

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6307494号  
(P6307494)

(45) 発行日 平成30年4月4日 (2018.4.4)

(24) 登録日 平成30年3月16日 (2018.3.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 7 F 5/02 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 D

C O 7 F 5/02 C S P A

請求項の数 7 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-511263 (P2015-511263)  
 (86) (22) 出願日 平成26年4月8日 (2014.4.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/060174  
 (87) 国際公開番号 W02014/168138  
 (87) 国際公開日 平成26年10月16日 (2014.10.16)  
 審査請求日 平成29年3月17日 (2017.3.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-82813 (P2013-82813)  
 (32) 優先日 平成25年4月11日 (2013.4.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006644  
 新日鉄住金化学株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100132230  
 弁理士 佐々木 一也  
 (74) 代理人 100082739  
 弁理士 成瀬 勝夫  
 (74) 代理人 100087343  
 弁理士 中村 智廣  
 (74) 代理人 100088203  
 弁理士 佐野 英一  
 (74) 代理人 100100192  
 弁理士 原 克己  
 (74) 代理人 100198269  
 弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

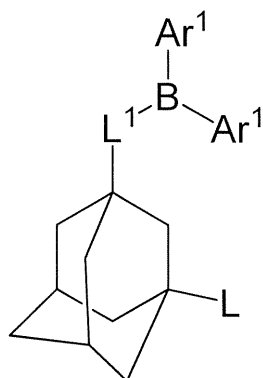
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用アダマンタン化合物及び有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される有機電界発光素子用化合物。

【化 1】



(1)

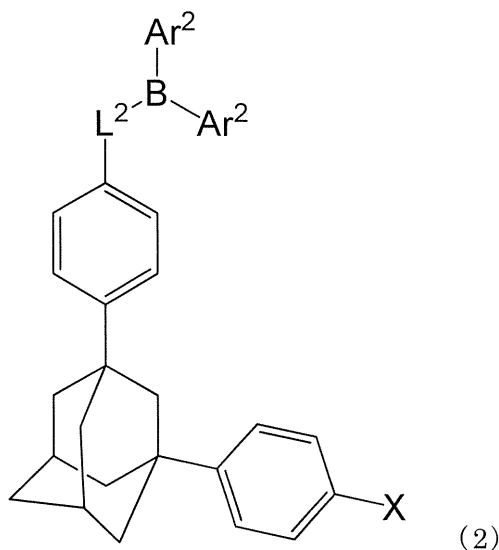
ここで、L 及び L<sup>1</sup> はそれぞれ独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 4 つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる 1 価又は 2 価の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。Ar<sup>1</sup> はそれぞれ独立して置換若しくは未

置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

【請求項 2】

下記一般式 (2) で表される請求項 1 に記載の有機電界発光素子用化合物。

【化 2】



10

ここで、 $L^2$ は単結合、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～3つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる2価の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。 $Ar^2$ はそれぞれ独立して置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表し、 $X$ は水素、シアノ基、アルキル基、ジアリールアミノ基、トリアリールシリル基、ジアリールホスフィニル基、ジアリールホスフィンオキシド基、ジアリールボラニル基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

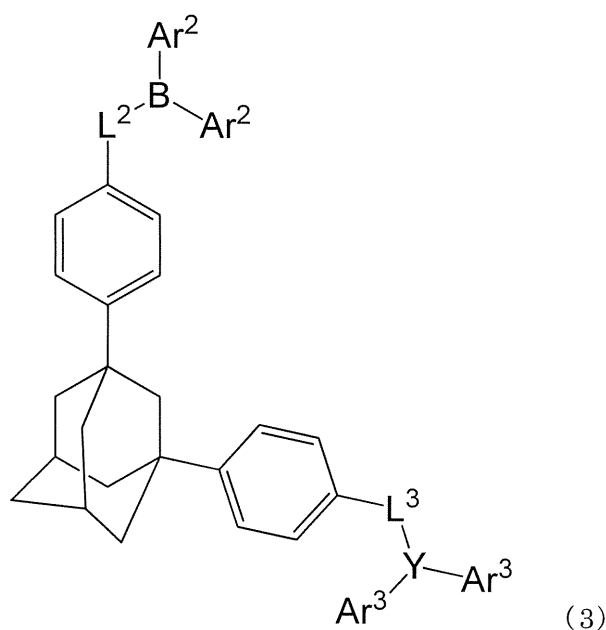
20

【請求項 3】

下記一般式 (3) で表される請求項 2 に記載の有機電界発光素子用化合物。

30

【化 3】



40

ここで、 $L^2$ 、 $Ar^2$ は一般式 (2) の  $L^2$ 、 $Ar^2$  と同意である。 $L^3$  は単結合、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若

50

しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～3つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる2個の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。YはB、N、PまたはP=Oを表す。Ar<sup>3</sup>はそれぞれ独立して置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。2つのAr<sup>3</sup>は互いに結合し、縮合複素環を形成することができる。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】

有機電界発光素子用化合物を含む有機層が、発光層である請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】

発光層が、有機電界発光素子用化合物をドーパント材料として含有する請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】

発光層が、燐光発光性ドーパントと有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有する請求項5に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な有機電界発光素子用アダマンタン化合物及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に有機電界発光素子（以下、有機EL素子）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると陰極から電子が、陽極から正孔がそれぞれ注入され、これらが発光層において再結合し光を放出する現象を利用する。

【0003】

近年、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が行われるようになった。特に発光効率を高めるための開発が行われた。その中で電極の種類の最適化により、電極からキャリアの注入効率が改善された。また芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3）からなる発光層兼電子輸送層を用いた素子の開発により、従来の素子からの大幅な発光効率の改善がなされた。これにより有機EL素子は自発光・高速応答性といった特性を有する高性能フラットパネルへの実用化を目指した開発が進められてきた。

【0004】

素子の発光効率を向上させる試みとして、蛍光発光材料ではなく燐光発光材料を用いることが検討されている。芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであるが、燐光発光、すなわち三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光発光（一重項励起状態からの発光）を用いた素子と比べて、3～4倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層に用いることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項励起状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。この燐光発光を利用した研究は燐光発光ドーパントとして特許文献1に記載されているようなイリジウム錯体等を用いた研究が多数行われており、高効率発光するものも見出されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】WO 01 / 041512A

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開2002-352957号公報

【特許文献4】WO 2010 / 052932A

【特許文献5】特開2007-77064号公報

【特許文献6】WO 03 / 080761A

【特許文献7】特開2000-290645号公報

10

## 【0006】

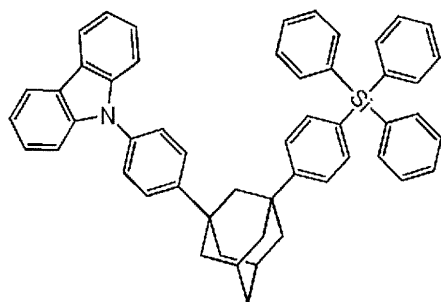
有機EL素子の発光層に用いるホスト材料としては、特許文献1及び2で記載されているカルバゾール系化合物や特許文献3に記載されているオキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物等が挙げられるが、いずれも効率、寿命共に実用に耐えうるものではなかった。

## 【0007】

また特許文献4には以下に示すようなトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有するアダマンタン化合物が開示されている。

## 【化1】

20

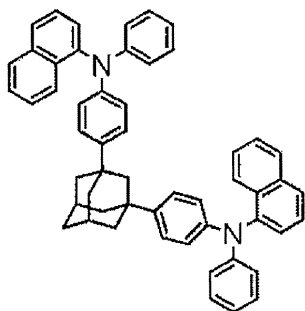


## 【0008】

特許文献5には、以下に示すようなアダマンタンを置換したアリールアミン化合物が開示されている。

30

## 【化2】

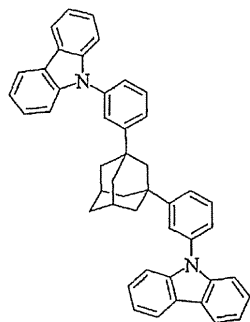


40

## 【0009】

特許文献6には、以下に示すようなアダマンタンを置換したカルバゾール化合物が開示されている。

## 【化 3】

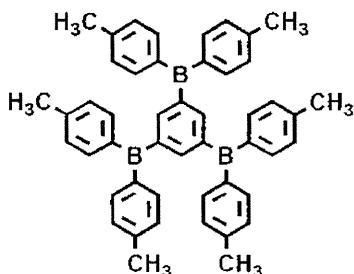


10

## 【 0 0 1 0 】

なお、トリアリールボラン構造を有する化合物については、特許文献7には以下に示すような化合物が開示されている他、WO 2 0 0 8 / 1 5 2 9 3 9 号公報や特表 2 0 1 2 - 5 2 5 3 7 8 号公報にも開示されている。しかし、これらはアダマンタン構造を有するものではない。

## 【化 4】



20

## 【発明の概要】

## 【 0 0 1 1 】

有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状を鑑み、低駆動電圧でありながら高発光効率と高い駆動安定性を有する実用上有用な有機EL素子、及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

30

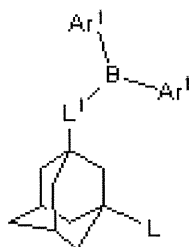
## 【 0 0 1 2 】

本発明者らは鋭意検討した結果、トリアリールボラン構造を有するアダマンタン化合物を有機EL素子として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、下記一般式(1)で表される有機EL素子用化合物に関する。

## 【化 5】



(1)

40

## 【 0 0 1 4 】

ここで、L及びL<sup>1</sup>は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～4つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる1価又は2価の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は

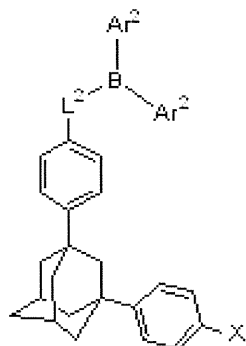
50

同一であっても異なっても良い。Ar<sup>1</sup>はそれぞれ独立して置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

【0015】

上記有機EL素子用化合物としては、下記一般式(2)、又は一般式(3)で表される化合物が好ましく挙げられる。

【化6】



(2)

10

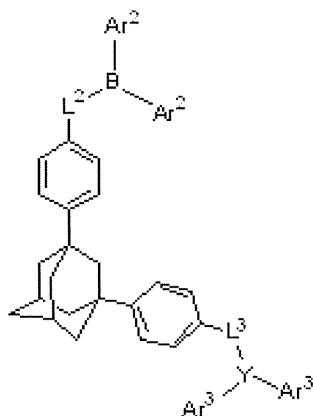
【0016】

ここで、L<sup>2</sup>は単結合、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～3つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる2価の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。Ar<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表し、Xは水素、シアノ基、アルキル基、ジアリールアミノ基、トリアリールシリル基、ジアリールホスフィニル基、ジアリールホスフィンオキシド基、ジアリールボラニル基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。

20

【0017】

【化7】



(3)

