

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-259687

(P2005-259687A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/12

H05B 33/14

F I

H05B 33/12

H05B 33/14

E

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2005-34903 (P2005-34903)
 (22) 出願日 平成17年2月10日 (2005.2.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-37034 (P2004-37034)
 (32) 優先日 平成16年2月13日 (2004.2.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 504174180
 国立大学法人高知大学
 高知県高知市曙町二丁目5番1号
 (71) 出願人 000005234
 富士電機ホールディングス株式会社
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 吉田 勝平
 高知県高知市曙町2丁目5番1号
 (72) 発明者 大山 陽介
 高知県高知市曙町2丁目5番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色変換フィルタおよびそれを用いた有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 優れた色変換効率およびコントラスト比を有する色変換フィルタ、および該色変換フィルタを用いることによる有機ELディスプレイの提供。

【解決手段】 波長分布変換により所定の波長の光を放射する色変換フィルムであって、該フィルムは、燐光変換色素とバインダーとを含み、該燐光変換色素が $60 \sim 100 \text{ nm}$ のストークスシフトを有することを特徴とする色変換フィルタ、および該色変換フィルタを用いた有機ELディスプレイ。該燐光変換色素は、一般式 (I) $[L^1_n L^2_m L^3_p R u Z_2]$ の構造を有してもよい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明支持体と、色変換層と、カラーフィルタ層とを有し、光源からの光の波長分布変換により所定の波長の光を外部に放射する色変換フィルタであって、

該色変換層は、燐光変換色素とバインダーとを含み、

該カラーフィルタ層は、該色変換層よりも外部側に配置されていることを特徴とする色変換フィルタ。

【請求項 2】

前記燐光変換色素は、60～100nmのストークスシフトを有することを特徴とする請求項 1 に記載の色変換フィルタ。

10

【請求項 3】

前記色変換層は 1 つまたは複数の色変換色素をさらに含み、かつ該燐光変換色素が該所定の波長の光を燐光として放射することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の色変換フィルタ。

【請求項 4】

前記色変換層とは別種の 1 つまたは複数の色変換層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の色変換フィルタ。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の色変換フィルタと、反射電極、有機 EL 層および透明電極を含む有機 EL 素子とを含むことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

20

【請求項 6】

前記有機 EL 素子が前記色変換フィルタ上に形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機 EL ディスプレイ。

【請求項 7】

前記有機 EL 素子が素子支持体上に形成され、前記色変換フィルタと前記有機 EL 素子とが位置を合わせて貼り合わせられていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、新規な燐光変換色素を含み、高い変換効率を有する色変換フィルタに関する。詳細には、イメージセンサー、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、テレビ、ファクシミリ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電気卓上計算機、電話機、携帯端末機ならびに産業用計測器等の多色表示用の色変換フィルタに関する。さらに、本発明は、該色変換フィルタを用いて形成される有機 EL ディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機 EL 素子は実用化に向けての研究が活発に行われている。有機 EL 素子は低電圧で高い電流密度が実現できるため、無機 EL 素子または LED と比較して高い発光輝度および発光効率を実現することが期待され、特に「美・軽・薄・優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。車搭載用の緑色モノクロ有機 EL ディスプレイが、パイオニア社により 1997 年 11 月にすでに製品化されている。今後は、多様化する社会のニーズに応えるべく、長期安定性および高速応答性を有し、多色表示または高精細なフルカラー表示が可能な有機多色 EL ディスプレイの実用化が急がれている。

40

【0003】

有機 EL ディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法の 1 例として、有機 EL 素子の発光域の光を吸収し、波長分布変換を行って可視光域の蛍光を発光する蛍光材料をフィルタに用いる色変換方式が検討されてきている（特許文献 1 および 2 参照）。有機 EL 素子の発光色は白色に限定されないため、より輝度の高い有機 EL 素子を光源に適用することができ、青色発光の有機 EL 素子を用いた色変換方式においては、青色光を緑

50

色光および赤色光に波長変換している。このような蛍光色素を含む蛍光色素変換膜を高精度にパターンニングすれば、有機EL素子の近紫外光ないし可視光のような弱いエネルギー線を用いても、フルカラーの発光型ディスプレイを構築できる。

【0004】

カラーディスプレイとしての実用上の重要課題は、精細なカラー表示機能、色再現性を含めた長期的な安定性を有することに加えて、高い色変換効率を有する色変換フィルタを提供することである。特に、青色ないし青緑色から赤色への変換効率は満足すべきものではなく、その向上に関して各所で活発な研究が行われている。一般に青色ないし青緑色から赤色への変換は、単一の色素で行うことが困難であるため、複数の色素の併用、たとえば、青色ないし青緑色から黄色ないし橙色への変換を行う色素と、黄色ないし橙色から赤色への変換を行う色素との併用が検討されている。前者としてクマリン系色素が知られており、一方、後者としてローダミン系色素が知られている。

10

【0005】

【特許文献1】特開平8-279394号公報

【特許文献2】特開平8-286033号公報

【特許文献3】米国特許2,681,294号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特定の色変換層中に含まれる色変換色素を励起する波長成分を含む光が外部から入射した場合に、対応する有機EL素子がオフの状態であるにもかかわらず、色変換色素による波長分布変換（色変換）が行われ、該色変換層から光が外部に放射されるという問題点がある。この問題点は、結果的にコントラスト比（オン時の光強度とオフ時の光強度との比）の低下となって表われ、多色表示ディスプレイにおいては特定の色味がかっている表示あるいは締まりのない黒表示をもたらす恐れがある。

20

【0007】

この問題点に関して、色変換層への外光入射を防止するためにカラーフィルタ層を設けて対処することが一般的に行われている。カラーフィルタ層は、色変換色素を励起する波長の光（以後、励起帯と称する）を遮断し、波長分布変換を受けた光（以後、変換帯と称する）のみを透過させる機能を有するものである。しかしながら、現在の色変換色素は、ストークスシフト（励起帯のピーク波長と変換帯のピーク波長との差）が小さいために、カラーフィルタ層が、励起帯のみならず変換帯の一部をも遮断してしまい、色変換効率の低下をもたらしている。

30

【0008】

したがって、よりストークスシフトの大きな色変換色素、およびそれを用いた色変換フィルタ、有機ELディスプレイが強く求められている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の実施形態の色変換フィルタは、透明支持体と、色変換層と、カラーフィルタ層とを有し、光源からの光の波長分布変換により所定の波長の光を外部に放射する色変換フィルタであって、該色変換層は、燐光変換色素とバインダーとを含み、該カラーフィルタ層は、該色変換層よりも外部側に配置されていることを特徴とする。ここで、前記燐光変換色素は、60～100nmのストークスシフトを有してもよい。また、前記色変換層は1つまたは複数の色変換色素をさらに含み、かつ該燐光変換色素が該所定の波長の光を燐光として放射してもよい。あるいはまた、該色変換フィルタは、前記色変換層とは別種の1つまたは複数の色変換層をさらに含んでもよい。

40

【0010】

本発明の第2の実施形態の有機ELディスプレイは、第1の実施形態の色変換フィルタと、反射電極、有機EL層および透明電極を含む有機EL素子とを含むことを特徴とする。ここで、前記有機EL素子が前記色変換フィルタ上に形成されていてもよい。あるいは

50

また、前記有機 EL 素子が素子支持体上に形成され、前記色変換フィルタと前記有機 EL 素子とが位置を合わせて貼り合わせられていてもよい。

【発明の効果】

【0011】

以上のような構成を採ることによって、色変換層中に含まれる色変換色素（燐光変換色素）の励起帯の成分を含む外光をカラーフィルタ層で遮断することによって優れたコントラスト比を有する色変換フィルタを提供することが可能となる。加えて、色変換色素から放射される変換帯の光を遮断することなく励起帯成分を含む外光を遮断することが可能となるので、色変換された光を効率よく外部へと取り出すことができ、それによって色変換効率を向上させることが可能となる。

10

【0012】

したがって、燐光変換色素を用いた本発明の色変換フィルタを用いて構成される有機 EL ディスプレイは、高いコントラスト比および高い色変換効率という優れた特性を有するデバイスである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の第 1 の実施形態は、透明支持体と、色変換層と、カラーフィルタ層とを含み、該色変換層が燐光変換色素とバインダー（マトリクス樹脂）とを含み、該カラーフィルタ層が該色変換層よりも外部側に配置されている色変換フィルタである。該色変換層は、波長分布変換の結果として任意の色の光を放射してもよいが、好ましくは緑色光を放射する緑色変換層、または赤色光を放射する赤色変換層である。

20

【0014】

本実施形態における燐光変換色素は、60 nm 以上、好ましくは 60 ~ 100 nm、より好ましくは 60 ~ 70 nm のストークスシフトを有することが望ましい。この範囲内の大きさのストークスシフトを有する燐光変換色素を用いた場合、カラーフィルタ層を併用することによって、燐光変換色素の変換帯を遮断することなしに励起帯を遮断することを可能にし、色変換の効率を高めることを可能にする。なぜならば、カラーフィルタのカットオフ波長は透過率が 50 % となる波長を意味するが、実際にはカットオフ波長前後において透過率が 10 % から 90 % まで変化するのに約 30 nm 程度の波長幅を要するからである。したがって、燐光変換色素の変換帯を遮断せず（変換帯における透過率が 90 % 以上）、かつ励起帯を遮断する（励起帯における透過率が 10 % 以下）ために、前述の範囲のストークスシフトを有することが望ましいのである。

30

【0015】

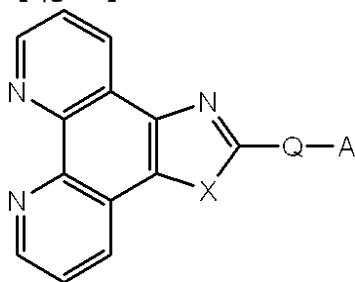
本実施形態において用いられる燐光変換色素は、以下の一般式（I）の構造を有する色素を含む。



式中、 $n + m + p = 3$ であることを条件として、 n は 1 ~ 3 の整数であり、 m は 0 ~ 2 の整数であり、 p は 0 または 1 である。 L^1 は、以下の構造を有する 2 座配位子である。

