



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108603108 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201780009918.4

(72)发明人 嘉部量太 安达千波矢

(22)申请日 2017.12.06

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(30)优先权数据

2016-236432 2016.12.06 JP

2017-087831 2017.04.27 JP

2017-151837 2017.08.04 JP

2017-199285 2017.10.13 JP

代理人 张世俊

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/043741 2017.12.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/105633 JA 2018.06.14

(71)申请人 国立大学法人九州大学

地址 日本福岡

权利要求书2页 说明书44页 附图21页

(54)发明名称

蓄光体及蓄光元件

(57)摘要

本发明揭示一种蓄光体,其是具有自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子的蓄光体,且在停止对该蓄光体的光照射后在10K下观测到发光。根据所揭示的发明,不使用稀土类元素而仅使用有机化合物即可长时间放射余辉。

1. 一种蓄光体,其是具有自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子的蓄光体,且在停止对所述蓄光体的光照射后在10K下观测到发光。

2. 根据权利要求1所述的蓄光体,其中在停止对所述蓄光体的光照射后在20℃下也观测到发光。

3. 根据权利要求1或2所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子供体分子向所述电子受体分子移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子受体分子的HOMO向LUMO跃迁。

5. 根据权利要求4所述的蓄光体,其中电子自所述电子供体分子的HOMO向所述电子受体分子的HOMO移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子供体分子的HOMO向LUMO跃迁。

7. 根据权利要求6所述的蓄光体,其中电子自所述电子供体分子的LUMO向所述电子受体分子的LUMO移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的蓄光体,其中电子自所述自由基阴离子状态的电子受体分子的LUMO向其他电子受体分子的LUMO移动。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的蓄光体,其中来自所述自由基阴离子状态的电子受体分子的LUMO的电子与所述自由基阳离子状态的电子供体分子的空穴再结合而生成能量。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,所述电子供体分子与所述电子受体分子形成激发复合物。

11. 根据权利要求10所述的蓄光体,其中通过所述电子与所述空穴再结合而生成的所述能量,所述电子供体分子与所述电子受体分子形成激发复合物。

12. 根据权利要求10或11所述的蓄光体,其中所述激发复合物发光。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的蓄光体,其除所述电子供体分子与所述电子受体分子以外,进而具有发光材料。

14. 根据权利要求13所述的蓄光体,其中所述发光材料发光。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的蓄光体,其中所述发光包含荧光。

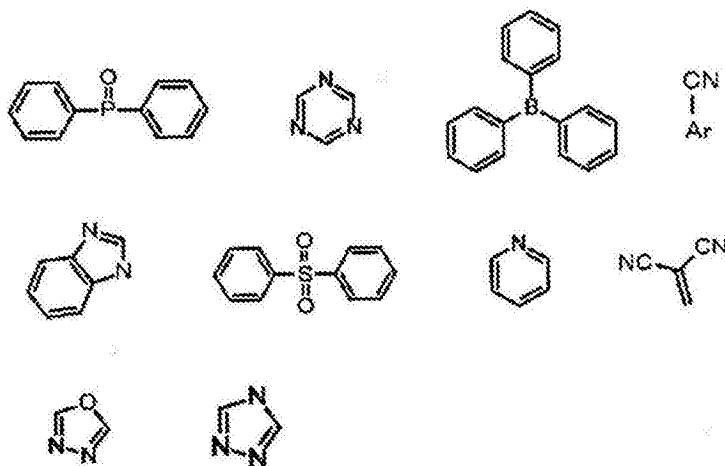
16. 根据权利要求1至14中任一项所述的蓄光体,其中所述发光包含荧光与磷光。

17. 根据权利要求15或16所述的蓄光体,其中所述发光进而包含延迟荧光。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子的含有率相对于所述电子受体分子与所述电子供体分子的总摩尔数超过50mol%。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子具有下述部分结构;

[化1]



(Ar表示芳香环或杂芳香环)。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子含有2个以上的氧化磷结构 $R_3P(=O)$ (R表示取代基,3个R彼此相互可相同也可不同)、及除此以外的1个以上的杂原子。

21. 根据权利要求20所述的蓄光体,其中所述杂原子为选自N、O、S及P中的至少一种。

22. 根据权利要求1至21中任一项所述的蓄光体,其中所述电子供体分子具有二烷基氨基与芳香环。

23. 根据权利要求1至22中任一项所述的蓄光体,其中所述电子供体分子与所述电子受体分子混合。

24. 根据权利要求1至22中任一项所述的蓄光体,其存在含有所述电子受体分子的100质量倍以上的量的所述电子供体分子的区域、及含有所述电子供体分子的100质量倍以上的量的所述电子受体分子的区域。

25. 根据权利要求24所述的蓄光体,其中含有所述电子受体分子的100质量倍以上的量的所述电子供体分子的区域、与含有所述电子供体分子的100质量倍以上的量的所述电子受体分子的区域相接。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子或所述电子供体分子的至少一者为具有重复单元的聚合物。

27. 一种蓄光元件,其于支持体上具有根据权利要求1至26中任一项所述的蓄光体。

蓄光体及蓄光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发光时间较长的蓄光体及蓄光元件。

背景技术

[0002] 蓄光材料是在照射激发光的期间储蓄能量,即便在中断激发光的照射后,也可通过所储蓄的能量而发光的发光材料。蓄光材料用于用以在暗处或夜间发光的钟表的表盘、标识或向导板等的文字、图形等的夜光涂料,最近,对于即便无电力供给也可照明的蓄光照明的应用也进展。

[0003] 如此的蓄光材料中,作为尤其是发光时间较长的蓄光材料,已知有含有Eu、Ce、Tb等稀土类元素的无机盐(例如参照专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开2006-206618号公报

发明内容

[0007] [发明要解决的问题]

[0008] 然而,包含这些无机盐的蓄光材料存在如下问题:由于需要优质的结晶化与粒径控制,所以制造步骤变得复杂;由于使用高价的稀土类元素并以复杂的制造步骤进行制造,所以制造成本变高;进而由于将无机盐的无机微粒子的分散液(非均相系统)用于涂料而形成蓄光膜,所以难以获得均匀的蓄光膜等。进而还存在如下不良情况:难以确保透明性,并且对包含无机盐的蓄光材料的大部分而言,激发波长为紫外线区域,而无法利用紫外线光较少的激发光源。

[0009] 另一方面,如果为包含有机化合物的蓄光材料,则可不进行如粒径控制的复杂步骤而进行制造,另外,由于无穷尽地存在的碳为主要构成元素,所以可将制造成本抑制为较低。另外,有机化合物可通过分子设计而使特性多样地变化,所以能够容易地控制激发波长或发光波长、发光时间。进而,有机化合物通常还存在如下优点:易于确保透明性,且可溶解于大多有机溶剂中,所以易于形成均匀的膜。

[0010] 然而,以往所使用的有机系蓄光材料是简单地利用作为有机化合物的磷光材料的光致发光的材料,其发光时间主要取决于有机化合物自身的激发三重态的寿命(磷光的发光寿命)。因此,以往的有机系蓄光材料的实际情况是,延长发光时间也存在极限,而无法获得充分的发光时间。

[0011] 因此,本发明者等人以提供不使用稀土类元素而仅使用有机化合物即可获得充分的发光时间的蓄光体及蓄光元件为目的进行了努力研究。

[0012] [解决问题的技术手段]

[0013] 进行努力研究的结果为,本发明者等人发现,通过使用特定的电子供体分子与特定的电子受体分子,而即便于光照射结束后也可发光充分时间。此处所观测到的发光时间

高于电子供体分子自身或电子受体分子自身的发光寿命,此为预想外的发现。本发明是基于这些见解而提出,具有以下构成。

[0014] [1]一种蓄光体,其是具有自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子的蓄光体,且在停止对所述蓄光体的光照射后在10K下观测到发光。

[0015] [2]根据[1]所述的蓄光体,其中在停止对所述蓄光体的光照射后在20℃下也观测到发光。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子供体分子向所述电子受体分子移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

[0017] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子受体分子的HOMO向LUMO跃迁。

[0018] [5]根据[4]所述的蓄光体,其中电子自所述电子供体分子的HOMO向所述电子受体分子的HOMO移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

[0019] [6]根据[1]至[3]中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,电子自所述电子供体分子的HOMO向LUMO跃迁。

[0020] [7]根据[6]所述的蓄光体,其中电子自所述电子供体分子的LUMO向所述电子受体分子的LUMO移动,生成自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子。

[0021] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的蓄光体,其中电子自所述自由基阴离子状态的电子受体分子的LUMO向其它电子受体分子的LUMO移动。

[0022] [9]根据[1]至[8]中任一项所述的蓄光体,其中来自所述自由基阴离子状态的电子受体分子的LUMO的电子与所述自由基阳离子状态的电子供体分子的空穴再结合而生成能量。

[0023] [10]根据[1]至[9]中任一项所述的蓄光体,其中伴随对所述蓄光体的光照射,所述电子供体分子与所述电子受体分子形成激发复合物。

[0024] [11]根据[10]所述的蓄光体,其中通过所述电子与所述空穴再结合而生成的所述能量,所述电子供体分子与所述电子受体分子形成激发复合物。

[0025] [12]根据[10]或[11]所述的蓄光体,其中所述激发复合物发光。

[0026] [13]根据[1]至[12]中任一项所述的蓄光体,其除所述电子供体分子与所述电子受体分子以外,进而具有发光材料。

[0027] [14]根据[13]所述的蓄光体,其中所述发光材料发光。

[0028] [15]根据[1]至[14]中任一项所述的蓄光体,其中所述发光包含荧光。

[0029] [16]根据[1]至[14]中任一项所述的蓄光体,其中所述发光包含荧光与磷光。

[0030] [17]根据[15]或[16]所述的蓄光体,其中所述发光进而包含延迟荧光。

[0031] [18]根据[1]至[17]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子的含有率相对于所述电子受体分子与所述电子供体分子的总摩尔数超过50mol%。

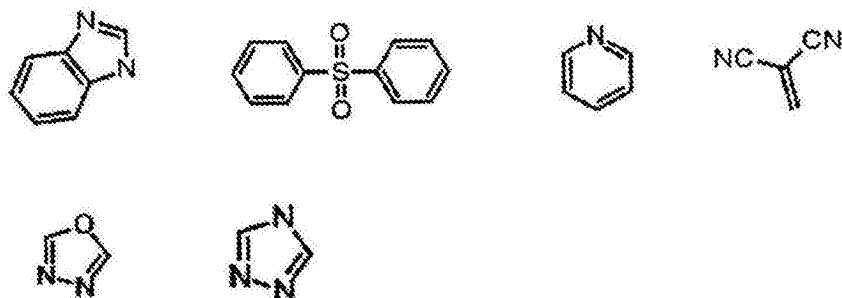
[0032] [19]根据[1]至[18]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子具有下述部

分结构；

[0033] [化1]



[0034]



[0035] (Ar表示芳香环或杂芳香环)。

[0036] [20]根据[1]至[19]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子含有2个以上的氧化磷结构 $R_3P(=O)$ (R表示取代基,3个R彼此相互可相同也可不同)、及除此以外的1个以上的杂原子。

[0037] [21]根据[20]所述的蓄光体,其中所述杂原子为选自N、O、S及P中的至少一种。

[0038] [22]根据[1]至[21]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子供体分子具有二烷基氨基与芳香环。

[0039] [23]根据[1]至[22]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子供体分子与所述电子受体分子混合。

[0040] [24]根据[1]至[23]中任一项所述的蓄光体,其存在含有所述电子受体分子的100质量倍以上的量的所述电子供体分子的区域、及含有所述电子供体分子的100质量倍以上的量的所述电子受体分子的区域。

[0041] [25]根据[24]所述的蓄光体,其中含有所述电子受体分子的100质量倍以上的量的所述电子供体分子的区域与含有所述电子供体分子的100质量倍以上的量的所述电子受体分子的区域相接。

[0042] [26]根据[1]至[25]中任一项所述的蓄光体,其中所述电子受体分子或所述电子供体分子的至少一者为具有重复单元的聚合物。

[0043] [27]一种蓄光元件,其于支持体上具有含有根据[1]至[26]中任一项所述的蓄光体的蓄光膜。

[0044] [发明的效果]

[0045] 本发明的蓄光体不使用含有稀土类元素的无机物,通过特定的电子受体分子与电子供体分子的功能,可长时间放射余辉。因此,通过该蓄光体,可以低成本提供发挥优异的蓄光性能的蓄光元件。

附图说明

[0046] 图1是表示本发明的蓄光体的发光机制的示意图。

[0047] 图2是使用P02CzPh作为电子受体分子且使用TMB(tetramethyl benzidine,四甲基联苯胺)作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例1)、及P02CzPh与TMB的在室温下的吸收光谱及发光光谱。

[0048] 图3是使用P02CzPh作为电子受体分子且以浓度10mol%及40mol%添加TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例1)的在室温下的发光光谱。

[0049] 图4是表示使用P02CzPh作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例1)在10~400K的温度下的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0050] 图5是P02CzPh在二氯甲烷中的吸收光谱、以及P02CzPh在2-甲基四氢呋喃中的室温下的发光光谱、77K下的发光光谱及磷光光谱。

[0051] 图6是TMB在二氯甲烷中的吸收光谱、以及TMB在2-甲基四氢呋喃中的室温下的发光光谱、77K下的发光光谱及磷光光谱。

[0052] 图7是表示P02CzPh的2-甲基四氢呋喃溶液及TMB的2-甲基四氢呋喃溶液的在77K下的磷光发光强度的经时变化的单对数图表。

[0053] 图8是表示关于使用TMB作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的蓄光体(实施例1、实验例1)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0054] 图9是针对使用TMB作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的蓄光体(实施例1、实验例1),在照射光的期间、及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后进行拍摄所得的照片。

[0055] 图10是针对使用P02CzPh作为电子受体分子且使用各种化合物作为电子供体分子所得的蓄光体(实验例2),在照射光的期间、及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后进行拍摄所得的照片。

[0056] 图11是针对于0~100mol%的范围内改变TMB的浓度所得的蓄光体(实验例3),在照射光的期间、及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后进行拍摄所得的照片。

[0057] 图12是使用PPT(4'-phosphopantetheine,2,8-二(二苯基氧磷基)二苯并噻吩)作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2)的吸收光谱、激发光谱、发光光谱(PL)及余辉光谱(LPL)。

[0058] 图13是在实施例2中,在1~50mol%的范围内改变TMB的浓度所得的各蓄光体的发光光谱。

[0059] 图14是表示使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0060] 图15是使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2)的瞬态吸收光谱。

[0061] 图16是针对使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2),于照射光后,自停止该光照射的时点直至30分钟为止的期间逐次拍摄所得的照片。

[0062] 图17是表示对于使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2),改变激发光强度而测得的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0063] 图18是表示对于使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的

蓄光体(实施例2),改变激发光的照射时间而测得的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0064] 图19是表示对于使用PPT作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例2),改变测定环境温度而测得的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0065] 图20是表示针对于实施例2中于1~50mol%的范围内改变TMB的浓度所得的各蓄光体所测得的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0066] 图21是使用TMB作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的各蓄光体(实验例3)的发光光谱(PL)。

[0067] 图22是表示使用TMB作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的各蓄光体(实验例3)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0068] 图23是TMB及PPT的于甲苯中的吸收光谱、荧光光谱及磷光光谱。

[0069] 图24是表示PPT的甲苯溶液及TMB的甲苯溶液的77K下的磷光发光强度的经时变化的单对数图表。

[0070] 图25是使用m-MTDATA(4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine, 4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺)作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的各蓄光体(实施例4)的发光光谱(PL)。

[0071] 图26是表示使用m-MTDATA作为电子供体分子且使用各种化合物作为电子受体分子所得的各蓄光体(实施例4)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0072] 图27是使用PPT作为电子受体分子且使用CV作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例5)的发光光谱(PL)。

[0073] 图28是表示使用PPT作为电子受体分子且使用CV作为电子供体分子所得的蓄光体(实施例5)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0074] 图29是使用PPT作为电子受体分子且使用各种化合物作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例6)的发光光谱(PL)。

[0075] 图30是表示使用PPT作为电子受体分子且使用各种化合物作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例6)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0076] 图31是使用B3PYMPM(4,6-Bis(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine, 4,6-双(3,5-二-3-吡啶基苯基)-2-甲基嘧啶)作为电子受体分子且使用各种化合物作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例7)的发光光谱(PL)。

[0077] 图32是表示使用B3PYMPM作为电子受体分子且使用各种化合物作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例7)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0078] 图33是使用PPSU(Polyphenylene sulfone,聚亚苯基砜)作为电子受体分子且使用m-MTDATA作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例8)的发光光谱(PL)。

[0079] 图34是表示使用PPSU作为电子受体分子且使用m-MTDATA作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例8)的发光强度的经时变化的双对数图表。

[0080] 图35是使用各种聚合物作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例9)的发光光谱(PL)。

[0081] 图36是表示使用各种聚合物作为电子受体分子且使用TMB作为电子供体分子所得的各蓄光体(实施例9)的发光强度的经时变化的双对数图表。

具体实施方式

[0082] 以下,对本发明的内容详细地进行说明。以下所记载的构成要件的说明有时基于本发明的代表性实施态样或具体例而完成,但本发明并不受此种实施态样或具体例限定。此外,于本说明书中使用“~”所表示的数值范围意指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。另外,本发明中所使用的化合物的分子内所存在的氢原子的同位素种类没有特别限定,例如分子内的氢原子可全部为 ^1H ,也可一部分或全部为 ^2H (氘D)。

[0083] 本说明书中的所谓“室温”意指 20°C 。

[0084] 本说明书中的所谓“拉电子基”意指是哈密特的 σ_p 值为正的取代基,所谓“推电子基”意指是哈密特的 σ_p 值为负的取代基。关于与哈密特的 σ_p 值相关的说明与各取代基的数值,可参照Hansch, C. et. al., Chem. Rev., 91, 165-195 (1991) 的与 σ_p 值相关的记载。

[0085] [蓄光体]

[0086] 本发明的蓄光体具有自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子,在停止对蓄光体的光照射后在10K下观测到发光。

[0087] 本发明中的所谓“电子供体分子”,是指伴随对蓄光体的光照射,释出电子而成为自由基阳离子状态的分子,本发明中的所谓“电子受体分子”,是指接收电子供体分子所释出的电子而成为自由基阴离子状态的分子。“自由基阳离子”或“自由基阴离子”等自由基的存在可通过ESR (Electron Spin Resonance, 电子自旋共振) 测定等而确认。

[0088] 本发明中的所谓“激发复合物发光”,是指来自电子供体分子与电子受体分子缔合而形成的激发状态(激发复合物)的发光,且是发光光谱的图案与电子供体分子单独时所观测到的发光及电子受体分子单独时观测到的发光不同的发光。本发明中的所谓“在10K下观测到发光”,是指在10K下对蓄光体照射光时,观测到发光光谱的图案与电子供体分子单独时所观测到的发光及电子受体分子单独时所观测到的发光不同的发光。此处,关于本发明的蓄光体的发光光谱的图案,只要相对于电子供体分子单独时所观测到的发光光谱、及电子受体分子单独时所观测到的发光光谱,发光光谱的形状不同即可,发光极大波长也可不同,发光波峰的半值宽或上升的斜度也可不同,发光波峰的个数也可不同。

[0089] 本发明的蓄光体是在10K (优选 20°C 下) 下观测到此种发光,其电子供体分子的自由基阳离子状态稳定,且电子受体分子的自由基阴离子状态稳定。由此推测,在该蓄光体中,在进行光照射的期间,自由基阳离子状态的电子供体分子及自由基阴离子状态的电子受体分子聚集,而即便在停止光照射后,也可通过这些的再结合而接着产生发光。所以,该蓄光体可持续长时间发光。

[0090] 此处,在本说明书中,有时将自停止光照射的时点开始的发光称为“余辉”,将自停止光照射的时点直至无法检测出发光强度为止的时间称为“余辉时间”。本案中所谓蓄光体,意指余辉时间为0.1秒以上的蓄光体,本发明的蓄光体的余辉时间优选1秒以上,更优选5秒以上,进而优选5分钟以上,进而更优选20分钟以上。本发明的蓄光体优选不仅在10K下达成此种较长的余辉时间,即便在 20°C 下也达成此种较长的余辉时间。

[0091] 发光强度例如可使用分光测定装置(滨松光子学公司制造;PMA-50)进行测定。未达 $0.01\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光可视为无法检测出发光强度。

[0092] 以下,一面参照图1一面说明该蓄光体的所推定的发光机制。此外,以下说明中的

附带方括号的数字是与图1中的附带方括号的数字对应,表示各发光过程的顺序。另外,在图1中表示了电子供体分子及电子受体分子的具体结构式,但这些结构式所表示的电子供体分子及电子受体分子为一例,在本发明中可使用的电子供体分子及电子受体分子并非由这些具体例限定性地解释。

[0093] 如图1上图所示,如果对该蓄光体照射光,则电子受体分子吸收光,电子自其HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital,最高已占分子轨道)向LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital,最低未占有分子轨道)跃迁[1],电子自电子供体分子的HOMO向该电子受体分子的HOMO移动[2]。由此生成包含自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子的电荷分离状态。跃迁至电子受体分子的LUMO的电子依序向邻接的电子受体分子的LUMO移动而扩散[3]。如果所扩散的电子到达电子供体分子的存在区域与电子受体分子的存在区域的界面,则与存在于该界面的电子供体分子的空穴再结合[4],由此产生能量。通过该再结合能量,例如电子供体分子与电子受体分子缔合而形成激发复合物(激发态)[5]。此时,激发单重态 S_1 与激发三重态 T_1 的产生概率为25%:75%,激发单重态 S_1 回到基态时放射出荧光,激发三重态 T_1 回到基态时放射出磷光。或者,产生自激发三重态 T_1 向激发单重态 S_1 的反向系间穿越(reverse intersystem crossing),该激发单重态 S_1 回到基态时放射出荧光。经过该反向系间穿越而放射出的荧光是迟于源自从基态直接跃迁到的激发单重态 S_1 的荧光被观测到的荧光,于本说明书中称为“延迟荧光”。

[0094] 此处,在由电子供体分子与电子受体分子形成的激发复合物中,电子供体分子与电子受体分子在空间上分离,由此与在1分子内存在电子供体与电子受体的情况相比,可使最低激发单重态能阶与最低激发三重态能阶的差 ΔE_{ST} 变得极小。由此,所述反向系间穿越以较高概率产生,激发三重态 T_1 的能量也可有效地用于荧光发光。因此,可获得较高的发光效率。另外,在本发明中,所述[2]的过程中所生成的电子供体分子的自由基阳离子状态及电子受体分子的自由基阴离子状态稳定,由此推测在进行光照射的期间,该自由基阳离子状态的电子供体分子与自由基阴离子状态的电子受体分子会高效率地聚集。因此,该蓄光体即便在停止光照射后,所述[4]以后的发光机制也会发挥作用而可持续长时间发光。

[0095] 蓄光体以所述发光机制进行发光的情况是通过以下情况来确认:对蓄光体照射光3分钟后,停止光照射,针对其后的发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间的对数而制成双对数图表,该双对数图表为直线关系。此处,对蓄光体照射的激发光可使用与电子受体分子的吸收波长或电子供体分子的吸收波长一致的波长的光。

[0096] 此外,如果为由有机化合物的光致发光产生的通常磷光,则确认到如下情况:纵轴选用发光强度的对数,横轴选用时间(并非对数的通常时间)而绘制所得的单对数图表成为直线(一次衰减)。相对于此,如果为来自本发明的蓄光体的发光,则该单对数图表不会成为直线,发光机制与通常的磷光明显不同。

[0097] 以上,对本发明的蓄光体的发光机制进行了说明,但本发明的蓄光体也可在所述过程以外的过程中产生发光。例如在对蓄光体照射光时,也可如图1下图所示,电子供体分子吸收光,电子自其HOMO向LUMO跃迁[1],电子向电子受体分子的LUMO移动[2],而生成电荷分离状态。如上所述,自HOMO向LUMO的由光吸收引起的电子跃迁是在电子受体分子中产生还是在电子供体分子中产生是取决于电子供体分子与电子受体分子的存在比、及这些分子的吸收波长。即,在电子供体分子的存在比相对较大的情况、或电子供体分子的吸收波长比

电子受体分子的吸收波长更接近照射光的波长的情况下,存在如下倾向:在电子自电子供体分子的LUMO向电子受体分子的LUMO移动的路径中易于生成电荷分离状态。

[0098] 另外,也可在生成电荷分离状态后,电子供体分子中产生的空穴依序向邻接的电子供体分子的HOMO移动并扩散。在该情况下,所扩散的空穴在电子供体分子存在区域与电子受体分子存在区域的界面上与电子受体分子的电子再结合,而产生能量。通过该再结合能量,而以所述[4]以后的发光机制产生发光。在空穴扩散的态样中,可电子不扩散而仅空穴扩散,也可电子与空穴两者扩散。但是,在本发明的蓄光体中,与仅空穴扩散相比,优选仅电子扩散,或电子与空穴两者扩散。

[0099] 电子供体分子与电子受体分子的存在比(摩尔比)没有特别限制,优选电子受体分子的存在比大于电子供体分子的存在比。由此,电子易于自电子受体分子的LUMO跨越LUMO而移动,而可使电子与空穴的再结合以较高的概率产生。关于蓄光体中的电子供体分子的含量,在电子供体分子的含量的项中具体地进行说明。

[0100] 如上所述,本发明的蓄光体使用自由基阳离子状态稳定的电子供体分子与自由基阴离子状态稳定的电子受体分子而获得余辉,可通过不使用含有稀土类元素的无机盐,而使用有机化合物作为电子供体分子及电子受体分子来实现。因此,该蓄光体可将低价的有机化合物用于原料并以简单的步骤进行制造,并且通过电子受体分子与电子供体分子的分子设计,可容易地控制激发波长或发光波长、发光时间。进而,有机化合物易于确保透明性,另外,可溶于大多有机溶剂中,而可获得均匀地含有这些的涂料,因此可以良好的图案形成包含该蓄光体的均匀的蓄光膜。

[0101] 以下,对该蓄光体所含有的电子受体分子及电子供体分子、视需要添加的其它成分加以说明。

[0102] (电子受体分子)

[0103] 构成本发明的蓄光体的电子受体分子其自由基阴离子状态稳定,且通过与电子供体分子组合而在10K下可实现余辉放射。例如,可选择在10K(及优选在20℃)下与电子供体分子形成激发复合物而发光的电子受体分子。电子受体分子的HOMO与LUMO的能隙(gap)优选1.0~3.5eV,更优选1.5~3.4eV,进而优选2.0~3.3eV。由此,伴随对蓄光体的光照射,可高效率地产生自该HOMO向LUMO的电子跃迁。另外,电子受体分子的LUMO优选6.0eV以下,更优选5.5eV以下,进而优选5.0eV以下。由此,生成电荷分离状态后,电子易于自电子受体分子的LUMO跨越LUMO而移动,而可使与空穴的再结合以较高的概率产生。

