



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535510 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200780041999.2

B09B 3/00 (2006.01)

(22) 申请日 2007.11.06

C22B 7/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C22B 61/00 (2006.01)

308730/2006 2006.11.15 JP

H01L 51/50 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009.05.12

JP 特开 2006-241077 A, 2006.09.14, 摘要.

(86) PCT申请的申请数据

JP 特开 2003-301225 A, 2003.10.24, 说明

PCT/JP2007/071866 2007.11.06

书第 9、15-21 段、权利要求 6.

审查员 王涛

(87) PCT申请的公布数据

W02008/059770 EN 2008.05.22

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 野村亮二 濑尾哲史 井上英子

池田薰

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 朱黎明 王颖

(51) Int. Cl.

C22B 11/02 (2006.01)

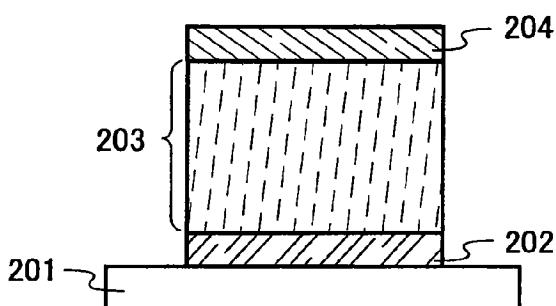
权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 1 页

(54) 发明名称

收集金属的方法

(57) 摘要

本发明的一个目的是从不再使用的发光元件中收集铱之类的稀有金属。提供一种收集金属的方法，其中对在室温下能从三重激发态发出可见光的有机金属化合物进行加热，或者将包含在室温下能从三重激发态发出可见光的有机金属化合物的发光层的 EL 层溶解在溶剂中，形成溶液，加热该溶液，用微波进行辐射或用酸水处理。依据上述方法，可以有效地利用稀有金属铱 (Ir) 或铂 (Pt) 之类的金属资源。



1. 一种从包括在 EL 层中的有机金属化合物中收集金属的方法, 其包括以下步骤 :

通过在高于 800℃ 的温度下加热所述 EL 层使所述 EL 层灰化, 而形成所述金属的金属氧化物; 和

收集加热后残留的所述金属氧化物,

其中, 所述金属是 Ir、Pt、Ru 或 Re, 并包括在能从三重激发态发出可见光的所述有机金属化合物中。

2. 一种从包括在 EL 层中的有机金属化合物中收集金属的方法, 其包括以下步骤 :

通过拆除发光元件的一对电极中的至少一个电极而使所述 EL 层暴露, 所述 EL 层包含能从三重激发态发出可见光的所述有机金属化合物, 所述发光元件包括一对电极和在这对电极之间形成的 EL 层;

将 EL 层溶解在溶剂中, 形成溶液或混合物;

通过在高于 800℃ 的温度下、在大气或氧气氛中加热所述溶液或混合物进行灰化, 而形成所述金属的金属氧化物; 和

收集加热后残留的金属氧化物,

其中, 所述金属是 Ir、Pt、Ru 或 Re, 并包括在所述有机金属化合物中。

3. 如权利要求 2 所述的从有机金属化合物中收集金属的方法, 其特征在于, 还包括以下步骤 :

用酸水处理所述金属氧化物, 形成其中溶解了所述金属氧化物的第二溶液。

4. 如权利要求 2 所述的从有机金属化合物中收集金属的方法, 其特征在于, 还包括以下步骤 :

用酸水处理所述金属氧化物, 形成其中溶解了所述金属氧化物的第二溶液; 和

电解所述第二溶液。

5. 如权利要求 2 所述的从有机金属化合物中收集金属的方法, 其特征在于, 还包括以下步骤 :

用酸水处理所述金属氧化物, 形成其中溶解了所述金属氧化物的第二溶液; 和

使所述第二溶液中包含的所述金属与有机配体反应, 形成金属络合物。

6. 如权利要求 2 所述的从有机金属化合物中收集金属的方法, 其特征在于, 还包括以下步骤 :

用酸水处理所述金属氧化物, 形成其中溶解了所述金属氧化物的第二溶液;

使所述第二溶液中包含的所述金属与有机配体反应, 形成金属络合物; 和

使用溶剂萃取所述金属络合物, 以溶解该金属络合物。

收集金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种收集电致发光的发光元件中包含的金属的方法。

背景技术

[0002] 近年来,人们对电致发光的发光元件进行了积极的研究和开发。这些发光元件的基本结构是:在一对电极之间夹入发光物质。向该元件施加电压,使发光物质发光。

[0003] 因为这类发光元件属于自发光类型,所以它们具有以下列举的优点:与液晶显示器相比更高的可见度,并且不需要背光。因此,这些发光元件适合用于平板显示器元件。另一个重要优点是可以将这类发光元件制造得很薄和很轻。另一个特征是这些发光元件具有极高的响应速度。

[0004] 因为这些发光元件能以薄膜形式形成,因此,通过形成大面积元件可以容易地获得平面发光。使用点光源如白炽灯和 LED 或者使用线光源如荧光灯难以获得这种平面发光。因此,这些发光元件作为表面光源具有高利用价值。该表面光源可用于照明及类似应用。

[0005] 依据发光物质是有机化合物还是无机化合物,将电致发光的发光元件大致分为两类。在此描述的发光物质是有机化合物。

[0006] 当发光物质是有机化合物时,向发光元件施加电压,使电子从一个电极注入含发光有机化合物的层中,空穴从另一电极注入含发光有机化合物的层中,则电流通过。然后,这些载流子(电子和空穴)重新结合,激发发光有机化合物。发光有机化合物发光,回到基态。根据这种机理,这种发光元件称为电流激发型发光元件。

[0007] 有机化合物的激发态可以分为两类:单重激发态(S^*)和三重激发态(T^*)。发光元件中单重激发态(S^*)和三重激发态(T^*)的统计学发生比例为 $S^* : T^* = 1 : 3$ 。

[0008] 发光有机化合物的基态通常是单重态。因此,从单重激发态(S^*)回到单重基态发出的光称为荧光,因为它是相同多重态之间的电子迁移产生的。另一方面,从三重激发态(T^*)回到单重基态发出的光称为磷光,因为它是不同多重态之间的电子迁移产生的。在发射荧光的大部分化合物(在下文中称为“荧光化合物”)中,在室温下只能观察到荧光,而不会有磷光。因此,根据 $S^* : T^* = 1 : 3$,含荧光化合物的发光元件的内量子效率(将要产生的光子相对于注入的载流子的比率)理论上为25%。

[0009] 另一方面,使用发射磷光的化合物(在下文中称为“磷光化合物”),内量子效率理论上可能为75–100%。换言之,可以获得是荧光化合物三到四倍的发光效率。为此,人们提出使用磷光化合物的发光元件,以获得高效率的发光元件(例如,参考非专利文献1:Tetsuo TSUTSUI等,“Japanese Journal of Applied Physics”第38卷,1999,第L1502–L1504页)。

[0010] 如非专利文献1中所述,通常使用含铱(Ir)作为中心金属的络合物作为磷光化合物。但是,铱是贵金属,以极少的量存在于地壳中。因此,由于使用发光元件的发光装置和电子用品的广泛应用,需要面对铱资源枯竭的问题。另外,为了降低对环境的不良影响,需

要寻找再利用铱的方法。

发明内容

[0011] 鉴于上述问题设计了本发明。本发明的一个目的是提供一种从不再需要的发光元件中收集铱之类的稀有金属的方法。

[0012] 本发明的一个方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：通过热处理使包含有机金属化合物的发光元件的EL层灰化，所述有机金属化合物在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光。在此说明书中，EL层表示发光元件中在一对电极之间设置的层。

