



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108293284 A

(43)申请公布日 2018.07.17

(21)申请号 201680068182.3

(22)申请日 2016.11.08

(30)优先权数据

2015-233909 2015.11.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/083129 2016.11.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/094458 JA 2017.06.08

(71)申请人 日本化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 米川文广 水口洋平

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 程采

(51)Int.Cl.

H05B 33/14(2006.01)

C07C 309/30(2006.01)

C07C 309/31(2006.01)

C07F 9/54(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

F21K 2/08(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

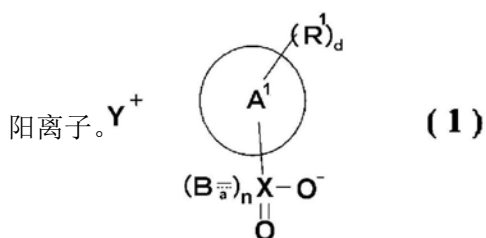
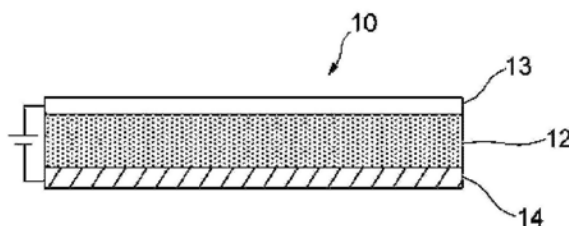
权利要求书3页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

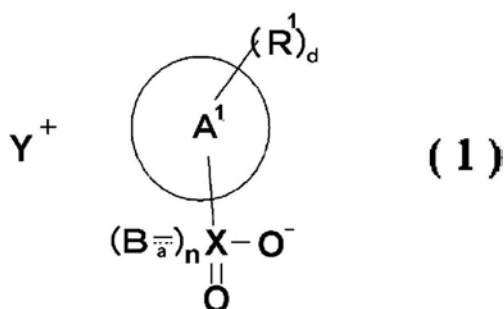
电化学发光单元、电化学发光单元的发光层形成用组合物、以及电化学发光单元的发光层用离子性化合物

(57)摘要

本发明的电化学发光单元(10)具有发光层(12)和配置于其各面的电极(13)、(14)。发光层(12)含有有机高分子发光材料和离子性化合物。离子性化合物由通式(1)表示。在通式(1)中,环A¹表示芳香族环,X为S、C或P,R¹为R'或OR',R'表示烷基,n表示0或1,B表示O、OR²或A²,R²表示饱和烃基,A²表示芳香族环,键a为单键或双键;当X为C时,n为0;当X为P时,n为1;当X为S时,n为0或1,当n为1时,B与X的键a为双键,B为O;当X为P时,B与X的键a为单键,B为OR²或A²;d为1以上;Y⁺表示



1. 一种电化学发光单元,其特征在于:
具有发光层和配置于其各面的电极,
所述发光层含有发光材料和离子性化合物,
离子性化合物由下述通式 (1) 表示,



式中,环 A^1 表示芳香族环;
X表示硫原子、碳原子或磷原子;
 R^1 为 R' 或 OR' , R' 表示烷基;
n表示0或1,B表示氧原子、 OR^2 或 A^2 , R^2 表示饱和烃基, A^2 表示与式中的环 A^1 可以相同也可以不同的芳香族环,键a为单键或双键;

当X为碳原子时,n为0;

当X为硫原子时,n为0或1,当n为1时,B与X的键a为双键,B为氧原子;

当X为磷原子时,n为1,此时,B与X的键a为单键,B为 OR^2 或 A^2 ;

d为1以上、且为环 A^1 上能够取代的数,d为2以上时,多个存在的 R^1 可以相同也可以不同;
 Y^+ 表示阳离子。

2. 根据权利要求1所述的电化学发光单元,其特征在于:

R' 所示的烷基的碳原子数为1以上12以下,d为1以上9以下。

3. 根据权利要求1或2所述的电化学发光单元,其特征在于:

X为硫原子,n为1。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电化学发光单元,其特征在于:

所述离子性化合物中的 Y^+ 所示的阳离子为选自磷阳离子、铵阳离子、吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子和吡咯鎓阳离子中的至少1种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电化学发光单元,其特征在于:

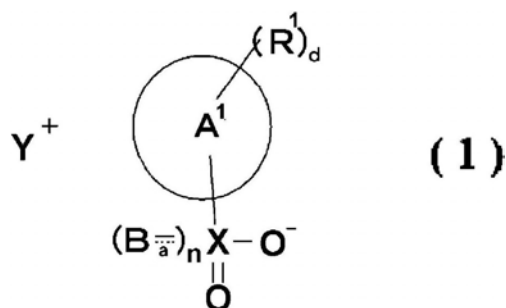
所述发光材料为有机高分子发光材料,该有机高分子发光材料为对亚苯基亚乙烯基、芴、1,4-亚苯基、噻吩、吡咯、对亚苯基硫醚、苯并噻二唑、联噻吩或它们的衍生物的聚合物、或者包含它们的共聚物。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的电化学发光单元,其特征在于:

所述发光材料中,作为发光性物质,含有选自金属配位化合物、有机低分子和量子点中的至少1种或2种以上。

7. 一种电化学发光单元的发光层形成用组合物,其特征在于:

含有下述通式 (1) 所示的离子性化合物、发光材料和溶剂,



式中,环 A^1 表示芳香族环;

X表示硫原子、碳原子或磷原子;

R^1 为 R' 或 OR' , R' 表示烷基;

n表示0或1,B表示氧原子、 OR^2 或 A^2 , R^2 表示饱和烃基, A^2 表示与式中的环 A^1 可以相同也可以不同的芳香族环,键a为单键或双键;

当X为碳原子时,n为0;

当X为硫原子时,n为0或1,当n为1时,B与X的键a为双键,B为氧原子;

当X为磷原子时,n为1,此时,B与X的键a为单键,B为 OR^2 或 A^2 ;

d为1以上、且为环 A^1 上能够取代的数,当d为2以上时,多个存在的 R^1 可以相同也可以不同;

Y^+ 表示阳离子。

8.根据权利要求7所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

R' 所示的烷基的碳原子数为1以上12以下,d为1以上9以下。

9.根据权利要求7或8所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

X为硫原子,n为1。

10.根据权利要求7~9中任一项所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

所述离子性化合物中的 Y^+ 所示的阳离子为选自磷阳离子、铵阳离子、吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子和吡咯鎓阳离子中的至少1种。

11.根据权利要求7~10中任一项所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

所述发光材料为有机高分子发光材料,该有机高分子发光材料为对亚苯基亚乙烯基、芴、1,4-亚苯基、噻吩、吡咯、对亚苯基硫醚、苯并噻二唑、联噻吩或它们的衍生物的聚合物、或者包含它们的共聚物。

12.根据权利要求7~10中任一项所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

所述发光材料中,作为发光性物质,含有选自金属配位化合物、有机低分子和量子点中的至少1种或2种以上。

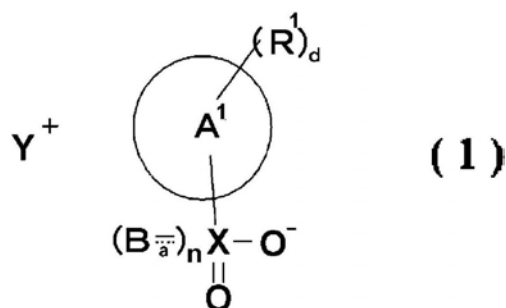
13.根据权利要求7~12中任一项所述的发光层形成用组合物,其特征在于:

所述溶剂含有选自甲苯、苯、四氢呋喃、二甲基氯化物、氯苯和氯仿中的至少1种。

14.一种电化学发光单元,其特征在于:

使用权利要求7~13中任一项所述的组合物作为发光层形成用材料。

15.一种电化学发光单元的发光层用离子性化合物,其特征在于:



由下述通式(1)表示,

式中,环 A^1 表示芳香族环;

X表示硫原子、碳原子或磷原子;

R^1 为 R' 或 OR' , R' 表示烷基;

n表示0或1,B表示氧原子、 OR^2 或 A^2 , R^2 表示饱和烃基, A^2 表示与式中的环 A^1 可以相同也可以不同的芳香族环,键a为单键或双键;

当X为碳原子时,n为0;

当X为硫原子时,n为0或1,当n为1时,B与X的键a为双键,B为氧原子;

当X为磷原子时,n为1,此时,B与X的键a为单键,B为 OR^2 或 A^2 ;

d为1以上、且为环 A^1 上能够取代的数,当d为2以上时,多个存在的 R^1 可以相同也可以不同;

Y^+ 表示阳离子。

16. 根据权利要求15所述的发光层用离子性化合物,其特征在于:

R' 所示的烷基的碳原子数为1以上12以下,d为1以上9以下。

17. 根据权利要求15或16所述的发光层用离子性化合物,其特征在于:

X为硫原子,n为1。

18. 根据权利要求15~17中任一项所述的发光层用离子性化合物,其特征在于:

所述离子性化合物中的 Y^+ 所示的阳离子为选自磷阳离子、铵阳离子、吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子和吡咯鎓阳离子中的至少1种。

