



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C09K 11/06, H05B 33/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/01252</p> <p>(43) 国際公開日 1993年1月21日 (21.01.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00835 (22) 国際出願日 1992年7月2日(02.07.92)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平3/172090 1991年7月12日(12.07.91) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 弘中義雄 (HIRONAKA, Yoshio) [JP/JP] 東海林弘 (TOKAILIN, Hiroshi) [JP/JP] 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP] 楠本 正 (KUSUMOTO, Tadashi) [JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号 マガタニビル4階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT</p> <p>(54) 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An organic electroluminescent element with high luminance, high light emission efficiency and long service life, comprising a specified oxadiazole or thiadiazole compound, and usable effectively in the field of chemical industry.</p>		

(57) 要約

特定のオキサジアゾール化合物またはチアジアゾール化合物を素子成分として用いることにより、高輝度、高発光効率及び長寿命化を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。

この有機エレクトロルミネッセンス素子は、高輝度、高い発光効率、長い寿命を有し、化学工業において有効に利用される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	NZ	ニュージーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	PT	ポルトガル
CA	カナダ	IT	イタリア	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CH	スイス	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DE	ドイツ	MC	モナコ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
ES	スペイン	ML	マリ	US	米国

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、オキサジアゾール化合物またはチアジアゾール化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子成分として用いることにより、高輝度、高発光効率及び長寿命化を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

技術背景

従来、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と記す。）として、米国特許第 3,995,299号明細書に記載のものが知られている。この有機EL素子は、陽極／正孔注入層／ポリマー／電子注入層／陰極型の素子であり、ここで初めて正孔注入層の概念が提案された。この場合、発光層であるポリマーの代表例としてポリビニルカルバゾールが挙げられている。また、正孔注入層は、上記ポリマーに強い電子授与性の化合物を加えて形成されたものであり、層内にカチオンを存在させる電気伝導性の層である。この正孔注入層は、上記ポリマーに電界印加下で正孔を注入することができる。

また、電子注入層は強い電子授与性の化合物を加えて形成されたものであり、層内にアニオンを存在させる電気伝導性の層である。この電子注入層は、上記ポリマーに電界印加下で電子を注入することができる。

さらに、E. H. Partridge, Polymer, 24, 748 (1983)によれば、正孔注入層及び電子注入層が詳細に開示されており、これらにより低電圧で有機絶縁物に電子と正孔を注入できることが示されている。

しかし、上記の方法では、強い電子供与性の化合物として極めて酸化し易い金属であるCe等を用いているため、必ずしも安定した発光を得ることができなかつた。また、電子授与性の化合物としてAlCl₃等の酸化剤を用いているため、高電界印加下ではAlCl₄⁻等のイオンの可動により安定した発光動作を得ることができなかつた。

一方、米国特許第 4,720,432号明細書（特開昭63-295695号公報）における素子構成は、陽極／正孔注入帯域／正孔輸送帯域／電子輸送帯域／陰極型であり、正孔注入帯域にポルフィリン化合物、正孔輸送帯域にトリフェニルアミン誘導体を用いた素子が開示されている。ここでは、電子輸送帯域が発光帯域となっており、金属キレートオキサノイド化合物である3配位の8-ヒドロキシキノリン錯体等が用いられている。この素子を用いることにより素子寿命を数百時間延ばすことが可能であるが、十分な素子寿命には至っていない。これは、正孔注入材料であるトリフェニルアミン誘導体が酸化し易く、発光時に発熱にも弱いためである。

また、米国特許第 4,950,950号明細書では、前記トリフェニルアミン誘導体の代わりにシラザン誘導体を用いることにより素子寿命を改善した。この素子の駆動200時間前後の輝度は初期輝度である140cd/m²の80%を維持しているが未だ十分な性能とはいえない。

上記の従来技術では、電子輸送帯域が発光層となっているが、素子構成要素の組合せにより各層の役割が決定する。

この素子構成は、色々なものがあるが、ここで、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型のものを例に説明する。

素子構成内に電子注入層を設けることにより、陰極から発光層へ

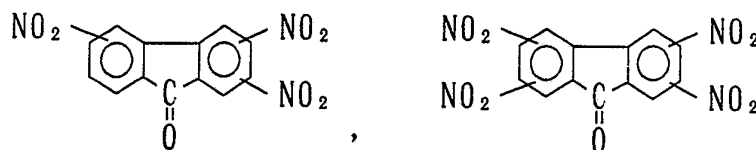
の電子の流れが促進され、電子が発光層へ注入されてきた大部分の正孔と再結合するため、発光効率が高くなると考えられている。さらに発光層と電子注入層にエネルギー障壁がある場合は、注入された正孔が発光層により閉じ込められて電子との再結合の確率が高くなる。

ここで、電子注入層に使用できる有機化合物には、発光素子の耐久性に関する以下の条件が必要である。

1. 励起状態に起因する化学劣化が起こらないこと。
2. 発熱に起因する劣化が起こらないこと（耐熱性を有していること）。
3. 不純物による絶縁破壊を防ぐため、高純度化が容易であること。
4. 電極と反応しないこと。かつ、電極を触媒として空気中の水分や酸素と電気化学反応により変質しないこと。
5. 有機薄膜電界発光素子では、各層の膜厚が100nm程度以下であるため、ピンホールのない薄膜を得るには微結晶もしくはアモルファス性の成膜性のよい材料であること。
6. 陰極金属との付着性が良いこと。
7. 発光層との界面で相互作用をし、発光効率を低下させないこと（青色発光を得たい場合に重要である）。

従来、電子注入層に用いられた化合物としては、例えば

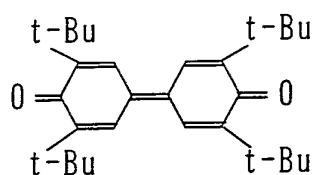
(a)



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

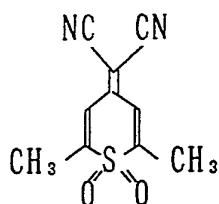
(b) 特開昭57-149259号公報, 同58-55450号公報, 同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、

(c) Polymer Praprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p.681等に記載されている



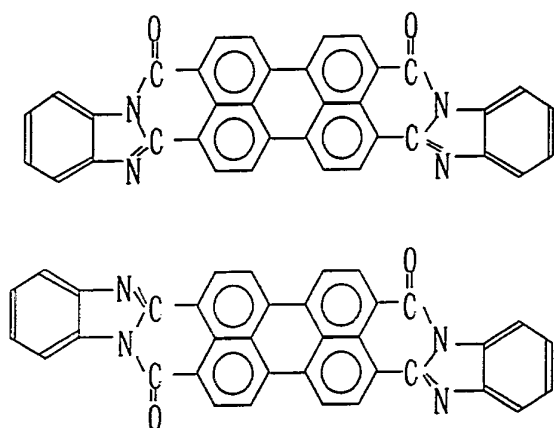
などのジフェニルキノン誘導体、

(d)



等のチオピランジオキシド誘導体、

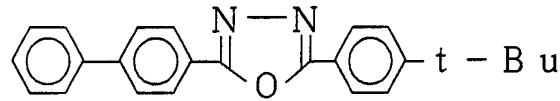
(e) J. Appl. Phys., 27, L269 (1988) 等に記載されている



で表される化合物、

(f) Appl. Phys. Lett., Vol. 55 (1989), p.1489 等に記載され

ている。



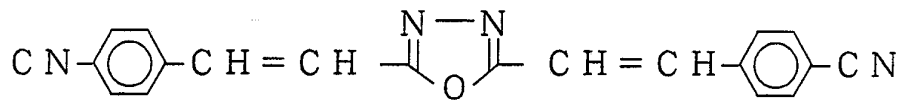
(t-Bu : ターシャリブチル)

で表される化合物が挙げられる。

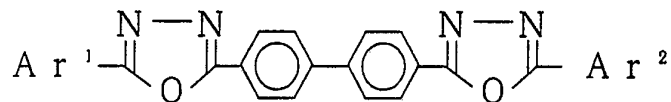
しかし、(a) ~ (d) の化合物は発光素子としての寿命が短いという欠点がある。(e) の化合物は正孔の障壁性がないため、電子注入層で発光する場合があります、発光効率の低下を起こしている。




また、(f) の化合物を用いた素子は発光効率を大きくしうるが、融点が低く (136 ~ 138 °C)、結晶性のため素子の寿命が短い欠点を有している。

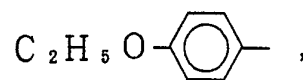
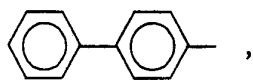
その他、特開平 3 - 35083 号公報、同 3 - 35084 号公報に、次のような新たなオキサジアゾール誘導体が開示されている。

