

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092888 A1(51) 国際特許分類: C07D 413/04,
413/14, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22結 (ICHIKAWA, Musubu) [JP/JP]; 〒3860018 長野県上
田市常田三丁目 1 5 番 1 号 Nagano (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006420

(74) 代理人: 菅原 一郎 (SUGAHARA, Ichiro); 〒2150003
神奈川県川崎市麻生区高石四丁目 1 5 番 1 号 エー
デルワイス百合ヶ丘 5 0 4 号 Kanagawa (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)

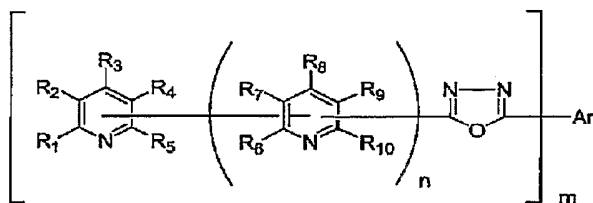
(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
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.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-088909 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP
特願2004-089277 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 保土谷
化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川
町 6 6 番地 2 Kanagawa (JP). 国立大学法人信州大学
(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県
松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三木 鉄蔵 (MIKI,
Tetsuzo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘
4 5 番地 Ibaraki (JP). 長岡 誠 (NAGAOKA, Makoto)
[JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番
地 Ibaraki (JP). 林 秀一 (HAYASHI, Shuichi) [JP/JP]; 〒
3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 5 番地 Ibaraki (JP).
谷口 彬雄 (TANIGUCHI, Yoshio) [JP/JP]; 〒3860018 長
野県上田市常田三丁目 1 5 番 1 号 Nagano (JP). 市川(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, 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: COMPOUND HAVING OXADIAZOLE RING STRUCTURE SUBSTITUTED WITH PYRIDYL GROUP, AND OR-
GANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE(54) 発明の名称: ピリジル基で置換されたオキサジアゾール環構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッ
センス素子

(1)

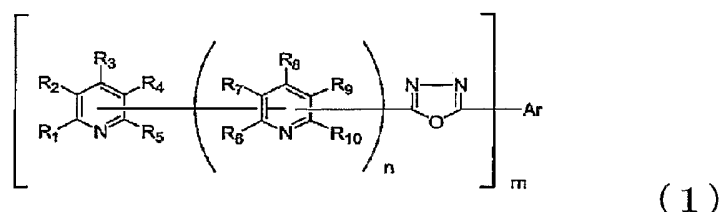
(57) Abstract: Disclosed are
a compound represented by the
general formula (1) below and an
organic electroluminescent (EL)
device containing such a compound.
(In the formula, Ar represents
a substituted or unsubstituted
aromatic hydrocarbon group,
aromatic heterocyclic group or
condensed polycyclic aromaticgroup; among R1-R10, one out of R1-R5 and two out of R6-R10 represent linking groups, while the others are the same or
different and respectively represent a hydrogen atom, a fluorine atom, a cyano group, an alkyl group, a substituted or unsubstituted
phenyl group or a substituted or unsubstituted naphthyl group; m represents an integer of 1-3; and n represents an integer of 0-4.
When n = 0, four out of R1-R5 excluding the linking group cannot be hydrogen atoms at the same time.) The organic compound has
high stability in a thin-film state and exhibits excellent characteristics. By using such an organic compound, there can be obtained
an organic EL device which is significantly improved in the luminous efficiency and durability.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、下記一般式（１）で表される化合物、及び該化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子を提供する。



（式中、Ａｒは、いずれも置換もしくは無置換の、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は縮合多環芳香族基を表し、Ｒ１～Ｒ１０は、Ｒ１～Ｒ５のうちの１つとＲ６～Ｒ１０のうちの２つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｎは０～４の整数を表す。但し、ｎ＝０の場合、Ｒ１～Ｒ５から結合基を除いた４つの基は同時に水素原子ではない。）

本発明によれば、薄膜状態での安定性が高い優れた特性を有する有機化合物を提供でき、従来の有機ＥＬ素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができる。

明 細 書

ピリジル基で置換されたオキサジアゾール環構造を有する化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

5

技術分野

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくは置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物と、該化合物を用いた有機EL素子に関するものである。

10

背景技術

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

15

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは二層型の積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送する蛍光体と正孔を輸送する有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるようになった(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。

20

特許文献1： 特開平8-48656号公報

特許文献2： 特許第3194657号公報

現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされ、二層の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子

25

によって高効率と耐久性が達成されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

非特許文献 1： 応用物理学会第 9 回講習会予稿集 55～61 ページ（2001）

また発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、
5 燐光発光体の利用が検討されている（例えば、非特許文献 2 参照）。

非特許文献 2： 応用物理学会第 9 回講習会予稿集 23～31 ページ（2001）

発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍
光体や燐光発光体をドーピングして作成することもできる。上記の講習会予
10 稿集に記載されているように、有機 EL 素子における有機材料の選択は、
その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える。

有機 EL 素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結
合して発光が得られるが、電子の移動速度より正孔の移動速度が速いた
め、正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことによる効率低下が問題
15 となる。そのため電子の移動速度の速い電子輸送材料が求められている。

代表的な発光材料であるトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニ
ウム（以後、Alq と略称する）は電子輸送材料としても一般的に用い
られるが、電子の移動速度は遅いと言われている。そのために、移動速
度の速い材料として、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチ
20 ルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（以後、PBD と略称す
る）などが提案された（例えば、非特許文献 3 参照）。

非特許文献 3： Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269（1988）

しかし、PBD は結晶化を起こしやすいなど、薄膜状態における安定
25 性に乏しいことが指摘され、種々のオキサジアゾール誘導体が提案され
ている（例えば、特許文献 3～5 参照）。

特許文献 3 : 特許第 2 7 2 1 4 4 2 号公報

特許文献 4 : 特許第 3 3 1 6 2 3 6 号公報

特許文献 5 : 特許第 3 4 8 6 9 9 4 号公報

これらの電子輸送材料においては、PBDと比較した安定性は改善されたがまだ充分であるとは言えず、正孔の移動速度との均衡という観点では電子の移動速度がまだ不十分であった。そのため、安定性の良好な Alq が電子輸送材料をして用いられることが多かったが、満足できる素子特性が得られていなかった。

また正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことを防ぎ、発光層での電荷再結合の確率を向上させる方策には、正孔阻止層を挿入する方法がある。正孔阻止材料としてはこれまでに、トリアゾール誘導体（例えば、特許文献 6 参照）やバソクプロイン（以後、BCP と略称する）、アルミニウムの混合配位子錯体（BAIq）（例えば、非特許文献 2 参照）などが提案されている。

15 特許文献 6 : 特許第 2 7 3 4 3 4 1 号公報

しかし、いずれの材料も膜の安定性が不足していたり、もしくは正孔を阻止する機能が不十分である。現在一般的に用いられている正孔阻止材料はBCPであるが、十分に安定な材料とは言えないため、正孔阻止層として十分に機能しているとは言えず、満足できる素子特性が得られていなかった。

有機EL素子の素子特性を改善させるために、電子の注入・輸送性能と正孔阻止能力に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

25 発明の開示

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、電子の注入・輸送性能に優れ、正孔阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い優れた特性を有する有機化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記化合物を用いて、高効率、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。

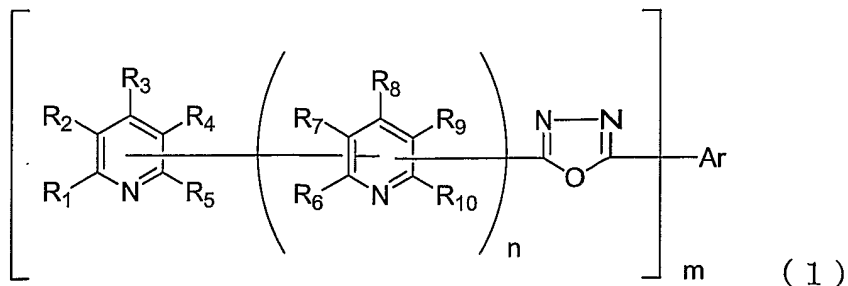
本発明に適した有機化合物の物理的な特性としては、(1) 電子の注入性が良いこと、(2) 電子の移動速度が速いこと、(3) 正孔阻止能力に優れること、(4) 薄膜状態が安定であることをあげることができる。また、本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1) 発光効率が高いこと、(2) 発光開始電圧が低いこと、(3) 実用駆動電圧が低いこと、(4) 最大発光輝度が高いことをあげることができる。

<課題を解決するための手段>

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、電子親和性であるピリジン環の窒素原子が金属に配位する能力を有していることに着目して、置換されたピリジン環をオキサジアゾール環に連結した新規な有機化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機EL素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記目的は下記化合物を提供することにより達成された。

(1) 下記一般式(1)で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物。



(式中、 A_r は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それらのうちの1つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それらのうちの2つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、 m は1～3の整数を表し、 n は0～4の整数を表す。但し、 $n=0$ の場合、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 から結合基を除いた4つの基は同時に水素原子ではないものとする。)

(2) 上記一般式(1)において $n=1$ である、上記(1)記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

(3) 上記一般式(1)において $n=2$ である、上記(1)記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

(4) 上記一般式(1)において $n=0$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 から結合基を除いた4つの基のうち1つがフェニル基である、上記(1)記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

また、本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記化合物を少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子も提供する。一般式(1)中の A_r で表される、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、具体的には、フェニ

ル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾ
5 フラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基などが挙げられる。

一般式（１）中の A_r で表される、置換もしくは無置換の芳香族炭化
10 水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基の置換基としては、具体的には、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アラルキル基などが挙げられる。

15 一般式（１）中の置換されたピリジル基としては、具体的にジピリジル基、ターピリジル基、フェニルピリジル基をあげることができる。

本発明の一般式（１）で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、従来の電子輸送材料より電子の移動が速く、優れた正孔の阻止能力を有し、かつ薄膜状態が安定で
20 ある。

本発明の一般式（１）で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、有機EL素子の電子輸送層の構成材料として使用することができる。従来の材料に比べて電子の注入・移動速度の高い材料を用いることにより、電子輸送層から発光層へ
25 の電子輸送効率が向上して、発光効率が向上すると共に、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという作用を有する。

本発明の一般式（１）で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、有機ＥＬ素子の正孔阻止層の構成材料としても使用することができる。優れた正孔の阻止能力と共に従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつ薄膜状態の安定性の高い材料を用いることにより、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、有機ＥＬ素子の最大発光輝度が向上するという作用を有する。

