

【0001】**【発明の属する技術分野】**

この発明はピラン誘導体に関するものであり、とりわけ、光吸収剤、発光剤として有用な、分子内にクマリン骨格とユロリジン骨格とを有するピラン誘導体に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

情報表示の分野では、有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と略記する。）が次世代の表示素子として脚光を浴びている。現在、コンピューター端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられている。しかしながら、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧も高いので、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適さない。小形機器には、もっと薄く、軽量の平板状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされている。現在では、液晶素子が動作電圧が低く、消費電力の比較的小さい点が買われて、多方面で頻用されている。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機EL素子である。

10

【0003】

有機EL素子は、通常、陽極と陰極との間に発光性化合物を含有する発光層を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して発光層に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光性化合物の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機EL素子は、発光層を形成するに当って、ホスト化合物として適切な有機化合物を選択するとともに、そのホスト化合物に組合せるゲスト化合物（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト化合物とゲスト化合物の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機EL素子は自ら発光する素子なので、これを用いる情報表示機器は視野角依存性がないうえに、バックライトが不用なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている。

20

【0004】

ところが、これまで、緑色域で発光する有機EL素子においては、ゲスト化合物の配合による発光効率や発光スペクトルの改善が報告されているけれども、赤色域で発光する有機EL素子においては、未だ効果的なゲスト化合物が見出されていないことから、色純度や輝度のみならず、耐久性においても信頼性においても、依然、不充分な状況にある。例えば、特開平10-60427号公報及び米国特許第4749292号明細書に開示された有機EL素子は、輝度が小さいうえに、発光が純粋な赤色ではないことから、フルカラーを実現するうえでなお問題があると言わざるを得ない。

30

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、可視領域に吸収極大を有し、励起すると赤色域の可視光を発光する、有機EL素子などにおける発光剤、光吸収剤として有用な有機化合物を提供することにある。

40

【0006】**【課題を解決するための手段】**

この課題を解決すべく、本発明者が分子内にクマリン骨格とユロリジン骨格とを有するピラン誘導体に着目し、光吸収特性、発光特性、熱特性、さらには、固相におけるアモルファス性、調製の容易性などを指標に多種多様のピラン誘導体を鋭意検索した。その結果、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと、3位にアルデヒド基を有するクマリン化合物とを反応させることによって比較的容易に調製することのできる一群のピラン誘導体のうちで、4位に比較的嵩高い置換基、とりわけ、炭化水素基が結合し

50

てなるピラン誘導体は、可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を効率良く発光することを見出した。しかも、斯かるピラン誘導体は、薄膜状態におけるアモルファス性に優れ、耐熱性も大きいことから、可視光を吸収したり、赤色域の可視光を発光する有機材料として有機EL素子などにおいて極めて有用であることが判明した。

【0007】

【発明の実施の形態】

すなわち、この発明は、前記の課題を、分子内にクマリン骨格とユロリジン骨格とを有し、そのクマリン骨格における4位に炭化水素基が結合してなるピラン誘導体を提供することによって解決するものである。

【0008】

さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるピラン誘導体を含んでなる発光剤を提供することによって解決するものである。

10

【0009】

さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるピラン誘導体を含んでなる有機EL素子を提供することによって解決するものである。

【0010】

さらに、この発明は、前記の課題を、斯かるピラン誘導体を含んでなる光吸収剤を提供することによって解決するものである。

【0011】

さらに、この発明は、前記の課題を、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと、分子内にユロリジン骨格を有し、3位及び4位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなるクマリン化合物とを反応させる工程を経由するピラン誘導体の製造方法を提供することによって解決するものである。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

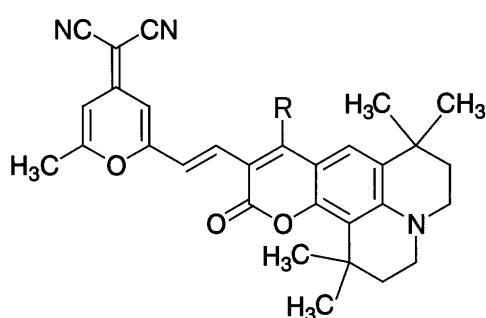
既述のとおり、この発明は、分子内にクマリン骨格とユロリジン骨格とを有し、そのクマリン骨格における4位に炭化水素基が結合してなるピラン誘導体、すなわち、一般式1で表されるピラン誘導体に関するものである。

【0013】

【化3】

30

一般式1:



40

【0014】

一般式1において、Rは炭化水素基であり、その炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。Rにおける炭化水素基の例としては、炭素数8までの、例えば、メチル基、エチル基、エチニル基、プロピル基、シクロプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、1-プロピニル基、2-プロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1,3-ブタジエニル基、2-ブテニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、2-ペンテン-4-イニル基、ヘキシリル基、イソヘキシリル基、5-メチルヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基などの脂肪族炭化水素基、炭

50

素数 8 までの、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、さらには、ベンゼン環を基本骨格とする、例えば、フェニル基、ナフチル基などの単環式若しくは多環式の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

斯かる炭化水素基へ結合する置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、キノリル基などの複素環基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。用途にもよるけれども、斯かる置換基は、その水素原子の 1 又は複数が、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基によって置換されていてもよい。

