

(19)日本国特許庁（ J P ）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001 - 240854
(P2001 - 240854A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号
660

F I
C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

660

テ-マコ-ト* (参 考)
3 K 0 0 7

B

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 5 数)

(21)出願番号	特願2000 - 54088(P2000 - 54088)	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成12年2月29日(2000.2.29)	(72)発明者	金本 明彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内
		(72)発明者	木村 興利 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社 リコー内
		(74)代理人	100094466 弁理士 友松 英爾 (外 1 名) F タ-ム (参 考) 3K007 AB03 AB11 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

(54)【発明の名称】 有機発光材料および該有機発光材料を使用した有機発光素子

(57)【要約】

【課題】 1．有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。
2．発光の速度定数が小さな有機発光材料においても、励起状態からの無輻射失活を低減することにより、発光量子収率の高い材料の提供。
3．金属を含む有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。
4．希土類金属を含む有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。
5．前記発光材料を用いた発光効率が高くて明るい発光素子の提供。

【解決手段】 エネルギーの付与により発光する有機発光材料において、有機発光材料に含まれる分子の振動の波数が2 5 0 0 c m⁻¹以上の分子内振動を含まないことを特徴とする有機発光材料および該有機発光材料を使用した有機発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エネルギーの付与により発光する有機発光材料において、有機発光材料に含まれる分子の振動の波数が 2500 cm^{-1} 以上の分子内振動を含まないことを特徴とする有機発光材料。

【請求項2】 炭素-水素結合および/または酸素-水素結合を有しないことを特徴とする請求項1記載の有機発光材料。

【請求項3】 有機発光材料の発光の速度定数 k_r が $100,000$ / 秒以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機発光材料。

【請求項4】 金属を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機発光材料。

【請求項5】 発光中心が金属であり、該金属に有機配位子が配位した構造であることを特徴とする請求項4記載の有機発光材料。

【請求項6】 金属が希土類金属であることを特徴とする請求項4または5記載の有機発光材料。

【請求項7】 有機発光材料の水素原子が重水素置換されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機発光材料。

【請求項8】 水素原子が部分的に重水素置換されていることを特徴とする請求項7記載の有機発光材料。

【請求項9】 発光中心の金属周辺の全水素原子が、重水素置換されていることを特徴とする請求項8記載の有機発光材料。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の有機発光材料を用いたことを特徴とする有機発光素子。

【請求項11】 熱により発光することを特徴とする請求項10記載の有機発光素子。

【請求項12】 光により発光することを特徴とする請求項10記載の有機発光素子。

【請求項13】 電子線により発光することを特徴とする請求項10記載の有機発光素子。

【請求項14】 電流により発光することを特徴とする請求項10記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機発光材料および該有機発光材料を使用した有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 (1) 特開平11-80165

$$k_d = k_1 \exp \{ -k_2 \cdot E / (h c \omega) \} \cdots \cdots (1)$$

(式中、 h はプランク定数、 c は光速 ($\text{cm}/\text{秒}$)、 k_1 と k_2 は格子構造に依存する正の定数である。)

前記 k_d の実測例では、 E_u について $500 \sim 10,000$ / 秒、 T_b について $500 \sim 3,000$ / 秒という値が報告されている [J. L. Kropp and M. W. Windsor, J. Chem. Phys., 42, 1599 (1965)]。ただし、この値は格子

特定の希土類錯体の配位子に水素原子を含まないものを使う。配位子は水素原子全てをハロゲン置換したものや、水素を含まない置換基で置換したもの。

(2) 特開平2-247620

N-メトキシメチル-4-ニトロアニリン分子結晶およびこれを重水素置換した結晶。非線型光学材料に関するものであって、発光材料および発光素子に関する本発明とは目的が異なる。

(3) Sov. J. Coord. Chem., 18, 183 (1992)

