



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110431214 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201880019407.5

(22)申请日 2018.03.06

(30)优先权数据

2017-056866 2017.03.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/008440 2018.03.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/173728 JA 2018.09.27

(71)申请人 柯尼卡美能达株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 关根昇 仓田拓己 田中勇作

伊藤博人 大谷博史 北弘志

(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 赵青

(51)Int.Cl.

G09K 11/01(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

B01D 15/40(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

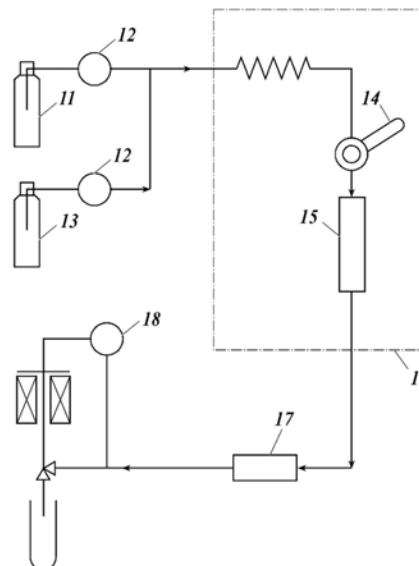
权利要求书1页 说明书35页 附图4页

(54)发明名称

有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法

(57)摘要

本发明的有机电致发光元件用材料的回收方法是通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物,得到多个有效成分。



1. 一种有机电致发光元件用材料的回收方法,通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物而得到多个有效成分。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物所含的任2种有机电致发光元件用材料的分子量差为200以上。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物包含至少1种有机化合物和至少1种有机金属配合物。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述有机金属配合物为含有铱(Ir)或铂(Pt)的磷光发光掺杂剂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物含有蒽衍生物、二芳基胺衍生物、茈衍生物、茈衍生物中的至少1种。

6. 一种有机电致发光元件用材料的制造方法,经由以下工序制造有机电致发光元件用材料:

得到包含多种有机电致发光元件用材料的混合物的工序,以及

通过超临界或亚临界色谱法从所述混合物分级回收包含有机电致发光元件用材料的洗脱液而得到多个有效成分的工序。

有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法,特别是涉及能够从掩模等成膜设备有效地回收有机电致发光元件用材料并能够将回收的材料应用于有机电致发光元件的有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法。

背景技术

[0002] 开发了利用有机化合物的电子器件,例如,有机电致发光元件(organic electroluminescent diode:也称为“OLED”、“有机EL元件”)、有机光电转换元件和有机晶体管等各种电子器件。随着这些技术发展,正在各种产业·市场领域中不断普及。

[0003] 例如,作为有机电子器件的典型例的有机EL元件在显示器、照明、指示器等各种领域中开始利用,已经与液晶显示器、发光二极管(light emitting diode:LED)一起进入现在的生活,自此将迎来飞跃性普及扩大期。

[0004] 但是,为了促进有机EL元件等有机电子器件的发展,在其研究·开发过程中残留有许多必须解决的问题。尤其是因利用有机化合物导致的各种问题作为各种有机电子器件共同或特有的问题而残留。这些应解决的问题可以说是与量子效率、发光寿命等性能的进一步提高以及生产率的进一步提高即成本降低密切相关的终极课题。

[0005] 上述终极课题中,对于性能方面的课题,在电子显示器中,由于有机EL元件已经用于智能手机的主显示器,超过50英寸的大型显示器已成为商品上市,在照明·标牌中也以白色元件实现了139Lm/W这样的荧光灯的约2倍的发光效率,在红色磷光元件或绿色磷光元件中实现亮度半衰寿命为100万小时的长寿命化,在最难的蓝色磷光元件中也得到超过10万小时的结果,因此,认为通过实施精致的层构成、施以细心注意的成膜,已经达到实用上充分的水平。

[0006] 另一方面,关于生产率、即成本方面的课题,仍有很大的改善余地。

[0007] 有机电致发光为自发光,发光色由构成发光层的发光材料唯一地确定,因此,基本上可采用对红(Red:R)、绿(Green:G)、蓝(Blue:B)的各个像素制作各自发光色的有机EL元件并将其阵列化而制成显示器的方法(RGB并排方式)。使用RGB并排方式进行蒸镀成膜时,一边将荫罩细微地错开一边形成各像素,因此,与像素对应的部分以外的成分残留在荫罩上。另外,为了防止蒸镀设备内部的污染,一般设置有防附着板,未到达像素的材料沉积在荫罩、防附着板、挡板(shutter)等构件上。

[0008] 根据如上所述的问题和状况,通过蒸镀成膜法制作有机EL元件时,为了提高材料的利用效率,进行了各种研究(例如,参照专利文献1)。

[0009] 专利文献1中,公开了通过将附着于荫罩等的有机材料在真空中进行升华而分离、回收并进行再利用的内容。但是,已知有机EL元件的性能受材料纯度的影响很大,已知极少量的杂质对性能造成不良影响。专利文献1中,虽然公开了也能够通过升华法进行纯化的内

容,但在除去蒸镀工序中产生的极微量的杂质以及由多种成分得到单一成分时,从纯化度的观点考虑升华法作为纯化法并不充分。

[0010] 另外,为了提高材料的纯度,作为理论塔板数高的方法,已知有超临界色谱法(例如,参照专利文献2)。根据专利文献2,公开了通过利用具有使有机EL材料与超临界或亚临界的溶剂接触的工序的纯化方法对有机EL材料进行纯化,从而使器件的性能优化。但是,在此公开的方法仅用于合成材料的纯化,未提及对来自成膜设备的回收材料的有效性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2014-29844号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2005-02257号公报

发明内容

[0015] 本发明是鉴于上述问题・状况而完成的,其解决课题在于提供能够从掩模等成膜设备有效地回收有机电致发光元件用材料并能够将回收的材料应用于有机电致发光元件的有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法。

[0016] 本发明人等在为了解决上述课题对上述问题的原因等进行研究的过程中,发现通过利用超临界或亚临界色谱法对包含作为多种有效成分的有机电致发光元件用材料的混合物进行分离纯化而得到多个有效成分,从而能够将成膜在基板上作为发光层有效利用的有机材料以外的例如附着于掩模等的有机材料进行回收、再利用,由此能够提高有机材料的利用效率,以至完成了本发明。另外,超临界或亚临界色谱法由于为理论塔板数非常高的纯化方法,因此,能够除去极微量的杂质,能够将通过该方法回收的材料应用于有机电致发光元件。

[0017] 即,本发明的上述课题可通过以下的手段得以解决。

[0018] 1.一种有机电致发光元件用材料的回收方法,通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物,得到多个有效成分。

[0019] 2.根据第1项所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物所含的任2种有机电致发光元件用材料的分子量差为200以上。

[0020] 3.根据第1项或第2项所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物包含至少1种有机化合物和至少1种有机金属配合物。

[0021] 4.根据第3项所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述有机金属配合物为含有铱(Ir)或铂(Pt)的磷光发光掺杂剂。

[0022] 5.根据第1项~第4项中任一项所述的有机电致发光元件用材料的回收方法,其中,所述混合物含有蒽衍生物、二芳基胺衍生物、茈衍生物、茈衍生物中的至少1种。

[0023] 6.一种有机电致发光元件用材料的制造方法,经由以下工序制造有机电致发光元件用材料:

[0024] 得到包含多种有机电致发光元件用材料的混合物的工序,以及

[0025] 通过超临界或亚临界色谱法从所述混合物分级回收包含有机电致发光元件用材料的洗脱液而得到多个有效成分的工序。

[0026] 通过本发明的上述手段,可提供能够从掩模等成膜设备有效地回收有机电致发光

元件用材料并能够将回收的材料应用于有机电致发光元件的有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法。

[0027] 对本发明的效果的表达机制或作用机制尚不明确,但推测如下。

[0028] 根据本发明,能够提高有机电致发光元件用材料材料利用效率。在此,对于材料利用效率,例举蒸镀成膜进行详述。

[0029] 蒸镀通过如下操作进行:在真空腔室中设置放有有机材料的蒸镀池,使基板对置而设置,对蒸镀池进行加热。蒸镀池的正面的蒸镀速率最高,随着从中心离开,蒸镀速率降低

[0030] 由于要求所蒸镀的薄膜的膜厚均匀性,因此,需要分开蒸镀池与基板的距离。例如,在1边200mm的正方形的区域进行蒸镀时,设为将周边部膜厚相对于中心部的膜厚抑制为95%。如果将蒸镀的发射角依赖性假设为(COS θ)的2.5次方,则蒸镀池与基板的距离需要分开1028mm。此时,蒸镀于200mm见方的区域的材料的比例成为2.06%,剩余材料附着沉积于为了防止向腔室的附着而配置的防附着板等。

[0031] 另外,为了承担全彩显示,有机发光材料使用荫罩图案化为光的三原色(红、蓝、绿)的像素。因此,蒸镀于显示像素区域的有机材料的比例成为1/3以下,剩余的2/3以上的材料沉积于荫罩。

[0032] 因此,蒸镀于发光像素的比例小于约1%,剩余的约99%附着于荫罩、防附着板。

[0033] 如上所述,认为蒸镀成膜中的材料利用效率理论上为1%左右,材料利用效率的提高不仅对材料成本的降低具有大的效果,而且对有机EL元件整体的成本降低也具有大的效果。在此,例举蒸镀法进行说明,但对于作为涂布成膜法之一的利用掩模的涂布成膜法,不论利用效率的多寡均提高材料利用效率,在成本方面的优点很大。

[0034] 另外,由于有机EL元件用材料被要求高纯度,因此,是纯化成本大且附加价值高的材料,期望进行再利用。

[0035] 特别是发光材料等中使用的含有Ir或Pt的有机金属配合物由于其功能高所以价格高,并且从Ir或Pt作为金属的有用性和稀有性的观点考虑也期望进行再利用。

[0036] 在再利用时,已知特别是含有Ir等金属元素的有机金属配合物由于蒸镀成膜工序的加热,尽管微量但发生分解或化学变化,已知在长时间的蒸镀成膜中器件性能随时间发生变化。

[0037] 例如,在高温条件下保持Ir有机金属配合物时,已知有时配体发生取代而产生取代位置异构体。为了分离这样的取代位置异构体,需要能够识别细微的结构差异的回收方法,但通过液相色谱法、凝胶渗透色谱法多数情况下难以分离。另外,虽然通过组合多种纯化方法或者反复实施来进行分离其本身是可以的,但此时在纯化成本方面不利。

[0038] 另外,在想要通过升华法回收有机化合物和有机金属配合物的混合物时,存在如下课题:在混合物上形成有被膜,或者有时混合物的色调发生变化,升华效率降低,或者升华纯化物的纯度无法提高。

[0039] 如上所述,虽然从提高生产率的观点考虑期望有机EL元件用材料的回收、再利用,但存在技术困难和成本方面的课题。

[0040] 另外,根据本发明,能够以低成本提高有机EL元件用材料材料利用效率。作为其理由,一边与其它方法比较一边在以下进行详述。

[0041] 一般而言,已知有机EL元件的性能受材料纯度的影响很大。认为这是因为在薄膜内存在杂质时,对载流子传输、激子的生成和扩散造成影响。

[0042] 作为证实其事例,可举出LED,对于与有机EL同样地利用载流子迁移和再结合以及来自再结合而产生的激子的发光的LED而言,材料的纯度提高和纯度管理是与性能密切相关的重要要因。从这样的事由出发,LED中使用的无机半导体材料的纯度为99.9999%以上。

[0043] 在有机EL的情况下,构成功能层的材料为有机材料,要求该有机材料的纯度为99.5%以上,优选为99.9%以上。将有机材料高纯度纯化至与无机半导体材料相同程度时伴有很大困难,事实上是不可能的。

[0044] 作为一般的有机材料的纯化方法,已知有重结晶法、柱色谱、凝胶渗透色谱、液相色谱和升华纯化方法等方法。将这些方法的纯化机制和特征汇总于下述表I。应予说明,表I中,纯化度的评价◎、○、△、×表示纯化度依次变低。另外,成本的评价○、△、×表示成本依次变高。

[0045] [表1]

[0046]

纯化法	纯化机制	纯化度	成本	优点	缺点
重结晶	结晶纯化 (材料物性)	△~◎	○	能够通过单晶化 进行高纯度纯化	材料依赖性大
柱色谱法	与硅胶的吸脱附 (相互作用)	△~○	×	利用相互作用的 分离	需要大量溶剂
凝胶渗透色谱法	凝胶细孔尺寸 (分子尺寸)	○	×	能够通过分子量 差进行分离	需要大量溶剂
液相色谱法	与修饰硅胶的 吸脱附 (相互作用)	△~○	×	利用相互作用的 分离	需要大量溶剂
升华纯化	升华温度 (材料物性)	△	△	能够脱溶剂	纯化效果不充分

[0047] 重结晶法(包括晶析法)是利用溶质溶解度相对于溶剂的温度依赖性或者单一溶剂与混合溶剂的溶解度差的纯化法,通过将材料进行单晶化,能够进行高纯度纯化。另外,晶析法是一般用于提高低纯度材料的纯度的方法,在进行高纯度化时,需要进行单晶化。但是,对于材料的单晶化而言,每种材料均需要专有技术,不容易将大量样品一次性单晶化。另外,在单晶中也多含有溶剂分子等杂质,在将单晶用作有机EL元件用材料时,单晶中所含的溶剂分子有可能成为问题。

[0048] 柱色谱法和液相色谱法具有利用基于硅胶和修饰硅胶与溶质的相互作用的吸脱附平衡的纯化机制,对至纯度99.0%以上为止的纯度纯化而言是常规的方法。但是,在本方法中,为了进行高纯度纯化而提高吸附力时(提高吸附平衡时),展开时间为长时间,并且必须使展开液(有机溶剂)与展开时间相应地持续流动,溶剂的成本成为课题。

[0049] 凝胶渗透色谱具有利用凝胶细孔尺寸的透过速度差的纯化机制,能够识别分子量或分子尺寸的差异。由纯化机制可知,本方法并不适于类似的分子量或分子尺寸近似的多种材料的分离纯化,进行高纯度纯化时,通常与色谱法(柱色谱、液相色谱)并用。另外,本方法与色谱法同样地,展开液需要大量的有机溶剂等,在成本方面存在课题。

[0050] 升华纯化法以材料固有的升华温度作为纯化机制,一般是在高真空条件下在玻璃

管内的一方设置材料并对设置有材料的部分的玻璃管进行加热,从而使材料升华,使其向另一方的方向移动,通过温度梯度使材料再次固化的方法。本方法伴有升华这样的材料的相变,因此,从能够完全除去纯化前固体所含的溶剂等低沸点化合物的方面以及能够除去不升华的材料的方面考虑,是一般用于有机EL材料的纯化的方法。但是,升华后的再固化依赖于温度梯度,并且必须通过玻璃管外侧的温度变化来控制高真空下的气体材料,不适于升华温度近似的材料(类似物)的分离纯化。

[0051] 另外,已知在分离回收多个材料时进一步伴有很大的艰辛。作为例子,例举上述的有机电致发光材料的回收进行说明。

[0052] 如上所述,使用荫罩并通过蒸镀成膜制造全彩显示装置时,在显示像素区域至少包含发光材料和主体材料这2种。另外,使用相同的荫罩对红、蓝、绿的像素分别进行真空成膜时,多个发光材料和多个主体材料沉积在荫罩上。针对上述的各个纯化方法,试想由这样的多个材料混合物回收单一材料。