[0104] 电子受体分子的HOMO可通过光电子光谱法或循环伏安法进行测定,另外,LUMO可通过循环伏安法或吸收光谱而求出。

[0105] 另外,电子受体分子优选以在室温下可以玻璃状态存在的方式具有较高的玻璃转移温度Tg,另外,优选在成膜时获得较高的膜密度。由于膜中的电子受体的密度较高,所以生成电荷分离状态后,电子易于自电子受体分子的LUMO跨越LUMO而扩散,而可使电子与空穴的再结合以较高的概率产生。

[0106] 就自由基阴离子的稳定性的方面而言,电子受体分子优选使用具有阴电性较高的原子或拉电子基的化合物,更优选使用具有阴电性较高的原子或拉电子基及共轭体系的化合物。

[0107] 作为电子受体分子的优选例,可列举:含有1个以上的氧化膦结构 $R_3P(=O)$ (R表示

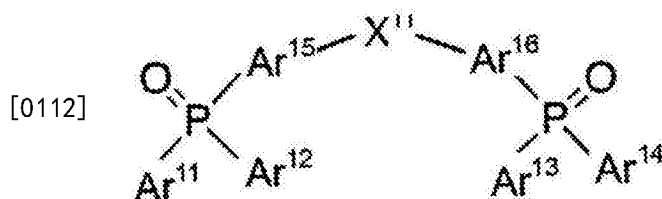
取代基,3个R彼此相互可相同也可不同)的化合物,作为进而优选的例,可列举含有1个以上的氧化膦结构 $R_3P(=O)$ 、及除此以外的1个以上的杂原子的化合物。作为杂原子,可列举:N、O、S、P等,可仅含有其中的一种,也可含有两种以上。电子受体分子所含有的氧化膦结构的数量优选2个以上,在该情况下,多个氧化膦结构相互可相同也可不同。另外,对于多个氧化膦结构而言,优选氧化膦结构的取代基R的至少1个经由杂原子而与其它氧化膦结构的取代基R连结,更优选氧化膦结构的取代基R的至少1个经由杂原子与其它氧化膦结构的取代基R连结,并且该所连结的取代基R的除与杂原子键结的原子以外的其它原子彼此相互以单键连结。

[0108] 氧化膦结构的取代基R优选经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基。关于构成芳基的芳香环的说明与优选范围、芳基的具体例,可参照下述 Ar^{11} 等为经取代或未经取代的芳基时的关于构成芳基的芳香环的说明与优选范围、芳基的具体例。关于构成杂芳基的杂环的说明与优选范围、杂芳基的具体例,可参照下述 Ar^{11} 等为经取代或未经取代的杂芳基时的关于构成杂芳基的杂环的说明与优选范围、杂芳基的具体例。关于可于芳基及杂芳基上进行取代的取代基的具体例与优选范围,可参照可于 Ar^{11} 等的芳基及杂芳基上进行取代的取代基的具体例与优选范围。

[0109] 电子受体分子优选下述通式(1)所表示的化合物。

[0110] [化2]

[0111] 通式(1)



[0113] 于通式(1)中, $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ 各自独立地表示经取代或未经取代的芳基或者经取代或未经取代的杂芳基,优选经取代或未经取代的芳基。 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ 相互可相同也可不同。 Ar^{15} 及 Ar^{16} 各自独立地表示经取代或未经取代的亚芳基或者经取代或未经取代的亚杂芳基, Ar^{15} 与 Ar^{16} 也可相互以单键连结而形成缩环结构。 Ar^{15} 及 Ar^{16} 相互可相同也可不同。 Ar^{15} 及 Ar^{16} 优选经取代或未经取代的亚芳基,更优选该亚芳基彼此相互以单键连结而形成缩环结构。

[0114] $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ 为经取代或未经取代的芳基时的构成芳基的芳香环、以及 Ar^{15} 及 Ar^{16} 为经取代或未经取代的亚芳基时的构成亚芳基的芳香环可为单环,也可为2个以上的芳香环缩合而成的缩合环,也可为2个以上的芳香环连结而成的连结环。在2个以上的芳香环连结的情况下,可连结成直链状,也可连结成支链状。构成芳基及亚芳基的芳香环的碳数优选6~40,更优选6~22,进而优选6~18,进而更优选6~14,尤其优选6~10。作为芳基的具体例,可列举:苯基、萘基、联苯基。作为亚芳基的具体例,可列举:亚苯基、萘二基、联苯二基。这些中,作为 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$,尤其优选经取代或未经取代的苯基。另外,作为 Ar^{15} 及 Ar^{16} ,尤其优选经取代或未经取代的亚苯基,尤其更优选该亚苯基彼此相互以单键连结而形成三环结构(苯环与包含 X^{11} 的5员环与苯环的三环结构)。

[0115] $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ 为经取代或未经取代的杂芳基时的构成杂芳基的杂环、以及 Ar^{15} 及 Ar^{16} 为经取代或未经取代的亚杂芳基时的构成亚杂芳基的杂环可为单环,也可为1个以上的杂环与芳香环或杂环缩合而成的缩合环,也可为1个以上的杂环与芳香环或杂环连结而成的

连结环。构成杂芳基的杂环的碳数优选3~40,更优选5~22,进而优选5~18,进而更优选5~14,尤其优选5~10。构成杂环的杂原子优选氮原子。作为杂环的具体例,可列举:吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、三唑环、苯并三唑环。

[0116] 作为可于 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 的芳基及杂芳基上进行取代的取代基、可于 Ar^{15} 及 Ar^{16} 的亚芳基及亚杂芳基上进行取代的取代基,例如可列举:羟基、卤素原子、碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数1~20的烷基取代氨基、碳数1~20的芳基取代氨基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基、碳数2~20的烷基酰胺基、碳数7~21的芳基酰胺基、碳数3~20的三烷基硅烷基等。这些具体例中,进而可被取代基取代者也可被取代。更佳的取代基为:碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基、碳数1~20的烷硫基、碳数1~20的烷基取代氨基、碳数1~20的芳基取代氨基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基。

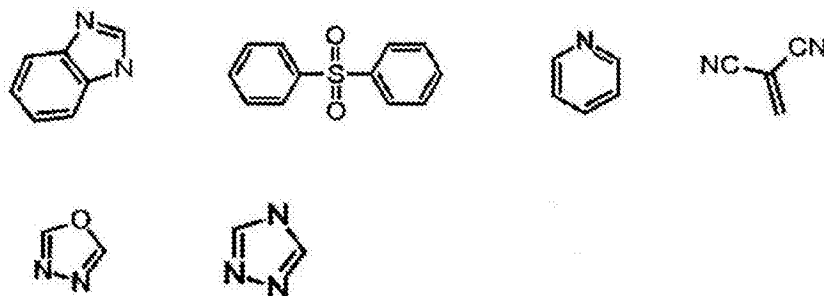
[0117] X^{11} 表示 NR^{11} 、O或S, R^{11} 表示氢原子或取代基。作为 R^{11} 可选用的取代基,例如可列举:碳数1~20的烷基、碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基等。这些取代基也可进而被取代基取代。 R^{11} 优选氢原子、经取代或未经取代的芳基,更优选经取代或未经取代的芳基,进而优选经取代或未经取代的苯基。

[0118] 另外,本发明中所使用的电子受体分子还优选具有下述任一种部分结构的化合物。下述部分结构中的Ar表示芳香环或杂芳香环,也可稠环。于下述部分结构中可被取代的氢原子也可被取代。另外,可为在这些部分结构、或电子受体分子中导入聚合性基,将其作为单体进行聚合而成的聚合物,也可非聚合物。在采用聚合物的情况下的重复单元数n可设为2以上,例如也可设为4以上、6以上、8以上、10以上。在采用聚合物的情况下的分子量例如也可设为1000以上、2000以上、5000以上、10000以上。通过采用聚合物,可更为延长蓄光寿命。

[0119] [化3]



[0120]

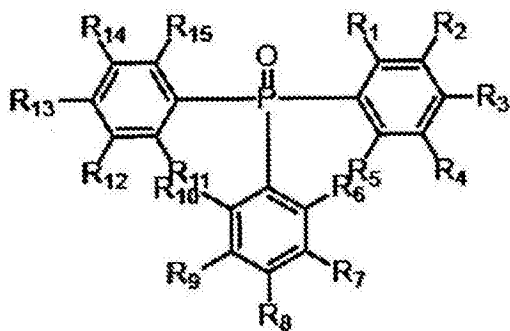


[0121] 作为含有二苯基磷部分结构的电子受体分子的通式,可列举下述通式(2)及通式(3)。

[0122] [化4]

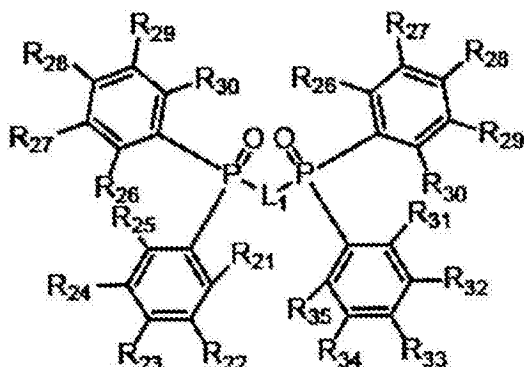
[0123] 通式(2)

[0124]



[0125] 通式 (3)

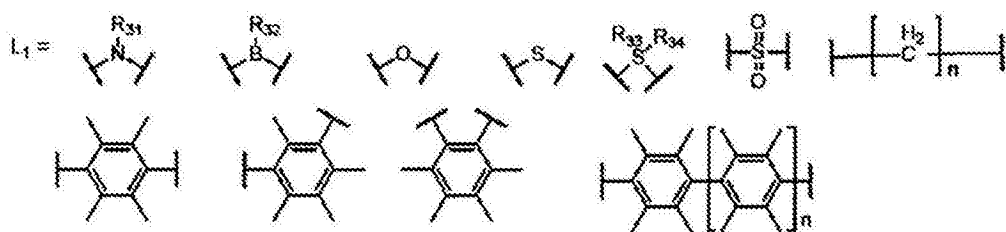
[0126]



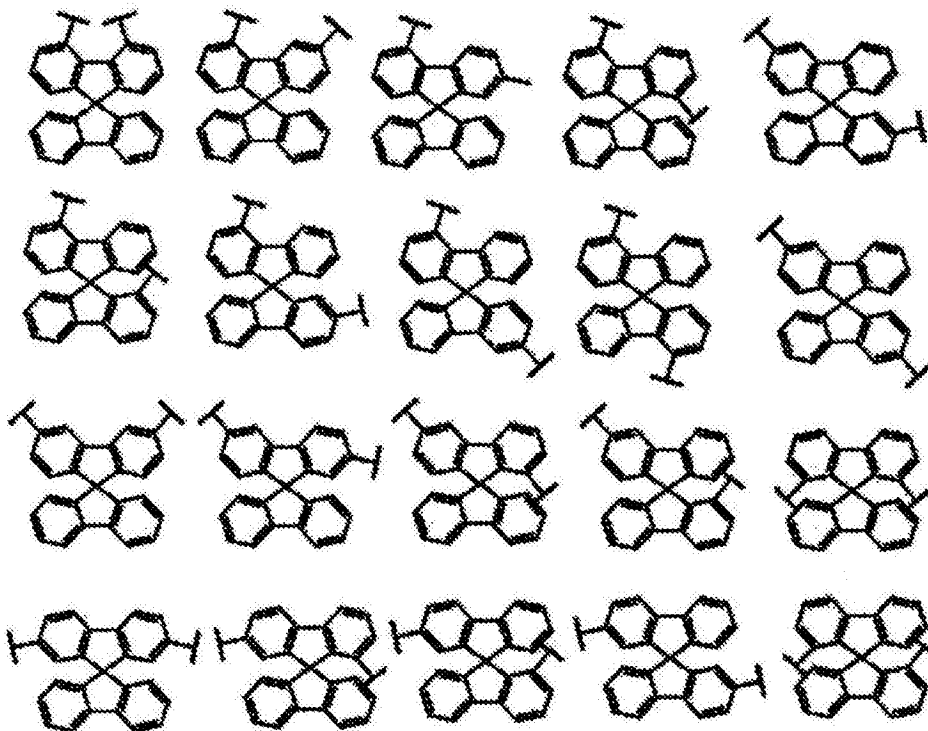
[0127] 在通式 (2) 及通式 (3) 中, L_1 表示 2 价的连结基, 优选可列举: 经取代或未经取代的烷撑、经取代或未经取代的亚芳基、经取代或未经取代的亚杂芳基、以杂原子连结的可具有取代基的基团、或这些连结基的两种以上连结而成的基团。 $R_1 \sim R_{34}$ 各自独立地表示氢原子或取代基, 优选可列举: 氢原子、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烷氧基、经取代或未经取代的芳基、经取代或未经取代的杂芳基。此处所谓经取代烷基或经取代烷氧基, 也包括具有聚亚烷氧基结构的经取代烷基或经取代烷氧基。

[0128] 以下列举通式 (2) 及通式 (3) 中的 L_1 的优选具体例, 但本发明中可采用的基团并不限于以下的具体例。此外, n 表示 1 以上的整数。

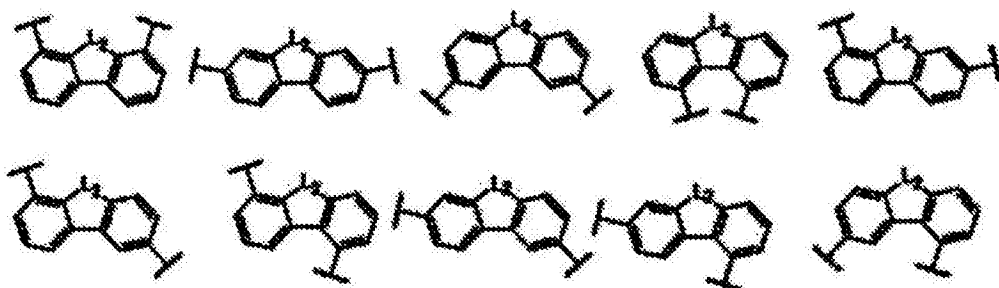
[0129] [化 5-1]



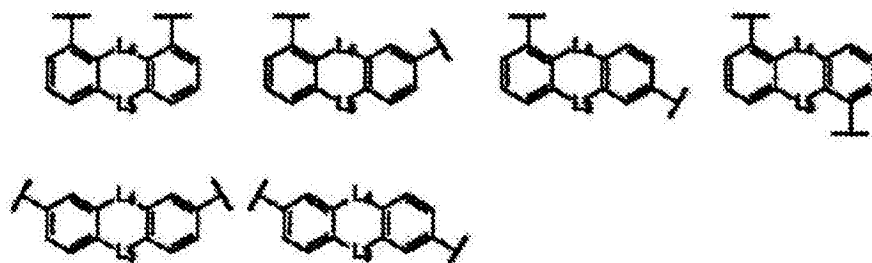
[0130]



[0131] [化5-2]



[0132]



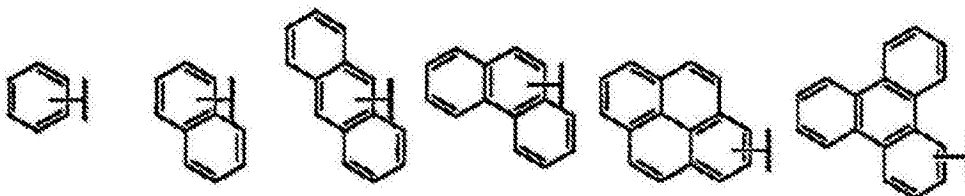
[0133] $L_2 \sim L_4$ 为经由1个或2个原子连结的连结基, 优选经由1个原子连结的连结基。例如作为优选的连结基, 可列举下述连结基。

[0134] [化6]

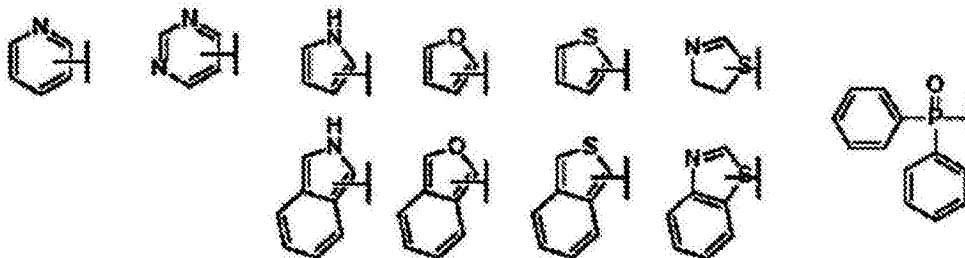


[0136] 以下列举通式(2)及通式(3)中的R₁~R₃₄的优选具体例,但本发明中可采用的基团并不限于以下具体例。

[0137] [化7]

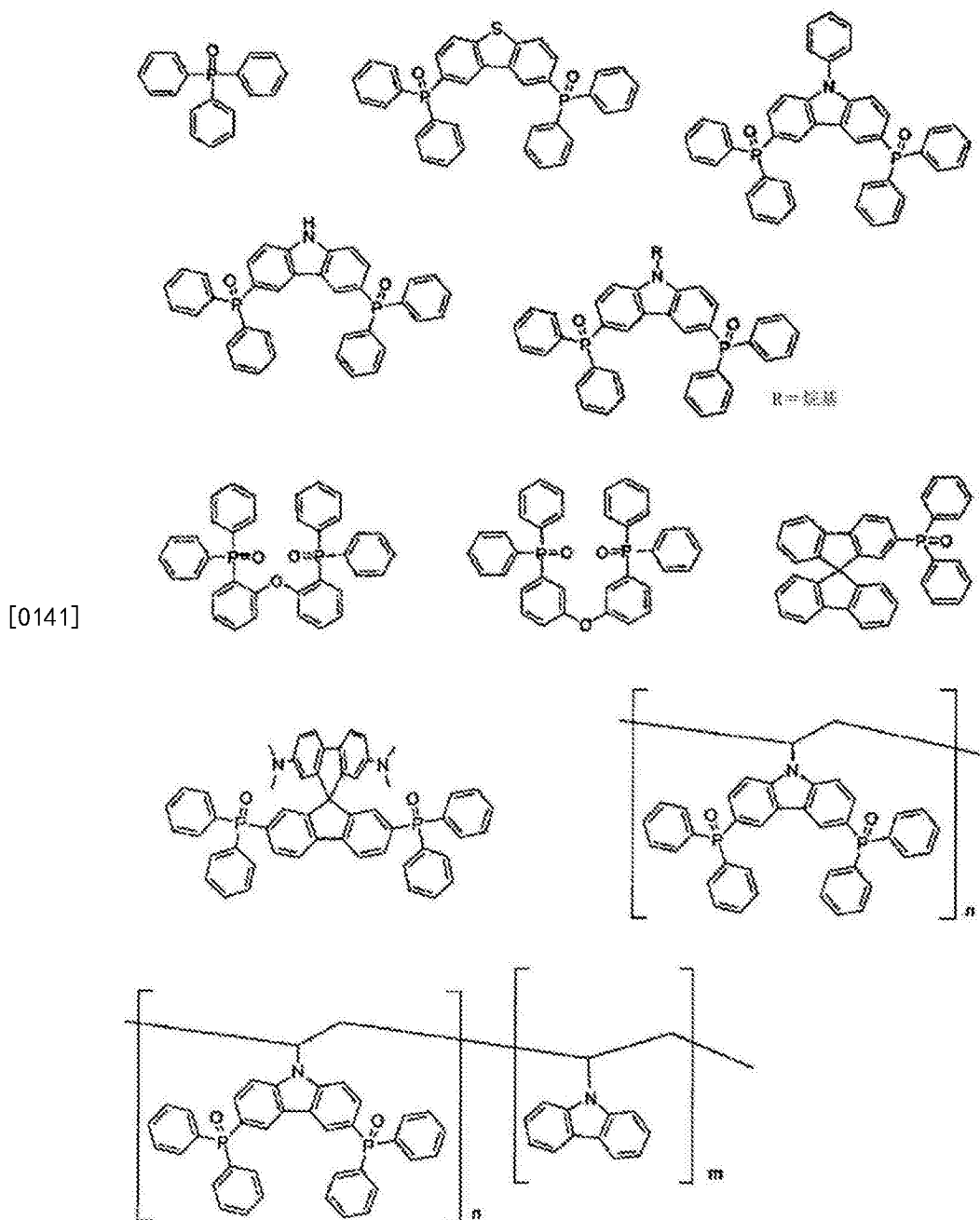


[0138]



[0139] 以下列举具有二苯基膦部分结构的电子受体分子的具体例。此外,以下具体例中的R表示烷基或苯基,m及n各自独立地表示2以上的整数。

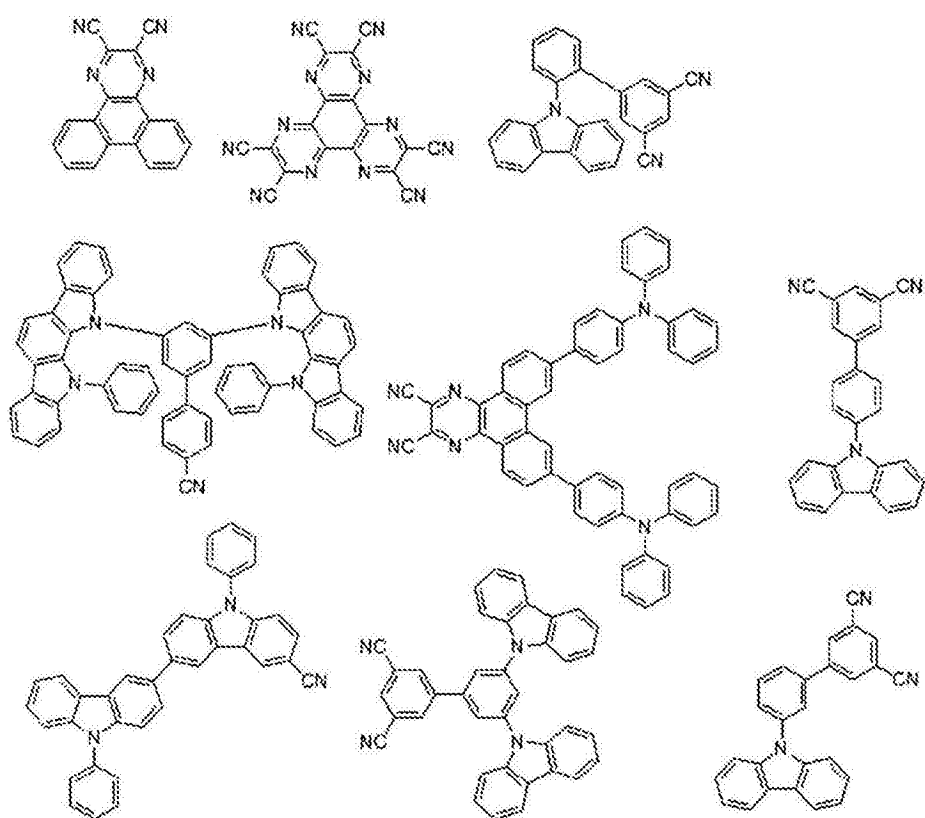
[0140] [化8]



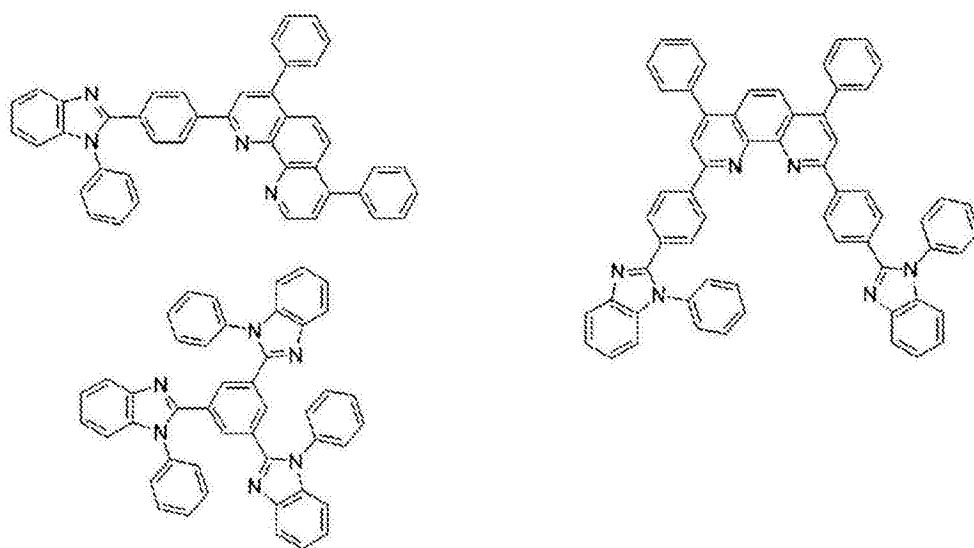
[0142] 以下列举可用作电子受体分子的所述以外的优选化合物。优选化合物还包括下述实施例中所采用的具体的电子受体分子。但是,本发明中可使用的电子受体分子不应由这些具体例限定性地解释。

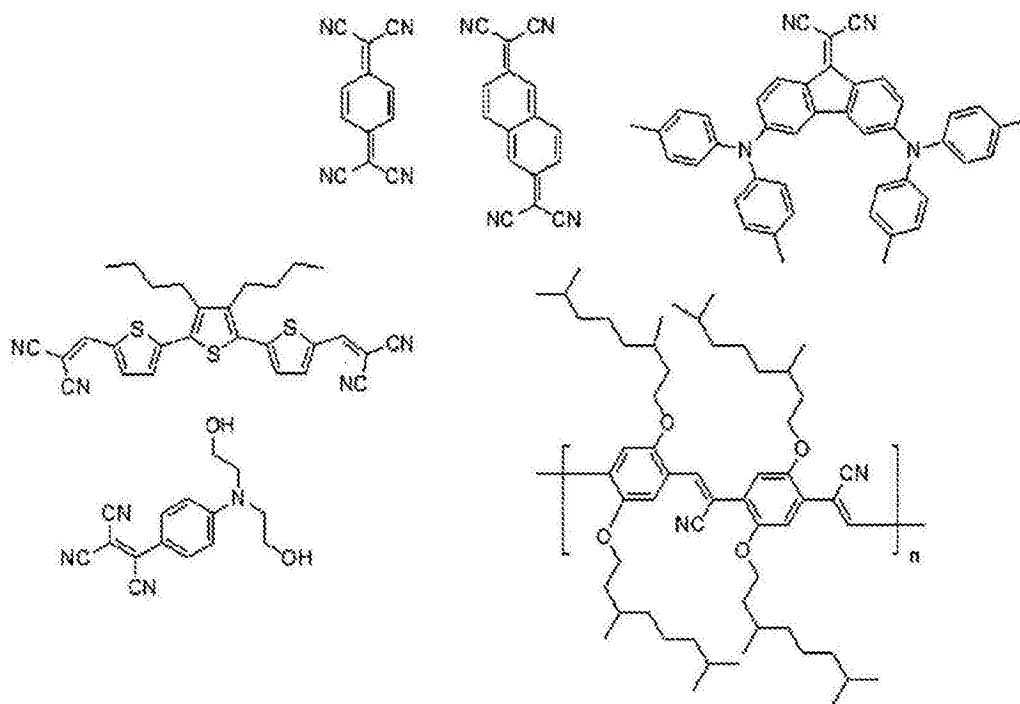
[0143] [化9-1]

