



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월22일

(11) 등록번호 10-2047679

(24) 등록일자 2019년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0025 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0044066

(22) 출원일자 2019년04월16일

심사청구일자 2019년04월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR101319822 B1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

재원산업 주식회사

전라남도 여수시 낙포단지길 79 (낙포동)

(주)이엠테크

충청남도 서산시 대산읍 독곶로 36-21 ()

(72) 발명자

심성원

전라남도 여수시 낙포단지길 79

(74) 대리인

김정은

심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기발광색소의 회수 방법

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착 이후 원하지 않는 부분에 증착된 유기발광 색소를 농축단계 및 재결정단계를 거쳐 재사용할 수 있는 품질로 정제할 수 있는 수준으로 회수하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 버려지는 값비싼 유기발광색소에 대하여, 유기발광색소의 변색 없이 높은 회수율로 미량의 용매물질을 함유하는 유기발광색소의 회수 방법을 제공할 수 있다

(52) CPC특허분류

H01L 51/56 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140092289 A

KR1020100134856 A

JP2002371125 A

KR101403470 B1

명세서

청구범위

청구항 1

유기발광 표시장치 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 후 회수된 회수 용액으로부터 피롤리돈계 용매를 0.2wt% 이하로 제거하여 유기발광색소의 중간정제 재료를 얻기 위한 유기발광색소 회수방법으로서,

상기 회수 용액을 40~80 mmHg의 압력이 유지되는 증류탑에서 증류하여 농축액을 얻는 단계; 및

상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매에 투입하여 색소 분말로 석출시키는 단계를 포함하며,

유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 상기 용매는 물, 알코올, 또는 물과 알코올의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 증류탑의 하부 온도는 100~130℃인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 농축액과 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 상기 용매의 부피비는 1:8 ~ 1:12인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 농축액 중의 유기발광색소의 농도는 25~35wt%로 상기 증류탑 하부에서 연속적으로 유출되는 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 회수 용액에는 상기 유기발광색소가 0.3~1.0wt% 포함된 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 유기발광색소는 적색 발광색소이며, 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 상기 용매는 물 또는 메탄올인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 유기발광색소는 녹색 발광색소이며, 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 상기 용매는 물 20~30wt%와 이소프로판올 70~80wt%의 혼합물인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 유기발광색소는 청색 발광색소이며, 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 상기 용매는 물인 것을 특징으로 하는 유기발광색소의 회수방법

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 석출된 색소 분말을 150~350mmHg의 압력하에서 여과시킨 후, 60~80℃ 온도, 100~200 mmHg의 압력하에서 24~48시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 유기발광색소의 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광색소의 회수 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착 공정 이후 원하지 않는 부분에 증착된 유기발광색소를 피롤리돈계 용매로 세정한 용액으로부터 색소를 회수함으로써, 중간정제품으로 사용할 수 있는 정도의 품질을 유지하는 유기발광색소의 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 표시장치기술로 각광을 받고 있는 유기발광소자(organic light emitting diode: OLED)를 이용한 유기 발광 표시장치는 전류를 흘려주면 스스로 빛을 내는 자발광체로서 백라이트 및 칼라필터 등이 필요 없는 표시장치이다. OLED 방식의 표시장치는 차세대 정보 표시 기술로서 TV 스크린(Screen), 컴퓨터 모니터, 광고판, 이동전화기, 손으로 들고 다닐 수 있는 정보장치 등에 적용될 수 있다. OLED는 반도체의 성질을 가지는 형광성 유기화합물로서 전압을 가하면 전기 에너지가 빛 에너지로 변환되어 가시광선 범위의 색상의 빛을 내는 전기발광현상(Electroluminescence)을 이용하여 스스로 빛을 내는 자체발광형 유기물질을 말한다.

[0003] 이 기술은 표시장치 사용 중에 항상 켜진 상태로 있어야 하는 백라이트(backlight), 컬러 필터(color filter) 및 액정 등을 사용하는 기존의 LCD(Liquid Crystal Display) 방식의 기술에 있어서는 에너지의 낭비가 발생하고 패널(Panel)의 시야각이 작고 무거운 등의 단점이 있다. 그러나 OLED 방식의 표시장치는 화소(Pixel)를 이루는 발광재료 자체가 발광하여 빛의 3원색인 적색(Red), 녹색(Green) 및 청색(Blue)의 빛을 내어 전색상(full color)을 발현하므로 기존의 LCD 방식의 표시장치보다 에너지가 훨씬 더 적게 소모되어서 에너지 소모 면에서 유리하다.

