



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0122723
(43) 공개일자 2019년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) B01D 15/40 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/0052 (2013.01)
B01D 15/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7027229
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월06일
심사청구일자 2019년09월18일
- (85) 번역문제출일자 2019년09월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/008440
- (87) 국제공개번호 WO 2018/173728
국제공개일자 2018년09월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-056866 2017년03월23일 일본(JP)

- (71) 출원인
코니카 미놀타 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 7반 2고
- (72) 발명자
세키네 노보루
일본 1007015 도쿄도 지요다꾸 마루노우치 2쵸메 7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내
구라타 히로키
일본 1007015 도쿄도 지요다꾸 마루노우치 2쵸메 7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이석재

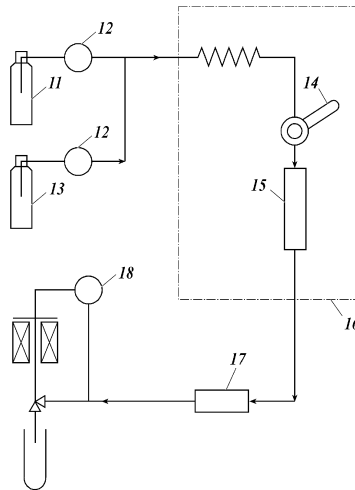
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법은, 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여, 복수의 유효 성분을 얻는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 15/0033 (2013.01)
C07F 15/0086 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/006 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0084 (2013.01)
H01L 51/0085 (2013.01)
C09K 2211/185 (2013.01)

(72) 발명자

다나카 유사쿠

일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내

이토 히로토

일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내

오타니 히로후미

일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내

기타 히로시

일본 1007015 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메
7방 2고 코니카 미놀타 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여, 복수의 유효 성분을 얻는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합물에 포함되는 어느 2종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 분자량차가 200 이상인 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 혼합물이, 적어도 1종의 유기 화합물과 적어도 1종의 유기 금속 착체를 포함하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기 금속 착체가, 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)을 함유하는 인광 발광 도펀트인 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물이, 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체 중 적어도 1종을 함유하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.

청구항 6

복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을 얻는 공정과,

상기 혼합물로부터, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 용출액을 분획 회수하여 복수의 유효 성분을 얻는 공정

을 거쳐서 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 제조하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법에 관한 것이며, 특히, 마스크 등의 성막 기기로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 효율적으로 회수할 수 있고, 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용 가능한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 화합물을 이용한 전자 디바이스, 예를 들어 유기 일렉트로루미네센스 소자(organic electroluminescent diode: 「OLED」, 「유기 EL 소자」라고도 한다.), 유기 광전 변환 소자 및 유기 트랜지스터 등의 다양한 전자 디바이스가 개발되고 있으며, 이들의 기술적 진전에 따라, 다양한 산업·시장 분야에서의 보급이 진행되고 있다.

[0003] 예를 들어, 유기 전자 디바이스의 전형적인 예인 유기 EL 소자는, 디스플레이나 조명, 인디케이터 등의 여러 분야에서 이용이 시작되어, 이미 액정 디스플레이나 발광 다이오드(light emitting diode: LED)와 함께 현재의 생활에 침투하여, 앞으로 비약적 보급 확대기를 맞이하려고 하고 있다.

- [0004] 그러나, 유기 EL 소자 등의 유기 전자 디바이스의 발전을 촉진하기 위해서는, 그의 연구·개발 과정에서 해결해야 할 문제는 수많이 잔존하고 있다. 특히, 유기 화합물을 이용하는 것에서 유래하는 다양한 문제가, 각종 유기 전자 디바이스에 공통되거나, 또는 특유의 문제로서 잔존하고 있다. 이들 해결해야 할 문제는, 양자 효율이나 발광 수명 등의 성능의 가일층의 향상과, 생산성의 가일층의 향상, 즉 비용 절감에 직결되는 궁극적 과제라고 할 수 있다.
- [0005] 상기 궁극적 과제 중, 성능면의 과제에 대해서는, 전자 디스플레이에 있어서는, 유기 EL 소자는 이미 스마트폰의 메인 디스플레이에 사용되고 있다는 것이나, 50인치를 초과하는 대형 디스플레이가 상품이 되어 시장에 나오고 있다는 것, 조명·사이니지에 있어서는, 백색 소자에서 139Lm/W라는, 형광등의 약 2배의 발광 효율이 달성되고 있다는 것이나 적색 인광 소자나 녹색 인광 소자에서는 휘도 반감 수명이 100만 시간인 장수명화가 달성되고 있으며, 가장 어려운 청색 인광 소자에서도 10만 시간을 초과하는 결과도 나오고 있다는 점에서, 정교하고 치밀한 층 구성이나 세심한 주의를 기울인 성막을 실시함으로써, 이미 실용에 충분한 레벨에는 달하고 있는 것으로 생각된다.
- [0006] 한편, 생산성, 즉 비용면의 과제에 관해서는, 아직 개선의 여지가 크다.
- [0007] 유기 일렉트로루미네센스는 자발광이며, 발광색은 발광층을 구성하는 발광 재료로 일의적으로 정해지기 때문에, 기본적으로는 적색(Red: R), 녹색(Green: G), 청색(Blue: B)의 화소마다, 각각의 발광색의 유기 EL 소자를 만들고, 그것을 어레이화하여 디스플레이로 하는 방법(RGB 사이드·바이·사이드 방식)이 채용되고 있다. RGB 사이드·바이·사이드 방식을 사용하여 증착 성막하는 경우, 웨도우 마스크를 미묘하게 어긋나게 하면서 각 화소를 형성해 가기 때문에, 화소에 해당하는 부분 이외의 성분은 웨도우 마스크 상에 잔존하게 된다. 또한, 증착 기기 내부의 오염을 방지하기 위해, 일반적으로 방착판이 설치되어 있으며, 화소에 도달하지 않는 재료는 웨도우 마스크, 방착판이나 서터 등의 부재에 퇴적되게 된다.
- [0008] 상기와 같은 문제 및 상황으로부터, 유기 EL 소자를 증착 성막법에 의해 제작하는 경우에는, 재료의 이용 효율을 향상시키기 위해 다양한 검토가 행해지고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).
- [0009] 특허문헌 1에 있어서는, 웨도우 마스크 등에 부착된 유기 재료를 진공 중에서 승화함으로써 분리, 회수하고, 재이용하는 취지가 개시되어 있다. 단, 유기 EL 소자의 성능은 재료의 순도에 크게 영향을 받는 것이 알려져 있으며, 극소량의 불순물이 성능에 악영향을 주는 것이 알려져 있다. 특허문헌 1에 있어서는, 승화법에 의해 정제하는 것도 가능하다는 취지가 개시되어 있지만, 증착 공정에서 발생한 극미량의 불순물을 제거, 및 복수 성분으로부터 단일 성분을 얻을 때에, 승화법은 정제도의 관점에서 정제법으로서 충분하지 않다.
- [0010] 또한, 재료의 순도를 향상시키기 위해서는, 이론 단수가 높은 방법으로서 초임계 크로마토그래피법이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조). 특허문헌 2에 의하면, 초임계 또는 아임계의 용매에 유기 EL 재료를 접촉시키는 공정을 갖는 정제 방법에 의해 유기 EL 재료를 정제함으로써, 디바이스의 성능이 양호화되는 것이 개시되어 있다. 단, 여기에서 개시되어 있는 방법은, 합성 재료의 정제에 사용되고 있을 뿐이며, 성막 기기로부터의 회수 재료에 대한 유효성에 대해서는 언급되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-29844호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-02257호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 문제·상황을 감안하여 이루어진 것이며, 그 해결 과제는, 마스크 등의 성막 기기로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 효율적으로 회수할 수 있고, 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용 가능한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법, 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해, 상기 문제의 원인 등에 대하여 검토하는 과정에 있어서, 복수종의 유효 성분인 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 분리 정제하고, 복수의 유효 성분을 얻음으로써, 기관 상에 성막되어 발광층으로서 유용하게 이용되는 유기 재료 이외의, 예를 들어 마스크 등에 부착된 유기 재료를 회수, 재이용함으로써 유기 재료의 이용 효율을 높일 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다. 또한, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 매우 이론 단수가 높은 정제 방법이기 때문에, 극미량의 불순물을 제거하는 것이 가능하며, 당해 방법에 의해 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용할 수 있다는 것을 알아내었다.
- [0014] 즉, 본 발명에 관한 상기 과제는, 이하의 수단에 의해 해결된다.
- [0015] 1. 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여, 복수의 유효 성분을 얻는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.
- [0016] 2. 상기 혼합물에 포함되는 어느 2종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 분자량차가 200 이상인 제1항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.
- [0017] 3. 상기 혼합물이, 적어도 1종의 유기 화합물과 적어도 1종의 유기 금속 착체를 포함하는 제1항 또는 제2항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.
- [0018] 4. 상기 유기 금속 착체가, 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)을 함유하는 인광 발광 도펀트인 제3항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.
- [0019] 5. 상기 혼합물이, 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체 중 적어도 1종을 함유하는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법.
- [0020] 6. 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을 얻는 공정과,
- [0021] 상기 혼합물로부터, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 용출액을 분획 회수하여 복수의 유효 성분을 얻는 공정
- [0022] 을 거쳐서 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 제조하는 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 상기 수단에 의해, 마스크 등의 성막 기기로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 효율적으로 회수할 수 있고, 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용 가능한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법, 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 효과의 발현 기구 또는 작용 기구에 대해서는, 명확하게는 되어 있지 않지만, 이하와 같이 추정하고 있다.
- [0025] 본 발명에 따르면, 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 재료 이용 효율을 향상시킬 수 있다. 여기서 재료 이용 효율에 대하여, 증착 성막을 예로 들어 상세하게 설명한다.
- [0026] 증착은 진공 챔버 중에, 유기 재료를 넣은 증착 셀을 설치하고, 기관을 대향시켜 설치하고, 증착 셀을 가열함으로써 행해진다. 증착 셀의 정면이 가장 증착 레이트가 높고, 중심으로부터 이격됨에 따라 증착 레이트는 저해된다.
- [0027] 증착된 박막의 막 두께 균일성이 요구되기 때문에, 증착 셀과 기관의 거리를 이격할 필요가 있다. 예를 들어, 1번 200mm의 정사각형의 영역에 증착하는 경우, 중심부의 막 두께에 대한 주변부의 막 두께를 95%로 억제하고자 한다. 증착의 방출각 의존성을 (COS θ)의 2.5승이라 가정하면, 증착 셀과 기관의 거리는 1028mm 이격할 필요가 있다. 이때, 한 변이 200mm인 정사각형의 영역에 증착되는 재료의 비율은 2.06%가 되고, 나머지는 챔버로의 부착을 방지하기 위해 배치된 방착판 등에 부착 퇴적한다.
- [0028] 또한, 풀컬러의 표시를 담당하기 위해, 유기 발광 재료는 웨도우 마스크를 사용하여, 광의 삼원색(적색, 청색, 녹색)의 화소에 패터닝된다. 이 때문에, 표시 화소 영역에 증착되는 유기 재료의 비율은 1/3 이하가 되고, 나

머지 2/3 이상의 재료는 웨도우 마스크에 퇴적된다.

- [0029] 따라서, 발광 화소에 증착되는 비율은 약 1% 미만이며, 나머지 약 99%는 웨도우 마스크나 방착판에 부착되게 된다.
- [0030] 상술한 바와 같이, 증착 성막에 있어서의 재료 이용 효율은 이론상 1% 정도인 것으로 생각되며, 재료 이용 효율의 향상은 재료 비용의 저감 뿐만 아니라, 유기 EL 소자 전체의 비용 저감에도 큰 효과를 갖는다. 여기에서는, 증착법을 예로 들어 설명했지만, 도포 성막법 중 하나인 마스크를 이용한 도포 성막법에 대해서도, 이용 효율의 많고 적음은 있다고 해도, 재료 이용 효율을 높이는 것은 비용면에서의 장점이 크다.
- [0031] 또한, 유기 EL 소자용 재료는 고순도가 요구되고 있기 때문에, 정제 비용이 크고 부가 가치가 높은 재료이며, 재이용이 요망되고 있다.
- [0032] 특히, 발광 재료 등에 사용되는 Ir 또는 Pt를 함유하는 유기 금속 착체는, 그 기능이 높다는 점에서 고가임과 함께, Ir 또는 Pt는, 금속으로서의 유용성 및 희소성의 관점에서도 재이용이 요망되고 있다.
- [0033] 재이용시에, 특히 Ir 등의 금속 원소를 함유하는 유기 금속 착체는, 증착 성막 공정에 의한 가열에 의해 미량이긴 하지만 분해 또는 화학 변화를 받는 것이 알려져 있으며, 장시간의 증착 성막에 있어서는 경시에 의해 디바이스 성능이 변화되어 가는 것이 알려져 있다.
- [0034] 예를 들어, Ir 유기 금속 착체를 고온 조건으로 유지한 경우, 배위자가 치환되고, 치환 위치 이성체를 발생하는 케이스가 있다는 것이 알려져 있다. 이러한 치환 위치 이성체를 분리하기 위해서는, 미묘한 구조의 차이를 인식 가능한 회수 방법이 필요하지만, 액체 크로마토그래피법이나 겔 침투 크로마토그래피법에 의한 분리는 곤란한 케이스가 많다. 또한, 복수의 정제 방법을 조합하거나, 반복하여 실시하거나 함으로써, 분리 자체는 가능하게 되지만, 이 경우에는 정제 비용의 면에서 불리해진다.
- [0035] 또한, 유기 화합물과 유기 금속 착체의 혼합물을 승화법에 의해 회수하고자 한 경우, 혼합물 상에 피막이 형성되거나, 혼합물의 색깔이 변화되는 케이스가 있으며, 승화 효율이 저하되거나, 승화 정제물의 순도가 향상되지 않는다는 과제가 있었다.
- [0036] 상기한 바와 같이 유기 EL 소자용 재료의 회수, 재이용은, 생산성을 향상시키는 관점에서 요망되고 있지만 기술적인 곤란함과 비용면에서의 과제가 있었다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따르면, 저비용으로 유기 EL 소자용 재료의 재료 이용 효율을 향상시키는 것이 가능하다. 그 이유로서, 다른 방법과 비교하면서 하기 상세하게 설명한다.
- [0038] 일반적으로, 유기 EL 소자의 성능은, 재료의 순도에 크게 영향을 받는 것이 알려져 있다. 이것은, 박막 내에 불순물이 존재한 경우, 캐리어 수송이나 여기자의 생성 및 확산에 영향을 주기 때문이라고 생각된다.
- [0039] 이것을 뒷받침하는 사상으로서 LED를 드는 것이 가능하며, 유기 EL과 마찬가지로 캐리어 이동과 재결합 및 재결합에 의해 발생한 여기자로부터의 발광을 이용하는 LED에서는, 재료의 순도 향상 및 순도 관리가 성능에 직결되는 중요 요인이다. 이러한 사유로부터 LED에 사용되는 무기 반도체 재료의 순도는 99.9999% 이상이다.
- [0040] 유기 EL의 경우, 기능층을 구성하는 재료는 유기 재료이며, 해당 유기 재료의 순도는 99.5% 이상, 바람직하게는 99.9% 이상이 요구되고 있다. 유기 재료를 무기 반도체 재료와 동일 정도까지 고순도 정제하기 위해서는, 큰 곤란이 따라서 사실상 불가능하다.
- [0041] 일반적인 유기 재료의 정제 방법으로서, 재결정법, 칼럼 크로마토그래피, 겔 침투 크로마토그래피, 액체 크로마토그래피 및 승화 정제 방법 등의 방법이 알려져 있다. 이들 방법의 정제 기구 및 특징을 하기 표 1에 정리하였다. 또한, 표 1에 있어서, 정제도의 평가 ◎, ○, △, ×는, 이 순서대로 정제도가 낮아지는 것을 나타낸다. 또한, 비용의 평가 ○, △, ×는, 이 순서대로 비용이 높아지는 것을 나타낸다.

표 1

| 정제법 | 정제 기구 | 정제도 | 비용 | 장점 | 단점 |
|--------------|-----------------------|-----|----|--------------------|------------|
| 재결정 | 결정 정제 (재료 물성) | △~◎ | ○ | 단결정화에 의한 고순도 정제 가능 | 재료 의존성이 큼 |
| 칼럼 크로마토그래피 | 실리카겔과의 흡탈착 (상호 작용) | △~○ | × | 상호 작용을 이용한 분리 | 다량의 용매가 필요 |
| 겔 침투 크로마토그래피 | 겔 세공 사이즈 (분자 사이즈) | ○ | × | 분자량차에 의한 분리가 가능 | 다량의 용매가 필요 |
| 액체 크로마토그래피 | 수식 실리카겔과의 흡탈착 (상호 작용) | △~○ | × | 상호 작용을 이용한 분리 | 다량의 용매가 필요 |
| 승화 정제 | 승화 온도 (재료 물성) | △ | △ | 탈용매 가능 | 정제 효과는 불충분 |

[0042]

[0043]

재결정법(정석법을 포함한다)은, 용질 용해도의 용매에 대한 온도 의존성 또는 단일 용매와 혼합 용매의 용해도 차를 이용한 정제법이며, 재료를 단결정화함으로써 고순도 정제가 가능하다. 또한, 정석법은, 저순도 재료의 순도 향상에 일반적으로 사용되는 방법이지만, 고순도화하기 위해서는 단결정화를 행할 필요가 있다. 단, 재료의 단결정화에는 재료마다 노하우가 필요하며, 다량의 샘플을 한번에 단결정화하는 것은 용이하지 않다. 또한, 단결정 중에도 용매 분자 등의 불순물이 포함되는 경우가 많아, 단결정을 유기 EL 소자용 재료로서 사용할 때에는 단결정 중에 포함되는 용매 분자가 문제가 될 가능성이 있다.

[0044]

칼럼 크로마토그래피법 및 액체 크로마토그래피법은, 실리카겔 및 수식 실리카겔과 용질의 상호 작용에 의한 흡탈착 평형을 이용한 정제 기구를 갖고 있으며, 순도 99.0% 이상까지의 순도 정제에는 일반적인 방법이다. 단, 본 방법에 있어서는, 고순도 정제하기 위해 흡착력을 높인 경우(흡착 평형을 높인 경우), 전개 시간이 장시간에 걸치고, 또한 전개 시간의 분만큼 전개액(유기 용매)을 계속 흘려야 하며, 용매의 비용이 과제가 된다.

[0045]

겔 침투 크로마토그래피는, 겔 세공 사이즈의 투과 속도차를 이용한 정제 기구를 갖고 있으며, 분자량 또는 분자 사이즈의 차이를 인식하는 것이 가능하다. 본 방법은, 정제 기구로부터 명백해진 바와 같이 유사한 분자량 또는 분자 사이즈가 근사한 복수 재료의 분리 정제에는 적합하지 않으며, 고순도 정제를 행하는 경우에는, 크로마토그래피법(칼럼 크로마토그래피, 액체 크로마토그래피)과 병용되는 것이 보통이다. 또한, 본 방법은 크로마토그래피법과 마찬가지로 전개액에 다량의 유기 용매를 필요로 하는 등, 비용면에서의 과제를 안고 있다.

