

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125918 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 7/00 (2006.01) *C09B 23/00* (2006.01)
B01D 7/02 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07C 225/22 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051799
- (22) 国際出願日: 2014年1月28日(28.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-027072 2013年2月14日(14.02.2013) JP
特願 2013-178643 2013年8月29日(29.08.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永井 洋一 (NAGAI, Youichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 石田 信也 (ISHIDA, Shinya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 花木 直幸 (HANAKI, Naoyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木村 桂三 (KIMURA, Keizo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

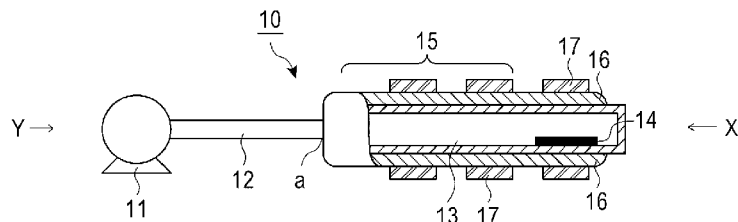
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SUBLIMATION AND PURIFICATION DEVICE AND SUBLIMATION AND PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 昇華精製装置及び昇華精製方法

[図1]



(57) Abstract: A sublimation and purification device having a sublimation tube, a vacuum pump, and piping that connects the sublimation tube and the vacuum pump. The sublimation tube has a conductance (K_{AC}) from A to C of at least $0.01 \text{ m}^3/\text{s}$, when A is the distal end on the side away from the vacuum pump and C is the connection section between the piping and the vacuum pump. Also provided is a sublimation and purification method using the sublimation and purification device.

(57) 要約: 昇華管と、真空ポンプと、該昇華管と該真空ポンプとを繋ぐ配管とを有する昇華精製装置であって、前記昇華管の、前記真空ポンプから離れた側の末端部をAとし、前記配管と前記真空ポンプとの接続部をCとしたとき、AからCまでのコンダクタンス (K_{AC}) が $0.01 \text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である昇華精製装置、及びこれを用いた昇華精製方法。

WO 2014/125918 A1

明 細 書

発明の名称：昇華精製装置及び昇華精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、昇華精製装置及び昇華精製方法に関する。

背景技術

[0002] 昇華精製装置は、常温で固体状態の物質が適当な温度と圧力の下で気化する特性を利用して目的物質を精製するための装置であり、化学物質を高純度に精製するために用いられている。例えば、有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた発光デバイスでは、有機エレクトロルミネッセンス材料中に微量の不純物が含まれるだけでも、発光デバイスの性能が大きく低下する。したがって、材料をより高度に精製するために昇華精製装置が用いられている。

[0003] 昇華精製装置には、垂直型、水平型等の種々の形態が存在する。昇華精製装置は通常、精製対象物が設置される昇華部と昇華精製物を捕集する捕集部とを備えた昇華管と、真空ポンプと、昇華管と真空ポンプとを繋ぐ配管とを備え、さらに昇華部を加熱するための熱源が配設される。熱源によって昇華部が加熱されると試料が昇華し、気化物は真空ポンプ側に流れながら冷やされ、一定温度以下になると固化する。目的物を捕集部で固化・捕集するために、精製対象物の種類に応じて、昇華管の軸方向に沿って適宜に温度勾配が設けられる。

発明の概要

[0004] 昇華精製では、精製目的物を含む昇華精製対象物（以下、「昇華粗体」又は単に「粗体」ともいう。）の昇華効率を向上させることで精製物の収率が向上する。しかし、通常は粗体の一部が昇華せずに少なからず残存してしまう。この残存率は粗体の熱安定性が低い場合により高まる傾向にある。

本発明は、熱安定性の高い粗体のみならず、熱安定性の低い粗体を試料とした場合においても、昇華効率をより向上させることができる昇華精製装置

、及びこれを用いた昇華精製方法の提供を課題とする。

[0005] 本発明者らは、目的物の昇華に適した温度や減圧条件を採用しても、粗体から発生する種々の気体（例えば、粗体に含まれる揮発性不純物や、粗体の熱分解によって生じる気体等）によって昇華管内の真空度が想定よりも低下してしまう現象に着目した。そして、この真空度の低下が粗体の昇華効率を悪化させるとともに粗体の分解をも亢進し、さらに昇華効率を低下させるという悪循環を引き起こしているとの考えに至った。

本発明者らは、上記の真空度の低下を抑制すべく鋭意検討を重ねた。その結果、昇華管から配管にかけてのコンダクタンスを特定のレベルにまで高めた昇華精製装置を用いると、昇華精製時における昇華管内の真空度の過度の低下が抑制され、これにより、昇華残留物が低減され、昇華精製をより高い収率で行えることを見出した。

本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0006] 上記の課題は以下の手段により達成された。

<1>昇華管と、真空ポンプと、昇華管と真空ポンプとを繋ぐ配管とを有する昇華精製装置であって、

上記昇華管の、上記真空ポンプから離れた側の末端部をAとし、上記配管と上記真空ポンプとの接続部をCとしたとき、AからCまでのコンダクタンス K_{AC} が $0.01\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、昇華精製装置。

<2>上記昇華管と上記配管との接続部をBとしたとき、BからCまでのコンダクタンス K_{BC} が $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、上記<1>に記載の昇華精製装置。

<3>上記 K_{AC} が $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、上記<1>又は<2>に記載の昇華精製装置。

<4>上記 K_{BC} が $0.03\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、上記<1>～<3>のいずれかに記載の昇華精製装置。

<5>上記昇華管の真空ポンプから離れた側の末端部が閉じている、上記<

1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の昇華精製装置。

< 6 > 上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の昇華精製装置を用いた昇華精製方法であって、不活性ガス雰囲気中、常圧下、昇華温度に 5 時間保ったときの質量減少率が 2 % 以上である試料を昇華精製対象試料とする、昇華精製方法。

< 7 > 上記昇華精製対象試料が、不活性ガス雰囲気中、常圧下、昇華温度に 5 時間保ったときの質量減少率が 10 % 以上である、< 6 > に記載の昇華精製方法。

[0007] 本発明の昇華精製装置は、これを用いて昇華精製を行うことで、昇華精製物の収率をより高めることができる。

[0008] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の昇華精製装置の一形態について、昇華管の軸線方向に沿った縦断面を模式的に示す一部切欠断面図である。

[図2]本発明の昇華精製装置の一形態について、昇華管の軸線方向に沿った横断面を上からみたときを模式的に示す一部切欠断面図である。

[図3]図1の昇華精製装置を、Y側から昇華管の軸線方向に向かってみたときの模式図である。

[図4]図1の昇華精製装置を、X側から昇華管の軸線方向に向かってみたときの模式図である。図4ではY側の真空管の描写は省略した。

[図5]本発明の昇華精製装置におけるコンダクタンスの測定方法を模式的に示す図である。なお、この図面は、昇華管の軸線方向に沿った縦断面をベースにして描かれた一部切欠断面図である。

[図6]配管に調節弁を取り付けた昇華精製装置を模式的に示す図である。なお、この図面は、昇華管の軸線方向に沿った縦断面をベースにして描かれた一部切欠断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0011] 本発明の昇華精製装置は、図1～4に示すように、昇華管（13）と、真空ポンプ（11）と、昇華管（13）と真空ポンプ（11）とを繋ぐ配管（12）とを備える。本発明の昇華精製装置は、昇華管から配管にかけてのコンダクタンスが特定のレベルにまで高められている。各図面に示される昇華精製装置は、本発明の理解を容易にするための模式図であり、各部材のサイズないし相対的な大小関係等は説明の便宜上大小を変えている場合があり、実際の関係をそのまま示すものではない。また、本発明で規定する事項以外はこれらの図面に示された外形、形状に限定されるものでもない。例えば、配管の内径が昇華管の内径よりも広い態様も本発明に好ましく用いることができる。