10

20

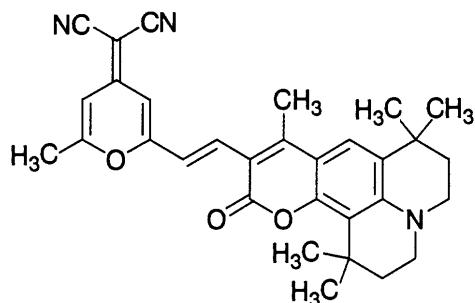
【 0 0 1 6 】

この発明によるピラン誘導体の具体例としては、例えば、化学式 1 乃至化学式 9 で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、可視領域、とりわけ、波長 480 乃至 580 nm に吸収極大を有し、励起すると、赤色域、とりわけ、波長 620 乃至 650 nm の可視光を効率良く発光することから、単独又は他の有機化合物と組合せて、光吸収剤及び/又は発光剤として極めて有利に用いることができる。

【 0 0 1 7 】

【 化 4 】

化学式1 :

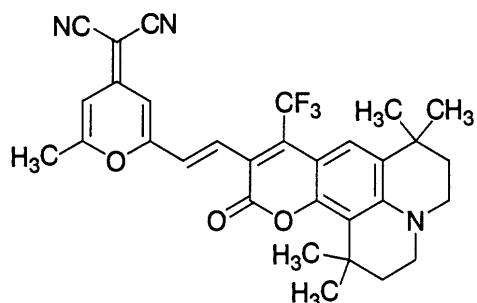


30

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】

化学式2 :



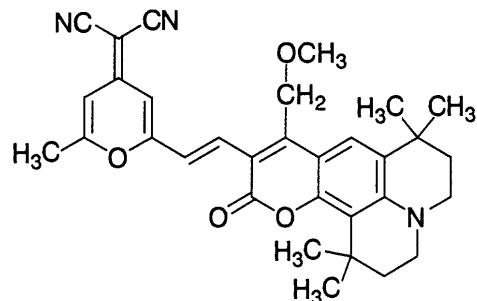
40

50

【 0 0 1 9 】

【 化 6 】

化学式3：

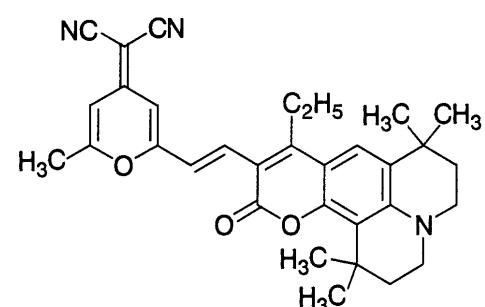


10

【 0 0 2 0 】

【 化 7 】

化学式4：

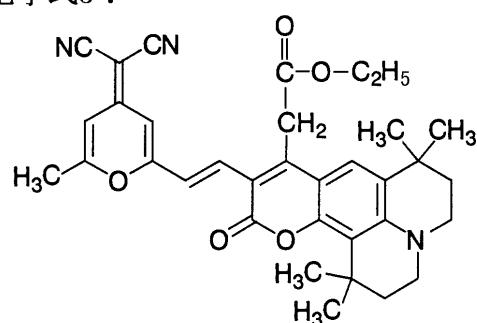


20

【 0 0 2 1 】

【 化 8 】

化学式5：

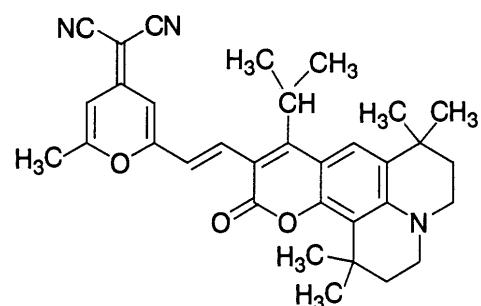


30

【 0 0 2 2 】

【 化 9 】

化学式6：



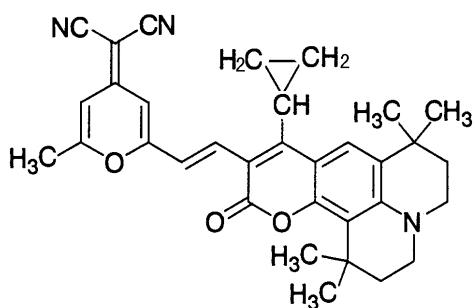
40

【 0 0 2 3 】

50

【化10】

化学式7：

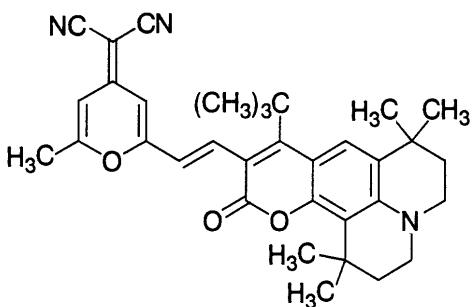


10

【0024】

【化11】

化学式8：

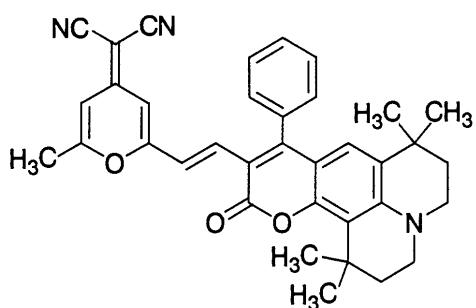


20

【0025】

【化12】

化学式9：



30

【0026】

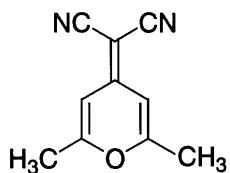
この発明のピラン誘導体は種々の方法で調製できるが、経済性を重視するのであれば、化学式10で表される4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと、分子内にユロリジン骨格を有し、3位にアルデヒド基が結合してなるクマリン化合物とを反応させる工程を経由する方法が好適である。この方法によるときには、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと、一般式1に対応するRを有する一般式2で表される化合物とを反応させることによって、この発明のピラン誘導体が好収量で生成する。

