

(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2020-94122

(P2020-94122A)

(43) 公開日 令和2年6月18日 (2020.6.18)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/06	655			3K107
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/14		B		4C072
<b>C07D 513/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/06				
		C07D 513/04	371			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

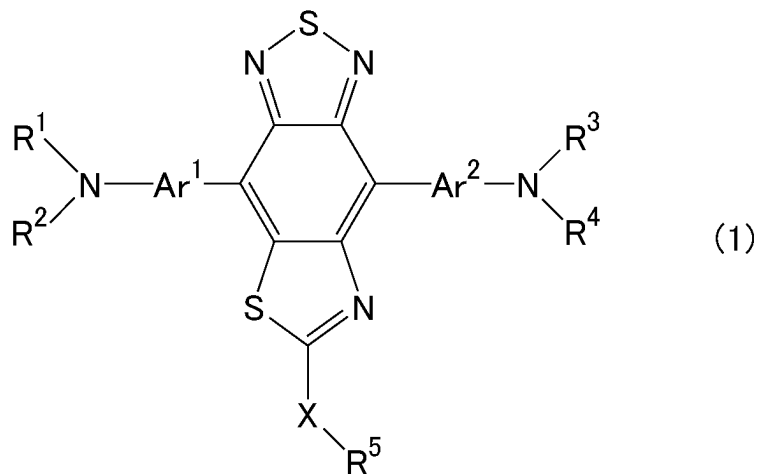
(21) 出願番号	特願2018-232533 (P2018-232533)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成30年12月12日 (2018.12.12)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
		(74) 代理人	110000914
			特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	長谷川 宗弘
			大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	森井 克行
			大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
			日本触媒内
		(72) 発明者	米原 宏司
			大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
			日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光材料及びそれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 800nm以上の近赤外領域で発光する新規な発光材料の提供。

【解決手段】 下記式 (1) ;



10

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はベンゼン環、チオフエン環、フラン環、ピロール環、 $R^1 \sim R^4$  は芳香族炭化水素基、芳香族複素環基。 $X$  は  $-S-$ 、 $-SO_2-$  又は直接結合。 $R^5$  は芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアルキル基) で表される化合物を含む発光材料。

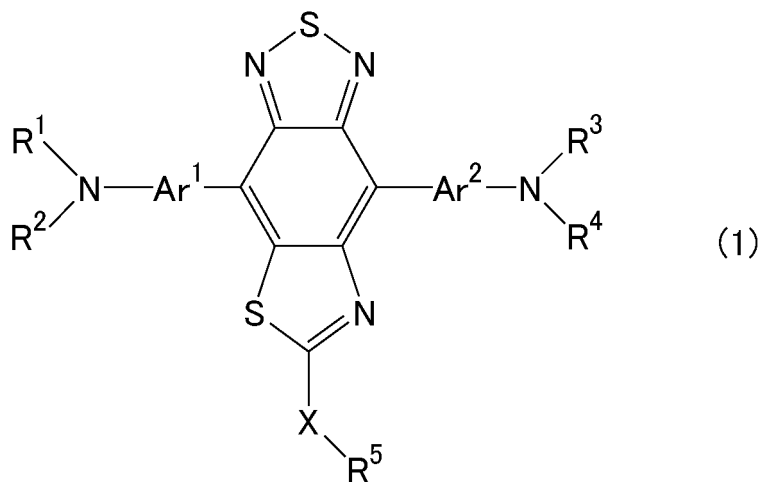
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (1) ;

## 【化 1】



10

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基を表す。 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ はそれぞれ結合していてもよい。 $X$ は、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は直接結合を表す。 $R^5$ は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアルキル基を表す。)で表されるベンゾチアゾール由来の骨格を有する化合物を含むことを特徴とする発光材料。

20

## 【請求項 2】

前記式 (1) の  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、いずれもチオフェン環基であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光材料。

## 【請求項 3】

前記式 (1) の  $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又はチオフェン環基であり、 $R^5$  は、芳香族炭化水素基又はアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光材料。

30

## 【請求項 4】

陽極と陰極との間に発光層を含む複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、

該発光層は、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の発光材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光材料及びそれを用いた有機電界発光素子に関する。より詳しくは、有機電界発光素子の発光層を形成する材料として利用可能な発光材料及びそれを用いた有機電界発光素子に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近赤外光は 700 ~ 2500 nm の目に見えない光であり、光通信・カメラ・センサ等をはじめとする様々な分野で幅広く利用されているが、特に 650 ~ 1000 nm の波長領域の光は生体を透過しやすいことから、例えば静脈認証やパルスオキシメータ等の生体情報を取得する機器の光源として利用されている。近年、これらの機器の小型化やウェアラブル機器への搭載等の要求が高まってきているものの、現在一般に普及している機器は無機 LED を光源に用いたものであってフレキシブル性に劣るため、その要求を実現するこ

50

とが非常に困難であった。

【 0 0 0 3 】

一方、有機電界発光素子は、フレキシブル化が可能な発光素子であるため、上記要求に応えることが可能であるが、近赤外線領域で発光する有機電界発光素子を可能とする材料については、ベンゾビスチアジアゾール由来の骨格を有する化合物（特許文献 1、非特許文献 1～3 参照）や、チアジアゾール系化合物（特許文献 2、3 参照）等の数少ない報告例があるのみである。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 1 2 4 2 3 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 2 - 2 2 4 5 6 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 3 - 1 7 7 3 2 7 号 公 報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 非特許文献 1 】 CHEMISTRY OF MATERIALS、2012 年、第 24 巻、p. 2178 - 2185

【 非特許文献 2 】 APPLIED PHYSICS LETTERS、2008 年、第 93 巻、163305

【 非特許文献 3 】 ADVANCED MATERIALS、2009 年、第 21 巻、p. 111 - 116

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

上記のとおり、近赤外領域で発光する材料の報告例はあるものの、800nm 以上の波長領域で発光する材料は種類が少なく、それらを使用した有機電界発光素子のほとんどは十分な出力が得られていないのが現状である。800nm 以上の波長領域で発光する材料を用いた高出力の有機電界発光素子を開発できれば、生体情報を取得する機器の小型化やウェアラブル機器への展開等、より多彩な生体情報を取得する機器の光源として利用することができるだけでなく、様々なセンサへの応用も期待される。

