

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年12月28日 (28.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/137210 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 333/76 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307937
- (22) 国際出願日: 2006年4月14日 (14.04.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-184506 2005年6月24日 (24.06.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 光則 (ITO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 窪田 峰行 (KUBOTA, Mineyuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

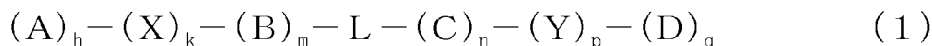
(54) Title: BENZOTHIOPHENE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE MAKING USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: ベンゾチオフェン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: Benzothiophene derivatives of the general formula: (A)<sub>n</sub>-(X)<sub>k</sub>-(B)<sub>m</sub>-L-(C)<sub>n</sub>-(Y)<sub>p</sub>-(D)<sub>q</sub> (1). Further, there is provided an organic electroluminescence device comprising a negative electrode and a positive electrode and, interposed therebetween, organic thin-film layers of one or more layers including at least a light emitting layer, wherein at least one of the organic thin-film layers contains any of the above benzothiophene derivatives alone or as a component of mixture. Consequently, there are provided an organic electroluminescence device exhibiting high luminous efficiency and realizing blue light emission of prolonged life and novel benzothiophene derivatives for realization of the same.

(57) 要約:

下記一般式(1)で表されるベンゾチオフェン誘導体、並びに、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記ベンゾチオフェン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規なベンゾチオフェン誘導体を提供する。



WO 2006/137210 A1

## 明 細 書

ベンゾチオフェン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、ベンゾチオフェン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、特に、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる有機EL素子及びそれを実現するベンゾチオフェン誘導体に関するものである。

### 背景技術

[0002] 有機EL素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tang等による積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters), 51巻、913頁、1987年等)がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tang等は、トリス(8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム)を発光層に、トリフェニルジアニン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送性発光層の二層型、又は正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

また、発光材料としてはトリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアレーン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている(例えば、特許文献1~3等)。

[0003] また、最近では、燐光性化合物を発光材料として用い、三重項状態のエネルギーをEL発光に用いる検討が多くなされている。例えば、プリンストン大学のグループにより、イリジウム錯体を発光材料として用いた有機EL素子が、高い発光効率を示すことが報告されている(非特許文献1)。さらに、このような低分子材料を用いた有機EL素子の他にも、共役系高分子を用いた有機EL素子が、ケンブリッジ大学のグループ(非特許文献2)により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン(PPV)を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

このように有機EL素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

有機発光素子における著しい進歩に伴い、発光材料に対する要求性能も高まっており、特許文献4及び特許文献5には、フルオレンを連結基としたピレン化合物が開示されている。また、特許文献6には、フェニレンやビフェニレンを連結基としたピレン化合物が開示されているが、半減寿命が不十分であったり、色純度が悪いなどの問題点があり、更なる高発光輝度及び高発光効率が得られる発光材料が求められていた。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面や、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた色純度の高い青、緑、赤を示す発光材料が望まれていた。

[0004] 特許文献1:特開平8-239655号公報

特許文献2:特開平7-183561号公報

特許文献3:特開平3-200289号公報

特許文献4:特開2004-83481号公報

特許文献5:特開2004-43349号公報

特許文献6:特開2004-139957号公報

非特許文献1:Nature, 395, 151(1998)

非特許文献2:Nature, 347, 539(1990)

発明の開示

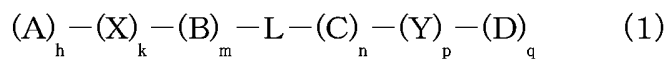
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる有機EL素子及びそれを実現する新規なベンゾチオフェン誘導体を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される特定構造のベンゾチオフェン誘導体を有機EL素子用材料として用いることで前記の目的を達成することを見出し本発明を完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるベンゾチオフェン誘導体を提供するのである。



[式中、Xは、置換あるいは無置換のピレン残基。

A及びDは、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基あるいはアルケニレン基。

B及びCは、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基あるいはアルケニレン基。

Yは、置換もしくは無置換の核炭素数5～50の縮合環基及び／又は縮合複素環基。

Lは、置換もしくは無置換のベンゾチオフェニレン基。

kは、1～3の整数。

h及びqは、それぞれ0～4の整数。

m及びnは、それぞれ0～5の整数。

pは、0～3の整数である。]

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一

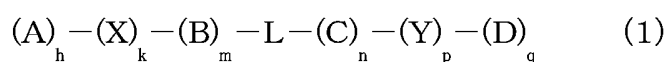
層が、前記ベンゾチオフェン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

#### 発明の効果

[0008] 本発明のベンゾチオフェン誘導体を用いた有機EL素子は、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

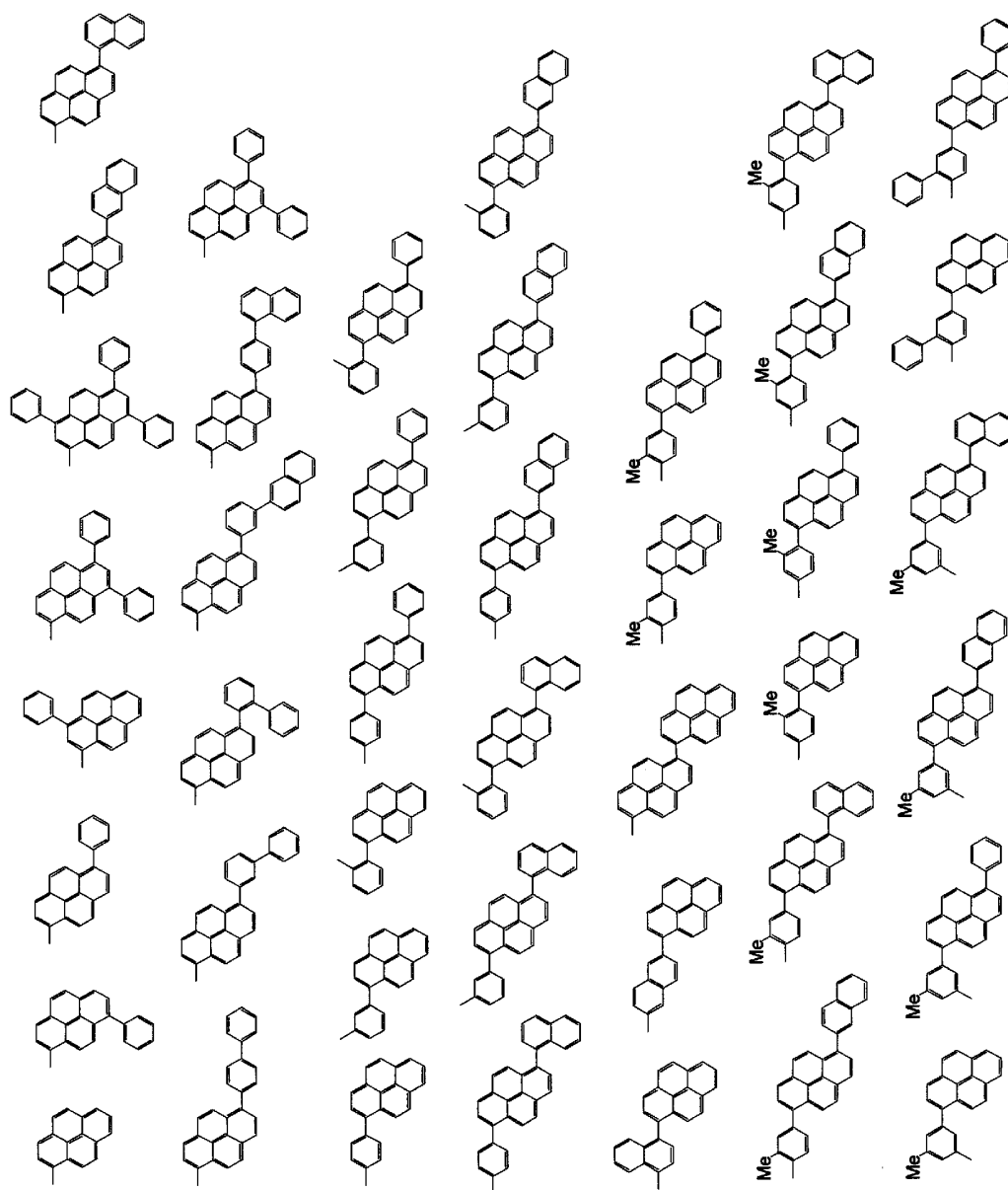
[0009] 本発明のベンゾチオフェン誘導体は、下記一般式(1)で表されるものである。



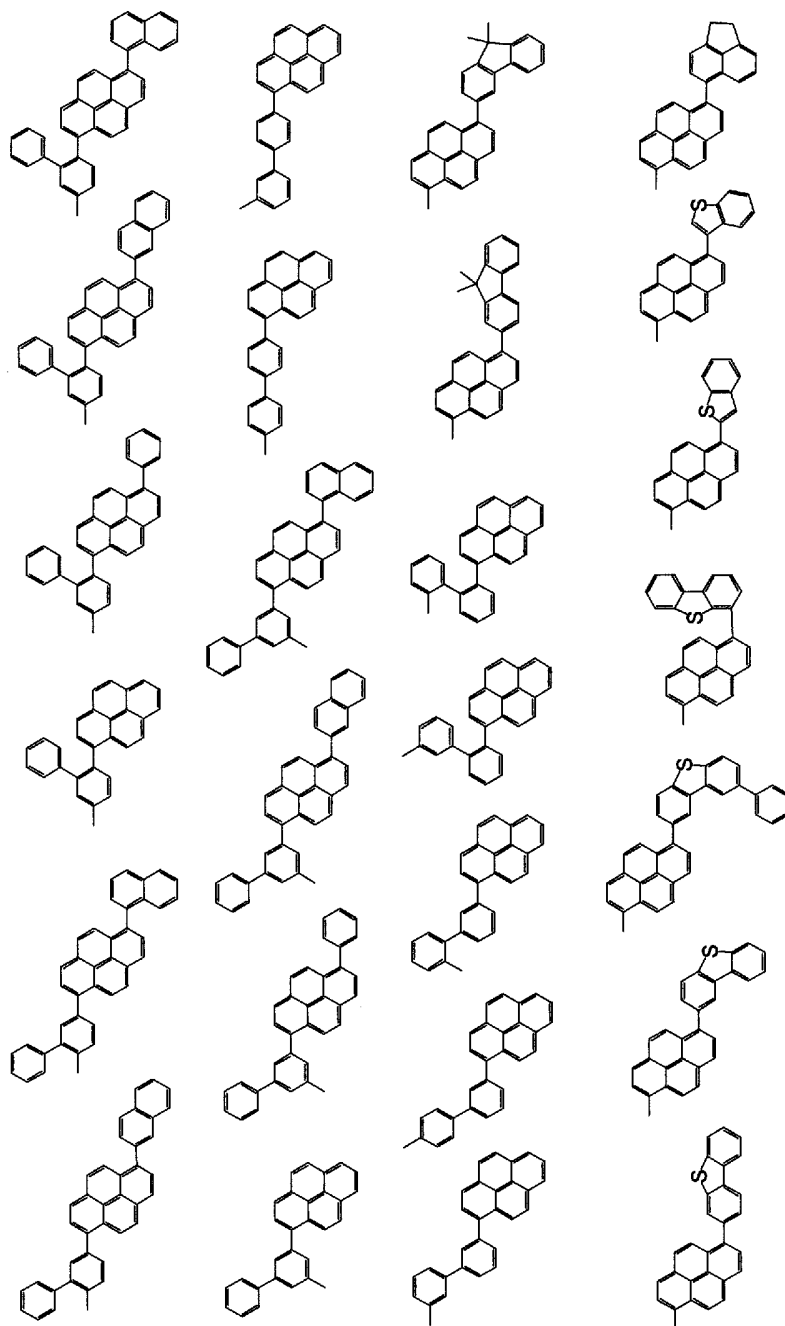
一般式(1)において、kは、1～3の整数、h及びqは、それぞれ0～4の整数、m及びnは、それぞれ0～5の整数、pは、0～3の整数である。

一般式(1)において、Xは、置換あるいは無置換のピレン残基であり、例えば、以下に示すような構造において水素原子を除いた残基が挙げられる。

[0010] [化1]



[化2]



[0011] 一般式(1)において、A及びDは、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数3~50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1~50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルケニル基あるいはアルケニレン基であり、

B及びCは、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基あるいはアルケニレン基である。

[0012] 前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-t-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基及びこれらを2価の基としたもの等が挙げられる。

[0013] 前記芳香族複素環基としては、例えば、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、

2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロ

リン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル1-インドリル基、4-t-ブチル1-インドリル基、2-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基及びこれらを2価の基としたもの等が挙げられる。