[0012] 本発明に用いる昇華管の材質は、昇華させる際に熱源が発する高熱に耐えるものであれば特に制限はない。昇華精製では、昇華管は通常、200～600℃程度にまで加熱される。したがって、一般的にはガラス製、石英製、金属製等の昇華管が用いられる。なかでも石英製の昇華管を用いることが好ましい。

[0013] 本発明に用いる昇華管の形状も特に制限はなく、通常用いられる形状を採用することができるが、内部が高真空になるため、圧力が均等にかかるようにする観点から円筒形であることが好ましい。本明細書において「円筒形」とは、その軸線方向に対し直交する断面（以下、単に「断面」という。）が、円状である他、楕円状のものも包含する意味に用いる。昇華管断面の管内の面積（管内断面積）は、3～800cm²であることが好ましく、30～500cm²であることがより好ましく、100～400cm²であることがさらに好ましい。本発明の装置では、発生する気体による真空度低下にコンダクタンスが影響されやすい、管内断面積のより大きな昇華管を用いることが好ましい。

[0014] 本発明に用いる昇華管は、軸線方向の長さ l と、管内断面積 A とが、 $l/A = 0.2 \sim 50$ を満たすこと

が好ましく、 $0.5 \sim 5$ を満たすことがより好ましく、 $0.8 \sim 3$ を満たすことがさらに好ましい。

[0015] 図1～4に示されるように、本発明に用いる昇華管(13)内には、通常は真空ポンプ(11)から離れた側の末端部(X側末端部ともいう。)又はその近傍に粗体を配設する昇華部(14)が設けられ、昇華部(14)から、昇華管の配管側末端部(配管との接続部(Y側末端部ともいう。))までの間の全部又は一部を、昇華によって生じた蒸気を固体として析出させる捕集部(15)とする。なお、図1中の捕集部(15)は昇華管内の領域を示す。

昇華部は、昇華管を軸線方向に沿って10等分して10区画に分けたときに、X側末端に位置する区画内又は、この区画に隣接する区画内に存在することが好ましい。

上記昇華管のX側末端部は閉じていることが好ましく、Y側末端部は開口して配管(12)と接続される。

[0016] 本発明に用いる昇華管は、その内部に内管を配設してもよい。内管を設けることで、昇華精製物を内管の内壁に捕集することができるため、昇華精製物の回収が容易となる。

[0017] 本発明に用いる配管の材質に特に制限はない。例えば、金属製、ゴム製、樹脂製、又はガラス製のものを使用することができる。高真空で使用するごとおよび加工の容易さの観点から金属製であることが好ましい。この金属の材質としては、例えば、ステンレス、アルミ、鉄、銅、銀、金、金属合金が挙げられる。

[0018] 本発明に用いる配管の形状も特に制限はなく、昇華管の形状に合わせて適宜選択することができるが、通常には流体の流れる方向に対して直交する断面(以下、単に「断面」という。)が円形のホース状の配管が用いられる。

本発明に用いる配管の長さ(流体が流れる方向の長さ、以下同様)は、昇華管と真空ポンプの配置によって適宜決められるが、可能な限り短くすることが好ましい。具体的には、200cm以下であることが好ましく、30～

150cmであることがより好ましい。

さらに、 $[\text{配管の長さ (cm)} / \text{昇華管の軸方向の長さ (cm)}] = 0.1 \sim 3$ を満たすことが好ましく、 $0.3 \sim 2$ を満たすことがより好ましく、 $0.5 \sim 1.5$ を満たすことがさらに好ましい。

また、配管の管内断面積と昇華管の管内断面積との関係は、 $[\text{配管の管内断面積 (cm}^2) / \text{昇華管の管内断面積 (cm}^2)] = 0.3 \sim 3$ を満たすことが好ましく、 $0.5 \sim 2$ を満たすことがより好ましく、 $0.8 \sim 1.5$ を満たすことがさらに好ましい。

本発明に用いる配管は、曲線部分が可能な限り少なく直線部分がより多い形状が好ましい。曲線部分の数は0～6箇所が好ましく、1～5箇所がより好ましく、2～4箇所がさらに好ましい。

本発明に用いる配管は、配管表面からの放出ガス量を減少させる観点から配管内側の表面を平滑化する処理が施されていることが好ましい。平滑化処理の方法としては、電解研磨、化学研磨、バフ研磨などが挙げられる。電解研磨したものが好ましい。配管を真空排気しながら加熱するベーキング処理などの装置組み立て後の処理をおこなうことも好ましい。

[0019] 本発明の昇華精製装置の加熱の形態は、「実験化学講座（続）2 分離と精製」（日本化学会編、発行者：丸善株式会社、1967年1月25日）第75頁の図3・7のように、昇華管にニクロム線を直接巻き付ける形式でもよいし、図3・16のように昇華管を熱伝導性の良い金属管の中に設置し、金属管の外側を取り巻くように熱源を設置して加熱する形式であってもよい。温度勾配を滑らかに変化させられることから、金属管の中に昇華管を設置する形式が好ましい。金属管の材質に制限はなく、例えば、ステンレス、アルミ、鉄、銅、銀、金、金属合金が挙げられる。

金属管の外側から加熱する熱源としては、電熱ヒーターなど任意のものをを用いることができる。熱源の個数および配置は、精製する試料の物性および要求される精製度に応じて任意に設定することができる。熱源の個数は、昇華管の軸線方向に沿って2個以上10個以下が好ましく、3個以上8個以下

がより好ましく、4個以上6個以下がさらに好ましい。これらの熱源は独立して温度制御できるものが好ましい。また、特許第4866527号に記載の電磁誘導加熱によって加熱することもできる。

図1～6には、昇華管は金属管(16)の中に設置され、金属管(16)の外側を取り巻くように昇華管の軸線方向に沿って3つの熱源(17)が配設された形態が示されている。この場合、熱源は、通常にはX側からY側に向けて段階的に低い温度に設定される。

[0020] 本発明に用いる真空ポンプに特に制限はなく、昇華精製において通常用いられる真空ポンプを採用することができる。

[0021] 本発明の昇華精製装置は、後述する特定のコンダクタンスを示す。本明細書において「コンダクタンス」とは、流動抵抗の逆数に相当し、流体の流れやすさを表す指標である。

コンダクタンスは常法により測定することができる。例えば、管路中における任意の2点間のコンダクタンスを算出するには、それぞれの位置に圧力計を設置し、管路内を真空ポンプを用いて減圧した後に、昇華管の、真空ポンプから離れた側の末端(X側末端)から微量の気体を流し、この微量の気体を流している状態における各圧力計の値から、「改訂五版 化学工学便覧」(社団法人化学工学協会編、発行所：丸善株式会社、1988年3月1日)、第5章、第311頁の(5・321)式を用いて算出することができる。コンダクタンスの測定方法を、以下に図面を用いてより詳細に説明する。

[0022] 図5には、本発明の昇華精製装置におけるコンダクタンスを測定するための昇華精製装置が模式的に示されている。昇華管(13)のX側末端部Aに圧力計 G_A を、配管(12)と昇華管(13)との接続部Bに圧力計 G_B を、配管(12)と真空ポンプ(11)との接続部Cに圧力計 G_C をそれぞれ設置する。

真空ポンプを作動させて管路内を後述の所定のレベルまで減圧してから、昇華管のX側末端部から図5に示されるような導入口(19)を通して一定量のアルゴンガスを導入し、圧力計 G_A 及び G_C が示す値が安定したところで

