

(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2018-145391

(P2018-145391A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)		
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06	6 1 O	3 K 1 O 7	
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	C09K 11/06	6 9 O	4 H 006	
<b>C07C 13/567</b> (2006.01)	H05B 33/14	B		
<b>C07C 63/331</b> (2006.01)	C07C 13/567			
<b>C07C 39/17</b> (2006.01)	C07C 63/331			

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-168297 (P2017-168297)  
 (22) 出願日 平成29年9月1日 (2017.9.1)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-39503 (P2017-39503)  
 (32) 優先日 平成29年3月2日 (2017.3.2)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

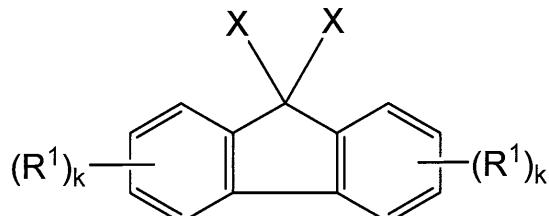
(71) 出願人 591147694  
 大阪ガスケミカル株式会社  
 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号  
 (71) 出願人 517132810  
 地方独立行政法人大阪産業技術研究所  
 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号  
 (74) 代理人 100090686  
 弁理士 鍋田 充生  
 (74) 代理人 100142594  
 弁理士 阪中 浩  
 (72) 発明者 南 聰史  
 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

最終頁に続く

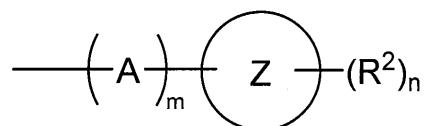
(54) 【発明の名称】フルオレン化合物を含有する発光体

## (57) 【要約】

【課題】有機材料を用いても、より短波長な光を発光可能な発光体を提供する。

【解決手段】本発明の発光体は、下記式(1)で表されるフルオレン化合物を含む。前記式(1)において、Xは、水素原子、アルキル基又は基X<sup>1</sup>であってもよく、前記基X<sup>1</sup>は下記式(X1)で表される基であってもよい。前記式(1)で表されるフルオレン化合物は、固体状態での発光スペクトルにおいて、極大波長λ<sub>em, max</sub>が300~400nm程度、半値幅が50nm以下である発光ピークを少なくとも1つ含んでいてよい。

(1)



(X1)

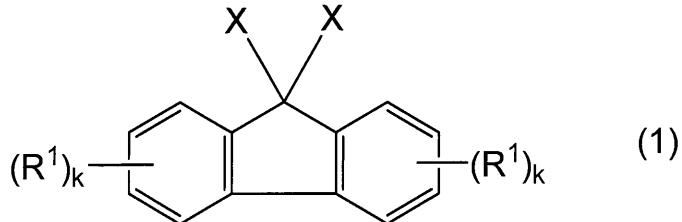
(式中、Xは同一又は異なって水素原子又は置換基、R<sup>1</sup>は同一又は異なって置換基、kは同一又は異なって0~4の整数、Aはアルキレン基又はアルキリデン基、mは0又は1、Zはアレーン環、R<sup>2</sup>は置換基、nは0以上の整数を示す。)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(1)

## 【化1】



10

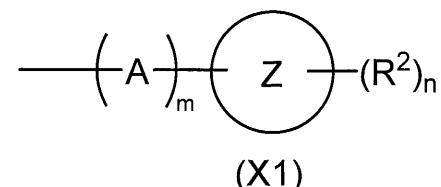
(式中、Xは同一又は異なって水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、アミノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基、R<sup>1</sup>は同一又は異なって置換基、kは同一又は異なって0～4の整数を示す。)

で表されるフルオレン化合物を含む発光体。

## 【請求項 2】

式(1)において、Xが、水素原子、アルキル基又は基X<sup>1</sup>であり、基X<sup>1</sup>が下記式(X1)

## 【化2】



20

(式中、Aはアルキレン基又はアルキリデン基、mは0又は1、Zはアレーン環、R<sup>2</sup>は置換基、nは0以上の整数を示す。)

で表される基である請求項1記載の発光体。

## 【請求項 3】

式(1)において、Xが、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル基又は基X<sup>1</sup>であり、基X<sup>1</sup>が式(X1)において、AがC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキレン基、ZがC<sub>6</sub>～<sub>14</sub>アレーン環、R<sup>2</sup>がC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～<sub>10</sub>アリール基、ヒドロキシル基、ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2</sub>～<sub>4</sub>アルコキシ基又はカルボキシル基、nが0～5の整数である請求項2記載の発光体。

## 【請求項 4】

式(1)において、Xが、C<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルキル基又は基X<sup>1</sup>であり、基X<sup>1</sup>が式(X1)において、AがC<sub>1</sub>～<sub>3</sub>アルキレン基、mが1、ZがC<sub>6</sub>～<sub>10</sub>アレーン環、R<sup>2</sup>がC<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～<sub>10</sub>アリール基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基、nが0～3の整数である請求項2又は3記載の発光体。

## 【請求項 5】

式(1)で表されるフルオレン化合物の固体状態での発光スペクトルにおいて、極大波長λ<sub>em, max</sub>が300～400nm、半値幅が50nm以下である発光ピークを少なくとも1つ含む請求項1～4のいずれかに記載の発光体。

## 【請求項 6】

式(1)で表されるフルオレン化合物が発光材料である請求項1～5のいずれかに記載の発光体。

## 【請求項 7】

増感剤としての式(1)で表されるフルオレン化合物と、第2の発光材料とを含む請求項1～5のいずれかに記載の発光体。

40

50

**【請求項 8】**

第2の発光材料が青色発光材料である請求項7記載の発光体。

**【請求項 9】**

コーティング剤である請求項1～8のいずれかに記載の発光体。

**【請求項 10】**

さらに、バインダー成分を含む請求項9記載の発光体。

**【請求項 11】**

請求項9又は10記載の発光体を塗布して形成した塗膜に光を照射して、塗膜が発光する光を分光器及び検出器を備えた検出装置により検出する方法。

**【請求項 12】**

10

光電変換素子である請求項1～7のいずれかに記載の発光体。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、特定のフルオレン化合物を発光材料又は増感剤として含む発光体（例えば、塗料又はインク組成物などのコーティング剤、光電変換素子など）に関する。

**【背景技術】****【0002】**

20

波長400nm以下の紫外光（紫外線又はUV）は、その高いエネルギーなどの特性を利用して、殺菌、科学分析、樹脂の硬化、白色発光ダイオード（LED）の光源など様々な分野で活用されている。紫外光は、通常、蛍光管、水銀ランプ、バックライトなどの形態で利用され、紫外光源には水銀が使用されている。しかしながら、水銀は人体に有害であるため、2013年に水俣市で開催された外交会議において、「水銀に関する水俣条約」（Minamata Convention on Mercury）が採択され、日本でも2016年に締結されている。この条約では、水銀及び水銀化合物の人為的な排出及び放出から、人の健康及び環境を保護することを目的として、水銀の採掘、流通、使用及び廃棄に亘る適正な管理と排出削減とについて定められている。この条約により、水銀が使用された製品の製造や貿易は制限されるため、水銀に替わって紫外光を発光可能な新規材料が求められている。このような背景から、窒化ガリウム（GaN）を用いた波長365nmの近紫外LEDが既に実用化されている。しかし、このような無機材料を用いるとデバイスの調製が煩雑になり易い。そのため、コーティング法などの方法で容易に又は効率よく作製可能な有機発光材料の実用化が期待されている。

30

**【0003】**

このような有機発光材料として、例えば、有機官能基を有するポリシランなどが検討されている。特開平9-289337号公報（特許文献1）には、Si, Ge, Sn, Pbから選ばれた同種又は異種の元素が直接連結したポリマー又はオリゴマーからなる薄膜を、少なくとも一方が透明電極である2枚の電極の間に配置した紫外領域エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。この文献には、ポリジンヘキシリルポリシリレン（PDHS）などのポリシラン又はオリゴシランを発光層としたEL素子を作製して、このEL素子を77Kに冷却して測定した発光スペクトルにおいて、波長400nm以下の領域に強いピークを有し、そのピーク幅が20nm程度であることなどが記載されている。

40

**【0004】**

しかし、この文献には、室温下ではポリシランが様々な配座をとるためか、ブロードなスペクトルが観察されることが記載されており、ピーク幅が狭い（又は単色性の高い）紫外光を室温環境下で得ることが出来ない。そのため、取り扱い性が低く、用途も限定される。

**【0005】**

特開平11-26159号公報（特許文献2）には、ポリジフェニルシラン骨格を有するポリシランで形成された発光層を有する近紫外・紫外波長帯室温発光素子が開示されている。この文献の実施例1では、ポリビス-p-n-ブチルフェニルシラン（PBPSS）

50

の薄膜が、室温下の発光スペクトルにおいて、約400nm付近に強い発光を示すことが記載されている。

【0006】

しかし、この文献には、400nmよりも短波長な紫外光については、具体的に何ら記載されていない。

【0007】

一方、有機材料として、フルオレン骨格を有する化合物を用いることも検討されている。例えば、特表2004-527628号公報（特許文献3）では、正孔輸送領域、電子輸送領域及び発光領域を有する光学装置に使用するポリマーとして、9,9-ジアリールフルオレン-2,7-ジイル骨格を有するポリマーが開示されている。

10

【0008】

しかし、この文献には、前記ポリマーが波長400~500nmの光を放射することが記載されているものの、400nmよりも波長が短い紫外光については、具体的に何ら記載されていない。

【0009】

特開2006-256982号公報（特許文献4）では、3以上のスピロビフルオレン骨格を有する特定の化合物が、最大波長400nm以下の紫外有機電界発光能を有することが開示されている。この文献の実施例1では、ベンゼン環の1,3,5-位それぞれに、スピロビフルオレンが結合した化合物が調製され、蛍光スペクトルにおいて、392nmに発光ピークを有することが記載されている。

20

【0010】

しかし、このような発光体では、より短波長な紫外光が必要とされる用途には利用できない。また、前記発光ピークはブロードなピークであるため、単色性の高い紫外光を得ることもできない。

【0011】

このように、短波長かつ単色性が高い光を発光可能な有機材料は未だ見つかっていないため、短波長な光を安定して又は効率よく発光させつつ、発光体（又はデバイス）の成形性（又は生産性）を向上させるのは困難である。

【0012】

なお、特開2009-96782号公報（特許文献5）には、フルオレン環の9,9-位に、アルキリデン基又はアルキレン基を介して芳香族炭化水素環が結合した構造を有するフルオレン誘導体が開示されている。この文献には、前記フルオレン誘導体が種々の特性に優れ、樹脂添加剤として、又は医薬、農薬などの原料若しくは中間体として利用できることなどが記載されているものの、前記フルオレン誘導体の発光特性については、何ら記載されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平9-289337号公報（請求項1、段落[0026]～[0028]、図3）

40

【特許文献2】特開平11-26159号公報（請求項1、実施例1）

【特許文献3】特表2004-527628号公報（請求項1及び9、段落[0013]）

【特許文献4】特開2006-256982号公報（特許請求の範囲、段落[0004]、実施例1、図1）

【特許文献5】特開2009-96782号公報（特許請求の範囲、段落[0062]～[0069]）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

50

従って、本発明の目的は、有機材料を用いても、より短波長な紫外光を発光可能な発光体（例えば、有機系発光体、有機無機ハイブリッド系発光体など）を提供することにある。

【0015】

本発明の他の目的は、高い単色性を有する（又は発光スペクトルにおけるピーク幅が狭い）紫外光を発光可能な発光体を提供することにある。

【0016】

本発明のさらに他の目的は、室温環境下であっても、波長が短く、かつ高い単色性を有する紫外光を発光可能な発光体を提供することにある。

【0017】

本発明の別の目的は、バンドギャップが大きく高い励起エネルギーが必要な発光材料（青色発光材料など）であっても、高い発光強度（又は輝度）でより明るく発光可能な発光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

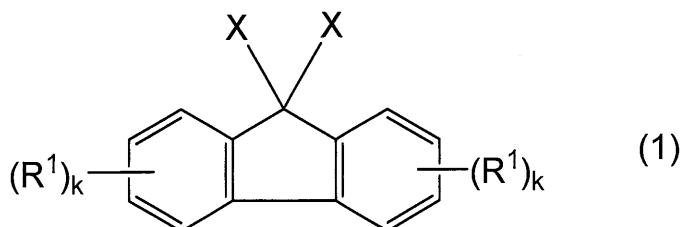
本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定のフルオレン化合物が、意外なことに、従来の有機材料に比べて短波長な光を発光可能であることを見いだし、本発明を完成した。

【0019】

すなわち、本発明の発光体は、下記式（1）で表されるフルオレン化合物を含む。

【0020】

【化1】



【0021】

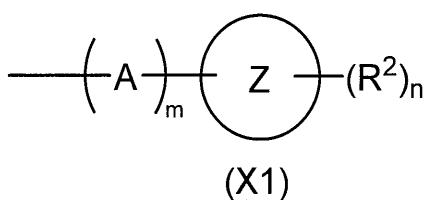
（式中、Xは同一又は異なって水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基、R<sup>1</sup>は同一又は異なって置換基、kは同一又は異なって0～4の整数を示す）。

【0022】

前記式（1）において、Xは、水素原子、アルキル基又は基X<sup>1</sup>であってもよく、基X<sup>1</sup>は下記式（X1）で表される基であってもよい。

【0023】

【化2】



【0024】

（式中、Aはアルキレン基又はアルキリデン基、mは0又は1、Zはアレーン環、R<sup>2</sup>は置換基、nは0以上の整数を示す）。

【0025】

前記式（1）において、Xは、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル基又は基X<sup>1</sup>であってもよ

10

20

30

40

50

い。また、前記基 X<sup>1</sup> は式 (X1) において、A は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキレン基であってもよく、Z は C<sub>6</sub> ~ C<sub>14</sub> アレーン環であってもよく、R<sup>2</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アリール基、ヒドロキシル基、ヒドロキシ (モノ乃至デカ) C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> アルコキシ基又はカルボキシル基であってもよく、n は 0 ~ 5 程度の整数であってもよい。

#### 【0026】

前記式 (1) において、X は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基又は基 X<sup>1</sup> であってもよい。また、基 X<sup>1</sup> は式 (X1) において、A は C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキレン基であってもよく、m は 1 であってもよく、Z は C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アレーン環、R<sup>2</sup> が C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> アリール基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であってもよく、n は 0 ~ 3 程度の整数であってもよい。

10

#### 【0027】

前記式 (1) で表されるフルオレン化合物の固体状態での発光スペクトルにおいて、極大波長  $\lambda_{\text{em, max}}$  が 300 ~ 400 nm 程度、半値幅は 50 nm 程度以下である発光ピークを少なくとも 1 つ含んでいてもよい。

#### 【0028】

前記発光体において、前記式 (1) で表されるフルオレン化合物は発光材料 (第 1 の発光材料) であってもよく；前記フルオレン化合物は増感剤であり、第 2 の発光材料 (例えば、青色発光材料など) をさらに含んでいてもよい。

#### 【0029】

前記発光体は、コーティング剤 (例えば、塗料 (又はインク (又はインキ) 組成物) など) であってもよい。前記コーティング剤 (発光体) は、さらに、バインダー成分 (例えば、(メタ) アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びケイ素系樹脂から選択された少なくとも 1 種のバインダー成分など) を含んでいてもよい。また、本発明は、前記発光体を塗布して形成した塗膜 (コーティング膜) に光を照射して、塗膜が発光する光を分光器及び検出器を備えた検出装置により検出する方法も包含する。