[0046]

승화 정제법은, 재료 고유의 승화 온도를 정제 기구로 하고 있으며, 일반적으로 고진공 조건하, 유리관 내의 한쪽에 재료를 설치하고, 재료를 설치한 부분의 유리관을 가열함으로써 재료를 승화, 다른 한쪽의 방향으로 이동시키고, 온도 구배에 의해 재료를 다시 고화시키는 방법이다. 본 방법은 승화라는 재료의 변태를 동반하기 때문에, 정제 전 고체에 포함되는 용매 등의 저비점 휘발물의 완전 제거가 가능하다는 점, 또한 승화되지 않는 재료의 제거가 가능하다는 점에서 유기 EL 재료의 정제에 일반적으로 사용되는 방법이다. 단, 승화 후의 재고화는 온도 구배에 의존하고 있으며, 또한 고진공하의 기체 재료를 유리관 외측의 온도 변화로 제어해야 하여, 승화 온도가 근사한 재료(유사체)의 분리 정제에는 부적합하다.

[0047]

또한, 복수 재료를 분리 회수하기 위해서는, 더 큰 노고가 따르는 것이 알려져 있다. 예로서, 상술한 유기 일렉트로루미네센스 재료의 회수를 예로 들어 설명한다.

[0048]

상술한 바와 같이 웨도우 마스크를 사용하여 증착 성막에 의해 풀킬러 표시 장치를 제조하는 경우, 표시 화소 영역에는 적어도 발광 재료와 호스트 재료의 2종류가 포함된다. 또한, 적색, 청색, 녹색의 화소 각각을 동일한 웨도우 마스크를 사용하여 진공 성막하는 경우에는, 복수의 발광 재료와 복수의 호스트 재료가 웨도우 마스크 상에 퇴적되게 된다. 이러한 복수 재료 혼합물로부터 단일의 재료를 회수하는 것을, 상술한 정제 방법 각각에 대하여 생각해 본다.

[0049]

복수 재료의 회수를 재결정법으로 행하는 경우, 상술한 바와 같이, 재결정은 용질(재료)의 용매에 대한 온도 의존성을 이용한 정제법이라는 점에서, 비용이 적은 재료를 정제하는 것은 곤란하다. 또한, 일반적으로 유기 EL 소자용 재료는, 모두 용매에 난용성이기 때문에, 재료 각각의 용해도차가 분리에 충분하지 않다는 문제점도 있다. 물론 재결정법을 반복하는 등의 방법을 사용함으로써 복수 성분을 각각 회수하는 것은 이론적으로는 불가

능하지 않지만, 큰 노코가 따르는 것이 명확하다. 이와 같이, 재결정법은 복수 재료의 회수에는 부적합하며, 일반적으로 대다수를 차지하는 주성분에 대하여, 극소량의 불순물이 혼입되어 있는 경우에 사용되는 정제 방법이다.

- [0050] 칼럼 크로마토그래피법, 액체 크로마토그래피법 및 겔 침투 크로마토그래피는 상술한 바와 같이, 실리카겔과 용질의 상호 작용 또는 분자 사이즈 차이와 같은 분자 단독의 성질을 이용한 정제 방법이며, 복수 재료의 회수에는 적합한 방법이다. 단, 상술한 바와 같이 비용면에서의 과제가 크고 실용에는 적합하지 않다.
- [0051] 복수 재료를 승화 정제법으로 회수하는 경우, 각 재료의 승화 온도 차이가 중요한 포인트이며, 온도 구배를 어떻게 제어할 수 있는지가 회수의 중요한 포인트이다. 그러나, 승화 정제가 고진공 조건하에서 실시되어, 유리관 내부의 열 분포를 균일하게 하기 위해서는, 가일층의 검토와 기기 설계가 필요하며, 온도 구배의 제어는 용이하지 않다. 이와 같이, 승화 정제법은 복수 재료의 회수에는 부적합하며, 재결정법과 마찬가지로 대다수를 차지하는 주성분의 정제 또는 용매 등의 저비점 화합물의 제거에 사용될 뿐이다.
- [0052] 복수 재료의 혼합물로부터 단일 재료를 회수하는 정제 방법에 대하여 상술한 바와 같이, 재결정법 및 승화 정제법은, 원리적인 문제를 함유하고 있어 부적합하다. 또한, 크로마토그래피법은, 각 분자 각각을 인식 구별한 정제 기구이기 때문에, 방법으로는 적합하긴 하지만, 실제의 정제에는 공정수의 증대, 비용 증가와 같은 단점이 있어, 용이하지 않다.
- [0053] 상술한 바와 같이, 기존의 정제 방법은 모두 장점, 단점을 갖고 있으며, 단일의 방법으로 고순도 정제를 행하는 것은 곤란하였다. 또한, 유기 EL 재료에 요구되는 바와 같은 고순도 정제를 실시하고자 한 경우에는, 복수의 정제 방법을 조합하여 사용할 필요가 있으며, 비용면에서의 과제도 갖고 있었다.
- [0054] 또한, LED에 있어서의 무기 재료의 정제에는, 존 멜트법이나 초크랄스키법이 사용되고 있다. 이들 방법은, 재료의 결정성의 높이를 이용하여, 가열 용해한 재료를 고화시킴으로써 높은 순도를 실현하고 있다. 유기 재료에 대해서도 결정성이 높은 벤조페논 등에 대하여, 초크랄스키법을 사용한 큰 단결정이 얻어지고 있다(J. Crystal Growth, 99, 1009(1990)). 그러나, 유기 EL 소자용 재료는, 유기 EL 소자의 유기층으로서 아몰퍼스막을 형성하는 것이 성능 발현에 필수적인 요소로서 알려져 있으며, 결정성이 낮은 재료가 일반적으로 사용되고 있다. 아몰퍼스성을 높이려고 설계되어 있는 유기 EL 소자용 재료의 정제에 대하여, 고결정성 재료의 정제에 사용되는 방법을 적용하기 위해서는 상당한 곤란을 따르는 것이 상정되어, 부적합하다.
- [0055] 상기한 방법에 대하여, 본 발명의 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 칼럼 크로마토그래피법과 마찬가지로, 용질과 실리카겔 또는 수식 실리카겔의 흡탈착 평형을 이용한 정제 기구를 갖고 있다. 또한 특징적으로는, 전개액이 초임계 또는 아임계 상태에 있는 것이다. 초임계 또는 아임계 상태를 사용하는 크로마토그래피법은, 액체 크로마토그래피법에 비교하여 전개액의 확산성이 우수하기 때문에, 보다 효율적인 흡탈착이 가능하게 되고, 매우 이론 단수가 높은 정제를 실현하는 것이 가능하다. 이러한 높은 정제 효율이 가능하게 됨으로써, 성막시 또는 경시로 발생한 극미량의 불순물을 효율적으로 분리하고, 유효 성분을 회수하는 것이 가능하다. 또한, 초임계 또는 아임계 상태를 실현하기 위해, CO₂를 모디파이어와 함께 사용하는 경우, 전개액의 비용은 CO₂와 모디파이어에 의존하지만, CO₂ 비용이 낮다는 점, 필요한 모디파이어양이 적다는 점에서 정제 비용의 관점에서도 우위에 있다. 또한 용출된 CO₂는 기화되기 때문에, 용출액에는 소량의 모디파이어만이 잔존하고, 회수 재료를 고농도로 포함한 용액을 얻는 것이 가능하며, 용매 증류 제거에 요하는 시간 및 비용의 저감이 가능하다는 이점도 갖고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 초임계 유체 크로마토그래피법에 있어서의 충전 칼럼을 사용한 장치의 개략도이다.
- 도 2는 유기 EL 소자로 구성되는 표시 장치의 일례를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 표시부(A)의 모식도이다.
- 도 4는 화소의 회로를 나타낸 개략도이다.
- 도 5는 패시브 매트릭스 방식 풀컬러 표시 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법은, 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여, 복수의 유효 성분을 얻는다.
- [0058] 이 특징은, 본 실시 형태에 관한 발명에 공통 또는 대응하는 기술적 특징이다.
- [0059] 본 발명의 실시 형태로서는, 상기 혼합물에 포함되는 어느 2종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 분자량차가 200 이상인 것이, 회수 효율 향상의 면에서 바람직하다.
- [0060] 상기 혼합물이, 적어도 1종의 유기 화합물과 적어도 1종의 유기 금속 착체를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 고가인 유기 금속 착체를 회수하여 재이용함으로써, 제조 비용을 삭감할 수 있다.
- [0061] 상기 유기 금속 착체가, 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)을 함유하는 인광 발광 도펀트인 것이, 환경 부하의 저감 및 제조 비용 삭감의 면에서 바람직하다.
- [0062] 상기 혼합물이, 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체, 페틸렌 유도체 중 적어도 1종을 함유하는 것이, 제조 비용 저감의 면에서 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법은, 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을 얻는 공정과, 상기 혼합물로부터, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 용출액을 분획 회수하여 복수의 유효 성분을 얻는 공정을 거쳐서 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 제조한다.
- [0064] 이에 의해, 마스크 등의 성막 기기로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 효율적으로 회수할 수 있고, 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용 가능한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명과 그의 구성 요소 및 본 발명을 실시하기 위한 형태·양태에 대하여 상세한 설명을 한다. 또한, 본원에 있어서, 「내지」는, 그의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용한다. 또한, 본 발명에 있어서 「%」나 「ppm」 등의 비율은, 질량 기준으로 한다.
- [0066] [본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법의 개요]
- [0067] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법은, 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여, 복수의 유효 성분을 얻는다.
- [0068] <혼합물>
- [0069] 본 발명에 관한 혼합물은, 복수종의 유기 EL 소자용 재료를 포함한다.
- [0070] 이러한 혼합물은, 예를 들어 유기 EL 소자의 성막 장치 내부에 부착된 혼합물을 사용할 수 있으며, 당해 혼합물의 회수 방법으로서, 예를 들어 용해도가 높은 용매에 녹이는 방법, 초임계 세정하는 방법, 승화 분리하는 방법, 부재에 시트 형상 마스크 등을 설치하여 마스크 등을 분리하는 방법이나 레이저광을 조사하여 박리시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0071] 용해도가 높은 용매에 녹이는 방법으로서, 아세톤이나 클로로벤젠 등의 유기 용매에 증착 마스크를 침지하는 방법이나, 유기 용매를 마스크에 스프레이 도포 회수하는 방법 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0072] 또한, 초임계 세정하는 방법으로서, 유기물인 유기 EL 재료가 부착된 메탈 마스크에, 아임계 또는 초임계 유체를 접촉시킴으로써 용해하여, 메탈 마스크의 유기 EL 재료를 회수하는 방법이 있다. 또한, 아임계 또는 초임계 유체를 아임계 유체 처리실에 메탈 마스크를 넣고, 처리실 내에서 메탈 마스크를 세정하는 방법, 메탈 마스크에 직접, 아임계 또는 초임계 유체를 살포하는 방법 등이 있다. CO₂를 베이스로 하는 아임계 또는 초임계 유체는 60℃ 이하(바람직하게는 40℃ 이하)라는 비교적 저온에서의 처리가 가능하게 되고, 메탈 마스크 그 자체의 열변형을 방지할 수 있으며, 안정된 상태에서, 정밀도가 높은 메탈 마스크 그 자체도 재이용할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 회수한 아임계 또는 초임계 유체는, 압력 및 온도를 조정함으로써 CO₂가 기화됨과 함께 용액으로 변화되기 때문에, 고농도의 유기 EL 재료가 포함되는 용액 혹은 유기 EL 재료가 고체화되어 분산된 용액을 얻는 것이 가능하게 된다는 장점도 갖고 있다. 본 발명에 있어서는, 아임계 또는 초임계 유체를 사용한 초임계 세정에 의해 혼합물을 회수하는 것이 바람직하다.
- [0073] 부재에 시트 형상 마스크를 설치하여 마스크를 분리하는 방법으로서, 마스크의 편측 또는 양측에 고분자 수지

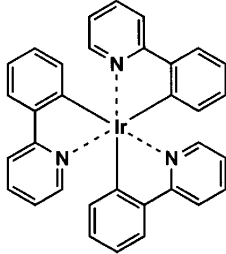
를 주체로 하는 보호층을 형성하는 방법이 알려져 있다. 즉, 금속제 마스크/보호층 또는 보호층/금속제 마스크/보호층이라는 구성을 기본 구성으로 하고 있다.

- [0074] 이와 같은 구성으로 해 두면, 패턴 형성시에, 고분자 수지를 주체로 하는 보호층을 패턴 형성용 기재에 밀착시켜 사용하는 경우에는, 보호층 상에 유기 EL 소자용 재료가 퇴적될 뿐만 아니라, 패턴 형성용 기재로의 흡집을 적게 할 수 있다. 패턴 형성용 기재로의 흡집이 적어짐으로써, 피막 박리에 의한 이물화의 문제가 없어지고, 또한 패턴 형성용 마스크를 세정하지 않고 그대로, 또는 간단한 세정을 실시하는 것만으로, 반복 재이용이 가능해지고, 금속제 패턴 형성용 마스크의 제작 비용이 높다는 문제점을 실질적으로 회피하는 것이 가능해진다.
- [0075] 상기 혼합물에 포함되는 유기 EL 소자용 재료란, 후술하는 양극과 음극의 사이에 형성되는 유기 기능층(「유기 EL층」, 「유기 화합물층」이라고도 한다.)에 사용하는 것이 가능한 화합물을 말한다.
- [0076] 유기 EL 소자용 재료로서 사용할 수 있는 화합물로서는, 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층 등의 유기 기능층에 일반적으로 사용되는 공지된 화합물이다.
- [0077] (1) 발광층에 사용되는 화합물
- [0078] 발광층에 사용되는 화합물에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, 종래 유기 EL 소자에 있어서의 발광 재료로서 공지된 것을 사용할 수 있다. 이러한 발광 재료는, 주로 유기 화합물이며, 원하는 색조에 의해, 예를 들어 Macromol. Symp. 125권 17 내지 26페이지에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또한, 발광 재료는 p-폴리페닐렌비닐렌이나 폴리플루오렌과 같은 고분자 재료여도 되고, 또한 상기 발광 재료를 측쇄에 도입한 고분자 재료나 상기 발광 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용해도 된다. 또한, 상술한 바와 같이, 발광 재료는, 발광 성능 이외에, 정공 주입 기능이나 전자 주입 기능을 겸비하고 있어도 되기 때문에, 후술하는 정공 주입 재료나 전자 주입 재료의 대부분을 발광 재료로서도 사용할 수 있다.
- [0079] 유기 EL 소자를 구성하는 층에 있어서, 그 층이 2종 이상의 유기 화합물로 구성될 때, 주성분을 호스트, 기타 성분을 도펀트라 하며, 발광층에 있어서 호스트와 도펀트를 병용하는 경우, 주성분인 호스트 화합물에 대한 발광층의 도펀트(이하 발광 도펀트라라고도 한다)의 혼합비는 바람직하게는 질량으로 0.1 내지 30질량% 미만이다.
- [0080] 발광층에 사용되는 도펀트는, 크게 나누어, 형광을 발광하는 형광성 도펀트와 인광을 발광하는 인광성 도펀트의 2종류가 있다.
- [0081] 형광성 도펀트의 대표예로서는, 예를 들어 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 쿠마린계 색소, 피란계 색소, 시아닌계 색소, 크로코늄계 색소, 스쿠아릴륨계 색소, 옥소벤즈안트라센계 색소, 플루오레세인계 색소, 로다민계 색소, 피릴륨계 색소, 스틸벤계 색소, 폴리티오펜계 색소, 또는 희토류 착체계 형광체, 기타 공지된 형광성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0082] 본 발명에 있어서의 발광층에 사용되는 재료로서, 인광성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0083] 인광성 화합물이란, 여기 삼중항으로부터의 발광이 관측되는 화합물이며, 인광 양자 수율이 25℃에서 0.001 이상인 화합물이다. 인광 양자 수율은 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 이상이다. 상기 인광 양자 수율은, 제4판 실험 화학 강좌 7의 분광 II의 398페이지(1992년판, 마루젠)에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 용액 중에서의 인광 양자 수율은 다양한 용매를 사용하여 측정할 수 있지만, 본 발명에 사용되는 인광성 화합물은, 임의의 용매 중 어느 것에 있어서 상기 인광 양자 수율이 달성되면 된다.
- [0084] 인광성 도펀트는 인광성 화합물이며, 그 대표예로서는, 바람직하게는 원소의 주기율표로 8 내지 10족의 금속을 함유하는 착체계 화합물이고, 더욱 바람직하게는 이리듐 화합물, 오스뮴 화합물, 로듐 화합물, 팔라듐 화합물 또는 백금 화합물(백금 착체계 화합물)이고, 그 중에서도 바람직하게는 이리듐 화합물, 로듐 화합물, 백금 화합물이고, 가장 바람직하게는 이리듐 화합물이다.
- [0085] 도펀트의 예로서는, 이하의 문헌 또는 특허 공보에 기재되어 있는 화합물이다. J. Am. Chem. Soc. 123권 4304 내지 4312페이지, W000/70655, 동 01/93642, 동 02/02714, 동 02/15645, 동 02/44189, 동 02/081488, 일본 특허 공개 제2002-280178호 공보, 동 2001-181616호 공보, 동 2002-280179호 공보, 동 2001-181617호 공보, 동 2002-280180호 공보, 동 2001-247859호 공보, 동 2002-299060호 공보, 동 2001-313178호 공보, 동 2002-302671호 공보, 동 2001-345183호 공보, 동 2002-324679호 공보, 동 2002-332291호 공보, 동 2002-50484호 공보, 동 2002-332292호 공보, 동 2002-83684호 공보, 일본 특허 공표 제2002-540572호 공보, 일본 특허 공개 제2002-117978호 공보, 동 2002-338588호 공보, 동 2002-170684호 공보, 동 2002-352960호 공보, 동 2002-50483호 공보, 동 2002-100476호 공보, 동 2002-173674호 공보, 동 2002-359082호 공보, 동 2002-175884호 공보, 동

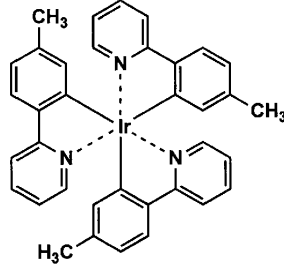
2002-363552호 공보, 동 2002-184582호 공보, 동 2003-7469호 공보, 일본 특허 공표 제2002-525808호 공보, 일본 특허 공개 제2003-7471호 공보, 일본 특허 공표 제2002-525833호 공보, 일본 특허 공개 제2003-31366호 공보, 동 2002-226495호 공보, 동 2002-234894호 공보, 동 2002-235076호 공보, 동 2002-241751호 공보, 동 2001-319779호 공보, 동 2001-319780호 공보, 동 2002-62824호 공보, 동 2002-100474호 공보, 동 2002-203679호 공보, 동 2002-343572호 공보, 동 2002-203678호 공보 등.