ベータジケトン配位子のフッ素置換によって水分子による失活を防止するもの。

【0003】 近年、機能性有機材料の発展がめざましく、従来無機材料がほとんどであった電子的用途にも多くの有機材料が使われるようになってきた。中でも有機発光材料が市場にも出されるようになり、従来有機発光材料の問題であった信頼性、耐久性なども向上が認められる。発光材料の中でも、電圧の印加によって発光させるEL材料を例にとりて比較してみると、有機EL材料は無機EL材料に比較して低い電圧で発光させることが可能で、携帯用機器に応用する場合、インバータなど効率の悪い電圧変換素子を用いる必要が無く好ましい。さらにある種類の有機EL材料では、70ルーメン/Wという従来の発光素子の中でも最高レベルの発光効率が発表されており、携帯用途だけでなく広く一般照明として用いた場合には省エネルギーが期待できる。

【0004】 これら有機発光材料は、電圧印加による電荷の注入や、紫外線あるいは可視光などの照射によって発光させることが可能であるが、発光の効率を悪化させる根本的かつ共通の原因としては、発光するべき励起状態からの無輻射失活があげられる。無機発光材料における無輻射失活過程は、発光中心である金属原子と格子振動とのカップリングによるとされている [L. A. Riesberg and H. W. Moos, J. Phys. Rev., 174, 429 (1968)]。

【0005】 一般に格子振動の振動数 (波数 ω で代用する) は数十～数百 cm^{-1} と小さく、金属の励起状態と失活先の状態のエネルギー差 E が数千 cm^{-1} と大きいことから、この無輻射失活の速度 k_d は小さくなる。 k_d の近似式は以下の式 (1) となる。

【数1】

振動とのカップリングだけでなく、その他の全ての失活過程を含む速さであるが、第一次近似的にはこの失活の速度と考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 1. 有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。

2. 発光の速度定数が小さな有機発光材料においても、励起状態からの無輻射失活を低減することにより、発光量子収率の高い材料の提供。

3. 金属を含む有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。

4. 希土類金属を含む有機発光材料において励起状態からの無輻射失活を低減し、発光量子収率の高い材料の提供。

5. 前記発光材料を用いた発光効率が高く明り発光素子の提供。

【0007】

【課題を解決するための手段】有機発光材料は、分子内に大きな振動数（波数）の振動を行う部分を有するものは、炭素 - 水素結合の場合には $2900 \sim 3100$ 、また、酸素 - 水素結合は速い失活の原因となる可能性がある。有機分子内の振動の波数が大きいものは、ほとんどの場合、水素と他の原子との間の伸縮振動であり、例え*

$$\phi = k_r / (k_d + k_r)$$

また、前記速度定数 k_r は下記式（3）のように表され、従来の有機発光材料は、発光材料が有機化合物である場合、 k_r の範囲は概略 $10,000,000 \sim 1,000,000,000$ / 秒であり、金属が発光するタ

$$k_r = \phi / \tau$$

〔前式中、 ϕ は発光の量子収率、 τ は発光の寿命をそれぞれ表し、前記 ϕ と τ は、それぞれ実測できる量である。〕

【0009】前式（2）から理解できるように、発光の収率 ϕ を大きくするためには、無輻射失活を抑制、特に発光の速度定数 k_r が小さい場合には、無輻射失活を極力抑制する必要がある、また、発光材料が有機化合物である有機発光材料の方が、金属が発光するタイプの有機発光材料に比較して、十分に発光収率の大きな有機発光材料を得ることは容易である。無輻射失活を低減した本発明の前記第1の有機発光材料においては、発光の速度定数 k_r が $100,000$ / 秒以下であっても十分な発光収率の有機発光材料を得ることができる。すなわち、本発明の第2は、発光の速度定数 k_r が $100,000$ / 秒以下である前記第1の有機発光材料にある。

【0010】無輻射失活を低減した有機発光材料としては、無輻射失活を低減した金属を含む耐久性と発光効率の両方に優れた有機発光材料であっても良い。すなわち、本発明の第3は、有機物を構成する成分として、金属を含むことを特徴とする前記第1～2の有機発光材料にある。

【0011】前記金属を含む有機発光材料で、発光中心が金属である場合、発光に伴う遷移が禁制遷移であれば発光の速度定数 k_r は数百程度の場合も多い。特に現在注目されている希土類金属の禁制遷移では、 100 / 秒という小さなものもある。この場合には配位した有機分子の分子内振動とのカップリングが大きい場合には、ほ

