

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/094458

発行日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(43) 国際公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

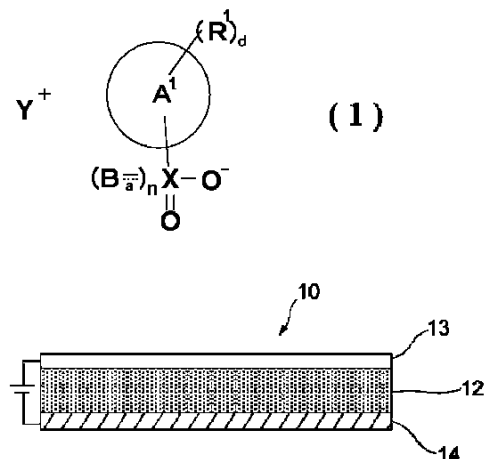
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	4H006
C07F 9/54 (2006.01)	C07F 9/54 C S P	4H050
C07C 309/30 (2006.01)	C07C 309/30	
C07C 309/31 (2006.01)	C07C 309/31	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2017-553734 (P2017-553734)	(71) 出願人	000230593
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/083129		日本化学工業株式会社
(22) 国際出願日	平成28年11月8日(2016.11.8)		東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(31) 優先権主張番号	特願2015-233909 (P2015-233909)	(74) 代理人	110002170
(32) 優先日	平成27年11月30日(2015.11.30)		特許業務法人翔和国际特許事務所
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	米川 文広
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		(72) 発明者	水口 洋平
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 AA07 BB01 CC04 CC12 CC21 CC45 DD53 DD57 DD59 DD60 DD61 DD64 DD68 DD70 GG06
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学発光セル、電気化学発光セルの発光層形成用組成物、及び電気化学発光セルの発光層用イオン性化合物

(57) 【要約】

電気化学発光セル(10)は、発光層(12)と、その各面に配された電極(13)、(14)とを有する。発光層(12)が、有機高分子発光材料及びイオン性化合物を含む。イオン性化合物が一般式(1)で表される。一般式(1)において、環A¹は、芳香族環を表し、XはS、C又はPであり、R¹はR'又はOR'であり、R'はアルキル基を表し、nは0又は1を表し、BはO、OR²又はA²を表し、R²は飽和炭化水素基を表し、A²は芳香族環を表し、結合aは一重結合又は二重結合であり、XがCの場合、nは0であり、XがPの場合、nは1であり、XがSの場合、nは0又は1であって、nが1の場合、BとXとの結合aが二重結合であり、BはOであり、XがPの場合、BとXとの結合aが単結合であり、BはOR²又はA²であり、dは1以上であり、Y⁺はカチオンを示す。

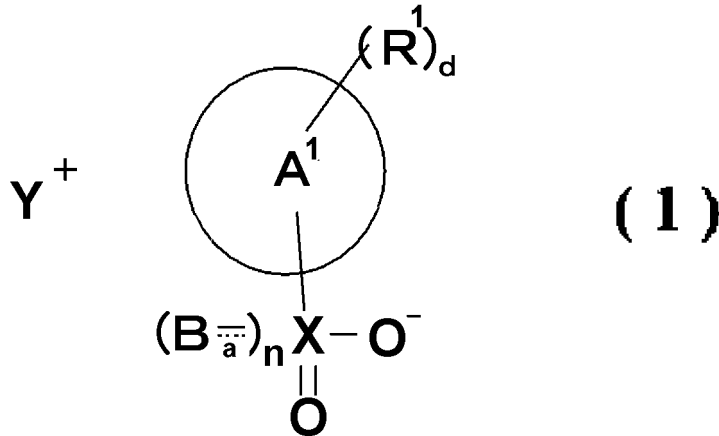


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光層と、その各面に配された電極とを有し、
前記発光層が、発光材料及びイオン性化合物を含む、電気化学発光セルであって、
イオン性化合物が、下記一般式（１）で表される電気化学発光セル。

【化 1】



10

（式中、環 A^1 は、芳香族環を表し、

X は硫黄原子、炭素原子又はリン原子を表し、

R^1 は R' 又は OR' であり、 R' はアルキル基を表し、

n は 0 又は 1 を表し、 B は酸素原子、 OR^2 又は A^2 を表し、 R^2 は飽和炭化水素基を表し、 A^2 は式中の環 A^1 と同一であっても異なってもよい芳香族環を表し、結合 a は一重結合又は二重結合であり、

X が炭素原子の場合、 n は 0 であり、

X が硫黄原子の場合、 n は 0 又は 1 であって、 n が 1 の場合、 B と X との結合 a が二重結合であり、 B は酸素原子であり、

X がリン原子の場合、 n は 1 であって、この場合、 B と X との結合 a が単結合であり、 B は OR^2 又は A^2 であり、

d は 1 以上であって環 A^1 において置換可能な数であり、 d が 2 以上のとき複数存在する R^1 は同一であっても異なってもよく、

Y^+ はカチオンを示す。）

30

【請求項 2】

R' で表されるアルキル基の炭素原子数が 1 以上 12 以下であり、 d が 1 以上 9 以下である、請求項 1 に記載の電気化学発光セル。

【請求項 3】

X が硫黄原子であり、 n が 1 である、請求項 1 又は 2 に記載の電気化学発光セル。

【請求項 4】

前記イオン性化合物における Y^+ で表されるカチオンが、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジウムカチオン、イミダゾリウムカチオン及びピロリジウムカチオンから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ないし 3 の何れか一項に記載の電気化学発光セル。

40

【請求項 5】

前記発光材料が、パラフェニレンビニレン、フルオレン、1,4-フェニレン、チオフェン、ピロール、パラフェニレンスルフィド、ベンゾチアジアゾール、ピオチオフィン若しくはこれらの誘導体のポリマー又はこれらを含むコポリマーである有機高分子発光材料である請求項 1 ないし 4 の何れか一項に記載の電気化学発光セル。

【請求項 6】

前記発光材料は、発光性物質として金属錯体、有機低分子及び量子ドットから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上を含むものである請求項 1 ないし 4 の何れか一項に記載の電

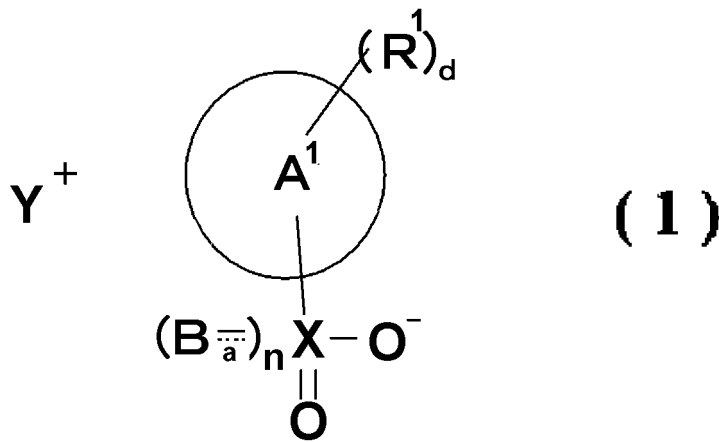
50

気化学発光セル。

【請求項 7】

下記一般式（１）で表されるイオン性化合物、発光材料及び溶媒を含有する、電気化学発光セルの発光層形成用組成物。

【化 2】



10

（式中、環 A^1 は、芳香族環を表し、

X は硫黄原子、炭素原子又はリン原子を表し、

R^1 は R' 又は OR' であり、 R' はアルキル基を表し、

20

n は 0 又は 1 を表し、 B は酸素原子、 OR^2 又は A^2 を表し、 R^2 は飽和炭化水素基を表し、 A^2 は式中の環 A^1 と同一であっても異なってもよい芳香族環を表し、結合 a は一重結合又は二重結合であり、

X が炭素原子の場合、 n は 0 であり、

X が硫黄原子の場合、 n は 0 又は 1 であって、 n が 1 の場合、 B と X との結合 a が二重結合であり、 B は酸素原子であり、

X がリン原子の場合、 n は 1 であって、この場合、 B と X との結合 a が単結合であり、 B は OR^2 又は A^2 であり、

d は 1 以上であって環 A^1 において置換可能な数であり、 d が 2 以上のとき複数存在する R^1 は同一であっても異なってもよく、

30

Y^+ はカチオンを示す。）

【請求項 8】

R' で表されるアルキル基の炭素原子数が 1 以上 12 以下であり、 d が 1 以上 9 以下である、請求項 7 に記載の発光層形成用組成物。

【請求項 9】

X が硫黄原子であり、 n が 1 である、請求項 7 又は 8 に記載の発光層形成用組成物。

【請求項 10】

前記イオン性化合物の Y^+ で表されるカチオンが、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジウムカチオン、イミダゾリウムカチオン及びピロリジウムカチオンから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 7 ないし 9 の何れか一項に記載の発光層形成用組成物。

40

【請求項 11】

前記発光材料が、パラフェニレンビニレン、フルオレン、1,4-フェニレン、チオフェン、ピロール、パラフェニレンスルフィド、ベンゾチアジアゾール、ピオチオフィン若しくはこれらの誘導体のポリマー又はこれらを含むコポリマーである有機高分子発光材料である請求項 7 ないし 10 の何れか一項に記載の発光層形成用組成物。

【請求項 12】

前記発光材料は、発光性物質として金属錯体、有機低分子及び量子ドットから選ばれる少なくとも 1 種又は 2 種以上を含むものである請求項 7 ないし 10 の何れか一項に記載の発光層形成用組成物。

