

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5916112号  
(P5916112)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl. F I  
**CO9K 11/06 (2006.01)** CO9K 11/06 650  
**HO1L 51/50 (2006.01)** HO5B 33/14 B

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-109263 (P2012-109263)	(73) 特許権者	591282205
(22) 出願日	平成24年5月11日(2012.5.11)		島根県
(65) 公開番号	特開2013-234308 (P2013-234308A)		島根県松江市殿町1番地
(43) 公開日	平成25年11月21日(2013.11.21)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成27年4月2日(2015.4.2)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	井上 淳
			島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
		(72) 発明者	田島 政弘
			島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
		審査官	西澤 龍彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光性物質の製造方法及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ベンゾグアナミン類を200 ~ 450 で0.01時間~24時間加熱処理することを特徴とする発光性物質の製造方法。

【請求項2】

加熱処理を280 ~ 400 で行う請求項1に記載の方法。

【請求項3】

加熱処理を0.5 ~ 5時間行う請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

ベンゾグアナミン類をその融点以上の温度で加熱処理した後、冷却する請求項1に記載の方法。 10

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法で発光性物質を製造し、  
該発光性物質を発光素子の発光層に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアジン環を含有する発光材料およびその製造方法、また、該発光材料を用いて作製された有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。当該発光材料は、粉末、溶液および薄膜の各形状において強い発光が観察され、また、熱処理温度を変化させるこ 20

とにより分子構造を制御し、発光色を広く変化させることができる。さらに、安価な原料と簡便な合成プロセスを用いることにより、安価な発光材料を提供できる。

【背景技術】

【0002】

発光材料は、光、熱、化学反応、応力、電気等のエネルギーを与えることにより光を発する材料であり、顔料、染料、マーカー、指示薬、エレクトロルミネッセンス素子等、用途も多い。

【0003】

中でも、有機物発光材料を用い作製した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）は低電圧で高輝度の発光を得ることができ、ディスプレイ、照明装置等への応用が期待され、近年、活発に研究開発が行われている。

10

【0004】

有機EL素子は、発光層を含む単層あるいは複数層からなる有機物層を陽極と陰極からなる一対の電極で挟み込んだ構造を基本構造とし、発光層は、ホスト材料の中に微量のゲスト材料をドーピングさせて形成し、ゲスト材料からの発光を得るという方法が検討されている。

【0005】

このうちゲスト材料には、高い発光効率、ホスト材料との電子状態マッチング、相分離を起こさない、といった特性が求められる。

【0006】

高発光効率は、三重項励起子からの発光を有する、いわゆるリン光材料を用いることにより達成されるが、リン光材料はイリジウム等の希少金属を含有する錯体などであることや、高純度化に複雑な工程や長い時間を要するため、高価格である場合が多い。このため、簡便な方法で、大量に、安価に作製できる発光材料の開発が望まれている。

20

【0007】

窒化炭素は窒素と炭素からなる材料であり、立方晶、グラファイト状、アモルファス窒化炭素等が知られている。このうち、立方晶窒化炭素は理論計算によりダイヤモンドを越える硬度を有すると予測されたため超硬質材料として注目されてきたが、近年では、発光材料としての応用も期待されている。

【0008】

これまでに窒化炭素蛍光体は窒素と炭素が交互に結合し六角形を形成している骨格（以下、「トリアジン環骨格」ともいう。）を有する物質を原料として作製が試みられており、特許文献1、特許文献2または非特許文献1に見られる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-129155号公報

【特許文献2】特開2008-101094号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Materials Chemistry and Physics 103, P727-732, 2007

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし上記の特許文献1および非特許文献1では、発光材料が得られているものの、その製法は複雑でありかつ生成量も微量であり大量合成には適さず、様々な色に発光し、かつ、簡便な方法により大量合成が可能な新規発光材料およびその合成方法の確立が求められている。

