

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-149888

(P2017-149888A)

(43) 公開日 平成29年8月31日 (2017.8.31)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

F I

C09K 11/06

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-35419 (P2016-35419)
 (22) 出願日 平成28年2月26日 (2016.2.26)

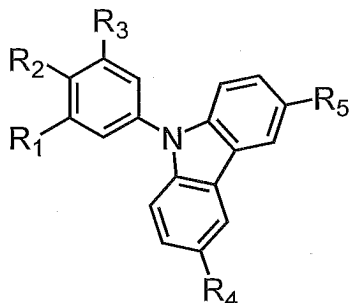
(71) 出願人 000222118
 東洋インキ S Cホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋二丁目2番1号
 (71) 出願人 304021831
 国立大学法人 千葉大学
 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
 (72) 発明者 丹羽 聡子
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキ S Cホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 江草 直樹
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキ S Cホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 安東 健次
 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋イ
 ンキ S Cホールディングス株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】簡便な有機合成法で合成可能な、常温、空気下でマイクロ秒から秒の時間オーダーで青色から赤色の発光を与える有機金属錯体や無機化合物ではなく、完全な有機化合物のみを用いた発光材料の提供。

【解決手段】蓄光および遅延蛍光を示す下式で表される化合物を含む発光材料。



(R₁及びR₃は夫々独立にH、置換／非置換のアルキル基、置換／非置換のアルコキシル基、アセチル基、Cl又は、Br；R₂はH又はアセチル基；R₄及びR₅は夫々独立にH、置換／非置換のアルキル基又は、置換／非置換のアルコキシル基)

【選択図】 なし

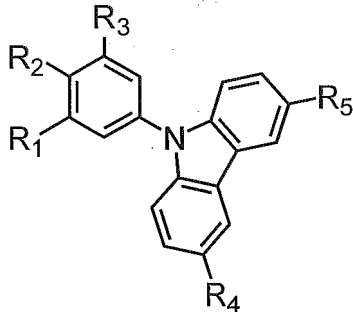
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄光および遅延蛍光を示す下記一般式（I）で表される化合物を含む発光材料。

一般式（I）

【化 1】



10

（式中、 R_1 および R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、アセチル基、塩素原子、または、臭素原子を表し、

20

R_2 は、水素原子、アセチル基を表し、

R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、または、置換基を有しても良いアルコキシル基を表す。）

【請求項 2】

R_1 および R_3 が、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルコキシル基であることを特徴とする請求項 1 記載の発光材料。

【請求項 3】

R_2 、 R_4 および R_5 が水素原子であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の発光材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、簡便な有機合成法で合成可能な、常温、空気下でマイクロ秒から秒の時間オーダーで青色から赤色の発光を与える化合物を用いた発光材料に関する。この発光材料は、有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）素子を含む照明、酸素センサー、太陽電池、光触媒、生体標識、および発光性印刷物など、広範囲の素子に利用可能である。

【背景技術】

【0002】

これまで知られている高効率な燐光化合物の大部分は、有機金属錯体や無機化合物であり、完全な有機化合物はほとんど知られていない。

40

【0003】

室温で燐光を発する化合物に関しては、テトラフェニルメタン及びその誘導体が鮮やかな青緑色の蓄光を示すことが、75 年以上前に報告されている（非特許文献 1）。また、蓄光か遅延蛍光かは不明であるが、カルバゾール誘導体を含む有機 EL 素子が赤色光を発したという報告（特許文献 1）や、N-トリアゾリル誘導体がミリ秒から秒の時間オーダーの発光を発したという報告がされている（特許文献 2）程度である。

【0004】

一方、室温で燐光を発する化合物の発光メカニズムについて、非特許文献 2 では、N-トリアゾリル誘導体の発光については、従来の有機結晶からの燐光ではなく、光誘起電子

50

移動反応で生成したイオンラジカル種間の逆電子移動による蓄光が起こることをEPR法で明らかにしている。また、非特許文献3では、N-トリアゾリルカルバゾール誘導体では、H-会合体形成が重要であり、禁制遷移であるH-会合体からの発光が蓄光のメカニズムであるとしている。

【0005】

しかし、これまでの蓄光および遅延蛍光を示す有機化合物は、母骨格と置換基の有無、種類と置換位置が発光特性とどの様に関わるかは不明な点が多い。そのため、利用用途に合った発光波長や発光寿命の長さを有する有機化合物をデザインすることが困難であった。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-48004号公報

【特許文献2】国際公開第2014/034563号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 523.

