

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年7月10日 (10.07.2008)

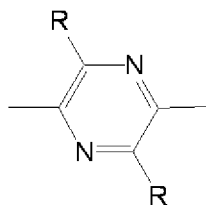
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/081852 A1

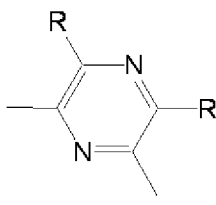
- (51) 国際特許分類: \bar{N} 3050031 茨城県つくば市吾妻4-16-4-308 Ibaraki (JP).
C08L 65/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08K 5/3432 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/075068
- (22) 国際出願日: 2007年12月27日 (27.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2006-351847
 2006年12月27日 (27.12.2006) JP
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); \bar{N} 1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LV, MC, MT, 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).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; \bar{N} 1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). サメイション株式会社 (SUMATION CO., LTD.) [JP/JP]; \bar{N} 1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋野 喜彦 (AKINO, Nobuhiko) [JP/JP]; \bar{N} 3430807 埼玉県越谷市赤山町4-9-1-A-317 Saitama (JP). デルベック フレデリック (DELBECQ, Frederic) [FR/JP];
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING ELEMENT COMPRISING THE COMPOSITION

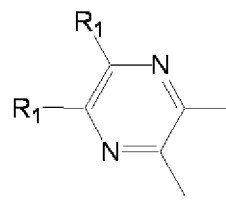
(54) 発明の名称: 組成物及び該組成物を含む発光素子



(1)



(2)



(3)

(57) Abstract: Disclosed is a composition comprising a compound having a pyrazine ring structure and a phosphorescent compound, wherein the compound having a pyrazine ring structure has a pyrazine ring structure represented by the general formula (1), (2) or (3). (1) (2) (3) wherein R and R₁ independently represent a hydrogen atom or a univalent group and multiple R's and multiple R₁'s may be the same as or different from one another. Also disclosed is a polymer having a residue derived from the phosphorescent compound and the pyrazine ring structure.

(57) 要約: ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含む組成物、特に、前記ピラジン環構造を有する化合物が、下記一般式(1)、(2)又は(3): (式中、R及びR₁はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の基を表す。複数存在するR及びR₁は、同一であっても異なってもよい。)で表されるピラジン環構造を有するものである組成物、並びに前記燐光発光性化合物の残基と前記ピラジン環構造とを有する高分子。

WO 2008/081852 A1

明 細 書

組成物及び該組成物を含む発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、ピラジン環構造を有する化合物と燐光発光性化合物とを含む組成物、及び該組成物を含む発光素子に関する。

背景技術

[0002] 発光素子の発光層に用いる発光材料として、三重項励起状態からの発光を示す化合物(以下、「燐光発光性化合物」ということがある。)を発光層に用いた素子は発光効率が高いことが知られている。燐光発光性化合物を発光層に用いる場合、通常は、該化合物をマトリックスに添加してなる組成物を発光材料として用いる。前記マトリックスとしては、塗布によって薄膜が形成できる点で、ポリビニルカルバゾールのような高分子が好適に使用できる(特許文献1)。しかし、このような高分子は、最低非占分子軌道(以下、「LUMO」ということがある。)が高いため、電子を注入しにくいという問題がある。

一方、ポリフルオレン等の共役系高分子は、LUMOが低いため、これをマトリックスとして用いると、比較的容易に電子を注入できる。しかし、このような共役系高分子は、最低三重項励起エネルギーが小さいために、特に緑色よりも短波長発光のためのマトリックスとしての使用には適さず、例えば、共役系高分子であるポリフルオレンと三重項発光化合物とからなる発光材料は、発光効率が低い(特許文献2、非特許文献1)。

[0003] 特許文献1:特開2002-50483号公報

特許文献2:特開2002-241455号公報

非特許文献1:APPLIED PHYSICS LETTERS, 80, 13, 2308(2002)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明の目的は、発光素子等の作製に用いた場合、発光効率が優れる発光材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ピラジン環構造を有する化合物と燐光発光性化合物とを含む組成物が、上述の問題を解決することを見出し、本発明をなすに至った。

即ち、本発明は第一に、ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含む組成物を提供する。

本発明は第二に、前記燐光発光性化合物の残基と前記ピラジン環構造とを有する高分子を提供する。

本発明は第三に、前記組成物又は前記高分子を含む発光性薄膜、有機半導体薄膜及び発光素子を提供する。

本発明は第四に、前記発光素子を備えた面状光源、セグメント表示装置及びドットマトリクス表示装置、該発光素子を備えた照明、並びに該発光素子をバックライトとして備えた液晶表示装置を提供する。

発明の効果

[0006] 本発明の組成物等は、発光効率が高い。したがって、本発明の組成物等を発光素子等の作製に用いた場合、発光効率が優れた発光素子が得られる。また、本発明の組成物等は、短波長の緑色又は青色の発光において、比較的優れた発光性を有する。これは、本発明の組成物に含まれる化合物、本発明の高分子のLUMOが低いため、比較的電子を注入し易く、かつ、最低三重項励起エネルギーが大きいためと考えられる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

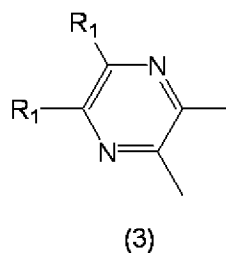
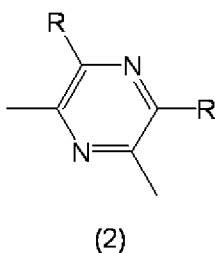
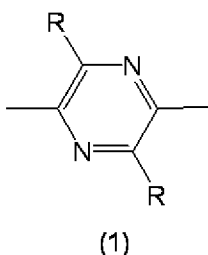
<組成物>

本発明の組成物は、ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含むものである。前記ピラジン環構造とは、置換基を有していてもよいピラジンから1～4個の水素原子を取り除いてなる基を意味する。

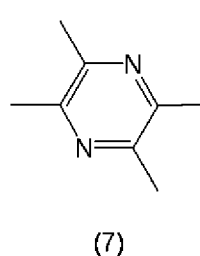
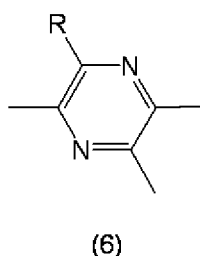
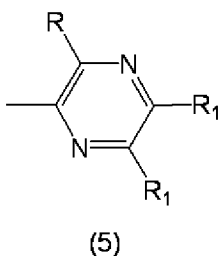
[0008] 前記ピラジン環構造としては、例えば、下記一般式(1)～(3)、(5)～(7)で表される構造、後述の(A-1)、(A-2)で表される構造が挙げられる。

[0009] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、下記一般式(1)～(3)、(5)～(7)：

[化1]



[化2]



(式中、R及びR₁はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の基を表す。複数存在するR及びR₁は、同一であっても異なってもよい。)

で表されるピラジン環構造を有する高分子である場合には、該ピラジン環構造を主鎖及び／又は側鎖に有する高分子化合物であることが好ましい。なお、1分子中に有する該ピラジン環構造は、少なくとも一種である。

[0010] 前記式(1)～(3)、(5)、(6)中、R及びR₁はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の基を表し、好ましくは複数存在するR(又はR₁)の少なくとも一つが1価の基であり、より好ましくは複数存在するR(又はR₁)のすべてが1価の基である。

[0011] 前記1価の基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換基を有してもよいアリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換基を有してもよい1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を

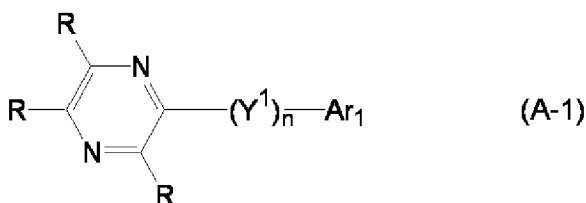
有してもよい1価の複素環基である。なお、N価の複素環基(Nは1又は2)とは、複素環式化合物からN個の水素原子を取り除いてなるものである。なお、1価の複素環基としては、1価の芳香族複素環基が好ましい。

[0012] 前記式(1)～(3)、(5)、(6)で表されるピラジン環構造が、結合手の位置で、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよい1価の複素環基、置換基を有してもよいアリーレン基、置換基を有してもよい2価の複素環基等の環構造と結合している部分構造においては、前記式(1)～(3)、(5)、(6)中、前記Rの少なくとも1つが、水素原子以外の原子の総数が3以上の1価の基であることが好ましく、5以上の1価の基であることがより好ましく、7以上の1価の基であることがさらに好ましく、10以上の1価の基であることが特に好ましい。

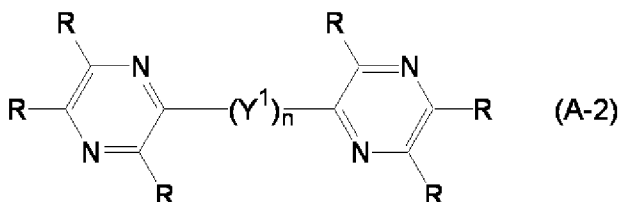
[0013] また、R及びR₁の少なくとも一方が、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいヘテロアリアル基であることも好ましく、Rの少なくとも1つが、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいヘテロアリアル基であることも好ましい。

[0014] 前記ピラジン環構造を有する化合物としては、下記一般式(A-1)又は(A-2)：

[化3]



[化4]



(式中、Y¹は、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^c)-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R^d)(R^e)-$ 、 $-P(R^f)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ を表す。nは0～5の整数である。Ar₁は置換基を有してもよい1価のアリアル基又は置換基を有してもよい1価の複素環基を表す。Y¹が複数存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい

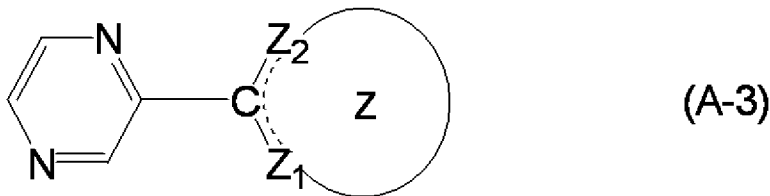
。R^a～R^fはそれぞれ独立に、水素原子又は1価の基を表す。Rは前記と同じ意味を有する。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。）

で表される化合物の残基を有する化合物も挙げられる。なお、1分子中に有する該ピラジン環構造は、少なくとも一種である。

[0015] R^a～R^fで表される1価の基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0016] なお、発光効率の観点からは、前記ピラジン環構造を有する化合物は、下記一般式(A-3)：

[化5]



(式中、Z環は、炭素原子、Z₁及びZ₂を含む環状構造である。Z₁及びZ₂はそれぞれ独立に、-C(H)=又は-N=を表す。)

で表される化合物の残基以外のピラジン環構造を有することが好ましい。

[0017] 前記式(A-3)中、前記環状構造としては、置換基を有していてもよい芳香環、置換基を有していてもよい非芳香環が挙げられ、具体的には、ベンゼン環、複素環、脂環式炭化水素環、これらの環が複数縮合してなる環、これらの環の水素原子の一部が置換されたもの等が挙げられる。

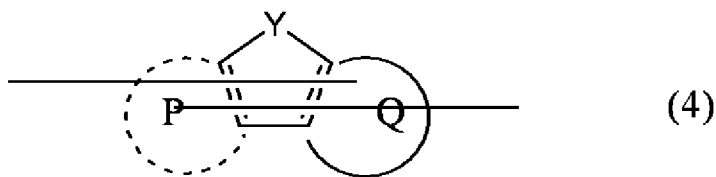
[0018] 前記式(A-1)～(A-3)で表される化合物の残基とは、該化合物における水素原子の一部又は全部を取り除いてなる基を意味する。

[0019] 前記ピラジン環構造を有する化合物は、その他の部分構造を含んでいてもよい。その他の部分構造の種類は、それが末端に存在するか否かによって異なる。他の部分構造が末端に存在する場合は、該他の部分構造は、安定な1価の基であるが、合成の容易さ等の観点から、前記R及びR₁に含まれる1価の置換基又は水素原子が好ま

しい。他の部分構造が末端に存在しない場合は、該他の部分構造は、安定な多価の基であるが、LUMOのエネルギーレベルの点で、共役する性質の多価の基が好ましい。このような基として、具体的には、2価の芳香族基、3価の芳香族基が挙げられる。ここで、芳香族基とは、芳香族性を示す有機化合物から誘導される基である。そのような芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基等が挙げられる。

[0020] 前記ピラジン環構造を有する化合物が高分子である場合には、該化合物に含まれていてもよい好ましい他の部分構造の一つとして、下記式(4)：

[化6]



で表される構造が挙げられる。

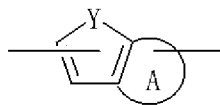
[0021] 前記式(4)で表される構造は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーール基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ基、アリーールアルキルチオ基、アリーールアルケニル基、アリーールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。