[0013] 本发明的另一个方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：在800℃或更高的温度对包含有机金属化合物的发光元件的EL层进行热处理，所述有机金属化合物在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光。

[0014] 本发明的另一个方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：在800℃或更高的温度、在大气或氧气氛下对包含有机金属化合物的发光元件的EL层进行热处理，所述有机金属化合物在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光；收集在热处理后残留的金属氧化物。

[0015] 本发明的另一个方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：在800℃或更高的温度、在还原气氛下或使用还原剂对包含有机金属化合物的发光元件的EL层进行热处理；收集在热处理后残留的金属氧化物。

[0016] 在上述结构中，在热处理后，残留金属或残留金属氧化物可以用酸水进行处理，可以得到溶解了包含构成所述有机金属化合物的金属的金属化合物的溶液。可以使用含有以下任何物质的水作为酸水：氯化氢、溴化氢、氟化氢、碘化氢、硫酸、硝酸、亚硝酸和乙酸。

[0017] 在上述结构中，可包括对其中溶解了金属化合物的溶液进行氧化的步骤。

[0018] 在上述结构中，可包括对其中溶解了金属化合物的溶液进行电解的步骤。

[0019] 在上述结构中，可包括以下步骤：使其中溶解了金属化合物的溶液中包含的金属与有机配体进行反应，形成金属络合物。

[0020] 在上述结构中，可包括以下步骤：使其中溶解了金属化合物的溶液中包含的金属与有机配体进行反应，形成金属络合物；用能溶解该金属络合物的溶剂萃取金属络合物。在此情况下，优选溶剂没有与水均匀混合。

[0021] 本发明的另一方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：首先，通过将发光元件中包括的一对电极中的一个电极从发光元件上拆除而使EL层暴露，所述EL层含有在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物，所述EL层在所述一对电极之间形成；然后用微波辐射EL层溶解在溶剂中形成的溶液。

[0022] 本发明的另一方面是从有机金属化合物中收集金属的方法，该方法包括以下步骤：首先，通过将发光元件中包括的一对电极中的一个电极从发光元件上拆除而使EL层暴露，所述EL层含有在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物，所述EL层在所述一对电极之间形成；然后将有机化合物加入到溶液中，在该步骤中，将EL层溶解在溶剂中并进行微波辐射。

[0023] 在上述结构中,可以包括第三步骤:用含酸水的溶剂处理所述用微波辐射过的溶液形成溶液或形成悬浮液,所述溶液中溶解了包含构成所述有机金属化合物的金属的金属化合物,所述悬浮液中悬浮了该金属化合物。

[0024] 本发明的另一方面是从有机金属化合物中收集金属的方法,该方法包括以下步骤:首先,通过将发光元件中包括的一对电极中的一个电极从发光元件上拆除而使EL层暴露,所述EL层含有在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物,所述EL层在所述一对电极之间形成;然后用含酸水的溶剂处理发光元件的EL层形成溶液或形成悬浮液,所述溶液中溶解了包含构成所述有机金属化合物的金属的金属化合物,所述悬浮液中悬浮了该金属化合物。

[0025] 在上述结构中,可以使用含有以下任何物质的水作为酸水:氯化氢、溴化氢、氟化氢、碘化氢、硫酸、硝酸、亚硝酸和乙酸。

[0026] 在上述方法中,可包括对其中溶解了金属化合物的溶液或其中悬浮了金属络合物的悬浮液进行氧化的步骤。

[0027] 在上述结构中,可包括对其中溶解了金属化合物的溶液进行电解的步骤。

[0028] 在上述结构中,可包括以下步骤:使其中溶解了金属化合物的溶液中包含的金属或其中悬浮了金属络合物的悬浮液中包含的金属与有机配体进行反应,形成金属络合物。

[0029] 在上述结构中,可包括以下步骤:使其中溶解了金属化合物的溶液中包含的金属或其中悬浮了金属络合物的悬浮液中包含的金属与有机配体进行反应,形成金属络合物;使用能溶解金属络合物的溶剂萃取金属络合物。

[0030] 在上述结构中,有机配体负载在高分子量化合物上,将被高分子量化合物负载的有机配体与含金属化合物的溶液或混合物混合,从而形成金属络合物。

[0031] 在上述结构中,优选有机配体是以下所列中的任何一种:胺衍生物、乙二胺衍生物、三亚乙基二胺衍生物、乙二胺硫代甲醛(ethylenediaminethiocarboaldehyde)衍生物、酚衍生物、多酚衍生物、硫醇衍生物、环硫醇衍生物、醚衍生物、环醚衍生物、尿嘧啶衍生物、酰胺衍生物、铵盐、吡啶衍生物、氨基硫化物衍生物、苯胺衍生物、磷酸衍生物、𬭸(phosphonium)盐、氧化膦衍生物、硫脲衍生物、苯并噻唑衍生物或硫代羧基衍生物。

[0032] 在上述结构中,优选的是元素周期表第7族到第11族中的任何金属。此外,优选金属是Ir、Pt、Ru或Re。此外,优选金属是稀土金属。

[0033] 依据本发明,可以有效地使用稀有金属铱(Ir)和铂(Pt)之类的金属资源。

[0034] 附图简要说明

[0035] 图1是显示发光元件的示意图。

[0036] 本发明最佳实施方式

[0037] 下面,参照附图详细说明本发明的实施方式。注意,本发明不局限于以下的说明,本领域的技术人员应可以容易地理解,在不脱离本发明的宗旨及其范围的前提下,其形式和具体内容可以进行各种各样的变化。因此,本发明不应该被解释为局限于以下实施方式所记载的内容。

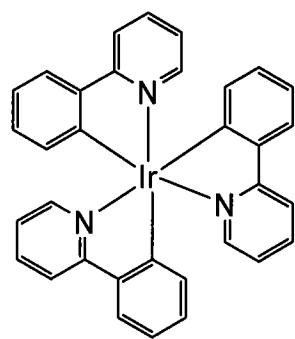
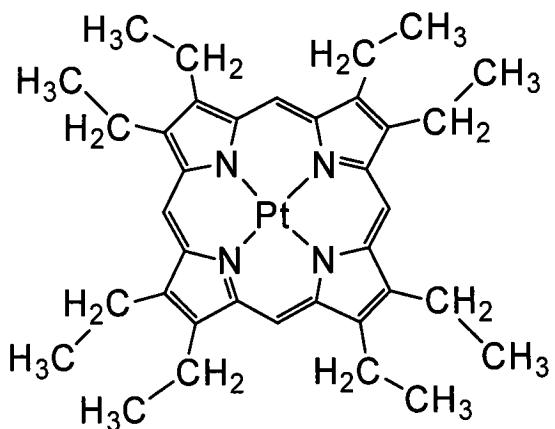
[0038] (实施方式1)

[0039] 该实施方式描述了从发光元件中收集金属原子的方法,所述发光元件包含在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发射可见光的有机金属化合物。