[0004] 또한, OLED 방식의 표시장치는 유기발광색소 자체가 발광하므로 색상이 선명하고 넓은 시야각과 빠른 응답속도를 가지고 있으며 백라이트가 없으므로 진한 흑색을 발현하고 패널도 얇고 가벼우며 접힐 수 있는 등의 장점이 있어서 차세대 표시장치 방식으로 각광을 받고 있다.

[0005] 유기발광 표시장치의 발광원리는 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 유기물층에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성했다가 안정된 상태로 돌아오면서 방출되는 에너지가 빛으로 변하면서 발광하게 된다.

[0006] 유기물층은 양극과 음극 사이에 형성되며, 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층, 전자수송보조층, 전자주입층 등을 포함하며, 발광은 상기 발광층에서 이루어진다.

[0007] 통상적으로 발광층은 호스트와 도펀트를 일정 중량비로 증착하여 형성되며, 발광하고자 하는 색상에 따라 적절한 호스트 및 도펀트 재료가 사용된다. 일반적으로 발광 색상이 청색, 녹색, 적색인지 등에 따라 사용되는 유기 발광 색소가 달라진다.

[0008] OLED 방식의 패널 제조 공정에 사용되는 OLED 색소들은 그 단가가 킬로그램 당 수십만원에서 수백만원에 달하는 고가이며, 패턴에 따라 증착시에 원하지 않는 부분에 증착된 색소의 양이 투입량의 95~97 wt% 정도로 사용량의 대부분을 차지하고 있다.

[0009] 이러한 폐 색소를 회수하기 위해 다양한 방법이 제안되고 있지만, 그 공정 과정이 매우 복잡하거나 시간이 오래 걸리는 문제점들이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1319822호(2013.10.23.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명은 진공증착공정 이후 버려지는 값비싼 유기발광색소를 재사용 가능한 품질로 정제하기 위하여 회수용액에 함유된 피롤리돈계 용매가 0.2wt% 이하 함유된 중간 정제품인 고순도의 유기발광색소 회수방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 유기발광 표시장치 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 후 회수된 회수 용액으로부터 피롤리돈계 용매를 0.2wt% 이하로 제거하여 유기발광색소의 중간정제 재료를 얻기 위한 유기발광색소 회수방법으로서, 상기 회수 용액을 40~80 mmHg의 압력이 유지되는 증류탑에서 증류하여 농축액을 얻는 단계; 및 상기 농축액을 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매에 투입하여 색소 분말로 석출시키는 단계를 포함하는 유기발광색소의 회수방법을 제공한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 증류탑의 하부 온도는 100~130℃이며, 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 알코올 또는 물일 수 있다.

[0014] 또한, 상기 농축액과 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매의 부피비는 1:8 ~ 1:12인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 농축액 중의 유기발광색소의 농도는 25~35wt%로 상기 증류탑 하부에서 연속적으로 유출되며, 상기 회수 용액에는 상기 유기발광색소가 0.3~1.0wt% 포함될 수 있다.

[0016] 바람직하게는, 상기 유기발광색소는 적색 발광색소이며, 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 물 또는 메탄올이며, 상기 유기발광색소는 녹색 발광색소이며, 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 물 20~30wt%와 이소프로판올 70~80wt%의 혼합물이며, 상기 유기발광색소는 청색 발광색소이며, 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 물이다.

[0017] 바람직하게는, 본 발명의 유기발광색소의 회수방법은, 상기 석출된 색소 분말을 150~350mmHg의 압력하에서 여과시킨 후, 60~80℃ 온도, 100~200 mmHg의 압력하에서 24~48시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 버려지는 값비싼 유기발광색소에 대하여, 유기발광색소의 변색 없이 높은 회수율로 미량의 용매물질을 함유하는 유기발광색소의 회수 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다.

[0020] 유기발광색소는 OLED 표시장치 기술의 핵심 소재로서 OLED 표시장치 패널 제조 공정에서 각 색상별로 표시장치 기판에 원하는 패턴으로 승화 증착된다. 그런데, 증착 과정에서 유기발광색소가 FMM (Fine Metal Mask) 및 방착판 등의 원하지 않는 부분에 증착되어 낭비되는 문제가 발생하므로 이들에 증착된 유기발광색소를 용해시켜 회수할 필요성이 있다.

