

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/173728

発行日 令和2年1月30日 (2020.1.30)

(43) 国際公開日 平成30年9月27日 (2018.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	3K107
C09K 11/01 (2006.01)	C09K 11/01	4D017
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	4H001
B01D 15/40 (2006.01)	C09K 11/06 690	
H05B 33/10 (2006.01)	B01D 15/40	

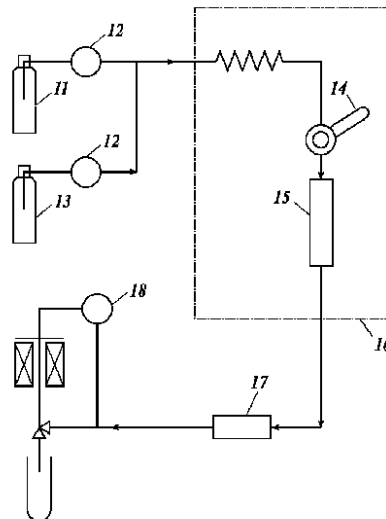
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2019-507509 (P2019-507509)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/008440	(74) 代理人 110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
(22) 国際出願日 平成30年3月6日 (2018.3.6)	(72) 発明者 関根 昇 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2017-56866 (P2017-56866)	(72) 発明者 倉田 拓己 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(32) 優先日 平成29年3月23日 (2017.3.23)	(72) 発明者 田中 勇作 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法

(57) 【要約】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法は、複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収し、複数の有効成分を得る。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収し、複数の有効成分を得る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【請求項 2】

前記混合物に含まれるいずれか 2 種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量差が、200 以上である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【請求項 3】

前記混合物が、少なくとも 1 種の有機化合物と少なくとも 1 種の有機金属錯体とを含む請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【請求項 4】

前記有機金属錯体が、イリジウム (Ir) 又は白金 (Pt) を含有するリン光発光ドーパントである請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【請求項 5】

前記混合物が、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体のうち少なくとも 1 種を含有する請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【請求項 6】

複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を得る工程と、前記混合物から、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む溶出液を分画回収して複数の有効成分を得る工程と、を経て有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法に関し、特に、マスク等の成膜機器から有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を効率的に回収することができ、回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機化合物を利用した電子デバイス、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子 (organic electroluminescent diode: 「OLED」、
「有機 EL 素子」ともいう。)、有機光電変換素子、及び有機トランジスタなどの種々の電子デバイスが開発され、それらの技術的進展に伴い、様々な産業・市場分野での普及が進んでいる。

例えば、有機電子デバイスの典型的例である有機 EL 素子は、ディスプレイや照明、インジケータなどの様々な分野で利用が始まり、既に液晶ディスプレイや発光ダイオード (light emitting diode: LED) とともに現在の生活に入り込み、これから飛躍的普及拡大期を迎えようとしている。

【0003】

しかし、有機 EL 素子等の有機電子デバイスの発展を促進するためには、その研究・開発過程で解決しなければならない問題は数多く残存している。とりわけ、有機化合物を利用することに由来する種々の問題が、各種有機電子デバイスに共通する、又は、特有の問題として残存している。これらの解決すべき問題は、量子効率や発光寿命等の性能の一層の向上と、生産性の一層の向上すなわちコストダウンとに直結する究極的課題であると言

10

20

30

40

50

える。

上記究極的課題のうち、性能面の課題については、電子ディスプレイにおいては、有機EL素子は、既にスマートフォンのメインディスプレイに使われていることや、50インチを超える大型ディスプレイが商品となって市場に出ていること、照明・サインージにおいても、白色素子で139lm/Wという、蛍光灯の約2倍の発光効率が達成されていることや赤色リン光素子や緑色リン光素子では輝度半減寿命が100万時間の長寿命化が達成されており、最も難しい青色リン光素子でも10万時間を超える結果も出ていることから、精緻な層構成や細心の注意を払った成膜を施してやることで、既に実用に十分なレベルには達しているものと思われる。

【0004】

一方、生産性、つまりコスト面の課題に関しては、まだまだ改善の余地が大きい。

有機エレクトロルミネッセンスは自発光であり、発光色は発光層を構成する発光材料で一義的に決まるため、基本的には赤(Red:R)、緑(Green:G)、青(Blue:B)の画素ごとに、それぞれの発光色の有機EL素子を作り、それをアレイ化してディスプレイにする方法(RGBサイド・バイ・サイド方式)が採用されている。RGBサイド・バイ・サイド方式を用いて蒸着成膜する場合、シャドーマスクを微妙にずらしながら各画素を形成していくため、画素に該当する部分以外の成分はシャドーマスク上に残存することになる。また、蒸着機器内部の汚染を防止するために、一般に防着板が設置されており、画素に到達しない材料はシャドーマスク、防着板やシャッター等の部材に堆積することになる。

【0005】

上記のような問題及び状況から、有機EL素子を蒸着成膜法により作製する場合には、材料の利用効率を向上するために様々な検討が行われている(例えば、特許文献1参照)。

特許文献1においては、シャドーマスク等に付着した有機材料を真空中で昇華することにより分離、回収し、再利用する旨、開示されている。ただし、有機EL素子の性能は材料の純度に大きく影響されることが知られており、極少量の不純物が性能に悪影響を与えることが知られている。特許文献1においては、昇華法により精製することも可能である旨が、開示されているものの、蒸着工程で生じた極微量の不純物を除去する、及び複数成分から単一成分を得るに際し、昇華法は精製度の観点で精製法として十分ではない。

【0006】

また、材料の純度を向上させるためには、理論段数の高い手法として超臨界クロマトグラフィー法が知られている(例えば、特許文献2参照)。特許文献2によれば、超臨界又は亜臨界の溶媒に有機EL材料を接触させる工程を有する精製方法により有機EL材料を精製することで、デバイスの性能が良化することが開示されている。ただし、ここで開示されている手法は、合成材料の精製に用いられているのみであって、成膜機器からの回収材料に対する有効性については言及されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2014-29844号公報

【特許文献2】特開2005-02257号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、マスク等の成膜機器から有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を効率的に回収することができ、回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法、及び、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、複数種の有効成分である有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、分離精製し、複数の有効成分を得ることによって、基板上に成膜され発光層として有効利用される有機材料以外の、例えば、マスク等に付着した有機材料を回収、再利用することで有機材料の利用効率を高めることができることを見だし、本発明に至った。また、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、非常に理論段数の高い精製方法であるために、極微量の不純物を除去することが可能で、当該手法により回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用することができることを見いだした。

10

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0010】

1. 複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収し、複数の有効成分を得る有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【0011】

2. 前記混合物に含まれるいずれか2種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量差が、200以上である第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

20

【0012】

3. 前記混合物が、少なくとも1種の有機化合物と少なくとも1種の有機金属錯体とを含む第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【0013】

4. 前記有機金属錯体が、イリジウム(Ir)又は白金(Pt)を含有するリン光発光ドーパントである第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

【0014】

5. 前記混合物が、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体のうち少なくとも1種を含有する第1項から第4項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法。

30

【0015】

6. 複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を得る工程と、前記混合物から、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む溶出液を分画回収して複数の有効成分を得る工程と、を経て有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法。

【発明の効果】**【0016】**

本発明の上記手段により、マスク等の成膜機器から有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を効率的に回収することができ、回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法、及び、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法を提供することができる。

40

【0017】

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のよう推察している。

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の材料利用効率を向上させることができる。ここで材料利用効率について、蒸着成膜を例にとり詳述する。

蒸着は真空チャンパー中に、有機材料を入れた蒸着セルを設置し、基板を対向させて設置し、蒸着セルを加熱することで行われる。蒸着セルの正面がもっとも蒸着レートが高く、中心から離れるにつれて蒸着レートは低下する。

50

【 0 0 1 8 】

蒸着された薄膜の膜厚均一性が要求されるため、蒸着セルと基板の距離を離す必要がある。例えば、1辺200mmの正方形の領域に蒸着する場合、中心部の膜厚に対する周辺部の膜厚を95%に抑えたいとする。蒸着の放出角依存性を(\cos)の2.5乗と仮定すると、蒸着セルと基板の距離は1028mm離す必要がある。このとき、200mm角の領域に蒸着される材料の割合は、2.06%となり、残りはチャンバーへの付着を防ぐために配置された防着板などに付着堆積する。

【 0 0 1 9 】

また、フルカラーの表示を担うため、有機発光材料はシャドーマスクを用いて、光の三原色(赤、青、緑)の画素にパターンニングされる。このため、表示画素領域に蒸着される有機材料の割合は1/3以下となり、残りの2/3以上の材料はシャドーマスクに堆積する。

10

【 0 0 2 0 】

したがって、発光画素に蒸着される割合は約1%未満で、残りの約99%はシャドーマスクや防着板に付着することになる。

【 0 0 2 1 】

上述のように、蒸着成膜における材料利用効率は理論上1%程度であるものと考えられ、材料利用効率の向上は材料コストの低減のみならず、有機EL素子全体のコスト低減にも大きな効果を有する。ここでは、蒸着法を例にとって説明したが、塗布成膜法の一つであるマスクを利用した塗布成膜法についても、利用効率の多寡はあるにせよ、材料利用効率を高めることはコスト面でのメリットが大きい。

20

また、有機EL素子用材料は高純度が要求されていることから、精製コストが大きく付加価値の高い材料であり、再利用を望まれている。

特に、発光材料等に用いられるIr又はPtを含有する有機金属錯体は、その機能が高いことから高価であるとともに、Ir又はPtは、金属としての有用性及び希少性の観点でも再利用が望まれている。

【 0 0 2 2 】

再利用にあたり、特にIr等の金属元素を含有する有機金属錯体は、蒸着成膜工程による加熱により微量ながらも分解又は化学変化を受けることが知られており、長時間の蒸着成膜においては経時によってデバイス性能が変化していくことが知られている。

30

例えば、Ir有機金属錯体を高温条件に保持した場合、配位子が置換し、置換位置異性体を生じるケースがあることが知られている。このような置換位置異性体を分離するには、微妙な構造の差異を認識可能な回収方法が必要であるが、液体クロマトグラフィー法やゲル浸透クロマトグラフィー法による分離は困難なケースが多い。また、複数の精製方法を組み合わせたり、繰り返し実施したりすることにより、分離自体は可能となるが、この場合には精製コストの点で不利となる。

また、有機化合物と有機金属錯体の混合物を昇華法により回収しようとした場合、混合物上に被膜が形成されたり、混合物の色味が変化するケースがあり、昇華効率が低下したり、昇華精製物の純度が向上しないという課題があった。

上記のように、有機EL素子用材料の回収、再利用は、生産性を向上させる観点から望まれているものの技術的な困難さとコスト面での課題があった。

40

【 0 0 2 3 】

また、本発明によれば、低コストで有機EL素子用材料の材料利用効率を向上させることが可能である。この理由として、他の手法と比較しながら、下記、詳述する。

一般に、有機EL素子の性能は、材料の純度に大きく影響されることが知られている。これは、薄膜内に不純物が存在した場合、キャリア輸送や励起子の生成及び拡散に影響を与えるためと考えられる。

これを裏付ける事象としてLEDを挙げることが可能であり、有機ELと同様にキャリア移動と再結合及び再結合により生じた励起子からの発光を利用するLEDでは、材料の純度向上及び純度管理が性能に直結する重要要因である。このような事由からLEDに用

50

いられる無機半導体材料の純度は99.9999%以上である。

有機ELの場合、機能層を構成する材料は有機材料であり、該有機材料の純度は99.5%以上、好ましくは99.9%以上が求められている。有機材料を無機半導体材料と同程度まで高純度精製するには、多大な困難が伴い、事実上、不可能である。

一般的な有機材料の精製手法として、再結晶法、カラムクロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー及び昇華精製方法等の手法が知られている。これらの手法の精製機構及び特徴を下記表Iにまとめた。なお、表Iにおいて、精製度の評価、△、○、×は、この順に精製度が低くなることを示す。また、コストの評価、△、○、×は、この順にコストが高くなることを示す。

【0024】

【表1】

表I

精製法	精製機構	精製度	コスト	メリット	デメリット
再結晶	結晶精製 (材料物性)	△~◎	○	単結晶化による 高純度精製可能	材料依存性が大きい
カラム クロマトグラフィー	シリカゲルとの 吸脱着 (相互作用)	△~○	×	相互作用を 利用した分離	多量の溶媒が必要
ゲル浸透 クロマトグラフィー	ゲル細孔サイズ (分子サイズ)	○	×	分子量差による 分離が可能	多量の溶媒が必要
液体 クロマトグラフィー	修飾シリカゲルとの 吸脱着 (相互作用)	△~○	×	相互作用を 利用した分離	多量の溶媒が必要
昇華精製	昇華温度 (材料物性)	△	△	脱溶媒可能	精製効果は不十分

10

20

30

40

50

【0025】

再結晶法(晶析法を含む)は、溶質溶解度の溶媒に対する温度依存性又は単一溶媒と混合溶媒の溶解度差を利用した精製法であり、材料を単結晶化することで高純度精製が可能である。また、晶析法は、低純度材料の純度向上に一般的に用いられる手法であるが、高純度化するには単結晶化を行う必要がある。ただし、材料の単結晶化には材料毎にノウハウが必要であり、大量のサンプルを一度に単結晶化することは容易ではない。また、単結晶中にも溶媒分子等の不純物が含まれることが多く、単結晶を有機EL素子用材料として用いる際には単結晶中に含まれる溶媒分子が問題となる可能性がある。

【0026】

カラムクロマトグラフィー法及び液体クロマトグラフィー法は、シリカゲル及び修飾シリカゲルと溶質の相互作用による吸脱着平衡を利用した精製機構を有しており、純度99.0%以上までの純度精製には一般的な手法である。ただし、本手法においては、高純度精製するために吸着力を高めた場合(吸着平衡を高めた場合)、展開時間が長時間にわたり、また、展開時間の分だけ展開液(有機溶媒)を流し続けなければならない、溶媒のコストが課題となる。

【0027】

ゲル浸透クロマトグラフィーは、ゲル細孔サイズの透過速度差を利用した精製機構を有しており、分子量又は分子サイズの差異を認識することが可能である。本手法は、精製機構から明らかなように類似の分子量又は分子サイズが近似した複数材料の分離精製には適しておらず、高純度精製を行う場合には、クロマトグラフィー法(カラムクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー)と併用されることが常である。また、本手法はクロマトグラフィー法と同様に展開液に多量の有機溶媒を必要とする等、コスト面での課題を抱えている。