【0012】

また、特許文献2では、1, 3, 5 - トリアミノ - 2, 4, 6 - トリアジン（以下、「

50

メラミン」ともいう。)を原料として簡便な製法で大量合成可能な発光材料が作製されている。

【0013】

しかし、上記特許文献2で得られた発光材料は青みがかった白色の発光色のみである。また、申請者が上記特許文献2の発光材料を作製したところ、得られた発光材料は各種有機溶媒に不溶であった。このため、上記特許文献2の発光材料は、薄膜化が困難であり、ウェットプロセスによる有機エレクトロルミネッセンス素子の作製には適さない。

【0014】

本発明は、上記問題点を解決すべく、様々な色に発光しかつ有機溶媒に可溶でウェットプロセスによる有機EL素子の作製に適応可能であり、簡便に大量合成できる発光材料およびその製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、トリアジン環骨格を有する化合物をその融点以上の温度で加熱処理することで、様々な色で発光しかつ有機溶媒に可溶な発光材料が大量に合成可能であることを見出した。さらに、当該発光材料を用いて有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、本発明は、ベンゾグアナミン類を加熱処理して得られる発光材料およびその製造方法に関する。

【0017】

本発明において、ベンゾグアナミン類とは、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン(以下、「ベンゾグアナミン」ともいう。)およびそのフェニル基の水素の一部または全部が置換されたものであり、置換基としては、アルキル基、フェニル基などの炭化水素残基、アルコキシ基などが好ましく例示できる。

【0018】

加熱処理反応は、200 ~ 450 で行われ、好ましくは250 ~ 420、特に好ましくは280 ~ 400 である。

加熱処理時間は、加熱温度により適切は範囲が定まるが、通常0.01 ~ 24時間、好ましくは0.1 ~ 10時間、特に好ましくは0.5 ~ 5時間である。加熱処理は、空気中で行うことができるが安全性を確保するため、窒素とかヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス下で行っても良い。

化合物の加熱処理は、化合物を蓋付きセラミックス製容器に入れ電気炉で行えばよく、オートクレーブなどを用いる必要はない。

【0019】

本発明の発光材料は、有機溶媒に可溶であるため、ウェットプロセスによる薄膜化が容易であり、紫外線励起による面状発光体の形成が可能であることから面状の波長変換デバイスが作製できるほか、有機エレクトロルミネッセンス素子への適用も可能である。

【0020】

本発明の発光材料は、トルエン、アセトン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等に可溶であるが、純水、エタノール等には不溶もしくはわずかに溶けない。

【発明の効果】

【0021】

本発明の発光材料の製造方法によると、トリアジン環含有化合物のみを原料とし蓋付きセラミックス製容器に入れ電気炉で加熱することにより、発光材料を容易に大量合成可能であり、安価に提供可能となる。また、本発明の発光材料は有機溶媒に可溶であることから、薄膜化が容易でありウェットプロセスにより作製する有機EL素子の発光材料となり得る。

【図面の簡単な説明】

【0022】

10

20

30

40

50

【図1】ベンゾグアナミン、本発明の発光材料の発光スペクトルである。

【図2】ベンゾグアナミン、本発明の発光材料の発光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に、本発明に係る発光材料及び有機EL素子の一実施の形態における構成について説明する。なお、本発明を図面に示した実施形態をもって説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、実施の態様に応じて適宜変更することができ、いずれの様態においても本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

【0024】

本発明の発光材料は、ベンゾグアナミン類を加熱処理して得られたものである。

10

【0025】

化合物の加熱処理は、蓋付きセラミックス製容器を用い電気炉にて行えばよい。本発明では、加熱処理時の不純物の混入を防ぐため蓋付き容器を用いているが、炉内からの不純物の混入がごく微量である場合には、蓋を省くことができる。

【0026】

化合物の加熱処理は、電気炉にて行えばよいが、ガス炉でもよい。ガス炉の場合は、炉内にバーナーがある内部加熱型ではなく、炉外にバーナーが設置された外部加熱型が好ましい。また、炉の形状は箱型、管状のどちらでもよく、炉内に容器を移動させるための搬送装置を備えていてもよい。