*ば炭素 - 水素結合の場合には $2900 \sim 3100$ 、また、酸素 - 水素結合の場合には $3000 \sim 3500$ である。したがって、前記のような振動数（波数）の振動を行う部分を発光材料が持たないようにすれば、分子内に大きな振動数（波数）の振動を含まないために、光を発光するべく励起された状態からの無輻射失活を低減することが可能となり、発光効率の高い材料を得ることができた。すなわち、本発明の第1は、有機発光材料内に前記のような大きい分子の振動の波数、特に 2500 cm^{-1} 以上の分子内振動を含まないことを特徴とする無輻射失活を低減したエネルギーの付与により発光する有機発光材料にある。

【0008】発光の収率 ϕ は失活速度 k_d と速度定数 k_r で決まり下記式（2）のように表される。失活速度は振動とのカップリングだけで起こるとは限らないが、化学反応でも起こらないかぎり良い近似と考えられる。

【数2】

$$\phi = k_r / (k_d + k_r) \quad (2)$$

タイプの有機発光材料である場合、 k_r の範囲は概略 $100,000 \sim 1,000,000,000$ / 秒である。

【数3】

$$\phi = k_r / (k_d + k_r) \quad (3)$$

ほとんど発光せずに失活してしまうことになるが、前記第1の手段を採用して無輻射失活を低減することにより、十分な発光収率を得ることができる。すなわち、本発明の第4は、発光中心が金属であり、該金属に有機配位子が配位した構造であることを特徴とする前記第3の有機発光材料にある。本発明の第5は、金属が希土類金属であることを特徴とする前記第3～4の有機発光材料にある。

【0012】前記各有機発光材料において、有機発光材料内に 2500 cm^{-1} 以上の分子内振動を含まないようにし、無輻射失活を低減する手段としては、有機発光材料の水素原子を重水素置換する手段が挙げられる。従来の一般的有機材料では、該材料中に水素原子を含まないようにすることは困難であるが、本発明においては、前記第1～5の有機発光材料の水素原子を重水素置換することにより、有機発光材料内に 2500 cm^{-1} 以上の分子内振動を含まないようにすることができる。すなわち、本発明の第6は、前記第1～5の有機発光材料の水素原子を重水素置換した有機発光素子にある。

【0013】前記公知例の特開平11-80165には、特定の希土類金属錯体の配位子の水素原子を全てハロゲン原子で置換した化学構造の基を用いるという開示があるが、配位子の水素原子を全てハロゲン原子で置換した場合、配位子の化学的性質は置換する前の配位子とは全く異なった性質になるのが普通であり、水素原子を持った普通の材料を合成してからハロゲン原子で置換する場合には、材料の性質を予測するのが難しくなる。更

に全ての水素原子をハロゲン原子で置換した場合には、配位子の金属に対する配位力が大きく変化するため、発光波長の変化が大きかったり、発光の速度定数 k_r が大きく変化したりするので、これもまた特性の予測が困難となる。これに対して、本発明のように水素を重水素原子で置換した場合には、有機発光材料の配位子の化学的性質は実質的に変化せず、また、重水素置換した後の有機発光材料の特性を予測することも簡単である。

【0014】有機発光材料の水素を重水素置換する場合、有機発光材料の水素を必ずしも全部を置換する必要はなく、目的とする発光収率が得られれば部分的な置換であっても良い。発光中心が金属原子である場合、該金属原子周辺あるいは近接した部分の水素原子は全て重水素置換される必要がある。重水素としては、二重水素、三重水素の双方が使用できる。

【0015】本発明の有機発光材料は、外部からいろいろなエネルギーを与えることにより発光する。エネルギーとしては、たとえば、電流、熱、光、電子線の照射等が挙げられる。