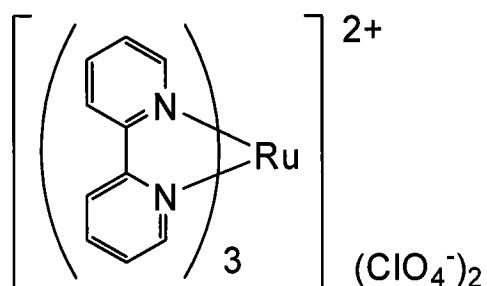
[0040] 图 1 显示了发光元件的一般结构。在基材 201 上形成图 1 所示的发光元件，包括第一电极 202、EL 层 203 和第二电极 204。EL 层 203 夹在第一电极 202 和第二电极 204 之间，包含在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发射可见光的有机金属化合物。更具体地，EL 层 203 包含属于元素周期表第 7-11 族中的任何一种金属或稀土金属。特别优选金属是常用于发光元件的 Ir、Pt、Ru 或 Re。这些金属是贵金属。因为贵金属存在的量极少，并且昂贵，因此从发光元件中收集这些贵金属可以明显降低成本。特别地，Ir、Pt、Ru 和 Re 常用作在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物，可以有效地从发光元件中收集这些金属。

[0041] 例如，给出以下结构式表示的化合物作为 EL 层中包含的能发出可见光的有机金属化合物。注意，本发明不限于这些化合物。

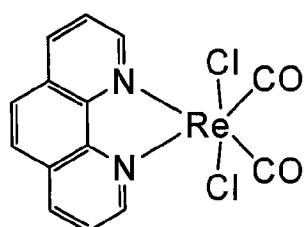
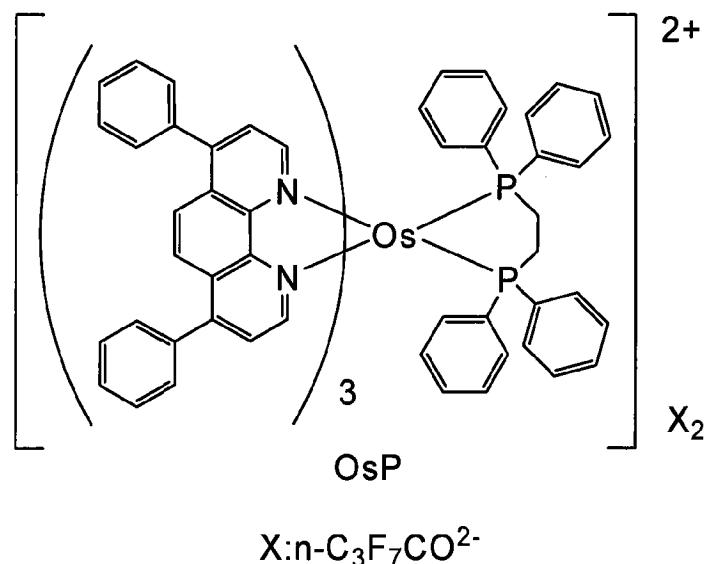
[0042]

 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 

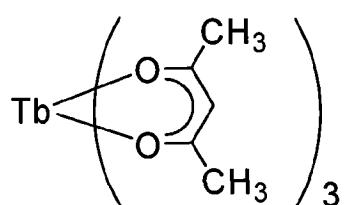
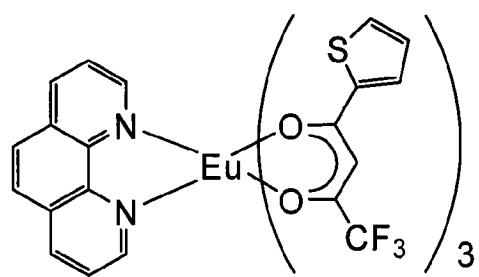
PtOEP

 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$

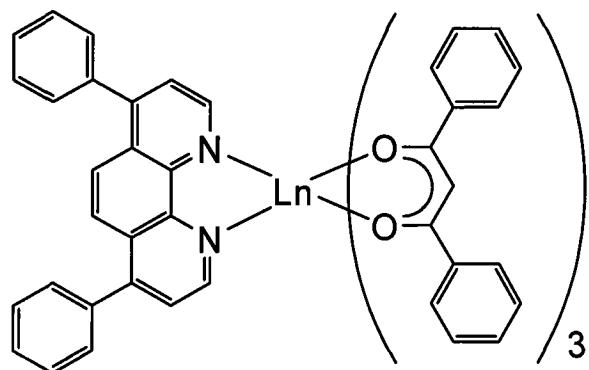
[0043]



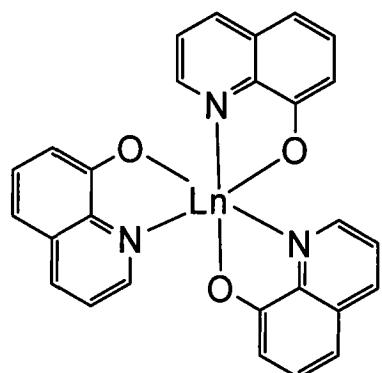
Phen-Re

 $\text{Tb}(\text{acac})_3$  $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$

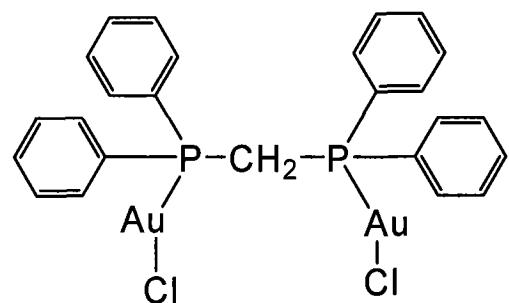
[0044]

 $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$

(Ln : Eu, Yb, Nd, Er)

 Lnq_3

(Ln : Yb, Nd, Er)

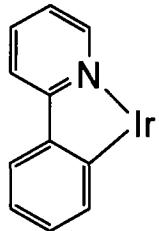
 $\text{Au}_2(\text{dppm})\text{Cl}_2$

[0045] 以上所示的有机金属化合物包含属于元素周期表第 7-11 族中的任何一种金属或稀土金属。通过从含这些有机金属化合物的发光元件中收集属于元素周期表第 7-11 族中

的任何一种金属或稀土金属,可以有效地利用这些金属资源。

[0046] 除了上述有机金属化合物外,尤其是含 Ir 作为中心金属的有机金属化合物常用于发光元件。例如,列举了具有以下局部结构的有机金属化合物。

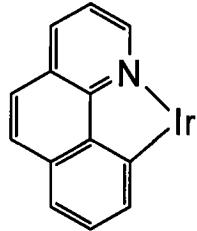
[0047]



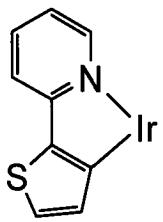
ppy



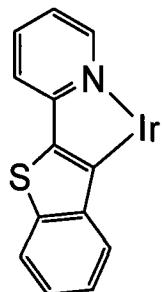
tpy



bzq

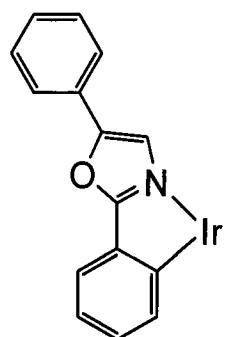


thp



btp

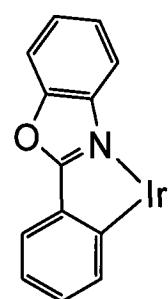
[0048]