[0053] 通过重结晶法进行多个材料的回收时,如上所述,重结晶是利用溶质(材料)相对于溶剂的温度依赖性的纯化法,因此,难以将比率少的材料进行纯化。另外,一般有机EL元件用材料均难溶于溶剂,因此,也存在材料各自的溶解度差对分离并不充分这样的问题点。当然通过使用反复进行重结晶法等方法将多个成分分别回收在理论上并非不可能,但可知伴有很大的艰辛。如此,重结晶法不适于多个材料的回收,一般是对占大多数的主成分混入极少量的杂质时使用的纯化方法。

[0054] 柱色谱法、液相色谱法和凝胶渗透色谱如上所示是利用硅胶与溶质的相互作用或分子尺寸差异之类的分子单独的性质的纯化方法,是适于多个材料的回收的方法。但是,如上所述在成本方面的课题大,不适于实用。

[0055] 通过升华纯化法回收多个材料时,各材料的升华温度差异是重要的点,如何能够控制温度梯度是回收的重要的点。然而,升华纯化在高真空条件下实施,为了使玻璃管内部的热分布均匀,需要进一步的研究和设备设计,温度梯度的控制并不容易。如此,升华纯化法不适于多个材料的回收,与重结晶法同样地仅用于占大多数的主成分的纯化或溶剂等低沸点化合物的除去。

[0056] 对于由多个材料的混合物回收单一材料的纯化方法,如上所述,重结晶法和升华纯化法含有原理性问题而不适合。另外,色谱法由于是将各分子分别识别区别的纯化机制,因此,适合作为方法,但在实际的纯化中有工时增加、成本增加之类的缺点,并不容易。

[0057] 如上所述,现有的纯化方法均具有优点、缺点,难以通过单一方法进行高纯度纯化。另外,在想要实施有机EL材料所要求那样的高纯度纯化时,需要组合使用多种纯化方法,也具有成本方面的课题。

[0058] 另外,LED中的无机材料的纯化可使用区域熔炼法、柴可拉斯基法。这些方法通过利用材料的结晶性的高低使已加热溶解的材料固化而实现了高纯度。对于有机材料,针对结晶性高的二苯甲酮等,也可使用柴可拉斯基法得到大的单晶(J. Crystal Growth, 99, 1009 (1990))。然而,对于有机EL元件用材料而言,已知形成非晶膜作为有机EL元件的有机层是性能表达所需的要素,一般使用结晶性低的材料。可设想对设计为想要提高非晶性的有机EL元件用材料的纯化应用高结晶性材料的纯化中使用的方法伴有相当大的困难,是不合适的。

[0059] 相对于上述的方法,本发明的超临界或亚临界色谱法与柱色谱法同样地具有利用溶质与硅胶或修饰硅胶的吸脱附平衡的纯化机制。进一步特征性地是展开液处于超临界或亚临界状态。使用超临界或亚临界状态的色谱法与液相色谱法相比,展开液的扩散性优异,能够进行更有效的吸脱附,能够实现理论塔板数非常高的纯化。通过这样的高的纯化效率成为可能,从而能够将在成膜时或经时产生的极微量的杂质有效地分离,并回收有效成分。另外,为了实现超临界或亚临界状态,与改性剂一起使用CO₂时,展开液的成本依赖于CO₂和改性剂,但由于CO₂成本低、需要的改性剂量少,因此,从纯化成本的观点考虑也优越。此外,由于洗脱的CO₂气化,因此,还有如下优点:在洗脱液中仅残留少量的改性剂,能够得到以高浓度含有回收材料的溶液,能够降低溶剂馏去所需的时间和成本。

附图说明

- [0060] 图1是超临界流体色谱法中的使用填充柱的装置的概略图
[0061] 图2是表示由有机EL元件构成的显示装置的一个例子的示意图。
[0062] 图3是显示部A的示意图
[0063] 图4是表示像素的电路的概略图。
[0064] 图5是无源矩阵方式全彩显示装置的示意图

具体实施方式

[0065] 本发明的有机电致发光元件用材料的回收方法通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物而得到多个有效成分。

[0066] 该特征是本实施方式的发明所共同或对应的技术特征。

[0067] 作为本发明的实施方案,从提高回收效率的方面考虑,上述混合物所含的任2种有机电致发光元件用材料的分子量差优选为200以上。

[0068] 上述混合物优选包含至少1种有机化合物和至少1种有机金属配合物。由此,通过将高价的有机金属配合物回收并再利用,能够削减制造成本。

[0069] 从减低环境负荷和削减制造成本的方面考虑,上述有机金属配合物优选为含有铱(Ir)或铂(Pt)的磷光发光掺杂剂。

[0070] 从降低制造成本的方面考虑,上述混合物优选含有蒽衍生物、二芳基胺衍生物、茈衍生物、茈衍生物中的至少1种。

[0071] 本发明的有机电致发光元件用材料的制造方法经由以下工序制造有机电致发光元件用材料:得到包含多种有机电致发光元件用材料的混合物的工序;以及通过超临界或亚临界色谱法从上述混合物分级回收包含有机电致发光元件用材料的洗脱液而得到多个有效成分的工序。

[0072] 由此,可以提供能够从掩模等成膜设备有效地回收有机电致发光元件用材料并将回收的材料应用于有机电致发光元件的有机电致发光元件用材料的制造方法。

[0073] 以下,对本发明和其构成要素以及用于实施本发明的方式·方案进行详细的说明。应予说明,本申请中,“~”以包含其前后所记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。另外,本发明中“%”、“ppm”等比率为质量基准。

[0074] [本发明的有机电致发光元件用材料的回收方法的概要]

[0075] 本发明的有机EL元件用材料的回收方法是通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物,得到多个有效成分。

[0076] <混合物>

[0077] 本发明的混合物包含多种有机EL元件用材料。

[0078] 这样的混合物例如可以使用附着于有机EL元件的成膜装置内部的混合物,作为该混合物的回收方法,例如可举出溶解于溶解度高的溶剂的方法,进行超临界清洗的方法,进行升华分离的方法,在构件上设置片状掩模等并将掩模等分离的方法,照射激光使其剥离的方法等。

[0079] 作为溶解于溶解度高的溶剂的方法,可以使用将蒸镀掩模浸渍于丙酮、氯苯等有机溶剂的方法,将有机溶剂旋涂于掩模并回收的方法等公知的方法。

[0080] 另外,作为进行超临界清洗的方法,有通过使亚临界或超临界流体与作为有机物的有机EL材料所附着的金属掩模接触而溶解,并将金属掩模的有机EL材料回收的方法。另外,有将金属掩模放置于亚临界流体处理室,在处理室内用亚临界或超临界流体对金属掩模进行清洗的方法,将亚临界或超临界流体直接喷洒于金属掩模的方法等。以CO₂为基础的亚临界或超临界流体有如下优点:能够进行在60℃以下(优选40℃以下)这样的较低温下的处理,能够防止金属掩模本身的热变形,精度高的金属掩模本身也能够以稳定的状态进行再利用。另外,回收的亚临界或超临界流体通过调整压力和温度,CO₂气化并且变为溶液,因此,也具有能够得到含有高浓度的有机EL材料的溶液或者有机EL材料固体化并分散而成的溶液的优点。本发明中,优选通过使用亚临界或超临界流体的超临界清洗来回收混合物。

[0081] 作为在构件上设置片状掩模并将掩模分离的方法,已知有在掩模的单侧或两侧形成以高分子树脂为主体的保护层的方法。即,以金属制掩模/保护层或者保护层/金属制掩模/保护层这样的构成作为基本构成。

[0082] 如果预先形成这样的构成,则在图案形成时,在使以高分子树脂为主体的保护层与图案形成用基材密合而使用的情况下,不仅有有机EL元件用材料沉积在保护层上,而且能够减少对图案形成用基材的划伤。通过对图案形成用基材的划伤变少,因被膜剥离所致的异物化的问题变小,进而,能够在不对图案形成用掩模进行清洗的情况下直接或者仅实施简单的清洗而反复再利用,能够实质上避免金属制图案形成用掩模的制作成本高之类的问题点。

[0083] 上述混合物所含的有机EL元件用材料是指后述的阳极与阴极之间所形成的有机功能层(也称为“有机EL层”、“有机化合物层”)中可以使用的化合物。

[0084] 作为用作有机EL元件用材料的化合物,是一般用于发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子注入层和电子传输层等有机功能层的公知的化合物。

[0085] (1) 发光层中使用的化合物

[0086] 对发光层中使用的化合物没有特别限制,可以使用以往作为有机EL元件中的发光材料而公知的化合物。这样的发光材料主要为有机化合物,根据期望的色调,例如可举出Macromol. Symp. 125卷17~26页中记载的化合物。另外,发光材料可以为聚对亚苯亚乙烯、聚芴这样的高分子材料,进而,也可以使用在侧链导入有上述发光材料的高分子材料、以上述发光材料为高分子的主链的高分子材料。应予说明,如上所述,发光材料除发光性能以外还可以兼具空穴注入功能、电子注入功能,因此,也可以使用后述的空穴注入材料、电子注

入材料的大部分作为发光材料。

[0087] 在构成有机EL元件的层中,该层由2种以上的有机化合物构成时,将主成分称为主体,将其它成分称为掺杂剂,在发光层中并用主体和掺杂剂时,发光层的掺杂剂(以下也称为发光掺杂剂)相对于作为主成分的主体化合物的混合比优选以质量计为0.1质量%以上且小于30质量%。

[0088] 发光层中使用的掺杂剂大致区分为发出荧光的荧光性掺杂剂和发出磷光的磷光性掺杂剂这2种。

[0089] 作为荧光性掺杂剂的代表例,例如可举出蒽衍生物、二芳基胺衍生物、芘衍生物、茈衍生物、香豆素系色素、吡喃系色素、花青系色素、克酮酸铟系色素、方酸铟系色素、氧代苯并蒽系色素、荧光素系色素、若丹明系色素、吡喃铟系色素、芪系色素、聚噻吩系色素或稀土类配合物系荧光体、其它公知的荧光性化合物等。

[0090] 作为本发明的发光层中使用的材料,优选含有磷光性化合物。

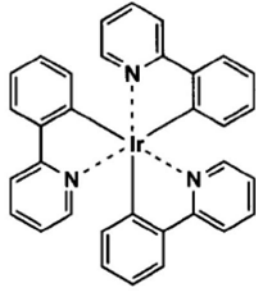
[0091] 磷光性化合物是观测到来自激发三重态的发光的化合物,是磷光量子收率在25℃下为0.001以上的化合物。磷光量子收率优选为0.01以上,进一步优选为0.1以上。上述磷光量子收率可以通过第4版实验化学讲座7的分光II的398页(1992年版、丸善)中记载的方法进行测定。溶液中的磷光量子收率可以使用各种溶剂进行测定,本发明中使用的磷光性化合物只要在任意的溶剂中的任一者中实现上述磷光量子收率即可。

[0092] 磷光性掺杂剂为磷光性化合物,作为其代表例,优选为含有元素周期表中的8~10族的金属的配合物系化合物,进一步优选为铈化合物、钷化合物、铽化合物、钕化合物或铂化合物(铂配合物系化合物),其中,优选为铈化合物、铽化合物、铂化合物,最优选为铈化合物。

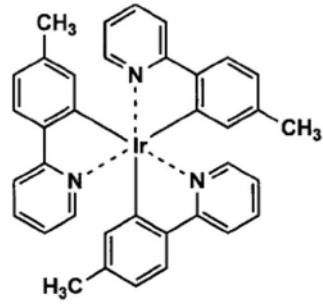
[0093] 作为掺杂剂的例子,是以下的文献或专利公报中记载的化合物。
J. Am. Chem. Soc. 123卷4304~4312页、W000/70655、W001/93642、W002/02714、W002/15645、W002/44189、W002/081488、日本特开2002-280178号公报、日本特开2001-181616号公报、日本特开2002-280179号公报、日本特开2001-181617号公报、日本特开2002-280180号公报、日本特开2001-247859号公报、日本特开2002-299060号公报、日本特开2001-313178号公报、日本特开2002-302671号公报、日本特开2001-345183号公报、日本特开2002-324679号公报、日本特开2002-332291号公报、日本特开2002-50484号公报、日本特开2002-332292号公报、日本特开2002-83684号公报、日本特表2002-540572号公报、日本特开2002-117978号公报、日本特开2002-338588号公报、日本特开2002-170684号公报、日本特开2002-352960号公报、日本特开2002-50483号公报、日本特开2002-100476号公报、日本特开2002-173674号公报、日本特开2002-359082号公报、日本特开2002-175884号公报、日本特开2002-363552号公报、日本特开2002-184582号公报、日本特开2003-7469号公报、日本特表2002-525808号公报、日本特开2003-7471号公报、日本特表2002-525833号公报、日本特开2003-31366号公报、日本特开2002-226495号公报、日本特开2002-234894号公报、日本特开2002-235076号公报、日本特开2002-241751号公报、日本特开2001-319779号公报、日本特开2001-319780号公报、日本特开2002-62824号公报、日本特开2002-100474号公报、日本特开2002-203679号公报、日本特开2002-343572号公报、日本特开2002-203678号公报等。

[0094] 以下,举出磷光性掺杂剂的具体例,但本发明并不限于这些。

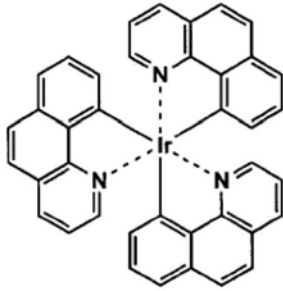
Ir-1



Ir-2

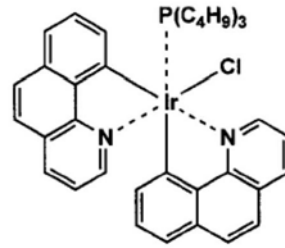


Ir-3

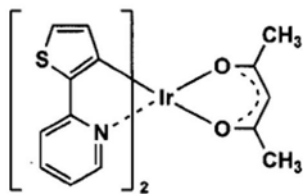


[0095]

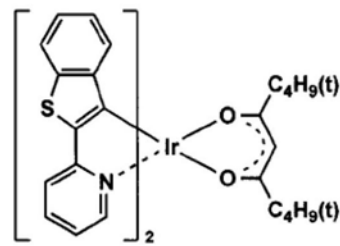
Ir-4



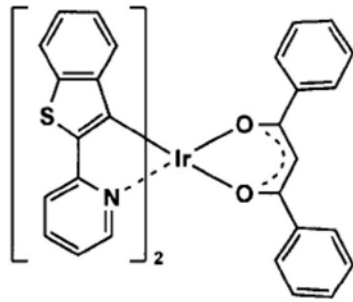
Ir-5



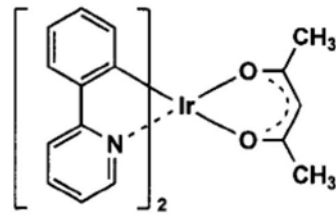
Ir-6



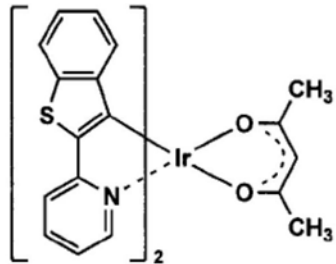
Ir-7



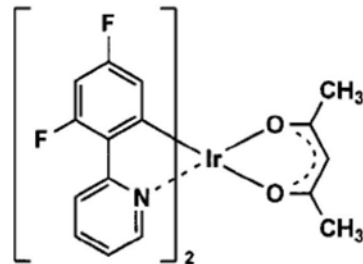
Ir-8



Ir-9

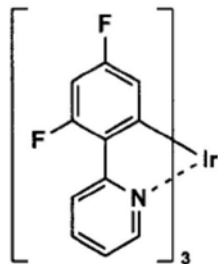


Ir-10

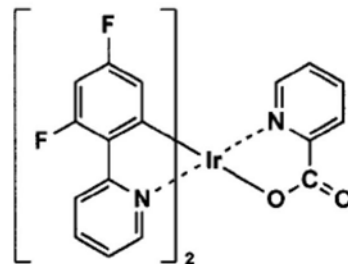


[0096]