有機電界発光素子は異なる材料によって形成される複数の層を積層して構成され、発光材料に求められる特性は他の層を形成する材料によっても変わる可能性があるため、今後の近赤外領域で発光する有機電界発光素子の開発を促進するためには、近赤外領域での発光する材料のバリエーションを増やすことが求められる。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、800nm 以上の近赤外領域で発光する新たな発光材料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 】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、800nm 以上の近赤外領域で発光する新規な材料について検討し、チアゾール環が縮環したベンゾチアジアゾール骨格を有する特定の構造の化合物が、近赤外領域で発光することを見出した。そして該化合物を有機電界発光素子の発光材料として適用したところ、800nm 以上の領域に発光波長を有し、かつ、高出力な有機電界発光素子が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、下記式（1）；

【 0 0 1 0 】

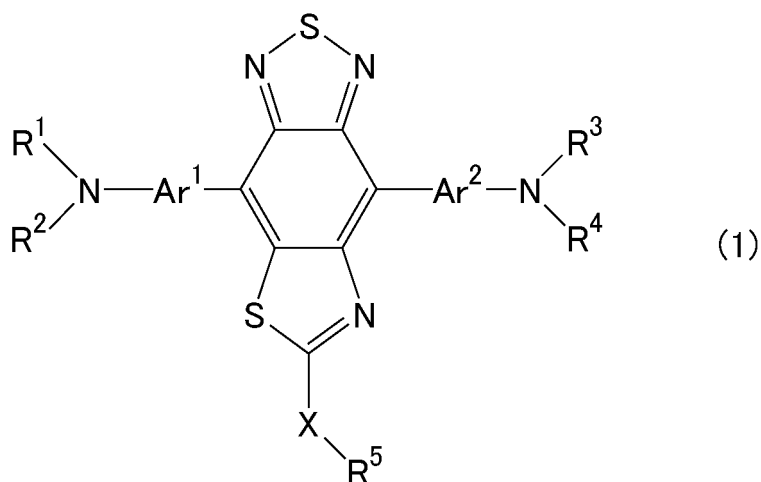
10

20

30

40

## 【化 1】



10

## 【0011】

(式中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>はそれぞれ結合していてもよい。Xは、-S-、-SO<sub>2</sub>-又は直接結合を表す。R<sup>5</sup>は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアルキル基を表す。)で表されるベンゾチアゾール由来の骨格を有する化合物を含むことを特徴とする発光材料である。

20

## 【0012】

上記式(1)のAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、いずれもチオフェン環基であることが好ましい。

## 【0013】

上記式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又はチオフェン環基であり、R<sup>5</sup>は、芳香族炭化水素基又はアルキル基であることが好ましい。

## 【0014】

本発明はまた、陽極と陰極との間に発光層を含む複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、該発光層は、本発明の発光材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子でもある。

30

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の発光材料は、800nm以上の近赤外領域に発光波長を有する材料であって、この材料を用いることで、800nm以上の領域に発光波長を有し、かつ、高出力な有機電界発光素子を得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】本発明の発光材料を発光層として用いた有機電界発光素子の積層構造の一例を示した概略図である。

40

【図2】実施例1で得た化合物4および実施例2で得た化合物6の蛍光スペクトルを示した図である。

【図3】実施例3で作製した有機電界発光素子1の(a)電圧-電流密度特性、(b)電圧-放射照度の関係を示した図である。

【図4】実施例4で作製した有機電界発光素子2の(a)電圧-電流密度特性、(b)電圧-放射照度の関係を示した図である。

【図5】実施例5で作製した有機電界発光素子3の(a)電圧-電流密度特性、(b)電圧-放射照度の関係を示した図である。

## 【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 1 7 】

以下に本発明を詳述する。

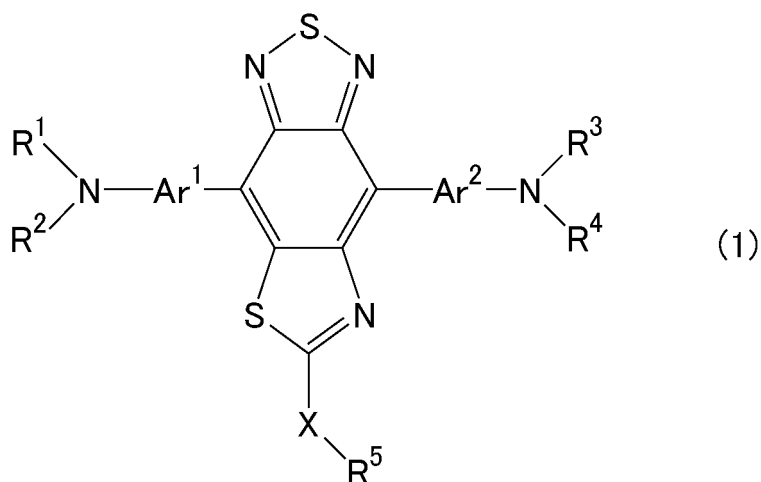
なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の発光材料は、下記式(1)；

## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 2 】



10

20

## 【 0 0 2 0 】

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基を表す。 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ はそれぞれ結合していてもよい。 $X$ は、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又は直接結合を表す。 $R^5$ は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアルキル基を表す。)で表されるベンゾチアゾール由来の骨格を有する化合物を含むことを特徴とする。

上記式(1)で表される化合物は、強い電子受容性骨格と電子供与性骨格を有するため、近赤外領域で発光する。

30

## 【 0 0 2 1 】

上記式(1)における $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基を表す。

$Ar^1$ や $Ar^2$ がベンゼン環由来の基である場合、該ベンゼン環由来の基と $-NR^1R^2$ や $-NR^3R^4$ との結合位置は特に制限されないが、ベンゾチアゾール由来の骨格と結合する炭素原子に対してパラ位の炭素原子で結合することが好ましい。