dpo



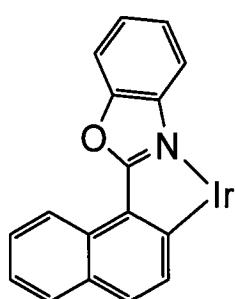
C6



bo

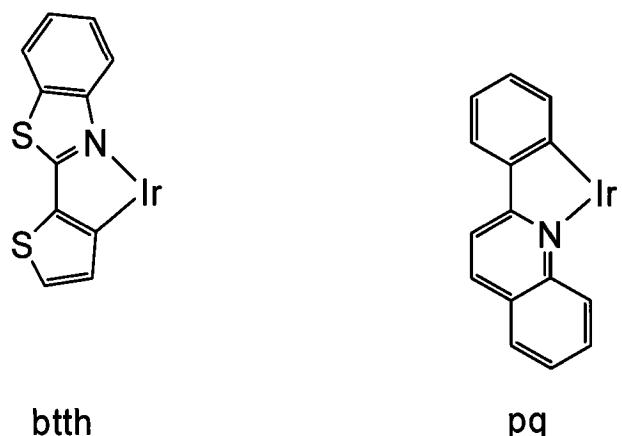
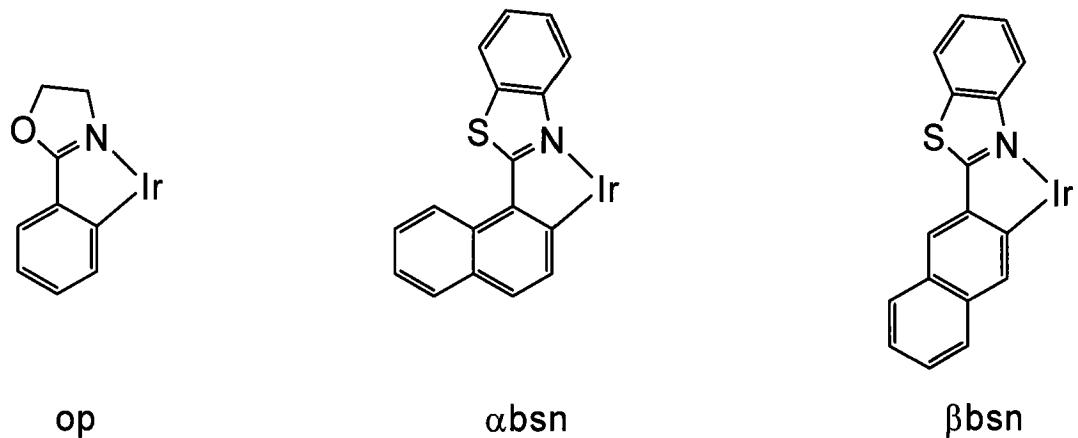


bt



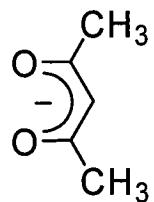
bon

[0049]

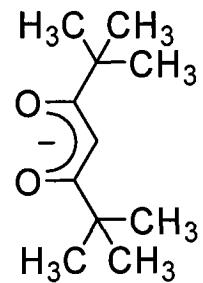


[0050] 另外, 常使用具有上述局部结构和以下配体的有机金属化合物。

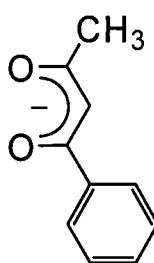
[0051]



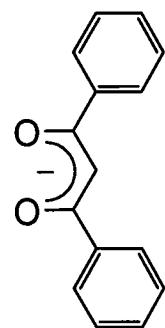
acac



tmd



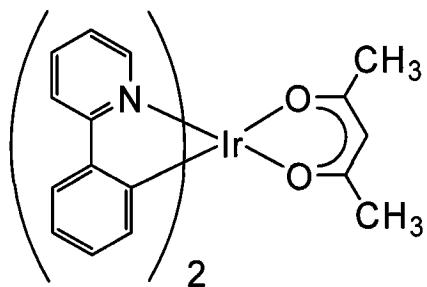
bza



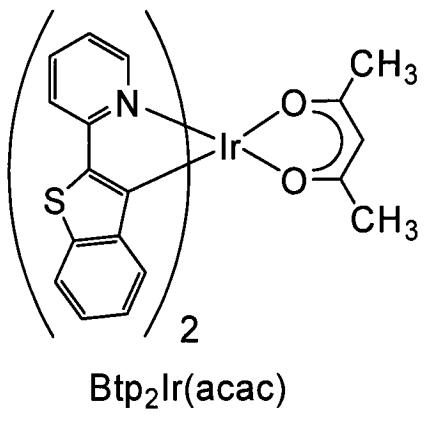
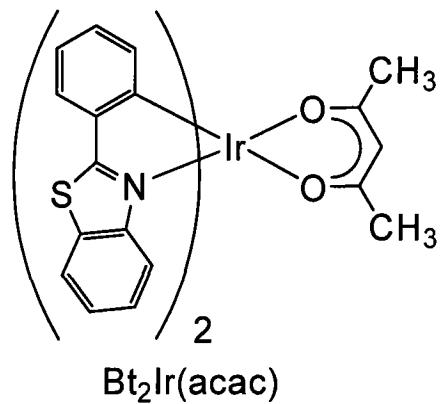
dbm

[0052] 例如,可以使用以下结构式表示的化合物作为具有上述局部结构的有机金属化合物。

[0053]

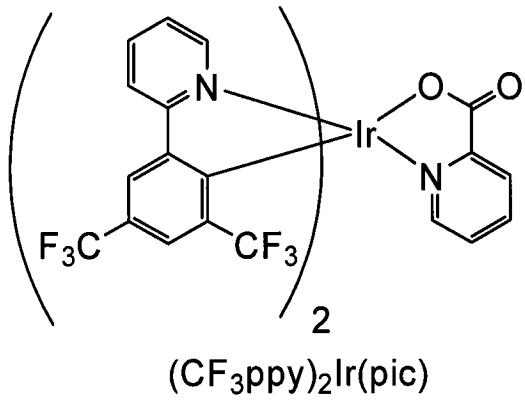
 PpyIr(acac)

[0054]

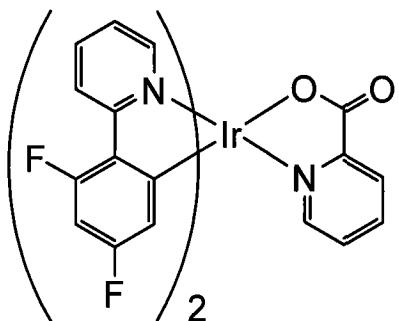


[0055] 另外,以下结构式表示的化合物常用于发光元件。

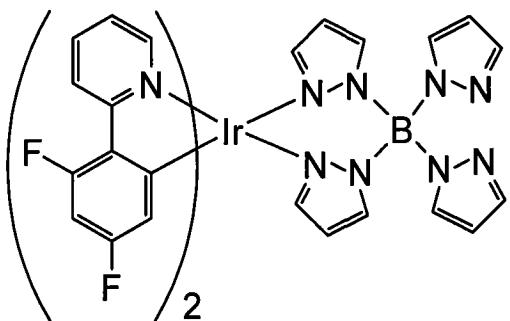
[0056]



[0057]



FIrpic



FIr6

[0058] 第一电极 202 和第二电极 204 含有各种金属、合金、导电化合物和它们的混合物，等等。例如，由氧化铟锡 (ITO)、含硅或氧化硅的氧化铟锡、氧化铟锌 (IZO) 等制成的透明导电膜可用于电极，光透过该电极被提取。此外，可以使用各种导电材料，例如金 (Au)、铂 (Pt)、镍 (Ni)、钨 (W)、铬 (Cr)、钼 (Mo)、铁 (Fe)、钴 (Co)、铜 (Cu)、钯 (Pd) 或铝 (Al)。此外，可以使用属于元素周期表第 1 族或第 2 族的元素即碱金属，例如锂 (Li) 和铯 (Cs)；碱土金属，例如镁 (Mg)、钙 (Ca) 和锶 (Sr)；含这些元素的合金 (MgAg、AlLi 等)；稀土金属，例如铕 (Eu) 和镱 (Yb)；含这些元素的合金；等等。

