

(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2009-4351
(P2009-4351A)

(43) 公開日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 E	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	4H006
C07C 15/38 (2006.01)	C09K 11/06 610	5F041
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06 645	
H01L 33/00 (2006.01)	C09K 11/06 635	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 78 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-294516 (P2007-294516)
 (22) 出願日 平成19年11月13日 (2007.11.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-330828 (P2006-330828)
 (32) 優先日 平成18年12月7日 (2006.12.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-138144 (P2007-138144)
 (32) 優先日 平成19年5月24日 (2007.5.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

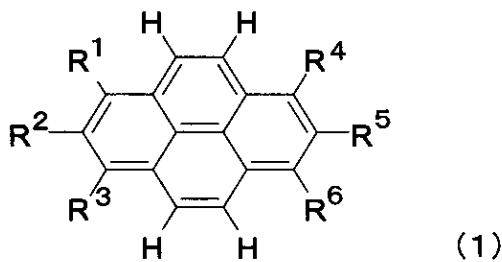
(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 秋山 誠治
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 ー内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC07 CC21
 EE25
 4H006 AA01 AB92 EA23
 5F041 AA04 CA34 CA40 DA07 DA20
 DA45 DA46 DA77 EE25

(54) 【発明の名称】 有機蛍光体、有機蛍光体材料、発光装置およびその発光方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させ高輝度な青色ないし緑色の発光する有機蛍光体を利用して可視光発光ダイオード励起で高輝度な青色発光を得る発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される構造からなる化合物を含有し、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体。



(式中、R¹~R⁶は、水素原子、芳香族炭化水素基などを表し、R¹~R⁶の少なくとも1つは水素原子以外の置換基。)

【特許請求の範囲】

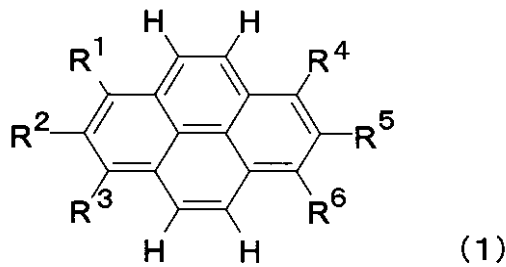
【請求項 1】

波長 380 nm ~ 420 nm の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体材料（色変換材料）を発光媒体に含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の発光装置の発光媒体に含まれる有機蛍光体材料（色変換材料）であって、下記一般式（1）～（3）いずれかで表される構造からなる化合物を固体状態で含有することを特徴とする有機蛍光体材料（色変換材料）。

【化 1】

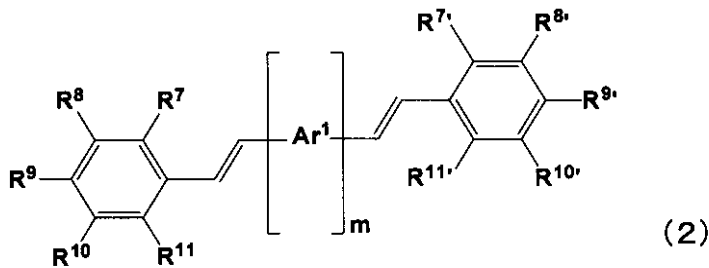


10

（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。）

20

【化 2】



30

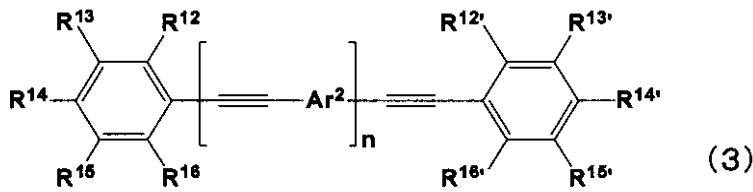
（式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は 1 ~ 20 の整数を表す。

m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。）

40

【化3】



10

(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は 0 ~ 20 の整数を表す。

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

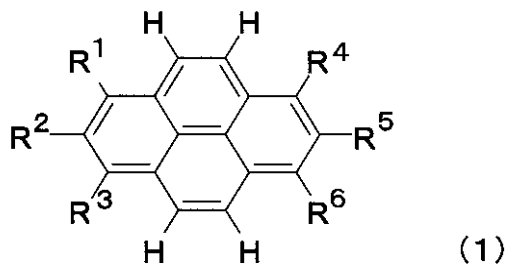
$R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。)

20

【請求項3】

下記一般式(1)で表される構造からなる化合物を含有し、波長 380 nm ~ 420 nm の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化4】



30

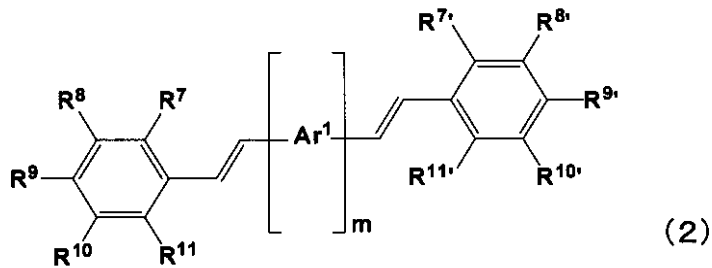
(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。)

40

【請求項4】

下記一般式(2)で表される構造からなる化合物を含有し、380 nm ~ 420 nm の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化5】



10

(式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は1~20の整数を表す。

m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した2つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。) 20

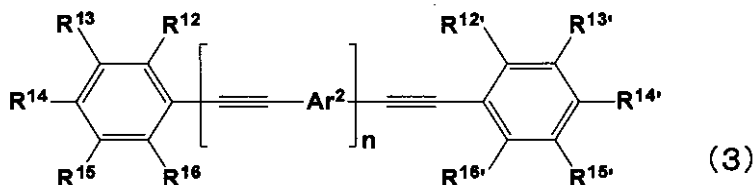
【請求項5】

分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基が、フッ素原子、クロロ原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキニル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良いジアリールポリル基、置換基を有しても良いシリル基、置換基を有しても良いカルボキシル基、置換基を有しても良いカルボニル基、置換基を有しても良いスルホニル基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良いチオニル基、置換基を有しても良いホスフィノ基であることを特徴とする請求項4に記載の有機蛍光体。 30

【請求項6】

下記一般式(3)で表される構造からなる化合物を含有し、380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化6】



40

(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は0~20の整数を表す。

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した2つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有してい 50

ても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリアルミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。))

【請求項7】

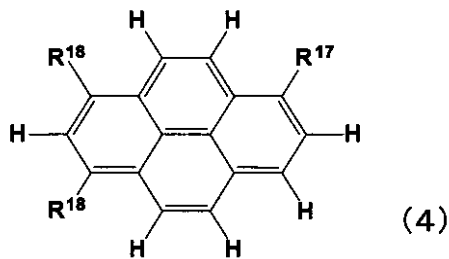
波長380nm～420nmの範囲に発光極大を有する可視光発光ダイオードを用いて、発光媒体に含まれる有機蛍光体材料から、青色の発光を得ることを特徴とする発光装置の発光方法。

【請求項8】

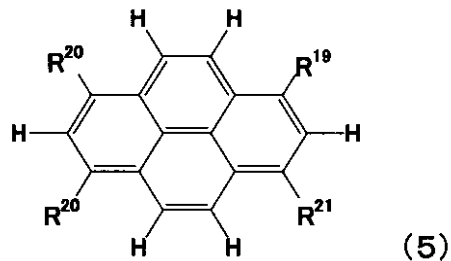
下記一般式(4)または(5)で表されるピレン誘導体。

10

【化7】



20



(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 $R^{19} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリアルミノ基、置換基を有していても良いアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリアルポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホン酸基、置換基を有していても良いホスフィン基、置換基を有していても良いホスフィンオキサイド基を表す。なお、 R^{17} と R^{18} とは異なる置換基であり、 $R^{19} \sim R^{21}$ も互いに同一ではない。)

30

【請求項9】

380nm～420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体であって、分子内、および分子間で水素結合可能な置換基を有することを特徴とする有機蛍光体。

40

【請求項10】

380nm～420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体であって、フッ素置換基を有することを特徴とする有機蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、波長380nm～420nmの範囲に発光極大を有する光源(有機発光ダイオードOLEDを含む)を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体お

50

よび有機蛍光体材料（色変換材料）と、このような有機蛍光体材料を用いて波長380nm～420nmの範囲に発光極大を有する可視光発光ダイオードによる励起で青色の発光を呈する発光装置および発光方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機蛍光体は無機蛍光体に比べて、製造コストが抑えられる上、比重が小さいことにより媒体への分散性が良いなどの利点から、蛍光増白剤、色素レーザー、バイオイメージング、有機EL用発光色素など幅広い分野での利用がなされている。

【0003】

しかしながら、有機蛍光体の特性として、高濃度条件では一般的に濃度消光による大幅な輝度低下や、エキシマー形成による発光波長の長波長化を引き起こすことが知られており、これらの問題を回避するために、溶剤やホスト材料（低分子・高分子など）へ分散させた希薄状態での利用が常套手段となっていた（特許文献1参照）。

しかし、このように有機蛍光体を希薄状態で利用した場合には、バインダーなどに含まれる溶存酸素などの影響を受けやすく、光劣化を受けやすいという問題があった。

【0004】

一方、有機蛍光体を発光させる方法としては、主として紫外光や近紫外光による光励起（特許文献1参照）や、電場による励起が一般的に用いられているが、紫外光や近紫外光による光励起では有機蛍光体の光劣化を促すため、材料としての長寿命化には不利であり、また、電場による励起の場合には、蛍光発光に必要な一重項励起状態が25%しか生成されないため、発光効率は原理的に低くなり、高輝度化には不利であることが明らかとなっている（非特許文献1）。

【0005】

以上の問題から、有機蛍光体材料の光劣化を最小限に抑えるために、波長380nm～420nmの可視光発光ダイオードの光励起により色変換可能な蛍光体の開発が求められている。

【0006】

波長380nm～420nmの可視光発光ダイオードの光励起により色変換可能な蛍光体については、これまで、赤色の有機発光体に関して、ローダミン誘導体やペリレン誘導体（特許文献5, 6参照）、さらに有機配位子からなるランタノイド系金属錯体で、高輝度な発光を得ることが可能であることが見出されている（特許文献2, 3参照）。また、緑色の有機発光体に関しては、ピリジン-フタルイミド縮合体が、発光効率の高いものとして報告されているが、化合物の特性から主の発光ピーク以外にサイドバンドピークを有しており、このことが色純度を落とす原因となっている（特許文献4参照）。

【0007】

一方、青色発光に関しては、液体シンチレーション用試薬として用いられている、下記構造のPBB0, Bis(MSB)、BBOT, POPOPをPMMA（ポリメチルメタクリレート）に溶解して分散させた状態で紫外励起した結果が報告されているが、このものは、いずれも波長450nm以下に吸収極大を有する発光であるため、発光装置として使用できるに十分な青色発光を示していない。また、完全に溶解して使用しているため、実用的な観点で耐光性を確保することが出来ない。

【0008】

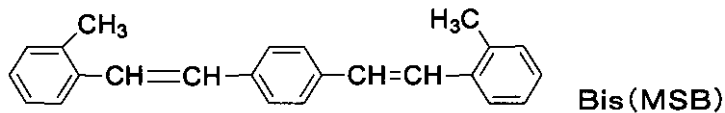
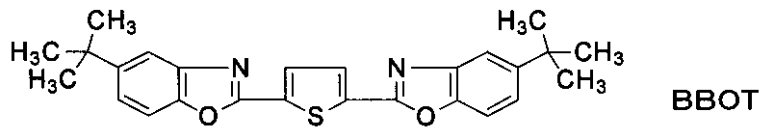
10

20

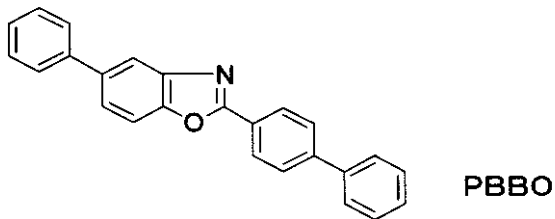
30

40

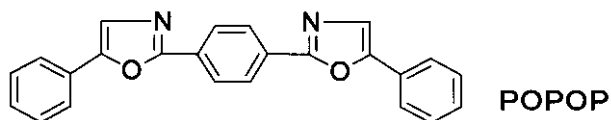
【化 8】



10



20



【0009】

一方、発光装置として使用できるに十分な発光を呈する蛍光体のうち、青色蛍光体としては $ZnS:Ag$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ などの無機蛍光体しか見出されていなかった。これらの無機蛍光体は、耐光性に関しては優れているものの、発光波長や半値幅のチューニングが難しく、また高比重であることによる分散性の悪さが、他の蛍光体と組み合わせて使用する上での問題点となっていた。

30

【特許文献1】特開平10-12925号公報

【特許文献2】WO2004/104136号公報

【特許文献3】特開2005-15564号公報

【特許文献4】特開2002-348568号公報

【特許文献5】特開平11-279426号公報

【特許文献6】特開2002-317175号公報

【非特許文献1】「有機ELディスプレイ」2004.8.20 時任静士、安達千波矢、村田英幸(著)(オーム社)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0010】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより高輝度な青色ないし緑色の発光を呈する有機蛍光体および有機蛍光体材料と、この有機蛍光体材料を利用して可視光発光ダイオード励起で高輝度な青色発光を得る発光装置および発光方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式(1)~(3)で表される構造からなる有機化合物が、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有

50

する光源を用いて励起させることにより高輝度な青色ないし緑色の発光を呈することを見出し、本発明を達成するに至った。

本発明は、特に、下記一般式(1)~(3)で表される構造からなる有機化合物を固体状態で利用することにより、固体間での相互作用を有効に利用して、分子間会合体を形成させ、染料でありながら顔料と同程度の耐光性と、溶液状態や溶解して作成したフィルム状態での光学物性からは予期し得ない分子間会合体としての光物性を利用することが特徴である。

即ち、本発明は、以下を要旨とする。

【0012】

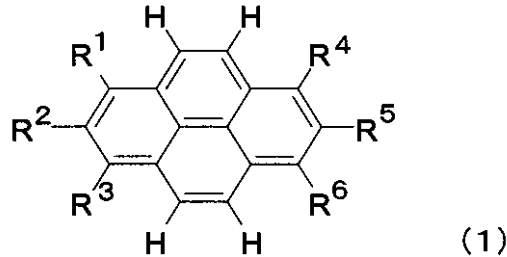
[1] 波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体材料(色変換材料)を発光媒体に含むことを特徴とする発光装置。

10

【0013】

[2] [1]に記載の発光装置の発光媒体に含まれる有機蛍光体材料(色変換材料)であって、下記一般式(1)~(3)いずれかで表される構造からなる化合物を固体状態で含有することを特徴とする有機蛍光体材料(色変換材料)。

【化9】

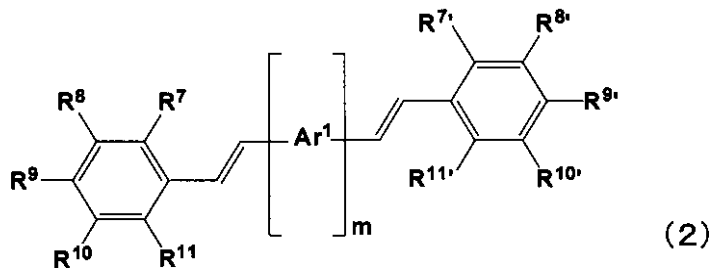


20

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。)

30

【化10】



40

(式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は1~20の整数を表す。

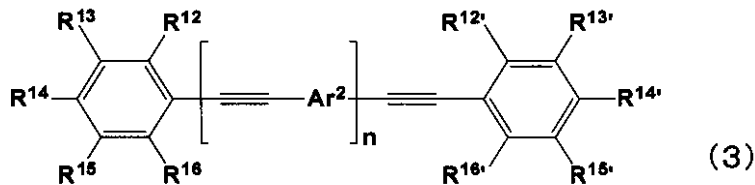
m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した2つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても

50

良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。))

【化11】



10

(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は $0 \sim 20$ の整数を表す。

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した2つ以外に更に置換基を有していても良い。

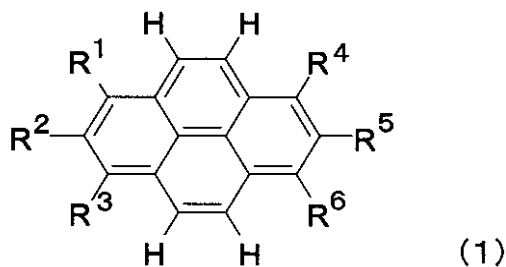
$R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。))

20

【0014】

[3] 下記一般式(1)で表される構造からなる化合物を含有し、波長 $380 \text{ nm} \sim 420 \text{ nm}$ の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化12】



30

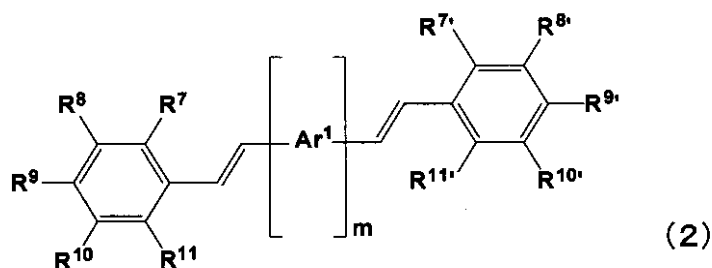
(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。))

40

【0015】

[4] 下記一般式(2)で表される構造からなる化合物を含有し、 $380 \text{ nm} \sim 420 \text{ nm}$ の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化 1 3】



10

(式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は 1 ~ 20 の整数を表す。

m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。)

20

【0016】

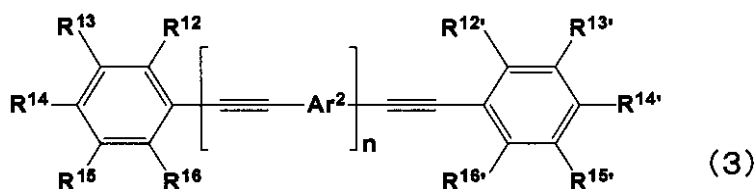
[5] 分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基が、フッ素原子、クロロ原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキニル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良いジアリールポリル基、置換基を有しても良いシリル基、置換基を有しても良いカルボキシル基、置換基を有しても良いカルボニル基、置換基を有しても良いスルホニル基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良いチオニル基、置換基を有しても良いホスフィノ基であることを特徴とする [4] に記載の有機蛍光体。

30

【0017】

[6] 下記一般式 (3) で表される構造からなる化合物を含有し、380 nm ~ 420 nm の範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈することを特徴とする有機蛍光体。

【化 1 4】



40

(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は 0 ~ 20 の整数を表す。

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有

50

していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリアルミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。))

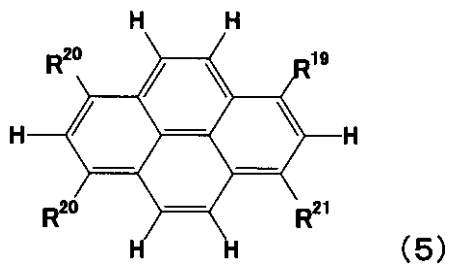
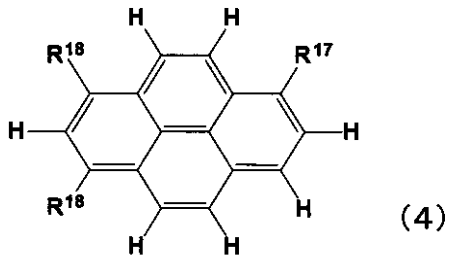
【0018】

[7] 波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する可視光発光ダイオードを用いて、発光媒体に含まれる有機蛍光体材料から、青色の発光を得ることを特徴とする発光装置の発光方法。

【0019】

[8] 下記一般式(4)または(5)で表されるピレン誘導体。

【化15】



(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 $R^{19} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリアルミノ基、置換基を有していても良いアルコキシシル基、置換基を有していてもよいアリアルポリル基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホン酸基、置換基を有していても良いホスフィン基、置換基を有していても良いホスフィンオキサイド基を表す。なお、 R^{17} と R^{18} とは異なる置換基であり、 $R^{19} \sim R^{21}$ も互いに同一ではない。)

【0020】

[9] 380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体であって、分子内、および分子間で水素結合可能な置換基を有することを特徴とする有機蛍光体。

【0021】

[10] 380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体であって、フッ素置換基を有することを特徴とする有機蛍光体。

【発明の効果】

【0022】

本発明の有機蛍光体は、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を

10

20

30

40

50

用いて励起させることにより、青色の高輝度な発光を示す。しかも、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^6$ 、前記一般式(2)における $R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7'} \sim R^{11'}$ 、前記一般式(3)における $R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の置換基により、最大波長や半値幅のチューニングも可能である。このため、このような有機蛍光体を用いた本発明の有機蛍光体材料は、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する可視光発光ダイオードを用いた青色発光装置および発光方法に有効に利用することができ、有機蛍光体本来の特長、即ち、製造コストの低減、低比重であることによる媒体への高分散性、を確保した上で、可視光発光ダイオード励起による高効率発光と光劣化の抑制を図ることができる。

【0023】

このような本発明の有機蛍光体材料は、単色発光装置として利用されるだけでなく、RGBの組合せによる白色発光装置として用いることが可能であり、該発光装置を用いることにより、イルミネーション、液晶用バックライト、自動車用ヘッドライト、一般照明、レーザーディスプレイなどへの応用が期待できる。

本発明の有機蛍光体材料は近紫外光(NUV)の吸収効率が高く、NUVを外部に漏らさないので、液晶用バックライトに使用した場合、液晶の保護にも役立つ。また、本発明の有機蛍光体材料をNUVカットフィルム、シートとして利用することもできる。これらを有機ELと組み合わせ、有機EL用の色変換材料としても使用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

【0025】

[発光装置]

本発明の発光装置は、380~420nmの波長範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより青色の発光を呈する有機蛍光体材料を発光媒体として含むものであり、通常、波長380nm~420nmの波長範囲に発光極大を有する光源、好ましくは可視光発光ダイオードと、後述の有機蛍光体材料を含む発光媒体とを備える。その他の構成は制限されず、公知の装置構成を任意に取ることが可能である。

【0026】

以下に図面を参照して本発明の発光装置の実施の形態を詳細に説明する。

図1は、本発明の発光装置の実施の形態を説明する発光装置の模式的な断面図であり、1は発光ダイオード等の光源、2は発光媒体、3は第1の光透過性媒体、4は第2の光透過性媒体、5はソケット、6はキャップ、7A, 7Bは電極である。

【0027】

{光源}

光源1は、波長380nm~420nmの範囲にピーク波長を有する光を発光するものであれば特に制限は無く、任意のものを用いることができる。光源1から発光される380nm~420nmの波長範囲に発光極大を有する光が、発光媒体2である蛍光体層に含まれる蛍光体によって吸収され、より長波長の可視光を発光する。光源1のピーク波長が過度に短波長側にあると、蛍光体および樹脂等の有機化合物が光劣化しやすい傾向にあるので好ましくない。また、ピーク波長が過度に長波長側にある場合は、光変換効率の低下に伴う発光輝度の低下の理由により好ましくない。

【0028】

そのような光源としては、一般的には半導体発光素子が用いられ、その具体例としては、発光ダイオード(LED)、半導体レーザーダイオード(semiconductor laser diode。以下、適宜「LD」と略称する。)等を挙げることができる。その他、光源として使用できる発光体としては、例えば、有機エレクトロルミネセンス発光素子、無機エレクトロルミネセンス発光素子等が挙げられる。但し、光源として使用できる発光体は、本明細書に例示されるものに限られない。

10

20

30

40

50

その中でも、GaN系化合物半導体を使用した、GaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。

【0029】

例えば、20mAの電流負荷に対し、通常、GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光強度を有する。このGaN系LEDやLDにおいては、 Al_xGa_yN 発光層、GaN発光層、または In_xGa_yN 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中で In_xGa_yN 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。さらに、GaN系LEDにおいては、 In_xGa_yN 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記において $X+Y$ の値は通常0.8~1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーブしたものとドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。

10

【0030】

GaN系LEDは、これら発光層、p層、n層、電極、および基板を基本構成要素としたものである。中でも、発光層をn型とp型の Al_xGa_yN 層、GaN層、または In_xGa_yN 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高いため、好ましい。さらに、ヘテロ構造を量子井戸構造にしたものは、発光効率がより高く、より好ましい。

20

なお、光源として用いる発光体は、1個のみを用いてもよく、2個以上を任意の組合せおよび比率で併用してもよい。

【0031】

本実施形態においては、光源1として、GaN系LEDを用いているものとする。

【0032】

{発光媒体}

本発明の発光装置に用いる発光媒体2は、380~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより、青色の発光を呈する有機蛍光体材料を用いて形成されるものである。即ち、本発明の発光装置に用いる発光媒体は、380~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより、青色の発光を呈する有機蛍光体を少なくとも1種以上含むこととなる。好ましくは、以下に説明する本発明の有機蛍光体を含む有機蛍光体材料から形成されるものである。

30

【0033】

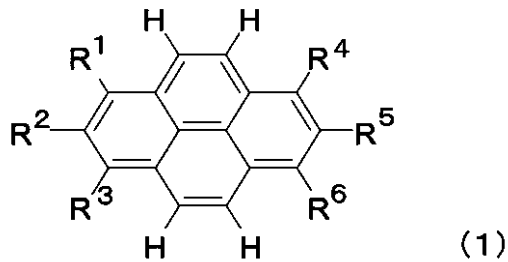
[有機蛍光体]

本発明の有機蛍光体は、波長380nm~420nmの範囲に発光極大を有する光源を用いて励起させることにより、青色の発光(通常430nm以上、好ましくは440nm以上、また、通常490nm以下、好ましくは470nm以下の波長範囲にピーク波長を有する光)を呈するものであり、下記一般式(1)~(3)で表される構造からなる化合物(以下それぞれ「化合物(1)~(3)」と称す場合がある。)を含むものである。なお、本発明の有機蛍光体は青色発光を呈するものであるが、一般式(1)の $R^1 \sim R^6$ の置換基、一般式(2)の $R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7'} \sim R^{11'}$ の置換基、一般式(3)の $R^1 \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の置換基を選択することにより緑色発光を呈するものを得ることもできる。

40

【0034】

【化16】

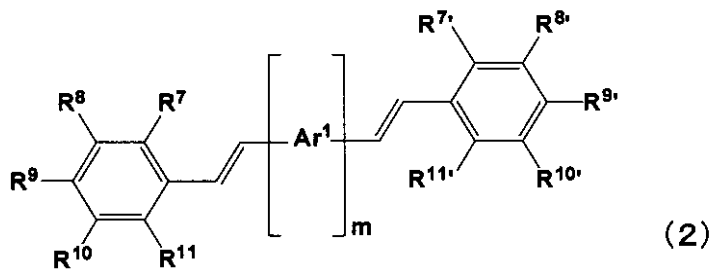


10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。)

【0035】

【化17】



20

(式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は1~20の整数を表す。

30

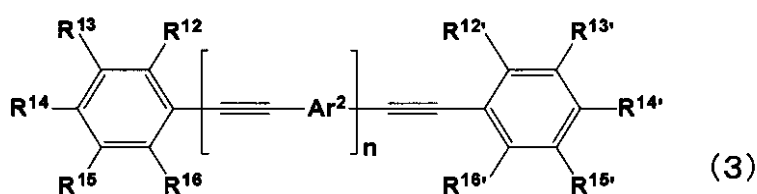
m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した2つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。)

40

【0036】

【化18】



50

(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は $0 \sim 20$ の整数を表す。

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^{1,2} \sim R^{1,6}$ および $R^{1,2'} \sim R^{1,6'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^{1,2} \sim R^{1,6}$ および $R^{1,2'} \sim R^{1,6'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^{1,2} \sim R^{1,6}$ および $R^{1,2'} \sim R^{1,6'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。) 10

【0037】

化合物 (1) ~ (3) を含む有機蛍光体は、発光波長の半値幅が狭く、色純度に優れる点において好ましい。

【0038】

化合物 (1) ~ (3) を含む本発明の有機蛍光体を使用することにより、本発明の発光装置は、前述の光源に対して高い発光効率を示し、更には、液晶ディスプレイ用光源等の白色発光装置に使用した場合にディスプレイの色再現範囲が広くなるという点で、優れた発光装置となる。

【0039】

なお、本発明の有機蛍光体がディスプレイ用途に用いられる場合には、その発光色の JIS Z 8701 に基づく CIE 色度座標 x および y の値は、以下の規定を満たすことが望ましい。 20

即ち、本発明の有機蛍光体の CIE 色度座標 x の値は、通常 0.080 以上、好ましくは 0.090 以上、より好ましくは 0.095 以上、また、通常 0.300 以下、好ましくは 0.280 以下、より好ましくは 0.260 以下の範囲であることが望ましい。

また、本発明の有機蛍光体の CIE 色度座標 y の値は、通常 0.001 以上、好ましくは 0.002 以上、より好ましくは 0.0030 以上、また、通常 0.340 以下、好ましくは 0.320 以下、より好ましくは 0.300 以下の範囲であることが望ましい。