40

【0027】

【化13】

化学式10：

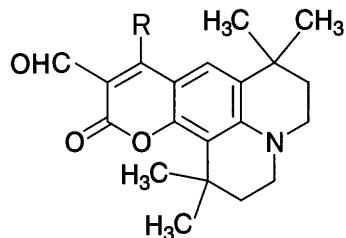


【0028】

【化14】

10

一般式2：



【0029】

20

すなわち、反応容器に4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと一般式2で表される化合物とをそれぞれ適量とり、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、無水酢酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を加えた後、攪拌しながら、周囲温度か周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0030】

30

溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アニソール、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1,8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0031】

50

溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に少なになると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量を重量比で原料化合物全体の100倍まで、通常、5乃至50倍にするのが望ましい。また、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランに対して、一般式2で表される化合物の量が多いと、副生成物の生成が無視できないレベルに達し、目的とするピラン誘導体の収量が低下したり、精製が困難になり、反対に少ないと、反応の効率が低下することとなる。したがって、一般式2で表される化合物に対して、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランを過剰に仕込み、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと一般式2で表される化合物とのモル比が等モル以下、通常、1:0.2乃至1:0.5、望ましくは、1:0.3乃至1:0.4の範囲に設定する。さらに、反応温度が高くなると、副反応が起こり易くなり、反対に低いと、反応の効率が低下することから、通常、周囲温度を越え、140℃を越えない温度、望ましくは、60乃至100℃の範囲に設定する。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は10時間以内、通常、0.5乃至5時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。化学式1乃至化学式9で表されるピラン誘導体は、いずれも、この方法により所望量を製造することができる。10

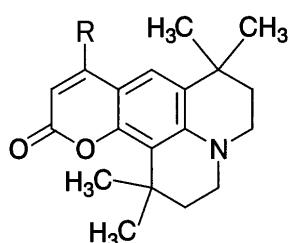
【0032】

ちなみに、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランは公知の方法により調製することができ、市販品がある場合には、それを用いればよい。一方、一般式2で表される化合物は、例えば、特公昭60-2336号公報、オイゲン・アール・ビッセルら『ザ・ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー』、第45号、2,283乃至2,287頁(1980年)などに記載された方法に準じて得られる、一般式1に対応するRを有する一般式3で表されるクマリン誘導体の3位を、例えば、社団法人日本化学会編『新実験化学講座』、1977年、丸善株式会社発行、第14巻(II)、688乃至699頁などに記載されたヴィルスマイヤー反応によりホルミル化することによって調製することができる。20

【0033】

【化15】

一般式3:



【0034】

斯くして得られるピラン誘導体は、用途によっては反応混合物のまま用いられるけれども、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。この発明のピラン誘導体を、例えば、有機EL素子や色素レーザーに用いる場合には、使用に先立って、例えば、蒸留、結晶化及び/又は昇華などの方法により高度に精製しておくのが望ましい。このうち、昇華は、1回の操作で高純度の結晶が容易に得られるうえに、操作に伴うピラン誘導体の損失が少なく、しかも、溶剤が結晶中に取り込まれることがないので、特に優れている。適用する昇華方法は、常圧昇華法であっても減圧昇華法であってもよいが、通常、後者の減圧昇華法が採用される。この発明のピラン誘導体を減圧昇華するには、例えば、適量の40

50

ピラン誘導体を昇華精製装置内へ仕込み、装置内を 10^{-2} Torr を下回る減圧、詳細には、 10^{-3} Torr 以下に保ちながら、ピラン誘導体が分解しないように、融点を下回るできるだけ低い温度で加熱する。昇華精製へ供するピラン誘導体の純度が比較的低い場合には、不純物が混入しないように、減圧度や加熱温度を加減することによって昇華速度を抑え、また、ピラン誘導体が昇華し難い場合には、昇華精製装置内へ希ガスなどの不活性ガスを通気することによって昇華を促進する。昇華によって得られる結晶の大きさは、昇華精製装置内における凝縮面の温度を加減することによって調節でき、凝縮面を加熱温度よりも僅かに低い温度に保ち、徐々に結晶化させると比較的大きな結晶が得られる。

【0035】

この発明によるピラン誘導体の用途について説明すると、この発明のピラン誘導体は、既述のとおり、可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光することから、発光性有機化合物を必要とする、例えば、有機EL素子、色素レーザーをはじめとする光エレクトロニクスの分野において極めて有用である。特に、この発明によるピラン誘導体は、薄膜状態におけるアモルファス性に優れているばかりではなく、互いに判別し得る融点と分解点とを有し、しかも、分解点が 350 以上と高く、その結果として、固相における耐熱性が大きいことから、有機EL素子の発光層用材として極めて有用である。