[0059] 从具有上述结构的发光元件中提取在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的材料。首先，将第一电极 202 或第二电极 204 从发光元件上拆除。只要一对电极中的至少一个电极被拆除就可以接受，但是拆除在 EL 层形成之后形成的电极比较容易。拆除电极是比较容易的，因为由无机化合物制成的电极通常对有机化合物具有较低的粘附性。例如，可以在电极上设置胶带，以后剥离胶带来拆除电极。特别地，在小于 EL 层的区域上形成的电极很容易拆除。

[0060] 除了胶带以外，还可以通过以下措施拆除电极：施加光固化树脂、热固化树脂等，以后将其剥离。可以使用多功能树脂如环氧树脂、聚酰亚胺树脂或酚树脂作为该树脂。

[0061] 此外，当电极含有能与酸或碱反应的材料如铝 (Al) 时，可以通过酸处理或碱处理除去电极。

[0062] 然后，提取 EL 层。可使用各种方法提取 EL 层。例如，EL 层中含有的有机化合物可以在溶解到溶剂中之后以溶液的状态提取。可溶解 EL 层中含有的有机化合物的溶剂的例子是：芳香烃溶剂，例如甲苯、二甲苯和萘满；含卤素的芳香烃，例如二氯苯和氯苯；脂族卤代烃系列，例如二氯甲烷和氯仿；等等。此外，还可以使用醚系列的溶剂，例如四氢呋喃和

乙醚。在此,EL 不需要完全溶解在溶剂中,可以以混合物的状态部分地萃取、溶解。

[0063] 然后,从含构成 EL 层的各种化合物的溶液或混合物中收集构成有机金属化合物的金属原子,所述有机金属化合物在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光。

[0064] 第一种方法如下:对含构成 EL 层的各种化合物的溶液或混合物进行热处理,使其灰化。热处理可以在以下任何条件下进行:大气、氧气氛或还原气氛。此外,热处理可以使用还原剂进行。当在大气或氧气氛下进行热处理时,可以得到金属氧化物。当热处理在还原气氛例如 H₂ 气氛下进行时,可以得到金属。此外,当热处理用还原剂如钯碳 (PdC) 或铝 (Al) 进行时,可以得到金属。当 EL 层中含有多种金属时,优选在还原气氛下进行热处理,因为利用熔点差异进行分离时,与金属氧化物相比,金属更容易分离。另外,优选热处理在 800°C 或更高的温度下进行,更优选在 1000°C 或更高的温度下进行,以防止有有机物质残留。

[0065] 然后,分离通过上述方法得到的金属或金属氧化物。例如,可以利用金属熔点的差异分离金属或金属氧化物。通过利用熔点之间的差异,收集目标金属原子:即从在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发射可见光的有机金属化合物中收集金属原子。

[0066] 除了利用熔点之间的差异之外,还可以使用以下方法收集目标金属原子。

[0067] 首先,用酸水处理通过上述方法得到的金属或金属氧化物:也就是说使该金属或金属氧化物与酸水混合,搅拌。具体地,使通过上述热处理得到的金属或金属氧化物与含氯化氢、溴化氢、氟化氢、乙酸、硝酸、亚硝酸、硫酸、碘化氢等的水反应。如果需要,可以进行热处理或氧化处理。例如,氧化处理可以通过引入空气在氧气作用下进行。此外,氧化处理可以如下进行:使金属或金属氧化物与过氧化氢混合,从而使金属或金属氧化物氧化。此外,氧化处理可以在卤素如碘、氯或溴作用下进行。

[0068] 因此,可以得到属于元素周期表第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属的金属化合物。具体地,可以得到氯化物、溴化物、氟化物、碘化物、硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、乙酸盐或氧化物的溶液。优选的是氯化物、溴化物、氟化物、碘化物、硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐和乙酸盐,因为它们的溶解度高。

[0069] 按照这种方式得到的其中溶解了金属化合物的溶液可以进行碱处理。通过碱处理,可以制得金属的氢氧化物、铵盐、𬭸盐和锍盐,从而得到其溶液。铵盐、𬭸盐和锍盐是优选的,因为它们的溶解度高。

[0070] 在含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液形成后,将该金属化合物从溶液中分离。具体地,可以采用包括进行电解的方法,以及包括用含有机配体的溶液处理上述溶液的方法。

[0071] 在电解方法中,通过使含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液与 DC 电源连接,将属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属沉积在电极上或电极附近。即使溶液中包含其它种类的金属,因为各种金属具有不同的电离倾向,也可以通过进行电解而容易地仅仅将目标金属分离。对于电解,可以使用各种溶剂,例如水、乙腈或熔盐。

[0072] 在用含有机配体的溶液处理含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液的方法中,将含有机配体的溶液加入到含该金属化合物的溶液中,使金属化合物与有机配体相互反应,形成金属络合物,然后使用能溶解该金属络

合物的溶剂萃取该金属络合物。在此方法中，优选能溶解该金属络合物的溶剂没有与水均匀混合。

[0073] 在文本中提及的有机配体是可与金属形成多个配位键的分子，也称为螯合配体。具体地，列举了以下物质：胺衍生物、乙二胺衍生物、三亚乙基二胺衍生物、乙二胺硫代甲醛衍生物、酚衍生物、多酚衍生物、硫醇衍生物、环硫醇衍生物、醚衍生物、环醚衍生物、尿嘧啶衍生物、酰胺衍生物、铵盐、吡啶衍生物、氨基硫化物衍生物、苯胺衍生物、磷酸衍生物、𬭸盐、氧化膦衍生物、硫脲衍生物、苯并噻唑衍生物、硫代羧基衍生物等。这些化合物可以被聚合物化合物负载。在此情况中，可以使用那些含聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醚、聚乙烯酯等作为主链的化合物作为该聚合物化合物。或者，上述有机配体可以结合到这些聚合物化合物的交联材料的侧链中。

[0074] 例如，对于胺衍生物、乙二胺衍生物和三亚乙基二胺衍生物分别给出了通式(1)表示的化合物、通式(2)表示的化合物和通式(3)表示的化合物。

[0075]



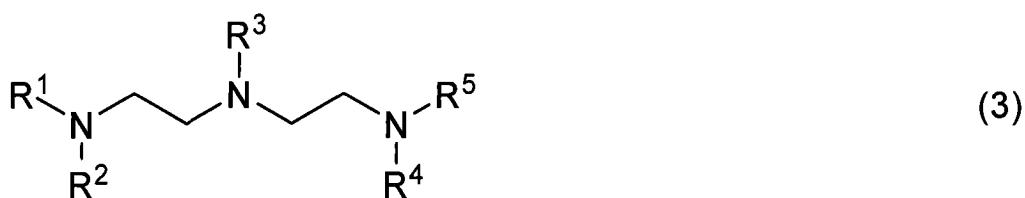
[0076] 在通式(1)中，R¹-R³各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地，给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0077]



[0078] 在通式(2)中，R¹-R⁴各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地，给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0079]



[0080] 在通式(3)中，R¹-R⁵各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地，给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0081] 例如，给出通式(4)表示的化合物作为乙二胺硫代甲醛衍生物。

[0082]