20

#### 【0030】

前記発光体は、光電変換素子であってもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0031】

本発明の発光体は、特定のフルオレン化合物を含むため、有機材料を用いているにも拘らず、より短波長な光 (例えば、波長 300 ~ 400 nm 程度の近紫外光、好ましくは波長 300 ~ 380 nm 程度の近紫外光など) を発光できる。また、高い単色性を有する (又は発光スペクトルにおけるピーク幅が狭い) 光を発光することもできる。しかも、本発明の発光体は、波長が短く、かつ高い単色性を有する光を室温環境下であっても発光できる。さらに、本発明の発光体は、バンドギャップが大きく高い励起エネルギーが必要な発光材料 (青色発光材料など) であっても、前記特定のフルオレン化合物が外部 (光エネルギー、電気エネルギーなど) から吸収した高いエネルギー量を移動 (付与又は授与) でき、高い発光強度 (又は輝度) でより明るく発光できる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0032】

【図 1】図 1 は実施例 1 の励起スペクトル (実線) 及び発光スペクトル (破線) の測定結果である。

40

【図 2】図 2 は実施例 2 の励起スペクトル (実線) 及び発光スペクトル (破線) の測定結果である。

【図 3】図 3 は実施例 3 の励起スペクトル (実線) 及び発光スペクトル (破線) の測定結果である。

【図 4】図 4 は実施例 4 の励起スペクトル (実線) 及び発光スペクトル (破線) の測定結果である。

【図 5】図 5 は実施例 5 の励起スペクトル (実線) 及び発光スペクトル (破線) の測定結果である。

50

【図 6】図 6 は実施例 6 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 7】図 7 は実施例 7 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 8】図 8 は実施例 8 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 9】図 9 は実施例 9 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 10】図 10 は実施例 10 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。 10

【図 11】図 11 は実施例 11 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 12】図 12 は実施例 12 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 13】図 13 は実施例 13 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 14】図 14 は実施例 14 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 15】図 15 は実施例 15 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。 20

【図 16】図 16 は実施例 16 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 17】図 17 は実施例 17 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 18】図 18 は実施例 17 の電界放出形走査顕微鏡（F E - S E M）による表面及び断面の観察画像である。

【図 19】図 19 は実施例 18 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 20】図 20 は実施例 18 の電界放出形走査顕微鏡（F E - S E M）による表面及び断面の観察画像である。 30

【図 21】図 21 は実施例 19 の電界放出形走査顕微鏡（F E - S E M）による表面及び断面の観察画像である。

【図 22】図 22 は実施例 20 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 23】図 23 は実施例 21 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 24】図 24 は実施例 22 の励起スペクトル（実線）及び発光スペクトル（破線）の測定結果である。

【図 25】図 25 は合成例 1 で調製した化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定結果である。 40

【図 26】図 26 は合成例 2 で調製した化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定結果である。

#### 【発明を実施するための形態】

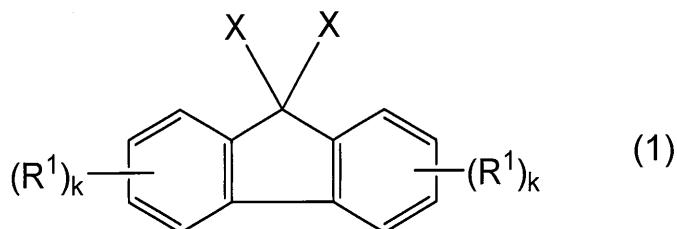
##### 【0033】

[フルオレン化合物及びその特性]

本発明の発光体は、少なくとも下記式（1）で表されるフルオレン化合物を含んでいる。  
。

##### 【0034】

## 【化3】



## 【0035】

(式中、Xは同一又は異なって水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基、R<sup>1</sup>は同一又は異なって置換基、kは同一又は異なって0~4の整数を示す)。

10

## 【0036】

前記式(1)において、R<sup>1</sup>で表される置換基としては、例えば、炭化水素基〔例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキル基など)、アリール基(例えば、フェニル基などのC<sub>6</sub>-<sub>10</sub>アリール基など)など〕、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)などが挙げられる。これらの基R<sup>1</sup>のうち、アルキル基(例えば、直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキル基)、シアノ基、ハロゲン原子が好ましく、特にアルキル基(特に、メチル基などのC<sub>1</sub>-<sub>3</sub>アルキル基)が好ましい。

20

## 【0037】

基R<sup>1</sup>の置換数kは、例えば、0~3(例えば、0~2)程度の整数、好ましくは0又は1、さらに好ましくは0であってもよい。また、フルオレン環における異なるベンゼン環に置換する基R<sup>1</sup>の種類は、互いに同一又は異なっていてもよく、kが2以上である場合、同一の環に置換する2以上の基R<sup>1</sup>の種類は、互いに同一又は異なっていてもよい。また、基R<sup>1</sup>の置換位置は、特に制限されず、例えば、2-位乃至7-位(2-位、3-位及び7-位など)であってもよい。

30

## 【0038】

基Xとしては、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基など)、アミノ基、置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基、ジアセチルアミノ基などのジアシリルアミノ基など)、ハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、ヨウ素など)、置換基を有していてもよい炭化水素基などが挙げられる。これらの基Xのうち、後述するコーティング剤において、均一な塗膜を形成し易い観点からは、水素原子以外の基、すなわち、少なくともフルオレンの9-位が置換されているのが好ましく、なかでも、フルオレン化合物の発光を阻害(又は吸収)し難い観点から、置換基を有していてもよい炭化水素基が好ましい。

## 【0039】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びこれらの炭化水素基を2種以上組み合わせた(結合した)基などが挙げられる。

40

## 【0040】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、n-ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>アルキル基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-<sub>12</sub>アルキル基、さらに好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキル基などが挙げられる。

## 【0041】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのC<sub>5</sub>-<sub>10</sub>シクロアルキル基、好ましくはC<sub>5</sub>-<sub>8</sub>シクロアルキル基などが挙げられる。

50

## 【0042】

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基(1-ナフチル基、2-ナフチル基)、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基などのC<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>アリール基、好ましくはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール基などが挙げられる。

## 【0043】

炭化水素基を2種以上組み合わせた(結合した)基としては、特に制限されず、例えば、アルキルアリール基(例えば、メチルフェニル基(トリル基)、ジメチルフェニル基(キシリル基)などのモノ又はジC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール基など)、アラルキル基(例えば、フェニルメチル基(ベンジル基)、2-フェニルエチル基(フェネチル基)などのC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基)などが挙げられる。10

## 【0044】

前記炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)；ヒドロキシル基；アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基など)；シクロアルキルオキシ基(例えば、シクロヘキシルオキシ基などのC<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキルオキシ基など)；アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基などのC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールオキシ基など)；アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基などのC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルオキシ基など)；ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ基[例えば、2-ヒドロキシエトキシ基、2-ヒドロキシプロポキシ基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ基などのヒドロキシ(ポリ)C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ基など]；チオール基；アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基などのC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキルチオ基など)；シクロアルキルチオ基(例えば、シクロヘキシルチオ基などのC<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキルチオ基など)；アリールチオ基(例えば、チオフェノキシ基などのC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリールチオ基など)；アラルキルチオ基(例えば、ベンジルチオ基などのC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルチオ基など)；アシル基(例えば、アセチル基などのC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アシル基など)；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基などのC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシ-カルボニルなど)；アミノ基；置換アミノ基[例えば、ジアルキルアミノ基(例えば、ジメチルアミノ基などのジC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアミノ基など)、ジアシルアミノ基(例えば、ジアセチルアミノ基などのジ(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アシル)アミノ基など)]；シアノ基；ニトロ基などが挙げられる。20

## 【0045】

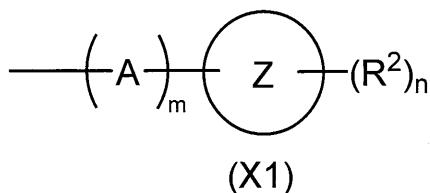
これらの炭化水素基の置換基は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ基、カルボキシル基などが好ましい。なお、これらの置換基の置換位置や置換数は特に制限されない。

## 【0046】

置換基を有していてもよい炭化水素基として、代表的には、例えば、アルキル基、下記式(X1)で表される基X<sup>1</sup>などが挙げられる。30

## 【0047】

## 【化4】



## 【0048】

(式中、Aはアルキレン基又はアルキリデン基、mは0又は1、Zはアレーン環、R<sup>2</sup>は

50

置換基、nは0以上の整数を示す)。

【0049】

式(X1)において、Aで表されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,3-プロパン-ジイル基、1,4-ブタン-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1-6</sub>アルキレン基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1-4</sub>アルキレン基などが挙げられる。

【0050】

Aで表されるアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、2,2-プロパン-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>2-6</sub>アルキリデン基、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C<sub>2-4</sub>アルキリデン基などが挙げられる。

10

【0051】

これらの基Aのうち、アルキレン基が好ましく、なかでも、直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1-3</sub>アルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、特にメチレン基)が好ましい。

【0052】

mは0又は1のいずれであってもよいが、短波長かつ単色性の高い紫外光が得られ易い点から、1であるのが好ましい。

【0053】

Zで表されるアレーン環(芳香族炭化水素環)としては、例えば、ベンゼン環などの単環式アレーン環；ナフタレン環などの縮合多環式アレーン環(縮合多環式芳香族炭化水素環)[例えば、縮合二環式アレーン環(例えば、ナフタレン環、インデン環などの縮合二環式C<sub>10-16</sub>アレーン環)、縮合三環式アレーン環(例えば、アントラセン環、フェナントレン環など)などの縮合二乃至四環式アレーン環など]；環集合アレーン環(環集合多環式芳香族炭化水素環)[例えば、ビフェニル環、フェニルナフタレン環、ビナフチル環などのビアレーン環、テルフェニル環などのテルアレーン環など]などが挙げられる。好ましい環Zとしては、C<sub>6-14</sub>アレーン環、さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環などのC<sub>6-12</sub>アレーン環(例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などのC<sub>6-10</sub>アレーン環、特にベンゼン環)などが挙げられる。なお、環Zにおいて、フルオレン環の9-位又は基Aとの結合位置は特に制限されない。

20

【0054】

R<sup>2</sup>で表される置換基としては、前記基Xの項に例示した炭化水素基(例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びこれらの炭化水素基を2種以上組み合わせた(結合した)基など)；及び前記基Xの項において、この炭化水素基の置換基として例示した基と同様の基などが挙げられる。これらの基R<sup>2</sup>は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。好ましい基R<sup>2</sup>としては、アルキル基(例えば、メチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C<sub>1-6</sub>アルキル基)、アリール基(例えば、フェニル基などのC<sub>6-10</sub>アリール基)、ヒドロキシリル基、ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ基(例えば、2-ヒドロキシエトキシ基などのヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2-4</sub>アルコキシ基)、カルボキシリル基などが挙げられ、なかでも、アルキル基(例えば、メチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など)、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基などが好ましい。

30

【0055】

置換数nは、環Zの種類に応じて選択してもよく、例えば、0~7(例えば、0~5)程度の整数から選択でき、例えば、0~4(例えば、0~3)程度の整数、好ましくは0~2程度の整数(例えば、0又は1)であってもよく、0であってもよい。置換数nが2以上である場合、2以上の基R<sup>2</sup>の種類は、互いに同一又は異なっていてもよい。

40

【0056】

基R<sup>2</sup>の置換位置は特に制限されず、環Zの種類に応じて選択してもよく、Zがベンゼン環である場合、フルオレン環の9-位又は基Aに結合するフェニル基に対して、例えば、3-位、4-位、3,4-位、3,5-位、3,4,5-位、好ましくは4-位、3,4-位、さらに好ましくは4-位であってもよい。例えば、Zがナフタレン環である場合基R<sup>2</sup>の置換位置は、フルオレン環の9-位又は基Aに結合する1-ナフチル基又は2-

50

ナフチル基に対して、例えば、1, 5-位、2, 6-位、好ましくは2, 6-位の位置関係で置換する場合が多い。

### 【0057】

代表的な基X<sup>1</sup>としては、例えば、(X-1)mが0である基[例えば、アリール基(フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのC<sub>6-10</sub>アリール基など)；アルキルアリール基(例えば、p-トリル基、3, 5-キシリル基などのモノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルC<sub>6-10</sub>アリール基)；アリールアリール基(3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基などのC<sub>6-10</sub>アリールC<sub>6-10</sub>アリール基など)；ヒドロキシアリール基(4-ヒドロキシフェニル基、6-ヒドロキシ-2-ナフチル基、5-ヒドロキシ-1-ナフチル基などのヒドロキシC<sub>6-10</sub>アリール基など)；ヒドロキシ-アルキルアリール基(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル基、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル基などのヒドロキシ-(モノ又はジ)C<sub>1-4</sub>アルキルC<sub>6-10</sub>アリール基など)；ヒドロキシ-アリールアリール基(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル基などのヒドロキシ-C<sub>6-10</sub>アリールC<sub>6-10</sub>アリール基など)；ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール基(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル基、6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル基、5-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ナフチル基、4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)フェニル基などのヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2-4</sub>アルコキシC<sub>6-10</sub>アリール基など)；ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ-アルキルアリール基(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル基などのヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2-4</sub>アルコキシ-C<sub>6-10</sub>アリールC<sub>6-10</sub>アリール基など)；カルボキシアリール基(4-カルボキシフェニル基などのカルボキシC<sub>6-10</sub>アリール基など]；(X-2)前記(X-1)に例示のmが0である基に対応して、mが1、AがC<sub>1-3</sub>アルキレン基(特にメチレン基)である基などが挙げられる。

### 【0058】

好ましい基Xとしては、水素原子、アルキル基(メチル基などのC<sub>1-6</sub>アルキル基など)、基X<sup>1</sup>[例えば、前記(X-2)(mが1、AがC<sub>1-3</sub>アルキレン基(特にメチレン基)である基など)]などが挙げられ、なかでも、メチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基、式(X1)においてmが1、Aがメチレン基、Zがベンゼン環である基が好ましく、さらに好ましくはC<sub>1-2</sub>アルキル基(特にメチル基)、ベンジル基、C<sub>1-4</sub>アルキル-ベンジル基、カルボキシベンジル基であり、特に、C<sub>1-2</sub>アルキル-ベンジル基(例えば、4-メチルベンジル基など)、カルボキシベンジル基(例えば、4-カルボキシベンジル基など)が好ましい。

### 【0059】

前記式(1)で表されるフルオレン化合物として、代表的には、例えば、フルオレン、9, 9-ジアルキルフルオレン類(例えば、9, 9-ジメチルフルオレンなどの9, 9-ジC<sub>1-6</sub>アルキルフルオレンなど)、9, 9-ビスマリールフルオレン類、9, 9-ビス(アリールメチル)フルオレン類などが挙げられる。

### 【0060】

9, 9-ビスマリールフルオレン類としては、例えば、9, 9-ビスマリールフルオレン[例えば、9, 9-ビスマフェニルフルオレン、9, 9-ビスマ(2-ナフチル)フルオレンなどの9, 9-ビスマC<sub>6-10</sub>アリールフルオレンなど]；9, 9-ビスマ(アルキルアリール)フルオレン[例えば、9, 9-ビスマ(4-メチルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビスマ(モノ又はジ)C<sub>1-6</sub>アルキルC<sub>6-10</sub>アリール)フルオレンなど]；9, 9-ビスマ(アリールアリール)フルオレン[例えば、9, 9-ビスマ(4-フェニルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビスマ(C<sub>6-10</sub>アリールC<sub>6-10</sub>アリール)フルオレンなど]；9, 9-ビスマ(ヒドロキシアリール)フルオレン[例えば、9, 9-ビスマ(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビスマ(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン]