30

【0018】

ここで、L<sup>2</sup>、Ar<sup>2</sup>は一般式(2)のL<sup>2</sup>、Ar<sup>2</sup>と同意である。L<sup>3</sup>は単結合、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～3つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる2価の基を表し、連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。YはB、N、PまたはP=Oを表す。Ar<sup>3</sup>はそれぞれ独立して置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を表す。2つのAr<sup>3</sup>は互いに結合し、縮合複素環を形成することができる。

40

【0019】

50

また本発明は、上記有機EL素子用化合物を含む有機層を有する有機EL素子に関する。該有機層は、発光層であることが好ましい。さらに好ましくは、該発光層に上記有機EL素子用化合物をドーパントとして含有する有機EL素子、または燐光発光性ドーパントと上記有機EL素子用化合物をホスト材料として含有する有機EL素子である。

【0020】

本発明の有機EL素子用化合物は、優れた電気的特性及び電荷輸送特性を有しており、有機EL素子の正孔輸送材料、電子阻止材料、発光材料、正孔阻止材料、及び電子輸送材料として有用である。これは、トリアリールボラン骨格は、ホウ素の空のp軌道を介した共役の拡がりにより最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位が低く、更に電気化学的な還元に対する安定性が高いという特徴を有するためであると考えられる。更に上記化合物はアダマンタンを介して種々の置換を導入することで、LUMOのエネルギー準位を低く維持しながら、最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位を用途に合わせて調整することが可能である。

10

【0021】

以上のことから、上記化合物を用いた有機EL素子は、発光効率を高めるための最適なキャリアバランスを実現することができ、その結果、高発光効率、低駆動電圧であり、かつ耐久性が高い有機EL素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】有機EL素子の一構造例を示す断面図である。

20

【図2】本発明の有機EL素子用化合物10の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図3】本発明の有機EL素子用化合物15の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の有機EL素子用化合物は、一般式(1)で表わされる。

一般式(1)中、L及びL<sup>1</sup>は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香族複素環基、又は該置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が2～4つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる基を表すが、Lは1価の基であり、L<sup>1</sup>は2価の基である。

【0024】

30

以下、特段の断りなく単に、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基という場合は、それぞれ置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を意味する。また、特段の断りなく単に、連結芳香族基という場合は、置換若しくは未置換の連結芳香族基を意味する。

なお、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基に限らず、アルキル基やアリールアミノ基等の他の基であっても、置換可能な水素原子を有する場合は、通常置換しうる置換基を有することができる。

【0025】

上記芳香族炭化水素基は、炭素数6～30であることが好ましく、芳香族複素環基は炭素数3～30であることが好ましい。上記炭素数は、置換基を有する場合は、置換基の炭素数を含めて計算する。

40

上記連結芳香族基は、上記芳香族炭化水素基、上記芳香族複素環基、又は両者の芳香族環が2～4つ連結して生じる連結芳香族基であり、好ましくは、これらの芳香族環が2～4つ連結して生じる連結芳香族基である。連結芳香族基である場合は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。連結芳香族基の炭素数は、6～80であることが好ましく、上記炭素数は、置換基を有する場合は、置換基の炭素数を含めて計算する。また、芳香族環は、芳香族炭化水素環、芳香族複素環又は両者を含む意味と解される。

【0026】

L、L<sup>1</sup>が未置換の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基である場合

50

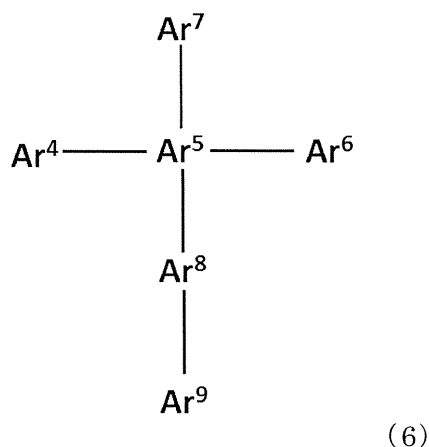
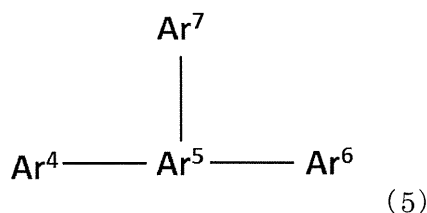
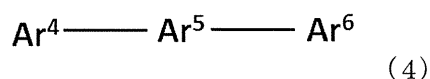
の具体例としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、チオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、イソインドール、インダゾール、プリン、ベンゾイミダゾール、インドリジン、クロメン、ベンゾオキサゾール、イソベンゾフラン、キノリジン、イソキノリン、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナザシラン、シベンゾジオキシン、カルボリン、インドール、インドロインドール、カルバゾール、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチアゾール、オキサトレン、ジベンゾフラン、チオフェン、チオキサンテン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン等の芳香族化合物から1個又は2個の水素を取って生じる基、又はこれらが2～4つ連結した芳香族化合物から1個又は2個の水素を取って生じる連結芳香族基が挙げられる。

【0027】

Lが未置換の1価の連結芳香族基である場合において、連結芳香族基としては、下記式(4)～(6)で示されるような構造が挙げられる。なお、L<sup>1</sup>が2価の連結芳香族基である場合は、これから1個の水素を取って生じる構造となる。

【0028】

【化8】



【0029】

式(4)～(6)中、Ar<sup>4</sup>～Ar<sup>9</sup>は未置換の単環又は縮合環の芳香族環を表し、同一であっても異なっても良い。

【0030】

L、L<sup>1</sup>が置換基を有する芳香族炭化水素基、置換基を有する芳香族複素環基、又は置換基を有する連結芳香族基である場合の置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～19のアラルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、シアノ基、炭素数2～24のジアルキルアミノ基、炭素数6～36のジアリーラルアミノ基、炭素数14～38のジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基

10

20

30

40

50

、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基、水酸基、アミド基、フェノキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルチオ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数 3 ~ 40 のトリアルキルシリル基、炭素数 18 ~ 36 のトリアリールシリル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルホスフィノ基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィノ基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルホスフィンオキシド基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィンオキシド基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルボリル基、又は炭素数 12 ~ 44 のジアリールボリル基が好ましく挙げられる。より好ましくは、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 7 ~ 19 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 2 ~ 24 のジアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 36 のジアリールアミノ基、炭素数 14 ~ 38 のジラルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 のアシル基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のハロアルキル基、フェノキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルチオ基、炭素数 3 ~ 40 のトリアルキルシリル基、炭素数 18 ~ 36 のトリアリールシリル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルホスフィノ基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィノ基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルホスフィンオキシド基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィンオキシド基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルボリル基、又は炭素数 12 ~ 44 のジアリールボリル基である。

【0031】

好ましい L はフェニレンであり、L はフェニル又は置換フェニルである。

【0032】

一般式 (1) 中、 $Ar^1$  はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表し、好ましくは炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基であり、より好ましくは、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基である。上記炭素数は、置換基を有する場合は、置換基の炭素数を含めて計算する。

未置換の芳香族炭化水素基及び未置換の芳香族複素環基は、前記 L で説明したものと同様である。

置換基を有する芳香族炭化水素基、置換基を有する芳香族複素環基である場合の置換基としては、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 7 ~ 38 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルアミノ基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールアミノ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 2 ~ 20 のアシルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルスルホニル基、フェノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基が好ましい。より好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基である。

【0033】

一般式 (1) の化合物の内、好ましい化合物としては、前記一般式 (2) の化合物がある。

一般式 (2) 中、 $L^2$  は、一般式 (1) の  $L^1$  が -Ph- $L^2$ - (ここで、Ph はフェニレン) となったものと理解される。すなわち、 $L^2$  は、上記  $L^2$  の末端がフェニレンである場合であって、そのフェニレンを取って生じる基であると理解される。このこと及び  $L^1$  の説明から、 $L^2$  の範囲は定まるが、好ましい  $L^2$  は次のとおりである。

【0034】

$L^2$  は、単結合、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 3 つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる 2 価の基を表す。好ましくは、単結合、炭素数 6 ~ 24 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 3 つ連結

10

20

30

40

50

して生じる連結芳香族基であり、より好ましくは、単結合、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 3 つ連結して生じる連結芳香族基である。連結芳香族基は直鎖状であっても分岐状であっても良く、連結する芳香族環は同一であっても異なっても良い。上記炭素数は、置換基を有する場合は、置換基の炭素数を含めて計算する。

ここで、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基は、前記一般式 (1) 中の  $L^1$  で説明した芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基と好ましい炭素数が一部相違するほかは同様である。それらが、置換基を有する場合の置換基についても同様である。

【0035】

一般式 (2) 中、 $Ar^2$  は前記一般式 (1) 中の  $Ar^1$  で説明したものと同様である。

【0036】

一般式 (2) 中、 $X$  は、一般式 (1) 中の  $L$  が、 $-Ph-X$  となったものと理解される。すなわち、 $X$  は、上記  $L$  の末端が  $Ph$  である場合であって、その  $Ph$  を取って生じる基であると理解される。このこと及び  $L$  の説明から、 $X$  の範囲は定まるが、好ましい  $X$  は次のとおりである。

$X$  は、水素、シアノ基、アルキル基、ジアリールアミノ基、トリアリールシリル基、ジアリールホスフィニル基、ジアリールホスフィンオキシド基、ジアリールボラニル基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表し、好ましくは、水素、シアノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 6 ~ 36 のジアリールアミノ基、炭素数 18 ~ 36 のトリアリールシリル基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィニル基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィンオキシド基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールボラニル基、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基であり、より好ましくは、炭素数 6 ~ 36 のジアリールアミノ基、炭素数 18 ~ 36 のトリアリールシリル基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィニル基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールホスフィンオキシド基、炭素数 12 ~ 44 のジアリールボラニル基である。

ここで、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、前記一般式 (1) 中の  $Ar_1$  で説明したものと同様である。それらが、置換基を有する場合の置換基についても同様である。

【0037】

一般式 (2) の化合物の内、好ましいものとしては、前記一般式 (3) で表される化合物がある。

一般式 (3) 中の  $L^2$ 、 $Ar^2$  は、一般式 (2) の  $L^2$ 、 $Ar^2$  と同意である。一般式 (2) の  $X$  が、一般式 (3) では  $L^3Y(Ar^3)_2$  に限定されたものと理解される。

【0038】

一般式 (3) 中の  $L^3$  は単結合、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は該芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の芳香族環が 2 ~ 3 つ連結して構成される連結芳香族基から選ばれる 2 価の基を表し、好ましくは、単結合、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 3 つ連結して生じる連結芳香族基であり、より好ましくは、単結合、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 3 つ連結して生じる連結芳香族基である。

ここで、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は連結芳香族基は、一般式 (1) 中の  $L^1$  で説明したものと同様である。置換基を有する場合の置換基についても同様である。

【0039】

一般式 (3) 中の  $Y$  は  $B$ 、 $N$ 、 $P$  または  $P=O$  を表す。

一般式 (3) 中の  $Ar^3$  はそれぞれ独立して芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表し、好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 30 の芳香族複素環基であり、より好ましくは、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基である。ここで、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、前記一般式 (1) 中の  $Ar^1$  で説明したものと同様である。置換基を有する場合の置換基について

