3은 회수 구간의 제2 구간; 4는 트랩(trap); 5는 진공펌프; 6은 열 운송 매체를 가열하고 순환하는 장치; 7은 덮개; 8은 열 운송 매체의 통로이다. 승화 구간(1)과 제품 회수 구간(2)은 금속 실린더로 구성되며, 열 운송 매체의 통로(8)에서 덮개(7)로 순환 공급되는 열 운송 매체에 의해 가열되거나 냉각되고, 또한 독립적으로 온도 제어된다. 열 운송 매체를 가열하고 순환하는 장치(6)의 온도 제어를 엄밀히 하고, 열 운송 매체의 순환 공급량을 충분히 함으로써, 덮개(7)에 의해 둘러싸인 승화 구간(1)과 제품 회수 구간(2)의 온도를 소정의 설정온도로, 구간 내의 온도차를 소정의 범위로 제어하는 것이 가능하다. 승화된 원 재료를 함유한 흐름은, 제품 회수 구간(2)에서 제품으로 사용될 수 있는 정제된 Alq3가 분리되고, 제2 구간(3)에서 EL 재료로 사용되기에 부족한 품질의 Alq3 및 불순물이 분리되며, 파우더(powder) 및 앞선 구간에서 분리되지 않고 남은 것들은 트랩(4)에서 분리되고, 기체 물질은 진공펌프(5)로 끌어들여져서 배출된다.

유기 EL 소자로서는, 글래스 기판/투명 전극/홀 주입 층/홀 운송 층/발광 층/전극 운송 층/전극으로 이루어지는 것 등을 사용할 수 있고, 홀 주입 층과 전자 운송 층과 같은 몇몇 층들을 생략할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 재료는 발광 층 및/또는 전자 운송 층에 사용되기에 적합하다. EL 소자의 바람직한 실시예가 도 10을 참조로 설명된다. 이 도면은 글래스 기판/ITO/TPD/Alq3/AI·Li로 이루어지는 소자를 도시하고, 이 도면에서의 부호들은 다음을 나타낸다. 11은 글래스 기판; 12는 ITO 전극; 13은 홀 운송 층(TPD); 14는 Alq3가 포함된 발광 층; 15는 AI·Li 전극; 16은 전원이다. 본 발명의 유기 EL 재료는 일반적인 방법에 의해 사용할 수 있다. 또한, 불순물(dopant)과 같은 다른 유기 EL 재료와 함께 사용할 수도 있다.

본 발명은 실시예들을 참조로 기술되지만, 이에 한정되지는 않는다.

본 발명의 질소 흐름하에서의 시차 주사 열량 분석은 Seiko Instruments Inc.사의 열 분석장치(인듐과 주석(tin)에 의해 교정된, SSC/5200의 DSC220형 시차 조작 열량계)를 사용하여 행하였다. 이는 분석의 기본방법으로 채용되었다. 한편, 이 측정된 값들은 DSC 분석에서 장치의 교정방법에 따라 변동하는 경우가 있으나, 전술된 분석의 기본방법에 의해 얻어진 숫자 값들은 본 발명의 발열 피크 또는 흡열 피크의 온도와 흡열량으로서 취해짐을 유의한다.

(실시에 1)

93g의 물에 25g의 황산 알루미늄 헥사데카하이드레이트(aluminum sulfate hexadecahydrate)와 99% 순도의 8-하이드록시퀴놀린 35g을 첨가하고, 이 혼합물을 저으면서 33% 수산화 나트륨 용액 29g을 떨어뜨려 중화, 반응시켰다. 정제한 고체를 36g의 Alq3를 얻기 위해 여과에 의해 수집, 물로 세척하고 건조시켰다.

그리하여 얻어진 원 재료 Alq3(20g)를 도 1에 도시된 장치를 사용한 승화에 의해 정제하였다. 승화 구간(1)과 제품 회수 구간(2)은 금속 실린더로 구성되고, 각 구간은 열 운송 매체에 의해 가열 또는 냉각되며, 각 구간의 온도는 독립적으로 제어된다. 제2 구간(3)은 공기에 의해 냉각하였다. 진공펌프(5)에 의해 시스템 내를 2 Torr의 감압으로 하고, 승화 구간(1)의 온도를 400℃로, 제품 회수 구간(2)의 설정온도가 되는 내부 벽의 온도를 150℃로, 열 운송 매체의 입구와 출구 사이의 온도 차를 2℃ 이내로 유지하며, 3시간동안 승화시켜서, 회수 구간의 내부 표면에 고체 물질을 포집하였다. 이 승화 정제 장치의 승화 구간(1)은 제품 회수 구간(2)의 내부 체적이 대략 500ml, 길이가 30cm일 때 대략 500ml의 내부 체적이고, 제품 회수 구간(2)에서 포집된 정제된 Alq3의 무게는 14g이다.