本発明の一般式（１）で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、有機ＥＬ素子の発光層の構成材料としても使用することができる。従来の材料に比べて電子輸送性に優れ、かつバンドギャップの広い本発明の材料を発光層のホスト材料として用い、ドーパントと呼ばれている蛍光体や燐光発光体を担持させて、発光層として用いることにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機ＥＬ素子を実現できるという作用を有する。

本発明の有機ＥＬ素子は、従来の電子輸送材料より電子の移動が速く、優れた正孔の阻止能力を有し、かつ薄膜状態が安定な、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物を用いているため、高効率、高耐久性を実現することが可能となった。

<発明の効果>

本発明は、有機ＥＬ素子の電子輸送層、正孔阻止層あるいは発光層の構成材料として有用な、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物であり、該化合物を用いて作製した有機ＥＬ素子である。本発明によって、従来の有機ＥＬ素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができた。

図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 19 の EL 素子構成を示した図である。

第 2 図は実施例 21 の EL 素子構成を示した図である。

第 3 図は実施例 22 の EL 素子構成を示した図である。

第 4 図は実施例 23 の EL 素子構成を示した図である。

5 第 5 図は実施例 19 と比較例 1 の電圧／電流密度特性を比較したグラフである。

第 6 図は実施例 19 と比較例 1 の電圧／輝度特性を比較したグラフである。

10 第 7 図は実施例 19 と比較例 1 の電流密度／輝度特性を比較したグラフである。

第 8 図は実施例 19 と比較例 1 の電流密度／電流効率を比較したグラフである。

第 9 図は実施例 21 と比較例 2 の電圧／電流密度特性を比較したグラフである。

15 第 10 図は実施例 21 と比較例 2 の電圧／輝度特性を比較したグラフである。

第 11 図は実施例 21 と比較例 2 の電流密度／輝度特性を比較したグラフである。

20 第 12 図は実施例 21 と比較例 2 の電流密度／電流効率を比較したグラフである。

尚、図中の符号はそれぞれ以下のものを表す。

1 : ガラス基板

2 : 透明陽極

3 : 正孔注入層

25 4 : 正孔輸送層

5 : 発光層

- 6 : 正孔阻止層
- 7 : 電子輸送層
- 8 : 電子注入層
- 9 : 陰極

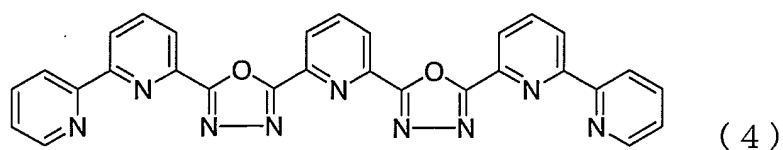
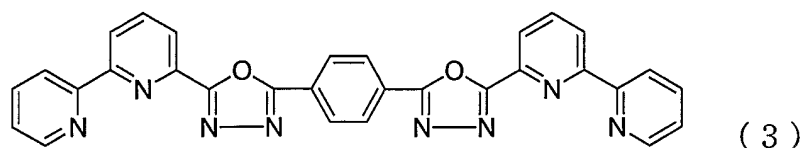
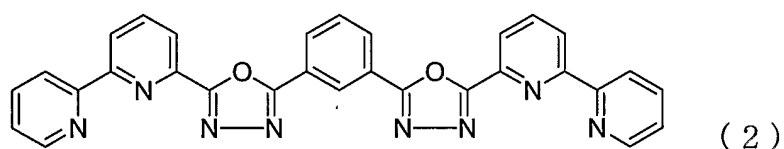
5

発明を実施するための最良の形態

本発明の置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、新規な化合物であり、これらの化合物は例えば、6-（2H-テトラゾール-5-イル）-2, 2'-ビピリジンや相当するターピリジンまたはフェニルピリジンを種々の芳香族酸クロライドと縮合することによって合成することができる。

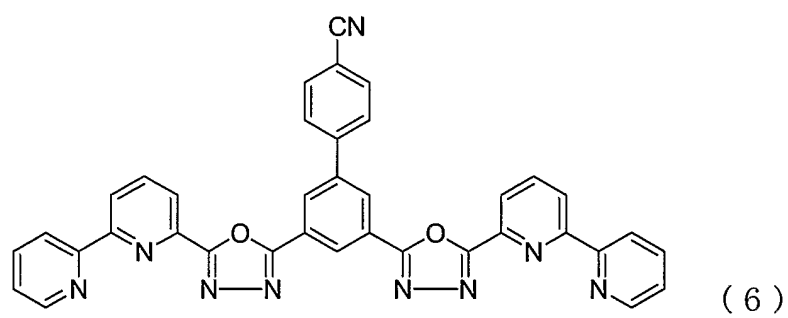
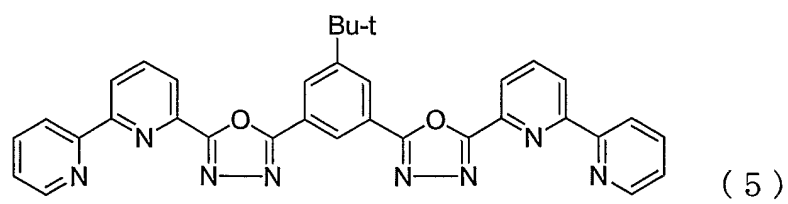
一般式（1）で表される置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

15

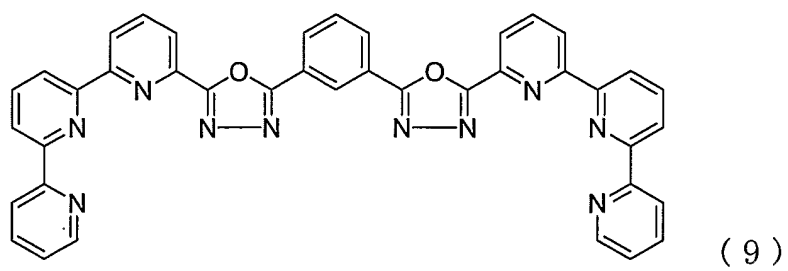
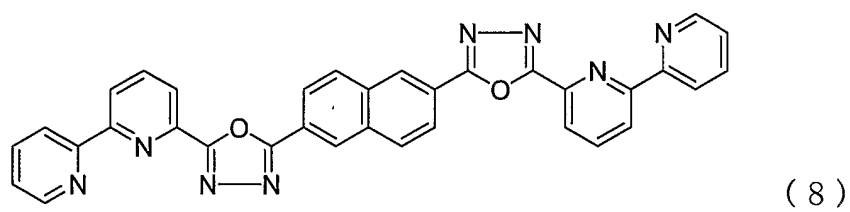
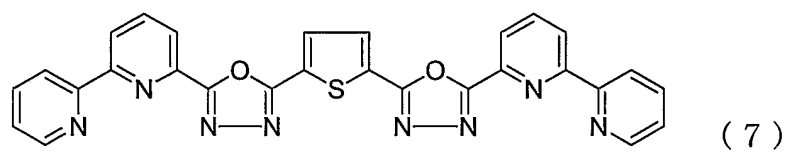


20

10

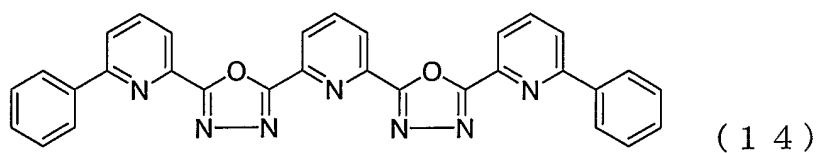
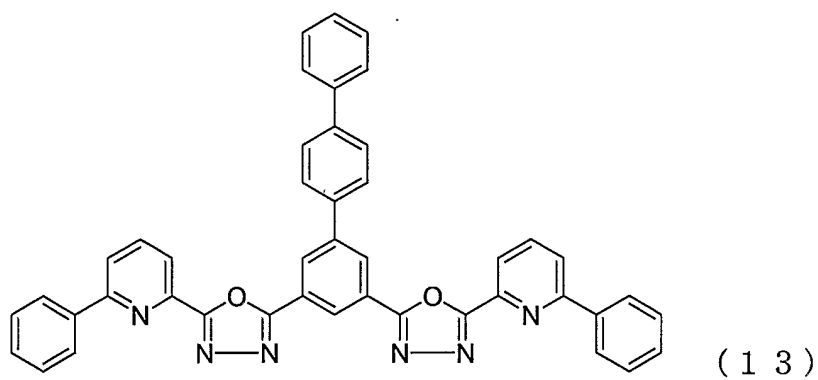
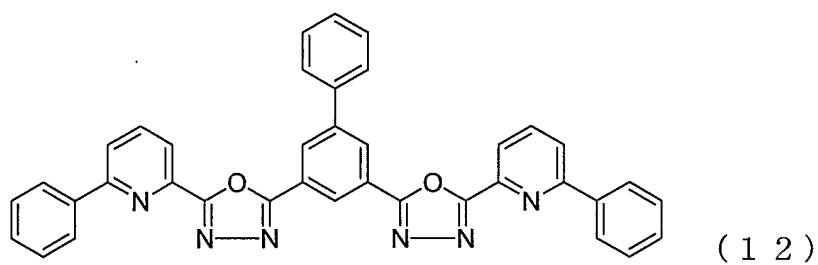
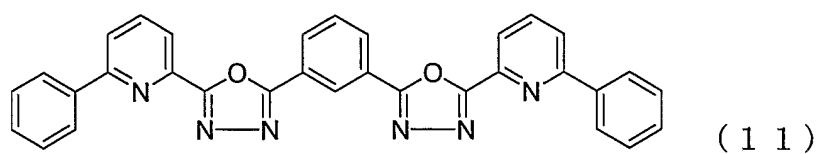
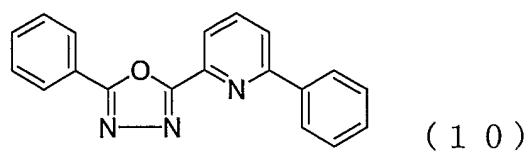


