(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5545226号
(P5545226)

(45)発行日　平成26年7月9日(2014.7.9)　(24)登録日　平成26年5月23日(2014.5.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	690
C07D 271/10	(2006.01)	C07D	271/10	
C07D 285/12	(2006.01)	C07D	285/12	Z
C07D 249/08	(2006.01)	C07D	249/08	501
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B

請求項の数 1　(全 76 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2011-2575(P2011-2575)
(22)出願日	平成23年1月8日(2011.1.8)
(62)分割の表示	特願2007-19223(P2007-19223)の分割
原出願日	平成11年12月24日(1999.12.24)
(65)公開番号	特開2011-127125(P2011-127125A)
(43)公開日	平成23年6月30日(2011.6.30)
審査請求日	平成23年1月11日(2011.1.11)
(31)優先権主張番号	特願平10-370452
(32)優先日	平成10年12月25日(1998.12.25)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平11-246404
(32)優先日	平成11年8月31日(1999.8.31)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000001270
コニカミノルタ株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目７番２号
(74)代理人　110001254
特許業務法人光陽国際特許事務所
(72)発明者　北　弘志
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72)発明者　中村　和明
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72)発明者　植田　則子
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エレクトロルミネッセンス材料

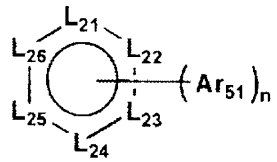
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（Ｃ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【化１】

一般式(C1)

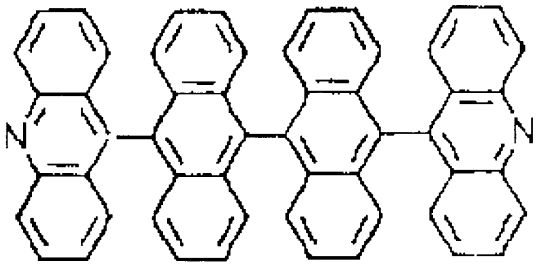


〔式中、Ar_{51}はアリール基または芳香族複素環基を表し、ｎは０から６の整数を表し、ｎが２以上のとき複数のAr_{51}は同じであっても異なっていても良く、また、L_{21}、L_{22}、L_{23}、L_{24}、L_{25}およびL_{26}は６員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、L_{21}、L_{22}、L_{23}、L_{24}、L_{25}およびL_{26}のうち少なくとも１つは＝Ｎ－または－Ｎ（R_{51}）－を表し、R_{51}は水素原子または置換基を表す。ただし、L_{21}とL_{24}、L_{22}とL_{25}及びL_{23}とL_{26}の組み合わせのうちいずれか１組のみが＝Ｎ－または－Ｎ（R_{51}）－を表すとき、L_{21}からL_{26}で形成される前記６員の含窒素複素環には、無置換のベンゼン環又はメチル基が置換したベンゼン環が縮合している。また、L_{21}からL_{26}で形成される前記６員の含窒素複素環がトリア

ジン環であるとき、Ａｒ$_{５１}$は、トリアジン環を２つ以上有さない。また、Ａｒ$_{５１}$およびＲ$_{５１}$のうち少なくとも１つは、内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成しても良い。（ただし、下記化合物Ａは除く）〕

【化２】

化合物A



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はエレクトロルミネッセンス素子に関し、具体的には、発光型のマルチカラー又はフルカラーディスプレイ、表示パネルなど、民生用や工業用の表示機器に好適に用いられるエレクトロルミネッセンス素子、及びカラー画像形成方法並びにカラーフィルターに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

電子ディスプレイデバイスには、発光型と受光型とがあり、発光型としては、例えばＣＲＴ（陰極線管）、ＰＤＰ（プラズマディスプレイ）、ＥＬＤ（エレクトロルミネッセンスディスプレイ）、ＶＦＤ（蛍光表示管）などが挙げられる。

中で、ＥＬＤについて説明する。

【０００３】

ＥＬＤ（エレクトロルミネッセンスディスプレイ）とは、電界または電場により発光する材料からなる発光素子、またはそれらを複数個組み合わせたものであり、材料としては有機と無機が、さらに発光機構としては電子と正孔の再結合を利用したキャリア注入型と加速電子の衝突エネルギーを利用した加速電子型がある。材料的には一般的に無機の方が有機よりも寿命が長く安定である反面、材料の展開幅が狭く分子設計に制限がある。機構的には、一般に再結合型の方が加速電子型よりも駆動電圧が低いという利点があり、近年その利点からキャリア注入型のＥＬＤが盛んに研究されている。

【０００４】

ＥＬＤ材料としては、具体的には以下の３種類がある。

【０００５】

１）無機ＬＥＤ（材料はＧａＮやＧａＩｎＮ等の無機化合物で構成され、発光機構は再結合型。単にＬＥＤ（発光ダイオード）とも呼ばれる。）

２）有機ＬＥＤ（材料はトリアリールアミン誘導体やスチルベン誘導体等の有機化合物で構成され、発光機構は再結合型。有機ＥＬ（エレクトロルミネッセント）、ＯＬＥＤとも呼ばれる。）

３）無機ＥＬ（材料はＺｎＳ：ＭｎやＺｎＳ：Ｔｂ等の無機化合物で構成され、発光機構は加速電子型。有機ＥＬＤよりも歴史が古いため、こちらを単にエレクトロルミネッセンス（ＥＬ）と呼ぶ場合もある。）

この中で、本発明で言う「エレクトロルミネッセンス素子」とは１）および２）であり、「エレクトロルミネッセンス材料」とは１）および２）を構成する材料のことを示す。従って、上記３）は本発明から除外される。

【０００６】
特に近年注目されているキャリア注入型の有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機化合物からなる薄膜を用いるようになってから、発光強度の大きいものが得られるようになってきた。例えば、米国特許第３，５３０，３２５号には発光体として単結晶アントラセン等を用いたもの、特開昭５９－１９４３９３号には正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭６３－２９５６９５号には正孔注入層と有機電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Ｊｐｎ．Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｉｓｙｃｓ，ｖｏｌ１２７，Ｎｏ．２第２６９～２７１頁には正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものがそれぞれ開示されており、これらにより発光強度は改良されてきた。
【０００７】
一方、上記エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収して蛍光を発光させる蛍光体が知られている。該蛍光体を用いて、あるエレクトロルミネッセンス材料から多色の蛍光を発光させる方法については、ＣＲＴ、ＰＤＰ、ＶＦＤ等に応用されている。しかしながら、この場合、エレクトロルミネッセンス材料の発光が電子線や遠紫外線であるなど、エネルギー的に高い、即ち発光波長が短波であることが問題となる。つまり、上記蛍光体は具体的には無機蛍光体であり、安定性については非常に高く長期使用に耐えられるものも数多く知られているが、無機蛍光体の中で励起波長が近紫外から可視領域というという長波長に励起するものはほとんどなく、特に赤色光を発光するものが全くないのが実状であった。
【０００８】
また、エレクトロルミネッセンス材料から発光させることが可能な近紫外線はおよそ３５０ｎｍ～４００ｎｍ程度の極大発光波長の光であると推定されるが、このような近紫外線で励起する蛍光体として有機蛍光色素を用いることが、特開平３－１５２８９７号、同９－２４５５１１号、同５－２５８８６０号等で知られている。
【０００９】
しかしながら、一般に有機蛍光色素は、周囲の環境に影響を受けやすく、例えば溶媒や樹脂などの媒体の種類などによっては、その蛍光波長が変化（変色）したり、消光を起こす場合があり、さらに光や熱に対して極めて不安定であり、例えば１０万ルックス程度の強い光のもとでは数分から数時間程度で分解してしまうものがほとんどであり、長期保存に耐えうる有機蛍光色素は存在しない。
【００１０】
また、前記特許に記載されている方式は、発光体の青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑領域ないしは赤領域に色変換する蛍光色素を使用するものであり、緑色領域の蛍光を発する蛍光変換膜は、ストークスシフト（吸収波長と発光波長との差）が小さくてすみ、かつエレクトロルミネッセンス材料の発光の一部を透過させることが可能であり、比較的高効率で発光体の光を変換できるという特徴を持つが、赤色領域への蛍光は、大きなストークスシフトを必要とする上に、発光体の光をほとんど利用できないので、著しく変換効率が低い。具体的には数種類の励起波長の異なる蛍光色素を併用し、例えば青色光を受けて黄色になる蛍光色素と黄色を受けて赤色に光る蛍光色素のように複数の蛍光色素の光－光変換（フォトルミネッセンス）を他段階に利用する必要があり、原理上高効率化は不可能であった。
【００１１】
従って、従来の技術においては、先の変色、輝度低下、消光の問題も含めて、青色、緑色、赤色の発光輝度のバランスが悪く、中でも赤色の輝度が低く、全体的に視認性の悪い、低輝度のカラー表示にならざるを得ないという問題があった。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
本発明者等は、鋭意検討の結果、無機系蛍光体及び／又は希土類錯体系蛍光体を用いることにより高輝度でかつ保存性の高いエレクトロルミネッセンス素子を得るに至り、また

、該エレクトロルミネッセンス素子の応用により輝度の高いカラーフィルターを提供するに至った。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者らは鋭意努力を重ねた結果、下記（５）の構成にて上記目的を達成できることを見出した。

【００１４】

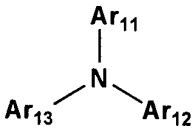
また、下記（１）～（４）及び（６）以下に表される態様も本発明と同様の発明効果を奏する。

（１）下記一般式（Ａ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【００１５】

【化１－１】

一般式(A1)



【００１６】

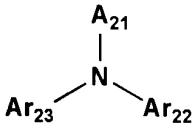
〔式中、Ar_{11}、Ar_{12}およびAr_{13}はアリール基または芳香族複素環基を表し、かつ一般式（Ａ１）で表される化合物の分子内には少なくとも２つの内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基が存在する。〕

（２）下記一般式（Ａ２）で表されることを特徴とする前記１に記載のエレクトロルミネッセンス材料。

【００１７】

【化１－２】

一般式(A2)



【００１８】

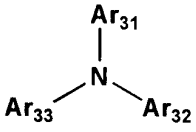
〔式中、Ar_{21}、Ar_{22}およびAr_{23}はそれぞれ独立に内部回転異性性を付与しうる結合軸を有するビアリールを表す。〕

（３）下記一般式（Ａ３）で表されることを特徴とする前記１又は２の何れかに記載のエレクトロルミネッセンス材料。

【００１９】

【化１－３】

一般式(A3)



【００２０】

〔式中、Ar_{31}、Ar_{32}およびAr_{33}はそれぞれ独立にアリール基または芳香族複

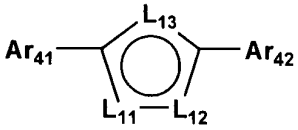
素環基を表し、かつＡｒ３１、Ａｒ３２およびＡｒ３３のうち少なくとも２つは１，１′－ビナフチル基を有するアリール基を表す。〕

（４）下記一般式（Ｂ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【００２１】

【化１－４】

一般式(B1)



【００２２】

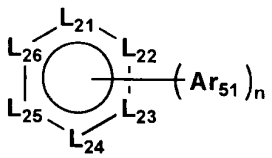
〔式中、Ａｒ４１およびＡｒ４２はそれぞれ独立にアリール基または芳香族複素環基を表し、Ｌ１１、Ｌ１２およびＬ１３は５員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Ｌ１１、Ｌ１２およびＬ１３のうち少なくとも１つは＝Ｎ－、－Ｎ（Ｒ４１）－、－Ｓ－または－Ｏ－を表し、Ｒ４１は水素原子または置換基を表す。ただし、Ａｒ４１、Ａｒ４２およびＲ４１のうち少なくとも１つは、内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成しても良い。〕

（５）下記一般式（Ｃ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。

【００２３】

【化１】

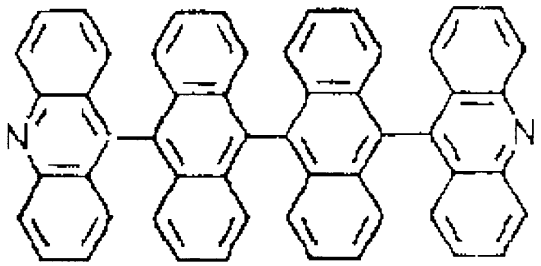
一般式(C1)



【００２４】

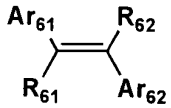
〔式中、Ａｒ５１はアリール基または芳香族複素環基を表し、ｎは０から６の整数を表し、ｎが２以上のとき複数のＡｒ５１は同じであっても異なっていても良く、また、Ｌ２１、Ｌ２２、Ｌ２３、Ｌ２４、Ｌ２５およびＬ２６は６員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Ｌ２１、Ｌ２２、Ｌ２３、Ｌ２４、Ｌ２５およびＬ２６のうち少なくとも１つは＝Ｎ－または－Ｎ（Ｒ５１）－を表し、Ｒ５１は水素原子または置換基を表す。ただし、Ｌ２１とＬ２４、Ｌ２２とＬ２５及びＬ２３とＬ２６の組み合わせのうちいずれか１組のみが＝Ｎ－または－Ｎ（Ｒ５１）－を表すとき、Ｌ２１からＬ２６で形成される前記６員の含窒素複素環には、無置換のベンゼン環又はメチル基が置換したベンゼン環が縮合している。また、Ｌ２１からＬ２６で形成される前記６員の含窒素複素環がトリアジン環であるとき、Ａｒ５１は、トリアジン環を２つ以上有さない。また、Ａｒ５１およびＲ５１のうち少なくとも１つは、内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成しても良い。（ただし、下記化合物Ａは除く）〕

【化３】
化合物A



（６）下記一般式（Ｄ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。
【００２５】
【化２】

一般式(D1)



【００２６】
〔式中、Ａｒ$_{61}$およびＡｒ$_{62}$はアリール基または芳香族複素環基を表し、Ｒ$_{61}$およびＲ$_{62}$は水素原子または置換基を表す。ただし、Ａｒ$_{61}$、Ａｒ$_{62}$、Ｒ$_{61}$およびＲ$_{62}$のうち少なくとも１つは、内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基またはその部分を有する基である。また、隣接する置換基同士は互いに縮合して飽和または不飽和の環を形成しても良い。〕
（７）下記一般式（Ｅ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。
【００２７】
【化３】

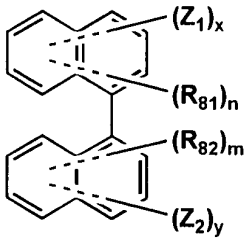
一般式(E1)

$$M^{n'+}(L_{71}^{-})_m(R_{71}^{-})_{n'-m}$$

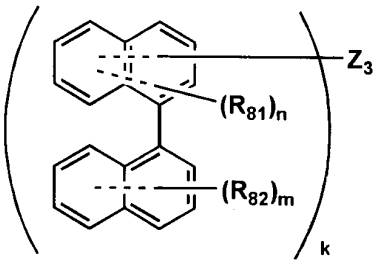
【００２８】
〔式中、Ｍは１価から４価にイオン状態を取りうる金属元素を表し、ｎ’は１から４の自然数を表し、Ｌ$_{71}^{-}$はＭとイオン結合を形成し、かつＭに配位可能な部分を有する１価のアニオンを表し、ｍはｎ’と同じかまたはそれよりも小さい自然数を表し、Ｒ$_{71}^{-}$はＭとイオン結合を形成する１価のアニオンを表す。ただし、Ｌ$_{71}^{-}$、またはＲ$_{71}^{-}$の少なくとも１つは、内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール部分を有する基である。〕
（８）下記一般式（Ｆ１）又は（Ｆ２）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料。
【００２９】

【化４】

一般式(F1)



一般式(F2)



【００３０】

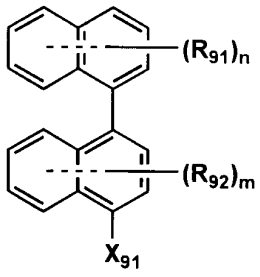
〔式中、Z_1およびZ_2は、それぞれ独立に１価の発光性化合物残基を表し、Z_3はｋ価の発光性化合物残基を表し、ｋは１～８の自然数を表し、ｘは１～３の自然数を表し、ｙは０～３の整数を表し、ｘが２以上の時は複数のZ_1は同じであっても異なっていても良く、ｙが２以上の時は複数のＺ２は同じであっても異なっていても良く、さらにｘおよびｙが共に１以上の時はZ_1とZ_2は同じであっても異なっていてもよい。R_{81}およびR_{82}はそれぞれ独立に置換基を表し、ｎは０～４の整数を表し、ｍは０～４の整数を表し、ｎが２以上の時は複数のR_{81}は同じであっても異なっていても良く、また互いに縮合して環を形成してもよく、ｍが２以上の時は複数のR_{82}は同じであっても異なっていても良く、また互いに縮合して環を形成してもよく、さらにｎおよびｍが共に１以上の時はR_{81}とR_{82}は同じであっても異なっていてもよい。また、Z_1、Z_2、R_{81}およびR_{82}のそれぞれの置換基は、ナフタレン環と縮合環を形成してもよい。〕

（９）下記一般式（Ｇ１）で表される４－ハロ－１，１’－ビナフチル誘導体を原料に用い、下記一般式（Ｇ２）で表される１価のビアリール基を分子内の何れかに有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス用化合物。

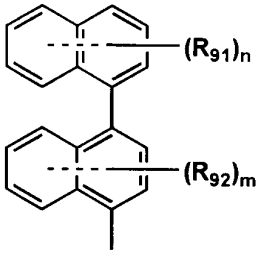
【００３１】

【化５】

一般式(G1)



一般式(G2)



【００３２】

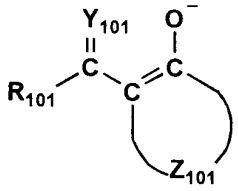
〔式中、X_{91}はハロゲン原子を表し、R_{91}およびR_{92}はそれぞれ独立に置換基を表し、ｎは０～４の整数を表し、ｍは０～４の整数を表し、ｎが２以上の時、複数のR_{91}は同じであっても異なっていても良く、また互いに縮合して環を形成してもよく、ｍが２以上の時は複数のR_{92}は同じであっても異なっていても良く、また互いに縮合して環を形成してもよく、さらにｎおよびｍが共に１以上の時はR_{91}とR_{92}は同じであっても異なっていてもよい。〕

（１０）エレクトロルミネッセンス材料の少なくとも１種及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し該エレクトロルミネッセンス材料より発せられる極大発光波長とは

異なる極大発光波長に発光する無機系蛍光体を少なくとも１種含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
（１１）前記無機系蛍光体がＳｏｌ－Ｇｅｌ法により製造された無機系蛍光体であることを特徴とする前記１０に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１２）前記無機系蛍光体の極大発光波長が４００～７００ｎｍであることを特徴とする前記１０又は１１に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１３）前記無機系発光体の少なくとも１種が極大発光波長が６００～７００ｎｍであることを特徴とする前記１０～１２の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１４）エレクトロルミネッセンス材料及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し該エレクトロルミネッセンス材料より発せられる極大発光波長とは異なる極大発光波長に発光する希土類錯体系蛍光体を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
（１５）前記希土類錯体系蛍光体の極大発光波長が４００～７００ｎｍであることを特徴とする前記１４に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１６）前記希土類錯体系発光体の少なくとも１種が極大発光波長が６００～７００ｎｍであることを特徴とする前記１４又は１５の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１７）前記エレクトロルミネッセンス材料の極大発光波長が４３０ｎｍ以下であることを特徴とする前記１０～１６の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１８）前記エレクトロルミネッセンス材料の極大発光波長が４００～４３０ｎｍであることを特徴とする前記１７に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（１９）前記エレクトロルミネッセンス材料が有機ＬＥＤであることを特徴とする前記１０～１８の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（２０）前記エレクトロルミネッセンス材料が無機ＬＥＤであることを特徴とする前記１０～１８の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（２１）前記エレクトロルミネッセンス材料が、前記一般式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）、（Ｃ１）、（Ｄ１）、（Ｅ１）、（Ｆ１）、（Ｆ２）、（Ｇ１）又は（Ｇ２）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする前記１０～２０の何れか１項に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
（２２）基盤上に、エレクトロルミネッセンス材料を含有する層及び該エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～５００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種、５０１～６００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種及び６０１～７００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種を含有する色変換層を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
（２３）基盤上に、エレクトロルミネッセンス材料を含有する層及び該エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～５００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種、５０１～６００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種及び６０１～７００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種を含有する色変換層を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
（２４）エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～７００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種を含有することを特徴とする色変換フィルター。
（２５）エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～５００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種、５０１～６００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種及び６０１～７００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体の少なくとも１種を含有することを特徴とする色変換フィルター。
（２６）前記無機蛍光体がＳｏｌ－Ｇｅｌ法により製造された無機系蛍光体であることを特徴とする前記２４又は２５の何れか１項に記載の色変換フィルター。
（２７）エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～７００ｎｍ

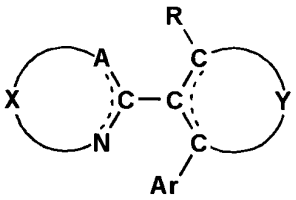
に極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種を含有することを特徴とする色変換フィルター。
（２８）エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して４００～５００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種、５０１～６００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種及び６０１～７００ｎｍに極大発光波長を有する希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種を含有する色変換層を有することを特徴とする色変換フィルター。
（２９）Ｓｏｌ－Ｇｅｌ法により製造された無機系蛍光体を用いて赤色よりも短波長領域の光を赤色に変換することを特徴とする色変換方法。
（３０）希土類錯体系蛍光体を用いて赤色よりも短波長領域の光を赤色に変換することを特徴とする色変換方法。
（３１）前記希土類錯体系蛍光体の極大吸収波長が３４０ｎｍ以上であることを特徴とする前記３０に記載の色変換方法。
（３２）下記一般式（Ｒ２）で表されるアニオン性配位子を少なくとも１つ有することを特徴とする希土類錯体系蛍光体。
【００３３】
【化６】

一般式(R2)



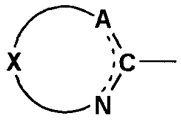
【００３４】
〔式中、R_{101}は水素原子又は置換基を表し、Y_{101}は酸素原子、硫黄原子又は－Ｎ（R_{102}）－を表し、R_{102}は水素原子又は置換基を表し、Z_{101}は炭素と炭素の二重結合と共に４～８員環を形成するのに必要な原子群を表す。〕
また、次の態様を本発明に用いることもできる。
（Ａ）下記一般式（Ｎ１）で表されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス材料、
【００３５】
【化７】

一般式(N1)

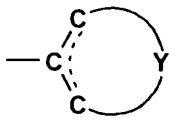


【００３６】
〔式中、Ａｒはアリール基を表し、Ａは炭素原子、窒素原子、硫黄原子または酸素原子を表し、ＸはＡおよびＮとともに５員または６員の含窒素芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Ｙは３つの炭素原子とともに５員または６員の芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、式中のＣ－Ｎ結合、Ｃ－Ａ結合、Ｃ－Ｃ結合は単結合または２重結合を表し、Ｒは水素原子または置換基またはＡｒを表す。さらに

【００３７】
【化８】

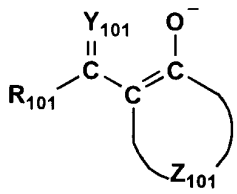


【００３８】
で表される含窒素芳香族複素環および
【００３９】
【化９】



【００４０】
で表される芳香族炭化水素環または芳香族複素環はさらに炭化水素環または複素環により縮合されていてもよい。〕
【００４１】
【化１０】

一般式(R2)



【００４２】
〔式中、R_{101}は水素原子又は置換基を表し、Y_{101}は酸素原子、硫黄原子又は－N（R_{102}）－を表し、R_{102}は水素原子又は置換基を表し、Z_{101}は炭素と炭素の二重結合と共に４～８員環を形成するのに必要な原子群を表す。〕
【発明の効果】
【００４３】
第１の効果としては、微粒子無機蛍光体または有機配位子によって配位された希土類金属錯体を用いた色変換フィルターを得ることができたこと、第２の効果としては、色変換フィルターと公知の近紫外発光有機エレクトロルミネッセンス素子との組み合わせにより、可視光に発光波長を変換できることを確認できたこと、第３の効果としては、色変換フィルターと本発明の近紫外ないしは紫色領域に発光する化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子との組み合わせにより、良好な可視発光を確認でき、かつその発光寿命が長いことがわかったこと、第４の効果としては内部回転異性性を付与しうる結合軸が存在するビアリール基を有する本発明の化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において高い発光輝度ないしは発光効率と長い発光寿命が両立されることを確認できたことが挙げられる。
【図面の簡単な説明】
【００４４】

【図１】エレクトロルミネッセンス素子の構造断面図
【発明を実施するための形態】
【００４５】
以下に本発明を詳細に説明する。
【００４６】
本発明において、エレクトロルミネッセンス材料とは、電場又は電界によって発光する材料であって、具体的には陽極と陰極から、それぞれ正孔と電子が注入され、それらが再結合する際に発光する材料であり、加速電子の衝突エネルギーによる発光（いわゆる無機エレクトロルミネッセンス）する材料とは異なる。
【００４７】
電場又は電界によって発光するとは、例えば発光層を挟んで一対の対向電極を有し、該電極に電流を流すことで該発光層に含有されるエレクトロルミネッセンス材料が発光するものである。これは、発光層を挟んだ一対の対向電極の一方の電極から注入された電子と、もう一方の電極から注入された正孔により発光層内で再結合が起こり、エレクトロルミネッセンス材料がより高いエネルギー準位に励起され、励起されたエレクトロルミネッセンス材料が元の基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出することにより起こると考えられている。
【００４８】
本発明に用いられるエレクトロルミネッセンス材料は、電場又は電界によって発光するものであれば特に制限はなく、例えば窒化ガリウム（ＧａＮ）のような無機のエレクトロルミネッセンス材料（無機ＬＥＤともいう）でもよく、有機のエレクトロルミネッセンス材料（有機ＬＥＤともいう）のいずれであってもかまわないが、有機ＬＥＤを用いることが発光効率の点から好ましい。
【００４９】
本発明においては、エレクトロルミネッセンス材料は電場又は電界により４３０ｎｍ以下に極大発光波長を有するものであることが好ましく、更には４００～４３０ｎｍに極大発光波長を有するものであることが好ましい。
【００５０】
また、ＣＩＥ色度図表上では、新編色彩科学ハンドブック第４刷　日本色彩学会編　第１０８頁に記載されている「図４．１６　色刺激（光の色）の色名と色度座標との関係」の中の　Ｐｕｒｐｌｉｓｈ　Ｂｌｕｅ、Ｂｌｕｅｉｓｈ　ＰｕｒｐｌｅまたはＰｕｒｐｌｅの領域であることが好ましい。
【００５１】
用いられるエレクトロルミネッセンス材料について具体的に説明する。
【００５２】
用いられるエレクトロルミネッセンス材料は、前記の一般式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）、（Ｃ１）、（Ｄ１）、（Ｅ１）、（Ｆ１）、（Ｆ２）で表される化合物ならびに（Ｇ１）で表される４－ハロ－１，１’－ビナフチル誘導体を原料として用い（Ｇ２）で表される１価のビアリール基を分子内のいずれかに有する化合物があげられる。
【００５３】
一般式（Ｎ１）、（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）、（Ｃ１）および（Ｄ１）において、Ａｒ、Ar_{11}、Ar_{12}、Ar_{13}、Ar_{21}、Ar_{22}、Ar_{23}、Ar_{31}、Ar_{32}、Ar_{33}、Ar_{41}、Ar_{42}、Ar_{51}、Ar_{61}およびAr_{62}で表されるアリール基は、π電子の数が４ｎ＋２（ｎは自然数）であれば特に制限はなく、単環でも縮合環でもいい。さらに該アリール基は置換基によって置換されていてもよく、その置換されていてもいい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ホスホンアミド基、カルバモイル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。また該アリール基の互いに隣接する場所に複数の置換基が置換する場

合には、互いに縮合して炭化水素環または複素環を形成してもよく、さらにはスピロ構造を有する部分があっても良い。

【００５４】

一般式（Ｎ１）、（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）、（Ｂ１）、（Ｃ１）および（Ｄ１）において、Ａｒ、Ar_{11}、Ar_{12}、Ar_{13}、Ar_{21}、Ar_{22}、Ar_{23}、Ar_{31}、Ar_{32}、Ar_{33}、Ar_{41}、Ar_{42}、Ar_{51}、Ar_{61}およびAr_{62}で表される芳香族複素環基とは、π電子の数が４ｎ＋２（ｎは自然数）である単環もしくは縮合環の複素環化合物の任意の位置から水素原子を一つ取り除いたものを表し、例えば、それに該当する複素環化合物としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、１，２，４－トリアゾール、１，２，３－トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、１，３，５－トリアジン等が挙げられ、それら複素環はさらに縮合環を形成していてもよい。