10

20

30

40

50

ルオレン、9, 9 - ビス(5 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(ヒドロキシC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス(ヒドロキシ - アルキルアリール)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(ヒドロキシ - モノ又はジC<sub>1</sub> - 6アルキルC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス(ヒドロキシ - アリールアリール)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - フェニルフェニル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(ヒドロキシ - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリールC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール]フルオレン[例えば、9, 9 - ビス[4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[6 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - ナフチル]フルオレン、9, 9 - ビス[5 - (2 - ヒドロキシプロポキシ) - 1 - ナフチル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどの9, 9 - ビス[ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2</sub> - 4アルコキシC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール]フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ - アルキルアリール]フルオレン[例えば、9, 9 - ビス[4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - メチルフェニル]フルオレン、9, 9 - ビス[4 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]フルオレンなどの9, 9 - ビス[ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2</sub> - 4アルコキシ - モノ又はジC<sub>1</sub> - 6アルキルC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール]フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ - アリールアリール]フルオレン[例えば、9, 9 - ビス[4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - フェニルフェニル]フルオレンなどの9, 9 - ビス[ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C<sub>2</sub> - 4アルコキシ - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリールC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール]フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス(カルボキシアリール)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス(4 - カルボキシフェニル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(カルボキシ - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)フルオレンなど]などが挙げられる。  
10  
20

## 【0061】

9, 9 - ビス(アリールメチル)フルオレン類としては、例えば、9, 9 - ビス(アリールメチル)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス(フェニルメチル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール - メチル)フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス(アルキルアリールメチル)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス[(4 - メチルフェニル)メチル]フルオレンなどの9, 9 - ビス[((モノ又はジ)C<sub>1</sub> - 6アルキル - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)メチル]フルオレンなど] ; 9, 9 - ビス(カルボキシアリールメチル)フルオレン[例えば、9, 9 - ビス((4 - カルボキシフェニル)メチル]フルオレンなどの9, 9 - ビス(カルボキシC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール - メチル)フルオレンなど]などが挙げられる。  
30

## 【0062】

これらの前記式(1)で表されるフルオレン化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。好ましい前記式(1)で表されるフルオレン化合物としては、例えば、9, 9 - ジアルキルフルオレン類(例えば、9, 9 - ジC<sub>1</sub> - 6アルキルフルオレンなど)、9, 9 - ビス(アリールメチル)フルオレン類[例えば、9, 9 - ビス(フェニルメチル)フルオレンなどの9, 9 - ビス(C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール - メチル)フルオレン、9, 9 - ビス[((モノ又はジ)C<sub>1</sub> - 6アルキル - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)メチル]フルオレンなど]が挙げられ、なかでも9, 9 - ジC<sub>1</sub> - 4アルキルフルオレン(特に9, 9 - ジメチルフルオレンなどの9, 9 - ジC<sub>1</sub> - 2アルキルフルオレンなど)、9, 9 - ビス[((モノ又はジ)C<sub>1</sub> - 4アルキル - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)メチル]フルオレン、9, 9 - ビス(カルボキシC<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール - メチル)フルオレンが好ましく、特に、9, 9 - ビス[((モノ又はジ)C<sub>1</sub> - 2アルキル - C<sub>6</sub> - 1<sub>0</sub>アリール)メチル]フルオレン(特に9, 9 - ビス((4 - メチルフェニル)メチル]フルオレンなどの9, 9 - ビス[((モノ又はジ)C<sub>1</sub> - 6アルキル - フェニル)メチル]フルオレンなど)、9, 9 - ビス((4 - カルボキシフェニル)メチル]フルオレンなどの9, 9 - ビス((カルボキシフェニル  
40  
50

) メチル]フルオレンが好ましい。

**【0063】**

なお、前記式(1)で表される化合物は、市販品を使用してもよく、慣用の方法で調製してもよい。慣用の方法として代表的には、例えば、特許文献5に記載の方法、すなわち、フルオレン類と塩基触媒との反応によりフルオレンアニオンを生成して、このフルオレンアニオンとハロアルキルアレーン類(例えば、4-ブロモメチルトルエンなど)とを反応させることにより、式(1)において基Xが基X<sup>1</sup>、式(X1)においてmが1である化合物を調製する方法などが挙げられる。

**【0064】**

前記式(1)で表される化合物は、意外にも、短波長かつ単色性が高い発光特性を示す。そのため、前記式(1)で表される化合物は、室温下(例えば、25)、固体状態での発光(蛍光又はりん光)スペクトルにおいて、例えば、極大波長<sub>e m , m a x</sub>が250~450nm(例えば、300~400nm)程度の広い範囲から選択してもよく、例えば、300~380nm(例えば、305~370nm)、好ましくは310~360nm(例えば、310~350nm)、さらに好ましくは315~340nm(例えば、320~330nm)程度である発光ピークを少なくとも1つ含んでいてもよい。

**【0065】**

しかも、前記発光ピークは半値幅が狭いため、高い単色性を有する光を発光できる。前記半値幅としては、例えば、50nm以下(例えば、0.1~50nm)程度の範囲から選択でき、例えば、45nm以下(例えば、1~40nm)、好ましくは35nm以下(例えば、10~33nm)、さらに好ましくは15~30nm(例えば、18~28nm)程度であってもよい。

**【0066】**

また、前記式(1)で表される化合物は、室温下(例えば、25)、固体状態での励起スペクトル(又は吸収スペクトル)において、例えば、極大波長<sub>e x , m a x</sub>が200~400nm(例えば、250~370nm)程度の広い範囲から選択してもよく、例えば、270~350nm(例えば、280~340nm)、好ましくは290~330nm(例えば、295~325nm)、さらに好ましくは300~320nm(例えば、305~315nm)程度である吸収ピークを少なくとも1つ含んでいてもよい。

**【0067】**

なお、固体状態としては、例えば、単結晶、多結晶、非晶(アモルファス)などが挙げられ、通常、多結晶であることが多い。

**【0068】**

前記式(1)で表される化合物の発光量子効率は、例えば、3~20%(例えば、5~10%)程度であってもよい。

**【0069】**

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、発光スペクトル(又は蛍光スペクトル)及び励起スペクトル(又は吸収スペクトル)、並びに発光量子効率は、後述の実施例に記載の方法などにより測定できる。

**【0070】**

本発明の発光体は、(a)前記式(1)で表されるフルオレン化合物が、外部エネルギー(例えば、光エネルギー、電気エネルギーなど)により励起されて発光する発光材料(又は第1の発光材料)を含む発光体であってもよく；(b)前記式(1)で表されるフルオレン化合物を、前記外部エネルギーから吸収したエネルギーの少なくとも一部を他の物質に移動(付与又は授与)する増感剤として機能させ、この増感剤を利用して発光可能な発光材料(又は第2の発光材料)を含む発光体であってもよい。なお、発光体が前記(b)である場合、発光体に含まれる前記式(1)で表されるフルオレン化合物の少なくとも一部が増感剤として機能すればよく、一部のフルオレン化合物が他の物質にエネルギー移動することなく発光してもよい。

**【0071】**

10

20

30

40

50

前記(b)の場合における発光材料(第2の発光材料)としては、蛍光材料又はりん光材料であってもよく、励起した前記式(1)で表されるフルオレン化合物(励起体又は励起種)からエネルギーを授与できる(前記励起体から移動可能なエネルギーよりも励起エネルギー(バンドギャップ)が低い)限り、特に制限されず、慣用の発光材料が利用できる。このような第2の発光材料としては、例えば、有機金属錯体{例えば、遷移金属有機錯体[例えば、イリジウム錯体(例えば、トリス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナト]イリジウム(I II)(Ir(Fppy)<sub>3</sub>)、トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(I II)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、トリス(1-フェニルイソキノリナト)イリジウム(I II)(Ir(piq)<sub>3</sub>)、ビス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナト](ピコリナト)イリジウム(I II)(Flrpic)、ビス(2-フェニルピリジナト)(アセチルアセトナト)イリジウム(I II)((ppy)<sub>2</sub>Ir(acac))、ビス[2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)-ピリジナト](アセチルアセトナト)イリジウム(I II)((btp)<sub>2</sub>Ir(acac))、ビス(ベンゾ[h]キノリナト)(アセチルアセトナト)イリジウム(I II)((bzq)<sub>2</sub>Ir(acac))など];白金錯体(例えば、白金(I I)オクタエチルポルフィリン(PtOEP)など);レニウム錯体;オスミウム錯体;金錯体などの周期表第6周期元素の錯体;亜鉛錯体(例えば、ビス[2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラト]亜鉛(Zn-PBO)など)など];軽金属有機錯体[例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(I II)(Alq<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム(I II)(BAIq<sub>2</sub>)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(I II)(Almq<sub>3</sub>)、トリス(5-ヒドロキシ-ベンゾ[f]キノリナト)アルミニウム(I II)(Alph<sub>3</sub>)などのアルミニウム錯体;ビス[10-ヒドロキシ-ベンゾ[h]キノリナト]ベリリウム(I I)(Bebq<sub>2</sub>)などのベリリウム錯体など];希土類金属有機錯体[例えば、(1,10-フェナントロリン)トリス[4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナト]ユウロピウム(Eu(TTA)<sub>3</sub>phen)などのユウロピウム錯体;プラセオジウム錯体;サマリウム錯体;テルビウム錯体[例えば、トリス(アセチルアセトナト)テルビウム(Tb(acac)<sub>3</sub>)又はその水和物など];ジスプロシウム錯体;ホルミウム錯体;エルビウム錯体;ツリウム錯体など]など};ビススチリルアレーン誘導体{例えば、4,4'-ビス(2,2-ジ-p-トリル-ビニル)ビフェニル(DTVBi)、9,10-ビス[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]アントラセン(BSA-2)、4,4'-ビス[2-(9-エチル-3-カルバゾリル)ビニル]ビフェニル(BCzVBi)、1,4-ビス[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]ベンゼンなど};多環式芳香族炭化水素類{例えば、アントラセン、ジフェニルテトラセン(DPT)、ペリレン、2,5,8,11-テトラ-t-ブチルペリレン(TBP)、ルブレンなど};キナクドリン誘導体{例えば、N,N'-ジメチルキナクリドン(DMQA)など};クマリン誘導体{例えば、(3-ベンゾチアゾール-2-イル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン(クマリン6)など};ジシアノメチレン類{例えば、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[4-(ジメチルアミノ)スチリル]-4H-ピラン(DCM)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]-4H-ピラン(DCM2)など};高分子材料{例えば、ポリフェニレンビニレン(PPV)、ポリチオフェン(例えば、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)など)、ポリフルオレン(例えば、ポリ(9,9-ジ-n-オクチルフルオレン-2,7-ジイル)など}などが挙げられる。

### 【0072】

これらの第2の発光材料は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。エネルギーを移動し易い観点から、前記フルオレン化合物の発光する光の波長領域と、第2の発光材料の吸収帯(吸収波長領域)とが重なるのが好ましいため、これらの発光材料のうち、青色発光材料(青色りん光材料など)が好ましく、例えば、トリス[2-(2,

10

20

30

40

50

4 -ジフルオロフェニル)ピリジナト]イリジウム(III)(Ir(Fppy)<sub>3</sub>)、ビス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナト](ピコリナト)イリジウム(III)(Flrpic)などのイリジウム錯体(特に、Ir(Fppy)<sub>3</sub>)などが好ましい。青色発光材料は、通常、バンドギャップが大きく高い励起エネルギーが必要なため、慣用の増感剤を用いても、エネルギー量が小さく受け取れない(励起されない)場合が多い。しかし、本発明では、前記式(1)で表されるフルオレン化合物が高いエネルギー量を付与できるためか、青色発光材料であっても、容易に増感でき、高い発光強度(又は輝度)でより明るく発光可能な発光体を形成できる。そのため、青色発光ダイオードなどの光電変換素子の品質(又は効率)を有効に向上することが期待される。

## 【0073】

10

第2の発光材料の割合は、その種類に応じて適宜選択してもよく、前記式(1)で表されるフルオレン化合物100重量部に対して、例えば、0.1~1000重量部(例えば、1~500重量部)程度の広い範囲から選択でき、例えば、3~300重量部(例えば、5~100重量部)、好ましくは8~80重量部(例えば、10~50重量部)、さらに好ましくは12~30重量部(例えば、15~25重量部)程度であってもよい。

## 【0074】

本発明の発光体は、種々の形態又は用途において利用でき、例えば、コーティング剤(例えば、塗料又はインク組成物など、以下、単に塗料又はインク組成物という場合がある)であってもよく、光電変換素子であってもよい。

## 【0075】

20

## (コーティング剤(塗料又はインク組成物))

本発明の発光体がコーティング剤(例えば、塗料又はインク組成物など)である場合、コーティング剤は、前記式(1)で表されるフルオレン化合物(及び、必要に応じて、第2の発光材料)に加えて、さらに、バインダー成分を含んでいてもよい。バインダー成分としては、例えば、慣用の樹脂(又は高分子化合物)が利用でき、例えば、オレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂(例えば、塩化ビニル樹脂、ビニルアルコール系樹脂)、フッ素樹脂、ポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリエスチル系樹脂(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンアリレート、ポリアリレート、液晶ポリエスチルなど)、ポリアミド系樹脂(例えば、ポリアミド6、ポリアミド66などの脂肪族ポリアミド、ポリアミド6T、ポリアミドMxDなどの半芳香族ポリアミドなど)、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂(ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなど)、ポリエーテルケトン系樹脂(ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンなど)、熱可塑性ポリイミド系樹脂(ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂など)、熱可塑性エラストマー、セルロース系樹脂(トリアセチルセルロースなどのセルロースエステル系樹脂、エチルセルロースなどのセルロースエーテル系樹脂など)などの熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、熱硬化性ポリエスチル系樹脂(アルキド樹脂、不飽和ポリエスチル系樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエスチル樹脂など)、フェノール樹脂、アミノ樹脂(例えば、メラミン樹脂、ユリア樹脂、グアナミン樹脂など)、フラン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂(例えば、ビスマレイミド系樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂など)、ケイ素系樹脂などの熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらのバインダー成分のうち、前記式(1)で表されるフルオレン化合物が発光する紫外光を吸収し難く、前記フルオレン化合物を均一に分散し易い観点から、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ケイ素系樹脂が好ましい。

30

## 【0076】

40

(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系单量体[例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸C<sub>1.1.8</sub>アルキルエスチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキ

50

シ C<sub>2</sub> - 1<sub>8</sub> アルキル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリロニトリルなど]の単独又は共重合体[例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル共重合体など];(メタ)アクリル系单量体と他の共重合性单量体(スチレン、-メチルスチレンなどのスチレン系单量体、無水マレイン酸など)との共重合体などが挙げられる。これらの(メタ)アクリル系樹脂のうち、ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸 C<sub>1</sub> - 8 アルキルエステルなどが好ましい。

## 【0077】

スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系单量体(スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエンなど)の単独又は共重合体[例えば、ポリスチレン(アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン(I P S)、シンジオタクチックポリスチレン(S P S)など)、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン--メチルスチレン共重合体など];スチレン系单量体と共重合性单量体との共重合体[例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(A S樹脂)、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体(M S樹脂など)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-ブタジエンプロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体など];耐衝撃性スチレン系樹脂(ゴム成分とのグラフト共重合体及び/又はブレンド体(混合物))[例えば、耐衝撃性ポリスチレン(H I P S);アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A B S樹脂);前記A B S樹脂のブタジエンゴムBに代えて、アクリルゴムA、塩素化ポリエチレンC、エチレンプロピレンゴム(又はエチレンプロピレンジエンゴム)Eなどのゴム成分を用いたA X S樹脂(A A S樹脂、A C S樹脂、A E S樹脂など);(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(例えば、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(M B S樹脂)など)などが挙げられる。これらのスチレン系樹脂のうち、スチレン系单量体の単独又は共重合体(特に単独重合体)が好ましい。

## 【0078】

ポリカーボネート系樹脂としては、例えば、重合成分としてビスフェノール類を含むビスフェノール型ポリカーボネート樹脂(例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂、ビスフェノールF型ポリカーボネート樹脂など)などの芳香族ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。