10

20

30

40

50

も同様である。また、2つの $Ar^3$ は互いに結合し、Yを含む縮合複素環を形成することができる。

【0040】

一般式(1)～(3)において、水素の一部又は全部は重水素に置換されても良い。

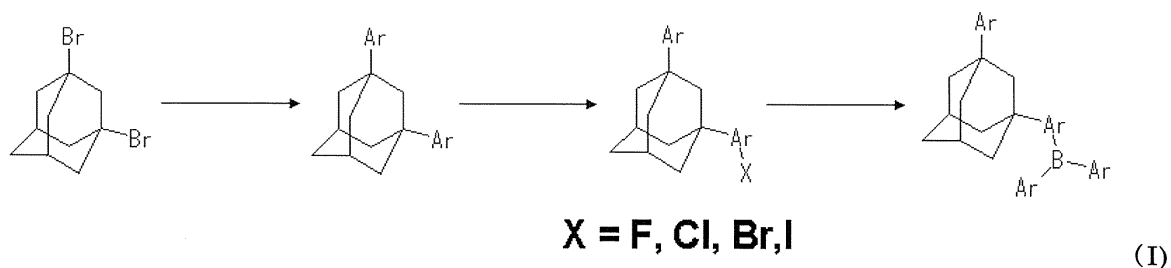
【0041】

本発明のトリアリールボラン骨格を有するアダマンタン化合物は新規な化合物であり、これらの化合物は例えば下記反応式Iに示すように1,3-ジブromoアダマンタンと芳香族化合物との反応により、相当するジアリールアダマンタンを合成することができ、更にハロゲン化、ブチルリチウムを用いたリチオ化の後、ジアリールフルオロボランとの反応によってトリアリールボラン骨格を有するアダマンタン化合物を合成することができる。

10

【0042】

【化9】



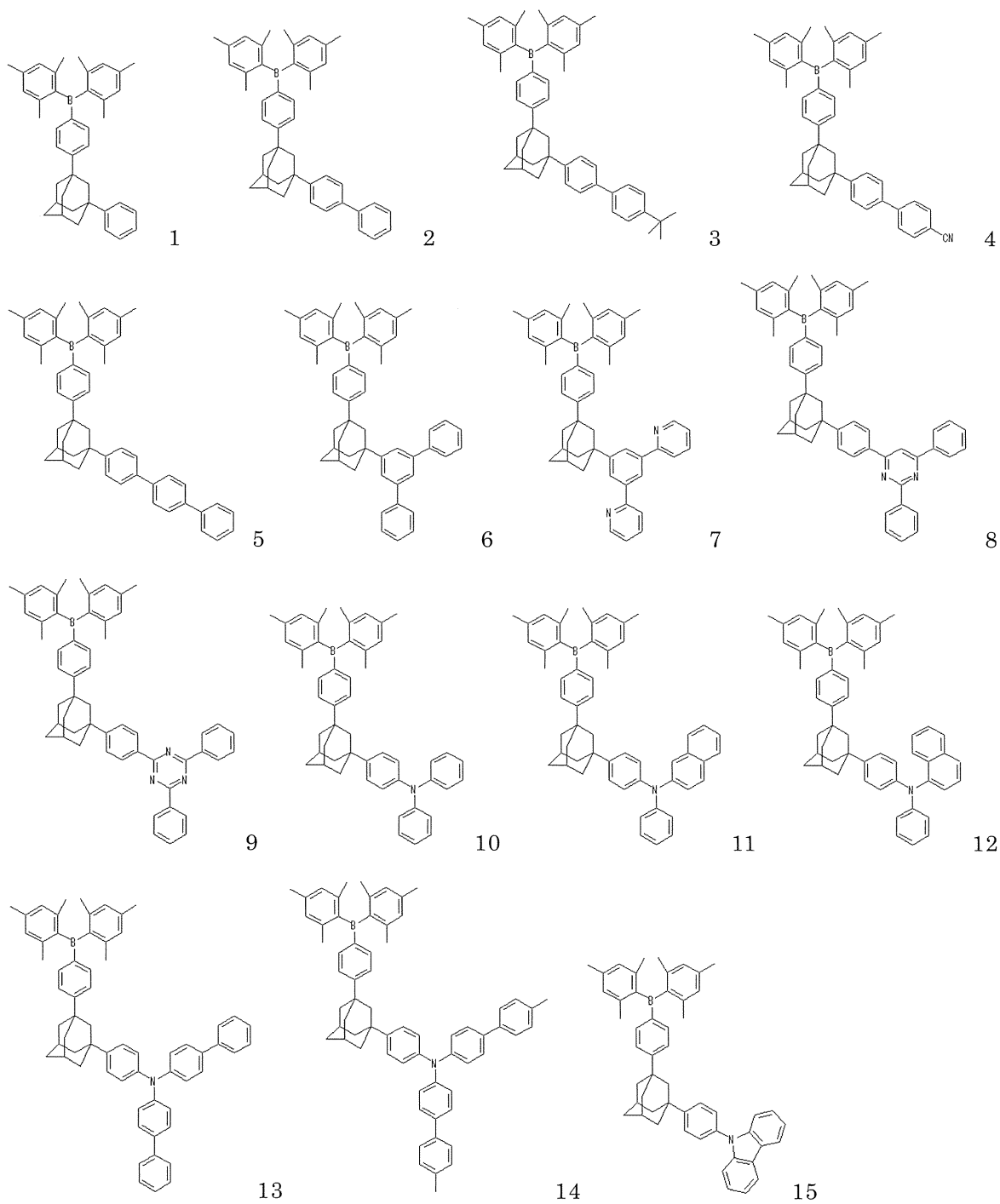
20

【0043】

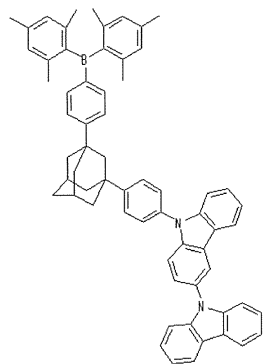
一般式(1)～(3)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明の有機電界発光素子用化合物はこれらに限定されない。