【００５５】

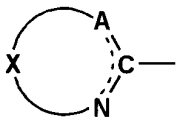
一般式（Ｂ１）、（Ｃ１）、（Ｄ１）、（Ｅ１）、（Ｆ１）、（Ｆ２）、（Ｇ１）および（Ｇ２）において、R_{41}、R_{51}、R_{61}、R_{62}、R_{71}、R_{81}、R_{82}、R_{91}およびR_{92}で表される置換基としては、置換可能なものならば特に制限はないが、代表的にはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ホスホンアミド基、カルバモイル基、エステル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、シリル基等が挙げられる。また、該置換基中の互いに隣接する場所に複数の置換基が置換する場合には、互いに縮合して炭化水素環または複素環を形成してもよく、さらにはスピロ構造を有する部分があっても良い。

【００５６】

一般式（Ｎ１）において、

【００５７】

【化１１】



【００５８】

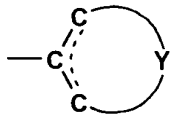
で表される含窒素複素環基としては、５員または６員の６π系の芳香族複素環が好ましく、具体的には、２－ピリジル基、２－ピリミジル基、６－ピリミジル基、２－ピラジル基、３－ピリダジル基、２－オキサゾリル基、２－チアゾリル基、３－イソオキサゾリル基、３－イソチアゾリル基、３－フラザニル基、３－ピラゾリル基、２－イミダゾリル基、４－イミダゾリル基、２－ピロロ基、２－オキサジアゾリル基、２－チアジアゾリル基、２－（１，２，４－トリアゾリル）基、２－（１，３，５－トリアジル）基、３－（１，２，４－トリアジル）基等が挙げられる。さらに該含窒素複素環は例えばR_{41}で説明した置換基によって置換されていても良く、さらに縮合環（例えば２－ピリジル基に炭化水素環を縮合させた２－キノリル基、３－ピラゾリル基に複素環を縮合させた６－（１Ｈ－ピラゾロ［５，１－ｃ］［１，２，４］トリアゾリル）基等）を形成してもよい。

【００５９】

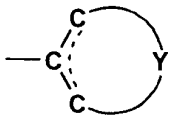
一般式（Ｎ１）において、

【００６０】

【化１２】

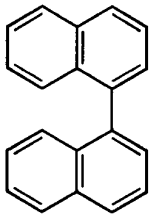


【００６１】
で表される芳香族炭化水素環基は、４ｎ＋２π系の芳香族炭化水素化合物から任意の位置の水素原子を１つ取り除いたものであり、具体的にはフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、９－アントリル基、１－アントリル基、９－フェナントリル基、２－トリフェニレニル基、３－ペリレニル基等が挙げられる。さらに該炭化水素環は例えばR_{41}で説明した置換基によって置換されていても良く、さらに縮合環（例えば９－フェナントリル基に炭化水素環を縮合させた９－ピレニル基、フェニル基に複素環を縮合させた８－キノリル基等）を形成してもよい。
【００６２】
一般式（Ｎ１）において、
【００６３】
【化１３】

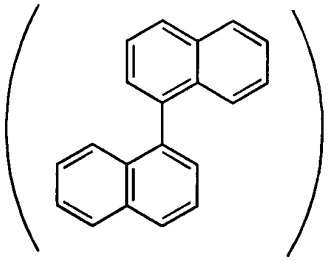


【００６４】
で表される芳香族複素環基は、含窒素芳香族複素環に結合する部分の両隣接位が炭素原子であり、かつ４ｎ＋２π系の芳香族基であれば特に制限はなく、具体的には、３－ピリジル基、５－ピリミジル基、４－ピリダジル基、５－ピリダジル基、４－イソオキサゾリル基、４－イソチアゾリル基、４－ピラゾリル基、３－ピロロ基、３－フリル基、３－チエニル基等が挙げられる。さらに該複素環は例えばR_{41}で説明した置換基によって置換されていても良く、さらに縮合環を形成してもよい。
【００６５】
一般式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）、（Ｃ１）、（Ｄ１）、（Ｅ１）、（Ｆ１）および（Ｆ２）に記載されている「内部回転異性性を付与しうる結合軸」とは、例えば下記１，１’－ビナフチルのナフタレン核とナフタレン核をつなぐ結合軸のように、常温常圧下において立体障害により３６０度の自由回転ができないような結合軸のことを意味し、便宜的にはＣＰＫ模型を組んだ際に３６０度の自由回転ができなければその結合軸は「内部回転異性性を付与しうる結合軸」であると言うことができる。
【００６６】
また、「内部回転異性性を付与しうる結合軸」を有する化合物には異性体が存在し、その異性体を「アトロプ異性体」または「内部回転光学異性体」（化学大辞典　第６巻　第５８８頁　共立出版）というが、逆に言うと「内部回転異性性を付与しうる結合軸」をもつ化合物（または置換基）とは「アトロプ異性体」または「内部回転光学異性体」が存在する化合物（または置換基）と言い換えることもできる。
【００６７】

【化１４】



1,1′－ビナフチル



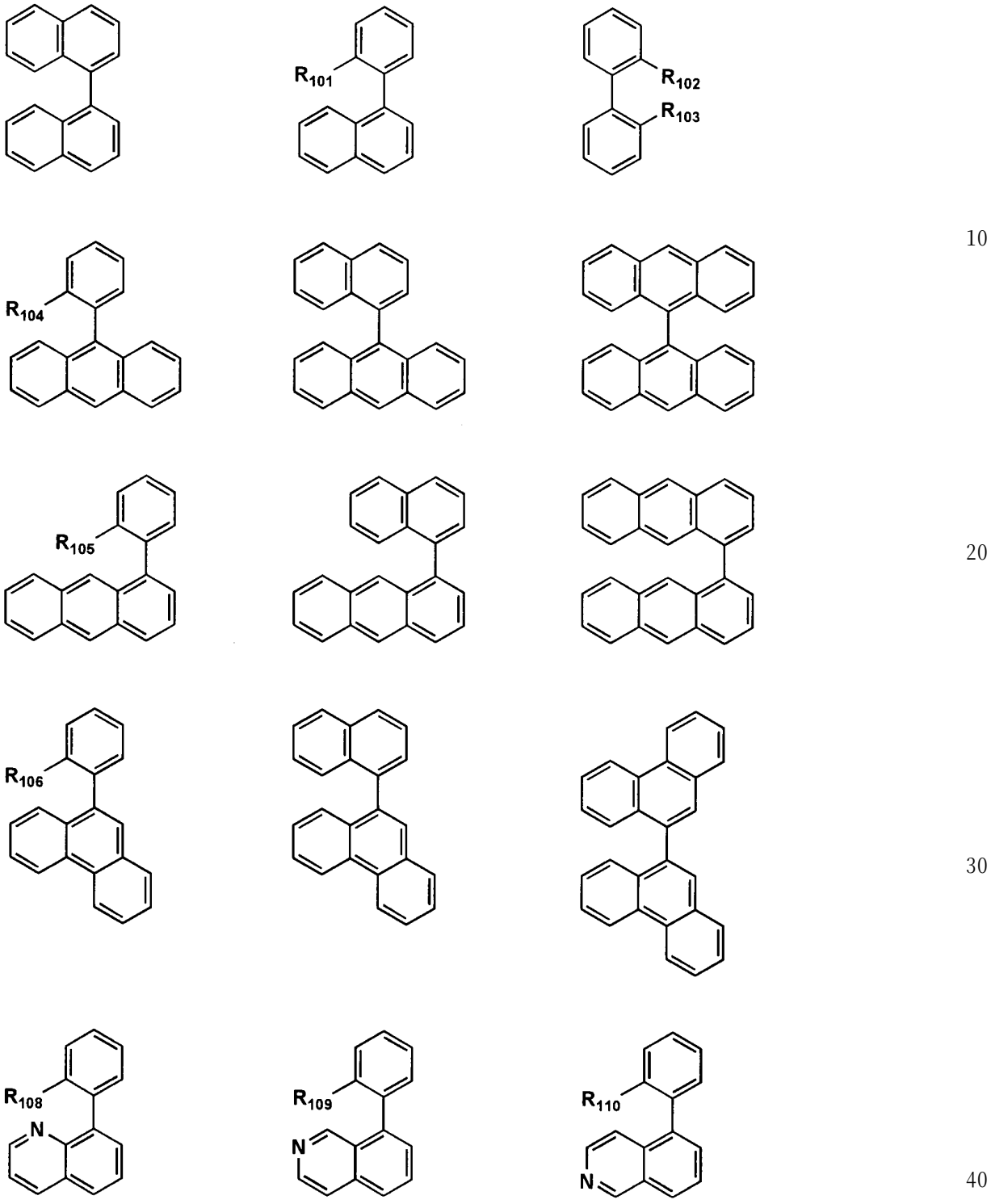
左記構造式と同義

【００６８】

以下に「内部回転異性性を付与しうる結合軸を持つビアリール基」を有する置換基の基本骨格（図で示す化合物から任意の位置の水素原子を取り除いたものが置換基となる。また、その基本骨格はさらにR_{41}で説明したような置換基によって置換されていても良く、さらに縮合環を形成してもよい。）の一例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

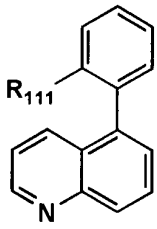
【００６９】

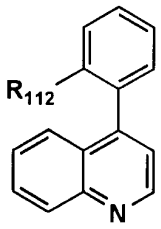
【化１５】

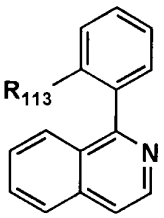


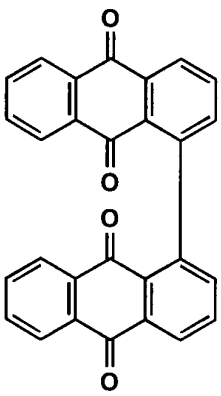
【００７０】

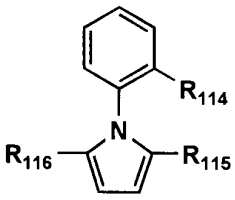
【化１６】

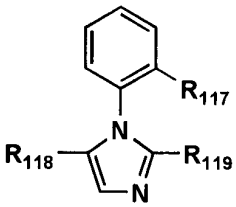

R111
N

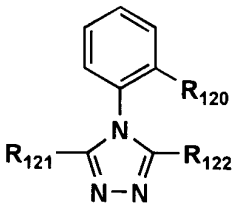

R112
N

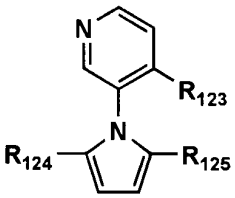

R113
N

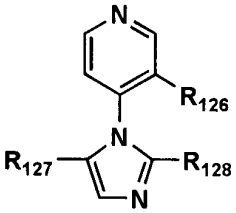

O
O
O
O

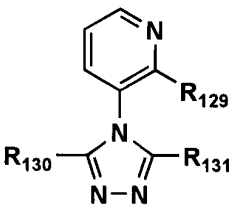

R114
N
R116
R115

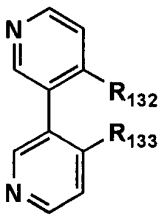

R117
N
R118
R119
N

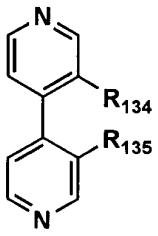

R120
N
R121
R122
N–N

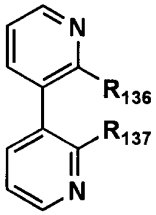

N
R123
N
R124
R125


N
R126
N
R127
R128
N


N
R129
N
R130
R131
N–N

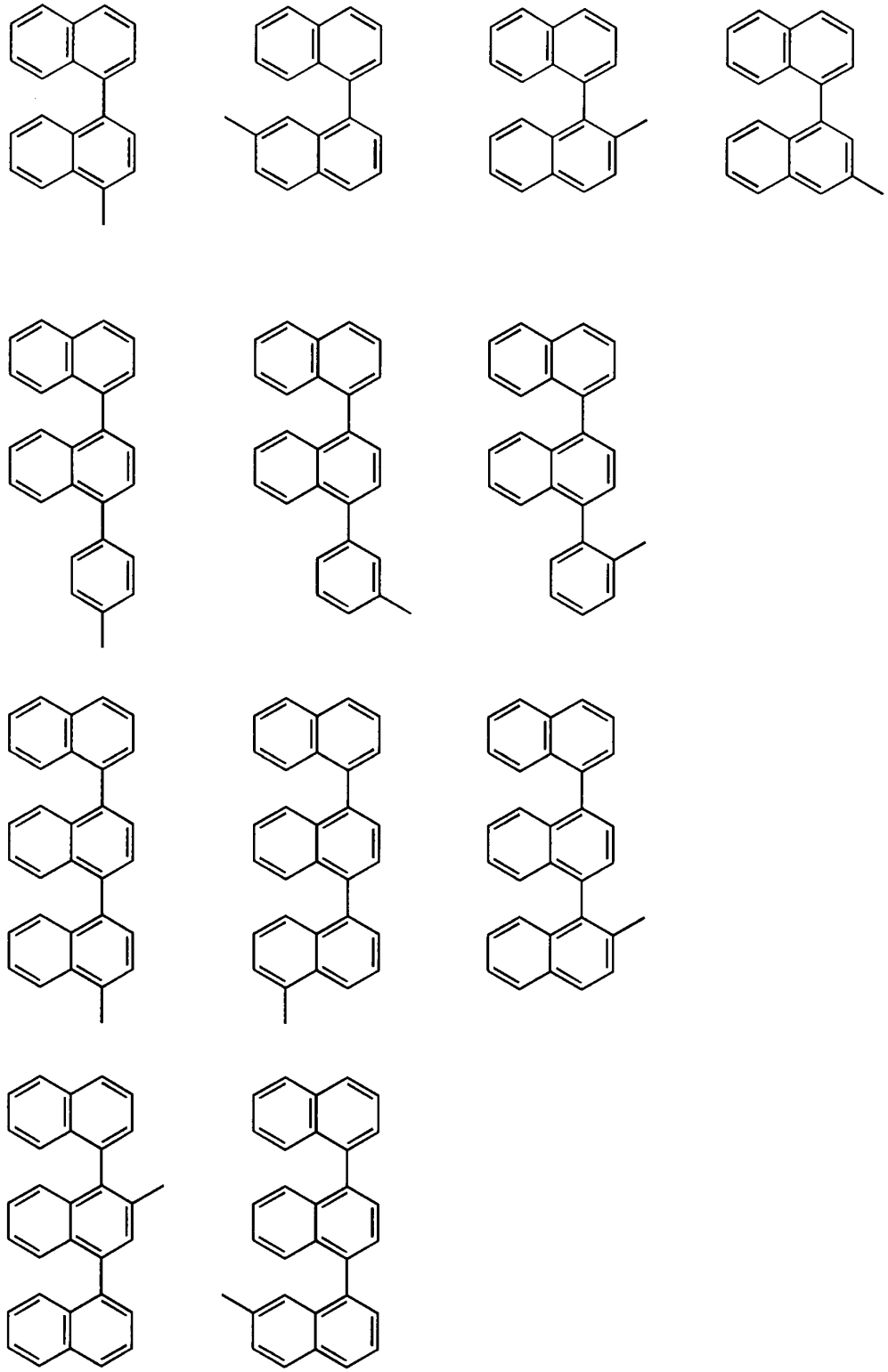

N
R132
R133
N


N
R134
R135
N


N
R136
R137
N

【００７１】

【化１７】



【００７２】

一般式（Ｅ１）においてMで表される金属元素は、１価から４価のイオン構造が採れるものであれば特に制限はないが、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｐｄ、Ｃｕ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｌ、Ｓｉ、Ｇｅが好ましく、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎがさらに好ましく、Ｂｅ、Ａｌ、Ｚｎ、Ｇａが最も好ましい。

【００７３】

一般式（Ｅ１）において、L_{71}^{-}で表されるＭとイオン結合を形成し、かつＭに配位可能な部分を有する１価のアニオンとは、酸性状態では酸素原子、硫黄原子または窒素原子上にプロトンが付加された状態を採りうる、すなわち解離性基を有する（－ＯＨ、－ＮＨ、－ＳＨ）化合物からプロトンを１つ取った形のものを示し、かつ該酸素原子、硫黄原子または窒素原子から２ないし３原子隔てた位置に窒素原子またはカルコゲン原子（Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ）のような金属に配位可能な原子を有するものであり、例えば、８－ヒドロキシキノリンの水酸基からプロトンを取った酸素アニオン、１Ｈ－２－（１－ピラゾリル）イミダゾールの１位のＮＨからプロトンを取った窒素アニオン等が挙げられる。

【００７４】

一般式（Ｅ１）において、R_{71}^{-}で表されるＭとイオン結合を形成する１価のアニオンは、ｐＨ８以上の塩基性条件下でアニオンを発生するものであれば特に制限はなく、例えば、４－ヒドロキシ－１，１’－ビフェニル、２－メルカプトナフタレン、１Ｈ－ピラゾロ［５，１－ｃ］［１，２，４］トリアゾールからプロトンを１つ取り除いたアニオン等が挙げられる。

【００７５】

一般式（Ｆ１）において、Z_1およびZ_2で表される１価の発光性化合物残基とは、室温下で発光を示す化合物の任意の位置から水素原子または置換基を１つ取り除いたものを表し、一般式（Ｆ２）において、Z_3で表されるｋ価の発光性化合物残基とは、室温下で発光を示す化合物の任意の位置から水素原子または置換基をｋ個取り除いたものを表し、該室温下で発光を示す化合物の「発光」は蛍光発光でも燐光発光でもよい。

【００７６】

発光性化合物残基となりうる発光性化合物としては、レーザー色素のように可視領域に吸収を有する蛍光色素でも、蛍光増白剤のように紫外領域に吸収を有する蛍光化合物でも、さらにポルフィリンのプラチナ錯体やビアセチルのような燐光発光化合物でもよく、具体的には、例えば八木國夫、吉田善一、太田利一共著「蛍光　－理論・測定・応用－」（南江堂）の第９９頁～１２２頁に記載されている有機蛍光物質、同書第２５１頁～２７０頁に記載されている蛍光増白剤、さらに同書第２７４頁～２８７頁に記載されている蛍光色素がその代表例として挙げられ、特に好ましくは、トリフェニレンやペリレン等に代表される縮合環式芳香族炭化水素環化合物、ｐ－ターフェニルやクオーターフェニル等に代表される線状共役多環式炭化水素化合物、アクリジン、キノリン、カルバゾール、カルバゾン、フルオレン、キサンチオン、アロキサジン、アクリドン、フラボン、クマリン、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾールおよびジベンゾフェナジン等に代表される縮合環式芳香族複素環化合物、チアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールおよびトリアゾール等に代表される芳香族複素環化合物、アミノクロロマレイックイミド、メチルアミノシトラコニックメチルイミド、デカペンタエンカルボン酸およびデカペンタエンジカルボン酸等に代表される共役系脂肪族化合物、アクリジンオレンジＮＯ、メチレンブルー、フルオロセイン、エオシン、ローダミンおよびベンソフラビン等に代表される蛍光色素化合物、オキサカルボシアニン、カルボシアニン、チアカルボシアニンおよび２－（アニリノポリエチニル）－ベンゾチアゾール等の感光色素化合物、ポルフィリン、クロロフィルおよびリボフラビン等に代表される天然色素化合物、ジアミノスチルベン、ジスチリルベンゼン、ベンジジン、ジアミノカルバゾール、トリアゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾロン、ジヒドロピリジン、クマリン、カルボスチリル、ジアミノジベンゾチオフェンオキシド、ジアミノフルオレン、オキサシアニン、アミノナフタルイミド、ピラゾリンおよびオキサジアゾール系の蛍光増白剤　等が挙げられ、さらにこれらは置換基を有していてもよく、さらに縮合環を形成していてもよい。

【００７７】

一般式（Ｇ１）において、X_{91}で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アスタチン原子が挙げられるが、この中で好ましいものは臭素原子およびヨウ素原子である。

【００７８】

本発明において、エレクトロルミネッセンス材料は後述する正孔注入材料、電子注入材料を兼ねても良い。つまり、正孔注入や電子注入能力を併せもっていても良い。また、エレクトロルミネッセンス材料は、該材料をホストとするドーピング材料（ドーパント、ゲストともいう）を必要に応じて併用しても良い。

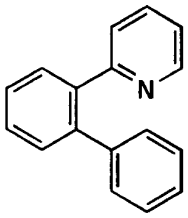
【００７９】

以下にエレクトロルミネッセンス材料の具体例をＡ－１～Ａ－３０、Ｂ－１～Ｂ－２４、Ｃ－１～Ｃ－９、Ｄ－１～Ｄ－１２、Ｅ－１～Ｅ－１９、Ｆ－１～Ｆ－２１として挙げるが、それらに限定されるものではない。