$Ar^1$ がチオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基である場合、ベンゾチアゾール由来の骨格との結合位置や $-NR^1R^2$ との結合位置は特に制限されないが、2位の炭素原子でベンゾチアゾール由来の骨格と結合し、5位の炭素原子で $-NR^1R^2$ と結合することが好ましい。 $Ar^2$ がチオフェン環、フラン環、ピロール環のいずれかの環由来の基である場合、ベンゾチアゾール由来の骨格との結合位置や $-NR^3R^4$ との結合位置も同様である。

40

これらの中でも、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、いずれもチオフェン環由来の基であることが好ましい。

なお、本発明において「環由来の基」とは、該環から水素原子を除いてできる基を表し、1価の基の場合は水素原子を1つ除いてできる基を意味し、2価の基の場合は水素原子を2つ除いてできる基を意味する。

## 【 0 0 2 2 】

上記置換基を有していてもよいベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環由来の基における置換基としては、例えば、芳香族炭化水素基；芳香族複素環基；ハロゲン原子

50

；シアノ基；炭素数 1 ～ 18 のアルキル基；炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基；炭素数 6 ～ 12 のアリールオキシ基；炭素数 2 ～ 12 のアルキルアミノ基；炭素数 7 ～ 18 のアリールアミノ基等が挙げられる。

【0023】

上記芳香族炭化水素基を形成する芳香族炭化水素環としては、炭素数 6 ～ 18 のものが好適なものとして挙げられ、具体的にはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素環がより好適なものとして挙げられる。

上記芳香族炭化水素基の炭素数の上限は、14 であることが好ましく、10 であることがより好ましく、具体的にはベンゼン由来の基が特に好ましい。

【0024】

上記芳香族複素環基を形成する芳香族複素環は、炭素、水素以外の原子であるヘテロ原子を環構成原子として含有する芳香環であり、炭素数 2 ～ 12 のものが好適なものとして挙げられ、具体的には、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピラゾール、ピロール、インドール、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン等の五員環複素環；ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン等の六員環複素環が好適なものとして挙げられる。

上記芳香族複素環基としては、これらの中でも炭素数の上限が 8 であることが好ましく、6 であることがより好ましく、5 であることが更に好ましい。また、該炭素数の下限が 2 であることが好ましく、3 であることが更に好ましい。上記芳香族複素環基を形成する芳香族複素環としては、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフエン、ピロリドン等の窒素原子を有するものが特に好適なものとして挙げられる。

【0025】

上記ハロゲン原子は、フッ素原子又は塩素原子であることが好ましく、中でもフッ素原子がより好ましい。

【0026】

上記炭素数 1 ～ 18 のアルキル基としては、例えば炭素数 1 ～ 18 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 18 の分岐鎖状アルキル基、炭素数 3 ～ 18 のシクロアルキル基が好適なものとして挙げられる。

上記炭素数 1 ～ 18 の直鎖状アルキル基としては具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - 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、n - デシル基等が挙げられる。

上記炭素数 3 ～ 18 の分岐鎖状アルキル基としては具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられる。

上記炭素数 3 ～ 18 のシクロアルキル基としては具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0027】

上記炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、イソブトキシ基、tert - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - ヘプチルオキシ基、n - オクチルオキシ基等の直鎖状又は分岐鎖状のものが好適なものとして挙げられる。

【0028】

上記炭素数 6 ～ 12 のアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

上記炭素数 2 ～ 12 のアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロジニル基、ピペリジニル基、モルホリニル基等の炭素数 2 ～ 12 の非環状又は環状ジアルキルアミノ基が好適なものとして挙げられる。

上記炭素数 7 ～ 18 のアリールアミノ基としては、N - メチル - N - フェニルアミノ基等の N - アルキル - N - アリールアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基、フェノ

10

20

30

40

50

キサジニル基、フェノチアジニル基等の炭素数 12 ~ 18 のジアリールアミノ基等が好適なものとして挙げられる。

【0029】

なお、上記置換基は、本発明の効果を発揮できる限り、ハロゲン原子やヘテロ原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環由来の基等で更に置換されていてもよい。置換基が結合する位置や数は特に限定されない。

【0030】

上記式(1)における  $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  はそれぞれ結合していてもよい。

$R^1 \sim R^4$  で表される環が芳香族複素環基である場合、該芳香族複素環基と N 原子とは芳香族複素環の 2 位の炭素原子で結合することが好ましい。また、 $R^1$  が芳香族複素環基であって、 $R^1$  と  $R^2$  とが結合する場合、該芳香族複素環の 3 位の炭素原子で  $R^2$  と結合することが好ましい。 $R^2$  が芳香族複素環基であって、 $R^1$  と  $R^2$  とが結合する場合や、 $R^3$  又は  $R^4$  が芳香族複素環基であって、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合する場合も同様に、芳香族複素環の 3 位の炭素原子で結合することが好ましい。

$R^1$  が芳香族炭化水素基であって、 $R^1$  と  $R^2$  とが結合する場合、該芳香族炭化水素環の、N 原子と結合する炭素原子のオルト位の炭素原子で  $R^2$  と結合することが好ましい。 $R^2$  が芳香族炭化水素基であって、 $R^1$  と  $R^2$  とが結合する場合や、 $R^3$  又は  $R^4$  が芳香族炭化水素基であって、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合する場合も同様に、芳香族炭化水素環の、N 原子と結合する炭素原子のオルト位の炭素原子で結合することが好ましい。

【0031】

上記  $R^1 \sim R^4$  における芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を形成する芳香族炭化水素環や、芳香族複素環の具体例としては、上述した  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  の置換基の具体例に含まれる芳香族炭化水素基や芳香族複素環基における芳香族炭化水素環、芳香族複素環の具体例と同様のものが挙げられる。

これらの中でも、 $R^1 \sim R^4$  は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又はチオフエン環基であることが好ましい。

