

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-126403  
(P2007-126403A)

(43) 公開日 平成19年5月24日(2007.5.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 333/76</b> (2006.01)	C07D 333/76 C S P	3 K 0 0 7
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14 B	
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06 6 3 5	
	C09K 11/06 6 6 0	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

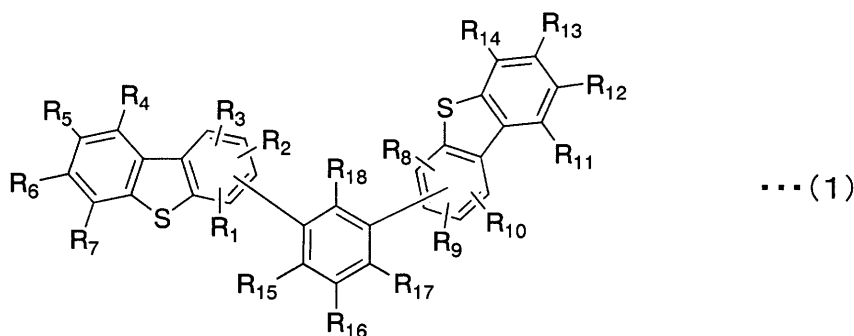
(21) 出願番号	特願2005-320824 (P2005-320824)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成17年11月4日(2005.11.4)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597 弁理士 宮▲崎▼主税
		(72) 発明者	石川 香織 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB06 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 ジベンゾチオフエン誘導体及びそれらを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層のホスト材料などの電子輸送性材料として用いて駆動電圧を低減することができ、発光効率を向上させることができる有機エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【解決手段】以下の一般式(1)で表されるジベンゾチオフエン誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子の有機化合物層に用いる。



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>18</sub> は、水素、アルキル基等を表す。)

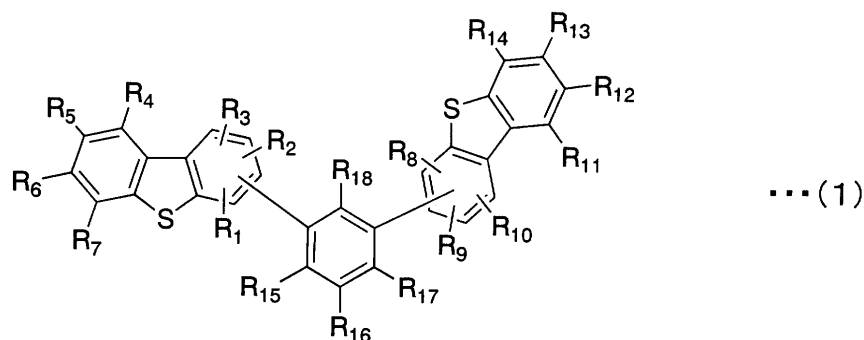
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の一般式(1)で表されることを特徴とするジベンゾチオフエン誘導体。