[0086] 이하에, 인광성 도펀트의 구체예를 들지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

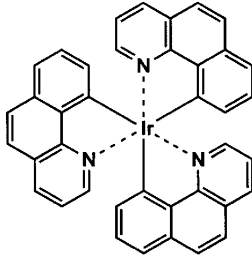
Ir-1



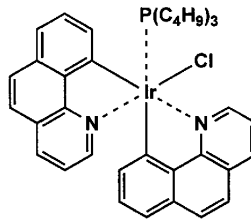
Ir-2



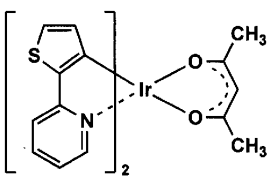
Ir-3



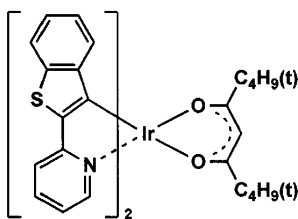
Ir-4



Ir-5

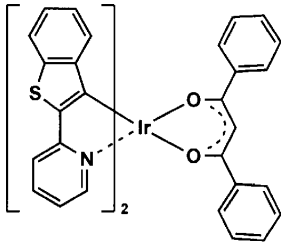


Ir-6

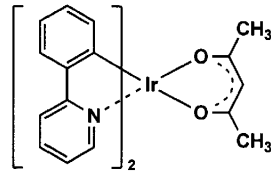


[0087]

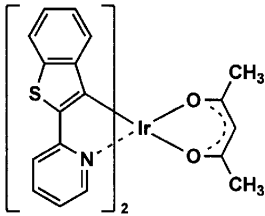
Ir-7



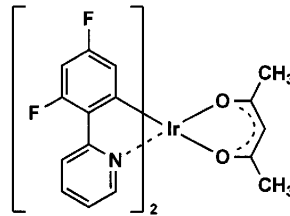
Ir-8



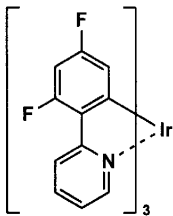
Ir-9



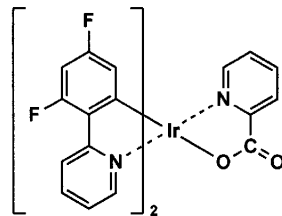
Ir-10



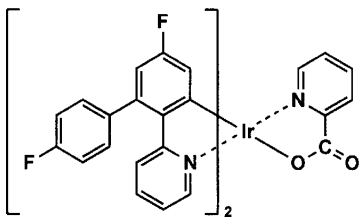
Ir-11



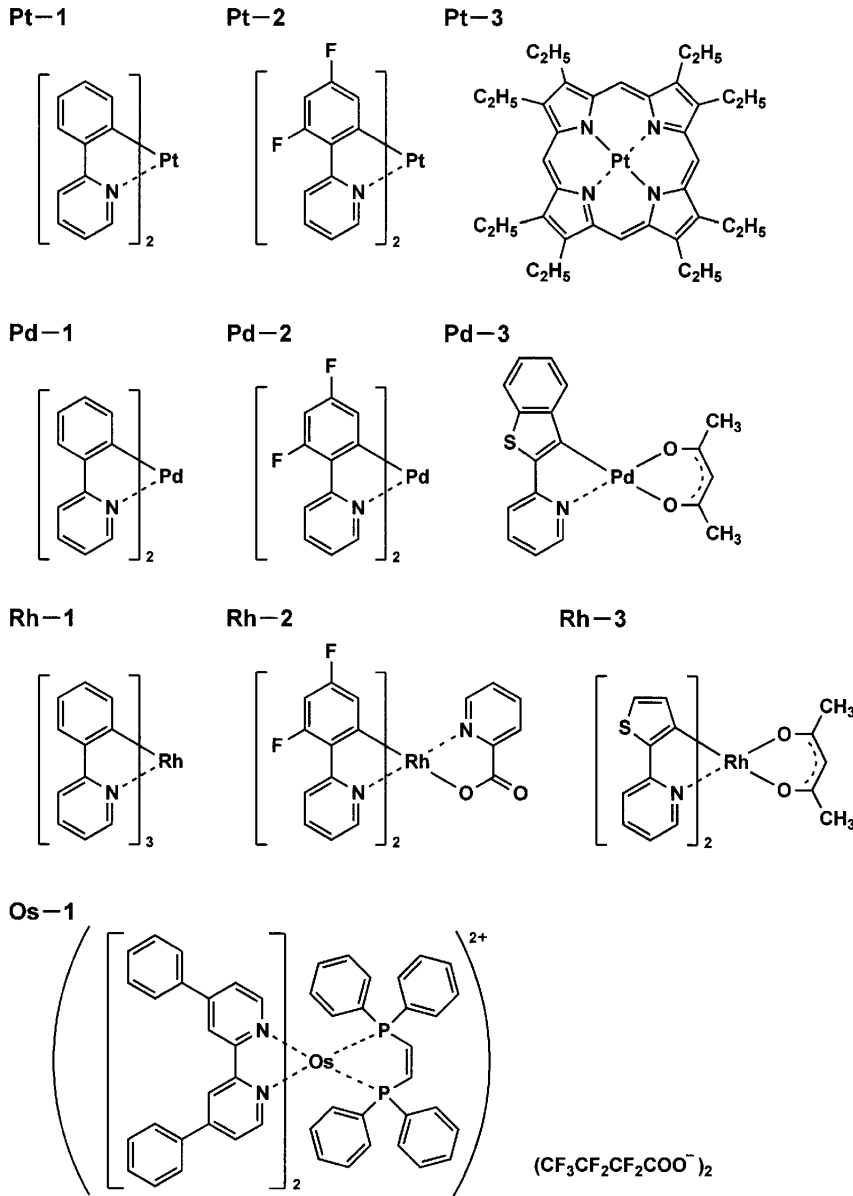
Ir-12



Ir-13



[0088]



[0089]

[0090]

상기 호스트 화합물로서는, 예를 들어 카르바졸 유도체, 트리아릴아민 유도체, 방향족 보란 유도체, 질소 함유 복소환 화합물, 티오펜 유도체, 푸란 유도체, 올리고 아릴렌 화합물 등의 기본 골격을 갖는 것을 들 수 있으며, 후술하는 전자 수송 재료 및 정공 수송 재료도 그의 적합한 일례로서 들 수 있다. 청색 또는 백색의 발광 소자, 표시 장치 및 조명 장치에 적용하는 경우에는, 호스트 화합물의 형광 극대 파장이 415nm 이하인 것이 바람직하고, 인광성 도펀트를 사용하는 경우, 호스트 화합물의 인광의 0-0 밴드가 450nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 발광 호스트로서는, 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서, 또한 발광의 장파장화를 방지하고, 게다가 고Tg(유리 전이 온도)인 화합물이 바람직하다.

[0091]

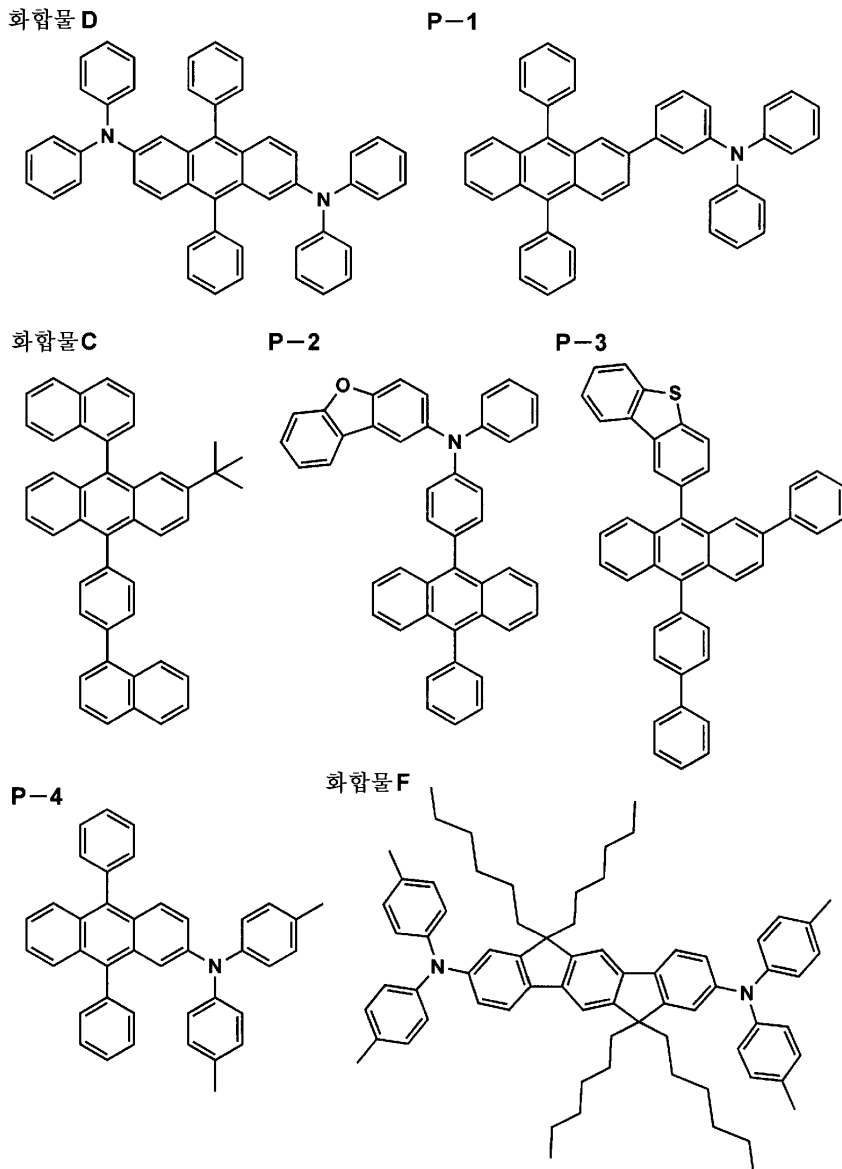
발광 호스트의 구체예로서는, 예를 들어 이하의 문헌에 기재되어 있는 화합물이 적합하다.

[0092]

일본 특허 공개 제2001-257076호 공보, 동 2002-308855호 공보, 동 2001-313179호 공보, 동 2002-319491호 공보, 동 2001-357977호 공보, 동 2002-334786호 공보, 동 2002-8860호 공보, 동 2002-334787호 공보, 동 2002-15871호 공보, 동 2002-334788호 공보, 동 2002-43056호 공보, 동 2002-334789호 공보, 동 2002-75645호 공보, 동 2002-338579호 공보, 동 2002-105445호 공보, 동 2002-343568호 공보, 동 2002-141173호 공보, 동 2002-352957호 공보, 동 2002-203683호 공보, 동 2002-363227호 공보, 동 2002-231453호 공보, 동 2003-3165호 공보, 동 2002-234888호 공보, 동 2003-27048호 공보, 동 2002-255934호 공보, 동 2002-260861호 공보, 동 2002-280183호 공보, 동 2002-299060호 공보, 동 2002-302516호 공보, 동 2002-305083호 공보, 동 2002-305084호 공보, 동 2002-308837호 공보 등.

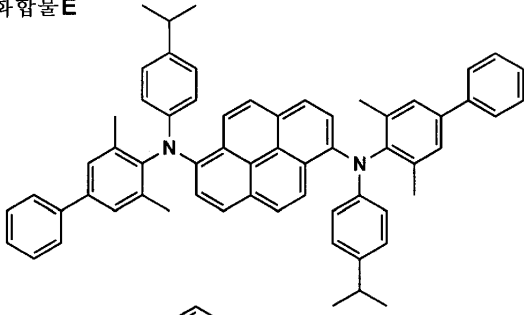
- [0093] (2) 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되는 화합물
- [0094] 정공 주입층에 사용되는 화합물(정공 주입 재료)은, 정공의 주입, 전자의 장벽성 중 어느 것을 갖는 것이다. 또한, 정공 수송층에 사용되는 화합물(정공 수송 재료)은, 전자의 장벽성을 가짐과 함께 정공을 발광층까지 수송하는 작용을 갖는 것이다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 정공 수송층은 정공 주입층에 포함된다. 이들 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료는, 유기물, 무기물 중 어느 것이어도 된다.
- [0095] 구체적으로는, 예를 들어 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 포르피린 화합물, 티오펜 올리고머 등의 도전성 고분자 올리고머를 들 수 있다. 이들 중에서는, 아릴아민 유도체 및 포르피린 화합물이 바람직하다. 아릴아민 유도체 중에서는, 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물이 바람직하고, 방향족 제3급 아민 화합물이 보다 바람직하다.
- [0096] 상기 방향족 제3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물의 대표예로서는, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐; N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD); 2,2-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)프로판; 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐시클로hex산; 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄; 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐메탄; N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에테르; 4,4'-비스(디페닐아미노)비페닐; N,N,N-트리(p-톨릴)아민; 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4-(디-p-톨릴아미노)스티릴] 스티벤; 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠; 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스티벤; N-페닐카르바졸, 나아가 미국 특허 제5061569호 명세서에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자 내에 갖는 것, 예를 들어 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, α -NPD라 약칭한다), 일본 특허 공개 평4-308688호 공보에 기재되어 있는 트리페닐아민 유닛이 3개 스타버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민(MTDATA) 등을 들 수 있다. 또한, p형-Si, p형-SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입 재료로서 사용할 수 있다.
- [0097] 또한, 정공 수송층의 정공 수송 재료는, 415nm 이하에 형광 극대 파장을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 정공 수송 재료는, 정공 수송능을 가지면서 또한, 발광의 장파장화를 방지하고, 게다가 고Tg인 화합물이 바람직하다.
- [0098] (3) 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되는 화합물
- [0099] 전자 주입층은, 음극으로부터 주입된 전자를 발광층에 전달하는 기능을 갖고 있으면 되고, 그 재료로서는 종래 공지된 화합물 중으로부터 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 이 전자 주입층에 사용되는 화합물(전자 주입 재료)의 예로서는, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다.
- [0100] 또한, 일본 특허 공개 소59-194393호 공보에 기재되어 있는 일련의 전자 전달성 화합물은, 해당 공보에서는 발광층을 형성하는 재료로서 개시되어 있지만, 본 발명자들이 검토한 결과, 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소 원자를 황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 갖는 퀴녹살린 유도체도, 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.
- [0101] 또한, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 예를 들어 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(Alq_3 이라 약칭한다.), 트리스(5,7-디클로로-8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(5,7-디브로모-8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀)알루미늄, 비스(8-퀴놀리놀)아연(Znq) 등, 및 이들 금속 착체의 중심 금속이 In, Mg, Cu, Ca, Sn, Ga 또는 Pb로 치환된 금속 착체도 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.
- [0102] 그 밖에, 메탈 프리나 메탈프탈로시아닌, 또는 이들의 말단이 알킬기나 술폰산기 등으로 치환되어 있는 것도 전자 주입 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 정공 주입층과 마찬가지로 n형-Si, n형-SiC 등의 무기 반도체도 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.
- [0103] 전자 수송층에 사용되는 바람직한 화합물은, 415nm 이하에 형광 극대 파장을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 전자 수송층에 사용되는 화합물은, 전자 수송능을 가지면서 또한, 발광의 장파장화를 방지하고, 게다가 고Tg인 화합물이 바람직하다.

- [0104] 본 발명에 관한 혼합물에 포함되는 상술한 유기 EL 소자용 재료 중, 어느 2종의 유기 EL 소자용 재료의 분자량 차이가 200 이상인 것이, 회수 효율 향상의 면에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 분자량차가 5000 이하인 것이 바람직하고, 200 내지 2000의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 300 내지 1000의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 또한, 본 발명에 관한 혼합물이, 적어도 1종의 유기 화합물과, 적어도 1종의 유기 금속 착체를 포함하는 것이 바람직하다. 일반적으로 유기 금속 착체는 고가라는 점에서, 회수하여 사용함으로써 제조 비용을 대폭으로 저감할 수 있다.
- [0106] 상기 유기 금속 착체로서는, 상술한 인광 발광 도펀트를 들 수 있으며, Ir 또는 Pt를 함유하는 인광 발광 도펀트인 것이, 제조 비용 삭감 가능하다는 점에서 바람직하다. 구체적으로는, Ir을 갖는 유기 금속 착체인 것이, 환경 부하 저감 및 제조 비용 삭감의 관점에서 바람직하다.
- [0107] 또한, 상기 혼합물이, 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체 중 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하고, 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체 중 어느 것인 것이 바람직하고, 안트라센 유도체인 것이 보다 바람직하다.
- [0108] 바람직한 안트라센 유도체, 디아릴아민 유도체, 피렌 유도체 및 페릴렌 유도체로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

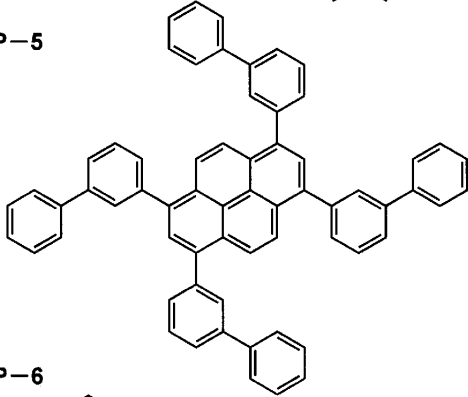


[0109]

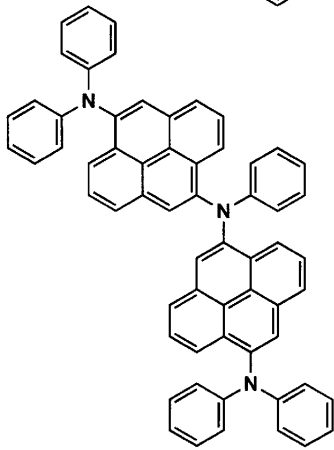
화합물 E



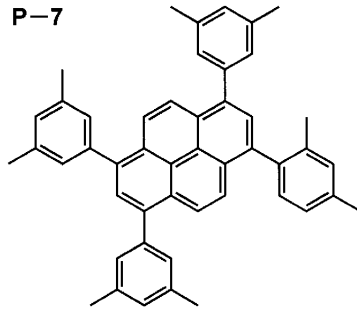
P-5



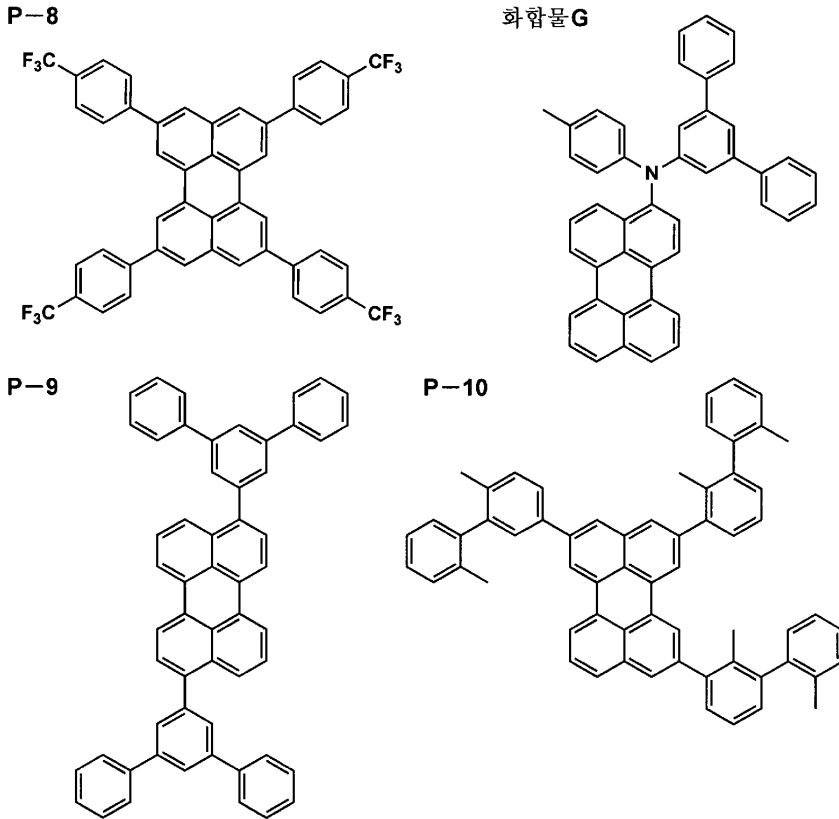
P-6



P-7



[0110]



[0111]

[0112]

<유효 성분>

[0113]

본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법에 의해, 상기 혼합물로부터, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 회수하여 얻어지는 복수의 유효 성분이란, 유기 EL 소자용 재료로서 유효한 성분을 의미하고 있으며, 유기 EL 소자의 성막 공정에서 발생하는 극미량의 불순물은 이것에 해당하지 않는다.