电化学发光单元、电化学发光单元的发光层形成用组合物、以及电化学发光单元的发光层用离子性化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有含有发光材料和离子性化合物的发光层的电化学发光单元。本发明还涉及电化学发光单元的发光层形成用组合物和发光层用离子性化合物。

背景技术

[0002] 近年来,作为以电子和空穴作为载流子进行自发光的元件的有机电场发光(有机EL)元件的开发迅猛发展。与作为需要背光源的不进行自发光的元件的液晶元件相比,有机EL具有能够实现薄型化和轻量化、辨识度优异等的特征。

[0003] 有机EL的元件一般具备在各自的彼此相对的表面形成有电极的一对基板、和配置在一对基板间的发光层。其中,发光层由含有通过施加电压而发光的发光物质的有机薄膜构成。在使这样的有机EL的元件发光的情况下,从阳极和阴极向有机薄膜施加电压而注入空穴和电子。由此,在有机薄膜中使空穴和电子再结合,通过再结合而生成的激发子返回基底状态,从而获得发光。

[0004] 在有机EL的元件中,除了发光层以外,在该发光层与电极之间,需要分别设置用于提高空穴或电子的注入效率的空穴注入层或电子注入层、以及用于提高空穴和电子的再结合效率的空穴输送层或电子输送层。由此,有机EL的元件形成为多层结构,结构变得复杂,制造程序增多。另外,在有机EL中,由于阳极和阴极所使用的电极材料的选择需要考虑功函数,所以限制颇多。

[0005] 作为应对这些问题的自发光元件,电化学发光单元(Light-emitting Electrochemical Cells:LEC)近年来备受瞩目。电化学发光单元通常具有含有盐和有机系发光材料的发光层。在施加电压时,发光层中来自盐的阳离子和阴离子分别向阴极和阳极移动,这带来了电极界面处的大的电场梯度(双电层)。所形成的双电层使阴极和阳极各自中的电子和空穴的注入变得容易,因此在电化学发光单元中不需要有机EL那样的多层结构。另外,由于在电化学发光单元中不需要考虑作为阴极和阳极使用的材料的功函数,所以材料的限制少。基于这些理由,电化学发光单元可以期待作为制造成本比有机EL大幅降低的自发光元件。

[0006] 作为电化学发光单元中所使用的盐,在无机系中大多使用锂盐、钾盐等,在有机系中大多使用离子液体等离子性化合物(例如参照专利文献1~4)。使用这些盐或离子性化合物的优点可以列举:由于电极界面处的再取向容易,因此容易形成电双层,空穴和/或电子的注入变得容易等。

[0007] 特别是如专利文献1和专利文献2中的记载,使用离子液体等有机系的离子性化合物时,能够使上述的电极界面处的再取向速度进一步加快。因此,针对使用有机系的离子性化合物的发光层进行研究。另外,专利文献5中记载了利用非聚合物态有机离子性化合物,能够提高OLEC(“organic light emitting electrochemical cells”,有机发光电化学单元,所谓的LEC)等有机发光电子化学元件的寿命和效率,该非聚合物态有机离

子性化合物含有具有功能性有机基团的一个离子,并且含有在含有有机离子性化合物的膜中发挥作为移动性离子的作用的小的其他离子。在该文献中记载了该非聚合物态有机离子性化合物由单荷有机阳离子性化合物(mono-charged organic cationic compound)和单荷阴离子性化合物(mono-charged anionic compound)构成。在非专利文献1中,作为电化学发光单元所使用的离子性化合物,提出了由咪唑鎓系的阳离子和硫酸酯系的阴离子构成的化合物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2011-103234号公报

[0011] 专利文献2:国际公开W0 2010/085180号小册子

[0012] 专利文献3:日本特开2013-171968号公报

[0013] 专利文献4:欧洲专利第2447334号公报

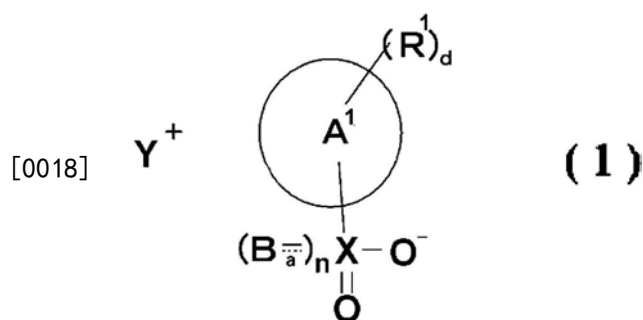
[0014] 专利文献5:国际公开W0 2012/126566号小册子

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:J.Chem.Soc., vol.128, p.15568-15569 (2006)

发明内容

[0017] 本发明为具有发光层和配置于其各面的电极的电化学发光单元。上述发光层含有发光材料和离子性化合物。提供一种上述离子性化合物由下述通式(1)表示的电化学发光单元。



[0019] (式中,环A¹表示芳香族环。X表示硫原子、碳原子或磷原子。R¹为R'或OR',R'表示烷基。n表示0或1,B表示氧原子、OR²或A²,R²表示饱和烃基,A²表示与式中的环A¹可以相同也可以不同的芳香族环。键a为单键或双键,当X为碳原子时,n为0。当X为硫原子时,n为0或1,当n为1时,B与X的键a为双键,B为氧原子。当X为磷原子时,n为1,此时,B与X的键a为单键,B为OR²或A²。d为1以上、且为环A¹上能够取代的数,d为2以上时,多个存在的R¹可以相同也可以不同。Y⁺表示阳离子。)

[0020] 并且,本发明提供一种含有上述通式(1)所示的离子性化合物、发光材料和溶剂的电化学发光单元的发光层形成用组合物。

[0021] 另外,本发明提供一种含有上述通式(1)所示的化合物的电化学发光单元的发光层用离子性化合物。

附图说明

[0022] 图1是本发明一个实施方式的电化学发光单元的剖面示意图。

[0023] 图2是表示电化学发光单元的发光机理的概念图。图2 (a) 表示施加电压前的电化学发光单元,图2 (b) 表示施加电压后的电化学发光单元。

[0024] 图3表示测定实施例2-4中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

[0025] 图4表示测定实施例2-7中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

[0026] 图5表示测定实施例2-8中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

[0027] 图6表示测定比较例2-2中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

[0028] 图7表示测定比较例2-4中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

[0029] 图8表示测定比较例2-6中的电化学发光单元的电压的经时变化的结果。

具体实施方式

[0030] 在使用现有的有机系离子性化合物的电化学发光单元中,存在低电压时的发光亮度低、且发光效率低的问题。并且,还存在为了获得一定的亮度所需要的电压值随时间升高的问题。

[0031] 为了解决上述技术问题,本发明的发明人进行了潜心研究,结果令人惊讶地发现:使用具有特定阴离子的离子性化合物的电化学发光单元,在低电压下能够获得高亮度、发光效率高,并且为了获得一定的亮度所需要的电压的经时稳定性高。从而本发明的发明人完成了本发明。

[0032] 下面,参照附图对本发明的电化学发光单元的优选实施方式进行说明。如后所述,本实施方式电化学发光单元10的特征之一在于使用特定种类的物质作为离子性化合物的阴离子。

[0033] 如图1所示,本实施方式电化学发光单元10具有发光层12、和配置于其各面的电极13、14。电化学发光单元10具有:作为彼此相对的一对电极的第一电极13和第二电极14,以及夹持在一对电极13、14之间的发光层12。电化学发光单元10通过施加电压而使发光层发光。电化学发光单元10作为各种显示器等使用。在图1中,表示了作为电源使用直流电源、将第一电极13连接于直流电源的阳极、将第二电极14连接于阴极的状态。然而,也可以与图示相反,将第一电极13连接于阴极、将第二电极14连接于阳极。另外,还可以代替直流电源,而使用交流电源作为电源。

[0034] 第一电极13和第二电极14既可以是具有透光性的透明电极,也可以是半透明或不透明的电极。作为具有透光性的透明电极,可以列举由铟掺杂氧化锡(ITO)或氟掺杂氧化锡(FTO)等金属氧化物形成的电极。还可以列举由添加了杂质的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)等具有透明性的高分子形成的电极。作为半透明或不透明的电极,可以列举例如铝(Al)、银(Ag)、金(Au)、铂(Pt)、锡(Sn)、铋(Bi)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)、镁(Mg)等金属材料。

[0035] 在将第一电极13和第二电极14中的至少一方制成透明电极时,容易将由发光层12发出的光取出到外部,所以优选。另外,在将一方制成透明电极、将另一方制成不透明的金属电极的情况下,能够使由发光层12发出的光一边在金属电极反射一边取出到外部,所以优选。另外,还可以将第一电极13和第二电极14双方都制成透明电极,形成穿透式发光体。此外,通过将第一电极13和第二电极14双方制成由作为具有高反射率的材质的Ag等形成的

金属电极,控制发光层12的膜厚,还能够将电化学发光单元10制成激光振荡元件。

[0036] 在将第一电极13制成透明电极、将第二电极14制成不透明或半透明的金属电极的情况下,从实现适当的电阻率和透光性的观点出发,第一电极13例如优选具有10nm以上500nm以下的厚度。第二电极14与第一电极13同样,从实现适当的电阻率和透光性的观点出发,例如优选具有10nm以上500nm以下的厚度。

