

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96150460

※申請日期：96.12.27

※IPC 分類：69K 11/06 (2006.01)

67D 24/10 (2006.01)

68G 61/12 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

組成物及含有該組成物的發光元件

COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING DEVICE COMPRISING THE
COMPOSITION

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 住友化學股份有限公司/SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

2. 薩美甚股份有限公司/SUMATION CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章) 1. 米倉弘昌/YONEKURA, HIROMASA

2. 宮崎進/MIYAZAKI, SUSUMU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 2. 地址同

日本國東京都中央區新川二丁目 27 番 1 號

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 秋野喜彥/AKINO, NOBUHIKO

2. 戴爾貝克 佛瑞德瑞克/DELBECQ, FREDERIC

國籍：(中文/英文) 1. 日本國/JAPAN 2. 法國/FRANCE

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2006年12月27日 特願2006-351847（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關包含具有吡啶環結構之化合物與磷光發光性化合物之組成物，及含有該組成物之發光元件。

【先前技術】

作為用在發光元件之發光層的發光材料者，已知在發光層使用自三重激發態(triplet excited state)顯示發光之化合物(以下有稱為「磷光發光性化合物」的情形。)的元件具有高的發光效率。在發光層使用磷光發光性化合物時，通常是將該化合物添加到基質(matrix)中而成的組成物作為發光材料使用。作為前述基質者，從由塗佈可形成薄膜之觀點而言，適合使用如聚乙烯基咔唑(Polyvinyl carbazole)之高分子(專利文獻 1)。然而，如此之高分子，由於最低未占有分子軌道(以下簡稱「LUMO：lowest unoccupied molecular orbital」)高，而有電子注入不易之問題。

另一方面，聚芴(polyfluorenone)等之共軛系高分子，由於 LUMO 低，故使用此高分子作為基質時，可以比較容易注入電子。然而，如此之共軛系高分子，由於最低的三重激發態能量小，尤其不適於使用在由綠色也會短波發光之矩陣，例如，由聚芴共軛系高分子與三重態發光化合物所成之發光材料的發光效率偏低(專利文獻 2、非專利文獻 1)。

[專利文獻 1]日本特開 2002-50483 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2002-241455 號公報

[非專利文獻 1]Applied Physics Letters, 80, 13,2308 (2002)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

在此，本發明之目的，係在製作發光元件等之時，提供一種發光效率優異之發光材料。

[解決課題之方法]

本發明人等經過專心檢討之結果，發現包含具有吡啶環結構之化合物與磷光發光性化合物之組成物，可以解決上述之問題，遂完成本發明。

亦即，本發明之第一係提供一種含有具吡啶環結構之化合物與磷光發光性化合物之組成物。

本發明之第二係提供一種含有前述磷光發光性化合物之殘基與前述吡啶環結構之高分子。

本發明之第三係提供一種含有前述組成物或前述高分子之發光性薄膜、有機半導體薄膜及發光元件。

本發明之第四係提供包括：具有前述發光元件之面狀光源、節段顯示裝置及點矩陣顯示裝置；具有該發光元件之照明；以及以該發光元件作為背光源之液晶顯示裝置。

[發明之效果]

本發明之組成物等之發光效率高，因此，在製作發光元件等而使用本發明之組成物等時，可得發光效率優異之發光元件。同時，本發明之組成物等，在短波長之綠色或藍色之發光中，會有比較優異之發光性。其原因被認為係因含在本發明之組成物中的化合物、本發明之高分子的

LUMO 低，所以能比較容易注入電子，並因最低的三重激發態能量較大之故。

【實施方式】

發明實施之最佳形態：

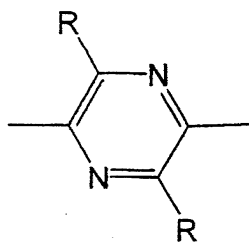
以下，詳細說明本發明。

<組成物>

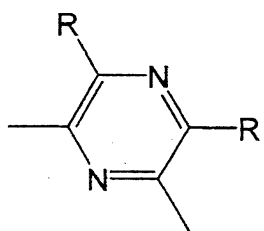
本發明之組成物係包含具有吡啶環結構之化合物與磷光發光性化合物者。前述吡啶環結構係指由可有取代基之吡啶除去 1 至 4 個氫原子而成之基之意。

前述吡啶環結構，例如可列舉如下述一般式(1)至(3)、(5)至(7)所示之結構，後述之(A-1)、(A-2)所表示之結構。

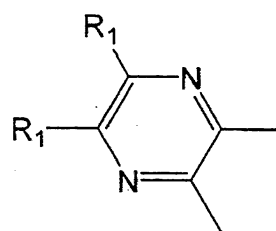
具有前述吡啶環結構之化合物，如為下述一般式(1)至(3)、(5)至(7)所示之具有吡啶環結構之高分子時，



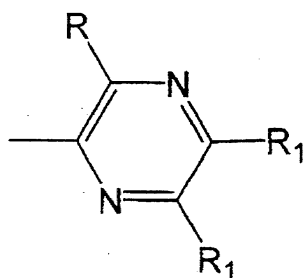
(1)



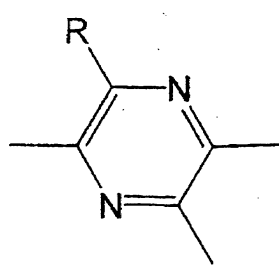
(2)



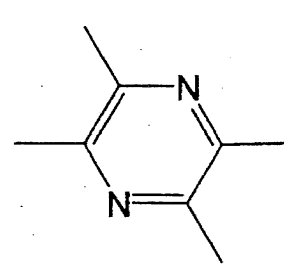
(3)



(5)



(6)



(7)

(式中，R 及 R₁ 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基。有複數個存在之 R 及 R₁ 可相同或互異。)

在主鏈及/或側鏈中以具有該吡啶環結構之高分子化合物為宜。同時，在 1 分子中所有之該吡啶環結構，至少有一種。

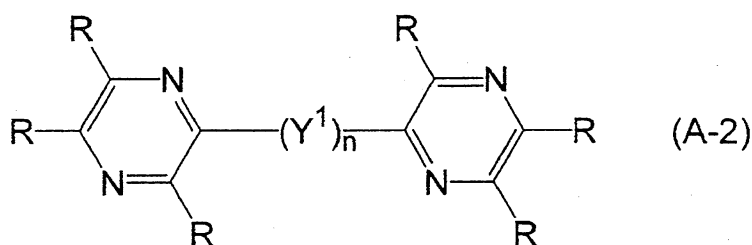
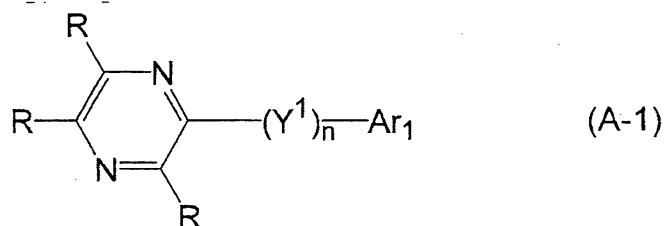
前述式(1)至(3)、(5)、(6)中，R 及 R_1 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基，較佳係複數存在之 R(或 R_1)至少一個是 1 價之基，更佳是複數存在之 R(或 R_1)之全部為 1 價之基。

前述 1 價之基，例如可列舉如：鹵原子、烷基、烷氧基、烷硫基、可有取代基之芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯胺基、醯亞胺基、亞胺殘基、取代胺基、取代矽烷基、取代矽烷氧基、取代矽烷硫基、取代矽烷胺基、可有取代基之 1 價雜環基、雜芳氧基、雜芳硫基、芳烯基、芳乙炔基、取代羧基、氰基等，較佳為烷基、烷氧基、可有取代基之芳基、可有取代基之 1 價雜環基。同時，N 價之雜環基(N 為 1 或 2)係指由雜環化合物除去 N 個氫原子所成者。同時，1 價雜環基以 1 價之芳香族雜環基為佳。

前述(1)至(3)、(5)、(6)所示之吡啶環結構為在結合鍵之位置，與可有取代基之芳基、可有取代基之 1 價雜環基、可有取代基之伸芳基、可有取代基之 2 價雜環基等之環結構結合的部分結構中，在前述式(1)至(3)、(5)、(6)中，前述 R 之至少 1 個為氫原子以外之原子總數在 3 以上之 1 價基為佳，有 5 個以上之 1 價基更佳，有 7 個以上之 1 價基又更佳，有 10 個以上之 1 價基為特佳。

又，R 及 R₁ 之至少一方宜為烷基、烷氧基、可有取代基之苯基、或可有取代基之雜芳基，R 之至少 1 個宜為烷基、烷氧基、可有取代基之苯基、或可有取代基之雜芳基。

前述具有吡啶環結構之化合物，可列舉如具有下述一般式(A-1)或(A-2)所示化合物之殘基的化合物，



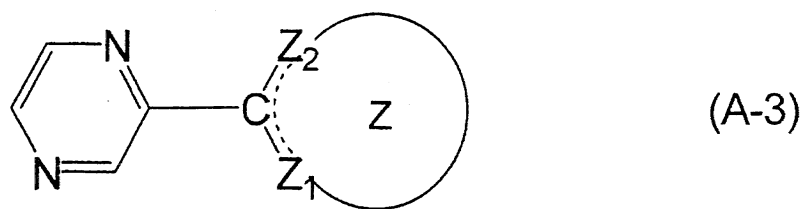
(式中 Y¹ 表示 -C(R^a)(R^b)-、-C(=O)-、-N(R^c)-、-O-、-Si(R^d)(R^e)-、-P(R^f)-、-S-、-S(=O)₂-。N 為 0 至 5 之整數。Ar₁ 表示可有取代基之 1 價芳基或可有取代基之 1 價雜環基。Y¹ 為複數存在時，此等可相同或互異。R^a 至 R^f 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基。R 與前述有相同意義。有複數個存在之 R 可相同或互異)。

同時，在 1 分子中所有的該吡啶環結構，至少有一種。

R^a 至 R^f 表示之 1 價基可列舉如：烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、矽烷氧基、取代矽烷氧基、1 價雜環基、鹵原子。

另外，從發光效率之觀點而言，前述具有吡啶環結構之化合物以具有下述一般式(A-3)所示化合物之殘基以外

之吡啶環結構者為佳



(式中，Z環是含有碳原子、 Z_1 及 Z_2 之環狀結構。 Z_1 及 Z_2 各自獨立，表示 $-C(H)=$ 或 $-N=$ 。)

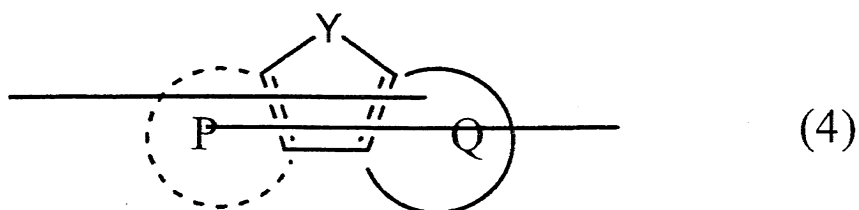
前述式(A-3)中，作為前述環狀結構者，可列舉如：可有取代基之芳香環、可有取代基之非芳香環，具體上可列舉如：苯環、雜環、脂環式烴環、此等之環為複數縮合而成之環、此等環之氫原子的一部分係經取代者等。

前述式(A-1)至(A-3)所示化合物之殘基，係指在該化合物中除去一部分或全部之氫原子所成之基之意。

前述具有吡啶環結構之化合物，亦可含有其他之部分結構。其他之部分結構的種類，係依是否存在於末端而異。其他之部分結構存在於末端時，該其他之部分結構，係有安定的1價基，或從合成之容易度等之觀點而言，以在前述R及 R_1 中含有1價取代基或氫原子為佳。其他之部分結構不存在末端時，該其他之部分結構，係安定的多價基，但從LUMO之能階之觀點而言，以共軛性質之多價基為佳。如此之基，具體上可列舉如：2價之芳香基、3價之芳香基。在此，芳香族基是指由顯示芳香族性之有機化合物所衍生之基。如此之芳香族基可列舉如：苯基、萘基、蔥基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基等。

前述具有吡啶環結構之化合物為高分子時，作為在該

化合物中可含有其他之部分結構之一者，可列舉如下述式(4)所示之結構。

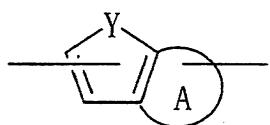


前述式(4)所示結構，可有選自由烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、鹵原子、醯基、醯氧基、亞胺殘基、醯胺基、醯亞胺基、1價雜環基、羧基、取代羧基、及氰基所成群組中的取代基。