[0146]

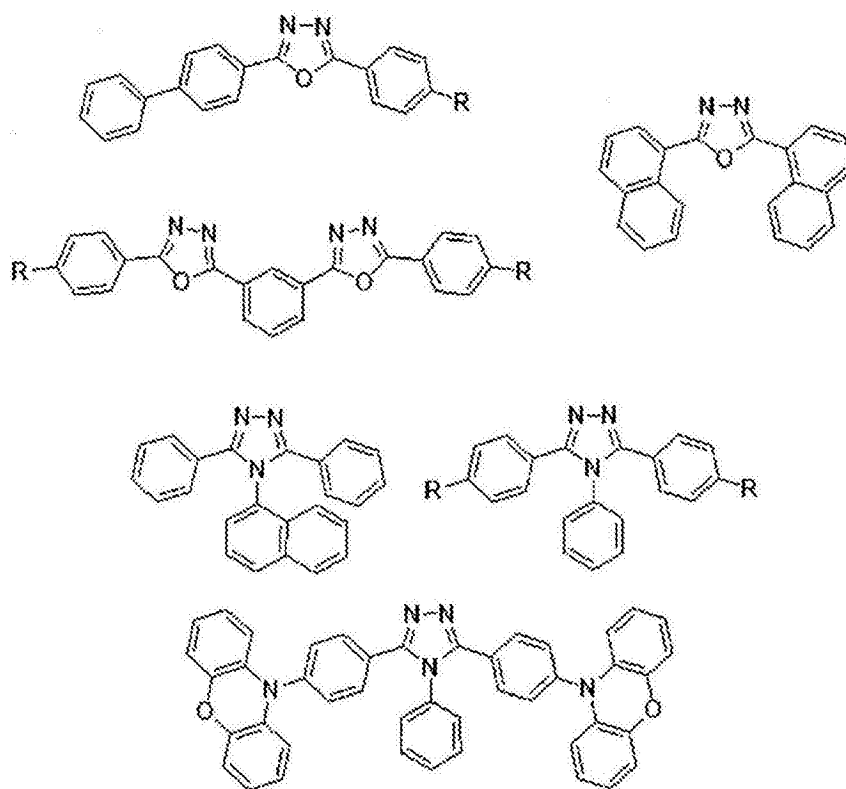


[0147] [化9-3]

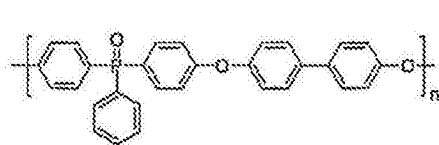
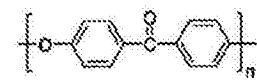
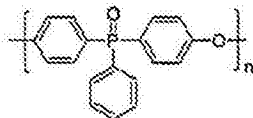
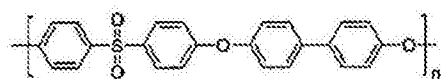
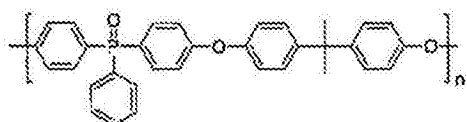
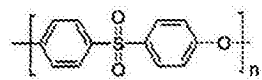
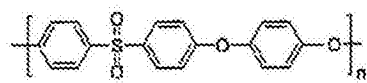
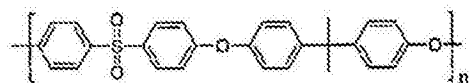
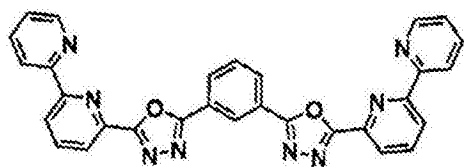




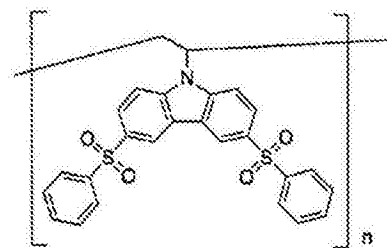
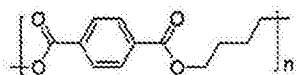
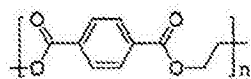
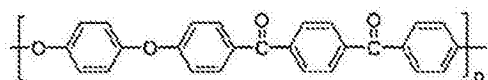
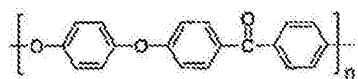
[0150]



[0151] [化9-5]

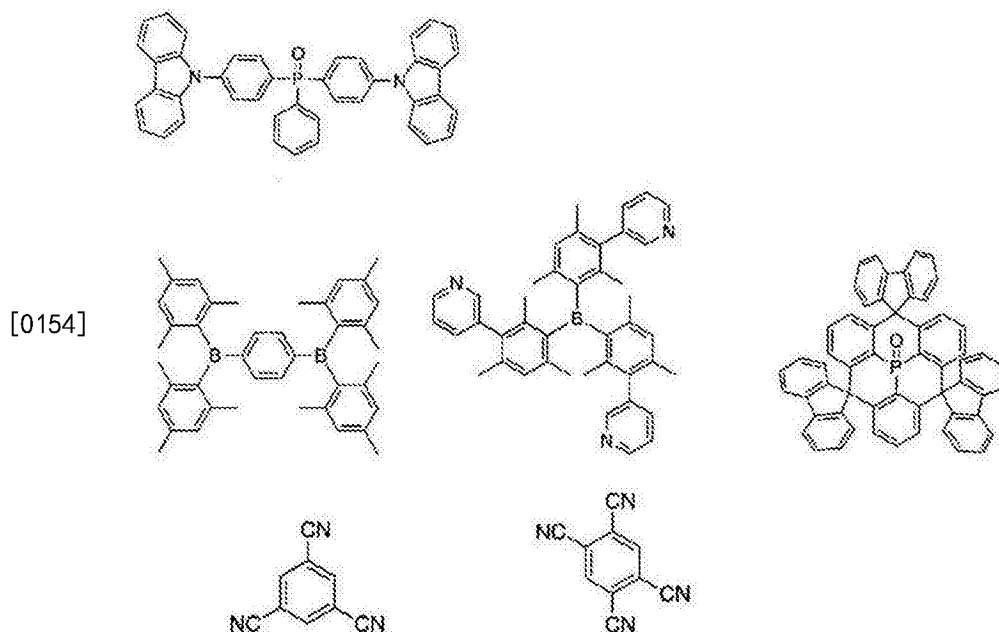


[0152]



[0153]

[化9-6]



[0156] 构成蓄光体的电子供体分子其自由基阳离子状态稳定,且可通过与电子受体分子组合而在10K下实现余辉放射。例如可选择在10K(及优选20℃下)下与电子受体分子形成激发复合物而发光的电子供体分子。优选电子供体分子的HOMO高于电子受体分子的HOMO,且其LUMO高于电子受体分子的LUMO。由此,变得易于产生自电子供体分子的HOMO向电子受体分子的HOMO或LUMO的电子移动,而可高效率地生成电荷分离状态。具体而言,电子供体分子的HOMO优选-3.5~-8.0eV,更优选-4.0~-7.0eV,进而优选-4.5~-6.0eV。

[0157] 关于电子供体分子的HOMO及LUMO,HOMO可通过光电子光谱法或循环伏安法进行测定,另外,LUMO可通过循环伏安法或吸收光谱而求出。

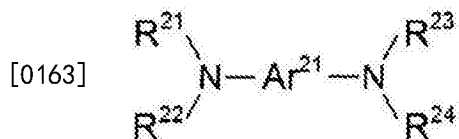
[0158] 就自由基阳离子的稳定性的方面而言,电子供体分子优选使用具有推电子基的化合物,更优选使用具有推电子基及共轭体系的化合物,进而优选使用具有二烷基氨基与芳香环的化合物或具有二苯氨基的化合物(还包含构成二苯氨基的2个苯基相互键结的化合物)。

[0159] 在电子供体分子为具有二烷基氨基与芳香环的化合物的情况下,其芳香环可为芳香族烃,也可为芳香族杂环,优选芳香族烃。关于芳香族烃的说明与优选范围,可参照所述Ar¹⁵及Ar¹⁶为经取代或未经取代的亚芳基时的关于构成亚芳基的芳香环的说明与优选范围。另外,关于芳香族杂环的说明与优选范围,可参照所述Ar¹⁵及Ar¹⁶为经取代或未经取代的亚杂芳基时的关于构成亚杂芳基的杂环的说明与优选范围。这些中,芳香环优选苯环、联苯环,更优选联苯环。芳香环也可被取代基取代。关于可于芳香环上进行取代的取代基的具体例与优选范围,可参照可于所述Ar¹⁵及Ar¹⁶的亚芳基等上进行取代的取代基的具体例与优选范围。另一方面,二烷基氨基优选于芳香环上取代。电子供体分子所含有的二烷基氨基的数量可为1个,也可为2个以上,优选1个~4个,更优选2个或4个,进而优选2个。关于二烷基氨基的烷基的说明与优选范围、具体例,可参照关于下述R²¹等的烷基的说明与优选范围、具体例。二烷基氨基的烷基可被取代基取代。关于该取代基的说明与优选范围,可参照关于可于R²¹等的烷基上进行取代的取代基的说明与优选范围。

[0160] 电子供体分子优选下述通式(4)所表示的化合物。

[0161] [化10]

[0162] 通式(4)



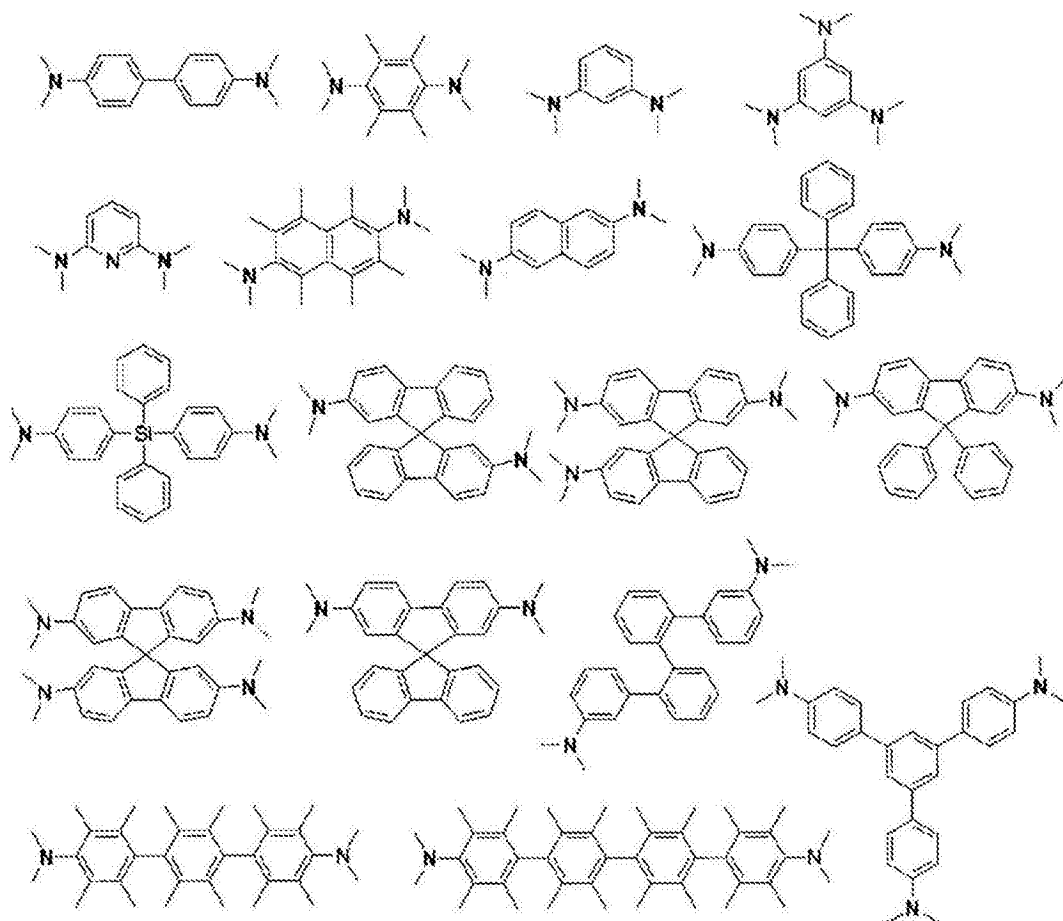
[0164] 通式(4)中,Ar²¹表示经取代或未经取代的亚芳基。关于构成Ar²¹的亚芳基的芳香环的说明与优选范围、亚芳基的具体例,可参照所述Ar¹⁵及Ar¹⁶为经取代或未经取代的亚芳基时的关于构成亚芳基的芳香环的说明与优选范围、亚芳基的具体例。Ar²¹优选经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的联苯二基,更优选经取代或未经取代的联苯二基。关于可于亚芳基上进行取代的取代基的具体例与优选范围,可参照可于所述Ar¹⁵及Ar¹⁶的亚芳基等上进行取代的取代基的具体例与优选范围。

[0165] R²¹~R²⁴各自独立表示经取代或未经取代的烷基。R²¹~R²⁴相互可相同也可不同。R²¹~R²⁴的烷基可为直链状、支链状、环状的任一种。优选的碳数为1~20,更优选1~10,进而优选1~6。例如可例示:甲基、乙基、正丙基、异丙基等。作为可于烷基上进行取代的取代基,可列举:碳数6~40的芳基、碳数3~40的杂芳基、碳数2~10的烯基、碳数2~10的炔基等。这些取代基可进而被取代基取代。

[0166] 以下列举可用作电子供体分子的优选化合物。优选化合物也包含下述实施例中所采用的具体的电子供体分子。但是,本发明中可使用的电子供体分子不应由这些具体例限定性地解释。

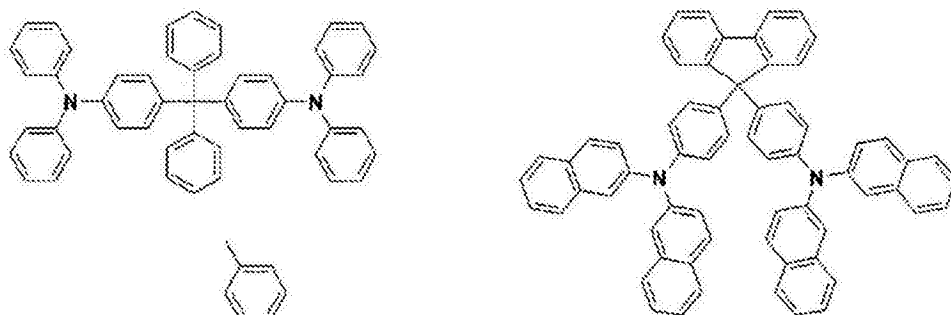
[0167] [化11-1]

[0168]

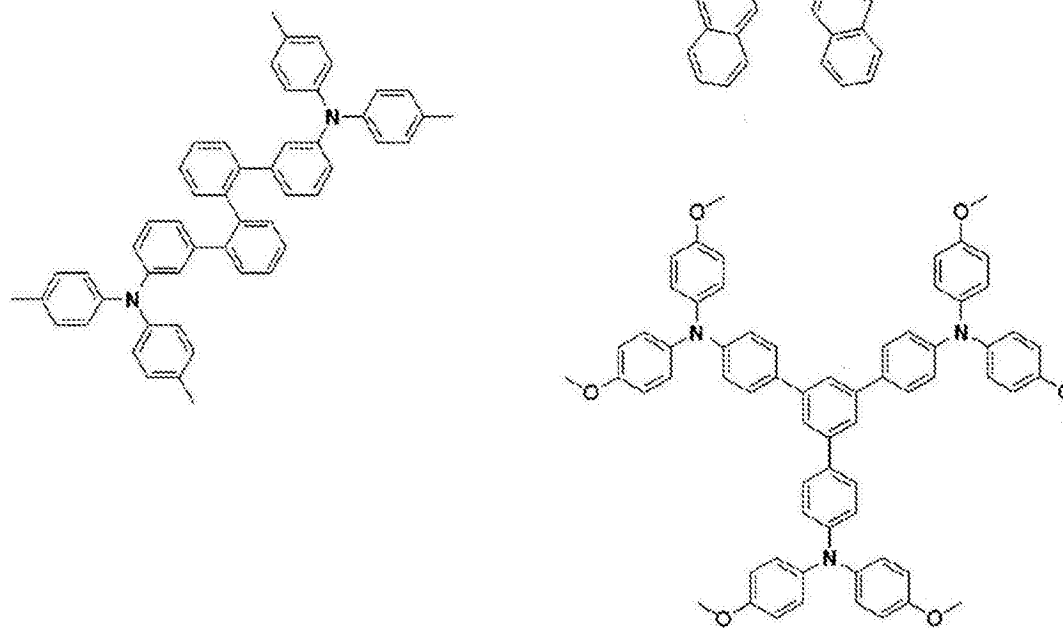


[0169]

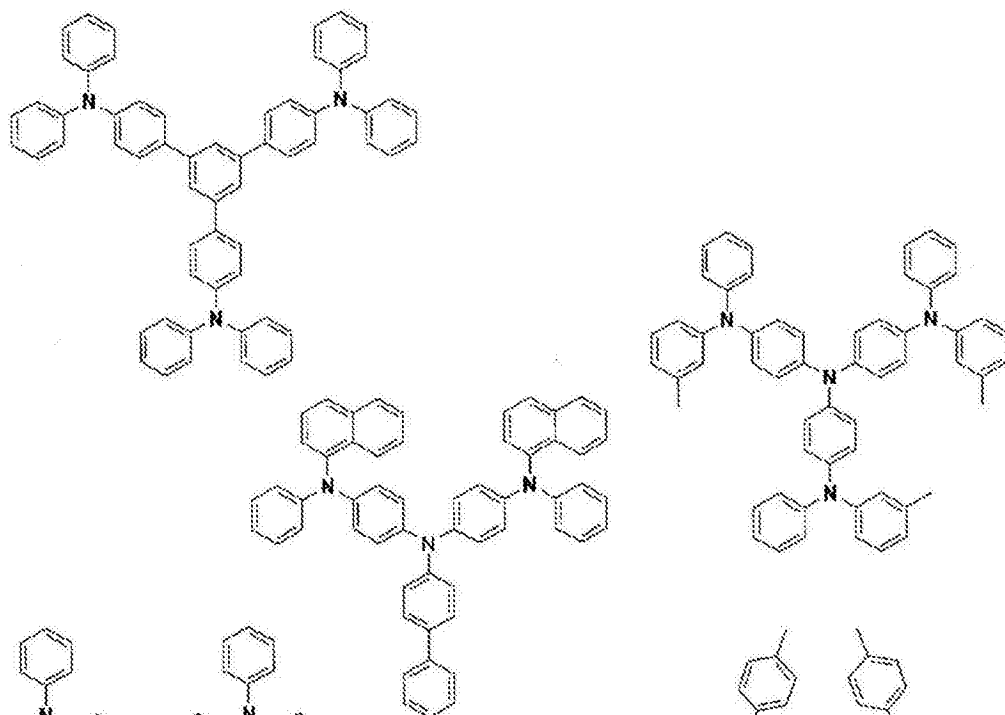
[化11-2]



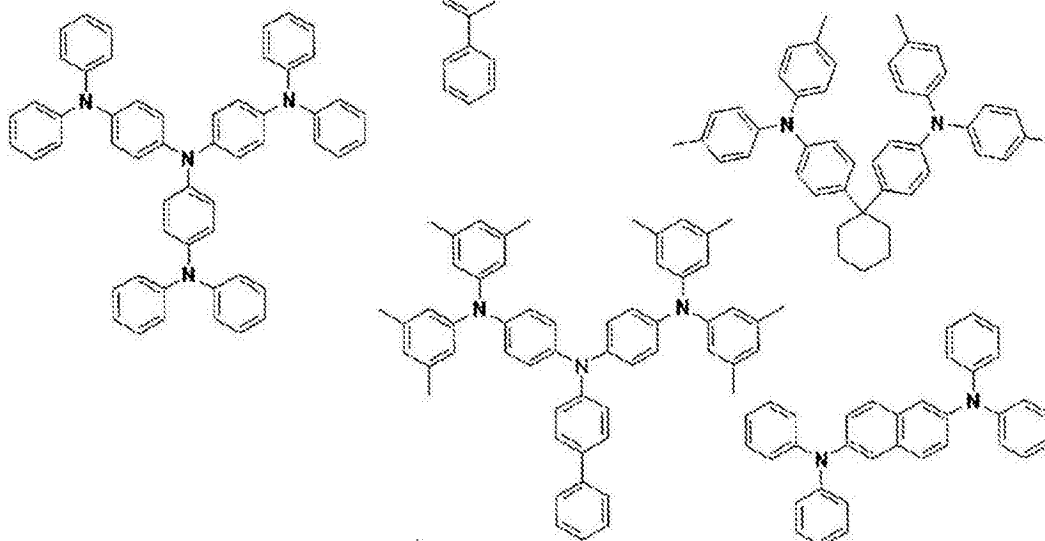
[0170]



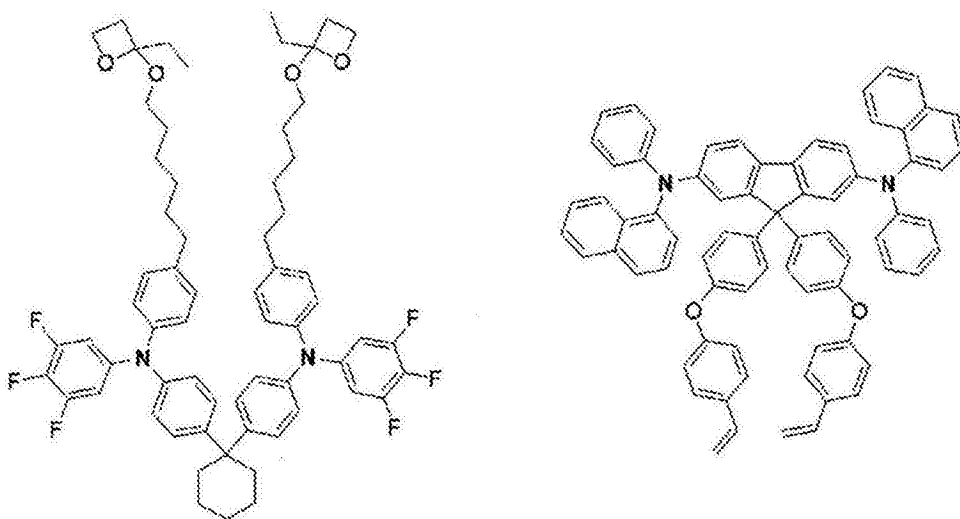
[0171] [化11-3]



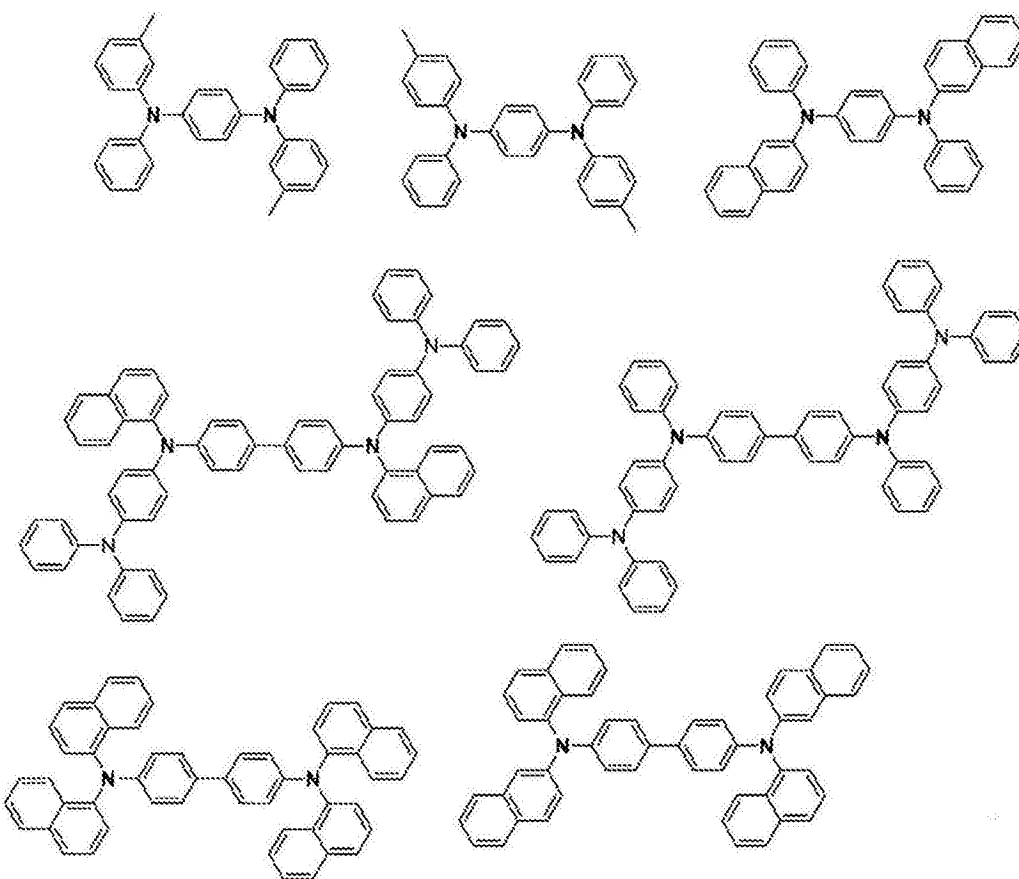
[0172]



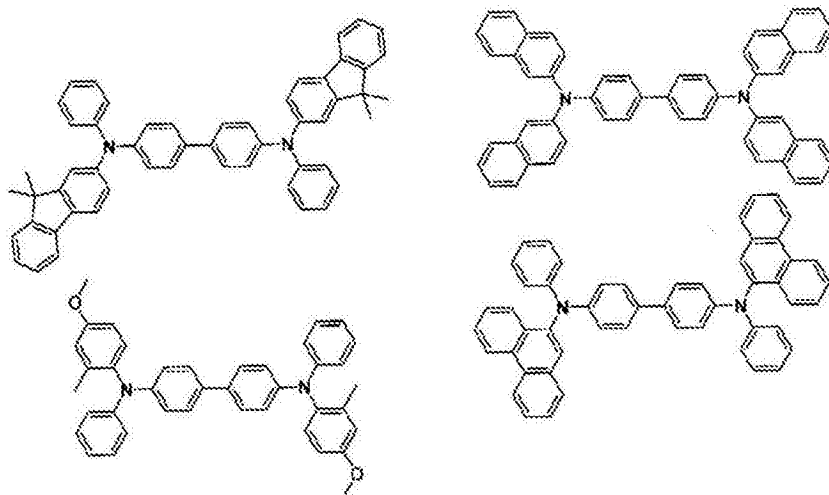
[0173] [化11-4]