【0032】

上記  $R^1 \sim R^4$  が置換基を有する芳香族炭化水素基や芳香族複素環基である場合の置換基の具体例としては、上述した  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  における置換基の具体例と同様のものが挙げられる。

【0033】

上記式(1)における  $R^5$  は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアルキル基を表す。

芳香族炭化水素基、芳香族複素環基を形成する芳香族炭化水素環や、芳香族複素環の具体例としては、上述した  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  の置換基の具体例に含まれる芳香族炭化水素環基や芳香族複素環基における芳香族炭化水素環、芳香族複素環の具体例と同様のものが挙げられる。

アルキル基としては、上述した  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  の置換基の具体例における炭素数 1 ~ 18 のアルキル基と同様のものが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基のいずれかが好ましい。より好ましくは、メチル基、エチル基のいずれかである。

【0034】

上記式(1)で表されるベンゾチアゾール由来の骨格を有する化合物の合成方法は特に制限されないが、例えば、特開 2015-172131 号公報または特開 2017-59668 を参考に、以下のいずれかの反応により合成することができる。なお、下記反応スキーム中、DMA P は N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、MW はマイクロウェーブを、ODCB はオルトジクロロベンゼンを表す。また、DMF は N, N - ジメチルホルムアミド、mCPBA はメタ - クロロ過安息香酸を表し、 $X^1$  はヨウ素原子、臭素原子また

10

20

30

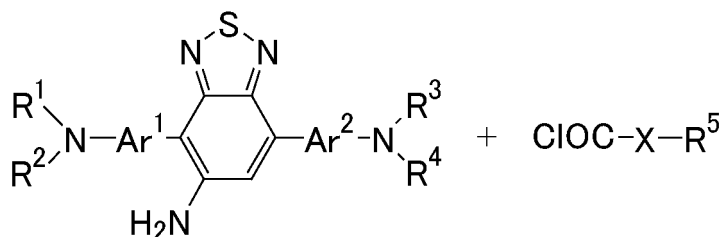
40

50

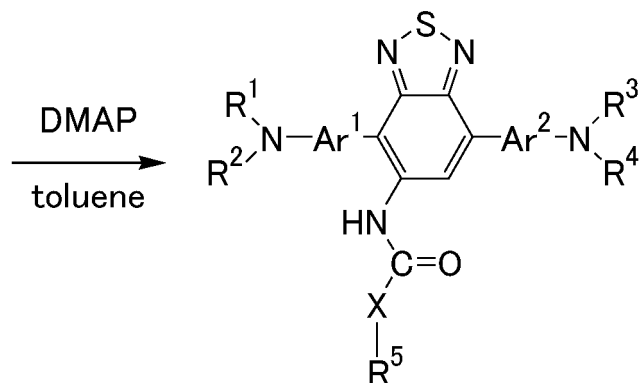
は塩素原子であり、Mはクロスカップリング反応に用いられる金属置換基（ホウ素、すず、亜鉛、マグネシウム等）を表す。

【 0 0 3 5 】

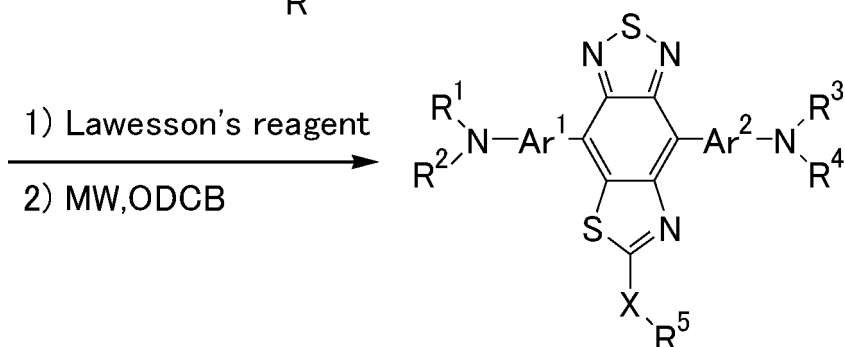
【 化 3 】



10



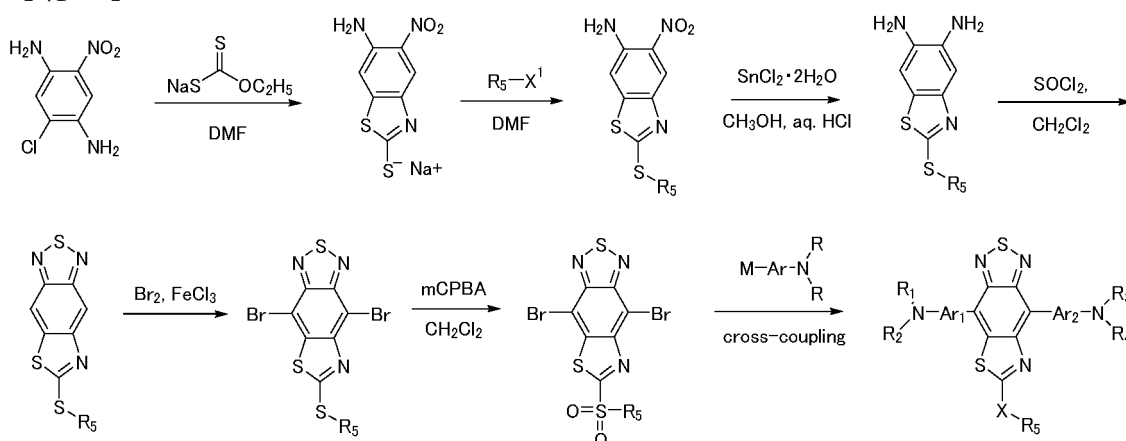
20



30

【 0 0 3 6 】

【 化 4 】



40

【 0 0 3 7 】

本発明の発光材料は、800nm以上の領域に発光波長を有する材料であり、有機電界発光素子の発光層の材料として用いることで、800nm以上の領域に発光波長を有し、かつ、高出力な有機電界発光素子を得ることができる。このような有機電界発光素子、すなわち、陽極と陰極との間に発光層を含む複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子であって、該発光層は、本発明の発光材料を含む有機電界発光素子もまた、本発明の