【 0 0 2 8 】

昇華精製法は、材料固有の昇華温度を精製機構としており、一般に高真空条件下、ガラス管内の一方に材料を設置し、材料を設置した部分のガラス管を加熱することで材料を昇華、もう一方の方向へ移動させ、温度勾配によって材料を再度固化させる手法である。本手法は昇華という材料の変態を伴うため、精製前固体に含まれる溶媒等の低沸点化合物の完全除去が可能である点、また昇華しない材料の除去が可能であることから有機EL材料の精製に一般に使用される手法である。ただし、昇華後の再固化は温度勾配に依存しており、また高真空下の気体材料をガラス管外側の温度変化で制御しなければならず、昇華温度が近似した材料（類縁体）の分離精製には不適である。

また、複数材料を分離回収するには、さらに多大な苦勞が伴うことが知られている。例として、上述した有機エレクトロルミネセンス材料の回収を例にとり説明する。

上述したとおりシャドーマスクを用いて蒸着成膜によりフルカラー表示装置を製造する場合、表示画素領域には少なくとも発光材料とホスト材料の2種類が含まれる。また、赤、青、緑の画素それぞれを同じシャドーマスクを用いて真空成膜する場合には、複数の発光材料と複数のホスト材料がシャドーマスク上に堆積することとなる。このような複数材料混合物から、単一の材料を回収することを、上述の精製方法それぞれに対して考えてみる。

複数材料の回収を、再結晶法で行う場合、前述のとおり、再結晶は溶質（材料）の溶媒に対する温度依存性を利用した精製法であることから、比率の少ない材料を精製することは困難である。また、一般に有機EL素子用材料は、いずれも溶媒に難溶性であるため、材料それぞれの溶解度差が分離に十分では無いという問題点もある。もちろん再結晶法を繰り返す等の手法を用いることで複数成分をそれぞれ回収することは理論的には不可能では無いものの、多大な苦勞を伴うことが明らかである。このように、再結晶法は複数材料の回収には不向きであり、一般に大多数を占める主成分に対し、極少量の不純物が混入している場合に用いられる精製方法である。

カラムクロマトグラフィー法、液体クロマトグラフィー法及びゲル浸透クロマトグラフィーは上述したとおり、シリカゲルと溶質の相互作用又は分子サイズ差異といった分子単独の性質を利用した精製方法であり、複数材料の回収には適した手法である。ただし、前述したようにコスト面での課題が大きく実用には適していない。

複数材料を昇華精製法で回収する場合、各材料の昇華温度差異が重要なポイントであり、温度勾配を如何に制御することができるかが回収の重要なポイントである。しかしながら、昇華精製が高真空条件下で実施され、ガラス管内部の熱分布を均一にするには、さらなる検討と機器設計が必要であり、温度勾配の制御は容易では無い。このように、昇華精製法は複数材料の回収には不向きであり、再結晶法と同様に大多数を占める主成分の精製又は溶媒等の低沸点化合物の除去に用いられるのみである。

複数材料の混合物から単一材料を回収する精製方法について上述したとおり、再結晶法及び昇華精製法は、原理的な問題を含み不向きである。また、クロマトグラフィー法は、各分子のそれぞれを認識区別した精製機構であるために、手法としては適しているものの、実際の精製には工数の増大、コスト増加といったデメリットがあり、容易では無い。

【 0 0 2 9 】

上述のように、既存の精製手法は、いずれもメリット、デメリットを有しており、単一の手法で高純度精製を行うことは困難であった。また、有機EL材料に求められるような高純度精製を実施しようとした場合には、複数の精製手法を組み合わせる必要があり、コスト面での課題も有していた。

また、LEDにおける無機材料の精製には、ゾーンメルト法やチョクラルスキー法が用いられている。これらの手法は、材料の結晶性の高さを利用し、加熱溶解した材料を固化させることによって高い純度を実現している。有機材料に対しても結晶性の高いベンゾフェノン等に対して、チョクラルスキー法を用いた大きな単結晶が得られている（J. Crystal Growth, 99, 1009(1990)）。しかしながら、有機EL素子用材料は、

10

20

30

40

50

有機EL素子の有機層としてアモルファス膜を形成することが性能発現に必須の要素として知られており、結晶性の低い材料が一般的に用いられている。アモルファス性を高めようと設計されている有機EL素子用材料の精製に対し、高結晶性材料の精製に用いられる手法を適用するにはかなりの困難を伴うことが想定され、不適である。

【0030】

上記の手法に対し、本発明の超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、カラムクロマトグラフィー法と同様、溶質とシリカゲル又は修飾シリカゲルの吸脱着平衡を利用した精製機構を有している。さらに特徴的には、展開液が超臨界又は亜臨界状態にあることである。超臨界又は亜臨界状態を用いるクロマトグラフィー法は、液体クロマトグラフィー法に比較して展開液の拡散性に優れるため、より効率的な吸脱着が可能となり、非常に理論段数の高い精製を実現することが可能である。このような高い精製効率が可能となることで、成膜時又は経時に生じた極微量の不純物を効率的に分離し、有効成分を回収することが可能である。また、超臨界又は亜臨界状態を実現するために、CO₂をモディファイヤとともに用いる場合、展開液のコストはCO₂とモディファイヤに依存するが、CO₂コストが低いこと、必要なモディファイヤ量が少ないことから精製コストの観点でも優位である。さらに溶出したCO₂は気化するため、溶出液には少量のモディファイヤのみが残存し、回収材料を高濃度に含んだ溶液を得ることが可能であり、溶媒留去に要する時間及びコストの低減が可能であるという利点も有している。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

20

【図1】超臨界流体クロマトグラフィー法における充填カラムを用いた装置の概略図

【図2】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図

【図3】表示部Aの模式図

【図4】画素の回路を示した概略図

【図5】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法は、複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収し、複数の有効成分を得る。

30

この特徴は、本実施形態に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。

【0033】

本発明の実施態様としては、前記混合物に含まれるいずれか2種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量差が、200以上であることが、回収効率向上の点で好ましい。

【0034】

前記混合物が、少なくとも1種の有機化合物と少なくとも1種の有機金属錯体とを含むことが好ましい。これにより、高価な有機金属錯体を回収して再利用することで、製造コストを削減することができる。

【0035】

40

前記有機金属錯体が、イリジウム(Ir)又は白金(Pt)を含有するリン光発光ドーパントであることが、環境負荷の低減及び製造コスト削減の点で好ましい。

【0036】

前記混合物が、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体のうち少なくとも1種を含有することが、製造コスト低減の点で好ましい。

【0037】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法は、複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を得る工程と、前記混合物から、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む溶出液を分画回収して複数の有効成分を得る工程と、を経て有機エレクトロルミネッセンス素

50

子用材料を製造する。

これにより、マスク等の成膜機器から有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を効率的に回収することができ、回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法を提供することができる。

【0038】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。また、本発明において「%」や「ppm」等の比率は、質量基準とする。

【0039】

[本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法の概要]

本発明の有機EL素子用材料の回収方法は、複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収し、複数の有効成分を得る。

【0040】

<混合物>

本発明に係る混合物は、複数種の有機EL素子用材料を含む。

このような混合物は、例えば、有機EL素子の成膜装置内部に付着した混合物を用いることができ、当該混合物の回収方法としては、例えば、溶解度の高い溶媒に溶かす方法、超臨界洗浄する方法、昇華分離する方法、部材にシート状マスク等を設置しマスク等を分離する方法やレーザー光を照射し剥離させる方法等が挙げられる。

溶解度の高い溶媒に溶かす方法としては、アセトンやクロロベンゼン等の有機溶媒に蒸着マスクを浸漬する方法や、有機溶媒をマスクにスプレー塗布回収する方法等の公知の方法を用いることができる。

また、超臨界洗浄する方法として、有機物である有機EL材料が付着したメタルマスクに、亜臨界又は超臨界流体を接触させることにより溶解して、メタルマスクの有機EL材料を回収する方法がある。また、亜臨界又は超臨界流体を亜臨界流体処理室にメタルマスクを納め、処理室内でメタルマスクを洗浄する方法、メタルマスクに直接、亜臨界又は超臨界流体を散布する方法等がある。CO₂をベースとする亜臨界又は超臨界流体は60以下(望ましくは40以下)という比較的低温での処理が可能となり、メタルマスクそのものの熱変形を防止することができ、安定した状態で、精度の高いメタルマスクそのものも再利用できるという利点がある。また、回収した亜臨界又は超臨界流体は、圧力及び温度を調整することでCO₂が気化するとともに溶液へと変化するため、高濃度の有機EL材料が含まれる溶液あるいは有機EL材料が固体化し分散した溶液を得ることが可能となるメリットも有している。本発明においては、亜臨界又は超臨界流体を用いた超臨界洗浄により混合物を回収することが好ましい。

【0041】

部材にシート状マスクを設置しマスクを分離する方法としては、マスクの片側又は両側に高分子樹脂を主体とする保護層を形成する方法が知られている。つまり、金属製マスク/保護層又は保護層/金属製マスク/保護層という構成を基本構成としている。

このような構成にしておくと、パターン形成時に、高分子樹脂を主体とする保護層をパターン形成用基材に密着させて使用する場合には、保護層上に有機EL素子用材料が堆積するのみでなく、パターン形成用基材への傷付けを少なくすることができる。パターン形成用基材への傷付けが少なくなることにより、被膜剥離による異物化の問題がなくなり、さらにパターン形成用マスクを洗浄せずにそのまま、又は簡単な洗浄を施すだけで、繰り返し再利用が可能になり、金属製パターン形成用マスクの作製コストが高いといった問題点を実質的に回避することが可能になる。

【0042】

前記混合物に含まれる有機EL素子用材料とは、後述する陽極と陰極との間に形成される有機機能層(「有機EL層」、「有機化合物層」ともいう。)に用いることが可能な化

10

20

30

40

50

合物をいう。

【0043】

有機EL素子用材料として用いられる化合物としては、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層及び電子輸送層等の有機機能層に一般的に用いられる公知の化合物である。

【0044】

(1) 発光層に用いられる化合物

発光層に用いられる化合物については、特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができる。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻17~26頁に記載の化合物が挙げられる。また、発光材料はp-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でもよく、さらに前記発光材料を側鎖に導入した高分子材料や前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。なお、上述したように、発光材料は、発光性能の他に、正孔注入機能や電子注入機能を併せ持ってもよい。そのため、後述する正孔注入材料や電子注入材料のほとんどが発光材料としても使用できる。

有機EL素子を構成する層において、その層が2種以上の有機化合物で構成されるとき、主成分をホスト、その他の成分をドーパントといい、発光層においてホストとドーパントを併用する場合、主成分であるホスト化合物に対する発光層のドーパント（以下発光ドーパントともいう）の混合比は好ましくは質量で0.1~30質量%未満である。

【0045】

発光層に用いられるドーパントは、大きく分けて、蛍光を発光する蛍光性ドーパントとリン光を発光するリン光性ドーパントの2種類がある。

蛍光性ドーパントの代表例としては、例えば、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体、その他公知の蛍光性化合物等が挙げられる。

【0046】

本発明における発光層に用いられる材料として、リン光性化合物を含有することが好ましい。

リン光性化合物とは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、リン光量子収率が25%において0.001以上の化合物である。リン光量子収率は好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.1以上である。上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

【0047】

リン光性ドーパントはリン光性化合物であり、その代表例としては、好ましくは元素の周期律表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）であり、中でも好ましくはイリジウム化合物、ロジウム化合物、白金化合物であり、最も好ましくはイリジウム化合物である。

【0048】

ドーパントの例としては、以下の文献又は特許公報に記載されている化合物である。J. Am. Chem. Soc. 123巻4304~4312頁、WO00/70655、同01/93642、同02/02714、同02/15645、同02/44189、同02/081488、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001

10

20

30

40

50

- 345183号公報、同2002-324679号公報、同2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、同2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等。

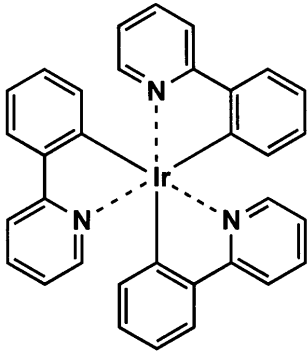
10

【0049】

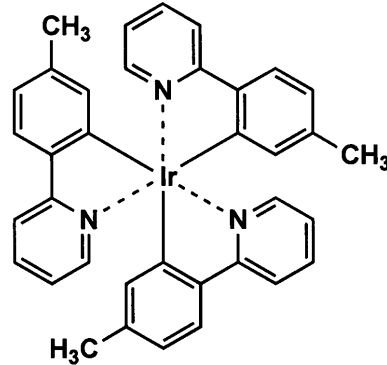
以下に、リン光性ドーパントの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化1】