【0027】

上記のような容器及び加熱装置を用いて行う加熱処理は、300 から375 の範囲で行うのがよい。300 未満の温度でも発光材料は作製可能だが、加熱処理温度が低いと重合が進みにくく、長時間の加熱処理が必要となり、不経済である。また、375 以上の温度では重合が進みすぎるため、発光効率が低下する。

20

【0028】

加熱時間は、0.5時間から10時間の範囲、より好ましくは、1時間から5時間の間で行うのがよい。

【0029】

上記のような加熱処理を行うことにより、薄黄色もしくは黄色の固体が得られ、波長365nmの紫外線を照射することにより、440~540nm付近を最大波長とする光を

30

【0030】

本発明の発光材料は、アセトン、クロロホルム、トルエン等の有機溶媒に可溶であり、スピンコート法、ディップコート法、ブレードコート法、キャスト法、ロールコート法、グラビア印刷法、スプレーコート法等による薄膜化が可能である。また、発光材料粉末を公知の樹脂等に分散させて使用することもできる。

【0031】

以上、本発明の発光材料について述べたが、合成や原料等はこれに限定されるものではない。次に、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

【実施例】

40

【0032】

実施例1

市販試薬のベンゾグアナミンを容積50mlのムライト製のつぼに2g入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、300 で2時間加熱した後、つぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は白色固体であり、波長365nmの紫外線を照射することにより青色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表1に示す。

【0033】

実施例2

市販試薬のベンゾグアナミンを容積50mlのムライト製のつぼに2g入れ、ムライト

50

製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、325 で2時間加熱した後、るつぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は薄黄色固体であり、波長365 nmの紫外線を照射することにより水色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表1に示す。

【0034】

実施例3

市販試薬のベンゾグアナミンを容積50 mlのムライト製のるつぼに2 g入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、350 で2時間加熱した後、るつぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は黄色固体であり、波長365 nmの紫外線を照射することにより黄緑色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表1に示す。

10

【0035】

実施例4

市販試薬のベンゾグアナミンを容積50 mlのムライト製のるつぼに2 g入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、375 で2時間加熱した後、るつぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は濃黄色固体であり、波長365 nmの紫外線を照射することにより黄色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表1に示す。

【0036】

比較例1

市販薬品の1, 3, 5-トリアミノ-2, 4, 6-トリアジン<sub>2</sub>を容積50 mlのムライト製のるつぼに2 g入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、350 で2時間加熱した後、るつぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は薄黄色固体であり、紫外線照射により青色の発光が確認された。しかし、発光材料はアセトン、クロロホルム等の有機溶媒に不溶であった。

20

【0037】

比較例2

市販薬品の2-アミノ-4-メトキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン<sub>2</sub>を容積50 mlのムライト製のるつぼに2 g入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、350 で2時間加熱した後、るつぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は濃茶色固体であり、紫外線照射による発光は認められなかった。

30

【0038】

【表1】

	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [h]	固体色	発光色
ベンゾグアナミン	-	-	白色	無し
実施例1	300	2	白色	青色
実施例2	325	2	薄黄色	水色
実施例3	350	2	黄色	黄緑色
実施例4	375	2	濃黄色	黄色

40

【0039】

図1はベンゾグアナミン、実施例1～4および比較例1、2にて作製した材料の発光スペクトルである。ベンゾグアナミンは発光を示さないが、300 以上で熱処理することにより、可視域における発光を示した。最も強い発光は、熱処理温度325 (実施例2)にて作製した試料により観測され、ピーク波長は約480 nmであった。また、熱処理温度を増加させることにより発光波長は長波長側へシフトするが、350 以上の温度で熱処理を行った試料(実施例3、4)においては、発光強度が低下した。

【0040】

50

## 実施例 5

市販試薬のベンゾグアナミンを容積 50 ml のムライト製のつぼに 2 g 入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、325 で 1 時間加熱した後、つぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は薄黄色固体であり、波長 365 nm の紫外線を照射することにより水色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表 2 に示す。