50



1つである。

【0038】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光層を含む複数の層が積層された構造を有する限り、積層構造は特に制限されず、陽極、陰極、発光層の他に電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層、正孔阻止層等の1つ又は2つ以上を有するものであってもよい。

発光層以外の有機電界発光素子を構成する陽極、陰極や各層の材料としては公知の材料を用いることができる。

【実施例】

【0039】

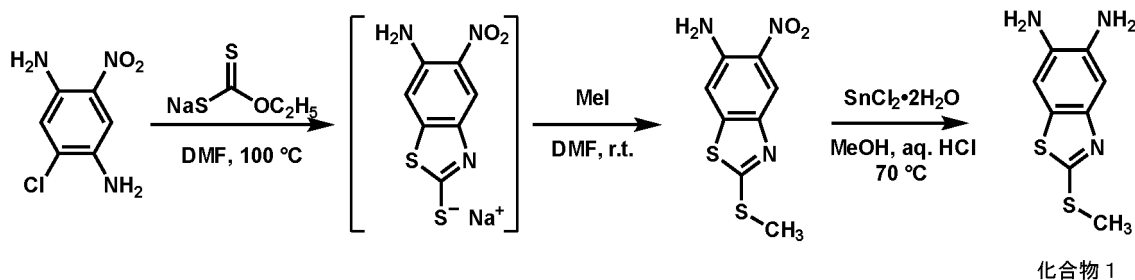
以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「モル質量%」を意味するものとする。

【0040】

(合成例1) 2-(メチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾール-5,6-ジアミン(化合物1)の合成

【0041】

【化5】



10

20

30

40

【0042】

1 L二口フラスコに2-クロロ-5-ニトロベンゼン-1,4-ジアミン(10.0 g, 53.3 mmol)、エチルキサントゲン酸ナトリウム(16.9 g, 117 mmol)、ジメチルホルムアミド(350 mL)を入れ、100 で2.5時間攪拌した。この反応溶液を水浴で冷却し、ヨウ化メチル(8.29 mL, 133 mmol)を滴下後、17.5時間攪拌した。反応溶液を水に投入し、析出した固体をろ取、減圧下、50 で乾燥した。得られた固体を1 L二口ナスフラスコに入れ、次いで塩化すず二水和物(55.0 g, 244 mmol)、水(68 mL)、塩酸(12 M、1.8 mL、22 mmol)を加え、70 で22時間加熱攪拌した。反応溶液を濃縮し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(500 mL)で中和した後、析出した固体をろ取した。この個体を減圧下、50 で乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物1を11.3 g(収率65%)得た。

その物性値は以下の通りであった。

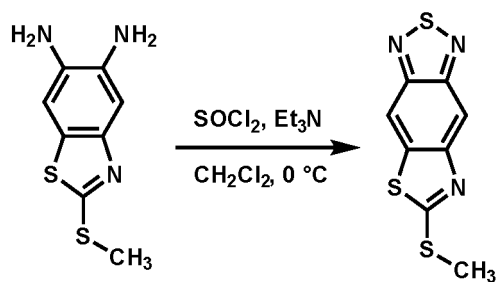
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) ; 6.98 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 4.76 (s, 2H), 4.71 (s, 2H), 2.67 (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) : 159.39, 146.14, 135.58, 134.84, 123.38, 105.32, 103.97, 15.65.

【0043】

(合成例2) 6-(メチルチオ)チアジアゾロ[5,4-f]-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(化合物2)の合成

【0044】

## 【化 6】



化合物 1

化合物 2

10

## 【0045】

500 mL 二口フラスコに、化合物 1 (3.0 g, 14.2 mmol)、トリエチルアミン (15.8 mL, 114 mmol)、ジクロロメタン (200 mL) を入れ、氷浴中で撹拌した。これに塩化チオニル (4.2 mL, 57.9 mmol) を滴下し、室温で 17 時間撹拌した。この反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、水層をジクロロメタンで抽出した。合わせた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過して濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 2 を 3.21 g 得た。(収率 94%)

その物性値は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 8.37 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 2.87 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 172.94, 155.69, 153.93, 152.00, 140.61, 111.68, 110.53, 15.76.

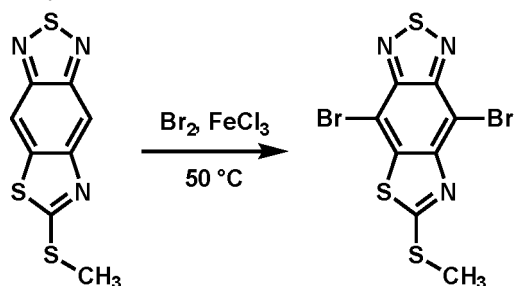
20

## 【0046】

(合成例 3) 4,8-ジブromo-6-(メチルチオ)チアジアゾロ[5,4-f]-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (化合物 3) の合成

## 【0047】

## 【化 7】



化合物 2

化合物 3

30

## 【0048】

100 mL 二口フラスコに化合物 2 (3.16 g, 13.2 mmol)、塩化鉄 (III) 六水和物 (2.16 g, 7.99 mmol) を入れ、これに臭素 (22.0 mL, 42.7 mmol) を加えた。この混合物を 50 で 5 時間加熱撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をゆっくり加えた。析出固体をろ取し、水で洗浄後、減圧下 50 で乾燥させた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより化合物 3 を 4.85 g 得た。(収率 92%)

40

この物性値は以下の通りであった。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 2.92 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 173.60, 152.53, 152.15, 149.82, 142.84, 102.96, 102.37, 16.15.