## 【化 1】



10

(ここで  $R_1 \sim R_{18}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

20

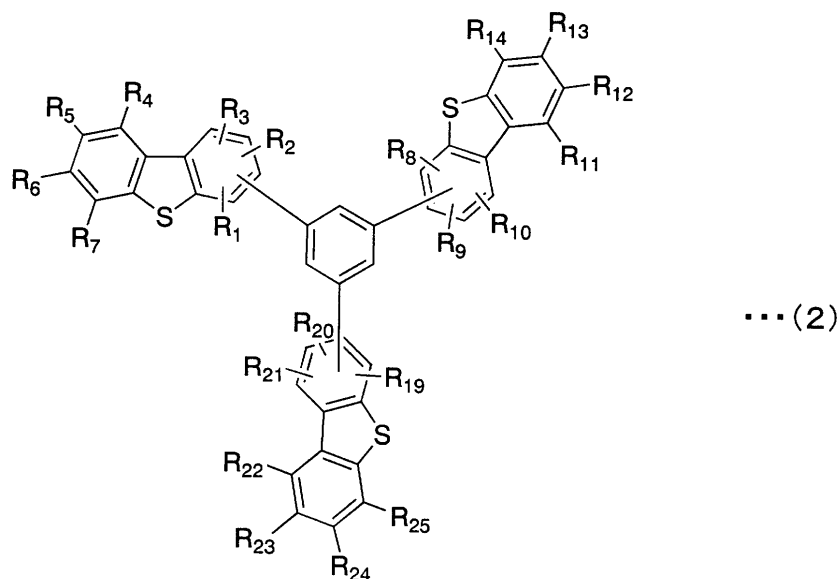
## 【請求項 2】

一般式(1)における  $R_{15}$ 、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  が水素であることを特徴とする請求項 1 に記載のジベンゾチオフエン誘導体。

## 【請求項 3】

以下の一般式(2)で表されることを特徴とするジベンゾチオフエン誘導体。

## 【化 2】



30

(ここで  $R_1 \sim R_{14}$  及び  $R_{19} \sim R_{25}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニ

40

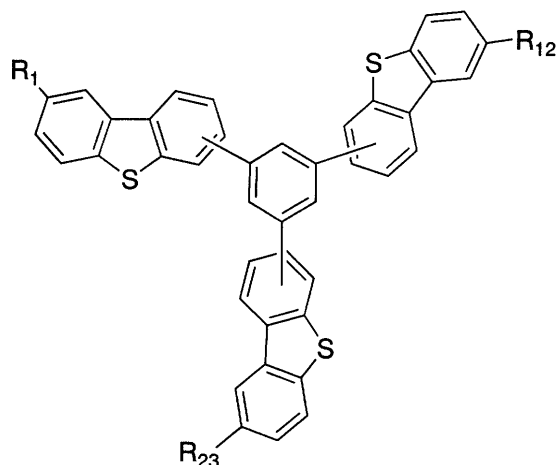
50

ル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

【請求項 4】

以下の一般式(3)で表されることを特徴とするジベンゾチオフエン誘導体。

【化 3】



... (3)

10

(ここで R<sub>1</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>23</sub> は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

20

【請求項 5】

ホール注入電極と電子注入電極の間に、発光層を含む有機化合物層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子において、

30

前記有機化合物層に請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のジベンゾチオフエン誘導体が含有されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

ジベンゾチオフエン誘導体が前記発光層に含有されていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記発光層がホスト材料と発光材料を含有しており、該ホスト材料としてジベンゾチオフエン誘導体が前記発光層に含有されていることを特徴とする請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記発光材料が燐光発光材料であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾチオフエン誘導体及びそれらを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子(有機 EL 素子)は、ディスプレイや照明への応用

50

の観点から活発に開発が進められている。有機EL素子の駆動原理は、以下のようなものである。すなわち、ホール注入電極及び電子注入電極からそれぞれホールと電子が注入され、これらが有機化合物からなる薄膜中を輸送され、発光層において再結合し励起状態が生じ、この励起状態から発光が得られる。発光層における発光材料としては、1重項状態から発光する蛍光発光材料や、3重項状態から発光する燐光発光材料が用いられている。燐光発光材料としては、イリジウムや白金などの重金属錯体が用いられており、発光材料として燐光発光材料を用いることにより、蛍光発光材料を用いた場合に比べ、高い効率の発光特性が理論上可能であることから、燐光発光材料を用いた有機EL素子について急速に開発が進められている。

【0003】

10

燐光発光材料を用いた有機EL素子の発光層においては、ホスト材料に発光材料を添加することにより発光層を形成することが提案されており、ホスト材料としては、従来よりCBP(4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ピフェニル)などのカルバゾール誘導体が主に提案されている。

【0004】

しかしながら、カルバゾール誘導体をホスト材料として用いた有機EL素子においては、駆動電圧が高く、消費電力を低減することができないという問題があった。

【0005】

また、カルバゾール誘導体は、その結晶性の高さから製膜安定性や高温駆動時における素子安定性に問題があった。

20

【0006】

本発明者は、特定の構造を有するジベンゾチオフェン誘導体が、発光層のホスト材料などの電子輸送性材料として優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。特許文献1及び特許文献2においては、ジベンゾチオフェン誘導体を有機EL素子の材料として用いることが開示されているが、これらの文献において用いられているジベンゾチオフェン誘導体は、ジベンゾチオフェン骨格にカルバゾールあるいはアミン置換基が導入されたものであり、本発明のジベンゾチオフェン誘導体のような優れた特性が得られるものではない。