【0036】

この発明の有機EL素子は、本質的に、斯かるピラン誘導体を用いる有機EL素子であって、通常、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子を再結合させ発光を取り出す発光層と、必要に応じて、さらに、陽極から正孔を注入し輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入し輸送する電子注入／輸送層と、正孔が発光層から電子注入／輸送層へ移動するのを抑制する正孔ブロック層とを設けてなる単層型及び積層型の有機EL素子が重要な適用対象となる。この発明によるピラン誘導体は、ガラス状態で安定な薄膜を形成するうえに、ホスト化合物を用いる有機EL素子において、有機EL素子の発光を赤色域へシフトさせる性質が顕著であることから、色純度のよい赤色発光を目指す有機EL素子のゲスト化合物として極めて有用である。なお、この発明の有機EL素子において、ホスト化合物及び／又はゲスト化合物が正孔注入／輸送能及び／又は電子注入／輸送能を有するか、あるいは、正孔注入／輸送層用材及び電子注入／輸送層用材の一方が他方の機能を兼備する場合には、電子注入／輸送層及び／又は正孔注入／輸送層を省略することができる。

【0037】

この発明の有機EL素子は、既述のとおり、単層型にも積層型にも構成することができる。有機EL素子の動作は、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程、電子及び正孔が固体中を移動する過程、電子及び正孔が再結合し、一重項励起子又は三重項励起子を生成する過程、そして、その励起子が発光する過程からなり、これらの過程は単層型有機EL素子及び積層型有機EL素子のいずれにおいても本質的に異なるところがない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光性化合物の分子構造を変えることによってのみ上記 4 過程の特性を改善し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化することができることから、一般的には、単層型に構成するよりも積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

【0038】

そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げてさらに説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのプラスチック、石英、陶器などのセラミックをはじめとする汎用の基板材料を板状、シート状又はフィルム状に形成して用いられ、必要に応じて、これらは適宜積層して用いられる。望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる

10

20

30

40

50

。発光の色度を調節する必要があるときには、基板1の適所に、例えば、フィルター膜、色度変換膜、誘電体反射膜などの色度調節手段を設ける。

【0039】

2は陽極であり、電気的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光透過率の大きい金属若しくは電導性化合物の1又は複数を、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着(CVD)、原子層エピタクシー(AlE)、塗布、浸漬などの方法により、基板1の一側に密着させて、陽極2における抵抗率が1k / 以下、望ましくは、5乃至50 / になるように、厚さ10乃至1,000nm、望ましくは、50乃至500nmの単層又は多層に製膜することによって形成される。陽極2における電導性材料としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タンゲステン、アルミニウムなどの金属、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムとの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電導性オリゴマー及び電導性ポリマーが挙げられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸などを用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

【0040】

3は正孔注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、正孔注入/輸送層用材を厚さ1乃至1,000nmに製膜することによって形成させる。正孔注入/輸送層用材としては、陽極2からの正孔注入と輸送を容易ならしめるべく、イオン化電位が小さく、かつ、例えば、 10^4 乃至 10^6 V/cmの電界下において、少なくとも、 10^{-6} cm²/V・秒の正孔移動度を発揮するものが望ましい。個々の正孔注入/輸送層用材としては、有機EL素子において汎用される、例えば、アリールアミン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、スチルベン誘導体、テトラアリールエテン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールエテン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、N-ビニルカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0041】

4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入/輸送層3に密着させて、この発明によるピラン誘導体の1又は複数と、必要に応じて、汎用のホスト化合物とを単層又は多層に分離してそれぞれ厚さ10乃至1,000nm、望ましくは、10乃至200nmに製膜することによって形成される。ホスト化合物と組合せて用いる場合、ホスト化合物に対して、この発明によるピラン誘導体を0.05乃至50重量%、望ましくは、0.1乃至30重量%用いる。

【0042】

この発明によるピラン誘導体をゲスト化合物として用いる場合、この発明によるピラン誘導体と組合せる他の発光性化合物、すなわち、ホスト化合物としては、有機EL素子に汎用されるキノリノール金属錯体や、例えば、アントラセン、クリセン、コロネン、トリフェニレン、ナフタセン、ナフタレン、フェナントレン、ピセン、ピレン、フルオレン、ペリレン、ベンゾピレンなどの縮合多環式芳香族炭化水素及びそれらの誘導体、クオーターフェニル、1,4-ジフェニルブタジエン、ターフェニル、スチルベン、テトラフェニルブタジエン、ビフェニルなどの環集合炭化水素及びそれらの誘導体、カルバゾールなどの複素環化合物及びそれらの誘導体、キナクリドン、ルブレン、さらには、スチリル系のポリメチン色素などが挙げられる。

【0043】

好みのホスト化合物はキノリノール金属錯体であり、この発明でいうキノリノール金属錯体とは、分子内にピリジン残基とヒドロキシ基とを有する、例えば、8-キノリノール

10

20

30

40

50

類、ベンゾキノリン-10-オール類などの配位子としてのキノリノール類と、そのビリジン残基における窒素原子から電子対の供与を受けて配位子と配位結合を形成する、中心原子としての、例えば、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期律表における第1族、第2族、第12族又は第13族に属する金属若しくはその酸化物からなる錯体一般を意味する。配位子が8-キノリノール類又はベンゾキノリン-10-オール類のいずれかである場合、それらは置換基を1又は複数有していてもよく、例えば、ヒドロキシ基が結合する8位又は10位の炭素以外の炭素へフルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、ブロポキシ基、イソブロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、さらには、シアノ基、ニトロ基、スルホ基などの置換基が1又は複数結合することを妨げない。

【0044】

個々のキノリノール金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-ブロモ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-スルホニル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(7-プロピル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシドなどのアルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5-ジクロロ-8-キノリノラート)亜鉛などの亜鉛錯体、ビス(8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウムなどのベリリウム錯体、ビス(8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5,7-ジクロロ-8-キノリノラート)マグネシウムなどのマグネシウム錯体、トリス(8-キノリノラート)インジウムなどのインジウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)ガリウムなどのガリウム錯体、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)カルシウムなどのカルシウム錯体などが挙げられ、必要に応じて、