CIE 色度座標 x および y の値が上述の範囲を満たすことにより、白色光合成時に色再現範囲が広くなるという利点が得られる。 30

【0040】

なお、発光装置の発光スペクトルは、気温 25 ± 1 に保たれた室内において、オーシャンオプティクス社製の色・照度測定ソフトウェアおよび USB 2000 シリーズ分光器 (積分球仕様) を用いて、 20 mA で通電して測定を行なうことができる。この発光スペクトルの $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ の波長領域のデータから、JIS Z 8701 で規定される XYZ 表色系における色度座標として色度値 (x, y, z) を算出できる。

この場合、 $x + y + z = 1$ の関係式が成立する。

本明細書においては、前記 XYZ 表色系を XY 表色系と称している場合があり、通常 (x, y) で表記している。

【0041】 40

本発明の発光装置は、特に白色発光装置とした場合、その NTSC 比が高いという特徴もある。具体的には、本発明の発光装置の NTSC 比 (%) は、通常 70 以上、好ましくは 72 以上、より好ましくは 74 以上である。また、NTSC 比は、数値が高ければ高いほうが好ましいが、理論的には 150 以下となるものである。

【0042】

なお、NTSC 比の測定方法は以下の通りである。

日本のカラー TV の標準である NTSC 方式では、基準となる R、G、B 色度点を、CIE 色度座標上のポイント (x, y) で次のように規定している。

R ($0.67, 0.33$)

G ($0.21, 0.71$) 50

B (0 . 1 4 , 0 . 0 8)

このRGBの3点で形成される三角形の面積を100とした時、求めるディスプレイのR、G、Bで形成される三角形の面積、具体的には求めるディスプレイで単色RGBを発光させて色度(x、y)を測定し、CIE色度図上にプロットして得られる三角形の面積をNTSCの標準三角形の面積で割った値に100を掛けた値をNTSC比(%)と定義する。

【0043】

また、発光効率は、前述のような発光装置を用いた発光スペクトル測定の結果から全光束を求め、そのルーメン(lm)値を消費電力(W)で割ることにより求められる。消費電力は、20mAを通電した状態で、Fluke社のTrueRMSMultimeter
rs Model 187 & 189を用いて電圧を測定し、電流値と電圧値の積で求められる。

10

【0044】

本発明の発光装置のうち、特に白色発光装置は、具体的には、上述のような励起光源を用い、本発明の有機蛍光体の他、後述するような赤色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「赤色蛍光体」という)、緑色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「緑色蛍光体」という)、青色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「青色蛍光体」という)、黄色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「黄色蛍光体」という)等の公知の蛍光体を任意に組み合わせ使用し、公知の装置構成をとることにより得られる。

【0045】

ここで、該白色発光装置の白色とは、JIS Z 8701により規定された、(黄みの)白、(緑みの)白、(青みの)白、(紫みの)白および白の全てを含む意であり、このうち好ましくは白である。

20

【0046】

また、本発明の化合物(1)~(3)を含む有機蛍光体のうち、化合物(2)は、発光効率も高く、発光波長の半値幅を自由に変えることが出来る点で優れている。

一般に、分子は、固体状態では立体構造により発光特性が異なる。例えば、固体状態で複数の立体構造を取ると、半値幅の広い発光になる。これに対し、半値幅の狭い発光波長を得るには、立体異性の生じない骨格を選ぶか、立体異性を生じる場合には、ある特定の立体構造が優位になるような置換基を連結することが望ましい。

30

【0047】

立体異性を生じないようにするための置換基としては、大きく以下の性質を有する置換基などが挙げられる。

(1)立体障壁により分子の回転・振動を抑制できる置換基

(2)置換基間の相互作用により回転・振動を抑制できる置換基

【0048】

本発明の化合物(1)、(3)は立体異性を生じない骨格を有する化合物であるが、本発明の化合物(2)は立体異性を生じるため、上記の考え方で(1)または(2)に該当する置換基を有することで半値幅の狭い発光波長を得るものである。

【0049】

逆に半値幅の広い発光波長を得るには、複数の立体構造を取るよう分子設計する必要がある。

40

分子単体の立体構造以外にも、分子配列も非常に重要であり、水素結合や分子間相互作用などによる分子配列制御することにより、会合体構造が制御され、半値幅を調整することが可能となる。

分子間相互作用としては、 π - π 相互作用、CH- π 相互作用などが挙げられる。

本発明の有機蛍光体では、これらの相互作用を制御することが可能である。

【0050】

以下に、化合物(1)~(3)について詳細に説明する。

なお、本発明において「置換基を有していても良い」とは、置換基を1以上有して

50

も良いことを意味する。

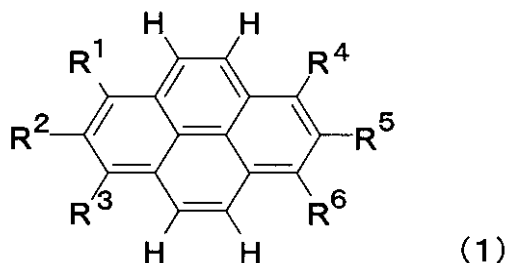
【0051】

{化合物(1)}

まず、化合物(1)について、説明する。

【0052】

【化19】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。)

20

【0053】

< $R^1 \sim R^6$ >

(置換基 $R^1 \sim R^6$ の種類)

$R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、もしくは置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表す。

$R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。

【0054】

$R^1 \sim R^6$ の2以上が水素原子以外の置換基である場合、複数の水素原子以外の置換基は同一であっても異なっても良い。合成の容易さの点では同一であることが好ましく、発光波長のチューニングが可能なる点では異なることが好ましい。

30

【0055】

また、高い発光効率を得るという点で、 $R^1 \sim R^6$ の水素原子以外の置換基は、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いシリル基であることが好ましく、特に置換基を有していても良い芳香族炭化水素基であることが好ましい。また、半値幅の狭い発光を得るという点では、 $R^1 \sim R^6$ の水素原子以外の置換基は、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基が好ましく、発光波長の長いものを得るという点では、 $R^1 \sim R^6$ の水素原子以外の置換基は、置換基を

40

【0056】

$R^1 \sim R^6$ の芳香族炭化水素基としては、炭素数6~16のものが好ましく、これらは単環基に何ら限定されず、縮合多環式炭化水素基、環縮合炭化水素基、であっても良い。具体例としてはフェニル基等の単環基、ビフェニル基、フェナントリル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等の縮合多環式炭化水素基、ビフェニル基等の環縮合炭化水素基等が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数2~20のものが好ましく、具体例としてはスチリル基、ジフェニルビニル基等が挙げられる。

アルキニル基としては、炭素数2~20のものが好ましく、具体例としてはメチルエチ

50

ニル基、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数 3 ~ 20 のものが好ましく、具体例としては *i*-プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

シリル基としては、炭素数 3 ~ 20 のものが好ましく、具体例としてはトリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルブチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、メチルジブチルシリル基等が挙げられる。

複素環基としては、炭素数 5 ~ 20 のものが好ましく、具体例としてはピリジル基、チエニル基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、イミダゾイル基、フェニルカルバゾイル基等が挙げられる。

アリールアミノ基としては、炭素数 6 ~ 30 のものが好ましく、具体例としては、ジフェニルアミノ基、カルバゾイル基、フェニルナフチルアミノ基等が挙げられる。

【0057】

これらの置換基は更に置換基を有していても良い。更に有しても良い置換基としては、アリール基、アリールアミノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、ハライド基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボン酸基、複素環基などが挙げられる。好ましくは、炭素数 6 ~ 16 のアリール基、炭素数 12 ~ 30 のアリールアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のパーフルオロアルキル基、フルオライド基、炭素数 1 ~ 10 のオキシカルボニル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 16 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 16 のカルボニル基、炭素数 5 ~ 20 の複素環基などが挙げられる。

【0058】

更に有しても良い置換基のうち、炭素数 6 ~ 16 のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などが挙げられる。

炭素数 12 ~ 30 のアリールアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、カルバゾイル基、フェニルカルバゾイル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 12 のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 12 のパーフルオロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のオキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

炭素数 6 ~ 16 のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 2 ~ 16 のカルボニル基の例としては、アセチル基、フェニルカルボニル基などが挙げられる。

炭素数 5 ~ 20 の複素環基の例としては、ピリジル基、チエニル基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、イミダゾイル基などが挙げられる。

以上に説明した $R^1 \sim R^6$ および $R^1 \sim R^6$ が有しても良い置換基のうち、アリールアミノ基やアルコキシ基などの電子供与性の基、チエニル基、ベンゾチエニル基などの複素環基は、化合物(1)の発光波長の長波長化に寄与する。よって $R^1 \sim R^6$ や $R^1 \sim R^6$ が有しても良い置換基として、これらの置換基を選択することによって、緑色発光を呈するものを得ることもできる。

【0059】

なお、化合物(1)のうち、特に好ましいものは次の一般式(1a)または(1b)で表される構造からなるものである(以下の一般式(1a)、(1b)において、 R^1 , R^3 , R^4 , R^6 は一般式(1)におけると同義である。以下において、一般式(1a)で

10

20

30

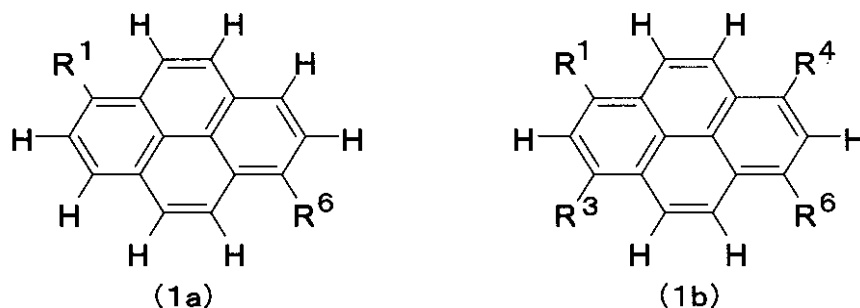
40

50

表される構造からなる化合物を「化合物(1a)」と称し、一般式(1b)で表される構造からなる化合物を「化合物(1b)」と称す場合がある。)

【0060】

【化20】



10

【0061】

(R¹ ~ R⁶の分子量)

R¹ ~ R⁶の分子量は、精製(不純物があると発光効率の低下に繋がるため、再結晶、昇華精製、カラム精製などにより化合物の高純度化を行う必要があることから、精製効率に優れたものが望まれる。)の観点から、さらに置換基を有する場合はその置換基も含めて、R¹ ~ R⁶各々1000以下であることが好ましい。

20

【0062】

<分子量>

以上に説明した化合物(1)、好ましくは化合物(1a)または化合物(1b)は、単位量あたりの分子数を増やすことによる高効率化の点から、通常分子量1500以下、中でも1200以下であることが好ましい。

なお、化合物(1)、好ましくは化合物(1a)または化合物(1b)は、潮解性による取り扱いの困難さの理由から、通常水不溶性であることが好ましい。

30

ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解度が、通常0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることを言う。

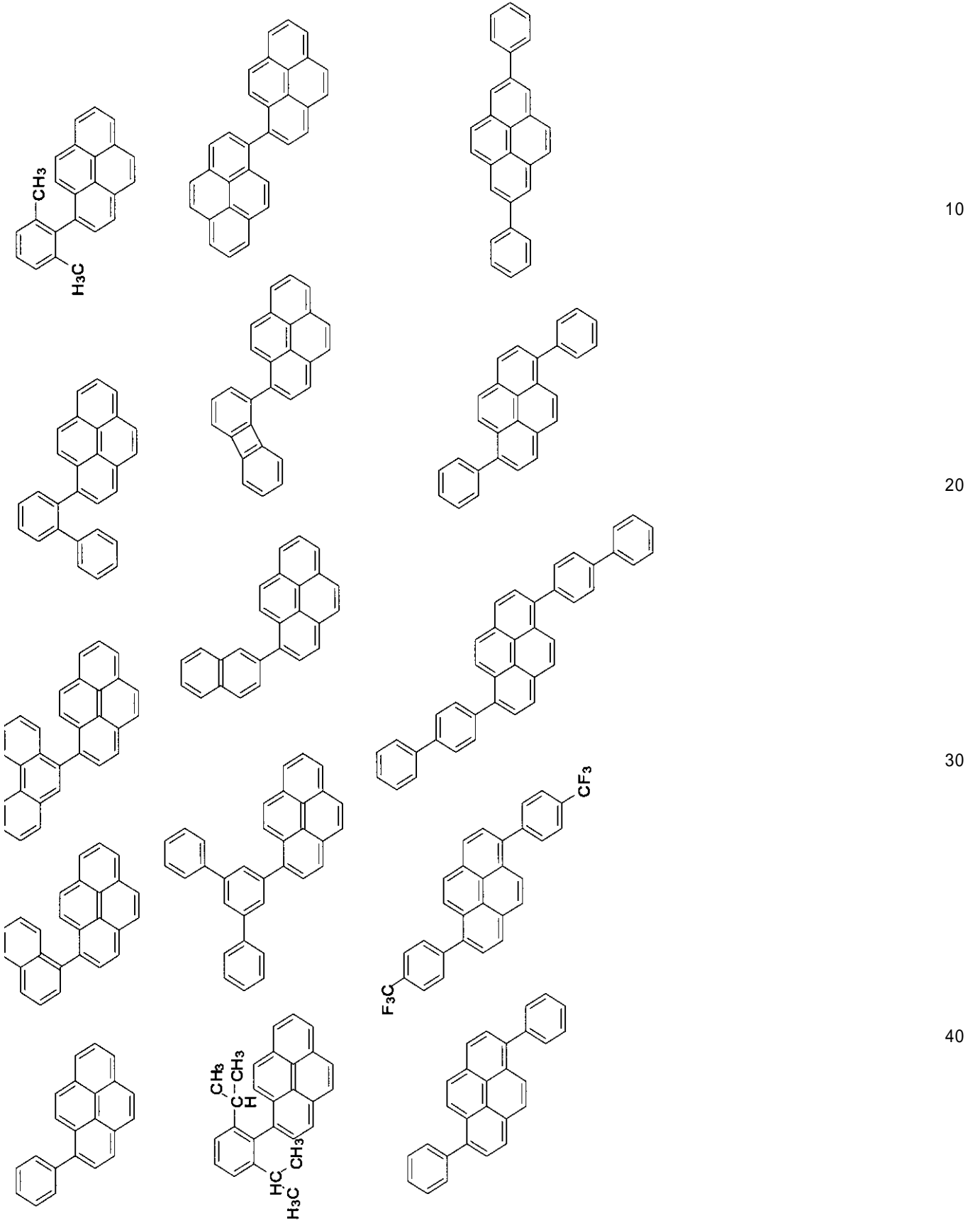
【0063】

<具体例>

化合物(1)の具体例を以下に例示するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

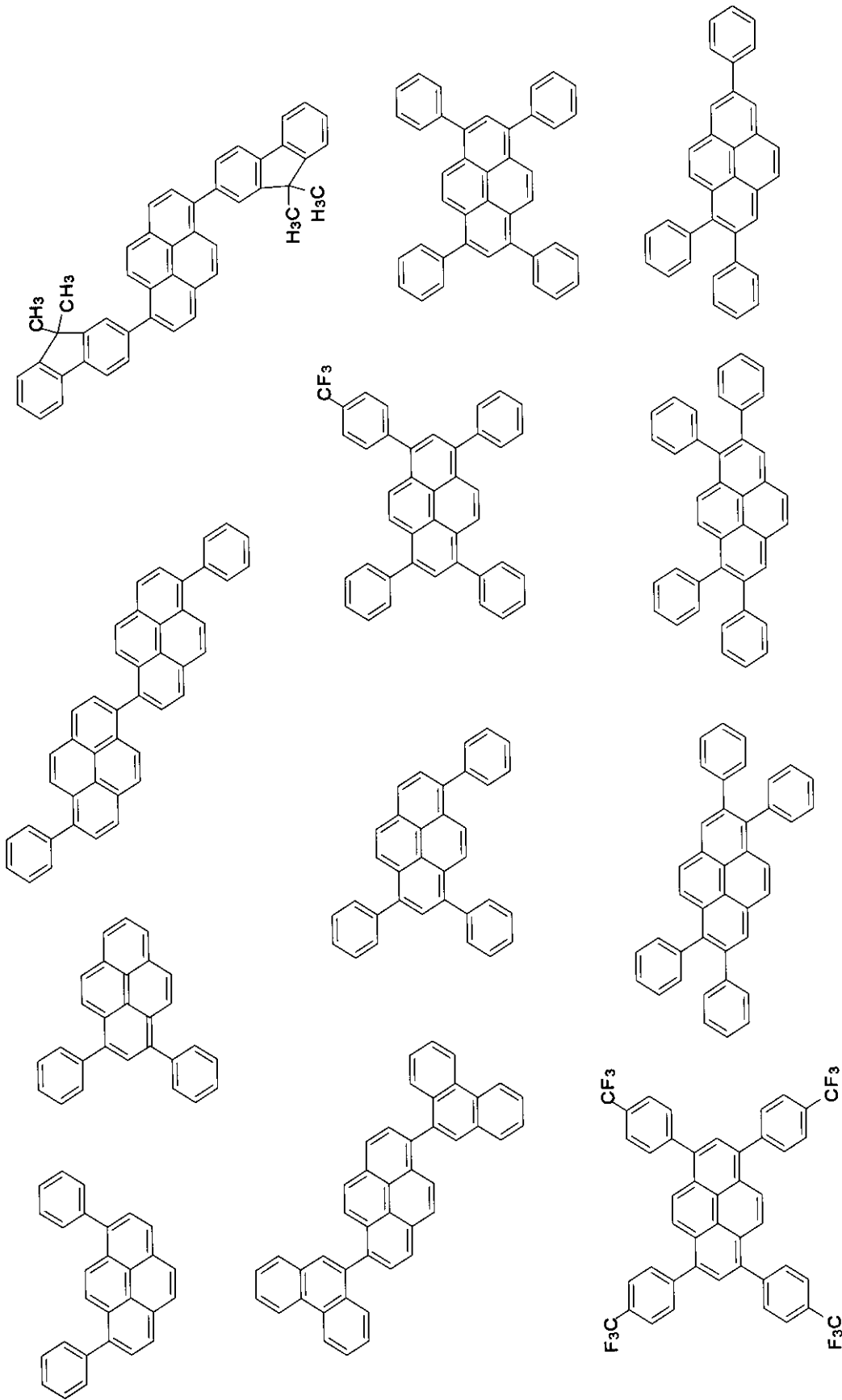
【0064】

【化 2 1】



【 0 0 6 5 】

【化 2 2】



10

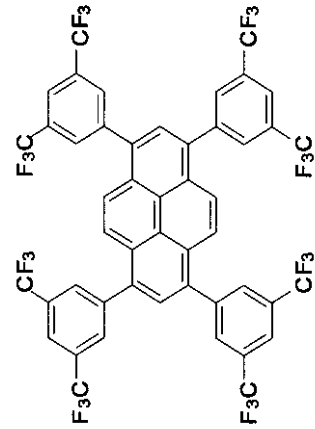
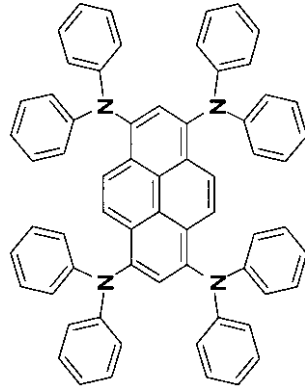
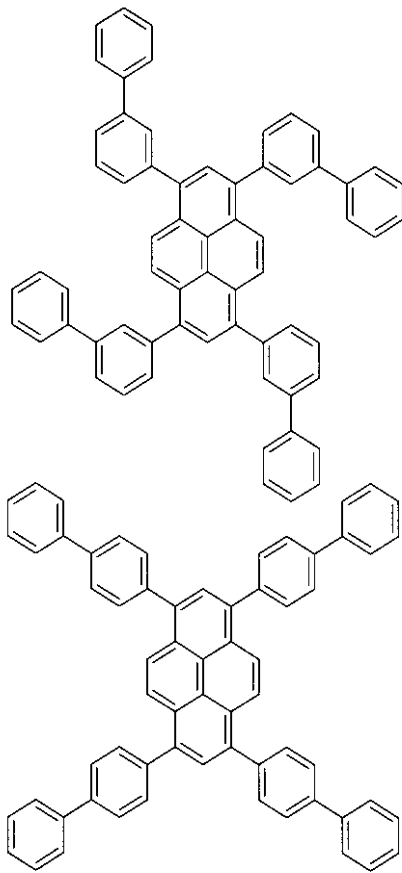
20

30

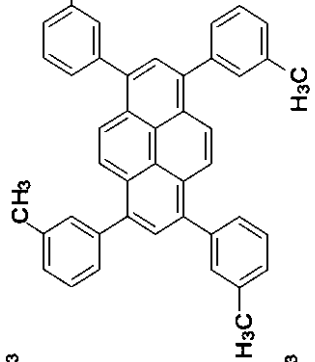
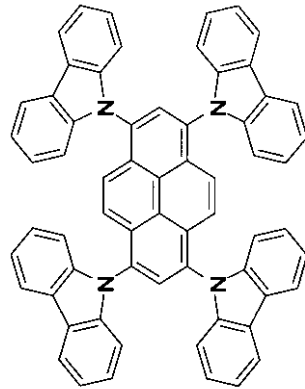
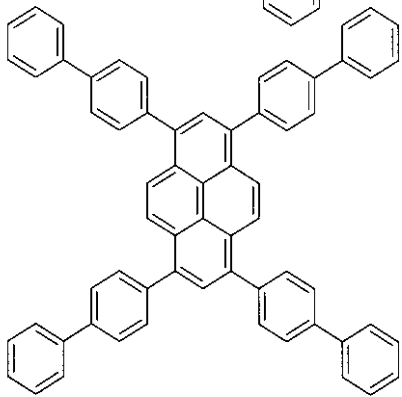
40

【 0 0 6 6 】

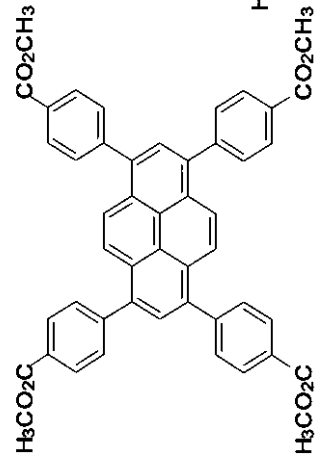
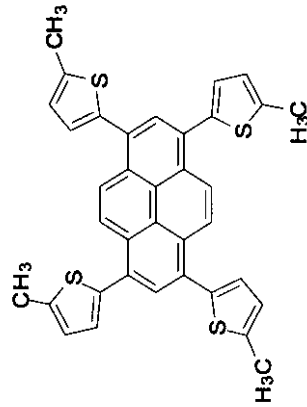
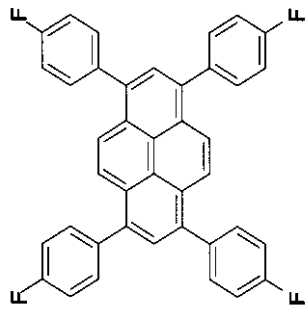
【化 2 3】



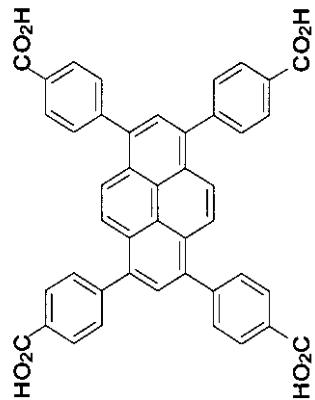
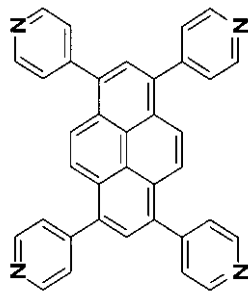
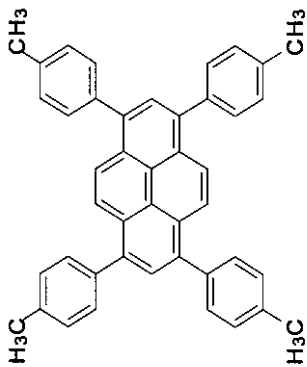
10



20



30

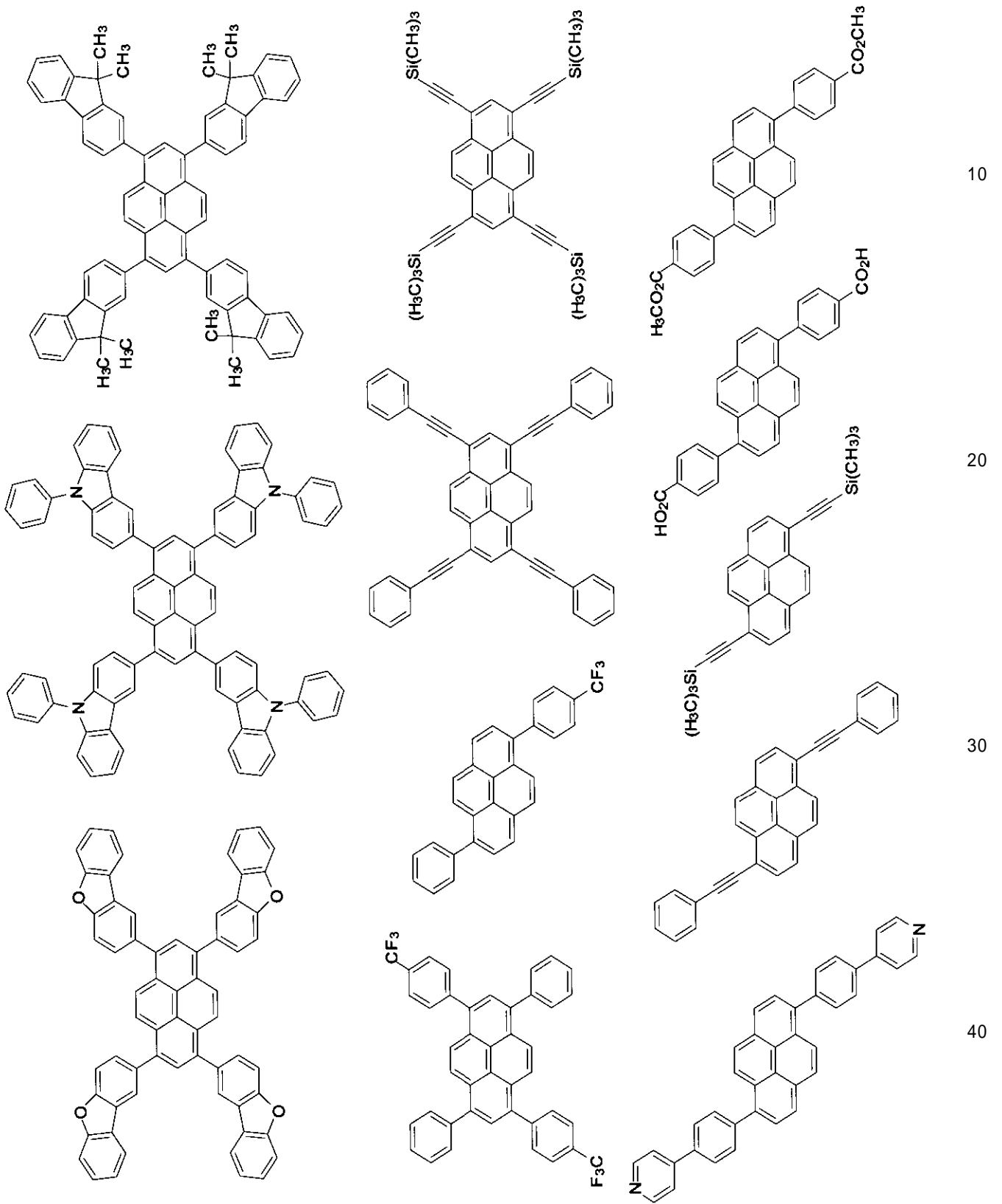


40

【 0 0 6 7 】

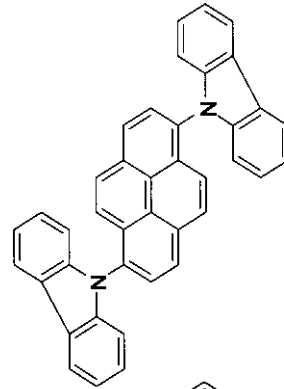
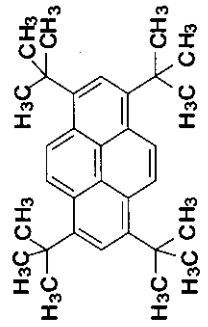
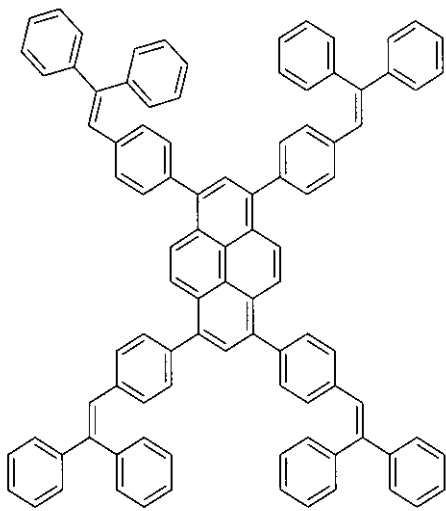
50