[0083] 在通式(4)中, R^1 - R^3 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0084] 例如,对于酚衍生物和多酚衍生物给出了通式(5)表示的化合物、通式(6)表示的化合物和通式(7)表示的化合物。

[0085]



[0086] 在通式(5)中, R^1 表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0087]



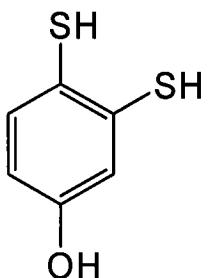
[0088] 例如,对于硫醇衍生物和环硫醇衍生物给出了通式(8)表示的化合物和通式(9)表示的化合物。

[0089]



[0090] 在通式(8)中, R^1 表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

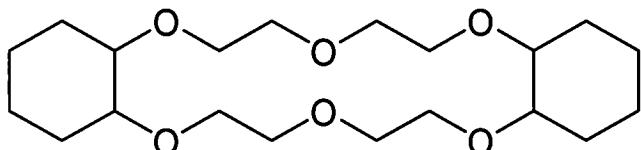
[0091]



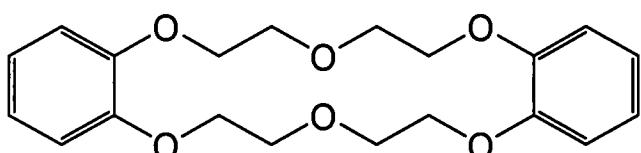
(9)

[0092] 例如,对于醚衍生物和环醚衍生物给出了通式(10)表示的化合物、通式(11)表示的化合物和通式(12)表示的化合物。

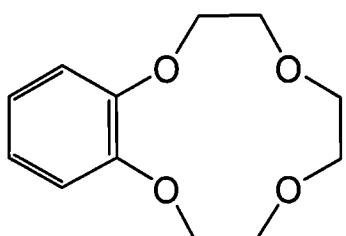
[0093]



(10)



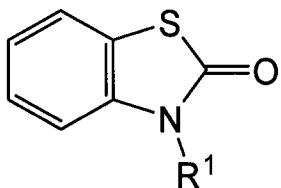
(11)



(12)

[0094] 例如,对于尿嘧啶衍生物给出了通式(13)表示的化合物和通式(14)表示的化合物。

[0095]



(13)

[0096] 在通式(13)中, R¹表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0097]

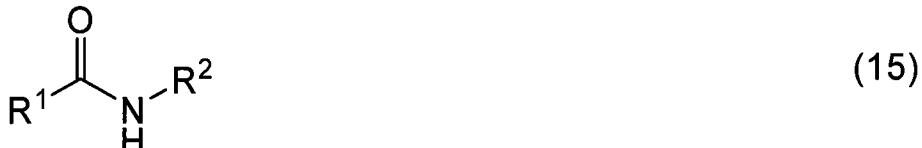


(14)

[0098] 在通式 (14) 中, R¹ 表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0099] 例如,对于酰胺衍生物给出了通式 (15) 表示的化合物、通式 (16) 表示的化合物和通式 (17) 表示的化合物。

[0100]



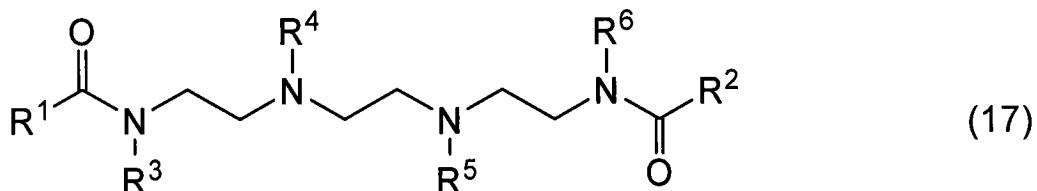
[0101] 在通式 (15) 中, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0102]



[0103] 在通式 (16) 中, R¹-R³ 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0104]



[0105] 在通式 (17) 中, R¹-R⁶ 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0106] 例如,给出通式 (18) 表示的化合物作为铵盐。

[0107]

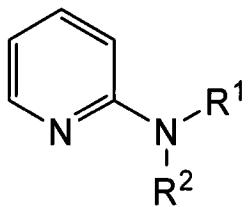


[0108] B = Cl, SO₄, ClO₄, CH₃CO₂, Br, I, CO₃, HCO₃, HSO₄

[0109] 在通式 (18) 中, R¹-R⁴ 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。此外,B⁻ 表示以下任何离子:氯离子、硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、溴离子、碘离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子和亚硫酸根离子。

[0110] 例如,对于吡啶衍生物给出了通式 (19) 表示的化合物和通式 (20) 表示的化合物。

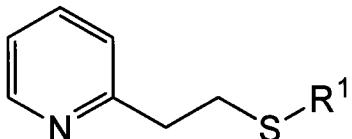
[0111]



(19)

[0112] 在通式 (19) 中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0113]

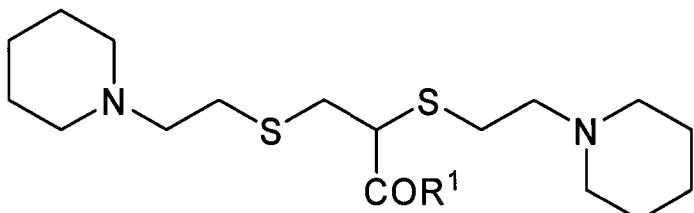


(20)

[0114] 在通式 (20) 中, R^1 表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0115] 例如,给出通式 (21) 表示的化合物作为氨基硫化物衍生物。

[0116]

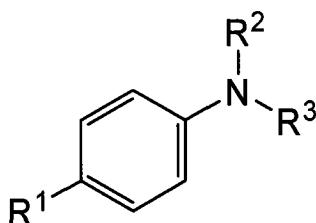


(21)

[0117] 在通式 (21) 中, R^1 表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0118] 例如,给出通式 (22) 表示的化合物作为苯胺衍生物。

[0119]

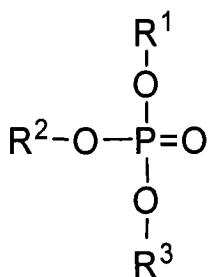


(22)

[0120] 在通式 (22) 中, R^1-R^3 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0121] 例如,对于磷酸衍生物、磷盐和氧化膦衍生物给出了通式 (23) 表示的化合物、通式 (24) 表示的化合物和通式 (25) 表示的化合物。

[0122]



(23)

[0123] 在通式 (23) 中, R^1-R^3 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地, 给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0124]



[0125] 在通式 (24) 中, R^1-R^3 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地, 给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0126]



[0127] $B^- = Cl, SO_4, ClO_4, CH_3CO_2, Br, I, CO_3, HCO_3, HSO_4$

[0128] 在通式 (25) 中, R^1-R^4 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地, 给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。此外, B^- 表示以下任何离子: 氯离子、硫酸根离子、高氯酸根离子、乙酸根离子、溴离子、碘离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子和亚硫酸根离子。

[0129] 例如, 给出通式 (26) 表示的化合物作为硫脲衍生物。

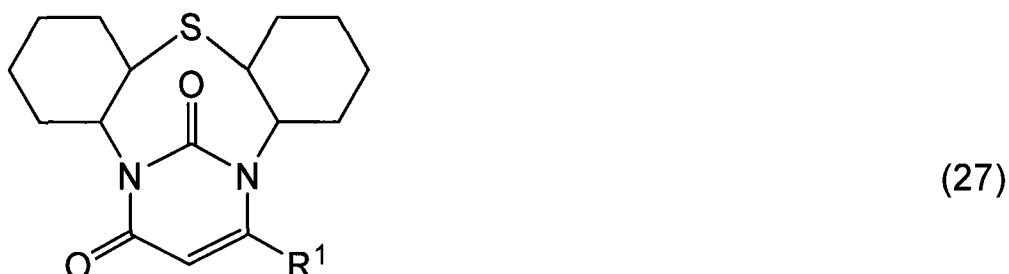
[0130]