【0016】

【実施例】実施例 1

従来の材料を用い、電圧印加で発光するような有機発光素子を作製した。透明電極付きガラス基板の上に正孔輸送層である N, N' -ジフェニル- N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(以下TPDと略す)を60nm蒸着した。つぎに発光材料としてジシアノメチレンピラン系化合物(以下CMPと略す)とクマリン系化合物を50nm共蒸着した。CMPとクマリン系化合物の重量比は1:8であった。次に電子輸送層としてアルミニウムキノレート(以下Alqと略す)を25nm蒸着し、その上に銀とマグネシウムを150nm共蒸着した。このようにして作製した発光素子は赤い光を発し、 1 cm^2 あたり30mAの電流を流したときの発光の外部量子収率は0.010であった。次に重水素置換したCMPとクマリン系化合物を用いて同様の発光素子を作製して、同じ電流を流したときの発光の外部量子収率は0.015であった。重水素置換した発光材料と置換していない発光材料を、上記と同様の蒸着法で弗化カルシウム上に多量に作製し、これの赤外吸収スペクトルを測定したところ、重水素置換したほうのサンプルには 2500 cm^{-1} 以上の波数の吸収は見られなかった。

【0017】前記結果は以下のようにして理解できる。CMPとクマリン系化合物に含まれる炭素-水素結合の伸縮振動の波数は、 $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 程度となるが、このような大きな波数の振動は発光部の無輻射失活の原因となる。水素原子は最も軽い元素であるために、このように大きな波数の伸縮振動となる。しかしながら炭素-水素結合を持たない有機物はほとんど存在しないので、これを防止するのは困難であるが、水素原子

を重水素置換すればこの振動の波数は大きく低下する。重水素置換によってこの伸縮振動の波数は70%に低下し、 $1700\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ になった。重水素置換を行っても一般に化合物の化学的性質は変化しないので、最初から高価な重水素置換した材料で合成を行わなくても、できた発光材料の化学的性質を確認することにより、置換した場合の性質を予測することが可能である。

【0018】実施例 2

発光材料としてTb(III)正イオンに臭化ピラゾリル負イオンを3配位させ、カウンターイオンとして CF_3SO_3^- を使った材料を用意した。正孔移動層材料および電子移動材料としては各々ポリビニルカルバゾールと2-(4-ピフェニル)-5-(5-ターシャリブチルベンゼン)-1,3,4-オキサジアゾール(以下BBOと略す)を用意し、これらを乾燥窒素雰囲気下でTHFに溶解した。発光材料、正孔移動材料、電子移動材料の重量比は1:4:4であった。ここで用いている発光材料に含まれるTbは希土類金属であり、発光中心が配位した有機化合物ではなく、金属原子であることが知られている。Alなどと有機化合物の錯体では、有機化合物のみの発光材料よりも発光効率や耐久性が高いものが多いが、特に希土類金属を用いたものでは効率と耐久性の両方が優れている。

【0019】金属に配位した有機化合物が励起され、このエネルギーが金属に移動して金属が発光する場合、原理的には励起エネルギーは全て発光される可能性があるが、有機分子が発光する場合には励起されたエネルギーの1/4しか発光できない。これは励起された有機分子が生成する場合、最低励起一重項と最低励起三重項が1:3の割合になり、発光する可能性があるのは最低励起一重項のみであるからである。次にこの混合溶液を、透明電極付きガラスの上にスピンコート、乾燥し、MgとAlをこの順番で蒸着した。このようにして構成した発光素子に電流を流したところ、緑色の発光が認められた。発光の内部量子収率は0.4、発光の速度定数は200/秒であった。発光材料のピラゾリル環に直接結合している水素、およびピラゾリル環に結合している置換基の全ての水素を重水素置換して同様の発光素子を構成したところ、発光の内部量子収率は0.6に向上した。発光の速度定数は測定誤差内で変化はなかった。発光の速度定数が変化しなくても発光の内部量子収率が向上したのは、式(3)において失活の速度定数 k_d が重水素置換によって小さくなったためである。

【0020】実施例 3

発光材料の金属イオンをCeに変え、実施例2と同様の発光素子を作製した。正孔輸送材料、電子移動材料、および電極材料は同じものを用いた。素子に電流を流したところ、青色の発光が認められた。発光の内部量子収率は0.9、発光の速度定数は1,800,000/秒で