【0016】

【化 1】



40

【0017】

ここで、Q は、直鎖または分枝のアルキレン基、置換または無置換のアリーレン基、お

50

よび置換または無置換のヘテロアリーレン基からなる群から選択される2価基である。好ましいアルキレン基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、デセンおよびそれらの位置異性体を含む。好ましいアリーレン基は、フェニレン、ナフチレン、アントラセンジイル、ピレンジイルおよびそれらの位置異性体を含む。好ましいヘテロアリーレン基は、フランジイル、チオフェンジイル、ピロールジイル、イミダゾールジイル、ピラゾールジイル、ピリジンジイル、ピラジンジイル、ピリミジンジイル、ピリダジンジイル。およびそれらの位置異性体を含む。前述のアリーレン基およびヘテロアリーレン基は、低級($C_1 \sim C_8$)アルキル基で置換されていてもよい。

【0018】

Aは、H、 OR^1 、アルキル基、CN、 $COOH$ 、アシル基、エステル基、ハロゲンおよび NR^1R^2 からなる群から選択される。好ましいアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル(n-、iso-、sec-、tert-を含む)、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシルおよびその位置異性体を含む。 R^1 および R^2 は、同一であっても異なってもよく、H、アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表し、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル(n-、iso-、sec-、tert-を含む)、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、フェニル、トリル、キシリル、キシリル、メシチル、クメニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニルおよびそれらの位置異性体を含む。ハロゲンは、F、Cl、BrまたはIである。

【0019】

Xは、 NR^1 、OまたはSを表す。 R^1 は前述のものと同様である。

【0020】

Zは、ハロゲン化物イオン、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 BR_4^- 、 $ROSO_3^-$ および RSO_3^- からなる群から選択される。Rは、アルキル基、水酸基または置換もしくは無置換のフェニル基を表し、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル(n-、iso-、sec-、tert-を含む)、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、フェニル、トリル、キシリル、キシリル、メシチル、クメニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、クロロフェニル、フルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニルおよびそれらの位置異性体を含む。ハロゲン化物イオンは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- または I^- である。

【0021】

本実施形態における使用に好ましい2座配位子 L^1 は、以下のものを含むが、それらに限定されるものではない。

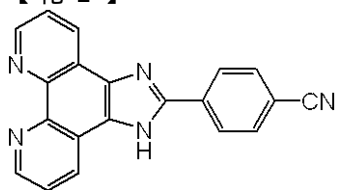
【0022】

10

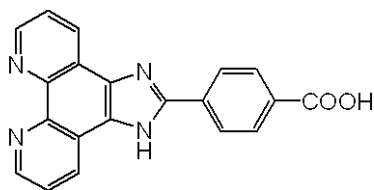
20

30

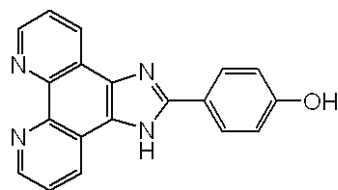
【化 2】



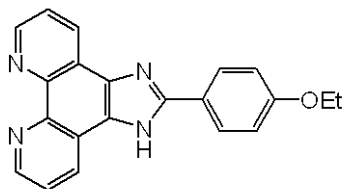
(L-1)



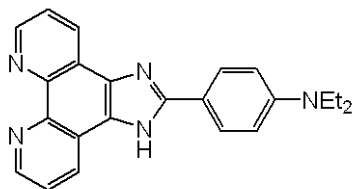
(L-2)



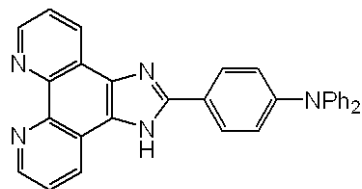
(L-3)



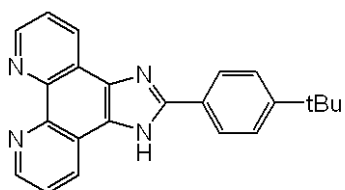
(L-4)



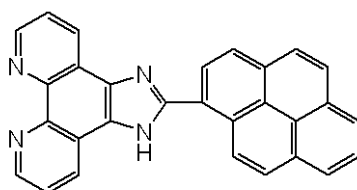
(L-5)



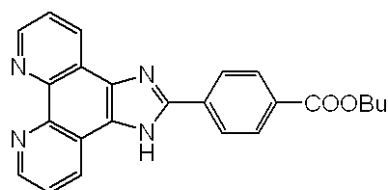
(L-6)



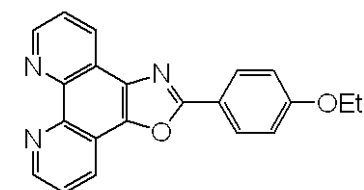
(L-7)



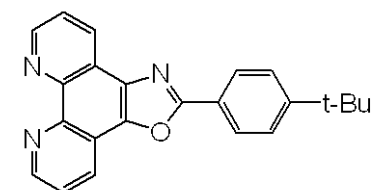
(L-8)



(L-9)



(L-10)



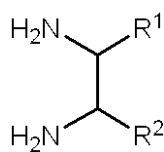
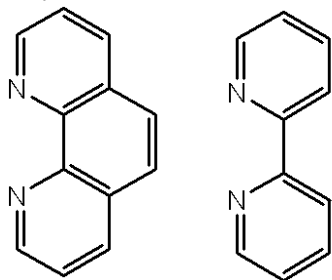
(L-11)

【 0 0 2 3 】

L^2 および L^3 は互いに異なる 2 座配位子であり、以下の構造から選択される。

【 0 0 2 4 】

【化 3】



【 0 0 2 5 】

式中、 R^1 および R^2 は、前述の定義と同様である。

【 0 0 2 6 】

上記の一般式 (I) を有する燐光変換色素の有利な特徴として、配位子 L^1 の数 (n) および / または配位子の構造の修飾により、変換帯を変化させずに励起帯を変化させ得ることがある。より具体的には、X の種類、Q が結合している 4 環性芳香環と共役するかどうか (芳香族性を有するかどうか)、Q が共役した場合の A の電子吸引性 / 電子供与性などを適切に修飾することによって励起帯を変化させることが可能となる。この特徴は、個々の用途に望ましいストークスシフト (60 nm 以上、好ましくは 60 ~ 100 nm、よ

10

20

30

40

50

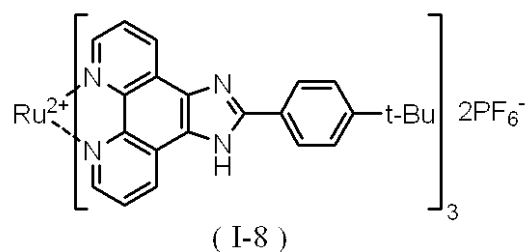
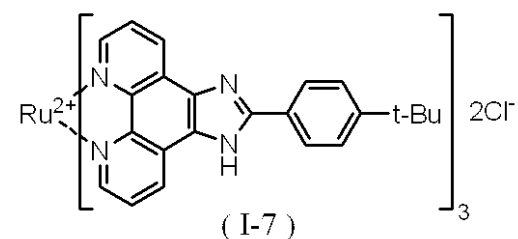
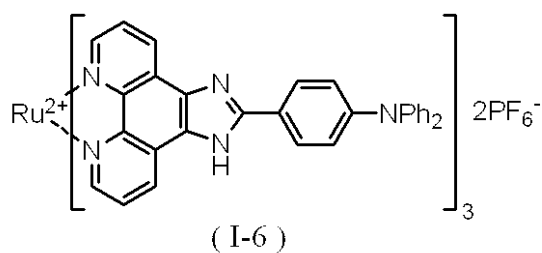
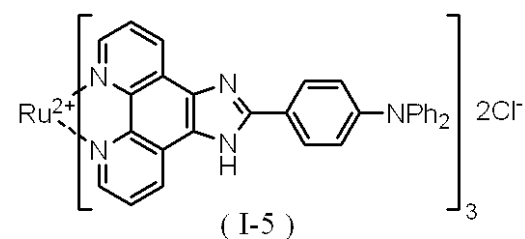
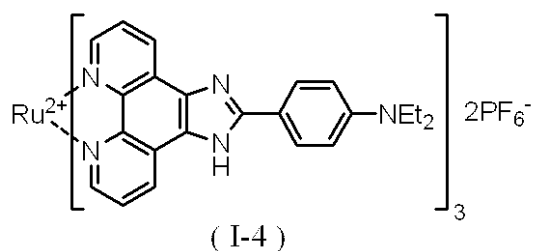
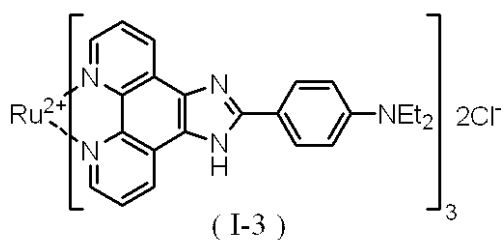
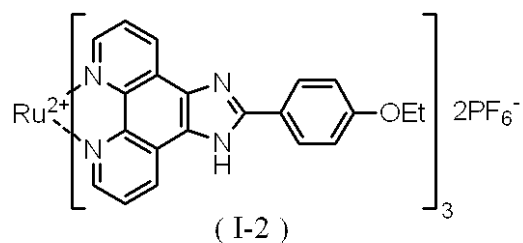
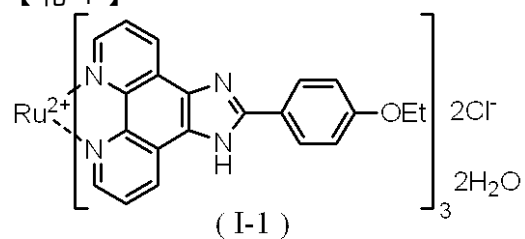
り好ましくは60～70nm)を達成するためにも有用である。

【0027】

本実施形態における使用に好ましい一般式(I)の構造を有する燐光変換色素は、以下のものを含むが、それらに限定されるものではない。

【0028】

【化4】



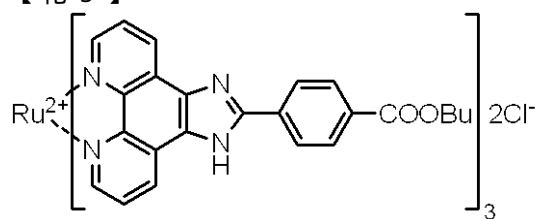
【0029】

10

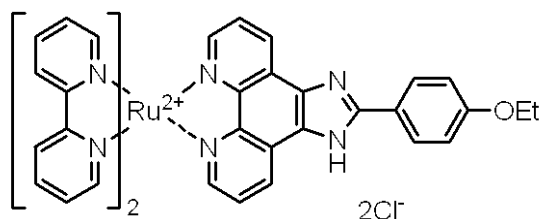
20

30

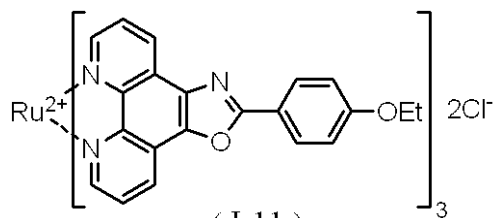
【化 5】



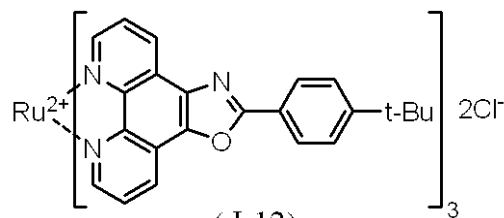
(I-9)