[0131] 在通式 (26) 中, R^1-R^4 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地, 给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0132] 例如, 给出通式 (27) 表示的化合物作为苯并噻唑衍生物。

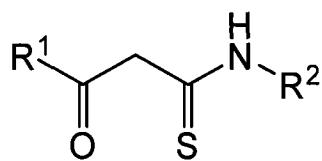
[0133]



[0134] 在通式 (27) 中, R^1 表示氢、芳基或烷氧基。

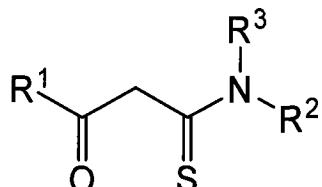
[0135] 例如, 对于硫代羧基衍生物给出了通式 (28) 表示的化合物、通式 (29) 表示的化合物、通式 (30) 表示的化合物和通式 (31) 表示的化合物。

[0136]



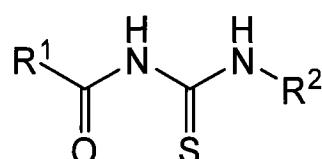
[0137] 在通式 (28) 中, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0138]



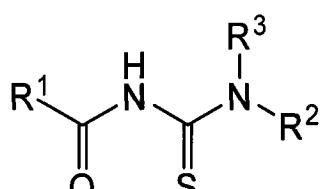
[0139] 在通式 (29) 中, R¹-R³ 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0140]



[0141] 在通式 (30) 中, R¹ 和 R² 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0142]



[0143] 在通式 (31) 中, R¹-R³ 各自独立地表示氢、烷基或芳基。具体地,给出的例子是甲基、丁基、己基、癸基、苯基、萘基等。

[0144] 上述方法可以分离出构成发光元件中包含的在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的材料的中心金属,即属于第 7-11 族中任何一种的金属或稀土金属。依据该实施方式中描述的方法,可以有效地利用属于第 7-41 族中任何一种的金属或稀土金属,例如铱 (Ir) 和铂 (Pt) 之类稀有金属的资源。

[0145] 类似地,还可以从这样一种发光元件中收集构成在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的材料的中心金属,该发光元件中堆叠有多个 EL 层,在这些 EL 层之间或其中设置了电荷发生层。

[0146] 该实施方式可以适当地与其它实施方式结合。

[0147] (实施方式 2)

[0148] 该实施方式解释了不同于实施方式 1 所述方法的收集金属原子的方法。

[0149] 按照与实施方式 1 类似的方式,提取 EL 层,然后形成包含构成 EL 层的各种化合物的溶液或混合物。

[0150] 然后,用微波辐射 EL 层溶解在溶剂中形成的溶液或 EL 层部分溶解在溶剂中形成

的混合物。可以调节微波,使得 EL 层中包含的在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物分解。此外,还可以在微波辐射中用光辐射所述溶液或混合物。光辐射使有机金属化合物处于激发态,可以促进进一步分解。此外,在微波辐射中可以添加有机化合物。有机化合物的例子是乙酰丙酮、吡啶甲酸、吡啶等。加入有机化合物可以促进在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物的分解。微波辐射中使用的溶剂优选具有高极性。使用高极性溶剂能使在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物有效分解,这是因为在微波辐射中产生的热量增加所致。丙三醇、2-乙氧基乙醇、乙二醇、二氯甲烷等可用作高极性溶剂。此外,可以使用六氟磷酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓、四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓等离子性液体。此外,也可以向这些溶剂中加入水。

[0151] 在微波辐射后,如果需要,进行从含已分解物质的溶液或混合物中分离目标金属的操作。作为分离目标金属的方法,可以采用以下方法:在用酸水处理溶液或混合物后,进行电解;在用酸处理溶液或混合物后,加入有机配体,萃取金属络合物;或向含已分解物质的溶液或混合物中加入有机配体,直接萃取金属络合物。

[0152] 用酸水处理上述得到的含已分解物质的溶液或混合物。也就是说,使该溶液或混合物与酸水混合,搅拌。具体地,使含已分解物质的溶液或混合物与含氯化氢、溴化氢、氟化氢、乙酸、硝酸、亚硝酸、硫酸、碘化氢等的水反应。如果需要,可以进行热处理或氧化处理。例如,氧化处理可以通过引入空气在氧气作用下进行。此外,氧化处理可以如下进行:使所述溶液或混合物与过氧化氢混合,从而使溶液或混合物氧化。此外,氧化处理可以在卤素如碘、氯或溴作用下进行。

[0153] 因此,可以得到含有属于元素周期表第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物。具体地,可以得到氯化物、溴化物、氟化物、碘化物、硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、乙酸盐或氧化物。

[0154] 按照此方式得到的其中溶解了金属化合物的溶液或按照此方式得到的其中悬浮了金属化合物的悬浮液可以用碱进行处理。通过碱处理,可以制得金属的氢氧化物、铵盐、𬭸盐和锍盐,从而得到其溶液或悬浮液。

[0155] 在含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液或悬浮液形成后,将该金属化合物从溶液或悬浮液中分离。具体地,可以采用包括进行电解的方法,以及包括用含有机配体的溶液处理上述溶液或悬浮液的方法。电解优先用于溶液。用含有机配体的溶液进行处理优先于溶液和悬浮液。

[0156] 在电解方法中,通过使含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液与 DC 电源连接,将属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属沉积在电极上或电极附近。即使溶液中包含其它种类的金属,因为各种金属具有不同的电离倾向,也可以通过进行电解而容易地仅仅将目标金属分离。对于电解,可以使用各种溶剂,例如水、乙腈或熔盐。

[0157] 在用含有机配体的溶液处理含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液或悬浮液的方法中,将含有机配体的溶液加入到含该金属化合物的溶液或悬浮液中,使金属化合物与有机配体相互反应,形成金属络合物,然后使用能溶解该金属络合物的溶剂萃取该金属络合物。在此方法中,优先能溶解该金属络合物

的溶剂没有与水均匀混合。作为有机配体,可以使用实施方式 1 中描述的有机配体。

[0158] 此外,通过向含已分解物质的溶液或混合物中加入有机配体以直接萃取金属络合物,可以分离出目标金属。同样在直接萃取的情况下,通过向含已分解物质的溶液或混合物中加入含有有机配体的溶液,已分解物质中包含的金属与有机配体相互反应,形成金属络合物,这样可以用能溶解该金属络合物的溶剂萃取该金属络合物。在此情况下,作为有机配体,可以使用实施方式 1 中描述的有机配体。

[0159] 上述方法可以分离出构成发光元件中包含的在室温下从三重激发态返回到单重基态使能发出可见光的材料的中心金属,即属于第 7-11 族中任何一种的金属或稀土金属。

[0160] 依据该实施方式中描述的方法,可以有效地利用属于第 7-11 族中任何一种的金属或稀土金属,例如铱 (Ir) 和铂 (Pt) 之类稀有金属的资源。

[0161] 该实施方式可以适当地与其它实施方式结合。

[0162] (实施方式 3)