50

【請求項 13】

前記溶媒が、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメチルクロライド、クロロベンゼン及びクロホルムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 7 ないし 12 の何れか一項に記載の発光層形成用組成物。

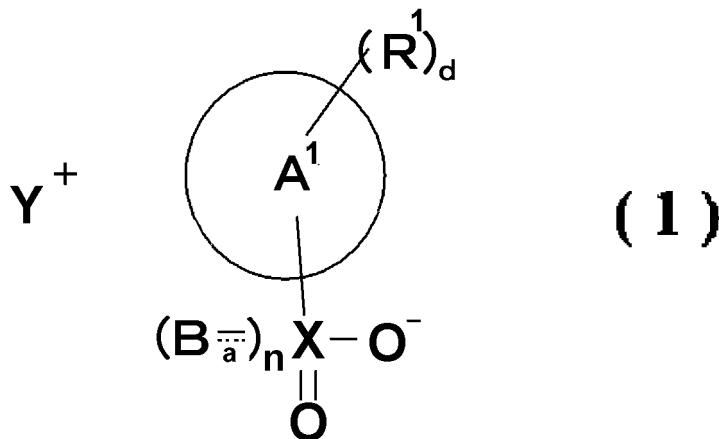
【請求項 14】

請求項 7 ないし 13 の何れか一項に記載の組成物を、発光層形成用材料として使用した電気化学発光セル。

【請求項 15】

下記一般式 (1) で表される電気化学発光セルの発光層用イオン性化合物。

【化 3】



(式中、環 A^1 は、芳香族環を表し、

X は硫黄原子、炭素原子又はリン原子を表し、

R^1 は R' 又は OR' であり、 R' はアルキル基を表し、

n は 0 又は 1 を表し、 B は酸素原子、 OR^2 又は A^2 を表し、 R^2 は飽和炭化水素基を表し、 A^2 は式中の環 A^1 と同一であっても異なってもよい芳香族環を表し、結合 a は一重結合又は二重結合であり、

X が炭素原子の場合、 n は 0 であり、

X が硫黄原子の場合、 n は 0 又は 1 であって、 n が 1 の場合、 B と X との結合 a が二重結合であり、 B は酸素原子であり、

X がリン原子の場合、 n は 1 であって、この場合、 B と X との結合 a が単結合であり、 B は OR^2 又は A^2 であり、

d は 1 以上であって環 A^1 において置換可能な数であり、 d が 2 以上のとき複数存在する R^1 は同一であっても異なってもよく、

Y^+ はカチオンを示す。)

【請求項 16】

R' で表されるアルキル基の炭素原子数が 1 以上 12 以下であり、 d が 1 以上 9 以下である、請求項 15 に記載の発光層用イオン性化合物。

【請求項 17】

X が硫黄原子であり、 n が 1 である、請求項 15 又は 16 に記載の発光層用イオン性化合物。

【請求項 18】

前記イオン性化合物の Y^+ で表されるカチオンが、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジウムカチオン、イミダゾリウムカチオン及びピロリジウムカチオンから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 15 ないし 17 の何れか一項に記載の発光層用イオン性化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料及びイオン性化合物を含む発光層を有する電気化学発光セルに関する。また本発明は、電気化学発光セルの発光層形成用組成物及び発光層用イオン性化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子と正孔をキャリアとして自発光する素子である有機電界発光（有機EL）素子の開発が急激に進展している。有機ELはバックライトが必要な自発光しない素子である液晶素子よりも、薄型化及び軽量化が図れ、視認性に優れる等の特徴を有する。

【0003】

10

有機ELの素子は、一般に、各々の互いに対向する面に電極が形成された一对の基板と、一对の基板間に配された発光層とを備えている。このうち発光層は電圧が印加されることにより発光する発光物質を含む有機薄膜からなっている。このような有機ELの素子を発光させる場合、陽極と陰極から有機薄膜に電圧を印加して正孔と電子を注入する。このことにより、有機薄膜中で正孔と電子を再結合させ、再結合により生成された励起子が基底状態に戻ることににより発光が得られる。

【0004】

有機ELの素子では、発光層の他に、該発光層と電極との間に、正孔や電子の注入効率を上げるための正孔注入層や電子注入層、並びに正孔と電子の再結合効率を向上させるための正孔輸送層や電子輸送層をそれぞれ設ける必要がある。このことにより、有機ELの素子は、多層構造となって構造が複雑になり、製造過程が多くなる。また有機ELでは、陽極と陰極に用いる電極材料の選択に仕事関数を考慮する必要があるため制限が多い。

20

【0005】

これらの問題に対処する自発光素子として、電気化学発光セル（Light-emitting Electrochemical Cells: LEC）が近年注目されている。電気化学発光セルは、一般に塩と有機系発光材料とを含む発光層を有する。電圧印加時には、発光層中で塩に由来するカチオン及びアニオンがそれぞれ陰極及び陽極に向かって移動し、これは電極界面における大きな電場勾配（電気二重層）をもたらす。形成される電気二重層は、陰極及び陽極それぞれにおける電子及び正孔の注入を容易にするため、電気化学発光セルでは有機ELのような多層構造が必要ない。また、電気化学発光セルでは陰極及び陽極として用いる材料の仕事関数を考慮する必要がないことから材料の制限が少ない。これらの理由から、電気化学発光セルは、有機ELに比べて製造コストを大幅に低減できる自発光素子として期待されている。

30

【0006】

電気化学発光セルに用いられる塩としては、無機系ではリチウム塩、カリウム塩等、有機系ではイオン液体等のイオン性化合物を用いることが多い（例えば特許文献1ないし4参照）。これらの塩やイオン性化合物を用いることのメリットは、電極界面における再配向が容易なため電気二重層が形成されやすく、正孔や電子の注入が容易なものとなることなどが挙げられる。

【0007】

40

特に特許文献1及び特許文献2に記載のようにイオン液体等の有機系のイオン性化合物を用いると上述した電極界面における再配向速度をより速めることができる。このことから、有機系のイオン性化合物を用いた発光層についての検討が行われている。また、特許文献5では、機能性有機基を有する一つのイオンを含み、有機イオン性化合物を含むフィルム中で移動性イオンとして機能するほど小さい別のイオンを含む、非ポリマー状有機イオン性化合物により、OLEC（“organic light emitting electrochemical cells”、いわゆるLEC）等の有機発光電子化学素子の寿命と効率を向上させることが記載されている。同文献には、該非ポリマー状有機イオン性化合物は単荷有機カチオン性化合物と単荷アニオン性化合物からなることが記載されている。非特許文献1には、電気化学発光セルに用いられるイオン性化合物として、イミダゾリウム系のカチオンと、硫酸エステル系

50

のアニオンとからなる化合物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2011-103234号公報

【特許文献2】国際公開WO2010/085180号パンフレット

【特許文献3】特開2013-171968号公報

【特許文献4】欧州特許第2447334号

【特許文献5】国際公開WO2012/126566号パンフレット

【非特許文献】

10

【0009】

【非特許文献1】J. Chem. Soc., vol. 128, p. 15568-15569 (2006)

【発明の概要】

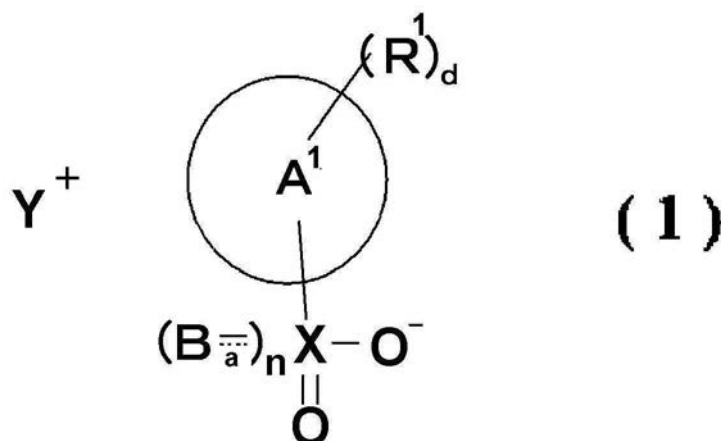
【0010】

本発明は、発光層と、その各面に配された電極とを有する電気化学発光セルである。前記発光層が、発光材料及びイオン性化合物を含んでいる。前記イオン性化合物が、下記一般式(1)で表される電気化学発光セルを提供する。

【0011】

【化1】

20



30

(式中、環 A^1 は、芳香族環を表している。Xは硫黄原子、炭素原子又はリン原子を表している。R¹はR'又はOR'であり、R'はアルキル基を表している。nは0又は1を表し、Bは酸素原子、OR²又はA²を表し、R²は飽和炭化水素基を表し、A²は式中の環 A^1 と同一であっても異なってもよい芳香族環を表している。結合aは一重結合又は二重結合であり、Xが炭素原子の場合、nは0である。Xが硫黄原子の場合、nは0又は1であって、nが1の場合、BとXとの結合aが二重結合であり、Bは酸素原子である。Xがリン原子の場合、nは1であって、この場合、BとXとの結合aが単結合であり、BはOR²又はA²である。dは1以上であって環 A^1 において置換可能な数であり、dが2以上のとき複数存在するR¹は同一であっても異なってもよい。Y⁺はカチオンを示す。)