Ir-1

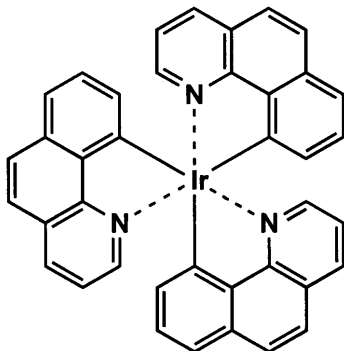


Ir-2

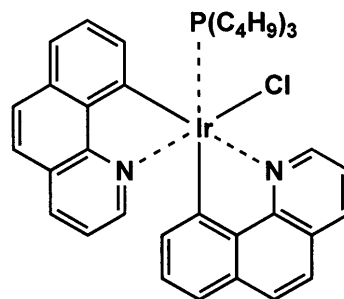


20

Ir-3

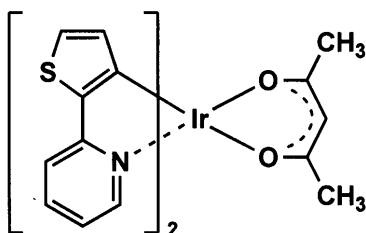


Ir-4

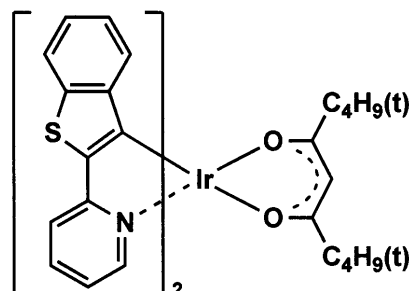


30

Ir-5



Ir-6



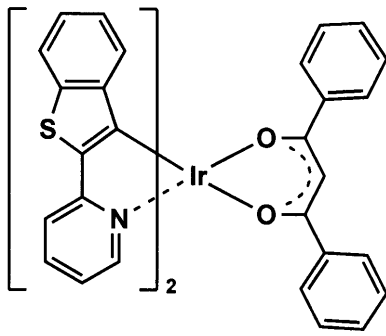
40

【0050】

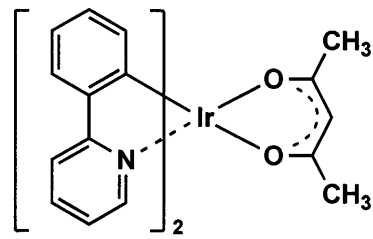
50

【化 2】

Ir-7

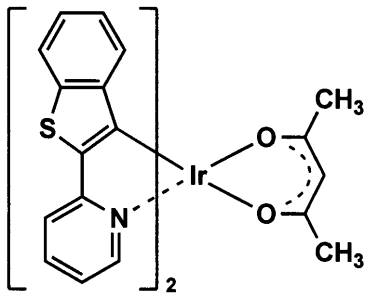


Ir-8

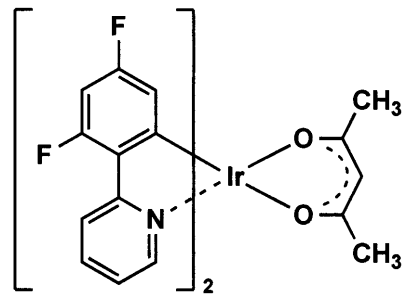


10

Ir-9

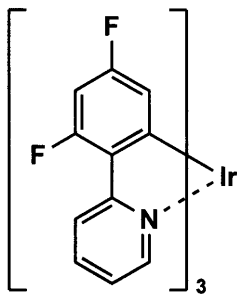


Ir-10

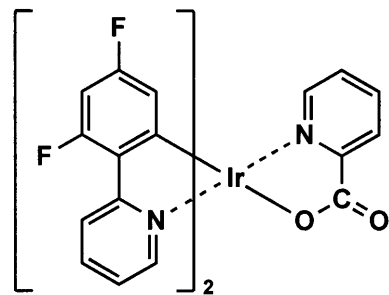


20

Ir-11

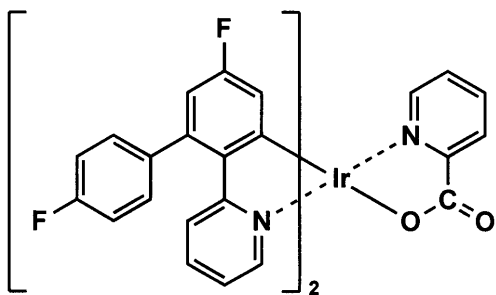


Ir-12



30

Ir-13

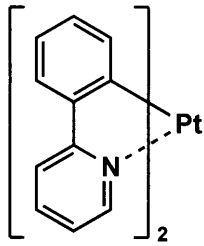


40

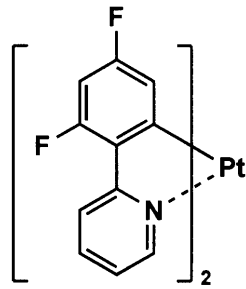
【 0 0 5 1 】

【化3】

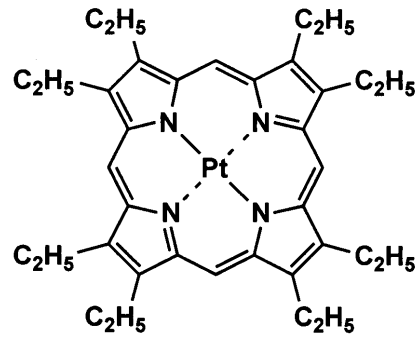
Pt-1



Pt-2

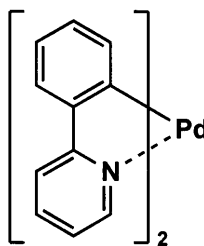


Pt-3

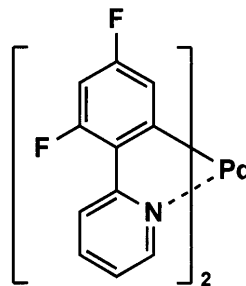


10

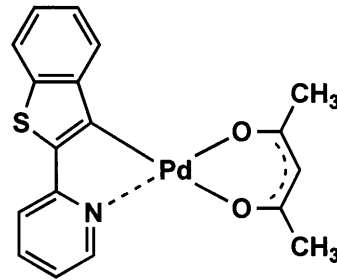
Pd-1



Pd-2

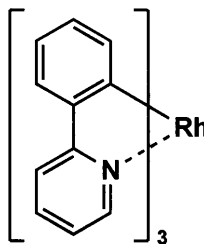


Pd-3

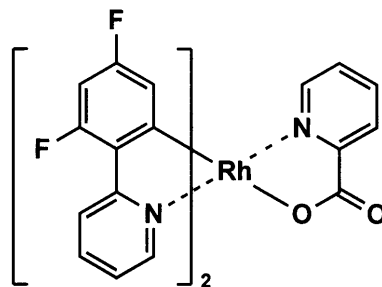


20

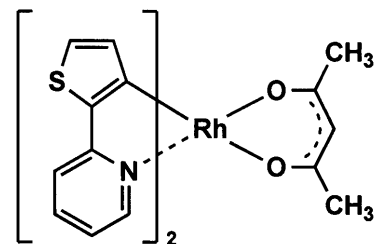
Rh-1



Rh-2

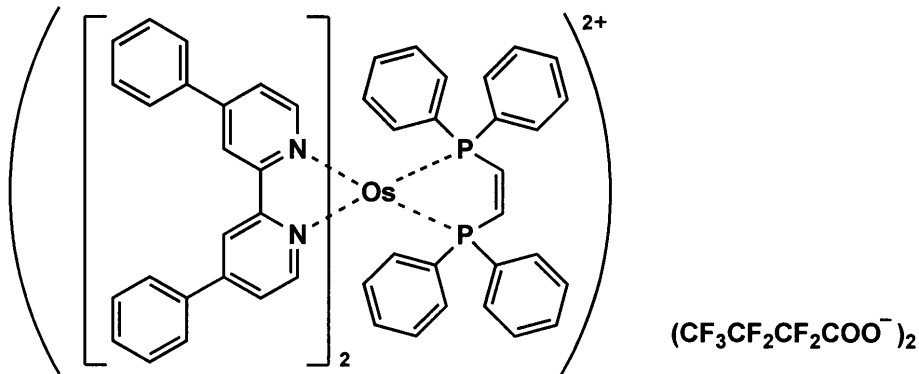


Rh-3



30

Os-1



40

【0052】

上記ホスト化合物としては、例えばカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ポラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するものが挙げられ、後述の電子輸送材料及び正孔輸送材料もその相応しい一例として挙げられる。青色又は白色の発光素子、表示装置及び照明装置に適用する場合には、ホスト化合物の蛍光極大波長が415nm以下であることが好

50

ましく、リン光性ドーパントを用いる場合、ホスト化合物のリン光の0-0バンドが450 nm以下であることがさらに好ましい。発光ホストとしては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0053】

発光ホストの具体例としては、例えば以下の文献に記載されている化合物が好適である。

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

10

20

【0054】

(2) 正孔注入層及び正孔輸送層に用いられる化合物

正孔注入層に用いられる化合物（正孔注入材料）は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものである。また、正孔輸送層に用いられる化合物（正孔輸送材料）は、電子の障壁性を有するとともに正孔を発光層まで輸送する働きを有するものである。したがって、本発明においては、正孔輸送層は正孔注入層に含まれる。これら正孔注入材料及び正孔輸送材料は、有機物、無機物のいずれであってもよい。

具体的には、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、ポルフィリン化合物、チオフェンオリゴマー等の導電性高分子オリゴマーが挙げられる。これらのうちでは、アリールアミン誘導体及びポルフィリン化合物が好ましい。アリールアミン誘導体の中では、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物が好ましく、芳香族第三級アミン化合物がより好ましい。

30

【0055】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル；N, N - ジフェニル - N, N - ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4 - ジアミン(TPD)；2, 2 - ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン；1, 1 - ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N, N, N, N - テトラ-p-トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル；1, 1 - ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン；ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4-メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノビフェニル；N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル；4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)ビフェニル；N, N, N - トリ(p-トリル)アミン；4 - (ジ-p-トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン；4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2-ジフェニルビニル)ベンゼン；

40

50

3 - メトキシ - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチルベン ; N - フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第 5 0 6 1 5 6 9 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば 4 , 4 - ビス〔 N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ〕ピフェニル (以下、 - N P D と略す。)、特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 号公報に記載されているトリフェニルアミノユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4 , 4 , 4 - トリス〔 N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ〕トリフェニルアミン (M T D A T A) 等が挙げられる。また、 p 型 - S i、 p 型 - S i C 等の無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。

また、正孔輸送層の正孔輸送材料は、415 nm 以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T g である化合物が好ましい。

【 0 0 5 6 】

(3) 電子注入層及び電子輸送層に用いられる化合物

電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子注入層に用いられる化合物 (電子注入材料) の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

また、特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

また、8 - キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス (8 - キノリノール) アルミニウム (A l q₃ と略す。)、トリス (5 , 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (5 , 7 - ジブromo - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (5 - メチル - 8 - キノリノール) アルミニウム、ビス (8 - キノリノール) 亜鉛 (Z n q) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が I n、M g、C u、C a、S n、G a 又は P b に置き替わった金属錯体も電子注入材料として用いることができる。

その他、メタルフリーやメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも電子注入材料として好ましく用いることができる。また、正孔注入層と同様に n 型 - S i、n 型 - S i C 等の無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【 0 0 5 8 】

電子輸送層に用いられる好ましい化合物は、415 nm 以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、電子輸送層に用いられる化合物は、電子輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T g である化合物が好ましい。

【 0 0 5 9 】

本発明に係る混合物に含まれる上述の有機 E L 素子用材料のうち、いずれか 2 種の有機 E L 素子用材料の分子量差が、200 以上であることが、回収効率向上の点で好ましい。より好ましくは、分子量差が 5000 以下であることが好ましく、200 ~ 2000 の範囲内であることがさらに好ましく、300 ~ 1000 の範囲内であることが特に好ましい。

【 0 0 6 0 】

また、本発明に係る混合物が、少なくとも 1 種の有機化合物と、少なくとも 1 種の有機金属錯体とを含むことが好ましい。一般に有機金属錯体は高価であるから、回収して使用

10

20

30

40

50

することで製造コストを大幅に低減することができる。

前記有機金属錯体としては、上述したリン光発光ドーパントが挙げられ、I r 又は P t を含有するリン光発光ドーパントであることが、製造コスト削減可能な点で好ましい。具体的には、I r を有する有機金属錯体であることが、環境負荷低減及び製造コスト削減の観点から好ましい。

【 0 0 6 1 】

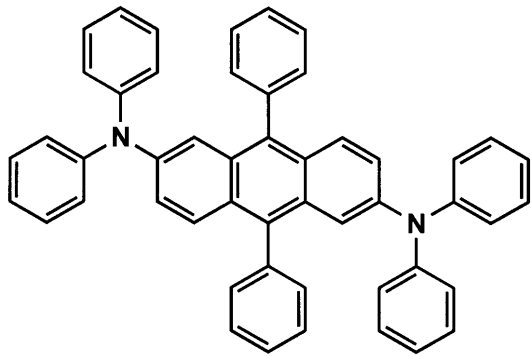
また、前記混合物が、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体のうち少なくとも1種を含有することが好ましく、アントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体のいずれかであることが好ましく、アントラセン誘導体であることがより好ましい。

好ましいアントラセン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ピレン誘導体及びペリレン誘導体としては下記に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