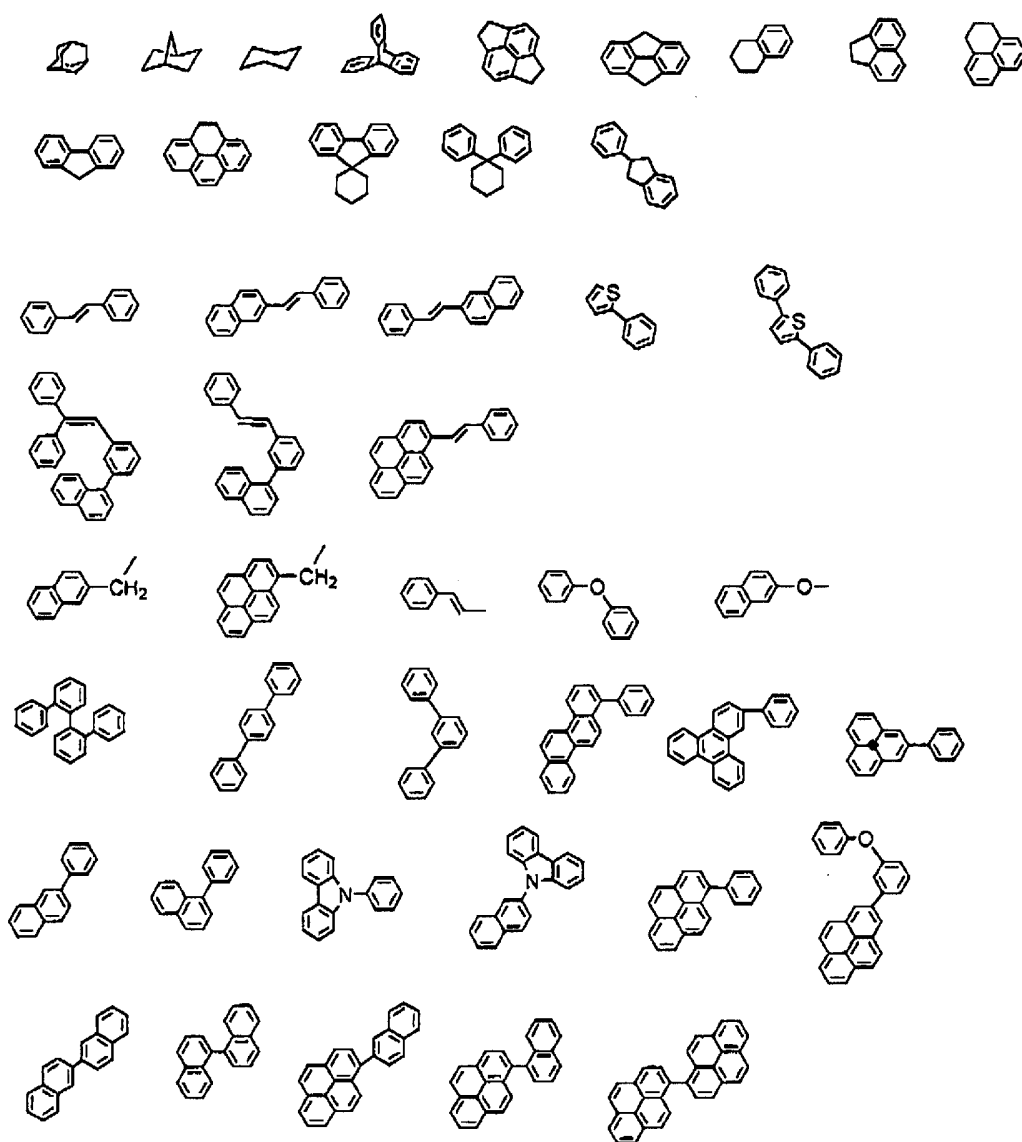
- [0014] 前記アルキル基あるいはアルキレン基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、

1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基及びこれらを2価の基としたもの等が挙げられる。

[0015] 前記アルケニル基あるいはアルケニレン基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基及びこれらを2価の基としたもの等が挙げられる。

[0016] B及びCの具体例としては、以下のような構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[化3]

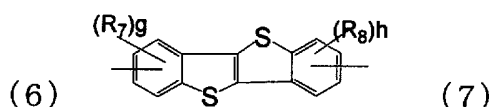
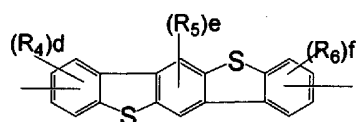
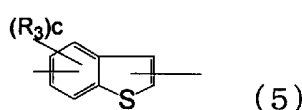
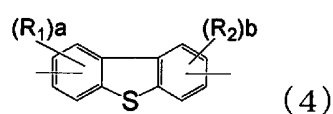


[0017] 一般式(1)において、Yは、置換もしくは無置換の核炭素数5~50の縮合環基及び/又は縮合複素環基であり、例えば、ピレン、アントラセン、ベンツアントラセン、ナフタレン、フルオランテン、フルオレン、ベンツフルオレン、ジアザフルオレン、フェナントレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、フェナントロリン、キナゾリン、シクロペンタジエン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、

ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等の残基が挙げられ、ピレン、アントラセン、フルオランテンの残基が好ましい。

[0018] 一般式(1)において、Lは、置換もしくは無置換のベンゾチオフェニレン基であり、例えば、一般式(4)～(7)のいずれかで表される基が挙げられ、ベンゾチオフェニレン基及びジベンゾチオフェニレン基が好ましい。

[化4]



[0019] 一般式(4)～(7)において、a～d及びf～hは、それぞれ0～3の整数であり、eは、0～2の整数である。

一般式(4)～(7)において、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアリアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基であり、 $R_1 \sim R_8$ は、隣接するもの同士で、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0020] 前記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルキル基としては、前記一般式(1)で挙げたものと同様の例が挙げられる。

前記アルコキシ基は、 $-OY$ で表され、Yの例としては前記アルキル基と同様の例

が挙げられる。

前記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

前記アリールオキシ基は、-OZと表され、Zとしては、前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基と同様の例が挙げられる。

前記アリールオキシ基は、-SZと表され、Zとしては、前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基と同様の例が挙げられる。

前記アルコキシカルボニル基は、-COOYで表され、Yの例としては前記アルキル基と同様の例が挙げられる。

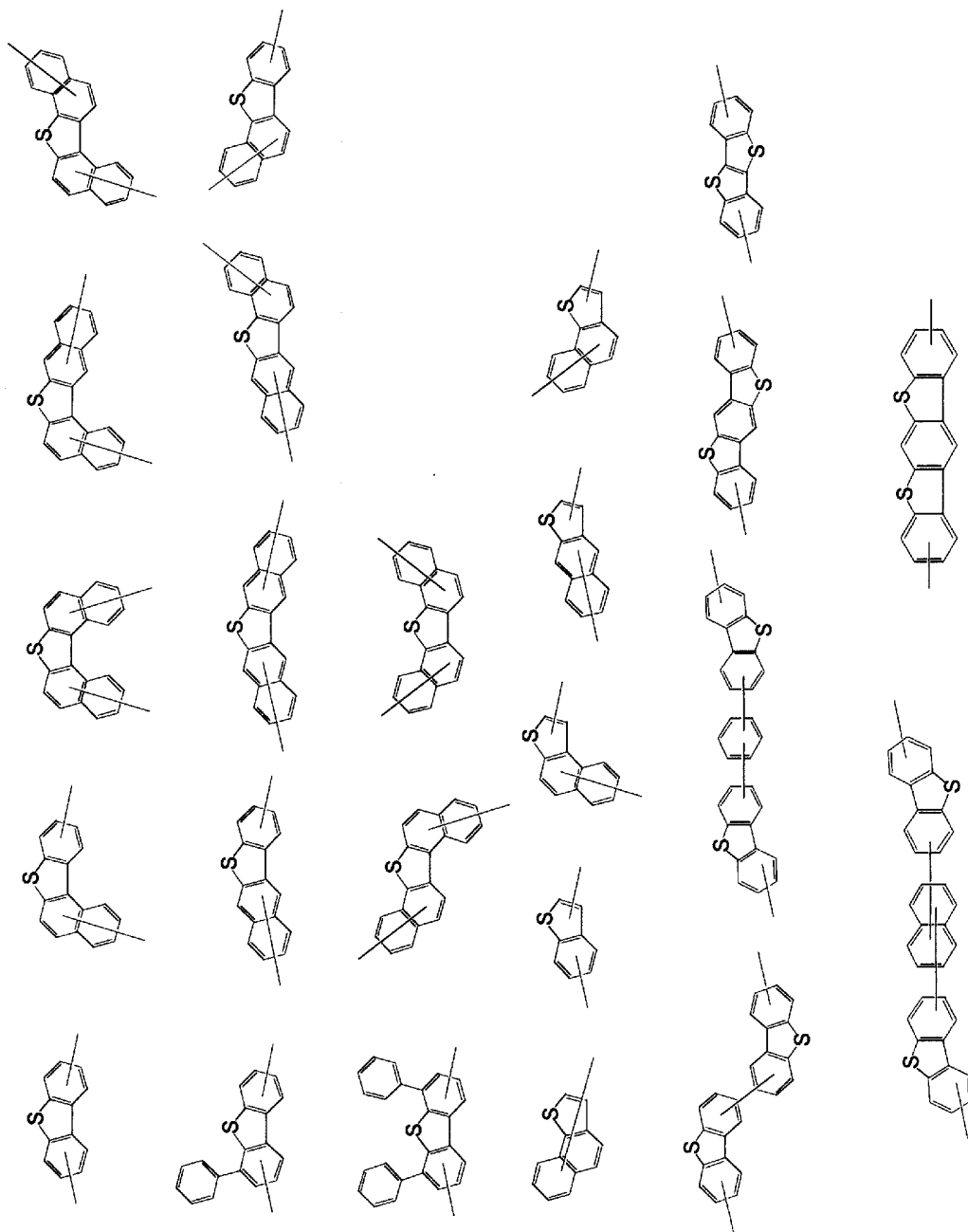
ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

また、形成してもよい環状構造としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数4~12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4~12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数6~12のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、ア

ントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数6～50の芳香族環、イミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ピリジン等の炭素数5～50の複素環などが挙げられる。

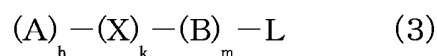
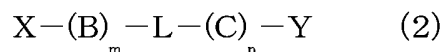
[0021] これらの中でも、Lは、以下で表される構造であると好ましい。

[化5]



[0022] また、前記一般式(1)のベンゾチオフェン誘導体は、下記一般式(2)又は(3)で表

される構造であると好ましい。



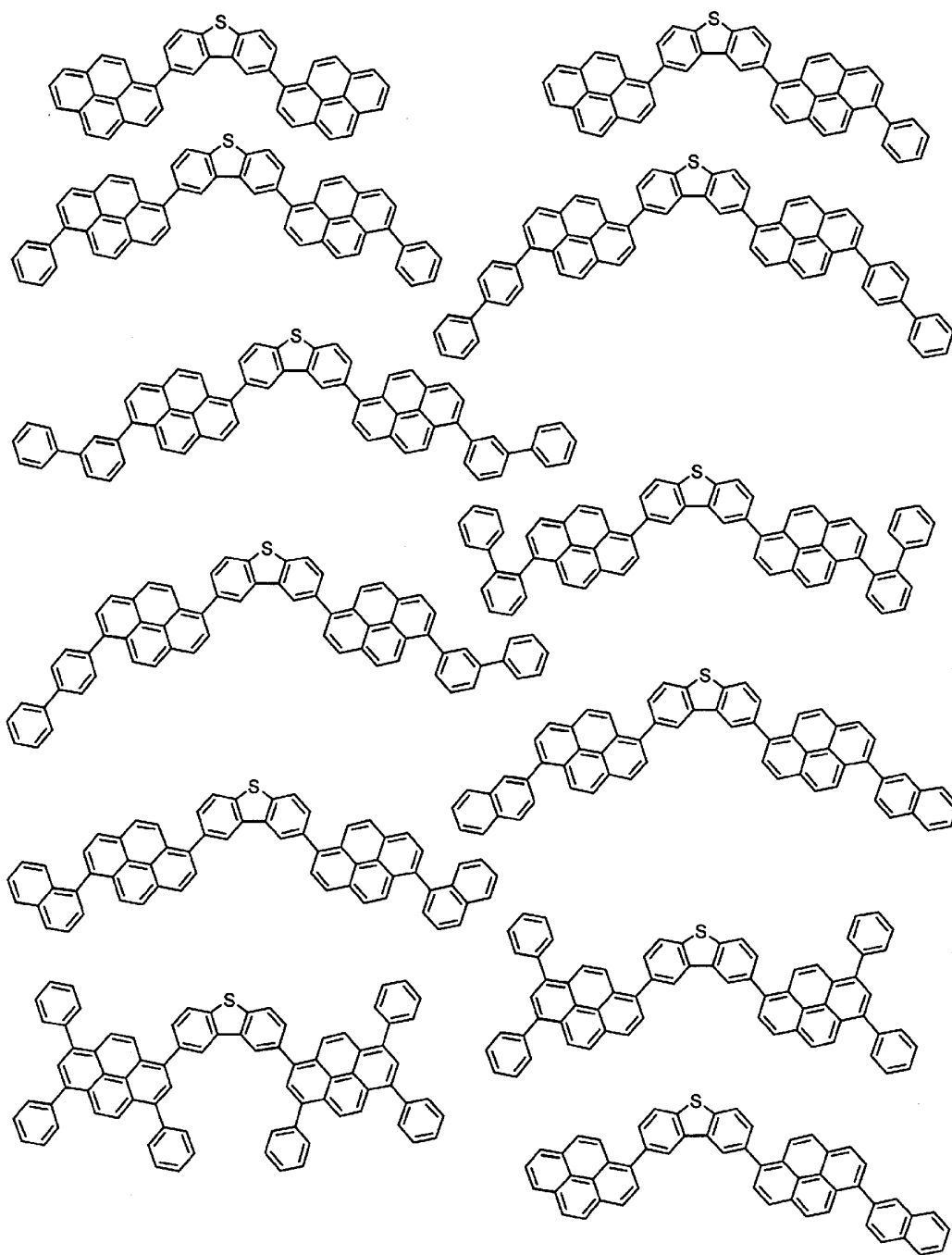
一般式(2)及び(3)中、X、A、B、C、Y、L、h、k、m及びnは、前記と同じであり、各基の具体例も同様の例が挙げられる。