10

20

30

40

50

これらは適宜組合せて用いられる。なお、上記したホスト化合物は単なる例示であって、この発明で用いるホスト化合物は決してこれらに限定されなければならない。なお、キノリノール金属錯体が分子内に2以上の配位子を有する場合、それらの配位子は互いに同じものであって異なるものであってもよい。

【0045】

5は電子注入／輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、電子親和力の大きい有機化合物か、あるいは、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体、シラザン誘導体、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電導性オリゴマー又は電導性ポリマーの1又は複数を厚さ10乃至500nmに製膜することによって形成される。複数の電子注入／輸送層用材を用いる場合には、その複数の電子注入／輸送層用材を均一に混合して単層に形成しても、混合することなく、電子注入／輸送層用材ごとに隣接する複数の層に形成してもよい。正孔プロック層を設けるときには、電子注入／輸送層5の形成に先立って、陽極2におけると同様の方法により、発光層4に密着させて、例えば、2-ビフェニル-4-イル-5-(4-tert-ブチル-フェニル)-[1,3,4]オキサジアゾール-2,2-ビス[5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル-1,4-フェニレン]ヘキサフルオロプロパン、1,3,5-トリス-(2-ナフタレン-1-イル-[1,3,4]オキサジアゾール-5-イル)ベンゼンなどのオキサジアゾール系化合物をはじめとする正孔プロック用材による薄膜を形成する。正孔プロック層の厚さは、電子注入／輸送層5の厚さや有機EL素子の動作特性などを勘案しながら、1乃至100nm、通常、10乃至50nmの範囲に設定する。

【0046】

6は陰極であり、通常、電子注入／輸送層5に密着させて、電子注入／輸送層5において用いられる化合物より仕事関数の低い(通常、6eV以下)、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム、銀、銅、アルミニウム、インジウムなどの金属若しくは金属酸化物又は電導性化合物を単独又は組合せて蒸着することによって形成する。陰極6の厚みについては特に制限がなく、電導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、抵抗率が1k Ω 以下になるように、厚さ10nm以上、望ましくは、50乃至500nmに設定される。なお、陰極6と、有機化合物を含有する電子注入／輸送層5との間に、密着性を高めるために、必要に応じて、例えば、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナフタセン化合物、有機シリコン化合物又は有機燐化合物を含んでなる界面層を設けてもよい。

【0047】

このように、この発明の有機EL素子は、基板1上に、陽極2、発光層4、陰極6、さらに、必要に応じて、正孔注入／輸送層3、電子注入／輸送層5及び／又は正孔プロック層を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。各層を形成するに当っては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最少限に抑えるべく、高真空下、詳細には、10 $^{-5}$ Torr以下で一環作業するのが望ましい。また、発光層を形成するに当っては、あらかじめ、ホスト化合物とゲスト化合物とを所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両者の加熱速度を互いに独立して制御することによって、発光層へ蒸着させる両者の配合比を調節する。斯くして構築した有機EL素子は、使用環境における劣化を最少限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。

【0048】

この発明による有機EL素子の使用方法について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性電圧を間欠的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性電圧(通常、3乃至50V)を連続的に印加して駆動する。この発明の有機EL素子は、陽極の電位が陰極の電位より高いときにのみ発光する。したがって、この発明の有機EL素子へ印加する電圧は直流であっても交流であってもよく、印加する

10

20

30

40

50

電圧の波形、周期も適宜のものとすればよい。交流を印加すると、この発明の有機EL素子は、原理上、印加する交流の波形及び周期に応じて輝度が増減したり点滅を繰返す。図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入／輸送層3を経て発光層4へ、また、陰極6から注入された電子が電子注入／輸送層5を経て発光層4へそれぞれ到達する。その結果、発光層4において、正孔と電子の再結合が起こり、それにより生じた励起状態のピラン誘導体から目的とする赤色光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。この発明の有機EL素子は、組合せて用いるホスト化合物とピラン誘導体にもよるけれども、通常、波長600乃至670nm、望ましくは、620乃至660nmの赤色域に発光極大を有する。また、その発光は、xy色度図上において、通常、xが0.50乃至0.72の範囲に、また、yが0.20乃至0.36の範囲にある。

【0049】

この発明の有機EL素子は、赤色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率及び耐久性に優れているので、発光体や、情報を視覚的に表示する情報表示機器において多種多様の用途を有する。この発明の有機EL素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量な平板状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測器、分析機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車、船舶、航空機、宇宙船などに搭載する機器、航空機の管制機器、インテリア、看板、標識などの省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。この発明の有機EL素子を、例えば、コンピューター、テレビジョン、ビデオ、ゲーム、時計、電話、カーナビゲーション、オシロスコープ、レーダー、ソナーなどの情報表示機器に用いる場合には、単独で用いるか、あるいは、緑色域及び／又は青色域で発光する有機EL素子と組合せつつ、必要に応じて、汎用の単純マトリックス方式やアクティブマトリックス方式を適用して駆動する。

【0050】

この発明のピラン誘導体をレーザー作用物質として用いる場合には、公知の色素レーザー発振装置を構成する場合と同様に精製し、適宜溶剤に溶解し、必要に応じて、溶液のpHを適宜レベルに調整した後、レーザー発振装置における色素セル内に封入する。この発明のピラン誘導体は、公知のピラン誘導体と比較して、可視領域において、極めて広い波長域で增幅利得が得られるばかりか、耐光性が大きく、長時間用いても劣化し難い特徴がある。