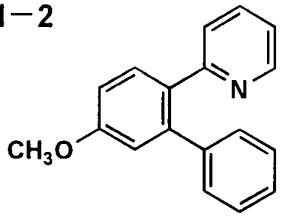
【００８０】

【化１８】

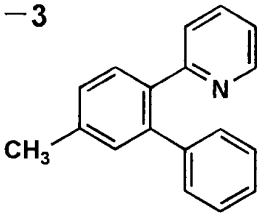
N－1



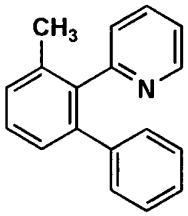
N－2



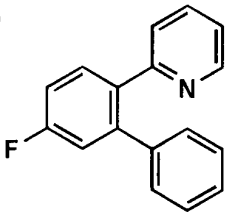
N－3



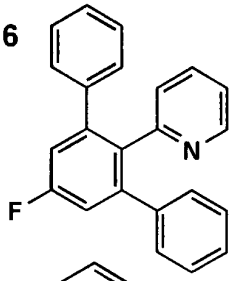
N－4



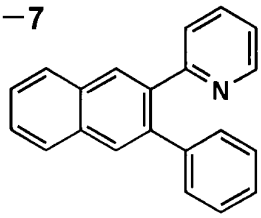
N－5



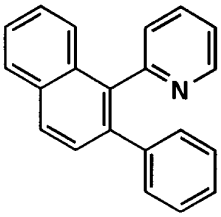
N－6



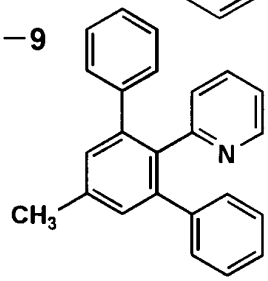
N－7



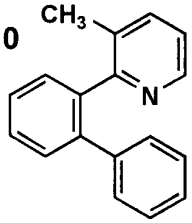
N－8



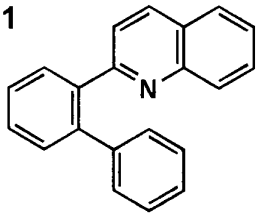
N－9



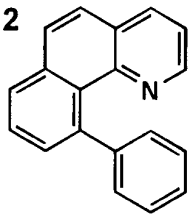
N－10



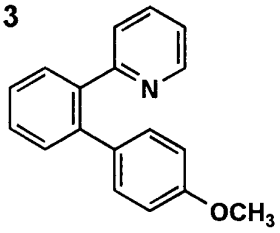
N－11



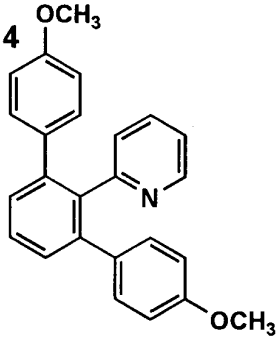
N－12



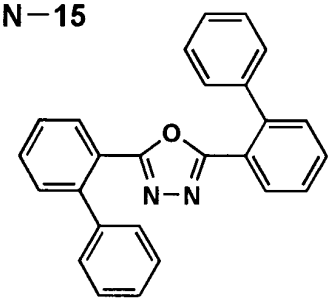
N－13



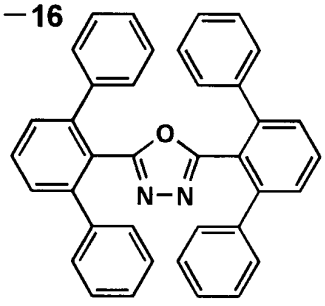
N－14



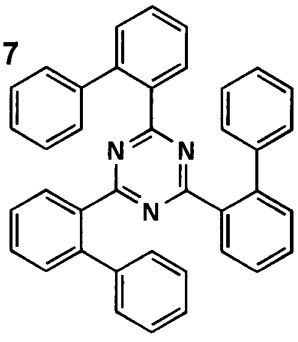
N－15



N－16



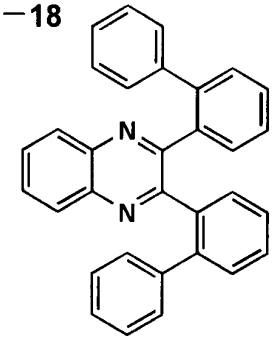
N－17



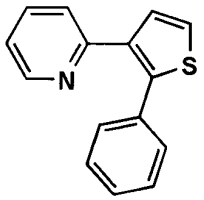
【００８１】

【化１９】

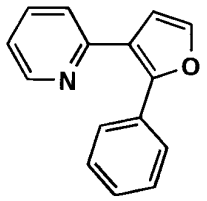
N－18



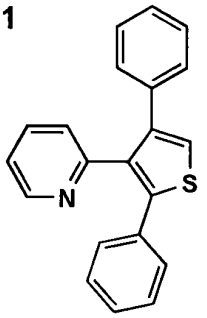
N－19



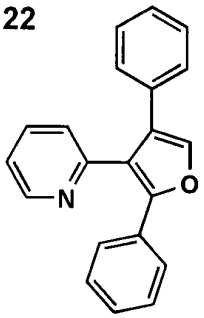
N－20



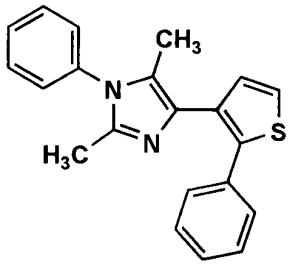
N－21



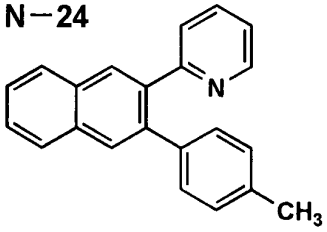
N－22



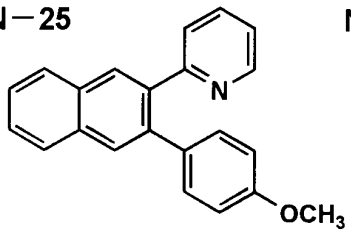
N－23



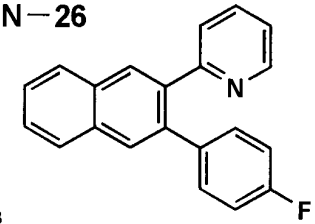
N－24



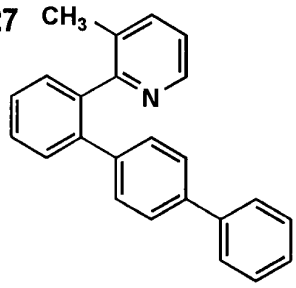
N－25



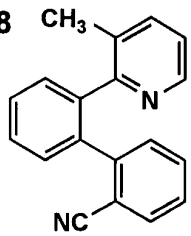
N－26



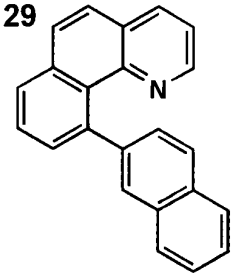
N－27



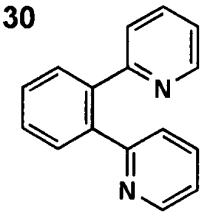
N－28



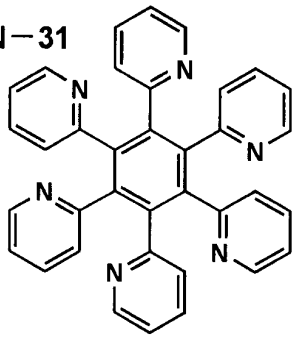
N－29



N－30



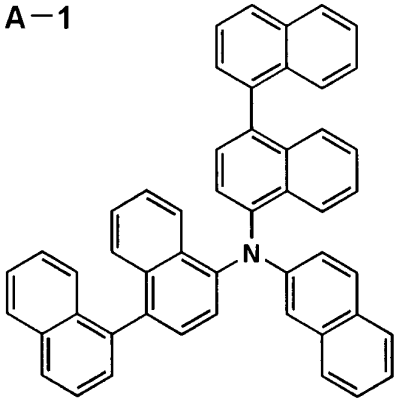
N－31



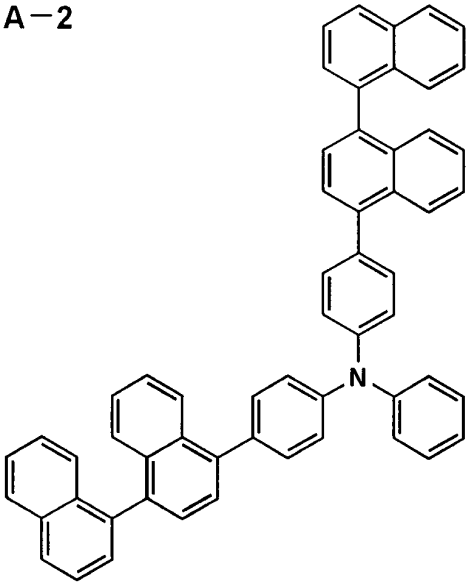
【００８２】

【化２０】

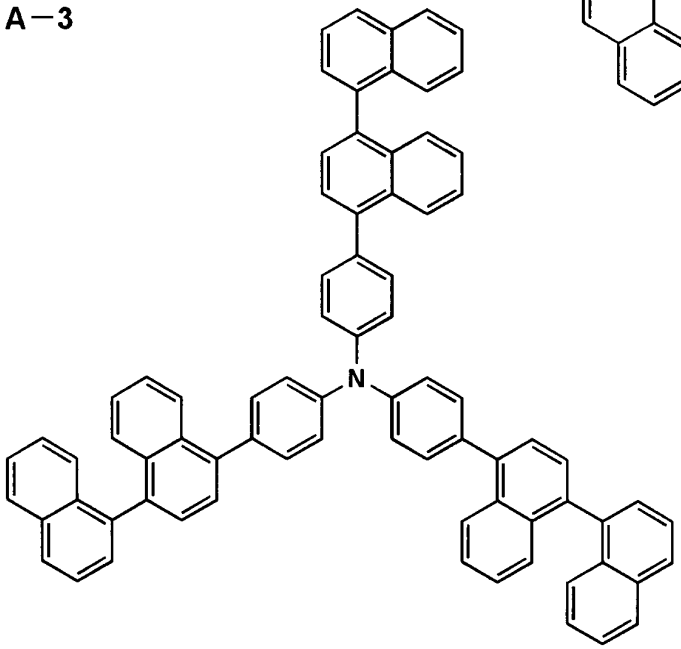
A－1



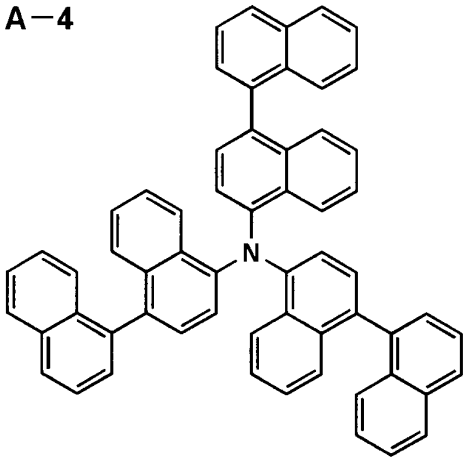
A－2



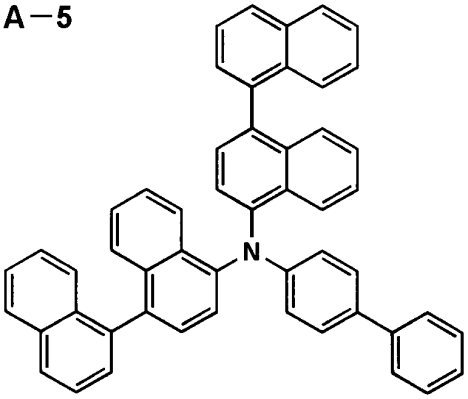
A－3



A－4



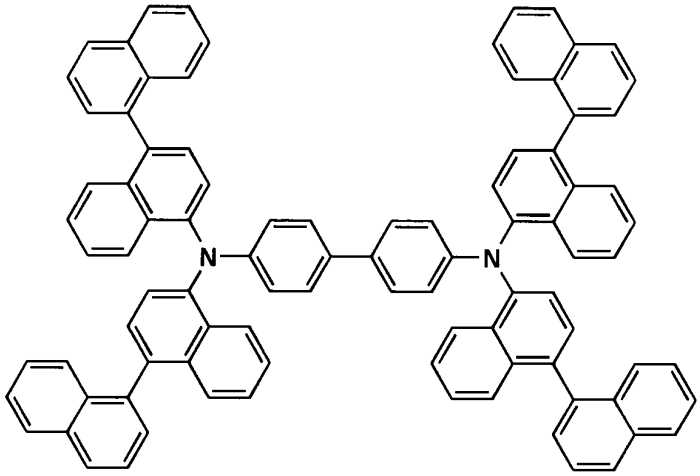
A－5



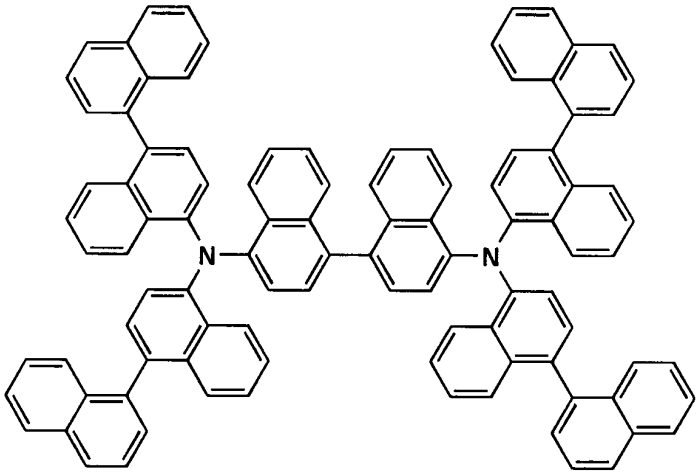
【００８３】

【化２１】

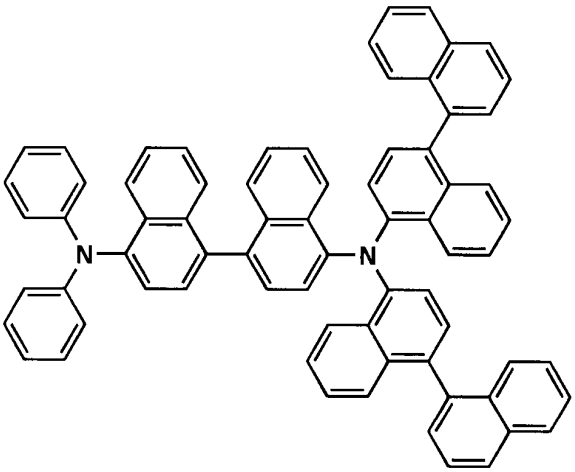
A－6



A－7



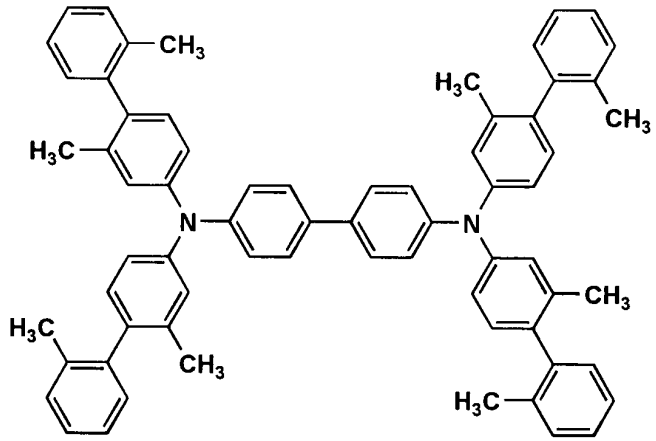
A－8



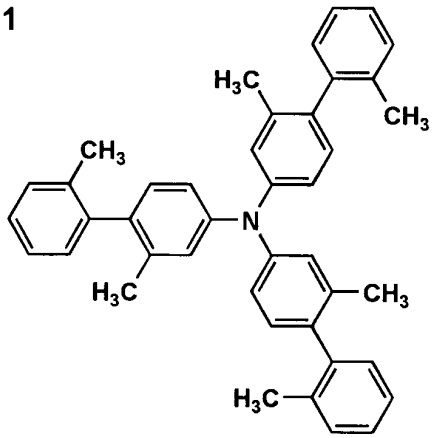
【００８４】

【化２２】

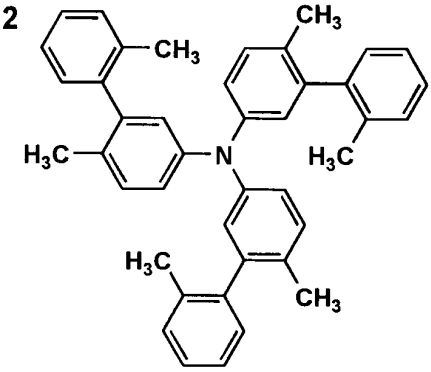
A－10



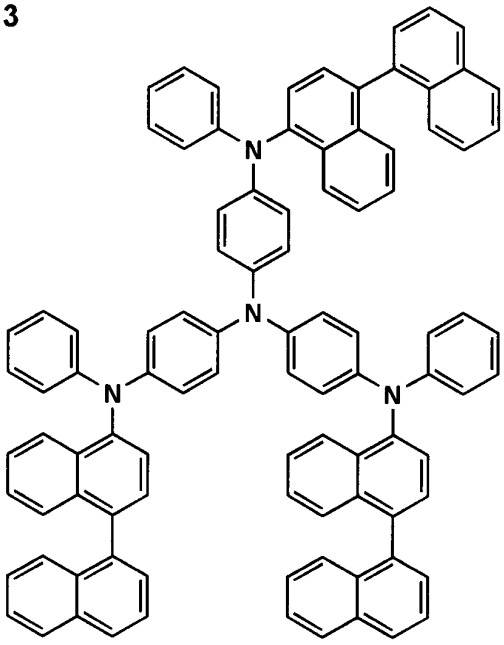
A－11



A－12



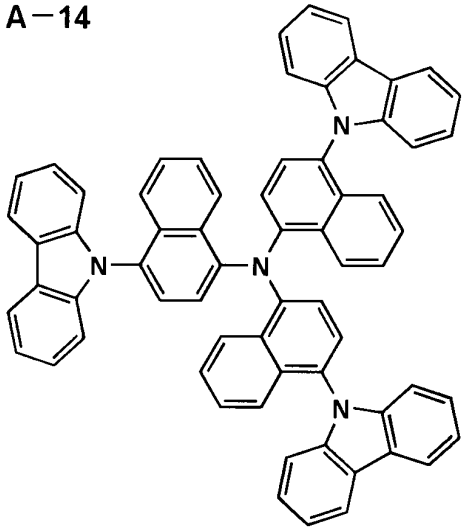
A－13



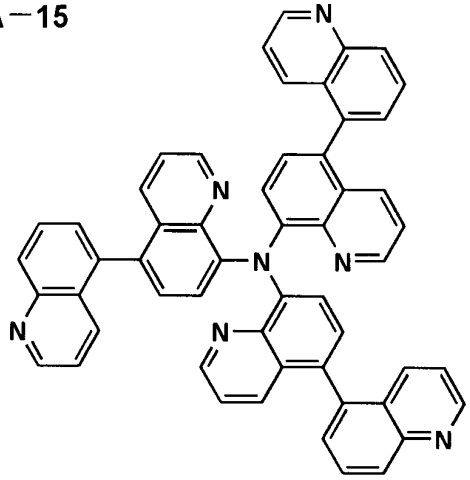
【００８５】

【化２３】

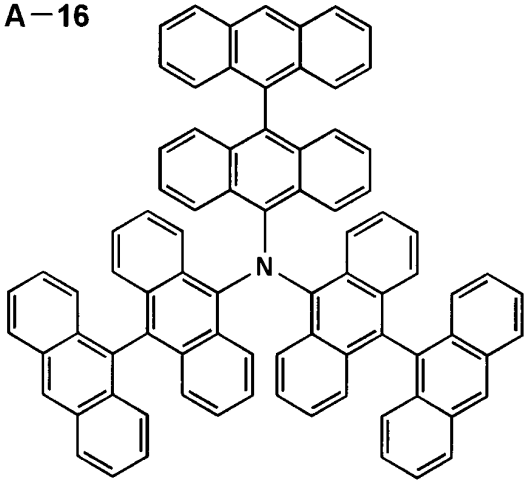
A－14



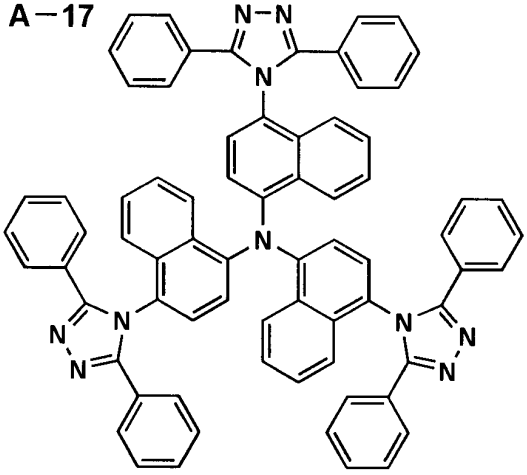
A－15



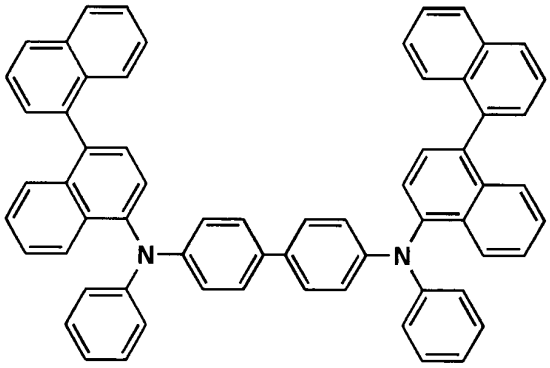
A－16



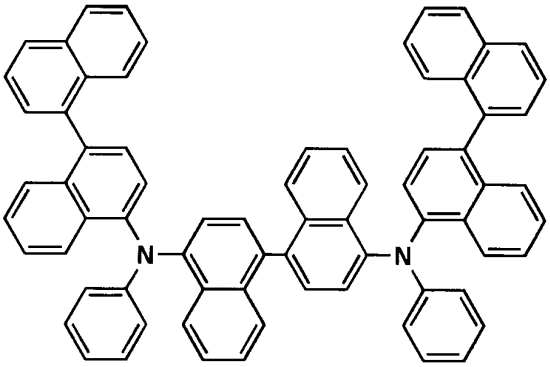
A－17



A－18



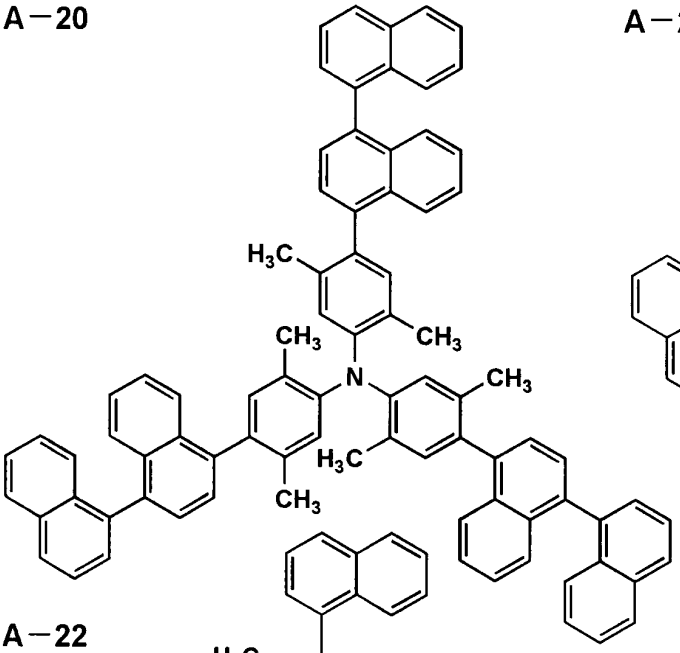
A－19



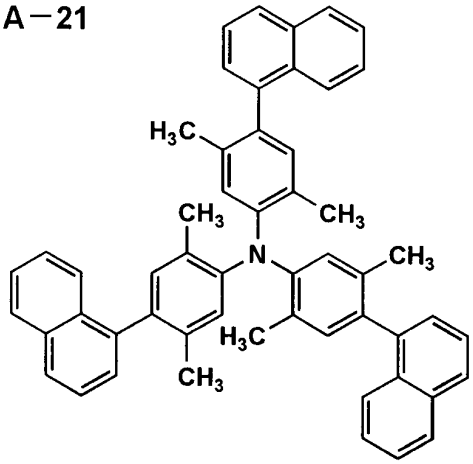
【００８６】

【化２４】

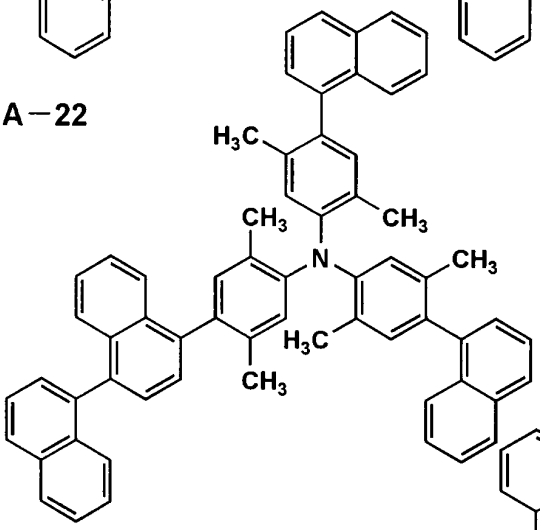
A－20



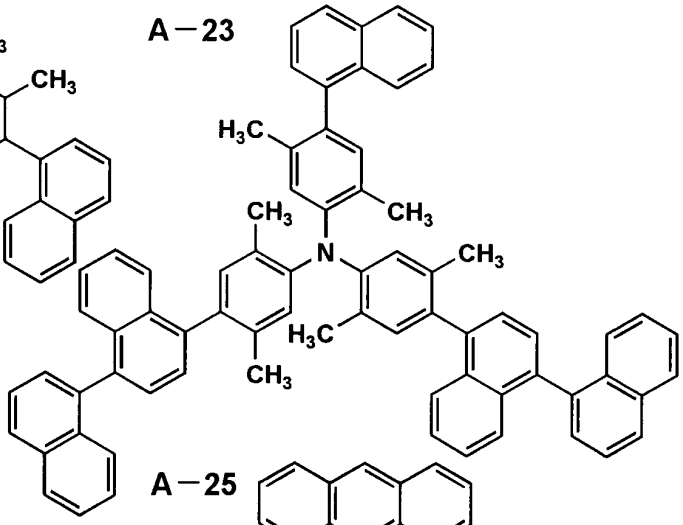
A－21



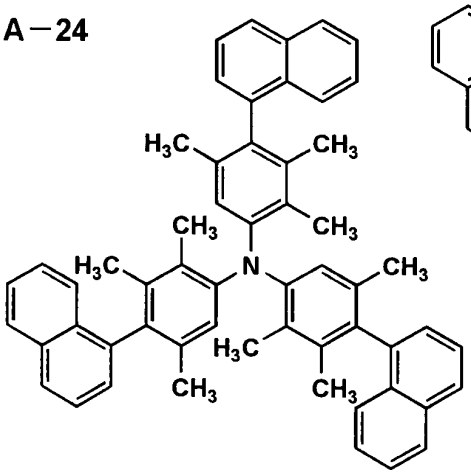
A－22



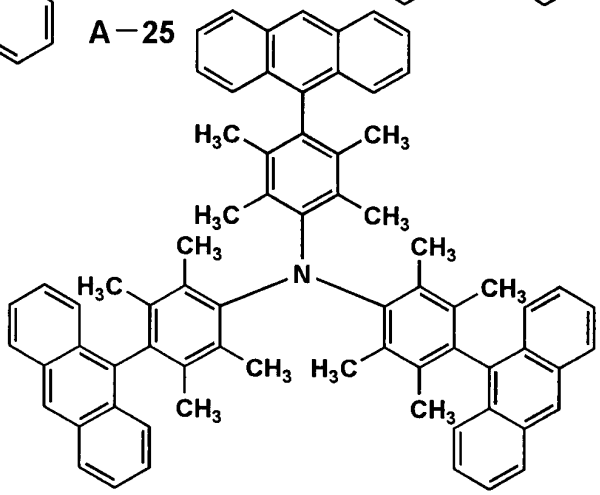
A－23



A－24



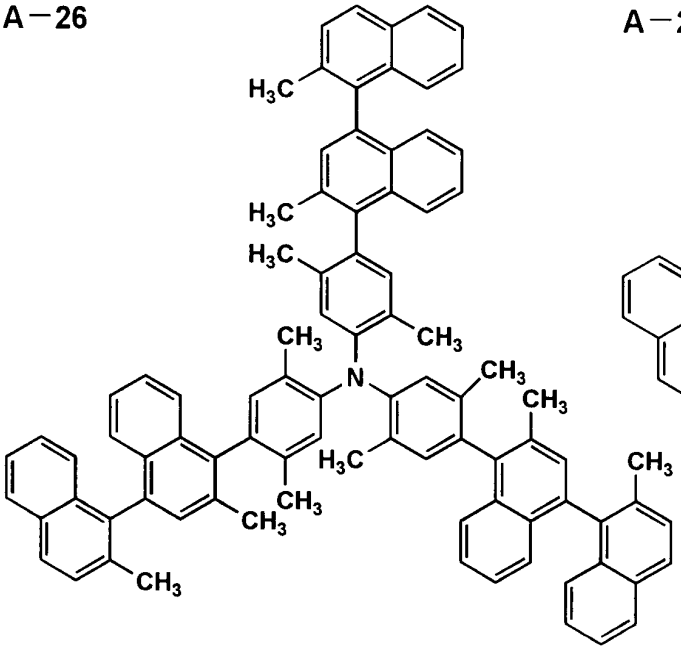
A－25



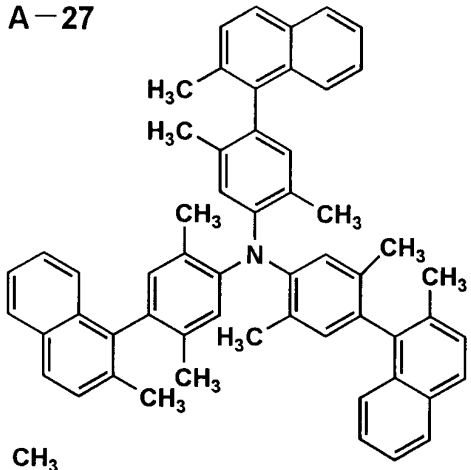
【００８７】

【化２５】

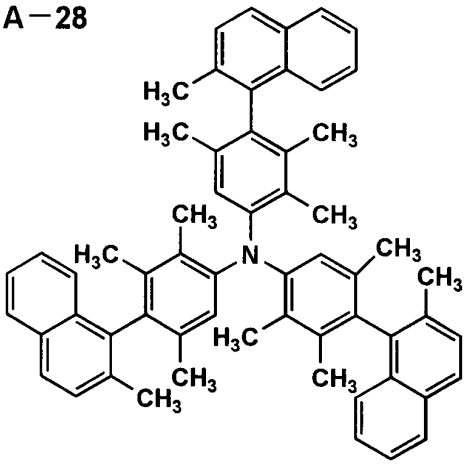
A－26



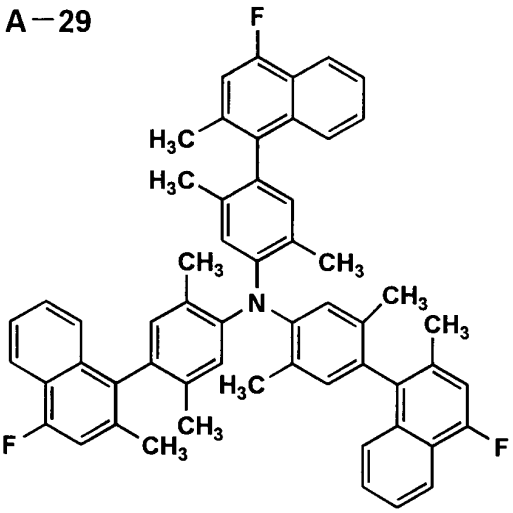
A－27



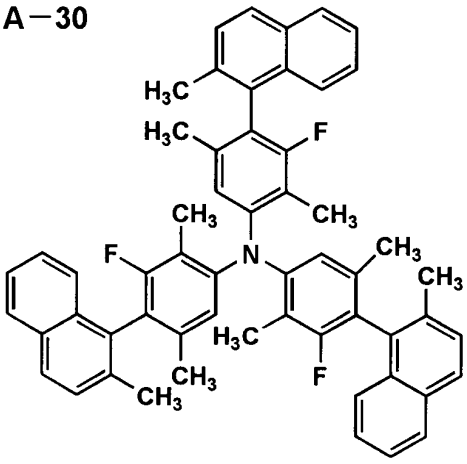
A－28



A－29



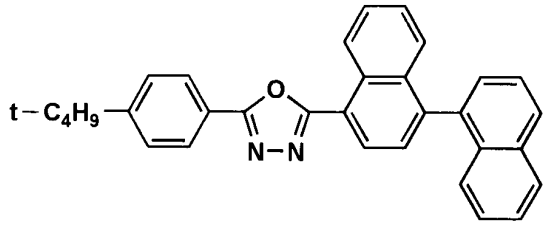
A－30



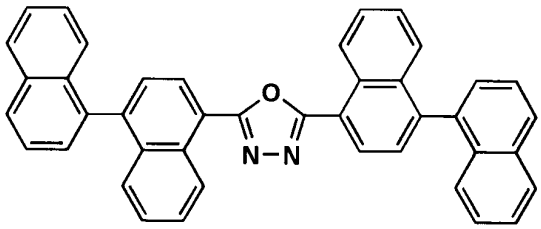
【００８８】

【化２６】

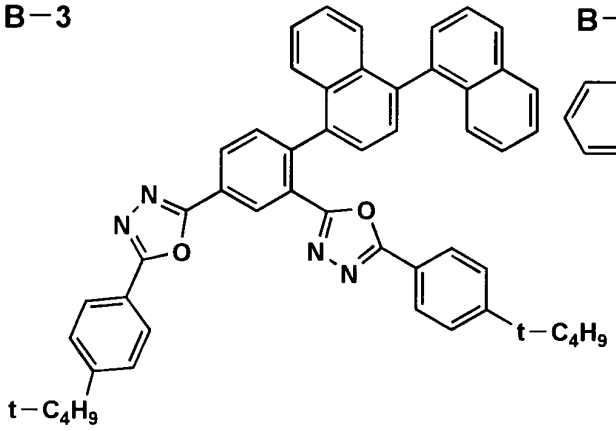
B－1



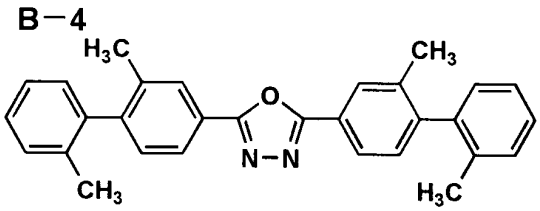
B－2



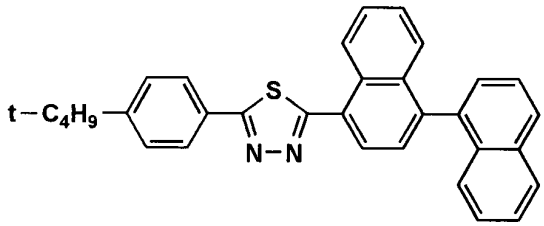
B－3



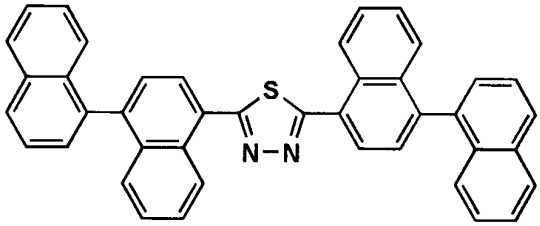
B－4



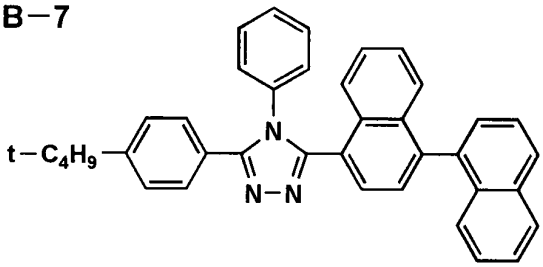
B－5



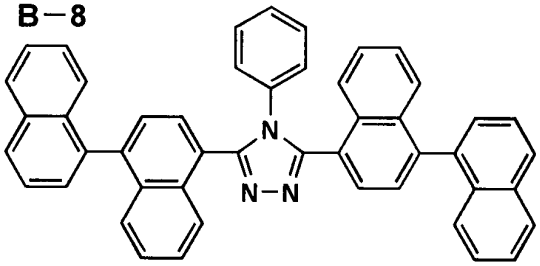
B－6



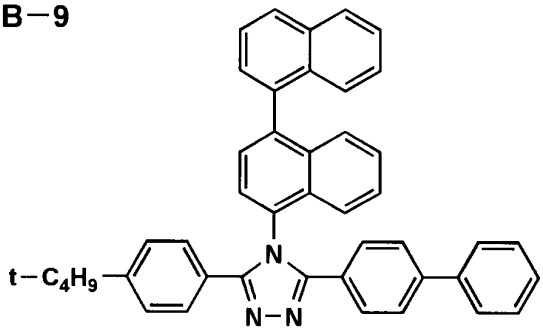
B－7



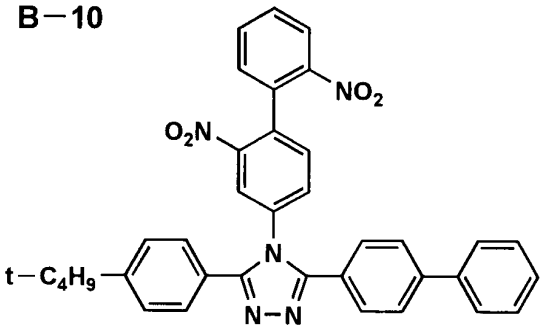
B－8



B－9



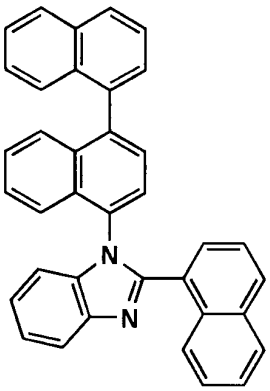
B－10



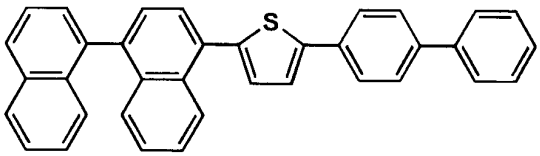
【００８９】

【化２７】

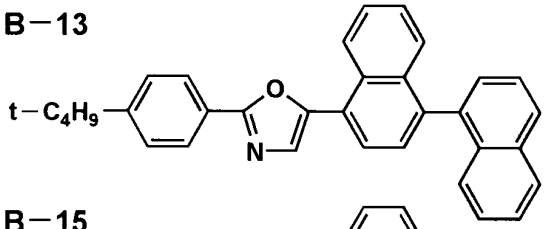
B－11



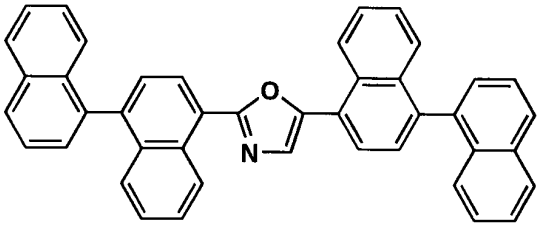
B－12



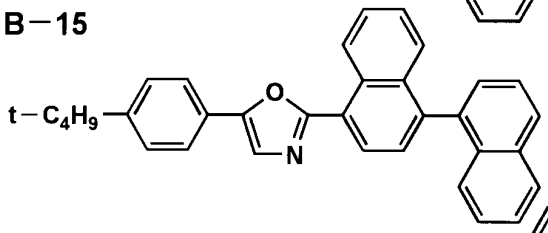
B－13



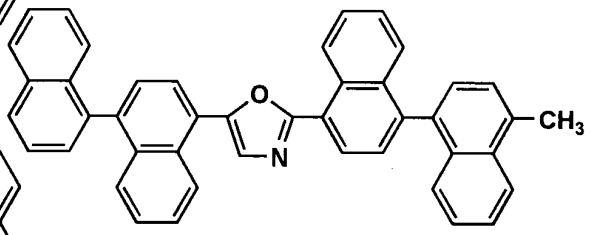
B－14



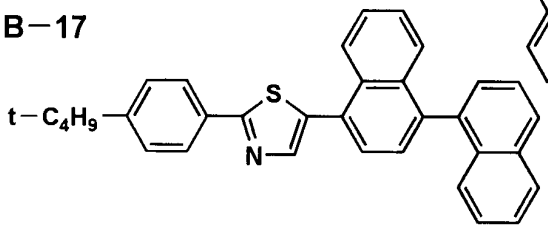
B－15



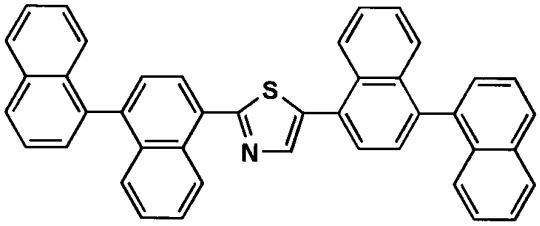
B－16



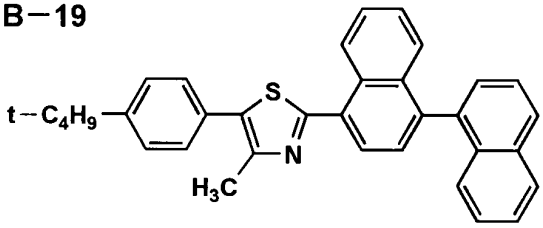
B－17



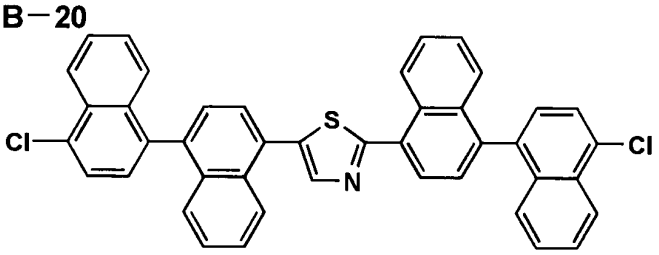
B－18



B－19



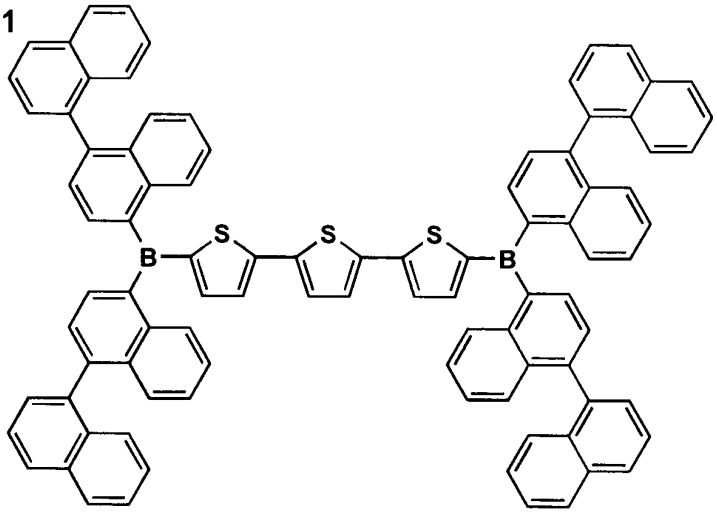
B－20



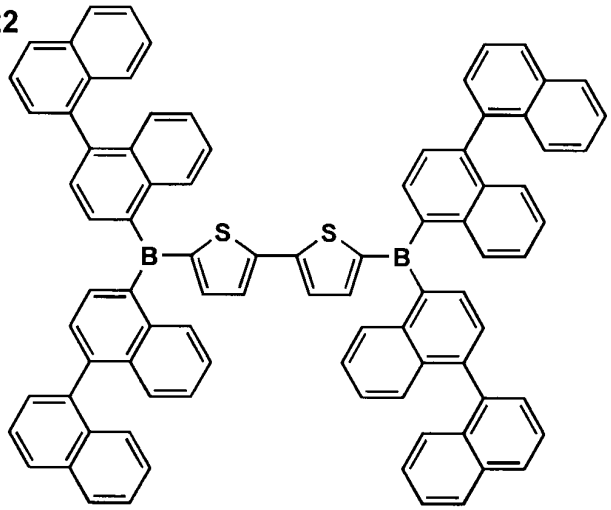
【００９０】

【化２８】

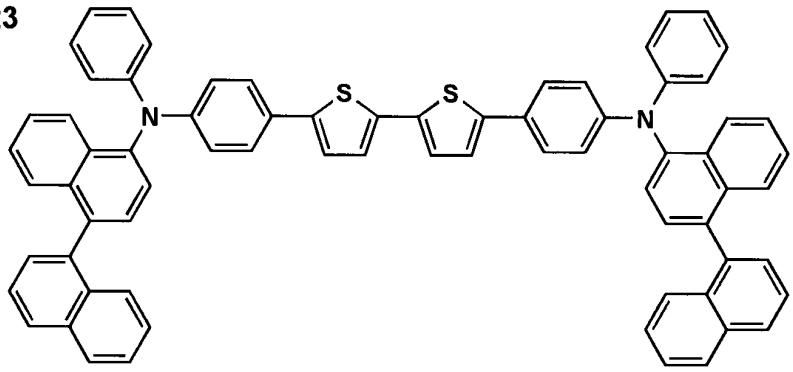
B－21



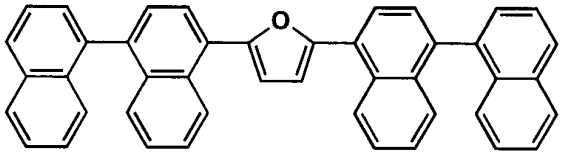
B－22



B－23



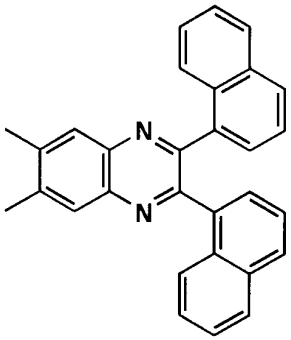
B－24



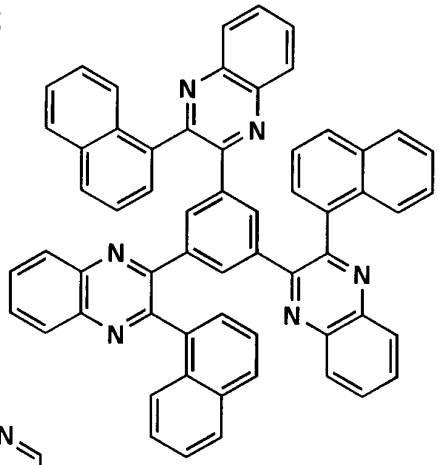
【００９１】

【化２９】

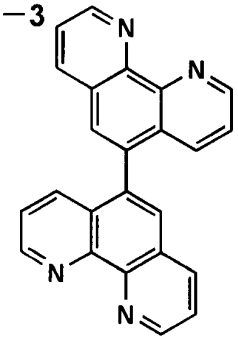
C－1



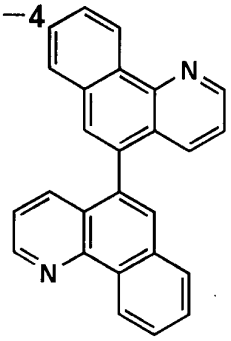
C－2



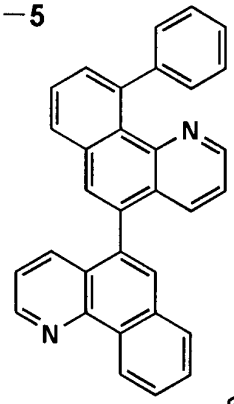
C－3



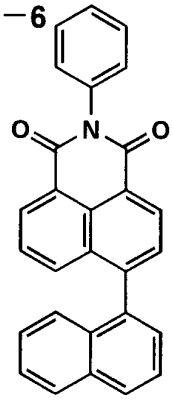
C－4



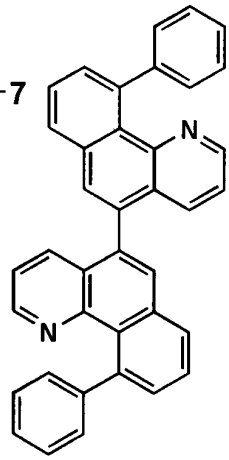
C－5



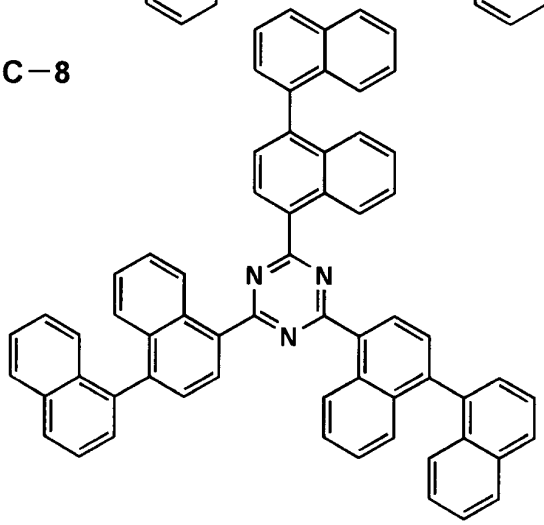
C－6



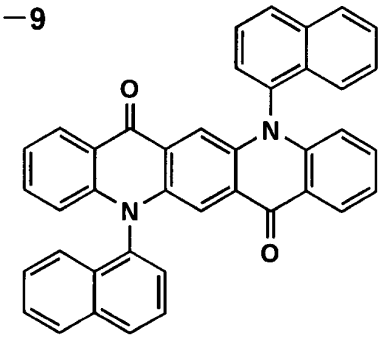
C－7



C－8



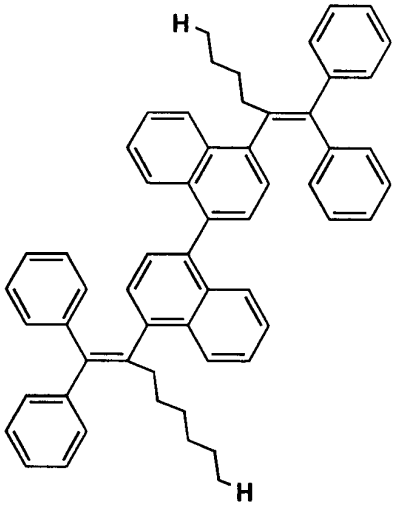
C－9



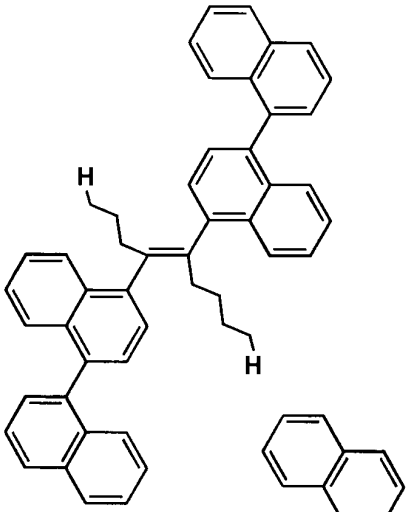
【００９２】

【化３０】

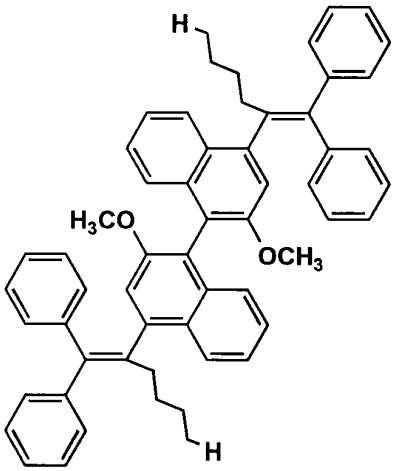
D−1



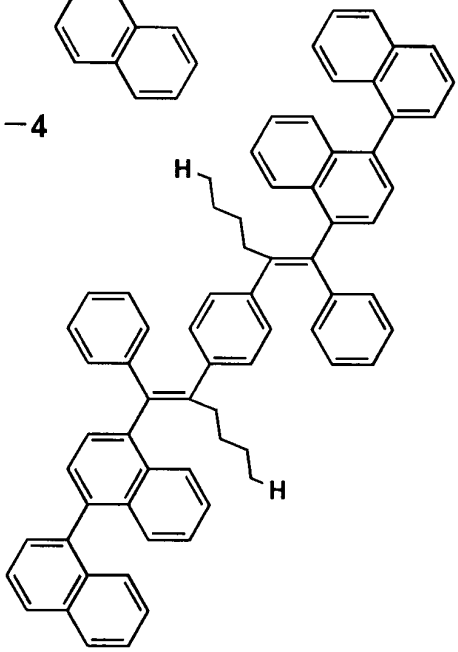
D−2



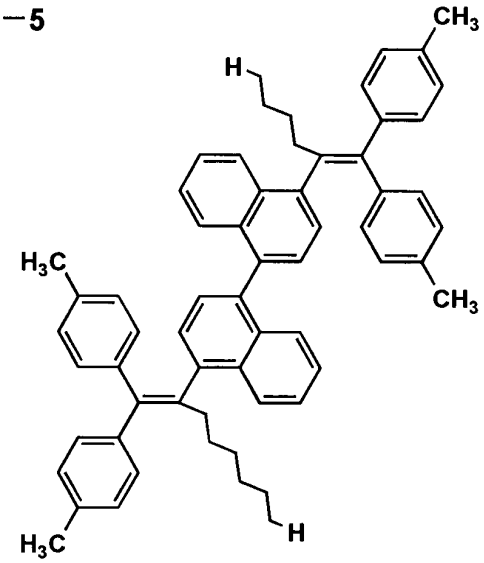
D−3



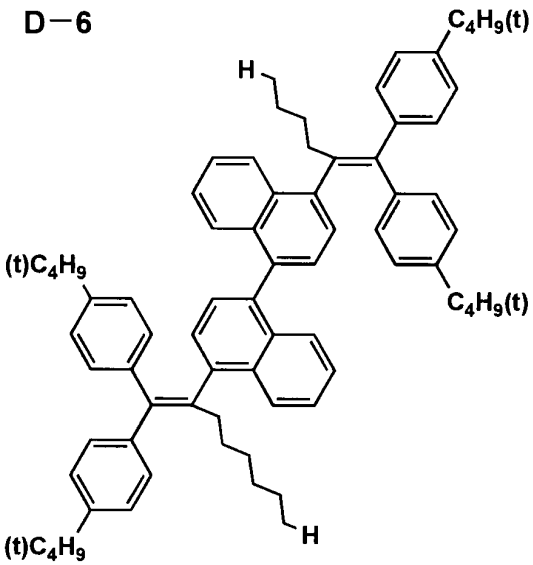
D−4



D−5



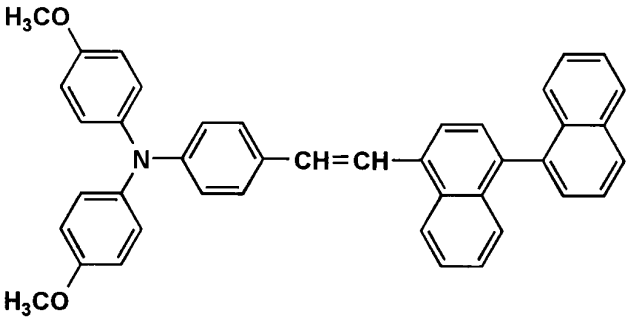
D−6



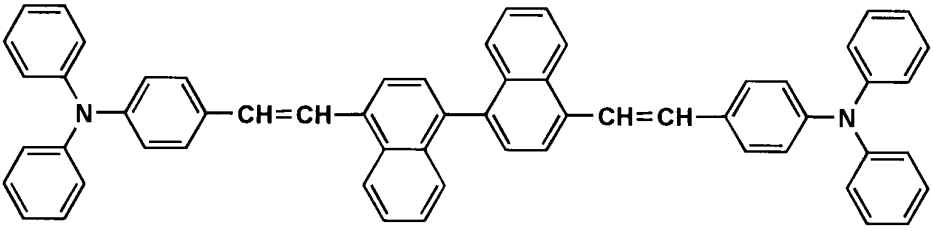
【００９３】

【化３１】

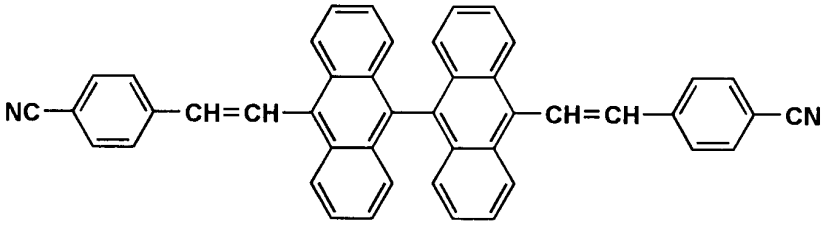
D−7



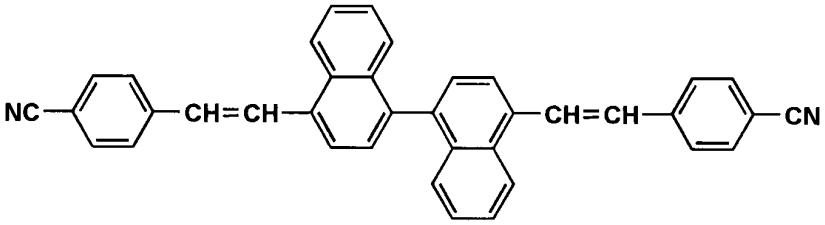
D−8



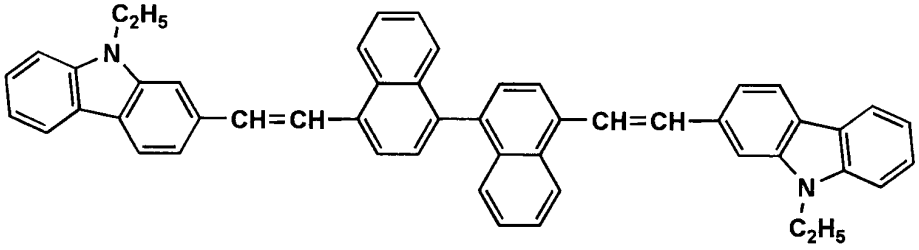
D−9



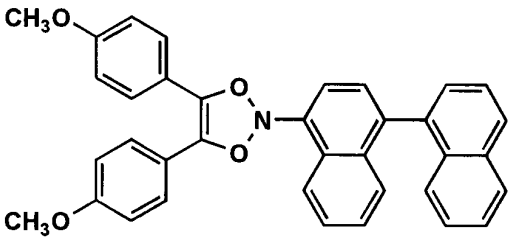
D−10



D−11



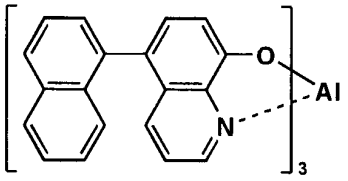
D−12



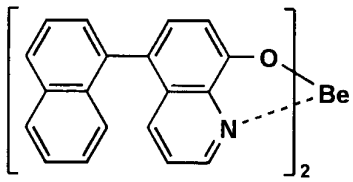
【００９４】

【化３２】

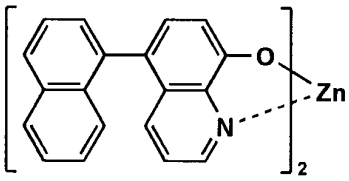
E−1



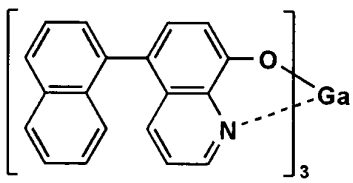
E−2



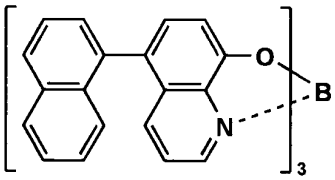
E−3



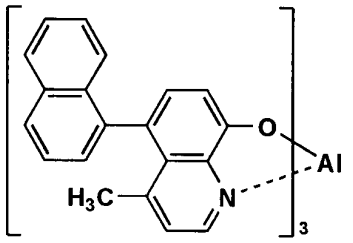
E−4



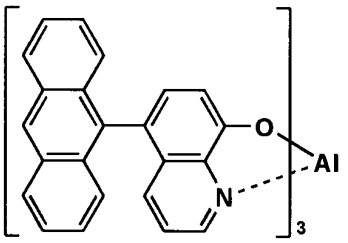
E−5



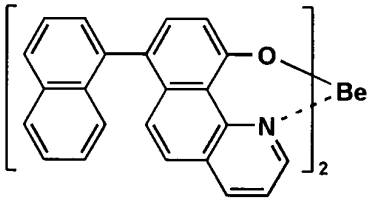
E−6



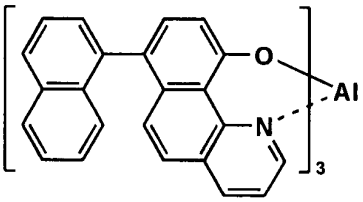
E−7



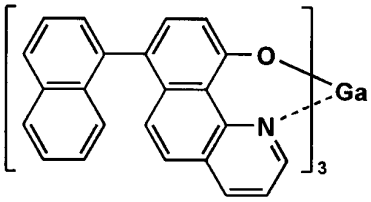
E−8



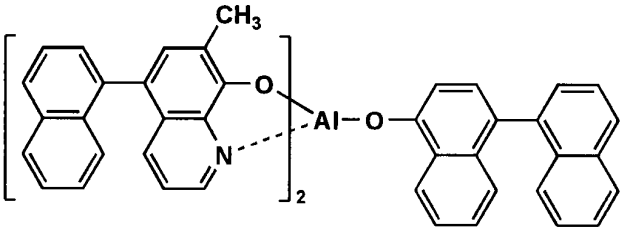