- [0023] 一般式(1)～(7)における各基の置換基としては、例えば、アルキル基(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、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリアシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(

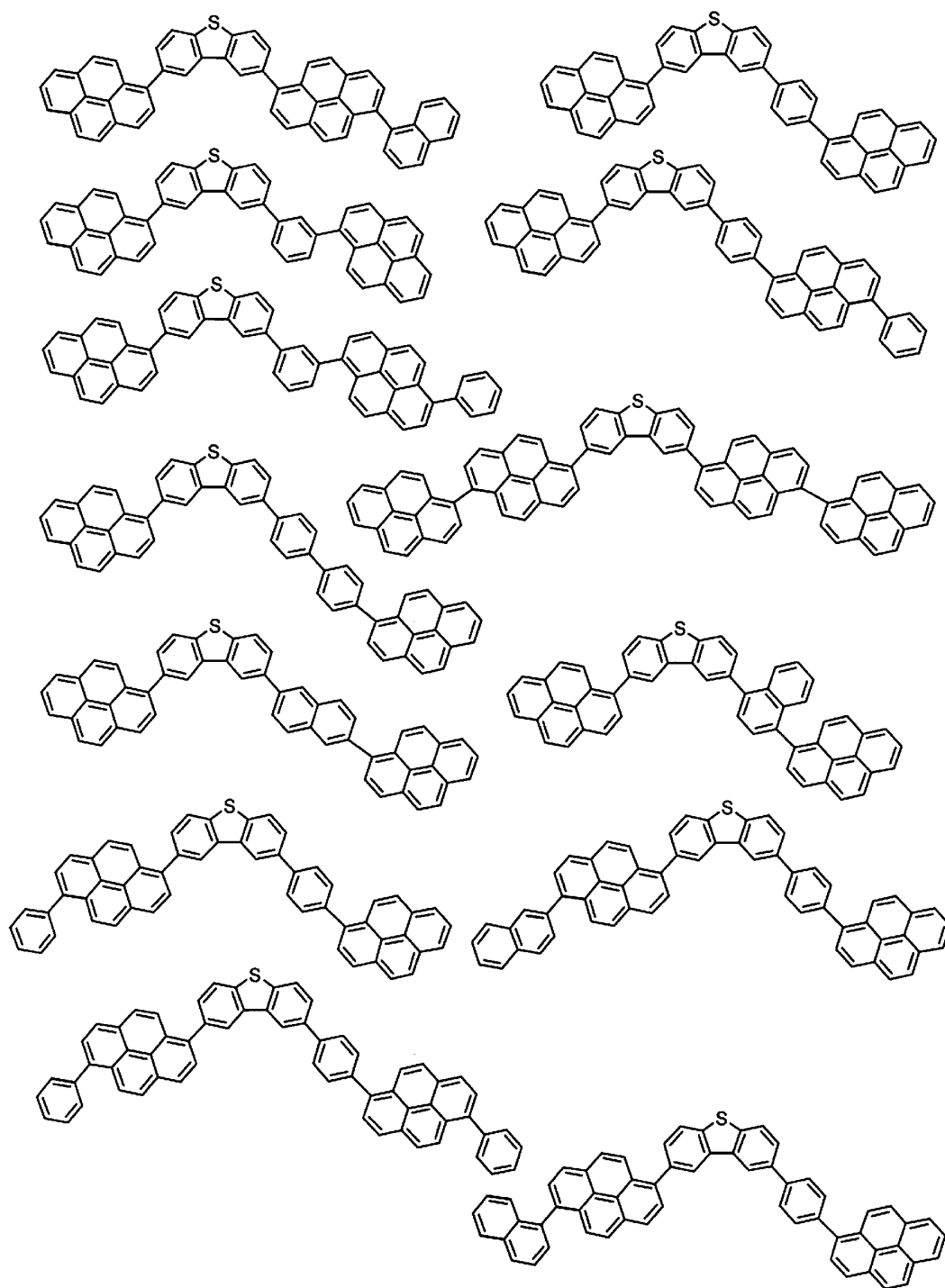
エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5~40のアリール基、核原子数5~40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5~40のアリール基を有するエステル基、炭素数1~6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0024] 本発明における一般式(1)で表されるベンゾチオフェン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

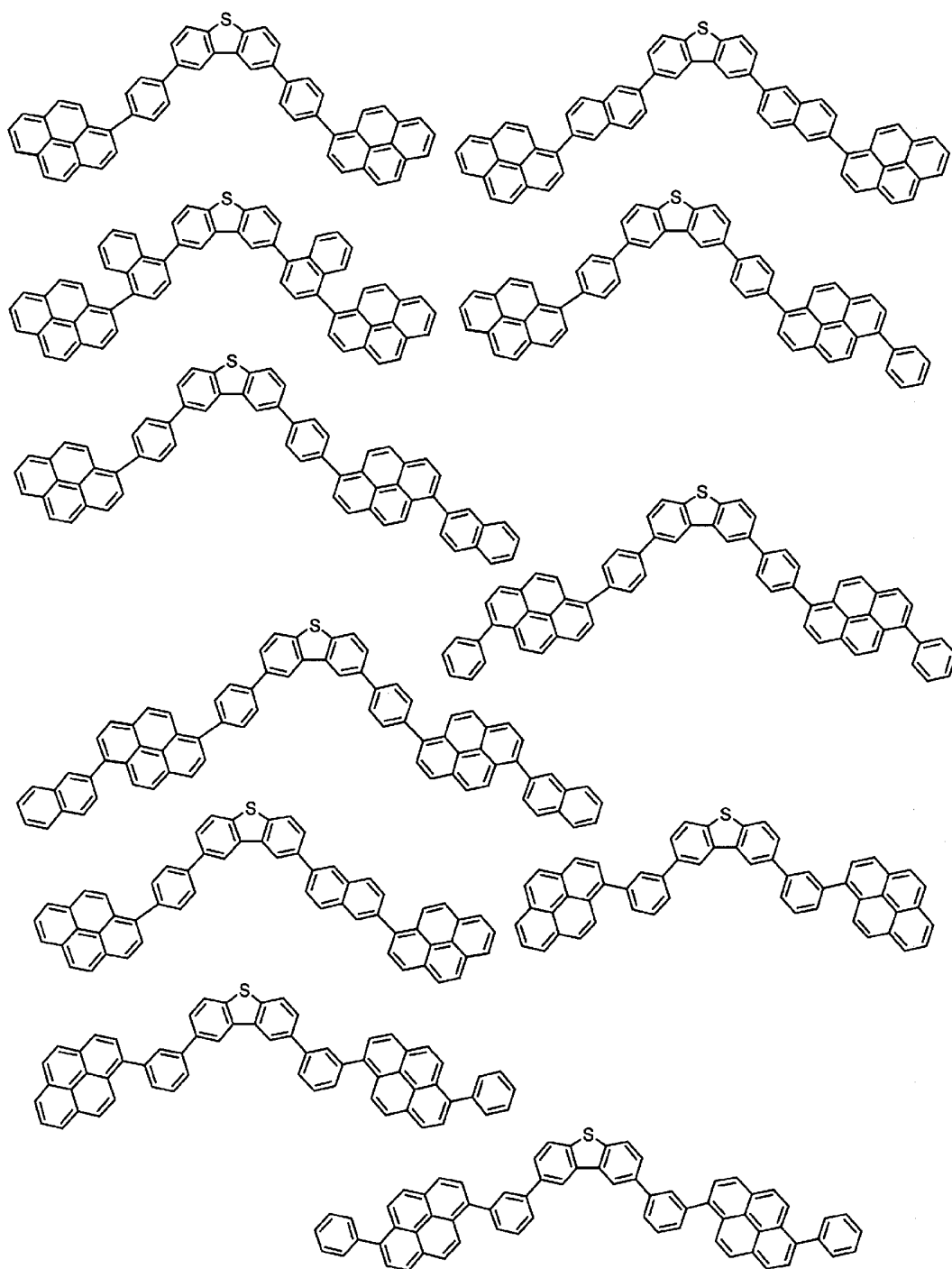
[化6]



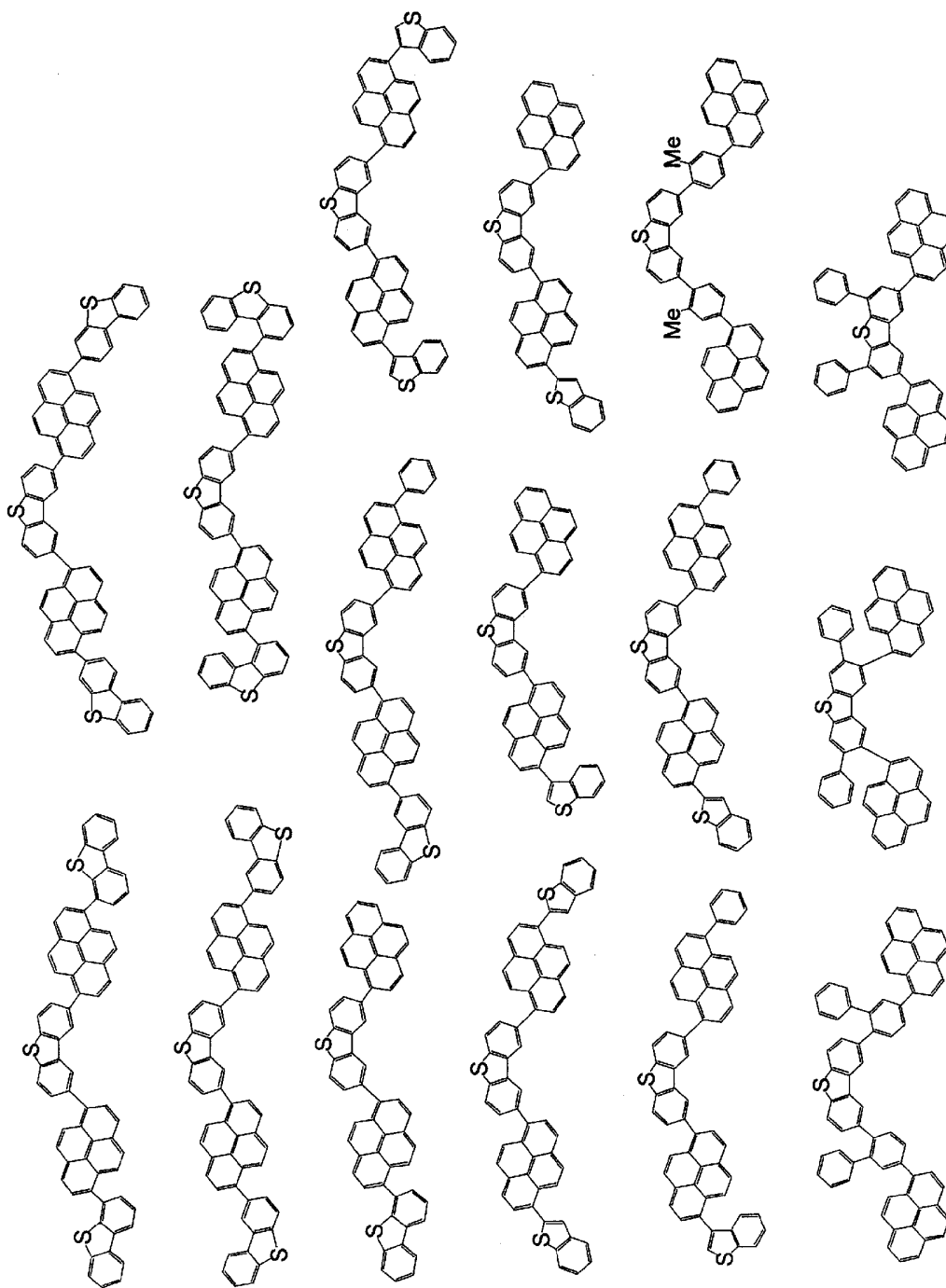
[0025] [化7]