【0044】

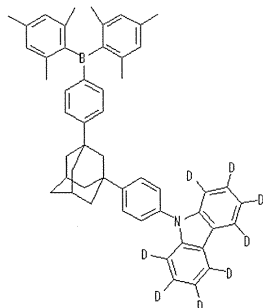
## 【化 10】



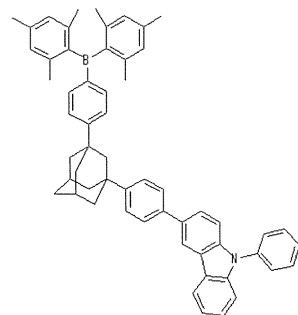
## 【化 1 1】



16

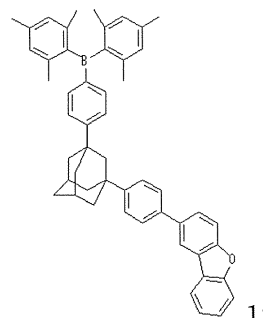


17

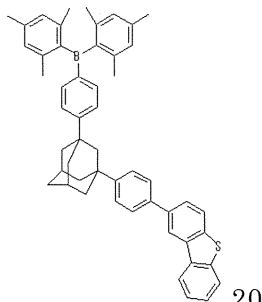


18

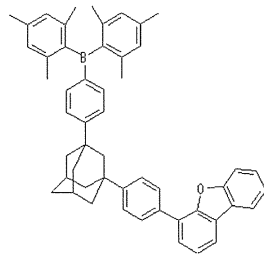
10



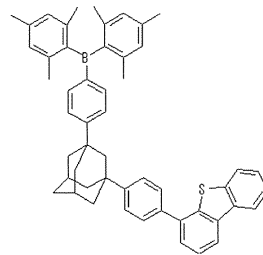
19



20

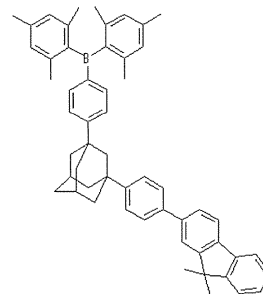


21

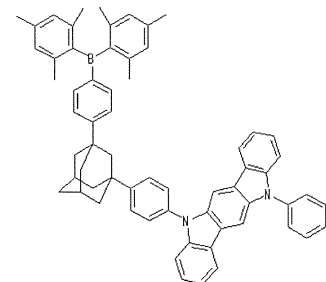


22

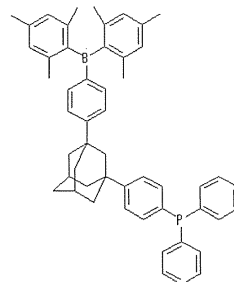
20



23

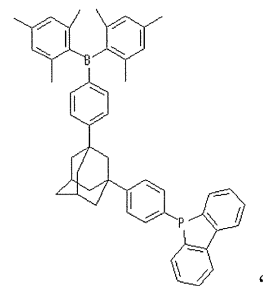


24

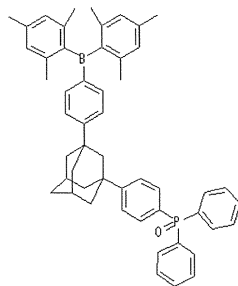


25

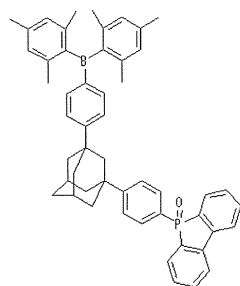
30



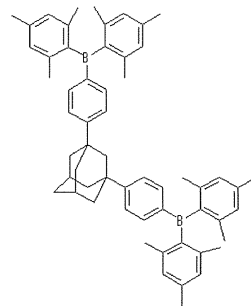
26



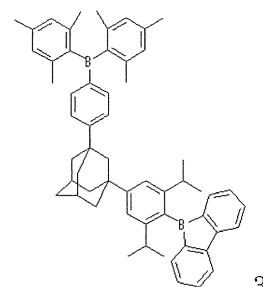
27



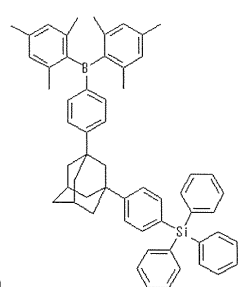
28



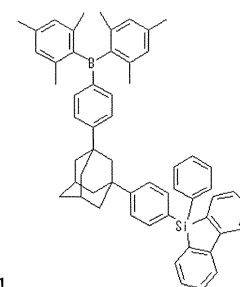
29



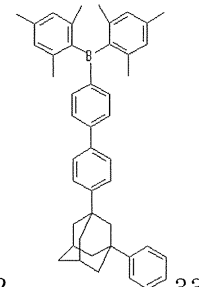
30



31



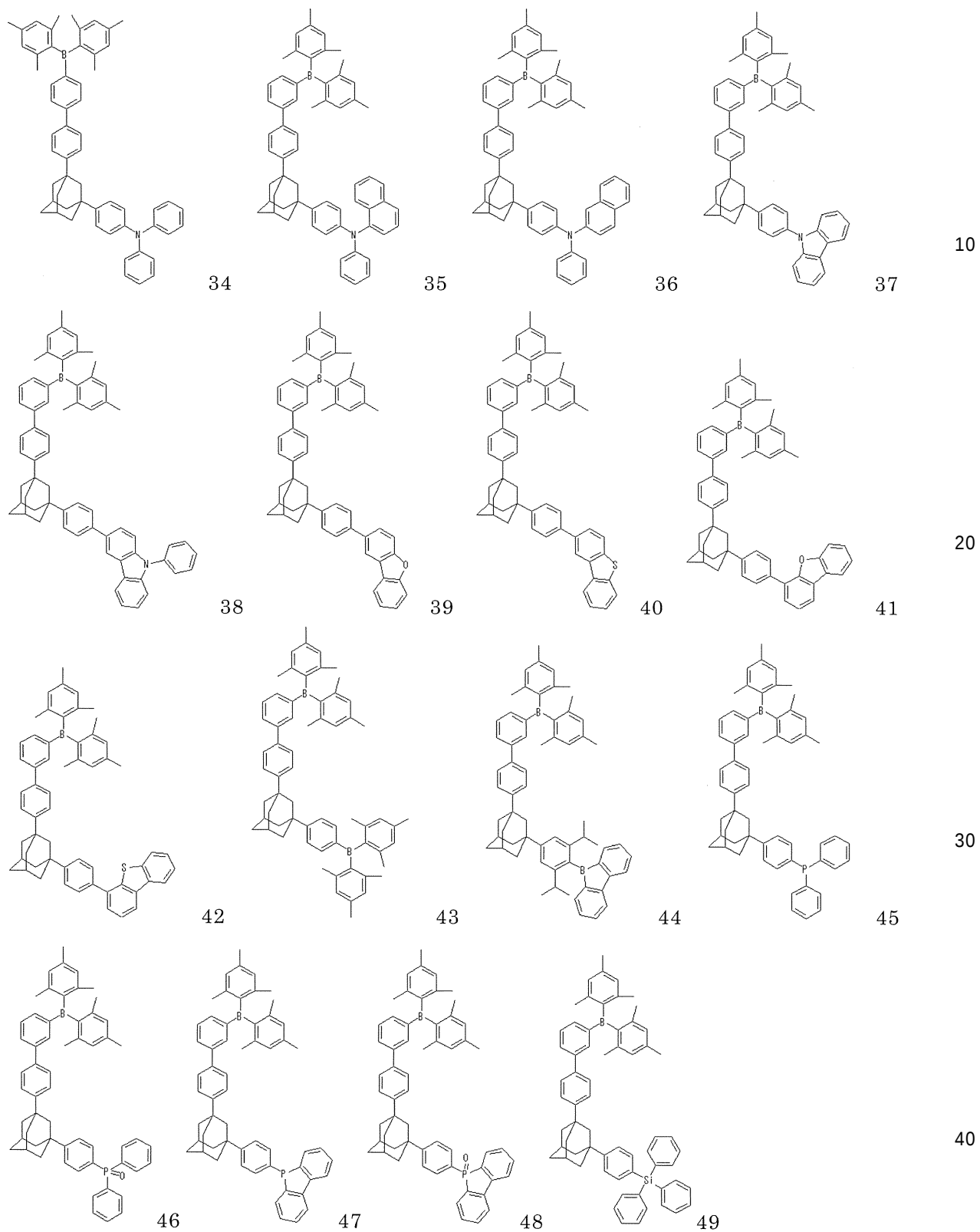
32



33

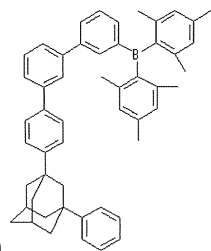
40

## 【化 1 2】

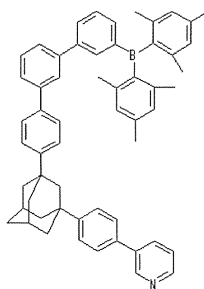


## 【 0 0 4 5 】

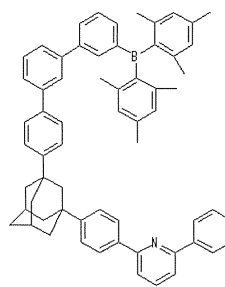
50



51

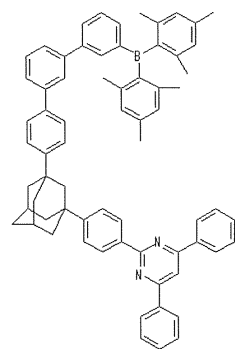


52

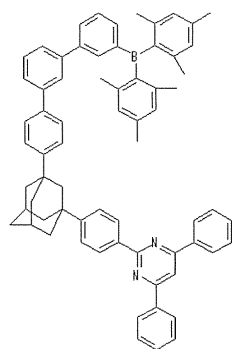


53

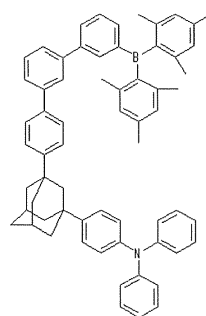
10



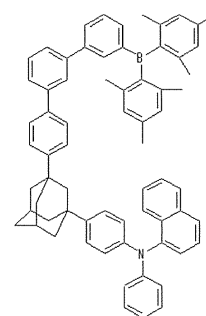
54



55

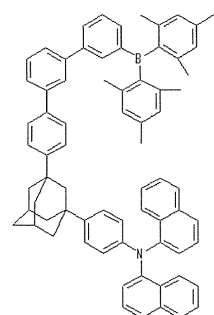


56

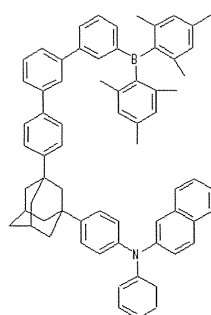


57

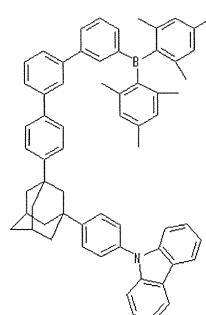
20



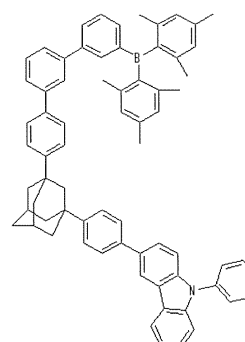
58



59

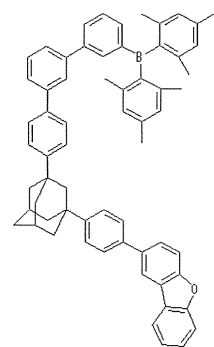


60

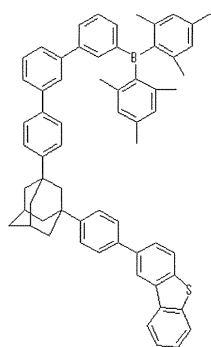


61

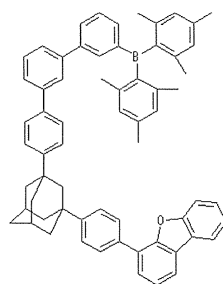
30



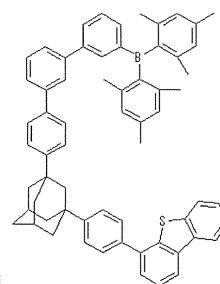
62



63



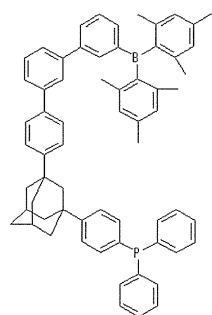
64



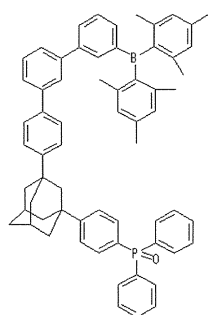
65

40

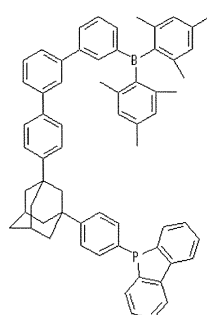
## 【化 1 4】



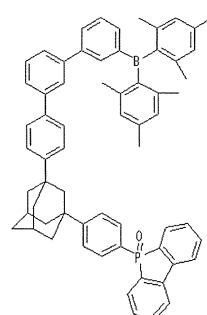
66



67

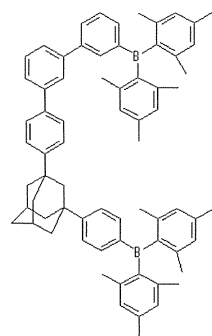


68

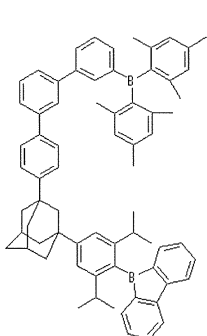


69

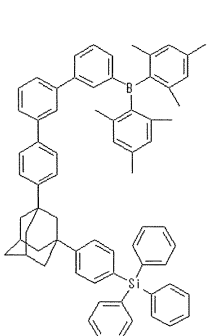
10



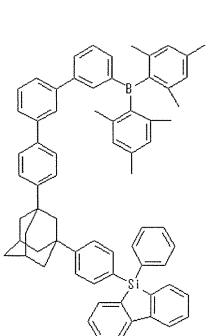
70



71

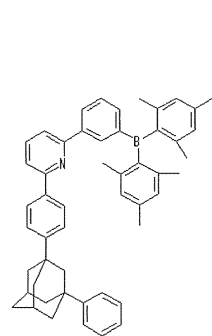


72

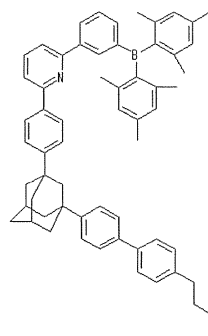


73

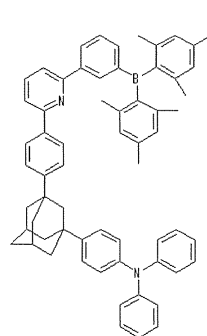
20



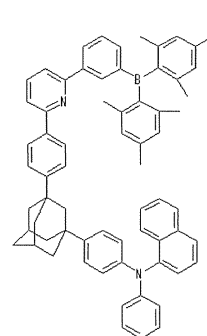
74



75

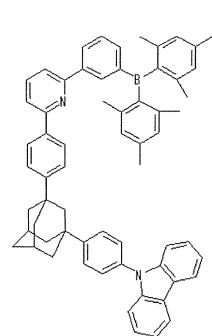


76

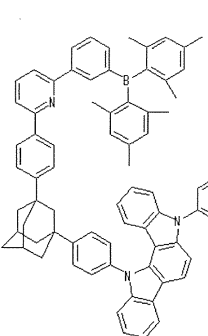


77

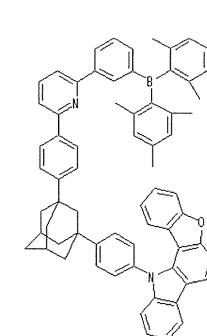
30



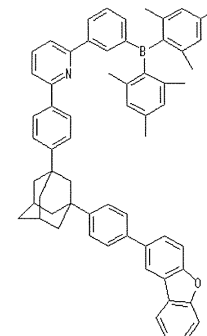
78



79

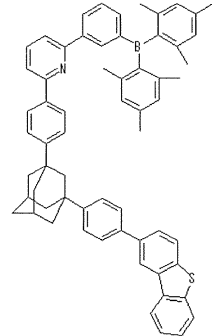


80

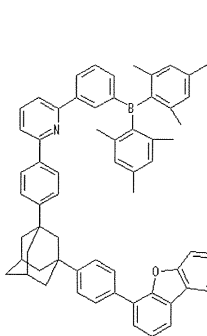


81

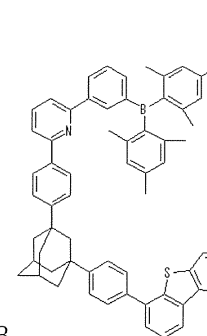
40



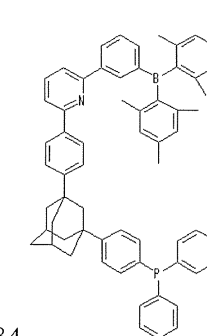
82



83

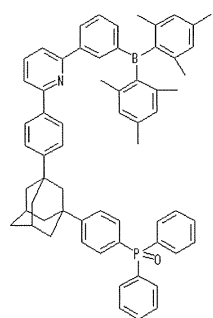


84

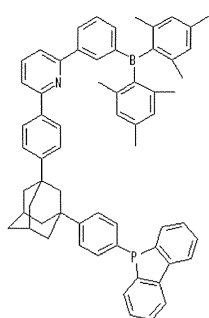


85

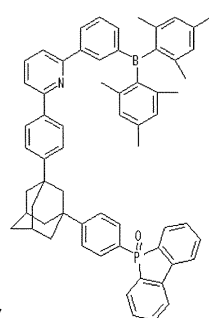
## 【化 1 5】



86

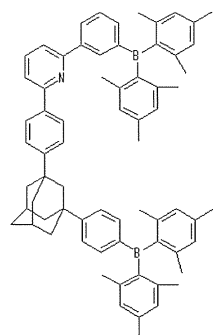


87

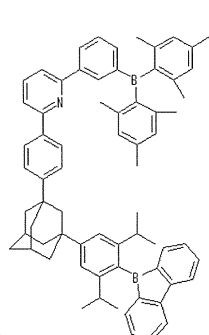


88

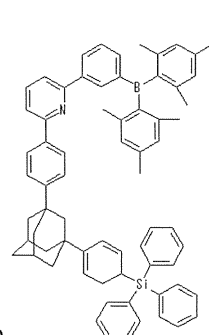
10



89

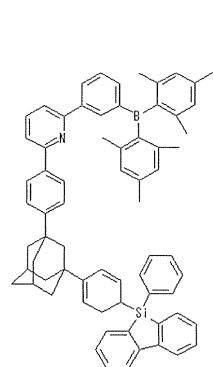


90

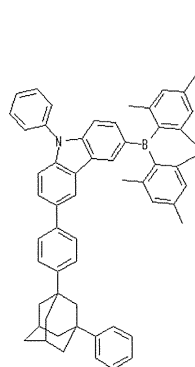


91

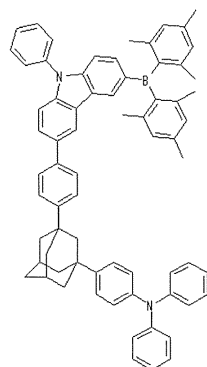
20



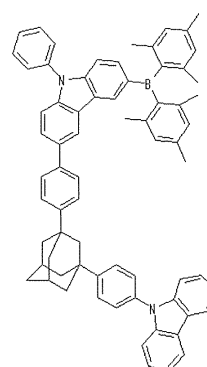
92



93

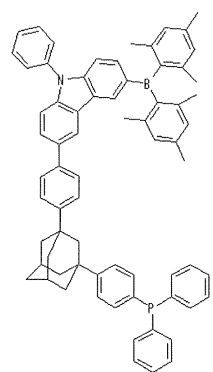


94

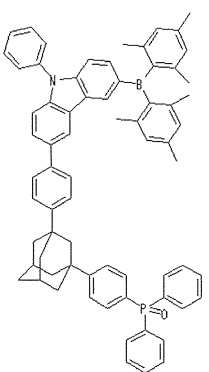


95

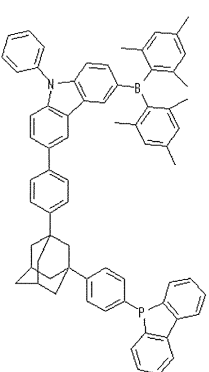
30



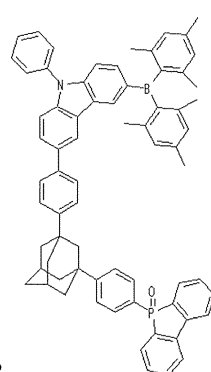
96



97



98

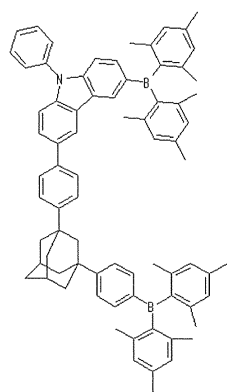


99