E−9



E−10



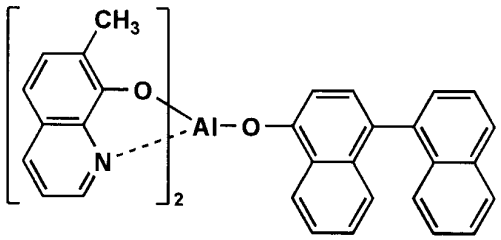
E−11



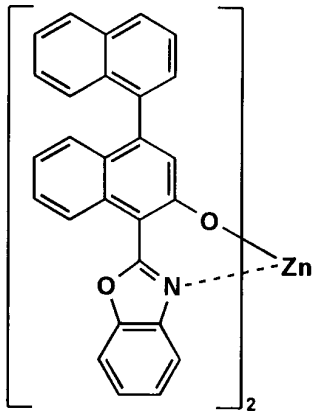
【００９５】

【化３３】

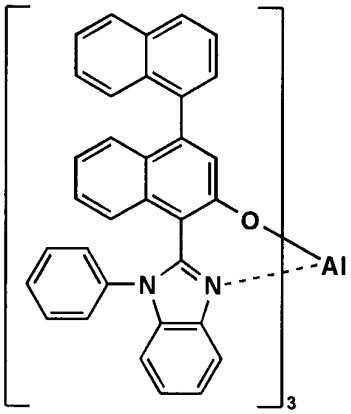
E－12



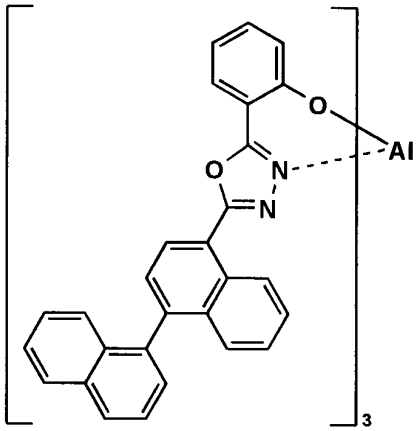
E－13



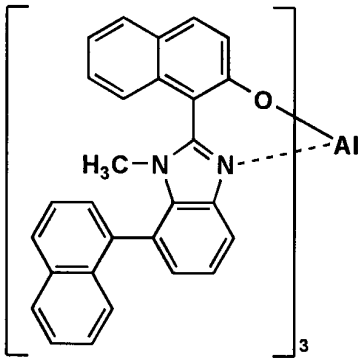
E－14



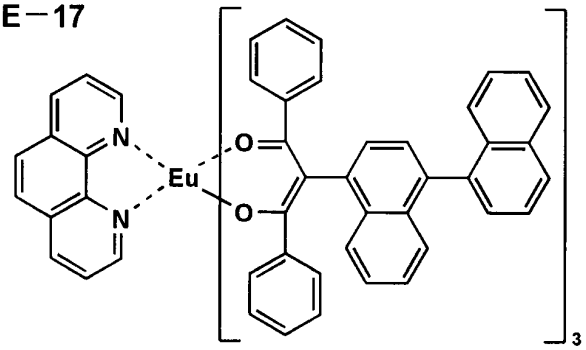
E－15



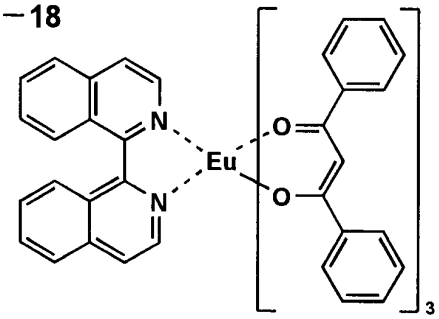
E－16



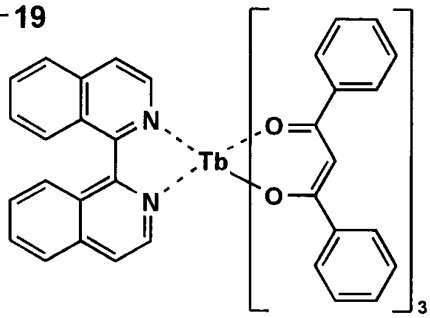
E－17



E－18



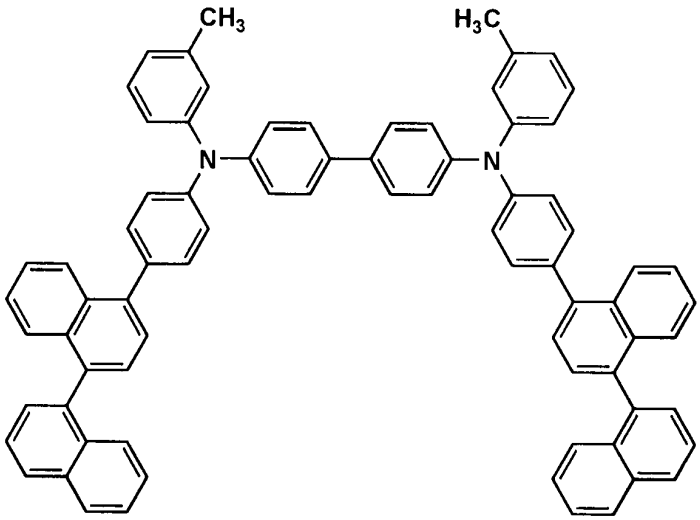
E－19



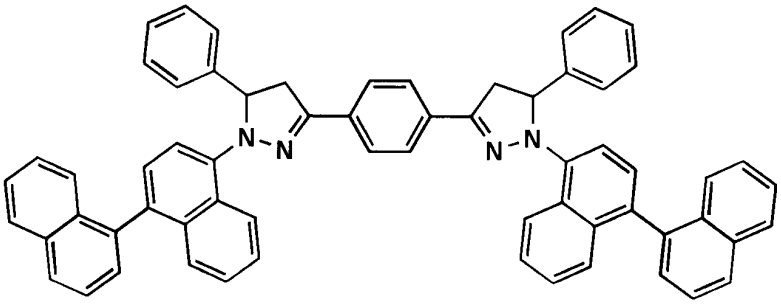
【００９６】

【化３４】

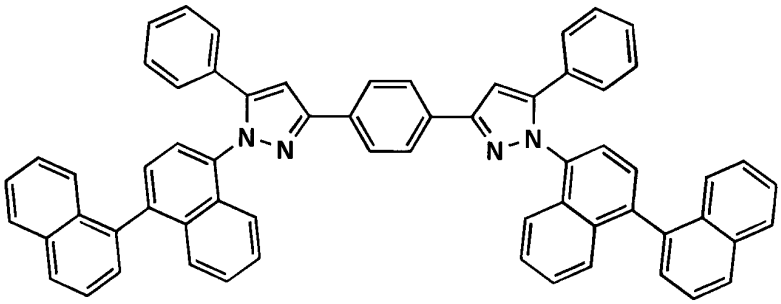
F－1



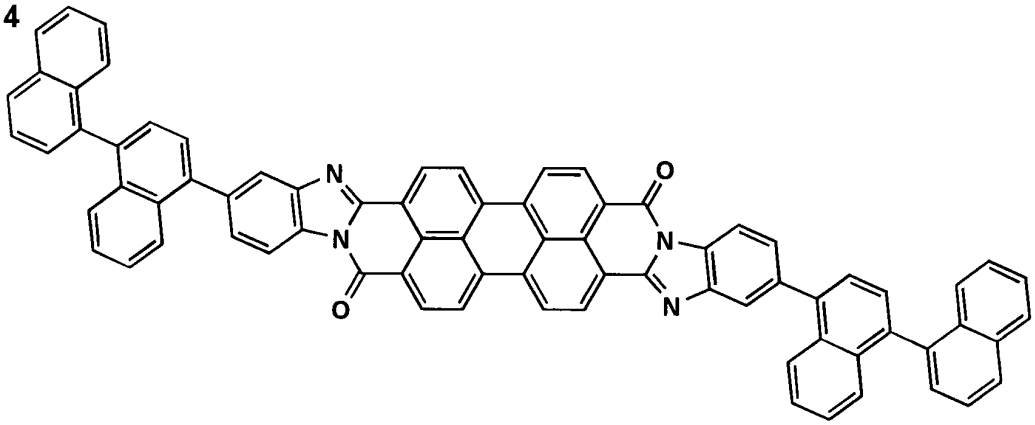
F－2



F－3



F－4

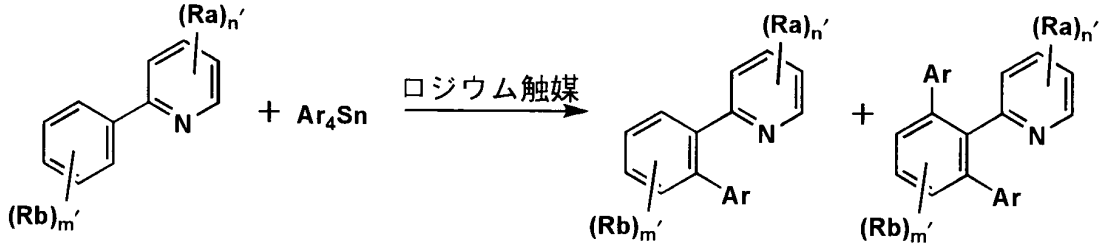


【００９７】

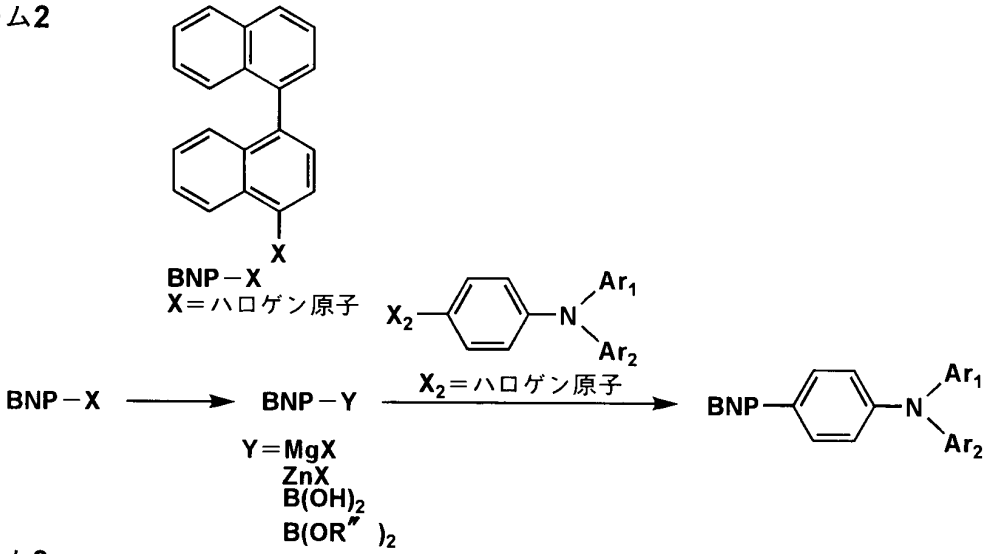
【化３５】

本発明の化合物の代表的な合成方法

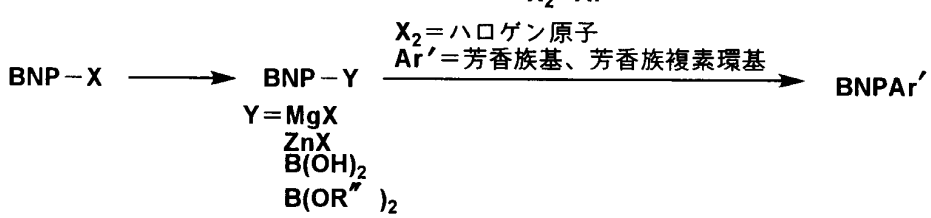
スキーム1



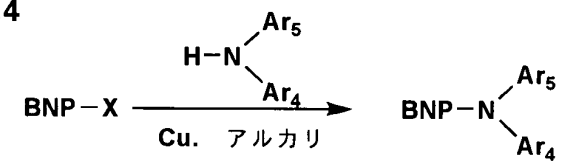
スキーム2



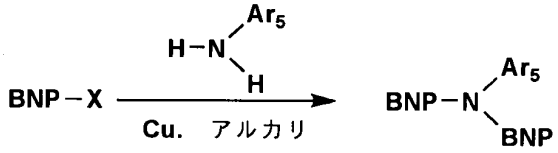
スキーム3



スキーム4



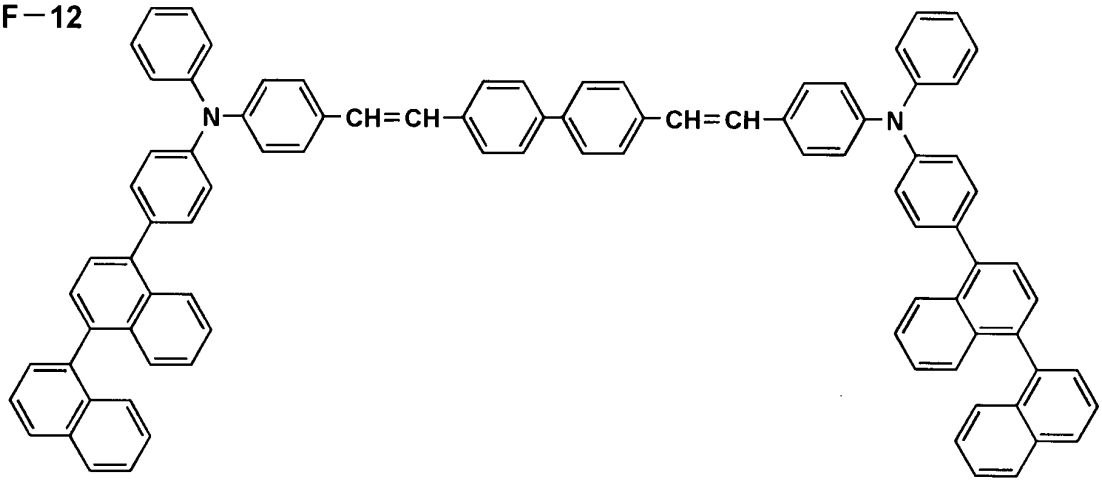
スキーム5



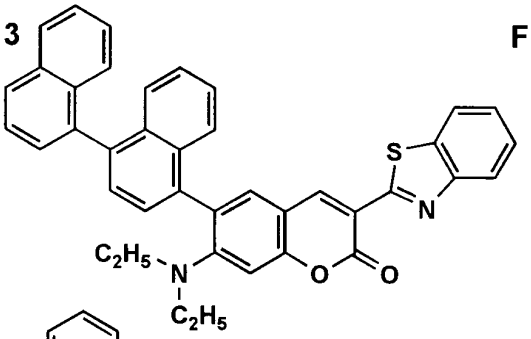
【００９８】

【化３６】

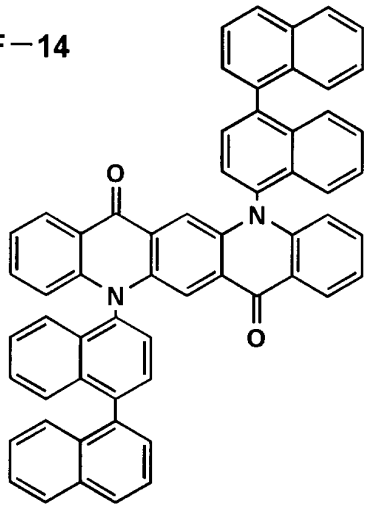
F－12



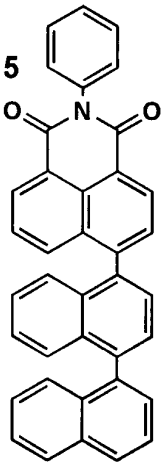
F－13



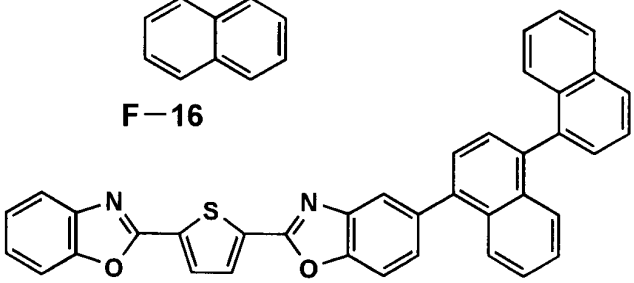
F－14



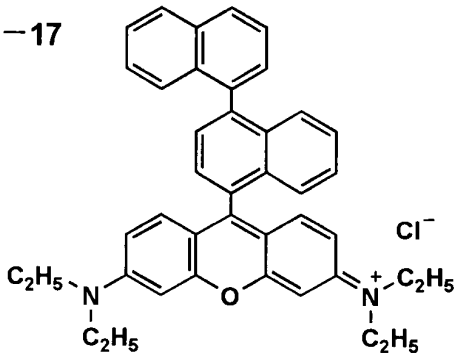
F－15



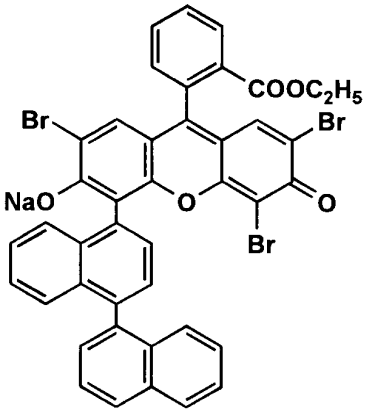
F－16



F－17



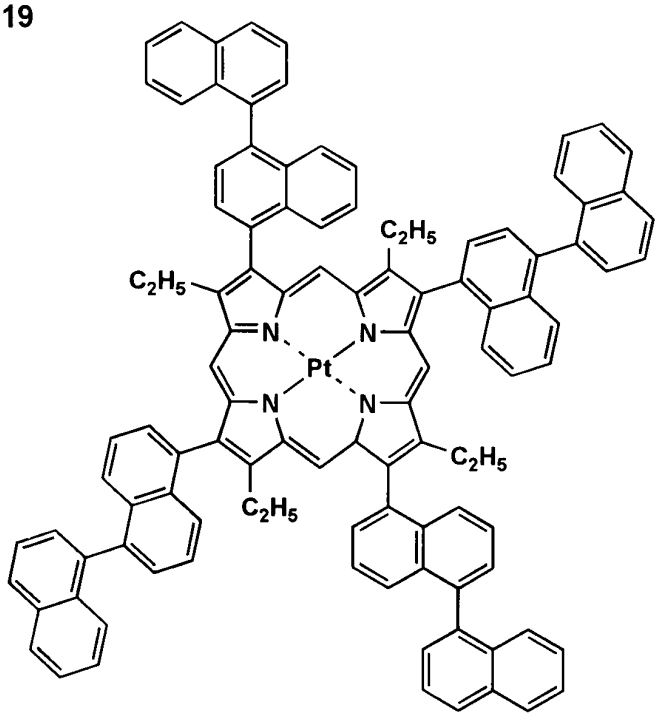
F－18



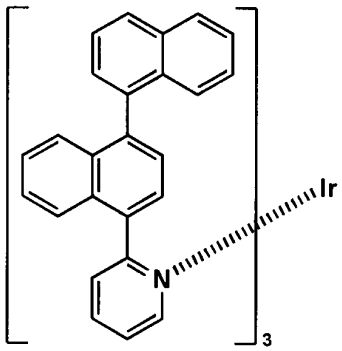
【００９９】

【化３７】

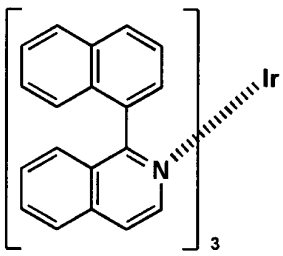
F－19



F－20



F－21



【０１００】

次に、本発明でいうエレクトロルミネッセンス素子とは、基盤上に前記下エレクトロルミネッセンス材料と、該エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光を吸収して蛍光を発する無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体とを含有し、エレクトロルミネッセンス材料を含有する層を挟んで一対の対向電極を有する素子をいう。ここで、エレクトロルミネッセンス材料と無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体とは別の層に含有されており、同一の層に存在することはない。

【０１０１】

下の記載において、特に指定のない限り、エレクトロルミネッセンス材料は発光層を含有する層を発光層、正孔注入層、電子注入層の何れかの層に存在し、無機系蛍光体及び／又は希土類錯体系蛍光体は色変換層に存在するものである。

【０１０２】

また、本発明におけるエレクトロルミネッセンス素子は、必要に応じて電子注入層や、正孔注入層を介在させてもかまわない。

【０１０３】

本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【０１０４】

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（ＰＣ）、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）等からなるフィルム等が挙げられる。

【０１０５】

本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、本発明のエレクトロルミネッセンス材料を発光層に用いることが好ましいが、公知の発光材料と併用してもかまわない。具体的には例えば「有機ＥＬ素子とその工業化最前線」　１９９８年１１月３０日　（株）エヌ・ティー・エス発行（以下、文献Ａということもある。）の第１編第３章（第３５頁～第５１頁）に記載されている低分子系発光材料、同文献Ａの第１編第４章（第５５頁～第７９頁）に記載されている色素ドープ材料、同文献Ａの第１編第５章（第８１頁～第１００頁、第１７８頁～第１８９頁、だい１９２頁～第２１２頁）に記載されている高分子系材料などを挙げることができる。また、これらの文献中の引用文献に挙がっている化合物も同様に使用することができる。

【０１０６】

エレクトロルミネッセンス素子は通常２つの電極間に単層または複数の層を含有して構成され、該構成層としては前記発光層の他に正孔注入層（または電荷注入層、ホール注入層、電荷輸送層、ホール輸送層ともいう）、電子注入層（または電子輸送層ともいう）等が挙げられる。

【０１０７】

前記、正孔注入層および電子注入層は必要に応じてさらに積層構造をとっていてもよく、例えば、陽極／第１正孔注入層／第２正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／第２電子注入層（電子輸送層）／第１電子注入層／陰極のような層構成を取ってもよい。

【０１０８】

以下に本発明におけるエレクトロルミネッセンス素子の層構成の例を示す（ただし、上記の如く複数の正孔注入層および／または電子注入層についての記載は省略するが、当然それらが複数の化合物を重ねてなる積層構造を形成していても良い。）

基板／色変換層／基板／陽極／発光層／陰極

（２）基板／色変換層／基板／陽極／正孔注入層／発光層／陰極

（３）基板／色変換層／基板／陽極／発光層／電子注入層／陰極

（４）基板／色変換層／基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

（５）基板／陽極／発光層／陰極／色変換層／基板

（６）基板／陽極／正孔注入層／発光層／陰極／色変換層／基板

（７）基板／陽極／発光層／電子注入層／陰極／色変換層／基板

（８）基板／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極／色変換層／基板

ここで、色変換層と接する基板と陽極と接する基板とは、同じであっても異なっていても良く、さらに各素子の外側を基板で覆っても良い。

【０１０９】
なお、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファー層（電極界面層）を存在させてもよい。
【０１１０】
バッファー層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、文献Ａの第２編第２章「電極材料」（第１２３頁～第１６６頁）に詳細に記載されており、陽極バッファー層と陰極バッファー層とがある。
【０１１１】
陽極バッファー層としては、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。
【０１１２】
陰極バッファー層としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。
【０１１３】
上記バッファー層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は０．１～１００ｎｍの範囲が好ましい。
【０１１４】
発光層、正孔注入層、電子注入層又はバッファー層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、ＬＢ法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はＬＢ法により形成された薄膜（分子累積膜）と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。
【０１１５】
また、この発光層は、特開昭５７－５１７８１号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、５ｎｍ～５μｍの範囲で用いられることが好ましい。
【０１１６】
このエレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４ｅＶ以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはＡｕなどの金属、ＣｕＩ、インジウムチンオキシド（ＩＴＯ）、SnO_2、ＺｎＯ、亜鉛ドープ酸化インジウム（ＩＺＯ）などの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（１００μｍ以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。
【０１１７】
この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は10^3Ω／□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料によって適宜選択できるが、１０ｎｍ～１μｍ程度で用いるのが好ましく、１０～２００ｎｍであることが更に好ましい。
【０１１８】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（４ｅＶ未満）金属（電子注入性金属と称することもある）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、カリウム、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。

【０１１９】

これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al_2O_3）混合物、リチウム／アルミニウム混合物などのように、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きな金属との混合物が好適である。

【０１２０】

ただし、陰極表面に前記のような陰極バッファー層を塗設して使用する場合には、仕事関数の制限は解除され、例えば特開平１１－２２４７８３号に記載されているように陰極バッファー層（該特許明細書中では「電子注入層」と称している）にアルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物を用いることにより、陰極はＩＴＯやSnO_2、In_2O_3、ＺｎＯ：Ａｌ等の通常陽極として使用される仕事関数の大きな物質を使用することもでき、また文献Ａの第１４５頁第１５行目～第２８行目に記載されているように、陰極バッファー層としてフッ化リチウム（膜厚０．５～１μｍ）を用いることにより、アルミニウムが陰極材料として使用できること、等が知られており、このような陰極バッファー層を用いる場合の陰極材料としては、前記金属酸化物やアルミニウムの他、銀、銅、プラチナ、金等の周期律表で「金属」として定義されている元素が使用できる。

【０１２１】

該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。さらに、特開平１１－８０７４号に記載されているようなメッキ法によって作成することも可能である。

【０１２２】

陰極としてのシート抵抗は10^3Ω／□以下が好ましい。また、陰極の膜厚は１０ｎｍ～１００μｍであることが好ましく、５０～２０００ｎｍであることが更に好ましい。

【０１２３】

なお、発光を透過させるため、エレクトロルミネッセンス素子の発光層と色変換層との間に位置する電極が、透明又は半透明であることが発光効率が向上し好ましい。

【０１２４】