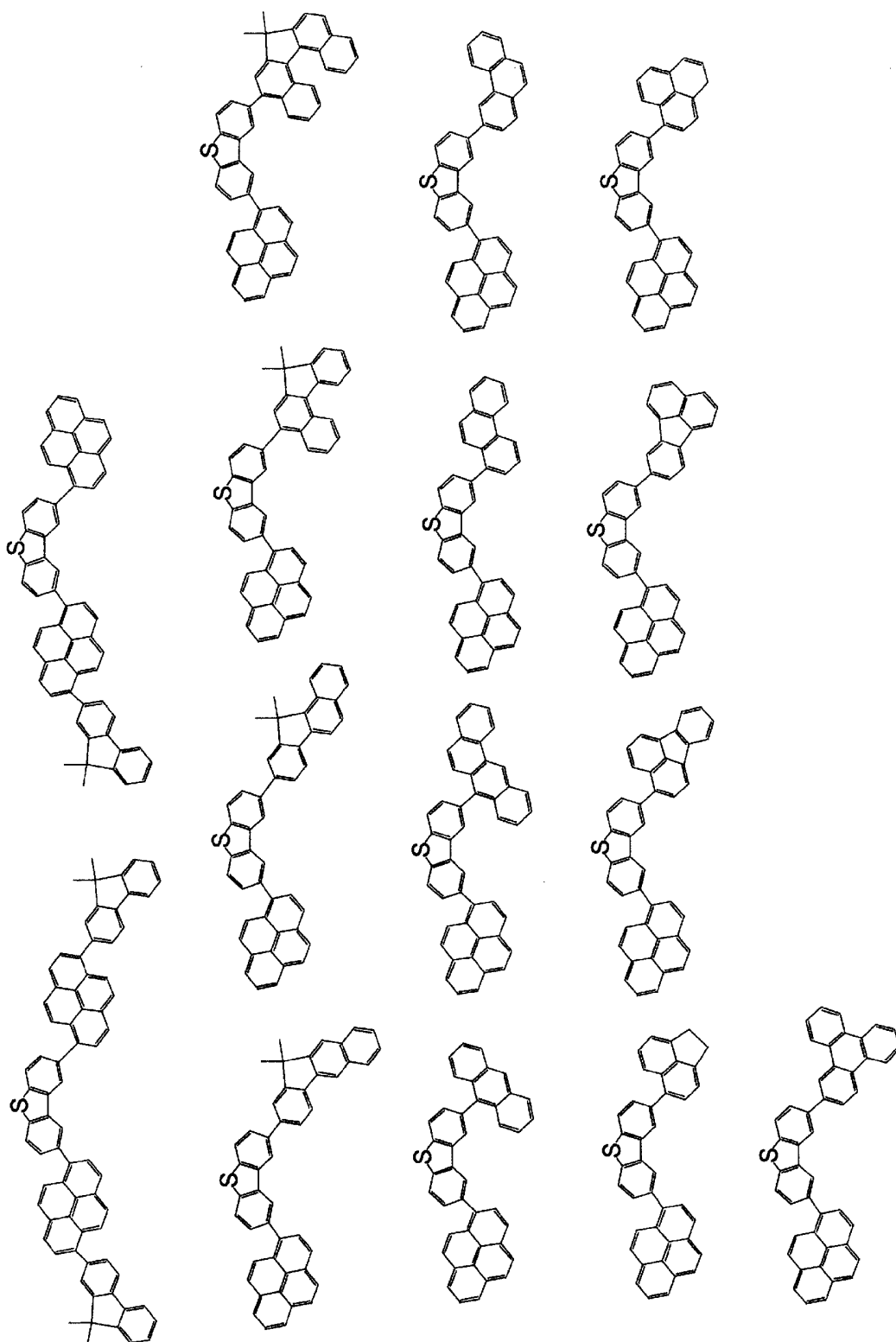
[0026] [化8]



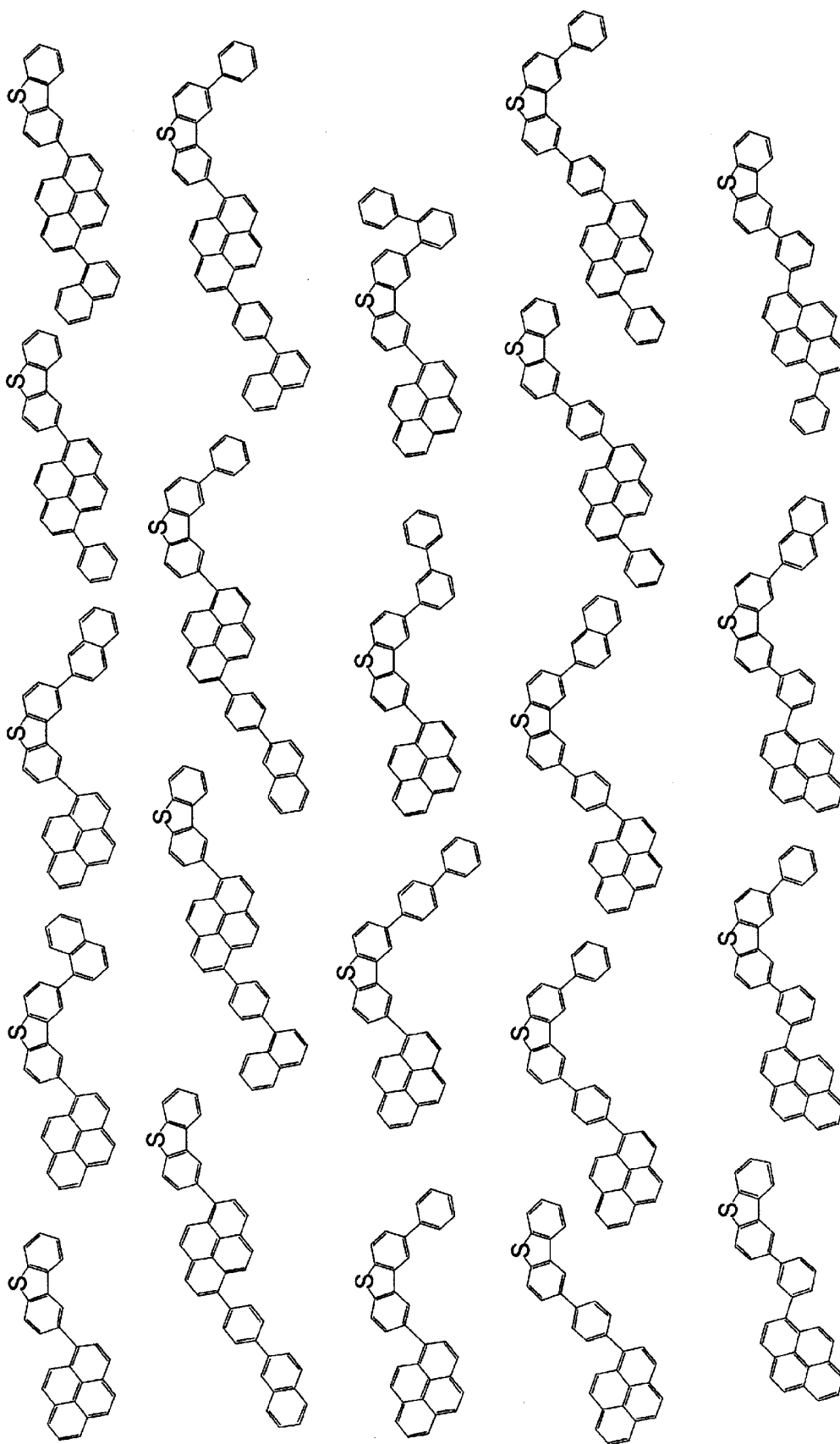
[0027] [化9]



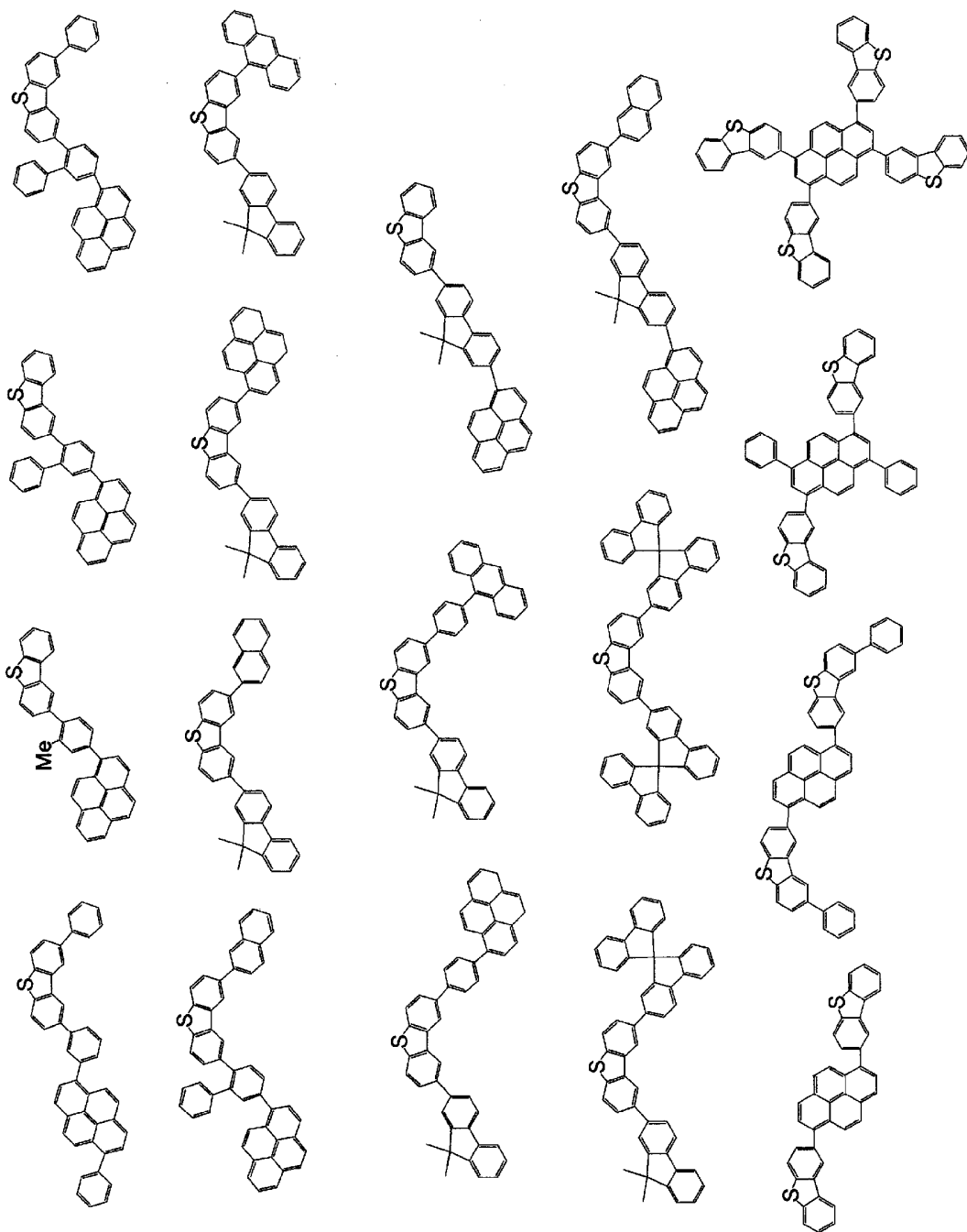
[0028] [化10]



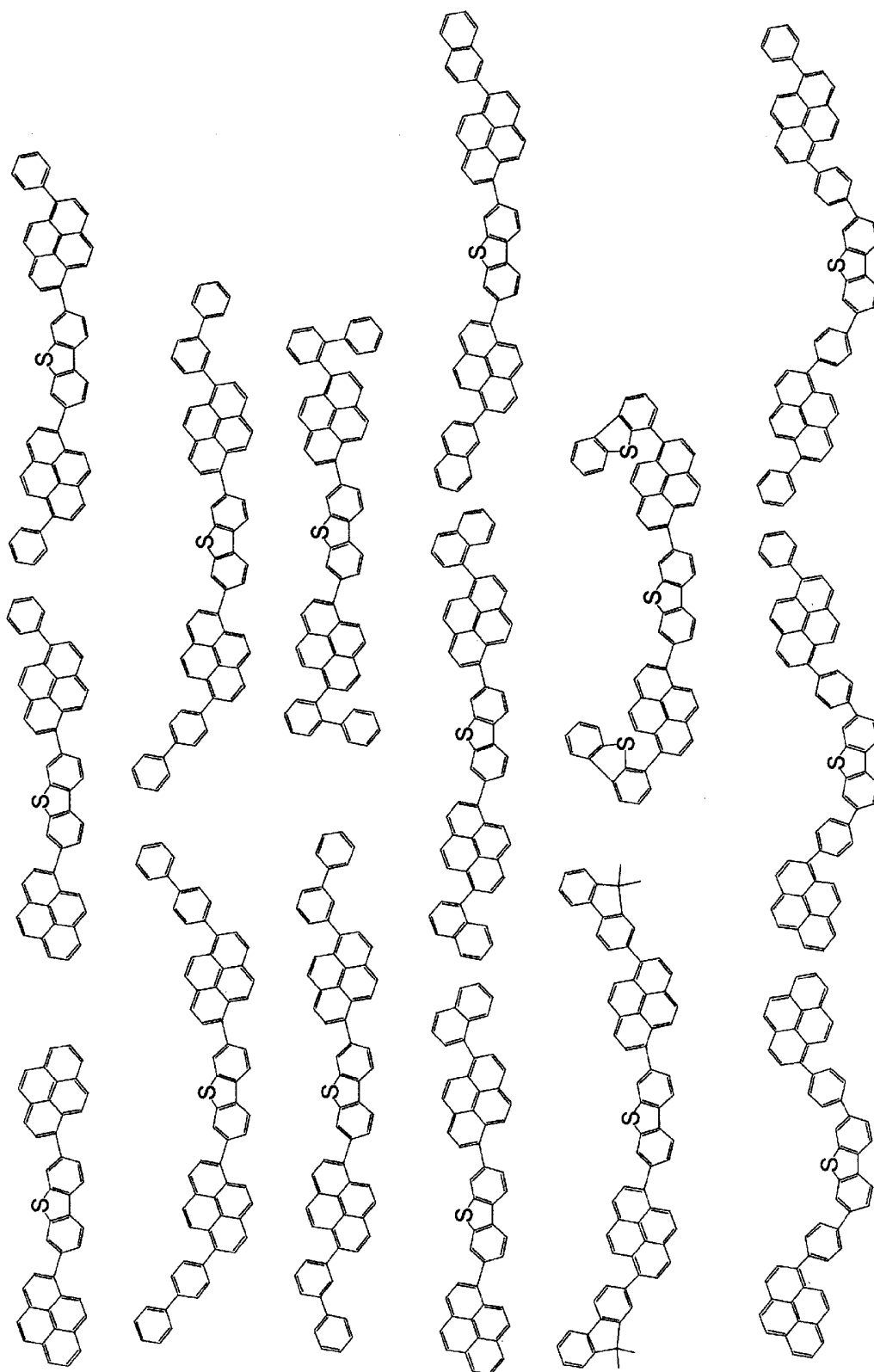
[0029] [化11]