[0022] 前記式(4)中、P環及びQ環はそれぞれ独立に芳香環を示すが、P環は存在してもしなくてもよい。2つの結合手は、P環が存在する場合は、それぞれP環又はQ環上に存在し、P環が存在しない場合は、それぞれYを含む5員環若しくは6員環上又はQ環上に存在する。また、前記P環、Q環、Yを含む5員環若しくは6員環は、その環上に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーール基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ基、アリーールアルキルチオ基、アリーールアルケニル基、アリーールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群

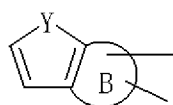
から選ばれる置換基を有していてもよい。Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-B(R_1)-$ 、 $-Si(R_2)(R_3)-$ 、 $-P(R_4)-$ 、 $-PR_5(=O)-$ 、 $-C(R_6)(R_7)-$ 、 $-N(R_8)-$ 、 $-C(R_9)(R_{10})-C(R_{11})(R_{12})-$ 、 $-O-C(R_{13})(R_{14})-$ 、 $-S-C(R_{15})(R_{16})-$ 、 $-N-C(R_{17})(R_{18})-$ 、 $-Si(R_{19})(R_{20})-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-Si(R_{25})(R_{26})-$ 、 $-C(R_{27})=C(R_{28})-$ 、 $-N=C(R_{29})-$ 又は $-Si(R_{30})=C(R_{31})-$ を表す。ここで、 $R_1 \sim R_{31}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を表す。この中では、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基がより好ましく、アルキル基、アリール基が特に好ましい。

[0023] 上記式(4)で表される構造としては、下記式(4-1)、(4-2)又は(4-3)：

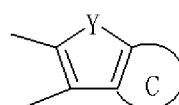
[化7]



(4-1)



(4-2)

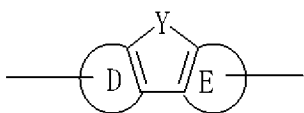


(4-3)

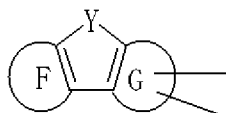
(式中、A環、B環、及びC環はそれぞれ独立に芳香環を示す。式(4-1)、(4-2)及び(4-3)は、それぞれ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。Yは前記と同じ意味を表す。)

で表される構造、及び下記式(4-4)又は(4-5)：

[化8]



(4-4)



(4-5)

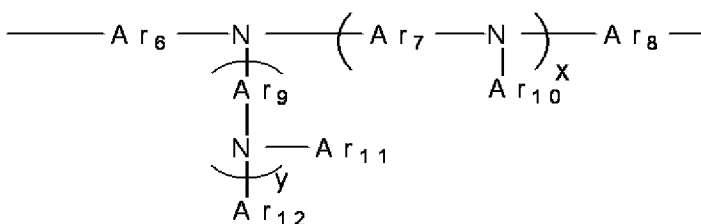
(式中、D環、E環、F環及びG環はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい芳香環を表す。Yは前記と同じ意味を表す。)

で表される構造が挙げられる。上記式(4-4)、(4-5)中、Yは、炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子であることが、より高い発光効率を得るという点で好ましい。

[0024] 上記式(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)及び(4-5)中、A環、B環、C環、D環、E環、F環及びG環はそれぞれ独立に芳香環を示す。該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ビピリジン環、フェナントロリン環、キノリン環、イソキノリン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環等の複素芳香環が挙げられる。

[0025] 前記ピラジン環構造を有する化合物が高分子である場合には、該化合物に含まれていてもよい好ましい他の部分構造の一つとして、以下の式で表される基が挙げられる。

[化9]



(式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 及び Ar_9 はそれぞれ独立に、アリーレン基又は2価の複素環基を示す。 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} はそれぞれ独立に、アリーール基又は1価の複素環基を示す。 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、及び Ar_{10} は置換基を有していてもよい。 x 及び y はそれぞれ独立に、0又は1であり、 $0 \leq x+y \leq 1$ である。)

[0026] 本発明において、「高分子」は、同じ構造単位(繰返し単位)が少なくとも2つ以上化合物中に存在するものを意味する。前記ピラジン環構造を有する化合物が高分子である場合、該化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、成膜性の観点から、 3×10^2 以上が好ましく、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$ がより好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ がさらに好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ が特に好ましい。

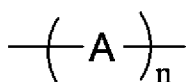
[0027] 前記ピラジン環構造を有する化合物は、広い発光波長領域にて用いることができるが、該化合物の最低三重項励起エネルギー(以下、「 T_1 エネルギー」ともいう。)が2.7eV以上であることが好ましく、2.8eV以上であることがより好ましく、2.9eV以上であることがさらに好ましく、3.0eV以上であることがとりわけ好ましく、3.1eV以上であることが特に好ましい。また、通常、上限は5.0eVである。

[0028] 前記ピラジン環構造を有する化合物の最低非占有分子軌道(LUMO)のエネルギーレベルは、LUMOのエネルギーレベルの絶対値が2.1eV以上であることが好ましく、2.2eV以上であることがさらに好ましく、2.3eV以上であることがより好ましく、2.4eV以上であることが特に好ましい。また、通常、上限は4.0eVである。

[0029] 本明細書において、前記 T_1 エネルギー、LUMOのエネルギーレベルの値は、計算科学的手法にて算出した値である。本明細書において、計算科学的手法として、量子化学計算プログラムGaussian03を用い、HF(Hartree-Fock)法により、基底状態の構造最適化を行い、該最適化された構造において、B3P86レベルの時間依存密度汎関数法を用いて、 T_1 エネルギー、LUMOのエネルギーレベルの値を算出した。その際、基底関数として6-31g*を用いた。

[0030] 前記ピラジン環構造を有する化合物が高分子である場合であって、該化合物を構成する繰返し単位が1種類のときには、該単位をAとすると、該化合物は、下記式:

[化10]



(式中、 n は重合数を表す。)

で表される。ここで、 $n=1, 2$ 及び 3 の構造に対してLUMOのエネルギーレベルを算出し、算出されたLUMOのエネルギーレベルを $(1/n)$ の関数として線形近似した場合の $n=\infty$ の値を、該化合物のLUMOのエネルギーレベルと定義する。 T_1 エネルギーについても同様に定義する。

[0031] 前記ピラジン環構造を有する化合物が高分子である場合であつて、該化合物を構成する繰り返し単位が複数存在するときには、存在するすべての場合の中で最低の T_1 エネルギーを該化合物の T_1 エネルギーと定義する。LUMOのエネルギーレベルは、最低の T_1 エネルギーを与える構造におけるLUMOのエネルギーレベルと定義する。

[0032] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、上記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表されるピラジン環構造を含む場合には、該ピラジン環構造に隣接する少なくとも2個の π 共役電子を有する部分構造が存在することが好ましい。上記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表されるピラジン環構造と、該ピラジン環構造に隣接する少なくとも2個の π 共役電子を有する(他の)部分構造との間の二面角は、通常、 20° 以上であり、好ましくは 30° 以上、より好ましくは 40° 以上、さらに好ましくは 50° 以上、とりわけ好ましくは 60° 以上、特に好ましくは 70° 以上である。

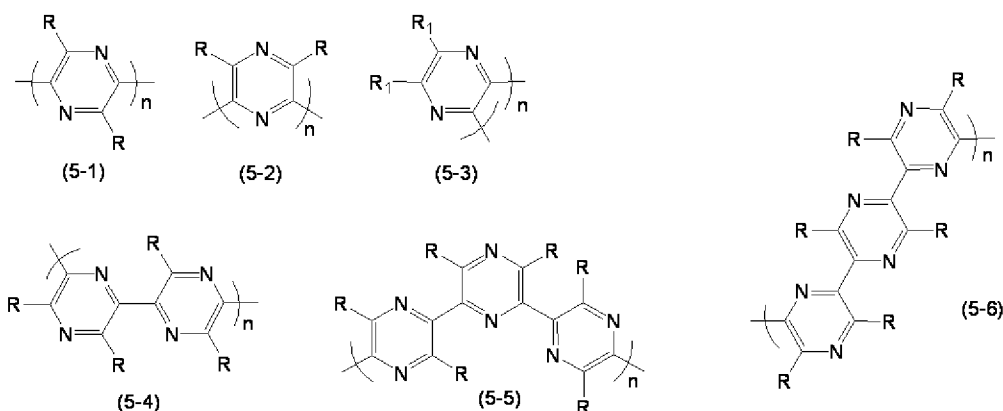
[0033] ここで、本発明における二面角とは、基底状態における最適化構造から算出される角度を意味する。二面角は、前記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表されるピラジン環構造において、少なくとも2個の π 共役電子を有する部分構造との結合位置にある炭素原子(a_1)とそれに隣接する炭素原子(a_2)、及び該ピラジン環構造と結合している構造の結合位置にある原子(a_3)とそれに隣接する原子(a_4)で定義される。ここで、原子の組み合わせ(a_1, a_2, a_3, a_4)が複数選択可能な場合は、すべての場合について二面角を算出し、その中で絶対値が最低の値を二面角とする。原子(a_3)及び(a_4)は π 共役電子を有する原子であつても、有しない原子であつてもよいが、好ましくは π 共役電子を有する原子であり、より好ましくは、炭素原子、窒素原子、珪素原子、リン原子である。本明細書においては、計算科学的手法により求められる該構造の基底状態における最適化構造(即ち、該構造の生成エネルギーが最小とな

る構造)から算出する。

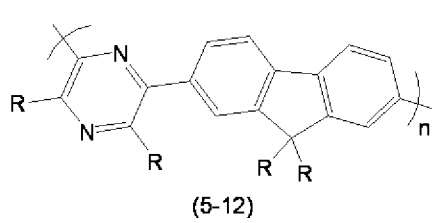
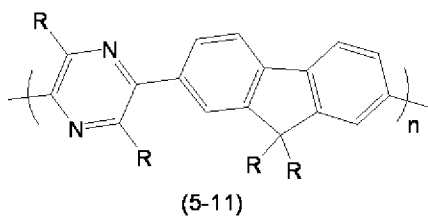
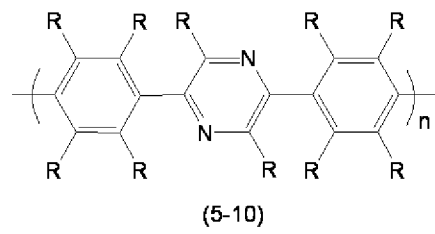
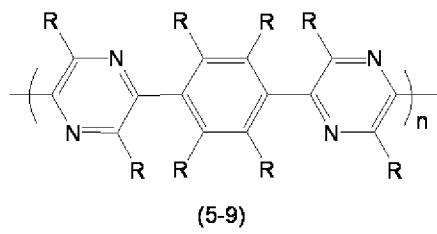
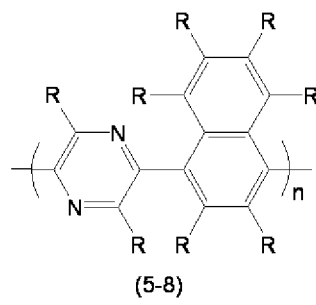
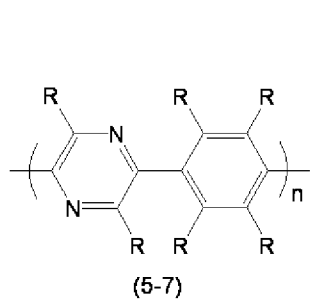
[0034] 前記ピラジン環構造を有する化合物の好ましいものとしては、繰り返し単位が上記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表される構造である高分子や、上記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表される構造に加え、芳香環、ヘテロ原子を含有する5員環以上の複素環、芳香族アミン、及び上記一般式(4)で表される構造から選ばれる構造のいずれかを含む高分子が挙げられる。また、前記ピラジン環構造を有する化合物としては、以下の式(5-1)～(5-26)で表される高分子が挙げられる。

[0035] 下式(5-1)～(5-26)中、Rは水素原子又は置換基を表す。Rの置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アリールアルケニル基、アリールエチニル基、置換カルボキシ基、シアノ基が例示される。複数個のRは同一であっても異なってもよい。Rとしては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、1価の複素環基がより好ましい。