【化 2 4】

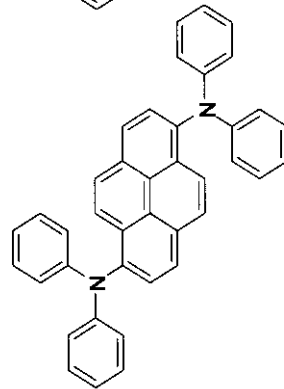
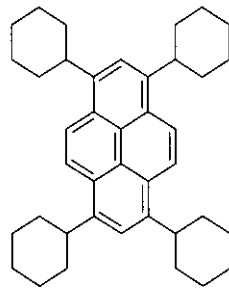


【 0 0 6 8 】

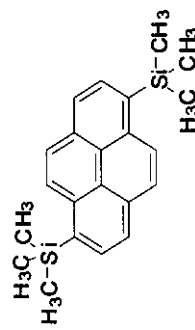
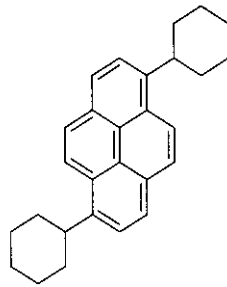
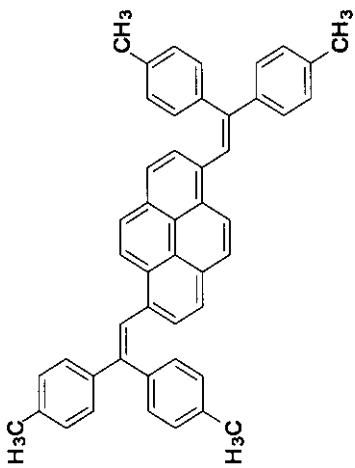
【化 2 5】



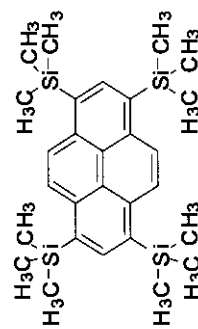
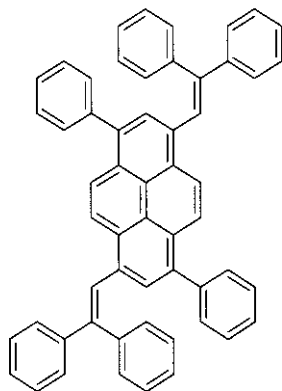
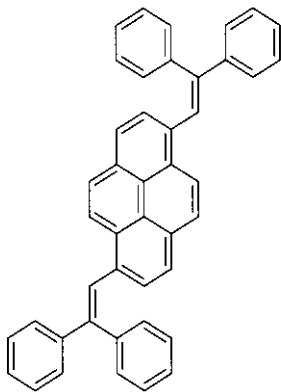
10



20



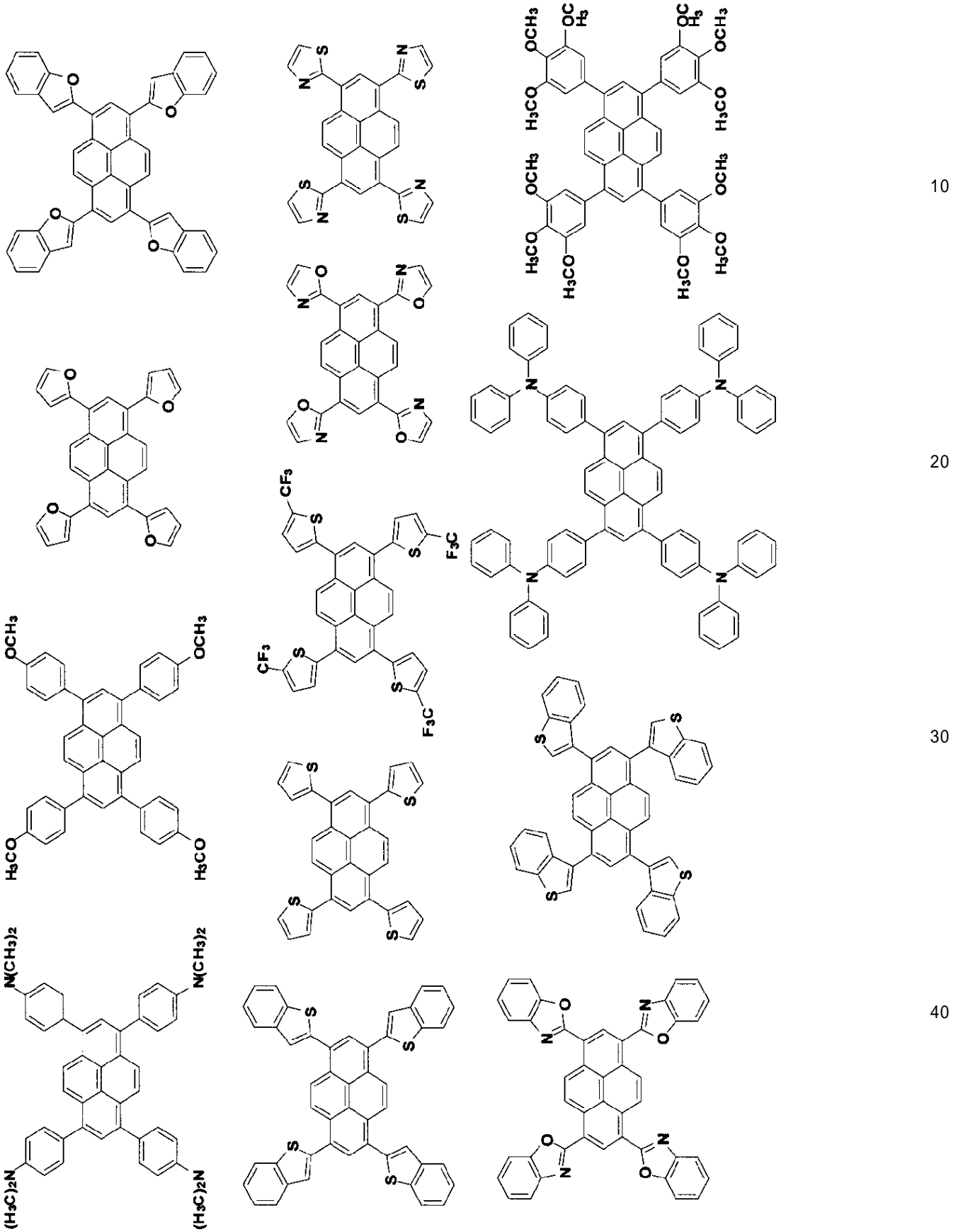
30



40

【 0 0 6 9 】

【化 2 6】



【 0 0 7 0 】

10

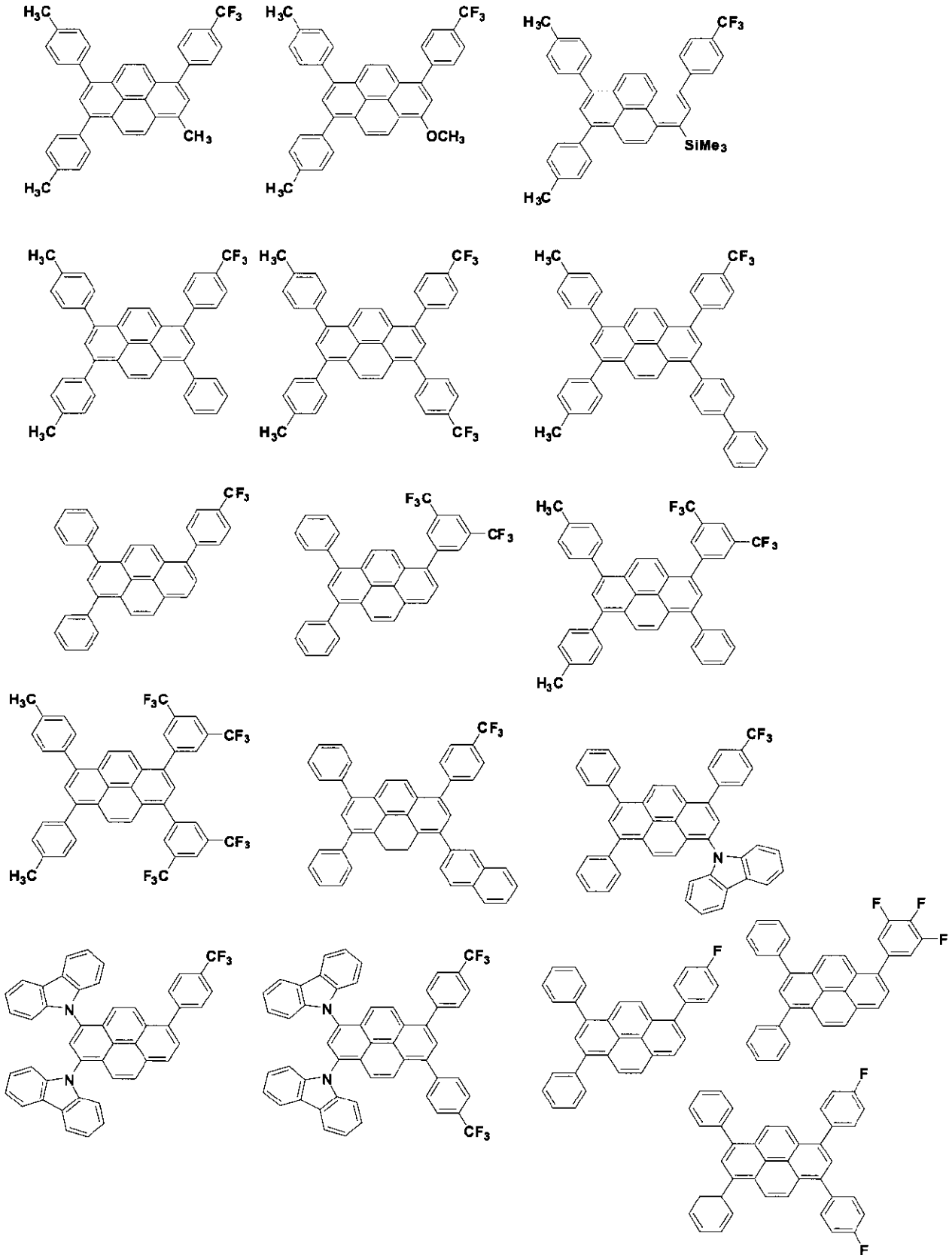
20

30

40

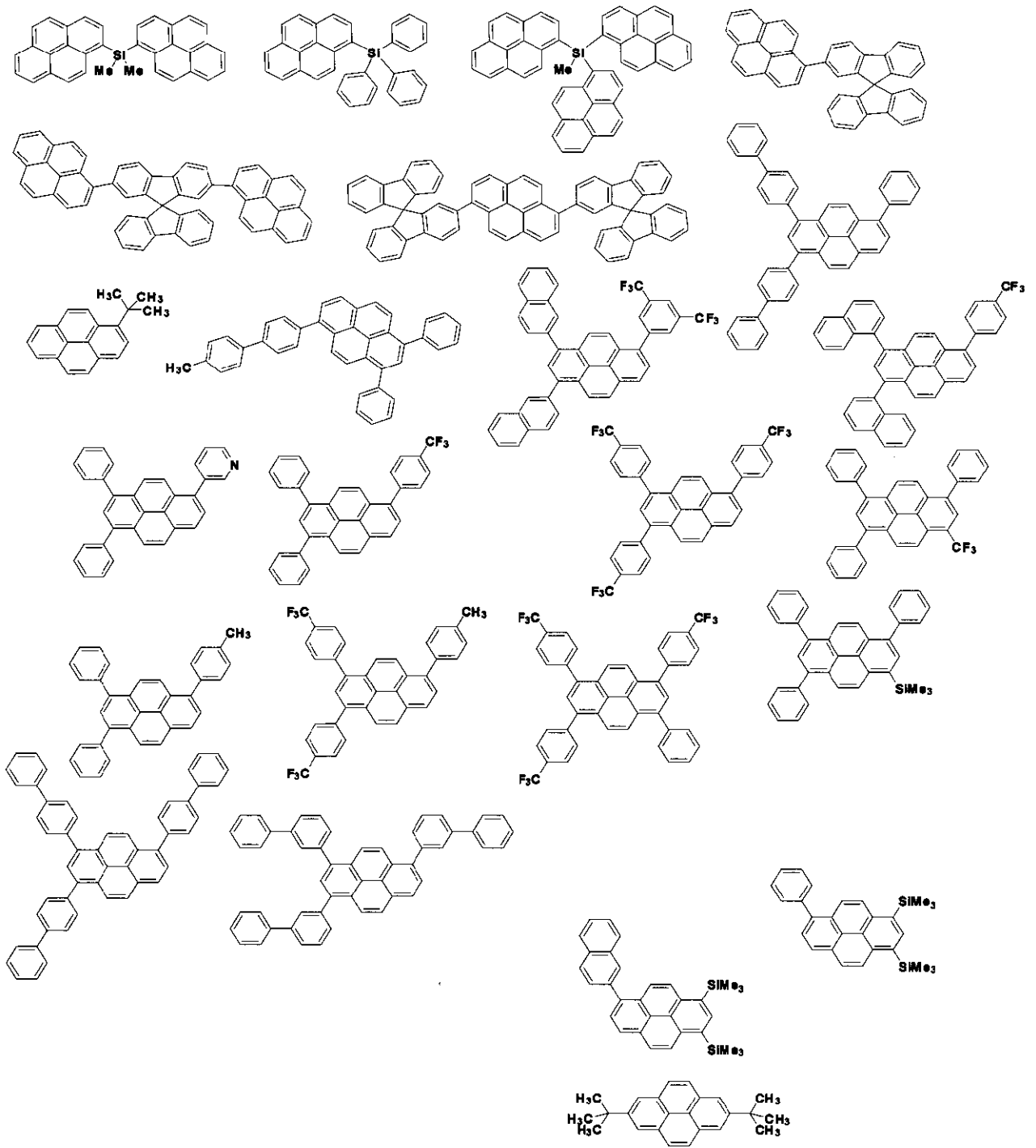
50

【化 27】



【0071】

【化 2 8】



10

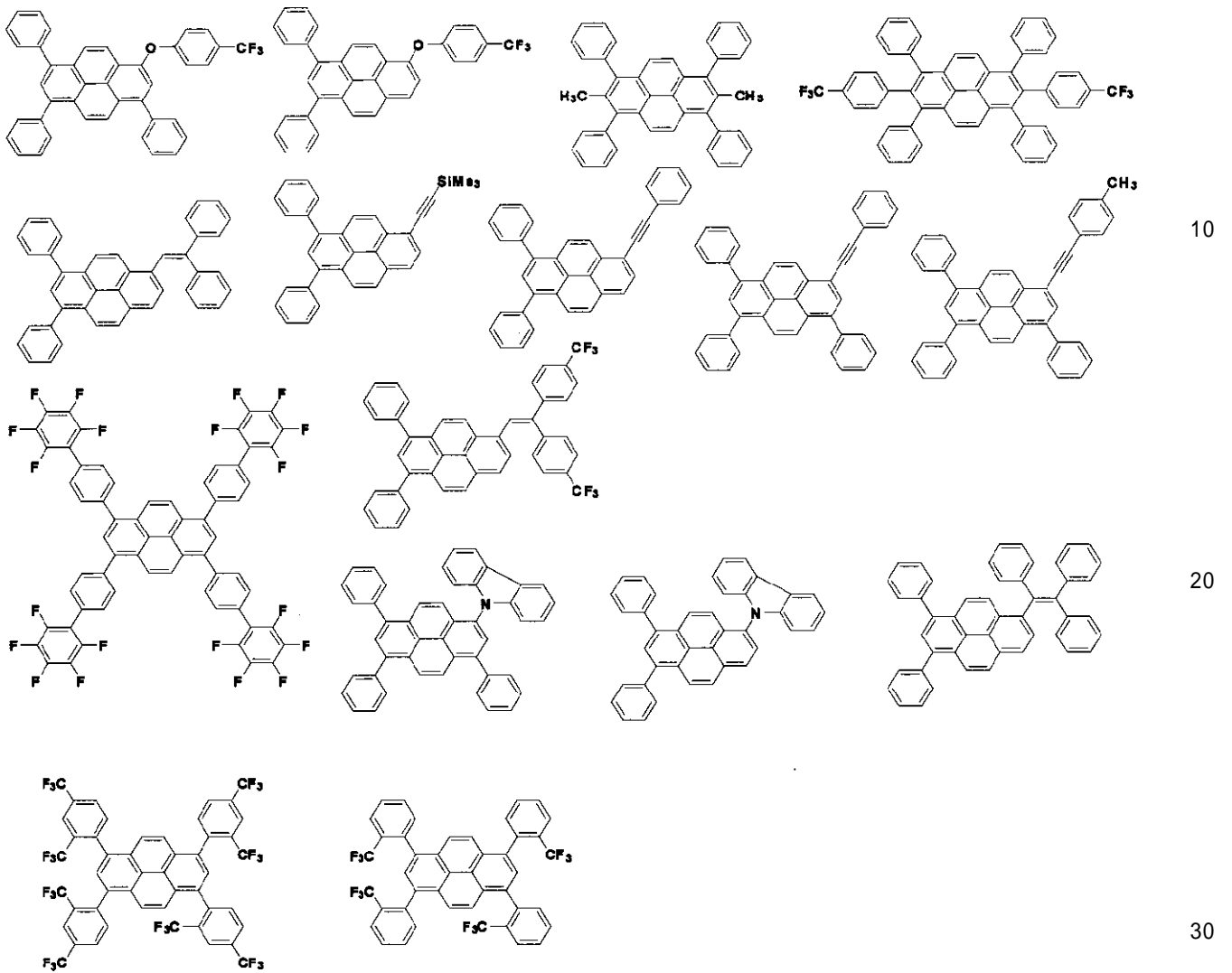
20

30

40

【 0 0 7 2 】

【化 2 9】



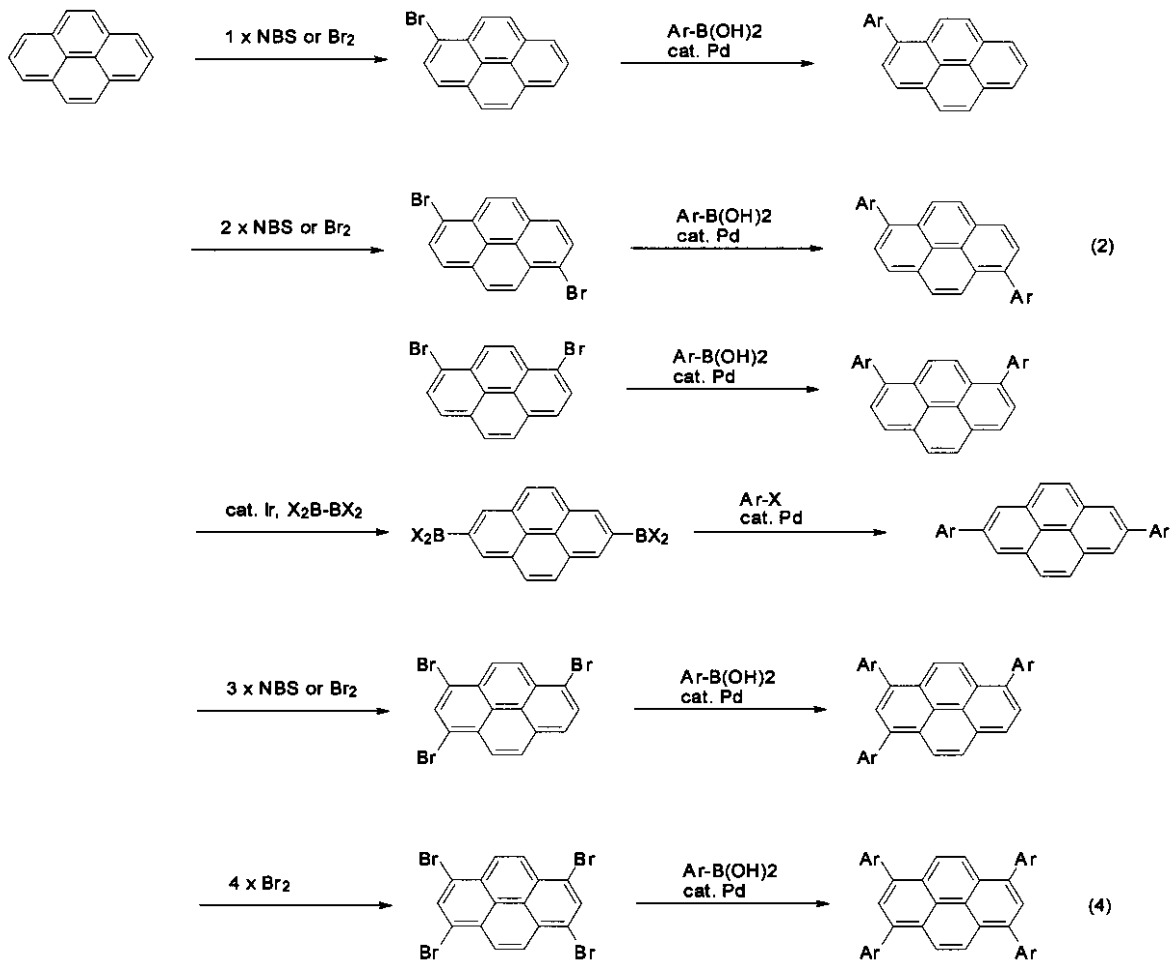
【 0 0 7 3】

< 合成法 >

化合物 (1)、好ましくは化合物 (1 a) または化合物 (1 b)、更には後述の化合物 (4) は、下記スキームで表される種々の方法によって容易に合成することができる (以下において、Ar はアリール基を表す。)。

【 0 0 7 4】

【化 3 0】



10

20

30

40

【 0 0 7 5】

例えば、化合物 (1 a) については、ピレンと N - プロモスクシンイミドや臭素などの臭素化剤とを、ジメチルホルムアミドや四塩化炭素などの有機溶媒中で反応させることにより得られる 1 , 6 - ジブロモピレンと、各種ボロン酸や有機マグネシウムハライド、スズ化合物、アセチレン誘導体、エチニル誘導体とから、パラジウムなどの触媒を用いたカップリング反応により得ることができる。

【 0 0 7 6】

また、化合物 (1 b) については、ピレンと臭素をニトロベンゼン中で加熱還流することにより得られる 1 , 3 , 6 , 8 - テトラブロモピレンと、各種ボロン酸や有機マグネシウムハライド、スズ化合物、アセチレン誘導体、エチニル誘導体とから、パラジウムなどの触媒を用いたカップリング反応により得ることができる。

【 0 0 7 7】

さらにピレン環に置換基を導入する場合や異なる置換基を導入する場合には、上記方法で得られたピレン誘導体と臭素化剤とを反応させた後、各種ボロン酸や有機マグネシウムハライド、スズ化合物、アセチレン誘導体、エチニル誘導体をパラジウムなどの触媒を用いてカップリング反応させることにより得ることができる。

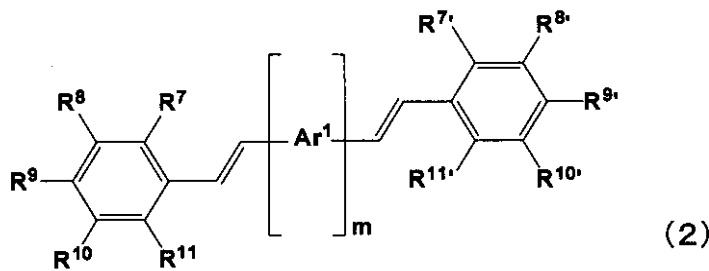
【 0 0 7 8】

{ 化合物 (2) }

次に、化合物 (2) について、説明する。

【 0 0 7 9】

【化 3 1】



10

(式中、 Ar^1 は芳香族炭化水素環であり、 m は 1 ~ 20 の整数を表す。

m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。) 20

【0080】

< Ar^1 、 m >

Ar^1 は芳香族炭化水素環である。

ここで、 Ar^1 を構成する芳香族炭化水素環としては、5 または 6 員環の単環または 2 ~ 6 縮合環からなる芳香族炭化水素環が挙げられる。

その骨格構造の具体例としては、単環としてベンゼン環、縮合環としてナフタレン環、アズレン環、ピレン環、アントラセン環等が挙げられる。これらのうち、合成上の理由から、特に好ましくはベンゼン環もしくはナフタレン環である。

【0081】

また、 m は 1 ~ 20 の整数である。 m 個の Ar^1 は同一であっても異なってもよく、 Ar^1 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良いが、 m が 1 の場合、 Ar^1 は分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基を 1 つ以上、中でも 2 つ以上有することが半値幅を狭く、色純度を向上できる点で望ましい。

【0082】

(Ar^1 が有しても良い置換基)

Ar^1 が有しても良い置換基としては、熱や光に比較的安定なものであれば特に制限されず、具体的には、例えば下記に掲げる種々の置換基が挙げられる。中でも、以下に示す分子の回転・振動の抑制に寄与する下記 2 種いずれかに属する置換基であることが好ましい。

40

【0083】

Ar^1 が有しても良い置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いシリル基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良いホスフィンオキシド基、置換基を有しても良いスルホキシド基、などを挙げる事が出来る。

【0084】

分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基としては、水素結合性を示す置換基が挙げられ、その分子量は通常 15 ~ 1000、好ましくは 15 ~ 800、より好ましくは 15 ~ 600 である。この分子量が大き過ぎると置換基の振動により発光効率が低下する可能性

50

があり、小さ過ぎると分子の回転を抑制できない。なお、ここで、分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基の分子量とは、分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基が更に置換基を有する場合は、その置換基も含む全体の分子量をさす。

【0085】

このような分子の回転・振動の抑制に寄与する置換基としては、フッ素原子、クロロ原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキニル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良いジアリールポリル基、置換基を有しても良いシリル基、置換基を有しても良いカルボキシル基、置換基を有しても良いカルボニル基、置換基を有しても良いスルホニル基、置換基を有しても良いアミノ基、置換基を有しても良いチオニル基、置換基を有しても良いホスフィノ基等が挙げられる。これらの中でも特に好ましくは、フッ素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良いシリル基である。

10

【0086】

上述のアルキル基としては、炭素数1～10程度の直鎖状、分岐鎖状のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基などが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基やナフチル基が挙げられる。

シリル基としては、トリメチルシリル基などが挙げられる。

これらの置換基は更に置換基を有しても良い。更に有しても良い置換基としては、フッ素原子やトリフルオロメチル基などが挙げられる。

20

【0087】

フッ素原子を導入した場合には、隣接する水素原子との水素結合により、構造異性体の制御、および分子振動を抑制することが出来、アルキル基やフェニル基を入れた場合には、隣接する水素原子との立体反発により、構造異性体を制御することが出来るため、これらの置換基効果により、半値幅の狭い発光を得ることが出来る。

更に、酸化防止による光劣化抑制の効果を有することから、フッ素原子やトリフルオロメチル基であることが特に好ましい。

【0088】

$\langle R^7 \sim R^{11}, R^{7'} \sim R^{11'} \rangle$

($R^7 \sim R^{11}, R^{7'} \sim R^{11'}$ の種類)

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキニル基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いシリル基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良いアリールアミノ基を表し、 $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の少なくとも1つは水素原子以外の置換基である。なお $R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。

30

【0089】

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ の具体例としては、 $R^1 \sim R^6$ の具体例として例示したものを挙げる事ができ、更に有していても良い置換基も同様である。

40

【0090】

$R^7 \sim R^{11}$ および $R^{7'} \sim R^{11'}$ が、隣接する置換基とともに環を形成する場合、このような環としてはチオフエン環、シロール環などが挙げられる。

【0091】

$R^7 \sim R^{11}, R^{7'} \sim R^{11'}$ は、特に好ましくは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、もしくは置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いシリル基であり、高い発光効率を得るという点で、 $R^7 \sim R^{11}, R^{7'} \sim R^{11'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いシリル基であることが好ましい。

$R^7 \sim R^{11}, R^{7'} \sim R^{11'}$ の芳香族炭化水素基(縮合多環式炭化水素基、環縮合

50

炭化水素基)としては、炭素数6～16のものが好ましく、具体例としてはフェニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フルオレニル基等が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数3～20のものが好ましく、具体例としてはメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

シリル基としては、炭素数3～20のものが好ましく、具体例としてはトリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルブチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、メチルジブチルシリル基等が挙げられる。

【0092】

これらの置換基は更に置換基を有しても良い。更に有しても良い置換基としては、アリーール基、アリーールアミノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、ハライド基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、カルボニル基、複素環基などが挙げられる。好ましくは、炭素数6～16のアリーール基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のパーフルオロアルキル基、フルオライド基、炭素数1～10のカルボキシル基、シアノ基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～16のアリーールオキシ基、炭素数2～16のカルボニル基、炭素数5～20の複素環基などである。