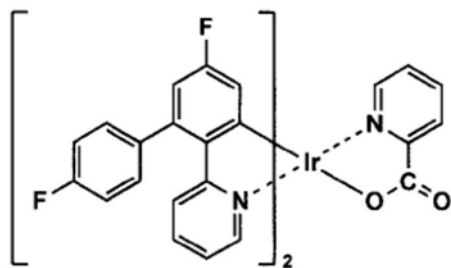
Ir-11

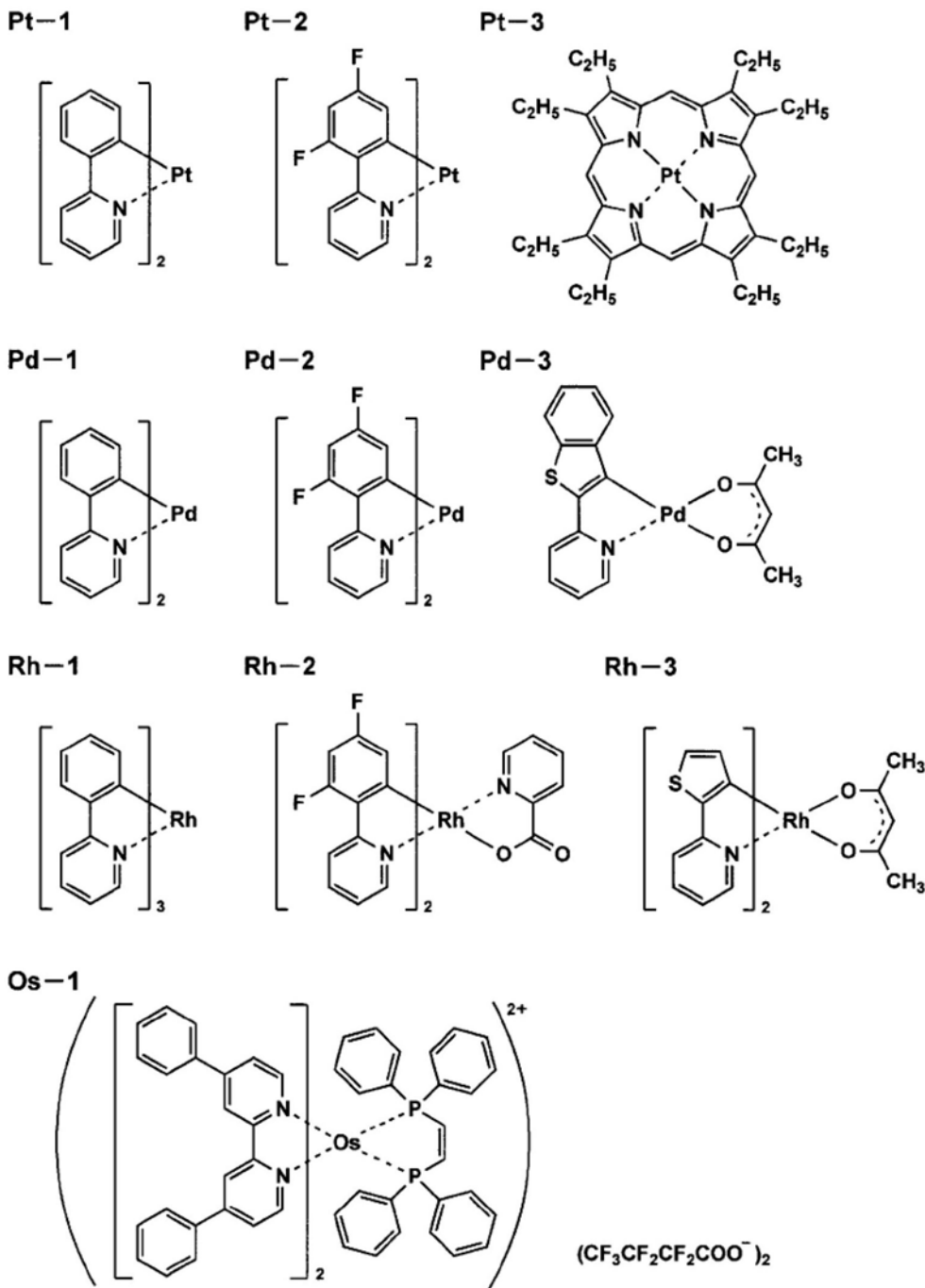


Ir-12



Ir-13





[0098] 作为上述主体化合物,例如可举出具有咪唑衍生物、三芳基胺衍生物、芳香族硼烷衍生物、含氮杂环化合物、噻吩衍生物、呋喃衍生物、低聚亚芳基化合物等基本骨架的化合物,后述的电子传输材料和空穴传输材料也可作为其相应的一个例子而举出。应用于蓝色或白色的发光元件、显示装置和照明装置时,主体化合物的荧光极大波长优选为415nm以下,使用磷光性掺杂剂时,主体化合物的磷光的0-0频带进一步优选为450nm以下。作为发光主体,优选为具有空穴传输能力、电子传输能力,并且能够防止发光的长波长化,且为高Tg(玻璃化转变温度)的化合物。

[0099] 作为发光主体的具体例,例如优选以下的文献中记载的化合物。

[0100] 日本特开2001-257076号公报、日本特开2002-308855号公报、日本特开2001-313179号公报、日本特开2002-319491号公报、日本特开2001-357977号公报、日本特开

2002-334786号公报、日本特开2002-8860号公报、日本特开2002-334787号公报、日本特开2002-15871号公报、日本特开2002-334788号公报、日本特开2002-43056号公报、日本特开2002-334789号公报、日本特开2002-75645号公报、日本特开2002-338579号公报、日本特开2002-105445号公报、日本特开2002-343568号公报、日本特开2002-141173号公报、日本特开2002-352957号公报、日本特开2002-203683号公报、日本特开2002-363227号公报、日本特开2002-231453号公报、日本特开2003-3165号公报、日本特开2002-234888号公报、日本特开2003-27048号公报、日本特开2002-255934号公报、日本特开2002-260861号公报、日本特开2002-280183号公报、日本特开2002-299060号公报、日本特开2002-302516号公报、日本特开2002-305083号公报、日本特开2002-305084号公报、日本特开2002-308837号公报等。

[0101] (2) 空穴注入层和空穴传输层中使用的化合物

[0102] 空穴注入层中使用的化合物(空穴注入材料)是具有空穴的注入、电子的屏障性中的任一者的化合物。另外,空穴传输层中使用的化合物(空穴传输材料)是具有电子的屏障性并且具有将空穴传输至发光层的功能的化合物。因此,本发明中,空穴传输层包含于空穴注入层。这些空穴注入材料和空穴传输材料可以为有机物、无机物中的任一者。

[0103] 具体而言,例如可举出三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查尔酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯基噻衍生物、茚酮衍生物、腺衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、苯胺系共聚物、卟啉化合物、噻吩低聚物等导电性高分子低聚物。这些之中,优选为芳基胺衍生物和卟啉化合物。芳基胺衍生物中,优选为芳香族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物,更优选为芳香族叔胺化合物。

[0104] 作为上述芳香族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物的代表例,可举出N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯基;N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TPD);2,2-双(4-二对甲苯基氨基苯基)丙烷;1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷;N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯;1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷;双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷;双(4-二对甲苯基氨基苯基)苯基甲烷;N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二氨基联苯;N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚;4,4'-双(二苯基氨基)联苯;N,N,N-三(对甲苯基)胺;4-(二对甲苯基氨基)-4'-(4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基)芪;4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯;3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基芪;N-苯基咪唑、以及美国专利第5061569号中记载的分子内具有2个稠合芳香族环的化合物、例如4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(以下,简称为 α -NPD)、日本特开平4-308688号公报中记载的3个三苯基胺单元连接成星爆型的4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯基胺(MTDATA)等。另外,p型-Si、p型-SiC等无机化合物也可以作为空穴注入材料使用。

[0105] 另外,空穴传输层的空穴传输材料优选在415nm以下具有荧光极大波长。即,空穴传输材料优选为具有空穴传输能力并且防止发光的长波长化、且为高Tg的化合物。

[0106] (3) 电子注入层和电子传输层中使用的化合物

[0107] 电子注入层只要具有将从阴极注入的电子传递到发光层的功能即可,作为其材料,可以从以往公知的化合物中选择任意的化合物而使用。作为该电子注入层中使用的化

合物(电子注入材料)的例子,可举出硝基取代苋衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、萘荖等杂环四羧酸酐、碳二亚胺、亚苋基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷和蒽酮衍生物、噁二唑衍生物等。

[0108] 另外,日本特开昭59-194393号公报中记载的一系列的电子传递性化合物在该公报中作为形成发光层的材料而公开,但本发明人等进行了研究,结果可知可以作为电子注入材料使用。进而,上述噁二唑衍生物中,将噁二唑环的氧原子取代为硫原子而得的噻二唑衍生物、具有作为吸电子基团已知的喹啉环的喹啉衍生物也可以作为电子注入材料使用。

[0109] 另外,8-羟基喹啉衍生物的金属配合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(简称为Alq₃)、三(5,7-二氯-8-羟基喹啉)铝、三(5,7-二溴-8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝、双(8-羟基喹啉)锌(Znq)等以及将这些金属配合物的中心金属替换为In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga或Pb而得的金属配合物也可以作为电子注入材料使用。

[0110] 此外,无金属或金属酞菁或者它们的末端被烷基、磺酸基等取代而成的化合物也可以优选作为电子注入材料使用。另外,与空穴注入层同样地,n型-Si、n型-SiC等无机半导体也可以作为电子注入材料使用。

[0111] 电子传输层中使用的优选的化合物优选在415nm以下具有荧光极大波长。即,电子传输层中使用的化合物优选为具有电子传输能力并且防止发光的长波长化、且为高T_g的化合物。

[0112] 本发明的混合物所含的上述的有机EL元件用材料中,从提高回收效率的方面考虑,任2种有机EL元件用材料的分子量差优选为200以上。更优选的是,分子量差优选为5000以下,进一步优选为200~2000的范围内,特别优选为300~1000的范围内。

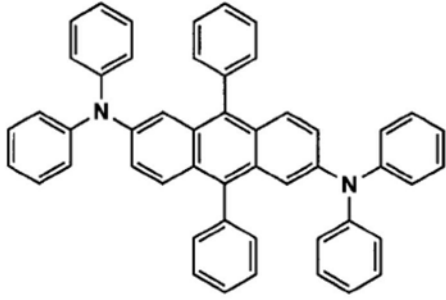
[0113] 另外,本发明的混合物优选包含至少1种有机化合物和至少1种有机金属配合物。有机金属配合物一般为高价,因此,通过回收并使用,能够大幅降低制造成本。

[0114] 作为上述有机金属配合物,可举出上述的磷光发光掺杂剂,从能够削减制造成本的方面考虑,优选为含有Ir或Pt的磷光发光掺杂剂。具体而言,从降低环境负荷和削减制造成本的观点考虑,优选为具有Ir的有机金属配合物。

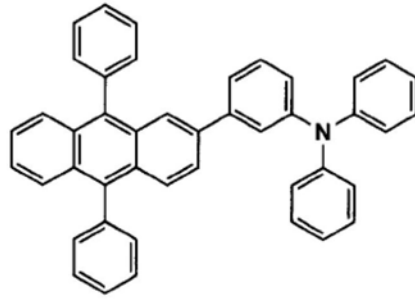
[0115] 另外,上述混合物优选含有蒽衍生物、二芳基胺衍生物、芘衍生物、茚衍生物中的至少1种,优选为蒽衍生物、二芳基胺衍生物中任一者,更优选为蒽衍生物。

[0116] 作为优选的蒽衍生物、二芳基胺衍生物、芘衍生物和茚衍生物,可举出下述所示的化合物,但并不限于这些。

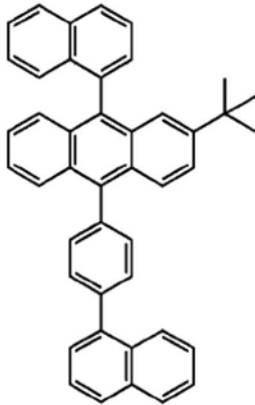
化合物D



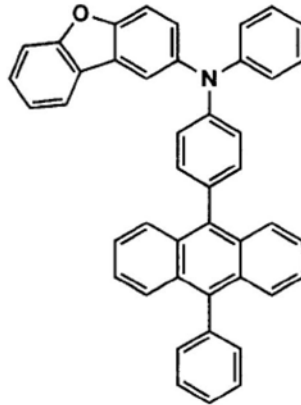
P-1



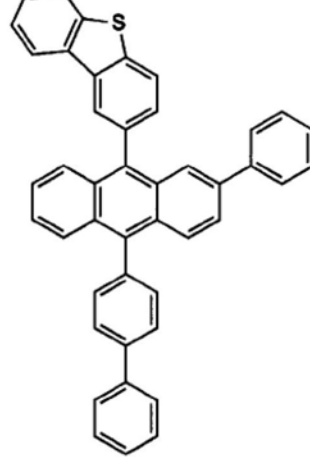
化合物C



P-2

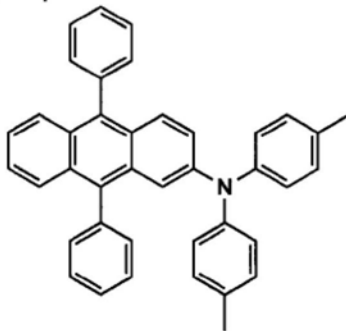


P-3

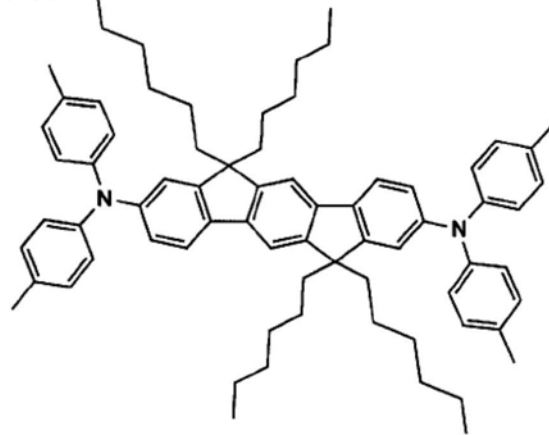


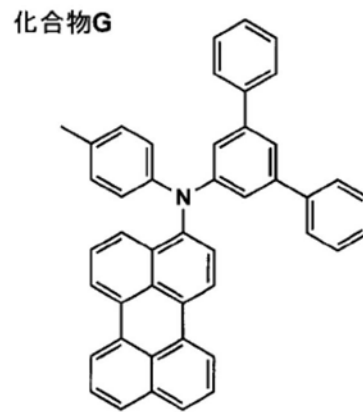
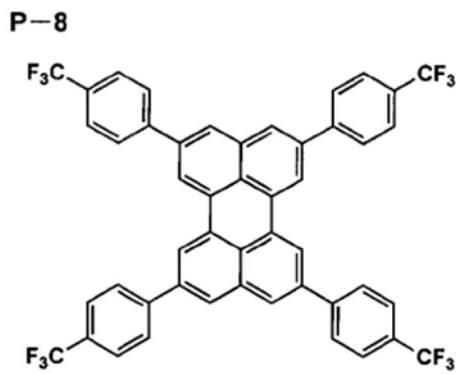
[0117]