ここで、電極が透明又は半透明であるとは４００ｎｍ～７００ｎｍにおける可視光透過率が２０％以上であることを意味し、５０％以上であることが好ましい。本発明において必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有するものであり、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入さる。また、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子と、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。

【０１２５】

この正孔注入層に用いられる材料（以下、正孔注入材料という）については、前記の機能を有するものであれば特に制限はなく、従来、公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【０１２６】

上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。

【０１２７】

有機の正孔注入材料には、例えば、特開昭６３－２９５６９５号公報、特開平２－１９

１６９４号公報、特開平３－７９２号公報、特開平５－２３４６８１号公報、特開平５－２３９４５５号公報、特開平５－２９９１７４号公報、特開平７－１２６２２５号公報、特開平７－１２６２２６号公報、特開平８－１００１７２号公報、ＥＰ０６５０９５５Ａ１号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、フタロシアニン誘導体、テトラアリールベンジシン化合物、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は２種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【０１２８】

正孔注入層を積層して使用する場合（正孔注入と正孔輸送の機能を使い分ける時）は、上記の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽極（ＩＴＯ等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽極表面には薄膜性（製膜性）の良好な化合物（例えば特開平４－３０８６８８号等に記載されているスターバースト型化合物等がその代表例である）を用いることが好ましい。

【０１２９】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノフェニル、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－〔１，１’－ビフェニル〕－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）、２，２－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ－ｐ－トリル－４，４’－ジアミノビフェニル、１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）－４－フェニルシクロヘキサン、ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）フェニルメタン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（４－メトキシフェニル）－４，４’－ジアミノビフェニル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ（ｐ－トリル）アミン、４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）－４’－〔４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）スチリル〕スチルベン、４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン、３－メトキシ－４’－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベンゼン、Ｎ－フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第５０６１５６９号明細書に記載されている２個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば４，４’－ビス〔Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ビフェニル（ＮＰＤ）、特開平４－３０８６８８号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが３つスターバースト型に連結された４，４’，４’’－トリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）などが挙げられる。

【０１３０】

また、無機の正孔注入材料としてｐ型－Ｓｉ、ｐ型－ＳｉＣなどを使用することができる。

【０１３１】

この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、ＬＢ法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、５ｎｍ～５μｍ程度であることが好ましい。

【０１３２】

また、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【０１３３】

電子注入層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに

設けられ、陰極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【０１３４】

この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭５９－１９４３９３号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、電子注入材料としても使用することができる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、アリールアミノ基、アルキルアミノ基に置換したトリアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【０１３５】

また、８－キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（８－キノリノール）アルミニウム（Ａｌｑ）、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジブロモ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛（Ｚｎｑ）など、及びこれらの金属錯体の中心金属がＩｎ、Ｍｇ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｓｎ、Ｇａ又はＰｂに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、前記文献Ａ第　編第　章第３８頁～第４８頁に記載の金属錯体系材料、メタルフリーメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。また、正孔注入層と同様に、ｎ型－Ｓｉ、ｎ型－ＳｉＣなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【０１３６】

この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、ＬＢ法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

【０１３７】

電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、５ｎｍ～５μｍ程度であることが好ましい。

【０１３８】

電子注入層は、上記の電子注入材料一種又は二種以上を含有する一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層を有する積層構造であってもよい。

【０１３９】

次に、本発明における無機系蛍光体及び希土類錯体系蛍光体について説明する。

【０１４０】

本発明において、無機系蛍光体、希土類錯体系蛍光体としては、前記エレクトロルミネッセンス材料から発せられる発光を吸収して該エレクトロルミネッセンス材料の極大発光波長とは異なる極大発光波長に発光するものであれば特に制限はない。

【０１４１】

ここで、エレクトロルミネッセンス材料から発せられる極大発光波長と異なる発光波長とは、エレクトロルミネッセンス材料が発する極大発光波長に対して、無機系蛍光体の極大発光波長が１０ｎｍ以上離れたものをいう。

【０１４２】

本発明のエレクトロルミネッセンス素子に含有される無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体は、エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光によって４００～７００ｎｍの領域に極大発光を有するものであることが好ましい。

【０１４３】

また、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に含有される無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体は、エレクトロルミネッセンス材料から発せられる極大発光波長に対して１８０ｎｍ以上長波側に極大発光波長を有するものを少なくとも１種含有することが好ましい。

【０１４４】

また、本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、フルカラー化の目的で、エレクトロルミネッセンス材料から発せられる光によって４００～５００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種、５０１～６００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種及び６０１～７００ｎｍに極大発光波長を有する無機系蛍光体又は希土類錯体系蛍光体の少なくとも１種をそれぞれ有する色変換層を有することが好ましい。

【０１４５】

色変換層は、用途によって様々な形態を採ることができる。

【０１４６】

例えば、白色の面状発光体にしたい場合には、青色に発光する蛍光体と黄色に発光する蛍光体の混合物を用いるか、または、青色発光、緑色発光、赤色発光の３種の蛍光体の混合物を用いるが、その場合は特にパターニングする必要はなく、均一の厚みで塗設すれば良い。

【０１４７】

液晶ディスプレイのカラーフィルターのような、多色化された色変換フィルターを得たい場合は、必要とする発光色の得られる蛍光体をストライプ状、ドット状またはモザイク状にパターニングすればよく、そのパターニング方法としては、従来の液晶ディスプレイ用カラーフィルターの製造方法がそのまま適用でき、具体的には顔料分散法、印刷法、インクジェット法等で作成することができる。

【０１４８】

本発明における無機系蛍光体の組成は特に制限はないが、結晶母体であるY_2O_2S、Zn_2SiO_4、$Ca_5(PO_4)_3Cl$等に代表される金属酸化物及びＺｎＳ、ＳｒＳ、ＣａＳ等に代表される硫化物に、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ等の希土類金属のイオンやＡｇ、Ａｌ、Ｍｎ、Ｉｎ、Ｃｕ、Ｓｂ等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【０１４９】

結晶母体を更に詳しく説明すると、結晶母体としては金属酸化物が好ましく、例えば、$(X)_3Al_{16}O_{27}$、$(X)_4Al_{14}O_{25}$、$(X)_3Al_2Si_2O_{10}$、$(X)_4Si_2O_8$、$(X)_2Si_2O_6$、$(X)_2P_2O_7$、$(X)_2P_2O_5$、$(X)_5(PO_4)_3Cl$、$(X)_2Si_3O_8-2(X)Cl_2$

〔ここで、Ｘはアルカリ土類金属を表す。なお、Ｘで表されるアルカリ土類金属は単一成分でも２種類以上の混合成分でもよく、その混合比率は任意でよい。〕のようなアルカリ土類金属で置換された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、リン酸、ハロリン酸等が代表的な結晶母体として挙げられる。

【０１５０】

その他の好ましい結晶母体としては、亜鉛の酸化物および硫化物、イットリウムやガドリウム、ランタン等の希土類金属の酸化物およびその酸化物の酸素の一部を硫黄原子に換えた（硫化物）もの、および希土類金属の硫化物およびそれらの酸化物や硫化物に任意の金属元素を配合したもの等が挙げられる。