## 【0079】

ビスフェノール類としては、例えば、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールAD)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン(ビスフェノールG)など];ビス(ヒドロキシアリール)-アリールアルカン類[例えば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールAP)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ジフェニルメタン(ビスフェノールBP)など];ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類[例えば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)など];ビス(ヒドロキシアリール)エーテル類[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなど];ビス(ヒドロキシアリール)ケトン類[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなど];ビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類[例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル

10

20

30

40

50

) スルフィドなど] ; ビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類 [ 例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなど] ; ビス(ヒドロキシアリール)スルホン類 [ 例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)など] ; ビフェノール類 [ 例えば、o, o' - ビフェノール、m, m' - ビフェノール、p, p' - ビフェノールなど] などが挙げられる。これらのビスフェノール類は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。

#### 【0080】

これらのポリカーボネート系樹脂のうち、ビス(ヒドロキシアリール)アルカン類 ( 例えば、ビスフェノールAなど ) を重合成分に含むビスフェノール型ポリカーボネート樹脂が好ましい。

10

#### 【0081】

ケイ素系樹脂において、ポリオルガノシロキサン(シリコーン)骨格は、单官能性のM単位 (一般的に  $R_3SiO_{1.5}$  で表される単位)、二官能性のD単位 (一般的に  $R_2SiO_{2.5}$  で表される単位)、三官能性のT単位 (一般的に  $RSiO_{3.5}$  で表される単位)、及び四官能性のQ単位 (一般的に  $SiO_{4.5}$  で表される単位) からなる群より選択された少なくとも1種の単位を含んでいてもよい。

#### 【0082】

前記M単位、D単位及びT単位を表す式における基Rは置換基である。この置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ビニル基などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基などの  $C_{1-12}$  アルキル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基(トリル基)、ジメチルフェニル基(キシリル基)、ビフェニリル基、ナフチル基などの  $C_{6-14}$  アリール基などが挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの  $C_{5-10}$  シクロアルキル基などが挙げられる。これらの置換基は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。これらの置換基のうち、メチル基などの  $C_{1-4}$  アルキル基、フェニル基などの  $C_{6-12}$  アリール基が好ましく、紫外光を吸収し難く、前記フルオレン化合物を均一に分散し易い点から、フェニル基などの  $C_{6-10}$  アリール基が特に好ましい。

20

#### 【0083】

また、末端基 (末端のケイ素(Si)原子に結合する基)としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基などの  $C_{1-4}$  アルコキシ基、好ましくは  $C_{1-2}$  アルコキシ基など)、ハロゲン原子(塩素など)などが挙げられる。これらの末端基は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの末端基のうち、通常、ヒドロキシル基、 $C_{1-2}$  アルコキシ基などである場合が多い。

30

#### 【0084】

ケイ素系樹脂は、塗膜を形成し易い点から前記T単位及びQ単位から選択される少なくとも1種の単位含むのが好ましく、特にT単位を含むのが好ましい。ケイ素系樹脂全体におけるT単位の割合は、例えば、50モル%以上 ( 例えば、60~100モル% )、好ましくは70モル%以上 ( 例えば、80~99.9モル% )、さらに好ましくは90モル%以上 ( 例えば、95モル%以上 ) であってもよく、実質的に100モル%であるシルセスキオキサン ( 又はポリシルセスキオキサン ) であってもよい。

40

#### 【0085】

シルセスキオキサン ( 又はポリシルセスキオキサン ) としては、はしご状 ( ラダー状 )、かご状 ( ケージ状 ) であってもよいが、塗膜を形成し易い点から、3次元網目状 ( ネットワーク状又はランダム構造 ) の形態であるのが好ましい。このようなシルセスキオキサンとしては、例えば、Rがアルキル基であるT単位 ( アルキルシルセスキオキサン単位 ) で形成されたポリアルキルシルセスキオキサン ( 例えば、ポリメチルシルセスキオキサンなどのポリ  $C_{1-4}$  アルキルシルセスキオキサンなど ) ; Rがアリール基であるT単位 (

50

アリールシルセスキオキサン単位)で形成されたポリアリールシルセスキオキサン(ポリフェニルシルセスキオキサンなどのポリC<sub>6</sub>-<sub>12</sub>アリールシルセスキオキサンなど);Rがアルキル基であるT単位及びRがアリール基であるT単位で形成されたポリシルセスキオキサンなどが挙げられる。これらのシルセスキオキサンは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらのシルセスキオキサンのうち、Rがアリール基であるT単位で形成されたポリアリールシルセスキオキサンが好ましく、なかでも、ポリフェニルシルセスキオキサンなどのポリC<sub>6</sub>-<sub>10</sub>アリールシルセスキオキサンが好ましい。

### 【0086】

これらのバインダー成分のうち、励起光や発光による紫外光に晒されても劣化(又は分解)し難く、熱安定性や排熱性に優れる点から、ケイ素系樹脂(特に、シルセスキオキサン)が好ましい。ケイ素系樹脂(特に、シルセスキオキサン)であると、フルオレン化合物(特に、9-位に置換基を有するフルオレン化合物)と相互作用するためか、全光線透過率が、例えば、85%以上(例えば、90%以上)程度と高く、ヘイズ値が、例えば、3%以下(例えば、1%以下)程度と低く、フルオレン化合物が均一に分散した塗膜を形成し易いようである。

### 【0087】

バインダー成分の割合は、固形分全体に対して、例えば、10~99.9重量%(例えば、20~99重量%)、好ましくは30~98重量%(例えば、40~97重量%)、さらに好ましくは50~95重量%(例えば、60~93重量%)程度であってもよい。

### 【0088】

また、コーティング剤は、粘度を調整して塗布性(又は取り扱い性)を向上するために、さらに溶剤を含んでいてもよく、塗布後の塗膜から乾燥除去してもよい。溶剤としては、例えば、炭化水素類(例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類など);ハロゲン化炭化水素類(例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼンなど);アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、s-ブタノール、t-ブタノールなどのC<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルカノールなど);グリコール類(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどの(ポリ)C<sub>2</sub>-<sub>4</sub>アルキレングリコールなど);エーテル類(例えば、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテル類など);グリコールエーテル類[例えば、セロソルブ類(例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルセロソルブなど)、カルビトール類(例えば、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルカルビトールなど)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどの(ポリ)C<sub>2</sub>-<sub>4</sub>アルキレングリコールモノC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルエーテル;エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどの(ポリ)C<sub>2</sub>-<sub>4</sub>アルキレングリコールジC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルエーテルなど];グリコールエーテルアセテート類[例えば、セロソルブアセテート類(例えば、メチルセロソルブアセテートなどのC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルセロソルブアセテートなど)、カルビトールアセテート類(例えば、メチルカルビトールアセテートなどのC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルカルビトールアセテートなど)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの(ポリ)C<sub>2</sub>-<sub>4</sub>アルキレングリコールモノC<sub>1</sub>-<sub>4</sub>アルキルエーテルアセテートなど];ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどの鎖状ケトン類、シクロヘキサンなどの環状ケトン類など);カルボン酸類(例えば、酢酸、プロピオン酸など);エステル類(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル、乳酸メチルなどの乳酸エステルなど);カーボネート類(例えば、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、プロピレンカーボネートなどの環状力

10

20

30

40

50

ーボネット類など) ; ニトリル類(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど) ; アミド類(例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなど) ; スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシドなど) ; 水；及びこれらの混合溶剤などが挙げられる。

## 【0089】

溶剤の割合は、コーティング剤の粘度などに応じて適宜選択でき、特に制限されない。コーティング剤の固形分濃度は、例えば、0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%程度であってもよい。

## 【0090】

コーティング剤は慣用の添加剤を含んでいてもよい。慣用の添加剤としては、例えば、染料、顔料、顔料分散剤、湿潤剤、増粘剤、カップリング剤、消泡剤、沈降防止剤、皮張防止剤、重合防止剤、重合開始剤、硬化剤、レベリング剤、チキソトロピック剤、色別れ防止剤、艶消し剤、難燃剤、安定剤(例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、オゾン劣化防止剤など)、可塑剤、軟化剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤などを含んでいてもよい。

10

## 【0091】

なお、発光材料(前記フルオレン化合物又は第2の発光材料)を励起させるための励起光や、励起した発光材料が発する光を添加剤が吸収するおそれがあるため、コーティング剤は実質的に添加剤を含まなくててもよい。特に、発光体が前記フルオレン化合物を発光材料とするコーティング剤である場合には、添加剤を含まない[前記フルオレン化合物及びバインダー成分(並びに必要に応じて溶剤)のみで構成されている]のが好ましい。

20

## 【0092】

コーティング剤(又はコーティング剤を用いて形成した塗膜(コーティング膜))の発光特性は、フルオレン化合物、バインダー成分、必要に応じて第2の発光材料などの種類や濃度に応じて、適宜調整してもよい。第2の発光材料を用いない場合(フルオレン化合物を増感剤として作用させることなく発光させる場合)、コーティング剤(又は塗膜)の室温下(例えば、25℃)における励起スペクトル及び発光スペクトルで観測される吸収ピーク及び発光ピークは、前述した固体状態におけるフルオレン化合物の吸収ピーク及び発光ピークに比べて、やや短波長側、例えば、1～20nm(例えば、2～10nm)程度短波長側にシフトすることが多く、発光ピークの半値幅は、前述した固体状態におけるフルオレン化合物の半値幅に比べて、やや幅広に、例えば、3～30nm(例えば、5～20nm)程度大きくなる場合が多いようである。また、フルオレン化合物が塗膜中に均一に分散し易く濃度消光を有効に抑制できるためか、発光量子効率は大きく、例えば、10～30%(例えば、15～25%)程度であることが多いようである。

30

## 【0093】

このようなコーティング剤としては、例えば、不可視インク[例えば、模倣品の判別や書類(紙幣、金券、保証書など)偽造防止などを目的としたセキュリティインク(又はセキュリティマーカー)など]などであってもよい。不可視インクには、紫外光照射により可視発光を示す蛍光物質などを用いることが多く、通常、このようなインクは印刷されていても無色で視認することはできず、ブラックライトなどで紫外光を照射することによりはじめて可視化できる。しかし、昨今、ブラックライトは玩具などとしても市販され入手し易く、第3者が容易に可視化できてしまうことから、不可視インクにより付与した情報のセキュリティ性(秘匿性)の低下が懸念されている。そのため、セキュリティ性向上できる観点から、本発明のコーティング剤は、前記式(1)で表されるフルオレン化合物が発光材料であるのが好ましい。

40

## 【0094】

詳しくは、汎用のブラックライトが発する紫外光の波長は365nm程度であり、より短波長な紫外光でなければ前記フルオレン化合物を励起できず発光しないこと、さらには、たとえ短波長の紫外光により前記フルオレン化合物を発光させることができても、発光する光が可視光でないため、検出装置を用いることなく視認できないことなどから、第3

50

者は不可視インクが塗布されているかどうかの判別さえ困難になるため、セキュリティ性を有效地向上できる。

#### 【0095】

そのため、本発明は、前記発光体を含む塗膜（又は前記発光体を塗布して、必要に応じて溶媒を除去して形成された塗膜）に光を照射して、塗膜が発光する光を分光器及び検出器を備えた検出装置により検出する方法も包含する。

#### 【0096】

塗膜は、コーティング剤を塗布して形成すればよく、慣用の塗布方法、例えば、スピンドル法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法などをを利用して形成してもよい。

10

#### 【0097】

検出の際に使用する光源としては、汎用のブラックライトが発する紫外光よりも短波長な紫外光〔検出波長（前記フルオレン化合物の室温下、固体状態における発光ピークの波長）に比べて、例えば、10nm以上、好ましくは20nm以上短波長の紫外光、具体的には、例えば、250～350nm、好ましくは270～300nm程度の紫外光〕を照射可能な光源、例えば、キセノンランプ、重水素ランプ、紫外光蛍光灯（UV蛍光灯）、紫外光発光ダイオード（UVLED）などが挙げられる。

#### 【0098】

検出装置としては、特定の分光器及び検出器を少なくとも備えていればよく、前記光源も合せて備えていてもよい。分光器としては、光源の光とコーティング剤又は塗膜の発光とを分けられる分光器、例えば、回折格子、プリズム、光学カットフィルターなどが挙げられる。検出器としては、コーティング剤又は塗膜の発光（300～380nm程度の紫外光）を検出できる検出器、例えば、光電子増倍管、フォトダイオード、CCD（Charge Coupled Device）センサーなどが挙げられる。このような検出装置としては、市販の分光蛍光光度計などを使用してもよい。

20

#### 【0099】

不可視インクは、印刷物に対して文字（又は文章）や図形（又は模様）などの種々の形態で印刷又は塗布してもよく、バーコード、QR（Quick Response）コード（登録商標）などのコード状に塗布することで多くの情報を付与してもよい。また、複数の前記フルオレン化合物を組み合わせることにより、より多くの情報を付与してもよい。詳しくは、前記フルオレン化合物は、発光スペクトルにおける極大発光ピークの半値幅が小さいため、発光体が複数のフルオレン化合物を含んでいても、それぞれの発光ピークが重なり難く別々のピークとして検出し易い。そのため、単一のフルオレン化合物による発光ピークの有無のみならず、複数のフルオレン化合物の割合を調整して得られる複数の発光ピークの強度比をも信号とすることで、より一層多くの情報を付与してもよい。

30

#### 【0100】

##### （光電変換素子）

光電変換素子として代表的には、例えば、電流注入型発光素子〔例えば、無機発光ダイオード（LED）、有機EL素子（又は有機発光ダイオード（OLED））など〕などが挙げられ、通常、有機EL素子である場合が多い。電流注入型発光（例えば、有機EL素子）は、陽極（透明電極）及び陰極（金属電極）と、前記電極間に介在する有機層（有機薄膜）又は有機無機ハイブリッド層とで形成されている。代表的な構成としては、透明基板／陽極（アノード）／ホール（正孔）輸送層／発光層／電子輸送層／陰極（カソード）の順に各層が形成されていることが多い。なお、前記発光層がホール輸送層又は電子輸送層としての機能を備えている場合において、ホール輸送層又は電子輸送層は必ずしも必要ではない。

40

#### 【0101】

透明基板としては、例えば、ガラスなどの無機材料で形成された基板；（メタ）アクリル系樹脂（前記コーティング剤の項に例示の（メタ）アクリル系樹脂など）、スチレン系樹脂（前記コーティング剤の項に例示のスチレン系樹脂など）、ポリカーボネート系樹脂

50

(前記コーティング剤の項に例示のポリカーボネート系樹脂など)、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂など)などの有機材料で形成された基板などが挙げられる。また、基板は、板状であってもよいが、シート状やフィルム状であってもよい。

#### 【0102】

陽極としては、通常、透明電極が用いられ、ITO (Indium Tin Oxide)、FTO (Fluorine-doped Tin Oxide)、ZnO (Zinc Oxide)などの導電性金属酸化物などで形成される場合が多い。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、前記「透明電極」とは、可視光及び/又は紫外光を透過可能な電極を意味する。そのため、発光層において、前記式(1)で表されるフルオレン化合物を発光材料として用いる場合、陽極は、フルオレン化合物が発する紫外光の少なくとも一部を透過可能である。このような陽極としては、例えば、厚みを薄くしたり、スリットを入れたりすることにより作製してもよい。また、前記式(1)で表されるフルオレン化合物を第2の発光材料に対する増感剤として用いる場合、陽極は、紫外光を必ずしも透過しなくてもよい。

10

#### 【0103】

ホール(正孔)輸送層を形成するホール輸送材料としては、例えば、芳香族アミン類[例えば、4,4'-ビス(トリルフェニルアミノ)ビフェニル(TPD)、4,4'-ビス(-ナフチル-フェニルアミノ)ビフェニル(-NPD)、1,1-ビス[4-(トリルフェニルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、トリス[4-(トリルフェニルアミノ)フェニル]アミン(m-TDATA)、トリス[4-(9-カルバゾリル)フェニル]アミン(TCTA)など]、フタロシアニン類(例えば、銅フタロシアニンなど)、導電性高分子類[例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸複合物(PEDOT:PSS)などのポリチオフェン類など]などが挙げられる。これらのホール輸送材料は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらのうち、PEDOT:PSSなどの導電性高分子類が用いられる場合が多い。