【0007】

また、これらの文献においては、電荷輸送材料や、1重項ドーパントのホスト材料として検討されており、燐光発光材料のホスト材料としての検討はなされていない。

30

【特許文献1】特開2002-234888号公報

【特許文献2】特開2004-300044号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、有機EL素子の発光層のホスト材料などの電子輸送性材料として用いて駆動電圧を低減することができ、発光効率を向上させることができるジベンゾチオフェン誘導体及びそれらを用いた有機EL素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

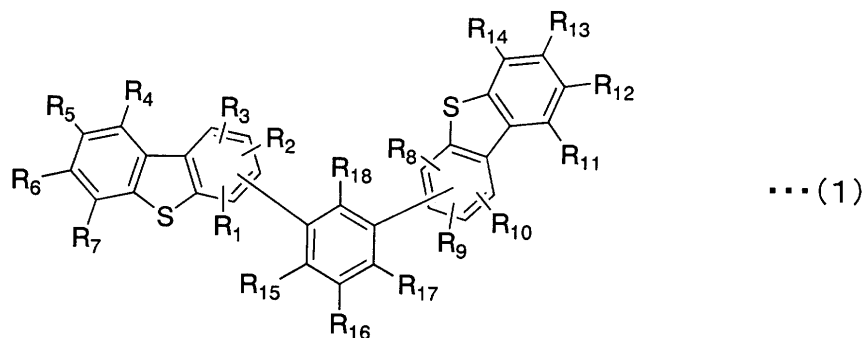
40

【0009】

本発明のジベンゾチオフェン誘導体は、以下の一般式(1)で表されることを特徴としている。

【0010】

## 【化 1】



10

## 【0011】

(ここで $R_1 \sim R_{18}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

20

## 【0012】

本発明のジベンゾチオフエン誘導体は、電子輸送性を有する化合物であり、有機EL素子における発光層のホスト材料、及び電子輸送性材料として用いることができる。本発明のジベンゾチオフエン誘導体を用いることにより、従来のCBPなどの電子輸送性材料に比べ、発光効率を向上させることができ、駆動電圧を低減させることができる。従って、消費電力を低減することができる。

## 【0013】

また、本発明のジベンゾチオフエン誘導体を用いることにより、素子の連続駆動における輝度半減期を長くすることができる。従って、素子の駆動安定性を向上させることができる。

30

## 【0014】

本発明のジベンゾチオフエン誘導体は、上記のように電子輸送性を有するものであるため、発光層におけるホスト材料、ホール阻止層、電子輸送層、電子注入層などの有機化合物層に用いることができる。

## 【0015】

本発明のジベンゾチオフエン誘導体においては、カルバゾールなどにおける窒素原子に比べ重い原子である硫黄原子を含むジベンゾチオフエン(ジフェニルスルフィド)の構造を有している。一般的に重い原子が近傍に存在すると、励起過程において3重項励起状態への遷移が誘発されることが知られている(重原子効果)。本発明におけるジベンゾチオフエン誘導体においては、重原子である硫黄原子が導入されているので、発光層のホスト材料として用いた場合に、燐光発光材料の3重項励起状態からの発光である燐光発光の効率を向上させることができると考えられる。従って、本発明のジベンゾチオフエン誘導体は、燐光発光材料を用いた発光層におけるホスト材料として用いた場合により有効な効果が得られる。

40

## 【0016】

また、本発明のジベンゾチオフエン誘導体においては、ベンゼン環のメタ位、すなわち1位、3位、及び5位のいずれかにベンゾチアゾール環が複数導入されている。このような骨格の化合物は、良好なアモルファス性を有することが知られている。従って、本発明のジベンゾチオフエン誘導体は、製膜した際の安定性に優れている。実施例において作製