、圧力計 $G_A \sim G_C$ の圧力を測定する。これらの作業はすべて室温下（通常 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ ）で行われる（熱源を作動させないで行われる）。

なお、図5には昇華部が示されているが、コンダクタンスの測定時には昇華部に粗体は配置しない。

このとき、AからCまでのコンダクタンス K_{AC} ($\text{m}^3/\text{秒}$) は下記式 (1) で求められる。

$$K_{AC} = p_A q / (p_A - p_C) \quad \cdots \text{式 (1)}$$

q : アルゴンガスの導入流量 ($\text{m}^3/\text{秒}$)

p_A : 圧力計 G_A の値 (Pa)

p_C : 圧力計 G_C の値 (Pa)

[0023] また、上記BからCまでのコンダクタンス K_{BC} ($\text{m}^3/\text{秒}$) は下記式 (2) で求められる。

$$K_{BC} = p_B q / (p_B - p_C) \quad \cdots \text{式 (2)}$$

q : アルゴンガスの導入流量 ($\text{m}^3/\text{秒}$)

p_B : 圧力計 G_B の値 (Pa)

p_C : 圧力計 G_C の値 (Pa)

[0024] 本発明におけるコンダクタンスの測定では、真空ポンプを作動させて圧力計 $G_A \sim G_C$ のすべての圧力が 1×10^{-2} Pa 以下の値で安定した後、室温下で（熱源を作動させないで）アルゴンガスを導入する。また、コンダクタンスの測定に当たり、 p_A 、 p_B 、 p_C の値は $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^0$ Pa (1 Pa) の範囲内とし、アルゴンガスの導入流量 q は、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7}$ $\text{m}^3/\text{秒}$ の範囲内とする。圧力 (p_A 、 p_B 、 p_C) と流量 q が上記の範囲内であれば、 K_{AC} 及び K_{BC} はほぼ一定の値を示す。

アルゴンガス導入流量が $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{秒}$ の範囲内で一定になるように設定し、圧力計 $G_A \sim G_C$ のすべての値が安定してから、それぞれの圧力計の値を記録する。さらに、アルゴンガス導入流量を $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{秒}$ の範囲内で変えて同様の手順で測定を行う。これを 3 ～ 10 回繰り返し、各回のコンダクタンスを算出し、各回のコンダクタンスの平均値を本発明におけるコンダクタンスとする。

[0025] 本発明におけるコンダクタンスの測定では、各圧力計の設置は、配管や昇華管に直径 1 cm 程度の穴を開け、圧力センサーを取り付けた後、密閉することで行うことができる。T 字型の真空配管を使用すれば、配管への圧力計の設置が容易である。

また、アルゴンガスの導入は、昇華管の X 側末端部に直径 1 cm 程度の穴を開け、マスフローメーターを用いて行うことができる。昇華管の X 側末端部に、あらかじめ、図 5 に示すようなガス導入口を設置しておけば、密閉状態でのアルゴンガスの導入が容易である。

ある昇華精製装置が本発明の昇華精製装置であるか否かは、上記のように圧力計を設置し、アルゴンガスの導入口を設けてアルゴンガスを導入し、各圧力計の値からコンダクタンスを測定することで調べることができる。

[0026] 本発明において、「昇華管の末端部」とは、昇華管を軸線方向に沿って 10 等分して 10 区画に分けたときに、最末端側に位置する区画内を示すものとする。なお、昇華管の X 側末端部（閉じた末端部）がドーム状の丸みを帯びた形態である場合には、その部分も含めて 10 等分する。

また、本発明において、「配管と真空ポンプとの接続部」とは、配管を流体の流れる方向（真空引き方向）に沿って 10 等分して 10 区画に分けたときに、真空ポンプと接触している（すなわち、最も真空ポンプに近い）配管側の区画内を示すものとする。

また、本発明において「昇華管と配管との接続部」とは、配管を流体の流れる方向（真空引き方向）に沿って 10 等分し、10 区画に分けたときに、昇華管と接触している（すなわち、最も昇華管に近い）配管側の区画内を示す

すものとする。

配管と真空ポンプとの接続のための重なり部分、又は配管と昇華管との接続のための重なり部分は、上記各接続部の説明において10等分される「配管」には含まれないこととする。すなわち、上記説明において10等分される「配管」は、昇華精製装置の配管部材のうち、真空ポンプあるいは昇華管との重なり部分を除いた部分である。

[0027] 本発明の昇華精製装置において、上記 K_{AC} は $0.01\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である。 K_{AC} が $0.01\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上であると、昇華精製において粗体が効率的に昇華し、昇華残留物を減らすことができるとともに、昇華精製された目的物質の収率も向上する。本発明の昇華精製装置において、 K_{AC} は好ましくは $0.015\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である。また、通常には $0.1\text{ m}^3/\text{秒}$ 以下である。

また、本発明の昇華精製装置において、上記 K_{BC} は $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である。 K_{BC} が $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上であると、昇華精製において粗体がより効率的に昇華し、昇華残留物をより減らすことができるとともに、昇華精製された目的物質の収率もより向上する。本発明の昇華精製装置において、 K_{BC} は好ましくは $0.022\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $0.03\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である。また、通常には $0.5\text{ m}^3/\text{秒}$ 以下である。

[0028] 本発明の昇華精製装置は、図6に示されるように、配管の途中に調節弁（18）が設けられていてもよい。この調節弁（18）の開閉度を変化させることでもコンダクタンスを調節することができる。また、昇華管内に障害物（例えば、昇華管の内径よりも小さい外径を有する円筒）を設置することでもコンダクタンスを調節することができる。

[0029] 本発明の昇華精製装置の形態に特に制限はないが、通常には水平型である。

[0030] 本発明の昇華精製装置は、特開2008-12479号公報記載の減圧下でガスを流しながら昇華させる形態や、特表2012-515643号公報記載の連続法で精製する形態であってもよいが、図1～4で示すような昇華管の一端を閉じた形態の

昇華精製装置の場合により顕著な効果が得られる。昇華管の一端を閉じた形態の昇華精製装置の場合には、装置の能力における最高の真空度で昇華精製することが可能であり、真空度低下による昇華温度の上昇がより生じにくい。つまり、昇華温度の上昇に伴う昇華精製対象試料の熱分解を抑制することができるため、熱に不安定な試料を昇華精製対象とする場合に特に効果的である。

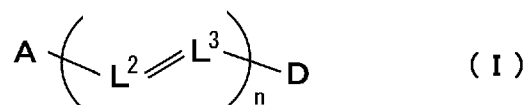
[0031] 本発明の昇華精製装置は、昇華精製対象試料が熱に対して不安定である場合においても有用である。昇華精製対象試料の熱に対する安定性には、物質本来の安定性だけでなく、任意の不純物を含むことによる安定性低下の影響も含まれる。熱に対する安定性の尺度として、熱質量分析による質量減少率を目安とすることができる。すなわち、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンなど）雰囲気中、常圧下で特定温度に一定時間保ったときの質量減少率が大きな試料は、熱分解しやすい試料であると言える。上記質量減少率の測定の際の特定温度は、昇華精製する際の昇華部の温度（昇華温度）とする。したがって、上記質量減少率の測定の際の温度は昇華精製対象とする試料により異なる。昇華温度で5時間保ったときの質量減少率を、熱に対する安定性の尺度とする。