20

#### 【0104】

発光層としては、前記式(1)で表されるフルオレン化合物を少なくとも含んでおり、必要に応じて、前記第2の発光材料を含んでいてもよい。これらの発光材料(又は増感剤)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。なお、発光層は、発光材料(及び増感剤)のみで構成されていてもよく、発光材料をゲスト材料(又はドーパント)として、さらにホスト材料を含んでいてもよい。ホスト材料としては、例えば、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPvBi)、4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ビフェニル(CBP)などのビフェニル類、コーティング剤の項に例示したバインダー成分[例えば、ポリメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル系樹脂、ビスフェノール型ポリカーボネートなどのポリカーボネート系樹脂、ポリシリセスキオキサンなどのケイ素系樹脂など]などが挙げられる。

30

#### 【0105】

電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、例えば、前記第2の発光材料に記載のアルミニウム錯体(Alq<sub>3</sub>など)、ベリリウム錯体(Bebq<sub>2</sub>など)及びビススチリルアレーン誘導体(DTVBiなど);オキサジアゾール誘導体[例えば、2-(4-t-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-Bu-PBD)、1,3-ビス[5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(OXD-7)など];トリアゾール誘導体[例えば、3-(ビフェニル-4-イル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-4-フェニル-4H-1,2,4-トリアゾール(TAZ)など];フェナントロリン誘導体[例えば、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BPhen)、4,7-ジフェニル-2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン(BCP)など];シロール誘導体[例えば、1,1-ジメチル-3,4-ジフェニル-2,5-ジ(2,2'-ビピリジル-3-イル)シロールなど]などが挙げられる。これらの電子輸送材料は、単独で又は2種以上組

40

50

み合わせて使用することもできる。

#### 【0106】

陰極（金属電極）は、例えば、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、銀（Ag）などの金属単体又はこれらの合金などで形成される場合が多い。

#### 【0107】

なお、陽極とホール輸送層との間、陽極バッファー層（ホール注入層）[ 例えば、銅フタロシアニン薄膜など ] が形成されていてもよく、また、陰極と電子輸送層との間には、陰極バッファー層（電子注入層）[ 例えば、フッ化リチウム（LiF）薄膜、酸化リチウム（Li<sub>2</sub>O）薄膜などの無機薄膜、リチウム（Li）などの金属をドープした有機薄膜など ] が形成されていてもよい。

10

#### 【0108】

陽極及び陰極の間に介在する各層（有機相）の厚みは、例えば、0.1 ~ 500 nm（例えば、1 ~ 200 nm）程度であってもよく、有機相全体の厚みは1 μm程度以下であってもよい。

#### 【0109】

このような有機EL素子は、可視光の光源としてディスプレイ用途に利用してもよく、紫外光の光源（UVランプ）として、例えば、殺菌用途、分析用途、高演色性白色LEDの光源などの種々の用途に利用してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0110】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、評価方法を下記に示す。

20

#### 【0111】

##### [評価方法]

##### (発光特性)

分光蛍光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製「F-4500」、光源：キセノンランプ、検出器：光電子増倍管、分光器：回折格子）を用いて、試料の励起スペクトル及び発光（蛍光又はりん光）スペクトルを室温下（例えば、25℃）で測定し、励起スペクトルの極大波長  $\lambda_{\text{ex, max}}$ 、発光スペクトルの極大波長  $\lambda_{\text{em, max}}$  及び  $\lambda_{\text{em, min}}$  の半値幅を求めた。

30

#### 【0112】

##### (X線構造解析)

X線回折装置（（株）リガク製「RAXIS RapidII」、X線源：Mo管球から発したMoK $\alpha$ 線をグラファイトモノクロメーターで単色化し、0.5 mmのコリメータを使用して照射、検出器：二次元湾曲イメージングプレート、試料保持台：1/4（カイ）ゴニオメータ）を用いて、単結晶試料を接着剤でガラスキャピラリーに固定した後、ゴニオヘッドに装着しゴニオメータに取り付けた。試料にX線を照射して生じる回折像をイメージングプレートで観測した後、それらを集計し解析に供した。構造解析には付属のソフトウェア「Crystal Structure」を用い、構造最適化を行って結晶状態における分子構造を決定した。

40

#### 【0113】

##### (全光線透過率及びヘイズ値（ヘーズ値又はHaze）)

積分球ユニット（日本分光（株）製「ISN-901i」）を取り付けた紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株）製「V-780」、光源：重水素ランプ及びハロゲンランプ、検出器：光電子増倍管、分光器：回折格子）を用い、薄膜試料を積分球の光源入り口に設置して測定を行った。付属のヘイズ値計算プログラム「VWHZ-965」に従って、波長範囲380 ~ 780 nm（可視領域）における全光線透過率と試料散乱率を測定し、それらを元にヘイズ値を算出した。

#### 【0114】

##### (電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）観察)

50

電解放出形走査電子顕微鏡（日本電子（株）製「JSM-6700F」）を用い、試料を60度に傾斜した試料台に導電性テープを用いて固定し、上方より観察した。加速電圧は5KVで倍率40000~45000倍で試料を観察し、画像データを得た。

### 【0115】

（発光量子効率）

蛍光積分球ユニット（日本分光（株）製「ILF-533」、直径100mm）を取り付けた蛍光分光光度計（日本分光（株）製「FP-6500」、光源：キセノンランプ、検出器：光電子増倍管、分光器：回折格子）を、付属の校正用標準光源を用いて得た装置関数によりスペクトル補正を行い、スペクトル面積とフォトン数が比例する状態にした後に、絶対法により発光量子効率を算出した。試料を設置しない状態で励起光を測定して照射する励起光のスペクトル面積を求め、次に試料を設置した状態で励起光を測定して試料に吸収されなかった照射励起光のスペクトル面積を求め、これらの差を求ることで試料に吸収されたフォトン数を算出した。同時に試料の発光スペクトルも観測し、そのスペクトル面積から発光したフォトン数を算出した。最後に吸収されたフォトン数に対する発光したフォトン数から発光量子効率を算出した。

10

### 【0116】

<フルオレン化合物の発光特性>

[合成例1] 9,9'-ビス( p - メチルベンジル)フルオレン (BMBF) の合成  
アルゴン気流下、300mLの4口ナスフラスコに、フルオレン (1.66g、10.0mmol)、tert-BuOK (3.36g、30.0mmol、3eq.)、DMSO (70mL)を入れ、50℃に加熱した。10分後、4 - メチルベンジルプロミド (4.44g、24.0mmol、2.4eq.) を、10分置きに0.74gずつ分割して投入した。添加終了後、60℃で19時間加熱攪拌した。室温に戻した後、氷水 (500mL)へ投入し、ジエチルエーテル (250mL)を加えた。有機層を分離後、ジエチルエーテル (150mL × 2)で抽出し、有機層を合わせて、ブライン (150mL)で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、黄褐色オイル (4.32g)を得た。シリカゲルクロマトグラフィー (溶出溶媒：ヘキサン)で精製することで、薄黄色固体を得た (収量2.25g、収率60.2%)。<sup>13</sup>C NMRにより、9,9'-ビス( p - メチルベンジル)フルオレン (BMBF) [下記式(1a)で表される化合物]であることを確認した。<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図25に示す。

20

30

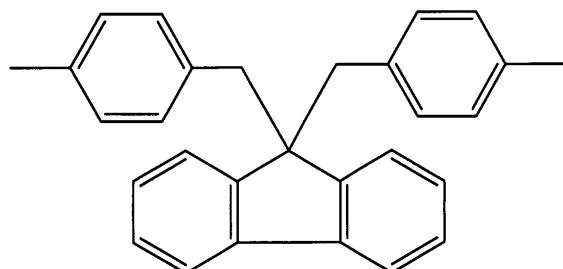
40

### 【0117】

<sup>13</sup>C NMR (270MHz、CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 2.13 (s、6H)、3.30 (s、4H)、6.56 (d、4H)、6.73 (d、4H)、7.14 - 7.44 (m、8H)。

### 【0118】

#### 【化5】



(1a)

### 【0119】

[実施例1]

合成例1で調製したBMBFの固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BMBFは、200~300nmの光を照射すると322nm付近にピークを有する半値幅約20nm程度の紫外光を発光した。発光量子効率は7.6%であった。結果を表1及び図1に示す。

50

## 【0120】

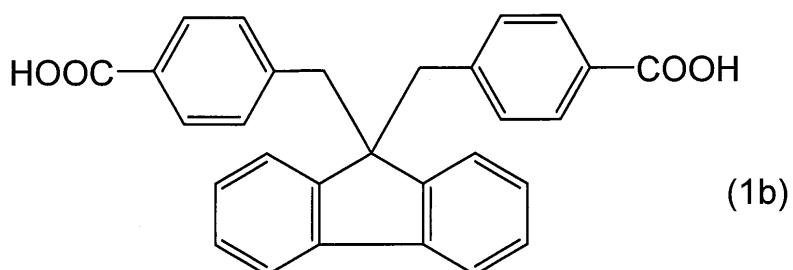
[合成例2] 9,9-ビス( p -カルボキシベンジル)フルオレン(BCBF)の合成  
 アルゴン気流下、200mLの4口ナスフラスコに、フルオレン(1.66g、10.0mmol)、tert-BuOK(6.73g、60.0mmol、6eq.)、DMSO(70mL)を入れ、50℃に加熱した。50℃に昇温後、4-ブロモメチル安息香酸(5.16g、24.0mmol、2.4eq.)を投入した。添加終了後、60℃に昇温し20時間加熱攪拌した。加熱攪拌終了後、シリカゲルクロマトグラフィー(溶出溶媒:CHCl<sub>3</sub>/MeOH=20/1)で精製することで薄黄色粉末(1.32g)を得た。これを少量のテトラヒドロフラン(THF)で洗浄し、白色粉末として得た(収量0.45g、収率10.4%)。<sup>13</sup>C NMRにより、9,9-ビス( p -カルボキシベンジル)フルオレン(BCBF)[下記式(1b)で表される化合物]あることを確認した。<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図26に示す。

## 【0121】

<sup>13</sup>C NMR(270MHz、DMSO-d<sub>6</sub>): (ppm) 3.57(s、4H)、6.62(d、4H)、7.10-7.22(m、10H)、7.80(d、2H)、12.70(s、2H)。

## 【0122】

## 【化6】



## 【0123】

## [実施例2]

合成例2で調製したBCBFの固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BCBFは、200~300nmの光を照射すると321nm付近にピークを有する半値幅約20nm程度の紫外光を発光した。なお、BCBFの精製が不十分であったためか、390nm付近にサブピークが確認された。結果を表1及び図2に示す。

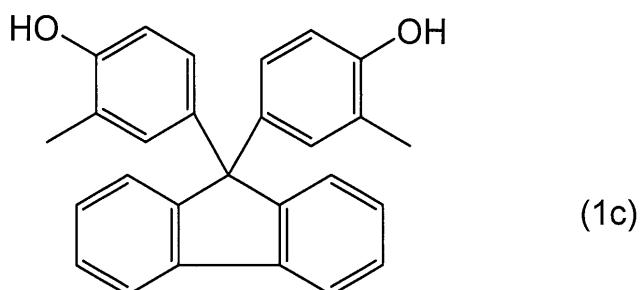
## 【0124】

## [実施例3]

下記式(1c)で表される化合物[9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(BCF)、大阪ガスケミカル(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BCFは、200~310nmの光を照射すると335nm付近にピークを有する半値幅約20nm程度の紫外光を発光した。結果を表1及び図3に示す。

## 【0125】

## 【化7】



## 【0126】

10

20

30

40

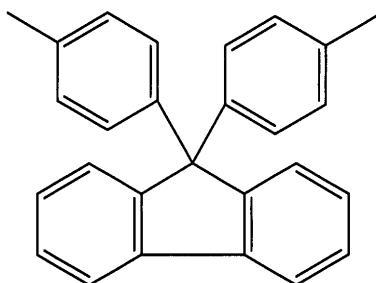
50

## [実施例4]

下記式(1d)で表される化合物[9,9-ビス(p-トリル)フルオレン(BTF)、関東化学(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BTFは、200~310nmの光を照射すると341nm付近にピークを有する半値幅約45nm程度の紫外光を発光した。発光量子効率は6.5%であった。結果を表1及び図4に示す。

【0127】

【化8】



(1d)

10

【0128】

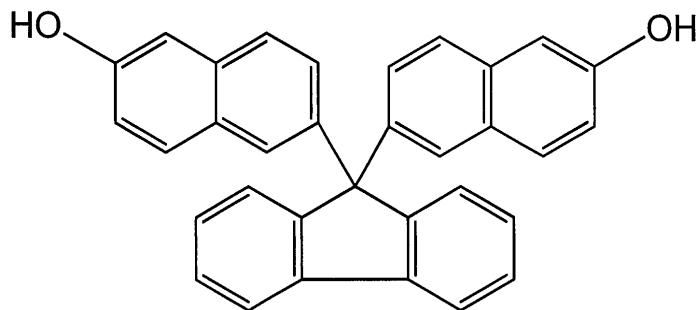
## [実施例5]

下記式(1e)で表される化合物[9,9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン(BNF)、大阪ガスケミカル(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BNFは、200~320nmの光を照射すると366nm付近にピークを有する半値幅約35nm程度の紫外光を発光した。結果を表1及び図5に示す。

20

【0129】

【化9】



(1e)

30

【0130】

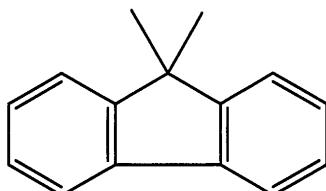
## [実施例6]

下記式(1f)で表される化合物[9,9-ジメチルフルオレン(DMF)、関東化学(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。DMFは、200~300nmの光を照射すると323nm付近にピークを有する半値幅約20nm程度の紫外光を発光した。結果を表1及び図6に示す。

40

【0131】

【化10】



(1f)

【0132】

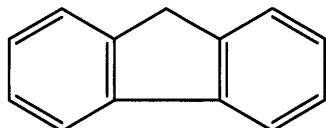
## [実施例7]

50

下記式(1g)で表される化合物[フルオレン(DHF)、大阪ガスケミカル(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。DHFは、200~320nmの光を照射すると340nm付近にピークを有する半値幅約25nm程度の紫外光を発光した。結果を表1及び図7に示す。

【0133】

【化11】



(1g)

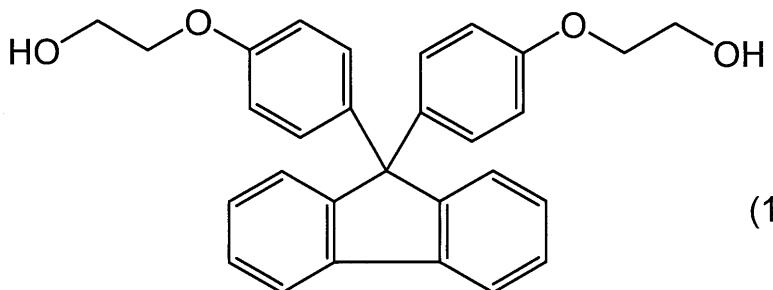
10

【0134】

[実施例8]

下記式(1h)で表される化合物[9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(ビスフェノキシエタノールフルオレン、BPEF)、大阪ガスケミカル(株)製]の固体状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BPEFは、220~310nmの光を照射すると333nm付近にピークを有する半値幅約20nm程度の紫外光を発光した。結果を表1及び図8に示す。

【化12】



(1h)