50

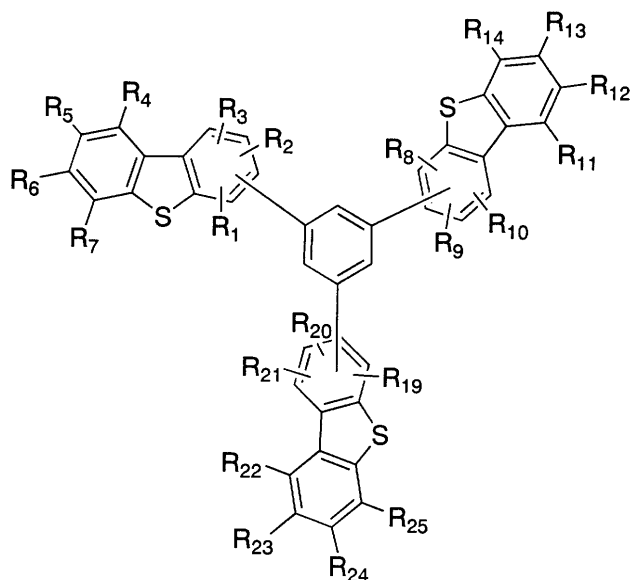
したジベンゾチオフエン誘導体は、熱分析により明確なガラス転移点が確認されておらず、良好な融解型の熱特性を有するものであることがわかっている。

【0017】

本発明の限定された局面におけるジベンゾチオフエン誘導体は、以下の一般式(2)で表されることを特徴としている。

【0018】

【化2】



... (2)

10

20

【0019】

(ここで $R_1 \sim R_{14}$  及び $R_{19} \sim R_{25}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

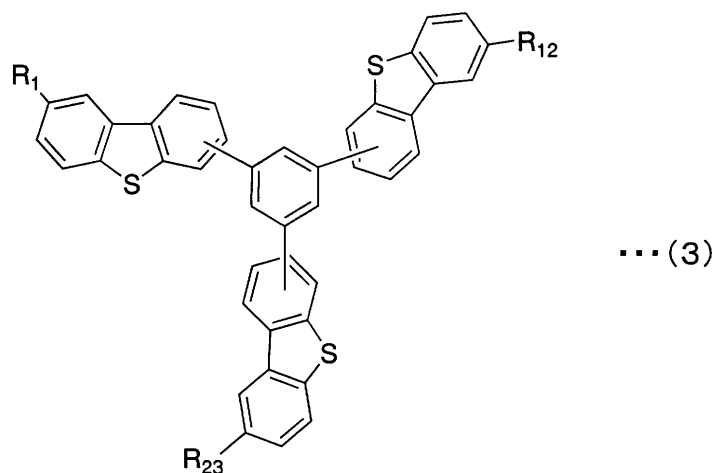
30

【0020】

本発明のさらに限定された局面におけるジベンゾチオフエン誘導体は、以下の一般式(3)で表されることを特徴としている。

【0021】

## 【化 3】



10

## 【0022】

(ここで  $R_1$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{23}$  は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基、アミノ基、アシル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ヒドロキシ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホニル基、シリル基、シロキサニル基のうちのいずれかを表し、これらの基は置換されたものであってもよい。また、隣接した置換基との間で環が形成されていてもよい。)

20

## 【0023】

本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極の間に、発光層を含む有機化合物層が設けられた有機EL素子であり、有機化合物層に上記本発明のジベンゾチオフェン誘導体が含有されていることを特徴としている。

## 【0024】

本発明における有機EL素子において、上記本発明のジベンゾチオフェン誘導体は、発光層を含む有機化合物層のいずれかに含有されていればよい。

30

## 【0025】

発光層がホスト材料と発光材料から形成される場合、本発明のジベンゾチオフェン誘導体は、ホスト材料として発光層に含有されていることが好ましい。また、発光材料は3重項状態から発光する燐光発光材料であることが好ましい。本発明のジベンゾチオフェン誘導体を発光層のホスト材料として用いることにより、発光材料の燐光発光の効率を向上させることができ、駆動電圧を低減し、消費電力を低くすることができる。