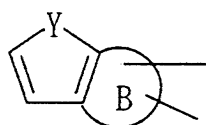
前述式(4)中，P環及Q環各自獨立，表示芳香環，P環是可存在亦可不存在。2個結合鍵，係當P環存在時，存在於各個P環或Q環上，P環不存在時，係存在於含有各個Y之5員環或6員環上或Q環上。又，前述P環、Q環、含Y之5員環或6員環，係在此環上，可有選自由烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、鹵原子、醯基、醯氧基、亞胺殘基、醯胺基、醯亞胺基、1價雜環基、羧基、取代羧基及氰基所成群組中之取代基。Y表示-O-、-S-、-Se-、-B(R₁)-、-Si(R₂)(R₃)-、-P(R₄)-、-PR₅(=O)-、-C(R₆)(R₇)-、-N(R₈)-、-C(R₉)(R₁₀)-C(R₁₁)(R₁₂)-、-O-C(R₁₃)(R₁₄)-、-S-C(R₁₅)(R₁₆)-、-N-C(R₁₇)(R₁₈)-、-Si(R₁₉)(R₂₀)-C(R₂₁)(R₂₂)-、

-Si(R₂₃)(R₂₄)-Si(R₂₅)(R₂₆)-、-C(R₂₇)=C(R₂₈)-、-N-C(R₂₉)-
 或-Si(R₃₀)=C(R₃₁)-。在此，R₁ 至 R₃₁ 各自獨立，表示氫
 原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、
 芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、胺基、
 取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、矽烷氧基、取代矽烷氧
 基、1 價雜環基、或鹵原子。其中，以烷基、烷氧基、烷
 硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、1 價
 雜環基為佳，以烷基、烷氧基、芳基、1 價雜環基較佳，
 以烷基、芳基為特佳。

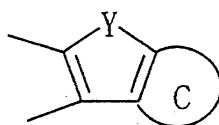
作為上述式(4)所示結構者，可列舉如下述式(4-1)、
 (4-2)或(4-3)所示結構，以及下述式(4-4)或(4-5)所示結構：



(4-1)

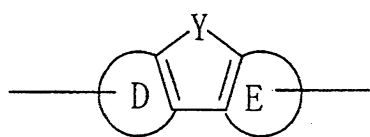


(4-2)

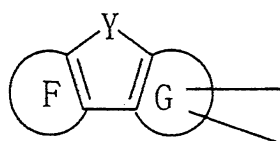


(4-3)

(式中，A 環、B 環及 C 環各自獨立，表示芳香環。式(4-1)、
 (4-2)或(4-3)可各有選自由烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、
 芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、
 芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、鹵原子、
 醯基、醯氧基、亞胺殘基、醯胺基、醯亞胺基、1 價之雜
 環基、羧基、取代羧基及氰基所成群組中之取代基。Y 表
 示與前述相同意思。);



(4-4)



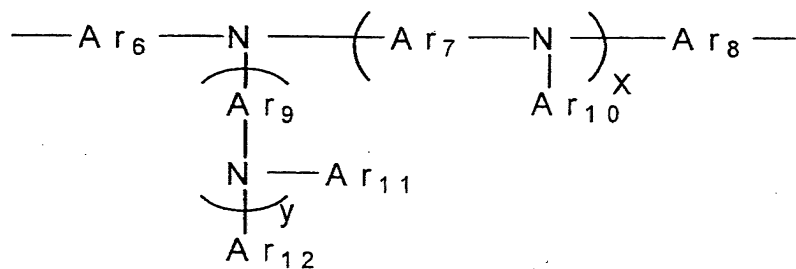
(4-5)

(式中，D 環、E 環、F 環及 G 環各自獨立，表示可有選自由烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、胺基、取代胺基、矽烷基、取代矽烷基、鹵原子、醯基、醯氧基、亞胺殘基、醯胺基、醯亞胺基、1 價之雜環基、羧基、取代羧基及氰基所成群組中之取代基的芳香環。Y 表示與前述相同意思。)

上述式(4-4)、(4-5)中，由於 Y 為碳原子、氮原子、氧原子或硫原子，因此從可得到較高發光效率觀點而言為較佳者。

上述式(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、及(4-5)中，A 環、B 環、C 環、D 環、E 環、F 環及 G 環各自獨立，表示芳香環。該芳香環可列舉如苯環、萘環、蔥環、稠四苯環、稠五苯環、芘環、菲環等之芳香族烴環；吡啶環、聯吡啶環、菲繞啉環、喹啉環、異喹啉環、噻吩環、呋喃環、吡咯環等雜芳香環。

前述具有吡啶環結構之化合物如為高分子時，作為可含在該化合物中之較佳的其他部分結構之一者，可列舉以下之式所示之基。



(式中，Ar₆、Ar₇、Ar₈ 及 Ar₉ 各自獨立，表示伸芳基或 2

價之雜環基。Ar₁₀、Ar₁₁及Ar₁₂各自獨立，表示芳基或1價之雜環基。Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉及Ar₁₀可有取代基。X及y各自獨立，係0或1，為 $0 \leq x + y \leq 1$ 。

本發明中，「高分子」係指相同結構單元(重複單元)至少有2個以上存在化合物中之意。前述具有吡啶環結構之化合物如為高分子時，該化合物之聚苯乙烯換算重量平均分子量，從成膜性之觀點而言，以 3×10^2 以上為佳，以 3×10^2 至 1×10^7 較佳，以 1×10^3 至 1×10^7 更佳，以 1×10^4 至 1×10^7 為特佳。

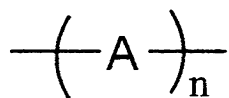
前述具有吡啶環結構之化合物，係可在廣範圍發光波長區域中使用，但該化合物之最低的三重激發態能量(以下，稱為「T₁能量」)以2.7eV以上為佳，2.8eV以上較佳，2.9eV以上更佳，3.0eV以上特佳，3.1eV以上為最佳。又，通常上限為5.0eV。

前述具有吡啶環結構之化合物的最低未占有分子軌道(LUMO)之能階，係以LUMO之能階的絕對值為2.1eV以上者為佳，2.2eV以上者更佳，2.3eV以上者又更佳，2.4eV以上為特佳。又，通常上限是4.0eV。

在本說明書中，前述T₁能量、LUMO之能階之值是以計算科學的方法算出之值。在本說明書中，作為計算科學之方法，係使用量子化學計算程序高斯(Gaussian)03，藉由HF(Hartree - Fock)法，進行基底狀態之結構最適化，在該最適化結構中，使用B3P86標準之依時密度泛函理論法(Time-Dependent Density Functional Theory)，算出T₁能

量、LUMO 之能階之值。此時，基底係數是使用 6-31g*。

前述具有吡啶環結構之化合物如為高分子時，構成該化合物之重複單元為 1 種類時，以 A 作為該單元時，該化合物為下述式所示：



(式中，n 表示聚合數。)

在此，相對於 n=1、2 及 3 之結構，算出 LUMO 之能階、所算出之 LUMO 之能階當作(1/n)之函數近似線形時之 n=∞ 值，定義為該化合物之 LUMO 能階。對於 T₁ 能量亦為相同定義。

前述具有吡啶環結構之化合物如為高分子時，構成該化合物之重複單元為複數存在時，在存在之所有情況中將最低之 T₁ 能量定義為該化合物之 T₁ 能量。LUMO 之能階係定義為帶來最低之 T₁ 能量之結構中之 LUMO 的能階。

前述具有吡啶環結構之化合物，如為含有上述一般式 (1)、(2)、(3)、(5)、(6)、或(7)所示吡啶環結構時，鄰接該吡啶環結構之至少具有 2 個 π 共軛電子之部分結構以存在者為佳。上述一般式 (1)、(2)、(3)、(5)、(6)、或(7)所示吡啶環結構，與鄰接該吡啶環結構之至少有 2 個 π 共軛電子之(其他)部分結構之間的二面角，通常是在 20° 以上，以 30° 以上為佳，以 40° 以上更佳，以 50° 以上又更佳，特佳為 60° 以上，最佳為 70° 以上。

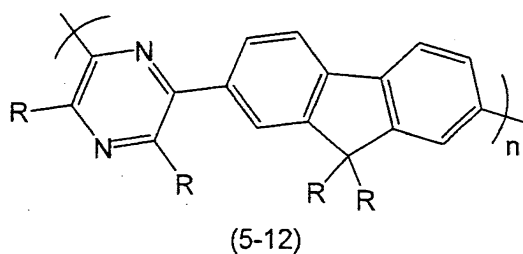
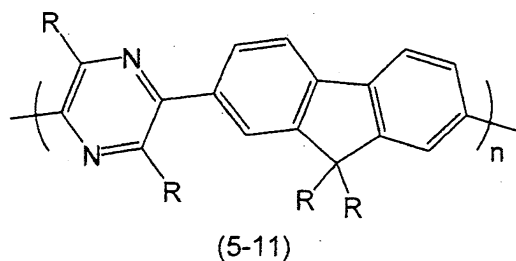
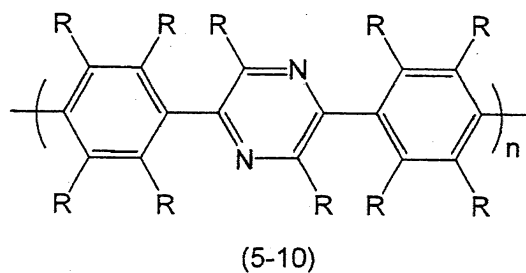
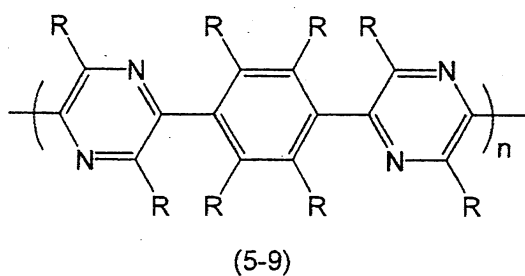
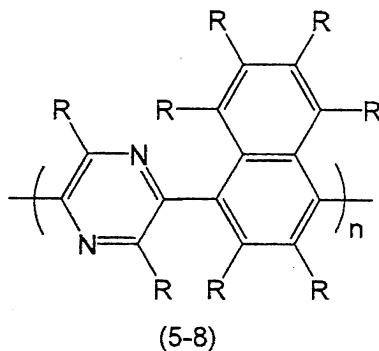
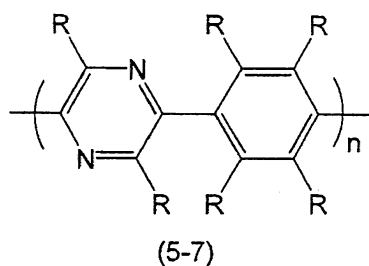
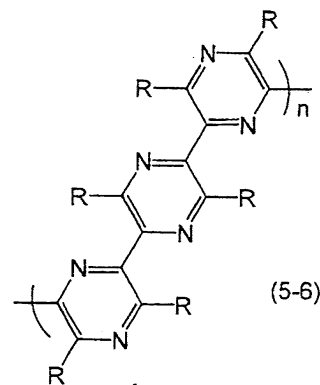
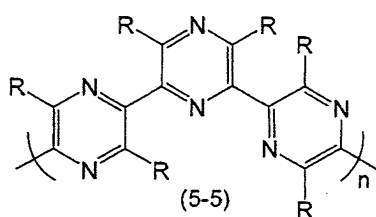
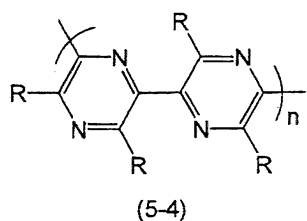
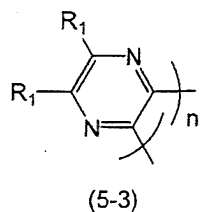
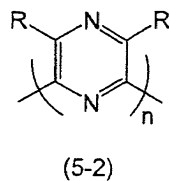
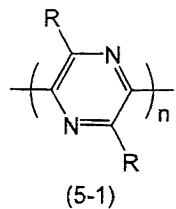
在此，本發明中之二面角，係指自基底狀態中最適化

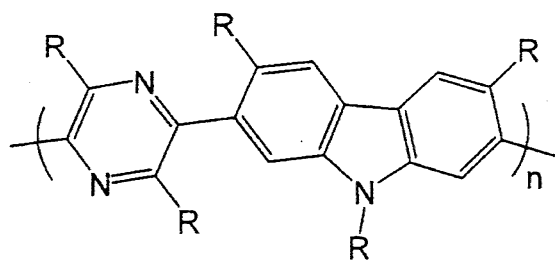
結構算出之角度的意思。二面角係在前述一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)、或(7)所示吡咩環結構中，係定義為至少有2個 π 共軛電子之部分結構的結合位置有碳原子(a_1)與此鄰接之碳原子(a_2)、及與該吡咩環結構結合之結構的結合位置中的原子(a_3)與鄰接於此之原子(a_4)。在此，原子之組合(a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4)如可複數選擇時，算出有關全部時之二面角，此中絕對值為最低之值當作二面角。即使原子(a_3)及(a_4)為具有 π 共軛電子之原子，即使無原子亦可，但以具有 π 共軛電子之原子為佳，較佳為碳原子、氮原子、矽原子、磷原子。在本說明書中，係藉由計算科學之方法自所求得之該結構之基底狀態中算出最適化結構(即，該結構之生成能量變為最小之結構)。