P-4

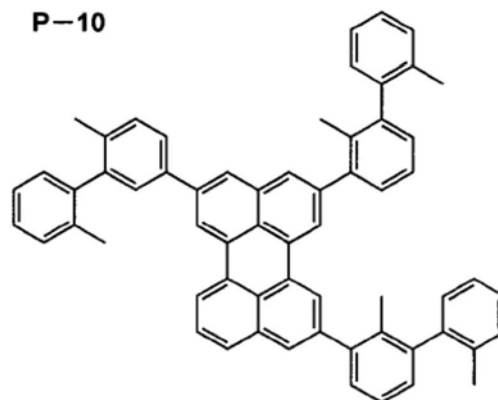
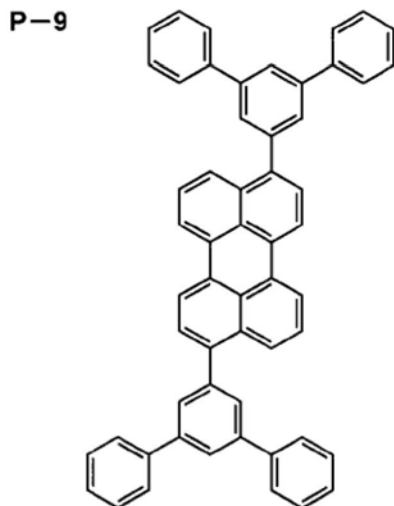


化合物F





[0119]



[0120] <有效成分>

[0121] 通过本发明的有机EL元件用材料的回收方法,通过超临界或亚临界色谱法从上述混合物回收而得到的多个有效成分是指作为有机EL元件用材料有效的成分,有机EL元件的成膜工序中产生的极微量的杂质不属于该成分。

[0122] 另外,有效成分优选为有机材料或金属配合物材料中的任一者,多个有效成分可以为多个有机材料,也可以为多个金属配合物材料,还可以为包含有机材料和金属配合物材料各自单独或多个的材料中的任一者。特别优选同时包含有机材料和金属配合物材料。

[0123] 另外,对于所含的有效成分,例举从蒸镀成膜法的荫罩的回收进行考虑。使用同一荫罩形成多个层时,各层的材料均沉积在荫罩上。另外,在各层各自利用不同的荫罩的情况下,构成各层的材料为单独时,单一材料沉积。如果考虑形成像素的区域,则在形成单色像素时,发光掺杂剂和主体的至少2种沉积,为了得到期望的颜色,也有使用多种发光掺杂剂的情况,为了调整性能,也有使用多种主体的情况。另外,得到白色发光时,需要由至少2种发光掺杂剂和主体形成层。如此,形成像素层时,混合多种材料,另外,近年来,谋求器件的高功能化而迄今为止仅由单一材料形成的功能层也混合或层叠多种材料而形成的情况变多。如此,特别是近年来,实际情况是对从多种材料混合物回收单一材料的方法的期待升高。

[0124] 对于有效成分仅1种,例如功能层仅由单独材料进行蒸镀成膜,在荫罩上仅形成单一材料的情况,已经实施了使用各种纯化法的回收研究,将将其一部分进行再利用。但是,近年来功能层由单独材料形成、使用一个荫罩形成的情况变少,对从包含多个有效成分的

混合物中分别回收单一材料的纯化方法的期待升高。然而,对于该回收方法,尚不存在技术上已确立的方法,单独材料的回收中使用的升华纯化法也如上所述从其纯化机制的观点考虑,原理上并不合适。

[0125] 作为本发明中的多个有效成分,可举出有机EL元件中的发光层、即、发光掺杂剂和主体材料的至少2种有效成分作为优选例,即使是发光层以外的功能层混合或层叠多个材料而使用的情况、或者还可举出在荫罩等上在参与发光的区域以外沉积的材料等也是不言而喻的。

[0126] 磷光发光性掺杂剂也存在含有稀有金属即Ir、Pt等的情况等,一般为高成本,回收的需求高。但是,由于磷光发光性掺杂剂一般为金属配合物,因此,与主体相比为难溶性,难以通过重结晶法进行纯化。另外,与主体相比,由于分子量大,因此,在尝试通过升华纯化法进行分离时,掺杂剂沉积在主体材料已一部分沉积的上部等,分离回收并不容易。

[0127] 荧光发光性掺杂剂一般仅由有机物形成,主体材料和分子结构、分子量、溶解性类似的情况多。因此,不仅难以通过重结晶进行分离,而且基于升华纯化的纯化也并不容易。另外,对于一般对多个成分的分离有效的方法即色谱法,由于分子结构、分子量类似,因此,其分离需要条件研究等,需要很大的努力。

[0128] 发光掺杂剂由于其功能性高,因此,也有时与其它的电子传输材料、空穴传输材料相比以几倍~根据情况10倍以上的高价进行交易,在形成有机EL元件的各功能层中发光层所含的有效成分的分离回收对降低器件制造成本的效果也特别大。

[0129] 本发明中的多个有效成分表示作为有机EL元件用材料的多个成分,此时,1个有效成分可以含有异构体。应予说明,异构体存在结构异构体和立体异构体这2个分类,本发明中的异构体定义为立体异构体。应予说明,本发明中,优选含有旋转异构体、光学异构体、阻转异构体等异构体。

[0130] 另外,如日本特开平7-89950号公报所示,已知通常在纯化中将光学异构体等异构体分离。异构体有时对生物体的影响不同,也存在需要分离纯化的情况,但对于本发明中的有效成分,不需要分离纯化。这是因为本发明中的异构体具有近似的物性值。具有异构体的材料优选在不除去异构体的情况下得到含有异构体的混合物作为有效成分。

[0131] <超临界或亚临界色谱法>

[0132] 色谱法是在固定相使用微粒硅胶,使化合物(A)吸附于其上,将其用被称为洗脱液的流动相(B)缓缓地洗脱而这样进行的方法。

[0133] 此时,化合物(A)与流动相(B)的相互作用相对于硅胶表面与化合物(A)的相互作用(吸附)发生对抗时,化合物(A)在二氧化硅与流动相(B)之间反复进行吸附-脱附的平衡,与二氧化硅的相互作用小的情况下快地洗脱,相互作用大的情况下慢地洗脱。

[0134] 此时,吸附-脱附平衡的重复次数越大,理论塔板数(即纯化效率)越增大,因此,基于色谱法的纯化效率与固定相的长度成比例,也与流动相的通过速度成比例,也与固定相的表面积成比例。

[0135] 对于本发明而言,色谱法中,使用超临界或亚临界色谱法。超临界或亚临界色谱法进行后述,能够实现高度的理论塔板数,另外,没有将大量过量的不良溶剂浓缩的问题,从该方面出发优选。

[0136] 解决不良溶剂浓缩的问题的方法是超临界或亚临界色谱法,是使用超临界或亚临

界流体(超临界或亚临界二氧化碳)的色谱法。

[0137] 超临界二氧化碳是将二氧化碳在高温高压制成超临界流体而成的,其它物质也可以制成这样的超临界流体,但从能够在较低的压力和温度下实现超临界状态的方面考虑,在色谱、萃取中主要使用二氧化碳。

[0138] 该超临界二氧化碳具有与普通的流体、液体不同的特征。其通过改变温度和压力而符合要溶解的物质的极性,能够连续地改变极性。

[0139] 例如,在选择萃取鱼头所含的二十二碳六烯酸时,也使用该超临界二氧化碳,在使用了粘接剂的特殊衣物的清洁时,也可以通过控制温度和压力而制成皮脂溶解而粘接剂不会溶解的超临界二氧化碳来完成。

[0140] 虽然是能够如此具有各种极性的超临界二氧化碳,但在较低的温度和压力的区域中形成的超临界二氧化碳的极性为环己烷、庚烷程度。现在市售的超临界色谱装置中,该程度的极性的超临界二氧化碳在装置内制作,将其与良溶剂混合而进入柱内,利用与通常的HPLC同样的机制进行化合物的纯化。

[0141] 在使用超临界二氧化碳的色谱系统中,流体在通过柱后进入检测器,但通常到该阶段为止保持高温高压状态,二氧化碳也以超临界流体的形式存在。然后,到在常温常压下分取为止的期间,二氧化碳为气体,分取时自行从溶液逸出,因此,不需要不良溶剂的浓缩。此时,可以利用参考文献(生物工学会志88卷,10号,525~528页,2010年)中记载的具备气液分离机构等的二氧化碳回收装置回收二氧化碳,也可以再次作为超临界流体利用。

[0142] 另外,超临界或亚临界色谱法与液相色谱法相比,是理论塔板数非常高的纯化方法,因此,具有能够除去极微量的杂质这样的优点。

[0143] 另外,一般而言,超临界或亚临界色谱法是使用二氧化碳作为流动相的一个成分的工艺,因此,与液相色谱法相比,能够减少回收所需的溶剂量,具有在成本方面的优越性。

[0144] 进而,在从回收的洗脱液除去溶剂时,超临界或亚临界色谱法的洗脱液也含有二氧化碳气体,该二氧化碳气体溶出后,气化并释放到大气,因此,残留的溶液量比液相色谱法少。换言之,超临界或亚临界色谱法的洗脱液的溶质浓度与液相色谱法相比为高浓度。在从色谱回收后的溶液中仅取出溶质时,需要将溶剂蒸馏至干等,但超临界或亚临界色谱法能够削减溶剂馏去所需的能量和时间,在成本方面优点也大。

[0145] 以下对具有如上所述的优点的超临界或亚临界色谱法具体地进行说明。

[0146] 超临界或亚临界色谱法可以使用填充柱、开放柱、毛细管柱。

[0147] (色谱用柱)

[0148] 柱只要是具有能够将注入流动相的试样中的目标物质分离的分离剂的柱就没有特别限定。

[0149] 分离剂根据目标物质从各种分离剂中选择。分离剂的形态没有特别限定。例如,可以以担载于粒子状的载体的状态填充于柱,也可以以担载于收容在柱中的整体式载体的状态收容于柱,还可以以由分离剂构成的整体式成型物的形式收容于柱。

[0150] 在使用填充柱的方法中,如图1所示,可以使用由含有有机溶剂(包括二氧化碳)的超临界流体11、泵12、根据需要的改性剂13、注入分离的有机化合物的注射器14以及分离用的柱15、进一步根据需要的检测器17以及压力调整阀18构成的装置。柱15在柱加热炉16内进行温度调整。作为填充剂,可以适当选择以往的色谱法中使用的二氧化硅、或经表面修饰

的二氧化硅等。

[0151] 本发明中,超临界流体是处于超临界状态的物质。

[0152] 在此,对超临界状态进行说明。物质通过温度、压力(或体积)等环境条件的变化在气体、液体、固体这三种状态之间转变,这是由分子间力与动能的平衡决定的。将以横轴取温度,纵轴取压力而表示气液固三态的转变的图称为状态图(相图),其中,将气体、液体、固体这三相共存并处于平衡的点称为三相点。温度比三相点高时,液体与其蒸气达到平衡。此时的压力为饱和蒸气压,由蒸发曲线(蒸气压线)表示。在比由该曲线表示的压力低的压力时,液体全部气化,并且如果施加比其高的压力,则蒸气全部液化。使压力一定,使温度产生变化,也会在超过该曲线时,液体变为蒸气,或者蒸气变为液体。该蒸发曲线中,在高温、高压侧具有终点,将其称为临界点(critical point)。临界点是对物质赋予特征的重要的点,是无法区别液体与蒸气的状态,气液的界面也会消失。

[0153] 在比临界点高温的状态下,可以不产生气液共存状态地在液体与气体之间转变。

[0154] 将处于临界温度以上且临界压力以上的状态的流体称为超临界流体,将给予超临界流体的温度·压力区域称为超临界区域。另外,将满足临界温度以上或临界压力以上中的任一者的状态称为亚临界(膨胀液体)状态,将处于亚临界状态的流体称为亚临界流体。超临界流体和亚临界流体可以理解为具有高的动能的高密度流体,在溶解溶质这点显示液体的行为,在密度可变性这点显示气体的特征。超临界流体的溶剂特性有各种各样,但低粘性、高扩散性、且对固体材料的渗透性优异是重要的特性。

[0155] 对于超临界状态,例如,如果为二氧化碳,则临界温度(以下,也称为 T_c)为 31°C ,临界压力(以下,也称为 P_c)为 $7.38 \times 10^6 \text{Pa}$,丙烷($T_c = 96.7^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 43.4 \times 10^5 \text{Pa}$),乙烯($T_c = 9.9^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 52.2 \times 10^5 \text{Pa}$)等,在该区域以上时,流体的扩散系数变大且粘性变小,物质移动、达到浓度平衡快,且如液体那样密度高,因此,能够进行效率良好的分离。而且,通过使用如二氧化碳那样的在常压、常温下为气体的物质,回收变得迅速。另外,没有在使用液体溶剂的纯化法中不可避免的微量的溶剂的残留所引起的各种障碍。

[0156] 作为用作超临界流体或亚临界流体的溶剂,优选使用二氧化碳、一氧化二氮、氨、水、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、戊烷等,其中,可优选使用二氧化碳。

[0157] 作为超临界流体或亚临界流体使用的溶剂可以单独使用1种,也可以添加用于调整极性的被称为所谓改性剂(夹带剂)的物质。

[0158] 作为改性剂,例如可举出己烷、环己烷、苯、甲苯等烃系溶剂、氯甲烷、二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯等卤代烃系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇系溶剂、乙醚、四氢呋喃(THF)等醚系溶剂、乙醛二乙缩醛等缩醛系溶剂、丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂、甲酸、乙酸、三氟乙酸等羧酸系溶剂、乙腈、吡啶、N,N-二甲基甲酰胺等氮化合物系溶剂、二硫化碳、二甲基亚砷等硫化合物系溶剂以及水、硝酸、硫酸等。

[0159] 超临界流体或亚临界流体的使用温度基本上只要为本发明的包含多种有机EL元件用材料的混合物溶解的温度以上就没有特别限定,如果温度过低,则有时上述混合物在超临界流体或亚临界流体中的溶解性不足,另外,如果温度过高,则有时上述有机EL元件用材料分解,因此,使用温度范围优选为 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0160] 超临界流体或亚临界流体的使用压力基本上只要是使用的物质的临界压力以上就没有特别限定,如果压力过低,则有时上述混合物在超临界流体或亚临界流体中的溶解

性不足,另外,如果压力过高,则有时在制造装置的耐久性、操作时的安全性等方面产生问题,因此,使用压力优选为1~100MPa的范围内。

[0161] 使用超临界流体或亚临界流体的装置只要是具有上述混合物与超临界流体或亚临界流体接触而溶解于超临界流体或亚临界流体中的功能的装置就没有任何限定,例如可以使用将超临界流体或亚临界流体在封闭系统中使用的间歇方式、使超临界流体或亚临界流体循环而使用的流通方式、将间歇方式和流通方式组合的复合方式等。