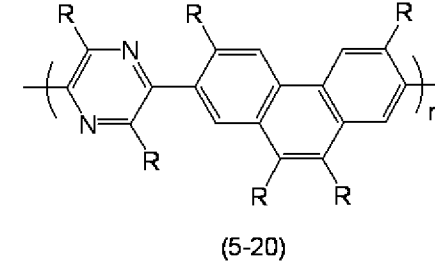
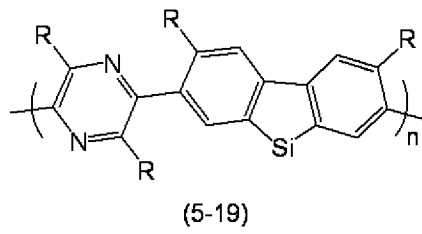
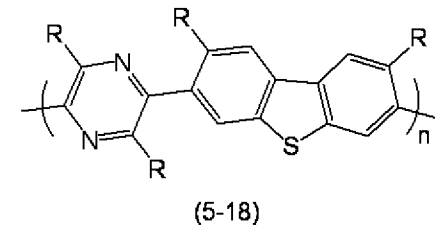
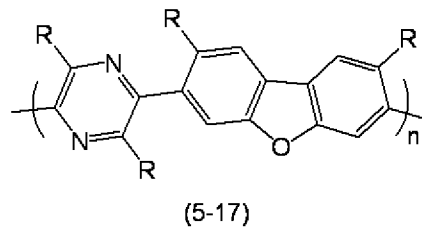
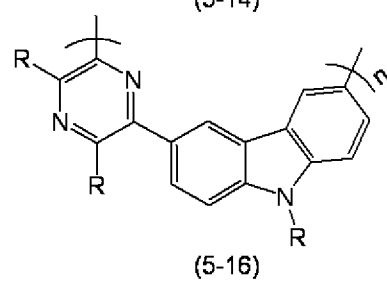
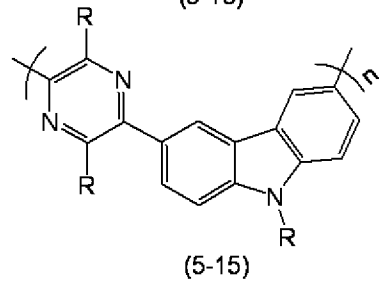
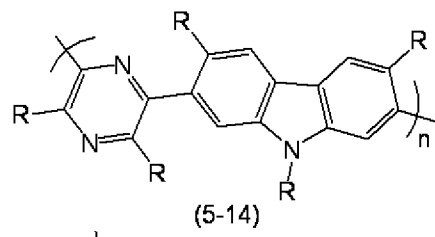
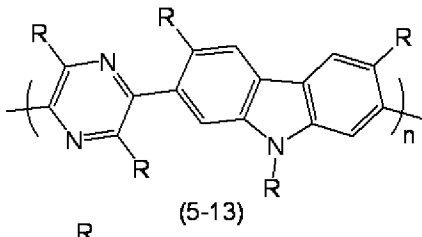
[化11]



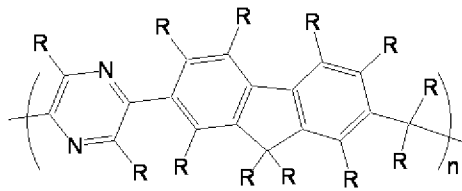
[化12]



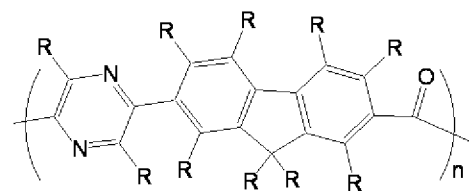
[化13]



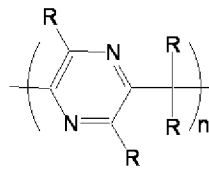
[化14]



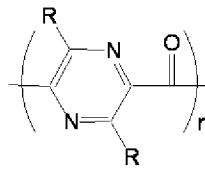
(5-21)



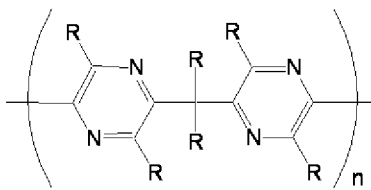
(5-22)



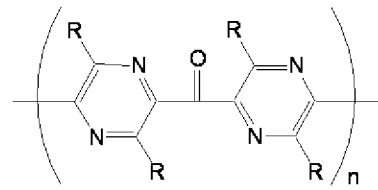
(5-23)



(5-24)



(5-25)

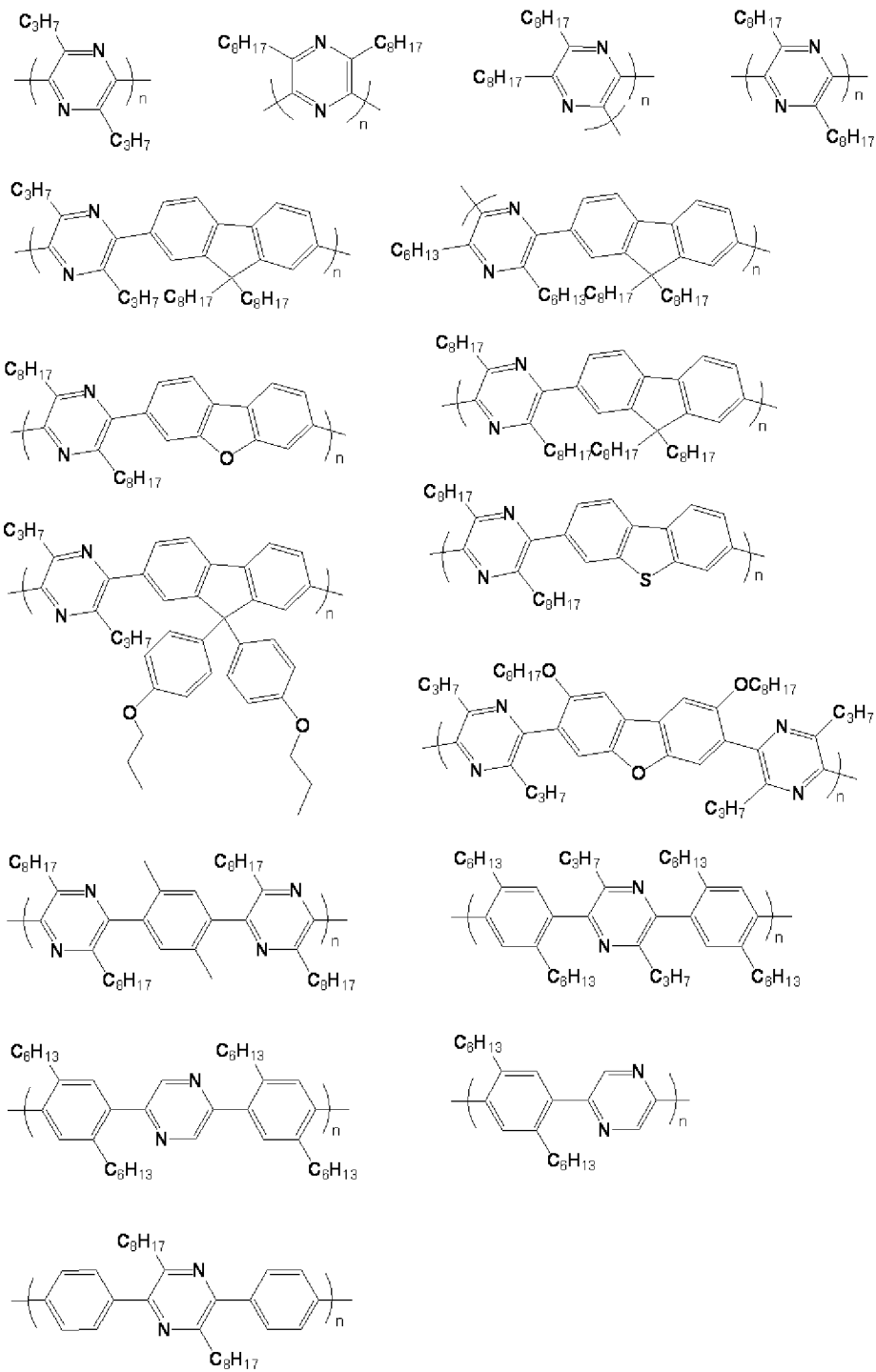


(5-26)

(式中、 n は重合数を表す。Rは、前記と同じ意味を有する。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。)

[0036] また、前記ピラジン環構造を有する化合物の具体的な構造としては、以下の高分子が挙げられる。

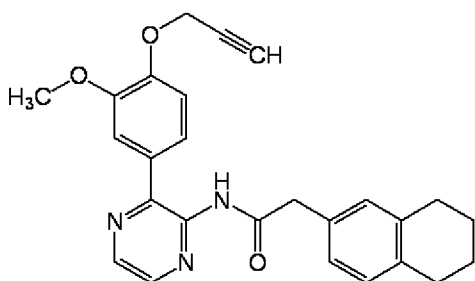
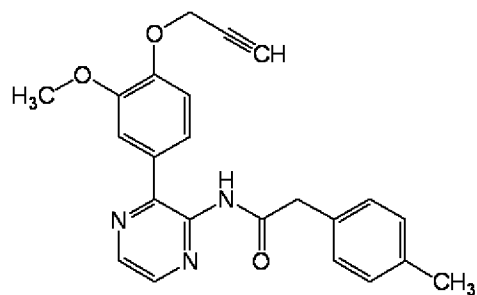
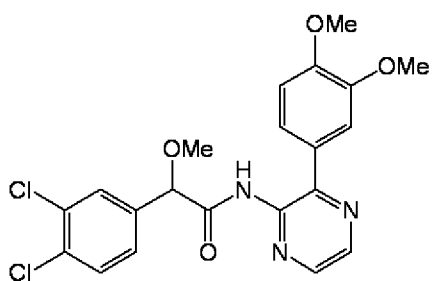
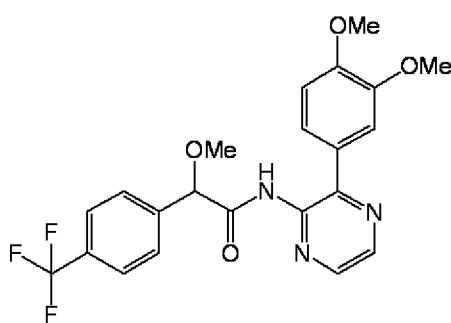
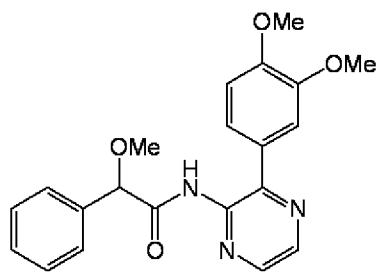
[化15]



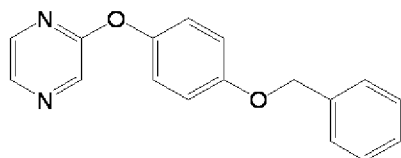
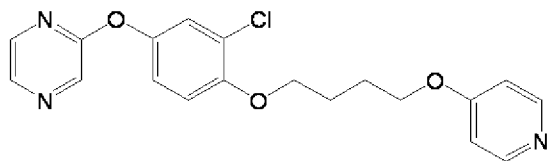
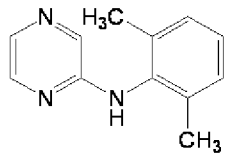
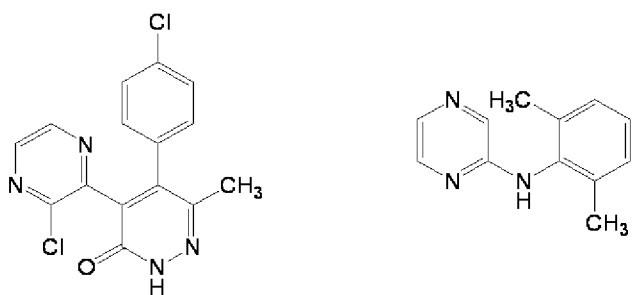
(式中、nは重合数を表す。)

[0037] 前記ピラジン環構造を有する化合物としては、以下の化合物も挙げることができる。

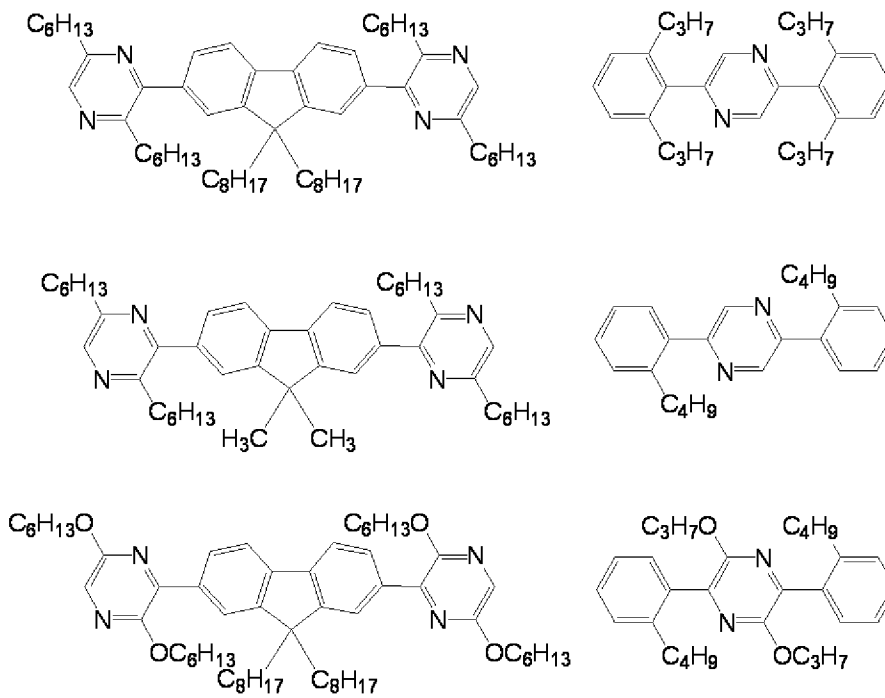
[化16]