作為前述具有吡咩環結構之化合物的適宜者，係重複單元除了上述一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)、或(7)所示結構之高分子，或上述一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)、或(7)所示結構以外，另有香環、含有雜原子之5員環以上之雜環、芳香族胺、及含有從上述一般式(4)所表示之結構所選出之結構的任一種高分子。又，前述具有吡咩環結構之化合物，可列舉如下式(5-1)至(5-26)所示之高分子。

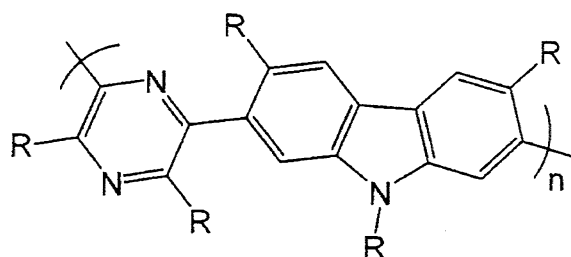
下式(5-1)至(5-26)中，R表示氫原子或取代基。R之取代基例如有鹵原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、醯基、醯氧基、醯胺基、醯亞胺基、亞胺殘基、取代胺基、取代矽烷基、取代矽烷氧基、取代矽烷硫基、取代矽烷胺基、1價

之雜環基、雜芳氧基、雜芳硫基、芳烯基、芳炔基、取代羧基、氰基等。複數個之 R 可相同或互異。R 以烷基、芳基、芳烷基、1 價之雜環基較佳。

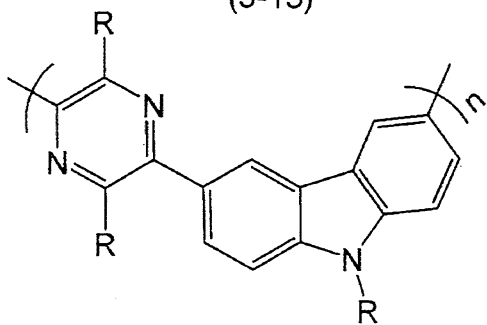




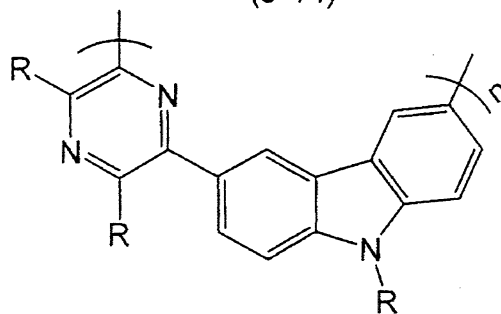
(5-13)



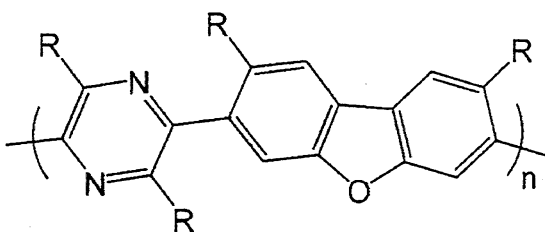
(5-14)



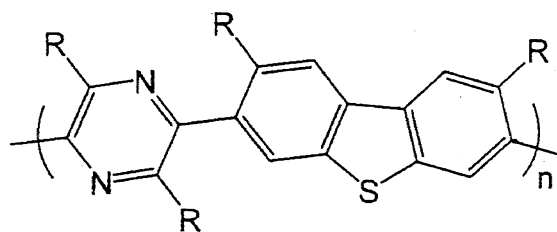
(5-15)



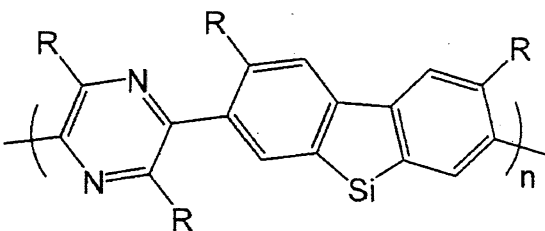
(5-16)



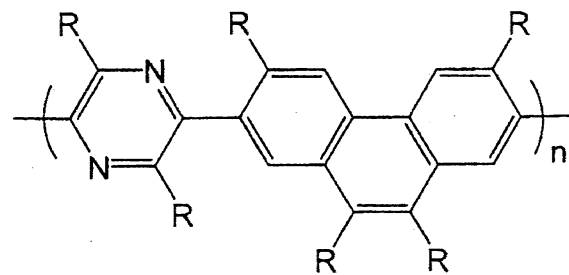
(5-17)



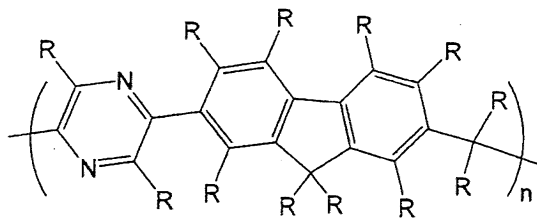
(5-18)



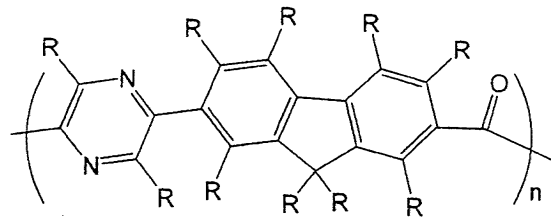
(5-19)



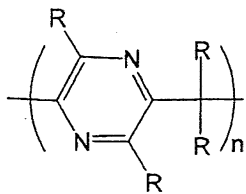
(5-20)



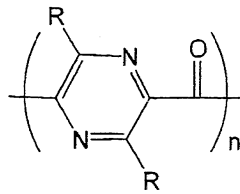
(5-21)



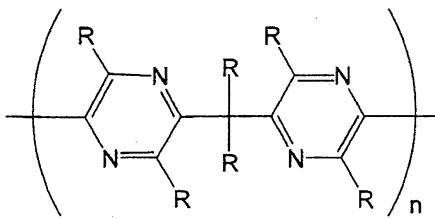
(5-22)



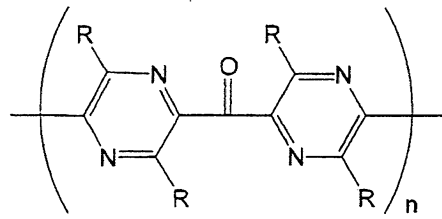
(5-23)



(5-24)



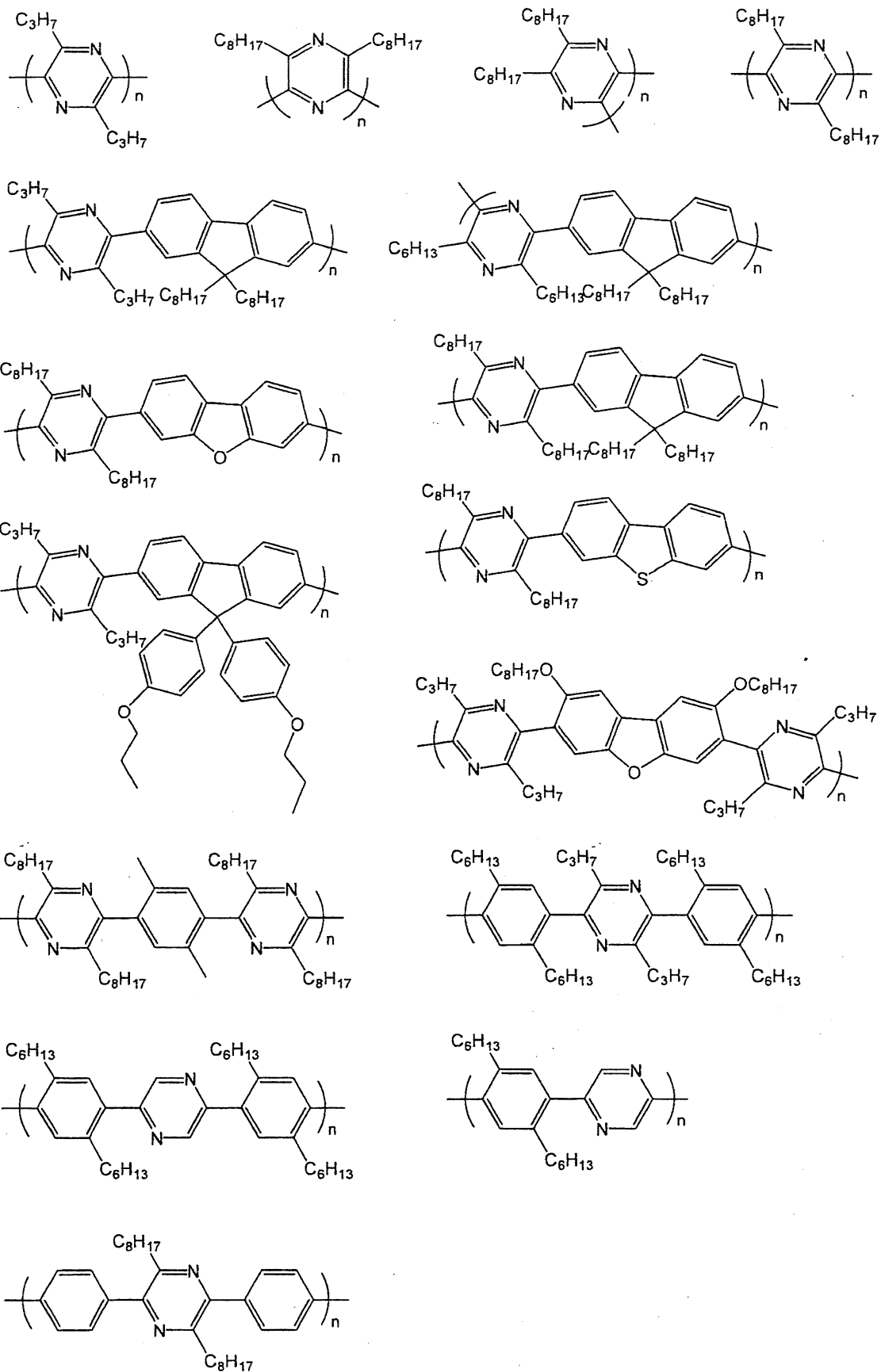
(5-25)



(5-26)

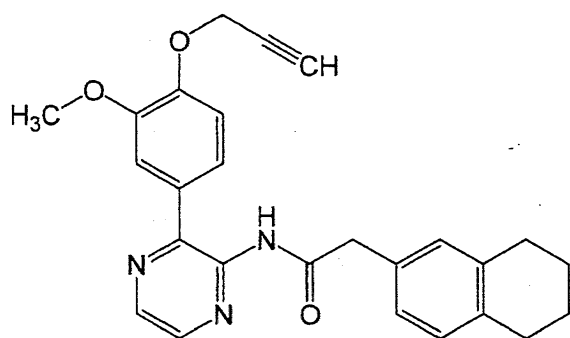
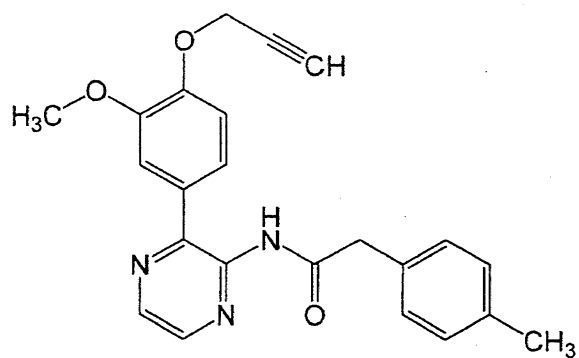
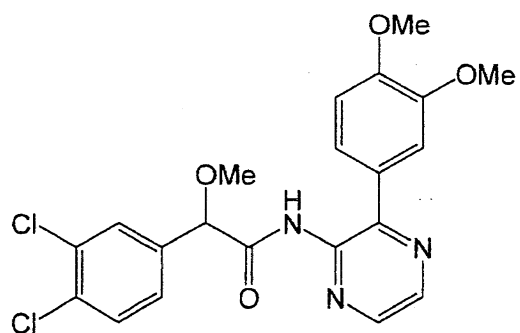
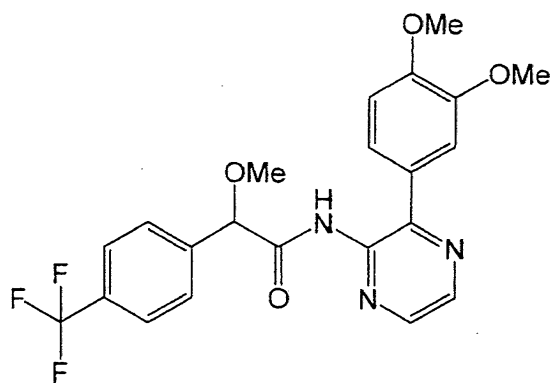
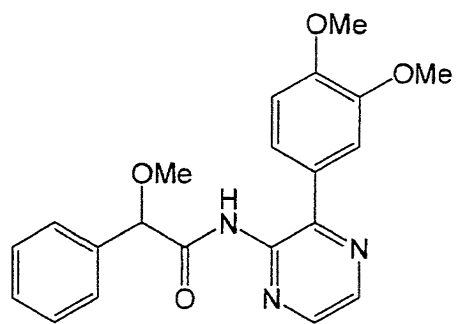
(式中， n 表示聚合數。R 與前述有相同意義。複數存在之 R 可相同或互異。)