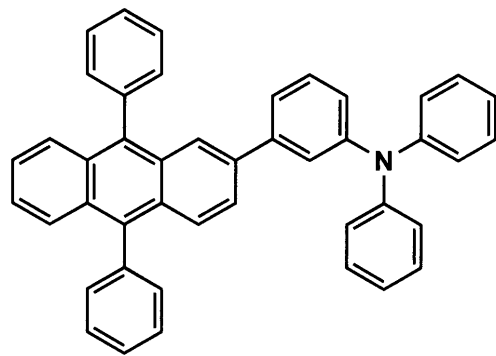
【 0 0 6 2 】

【化4】

化合物D

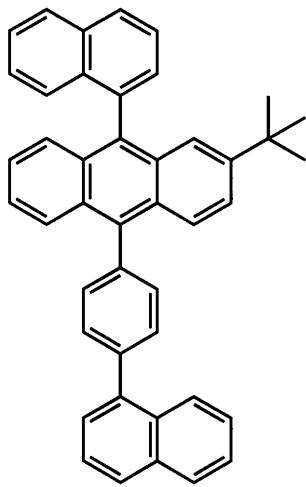


P-1

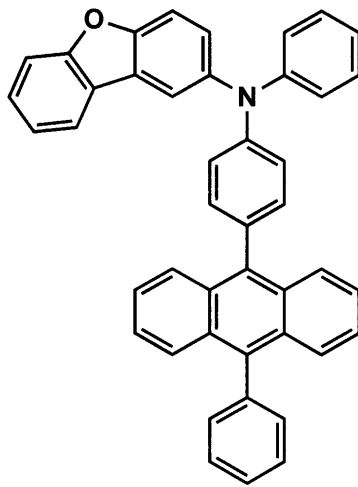


10

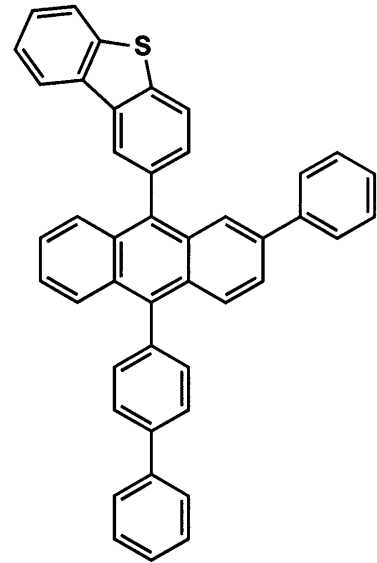
化合物C



P-2

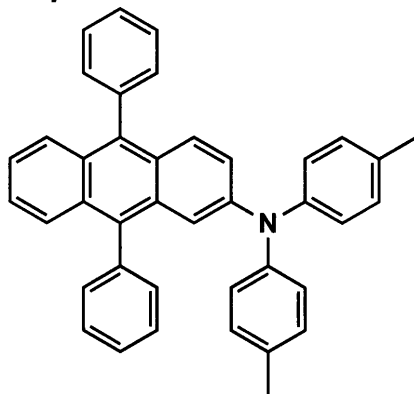


P-3

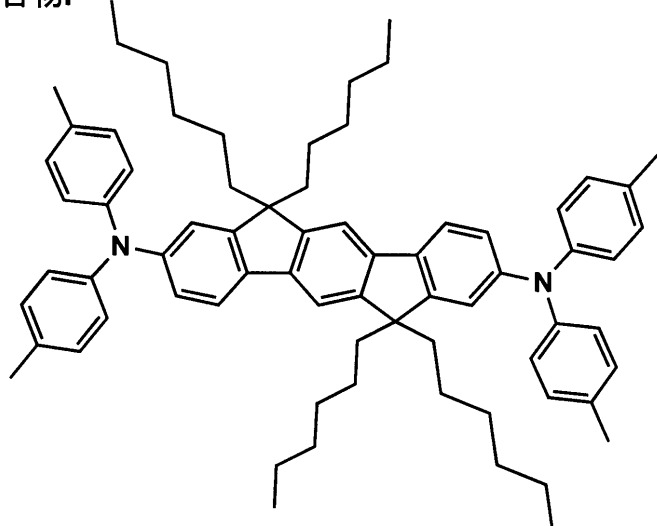


20

P-4



化合物F

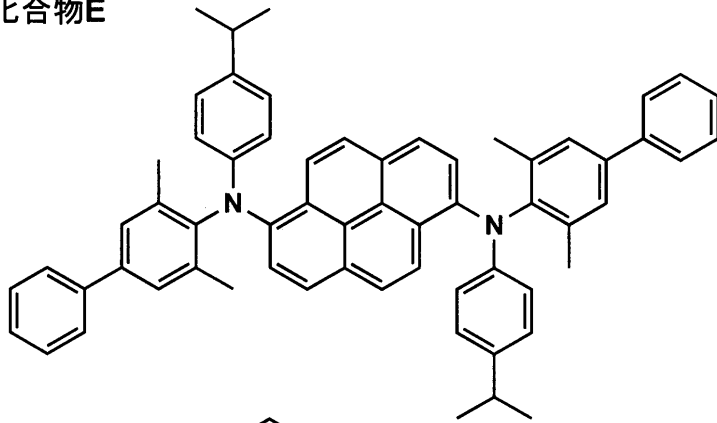


30

40

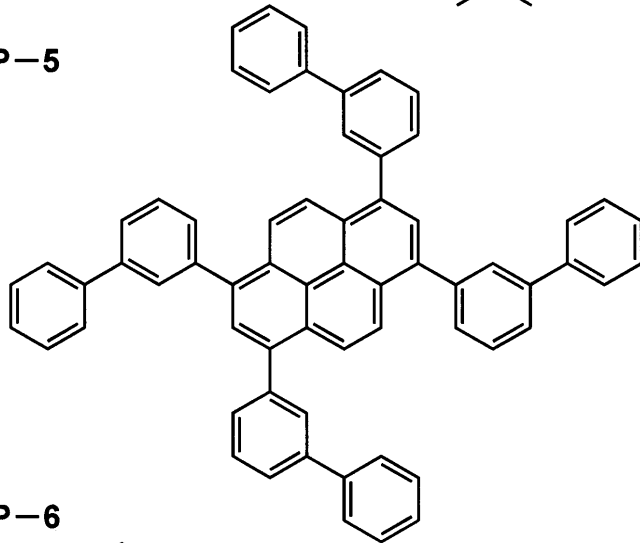
【化5】

化合物E



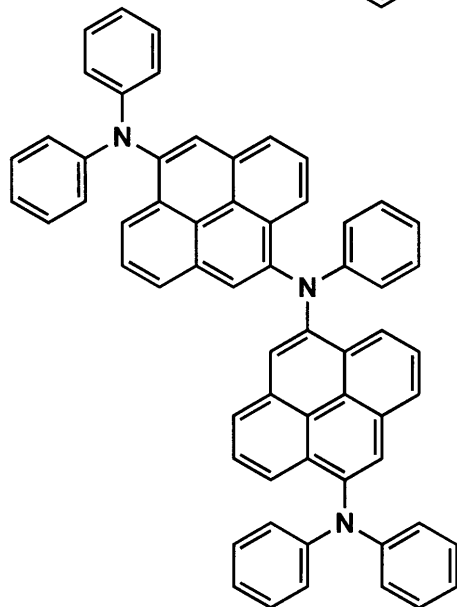
10

P-5



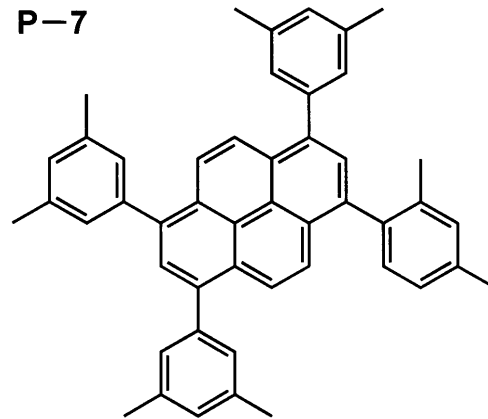
20

P-6



30

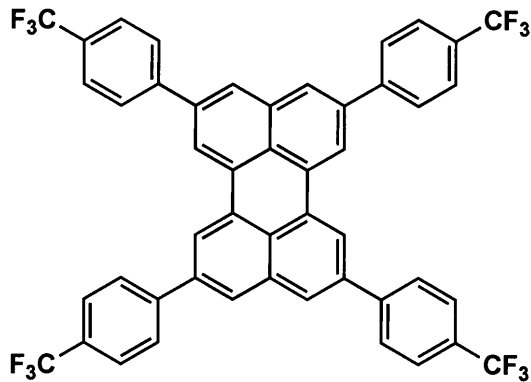
P-7



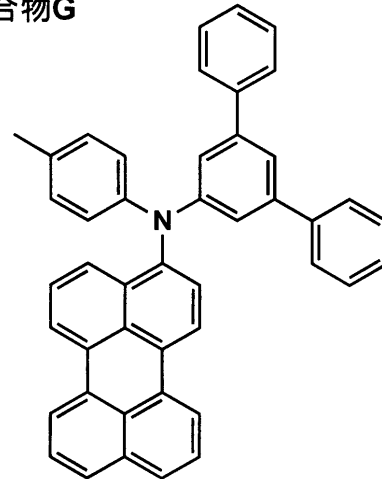
40

【化6】

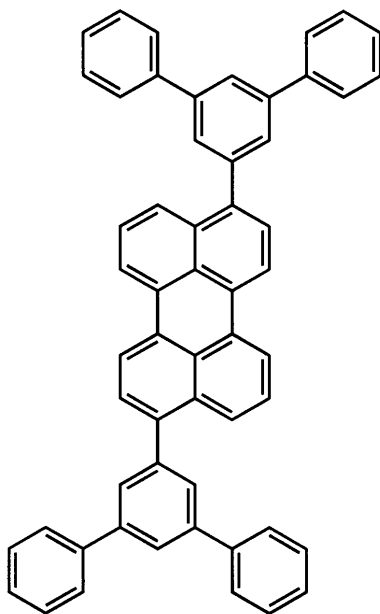
P-8



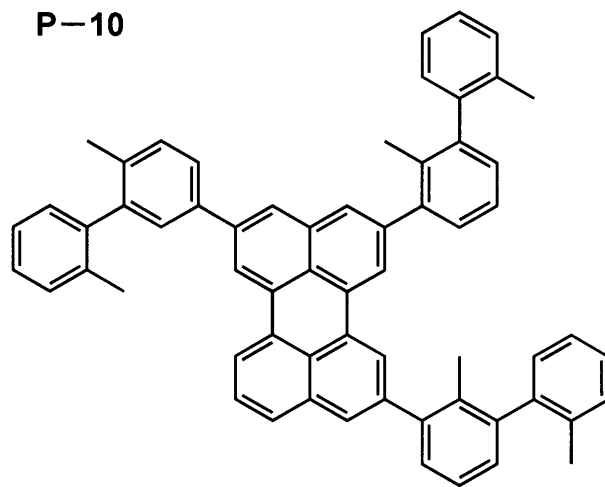
化合物G



P-9



P-10



10

20

30

【0063】

<有効成分>

本発明の有機EL素子用材料の回収方法により、前記混合物から、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により、回収して得られる複数の有効成分とは、有機EL素子用材料として有効な成分を意味しており、有機EL素子の成膜工程で生じる極微量の不純物はこれに該当しない。

また、有効成分とは、有機材料又は金属錯体材料のいずれかであることが好ましく、複数の有効成分は、複数の有機材料であっても良いし、複数の金属錯体材料であっても良いし、有機材料と金属錯体材料がそれぞれ単独又は複数含まれる材料のいずれであっても良い。特に好ましくは、有機材料と金属錯体材料のいずれもが含まれることである。

また、含まれる有効成分について、蒸着成膜法によるシャドーマスクからの回収を例にとり考えてみる。複数の層を同一のシャドーマスクを使用して形成する場合、各層の材料がシャドーマスク上にも堆積することとなる。また、各層それぞれで異なるシャドーマスクを利用する場合、各層を構成する材料が単独である場合には、単一の材料が堆積する。画素を形成する領域を考えると、単一色画素を形成する場合には、発光ドーパントとホストの少なくとも2種類が堆積することになり、所望の色を得るために、複数の発光ドーパントを用いるケース、性能の調整のために複数のホストを用いるケースもある。また、白色発光を得る場合には、少なくとも2種の発光ドーパントとホストにより層が形成される必要がある。このように、画素層を形成する場合には複数の材料が混合されることになり

40

50

、また、近年ではデバイスの高機能化を意図してこれまで単一の材料のみで形成されていた機能層も、複数の材料を混合又は積層して形成されるケースが多くなっている。このように、特に近年では複数材料混合物から単一材料を回収する方法への期待が高まっているのが実情である。

有効成分が1つのみ、例えば、機能層が単独材料のみで蒸着成膜され、シャドーマスク上に単一の材料のみが形成されている場合については、既に種々の精製法を用いた回収検討が実施され、その一部は再利用されている。ただし、近年においては機能層が単独材料で形成されること、一つのシャドーマスクを用いて形成されることは少なくなっており、有効成分が複数含有される混合物から単一材料それぞれを回収する精製方法についての期待が高まっている。しかしながら、その回収方法について未だ技術的に確立された手法は存在せず、単独材料の回収に用いられている昇華精製法も上述のとおり、その精製機構の観点から原理的に不適である。

本発明における複数の有効成分として、有機EL素子における発光層、つまり、発光ドーパントとホスト材料の少なくとも2種の有効成分を好適な例として挙げることができ、発光層以外の機能層であっても複数の材料が混合又は積層されて用いられているケース、あるいはシャドーマスク上等、発光に寄与する領域以外に堆積した材料等も挙げるができるのは言うまでもない。

リン光発光性ドーパントは、希少金属であるIrやPt等を含むことなどもあり、一般に高コストであり回収の要望が高い。ただし、一般にリン光発光性ドーパントは、金属錯体であることから、ホストに比較して難溶性であり再結晶法により精製が難しい。また、ホストに比較して分子量が大きいため、昇華精製法による分離を試みた場合、ホスト材料が一部堆積した上部にドーパントが堆積してしまう等、分離回収は容易では無い。

蛍光発光性ドーパントは、一般に有機物のみで形成され、ホスト材料と分子構造や分子量、溶解性が類似していることが多い。このため、再結晶による分離が難しいのみならず、昇華精製による精製も容易では無い。また、一般に複数成分の分離に有効な手段であるクロマトグラフィー法に対しても、分子構造や分子量が類似しているため、その分離には条件検討が必要となる等、多大な努力が必要とされる。

発光ドーパントはその機能性が高いため、その他の電子輸送材料や正孔輸送材料に比較して数倍から場合によっては10倍以上の高価で取引されるケースもあり、有機EL素子を形成する各機能層において発光層に含まれる有効成分の分離回収はデバイス製造コスト低減のためにも特に効果大きい。

【0064】

本発明における複数の有効成分とは、有機EL素子用材料として複数の成分を示し、このとき、1つの有効成分は、異性体を含むてもよい。なお、異性体には、構造異性体と立体異性体の2つの分類が存在するが、本発明における異性体は、立体異性体であるものと定義する。なお、本発明において、好ましくは回轉異性体、光学異性体、アトロブ異性体等の異性体を含むことが好ましい。

また、特開平7-89950号公報に示されるように、通常、精製においては光学異性体等の異性体を分離することが知られている。異性体は、生体への影響が異なる場合があり、分離精製を必要とするケースも存在するが、本発明における有効成分において、分離精製の必要はない。なぜならば、本発明における異性体は近似した物性値を有するためである。異性体を有する材料は、異性体を除去せずに、異性体の含有混合物を有効成分として得ることが好ましい。

【0065】

<超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法>

クロマトグラフィー法とは、固定相に微粒子シリカゲルを用い、そこに化合物(A)を吸着させ、それを溶離液と呼ばれる移動相(B)で徐々に溶出させて行くという方法である。

このとき、シリカゲル表面と化合物(A)との相互作用(吸着)に対して、化合物(A)と移動相(B)との相互作用が拮抗する場合、化合物(A)はシリカと移動相(B)と

10

20

30

40

50

の間で、吸着 - 脱着の平衡を繰り返し、シリカとの相互作用が小さい場合は早く、相互作用が大きい場合には遅く、溶出して行く。

このときに、吸着 - 脱着平衡の往復回数が多いほど理論段数（すなわち精製効率）が増大することから、クロマトグラフィー法による精製効率は、固定相の長さにも比例し、移動相の通過速度にも比例し、固定相の表面積にも比例することになる。

【 0 0 6 6 】

本発明では、クロマトグラフィー法の中でも、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法を用いる。超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、後述するが、高度の理論段数を実現でき、また、大過剰の貧溶媒を濃縮する問題がない点で好ましい。

【 0 0 6 7 】

貧溶媒濃縮の問題を解決する手段が、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法であり、超臨界又は亜臨界流体（超臨界又は亜臨界二酸化炭素）を用いたクロマトグラフィー法である。