本発明の昇華精製装置を用いることで、不活性ガス雰囲気中、常圧下で昇華温度に5時間保ったときの熱質量分析による質量減少率（単位：％、算定式： $100 \times \{ [\text{加熱前質量}] - [\text{昇華温度に5時間保った後の質量}] \} / [\text{加熱前質量}]$ ）が2％以上の試料を昇華精製対象としても高い昇華精製効率を達成することができ、上記質量減少率が5％以上、さらに10％以上、さらには15％以上の試料であっても同様に高い昇華精製効率を達成することができる。昇華精製対象試料の上記質量減少率は通常は40％以下であり、好ましくは30％以下である。

[0032] 上記昇華精製対象試料のより具体的な形態について以下に説明する。

昇華精製対象試料（ここでは昇華精製対象試料中の精製目的物を意味する）は、下記式（1）で表される化合物であることがより好ましい。

[0033] [化1]



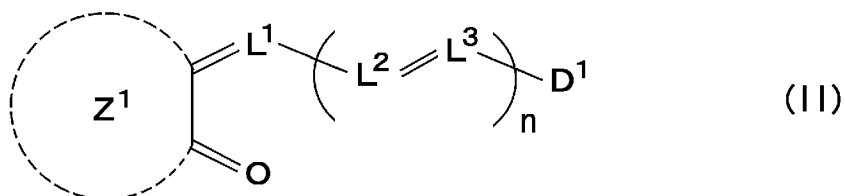
[0034] 式 (I) 中、D はヘテロ原子を有するドナー性基を表す。A はカルボニル基又はシアノ基を有するアクセプター性基を表す。L² 及び L³ はメチン基を表す。このメチン基は置換基を有していてもよい。

[0035] 式 (I) で表される化合物はドナー - アクセプター型色素化合物であり、溶融したときに、ドナー性基 D がアクセプター基 A へ求核攻撃をするために分解しやすい。すなわち、融点と材料分解温度が近い化合物である。

[0036] 上記 D が有するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。上記 D はヘテロ原子として少なくとも 1 つの窒素原子を有することが好ましい。

[0037] 上記式 (I) で表される化合物は、下記式 (II) で表される化合物であることが好ましい。

[0038] [化2]



[0039] 式 (II) 中、Z¹ は、少なくとも 2 つの炭素原子を含む環であって、5 員環、6 員環、又は、5 員環及び 6 員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。L¹ はメチン基を表す。このメチン基は置換基を有していてもよい。L²、L³、D¹ 及び n は、それぞれ式 (I) における L²、L³、D 及び n と同義である。

[0040] 式 (II) 中、Z¹ は、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられる環構

造を有することが好ましく、この環構造の具体例としては下記（a）～（q）が挙げられる。

[0041] （a）1，3－ジカルボニル核：例えば1，3－インダンジオン、1，3－シクロヘキサジオン、5，5－ジメチル－1，3－シクロヘキサジオン、又は1，3－ジオキササン－4，6－ジオン。

（b）ピラゾリノン核：例えば1－フェニル－2－ピラゾリン－5－オン、3－メチル－1－フェニル－2－ピラゾリン－5－オン、又は1－（2－ベンゾチアゾイル）－3－メチル－2－ピラゾリン－5－オン。

（c）イソオキサゾリノン核：例えば3－フェニル－2－イソオキサゾリン－5－オン、又は3－メチル－2－イソオキサゾリン－5－オン。

（d）オキシインドール核：例えば1－アルキル－2，3－ジヒドロ－2－オキシインドール。

（e）2，4，6－トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツール酸もしくは2－チオバルビツール酸、又はそれらの誘導体。この誘導体としては例えば1－メチル、1－エチル等の1－アルキル体；1，3－ジメチル、1，3－ジエチル、1，3－ジブチル等の1，3－ジアルキル体；1，3－ジフェニル、1，3－ジ（p－クロロフェニル）、1，3－ジ（p－エトキシカルボニルフェニル）等の1，3－ジアリール体；1－エチル－3－フェニル等の1－アルキル－1－アリール体；及び1，3－ジ（2－ピリジル）等の1，3位ジヘテロ環置換体が挙げられる。

（f）2－チオ－2，4－チアゾリジンジオン核：例えばローダニン及びその誘導体。この誘導体としては例えば3－メチルローダニン、3－エチルローダニン、3－アリルローダニン等の3－アルキルローダニン；3－フェニルローダニン等の3－アリールローダニン；及び3－（2－ピリジル）ローダニン等の3位ヘテロ環置換ローダニンが挙げられる。

[0042] （g）2－チオ－2，4－オキサゾリジンジオン（2－チオ－2，4－（3H，5H）－オキサゾールジオン）核：例えば3－エチル－2－チオ－2，4－オキサゾリジンジオン。

(h) チアナフテノン核：例えば 3 (2 H) -チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド。

(i) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核：例えば 3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン。

(j) 2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば 2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、又は 3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン。

(k) チアゾリン-4-オン核：例えば 4-チアゾリノン、又は 2-エチル-4-チアゾリノン。

(l) 2, 4-イミダゾリジンジオン (ヒダントイン) 核：例えば 2, 4-イミダゾリジンジオン、又は 3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン。

(m) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン (2-チオヒダントイン) 核：例えば 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、又は 3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(n) 2-イミダゾリン-5-オン核：例えば 2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン。

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核：例えば 1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン、又は 1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン。

(p) ベンゾチオフェン-3-オン核：例えば ベンゾチオフェン-3-オン、オキソベンゾチオフェン-3-オン、又は ジオキソベンゾチオフェン-3-オン。

(q) インダノン核：例えば 1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、又は 3, 3-ジメチル-1-インダノン。

[0043] Z¹で表される環構造は好ましくは、1, 3-ジカルボニル核、ピラゾリノン核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含

み、例えばバルビツール酸、2-チオバルビツール酸、以下同様。）、2-チオ-2,4-チアゾリジンジオン核、2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン核、2-チオ-2,5-チアゾリジンジオン核、2,4-チアゾリジンジオン核、2,4-イミダゾリジンジオン核、2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン核、2-イミダゾリン-5-オン核、3,5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、又はインダノン核の構造を有し、より好ましくは1,3-ジカルボニル核、2,4,6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核、3,5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフェン-3-オン核、又はインダノン核の構造を有し、更に好ましくは1,3-ジカルボニル核、又は2,4,6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核の構造を有し、特に好ましくは1,3-インダンジオン構造、又は、バルビツール酸もしくは2-チオバルビツール酸もしくはそれらの誘導体の構造を有する。

[0044] 式(II)の L^1 、 L^2 、及び L^3 において、メチン基が置換基を有する場合、置換基同士が結合して環（例、6員環例えばベンゼン環）を形成してもよい。メチン基が有しうる置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。 L^1 、 L^2 及び L^3 は全てが無置換のメチン基であることが好ましい。

[0045] 一般式(II)において、 n は好ましくは0以上3以下の整数を表し、より好ましくは0である。 n を増大させた場合、熱による分解温度が低くなる。

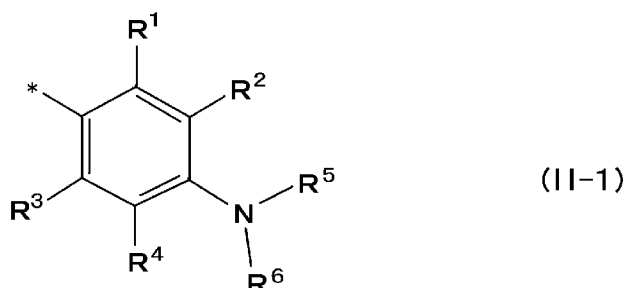
[0046] 式(II)において、 D^1 は $-NR^a(R^b)$ を有する基であることが好ましい。より好ましくは、 D^1 は置換基として $-NR^a(R^b)$ を有するアリール基（好ましくは、置換基として $-NR^a(R^b)$ を有するフェニル基又はナフチル基）である。