40

【0012】

また本発明は、前記一般式(1)で表されるイオン性化合物、発光材料及び溶媒を含有する、電気化学発光セルの発光層形成用組成物を提供する。

【0013】

また本発明は、前記一般式(1)で表される化合物を含む、電気化学発光セルの発光層用イオン性化合物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

50

【図 1】図 1 は、本発明の一実施形態における電気化学発光セルの概略断面図である。

【図 2】図 2 は、電気化学発光セルの発光機構を示す概念図である。図 2 (a) は電圧印加前の電気化学発光セルを示し、図 2 (b) は電圧印加後の電気化学発光セルを示す。

【図 3】図 3 は、実施例 2 - 4 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【図 4】図 4 は、実施例 2 - 7 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【図 5】図 5 は、実施例 2 - 8 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【図 6】図 6 は、比較例 2 - 2 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【図 7】図 7 は、比較例 2 - 4 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【図 8】図 8 は、比較例 2 - 6 における電気化学発光セルの電圧の経時変化を測定した結果を示す。

【発明の詳細な説明】

【0015】

従来の有機系のイオン性化合物を用いた電気化学発光セルでは、低電圧における発光輝度が低く発光効率が低いという課題があった。また一定の輝度を得るために必要な電圧値が経時的に上がってしまうという問題もあった。

【0016】

前記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明者は、驚くべきことに、特定のアニオンを有するイオン性化合物を用いた電気化学発光セルは、低電圧で高い輝度が得られ発光効率が高く且つ一定の輝度を得るために必要な電圧の経時的安定性が高いことを見出した。本発明者はこれにより、本発明を完成するに至った。

【0017】

以下、本発明の電気化学発光セルの好ましい実施形態について、図面を参照しながら説明する。後述するとおり、本実施形態の電気化学発光セル 10 は、イオン性化合物のアニオンとしての特定種のものを用いる点に特徴の一つを有する。

【0018】

図 1 に示すとおり、本実施形態の電気化学発光セル 10 は、発光層 12 と、その各面に配された電極 13, 14 とを有する。電気化学発光セル 10 は、互いに対向する一対の電極である第 1 電極 13 及び第 2 電極 14 と、一対の電極 13, 14 間に挟持された発光層 12 とを備えている。電気化学発光セル 10 は、電圧が印加されることにより発光層が発光するようになっている。電気化学発光セル 10 は、各種ディスプレイ等として使用されるものである。図 1 においては、電源として直流電源を用い、第 1 電極 13 を直流電源の陽極に接続し、第 2 電極 14 を陰極に接続している状態が示されている。しかしながら、図示とは反対に、第 1 電極 13 を陰極に接続し、第 2 電極 14 を陽極に接続してもよい。また、電源として直流電源の代わりに交流電源を用いることも可能である。

【0019】

第 1 電極 13 及び第 2 電極 14 は、透光性を有する透明電極であってもよいし、半透明又は不透明な電極であってもよい。透光性を有する透明電極としては、インジウムドープ酸化錫 (ITO) やフッ素ドープ酸化錫 (FTO) などの金属酸化物からなるものが挙げられる。また、不純物を添加したポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) 等の透光性を有する高分子からなるものを挙げるができる。半透明又は不透明な電極としては、例えば、アルミニウム (Al)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、錫 (Sn)、ビスマス (Bi)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg) 等の金属材料が挙げられる。

【0020】

第 1 電極 13 及び第 2 電極 14 のうち少なくとも一方を透明電極とすると、発光層 12

10

20

30

40

50

から発せられた光を容易に外部に取り出せるため好ましい。また一方を透明電極とし、他方を不透明な金属電極とした場合には、発光層 1 2 から発せられた光を金属電極で反射させつつ外部に取り出せるので好ましい。また、第 1 電極 1 3 及び第 2 電極 1 4 の両方を透明電極としてシースルー発光体としてもよい。更に、第 1 電極 1 3 及び第 2 電極 1 4 の両方を高い反射率を有する材質である Ag 等からなる金属電極とし、発光層 1 2 の膜厚を制御することで、電気化学発光セル 1 0 をレーザー発振素子とすることもできる。

【0021】

第 1 電極 1 3 を透明電極とし、第 2 電極 1 4 を不透明又は半透明な金属電極とした場合、第 1 電極 1 3 は、適切な抵抗率及び光透過性を実現する観点から、例えば 10 nm 以上 500 nm 以下の厚さを有していることが好ましい。第 2 電極 1 4 は、第 1 電極 1 3 と同様に適切な抵抗率及び光透過性を実現する観点から、例えば 10 nm 以上 500 nm 以下の厚さを有していることが好ましい。

10

【0022】

発光層 1 2 は、発光材料とイオン性化合物とが混合されてなるものである。発光層 1 2 は固体状及び液体状のいずれであってもよい。発光層 1 2 が固体状である場合、一定の形状を維持して、外から加えられる力に対抗することができる。

【0023】

本発明において、発光材料は、アニオン及びカチオンがドーピングされることにより電子及び正孔のキャリア体として働く（正孔及び電子の輸送機能を有する）とともに、電子及び正孔の結合により励起して発光する（発光機能を有する）ものをいう。従って、本発明において単に「発光材料」という場合、導電性発光材料を意味する。本発明において、発光材料は、正孔及び電子の輸送機能と発光機能とを併せ持つ材料であってもよいし、或は、正孔及び／又は電子の輸送機能を有する材料と、該材料から正孔及び電子を受け取って発光する材料との組み合わせであってもよい。

20

前者の場合、正孔及び電子の輸送機能と発光機能とを併せ持つ材料としては、後述する有機高分子発光材料が挙げられる。また後者の場合、正孔及び／又は電子を輸送する機能を有する材料としては、有機高分子導電材料が挙げられる。後述する通り、有機高分子導電材料には、有機高分子発光材料のほか、ポリビニルカルバゾール等の導電性を有するが、発光機能を有しないか又は発光機能の低い有機高分子が含まれる。また正孔及び／又は電子を輸送する材料から正孔及び電子を受け取って発光する機能を有する材料としては、通常、有機高分子以外のものが用いられ、後述する金属錯体、有機低分子、量子ドット等を挙げることができる。このように、本明細書では、発光機能を有しない、或いは発光機能の低い有機高分子導電材料も、金属錯体、有機低分子、量子ドット等の有機高分子以外の発光材料と組み合わせて用いる場合、「発光材料」に含まれる。例えば、後述する「発光材料との相溶性」は、発光材料として前記有機高分子導電材料と前記金属錯体、有機低分子又は量子ドットとの組み合わせを用いる場合、発光材料のうちの該導電材料との相溶性を含む。

30

【0024】

発光層に含まれるイオン性化合物は、イオンの移動性が確保され電気二重層が形成されやすく、正孔や電子の注入を容易なものとするための物質である。本実施形態では、イオン性化合物として、前記の一般式（1）で表されるものを用いる。

40

【0025】

一般式（1）で表されるイオン性化合物（以下、「イオン性化合物（1）」ともいう）は、そのアニオンとして特定種のものを用いる点に特徴の一つを有する。本発明者らは、発光効率が高く、且つ電圧安定性の高い電気化学発光セルを得ることができるイオン性化合物の構造について検討した。その結果、芳香族環に「 $-(X=O)O^-$ 」（X は、硫黄原子、炭素原子又はリン原子）で示される構造を有する陰性基が結合し、且つ、該芳香族環にアルキル基又はアルコキシ基を結合した構造を有するアニオンを有するイオン性化合物を電気化学発光セルに用いると、発光材料との相溶性が高いため低い電圧で高い輝度を得られて発光効率が低いのみならず、一定の輝度を得るために必要な電圧の経時的変動の

50

度合いが小さく信頼性の高い電気化学発光セルが得られることが判った。この電圧の経時的变化の少なさは一定の電流を流すための印加電圧の上昇が小さいことにより示され、例えば耐電圧性と呼ばれることもある。上記の陰性基は具体的には、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基又はカルボキシル基である。

【0026】

一般式(1)において、環 A^1 で表される芳香族環は、その構成原子にはヘテロ原子が含まれていなくてもよく、含まれていてもよい。ヘテロ原子が含まれていない芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、メチルフェニル環、ジメチルフェニル環等が挙げられる。

また、ヘテロ原子が含まれている芳香族環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環等が挙げられる。

【0027】

一般式(1)において、環 A^1 に結合する R^1 は、 R' 又は OR' であり、 R' はアルキル基を表す。 R' で表されるアルキル基としては、分岐鎖状、直鎖状、環状のいずれでもよいが、分岐鎖状又は直鎖状であるものが好ましい。分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基の例としては、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、 s -ブチル基、 t -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、 t -アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、 t -ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、 t -オクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基等が挙げられる。環状の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、ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0028】

一般式(1)において、 X がリン原子である場合、 B は OR^2 又は A^2 である。

一般式(1)において、 B が OR^2 である場合、該 R^2 で表される飽和炭化水素基としては、上記の R' で表されるアルキル基の例として挙げた各種のアルキル基が挙げられるほか、多環式の環状炭化水素基が挙げられる。多環式の環状炭化水素基としては、例えば、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基等が挙げられる。