[0114]

또한, 유효 성분이란, 유기 재료 또는 금속 착체 재료 중 어느 것이 것이 바람직하고, 복수의 유효 성분은 복수의 유기 재료여도 되고, 복수의 금속 착체 재료여도 되고, 유기 재료와 금속 착체 재료가 각각 단독 또는 복수 포함되는 재료 중 어느 것이어도 된다. 특히 바람직하게는, 유기 재료와 금속 착체 재료가 모두 포함되는 것이다.

[0115]

또한, 포함되는 유효 성분에 대하여, 증착 성막법에 의한 웨도우 마스크로부터의 회수를 예로 들어 생각해 본다. 복수의 층을 동일한 웨도우 마스크를 사용하여 형성하는 경우, 각 층의 재료가 웨도우 마스크 상에도 퇴적되게 된다. 또한, 각 층 각각에서 상이한 웨도우 마스크를 이용하는 경우, 각 층을 구성하는 재료가 단독인 경우에는, 단일의 재료가 퇴적된다. 화소를 형성하는 영역을 생각하면, 단일색 화소를 형성하는 경우에는, 발광 도펀트와 호스트의 적어도 2종류가 퇴적됨으로써, 원하는 색을 얻기 위해, 복수의 발광 도펀트를 사용하는 케이스, 성능의 조절을 위해 복수의 호스트를 사용하는 케이스도 있다. 또한, 백색 발광을 얻는 경우에는, 적어도 2종의 발광 도펀트와 호스트에 의해 층이 형성될 필요가 있다. 이와 같이, 화소층을 형성하는 경우에는 복수의 재료가 혼합되게 되고, 또한 최근 몇년간에는 디바이스의 고기능화를 의도하여 지금까지 단일의 재료만으로 형성되어 있었던 기능층도, 복수의 재료를 혼합 또는 적층하여 형성되는 케이스가 많아지고 있다. 이와 같이, 특히 최근 몇년간에는 복수 재료 혼합물로부터 단일 재료를 회수하는 방법으로서의 기대가 높아지고 있는 것이 실정이다.

[0116]

유효 성분이 하나만, 예를 들어 기능층이 단독 재료만으로 증착 성막되어, 웨도우 마스크 상에 단일의 재료만이 형성되어 있는 경우에 대해서는, 이미 다양한 정제법을 사용한 회수 검토가 실시되어, 그의 일부는 재이용되고 있다. 단, 최근 몇년간에 있어서는 기능층이 단독 재료로 형성되는 것, 하나의 웨도우 마스크를 사용하여 형성되는 것은 적어지고 있으며, 유효 성분이 복수 함유되는 혼합물로부터 단일 재료 각각을 회수하는 정제 방법에 관한 기대가 향상되고 있다. 그러나, 그 회수 방법에 대하여 아직 기술적으로 확립된 방법은 존재하지 않고, 단독 재료의 회수에 사용되고 있는 승화 정제법도 상술한 바와 같이, 그 정제 기구의 관점에서 원리적으로 부적

합하다.

- [0117] 본 발명에 있어서의 복수의 유효 성분으로서, 유기 EL 소자에 있어서의 발광층, 즉, 발광 도펀트와 호스트 재료의 적어도 2종의 유효 성분을 적합한 예로서 들 수 있으며, 발광층 이외의 기능층이어도 복수의 재료가 혼합 또는 적층되어 사용되고 있는 케이스, 혹은 웨도우 마스크 상 등, 발광에 기여하는 영역 이외에 퇴적된 재료 등도 들 수 있다는 것은 물론이다.
- [0118] 인광 발광성 도펀트는, 희소 금속인 Ir이나 Pt 등을 함유하는 것 등도 있으며, 일반적으로 고비용이고 회수의 요망이 높다. 단, 일반적으로 인광 발광성 도펀트는, 금속 착체라는 점에서, 호스트에 비교하여 난용성이며 재결정법에 의해 정제가 어렵다. 또한, 호스트에 비교하여 분자량이 크기 때문에, 승화 정제법에 의한 분리를 시도한 경우, 호스트 재료가 일부 퇴적된 상부에 도펀트가 퇴적되어버리는 등, 분리 회수는 용이하지 않다.
- [0119] 형광 발광성 도펀트는, 일반적으로 유기물만으로 형성되며, 호스트 재료와 분자 구조나 분자량, 용해성이 유사한 경우가 많다. 이 때문에, 재결정에 의한 분리가 어려울 뿐만 아니라, 승화 정제에 의한 정제도 용이하지 않다. 또한, 일반적으로 복수 성분의 분리에 유효한 수단인 크로마토그래피법에 대해서도, 분자 구조나 분자량이 유사하기 때문에, 그 분리에는 조건 검토가 필요로 되는 등, 큰 노력이 필요하다.
- [0120] 발광 도펀트는 그 기능성이 높기 때문에, 기타 전자 수송 재료나 정공 수송 재료에 비교하여 몇배부터 경우에 따라서는 10배 이상의 고가로 거래되는 케이스도 있으며, 유기 EL 소자를 형성하는 각 기능층에 있어서 발광층에 포함되는 유효 성분의 분리 회수는 디바이스 제조 비용 저감을 위해서도 특히 효과가 크다.
- [0121] 본 발명에 있어서의 복수의 유효 성분이란, 유기 EL 소자용 재료로서 복수의 성분을 나타내고, 이때, 하나의 유효 성분은 이성체를 함유해도 된다. 또한, 이성체에는, 구조 이성체와 입체 이성체의 2개의 분류가 존재하지만, 본 발명에 있어서의 이성체는, 입체 이성체인 것으로 정의한다. 또한, 본 발명에 있어서, 바람직하게는 회전 이성체, 광학 이성체, 아트로프 이성체 등의 이성체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 일본 특허 공개 평7-89950호 공보에 개시된 바와 같이, 통상, 정제에 있어서는 광학 이성체 등의 이성체를 분리하는 것이 알려져 있다. 이성체는, 생체로의 영향이 상이한 경우가 있으며, 분리 정제를 필요로 하는 케이스도 존재하지만, 본 발명에 있어서의 유효 성분에 있어서 분리 정제의 필요는 없다. 왜냐하면, 본 발명에 있어서의 이성체는 근사한 물성값을 갖기 때문이다. 이성체를 갖는 재료는, 이성체를 제거하지 않고, 이성체의 함유 혼합물을 유효 성분으로서 얻는 것이 바람직하다.
- [0123] <초임계 또는 아임계 크로마토그래피법>
- [0124] 크로마토그래피법이란, 고정상에 미립자 실리카겔을 사용하여, 거기에 화합물 (A)를 흡착시키고, 그것을 용리액이라 불리는 이동상 (B)에서 서서히 용출시켜 간다는 방법이다.
- [0125] 이때, 실리카겔 표면과 화합물 (A)와의 상호 작용(흡착)에 대하여, 화합물 (A)와 이동상 (B)의 상호 작용이 길항하는 경우, 화합물 (A)는 실리카와 이동상 (B)의 사이에서 흡착-탈착의 평형을 반복하고, 실리카와의 상호 작용이 작은 경우는 빠르게, 상호 작용이 큰 경우에는 늦게 용출되어 간다.
- [0126] 이때에, 흡착-탈착 평형의 왕복 횟수가 클수록 이론 단수(즉 정제 효율)가 증대된다는 점에서, 크로마토그래피법에 의한 정제 효율은, 고정상의 길이에 비례하고, 이동상의 통과 속도에도 비례하고, 고정상의 표면적에도 비례하게 된다.
- [0127] 본 발명에서는, 크로마토그래피법 중에서도, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법을 사용한다. 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 후술하지만, 고도의 이론 단수를 실현할 수 있으며, 또한 대과잉의 빈용매를 농축하는 문제가 없다는 점에서 바람직하다.
- [0128] 빈용매 농축의 문제를 해결하는 수단이, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법이며, 초임계 또는 아임계 유체(초임계 또는 아임계 이산화탄소)를 사용한 크로마토그래피법이다.
- [0129] 초임계 이산화탄소는, 이산화탄소를 고온 고압에서 초임계 유체로 한 것이며, 기타 물질도 이러한 초임계 유체로 하는 것은 가능하지만, 비교적 낮은 압력과 온도에서 초임계 상태를 실현할 수 있다는 점에서, 크로마토나 추출에서는 오직 이산화탄소가 사용되고 있다.
- [0130] 이 초임계 이산화탄소에는, 보통의 유체나 액체와는 상이한 특징이 있다. 그것은, 온도와 압력을 변화시킴으로써, 용해하고자 하는 것의 극성에 맞춰, 연속적으로 극성을 변화시킬 수 있는 것이다.

- [0131] 예를 들어, 물고기의 머리에 포함되어 있는 도코사헥사엔산을 선택 추출할 때에도, 이 초임계 이산화탄소가 사용되고 있으며, 접촉제를 사용하고 있는 특수한 의류의 클리닝에도, 피지는 녹이고 접촉제는 녹이지 않는 초임계 이산화탄소를 온도와 압력의 제어로 만듦으로써, 완수하고 있다.
- [0132] 이와 같이 다양한 극성을 갖게 할 수 있는 초임계 이산화탄소이지만, 비교적 낮은 온도와 압력의 영역에서 형성되는 초임계 이산화탄소의 극성은, 시클로헥산이나 헵탄 정도이다. 현재 시판되고 있는 초임계 크로마토그래피 장치에서는, 이 정도의 극성의 초임계 이산화탄소가 장치 내에서 만들어지고, 그것이 양용매와 혼합되어 칼럼 내에 들어가, 통상의 HPLC과 마찬가지로 화합물의 정제가 행해진다.
- [0133] 초임계 이산화탄소를 사용한 크로마토그래피 시스템에서는, 칼럼을 통과한 후에 유체가 검출기에 들어가지만, 통상은 그 단계까지는 고온 고압 상태가 유지되고, 이산화탄소도 초임계 유체로서 존재하고 있다. 그 후 상온 상압으로 분취될 때까지의 사이에 이산화탄소는 가스가 되고, 분취시에는 스스로 용액으로부터 빠져나가기 때문에, 빈용매의 농축이 불필요하게 된다. 이때, 참고 문헌(생물 공학회지 88권, 10호, 525 내지 528페이지, 2010년)에 기재된 기액 분리 기구 등을 구비한 이산화탄소 회수 장치에 의해 이산화탄소를 회수하는 것이 가능하며, 다시 초임계 유체로서의 이용도 가능하다.
- [0134] 또한, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 액체 크로마토그래피법과 비교하여, 매우 이론 단수가 높은 정제 방법이기 때문에, 극미량의 불순물을 제거하는 것이 가능하다는 이점을 갖고 있다.
- [0135] 또한, 일반적으로 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 이동상의 일 성분으로서 이산화탄소를 사용하는 프로세스이기 때문에, 액체 크로마토그래피법과 비교하여 회수에 필요로 하는 용매량을 저감하는 것이 가능하며, 비용면에서의 우위성을 갖고 있다.
- [0136] 또한, 회수한 용리액으로부터 용매를 제거할 때에도 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법의 용출액은 이산화탄소 가스를 포함하고 있으며, 해당 이산화탄소 가스는 용출 후, 기화되어 대기에 개방되기 때문에, 잔존하는 용액량은, 액체 크로마토그래피법에 비교하여 적다. 바꾸어 말하면, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법의 용출액의 용질 농도는, 액체 크로마토그래피법에 비교하여 고농도이다. 크로마토그래피 회수 후의 용액으로부터, 용질만을 취출할 때에는 용매를 증류 건조하거나 할 필요가 있지만, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에서는, 용매 증류 제거에 요하는 에너지와 시간을 삭감하는 것이 가능하며, 비용면에서도 장점이 크다.
- [0137] 상기와 같은 장점을 갖는 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 대하여, 이하 구체적으로 설명한다.
- [0138] 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법은, 충전 칼럼, 오픈 칼럼, 모세관 칼럼을 사용할 수 있다.
- [0139] (크로마토그래피용 칼럼)
- [0140] 칼럼은, 이동상에 주입된 시료 중의 목적으로 하는 물질을 분리할 수 있는 분리제를 갖는 칼럼이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0141] 분리제는, 목적으로 하는 물질에 따라 다양한 분리제 중으로부터 선택된다. 분리제의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 입자상의 담체에 담지되어 있는 상태에서 칼럼에 충전되어 있어도 되고, 칼럼에 수용되는 일체형의 담체에 담지되어 있는 상태에서 칼럼에 수용되어 있어도 되고, 분리제를 포함하는 일체형의 성형물로서 칼럼에 수용되어 있어도 된다.
- [0142] 충전 칼럼을 사용한 방법에서는, 도 1에 도시한 바와 같이, 유기 용매(이산화탄소를 포함한다)를 함유하는 초임계 유체(11), 펌프(12), 필요에 따라 모디파이어(13), 분리되는 유기 화합물을 주입하는 인젝터(14), 그리고 분리용의 칼럼(15), 또한 필요하면 검출기(17), 그리고 압력 조정 밸브(18)를 포함하는 장치를 사용할 수 있다. 칼럼(15)은, 칼럼 오븐(16) 내에서 온도 조정된다. 충전제로서는 종래의 크로마토그래피법에 사용되고 있는 실리카, 또는 표면 수식한 실리카 등 적절히 선택할 수 있다.
- [0143] 본 발명에 있어서, 초임계 유체란, 초임계 상태에 있는 물질을 말한다.
- [0144] 여기서, 초임계 상태에 대하여 설명한다. 물질은, 온도, 압력(또는 체적) 등의 환경 조건의 변화에 따라 기체, 액체, 고체의 3개의 상태의 사이를 변화되어 가지만, 이것은 분자간력과 운동 에너지의 밸런스로 결정된다. 횡축에 온도를, 종축에 압력을 취하여 기체 액체 고체 3상태의 변화를 나타낸 것을 상태도(상도(相圖))라 하며, 그 중에서 기체, 액체, 고체의 3상이 공존하고, 평형에 있는 점을 3중점이라 한다. 3중점보다 온도가 높은 경우에는, 액체와 그의 증기가 평형이 된다. 이때의 압력은 포화 증기압이며, 증발 곡선(증기압선)으로 표시된다. 이 곡선으로 표시되는 압력보다도 낮은 압력이면 액체는 전부 기화되고, 또한 이것보다도 높은 압력

을 가하면 증기는 전부 액화된다. 압력을 일정하게 하여 온도도 변화시켜도 이 곡선을 초과하면 액체가 증기, 또한 증기가 액체가 된다. 이 증발 곡선에는, 고온, 고압측에 중점이 있으며, 이것을 임계점(critical point)이라 부른다. 임계점은 물질을 특징짓는 중요한 점이며, 액체와 증기의 구별이 되지 않는 상태에서, 기액의 경계면도 소실된다.