[0021] 이때 유기발광색소를 용해시켜 회수하기 위하여 용해성이 우수한 용매로서 통상적으로 피롤리돈계 유기 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, 이하 'NMP'라 함)이 주로 사용된다. 이러한 NMP의 비점은 약 202℃이다. 이렇게 NMP를 사용하여 회수되는 회수 용액 중 유기발광색소의 농도는 약 0.3~1.0 wt%일 수 있다.

[0022] 이러한 회수 용액 중에 함유된 유기발광색소는 분리하여 진공에서 가열하여 기체화한 후 다시 고체로 회수하여 고순도로 추가적으로 정제하는 승화법(sublimation)을 적용함으로써 최종적으로 재사용 가능한 정제품이 될 수

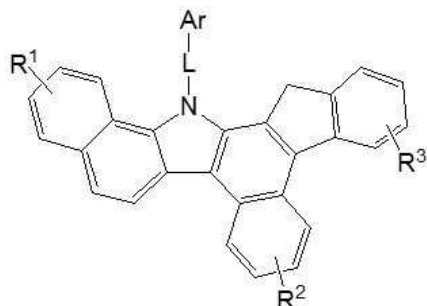
있다. 하지만, 이러한 승화법을 적용하기 위해서는 산출되는 유기발광색소 고체 중의 용매 물질의 농도가 약 0.2 wt% 이하의 미량으로 존재해야 한다.

- [0023] 즉, 유기발광색소 고체 중의 용매 물질의 농도가 약 0.2 wt% 이하인 중간 정제품을 고순도 분말로 회수하여야만 최종 정제과정을 거쳐 재사용 가능한 유기발광색소를 얻을 수 있는 것이다.
- [0024] 그런데 전술한 바와 같이 증착 기구 등에 증착된 유기발광 색소를 피롤리돈계 용매를 이용하여 회수시 회수 용액 내의 유기발광색소의 농도가 0.3~1.0 wt%인 상기 회수 용액으로부터 유기발광색소를 고체로서 회수하기 위해서는 액체 용매인 NMP를 제거하여야 한다. 용매인 NMP는 비점이 약 202℃로 매우 높으므로 이를 증류하여 제거하면 유기발광색소가 변색되는 문제가 발생하고 유기발광색소의 고체 덩어리가 생성되므로, 산출되는 유기발광색소 고체 중의 NMP 농도를 0.2 wt% 이하가 되도록 용매인 NMP를 제거하기 어렵고, 산출된 고체도 유동성이 없기 때문에 반응 용기 밖으로 회수하기 불가능할 수 있는 문제가 있다.
- [0025] 또한, NMP 용매를 증류시켜 회수 용액을 농축시킬 목적으로 NMP를 감압(진공) 하에서 증류시켜 제거하는 경우 농축된 회수 용액을 연속적으로 회수하는 증류탑 하부의 온도가 높을 경우 유기발광색소가 변색하는 문제가 있다.
- [0026] 따라서, 이러한 문제를 해결하고자 본 발명은 하나의 양상에서, 본 발명은 유기발광 표시장치 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 후 회수된 회수 용액으로부터 피롤리돈계 용매를 0.2wt% 이하로 제거하여 유기발광색소의 중간정제 재료를 얻기 위한 유기발광색소 회수방법으로서, 상기 회수 용액을 40~80 mmHg의 압력이 유지되는 증류탑에서 증류하여 농축액을 얻는 단계 및 상기 농축액을 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매에 투입하여 색소 분말로 석출시키는 단계를 포함하는 유기발광색소의 회수방법을 제공한다.
- [0027] 전술한 바와 같이, 본 발명은 회수용액으로부터 피롤리돈계 용매를 0.2wt% 이하로 제거하여 유기발광색소의 중간정제 재료를 얻기 위한 유기발광색소 회수방법으로서, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구로부터 회수된 회수 용액으로부터 유기발광색소를 회수하는 방법을 제공하고자 하므로, 본 발명의 하나의 구체예에 따르는 유기발광색소 회수 방법은, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후, 증착기구로부터 회수된 회수 용액을 준비하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서 상기 회수 용액은 유기발광색소 및 상기 유기발광색소를 용해시키기 위하여 사용된 피롤리돈계 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 상기 피롤리돈계 유기용매는 메틸 피롤리돈, 2-피롤리돈, 디메틸 이미다졸리디논 및 비닐 피롤리돈으로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 피롤리돈계 물질을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)을 포함할 수 있다.
- [0029] 이 단계에서 상기 회수 용액 중의 유기발광색소의 농도는 0.3~1.0 wt%일 수 있다.
- [0030] 한편, 전술한 바와 같이 회수 용액을 농축시킬 목적으로 높은 온도에서 피롤리돈계 유기용매를 증류시켜 제거하는 경우, 농축된 회수 용액을 연속적으로 회수하는 증류탑 하부의 온도가 높아지며 이 경우 유기발광색소가 변색하는 문제가 있을 수 있다.
- [0031] 이를 해결하고자 본 발명자들은 회수 용액을 가열시켜 피롤리돈계 유기용매를 제거 시에 진공도를 증가시킴으로써, 증류탑 하부의 온도를 낮게 유지하면서도 피롤리돈계 유기용매를 제거할 수 있음을 밝혔다.
- [0032] 따라서 본 발명의 또 다른 구체예에 따르는 유기발광색소 회수 방법은 회수 용액을 40~80 mmHg의 압력(진공도)에서 100~130℃로 증류시켜 농축시키는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0033] 가열 온도가 100~130℃보다 낮으면 제거하고자 하는 피롤리돈계 유기용매의 증류를 통한 제거가 효율적으로 수행되지 않을 수 있으며, 가열 온도가 100~130℃보다 높으면 유기발광색소의 변색이 발생하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0034] 또한 진공도가 40~80 mmHg를 벗어나면 피롤리돈계 유기용매를 증류시키기 위한 가열 온도가 100~130℃를 벗어나는 문제가 있을 수 있다.
- [0035] 이 단계에서 회수 용액 중의 유기발광색소의 농도가 25~35wt%가 되도록 회수 용액을 농축시킬 수 있다.
- [0036] 이 단계에서 증류를 통하여 회수되는 피롤리돈계 유기용매의 회수율은 96~99wt%일 수 있다.
- [0037] 한편, 농축된 상기 회수 용액으로부터 고체 유기발광색소를 석출하기 위하여, 본 발명의 또 다른 구체예에 따른