【非特許文献2】Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 15989.

【非特許文献3】Nature Materials, 2015, 14, 685.

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、簡便な有機合成法で合成可能な、常温、空気下でマイクロ秒から秒の時間オーダーで青色から赤色の発光を与える化合物を用いた発光材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

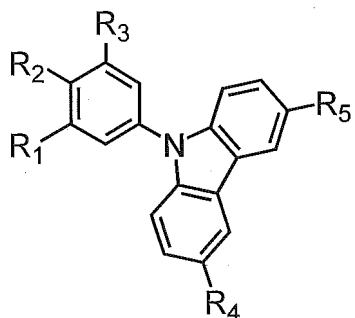
【0009】

すなわち本発明は、蓄光および遅延蛍光を示す下記一般式(I)で表される化合物を含む発光材料に関する。

30

一般式(I)

【化1】



40

(式中、 R_1 および R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、アセチル基、塩素原子、または、臭素原子を表し、

R_2 は、水素原子、アセチル基を表し、

R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、または、置換基を有しても良いアルコキシル基を表す。)

【0010】

また本発明は、 R_1 および R_3 が、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルコキシル

50

基であることを特徴とする上記記載の発光材料に関する。

【0011】

また本発明は、 R_2 、 R_4 および R_5 が水素原子であることを特徴とする上記記載の発光材料に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、簡便な有機合成法で合成可能な、常温、空気下でマイクロ秒から秒の時間オーダーで青色から赤色の発光を与える化合物を用いた発光材料を提供することができた。

【発明を実施するための形態】

10

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明における蓄光および遅延蛍光を示す化合物は、常温燐光を示す有機化合物であり、結晶性が高く、常温・大気下で安定なため、取扱いが極めて簡便である。

【0015】

本発明における蓄光および遅延蛍光を示す化合物は、上記一般式（I）で表される構造を有する。

【0016】

R_1 および R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、アセチル基、塩素原子、または、臭素原子を表し、 R_2 は、水素原子、アセチル基を表し、 R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、または、置換基を有しても良いアルコキシ基を示す。

20

【0017】

R_1 、 R_3 、 R_4 および R_5 において、置換基を有しても良いアルコキシ基としては、炭素原子数1～18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルコキシ基、または炭素数2から18であり場合により1個以上のエーテル結合で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルコキシ基が挙げられる。炭素原子数1～18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、イソペンチルオキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、ボロニルオキシ基、4-デシルシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数2から18であり場合により1個以上のエーテル結合で中断されている直鎖状、分岐鎖状アルコキシ基の具体例としては、 $-O-CH_2-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ （ここでnは1から8である）、 $-O-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_3$ （ここでmは1から5である）、 $-O-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 、 $-O-CH_2-CH-(OCH_3)_2$ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

40

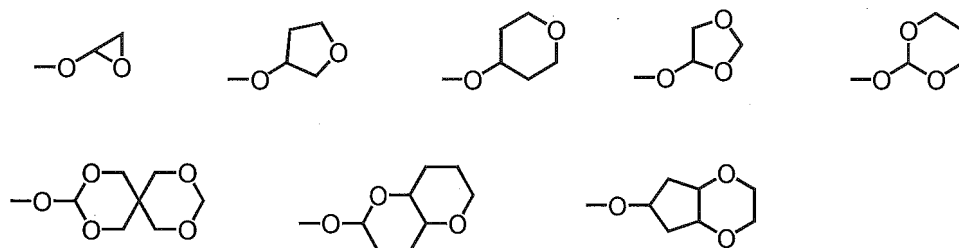
【0018】

炭素数2から18であり場合により1個以上のエーテル結合により中断されている単環状または縮合多環状アルコキシ基の具体例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

50

【化2】



【0020】

10

置換基を有しても良いアルコキシル基の中でも、合成の容易さの観点等から、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0021】

R_1 、 R_3 、 R_4 および R_5 において、置換基を有しても良いアルキル基としては、炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基、または炭素数2から18であり場合により1個以上のエーテル結合で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基が挙げられる。炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-オクチル基、ネオペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、4-デシルシクロヘキシル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数2から18であり、場合により1個以上のエーテル結合により中断されている直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ (ここで n は1から8である)、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_3$ (ここで m は1から5である)、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{OCH}_3)_2$ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