- [0145] 임계점보다 고온의 상태에서는, 기액 공존 상태를 발생하지 않고 액체와 기체의 사이를 변화되어 갈 수 있다.
- [0146] 임계 온도 이상이고 또한 임계 압력 이상의 상태에 있는 유체를 초임계 유체라 하며, 초임계 유체를 부여하는 온도·압력 영역을 초임계 영역이라 한다. 또한, 임계 온도 이상 또는 임계 압력 이상 중 어느 것을 만족한 상태를 아임계(팽창 액체) 상태라 하며, 아임계 상태에 있는 유체를 아임계 유체라 한다. 초임계 유체 및 아임계 유체는, 높은 운동 에너지를 갖는 고밀도 유체라 이해할 수 있으며, 용질을 용해한다는 점에서는 액체적인 거동을, 밀도의 가변성이라는 점에서는 기체적인 특징을 나타낸다. 초임계 유체의 용매 특성은 여러가지 있지만, 저점성이며 고확산성이고 고체 재료로의 침투성이 우수하다는 것이 중요한 특성이다.
- [0147] 초임계 상태는, 예를 들어 이산화탄소이면, 임계 온도(이하, Tc라고도 한다) 31℃, 임계 압력(이하, Pc라고도 한다)은 7.38×10^6 Pa, 프로판(Tc=96.7℃, Pc= 43.4×10^5 Pa), 에틸렌(Tc=9.9℃, Pc= 52.2×10^5 Pa) 등, 이 영역 이상이면 유체는 확산 계수가 크고 또한 점성이 작아져 물질 이동, 농도 평형으로의 도달이 빠르고, 또한 액체와 같이 밀도가 높기 때문에, 효율이 양호한 분리가 가능하게 된다. 게다가 이산화탄소와 같은 상압, 상온에서 기체가 되는 물질을 사용함으로써 회수가 신속해진다. 또한, 액체 용매를 사용하는 정제법에서 불가피한 미량의 용매의 잔류에 기인하는 다양한 장애는 없다.
- [0148] 초임계 유체 또는 아임계 유체로서 사용되는 용매로서는, 이산화탄소, 일산화이질소, 암모니아, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 에탄, 프로판, 부탄, 헥산, 펜탄 등이 바람직하게 사용되지만, 그 중에서도 이산화탄소를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0149] 초임계 유체 또는 아임계 유체로서 사용하는 용매는 1종류를 단독으로 사용하는 것도 가능하며, 극성을 조정하기 위한 소위 모디피이어(엔트레이너)라 불리는 물질을 첨가하는 것도 가능하다.
- [0150] 모디피이어로서는, 예를 들어 헥산, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소계 용매, 염화메틸, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소계 용매, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올계 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란(THF) 등의 에테르계 용매, 아세트알데히드디에틸아세탈 등의 아세탈계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 포름산, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 카르복실산계 용매, 아세토니트릴, 피리딘, N,N-디메틸포름아미드 등의 질소 화합물계 용매, 이황화탄소, 디메틸술폭사이드 등의 황 화합물계 용매, 또한 물, 질산, 황산 등을 들 수 있다.
- [0151] 초임계 유체 또는 아임계 유체의 사용 온도는, 기본적으로, 본 발명에 관한 복수종의 유기 EL 소자용 재료를 포함하는 혼합물이 용해되는 온도 이상이면 특별히 한정은 없지만, 온도가 지나치게 낮으면, 상기 혼합물의 초임계 유체 또는 아임계 유체 중으로의 용해성이 부족해지는 경우가 있고, 또한 온도가 지나치게 높으면 상기 유기 EL 소자용 재료가 분해되는 경우가 있기 때문에, 사용 온도 범위는 20 내지 600℃의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0152] 초임계 유체 또는 아임계 유체의 사용 압력은, 기본적으로 사용하는 물질의 임계 압력 이상이면 특별히 한정은 없지만, 압력이 지나치게 낮으면 상기 혼합물의 초임계 유체 또는 아임계 유체 중으로의 용해성이 부족해지는 경우가 있고, 또한 압력이 지나치게 높으면 제조 장치의 내구성, 조작시의 안전성 등의 면에서 문제가 발생하는 경우가 있기 때문에, 사용 압력은 1 내지 100MPa의 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0153] 초임계 유체 또는 아임계 유체를 사용하는 장치는, 상기 혼합물이 초임계 유체 또는 아임계 유체와 접촉하여 초임계 유체 또는 아임계 유체 중에 용해되는 기능을 갖는 장치이면 아무런 한정되지 않고, 예를 들어 초임계 유체 또는 아임계 유체를 폐쇄계로 사용하는 배치 방식, 초임계 유체 또는 아임계 유체를 순환시켜 사용하는 유통 방식, 배치 방식과 유통 방식을 조합한 복합 방식 등의 사용이 가능하다.
- [0154] 본 발명에 관한 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 있어서는, 이동상에 시료를 주입한 후에, 당해 이동상의 조성을 변화시키고, 칼럼으로부터의 용출이 가장 느린 목적 물질의 피크의 테일링이 전부 감쇠된 시점에 다음 시료 주입을 행하는 것이 바람직하다.
- [0155] 이동상의 조성을 변화시키는 공정은, 초임계 유체 또는 아임계 유체와 용매를 함유하는 이동상의 조성을 변화시키는 것이다. 이 공정에 의해 이동상의 조성을 변화시킴으로써, 피크의 테일링의 감쇠를 빠르게 할 수 있다.

칼럼 흡착 초임계 유체 또는 아임계 유체 크로마토그래피에서는, 특히 비교적 대량의 분리 대상 화합물을 로드하는 분취 조작을 행하는 경우에는, 피크가 현저한 테일링을 나타낸다. 이 테일링이 감소되기 전에 다음 시료를 주입하면, 테일링되어 있는 성분이 다음에 주입한 시료의 피크 성분에 혼입되게 되어, 분리된 화합물의 순도가 저하되고, 문제가 발생한다. 그 때문에, 테일링의 완전한 감소를 기다린 후 다음 시료의 주입을 행해야 한다. 따라서, 테일링의 감소를 빠르게 함으로써 다음 시료 주입의 타이밍을 빠르게 할 수 있게 되지만, 이동상의 조성을 변화시킴으로써, 피크 성분의 칼럼으로부터의 압출을 촉진시켜, 테일링의 감소를 빠르게 할 수 있다.

- [0156] 이동상 중의 조성을 변화시키는 것은, 액체 크로마토그래피에서 말하는 스텝 구배법과 마찬가지로의 효과를 발생시키고, 피크 성분의 칼럼으로부터의 압출을 촉진시킴으로써, 테일링의 감소를 빠르게 하고 있다.
- [0157] 초임계 유체 또는 아임계 유체 크로마토그래피는, 고확산성·저점도의 초임계 유체 또는 아임계 유체를 사용하고 있다는 점에서, 이동상의 유속이 크고, 확산성이 높기 때문에 칼럼의 평형화도 빠르다. 그 때문에, 이동상 중의 조성이 일시적으로 변화되어도, 이동상 중의 조성을 원래대로 되돌리면 칼럼은 신속히 변화 전의 환경으로 복원된다는 점에서, 테일링을 감소시킨 후 즉시 다음 시료를 주입할 수 있다. 결과로서, 시료의 시간당의 처리량을 증가시킬 수 있으며, 효율성·생산성이 향상된다.
- [0158] 본 발명에 관한 이동상의 조성을 변화시키는 공정은, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피 장치에서 행하는 것이 가능한 한, 어떤 방법에 의한 것이어도 된다. 예를 들어, 이동상 중의 용매 비율을 증가시킴으로써, 이동상의 조성의 변화를 발생시킬 수 있으며, 압력이나 칼럼 온도를 변경함으로써도, 이동상 중의 CO₂ 밀도가 변화되고, 이들을 포함하여 이동상의 조성 변화로 한다.
- [0159] 이동상 중에는 이미 용매가 포함되어 있지만, 이동상 중에 포함시키는 용매와는 별도로, 칼럼의 상류에서 이동상 생성 장치의 하류에 용매 주입 장치를 마련하여, 이동상 중의 용매 비율을 증가시킬 수 있다. 용매 주입 장치는, 예를 들어 주입하는 용매를 유지하기 위한 루프 배관과 유로 전환 밸브, 용매 주입 펌프로 구성되는 용매 주입 장치로 할 수 있다.
- [0160] 용매 주입 장치에 사용하는 루프 배관은, 소정의 용적을 갖는 관이다. 루프 배관을 가지면, 시료의 주입의 정량성이 향상되고, 또한 보다 다량의 시료를 주입하는 것이 가능하게 되어 바람직하다. 본 발명에 있어서, 루프 배관의 용적은, 초임계 유체 또는 아임계 유체 크로마토그래피 장치에서 사용되는 칼럼의 종류나 칼럼의 내경, 목적으로 하는 물질의 종류, 이동상의 조성 등의 조건에 따라 상이하지만, 한번에 다량의 용매를 주입할 필요가 있기 때문에, 용매 주입 장치가 갖는 루프 배관은 시료 주입 장치가 갖는 루프 배관보다도 대형이며, 다량의 용매를 유지할 수 있는 것이 적합하다.
- [0161] 용매 주입 장치에 사용하는 유로 전환 밸브는, 이동상의 유로에 마련되는 개폐 가능한 밸브나 콕이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 2방 밸브나 나비 밸브를 조합하여 사용하거나, 3방 밸브를 사용하여 이동상의 유로의 전환을 행하는 밸브를 들 수 있다. 상기 용매 주입 장치에 사용하는 용매 주입 펌프는, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피 장치의 시료 주입 등에서 사용되는 고압 펌프를 사용할 수 있다.
- [0162] 용매 주입 장치를 사용한 경우, 용매의 주입은, 유로 전환 밸브를 전환하여 용매 주입 펌프에 의해 칼럼의 이동상에 용매를 보냄으로써 행해진다. 용매의 주입은, 시료의 주입 용적 이상, 바람직하게는 2배 이상, 보다 바람직하게는 5배 이상의 용매를 순식간에 주입하는 것이 바람직하다. 상한값으로서는, 시료의 주입 용적의 30배 이하, 바람직하게는 20배 이하, 보다 바람직하게는 15배 이하의 용매를 주입하는 것이 바람직하다. 이러한 용매 주입량으로 함으로써, 피크의 테일링의 감소가 더 빨라지게 된다.
- [0163] 용매 주입 장치로부터 주입되는 용매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 이동상 중에 함유되는 용매와 동일한 용매여도 되고, 상이한 용매여도 된다. 또한, 주입되는 용매는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0164] 특히, 테일링의 감소를 더 빠르게 한다는 점에서, 극성이 높은 용매가 바람직하다. 또한, 이동상 중에 함유되는 용매와 비교하여, 보다 극성이 높은 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0165] 상기 이동상의 조성을 변화시키는 공정 및 이동상의 조성을 변화 전으로 되돌리는 공정의 양쪽 공정은, 순식간에 행하는 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 순식간이란, 이동상의 변화를 발생시키는 데 충분한 시간이면 된다. 빠르게 이동상을 평형화시킴으로써, 다음 시료 주입의 타이밍도 빨라진다는 점에서, 양쪽 공정을 30초 이내, 바람직하게는 10초 이내에 행한다.
- [0166] 피크 검출의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 초임계 유체 또는 아임계 유체 크로마토그래피가 갖는 검출기, 예를 들어 자외 흡광 분광계에 의해 검출된 피크에 의해 타이밍을 가늠할 수 있다.

- [0167] [유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법]
- [0168] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법은, 복수종의 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 혼합물을 얻는 공정과, 상기 혼합물로부터, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법에 의해 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 포함하는 용출액을 분획 회수하여 복수의 유효 성분을 얻는 공정을 거쳐서 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 제조한다.
- [0169] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 있어서, 상기 혼합물, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법, 유효 성분이란, 상술한 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법에 있어서의 혼합물, 초임계 또는 아임계 크로마토그래피법, 유효 성분과 동일한 의미이다.
- [0170] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 재료란, 상기 혼합물에 포함되는 유기 EL 소자용 재료와 마찬가지로의 화합물을 들 수 있다. 즉, 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층 등의 유기 기능층에 일반적으로 사용되는 공지된 화합물이다.
- [0171] [유기 일렉트로루미네센스 소자]
- [0172] 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 의해 제조된 유기 EL 소자용 재료를 사용하여 얻어지는 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.
- [0173] 당해 유기 EL 소자는, 기관 상에, 양극과 음극, 및 이들 전극간에 끼움 지지된 1층 이상의 유기 기능층(「유기 EL층」, 「유기 화합물층」이라고도 한다.)을 갖고 있다.
- [0174] (기관)
- [0175] 본 발명에 관한 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 기관(이하, 기체, 지지 기관, 기재, 지지체 등이라고도 한다.) 으로서는, 특별히 한정은 없으며, 유리 기관, 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있고, 또한 투명해도 불투명해도 된다. 기관측으로부터 광을 추출하는 경우에는, 기관은 투명한 것이 바람직하다. 바람직하게 사용되는 투명한 기관 으로서는, 유리, 석영, 투명 플라스틱 기관을 들 수 있다.
- [0176] 또한, 기관 으로서는, 기관측 으로부터의 산소나 물의 침입을 저지하기 위해, JIS Z-0208에 준거한 시험에 있어서, 그 두께가 1mm 이상이며 수증기 투과율이 $1g/(m^2 \cdot 24h \cdot atm)(25^\circ C)$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0177] 유리 기관 으로서는, 구체적으로는, 예를 들어 무알칼리 유리, 저알칼리 유리, 소다 석회 유리 등을 들 수 있다. 수분의 흡착이 적다는 점에서는 무알칼리 유리가 바람직하지만, 충분히 건조를 행하면 이들 중 어느 것을 사용 해도 된다.
- [0178] 플라스틱 기관은 가요성이 높고, 경량이며 깨지기 어렵다는 것, 또한 유기 EL 소자의 가일층의 박형화를 가능하게 할 수 있다는 것 등의 이유로 최근 몇년간 주목받고 있다.
- [0179] 플라스틱 기관의 기재로서 사용되는 수지 필름 으로서는, 특별히 한정은 없으며, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀로판, 셀룰로오스 디아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트(TAC), 셀룰로오스 아세테이트부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트프로피오네이트(CAP), 셀룰로오스 아세테이트프탈레이트, 셀룰로오스 나이트레이트 등의 셀룰로오스 에스테르류 또는 그들의 유도체, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌비닐알코올, 신디오택틱 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 노르보르넨 수지, 폴리메틸렌텐, 폴리에테르케톤, 폴리이미드, 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌술폰, 폴리술폰류, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤이미드, 폴리이미드, 불소 수지, 나일론, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴 또는 폴리아릴레이트류, 유기 무기 하이브리드 수지 등을 들 수 있다.
- [0180] 유기 무기 하이브리드 수지 으로서는, 유기 수지와 졸·겔 반응에 의해 얻어지는 무기 고분자(예를 들어 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등)를 조합하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 이들 중에서는, 특히 야톤(JSR(주)제) 또는 아펠(미쓰이 가가쿠(주)제)과 같은 노르보르넨(또는 시클로올레핀계) 수지가 바람직하다.
- [0181] 통상 생산되고 있는 플라스틱 기관은, 수분의 투과성이 비교적 높고, 또한 기관 내부에 수분을 함유하고 있는 경우도 있다. 그 때문에, 이러한 플라스틱 기관을 사용할 때에는, 수지 필름 상에 수증기나 산소 등의 침입을 억제하는 막(이하, 「배리어막」 또는 「수증기 밀봉막」이라 한다)을 마련한 것이 바람직하다.
- [0182] 배리어막을 구성하는 재료는, 특별히 한정은 없으며, 무기물, 유기물의 피막 또는 그 양자의 하이브리드 등이 사용된다. 피막이 형성되어 있어도 되고, JIS K 7129-1992에 준거한 방법으로 측정된, 수증기 투과도(25 ± 0.5

℃, 상대 습도(90±2)%RH)가 0.01g/(m²·24h) 이하인 배리어성 필름인 것이 바람직하고, 나아가, JIS K 7126-1987에 준거한 방법으로 측정된 산소 투과도가 10⁻³ mL/(m²·24h·atm) 이하, 수증기 투과도가 10⁻⁵ g/(m²·24h) 이하인 고배리어성 필름인 것이 바람직하다.

- [0183] 배리어막을 구성하는 재료로서는, 수분이나 산소 등 소자의 열화를 초래하는 것의 침입을 억제하는 기능을 갖는 재료이면 특별히 한정은 없고, 예를 들어 금속 산화물, 금속 산질화물 또는 금속 질화물 등의 무기물, 유기물, 또는 그 양자의 하이브리드 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0184] 금속 산화물, 금속 산질화물 또는 금속 질화물로서는 산화규소, 산화티타늄, 산화인듐, 산화주석, 인듐·주석 산화물(ITO), 산화알루미늄 등의 금속 산화물, 질화규소 등의 금속 질화물, 산질화규소, 산질화티타늄 등의 금속 산질화물 등을 들 수 있다.
- [0185] 또한 해당 막의 취약성을 개량하기 위해, 이들 무기층과 유기 재료를 포함하는 층의 적층 구조를 갖게 하는 것이 보다 바람직하다. 무기층과 유기층의 적층 순서에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 양자를 교대로 복수회 적층시키는 것이 바람직하다.
- [0186] 배리어막은, JIS K 7129-1992에 준거한 방법으로 측정된, 수증기 투과도(25±0.5℃, 상대 습도(90±2)%RH)가 0.01g/(m²·24h) 이하인 배리어성 필름인 것이 바람직하고, 나아가, JIS K 7126-1987에 준거한 방법으로 측정된 산소 투과도가 10⁻³ mL/(m²·24h·atm) 이하, 수증기 투과도가 10⁻⁵ g/(m²·24h) 이하인 고배리어성 필름인 것이 바람직하다.
- [0187] 상기 수지 필름에 배리어막을 마련하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 어떠한 방법이어도 되지만, 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, 분자선 에피택시법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법, 대기압 플라즈마 중합법, CVD법(화학적 기상 퇴적: 예를 들어, 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 열 CVD법 등), 코팅법, 졸·겔법 등을 사용할 수 있다. 이들 중, 치밀한 막을 형성할 수 있다는 점에서, 대기압 또는 대기압 근방에서의 플라즈마 CVD 처리에 의한 방법이 바람직하다.
- [0188] 불투명한 기판으로서, 예를 들어 알루미늄, 스테인리스 등의 금속판, 필름이나 불투명 수지 기판, 세라믹제의 기판 등을 들 수 있다.
- [0189] (양극)
- [0190] 유기 EL 소자의 양극으로서, 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 금속의 전기 전도성 화합물, 또는 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다.
- [0191] 여기서, 「금속의 전기 전도성 화합물」이란, 금속과 다른 물질의 화합물 중 전기 전도성을 갖는 것을 말하며, 구체적으로는, 예를 들어 금속의 산화물, 할로겐화물 등이며 전기 전도성을 갖는 것을 말한다.
- [0192] 이러한 전극 물질의 구체예로서는, Au 등의 금속, CuI, 인듐·주석 산화물(ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 상기 양극은, 이들 전극 물질을 포함하는 박막을, 증착이나 스퍼터링 등의 공된의 방법에 의해, 상기 기판 상에 형성시킴으로써 제작할 수 있다.
- [0193] 또한, 이 박막에 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성해도 되고, 또한 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우에는(100μm 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착이나 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성해도 된다.
- [0194] 양극으로부터 발광을 추출하는 경우에는, 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극으로서의 시트 저항은, 수백Ω/sq. 이하가 바람직하다. 또한 양극의 막 두께는 구성하는 재료에 따라 상이하지만, 통상 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.
- [0195] (유기 기능층)
- [0196] 유기 기능층(「유기 EL층」, 「유기 화합물층」이라고도 한다.)에는 적어도 발광층이 포함되지만, 발광층이란 넓은 의미로는, 음극과 양극을 포함하는 전극에 전류를 흘렸을 때에 발광하는 층을 말하며, 구체적으로는, 음극과 양극을 포함하는 전극에 전류를 흘렸을 때에 발광하는 유기 화합물을 함유하는 층을 말한다.
- [0197] 본 발명에 관한 유기 EL 소자는, 필요에 따라, 발광층 이외에 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층 및 전자

수송층을 갖고 있어도 되고, 이들 층이 음극과 양극에 끼움 지지된 구조를 취한다.