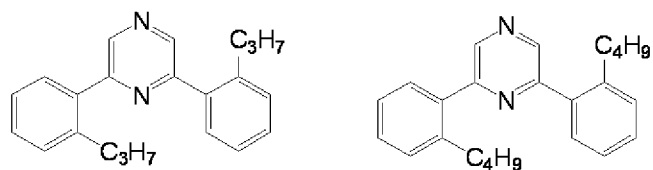
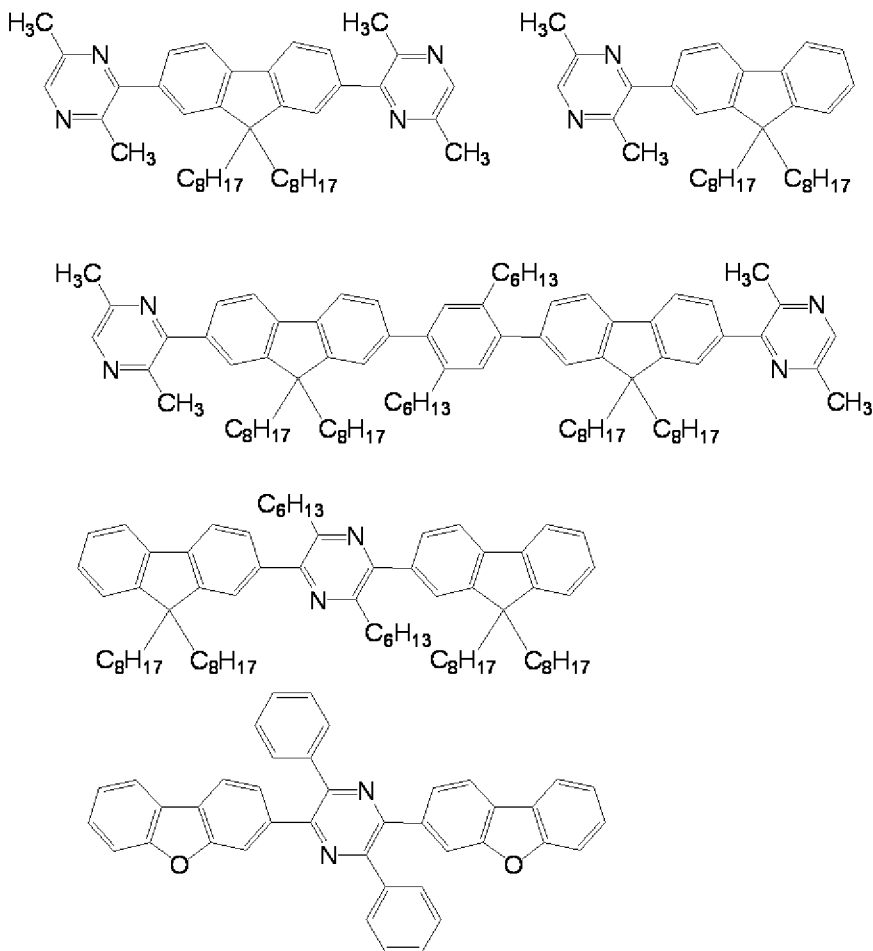
[化17]



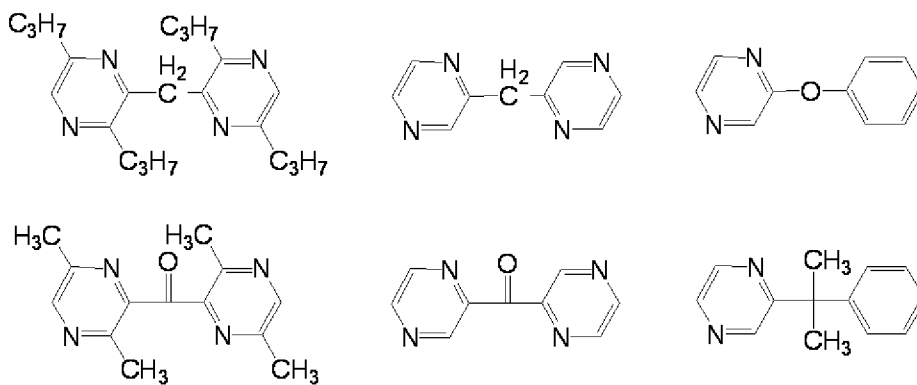
[化18]



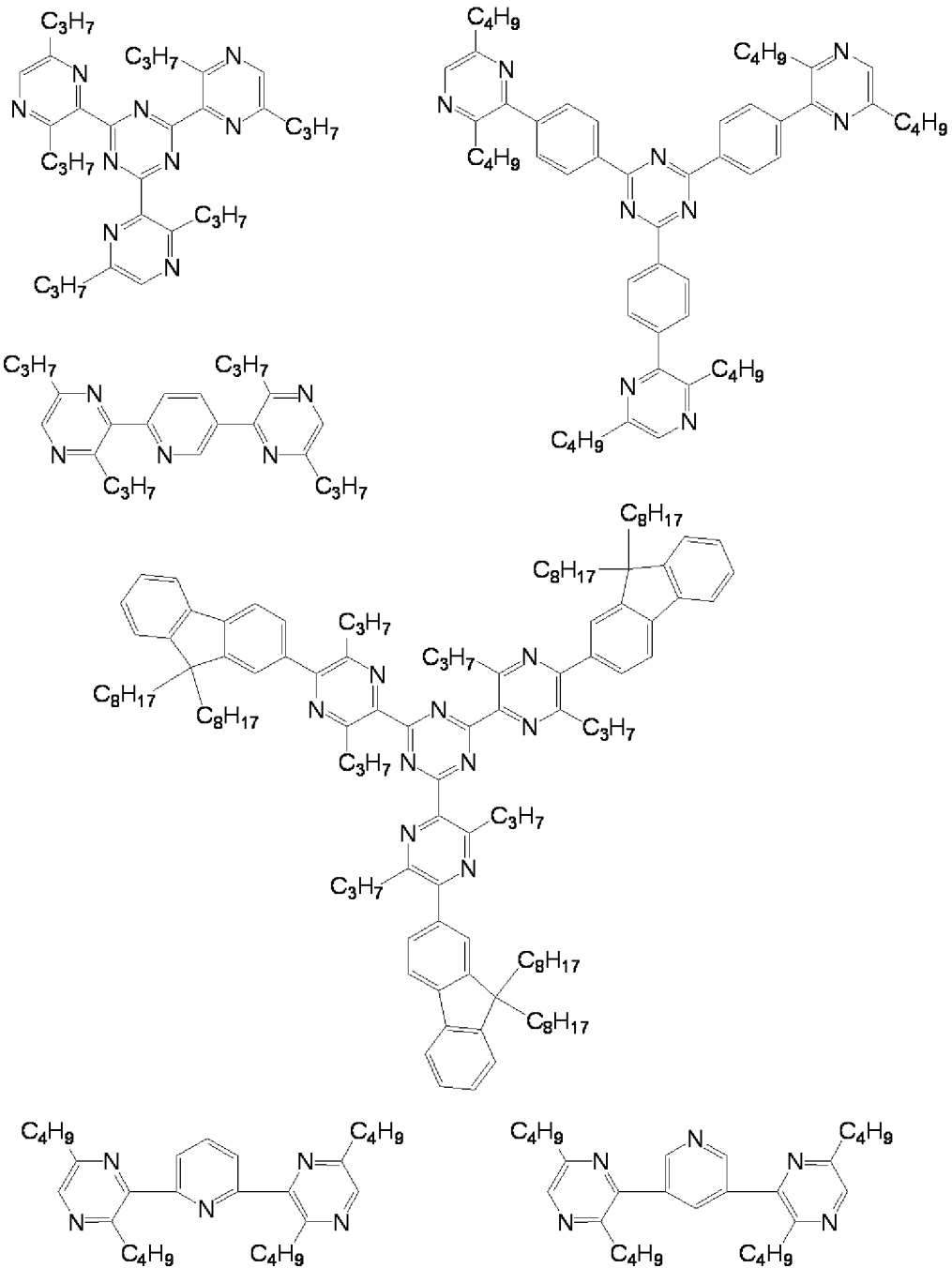
[化19]



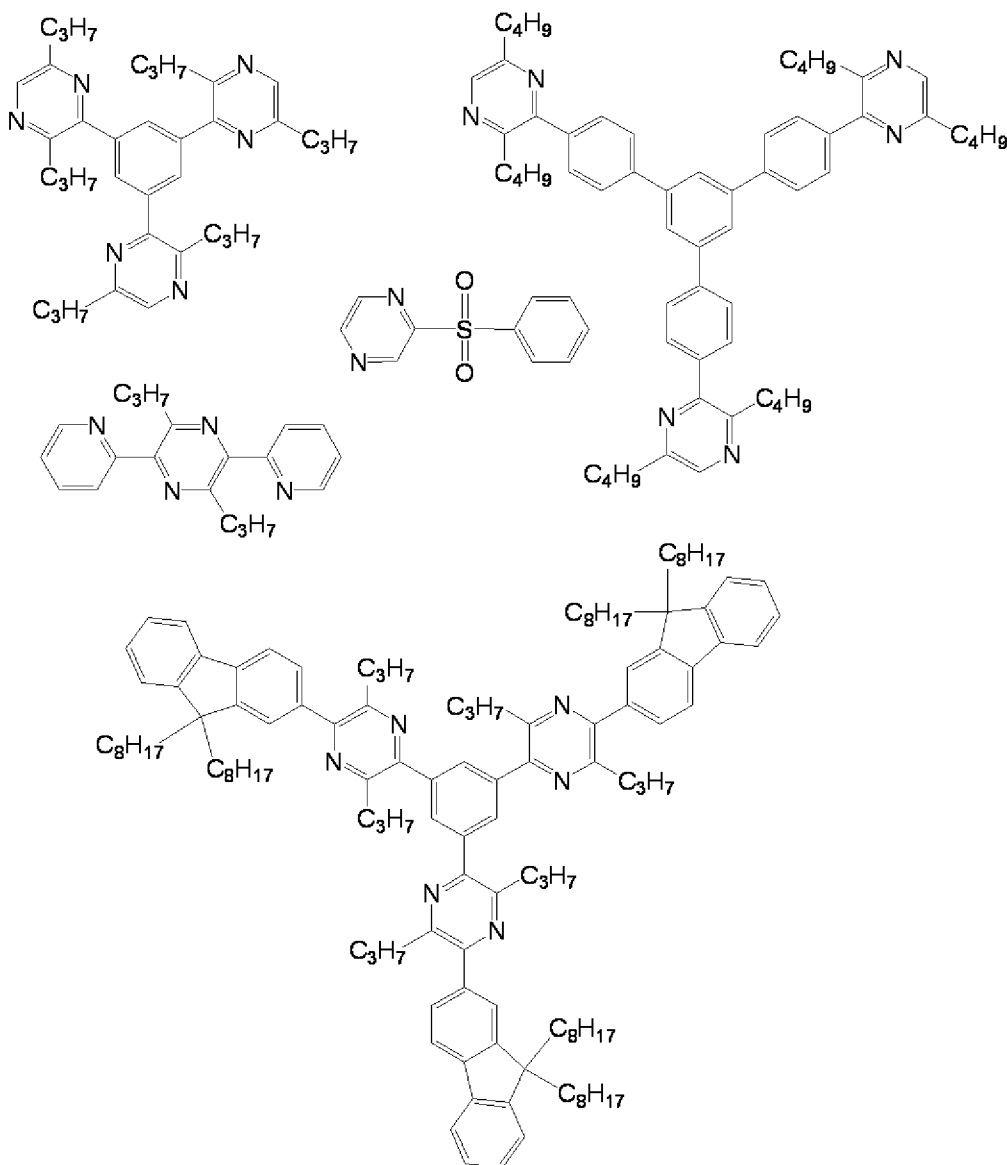
[化20]



[化21]



[化22]



[0038] 前記燐光発光性化合物としては、三重項発光錯体等の公知のものが使用できる。例えば、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものが挙げられる。これらは、Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE -Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and DevicesIV), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Inorg. Chem., (2003), 42, 8609、Inorg. Chem., (2004), 43, 6513、Journal of the SID 11/1, 161 (2003)、WO2002/066552、WO2004/020504、WO2004/020448等が開示されている。中でも、金属錯体の最高占有分子軌道(HOMO)における、中心金属の最外殻d軌道の軌道係数の2乗の和が、全原子軌道係数の2乗の

和において占める割合が1/3以上であることが、高発光効率を得る観点で好ましい。例えば、中心金属が第6周期に属する遷移金属である、オルトメタル化錯体等が挙げられる。