(I-10)

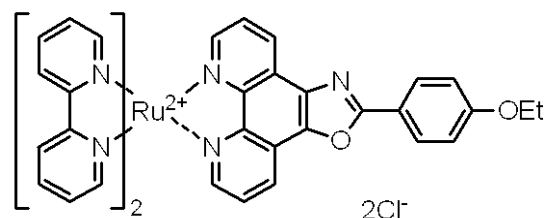


(I-11)

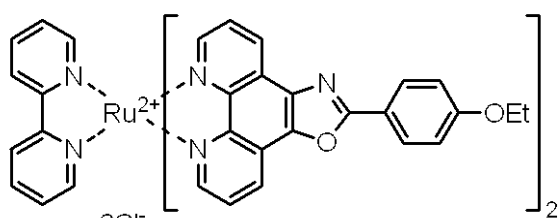


(I-12)

10



(I-13)



(I-14)

20

【0030】

本実施形態において用いられる一般式 (I) の構造を有する燐光変換色素は、以下の方法によって合成することができる。

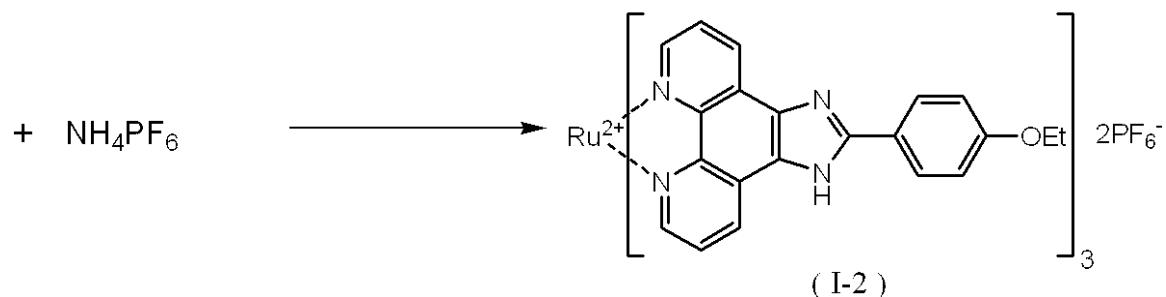
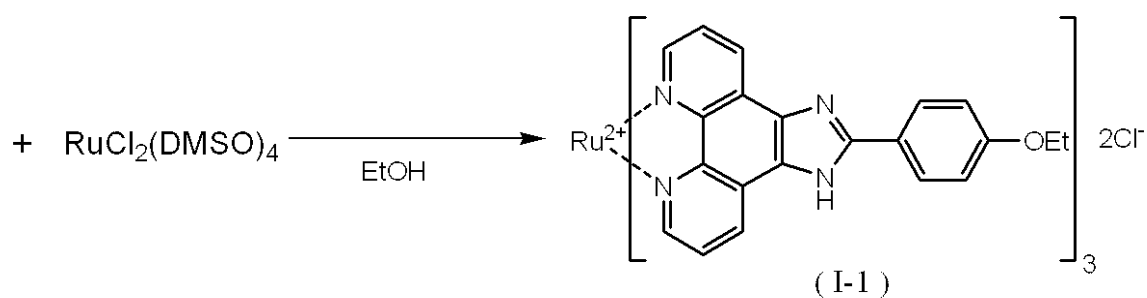
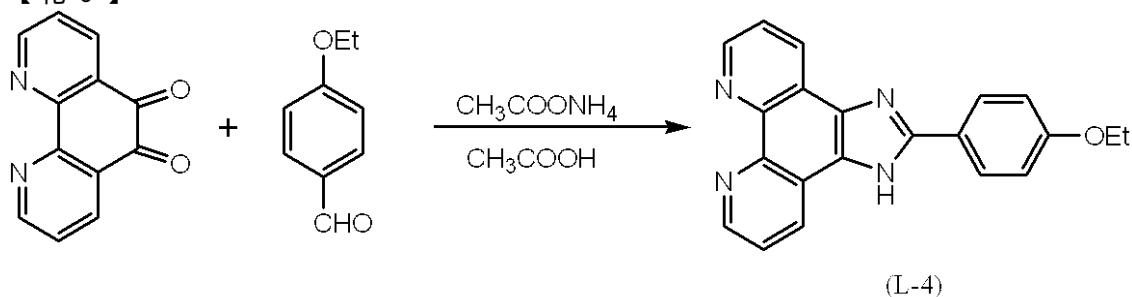
【0031】

以下、X = NH、Q = フェニレン、A = エトキシの場合の配位子 L¹ および燐光変換色素の合成スキームを示す。

【0032】

30

【化 6】



【0033】

最初に、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンとp-エトキシベンズアルデヒドとを酢酸アンモニウムの存在下、酢酸中で反応させて、イミダゾール環を形成することにより、配位子 L^1 を得ることができる。X = NHである場合には、この段階において適当なアルキル化剤を用いてアルキル化反応を実施することによって、X = NR^1 である配位子 L^1 とすることが可能である。次に、EtOHなどの適当な溶媒中で、適当な交換可能配位子を有するRu(II)錯体（たとえば、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ など）との間で配位子交換を行い、燐光変換色素を得ることができる。さらに、適当な塩を用いる塩交換を行って、所望されるカウンターアニオンZを有する燐光変換色素を得ることができる。

【0034】

次に、X = O、Q = フェニレン、A = エトキシの場合の配位子 L^1 および燐光変換色素の合成スキームを示す。

【0035】

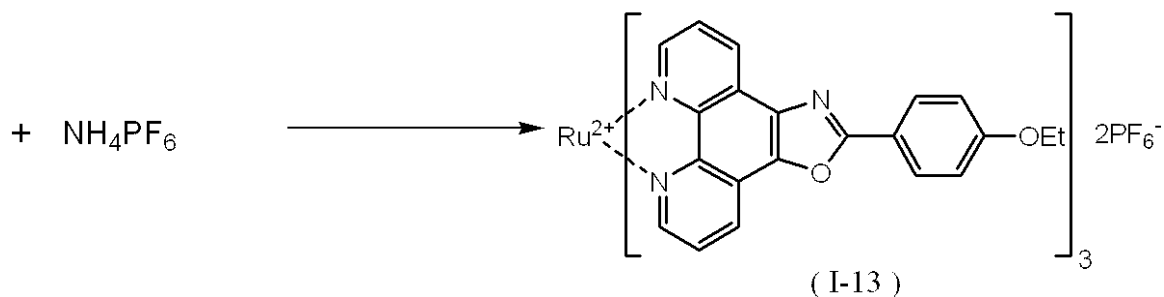
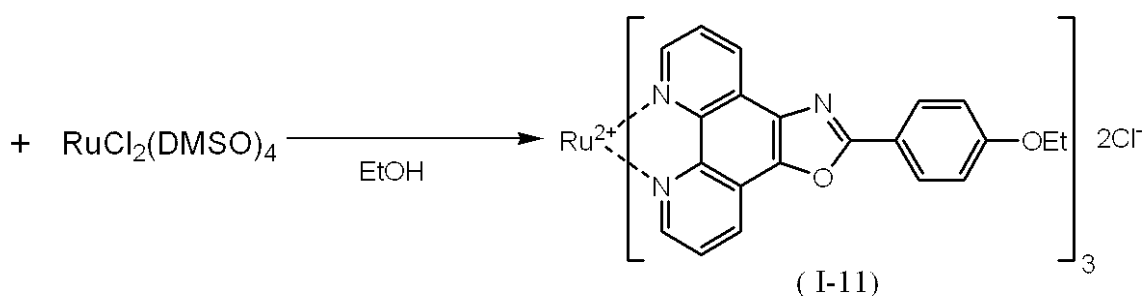
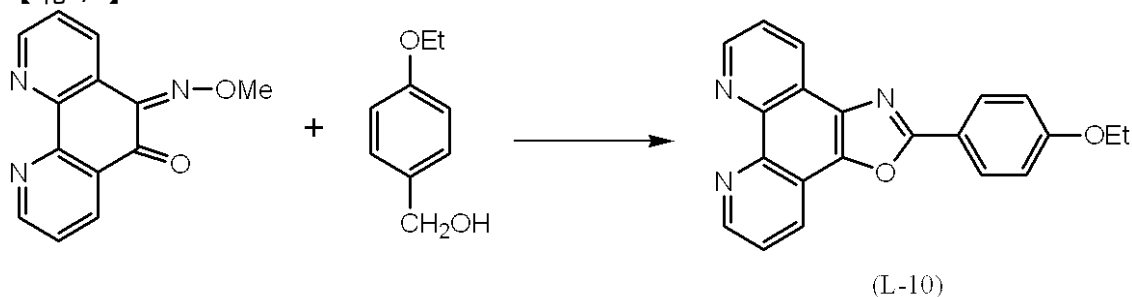
10

20

30

40

【化 7】



【0036】

最初に、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンから誘導されるイミンオキシムとp-エトキシベンジルアルコールとを反応させて、オキサゾール環を形成することにより、配位子 L^1 を得ることができる。次に、EtOHなどの適当な溶媒中で、適当な交換可能配位子を有するRu(II)錯体（たとえば、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ など）との間で配位子交換を行い、燐光変換色素を得ることができる。さらに、適当な塩（たとえば PF_6^- 塩など）を用いる塩交換を行って、所望されるカウンターアニオンZを有する燐光変換色素を得ることができる。

30

【0037】

本実施形態において、燐光変換色素に加えて、1つまたは複数の追加の色変換色素をさらに用いて複数の段階で構成される波長分布変換を行うことによって、より長波長にわたる色変換（たとえば、青色光→赤色光の変換）を行ってもよい。この場合には、大きなストークスシフトを有する燐光変換色素が最終段階の波長分布変換を行い、追加の色変換色素を用いて該燐光変換色素の励起帯の光が得られるように設計することが望ましい。このような設計によれば、追加の色変換色素の励起帯は該燐光変換色素の励起帯よりも短波長とすることができる。したがって、最終段階の励起帯と変換帯との波長差（ストークスシフト）を大きくすると同時に、追加の色変換色素の励起帯と最終段階の変換帯との波長差を大きくすることができる。したがって、最終段階の変換帯の波長域の光を透過させるカラーフィルタ層を用いることによって、色変換層中の全ての色変換色素（燐光変換色素を含む）の励起帯を遮断して、外光入射によるコントラスト比の低下を防止し、高い色変換効率を実現することが可能となる。