20

【0135】

【表1】

表1

	試料	励起スペクトル		発光スペクトル	
		$\lambda_{ex,max}$ [nm]	$\lambda_{em,max}$ [nm]	半値幅 [nm]	
実施例1	BMBF	310	322	20	
実施例2	BCBF	310	321	20	
実施例3	BCF	321	335	20	
実施例4	BTF	319	341	45	
実施例5	BNF	347	366	35	
実施例6	DMF	312	323	20	
実施例7	DHF	326	340	25	
実施例8	BPEF	319	333	20	

30

【0136】

表1及び図1~8から明らかなように、実施例1~8では波長321~366nm、半値幅が20~45nmの近紫外光を発光することが分かった。

【0137】

[実施例9]

合成例1で調製した前記式(1a)で表されるBMBFを、ジクロロメタンに溶解し(濃度 $6.4 \times 10^{-6}$ モル/L)、溶液状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BMBFは、ジクロロメタン中において、220~325nmの光(励起ピ

40

50

ーク 304 nm) を照射すると、発光端 303 nm で 310 nm 付近にピークを有する半値幅約 25 nm 程度の紫外光を発光した。発光量子効率は 18.8 % であった。結果を表 2 及び図 9 に示す。

#### 【0138】

##### [実施例 10]

BMBF に代えて、実施例 4 記載の式 (1d) で表される BTF を用いる以外は、実施例 9 と同様にして溶液状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。BMBF は、ジクロロメタン中において、230 ~ 320 nm の光 (励起ピーク 309 nm) を照射すると、発光端 308 nm で 314 nm 付近にピークを有する半値幅約 20 nm 程度の紫外光を発光した。発光量子効率は 29.6 % であった。結果を表 2 及び図 10 に示す。

10

#### 【0139】

##### [実施例 11]

BMBF に代えて、実施例 7 記載の式 (1g) で表される DHF を用いる以外は、実施例 9 と同様にして溶液状態における励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。DHF は、ジクロロメタン中において、230 ~ 315 nm の光 (励起ピーク 301 nm) を照射すると、発光端 299 nm で 315 nm 付近にピークを有する半値幅約 30 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 2 及び図 11 に示す。

#### 【0140】

##### 【表 2】

20

表2

	試料	励起スペクトル		発光スペクトル	
		$\lambda_{ex,max}$ [nm]	$\lambda_{em,max}$ [nm]	半値幅 [nm]	発光端 [nm]
実施例 9	BMBF in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	304	310	25	303
実施例 10	BTF in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	309	314	20	308
実施例 11	DHF in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	301	315	30	299

#### 【0141】

実施例 1、4、7 及び 9 ~ 11 において用いた BMBF、BTF 及び DHF について、密度半関数法 (DFT : Density Functional Theory) により、分子軌道 (LUMO 及び HOMO) のエネルギー準位及びエネルギーギャップを計算した。結果を表 3 に示す。

30

#### 【0142】

##### 【表 3】

40

表3

	LUMO [eV]	HOMO [eV]	Energy Gap [eV]
BTMF	-0.66	-5.78	5.12
BTF	-0.78	-5.83	5.05
DHF	-0.71	-5.90	5.19

#### 【0143】

表 2 及び 3 から明らかなように、計算結果 (最もエネルギーが大きい場合を示す) と、実験結果 (最もエネルギーが大きい短波長側の発光端) とを比較すると、計算により算出したエネルギーギャップが大きい程、ジクロロメタン中における  $\lambda_{ex,max}$  及び発光端の波長が小さくなり、計算結果及び実験結果の傾向がよく一致した。一方、表 1 並びに図 1、4 及び 7 記載の固体状態 (実施例 1、4 及び 7) における  $\lambda_{ex,max}$  及び  $\lambda_{em,max}$  並びに発光端は、計算結果の傾向とは異なり、意外にも BMBF が最も短波長で発光した。

#### 【0144】

BMBF について、テトラヒドロフラン (THF) で再結晶することにより BMBF の

50

単結晶を調製し、単結晶X線構造解析を行った。結果を表4に示す。

【0145】

【表4】

表4

結晶系	単斜晶系	a	36.685(2)Å
空間群	C2/c (#15)	b	11.6261(9)Å
R1	6.9%	c	10.5009(8)Å
		$\beta$	103.588(7)°

10

【0146】

単結晶X線構造解析の結果から、BMBF結晶中において、-スタッキングによる分子間相互作用は認められなかった。BMBFでは、フルオレン骨格の9, 9-位に置換するベンジル基が分子同士の接近を抑制するためと考えられる。この結果から、室温下、固体状態において、BMBFは9, 9-位にベンジル基を有することで、より短波長の紫外光を発光できたものと考えられる。

【0147】

<フルオレン化合物を含む塗膜の発光特性>

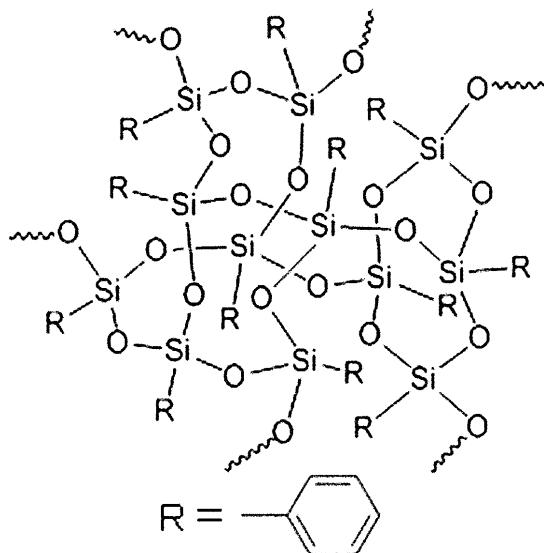
[合成例3]

トリメトキシフェニルシラン1mmolと、溶媒としてのテトラヒドロフラン1.5mLと、酸触媒としてのギ酸(60μL)と、水(60μL)とを混合し、90で3時間加熱攪拌して加水分解反応及び縮合反応を行い、乾固させた。放冷後、純水で残留する酸を洗い流した後にテトラヒドロフラン1.5mLを加えて再度溶液とし、110で2時間、乾固加熱攪拌し、乾固することでポリフェニルシリセスキオキサン(PPSQ、下記式で表される化合物)を合成した。

20

【0148】

【化13】



30

【0149】

[実施例12]

BMBF 1重量部と、合成例3で調製したPPSQ 5重量部と、溶媒としてのトルエンを57重量部とを混合して調製した混合液(コーティング剤)を、石英基材((株)大興製作所製「Labo-UHQ」)の上にスピンドルコーター(ミカサ(株)製「1H-D7」)により塗布して、ホットプレートで90、1時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。塗膜に200~300nmの光を照射すると、BMBF由来の312nm付近に

40

50

ピークを有する半値幅約 25 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 5 及び図 12 に示す。

#### 【0150】

##### [実施例 13]

B C F 1 重量部と、ポリスチレン (P S、P S ジャパン (株) 製) 1 0 重量部と、溶媒としてのクロロホルム 1 0 0 重量部とを混合して調製した混合液 (コーティング剤) を、石英基材 ((株) 大興製作所製「L a b o - U S Q」) の上にスピンドル (ミカサ (株) 製「1 H - D 7」) により塗布して、ホットプレートで 90 、1 時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。塗膜に 200 ~ 320 nm の光を照射すると、B C F 由来の 333 nm 付近にピークを有する半値幅約 40 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 5 及び図 13 に示す。

10

#### 【0151】

##### [実施例 14]

B N F 1 重量部と、ポリカーボネート (P C、三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製) 1 0 重量部と、溶媒としてのクロロホルム 1 0 0 重量部とを混合して調製した混合液 (コーティング剤) を、石英基材 ((株) 大興製作所製「L a b o - U S Q」) の上にスピンドル (ミカサ (株) 製「1 H - D 7」) により塗布して、ホットプレートで 90 、1 時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。塗膜に 200 ~ 340 nm の光を照射すると、B N F 由来の 364 nm 付近にピークを有する半値幅約 50 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 5 及び図 14 に示す。

20

#### 【0152】

##### [実施例 15]

D H F 1 重量部と、ポリメチルメタクリレート (P M M A、三菱レイヨン (株) 製) 1 0 重量部と、溶媒としてのクロロホルム 1 0 0 重量部とを混合して調製した混合液 (コーティング剤) を、石英基材 ((株) 大興製作所製「L a b o - U S Q」) の上にスピンドル (ミカサ (株) 製「1 H - D 7」) により塗布して、ホットプレートで 90 、1 時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。塗膜に 200 ~ 300 nm の光を照射すると、D H F 由来の 333 nm 付近にピークを有する半値幅約 40 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 5 及び図 15 に示す。

30

#### 【0153】

##### [実施例 16]

B P E F 1 重量部と、合成例 3 で調製した P P S Q 5 重量部と、溶媒としてのトルエンを 57 重量部とを混合して調製した混合液 (コーティング剤) を、石英基材 ((株) 大興製作所製「L a b o - U S Q」) の上にスピンドル (ミカサ (株) 製「1 H - D 7」) により塗布して、ホットプレートで 90 、1 時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。塗膜に 200 ~ 310 nm の光を照射すると、B P E F 由来の 321 nm 付近にピークを有する半値幅約 35 nm 程度の紫外光を発光した。結果を表 5 及び図 16 に示す。

40

#### 【0154】

## 【表5】

表5

	試料	励起スペクトル		発光スペクトル
		$\lambda_{ex,max}$ [nm]	$\lambda_{em,max}$ [nm]	半値幅 [nm]
実施例 12	BMBF+PPSQ 塗膜	305	312	25
実施例 13	BCF+PS 塗膜	313	333	40
実施例 14	BNF+PC 塗膜	337	364	50
実施例 15	DHF+PMMA 塗膜	301	333	40
実施例 16	BPEF+PPSQ 塗膜	312	321	35

## 【0155】

表5及び図12～16から明らかなように、実施例では波長312～364 nm、半値幅が25～50 nmの近紫外光を発光することが分かった。また、実施例12～16では、塗膜を形成しても実施例1、3、5、7及び8と同様に半値幅が狭い近紫外光を発光するため、セキュリティインクなどのコーティング剤としての用途においても有効に利用できることが分かる。

## 【0156】

## [実施例17]

BMBF及びPPSQの割合を、BMBFと、PPSQの原料であるトリメトキシフェニルシランとのモル比が前者／後者=1/4となるように調整する以外は、実施例12と同様にして塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、全光線透過率、ヘイズ値、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。また、FE-SEMにより塗膜の表面及び断面を観察した。結果を表6～7及び図17～18に示す。

## 【0157】

## [実施例18]

BMBFに代えて、BTFを用い、BTF及びPPSQの割合を、BTFと、PPSQの原料であるトリメトキシフェニルシランとのモル比が前者／後者=1/4となるように調整する以外は、実施例17と同様にして塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、全光線透過率、ヘイズ値、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。また、FE-SEMにより塗膜の表面及び断面を観察した。結果を表6～7及び図19～20に示す。

## 【0158】

## [実施例19]

BMBFに代えて、DHFを用い、DHF及びPPSQの割合を、DHFと、PPSQの原料であるトリメトキシフェニルシランとのモル比が前者／後者=1/4となるように調整する以外は、実施例17と同様にして塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、全光線透過率、ヘイズ値を測定した。また、FE-SEMにより塗膜の表面及び断面を観察した。結果を表6及び図21に示す。

## 【0159】

## 【表6】

表6

	試料	全光線透過率[%]	ヘイズ値[%]
実施例 17	BMBF+PPSQ 塗膜 (モル比=1/4)	90.4	0.1
実施例 18	BTF+PPSQ 塗膜 (モル比=1/4)	90.8	0.1
実施例 19	DHF+PPSQ 塗膜 (モル比=1/4)	92.0	1.8

## 【0160】

## 【表7】

表7

	試料	励起スペクトル	発光スペクトル	発光量子効率 [%]
		$\lambda_{ex,max}$ [nm]	$\lambda_{em,max}$ [nm]	
実施例 17	BMBF+PPSQ 塗膜 (モル比=1/4)	284,295,305	311,321	18.2
実施例 18	BTB+PPSQ 塗膜 (モル比=1/4)	283,299,311	316,329	18.9
実施例 1	BMBF	310	322	7.6
実施例 4	BTB	319	341	6.5
実施例 9	BMBF in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	310	25	18.8
実施例 10	BTB in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	314	20	29.6

## 【0161】

表6及び図18、20、21から明らかなように、実施例17～19で得られた塗膜は、全光線透過率が高く、ヘイズ値も低かった。そのため、フルオレン化合物は、PPSQ内に均一に分散しているものと考えられる。なかでも、9,9-位に置換基を有するフルオレン化合物を用いた実施例17及び18では、形状の乱れが少なく、ヘイズ値がより低い膜が得られていることから、フルオレン化合物の9,9-位の置換基と、PPSQとの相互作用がより均一な分散に寄与していると考えられる。

## 【0162】

また、表7及び図17、19から明らかなように、フルオレン化合物をPPSQと組み合わせた実施例17及び18の励起及び発光ピークは、フルオレン化合物の固体状態（実施例1及び4）の励起及び発光ピークに比べて短波長化し、ジクロロメタン溶液（実施例9及び10）の励起及び発光ピークと類似していることが分かった。さらに、実施例17及び18の発光量子効率は、固体状態（実施例1及び4）に比べて大きく向上し、溶液状態（実施例9及び10）とほぼ同程度の値を示した。そのため、PPSQと組み合わせることにより、濃度消光が抑制されたものと考えられる。

## 【0163】

<増感剤としてフルオレン化合物を用いた塗膜の発光特性>

## [実施例20]

BMBFと、青色りん光材料としてのIr(Fppy)<sub>3</sub>（下記式で表される化合物、Sigma-Aldrich（株）製）と、合成例3で調製したPPSQとを、モル比でBPEF/Ir(Fppy)<sub>3</sub>/PPSQ = 5/1/20（なお、PPSQについては、PPSQ中のケイ素原子Si（又は原料のトリメトキシシラン）のモル数として換算）となるよう混合し、さらに、溶媒としてのクロロホルムを混合して調製した固形分濃度1重量%混合液（コーティング剤）を、石英基材（（株）大興製作所製「Labo-USQ」）の上にスピンコーダー（ミカサ（株）製「1H-D7」）により塗布して、ホットプレートで90、1時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。結果を図22に示す。

## 【0164】

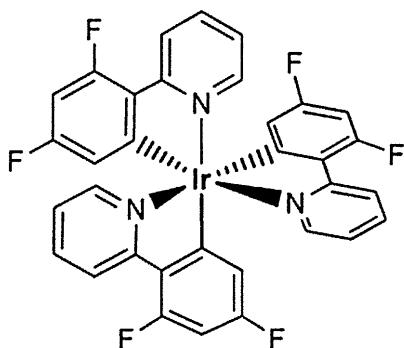
10

20

30

40

## 【化14】



10

## 【0165】

図22から明らかなように、実施例12及び17において波長311～312nm付近で確認されたBMBF由来の紫外発光がほぼなくなり、イリジウムの発光のみが観測される（励起スペクトルの極大波長<sub>e x , m a x</sub>=305nm、発光スペクトルの極大波長<sub>e m , m a x</sub>=476nm）。これは、BMBFの励起状態からイリジウム錯体へと速やかにエネルギーが移動することを示しており、BMBFが光を吸収するアンテナ（増感剤）として機能し、イリジウム錯体の発光を増感できることを示している。