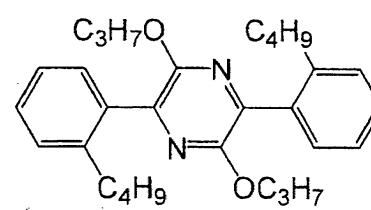
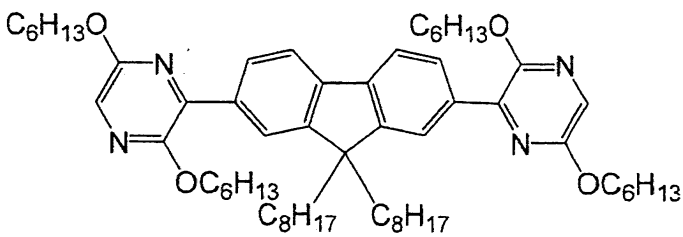
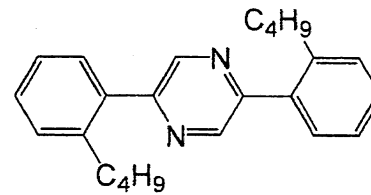
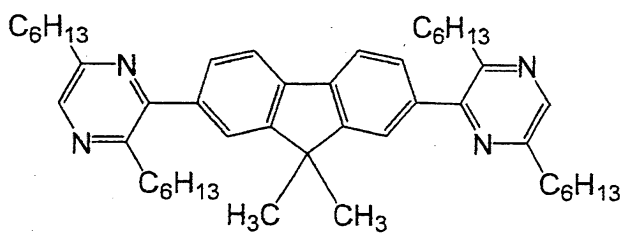
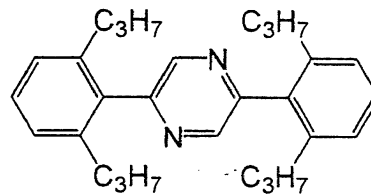
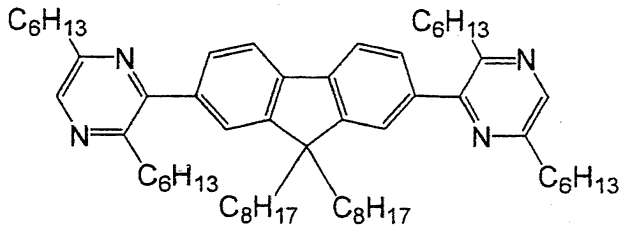
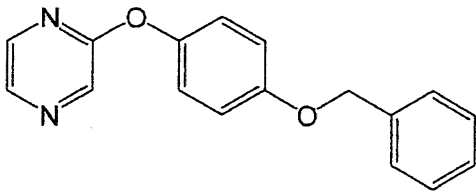
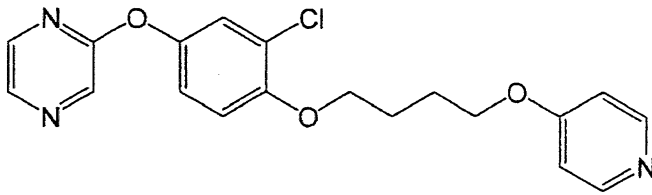
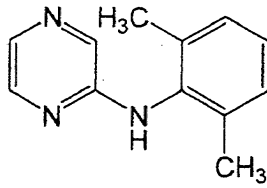
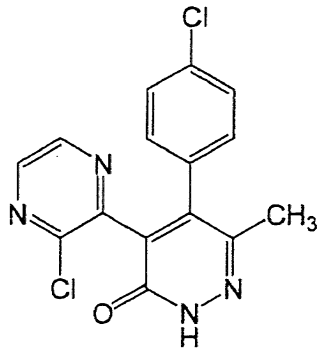
又，前述具有吡嘒環結構之化合物的具體結構，可列舉以下之高分子。

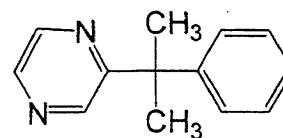
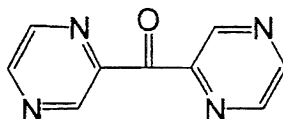
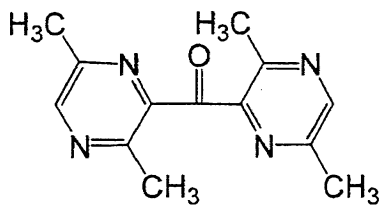
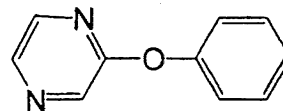
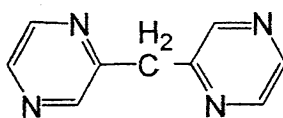
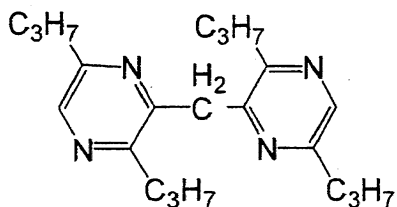
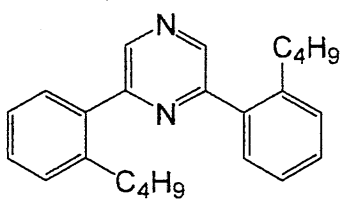
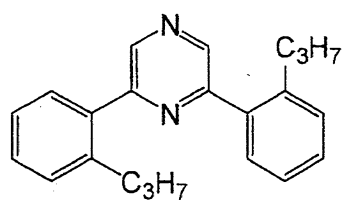
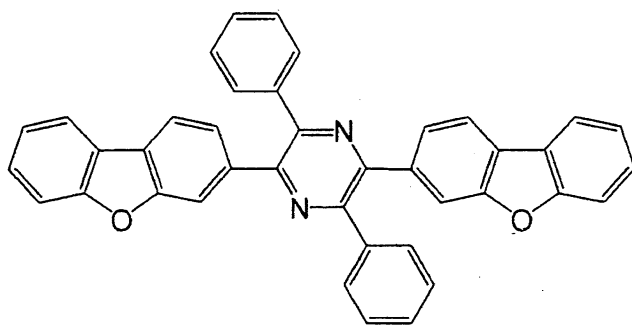
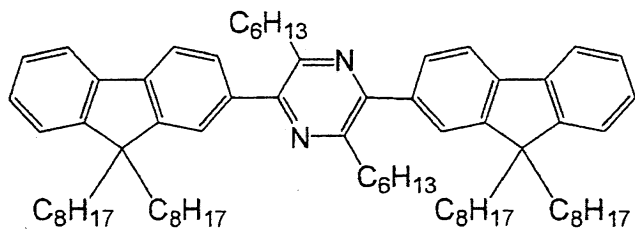
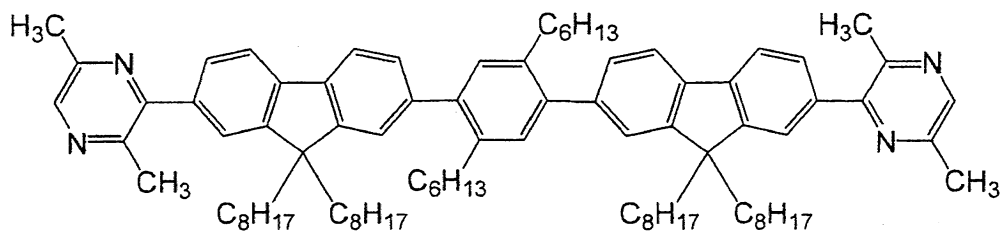
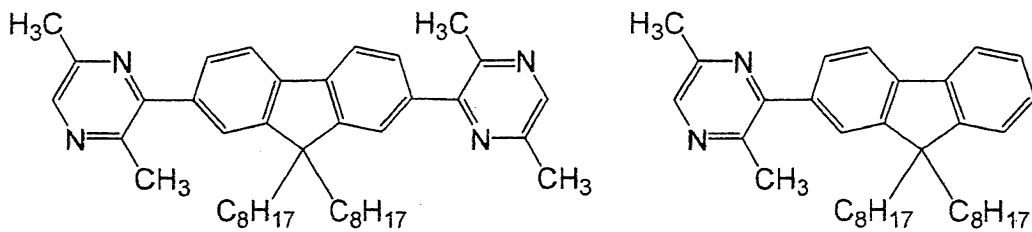


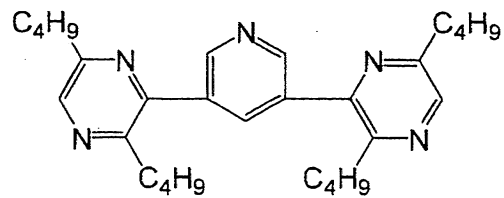
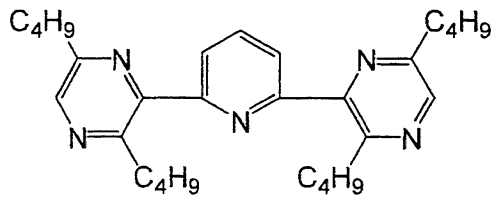
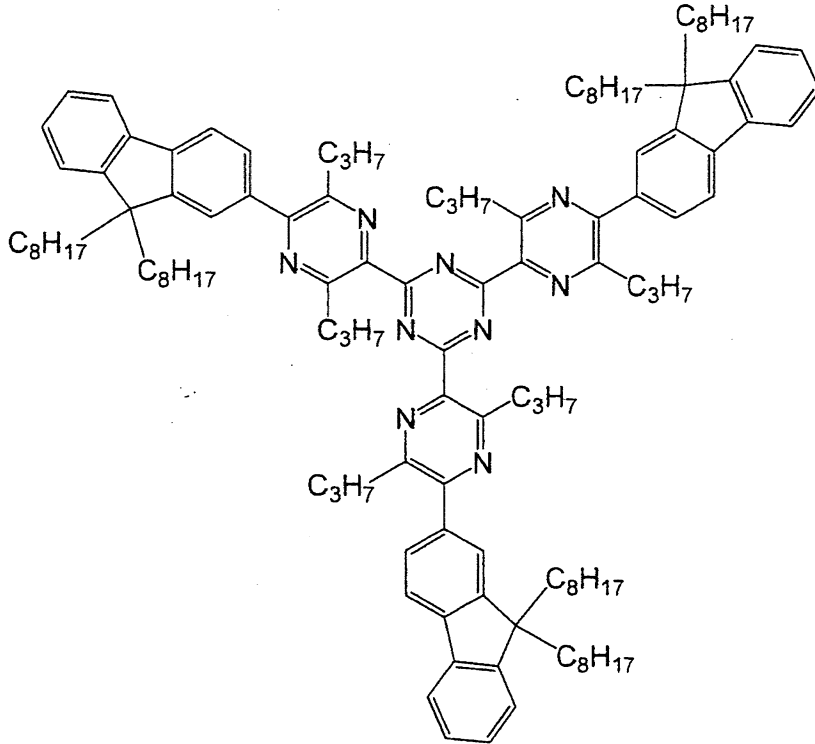
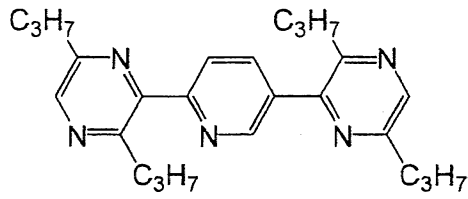
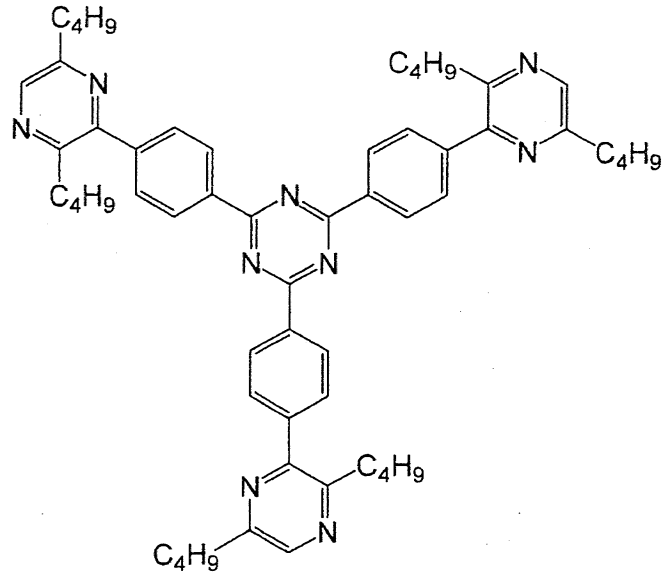
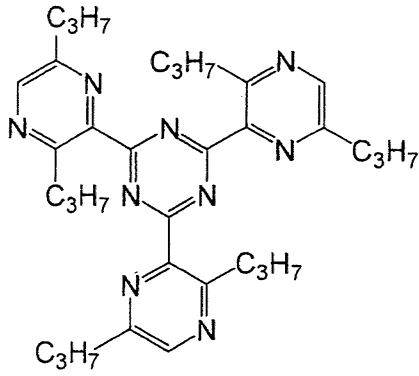
(式中， n 表示聚合數。)