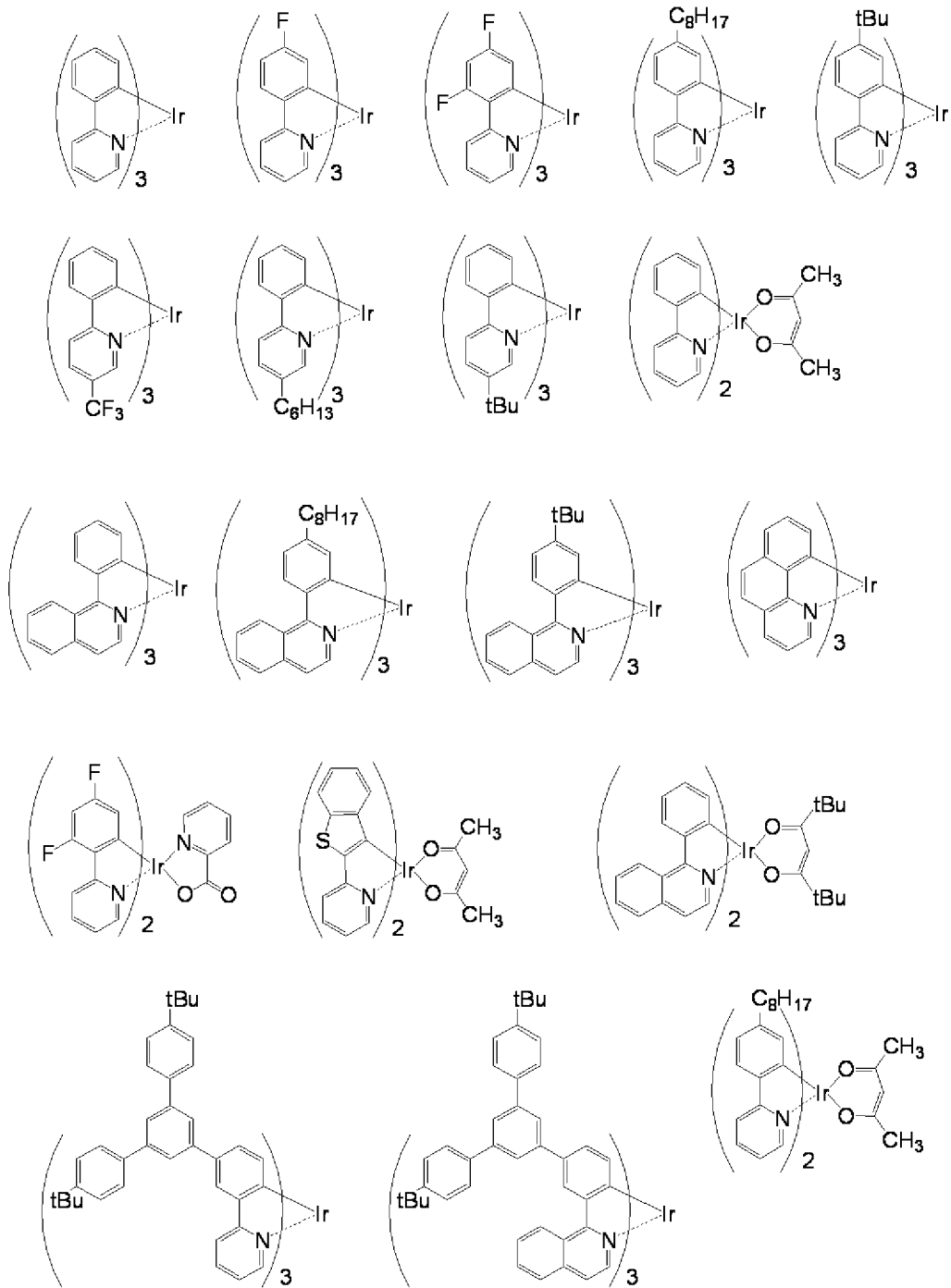
[0039] 前記三重項発光錯体の中心金属としては、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、一重項状態と三重項状態間の項間交差を起し得る金属であり、例えば、金、白金、イリジウム、オスmium、レニウム、タングステン、ユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウム、イットリビウムの原子が挙げられるが、好ましくは、金、白金、イリジウム、オスmium、レニウム、タングステンの原子であり、より好ましくは、金、白金、イリジウム、オスmium、レニウムの原子であり、さらに好ましくは、金、白金、イリジウム、レニウムの原子であり、特に好ましくは、白金及びイリジウムの原子である。

[0040] 前記三重項発光錯体の配位子としては、8-キノリノール及びその誘導体、ベンゾキノリノール及びその誘導体、2-フェニルピリジン及びその誘導体等が挙げられる。

前記燐光発光性化合物は、溶解性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアル基、置換基を有していてもよいヘテロアリアル基等の置換基を有する化合物であることが好ましい。さらに、該置換基は、水素原子を除く原子の総数が3以上であることが好ましく、総数が5以上であることがより好ましく、7以上であることがさらに好ましく、10以上であることが特に好ましい。また、該置換基は、各配位子に少なくとも1つ以上存在することが好ましく、該置換基の種類は、配位子毎に同一であっても異なってもよい。

[0041] 前記燐光発光性化合物としては、以下のものが挙げられる。

[化23]



[0042] 本発明の組成物中における前記燐光発光性化合物の量は、前記ピラジン環構造を有する化合物の量を100重量部としたとき、通常、0.01~80重量部であり、好ましくは0.1~30重量部であり、より好ましくは0.1~15重量部であり、特に好ましくは0.1~10重量部である。なお、本発明の組成物において、前記ピラジン環構造を有する化合物、前記燐光発光性化合物は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

- [0043] 本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、前記ピラジン環構造を有する化合物、前記燐光発光性化合物以外の任意成分を含んでもよい。この任意成分としては、正孔輸送材料、電子輸送材料、酸化防止剤等が挙げられる。
- [0044] 前記正孔輸送材料としては、これまで有機EL素子の正孔輸送材料として公知の芳香族アミン、カルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等が挙げられる。
- [0045] 前記電子輸送材料としては、これまで有機EL素子の電子輸送材料として公知のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、並びに8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体が挙げられる。
- [0046] 本発明の組成物において、前記ピラジン環構造を有する高分子又は化合物の最低三重項励起エネルギー(ETP)と前記燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー(ETT)とが、下記式：
$$ETT > ETP - 0.20 \text{ (eV)}$$
を満たすことが、高発光効率の観点から好ましい。
- [0047] 本発明の発光性薄膜は、本発明の組成物を含む薄膜を形成することにより得られる。薄膜の作製方法としては、溶液の塗布、蒸着、転写等が挙げられる。溶液の塗布には、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。
- [0048] 溶媒は、組成物を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としては、塩素系溶媒(クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等)、エーテル系溶媒(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、芳香族炭化水素系溶媒(トルエン、キシレン等)、脂肪族炭化水素系溶媒(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等)、ケトン系溶媒(アセトン、メチルエチルケ

トン、シクロヘキサノン等)、エステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等)、多価アルコール及びその誘導体(エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、1, 2-ヘキサンジオール等)、アルコール系溶媒(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等)、スルホキッド系溶媒(ジメチルスルホキッド等)、アミド系溶媒(N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等)が例示され、これらの中から選択して用いることができる。また、これらの有機溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0049] インクジェットプリント法を用いる場合には、ヘッドからの吐出性、ばらつき等の改善のために、溶液中の溶媒の選択、添加剤として公知の方法を用いることができる。この場合、溶液の粘度が、25°Cにおいて1~100mPa・sであることが好ましい。また、あまり蒸発が著しいとヘッドから吐出を繰り返すことが難しくなる傾向がある。上記のような観点で、用いられる好ましい溶媒としては、例えば、アニソール、ビスクロヘキシル、キシレン、テトラリン、ドデシルベンゼンを含む単独又は混合溶媒が挙げられる。一般的には、複数の溶媒を混合する方法、組成物の溶液中での濃度を調整する方法等によって用いた組成物に合ったインクジェット用の溶液を得ることができる。

[0050] <高分子>

本発明の高分子は、前記燐光発光性化合物の残基と前記ピラジン環構造とを有するものである。該ピラジン環構造は、前記組成物の項で説明し例示したものと同様である。本発明の高分子としては、(1)高分子の主鎖に燐光発光性化合物の構造を有する高分子、(2)高分子の末端に燐光発光性化合物の構造を有する高分子、(3)高分子の側鎖に燐光発光性化合物の構造を有する高分子等が挙げられる。

[0051] <発光素子>

次に、本発明の発光素子について説明する。

本発明の発光素子は、前記組成物又は前記高分子を用いてなるものであり、通常、陽極及び陰極からなる電極間の少なくともある部位に前記組成物又は前記高分子

を含むが、それらを前記発光性薄膜の形態で発光層として含むことが好ましい。また、発光効率、耐久性等の性能を向上させる観点から、他の機能を有する公知の層を一つ以上含んでもよい。このような層としては、電荷輸送層(即ち、正孔輸送層、電子輸送層)、電荷阻止層(即ち、正孔阻止層、電子阻止層)、電荷注入層(即ち、正孔注入層、電子注入層)、バッファ層等が挙げられる。なお、本発明の発光素子において、発光層、電荷輸送層、電荷阻止層、電荷注入層、バッファ層等は、各々、一層からなるものでも二層以上からなるものでもよい。

[0052] 前記発光層は、発光する機能を有する層である。前記正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する層である。前記電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する層である。これら電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と言う。また、電荷阻止層は、正孔又は電子を発光層に閉じ込める機能を有する層であり、電子を輸送し、かつ正孔を閉じ込める層を正孔阻止層と言い、正孔を輸送し、かつ電子を閉じ込める層を電子阻止層と言う。

[0053] 前記バッファ層としては、陽極に隣接して導電性高分子を含む層が挙げられる。

[0054] 本発明の発光素子の具体例としては、以下のa)～q)の構造が挙げられる。

- a)陽極／発光層／陰極
- b)陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c)陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d)陽極／発光層／正孔阻止層／陰極
- e)陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- f)陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- g)陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- h)陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- i)陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- j)陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k)陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- l)陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- m)陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

n)陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

o)陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

p)陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

q)陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下、同じである。なお、発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。)

[0055] 本発明の発光素子が正孔輸送層を有する場合(通常、正孔輸送層は、正孔輸送材料を含有する)、正孔輸送材料としては公知の材料を適宜選択して使用できる。その具体例としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、並びにポリ(2, 5-チエニレンビニレン)及びその誘導体等の高分子正孔輸送材料が挙げられる。前記正孔輸送材料としては、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

[0056] 本発明の発光素子が電子輸送層を有する場合(通常、電子輸送層は、電子輸送材料を含有する)、電子輸送材料としては公知のものを適宜選択して使用できる。その具体例としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、並びにポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。

[0057] 前記正孔輸送層及び電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好

ましくない。従って、該正孔輸送層及び電子輸送層の膜厚は、例えば、1nm～1 μ mであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

- [0058] また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（即ち、正孔注入層、電子注入層の総称である。以下、同じである。）と呼ばれることがある。
- [0059] さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は絶縁層（通常、平均膜厚で0.5nm～4nmであり、以下、同じである。）を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。
- [0060] 積層する層の順番や数、及び各層の厚さは、発光効率や素子寿命を勘案して適宜選択することができる。
- [0061] 前記電荷注入層としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層等が挙げられる。
- [0062] 前記電荷注入層に用いる材料としては、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体等の導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニン等）、カーボン等が例示される。
- [0063] 前記絶縁層は、電荷注入を容易にする機能を有するものである。前記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。前記絶縁層を設けた発光素子としては、例えば、陰極に隣接して絶縁層を設けた発光素子、陽極に隣接して絶縁層を設けた発光素子が挙げられる。
- [0064] 本発明の発光素子は、通常、基板上に形成される。前記基板は、電極を形成し、

有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等の基板が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

[0065] 本発明の発光素子が有する陽極及び陰極の少なくとも一方は、通常、透明又は半透明である。その中でも、陽極側が透明又は半透明であることが好ましい。

[0066] 前記陽極の材料としては、通常、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。その具体例としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESA等)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。なお、陽極を2層以上の積層構造としてもよい。

[0067] 前記陰極の材料としては、通常、仕事関数の小さい材料が好ましく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、或いはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。なお、陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

[0068] 本発明の発光素子は、面状光源、表示装置(セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置、液晶表示装置等)、そのバックライト(前記発光素子をバックライトとして備えた液晶表示装置等)等として用いることができる。

[0069] 本発明の発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重な

り合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極又は陰極のいずれか一方、又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号等を表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルター又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT等と組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダー等の表示装置として用いることができる。さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、或いは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

[0070] 本発明の組成物、高分子は、素子の作製に有用であるだけでなく、有機半導体材料等の半導体材料、発光材料、光学材料、導電性材料(例えば、ドーピングにより適用する。)として用いることもできる。したがって、該組成物、高分子を用いて、発光性薄膜、導電性薄膜、有機半導体薄膜等の膜を作製することができる。

[0071] 本発明の組成物、高分子は、上記発光素子の発光層に用いられる発光性薄膜の作製方法と同様の方法で、導電性薄膜及び半導体薄膜を成膜、素子化することができる。半導体薄膜は、電子移動度又は正孔移動度のいずれか大きい方が、 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{秒}$ 以上であることが好ましい。また、有機半導体薄膜は、有機太陽電池、有機トランジスタ等に用いることができる。