10

【0093】

炭素数6～16のアリーール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などが挙げられる。

炭素数1～12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

20

炭素数1～12のパーフルオロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

炭素数1～10のカルボキシル基の例としては、カルボン酸、メチルカルボキシル基、エチルカルボキシル基などが挙げられる。

炭素数1～10のアルコキシル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

炭素数6～16のアリーールオキシ基の例としてはフェニルオキシ基などが挙げられる。

炭素数2～16のカルボニル基の例としてはアセチル基、フェニルカルボニル基などが挙げられる。

【0094】

30

($R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7' \sim 11'}$ の分子量)

$R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7' \sim 11'}$ の分子量は、精製(不純物があると発光効率の低下に繋がるため、再結晶、昇華精製、カラム精製などにより化合物の高純度化を行う必要があるため)の観点から、さらに置換基を有する場合はその置換基も含めて、 $R^7 \sim R^{11}$ の合計、 $R^{7' \sim 11'}$ の合計が各々1000以下であることが好ましい。

【0095】

<分子量>

以上に説明した化合物(2)は、単位量あたりの分子数を増やすことによる高効率化の点から、通常分子量1500以下、中でも1200以下であることが好ましい。

なお、化合物(2)は、潮解性による取り扱いの困難さの理由から、通常水不溶性であることが好ましい。

40

ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解度が、通常0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることを言う。

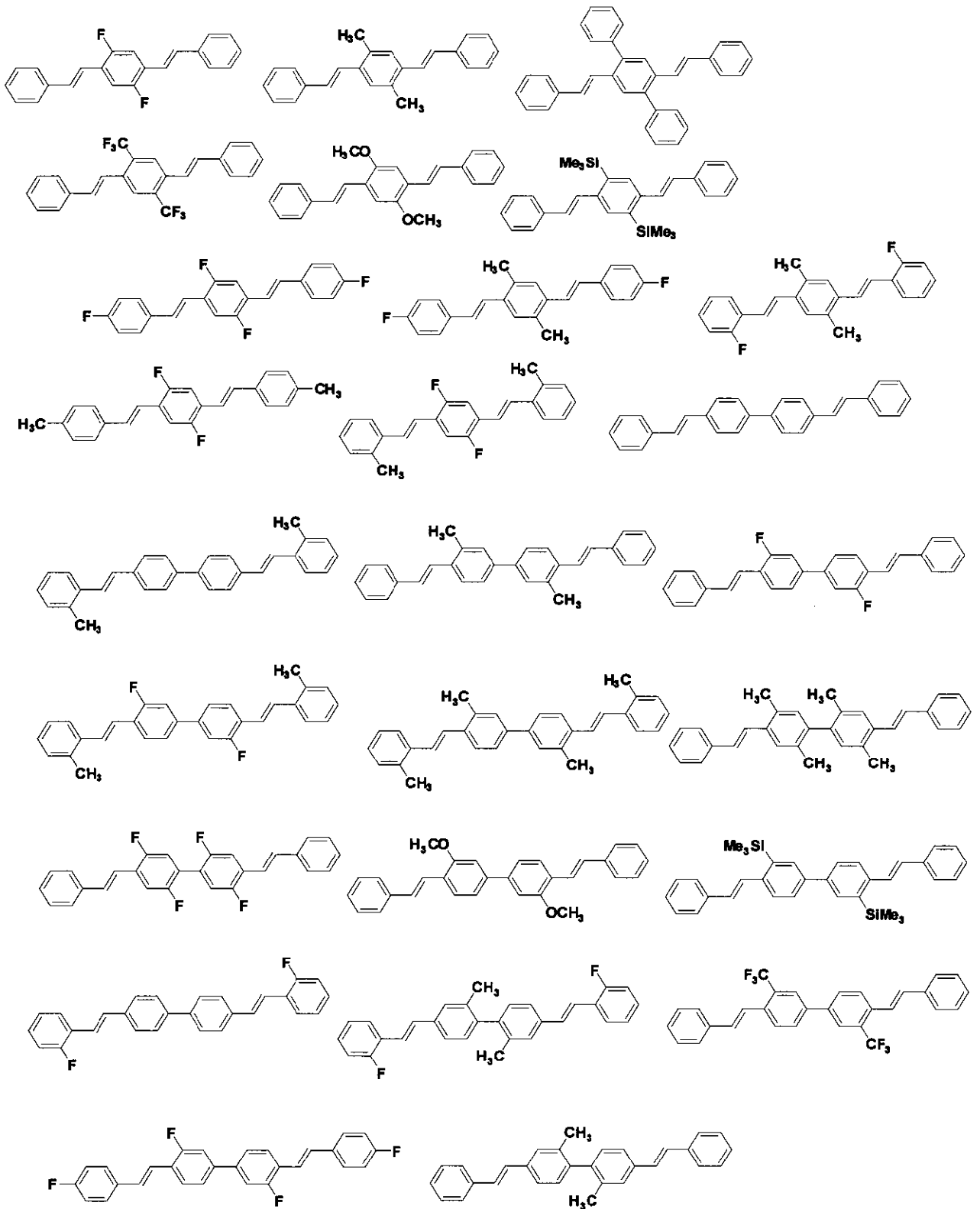
【0096】

<具体例>

化合物(2)の具体例を以下に例示するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。(以下において、Meはメチル基を表す。)

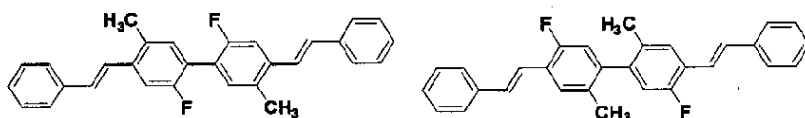
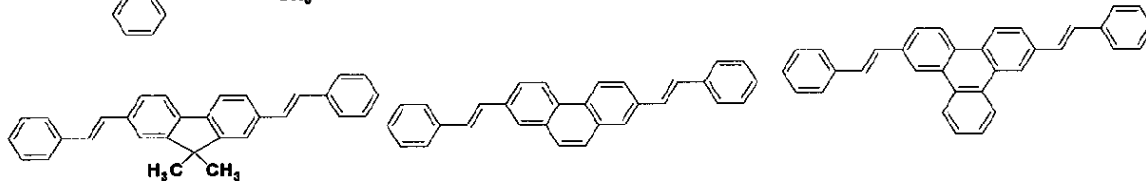
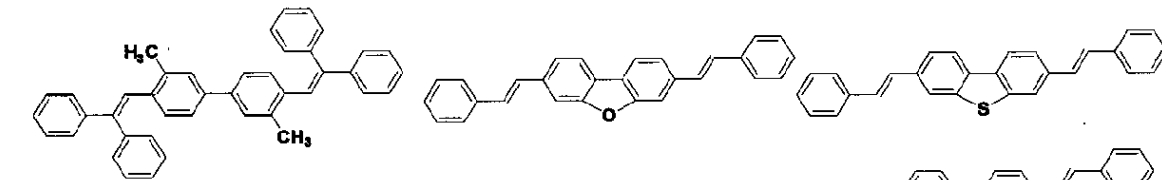
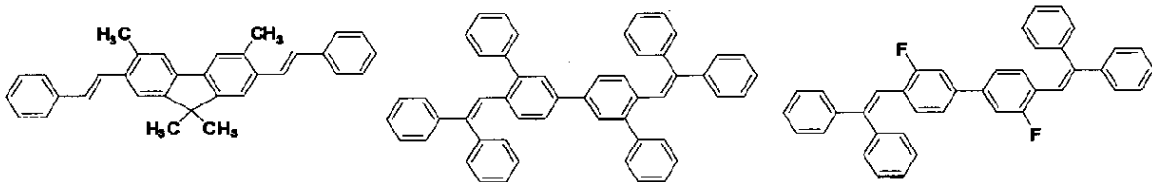
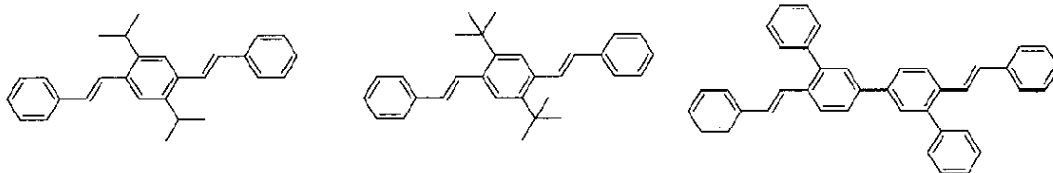
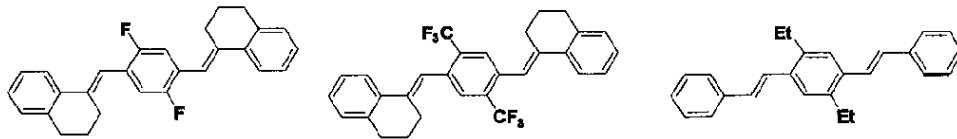
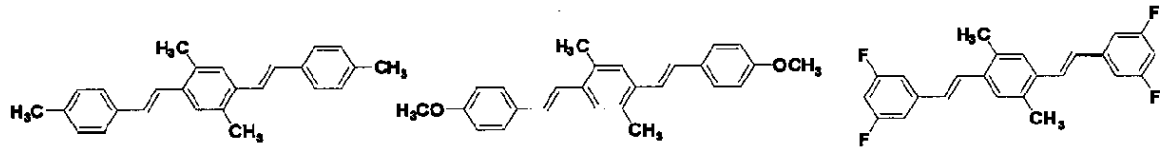
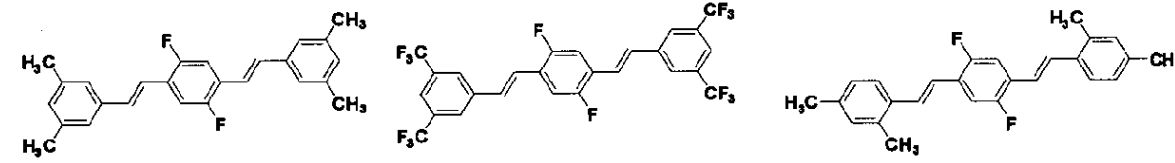
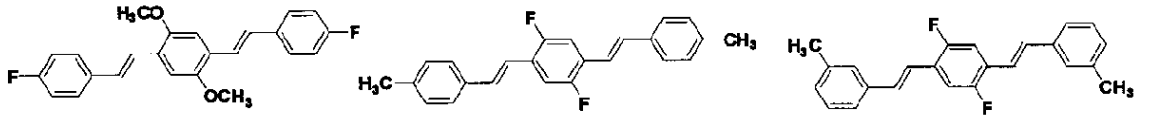
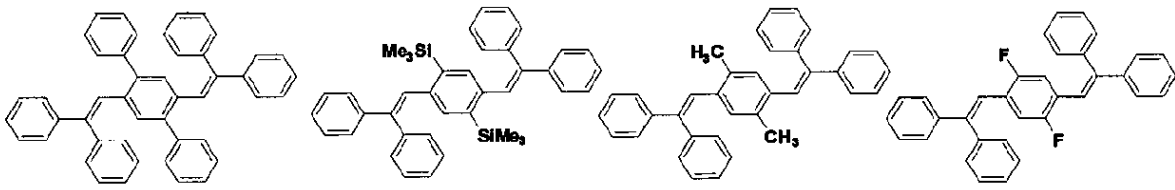
【0097】

【化 3 2】



【 0 0 9 8 】

【化 3 3】



10

20

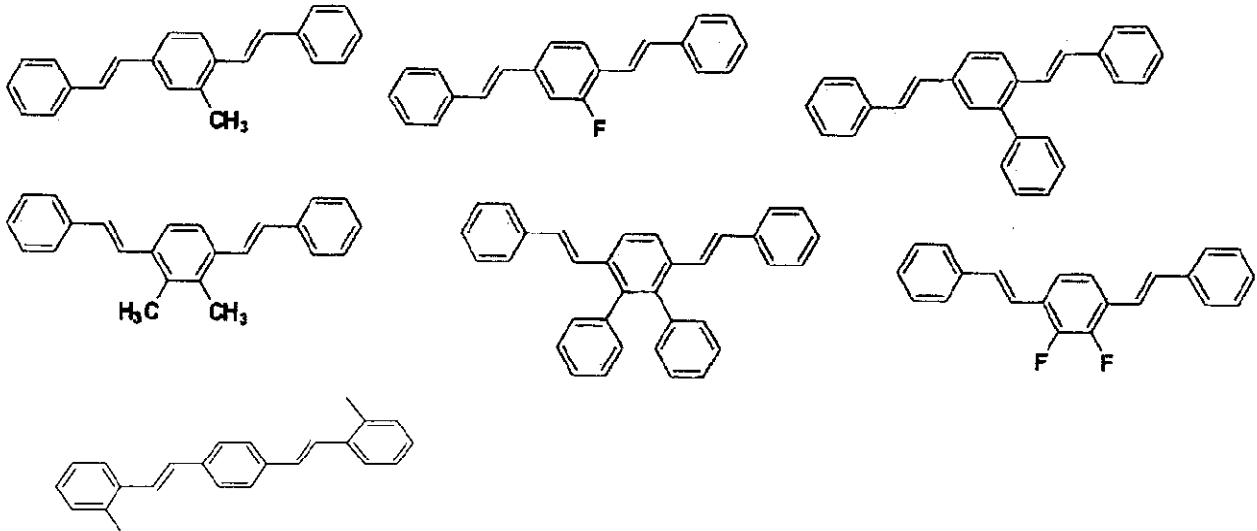
30

40

50

【 0 0 9 9 】

【化34】



10

【0100】

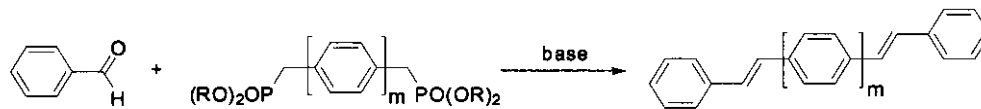
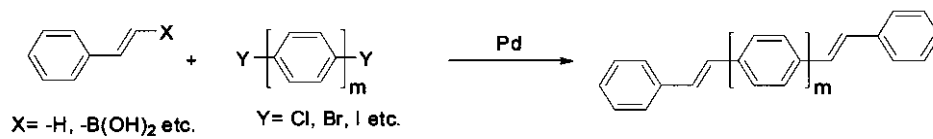
<合成法>

化合物(2)は、下記スキームで表される種々の方法によって容易に合成することができる(以下において、 $R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7'} \sim R^{11'}$ の記載は省略されている。)

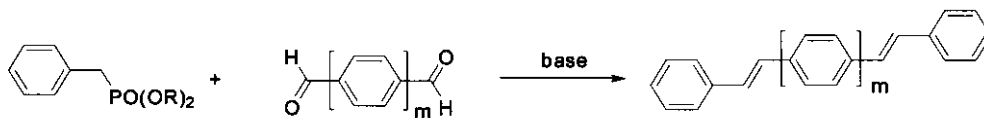
20

【0101】

【化35】



30



【0102】

例えば、化合物(2)は、対応するスチレン誘導体とアリールハライドとをPd(PPh_3)₄やPdCl₂(PPh_3)₂など(Phはフェニル基)のパラジウム触媒存在下、炭酸ナトリウムや炭酸セシウムなどのアミンを用いて、トルエンやジオキサンなどの有機溶媒中でカップリングを行うことにより、得ることが出来る。

40

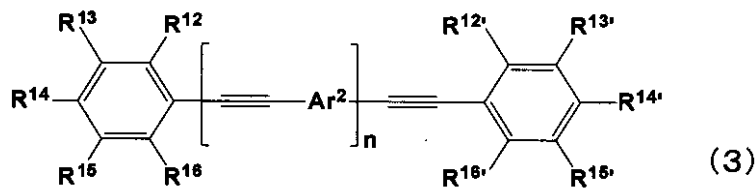
【0103】

{化合物(3)}

次に化合物(3)について、説明する。

【0104】

【化 3 6】



(式中 Ar^2 は芳香族炭化水素環であり、 n は 0 ~ 20 の整数を表す。

10

n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、各々の Ar^2 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

$R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。))

20

【0105】

< Ar^2 、 n >

Ar^2 は芳香族炭化水素環である。ここで Ar^2 を構成する芳香族炭化水素環としては、5 または 6 員環の単環または 2 ~ 6 縮合環からなる芳香族炭化水素環、もしくはこれらが連結した基を指し、通常炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 25、更に好ましくは炭素数 6 ~ 20 のものが挙げられる。

その骨格構造の具体例としては、単環としてベンゼン環、縮合環としてナフタレン環、アズレン環、ピレン環、アントラセン環等、連結環としてビフェニル記、ピナフチル基などが挙げられる。これらのうち、合成上の理由から特に好ましくはベンゼン環もしくはナフタレン環である。

30

【0106】

また、 n は 0 ~ 20 の整数である。 n 個の Ar^2 は同一であっても異なってもよく、 Ar^2 は式中に記載した 2 つ以外に更に置換基を有していても良い。

このような置換基としては、熱や光に比較的安定なものであれば特に制限されず、具体的には、化合物 (1) の置換基 $R^1 \sim R^6$ が有していても良い置換基として例示した種々の置換基が挙げられる。中でも、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良い芳香族炭化水素基、置換基を有しても良いアルコキシル基、置換基を有しても良いシリル基などを挙げることが出来る。

40

【0107】

< $R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ >

($R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の種類)

式中、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は同一であっても異なっても良いが、 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ の少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ および $R^{12'} \sim R^{16'}$ は、隣接する置換基とともに環を形成しても良い。

$R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の具体例としては、 $R^1 \sim R^6$ の具体例として例示したものを挙げることができ、更に有していても良い置換基も同様である。

50

【0108】

$R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ が、隣接する置換基とともに環を形成する場合、このような環としては、 $R^7 \sim R^{11}$ 、 $R^{7'} \sim R^{11'}$ が隣接する置換基とともに環を形成する場合の環として例示したものが挙げられる。

【0109】

($R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の分子量)

$R^{12} \sim R^{16}$ 、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の分子量は、精製（不純物があると発光効率の低下に繋がるため、再結晶、昇華精製、カラム精製などにより化合物の高純度化を行う必要があるため）の観点から、さらに置換基を有する場合はその置換基も含めて、 $R^{12} \sim R^{16}$ の合計、 $R^{12'} \sim R^{16'}$ の合計が各々1000以下であることが好ましい。

10

【0110】

<分子量>

以上に説明した化合物(3)は、単位量あたりの分子数を増やすことによる高効率化の点から、通常分子量1500以下、中でも1200以下であることが好ましい。

なお、化合物(3)は、潮解性による取り扱いの困難さの理由から、通常水不溶性であることが好ましい。

ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解度が、通常0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることを言う。

【0111】

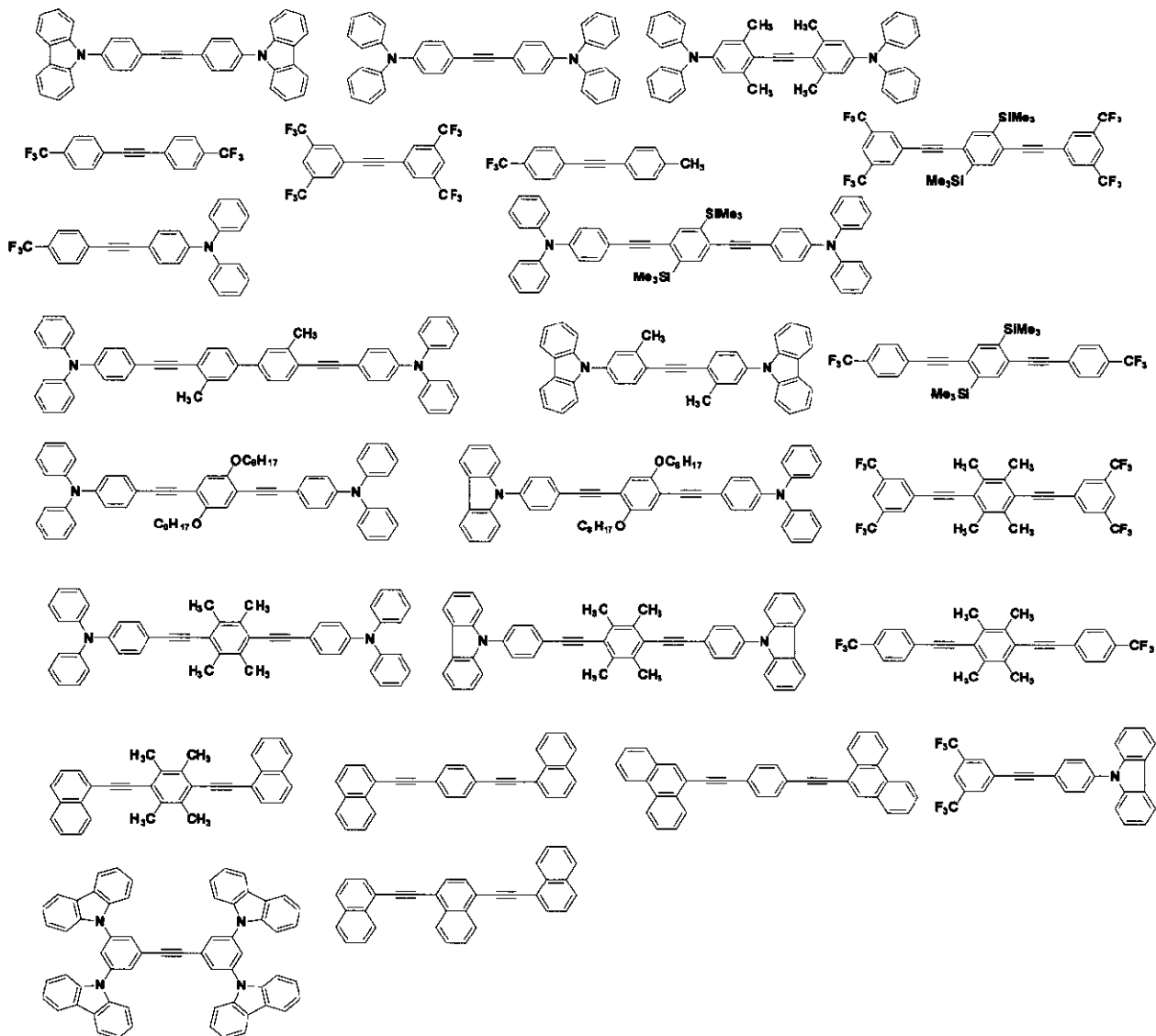
<具体例>

化合物(3)の具体例を以下に例示するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらに限定されるものではない。

20

【0112】

【化 3 7】



10

20

30

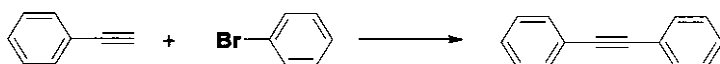
【 0 1 1 3 】

< 合成法 >

化合物 (3)、例えば一般式 (3) において、 $n = 0$ の化合物 (3) は、下記スキームで表される方法によって容易に合成することができる (以下において、 $\text{R}^{1,2} \sim \text{R}^{1,6}$ 、 $\text{R}^{1,2'} \sim \text{R}^{1,6'}$ の記載は省略されている。)

【 0 1 1 4 】

【化 3 8】



【 0 1 1 5 】

例えば、一般式 (3) において $n = 0$ の化合物 (3) は、アセチレン誘導体とアリールハライドとをパラジウム触媒存在下、不活性ガス雰囲気下でアミンなどの塩基性溶媒やアミンとトルエンなどの有機溶媒中で反応させることにより得ることが出来る。

【 0 1 1 6 】

40

50

< 特性 >

【 0 1 1 7 】

このようにして得られる化合物 (1) ~ (3) は、波長 3 8 0 n m ~ 4 2 0 n m に発光極大を有する光源を用いて励起することにより、青色から緑色の光、即ち、波長 4 2 0 n m ~ 5 5 0 n m の光を発するものであり、高い耐熱性、固体状態での高い発光強度、媒体への高い分散性、高い吸収効率などの特長を有するものである。

【 0 1 1 8 】

なお、化合物 (1) ~ (3) の耐熱性を示す指標として、融点と分解温度が挙げられ、示差走査熱量計 (D S C) や示差熱重量分析装置 (T G - D T A) で容易に確認することができる。

励起光源として好適に用いられる可視光発光ダイオードは、経時使用により熱を帯びるが、励起光源の熱により、有機蛍光体が溶融したり分解したりすると、発光効率の低下や色ムラに繋がるため、有機蛍光体には高い耐熱性が求められている。

従って、有機蛍光体としての化合物 (1) ~ (3) には、好ましくは融点 1 2 0 以上、さらに好ましくは融点 1 5 0 以上であることが求められる。

また、化合物 (1) ~ (3) の分解温度としては、窒素フロー条件下で 5 % 以上重量減少する温度が 1 5 0 以上であることが好ましく、1 6 0 以上であることがより好ましい。

【 0 1 1 9 】

有機蛍光体材料の固体状態での発光強度に関しては、蛍光分光測定器を用いて測定することができる。

化合物 (1) ~ (3) の発光強度は通常 1.0×10^7 cps (count / s⁻¹) 以上、好ましくは 2.0×10^7 cps (count / s⁻¹) 以上、特に好ましくは 3.0×10^7 cps (count / s⁻¹) 以上である。発光強度は無機蛍光体と同程度以上であれば有機蛍光体として十分使用することが可能であり、化合物 (1) ~ (3) の発光強度として好ましくは 10^6 cps (count / s⁻¹) 以上、より好ましくは 10^7 cps (count / s⁻¹) 以上である。

また、化合物 (1) ~ (3) は、発光ピークの半値幅 (前記発光強度の 1 / 2 強度における最大発光ピークの幅) が、通常 2 0 0 n m 以下、好ましくは 1 5 0 n m 以下、特に好ましくは 1 0 0 n m 以下である。

また、吸収効率とは、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数を励起光の全光子数で割った値を指す。化合物 (1) ~ (3) は通常吸収効率 7 5 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上を達成できる。

これらの特性は、サンプルを乳鉢などで細かく粉碎したあと、専用の測定セルに詰めて測定することにより得ることができる。

【 0 1 2 0 】

なお、有機化合物である化合物 (1) ~ (3) は、無機蛍光体に比べて明らかに比重が小さいため、媒体への分散性に関しては無機蛍光体に比べて明らかに良く、このことは有機蛍光体の利点である。

【 0 1 2 1 】

[有機蛍光体材料]

{ 本発明の有機蛍光体材料 }

本発明の有機蛍光体材料は、前述した光源からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、本発明の有機蛍光体、即ち、前述の化合物 (1) ~ (3) の少なくとも 1 種を含むものである。本発明の有機蛍光体材料には、前述の化合物 (1) ~ (3) の各々の 1 種が単独で含まれていても良く、2 種以上が混合して含まれていても良い。また、化合物 (1)、化合物 (2) および化合物 (3) から選ばれる化合物を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。また、本発明の有機蛍光体材料は、前述の化合物 (1) ~ (3) と共に、必要に応じて緑色蛍光体や橙色ないし赤色蛍光体、黄色蛍光体を含んでいてもよく、この組合せによって白色光を発光する蛍光体材料として用いることもできる。

10

20

30

40

50

【0122】

前述の化合物(1)~(3)は、分子間相互作用の効果が大きく、フラットな励起スペクトルが得られることから、有機蛍光体材料において固体状態で使用されることが好ましい。ここで固体状態とは、2分子以上の会合状態にあることを意味し、結晶状態、アモルファス状態、固溶体状態、もしくはそれらの混合状態であり、特に励起波長の吸収効率の高い結晶状態の微粒子で使用されることが好ましい。即ち、本発明の有機蛍光体材料は、前述の化合物(1)~(3)を含む本発明の有機蛍光体を粉末状態で含むことを特徴とする。

【0123】

本発明の有機蛍光体材料に占める本発明の有機蛍光体の割合は、単独で使用する場合と他の蛍光体と混ぜる場合とで異なり、状況に応じてその重量割合を変える必要があるため、特に割合に関しての制約はないが、化合物(1)~(3)の含有割合が少なすぎると、発光ダイオードの色変換効率が低下するため好ましくなく、化合物(1)~(3)の含有割合が多すぎると、光の取り出し効率が低下するとともに、発光ダイオードからの熱による分解も懸念されるため、化合物(1)~(3)は、有機蛍光体材料中に2重量%~95重量%で使用されることが好ましい。

前述の化合物(1)~(3)と他の有機蛍光体とを併用する場合には、有機蛍光体の合計の割合が有機蛍光体材料中に2重量%~95重量%になるように調整することが好ましい。蛍光体の成分比に関しては、望まれる発光色に応じた成分比で混合する必要があるため、特に限定されるものではない。

【0124】

また、有機蛍光体材料に後述の液体媒体や各種の添加剤を用いる場合には、形成された有機蛍光体材料に占める本発明の有機蛍光体の割合が上記の範囲内となるように、液体媒体や添加剤の使用量を調整することが好ましい。