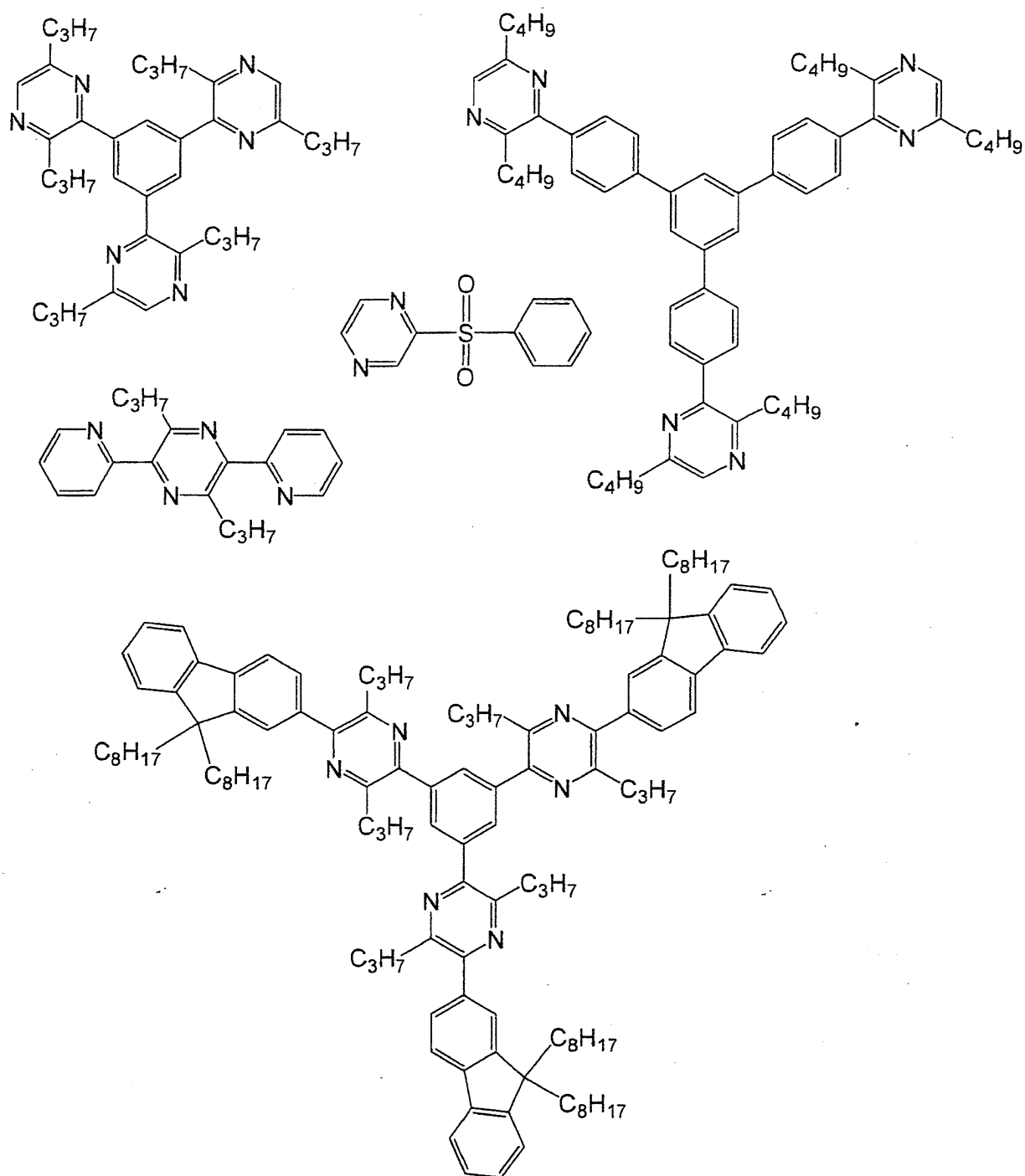
前述具有吡啶環結構之化合物，可列舉以下之高分子。











前述磷光發光性化合物，可以使用三重態發光錯體等習知者。例如，可列舉如可利用自以往作為低分子系之 EL 發光性材料者。此等係揭示在 Nature, (1998), 395, 151; Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4; Proc, SPIE-Int. Soc, Opt, Eng. (2001), 4105 (Organic Light-Emitting Materials and Devices IV), 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); WO 2002/066552; WO 2004/020504; WO2004/ 020448 等。其中，在金屬錯體之最高占有分子軌道(HOMO : highest-occupied molecular orbital)中，中心金屬之最外殼 d 軌道之軌道係數之 2 次方的和，為在全原子軌道係數之 2 次方之和中占有 1/3 以上的比率，從高發光效率觀點而言為佳。例如可列舉如：中心金屬為第 6 周期所屬之過渡金屬、鄰位(ortho)金屬化錯體等。

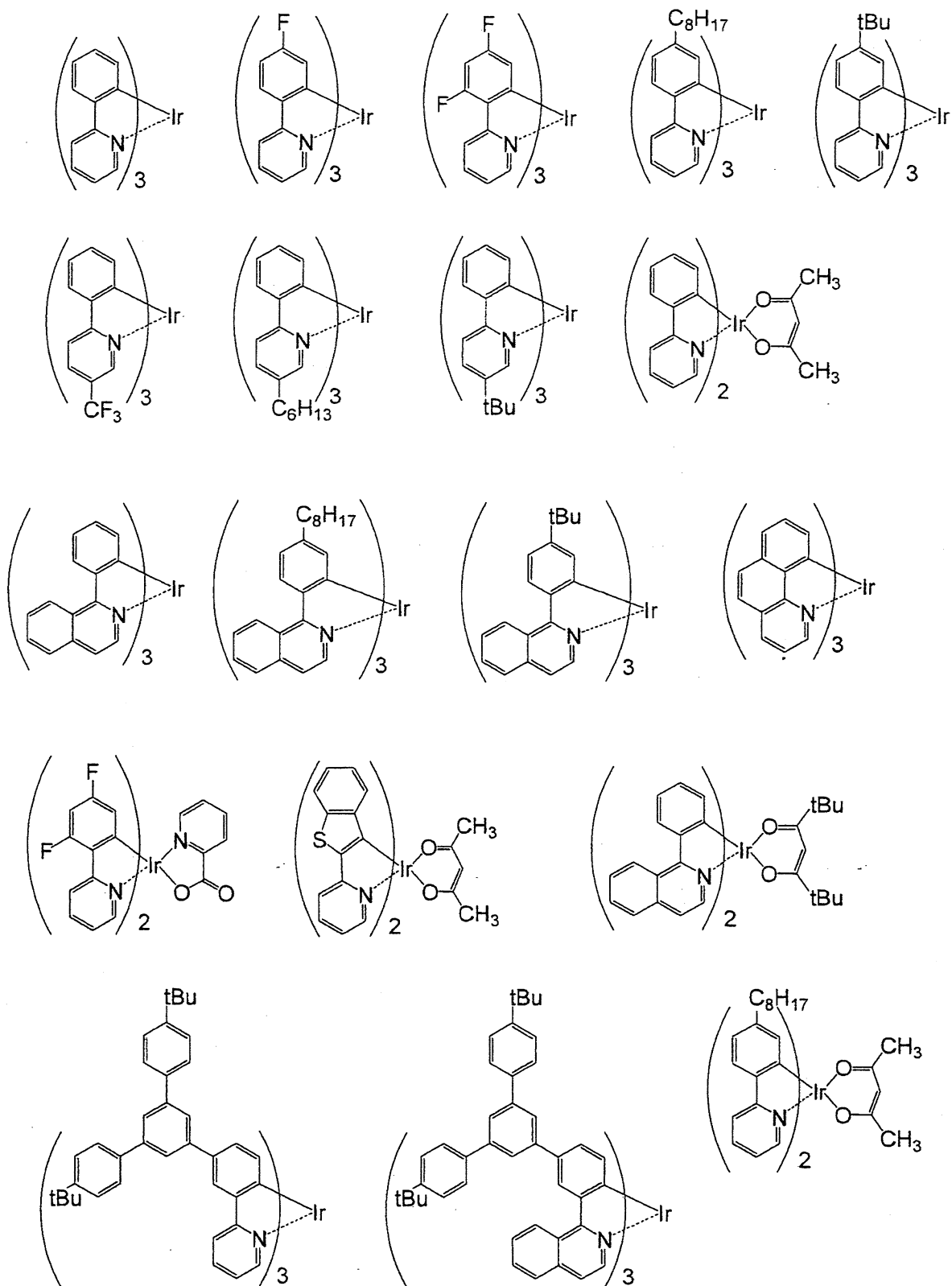
前述三重態發光錯體之中心金屬，通常是原子序數在 50 以上之原子，在該錯體中旋轉軌道會相互作用，為單重態與三重態間之態間產生交叉而得之金屬，可列舉如：金、鉑、銥(Ir)、銱(Os)、銦、鎢、鎢、鎢、錒(Tb)、釷(Tm)、鐳(Dy)、釷(Sm)、鐳(Pr)、釷(Gd)、釷(Y)等原子，而以金、鉑、銥、銱、銦、鎢等原子為佳，以金、鉑、銥、銱、銦、銦等原子較佳，以金、鉑、銥、銦等原子更佳，尤以鉑及銥原子為特佳。

作為前述三重態發光錯體之配位基，可列舉如 8-喹啉酚及其衍生物、苯并喹啉酚及其衍生物、2-苯基-吡啶及其衍生物等。

前述磷光發光性化合物，從溶解性之觀點而言，以具有烷基、烷氧基、可有取代基之芳基、可有取代基之雜芳

基等之取代基的化合物為宜。再者，該取代基以除去氫原子之總原子數在 3 以上者為佳，總數在 5 以上者尤佳，又以 7 以上者更佳，10 以上者為特佳。又，該取代基，在各配位基中至少有一個以上者為佳，該取代基之種類，在各配位基中可相同或相異。

作為前述磷光發光性化合物者，可列舉如以下者。



本發明之組成物中前述磷光發光性化合物之量，係將前述具有吡啶環結構之化合物量當作 100 重量份時，通常為 0.01 至 80 重量份，而以 0.1 至 30 重量份為宜，以 0.1 至 15 重量份較佳，以 0.1 至 10 重量份為特佳。同時，在

本發明之組成物中，前述具有吡嗪環結構之化合物、前述磷光發光性化合物，各個，可單獨使用亦可合併2種以上來使用。

本發明之組成物，在不損害本發明之目的範圍內，可含有除了前述具有吡嗪環結構之化合物、前述磷光發光性化合物以外之任意成分，作為此任意成分者可列舉如：電洞輸送材料、電子輸送材料、抗氧化劑等。

作為前述電洞輸送材料者，可列舉如：到目前為止作為有機 EL 元件的電洞輸送材料之習知的芳香族胺、咔唑(carbazol)衍生物、聚對苯撐衍生物等。

作為前述電子輸送材料者，可列舉如：到目前為止作為有機 EL 元件的電子輸送材料之習知的噁二唑衍生物、蔥醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蔥醌及其衍生物、四氫蔥醌二甲烷及其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氫乙烯及其衍生物、聯苯醌衍生物、以及8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯體。

本發明之組成物中，前述具有吡嗪環結構之高分子或化合物之最低的三重激發態能量(ETP)與前述磷光發光性化合物之最低的三重激發態能量(ETT)為滿足下述式者：

$$ETT > ETP - 0.2 \text{ (eV)}$$

以從高發光效率之觀點而言為佳。

本發明之發光性薄膜，係藉由形成含有本發明之組成物的薄膜而得。薄膜之製作方法，可列舉如：溶液之塗佈、蒸鍍、複印等。在溶液之塗佈中，可以使用旋轉塗佈法、

鑄模法、微蝕刻法、凹版印刷法、棒塗法、輓塗法、線棒塗法、浸漬塗法、噴塗法、網版印刷法、軟版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等塗佈法。