- [0198] 구체적으로는,
- [0199] (i) 양극/발광층/음극
- [0200] (ii) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- [0201] (iii) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- [0202] (iv) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- [0203] (v) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0204] (vi) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0205] 등의 구조를 들 수 있다.
- [0206] 또한, 전자 주입층과 음극의 사이에, 음극 버퍼층(예를 들어, 불화리튬 등)을 삽입해도 되고, 양극과 정공 주입층의 사이에, 양극 버퍼층(예를 들어, 구리 프탈로시아닌 등)을 삽입해도 된다.
- [0207] (발광층)
- [0208] 본 발명에 관한 발광층은, 전극 또는 전자 수송층, 정공 수송층으로부터 주입되어 오는 전자 및 정공이 재결합하여 발광하는 층이며, 발광하는 부분은 발광층의 층 내에도 발광층과 인접층의 계면이어도 된다. 발광층은 단일의 조성을 갖는 층이어도 되고, 동일하거나 또는 상이한 조성을 갖는 복수의 층을 포함하는 적층 구조여도 된다.
- [0209] 이 발광층 자체에, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층 등의 기능을 부여해도 된다. 즉, 발광층에 (1) 전계 인가시에, 양극 또는 정공 주입층에 의해 정공을 주입할 수 있고, 또한 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 주입 기능, (2) 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 수송 기능, (3) 전자와 정공의 재결합의 장소를 발광층 내부에 제공하고, 이것을 발광으로 연결시키는 발광 기능 중 적어도 하나의 기능을 부여해도 된다. 또한, 발광층은, 정공의 주입되기 쉬움과 전자의 주입되기 쉬움에 차이가 있어도 되고, 또한 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송 기능에 대소가 있어도 되지만, 적어도 어느 한쪽의 전하를 이동시키는 기능을 갖는 것이 바람직하다.
- [0210] 이 발광층에 사용되는 발광 재료의 종류에 대해서는, 특별히 제한은 없으며, 종래, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 재료로서 공지된 것을 사용할 수 있고, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 의해 제조된 발광층용의 유기 EL 소자용 재료를 사용할 수 있다. 이러한 발광층용의 유기 EL 소자용 재료로서는, 상술한 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법에서 설명했기 때문에 여기에서는 생략한다.
- [0211] 또한, 발광층에 사용되는 발광 도펀트는, 상술한 1종만을 사용해도 되고, 복수 종류를 사용해도 되고, 이들 복수 종류의 도펀트로부터의 발광을 동시에 취출함으로써, 복수의 발광 극대 파장을 갖는 발광 소자를 구성할 수도 있다. 또한, 예를 들어 인광성 도펀트와, 형광성 도펀트의 양쪽이 가해져 있어도 된다. 복수의 발광층을 적층하여 유기 EL 소자를 구성하는 경우, 각각의 층에 함유되는 발광 도펀트는 동일해도 상이해도, 단일 종류여도 복수 종류여도 된다.
- [0212] 나아가, 상기 발광 도펀트를 고분자쇄에 도입한, 또는 상기 발광 도펀트를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용해도 된다.
- [0213] 발광 도펀트는 호스트 화합물을 함유하는 층 전체에 분산되어 있어도 되고, 부분적으로 분산되어 있어도 된다. 발광층에는 또 다른 기능을 갖는 화합물이 가해져 있어도 된다.
- [0214] (정공 주입층 및 정공 수송층)
- [0215] 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되는 재료에 대해서도, 특별히 제한은 없으며, 공지된 것을 사용할 수 있고, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 의해 제조된 정공 주입층 및 정공 수송층용의 유기 EL 소자용 재료를 사용할 수 있다. 이러한 정공 주입층 및 정공 수송층용의 유기 EL 소자용 재료로서는, 상술한 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법에서 설명했기 때문에 여기에서는 생략한다.
- [0216] 정공 주입층 및 정공 수송층은, 상기 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료를, 예를 들어 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법, 잉크젯법, 전사법, 인쇄법 등의 공지된 방법에 의해, 박막화함으로써 형성할 수 있다.

- [0217] 정공 주입층 및 정공 수송층의 두께에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 통상은 5nm 내지 5 μ m 정도이다. 또한, 상기 정공 주입층 및 정공 수송층은, 각각 상기 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 1층 구조여도 되고, 동일 조성 또는 이종 조성의 복수층을 포함하는 적층 구조여도 된다. 또한, 정공 주입층과 정공 수송층을 양쪽 마련하는 경우에는, 상기한 재료 중, 통상, 상이한 재료를 사용하지만, 동일한 재료를 사용해도 된다.
- [0218] (전자 주입층 및 전자 수송층)
- [0219] 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되는 재료에 대해서도, 특별히 제한은 없으며, 공지된 것을 사용할 수 있고, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법에 의해 제조된 전자 주입층 및 전자 수송층용의 유기 EL 소자용 재료를 사용할 수 있다. 이러한 전자 주입층 및 전자 수송층용의 유기 EL 소자용 재료로서는, 상술한 유기 EL 소자용 재료의 회수 방법에서 설명했기 때문에 여기에서는 생략한다.
- [0220] 전자 주입층은, 상기 전자 주입 재료를, 예를 들어 진공 증착법, 스핀 코트법, 캐스트법, LB법, 잉크젯법, 전사법, 인쇄법 등의 공지된 방법에 의해, 박막화함으로써 형성할 수 있다.
- [0221] 또한, 전자 주입층으로서의 두께는 특별히 제한은 없지만, 통상은 5nm 내지 5 μ m의 범위에서 선택된다. 이 전자 주입층은, 이들 전자 주입 재료의 1종 또는 2종 이상을 포함하는 1층 구조여도 되고, 혹은 동일 조성 또는 이종 조성의 복수층을 포함하는 적층 구조여도 된다.
- [0222] 또한, 본 명세서에 있어서는, 상기 전자 주입층 중, 발광층과 비교하여 이온화 에너지가 큰 경우에는, 특히 전자 수송층이라 부르는 것으로 한다. 따라서, 본 명세서에 있어서는, 전자 수송층은 전자 주입층에 포함된다.
- [0223] 상기 전자 수송층은, 정공 저지층(홀 블록층)이라고도 불리며, 그 예로서는, 예를 들어 국제 공개 제2000/70655호, 일본 특허 공개 제2001-313178호 공보, 일본 특허 공개 평11-204258호 공보, 동 11-204359호 공보 및 「유기 EL 소자와 그의 공업화 최전선(1998년 11월 30일 엔·티·에스사 발행)」의 제237페이지 등에 기재되어 있는 것을 들 수 있다. 특히 발광층에 오르토 메탈 착체계 도펀트를 사용하는 소위 「인광 발광 소자」에 있어서는, 상기 (v) 및 (vi)과 같이 전자 수송층(정공 저지층)을 갖는 구성을 취하는 것이 바람직하다.
- [0224] (버퍼층)
- [0225] 양극과 발광층 또는 정공 주입층의 사이, 및 음극과 발광층 또는 전자 주입층의 사이에는 버퍼층(전극 계면층)을 존재시켜도 된다. 버퍼층이란, 구동 전압 저하나 발광 효율 향상을 위해 전극과 유기층간에 마련되는 층을 말하며, 「유기 EL 소자와 그의 공업화 최전선(1998년 11월 30일 엔·티·에스사 발행)」의 제2편 제2장 「전극 재료」(제123 내지 166페이지)에 상세하게 기재되어 있고, 양극 버퍼층과 음극 버퍼층이 있다.
- [0226] 양극 버퍼층은, 일본 특허 공개 평9-45479호, 동 9-260062호, 동 8-288069호 등에도 그의 상세한 설명이 기재되어 있으며, 구체예로서, 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 프탈로시아닌 버퍼층, 산화바나듐으로 대표되는 산화물 버퍼층, 아몰퍼스 카본 버퍼층, 폴리아닐린(에메랄딘)이나 폴리티오펜 등의 도전성 고분자를 사용한 고분자 버퍼층 등을 들 수 있다.
- [0227] 음극 버퍼층은, 일본 특허 공개 평6-325871호, 동 9-17574호, 동 10-74586호 등에도 그 상세한 설명이 기재되어 있으며, 구체적으로는 스트론튬이나 알루미늄 등으로 대표되는 금속 버퍼층, 불화리튬으로 대표되는 알칼리 금속 화합물 버퍼층, 불화마그네슘으로 대표되는 알칼리 토류 금속 화합물 버퍼층, 산화알루미늄으로 대표되는 산화물 버퍼층 등을 들 수 있다.
- [0228] 상기 버퍼층은 매우 얇은 막인 것이 바람직하고, 소재에 따라 상이하지만, 그 두께는 0.1 내지 100nm의 범위가 바람직하다. 또한, 상기 기본 구성층 이외에, 필요에 따라 기타 기능을 갖는 층을 적절히 적층해도 된다.
- [0229] (음극)
- [0230] 상술한 바와 같이 유기 EL 소자의 음극으로서, 일반적으로 일함수가 작은(4eV 미만) 금속(이하, 전자 주입성 금속이라 부른다), 합금, 금속의 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다.
- [0231] 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 마그네슘, 리튬, 알루미늄, 인듐, 희토류 금속, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al_2O_3) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0232] 본 발명에 있어서는, 상기에 열거한 것을 음극의 전극 물질로서 사용해도 되지만, 본 발명의 효과를 보다 유효하게 발휘시키는 점에서는, 음극은 제13족 금속 원소를 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 즉 본 발명에서

는, 후술하는 바와 같이 음극의 표면을 플라즈마 상태의 산소 가스로 산화하여, 음극 표면에 산화 피막을 형성함으로써, 그 이상의 음극의 산화를 방지하고, 음극의 내구성을 향상시킬 수 있다.

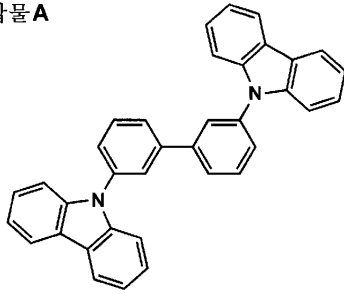
- [0233] 따라서, 음극의 전극 물질로서는, 음극에 요구되는 바람직한 전자 주입성을 갖는 금속이며, 치밀한 산화 피막을 형성할 수 있는 금속인 것이 바람직하다.
- [0234] 상기 제13쪽 금속 원소를 함유하여 이루어지는 음극의 전극 물질로서는, 구체적으로는, 예를 들어 알루미늄, 인듐, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화알루미늄(Al_2O_3) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 혼합물의 각 성분의 혼합 비율은, 유기 EL 소자의 음극으로서 종래 공지된 비율을 채용할 수 있지만, 특별히 이것으로 한정되지 않는다. 상기 음극은, 상기한 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해, 상기 유기 화합물층(유기 EL층) 상에 박막 형성함으로써 제작할 수 있다.
- [0235] 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/sq.$ 이하가 바람직하고, 막 두께는 통상 10nm 내지 $1\mu m$, 바람직하게는 50 내지 200nm의 범위에서 선택된다. 또한, 발광광을 투과시키기 위해, 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽을 투명 또는 반투명하게 하면, 발광 효율이 향상되어 바람직하다.
- [0236] [유기 EL 소자의 제작 방법]
- [0237] 본 발명에 관한 유기 EL 소자의 제작 방법의 일례로서, 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극을 포함하는 유기 EL 소자의 제작법에 대하여 설명한다.
- [0238] 우선 적당한 기체 상에 원하는 전극 물질, 예를 들어 양극용 물질을 포함하는 박막을 $1\mu m$ 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm의 두께가 되도록, 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성시켜, 양극을 제작한다. 이어서, 이 위에, 예를 들어 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법으로 제조한 유기 EL 소자용 재료를 포함하는 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 저지층의 유기 화합물 박막을 형성시킨다.
- [0239] 이들 유기 화합물 박막의 박막화의 방법으로서, 상술한 바와 같이, 스핀 코트법, 캐스트법, 잉크젯법, 증착법, 인쇄법 등이 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀 홀이 생성되기 어렵다는 등의 점에서, 진공 증착법 또는 스핀 코트법이 바람직하다.
- [0240] 또한, 층마다 상이한 성막법을 적용해도 된다. 성막에 증착법을 채용하는 경우, 그 증착 조건은, 사용하는 화합물의 종류 등에 따라 상이하지만, 일반적으로 보트 가열 온도 50 내지 $450^\circ C$, 진공도 10^{-6} 내지 $10^{-2} Pa$, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판 온도 -50 내지 $300^\circ C$, 두께 0.1nm 내지 $5\mu m$ 의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0241] 이들 층을 형성한 후, 그 위에 음극용 물질을 포함하는 박막을 $1\mu m$ 이하, 바람직하게는 50 내지 200nm의 범위의 두께가 되도록, 예를 들어 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성시키고, 음극을 마련함으로써, 원하는 유기 EL 소자가 얻어진다. 이 유기 EL 소자의 제작은, 1회의 진공화로 일관되게 정공 주입층부터 음극까지 제작하는 것이 바람직하지만, 도중에 취출하여 상이한 성막법을 실시해도 상관없다. 이 때, 작업을 건조 불활성 가스 분위기하에서 행하는 등의 배려가 필요하다.
- [0242] [유기 EL 소자의 밀봉]
- [0243] 유기 EL 소자의 밀봉 수단으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 유기 EL 소자의 외주부를 밀봉용 접착제로 밀봉한 후, 유기 EL 소자의 발광 영역을 덮도록 밀봉 부재를 배치하는 방법을 들 수 있다.
- [0244] 밀봉용 접착제로서는, 예를 들어 아크릴산계 올리고머, 메타크릴산계 올리고머의 반응성 비닐기를 갖는 광경화 및 열경화형 접착제, 2-시아노아크릴산에스테르 등의 습기 경화형 등의 접착제를 들 수 있다. 또한, 에폭시계 등의 열 및 화학 경화형(2액 혼합)을 들 수 있다. 또한, 핫 멜트형의 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄을 들 수 있다. 또한, 양이온 경화 타입의 자외선 경화형 에폭시 수지 접착제를 들 수 있다.
- [0245] 밀봉 부재로서는, 유기 EL 소자를 박막화할 수 있다는 관점에서, 폴리머 필름 및 금속 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0246] 밀봉 부재와 유기 EL 소자의 발광 영역의 간극에는, 밀봉용 접착제 이외에는, 기상 및 액상이면 질소, 아르곤 등의 불활성 기체나 불화탄화수소, 실리콘 오일과 같은 불활성 액체를 주입할 수도 있다. 또한, 밀봉 부재와 유기 EL 소자의 표시 영역의 간극을 진공으로 하거나, 간극에 흡습성 화합물을 봉입할 수도 있다.
- [0247] [표시 장치]

- [0248] 상기 유기 EL 소자를 사용하는 다색 표시 장치는, 발광층 형성시에만 웨도우 마스크를 마련하고, 다른 층은 공통이기 때문에, 웨도우 마스크 등의 패터닝은 불필요하며, 일면에 증착법, 캐스트법, 스핀 코트법, 잉크젯법, 인쇄법 등으로 막을 형성할 수 있다.
- [0249] 발광층만 패터닝을 행하는 경우, 그의 방법에 한정은 없지만, 바람직하게는 증착법, 잉크젯법, 인쇄법이다. 증착법을 사용하는 경우에 있어서는 웨도우 마스크를 사용한 패터닝이 바람직하다.
- [0250] 또한, 제작 순서를 반대로 하여, 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서대로 제작하는 것도 가능하다.
- [0251] 이와 같이 하여 얻어진 다색 표시 장치에, 직류 전압을 인가하는 경우에는, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여 전압 2 내지 40V 정도를 인가하면, 발광을 관측할 수 있다. 또한, 반대의 극성으로 전압을 인가해도 전류는 흐르지 않고 발광은 전혀 발생하지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가하는 경우에는, 양극이 +, 음극이 -의 상태가 되었을 때에만 발광한다. 또한, 인가하는 교류의 파형은 임의여도 된다.
- [0252] 다색 표시 장치는, 표시 디바이스, 디스플레이, 각종 발광 광원으로 사용될 수 있다. 표시 디바이스, 디스플레이에 있어서, 청색, 적색, 녹색 발광의 3종의 유기 EL 소자를 사용함으로써, 풀컬러의 표시가 가능하게 된다.
- [0253] 표시 디바이스, 디스플레이로서는 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터, 모바일 기기, AV 기기, 문자 방송 표시, 자동차 내의 정보 표시 등을 들 수 있다. 특히 정지 화상이나 동화상을 재생하는 표시 장치로서 사용해도 되고, 동화상 재생용의 표시 장치로서 사용하는 경우의 구동 방식은 단순 매트릭스(패시브 매트릭스) 방식이어도 액티브 매트릭스 방식이어도 어느 쪽이어도 된다.
- [0254] 발광 광원으로서의 가정용 조명, 차내 조명, 시계나 액정용의 백라이트, 간판 광고, 신호기, 광 기억 매체의 광원, 전자 사진 복사기의 광원, 광통신 처리기의 광원, 광센서의 광원 등을 들 수 있지만 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0255] 또한, 본 발명에 관한 유기 EL 소자에 공진기 구조를 갖게 한 유기 EL 소자로서 사용해도 된다.
- [0256] 이러한 공진기 구조를 가진 유기 EL 소자의 사용 목적으로서, 광 기억 매체의 광원, 전자 사진 복사기의 광원, 광통신 처리기의 광원, 광센서의 광원 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또한, 레이저 발진을 시킴으로써, 상기 용도에 사용해도 된다.
- [0257] 본 발명에 관한 유기 EL 소자는, 조명용이나 노광 광원과 같은 1종의 램프로서 사용해도 되고, 화상을 투영하는 타입의 프로젝션 장치나, 정지 화상이나 동화상을 직접 시인하는 타입의 표시 장치(디스플레이)로서 사용해도 된다. 동화상 재생용의 표시 장치로서 사용하는 경우의 구동 방식은, 단순 매트릭스(패시브 매트릭스) 방식이어도 액티브 매트릭스 방식이어도 어느 쪽이어도 된다. 또는, 상이한 발광색을 갖는 본 발명의 유기 EL 소자를 2종 이상 사용함으로써, 풀컬러 표시 장치를 제작하는 것이 가능하다.
- [0258] 본 발명에 관한 유기 EL 소자로 구성되는 표시 장치의 일례를 도면에 기초하여 이하에 설명한다.
- [0259] 도 2는, 유기 EL 소자로 구성되는 표시 장치의 일례를 나타낸 모식도이다. 유기 EL 소자의 발광에 의해 화상 정보의 표시를 행하는, 예를 들어 휴대 전화 등의 디스플레이의 모식도이다. 디스플레이(41)는, 복수의 화소를 갖는 표시부(A), 화상 정보에 기초하여 표시부(A)의 화상 주사를 행하는 제어부(B) 등을 포함한다. 제어부(B)는, 표시부(A)와 전기적으로 접속되고, 복수의 화소 각각에 외부로부터의 화상 정보에 기초하여 주사 신호와 화상 데이터 신호를 보내, 주사 신호에 의해 주사선 마다의 화소가 화상 데이터 신호에 따라 순차 발광하여 화상 주사를 행하여 화상 정보를 표시부(A)에 표시한다.
- [0260] 도 3은, 표시부(A)의 모식도이다. 표시부(A)는 기관 상에, 복수의 주사선(55) 및 데이터선(56)을 포함하는 배선부와, 복수의 화소(53) 등을 갖는다. 표시부(A)의 주요한 부재의 설명을 이하에 행한다.
- [0261] 도 3에 있어서는, 화소(53)의 발광한 광이, 백색 화살표 방향(하측 방향)으로 취출되는 경우를 나타내고 있다. 배선부의 주사선(55) 및 복수의 데이터선(56)은, 각각 도전 재료를 포함하며, 주사선(55)과 데이터선(56)은 격자 형상으로 직교하고, 직교하는 위치에서 화소(53)에 접속하고 있다(상세한 설명은 도시하지 않음). 화소(53)는, 주사선(55)으로부터 주사 신호가 인가되면, 데이터선(56)으로부터 화상 데이터 신호를 수취하고, 수취한 화상 데이터에 따라 발광한다. 발광의 색이 적색 영역의 화소, 녹색 영역의 화소, 청색 영역의 화소를 적절히 동일 기관 상에 병설함으로써, 풀컬러 표시가 가능하게 된다.