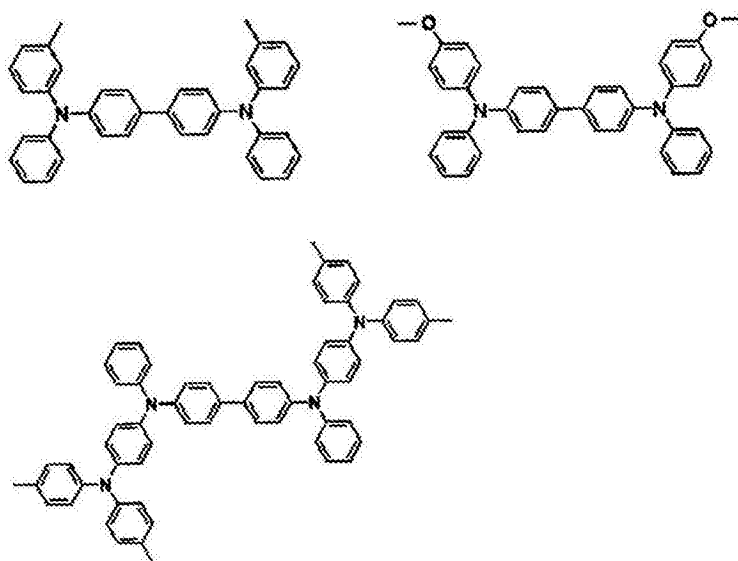
[0174]



[0175] [化11-5]

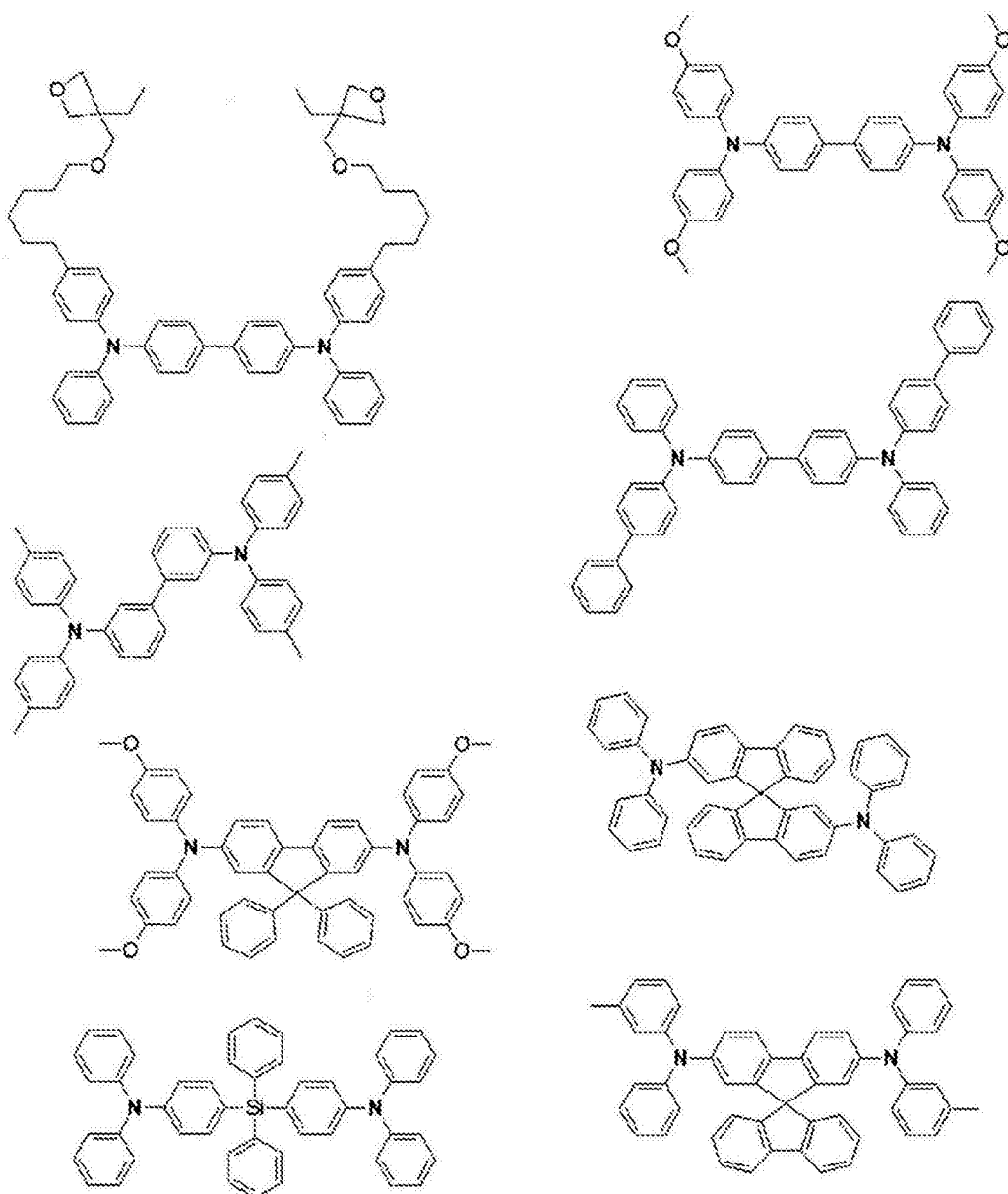


[0176]

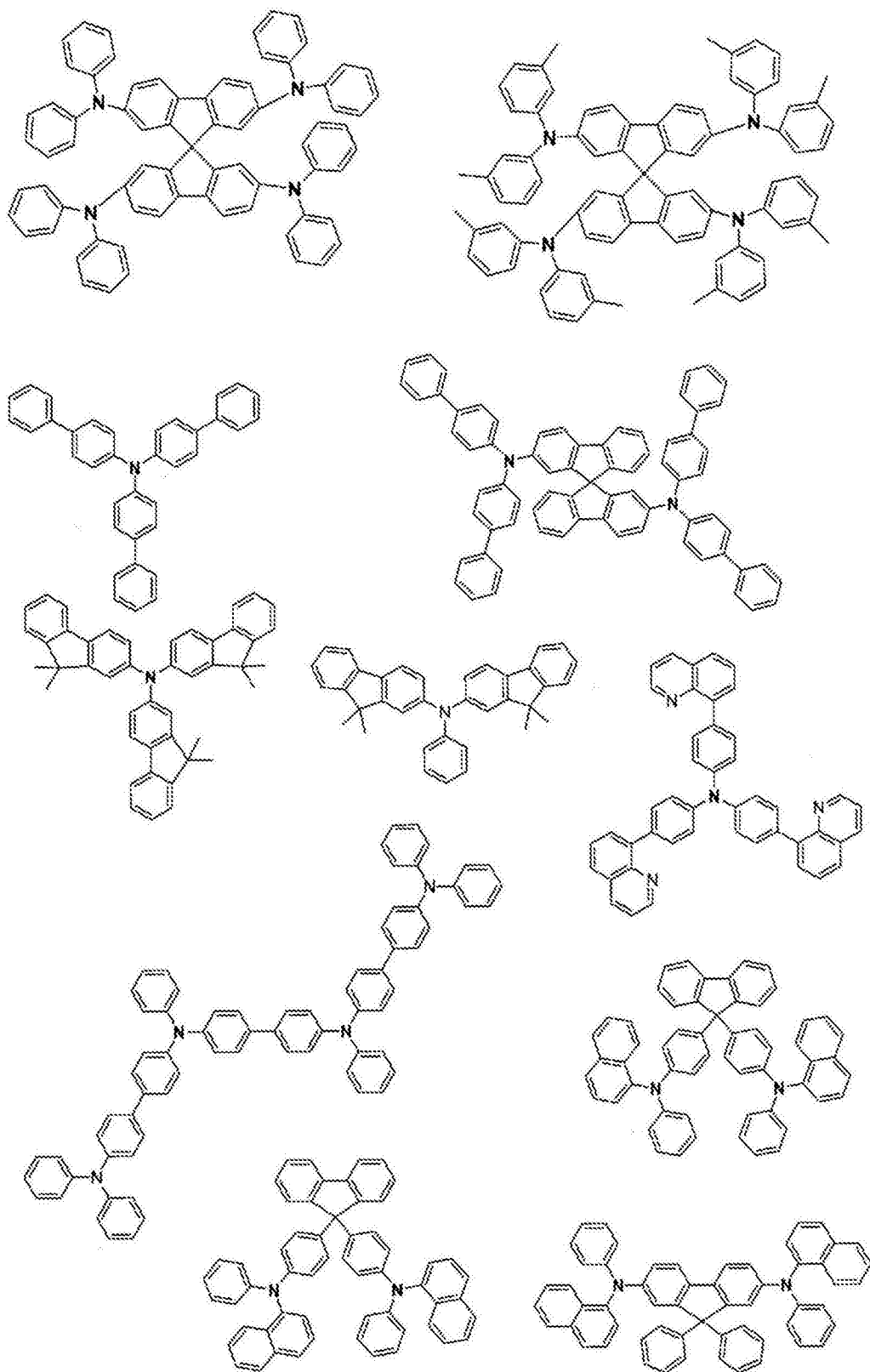


[0177] [化11-6]

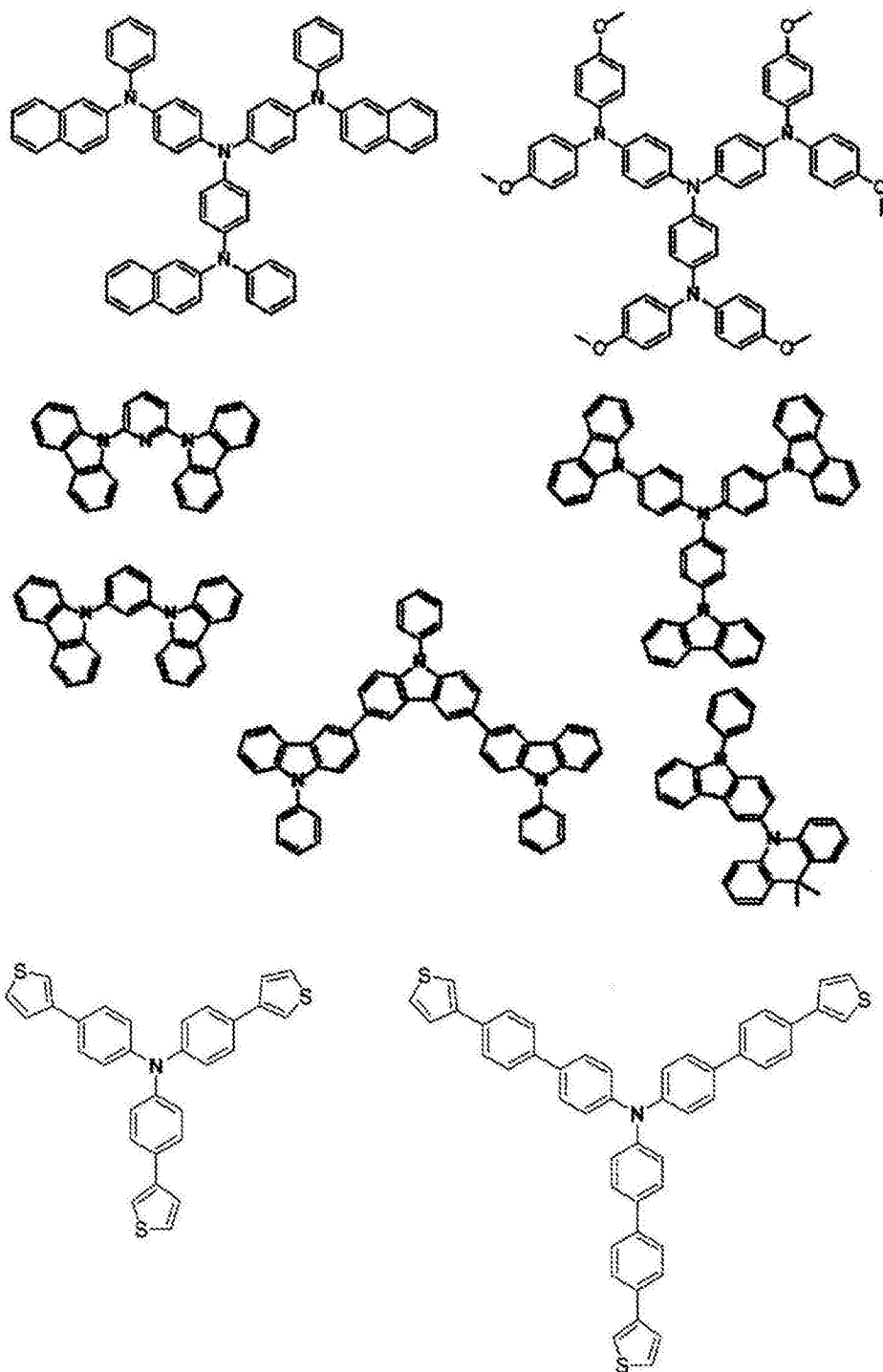
[0178]



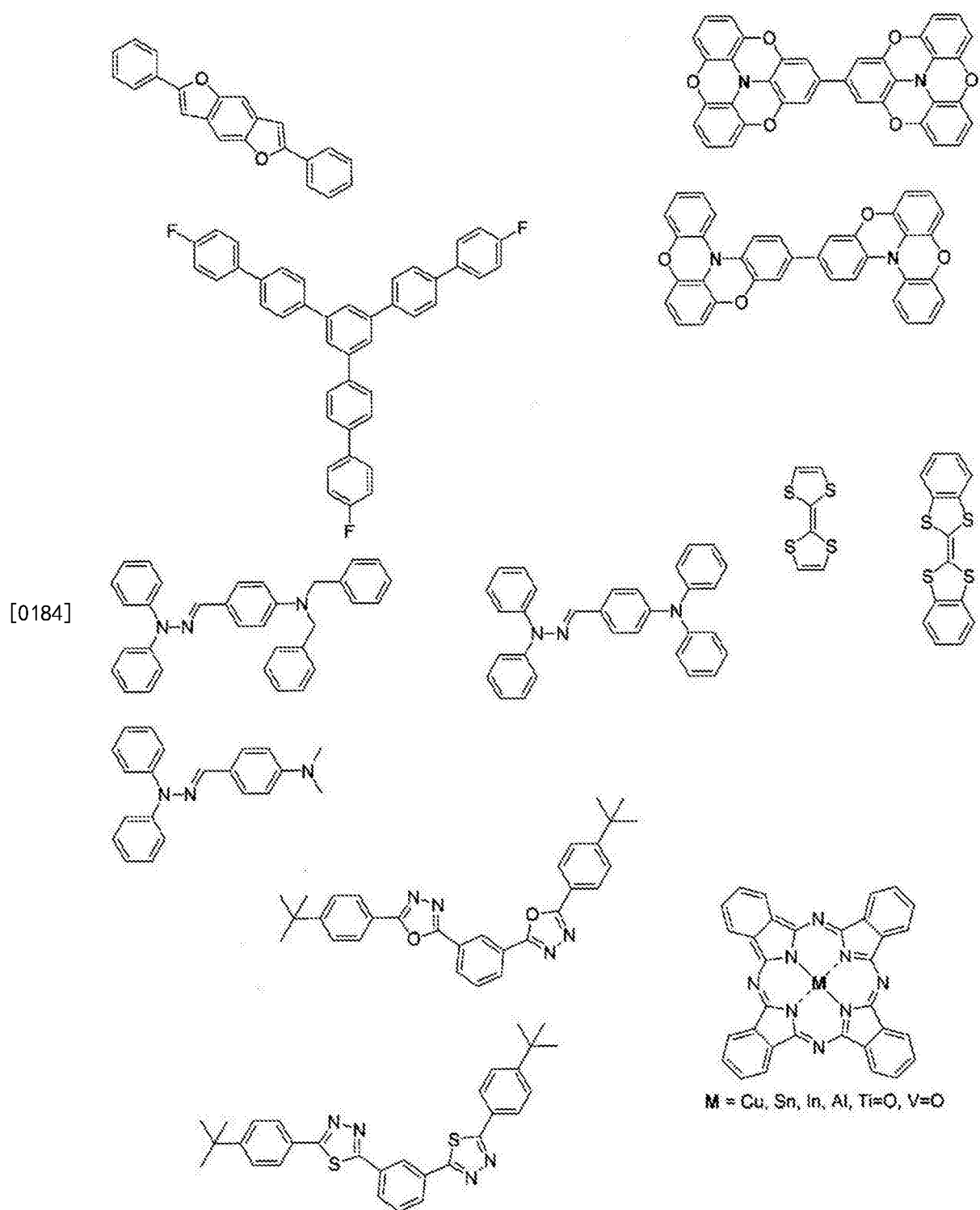
[0179] [化11-7]



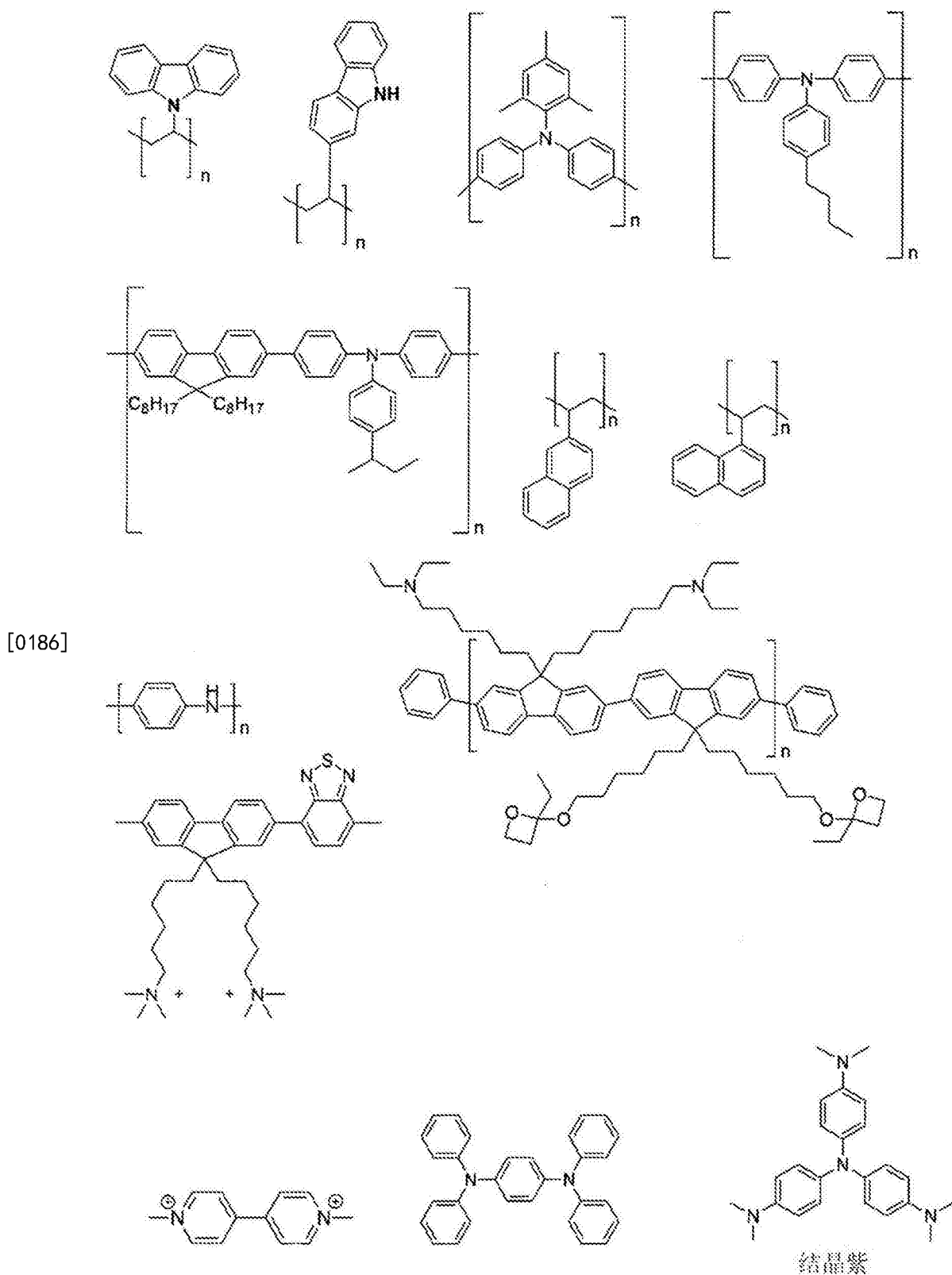
[0182]



[0183] [化11-9]



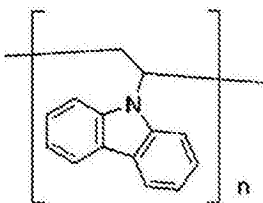
[0185] [化11-10]



[0187] 另外,本发明中所使用的电子供体分子也可为在作为单独成分的电子供体分子中导入聚合性基,将其作为单体进行聚合而成的聚合物。作为可用作电子供体分子的聚合物的具体例,可列举具有下述结构的聚合物。下述式中,n为1以上的整数。但是,本发明中可用作电子供体分子的聚合物不应由该具体例限定性地解释。

[0188] [化12]

[0189]



[0190] (电子供体分子的含量)

[0191] 蓄光体中的电子供体分子的含量相对于电子供体分子与电子受体分子的总摩尔数,优选未达60mol%,更优选未达30mol%,进而优选未达20mol%,进而更优选未达10mol%。另外,蓄光体中的电子供体分子的含量相对于电子供体分子与电子受体分子的总摩尔数,优选超过0.001mol%,更优选超过0.01mol%,进而优选超过1mol%。通过改变电子供体分子的含量,可控制蓄光体所发出的发光色。例如可见如下现象:越增加电子供体分子的含量,激发复合物形成变得越强而成为长波长的发光。通过利用此种现象,可控制蓄光体的发光色或发光时间。例如,在实施例中所使用的含有P02CzPh作为电子受体分子且含有TMB作为电子供体分子的蓄光体中,在TMB的含量未达30mol%的情况下,可观测到蓝色光,在TMB的含量超过30mol%的情况下,观测到黄色光。

[0192] (其它成分)

[0193] 本发明的蓄光体可仅由电子受体分子与电子供体分子构成,也可添加其它成分,也可含有使电子受体分子及电子供体分子、其它成分溶解的溶剂。作为其它成分,例如可列举:荧光材料、磷光材料或放射延迟荧光的发光材料(延迟荧光材料)等发光材料或载子捕获材料。此处,所谓“延迟荧光”,是指在通过能量供给而成为激发状态的化合物中产生自激发三重态向激发单重态的反向系间穿越后,自该激发单重态回到基态时所放射的荧光,且是迟于源自直接产生的激发单重态的荧光(为通常的荧光,所述延迟荧光以外的荧光)被观测到的荧光。

[0194] 通过在蓄光体中添加荧光材料,可控制发光波长。

[0195] 通过在蓄光体中添加磷光材料,可增加蓄光体所发出的磷光的比例,也可使磷光的比例为100%。

[0196] 另一方面,在蓄光体中添加有延迟荧光材料的情况下,因该延迟荧光材料而可产生自激发三重能量态向激发单重能量态的反向系间穿越,因此可使蓄光体所发出的荧光的比例增加,也可使荧光的比例为100%。

[0197] 作为添加至蓄光体中的磷光材料及延迟荧光材料,可选择公知的磷光材料及延迟荧光材料使用。

[0198] 在蓄光体中添加磷光材料或延迟荧光材料的情况下,磷光材料及延迟荧光材料的添加量分别相对于蓄光体的总质量,优选未达50mol%,更优选未达25mol%,进而优选0.001~10mol%。

[0199] 另外,也可在蓄光体中添加载子捕获材料。通过添加载子捕获材料,而产生自通过电荷分离产生的电子受体分子的自由基阳离子向载子捕获材料的电子移动,从而可于载子捕获材料中更稳定地聚集电子。聚集于载子捕获材料中的电子通过热等能量而再次回到电子受体分子,于电子供体材料的界面进行再结合,由此获得蓄光发光。

[0200] 作为载子捕获材料,优选其LUMO能阶与电子受体分子的LUMO能阶接近的材料。载

子捕获材料的LUMO能阶优选比电子受体分子的LUMO能阶低0.001eV以上,更优选低0.01eV以上,进而优选低0.1eV以上。另外,载子捕获材料的LUMO能阶与电子受体分子的LUMO能阶的差优选0.5eV以下,更优选0.4eV以下,进而优选0.3eV以下。

[0201] (发光的态样)

[0202] 本发明的蓄光体通过照射光,而即便在停止光照射后也可长时间持续发光(余辉)。

[0203] 蓄光体的发光至少包含来自电子供体分子与电子受体分子缔合所形成的激发复合物的发光、或来自作为其它成分添加的发光材料(荧光材料、磷光材料、延迟荧光材料中的至少一种)的发光,也可包含来自未与电子受体分子缔合的电子供体分子的发光、或来自未与电子供体分子缔合的电子受体分子的发光。发光的光可为荧光及磷光的任一种,也可可为荧光与磷光两者,也可进而包含延迟荧光。

[0204] 用以自蓄光体获得余辉的激发光可为太阳光,也可为来自出射特定波长范围的光的人工光源的光。

[0205] 为了自蓄光体获得余辉而进行的光照射的时间优选1 μ 秒以上,更优选1m秒以上,进而优选1秒以上,进而更优选10秒以上。由此,可充分地生成自由基阴离子与自由基阳离子,而可在停止光照射后长时间持续发光。

[0206] (蓄光体的形态)

[0207] 本发明的蓄光体只要具有电子受体分子与电子供体分子即可,其形态并无特别限定。因此,可为混合有电子受体分子与电子供体分子的混合物,也可电子受体分子与电子供体分子分别存在于不同区域。作为混合有电子受体分子与电子供体分子的混合物,例如可列举:使电子受体分子与电子供体分子溶解于溶剂中而获得的溶液、或含有电子受体分子与电子供体分子的薄膜(蓄光膜)。另外,作为电子受体分子与电子供体分子分别存在于不同区域的例,可列举:具有含有电子受体分子的100质量倍以上的量的电子供体分子的区域与含有电子供体分子的100质量倍以上的量的电子受体分子的区域蓄光体;具有不含电子受体分子而含有电子供体分子的区域与不含电子供体分子而含有电子受体分子的区域蓄光体;这些两个区域相接的蓄光体;这些区域为层状(包含薄膜)的蓄光体。