(비교예 1)

실시에 1과 마찬가지로 황산 알루미늄과 8-하이드록시퀴놀린으로 조제한 원 재료 Alq3 5g을 300ml의 실린더형 둥근 바닥 플라스크(round-bottomed flask)의 바닥에 넣고, 수냉 컨덴서(condenser)를 갖는 플라스크 커버를 장착하였다. 그 후, 2 Torr의 진공하, 3시간동안 400°C에서 가열해서 원 재료 Alq3를 승화시켜, 컨덴서의 표면에 제품을 포집하였다. 이리하여 포집된 Alq3를 다시 플라스크의 바닥에 넣고, 같은 조건에서 승화시켰다. 다시, 포집된 Alq3를 플라스크의 바닥에 넣고, 같은 조건에서 승화시키며, 합계 3회의 승화를 반복해서, 1.5g의 정제된 Alq3를 얻었다.

실시에 1과 비교예 1의 제품 회수 구간에서 얻어진 전술된 정제된 Alq3의 분석 결과, UV와 형광 스펙트럼에서는 차이가 보여지지 않고, 질량분석과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로부터는 모두 Alq3인 것을 확인할 수 있었다. 한편, 양자에서 차이가 보여진 FT-IR 및 DSC 곡선을 도 2~5에 도시한다. 도 2는 실시에 1의 Alq3의 FT-IR 스펙트럼으로 422cm^{-1} 에 피크를 가지며, $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 에는 피크를 가지고 있지 않고, 이에 반해 도 4는 비교예 1의 Alq3의 FT-IR 스펙트럼으로 419cm^{-1} 에 피크를 갖고 있었으나, $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 에는 피크를 갖고 있지 않다. 도 3은 실시에 1의 Alq3의 DSC 곡선으로 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이의 발열 피크는 보여지지 않고, 419.5°C 를 정점으로 하는 흡열 피크(흡열량= 85.6J/g)를 가지며, 이에 반해 도 5는 비교예 1의 Alq3의 DSC 곡선으로 389.2°C 를 정점으로 하는 발열 피크(발열량= 5.4J/g)와 419.6°C 를 정점으로 하는 흡열 피크(흡열량= 87.5J/g)의 양방을 갖는다.

(실시에 2)

실시에 1과 같이, 22.7g의 암모늄 알루미늄과 21.8g의 8-하이드록시퀴놀린을 물 150g에 첨가하고, 이 혼합물을 저으면서 33% 수산화 나트륨 용액 6.5g을 떨어뜨려 중화, 반응시켰다. 생성한 고체를 21g의 Alq3를 제공하기 위해 물로 세척하고 건조시켰다. 이 원 재료 Alq3 15g을 정제된 Alq3를 11g 제공하기 위해 도 1에 도시된 금속제 승화 정제 장치에서 정제하였다.

실시에 2에서 조제한 원 재료 Alq3를 1.7g의 정제된 Alq3를 제공하기 위해 비교예 1과 동일한 글래스 장치에서 승화를 세 번 반복하여 정제하였다. 실시에 2와 비교예 2에서 얻어진 정제된 Alq3의 FT-IR 스펙트럼과 DSC 곡선을 도 6~9에 도시한다. 도 6은 실시에 2의 Alq3의 FT-IR 스펙트럼으로 422cm^{-1} 에 피크를 가지며, $418\pm 2\text{cm}^{-1}$ 에는 피크를 갖고 있지 않고, 이에 반해 도 8은 비교예 2의 Alq3의 FT-IR 스펙트럼으로 419cm^{-1} 에 피크를 갖고 있었으나, $423\pm 2\text{cm}^{-1}$ 에는 피크를 갖지 않았다. 도 7은 실시에 2의 Alq3의 DSC 곡선으로 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 사이의 발열 피크는 보여지지 않고, 420.9°C 를 정점으로 하는 흡열 피크(흡열량= 93.6J/g)를 가지며, 이에 반해 도 9는 비교예 2의 Alq3의 DSC 곡선으로 387.0°C 를 정점으로 하는 발열 피크(발열량= 6.6J/g)와 419.6°C 를 정점으로 하는 흡열 피크(흡열량= 83.6J/g)의 양방을 갖고 있었다.