R^a 及び R^b はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、 R^a 又は R^b で表される置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、なかでもアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、又は芳香族ヘテロ環基（好ましくは5員環、具体例としてはフラン、チオフェン、ピロール、オキサジアゾール）であることが好ましい。

D^1 はパラ位にアミノ基（ $-NR^a(R^b)$ ）が置換したアリール基（好まし

くはフェニル基)であることが好ましい。この場合、D¹は下記式(II-1)で表されることが好ましい。

[0047] [化3]



[0048] 式(II-1)中、R¹～R⁶はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。この置換基としては後述する置換基Wが挙げられる。またR¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R²とR⁵、R⁴とR⁶がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環R¹が挙げられる。式(II-1)中の*はL³(nが0の場合はL¹)との連結部位を示す。

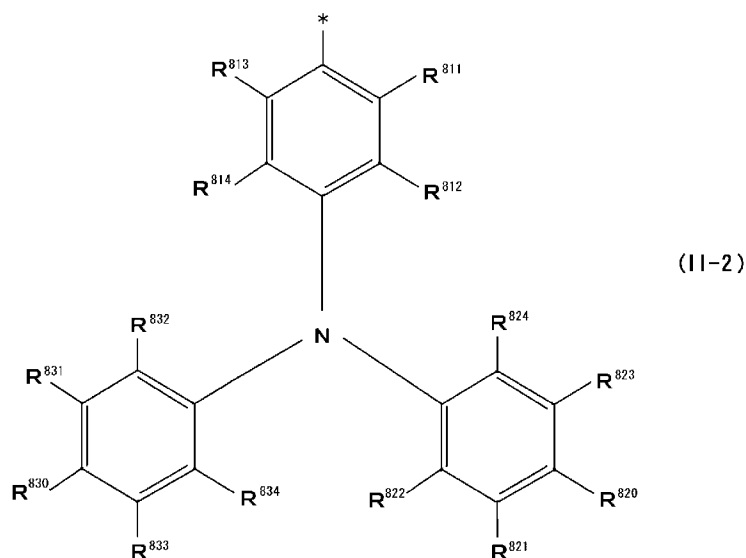
R¹～R⁴は、好ましくはいずれも水素原子であるか、又はR²とR⁵若しくはR⁴とR⁶が連結して5員環を形成することが好ましく、より好ましくはR¹～R⁴のすべてが水素原子である。

R⁵、R⁶は、アリール基であることが好ましく、このアリール基は置換基を有していてもよい。このアリール基が有しうる置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基)、又はアリール基(例えば、フェニル基、ナフチレン基、フェナントリル基、アントリル基)が好ましい。R⁵、R⁶は好ましくはフェニル基、アルキル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基又はフルオレニル基(好ましくは9, 9'-ジメチル-2-フルオレニル基)である。

[0049] R⁵及びR⁶はアリール基である場合、D¹は下記式(II-2)で表されることが好ましい。

[0050]

[化4]



[0051] 式 (II-2) 中、 $R^{811} \sim R^{814}$ 、 $R^{820} \sim R^{824}$ 、 $R^{830} \sim R^{834}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては後述する置換基Wが挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基）であり、これらの基は更に置換基として置換基W（好ましくはアリール基）を有してもよい。中でも、 R^{820} 及び R^{830} が置換基である場合が好ましく、かつ、その他の $R^{811} \sim R^{814}$ 、 $R^{821} \sim R^{824}$ 、 $R^{831} \sim R^{834}$ は水素原子である場合がより好ましい。

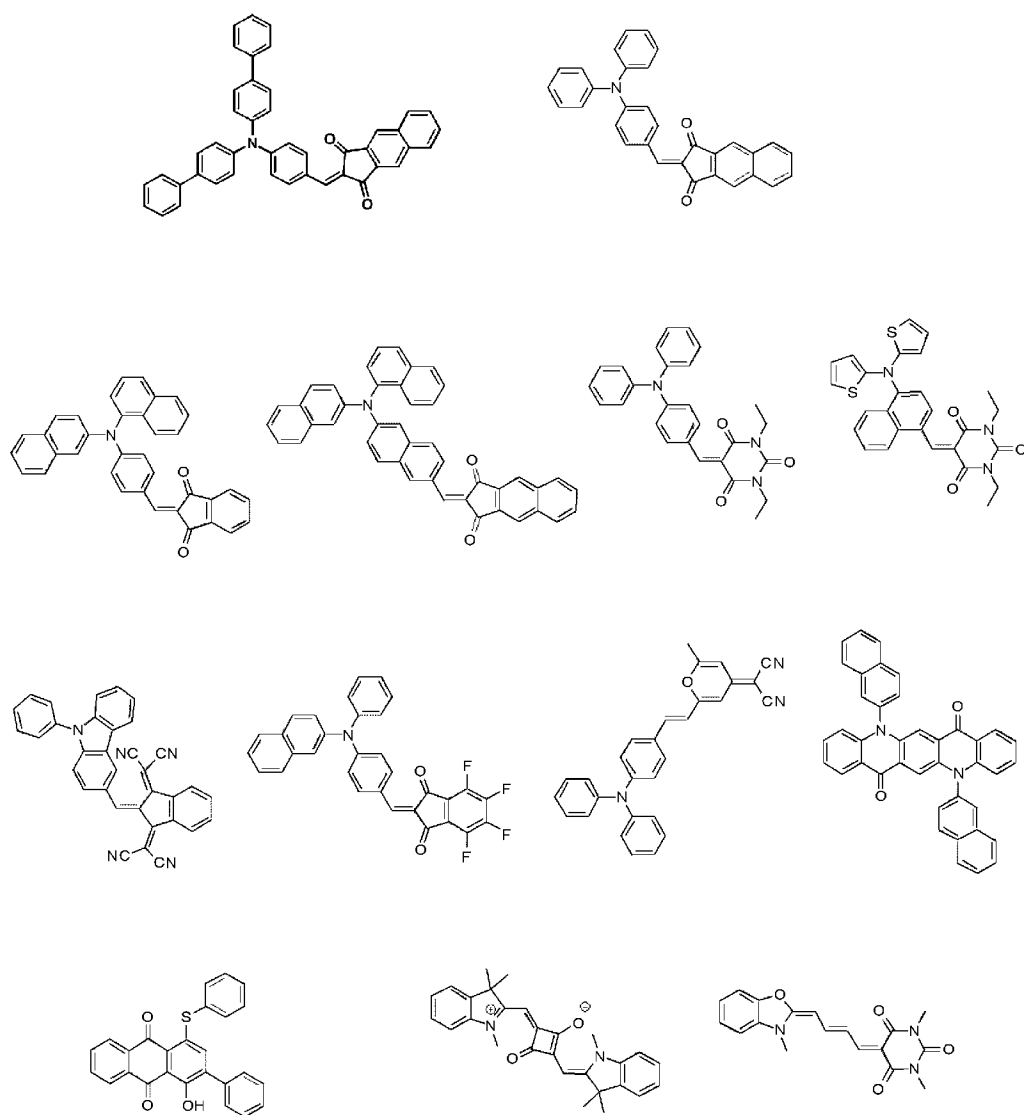
また $R^{811} \sim R^{814}$ 、 $R^{820} \sim R^{824}$ 、 $R^{830} \sim R^{834}$ の少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環RⅠが挙げられる。その環形成の例としては、 R^{811} と R^{812} 、 R^{813} と R^{814} が結合してベンゼン環を、 $R^{820} \sim R^{824}$ の隣接する2つ（ R^{824} と R^{823} 、 R^{823} と R^{820} 、 R^{820} と R^{821} 、 R^{821} と R^{822} ）が結合してベンゼン環を、 $R^{830} \sim R^{834}$ の隣接する2つ（ R^{834} と R^{833} 、 R^{833} と R^{830} 、 R^{830} と R^{831} 、 R^{831} と R^{832} ）が結合してベンゼン環を、 R^{822} と R^{834} 、 R^{812} と R^{824} 、 R^{814} と R^{832} が結合してN原子と共に5員環を形成する場合が挙げられる。