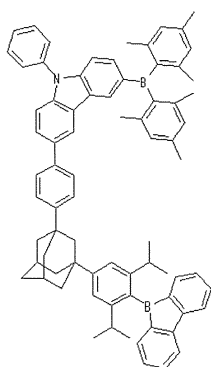
40

## 【 0 0 4 6 】

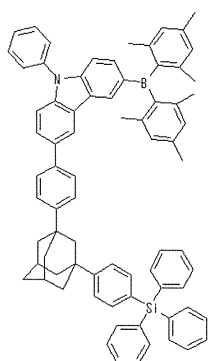
## 【化 16】



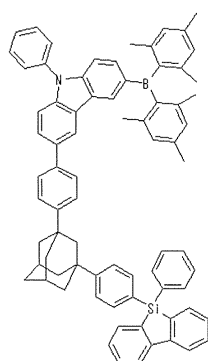
100



101

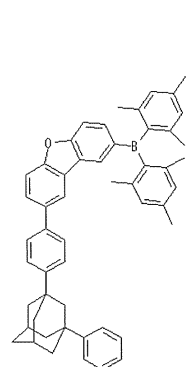


102

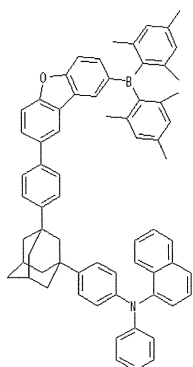


103

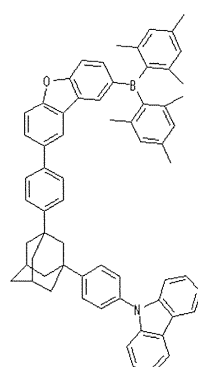
10



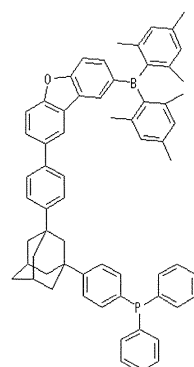
104



105

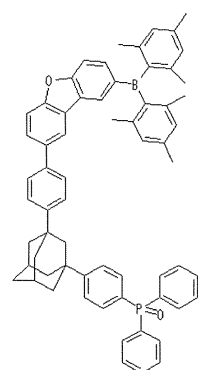


106

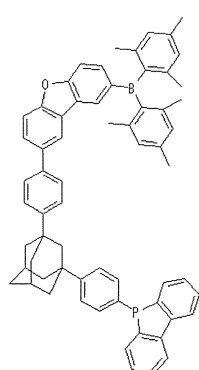


107

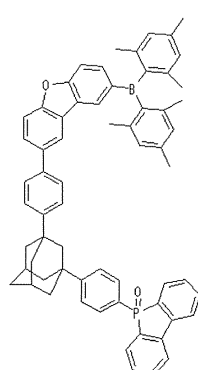
20



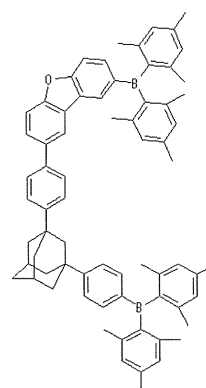
108



109

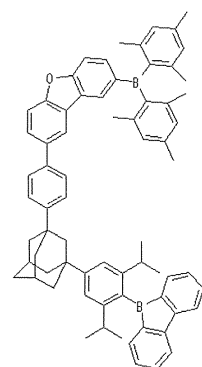


110

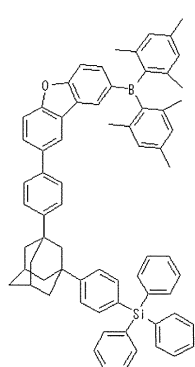


111

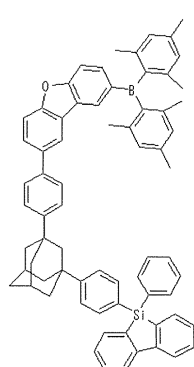
30



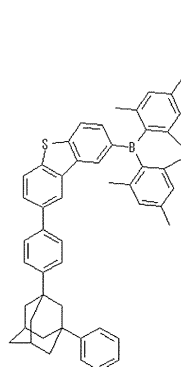
112



113



114



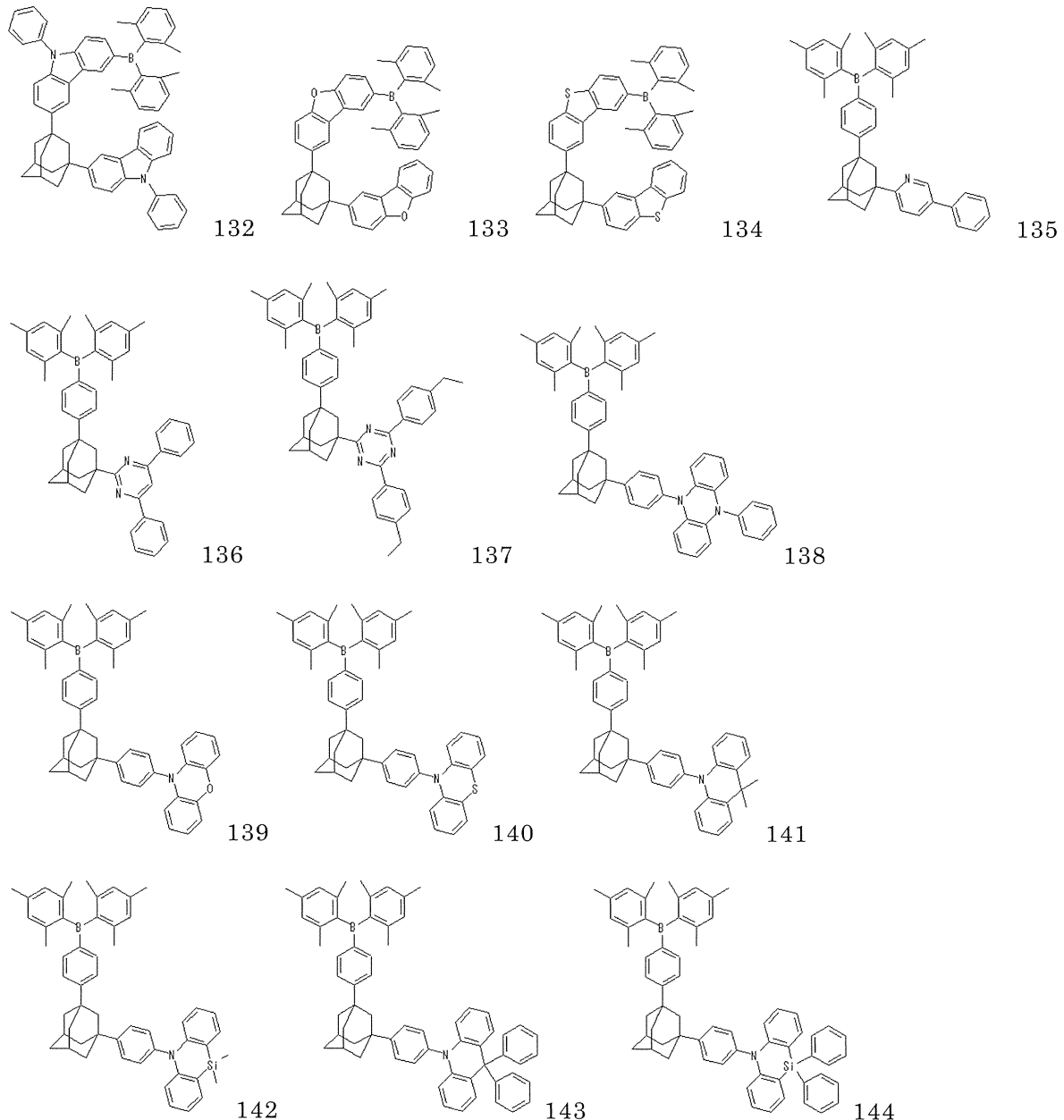
115

40



Chemical structures 116-131 are displayed in a 4x4 grid. Structures 116-127 are macrocyclic compounds featuring a 1,3,5-trimethylphenylboronate group, a 1,3,5-trimethylphenylthio group, and a 1,3,5-trimethylphenyl group. Structures 118-127 are macrocyclic compounds featuring a 1,3,5-trimethylphenylboronate group, a 1,3,5-trimethylphenylthio group, and a 1,3,5-trimethylphenyl group. Structures 128-131 are macrocyclic compounds featuring a 1,3,5-trimethylphenylboronate group, a 1,3,5-trimethylphenylthio group, and a 1,3,5-trimethylphenyl group.

## 【化 18】



## 【0047】

前記一般式(1)～(3)で表される有機EL素子用化合物(以下、本発明の化合物ともいう。)は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子の少なくとも1つの有機層に含有させることにより、優れた有機EL素子を与える。含有させる有機層としては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔阻止層、そして電子阻止層が適する。ここで発光層に使用する場合、ドーパントを含有する発光層のホスト材料として使用できるほか、本発明の化合物を蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用することができる。ここでホスト材料とは、燐光ホスト材料、蛍光ホスト材料、そして遅延蛍光ホスト材料である。本発明の化合物を蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用する場合、一重項励起エネルギーと三重項励起エネルギーの少なくとも何れか一方が該有機発光材料よりも高い値を有する有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。また、本発明の化合物は、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることが特に好ましい。

## 【0048】

次に本発明の有機EL素子について説明する。

## 【0049】

10

20

30

40

50

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも1つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも1つの有機層は本発明の化合物を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に本発明の化合物を発光層中に含む。

【0050】

次に本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は図示のものに限定されない。

【0051】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表す。本発明の有機EL素子は発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陰極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層、そして陰極を必須の層として有するが、必須の層以外に正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することが良く、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することが良い。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか、または両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれかまたは両者を意味する。

【0052】

図1とは逆の構造、すなわち基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も必要により層を追加、省略することが可能である。

【0053】

—基板—

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来から有機EL素子に用いられているものであれば良く、例えばガラス、透明プラスチック、石英等からなるものを用いることができる。

【0054】

—陽極—

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作成可能な材料を用いても良い。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成しても良く、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合(100μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成しても良い。あるいは有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0055】