【0041】

## 実施例 6

市販試薬のベンゾグアナミンを容積 50 ml のムライト製のつぼに 2 g 入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、325 で 3 時間加熱した後、つぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は黄色固体であり、波長 365 nm の紫外線を照射することにより黄緑色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表 2 に示す。

【0042】

## 実施例 7

市販試薬のベンゾグアナミンを容積 50 ml のムライト製のつぼに 2 g 入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、325 で 4 時間加熱した後、つぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は濃黄色固体であり、波長 365 nm の紫外線を照射することにより黄色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表 2 に示す。

【0043】

## 実施例 8

市販試薬のベンゾグアナミンを容積 50 ml のムライト製のつぼに 2 g 入れ、ムライト製蓋をかぶせ電気炉内に設置し、325 で 5 時間加熱した後、つぼを電気炉から取り出し、室温で自然冷却した。生成物は濃黄色固体であり、波長 365 nm の紫外線を照射することにより黄色発光が確認された。生成物はアセトン、クロロホルム等の有機溶剤に可溶であった。結果を表 2 に示す。

【0044】

【表 2】

	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [h]	固体色	発光色
実施例 5	325	1	薄黄色	水色
実施例 6	325	3	黄色	黄緑色
実施例 7	325	4	濃黄色	黄色
実施例 8	325	5	濃黄色	黄色

【0045】

図 2 は実施例 2、および 5 ~ 8 にて作製した材料の発光スペクトルである。全ての試料において、可視域における発光を示した。最も強い発光は、熱処理時間 2 時間（実施例 2）にて作製した試料により観測され、ピーク波長は約 480 nm であった。また、熱処理時間を増加させることにより発光波長は長波長側へシフトするが、2 時間以上の時間で熱処理を行った試料（実施例 5 ~ 8）においては、発光強度が低下した。

【0046】

表 3 は最も強い発光を示した熱処理温度 325、熱処理時間 2 時間（実施例 2）における試料の発光ピーク強度を 1.00 としたときの、各条件にて作製した試料のピーク強度の値を示している。熱処理温度が低い、もしくは熱処理時間が短い場合は重合が十分に進まないため発光強度が弱くなる。一方で、熱処理温度が高すぎる、もしくは熱処理時間が長すぎる場合は重合が進みすぎるため発光強度が弱くなる。

【0047】

【表 3】

加熱温度 [°C]	加熱時間 [時間]				
	1	2	3	4	5
300	-	0.68 (実施例1)	-	-	-
325	0.97 (実施例5)	1.00 (実施例2)	0.58 (実施例6)	0.40 (実施例7)	0.40 (実施例8)
350	-	0.32 (実施例3)	-	-	-
375	-	0.10 (実施例4)	-	-	-

10

## 【0048】

## 応用例 1

厚さ約150nmのインジウム錫酸化物（ITO）薄膜を有するガラス基板を、超純水、クロロホルム、エタノール、アセトンを用いて、それぞれ15分間の超音波洗浄を行った後、紫外線 - オゾン洗浄を行った。まず、ITO薄膜上に正孔注入層として、市販のポリ（3，4 - エチレンジオキシチオフェン） - ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT：PSS）をスピンコート法により約50nmの厚さに成膜した。発光層は、市販のポリビニルカルバゾール（PVK）、市販の1，3 - ビス[2 - （4 - ターシャリーブチルフェニル） - 1，3，4 - オキサジアゾ - 5 - イル]ベンゼン（OXD - 7）、および、実施例2にて得られた発光材料を100：80：4の重量比で混合し、ジクロロエタンに溶解して得られた溶液をスピンコート法により約100nmの厚さに成膜した。続いて、上記有機層が成膜された基板を真空蒸着装置に設置し、電子注入層としてCsFを約2.5nm、陰極として、Mg：Agを約150nm、Agを約50nm積層した。その後、アルゴン雰囲気において、ガラス板およびエポキシ樹脂を用いて封止を行った。こうして得られた素子に直流電流を印加したところ、水色に発光した。