[0162] 本发明的超临界或亚临界色谱法中,优选将试样注入流动相后,改变该流动相的组成,在由柱的洗脱最慢的目标物质的峰的拖尾衰减结束的时刻进行下一次的试样注入。

[0163] 改变流动相的组成的工序是改变含有超临界流体或亚临界流体和溶剂的流动相的组成的工序。通过该工序改变流动相的组成,能够加快峰的拖尾的衰减。在柱吸附超临界流体或亚临界流体色谱法中,特别是在进行负载较大量的分离对象化合物的分取操作的情况下,峰显示显著的拖尾。如果在该拖尾衰减之前注入下一次的试样,则拖尾的成分混入下一次的注入的试样的峰成分中,分离的化合物的纯度降低,产生不良情况。因此,必须在等待拖尾完全衰减后进行下一次的试样的注入。因此,通过加快拖尾的衰减,能够加快下一次的试样注入的时机,通过改变流动相的组成,能够促进峰成分从柱的挤出,加快拖尾的衰减。

[0164] 改变流动相中的组成产生与液相色谱法中所谓的步进梯度法同样的效果、通过促进峰成分从柱的挤出,加快了拖尾的衰减。

[0165] 超临界流体或亚临界流体色谱法由于使用高扩散性·低粘度的超临界流体或亚临界流体,因此,流动相的流速大,扩散性高,所以柱的平衡化也快。因此,即使流动相中的组成一时发生变化,如果使流动相中的组成复原,则柱也会迅速地复原到变化前的环境,因此,可以在使拖尾衰减后立即注入下一次的试样。作为结果,能够增加试样的单位时间的处理量,效率性·生产率提高。

[0166] 改变本发明的流动相的组成的工序只要可以在超临界或亚临界色谱装置中进行,就可以采用任何方法。例如,通过增加流动相中的溶剂比率,能够产生流动相的组成的变化,通过变更压力、柱温,流动相中的CO₂密度也会发生变化,包含它们在内发生流动相的组成变化。

[0167] 在流动相中已经含有溶剂,但与流动相中所含的溶剂分开地,在柱的上游且流动相生成装置的下流设置溶剂注入装置,能够增加流动相中的溶剂比率。溶剂注入装置可以为例如由用于保持注入的溶剂的环路配管和流路切换阀、溶剂注入泵构成的溶剂注入装置。

[0168] 溶剂注入装置中使用的环路配管为具有规定容积的管。如果具有环路配管,则试样的注入的定量性提高,并且能够注入更大量的试样,因而优选。本发明中,环路配管的容积根据超临界流体或亚临界流体色谱装置中使用的柱的种类、柱的内径、目标物质的种类、流动相的组成等条件而不同,但需要一次注入大量的溶剂,因此,溶剂注入装置所具有的环路配管优选比试样注入装置所具有的环路配管更大型且能够保持大量的溶剂的环路配管。

[0169] 溶剂注入装置中使用的流路切换阀只要是设置于流动相的流路的开闭自如的阀或旋塞就没有特别限定。例如可举出组合使用二通阀、蝶形阀,或者使用三通阀进行流动相的流路的切换的阀。上述溶剂注入装置中使用的溶剂注入泵可以使用超临界或亚临界色谱

装置的试样注入等中使用的高压泵。

[0170] 使用溶剂注入装置时,溶剂的注入可通过切换流路切换阀并利用溶剂注入泵将溶剂送入柱的流动相来进行。溶剂的注入优选瞬间注入试样的注入容积以上、优选2倍以上、更优选5倍以上的溶剂。作为上限值,优选注入试样的注入容积的30倍以下、优选20倍以下、更优选15倍以下的溶剂。通过采用这样的溶剂注入量,峰的拖尾的衰减进一步加快。

[0171] 从溶剂注入装置注入的溶剂没有特别限定,例如可以为与流动相中所含有的溶剂相同的溶剂,也可以为不同的溶剂。另外,注入的溶剂可以为一种,也可以为两种以上。

[0172] 特别是从进一步加快拖尾的衰减的方面考虑,优选极性高的溶剂。另外,与流动相中所含有的溶剂相比,优选使用极性更高的溶剂。

[0173] 上述改变流动相的组成的工序和将流动相的组成返回到改变前的工序这两个工序优选瞬间进行。此处所谓的瞬间只要是足以产生流动相的变化的时间即可。通过使流动相快速平衡化,下一次的试样注入的时机也变快,因此,在30秒以内、优选10秒以内进行两个工序。

[0174] 峰检测的方法没有特别限定,通常可以通过利用超临界流体或亚临界流体色谱所具有的检测器、例如紫外吸光光谱仪检测出的峰来计量时机。

[0175] [有机电致发光元件用材料的制造方法]

[0176] 本发明的有机EL元件用材料的制造方法是经由以下工序制造有机电致发光元件用材料:得到包含多种有机电致发光元件用材料的混合物的工序;以及通过超临界或亚临界色谱法从上述混合物分级回收包含有机电致发光元件用材料的洗脱液而得到多个有效成分的工序。

[0177] 本发明的有机EL元件用材料的制造方法中,上述混合物、超临界或亚临界色谱法、有效成分与上述的本发明的有机EL元件用材料的回收方法中的混合物、超临界或亚临界色谱法、有效成分意义相同。

[0178] 通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法制造的有机EL元件用材料可举出与上述混合物所含的有机EL元件用材料同样的化合物。即,是发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子注入层和电子传输层等有机功能层中一般使用的公知的化合物。

[0179] [有机电致发光元件]

[0180] 对使用通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法制造的有机EL元件用材料而得到的有机EL元件进行说明。

[0181] 该有机EL元件在基板上具有阳极和阴极以及在这些电极间夹持的1层以上的有机功能层(也称为“有机EL层”、“有机化合物层”)。

[0182] (基板)

[0183] 作为本发明的有机EL元件中可以使用的基板(以下,也称为基体、支撑基板、基材、支撑体等),没有特别限定,可以使用玻璃基板、塑料基板等,另外,可以为透明,也可以为不透明。从基板侧导出光时,基板优选为透明。作为优选使用的透明的基板,可举出玻璃、石英、透明塑料基板。

[0184] 另外,作为基板,为了防止从基板侧侵入氧、水,在依据JIS Z-0208的试验中,优选其厚度为1 μ m以上且水蒸气透过率为1g/(m²·24h·atm)(25℃)以下的基板。

[0185] 作为玻璃基板,具体而言,例如可举出无碱玻璃、低碱玻璃、钠钙玻璃等。从水分的

吸附少的方面考虑,优选无碱玻璃,但如果充分地进行干燥,则可以使用它们中的任一者。

[0186] 塑料基板出于挠性高、轻量且不易破裂、并且能够实现有机EL元件的进一步的薄型化等理由而近年来备受关注。

[0187] 作为用作塑料基板的基材的树脂膜,没有特别限定,例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚乙烯、聚丙烯、赛璐玢、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素(TAC)、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素(CAP)、乙酸邻苯二甲酸纤维素、硝酸纤维素等纤维素酯类或它们的衍生物、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯乙二醇、间规聚苯乙烯、聚碳酸酯、降冰片烯树脂、聚甲基戊烯、聚醚酮、聚酰亚胺、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚、聚砜类、聚醚酰亚胺、聚醚酮酰亚胺、聚酰胺、氟树脂、尼龙、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸或聚芳酯类、有机无机混合树脂等。

[0188] 作为有机无机混合树脂,可举出将有机树脂和通过溶胶·凝胶反应得到的无机高分子(例如二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆等)组合而成的混合树脂。这些之中,特别优选为Arton(JSR株式会社制)或Ape1(三井化学株式会社制)之类的降冰片烯(或环烯烃系)树脂。

[0189] 通常生产的塑料基板的水分的透过性较高,另外,有时也在基板内部含有水分。因此,在使用这样的塑料基板时,优选在树脂膜上设置抑制水蒸气、氧等的侵入的膜(以下,称为“阻隔膜”或“水蒸气密封膜”)。

[0190] 构成阻隔膜的材料没有特别限定,可使用无机物、有机物的被膜或该两者的混合物等。可以形成被膜,优选为通过依据JIS K 7129-1992的方法测定的水蒸气透过度($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$)为 $0.01\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下的阻隔性膜,进一步优选为通过依据JIS K 7126-1987的方法测定的氧透过度为 $10^{-3}\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸气透过度为 $10^{-5}\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下的高阻隔性膜。

[0191] 作为构成阻隔膜的材料,只要是具有抑制水分、氧等导致元件劣化的物质的侵入的功能的材料就没有特别限定,例如可以使用金属氧化物、金属氮氧化物或金属氮化物等无机物、有机物或其两者的混合材料等。

[0192] 作为金属氧化物、金属氮氧化物或金属氮化物,可举出氧化硅、氧化钛、氧化铟、氧化锡、铟·锡氧化物(ITO)、氧化铝等金属氧化物、氮化硅等金属氮化物、氮氧化硅、氮氧化钛等金属氮氧化物等。

[0193] 为了进一步改良该膜的脆弱性,更优选具有这些无机层和由有机材料构成的层的层叠结构。对无机层和有机层的层叠顺序没有特别限定,优选将两者交替层叠多次。

[0194] 阻隔膜优选为通过依据JIS K 7129-1992的方法测定的水蒸气透过度($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$)为 $0.01\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下的阻隔性膜,进一步优选为通过依据JIS K 7126-1987的方法测定的氧透过度为 $10^{-3}\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸气透过度为 $10^{-5}\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下的高阻隔性膜

[0195] 在上述树脂膜上设置阻隔膜的方法没有特别限定,可以为任何方法,例如可以使用真空蒸镀法、溅射法、反应性溅射法、分子束外延法、团簇离子束法、离子镀法、等离子体聚合法、大气压等离子体聚合法、CVD法(化学气相沉积:例如,等离子体CVD法、激光CVD法、热CVD法等)、涂布法、溶胶·凝胶法等。这些之中,从能够形成致密的膜的方面考虑,优选大气压或大气压附近下的等离子体CVD处理的方法。

[0196] 作为不透明的基板,例如可举出铝、不锈钢等金属板、膜,不透明树脂基板、陶瓷制的基板等。

[0197] (阳极)

[0198] 作为有机EL元件的阳极,优选使用以功函数大的(4eV以上)金属、合金、金属的导电性化合物或它们的混合物作为电极物质的阳极。

[0199] 在此,“金属的导电性化合物”是指金属与其它物质的化合物中具有导电性的化合物,具体而言,例如,是指为金属的氧化物、卤化物等且具有导电性的化合物。

[0200] 作为这样的电极物质的具体例,可举出Au等金属、CuI、铟·锡氧化物(ITO)、SnO₂、ZnO等导电性透明材料。上述阳极可以通过将由这些电极物质构成的薄膜通过蒸镀、溅射等公知的方法形成在上述基板上而制作。

[0201] 另外,可以在该薄膜上通过光刻法形成期望形状的图案,另外,在不太需要图案精度时(100μm以上左右),可以在上述电极物质的蒸镀、溅射时介由期望形状的掩模形成图案。

[0202] 从阳极导出发光时,优选使透射率大于10%。另外,作为阳极的薄层电阻优选为几百Ω/sq.以下。进而,阳极的膜厚也取决于构成的材料,但通常在10nm~1μm、优选在10nm~200nm的范围选择。

[0203] (有机功能层)

[0204] 有机功能层(也称为“有机EL层”、“有机化合物层”)至少含有发光层,发光层广义上是指在由阴极和阳极构成的电极中流过电流时发光的层,具体而言,是指在由阴极和阳极构成的电极中流过电流时发光的含有有机化合物的层。

[0205] 本发明的有机EL元件可以根据需要除发光层以外还具有空穴注入层、电子注入层、空穴传输层和电子传输层,采用用阴极和阳极夹持这些层的结构。

[0206] 具体而言,可举出如下等结构。

[0207] (i) 阳极/发光层/阴极

[0208] (ii) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0209] (iii) 阳极/发光层/电子注入层/阴极

[0210] (iv) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极

[0211] (v) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

[0212] (vi) 阳极/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极

[0213] 进而,可以在电子注入层与阴极之间插入阴极缓冲层(例如,氟化锂等),可以在阳极与空穴注入层之间插入阳极缓冲层(例如,酞菁铜等)。

[0214] (发光层)

[0215] 本发明的发光层是从电极或电子传输层、空穴传输层注入的电子和空穴再结合而发光的层,发光的部分可以为发光层的层内,也可以为发光层与邻接层的界面。发光层可以为具有单一组成的层,也可以为由具有相同或不同组成的多个层构成的层叠结构。

[0216] 可以对该发光层自身赋予空穴注入层、电子注入层、空穴传输层和电子传输层等功能。即,可以对发光层赋予以下功能中的至少1个功能:(1)施加电场时,可以利用阳极或空穴注入层注入空穴且可以利用阴极或电子注入层注入电子的注入功能;(2)使注入的电荷(电子和空穴)以电场的力移动的传输功能;(3)在发光层内部提供电子和空穴的再结合

的场所,将其与发光相连的发光功能。应予说明,对于发光层,空穴的注入容易性与电子的注入容易性可以不同,此外,由空穴和电子的迁移率表示的传输功能可以存在大小,但优选具有至少使任一者的电荷发生迁移的功能。

[0217] 对该发光层中使用的发光材料的种类没有特别限制,可以使用以往作为有机EL元件中的发光材料而公知的材料,可以使用通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法而制造的发光层用的有机EL元件用材料。作为这样的发光层用的有机EL元件用材料,在上述的有机EL元件用材料的回收方法中已说明,在此省略。

[0218] 应予说明,发光层中使用的发光掺杂剂可以仅使用上述一种,也可以使用多种,通过同时导出来自这些多种掺杂剂的发光,也能够构成具有多个发光极大波长的发光元件。另外,例如可以加入磷光性掺杂剂和荧光性掺杂剂这两者。层叠多个发光层而构成有机EL元件时,各个层所含有的发光掺杂剂可以相同,也可以不同,可以为单一种类,也可以为多种。

[0219] 进而,可以使用将上述发光掺杂剂导入高分子链或以上述发光掺杂剂作为高分子的主链的高分子材料。

[0220] 发光掺杂剂可以分散于含有主体化合物的层整体,也可以部分分散。发光层中可以进一步加入具有其它功能的化合物。

[0221] (空穴注入层和空穴传输层)

[0222] 对空穴注入层和空穴传输层中使用的材料也没有特别限制,可以使用公知的材料,可以使用通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法制造的空穴注入层和空穴传输层用的有机EL元件用材料。作为这样的空穴注入层和空穴传输层用的有机EL元件用材料,在上述的有机EL元件用材料的回收方法中已说明,因此,在此省略。

[0223] 空穴注入层和空穴传输层可以通过利用例如真空蒸镀法、旋涂法、铸涂法、LB法、喷墨法、转印法、印刷法等公知的方法将上述空穴注入材料和空穴传输材料进行薄膜化而形成。

[0224] 对空穴注入层和空穴传输层的厚度没有特别限制,通常为5nm~5 μ m左右。应予说明,上述空穴注入层和空穴传输层可以分别为由上述材料的1种或2种以上构成的单层结构,也可以为由同一组成或不同组成的多个层构成的层叠结构。另外,设置空穴注入层和空穴传输层两者时,上述的材料中,通常使用不同的材料,但也可以使用相同的材料。

[0225] (电子注入层和电子传输层)

[0226] 对电子注入层和电子传输层中使用的材料也没有特别限制,可以使用公知的材料,可以使用通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法制造的电子注入层和电子传输层用的有机EL元件用材料。作为这样的电子注入层和电子传输层用的有机EL元件用材料,在上述的有机EL元件用材料的回收方法中已说明,因此,在此省略。