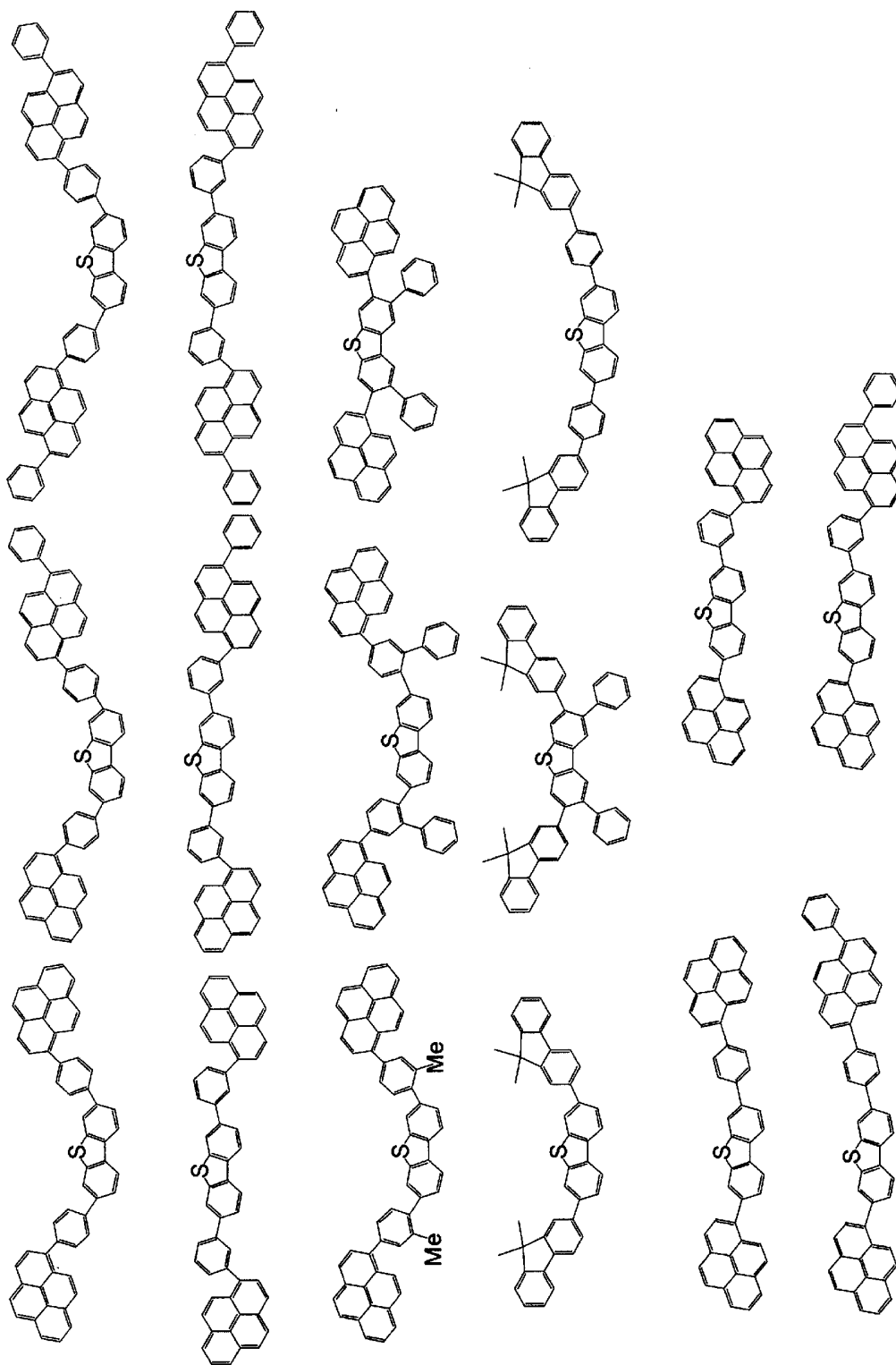
[0030] [化12]



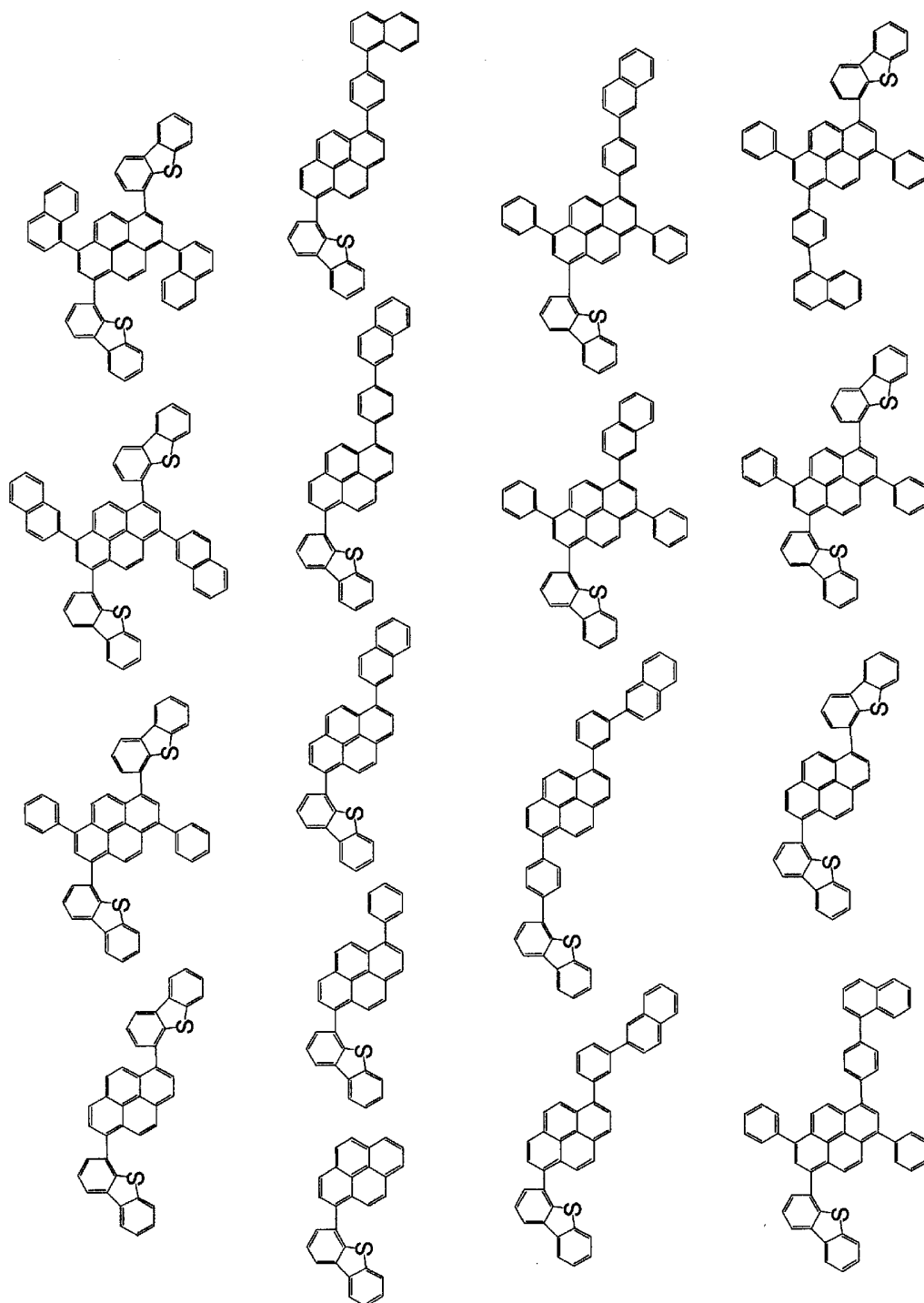
[0031] [化13]



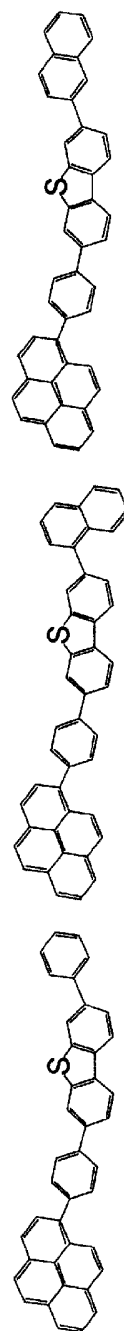
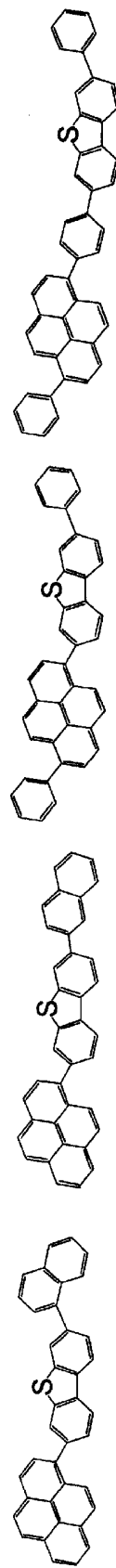
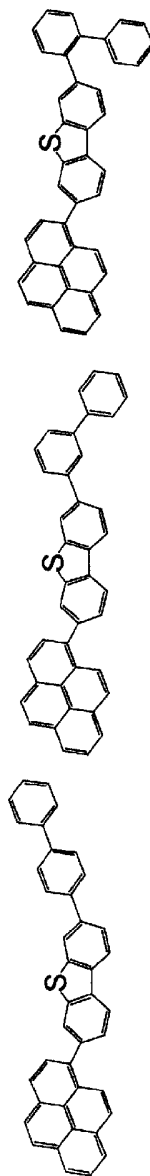
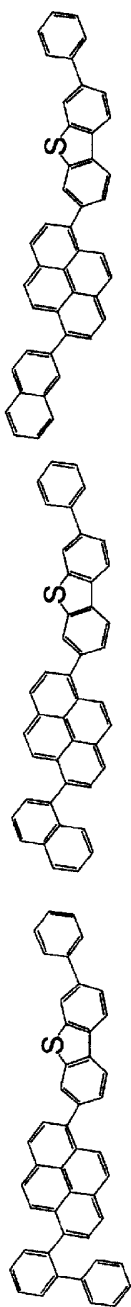
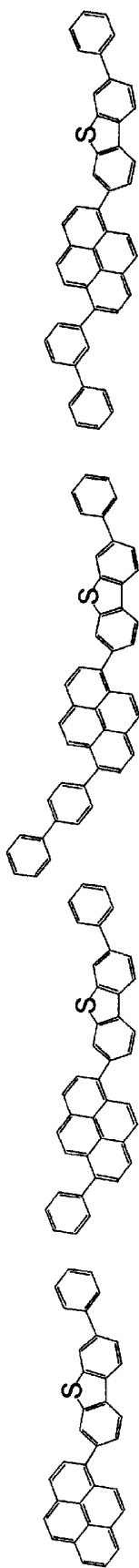
[0032] [化14]



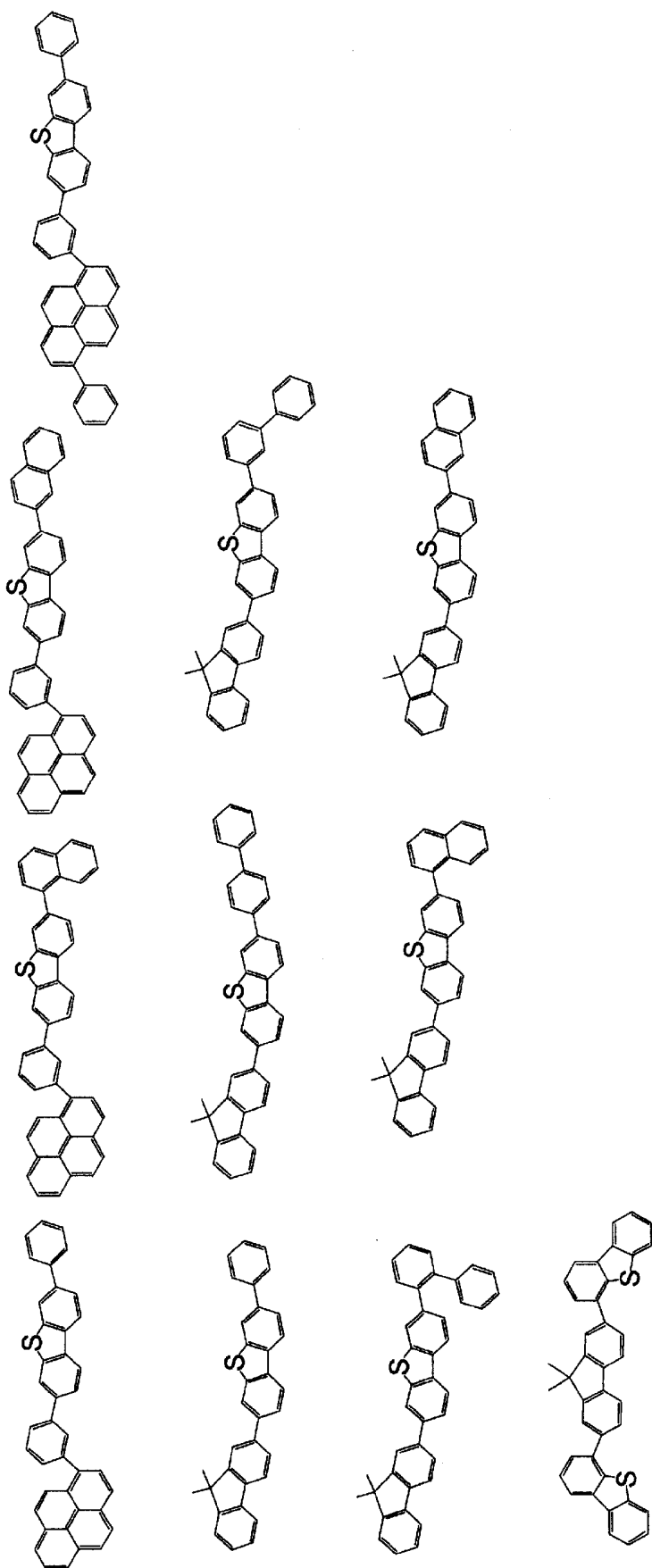
[0033] [化15]