## 【発明の効果】

## 【0026】

本発明のジベンゾチオフェン誘導体を、有機EL素子の有機化合物層に用いることにより、有機EL素子の発光効率を向上させ、駆動電圧を低減させることができる。従って、消費電力を低減化させることができる。また、素子の連続駆動における輝度半減期を長くすることができる。また、素子の駆動安定性を高めることができる。

40

## 【0027】

また、本発明の有機EL素子は、上記本発明のジベンゾチオフェン誘導体を用いるものであるため、高い発光効率を示し、駆動電圧及び消費電力の低い有機EL素子とすることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0028】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定される

50

ものではない。

【0029】

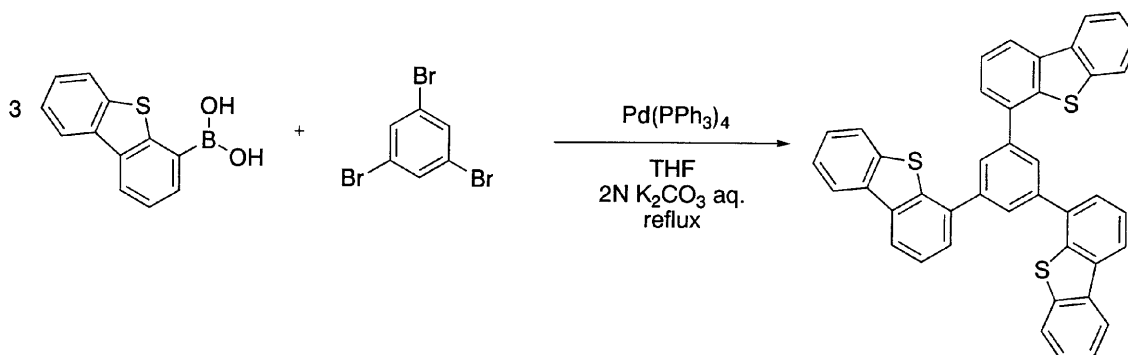
(実施例1)

〔ベンゾチオフェン誘導体1の合成〕

以下の反応式に従い、以下に示す構造のベンゾチオフェン誘導体1(化合物1)を合成した。

【0030】

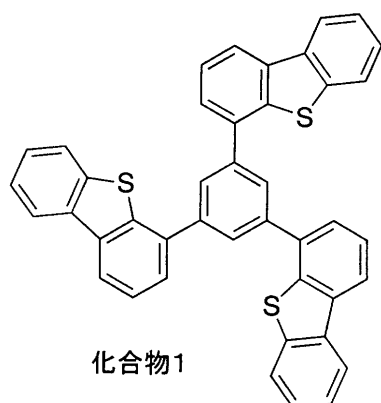
【化4】



10

【0031】

【化5】



20

30

【0032】

具体的には以下のようにしてベンゾチオフェン誘導体1を合成した。

【0033】

環流管を備えた200mL三口フラスコ内において、4-ジベンゾチオフェンボロン酸2.28g(10.0mmol)、1,3,5-トリブromoベンゼン314mg(1.0mmol)を加え、セプタムキャップで密閉し窒素置換した後、THF(テトラヒドロフラン)30mLを加えた。この溶液に30mLのTHFに溶解させたテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム125mgを加え、さらに2N炭酸カリウム水溶液10mLを加えて窒素フロー中攪拌しながら70℃で8時間還流させた。

40

【0034】

反応後、分液ロートにて反応溶液の水層を水洗し、有機層を濃縮した。残渣をトルエン/ヘキサン混合液(1:2)に溶かしてアルミナカラムに通し、粗精製を行った。トルエン/ヘキサンからの再結晶を2度行い、目的物(白色固体)を380mg(収率60%)得た。