[0227] 电子注入层可以通过利用例如真空蒸镀法、旋涂法、铸涂法、LB法、喷墨法、转印法、印刷法等公知的方法将上述电子注入材料进行薄膜化而形成。

[0228] 另外,作为电子注入层的厚度没有特别限制,通常在5nm~5 μ m的范围选择。该电子注入层可以由这些电子注入材料中的1种或2种以上构成的单层结构,或者也可以为由相同组成或不同组成的多个层构成的层叠结构。

[0229] 应予说明,本说明书中,上述电子注入层中,与发光层相比,离子化能量大时,特别

称为电子传输层。因此,本说明书中,电子传输层包含于电子注入层。

[0230] 上述电子传输层也被称为空穴阻挡层(hole block layer),作为其例子,例如可举出国际公开第2000/70655号、日本特开2001-313178号公报、日本特开平11-204258号公报、日本特开平11-204359号公报和“有机EL元件和其工业化最前沿(1998年11月30日NTS公司发行)”的第237页等中记载的空穴阻挡层。特别是在发光层中使用邻位金属配合物系掺杂剂的所谓“磷光发光元件”中,优选采用如上述(v)和(vi)那样具有电子传输层(空穴阻挡层)的构成。

[0231] (缓冲层)

[0232] 在阳极与发光层或空穴注入层之间以及在阴极与发光层或电子注入层之间可以存在缓冲层(电极界面层)。缓冲层是为了降低驱动电压、提高发光效率而设置于电极与有机层之间的层,在“有机EL元件和其工业化最前沿(1998年11月30日NTS公司发行)”的第2编第2章“电极材料”(第123~166页)中有详细记载,有阳极缓冲层和阴极缓冲层。

[0233] 阳极缓冲层在日本特开平9-45479号、日本特开平9-260062号、日本特开平8-288069号等中也有其详细记载,作为具体例,可举出以酞菁铜为代表的酞菁缓冲层、以氧化钒为代表的氧化物缓冲层、无定形碳缓冲层、使用聚苯胺(翠绿亚胺)、聚噻吩等导电性高分子的高分子缓冲层等。

[0234] 阴极缓冲层在日本特开平6-325871号、日本特开平9-17574号、日本特开平10-74586号等中也有其详细记载,具体而言,可举出以锶、铝等为代表的金属缓冲层、以氟化锂为代表的碱金属化合物缓冲层、以氟化镁为代表的碱土金属化合物缓冲层、以氧化铝为代表的氧化物缓冲层等。

[0235] 上述缓冲层优选为极薄的膜,虽然也取决于原材料,但其厚度优选为0.1~100nm的范围。进而,除上述基本构成层以外,也可以根据需要适当层叠具有其它功能的层。

[0236] (阴极)

[0237] 如上所述,作为有机EL元件的阴极,一般使用以功函数小的(小于4eV)金属(以下,称为电子注入性金属)、合金、金属的导电性化合物或它们的混合物作为电极物质的阴极。

[0238] 作为这样的电极物质的具体例,可举出钠、镁、锂、铝、铟、稀土类金属、钠-钾合金、镁/铜混合物、镁/银混合物、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物等。

[0239] 本发明中,可以使用上述举出的物质作为阴极的电极物质,但从更有效地发挥本发明的效果的方面考虑,阴极优选含有IIIA族金属元素而成。即本发明中,如后所述,通过用等离子体状态的氧气将阴极的表面氧化,在阴极表面形成氧化被膜,从而能够防止进一步的阴极的氧化,提高阴极的耐久性。

[0240] 因此,作为阴极的电极物质,优选为具有阴极所要求的优选的电子注入性的金属并且能够形成致密的氧化被膜的金属。

[0241] 作为上述含有IIIA金属元素而成的阴极的电极物质,具体而言,例如可举出铝、铟、镁/铝混合物、镁/铟混合物、铝/氧化铝(Al_2O_3)混合物、锂/铝混合物等。应予说明,上述混合物的各成分的混合比率可以采用作为有机EL元件的阴极而以往公知的比率,但并不特别限定于此。上述阴极可以通过利用蒸镀、溅射等方法将上述电极物质在上述有机化合物层(有机EL层)上进行薄膜形成而制作。

[0242] 另外,作为阴极的薄层电阻优选为数百 Ω/sq .以下,膜厚通常在 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$,优选在 $50\sim 200\text{nm}$ 的范围选择。应予说明,为了使发出光透射,使有机EL元件的阳极或阴极中的任一者为透明或半透明时,发光效率提高,因而优选。

[0243] [有机EL元件的制作方法]

[0244] 作为本发明的有机EL元件的制作方法的一个例子,对由阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极构成的有机EL元件的制作方法进行说明。

[0245] 首先,在适当的基体上,通过蒸镀、溅射等方法以成为 $1\mu\text{m}$ 以下、优选为 $10\sim 200\text{nm}$ 的厚度的方式形成由期望的电极物质例如阳极用物质构成的薄膜,制作阳极。接着,在其上形成例如由通过本发明的有机EL元件用材料的制造方法制造的有机EL元件用材料构成的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层的有机化合物薄膜。

[0246] 作为这些有机化合物薄膜的薄膜化的方法,如上所述,有旋涂法、铸涂法、喷墨法、蒸镀法、印刷法等,但从容易得到均质的膜且不易生产针孔等方面考虑,特别优选真空蒸镀法或旋涂法。

[0247] 另外,每层可以应用不同的成膜法。成膜采用蒸镀法时,其蒸镀条件根据使用的化合物的种类等而不同,一般优选在舟皿加热温度 $50\sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸镀速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^\circ\text{C}$ 、厚度 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 的范围适当选择。

[0248] 形成这些层后,通过例如蒸镀、溅射等方法在其上以成为 $1\mu\text{m}$ 以下、优选 $50\sim 200\text{nm}$ 的厚度的方式形成由阴极用物质构成的薄膜,设置阴极,从而得到期望的有机EL元件。该有机EL元件的制作优选通过1次抽真空而一次性地从空穴注入层制作到阴极,但也可以在中途取出而实施不同的成膜法。此时,需要考虑将作业在干燥非活性气体气氛下进行等。

[0249] [有机EL元件的密封]

[0250] 作为有机EL元件的密封方法,没有特别限定,例如可举出将有机EL元件的外周部用密封用粘接剂密封后,以覆盖有机EL元件的发光区域的方式配置密封构件的方法。

[0251] 作为密封用粘接剂,例如可举出丙烯酸系低聚物、甲基丙烯酸系低聚物的具有反应性乙烯基的光固化和热固化型粘接剂、2-氰基丙烯酸酯等湿固化型等粘接剂。另外,可举出环氧系等的热和化学固化型(双组分混合)。另外,可举出热熔型的聚酰胺、聚酯、聚烯烃。另外,可举出阳离子固化型的紫外线固化型环氧树脂粘接剂。

[0252] 作为密封构件,从能够将有机EL元件薄膜化的观点考虑,可以优选使用聚合物膜和金属膜。

[0253] 在密封构件与有机EL元件的发光区域的间隙,除密封用粘接剂以外,也可以以气相和液相注入氮、氩等非活性气体或氟化烃、硅油这样的非活性液体。另外,也可以使密封构件与有机EL元件的显示区域的间隙为真空或在间隙封入吸湿性化合物。

[0254] [显示装置]

[0255] 使用上述有机EL元件的多色显示装置仅在形成发光层时设置荫罩,其它层是共同的,因此,不需要荫罩等的图案化,可以通过蒸镀法、铸涂法、旋涂法、喷墨法、印刷法等在一面形成膜。

[0256] 仅对发光层进行图案化时,其方法没有限定,优选为蒸镀法、喷墨法、印刷法。使用

蒸镀法时,优选使用荫罩的图案化。

[0257] 另外,也可以使制作顺序相反,依次制作阴极、电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层、阳极。

[0258] 对如此得到的多色显示装置施加直流电压时,如果将阳极设为+、将阴极设为-的极性而施加电压2~40V左右,则可以观测到发光。另外,即使以相反的极性施加电压,也不会流过电流,完全不产生发光。进而,施加交流电压时,仅在阳极为+、阴极为-的状态时发光。应予说明,施加的交流的波形是任意的。

[0259] 多色显示装置可以作为显示器件、显示器、各种发光光源使用。显示器件、显示器中,通过使用蓝、红、绿发光这3种有机EL元件,能够进行全彩显示。

[0260] 作为显示器件、显示器,可举出电视机、电脑、移动设备、AV设备、文字播放显示、汽车内的信息显示等。特别是可以作为重现静止图像、动态图像的显示装置使用,作为动态图像重现用的显示装置使用时的驱动方式为简单矩阵(无源矩阵)方式或有源矩阵方式均可。

[0261] 作为发光光源,可举出家庭用照明、车内照明、钟表、液晶用的背光灯、广告版、信号灯、光存储介质的光源、电子照相复印机的光源、光通信处理机的光源、光传感器的光源等,但并不限于此。

[0262] 另外,可以作为使本发明的有机EL元件具有共振器结构的有机EL元件使用。

[0263] 作为这样的具有共振器结构的有机EL元件的使用目的,可举出光存储介质的光源、电子照相复印机的光源、光通信处理机的光源、光传感器的光源等,但并不限于这些。另外,可以通过进行激光振荡而用于上述用途。

[0264] 本发明的有机EL元件可以作为照明用、曝光光源这样的一种灯来使用,也可以作为投影图像的类型投影装置或直接视认静止图像、动态图像的类型显示装置(显示器)使用。作为动态图像重现用的显示装置使用时的驱动方式为简单矩阵(无源矩阵)方式或有源矩阵方式均可。或者,通过使用2种以上的具有不同发光色的本发明的有机EL元件,可以制作全彩显示装置。

[0265] 以下基于附图对由本发明的有机EL元件构成的显示装置的一个例子进行说明。

[0266] 图2是表示由有机EL元件构成的显示装置的一个例子的示意图。是通过有机EL元件的发光进行图像信息的显示的例如手机等的显示器的示意图。显示器41由具有多个像素的显示部A、基于图像信息进行显示部A的图像扫描的控制部B等构成。控制部B与显示部A电连接,对多个像素分别基于来自外部的图像信息发送扫描信号和图像数据信号,通过扫描信号使每个扫描线的像素根据图像数据信号依次发光而进行图像扫描,将图像信息显示于显示部A。

[0267] 图3是显示部A的示意图。显示部A在基板上具有包含多个扫描线55和数据线56的配线部以及多个像素53等。以下进行显示部A的主要构件的说明。

[0268] 图3中,表示像素53发出的光向白色箭头方向(下方)导出的情况。配线部的扫描线55和多个数据线56分别由导电材料构成,扫描线55和数据线56呈格子状正交,在正交的位置与像素53连接(详细内容未图示)。像素53被从扫描线55施加扫描信号时,从数据线56接收图像数据信号,根据接收的图像数据进行发光。通过将发光颜色为红色区域的像素、绿色区域的像素、蓝色区域的像素适当并排置于同一基板上,能够进行全彩显示。

[0269] 接着,对像素的发光工艺进行说明。

[0270] 图4是表示像素的电路的概略图。像素具备有机EL元件60、开关晶体管61、驱动晶体管62、电容器63等。在多个像素中,作为有机EL元件60,使用红色、绿色、蓝色发光的有机EL元件,通过将它们并排置于同一基板上,能够进行全彩显示。

[0271] 图4中,从控制部B(图4中未图示,示于图2)介由数据线56对开关晶体管61的漏极施加图像数据信号。然后,如果从控制部B介由扫描线55对开关晶体管61的栅极施加扫描信号,则开关晶体管61的驱动开启,施加于漏极的图像数据信号传递到电容器63和驱动晶体管62的栅极。

[0272] 通过图像数据信号的传递,电容器63根据图像数据信号的电位进行充电,并且驱动晶体管62的驱动开启。对于驱动晶体管62,漏极与电源线67连接,源极与有机EL元件60的电极连接,根据施加于栅极的图像数据信号的电位从电源线67对有机EL元件60供给电流。

[0273] 通过控制部B的依次扫描,扫描信号移动到下一扫描线55时,开关晶体管61的驱动关闭。但是,即使开关晶体管61的驱动关闭,电容器63也保持经充电的图像数据信号的电位,因此,驱动晶体管62的驱动保持开启状态,有机EL元件60的发光持续至进行下一次的扫描信号的施加为止。通过依次扫描,当接着施加扫描信号时,根据同步于扫描信号的下一图像数据信号的电位使驱动晶体管62驱动而有机EL元件60发光。即,有机EL元件60的发光是对多个像素各自的有机EL元件60设置作为有源元件的开关晶体管61和驱动晶体管62,进行多个像素53(图4中未图示,示于图3)各自的有机EL元件60的发光。将这样的发光方法称为有源矩阵方式。

[0274] 在此,有机EL元件60的发光可以为基于具有多个灰度电位的多值的图像数据信号进行的多个灰度的发光,也可以为基于2值图像数据信号进行的规定发光量的开启、关闭。

[0275] 另外,电容器63的电位的保持可以持续保持至下一扫描信号的施加,也可以在即将施加下一扫描信号之前进行放电。

[0276] 本发明中,不限于上述的有源矩阵方式,也可以是仅扫描信号扫描时根据数据信号使有机EL元件发光的无源矩阵方式的发光驱动。

[0277] 图5是基于无源矩阵方式的显示装置的示意图。图5中,多个扫描线55和多个图像数据线56夹持像素53而对置并呈格子状地设置。通过依次扫描施加扫描线55的扫描信号时,与经施加的扫描线55连接的像素53根据图像数据信号进行发光。无源矩阵方式中,在像素53没有有源元件,能够实现制造成本的降低。

[0278] 实施例

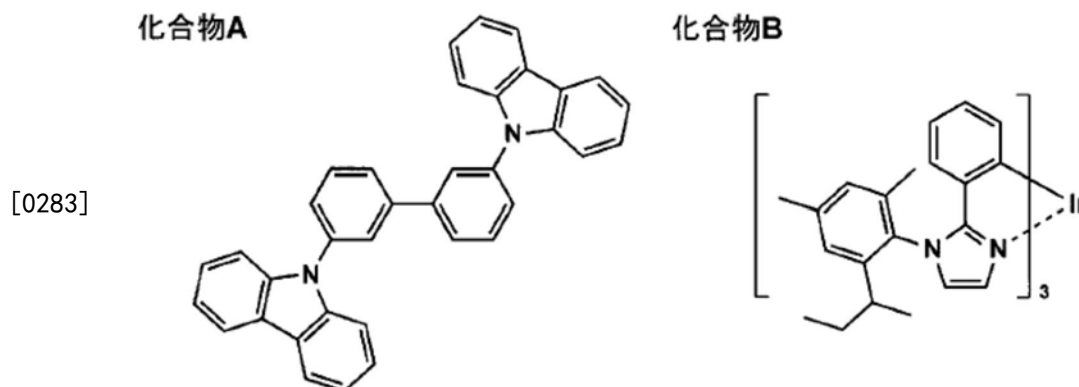
[0279] 以下,举出实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限于这些。应予说明,实施例中,使用“份”或“%”的表示,只要没有特别说明,则表示“质量份”或“质量%”。

[0280] [实施例1]