유기발광색소 회수 방법은, 농축된 회수 용액을 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매에 적가하여 유기발광색소 고형물을 석출하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0038] 이 단계에서, 농축된 회수 용액을 유기발광색소에 대한 용해도가 낮고 저비점의 용매에 적가함으로써 소량의 피롤리돈계 유기용매와 다량의 또 다른 용매, 즉 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매의 혼합 용매에 유기발광색소 화합물을 노출시킴으로써 혼합 용매 중에서의 유기발광색소 화합물의 용해도를 급격히 낮춰 이 용해도를 초과하는 유기발광색소를 분말로서 석출시켜 순도가 높은 유기발광색소를 회수할 수 있다.
- [0039] 이때 혼합 용매 중에서는 증류로서 제거하기 힘들었던 고비점의 피롤리돈계 유기용매가 다른 용매와 혼합됨으로써 피롤리돈계 유기용매를 제거하기 쉽게 할 뿐만 아니라 이 혼합물을 용액으로서 증류탑 하부로부터 쉽게 연속적으로 제거할 수 있다.
- [0040] 이 단계에서 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 알코올 및/또는 물일 수 있으며, 알코올은 $C_1 \sim C_4$ 알코올일 수 있으며, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 및/또는 이소프로판올일 수 있다.
- [0041] 또한 이 단계에서 농축된 회수 용액을 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매에 적가하는 단계는 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 이 온도 범위를 벗어나면 유기발광색소의 석출이 효율적이지 않을 수 있다.
- [0042] 이 단계 후에 수득되는 유기발광색소 고체 중의 피롤리돈계 유기용매 물질의 농도는 0.2wt% 이하일 수 있다.
- [0043] 또 다른 구체예에서, 농축된 회수 용액과 상기 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매의 부피 비는 예컨대 1:8 ~ 1:12일 수 있으며, 바람직하게는 1:10일 수 있다. 이 범위를 벗어나면 유기발광색소의 석출이 효율적이지 않을 수 있다.
- [0044] 상기 단계를 거친 이후, 농축된 회수 용액과 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매의 혼합물에는 유기발광색소의 고형물이 석출된다. 이러한 유기발광색소의 고형물을 용매 혼합물로부터 분리하기 위하여 여과 장치 및 여과지를 사용하여 여과할 수 있다. 이러한 여과는 예컨대 150~350mmHg의 압력 하에서 수행될 수 있으며 여과지는 5A 여과지를 사용할 수 있다.
- [0045] 그리고 혼합 용매가 모두 여과 장치를 통과한 후에 여과 장치에 얻어진 유기발광색소 분말에 혼합 용매 중 하나로 사용한 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매를 새로이 투입하여 유기발광색소 분말을 세정하여 유기발광색소 분말에 부착되어 있는 불순물 및 피롤리돈계 용매를 제거한다.
- [0046] 상기 여과 장치로부터 유기발광색소 분말 시료를 회수하여 시료 중에 남아 있는 저비점의 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매를 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 온도의 오븐(Oven) 중에서 24~48 시간 동안 100~200 mmHg의 감압 하에서 건조하여 유기발광색소 고체 분말을 수득할 수 있다. 상기 유기발광색소 고체 분말 중의 피롤리돈계 유기 용매 물질의 농도는 0.2 wt% 이하일 수 있다.
- [0047] 본 발명의 하나의 구체예에 따르면, 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 증착기구로부터 회수된 회수 용액으로부터 회수되는 유기발광색소의 회수율은 65~97 wt%일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 하나의 양상에 따르는 유기발광색소의 회수 방법에 의하여 회수될 수 있는 유기발광색소는 적색(Red), 녹색(Green) 및/또는 청색(Blue)의 빛을 내는 유기발광색소일 수 있다. OLED 표시장치용 발광재료로서 사용되는 화합물질은 일반적으로 극성이 낮은 방향족 화합물이며 OLED 패널 제조업체 별로 사용하는 발광재료가 다르고 그 화학구조들은 통상적으로 공개되지 않으며 용해성이 우수한 용매인 피롤리돈계 유기 용매, 예컨대 NMP에 잘 용해된다.
- [0049] 더욱 상세히 설명하면, 하나의 구체예에서 본 발명의 구체예에 따라 회수될 수 있는 적색 발광재료는 아래 화학식 1의 구조식을 가질 수 있으며, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0050] [화학식 1]