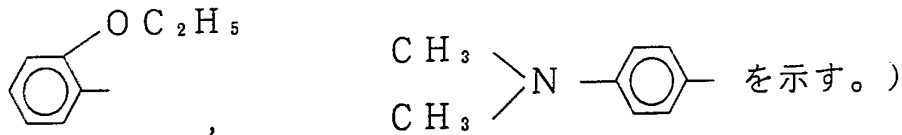


このオキサジアゾール誘導体を発光材料として用いたものとしては、式

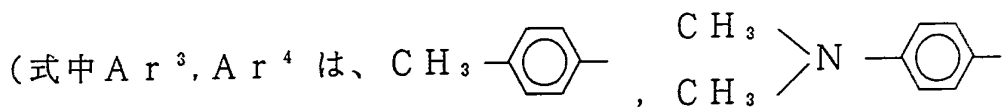
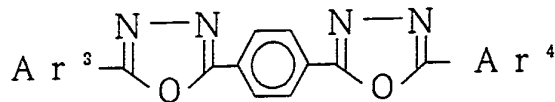


(式中 Ar¹, Ar² は、CH₃-, -,





があり、電子注入層として用いた例としては、式



を示す。)

がある（応用物理学会，春季大会，予稿 p.1086, 1991 年）。しかし、いずれもエキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度な発光が得られるものの寿命が 10 時間程度と短いという欠点を有している。

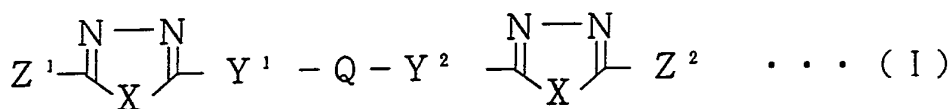
また、長時間の通電により電極と有機層の剥離が発生したり、有機層と電極が結晶化し白濁化する現象がおこるため、このような剥離及び結晶化を防ぐ必要があった。

そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。

発明の開示

その結果、特定のオキサジアゾール化合物又はチアジアゾール化合物を有機 EL 素子成分として用いることにより、上記問題点を解決できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

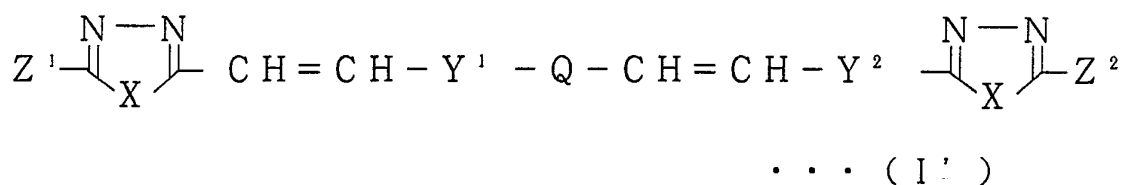
すなわち、本発明は一般式 (I)



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ無置換芳香族基又は炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルキルオキシ基、シアノ基、塩素、臭素あるいはフッ素を有する芳香族基を示し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ無置換又は炭素数 1～5 のアルキル基を有する芳香族基を示し、 Q は $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示す。 X は $-O-$ 又は $-S-$ を示す。)

で表される化合物を含有する有機 EL 素子を提供するものである。

また、本発明は一般式 (I'))



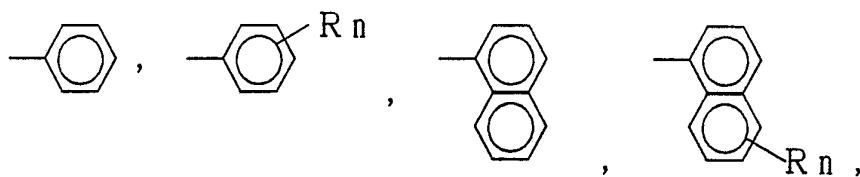
(式中の各記号は前記と同じである。)

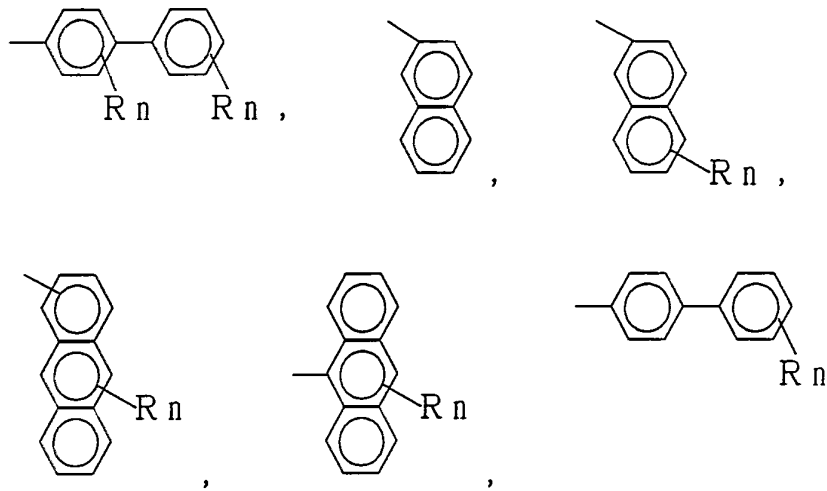
で表される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子をも提供するものである。

さらに、本発明は、上記一般式 (I) 又は (I') の化合物を、一对の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子および電子注入層が、上記一般式 (I) 又は (I') の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

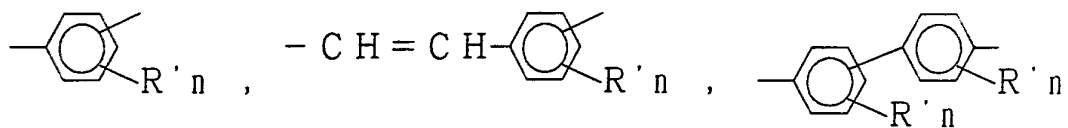
本発明の一般式 (I) および (I') の Z^1 、 Z^2 で表される芳香族基としては、





が挙げられ、Rで表される置換基としては、炭素数1～5のアルキル基であるメチル基，エチル基，n-プロピル基，i-プロピル基，n-ブチル基，i-ブチル基，sec-ブチル基，tert-ブチル基，イソペンチル基，t-ペンチル基，ネオペンチル基、あるいはシアノ基，炭素数1～5のアルキルオキシ基（メトキシ基，エトキシ基，n-プロポキシ基，i-プロポキシ基，n-ブトキシ基，i-ブトキシ基，sec-ブトキシ基，tert-ブトキシ基，イソペントキシ基，ネオペントキシ基），塩素，臭素，フッ素等が挙げられる。nは1～5の整数を表す。

また、Y¹，Y²で表される芳香族基としては、



があげられ、R'で表される置換基であるアルキル基は、Z¹やZ²の場合と同じであり、nは1～4の整数を表す。

本発明の一般式(I)又は(I')で表されるオキサジアゾール化合物は、様々なものがあり限定されるものではないが、例えば、4,4'-ビス(5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル；4,4'-ビス(5-(p-ジフ

エニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフェニル
 エーテル; 4, 4'-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)
 -1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフェニルエーテル;
 4, 4'-ビス[2-(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オ
 キサジアゾール-2-イル) ビニル] ジフェニルエーテル; 4, 4'
 -ビス[2-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2
 -イル) ビニル] ジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(5-(4
 -tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-
 2-イル) ジフェニルメタン; 4, 4'-ビス(5-(1-ナフチ
 ル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフェニルエー
 テル; 4, 4'-ビス[5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキ
 サジアゾール-2-イル] ジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス
 [5-(4-シアノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-
 2-イル] ジフェニル] エーテル; 4, 4'-オキシビス[p-
 (5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフ
 エニル]; 4, 4'-オキシビス[p-(5-(4-tert-ブ
 チルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフ
 エニル]; 4, 4'-オキシビス[p-(5-(p-ジフェニル)
 -1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) ジフェニル]; 4,
 4'-オキシビス[p-(5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オ
 キサジアゾール-2-イル) ジフェニル]; 4, 4'-オキシビス
 [p-(5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-
 2-イル) ジフェニル] などが挙げられる。

また、本発明の一般式(I)又は(I')で表わされるチアジア
 ゴール化合物は様々なものがあり、限定されるものではないが、4,
 4'-ビス(5-フェニル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イ

ル) ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (p - ジフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (4 - シアノフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (m - クロロフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (p - メトキシフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (4 - tert - ブトキシフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔5 - (2 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔2 - (5 - フェニル - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ビニル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス〔2 - (5 - (p - ジフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ビニル〕ジフェニルエーテル; 4, 4' -オキシビス〔p - (5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ジフェニル〕; 4, 4' -オキシビス〔p - (5 - (p - ジフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ジフェニル〕; 4, 4' -オキシビス〔p - (5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ジフェニル〕などが挙げられる。

本発明は、上記一般式 (I) 又は (I') で表される化合物を含有する有機 EL 素子であり、その素子構成としては、陽極/正孔注

入層／発光層／電子注入層／陰極，陽極／発光層／電子注入層／陰極，陽極／正孔注入層／発光層／陰極，陽極／発光層／陰極型等が挙げられる。上記一般式（I）又は（I'）で表される化合物は、好ましくは発光層，電子注入層を構成するものである。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点がある。また、一对の電極間に上記正孔注入層，発光層，電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物等のバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

ここで、本発明の有機EL素子として、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型を例にして説明する。

本発明の素子は、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、従来の有機EL素子に慣用されているものであればよく、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。

このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい（4 eV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などの金属，CuI，ITO，SnO₂，ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電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、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。

さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）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，Al/Al₂O₃，インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10～500 nm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

本発明の発光層の発光材料としては、上記一般式（I）又は（I'）で表されるオキサジアゾール化合物又はチアジアゾール化合物が好ましい。このオキサジアゾール化合物又はチアジアゾール化合物が発光層以外で用いられる場合は、発光層の発光材料について特に制限されることはなく、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。

発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアジアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物等薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質等を挙げることができる。

上記ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載されているものを用いることができ、その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス(5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル; 5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾオキサゾール; 2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト(1, 2-d)オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-(2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール; 2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤が挙げられる。

上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に記載されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f))

－ 8－キノリノール）亜鉛，ビス（2－メチル－8－キノリノール）アルミニウムオキシド，トリス（8－キノリノール）インジウム，トリス（5－メチル－8－キノリノール）アルミニウム，8－キノリノールリチウム，トリス（5－クロロ－8－キノリノール）ガリウム，ビス（5－クロロ－8－キノリノール）カルシウム，ポリ（亜鉛（II）－ビス（8－ヒドロキシ－5－キノリノール）メタン）等の8－ヒドロキシキノリン系金属鎖体やジリチウムエピンドリジオン等が挙げられる。

他には、欧州特許第0373582号明細書に記載のジスチリルベンゼン誘導体、同0388768号明細書に記載のジメチリデン誘導体、特開平2－191694号公報のクマリン誘導体、特開平2－252793号公報のジスチリルピラジン誘導体、特開平2－196885号公報のペリレン誘導体、特開平2－255789号公報のナフタレン誘導体、特開平2－289676号公報及び同2－88689号公報のフタロペリノン誘導体、特開平2－250292号公報のスチリルアミン誘導体及び同2－289675号公報のシクロペンタジエン誘導体等、目的とする発光色及び性能等から適宜選択することができる。

上記の有機化合物からなる発光層は、所望に応じて2層以上の積層構造でもよく、米国特許第4,769,292号明細書に開示されているように蛍光物質を加えて形成してもよい。この場合上記有機化合物は薄膜状の層であり、発光領域の機能の注入機能及び発光機能の一部を受持ち、一方、蛍光物質はその有機化合物の層の中に微量（数モル％以下）存在させ、電子と正孔の再結合に応答して発光するといった発光機能の一部を担っている。

さらに、発光領域に用いる有機化合物は薄膜性を有していない化

合物であってもよく、このような化合物の例としては、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン; テトラフェニルシクロペンタジエン等が挙げられる。しかし、これらの薄膜性を有しない材料は、素子の寿命が短い欠点を有する。

次に、本発明の有機EL素子の正孔注入層は、正孔伝達化合物から成るものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上する等発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。

この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

上記正孔伝達化合物としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体（本発明で一般式(I)および(I')で表されるもの以外の米国特許第3,189,447号明細書等に記載のもの）、イミダゾール誘導体、ポリアリ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、アリアルアミン誘導体、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、スチルベン誘導体などを挙げるができる。

さらに、正孔注入輸送材料としては、シラザン誘導体、ポリシラン系、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などが挙げられる。

本発明においては、上記の化合物を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報などに記載のもの）及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン，1，10，15，20-テトラフェニル-21H，23H-ポルフィン銅(II)；1，10，15，20-テトラフェニル21H，23H-ポルフィン亜銅(II)；5，10，15，20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H，23H-ポルフィン；シリコンフタロシアンオキシド；アルミニウムフタロシアンクロリド；フタロシアン（無金属）；ジリチウムフタロシアン；銅テトラメチルフタロシアン；銅フタロシアン；クロムフタロシアン；亜鉛フタロシアン；鉛フタロシアン；チタニウムフタロシアンオキシ

ド；マグネシウムフタロシアニン；銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (3 - メチルフエニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル (TPDA)；2, 2 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) プロパン；1, 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) シクロヘキサン；N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル；1, 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン；ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフエニル) フェニルメタン；ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル；N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル；4, 4' - ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル；N, N, N - トリ (p - トリル) アミン；4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 (ジ - p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン；4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン；3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン；N - フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

また、Si, SiC, CdS等の無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。

この正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

また、本発明で用いる有機EL素子の電子注入層は、電子注入材料から成るものであって、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る。本発明の場合は、上記一般式(I)又は(I')で表される化合物が好ましい。このオキサジアゾール化合物またはチアジアゾール化合物が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、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。

本発明の有機EL素子における電子注入層は、上記一般式(I)又は(I')で表される化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmである。

この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。

さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型α-Si、n型α-SiCによる電子注入材料を電子注入材料として用いることができる。例えば、国際公開WO 90/05998に開示されている無機半導体等が挙げられる。

次に、本発明の方法において、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板の上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注

入層の材料からなる薄膜を形成させる。

この薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50 \sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

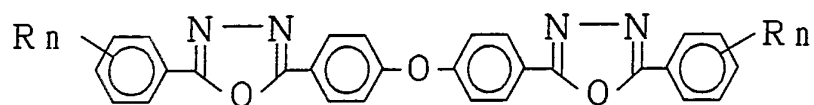
また、一对の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール等の結着剤等からなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5 \sim 40\text{V}$ 程度を印加す

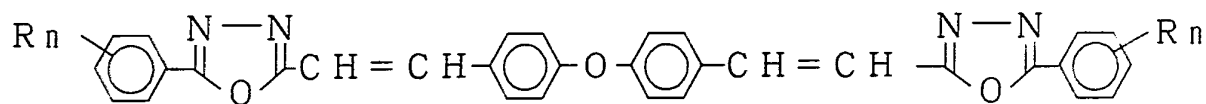
ると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+，負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

ここで、本発明の特徴である一般式 (I) 又は (I') で表されるオキサジアゾール化合物及びチアジアゾール化合物の合成方法について簡単に触れておく。なお、本発明で用いるオキサジアゾール化合物及びチアジアゾール化合物の合成方法は、下記方法に限定されるものではない。

オキサジアゾール合成方法を説明するため、次のオキサジアゾール化合物 A, B を例とする。



・・・オキサジアゾール化合物 A

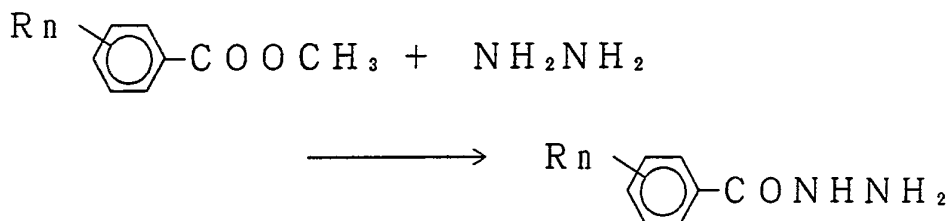


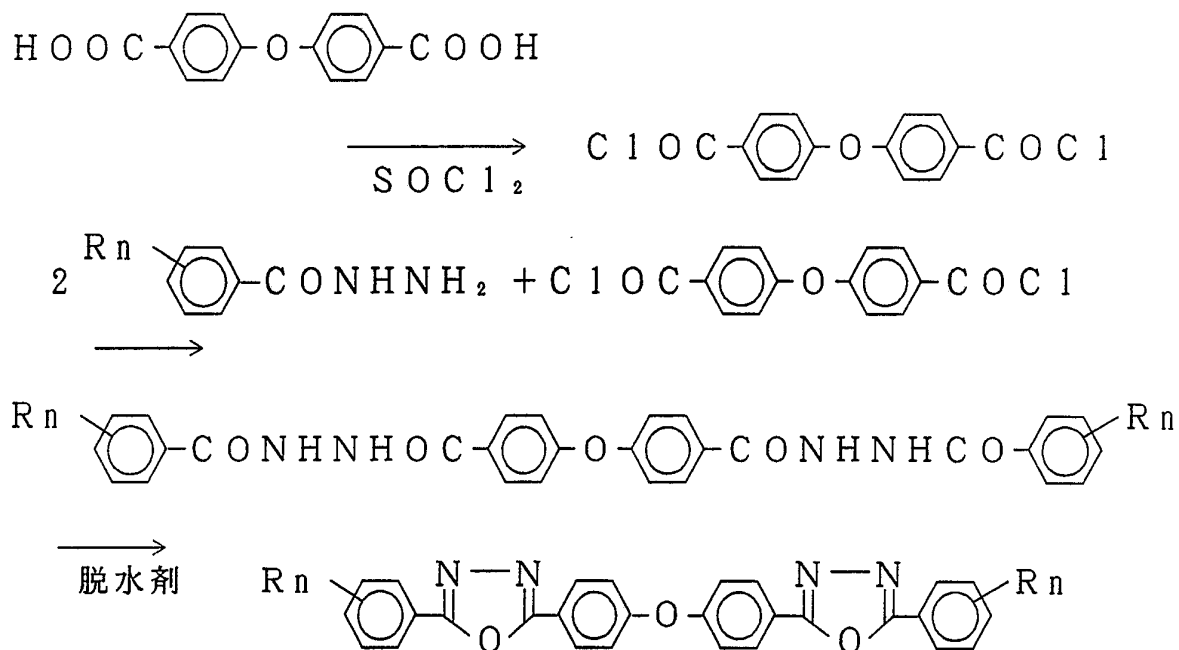
・・・オキサジアゾール化合物 B

(式中、R は水素又は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。また、n は 1～5 の整数を示す。)