なお、前述の化合物(1)~(3)の優れた特性を十分に発揮させる観点から、液体媒体や添加剤が極力使用されないことが好ましいが、同一蛍光体の凝集による色ムラが生じないように工夫する必要がある。

【0125】

本発明の発光装置において、以下に説明する併用可能な蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体、緑色蛍光体等)の使用の有無およびその種類は、発光装置の用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、本発明の発光装置を青色発光の発光装置として構成する場合には、本発明の有機蛍光体のみでも問題ないが、他の青色蛍光体と併用することにより、発光波長の調整をすることが可能である。

【0126】

一方、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合には、所望の白色光が得られるように、本発明の有機蛍光体と、併用可能な蛍光体を適切に組み合わせればよい。

【0127】

また、本発明の有機蛍光体は、他の蛍光体と混合(ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わせられていることを意味する。)して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類やその割合に特に制限はない。

【0128】

{併用可能な有機蛍光体}

本発明の有機蛍光体と併用可能な有機蛍光体を以下に例示する。

【0129】

<橙色ないし赤色有機蛍光体>

橙色ないし赤色蛍光体を用いる場合、380nmから420nmの波長範囲にピーク波長を有する光を発光する光源からの光の少なくとも一部を吸収して発光するものを用いる

10

20

30

40

50

ようにする。この際、橙色ないし赤色蛍光体としては、橙色ないし赤色有機蛍光体を用いることが好ましい。

【0130】

橙色ないし赤色有機蛍光体を使用する場合、当該橙色ないし赤色有機蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、橙色ないし赤色有機蛍光体の発光ピーク波長は、通常570nm以上、好ましくは580nm以上、より好ましくは585nm以上、また、通常780nm以下、好ましくは700nm以下、より好ましくは680nm以下の波長範囲にあることが好適である。

【0131】

また、橙色ないし赤色有機蛍光体の発光効率に制限は無いが、発光効率が高いものを用いることが望ましい。具体的には蛍光体の発光効率が、通常20%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは45%以上のものを用いる。このように発光効率の高い橙色ないし赤色蛍光体を用いることにより、蛍光体使用量を少なくすることができたり、光源のパワーが小さい場合でも輝度の高い発光装置を作製することができる。

10

【0132】

本発明で用いることができる赤色有機蛍光体としては、例えば、 β -ジケトネート、 β -ジケトン、芳香族カルボン酸、または、プレステッド酸等のアニオン配位子を有する希土類元素イオン錯体からなる赤色有機蛍光体が挙げられる。

また、ペリレン系顔料（例えば、ジベンゾ{[f, f']-4, 4', 7, 7'-テトラフェニル}ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン）、アントラキノン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料を用いることも可能である。

20

【0133】

< 緑色有機蛍光体 >

緑色蛍光体を用いる場合、380nm~420nmの波長範囲にピーク波長を有する光を発光する光源からの光の少なくとも一部を吸収して発光するものを用いるようにする。この際、緑色蛍光体としては、緑色有機蛍光体を用いることが好ましい。

【0134】

緑色有機蛍光体の発光ピーク波長 λ_p (nm) は、通常490nmより大きく、中でも500nm以上、更には515nm以上、また、通常560nm以下、中でも550nm以下、更には545nm以下、特に540nm以下の範囲であることが好ましい。この発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると青味を帯びる傾向がある一方で、長過ぎると黄味を帯びる傾向があり、何れも緑色光としての特性が低下する場合がある。

このような緑色有機蛍光体の発光スペクトルは視感度曲線との重なりが大きくなるため、より輝度の高い発光装置を作製することができる。

30

【0135】

また、緑色有機蛍光体の発光効率に制限は無いが、発光効率が高いものを用いることが望ましい。具体的には、蛍光体の発光効率が、通常30%以上、好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは45%以上のものを用いる。このように発光効率の高い緑色蛍光体を用いることにより、蛍光体使用量を少なくすることができたり、光源のパワーが小さい場合でも輝度の高い発光装置を作製することができる。

40

【0136】

本発明で用いることのできる緑色蛍光体としては、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素、テルピウム錯体や特開2002-34568号公報に開示されるピリジン-フタルイミド縮合誘導体などの緑色有機蛍光体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0137】

< 青色有機蛍光体 >

50

青色蛍光体としては、本発明の青色有機蛍光体のみを用いることが好ましいが、本発明の青色有機蛍光体の優れた特性を損なわない範囲で、他の青色有機蛍光体を併用することもできる。他の青色有機蛍光体を用いる場合、380 nmから420 nmの波長範囲にピーク波長を有する光を発光する光源からの光の少なくとも一部を吸収して発光するものを用いるようにする。

【0138】

他の青色有機蛍光体を使用する場合、当該青色有機蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、青色有機蛍光体の発光ピーク波長は、通常420 nm以上、好ましくは430 nm以上、より好ましくは440 nm以上、また、通常490 nm以下、好ましくは480 nm以下、より好ましくは470 nm以下の波長範囲にあることが好適である。

10

【0139】

本発明で用いることのできる青色有機蛍光体としては、例えば特開2005-276785号公報などに開示されるナルタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、スチリル系、クマリン系、ピラリゾン系、トリアゾール系化合物の蛍光色素、ツリウム錯体等の有機蛍光体や、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼンなどが挙げられる。

なお、これらの青色有機蛍光体の配合比率は、本発明の青色有機蛍光体に対する重量比で、0重量%~95重量%とする。

【0140】

<黄色有機蛍光体>

黄色蛍光体を用いる場合、380 nm~420 nmの波長範囲にピーク波長を有する光を発光する光源からの光の少なくとも一部を吸収して発光するものを用いるようにする。この際、黄色蛍光体としては、緑色有機蛍光体を用いることが好ましい。

20

【0141】

黄色蛍光体を使用する場合、当該黄色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、黄色蛍光体の発光ピーク波長は、通常530 nm以上、好ましくは540 nm以上、より好ましくは550 nm以上、また、通常620 nm以下、好ましくは600 nm以下、より好ましくは580 nm以下の波長範囲にあることが好適である。

【0142】

このような黄色有機蛍光体としては、例えば、brilliant sulfoflavine FF(Colour Index Number56205)、basic yellow HG(Colour Index Number46040)、eosine(Colour Index Number45380)、rhodamine 6G(Colour Index Number45160)、等の蛍光染料等を用いることが可能である。

30

【0143】

{併用可能な無機蛍光体}

本発明の有機蛍光体材料には、分散性等の理由から蛍光体として上述した有機蛍光体のみが含まれることが好ましいが、有機蛍光体の優れた特性を損なわない範囲で、無機蛍光体を併用することもできる。

【0144】

<橙色ないし赤色無機蛍光体>

併用し得る橙色ないし赤色無機蛍光体としては、前述した橙色ないし赤色有機蛍光体と同等の発光特性を有するもの、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう(Mg, Ca, Sr, Ba)₂Si₅N₈:Euで表されるユーロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう(Y, La, Gd, Lu)₂O₂S:Euで表されるユウロピウム賦活希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が挙げられる。

40

さらに、特開2004-300247号公報に記載された、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、およびMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸窒化物お

50

よび/または酸硫化物を含有する蛍光体であって、Al元素の一部または全てがGa元素で置換されたアルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体も用いることができる。なお、これらは酸窒化物および/または酸硫化物を含有する蛍光体である。

【0145】

また、そのほか、赤色蛍光体としては、 $(La, Y)_2O_2S:Eu$ 等のEu付活酸硫化物蛍光体、 $Y(V, P)O_4:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 等のEu付活酸化物蛍光体、 $(Ba, Mg)_2SiO_4:Eu, Mn$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4:Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活珪酸塩蛍光体、 $LiW_2O_8:Eu$ 、 $LiW_2O_8:Eu, Sm$ 、 $Eu_2W_2O_9$ 、 $Eu_2W_2O_9:Nb$ 、 $Eu_2W_2O_9:Sm$ 等のEu付活タングステン酸塩蛍光体、 $(Ca, Sr)S:Eu$ 等のEu付活硫化物蛍光体、 $YAlO_3:Eu$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2:Eu$ 、 $LiY_9(SiO_4)_6O_2:Eu$ 、 $(Sr, Ba, Ca)_3SiO_5:Eu$ 、 $Sr_2BaSiO_5:Eu$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Tb, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$ 等のEu付活酸化物、窒化物または酸窒化物蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$ 等のCe付活酸化物、窒化物または酸窒化物蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活八口リン酸塩蛍光体、 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu, Mn$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_3(Zn, Mg)Si_2O_8:Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活珪酸塩蛍光体、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$ 等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu$ 、Bi等のEu, Bi付活酸化物蛍光体、 $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu$ 、Bi等のEu, Bi付活酸硫化物蛍光体、 $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu$ 、Bi等のEu, Bi付活バナジン酸塩蛍光体、 $SrY_2S_4:Eu, Ce$ 等のEu, Ce付活硫化物蛍光体、 $CaLa_2S_4:Ce$ 等のCe付活硫化物蛍光体、 $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7:Eu, Mn$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活リン酸塩蛍光体、 $(Y, Lu)_2WO_6:Eu, Mo$ 等のEu, Mo付活タングステン酸塩蛍光体、 $(Ba, Sr, Ca)_xSi_yN_z:Eu, Ce$ (但し、x、y、zは、1以上の整数を表す。)等のEu, Ce付活窒化物蛍光体、 $(Ca, Sr, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6(F, Cl, Br, OH):Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活八口リン酸塩蛍光体、 $((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x-y}Sc_xCe_y)_2(Ca, Mg)_{1-r}(Mg, Zn)_{2+r}Si_{z-q}Ge_qO_{12+}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

10

20

30

【0146】

以上の中でも、赤色無機蛍光体としては、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$ 、 $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 、 $(Ca, Sr)S:Eu$ 、 $(La, Y)_2O_2S:Eu$ またはEu錯体を含むことが好ましく、より好ましくは $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$ 、 $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 、 $(Ca, Sr)S:Eu$ または $(La, Y)_2O_2S:Eu$ 、もしくはEu(ジベンゾイルメタン)₃・1, 10-フェナントロリン錯体等の-ジケトン系Eu錯体またはカルボン酸系Eu錯体を含むことが好ましく、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$ または $(La, Y)_2O_2S:Eu$ が特に好ましい。

40

【0147】

また、橙色蛍光体としては $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ が好ましい。

【0148】

50

< 緑色無機蛍光体 >

緑色の無機蛍光体としては、前述した緑色有機蛍光体と同等の発光特性を有するもの、例えば、緑色破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行なう $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体等が挙げられる。

【0149】

また、その他の緑色蛍光体としては、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu$ 等の Eu 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8:Eu$ 、 $(Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu$ 、 $(Ba, Ca, Sr, Mg)_9(Sc, Y, Lu, Gd)_2(Si, Ge)_6O_{24}:Eu$ 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体、 $Y_2SiO_5:Ce, Tb$ 等の Ce, Tb 付活珪酸塩蛍光体、 $Sr_2P_2O_7-Sr_2B_2O_5:Eu$ 等の Eu 付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $Sr_2Si_3O_8-2SrCl_2:Eu$ 等の Eu 付活八口珪酸塩蛍光体、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 等の Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ 等の Tb 付活アルミン酸塩蛍光体、 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2:Tb$ 、 $La_3Ga_5SiO_{14}:Tb$ 等の Tb 付活珪酸塩蛍光体、 $(Sr, Ba, Ca)Ga_2S_4:Eu, Tb, Sm$ 等の Eu, Tb, Sm 付活チオガレート蛍光体、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Ga, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 等の Ce 付活アルミン酸塩蛍光体、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 、 $Ca_3(Sc, Mg, Na, Li)_2Si_3O_{12}:Ce$ 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体、 $CaSc_2O_4:Ce$ 等の Ce 付活酸化物蛍光体、Eu 付活 サイアロン等の Eu 付活酸窒化物蛍光体、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 Mn 等の Eu, Mn 付活アルミン酸塩蛍光体、 $SrAl_2O_4:Eu$ 等の Eu 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(La, Gd, Y)_2O_2S:Tb$ 等の Tb 付活酸硫化物蛍光体、 $LaPO_4:Ce, Tb$ 等の Ce, Tb 付活リン酸塩蛍光体、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $ZnS:Cu, Au, Al$ 等の硫化物蛍光体、 $(Y, Ga, Lu, Sc, La)BO_3:Ce, Tb$ 、 $Na_2Gd_2B_2O_7:Ce, Tb$ 、 $(Ba, Sr)_2(Ca, Mg, Zn)B_2O_6:K, Ce, Tb$ 等の Ce, Tb 付活硼酸塩蛍光体、 $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu, Mn$ 等の Eu, Mn 付活八口珪酸塩蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)_2S_4:Eu$ 等の Eu 付活チオアルミネート蛍光体やチオガレート蛍光体、 $(Ca, Sr)_8(Mg, Zn)(SiO_4)_4Cl_2:Eu, Mn$ 等の Eu, Mn 付活八口珪酸塩蛍光体、 $M_3Si_6O_9N_4:Eu$ 、 $M_3Si_6O_{12}N_2:Eu$ (但し、M はアルカリ土類金属元素を表す。) 等の Eu 付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

10

20

30

【0150】

< 青色無機蛍光体 >

青色無機蛍光体としては、前述した青色有機蛍光体と同等の発光特性を有するもの、例えば、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表されるユウロピウム賦活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(Ca, Sr, Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ で表されるユウロピウム賦活八口リン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(Ca, Sr, Ba)_2B_5O_9Cl:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行なう $(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4:Eu$ または $(Sr, Ca, Ba)_4Al_{14}O_{25}:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体などが挙げられる。

40

【0151】

また、そのほか、青色蛍光体としては、 $Sr_2P_2O_7:Sn$ 等の Sn 付活リン酸塩蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4:Eu$ または $(Sr, Ca, Ba)_4Al_{14}O_{25}:Eu$

50

$25 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 等のCe付活チオガレート蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}) : \text{Eu}$ 、 Mn 、 Sb 等のEu付活八口リン酸塩蛍光体、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$ 等のEu付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 CaWO_4 等のタングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5 : \text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 等のEu、 Mn 付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}$ 等のEu付活八口珪酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31} : \text{Eu}$ 、 $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ (ここで、 x 、および y は、それぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 < z < 6$ を満たす数である。)、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Ca}_y\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ (ここで、 x 、 y 、および z は、それぞれ、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 6$ を満たす数である。)等のCe付活酸窒化物蛍光体を用いることも可能である。

10

20

30

40

50

【0152】

以上の例示の中でも、青色無機蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Eu}$ または $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Eu}$ または $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ を含むことがより好ましく、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Eu}$ または $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ を含むことがより好ましい。また、このうち照明用途およびディスプレイ用途としては $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ または $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ が特に好ましい。

【0153】

<黄色無機蛍光体>

黄色無機蛍光体としては、前述した黄色有機蛍光体と同等の発光特性を有するもの、例えば各種の酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。

【0154】

特に、 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ (ここで、 RE は、 Y 、 Tb 、 Gd 、 Lu 、および Sm からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表し、 M は、 Al 、 Ga 、および Sc からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。)や $\text{M}^a_3\text{M}^b_2\text{M}^c_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ (ここで、 M^a は2価の金属元素、 M^b は3価の金属元素、 M^c は4価の金属元素を表す。)等で表されるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体、 $\text{AE}_2\text{M}^d\text{O}_4 : \text{Eu}$ (ここで、 AE は、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、および Zn からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表し、 M^d は、 Si 、および/または Ge を表す。)等で表されるオルソシリケート系蛍光体、これらの系の蛍光体の構成元素の酸素の一部を窒素で置換した酸窒化物系蛍光体、 $\text{AEAlSiN}_3 : \text{Ce}$ (ここで、 AE は、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg および Zn からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表す。)等の CaAlSiN_3 構造を有する窒化物系蛍光体等のCeで付活した蛍光体が挙げられる。

【0155】

また、その他、黄色蛍光体としては、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等の硫化物系蛍光体、 $\text{Ca}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16} : \text{Eu}$ 等の SiAlON 構造を有する酸窒化物系蛍光体等

のEuで付活した蛍光体、 $(M_{1-a-b}Eu_aMn_b)_2(BO_3)_{1-p}(PO_4)_pX$ (但し、Mは、Ca、Sr、およびBaからなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、Xは、F、Cl、およびBrからなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。a、b、およびpは、各々、 $0.001 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq p \leq 0.2$ を満たす数を表す。)等のEu付活またはEu、Mn共付活ハロゲン化ホウ酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

【0156】

{液体媒体}

本発明の有機蛍光体材料中の蛍光体の存在状態としては、公知の構成を任意に適用することができる。通常は、液体媒体中に蛍光体を溶解した固溶体状態、蛍光体の微粒子を液体媒体に分散した分散状態などがある。この場合、蛍光体は液体媒体により固定され、光源の光を吸収して発光することになる。

10

【0157】

本発明の有機蛍光体材料に使用される液体媒体としては、本発明の有機蛍光体の性能を目的の範囲で損なわない限りにおいて特に限定されない。例えば、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の有機蛍光体を好適に分散させるとともに、好ましくない反応を生じないものであれば、特に制限はなく、有機・無機・ハイブリットを問わず、任意である。

【0158】

無機系材料としては、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾル-ゲル法により加水分解重合して成る溶液、またはこれらの組み合わせを固化した無機系材料(例えばシロキサン結合を有する無機系材料)等を挙げることができる。

20

【0159】

有機系材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；ポリイミド系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；シリコン樹脂等が挙げられる。

30

【0160】

これらの中で特に照明など大出力の発光装置に本発明の有機蛍光体を用いる場合には、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用することが好ましい。

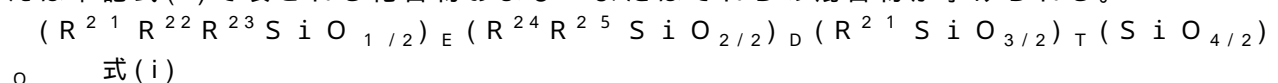
【0161】

珪素含有化合物とは、分子中に珪素原子を有する化合物をいい、例えば、ポリオルガノシロキサン等の有機材料(シリコン系材料)、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機材料、およびホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩等のガラス材料を挙げることができる。中でも、ハンドリングの容易さ等の点から、シリコン系材料が好ましい。

40

【0162】

上記シリコン系材料とは、通常、シロキサン結合を主鎖とする有機重合体をいい、例えば下記式(i)で表される化合物および/またはそれらの混合物が挙げられる。



【0163】

上記式(i)において、 R^{21} から R^{26} は同じであっても異なってもよく、有機官能基、水酸基、水素原子からなる群から選択される。

また、上記式(i)において、E、D、TおよびQは、各々0以上1未満の数であり、且つ、 $E + D + T + Q = 1$ を満足する数である。

50

【0164】

該シリコン系材料は、液状のシリコン系材料に本発明の有機蛍光体を混合した後、熱や光によって硬化させて用いることができる。

【0165】

シリコン系材料を硬化のメカニズムにより分類すると、通常、付加重合硬化タイプ、縮重合硬化タイプ、紫外線硬化タイプ、パーオキサイド架硫タイプなどのシリコン系材料を挙げることができる。これらの中では、付加重合硬化タイプ（付加型シリコン樹脂）、縮合硬化タイプ（縮合型シリコン樹脂）、紫外線硬化タイプが好適である。以下、付加型シリコン系材料、および縮合型シリコン系材料について説明する。

【0166】

付加型シリコン系材料とは、ポリオルガノシロキサン鎖が、有機付加結合により架橋されたものをいう。代表的なものとしては、例えばビニルシランとヒドロシランをPt触媒などの付加型触媒の存在下反応させて得られるSi-C-C-Si結合を架橋点に有する化合物等を挙げることができる。これらは市販のものを使用することができ、例えば付加重合硬化タイプの具体的商品名としては信越化学工業社製「LPS-1400」「LPS-2410」「LPS-3400」等が挙げられる。

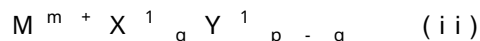
【0167】

一方、縮合型シリコン系材料とは、例えば、アルキルアルコキシシランの加水分解・重縮合で得られるSi-O-Si結合を架橋点に有する化合物を挙げることができる。

具体的には、下記一般式(ii)および/または(iii)で表される化合物、および/または

そのオリゴマーを加水分解・重縮合して得られる重縮合物が挙げられる。

【0168】



(式(ii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、およびチタンより選択される少なくとも1種の元素を表し、 X^1 は、加水分解性基を表し、 Y^1 は、1価の有機基を表し、mは、Mの価数を表す1以上の整数を表し、qは、 X^1 基の数を表す1以上の整数を表す。但し、 $p \geq q$ である。)

【0169】



(式(iii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、およびチタンより選択される少なくとも1種の元素を表し、 X^1 は、加水分解性基を表し、 Y^1 は、1価の有機基を表し、 Y^2 は、u価の有機基を表し、sは、Mの価数を表す1以上の整数を表し、tは、1以上、s-1以下の整数を表し、uは、2以上の整数を表す。)

【0170】

また、縮合型シリコン系材料には、硬化触媒を含有させてもよい。この硬化触媒としては、例えば、金属キレート化合物などを好適なものとして用いることができる。金属キレート化合物は、Ti、Ta、Zrの何れか1以上を含むものが好ましく、Zrを含むものが更に好ましい。なお、硬化触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0171】

このような縮合型シリコン系材料としては、例えば特願2006-47274号~47277号明細書および特願2006-176468号明細書に記載の半導体発光デバイス用部材が好適である。

【0172】

縮合型シリコン系材料の好適例については、後述する。

【0173】

液体媒体に蛍光体を分散させて使用する場合、液体媒体に対する蛍光体の使用量は特に限定されるものではない。ただし、通常は、液体媒体100重量部に対して、蛍光体を、0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは1重量部以上、また

10

20

30

40

50

、100重量部以下、好ましくは80重量部以下、より好ましくは60重量部以下とする。液体媒体の量が多い場合には特段の問題は起こらないが、半導体発光装置とした場合に所望の色度座標、演色指数、発光効率等を得るには、通常、上記のような配合比率で液体媒体を用いることが望ましい。一方、液体媒体が少な過ぎると流動性がなく取り扱い難くなる可能性がある。

【0174】

液体媒体は、本発明の有機蛍光体材料において、主にバインダーおよび封止材料としての役割を有する。液体媒体は、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。例えば、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用する場合は、当該珪素含有化合物の耐久性を損なわない程度に、後述の本発明に好適なシリコン系材料と共にエポキシ樹脂など他の熱硬化性樹脂を含有してもよい。この場合、他の熱硬化性樹脂の含有量は、バインダーである液体媒体全量に対して通常25重量%以下、好ましくは10重量%以下とすることが望ましい。

10

【0175】

また、液体媒体には、蛍光体以外の添加剤を含有させてもよい。添加剤の例としては、色調補正用の色素、酸化防止剤、燐系加工安定剤等の加工・酸化および熱安定化剤、紫外線吸収剤等の耐光性安定化剤およびシランカップリング剤などが挙げられる。

【0176】

本発明の発光装置に用いる発光媒体の形成に用いる蛍光体としては、本発明の有機蛍光体、即ち前述の化合物(1)~(3)を1種類のみ用いてもよく、本発明の有機蛍光体を2種類以上、任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

20

【0177】

図1の発光装置において、光源1と発光媒体2との位置関係について制限は無く、発光装置が所望の光を発することができるかぎり任意である。ただし、通常は、橙色ないし赤色蛍光体、青色蛍光体、緑色蛍光体などの蛍光体を含む発光媒体2を、光源1上に配置するようにする。この場合、橙色ないし赤色蛍光体は、青色蛍光体、緑色蛍光体とは必ずしも同一の層中に混合されなくてもよい。例えば、青色蛍光体と緑色蛍光体を含有する液体媒体層の上に、橙色ないし赤色蛍光体を含有する液体媒体層が積層されていてもよい。この場合、用いられる橙色ないし赤色蛍光体としては、有機蛍光体の項で述べたものが挙げられ、液体媒体としては、有機蛍光体材料の項で液体媒体として述べたものが挙げられる。

30

【0178】

また、発光媒体2は、光源1の上部(通常は、発光装置の光が発せられる側)に設けることができる。発光媒体2は、例えば、光源1と後述する第1の光透過性媒体3との間の接触層として、または、後述する第2の光透過性媒体4の外側のコーティング層として、または、外部キャップの内側のコーティング層として設けることができる。さらに、光透過性媒体内に蛍光体を含有させた形態をとることもできる。

【0179】

本実施形態では、有機蛍光体を液体媒体に分散させた発光媒体2を、発光LEDよりなる光源1の表面に後述の第2の光透過性媒体4を介して形成している。

40

【0180】

{本発明に好適なシリコン系材料}

本発明で用いる液体媒体として好適な縮合型シリコン系材料の中で、特に好ましい材料について、以下に説明する。

シリコン系材料は、一般に半導体発光素子や素子を配置する基板、パッケージ等との接着性が弱いことが課題とされるが、密着性が高いシリコン系材料として、特に、以下の特徴〔1〕~〔3〕のうち1つ以上を有する縮合型シリコン系材料が好ましい。

【0181】

〔1〕ケイ素含有率が20重量%以上である。

〔2〕後に詳述する方法によって測定した固体Si-核磁気共鳴(NMR)スペクトルに

50

において、下記 (a) および / または (b) の Si に由来するピークを少なくとも 1 つ有する。

(a) ピークトップの位置がテトラメトキシシランを基準としてケミカルシフト - 40 ppm 以上、0 ppm 以下の領域にあり、ピークの半値幅が 0.3 ppm 以上、3.0 ppm 以下であるピーク。

(b) ピークトップの位置がテトラメトキシシランを基準としてケミカルシフト - 80 ppm 以上、- 40 ppm 未満の領域にあり、ピークの半値幅が 0.3 ppm 以上 5.0 ppm 以下であるピーク。

〔 3 〕 シラノール含有率が 0.1 重量 % 以上、10 重量 % 以下である。

【 0182 】

本発明においては、上記の特徴〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のうち、特徴〔 1 〕を有するシリコーン系材料が好ましく、上記の特徴〔 1 〕および〔 2 〕を有するシリコーン系材料がより好ましく、上記の特徴〔 1 〕 ~ 〔 3 〕を全て有するシリコーン系材料 (以下「本発明に好適なシリコーン系材料」と称す場合がある。) が特に好ましい。

以下、上記の特徴〔 1 〕 ~ 〔 3 〕について説明する。

【 0183 】

< 特徴〔 1 〕ケイ素含有率 >

従来のシリコーン系材料の基本骨格は炭素 - 炭素および炭素 - 酸素結合を基本骨格としたエポキシ樹脂等の有機樹脂であるが、これに対し本発明に好適なシリコーン系材料の基本骨格はガラス (ケイ酸塩ガラス) などと同じ無機質のシロキサン結合である。このシロキサン結合は、下記表 1 の化学結合の比較表からも明らかのように、シリコーン系材料として優れた以下の特徴がある。

【 0184 】

(I) 結合エネルギーが大きく、熱分解・光分解し難いため、耐光性が良好である。

(II) 電氣的に若干分極している。

(III) 鎖状構造の自由度は大きく、フレキシブル性に富む構造が可能であり、シロキサン鎖中心に自由回転可能である。

(IV) 酸化度が大きく、これ以上酸化されない。

(V) 電気絶縁性に富む。

【 0185 】

【 表 1 】

化学結合比較表

結合	結合距離 (Å)	結合エネルギー (kcal/mol)	結合角 (°)
Si-C-Si	1.64	108	130~160
C-O-C	1.43	86	110
C-C-C	1.54	85	109

【 0186 】

これらの特徴から、シロキサン結合が 3 次元的に、しかも高架橋度で結合した骨格で形成されるシリコーン系のシリコーン系材料は、ガラス或いは岩石などの無機質に近く、耐熱性・耐光性に富む保護皮膜となることが理解できる。特にメチル基を置換基とするシリコーン系材料は、紫外領域に吸収を持たないため光分解が起こり難く、耐光性に優れる。

【 0187 】

本発明に好適なシリコーン系材料のケイ素含有率は、通常 20 重量 % 以上であるが、中でも 25 重量 % 以上が好ましく、30 重量 % 以上がより好ましい。一方、上限としては、SiO₂のみからなるガラスのケイ素含有率が 47 重量 % であるという理由から、通常 47 重量 % 以下の範囲である。

【 0188 】

なお、シリコーン系材料のケイ素含有率は、例えば以下の方法を用いて誘導結合高周波

10

20

30

40

50

プラズマ分光 (inductively coupled plasma spectrometry: 以下適宜「ICP」と略する。) 分析を行ない、その結果に基づいて算出することができる。

【0189】

(ケイ素含有率の測定)

シリコン系材料を白金るつぼ中にて大気中、450 で1時間、次いで750 で1時間、950 で1.5時間保持して焼成し、炭素成分を除去した後、得られた残渣少量に10倍量以上の炭酸ナトリウムを加えてバーナー加熱し溶融させ、これを冷却して脱塩水を加え、更に塩酸にてpHを中性程度に調整しつつケイ素として数ppm程度になるよう定容し、ICP分析を行なう。