[0208] 使用有电子受体分子与电子供体分子的薄膜可通过干式制程、湿式制程的任一制程而成膜。例如,可为在加热熔融的电子受体分子的熔融液中添加电子供体分子并混合,进行冷却而获得的玻璃状薄膜。通过利用湿式制程进行成膜时所使用的溶剂只要为对于成为溶质的电子受体分子或电子供体分子具有相容性的有机溶剂即可。可使用有机溶剂,例如制备电子受体分子与电子供体分子的混合溶液,或制备仅溶解有电子受体分子的溶液,或制备仅溶解有电子供体分子的溶液。如果将混合溶液涂布于支持体上并加以干燥,则可形成电子受体分子与电子供体分子的混合薄膜,另外,也可通过在支持体上依序涂布电子受体分子的溶液与电子供体分子的溶液并加以干燥,而将电子受体分子的薄膜与电子供体分子的薄膜以相接的方式形成(电子受体分子的溶液与电子供体分子的溶液的涂布顺序不分先后(In no particular order))。

[0209] 薄膜的平面形状可视用途而适当选择,例如可为如正方形、长方形等多角形状、真圆状、椭圆状、长圆状、半圆状的连续形状,也可为与几何学花纹或文字、图形等相对应的特定图案。

[0210] [蓄光元件]

[0211] 本发明的蓄光元件是在支持体上具有本发明的蓄光体。蓄光体通常制成膜状并形成在支持体上。形成在支持体上的膜可为单一膜,也可包含多个膜。单一膜、或多个膜中的一部分膜可设为含有电子受体分子与电子供体分子两者的膜。另外,也可将多个膜中的一部分膜设为含有电子受体分子而不含电子供体分子的膜,将另一部分膜设为含有电子供体分子而不含电子受体分子的膜。此时,这两种膜也可以相接的方式构成。

[0212] 关于蓄光体,可参照蓄光体的栏的相应记载。此外,关于蓄光膜的形态,可参照蓄光体的形态的栏的关于薄膜的记载。

[0213] 关于支持体,没有特别限制,只要为蓄光材料所惯用的支持体即可。作为支持体的材料,例如可列举:纸、金属、塑料、玻璃、石英、硅等。由于也可形成在有可挠性的支持体上,所以也可视用途而形成各种形状。

[0214] 蓄光膜优选整体由密封材覆盖。密封材可使用玻璃、环氧树脂等水或氧的透过率较低的透明材料。

[0215] 根据本发明,可提供透明的蓄光体。因此,与以往的无机材料不同,能够使用、应用于多种用途。例如,可通过以由玻璃等透明材料形成的两块支持体夹持本发明的透明的蓄光体,而形成透明的蓄光板等。如果调节支持体的透明性,则也可制成半透明的蓄光板。另外,根据本发明,也可通过积层发光色不同的透明蓄光膜而调整向外部发射的光的色调。

[0216] [蓄光组合物的用途]

[0217] 本发明的蓄光组合物只要将作为有机化合物的电子供体分子、电子受体分子及发光材料于溶剂中混合并进行涂布即可构成蓄光品。因此,本发明的蓄光组合物与使用含有稀有元素的无机材料的高温煅烧、微粒化及分散步骤而构成蓄光品的无机蓄光材料相比,具有如下优点:材料筹措较容易,并且将蓄光品的制造成本抑制为较低,另外,可使蓄光品具有透明性、可挠性、柔软性。因此,本发明的蓄光组合物除可用于一般的蓄光品以外,还可有效利用所述特征而实现至今未出现的新颖用途。

[0218] 例如,本发明的蓄光组合物可通过适当选择电子供体分子及电子受体分子,而于跨越蓝色光~近红外线区域的较广波长范围中实现特定的发光波长。其中,发出绿色光的蓄光组合物由于绿色的视感强度较强,所以可有效地用作标识用的蓄光涂料。另外,发出红色~近红外区域的光的蓄光组合物由于其波长区域的光易于透过活体,所以作为用于生物成像的标识材料有用。进而,通过组合使用各种发光色的蓄光组合物,可提供设计性优异的物品,又也可应用于护照等公文防伪系统等。

[0219] 另外,可通过使本发明的蓄光组合物溶解于溶剂中,而构成涂布性优异的蓄光涂料。可通过将此种蓄光涂料整面地涂布于道路或建筑物内装面,而实现无需电源的大规模蓄光照明。另外,在用该蓄光涂料划出车道外侧线的情况下,即便在黑暗中也可识别车道外侧线,可显著地提高车辆通行的安全性。进而,如果使用以该蓄光涂料绘制的安全引导标识,则可在灾害时实现持续长时间的安全的避难引导,除此以外,还可将该蓄光涂料涂布于节能照明、住宅建筑材料、铁道、移动式机器等而构建灾害时避难系统。

[0220] 另外,含有本发明的蓄光组合物的蓄光涂料也可用作印刷用油墨。由此,可获得设计性优异,且可用于黑暗或灾害时的引导的印刷物。此种蓄光印刷用油墨例如可优选地用于用以封皮、封装体、海报、POP(point of purchase,购买点)、标签、向导招牌、避难引导指

示牌、安全用品、防盗用品的印刷。

[0221] 另外,通过使用电子受体分子、电子供体分子及发光材料的至少任一种为聚合物的蓄光组合物(蓄光聚合物)、或在本发明的蓄光组合物中添加有市售的半导体性聚合物的组合物,可获得蓄光成形品。

[0222] 作为此种蓄光成形品,例如可列举:以电饰招牌、商品显示器、液晶背光源、照明显示器、照明器具外罩、交通标识、安全标识、夜间视认性提升构件、标志牌、屏幕、反射板或计器零件等汽车零件、娱乐设施的游戏道具或玩具、笔记型电脑、行动电话等移动式机器为首的汽车室内或建筑物内的标示按钮、钟表的表盘、配件(Accessory)类、文具类、运动用品、各种电气、电子、OA(Office Automation、办公自动化)机器等领域中的壳体或开关、按钮类等。

[0223] 另外,本发明的蓄光组合物的由于透明性优异,所以可通过将该蓄光组合物涂布于玻璃的表面,或将蓄光组合物与树脂的混合物成形为薄板状,而实现具有蓄光功能的调光窗。进而,在积层有包含蓄光组合物的薄板与反射板的情况下,可获得高亮度的蓄光板。此种蓄光板可以发光引导瓷砖的形式用于伴随各种灾害的避难道路构件、阶梯段板、阶梯竖板(riser)、框材、槽盖材、室外停车场构件、港口扩充构件、道路设施安全构件、高处作业支架构件、海上浮动设施支架构件、山岳散步道相关构件、耐盐害性耐候招牌等。

[0224] 另外,可通过将本发明的蓄光组合物涂布于纤维,而获得蓄光纤维或使用其的布类或蓄光衣物类。作为此种蓄光纤维品,可列举:夜间用作业服、帽子、紧急通道用地毯、新娘(bridal)服装、壁挂、车辆用内装材等。

[0225] 此外,本发明的蓄光组合物也可构成蓄光膜、蓄光带、蓄光密封件、蓄光建筑材料、蓄光喷雾剂等各种素材。所有素材中均可由有机化合物构成各成分,由此色彩的选择面较广,可对各素材赋予透明且柔软的性状,而可制成设计性或标识性、操作性优异者。例如,蓄光膜可广泛地用作避难引导或防灾物品的包装材。

[0226] 进而,本发明的蓄光体其电荷分离状态为长寿命。因此,可在广泛领域中用于各种用途。例如,本发明的蓄光体可应用于通过光能而形成电荷分离状态并引入物质生产的人工光合成领域。另外,本发明的蓄光体也可有效地用作响应热能或机械能(mechanical energy)的元件。例如,作为响应热能的元件,可列举:通过激发光的照射而使蓄光体成为电荷分离状态后,施加热而瞬间发光的热开关。另外,作为响应机械能的元件,可列举:通过对已成为电荷分离状态的蓄光体施加压力等机械能而进行发光的元件、或通过对已成为电荷分离状态的蓄光体施加压力等机械能而使发光状态产生变化的元件。

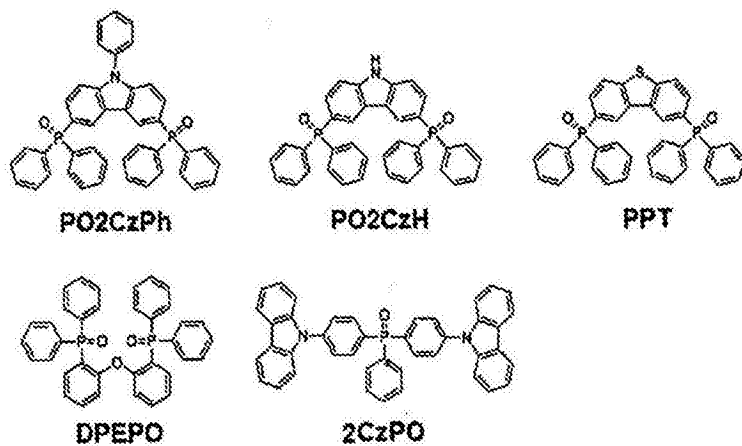
[0227] [实施例]

[0228] 以下列举实施例而进一步具体说明本发明的特征。以下所示的材料、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨,则可适当进行变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的具体例限定性地解释。此外,关于激发光,是使来自150W的水银氙气灯的光通过300nm、320nm、340nm、365nm的任一种带通滤波器及800nm以上的红外线截止滤光镜而使用。另外,发光光谱、余辉光谱及发光寿命的测定是使用分光测定装置(滨松光子学公司制造:PMA-50)、多道分光计(海洋光学公司制造:QE-Pro)、光电倍增管(滨松光子学公司制造:C13366-1350GA)、万用表(是德公司制造:34461A)而进行。

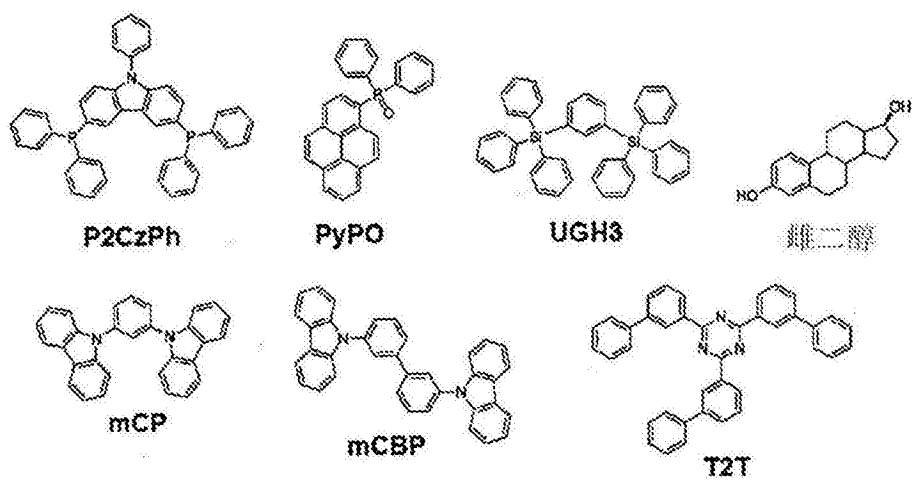
[0229] [本实施例中评价过特性的化合物]

[0230] 将于本实施例中评价过特性的化合物示于以下。

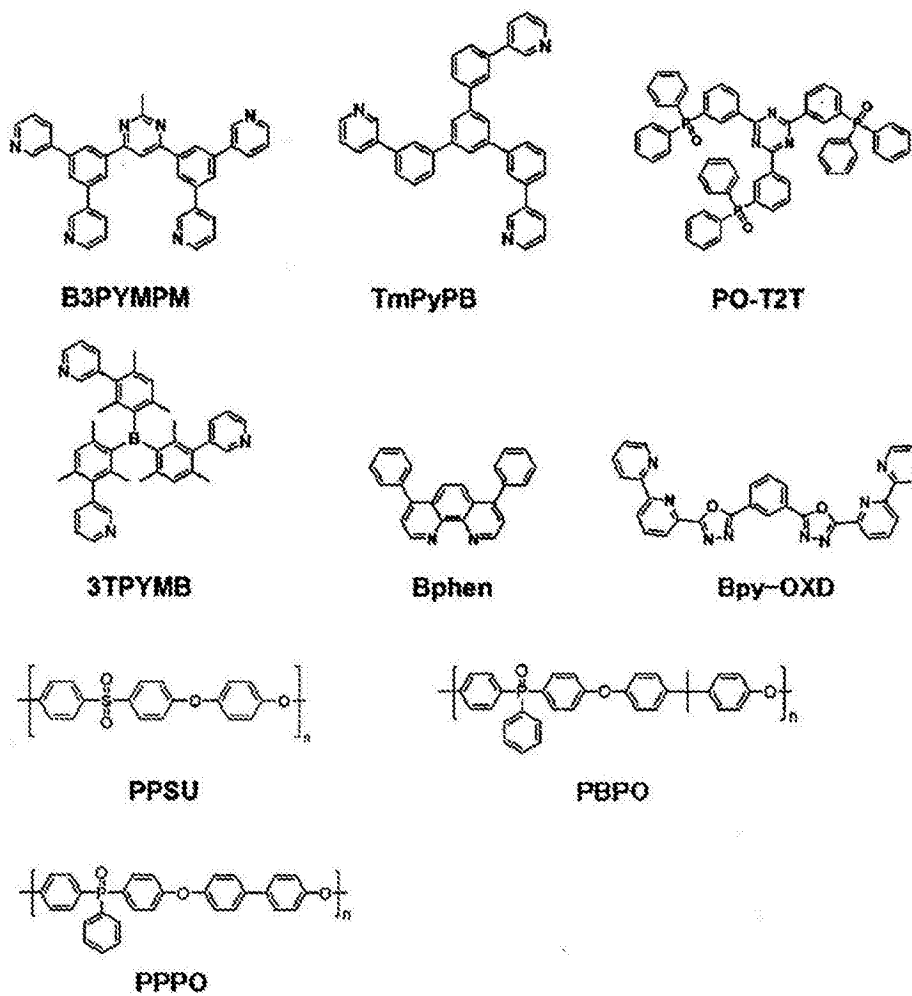
[0231] [化13-1]



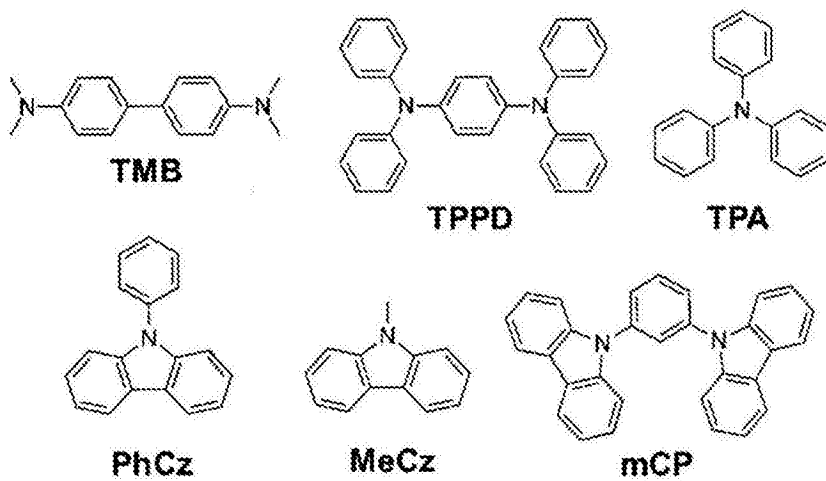
[0232]



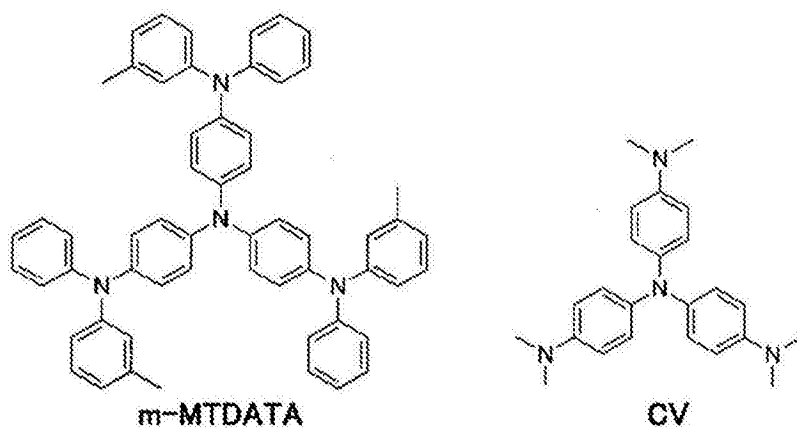
[0233] [化13-2]



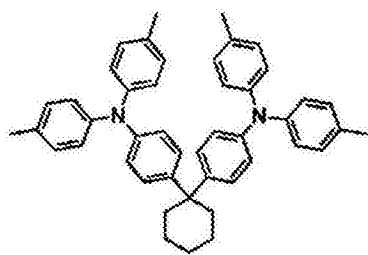
[0235] [化14-1]



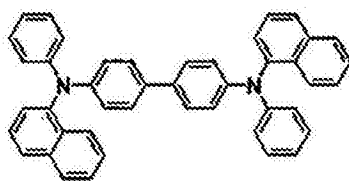
[0236]



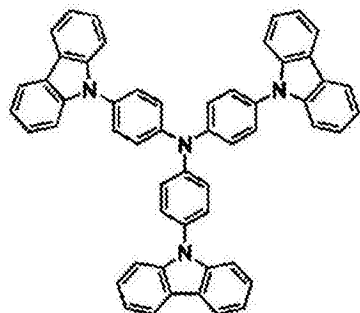
[0237] [化14-2]



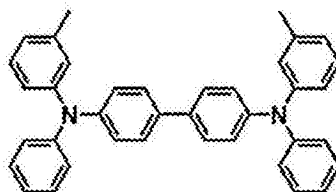
TAPC



NPD

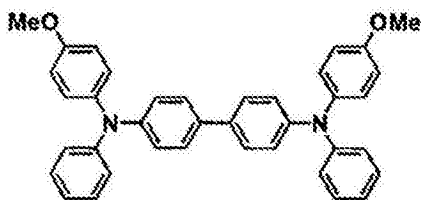


TCTA

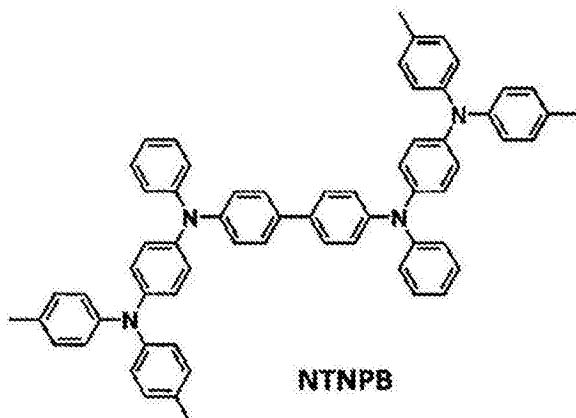


TPD

[0238]



MeO-TPD



NTNPB

[0239] (实施例1) 含有包含P02CzPh的电子受体分子与包含TMB的电子供体分子的蓄光体的制作与评价

[0240] 于氮气环境的手套箱中,将石英基板加热至P02CzPh的熔点以上(300℃以上)的温度,使P02CzPh于该石英基板上熔解。于该P02CzPh的熔融液中以10mol%的浓度添加TMB并混合,进行急冷,由此形成玻璃状态的蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。关于所制作的蓄光膜,将紫外线吸收光谱(Abs)的结果、及于室温下测定基于通过340nm激发光的发光光谱所得的结果示于图2。

[0241] 又,另外地将TMB的浓度变更为40mol%,除此以外,以与所述相同的方式形成P02CzPh与TMB的蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。

[0242] 关于所制作的各蓄光膜,将在室温下测定通过基于340nm激发的发光光谱所得的结果示于图3。

[0243] 另外,所制作的蓄光膜中,针对将TMB浓度设为10mol%的蓄光膜,在10~400K的温度下照射340nm激发光3分钟后,停止光照射,测定其后的发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间的对数而制成双对数图表,将制成双对数图表所得的结果示于图4。

[0244] 此处,将在照射光的期间、及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后进行拍摄所得的蓄光膜的照片示于图9。图9中的各照片分别为含有其下方所示的化合物作为电子受体分子的蓄光膜的照片,实施例1中所制作的蓄光膜的照片是“P02CzPh”所示的照片。

[0245] (比较例1) P02CzPh溶液的制备与评价

[0246] 在氮气环境的手套箱中,使P02CzPh溶解于2-甲基四氢呋喃或二氯甲烷中而制备溶液(浓度 10^{-5} M)。

[0247] 将针对所制备的P02CzPh的2-甲基四氢呋喃溶液,通过340nm激发光在300K下测定荧光光谱所得的结果、在77K下测定磷光光谱所得的结果、在77K下测定发光光谱(合并所有发光所得的发光光谱)所得的结果、及针对P02CzPh的二氯甲烷溶液,测定紫外线吸收光谱(Abs)所得的结果示于图5。

[0248] 另外,针对该TMB的2-甲基四氢呋喃溶液,在77K下照射340nm激发光3分钟后,停止光照射,测定其后的磷光发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间而制成单对数图表,将制成单对数图表所得的结果示于图7。

[0249] (比较例2) TMB溶液的制备与评价

[0250] 在氮气环境的手套箱中,使TMB溶解于2-甲基四氢呋喃、二氯甲烷或甲苯中而制备溶液(浓度 10^{-5} M)。

[0251] 将针对所制备的TMB的2-甲基四氢呋喃溶液,通过340nm激发光在300K下测定荧光光谱所得的结果、在77K下测定磷光光谱所得的结果、在77K下测定发光光谱(合并所有发光的发光光谱)所得的结果、及针对TMB的二氯甲烷溶液,测定紫外线吸收光谱(Abs)所得的结果示于图6。

[0252] 另外,针对该TMB的2-甲基四氢呋喃溶液,在77K下照射340nm激发光3分钟后,停止光照射,测定其后的磷光发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间而制成单对数图表,将制成单对数图表所得的结果示于图7。

[0253] 图2的发光光谱与图5及图6的发光光谱的任一者均不吻合,因此确认到来自实施例1中所制作的P02CzPh与TMB的蓄光膜的发光是激发复合物发光。另外,于图3中,TMB的添加浓度不同的蓄光体彼此的发光极大波长存在差异,因此确认到发光色根据TMB的添加浓度产生变化。

[0254] 其次,根据发光强度的经时变化来看,图4的相对于时间绘制发光强度所得的双对数图表的斜率在任一温度条件下均为1。另一方面,根据图7的单对数图表可知,TMB的磷光强度衰减为一次指数函数衰减。由此确认到,实施例1中所制作的P02CzPh与TMB的蓄光膜的发光机制与TMB不同,是根据图1所示的发光机制而发光。

[0255] 另外,根据图9的照片表示,实施例1中所制作的P02CzPh与TMB的蓄光体即便在停止光照射后经过5分钟后仍看到余辉,具有优异的蓄光性能。

[0256] (实验例1) 其它化合物的作为电子受体分子的评价

[0257] 使用P02CzH、DPEPO、PPT、2CzP0、PyP0、P2CzPh、雌二醇、UGH3、mCP、mCBP或T2T代替P02CzPh,使各化合物溶解时,将石英基板加热至其熔点以上的温度,除此以外,以与实施例1相同的方式形成TMB浓度为10mol%的各种蓄光膜,分别以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。

[0258] 针对实验例1中所制作的蓄光膜中含有P02CzH、PPT、DPEPO、2CzP0作为电子受体分子的蓄光膜及实施例1中所制作的蓄光膜,在300K的温度下照射340nm激发光3分钟后,停止光照射,测定其后的发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间的对数而制成双对数图表,将制成双对数图表所得的结果示于图8。图8中的化合物名分别表示含有该化合物作为电子受体分子的蓄光体。

[0259] 另外,在室温下对实验例1中所制作的各蓄光膜照射340nm激发光3分钟后,停止光照射,在照射该光的期间及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后拍摄蓄光膜的照片。将该照片示于图9。图9中的各照片分别为含有其下方所示的化合物作为电子受体分子的蓄光膜的照片,例如“P02CzH”所示的照片是含有P02CzH作为电子受体分子的蓄光膜的照片。

[0260] 如图8所示,在含有P02CzH、PPT、DPEPO、2CzP0作为电子受体分子的蓄光膜中,相对于时间绘制发光强度所得的双对数图表是具有1左右的斜率的直线状。另外,根据图9的照片可知,在使用P02CzH、DPEPO、PPT、2CzP0代替P02CzPh的蓄光膜中,也与使用P02CzPh的蓄光膜同样地确认到余辉。尤其是在使用P02CzH、DPEPO、PPT的蓄光膜中,即便在停止光照射后经过5分钟后仍看到余辉。由此提示,含有这些化合物的蓄光膜也以与含有P02CzPh的蓄光膜相同的机制发光。另外,也确认到这些化合物作为与TMB组合的电子受体分子而有效地发挥功能。

[0261] (实验例2) 其它化合物的作为电子供体分子的评价

[0262] 使用TPPD、TPA、PhCz、MeCz或mCP代替TMB,除此以外,以与实施例1相同的方式形成各电子供体分子的浓度为10mol%的各种蓄光膜,分别以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。

[0263] 在室温下对实验例2中所制作的各蓄光膜照射340nm激发光3分钟后,停止光照射。将在照射光的期间及停止光照射后的5秒后、5分钟后、20分钟后拍摄所得的蓄光膜的照片示于图10。图10中的各照片分别为含有其下方所示的化合物作为电子供体分子的蓄光膜的照片,例如“TPPD”所示的照片是含有TPPD作为电子供体分子的蓄光膜的照片。

[0264] 根据图10的照片可知,在使用TPPD代替TMB的蓄光膜中,也与使用TMB的蓄光膜同样地看到余辉。由此提示,含有该化合物的蓄光膜也以与含有TMB的蓄光膜相同的机制发光。另外,也确认到TPPD作为与P02CzPh组合的电子供体分子而有效地发挥功能。

[0265] (实验例3) 电子供体分子的浓度的研究

[0266] 将添加在P02CzPh的熔融液中的TMB的浓度在0~100mol%的范围内变更,除此以外,以与实施例1相同的方式制作各种蓄光膜,分别以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。

[0267] 在室温下对实验例3中所制作的各蓄光膜照射340nm激发光3分钟后,停止光照射。将在照射光的期间及停止光照射后5秒后、5分钟后、20分钟后拍摄所得的蓄光膜的照片示于图11。

[0268] 自图11的照片可知,在电子供体分子为1~60mol%的情况下看到余辉,在1~30mol%的情况下可见更明亮的余辉,尤其是在1~20mol%的情况下,即便在停止光照射后经过5分钟后仍看到余辉。由此可知,电子供体分子的含量相对于电子受体分子与电子供体分子的总摩尔数优选1~60mol%,更优选1~30mol%,进而优选1~20mol%。