## 【0166】

## [実施例21]

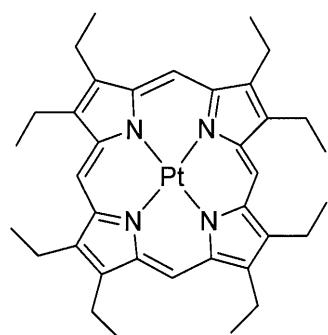
BPEFと、赤色りん光材料としてのPtOEP[白金(II)2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン、下記式で表される化合物、Sigma-Aldrich(株)製]と、合成例3で調製したPPSQとを、モル比でBPEF/PtOEP/PPSQ=5/1/20（なお、PPSQについては、PPSQ中のケイ素原子Si（又は原料のトリメトキシシラン）のモル数として換算）となるよう混合し、さらに、溶媒としてのクロロホルムを混合して調製した固体分濃度1重量%混合液（コーティング剤）を、石英基材（（株）大興製作所製「Labo-USQ」）の上にスピンコーダー（ミカサ（株）製「1H-D7」）により塗布して、ホットプレートで90、1時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。結果を図23に示す。

20

30

## 【0167】

## 【化15】



40

## 【0168】

図23から明らかなように、実施例16において波長321nm付近で確認されたBPEF由来の紫外発光がほぼなくなり、白金錯体の発光のみが観測される（励起スペクトルの極大波長<sub>e x , m a x</sub>=312nm、発光スペクトルの極大波長<sub>e m , m a x</sub>=648nm）。これは、BPEFの励起状態から白金錯体へと速やかにエネルギーが移動することを示しており、BPEFが光を吸収するアンテナ（増感剤）として機能し、白金錯体の発光を増感できることを示している。

## 【0169】

50

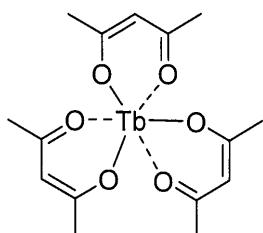
## [実施例 22]

BTFと、緑色りん光材料としての $Tb(acac)_3(H_2O)_2$  [トリス(アセチルアセトナト)テルビウム(III)](下記式で表される化合物)の水和物、Sigma-Aldrich(株)製]と、合成例3で調製したPPSQとを、モル比でBPEF/Tb(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>/PPSQ = 5/1/10(なお、PPSQについては、PPSQ中のケイ素原子Si(又は原料のトリメトキシシラン)のモル数として換算)となるよう混合し、さらに、溶媒としてのクロロホルムとを混合して調製した固形分濃度5重量%混合液(コーティング剤)を、石英基材((株)大興製作所製「Labo-USQ」)の上にスピンコーラー(ミカサ(株)製「1H-D7」)により塗布して、ホットプレートで90℃、1時間乾燥させて溶媒を除去することにより塗膜を形成した。形成した塗膜を用いて、励起スペクトル及び発光スペクトルを測定した。結果を図24に示す。

10

【0170】

【化16】



20

【0171】

図24から明らかなように、実施例18において波長316nm及び329nm付近で確認されたBTF由来の紫外発光がほぼなくなり、テルビウム錯体の発光のみが観測される(励起スペクトルの極大波長 $_{ex,max} = 311\text{ nm}$ 、発光スペクトルの極大波長 $_{em,max} = 549\text{ nm}$ )。これは、BTFの励起状態からテルビウム錯体へと速やかにエネルギーが移動することを示しており、BTFが光を吸収するアンテナ(増感剤)として機能し、テルビウム錯体の発光を増感できることを示している。

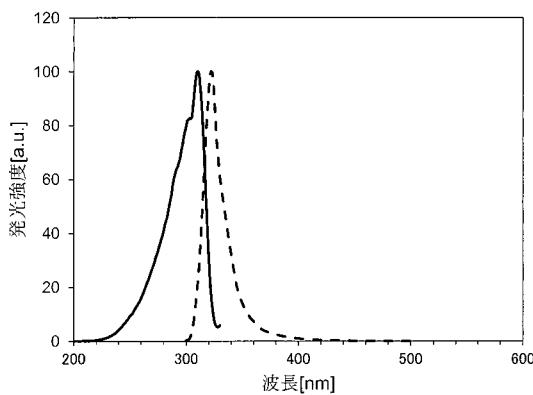
【産業上の利用可能性】

【0172】

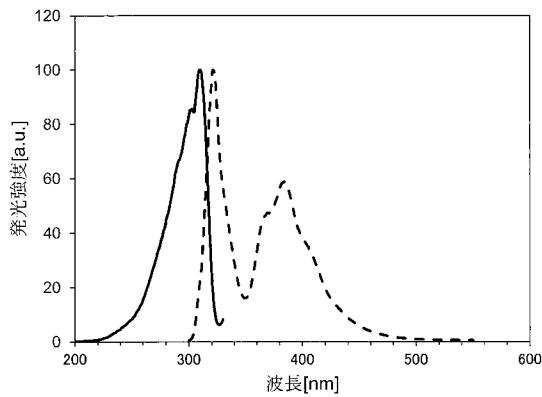
本発明の発光体(例えば、有機系発光体、有機無機ハイブリッド系発光体)は、無機材料で形成される無機系発光体とは異なり、有機溶媒に溶解可能であり、様々な樹脂などのマトリックス材に均一分散し易いため、複雑な形状の基材にも容易に又は効率よく塗膜を形成できる。そのため、本発明の発光体は、例えば、コーティング剤(例えば、不可視インクなど)、光電変換素子(例えば、有機EL素子などの電流注入型発光素子など)などとして有効に利用できる。光電変換素子としては、例えば、可視光の光源(ディスプレイ用途など)、紫外光の光源(UVランプ)[例えば、殺菌用途、分析用途、高演色性白色LEDの光源など]の種々の用途に有効に利用できる。