[0281] 从蒸镀装置取出发光层用的荫罩,用四氢呋喃(THF)清洗,回收主体化合物和掺杂剂的混合物。应予说明,上述荫罩使用主体化合物(下述化合物A)和掺杂剂(下述化合物B)分别以蒸镀速度比20:3蒸镀而得的荫罩。将回收的溶液减压浓缩至0.05质量%左右,得到回收溶液A。该回收溶液A中,分别通过下述所示的方法回收10mL,求出主体化合物和掺杂剂的纯度。

[0282] 应予说明,溶液的质量%由UV吸收光谱测定求出。具体而言,使用预先反复实施了重结晶法和凝胶渗透色谱法而得的高纯度化合物,测定UV吸收光谱,由此制作稀薄浓度区

域的标准曲线。进一步将浓缩的回收溶液的一部分稀释,测定UV吸收光谱,使用预先得到的稀薄浓度区域的标准曲线算出浓度,将由标准曲线求出的浓度和稀释度进行换算,设为质量%。另外,化合物的纯度另行利用HPLC或超临界色谱设备(UPC²、日本Waters公司制)测定254nm的UV吸收谱,以目标峰与其以外的峰的简单面积比求出。



[0284] <重结晶法>

[0285] 一边搅拌回收溶液A 10mL一边缓缓地加入10mL的甲醇,结果固体析出,因此,将其滤取。通过薄层色谱法(TLC)确认滤取物时,确认到来自主体化合物和掺杂剂的斑点,可知主体化合物和掺杂剂没有被分离。

[0286] <凝胶渗透色谱法>

[0287] 对于回收溶液A 1.0mL,使用具备2根内径40mm、长度600mm的凝胶渗透制备柱的再利用制备HPLC系统(日本分析工业公司制),将流动相设为THF,将流速设为15mL/min进行回收。1次循环需要约1小时,两个主峰的前后约10分钟一边废弃流动相一边进行回收。两个主峰的洗脱速度不同,预计在约第7次循环峰重叠,因此,在第6次循环回收洗脱速度快的峰,结果为掺杂剂,在第7次循环回收另一个峰,结果为主体化合物。至结束7次循环为止所需的溶剂的废弃量约为3.8L,处理回收溶液10mL时,算出为需要约38L的溶剂。应予说明,通过HPLC确认回收的主体化合物的纯度,结果为99.8%,掺杂剂的纯度为97.2%。应予说明,仅将掺杂剂再次在同样的条件下反复纯化10次循环,从而能够使纯度为99.7%。

[0288] <柱色谱法>

[0289] 在内径3.0cm、高度150cm的色谱管中,采用四氢呋喃:乙酸乙酯:庚烷=1:8:2的洗脱液组成,如常规方法那样设置硅胶(富士Silysia化学公司制),制作开放柱。使用该柱和洗脱液,对回收溶液A 10mL进行回收纯化,结果主体化合物和掺杂剂依次洗脱。本方法中,至掺杂剂溶出为止需要约4L的洗脱液。另外,通过HPLC确认回收的主体化合物的纯度,结果为97.2%,掺杂剂的纯度为92.0%。

[0290] <液相色谱法>

[0291] 使用具备内径4.6mm、长度250mm的柱(ODS-3, GL Science公司制)的液相色谱装置(HPLC),在流动相为甲醇:水=9:1~3:1的梯度条件下进行回收。应予说明,柱温为40℃,送液速度为1.0mL/min,检测波长为254nm。试样注入量为20μL,结果色谱循环1次需要约15分钟(包括使梯度恢复的时间),主体化合物和掺杂剂依次洗脱。

[0292] 综上所述,估计为了将回收溶液A 10mL完全回收所需的色谱循环次数为500次时,算出需要溶剂量为7.5L,花费时间为125小时。另外,另行通过HPLC确认回收的化合物的纯

度,结果主体化合物的纯度为99.7%,掺杂剂的纯度为99.2%,能够进行高纯度回收。

[0293] <超临界色谱法(1)>

[0294] 使用具备内径4.6mm、长度250mm的柱(Torus 2-PIC,日本Waters公司制)的超临界色谱装置(SFC,日本Waters公司制)装置,在流动相为甲醇:CO₂=1:9~3:7的梯度条件下进行回收。应予说明,柱温为40℃,送液速度为2.0mL/min,压力为15MPa,检测波长为254nm。试样注入量为40μL,结果色谱循环1次需要约8分钟(包括使梯度恢复的时间),主体化合物和掺杂剂依次洗脱。

[0295] 综上所述,估计为了将回收溶液A 10mL完全回收所需的色谱循环次数为250次时,算出需要溶剂量为800mL(仅甲醇),花费时间为33小时。另外,另行通过HPLC确认回收的化合物的纯度,结果主体化合物的纯度为99.8%,掺杂剂的纯度为99.7%,能够进行高纯度回收。

[0296] <超临界色谱法(2)>

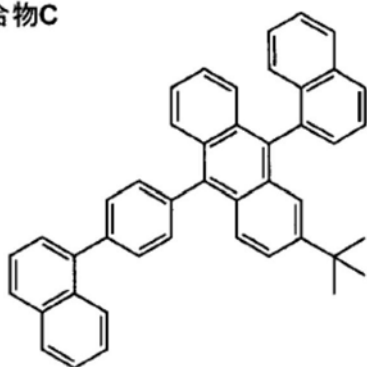
[0297] 上述超临界色谱法(1)与HPLC法相比,掺杂剂的拖尾少,估计死体积为1.0mL。出于缩短色谱循环的目的,在掺杂剂的峰衰减后立即进行使梯度从3:7恢复到1:9的处理并且注入新的试样,结果没有峰重叠,能够将色谱循环1次需要的时间从8分钟缩短到6分钟。以上述超临界色谱法(1)为基准算出为了将回收溶液A 10mL完全回收所需的溶剂量和时间时,均可期待25%的改善。另外,另行通过HPLC确认回收的主体化合物和掺杂剂的纯度,结果与通过上述超临界色谱法(1)回收的样品相同。

[0298] [实施例2]

[0299] 从蒸镀装置取出发光层用的荫罩,用二甲苯清洗,回收主体化合物和掺杂剂的混合物。应予说明,上述荫罩使用主体化合物(下述化合物C)和掺杂剂(下述化合物D)分别以蒸镀速度比100:7蒸镀而得的荫罩。将回收的溶液减压浓缩至0.5质量%左右,得到回收溶液B。通过下述各个方法回收该回收溶液B,求出主体化合物和掺杂剂的纯度。

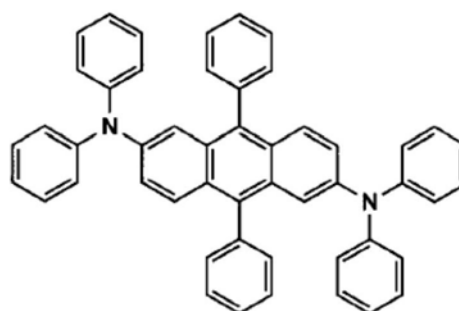
[0300] [化8]

化合物C



[0301]

化合物D



[0302] <液相色谱法>

[0303] 使用具备内径4.6mm、长度250mm的柱(ODS-3, GL Science公司制)的液相色谱装置(HPLC),流动相采用乙腈进行回收。应予说明,柱温为40℃,送液速度为1.0mL/min.,检测波长为254nm。色谱图出现2个峰,回收与各个峰对应的洗脱液。另行通过超临界色谱设备确认回收洗脱液的纯度,结果主体化合物的纯度为96.7%,掺杂剂的纯度为97.2%。

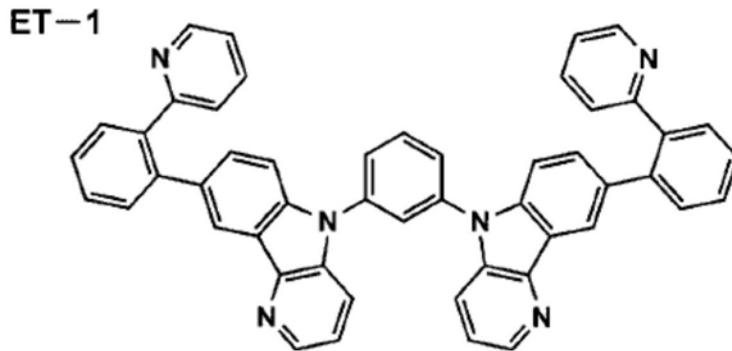
[0304] <超临界色谱法>

[0305] 使用具备内径4.6mm、长度250mm的柱(Torus 2-PIC,日本Waters公司制)的超临界

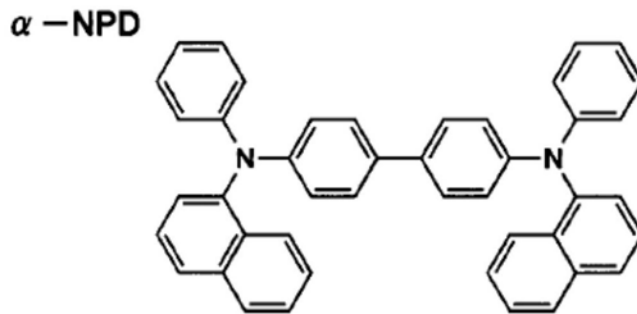
色谱装置(SFC,日本Waters公司制)装置,在流动相为甲醇:CO₂=3:7的条件下进行回收。应予说明,柱温为40℃,送液速度为2.0mL/min.,压力为15MPa,检测波长为254nm。色谱图出现2个峰,回收与各个峰对应的洗脱液。另行通过超临界色谱设备确认回收洗脱液的纯度,结果主体化合物的纯度为99.6%,掺杂剂的纯度为99.4%,能够进行高纯度回收。

[0306] [实施例3]

[0307] 从蒸镀装置取出防附着板,将附着成分溶解回收于氯苯,作为回收溶液C。作为空穴传输材料的 α -NPD、主体化合物(上述化合物A)和掺杂剂(上述化合物B)以及作为电子传输材料的下述化合物ET-1附着于防附着板。



[0308]



[0309] 使用液相色谱法与实施例1中记载的方法同样地对回收溶液C进行回收,但产生色谱峰的重叠。同样地,使用超临界色谱法与实施例1同样地对回收溶液C进行回收,结果,得到峰分离成四个的色谱,能够将四种材料分别分离回收。

[0310] [实施例4]

[0311] 回收附着有主体化合物和掺杂剂的发光层用荫罩,得到回收溶液D~I。通过上述实施例1的<超临界色谱法(1)>的方法进行主体化合物和掺杂剂的回收。将回收溶液所含的主体化合物和掺杂剂示于以下。应予说明,回收溶液各自的掺杂剂浓度为6.0质量%。

[0312] 将回收洗脱液的掺杂剂纯度根据下述基准示于表II。

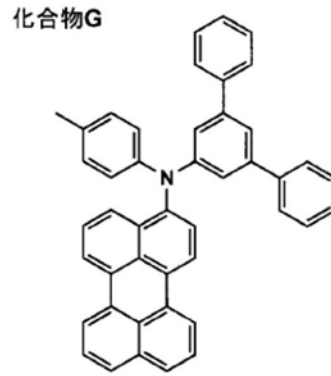
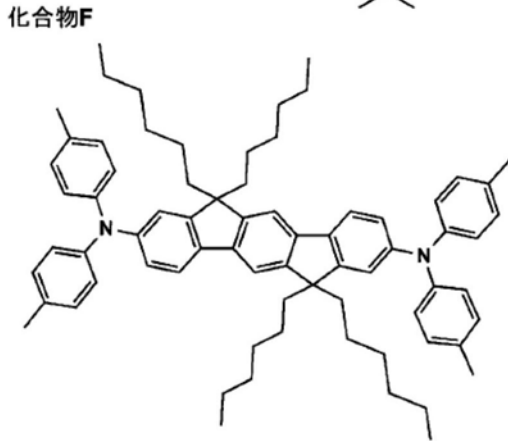
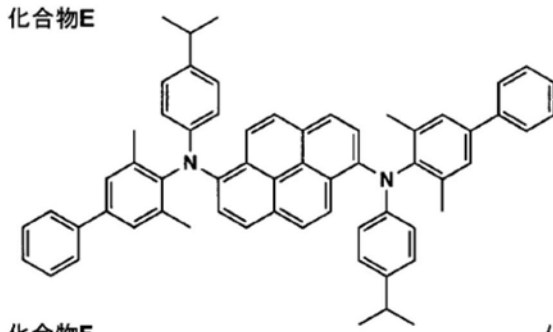
[0313] <回收掺杂剂纯度>

[0314] ◎:99.5%以上

[0315] ○:99.0%以上且小于99.5%

[0316] △:95.0%以上且小于99.0%

[0317] ×:小于95.0%



[0318]

[0319] [表2]

[0320]

水准	回收溶液	主体化合物	掺杂剂	回收掺杂剂纯度	分子量差	备注
X-1	(D)	化合物A	化合物D	△	78	本发明
X-2	(E)	化合物A	化合物E	◎	345	本发明
X-3	(F)	化合物A	化合物G	○	101	本发明
X-4	(G)	化合物C	化合物D	○	102	本发明
X-5	(H)	化合物C	化合物E	◎	266	本发明
X-6	(I)	化合物C	化合物F	◎	419	本发明

[0321] 另外,对于回收掺杂剂纯度高的水准X-2、X-5和X-6,与实施例1<超临界色谱法(2)>同样地,在掺杂剂的峰衰减后立即进行使梯度恢复的处理并且注入新的试样,结果峰没有重叠,能够缩短色谱循环1次所需的时间。

[0322] 综上所述,可知在从包含多个有机EL元件用材料的混合物的回收中,超临界色谱法不论主体化合物种类和掺杂剂,均能够进行有效的回收。另外,可知通过主体化合物与掺杂剂的分子量差为200以上,能够进一步提高回收效率。

[0323] [实施例5]

[0324] <有机EL元件101的制作>

[0325] (阳极的形成)

[0326] 对在100mm×100mm×1.1mm的玻璃基板上成膜100nm的铟·锡氧化物(ITO)作为阳极的基板(AvanStrate株式会社制NA45)进行图案化后,将设置有该ITO透明电极的透明支撑基板用异丙醇进行超声波清洗,用干燥氮气进行干燥,进行5分钟UV臭氧清洗。

[0327] (空穴注入层的形成)

[0328] 使用将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT/PSS)用纯水稀释而成的

溶液,在3000rpm、30秒的条件下,通过旋涂法在该透明支撑基板上形成薄膜后,在200℃下干燥1小时,设置厚度20nm的空穴注入层。

[0329] (空穴传输层的形成)

[0330] 将上述透明支撑基板固定于市售的真空蒸镀装置的基板支架,对各个钼制电阻加热舟皿放入250mg的 α -NPD、200mg的H-1、200mg的ET-1,安装于真空蒸镀装置。

[0331] 接着,将真空槽减压至 4×10^{-4} Pa后,对放入有 α -NPD的上述加热舟皿进行通电而加热,以蒸镀速度0.1nm/秒蒸镀在空穴注入层上,设置20nm的空穴传输层。

[0332] (发光层的形成)

[0333] 将制作至空穴传输层的基板移动到氮气氛下的手套箱中。将下述组成的发光层形成用涂布液混合,在700rpm、25秒的条件下通过旋涂法形成薄膜。进一步进行减压加热干燥(5hpa以下、80℃、30分钟),形成层厚50nm的发光层。

[0334] (发光层形成用涂布液)