[0269] (实施例2) 含有包含PPT的电子受体分子与包含TMB的电子供体分子的蓄光体的制作与评价

[0270] 在该实施例中,进而对实验例1中确认过蓄光性能的以PPT为电子受体分子的蓄光体评价特性。

[0271] 使用PPT代替P02CzPh,将添加于其熔融液中的TMB的浓度设为1mol%,除此以外,以与实施例1相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。

[0272] 将针对所制作的蓄光膜测定紫外可见吸收光谱(Absorption)所得的结果、检测波长510nm下测定激发光谱(excitation)所得的结果、在300K下测定基于340nm激发光的发光光谱(PL)及余辉光谱(LPL)所得的结果的示于图12。此处,“发光光谱(PL)”是在照射激发光中所观测到的发光的发光光谱,“余辉光谱(LPL)”是自停止激发光照射的时点开始5秒后所测得的发光光谱。另外,将针对在1~50mol%的范围内改变TMB浓度而形成的蓄光膜测定发光光谱(PL)所得的结果示于图13。此处,图13及下述图20的测定中所使用的TMB浓度为5mol%、10mol%、20mol%或50mol%的蓄光膜是除变更添加于熔融液中的TMB的浓度以外,以与该实施例2中其它测定中所使用的蓄光膜(TMB浓度:1mol%)相同的方式形成的蓄光膜。

[0273] 另外,在300K下对所制作的TMB浓度为1mol%的蓄光膜照射340nm激发光(500μW)60秒后,停止光照射,测定其后的发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间的对数而制成双对数图表,将制成双对数图表所得的结果示于图14。另外,将自停止激发光照射的时点开始1秒后所测得的瞬态吸收光谱示于图15。进而,将在自停止激发光照射的时点直至30分钟为止的期间逐次拍摄所得的蓄光膜的照片示于图16。

[0274] 另外,将针对图14的发光强度的经时变化,改变激发光强度所测得的结果示于图17,将改变激发光的照射时间所测得的结果示于图18,将改变测定环境的温度所测得的结果示于图19,将针对将TMB浓度设为1mol%、5mol%、20mol%或50mol%的各蓄光膜所测得的结果示于图20。此处,关于在图17、19、20中变更的项目以外的条件,是与图14所示的发光强度的经时变化的测定条件(激发光强度:500μW,激发光的照射时间:60秒,测定环境的温度:300K)相同。图18的发光强度的经时变化是在激发光强度:10μW,测定环境温度:300K下测得。

[0275] (比较例3) PPT及TMB的各甲苯溶液的制备与评价

[0276] 在氮气环境的手套箱中,使PPT溶解于甲苯中而制备溶液(浓度 1×10^{-5} M)。

[0277] 另外,在氮气环境的手套箱中,使TMB溶解于甲苯中而制备溶液(浓度 1×10^{-5} M)。

[0278] 将针对所制备的PPT及TMB的各甲苯溶液测定紫外可见吸收光谱所得的结果、通过340nm激发光在300K下测定荧光光谱所得的测定结果、在77K下测定磷光光谱所得的结果示于图23。

[0279] 另外,在77K下对该PPT及TMB的各甲苯溶液照射340nm激发光60秒后,停止光照射,

测定其后的磷光发光强度的经时变化。针对该发光强度的经时变化,纵轴选用发光强度的对数,横轴选用经过时间而制成单对数图表,将制成单对数图表所得的结果示于图24。

[0280] 在以上的实施例2及比较例3的测定结果中,首先,图12的发光光谱(PL)与图23的发光光谱的任一者均不一致、及图13中发光波长的位置取决于TMB的添加浓度而位移,根据以上情况确认到,来自实施例2中所制作的PPT与TMB的蓄光膜的发光为激发复合物发光。此外,确认到该蓄光膜的发光光谱(PL)及余辉光谱(LPL)即便在10~400K之间改变测定环境温度(样本温度)也不会变化。

[0281] 其次,根据图14所示的余辉的发光强度的经时变化来看,相对于时间绘制发光强度所得的双对数图表的斜率为1。另一方面,在所述比较例2中也确认到,TMB的磷光强度衰减为一次指数函数衰减(参照比较例2的图7、比较例3的图24)。由此确认到,实施例2中所制作的PPT与TMB的蓄光膜也发光机制与TMB不同,是根据图1所示的发光机制而发光。

[0282] 另外,图15的瞬态吸收光谱相当于通过光激发而生成的活性种的吸收光谱,根据该吸收光谱来看,在作为自由基阳离子的吸收带的600~1400nm看到波峰。由此确认到,在经光激发的蓄光膜中生成电子供体的自由基阳离子。

[0283] 另外,根据图16的照片也可知,实施例2中所制作的PPT与TMB的蓄光膜即便在停止光照射后经过30分钟后也观测到余辉,而具有优异的蓄光性能。

[0284] 进而,根据图17~20的发光强度的经时变化的倾向显示,来自该蓄光膜的发光(余辉)在激发光强度依存性、激发时间依存性、样本温度依存性及电子供体浓度依存性的方面存在通常的发光体中不可见的特征。

[0285] 首先,关于激发光强度依存性,如果为来自通常的发光体的发光,则发光与激发光强度一同变强,但如果超过某程度的激发光强度,则出现发光强度饱和的倾向。另一方面,根据图17来看,关于该蓄光膜,即便提高激发光强度,发光强度也不会饱和而是变强,另外,即便为10 μ W的较弱的激发光,也可发现充分的强度的发光。极具特征的是,尤其是即便为较弱的激发光,也可观测到充分强度的发光。

[0286] 其次,通常的发光体的发光强度并不依存于激发时间,即便延长激发时间,发光强度也不会改变。相对于此,根据图18可知,关于该蓄光膜,越延长激发时间,发光寿命与发光强度越增加。其表示:通过光激发而载子(自由基阳离子自由基阴离子)生成且聚集。

[0287] 其次,根据图19所示的样本温度依存性来看,可知在10~300K的范围内,发光强度几乎不产生变化。由此可知,该蓄光膜可在较广的温度范围内发挥蓄光性能,即便在室温下也可充分地发挥作为蓄光体的功能。

[0288] 关于图20所示的电子供体浓度依存性,发现如下倾向,即如果提高电子供体浓度,则发光寿命变短的。认为其原因在于:如果作为电子供体分子的TMB的浓度较大,则通过光激发而生成的电子供体分子的自由基阳离子与电子受体分子的自由基阴离子的距离变短,因此其再结合概率变大,从而因提前发光而被消耗。

[0289] (实施例3) 含有包含TMB的电子供体分子与各种电子受体分子的蓄光体的制作与评价

[0290] 在实施例2中,使用作为电子受体分子的B3PYMPM、TmPyBP、T2T、P0-T2T、3TPYMB、Bphen、Bpy-OXD代替与作为电子供体分子的TMB组合使用的PPT,以与实施例2相同的方式制作蓄光体,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的各蓄

光体的发光光谱示于图21,将发光强度的经时变化示于图22。

[0291] (实施例4) 含有包含m-MTDATA的电子供体分子与各种电子受体分子的蓄光体的制作与评价

[0292] 于实施例2中,使用m-MTDATA代替作为电子供体分子的TMB,且使用PPT、TmPyPB、3TPYMB、B3PYMPM、Bpy-OXD作为电子受体分子,除此以外,以与实施例2相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的各蓄光体的发光光谱示于图25,将发光强度的经时变化示于图26。

[0293] (实施例5) 含有包含PPT的电子受体分子与包含CV的电子供体分子的蓄光体的制作与评价

[0294] 在实施例2中,使用CV代替与作为电子受体分子的PPT组合使用的作为电子供体分子的TMB,除此以外,以与实施例2相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的蓄光体的发光光谱示于图27,将发光强度的经时变化示于图28。

[0295] (实施例6) 含有包含PPT的电子受体分子与各种电子供体分子的蓄光体的制作与评价

[0296] 在实施例2中,使用TMB、m-MTDATA、TAPC、TPD、MeO-TPD、NTNPB作为与作为电子受体分子的PPT组合使用的电子供体分子,以与实施例2相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的蓄光体的发光光谱示于图29,将发光强度的经时变化示于图30。

[0297] (实施例7) 含有包含B3PYMPM的电子受体分子与各种电子供体分子的蓄光体的制作与评价

[0298] 在实施例2中,使用B3PYMPM代替作为电子受体分子的PPT,使用TMB、m-MTDATA、NPD、TCTA作为电子供体分子,以与实施例2相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的蓄光体的发光光谱示于图31,将发光强度的经时变化示于图32。

[0299] (实施例8) 含有包含m-MTDATA的电子供体分子与包含PPSU的电子受体分子的蓄光体的制作与评价

[0300] 在氮气环境下,使PPSU (100mg;Aldrich制造,Tg=192℃) 溶解于1mL的N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP) 中,添加TMB或m-MTDATA (1mg)。滴注所获得的溶液,于200℃下退火,由此形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。将在与实施例2相同的条件下所测得的蓄光体的发光光谱示于图33,将发光强度的经时变化示于图34。

[0301] (实施例9) 含有包含TMB的电子供体分子与包含各种聚合物的电子受体分子的蓄光体的制作与评价

[0302] 在实施例8中,使用TMB代替作为电子供体分子的m-MTDATA,使用PBPO、PPSU、PPPO的各种聚合物作为电子受体分子,以与实施例8相同的方式形成蓄光膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。另外,作为参照实验,也形成使用TMB与环烯烃聚合物(日本ZEON制造的ZEONEX,以下简称为ZEO) 的膜,以玻璃基板与紫外线硬化树脂密封。ZEO用作不具有受体性的主体。将在与实施例2相同的条件下所测得的蓄光体的发光光谱示于图35,将发光强度的经时变化示于图36。在图35中,三角形表示吸收光谱,方形表示包含荧光与磷光的发光光

谱,圆形表示磷光的发光光谱。在使用PBPO、PPSU、PPP0的各种聚合物作为电子受体分子的情况下,首先观测到包含荧光与磷光的发光,继而仅观测到磷光,是以两个阶段衰减。另一方面,在使用ZE0的情况下,由于ZE0不具有受体性,所以未观测到蓄光,仅观测到初期的磷光。

[0303] [工业上的可利用性]

[0304] 本发明的蓄光体不依靠含有稀土类元素的无机物,通过特定的电子供体分子及电子受体分子的功能可长时间放射余辉。所以,根据本发明,可不使用稀有的稀土类元素,以简单的步骤制造蓄光体。因此,本发明的蓄光体在工业上的可利用性较高。