(실시에 3)

원 재료 Alq3를 실시에 1에서와 같이 조제하고, 10g의 원 재료를 실시에 1과 동일한 금속제 승화 정제 장치에 넣어, 승화 구간 온도를 380°C , 제품 회수 구간의 설정온도를 150°C 로 하고, 3시간동안, 압력 2 Torr에서 운전하여, 승화 정제하는 실험을 10회 행하였다. 정제된 제품의 DSC 분석 결과(시료의 양은 대략 10mg)를 표 1에 도시한다. 어떠한 것에 있어서도, $350\sim 400^\circ\text{C}$ 에 있어서의 발열 피크는 확인되지 않았고, 420°C 부근에 정점을 갖는 $85\sim 97\text{J/g}$ 의 흡열 피크를 갖고 있었다.

[표 1]

DSC 분석		
번호	피크 온도	흡열량
1	418 °C	92 J/g
2	421	89.6
3	421	93.6
4	421	91
5	419	88.1
6	421	89.9
7	421	90.8
8	420	85.7
9	420	85.6
10	421	96.3
평균	420	90.3

(실시예 4)

승화 구간 온도, 제품 회수 구간의 설정온도 및 압력을 변화시키면서 실시예 1에서와 같은 실험들을 수행하였다. 실험의 조건과 결과들을 표 2에 도시한다. 실험들 1~4는 실시예에 해당하고, 실험들 5~8은 비교예에 해당한다. 실험들 1,2,4에서는 승화 구간 온도, 제품 회수 구간 온도 또는 시간 중 어느 하나가 약간 높거나, 길기 때문에 DSC에 약간의 발열이 보여진다. 실험 3은 DSC에 발열은 없으나, 수율이 다소 낮다. 실험 5는 승화온도가 높기 때문에, 원료의 일부가 피치화해서, 수율이 낮다. 실험 6과 7은 승화온도가 낮거나, 압력이 높기 때문에 원료가 승화하지 않는다. 실험 8은 제품 회수 구간 온도가 높기 때문에, 여기에서 회수된 제품을 ²⁷Al-NMR로 측정하면, Al의 배위수가 6에서 5로 변화했다고 추측할 수 있는 것이 30% 전후 혼재하고 있었다.

[표 2]

번호	압력 Torr	온도 (°C)		시간 hr	수율 %	DSC 피크 (J/g)		IR 피크 cm ⁻¹
		승화 구간	제품 회수 구간			350-400°C	약 420°C	
1	2	400	200	3	70	0.5	94.4	424
2	2	400	200	1	65	1.6	91.1	423
3	4	360	100	5	55	0.0	91.5	422
4	2	340	150	20	52	0.4	88.2	422
5	10	430	200	4	10	—	—	—
6	2	280	150	20	0	—	—	—
7	15	415	150	5	0	—	—	—
8	3	400	270	3	70	0.2	87.0	425

<실시예 5>

원 재료 Alq3를 실시예 1에서와 같이 조제하고, 100g의 원 재료를 실시예 1과 동일한 금속제 승화 정제 장치에 넣어, 승화 구간 온도를 400°C, 제품 회수 구간의 설정온도를 180°C로 하고, 3시간동안, 압력 1.5 Torr에서 운전하여, 승화 정제하는 실험을 3회 행하였다. 정제된 제품의 DSC 분석 결과(시료의 양은 대략 10mg)를 표 3에 도시한다.

표준 DSC 장치에서의 측정에 더하여, 실시예 5에서는, DSC 장치를 주석, 인듐에 더하여 아연을 사용한 3점으로 교정한 후, 분석에 사용하였다. 이 경우의 흡열량은 표준 DSC 장치에서의 표준 측정방법에 의한 측정값에 비하여 다소 큰 숫자였다. 어떠한 DSC 장치를 사용한 경우에 있어서도, 피크 온도 및 흡열량에 다소의 수치의 변화는 있으나, 350~400°C에 있어서의 발열 피크는 확인되지 않았고, 420°C 부근에 정점을 갖는 90~120J/g의 흡열 피크를 갖고 있었다.