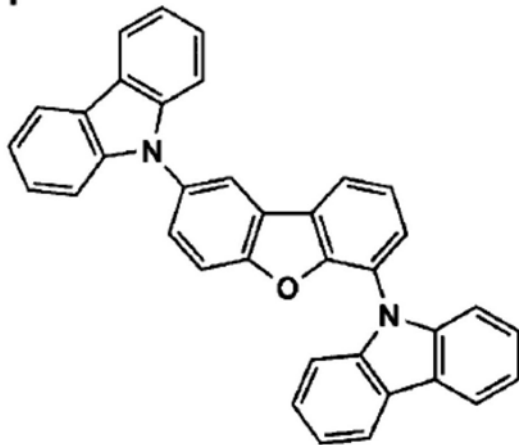
[0335] 主体化合物(化合物A)	10质量份
[0336] 发光掺杂剂(化合物B)	1.2质量份
[0337] 溶剂(乙酸正丙酯)	2200质量份

[0338] (空穴阻挡层的形成)

[0339] 将形成有发光层的基板返回到真空蒸镀装置,对放入有上述化合物H-1的加热舟皿进行通电而加热,以蒸镀速度0.1nm/秒蒸镀在上述发光层上,设置10nm的空穴阻挡层。

H-1

[0340]



[0341] (电子传输层的形成)

[0342] 进一步对放入有上述化合物ET-1的上述加热舟皿进行通电而加热,以蒸镀速度0.1nm/秒蒸镀在上述发光层上,设置40nm的电子传输层。

[0343] (阴极的形成)

[0344] 接着,在不打破真空的状态下移动到另一蒸镀层,蒸镀氟化锂0.5nm作为电子注入层(阴极缓冲层),进一步蒸镀铝110nm形成阴极,制作有机EL元件101。

[0345] (有机EL元件102的制作)

[0346] 上述有机EL元件101的制作中,将发光层形成用涂布液所含有的作为主体材料的化合物A和作为掺杂剂材料的化合物B变更为使用实施例1<超临界色谱法(1)>回收的材料,除此以外,同样地制作有机EL元件102。应予说明,回收材料是在将主体材料和掺杂剂材料各自的回收溶液减压干固后,进行升华纯化后使用。

[0347] <有机EL元件103的制作>

[0348] 上述有机EL元件101的制作中,将发光层形成用涂布液所含有的作为主体材料的化合物A和作为掺杂剂材料的化合物B变更为使用实施例1<超临界色谱法(2)>回收的材料,除此以外,同样地制作有机EL元件103。应予说明,回收材料使用将主体材料和掺杂剂材料各自的回收溶液减压干固而成的材料。

[0349] <有机EL元件101~103的评价>

[0350] 对如上制作的各有机EL元件进行以下的评价。

[0351] (1) 发光效率的测定

[0352] 对于发光效率的测定而言,在室温(25℃)、2.5mA/cm²的恒定电流密度条件下进行点亮,使用光谱辐射亮度计CS-2000(柯尼卡美能达公司制),测定各有机EL元件的发光亮度,求出该电流值下的发光效率(外部导出效率)。将有机EL元件101(比较例)的发光效率设为100时,有机EL元件102和103的发光效率为98~102的值,使用回收材料时也没有发现发光效率的降低。

[0353] (2) 发光寿命的测定

[0354] 对于发光寿命的测定而言,将各有机EL元件在室温25℃、湿度40%RH的条件下进行连续驱动,使用光谱辐射亮度计CS-2000测定亮度,求出测定的亮度半衰的时间(半衰寿命)作为寿命的尺度。驱动条件设为在连续驱动开始时成为10000cd/m²的电流值。将有机EL元件101(比较例)的发光寿命设为100时,有机EL元件102的发光寿命为116,有机EL元件103的发光寿命为121。

[0355] 产业上的可利用性

[0356] 本发明可以用于能够从掩模等成膜设备有效地回收有机电致发光元件用材料并能够将回收的材料应用于有机电致发光元件的有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法。

[0357] 符号说明

[0358] 11 超临界流体

[0359] 12 泵

[0360] 13 改性剂

[0361] 14 注射器

[0362] 15 柱

[0363] 16 柱加热炉

[0364] 17 检测器

[0365] 18 压力调整阀

[0366] 41 显示器

[0367] 53 像素

[0368] 55 扫描线

[0369] 56 数据线

[0370] 60 有机EL元件

[0371] 61 开关晶体管

[0372] 62 驱动晶体管

- [0373] 63 电容器
- [0374] 67 电源线
- [0375] A 显示部
- [0376] B 控制部

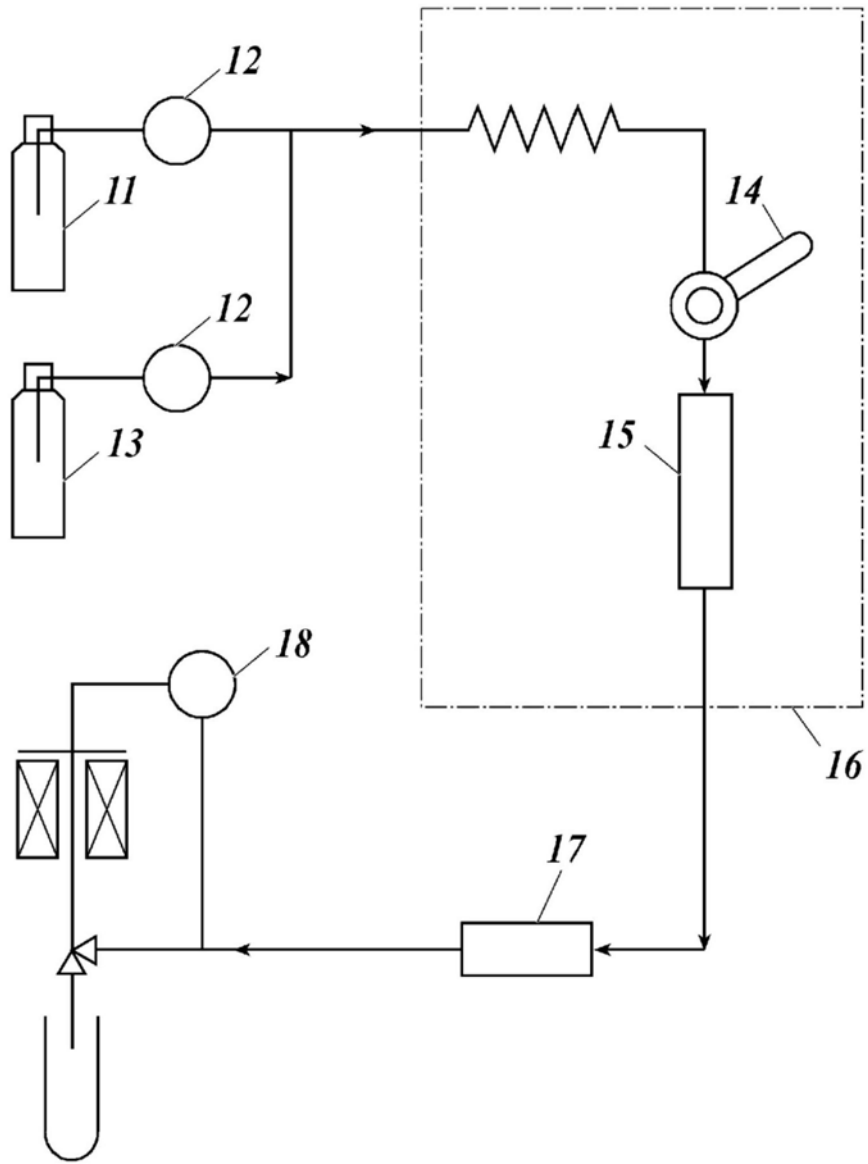


图1

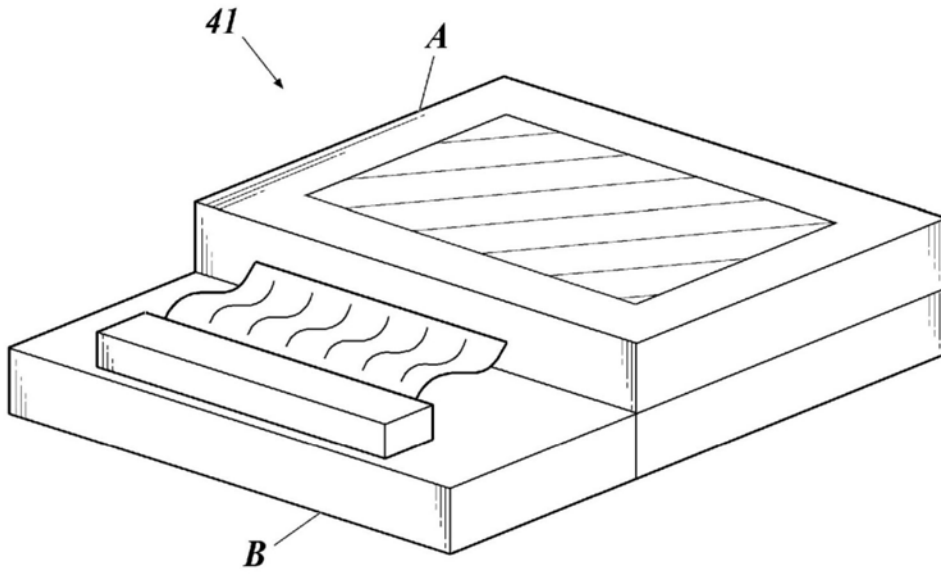


图2

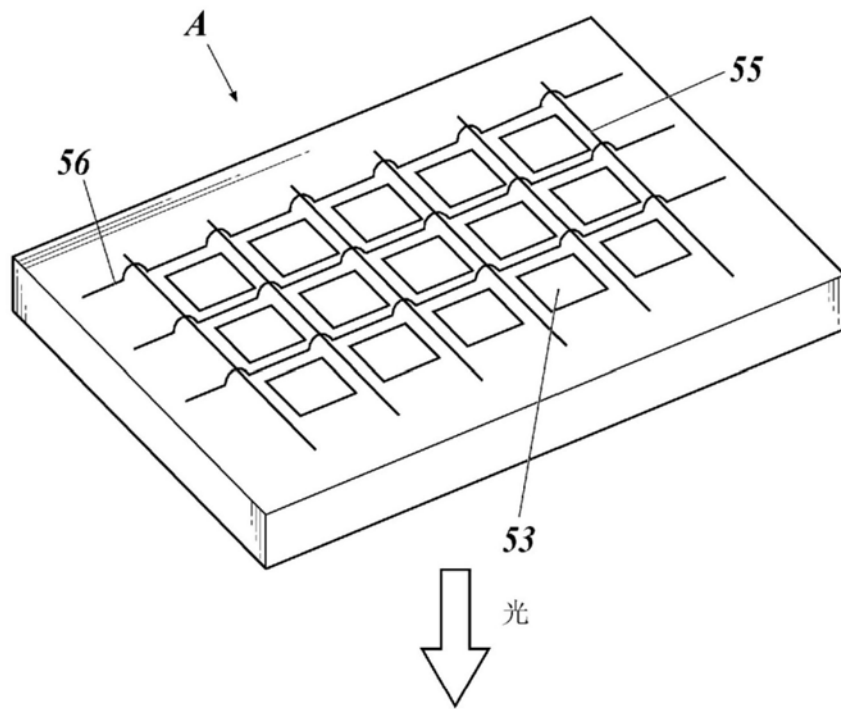


图3

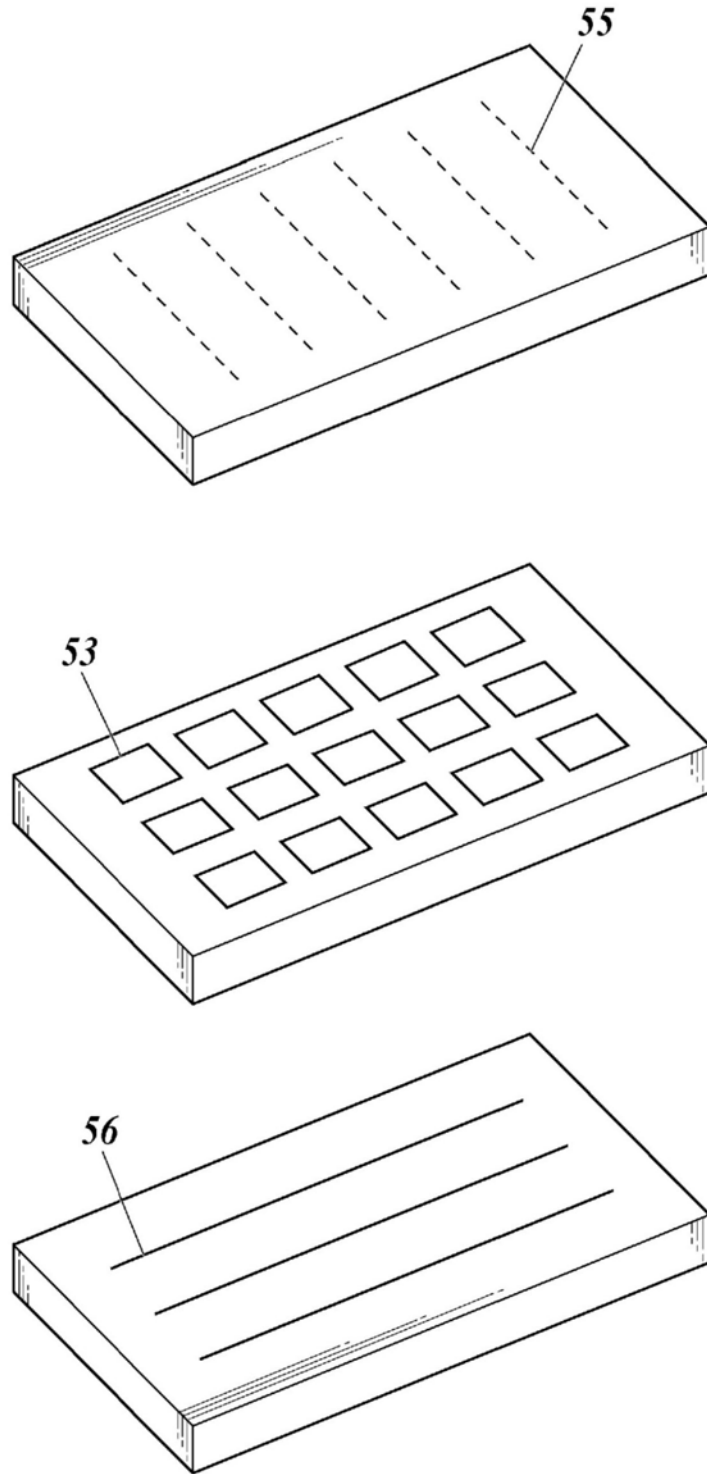


图5

专利名称(译)	有机电致发光元件用材料的回收方法和有机电致发光元件用材料的制造方法		
公开(公告)号	CN110431214A	公开(公告)日	2019-11-08
申请号	CN201880019407.5	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)	柯尼卡美能达株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达株式会社		
[标]发明人	关根昇 仓田拓己 田中勇作 伊藤博人 大谷博史 北弘志		
发明人	关根昇 仓田拓己 田中勇作 伊藤博人 大谷博史 北弘志		
IPC分类号	C09K11/01 H01L51/50 H05B33/10 B01D15/40 C09K11/06		
CPC分类号	Y02P20/544 Y02W30/72		
代理人(译)	苗堃 赵青		
优先权	2017056866 2017-03-23 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的有机电致发光元件用材料的回收方法是通过超临界或亚临界色谱法回收包含多种有机电致发光元件用材料的混合物，得到多个有效成分。