40

【0038】

本実施形態で用いることができる他の色変換色素としては、当該技術において知られている種々の色素を用いることができる。たとえば、励起帯が紫外光であり変換帯が青色光

50

である色素として、たとえば、1, 4 - ビス (2 - メチルスチリル) ベンゼン、トランス - 4, 4' - ジフェニルスチルベンゼンのようなスチリル系色素、7 - ヒドロキシ - 4 - メチルクマリンのようなクマリン系色素を挙げることができる。励起帯が青色光であり変換帯が緑色光である色素の例として、たとえば 3 - (2' - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノ - クマリン (クマリン 6)、3 - (2' - ベンゾイミダゾリル) - 7 - ジエチルアミノ - クマリン (クマリン 7)、3 - (2' - N - メチルベンゾイミダゾリル) - 7 - ジエチルアミノ - クマリン (クマリン 30)、2, 3, 5, 6 - 1H, 4H - テトラヒドロ - 8 - トリフルオロメチルキノリジン (9, 9a, 1 - gh) クマリン (クマリン 153) などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベーシックイエロー 51、さらにはソルベントイエロー 11、ソルベントイエロー 116 などのナフタルイミド系色素を挙げることができる。さらに、励起帯が青色 ~ 青緑色であり、変換帯が橙色 ~ 赤色である色素として、4 - ジシアノメチレン - 2 - メチル - 6 - (p - ジメチルアミノスチリル) - 4H - ピランなどのシアニン系色素、1 - エチル - 2 - (4 - (p - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - ブタジエニル) - ピリジニウムパークロレートなどのピリジン系色素、ローダミン B、ローダミン 6 G などのキサンテン系色素などを挙げることができる。これらの色素と、一般式 (I) の構造を有する燐光変換色素とを併用することによって、たとえば励起帯の波長と変換帯の波長との差をより大きくすることができ、たとえば青色光 → 赤色光への変換を効率的に行うことが可能となる。

10

【0039】

本実施形態の色変換層に用いることができるバインダー (マトリクス樹脂) としては、例えば、ゼラチン、カゼイン、澱粉、セルロース誘導体、アルギン酸等の天然高分子材料、あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、スチレン - ブタジエンコポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミドなどの合成高分子材料が用いられる。燐光変換色素および必要に応じて用いてもよい追加の色変換色素は、前記バインダーと相溶してもよいし、あるいは前記バインダー中に分散されていてもよい。

20

【0040】

あるいはまた、ウェットエッチングを伴うパターンニングの必要がある用途に本実施形態の色変換層を使用する場合には、本発明の色変換層は、一般式 (I) で表される燐光変換色素と光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂 (レジスト) とを含むことが好ましい。さらに、前述の 1 つまたは複数の追加の色変換色素を含んでもよい。この場合には、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂 (レジスト) の硬化物が、パターンニング後のフィルムのバインダーとして機能する。また、パターンニングを円滑に行うために、該光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、未露光の状態において有機溶媒またはアルカリ溶液に可溶性であることが望ましい。用いることができる光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂 (レジスト) は、具体的には、(1) アクロイル基やメタクロイル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光または熱重合開始剤とからなる組成物、(2) ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤とからなる組成物、(3) 鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物 (ナイトレンが発生して、オレフィンを架橋させる)、および (4) エポキシ基を有するモノマーと酸発生剤とからなる組成物などを含む。特に、(1) のアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと光または熱重合開始剤とからなる組成物を用いることが好ましい。なぜなら、該組成物は高精細なパターンニングが可能であり、および重合して硬化した後は耐溶剤性、耐熱性等の信頼性が高いからである。

30

40

【0041】

本発明の色変換層は、燐光変換色素、バインダー、および必要に応じて追加の色変換色素を含む混合物を、必要に応じて適当な溶媒中に溶解または分散させて、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法あるいはエクストルージョンコート法 (特許文献 3 参照) によって恒久支持体または一時支持体上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂 (レジスト) を用いた場合には、硬化工程をさらに伴

50

ってもよい。

【0042】

本発明の色変換層において、用いられるバインダー 1 g 当たり 0.2 マイクロモル以上、好ましくは 1 ~ 20 マイクロモル、より好ましくは 3 ~ 15 マイクロモルの色変換色素（燐光変換色素、および必要に応じて追加の色変換色素）を用いることが好ましい。本発明の色変換色素の場合には、前述の濃度範囲内で用いることにより高効率で色変換を行うと同時に、長期にわたって安定した色変換を行うことが可能である。

【0043】

本実施形態の色変換フィルタは、カラーフィルタ層をさらに含む。カラーフィルタ層は、燐光変換色素の変換帯の光を透過させ、同時に燐光変換色素の励起帯の光（より短波長の光を含む）を遮断することを条件として、当該技術において知られている任意の材料を用いて形成することができる。あるいはまた、燐光変換色素に加えて追加の色変換色素を併用した多段階色変換を行う場合には、その最終段階で用いられる燐光変換色素の変換帯の波長成分を透過させると同時に、全ての色変換色素の励起帯の光を遮断することを条件として、当該技術において知られている任意の材料を用いて形成することができる。また、カラーフィルタ層は、色変換フィルムよりも外部側に設けられることを条件として、任意の位置に設けることができる。たとえば、外部 // 透明支持体 / カラーフィルタ層 / 色変換層 // 光源、外部 // カラーフィルタ層 / 透明支持体 / 色変換層 // 光源、または外部 // カラーフィルタ層 / 色変換層 / 透明支持体 // 光源のような配置が可能である。

10

【0044】

本実施形態において用いられることができる透明支持体としては、たとえば、ガラスなどの無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などの高分子材料を用いることができる。透明支持体は、剛直であっても可撓性であってもよい。透明支持体は可視光に対して 80 % 以上の透過率を有することが好ましく、86 % 以上の透過率を有することがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2 % 以下であることが好ましく、1 % 以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.45 ~ 1.70 であることが好ましい。

20

【0045】

さらに、異なる色の光を放出する 1 つまたは複数の別の色変換層をさらに用いて多色表示用の色変換フィルタを形成することもできる。本発明において用いられる色変換層としては、青色ないし青緑色を赤色へと変換する赤色変換層、青色ないし青緑色を緑色へと変換する緑色変換層、紫外光を青色光へと変換する青色変換層などを用いることができる。

30

40

【0046】

多色表示用色変換フィルタを形成する場合には、一般式（I）で表される燐光変換色素と前述の光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）とを用いて、ウェットエッチングによるパターンニングに適合させることが好ましい。1 つまたは複数の追加の色変換色素をさらに含んでもよい。この場合には、透明支持体上に燐光変換色素と、追加の色変換色素と光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）との混合物（必要に応じて溶媒を含んでもよい）を塗布し、当該技術において知られている方法によりパターン露光、現像を行うことにより、パターン状に配置された色変換層を形成することができる。

【0047】

本発明の多色表示用色変換フィルタの一例を図 1 に示す。透明支持体 10 の上に、赤色

50

フィルタ層 14 R、緑色フィルタ層 14 G、青色フィルタ層 14 B が配置されている。赤色フィルタ層 14 R の上に、赤色変換層 12 R が形成され、緑色フィルタ層 14 G の上に、緑色変換層 12 G が形成されている。本実施形態においては、緑色変換層 12 G および赤色変換層 12 R の少なくとも一方が燐光変換色素を含む。より好ましくは、赤色変換層 12 R が燐光変換色素を含む層である。必要に応じて、各色のカラーフィルタ層および色変換層を覆って、平坦化層 16 を形成してもよい。また、平坦化層 16 の上にパッシベーション層 18 を形成して、酸素および水分の透過を防止して、色変換層の長期安定性を向上させてもよい。平坦化層 16 およびパッシベーション層 18 は、当該技術において知られている任意の材料を用いて形成することができる。図 1 に示す多色表示用色変換フィルタは、青色ないし青緑色の光を用いることを想定して青色部はカラーフィルタ層のみの構成としているが、必要に応じて青色変換層を設けてもよいことはもちろんである。

10

【0048】

図 1 に示した RGB の色変換層および / またはカラーフィルタ層を一組の画素として、複数の画素を基板 10 上にマトリクス状に配置することによって、多色表示ディスプレイ用の色変換フィルタを形成することができる。色変換フィルタ層の所望されるパターンは、使用される用途に依存する。赤、緑および青の矩形または円形の区域を 1 組として、それをマトリクス状に透明支持体全面に作製してもよい。あるいはまた、赤、緑および青の平行するストライプ（所望される幅を有し、透明支持体 10 の長さに相当する長さを有する区域）を 1 組とし、それを整列させて透明支持体全面に作製してもよい。特定の色変換層を、他の色の色変換層よりも多く（数的および面積的に）配置することもできる。

20

【0049】

本発明の第 2 の実施形態は、第 1 の実施形態の色変換フィルタと、有機 EL 素子とを用いた有機 EL ディスプレイである。有機 EL 素子は、透明電極 20 と、有機 EL 層 22 と、反射電極 24 とを少なくとも含む。

【0050】

多色表示用の色変換フィルタ上に有機 EL 素子を形成するボトムエミッション型の有機多色 EL ディスプレイの一例を図 2 に示す。図 2 においては、図 1 に示した色変換フィルタの色変換層の上方に、第 1 の方向に延びる複数のライン形状部分からなる透明電極 20 と、有機 EL 層 22 と、第 1 の方向と交差する第 2 の方向に延びる複数のライン形状部分からなる反射電極 24 とが形成されている。そして、透明電極 20 のライン形状部分の 1 つと反射電極 24 のライン形状部分の 1 つとが交差する位置の有機 EL 層 22 が 1 つの発光部として機能し、対応する位置に色変換層（青色の場合には青色フィルタ層）が設けられている。

30

【0051】

透明電極 20 は、 SnO_2 、 In_2O_3 、ITO、IZO、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ などの導電性金属酸化物を用いるスパッタ法により形成される。透明電極 20 を陰極として用いる場合には、透明電極と接触する有機 EL 層 18 の構成層を電子注入層とすることが望ましい。透明電極 20 は、波長 400 ~ 800 nm の光に対して好ましくは 50 % 以上、より好ましくは 85 % 以上の透過率を有することが好ましい。透明電極 20 は、通常 50 nm 以上、好ましくは 50 nm ~ 1 μm 、より好ましくは 100 ~ 300 nm の範囲内の厚さを有することが望ましい。透明電極 20 は、所望の形状を与えるマスクを用いて第 1 の方向に延びる複数のライン形状部分を形成してもよいし、フォトリソグラフィなどの当該技術において知られているパターンニングを実施して第 1 の方向に延びる複数のライン形状部分に分割してもよい。