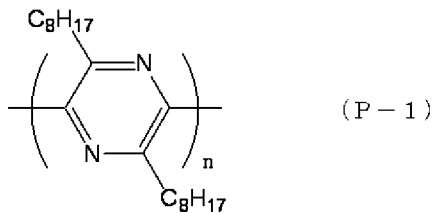
実施例

[0072] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0073] <実施例1>

下記式:

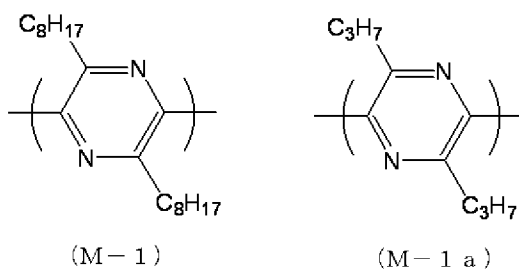
[化24]



で表される高分子(P-1)の $n=\infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 ($1/n=0$)は3.1eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} ($1/n=0$)は2.3eVであった。ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはピラジン環)の間の二面角は、 61° であった。

パラメータの計算は、発明の詳細な説明に記載してある計算科学的手法で実施した。具体的には、高分子(P-1)における下記繰り返し単位(M-1)を(M-1a)と簡略化し、HF法により構造最適化を行った。

[化25]



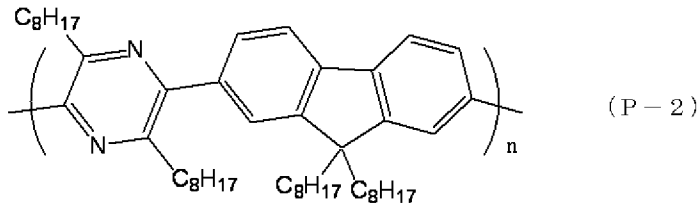
その際、基底関数としては、6-31G*を用いた。その後、同一の基底を用い、B3P86レベルの時間依存密度汎関数法により、最低非占有分子軌道のエネルギーレベル及び最低三重項励起エネルギーを算出した。化学構造を簡略化したことの妥当性は、特開2005-126686号公報に記載の方法で、最低三重項励起エネルギー及び最低非占有分子軌道のエネルギーレベルに対するアルキル側鎖長依存性が小さいことにより確認した(以下、同様である)。なお、上記二面角は、3量体($n=3$ の場合)における構造最適化された構造を用いて算出した。

高分子(P-1)と燐光発光性化合物とからなる組成物を用いて発光素子を作製すると、発光効率が優れる。

[0074] <実施例2>

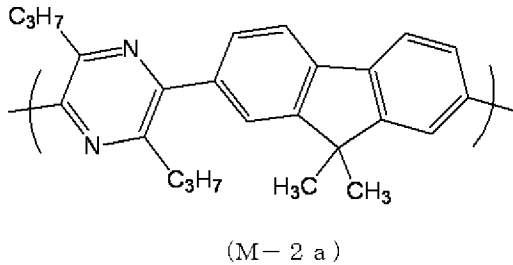
下記式:

[化26]



で表される高分子(P-2)の $n=\infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 ($1/n=0$)は2.9eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} ($1/n=0$)は2.1eVであった。計算には、下記の簡略化した繰り返し単位(M-2a)を用いた。ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはフルオレン骨格)の間の二面角は、 62° であった。

[化27]

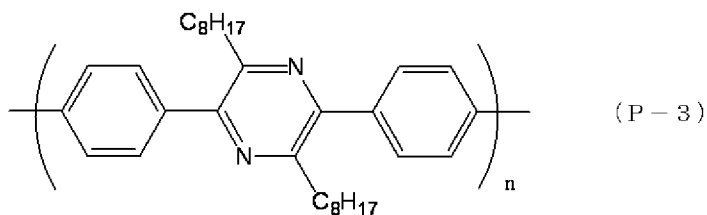


高分子(P-2)と燐光発光性化合物とからなる組成物を用いて発光素子を作製すると、発光効率が優れる。

[0075] <実施例3>

下記式:

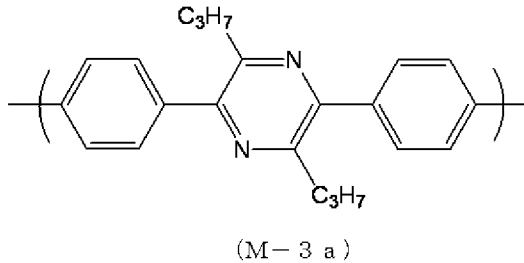
[化28]



で実質的に表される高分子(P-3)の $n=\infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 ($1/n=0$)は2.88eV~2.9eVであり、最低非占分子軌道のエネルギー

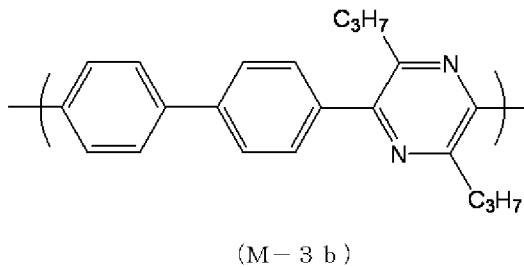
ギーレベルの絶対値 E_{LUMO} ($1/n=0$)は2.3eVであった。ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、 49° であった。また、ベンゼン環とそれに隣接するベンゼン環の間の二面角は、 44° であった。計算には、下記の簡略化した繰り返し単位(M-3a)を用いた。

[化29]



上記式(P-3)で実質的に表される高分子については、該高分子を構成する繰り返し単位が2種類であり、上記した簡略化した繰り返し単位(M-3a)の他に、下記簡略化した繰り返し単位(M-3b)も考えられ、該繰り返し単位(M-3b)を用いて計算した結果、 $n=\infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 ($1/n=0$)は2.89eV~2.9eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} ($1/n=0$)は2.3eVであった。 $n=\infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 は、上記繰り返し単位(M-3a)を用いて得られた計算値(2.88eV)の方が、上記繰り返し単位(M-3b)を用いて得られた計算値(2.89eV)よりも小さいため、高分子(P-3)の最低三重項励起エネルギー及び最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は、それぞれ上記繰り返し単位(M-3a)を用いて得られた計算値である2.9eVと2.3eVとした。

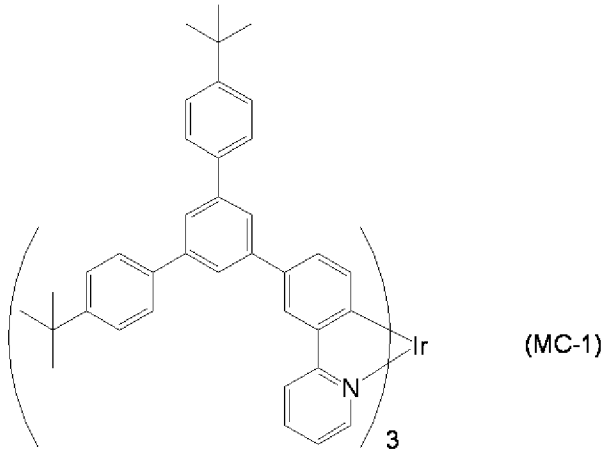
[化30]



[0076] <実施例4>

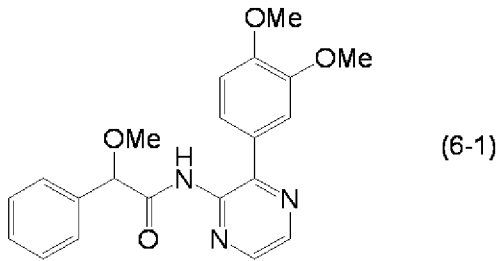
下記式:

[化31]



で表される燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-1)：

[化32]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-1)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.4eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.0eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、59°であった。

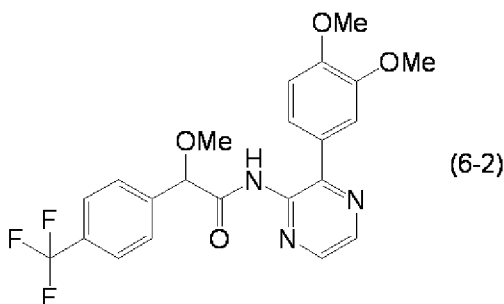
なお、前記式(6-1)で表される化合物は、特開2004-292432号公報に記載の方法により合成した。また、前記式(MC-1)は、WO02/066552に記載の方法に準じて合成した。

[0077] <実施例5>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の

下記式(6-2)：

[化33]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記蛍光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

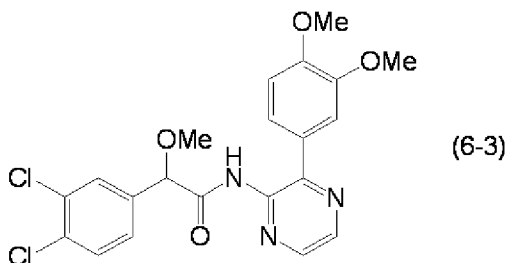
前記式(6-2)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.4eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.1eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、60°であった。

なお、前記式(6-2)で表される化合物は、特開2004-292432号公報に記載の方法により合成した。

[0078] <実施例6>

蛍光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-3)：

[化34]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記蛍光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-3)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.3eVであり

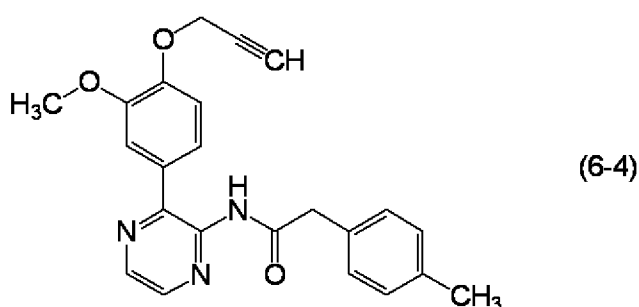
、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.2eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、 59° であった。

なお、前記式(6-3)で表される化合物は、特開2004-292432号公報に記載の方法により合成した。

[0079] <実施例7>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-4)：

[化35]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液 $10\mu\text{l}$ をスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

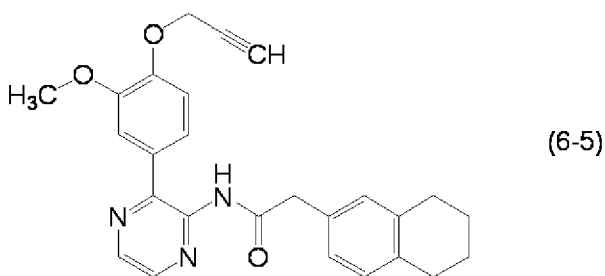
前記式(6-4)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.4eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.0eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、 62° であった。

なお、前記式(6-4)で表される化合物は、特開2004-292432号公報に記載の方法により合成した。

[0080] <実施例8>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-5)：

[化36]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

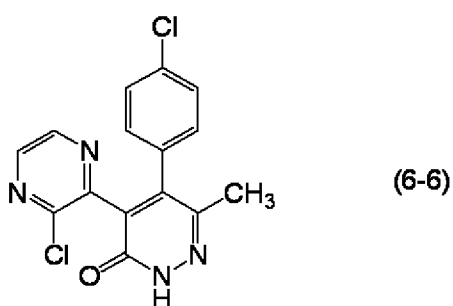
前記式(6-5)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.4eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.0eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、62°であった。

なお、前記式(6-5)で表される化合物は、特開2004-292432号公報に記載の方法により合成した。

[0081] <実施例9>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-6)：

[化37]



で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-6)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は2.9eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.4eVであった。また、

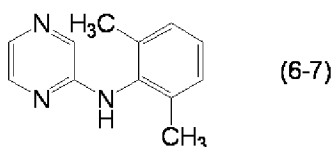
ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、 77° であり、ピラジン環以外の2つの環構造間における二面角は 89° であった。

なお、前記式(6-6)で表される化合物は、特開2007-254456号公報に記載の方法により合成した。

[0082] <実施例10>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-7):

[化38]



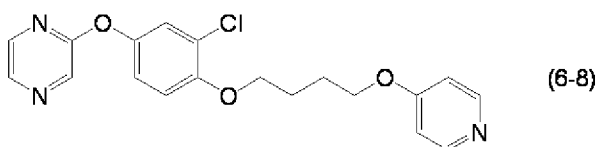
で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液 $10\mu\text{l}$ をスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-7)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.3eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は1.5eVであった。

[0083] <実施例11>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-8):

[化39]



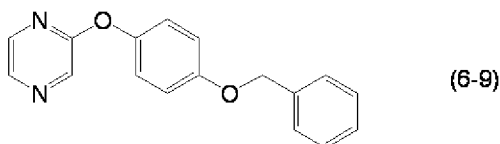
で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液 $10\mu\text{l}$ をスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-8)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.6eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は2.0eVであった。

[0084] <実施例12>

燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の下記式(6-9):

[化40]