[0037] 发光层12是发光材料与离子性化合物混合而成的层。发光层12为固态和液态的任意状态均可。在发光层12为固态的情况下,能够维持一定的形状,对抗从外部施加的力。

[0038] 在本发明中,发光材料是指通过掺杂阴离子和阳离子而作为电子和空穴的载流子发挥作用(具有空穴和电子的输送功能),并且通过电子和空穴的结合而激发发光(具有发光功能)的材料。因此,本发明中简称作“发光材料”时意指导电性发光材料。在本发明中,发光材料可以为兼备空穴和电子的输送功能以及发光功能的材料,或者也可以为具有空穴和/或电子的输送功能的材料、与从该材料获取空穴和电子并发光的材料的组合。

[0039] 在前者的情况下,作为兼备空穴和电子的输送功能以及发光功能的材料,可以列举后述的有机高分子发光材料。另外,在后者的情况下,作为具有空穴和/或电子的输送功能的材料,可以列举有机高分子导电材料。如后所述,有机高分子导电材料除了含有有机高分子发光材料以外,还含有聚乙烯基吡唑等具有导电性、但不具有发光功能或发光功能低的有机高分子。另外,作为具有从空穴和/或电子的输送材料获取空穴和电子并发光的功能的材料,通常可以使用有机高分子以外的材料,可以列举后述的金属配位化合物、有机低分子、量子点等。如此,在本说明书中,不具有发光功能或发光功能低的有机高分子导电材料与金属配位化合物、有机低分子、量子点等有机高分子以外的发光材料组合使用的情况,也包括在“发光材料”中。例如,关于后述的“与发光材料的相容性”,在作为发光材料将上述有机高分子导电材料与上述金属配位化合物、有机低分子或量子点组合使用时,包括与发光材料中的该导电材料的相容性。

[0040] 发光层中所含的离子性化合物是用于确保离子的移动性、容易形成双电层、且使空穴和电子的注入变得容易的物质。本实施方式中,作为离子性化合物,使用上述通式(1)所示的化合物。

[0041] 通式(1)所示的离子性化合物(以下也称为“离子性化合物(1)”)的特征之一在于使用特定种类的离子作为其阴离子。本发明的发明人对于能够获得发光效率高、且电压稳定性高的电化学发光单元的离子性化合物的结构进行了研究。结果得知将具有芳香族环上键合有具有“ $-(X=O)O^-$ ”(X为硫原子、碳原子或磷原子)所示的结构的阴性基团、且该芳香族环上键合有烷基或烷氧基的结构的具有阴离子的离子性化合物用于电化学发光单元时,与发光材料的相容性高,因此能够获得不仅在低电压下能够获得高亮度、发光效率高、并且为了获得一定的亮度所需要的电压的经时变动的程度小、可靠性高的电化学发光单元。该电压的经时变化少通过用于流通一定的电流的施加电压的上升小来表示,例如有时也称为耐电压性。具体而言,上述阴性基团为磺酸基、亚磺酸基、膦酸基、次膦酸基或羧基。

[0042] 通式(1)中,环A¹所示的芳香族环中其构成原子可以不含杂原子,也可以含杂原子。作为不含杂原子的芳香族环,可以列举苯环、萘环、蒽环、芘环、菲环、芴(fluorene)环、苯并菲环、并四苯环、甲基苯基环、二甲基苯基环等。

[0043] 此外,作为含杂原子的芳香族环,可以列举呋喃环、噻吩环、吡咯环、吡咯啉环、吡

咯烷环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、异噻唑环、咪唑环、咪唑啉环、咪唑烷环、吡唑环、吡唑啉环、吡唑烷环、三唑环、呋喃(furazan)环、四唑环、吡喃环、噻吩(thien)环、吡啶环、哌啶环、噁嗪环、吗啉环、噻嗪环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌嗪环、三嗪环、苯并呋喃环、异苯并呋喃环、苯并噻吩环、吲哚环、吲哚啉环、异吲哚环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、吲唑环、苯并咪唑环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、酞嗪环、喹唑啉环、喹喔啉环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环、呔唑环、咕吨(xanthene)环、吡啶环、菲啶环、菲咯啉环、吩嗪环、吩噻嗪环、噻蒎环、吲嗪(indolizine)环、喹啉(quinolizine)环、奎宁环、蔡啶环、嘌呤环、蝶啶环等。

[0044] 通式(1)中,在环A¹上键合的R¹为R'或OR',R'表示烷基。作为R'所示的烷基,支链状、直链状、环状均可,优选为支链状或直链状的烷基。作为支链状或直链状的烷基的例子,可以列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、叔辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、异十三基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基等。作为环状的烷基,可以列举环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、环庚基、环辛基等。

[0045] 通式(1)中,当X为磷原子时,B为OR²或A²。

[0046] 通式(1)中,当B为OR²时,作为该R²所示的饱和烃基,除了可以列举上述作为R'所示的烷基的例子列举的各种烷基以外,还可以列举多环式的环状烃基。作为多环式的环状烃基,例如可以列举十氢化萘基、金刚烷基、降冰片基、甲基降冰片基等。

[0047] 当B为A²时,作为该A²所示的芳香族环,可以列举与作为环A¹的例子在上文中列举的基团相同的基团。环A²优选1个以上的氢原子被取代为R¹。此时的取代环A²的R¹可以与取代环A¹的R¹相同或不同,另外,在环A²被多个R¹取代时,这些R¹可以相同也可以不同。在环A²被多个R¹取代时,其取代数的上限为环A²上能够取代的数。另外,作为其取代数的优选的上限,可以列举与作为环A¹上的R¹的取代数d的优选的上限的后述上限相同的上限。

[0048] 另外,环A¹和环A²上的1个或2个以上的氢原子可以被R¹以外的取代基取代,也可以不被取代,作为取代时的R¹以外的取代基,例如可以列举氨基、腈基、苯基、苄基等。例如,在环A¹和环A²上的氢原子被苯基、苄基等R¹以外的含芳香族环的烃基取代时,优选这些含芳香族环的烃基等中的芳香族环上的氢原子被1个或2个以上的R¹取代。作为此时的取代数的优选上限,可以列举与作为环A¹上的R¹的取代数d的优选上限的后述上限相同的上限。上述的芳香族环上的1个或2个以上的氢原子除了可以被取代为R¹以外,还可以被取代为氨基、腈基、羧基。

[0049] 其中,当环A¹和环A²的氢原子被R¹以外的取代基取代时,环A¹和环A²上的R¹以外的取代基数与d的合计必须为环A¹和环A²各自上的能够取代的数以下。例如,在环A¹为苯环时,环A¹上的能够取代的数为5。

[0050] R¹和R²上的1个或2个以上的氢原子可以被取代基取代,也可以不被取代,作为取代时的取代基,可以列举氨基、腈基、苯基、苄基等。例如,R¹和R²上的1个或2个以上的氢原子被苯基、苄基等含芳香族环的烃基取代时,优选这些含芳香族环的烃基等中的芳香族环上的氢原子被1个或2个以上的R¹取代。并且,上述芳香族环中的1个或2个以上的氢原子除了可以被取代为R¹以外,还可以被取代为氨基、腈基、羧基。

[0051] 从提高离子性化合物(1)的获取容易性和离子性化合物(1)与发光材料的相容性的观点、以及实现低电压驱动的观点来看,作为R'所示的烷基的碳原子数,优选为1以上12

以下,更优选为2以上10以下,特别优选为3以上8以下。

[0052] 从提高离子性化合物(1)与发光材料的相容性的观点、以及实现低电压驱动的观点来看,作为离子性化合物(1),环A¹优选为构成环的原子数为3以上~12以下的环,更优选为5以上~10以下的环,特别优选为6以上~8以下的环。作为环A¹优选的环,可以列举苯环。

[0053] 环A¹上的R¹的取代数d为环A¹上能够取代的数,因环A¹的种类而有所不同,通常情况下,考虑上述优选的环A¹的种类和离子性化合物(1)的获取容易性时,优选为9以下,更优选为6以下,进一步优选为4以下。特别是当环A¹为苯环时,d优选为4以下,特别优选为3以下。环A¹具有多个R¹时,该多个R¹的碳原子数的合计优选为3以上108以下,更优选为6以上64以下。

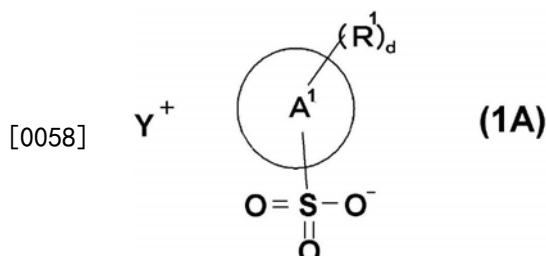
[0054] 环A¹中R¹的键合位置相对于X所示的硫原子、碳原子或磷原子的键合位置可以为任意位置。例如,当环A¹为苯环时,为对位、间位、邻位的任意位置均可。从获取容易性的观点来看,优选为对位,从实现低电压驱动的观点来看,优选为邻位。