【０１５１】

結晶母体の好ましい例を以下に列挙する。

【０１５２】

ＺｎＳ、Y_2O_2S、$Y_3Al_5O_{12}$、Y_2SiO_{10}、Zn_2SiO_4、Y_2O_3、$BaMgAl_{10}O_{17}$、$BaAl_{12}O_{19}$、（Ｂａ、Ｓｒ、Ｍｇ）Ｏ・aAl_2O_3、（Ｙ、Ｇｄ）BO_3、（Ｚｎ、Ｃｄ）Ｓ、$SrGa_2S_4$、ＳｒＳ、ＧａＳ、ＳｎＯ

$_2$、$Ca_{10}(PO_4)_6(F、Cl)_2$、(Ba、Sr)(Mg、Mn)$Al_{10}O_{17}$、(Sr、Ca、Ba、Mg)$_{10}(PO_4)_6Cl_2$、(La、Ce)PO_4、$CeMgAl_{11}O_{19}$、$GdMgB_5O_{10}$、$Sr_2P_2O_7$、$Sr_4Al_{14}O_{25}$、Y_2SO_4、Gd_2O_2S、Gd_2O_3、YVO_4、Y(P, V)O_4等である。

【０１５３】

以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はなく、紫外領域の光または紫色領域の光を吸収して可視光を発するものであればよい。

【０１５４】

本発明において、無機蛍光体の賦活剤、共賦活剤として好ましいものは、Ｌａ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｃｅ、Ｙｂ、Ｐｒ等に代表されるランタノイド元素のイオン、Ａｇ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｉｎ、Ａｌ　等の金属　のイオンであり、そのドープ量は母体に対して０．００１～１００モル％が好ましく、０．０１～５０モル％がさらに好ましい。

【０１５５】

賦活剤、共賦活剤は結晶母体を構成するイオンの一部を上記ランタノイドのようなイオンに置き換えることでその結晶の中にドープされる。

【０１５６】

蛍光体結晶の実際の組成は、厳密に記載すれば以下のような組成式になるが、賦活剤の量の大小は本質的な蛍光特性に影響を及ぼさないことが多いので、以下特にことわりのない限り下記ｘやｙの数値は記載しないこととする。例えば$Sr_{4-x}Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}_x$は、本発明においては$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$と表記する。

【０１５７】

以下に代表的な無機蛍光体（結晶母体と賦活剤によって構成される無機蛍光体）の組成式を記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。$(Ba_z\ Mg_{1-z})_{3-x-y}Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}_x, Mn^{2+}_y$、$Sr_{4-x}Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}_x$、$(Sr_{1-z}\ Ba_z)_{1-x}Al_2Si_2O_8:Eu^{2+}_x$、$Ba_{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x$、$Sr_{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x$、$Mg_{2-x}SiO_4:Eu^{2+}_x$、$(BaSr)_{1-x}SiO_4:Eu^{2+}_x$、$Y_{2-x-y}SiO_5:Ce^{3+}_x, Tb^{3+}_y$、$Sr_{2-x}P_2O_5:Eu^{2+}_x$、$Sr_{2-x}P_2O_7:Eu^{2+}_x$、$(Ba_yCa_zMg_{1-y-z})_{5-x}(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}_x$、$Sr_{2-x}Si_3O_8-2SrCl_2:Eu^{2+}_x$［x, yおよびｚはそれぞれ１以下の任意の数を表す。］

以下に本発明に好ましく使用される無機蛍光体を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

［青色発光　無機蛍光化合物］

（ＢＬ－１）　$Sr_2P_2O_7:Sn^{4+}$

（ＢＬ－２）　$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$

（ＢＬ－３）　$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

（ＢＬ－４）　$SrGa_2S_4:Ce^{3+}$

（ＢＬ－５）　$CaGa_2S_4:Ce^{3+}$

（ＢＬ－６）　(Ba、Sr)(Mg、Mn)$Al_{10}O_{17}:Eu^{2+}$

（ＢＬ－７）　(Sr、Ca、Ba、Mg)$_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$

（ＢＬ－８）　$BaAl_2SiO_8:Eu^{2+}$

（ＢＬ－９）　$Sr_2P_2O_7:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１０）　$Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１１）　$(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１２）　$BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１３）　$(Ba, Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１４）　$Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$

（ＢＬ－１５）　$Sr_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$

［緑色発光　無機蛍光化合物］

（ＧＬ－１）　（ＢａＭｇ）Ａｌ$_{16}$Ｏ$_{27}$：Ｅｕ$^{2+}$，Ｍｎ$^{2+}$
（ＧＬ－２）　Ｓｒ$_{4}$Ａｌ$_{14}$Ｏ$_{25}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－３）　（ＳｒＢａ）Ａｌ$_{2}$Ｓｉ$_{2}$Ｏ$_{8}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－４）　（ＢａＭｇ）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－５）　Ｙ$_{2}$ＳｉＯ$_{5}$：Ｃｅ$^{3+}$，Ｔｂ$^{3+}$
（ＧＬ－６）　Ｓｒ$_{2}$Ｐ$_{2}$Ｏ$_{7}$－Ｓｒ$_{2}$Ｂ$_{2}$Ｏ$_{5}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－７）　（ＢａＣａＭｇ）$_{5}$（ＰＯ$_{4}$）$_{3}$Ｃｌ：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－８）　Ｓｒ$_{2}$Ｓｉ$_{3}$Ｏ$_{8}$－２ＳｒＣｌ$_{2}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－９）　Ｚｒ$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$、ＭｇＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$：Ｃｅ$^{3+}$，Ｔｂ$^{3+}$
（ＧＬ－１０）　Ｂａ$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－１１）　Ｓｒ$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$：Ｅｕ$^{2+}$
（ＧＬ－１２）　（ＢａＳｒ）ＳｉＯ$_{4}$：Ｅｕ$^{2+}$

［赤色発光　無機蛍光化合物］

（ＲＬ－１）　Ｙ$_{2}$Ｏ$_{2}$Ｓ：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－２）　ＹＡｌＯ$_{3}$：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－３）　Ｃａ$_{2}$Ｙ$_{2}$（ＳｉＯ$_{4}$）$_{6}$：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－４）　ＬｉＹ$_{9}$（ＳｉＯ$_{4}$）$_{6}$Ｏ$_{2}$：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－５）　ＹＶＯ$_{4}$：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－６）　ＣａＳ：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－７）　Ｇｄ$_{2}$Ｏ$_{3}$：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－８）　Ｇｄ$_{2}$Ｏ$_{2}$Ｓ：Ｅｕ$^{3+}$
（ＲＬ－９）　Ｙ（Ｐ，Ｖ）Ｏ$_{4}$：Ｅｕ$^{3+}$

本発明に用いられる無機蛍光体は、発光強度の観点から、製造時に機械的破砕工程を経ない、つまりビルドアップ法で合成されるものが好ましく、特にＳｏｌ－Ｇｅｌ法等による液相法によって製造されるものが好ましい。また、組成上は無機酸化物が母体となっているものが好ましい。

【０１５８】

Ｓｏｌ－Ｇｅｌ法による製造方法とは、例えば、作花済夫著「ゾル－ゲル法の応用」（１９９７年アグネ承風社発行）に詳しく書かれているが、基本的には、溶液から出発し、溶液のゾル化、ゲル化を経て材料を溶融法よりも低温で合成する方法を意味し、本発明でいう「Ｓｏｌ－Ｇｅｌ法」とは、蛍光体製造の少なくとも１工程で液相法での反応を行うことを指し、通常の無機蛍光体合成に適用される溶融反応で行う合成法と区別することができる。本発明のＳｏｌ－Ｇｅｌ法は、一般的には母体または賦活剤または共賦活剤に用いる元素（金属）を例えばテトラメトキシシラン（Ｓｉ（ＯＣＨ$_{3}$）$_{4}$）やユーロピウム－２，４－ペンタンジオネート（Ｅｕ^{3}＋（ＣＨ$_{3}$ＣＯＣＨ＝Ｃ（Ｏ－）ＣＨ$_{3}$）$_{3}$）等の金属アルコキシドや金属錯体、またはそれらの有機溶媒溶液に金属単体を加えて作るダブルアルコキシド（例えばＡｌ（ＯＢｕ）$_{3}$の２－ブタノール溶液に金属マグネシウムを加えて作るＭｇ〔Ａｌ（ＯＢｕ）$_{3}$〕$_{2}$等）、金属ハロゲン化物、有機酸の金属塩、金属単体として必要量混合し、液相状態で熱的または化学的に重縮合することによる製造方法を意味し、必要に応じて焼成や還元処理等を施してもよい。

【０１５９】

なお、本発明で用いられる金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属塩または金属の「金属」とは、一般に周期律表等で定義されている「金属類（Ｍｅｔａｌｓ）」の他に「遷移金属（Ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ　Ｍｅｔａｌｓ）」の全ての元素、「ランタノイド」の全ての元素、「アクチノイド」の全ての元素、および「非金属（Ｎｏｎ　Ｍｅｔａｌｓ）」として定義されるホウ素、珪素（シリコン）を含んだものとして定義する。

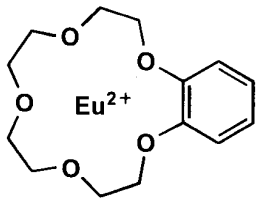
【０１６０】

上記無機蛍光体は、必要に応じて表面改質処理を施してもよく、その方法としてはシランカップリング剤等の化学的処理によるものや、サブミクロンオーダーの微粒子等の添加による物理的処理によるもの、さらにはそれらの併用によるもの等が挙げられる。

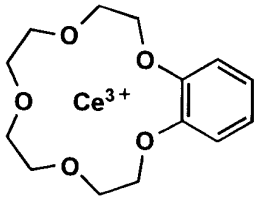
【０１６１】
本発明で用いられるシランカップリング剤としては、日本ユニカー株式会社発行（１９９７年８月２日）の「ＮＵＣシリコーン　シランカップリング剤」カタログに記載されているものがそのまま使え、その具体例としては、例えば、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）－エチルトリアルコキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ－アクリロイルオキシ－ｎ－プロピルトリ－ｎ－プロピルオキシシラン、γ－メタクリロイルオキシ－ｎ－プロピル－ｎ－プロピルオキシシラン、ジ（γ－アクリロイルオキシ－ｎ－プロピル）ジ－ｎ－プロピルオキシシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。
【０１６２】
本発明で用いられる微粒子としては、無機微粒子であることが好ましく、例えば、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛等の微粒子が挙げられる。
【０１６３】
また、特にＳｏｌ－Ｇｅｌ法で製造する場合、蛍光体の前駆溶液または一次粒子を含む液を透明基板に印刷法やインクジェット法等でパターニングした後に焼成や還元処理等の結晶化処理または高輝度化処理を施しても良い。
【０１６４】
次に、本発明における希土類錯体系蛍光体としては、希土類金属としてＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ等を有するものが挙げられ、錯体を形成する有機配位子としては、芳香族系、非芳香族系のどちらでも良く、好ましく下記一般式（１）又は一般式（Ｒ２）で表される化合物が好ましい。
【０１６５】
一般式（１）
Ｘａ－（Ｌａ）－（Ｌｂ）ｎ－（Ｌｃ）－Ｙａ
［式中、Ｌａ、Ｌｂ、Ｌｃはそれぞれ独立に２個以上の結合手を持つ原子を表わし、ｎは０または１を表わし、ＸａはＬａの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わし、ＹａはＬｃの隣接位に配位可能な原子を有する置換基を表わす。さらにＸａの任意の部分とＬａとは互いに縮合して環を形成してもよく、Ｙａの任意の部分とＬｃとは互いに縮合して環を形成してもよく、ＬａとＬｃとは互いに縮合して環を形成してもよく、さらに分子内に芳香族炭化水素環または芳香族複素環が少なくとも一つ存在する。ただし、Ｘａ－（Ｌａ）－（Ｌｂ）ｎ－（Ｌｃ）－Ｙａがβ－ジケトン誘導体やβ－ケトエステル誘導体、β－ケトアミド誘導体又は前記ケトンの酸素原子を硫黄原子又は－Ｎ（Ｒ１）－に置き換えたもの、クラウンエーテルやアザクラウンエーテルまたはチアクラウンエーテルまたはクラウンエーテルの酸素原子を任意の数硫黄原子または－Ｎ（Ｒ１）－に置き換えたクラウンエーテルを表わす場合には芳香族炭化水素環または芳香族複素環は無くてもよい。］
一般式（１）において、ＸａおよびＹａで表される配位可能な原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、特に酸素原子、窒素原子、硫黄原子であることが好ましい。
【０１６６】
一般式（１）において、Ｌａ、Ｌｂ、Ｌｃで表される２個以上の結合手を持つ原子としては、特に制限はないが、代表的には炭素原子、酸素原子、窒素原子、シリコン原子、チタン原子等が挙げられるが、このましいものは炭素原子である。
【０１６７】
以下に一般式（１）で表される希土類錯体系蛍光体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
【０１６８】

【化３８】

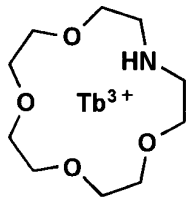
RE－1



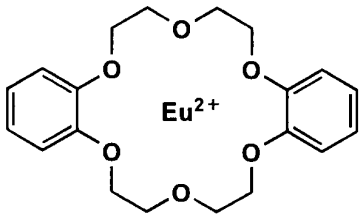
RE－2



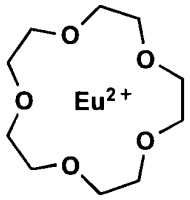
RE－3



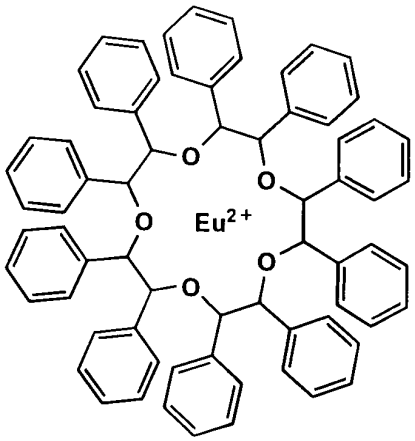
RE－4



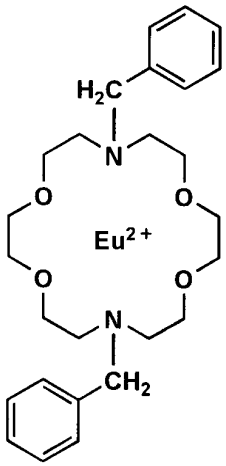
RE－5



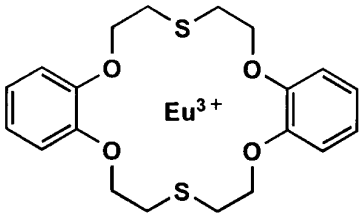
RE－6



RE－7



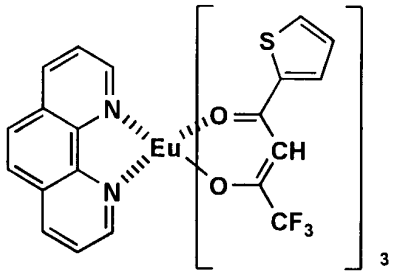
RE－8



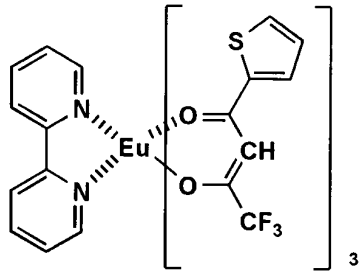
【０１６９】

【化３９】

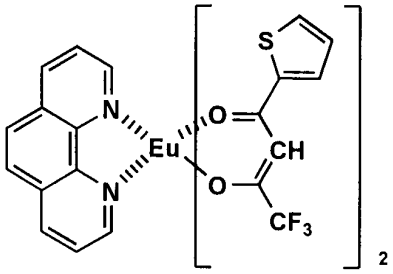
RE－9



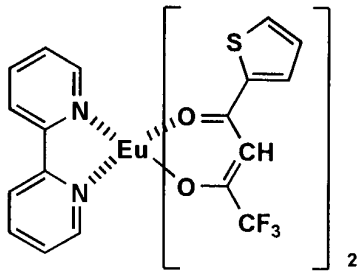
RE－13



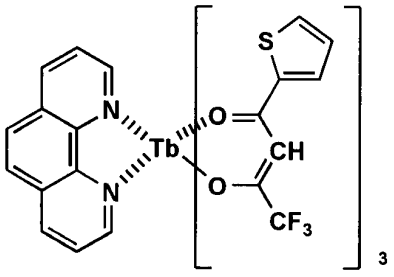
RE－10



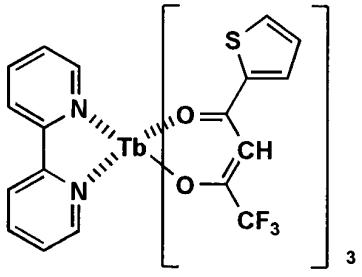
RE－14



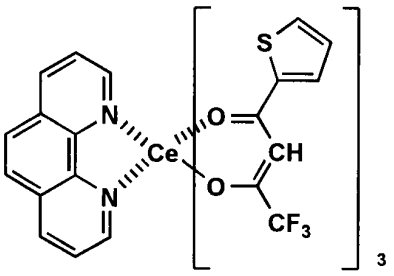
RE－11



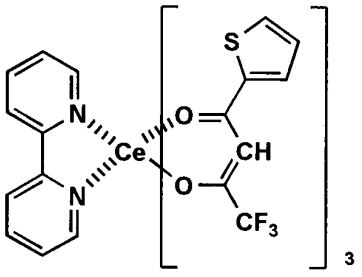
RE－15



RE－12



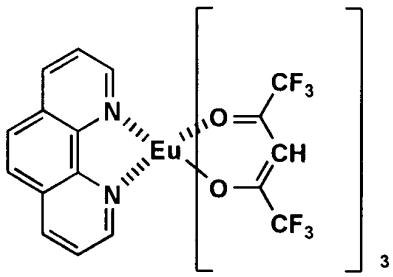
RE－16



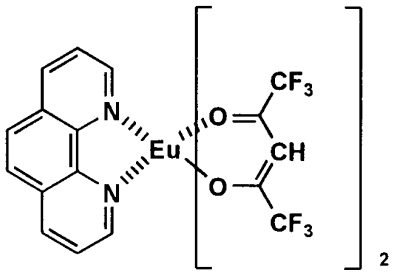
【０１７０】

【化４０】

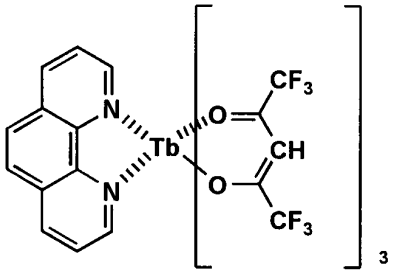
RE－17



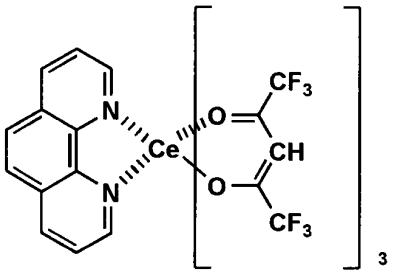
RE－18



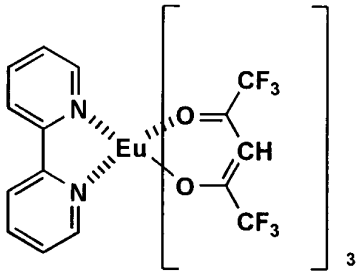
RE－19



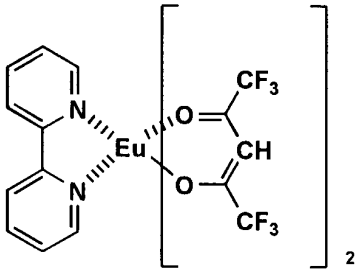
RE－20



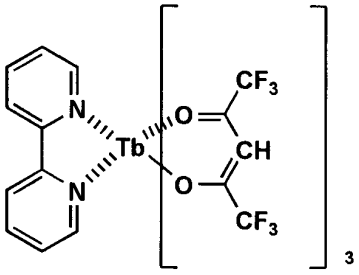
RE－21



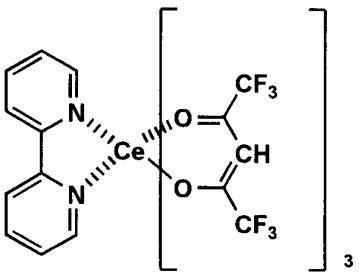
RE－22



RE－23



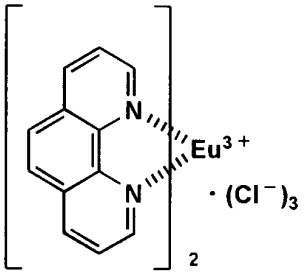
RE－24



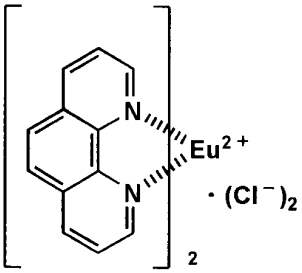
【０１７１】

【化４１】

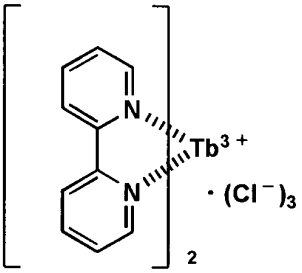
RE－25



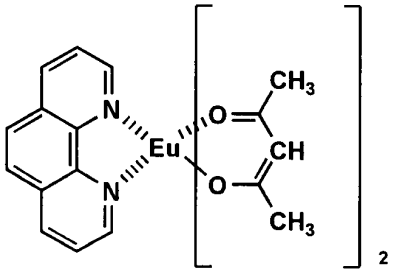
RE－26



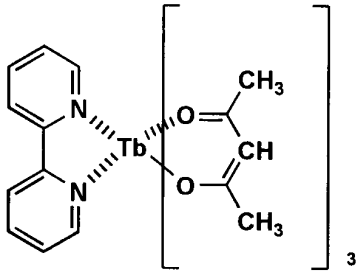
RE－27



RE－28



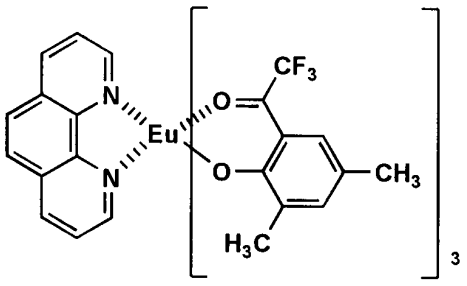
RE－29



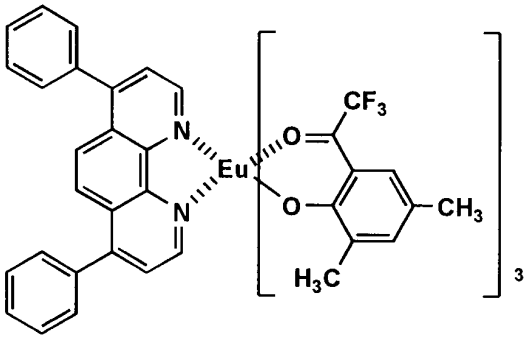
【０１７２】

【化４２】

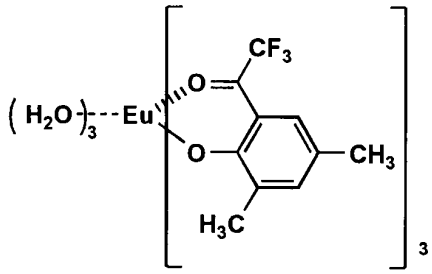
RF－1



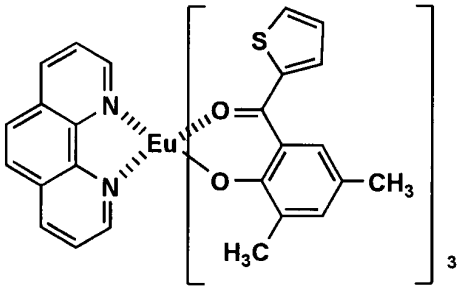
RF－2



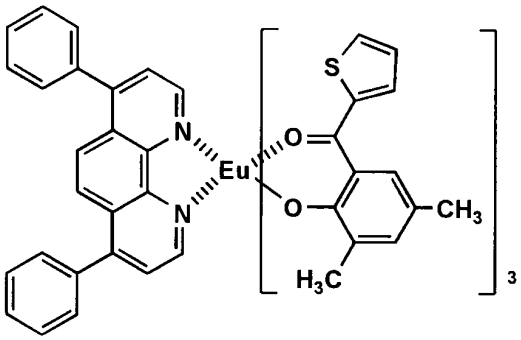
RF－3



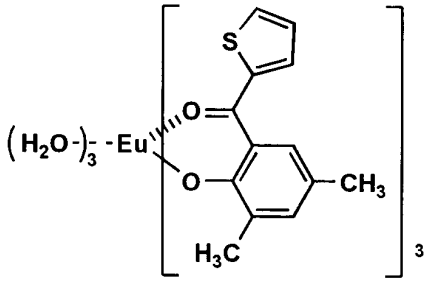
RF－4



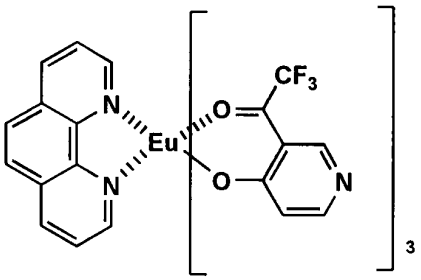
RF－5



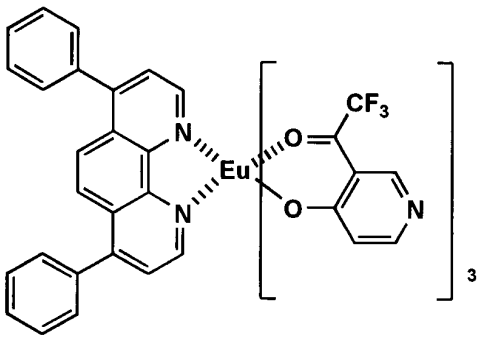
RF－6



RF－7



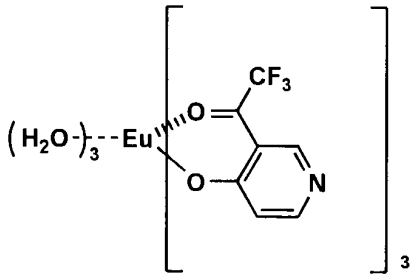
RF－8



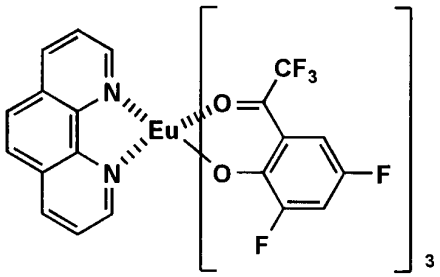
【０１７３】

【化４３】

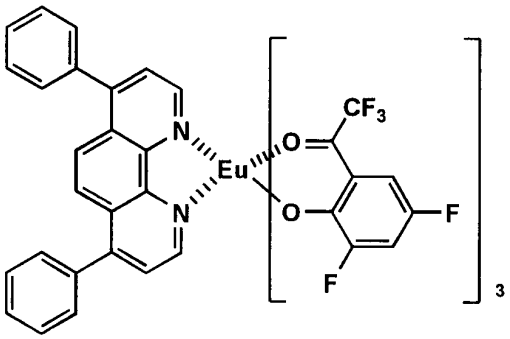
RF－9



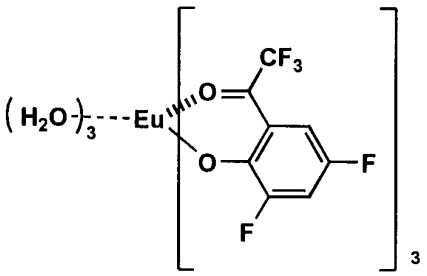
RF－10



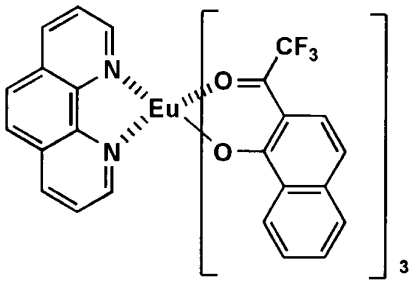
RF－11



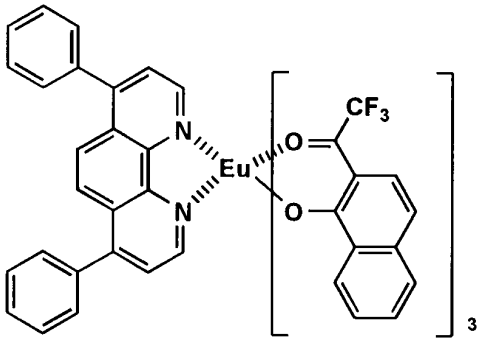
RF－12



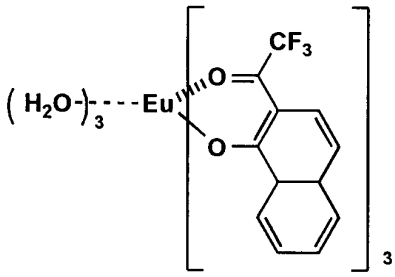
RF－13



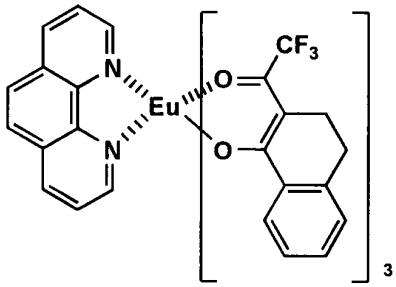
RF－14



RF－15



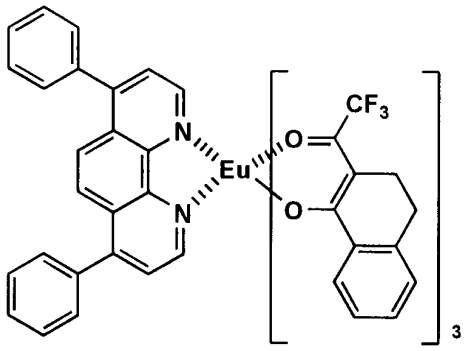
RF－16



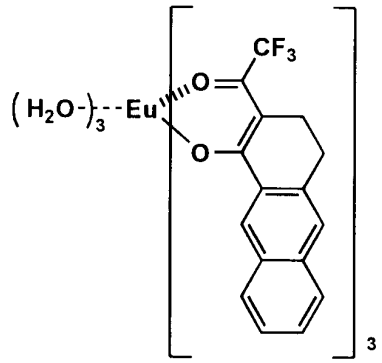
【０１７４】

【化４４】

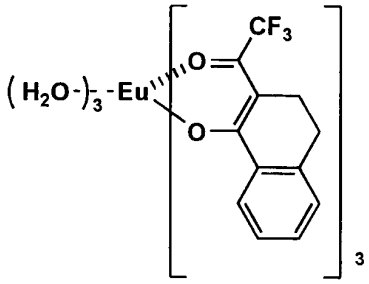
RF－17



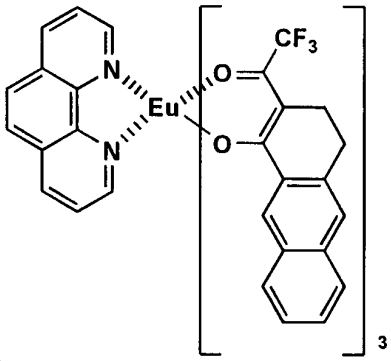
RF－21



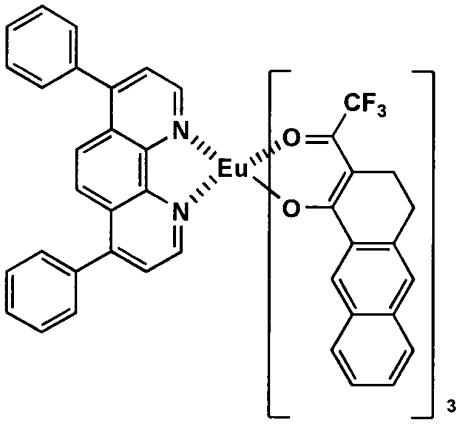
RF－18



RF－19



RF－20



【０１７５】

次に、色変換フィルターについて説明する。

【０１７６】

色変換フィルターとは、光源の色（発光色）を所望の色に変換するのに用いられる波長変換素子のことであり、基本的には光源の最大極大波長よりも１０ｎｍ以上長波長に波長を変換できる波長変換素子であり、具体的な用途としては、特開平３－１５２８９７号、