溶劑以可以溶解或均勻分散組成物者為佳。作為該溶劑者例如：氯系溶劑(氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、鄰二氯苯等)、醚系溶劑(四氫呋喃、二噁烷等)、芳香族烴系溶劑(甲苯、二甲苯等)、脂肪族烴系溶劑(環己烷、甲基環己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等)、酮系溶劑(丙酮、甲基乙基酮、環己酮等)、酯系溶劑(乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙基溶劑等)、多元醇及其衍生物(乙二醇、乙二醇單丁基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單甲基醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三乙二醇單乙基醚、甘油、1,2-己二醇等)、醇系溶劑(甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、環己醇等)、亞砷系溶劑(二甲基亞砷等)、醯胺系溶劑(N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺等)，可以自此等之中選擇使用。又，此等之有機溶劑，可以使用單獨一種，亦可併用二種以上。

使用噴墨印刷法時，為了改善由噴頭之噴吐性、分散不均等，可以選擇溶液中之溶劑、使用添加劑等習知的方法。此時溶液之黏度在 25°C 時以 1 至 100 mPa·s 為宜。又，太過蒸發時，很難有由噴頭反復噴吐之傾向。如上述之觀點，較佳之使用溶劑，列舉如單獨含有苯甲醚、雙環己烷、二甲苯、四氫化萘、十二烷基苯或混合溶劑。一般上，藉由使用混合複數之溶劑的方法，調整組成物之溶液

中的濃度的方法等，可得到適合所用組成物之噴墨用溶液。

< 高分子 >

本發明之高分子是具有前述磷光發光性化合物之殘基與前述具有吡啶環結構之化合物者。該吡啶環結構係與前述組成物之項所說明之例示者相同。作為本發明之高分子者，可列舉如：(1)在分子之主鏈上有磷光發光性化合物之結構的高分子、(2)在分子的末端上有磷光發光性化合物之結構的高分子、(3)在分子的側鏈上有磷光發光性化合物之結構的高分子等。

< 發光元件 >

其次，說明有關本發明之發光元件。

本發明之發光元件是使用前述組成物或前述高分子而成者，通常，在由陽極及陰極所成之電極間的至少某部分含有前述組成物或前述高分子，而以含有此等作為前述發光性薄膜之形態的發光層為宜。又，從提高發光效率、耐久性等性能之觀點而言，可含有一層以上具有其他機能之習知層。如此之層可列舉如：電荷輸送層(即，電洞輸送層、電子輸送層)、電荷阻止層(即，電洞阻止層、電子阻止層)、電荷注入層(即，電洞注入層、電子注入層)、緩衝層等。同時，本發明之發光元件中，發光層、電荷輸送層、電荷阻止層、電荷注入層、緩衝層等，分別，可以由一層所成者，亦可為由二層以上所成者。

前述發光層為具有發光機能之層。前述電洞輸送層係具有輸送電洞機能之層。前述電子輸送層係具有輸送電子

機能之層。此等電子輸送層與電洞輸送層通稱為電荷輸送層。又，電荷阻止層係具有使電洞或電子封閉在發光層之機能之層，輸送電子，並且封閉電洞之層稱為電洞阻止層，輸送電洞，並且封閉電子之層稱為電子阻止層。

前述緩衝層，列舉如鄰接在陽極之含有導電性高分子之層。

本發明之發光元件的具體例，可列舉如以下之 a) 至 q) 的結構。

- a) 陽極/發光層/陰極
- b) 陽極/電洞輸送層/發光層/陰極
- c) 陽極/發光層/電子輸送層/陰極
- d) 陽極/發光層/電洞阻止層/陰極
- e) 陽極/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/陰極
- f) 陽極/電荷注入層/發光層/陰極
- g) 陽極/發光層/電荷注入層/陰極
- h) 陽極/電荷注入層/發光層/電荷注入層/陰極
- i) 陽極/電荷注入層/電洞輸送層/發光層/陰極
- j) 陽極/電洞注入層/發光層/電荷注入層/陰極
- k) 陽極/電荷注入層/電洞輸送層/發光層/電荷注入層/陰極
- l) 陽極/電荷注入層/發光層/電子輸送層/陰極
- m) 陽極/發光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- n) 陽極/電荷注入層/發光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- o) 陽極/電荷注入層/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/陰極
- p) 陽極/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

q) 陽極/電荷注入層/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

(在此，/表示各層鄰接而積層。以下為相同。同時，發光層、電洞輸送層、電子輸送層係各自獨立，亦可使用2層以上。)

本發明之發光元件有電洞輸送層時(通常，電洞輸送層係含有電洞輸送材料)、作為電洞輸送材料者可以使用經適當選擇之習知材料。此具體例可列舉如：聚乙烯基咪唑及其衍生物、聚矽烷及其衍生物、在側鏈或主鏈上有芳香族胺之聚矽氧烷衍生物、吡啶衍生物、芳胺衍生物、二苯乙烯衍生物、三苯二胺衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚(對苯撐乙烯)及其衍生物、以及聚(2,5-噻噁乙烯)(Thienylene Ethynylene)及此之衍生物等之高分子電洞輸送材料。作為前述電洞輸送材料者，例如揭示在日本特開昭 63- 70257 號公報、特開昭 63-175860 號公報、日本特開平 2- 135359 號公報、特開平 2-135361 號公報、特開平 2-209988 號公報、特開平 3- 37992 號公報、特開平 3-152184 號公報者。

本發明之發光元件具有電子輸送層時(通常，電子輸送層係含有電子輸送材料)、電子輸送材料可以使用經適當選擇之習知者。其具體例可以列舉如：噁二唑(oxadiazole)衍生物、蔥醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蔥醌及其衍生物、四氫蔥醌二甲烷及其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氫乙烯及其衍生物、聯苯醌衍生物、

8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯體、聚喹啉(quinoline)及其衍生物、聚喹啉喹啉(quinoxaline)及其衍生物、以及聚芴及其衍生物等。

前述電洞輸送層及電子輸送層之膜厚，係隨所用之材料不同而有不同之最適值，只要驅動電壓與發光效率以成為適度值方式而選擇即可，至少必需要有不產生針孔的厚度，太厚時，元件之驅動電壓變高而不佳。因此，該電洞輸送層及電子輸送層的膜厚，例如為 1nm 至 1 μ m，而以 2nm 至 500nm 為佳，以 5nm 至 200nm 更佳。

又，鄰接電極而設置的電荷輸送層之中，具有改善由電極之電荷注入效率之機能，具有降低元件之驅動電壓之效果者，有時特別稱為電荷注入層(亦即，電洞注入層、電子注入層的通稱。以下相同。)

再者為了提高與電極之密著性或改善自電極之電荷注入，亦可設置鄰接電極之前述電荷注入層或絕緣層(通常，平均膜厚有 0.5nm 至 4nm，以下相同)，又，為了提高界面之密著性或防止混合等，在電荷輸送層或發光層之界面亦可插入薄的緩衝層。

所層積之層的順序或層數及各層的厚度，係斟酌發光效率或元件壽命而可以適當選擇。

作為前述電荷注入層者，可列舉如：含有導電性高分子之層，含有設在陽極與電洞輸送層之間，具有陽極材料與在電洞輸送層所含有之電洞輸送材料的中間值之離子化電位之材料的層、含有設在陰極與電子輸送層之間，具有

陰極材料與在電子輸送層中所含有之電子輸送材料之中間值的電子親和性之材料的層等。

作為前述電荷注入層所使用之材料者，只要在與電極或鄰接層的材料之關係中適當選擇即可，例如，聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚對苯撐乙烯及其衍生物、聚噻噁乙烯及其衍生物、聚喹啉及其衍生物、聚喹啉及其衍生物、在主鏈或側鏈中含有芳香族胺結構之聚合物等之導電性高分子、金屬酞菁(銅酞菁等)、碳等。

前述絕緣層係具有容易注入電荷之機能者。作為前述絕緣層之材料可列舉如：金屬氟化物、金屬氧化物、有機絕緣材料等。設有前述絕緣層之發光元件者，例如，鄰接陰極而設置絕緣層之發光元件，鄰接陽極而設置絕緣層之發光元件。

本發明之發光元件，通常係在基板上形成。前述基板，只要在形成電極、形成有機物層之際無變化者即可，可列舉如：玻璃、塑膠、高分子薄膜、矽等之基板。在不透明之基板時，對面之電極以透明或半透明者為佳。

本發明之發光元件具有陽極及陰極之至少一方，通常是透明或是半透明。其中，陽極側係以透明或是半透明者為佳。

前述陽極之材料，通常是使用導電性之金屬氧化物膜、半透明之金屬薄膜等。此之具體例可使用：由氧化銦、氧化鋅、氧化錫、及此等之複合物的銦·錫·氧化物(ITO：

indium-tin oxide)、銦·鋅·氧化物等所成之導電性玻璃所作成的膜(NESA等)、或金、鉑、銀、銅等，而以ITO、銦·鋅·氧化物、氧化錫為佳。製作的方法，可列舉如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍膜法、鍍敷法等。又，該陽極亦可使用聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物等之有機透明導電膜。同時，陽極可為2層以上之積層結構。

前述陰極之材料，通常是以功函數小的材料為宜，例如鋰、鈉、鉀、銣(Rb)、銇(Cs)、鈹(Be)、鎂、鈣、鐳(Sr)、鋇、鋁、釷(Sc)、釷、鋅、釷(Y)、銦(In)、鈰(Ce)、釷(Sm)、鎳(Eu)、鐳(Tb)、鐳(Yb)等金屬，及此等之2個以上之合金，或是此等之中1個以上，與金、銀、鉑、銅、錳、鈦、鈷、鎳、鎢、錫中之1個以上的合金、石墨或石墨層間化合物等。作為合金者可列舉如：鎂-銀合金、鎂-銦合金、鎂-鋁合金、銦-銀合金、鋰-鋁合金、鋰-鎂合金、鋰-銦合金、鈣-鋁合金等。同時，陰極可為2層以上之積層結構。

本發明之發光元件，可以作為面狀光源、顯示裝置(節段顯示裝置、點矩陣顯示裝置、液晶顯示裝置等)、此之背光源(具備有以前述發光元件作為背光源之液晶顯示裝置等)等使用。

為了使用本發明之發光元件而得到面狀之發光，只要面狀之陽極與陰極以重合之方式配置即可。又，為了得到圖案狀之發光，係有下述方法：在前述面狀之發光元件的表面設置設有圖案狀之窗的遮罩之方法、將非發光部之有機物層形成極厚而成實質上無發光之方法、將陽極或陰極

之任一方，或兩方之電極形成圖狀之方法。以此等之任一方法形成圖案後，藉由將數個電極以可獨立 ON/OFF 之方式配置，即可得到可顯示數字或文字、簡單符號等之節段型的顯示元件。再者，為了作成點矩陣元件，陽極與陰極都形成條紋狀以直交方式配置即可以。藉由將複數種類之發光色的不同高分子螢光體分開塗佈之方法，或使用彩色濾光片或螢光變換濾光片之方法，即可成為部分彩色顯示、多彩顯示。點矩陣元件亦可被動驅動，亦可與 TFT 等組合而自動驅動。此等之顯示元件，可用為電腦、電視、終端機、行動電話、汽車導航器、攝影機之觀景窗 (View Finder) 等之顯示裝置。再者，前述面狀之發光元件為自發光薄型，可適用為液晶顯示裝置之背光源用的面狀光源、或作為面狀之照明用光源。又，如使用軟性基板，亦可用為曲面狀之光源或顯示裝置。

本發明之組成物、高分子不僅可用在元件之製作上，也可用為有機半導體材料等之半導體材料、發光材料、光學材料、導電性材料(例如，藉由摻雜而適用。)。因此，使用該組成物、高分子，即可製作發光性薄膜、導電性薄膜、有機半導體薄膜等之膜。

本發明之組成物、高分子，係使用與上述發光元件之發光層所使用之發光性薄膜的製作方法之相同方法，可使導電性薄膜及半導體薄膜成膜，及元件化。半導體薄膜之電子移動度或電洞移動度之任一個較大者，以在 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}/\text{秒}$ 以上為佳。又，有機半導體薄膜可以用在有機

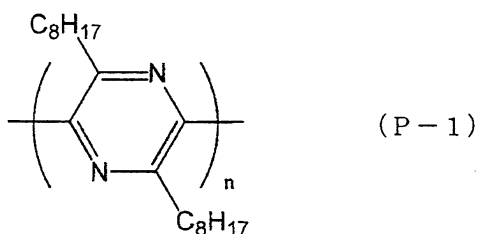
太陽電池、有機電晶體(Transistor)等之中。

[實施例]