[0055] 离子性化合物(1)的阴离子具有多个R¹时,这些R¹彼此间的碳原子数之差优选为0以上5以下,更优选为0以上3以下。通过使用具有这样的构造的阴离子,能够维持与发光材料的相容性,并且发挥优异的发光特性,因而优选。

[0056] 式(1)中,作为X为硫原子且n为1的阴离子的例子,可以列举十二烷基苯磺酸、均三甲苯磺酸、4-叔丁基-2,6-二甲基苯磺酸;烷基相对于磺酸基的位置为对位、间位、邻位任意位置的甲苯磺酸;乙基苯磺酸、丙基苯磺酸、丁基苯磺酸、辛基苯磺酸或月桂基苯磺酸、2,4-二甲苯基苯磺酸、2-萘磺酸、1-烷基-2-萘磺酸、3-烷基-2-萘磺酸、4-烷基-2-萘磺酸、5-烷基-2-萘磺酸、6-烷基-2-萘磺酸、7-烷基-2-萘磺酸、8-烷基-2-萘磺酸等。作为X为硫原子且n=0的阴离子的例子,可以列举十二烷基苯亚磺酸、均三甲苯亚磺酸、4-叔丁基-2,6-二甲基苯亚磺酸;烷基相对于亚磺酸基的位置为对位、间位、邻位任意位置的甲苯亚磺酸;乙基苯亚磺酸、丙基苯亚磺酸、丁基苯亚磺酸、辛基苯亚磺酸或月桂基苯亚磺酸、2,4-二甲基苯亚磺酸、2-萘亚磺酸、1-烷基-2-萘亚磺酸、3-烷基-2-萘亚磺酸、4-烷基-2-萘亚磺酸、5-烷基-2-萘亚磺酸、6-烷基-2-萘亚磺酸、7-烷基-2-萘亚磺酸、8-烷基-2-萘亚磺酸等。此外,作为X为磷原子的阴离子的例子,可以列举十二烷基苯膦酸烷基酯、均三甲苯膦酸烷基酯、4-叔丁基-2,6-二甲基苯膦酸烷基酯;烷基相对于膦酸基的位置为对位、间位、邻位任意位置的甲苯膦酸烷基酯;乙基苯膦酸烷基酯、丙基苯膦酸烷基酯、丁基苯膦酸烷基酯、辛基苯膦酸烷基酯或月桂基苯膦酸烷基酯、2,4-二甲基苯膦酸烷基酯、2-萘膦酸烷基酯、1-烷基-2-萘膦酸烷基酯、3-烷基-2-萘膦酸烷基酯、4-烷基-2-萘膦酸烷基酯、5-烷基-2-萘膦酸烷基酯、6-烷基-2-萘膦酸烷基酯、7-烷基-2-萘膦酸烷基酯、8-烷基-2-萘膦酸烷基酯、双(十二烷基苯基)次膦酸、双(1,3,5-三甲基苯基)次膦酸、双(4-叔丁基-2,6-二甲基苯基)次膦酸、烷基的位置相对于次膦酸基为对位、间位、邻位任意位置的的双(甲基苯基)次膦酸、双(乙基苯基)次膦酸、双(丙基苯基)次膦酸、双(丁基苯基)次膦酸、双(辛基苯基)次膦酸或双(月桂基苯基)次膦酸、双(2,4-二甲基苯基)次膦酸、双(2-萘)次膦酸、双(1-烷基-2-萘)次膦酸、双(3-烷基-2-萘)次膦酸、双(4-烷基-2-萘)次膦酸、双(5-烷基-2-萘)次膦酸、双(6-烷基-2-萘)次膦酸、双(7-烷基-2-萘)次膦酸、双(8-烷基-2-萘)次膦酸等。另外,作为X为碳原子的阴离子的例子,可以列举十二烷基苯羧酸、均三甲苯羧酸、4-叔丁基-2,6-二甲基苯羧酸;烷基相对于羧酸基的位置为对位、间位、邻位任意位置的甲苯羧酸;乙基苯羧酸、丙基苯

羧酸、丁基苯羧酸、辛基苯羧酸或月桂基苯羧酸、2,4-二甲基苯羧酸、2-萘羧酸、1-烷基-2-萘羧酸、3-烷基-2-萘羧酸、4-烷基-2-萘羧酸、5-烷基-2-萘羧酸、6-烷基-2-萘羧酸、7-烷基-2-萘羧酸、8-烷基-2-萘羧酸等。

[0057] 作为离子性化合物 (1), 从离子性化合物 (1) 的获取容易性的观点、以及合成容易性的观点来看, 优选X为硫原子的化合物, 特别是X为硫原子且n为1的化合物、即下述通式 (1A) 所示的化合物。

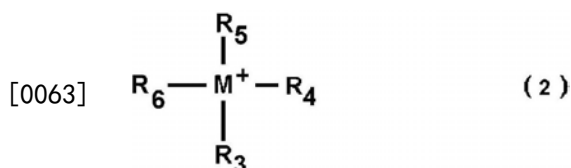


[0059] (式中, 环A¹、R¹、n和Y⁺的含义与上述式 (1) 相同)。

[0060] 通式 (1) 中的阴离子的分子量为150以上850以下、特别是200以上500以下时, 本发明的效果更为优选, 因而优选。

[0061] 作为通式 (1) 中由Y⁺表示的阳离子, 特别优选列举磷阳离子、铵阳离子、吡啶鎓阳离子、咪唑鎓阳离子和吡咯鎓阳离子。在本发明中, 优选使用选自这些阳离子中的至少1种。特别是在通式 (1) 中由Y⁺表示的阳离子为磷阳离子或铵阳离子、特别是磷阳离子时, 与发光材料的相容性更高, 因而优选。

[0062] 作为磷阳离子或铵阳离子, 例如可以列举下述通式 (2) 所示的阳离子。



[0064] (式中, R₃、R₄、R₅和R₆分别表示可以被取代基取代的烷基、烷氧基烷基、三烷基甲硅烷基烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基。R₃、R₄、R₅和R₆彼此可以相同也可以不同。M表示N或P)。

[0065] R₃、R₄、R₅和R₆所示的烷基为支链状、直链状、环状均可, 优选为支链状、直链状的烷基。作为支链状或直链状的烷基的例子, 可以列举上述的作为通式 (1) 的R'所示的支链状或直链状的烷基的例子在上文列举的基团。作为环状烷基的例子, 可以列举上述的作为通式 (1) 的R'所示的环状烷基的例子在上文列举的基团。

[0066] 作为R₃、R₄、R₅和R₆所示的烷氧基烷基的例子, 可以列举上述通式 (1) 的R'所示的支链状或直链状的烷基的烷氧化物。作为烷氧基烷基中的烷基的例子, 可以列举上述的作为通式 (1) 的R'所示的支链状或直链状的烷基的例子在上文列举的基团。

[0067] 作为R₃、R₄、R₅和R₆所示的三烷基甲硅烷基烷基中的烷基的例子, 可以列举上述的作为通式 (1) 的R'所示的支链状或直链状的烷基的例子在上文列举的基团。

[0068] 作为R₃、R₄、R₅和R₆所示的烯基和炔基, 可以列举上述的通式 (1) 的R'所示的支链状或直链状的烷基中的碳-碳单键之一为碳-碳双键或碳-碳三键的基团。具体而言, 作为烯基, 例如可以列举乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、4-戊烯基、己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基等直链状或支链状的烯基。作为炔基, 例如可以列举乙炔基、丙-2-炔-1-基等。

[0069] 作为 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的芳基的例子,可以列举苯基、甲基苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等、甲基苯基、二甲基苯基等。另外,作为 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的杂环基的例子,例如可以列举源自吡啶、吡咯、呋喃、咪唑、吡唑、噁唑、咪唑啉、吡嗪等的一价基团。

[0070] 作为 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的基团在上文列举的各基团中,其所含的氢原子之中的1个或2个以上可以被取代基取代。作为取代基,例如可以列举卤原子、氨基、腈基、苯基、苄基、羧基、碳原子数为1以上12以下的烷氧基等。

[0071] 作为 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的基团在上文列举的各基团中,这些基团所含的氢原子可以部分被氟原子取代。通过导入氟原子,耐电压性提高,因而能够实现电化学发光单元的稳定性、高寿命性。

[0072] 作为阳离子为磷阳离子或铵阳离子的离子性化合物,从与发光材料的相容性或耐电压性的观点来看,优选上述 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的1个或2个以上的基团为烷基,更优选 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为烷基。另外,从能够进一步提高耐电压性、进一步提高与发光材料的相容性的观点来看,作为 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的烷基的碳原子数,优选为1以上24以下,更优选为2以上20以下,进一步优选为4以上18以下,更进一步优选为4以上16以下。

[0073] 特别优选 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的烷基中的2个、3个或4个为碳原子数相同的烷基。特别是在 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的烷基中的2个、3个或4个为碳原子数相同的烷基时,从与上述相同的观点来看,优选这些碳原子数相同的烷基的碳原子数为1以上12以下,更优选为2以上10以下,特别优选为4以上8以下。