40

【0052】

有機 EL 層 22 は、有機発光層を少なくとも含み、必要に応じて電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層および / または正孔注入層を含む。これらの各層は、それぞれにおいて所望される特性を実現するのに十分な膜厚を有して形成される。たとえば、下記のような層構成からなるものが採用される。

(1) 有機発光層

50

- (2) 正孔注入層 / 有機発光層
- (3) 有機発光層 / 電子注入層
- (4) 正孔注入層 / 有機発光層 / 電子注入層
- (5) 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層
- (6) 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層
- (7) 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層

(上記の構成において、陽極として機能する電極が左側に接続され、陰極として機能する電極が右側に接続される)

【 0 0 5 3 】

有機発光層の材料としては、任意の公知の材料を用いることができる。たとえば、青色から青緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリデン系化合物などの材料が好ましく使用される。あるいはまた、ホスト化合物にドーパントを添加することによって、種々の波長域の光を発する有機発光層を形成してもよい。ホスト化合物としては、ジスチリルアリーレン系化合物 (たとえば出光興産製 I D E - 1 2 0 など)、N, N' - ジトリル - N, N' - ジフェニルビフェニルアミン (T P D)、アルミニウムトリス (8 - キノリノラート) (A l q) 等を用いることができる。ドーパントとしては、ペリレン (青紫色)、クマリン 6 (青色)、キナクリドン系化合物 (青緑色 ~ 緑色)、ルブレン (黄色)、4 - ジシアノメチレン - 2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - 6 - メチル - 4 H - ピラン (D C M、赤色)、白金オクタエチルボルフィリン錯体 (P t O E P、赤色) などを用いることができる。

【 0 0 5 4 】

電子注入層の材料としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらを含む合金、アルカリ金属フッ化物などの電子注入性材料の薄膜 (膜厚 1 0 n m 以下) としてもよい。あるいはまた、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属をドーブしたアルミニウムのキノリノール錯体を用いてもよい。本発明においては、透明電極が陽極として機能する場合、透明電極 2 0 と有機 E L 層 1 8 が接触する界面に電子注入層を設けて、電子注入性を向上させることが望ましい。電子輸送層の材料としては、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (p - t ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (P B D) のようなオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、アルミニウムのキノリノール錯体 (たとえば A l q) などを用いることができる。

【 0 0 5 5 】

正孔輸送層の材料としては、T P D、N, N' - ビス (1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニルビフェニルアミン (α - N P D)、4, 4', 4'' - トリス (N - 3 - トリル - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (m - M T D A T A) などのトリアリールアミン系材料を含む公知の材料を用いることができる。正孔注入層の材料としては、フタロシアンニン類 (銅フタロシアンニンなど) またはインダンスレン系化合物などを用いることができる。

【 0 0 5 6 】

有機 E L 層 2 2 を構成するそれぞれの層は、蒸着 (抵抗加熱または電子ビーム加熱) などの当該技術において知られている任意の手段を用いて形成することができる。

【 0 0 5 7 】

反射電極 2 4 は、1つの方向 (第 1 の方向) に延びるライン形状を有する複数の部分電極から形成される。反射電極 2 4 は、高反射率の金属、アモルファス合金、微結晶性合金を用いて形成されることが好ましい。高反射率の金属は、A l、A g、M o、W、N i、C r などを含む。高反射率のアモルファス合金は、N i P、N i B、C r P および C r B などを含む。高反射率の微結晶性合金は、N i A l などを含む。反射電極 2 4 を陽極として用いてもよいし、陰極として用いてもよい。反射電極 2 4 を陽極として用いる場合、前述の高反射率材料と有機 E L 層 2 2 との間に、S n O₂、I n₂ O₃、I T O、I Z O、Z n O : A l などの導電性金属酸化物を積層して、有機 E L 層に対する正孔注入効率を向

上させてもよい。反射電極 24 を陰極として用いる場合には、反射電極 24 と接触する有機 EL 層 22 の構成層を電子注入層として、有機 EL 層 22 に対する電子注入の効率を向上させてもよい。反射電極 24 は、用いる材料に依存して、蒸着（抵抗加熱または電子ビーム加熱）、スパッタ、イオンプレーティング、レーザーアブレーションなどの当該技術において知られている任意の手段を用いて形成することができる。反射電極 24 は、希望の形状を与えるマスクを用いて第 2 の方向に延びる複数のライン形状部分を形成してもよいし、逆テーパー形状の電極分離隔壁を用いて第 2 の方向に延びる複数のライン形状部分に分割してもよい。

【0058】

図 3 は、色変換フィルタと別の基板上に形成された有機 EL 素子とを貼り合わせることでにより形成されるトップエミッション型の有機多色 EL ディスプレイの一例を示す。図 3 の上方に示される色変換フィルタは、図 1 に示したものと同等の構成を有する。

10

【0059】

図 3 の下方に示される有機 EL 素子は、素子支持体 26 上に、反射電極 24、有機 EL 層 22、透明電極 20 が順次積層された構造を有する。有機 EL 層 22 は、前述と同様の構成であってもよい。

【0060】

素子支持体 26 は、透明であっても不透明であってもよく、積層される層の形成に用いられる条件（溶媒、温度等）に耐えるものであるべきであり、および寸法安定性に優れていることが好ましい。好ましい材料は、金属、セラミック、ガラス等を含む。あるいはまた、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などから形成される可撓性フィルムを、素子支持体 26 として用いてもよい。

20

30

【0061】

透明電極 20 は、積層順の差異により、その形成時に電極分離隔壁ではなく、フォトリソグラフィなどのパターンニング方法を用いることができることを除いて前述と同様である。また、反射電極 24 においても同様に、その形成時にフォトリソグラフィなどのパターンニング方法に代えて逆テーパー形状の電極分離隔壁を用いることが望ましいことを除いて、前述と同様の構成である。

【0062】

透明電極 20 以下の層を覆うようにパッシベーション層をさらに設けてもよい。SiO_x、SiN_x、SiO_xN_yなどの材料を用いるパッシベーション層を形成することによって、有機 EL 素子（特に有機 EL 層）への酸素ないし水分の浸入を防止し、その寿命を向上させることが可能となる。

40

【0063】

上記のような色変換フィルタと有機 EL 素子を、色変換層と発光部との位置を合わせながら、当該技術において知られている方法により貼り合わせることでにより、有機多色 EL ディスプレイを形成することができる。また、貼り合わせにより形成される内部空間に透明充填剤を充填して、外部への光取り出し効率を向上させてもよい。

【0064】

図 3 の例では、パッシブマトリクス駆動の有機 EL 素子を示したが、アクティブマトリクス駆動の有機 EL 素子を用いて有機多色 EL ディスプレイを形成することも可能である。この場合には、素子支持体 26 を、シリコンなどの半導体基板、ガラス、セラミック、

50

樹脂などの誘電体基板上にシリコンなどの半導体層を設けたもので形成することが望ましい。そして、素子支持体 26 には、画素（ないし副画素）に 1 対 1 に対応する複数のスイッチング素子（TFT、MIM など）が形成される。そして、反射電極 24 は、ライン形状ではなく、画素（ないし副画素）に対応する複数の部分に分割され、複数の部分のそれぞれは複数のスイッチング素子のそれぞれと 1 対 1 で電氣的に接続される。さらに、透明電極 20 は、単一の部分からなる一体型の電極として形成される。

【0065】

また、上記においては、多色表示用の色変換フィルタを用いた有機多色 EL ディスプレイを例として説明したが、1 種の色変換層（一般式（I）または（II）の構造を有する黄色色素、および必要に応じて赤色色素を含んでもよい）を有する色変換フィルタを用いて、モノクロの有機 EL ディスプレイを形成してもよいことはいうまでもない。

10

【実施例】

【0066】

（合成例 1）配位子（L-1）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（0.4 g、1.90 ミリモル）と、4 - シアノベンズアルデヒド（0.25 g、1.90 ミリモル）と、酢酸アンモニウム（2.346 g、30.4 ミリモル）を酢酸 40 ml 中に溶解させ、6 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応溶液中に析出した生成物を濾取し、濾取した生成物を、水、次いでジエチルエーテルで洗浄後、減圧乾燥することによって配位子（L-1）の黄色粉末結晶 0.28 g（収率 45.6%）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

20

（1）融点：174 ~ 175

（2） ^1H - NMR（DMSO- d_6 ）： δ (ppm) 7.86(2H, br), 8.09(2H, d), 8.43(2H, d), 8.91(2H, d), 9.05(2H, br)

（3）UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 246(21200), 278(21100), 345(20800), 368(17100)

（4）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 404（励起波長 368 nm）

【0067】

30

（合成例 2）配位子（L-2）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（0.4 g、1.90 ミリモル）と、4 - カルボキシベンズアルデヒド（0.286 g、1.90 ミリモル）と、酢酸アンモニウム（2.346 g、30.4 ミリモル）を酢酸 40 ml 中に溶解させ、24 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応溶液中に析出した生成物を濾取し、濾取した生成物を減圧乾燥することによって配位子（L-2）の黄色粉末結晶 0.405 g（収率 62.5%）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

（1）融点：316 ~ 317

（2） ^1H - NMR（DMSO- d_6 ）： δ (ppm) 7.84-7.87(2H, m), 8.14(2H, d), 8.36-8.38(2H, m), 8.98-9.05(4H, m)

40

（3）UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 226(22800), 279(27100), 325(21600)

（4）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 429（励起波長 325 nm）

【0068】

（合成例 3）配位子（L-3）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（0.5 g、2.379 ミリモル）と、4 - ヒドロキシベンズアルデヒド（0.290 g、2.379 ミリモル）と、酢酸アンモニウム（2.934 g、38.06 ミリモル）を酢酸 40 ml 中に溶解させ、6 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、次いで塩化

50

メチレンを加えて生成物を析出させた。析出させた生成物を濾取し、減圧乾燥することによって配位子 (L-3) の黄色粉末結晶 0.526 g (収率 71%) を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

(1) 融点: 271 ~ 275

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 6.99(2H, d), 7.75-7.83(2H, m), 8.13(2H, d), 8.91(2H, d), 9.03(2H, d), 9.97(1H, s)