【0029】

B が A^2 である場合、該 A^2 で表される芳香族環としては、環 A^1 の例として上記で例示した基と同様の基が挙げられる。環 A^2 は、1以上の水素原子が R^1 に置換されていることが好ましい。その場合の環 A^2 を置換する R^1 は、環 A^1 を置換する R^1 と同じであっても異なってもよく、また環 A^2 が複数の R^1 に置換されている場合、それらの R^1 は同一であってもよく異なってもよい。環 A^2 が複数の R^1 に置換されている場合、その置換数の上限は環 A^2 において置換可能な数である。また、その置換数の好ましい上限としては、環 A^1 における R^1 の置換数 d の好ましい上限として後述する上限と同様の上限が挙げら

れる。

【0030】

また、環 A^1 及び環 A^2 における 1 又は 2 以上の水素原子は、 R^1 以外の置換基で置換されていても置換されていなくてもよく、置換されている場合の R^1 以外の置換基としては、例えばアミノ基、ニトリル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。例えば環 A^1 及び環 A^2 における水素原子がフェニル基、ベンジル基等の R^1 以外の芳香族環含有炭化水素基で置換される場合、それら芳香族環含有炭化水素基等中の芳香族環における水素原子は、1 又は 2 以上の R^1 で置換されていることが好ましい。その場合の置換数の好ましい上限としては、環 A^1 における R^1 の置換数 d の好ましい上限として後述する上限と同様の上限が挙げられる。前記の芳香族環における 1 又は 2 以上の水素原子は、 R^1 以外に、

10

【0031】

なお、環 A^1 及び環 A^2 の水素原子が、 R^1 以外の置換基で置換されている場合、環 A^1 及び環 A^2 における R^1 以外の置換基の数と d との合計が環 A^1 及び環 A^2 それぞれにおける置換可能な数以下である必要がある。例えば、環 A^1 がベンゼン環である場合、環 A^1 における置換可能な数は 5 である。

【0032】

R^1 及び R^2 における 1 又は 2 以上の水素原子は、置換基で置換されていても置換されていなくてもよく、置換されている場合の置換基としては、アミノ基、ニトリル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。例えば R^1 及び R^2 における 1 又は 2 以上の水素原子がフェニル基、ベンジル基等の芳香族環含有炭化水素基で置換される場合、それら芳香族環含有炭化水素基等中の芳香族環における水素原子は、1 又は 2 以上の R^1 で置換されていることが好ましい。また前記の芳香族環における 1 又は 2 以上の水素原子は、 R^1 以外に、アミノ基、ニトリル基、カルボキシ基に置換されていてもよい。

20

【0033】

イオン性化合物 (1) の入手容易性やイオン性化合物 (1) の発光材料との相溶性を高める観点や、低電圧駆動の観点から、 R^1 で表されるアルキル基の炭素原子数としては 1 以上 12 以下であることが好ましく、2 以上 10 以下であることがより好ましく、3 以上 8 以下であることが特に好ましい。

【0034】

イオン性化合物 (1) と発光材料との相溶性を高める観点や、低電圧駆動の観点から、イオン性化合物 (1) としては、環 A^1 が、環を構成する原子の数が 3 以上 ~ 12 以下の環であることが好ましく、5 以上 ~ 10 以下の環であることがより好ましく、6 以上 ~ 8 以下の環であることが特に好ましい。環 A^1 として好ましい環としては、ベンゼン環が挙げられる。

30

【0035】

環 A^1 における R^1 の置換数 d は環 A^1 において置換可能な数であり環 A^1 の種類によって異なるが、一般に、上記の好ましい環 A^1 の種類やイオン性化合物 (1) の入手容易性を考慮すると、9 以下であることが好ましく、6 以下であることが好ましく、4 以下であることが好ましい。特に、環 A^1 がベンゼン環である場合、 d は 4 以下であることが好ましく、3 以下であることが特に好ましい。環 A^1 が複数の R^1 を有している場合、その複数の R^1 の炭素原子数の合計は 3 以上 108 以下が好ましく、6 以上 64 以下がより好ましい。

40

【0036】

環 A^1 における R^1 の結合位置は、 X で表される硫黄原子、炭素原子又はリン原子の結合位置に対していずれの位置であっても構わない。例えば環 A^1 がベンゼン環である場合、パラ位、メタ位、オルト位のいずれであってもよい。パラ位であると、入手容易性の観点から好ましく、オルト位であると、低電圧駆動の観点から好ましい。

【0037】

イオン性化合物 (1) のアニオンが複数の R^1 を有している場合、それら R^1 同士の間

50

おける炭素原子数の差は0以上5以下であることが好ましく、0以上3以下であることがより好ましい。このような構造を有するアニオンを用いることで、発光材料との相溶性を維持しつつ、優れた発光特性を発揮できるため好ましい。

【0038】

式(1)においてXが硫黄原子でありnが1であるアニオンの例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルベンゼンスルホン酸、スルホン酸基に対するアルキル基の位置がパラ、メタ、オルト位のいずれかであるトルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸若しくはラウリルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、1-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、3-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、4-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、5-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、6-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、7-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸、8-アルキル-2-ナフタレンスルホン酸等を挙げることができる。Xが硫黄原子でありn=0であるアニオンの例としてはドデシルベンゼンスルフィン酸、メシチレンスルフィン酸、4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルベンゼンスルフィン酸、スルフィン酸基に対するアルキル基の位置がパラ、メタ、オルト位のいずれかであるトルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、プロピルベンゼンスルフィン酸、ブチルベンゼンスルフィン酸、オクチルベンゼンスルフィン酸若しくはラウリルベンゼンスルフィン酸、2, 4-ジメチルベンゼンスルフィン酸、2-ナフタレンスルフィン酸、1-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、3-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、4-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、5-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、6-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、7-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸、8-アルキル-2-ナフタレンスルフィン酸等が挙げられる。また、Xがリン原子であるアニオンの例としては、ドデシルベンゼンホスホン酸アルキル、メシチレンホスホン酸アルキル、4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルベンゼンホスホン酸アルキル、ホスホン酸基に対するアルキル基の位置がパラ、メタ、オルト位のいずれかであるトルエンホスホン酸アルキル、エチルベンゼンホスホン酸アルキル、プロピルベンゼンホスホン酸アルキル、ブチルベンゼンホスホン酸アルキル、オクチルベンゼンホスホン酸アルキル若しくはラウリルベンゼンホスホン酸アルキル、2, 4-ジメチルベンゼンホスホン酸アルキル、2-ナフタレンホスホン酸アルキル、1-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、3-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、4-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、5-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、6-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、7-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、8-アルキル-2-ナフタレンホスホン酸アルキル、ビス(ドデシルフェニル)ホスフィン酸、ビス(1,3,5-トリメチルフェニル)ホスフィン酸、ビス(4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)ホスフィン酸、アルキル基の位置がホスフィン酸基に対してパラ、メタ、オルト位のいずれかであるビス(メチルフェニル)ホスフィン酸、ビス(エチルフェニル)ホスフィン酸、ビス(プロピルフェニル)ホスフィン酸、ビス(ブチルフェニル)ホスフィン酸、ビス(オクチルフェニル)ホスフィン酸若しくはビス(ラウリルフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン酸、ビス(2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(1-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(3-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(4-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(5-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(6-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(7-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸、ビス(8-アルキル-2-ナフタレン)ホスフィン酸等を挙げることができる。またXが炭素原子であるアニオンの例としては、ドデシルベンゼンカルボン酸、メシチレンカルボン酸、4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルベンゼンカルボン酸、カルボン酸基に対するアルキル基の位置がパラ、メタ、オルト位のいずれかであるトルエンカルボン酸、エチルベンゼンカルボン酸、プロピルベンゼンカルボン酸、ブチルベンゼンカルボン酸、オクチルベンゼンカルボン酸若しくは

10

20

30

40

50

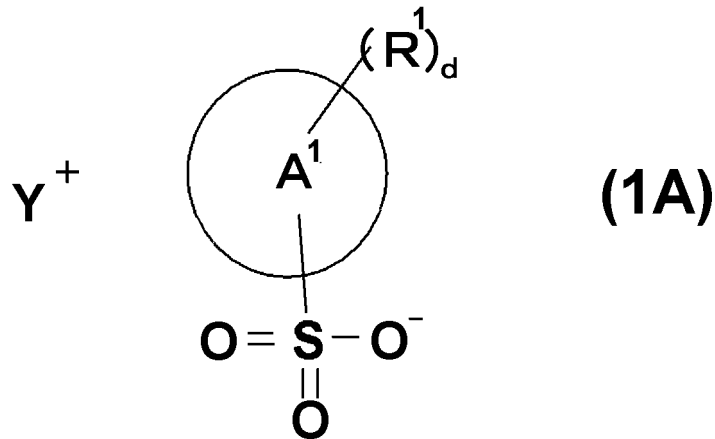
はラウリルベンゼンカルボン酸、2、4-ジメチルベンゼンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、1-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、3-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、4-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、5-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、6-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、7-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸、8-アルキル-2-ナフタレンカルボン酸等を挙げることができる。

【0039】

イオン性化合物(1)としては、Xが硫黄原子であるもの、特にXが硫黄原子でありnが1であるもの、つまり下記一般式(1A)で表されるものがイオン性化合物(1)の入手しやすさの観点、及び合成のしやすさの観点から好ましい。

【0040】

【化1A】



(式中、環A¹、R¹、d及びY⁺は上記式(1)と同義である。)