## 【0049】

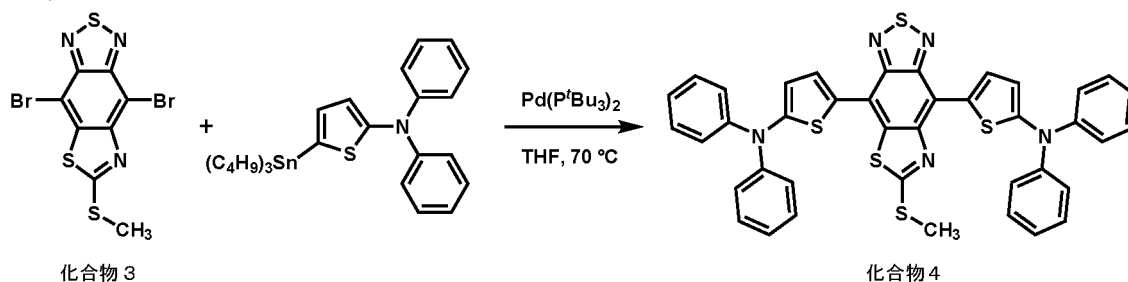
(実施例 1) 4,8-ビス[5-(N,N-ジフェニルアミノ)チオフェン-2-イル]-6-(メチルチオ)チアジアゾロ[5,4-f]-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (

50

## 化合物 4 ) の合成

【 0 0 5 0 】

【 化 8 】



10

【 0 0 5 1 】

200 mL 二口フラスコに化合物 3 ( 2.00 g , 5.04 mmol )、Pd ( P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> )<sub>2</sub> ( 257 mg , 0.50 mmol )、5 - ( N , N - ジフェニルアミノ ) - 2 - トリブチルスタニルチオフエン ( 6.80 g , 12.59 mmol )、THF ( 100 mL ) を入れ、70 で 15 時間撹拌した。室温まで放冷後、濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより化合物 4 の粗精製物を得た、これをジクロロメタンでの分散洗浄、およびアセトンで分散洗浄後、化合物 4 を 1.50 g 得た。(収率 40%)

その物性値は以下の通りであった。

<sup>1</sup>H - NMR ( acetone - d<sub>6</sub> ) : 8.86 ( d , 1 H , J = 4.0 Hz ) , 7.89 ( d , 1 H , J = 4.0 Hz ) , 7.37 - 7.42 ( m , 8 H ) , 7.31 ( d , 4 H , J = 8.0 Hz ) , 7.26 ( d , 4 H , J = 8.0 Hz ) , 7.13 - 7.19 ( m , 4 H ) , 6.82 ( d , 1 H , J = 4.0 Hz ) , 6.73 ( d , 1 H , J = 4.0 Hz ) , 2.77 ( s , 3 H ) .

20

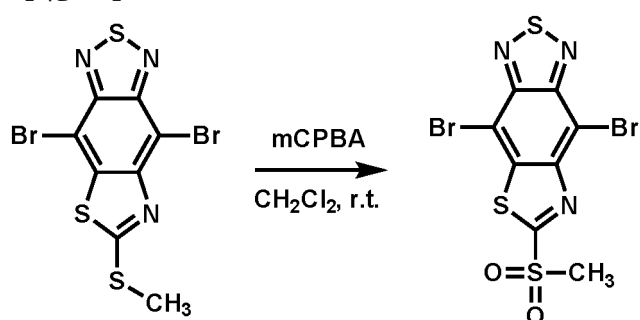
また、化合物 4 の蛍光スペクトル ( 日立ハイテクサイエンス社製 蛍光分光光度計 F - 7000、溶媒 : クロロホルム ) の測定の結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

( 合成例 4 ) 4 , 8 - ジブromo - 6 - ( メチルスルホニル ) チアジアゾロ [ 5 , 4 - f ] - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール ( 化合物 5 ) の合成

【 0 0 5 3 】

【 化 9 】



40

【 0 0 5 4 】

100 mL 二口フラスコに化合物 3 ( 199 mg , 0.50 mmol )、クロロホルム ( 40 mL ) を入れ、撹拌しながら mCPBA ( 493 mg , 2.00 mmol ) を加えた。室温で 30 時間撹拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過して濃縮後、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物 5 を 157 mg 得た。(収率 73%)

その物性値は以下の通りであった。

<sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) : 3.54 ( s , 3 H ) ; <sup>13</sup>C - NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) : 171.12 , 152.29 , 151.09 , 150.88 , 141.59 , 110

50

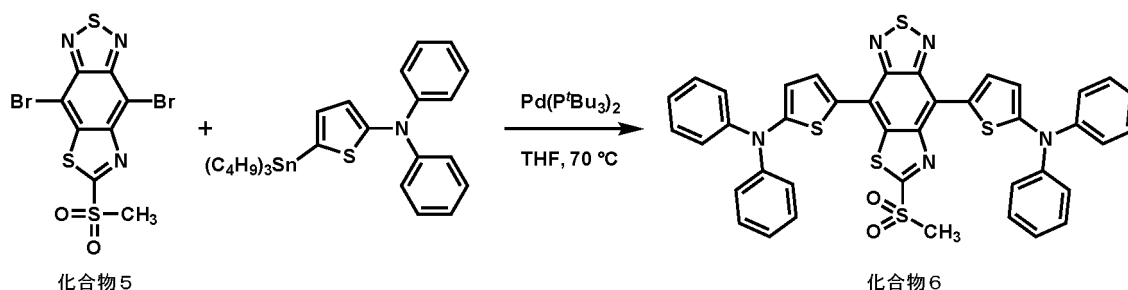
. 45, 104.85, 41.70.

【0055】

(実施例2) 4,8-ビス[5-(N,N-ジフェニルアミノ)チオフエン-2-イル]-6-(メチルスルホニル)チアジアゾロ[5,4-f]-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(化合物6)の合成

【0056】

【化10】



10

【0057】

200 mL 二口フラスコに化合物5 (2.25 g, 5.24 mmol)、Pd(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (268 mg, 0.52 mmol)、5-(N,N-ジフェニルアミノ)-2-トリブチルスタニルチオフエン (7.08 g, 13.11 mmol)、THF (105 mL) を入れ、70 で15時間撹拌した。室温まで放冷後、濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより化合物6の粗精製物を得た、これをジクロロメタンでの分散洗浄、次いでアセトンで分散洗浄後、化合物6を1.44 g 得た。(収率36%)

20

その物性値は以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8.76 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 7.85 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 7.30 - 7.37 (m, 12H), 7.25 (d, 4H, J = 7.5 Hz), 7.11 - 7.18 (m, 4H), 6.75 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 6.69 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 3.34 (s, 3H).