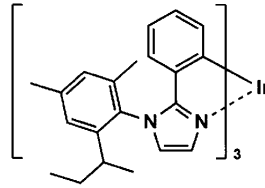
- [0262] 이어서, 화소의 발광 프로세스를 설명한다.
- [0263] 도 4는, 화소의 회로를 나타낸 개략도이다. 화소는, 유기 EL 소자(60), 스위칭 트랜지스터(61), 구동 트랜지스터(62), 콘덴서(63) 등을 구비하고 있다. 복수의 화소에 유기 EL 소자(60)로서, 적색, 녹색, 청색 발광의 유기 EL 소자를 사용하여, 이들을 동일 기관 상에 병설함으로써 풀컬러 표시를 행할 수 있다.
- [0264] 도 4에 있어서, 제어부(B)(도 4에는 도시하지 않고, 도 2에 도시한다.)로부터 데이터선(56)을 통해 스위칭 트랜지스터(61)의 드레인에 화상 데이터 신호가 인가된다. 그리고, 제어부(B)로부터 주사선(55)을 통해 스위칭 트랜지스터(61)의 게이트에 주사 신호가 인가되면, 스위칭 트랜지스터(61)의 구동이 온되어, 드레인에 인가된 화상 데이터 신호가 콘덴서(63)와 구동 트랜지스터(62)의 게이트에 전달된다.
- [0265] 화상 데이터 신호의 전달에 의해, 콘덴서(63)가 화상 데이터 신호의 전위에 따라 충전됨과 함께, 구동 트랜지스터(62)의 구동이 온된다. 구동 트랜지스터(62)는 드레인이 전원 라인(67)에 접속되고, 소스가 유기 EL 소자(60)의 전극에 접속되어 있으며, 게이트에 인가된 화상 데이터 신호의 전위에 따라 전원 라인(67)으로부터 유기 EL 소자(60)에 전류가 공급된다.
- [0266] 제어부(B)의 순차 주사에 의해 주사 신호가 다음 주사선(55)으로 이동하면, 스위칭 트랜지스터(61)의 구동이 오프된다. 그러나, 스위칭 트랜지스터(61)의 구동이 오프되어도 콘덴서(63)는 충전된 화상 데이터 신호의 전위를 유지하기 때문에, 구동 트랜지스터(62)의 구동은 온 상태가 유지되어, 다음 주사 신호의 인가가 행해질 때까지 유기 EL 소자(60)의 발광이 계속된다. 순차 주사에 의해, 다음에 주사 신호가 인가되었을 때, 주사 신호에 동기된 다음 화상 데이터 신호의 전위에 따라 구동 트랜지스터(62)가 구동하여 유기 EL 소자(60)가 발광한다. 즉, 유기 EL 소자(60)의 발광은, 복수의 화소 각각의 유기 EL 소자(60)에 대하여, 액티브 소자인 스위칭 트랜지스터(61)와 구동 트랜지스터(62)를 마련하여, 복수의 화소(53)(도 4에는 도시하지 않고, 도 3에 도시한다.) 각각의 유기 EL 소자(60)의 발광을 행하고 있다. 이러한 발광 방법을 액티브 매트릭스 방식이라 부르고 있다.
- [0267] 여기서, 유기 EL 소자(60)의 발광은, 복수의 계조 전위를 갖는 다치의 화상 데이터 신호에 의한 복수의 계조의 발광이어도 되고, 2치의 화상 데이터 신호에 의한 소정의 발광량의 온, 오프여도 된다.
- [0268] 또한, 콘덴서(63)의 전위의 유지는, 다음 주사 신호의 인가까지 계속하여 유지해도 되고, 다음 주사 신호가 인가되기 직전에 방전시켜도 된다.
- [0269] 본 발명에 있어서는, 상술한 액티브 매트릭스 방식으로 한정되지 않으며, 주사 신호가 주사되었을 때에만 데이터 신호에 따라 유기 EL 소자를 발광시키는 패시브 매트릭스 방식의 발광 구동이어도 된다.
- [0270] 도 5는, 패시브 매트릭스 방식에 의한 표시 장치의 모식도이다. 도 5에 있어서, 복수의 주사선(55)과 복수의 화상 데이터선(56)이 화소(53)를 사이에 두고 대향하여 격자 형상으로 마련되어 있다. 순차 주사에 의해 주사선(55)의 주사 신호가 인가되었을 때, 인가된 주사선(55)에 접속하고 있는 화소(53)가 화상 데이터 신호에 따라 발광한다. 패시브 매트릭스 방식에서는 화소(53)에 액티브 소자가 없어, 제조 비용의 저감을 도모할 수 있다.
- [0271] 실시예
- [0272] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에 있어서 「부」 또는 「%」의 표시를 사용하지만, 특별히 언급이 없는 한 「질량부」 또는 「질량%」를 나타낸다.
- [0273] [실시예 1]
- [0274] 증착 장치로부터 발광층용의 웨도우 마스크를 취출하고, 테트라히드로푸란(THF)으로 세정하여, 호스트 화합물과 도펀트의 혼합물을 회수하였다. 또한, 상기 웨도우 마스크에는, 호스트 화합물(하기 화합물 A)과 도펀트(하기 화합물 B)가 각각 증착 속도비 20:3으로 증착된 것을 사용하였다. 회수한 용액을 0.05질량% 정도로 감압 농축하여, 회수 용액 A를 얻었다. 이 회수 용액 A 중, 10mL를 각각 하기에 나타내는 방법으로 회수하고, 호스트 화합물 및 도펀트의 순도를 구하였다.
- [0275] 또한, 용액의 질량%는, UV 흡수 스펙트럼 측정으로부터 구하였다. 구체적으로는, 사전에 재결정법과 겔 침투 크로마토그래피법을 반복하여 실시한 고순도 화합물을 사용하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 희박 농도 영역의 검량선을 작성하였다. 또한 농축한 회수 용액의 일부를 회석하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정하고, 사전에 얻은 희박 농도 영역의 검량선을 사용하여 농도를 산출하고, 검량선으로부터 구한 농도와 회석도를 환산하여 질량%로 하였다. 또한, 화합물의 순도는, 별도로 HPLC 또는 초임계 크로마토 기기(UPC², 닛본 워터즈사제)로

254nm의 UV 흡수 크로마토를 측정하고, 목적 피크와 그 이외의 피크의 단순 면적비로서 구하였다.

화합물 A



화합물 B



[0276]

[0277]

<재결정법>

[0278]

회수 용액 A 10mL를 교반하면서, 10mL의 메탄올을 서서히 가한 바, 고체가 석출되었기 때문에, 이것을 여과 취출하였다. 여과 취출물을 박층 크로마토그래피법(TLC)으로 확인한 바, 호스트 화합물 및 도펀트에서 유래하는 스폿이 확인되며, 호스트 화합물과 도펀트가 분리되어 있지 않다는 것을 알 수 있었다.

[0279]

<겔 침투 크로마토그래피>

[0280]

회수 용액 A 1.0mL를, 내경 40mm, 길이 600mm의 겔 침투 분취 칼럼을 2개 구비한 리사이클 분취 HPLC 시스템(닛본 분세키 고교사제)을 사용하고, 이동상을 THF, 유속을 15mL/min.으로 하여 회수를 행하였다. 1사이클에는 약 1시간을 요하고, 2개의 메인 피크의 전후 약 10분간은 이동상을 폐기하면서 회수를 행하였다. 2개의 메인 피크는 용출 속도가 상이하며, 약 7사이클째에 피크 겹침이 예상된다는 점에서, 6사이클째에 용출 속도가 빠른 피크를 회수한 바 도펀트이며, 7사이클째에 다른 한쪽의 피크를 회수한 바 호스트 화합물이었다. 7사이클을 종료할 때까지 요한 용매의 폐기량은 약 3.8L이며, 회수 용액 10mL를 처리하기 위해서는 약 38L의 용매가 필요하다고 산출된다. 또한, 회수한 호스트 화합물의 순도를 HPLC로 확인한 바, 99.8%이며, 도펀트의 순도는 97.2%였다. 또한, 도펀트만을 다시, 마찬가지로의 조건으로 10사이클 반복하여 정제함으로써, 순도는 99.7%로 할 수 있었다.

[0281]

<칼럼 크로마토그래피법>

[0282]

내경 3.0cm, 높이 150cm의 크로마토관에, 테트라히드로푸란:아세트산에틸:헵탄=1:8:2의 용리액 조성으로 하고, 실리카겔(후지 시리시아 가가꾸사제)을 통상적인 방법대로 설치하여, 오픈 칼럼을 제작하였다. 당해 칼럼과 용리액을 사용하여, 회수 용액 A 10mL를 회수 정제한 바, 호스트 화합물과 도펀트가 순차 용출되었다. 본 방법에 있어서, 도펀트가 용출될 때까지 약 4L의 용리액을 필요로 하였다. 또한, 회수한 호스트 화합물의 순도를 HPLC로 확인한 바, 97.2%이며, 도펀트의 순도는 92.0%였다.

[0283]

<액체 크로마토그래피법>

[0284]

내경 4.6mm, 길이 250mm의 칼럼(ODS-3, 지엘 사이언스사제)을 구비한 액체 크로마토그래피 장치(HPLC)를 사용하여, 이동상은 메탄올:물=9:1 내지 3:1의 구배 조건으로 회수를 행하였다. 또한, 칼럼 온도는 40℃, 송액 속도는 1.0mL/min., 검출 파장은 254nm로 하였다. 시료 주입량은 20μL로 한 바, 크로마토 사이클 1회에는 약 15분간(구배를 되돌리는 시간을 포함한다)을 요하며, 호스트 화합물과 도펀트가 순차 용출되었다.

[0285]

이상으로부터, 회수 용액 A 10mL를 모두 회수하기 위해 필요한 크로마토 사이클수를 500회로 추정할 경우, 필요 용매량은 7.5L, 걸리는 시간은 125시간으로 산출된다. 또한, 회수한 화합물의 순도를 별도로 HPLC로 확인한 바, 호스트 화합물의 순도는 99.7%이며, 도펀트의 순도는 99.2%이며, 고순도 회수가 가능하였다.

[0286]

<초임계 크로마토그래피법 (1)>

[0287]

내경 4.6mm, 길이 250mm의 칼럼(Torus 2-PIC, 닛본 워터즈사제)을 구비한 초임계 크로마토그래피 장치(SFC, 닛본 워터즈사제) 장치를 사용하고, 이동상은 메탄올:CO₂=1:9 내지 3:7의 구배 조건으로 회수를 행하였다. 또한, 칼럼 온도는 40℃, 송액 속도는 2.0mL/min., 압력은 15MPa, 검출 파장은 254nm로 하였다. 시료 주입량은 40μL로 한 바, 크로마토 사이클 1회에는 약 8분간(구배를 되돌리는 시간을 포함한다)을 요하며, 호스트 화합물과 도펀트가 순차 용출되었다.

[0288]

이상으로부터, 회수 용액 A 10mL를 모두 회수하기 위해 필요한 크로마토 사이클수를 250회로 추정할 경우, 필요 용매량은 800mL(메탄올만), 걸리는 시간은 33시간으로 산출된다. 또한, 회수한 화합물의 순도를 별도로 HPLC로

확인한 바, 호스트 화합물의 순도는 99.8%, 도펀트의 순도는 99.7%이며, 고순도 회수가 가능하였다.

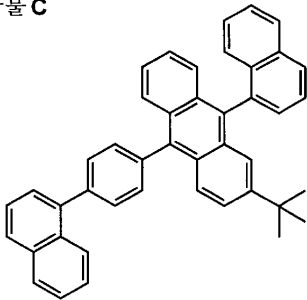
[0289] <초임계 크로마토그래피법 (2)>

[0290] 상기 초임계 크로마토그래피법 (1)에서는, HPLC법에 비교하여 도펀트의 테일링이 적고, 데드 볼륨은 1.0mL로 추정되었다. 크로마토 사이클을 단축화하는 목적으로, 도펀트의 피크가 감쇠된 직후에 구배를 3:7로부터 1:9로 되돌리는 처리를 행함과 함께 새로운 시료를 주입한 바, 피크가 겹치지 않고, 크로마토 사이클 1회에 요하는 시간을 8분으로부터 6분으로 단축하는 것이 가능하였다. 회수 용액 A 10mL를 모두 회수하기 위해 필요한 용매량 및 시간을 상기 초임계 크로마토그래피법 (1)을 기준으로 산출하면, 모두 25%의 개선이 예상되었다. 또한, 회수한 호스트 화합물과 도펀트의 순도를 별도로 HPLC로 확인한 바, 상기 초임계 크로마토그래피법 (1)에 의해 회수한 샘플과 동일하였다.

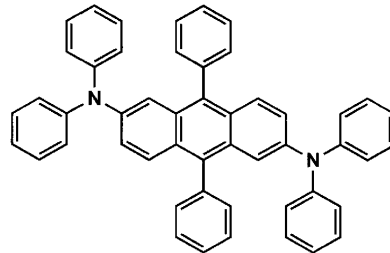
[0291] [실시예 2]

[0292] 증착 장치로부터, 발광층용의 웨도우 마스크를 추출하고, 크실렌으로 세정하여, 호스트 화합물과 도펀트의 혼합물을 회수하였다. 또한, 상기 웨도우 마스크에는, 호스트 화합물(하기 화합물 C)과 도펀트(하기 화합물 D)가 각각 증착 속도비 100:7로 증착된 것을 사용하였다. 회수한 용액을 0.5질량% 정도로 감압 농축하여, 회수 용액 B를 얻었다. 이 회수 용액 B를 하기 각각의 방법으로 회수하고, 호스트 화합물 및 도펀트의 순도를 구하였다.

화합물 C



화합물 D



[0293]

[0294] <액체 크로마토그래피법>

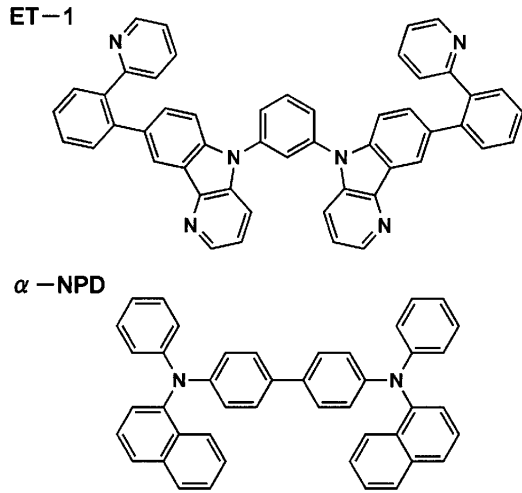
[0295] 내경 4.6mm, 길이 250mm의 칼럼(ODS-3, 지엘 사이언스사제)을 구비한 액체 크로마토그래피 장치(HPLC)를 사용하고, 이동상은 아세토니트릴로 하여 회수를 행하였다. 또한, 칼럼 온도는 40℃, 송액 속도는 1.0mL/min., 검출 파장은 254nm로 하였다. 크로마토그램은 2개의 피크가 나타나며, 각각에 해당하는 용리액을 회수하였다. 회수 용리액의 순도를 별도로 초임계 크로마토그래피 기기로 확인한 바, 호스트 화합물의 순도는 96.7%이며, 도펀트의 순도는 97.2%였다.

[0296] <초임계 크로마토그래피법>

[0297] 내경 4.6mm, 길이 250mm의 칼럼(Torus 2-PIC, 닛본 워터즈사제)을 구비한 초임계 크로마토그래피 장치(SFC, 닛본 워터즈사제) 장치를 사용하고, 이동상은 메탄올:CO₂=3:7의 조건으로 회수를 행하였다. 또한, 칼럼 온도는 40℃, 송액 속도는 2.0mL/min., 압력은 15MPa, 검출 파장은 254nm로 하였다. 크로마토그램은 2개의 피크가 나타나며, 각각에 해당하는 용리액을 회수하였다. 회수 용리액의 순도를 별도로 초임계 크로마토그래피 기기로 확인한 바, 호스트 화합물의 순도는 99.6%, 도펀트의 순도는 99.4%이며, 고순도 회수가 가능하였다.

[0298] [실시예 3]

[0299] 증착 장치로부터 방착판을 추출하고, 부착 성분을 클로로벤젠에 용해 회수하여, 회수 용액 C로 하였다. 방착판에는, 정공 수송 재료인 α-NPD, 호스트 화합물(상기 화합물 A)과 도펀트(상기 화합물 B), 또한 전자 수송 재료인 하기 화합물 ET-1이 부착되어 있었다.



[0300]

[0301] 회수 용액 C에 대하여, 액체 크로마토그래피법을 사용하여 실시예 1에 기재된 방법과 마찬가지로 회수를 행했지만, 크로마토 피크의 겹침이 발생하고 있었다. 마찬가지로, 회수 용액 C를 초임계 크로마토그래피법을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 회수를 행한 바, 피크가 4개 분리된 크로마토가 얻어지며, 4개의 재료를 각각 분리 회수하는 것이 가능하였다.

[0302]

[실시예 4]

[0303]

호스트 화합물 및 도펀트가 부착된 발광층용 웨도우 마스크를 회수하여, 회수 용액 D 내지 I를 얻었다. 상기 실시예 1의 <초임계 크로마토그래피법 (1)>의 방법으로 호스트 화합물과 도펀트의 회수를 행하였다. 회수 용액에 포함되는 호스트 화합물 및 도펀트를 하기에 나타낸다. 또한, 회수 용액 각각의 도펀트 농도는 6.0질량%였다.

[0304]

회수 용리액의 도펀트 순도를 하기 기준에 의해 표 2에 나타낸다.