10

【0190】

<特徴〔2〕固体Si-NMRスペクトル>

本発明に好適なシリコン系材料の固体Si-NMRスペクトルを測定すると、有機基の炭素原子が直接結合したケイ素原子に由来する前記(a)および/または(b)のピーク領域に少なくとも1本、好ましくは複数本のピークが観測される。

【0191】

ケミカルシフト毎に整理すると、本発明に好適なシリコン系材料において、(a)に記載のピークの半値幅は、分子運動の拘束が小さいために、全般に後述の(b)に記載のピークの場合より小さく、通常3.0ppm以下、好ましくは2.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上の範囲である。

20

一方、(b)に記載のピークの半値幅は、通常5.0ppm以下、好ましくは4.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上、好ましくは0.4ppm以上の範囲である。

【0192】

上記のケミカルシフト領域において観測されるピークの半値幅が大き過ぎると、分子運動の拘束が大きくひずみの大きな状態となり、クラックが発生し易く、耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。例えば、四官能シランを多用した場合や、乾燥工程において急速な乾燥を行ない大きな内部応力を蓄えた状態などにおいて、半値幅範囲が上記の範囲より大きくなる。

【0193】

また、ピークの半値幅が小さ過ぎると、その環境にあるSi原子はシロキサン架橋に関わらないことになり、三官能シランが未架橋状態で残留する例など、シロキサン結合主体で形成される物質より耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。

30

【0194】

但し、大量の有機成分中に少量のSi成分が含まれるシリコン系材料においては、-80ppm以上に上述の半値幅範囲のピークが認められても、良好な耐熱・耐光性および塗布性能は得られない場合がある。

【0195】

本発明に好適なシリコン系材料のケミカルシフトの値は、例えば以下の方法を用いて固体Si-NMR測定を行ない、その結果に基づいて算出することができる。また、測定データの解析(半値幅やシラノール量解析)は、例えばガウス関数やローレンツ関数を使用した波形分離解析等により、各ピークを分割して抽出する方法で行なう。

40

【0196】

(固体Si-NMRスペクトル測定およびシラノール含有率の算出)

シリコン系材料について固体Si-NMRスペクトルを行なう場合、以下の条件で固体Si-NMRスペクトル測定および波形分離解析を行なう。また、得られた波形データより、シリコン系材料について、各々のピークの半値幅を求める。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することによりシラノール含有率を求める。

【0197】

50

(装置条件)

装置：Chemagnetics社 Infinity C M X - 4 0 0 核磁気共鳴分光装置

2 9 S i 共鳴周波数：7 9 . 4 3 6 M H z

プローブ：7 . 5 m m C P / M A S 用プローブ

測定温度：室温

試料回転数：4 k H z

測定法：シングルパルス法

¹ H デカップリング周波数：5 0 k H z

2 9 S i フリップ角：9 0 °

2 9 S i 9 0 ° パルス幅：5 . 0 μ s

繰り返し時間：6 0 0 s

積算回数：1 2 8 回

観測幅：3 0 k H z

ブロードニングファクター：2 0 H z

基準試料：テトラメトキシシラン

10

【0198】

シリコン系材料については、5 1 2 ポイントを測定データとして取り込み、8 1 9 2 ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換する。

【0199】

(波形分離解析法)

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについてローレンツ波形およびガウス波形或いは両者の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行なう。

なお、ピークの同定は、A I C h E J o u r n a l , 4 4 (5) , p . 1 1 4 1 , 1 9 9 8 年等を参考にする。

20

【0200】

<特徴〔3〕シラノール含有率>

本発明に好適なシリコン系材料は、シラノール含有率が、通常 0 . 1 重量%以上、好ましくは 0 . 3 重量%以上、また、通常 1 0 重量%以下、好ましくは 8 重量%以下、更に好ましくは 5 重量%以下の範囲である。シラノール含有率を低くすることにより、シラノール系材料は経時変化が少なく、長期の性能安定性に優れ、吸湿・透湿性何れも低い優れた性能を有する。但し、シラノールが全く含まれない部材は密着性に劣るため、シラノール含有率に上記のごとく最適な範囲が存在する。

30

【0201】

なお、シリコン系材料のシラノール含有率は、例えば上記<特徴〔2〕固体 Si - N M R スペクトル>の(固体 Si - N M R スペクトル測定およびシラノール含有率の算出)の項において説明した方法を用いて固体 Si - N M R スペクトル測定を行ない、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することにより算出することができる。

40

【0202】

また、本発明に好適なシリコン系材料は、適当量のシラノールを含有しているため、通常は、デバイス表面に存在する極性部分にシラノールが水素結合し、密着性が発現する。極性部分としては、例えば、水酸基やメタロキサン結合の酸素等が挙げられる。

【0203】

また、本発明に好適なシリコン系材料は、通常、適当な触媒の存在下で加熱することにより、デバイス表面の水酸基との間に脱水縮合による共有結合を形成し、更に強固な密着性を発現することができる。

【0204】

一方、シラノールが多過ぎると、系内が増粘して塗布が困難になったり、活性が高くな

50

り加熱により軽沸分が揮発する前に固化したりすることによって、発泡や内部応力の増大が生じ、クラックなどを誘起する場合がある。

【0205】

{光透過性媒体}

発光媒体2の上下には、熱の拡散(放熱硬化)、光取り出しの制御(光散乱、屈折率の制御)、防水効果、近紫外線+紫外線(波長380nm未満)遮断など長寿命化に向けて各種の機能を付与すべく、必要に応じて第1の光透過性媒体3および/または第2の光透過性媒体4が設けられる。

【0206】

<第1の光透過性媒体>

第1の光透過性媒体3として、可視領域に吸収を持たない媒体であれば特に限定はないが、空気や水が発光媒体2に接しないようにするための媒体が好ましく、例えば、真空、N₂のようなガスの充填、封止材料である液体媒体(フッ素系樹脂、シリコンなど液体媒体として上述したのと同様のもの)などが挙げられる。

【0207】

該液体媒体には、封止部材(光透過性媒体)の屈折率を調整するために、高い屈折率を有する金属酸化物となり得る金属元素を含有させることができる。高い屈折率を有する金属酸化物を与える金属元素の例としては、Si、Al、Zr、Ti、Y、Nb、B等が挙げられる。これらの金属元素は単独で使用されてもよく、2種以上が任意の組み合わせおよび比率で併用されてもよい。

【0208】

このような金属元素の存在形態は、封止部材の透明度を損なわなければ特に限定されず、例えば、メタロキサン結合として均一なガラス層を形成していても、封止部材中に粒子状で存在していてもよい。粒子状で存在している場合、その粒子内部の構造はアモルファス状であっても結晶構造であってもよいが、高屈折率を与えるためには結晶構造であることが好ましい。また、その粒子径は、封止部材の透明度を損なわないために、通常は、半導体発光素子の発光波長以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。例えばシリコン系材料に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ニオブ等の粒子を混合することにより、上記の金属元素を封止部材中に粒子状で存在させることができる。

【0209】

<第2の光透過性媒体>

第2の光透過性媒体4として、可視領域に吸収を持たない媒体であれば特に限定はないが、発光ダイオードの熱が発光媒体に伝わりにくい媒体が好ましく、例えば、封止材料として上述した液体媒体などが挙げられる。

また、本実施形態の発光装置は、蛍光体の耐久性向上の観点から、波長380nm未満の紫外線を遮蔽する処理を設けてもよい。このため、第1の光透過性媒体3および/または第2の光透過性媒体4に紫外線遮蔽処理(紫外線吸収剤等の添加)を施してもよい。

更に、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有していてもよい。

【0210】

{ソケット}

発光装置には、上記の光源1および発光媒体2以外の部材を設けてもよい。例えば、発光ダイオード1、および発光媒体2から発せられる光を効率よく反射させるため、ソケット5を設けても良い。ソケット5の材料としては、光源1、および発光媒体2から発せられる光を効率よく反射し、光をロスしない材料であれば特に限定されないが、アルミニウムなどの金属板が好ましい。

【0211】

{キャップ}

発光装置には、光源1や蛍光媒体2を保護するために、キャップ6などを設けてもよい

10

20

30

40

50

。外部キャップ6の材料としては、光学的な特性を有するフレネルレンズ、複焦点レンズなどのレンズが好ましい。

【0212】

{電極}

電極7A, 7Bとしては、特に特定はしないが、Au, Ag, Cu, Al/Mg電極などが用いられる。

【0213】

本実施の形態が適用される発光装置の製造工程には特に制限はなく、従来の発光装置における一般的な方法が適宜採用できる。即ち、上述の各部材を別個に作製し、面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、成形された部材上に別の部材の材料(発光媒体、光透過性媒体、など)を塗布あるいは充填し、前記別の部材の材料に配合した液体媒体などに適する方法で固化・成形しても良い。例えば、図1の発光装置の場合、ソケット内に電極の付いた光源を取り付け、その上から第2の光透過性媒体を充填し、光や熱により固化させたあと、発光媒体を塗布、スプレー法、或いは蒸着法などにより充填し、必要に応じて熱や光による固化を行う。さらに、第1の光透過性媒体を充填・固化後、キャップを取り付けることにより装置を作成することが出来る。

10

【0214】

本実施の形態が適用される発光装置は、単独で、または複数個を組み合わせることであり、例えば、照明ランプ、液晶パネルなどのバックライト、超薄型照明などの種々の照明装置、表示装置として使用することができる。

20

【0215】

以下に図9及び図10に基づいて、本発明の発光装置の実施形態について、より具体的に説明する。

【0216】

各実施形態の発光装置10は、発光素子A(光源)と、発光素子Aの近傍に配設された蛍光体部B(発光媒体)とを備えている。

【0217】

蛍光体部Bは、発光素子Aの高耐久性封止剤、光取出し膜、諸機能付加膜などの機能を発揮すると共に、発光素子Aからの光により励起されて所望の波長の光を発光する波長変換機能を発揮するものである。蛍光体部Bは、発光素子Aからの光により励起されて所望の波長の光を発光する蛍光物質を少なくとも含んでいればよい。このような蛍光物質の例としては、上に例示した各種の蛍光体が挙げられる。蛍光体部Bの発光色としては、赤色(R), 緑色(G), 青色(B)の3原色は勿論のこと、蛍光灯のような白色や電球のような黄色も可能である。要するに、蛍光体部Bは、励起光とは異なる所望の波長の光を放射する波長変換機能を有している。

30

【0218】

発光装置10では、発光素子Aから放射された光の一部は蛍光体部Bをそのまま透過し、発光装置10の外部へ放射される。また、発光装置10では、発光素子Aから放射された光の他の一部が蛍光体部Bに吸収されて蛍光体部Bが励起され、蛍光体部Bにドープされた発光イオン特有の波長の光が発光装置10の外部へ放射される。

40

【0219】

従って、発光装置10からは、発光素子Aで発光して蛍光体部Bを透過した光と蛍光体部Bで発光した光との合成光が、波長変換された光として放射されることになり、発光素子Aの発光色と蛍光体部Bの発光色とで発光装置10全体としての発光色が決まることになる。なお、発光素子Aで発光して蛍光体部Bを透過する光は必ずしも必要ではない。

【0220】

近紫外光(NUV)は、該NUVを励起光として発光する蛍光体のような化合物を除くと、多くの有機材料を光劣化させる。特に本発明の発光装置をバックライト用途として用いる場合、液晶材料をNUVから保護する意味で、発光素子Aから照射されるNUVを発光装置10の外に逃がさないことが重要である。この場合、むしろ発光素子Aで発光して蛍

50

光体部 B を透過する光は少ないことが好ましい。本発明の蛍光体材料は、前述の通り N U V 吸収性に優れるため、該透過光の低減に有効である。

【 0 2 2 1 】

また、本発明の蛍光体材料は前述の通り耐熱性に優れるものであるが、発光素子から放出される熱による劣化を最小限に抑える意味で、発光素子 A と蛍光体部 B とは接していないことが好ましい。

【 0 2 2 2 】

〔実施形態 I〕

本実施形態の発光装置 1 0 の基本構成は、図 9 に示すように、プリント配線 1 7 が施された絶縁基板 1 6 上に発光装置 A が表面実装されている。

また、絶縁基板 1 6 の上面側に発光素子 A を覆うドーム状の蛍光体部 3 4 が配設され、蛍光体部 3 4 の外面側に透光性樹脂からなる封止部 1 9 が形成されている。

【 0 2 2 3 】

発光素子 A は窒化ガリウム系の L E D チップであり、図 9 における下面側に n 型半導体層（図示せず）、上面側に p 型半導体層（図示せず）が形成されており、上述の p 型半導体層および n 型半導体層それぞれに導電ワイヤ（例えば、金ワイヤ）1 5 , 1 5 ' がボンディングにより接続され、この導電ワイヤ 1 5 , 1 5 ' を介して発光素子 A とリード端子 1 2 , 1 3 とが電氣的に接続されている。導電ワイヤ 1 5 , 1 5 ' は発光素子 A から放射される光を妨げないように断面積の小さいものが用いられている。

【 0 2 2 4 】

封止部 1 9 は、発光素子 A および蛍光体部 3 4 とを封止する円錐台状の封止機能部 1 9 a と封止部 1 9 の前端部においてレンズとして機能するレンズ状のレンズ機能部 1 9 b とで構成されている。封止部 1 9 の一部にレンズとして機能するレンズ機能部 1 9 b を設けたことにより、指向性の優れた配光を得ることができる。従って本実施形態においては、封止部 1 9 が発光素子 A を封止・保護する機能だけでなく、発光の指向性を制御するレンズ機能を有することになる。また、封止部 1 9 の耐候性を高めることができ、長寿命化を図ることができる。

【 0 2 2 5 】

本実施形態では、発光素子 A を覆うドーム状の蛍光体部 3 4 が配設されているので、蛍光体部 3 4 は発光素子 A に直接接しない。さらに、蛍光体部 3 4 を本発明に好適なシリコン系材料として前述したような液体媒体に分散させて形成することにより、耐熱・耐光性と同時に封止部材としての機能を持たせることができ、外部からの水分などによる発光素子 A の劣化や、熱および外気接触による蛍光体の劣化をより確実に防止することが出来、長寿命化を図ることができる。

【 0 2 2 6 】

また、絶縁基板 1 6 とドーム状蛍光体部 3 4 とで形成される内部空間を、窒素などの不活性ガスや、光透過性に優れる封止剤などで充たしたり、減圧状態に保っても良い。このような構成とすることで、蛍光体部に含まれる蛍光体の劣化をより確実に防ぐことができる。

【 0 2 2 7 】

なお、図示していないが、図 9 の上方を前方として説明すると、発光層部 A の側面や後面には、反射層が形成されていても良い。反射層は、L E D チップから放射された光を前方に反射する機能を有し、L E D チップから放射された光および反射層により前方に反射された光は、封止部 1 9 の前端部においてレンズとして機能するレンズ状のレンズ機能部 1 9 b を通して前方に放射される。

【 0 2 2 8 】

該反射層は、絶縁基板 1 6 上に種々の方法を用いて成膜したり、リード端子の前端部にミラー（カップ部）を取り付け、発光素子 A の背面をダイボンドによって接合する、等の方法によって設けることができる。

【 0 2 2 9 】

なお、反射層と発光層部 A との間に前述した無機蛍光体から構成される第 2 の蛍光体部を配置することもできる。蛍光体部 3 4 と第 2 の蛍光体部の発光色は同一であっても異なっても良い。両者の発光色を揃えておけば、蛍光体部 B の発光に第 2 の蛍光体部の発光が重畳され、光出力を増加することができ、発光効率を高めることができる。

【 0 2 3 0 】

〔実施形態 II〕

上述した実施形態 (I) においては、光源として半導体発光素子を用いているが、本発明の発光装置の光源は、これら半導体発光素子に限定されるものではない。有機 EL 発光素子、無機 EL 発光素子、等、他の光源を用いて構成することも可能である。

実施形態 II では、図 1 0 に基づいて、光源として有機 EL 素子を用いた発光装置について説明する。

【 0 2 3 1 】

本実施形態の発光装置 1 0 A は、一方の基板 4 1 上に発光素子 4 3 (A)、対向する他方の透明基板 4 2 上に青、緑、赤色蛍光体からなる 3 色の蛍光体部を備えている。発光素子 4 3 は有機 EL 発光素子であり、図 1 0 では記載を省略しているが、導電性材料により形成したリード端子によって電氣的に接続されている。リード端子はリードフレームにより形成されている。また、蛍光体部 4 4 (B) は発光素子 4 3 から光によって励起され所望の波長の光を発光するものである。この発光素子 4 3 から照射される近紫外光が、透明基板 4 2 上に配置された青、緑、赤色の各蛍光体部 4 4 を通して、青、緑、赤色光として、発光されることになる。

【 0 2 3 2 】

以上、本発明の発光装置について特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく、様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

【 0 2 3 3 】

〔発光装置の発光方法〕

上述のようにして得られた発光装置の発光は、通常、発光ダイオード (LED) から照射される光を、発光媒体である蛍光体層に含まれる蛍光体が吸収し、より長波長の可視光を発光することにより行う。

本発明の発光装置の発光方法では、380nm ~ 420nm の波長範囲に発光極大を有する可視光の照射によって、従来は難しかった青色から緑色の蛍光体を励起し、発光を得ることを特徴とする。

このため、紫外光や近紫外光による光励起において課題であった有機蛍光体の光劣化を避け、蛍光体の長寿命化を実現することができる。

なお、発光装置の発光特性の評価としては、耐光試験機 (東洋精機 (株) 製アトラス C i 4 0 0 0) を用いて輝度低下を確認することにより行うことができる。

【 0 2 3 4 】

〔発光装置の用途〕

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能であるが、色再現範囲が広く、且つ、演色性も高いことから、中でも照明装置や画像表示装置の光源として、とりわけ好適に用いられる。

【 0 2 3 5 】

{ 照明装置 }

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知の照明装置に適宜組み込んで用いればよい。例えば、図 1 1 に示されるような、前述の発光装置 1 0 を組み込んだ面発光照明装置 1 0 0 を挙げるができる。

【 0 2 3 6 】

図 1 1 は、本発明の発光装置を適用した照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。この図 1 1 に示すように、該面発光照明装置は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース 1 0 1 の底面 1 0 1 A に、多数の発光装置 1 0 2 (前述の発光装置 1 0 に相当) を、その外側に発光装置 1 0 2 の駆動のための電源および回路等 (図示

10

20

30

40

50

せず。)を設けて配置し、保持ケース101の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板101Bを発光の均一化のために固定してなる。

【0237】

そして、面発光照明装置100を駆動して、発光装置102の励起光源(第1の発光体)に電圧を印加することにより光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有部(第2の発光体)としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板101Bを透過して、図面上方に射出され、保持ケース101の拡散板101B面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

【0238】

10

{画像表示装置}

本発明の発光装置を画像表示装置の光源として用いる場合には、その画像表示装置の具体的構成に制限は無いが、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。例えば、画像表示装置として、カラー液晶表示素子を利用したカラー画像表示装置とする場合は、上記発光装置をバックライトとし、液晶を利用した光シャッターと赤、緑、青の画素を有するカラーフィルターとを組み合わせることにより画像表示装置を形成することができる。

【0239】

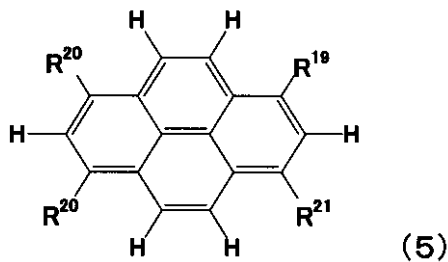
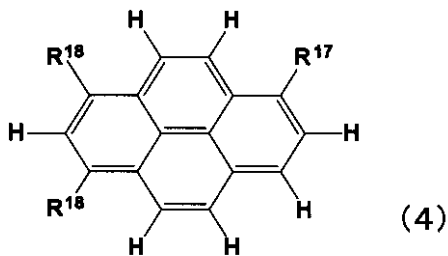
[本発明のピレン誘導体]

本発明のピレン誘導体は下記一般式(4)、(5)で表される。

【0240】

20

【化39】



30

(式中、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹~R²¹は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基、置換基を有していても良いアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリールボリル基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホン酸基、置換基を有していても良いホスフィン基、置換基を有していても良いホスフィンオキサイド基を表す。なお、R¹⁷とR¹⁸とは異なる置換基であり、R¹⁹~R²¹も互いに同一ではない。)

40

【0241】

以下、一般式(4)、(5)の各構成成分について、詳細に説明する。

【0242】

50

{ R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹ }

< R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹ の種類 >

式(4)、(5)中、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルキニル基、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いシリル基、置換基を有していても良い複素環基、置換基を有していても良いアリールアミノ基、置換基を有していても良いアルコキシル基、置換基を有していてもよいアリールポリル基、スルフニル基、スルホニル基、スルホン酸基、置換基を有していても良いホスフィン基、置換基を有していても良いホスフィンオキサイド基を表す。

なお、R¹⁷とR¹⁸とは異なる置換基であり、R¹⁹ ~ R²¹も互いに同一ではない。

【0243】

R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹としてはより具体的には次のようなものが挙げられる。

- ・芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。
- ・アルケニル基としては、スチリル基等が挙げられる。
- ・アルキニル基としては、フェニルエチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。
- ・アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。
- ・シリル基としては、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。
- ・複素環基としては、オキサゾール基、ピリジル基、チエニル基等が挙げられる。
- ・アリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、カルバゾイル基等が挙げられる。
- ・アルコキシル基としては、メトキシ基等が挙げられる。
- ・アリールポリル基としては、ジメシチルポリル基等が挙げられる。
- ・スルフニル基としては、ジメチルスルフニル基等が挙げられる。
- ・スルホニル基としては、メチルスルホニル基等が挙げられる。
- ・スルホン酸基としては、メチルスルホン酸基等が挙げられる。
- ・ホスフィン基としては、ジフェニルホスフィン基等が挙げられる。
- ・ホスフィンオキサイド基としては、ジフェニルホスフィンオキサイド基等が挙げられる。

【0244】

これらの置換基は更に置換基を有していても良い。更に有しても良い置換基としては、アリール基、アリールアミノ基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、ハライド基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシル基、アリールオキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、カルボン酸基、複素環基などが挙げられる。好ましくは、炭素数6 ~ 16のアリール基、炭素数12 ~ 30のアリールアミノ基、炭素数1 ~ 12のアルキル基、炭素数1 ~ 12のパーフルオロアルキル基、フルオライド基、炭素数1 ~ 10のオキシカルボニル基、シアノ基、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基、炭素数6 ~ 16のアリールオキシ基、炭素数2 ~ 16のカルボニル基、炭素数5 ~ 20の複素環基などが挙げられる。

【0245】

更に有しても良い置換基のうち、炭素数6 ~ 16のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などが挙げられる。

炭素数12 ~ 30のアリールアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、カルバゾイル基、フェニルカルバゾイル基などが挙げられる。

炭素数1 ~ 12のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

炭素数1 ~ 12のパーフルオロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のオキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

炭素数 6 ~ 16 のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 2 ~ 16 のカルボニル基の例としては、アセチル基、フェニルカルボニル基などが挙げられる。

炭素数 5 ~ 20 の複素環基の例としては、ピリジル基、チエニル基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、ベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピラゾイル基、イミダゾイル基などが挙げられる。

【0246】

< R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹ の分子量 >

R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹ ~ R²¹ の分子量は、精製（不純物があると発光効率の低下に繋がるため、再結晶、昇華精製、カラム精製などにより化合物の高純度化を行う必要があるため）の観点から、さらに置換基を有する場合はその置換基も含めて、R¹⁷とR¹⁸の合計、R¹⁹ ~ R²¹の合計が各々1000以下であることが好ましい。

【0247】

{ 分子量 }

以上に説明した一般式(4)、(5)で表されるピレン誘導体は、単位量あたりの分子数を増やすことによる高効率化の点から、通常分子量1500以下、中でも1200以下であることが好ましい。

なお、一般式(4)、(5)で表される化合物は、潮解性による取り扱いの困難さの理由から、通常水不溶性であることが好ましい。

ここで「水不溶性」とは、25℃、1気圧の条件下における水に対する溶解度が、通常0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であることを言う。

【0248】

< 具体例 >

一般式(4)、(5)で表されるピレン誘導体の具体例を以下に例示するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。以下において、Meはメチル基を示す。