*は L^3 (n が0の場合は L^1)との連結部位を示す。

[0052] 式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で表される化合物は、特開2000-297068号公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。

以下に、式(Ⅰ)又は(Ⅱ)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0053] [化5]



[0054] [置換基W]

以下に、置換基Wを列挙する。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数5～20での、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20で、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アルケニルオキシ基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等）、アルキニルオキシ基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、2-プロペニルオキシ、4-ブチニルオキシ等）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ）、

[0055] アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20ので、例えば、エトキ

シカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、シクロアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数4~20ので、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~20で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、N-アリルアミノ、N-(2-プロピニル)アミノ、N-シクロヘキシルアミノ、N-シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルファモイル基が好ましく、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのカルバモイル基が好ましく、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、

[0056] アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド

、N-シクロヘキシルスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数3~20で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、4-メチルシクロヘキシルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26で、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、

[0057] シリル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシル基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基。

[0058] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

本明細書において、単に置換基としてしか記載されていないものは、この置換基Wを参照するものであり、また、各々の基が記載されているだけのとき(例えば、「アルキル基」と記載されているだけの時)は、この置換基Wの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0059] [環 R I]

環 R I は芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環や、これらが更に組み合わされて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、プリミジン環、プリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、及びフェナジン環が挙げられる。

[0060] 以下に実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0061] [昇華精製装置のコンダクタンスの測定]

図 1 ～ 4 に示される形態の昇華精製装置において、図 5 に示すように、昇華管 (13) の、X 側末端部 A に圧力計 G_A を、配管 (12) と昇華管 (13) との接続部 B に圧力計 G_B を、配管 (12) と真空ポンプ (11) との接続部 C に圧力計 G_C をそれぞれ設置した。また、配管には図 6 に示すように調節弁 (18) を設けた。

上記昇華管は円筒形の石英ガラス管であり、その管内断面積を 78.5 cm^2 、軸方向の長さを 100 cm とした。また、上記配管は SUS 製 (電界研磨処理ステンレス) で断面円形のホース状のものを採用し、その管内断面積を 81 cm^2 、長さを 50 cm とした。上記圧力計 $G_A \sim G_C$ として TG201C (アンペール社製) を使用した。

[0062] 真空ポンプを作動させて、圧力計 $G_A \sim G_C$ のすべてが $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下

を示して安定したことを確認した後、図5に示されるようなX側末端部に設けたガス導入口から、マスフローコントローラーを用いて一定量のアルゴンガスを導入し、圧力計 $G_A \sim G_C$ が示す値が安定したところで、圧力計 $G_A \sim G_C$ が示す圧力を読み取った。

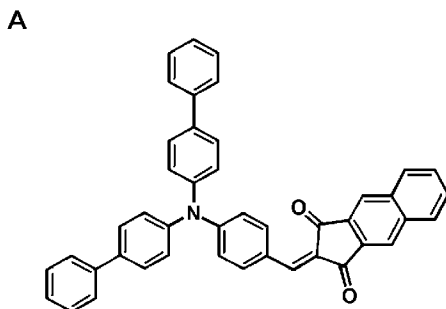
上記測定において、アルゴンガスの導入は、導入流量を $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{秒}$ 、 $6.7 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{秒}$ 、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{秒}$ 、 $1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{秒}$ 、及び $3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{秒}$ に設定し、それぞれの流量において、圧力計 $G_A \sim G_C$ の値を読み取った。得られた値を上記式(1)及び(2)に当てはめ、AC間のコンダクタンス K_{AC} 、及びBC間のコンダクタンス K_{BC} を求めた。ここで、 K_{AC} 及び K_{BC} はそれぞれ、アルゴンガスの上記5種の流量における各 K_{AC} 及び K_{BC} の平均値とした。

[0063] [試験例1]

図6に示す調節弁(18)の開閉度を調節すること、及び昇華管内に断面積 $5 \sim 50 \text{ cm}^2$ 、軸方向の長さ $5 \sim 10 \text{ cm}$ の石英ガラス製円筒を設置することで、上記昇華精製装置のコンダクタンスを下記表1に示す値に調節した。

各コンダクタンスを示す昇華精製装置(実施例1～14、比較例1～7)を用いて、常法により合成した下記化合物Aを粗体試料として下記手法により昇華精製を行った。化合物Aは不純物として合成時に生成した副生成物だけでなく、使用した原料、原料分解物、溶媒、水、無機物等を含みうる。

[0064] [化6]



[0065] 粗体 100 g を図 6 に示すように昇華部 (14) に配設した。真空ポンプ (11) を作動させて圧力計 $G_A \sim G_C$ のすべてが $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ になるまで減圧した後、熱源としてパイプヒーター (17) を用いて昇華部 (14) を 325°C に加熱して、昇華管 (13) の Y 側末端に向けて徐々に温度が低下するようにして昇華精製を行った (昇華管内の Y 側末端の温度: 100°C)。なお、図 1 ~ 6 に示されるように、昇華管 (13) は黄銅製の金属管 (16) の中に配設され、この金属管 (16) を取り巻くように熱源 (17) を配設した。

10 時間経過後に加熱を止め、昇華管全体が室温になるまで冷却してから大気開放して、昇華精製物と昇華残留物を取り出し、その質量を測定した。結果を表 1 に示す。

[0066]

[表1]

表 1

	K_{AC} ($m^3/秒$)	K_{BC} ($m^3/秒$)	昇華残留物 (g)	昇華精製物 (g)
実施例 1	0.040	0.190	0.1	98.0
実施例 2	0.035	0.100	0.2	97.8
実施例 3	0.028	0.050	0.4	97.5
実施例 4	0.020	0.030	0.5	97.0
実施例 5	0.020	0.022	1.0	96.0
実施例 6	0.015	0.020	2.0	94.5
実施例 7	0.010	0.020	2.0	94.0
実施例 8	0.020	0.020	1.2	95.8
実施例 9	0.015	0.150	1.4	95.5
実施例 10	0.010	0.100	1.6	95.5
実施例 11	0.018	0.025	1.8	95.1
実施例 12	0.012	0.023	1.8	94.6
実施例 13	0.015	0.019	2.3	93.8
実施例 14	0.010	0.017	2.5	93.7
比較例 1	0.009	0.019	5.0	90.0
比較例 2	0.008	0.017	10.0	81.5
比較例 3	0.005	0.015	18.0	73.0
比較例 4	0.001	0.010	25.0	64.0
比較例 5	0.009	0.030	4.0	90.5
比較例 6	0.008	0.025	6.5	86.0
比較例 7	0.006	0.022	12.0	77.0

[0067] 表 1 に示されるように、昇華精製装置の K_{AC} を $0.010 m^3/秒$ 以上とすることで、昇華精製効率が大きく向上することがわかった。さらに、昇華精製装置の K_{BC} を $0.02 m^3/秒$ 以上とすることで、昇華精製効率がより向上することがわかった。これらの現象は、本発明で規定するコンダクタンス値を示す昇華精製装置を用いることで、気体の発生に伴う真空度の低下が抑えられ、その結果、昇華と競争関係にある熱分解が抑制されたことが一因と考えられる。