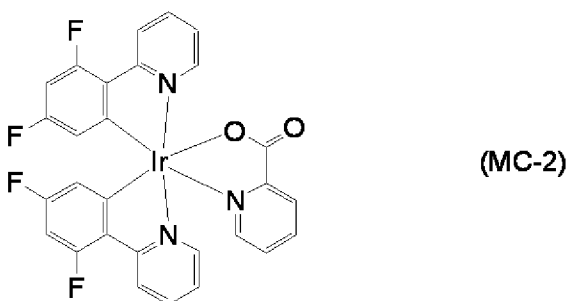
で表される化合物のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

前記式(6-9)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.6eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は1.8eVであった。

[0085] <実施例13>

実施例4において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例4と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2、アメリカンダイソース社製、商品名:ADS065BE)からの青色発光が認められた。

[化41]



[0086] <実施例14>

実施例5において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例5と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0087] <実施例15>

実施例6において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例6と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0088] <実施例16>

実施例7において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例7と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0089] <実施例17>

実施例8において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例8と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0090] <実施例18>

実施例9において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例9と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0091] <実施例19>

実施例10において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例10と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0092] <実施例20>

実施例11において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例11と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

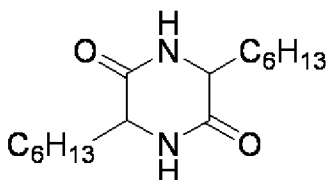
[0093] <実施例21>

実施例12において、燐光発光性化合物(MC-1)に代えて下記燐光発光性化合物(MC-2)を用いた以外は、実施例12と同様にして、溶液を調製し、紫外線を照射したところ、燐光発光性化合物(MC-2)からの青色発光が認められた。

[0094] <実施例24>

大気中、2-アミノカプリル酸10.0g(62.8mmol)、エチレングリコール100mlを仕込み、200°Cで加熱し、5時間攪拌した。反応終了後、得られた反応溶液を室温まで冷却し、水100mlを加え、析出した固体を濾過し、ジエチルエーテルで洗浄したところ、下記式:

[化42]

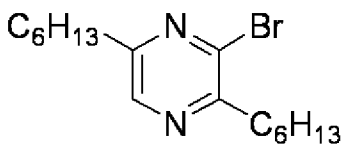


で表される3,6-ジヘキシルジケトピペラジン 8.46 g (収率 : 44.52 %)を白色固体として得た。

LC-MS (APPI): $[M+H]^+$ =283

アルゴン雰囲気下、3,6-ジヘキシルジケトピペラジン 1.00 g (3.54 mmol) とホスホリルオキシトリブロミド 3.03 g (10.62 mmol) を100°Cに加熱し、15分間攪拌した。得られた混合物をクロロホルム 200mL に溶解した後、有機相を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、分液後、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、粗生成物を得た。本操作を3回実施し、得られた粗生成物を合わせて、シリカゲルクロマトグラフィー(トルエン/ヘキサン=2/1)で精製したところ、下記式:

[化43]



で表される2-ブロモ-3,6-ジヘキシルピラジン 2.00 g (収率 : 57.9 %)をオイルとして得た。

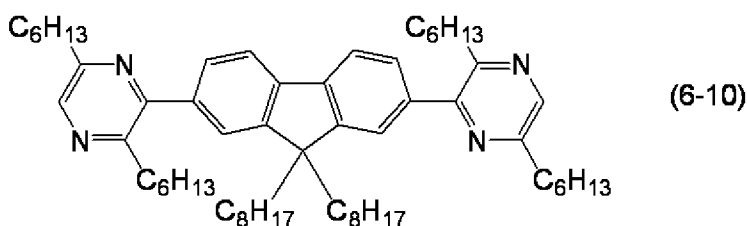
NMR ^1H (CDCl_3) δ :8.26 (s, 1H), 2.81 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (m, 6H).

NMR ^{13}C (CDCl_3) δ :156.1, 141.7, 36.4, 34.9, 31.8, 29.7, 29.3, 29.2, 28.3, 22.8, 14.3.

LC-MS (APPI): $[M+H]^+$ =327

アルゴン雰囲気下、2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ
 オクチルフルオレン 0.119g(0.5mmol)、2-ブromo-3,6-ジヘキシルピラジン 0.360 g
 (1.1mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(12mg、0.01mmol)、アルゴンで
 脱気したトルエン2.4ml、及びアルゴンで脱気した17.5重量%水溶液 1.3ml を仕
 込んだ。加熱還流し、11時間攪拌した。得られた混合物にトルエン10mL を仕込み、
 有機相をイオン交換水で洗浄し、分液後、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。
 有機溶媒を減圧留去後、粗生成物0.432gの黄色オイルを得た。得られた粗生成物を
 シリカゲルクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン=7/93)で精製したところ、
 下記式(6-10)：

[化44]



で表される化合物 43.7mg (収率：9.9%)を薄黄色オイルとして得た。

NMR ^1H (CDCl_3) δ : 8.38 (s, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.48(s, 2H), 2.86 (t, 8
 H), 2.02 (m, 4H), 1.77 (m, 8H), 1.25 (m, 48H), 0.91 (m, 6H), 0.80 (m, 12H)

LC-MS (APCI) : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 883$

[0095] <実施例25>

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレ
 ンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、商品名:BaytronP AI408
 3)の懸濁液を、正孔注入層としてスピコートにより65nmの厚みで成膜し、ホットプ
 レート上で200°C、10分間乾燥した。次に、上記で得た化合物(6-10)をキシレンに
 溶解させ、濃度3.5重量%とした。また、燐光発光材料として燐光発光性化合物(MC
 -1)もキシレンに溶解させ、濃度3.5重量%とした。さらに、上記で得た化合物(6-1
 0)と燐光発光性化合物(MC-1)を重量比で70/30となるように混合した溶液を調製
 した。この混合溶液を、上記正孔注入層の上に1200rpmでスピコートした。この発
 光層の膜厚はおよそ80nmであった。その後、水分濃度及び酸素濃度が10ppm以下

の窒素雰囲気下において90°C10分間乾燥した後、陰極として、バリウムを約5nm、次にアルミニウムを約100nm蒸着して、EL素子を作製した。素子構成はITO/Baytron P(65nm)/(化合物(6-10)/燐光発光性化合物(MC-1)=70/30(80nm))/Ba/Alとなる。なお、真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達した後、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加したところ、燐光発光性化合物(MC-1)由来のピーク波長520nmの緑色発光を示した。この素子の最大発光効率は1.80cd/Aであった。

前記式(6-10)で表される化合物の最低三重項励起エネルギー T_1 は3.0eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} は1.9eVであった。また、ピラジン環と該ピラジン環に隣接する部分構造(本実施例においてはベンゼン環)の間の二面角は、 61° であった。

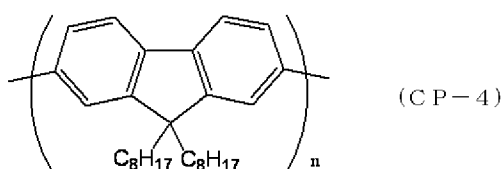
[0096] <実施例26>

上記化合物(6-10)及び燐光発光性化合物(MC-1)からなる上記混合溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

[0097] <比較例1>

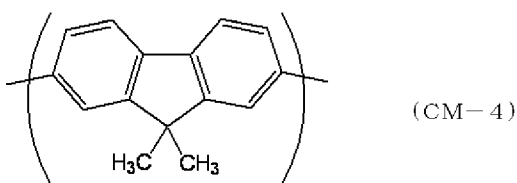
下記式:

[化45]



で表される高分子(CP-4)の $n = \infty$ における外挿値である最低三重項励起エネルギー T_1 ($1/n = 0$)は2.6eVであり、最低非占分子軌道のエネルギーレベルの絶対値 E_{LUMO} ($1/n = 0$)は2.1eVであった。計算には、下記の簡略化した繰り返し単位(CM-4)を用いた。下記式(CM-4)で表される隣接する繰り返し単位の間二面角は 45° であった。

[化46]



高分子(CP-4)と燐光発光性化合物とからなる組成物を用いて発光素子を作製すると、実施例1~3で作製した発光素子に比べて、発光効率が劣ることが確認できる。

[0098] <比較例2>

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、商品名:BaytronP AI4083)の懸濁液を、正孔注入層としてスピコートにより65nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で200°C、10分間乾燥した。次に、化合物(CP-4)をキシレンに溶解させ、濃度1.0重量%とした。また、燐光発光材料として燐光発光性化合物(MC-1)もキシレンに溶解させ、濃度1.0重量%とした。さらに、上記で得た化合物(CP-4)と燐光発光性化合物(MC-1)を重量比で70/30となるように混合した溶液を調製した。この混合溶液を、上記正孔注入層の上に800rpmでスピコートした。この発光層の膜厚は70nmであった。その後、水分濃度及び酸素濃度が10ppm以下の窒素雰囲気下において90°C10分間乾燥した後、陰極として、バリウムを約5nm、次にアルミニウムを約100nm蒸着して、有機EL素子を作製した。素子構成はITO/Baytron P(65nm)/(化合物(CP-4)/燐光発光性化合物(MC-1)=70/30(70nm))/Ba/Alとなる。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達した後、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加したところ、CP-4由来のピーク波長440nm及びMC-1由来の520nmが同時に観測された。この素子の最大発光効率は0.34cd/Aであった。化合物(CP-4)はUS6512083号公報記載の方法で合成した。

[0099] <比較例3>

上記化合物(CP-4)及び燐光発光性化合物(MC-1)からなる上記混合溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記化合物(CP-4)からの発光に比べて暗くなり、色の違いがほとんど認

められなかった。

[0100] <参考例>

上記化合物(CP-4)のキシレン溶液(濃度1.0重量%)10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記化合物(CP-4)からの明るい青色発光を確認した。

[0101] <実施例27>

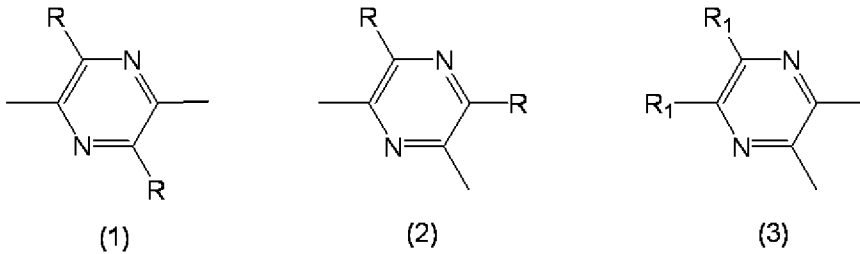
1,4-ジメチル-2,5-ジ(4',4',5',5'-テトラメチル[1',3',2']ジオキサボロラン-2'-イル)ベンゼン300mgと2,5-ジブROMOピラジン452mgと炭酸ナトリウム267mgと少量のビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリドをアルゴン気流下でテトラヒドロフラン7mLに溶かし、水4mLを加え約70°Cで約3時間攪拌した後、水で洗浄しクロロホルムで抽出した。抽出液から重合体を分離した。

[0102] 燐光発光性化合物(MC-1)のTHF溶液(0.05重量%)に対して、約5倍重量の上記重合体のTHF溶液(約1重量%)を混合した。得られた溶液10 μ lをスライドガラスに滴下し風乾し固体膜を得た。これに、365nmの紫外線を照射したところ、前記燐光発光性化合物(MC-1)からの緑色発光が認められた。

請求の範囲

- [1] ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含む組成物。
- [2] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、ピラジン環構造を有する高分子である請求項1に記載の組成物。
- [3] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、下記一般式(1)、(2)又は(3)：

[化1]

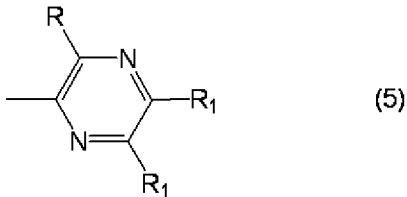


(式中、R及びR₁はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の基を表す。複数存在するR及びR₁は、同一であっても異なってもよい。)

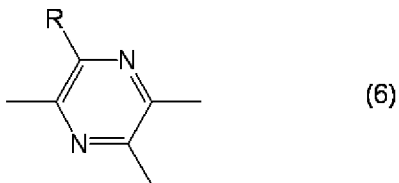
で表されるピラジン環構造を有するものである請求項1又は2に記載の組成物。

- [4] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、下記一般式(5)、(6)又は(7)：

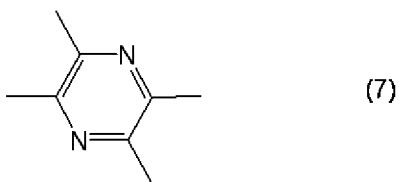
[化2]



[化3]



[化4]



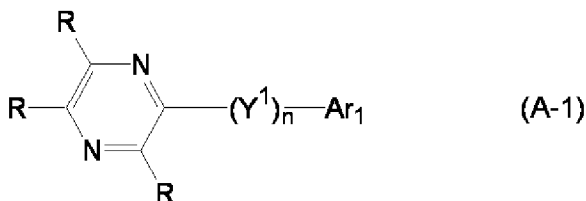
(式中、R及びR₁は、前記と同じ意味を有する。複数存在するR₁は、同一であっても

異なってもよい。)