[0074] 通式(2)中的磷阳离子或铵阳离子的分子量为70以上800以下、特别是120以上600以下时,本发明的效果更为优异,因而优选。

[0075] 作为磷离子,例如可以列举四乙基磷离子、三乙基甲基磷离子、三乙基戊基磷离子、四丙基磷离子、三丙基甲基磷离子、三丙基乙基磷离子、四(正丁基)磷离子、三(正丁基)甲基磷离子、三(正丁基)乙基磷离子、三(正丁基)辛基磷离子、三(正丁基)十二烷基磷离子、四(正己基)磷离子、三(正己基)甲基磷离子、乙基三(正己基)磷离子、丁基三(正己基)磷离子、十四烷基三(正己基)磷离子、三(正辛基)(正十六烷基)磷离子、三(正辛基)(正十二烷基)磷离子、四(正辛基)磷离子、三(正辛基)(正丁基)磷离子、三(正辛基)乙基磷离子和三(正辛基)甲基磷离子等。另一方面,作为铵离子,例如可以列举四乙基铵离子、三乙基甲基铵离子、四丙基铵离子、三丙基甲基铵离子、三丙基乙基铵离子、四(正丁基)铵离子、三(正丁基)甲基铵离子、三(正丁基)乙基铵离子、四(正己基)铵离子、三(正己基)甲基铵离子、乙基三(正己基)铵离子、丁基三(正己基)铵离子、三(正辛基)(正丁基)铵离子、三(正辛基)乙基铵离子和三(正辛基)甲基铵离子等。

[0076] 通式(2)中,与构成 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 所示的上述饱和脂肪族基团的碳键合的氢原子可以部分被氟原子取代。通过导入氟原子,耐电压性提高,因而能够实现电化学发光单元的稳定性、高寿命性。

[0077] 离子性化合物(1)在常温(25℃)时可以为固体,或者也可以为液体。离子性化合物(1)因所选择的阳离子和阴离子的组合、以及阳离子的结构而形成固体或液体的状态。本发明中,离子性化合物(1)可以使用1种或将2种以上组合使用。在使用多个离子性化合物(1)时,它们可以在室温时均为固体,或者也可以在常温时均为液体。并且,还可以它们之中的至少1种在常温时为液体,且它们之中的至少1种在常温时为固体。

[0078] 离子性化合物(1)可以通过如下操作获得:例如在阳离子为磷离子的情况下,使与目的磷阳离子相对应的叔磷化合物与卤代烃化合物反应,使用由此得到的卤化季磷,使该卤化季磷与阴离子成分的金属盐反应,进行阴离子交换而获得。在阳离子为铵离子的情况下,也可以同样地使用叔胺化合物与卤代烃化合物反应得到的卤化季铵而获得。

[0079] 作为如上所述的发光层12中所含的发光材料,可以使用有机高分子发光材料,或者也可以使用选自金属配位化合物、有机低分子和量子点中的1种或2种以上的发光性物质、与有机高分子导电材料(含有发光性导电材料和非发光性导电材料两者)的组合。

[0080] 其中,通式(1)所示的化合物也可以作为电化学发光单元的发光层用离子性化合物使用。并且,通式(1)所示的化合物还可以作为电化学发光单元的发光层用离子性组合物(或离子液体)的一种成分使用。这样的发光层用离子性化合物和离子性组合物用于在电化学发光单元的发光层中添加,通常与发光材料组合在发光层中添加。关于发光层用离子性化合物的其他方面,如上文和下文中对于电化学发光单元的说明的详细说明。

[0081] 在本实施方式的光电化学发光单元中,从确保离子迁移率、且提高发光层12的制膜性的观点来看,发光层12中的离子性化合物(1)的含有比例优选为1质量%以上30质量%以下,更优选为5质量%以上20质量%以下。发光层12中的离子性化合物(1)的含量相对于发光材料100质量份优选为10质量份以上25质量份以下。关于这里所说的发光材料的量,在使用有机高分子发光材料作为发光材料时,是指有机高分子发光材料的量,在使用金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质与有机高分子导电材料的组合作为发光材料时,是指金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质和有机高分子导电材料的合计量。此外,在本发明的电化学发光单元中,除了离子性化合物(1)之外,还能够使用离子性化合物(1)以外的离子性化合物(例如离子液体等),此时离子性化合物(1)以外的离子性化合物的含量相对于离子性化合物(1)100质量份优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下。

[0082] 作为有机高分子发光材料,能够列举各种 π 共轭系聚合物。具体而言,可以列举对亚苯基亚乙烯基(p-phenylene vinylene)、苐、1,4-亚苯基、噻吩、吡咯、对亚苯基硫醚(p-phenylene sulfide)、苯并噻二唑、联噻吩(biothiophene)或它们中导入了取代基的衍生物的聚合物、或者包含它们的共聚物等。作为这样的取代基,可以列举碳原子数1以上20以下的烷基、碳原子数1以上20以下的烷氧基、碳原子数6以上18以下的芳基、 $(-CH_2CH_2O-)_nCH_3$ 所示的基团(n 为1以上10以下的整数)等。另外,作为共聚物,可以列举使上述列举的 π 共轭系聚合物中的2种以上的聚合物的各重复单元结合而成的共聚物。作为共聚物中的各重复单元的排列,可以列举无规排列、交替排列、嵌段排列或者它们组合而成的排列。特别优选使用苐或对亚苯基亚乙烯基或在它们中导入了取代基的衍生物的聚合物、或者包含它们的共聚物。此外还能够使用市售品作为有机高分子发光材料。作为这样的市售品,例如可以列举名称为SOL2412的能够由Solaris Chem公司获得的化合物Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)](聚[(9,9-二辛基苐基-2,7-二基)-alt-co-(9,9'-螺二苐-2,7-二基)])、名称为PDY-132的能够由Merck公司获得的化合物Phenylene substituted poly(para-phenylenevinylene)(亚苯基取代的聚(对亚苯基亚乙烯基))、或能够由Aldrich公司获得的化合物Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)](聚[(9,9-二正

辛基苄基-2,7-二基)-alt-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基)]等。它们能够使用1种或将2种以上组合使用。

[0083] 作为金属配位化合物,能够使用一直以来在有机EL中作为发光材料使用的公知的材料,例如可以列举三(8-羟基喹啉)铝配位化合物、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝配位化合物、双(8-羟基喹啉)锌配位化合物、三(4-甲基-5-三氟甲基-8-羟基喹啉)铝配位化合物、三(4-甲基-5-氰基-8-羟基喹啉)铝配位化合物、双(2-甲基-5-三氟甲基-8-羟基喹啉)[4-(4-氰基苯基)苯酚]铝配位化合物、双(2-甲基-5-氰基-8-羟基喹啉)[4-(4-氰基苯基)苯酚]铝配位化合物、三(8-羟基喹啉)铕配位化合物、双(8-(对甲苯磺酰基)氨基喹啉)锌配位化合物和镉配位化合物、Ir配位化合物等磷光性发光体、以联吡啶(bpy)或其衍生物、菲咯啉或其衍生物为配体的钐配位化合物、八乙基(卟啉)铂配位化合物等。它们能够使用1种或将2种以上组合使用。

[0084] 作为有机低分子,能够使用一直以来在有机EL中作为发光材料使用的公知的材料,可以列举9,10-二芳基蒽衍生物、苝、晕苯、花、红荧烯、1,1,4,4-四苯基丁二烯、1,2,3,4-四苯基环戊二烯、五苯基环戊二烯、聚-2,5-二庚氧基-对亚苯基亚乙烯基、香豆素系荧光体、花系荧光体、吡喃系荧光体、蒽酮系荧光体、卟啉系荧光体、喹吖啶酮系荧光体、N,N'-二烷基取代喹吖啶酮系荧光体、萘二甲酰亚胺系荧光体、N,N'-二芳基取代吡咯并吡咯系荧光体等的荧光性发光体等。它们能够使用1种或将2种以上组合使用。其中,这里所说的有机低分子是指通过聚合反应得到的有机化合物以外的有机化合物。

[0085] 发光层12中所含的发光材料为量子点时,作为该量子点,除了可以使用C、Si、Ge、Sn、P、Se、Te等的单质以外,还可以使用成为2价阳离子的Zn、Cd、Hg、Pb等与成为2价阴离子的O、S、Se、Te等的组合、成为3价阳离子的Ga、In等与成为3价阴离子的N、P、As、Sb等的组合、以及它们复合而成的组合。作为这些组合的具体例,可以列举Ga₃N₂、Ga₃P₂、CdS₂、CdSe₂、CdTe₂、InP₃、InN₃、ZnS₃、In₂S₃、ZnO₃、CdO₃或它们的复合物或混合物。作为复合的组合,还适合使用黄铜矿型化合物等,例如可以列举CuAlS₂、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂、CuGaSe₂、AgAlS₂、AgGaS₂、AgInS₂、AgAlSe₂、AgGaSe₂、AgInSe₂、AgAlTe₂、AgGaTe₂、AgInTe₂、Cu(In,Al)Se₂、Cu(In,Ga)(S,Se)₂、Ag(In,Ga)Se₂、Ag(In,Ga)(S,Se)₂等。它们能够使用1种或将2种以上组合使用。