5



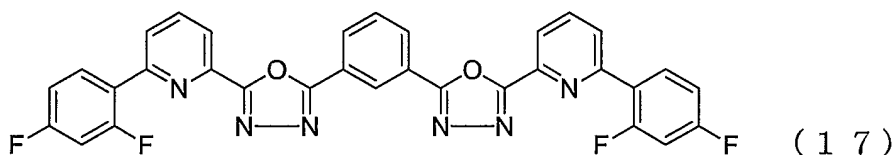
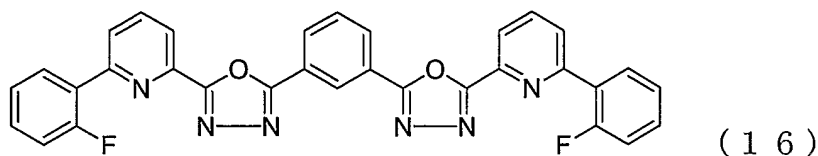
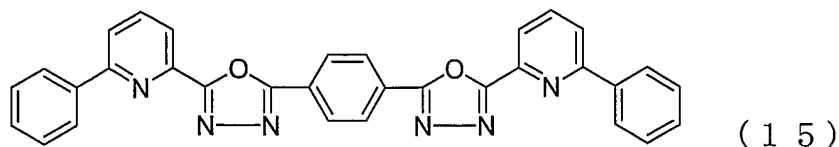
10

11



5

10



5

これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行なった。物性値として、DSC測定（T_g）と融点の測定を行った。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点（T_g）は薄膜状態の安定性の指標となるものである。

10

融点とガラス転移点は、粉体を用いて、ブルカー・エイエックスエス製の高感度示差走査熱量計DSC3100Sを用いて測定した。

15

また仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、理研計器製の大気中光電子分光装置AC2型を用いて測定した。仕事関数は正孔阻止能力の指標となるものである。

20

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極からなるもの、また、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略することが可能

であり、例えば基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極とすることもできる。

有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては銅フタロシアニン（以後、CuPcと略称する）のほか、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、ナフタレンアミン化合物などの材料や塗付型の材料を用いることができる。

正孔輸送層にはベンジジン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン（以後、TPDと略称する）やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)ベンジジン（以後、NPDと略称する）、種々のトリフェニルアミン4量体などを用いることができる。また、正孔の注入・輸送層として、PEDOT/PSSなどの塗布型の高分子材料を用いることができる。

本発明の有機EL素子の発光層、正孔阻止層、電子輸送層としては置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物のほか、アルミニウムの錯体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。

アルミニウムの錯体、スチリル誘導体などの従来の発光材料を発光層に用い、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物を正孔阻止層、電子輸送層として用いることにより、高性能の有機EL素子を作製することができる。また、発光層のホスト材料として、例えば、キナクリドン、クマリン、ルブレンなどの蛍光体、あるいはフェニルピリジンのイリジウム錯体などの燐光発光体であるドーパントを添加することによっても、高性能の有機EL素子を作製することができる。

さらに、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を

有する化合物に、従来からの電子輸送性の材料を重層、あるいは共蒸着して電子輸送層として用いることができる。

本発明の有機EL素子は電子注入層を有していても良い。電子注入層としてはフッ化リチウムなどを用いることができる。陰極としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、アルミニウムマグネシウムのよう

5 アルミニウムのような仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

＜実施例＞

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明する

10 が、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

(1, 3-ビス〔2-(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕ベンゼン(以後、BpyOXDmと略称する)(2)の合成)

15

6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2, 2'-ビピリジン0.63gを脱水ピリジン10mlに溶解し、二塩化イソフタロイル0.29gをゆっくりと加えた。115℃に加温して6時間還流攪拌を行った。

20 室温まで冷却した後、反応溶液を水中に注ぎ、析出した白色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。80℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:クロロホルム/メタノール=20/1)によって精製して、BpyOXDm0.62g(収率81%)を得た。NMR分析によって生成物の同定

25 を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。9.071ppm(1H)、8.639-8.714ppm(6H)、8.3

25-8.477 ppm (4H)、8.037 ppm (2H)、7.756-7.854 ppm (3H)、7.330 ppm (2H)。

実施例 2

- 5 (1,4-ビス〔2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル〕ベンゼン(以後、BpyOXDpと略称する)(3)の合成)

6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2,2'-ビピリジン0.67gを脱水ピリジン10mlに溶解し、二塩化テレフタロイル0.32gを加えた。110℃に加温して5時間還流撹拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水中に注ぎ、析出した白色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。80℃で20時間真空乾燥して、白色の粗製物を得た。カラムクロマトグラフによって精製して、BpyOXDp0.58g(収率74%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.736 ppm (2H)、8.640 ppm (4H)、8.463 ppm (3H)、8.260-8.384 ppm (4H)、8.060 ppm (2H)、7.932 ppm (2H)、7.380 ppm (1H)。

20 実施例 3

(2,6-ビス〔2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル〕ピリジン(以後、BpyOXDPyと略称する)(4)の合成)

6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2,2'-ビピリジン0.50gを脱水ピリジン10mlに溶解し、2,6-ピリジンジカルボニルジクロライド0.26gを加えた。110℃に加温して9時間還流撹

5 拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水中に注ぎ、析出した白色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。80℃で20時間真空乾燥して、白色の粗製物を得た。カラムクロマトグラフによって精製して、BpyOXDPy 0.12 g (収率24%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.005-8.648 ppm (13H)、7.667 ppm (2H)、7.256 (2H)。

実施例 4

10 (5-ターシャリーブチル(1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン(以後、BpyOXDm(5tBu)と略称する)(5)の合成)

6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2,2'-ビピリジン5.00 gをピリジン100 mlに溶解し、共沸によって脱水した。5-ターシャリーブチルイソフタロイルジクロライド3.06 gを加え、110℃に加温して1時間還流撹拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水中に注ぎ、水酸化ナトリウム水溶液を加え、析出した固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。80℃で減圧乾燥し、BpyOXDm(5tBu) 5.46 g (収率84%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.852-8.863 ppm (1H)、8.636-8.723 ppm (6H)、8.489-8.495 ppm (2H)、8.339-8.371 ppm (2H)、8.014-8.086 ppm (2H)、7.764-7.828 ppm (2H)、7.307-7.357 ppm (2H)、1.526 ppm (9H)。

25

実施例 5

(3, 5-ビス〔2-(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕-4'-シアノ-1, 1'-ビフェニル (以後、CPBOと略称する) (6) の合成)

- 5 3, 5-ビス〔2-(2-フェニルピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕-1-ブロモベンゼン 4.9 g を脱気したトルエン 1200 ml およびエタノール 200 ml に溶解し、4-シアノフェニルボロン酸 1.79 g とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 186 mg、フッ化セシウム 3.73 g を加えた。
- 10 75℃に加温して20時間攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧下留去し、クロロホルム 300 ml を注ぎ、水洗した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去して、得られた固形物をトルエン-メタノール (4:1) での分散洗浄によって精製して、CPBO 3.17 g (収率 62%) を得た。NMR 分析によって生成物
- 15 の同定を行った。NMR 分析 (CDCl₃) の結果は以下の通りであった。9.12 ppm (1H)、8.63-8.74 ppm (8H)、8.39 ppm (2H)、8.08 ppm (2H)、7.78-7.95 ppm (6H)、7.33-7.38 ppm (2H)。

20 実施例 6

(2, 5-ビス〔2-(2, 2'-ビピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕チオフェン (以後、BpyOXDTh と略称する) (7) の合成)

- 25 6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2, 2'-ビピリジン 5.00 g をピリジン 100 ml に溶解し、共沸によって脱水した。2, 5-チオフェンジカルボニルジクロライド 2.47 g を加え、110℃に

加温して1時間還流攪拌を行った。室温まで冷却後、反応溶液を水中に注ぎ、水酸化ナトリウム水溶液を加え、析出した固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で減圧乾燥し、黄土色の粗製物を得た。トルエンで洗浄した後、70℃で減圧乾燥を行い、B p y O X D T h 4 . 6 2 g (収率78%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.619-8.733 ppm (6H)、8.307-8.335 ppm (2H)、7.887-8.071 ppm (6H)、7.370-7.411 (2H)。

10 実施例7

(2,6-ビス〔2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル〕ナフタレン(以後、B p y O X D (2,6NP)(8)と略称する)の合成)

6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2,2'-ビピリジン5.00 gをピリジン100 mlに溶解し、共沸によって脱水した。2,6-ナフタレンジカルボニルジクロライド2.99 gを加え、110℃に加温して1時間還流攪拌を行った。室温まで冷却後、反応溶液を水中に注ぎ、水酸化ナトリウム水溶液を加え、析出した固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で減圧乾燥し、淡灰褐色のB p y O X D (2,6NP) 5.41 g (収率84%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.837 ppm (2H)、8.642-8.754 ppm (6H)、8.360-8.452 ppm (4H)、8.205-8.237 ppm (2H)、7.923-8.094 ppm (4H)、7.386-7.430 (2H)。

実施例 8

(1, 3-ビス〔2-(2, 2': 6' 2''-ターピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕ベンゼン(以後、T p y O X D mと略称する)(9)の合成)

- 5 6-(2H-テトラゾール-5-イル)-2, 2': 6' 2''-ターピリジン 2. 0 g を脱水ピリジン 5 0 m l に溶解し、1 2 0 °C に加温して 3 0 m l を共沸脱水した。5 0 °C まで冷却した後、二塩化イソフタロイル 0. 6 8 g を加え、1 1 0 °C に加温して 3 時間還流攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水 2 0 0 m l 中に注ぎ、析出した黄褐色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。8 0 °C で 2 0 時間真空乾燥して、得られた固形物を吸着精製(担体: N H シリカゲル、溶離液: クロロホルム)によって精製して、T p y O X D m 1. 5 3 g (収率 6 7 %) を得た。N M R 分析によって生成物の同定を行った。N M R 分析(C D C l 3)の結果は以下の通りであった。9. 1 2 p p m (1 H)、
- 10 8. 8 5 p p m (2 H)、8. 6 2 - 8. 7 3 p p m (6 H)、8. 3 7 - 8. 5 1 p p m (6 H)、7. 7 9 - 8. 1 2 p p m (7 H)、7. 3 5 p p m (2 H)。
- 15

実施例 9

- 20 (5-フェニル-2-(2-フェニルピリジン-6-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以後、P h p y O X D P h と略称する)(10)の合成)

- 25 2-フェニル-6-(2H-テトラゾール-5-イル)ピリジン 5. 0 g を脱水ピリジン 1 2 5 m l に溶解し、1 2 0 °C に加温して 7 5 m l を共沸脱水した。5 0 °C まで冷却した後、塩化ベンゾイル 3. 1 7 g を加え、1 0 0 °C に加温して 2 時間還流攪拌を行った。室温まで冷却した