超臨界二酸化炭素は、二酸化炭素を高温高圧で超臨界流体にしたものであり、その他の物質もこのような超臨界流体にすることは可能であるが、比較的低い圧力と温度で超臨界状態を実現できることから、クロマトや抽出では専ら二酸化炭素が使われている。

【 0 0 6 8 】

この超臨界二酸化炭素には、普通の流体や液体とは異なった特徴がある。それは、温度と圧力を変化させることで、溶解したいものの極性に合わせて、連続的に極性を変化させることができることである。

例えば、魚の頭に含まれているドコサヘキサエン酸を選択抽出する際にも、この超臨界二酸化炭素が使われており、接着剤を用いている特殊な衣類のクリーニングにも、皮脂は溶かして接着剤は溶かさない超臨界二酸化炭素を温度と圧力の制御で作ることにより、成し遂げている。

このように様々な極性を持たせることができる超臨界二酸化炭素であるが、比較的低い温度と圧力の領域で形成される超臨界二酸化炭素の極性は、シクロヘキサンやヘプタン程度である。現在市販されている超臨界クロマトグラフィー装置では、この程度の極性の超臨界二酸化炭素が、装置内で作られ、それが良溶媒と混合されてカラム内に入り、通常の HPLC と同様の機構で化合物の精製が行われる。

【 0 0 6 9 】

超臨界二酸化炭素を用いたクロマトグラフィーシステムでは、カラムを通過した後に流体が検出器に入るが、通常はその段階までは高温高圧状態が保たれ、二酸化炭素も超臨界流体として存在している。その後常温常圧で分取されるまでの間に二酸化炭素はガスとなり、分取時には自ら溶液から抜けていくために、貧溶媒の濃縮が不要となる。この時、参考文献（生物工学会誌 88 巻、10 号、525 ~ 528 ページ、2010 年）に記載の機液分離機構等を備えた二酸化炭素回収装置によって二酸化炭素を回収することが可能であり、再び超臨界流体としての利用も可能である。

【 0 0 7 0 】

また、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、液体クロマトグラフィー法と比較して、非常に理論段数の高い精製方法であるために、極微量の不純物を除去することが可能であるという利点を有している。

また、一般に超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、移動相の一成分として二酸化炭素を使用するプロセスであるために、液体クロマトグラフィー法と比較して回収に必要とする溶媒量を低減することが可能であり、コスト面での優位性を有している。

さらに、回収した溶離液から溶媒を除去するに際しても超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法の溶出液は二酸化炭素ガスを含んでおり、該二酸化炭素ガスは溶出後、気化し大気へ開放されるため、残存する溶液量は、液体クロマトグラフィー法に比較して少ない。言い換えれば、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法の溶出液の溶質濃度は、液体クロマトグラフィー法に比較して高濃度である。クロマト回収後の溶液から、溶質のみを取り出す際には溶媒を蒸留乾固する等の必要があるが、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー

10

20

30

40

50

法では、溶媒留去に要するエネルギーと時間を削減することが可能であり、コスト面でもメリットが大きい。

【0071】

上記のようなメリットを有する超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法について、以下、具体的に説明する。

超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法は、充填カラム、オープンカラム、キャピラリーカラムを用いることができる。

【0072】

(クロマトグラフィー用カラム)

カラムは、移動相に注入された試料中の目的の物質を分離することができる分離剤を有するカラムであれば特に限定されない。

分離剤は、目的の物質に応じて種々の分離剤の中から選ばれる。分離剤の形態は特に限定されない。例えば、粒子状の担体に担持されている状態でカラムに充填されていても良いし、カラムに収容される一体型の担体に担持されている状態でカラムに収容されていても良いし、分離剤からなる一体型の成形物としてカラムに収容されていても良い。

【0073】

充填カラムを用いた方法では、図1に示すように、有機溶媒(二酸化炭素を含む)を含む超臨界流体11、ポンプ12、必要に応じてモディファイヤ13、分離する有機化合物を注入するインジェクター14、そして分離用のカラム15、さらに必要であれば検出器17、そして圧力調整弁18からなる装置を用いることができる。カラム15は、カラムオープン16内で温度調整される。充填剤としては従来のクロマトグラフィー法に用いられているシリカ、又は表面修飾したシリカ等適宜選択することができる。

【0074】

本発明において、超臨界流体とは、超臨界状態にある物質のことである。

ここで、超臨界状態について説明する。物質は、温度、圧力(又は体積)等の環境条件の変化により気体、液体、固体の三つの状態の間を移り変わるが、これは分子間力と運動エネルギーとのバランスで決定される。横軸に温度を、縦軸に圧力をとって気液固三態の移り変わりを表したものを状態図(相図)というが、その中で気体、液体、固体の三相が共存し、平衡にある点を三重点という。三重点より温度が高い場合は、液体とその蒸気が平衡になる。この時の圧力は飽和蒸気圧であり、蒸発曲線(蒸気圧線)で表される。この曲線で表される圧力よりも低い圧力では液体は全部気化し、またこれよりも高い圧力を加えれば蒸気は全部液化する。圧力を一定にして温度も変化させてもこの曲線を越えると液体が蒸気に、また蒸気が液体になる。この蒸発曲線には、高温、高圧側に終点があり、これを臨界点(critical point)と呼ぶ。臨界点は物質を特徴づける重要な点であり、液体と蒸気との区別がつかなくなる状態で、気液の境界面も消失する。

臨界点より高温の状態では、気液共存状態を生じることなく液体と気体の間を移り変わることができる。

【0075】

臨界温度以上でかつ臨界圧力以上の状態にある流体を超臨界流体といい、超臨界流体を与える温度・圧力領域を超臨界領域という。また、臨界温度以上又は臨界圧力以上のいずれかを満たした状態を亜臨界(膨張液体)状態といい、亜臨界状態にある流体を亜臨界流体という。超臨界流体及び亜臨界流体は、高い運動エネルギーを有する高密度流体と理解でき、溶質を溶解するという点では液体的な挙動を、密度の可変性という点では気体的な特徴を示す。超臨界流体の溶媒特性はいろいろあるが、低粘性で高拡散性であり固体材料への浸透性が優れていることが重要な特性である。

【0076】

超臨界状態は、例えば、二酸化炭素であれば、臨界温度(以下、 T_c ともいう)31、臨界圧力(以下、 P_c ともいう)は $7.38 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、プロパン($T_c = 96.7$ 、 $P_c = 43.4 \times 10^5 \text{ Pa}$)、エチレン($T_c = 9.9$ 、 $P_c = 52.2 \times 10^5 \text{ Pa}$)等、この領域以上では流体は拡散係数が大きくかつ粘性が小さくなり物質移動、

10

20

30

40

50

濃度平衡への到達が早く、かつ液体のように密度が高いため、効率のよい分離が可能となる。しかも二酸化炭素のような常圧、常温で気体となる物質を用いることにより回収が迅速になる。また、液体溶媒を用いる精製法で不可避の微量の溶媒の残留に起因する種々の障害はない。

【0077】

超臨界流体又は亜臨界流体として用いられる溶媒としては、二酸化炭素、一酸化二窒素、アンモニア、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、ペンタン等が好ましく用いられるが、この中でも二酸化炭素を好ましく用いることができる。

超臨界流体又は亜臨界流体として用いる溶媒は1種類を単独で用いることも可能であるし、極性を調整するためのいわゆるモディファイヤ（エントレーナ）と呼ばれる物質を添加することも可能である。

【0078】

モディファイヤとしては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、塩化メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒、アセトアルデヒドジエチルアセタール等のアセタール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸系溶媒、アセトニトリル、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド等の窒素化合物系溶媒、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物系溶媒、さらに水、硝酸、硫酸等が挙げられる。

【0079】

超臨界流体又は亜臨界流体の使用温度は、基本的に、本発明に係る複数種の有機EL素子用材料を含む混合物が溶解する温度以上であれば特に限定はないが、温度が低過ぎると、前記混合物の超臨界流体又は亜臨界流体中への溶解性が乏しくなる場合があり、また温度が高過ぎると前記有機EL素子用材料が分解する場合があるため、使用温度範囲は20～600の範囲内とするのが好ましい。

【0080】

超臨界流体又は亜臨界流体の使用圧力は、基本的に用いる物質の臨界圧力以上であれば特に限定はないが、圧力が低過ぎると前記混合物の超臨界流体又は亜臨界流体中への溶解性が乏しくなる場合があり、また、圧力が高過ぎると製造装置の耐久性、操作時の安全性等の面で問題が生じる場合があるため、使用圧力は1～100MPaの範囲内とするのが好ましい。

【0081】

超臨界流体又は亜臨界流体を使用する装置は、前記混合物が超臨界流体又は亜臨界流体と接触して超臨界流体又は亜臨界流体中へ溶解する機能を有する装置であればなんら限定されることはなく、例えば、超臨界流体又は亜臨界流体を閉鎖系で使用するバッチ方式、超臨界流体又は亜臨界流体を循環させて使用する流通方式、バッチ方式と流通方式とを組み合わせた複合方式等の使用が可能である。

【0082】

本発明に係る超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法においては、移動相に試料を注入した後に、当該移動相の組成を変化させ、カラムからの溶出が最も遅い目的物質のピークのテーリングが減衰し終わった時点で次の試料注入を行うことが好ましい。

【0083】

移動相の組成を変化させる工程は、超臨界流体又は亜臨界流体と溶媒を含有する移動相の組成を変化させるものである。この工程により移動相の組成を変化させることで、ピークのテーリングの減衰を早めることができる。カラム吸着超臨界流体又は亜臨界流体クロマトグラフィーでは、特に比較的大量の分離対象化合物をロードする分取操作を行う場合には、ピークが顕著なテーリングを示す。このテーリングが減衰する前に次の試料を注入

10

20

30

40

50

すると、テーリングしている成分が次に注入した試料のピーク成分に混入することとなり、分離した化合物の純度が低下し、不都合が生じる。そのため、テーリングの完全な減衰を待ってから次の試料の注入を行わなければならない。したがって、テーリングの減衰を早めることで次の試料注入のタイミングを早めることができることとなるが、移動相の組成を変化させることで、ピーク成分のカラムからの押し出しを促進させ、テーリングの減衰を早めることができる。

【0084】

移動相中の組成を変化させることは、液体クロマトグラフィーでいうステップグラジエント法と同様の効果を生じさせ、ピーク成分のカラムからの押し出しを促進させることで、テーリングの減衰を早めている。

超臨界流体又は亜臨界流体クロマトグラフィーは、高拡散性・低粘度の超臨界流体又は亜臨界流体を用いていることから、移動相の流速が大きく、拡散性が高いためにカラムの平衡化も早い。そのため、移動相中の組成が一時的に変化しても、移動相中の組成を元に戻すとカラムは迅速に変化前の環境に復元することから、テーリングを減衰させた後直ちに次の試料を注入することができる。結果として、試料の時間当たりの処理量を増やすことができ、効率性・生産性が向上する。

【0085】

本発明に係る移動相の組成を変化させる工程は、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー装置で行うことができる限り、どのような手法によるものでも良い。例えば、移動相中の溶媒比率を増加させることで、移動相の組成の変化を生じさせることができるし、圧力やカラム温度を変更することでも、移動相中のCO₂密度が変化し、これらを含めて移動相の組成変化とする。

【0086】

移動相中には既に溶媒が含まれているが、移動相中に含ませる溶媒とは別途、カラムの上流で移動相生成装置の下流に溶媒注入装置を設け、移動相中の溶媒比率を増加させることができる。溶媒注入装置は、例えば注入する溶媒を保持するためのループ配管と流路切替弁、溶媒注入ポンプで構成される溶媒注入装置とすることができる。

【0087】

溶媒注入装置に用いるループ配管は、所定の容積を有する管である。ループ配管を有すると、試料の注入の定量性が向上し、またより多量の試料を注入することが可能となり好ましい。本発明において、ループ配管の容積は、超臨界流体又は亜臨界流体クロマトグラフィー装置で用いられるカラムの種類やカラムの内径、目的の物質の種類、移動相の組成等の条件に応じて異なるが、一度に多量の溶媒を注入する必要があるため、溶媒注入装置が有するループ配管は試料注入装置が有するループ配管よりも大型で、多量の溶媒を保持できるものが適する。

【0088】

溶媒注入装置に用いる流路切替弁は、移動相の流路に設けられる開閉自在な弁やコックであれば特に限定されない。例えば、二方弁やバタフライ弁を組み合わせたり、三方弁を用いて移動相の流路の切り替えを行う弁が挙げられる。上記溶媒注入装置に用いる溶媒注入ポンプは、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー装置の試料注入などで用いられる高圧ポンプを用いることができる。

【0089】

溶媒注入装置を用いた場合、溶媒の注入は、流路切替弁を切り替え溶媒注入ポンプによりカラムの移動相に溶媒を送りこむことで行われる。溶媒の注入は、試料の注入容積以上、好ましくは2倍以上、より好ましくは5倍以上の溶媒を瞬時に注入することが好ましい。上限値としては、試料の注入容積の30倍以下、好ましくは20倍以下、より好ましくは15倍以下の溶媒を注入することが好ましい。このような溶媒注入量とすることで、ピークのテーリングの減衰がさらに早まることとなる。

【0090】

溶媒注入装置から注入される溶媒は特に限定されるものではなく、例えば、移動相中に

10

20

30

40

50

含有される溶媒と同一の溶媒であってもよいし、異なる溶媒であってもよい。また、注入される溶媒は一種でもよいし、二種以上でもよい。

特に、テーリングの減衰をさらに早める点で、極性の高い溶媒が好ましい。また、移動相中に含有される溶媒と比較して、より極性の高い溶媒を使用することが好ましい。

【0091】

前記移動相の組成を変化させる工程及び移動相の組成を変化前に戻す工程の両工程は、瞬時に行うことが好ましい。ここでいう瞬時とは、移動相の変化を生じさせるのに十分な時間であれば良い。早く移動相を平衡化させることで、次の試料注入のタイミングも早くなることから、両工程を30秒以内、好ましくは10秒以内に行う。

【0092】

ピーク検出の方法は、特段限定はされるものではないが、通常、超臨界流体又は亜臨界流体クロマトグラフィーが有する検出器、例えば紫外吸光分光計により検出されたピークによりタイミングを計ることができる。

【0093】

[有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法]

本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、複数種の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む混合物を得る工程と、前記混合物から、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法により有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む溶出液を分画回収して複数の有効成分を得る工程と、を経て有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。