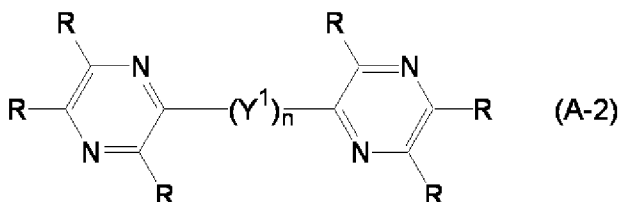
で表されるピラジン環構造を有するものである請求項1又は2に記載の組成物。

- [5] 前記Rの少なくとも一つが、水素原子以外の原子の総数が3以上の1価の基である請求項3又は4に記載の組成物。
- [6] 前記R及びR₁の少なくとも一方が、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいフェニル基、又は置換基を有していてもよいヘテロアリアル基である請求項3～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [7] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、上記一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)又は(7)で表されるピラジン環構造と、該ピラジン環構造に隣接する少なくとも2個のπ共役電子を有する部分構造とを有するものであって、該ピラジン環構造と該部分構造との間の二面角が20°以上である請求項3～6のいずれか一項に記載の組成物。
- [8] 前記ピラジン環構造と前記部分構造との間の二面角が40°以上である請求項7に記載の組成物。
- [9] 前記ピラジン環構造を有する化合物が、下記一般式(A-1)又は(A-2)：

[化5]



[化6]



(式中、Y¹は、 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^c)-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R^d)(R^e)-$ 、 $-P(R^f)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ を表す。nは0～5の整数である。Ar₁は置換基を有していてもよい1価のアリアル基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表す。Y¹が複数存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい

。R^a～R^fはそれぞれ独立に、水素原子又は1価の基を表す。Rは前記と同じ意味を有する。複数存在するRは、同一であっても異なってもよい。）

で表される化合物の残基を有するものである請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。

[10] 計算化学的手法により算出した前記ピラジン環構造を有する化合物の最低三重項励起エネルギーが2.7eVよりも大きい請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。

[11] 計算化学的手法により算出した前記ピラジン環構造を有する化合物の最低非占有分子軌道のエネルギーレベルの絶対値が2.1eV以上である請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。

[12] 前記ピラジン環構造を有する化合物の最低三重項励起エネルギー(ETP)と前記燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー(ETT)とが、下記式：

$$ETT > ETP - 0.20 \text{ (eV)}$$

を満たす請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物。

[13] 前記燐光発光性化合物の残基と前記ピラジン環構造とを有する高分子。

[14] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物又は請求項13に記載の高分子を含む発光性薄膜。

[15] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物又は請求項13に記載の高分子を含む有機半導体薄膜。

[16] 請求項1～12のいずれか一項に記載の組成物又は請求項13に記載の高分子を含む発光素子。

[17] 請求項16に記載の発光素子を備えた面状光源。

[18] 請求項16に記載の発光素子を備えたセグメント表示装置。

[19] 請求項16に記載の発光素子を備えたドットマトリクス表示装置。

[20] 請求項16に記載の発光素子をバックライトとして備えた液晶表示装置。

[21] 請求項16に記載の発光素子を備えた照明。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/075068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L65/00(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C08K5/3432(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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)
C08L65/00, C08G61/12, C08K5/3432, C09K11/06, H01L51/50

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-317033 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; Par. No. [0001], "7" in Par. No. [0031], Par. Nos. [0053] to [0056]; example 6 (Family: none)	1-8, 10-12, 14-21
X A	WO 2006/132354 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims; "2A-2" in Par. No. [0020], Par. Nos. [0113], [0151] to [0156], [0180] (Family: none)	1-6, 14-21 7, 8, 10-12

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 March, 2008 (27.03.08)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2008 (08.04.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/075068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/123667 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 November, 2006 (23.11.06), Claims; Par. Nos. [0035] to [0037], [0078] to [0079] & JP 2006-352088 A	1-8, 10-12 14-21
A	JP 2006-344891 A (Fujifilm Holdings Corp.), 21 December, 2006 (21.12.06), Claims; Par. Nos. [0058], [0103] (Family: none)	1-8, 10-12, 14-21
A	JP 2005-225978 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims; Par. Nos. [0032], [0045] (Family: none)	1-8, 10-12, 14-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/075068

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.: *Parts of 7, 8 and 10-12*
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See extra sheet.

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
2, and parts of 1, 3-8, 10-12 and 14-21

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

<Claims 7, 8, 10-12>

In the inventions of these claims, the compound having a pyrazine ring structure and the composition comprising the compound are specified by the dihedral angle between the pyrazine ring structure and a partial structure adjacent to the pyrazine ring structure, the lowest triplet excitation energy of the compound having a pyrazine ring structure, the lowest unoccupied molecular orbital energy level of the compound having a pyrazine ring structure, the lowest triplet excitation energy of the phosphorescent compound or the like.

However, it is unclear as to what compound having what types of structures or what compositions having what kinds of combination of what types of compounds are included within the scope of the compound or the composition having the above-mentioned specified properties, besides those compounds or compositions which are disclosed in the working examples.

Further, since the compounds and compositions having the above-mentioned specified properties excluding those compounds and compositions disclosed in the working examples are unclear as stated above, it requires trial-and-error in an amount beyond that to be expected for a person skilled in the art for obtaining compounds having the above-mentioned specified properties.

Consequently, the above-mentioned claims cannot be considered to be described clearly, and the inventions of the above-mentioned claims cannot be considered to be fully supported or fully disclosed to such an extent that a person skilled in the art can carry out the inventions.

With regard to the inventions of claims which are not clearly described, are not fully supported by the description, or are not clearly or fully described in the description, the search was not made completely.

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

The "composition" claimed in claim 1 is "a composition comprising a compound having a pyrazine ring structure and a phosphorescent compound". The "compound having a pyrazine ring structure" may be any compound as long as it has a pyrazine ring structure. Therefore, the invention of claim 1 includes all of the compositions each comprising the compound and a phosphorescent compound as embodiments.

However, these compositions are already known, as disclosed in Document 1 shown below and soon. Therefore, a matter that the composition comprises a compound having a pyrazine ring structure and a phosphorescent compound cannot be regarded as a "special technical feature".

Document 1: WO 2006/123667 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.) 23 November, 2006 (23.11.06), claims, paragraph Nos. [0035] - [0037] and [0078] - [0079] & JP 2006-352088 A

Consequently, there is no technical relationship among the embodiments included within the scope of the invention of claim 1 involving one or more of the same or corresponding special technical features, and these embodiments cannot be considered to be so related as to form a single general inventive concept.

The invention of claim 13 relates to "a polymer". Therefore, it cannot be considered that the invention of claim 13 and the invention of claim 1 which relates to "a composition" are so related as to form a single general inventive concept.

As for the "compound having a pyrazine ring structure" recited in claim 1, the polymers (P-1) to (P-3), (6-1) to (6-10) and the polymer (Example 27) are specifically mentioned in the working examples. Therefore, the inventions of claims 1-21 include the following different seven groups of inventions.

(1) The inventions relating to the compositions wherein the "compound having a pyrazine ring structure" is a polymer having a pyrazine structure and selected from the polymers (P-1) to (P-3) and the polymer mentioned in Example 27 (1st group of inventions): claim 2 and parts of claims 1, 3-8, 10-12 and 14-21.

(2) The inventions relating to the compositions wherein the "compound having a pyrazine ring structure" is a low-molecular-weight compound having a pyrazine structure and selected from the compounds (6-1) to (6-10). The inventions are categorized into the following groups depending on their commonalities in chemical structures of the compounds: (6-1) to (6-5); (6-6); (6-7); (6-8) to (6-9); and (6-10) (2nd to 6th groups of inventions): claim 9 and parts of claims 1, 3-8, 10-12 and 14-21.

(3) The inventions relating to the polymer recited in claim 13 (7th group of inventions): claim 13 and parts of claims 14-21.

This international search report was prepared with regard to the 1st group of inventions, namely claim 2 and parts of claims 1, 3-8, 10-12 and 14-21.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L65/00(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C08K5/3432(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
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. C08L65/00, C08G61/12, C08K5/3432, C09K11/06, H01L51/50			
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)			
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	JP 2002-317033 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 31, 特許請求の範囲、【0001】、【0031】の7、【0053】 - 【0056】、実施例6 (ファミリーなし)	1-8, 10-12, 14-21	
X A	WO 2006/132354 A1 (住友化学株式会社) 2006. 12. 14, 特許請求の範囲、[0020]の2A-2、[0113]、[0151]-[0156]、[0180] (ファミリーなし)	1-6, 14-21 7, 8, 10-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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		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 27. 03. 2008		国際調査報告の発送日 08. 04. 2008	
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) 阪野 誠司	4 J 9 2 8 6
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
A	WO 2006/123667 A1 (三菱化学株式会社) 2006. 11. 23, 特許請求の範囲、[0035]-[0037]、[0078]-[0079] & JP 2006-352088 A	1-8, 10-12 14-21
A	JP 2006-344891 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2006. 12. 21, 特許請求の範囲、【0058】、【0103】 (ファミリーなし)	1-8, 10-12, 14-21
A	JP 2005-225978 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 08. 25, 特許請求の範囲、【0032】、【0045】 (ファミリーなし)	1-8, 10-12, 14-21

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 7, 8, 10-12の一部 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
特別ページを参照。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 2、並びに、請求の範囲 1、3-8、10-12及び14-21の一部

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第II欄について)

請求の範囲7、8、10-12

上記請求の範囲に係る発明は、ピラジン環構造を有する化合物及びそれを含む組成物について、ピラジン環構造と該ピラジン環構造に隣接する部分構造との間の二面角、最低三重項励起エネルギー、最低非占有分子軌道エネルギーレベル、燐光発光性化合物の最低三重項励起エネルギー等によって特定しようとするものである。

しかしながら、そのような特性を有する化合物及び組成物は、実施例等で開示されたもの以外のものについては、どのような構造を有する化合物であるのか、或いは、どのような化合物の組み合わせからなる組成物であるのかが明らかでない。

また、当該特性を有する化合物及び組成物については、実施例で開示されたもの以外のものについては明らかでないのであるから、当該特性を有する化合物を得ることは、当業者に期待し得る程度を越える試行錯誤を必要とするものである。

したがって、上記請求の範囲は明確に記載されているとはいえず、また、上記請求の範囲に係る発明について、明細書に十分に裏付けられているとはいえないし、当該技術分野の専門家が実施できる程度に明確かつ十分に開示されていない。

なお、請求の範囲が明確に記載されておらず、また、明細書に十分な裏付けがされておらず、明細書に明確かつ十分に開示されていない発明については、調査を行っていない。

(第Ⅲ欄について)

請求の範囲 1 に係る「組成物」は、「ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含む組成物」であって、該「ピラジン環構造を有する化合物」は、ピラジン環構造を有する化合物であればどのような化合物でもよく、請求の範囲 1 に係る発明は、そのような化合物と、燐光発光性化合物とを含むすべての組成物をその態様として包含する。

しかしながら、そのような組成物については、例えば、下記の文献 1 に記載されているように、公知の事項であり、ピラジン環構造を有する化合物と、燐光発光性化合物とを含むことは、「特別な技術的特徴」とはいえない。

文献 1 ; WO 2006/123667 A1 (三菱化学株式会社) 2006. 11. 23, 特許請求の範囲、[0035]-[0037]、[0078]-[0079]、 & JP 2006-352088 A

よって、請求の範囲 1 に係る発明に包含される態様どうしは、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

また、請求の範囲 1 3 に係る発明は「高分子」であり、「組成物」に係る発明である請求の範囲 1 に係る発明とは単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

そして、請求の範囲 1 における「ピラジン環構造を有する化合物」として、実施例で具体的に開示されているのは、高分子 (P-1) ~ (P-3)、(6-1) ~ (6-10)、実施例 2 7 の重合体であるところ、請求の範囲 1-2 1 に係る発明は、以下のように、異なる 7 つの発明群からなると認められる。

(1) 「ピラジン環構造を有する化合物」がピラジン構造を有する高分子である、(P-1) ~ (P-3) 及び実施例 2 7 の重合体を含む組成物に係る発明 (発明 1) ; 請求の範囲 2、並びに、請求の範囲 1、3-8、10-12 及び 14-21 の一部

(2) 「ピラジン環構造を有する化合物」がピラジン構造を有する低分子化合物である (6-1) ~ (6-10) を含む組成物に係る発明。これらの発明は、それぞれの化学構造の共通性から、(6-1) ~ (6-5)、(6-6)、(6-7)、(6-8) ~ (6-9) 及び (6-10) に分けられる。(発明 2 ~ 6) ; 請求の範囲 9、並びに、請求の範囲 1、3-8、10-12 及び 14-21 の一部

(3) 請求の範囲 1 3 に係る高分子に係る発明 (発明 7) ; 請求の範囲 1 3、並びに、請求の範囲 1 4-21 の一部

なお、発明 1、すなわち、請求の範囲 2、並びに、請求の範囲 1、3-8、10-12 及び 14-21 の一部について、国際調査報告書を作成する。