後、反応溶液を水 300 ml 中に注ぎ、20%水酸化ナトリウム水溶液で pH 12 とした後、1 時間攪拌を行った。析出した黄色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物を吸着精製（担体：NHシリカゲル、溶離液：クロロホルム）によって精製して、Ph py O X D Ph 6. 11 g（収率 91%）を得た。NMR 分析によって生成物の同定を行った。NMR 分析（CDCl₃）の結果は以下の通りであった。8.23–8.26 ppm（3H）、8.14–8.17 ppm（2H）、7.90–7.99 ppm（2H）、7.48–7.58 ppm（6H）。

10

実施例 10

（1, 3-ビス〔2-（2-フェニルピリジン-6-イル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕ベンゼン（以後、Ph py O X D m と略称する）（11）の合成）

15 2-フェニル-6-（2H-テトラゾール-5-イル）ピリジン 5.0 g を脱水ピリジン 125 ml に溶解し、120℃に加温して75 ml を共沸脱水した。50℃まで冷却した後、二塩化イソフタロイル 2.28 g を加え、100℃に加温して1時間還流攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水 300 ml 中に注ぎ、20%水酸化ナトリウム
20 水溶液で pH 12 とした後、1 時間攪拌を行った。析出した茶色の固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物をカラムクロマトグラフ（担体：NHシリカゲル、溶離液：クロロホルム）によって精製して、Ph py O X D m 4.27 g（収率 73%）を得た。NMR 分析によって生成物の同定を行った。
25 NMR 分析（CDCl₃）の結果は以下の通りであった。9.07 ppm（1H）、8.46 ppm（2H）、8.28 ppm（2H）、8.17

p p m (4 H)、7.92 – 8.15 p p m (4 H)、7.78 p p m (1 H)、7.46 – 7.55 p p m (6 H)。

実施例 1 1

5 (3, 5 – ビス〔2 – (2 – フェニルピリジン – 6 – イル) – 1, 3, 4 – オキサジアゾール – 5 – イル〕 – 1, 1' – ビフェニル (以後、P h p y O X D B P と略称する) (1 2) の合成)

3, 5 – ビス〔2 – (2 – フェニルピリジン – 6 – イル) – 1, 3, 4 – オキサジアゾール – 5 – イル〕 – 1 – ブロモベンゼン 2.4 g を脱
10 気したトルエン 960 m l およびエタノール 240 m l に溶解し、2 M – 炭酸カリウム水溶液 40 m l とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 144 m g、フェニルボロン酸 586 m g を加えた。80℃
に加温して20時間攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶媒を減
15 圧下留去し、クロロホルム 300 m l を注ぎ、水洗した。有機層を硫酸
マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去して、得られた固形物を
20 カラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: クロロホルム) に
よって精製して、P h p y O X D B P 1.86 g (収率 78%) を得た。
N M R 分析によって生成物の同定を行った。N M R 分析 (C D C 1 3)
の結果は以下の通りであった。9.02 p p m (1 H)、8.65 p p m
(2 H)、8.29 p p m (2 H)、8.15 p p m (4 H)、7.92 –
8.03 p p m (4 H)、7.79 p p m (2 H)、7.45 – 7.56
p p m (9 H)。

実施例 1 2

25 (3, 5 – ビス〔2 – (2 – フェニルピリジン – 6 – イル) – 1, 3, 4 – オキサジアゾール – 5 – イル〕 – 1, 1' : 4' 1'' – ターフェニ

ル（以後、PhpyOXDTPと略称する）（13）の合成）

3, 5-ビス〔2-（2-フェニルピリジン-6-イル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕-1-ブロモベンゼン2.5gを脱
5 気したトルエン1000ml、エタノール250mlに溶解し、2M-
炭酸カリウム水溶液42mlとテトラキス（トリフェニルホスフィン）
パラジウム145mg、4-ビフェニルボロン酸991mgを加えた。
80℃に加温して20時間攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶
媒を減圧下留去し、クロロホルム600mlを注ぎ、水洗した。有機層
を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去して、得られた固
10 形物を吸着精製（担体：NHシリカゲル、溶離液：クロロホルム）によ
って精製して、PhpyOXDTP2.13g（収率76%）を得た。
NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析（CDCl₃）
の結果は以下の通りであった。9.03ppm（1H）、8.71ppm
（2H）、8.30ppm（2H）、8.16ppm（4H）、7.68-
15 8.03ppm（10H）、7.40-7.52ppm（9H）。

実施例13

（2, 6-ビス〔2-（2-フェニルピリジン-6-イル）-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル〕ピリジン（以後、PhpyOXDPy
20 と略称する）（14）の合成）

2-フェニル-6-（2H-テトラゾール-5-イル）ピリジン5.
0gを脱水ピリジン125mlに溶解し、120℃に加温して75ml
を共沸脱水した。50℃まで冷却した後、2, 6-ピリジンジカルボニ
ルジクロライド2.30gを加え、100℃に加温して2時間攪拌を行
25 った。室温まで冷却した後、反応溶液を水300ml中に注ぎ、20%
水酸化ナトリウム水溶液でpH12とした後、1時間攪拌を行った。析

出した濃緑黒色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:クロロホルム)によって精製して、PhpyOXDPy 3.95 g (収率67%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。

8.54 ppm (2H)、8.30 ppm (2H)、8.14–8.20 ppm (5H)、7.94–8.01 ppm (4H)、7.41–7.51 ppm (6H)。

10 実施例14

(1,4-ビス〔2-(2-フェニルピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾール-5-イル〕ベンゼン(以後、PhpyOXDPと略称する)(15)の合成)

2-フェニル-6-(2H-テトラゾール-5-イル)ピリジン5.0 gを脱水ピリジン125 mlに溶解し、120℃に加温して75 mlを共沸脱水した。50℃まで冷却した後、二塩化テレフタロイル2.30 gを加え、100℃に加温して5時間攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水300 ml中に注ぎ、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH12とした後、1時間攪拌を行った。析出した黄色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物をクロロホルム-メタノールの混合溶液の分散洗浄によって精製して、PhpyOXDP 3.40 g (収率58%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。8.45 ppm (4H)、8.29 ppm (2H)、8.16 ppm (4H)、7.93–8.02 ppm (4H)、7.50–7.59 ppm (6H)。

実施例 1 5

(1, 3-ビス[[2-(2'-フルオロフェニル)ピリジン-6-イル]-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン(以後、F P h p y O X D mと略称する)(16)の合成)

2-(2-フルオロフェニル)-6-(2H-テトラゾール-5-イル)ピリジン 3.0 g を脱水ピリジン 125 ml に溶解し、120℃に加温して75 ml を共沸脱水した。50℃まで冷却した後、二塩化イソフタロイル 1.30 g を加え、100℃に加温して1時間攪拌を行った。

10 室温まで冷却した後、反応溶液を水 300 ml 中に注ぎ、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH 12とした後、1時間攪拌を行った。析出した黄色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物を吸着精製(担体：NHシリカゲル、溶離液：クロロホルム)によって精製して、F P h p y O X D m 2.21 g

15 (収率63%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。9.05 ppm (1H)、8.44 ppm (2H)、8.30 ppm (2H)、8.22 ppm (2H)、7.96-8.05 ppm (4H)、7.77 ppm (1H)、7.16-7.48 ppm (6H)。

20

実施例 1 6

(1, 3-ビス[[2-(2', 4'-ジフルオロフェニル)ピリジン-6-イル]-1, 3, 4-オキサジアゾール-5-イル]ベンゼン(以後、D F P h p y O X D mと略称する)(17)の合成)

25 2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-6-(2H-テトラゾール-5-イル)ピリジン 3.0 g を脱水ピリジン 125 ml に溶解し、12

0℃に加温して75mlを共沸脱水した。50℃まで冷却した後、二塩化イソフタロイル1.20gを加え、100℃に加温して1時間攪拌を行った。室温まで冷却した後、反応溶液を水300ml中に注ぎ、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH12とした後、1時間攪拌を行った。析出した褐色固体を吸引ろ過によって取り出し、水洗した。70℃で20時間真空乾燥して、得られた固形物を吸着精製(担体: NHシリカゲル、溶離液: クロロホルム)によって精製して、DFPhpyOXDm2.79g(収率81%)を得た。NMR分析によって生成物の同定を行った。NMR分析(CDC13)の結果は以下の通りであった。9.05ppm(1H)、8.45ppm(2H)、8.21-8.31ppm(4H)、7.98-8.01ppm(4H)、7.79ppm(1H)、6.92-7.09ppm(4H)。

実施例17

本発明の化合物について、高感度示差走査熱量計(ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100S)によって融点とガラス転移点を求めた。

		融点	ガラス転移点
	BpyOXDm	243℃	106℃
20	BpyOXDPy	253℃	114℃
	BpyOXDm(5tBu)	274℃	105℃
	CPBO	341℃	136℃
	TpyOXDm	276℃	119℃
	PhpyOXDBP	262℃	101℃
25	PhpyOXDTP	285℃	116℃

本発明の化合物はガラス転移点が高く、薄膜状態が安定である。

実施例 18

本発明の化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC2型）で仕事関数を測定した。本発明の化合物はすべて測定装置の計測限界の6.2eVを越えた値であった。

このように本発明の化合物は正孔輸送材料より明らかに深い仕事関数を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

10 実施例 19

有機EL素子は、第1図に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層7、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）9の順に蒸着して作製した。膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。

続いて、正孔輸送層4として、TPDを蒸着速度6nm/minで約50nm形成した。次に、発光層5としてAlqを蒸着速度6nm/minで約20nm形成した。この発光層5の上に、電子輸送層7として本発明のBpyOXDm(2)を蒸着速度6nm/minで約30nm形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を10:1の比率で約200nm蒸着して陰極9を形成した。作成した素子は、真空デシケータ中に保存し、大気中、常温で特性測定を行なった。

25 このように形成された本発明の有機EL素子の特性を100cd/m²の発光が得られる印加電圧、200mA/cm²の電流を負荷した場合

の発光輝度、発光輝度／電圧で定義される発光効率で評価した。

有機EL素子に直流電圧を印加した結果、3.7Vから100cd/m²の発光が見られ、7.8Vでは200mA/cm²の電流が流れ、11900cd/m²の安定な緑色発光を得た。この輝度での発光効率は6.0cd/Aと高効率であった。