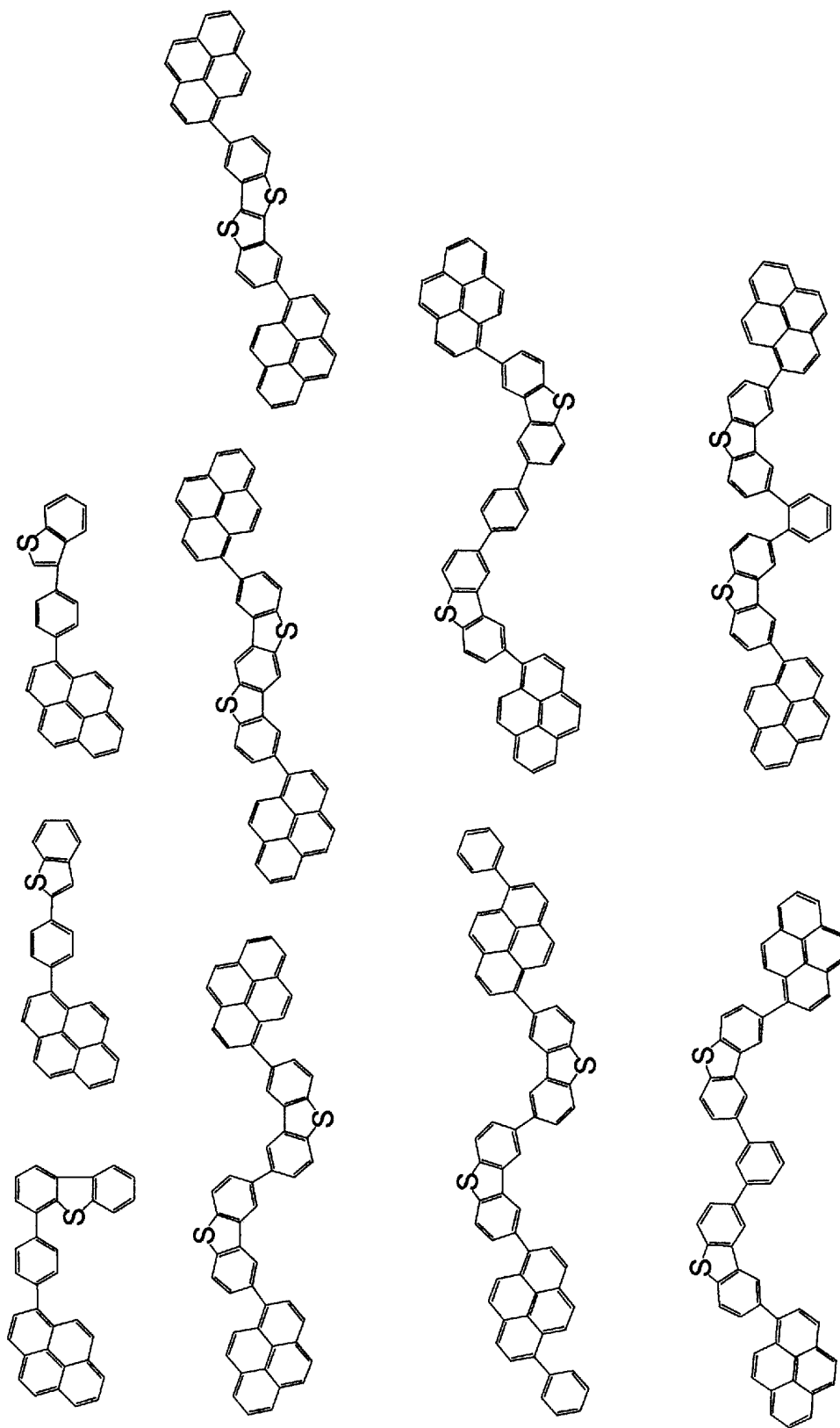
[0034] [化16]



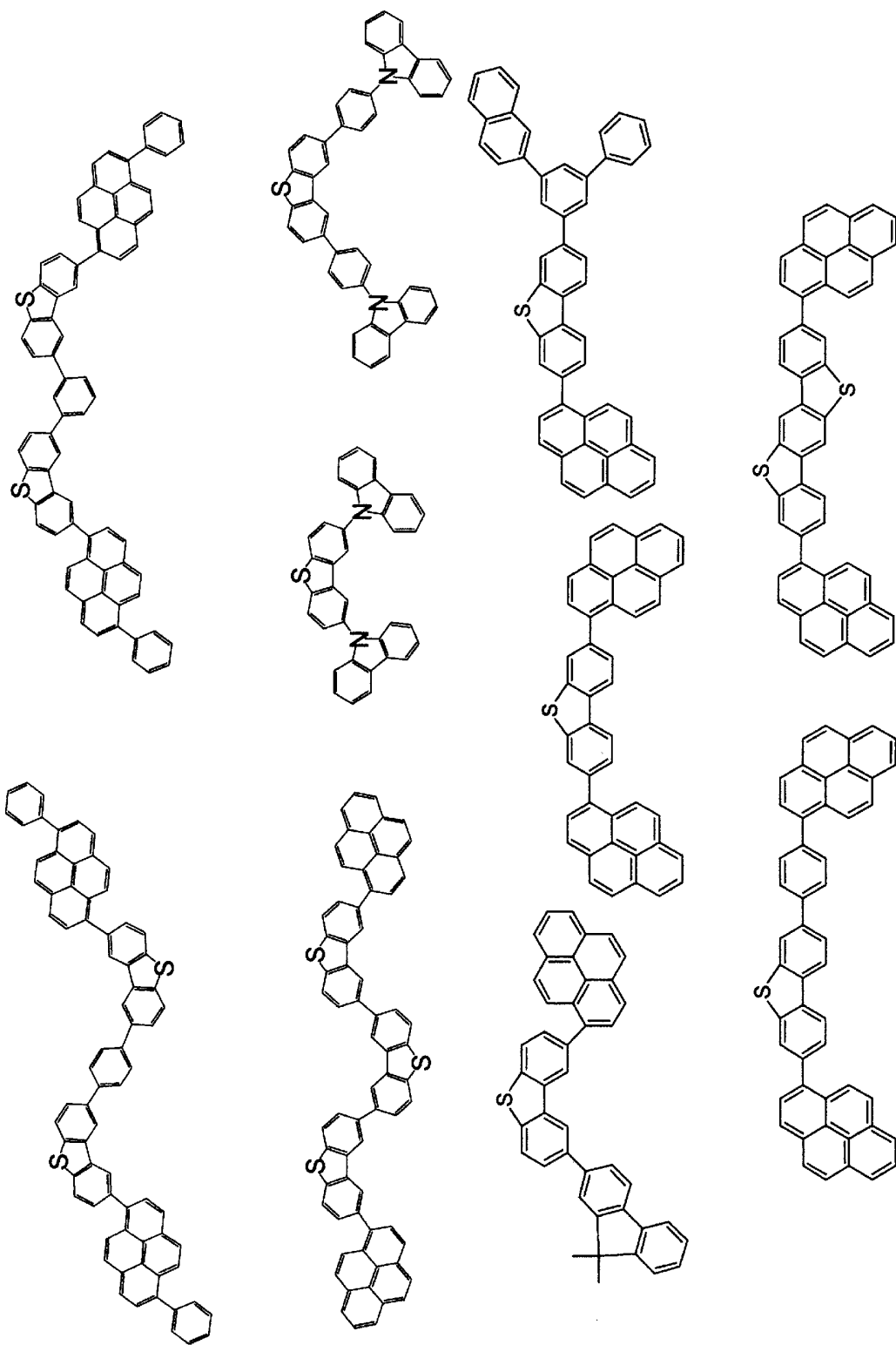
[0035] [化17]



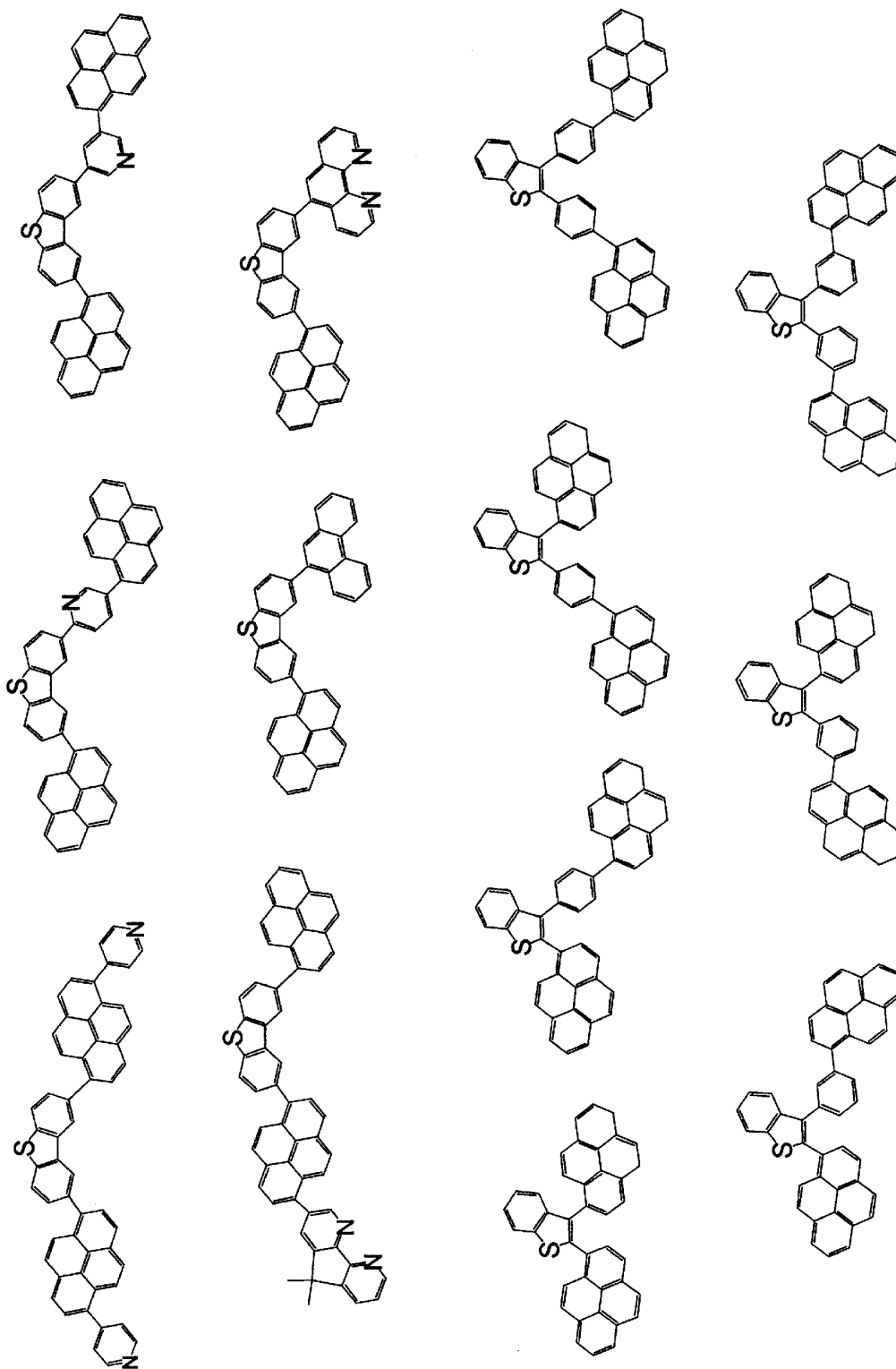
[0036] [化18]



[0037] [化19]



[0038] [化20]



[0039] 本発明のビスアントラセン誘導体は、有機EL素子用発光材料であると好ましく、また有機EL素子用ホスト材料であると特に好ましい。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層の少なくとも一層が前記一般式(1)のベンゾチオフェン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