—陰極—

一方、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及び、これらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム—カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属

とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作成することができる。また陰極としてシート抵抗は数百  $\Omega/\square$  以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5  $\mu m$ 、好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。なお発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度は向上し、好都合である。

#### 【0056】

また、陰極に上記金属を 1 ~ 20 nm の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

#### 【0057】

##### —発光層—

発光層は陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光層には有機発光材料とホスト材料を含む。

#### 【0058】

発光層が蛍光発光層である場合、発光層に蛍光発光材料を単独で使用することもできるが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を混合することが好ましい。

#### 【0059】

発光層における蛍光発光材料としては、本発明の化合物を用いることができるが、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族誘導体、スチリル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、オキサジン誘導体、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、又はランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a,j]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、ナフト[2,1-f]イソキノリン、 $\alpha$ -ナフトフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6,5-f]キノリン、ベンゾチオファントレン等が挙げられる。これらは置換基としてアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、又はジアリールアミノ基を有しても良い。

#### 【0060】

発光層における蛍光ホスト材料としては、一般式(1)~(3)で表されるような本発明の化合物を用いることができるが、多数の非特許文献、特許文献等により知られており、それらから選択することもできる。例えばナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8 - キノリナート)アルミニウム(III)などの金属キレート化オキシノイド誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニ

10

20

30

40

50

ルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体等が使用できるが特に限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲にあることが良い。

10

【 0 0 6 2 】

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち一重項励起状態に励起されるのは25%であり、残りの75%は三重項励起状態に励起されると言われている。Advanced Materials 2009, 21, 4802.に示されているように特定の蛍光発光物質は、項間交差等により三重項励起状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、一重項励起状態に逆項間交差され蛍光を放射し、熱活性型遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を使用する有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。

20

【 0 0 6 3 】

発光層が遅延蛍光発光層である場合、発光層に遅延蛍光材料を単独で使用することもできるが、遅延蛍光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を混合することが好ましい。

【 0 0 6 4 】

発光層における遅延蛍光発光材料としては一般式(1)～(3)で表される本発明の化合物を用いることができるが、公知の遅延蛍光発光材料から選択することもできる。例えば、Appl. Phys. Lett. 98, 083302(2011)に記載されているインドロカルバゾール誘導体やNature 492, 234(2012)に記載されているカルバゾール誘導体等が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

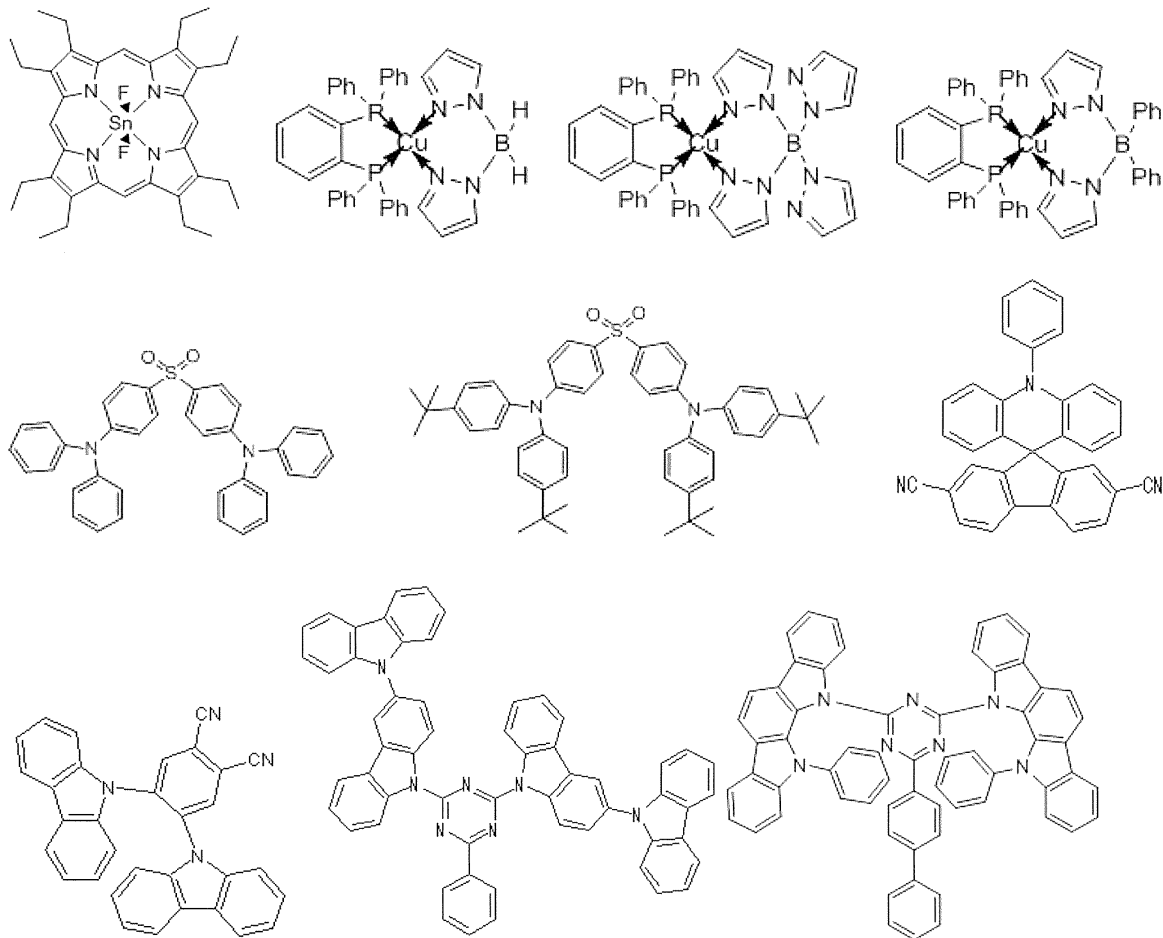
30

【 0 0 6 5 】

遅延蛍光材料の具体例を下記に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 6 6 】

## 【化 19】



10

20

## 【0067】

前記遅延蛍光発光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、遅延蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.01～10%の範囲にあることが良い。

30

## 【0068】

発光層における遅延蛍光ホスト材料としては、一般式(1)～(3)で表される本発明の化合物を用いることができるが、アダマンタン化合物以外の化合物から選択することもできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンピニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体、アリールシラン誘導体等が使用できるが特に限定されるものではない。

40

## 【0069】

発光層が燐光発光層である場合、発光層は燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料は、多数の文献により知られており、それらから選択することができる。例えば、J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4303. に記載されているイリジウム錯体やNature 395, 151(1997)に記載されている白金錯体等が挙げられるが、これらの化合物に限定さ