実施例20

第1図の素子において、電子輸送層7の材料をBpyOXDm(2)から、BpyOXDPy(4)に代えて、実施例19と同じ条件で有機EL素子を作製してその特性を調べた。4.0Vから100cd/m²の発光が見られ、8.5Vでは200mA/cm²の電流が流れ、11500cd/m²の安定な緑色発光を得た。この輝度での発光効率は5.8cd/Aと高効率であった。

比較例1

比較のために、電子輸送層7の材料をAlqに代えて、実施例19と同じ条件で有機EL素子を作製してその特性を調べた。すなわち発光層兼電子輸送層5および7としてAlq3を蒸着速度6nm/minで約50nm形成した。7.2Vから100cd/m²の発光が見られ、13.3Vでは200mA/cm²の電流が流れ、9600cd/m²の緑色発光を得た。この輝度での発光効率は4.6cd/Aであった。

このように本発明の有機EL素子は、一般的な電子輸送材料として用いられているAlqを用いた素子と比較して、発光効率に優れており、さらに駆動電圧の顕著な低下が達成できるため、耐久性に優れていることがわかった。

上記の比較試験において、明らかな駆動電圧の低下が認められること

から、本発明の化合物の電子移動の速度は、従来からの電子輸送材料であるAlqより各段に速いと予測される。

実施例 2 1

5 第2図に示すような有機EL素子を、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）9の順に蒸着して作製した。膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。

10 続いて、正孔輸送層4として、TPDを蒸着速度6nm/minで約50nm形成した。次に、発光層5としてAlqを蒸着速度6nm/minで約30nm形成した。この発光層5の上に、正孔阻止層6として本発明であるBpyOXDm(2)を蒸着速度6nm/minで約20nm形成した。さらに、電子輸送層7としてAlqを蒸着速度6nm/minで約20nm形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を10:1の比率で約200nm蒸着して陰極9を形成した。作製した素子は、真空デシケータ中に保存し、大気中常温で特性測定を行なった。

20 このように形成された本発明の有機EL素子に直流電圧を印加した結果、5.7Vから100cd/m²の発光が見られ、11.4Vでは200mA/cm²の電流が流れ、11600cd/m²の安定な緑色発光を得た。この輝度での発光効率は6.0cd/Aと高効率であった。さらに印加電圧を増大させて破過前の最大輝度22050cd/m²を得た。測定された最大輝度は素子の電氣的な安定性を反映しているため、

有機EL素子の耐久性の指標となる。

比較例 2

比較のために、正孔阻止層 6 の材料を BCP に代えて、実施例 2 1 と
5 同じ条件で有機EL素子を作製してその特性を調べた。すなわち正孔阻止層 6 として BCP を蒸着速度 6 nm/min で約 20 nm 形成した。
 12.0 V から 100 cd/m^2 の発光が見られ、 19.4 V では 200 mA/cm^2 の電流が流れ、 10900 cd/m^2 の緑色発光を得た。
この輝度での発光効率 5.3 cd/A であった。破過前の最大輝度は
10 12790 cd/m^2 であった。

このように本発明の有機EL素子は、一般的な正孔阻止材料として用いられている BCP を用いた素子と比較して、耐久性に優れていることがわかった。さらに、高輝度発光に適した有機EL素子であることがわかった。

15

実施例 2 2

第 3 図に示すような有機EL素子を、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、正孔阻止層 6、電子輸送層 7、陰極（アルミニウム
20 マグネシウム電極）9 の順に蒸着して作製した。膜厚 150 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

続いて、正孔注入層 3 として、CuPc を蒸着速度 6 nm/min で
25 約 15 nm 形成した。その上に正孔輸送層 4 として、TPD を蒸着速度 6 nm/min で約 50 nm 形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空

を破らずに連続して行なった。ボートを入れ替えて再び減圧にして、正孔輸送層 4 の上に、発光層 5 として Al q を蒸着速度 6 nm/min で約 20 nm 形成した。この発光層 5 の上に、正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 として本発明である B p y O X D m (2) を蒸着速度 6 nm/min で約 30 nm 形成した。最後に、大気圧に戻して陰極蒸着用のマスクを挿入し、再び減圧にして、M g A g の合金を 10 : 1 の比率で約 200 nm 蒸着して陰極 9 を形成した。作成した素子作製は、真空デシケーター中に保存し、大気中、常温で特性測定を行なった。

このように形成された本発明の有機 EL 素子に直流電圧を印加した結果、3.8 V から 100 cd/m² の緑色発光が見られた。この素子の破過前の最大輝度は 40660 cd/m² であった。

比較例 3

比較のために、本発明である B p y O X D m (2) を Al q に代えて、実施例 22 と同じ条件で有機 EL 素子を作製してその特性を調べた。すなわち発光層兼正孔阻止層兼電子輸送層 5、6 および 7 として Al q を蒸着速度 6 nm/min で約 50 nm 形成した。7.2 V から 100 cd/m² の緑色発光が見られた。この素子の破過前の最大輝度は 14990 cd/m² であった。

このように本発明の有機 EL 素子は耐久性に優れており、高輝度発光に適した有機 EL 素子であることがわかった。

実施例 23

第 4 図に示すような有機 EL 素子を、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として I T O 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 7、電子注入層 8、陰極（アルミニウム電極）9 の順

に蒸着して作製した。膜厚150 nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け0.001 Pa以下まで減圧した。

続いて、正孔輸送層4として、NPDを蒸着速度6 nm/minで約50 nm形成した。次に、発光層5としてAlqを蒸着速度6 nm/minで約20 nm形成した。この発光層5の上に、電子輸送層7として本発明であるCPBO(6)を蒸着速度6 nm/minで約30 nm形成した。さらに、電子注入層8としてフッ化リチウムを蒸着速度0.6 nm/minで約0.5 nm形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、アルミニウムを約200 nm蒸着して陰極9を形成した。作製した素子は、真空デシケータ中に保存し、大気中常温で特性測定を行なった。

このように形成された本発明の有機EL素子に直流電圧を印加した結果、3.5 Vから100 cd/m²の発光が見られ、6.5 Vで10000 cd/m²の安定な緑色発光を得た。

実施例 2 4

第4図の素子において、電子輸送層7の材料を同じく本発明であるPhpyOXDm(11)に代えて、実施例23と同じ条件で有機EL素子を作製してその特性を調べた。

3.4 Vから100 cd/m²の発光が見られ、6.3 Vで10000 cd/m²の安定な緑色発光を得た。

実施例 2 5

第4図の素子において、電子輸送層7の材料を同じく本発明であるFPhpyOXDm(16)に代えて、実施例23と同じ条件で有機EL

素子を作製してその特性を調べた。

3. 3 Vから100 cd/m²の発光が見られ、6.5 Vで10000 cd/m²の安定な緑色発光を得た。

5 比較例 4

比較のために、電子輸送層7の材料をAlqに代えて、実施例23と同じ条件で有機EL素子を作製してその特性を調べた。すなわち発光層兼電子輸送層5および7としてAlq3を蒸着速度6 nm/minで約50 nm形成した。100 cd/m²の発光は3.9 Vで見られ、10000 cd/m²の発光は7.8 Vで得られた。

電子注入材料を用いた場合の比較試験においても、駆動電圧の低下が明らかに認められることから、本発明の化合物の電子移動の速度は、従来からの電子輸送材料であるAlqより各段に速いと予測される。

15 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年3月25日出願の日本特許出願（特願2004-088909）、2004年3月25日出願の日本特許出願（特願2004-089277）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

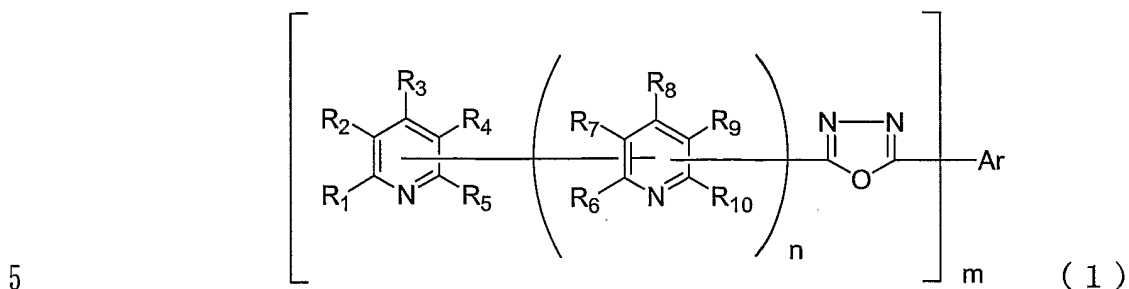
産業上の利用の可能性

25 本発明の置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物は、電子の注入が良く、電子の移動速度が速く、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。該化合

物を用いて有機EL素子を作製することにより、駆動電圧を格段に低下させることができ、耐久性を改善させることができる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物。



(式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅は、それらのうちの1つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、それらのうちの2つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、mは1～3の整数を表し、nは0～4の整数を表す。但し、n=0の場合、R₁、R₂、R₃、R₄およびR₅から結合基を除いた4つの基は同時に水素原子ではないものとする。)

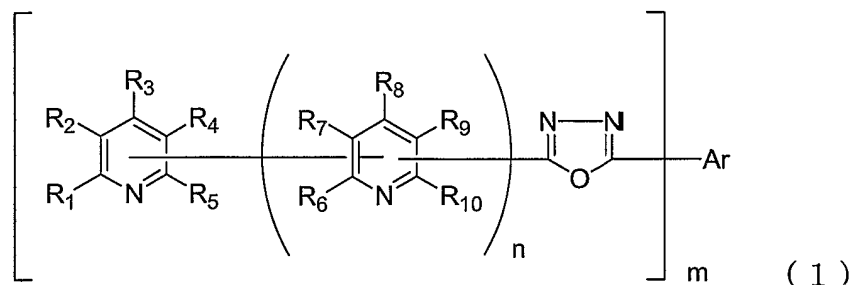
2. 上記一般式(1)においてn=1である、請求項1記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