同９－２４５５１１号、同１１－２９７４７７号等に記載されたフルカラーディスプレイ用フィルター（青色の光源から緑および赤に変換し、それらをストライプ状に配置することによって青、緑、赤の発光を可能とする色変換フィルター）、照明や液晶ディスプレーのバックライト用の白色発光用フィルター（４００～７００ｎｍの可視領域の光を幅広く発光させる色変換フィルター）、ネオンサインや自動車の計器類の部分発光用フィルター（必要に応じた場所に必要な色を表示するための色変換フィルター）などがその代表例として挙げられる。

【実施例】

【０１７７】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【０１７８】

実施例（１－１）　エレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）の作製

陽極としてガラス上にＩＴＯを１５０ｎｍ成膜した基板（ＮＨテクノグラス社製ＮＡ－４５）にパターニングを行った後、このＩＴＯ透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、ＵＶオゾン洗浄を５分間行なった。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）〔１，１’－ビフェニル〕－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）２００ｍｇを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）２００ｍｇを入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートにトリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム（Alq_3）を２００ｍｇ入れ、真空蒸着装置に取付けた。次いで、真空槽を4×10^{-4}Ｐａまで減圧した後、ＴＰＤの入った前記加熱ボートに通電して、２２０℃まで加熱し、蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓｅｃで透明支持基板に蒸着し、膜厚６０ｎｍの正孔注入層を設けた。さらに、ＰＱＰの入った前記加熱ボートを通電して２２０℃まで加熱し、蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓｅｃで前記正孔注入層上に蒸着して膜厚４０ｎｍの発光層を設けた。さらに、Alq_3の入った前記加熱ボートを通電して２５０℃まで加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで前記発光層の上に蒸着して膜厚２０ｎｍの電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次に、真空槽をあけ、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム３ｇを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を０．５ｇ入れ、再び真空槽を2×10^{-4}Ｐａまで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度１．５～２．０ｎｍ／ｓｅｃでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度０．１ｎｍ／ｓｅｃで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、エレクトロルミネッセンス素子ＵＶ－１を作製した。

【０１７９】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、発光最大波長３８０ｎｍの発光を得た。

【０１８０】

実施例（１－２）　比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｂ－１）の作製

（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を４，４’－ビス（２，２’－ジフェニルビニル）ビフェニル（ＤＰＶＢｉ）に置き換えた以外は（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｂ－１）を作製した。

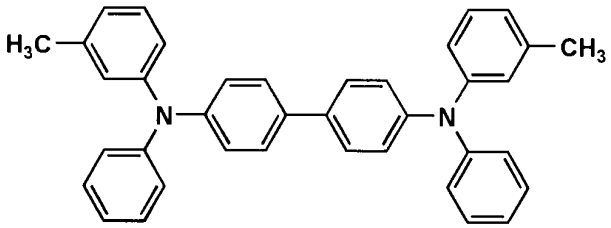
【０１８１】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、発光最大波長４７５ｎｍの青色の発光を得た。

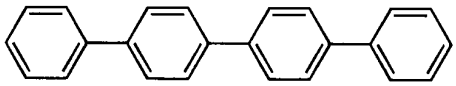
【０１８２】

【化４５】

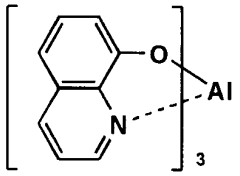
TPD



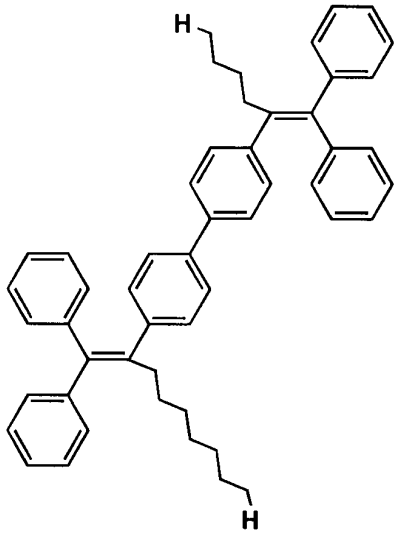
PQP



Alq_3



DPVBi



【０１８３】

実施例（２－１）　例示化合物（ＧＬ－１０）　$Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$の合成

０．０１６モルのアンモニアを含有するアンモニア水にエタノール１５０ｍｌと水１５０ｍｌを加えアルカリ液を作製した。

【０１８４】

さらにテトラエトキシシラン８．３３ｇ（０．０４モル）とユーロピウム（ＩＩＩ）アセチルアセトナート錯体２水和物０．０９７ｇ（０．２ミリモル）を１５０ｍｌのエタノールに溶解した溶液を室温下にて前記アルカリ液中に滴下速度約１ｍｌ／ｍｉｎで撹拌しながら添加し、ゾル液を調整した。得られたゾルをエバポレータで約１５倍（約３０ｍｌ）に濃縮し、これに０．３ｍｏｌ／ｌの硝酸バリウム水溶液を２９５ｍｌ添加しゲル化させた。

【０１８５】

得られた湿潤ゲルは密閉容器中、６０℃で一晩熟成させた。その後エタノール（約３０

０ｍｌ）中に攪拌分散させ、濾紙（Ａｄｖａｎｔｅｃ　５Ａ）を用いた吸引濾過により分取し、室温で乾燥した。乾燥ゲルは、５％　$Ｈ_2$－$Ｎ_2$雰囲気中、１０００℃で２時間熱処理を施し、太陽光下で薄緑色に光る無機蛍光体　ＧＬ－１０　（$Ｂａ_2ＳｉＯ_4$：$Ｅｕ^{2+}$０．００５）　２．７ｇを得た。

【０１８６】

ＧＬ－１０　の成分組成はＸＲＤスペクトルにより分析した。その結果主成分は$Ｂａ_2ＳｉＯ_4$、微量含まれる副成分は$ＢａＳｉＯ_3$と$Ｂａ_3ＳｉＯ_5$であることがわかった。

【０１８７】

ＧＬ－１０の平均粒径は１．０５μｍ、発光極大波長は５００ｎｍ（励起光４０５ｎｍ）の緑色に発光する蛍光体であることがわかった。

【０１８８】

また、同様な方法で、赤色発光微粒子無機蛍光体（ＲＬ－５）（平均粒径約０．８５μｍ、極大発光波長６１０ｎｍ（励起光３７５ｎｍ））と青色発光無機蛍光体（ＢＬ－３）（平均粒径０．９０μｍ、極大発光波長４３２ｎｍ（励起光３７５ｎｍ））を得た。

【０１８９】

実施例（２－２）　微粒子無機蛍光体の表面物性改質

平均粒径５ｎｍのエアロジル０．１６ｇにエタノール１５ｇおよびγ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン０．２２ｇを加えて開放系室温下１時間攪拌した。この混合物と無機蛍光体（ＧＬ－１０）２０ｇとを乳鉢に移し、よくすり混ぜた後、７０℃のオーブンで２時間、さらに１２０℃のオーブンで２時間加熱し、表面改質した（ＧＬ－１０）を得た。

【０１９０】

また、同様にして、ＲＬ－５とＢＬ－３の表面改質も行った。

【０１９１】

実施例（２－３）　比較無機蛍光体の表面物性改良

無機蛍光体（ＲＬ－５）を化成オプトニクス社製ＫＸ－６０５（$Ｚｎ_2ＳｉＯ_4$：$Ｍｎ^{2+}$、平均粒径７μｍ、極大発光波長５７０ｎｍ（励起光３４３ｎｍ））に置き換えた以外は上記（２－２）記載の方法と全く同じ方法でＫＸ－６０５の表面改質を行った。

【０１９２】

実施例（３－１）　無機蛍光体を用いた色変換フィルターの作製

上記の表面改質を施した赤色発光無機蛍光体（ＲＬ－５）１０ｇに、トルエン／エタノール＝１／１の混合溶液（３００ｇ）で溶解されたブチラール（ＢＸ－１）３０ｇを加え、攪拌した後、Ｗｅｔ膜厚２００μｍでガラス上に塗布した。得られた塗布済みガラスを１００℃のオーブンで４時間加熱乾燥して、色変換フィルター（Ｆ－１）を作成した。

【０１９３】

また、これと同じ方法で緑色発光無機蛍光体（ＧＬ－１０）を塗設した色変換フィルター（Ｆ－２）および青色発光無機蛍光体（ＢＬ－３）を塗設した色変換フィルター（Ｆ－３）を作成した。

【０１９４】

さらに、同様な方法で比較無機蛍光体ＫＸ－６０５（表面改質処理を施したもの）を塗設した比較用色変換カラーフィルター（Ｆ－４）を作成した。

【０１９５】

色変換フィルターＦ－１、Ｆ－２およびＦ－３はほぼ無色で透明なフィルターであるのに対し、比較の色変換フィルターＦ－４は白色に濁りほとんど光透過性がなかった。

【０１９６】

可視光透過率はＦ－１が５４％、Ｆ－２が５７％、Ｆ－３が５７％、Ｆ－４が４％であった。

【０１９７】

実施例（３－２）　希土類錯体系蛍光体を用いた色変換フィルターの作成

トルエン／エタノール＝１／１の混合溶液（３００ｇ）で溶解されたブチラール（ＢＸ－

１）３０ｇに希土類錯体系蛍光体（ＲＥ－１７）３ｇを溶解し、厚さ８０μｍのポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）フィルム上にＷｅｔ膜厚１５０μｍで塗布し、温風乾燥して、赤色発光の色変換フィルター（Ｆ－５）を作成した。

【０１９８】

また、これと同様に、ＲＥ－１７の替わりにＲＥ－２３を用いて、緑色発光の色変換フィルター（Ｆ－６）を作成した。

【０１９９】

さらに、ＲＥ－１７の替わりにＲＥ－１を用いて、青色発光の色変換フィルター（Ｆ－７）を作成した。

【０２００】

実施例（３－３）　蛍光色素を用いた色変換フィルターの作成（比較）

上記（３－２）のＲＥ－１７の替わりに蛍光色素　クマリン６　２．０ｇと蛍光顔料ソルベントイエロー１１６　０．５ｇに替えた以外は（３－２）と同様な方法で比較となる青色光励起緑色発光の色変換フィルター（Ｆ－８）を作成した。

【０２０１】

また、（３－２）のＲＥ－１７の替わりに蛍光顔料ソルベントイエロー１１６を１．０ｇ、ベーシックバイオレット１１を０．５ｇおよびローダミン６Ｇを０．５ｇに替えた以外は（３－２）と同様な方法で比較となる青色光励起赤色発光の色変換フィルター（Ｆ－９）を作成した。

【０２０２】

（１－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）と（３－１）で作製した色変換フィルター（Ｆ－１）を重ね乾燥窒素ガス雰囲気下で１２Ｖ直流電圧をかけると、色変換フィルターから発光する輝度は、２６ｃｄ／ｍ^{2}であり、ＣＩＥ色度座標はｘ＝０．６４、ｙ＝０．２９で赤色（レッド）の発光がでていることを観測した。

【０２０３】

実施例（４－１）　（エレクトロルミネッセンス素子の発光効率、寿命および色調の評価）

エレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）および比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｂ－１）の各々に色変換フィルターまたは比較の色変換フィルターを蛍光体層がエレクトロルミネッセンス素子の発光面と相対するように重ね、温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１２Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光効率（ｌｍ／Ｗ）および輝度の半減する時間を測定した。発光効率は試料Ｎｏ．７の発光効率を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．８の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表１に示す。

【０２０４】

【表１】

No.	エレクトロルミネッセンス素子	色変換フィルター	発光効率（相対値）	発光色	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
1	ＵＶ－１	Ｆ－１	71	赤	169	参　考
2	ＵＶ－１	Ｆ－５	68	赤	156	参　考
3	Ｂ－１	Ｆ－９	25	赤	103	比較例
4	ＵＶ－１	Ｆ－２	165	緑	186	参　考
5	ＵＶ－１	Ｆ－４	15	緑	161	比較例
6	ＵＶ－１	Ｆ－６	155	緑	162	参　考
7	Ｂ－１	Ｆ－８	100	青	100	比較例
8	ＵＶ－１	Ｆ－３	111	青	186	参　考
9	ＵＶ－１	Ｆ－７	108	青	169	参　考

【０２０５】
表１より、赤色に発光する、色変換フィルターを有するエレクトロルミネッセンス素子（試料Ｎｏ．１および２）は比較の試料Ｎｏ．３に比べ発光効率が高く寿命も長いことがわかった。さらに発光色も該試料の方が好ましい色調であった。
【０２０６】
また、緑色に発光する、色変換フィルターを有するエレクトロルミネッセンス素子（試料Ｎｏ．４および６）は色変換フィルターに従来の無機系蛍光体を使用した比較の試料Ｎｏ．５に比べて圧倒的に発光効率が高いことがわかった。さらに青色発光のエレクトロルミネッセンス素子と色変換フィルターとの組み合わせである試料Ｎｏ．７と比べても、発光効率が高く、寿命も長いことがわかった。さらに発光色も比較試料より好ましい色調であった。
【０２０７】
さらに青色に発光する試料Ｎｏ．８および９においても高い発光効率と高い経時安定性が確認された。
【０２０８】
実施例（５－１）　（ＬＥＤ素子の評価）
日亜化学（株）製紫外発光ＬＥＤ素子（ＵＶ　ＬＥＤ　Ｌａｍｐ）にＬＥＤ素子側に蛍光体層が近づくように色変換フィルター（Ｆ－１）、（Ｆ－５）をそれぞれ重ねて電圧をかけ発光したところ輝度、色調ともに良好な赤色光を発した。同様に色変換フィルター（Ｆ－２）、（Ｆ－６）をそれぞれ重ねて電圧をかけ発光したところ輝度、色調ともに良好な緑色光を発した。同様に色変換フィルター（Ｆ－３）、（Ｆ－７）をそれぞれ重ねて電圧をかけ発光したところ輝度、色調ともに良好な青色光を発した。
【０２０９】
実施例（６－１）　化合物Ｎ－７を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｎ７）の作製
実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を化合物Ｎ－７に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｎ７）を作製した。
【０２１０】
この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、紫色の発光を得た。
【０２１１】
実施例（６－２）　化合物Ａ－３を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ａ３）の作製

実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を本発明の化合物Ａ－３に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ａ３）を作製した。

【０２１２】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、薄紫色の発光を得た。

【０２１３】

実施例（６－３）　化合物Ｂ－１を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｂ１）の作製

実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を化合物Ｂ－１に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｂ１）を作製した。

【０２１４】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、紫色の発光を得た。

【０２１５】

実施例（６－４）　化合物Ｄ－５を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｄ５）の作製

実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を化合物Ｄ－５に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｄ５）を作製した。

【０２１６】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、紫色の発光を得た。

【０２１７】

実施例（６－５）　化合物Ｆ－１を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｆ１）の作製

実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を化合物Ｆ－１に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｆ１）を作製した。

【０２１８】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、紫色の発光を得た。

【０２１９】

実施例（７－１）　（本発明の近紫外～紫発光化合物の評価）

上記実施例（６－１）～（６－５）で作成した近紫外～紫発光のエレクトロルミネッセンス素子およびその比較として実施例（１－１）で作成した従来の発光材料を用いて作成したエレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）の各々に色変換フィルター　Ｆ－２を蛍光体層がエレクトロルミネッセンス素子の発光面と相対するように重ね、温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．７０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．７０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表２に示す。

【０２２０】

【表２】

No.	エレクトロルミネッセンス素子	色変換フィルター	発光輝度（相対値）	発光色	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
701	ＵＶ－１	Ｆ－２	100	緑	100	参　考
702	Ｓ－Ｎ７	Ｆ－２	178	緑	227	参　考
703	Ｓ－Ａ３	Ｆ－２	456	緑	340	比較例
704	Ｓ－Ｂ１	Ｆ－２	320	緑	270	参　考
705	Ｓ－Ｄ５	Ｆ－２	540	緑	215	比較例
706	Ｓ－Ｆ１	Ｆ－２	312	緑	359	参　考

【０２２１】
表２より明らかなように、発光化合物（Ａ－３、Ｂ－１、Ｄ－５、Ｆ－１）を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ａ３、Ｓ－Ｂ１、Ｓ－Ｄ５、Ｓ－Ｆ１）は、従来の発光化合物を用いたエレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）に比べ、同じ色変換フィルターを用いた際の発光輝度が非常に高く、さらに寿命も大幅に改善されることがわかった。なお、試料Ｎｏ．７０２は、前記発行化合物（Ｎ－１）を用いた。

【０２２２】
（可視領域に発光する化合物を使用したエレクトロルミネッセンス素子の作製）
実施例（８－１）　本発明の化合物Ｃ－８を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｃ８）の作製
実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を本発明の化合物Ｃ－８に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｃ８）を作製した。

【０２２３】
この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、青緑色の発光を得た。

【０２２４】
実施例（８－２）　本発明の化合物Ｅ－１を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｅ１）の作製
実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を本発明の化合物Ｅ－１に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｅ１）を作製した。

【０２２５】
この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、緑色の発光を得た。

【０２２６】
実施例（８－３）　化合物Ｆ－７を使用したエレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｆ７）の作製
実施例（１－１）の発光体ｐ－クウオーターフェニル（ＰＱＰ）を化合物Ｆ－７に置き換えた以外は実施例（１－１）と全く同じ方法で作製した比較用エレクトロルミネッセンス素子（Ｓ－Ｆ７）を作製した。

【０２２７】
この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、青色の発光を得た。

【０２２８】
（本発明の化合物と公知の類似化合物との性能比較）
実施例（９－１）比較のエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の作製

実施例（１－１）と同様な方法を用い、図１０１に示す構成のエレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【０２２９】

第１層の正孔輸送層にＮＰＢを７０ｎｍの厚さで、第２層の発光層にＺｎ（ＢＯＸ）２を５０ｎｍの厚さで、第３層の電子輸送層にＯＸＤ－７を３０ｎｍの厚さで積層した以外は実施例（１－１）のエレクトロルミネッセンス素子（ＵＶ－１）と全く同様の手法で比較のエレクトロルミネッセンス素子ＣＦ－１を作製した。

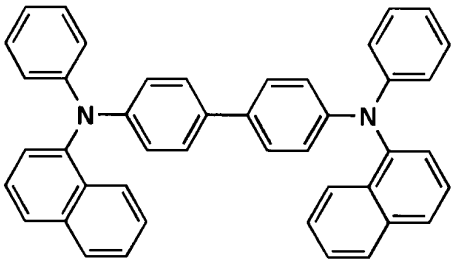
【０２３０】

この素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として直流１０ボルトを印加したところ、青色の発光を得た。

【０２３１】

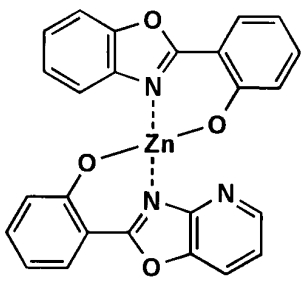
【化４６】

NPB



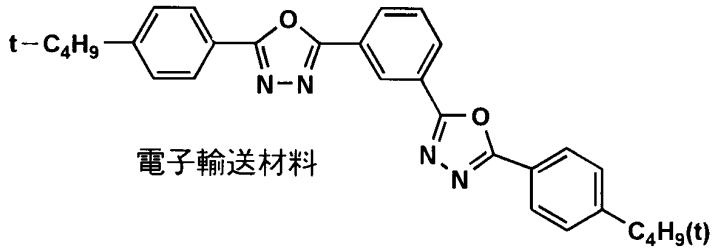
正孔輸送材料

Zn(BOX)$_2$



発光材料

OXD－7



電子輸送材料

【０２３２】

実施例（９－２）トリアリールアミン系化合物の性能比較（正孔輸送材料としての評価）

実施例（９－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の第１層の正孔輸送材料であるＮＰＢのみを表３に示す化合物に替えたエレクトロルミネッセンス素子（９２０１～９２１４）を作製した。

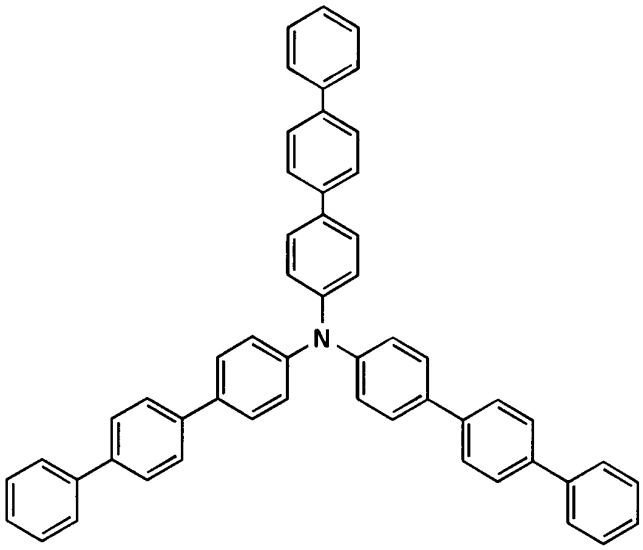
【０２３３】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９２０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９２０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表３に示す。

【０２３４】

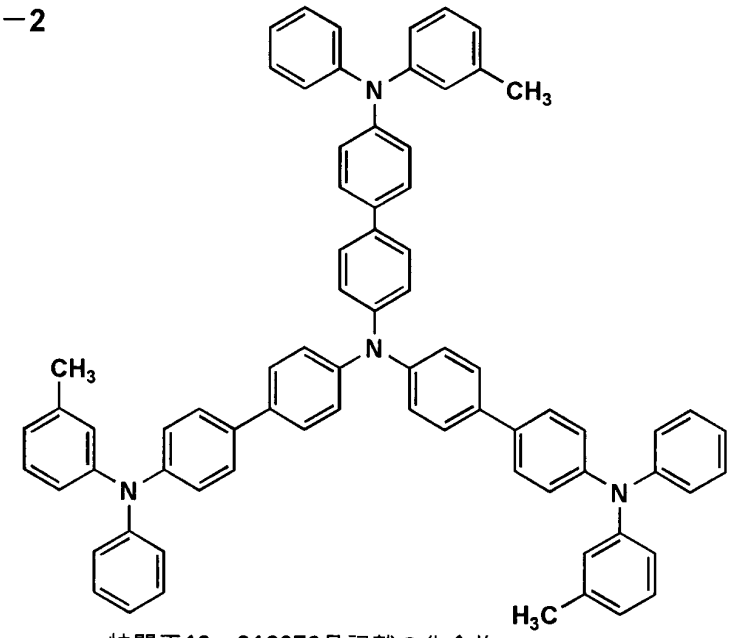
【化４７】

QA－1



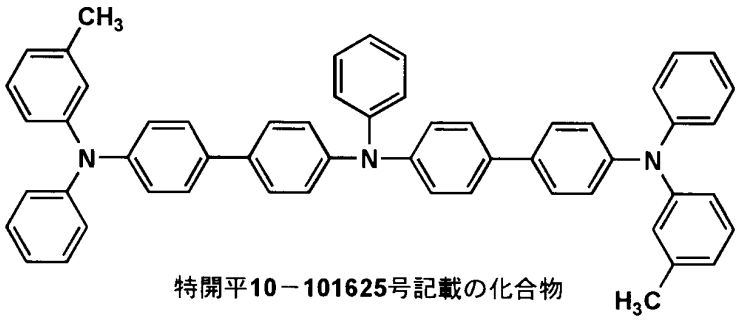
J.MATER.CHEM. ,1982, 2(10), 1109－1110記載の化合物