[0051]

[0052] 상기 화학식 1에서 각 기호는 아래와 같이 정의될 수 있다.

[0053] Ar은 C₆~C₆₀의 아릴기, 플루오렌일기, N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리, 지방족고리 및 융합고리로서 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0054] R¹, R² 및 R³는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 플루오렌일기, N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리, C₃~C₆₀의 지방족고리, C₆~C₆₀의 아릴기, C₁~C₅₀의 알킬기, 및 C₂~C₂₀의 알켄일기로서 이루어진 군에서 선택되며, 이웃한 R¹끼리, 이웃한 R²끼리 또는 이웃한 R³끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 이때, 이웃한 기끼리 서로 결합하여 형성된 고리는 C₆~C₆₀의 방향족고리; 플루오렌; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; 또는 C₃~C₆₀의 지방족고리; 등일 수 있다.

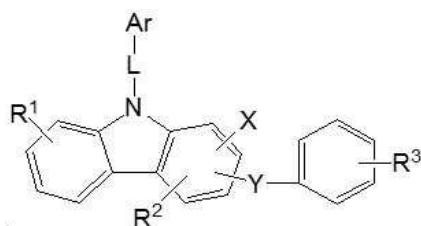
[0055] L은 단일결합, C₆~C₆₀의 아릴렌기, N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리, 및 C₃~C₆₀의 지방족고리로서 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0056] 본 발명의 구체예에 따라 적색 발광재료를 회수하는 경우, 농축된 회수 용액을 적가하는 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 이소프로판올 등과 같은 알코올 및/또는 물일 수 있다.

[0057] 본 발명의 구체예에 따라 회수되는 적색 발광재료는 회수율이 80~97 wt%일 수 있다.

[0058] 또 다른 구체예에서, 본 발명의 구체예에 따라 회수될 수 있는 녹색 발광재료는 아래 화학식 2의 구조식을 가질 수 있으며, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0059] [화학식 2]



[0060]

[0061] 상기 화학식 2에서, Ar, L, R¹~R³은 화학식 1에서 정의된 것과 동일하게 정의될 수 있다.