3. 上記一般式(1)においてn=2である、請求項1記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

4. 上記一般式(1)においてn=0であり、R₁、R₂、R₃、

R_4 および R_5 から結合基を除いた 4 つの基のうち 1 つがフェニル基である、請求項 1 記載のオキサジアゾール環構造を有する化合物。

5. 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式 (1) で表される、置換されたピリジル基が連結したオキサジアゾール環構造を有する化合物を、少なくとも 1 つの有機層の構成材料として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は、それらのうちの 1 つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それらのうちの 2 つが結合基であり、他は同一でも異なってもよく水素原子、フッ素原子、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基を表し、 m は 1 ~ 3 の整数を表し、 n は 0 ~ 4 の整数を表す。但し、 $n = 0$ の場合、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 から結合基を除いた 4 つの基は同時に水素原子ではないものとする。)

6. 上記一般式 (1) において $n = 1$ である、請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 上記一般式(1)において $n = 2$ である、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 上記一般式(1)において $n = 0$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 から結合基を除いた4つの基のうち1つがフェニル基である、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

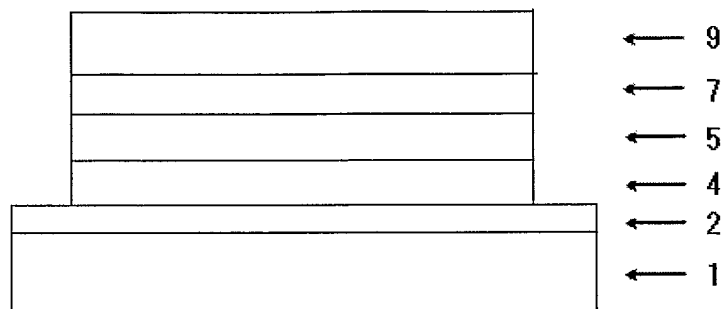
9. 上記一般式(1)で表される化合物を電子輸送層中に含有する、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 上記一般式(1)で表される化合物を正孔阻止層中に含有する、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

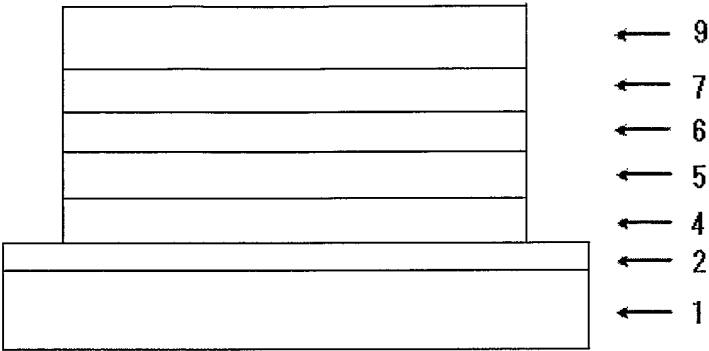
10 11. 上記一般式(1)で表される化合物を発光層中に含有する、請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