【0041】

一般式(1)におけるアニオンの分子量は、150以上850以下、特に200以上500以下であることが、本発明の効果が一層優れたものになるため好ましい。

【0042】

一般式(1)におけるY⁺で表されるカチオンとして特に好ましいものは、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジウムカチオン、イミダゾリウムカチオン及びピロリジウムカチオンが挙げられる。本発明においては、これらのカチオンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。特に、一般式(1)におけるY⁺で表されるカチオンがホスホニウムカチオン又はアンモニウムカチオン、特にホスホニウムカチオンであると、発光材料との相溶性がより高くなるため好ましい。

【0043】

ホスホニウムカチオン又はアンモニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(2)で表されるカチオンが挙げられる。

【0044】

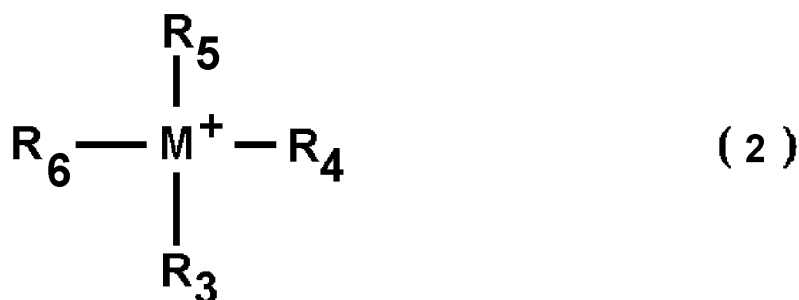
10

20

30

40

【化 2】



10

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ置換基で置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシアルキル基、トリアルキルシリルアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又は複素環基を表す。 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は互いに同一でも異なってもよい。 M は N 又は P を表す。)

【0045】

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表されるアルキル基は分岐鎖状、直鎖状、環状のいずれでもよいが、分岐鎖状、直鎖状であるものが好ましい。分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基の例としては、前記の一般式(1)の R' で表される分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基の例として前記で挙げた基が挙げられる。環状アルキル基の例としては、前記の一般式(1)の R' で表される環状アルキル基の例として前記で上げた基が挙げられる。

20

【0046】

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表されるアルコキシアルキル基の例としては、上述した前記の一般式(1)の R' で表される分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基のアルコキシドが挙げられる。アルコキシアルキル基におけるアルキル基の例としては、前記の一般式(1)の R' で表される分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基の例として前記で挙げた基が挙げられる。

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表されるトリアルキルシリルアルキル基中のアルキル基の例としては、前記の一般式(1)の R' で表される分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基の例として前記で上げた基が挙げられる。

30

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表されるアルケニル基及びアルキニル基としては、前記の一般式(1)の R' で表される分岐鎖状又は直鎖状のアルキル基における炭素-炭素一重結合の一つを炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合とした基が挙げられる。具体的にはアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、1,1-ジメチルアリル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、4-ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。アルキニル基としては、例えばエチニル基、プロパー-2-イン-1-イル基等が挙げられる。

【0047】

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表されるアリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基等、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基等が挙げられる。また、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表される複素環基の例としては、例えばピリジン、ピロール、フラン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、イミダゾリン、ピラジン等から誘導される一価の基が挙げられる。

40

【0048】

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 で表される基として前記で挙げた各基は、それに含まれる水素原子のうちの1個又は2個以上が置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、ニトリル基、フェニル基、ベンジル基、カルボキシル基、炭素数が1以上12以下のアルコキシ基などが挙げられる。

【0049】

50

R₃、R₄、R₅及びR₆で表される基として前記で挙げた各基は、これらの基に含まれる水素原子が、一部フッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子を導入することにより耐電圧性が向上するため、電気化学発光セルの安定性、高寿命化につながる。

【0050】

カチオンがホスホニウムカチオン又はアンモニウムカチオンであるイオン性化合物としては、発光材料との相溶性や耐電圧性の観点から、前記R₃、R₄、R₅及びR₆のうち、1又は2以上の基がアルキル基であることが好ましく、R₃、R₄、R₅及びR₆がいずれもアルキル基であることがより好ましい。また耐電圧性を一層高め、発光材料との相溶性を一層向上させることができる観点から、R₃、R₄、R₅及びR₆で表されるアルキル基の炭素原子数としては、1以上24以下であることが好ましく、2以上20以下であることがより好ましく、4以上18以下であることが更に好ましく、4以上16以下であることが更に一層好ましい。

特に、R₃、R₄、R₅及びR₆で表されるアルキル基のうち、2個、3個又は4個が炭素原子数が同じアルキル基であることも好ましい。特に、R₃、R₄、R₅及びR₆で表されるアルキル基のうち、2個、3個又は4個が炭素原子数が同じアルキル基である場合は、前記と同様の観点から、これら炭素原子数が同じアルキル基の炭素原子数が1以上12以下であることが好ましく、2以上10以下であることがより好ましく、4以上8以下であることが特に好ましい。

【0051】

一般式(2)におけるホスホニウムカチオン又はアンモニウムカチオンの分子量は、70以上800以下、特に120以上600以下であることが、本発明の効果が一層優れたものになるため好ましい。

【0052】

ホスホニウムイオンとしては、例えばテトラエチルホスホニウムイオン、トリエチルメチルホスホニウムイオン、トリエチルペンチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、トリプロピルメチルホスホニウムイオン、トリプロピルエチルホスホニウムイオン、テトラ(n-ブチル)ホスホニウムイオン、トリ(n-ブチル)メチルホスホニウムイオン、トリ(n-ブチル)エチルホスホニウムイオン、トリ(n-ブチル)オクチルホスホニウムイオン、トリ(n-ブチル)ドデシルホスホニウムイオン、テトラ(n-ヘキシル)ホスホニウムイオン、トリ(n-ヘキシル)メチルホスホニウムイオン、エチルトリ(n-ヘキシル)ホスホニウムイオン、ブチルトリ(n-ヘキシル)ホスホニウムイオン、テトラデシルトリ(n-ヘキシル)ホスホニウムイオン、トリ(n-オクチル)(n-ヘキサデシル)ホスホニウムイオン、トリ(n-オクチル)(n-ドデシル)ホスホニウムイオン、テトラ(n-オクチル)ホスホニウムイオン、トリ(n-オクチル)(n-ブチル)ホスホニウムイオン、トリ(n-オクチル)エチルホスホニウムイオン及びトリ(n-オクチル)メチルホスホニウムイオンなどが挙げられる。一方、アンモニウムイオンとしては、例えばテトラエチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、トリプロピルメチルアンモニウムイオン、トリプロピルエチルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン、トリ(n-ブチル)メチルアンモニウムイオン、トリ(n-ブチル)エチルアンモニウムイオン、テトラ(n-ヘキシル)アンモニウムイオン、トリ(n-ヘキシル)メチルアンモニウムイオン、エチルトリ(n-ヘキシル)アンモニウムイオン、ブチルトリ(n-ヘキシル)アンモニウムイオン、トリ(n-オクチル)(n-ブチル)アンモニウムイオン、トリ(n-オクチル)エチルアンモニウムイオン及びトリ(n-オクチル)メチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0053】

一般式(2)においては、R₃、R₄、R₅及びR₆で表される上述した飽和脂肪族基を構成する炭素に結合する水素原子は、一部フッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子を導入することにより耐電圧性が向上するため、電気化学発光セルの安定性、高寿命化につながる。

【0054】

イオン性化合物（１）は、常温（２５℃）において固体であってもよく、あるいは液体であってもよい。イオン性化合物（１）は、選択されるカチオン及びアニオンの組み合わせや、カチオンの構造により、固体又は液体の状態となるものである。本発明においては、イオン性化合物（１）を１種又は２種以上組み合わせて用いることができる。複数のイオン性化合物（１）を用いる場合、それらのすべてが常温において固体であってもよく、あるいはそれらのすべてが常温において液体であってもよい。更に、それらのうちの少なくとも１種が常温において液体であり、且つそれらのうちの少なくとも１種が常温において固体であってもよい。

【0055】

イオン性化合物（１）は例えば、カチオンがホスホニウムイオンである場合には、目的とするホスホニウムカチオンに対応した３級ホスフィン化合物とハロゲン化炭化水素化合物とを反応させて得られる４級ホスホニウムハライドを用い、該４級ホスホニウムハライドとアニオン成分の金属塩とを反応させアニオン交換することにより得ることができる。カチオンがアンモニウムイオンである場合も、３級アミン化合物とハロゲン化炭化水素化合物とを反応させて得られる４級アンモニウムハライドを用いて同様に、得ることができる。

【0056】

上述したように発光層１２に含まれる発光材料としては、有機高分子発光材料を用いてもよく、或いは、金属錯体、有機低分子及び量子ドットから選ばれる１種又は２種以上の発光性物質と、有機高分子導電材料（発光性導電材料及び非発光性導電材料の両方を含む）との組み合わせを用いてもよい。

【0057】

なお、一般式（１）で表される化合物は、電気化学発光セルの発光層用イオン性化合物として用いることもできる。また、一般式（１）で表される化合物は、電気化学発光セルの発光層用イオン性組成物（又はイオン液体）の一成分として用いることもできる。このような発光層用イオン性化合物及びイオン性組成物は、電気化学発光セルにおける発光層に添加するために用いられるものであり、通常発光材料と組み合わせて発光層に添加される。発光層用イオン性化合物についてのその他の点は、前述及び後述する電気化学発光セルの説明において詳述している通りである。