30

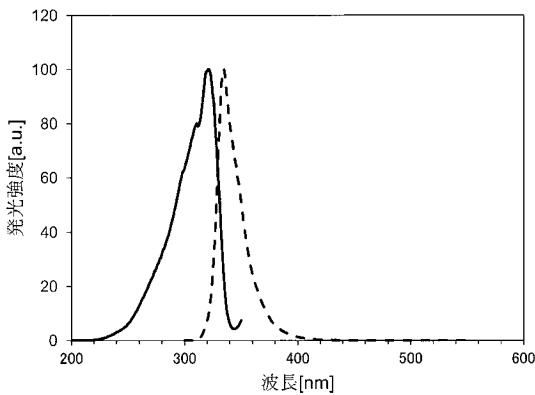
【図1】



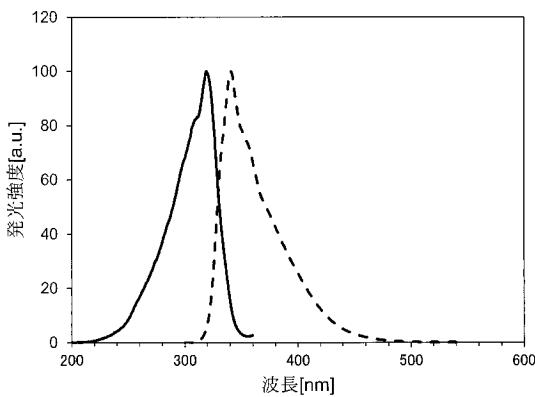
【図2】



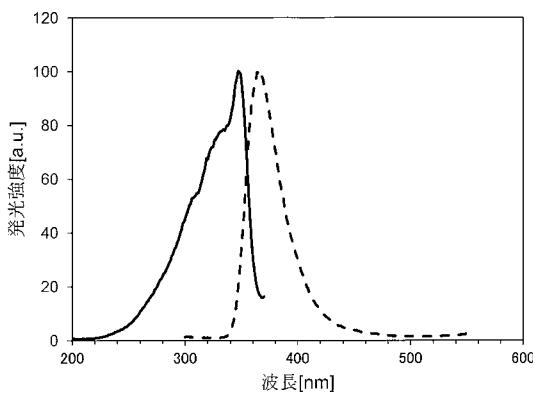
【図3】



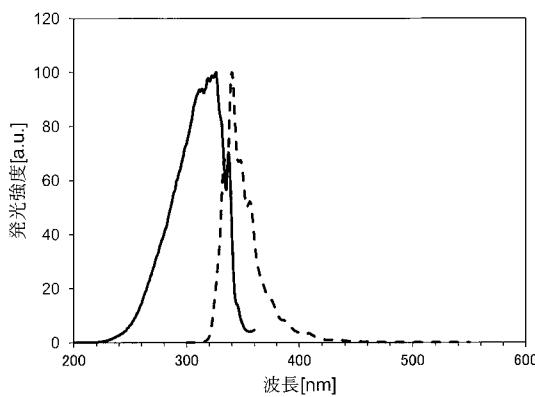
【図4】



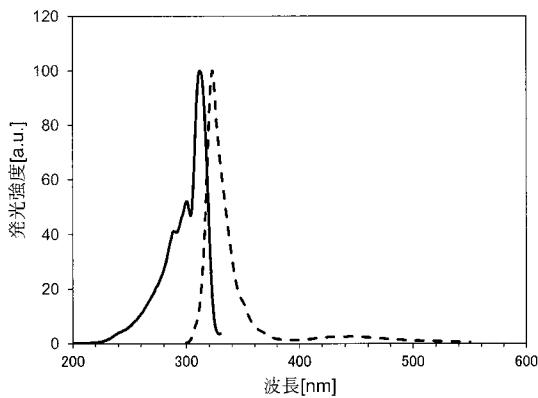
【図5】



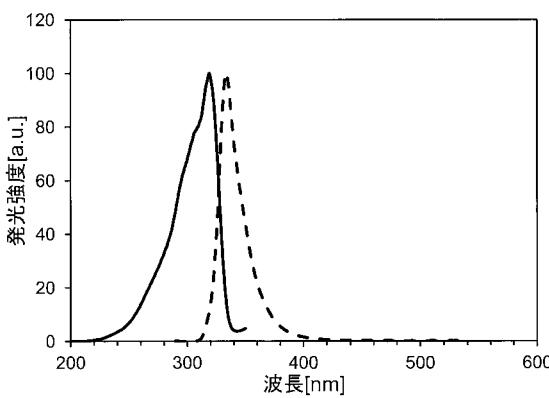
【図7】



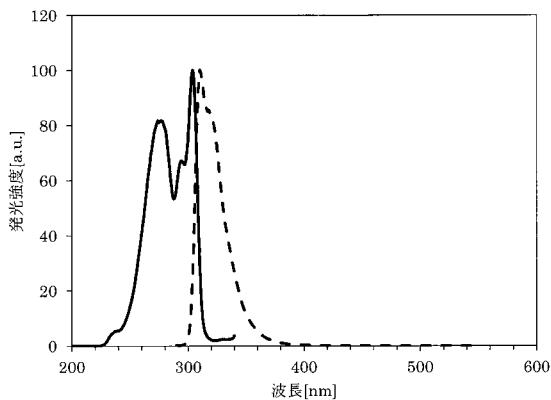
【図6】



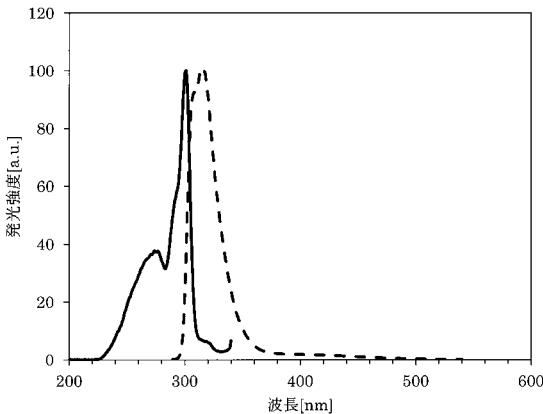
【図8】



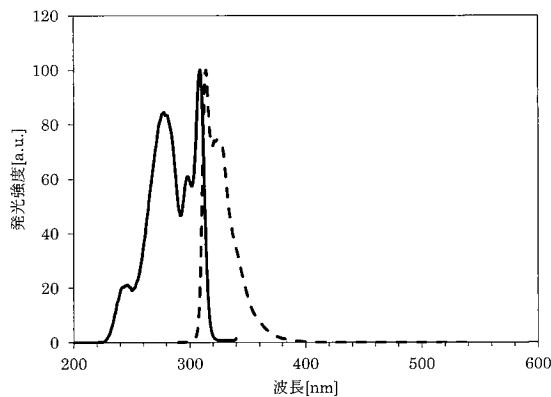
【図 9】



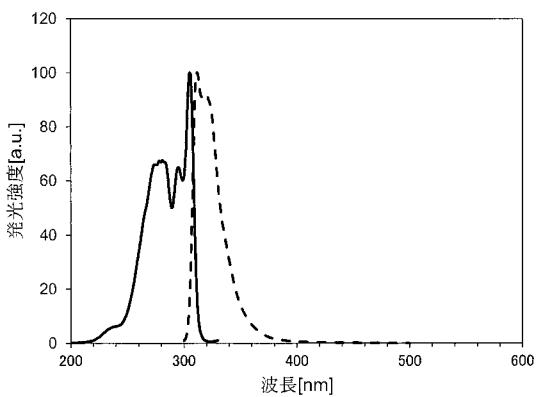
【図 11】



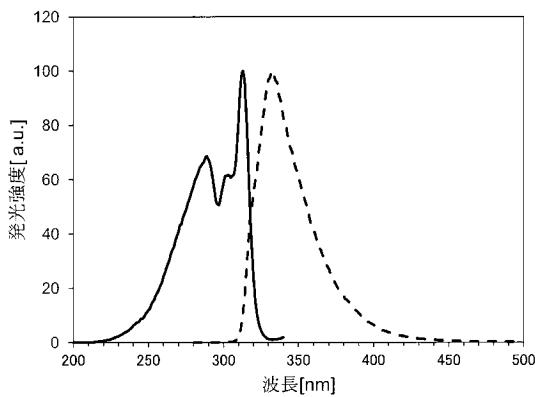
【図 10】



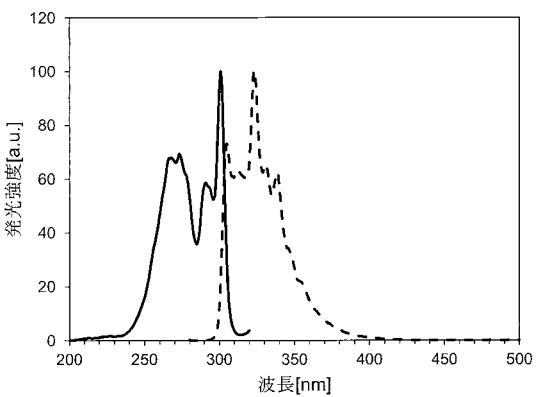
【図 12】



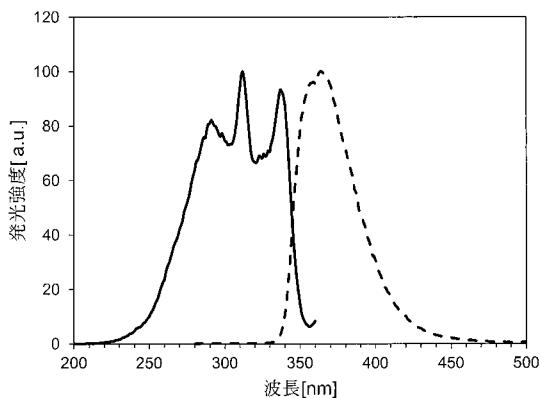
【図 13】



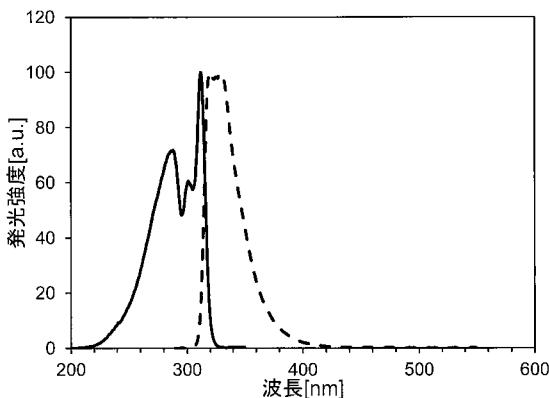
【図 15】



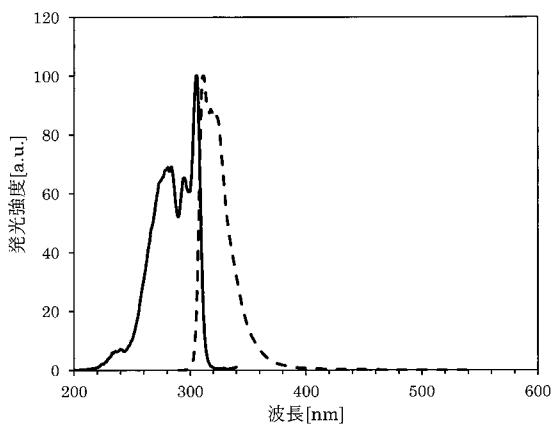
【図 14】



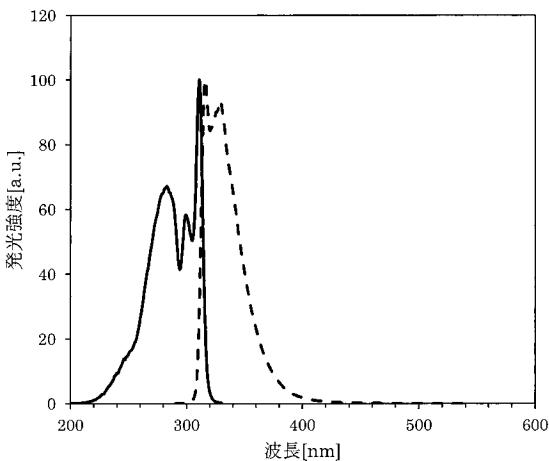
【図 16】



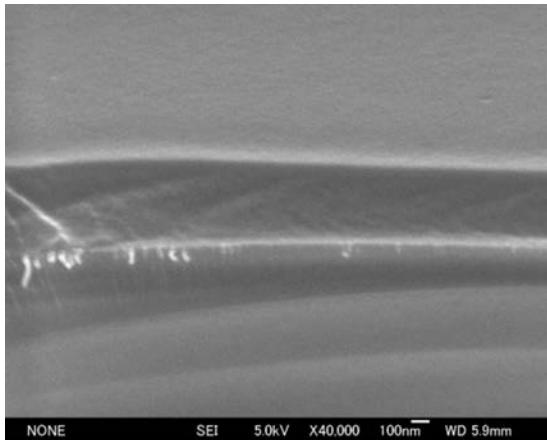
【図 17】



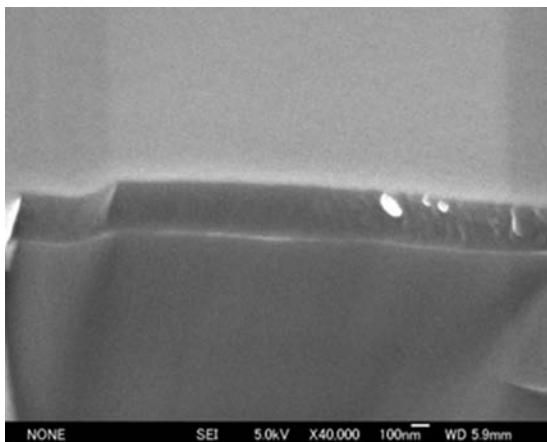
【図 19】



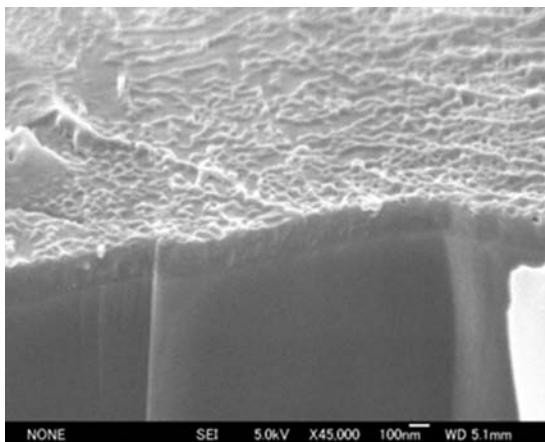
【図 18】



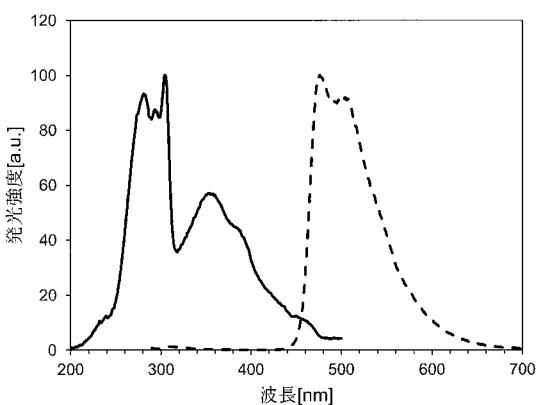
【図 20】



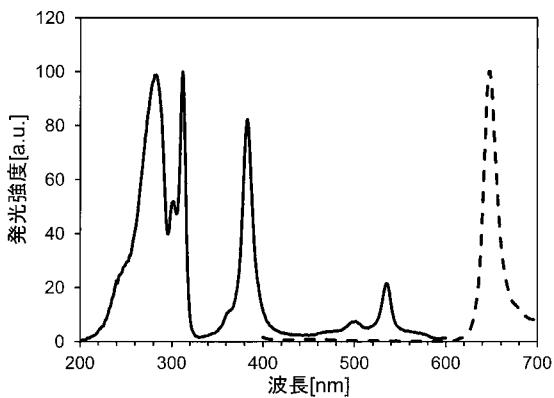
【図 21】



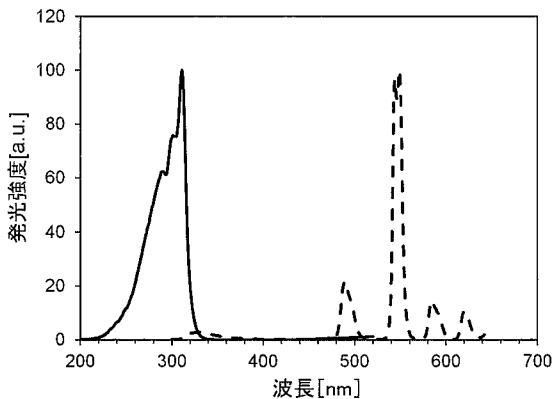
【図 22】



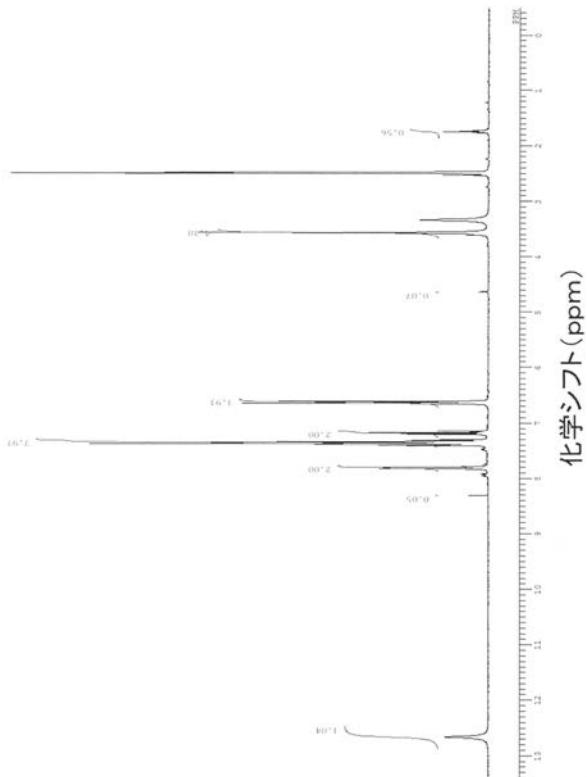
【図23】



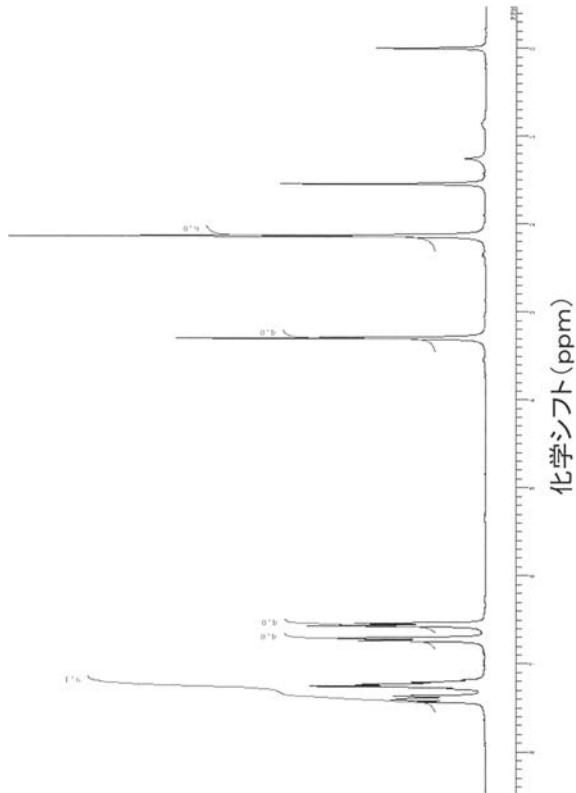
【図24】



【図26】



【 図 25 】



---

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 43/23 (2006.01)	C 0 7 C 39/17	
	C 0 7 C 43/23	C

特許法第30条第2項適用申請有り 1. 平成29年3月3日 公益社団法人日本化学会発行の日本化学会第97春季年会(2017)講演予稿集DVD 3PA-017に発表 2. 平成29年3月18日 日本化学会第97春季年会(2017)慶應義塾大学 日吉キャンパス PA会場(記念館)において文書(ポスター)をもって発表 3. 平成29年5月15日 公益社団法人高分子学会発行の高分子学会予稿集 第66回(2017年)高分子学会年次大会 66巻1号 1Pc071に発表 4. 平成29年5月29日 第66回高分子学会年次大会 幕張メッセ 国際展示場 8ホールにおいて文書(ポスター)をもって発表

(72)発明者 塚田 慎一郎  
大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内  
(72)発明者 渡瀬 星児  
大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森之宮センター内  
(72)発明者 御田村 紘志  
大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森之宮センター内  
(72)発明者 中村 優志  
大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森之宮センター内  
Fターム(参考) 3K107 AA01 BB02 CC02 CC07 DD53 DD59 FF13 GG56  
4H006 AA01 AA03 AB92 BJ50 BS30 FE13 GP03 GP10

【要約の続き】

【選択図】なし

专利名称(译)	含有芴化合物的膦化合物																																
公开(公告)号	<a href="#">JP2018145391A</a>	公开(公告)日	2018-09-20																														
申请号	JP2017168297	申请日	2017-09-01																														
[标]申请(专利权)人(译)	地方独立行政法人大阪产业技术研究所																																
申请(专利权)人(译)	大阪瓦斯化学株式会社 地方独立行政法人大阪产业技术研究所																																
[标]发明人	南聰史 塚田慎一郎 渡瀬星児 御田村紘志 中村優志																																
发明人	南 聰史 塚田 慎一郎 渡瀬 星児 御田村 紘志 中村 優志																																
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C13/567 C07C63/331 C07C39/17 C07C43/23																																
FI分类号	C09K11/06.610 C09K11/06.690 H05B33/14.B C07C13/567 C07C63/331 C07C39/17 C07C43/23.C																																
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/FF13 3K107/GG56 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/BJ50 4H006/BS30 4H006/FE13 4H006/GP03 4H006/GP10																																
优先权	2017039503 2017-03-02 JP																																
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>																																
摘要(译)	<p>解决的问题：提供一种即使使用有机材料也能够发出较短波长的光的发光体。本发明的发光体包含下式(1)表示的芴化合物。在式(1)中，X可以是氢原子，烷基或基团X1，并且基团X1可以是由下式(X1)表示的基团。由式(1)表示的芴化合物，在固态的发射光谱中，最大波长最大约为300～400nm，半值宽度可包括至少一个50nm或更小的发射峰。好啊(式中，X相同或不同，氢原子或取代基，R1相同或不同，取代基，k相同或不同，为0～4的整数，A为亚烷基或亚烷基，m为(0或1，Z是一个芳烃环，R2是一个取代基，n是0或更大的整数。)[选择图]无</p>																																
(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2018-145391 (P2018-145391A)																																	
(43)公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)																																	
最終頁に続く																																	
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">(51)Int.Cl.</td> <td style="width: 33%;">F I</td> <td style="width: 33%;">テーマコード(参考)</td> </tr> <tr> <td>C09K 11/06 (2006.01)</td> <td>C09K 11/06 610 3K107</td> <td></td> </tr> <tr> <td>H01L 51/50 (2006.01)</td> <td>C09K 11/06 690 4H006</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C07C 13/567 (2006.01)</td> <td>H05B 33/14 B</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C07C 63/331 (2006.01)</td> <td>C07C 13/567</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C07C 39/17 (2006.01)</td> <td>C07C 63/331</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">審査請求 未請求 請求項の数 12 O.L (全 38 頁) 最終頁に続く</td></tr> <tr> <td colspan="3">           (21)出願番号 特願2017-168297 (P2017-168297)            (22)出願日 平成29年9月1日(2017.9.1)            (31)優先権主張番号 特願2017-39503 (P2017-39503)            (32)優先日 平成29年3月2日(2017.3.2)            (33)優先権主張国 日本国(JP)         </td></tr> <tr> <td colspan="3">           (71)出願人 591147694            大阪ガスケミカル株式会社            大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号              (71)出願人 517132810            地方独立行政法人大阪産業技術研究所            大阪府和泉市あみみ野2丁目7番1号              (74)代理人 100090686            弁理士 塚田 充生              (74)代理人 100142594            弁理士 渡瀬 星児              (72)発明者 南 聰史            大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内         </td></tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: right;">最終頁に続く</td></tr> </table>				(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)	C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 610 3K107		H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06 690 4H006		C07C 13/567 (2006.01)	H05B 33/14 B		C07C 63/331 (2006.01)	C07C 13/567		C07C 39/17 (2006.01)	C07C 63/331		審査請求 未請求 請求項の数 12 O.L (全 38 頁) 最終頁に続く			(21)出願番号 特願2017-168297 (P2017-168297) (22)出願日 平成29年9月1日(2017.9.1) (31)優先権主張番号 特願2017-39503 (P2017-39503) (32)優先日 平成29年3月2日(2017.3.2) (33)優先権主張国 日本国(JP)			(71)出願人 591147694 大阪ガスケミカル株式会社 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号  (71)出願人 517132810 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 大阪府和泉市あみみ野2丁目7番1号  (74)代理人 100090686 弁理士 塚田 充生  (74)代理人 100142594 弁理士 渡瀬 星児  (72)発明者 南 聰史 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内			最終頁に続く		
(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)																															
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 610 3K107																																
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06 690 4H006																																
C07C 13/567 (2006.01)	H05B 33/14 B																																
C07C 63/331 (2006.01)	C07C 13/567																																
C07C 39/17 (2006.01)	C07C 63/331																																
審査請求 未請求 請求項の数 12 O.L (全 38 頁) 最終頁に続く																																	
(21)出願番号 特願2017-168297 (P2017-168297) (22)出願日 平成29年9月1日(2017.9.1) (31)優先権主張番号 特願2017-39503 (P2017-39503) (32)優先日 平成29年3月2日(2017.3.2) (33)優先権主張国 日本国(JP)																																	
(71)出願人 591147694 大阪ガスケミカル株式会社 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号  (71)出願人 517132810 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 大阪府和泉市あみみ野2丁目7番1号  (74)代理人 100090686 弁理士 塚田 充生  (74)代理人 100142594 弁理士 渡瀬 星児  (72)発明者 南 聰史 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内																																	
最終頁に続く																																	
(54)【発明の名称】フルオレン化合物を含有する発光体																																	