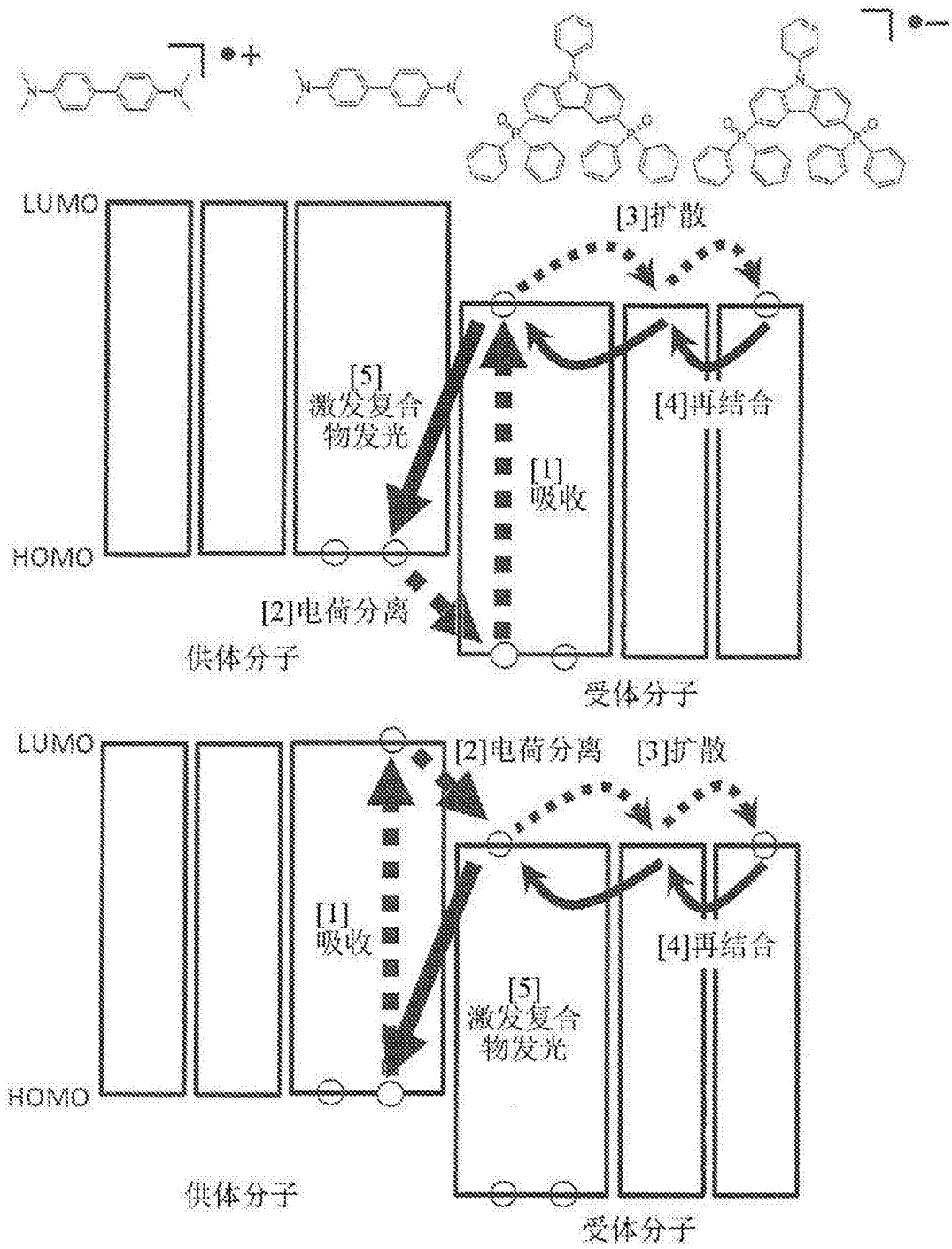


图1

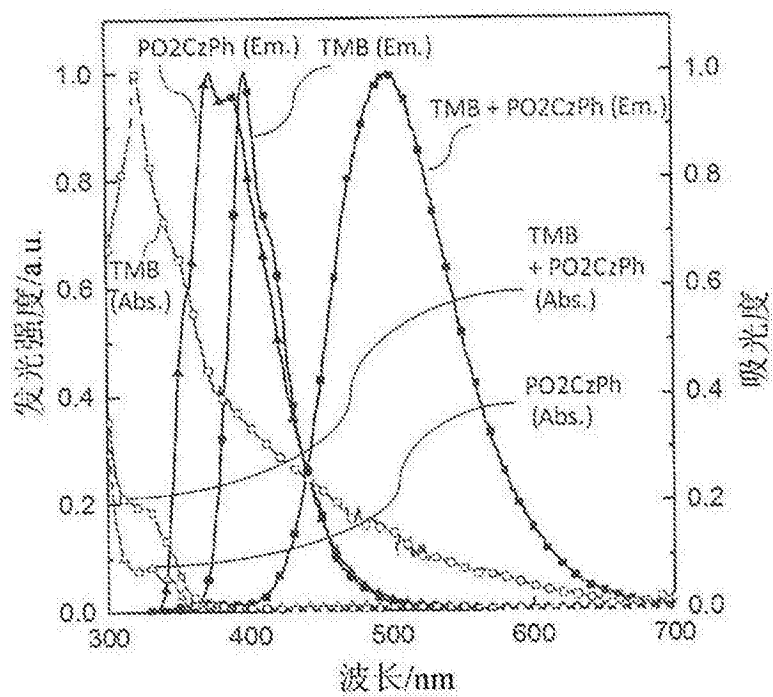


图2

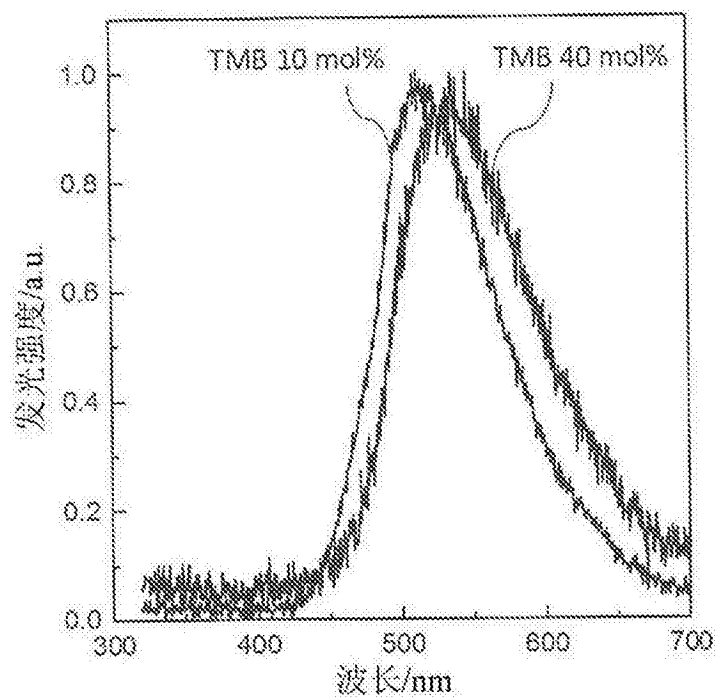


图3

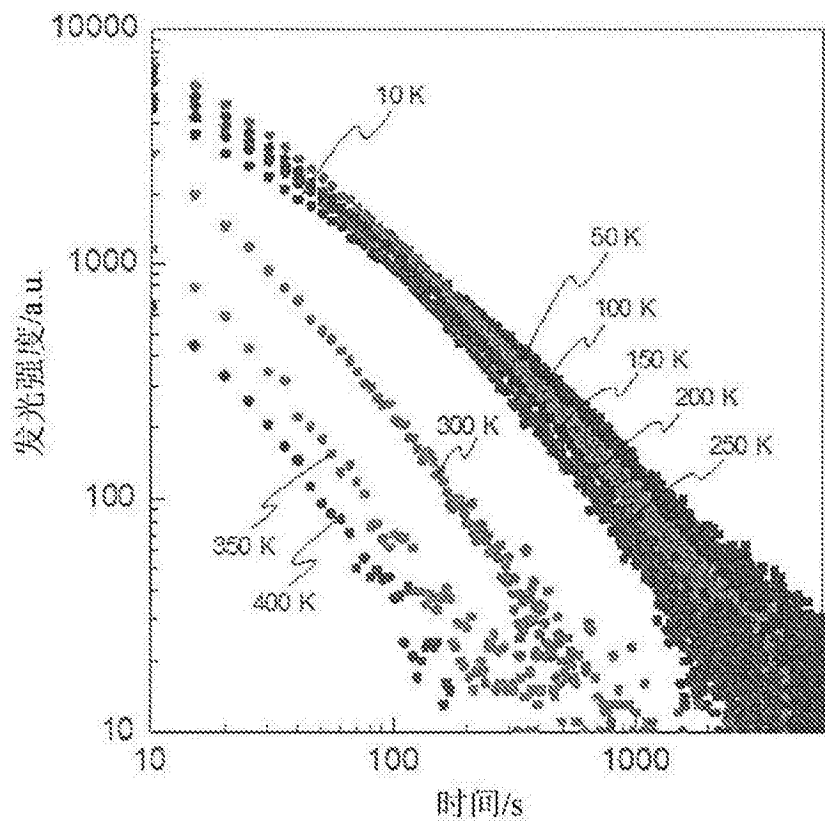


图4

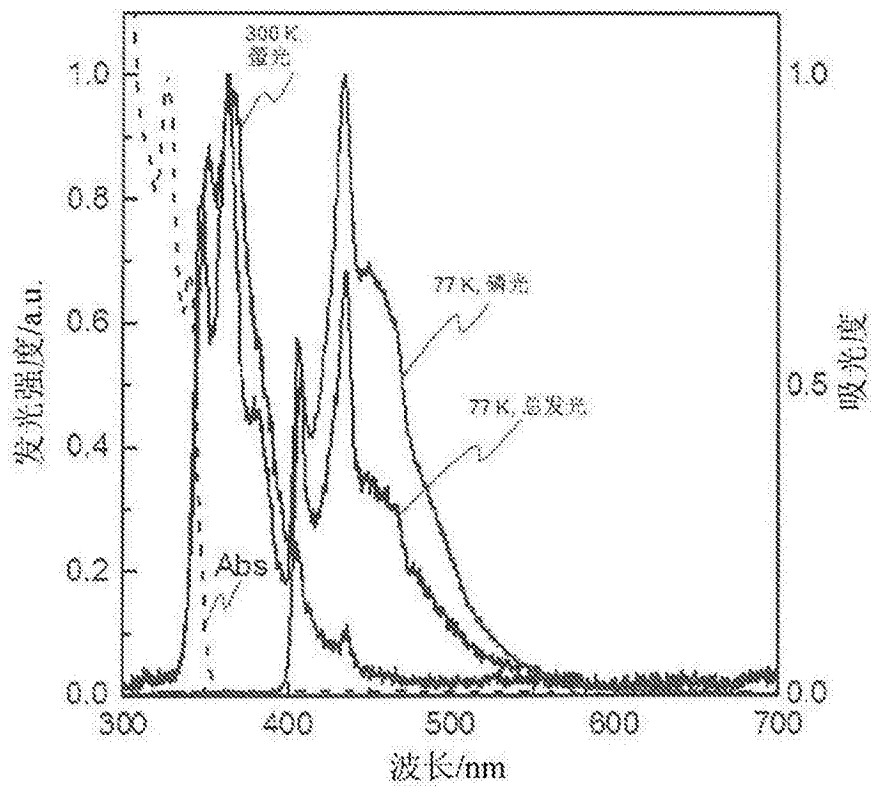


图5

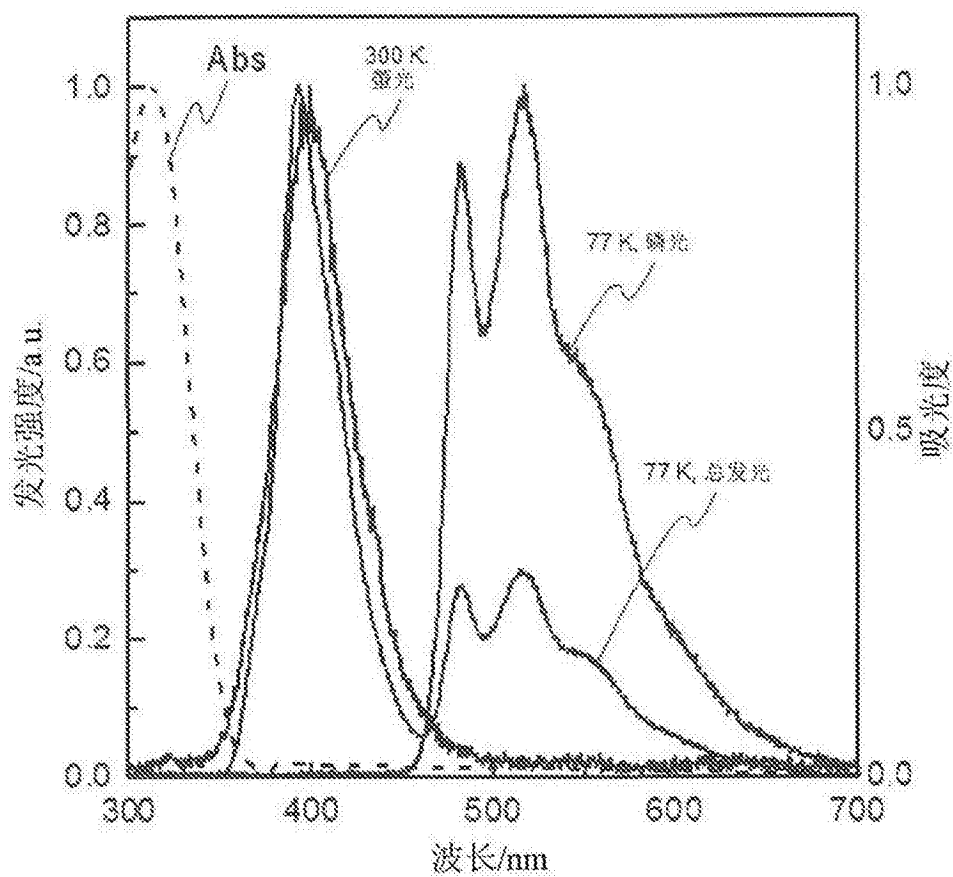


图6

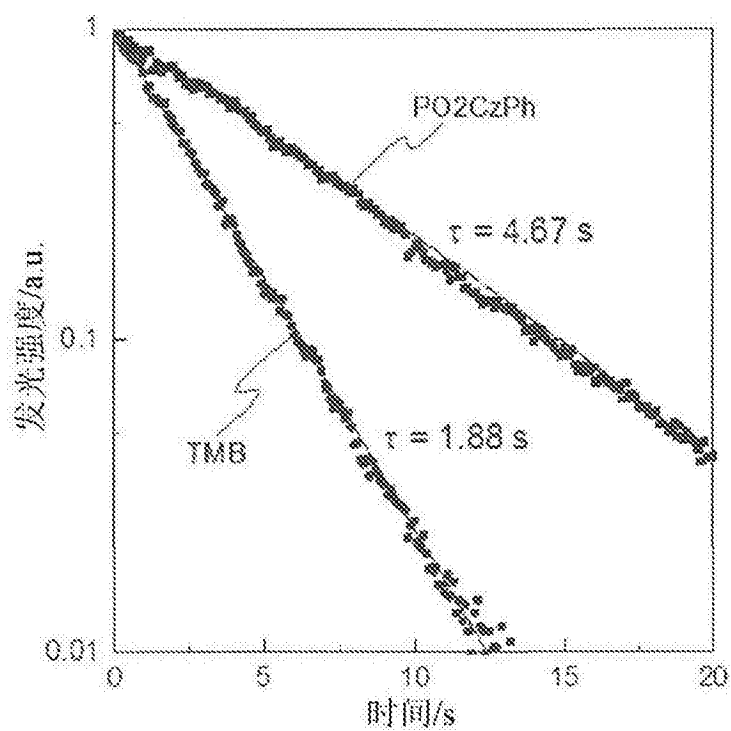


图7

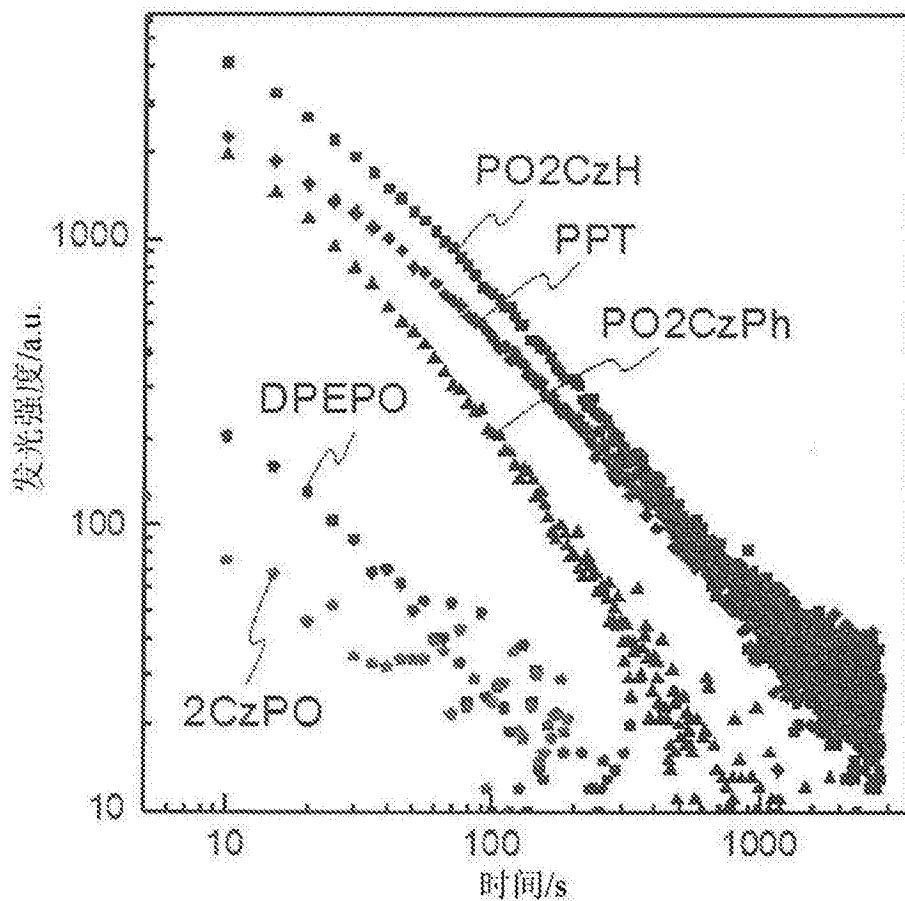


图8

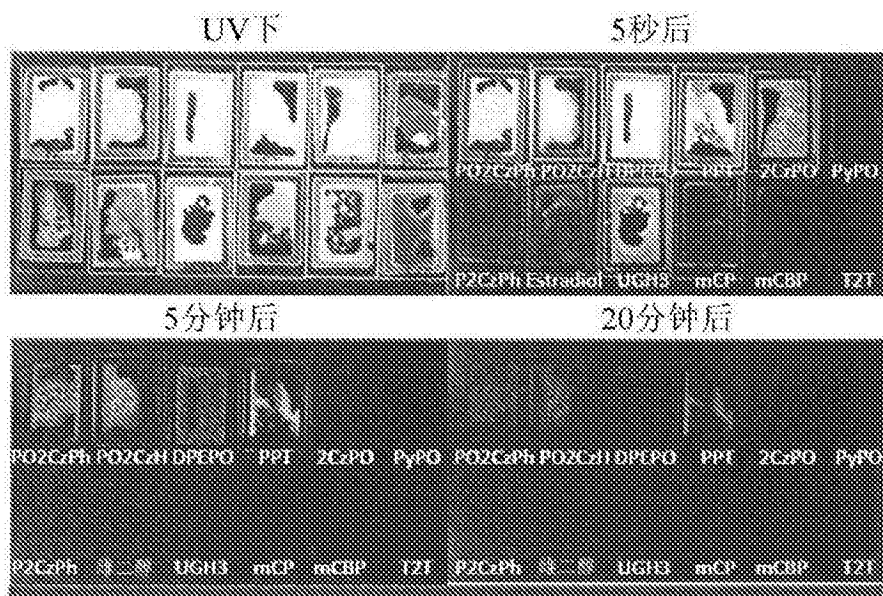


图9

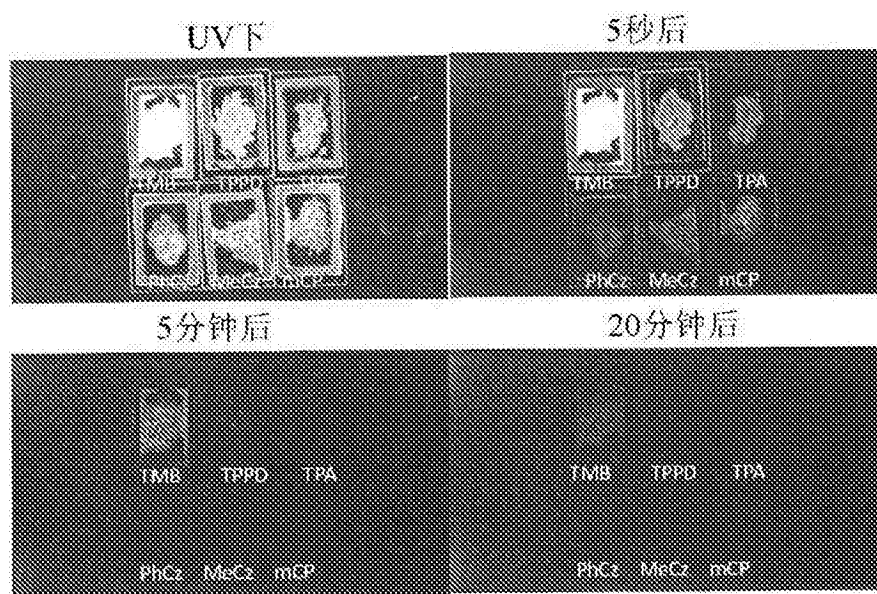


图10

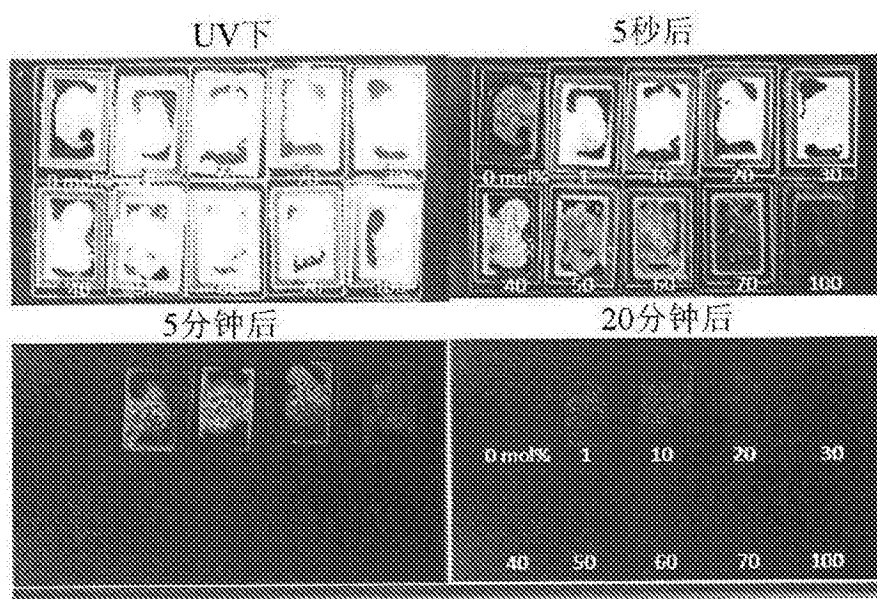


图11

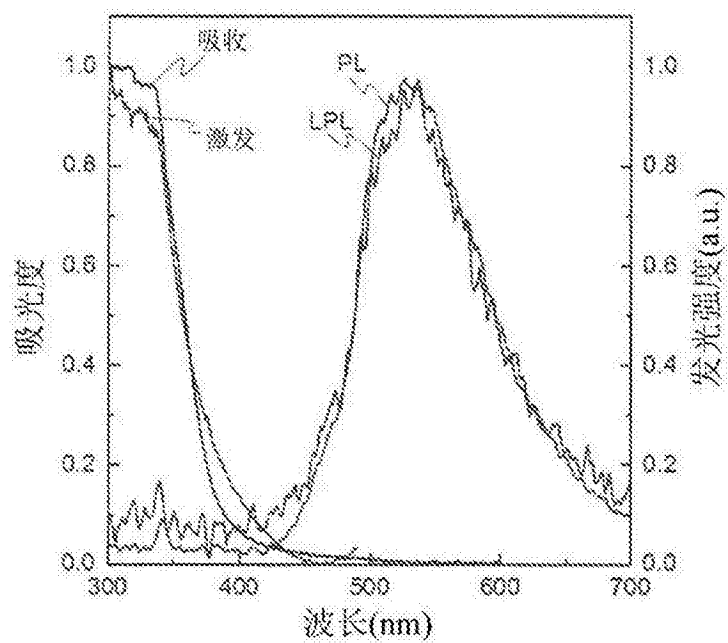


图12

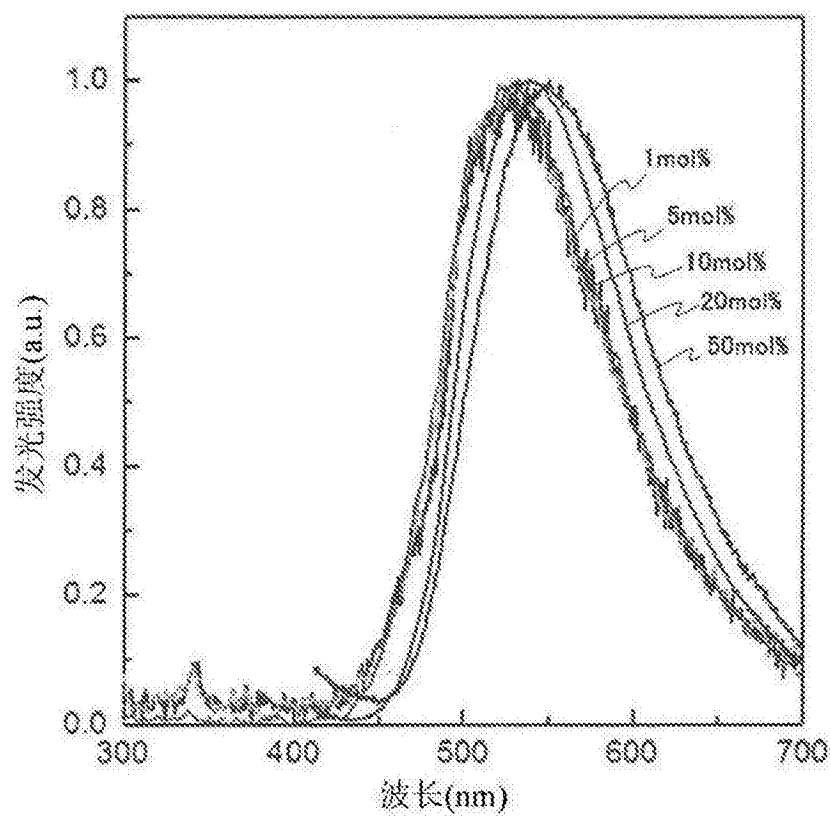


图13

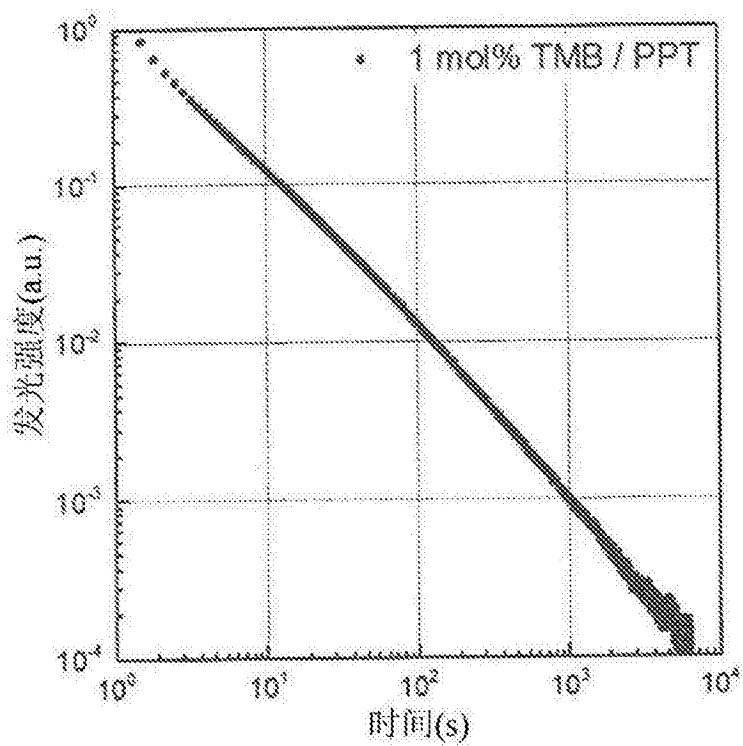


图14

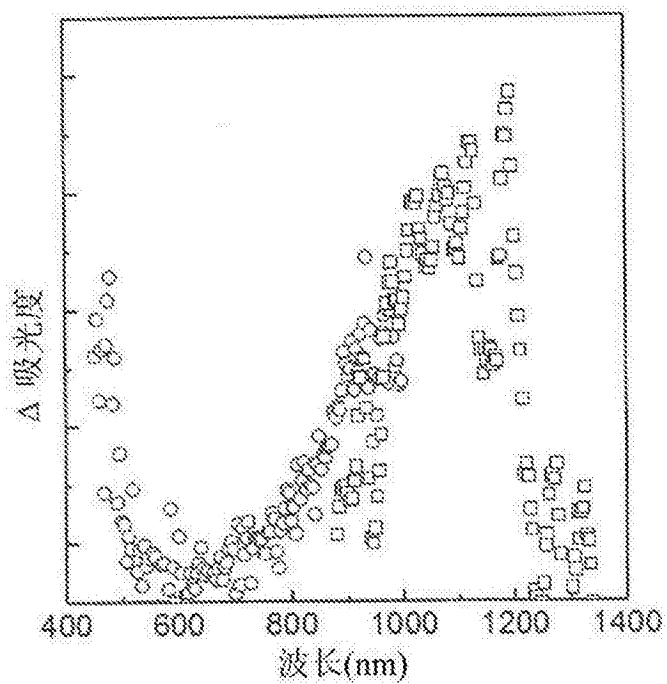


图15

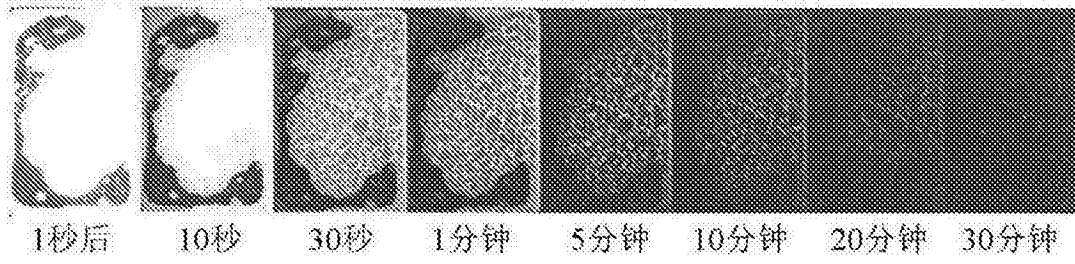


图16

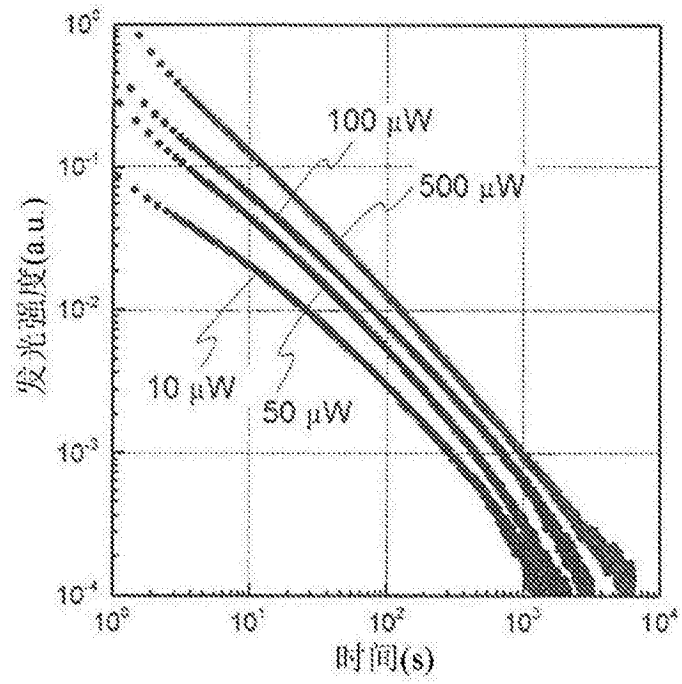


图17

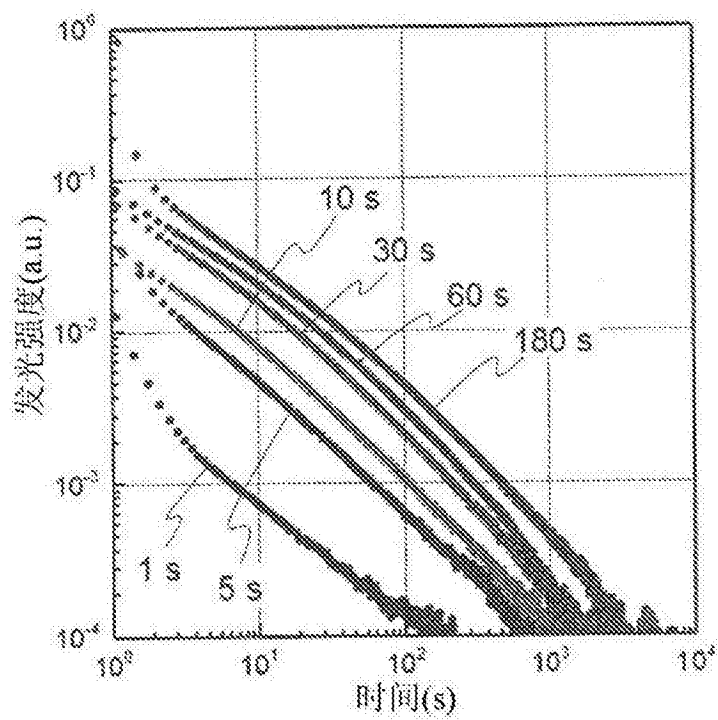


图18