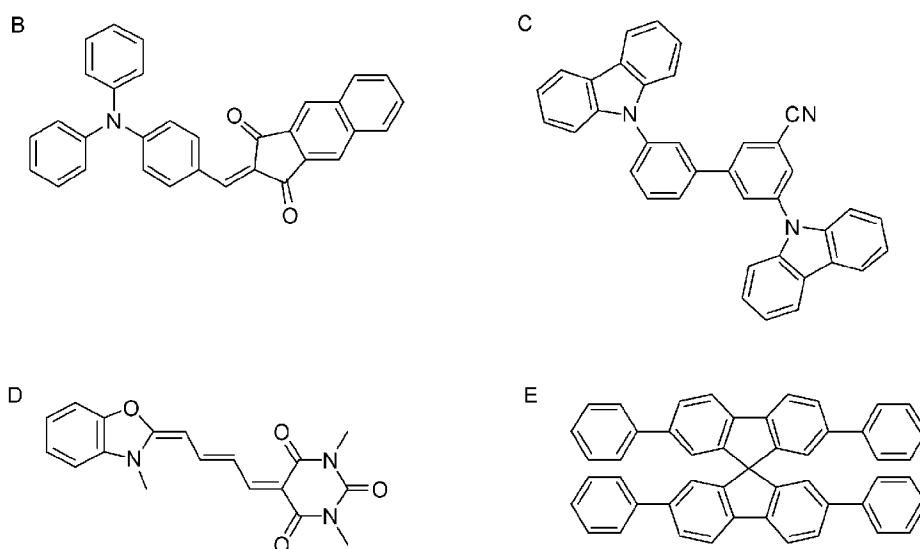
[0068] [試験例 2]

図 6 に示す調節弁 (18) の開閉度を調節すること、及び昇華管内に断面

積 $5 \sim 50 \text{ cm}^2$ 、軸方向の長さ $5 \sim 10 \text{ cm}$ の石英ガラス製円筒を設置することで、上記昇華精製装置のコンダクタンスを下記表 2 に示す値に調節した。

常法により合成した下記化合物 B ～ E を粗体試料として下記手法により昇華精製を行った。化合物 B ～ E は不純物として合成時に生成した副生成物だけでなく、使用した原料、原料分解物、溶媒、水、無機物等を含みうる。

[0069] [化7]



[0070] 粗体 10 g を図 6 に示すように昇華部 (14) に配設した。真空ポンプ (11) を作動させて圧力計 $G_A \sim G_C$ のすべてが $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ になるまで減圧した後、熱源としてパイプヒーター (17) を用いて昇華部 (14) を表 2 記載の温度に加熱して、昇華管 (13) の Y 側末端に向けて徐々に温度が低下するようにして昇華精製を行った (昇華管内の Y 側末端の温度: 100°C)。なお、図 1 ～ 6 に示されるように、昇華管 (13) は黄銅製の金属管 (16) の中に配設され、この金属管 (16) を取り巻くように熱源 (17) を配設した。

3 時間経過後に加熱を止め、昇華管全体が室温になるまで冷却してから大気開放して、昇華精製物と昇華残留物を取り出し、その質量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0071] [表2]

表 2

	化合物例	K_{AC} ($m^3/秒$)	K_{BC} ($m^3/秒$)	温度 ($^{\circ}C$)	昇華残留物 (g)	昇華精製物 (g)
実施例 1 5	B	0.040	0.190	350	0.1	9.5
比較例 8	B	0.001	0.010	350	2.3	6.0
実施例 1 6	C	0.040	0.190	300	0.5	9.0
比較例 9	C	0.001	0.010	300	3.0	5.0
実施例 1 7	D	0.040	0.190	350	0.8	8.3
比較例 1 0	D	0.001	0.010	350	3.2	4.5
実施例 1 8	E	0.040	0.190	310	0.3	9.4
比較例 1 1	E	0.001	0.010	310	0.4	9.2

[0072] 表 2 に示されるように、本発明で規定するコンダクタンスを示す昇華精製装置を用いることにより、いずれの化合物を昇華精製対象として用いても、昇華残留物が少なく昇華精製効率に優れていた。

[0073] [試験例 3]

化合物 A～E について、熱重量測定装置を用いて、常圧の窒素雰囲気下、試験例 1 又は 2 に記載の各化合物の昇華温度に 5 時間保ったときの質量減少率を測定した。結果を表 3 に示す。

[0074] [表3]

表 3

化合物	質量減少率(%)
A	14.7
B	16.6
C	9.2
D	24.9
E	1.8

[0075] 上述のように、表 1、2 の結果から、本発明の方法に依らない比較例と本発明に基づく実施例の間で昇華精製物量および昇華残留物量を比べると、化合物 A についての実施例 1～14 と比較例 1～7、化合物 B についての実施例 15 と比較例 8、化合物 C についての実施例 16 と比較例 9、化合物 D に

ついでの実施例 17 と比較例 10 の比較においては、いずれも本発明に基づく実施例の場合に昇華精製物量が大幅に多くなり、これに伴い昇華残留物量は大幅に少なくなった。化合物 A～D は熱安定が低い化合物であることから（表 3）、本発明の昇華精製装置を用いることで、昇華精製対象試料の熱安定性によらず、昇華精製を効率的に行えることが示された。

[0076] コンダクタンス値を指標に昇華精製装置を設計し、これを用いることで効率的な昇華精製を実現するという技術思想は従来にはないものである。

[0077] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

[0078] 本願は、2013年2月14日に日本国で特許出願された特願2013-027072及び2013年8月29日に日本国で特許出願された特願2013-178643に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

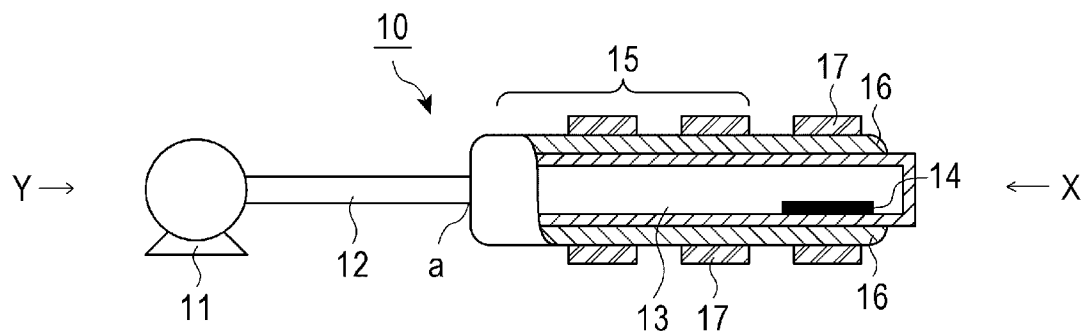
符号の説明

- [0079] 10 昇華精製装置
- 11 真空ポンプ
- 12 配管
- 13 昇華管
- 14 昇華部（粗体）
- 15 捕集部
- 16 金属管
- 17 熱源
- 18 調節弁
- 19 導入管（導入口）