【0035】

得られたベンゾチオフェン誘導体1のNMRスペクトルデータは以下の通りである。

【0036】

50



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_6$ ): 10.20 - 10.14 (m, 9 H), 9.79 - 9.74 (m, 3 H), 9.65 (dd, 3 H,  $J = 8.0, 1.2$  Hz), 9.52 (t, 3 H,  $J = 8.0$  Hz), 9.37 - 9.30 (m, 6 H)

ベンゾチオフェン誘導体の IR スペクトルは図 2 に示す通りであり、ピーク波数は以下の通りである。

IR スペクトルのピーク波数 (KBr 法,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 3041, 1589, 1569, 1440, 1375, 1301, 1245, 1103, 1045, 883, 798, 752

【0037】

〔有機 EL 素子の作製〕

図 1 に示す有機 EL 素子を作製した。

【0038】

図 1 に示すように、ガラス基板からなる基板 1 の上に、インジウム - 錫酸化物 (ITO) からなるホール注入電極 (陽極) 2 を形成し、その上にフッ化炭素 ( $\text{CF}_x$ ) からなるホール注入層 3 (厚み 1 nm) を形成した。ホール注入層 3 の上に、NPB からなるホール輸送層 4 (厚み 50 nm) を形成した。ホール輸送層 4 の上に、上記のようにして合成したベンゾチオフェン誘導体 1 をホスト材料として用い、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  からなる燐光発光材料をドーパント材料として含有した発光層 5 (厚み 42 nm) を形成した。ドーパント材料は、ホスト材料に対して 6.5 重量% となるように含有させた。

【0039】

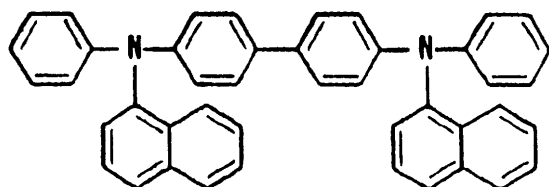
発光層 5 の上に、BALq からなるホール阻止層 (励起子阻止層) 6 (厚み 10 nm) を形成した。ホール阻止層 6 の上に、Alq からなる電子輸送・注入層 7 (厚み 20 nm) 及び、フッ化リチウム (厚み 1 nm) とアルミニウム (厚み 200 nm) を積層した構造の電子注入電極 8 を形成し、有機 EL 素子を作製した。

【0040】

上記構造の有機 EL 素子において、各層は具体的には以下のようにして作製した。まず、ガラス基板上にインジウム - 錫酸化物 (ITO) が形成された基板をイソプロピルアルコールで 5 分間超音波洗浄を 2 回を行い、 $\text{O}_2$  プラズマ処理を行った。次に、上記 ITO からなるホール注入電極 2 の上に、ホール注入層 3 をフッ化炭素膜形成装置により製膜し、続いて真空蒸着装置内に入れ、ホール輸送層 4、発光層 5、ホール阻止層 6、電子輸送・注入層 7、及び電子注入電極 8 の順に真空蒸着法により各層を積層した。発光層 5 は、ベンゾチオフェン誘導体 1 と  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  とを同時に加熱して蒸着する共蒸着法で形成した。蒸着は、いずれも真空度  $1 \times 10^{-6}$  Torr、基板温度制御無し の条件下で行った。NPB は、N,N'-ジ(ナフタセン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジンであり、以下の構造を有している。

【0041】

【化 6】



NPB

【0042】

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$  は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)であり、以下の構造を有している。