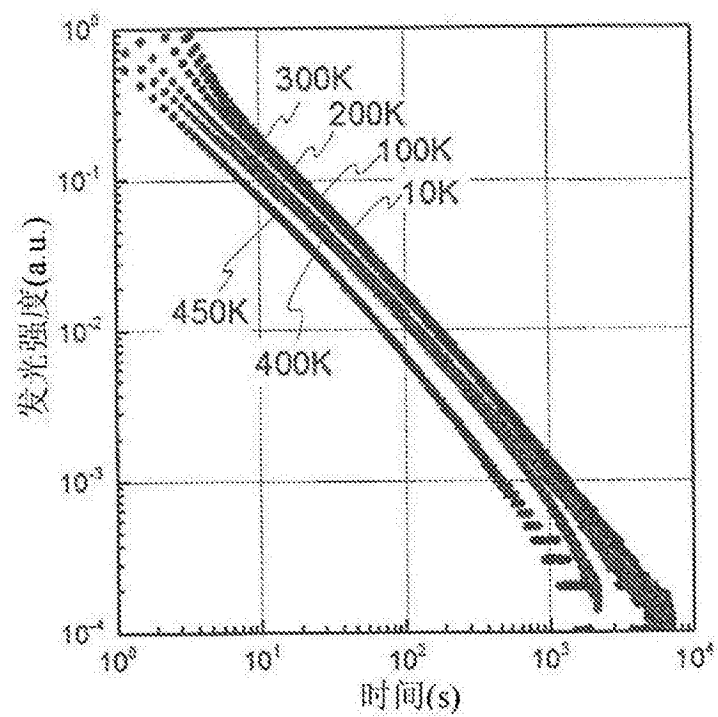


图19

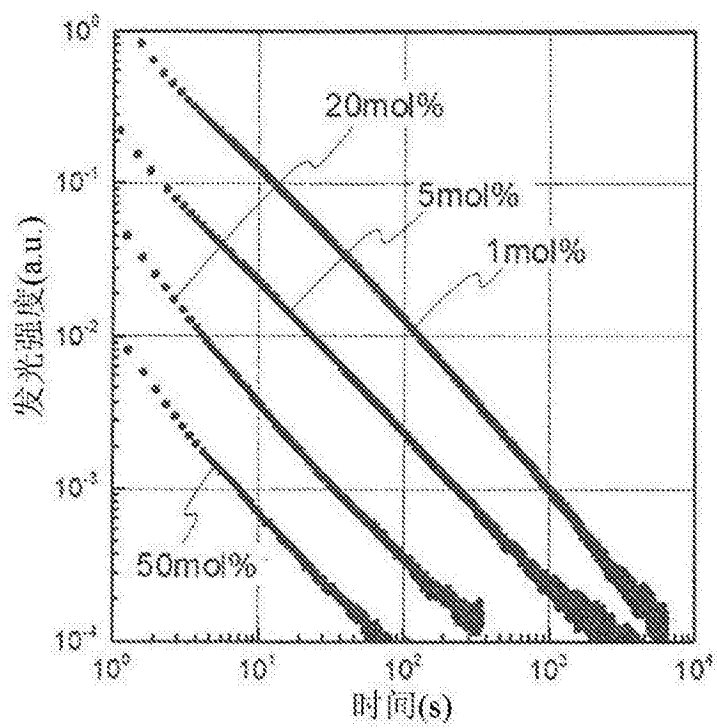


图20

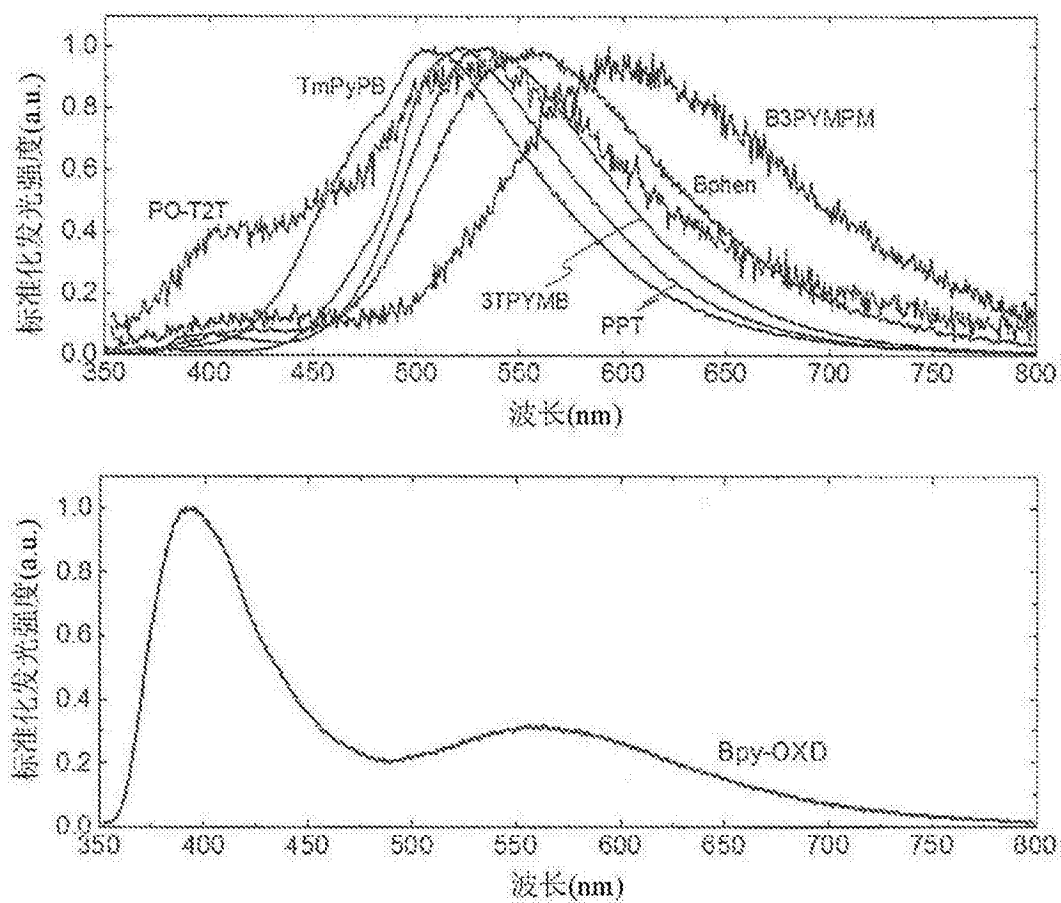


图21

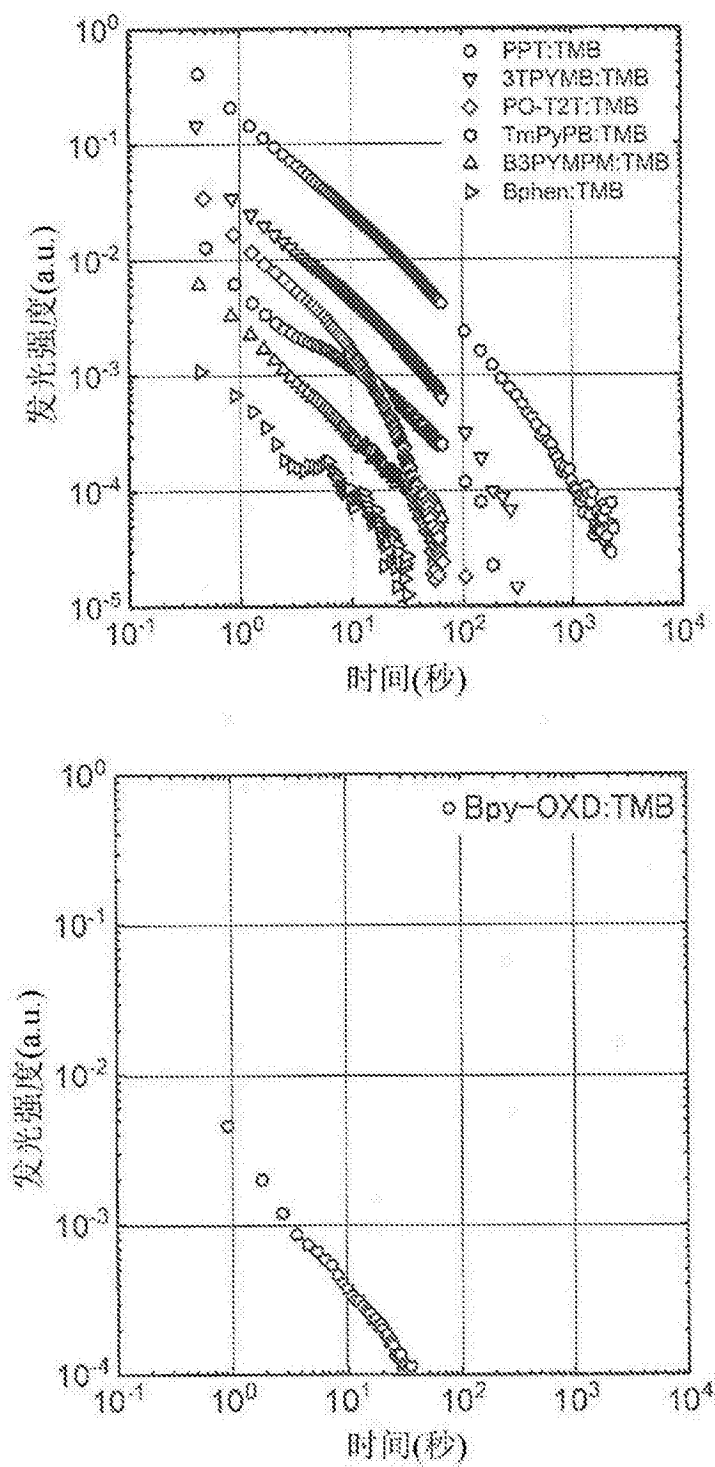


图22

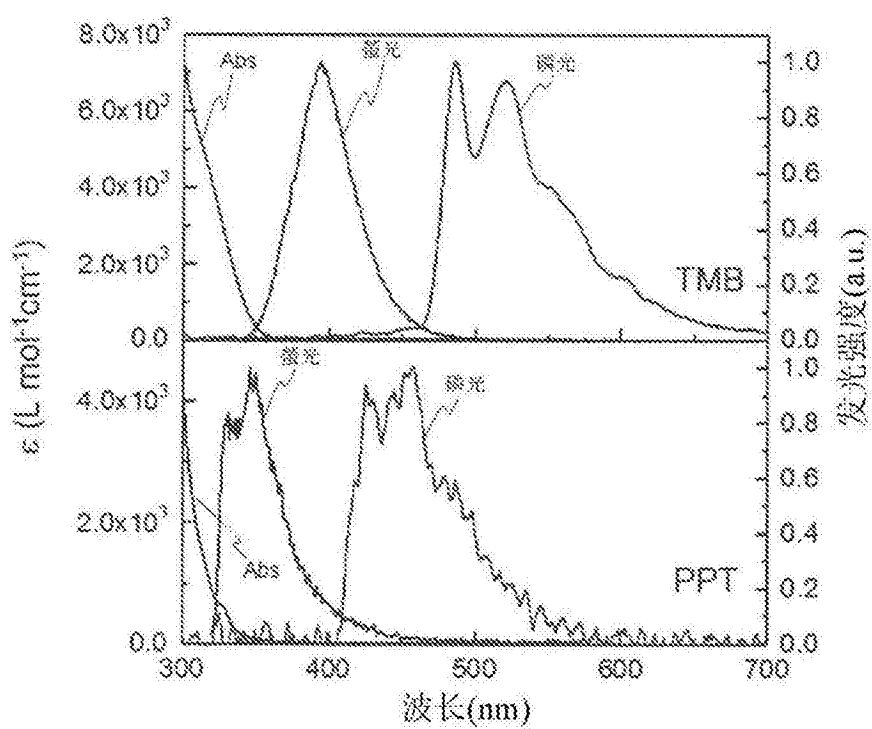


图23

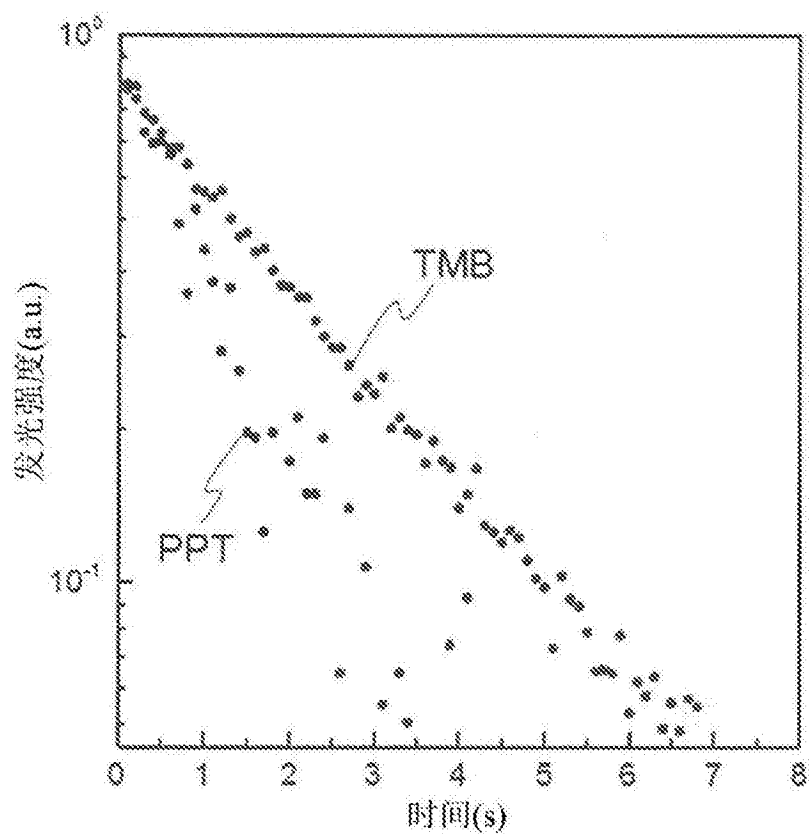


图24

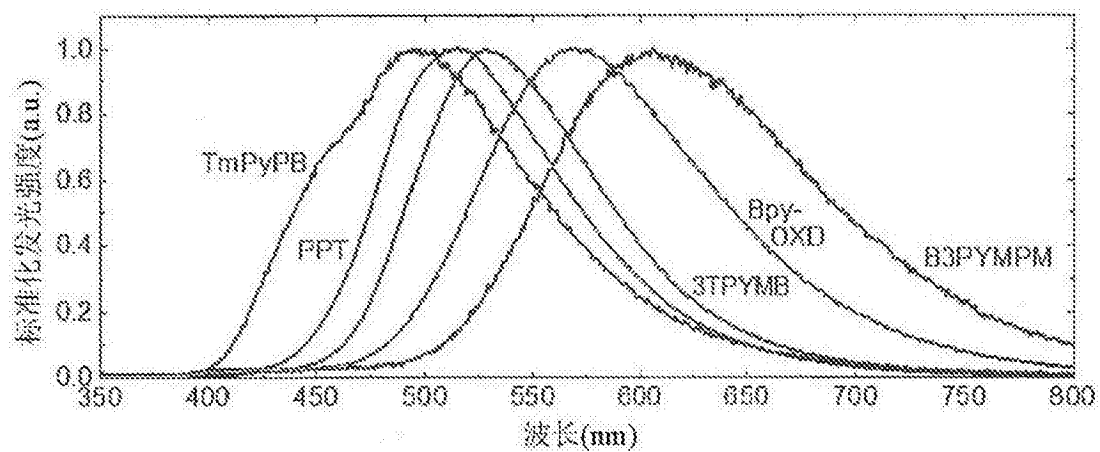


图25

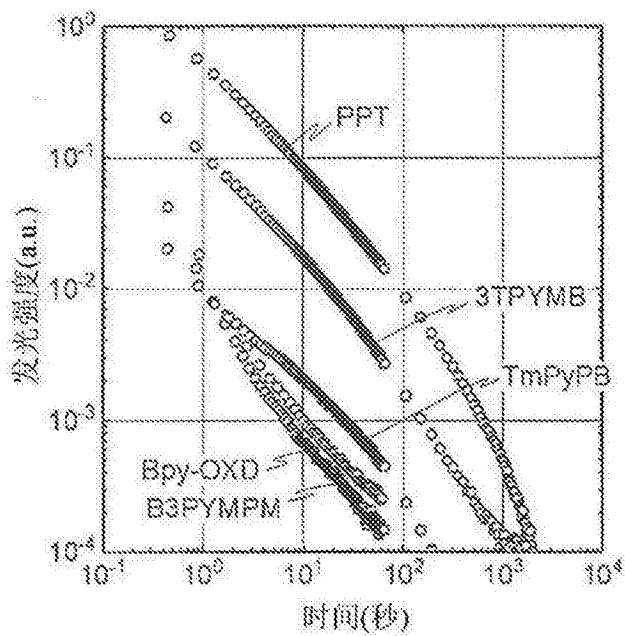


图26

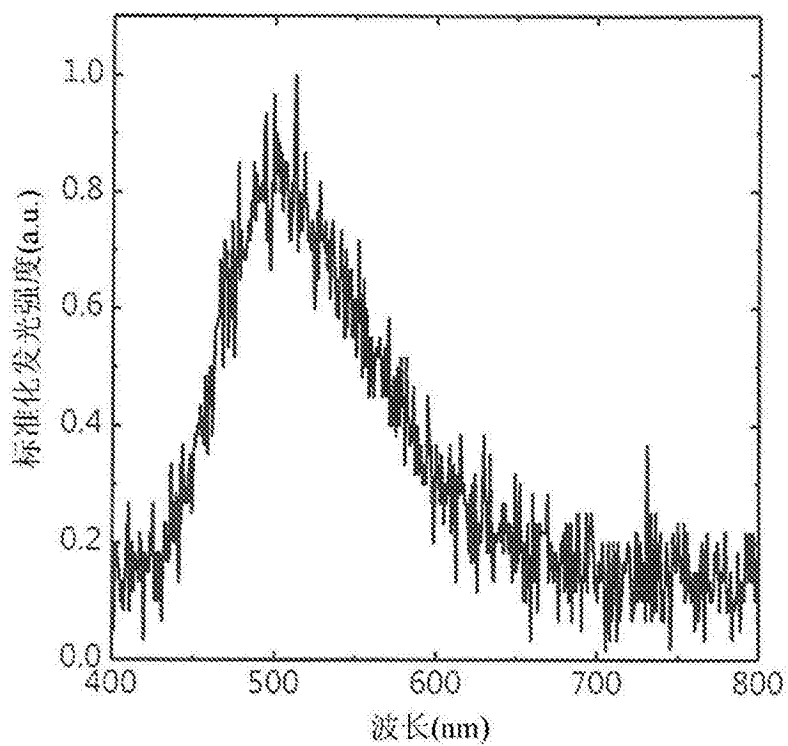


图27

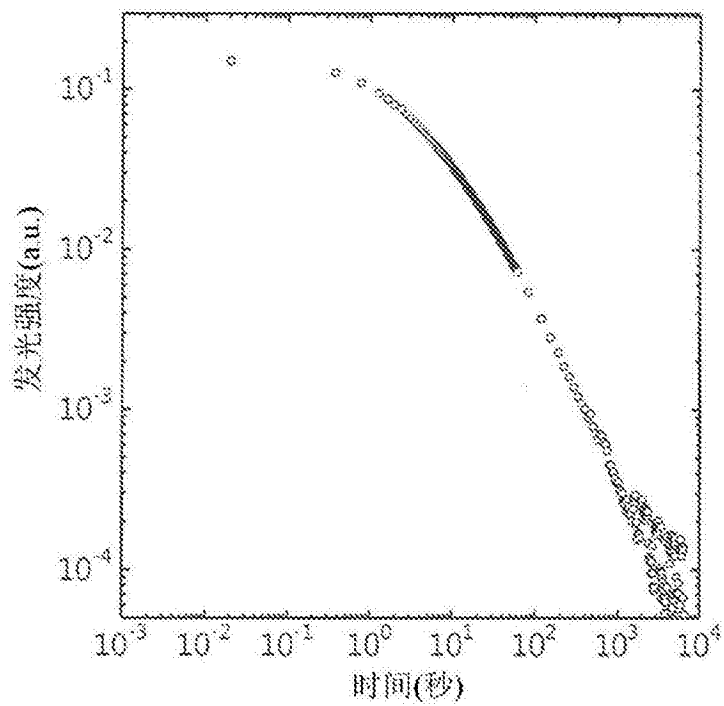


图28

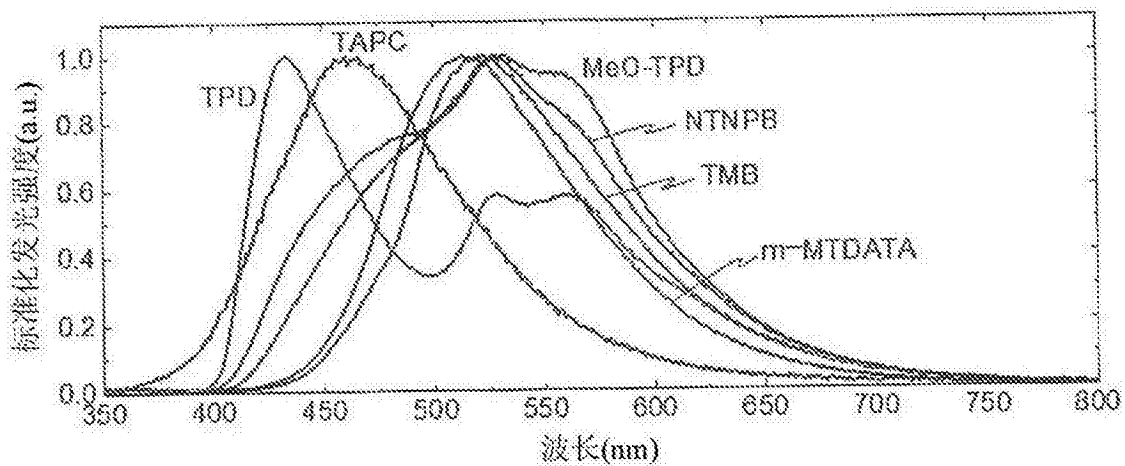


图29

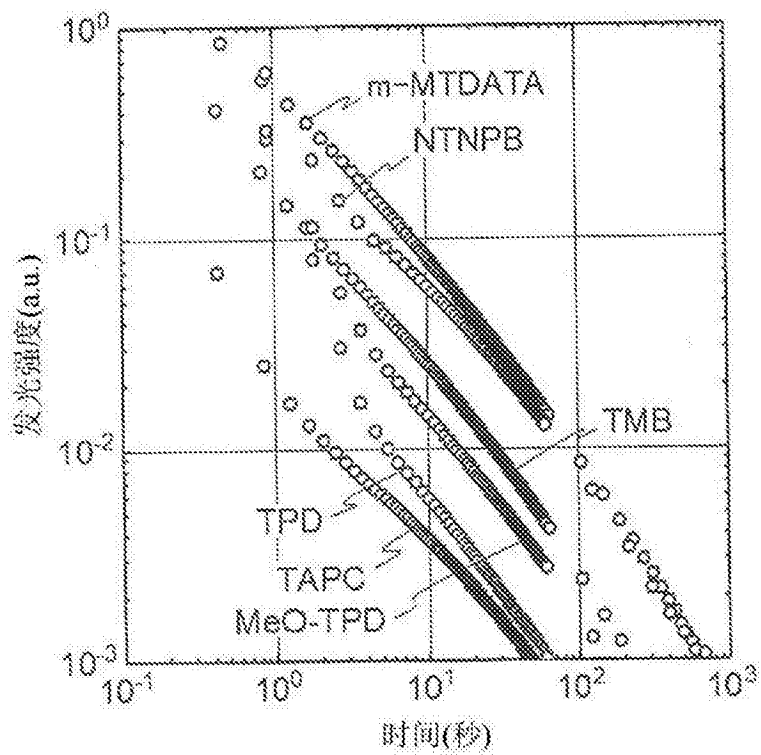


图30

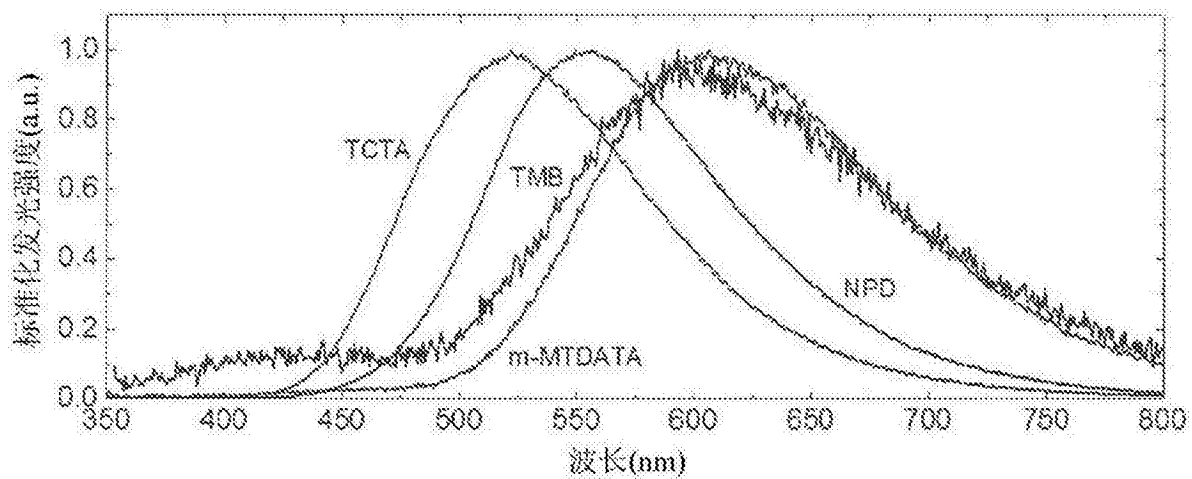


图31

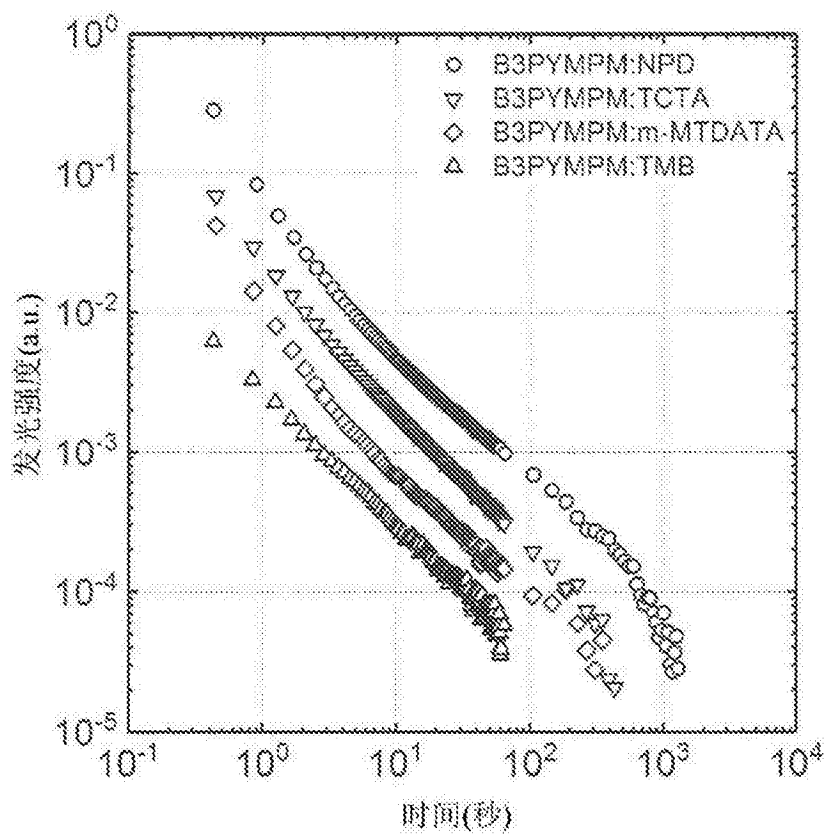


图32

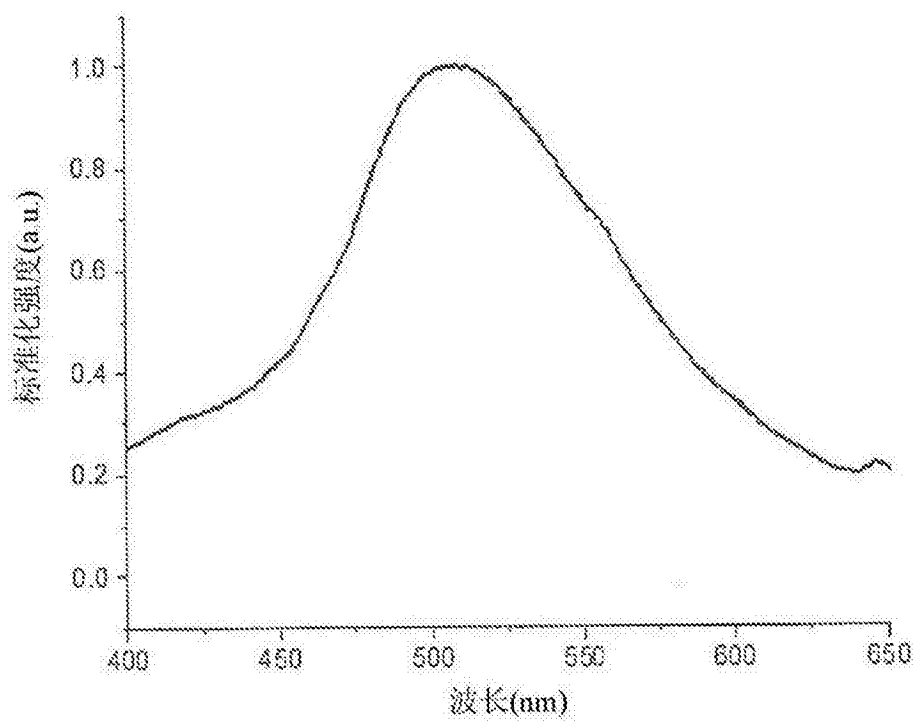


图33

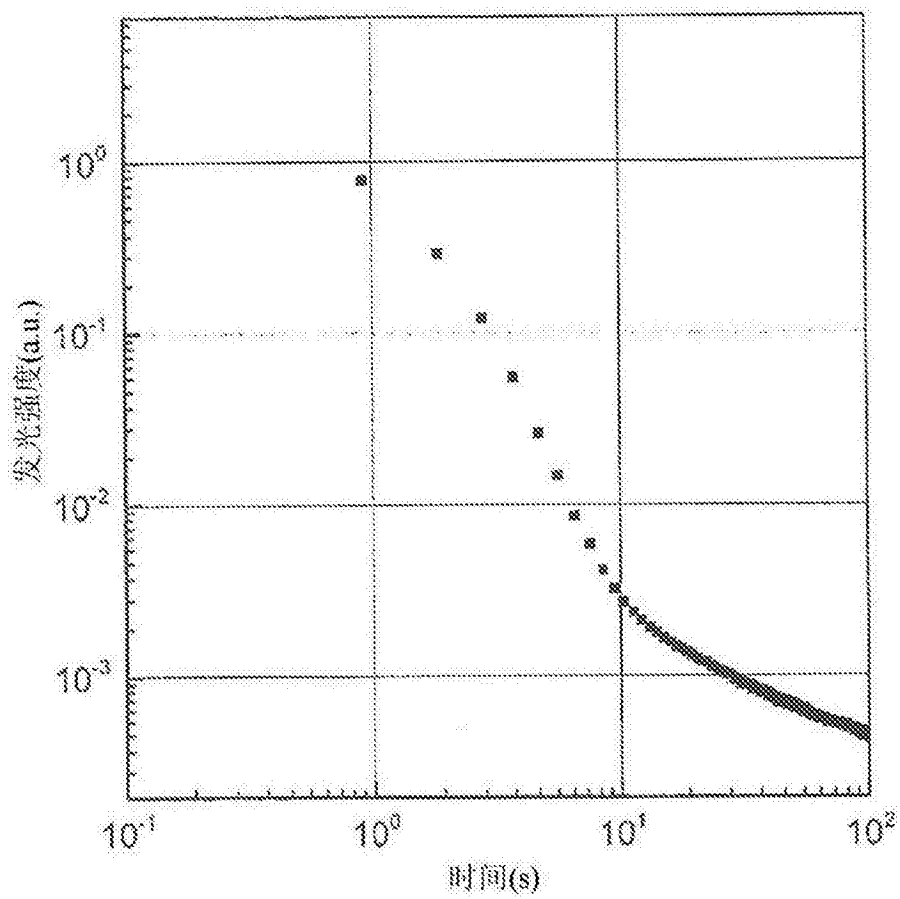


图34

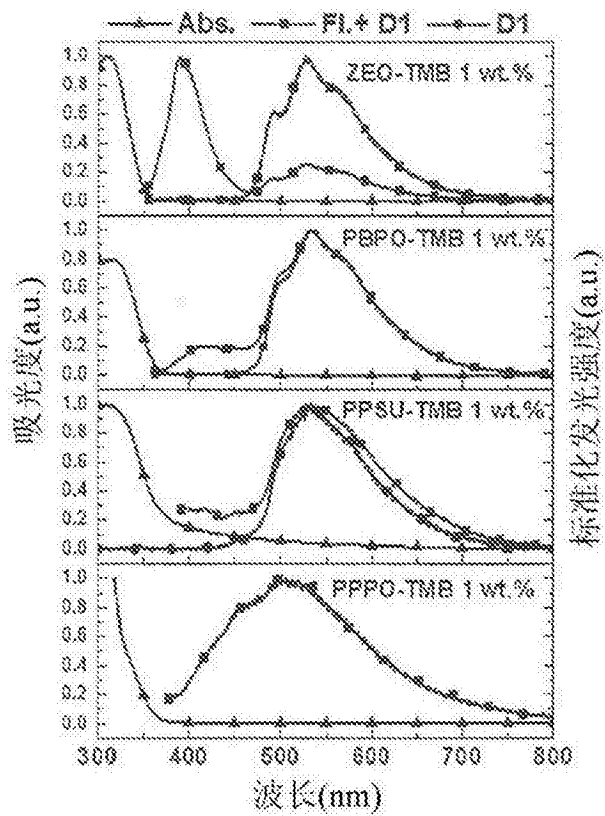


图35

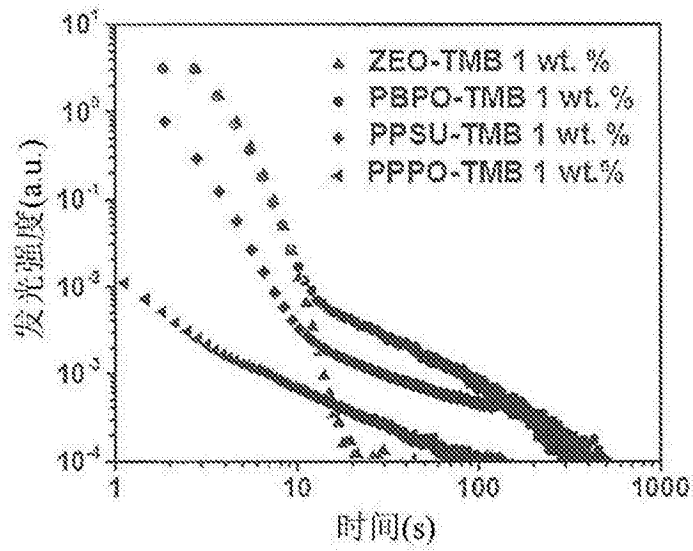


图36