[0062] X는 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 플루오렌일기, N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리, C₃~C₆₀의 지방족고리, C₆~C₆₀의 아릴기, C₁~C₅₀의 알킬기, 및 C₂~C₂₀의 알켄일기로서 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, Y는 단일결합, C₆~C₆₀의 아릴렌기, N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리, 및 C₃~C₆₀의 지방족고리로서 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

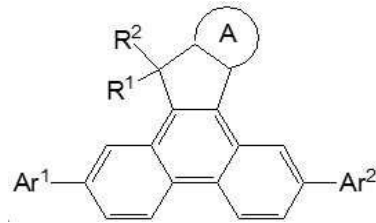
[0063] 본 발명의 구체예에 따라 녹색 발광재료를 회수하는 경우, 농축된 회수 용액을 적가하는 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 바람직하게는 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 이소프로판올 등과 같은 알코올 및/또는 물일 수 있으며, 바람직하게는 이소프로판올일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 이소프로판올과 물의 혼합물일 수

있다.

[0064] 본 발명의 구체예에 따라 회수되는 녹색 발광재료는 회수율이 85~97 wt%일 수 있다.

[0065] 또 다른 구체예에서, 본 발명의 구체예에 따라 회수될 수 있는 청색 발광재료는 아래 화학식 3의 구조식을 가질 수 있으며, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0066] [화학식 3]



[0067]

[0068] 상기 화학식 3에서, R^1 , R^2 은 서로 동일하거나 상이하며 화학식 1에서 정의된 R^1 과 동일하게 정의될 수 있고, Ar^1 과 Ar^2 는 서로 동일하거나 상이하며 화학식 1에서 정의된 Ar과 동일하게 정의될 수 있으며, A환은 $C_6 \sim C_{60}$ 의 방향족고리, 또는 N, S, P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2 \sim C_{60}$ 의 헤테로고리일 수 있다.

[0069] 본 발명의 구체예에 따라 청색 발광재료를 회수하는 경우, 농축된 회수 용액을 적가하는 유기발광색소에 대한 용해도가 낮은 용매는 바람직하게는 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 이소프로판올 등과 같은 알코올 및/또는 물일 수 있다.

[0070] 본 발명의 구체예에 따라 회수되는 청색 발광재료는 회수율이 65~96 wt%일 수 있다.

[0071] [실시예 1]

[0072] 본 발명의 구체예에 따라 적색 발광재료를 회수하기 위하여 아래 과정을 실시하였다.

[0073] 유기 발광 표시장치의 제조공정에서 유기발광층의 진공증착공정 이후 증착기구로부터 회수된 회수 용액을 준비하였다. 상기 회수 용액은 NMP를 함유하는 유기용매 및 OLED 적색 발광재료를 포함하였으며, 상기 회수 용액 중의 적색 발광재료의 농도는 0.3~1.0wt%이었다.

[0074] 상기 회수 용액을 증류탑에 넣고, 50 mmHg의 진공도에서 100℃로 가열시켜, 상기 회수 용액 중의 적색 발광재료의 농도가 30wt%가 될 때까지 농축시켰다. 이 때, NMP를 함유하는 유기용매를 증류탑 상부로부터 회수하고, 적색 발광재료를 함유하는 농축된 회수 용액을 증류탑 하부로부터 회수하였다.

[0075] 교반기가 설치된 500 mL 크기의 베셀(Vessel)에 하기 표 1에 기재된 바와 같은 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매로 물 200 mL를 투입하고 교반기를 작동시켰다. 이때 베셀을 20~30℃ 온도로 유지하였다.

[0076] 증류탑 하부로부터 회수한 적색 발광재료를 함유하는 농축된 회수 용액 20mL를 취하여 20~30℃로 냉각시키고, 이후 상기 베셀을 100~150rpm의 교반속도로 교반하면서 상기 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매에 분당 1 mL의 속도로 적가하였다. 이 때 적가 속도가 빠를 경우 농축된 회수 용액이 충분히 희석되지 않음으로써, 석출되는 발광재료 중의 NMP 함량이 높아질 수 있으므로 적절한 적가 속도를 유지해야 한다.

[0077] 이후 석출된 적색 발광재료 고형물을 분리하기 위하여 5A 여과지 및 여과장치를 사용하여 150~350 mmHg의 감압 하에서 여과시켰다.

[0078] 이후 산출된 적색 발광재료 고형물을 상기 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매로 세정하여 불순물 및 NMP 용매를 제거하였다.