[0086] 作为用于输送电子和/或空穴的有机高分子导电材料,可以列举聚乙烯基吡啶、聚亚苯基、聚苄、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚亚苯基乙烯、聚亚噻吩基乙烯(polythienylene vinylene)、聚喹啉、聚喹喔啉等。另外,上述的有机高分子发光材料也具有电子和/或空穴的输送功能,所以能够作为有机高分子导电材料使用。它们能够使用1种或将2种以上组合使用。

[0087] 从充分发挥其功能的观点出发,关于这些发光材料在发光层12中的含有比例,在使用有机高分子发光材料的情况下,优选为60质量%以上99质量%以下,更优选为70质量%以上98质量%以下。另外,在使用金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质与有机高分子导电材料的组合的情况下,它们的合计量在发光层12中的比例优选为60质量%以上99质量%以下,更优选为70质量%以上98质量%以下。

[0088] 另外,在使用金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质、和有机高分子导电材料的情况下,有机高分子导电材料相对于金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质100质量份的比例优选为5质量份以上25质量份以下。

[0089] 发光层12中可以含有发光材料和离子性化合物以外的物质。作为这样的物质,例如可以列举表面活性剂、用于提高制膜性的聚合物成分(聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等)等。另外,在使用有机高分子发光材料作为发光材料的情况下,聚乙烯基咔唑等有机高分子导电材料也包括在其他成分中。发光层12中的发光材料、离子性化合物(1)以外的成分(但不包括溶剂)的量,在将发光层12整体设为100质量份时,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,特别优选为10质量份以下。

[0090] 这样构成的发光层12的膜厚优选为20nm以上300nm以下,更优选为50nm以上150nm以下。发光层12的膜厚在该范围内时,从能够充分且有效地从发光层12获得发光、和能够抑制发光预定部分的缺陷并防止短路等观点出发优选。

[0091] 本实施方式的电化学发光单元10例如能够通过以下的制造方法制造。首先,准备设置有第一电极13的基板。在例如由ITO形成第一电极13的情况下,使用光刻法或者组合使用光刻法和去胶法(lift-off process),在玻璃基板等的表面以图案状形成ITO的蒸镀膜,由此能够在基板的表面形成由ITO形成的第一电极13。

[0092] 接着,将离子性化合物(1)和发光材料溶解在溶剂中,制备电化学发光单元的发光层形成用组合物。从将离子性化合物(1)和发光材料高效混合等观点出发,溶剂通常为有机溶剂,具体而言,优选含有选自甲苯、苯、四氢呋喃、二硫化碳、二甲基氯化物(dimethyl chloride)、氯苯和氯仿中的至少1种的有机溶剂。此时,作为有机溶剂,能够仅使用这些化合物的1种,或者仅使用将2种以上组合而成的混合物。或者,在不损害这些化合物的溶解性等特性的范围内,也能够与甲醇或乙醇等其他的有机溶剂混合使用。即,将离子性化合物(1)和发光材料溶解的有机溶剂能够含有选自甲苯、苯、四氢呋喃、二硫化碳、二甲基氯化物、氯苯和氯仿中的至少1种的有机溶剂、以及除此以外的有机溶剂。

[0093] 发光层形成用组合物中的离子性化合物与发光材料的配合比率(质量比)优选前者:后者为1:4~100。另外,溶剂的量优选为将发光材料和离子性化合物分别以2g/L以上20g/L以下的浓度溶解的量。这里所说的发光材料的量,在使用有机高分子发光材料作为发光材料的情况下,是指有机高分子发光材料的量,在使用金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质与有机高分子导电材料的组合作为发光材料的情况下,是指金属配位化合物、有机低分子或量子点等发光性物质和有机高分子导电材料的合计量。通过旋涂法等将该发光层形成用组合物涂布在基板的第一电极13上。然后,使通过该涂布形成的涂膜干燥,使有机溶剂蒸发,形成发光层12。发光层形成用组合物的制备和发光层12的形成优选在水分率100ppm以下的不活泼气体气氛下进行。作为此时的不活泼气体,可以列举氩、氮、氦等。另外,由于悬浮颗粒等异物混入发光层会成为形成非发光部的原因,因此发光层形成用组合物的制备和发光层12的形成优选在无尘室或手套箱内进行。清洁度优选为等级(class)10000以下,特别优选等级1000以下。此外,关于发光层形成用组合物的其他方面,如上文和下文对于电化学发光单元的说明的详细说明。

[0094] 然后,在所形成的发光层12上形成第二电极14。此时,例如通过利用掩模的真空蒸镀法等,将铝(Al)以膜状蒸镀在发光层12上,由此形成规定图案的电极。这样操作,在发光层12上形成第二电极14。由此,得到图1所示的电化学发光单元10。

[0095] 本实施方式的电化学发光单元10通过以下的发光机理发光。如图2(a)和(b)所示,以第一电极13为阳极、第二电极14为阴极的方式向发光层12施加电压。由此,发光层12内的

离子沿着电场移动,在发光层12中的与第一电极13的界面附近形成阴离子种聚集的层。另一方面,在发光层12中的与第二电极14的界面附近形成阳离子种聚集的层。这样,在各个电极的界面形成双电层。由此,从作为阳极的第一电极13,对于发光层12掺杂空穴,在第一电极13附近自发形成p掺杂区域16;从作为阴极的第二电极14,对于发光层12掺杂电子,在第二电极14附近自发形成n掺杂区域17。于是,这些掺杂区域构成高载流子密度的p-i-n结。然后,从p掺杂区域16和n掺杂区域17分别注入空穴和电子,在i层形成激发子并再结合。通过该激发子的能量激发发光层12。被激发的发光层12返回基底状态而发出光。这样一来,从发光层12获得发光。为了得到预期波长的光,选择最高占有轨道(Highest Occupied Molecular Orbital)与最低空轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)的能量差(带隙)与该预期的波长对应的发光材料即可。

[0096] 通过使用通式(1)所示的化合物的电化学发光单元的发光层用离子性化合物、发光层形成用组合物和电化学发光单元,在形成发光层时与发光材料一起使用通式(1)所示的离子性化合物,与使用其他离子性化合物的情况相比,能够以低电压获得高亮度,并且用于获得一定的亮度所需的电压稳定。这样的电化学发光单元的发光效率高且可靠性高。另外,使用这样的电化学的稳定性高、能够提升发光效率的离子性化合物(1)的本发明的电化学发光单元,即使在施加高电压时,也能够稳定地获得高亮度的发光。

[0097] 实施例

[0098] 以下列举实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于此。以下的例子中的特性按照下述方法测定。

[0099] • 发光亮度

[0100] 将电化学发光单元的第一电极连接于直流电流的阳极,将第二电极连接于阴极,以扫描速度1V/sec施加电压到15V,测定其间的亮度的最高值作为发光亮度。测定利用CS-2000(Konica Minolta公司制)进行。

[0101] • 耐电压性

[0102] 将电化学发光单元的第一电极连接于直流电流的阳极,将第二电极连接于阴极,流通100 μ A的电流72小时,测定其间电压的经时变化。测定利用2400型源表(source meter)(KEITHLEY公司制)进行。〈实施例1和比较例1〉

[0103] 使用市售的带有ITO膜的玻璃基板(Geomatec公司制、ITO膜厚200nm)作为第一电极13。

[0104] 作为有机高分子发光材料,使用PF0-spiro((Poly[(9,9-dioctyl fluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)](聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-co-(9,9'-螺二芴-2,7-二基)]),Solaris Chem公司制,型号SOL2412)和表1所示的离子性化合物,制备混合溶液。具体而言,在氩气氛的手套箱中,在室温下将有机高分子发光材料的甲苯溶液(浓度:9g/L)和离子性化合物的甲苯溶液(浓度:9g/L)以有机高分子发光材料溶液:离子性化合物的溶液=4:1的体积比混合,制备发光层形成用组合物。

[0105] 接着,在氩气氛的手套箱中,在室温下通过旋涂在玻璃基板的第一电极13上涂布上述制备的发光层形成用组合物进行制膜,再在50℃的加热板上加热30分钟,使有机溶剂蒸发。这样操作,形成100nm膜厚的固态的发光层12。

[0106] 并且,通过上述方法,在所形成的发光层12上形成50nm厚的由铝(Al)构成的第二

电极14。这样操作制作由发光预定部分的面积 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的四边形构成的电化学发光单元10。将测定所得到的电化学发光单元10的发光特性的结果表示在以下的表1中。

[0107] [表1]

[0108]

	离子性化合物		发光亮度 (cd/m^2)	有机高分子 发光材料	发光色
	阳离子	阴离子			
实施例 1-1	四丁基磷 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_4^+$	均三甲苯磺酸 $2,4,6\text{-(CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_2)\text{SO}_3^-$	12,500	PFO-spiro ¹⁾	蓝色
实施例 1-2	四丁基磷 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_4^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	1,040		
实施例 1-3	三丁基辛基磷 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	1,600		
实施例 1-4	三丁基十二烷基磷 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	970		
实施例 1-5	四辛基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_4^+$	对甲苯磺酸 $p\text{-(CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	1,690		
实施例 1-6	四辛基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_4^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	820		
实施例 1-7	三辛基十二烷基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	1,160		
实施例 1-8	三辛基十六烷基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-n})^+$	对甲苯磺酸 $p\text{-(CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$	1,320		
实施例 1-9	三辛基十六烷基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-n})^+$	均三甲苯磺酸 $2,4,6\text{-(CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_2)\text{SO}_3^-$	2,090		
实施例 1-10	三辛基十六烷基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-n})^+$	2,4-二甲苯磺酸 $2,4\text{-(CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_3^-$	1,330		
比较例 1-1	三丁基十二烷基磷 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-n})^+$	乙酸 CH_3COO^-	220		
比较例 1-2	四辛基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_4^+$	乙酸 CH_3COO^-	100		
比较例 1-3	三辛基十二烷基磷 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-n})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-n})^+$	乙酸 CH_3COO^-	200		