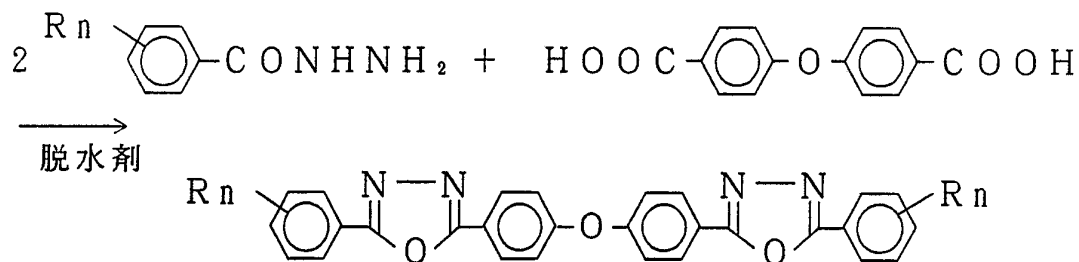
オキサジアゾール化合物 A, B は、一般式 (I) および (I') 中の Q, Y¹, Y², Z¹, Z² を限定したものであるが、これらが他の場合も同様に反応は進行する。

(1) オキサジアゾール化合物 A の合成方法 1

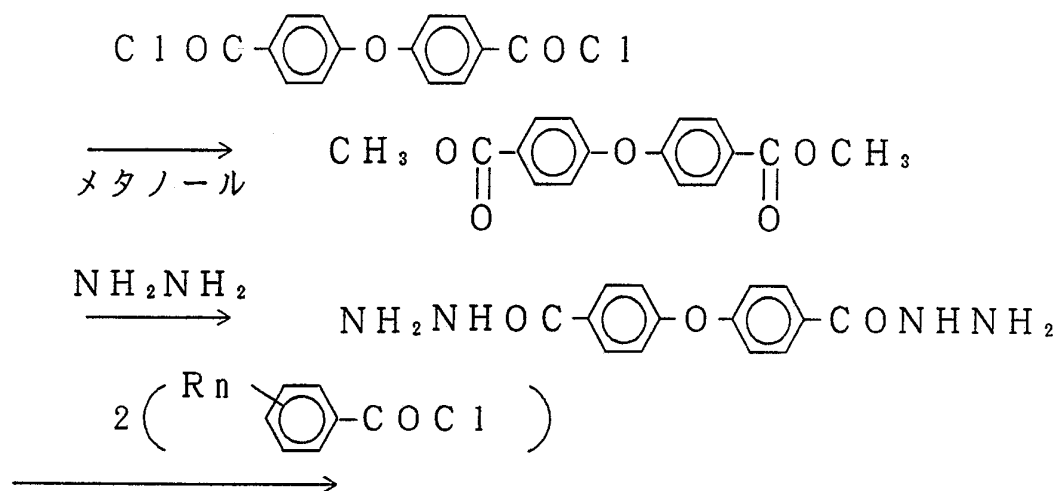


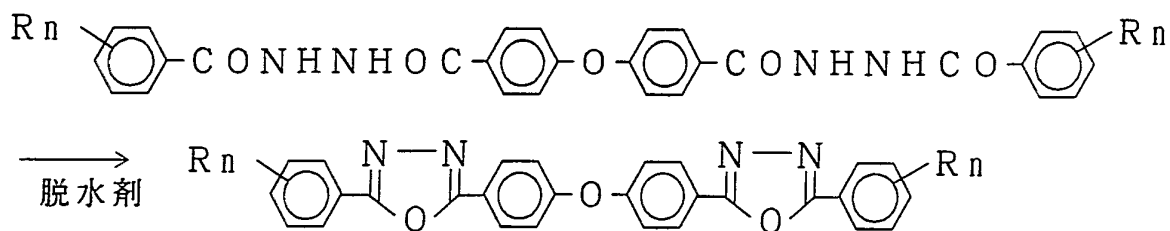


(2) オキサジアゾール化合物 A の合成方法 2

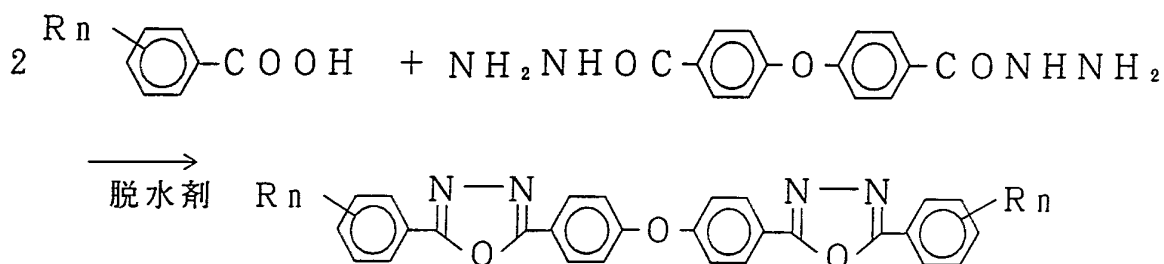


(3) オキサジアゾール化合物 A の合成方法 3



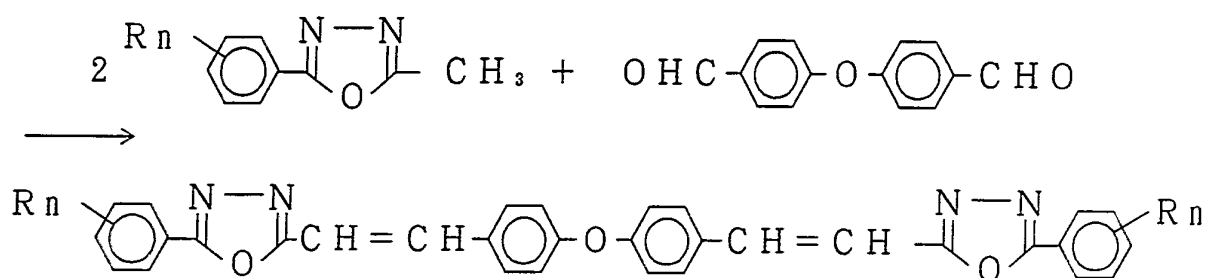


(4) オキサジアゾール化合物 A の合成方法 4



上記オキサジアゾール化合物 A の合成方法 1, 2, 3, 4 の反応で用いる脱水剤としては、 POCl_3 , SOCl_2 , ポリリン酸, ポリリン酸-メタンスルホン酸混合無水物等が挙げられる。この脱水反応時の反応温度は $60 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 180^\circ\text{C}$ 、反応時間は 1 ~ 20 時間 (攪拌) である。

(5) オキサジアゾール化合物 B の合成方法



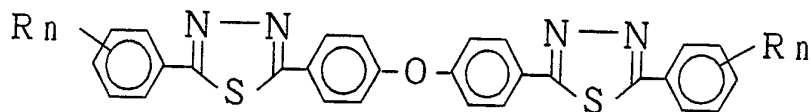
上記化学式で表されるオキサジアゾール化合物 B の合成方法としては、例えば次の 2 方法が挙げられる。

① 2-メチルオキサジアゾール類 2 モル部に、アルゴン, ネオン, ヘリウム等の不活性ガス下で t-ブトキシカリウム 2 モル部を加え室温で保持し、次いで、4, 4'-ジホルミルジフェニルエー

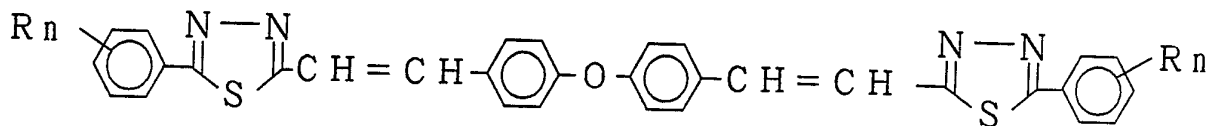
テル 1 モル部を加え 1 ～ 8 時間攪拌し、メタノールで洗浄後濾過し、得られた残留物を水洗し、再度濾過し乾燥させ昇華精製（ $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ mmHg, $150 \sim 350$ °C, 6 ～ 20 時間）を行う。

② 2-メチルオキサジアゾール類 2 モル部, 4, 4'-ジホルミルジフェニルエーテル 1 モル部, DMSO (ジメチルスルホキシド) に 50% 水酸化ナトリウム水溶液を加え 1 ～ 8 時間攪拌し、蒸留水で水洗後濾過し、得られた残留物をメタノールで洗浄し、再度濾過し乾燥させ昇華精製（ $1 \sim 5 \times 10^{-5}$ mmHg, $150 \sim 350$ °C, 6 ～ 20 時間）を行う。