あった。次にピラゾリル環に直接結合している水素、およびピラゾリル環に結合している置換基の全ての水素を重水素置換して同様の発光素子を作製し発光させて測定したところ、発光の内部量子収率と発光の速度定数には変化が見られなかった。この場合、発光の速度定数が非常に大きいために、配位した有機化合物の振動の影響から起こる無輻射失活の寄与が、重水素置換する前でも既に充分小さいためとして理解できる。Ceイオンの発光遷移は許容遷移であるためにこのように発光の速度定数が大きくなっているが、Tbイオンではスピン禁制でかつパリティ禁制であるためにその値は200/秒程度の

発光の量子収率と速度定数に対する重水素置換の影響

	発光の量子収率	発光の速度定数/秒
重水素置換前	0.5	250
重水素置換後	0.8	250

重水素置換した場合に量子効率が向上しており、紫外線照射による発光収率に対しても、重水素置換の効果を確認することができた。

【0023】

【効果】1. 請求項1～2

分子内に大きな振動数（波数）の振動を含まないために、光を発光するべく励起された状態からの無輻射失活を低減することが可能となり、発光効率の高い材料を得ることができた。

2. 請求項3

発光の速度定数が100,000/秒以下であっても、有機発光材料の分子内振動の影響による無輻射失活を低減させることが可能となり、発光効率の高い材料を得ることができた。

3. 請求項4

金属を含む材料を用いることにより、耐久性と発光効率の両方に優れた有機発光材料を得ることができた。

小さな値となる。スピンまたはパリティ禁制則の片側だけになりつつ場合の発光の速度定数の大きさは100,000/秒であるが、この程度の発光速度定数の場合まで重水素置換の効果が期待できる。

【0021】実施例4

実施例2において、発光材料のみをTHFに溶解し、酸素や水を含まないままの状態紫外線照射した場合の発光量子収率と発光の速度定数の比較を行った。

【0022】

【表1】

4. 請求項5

発光中心が金属であるために、励起されたエネルギーを高効率で利用することが可能となり、発光効率の高い発光材料を得ることができた。

5. 請求項6

金属を含む有機発光材料において、発光中心を希土類金属とすることにより、励起されたエネルギーを高効率で利用することが可能となり、発光効率の高い発光材料を得ることができた。

6. 請求項7～9

分子内振動の波数を低下させ、この振動の影響による無輻射失活を低減させることによって、発光効率の高い材料を得ることができた。

30 7. 請求項10～14

無輻射失活を低減することによって高効率の発光材料を得て、この材料を用いた発光素子を構成したために、発光効率が高く、明るい発光素子を得ることができた。

专利名称(译)	有机发光材料和使用有机发光材料的有机发光装置		
公开(公告)号	JP2001240854A	公开(公告)日	2001-09-04
申请号	JP2000054088	申请日	2000-02-29
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社理光		
申请(专利权)人(译)	理光株式会社		
[标]发明人	金本明彦 木村興利		
发明人	金本 明彦 木村 興利		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/12 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C09K11/06 H05B33/12.Z H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/DD64 3K107/FF06 3K107/FF14		
其他公开文献	JP2001240854A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：通过减少有机发光材料中的激发态的非辐射失活来提供具有高发射量子产率的材料。2.即使对于具有小发射速率常数的有机发光材料，也通过减少从激发态的非辐射失活来提供具有高发射量子产率的材料。3.通过减少含金属的有机发光材料中的激发态的非辐射失活，提供具有高发射量子产率的材料。4.在包含稀土金属的有机发光材料中，减少了从激发态的非辐射失活，并且提供了具有高发射量子产率的材料。5.提供一种使用上述发光材料的发光效率高的明亮的发光装置。通过施加能量而发光的有机发光材料的特征在于，其不包括其中有机发光材料中包含的分子的振动数为2500cm⁻¹以上的分子内振动和有机发光材料。使用发光材料的有机发光器件。

光の量子収率と速度定数に関する実験結果の表

	発光の量子収率	発光の速度定数/秒
重水素置換前	0.5	250
重水素置換後	0.8	250