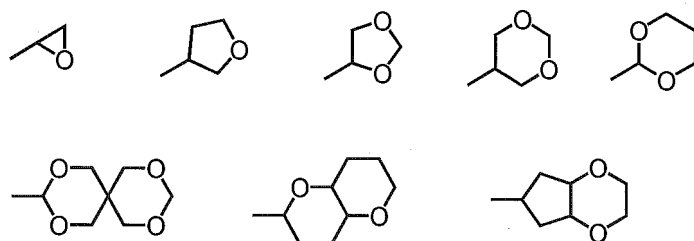
30

【0022】

炭素数2から18であり場合により1個以上のエーテル結合により中断されている単環状または縮合多環状アルキル基の具体例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

【化3】



40

【0024】

置換基を有しても良いアルキル基の中でも、合成の容易さの観点等から、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基が好ましい。

【0025】

本発明の一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

50

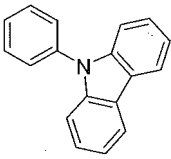
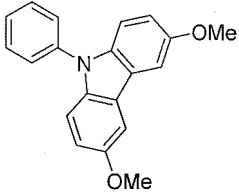
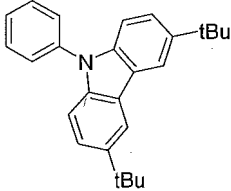
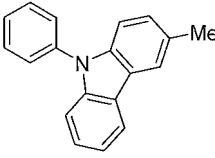
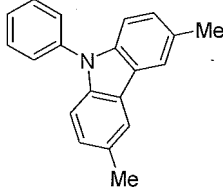
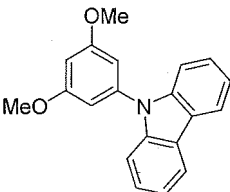
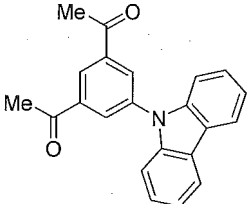
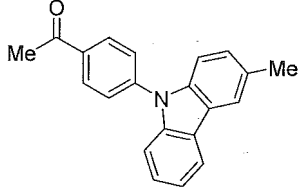
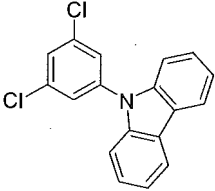
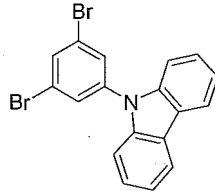
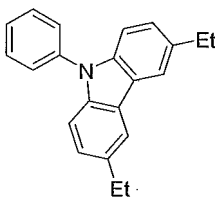
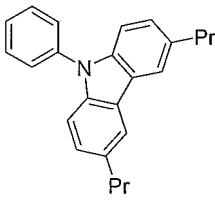
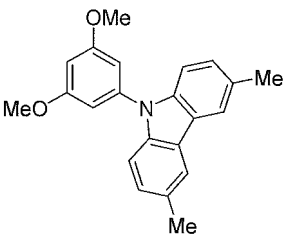
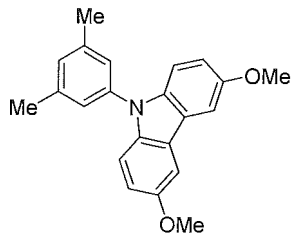
【 0 0 2 6 】

なお、M e はメチル基、E t はエチル基、P r はプロピル基、t B u はブチル基を示す。

【 0 0 2 7 】

表 1

【表 1】

番号	構造式	番号	構造式
化合物(1)		化合物(2)	
化合物(3)		化合物(4)	
化合物(5)		化合物(6)	
化合物(7)		化合物(8)	
化合物(9)		化合物(10)	
化合物(11)		化合物(12)	
化合物(13)		化合物(14)	