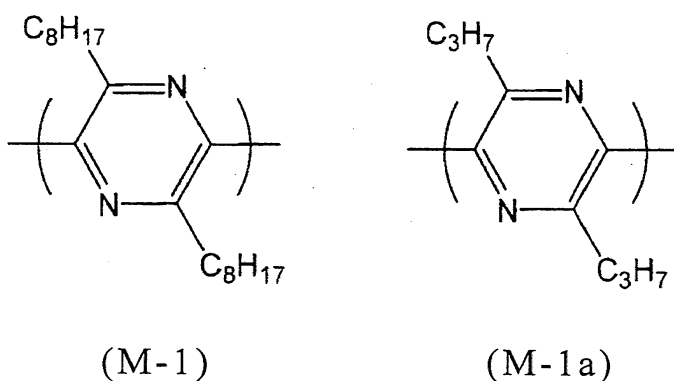
以下係為了更詳細說明本發明而呈現之實施例，但本發明並不侷限於此。

< 實施例 1 >

下述式所示高分子(P-1)之 $n = \infty$ 中之外插值的最低的三重激發態能量 $T_1(1/n=0)$ 為 3.1 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 $E_{LUMO}(1/n=0)$ 為 2.3 eV。吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(在本實施例中為吡啶環)之間的二面角為 61° 。



參數的計算是以在發明之詳細說明書中記載的計算科學方法進行。具體上，高分子(P-1)中將下述重複單元(M-1)簡化為(M-1a)，藉由 HF 法進行結構最適化。



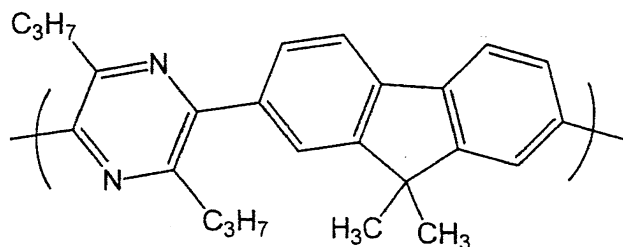
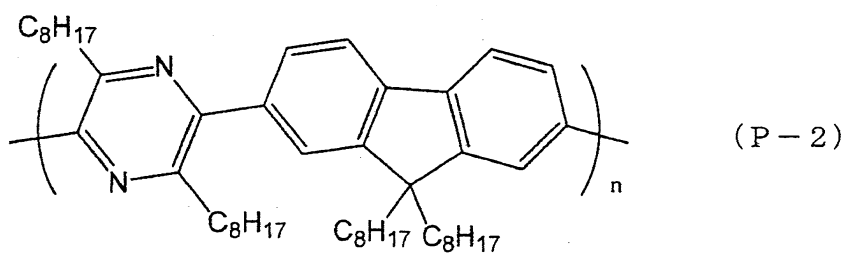
此時，基底函數是使用 6-31G*。之後，使用相同基底，藉由 B3P86 標準之依時密度泛函理論法，算出最低未

占有分子軌道之能階及最低的三重激發態能量。簡化化學結構之妥當性，係以在日本特開 2005-126686 號公報中記載之方法，藉由相對於最低的三重激發態能量及最低未占有分子軌道之能階而確認烷基側鏈長之依存性小(以下，相同)。同時，上述二面角在 3 聚體($n=3$ 時)中使用結構最適化之結構而算出。

當使用高分子(P-1)與磷光發光性化合物所成組成物製作發光元件時，發光效率優異。

● < 實施例 2 >

下述式所示高分子(P-2)之 $n = \infty$ 中之外插值的最低之三重激發態能量 $T_1(1/n=0)$ 為 2.9eV ，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 $E_{\text{LUMO}}(1/n=0)$ 為 2.1eV 。計算中係使用經簡化之下述重複單元(M-2a)。吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中是芴骨幹)之間的二面角為 62° 。



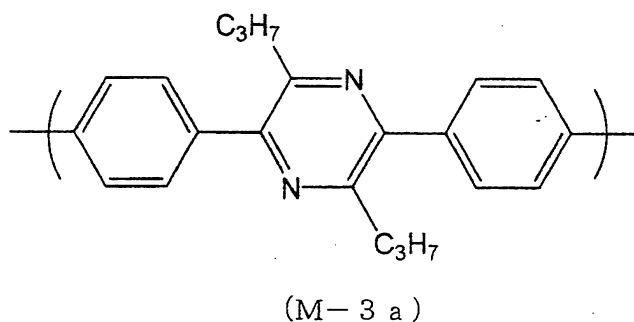
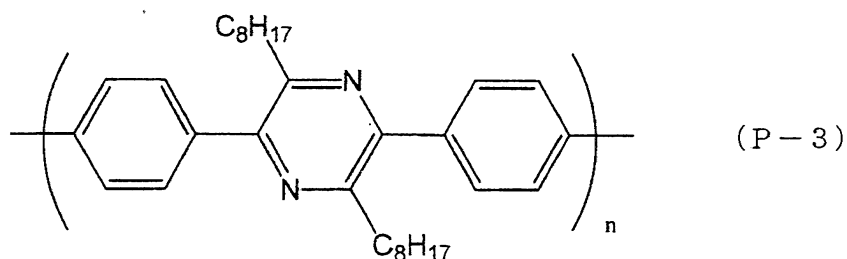
(M-2 a)

如使用高分子(P-2)與磷光發光性化合物所成組成物而製作發光元件時，發光效率優異。

< 實施例 3 >

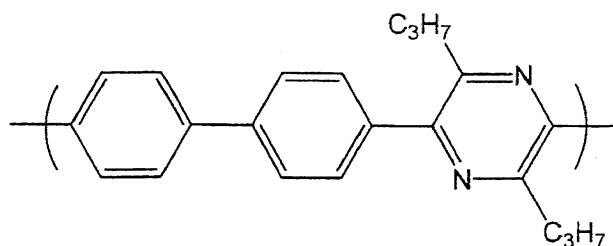
下述式實質上所示高分子(P-3)之 $n = \infty$ 中之外插值的最低的三重激發態能量 $T_1(1/n=0)$ 為 2.88 eV 至 2.9 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 $E_{LUMO}(1/n=0)$ 為 2.3 eV。吡咻環與鄰接該吡咻環之部分結構(在本實施例中是苯環)之間的二面角為 49° 。又，苯環與鄰接此之苯環間的二面角為 44° 。

計算中係使用經簡化之下述重複單元(M-3a)。



有關上述式(P-3)實質所代表之高分子，構成高分子之重複單元有 2 種類，除了上述經簡化之重複單元(M-3a)之外，也認為尚有下列經簡化之重複單元(M-3b)，使用該重複單元(M-3b)後計算的結果， $n = \infty$ 中之外插值的最低的三重激發態能量 $T_1(1/n=0)$ 為 2.89 eV 至 2.9 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 $E_{LUMO}(1/n=0)$ 為 2.3 eV。 $n = \infty$ 中之外插值的最低的三重激發態能量 T_1 ，因使用上述重複單元(M-3a)而得之計算值(2.88 eV)的一方，係小於使用

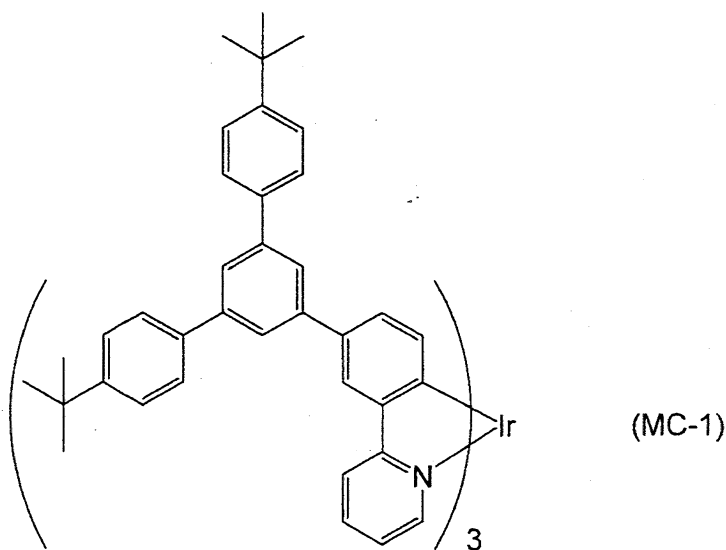
上述重複單元(M-3b)而得之計算值(2.89 eV)，故高分子(P-3)之最低的三重激發態能量及最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 在分別使用上述重複單元(M-3a)而得之計算值為 2.9 eV 與 2.3 eV。



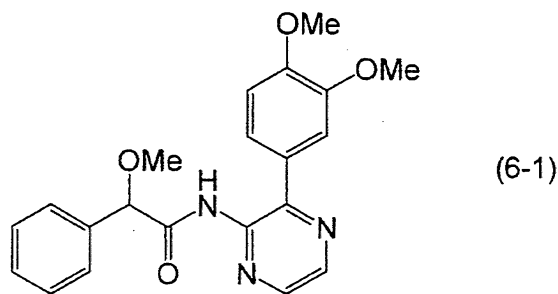
(M-3 b)

● < 實施例 4 >

相對於下述式：所示磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-1)：



(MC-1)



(6-1)

所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片(slide glass)上風乾而得固體膜。以 365nm 之紫

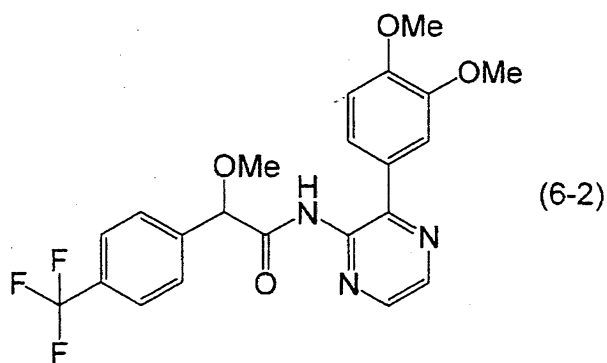
外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-1)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.4 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.0 eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 59° 。

同時，前述式(6-1)所示化合物係藉由日本特開 2004-292432 號公報所記載之方法而合成。又前述式(MC-1)係根據 WO02/066552 號公報所記載之方法合成。

< 實施例 5 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-2)：



所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

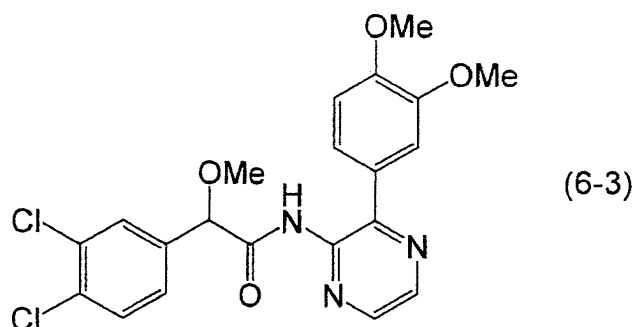
前述式(6-2)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.4eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.1eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例

中為苯環)之間的二面角為 60° 。

同時，前述式(6-2)所示化合物係藉由日本特開 2004-292432 號公報所記載之方法而合成。

< 實施例 6 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-3)：



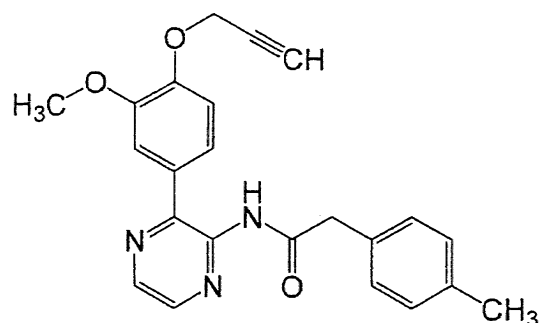
所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10\ \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-3)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.3 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.2eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 59° 。

同時，前述式(6-3)所示化合物係藉由日本特開 2004-292432 號公報所記載之方法而合成。

< 實施例 7 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-4)：



(6-4)

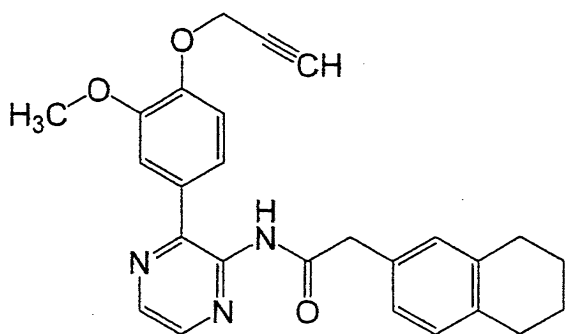
所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 10 μ l 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-4)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.4eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.0eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 62°。

同時，前述式(6-4)所示化合物係藉由日本特開 2004-292432 號公報所記載之方法而合成。

< 實施例 8 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-5)：



(6-5)

所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 10 μ l 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照

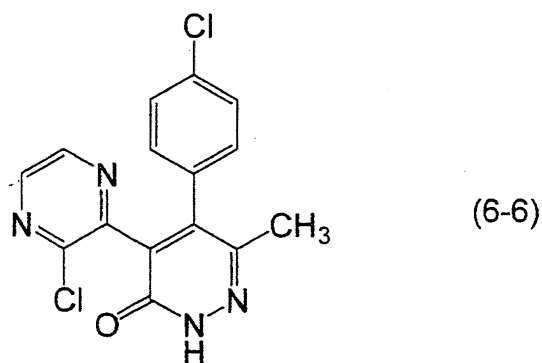
射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-5)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 是為 3.4eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.0eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 62° 。