[0079] 이후 여과장치로부터 적색 발광재료 고형물을 회수하여 60~80℃ 온도의 오븐 중에서 24~48시간 동안 100~200 mmHg의 감압 하에서 건조하여 적색 발광재료 고체를 획득하였다.

[0080] [실시예 2] 내지 [실시예 4]

[0081] 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매로 하기 표 1에 기재된 물질을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광색소를 회수하였다.

[0082] 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 회수된 적색 발광재료의 회수율은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0083]

실시예	발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매	적색 발광재료 회수율
1	물	90 wt%
2	메탄올	95 wt%
3	에탄올	80 wt%
4	이소프로판올(IPA)	80 wt%

[0084] 상기 표 1에서 알 수 있는 것과 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 적색 발광재료를 회수할 경우 회수율은 80~95wt%로서 회수율이 매우 높았다. 또한, 수득된 적색 발광재료 고체 중의 NMP 농도는 0.2 wt% 이하였다.

[0085] [실시예 5] 내지 [실시예 8]

[0086] 본 발명의 구체예에 따라 녹색 발광재료를 회수하기 위하여 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하였으며, 다만 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매는 하기 표 2와 같다. 그 결과 녹색 발광재료의 회수율은 하기 표 2와 같으며, 회수한 용액은 NMP를 함유하는 유기용매 및 OLED 녹색 발광재료를 포함하였다.

표 2

[0087]

실시예	발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매	녹색 발광재료 회수율
5	물 10 wt% + IPA 90 wt%	85 wt%
6	물 20 wt% + IPA 80 wt%	90 wt%
7	물 30 wt% + IPA 70 wt%	95 wt%
8	물 40 wt% + IPA 60 wt%	96 wt%

[0088] 상기 표 2에서 알 수 있는 것과 같이, 녹색 발광재료의 회수율은 85~96wt%로서 매우 높았다.

[0089] [실시예 9] 내지 [실시예 12]

[0090] 본 발명의 구체예에 따라 청색 발광재료를 회수하기 위하여 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하였으며, 발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매는 하기 표 3과 같다. 그 결과 청색 발광재료의 회수율은 하기 표 2와 같으며, 회수한 용액은 NMP를 함유하는 유기용매 및 OLED 청색 발광재료를 포함하였다.

표 3

[0091]

실시예	발광재료에 대한 용해도가 낮은 용매	청색 발광재료 회수율
9	물	95 wt%
10	메탄올	65 wt%
11	에탄올	70 wt%
12	IPA	65 wt%

[0092] 상기 표 3에서 알 수 있는 것과 같이, 청색 발광재료의 회수율은 65~95wt%로서 매우 높았다.

[0093] 상기 표 1 내지 표 3의 결과로부터, 본 발명에 따라 유기발광색소를 회수할 경우 R, G, B에 상관없이 매우 높은 회수율로 유기발광색소를 회수할 수 있음을 알 수 있으며, 용매에 따라 회수율이 달라질 수 있다는 것을 알 수 있다. 적색 발광재료의 경우에는 메탄올을 용매로 사용할 경우 가장 높은 회수율을 보여주었고, 녹색 발광재료의 경우에는 물 40 wt%와 IPA 60 wt%를 혼합한 용매를 사용할 경우 회수율이 가장 높았으며, 청색 발광재료의 경우에는 물을 용매로 사용시 회수율이 가장 높음을 알 수 있다.

[0094] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 발광층에 다른 화합물을 포함하여 성능을 개선시키는 방법 등 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내의 모든 기술은

본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

专利名称(译)	有机电致发光材料的回收方法		
公开(公告)号	KR102047679B1	公开(公告)日	2019-11-22
申请号	KR1020190044066	申请日	2019-04-16
[标]申请(专利权)人(译)	Jaewon IND 军事技术.		
申请(专利权)人(译)	资源实业有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	资源实业有限公司		
[标]发明人	심성원		
发明人	심성원		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0025 H01L51/5012 H01L51/56		
代理人(译)	金正恩		
审查员(译)	Gimhyouk		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种在有机发光显示装置的制造过程中在真空沉积有机发光层之后将沉积在不希望的部分上的有机发光颜料恢复到可以通过浓缩步骤重复使用的质量的方法。和重结晶步骤。根据本发明，对于在有机发光显示装置的制造过程中在有机发光层的真空沉积过程之后丢弃的昂贵的有机发光颜料，一种用于回收包含少量有机发光颜料的方法。可以提供高回收率的量的溶剂物质，而不会使有机发光颜料变色。