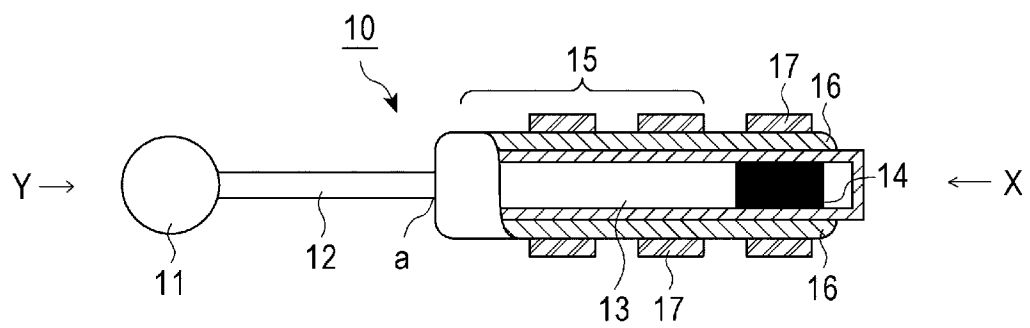
請求の範囲

- [請求項1] 昇華管と、真空ポンプと、該昇華管と該真空ポンプとを繋ぐ配管とを有する昇華精製装置であって、
- 前記昇華管の、前記真空ポンプから離れた側の末端部をAとし、前記配管と前記真空ポンプとの接続部をCとしたとき、AからCまでのコンダクタンス K_{AC} が $0.01\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、昇華精製装置。
- [請求項2] 前記昇華管と前記配管との接続部をBとしたとき、BからCまでのコンダクタンス K_{BC} が $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、請求項1に記載の昇華精製装置。
- [請求項3] 前記 K_{AC} が $0.02\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、請求項1又は2に記載の昇華精製装置。
- [請求項4] 前記 K_{BC} が $0.03\text{ m}^3/\text{秒}$ 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の昇華精製装置。
- [請求項5] 前記昇華管の真空ポンプから離れた側の末端部が閉じている、請求項1～4のいずれか1項に記載の昇華精製装置。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の昇華精製装置を用いた昇華精製方法であって、不活性ガス雰囲気中、常圧下、昇華温度に5時間保ったときの質量減少率が2%以上である試料を昇華精製対象試料とする、昇華精製方法。
- [請求項7] 前記昇華精製対象試料が、不活性ガス雰囲気中、常圧下、昇華温度に5時間保ったときの質量減少率が10%以上である、請求項6に記載の昇華精製方法。

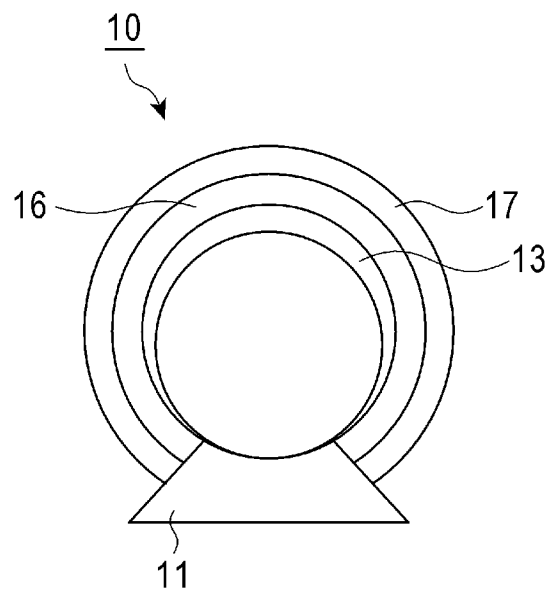
[図1]



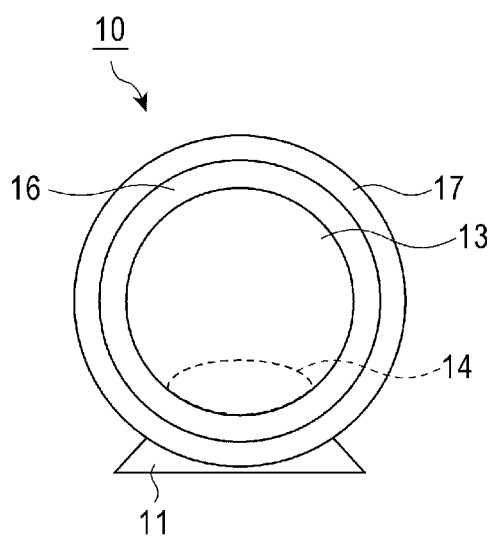
[図2]



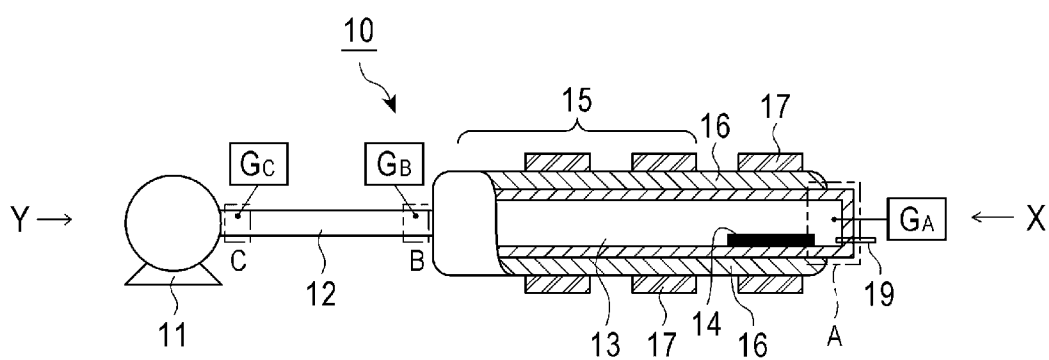
[図3]



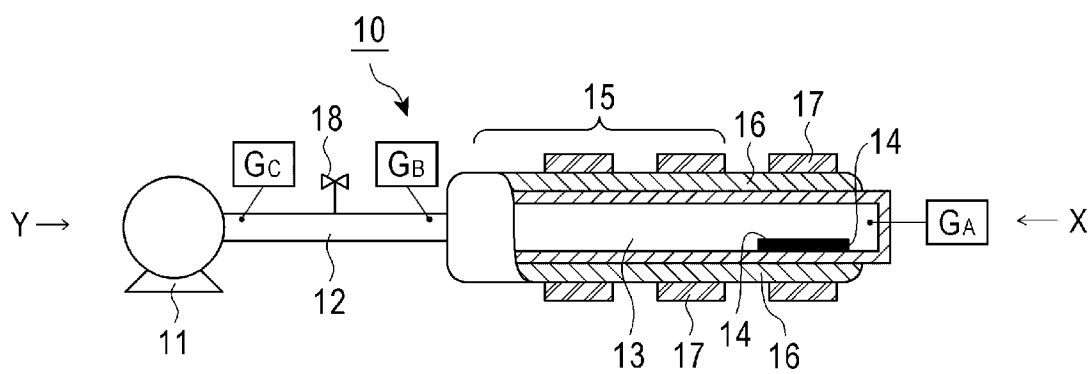
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D7/00(2006.01)i, B01D7/02(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D7/00, B01D7/02, C07C225/22, C09B23/00, H01L51/50, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/018149 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 March 2001 (15.03.2001), fig. 1; pages 10 to 17 & JP 3516671 B & US 6583583 B1 & GB 2371678 A & AU 6865800 A & CN 1372588 A	1-7
Y	JP 2000-256877 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 19 September 2000 (19.09.2000), paragraph [0084] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2014 (25.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-224618 A (Fujifilm Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text & WO 2012/137741 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D7/00(2006.01)i, B01D7/02(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D7/00, B01D7/02, C07C225/22, C09B23/00, H01L51/50, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2001/018149 A1（新日鐵化学株式会社）2001.03.15, Fig.1, 10-17 頁 & JP 3516671 B & US 6583583 B1 & GB 2371678 A & AU 6865800 A & CN 1372588 A	1-7
Y	JP 2000-256877 A（工業技術院長）2000.09.19, 【0084】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2012-224618 A（富士フイルム株式会社）2012.11.15, 全文 & WO 2012/137741 A1	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 吾一

4 Q

3 1 2 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8