[0163] 该实施方式解释了不同于实施方式 1 和实施方式 2 所述方法的收集金属原子的方法。

[0164] 按照与实施方式 1 类似的方式,提取 EL 层,然后形成包含构成 EL 层的各种化合物的溶液或混合物。

[0165] 然后,用酸水处理 EL 层溶解在溶剂中形成的溶液或用酸水处理 EL 层部分溶解在溶剂中形成的混合物。也就是说,使该溶液或混合物与酸水混合,搅拌。具体地,使构成 EL 层的有机化合物与含氯化氢、溴化氢、氟化氢、乙酸、硝酸、亚硝酸、硫酸、碘化氢等的水反应。如果需要,可以进行热处理或氧化处理。例如,氧化处理可以通过引入空气在氧气作用下进行。此外,氧化处理可以如下进行:使所述溶液或金属混合物与过氧化氢混合,从而使溶液或混合物氧化。此外,氧化处理可以在卤素如碘、氯和溴作用下进行。而且,可以进行微波辐射作为热处理。

[0166] 因此,可以得到属于元素周期表第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属的金属化合物。具体地,可以得到氯化物、溴化物、氟化物、碘化物、硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、乙酸盐或氧化物。

[0167] 按照此方式得到的其中溶解了金属化合物的溶液或按照此方式得到的其中悬浮了金属化合物的悬浮液可以用碱进行处理。通过碱处理,可以制得金属的氢氧化物、铵盐、𬭸盐和锍盐,从而得到其溶液或悬浮液。

[0168] 如果需要,在含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液或悬浮液形成后,进行将该金属化合物从溶液或悬浮液中分离的操作。具体地,可以采用包括进行电解的方法,以及包括用含有有机配体的溶液处理上述溶液或悬浮液的方法。电解优先用于溶液。用含有有机配体的溶液进行处理优先用于溶液和悬浮液。

[0169] 在电解方法中,如实施方式 1 和实施方式 2 所述,通过使含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属的金属化合物的溶液与 DC 电源连接,将属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属沉积在电极上或电极附近。即使溶液中包含其它种类的金属,因为各种金属具有不同的电离倾向,也可以通过进行电解而容易地仅仅将目标金属分离。对于电解,可以使用各种溶液,例如水、乙腈或熔盐。

[0170] 此外,通过向含属于第 7-11 族中任何一种的过渡金属或稀土金属作为中心金属

的金属化合物的溶液或悬浮液中加入含有机配体的溶液，使金属化合物与有机配体相互反应，形成金属络合物，然后用能溶解该金属络合物的溶剂萃取该金属络合物。在此方法中，优选能溶解该金属络合物的溶剂没有与水均匀混合。作为有机配体，可以使用实施方式 1 中描述的有机配体。

[0171] 上述方法可以分离出构成发光元件中包含的在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的材料的中心金属，即属于第 7-11 族中任何一种的金属或稀土金属。

[0172] 依据该实施方式中描述的方法，可以有效地利用属于第 7-11 族中任何一种的金属或稀土金属，例如铱 (Ir) 和铂 (Pt) 之类稀有金属的资源。

[0173] 该实施方式可以适当地与其它实施方式结合。

[0174] [实施例 1]

[0175] 在下文中，具体描述了依据本发明的方法从在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光的有机金属化合物中收集金属的例子。具体地，具体描述了从含铱的有机金属化合物中收集铱的例子。

[0176] 铱络合物常用于发光元件，因为其在室温下从三重激发态返回到单重基态时能发出可见光，并且具有高发光效率。当从发光元件中收集铱络合物中包含的贵金属铱时，可以使用胶带等将发光元件的电极拆除，然后使发光元件的 EL 层溶解在有机溶剂中。但是，在溶解 EL 层的溶剂中，除了铱络合物外，还可能包含几种有机化合物，这是因为在发光元件中通常还使用发光材料以外的材料，例如空穴传输材料、电子传输材料、用于分散掺杂物的基质材料等。

[0177] 在此实施例中，假设是这种情况，已经证明含铱的化合物可以从其中溶解了三种物质的混合溶液中分离：溶解的物质是铱络合物、可用作空穴传输材料或基质材料的物质和可用作电子传输材料或基质材料的物质。

[0178] < 步骤 1 : 制备混合溶液 >

[0179] 分别称取 20 毫克铱络合物即 (乙酰丙酮) 二 [2,3- 二 (4- 氟苯基) 喹喔啉 (quinoxalinato)] 铱 (III) (缩写 :[Ir(Fdpq)₂(acac)]) 、空穴传输材料即 4, 4' - 二 [N-(1- 萍基)-N- 苯氨基] 联苯 (缩写 :NPB) 、电子传输材料即三 (8- 羟基喹啉 (quinolinolato)) 铝 (III) (缩写 :Alq₃) , 然后将它们溶解在 3 毫升甲苯中，制得溶液。

[0180] < 步骤 2 : 分离和收集含铱的化合物 >

[0181] 然后，向通过步骤 1 制备的混合溶液中加入 3 毫升 5M 的盐酸溶液，对该加入了 3 毫升 5M 盐酸溶液的混合溶液进行微波辐射 (2.45GHz, 0-250W, 0-250psi) 30 分钟，进行反应。反应后，黑色粉末沉积，经过反应的溶液分离为浅褐色甲苯层和浅黄色盐酸溶液层。通过对上层甲苯层进行薄层色谱分析，观察到作为铱络合物配体的 (4- 氟苯基) 喹喔啉和 NPB 溶解在甲苯层中。此外，下层的盐酸溶液是浅黄色的，可能是因为 8- 羟基喹啉 (quinolinol) (其为 Alq₃ 配体) 溶解在其中所致。因此，含铱的化合物可以通过选择性沉积而分离。过滤沉积的含铱化合物，用甲苯洗涤，然后用二氯甲烷洗涤，然后收集。使用微波合成设备 (Discover : 由 CEM 公司制造) 进行微波辐射。

[0182] 使用电子探针 X 射线微量分析 (EPMA) 分析步骤 2 中得到的黑色粉末。作为分析的结果，发现检测到的元素是碳 (C) 、铱 (Ir) 、氟 (F) 、氮 (N) 、氯 (Cl) 和氧 (O) (以检测量递减顺序排列) 。由此结果可以证实，能够从含 [Ir(Fdpq)₂(acac)] 、NPB 和 Alq₃ 的混合溶液中

收集铱。此外，可以证实，通过上述方法可以从含源自 Alq₃ 的铝和源自 [Ir(Fdpq)₂(acac)] 的铱作为金属元素的溶液中分离铱。

[0183] 该申请是基于 2006 年 11 月 15 日向日本专利局提交的日本专利申请序列第 2006-308730 号，其全部内容通过引用结合于此。

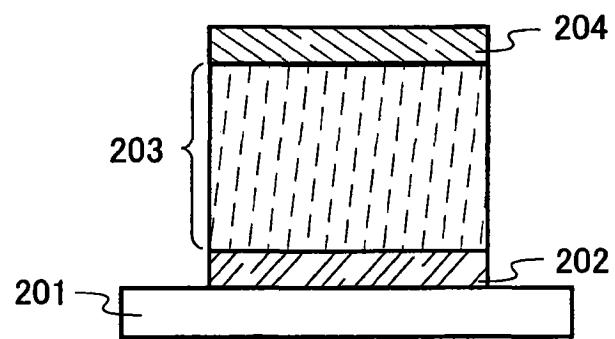


图 1

标记说明

201 : 基材, 202 : 第一电极, 203 : EL 层, 以及 204 : 第二电极