(3) UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 312(22700), 325(23700)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 421 (励起波長 325 nm)

10

【0069】

(合成例 4) 配位子 (L-4) の合成

1, 10-フェナントロリン-5, 6-ジオン (0.5 g、2.379 ミリモル) と、4-エトキシベンズアルデヒド (0.357 g、2.379 ミリモル) と、酢酸アンモニウム (2.934 g、38.06 ミリモル) を酢酸 50 ml 中に溶解させ、4 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗した後に減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/メタノール = 1/1) に付して分離精製し、配位子 (L-4) の黄色結晶 0.577 g (収率 71.3%) を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

20

(1) 融点 340 ~ 341

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.39(3H, t), 4.12-4.17(2H, m), 7.17(2H, d), 7.82-7.85(2H, m), 8.24(2H, d), 8.93(2H, dd), 9.03(2H, dd)

(3) UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 312(22700), 325(23700)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 421 (励起波長 325 nm)

【0070】

(合成例 5) 配位子 (L-5) の合成

1, 10-フェナントロリン-5, 6-ジオン (3.85 g、18.32 ミリモル) と、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド (3.25 g、18.32 ミリモル) と、酢酸アンモニウム (22.6 g、293.1 ミリモル) を酢酸 300 ml 中に溶解させ、2 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗した後に減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/メタノール = 1/1) に付して分離精製し、配位子 (L-5) の黄色結晶 6.655 g (収率 83.8%) を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

30

(1) 融点 276 ~ 279

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.16(6H, t), 3.42-3.47(4H, m), 6.86(2H, d), 7.81-7.84(2H, m), 8.09(2H, d), 8.91(2H, dd), 9.01(2H, dd)

40

(3) UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 234(25800), 292(32300), 347(31400)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 452 (励起波長 347 nm)

【0071】

(合成例 6) 配位子 (L-6) の合成

1, 10-フェナントロリン-5, 6-ジオン (2.8 g、9.515 ミリモル) と、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド (2.6 g、9.515 ミリモル) と、酢酸アンモニウム (11.74 g、152.2 ミリモル) を酢酸 140 ml 中に溶解させ、2 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、飽和炭

50

酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗した後に減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン/メタノール = 1 / 1）に付して分離精製し、配位子（L - 6）の黄色結晶 3.25 g（収率 73.7%）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

（１）融点 275 ~ 278

（２） ^1H - NMR（DMSO- d_6 ）： δ (ppm) 7.12-7.16(8H,m), 7.38(4H,t), 7.83(2H,br), 8.17(2H,d), 8.91(2H,dd), 9.03(2H,dd)

（３）UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 234(29800), 289(33500), 363(35300)

（４）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 421 (励起波長 363 nm)

10

【 0 0 7 2 】

（合成例 7）配位子（L - 7）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（3.0 g、14.27ミリモル）と、4 - t - ブチルベンズアルデヒド（2.32 g、14.27ミリモル）と、酢酸アンモニウム（17.6 g、22.83ミリモル）を酢酸 200 ml 中に溶解させ、4 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗した後に減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン/メタノール = 1 / 1）に付して分離精製し、配位子（L - 7）の黄色結晶 3.006 g（収率 60%）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

20

（１）融点 247 ~ 250

（２） ^1H - NMR（DMSO- d_6 ）： δ (ppm) 1.39(9H,s), 7.62(2H,d), 7.81-7.85(2H,m), 8.25(2H,d), 8.96(2H,d), 9.03(2H,d)

（３）UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 311(21700), 324(22000)

（４）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 414 (励起波長 324 nm)

【 0 0 7 3 】

（合成例 8）配位子（L - 8）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（0.5 g、2.379ミリモル）と、ピレンカルバルアルデヒド（0.548 g、2.379ミリモル）と、酢酸アンモニウム（2.934 g、38.06ミリモル）を酢酸 70 ml 中に溶解させ、6 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、反応混合物に塩化メチレンを添加して、生成物を析出させた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥することにより配位子（L - 8）の黄色結晶 0.98 g（収率 98%）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

30

（１）融点 233 ~ 235

（２） ^1H - NMR（DMSO- d_6 ）： δ (ppm) 7.88-7.91(2H,m), 8.17(1H,t), 8.31-8.33(2H,m), 8.39-8.41(3H,m), 8.53-8.55(1H,m), 8.72(1H,d), 9.05-9.09(4H,m), 9.59(1H,d)

（３）UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 234(25800), 292(32300), 347(31400)

40

（４）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 428, 451 (励起波長 347 nm)

【 0 0 7 4 】

（合成例 9）配位子（L - 9）の合成

1, 10 - フェナントロリン - 5, 6 - ジオン（0.5 g、2.379ミリモル）と、4 - ホルミル安息香酸ブチルエステル（1.05 g、5.09ミリモル）と、酢酸アンモニウム（6.28 g、81.4ミリモル）を酢酸 80 ml 中に溶解させ、5 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。

反応終了後、反応混合物を減圧濃縮し、飽和炭酸ナトリウム水溶液を用いて中和し、塩化

50

メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗した後に減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン／メタノール＝１／１）に付して分離精製し、配位子（Ｌ－９）の白色結晶１．６６５ｇ（収率８２．０％）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

（１）融点 ３２０～３２２

（２） ^1H -NMR（DMSO- d_6 ）： δ （ppm） 0.94(3H,t), 1.43-1.46(2H,m), 1.70-1.73(2H,m), 4.29-4.32(2H,m), 7.82-7.85(2H,m), 8.15(2H,d), 8.39(2H,d), 8.92(2H,d), 9.04(2H,d)

（３）IR（KBr, cm^{-1} ）：1611, 2925

（４）UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ （ $\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）： 342(21000), 367(15000)

（５）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ： 404（励起波長 367 nm）

【００７５】

（合成例１０） 配位子（Ｌ－１０）の合成

５－メトキシイミノ－１，１０－フェナントロリン－６－オン（１．０００ｇ、４．１８０ミリモル）を、４－エトキシベンジルアルコール（３ｍＬ、４．１８０ミリモル）中に溶解させ、７時間にわたって１３０ に加熱して反応させた。反応終了後、反応溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン／メタノール／酢酸＝２／１／１）に付して分離精製し、配位子（Ｌ－１０）の白色結晶０．７４４ｇ（収率５１．８％）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

（１）融点： １７６

（２） ^1H -NMR（DMSO- d_6 ）： δ （ppm） 1.37(3H,t), 4.11-4.16(2H,m), 7.15(2H,d), 7.85-7.90(2H,m), 8.21(2H,d), 8.74-8.81(2H,dd), 9.11-9.12(2H,m)

（３）UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ （ $\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）： 225(25200), 276(31600), 318(20200), 323(20500), 330(21900), 356(5600)

（４）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ： 402（励起波長 356 nm）

【００７６】

（合成例１１） 配位子（Ｌ－１１）の合成

５－メトキシイミノ－１，１０－フェナントロリン－６－オン（３．６ｇ、１５．１ミリモル）を、４－*t*-ブチルベンジルアルコール（７．４ｇ、４．５１５ミリモル）中に溶解させ、７時間にわたって１５０ に加熱して反応させた。反応終了後、反応溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン／エタノール＝５／１）に付して分離精製し、配位子（Ｌ－１１）の白色結晶２．６３６ｇ（収率４９．５４％）を得た。得られた配位子の分析結果を以下に示す。

（１）融点： ２０２

（２） ^1H -NMR（DMSO- d_6 ）： δ （ppm） 1.35(9H,s), 7.68(2H,d), 7.86-7.91(2H,m), 8.24(2H,dd), 8.78(1H,dd), 8.84(1H,dd), 9.12-9.14(2H,m)

（３）IR（KBr, cm^{-1} ）： 1615, 2963

（４）UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ （ $\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ）： 326(28700), 341(16700)

（５）蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ： 394（励起波長 341 nm）

【００７７】

（合成例１２） 燐光変換色素（Ｉ－１）、（Ｉ－２）の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、Ru(DMSO) $_4$ Cl $_2$ （０．２ｇ、０．４１３０ミリモル）と、配位子（Ｌ－４）（０．４６６ｇ、１．３６３ミリモル）とをエタノール１５０ｍＬ中に溶解させ、２４時間にわたって８０ に加熱して反応させた。反応終了後、放冷

10

20

30

40

50

し、反応混合物を水 80 ml 中に注加した。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥した後、アルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン/メタノール = 2 / 1）に付して分離精製し、燐光変換色素（I - 1）0.423 g（収率 72.3%）を赤色粉末結晶として得た。

【0078】

さらに、得られた燐光変換色素（I - 1）0.2 g をエタノール 150 ml 中に溶解し、該溶液に 4% NH_4PF_6 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥して、燐光変換色素（I - 2）0.121 g（収率 57%）を赤色粉末結晶として得た。

【0079】

得られた燐光変換色素（I - 1）の分析結果を以下に示す。

（1）融点：350（分解）

（2） ^1H -NMR（DMSO- d^6 ）： δ (ppm) 1.35(3H,t), 4.05-4.11(2H,m), 7.02(2H,d), 7.61-7.65(2H,m), 7.82(2H,d), 8.25(2H,d), 8.91(2H,d)

（3）UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 208(66500), 295(123600), 331(70300), 485(20500)

（4）蛍光/燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 450, 601（励起波長 331 nm）

601（励起波長 485 nm）

【0080】

得られた燐光変換色素（I - 2）の分析結果を以下に示す。

（1）融点：315（分解）

（2） ^1H -NMR（DMSO- d^6 ）： δ (ppm) 1.38(3H,t), 4.13-4.18(2H,m), 7.20(2H,d), 7.77-7.81(2H,m), 8.03(2H,d), 8.23(2H,d), 9.04(2H,d)

（3）UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 209(42400), 294(139200), 328(70300), 479(21700)

（4）蛍光/燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 451, 598（励起波長 328 nm）

598（励起波長 479 nm）

【0081】

（合成例 13） 燐光変換色素（I - 3）、（I - 4）の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ （0.3 g、0.620 mmol）と、配位子（L - 5）（0.638 g、1.86 mmol）とをエタノール 300 ml 中に溶解させ、24 時間にわたって 80℃ に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、反応混合物を水 30 ml 中に注加し、該混合物に対して 5% NH_4PF_6 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥することにより、燐光変換色素（I - 4）0.75 g（収率 95%）を赤色粉末結晶として得た。

【0082】

さらに、得られた燐光変換色素（I - 4）0.3 g をエタノール 200 ml 中に溶解し、該溶液に 6% NaCl 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥して、燐光変換色素（I - 3）0.151 g（収率 52.7%）を赤色粉末結晶として得た。