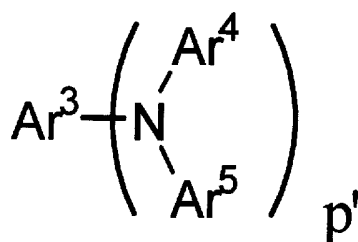
また、前記発光層が、発光材料として一般式(1)のベンゾチオフェン誘導体を含有すると好ましく、該ベンゾチオフェン誘導体を10～100%含有していると好ましく、50～99%含有していると好ましい。

また、前記発光層は、昇華性の含ハロゲン不純物を一定割合以下、例えば、100ppm以下に制御してあると好ましい。

[0040] 本発明の有機EL素子は、前記発光層が、さらにアリアルアミン化合物及び／又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

スチリルアミン化合物としては、下記一般式(A)で表されるものが好ましい。

[0041] [化21]



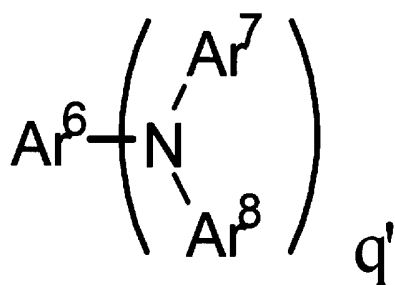
(A)

(式中、 $\text{Ar}^3$ は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリアル基から選ばれる基であり、 $\text{Ar}^4$ 及び $\text{Ar}^5$ は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族炭化水素基であり、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 及び $\text{Ar}^5$ は置換されていてもよい。 $p'$ は1～4の整数である。さらに好ましくは $\text{Ar}^4$ 又は $\text{Ar}^5$ の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

ここで、炭素数が6～20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

[0042] アリアルアミン化合物としては、下記一般式(B)で表されるものが好ましい。

[化22]

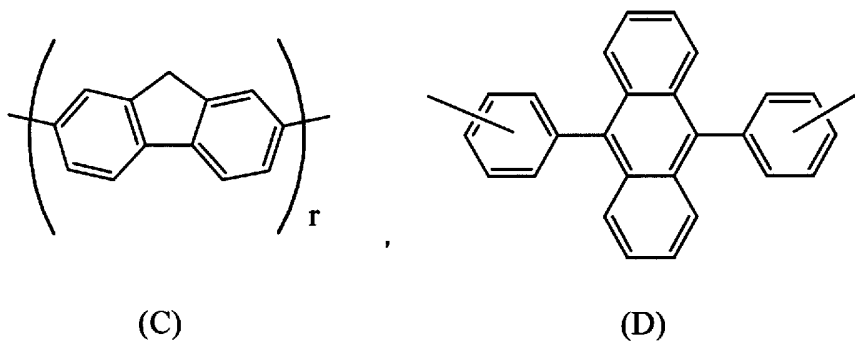


(B)

(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリール基である。 $q'$ は1～4の整数である。)

[0043] ここで、核炭素数が5～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルビセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラニル基、ビスアントラセニル基、又は下記一般式(C)、(D)で示されるアリール基等が挙げられ、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基、又は一般式(D)で示されるアリール基が好ましい。

[0044] [化23]



(一般式(C)において、 $r$ は1～3の整数である。)

[0045] なお、前記アリアル基の好ましい置換基としては、炭素数1~6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1~6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核炭素数5~40のアリアル基、核炭素数5~40のアリアル基で置換されたアミノ基、核炭素数5~40のアリアル基を有するエステル基、炭素数1~6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0046] さらに、前記発光層は、一般式(1)で示される化合物と蛍光性又はりん光性のドーパントとを含有していてもよい。

前記蛍光性のドーパントとしては、アミン系化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられ、要求される発光色に合わせて選ばれる化合物を用いることが好ましい。

前記りん光性のドーパントとしては、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましく、その配位子は、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格及びフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。このような金属錯体化合物の具体例としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト材料との関係から適切な錯体を用いることが好ましい。

[0047] 以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層又は多層からなる有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層

は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。

多層型の有機EL素子の素子構成としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したもの等が挙げられる。

[0048] 発光層には、必要に応じて、本発明の一般式(1)の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

ドーピング材料としては、従来の蛍光発光性材料に加えて、りん光発光性のイリジウムに代表される重金属錯体のいずれも使用することができる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。

また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0049] 本発明の一般式(1)の化合物と共に有機薄膜層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン

、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0050] 正孔注入・輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子が電子注入層へ移動することを防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0051] 本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入・輸送材料の中で、さらに効果的な正孔注入・輸送材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有

したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、 $H_2Pc$ 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、ClSiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

- [0052] 電子注入・輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子が正孔注入層へ移動すること防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、正孔注入・輸送材料に電子受容物質を、電子注入・輸送材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

- [0053] 本発明の有機EL素子において使用できる電子注入・輸送材料の中で、さらに効果的な電子注入・輸送材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1,

3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054] 本発明の有機EL素子においては、有機薄膜層中に、一般式(1)のベンゾチオフェン誘導体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入・輸送材料及び電子注入・輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

[0055] 本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NES A基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。前記合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。

前記陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。

[0056] また、本発明の有機EL素子で用いる基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0057] 本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10 $\mu$ mの範囲が適しているが、10nmから0.2 $\mu$ mの範囲がさらに好ましい。湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。

使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

[0058] 以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の一般式(1)で表わされるベンゾチオフェン誘導体を有機EL素子用材料として用いることにより、発光効率が高く、耐熱性に優れ、寿命が長く、色純度が良い有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

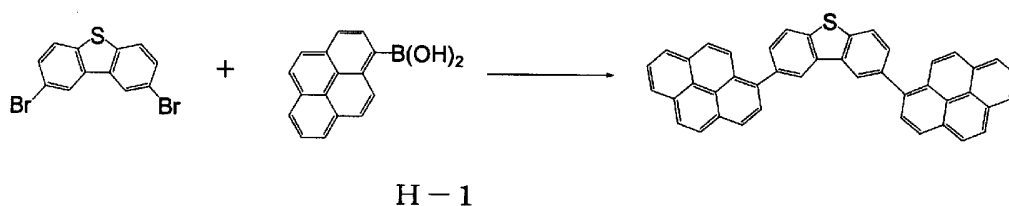
### 実施例

[0059] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 合成実施例1(化合物(H-1)の合成)

以下の反応経路で化合物(H-1)を合成した。

[0060] [化24]



[0061] 100ml三つ口フラスコに、2,8-ジブロモジベンゾチオフェン3.42g(10mmol)、ピレン1-ボロン酸5.17g(21mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.46g(0.4mmol, 2mol%)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらにトルエン30ml及び2M-炭酸ナトリウム水溶液15ml(3eq)を加え、100℃のオイルバスで8時間加熱還流した。一晩放置後、析出物をろ別し、トルエン、イオン交換水、メタノール

で洗浄、精製した。収量は5.33gであった。

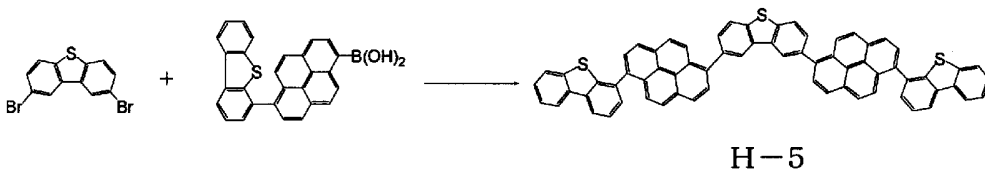
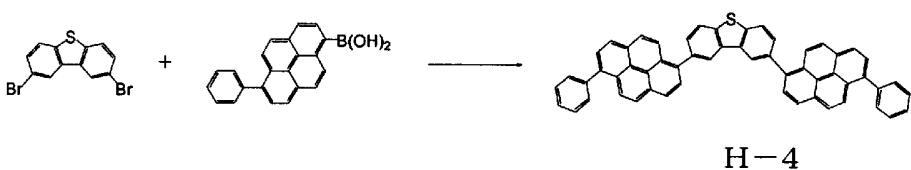
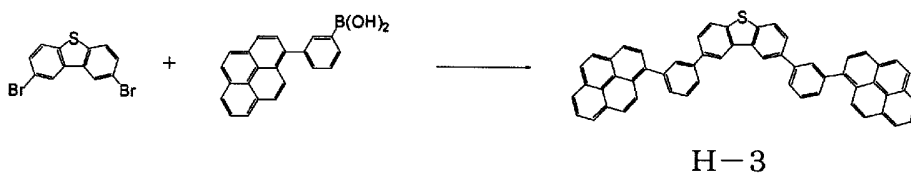
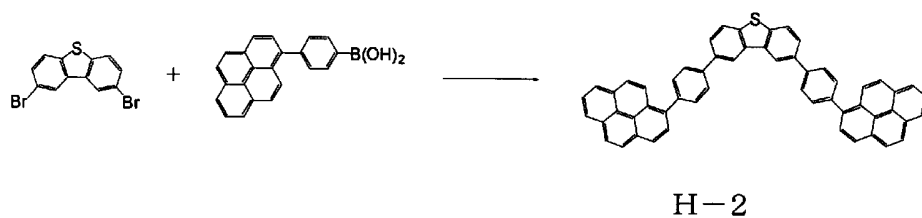
得られた化合物についてFD-MSを測定し、この化合物をH-1と同定した。その結果を以下に示す。

FD-MS calcd for  $C_{63}H_{46}S$  = 585, found  $m/z=585(M^+,100)$

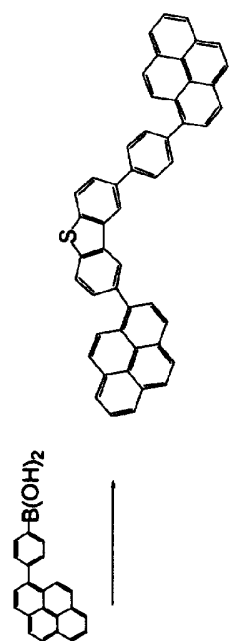
[0062] 合成実施例2～12(化合物(H-2)～(H-12)の合成)

合成実施例1において、2,8-ジブロモジベンゾチオフェン及びピレン1-ボロン酸の代わりに、下記反応経路に記載した原料を用いた以外は同様にして化合物(H-2)～(H-12)を合成し、FD-MSにて同定、確認した。

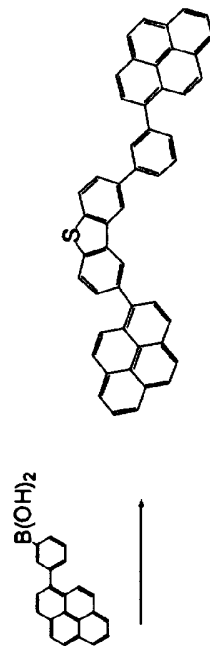
[0063] [化25]



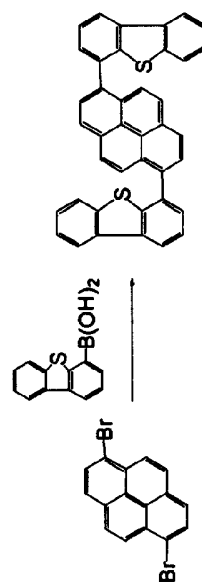
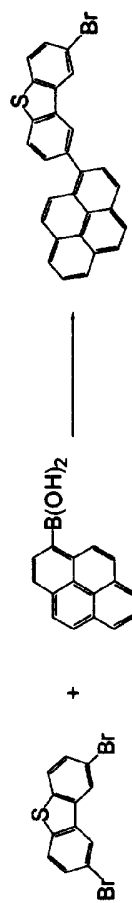
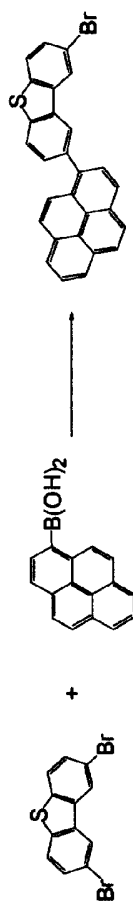
[0064] [化26]