チアジアゾール合成方法を説明するため、次のチアジアゾール化合物 C, D を例とする。



・・・チアジアゾール化合物 C

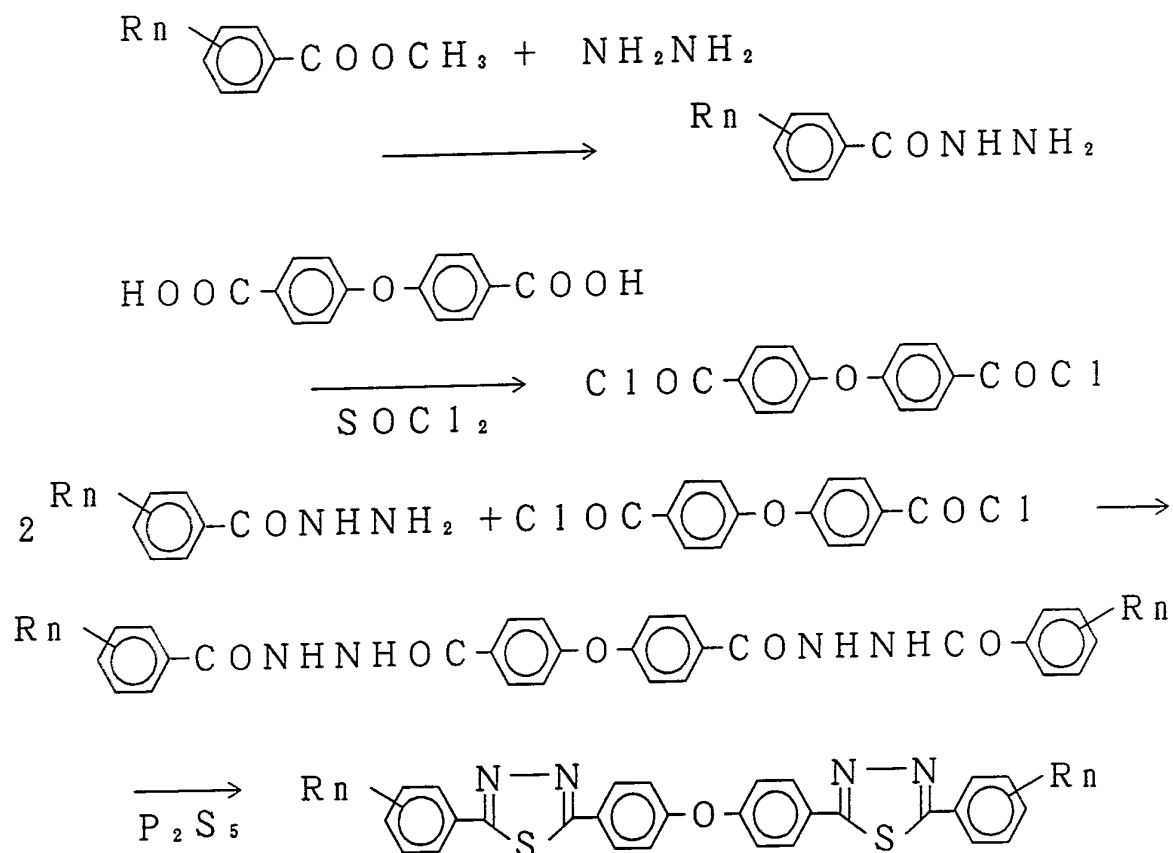


・・・チアジアゾール化合物 D

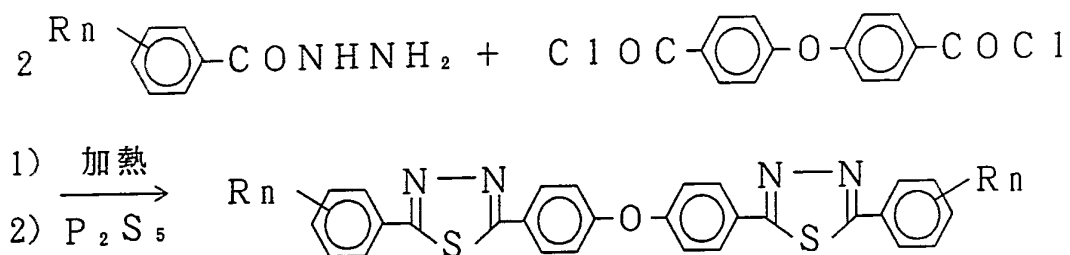
(式中、R は水素又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。また、n は 1 ～ 5 の整数を示す。)

チアジアゾール化合物 C, D は、一般式 (I) あるいは (I') 中の Q, Y¹, Y², Z¹, Z² を限定したものであるが、これらが他の場合も同様に反応は進行する。

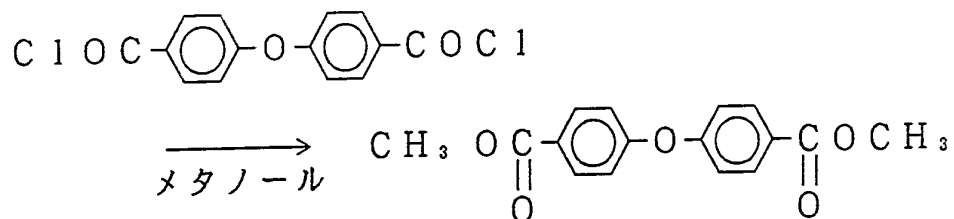
(1) チアジアゾール化合物 C の合成方法 1

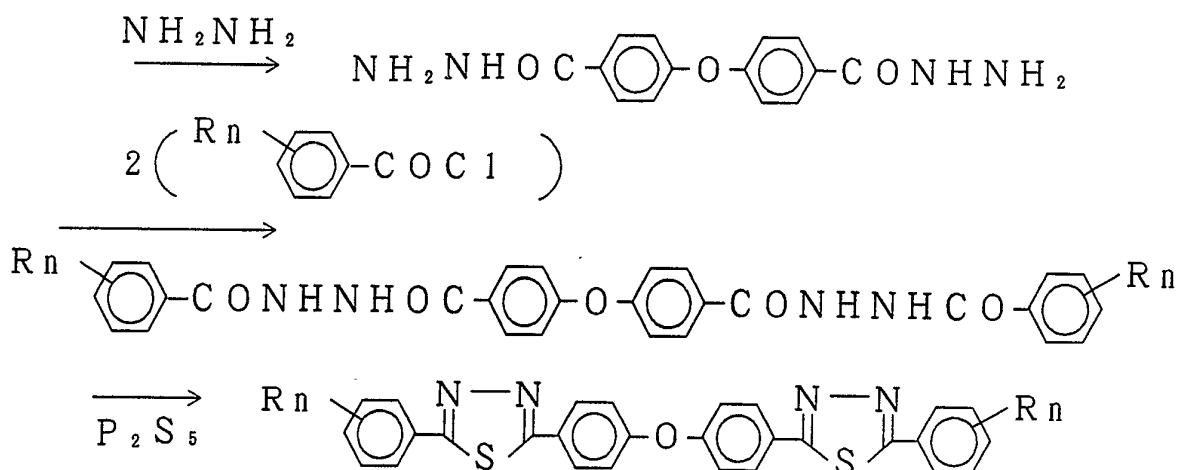


(2) チアジアゾール化合物Cの合成方法2

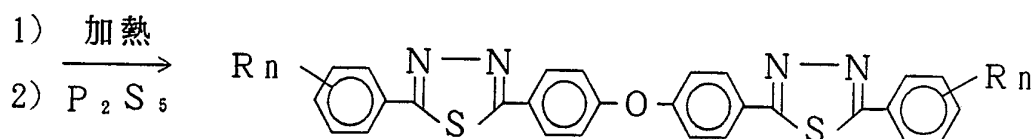
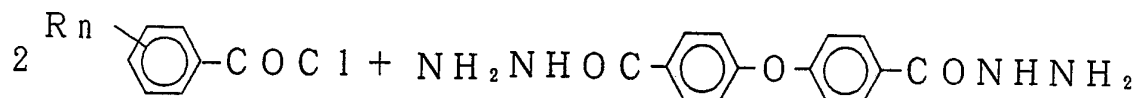


(3) チアジアゾール化合物Cの合成方法3



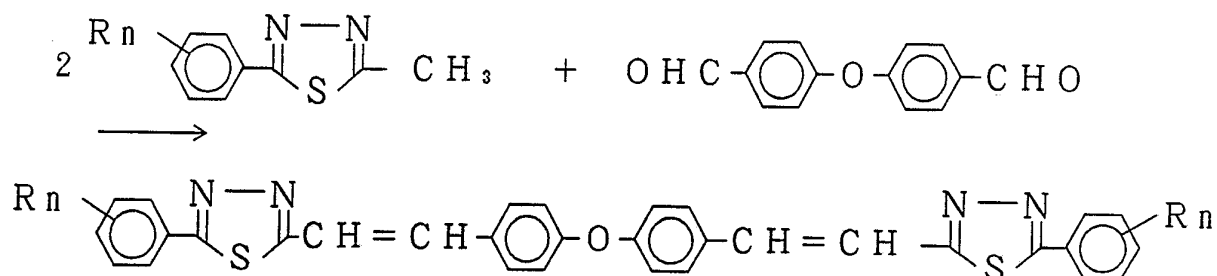


(4) チアジアゾール化合物Cの合成方法4



上記チアジアゾール化合物Cの合成方法1, 2, 3, 4の反応で用いる硫化剤としては、 P_2S_5 が挙げられる。この脱水反応時の反応温度は60~220℃、好ましくは70~180℃、反応時間は1~20時間(攪拌)である。