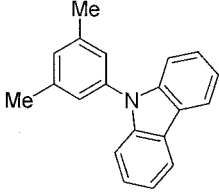
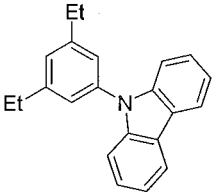
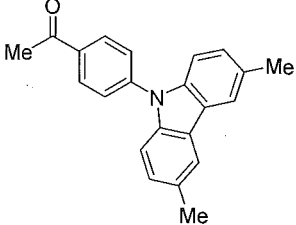
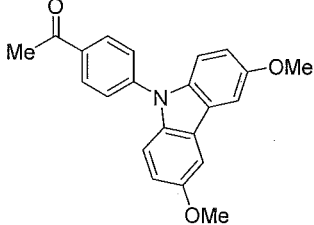
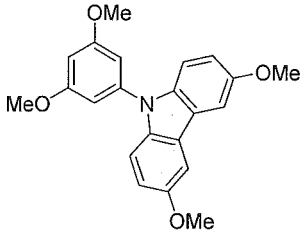
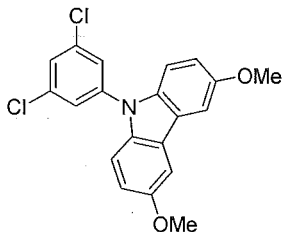
10

20

30

40

【表 1】

化合物(15)		化合物(16)	
化合物(17)		化合物(18)	
化合物(19)		化合物(20)	

10

20

【0029】

本発明の化合物は、励起光を遮断した後も光を発することのできる化合物、すなわち、燐光あるいは遅延蛍光を発する化合物である。本発明の化合物の平均発光寿命は、化合物によって異なるが、通常、0.001～2秒であり、好適には、0.01～1.5秒である。

【0030】

発光時の温度は特に限定されないが、通常－196～30℃であり、好適には10～25℃である。

30

【0031】

本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料は、様々な用途に利用することができる。例えば、以下の(1)～(4)の用途などに利用することができる。

【0032】

(1) 有機EL素子及びそれを用いたディスプレイ、照明

有機EL素子には、通常蛍光物質や燐光物質が使用されている。このような有機EL素子に使用されている従来の蛍光物質等の代わりに、本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料を使用することができる。例えば、有機EL素子およびそれを用いた照明では、蓄光により駆動電流を遮断後も秒の単位で光り続けることができる。

40

【0033】

(2) 酸素センサー

燐光物質の発光寿命は酸素濃度に依存して短くなるので、これを利用した酸素センサーや酸素濃度の測定法が知られている。このような酸素センサーや酸素濃度の測定法に使用されている燐光物質の代わりに、本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料を使用することができる。発光寿命が従来の燐光化合物より長いことから、より広範囲の酸素濃度をセンシングすることができる。

【0034】

(3) 発光読み取り型の印刷材料

50

蛍光物質を含有するインクを用いて画像を印刷する印刷手法は従来から行なわれている。このような発光読み取り型の印刷材料に使用されている蛍光物質の代わりに、本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料を使用することができる。励起光遮断後も秒の単位で発光し続け、発光波長を可視から近赤外まで制御可能なため、基材の種類や読み取り機器に合わせて材料を選択できる。

【0035】

(4) 生体関連イメージング材料

生体物質の標識には、従来から低分子の蛍光物質（例えば、フルオレセインイソチオシアネートやローダミンなど）が使用されている。このような蛍光物質の代わりに、本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料を使用することができる。励起光遮断後も秒の単位で発光が持続するので、励起光の遮断後も生体物質を観察することができる。また、生体内には残光を示す発光物質はほとんど存在しないと考えられるので、励起光の遮断後のS/N比は高くなる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】

まず、本発明の蓄光および遅延蛍光を示す化合物の合成について示す。

【0038】

(合成例1)

4-フルオロベンゼン 25.0 g (260 mmol)、カルバゾール 44.1 g (264 mmol)、t-ブトキシカリウム 43.9 g (391 mmol)、をジメチルホルムアミド 1500 ml 中で混合し、反応液を 100℃で2時間攪拌した。反応液を氷冷したイオン交換水 1000 ml 中へ注ぐことにより、固体が析出した。ろ別した固体を減圧乾燥後、メタノール中で再結晶することにより精製し、化合物(1)を 20.9 g 得た(収率 33.0%)。

【0039】

(合成例2)

合成例1でカルバゾールの代わりに3,6-ジメトキシカルバゾールを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物(2)を得た。

【0040】

(合成例3)

合成例1でカルバゾールの代わりに3,6-ジ-tert-ブチルカルバゾールを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物(3)を得た。

【0041】

(合成例4)

合成例1でカルバゾールの代わりに3-メチル-9H-カルバゾールを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物(4)を得た。

【0042】

(合成例5)

合成例1でカルバゾールの代わりに3,6-ジメチルカルバゾールを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物(5)を得た。