【0051】

さらに、この発明のピラン誘導体は可視領域に吸收極大を有し、可視光を実質的に吸収することから、重合性化合物を可視光に露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、光学フィルターにおける色度調整材料、さらには、諸種の衣料を染色するための材料として多種多様の用途を有する。とりわけ、この発明のピラン誘導体の多くは、その吸收極大波長が、例えば、アルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザーなどの気体レーザー、CdS系レーザーなどの半導体レーザー、分布帰還型若しくは分布ブレグ反射型Nd-YAGレーザーなどの固体レーザーをはじめとする汎用のレーザーにおける発振線（波長450乃至550nm）に近接していることから、斯かるレーザーを露出光源とする光重合性組成物へ光増感剤として配合することによって、ファクシミリ、複写機、プリンターなどの情報記録の分野や、フレキソ製版、グラビア製版などの印刷の分野、さらには、フォトレジストなどの印刷回路の分野において極めて有利に用いることができる。

【0052】

また、この発明のピラン誘導体を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光を吸収する他の材料の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、

10

20

30

40

50

枕カバー、クッション、マット、カーペット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞄地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ、照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレー、液晶ディスプレー、電界発光ディスプレー、プラズマディスプレーなどを用いるテレビジョン受像機やパーソナルコンピューターなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、P E Tボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけではなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。10

【0053】

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

【0054】

【実施例1】

<ピラン誘導体>

反応容器に酢酸320mlをとり、化学式11で表されるフェノール誘導体130gとアセト酢酸エチル83gとを加え、120℃で6時間加熱・攪拌して反応させた後、反応混合物に水1,000mlを加え、生じた油状物を傾斜により採取し、固化させた。得られた粗結晶を破碎し、エタノールを用いて再結晶したところ、化学式12で表されるクマリン化合物の結晶が109g得られた。20

【0055】

【化16】

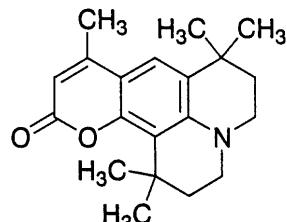
化学式11：



【0056】

【化17】

化学式12：



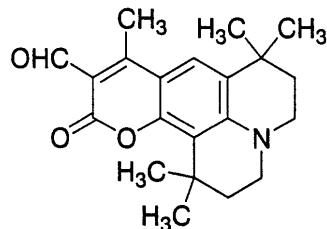
【0057】

別途、反応容器にジメチルホルムアミド280mlをとり、氷冷しながらオキシ塩化燐105mlを滴々加え、周囲温度下で30分間攪拌した後、ジメチルホルムアミド700mlに溶解させておいた化学式12で表されるクマリン化合物70gを滴々加え、攪拌しながら、周囲温度下で1時間反応させた。反応混合物へ水酸化ナトリウム水溶液を適量加えて中和し、析出した結晶を濾取し、ジイソプロピルエーテルを用いて洗浄したところ、化学式13で表されるクマリン化合物の結晶が57g得られた。50

【0058】

【化18】

化学式13：



10

【0059】

次に、反応容器にジメチルホルムアミド30m1をとり、上記で得られた化学式13で表されるクマリン化合物3.1gと4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピラン3.0gとを加え、攪拌しながら、80°で暫時加熱した後、攪拌しながら、ビペリジン2.3m1を加え、同じ温度でさらに1.5時間加熱して反応させた。反応混合物を氷冷し、析出した粗結晶をクロロホルム/エタノール混液を用いて再結晶したところ、化学式1で表されるこの発明のピラン誘導体の暗紫色結晶が0.65g得られた。結晶の一部をとり、クロロホルム-d溶液における¹H-核磁気共鳴スペクトル(以下、「¹H-NMRスペクトル」と言う。)を測定したところ、化学シフト(ppm、TMS)が1.34(6H、s)、1.57(6H、s)、1.75乃至1.84(4H、m)、2.40(3H、s)、2.54(3H、s)、3.28(2H、t)、3.37(2H、t)、6.45(1H、s)、6.63(1H、s)、7.38(1H、s)及び7.56(2H、s)の位置にピークが観察された。

20

【0060】

その後、常法にしたがって光吸収特性及び発光特性を調べたところ、本例のピラン誘導体は、図2の可視吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)に見られるとおり、塩化メチレン溶液において、波長510nmの可視領域に吸収極大を有し、励起すると、波長629nmの赤色域の可視光を発光した。通常の熱重量分析法及び示差熱分析法により熱特性を調べたところ、本例のピラン誘導体は、それぞれ、351及び361に互いに判別し得る融点と分解点とを有していた。さらに、常法にしたがって、ガラス基板上に本例のピラン誘導体を蒸着したところ、アモルファス性に優れ、耐熱性が大きい薄膜が形成された。比較のために、公知の方法によりクマリン骨格の4位が水素原子である類縁化合物を調製し、同様に試験したところ、この類縁化合物は365乃至370付近に融点と判別し難い分解点を有し、本例のピラン誘導体と比較すると、薄膜状態における耐熱性が有意に劣っていた。

30

【0061】

可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光し、しかも、薄膜状態におけるアモルファス性と耐熱性に優れた本例のピラン誘導体は、光吸収剤、発光剤として多種多様の用途を有する。