【0058】

本実施形態の電気化学発光セルにおいて、発光層１２におけるイオン性化合物（１）の含有割合は、イオン移動度を確保し、且つ発光層１２の製膜性を高める観点から、１質量％以上３０質量％以下であることが好ましく、５質量％以上２０質量％以下であることがより好ましい。発光層１２中のイオン性化合物（１）の含有量は、発光材料１００質量部に対し、１０質量部以上２５質量部以下であることが好ましい。ここでいう発光材料の量とは、発光材料として有機高分子発光材料を用いる場合は、有機高分子発光材料の量であり、発光材料として、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質と有機高分子導電材料との組み合わせを用いる場合は、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質、及び有機高分子導電材料の合計量である。なお、本発明の電気化学発光セルにおいては、イオン性化合物（１）に加えてイオン性化合物（１）以外のイオン性化合物（例えばイオン液体等）を用いることもでき、その場合のイオン性化合物（１）以外のイオン性化合物の含有量は、イオン性化合物（１）１００質量部に対して１００質量部以下であることが好ましく、５０質量部以下であることがより好ましい。

【0059】

有機高分子発光材料としては、各種のπ共役系ポリマーを挙げることができる。具体的には、パラフェニレンビニレン、フルオレン、１，４－フェニレン、チオフエン、ピロール、パラフェニレンスルフィド、ベンゾチアジアゾール、ピオチオフイン若しくはこれらに置換基を導入させた誘導体のポリマー又はこれらを含むコポリマー等を挙げることができる。そのような置換基としては、炭素数１以上２０以下のアルキル基、炭素数１以上２

10

20

30

40

50

0 以下のアルコキシ基、炭素数 6 以上 18 以下のアリール基、 $[(\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---})_n\text{CH}_3]$ で表される基 (n は 1 以上 10 以下の整数である。) 等を挙げることができる。またコポリマーとしては、前記で挙げた π 共役系ポリマーのうち 2 種類以上のポリマーの各繰り返し単位を結合させてなるものが挙げられる。コポリマーにおける各繰り返し単位の配列としては、ランダム配列、交互配列、ブロック配列、又はそれらを組み合わせた配列が挙げられる。特に、フルオレン若しくはパラフェニレンビニレン又はこれらに置換基を導入させた誘導体のポリマー又はこれらを含むコポリマーを用いることが好ましい。更に有機高分子発光材料として市販品を用いることもできる。そのような市販品としては、例えば SOL2412 の名称で Solaris Chem 社から入手可能な化合物である Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)] や、PDY-132 の名称でメル

10

20

30

40

50

【0060】

金属錯体としては従来有機 EL で発光材料として用いられてきた公知のものを用いることができ、例えばトリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛錯体、トリス(4-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)[4-(4-シアノフェニル)フェノラート]アルミニウム錯体、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)[4-(4-シアノフェニル)フェノラート]アルミニウム錯体、トリス(8-キノリノラート)スカンジウム錯体、ビス[8-(パラートシル)アミノキノリン]亜鉛錯体及びカドミウム錯体、Ir 錯体等の燐光性発光体、ビピリジル(bpy)若しくはその誘導体、フェナントロリン若しくはその誘導体を配位子とするルテニウム錯体、オクタエチル(ポルフィリン)白金錯体等を挙げることができる。これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせ

【0061】

有機低分子としては従来有機 EL で発光材料として用いられてきた公知のものを用いることができ、9,10-ジアリールアントラセン誘導体、ピレン、コロネン、ペリレン、ルブレン、1,1,4,4-テトラフェニルブタジエン、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-パラフェニレンビニレン、クマリン系蛍光体、ペリレン系蛍光体、ピラン系蛍光体、アンスロン系蛍光体、ポルフィリン系蛍光体、キナクリドン系蛍光体、N,N'-ジアルキル置換キナクリドン系蛍光体、ナフタルイミド系蛍光体、N,N'-ジアリール置換ピロロピロール系蛍光体等の蛍光性発光体等が挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。なおここでいう有機低分子とは、重合反応によ

【0062】

発光層 12 に含まれる発光材料が量子ドットである場合、該量子ドットとしては、C、Si、Ge、Sn、P、Se、Te 等の単体の他、2 価の陽イオンになる Zn、Cd、Hg、Pb 等と 2 価の陰イオンになる O、S、Se、Te 等との組み合わせ、3 価の陽イオンとなる Ga、In 等と 3 価の陰イオンとなる N、P、As、Sb 等との組み合わせ、またはこれらを複合的に組み合わせたものを用いることができる。これらの組み合わせの具体例としては、GaN、GaP、CdS、CdSe、CdTe、InP、InN、ZnS、In₂S₃、ZnO、CdO 又はこれらの複合物や混合物が挙げられる。複合的な組み合わせとしては、カルコパイライト型化合物等も好適に用いることができ、例えば、CuAlS₂、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂、CuGaSe₂、AgAlS₂、AgGaS₂、AgInS₂、AgAlSe₂、AgGaSe₂、AgInSe₂、AgAlTe₂

、 AgGaTe_2 、 AgInTe_2 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、 $\text{Ag}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0063】

電子及び／又はホールを輸送するための有機高分子導電材料としては、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリキノリン、ポリキノキサリンなどが挙げられる。また、上述した有機高分子発光材料も電子及び／又はホールの輸送機能を有するため有機高分子導電材料として使用可能である。これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0064】

これらの発光材料は、その機能を十分に発揮させる観点から、発光層12における含有割合が、有機高分子発光材料を用いる場合は60質量%以上99質量%以下であることが好ましく、70質量%以上98質量%以下であることがより好ましい。また、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質と、有機高分子導電材料との組み合わせを用いる場合には、発光層12における、これらの合計量の割合が、60質量%以上99質量%以下であることが好ましく、70質量%以上98質量%以下であることがより好ましい。

また、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質と、有機高分子導電材料とを用いる場合には、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質100質量部に対する有機高分子導電材料の割合が、5質量部以上25質量部以下であることが好ましい。

20

【0065】

発光層12には、発光材料及びイオン性化合物以外の物質を含有させていてもよい。そのような物質としては、例えば界面活性剤、製膜性向上のためのポリマー成分（ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）等）等を挙げることができる。また、発光材料として有機高分子発光材料を用いる場合は、ポリビニルカルバゾール等の有機高分子導電材料も、その他の成分に含まれる。発光層12における発光材料、イオン性化合物（1）以外の成分（ただし溶媒を除く）の量は、発光層12全体を100質量部としたときに、30質量部以下とすることが好ましく、20質量部以下とすることが更に好ましく、10質量部以下とすることが特に好ましい。

30

【0066】

このようにして構成される発光層12の膜厚は、20nm以上300nm以下であることが好ましく、50nm以上150nm以下であることがより好ましい。発光層12の膜厚がこの範囲であると、発光層12から十分かつ効率よく発光を得ることができることや発光予定部分の欠陥を抑えることができ短絡防止になること等の観点から好ましい。

【0067】

本実施形態の電気化学発光セル10は、例えば以下の製造方法により製造できる。まず、第1電極13が設けられた基板を準備する。第1電極13を例えばITOから形成する場合は、ガラス基板等の表面に、フォトリソグラフィ法又はフォトリソグラフィ法及びリフトオフ法を組み合わせる用いてITOの蒸着膜をパターン状に形成することによって、基板の表面にITOからなる第1電極13を形成することができる。

40

【0068】

次に、溶媒にイオン性化合物（1）と発光材料とを溶解して、電気化学発光セルの発光層形成用組成物を調製する。イオン性化合物（1）と発光材料とを効率よく混合する等の観点から、溶媒は通常有機溶媒であり、具体的にはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、ジメチルクロライド、クロロベンゼン及びクロロホルムからなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含有することが好ましい。この場合、有機溶媒として、これらの化合物の1種のみを、又は2種以上を組み合わせたもののみを用いることができる。あるいは、これらの化合物の溶解性等の特性を損なわない範囲で、メタノールやエタノール等の他の有機溶媒と混合して用いることもできる。すなわち、イオン性化合

50

物（１）と発光材料を溶解する有機溶媒は、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、二硫化炭素、ジメチルクロライド、クロロベンゼン及びクロロホルムからなる群から選ばれる少なくとも１種の有機溶媒と、それ以外の有機溶媒とを含有することができる。

【００６９】

発光層形成用組成物中のイオン性化合物と発光材料との配合比率（質量比）は前者：後者が１：４～１００であることが好ましい。また溶媒の量は、発光材料及びイオン性化合物をそれぞれ２ｇ／Ｌ以上２０ｇ／Ｌ以下の濃度で溶解した量であることが好ましい。ここでいう発光材料の量とは、発光材料として有機高分子発光材料を用いる場合は、有機高分子発光材料の量であり、発光材料として、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質と、有機高分子導電材料との組み合わせを用いる場合は、金属錯体、有機低分子又は量子ドット等の発光性物質及び有機高分子導電材料の合計量である。この発光層形成用組成物を、基板の第１電極１３上に、スピンコーティング法等により塗布する。その後、この塗布によって形成された塗膜を乾燥させて有機溶媒を蒸発させ、発光層１２を形成する。発光層形成用組成物の調製及び発光層１２の形成は、好ましくは水分率１００ppm以下の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。この場合の不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、ヘリウム等が挙げられる。また、浮遊パーティクルなどの異物が発光層に混入することで非発光部形成の原因となることから、発光層形成用組成物の調製及び発光層１２の形成は、クリーンルームやグローブボックス内で行うことが好ましい。クリーン度はクラス１００００以下が好ましく、クラス１０００以下が特に好ましい。なお発光層形成用組成物についてのその他の点は、前述及び後述する電気化学発光セルの説明において詳述した通りである。