【0043】

(合成例6)

合成例1でフルオロベンゼンの代わりに3,5-ジメトキシフルオロベンゼンを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物(6)を得た。

【0044】

(合成例7)

合成例1でフルオロベンゼンの代わりに3,5-ジアセチルフルオロベンゼンを用いた以

10

20

30

40

50

外は合成例 1 と同様にして、化合物 (7) を得た。

【0045】

(合成例 8)

合成例 1 でフルオロベンゼンの代わりに 3, 5-ジクロロフルオロベンゼンを用いた以外は合成例 1 と同様にして、化合物 (9) を得た。

【0046】

(合成例 9)

合成例 1 でフルオロベンゼンの代わりに 3, 5-ジメトキシフルオロベンゼンを、カルバゾールの代わりに 3, 6-ジメチルカルバゾールを用いた以外は合成例 1 と同様にして、化合物 (13) を得た。

10

【0047】

実施例 1-3 〈時間分解発光スペクトルおよび平均発光寿命測定〉

表 2 に示す 3 種類の化合物の時間分解発光スペクトルおよび平均発光寿命を測定した。測定には、日本分光株式会社製分光蛍光光度計 FP-8300 を用い、25℃ の室温下測定した。

【0048】

以下に設定の詳細を示す。

- ・紛体にて測定
- ・ゲート条件

周期：100 ms、遅延時間：75 ms、積分時間：25 ms

20

これらより、平均発光寿命 τ を求めた。

【0049】

評価結果を表 2 にまとめる。

【0050】

表 2

【表 2】

番号	化合物番号	励起波長	発光波長	平均発光寿命 τ
実施例 1	化合物(1)	350 nm	551 nm	87 ms
実施例 2	化合物(6)	350 nm	551 nm	43 ms
実施例 3	化合物(9)	350 nm	550 nm	390 ms

30

【0051】

以上より、簡便な有機合成法で合成可能な、常温、空気下でマイクロ秒から秒の時間オーダーで青色から赤色の発光を与える化合物を用いた発光材料を提供できた。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明は、有機 EL 素子及びそれを用いたディスプレイや照明、酸素センサー、発光読み取り型の印刷材料、生体関連イメージング材料等の発光性物質が必要とされる各種産業分野において利用可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 菅野 真樹
東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
- (72)発明者 唐津 孝
千葉県稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人 千葉大学内
- (72)発明者 吉川 雄志
千葉県稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人 千葉大学内

专利名称(译)	含有显示发光和延迟荧光的化合物的发光材料		
公开(公告)号	JP2017149888A	公开(公告)日	2017-08-31
申请号	JP2016035419	申请日	2016-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司 国立大学法人千叶		
[标]发明人	丹羽聡子 江草直樹 安東健次 菅野真樹 唐津孝 吉川雄志		
发明人	丹羽 聡子 江草 直樹 安東 健次 菅野 真樹 唐津 孝 吉川 雄志		
IPC分类号	C09K11/06		
FI分类号	C09K11/06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：仅使用完整的有机化合物，不能使用可以通过简单的有机合成方法合成的有机金属络合物或无机化合物，该化合物在室温下于空气中以微秒到几秒的时间发出蓝至红光。提供发光材料。包含由下式表示的化合物的发光材料显示出光累积和延迟的荧光。（R1和R3分别独立地为H，取代/未取代的烷基，取代/未取代的烷氧基，乙酰基，Cl或Br；R2为H或乙酰基；R4和R5各自独立地为H，取代/未取代的烷基或取代/未取代的烷氧基）[选择图]无

(19) 日本国特許庁(JP)		(12) 公開特許公報(A)		(11) 特許出願公開番号 特開2017-149888 (P2017-149888A)	
				(43) 公開日 平成29年8月31日(2017. 8. 31)	
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)		F I C09K 11/06		テーマコード (参考)	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)					
(21) 出願番号	特願2016-35419 (P2016-35419)	(71) 出願人	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号		
(22) 出願日	平成28年2月26日(2016. 2. 26)	(71) 出願人	304021831 国立大学法人 千葉大学 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号		
		(72) 発明者	丹羽 聡子 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内		
		(72) 発明者	江草 直樹 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内		
		(72) 発明者	安東 健次 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内 最終頁に続く		
(54) 【発明の名称】 蓄光および遅延蛍光を示す化合物を含む発光材料					