[0109] 1) PFO-spiro: (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)] (聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-co-(9,9'-螺二芴-2,7-二基)]), Solaris Chem公司制, 型号SOL2412)

[0110] 由表1所示的结果可知, 在直至15V的扫描中, 使用通式(1)所示的离子性化合物的实施例1-1~1-10的电化学发光单元与使用非通式(1)的离子性化合物的比较例1-1~1-3相比, 能够获得高亮度的发光, 发光效率优异。

[0111] <实施例2和比较例2>

[0112] 使用市售的带有ITO膜的玻璃基板 (Geomatec公司制、ITO膜厚200nm) 作为第一电极13。

[0113] 作为有机高分子发光材料, 使用Super Yellow (Phenylene substituted poly (para-phenylenevinylene) (亚苯基取代的聚(对亚苯基亚乙烯基))、Merck公司制、商品名PDY-132) 和表1所示的离子性化合物, 制备混合溶液。此操作以后按照与实施例1相同的方法进行。将测定所得到的电化学发光单元10的发光特性的结果表示在以下的表2中。另外, 在实施例2-4、2-7和2-8、比较例2-2、2-4和2-6中, 为了评价耐电压性, 测定电压的经时变化。将其结果示于图3~图8。

[0114] [表2]

[0115]

	离子性化合物		发光亮度 (cd/m ²)	有机高分子 发光材料	发光色
	阳离子	阴离子			
实施例 2-1	四丁基磷 $P(C_4H_9-n)_4^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	4,200	Super Yellow ²⁾	黄色
实施例 2-2	三丁基辛基磷 $P(C_4H_9-n)_3(C_8H_{17-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	5,990		
实施例 2-3	三丁基十二烷基磷 $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	6,200		
实施例 2-4	三辛基十二烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	十二烷基苯磺酸 (硬型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	6,300		
实施例 2-5	三辛基十六烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	对正辛基苯磺酸 $p-(C_8H_{17-n})(C_6H_4)SO_3^-$	7,350		
实施例 2-6	三辛基十六烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	对甲苯磺酸 $p-(CH_3)(C_6H_4)SO_3^-$	6,930		
实施例 2-7	三辛基十六烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	均三甲苯磺酸 $2,4,6-(CH_3)_3(C_6H_2)SO_3^-$	7,000		
实施例 2-8	三辛基十六烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	2,4-二甲基苯磺酸 $2,4-(CH_3)_2(C_6H_3)SO_3^-$	7,020		
比较例 2-1	三丁基十二烷基磷 $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	乙酸 CH_3COO^-	2,518		
比较例 2-2	四丁基磷 $P(C_4H_9-n)_4^+$	正丁烷磺酸 $(C_4H_9-n)SO_3^-$	15		
比较例 2-3	三丁基十二烷基磷 $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	苯磺酸 $(C_6H_5)SO_3^-$	9		
比较例 2-4	四辛基磷 $P(C_8H_{17-n})_4^+$	乙酸 CH_3COO^-	2,454		
比较例 2-5	三辛基十二烷基磷 $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	乙酸 CH_3COO^-	2,230		
比较例 2-6	四丁基磷 $P(C_4H_9-n)_4^+$	安息香酸 $(C_6H_5)CO_2^-$	480		

[0116] 2) Super Yellow: (Phenylene substituted poly (para-phenylenevinylene), 亚苯基取代的聚 (对亚苯基亚乙烯基)、Merck公司制、商品名:PDY-132)

[0117] 根据表2所示的结果可以判断,即使在改变发光材料的种类的情况下也与实施例1同样,实施例2-1~2-8的电化学发光单元与使用非通式(1)的离子性化合物的比较例2-1~2-6相比,能够获得高亮度的发光,发光效率高。另外,由图3~图8所示的结果可以判断,实施例2-4、2-7和2-8的电化学发光单元与比较例2-2、2-4和2-6相比,电压的经时变化少、耐电压性优异、可靠性高。

[0118] 产业上的可利用性

[0119] 依据本发明,能够提供一种发光效率高、且用于获得一定的亮度所需的电压的稳定性优异的电化学发光单元、以及可以获得该电化学发光单元的发光层形成用组合物和发光层用离子性化合物。