[0305]

<회수 도펀트 순도>

[0306]

◎: 99.5% 이상

[0307]

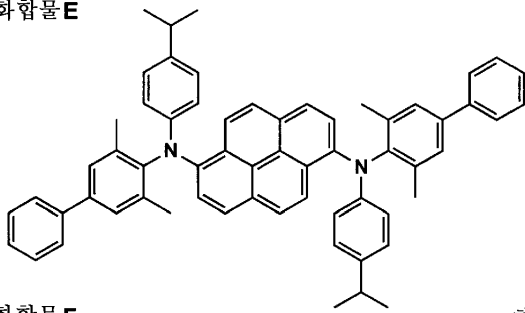
○: 99.0% 이상, 99.5% 미만

[0308]

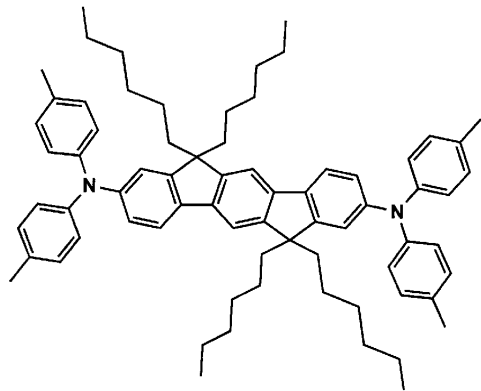
△: 95.0% 이상, 99.0% 미만

[0309] ×: 95.0% 미만

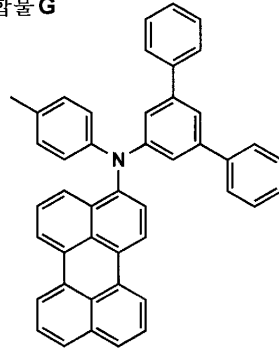
화합물 E



화합물 F



화합물 G



[0310]

표 2

| 수준 | 회수 용액 | 호스트 화합물 | 도펀트 | 회수 도펀트 순도 | 분자량차 | 비고 |
|-----|-------|---------|------|-----------|------|------|
| X-1 | (D) | 화합물A | 화합물D | △ | 78 | 본 발명 |
| X-2 | (E) | 화합물A | 화합물E | ◎ | 345 | 본 발명 |
| X-3 | (F) | 화합물A | 화합물G | ○ | 101 | 본 발명 |
| X-4 | (G) | 화합물C | 화합물D | ○ | 102 | 본 발명 |
| X-5 | (H) | 화합물C | 화합물E | ◎ | 266 | 본 발명 |
| X-6 | (I) | 화합물C | 화합물F | ◎ | 419 | 본 발명 |

[0311]

[0312] 또한, 회수 도펀트 순도가 높은, 수준 X-2, X-5 및 X-6에 대해서는, 실시예 1의 <초임계 크로마토그래피법 (2)>와 마찬가지로, 도펀트의 피크가 감쇠된 직후에 구배를 되돌리는 처리를 행함과 함께 새로운 시료를 주입한 바, 피크가 겹치지 않고, 크로마토 사이클 1회에 요하는 시간을 단축하는 것이 가능하였다.

[0313] 이상으로부터, 유기 EL 소자용 재료를 복수 함유하는 혼합물로부터의 회수에 있어서, 초임계 크로마토그래피법은, 호스트 화합물중 및 도펀트에 상관 없이 유효한 회수가 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한, 호스트 화합물과 도펀트의 분자량차가 200 이상임으로써 회수 효율의 가일층의 향상이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0314] [실시예 5]

[0315] <유기 EL 소자(101)의 제작>

[0316] (양극의 형성)

[0317] 양극으로서 100mm×100mm×1.1mm의 유리 기판 상에 인듐·주석 산화물(ITO)을 100nm 성막한 기판(AvanStrate (주)제 NA45)에 패터닝을 행한 후, 이 ITO 투명 전극을 마련한 투명 지지 기판을 이소프로필알코올로 초음파 세정하고, 건조 질소 가스로 건조하고, UV 오존 세정을 5분간 행하였다.

[0318] (정공 주입층의 형성)

[0319] 이 투명 지지 기판 상에, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술포네이트(PEDOT/PSS)를 순수로 희석한 용액을 사용하여 3000rpm, 30초의 조건하, 스핀 코팅법에 의해 박막을 형성한 후, 200℃에서 1시간 건조하여, 두께 20nm의 정공 주입층을 마련하였다.

[0320] (정공 수송층의 형성)

[0321] 상기 투명 지지 기판을 시판되고 있는 진공 증착 장치의 기판 홀더에 고정하여 몰리브덴제 저항 가열 보트의 각각에 α-NPD를 250mg, H-1을 200mg, ET-1을 200mg 넣고, 진공 증착 장치에 설치하였다.

[0322] 이어서, 진공조를 4×10^{-4} Pa까지 감압한 후, α-NPD가 들어간 상기 가열 보트에 통전하여 가열하고, 증착 속도 0.1nm/초로 정공 주입층 상에 증착하여 20nm의 정공 수송층을 마련하였다.

[0323] (발광층의 형성)

[0324] 정공 수송층까지 제작한 기판을 질소 분위기하의 글로브 박스 중에 이동하였다. 하기 조성의 발광층 형성용 도포액을 혼합하고, 700rpm, 25초의 조건하, 스핀 코팅법에 의해 박막을 형성하였다. 또한, 감압 가열 건조(5hpa 이하, 80℃, 30분간)하여, 층 두께 50nm의 발광층을 형성하였다.

[0325] <발광층 형성용 도포액>

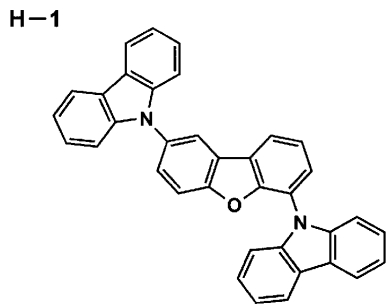
[0326] 호스트 화합물(화합물 A) 10질량부

[0327] 발광 도펀트(화합물 B) 1.2질량부

[0328] 용매(아세트산노르말프로필) 2200질량부

[0329] (정공 저지층의 형성)

[0330] 발광층을 형성한 기판을 진공 증착 장치로 되돌려, 상기 화합물 H-1이 들어간 가열 보트에 통전하여 가열하고, 증착 속도 0.1nm/초로 상기 발광층 상에 증착하여 10nm의 정공 저지층을 마련하였다.



[0331]

[0332] (전자 수송층의 형성)

[0333] 또한, 상기 화합물 ET-1이 들어간 상기 가열 보트에 통전하여 가열하고, 증착 속도 0.1nm/초로 상기 발광층 상에 증착하여 40nm의 전자 수송층을 마련하였다.

[0334] (음극의 형성)

[0335] 이어서, 진공을 깨지 않은 채 별도의 증착층으로 이동하고, 전자 주입층(음극 버퍼층)으로서 불화리튬 0.5nm를 증착하고, 또한 알루미늄 110nm를 증착하여 음극을 형성하여, 유기 EL 소자(101)를 제작하였다.

[0336] <유기 EL 소자(102)의 제작>

[0337] 상기 유기 EL 소자(101)의 제작에 있어서, 발광층 형성용 도포액에 함유되는 호스트 재료인 화합물 A 및 도펀트 재료인 화합물 B를 실시예 1의 <초임계 크로마토그래피법 (1)>을 사용하여 회수한 재료로 변경한 것 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자(102)를 제작하였다. 또한, 회수 재료는 호스트 재료 및 도펀트 재료 각각의 회수 용액을 감압 건조한 후, 승화 정제를 행한 후 사용하였다.

[0338] <유기 EL 소자(103)의 제작>

[0339] 상기 유기 EL 소자(101)의 제작에 있어서, 발광층 형성용 도포액에 함유되는 호스트 재료인 화합물 A 및 도펀트 재료인 화합물 B를 실시예 1의 <초임계 크로마토그래피법 (2)>를 사용하여 회수한 재료로 변경한 것 이외는 마

찬가지로 하여 유기 EL 소자(103)를 제작하였다. 또한, 회수 재료는 호스트 재료 및 도펀트 재료 각각의 회수 용액을 감압 건조한 것을 사용하였다.

- [0340] <유기 EL 소자(101 내지 103)의 평가>
- [0341] 상기와 같이 제작한 각 유기 EL 소자에 대하여, 이하의 평가를 행하였다.
- [0342] (1) 발광 효율의 측정

[0343] 발광 효율의 측정은, 실온(25℃)에서, 2.5mA/cm²의 정전류 밀도 조건하에 의한 점등을 행하고, 분광 방사 휘도계 CS-2000(코니카 미놀타사제)을 사용하여, 각 유기 EL 소자의 발광 휘도를 측정하고, 당해 전류값에 있어서의 발광 효율(외부 추출 효율)을 구하였다. 유기 EL 소자(101)(비교예)의 발광 효율을 100으로 한 경우, 유기 EL 소자(102 및 103)의 발광 효율은 98 내지 102의 값이며, 회수 재료를 사용한 경우에도 발광 효율의 저하는 보이지 않았다.

- [0344] (2) 발광 수명의 측정

[0345] 발광 수명의 측정은, 각 유기 EL 소자를 실온 25℃, 습도 40%RH의 조건하에서 연속 구동시키고, 분광 방사 휘도계 CS-2000을 사용하여 휘도를 측정하여, 측정된 휘도가 반감되는 시간(반감 수명)을 수명의 척도로서 구하였다. 구동 조건은, 연속 구동 개시시에 10000cd/m²가 되는 전류값으로 하였다. 유기 EL 소자(101)(비교예)의 발광 수명을 100으로 한 경우, 유기 EL 소자(102)의 발광 수명은 116이며, 유기 EL 소자(103)의 발광 수명은 121이었다.

산업상 이용가능성

[0346] 본 발명은, 마스크 등의 성막 기기로부터 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료를 효율적으로 회수할 수 있으며, 회수한 재료를 유기 일렉트로루미네센스 소자에 적용 가능한 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 회수 방법 및 유기 일렉트로루미네센스 소자용 재료의 제조 방법에 이용할 수 있다.

부호의 설명

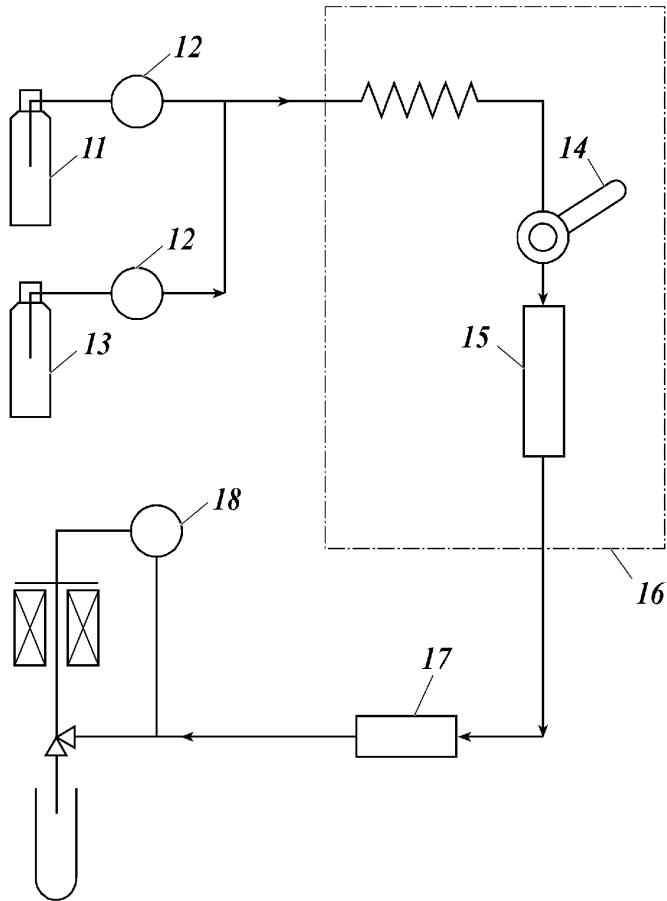
- [0347] 11: 초임계 유체
- 12: 펌프
- 13: 모디파이어
- 14: 인젝터
- 15: 칼럼
- 16: 칼럼 오븐
- 17: 검출기
- 18: 압력 조정 밸브
- 41: 디스플레이
- 53: 화소
- 55: 주사선
- 56: 데이터선
- 60: 유기 EL 소자
- 61: 스위칭 트랜지스터
- 62: 구동 트랜지스터
- 63: 콘덴서
- 67: 전원 라인

A: 표시부

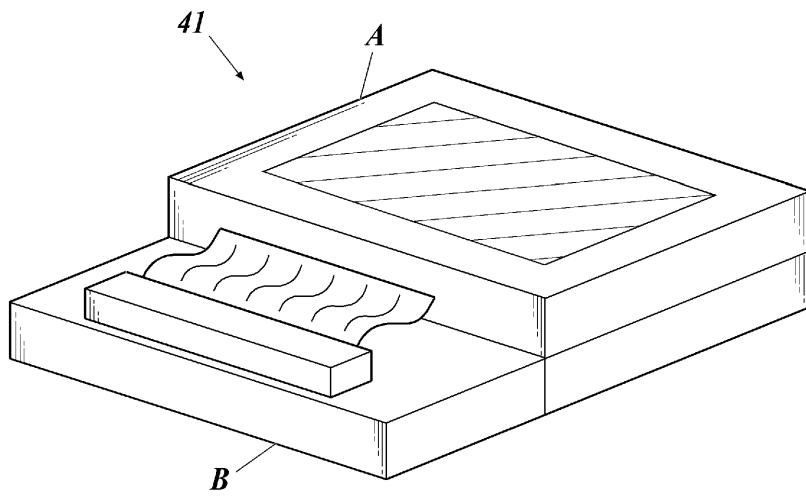
B: 제어부

도면

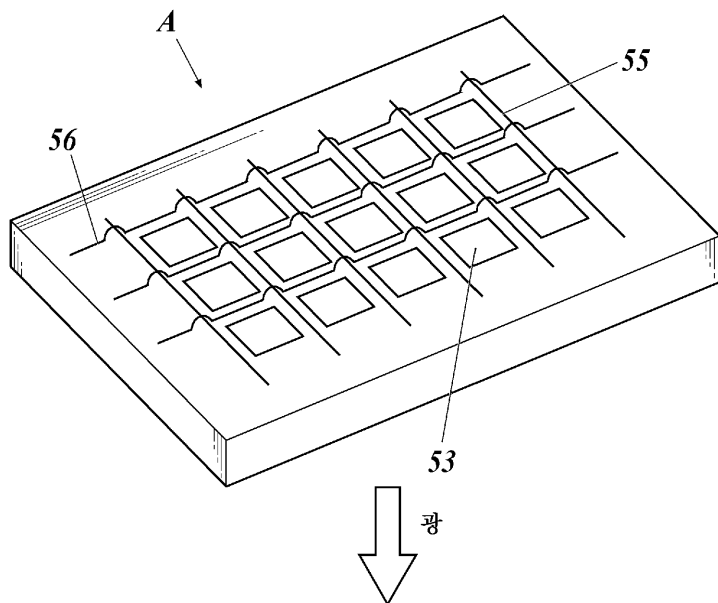
도면1



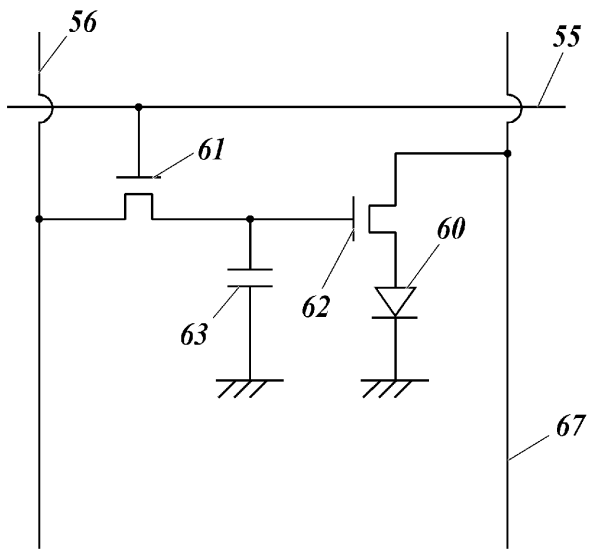
도면2



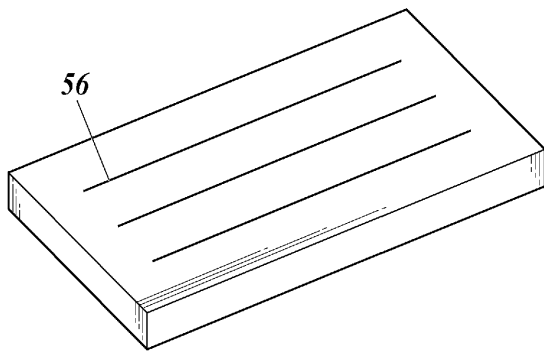
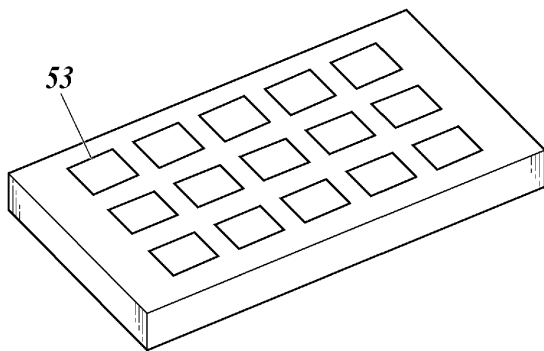
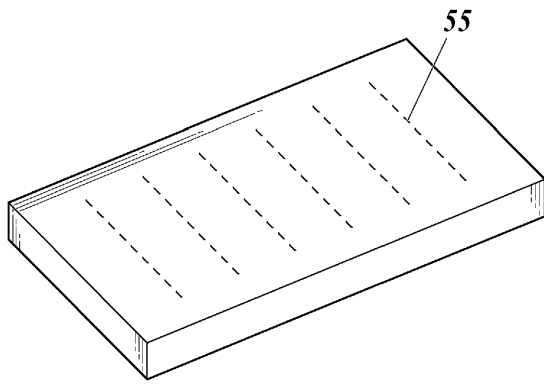
도면3



도면4



도면5



| | | | |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光元件材料的回收方法和有机电致发光元件材料的制造方法 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020190122723A | 公开(公告)日 | 2019-10-30 |
| 申请号 | KR1020197027229 | 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 | 이토히로토 기타히로시 | | |
| 发明人 | 세키네 노보루 구라타 히로키 다나카 유사쿠 이토 히로토 오타니 히로후미 기타 히로시 | | |
| IPC分类号 | H01L51/00 B01D15/40 C07F15/00 C09K11/06 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0052 B01D15/40 C07F15/0033 C07F15/0086 C09K11/06 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0084 H01L51/0085 C09K2211/185 Y02P20/544 Y02W30/72 | | |
| 代理人(译) | Jangsugil Yiseokjae | | |
| 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。