QA－2



特開平10－312073号記載の化合物

QA－3

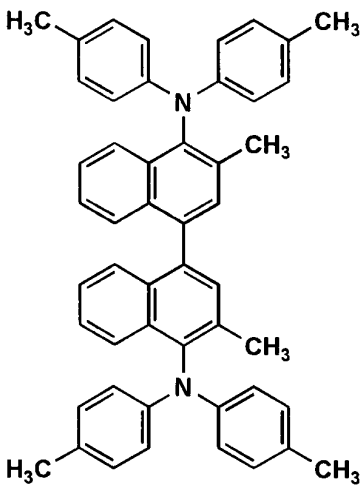


特開平10－101625号記載の化合物

【０２３５】

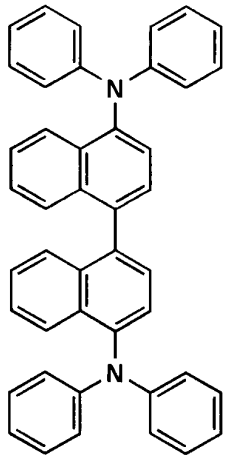
【化４８】

QA－4



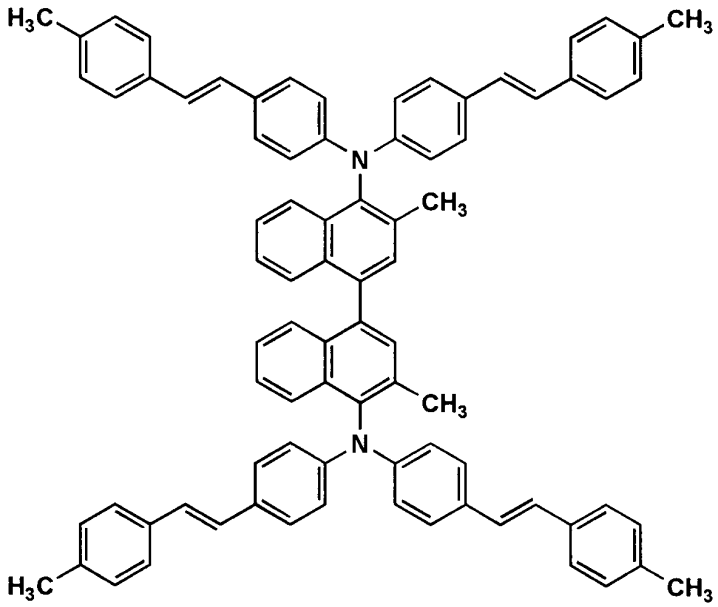
特開平11－152253号記載の化合物

QA－5



特開平11－152253号記載の化合物

QA－6



特開平11－152253号記載の化合物

【０２３６】

【表３】

No.	第１層の正孔輸送材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9200	ＮＰＢ	124	青	77	比較例
9201	ＱＡ－１	100	青	100	比較例
9202	ＱＡ－２	103	青	112	比較例
9203	ＱＡ－３	97	青	87	比較例
9204	ＱＡ－４	95	青	110	比較例
9205	ＱＡ－５	90	青	103	比較例
9206	ＱＡ－６	87	青	108	比較例
9207	Ａ－３	185	青	217	参　考
9208	Ａ－５	181	青	256	参　考
9209	Ａ－13	216	青	166	参　考
9210	Ａ－６	190	青	201	参　考
9211	Ａ－18	211	青	175	参　考
9212	Ａ－19	237	青	211	参　考
9213	Ｆ－１	222	青	215	参　考
9214	Ｆ－12	210	青	201	参　考

【０２３７】
表３から明らかなように、トリアリールアミン系化合物をエレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送材料として使用した試料（Ｎｏ．９２０７～９２１４）は何れも発光輝度が高くまた素子の発光寿命も長いことがわかる。
【０２３８】
例えば、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ－ｐ－ターフェニルアミン（ＱＡ－１）を使用した試料（Ｎｏ．９２０１）に対し、結合軸を３つ有する化合物Ａ－３では約２倍の発光輝度と２倍以上の寿命があることがわかる。
【０２３９】
また、３つ以上のトリアリールアミン部分を有するＱＡ－２およびＱＡ－３を用いた試料（Ｎｏ．９２０２、９２０３）に対しては、３つのトリアリールアミン部分を持ち且つＣ２対称軸を分子内に３つ有する化合物（Ａ－１３）を使用した試料（９２０９）の方が発光輝度、寿命ともに高いことがわかった。
【０２４０】
同様に、ベンジジン（ナフチジン）誘導体である比較化合物ＱＡ－４、ＱＡ－５およびＱＡ－６に比べ、化合物Ａ－６、Ａ－１８、Ａ－１９およびＦ－１はそれを正孔輸送層に用いたエレクトロルミネッセンス素子において高い発光輝度と長い発光寿命とが両立されることがわかった。
【０２４１】
つまり、分子内に２つ以上のアトロプ結合軸を持つビアリール基を有する本発明のトリアリールアミン系化合物は全般的に、アトロプ結合軸を持つビアリール基を有さないか、もしくは１個だけ有する化合物に比べ、それを正孔輸送材料に用いたエレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送機能が高くさらに寿命が長いことがこの結果から明らかになった。
【０２４２】
実施例（９－３）トリアリールアミン系化合物の性能比較（正孔輸送材料兼発光材料としての評価）

実施例（９－１）および（９－２）のエレクトロルミネッセンス素子の作成において、第２層（発光層）を蒸着しない以外は同様の方法で図１０２に示す第１層（正孔輸送層兼発光層）と第３層（電子輸送層）の２層構成とした有機ＥＬ（９３００～９３１２）を作製した。

【０２４３】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９３０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９３０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表４に示す。

【０２４４】

【表４】

No.	第１層の正孔輸送材料兼発光材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9300	ＮＰＢ	63	青	92	比較例
9301	ＱＡ－１	100	青	100	比較例
9302	ＱＡ－２	15	青	95	比較例
9303	ＱＡ－３	56	青	82	比較例
9304	ＱＡ－４	89	青	108	比較例
9305	ＱＡ－５	72	青	93	比較例
9306	ＱＡ－６	211	青	90	比較例
9307	Ａ－３	312	青	191	参　考
9308	Ａ－５	256	青	209	参　考
9309	Ａ－13	271	青	181	参　考
9310	Ａ－６	288	青	200	参　考
9311	Ａ－18	270	青	182	参　考
9312	Ａ－19	279	青	218	参　考
9313	Ｆ－１	277	青	210	参　考
9314	Ｆ－12	245	青	232	参　考

【０２４５】

表４からわかるように、比較のトリアリールアミン系化合物（ＮＰＢ、ＱＡ－１～ＱＡ－６）は何れも正孔輸送材料兼発光材料になることがわかるが、何れの場合も発光輝度が低くまた寿命も短い。

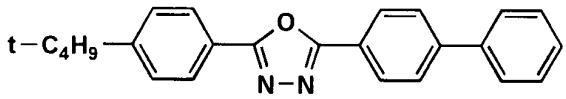
【０２４６】

それに対しアトロプ結合軸を持つビアリール基を分子内に２個以上有するトリアリールアミン系化合物を用いたエレクトロルミネッセンス素子では、高い発光輝度と長い寿命とを両立しうることがわかった。

【０２４７】

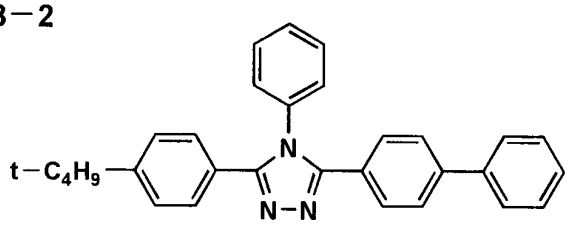
【化４９】

QB－1



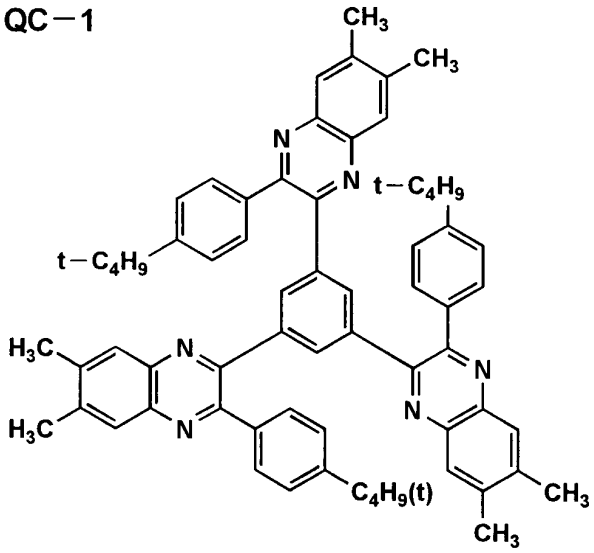
Appl.Phys.lett.,55,1489(1989)記載の化合物

QB－2



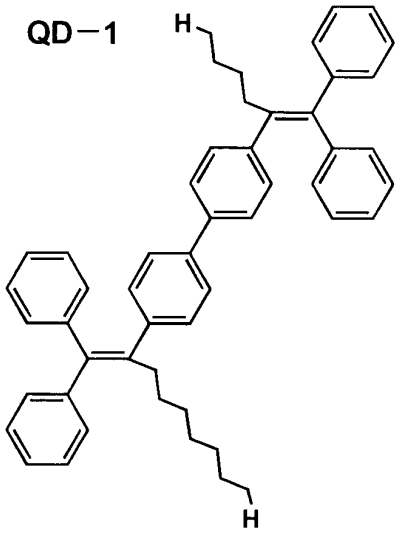
Jpn,J.Appl.Phys.,32,L917(1993)記載の化合物

QC－1



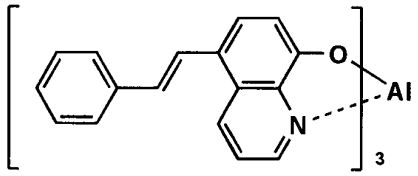
Macromolacules,31,6434(1998)記載の化合物

QD－1



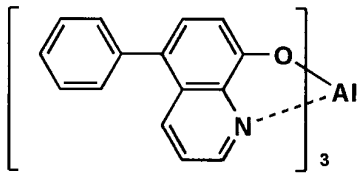
Appl.Phys.lett.,87,3853(1995)記載の化合物

QE－1



特開平9－255686号記載の化合物

QE－2



特開平10－261489号記載の化合物

【０２４８】

実施例（９－４）５員複素環化合物の性能比較（電子輸送材料としての評価）

実施例（９－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の第３層の電子輸送材料であるＯＸＤ－７のみを表５に示す化合物に替えたエレクトロルミネッセンス素子（９４０１～９４１１）を作製した。

【０２４９】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９４０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９４０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表５に示す。

【０２５０】

【表５】

No.	第３層の電子輸送材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9200	ＯＸＤ－７	121	青	128	比較例（CF－1）
9401	ＱＢ－１	100	青	100	比較例
9402	ＱＢ－２	103	青	131	比較例
9403	Ｂ－３	144	青	417	参　考
9404	Ｂ－１	133	青	325	参　考
9405	Ｂ－７	149	青	401	参　考
9406	Ｂ－９	153	青	377	参　考
9407	Ｂ－２	134	青	445	参　考
9408	Ｂ－８	149	青	468	参　考
9409	Ｂ－６	138	青	481	参　考
9410	Ｂ－10	144	青	381	参　考
9411	Ｆ－３	133	青	447	参　考

【０２５１】

表５から明らかなように、５員複素環化合物をエレクトロルミネッセンス素子の電子輸送材料として使用した試料（Ｎｏ．９４０３～９４１１）は、従来の電子輸送材料を用いて作製した試料（９２００、９４０１および９４０２）に比べて何れも発光輝度の向上が認められた。また素子の発光寿命も非常に大きく改善された。このような効果（特に素子の寿命において）は、アトロプ結合軸を持つビアリール基を分子内に１つ有する５員複素環化合物（Ｂ－１、Ｂ－３、Ｂ－７、Ｂ－９、Ｂ－１０）においても十分に発揮されるが、さらに分子内に２つのアトロプ結合軸を持つビアリール基を有する５員複素環化合物（Ｂ－２、Ｂ－８、Ｂ－６、Ｆ－３）ではその効果がより顕著になるという傾向も認められた。

【０２５２】

実施例（９－５）５員複素環化合物の性能比較（電子輸送材料兼発光材料としての評価）

実施例（９－４）のエレクトロルミネッセンス素子の作成において、第２層（発光層）を蒸着しない以外は同様の方法で図１０３に示す第１層（正孔輸送層）と第３層（電子輸送層兼発光層）の２層構成とした有機ＥＬ（９５００～９５１１）を作製した。

【０２５３】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９５０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９５０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表６に示す。

【０２５４】

【表６】

No.	第３層の電子輸送材料兼発光材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9500	ＯＸＤ－７	135	青	122	比較例
9501	ＱＢ－１	100	青	100	比較例
9502	ＱＢ－２	142	青	128	比較例
9503	Ｂ－３	312	青	388	参　考
9504	Ｂ－１	252	青	376	参　考
9505	Ｂ－７	388	青	321	参　考
9506	Ｂ－９	400	青	381	参　考
9507	Ｂ－２	501	青	401	参　考
9508	Ｂ－８	522	青	443	参　考
9509	Ｂ－６	477	青	450	参　考
9510	Ｂ－10	344	青	312	参　考
9511	Ｆ－３	479	青	405	参　考

【０２５５】

表６から明らかなように、５員複素環化合物をエレクトロルミネッセンス素子の電子輸送材料兼発光材料として使用した試料（Ｎｏ．９５０３～９５１１）は、従来の電子輸送材料を用いて作製した試料（９５００、９５０１および９５０２）に比べて何れも発光輝度の大幅な向上が認められた。また素子の発光寿命も非常に大きく改善された。このような効果（特に素子の寿命において）は、アトロプ結合軸を持つビアリール基を分子内に１つ有する５員複素環化合物（Ｂ－１、Ｂ－３、Ｂ－７、Ｂ－９、Ｂ－１０）においても十分に発揮されるが、さらに分子内に２つのアトロプ結合軸を持つビアリール基を有する５員複素環化合物（Ｂ－２、Ｂ－８、Ｂ－６、Ｆ－３）ではその効果がより顕著になるという傾向も認められた。

【０２５６】

実施例（９－６）６員複素環化合物の性能比較（電子輸送材料としての評価）

実施例（９－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の第３層の電子輸送材料であるＯＸＤ－７のみを表７に示す化合物に替えたエレクトロルミネッセンス素子（９６０１～９６０５）を作製した。

【０２５７】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９６０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９６０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表７に示す。

【０２５８】

【表７】

No.	第３層の電子輸送材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9601	ＱＣ－１	100	青	100	比較例
9602	Ｃ－１	131	青	312	本発明
9603	Ｃ－２	185	青	283	本発明
9604	Ｃ－３	133	青	340	本発明
9605	Ｃ－８	167	青	401	本発明

【０２５９】
表７から明らかなように、本発明の６員複素環化合物をエレクトロルミネッセンス素子の電子輸送材料として使用した試料（Ｎｏ．９６０２～９６０５）は、従来の電子輸送材料を用いて作製した試料（９６０１）に比べて何れも発光輝度の向上が認められた。また素子の発光寿命も非常に大きく改善されることがわかった。
【０２６０】
実施例（９－７）６員複素環化合物の性能比較（電子輸送材料兼発光材料としての評価）
実施例（９－６）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（９６０１～９６０５）の第２層（発光層）を取り除き、第１層（正孔輸送）と第３層（電子輸送層層兼発光層）の２層構成とした有機ＥＬ（９７０１～９７０５）を作製した。これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９７０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９７０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表８に示す。
【０２６１】
【表８】

No.	第３層の電子輸送材料兼発光材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9701	ＱＣ－１	100	青	100	比較例
9702	Ｃ－１	140	青	280	本発明
9703	Ｃ－２	209	青	221	本発明
9704	Ｃ－３	139	青	321	本発明
9705	Ｃ－８	205	青	310	本発明

【０２６２】
表８から明らかなように、本発明の６員複素環化合物をエレクトロルミネッセンス素子の電子輸送材料兼発光材料として使用した試料（Ｎｏ．９７０２～９７０５）は、従来の電子輸送材料を用いて作製した試料（９７０１）に比べて何れも発光輝度の大幅な向上が認められた。また素子の発光寿命も非常に大きく改善されることがわかった。
【０２６３】
実施例（９－８）６員複素環化合物のその他の使用例
本発明の化合物Ｃ－９は蛍光性ドーパントとして、従来のキナクリドンおよびＮ，Ｎ’－ジメチルキナクリドン（ＤＭＱＡ）に比べ、Ａｌｑ３等の発光材料との併用で高い発光輝

度と長い寿命が達成されることがわかった。

【０２６４】

また、本発明の化合物Ｃ－６においては、黄緑色に発光する発光材料となることがわかった。

【０２６５】

実施例（９－９）スチルベン系化合物の性能比較（発光材料としての評価）

実施例（９－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の第２層の発光材料であるＺｎ（ＢＯＸ）２のみを表９に示す化合物に替えたエレクトロルミネッセンス素子（９９０１～９９０８）を作製した。

【０２６６】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は試料Ｎｏ．９９０１の発光輝度を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９９０１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表９に示す。

【０２６７】

【表９】

No.	第２層の発光材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
9901	ＱＤ－１	100	青	100	比較例
9902	Ｄ－１	122	青	140	参　考
9903	Ｄ－５	125	青	134	参　考
9904	Ｄ－８	131	青	142	参　考
9905	Ｄ－12	140	青	125	参　考
9906	Ｄ－11	158	青	155	参　考
9907	Ｄ－２	205	青	212	参　考
9908	Ｄ－４	212	青	209	参　考

【０２６８】

表９から明らかなように、５員複素環スチルベン系化合物をエレクトロルミネッセンス素子の発光材料として使用した試料（Ｎｏ．９９０２～９９０８）は、従来の発光材料を用いて作製した試料（９９０１）に比べて何れも発光輝度の向上が認められた。また素子の発光寿命も大きく改善された。このような効果は、アトロプ結合軸を持つビアリール基を分子内に１つ有するスチルベン系化合物（Ｄ－１、Ｄ－５、Ｄ－８、Ｄ－１１、Ｄ－１２）においても十分に発揮されるが、さらに分子内に２つのアトロプ結合軸を持つビアリール基を有するスチルベン系化合物（Ｄ－２、Ｄ－４）ではその効果がより顕著になるという傾向も認められた。

【０２６９】

実施例（９－１０）金属錯体系化合物の性能比較（電子輸送材料兼発光材料としての評価）

実施例（９－１）で作製したエレクトロルミネッセンス素子（ＣＦ－１）の第２層の発光材料であるＺｎ（ＢＯＸ）２を表１０に示す化合物に替え、さらに第３層の電子輸送層を取り除いた正孔輸送層（第１層）と電子輸送層兼発光層（第２層）の２層構成のエレクトロルミネッセンス素子（９１００１～９１００８）を作製した。

【０２７０】

これらの素子のＩＴＯ電極を陽極、マグネシウムと銀からなる対向電極を陰極として温

度２３℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で１５Ｖ直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光効率（ｌｍ／Ｗ）および輝度の半減する時間を測定した。発光効率は試料Ｎｏ．９１００１の発光効率を１００とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は試料Ｎｏ．９１００１の輝度が半減する時間を１００とした相対値で表した。結果を表１０に示す。

【０２７１】

【表１０】

No.	第２層の電子輸送材料兼発光材料	発光輝度（相対値）	発色光	連続発光後の輝度半減時間（相対値）	備　考
91001	ＱＥ－１	100	オレンジ	100	比較例
91002	ＱＥ－２	140	黄	150	比較例
91003	Ｅ－１	312	黄緑	329	参考例
91004	Ｅ－６	421	黄緑	411	参考例
91005	Ｅ－７	235	黄	307	参考例
91006	Ｅ－10	329	黄緑	311	参考例
91007	Ｅ－11	544	緑	289	参考例
91008	Ｆ－５	551	黄緑	423	参　考

【０２７２】

表１０から明らかなように、本発明の金属錯体系化合物をエレクトロルミネッセンス素子の電子輸送材料兼発光材料として使用した試料（Ｎｏ．９１００３～９１００７）は、従来の材料を用いて作製した試料（９１００１および９１００２）に比べて何れも発光効率が良好（発光波長が大きく異なり発光輝度では比較できないため発光効率での比較を行った）であった。また素子の発光寿命も大きく改善されることがわかった。

【０２７３】

エレクトロルミネッセンス材料の代表的合成方法

一般式（Ｎ１）で表される２－アリールフェニルピリジン誘導体は、Ｓｈｕｉｃｈｉ　Ｏｉ，Ｓｕｓｕｍｕ　Ｆｕｋｉｔａ　ａｎｄ　ＹｏｓｈｉｏＩｎｏｕｅ　Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｕｍｕｎ．，１９９８，２４３９－２４４０に記載された方法で合成することができる。

【０２７４】

その他、ビナフチル基を有する種々の化合物の合成は代表的には、スキーム２～スキーム５に示したような合成経路で合成することができる。

【０２７５】

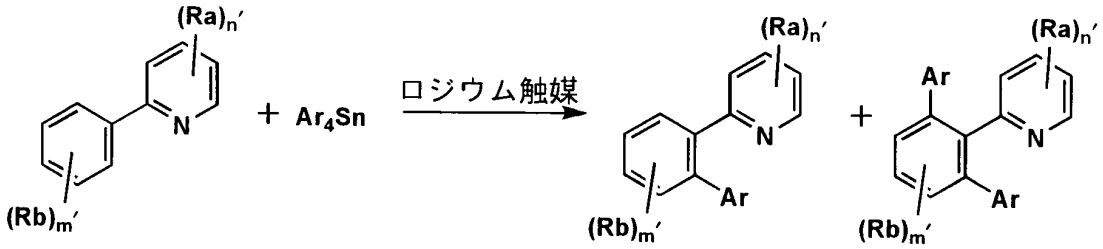
次にその代表例として、スキーム４で示した経路によるトリアリールアミン（Ａ－１８）の合成例を示す。

【０２７６】

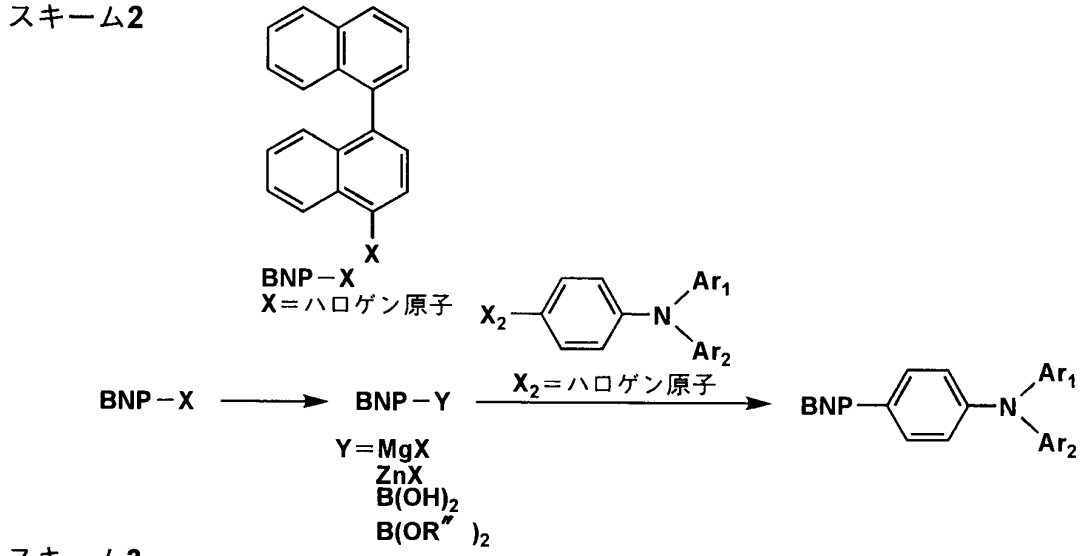
【化５０】

本発明の化合物の代表的な合成方法

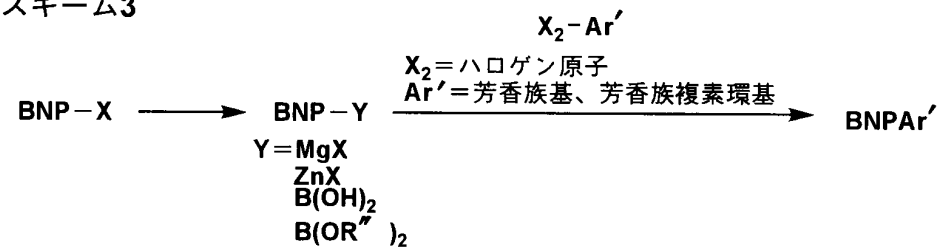
スキーム1



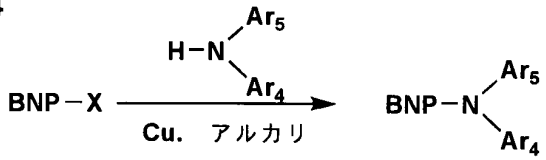
スキーム2



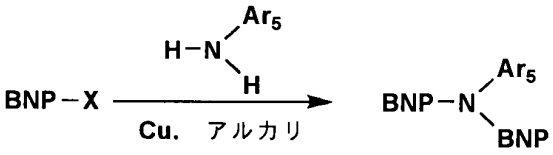
スキーム3



スキーム4



スキーム5



【０２７７】

〔合成例１〕

４－ブロモ－１，１’－ビナフチル〔化合物ＸＸ〕の合成：１，１’－ビナフチル５０ｇ（１９７ｍｍｏｌ）を２０００ｍｌ四つ口フラスコ内で塩化メチレン６００ｍｌに溶解させ、氷浴中において臭素３．４ｍｌ（６５．６ｍｏｌ、３分の１当量）を塩化メチ

レンで１０倍希釈した溶液を滴下した。滴下終了後溶液をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィーによって反応率を確認しながら、さらに臭素溶液を３分の１当量ずつ２回加えた。その後室温で一昼夜撹拌した後、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗生成物をアセトニトリルから再結晶を行ない、さらにメタノールによって懸濁洗浄を２回行なうことによって４－ブロモ－１，１’－ビナフチルを４３．９ｇ　（６７．０％）　得た。

［合成例２］

Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビナフチルベンジジン［化合物Ａ－１８］の合成：５００ｍｌ三ツ口フラスコ内に４－ブロモ－１，１’－ビナフチル１０ｇ（３０．０ｍｍｏｌ）　、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン５．０５ｇ　（１５．０ｍｍｏｌ）、銅粉末を０．４８ｇ　（７．５０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウムを４．７３ｇ　（３４．２ｍｍｏｌ）、ニトロベンゼン２５ｍｌを入れ、２００℃で３０時間撹拌した。反応終了後トルエンを加え、濾過して無機物を除いた。次いでろ液を水洗して硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、トルエン－ヘキサン混合溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製することによりＮ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビナフチルベンジジンを５．４０ｇ　（６５．０ｍｍｏｌ、４３．０％）得た。

【図１】

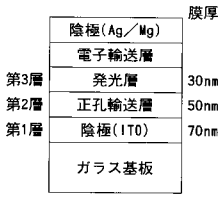


図101　有機EL素子の構成断面図

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
H05B 33/12	***(2006.01)***	H05B	33/12	E
H05B 33/14	***(2006.01)***	H05B	33/14	Z

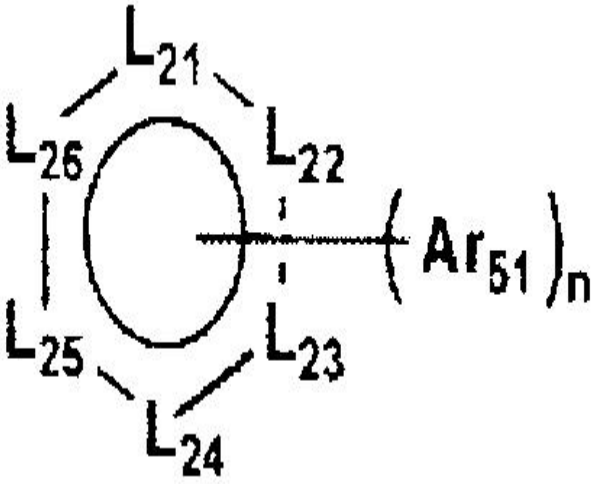
(72)発明者 大久保 康
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72)発明者 山田 岳俊
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72)発明者 硯里 善幸
東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開平０６－２０７１６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０２０８８６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１１１４５８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９８／０１１１５０（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ １１／０６
Ｃ０７Ｄ ２４９／０８
Ｃ０７Ｄ ２７１／１０
Ｃ０７Ｄ ２８５／１２
Ｈ０１Ｌ ５１／５０
Ｈ０５Ｂ ３３／１２
Ｈ０５Ｂ ３３／１４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

专利名称(译)	电致发光材料		
公开(公告)号	JP5545226B2	公开(公告)日	2014-07-09
申请号	JP2011002575	申请日	2011-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	北弘志 中村和明 植田則子 大久保康 山田岳俊 硯里善幸		
发明人	北 弘志 中村 和明 植田 則子 大久保 康 山田 岳俊 硯里 善幸		
IPC分类号	C09K11/06 C07D271/10 C07D285/12 C07D249/08 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/14 C09K11/56 C09K11/66 C09K11/77 H01L33/50 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/5012 C09B57/007 C09K11/06 C09K11/565 C09K11/663 C09K11/7718 C09K11/7729 C09K11/7731 C09K11/7734 C09K11/7738 C09K11/7739 C09K11/774 C09K11/7774 C09K11/7786 C09K11/7792 C09K11/7794 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/182 C09K2211/185 C09K2211/186 C09K2211/188 H01L33/502 H01L51/0036 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0053 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0062 H01L51/0065 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0069 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0079 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/0089 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.690 C07D271/10 C07D285/12.Z C07D249/08.501 H05B33/14.B H05B33/12.E H05B33/14.Z C07D271/107 C07D285/12.100		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/AA05 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD58 3K107/EE25 4C036/AD08 4C036/AD16 4C036/AD27 4C056/AA01 4C056/AB02 4C056/AC07 4C056/AD01 4C056/AE03 4C056/FA04 4C056/FB01 4C056/FC01		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	1998370452 1998-12-25 JP 1999246404 1999-08-31 JP		
其他公开文献	JP2011127125A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

使用本发明化合物的有机电致发光器件，其具有能够赋予内部旋转异构的键合轴的二芳基，其中高发光亮度或发光效率和长发光寿命是兼容的提供。 一种电致发光材料，由下列通式（C1）表示。 [化学式1] [选图]图1