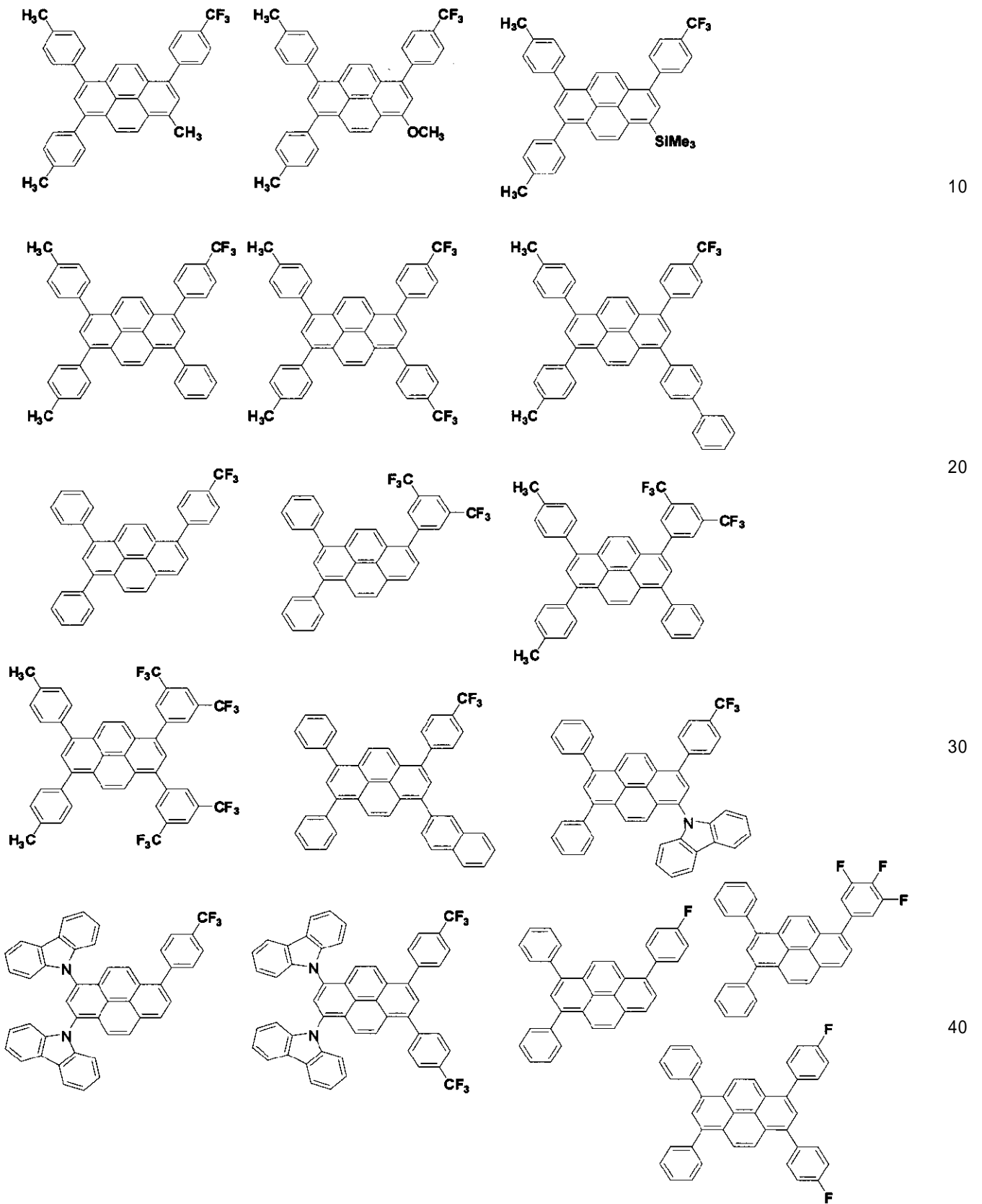
【0249】

10

20

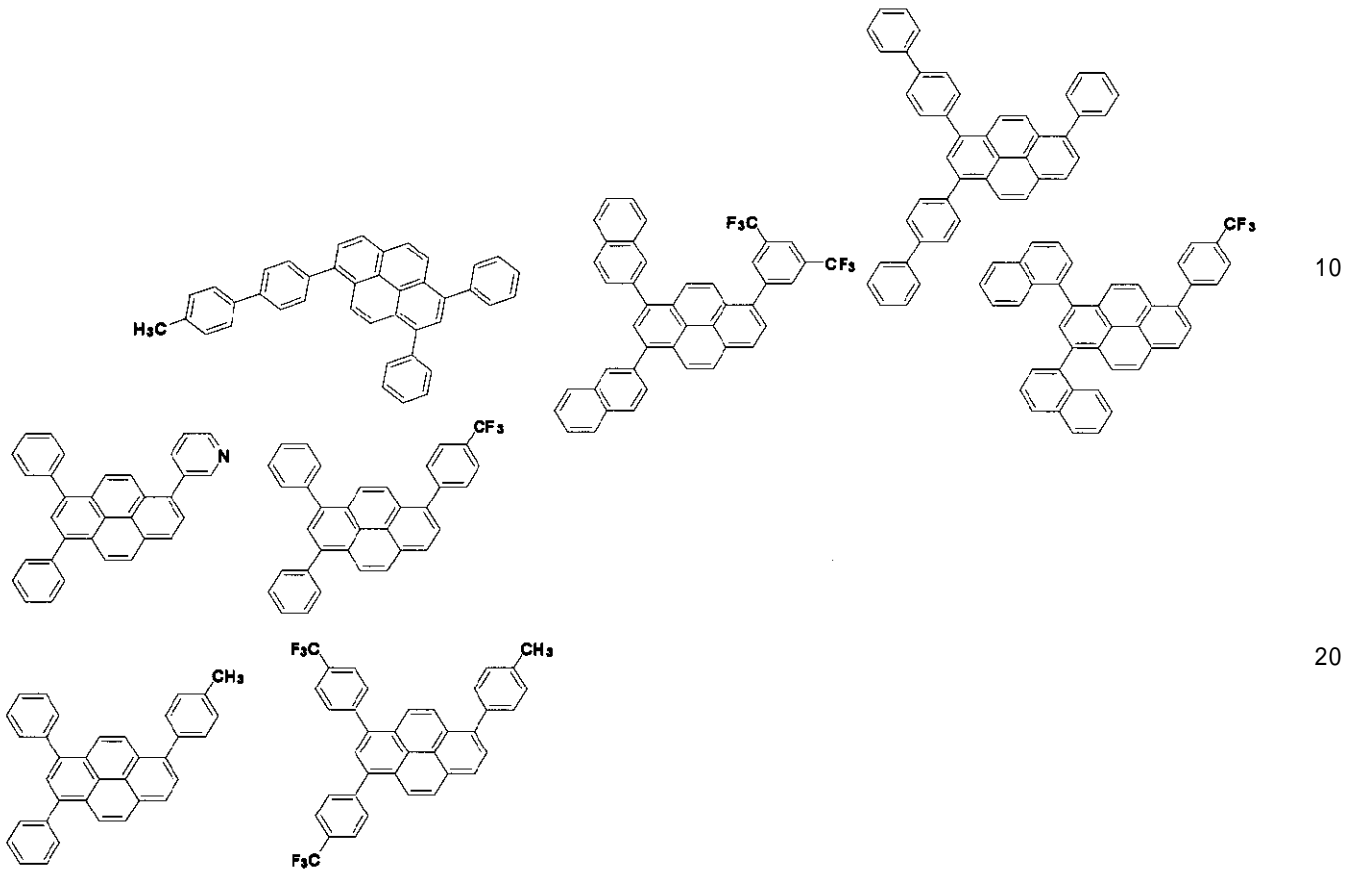
30

【化 4 0】



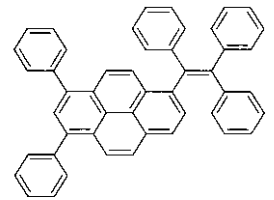
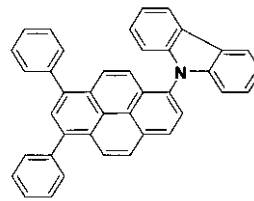
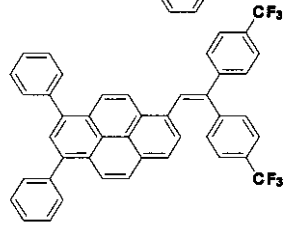
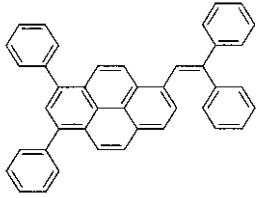
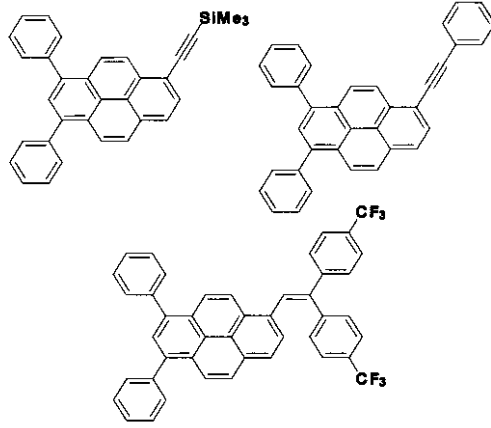
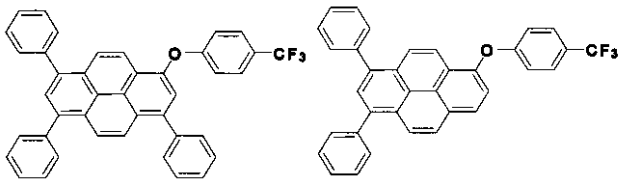
【 0 2 5 0】

【化 4 1】



【 0 2 5 1 】

【化 4 2】

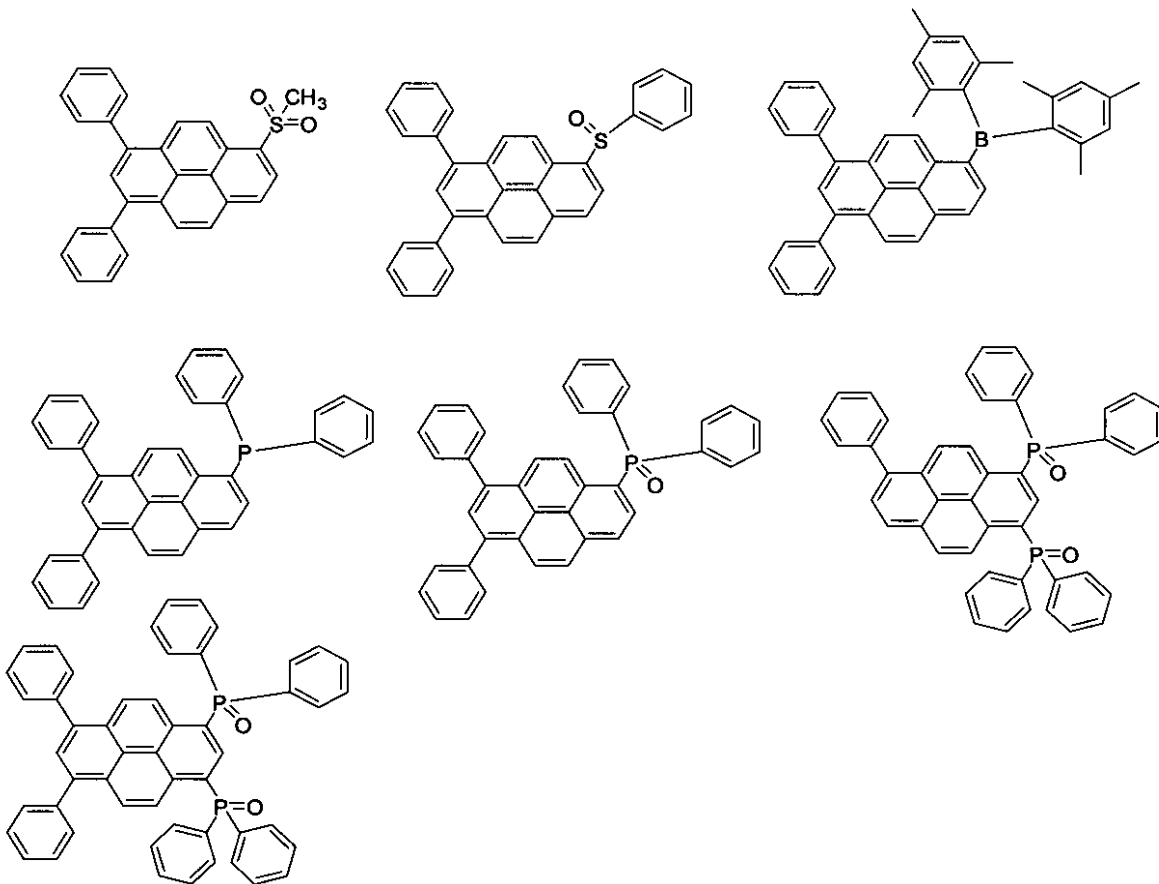


10

20

【 0 2 5 2 】

【化 4 3】



10

20

【 0 2 5 3 】

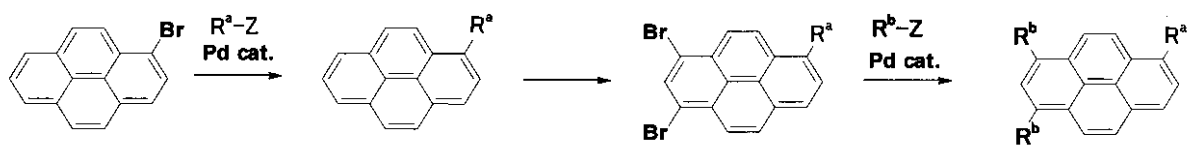
< 合成法 >

一般式 (4), (5) で表されるピレン誘導体は、例えば、下記のスキームで表される方法によって容易に合成することができる。

30

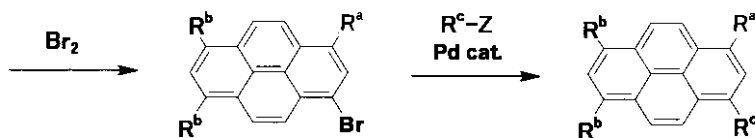
【 0 2 5 4 】

【化 4 4】



Z = -B(OH)₂, SnR₃, etc.

40



【 0 2 5 5 】

即ち、1 - プロモピレンとホウ素化合物やスズ化合物とパラジウム触媒存在下、有機溶媒中、不活性ガス雰囲気下で反応をおこなうことにより、まず、一置換体を合成し、その後、N - プロモスクシンイミドや臭素などのハロゲン化剤を用いて 6, 8 位をハロゲン化

50

し、最後に R^a とは異なるホウ素化合物やスズ化合物を用いてパラジウム触媒存在下、有機溶媒中、不活性ガス雰囲気下で反応をおこなうことにより、一般式(4)で表される非対称3置換ピレンを合成することが出来る。さらにハロゲン化、カップリングをおこなうことにより、一般式(5)で表される非対称四置換ピレンを合成することが出来る。

【0256】

<用途>

以上に説明した本発明のピレン誘導体は、有機EL用発光色素、有機EL素子に用いる色変換材料、発光トランジスタ材料等のエレクトロニクス関係材料として幅広く利用することが可能である。また、その一部は、本発明の発光装置において、発光媒体に含まれる有機蛍光体材料を構成する青色有機蛍光体として好適に用いられる。

10

【実施例】

【0257】

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

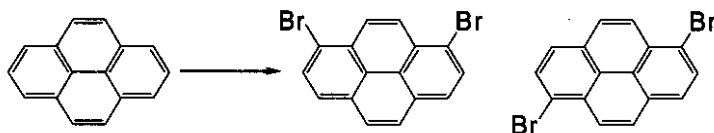
【0258】

[合成例]

本発明に係る化合物(1)の合成例を以下に示す。

<合成例1：中間体ジブロモピレンの合成>

【化45】



20

【0259】

以下の参考文献の記載に従って行った。

200ml四つ口フラスコに滴下漏斗、窒素ライン接続した三方コックをつけて窒素置換を行った。この中にピレン(東京化成試薬 純度97%)5.00g、およびジメチルホルムアミド(DMF)(純正化学試薬)30mlを入れて再度窒素置換を行い、室温で攪拌を行った。ここに、N-ブロモスクシンイミド(東京化成試薬 純度98%)8.81gを上記DMF25mlに溶解させた溶液を20分で滴下し、滴下終了からさらに室温で9時間攪拌を継続した。反応で精製した黄色の固体を吸引濾過で回収し、この固体をエタノール(純正化学試薬)で懸濁洗浄して粗生成物を得た。

30

【0260】

得られた粗生成物をトルエン(純正化学試薬)で3回再結晶してモノブロモピレンを除去した。3回の再結晶後に主として1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの混合物の白色固体を得た。回収物の¹H NMRから、1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンは混合比1:1であることを確認した。また回収物のLC(液体クロマトグラフィー)純度はジブロモピレンの混合物として93%、7%が1,3,6-トリブロモピレンであった。収量4.48g、収率50.3%。

40

【0261】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz)

1,8-ジブロモピレン: 8.53(s, 2H)、8.28(d, 2H, J=8.40)、8.05(d, 2H, J=8.00)、8.04(s, 2H)

1,6-ジブロモピレン: 8.47(d, 2H, J=9.60)、8.27(d, 2H, J=8.40)、8.13(d, 2H, J=9.20)、8.06(d, 2H, J=8.40)

【0262】

50

< 参考文献：合成法、精製法の記載 >

Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 172-(1994)(fractional recryst. from hexane)

J. Chem. Soc., Perkin Trans 1., 1622-(1972)(fractional recryst. from benzene-toluene, or toluene)

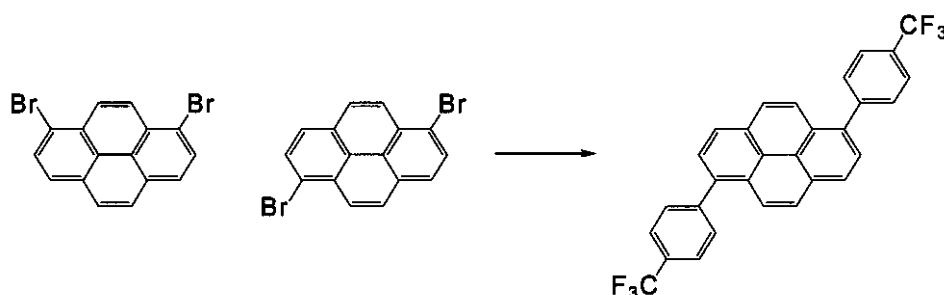
Mem. Inst. Sci. and Ind. Res., Osk Univ. 27(1970)(fractional recryst. from benzene)

【0263】

< 合成例 2：化合物(1) 1,6-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレンの合成 >

【化46】

10



20

【0264】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物2.50g、p-トリフルオロメチルフェニルホウ酸(和光純薬試薬)3.98g(ジブロモピレンに対して3.0当量)、およびNa₂CO₃(関東化学試薬)4.45gを入れ、トルエン(純正化学試薬)50ml、エタノール(純正化学試薬)20ml、および脱塩水10mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を減圧下で脱気し、窒素で常圧に戻す操作を5回繰り返し、さらに反応混合物を窒素でバブリングして系内を窒素で置換した。ここにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)0.41gを加え、オイルバス中80℃で10時間加熱撹拌を行った後室温まで冷却した。

30

【0265】

析出した反応混合物を吸引濾過で回収し、固体をエタノールに懸濁させて洗浄した。得られた粗生成物をクロロホルムに懸濁させて加熱し、不溶物をひだ折り濾紙で濾過した。濾液を濃縮して得られた結晶をメタノールで洗浄後、吸引濾過により回収した。¹H NMRから、得られた結晶が1,6-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレンが1成分であり、純度は99.1%、DSC分析にて吸熱立上り温度から評価した融解温度(T_m)は158℃であった。収量1.59g、収率46.6%、1,6-異性体として93.2%。

40

【0266】

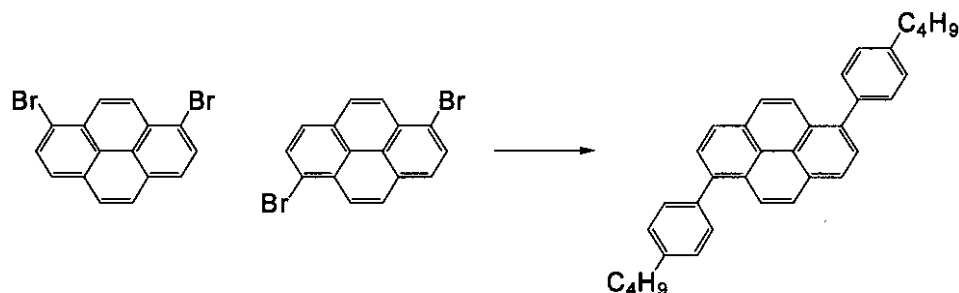
¹H NMR(CDCl₃, 400MHz)

1,6-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレン: 8.26(d, 2H, J = 7.60), 8.14(d, 2H, J = 9.20), 8.09(d, 2H, J = 9.60), 7.99(d, 2H, J = 8.40), 7.85(d, 4H, J = 8.00), 7.77(d, 4H, J = 8.00)

【0267】

< 合成例 3：化合物(1) 1,6-ビス(p-n-ブチルフェニル)ピレンの合成 >

【化 4 7】



10

【0268】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物3.01g、p-ブチルフェニルホウ酸(和光純薬試薬)4.50g(ジブロモピレンに対して3.0当量)、および Na_2CO_3 (関東化学試薬)5.30gを入れ、トルエン(純正化学試薬)50ml、エタノール(純正化学試薬)20ml、および脱塩水10mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を減圧下で脱気し、窒素で常圧に戻す操作を5回繰り返し、さらに反応混合物を窒素でパブリングして系内を窒素で置換した。ここにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)0.50gを加え、オイルバス中80

20

【0269】

反応液にクロロホルム、脱塩水100mlを加えて分液した後、水層をさらにクロロホルムで抽出した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤除去後濃縮して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー(SiO_2 、クロロホルム)で無機物を除去し、白色固体を得た。

【0270】

得られた固体をイソプロピルアルコールで加熱懸洗して、熱濾過により不溶分を濾別し、さらに濾液から析出した結晶を回収し、これを合わせてエタノールで加熱懸洗を行ない、白色結晶を得た。 ^1H NMRから、得られた結晶が1,6-ビス(p-n-ブチルフェニル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(p-n-ブチルフェニル)ピレンの他、1,8-ビス(p-n-ブチルフェニル)ピレンが確認され、この面積比は1,6-体:1,8-体=98.0:2.0であった。収量0.99g、収率25.2%、1,6-異性体として50.4%。

30

【0271】

^1H NMR(CDCl_3 、400MHz)

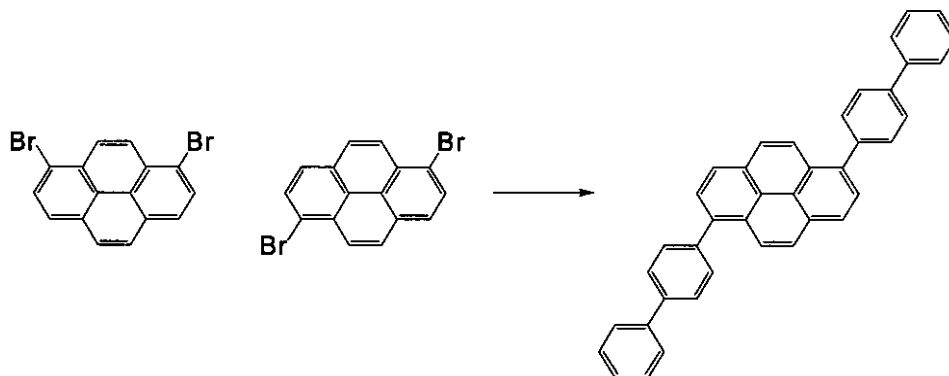
1,6-(p-n-ブチルフェニル)ピレン: 8.22(d, 2H, $J=9.20$)、8.19(d, 2H, $J=7.60$)、8.04(d, 2H, $J=8.80$)、7.99(d, 2H, $J=7.60$)、7.56(d, 4H, $J=8.40$)、7.39(d, 4H, $J=8.40$)、2.78(t, 4H, $J=8.00$)、1.77(m, 4H)、1.51(m, 4H)、1.02(t, 6H, $J=7.20$)

40

【0272】

<合成例4:化合物(1)1,6-ビス(ピフェニル)ピレンの合成>

【化 4 8】



10

【0273】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物2.88g、4-ビフェニルホウ酸(和光純薬試薬)4.75g、および Na_2CO_3 (関東化学試薬)5.10gを入れ、トルエン(純正化学試薬)110ml、エタノール(純正化学試薬)20ml、および脱塩水10mlを加えて懸濁させた。この反応液の系内を窒素で置換した。ここへテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)0.46gを加え、オイルパス中80℃で11時間加熱撈拌を行った後室温まで冷却した。

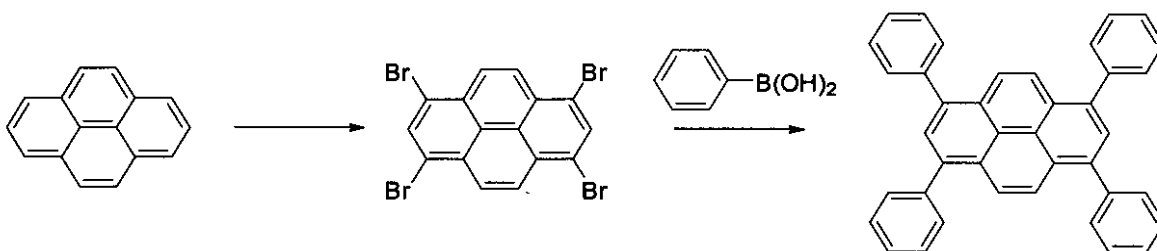
20

反応液を濾過し、得られた固体をトルエンで再結晶を2回繰り返すことにより1,6-ビス(ビフェニル)ピレンの黄白色結晶を0.86g得た。このもののDSC分析にて吸熱立上り温度から評価した融解温度(T_m)は235℃であった。

【0274】

<合成例5:化合物(1)1,3,6,8-テトラフェニルピレンの合成>

【化 4 9】



30

40

【0275】

ピレン(東京化成(株)製:試薬、純度95%)2.7gを水195mlに加え、テトラグライム(東京化成(株)製:試薬)7mlを加え、さらに塩酸70mlを加えて、90℃にて2時間撈拌してピレンの水分散液を調製した。次いで、40℃にて、臭素カリウム(東京化成(株)製:試薬)4.7gを加えた。そして、温度を保持したまま、臭素酸ソーダ(東京化成(株)製:試薬)3.0gを水110mlに溶解させた臭素酸ソーダ溶液を、3時間かけて滴下した。その後、濾別し、メタノール約300gにて十分に洗浄し、次いで、85~95℃で乾燥して、1,3,6,8-テトラブロモピレン7.0gを得た。

【0276】

2-ナフチルボロン酸(東京化成(株)製:試薬)10.3g、1,3,6,8-テト

50

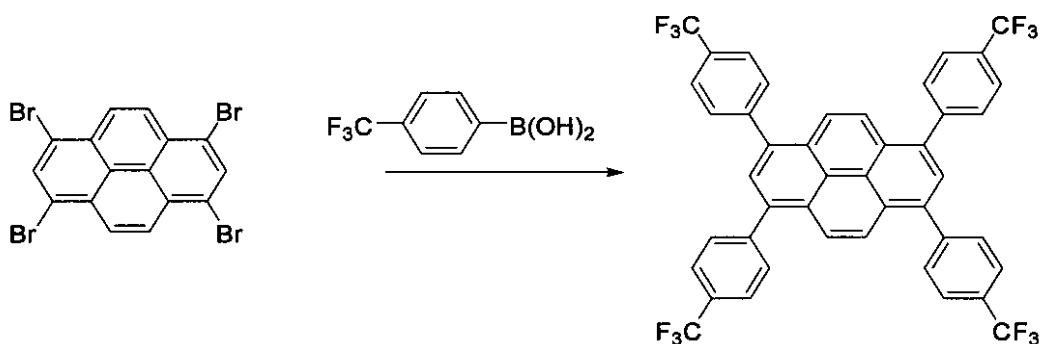
ラブロモピレン 5.2 g、および炭酸セシウム 20 g (キシダ化学(株)製:試薬)にトルエン 200 ml (純正化学(株)製:試薬)、エタノール 25 ml (純正化学(株)製:試薬)、および純水 25 ml を入れ、窒素置換した後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 1 g (東京化成(株)製:試薬)を加え、9時間加熱還流を行った。

反応溶液を濾過した後、得られた残渣を熱水で洗浄し、トルエンで再結晶することにより 5.7 g の黄色の固体を得た。FAB質量分析から、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンであることを確認した。このものの DSC 分析にて吸熱立上り温度から評価した融解温度 (T_m) は 295 であった。

【0277】

<合成例 6: 化合物(1) 1, 3, 6, 8-テトラキス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレンの合成>

【化50】



【0278】

3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸(アルドリッチ(株)製:試薬) 15 g、1, 3, 6, 8-テトラブロモピレン 9.2 g、および炭酸セシウム 6.4 g (キシダ化学(株)製:試薬)にトルエン 400 ml (純正化学(株)製:試薬)、エタノール 50 ml (純正化学(株)製:試薬)、および純水 50 ml を入れ、窒素置換した後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 2 g (東京化成(株)製:試薬)を加え、7時間加熱還流を行った。

【0279】

反応溶液を減圧濃縮した後、水 100 ml 加え、ジクロロメタンで数回抽出し、抽出液に炭酸ナトリウムを加え脱水した。これを濾過濃縮した後、得られた残渣をトルエンで再結晶することにより 3.7 g の黄色の固体を得た。FAB質量分析から $m/z = 563$ が得られたことから、この成分が 1, 3, 6, 8-テトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ピレンであることを確認した。

【0280】

<合成例 7: 化合物(1) 1, 3, 6, 8-テトラキス(3, 5-トリフルオロメチルフェニル)ピレンの合成>

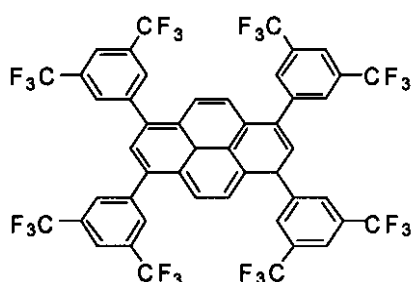
10

20

30

40

【化 5 1】



10

【0281】

3,5-ビストリフルオロメチルフェニルボロン酸（アルドリッチ（株）製：試薬）1.3 g、1,3,6,8-テトラプロモピレン 520 mg、および炭酸ナトリウム 530 mg（関東化学（株）製：試薬）にトルエン 18 ml（純正化学（株）製：試薬）、エタノール 12 ml（純正化学（株）製：試薬）、および純水 5 ml を入れ、窒素置換した後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）462 mg（東京化成（株）製：試薬）を加え、4 時間加熱還流を行った。

【0282】

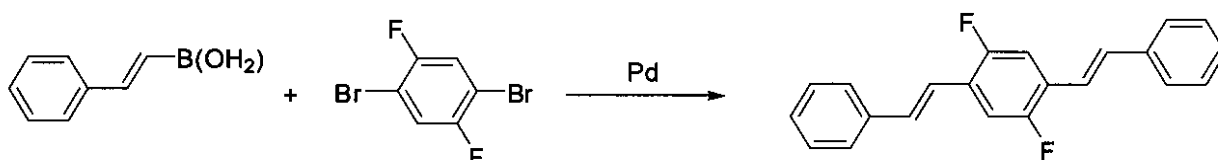
20

反応溶液を濾過した後、固体をトルエンから再結晶することにより 391 mg の白色の固体を 37% の収率で得た。質量分析からこの成分が 1,3,6,8-テトラキス（3,5-トリフルオロメチルフェニル）ピレンであることを確認した。

【0283】

< 合成例 8：化合物（2）2,5-ジフルオロ-1,4-ジスチリルベンゼンの合成 >

【化 5 2】



30

【0284】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた 200 ml の三口フラスコに、1,4-ジプロモ-2,5-ジフルオロベンゼン（和光純薬（株））4.07 g（15 mmol）、トランス-2-フェニルビニルボロン酸（和光純薬試薬）4.88 g（33 mmol）、および Na_2CO_3 （関東化学試薬）6 g を入れ、トルエン（純正化学試薬）100 ml、エタノール（純正化学試薬）30 ml、および脱塩水 30 ml を加えて懸濁させた。この懸濁液を 30 分間窒素バブリングを行った後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（東京化成試薬）1.0 g を加え、オイルバス中、80 で 10 時間加熱攪拌を行った後、室温まで冷却した。

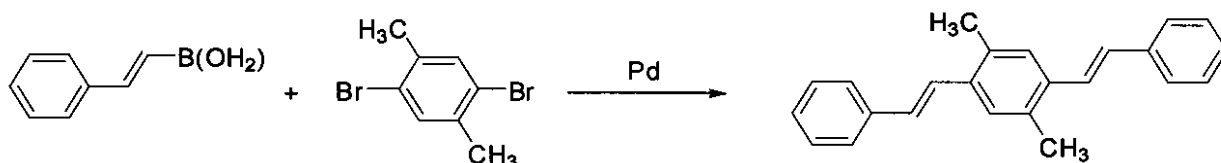
40

析出した反応混合物を吸引濾過で回収し、固体をトルエンで再結晶することにより、目的物 2.8 g を得た。 ^1H NMR から、得られた結晶が 2,5-ジフルオロ-1,4-ジスチリルベンゼンであることを確認した。収率は 58% であった。