50

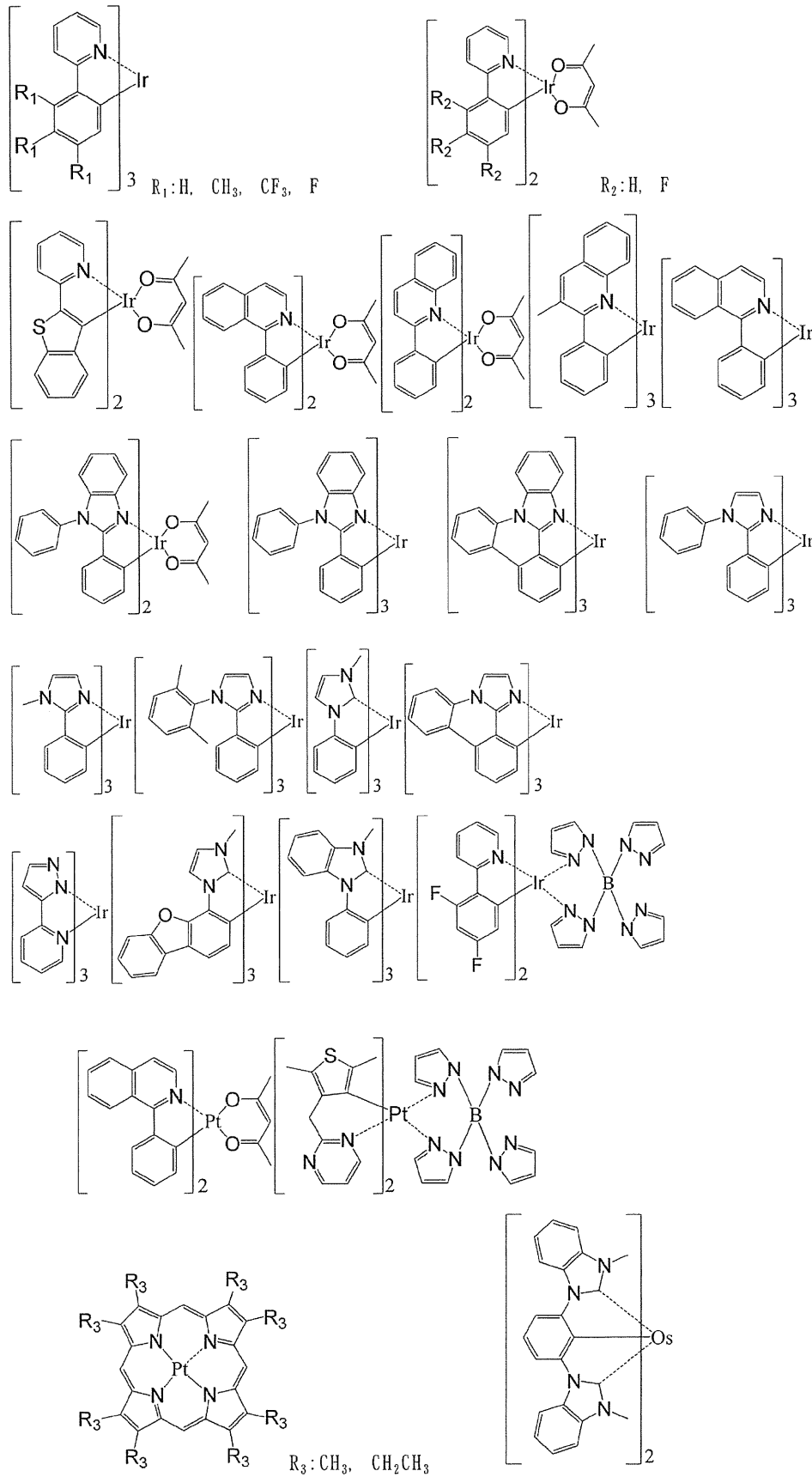
れない。

【 0 0 7 0 】

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>・acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 7 1 】

## 【化 20】



## 【0072】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、2～40重量%、好ましくは5～30重量%の範囲にあることがよい。

## 【0073】

10

20

30

40

50

発光層が燐光発光層である場合、発光層におけるホスト材料としては、前記一般式(1)～(3)で表される本発明の化合物を用いることが好ましい。しかし、本発明の化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料はアダマンタン化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、本発明の化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

【0074】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

【0075】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0076】

発光層は蛍光発光層、遅延蛍光発光層あるいは燐光発光層のいずれでもよいが、燐光発光層であることが好ましい。

【0077】

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0078】

- 正孔阻止層 -

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0079】

正孔阻止層には一般式(1)～(3)で表される本発明の化合物を用いることが好ましいが、本発明の化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0080】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0081】

電子阻止層の材料としては、本発明に係る一般式(1)～(3)で表される本発明の化合物を用いることができるが、他の材料として、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じ

て用いることもできる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3 ~ 100 nmであり、より好ましくは5 ~ 30 nmである。

【0082】

- 励起子阻止層 -

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

【0083】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)~(3)で表される本発明の化合物を用いることができるが、他の材料として、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、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)(BA1q)が挙げられる。

【0084】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0085】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には一般式(1)~(3)で表されるアダマンタン化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【0086】

- 電子輸送層 -

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0087】

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式(1)~(3)で表される本発明の化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施するこ

10

20

30

40

50

とが可能である。

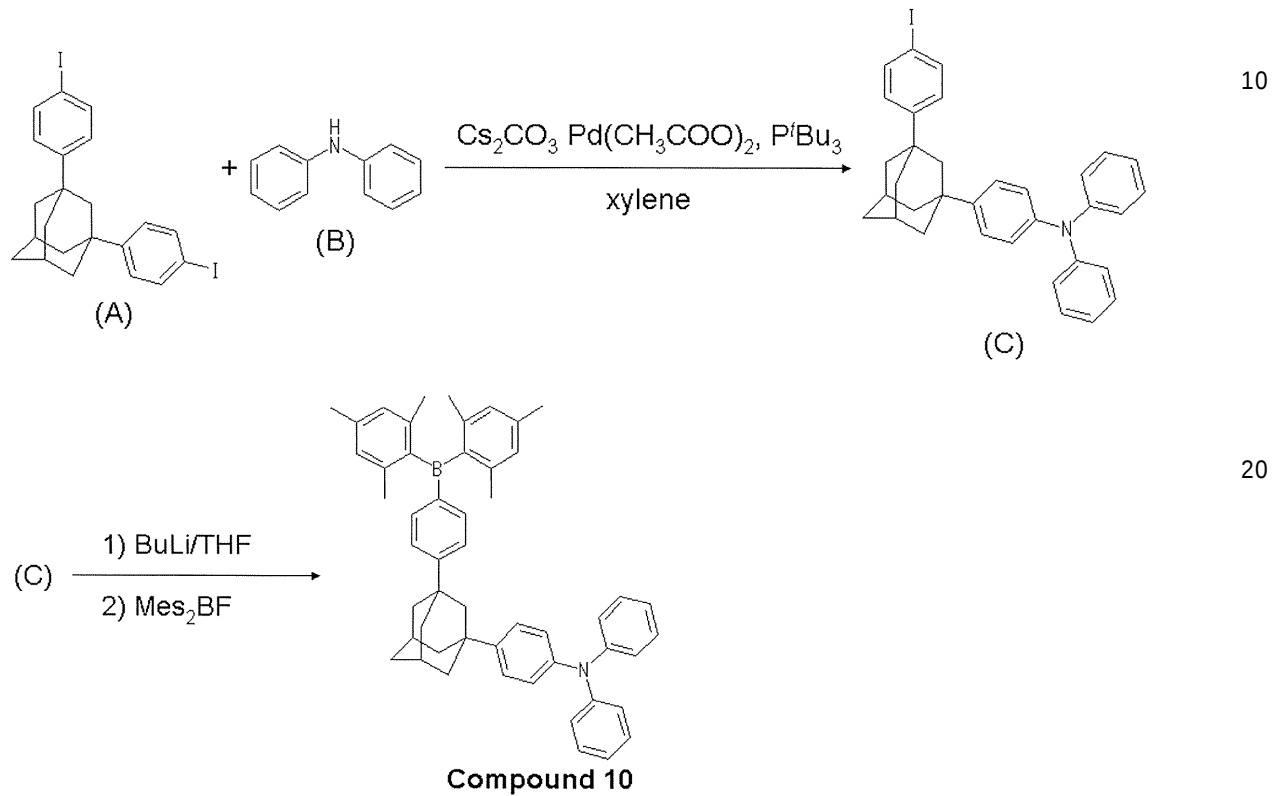
【 0 0 8 9 】

以下に示すルートにより燐光発光素子用材料となるアダマンタン化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記例示化合物に付した番号に対応する。

【 0 0 9 0 】

実施例 1

【 化 2 1 】



【 0 0 9 1 】

窒素雰囲気下、化合物(A) 5.00g、化合物(B) 1.57g、炭酸セシウム27.14g、酢酸パラジウム0.62g、そしてキシレン150mlを加え室温で撹拌した。さらにトリ-tert-ブチルホスフィン1.12gを加え150℃で1時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却し、ろ過した。ろ液を濃縮することで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することで白色固体として中間体(C) 1.72g(収率 36%)を得た。

【 0 0 9 2 】

窒素雰囲気下、中間体(C) 1.72gとテトラヒドロフラン50mlを加え、-78℃まで冷却した。ブチルリチウム2mlを加え、-78℃で30分間撹拌した後、ジメシチルフルオロボラン 0.94gを加え室温で2時間撹拌した。反応溶液を濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶で精製することで白色固体として化合物 10 0.56g(収率 30%)を得た。

APCI-TOFMS m/z 704 [M+1]、<sup>1</sup>H-NMR 測定結果(測定溶媒:THF-d<sub>8</sub>)を図2に示す。

【 0 0 9 3 】

実施例 2

化合物 15 の合成

30

40

(F) 

**Compound 15**

窒素雰囲気下、化合物(D) 8.73g、化合物(E) 2.94g、リン酸三カリウム 19.02g、ヨウ化銅(I) 0.85g、そして1,4-ジオキサソラン 500mlを加え室温で撹拌した。さらにトランス-1,2-シクロヘキサジアミン 5.11gを加え110℃で8時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却しろ過した。ろ液を濃縮することで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することで白色固体として中間体(F) 4.03g(収率 39%)を得た。

窒素雰囲気下、中間体(F) 4.03gとテトラヒドロフラン100mlを加え、-60℃まで冷却した。ブチルリチウム5.8mlを加え、-60℃で30分間攪拌した後、ジメシチルフルオロボラン5.00gを加え室温で72時間攪拌した。反応溶液を濃縮した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶で精製することで白色固体として化合物15 2.53g(収率 47%)を得た。