【００７０】

次に、形成された発光層１２に第２電極１４を形成する。この場合、発光層１２上に、例えばマスクを介した真空蒸着法等によってアルミニウム（Ａ１）を膜状に蒸着することにより、所定のパターンの電極を形成する。このようにして、発光層１２上に第２電極１４を形成する。これによって、図１に示す電気化学発光セル１０が得られる。

【００７１】

本実施形態の電気化学発光セル１０は、以下の発光機構により発光する。図２（ａ）及び（ｂ）に示すように、第１電極１３が陽極となり第２電極１４が陰極となるように発光層１２に電圧が印加される。このことにより、発光層１２内のイオンが電界に沿って移動し、発光層１２における第１電極１３との界面近傍にアニオン種が集まった層が形成される。一方、発光層１２における第２電極１４との界面近傍にカチオン種が集まった層が形成される。このようにして、それぞれの電極の界面に電気二重層が形成される。これにより陽極である第１電極１３から、発光層１２に対して正孔がドーピングされ、第１電極１３近傍にｐドーピング領域１６が自発形成され、陰極である第２電極１４から、発光層１２に対して電子がドーピングされ、第２電極１４近傍にｎドーピング領域１７が自発形成される。そして、これらのドーピング領域が高キャリア密度のｐ－ｉ－ｎ接合を構成する。その後、ｐドーピング領域１６とｎドーピング領域１７から正孔と電子がそれぞれ注入され、ｉ層で励起子を形成再結合する。この励起子のエネルギーにより発光層１２が励起される。励起された発光層１２が基底状態に戻ることで光が発せられる。このようにして、発光層１２から発光が得られる。所望の波長の光を得るためには、最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital）と最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）のエネルギー差（バンドギャップ）が当該所望の波長に対応する発光材料を選択すればよい。

【００７２】

一般式（１）で表される化合物を用いた電気化学発光セルの発光層用イオン性化合物、発光層形成用組成物及び電気化学発光セルによれば、発光層の形成に発光材料と共に一般式（１）で表されるイオン性化合物を用いることで、他のイオン性化合物を用いる場合に比べて、低い電圧で高い輝度を得られ、且つ一定の輝度を得るために必要な電圧が安定している。このような電気化学発光セルは、発光効率が高く且つ信頼性が高い。また、このように電気化学的安定性が高く発光効率の向上が可能なイオン性化合物（１）を用いた本

発明の電気化学発光セルは、高電圧を付与した場合においても、高輝度の発光を安定して得ることができる。

【実施例】

【0073】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の例中の特性は下記の方法によって測定した。

・発光輝度

電気化学発光セルの第1電極を直流電流の陽極に接続し、第2電極を陰極に接続して、掃引速度1V/secで15Vまで電圧を印加し、その間の輝度の最高値を発光輝度として測定した。測定はCS-2000（コニカミノルタ社製）により行った。

10

・耐電圧性

電気化学発光セルの第1電極を直流電流の陽極に接続し、第2電極を陰極に接続して、100μAの電流を72時間流し、その間の電圧の経時変化を測定した。測定は2400型ソースメータ（KEITHLEY社製）により行った。

＜実施例1及び比較例1＞

市販のITO膜付きガラス基板（ジオマテック株式会社製、ITO膜厚200nm）を第1電極13として用いた。

【0074】

有機高分子発光材料としてPF0-spiro（（Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)]、Solaris Chem社製、型番SOL2412）、及び表1に示すイオン性化合物を用いて混合溶液を調製した。具体的には、アルゴン雰囲気グローブボックス中、室温下で有機高分子発光材料のトルエン溶液（濃度：9g/L）と、イオン性化合物のトルエン溶液（濃度：9g/L）とを体積比で有機高分子発光材料：イオン性化合物の溶液＝4：1で混合して発光層形成用組成物を調製した。

20

次に、アルゴン雰囲気グローブボックス中、室温下でガラス基板の第1電極13上に、前記で調製された発光層形成用組成物をスピコートにより塗布して製膜し、更に50℃のホットプレート上で30分間加熱して有機溶媒を蒸発させた。このようにして、100nmの膜厚からなる固体状の発光層12を形成した。

更に、形成された発光層12上に、上述した方法により、50nm厚さのアルミニウム（A1）からなる第2電極14を形成した。このようにして、発光予定部分の面積2mm×2mm角からなる電気化学発光セル10を作製した。得られた電気化学発光セル10の発光特性を測定した結果を、以下の表1に示す。

30

【表 1】

	イオン性化合物		発光輝度 (cd/m ²)	有機高分子発光材料	発光色
	カチオン	アニオン			
実施例 1-1	テトラブチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_4^+$	メチレンスルホン酸 $2,4,6-(CH_3)_3(C_6H_2)SO_3^-$	12,500	PFO-spiro ¹⁾	青色
実施例 1-2	テトラブチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_4^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	1,040		
実施例 1-3	トリブチルオクチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_8H_{17-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	1,600		
実施例 1-4	トリブチルドデシルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	970		
実施例 1-5	テトラオクチルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_4^+$	p-トルエンスルホン酸 $p-(CH_3)(C_6H_4)SO_3^-$	1,690		
実施例 1-6	テトラオクチルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_4^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	820		
実施例 1-7	トリオクチルドデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	1,160		
実施例 1-8	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	p-トルエンスルホン酸 $p-(CH_3)(C_6H_4)SO_3^-$	1,320		
実施例 1-9	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	メチレンスルホン酸 $2,4,6-(CH_3)_3(C_6H_2)SO_3^-$	2,090		
実施例 1-10	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸 $2,4-(CH_3)_2(C_6H_3)SO_3^-$	1,330		
比較例 1-1	トリブチルドデシルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	酢酸 CH_3COO^-	220		
比較例 1-2	テトラオクチルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_4^+$	酢酸 CH_3COO^-	100		
比較例 1-3	トリオクチルドデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	酢酸 CH_3COO^-	200		

10

20

30

1) PFO-spiro … (Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)], Solaris Chem社製、型番SOL2412)

【0075】

表 1 に示す結果から明らかとなっており、15 V までの掃引において、一般式 (1) で表されるイオン性化合物を用いた実施例 1-1 ~ 1-10 の電気化学発光セルは、一般式 (1) に該当しないイオン性化合物を用いた比較例 1-1 ~ 1-3 に比べると高輝度の発光が得られ、発光効率に優れていることが判る。

【0076】

<実施例 2 及び比較例 2>

市販の ITO 膜付きガラス基板 (ジオマテック株式会社製、ITO 膜厚 200 nm) を第 1 電極 13 として用いた。

有機高分子発光材料として Super Yellow (Phenylene substituted poly(para-phenylenevinylene)、メルク社製、製品名 PDY-132)、及び表 1 に示すイオン性化合物を用いて混合溶液を調製した。この操作以降は実施例 1 と同じ方法で行った。得られた電気化学発光セル 10 の発光特性を測定した結果を以下の表 2 に示す。また、実施例 2-4、2-7 及び 2-8、比較例 2-2、2-4 及び 2-6 においては、耐電圧性を評価するために電圧の経時変化を測定した。その結果を図 3 ~ 8 に示す。

【0077】

40

【表 2】

	イオン性化合物		発光輝度 (cd/m ²)	有機高分子発光材料	発光色
	カチオン	アニオン			
実施例2-1	テトラブチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	4,200	Super Yellow ²⁾	黄色
実施例2-2	トリブチルオクチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_8H_{17-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	5,990		
実施例2-3	トリブチルドデシルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	6,200		
実施例2-4	トリオクチルドデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	ドデシルベンゼンスルホン酸(ハード型) $(C_{12}H_{25})(C_6H_4)SO_3^-$	6,300		
実施例2-5	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	p-(n-オクチル)ベンゼンスルホン酸 $p-(C_8H_{17-n})(C_6H_4)SO_3^-$	7,350		
実施例2-6	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	p-トルエンスルホン酸 $p-(CH_3)(C_6H_4)SO_3^-$	6,930		
実施例2-7	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	メシチレンスルホン酸 $2,4,6-(CH_3)_3(C_6H_2)SO_3^-$	7,000		
実施例2-8	トリオクチルヘキサデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{16}H_{33-n})^+$	2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸 $2,4-(CH_3)_2(C_6H_3)SO_3^-$	7,020		
比較例2-1	トリブチルドデシルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	酢酸 CH_3COO^-	2,518		
比較例2-2	テトラブチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_4^+$	n-ブタンスルホン酸 $(C_4H_9-n)SO_3^-$	15		
比較例2-3	トリブチルドデシルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_3(C_{12}H_{25-n})^+$	ベンゼンスルホン酸 $(C_6H_5)SO_3^-$	9		
比較例2-4	テトラオクチルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_4^+$	酢酸 CH_3COO^-	2,454		
比較例2-5	トリオクチルドデシルホスホニウム $P(C_8H_{17-n})_3(C_{12}H_{25-n})^+$	酢酸 CH_3COO^-	2,230		
比較例2-6	テトラブチルホスホニウム $P(C_4H_9-n)_4^+$	安息香酸 $(C_6H_5)CO_2^-$	480		

10

20

30

2) Super Yellow ... (Phenylene substituted poly(para-phenylenevinylene)、メルク社製、製品名: PDY-132)