(5) チアジアゾール化合物Dの合成方法



上記化学式で表されるチアジアゾール化合物Dの合成方法は、オキサジアゾールBと同様の方法で合成することができる。また、原料である5-アリール-2-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール

は薬学雑誌 90 (1) P 95 ~ 98 (1970) の方法により合成できる。

本発明を合成例、実施例及び比較例を用いて、さらに詳しく説明する。

合成例 1

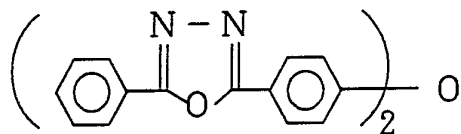
4, 4'-ビス(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

安息香酸ヒドラジド0.82g(6.0ミリモル)、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸0.64g(2.48ミリモル)をポリリン酸20gに加え140℃に加熱し8時間攪拌した。放冷後、蒸留水を加え、少しずつ混合してポリリン酸を水に溶解させた。生成した沈澱物を減圧濾過し、さらに蒸留水に懸濁させ重曹で中和し蒸留水で洗浄した後、メタノールで洗浄後減圧濾取し、乾燥した。

次にこの粉末をDMSO20ミリリットルに加熱溶解させて濾過した後、溶媒を留去し、蒸留水、メタノールで洗浄後減圧濾取し、さらに熱クロロホルムで洗浄し乾燥して白色の粉末0.88gを得た。

MSの分析結果より、目的物である4, 4'-ビス(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルであることがわかった。収量は1.92ミリモルであり、収率は77.4%であった。

得られた4, 4'-ビス(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



なお、素子作成にはさらに昇華精製を行って得た白色の粉末を使

用した。

合成例 2

4, 4' -ビス(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

(1) N, N' -ビス(p-ジフェニル)ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸ジヒドラジドの合成

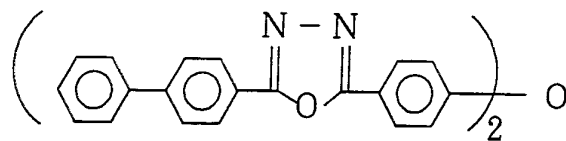
p-フェニル安息香酸ヒドラジド2.13g(10ミリモル), トリエチルアミン2gを含むピリジン10ミリリットルの溶液に、ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸ジクロリド1.48g(5ミリモル)のピリジン溶液(30ミリリットル)を室温で滴下し6時間加熱還流した。反応後、溶媒を減圧留去した後、蒸留水50ミリリットルを注ぎ、生成した白色沈澱物を濾取した。水洗し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色の粉末であるN, N' -ビス(p-ジフェニル)ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸ジヒドラジド3.0g(4.6ミリモル)を得た。収率は92.0%であった。

(2) 4, 4' -ビス(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

上記で得られたN, N' -ビス(p-ジフェニル)ジフェニルエーテル-4, 4' -ジカルボン酸ジヒドラジド1.03g(1.6ミリモル)にポリリン酸-メタンスルホン酸混合無水物(PPMA)20gを加え、120℃で6時間加熱攪拌した。放冷後蒸留水に注ぎ、生成した白色沈澱物を濾別した。中性になるまで水洗し、メタノールで洗浄した後、熱クロロホルムで洗浄し、乾燥して白色の粉末0.82gを得た。NMRおよびMSの分析結果より、目的物である4, 4' -ビス(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサ

ジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルであることがわかった。収量は1.34ミリモルであり、収率は83.8%であった。

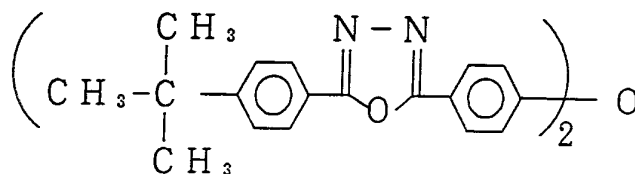
得られた4,4'-ビス(5-(p-ジフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



なお、素子作成にはさらに昇華精製を行って得た白色の粉末を使用した。

合成例 3

4,4'-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成
p-フェニル安息香酸ヒドラジドの代わりに4-tert-安息香酸ヒドラジドを用いた以外は、合成例1と同様に反応を行った。NMR及びMSの分析結果より、目的物である4,4'-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルは、0.76ミリモル、収率30.7%であった。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た白色粉末を用いた。

合成例 4

4,4'-ビス[2-(5-(p-ジフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル]ジフェニルエーテルの合成

(1) 2-メチル-5-(p-フェニル)フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾールの合成

4-フェニル安息香酸ヒドラジド6.36g(30ミリモル)に無水酢酸15ミリリットルを加えて室温で攪拌し、生成した白色結晶を水洗して乾燥した。次いで、PPMAを20g加え70℃で4時間加熱攪拌した。蒸留水50ミリリットルに生成した油状物質を滴下し、白色沈澱を生成した。得られた白色沈澱を、水洗後乾燥し、エタノールより再結晶して白色粉末2.1gを得た。

NMR及びMSの分析結果より、目的物である2-メチル-5-(p-フェニル)フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾールは、8.19ミリモル、収率27.3%であった。

(2) 4, 4'-ビス〔2-(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルの合成

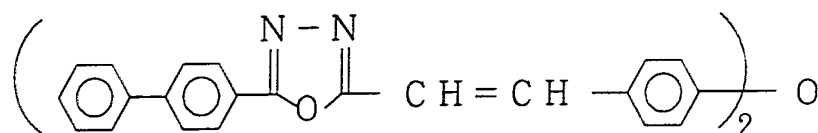
アルゴン気流下で、2-メチル-5-(p-フェニル)フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール0.6g(2.4ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF)10ミリリットルに溶かし、tert-ブトキシカリウム0.32g(2.8ミリモル)を加え30分攪拌し、次いで、ジホルミルジフェニルエーテル0.23g(1ミリモル)をTHF(10ミリリットル)に溶かした溶液を滴下し6時間攪拌した。

その後、メタノールを加えて減圧濾過し、淡黄色の粉末を得た。得られた粉末を水洗し、メタノールで洗浄後、減圧濾取し乾燥させ白色粉末0.34gを得た。

NMR及びMSの分析結果より、目的物である4, 4'-ビス〔2-(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルは、0.51ミリモル、収

率 51.3%であった。

得られた 4, 4'-ビス〔2-(5-(p-ジフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た白色粉末を用いた。

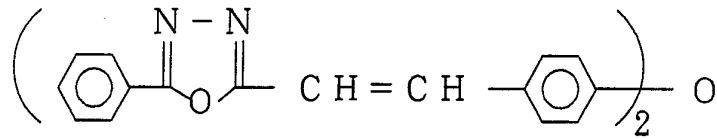
合成例 5

4, 4'-ビス〔2-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルの合成

2-メチル-5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール
0.68 g (4.2 ミリモル), ジホルミルジフェニルエーテル 0.46 g (2 ミリモル) を DMSO 3 ミリリットルに溶かし、50%水酸化ナトリウム溶液 1 ミリリットルを加えて 3 時間攪拌した後 12 時間放置した。蒸留水 30 ミリリットルを加えて攪拌した後、減圧濾過し、希塩酸、蒸留水で洗浄し、メタノールで洗浄後、減圧濾取し乾燥させ白色粉末 0.1 g を得た。

NMR 及び MS の分析結果より、目的物である 4, 4'-ビス〔2-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルは、0.354 ミリモル、収率 17.7% であった。

得られた 4, 4'-ビス〔2-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ビニル〕ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た白色粉末を用いた。

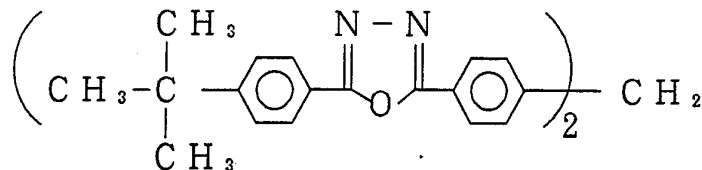
合成例 6

4, 4' -ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルメタン合成

p-フェニル安息香酸ヒドラジドの代わりに4-tert-ブチル安息香酸ヒドラジド, ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸の代わりにジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸を用いた以外は、合成例1と同様に反応を行った。

NMR及びMSの分析結果より、目的物である4, 4'-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルメタンは、0.81ミリモル, 収率32.8%であった。

得られた4, 4'-ビス(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルメタンの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た白色粉末を用いた。