【0083】

得られた燐光変換色素（I - 3）の分析結果を以下に示す。

（1）融点：311（分解）

（2） ^1H -NMR（DMSO- d^6 ）： δ (ppm) 1.07(6H,br), 3.39(4H,br), 6.61(2H,br), 7.62(2H,br), 7.91(4H,br), 8.89(2H,br)

（3）UV-Vis 吸収スペクトル

10

20

30

40

50

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 253(57200), 296(82200), 358(95400), 485(22900)

【0084】

得られた燐光変換色素 (I - 4) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 : 345 (分解)

(2) $^1\text{H} - \text{NMR}$ ($\text{DMSO}-d^6$) : δ (ppm) 1.15(6H,t), 3.41-3.48(4H,m), 6.58(2H,d), 7.75-7.78(2H,m), 8.07(4H,d), 9.03(2H,d)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 255(50000), 296(66100), 358(84000), 482(20100)

10

(4) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\max} / \text{nm}$: 508 (励起波長 328 nm)

【0085】

(合成例 14) 燐光変換色素 (I - 5)、(I - 6) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0.3 g、0.620ミリモル) と、配位子 (L - 6) (0.861 g、1.86ミリモル) とをエタノール 300 ml 中に溶解させ、24 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、反応混合物を水 30 ml 中に注加し、該混合物に対して 5% NH_4PF_6 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥することにより、燐光変換色素 (I - 6) 1.118 g (収率 96%) を赤色粉末結晶として得た。

20

【0086】

さらに、得られた燐光変換色素 (I - 6) 0.3 g をエタノール 200 ml 中に溶解し、該溶液に 6% NaCl 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥して、燐光変換色素 (I - 5) 0.151 g (収率 52.7%) を赤色粉末結晶として得た。

【0087】

得られた燐光変換色素 (I - 5) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 : 349 (分解)

(1) $^1\text{H} - \text{NMR}$ ($\text{DMSO}-d^6$) : δ (ppm) 7.13(8H,br), 7.37(4H,br), 7.75(2H,br), 8.01(2H,br), 8.31(2H,br), 8.98(2H,br)

30

(2) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 210(79100), 290(12900), 366(64100), 484(14700)

【0088】

得られた燐光変換色素 (I - 6) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 : 353 (分解)

(2) $^1\text{H} - \text{NMR}$ ($\text{DMSO}-d^6$) : δ (ppm) 7.14-7.19(8H,m), 7.38-7.42(4H,m), 7.80(2H,br), 8.05(2H,br), 8.18(2H,br), 9.05(2H,br)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 211(115600), 288(94900), 368(94300), 481(22800)

40

(4) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\max} / \text{nm}$: 432 (励起波長 368 nm)

【0089】

(合成例 15) 燐光変換色素 (I - 7)、(I - 8) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0.2 g、0.413ミリモル) と、配位子 (L - 7) (0.437 g、1.24ミリモル) とをエタノール 200 ml 中に溶解させ、8 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、反応混合物を水 30 ml 中に注加した。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : 塩化メチレン / エタノール = 1 / 2) に付

50

して分離精製し、燐光変換色素 (I - 7) 0.277 g (収率 58%) を赤色粉末結晶として得た。

【0090】

さらに、得られた燐光変換色素 (I - 7) 0.200 g をエタノール 150 ml 中に溶解し、該溶液に 4% NH_4PF_6 水溶液 150 ml を加えた。析出した生成物を濾取し、減圧乾燥して、燐光変換色素 (I - 8) 0.121 g (収率 57%) を赤色粉末結晶として得た。

【0091】

得られた燐光変換色素 (I - 7) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点: 385 (分解)

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.29(9H,s), 7.56(2H,br), 7.72(2H,br), 8.00(2H,br), 8.26(2H,br), 9.07(2H,br)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 211(48100), 294(99000), 329(51700), 480(15700)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 432, 603 (励起波長 329 nm)

603 (励起波長 480 nm)

【0092】

得られた燐光変換色素 (I - 8) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点: 382 (分解)

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.37 (9H,s), 7.67(2H,br), 7.81(2H,br), 8.06(2H,br), 8.23(2H,br), 9.07(2H,br)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 223(56000), 292(129600), 328(58300), 476(19500)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 433, 595 (励起波長 328 nm)

595 (励起波長 476 nm)

【0093】

(合成例 16) 燐光変換色素 (I - 9) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0.285 g、0.589 ミリモル) と、配位子 (L - 9) (0.700 g、1.77 ミリモル) とをエタノール 250 ml 中に溶解させ、4 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/エタノール = 1/1) に付して分離精製し、燐光変換色素 (I - 9) 0.580 g (収率 73.0%) を赤色粉末結晶として得た。

【0094】

得られた燐光変換色素 (I - 9) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 362 (分解)

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 0.93(3H,t), 1.37-1.46(2H,m), 1.65-1.72(2H,m), 4.25-4.29(2H,m), 7.75(2H,br), 8.04-8.10(4H,br), 8.52(2H,d), 9.15(2H,br)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 303(93000), 361(79000), 488(30000)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 417, 575 (励起波長 303 nm)

417, 575 (励起波長 361 nm)

575 (励起波長 488 nm)

【0095】

(合成例 17) 燐光変換色素 (I - 10) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、塩化ルテニウム(II)ビス(ピピリジル)錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ 、0.300 g、0.577ミリモル)と、配位子(L-4)(0.196 g、0.577ミリモル)とをエタノール200 ml中に溶解させ、4時間にわたって80に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧濃縮した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン/エタノール=1/1)に付して分離精製し、燐光変換色素(I-10)0.430 g(収率86.0%)を赤色粉末結晶として得た。

【0096】

得られた燐光変換色素(I-10)の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 320 ~ 325 (分解)

10

(2) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d^6): δ (ppm) 1.35(3H,t), 4.04-4.09(2H,m), 6.95(2H,d), 7.35(2H,d), 7.55-7.58(4H,m), 7.664-7.72(4H,m), 7.87(2H,d), 8.07(2H,dt), 8.18(2H,dt), 8.28(2H,d), 8.81-8.87(4H,m), 8.95(2H,dd)

(3) UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 289(111000), 332(42800), 427(13800), 465(15800)

(4) 蛍光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 469, 585 (励起波長 289 nm)

469, 585 (励起波長 332 nm)

585 (励起波長 427 nm)

20

585 (励起波長 465 nm)

【0097】

(合成例18) 燐光変換色素(I-11)の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0.2 g、0.413ミリモル)と、配位子(L-10)(0.468 g、1.363ミリモル)とをエタノール100 ml中に溶解させ、7時間にわたって80に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧乾燥した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン/エタノール=1/1)に付して分離精製し、燐光変換色素(I-11)0.268 g(収率54.4%)を赤色粉末結晶として得た。

【0098】

30

得られた燐光変換色素(I-11)の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 185

(2) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d^6): δ (ppm) 1.34(3H,t), 4.11-4.17(2H,m), 7.20(2H,d), 7.83(2H,d), 8.15(2H,d), 8.30(2H,d), 9.03(2H,d)

(3) UV-Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 222(48300), 288(83100), 330(43500), 459(18700)

(4) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 427 (励起波長 288 nm)

579 (励起波長 330 nm)

40

579 (励起波長 459 nm)

【0099】

(合成例19) 燐光変換色素(I-12)の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (0.425 g、0.877ミリモル)と、配位子(L-11)(0.93 g、2.63ミリモル)とをエタノール200 ml中に溶解させ、4.5時間にわたって80に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧乾燥した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン/エタノール=3/1)に付して分離精製し、燐光変換色素(I-12)0.66 g(収率61.1%)を赤色粉末結晶として得た。

【0100】

50

得られた燐光変換色素 (I - 12) の分析結果を以下に示す。

(1) 融点 375 (分解)

(2) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.36(9H,s), 7.73(2H,d), 7.87-7.88(2H,br), 8.17-8.19(2H,br), 8.33(2H,d), 9.08-9.11(2H,m)

(3) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 285(135200), 324(48500), 458(20800)

(4) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 404 (励起波長 285 nm)

404, 578 (励起波長 324 nm)

578 (励起波長 458 nm)

10

【0101】

(合成例 20) 燐光変換色素 (I - 13) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、ビス(ピピリジル)ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ (0.300 g、0.577 ミリモル) と、配位子 (L - 10) (0.196 g、0.577 ミリモル) とをエタノール 50 ml 中に溶解させ、4 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧乾燥した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン / エタノール = 1 / 1) に付して分離精製し、燐光変換色素 (I - 12) 0.397 g (収率 79.9%) を橙色粉末結晶として得た。

【0102】

得られた燐光変換色素 (I - 13) の分析結果を以下に示す。

20

(1) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.38(3H,t), 4.16-4.21(2H,m), 7.24(2H,d), 7.33(2H,br), 7.57-7.6(4H,m), 7.82(2H,br), 7.98(2H,td), 8.08-8.23(6H,m), 8.33(2H,d), 8.84-8.90(4H,m), 9.06-9.09(2H,m)

(2) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 287(67100), 432(11600), 454(12800)

(3) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 588 (励起波長 287 nm)

588 (励起波長 432 nm)

588 (励起波長 454 nm)

【0103】

(合成例 21) 燐光変換色素 (I - 14) の合成

遮光、アルゴン雰囲気下、モノ(ピピリジル)ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\text{bipy})(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ (0.013 g、26.8 マイクロモル) と、配位子 (L - 10) (0.023 g、67.1 マイクロモル) とをエタノール 3 ml 中に溶解させ、4 時間にわたって 80 に加熱して反応させた。反応終了後、放冷し、減圧乾燥した後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン / エタノール = 1 / 1) に付して分離精製し、燐光変換色素 (I - 12) 0.020 g (収率 74.0%) を赤色粉末結晶として得た。

【0104】

得られた燐光変換色素 (I - 14) の分析結果を以下に示す。

40

(1) ^1H -NMR (DMSO- d^6): δ (ppm) 1.37(3H,t), 4.13-4.19(2H,m), 7.22(4H,d), 7.40(2H,t), 7.73-7.80(4H,m), 8.01-8.17(4H,m), 8.24-8.32(6H,m), 8.81-9.12(8H,m)

(2) UV - Vis 吸収スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 287(84000), 329(35300), 431(14400), 459(16200)

(3) 蛍光 / 燐光 スペクトル

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$: 421, 583 (励起波長 287 nm)

421, 583 (励起波長 329 nm)

583 (励起波長 431 nm)

583 (励起波長 459 nm)

【0105】

50

(実施例 1)