また、化合物6の蛍光スペクトル(日立ハイテクサイエンス社製 蛍光分光光度計 F-7000、溶媒:クロロホルム)の測定の結果を図2に示す。

【0058】

30

(有機電界発光素子の作製)

(実施例3)

工程[1]

市販されている平均厚さ0.7 mmのITO電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のITO電極(陽極)は幅2 mmにパターンニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ10分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で5分間蒸気洗浄を行った。この基板を窒素ブローにより乾燥させ、UVオゾン洗浄を20分間行った。

工程[2]

次に、陽極が形成された基板1を、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)と、下記式(2)で示されるN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(-NPD)と、実施例1で合成した4,8-ビス[5-(N,N-ジフェニルアミノ)チオフエン-2-イル]-6-(メチルチオ)チアジアゾロ[5,4-f]-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(化合物4)と、ルブレンと、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)と、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)と、フッ化リチウム(LiF)と、Alとを、それぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。

40

そして、下記工程[3]、[4]のようにして、真空蒸着装置のチャンバー内を1×10<sup>-5</sup> Paの圧力となるまで減圧して、抵抗加熱による真空蒸着法により、正孔注入層3、

50

正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6、電子注入層 7、陰極 8 を連続して形成した。

工程 [ 3 ]

まず、MoO<sub>3</sub> からなる厚み 0.75 nm の正孔注入層 3 を形成した。次に、正孔輸送層 4 として  $\alpha$ -NPD を 40 nm 形成した。

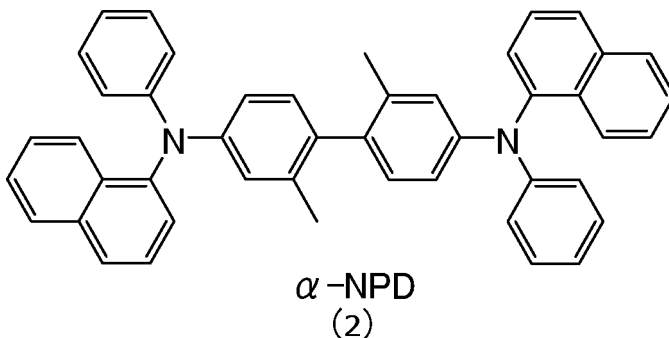
工程 [ 4 ]

続いて、発光層 5 として、化合物 4 を 10 nm 形成した。さらに、電子輸送層 6、電子注入層 7 として、それぞれ Alq<sub>3</sub> を 20 nm、LiF を 1 nm 製膜した。最後に、Al を 100 nm 製膜し陰極 8 とした。なお、陰極 8 は、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅 2 mm の帯状になるように形成し、作製した有機 EL 素子の発光面積を 4 mm<sup>2</sup> とした。

各層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により製膜時に測定した。これにより有機電界発光素子 1 を作製した。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 1 】



【 0 0 6 0 】

( 実施例 4 )

実施例 3 の工程 [ 4 ] のかわりに、以下の工程 [ 4 - 2 ] を行うことにより有機電界発光素子 2 を作製した。

工程 [ 4 - 2 ]

続いて、発光層 5 として、化合物 4 とルブレンの共蒸着により 25 nm の膜を形成した。比率は、化合物 4 は質量比で 4 % となるように、水晶振動子膜厚計を用いて制御した。さらに、電子輸送層 6、電子注入層 7 として、BCP を 80 nm、LiF を 1 nm 製膜した。最後に、Al を 100 nm 製膜し陰極 8 とした。なお、陰極 8 は、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅 2 mm の帯状になるように形成し、作製した有機 EL 素子の発光面積を 4 mm<sup>2</sup> とした。各層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により製膜時に測定した。これにより有機電界発光素子 2 を作製した。

【 0 0 6 1 】

( 実施例 5 )

実施例 3 の工程 [ 4 ] のかわりに、以下の工程 [ 4 - 3 ] により有機電界発光素子 3 を作製した。

工程 [ 4 - 3 ]

続いて、発光層 5 として、化合物 4 とルブレンの共蒸着により 25 nm の膜を形成した。比率は、化合物 4 は質量比で 4 % となるように、水晶振動子膜厚計を用いて制御した。さらに、電子輸送層 6、電子注入層 7 として、BCP を 40 nm、LiF を 1 nm 製膜した。最後に、Al を 100 nm 製膜し陰極 8 とした。なお、陰極 8 は、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅 2 mm の帯状になるように形成し、作製した有機 EL 素子の発光面積を 4 mm<sup>2</sup> とした。各層の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により製膜時に測定した。これにより有機電界発光素子 3 を作製した。

【 0 0 6 2 】

( 有機電界発光素子の発光特性測定 )

実施例 3 ~ 5 で作製した有機電界発光素子 1 ~ 3 について、ケースレー社製の「 2 4 0 0

10

20

30

40

50

型ソースメーター」により、素子への電圧印加と電流測定を行った。また、1000nmまで測定可能なフォトディテクタを用いることにより、放射照度を測定した。測定はアルゴン雰囲気下で行った。

実施例3～5の結果を図3～5に示す。

【0063】

図3に示されているように、化合物4のみで発光層を形成した実施例3の有機電界発光素子1においても、ある程度の照度を発現している(図3:  $0.1 \text{ mW/cm}^2 @ 10 \text{ V}$ )。また別途測定した蛍光スペクトル(図2)から、ピークトップが820nm程度であることを確認した。また、実施例4の有機電界発光素子2の結果である図4では、ホストゲストの発光層を用いることで、放射照度が  $0.8 \text{ mW/cm}^2 @ 13 \text{ V}$  に達している。有機電界発光素子2については、それに加えて駆動安定性が増したことを観測している。さらに電子輸送層を薄膜化した実施例5の有機電界発光素子3の結果である図5では、放射照度が  $1 \text{ mW/cm}^2 @ 8.5 \text{ V}$  に達した。また別途測定した蛍光スペクトル(図2)から、ピークトップが850nm程度であることを確認した。これらのことから、本発明のベンゾチアゾール由来の骨格を有する化合物は、近赤外発光材料として有用であることが示された。