【0043】

10

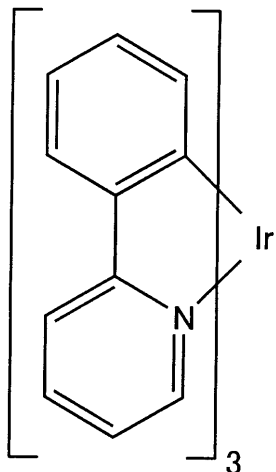
20

30

40

50

【化7】

Ir(ppy)<sub>3</sub>

10

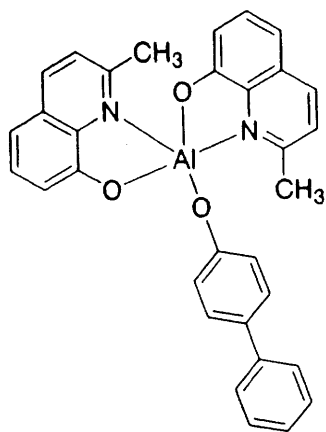
【0044】

BA1qは、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)であり、以下の構造を有している。

20

【0045】

【化8】



BA1q

30

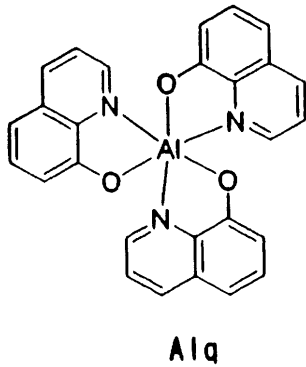
【0046】

A1qは、トリス-(8-キノリノラト)アルミニウム(III)であり、以下の構造を有している。

40

【0047】

## 【化9】



10

## 【0048】

(有機EL素子の評価)

上記のようにして作製した有機EL素子の駆動電圧及び輝度半減期を測定した。具体的には、上記有機EL素子のホール注入電極をプラス、電子注入電極をマイナスにバイアスして、電圧を印加し、発光特性を測定した。その結果、ピーク波長512nmのIr(ppy)<sub>3</sub>の発光に基づく緑色発光が観測された。

## 【0049】

初期特性は電流密度2mA/cm<sup>2</sup>において、電流効率39.4cd/Aであり、パワー(電力)効率21.3lm/Wであった。また、10mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧は6.8Vであった。

20

## 【0050】

この素子を、3000cd/m<sup>2</sup>で連続駆動させた際の輝度半減期は485時間であった。

## 【0051】

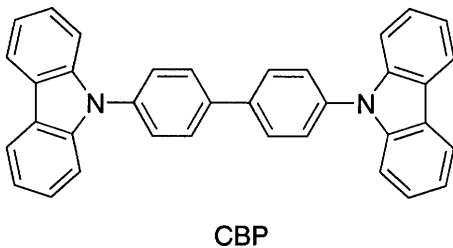
(比較例)

発光層のホスト材料として、ベンゾチオフェン誘導体1に代えて、CBPを用いる以外は、上記実施例と同様にして有機EL素子を作製した。なお、CBPは以下の構造を有している。

30

## 【0052】

## 【化10】



40

## 【0053】

この有機EL素子について、上記と同様に評価したところ、ピーク波長512nmのIr(ppy)<sub>3</sub>の発光に基づく緑色発光が観測された。初期特性は電流密度2mA/cm<sup>2</sup>において、電流効率27.8cd/Aであり、パワー(電力)効率15.0lm/Wであった。また、10mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧は7.0Vであった。この素子を3000cd/m<sup>2</sup>で連続駆動させた際の輝度半減期は400時間であった。

## 【0054】

以上の結果から明らかなように、発光層のホスト材料として、本発明に従うベンゾチオフェン誘導体1を用いた実施例の有機EL素子は、ホスト材料としてCBPを用いた比較例に比べ、発光効率が高く、駆動電圧が低減されることがわかる。また、連続駆動させた

50

際の輝度半減期が長くなり、素子の駆動安定性を高め、長寿命化を図ることができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明に従う有機EL素子の構造を示す断面図。

【図2】本発明に従う実施例1で得られたベンゾチオフェン誘導体1のIRスペクトルを示す図。

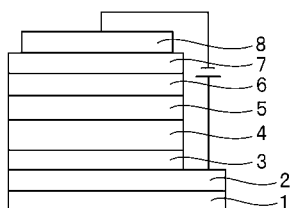
【符号の説明】

【0056】

- 1 ... 基板
- 2 ... ホール注入電極
- 3 ... ホール注入層
- 4 ... ホール輸送層
- 5 ... 発光層
- 6 ... ホール阻止層
- 7 ... 電子輸送・注入層
- 8 ... 電子注入電極

10

【図1】



【図2】