合成例 7

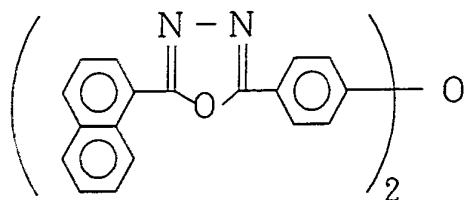
4, 4' -ビス(5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル合成

p-フェニル安息香酸ヒドラジドの代わりに1-ナフタレンカル

ボン酸ヒドラジドを用いた以外は、合成例 1 と同様に反応を行った。

NMR 及び MS の分析結果より、目的物である 4, 4' -ビス (5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ジフェニルエーテルは、0.55 ミリモル、収率 22.1% であった。

得られた 4, 4' -ビス (5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た白色粉末を用いた。

合成例 8

4, 4' -ビス (5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル) ジフェニルエーテル合成

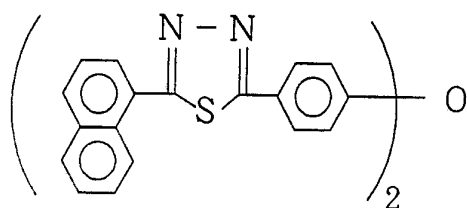
(1) N, N' -ジ (1 - ナフチル) ジフェニルエーテル - 4, 4' -ジカルボン酸ヒドラジドの合成

1 - ナフタレンカルボン酸ヒドラジド 1.86 g (10 ミリモル、ピリジン 20 ミリリットルの溶液にジフェニルエーテル - 4, 4' -ジカルボン酸ジクロリド 1.48 g (5 ミリモル) を水浴中で少量ずつ加え、10 時間加熱還流した。反応後、溶媒を減圧留去し、蒸留水 50 ミリリットルを注ぎ、生成した白色沈澱物を濾取した。得られた白色沈澱物を、水洗、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色の粉末 2.93 g (4.9 ミリモル) を得た。収率は、98% であった。

(2) 4, 4' -ビス (5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チア

ジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

(1) で得られたN, N'-ジ(1-ナフチル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸ジヒドラジド3.39 g (4ミリモル)をピリジン10ミリリットルに溶かし、五硫化二リン2.4 gを少量ずつ加えて、12時間加熱還流させた。反応後、エタノール4ミリリットルを加え、蒸留水を少量ずつ80ミリリットル加えて沈澱を発生させた。この混合液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した後、濾過により淡黄色の固形物1.0 gを得た。NMR及びMSの分析結果より、目的物は、1.7ミリモル、収率43%であった。得られた4, 4'-ビス(5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。
合成例 9

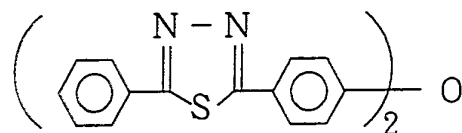
4, 4'-ビス(5-フェニル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

安息香酸ヒドラジド1.37 g (10ミリモル)をピリジン20ミリリットルに溶かした溶液に、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸ジクロリド1.48 g (5ミリモル)を少量ずつ加え、6時間加熱還流させた。放冷後、水浴中で冷却しながら五硫化二リン3.0 gを少量ずつ加えて、14時間加熱還流させた。反応後、エタノール5ミリリットルを加え、蒸留水を少量ずつ100ミリリットル加えて沈澱を発生させた。この混合液に水酸化ナトリウム水溶液

を加えて中和した後、反応溶液よりクロロホルムで抽出を行い、溶媒を留去して橙色の粘稠液を得た。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶解させ、不純物をろ別し、希塩酸で中和し淡黄色の粉末2.19gを得た。

NMR及びMSの分析結果より、目的物は、4.5ミリモル、収率90%であった。

得られた4,4'-ビス(5-フェニル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。

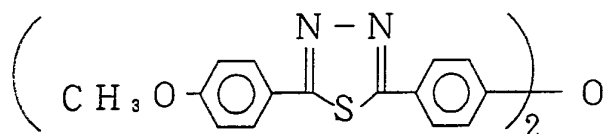
合成例10

4,4'-ビス(5-(p-メトキシフェニル)-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

1-ナフタレンカルボン酸ヒドラジドの代わりにp-メトキシ安息香酸ヒドラジドを用いた以外は、合成例8と同様にして反応および分離を行った。

NMR及びMSの分析結果より、目的物は、3.4ミリモル、収率68%であった。

得られた4,4'-ビス(5-(p-メトキシフェニル)-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。

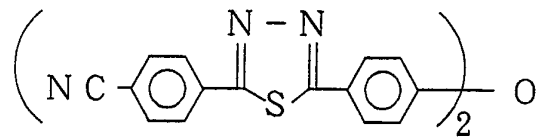
合成例 1 1

4, 4'-ビス(5-(p-シアノフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

1-ナフタレンカルボン酸ヒドラジドの代わりにp-シアノ安息香酸ヒドラジドを用いた以外は、合成例 8 と同様にして反応および分離を行った。

NMR 及び MS の分析結果より、目的物は、2.8 ミリモル、収率 54% であった。

得られた 4, 4'-ビス(5-(p-シアノフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。

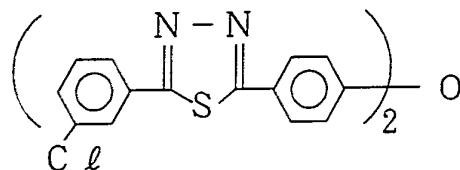
合成例 1 2

4, 4'-ビス(5-(m-クロロフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの合成

1-ナフタレンカルボン酸ヒドラジドの代わりにm-クロロ安息香酸ヒドラジドを用いた以外は、合成例 8 と同様にして反応および分離を行った。

NMR 及び MS の分析結果より、目的物は、3.3 ミリモル、収率 66% であった。

得られた 4, 4'-ビス(5-(m-クロロフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテルの構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。

合成例 13

4, 4'-オキシビス(p-(5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル)の合成

(1) 4, 4'-ビス(N-ナフトイル-4-ヒドラジノカルボニルフェニル)ビフェニルエーテルの合成

1-ナフタレンカルボン酸ヒドラジド1.86g(10ミリモル)、ピリジン20ミリリットルの溶液に4, 4'-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)ビフェニルエーテル2.23g(5ミリモル)を室温で少量ずつ加え、16時間加熱還流した。反応後、溶媒を減圧留去した後、蒸留水50ミリリットルを注ぎ、生成した白色沈澱を濾取した。得られた白色沈澱を水洗、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色の粉末3.43g(4.6ミリモル)を得た。収率は92%であった。

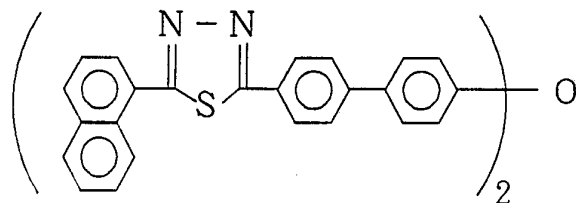
(2) 4, 4'-オキシビス(p-(5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル)の合成

合成例8(1)で得られたN, N'-ジ(1-ナフチル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸ジヒドラジドの代わりに合成例13(1)で得られた4, 4'-ビス(N-ナフトイル-4-ヒドラジノカルボニルフェニル)ビフェニルエーテル4ミリモルを用いた以外は、合成例8(2)と同様にして反応および分離を行った。

NMR及びMSの分析結果より、目的物は、2.88ミリモル、収

率72%であった。

得られた4,4'-オキシビス(p-(5-(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル)の構造式を次に示す。



素子作成には、さらに昇華精製を行って得た淡黄色粉末を用いた。

実施例1

膜厚100nmのITO透明電極が設けられているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm:HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、さらに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)200mgを入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに、4,4'-ビス〔2,2-ジ(4-tert-ブチルフェニル)ビニル〕ビフェニル(DTBPVBi)200mgを入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートに、4,4'-ビス(5-フェニル1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ジフェニルエーテル(合成例1:DPODBiE)200mgを入れ真空蒸着装置に取りつけた。

まず、真空層を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、TPDAの入った前記加熱ポートに通電し、220℃まで加熱して、蒸着速度0.1

～0.7 nm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚60 nmの正孔注入層を設けた。

次いで、DTBPVB iの入った前記加熱ポートに通電して315℃まで加熱して、蒸着速度0.1～0.3 nm/秒で上記正孔注入層上に蒸着し、膜厚30 nmの発光層を設けた。

さらに、DPODB i Eの入った前記加熱ポートに通電して290℃まで加熱して、蒸着速度0.1 nm/秒で上記発光層上に蒸着し、膜厚20 nmの電子注入層を設けた。

なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

次に、真空層をあけ電子注入層上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにはマグネシウム3 g、電子ビーム蒸着装置のろつぼにはインジウムを入れ、再度真空層を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して、蒸着速度2～3 nm/秒でマグネシウムを蒸着すると共に、同時に電子ビームによりインジウムを加熱し蒸着速度0.1～0.2 nm/秒でインジウムを蒸着し、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極とすることにより、目的とする有機EL素子を作成した。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流12.5ボルトを印加したところ電流密度160 mA/cm²の電流が流れ、青色の発光が得られた。この発光の最大波長は475 nm、輝度は1200 cd/m²、発光効率0.19ルーメン/Wであった。通電後24時間経ても電極表面の剝離や白濁化はなく、依然青色発光が認められた。