本発明の有機EL素子用材料の製造方法において、前記混合物、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法、有効成分とは、上述した本発明の有機EL素子用材料の回収方法における混合物、超臨界又は亜臨界クロマトグラフィー法、有効成分と同義である。

本発明の有機EL素子用材料の製造方法により製造された有機EL素子用材料とは、前記混合物に含まれる有機EL素子用材料と同様の化合物が挙げられる。すなわち、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層及び電子輸送層等の有機機能層に一般的に用いられる公知の化合物である。

【0094】

[有機エレクトロルミネッセンス素子]

本発明の有機EL素子用材料の製造方法によって製造された有機EL素子用材料を用いて得られる有機EL素子について説明する。

当該有機EL素子は、基板上に、陽極と陰極、及びこれらの電極間に挟持された1層以上の有機機能層(「有機EL層」、「有機化合物層」ともいう。)を有している。

【0095】

(基板)

本発明に係る有機EL素子に用いることのできる基板(以下、基体、支持基板、基材、支持体等ともいう。)としては、特に限定は無く、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができ、また透明であっても不透明であってもよい。基板側から光を取り出す場合には、基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基板としては、ガラス、石英、透明プラスチック基板を挙げることができる。

また、基板としては、基板側からの酸素や水の侵入を阻止するため、JIS Z-0208に準拠した試験において、その厚さが1 μ m以上で水蒸気透過率が1g/(m²・24h・atm)(25)以下であるものが好ましい。

【0096】

ガラス基板としては、具体的には、例えば無アルカリガラス、低アルカリガラス、ソーダライムガラス等が挙げられる。水分の吸着が少ない点からは無アルカリガラスが好ましいが、十分に乾燥を行えばこれらのいずれを用いてもよい。

【0097】

プラスチック基板は、可撓性が高く、軽量で割れにくいこと、さらに有機EL素子のさらなる薄型化を可能にできること等の理由で近年注目されている。

プラスチック基板の基材として用いられる樹脂フィルムとしては、特に限定は無く、例

10

20

30

40

50

例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、有機無機ハイブリッド樹脂等を挙げることができる。

10

有機無機ハイブリッド樹脂としては、有機樹脂とゾル・ゲル反応によって得られる無機高分子（例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等）を組み合わせ得られるものが挙げられる。これらのうちでは、特にアートン（JSR（株）製）又はアベル（三井化学（株）製）といったノルボルネン（又はシクロオレフィン系）樹脂が好ましい。

【0098】

通常生産されているプラスチック基板は、水分の透過性が比較的高く、また、基板内部に水分を含有している場合もある。そのため、このようなプラスチック基板を用いる際には、樹脂フィルム上に水蒸気や酸素などの侵入を抑制する膜（以下、「バリアー膜」又は「水蒸気封止膜」という）を設けたものが好ましい。

20

【0099】

バリアー膜を構成する材料は、特に限定は無く、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド等が用いられる。被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリアー性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリアー性フィルムであることが好ましい。

【0100】

バリアー膜を構成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば特に限定は無く、例えば金属酸化物、金属酸窒化物又は金属窒化物等の無機物、有機物、又はその両者のハイブリッド材料等を用いることができる。

30

金属酸化物、金属酸窒化物又は金属窒化物としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、インジウム・スズ酸化物（ITO）、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化ケイ素等の金属窒化物、酸窒化ケイ素、酸窒化チタン等の金属酸窒化物等が挙げられる。

さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

40

【0101】

バリアー膜は、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリアー性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリアー性フィルムであることが好ましい

【0102】

前記樹脂フィルムに、バリアー膜を設ける方法は、特に限定されず、いかなる方法でもよいが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エビ

50

タキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、CVD法（化学的気相堆積：例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法など）、コーティング法、ゾル・ゲル法等を用いることができる。これらのうち、緻密な膜を形成できる点から、大気圧又は大気圧近傍でのプラズマCVD処理による方法が好ましい。

不透明な基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【0103】

（陽極）

有機EL素子の陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、金属の電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。

ここで、「金属の電気伝導性化合物」とは、金属と他の物質との化合物のうち電気伝導性を有するものをいい、具体的には、例えば、金属の酸化物、ハロゲン化物等であって電気伝導性を有するものをいう。

【0104】

このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウム・スズ酸化物（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。上記陽極は、これらの電極物質からなる薄膜を、蒸着やスパッタリング等の公知の方法により、前記基板上に形成させることで作製することができる。

また、この薄膜にフォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、また、パターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

陽極から発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましい。また、陽極としてのシート抵抗は、数百 / sq.以下が好ましい。さらに陽極の膜厚は、構成する材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

【0105】

（有機機能層）

有機機能層（「有機EL層」、「有機化合物層」ともいう。）には少なくとも発光層が含まれるが、発光層とは広義には、陰極と陽極とからなる電極に電流を流した際に発光する層のことを指し、具体的には、陰極と陽極とからなる電極に電流を流した際に発光する有機化合物を含有する層を指す。

本発明に係る有機EL素子は、必要に応じ、発光層の他に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を有していてもよく、これらの層が陰極と陽極とで挟持された構造をとる。

具体的には、

- (i) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (ii) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- (iii) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (iv) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (v) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (vi) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

等の構造が挙げられる。

さらに、電子注入層と陰極との間に、陰極バッファ層（例えば、フッ化リチウム等）を挿入してもよく、陽極と正孔注入層との間に、陽極バッファ層（例えば、銅フタロシアン等）を挿入してもよい。

【0106】

（発光層）

本発明に係る発光層は、電極又は電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣

10

20

30

40

50

接層との界面であってもよい。発光層は単一の組成を持つ層であってもよいし、同一又は異なる組成をもつ複数の層からなる積層構造であってもよい。

この発光層自体に、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層及び電子輸送層等の機能を付与してもよい。すなわち、発光層に(1)電界印加時に、陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能のうちの少なくとも1つの機能を付与してもよい。なお、発光層は、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

10

【0107】

この発光層に用いられる発光材料の種類については、特に制限はなく、従来、有機EL素子における発光材料として公知のものを用いることができ、本発明の有機EL素子用材料の製造方法により製造された発光層用の有機EL素子用材料を用いることができる。このような発光層用の有機EL素子用材料としては、上述の有機EL素子用材料の回収方法で説明したためここでは省略する。

【0108】

なお、発光層に用いられる発光ドーパントは、上述した一種のみを用いてもよいし、複数種類を用いてもよく、これら複数種類のドーパントからの発光を同時に取り出すことにより、複数の発光極大波長を持つ発光素子を構成することもできる。また、例えばリン光性ドーパントと、蛍光性ドーパントの両方が加えられていてもよい。複数の発光層を積層して有機EL素子を構成する場合、それぞれの層に含有される発光ドーパントは同じであっても異なっても、単一種類であっても複数種類であってもよい。

20

さらには、前記発光ドーパントを高分子鎖に導入した、又は前記発光ドーパントを高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

発光ドーパントはホスト化合物を含有する層全体に分散されていてもよいし、部分的に分散されていてもよい。発光層にはさらに別の機能を有する化合物が加えられていてもよい。

【0109】

30

(正孔注入層及び正孔輸送層)

正孔注入層及び正孔輸送層に用いられる材料についても、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、本発明の有機EL素子用材料の製造方法により製造された正孔注入層及び正孔輸送層用の有機EL素子用材料を用いることができる。このような正孔注入層及び正孔輸送層用の有機EL素子用材料としては、上述の有機EL素子用材料の回収方法で説明したためここでは省略する。

【0110】

正孔注入層及び正孔輸送層は、上記正孔注入材料及び正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法、転写法、印刷法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

40

正孔注入層及び正孔輸送層の厚さについては、特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。なお、上記正孔注入層及び正孔輸送層は、それぞれ上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。また、正孔注入層と正孔輸送層を両方設ける場合には、上記の材料のうち、通常、異なる材料を用いるが、同一の材料を用いてもよい。

【0111】

(電子注入層及び電子輸送層)

電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料についても、特に制限はなく、公知のものを用いることができ、本発明の有機EL素子用材料の製造方法により製造された電子注入層及び電子輸送層用の有機EL素子用材料を用いることができる。このような電子注入層

50

及び電子輸送層用の有機EL素子用材料としては、上述の有機EL素子用材料の回収方法で説明したためここでは省略する。

【0112】

電子注入層は、上記電子注入材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法、転写法、印刷法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

また、電子注入層としての厚さは特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよいし、あるいは同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

なお、本明細書においては、前記電子注入層のうち、発光層と比較してイオン化エネルギーが大きい場合には、特に電子輸送層と呼ぶこととする。したがって、本明細書においては、電子輸送層は電子注入層に含まれる。

上記電子輸送層は、正孔阻止層（ホールブロック層）とも呼ばれ、その例としては、例えば、国際公開第2000/70655号、特開2001-313178号公報、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第237頁等に記載されているものが挙げられる。特に発光層にオルトメタル錯体系ドーパントを用いるいわゆる「リン光発光素子」においては、前記(v)及び(vi)のように電子輸送層（正孔阻止層）を有する構成を採ることが好ましい。

【0113】

（バッファ層）

陽極と発光層又は正孔注入層の間、及び、陰極と発光層又は電子注入層との間にはバッファ層（電極界面層）を存在させてもよい。バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（第123～166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その厚さは0.1～100nmの範囲が好ましい。さらに、上記基本構成層の他に、必要に応じてその他の機能を有する層を適宜積層してもよい。

【0114】

（陰極）

上述のように有機EL素子の陰極としては、一般に仕事関数の小さい（4eV未満）金属（以下、電子注入性金属と称する）、合金、金属の電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。

このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、インジウム、希土類金属、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム/アルミ

10

20

30

40

50

ニウム混合物等が挙げられる。

【0115】

本発明においては、上記に列挙したものを陰極の電極物質として用いてもよいが、本発明の効果をより有効に発揮させる点からは、陰極は第13族金属元素を含有してなることが好ましい。すなわち本発明では、後述するように陰極の表面をプラズマ状態の酸素ガスで酸化して、陰極表面に酸化皮膜を形成することにより、それ以上の陰極の酸化を防止し、陰極の耐久性を向上させることができる。

したがって、陰極の電極物質としては、陰極に要求される好ましい電子注入性を有する金属であって、緻密な酸化皮膜を形成しうる金属であることが好ましい。

【0116】

前記第13族金属元素を含有してなる陰極の電極物質としては、具体的には、例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が挙げられる。なお、上記混合物の各成分の混合比率は、有機EL素子の陰極として従来公知の比率を採用することができるが、特にこれに限定されない。上記陰極は、上記の電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、前記有機化合物層(有機EL層)上に薄膜形成することにより、作製することができる。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 以下が好ましく、膜厚は、通常10nm~1 μm 、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光光を透過させるために、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明にすると、発光効率が向上して好ましい。

【0117】

[有機EL素子の作製方法]

本発明に係る有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm 以下、好ましくは10~200nmの厚さになるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に、例えば、本発明の有機EL素子用材料の製造方法で製造した有機EL素子用材料からなる正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

これらの有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、上述したように、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピンコート法が好ましい。

【0118】

また、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50~450 $^{\circ}C$ 、真空度 10^{-6} ~ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300 $^{\circ}C$ 、厚さ0.1nm~5 μm の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1 μm 以下、好ましくは50~200nmの範囲の厚さになるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、1回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0119】

[有機EL素子の封止]

有機EL素子の封止手段としては、特に限られないが、例えば、有機EL素子の外周部を封止用接着剤で封止した後、有機EL素子の発光領域を覆うように封止部材を配置する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0120】

封止用接着剤としては、例えば、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【0121】

封止部材としては、有機EL素子を薄膜化することできる観点から、ポリマーフィルム及び金属フィルムを好ましく使用することができる。

10

【0122】

封止部材と有機EL素子の発光領域との間隙には、封止用接着剤の他には、気相及び液相では窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することもできる。また、封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙を真空とすることや、間隙に吸湿性化合物を封入することもできる。

【0123】

〔表示装置〕

上記有機EL素子を用いる多色表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるので、シャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

20

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

30

【0124】

多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

【0125】

40

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

【0126】

50

本発明に係る有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。又は、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0127】

本発明に係る有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

図2は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。ディスプレイ41は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0128】

図3は、表示部Aの模式図である。表示部Aは基板上に、複数の走査線55及びデータ線56を含む配線部と、複数の画素53等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

図3においては、画素53の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。配線部の走査線55及び複数のデータ線56は、それぞれ導電材料からなり、走査線55とデータ線56は格子状に直交して、直交する位置で画素53に接続している（詳細は図示せず）。画素53は、走査線55から走査信号が印加されると、データ線56から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0129】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図4は、画素の回路を示した概略図である。画素は、有機EL素子60、スイッチングトランジスタ61、駆動トランジスタ62、コンデンサー63等を備えている。複数の画素に有機EL素子60として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

図4において、制御部B（図4には図示せず、図2に示す。）からデータ線56を介してスイッチングトランジスタ61のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線55を介してスイッチングトランジスタ61のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ61の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサー63と駆動トランジスタ62のゲートに伝達される。

【0130】

画像データ信号の伝達により、コンデンサー63が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ62の駆動がオンする。駆動トランジスタ62は、ドレインが電源ライン67に接続され、ソースが有機EL素子60の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン67から有機EL素子60に電流が供給される。

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線55に移ると、スイッチングトランジスタ61の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ61の駆動がオフしてもコンデンサー63は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ62の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子60の発光が継続する。順次走査により、次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期し

10

20

30

40

50

た次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ62が駆動して有機EL素子60が発光する。すなわち、有機EL素子60の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子60に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ61と駆動トランジスタ62を設けて、複数の画素53（図4には図示せず、図3に示す。）それぞれの有機EL素子60の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0131】

ここで、有機EL素子60の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

また、コンデンサー63の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【0132】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子が発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0133】

図5は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図5において、複数の走査線55と複数の画像データ線56が画素53を挟んで対向して格子状に設けられている。順次走査により走査線55の走査信号が印加されたとき、印加された走査線55に接続している画素53が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリクス方式では画素53にアクティブ素子が無く、製造コストの低減を図ることができる。

【実施例】

【0134】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

【0135】

[実施例1]

蒸着装置から、発光層用のシャドーマスクを取り出し、テトラヒドロフラン（THF）で洗浄し、ホスト化合物とドーパントの混合物を回収した。なお、前記シャドーマスクには、ホスト化合物（下記化合物A）とドーパント（下記化合物B）がそれぞれ蒸着速度比、20：3で蒸着されたものを用いた。回収した溶液を0.05質量%程度に減圧濃縮し、回収溶液Aを得た。この回収溶液Aのうち、10mLをそれぞれ下記に示す手法で回収し、ホスト化合物及びドーパントの純度を求めた。