40

【0062】

【実施例2】

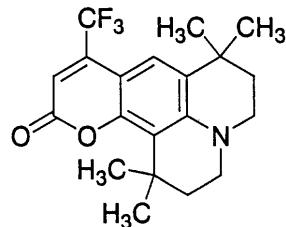
<ピラン誘導体>

反応容器に適量のエタノールをとり、これに化学式11で表されるフェノール誘導体44.8g、4,4,4-トリフルオロアセト酢酸エチル37.1g及び無水塩化亜鉛30.6gを加え、10時間に亘って加熱還流して反応させた。反応混合物に0.1N塩酸を適量加え、攪拌した後、析出した粗結晶を採取し、これをヘキサンを用いて再結晶したところ、化学式14で表されるクマリン化合物の茶褐色結晶が55.8g得られた。

【0063】

【化19】

化学式14：



【0064】

10

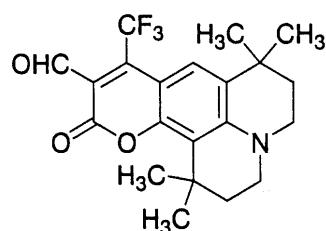
別途、反応容器にジメチルホルムアミド210mlをとり、氷冷しながらオキシ塩化燐70mlを滴々加え、周囲温度下で30分間攪拌した後、ジメチルホルムアミド330mlに溶解させておいた化学式14で表されるクマリン化合物55gを滴々加え、攪拌しながら、60乃至80で2時間反応させた。反応混合物へ水酸化ナトリウム水溶液を適量加えて中和し、析出した結晶を濾取し、ジイソプロピルエーテルを用いて洗浄したところ、化学式15で表されるクマリン化合物の結晶が45.1g得られた。

【0065】

【化20】

化学式15：

20



【0066】

30

次に、反応容器にジメチルホルムアミド30mlをとり、上記で得られた化学式15で表されるクマリン化合物1.5gと4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピラン1.4gとを加え、攪拌しながら、90で暫時加熱した後、攪拌しながら、ピペリジン0.16mlを加え、同じ温度でさらに1.5時間加熱して反応させた。反応混合物を氷冷し、析出した粗結晶をクロロホルム/エタノール混液を用いて再結晶したところ、化学式2で表されるこの発明のピラン誘導体の結晶が0.3g得られた。結晶の一部をとり、クロロホルム-d溶液における¹H-NMRスペクトルを測定したところ、化学シフト(ppm、TMS)が1.31(6H, s)、1.55(6H, s)、1.75乃至1.85(4H, m)、2.39(3H, s)、3.31(2H, t)、6.53(1H, s)、6.71(1H, s)及び7.48乃至7.76(3H, m)の位置にピークが観察された。

【0067】

40

その後、常法にしたがって光吸収特性及び発光特性を調べたところ、本例のピラン誘導体は、塩化メチレン溶液において、波長534nmの可視領域に吸収極大を有し、励起すると、波長648nmの赤色域の可視光を発光した。さらに、通常の熱重量分析法及び示差熱分析法により熱特性を調べたところ、本例のピラン誘導体は、それぞれ、353及び369に互いに判別し得る融点と分解点とを有していた。常法にしたがってガラス基板上に本例のピラン誘導体を蒸着したところ、アモルファス性に優れ、耐熱性が大きい薄膜が形成された。

【0068】

可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光し、しかも、薄膜状態におけるアモルファス性と耐熱性に優れた本例のピラン誘導体は、光吸収剤、発光剤として

50

多種多様の用途を有する。

【0069】

【実施例3】

<ピラン誘導体>

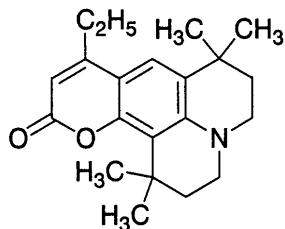
アセト酢酸エチルに代えてプロピオニル酢酸メチルを用いた以外は実施例1におけると同様にして、化学式16で表されるクマリン誘導体を得た。このクマリン化合物を実施例1におけると同様にしてホルミル化した後、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと反応させて化学式4で表されるピラン誘導体を得た。

【0070】

【化21】

10

化学式16:



【0071】

可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光し、しかも、薄膜状態におけるアモルファス性と耐熱性に優れた本例のピラン誘導体は、光吸収剤、発光剤として多種多様の用途を有する。

20

【0072】

【実施例4】

<ピラン誘導体>

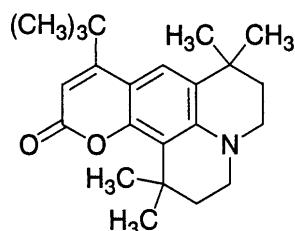
アセト酢酸エチルに代えて4,4-ジメチル-3-オキソ吉草酸エチルを用いた以外は実施例1における同様にして、化学式17で表されるクマリン化合物を得た。このクマリン化合物を実施例1におけると同様にしてホルミル化した後、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと反応させて化学式8で表されるピラン誘導体を得た。

【0073】

30

【化22】

化学式17:



40

【0074】

可視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光し、しかも、薄膜状態におけるアモルファス性と耐熱性に優れた本例のピラン誘導体は、光吸収剤、発光剤として多種多様の用途を有する。