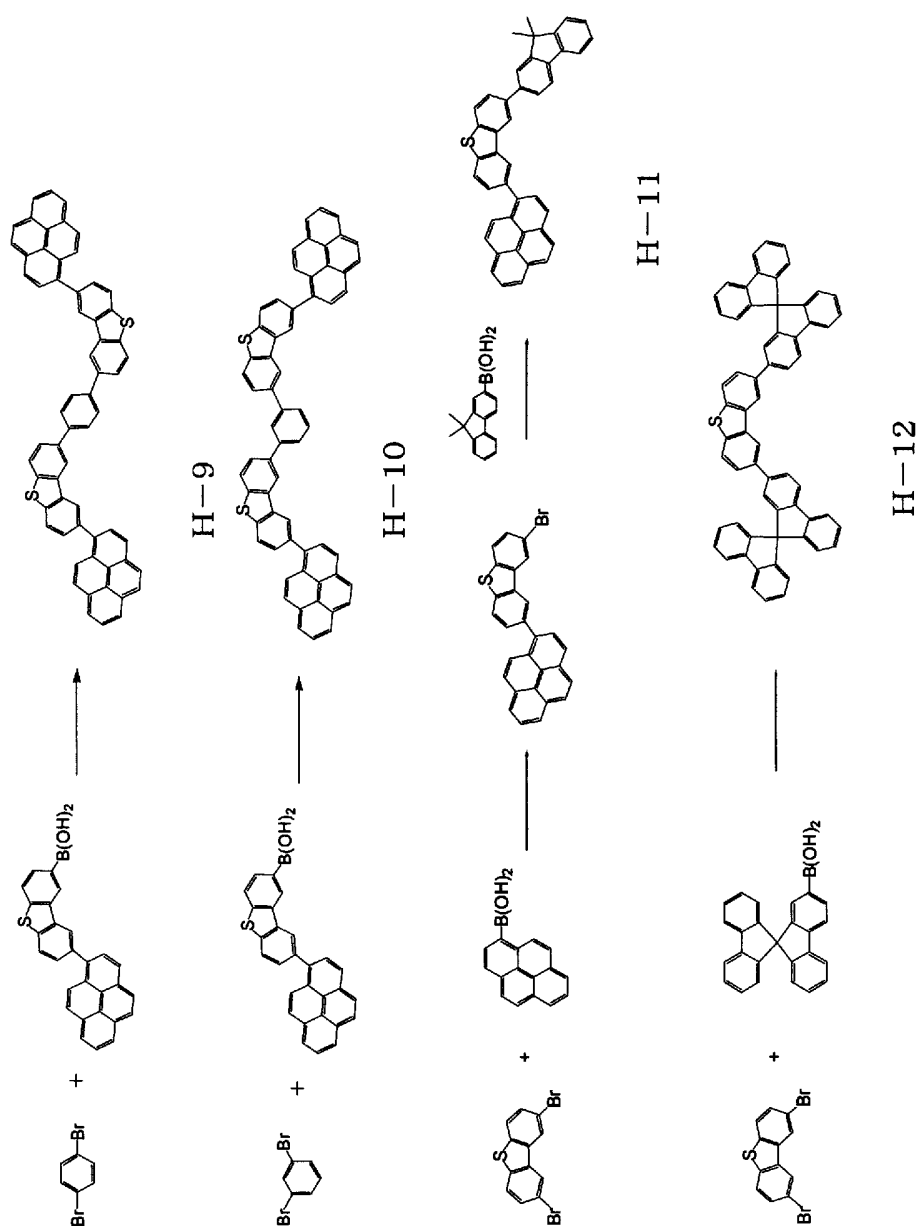
H-6



H-7



H-8



[0066] 実施例1(有機EL素子の製造・評価)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmとなるようにN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下「TP

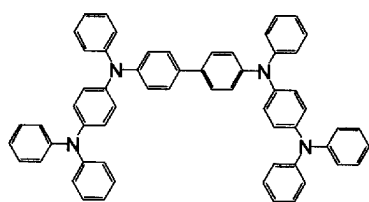
D232膜」と略記する。)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。このTPD232膜上に膜厚20nmとなるようにN, N, N', N' -テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン層(以下「TBDB層」と略記する。)を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚40nmとなるように発光材料(ホスト材料)として化合物(H-1)を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D1を化合物(H-1)に対し重量比D1:(H-1)=3:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子について、下記(1)及び(2)の評価を行った結果を表1に示す。

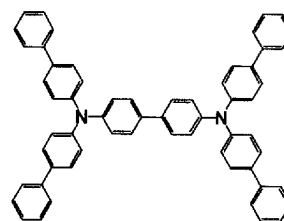
(1)初期性能:所定の電圧を印可し、その時の電流値を測定すると同時に、輝度計(ミノルタ社製分光輝度放射計CS-1000)で発光輝度値とCIE1931色度座標を測定し、発光効率を算出し評価した。

(2)寿命:初期輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ で定電流駆動し、発光輝度の半減時間で評価した。

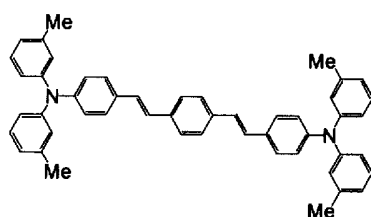
[0067] [化28]



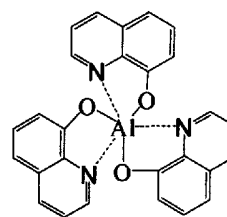
TPD232



TBDB



D1



Alq

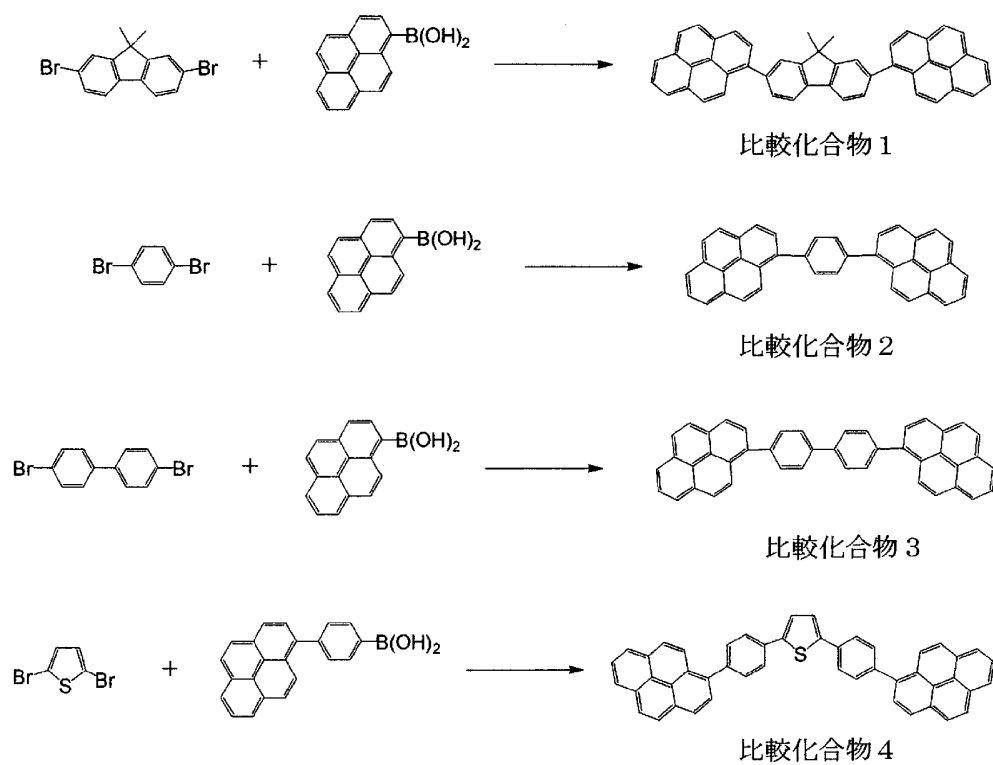
## [0068] 実施例2～12

実施例1において、発光材料(ホスト材料)として化合物(H-1)の代わりに表1に記載の材料を用いた以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に評価した結果を表1に示す。

## [0069] 比較例1～4

合成実施例1において、2,8-ジブロモジベンゾチオフェン及びピレン1-ボロン酸の代わりに、下記反応経路に記載した原料を用いた以外は同様にして比較化合物1～4を合成し、FD-MSにて同定、確認した。

[化29]



実施例1において、発光材料(ホスト材料)として化合物(H-1)の代わりに表1に記載の比較化合物1~4を用いた以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に評価した結果を表1に示す。

[0070] [表1]

表 1

	発光材料 (ホスト材料)	色 度 (CIE <sub>x</sub> , CIE <sub>y</sub> )	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
実施例 1	H-1	(0.14, 0.16)	11.6	9250
実施例 2	H-2	(0.15, 0.17)	10.9	8980
実施例 3	H-3	(0.15, 0.16)	11.2	9040
実施例 4	H-4	(0.15, 0.17)	11.1	8190
実施例 5	H-5	(0.16, 0.17)	11.2	7760
実施例 6	H-6	(0.15, 0.18)	10.7	7870
実施例 7	H-7	(0.14, 0.17)	11.2	8860
実施例 8	H-8	(0.15, 0.18)	10.7	8300
実施例 9	H-9	(0.16, 0.19)	12.2	7860
実施例 10	H-10	(0.15, 0.18)	10.7	8300
実施例 11	H-11	(0.16, 0.19)	11.8	7680
実施例 12	H-12	(0.16, 0.18)	10.9	8080
比較例 1	比較化合物 1	(0.17, 0.20)	8.9	3530
比較例 2	比較化合物 2	(0.17, 0.22)	6.5	4360
比較例 3	比較化合物 3	(0.26, 0.38)	7.5	—
比較例 4	比較化合物 4	(0.22, 0.36)	6.8	—

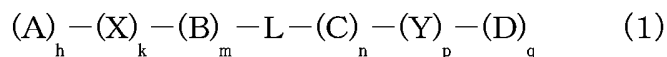
[0071] 表1に示したように、発光層がベンゾチオフェン誘導体を含む実施例の有機EL素子は、従来のフルオレンリンカー化合物を用いた比較例より、純青色であり、長寿命化し、高効率化が達成された。また、従来開示されているビフェニレン、チオフェンリンカー化合物では色純度が著しく悪化してしまう。

#### 産業上の利用可能性

[0072] 以上詳細に説明したように、本発明のベンゾチオフェン誘導体を用いた有機EL素子は、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる。このため、実用性の高い有機EL素子として極めて有用である。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表されるベンゾチオフエン誘導体。



[式中、Xは、置換あるいは無置換のピレン残基。

A及びDは、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基あるいはアルケニレン基。

B及びCは、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基あるいはアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルケニル基あるいはアルケニレン基。

Yは、置換もしくは無置換の核炭素数5～50の縮合環基及び／又は縮合複素環基。

Lは、置換もしくは無置換のベンゾチオフエニレン基。

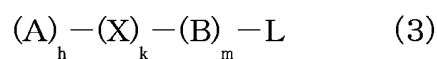
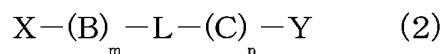
kは、1～3の整数。

h及びqは、それぞれ0～4の整数。

m及びnは、それぞれ0～5の整数。

pは、0～3の整数である。]

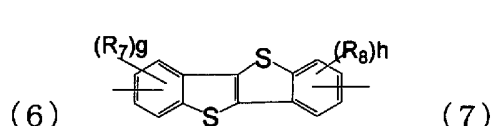
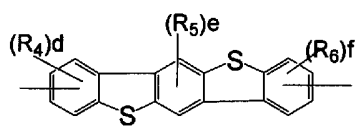
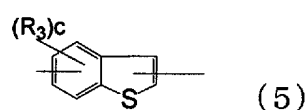
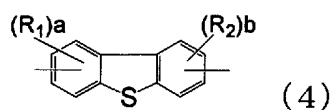
[2] 下記一般式(2)又は(3)で表される請求項1に記載のベンゾチオフエン誘導体。



[式中、X、A、B、C、Y、L、h、k、m及びnは、前記と同じである。]

[3] 前記Lが、一般式(4)～(7)のいずれかで表される請求項1に記載のベンゾチオフエン誘導体。

[化1]



[式中、 $R_1 \sim R_8$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数3～50の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアリアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基であり、 $R_1 \sim R_8$  は、隣接するもの同士で、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

a～d及びf～hは、それぞれ0～3の整数である。

eは、0～2の整数である。]

- [4] 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1に記載のベンゾチオフェン誘導体。
- [5] 有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料である請求項1に記載のベンゾチオフェン誘導体。
- [6] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1に記載のベンゾチオフェン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [7] 前記発光層が、前記ベンゾチオフェン誘導体を含有する請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 前記発光層が、さらにアリアルアミン化合物を含有する請求項6に記載の有機エ

クトロルミネッセンス素子。

[9] 前記発光層が、さらにスチリルアミン化合物を含有する請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[10] 前記発光層が、さらに金属錯体化合物を含有する請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D333/76(2006.01), C09K11/06(2006.01), H01L51/50(2006.01)		
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) C07D333/76, C09K11/06, 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), CAOLD (STN), 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	JP 10-340786 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Full text; particularly, Claims; example 20 (Family: none)	1, 2, 4-10
X	BUU-HOI, Ng. Ph. et al., Thiophene derivatives of potential biological interest. II. Thianaph there analogs of stilbene and related compounds, Journal of the Chemical Society, 1951, pages 251 to 255	1-5
X	JP 6-240246 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Full text; particularly, Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 May, 2006 (12.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/307937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/096945 A1 (Fujitsu Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Full text; particularly, Claims & US 2005/238920 A1	1-10
X	WO 2004/096783 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 11 November, 2004 (11.11.04), Full text; particularly, Claims; page 9 & EP 1613609 A1 & US 2004/214037 A1 & AU 2003287042 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D333/76 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), H01L51/50 (2006.01)

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. C07D333/76, C09K11/06, 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  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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(STN), CAOLD(STN), 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 請求の範囲の番号
X	JP 10-340786 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 12. 22, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 20 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10
X	BUU-HOI, Ng. Ph. et al., Thiophene derivatives of potential biological interest. II. Thianaphthene analogs of stilbene and related compounds, Journal of the Chemical Society, 1951, pp. 251-255	1-5

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。

* 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 12.05.2006	国際調査報告の発送日 23.05.2006
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) 新留素子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X	JP 6-240246 A (株式会社リコー) 1994. 08. 30, 全文、特に、特許請求の範囲、[0010]段落 (ファミリーなし)	1-10
X	WO 2004/096945 A1 (富士通株式会社) 2004. 11. 11, 全文、特に、特許請求の範囲 & US 2005/238920 A1	1-10
X	WO 2004/096783 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2004. 11. 11, 全文、特に、特許請求の範囲、第9頁 & EP 1613609 A1 & US 2004/214037 A1 & AU 2003287042 A1	1-10