20

30

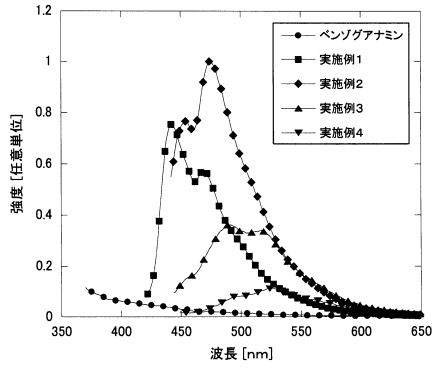
## 【0049】

## 応用例 2

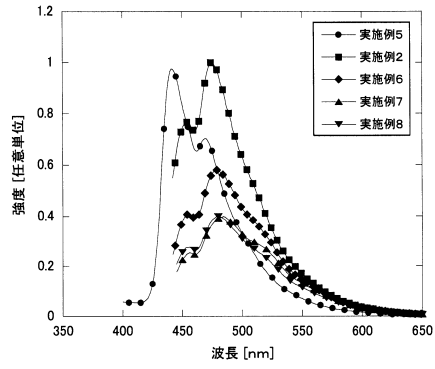
厚さ約150nmのITO薄膜を有するガラス基板を、超純水、クロロホルム、エタノール、アセトンを用いて、それぞれ15分間の超音波洗浄を行った後、紫外線 - オゾン洗浄を行った。まず、ITO薄膜上に正孔注入層として、市販のPEDOT：PSSをスピンコート法により約50nmの厚さに成膜した。発光層は、市販のPVK、市販のOXD - 7、および、実施例3にて得られた発光材料を100：80：4の重量比で混合し、ジクロロエタンに溶解して得られた溶液をスピンコート法により約100nmの厚さに成膜した。続いて、上記有機層が成膜された基板を真空蒸着装置に設置し、電子注入層としてCsFを約2.5nm、陰極として、Mg：Agを約150nm、Agを約50nm積層した。その後、アルゴン雰囲気において、ガラス板およびエポキシ樹脂を用いて封止を行った。こうして得られた素子に直流電流を印加したところ、黄緑色に発光した。

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-101094(JP,A)  
特開2002-129155(JP,A)  
特開平02-022328(JP,A)  
J.Am.Chem.Soc.2003, 125, pp.10288-10300  
井上 淳・田島 政弘, 窒化炭素蛍光体の調製と発光特性, 島根県産業技術センター研究報告,  
日本, 2009年, 第45号, 15-18
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/00 - 11/89  
H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	生产发光材料的方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP5916112B2</a>	公开(公告)日	2016-05-11
申请号	JP2012109263	申请日	2012-05-11
申请(专利权)人(译)	岛根県		
当前申请(专利权)人(译)	岛根県		
[标]发明人	井上淳 田島政弘		
发明人	井上 淳 田島 政弘		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06.650 H05B33/14.B C09K11/00.F C09K11/08.A C09K11/65.CQH		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 3K107/GG28 4H001/CA04 4H001/CF01 4H001/XA06 4H001/XA07		
代理人(译)	宮崎昭雄 緒方明		
审查员(译)	西澤龍彦		
其他公开文献	JP2013234308A5 JP2013234308A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

摘要：要解决的问题：提供发出各种颜色的发光材料，可以简单地合成，体积大，价格低廉，可溶于有机溶剂;及其制备方法。溶液：通过在其熔融温度或更高温度下加热具有1,3,5-三嗪环的化合物，获得发出各种颜色的发光材料。

(21) 出願番号	特願2012-109263 (P2012-109263)	(73) 特許権者	591282205 島根県
(22) 出願日	平成24年5月11日 (2012. 5. 11)		
(65) 公開番号	特開2013-234308 (P2013-234308A)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(43) 公開日	平成25年11月21日 (2013. 11. 21)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
審査請求日	平成27年4月2日 (2015. 4. 2)	(72) 発明者	井上 淳 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
		(72) 発明者	田島 政弘 島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
		審査官	西澤 龍彦

最終頁に続く