【0075】

【実施例5】

<ピラン誘導体>

実施例1乃至実施例4の方法により得た4種類のピラン誘導体のいずれかを水冷式昇華精製装置内へ仕込み、常法にしたがって、装置内を減圧に保ちながら加熱することによって

50

それぞれ昇華精製した。

【0076】

純度の高い本例のピラン誘導体は、有機EL素子や色素レーザーをはじめとする有機エレクトロニクスの分野において極めて有用である。

【0077】

なお、この発明によるピラン誘導体は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、例えば、上記以外の化学式1乃至化学式9で表されるものも含めて、実施例1乃至実施例5の方法か、あるいは、それらの方法に準じて所望量を調製することができる。

【0078】

【実施例6】

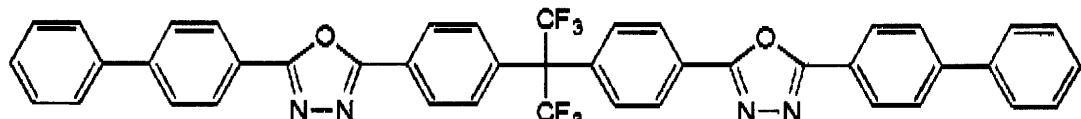
10 <有機EL素子>

王水蒸気によりパターン化した厚さ100nmの透明ITO電極を有するガラス基板を中性洗剤、純水及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄し、煮沸したイソプロピルアルコールから引上げ、乾燥し、紫外線オゾンにより洗浄した後、蒸着装置に固定し、10-7 Torrまで減圧した。次いで、ガラス基板における陽極としてのITO電極を有する面に対してN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンを厚さ50nmまで蒸着して正孔注入/輸送層を形成した。その後、膜厚センサーでモニターしながら、ホスト化合物としてのトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(以下、「Alq3」と略記する。)と、実施例1乃至実施例4の方法により得た化学式1、化学式2、化学式4又は化学式8のいずれかで表されるピラン誘導体をAlq3に対して1.5モル%になるように、厚さ15nmまで共蒸着して発光層を形成し、さらに、化学式18で表されるオキサジアゾール誘導体及びAlq3をそれぞれ厚さ20nm及び25nmまで順次蒸着して電子注入/輸送層を形成した後、マグネシウムと銀を10:1の重量比で厚さ200nmまで共蒸着して陰極を形成した。その後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂を用いて封止して有機EL素子を得た。

【0079】

【化23】

化学式18:



【0080】

併行して、化学式1で表されるピラン誘導体に代えて、クマリン骨格の4位が水素原子である公知のピラン誘導体を用いた以外は上記におけると同様にして対照の有機EL素子を作製した。

【0081】

40 本例の有機EL素子は、いずれも、陰極に対して陽極を高電位にすると、波長600乃至670nmの赤色域、詳細には、波長650nm付近に発光極大を有する赤色光をもたらした。直流を印加すると、4V前後から発光が確認され、18V付近で最高輝度に達した。常法により調べたところ、本例の有機EL素子による発光は、いずれも、xy色度図上において、xが0.50乃至0.72の範囲に、また、yが0.20乃至0.36の範囲にあった。発光は安定して持続し、発光開始から1,000時間経過した時点においても部分的暗黒部(ダーカスポット)は観察されなかった。これに対して、対照の有機EL素子は、輝度が低く、発光寿命も有意に短かった。

【0082】

【発明の効果】

この発明は新規なピラン誘導体の創製に基づくものである。この発明のピラン誘導体は可

10

20

30

40

50

視領域に吸収極大を有し、励起すると、赤色域の可視光を発光することから、発光剤、光吸収剤として、斯かる性質を具備する有機化合物を必要とする、例えば、有機EL素子、色素レーザー、光化学的重合、太陽電池、光学フィルター、染色の分野において極めて有利に用いることができる。

【0083】

斯かるピラン誘導体を用いるこの発明の有機EL素子は、赤色域における発光の色純度が良いことに加えて、発光効率と耐久性にも優れているので、照明一般における光源としての発光体や、情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

【0084】

斯くも有用なピラン誘導体は、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジメチル-4H-ピランと、分子内にユロリジン骨格を有し、3位及び4位にそれぞれアルデヒド基及び炭化水素基が結合してなるクマリン化合物とを反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により所望量を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

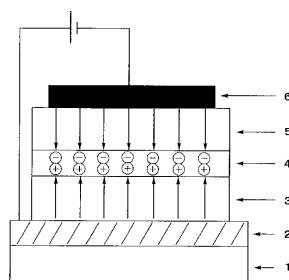
【図1】この発明による有機EL素子の概略図である。

【図2】この発明によるピラン誘導体の可視吸収スペクトル（実線）及び蛍光スペクトル（破線）である。

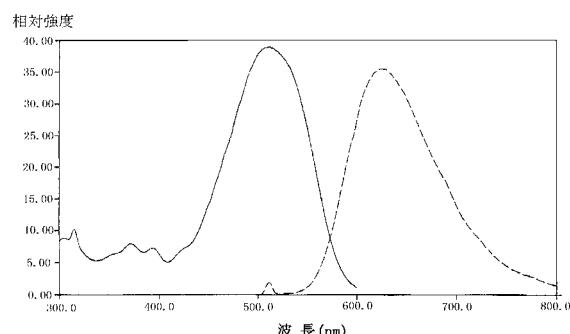
【符号の説明】

- | | | |
|---|----------|----|
| 1 | 基板 | 20 |
| 2 | 陽極 | |
| 3 | 正孔注入／輸送層 | |
| 4 | 発光層 | |
| 5 | 電子注入／輸送層 | |
| 6 | 陰極 | |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 谷口 彰雄
長野県上田市中央3丁目14番2号

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07D
CA/REGISTRY(STN)