なお、溶液の質量%は、UV吸収スペクトル測定から求めた。具体的には、事前に再結晶法とゲル浸透クロマトグラフィー法を繰り返し実施した高純度化合物を用い、UV吸収スペクトルを測定することで希薄濃度領域の検量線を作成した。さらに濃縮した回収溶液の一部を希釈し、UV吸収スペクトルを測定し、事前に得た希薄濃度領域の検量線を用いて濃度を算出し、検量線から求めた濃度と希釈度を換算して質量%とした。また、化合物の純度は、別途、HPLC又は超臨界クロマト機器（UPC²、日本ウォーターズ社製）で254nmのUV吸収クロマトを測定し、目的ピークとそれ以外のピークの単純面積比として求めた。

【0136】

10

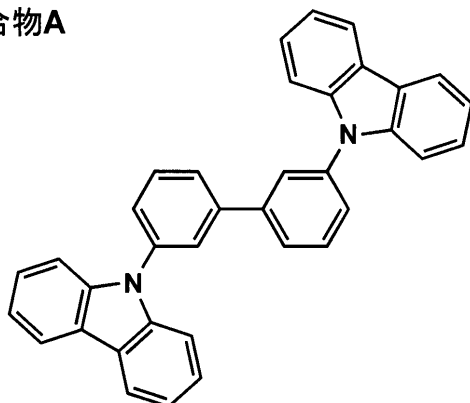
20

30

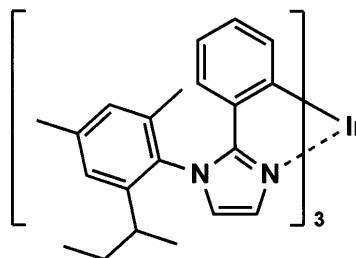
40

【化7】

化合物A



化合物B



10

【0137】

<再結晶法>

回収溶液A 10 mLを攪拌しながら、10 mLのメタノールを徐々に加えたところ、固体が析出したので、これを濾取した。濾取物を薄層クロマトグラフィー法(TLC)で確認すると、宿主化合物及びドーパントに由来するスポットが確認され、宿主化合物とドーパントが分離されていないことがわかった。

【0138】

<ゲル浸透クロマトグラフィー>

回収溶液A 1.0 mLを、内径40 mm、長さ600 mmのゲル浸透分取カラムを2本備えたりサイクル分取HPLCシステム(日本分析工業社製)を用い、移動相をTHF、流速を15 mL/min.として回収を行った。1サイクルには約1時間を要し、二つのメインピークの前後約10分間は移動相を廃棄しながら回収を行った。二つのメインピークは溶出速度が異なり、約7サイクル目でピーク重なりが予想されたことから、6サイクル目で溶出速度の速いピークを回収したところドーパントであり、7サイクル目でもう一方のピークを回収したところ宿主化合物であった。7サイクルを終えるまでに要した溶媒の廃棄量は、約3.8 Lであり、回収溶液10 mLを処理するには約3.8 Lの溶媒が必要と算出される。なお、回収した宿主化合物の純度をHPLCで確認したところ、99.8%であり、ドーパントの純度は97.2%であった。なお、ドーパントのみを再度、同様の条件で10サイクル繰り返し精製することで、純度は99.7%とすることができた。

20

30

【0139】

<カラムクロマトグラフィー法>

内径3.0 cm、高さ150 cmのクロマト管に、テトラヒドロフラン：酢酸エチル：ヘプタン=1：8：2の溶離液組成とし、シリカゲル(富士シリシア化学社製)を定法どおり設置し、オープンカラムを作製した。当該カラムと溶離液を用い、回収溶液A 10 mLを回収精製したところ、宿主化合物とドーパントが順次溶出した。本手法において、ドーパントが溶出するまでに約4 Lの溶離液を必要とした。また、回収した宿主化合物の純度をHPLCで確認したところ、97.2%であり、ドーパントの純度は92.0%であった。

40

【0140】

<液体クロマトグラフィー法>

内径4.6 mm、長さ250 mmのカラム(ODS-3、ジーエルサイエンス社製)を備えた液体クロマトグラフィー装置(HPLC)を用い、移動相はメタノール：水=9：1~3：1のグラジエント条件で回収を行った。なお、カラム温度は40℃、送液速度は1.0 mL/min.、検出波長は254 nmとした。試料注入量は、20 µLとしたところ、クロマトサイクル1回には約15分間(グラジエントを戻す時間を含む)を要し、宿主化合物とドーパントが順次溶出した。

50

以上より、回収溶液 A 10 mL を全て回収するために必要なクロマトサイクル数を 50 回と見積もった場合、必要溶媒量は 7.5 L、掛かる時間は 125 時間と算出される。また、回収した化合物の純度を別途、HPLC で確認したところ、ホスト化合物の純度は 99.7% であり、ドーパントの純度は 99.2% であり、高純度回収が可能であった。

【0141】

< 超臨界クロマトグラフィー法 (1) >

内径 4.6 mm、長さ 250 mm のカラム (Torus 2-PI-C、日本ウォーターズ社製) を備えた超臨界クロマトグラフィー装置 (SFC、日本ウォーターズ社製) 装置を用い、移動相はメタノール : CO₂ = 1 : 9 ~ 3 : 7 のグラジエント条件で回収を行った。なお、カラム温度は 40 °C、送液速度は 2.0 mL/min、圧力は 15 MPa、検出波長は 254 nm とした。試料注入量は、40 µL としたところ、クロマトサイクル 1 回には約 8 分間 (グラジエントを戻す時間を含む) を要し、ホスト化合物とドーパントが順次溶出した。

10

以上より、回収溶液 A 10 mL を全て回収するために必要なクロマトサイクル数を 250 回と見積もった場合、必要溶媒量は 800 mL (メタノールのみ)、掛かる時間は 33 時間と算出される。また、回収した化合物の純度を別途、HPLC で確認したところ、ホスト化合物の純度は 99.8%、ドーパントの純度は 99.7% であり、高純度回収が可能であった。

【0142】

< 超臨界クロマトグラフィー法 (2) >

上記超臨界クロマトグラフィー法 (1) では、HPLC 法に比較してドーパントのテーリングが少なく、デッドボリュームは 1.0 mL と見積もられた。クロマトサイクルを短縮化する目的で、ドーパントのピークが減衰した直後にグラジエントを 3 : 7 から 1 : 9 に戻す処理を行うとともに新たな試料を注入したところ、ピークが重なることは無く、クロマトサイクル 1 回に要する時間を 8 分から 6 分に短縮することが可能であった。回収溶液 A 10 mL を全て回収するために必要な溶媒量及び時間を上記超臨界クロマトグラフィー法 (1) を基準に算出すると、いずれも 25% の改善が見込めた。また、回収したホスト化合物とドーパントの純度を別途、HPLC で確認したところ、上記超臨界クロマトグラフィー法 (1) によって回収したサンプルと同じであった。

20

【0143】

[実施例 2]

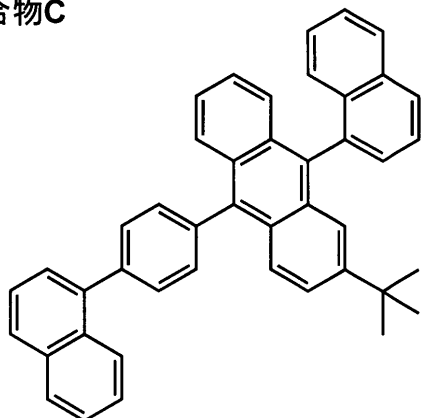
蒸着装置から、発光層用のシャドーマスクを取り出し、キシレンで洗浄し、ホスト化合物とドーパントの混合物を回収した。なお、前記シャドーマスクには、ホスト化合物 (下記化合物 C) とドーパント (下記化合物 D) がそれぞれ蒸着速度比、100 : 7 で蒸着されたものを用いた。回収した溶液を 0.5 質量% 程度に減圧濃縮し、回収溶液 B を得た。この回収溶液 B を下記それぞれの手法で回収し、ホスト化合物及びドーパントの純度を求めた。

30

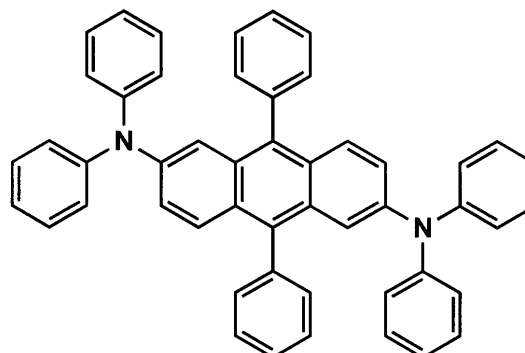
【0144】

【化 8】

化合物C



化合物D



10

【0145】

<液体クロマトグラフィー法>

内径4.6mm、長さ250mmのカラム(ODS-3、ジーエルサイエンス社製)を備えた液体クロマトグラフィー装置(HPLC)を用い、移動相はアセトニトリルとして回収を行った。なお、カラム温度は40℃、送液速度は1.0mL/min、検出波長は254nmとした。クロマトグラムは2本のピークが現れ、それぞれに該当する溶離液を回収した。回収溶離液の純度を別途、超臨界クロマトグラフィー機器で確認したところ、

20

ホスト化合物の純度は96.7%であり、ドーパントの純度は97.2%であった。

【0146】

<超臨界クロマトグラフィー法>

内径4.6mm、長さ250mmのカラム(Torus 2-PIC、日本ウォーターズ社製)を備えた超臨界クロマトグラフィー装置(SFC、日本ウォーターズ社製)装置を用い、移動相はメタノール:CO₂=3:7の条件で回収を行った。なお、カラム温度は40℃、送液速度は2.0mL/min、圧力は15MPa、検出波長は254nmとした。クロマトグラムは2本のピークが現れ、それぞれに該当する溶離液を回収した。回収溶離液の純度を別途、超臨界クロマトグラフィー機器で確認したところ、ホスト化合物の純度は99.6%、ドーパントの純度は99.4%であり、高純度回収が可能であった。

30

【0147】

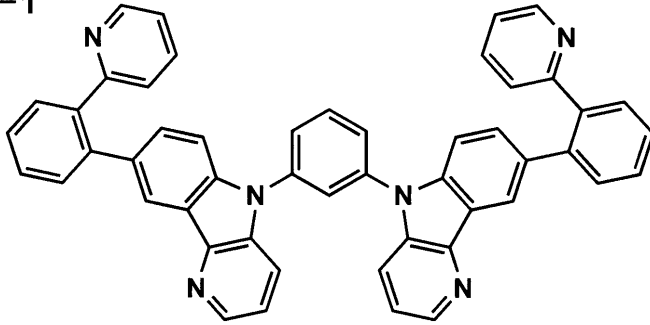
[実施例3]

蒸着装置から、防着板を取出し、付着成分をクロロベンゼンに溶解回収し、回収溶液Cとした。防着板には、正孔輸送材料である-NPD、ホスト化合物(上記化合物A)とドーパント(上記化合物B)、さらに電子輸送材料である下記化合物ET-1が付着していた。

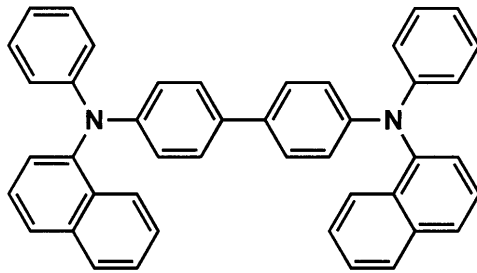
【0148】

【化 9】

ET-1



10

 α -NPD

20

【0149】

回収溶液Cについて、液体クロマトグラフィー法を用い、実施例1に記載の方法と同様に回収を行ったが、クロマトピークの重なりが生じていた。同様に、回収溶液Cを超臨界クロマトグラフィー法を用い、実施例1と同様に回収を行ったところ、ピークが四つ分離したクロマトが得られ、四つの材料をそれぞれ分離回収することが可能であった。

【0150】

[実施例4]

ホスト化合物及びドーパントが付着した発光層用シャドーマスクを回収し、回収溶液D~Iを得た。上記実施例1の<超臨界クロマトグラフィー法(1)>の方法でホスト化合物とドーパントの回収を行った。回収溶液に含まれるホスト化合物及びドーパントを下記に示す。なお、回収溶液それぞれのドーパント濃度は6.0質量%であった。

30

回収溶離液のドーパント純度を下記基準により表IIに示す。

<回収ドーパント純度>

: 99.5%以上

: 99.0%以上、99.5%未満

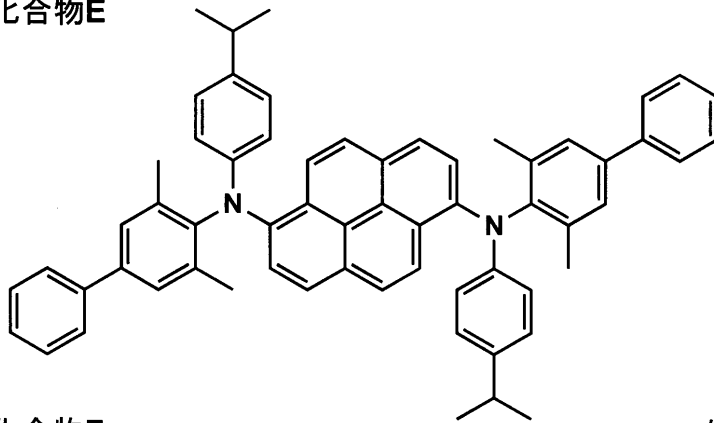
: 95.0%以上、99.0%未満

x: 95.0%未満

【0151】

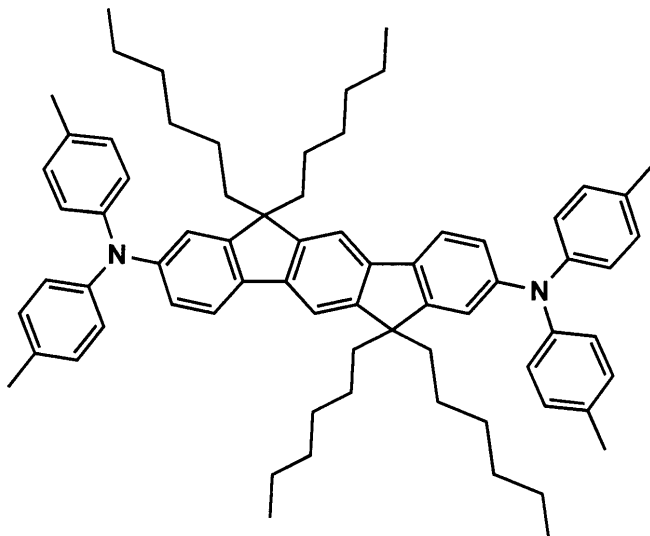
【化 1 0】

化合物E

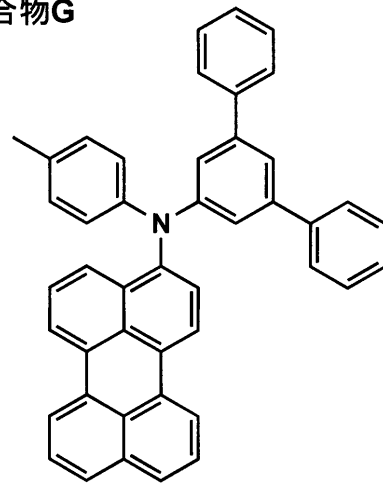


10

化合物F



化合物G



20

【 0 1 5 2】

【表 2】

30

表 II

水準	回収溶液	ホスト化合物	ドーパント	回収ドーパント 純度	分子量差	備考
X-1	(D)	化合物A	化合物D	△	78	本発明
X-2	(E)	化合物A	化合物E	◎	345	本発明
X-3	(F)	化合物A	化合物G	○	101	本発明
X-4	(G)	化合物C	化合物D	○	102	本発明
X-5	(H)	化合物C	化合物E	◎	266	本発明
X-6	(I)	化合物C	化合物F	◎	419	本発明