[표 3]

번호	DSC 분석		
	3점 교정법		표준방법 흡열량
	피크 온도	흡열량	
1	418.4 °C	106.1 J/g	92.0 J/g
2	417.7	116.2	94.2
3	419.5	119.6	95

<실시에 6>

도 10에 도시된 글래스 기판/ITO/TPD/Alq3/AI·Li의 구조를 갖는 EL 소자들을 실시예 1과 비교예 1에서 얻은 정제된 Alq3를 사용해서 작성하고, 이들의 성능을 비교하였다. 그 결과를 도 11에 도시하였는데, 여기서 실선은 실시예 1의 정제된 Alq3(Alq3N)의 결과를 나타내고, 점선은 비교예 1의 정제된 Alq3(Alq30)의 결과를 나타낸다. 10V 휘도는 각각 전자는 437cd/m²이고 후자는 179cd/m²였다.

또한, 실시예 2의 정제된 Alq3와 비교예 2의 정제된 Alq3에 대해서, 마찬가지로 소자의 휘도 비교를 행한 바, 10V 휘도는 전자가 480cd/m²이고 후자가 200cd/m²였다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 유기 EL 재료는 EL 소자의 휘도, 효율 및 수명의 기본특성이 우수하기 때문에, 유기 EL 소자의 재료로서 유용하다. 또한, 본 발명의 정제방법은 원 재료 Alq3의 순도를 Alq3의 분해를 억제하면서 콤팩트한 장치에서 높은 능률로 높은 수준까지 올릴 수 있으며, 경제적이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 금속제 승화 정제 장치의 개념도를 나타낸다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에서 얻어진 DSC 곡선이다.

도 4와 도 5는 각각 비교예 1에서 얻어진 FT-IR 스펙트럼과 DSC 곡선이다.

도 6과 도 7은 각각 실시예 2에서 얻어진 FT-IR 스펙트럼과 DSC 곡선이다.

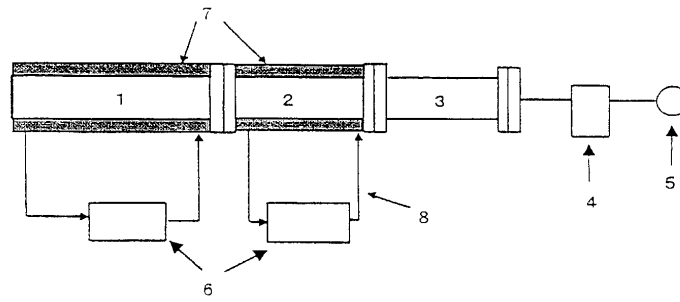
도 8과 도 9는 각각 비교예 2에서 얻어진 FT-IR 스펙트럼과 DSC 곡선이다.

도 10은 유기 EL 소자의 구성을 나타내는 단면도이다.

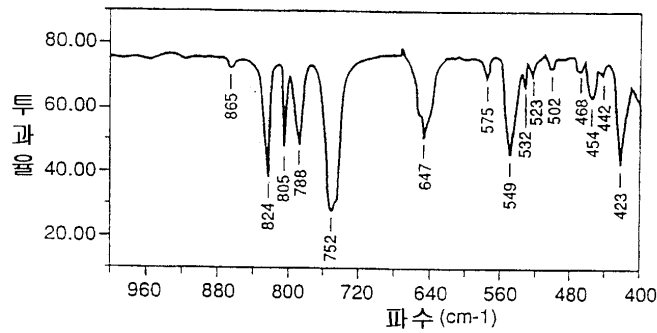
도 11은 유기 EL 소자의 휘도-전압 곡선을 나타낸다.