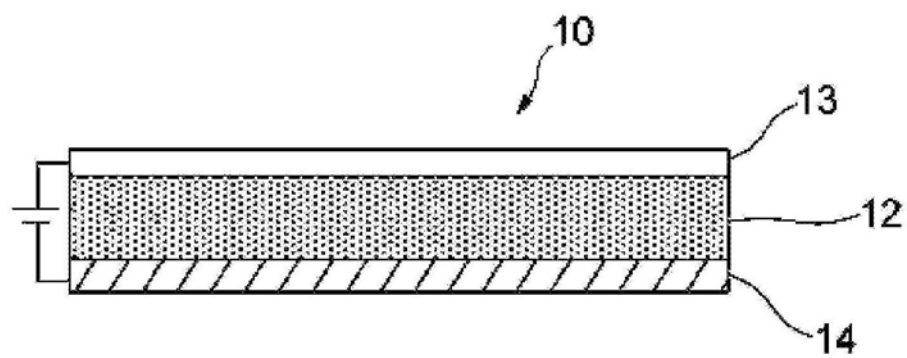


图1

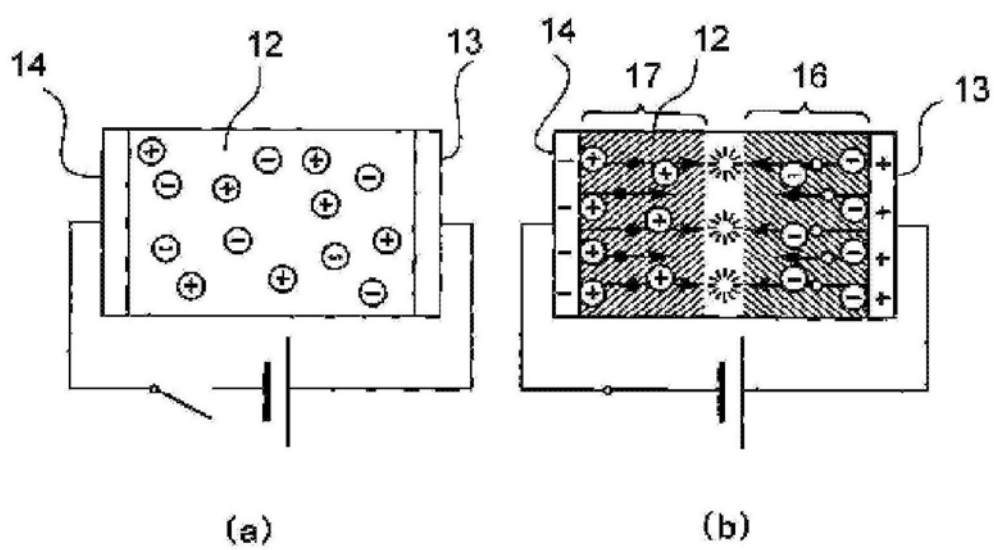


图2

实施例 2-4

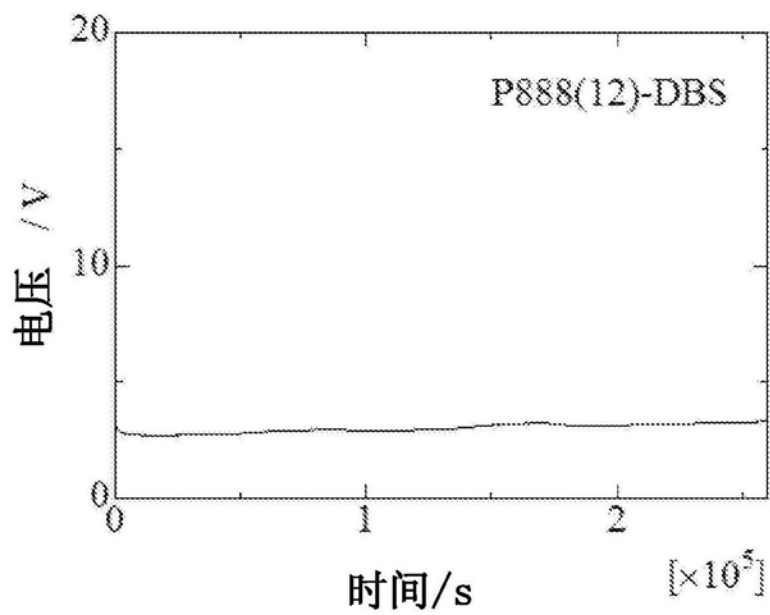


图3

实施例 2-7

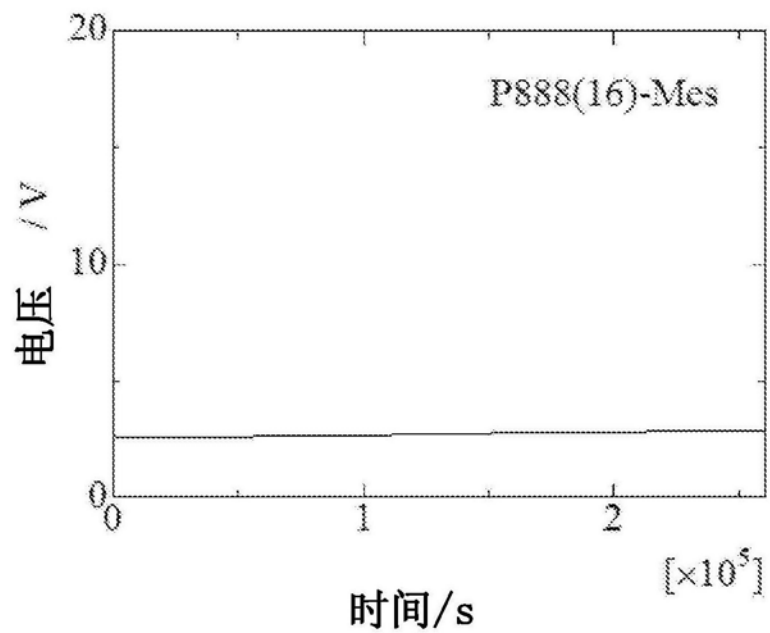


图4

实施例 2-8

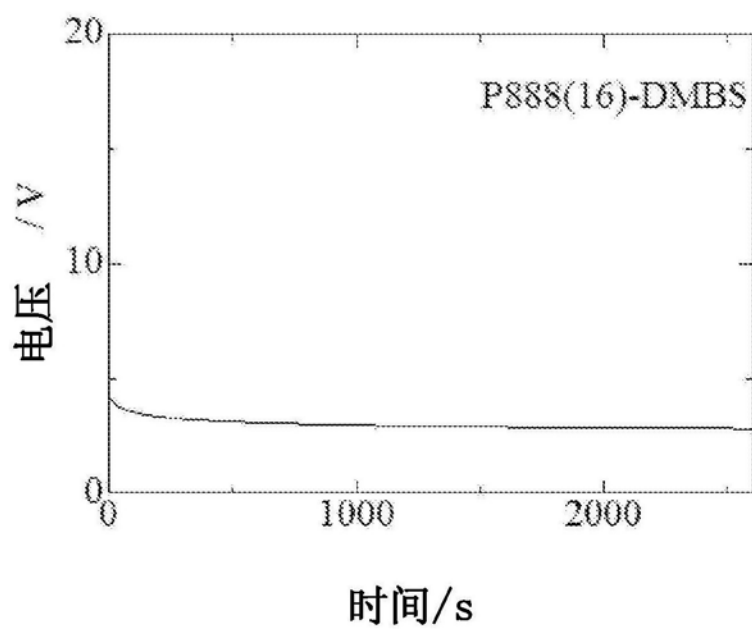


图5

比较例 2-2

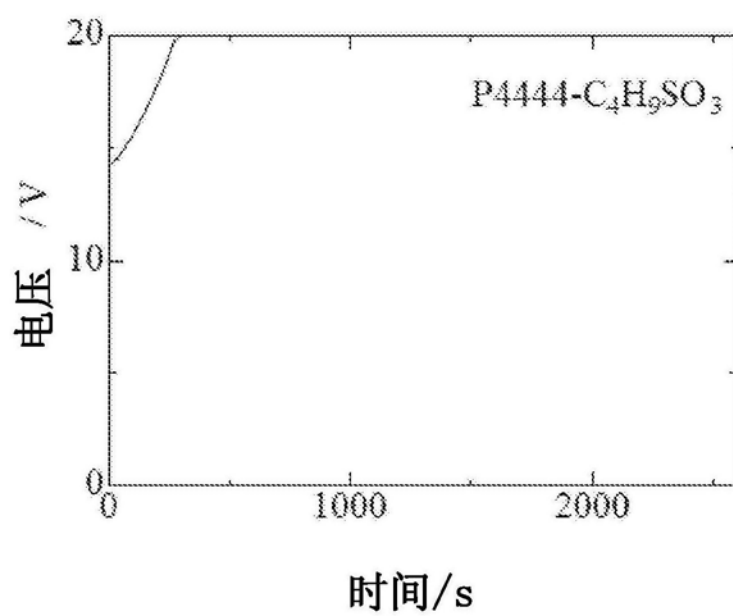


图6

比较例 2-4

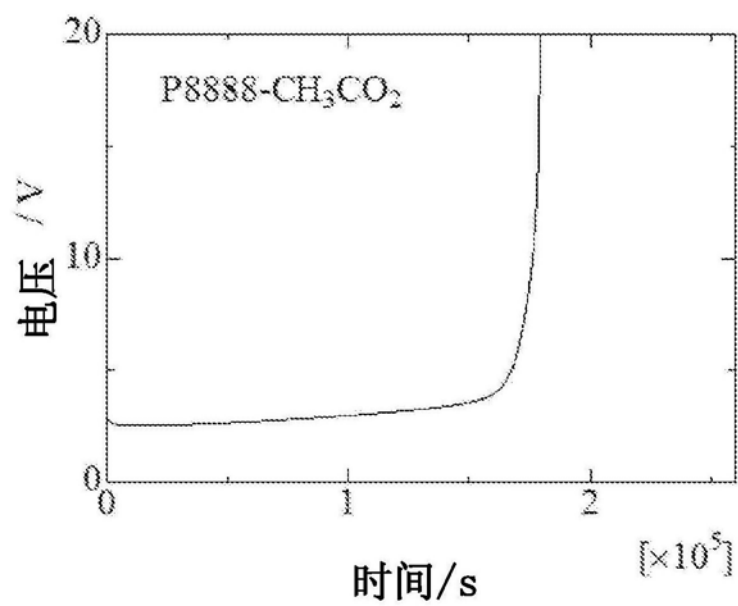


图7

比较例 2-6

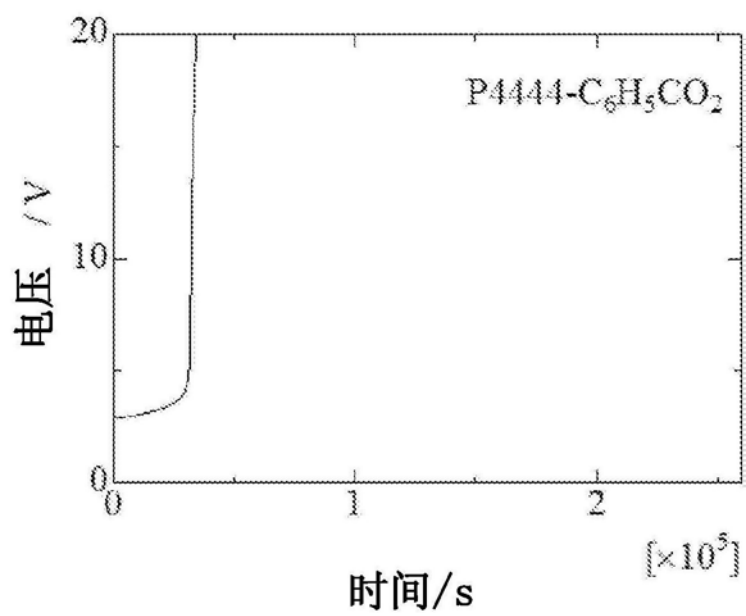


图8

专利名称(译)	电化学发光单元、电化学发光单元的发光层形成用组合物、以及电化学发光单元的发光层用离子性化合物		
公开(公告)号	CN108293284A	公开(公告)日	2018-07-17
申请号	CN201680068182.3	申请日	2016-11-08
[标]申请(专利权)人(译)	日本化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日本化学工业株式会社		
[标]发明人	米川文广 水口洋平		
发明人	米川文广 水口洋平		
IPC分类号	H05B33/14 C07C309/30 C07C309/31 C07F9/54 C09K11/06 F21K2/08 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/06 C07C309/30 C07C309/31 C07F9/54 F21K2/08 H05B33/14 H05B33/20 H01L51/50 H01L51/0034 H01L51/0043 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/5032		
优先权	2015233909 2015-11-30 JP		
其他公开文献	CN108293284B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的电化学发光单元(10)具有发光层(12)和配置于其各面的电极(13)、(14)。发光层(12)含有有机高分子发光材料和离子性化合物。离子性化合物由通式(1)表示。在通式(1)中，环A1表示芳香族环，X为S、C或P，R1为R'或OR'，R'表示烷基，n表示0或1，B表示O、OR2或A2，R2表示饱和烃基，A2表示芳香族环，键a为单键或双键；当X为C时，n为0；当X为P时，n为1；当X为S时，n为0或1，当n为1时，B与X的键a为双键，B为O；当X为P时，B与X的键a为单键，B为OR2或A2；d为1以上；Y+表示阳离子。