40

【 0 1 5 3】

また、回収ドーパント純度が高い、水準 X - 2、X - 5 及び X - 6 に対しては、実施例 1 < 超臨界クロマトグラフィー法 (2) > と同じく、ドーパントのピークが減衰した直後にグラジエントを戻す処理を行うとともに新たな試料を注入したところ、ピークが重なることはなく、クロマトサイクル 1 回に要する時間を短縮することが可能であった。

以上より、有機 EL 素子用材料を複数含有する混合物からの回収において、超臨界クロマトグラフィー法は、ホスト化合物種及びドーパントによらず、有効な回収が可能であることが分かる。また、ホスト化合物とドーパントの分子量差が 200 以上あることで回収

50

効率のさらなる向上が可能であることがわかる。

【0154】

[実施例5]

<有機EL素子101の作製>

(陽極の形成)

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上にインジウム・スズ酸化物(ITO)を100nm成膜した基板(Avanstrate(株)製NA45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0155】

(正孔注入層の形成)

この透明支持基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS)を純水で希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、厚さ20nmの正孔注入層を設けた。

【0156】

(正孔輸送層の形成)

前記透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定しモリブデン製抵抗加熱ボートのそれぞれに-NPDを250mg、H-1を200mg、ET-1を200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、-NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、正孔注入層上に蒸着し20nmの正孔輸送層を設けた。

【0157】

(発光層の形成)

正孔輸送層まで作製した基板を窒素雰囲気下のグローブボックス中に移動した。下記組成の発光層形成用塗布液を混合し、700rpm、25秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。さらに、減圧加熱乾燥(5hpa以下、80℃、30分間)し、層厚50nmの発光層を形成した。

発光層形成用塗布液

ホスト化合物(化合物A)

10質量部

発光ドーパント(化合物B)

1.2質量部

溶媒(酢酸ノルマルプロピル)

2200質量部

【0158】

(正孔阻止層の形成)

発光層を形成した基板を、真空蒸着装置に戻し、前記化合物H-1の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記発光層上に蒸着し10nmの正孔阻止層を設けた。

【0159】

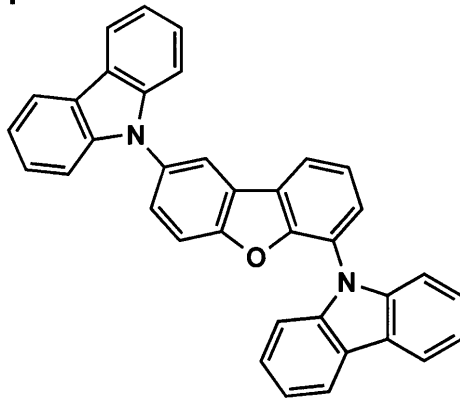
10

20

30

【化 1 1】

H-1



10

【0160】

(電子輸送層の形成)

さらに、前記化合物 E T - 1 の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0 . 1 nm / 秒で、前記発光層上に蒸着し 4 0 nm の電子輸送層を設けた。

【0161】

(陰極の形成)

引き続き、真空を破らないまま別の蒸着層に移動し、電子注入層(陰極バッファ層)としてフッ化リチウム 0 . 5 nm を蒸着し、さらにアルミニウム 1 1 0 nm を蒸着して陰極を形成し、有機 E L 素子 1 0 1 を作製した。

20

【0162】

<有機 E L 素子 1 0 2 の作製>

上記有機 E L 素子 1 0 1 の作製において、発光層形成用塗布液に含有されるホスト材料である化合物 A 及びドーパント材料である化合物 B を実施例 1 <超臨界クロマトグラフィー法(1)>を用いて回収した材料に変更した以外は同様にして有機 E L 素子 1 0 2 を作製した。なお、回収材料はホスト材料及びドーパント材料それぞれの回収溶液を減圧乾固後、昇華精製を行った上で使用した。

【0163】

<有機 E L 素子 1 0 3 の作製>

上記有機 E L 素子 1 0 1 の作製において、発光層形成用塗布液に含有されるホスト材料である化合物 A 及びドーパント材料である化合物 B を実施例 1 <超臨界クロマトグラフィー法(2)>を用いて回収した材料に変更した以外は同様にして有機 E L 素子 1 0 3 を作製した。なお、回収材料はホスト材料及びドーパント材料それぞれの回収溶液を減圧乾固したものを用いた。

30

【0164】

<有機 E L 素子 1 0 1 ~ 1 0 3 の評価>

上記のように作製した各有機 E L 素子について、以下の評価を行った。

(1) 発光効率の測定

発光効率の測定は、室温(25)で、2 . 5 mA / cm² の定電流密度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計 CS - 2 0 0 0 (コニカミノルタ社製)を用いて、各有機 E L 素子の発光輝度を測定し、当該電流値における発光効率(外部取り出し効率)を求めた。有機 E L 素子 1 0 1 (比較例)の発光効率を 1 0 0 とした場合、有機 E L 素子 1 0 2 及び 1 0 3 の発光効率は 9 8 ~ 1 0 2 の値であり、回収材料を用いた場合にも発光効率の低下は見られなかった。

40

【0165】

(2) 発光寿命の測定

発光寿命の測定は、各有機 E L 素子を室温 2 5 、湿度 4 0 % R H の条件下で連続駆動させ、分光放射輝度計 CS - 2 0 0 0 を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時

50

間（半減寿命）を寿命の尺度として求めた。駆動条件は、連続駆動開始時に 10000 cd/m^2 となる電流値とした。有機EL素子101（比較例）の発光寿命を100とした場合、有機EL素子102の発光寿命は116であり、有機EL素子103の発光寿命は121であった。

【産業上の利用可能性】

【0166】

本発明は、マスク等の成膜機器から有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を効率的に回収することができ、回収した材料を有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の回収方法及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法に利用することができる。

10

【符号の説明】

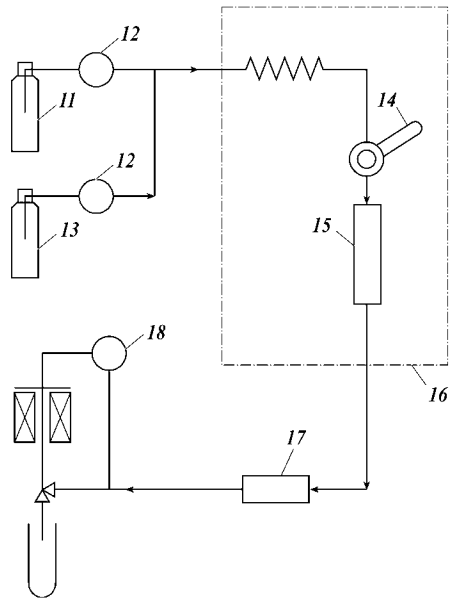
【0167】

- 11 超臨界流体
- 12 ポンプ
- 13 モディファイヤ
- 14 インjekター
- 15 カラム
- 16 カラムオープン
- 17 検出器
- 18 圧力調整弁
- 41 ディスプレイ
- 53 画素
- 55 走査線
- 56 データ線
- 60 有機EL素子
- 61 スイッチングトランジスタ
- 62 駆動トランジスタ
- 63 コンデンサー
- 67 電源ライン
- A 表示部
- B 制御部

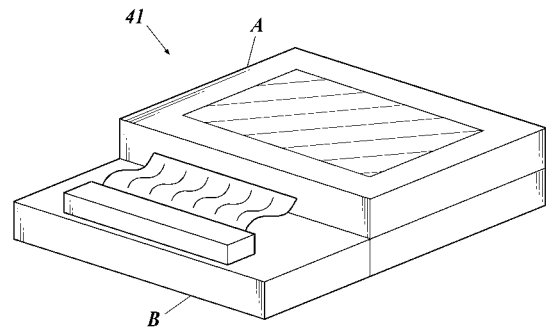
20

30

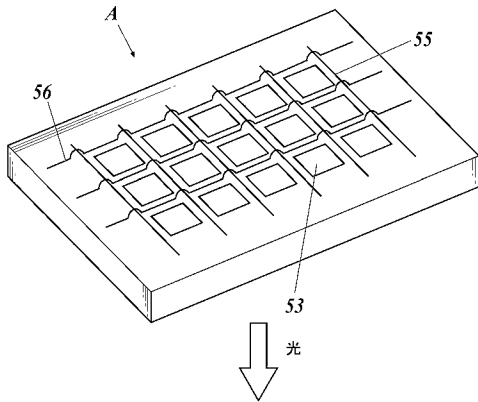
【 図 1 】



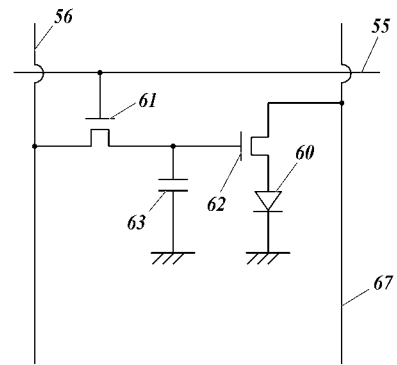
【 図 2 】



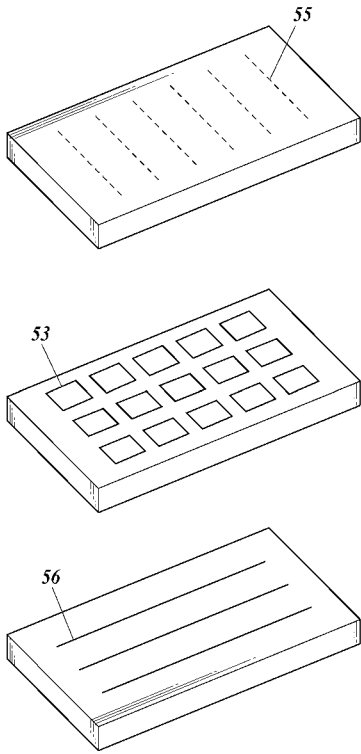
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C09K11/01(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, B01D15/40(2006.01)n, C09K11/06(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C09K11/01, H01L51/50, H05B33/10, B01D15/40, C09K11/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-29844 A (PANASONIC CORP.) 13 February 2014, paragraphs [0102]-[0119] (Family: none)	1-6
Y	JP 62-152504 A (JAPAN SPECTROSCOPIC CO., LTD.) 07 July 1987, entire text (Family: none)	1-6
Y	WO 2016/152996 A1 (DAICEL CORPORATION) 29 September 2016, paragraphs [0002]-[0004] & CN 107430100 A	1-6
A	JP 2005-319378 A (CANON INC.) 17 November 2005, paragraph [0021] (Family: none)	1-6
A	JP 2005-2257 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 06 January 2005, entire text (Family: none)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 25 May 2018 (25.05.2018)		Date of mailing of the international search report 05 June 2018 (05.06.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 8 4 4 0

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/01(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, B01D15/40(2006.01)n, C09K11/06(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/01, H01L51/50, H05B33/10, B01D15/40, C09K11/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-29844 A (パナソニック株式会社) 2014.02.13, 段落【0102】 - 【0119】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 62-152504 A (日本分光工業株式会社) 1987.07.07, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2016/152996 A1 (株式会社ダイセル) 2016.09.29, 段落 [0002] - [0004] & CN 107430100 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.05.2018	国際調査報告の発送日 05.06.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井亀 諭 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3613

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 8 4 4 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-319378 A (キヤノン株式会社) 2005. 11. 17, 段落【0021】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-2257 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/10

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 伊藤 博人

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72) 発明者 大谷 博史

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC45 DD58 DD64 DD67 DD78 DD80 FF05

FF16 FF17 FF18 GG28

4D017 AA03 BA04 BA11 DA03 DB02 EA05

4H001 DC00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料的回收方法和用于有机电致发光器件的材料的制造方法		
公开(公告)号	JPWO2018173728A1	公开(公告)日	2020-01-30
申请号	JP2019507509	申请日	2018-03-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	関根昇 伊藤博人 大谷博史 北弘志		
发明人	関根昇 倉田拓己 田中勇作 伊藤博人 大谷博史 北弘志		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/01 C09K11/06 B01D15/40 H05B33/10		
CPC分类号	Y02P20/544 Y02W30/72		
FI分类号	H05B33/14.A C09K11/01 C09K11/06.660 C09K11/06.690 B01D15/40 H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC45 3K107/DD58 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/FF05 3K107/FF16 3K107/FF17 3K107/FF18 3K107/GG28 4D017/AA03 4D017/BA04 4D017/BA11 4D017/DA03 4D017/DB02 4D017/EA05 4H001/DC00		
优先权	2017056866 2017-03-23 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据该用于有机电致发光器件的材料的回收方法，通过使用超临界或亚临界色谱法来回收包括多种用于有机电致发光器件的材料的混合物，并且获得多种活性成分。