【符号の説明】

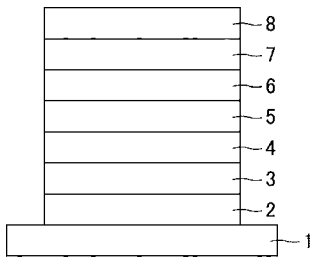
【0064】

- 1: 基板
- 2: 陽極
- 3: 正孔注入層
- 4: 正孔輸送層
- 5: 発光層
- 6: 電子輸送層
- 7: 電子注入層
- 8: 陰極

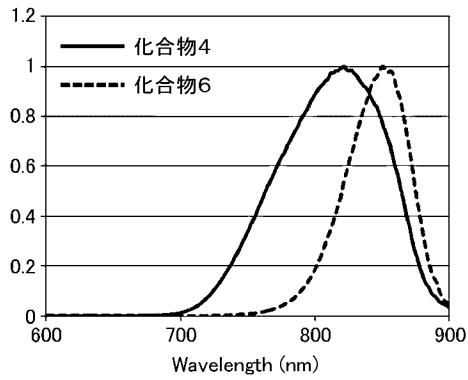
10

20

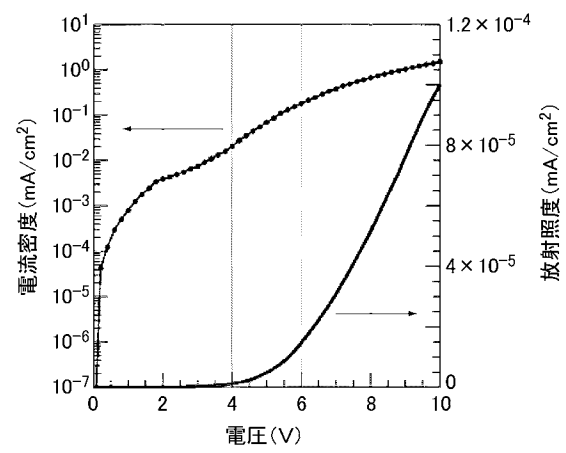
【図 1】



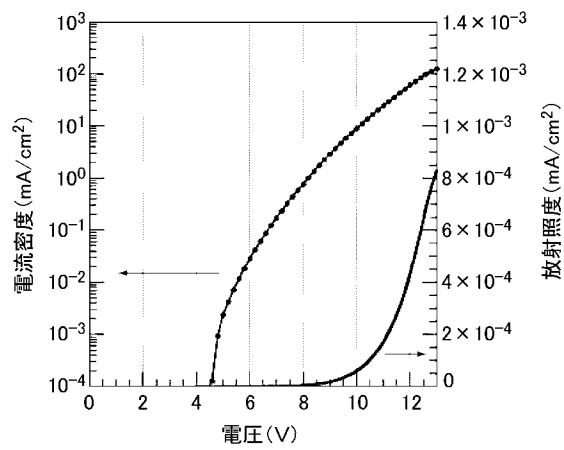
【図 2】



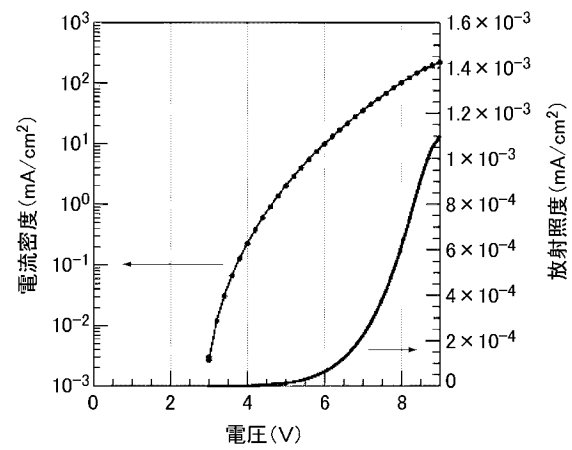
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 若宮 淳志

京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 中村 智也

京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB02 CC07 DD59

4C072 AA01 AA07 BB02 BB06 CC03 CC17 EE13 FF13 GG07 HH01

HH06 UU10

【要約の続き】

【選択図】なし



专利名称(译)	发光材料和使用该材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2020094122A</a>	公开(公告)日	2020-06-18
申请号	JP2018232533	申请日	2018-12-12
[标]申请(专利权)人(译)	日本触媒株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本触媒株式会社		
[标]发明人	長谷川宗弘 森井克行 米原宏司 若宮淳志 中村智也		
发明人	長谷川 宗弘 森井 克行 米原 宏司 若宮 淳志 中村 智也		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D513/04		
FI分类号	C09K11/06.655 H05B33/14.B C09K11/06 C07D513/04.371		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/CC07 3K107/DD59 4C072/AA01 4C072/AA07 4C072/BB02 4C072/BB06 4C072/CC03 4C072/CC17 4C072/EE13 4C072/FF13 4C072/GG07 4C072/HH01 4C072/HH06 4C072/UU10		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)	(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2020-94122 (P2020-94122A)	
						(43) 公開日 令和2年6月18日(2020. 6. 18)
	(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)		F I C09K 11/06 655 H05B 33/14 B C09K 11/06 C07D 513/04 371		テーマコード (参考) 3K107 4C072	
	審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)					
	(21) 出願番号 (22) 出願日		特願2018-232533 (P2018-232533) 平成30年12月12日 (2018.12.12)		(71) 出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 110000914 (74) 代理人 特許業務法人 安富国際特許事務所 長谷川 宗弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (72) 発明者 森井 克行 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (72) 発明者 米原 宏司 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内	
					最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 発光材料及びそれを用いた有機電界発光素子						