1 / 12

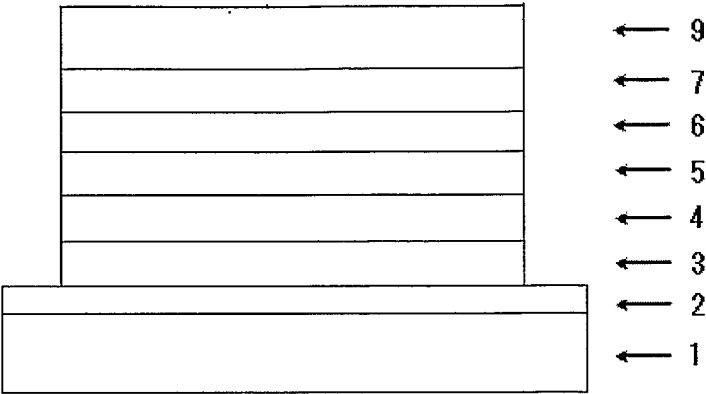
第1図



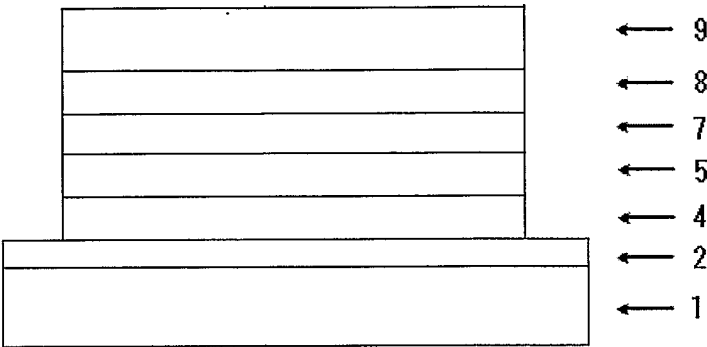
第2図



第3図

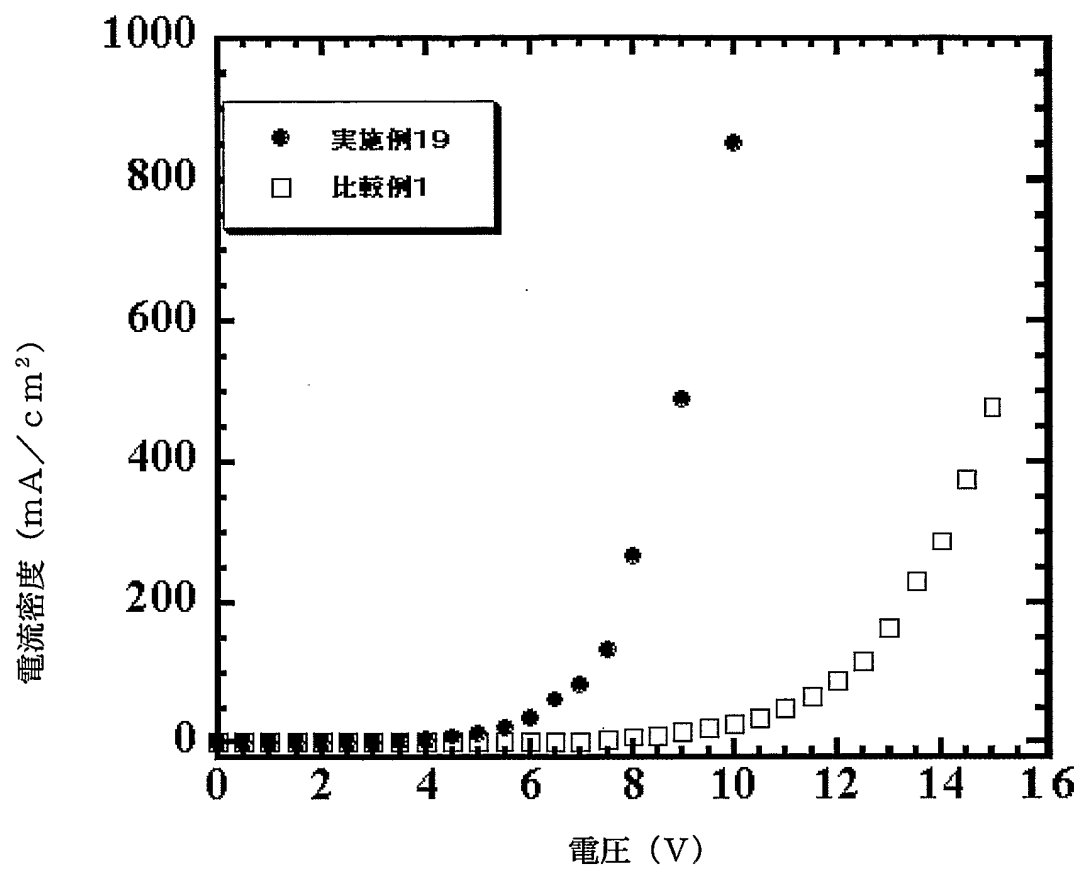


第4図



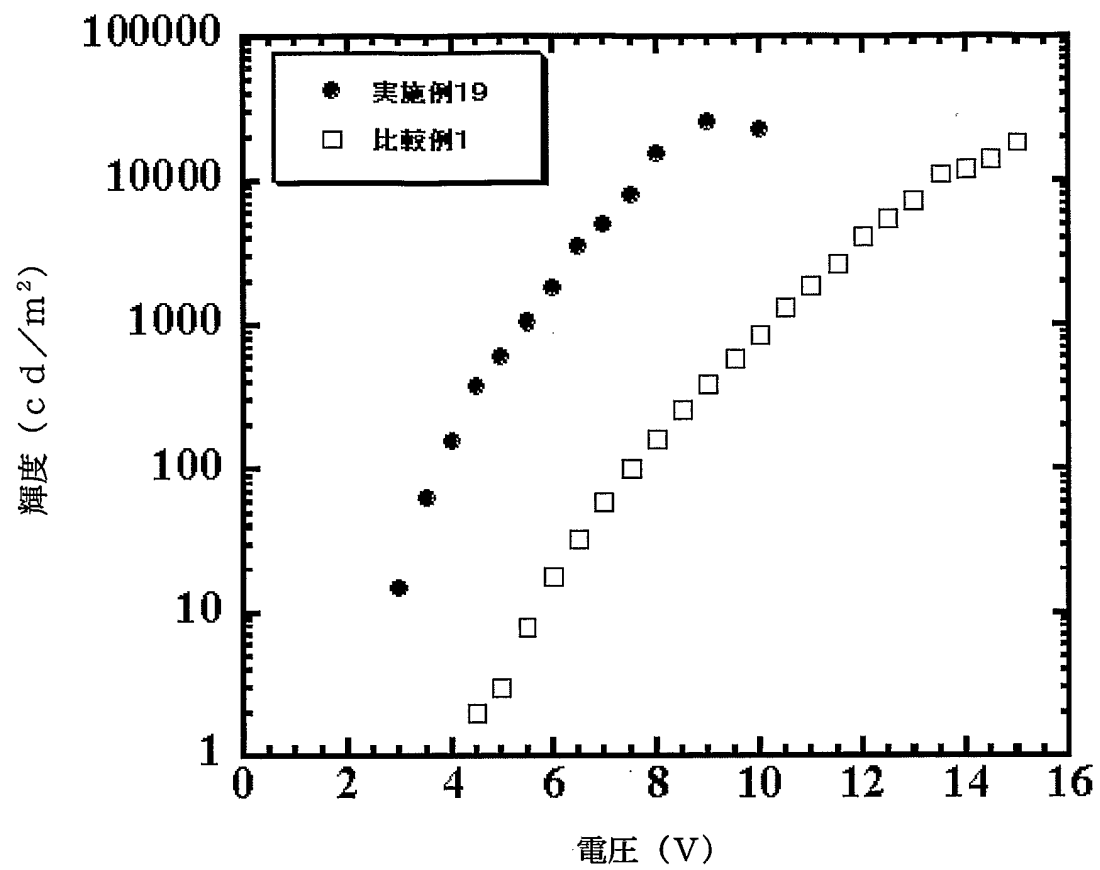
5 / 12

第5図



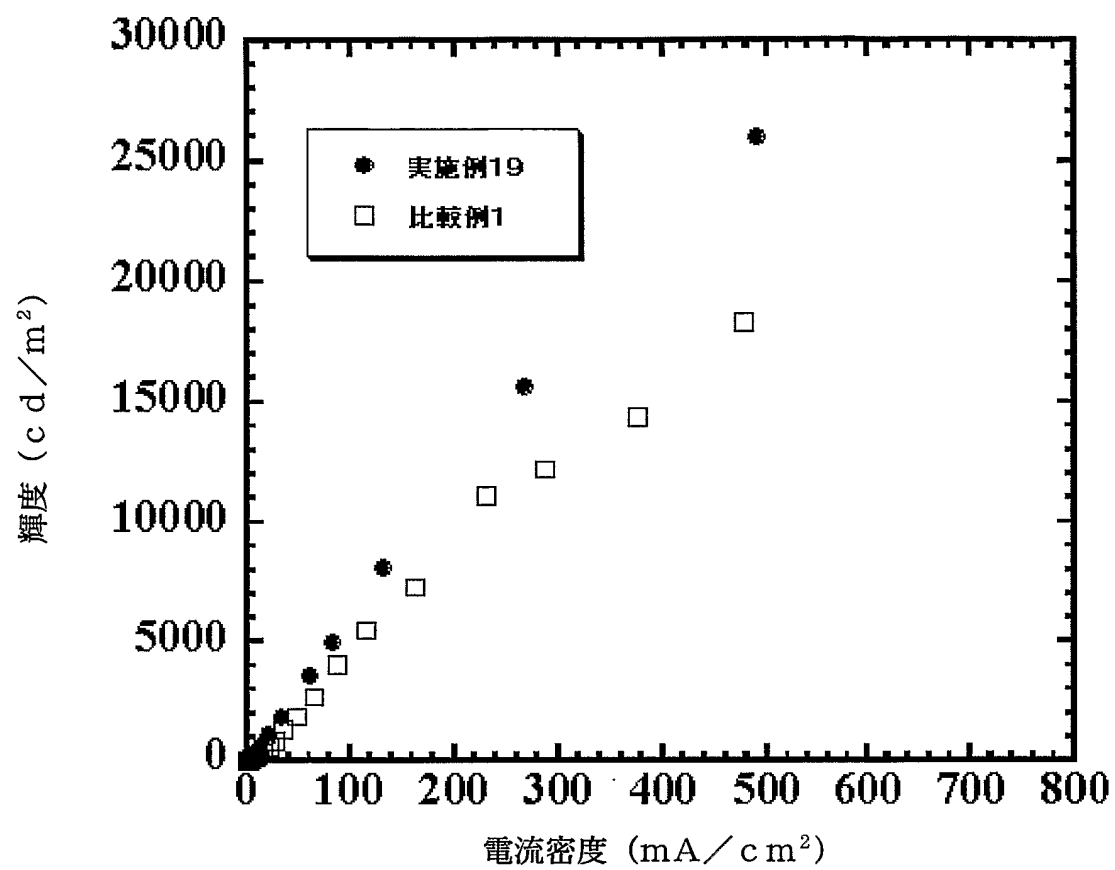
6 / 12

第6図



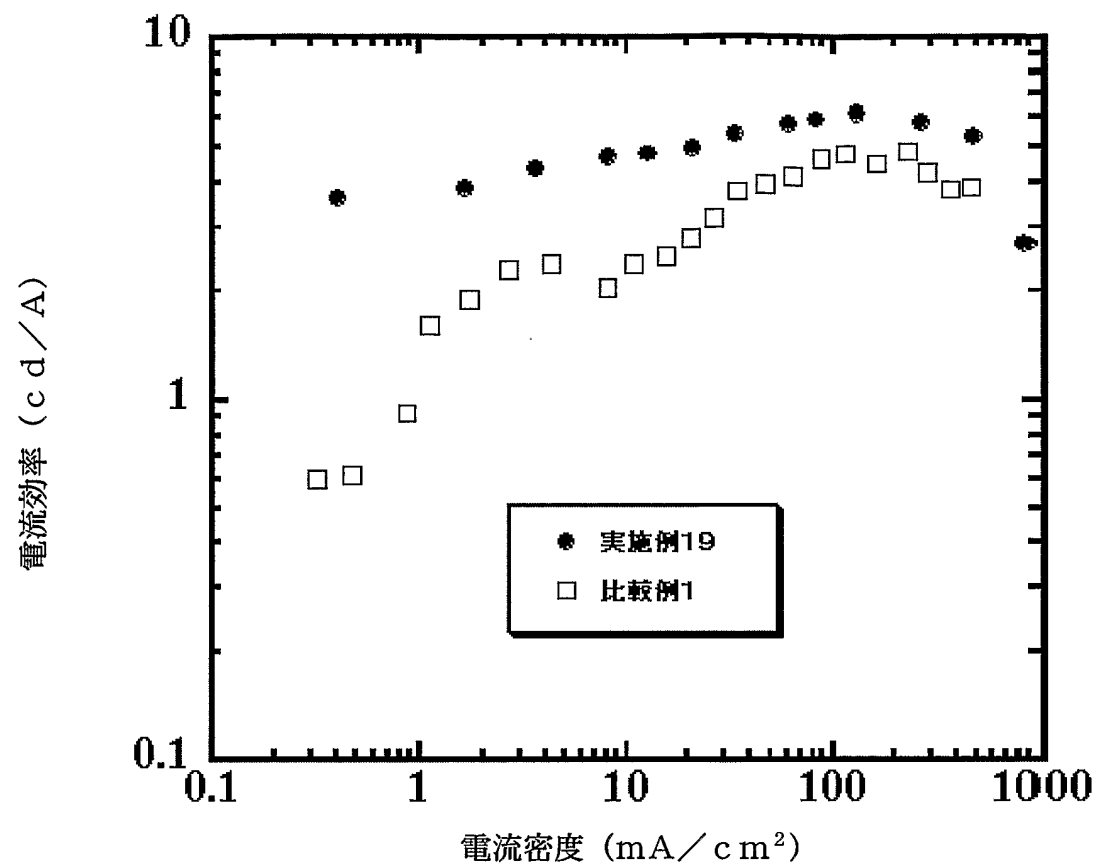
7 / 12

第7図



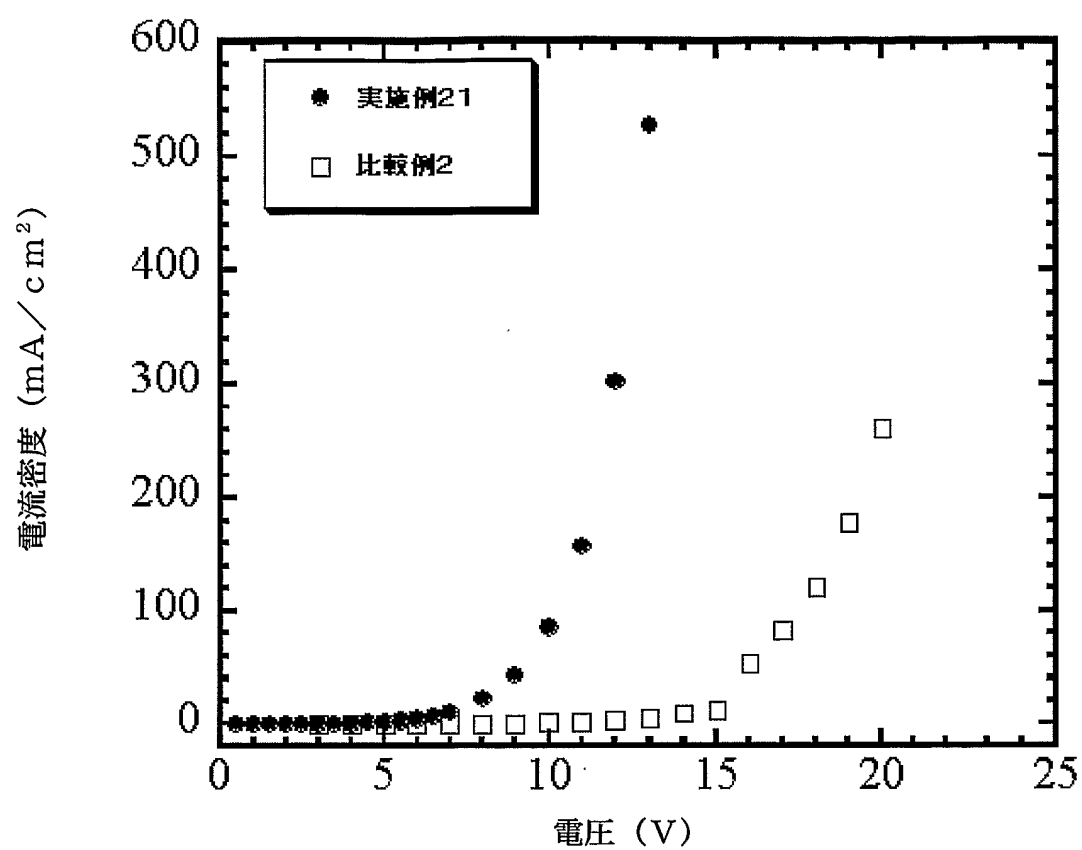
8 / 12

第8図



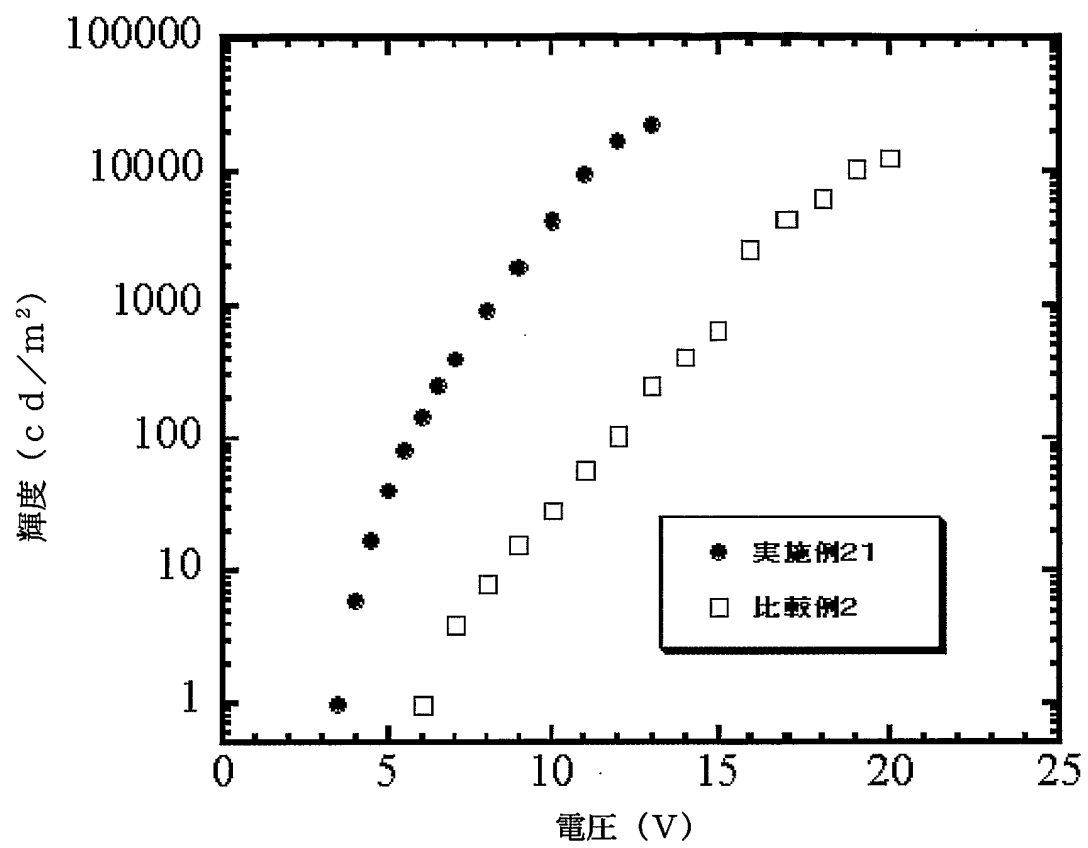
9 / 12

第9図



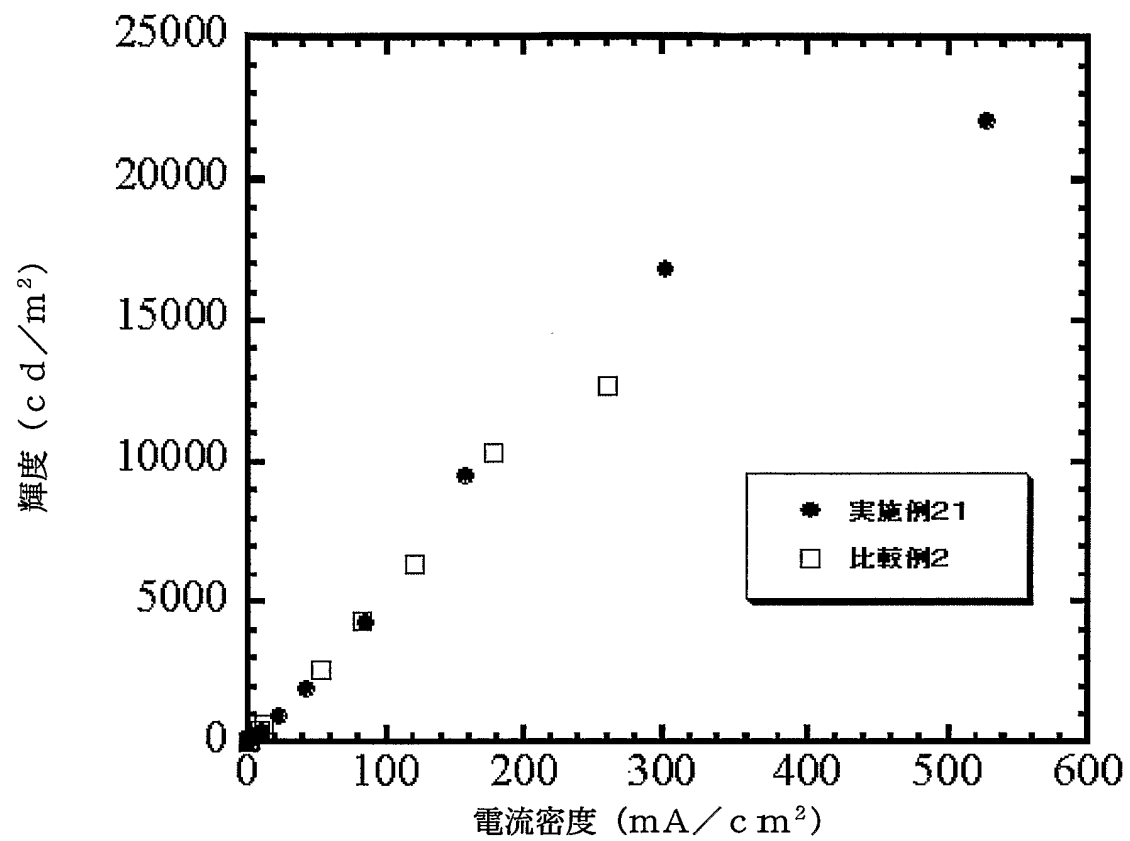
10 / 12

第10図



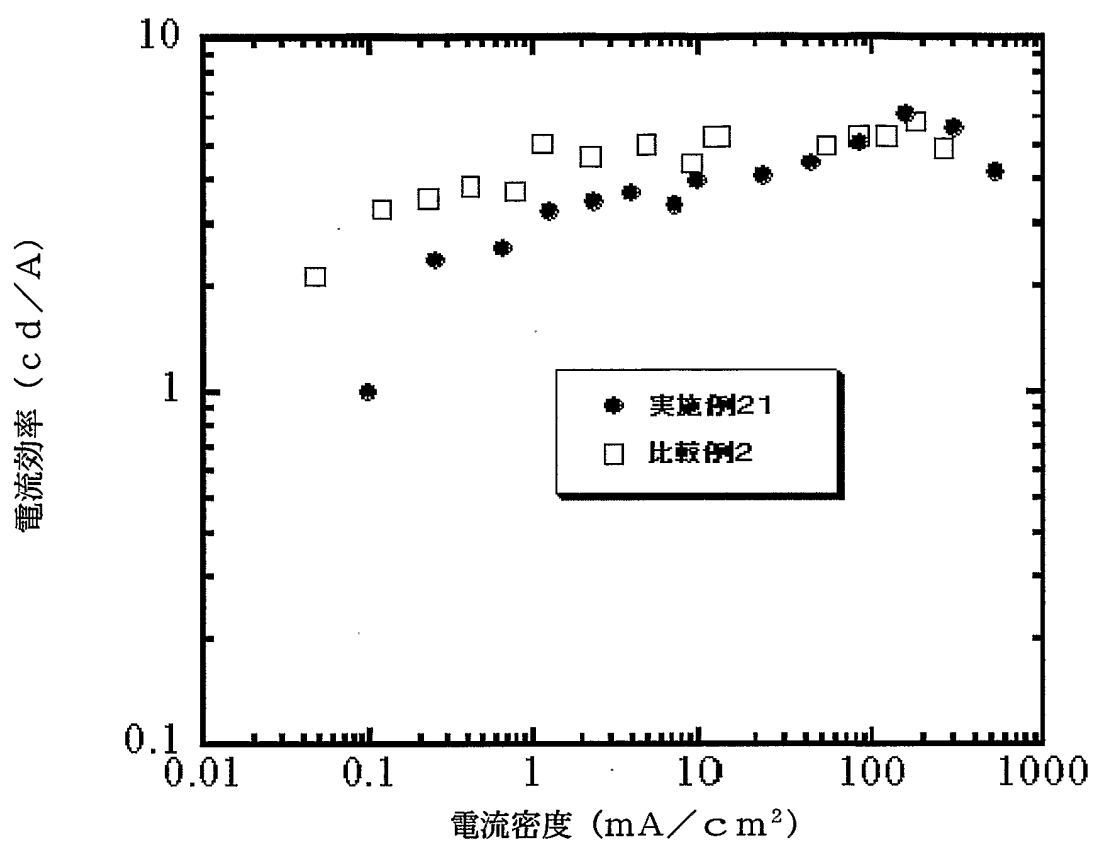
11 / 12

第11図



12 / 12

第12図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D413/04, 413/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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)

Int.Cl.⁷ C07D413/04, 413/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (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 A	WANG Changsheng et al., 'Polymeric Alkoxy PBD [2- (4-Biphenyl) -5-Phenyl-1,3,4-Oxadiazole] for Light-Emitting Diodes', Advanced Functional Materials, 2001, Vol.11, No.1, pages 47 to 50	1, 4 2, 3, 5-11
Y A	JP 8-176148 A (Chisso Corp.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none)	1, 4, 5, 8-11 2, 3, 6, 7
Y A	JP 54-2739 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 January, 1979 (10.01.79), Full text (Family: none)	1, 4, 5, 8-11 2, 3, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