도면

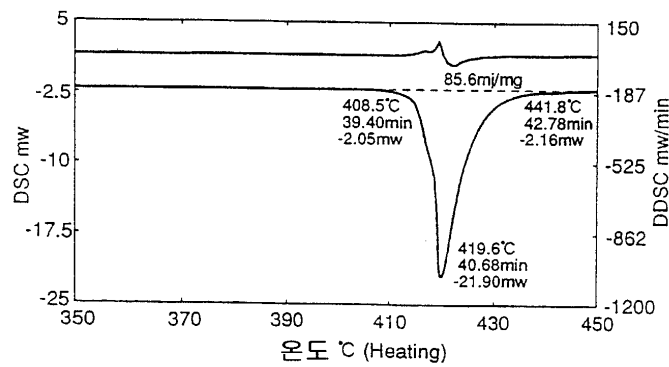
도면1



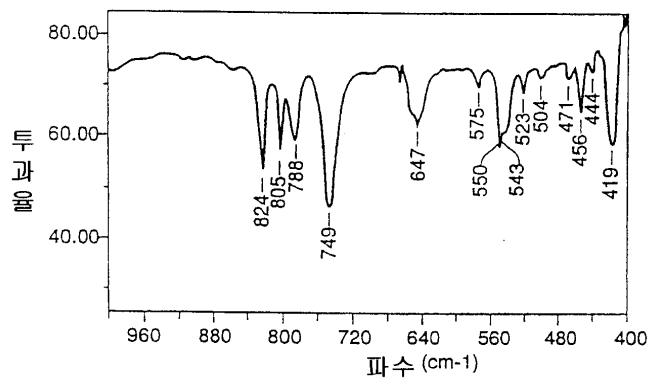
도면2



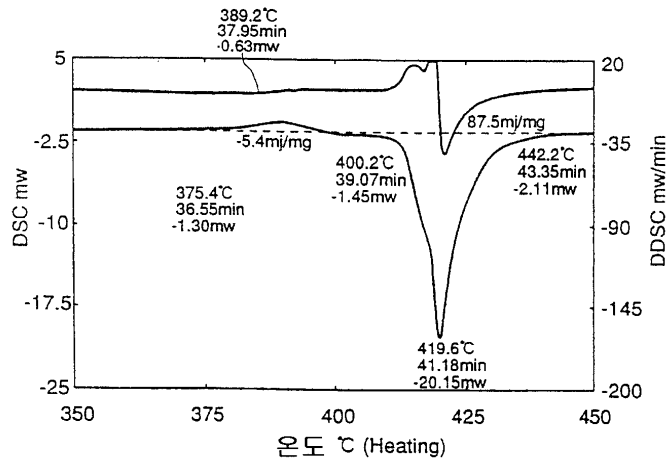
도면3



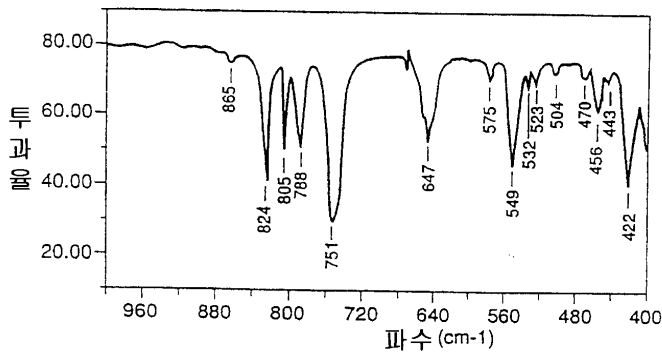
도면4



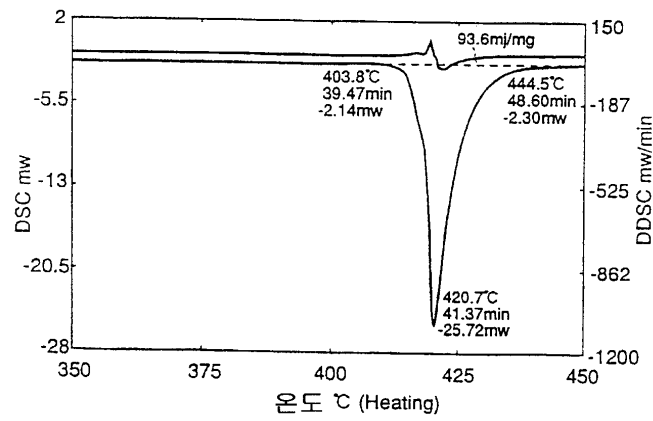
도면5



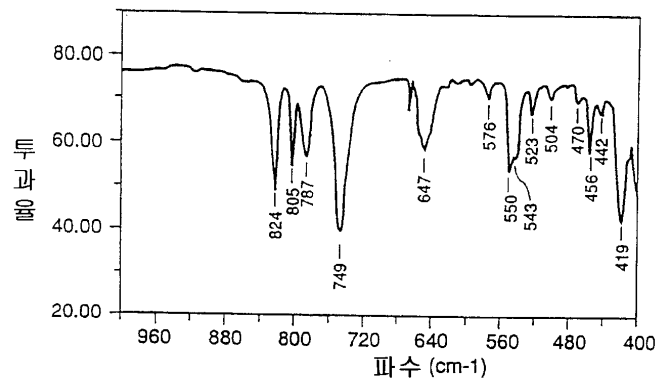
도면6



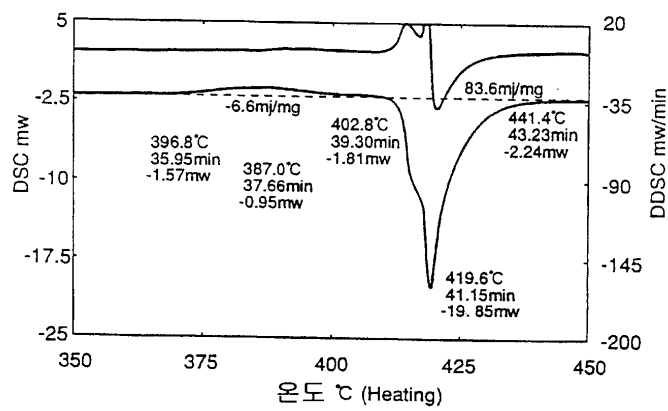
도면7



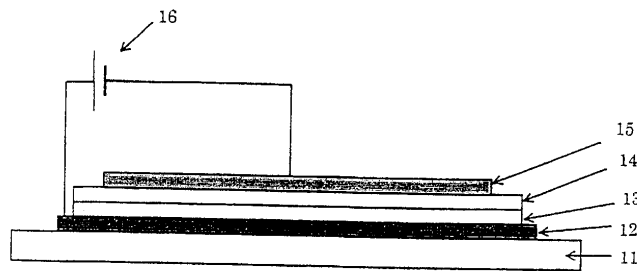
도면8



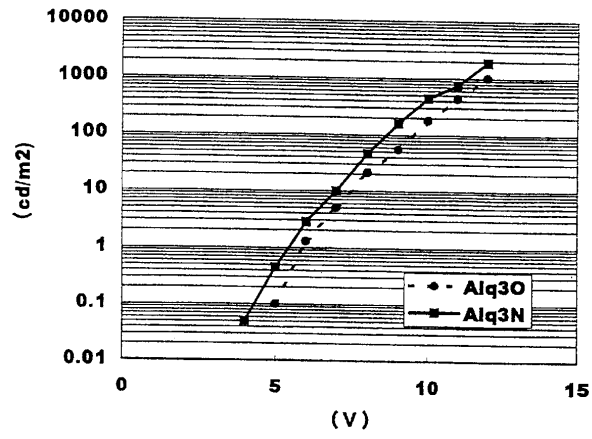
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	有机EL材料		
公开(公告)号	KR100714523B1	公开(公告)日	2007-05-07
申请号	KR1020027002881	申请日	2000-08-30
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	SOEDA MAHITO 소에다마히토 MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시 SAITO TOHRU 사이토도루		
发明人	소에다마히토 미야자키히로시 사이토도루		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0008 H01L51/0079 H01L51/5012		
代理人(译)	尹董Yol的 背风向阳		
优先权	1999248880 1999-09-02 JP		
其他公开文献	KR1020020042823A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供有机铝粘合剂(复合物)及其制造方法作为有机电致发光显示器的优异功能。对于差示扫描量热分析,关于本发明的有机EL材料在350~400°C间隔的热值为2J/g或更低。发热量由有机铝粘结剂制成,吸热量在70~120J/g 420°C附近,此外,400~450°C达到吸热峰的峰值。这种有机EL材料保持产品收集部分的温度,升温部分的温度在400°C,温度超过100°C,温度低于250°C时,温度可以通过精炼原料三(8-羟基喹啉)铝得到。此外,升华后的压力小于20托。有机,EL,发热,吸热,升华,精制,铝,合成。