【0285】

< 合成例 9：化合物（2）2,5-ジメチル-1,4-ジスチリルベンゼンの合成 >

【化53】



10

【0286】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,4-ジブロモ-p-キシレン(和光純薬(株))4.07g(15mmol)、トランス-2-フェニルビニルボロン酸(和光純薬試薬)4.88g(33mmol)g、および Na_2CO_3 (関東化学試薬)6gを入れ、トルエン(純正化学試薬)100ml、エタノール(純正化学試薬)30ml、および脱塩水30mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を30分間窒素バブリングを行った後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)1.0gを加え、オイルバス中、80で10時間加熱攪拌を行った後、室温まで冷却した。

20

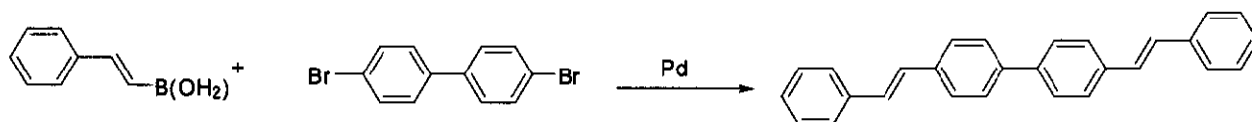
【0287】

析出した反応混合物を吸引濾過で回収し、固体をトルエンで再結晶することにより、目的物2.0を得た。 ^1H NMRから、得られた結晶が2,5-ジメチル-1,4-ジスチリルベンゼンであることを確認した。収率は43%であった。

【0288】

<合成例10:化合物(1)4,4'-ビススチリルビフェニルの合成>

【化54】



30

【0289】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,4,4'-ジブロモビフェニル(アルドリッチ(株))3.12g(10mmol)、トランス-2-フェニルビニルボロン酸(和光純薬試薬)3.96g(30mmol)g、および Na_2CO_3 (関東化学試薬)6gを入れ、トルエン(純正化学試薬)100ml、エタノール(純正化学試薬)30ml、および脱塩水30mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を30分間窒素バブリングを行った後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)1.0gを加え、オイルバス中、80で10時間加熱攪拌を行った後室温まで冷却した。

40

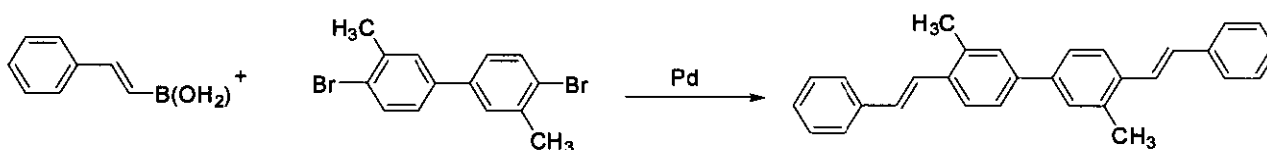
【0290】

析出した反応混合物を吸引濾過で回収し、固体をトルエンで再結晶することにより、を得た。 ^1H NMRから、得られた結晶が4,4'-ビススチリルビフェニルであることを確認した。

【0291】

<合成例11:化合物(2)4,4'-ビススチリル-3,3'-ジメチルビフェニルの合成>

【化55】



【0292】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、および回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,4,4'-ジブromo-3,3'-ジメチルビフェニル(アルドリッチ(株))3.4g(10mmol)、トランス-2-フェニルビニルボロン酸(和光純薬試薬)3.96g(30mmol)、および Na_2CO_3 (関東化学試薬)6gを入れ、トルエン(純正化学試薬)100ml、エタノール(純正化学試薬)30ml、および脱塩水30mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を30分間窒素バブリングを行った後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成試薬)1.0gを加え、オイルバス中、80℃で10時間加熱撈拌を行った後、室温まで冷却した。

10

【0293】

析出した反応混合物を吸引濾過で回収し、固体をトルエンで再結晶することにより、を得た。 $^1\text{H-NMR}$ から、得られた結晶が4,4'-ビススチリル-3,3'-ジメチルビフェニルであることを確認した。

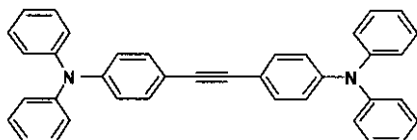
20

【0294】

<合成例12:化合物(3)1,2-ジ(4-ジフェニルアミノフェニル)アセチレンの合成>

Synthetic Metals(2003),139(1),57-62に記載の方法に従って1,2-ジ(4-ジフェニルアミノフェニル)アセチレンを製造することができる。

【化56】



30

【0295】

[実施例および比較例]

<発光スペクトル形状の評価>

以下の実施例および比較例では蛍光体として利用可能か否かを判断するために、蛍光測定装置(堀場製作所製Fluorolog-3)を用いて固体状態での発光強度(最大発光ピークの発光強度)、半値幅(前記発光強度の1/2強度における最大発光ピークの幅)、最大発光波長の測定を行った。

40

励起発光(PL)スペクトル:堀場製作所(株)製Fluorolog-3型蛍光分光光度計にて、波長刻み(Increment)1nm、積分時間(Integration time)0.1秒、励起波長:400nmとし、励起側スリット5nm、蛍光側スリット5nmの条件で、粉末試料測定用セルを用いて室温で測定した。なお、粉末試料測定用セルは日立製作所(株)製F4500型分光蛍光光度計に付属のセルを使用した。

【0296】

<吸収効率の評価>

以下のようにして、蛍光体の吸収効率 q 、内部量子効率 i 、及び、外部量子 o 、を求めた。

まず、測定対象となる蛍光体サンプルを、測定精度が保たれるように、十分に表面を平

50

滑にしてセルを詰め、積分球に取り付けた。

【0297】

この積分球に、蛍光体を励起するための発光光源（150WのXeランプ）から光ファイバーを用いて光を導入した。前記の発光光源からの光の発光ピーク波長を405nmの単色光となるようにモノクロメーター（回折格子分光器）を用いて調整した。この単色光を励起光として、測定対象の蛍光体サンプルに照射し、分光測定装置（大塚電子株式会社製MCPD7000）を用いて、蛍光体サンプルの発光（蛍光）および反射光についてスペクトル測定した。積分球内の光は、光ファイバーを用いて分光測定装置に導いた。

【0298】

吸収効率 q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光のフォトン数 N_{abs} を励起光の全フォトン数 N で割った値である。

10

【0299】

まず、後者の励起光の全フォトン数 N は、下記（式4）で求められる数値に比例する。そこで、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ反射板である Labsphere 製「Spectralon」（波長450nmの励起光に対して98%の反射率 R を持つ。）を、測定対象として、蛍光体サンプルと同様の配置で上述の積分球に取り付け、励起光を照射し、分光測定装置で測定することにより反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定し、下記（式4）の値を求めた。

【0300】

【数1】

20

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式4})$$

【0301】

ここで、積分区間は、410nm～480nmとした。

蛍光体サンプルによって吸収された励起光のフォトン数 a_{abs} は下記（式5）で求められる量に比例する。

【数2】

30

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式5})$$

【0302】

そこで、吸収効率 q を求める対象としている蛍光体サンプルを取りつけたときの、反射スペクトル $I(\lambda)$ を求めた。（式5）の積分範囲は（式4）で定めた積分範囲と同じにした。実際のスペクトル測定値は、一般には に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるため、（式4）および（式5）の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求めた。

40

以上より、 $q = N_{abs} / N = (\text{式5}) / (\text{式4})$ を計算した。

【0303】

<実施例1～11>

合成例2～12で合成された化合物（1）～（3）をそれぞれ、表2に示す量秤取り、測定を行った。その結果、得られた発光スペクトル形状は、それぞれ図2～6，図12～17に示す通りであり、発光強度、半値幅および最大発光波長は表2に示す通りであった。

【0304】

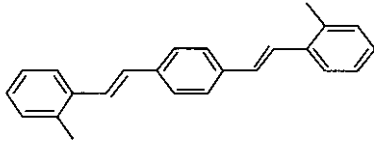
<実施例12>

50

下記構造式で示される 1,4-ビス(2-メチルフェニル)スチルベンを固体状態で 100 mg 測定用セルに充填し測定を行った。その結果、発光スペクトル形状は図 18 に示す通りであり、発光強度、半値幅(主ピーク)、最大発光波長は表 2 に示す通りであった。

【0305】

【化57】



10

【0306】

<比較例1>

無機蛍光体として BAM (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu) を固体状態で 227 mg 測定用セルに充填し測定を行った。その結果、発光スペクトル形状は図 7 に示す通りであり、発光強度、半値幅、最大発光波長は表 2 に示す通りであった。

【0307】

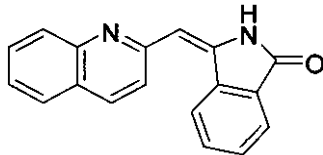
<比較例2>

下記構造式で示される化合物(シンロイヒ(株)製「グリーン」)(Tm₂14)を固体状態で 100 mg 測定用セルに充填し測定を行った。その結果、発光スペクトル形状は図 8 に示す通りであり、発光強度、半値幅(主ピーク)、最大発光波長は表 2 に示す通りであった。なお、波長 578 nm にサイドバンド吸収を有するため、黄緑色の発光を示すことが確認された。

20

【0308】

【化58】



30

【0309】

【表 2】

	化合物	測定充填量 (mg)	発光強度 cps(count/S ⁻¹)	半値幅 (nm)	最大発光波長 (nm)	吸収効率 (%)
実施例1	1,6-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレン	100	1.3 × 10 ⁸	52	446	92
実施例2	1,6-ビス(p-n-ブチルフェニル)ピレン	100	1.0 × 10 ⁸	64	451	
実施例3	1,6-ビス(ピフェニル)ピレン	100	1.1 × 10 ⁸	51	460	87
実施例4	1,3,6,8-テトラフェニルピレン	228	1.4 × 10 ⁸	45	454	
実施例5	1,3,6,8-テトラキス(p-トリフルオロメチルフェニル)ピレン	100	9.9 × 10 ⁷	36	460	89
実施例6	1,3,6,8-テトラキス(3,5-トリフルオロフェニル)ピレン	70	1.0 × 10 ⁸	33	443	91
実施例7	2,5-ジフルオロ-1,4-ジスチリルベンゼン	100	1.4 × 10 ⁸	38	468	93
実施例8	2,5-ジメチル-1,4-ジスチリルベンゼン	106	1.3 × 10 ⁸	43	452	91
実施例9	4,4'-ビススチリルピフェニル	65	1.36 × 10 ⁸	42	475	
実施例10	4,4'-ビススチリル-3,3'-ジメチルピフェニル	61	1.15 × 10 ⁸	51	445	
実施例11	1,2-ジ(4-ジフェニルアミノフェニル)アセチレン	75	1.0 × 10 ⁸	53	468	
実施例12	1,4-ビス(2-メチルフェニル)スチルベン	100	1.18 × 10 ⁸	54 (主ピーク)	455	
比較例1	BAM	227	9.1 × 10 ⁷	55	460	68
比較例2	シンロイヒ(株)製「グリーン」	100	1.1 × 10 ⁸	30 (主ピーク)	535	

表 2 より、次のことが分かる。

即ち、測定用セルへの充填量が多いほど発光強度が向上することから、いずれの実施例においても、無機蛍光体（比較例 1）に比べて発光強度が高いことが分かる。

また、実施例 1, 3, 5, 6, 7, 8 のいずれの材料も比較例 1 に比べて吸収効率が高く 90% 近くある。このことから、本発明の有機蛍光体が NUV を逃さない特徴を有することが判る。実施例 1 ~ 10 及び 12 に関しては発光強度も強い。また、一般式 (2) の Ar^1 の数 m が 1 である実施例 7, 8 と実施例 12 とを対比すると、 Ar^1 が置換基を有する実施例 7, 8 は実施例 12 に比べていずれも半値幅が狭く、色純度がよい。

なお、比較例 2 の有機蛍光体は、実施例のものと同様に高い発光強度を示したが、最大発光波長 535 nm とともに、波長 578 nm にサイドバンド吸収を有するため、黄緑色の発光を示す。これに対して、実施例 1 ~ 10 は何れも青色発光を呈しており、また、置換基を選択することにより、最大発光波長、半値幅の更なるチューニングも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0311】

【図 1】本発明の発光装置の実施の形態を示す模式的な断面図である。

【図 2】実施例 1 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 3】実施例 2 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 4】実施例 3 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 5】実施例 4 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 6】実施例 5 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 7】比較例 1 における無機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 8】比較例 2 における従来の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 9】実施形態 I を示す概略断面図である。

【図 10】実施形態 II を示す概略断面図である。

【図 11】実施形態の発光装置を適用した面発光照明装置を示す概略断面図である。

【図 12】実施例 6 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 13】実施例 7 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 14】実施例 8 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 15】実施例 9 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 16】実施例 10 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 17】実施例 11 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【図 18】実施例 12 における本発明の有機蛍光体の発光スペクトル形状を示すチャートである。

【符号の説明】

【0312】

- 1 光源（発光ダイオード）
- 2 発光媒体
- 3 第 1 の光透過性媒体

10

20

30

40

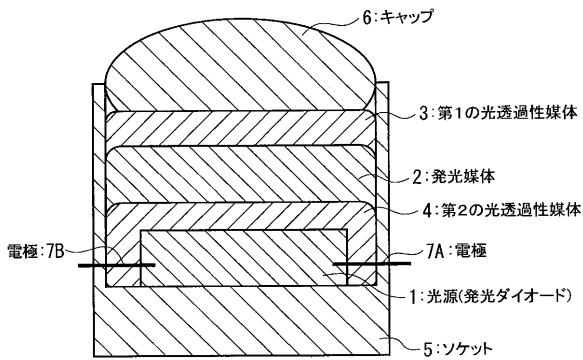
50

- 4 第2の光透過性媒体
- 5 ソケット
- 6 キャップ
- 7 A , 7 B 電極
- 10 , 10 A 発光装置
- A 発光素子
- B 蛍光体部
- 12 , 13 リード端子
- 15 導電ワイヤ
- 16 絶縁基板
- 17 プリント配線
- 19 封止部
- 19 a 封止機能部
- 19 b レンズ機能部
- 21 発光層部
- 34 蛍光体部
- 41 基板
- 42 透明基板
- 43 発光素子
- 44 蛍光体部
- 100 面発光照明装置
- 101 保持ケース
- 102 発光装置
- 101 A 底面
- 101 B 拡散板

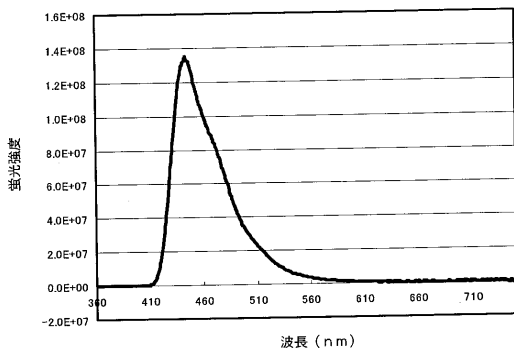
10

20

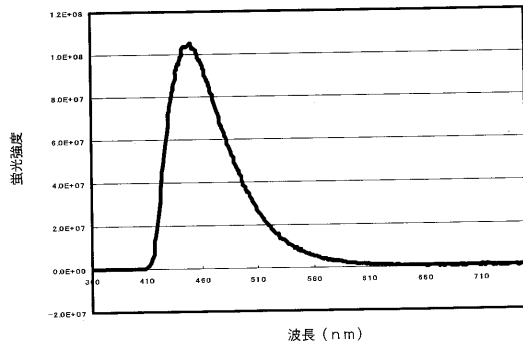
【 図 1 】



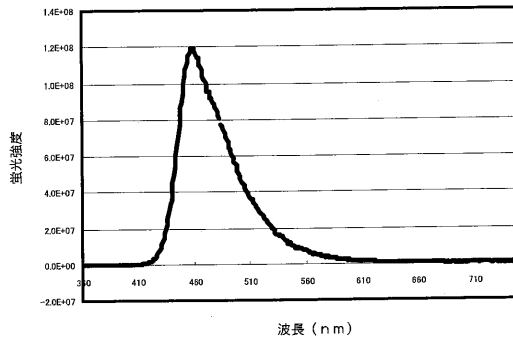
【 図 2 】



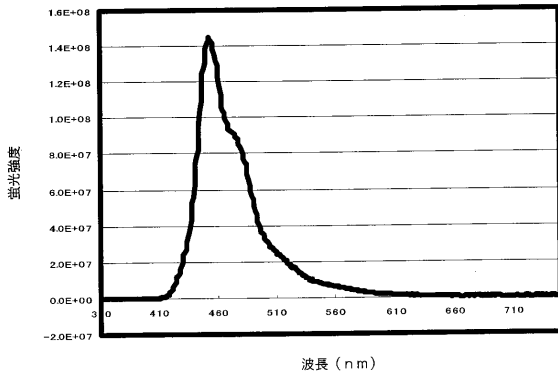
【 図 3 】



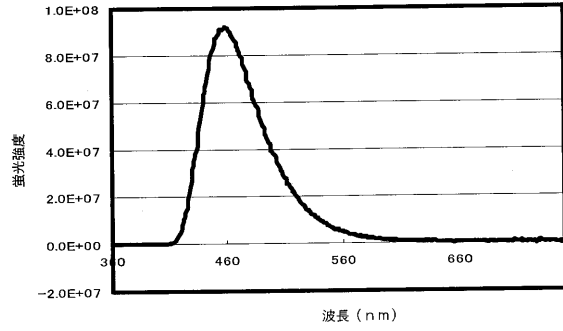
【 図 4 】



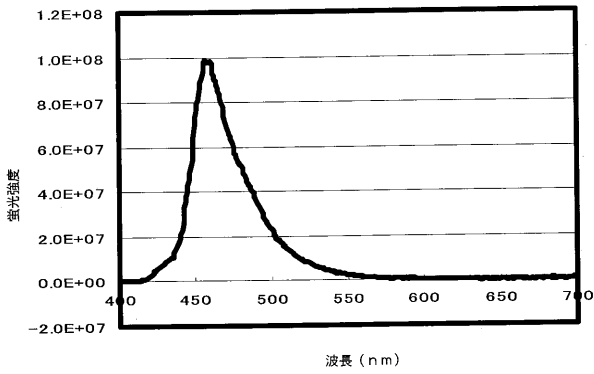
【 図 5 】



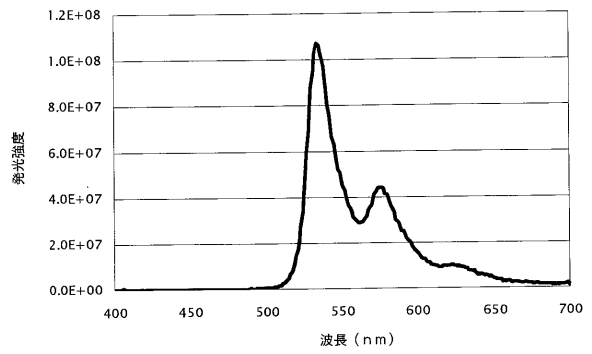
【 図 7 】



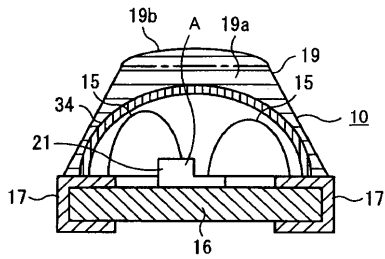
【 図 6 】



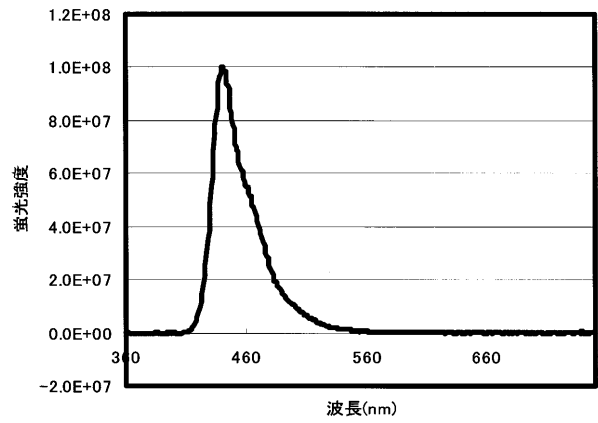
【 図 8 】



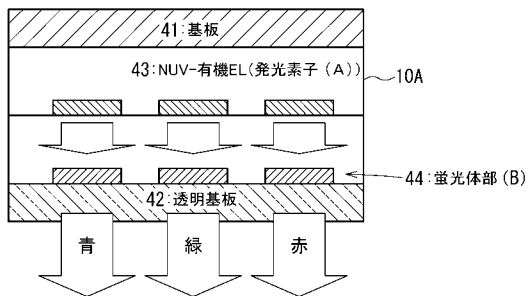
【 図 9 】



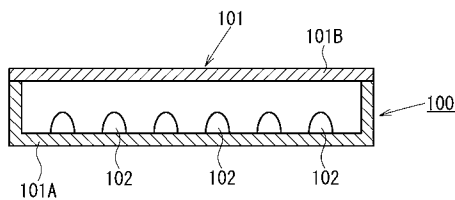
【 図 1 2 】



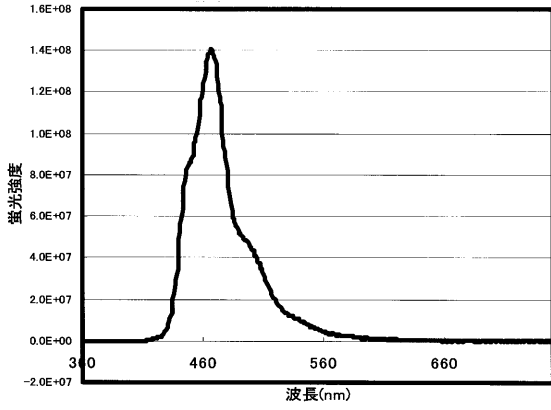
【 図 1 0 】



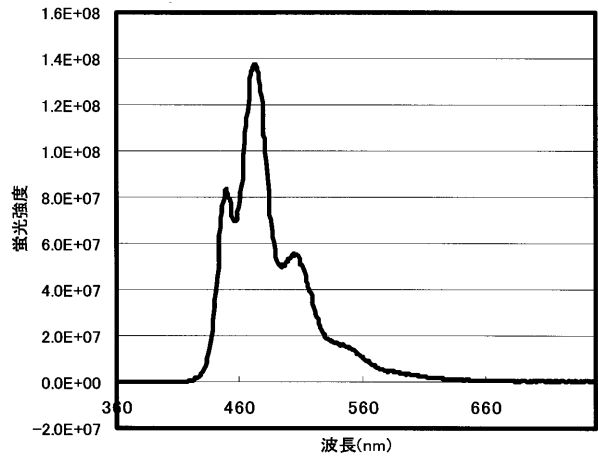
【 図 1 1 】



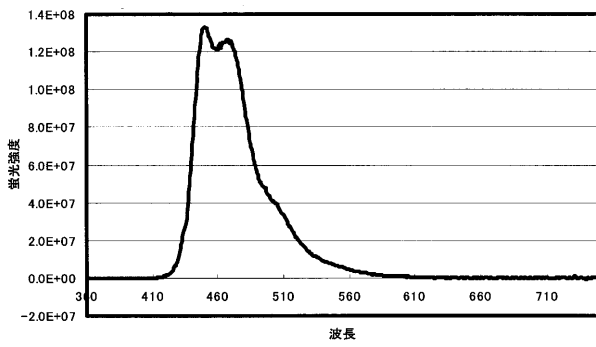
【 図 1 3 】



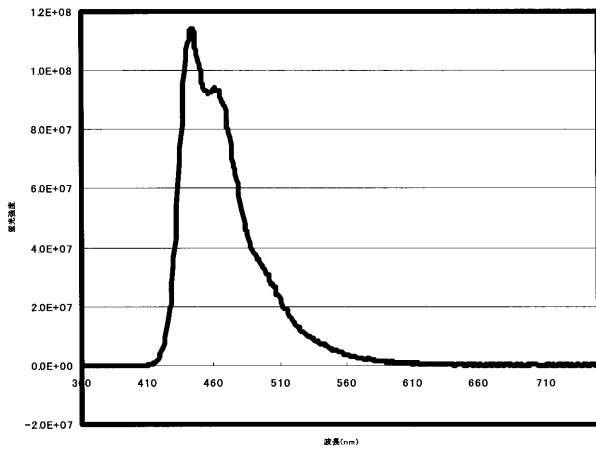
【 図 1 5 】



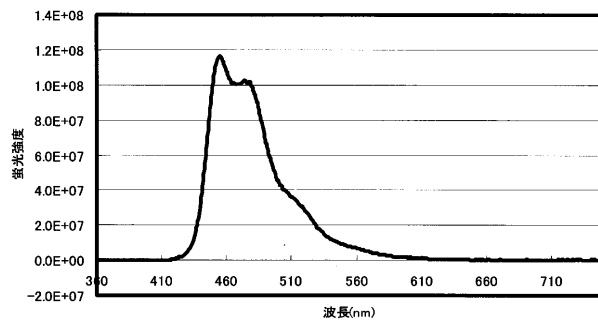
【 図 1 4 】



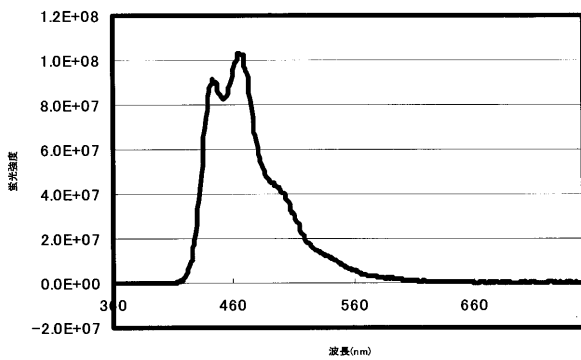
【 図 1 6 】



【 図 1 8 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C	25/24	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 2 0
C 0 7 C	15/52	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 1 5
C 0 7 C	211/54	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 6 0
C 0 7 C	22/08	(2006.01)	C 0 7 C 15/38	
			H 0 5 B 33/14	A
			H 0 1 L 33/00	N
			C 0 7 C 25/24	
			C 0 7 C 15/52	
			C 0 7 C 211/54	
			C 0 7 C 22/08	

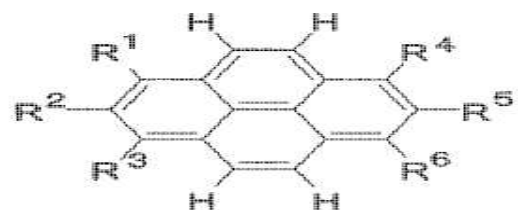
【要約の続き】

【選択図】なし

专利名称(译)	有机磷光体，有机磷光体材料，发光器件及其发光方法		
公开(公告)号	JP2009004351A	公开(公告)日	2009-01-08
申请号	JP2007294516	申请日	2007-11-13
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	秋山誠治		
发明人	秋山 誠治		
IPC分类号	H05B33/12 C09K11/06 C07C15/38 H01L51/50 H01L33/00 C07C25/24 C07C15/52 C07C211/54 C07C22/08 H01L33/32 H01L33/50 H01L33/56 H01L33/58 H01L33/62		
CPC分类号	H01L2224/49107		
FI分类号	H05B33/12.E C09K11/06 C09K11/06.610 C09K11/06.645 C09K11/06.635 C09K11/06.620 C09K11/06.615 C09K11/06.660 C07C15/38 H05B33/14.A H01L33/00.N C07C25/24 C07C15/52 C07C211/54 C07C22/08 H01L33/00.186 H01L33/00.410 H01L33/00.424 H01L33/00.430 H01L33/00.440 H01L33/32 H01L33/50 H01L33/56 H01L33/58 H01L33/62		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/EE25 4H006/AA01 4H006/AB92 4H006/EA23 5F041/AA04 5F041/CA34 5F041/CA40 5F041/DA07 5F041/DA20 5F041/DA45 5F041/DA46 5F041/DA77 5F041/EE25 5F141/AA04 5F141/CA34 5F141/CA40 5F142/AA02 5F142/BA02 5F142/BA32 5F142/CA02 5F142/CD43 5F142/CD45 5F142/CD47 5F142/CE04 5F142/CE08 5F142/CG03 5F142/CG23 5F142/DA13 5F142/DA49 5F142/DA73 5F142/DB36 5F142/EA02 5F142/EA31 5F142/GA11 5F142/GA21 5F142/GA26 5F142/HA01 5F241/AA04 5F241/CA34 5F241/CA40		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2006330828 2006-12-07 JP 2007138144 2007-05-24 JP		
其他公开文献	JP5428147B2 JP2009004351A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

通过使用具有最大发射波长在380 nm至420 nm范围内的光源的有机磷光体来发射可见光发光二极管的激发而获得高强度蓝光的发光 提供元素。
一种有机磷光体，其包含具有由以下通式(1)表示的结构的化合物，并且当通过使用在380nm至420nm的波长范围内具有最大发射量的光源被激发时发出蓝光。(式中，R1~R6表示氢原子，芳香族烃基等，R1~R6中的至少一个为氢原子以外的取代基。)[选择图]无



(1)