ガラス支持体上に、市販の液晶用カラーフィルタ材料（CRY-S840、カットオフ波長 580 nm 以下の波長成分を遮断する）をスピンコート法により塗布して、膜厚 1.5 μ m の赤色フィルタ層を形成した。次に、式（I-7）の構造を有する色素 460 mg（膜中での吸収極大 460 nm、ストークスシフト 140 nm）と、バインダー（V259PA/P5、22.3 g）とを溶媒（プロピレングリコールモノエチルアセテート（PEGMA）、3 g）中で混合して、塗布液を形成した。この塗布液を、スピンコート法により赤色フィルタ層上に塗布し、乾燥して膜厚 20 μ m の赤色変換層を形成し、色変換フィルタを得た。

【0106】

10

別途、スパッタ法により、ガラス基板上に CrB を堆積させ、膜厚 200 nm の反射電極を形成した。次に、反射電極上に、蒸着法によって、 α -NPD を 40 nm 堆積させ正孔輸送層を形成し、Alq を 60 nm 堆積させ有機発光層を形成し、膜厚 5 nm の MgAg 合金（Mg/Ag = 9/1）を堆積させ電子注入層を形成し、正孔輸送層/有機発光層/電子注入層からなる有機 EL 層を得た。さらに、スパッタ法により、IZO を 500 nm 堆積させて透明電極を形成し、有機 EL 素子を得た。

【0107】

前述のように得られた色変換フィルタおよび有機 EL 素子を、色変換層と透明電極とが対向するように貼り合わせて、試験用の色変換方式有機 EL ディスプレイのサンプルを得た。

20

【0108】

(比較例 1)

式（I-7）の構造を有する色素に代えてローダミン 6G（30 g、吸収極大 538 nm、ストークスシフト 27 nm）およびクマリン 6（30 mg）を用いたことを除いて実施例 1 の手順を繰り返して、試験用の色変換方式有機 EL ディスプレイのサンプルを得た。

【0109】

(評価)

実施例 1、比較例 1 および比較例 2 の色変換方式有機 EL ディスプレイのサンプルに関して、反射電極を陽極、透明電極を陰極として電圧を印加した。比較例 1 のサンプルにおいて 100 cd/m² の輝度が得られた電圧条件において、色変換フィルタ側から出力される光の強度を測定（測定中心波長 600 nm）し、色変換効率を決定した（比較例 1 のサンプルの光強度を 1.0 とする相対値で表す）。また、出力される光に関して、CIE 表色系により色度（x および y）を測定した。

30

さらに、サンプル表面に対して 45° の角度から 1000 lx の光（光源：Xe ランプ）を照射した状態で、有機 EL 素子に電流を印加した際および印加しない際の色変換フィルタ側から出力されている光の強度を、正面から測定（測定中心波長 600 nm）し、電流印加時の光強度と電流非印加時の光強度との比を、サンプルのコントラスト比とした。結果を第 1 表に示す。

【0110】

40

【表 1】

第 1 表：サンプルの特性比較

		実施例 1	比較例 1
コントラスト比		100 : 1	40 : 1
色変換効率		1.0	1.0
色度	x	0.62	0.62
	y	0.34	0.34

【0111】

50

実施例 1 と比較例 1 とを比較すると、色変換効率および色度は同等であるが、比較例 1 のサンプルのコントラスト比が大きく低下している。これは、カットオフ波長 580 nm のカラーフィルタ材料で遮断することができない 580 nm 以上の波長の外光によって、比較例 1 の色変換層中のローダミン 6 G が励起され、所望されない色変換が起こったためと考えられる。

【0112】

(実施例 2)

透明支持体 10 (ガラス) 上にブラックマスク材料 (富士ハントエレクトロニクステクノロジ製: カラーモザイク CK-7000) をスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフィによりパターンニングを実施し、2つの直交する方向に延びる2つのライン (すなわち、井桁状) パターンを有する、30 μ m 幅、膜厚 1.5 μ m のブラックマスク 4 を得た。第1の方向のピッチを 0.33 mm、第1の方向に直交する第2の方向のピッチを 0.11 mm とした。

10

【0113】

ブラックマスクを設けた透明支持体 10 上に青色フィルタ材料 (富士ハントエレクトロニクステクノロジ製: カラーモザイク CB-7001) をスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフィによりパターンニングを実施し、0.1 mm 幅、0.33 mm ピッチ、膜厚 10 μ m のラインパターンを有する青色カラーフィルタ層 14 B を形成した。

【0114】

同様のカラーフィルタ材料系を上記透明支持体 10 上にスピンコート法にて塗布後、フォトリソグラフィによりパターンニングを実施し、0.1 mm 幅、0.33 mm ピッチ、膜厚 1.5 μ m のラインパターンを有する赤色および緑色カラーフィルタ層 14 G および 14 R を得た。

20

【0115】

緑色蛍光色素としてクマリン 6 (0.7 重量部) を溶剤のプロピレングリコールモノエチルアセテート (PGMEA) 120 重量部へ溶解させた。光重合性樹脂の「V259PA/P5」(商品名、新日鐵化成工業株式会社) 100 重量部を加えて溶解させ、塗布液を得た。この塗布溶液を、透明支持体 10 上にスピンコート法を用いて塗布し、フォトリソグラフィによりパターンニングを実施し、緑色カラーフィルタ層 14 G 上に膜厚 10 μ m のラインパターンの緑色変換層 12 G を形成した。

30

【0116】

式 (I-7) の構造を有する燐光変換色素 1.0 重量部 (膜中での吸収波長 460 nm、ストークスシフト 140 nm) を溶剤 (PGMEA) 120 重量部へ溶解させた。光重合性樹脂の「V259PA/P5」(商品名、新日鐵化成工業株式会社) 100 重量部を加えて溶解させ、塗布液を得た。この塗布溶液を、透明支持体 10 上に、スピンコート法を用いて塗布し、フォトリソグラフィによりパターンニングを実施し、赤色カラーフィルタ層 14 R 上に膜厚 10 μ m のラインパターンの赤色変換層 12 R を形成した。

【0117】

次に、JNPC48 (JSR 製) をスピンコート法にて塗布して、フォトリソグラフィにて平坦化層 16 を形成した。さらに、スパッタ法を用いて、SiO₂ を 200 nm 堆積させて、パッシベーション層 18 を形成して、色変換フィルタを得た。

40

【0118】

別途、光源として、0.1 mm $\times$ 0.1 mm の大きさを有する複数の発光部を 0.01 mm 間隔で配列した有機 EL 素子を準備した。該有機 EL 素子は、素子支持体上に第1の方向に延びる幅 0.1 mm、間隔 0.1 mm の複数のライン形状部分からなる反射電極と、有機 EL 層と、第2の方向に延びる幅 0.1 mm、間隔 0.1 mm の複数のライン形状部分からなる透明電極とを含み、該有機 EL 層は 4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニル (DPVBi) を含み、波長 470 ~ 490 nm にピークを有する青緑色光を発した。

【0119】

50

前記色変換フィルタと有機ＥＬ発光素子とを位置合わせをして貼り合わせて、有機多色ディスプレイを得た。

【図面の簡単な説明】

【０１２０】

【図１】本発明の多色表示用色変換フィルタを示す図である。

【図２】本発明の多色表示用色変換フィルタを用いて構成されるボトムエミッション型有機多色ＥＬディスプレイの一例を示す図である。

【図３】本発明の多色表示用色変換フィルタを用いて構成されるトップエミッション型有機多色ＥＬディスプレイの一例を示す図である。

【符号の説明】

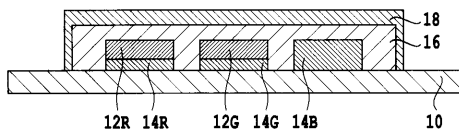
【０１２１】

- １０ 透明支持体
- １２（Ｒ，Ｇ） 色変換層（赤色、緑色）
- １４（Ｒ，Ｇ，Ｂ） カラーフィルタ層（赤色、緑色、青色）
- １６ 平坦化層
- １８ パッシベーション層
- ２０ 透明電極
- ２２ 有機ＥＬ層
- ２４ 反射電極
- ２６ 素子支持体

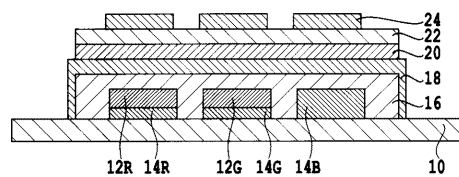
10

20

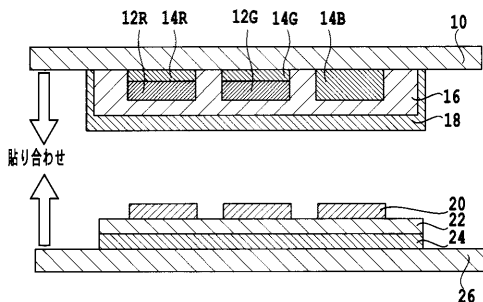
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者 川口 剛司

神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

(72)発明者 小林 誠

神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

(72)発明者 金井 直之

神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB17 BA06 BB06 CB01 CC01 DB03 FA02

专利名称(译)	颜色转换滤光器和使用它的有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2005259687A	公开(公告)日	2005-09-22
申请号	JP2005034903	申请日	2005-02-10
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人高知大学 富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人高知大学 富士电机控股有限公司		
[标]发明人	吉田勝平 大山陽介 川口剛司 小林誠 金井直之		
发明人	吉田 勝平 大山 陽介 川口 剛司 小林 誠 金井 直之		
IPC分类号	H05B33/12 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L27/322		
FI分类号	H05B33/12.E H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB17 3K007/BA06 3K007/BB06 3K007/CB01 3K007/CC01 3K007/DB03 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC07 3K107/CC32 3K107/DD44 3K107/DD46 3K107/EE22 3K107/EE24 3K107/EE25		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	2004037034 2004-02-13 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有优异的色彩转换效率和优异对比度的色彩转换滤光器；并且通过使用颜色转换滤光器提供有机EL显示器。
 ΣSOLUTION：在该颜色转换滤光器中，通过波长分布转换发出具有预定波长的光的颜色转换膜包括磷光转换染料和粘合剂；磷光转换染料的斯托克斯位移为60-100nm。该有机EL显示器使用颜色转换滤光器。磷光转换染料可具有通式(1)的结构[$1 \text{ n L } 2 \text{ m L } 3 \text{ p } \text{ 魯斯 } 2$]。Ž

式中、 $n + m + p = 3$ で
 整数であり、 p は 0 また
 【 0 0 1 6 】
 【 化 1 】