実施例 2～6

DPODB i Eの代わりに表1に記載の化合物を使用し、蒸着時

の加熱ボート温度を表1に記載の様に変更した以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成し評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

第1表

	オキサジア ゾール化合物	蒸着ボートの 温度 (°C)	印加電圧 (V)
実施例 2	合成例 2	1 2 5	1 5
実施例 3	合成例 3	2 8 7	1 5
実施例 4	合成例 4	3 2 8	1 2. 5
実施例 5	合成例 5	3 1 6	1 2. 5
実施例 6	合成例 6	2 8 0	1 2. 5

第1表 (続き)

	電流密度 (mA / cm ²)	発光輝度 (cd / m ²)	発光効率 (ルーメン / W)
実施例 2	1 0 5	2 0 4 0	0. 4 1
実施例 3	8 2	1 4 0 0	0. 3 6
実施例 4	8 7	8 2 0	0. 2 4
実施例 5	1 0 5	1 0 2 0	0. 2 4
実施例 6	8 8	1 2 4 0	0. 3 5

第1表 (続き)

	発光ピーク 波長 (nm)	電極の* ¹ 付着性	寿命* ² (時間)
実施例 2	477	良好	50時間以上
実施例 3	477	良好	50時間以上
実施例 4	475	良好	50時間以上
実施例 5	473	良好	24時間以上
実施例 6	475	良好	24時間以上

* 1 素子作製後、通電を行い発光を継続させ、消光状態になった時の電極表面を目視観察した。電極が白濁していない場合は良好、白濁している場合は不良とした。

* 2 素子作製後、通電を行い発光を継続させ、目視で発光が確認できなくなった時間を寿命とした。

実施例 7

DTBPVBiの代わりにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムを用い、DPODBiEの代わりに4,4'-ビス〔5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル〕ジフェニルエーテルを用いた以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流15ボルトを印加したところ電流密度 77 mA/cm^2 の電流が流れ、緑色の発光が得られた。この発光の最大波長は 510 nm 、輝度は 1390 cd/m^2 、発光効率 0.38 ルーメン/W であった。通電後24時間経ても電極表面の剥離や白濁化はなく、依然緑色発光が認められた。

実施例 8

TPDAの蒸着を省略し、DTBPVBiの代わりに4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニルを用い蒸着時の加熱ポート温度を240℃にした以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作成した。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流15ボルトを印加したところ電流密度112 mA/cm²の電流が流れ、青色の発光が得られた。この発光の最大波長は475 nm, 輝度は1680 cd/m², 発光効率0.31ルーメン/Wであった。通電後40時間経ても電極表面の剝離や白濁化はなく、依然青色発光が認められた。

実施例9～14

合成例1のDPOBiEの代わりに、第2表に記載のチアジアゾール化合物を用い、蒸着時条件を第2表に記載の温度および電圧に変更した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

第2表

	チアジアゾール 化合物	蒸着ポートの 温度(℃)	印可電圧 (V)
実施例9	合成例8	327	10
実施例10	合成例9	292	10
実施例11	合成例10	283	10
実施例12	合成例11	311	10
実施例13	合成例12	266	12.5
実施例14	合成例13	330	12.5

第 2 表 (続き)

	電流密度 (m A / c m ²)	発光輝度 (c d / m ²)	発光効率 (ル - メン / W)
実施例 9	4 2	1 3 8 0	1. 0 3
実施例 1 0	6 8	1 8 8 0	0. 8 7
実施例 1 1	5 3	8 4 0	0. 3 9
実施例 1 2	7 6	1 0 5 0	0. 3 1
実施例 1 3	4 3	9 9 0	0. 2 7
実施例 1 4	4 4	1 6 1 0	0. 7 7

第 2 表 (続き)

	発光ピーク波長 (n m)	電極の 付着性	寿命 (時間)
実施例 9	4 7 5	良好	50時間以上
実施例 1 0	4 7 5	良好	50時間以上
実施例 1 1	4 7 7	良好	50時間以上
実施例 1 2	4 7 5	良好	24時間以上
実施例 1 3	4 7 6	良好	24時間以上
実施例 1 4	4 7 7	良好	50時間以上

比較例 1

D P O D B i E の代わりに市販の 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールを用い蒸着時の加熱ポート温度を 1 6 5 ° C にした以外は、実施例 6 と同様の方法で有機 E L 素子を作成した。

この素子の I T O 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流 1 5 ボルトを印加したとこ

る電流密度 90 mA/cm^2 の電流が流れ、青色の発光が得られた。この発光の最大波長は 475 nm 、輝度は 500 cd/m^2 、発光効率 0.1 ルーメン/W であった。通電後電極表面の剝離はなかったが、2.5 時間で完全に消光した。

比較例 2

DPODBiE の代わりに 4, 4'-ビス〔5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル〕ジフェニルを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作成した。

この素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流 15 ボルトを印加したところ電流密度 100 mA/cm^2 の電流が流れ、青緑色の発光が得られた。この発光の最大波長は 487 nm 、輝度は 650 cd/m^2 、発光効率 0.14 ルーメン/W であった。通電後 8.5 時間で完全に消光した。

電子注入層にこの化合物を用いた場合は、エキサイプレックスを形成し、本発明の有機 EL 素子が目的とする青色発光を得ることができなかった。

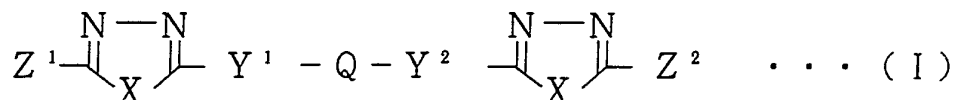
産業上の利用可能性

上の如く、本発明の有機 EL 素子は、高輝度、高い発光効率、長寿命を有するものである。

したがって、本発明の有機 EL 素子は、化学工業において有効に利用することができる。

請 求 の 範 囲

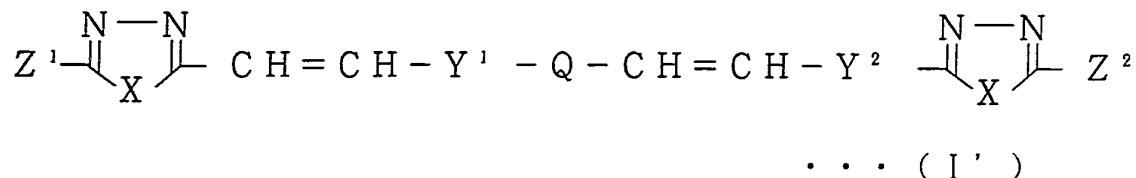
(1) 一般式 (I)



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ無置換芳香族基又は炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルキルオキシ基、シアノ基、塩素、臭素あるいはフッ素を有する芳香族基を示し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ無置換又は炭素数 1～5 のアルキル基を有する芳香族基を示し、 Q は $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示す。 X は $-O-$ 又は $-S-$ を示す。)

で表される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 一般式 (I')



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ無置換芳香族基又は炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルキルオキシ基、シアノ基、塩素、臭素あるいはフッ素を有する芳香族基を示し、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ無置換又は炭素数 1～5 のアルキル基を有する芳香族基を示し、 Q は $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示す。 X は $-O-$ 又は $-S-$ を示す。)

で表される化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 請求項 1 記載の化合物を、一对の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層及び陰極をこの順序

に積層してなる請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 陽極, 発光層, 電子注入層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6) 請求項 2 記載の化合物を、一対の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

(7) 陽極, 正孔注入層, 発光層, 電子注入層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(8) 陽極, 発光層, 電子注入層及び陰極をこの順序に積層してなる請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(9) 電子注入層が、請求項 1 記載の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

(10) 電子注入層が、請求項 2 記載の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00835

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C09K11/06, H05B33/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C09K11/00, 11/06, H05B33/14, H01L33/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1992	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1992	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, A, 2-216791 (Pioneer Electronic Corp.), August 29, 1990 (29. 08. 90), (Family: none)	1-2
A	SU, A, 691478 (B. M. Krasovitskii et al.), October 15, 1979 (15. 10. 79), (Family: none)	1-10
P	JP, A, 3-176993 (Seiko Epson Corp.), July 31, 1991 (31. 07. 91), (Family: none)	1-10
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
September 3, 1992 (03. 09. 92)	September 29, 1992 (29. 09. 92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 92/ 00835

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ C09K11/06, H05B33/14		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C09K11/00, 11/06 H05B33/14, H01L33/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1925-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-216791 (バイオエア株式会社), 29. 8月. 1990 (29. 08. 90) (ファミリーなし)	1-2
A	SU, A, 691478 (B. M. Krasovitskii et al), 15. 10月. 1979 (15. 10. 79) (ファミリーなし)	1-10
P	JP, A, 3-176993 (セイコーエプソン株式会社), 31. 7月. 1991 (31. 07. 91) (ファミリーなし)	1-10
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」先行文献ではあるが、国際出願日以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日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
03. 09. 92	29.09.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 6 9 - 1 7
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	小 澤 菊 雄