【0078】

表2に示す結果より、発光材料の種類を変えた場合も、実施例1と同様に実施例2-1～2-8の電気化学発光セルは、一般式(1)に該当しないイオン性化合物を用いた比較例2-1～2-6に比べると高輝度の発光が得られており、発光効率が高いことが判る。また図3～8に示す結果から、実施例2-4、2-7及び2-8の電気化学発光セルは、比較例2-2、2-4及び2-6に比べると電圧の経時変化が少なく、耐電圧性に優れた信頼性が高いことが判る。

40

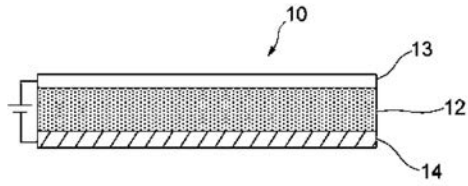
【産業上の利用可能性】

【0079】

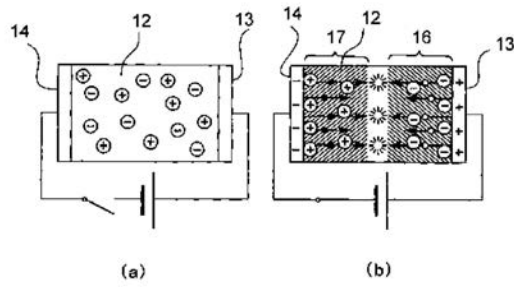
本発明によれば、発光効率が高く且つ一定の輝度を得るための電圧の安定性に優れた電気化学発光セル、並びに該電気化学発光セルが得られる発光層形成用組成物及び発光層用イオン性化合物を提供することができる。

50

【図 1】

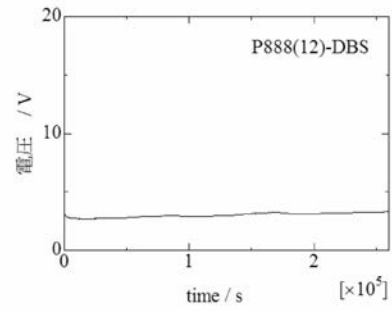


【図 2】



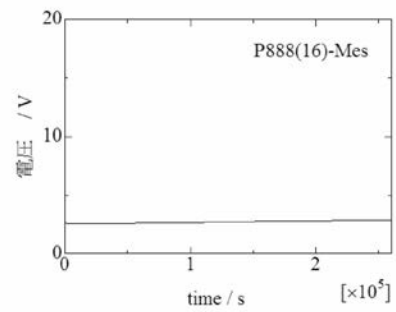
【図 3】

実施例 2-4



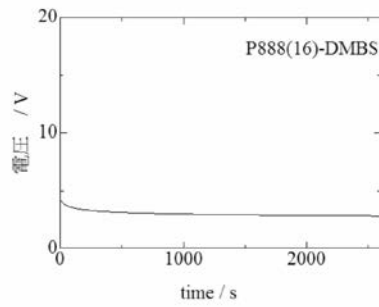
【図 4】

実施例 2-7



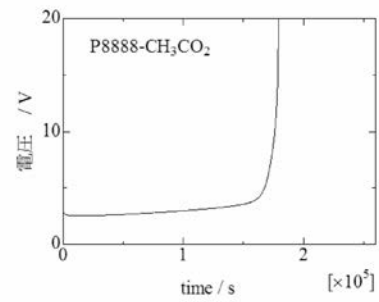
【図 5】

実施例 2-8



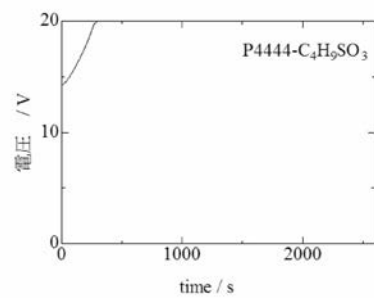
【図 7】

比較例 2-4



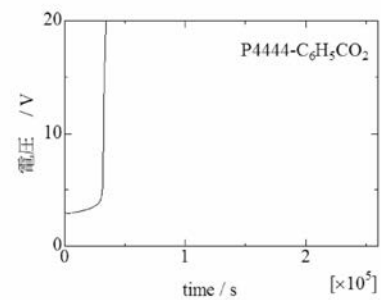
【図 6】

比較例 2-2



【図 8】

比較例 2-6



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/14(2006.01)i, C07C309/30(2006.01)i, C07C309/31(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, F21K2/08(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/14, C07C309/30, C07C309/31, C07F9/54, C09K11/06, F21K2/08, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Qibing PEI et al., Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, SCIENCE, VOL.269, AAAS, 1995.08.25, P.1086-1088	1-5, 7-11, 14-18 6, 12-13
X Y	JP 2014-519190 A (Merck Patent GmbH), 07 August 2014 (07.08.2014), paragraphs [0038] to [0047], [0052] to [0064], [0090], [0188], [0273] to [0294] & US 2014/0249606 A1 paragraphs [0045] to [0055], [0060] to [0072], [0100], [0201] to [0202], [0288] to [0320] & WO 2012/152366 A1 & EP 2707911 A1	1-18 6, 12-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January 2017 (12.01.17)Date of mailing of the international search report
24 January 2017 (24.01.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-511832 A (Merck Patent GmbH), 19 May 2014 (19.05.2014), paragraphs [0108] to [0133], [0145] to [0146], [0212] to [0217], [0232] & US 2014/0014885 A1 paragraphs [0105] to [0130], [0141] to [0142], [0215] to [0220], [0235] & WO 2012/126566 A1 & EP 2688646 A1	6, 12-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 3 1 2 9													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/14(2006.01)i, C07C309/30(2006.01)i, C07C309/31(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, F21K2/08(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H05B33/14, C07C309/30, C07C309/31, C07F9/54, C09K11/06, F21K2/08, H01L51/50															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X	Qibing PEI et al., Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells, SCIENCE, VOL. 269, AAAS, 1995.08.25, P.1086-1088	1-5, 7-11, 14-18													
Y		6, 12-13													
X	JP 2014-519190 A (メルク パテント ゲーエムベーハー)	1-18													
Y	2014.08.07, 段落[0038]-[0047], [0052]-[0064], [0090], [0188], [0273]-[0294] & US 2014/0249606 A1 [0045]-[0055], [0060]-[0072], [0100], [0201]-[0202], [0288]-[0320]	6, 12-13													
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 12.01.2017		国際調査報告の発送日 24.01.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 横川 美穂 電話番号 03-3581-1101 内線 3271													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 3 1 2 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	& WO 2012/152366 A1 & EP 2707911 A1 JP 2014-511832 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2014.05.19, 段落[0108]-[0133], [0145]-[0146], [0212]-[0217], [0232] & US 2014/0014885 A1 [0105]-[0130], [0141]-[0142], [0215]- [0220], [0235] & WO 2012/126566 A1 & EP 2688646 A1	6, 12-13

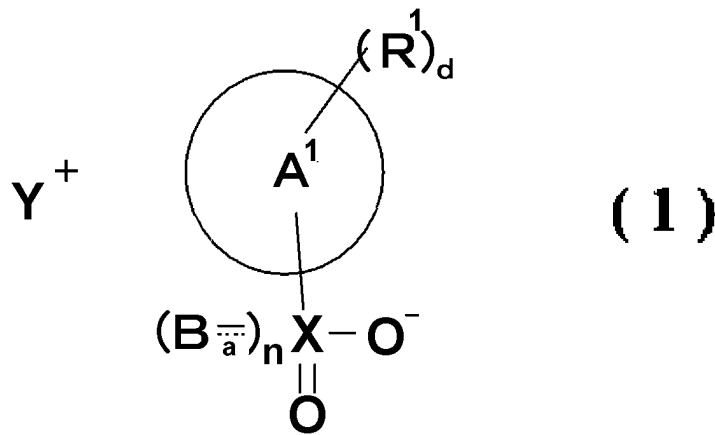
フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 C	53/10	(2006.01)	C 0 7 C	53/10
C 0 9 K	11/06	(2006.01)	C 0 9 K	11/06 6 9 0
			C 0 9 K	11/06 6 8 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB91 BS10
4H050 AA01 AA03 AB91

【要約の続き】



(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	电化学发光电池，用于形成电化学发光电池的发光层的组合物，以及用于电化学发光电池的发光层的离子化合物		
公开(公告)号	JPWO2017094458A1	公开(公告)日	2018-09-13
申请号	JP2017553734	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		
[标]发明人	米川文広 水口洋平		
发明人	米川 文広 水口 洋平		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 C07F9/54 C07C309/30 C07C309/31 C07C53/10 C09K11/06		
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		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/14.Z C07F9/54.CSP C07C309/30 C07C309/31 C07C53/10 C09K11/06.690 C09K11/06.680		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/AA07 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD57 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD61 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD70 3K107/GG06 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/BS10 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91		
优先权	2015233909 2015-11-30 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

电化学发光单元 (10) 具有发光层 (12) 以及布置在其每个表面上的电极 (13) 和 (14) 。发光层 (12) 包含有机聚合物发光材料和离子化合物。离子性化合物由通式 (1) 表示。通式 (1) 中，环A1表示芳香族环，X为S，C或P，R1为R¹或OR¹，R¹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表示芳香环，且键a是单键或双键，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并且n为 1，B和X之间的键a为双键，B为O，当X为P时，B和X之间的键a为单键，B为OR2。或A2，d为1或更大，而Y⁺表示阳离子。