APCI-TOFMS  $m/z$  702  $[M+1]$ 、 $^1H$ -NMR 測定結果（測定溶媒：THF- $d_8$ ）を図 2 に示す。

### 实施例 3

膜厚110 nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-5}$  Paで積層させた。まず、ITO上に銅フタロシアニン(CuPC)を25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)を40 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化合物10と、燐光発光ドーパントとしてのトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40 nmの厚さに発光層を形成した。発光層中のIr(ppy)<sub>3</sub>の濃度は10.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を20 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウムを1.0 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウムを70 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

得られた有機 E L 素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表 1 のような発

光特性を有することが確認された。表 1 において、輝度、電圧及び発光効率は、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ での値を示す。素子発光スペクトルの極大波長は $520\text{ nm}$ であり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。

【0098】

実施例 4 ~ 12

実施例 1、2 と同様にして化合物 2、4、16、24、37、43、72、91 を用意した。

発光層のホスト材料として、化合物 10 に代えて化合物 2、4、15、16、24、37、43、72、又は 91 を用いた以外は実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。各々の素子発光スペクトルの極大波長は $520\text{ nm}$ であり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光が得られていることが分かった。各々の発光特性を表 1 に示す。

10

【0099】

比較例 1

発光層のホストとして、CBP を用いた以外は実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【0100】

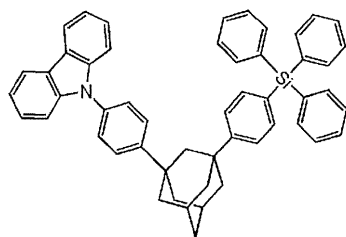
比較例 2 ~ 3

発光層のホストとして、下記化合物 H - 1、又は H - 2 を用いた以外は実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【0101】

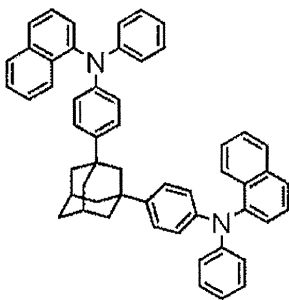
20

【化 23】



H-1

30



H-2

【0102】

比較例 1 ~ 3 で作製した有機 EL 素子の発光スペクトルの極大スペクトルはいずれも $520\text{ nm}$ であり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。ホスト材料として使用した化合物及び各々の発光特性を表 1 に示す。

40

表 1 において、発光特性は、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ での値である。

【0103】

【表 1】

| 実施例      | 化合物 | 輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 電圧<br>(V) | 発光効率<br>(lm/W) |
|----------|-----|----------------------------|-----------|----------------|
| 3        | 10  | 5300                       | 5.0       | 16.6           |
| 4        | 2   | 5050                       | 5.5       | 14.4           |
| 5        | 4   | 4930                       | 4.9       | 15.8           |
| 6        | 15  | 5470                       | 5.5       | 15.6           |
| 7        | 16  | 5140                       | 5.2       | 15.5           |
| 8        | 24  | 5080                       | 5.0       | 16.0           |
| 9        | 37  | 5330                       | 5.6       | 14.9           |
| 10       | 43  | 5010                       | 4.9       | 16.1           |
| 11       | 72  | 4970                       | 5.4       | 14.4           |
| 12       | 91  | 5630                       | 5.5       | 16.1           |
| 比較例<br>1 | CBP | 4700                       | 9.5       | 7.8            |
| 2        | H-1 | 4500                       | 9.8       | 7.2            |
| 3        | H-2 | 4330                       | 8.6       | 7.9            |

10

20

## 【0104】

表 1 より、一般式 ( 1 ) で表されるアダマンタン化合物を用いた有機 EL 素子は、燐光ホストとして一般的に知られている CBP を用いた場合に対して、駆動電圧が低く、良好な発光効率を示すことが分かる。またトリアリールボラン構造を持たないアダマンタン化合物である H - 1、H - 2 を用いた場合と比較して良好な発光効率を示すことが分かる。以上より、本発明の化合物を用いた有機 EL 素子の優位性は明らかである。

30

## 【産業上の利用の可能性】

## 【0105】

本発明による有機 EL 素子は、発光特性、駆動電圧ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ ( 携帯電話表示素子、車載表示素子、OA コンピュータ表示素子やテレビ等 )、面発光体としての特徴を活かした光源 ( 照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源 )、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

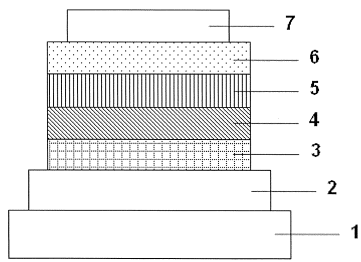
## 【符号の説明】

## 【0106】

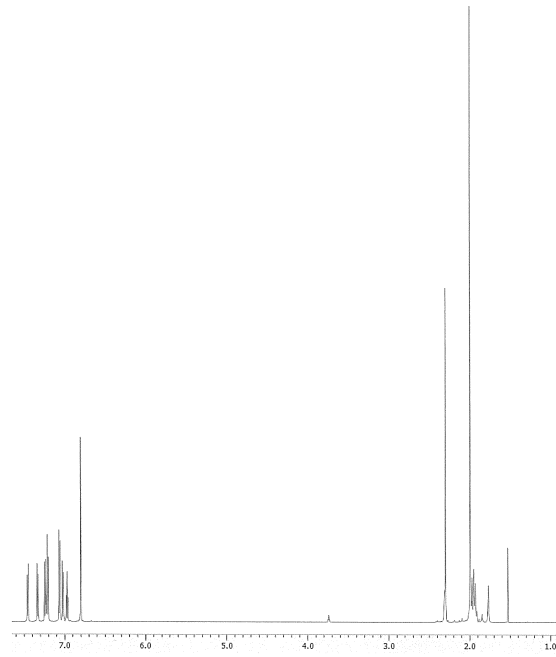
40

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 陰極

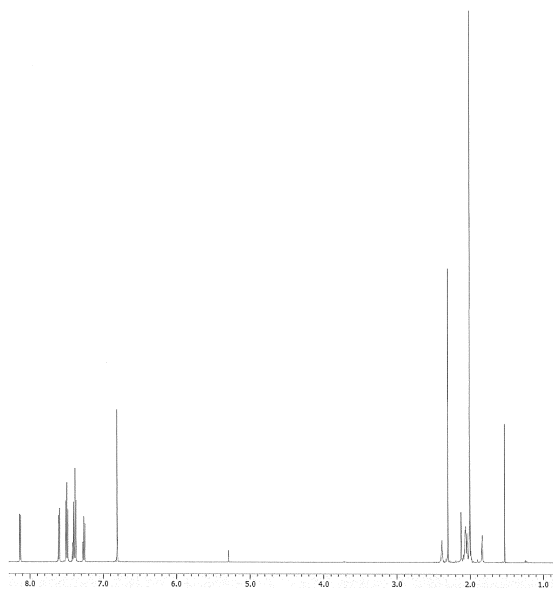
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/06 6 9 0

(72)発明者 多田 匡志  
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 特開2011-093825(JP,A)  
特開2007-077064(JP,A)  
特開2005-317314(JP,A)  
特開2003-031368(JP,A)  
特開2004-288379(JP,A)  
Tan, Z. et al., Intramolecular singlet - singlet and triplet - triplet energy transfer  
in adamantyl-linked trichromophores, The Journal of Physical Chemistry A, 1999年  
, vol.103 no.38, pp.7612-7620

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 F  
C 0 9 K  
H 0 1 L  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

|                |                                                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 用于有机电致发光元件的金刚烷化合物和有机电致发光元件                                                                                                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP6307494B2</a>                                                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2018-04-04 |
| 申请号            | JP2015511263                                                                                                                                                                              | 申请日     | 2014-04-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 新日铁化学株式会社                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 新日鉄住金化学株式会社                                                                                                                                                                               |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 新日鉄住金化学株式会社                                                                                                                                                                               |         |            |
| [标]发明人         | 多田 匡志                                                                                                                                                                                     |         |            |
| 发明人            | 多田 匡志                                                                                                                                                                                     |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50 C07F5/02                                                                                                                                                              |         |            |
| CPC分类号         | C07F5/027 C09K11/02 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/5016 C09K2211/185 H01L51/5012 |         |            |
| FI分类号          | C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07F5/02.CSP.A C09K11/06.690                                                                                                            |         |            |
| 代理人(译)         | 佐佐木哉<br>佐野荣一<br>原 克己<br>修治Hisamoto                                                                                                                                                        |         |            |
| 优先权            | 2013082813 2013-04-11 JP                                                                                                                                                                  |         |            |
| 其他公开文献         | JPWO2014168138A1                                                                                                                                                                          |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                 |         |            |

摘要(译)

本发明提供在发光特性，驱动电压和耐久性方面实用上令人满意的有机EL器件以及用于该器件的用于有机EL器件的化合物。有机EL元件具有阳极，包括发光层的多个有机层和阴极层叠在基板上的结构，并且有机EL元件在选自光的至少一个有机层中发光层，空穴输送层，电子输送层，空穴阻挡层和电子阻挡层的金刚烷化合物，作为有机EL元件用化合物的分子内具有至少一个三芳基硼烷结构的金刚烷化合物。

| (19) 日本国特許庁 (JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | (12) 特 許 公 報 (B2)                                                                                                                                                                                                                                                                   | (11) 特許番号<br>特許第6307494号<br>(P6307494) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| (45) 発行日 平成30年4月4日 (2018. 4. 4)                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | (24) 登録日 平成30年3月16日 (2018. 3. 16)                                                                                                                                                                                                                                                   |                                        |
| (51) Int. Cl.<br>C09K 11/06 (2006.01)<br>H01L 51/50 (2006.01)<br>C07F 5/02 (2006.01)                                                                                                                                                                                                                                            | F I<br>C09K 11/06 660<br>H05B 33/14 B<br>H05B 33/22 B<br>H05B 33/22 D<br>C07F 5/02 CSPA<br>請求項の数 7 (全 34 頁) 最終頁に続く                                                                                                                                                                  |                                        |
| (21) 出願番号 特願2015-511263 (P2015-511263)<br>(86) (22) 出願日 平成26年4月8日 (2014. 4. 8)<br>(86) 国際出願番号 PCT/JP2014/060174<br>(87) 国際公開番号 W02014/168138<br>(87) 国際公開日 平成26年10月16日 (2014. 10. 16)<br>審査請求日 平成29年3月17日 (2017. 3. 17)<br>(31) 優先権主張番号 特願2013-82813 (P2013-82813)<br>(32) 優先日 平成25年4月11日 (2013. 4. 11)<br>(33) 優先権主張国 日本国 (JP) | (73) 特許権者 000006644<br>新日鉄住金化学株式会社<br>東京都千代田区外神田四丁目1番1号<br>(74) 代理人 100132230<br>弁理士 佐々木 一也<br>(74) 代理人 100082739<br>弁理士 成瀬 勝夫<br>(74) 代理人 100087343<br>弁理士 中村 智廣<br>(74) 代理人 100088203<br>弁理士 佐野 英一<br>(74) 代理人 100100192<br>弁理士 原 克己<br>(74) 代理人 100198269<br>弁理士 久本 秀治<br>最終頁に続く |                                        |
| (54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用アダマンタン化合物及び有機電界発光素子                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                        |