23 June, 2005 (23.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CATALANO Vincent J. et al., 'Monometallic and Dimetallic Ruthenium(II)-Terpyridine Complexes Employing the Tetradentate Ligands Dipyritylpyrazolyl, Dipyrityloxadiazole, and Their Dimethyl Derivatives', Inorganic Chemistry, 2003, Vol.42, No.2, pages 321 to 324	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D413/04, 413/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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.⁷ C07D413/04, 413/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

CA (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 A	WANG Changsheng et al., 'Polymeric Alkoxy PBD [2-(4-Biphenyl)-5-Phenyl-1,3,4-Oxadiazole] for Light-Emitting Diodes', Advanced Functional Materials, 2001, Vol. 11, No. 1, p. 47-50	1, 4 2, 3, 5-11
Y A	JP 8-176148 A (チッソ株式会社) 1996.07.09, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 8-11 2, 3, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

「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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.06.2005

国際調査報告の発送日

12.7.2005

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)

内田 淳子

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

4 C

8115

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
Y A	JP 54-2739 A (株式会社リコー) 1979.01.10, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 8-11 2, 3, 6, 7
X	CATALANO Vincent J. et al., 'Monometallic and Dimetallic Ruthenium(II)-Terpyridine Complexes Employing the Tetradentate Ligands Dipyridylpyrazolyl, Dipyridyloxadiazole, and Their Dimethyl Derivatives', Inorganic Chemistry, 2003, Vol. 42, No. 2, p. 321-324	1