同時，前述式(6-5)所示化合物係藉由日本特開 2004-292432 號公報所記載之方法而合成。

● < 實施例 9 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-6)：



所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10\ \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

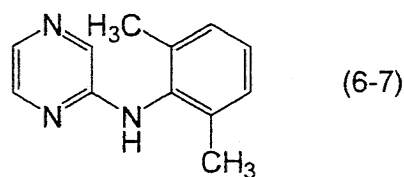
前述式(6-6)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 2.9eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.4eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 77° ，吡啶環以外之 2 個環結構

間的二面角為 89° 。

同時，前述式(6-6)所示化合物係藉由日本特開 2007-254456 號公報所記載之方法而合成。

< 實施例 10 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-7)：

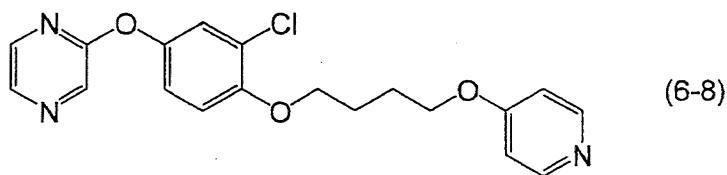


所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-7)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.3 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 1.5 eV。

< 實施例 11 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-8)：



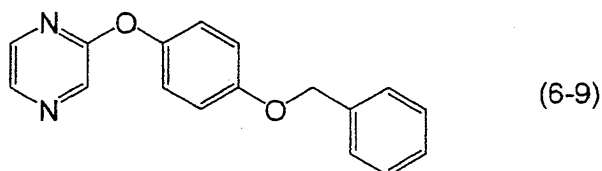
所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照

射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-8)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.6 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 2.0 eV。

< 實施例 12 >

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混合約 5 倍重量的下述式(6-9)：

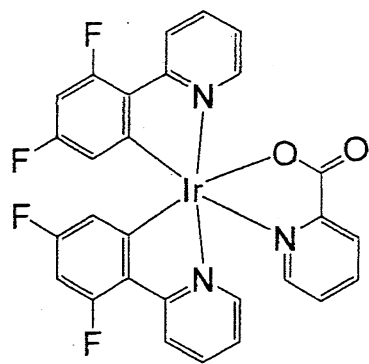


所示化合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

前述式(6-9)所示化合物之最低的三重激發態能量 T_1 為 3.6 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 1.8 eV。

< 實施例 13 >

在實施例 4 中，除了使用下述磷光發光性化合物(MC-2)以取代磷光發光性化合物(MC-1)之外，其餘與實施例 4 相同，調製溶液，照射紫外線時，可確認自磷光發光性化合物(MC-2, American Dye Source Inc. 製，商品名：ADS065BE)有藍色發光。



(MC-2)

< 實施例 14 >

在實施例 5 中，除了使用下述磷光發光性化合物 (MC-2) 以取代磷光發光性化合物 (MC-1) 之外，其餘與實施例 5 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物 (MC-2) 有藍色發光。

< 實施例 15 >

在實施例 6 中，除了使用下述磷光發光性化合物 (MC-2) 以取代磷光發光性化合物 (MC-1) 之外，其餘與實施例 6 相同，調製溶液，照射紫外線時，可確認自磷光發光性化合物 (MC-2) 有藍色發光。

< 實施例 16 >

在實施例 7 中，除了使用下述磷光發光性化合物 (MC-2) 以取代磷光發光性化合物 (MC-1) 之外，其餘與實施例 7 相同，調製溶液，照射紫外線時，可確認自磷光發光性化合物 (MC-2) 有藍色發光。

< 實施例 17 >

在實施例 8 中，除了使用下述磷光發光性化合物 (MC-2) 以取代磷光發光性化合物 (MC-1) 之外，其餘與實施例 8 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物

(MC-2)有藍色發光。

< 實施例 18 >

在實施例 9 中，除了使用下述磷光發光性化合物(MC-2)以取代磷光發光性化合物(MC-1)之外，其餘與實施例 9 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物(MC-2)有藍色發光。

< 實施例 19 >

在實施例 10 中，除了使用下述磷光發光性化合物(MC-2)以取代磷光發光性化合物(MC-1)之外，其餘與實施例 10 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物(MC-2)有藍色發光。

< 實施例 20 >

在實施例 11 中，除了使用下述磷光發光性化合物(MC-2)以取代磷光發光性化合物(MC-1)之外，其餘與實施例 11 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物(MC-2)有藍色發光。

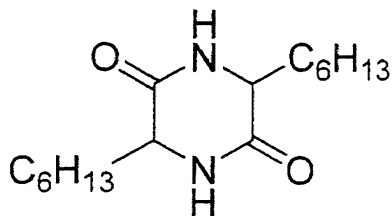
< 實施例 21 >

在實施例 12 中，除了使用下述磷光發光性化合物(MC-2)以取代磷光發光性化合物(MC-1)之外，其餘與實施例 12 相同，調製溶液，照射紫外線時，確認自磷光發光性化合物(MC-2)有藍色發光。

< 實施例 22 >

在大氣中，倒入 2-胺基辛酸(Amino caprylic acid)10.0g (62.8 mmol)、乙二醇 100ml，在 200°C 中加熱，攪拌 5 小

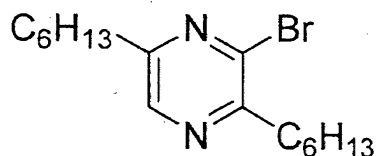
時。反應終止後，將所得之反應溶液冷卻至室溫，加水 100ml，過濾所析出之固體，以二乙醚洗淨時，可得以下述式：



所示之白色固體的 3,6-二己基二酮哌啶 8.46g(收率為 44.52%)。

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

於氫環境下，將 3,6-二己基二酮哌啶 1.00g (3.54 mmol) 與磷醯氧基三溴化物 (phosphoryl oxy tribromide) 3.03g (10.62 mmol) 在 100°C 中加熱，攪拌 15 分鐘。將所得混合物溶解於 200mL 氯仿中之後，將有機相用氫氧化鈉水溶液洗淨，分液後，有機相用無水硫酸鈉乾燥。有機溶劑被減壓餾去後，得到粗生成物。本操作進行 3 次，合併所得之粗生成物，利用矽膠呈色分析法(甲苯/己烷=2/1)精製時，得到下述式：



所示油狀 2-溴-3,6-二己基吡啶 2.00g(收率：57.9%)。

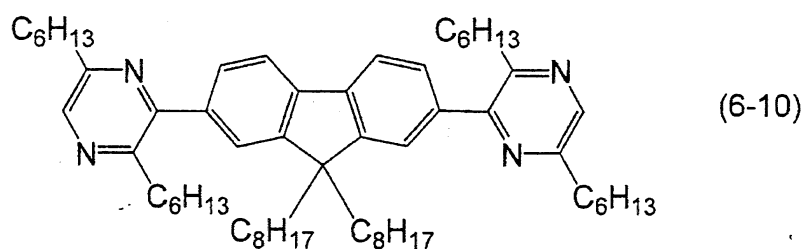
NMR ^1H (CDCl_3) δ : 8.26 (s, 1H), 2.81 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.89 (m, 6H).

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) : $[M+H]^+ = 327$

於氫環境下，倒入 2,7-雙(1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-

基)-9,9-二辛基芴 [2,7-Bis(1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-octyl fluorene] 0.119g(0.5 mmol)、2-溴-3,6-二己基吡啶(2-Bromo-3,6-dihexylpyrazine) 0.360g(1.1 mmol)、四(三苯基磷)鈦 (tetrakis triphenyl phosphine palladium)(12mg,0.01 mmol)、經氫氣脫氣之甲苯 2.4ml、及經氫氣脫氣之 17.5 重量%水溶液 1.3ml。加熱回流，攪拌 11 小時，在所得混合物中倒入 10ml 之甲苯，有機相以離子交換水洗淨，分液後，有機相以無水硫酸鈉乾燥。有機溶劑被減壓餾去後，得到粗生成物 0.432 g 之黃色油。將所得粗生成物，利用矽膠呈色分析法(醋酸乙酯/己烷=7/93)精製時，得到下述式 (6-10)：



所示淡黃色油狀化合物 43.7mg(收率：9.9%)。

NMR ^1H (CDCl_3) δ : 8.38 (s, 2H), 7.86 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.48 (s, 2H), 2.86 (t, 8H), 2.02 (m, 4H), 1.77 (m, 8H), 1.25 (m, 48H), 0.91 (m, 6H), 0.80 (m, 12H)
 LC-MS (APCI) : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 883$

< 實施例 23 >

在藉由濺鍍法而附有厚度 150nm 之 ITO 膜的玻璃基板上，將聚(3,4)乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(Bayer 公司製，商品名：BaytronP AI4083)之懸浮液，作為電洞注入層由旋轉塗佈成膜 65nm 之厚度，在熱板上 200°C 乾燥 10 分鐘。其次，將上述所得化合物(6-10)溶解到二甲苯中，作成濃度 3.5 重量%。又，亦將作為磷光發光材料的磷光發光性

化合物(MC-1)溶解到二甲苯中，作成濃度 3.5 重量%。再調製將上述所得化合物(6-10)與磷光發光性化合物(MC-1)以重量比成 70 /30 之方式混合的溶液。將此混合溶液，在上述電洞注入層上用 1200 rpm 旋轉塗佈。則此發光層之膜厚約為 80nm。之後，在水分濃度及氧濃度為 10ppm 以下之氮環境中於 90°C 乾燥 10 分鐘後，作為陰極，鋇蒸鍍約 5nm、其次鋁蒸鍍約 100nm，製作 EL 元件。元件結構變成：ITO/Baytron P(即 PET 薄膜)(65nm)/(化合物(6-10)/磷光發光性化合物(MC-1)=70/30(80nm))/Ba/Al。同時，當真空度到達 1×10^{-4} Pa 以下之後，就開始蒸鍍金屬。

外加電壓到所得元件中時，由磷光發光性化合物(MC-1)產生顯示譜峰波長 520nm 之綠色發光。此元件之最大發光效率為 1.80 cd/A。

前述式(6-10)所示化合物的最低的三重激發態能量 T_1 為 3.0 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 E_{LUMO} 為 1.9 eV。又，吡啶環與鄰接該吡啶環之部分結構(本實施例中為苯環)之間的二面角為 61° 。

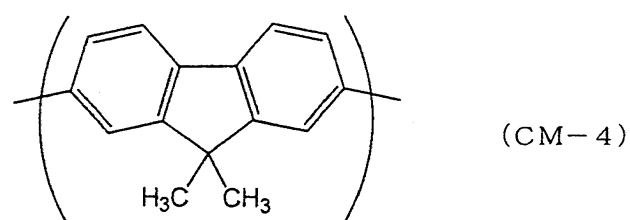
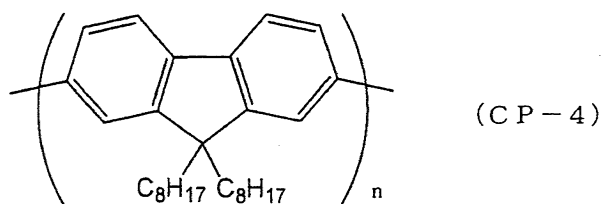
< 實施例 24 >

由上述化合物(6-10)及磷光發光性化合物(MC-1)所成之上述混合溶液 $10 \mu\text{l}$ 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。以 365 nm 之紫外線照射此膜時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

< 比較例 1 >

在下述式所示高分子(CP-4)之 $n = \infty$ 中之外插值的最

低的三重激發態能量 $T_1(1/n=0)$ 為 2.6 eV，最低未占有分子軌道之能階的絕對值 $E_{LUMO}(1/n=0)$ 為 2.1 eV。在計算中，係使用下述經簡化之重複單元 (CM-4)。下述式 (CM-4) 所示鄰接的重複單元之間的二面角為 45° 。



在使用高分子 (CP-4) 與磷光發光性化合物所成組成物製作發光元件時，與實施例 1 至 3 所製作的發光元件相比，可以確認發光效率較差。

< 比較例 2 >

在藉由濺鍍法而附有厚度 150nm 之 ITO 膜的玻璃基板上，將聚(3,4)乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸 (Bayer 公司製，商品名：BaytronP AI4083) 之懸浮液，作為電洞注入層由旋轉塗佈成膜 65nm 之厚度，在熱板上 200°C 乾燥 10 分鐘。其次，將上述所得化合物 (CP-4) 溶解到二甲苯中，作成濃度 1.0 重量%。又，亦將作為磷光發光材料的磷光發光性化合物 (MC-1) 溶解到二甲苯中，作成濃度 1.0 重量%。再調製將上述所得化合物 (CP-4) 與磷光發光性化合物 (MC-1) 以重量比成 70/30 之方式混合之溶液。將此混合溶液，在上述電洞注入層上用 800 rpm 旋轉塗佈。則此發光層之膜

厚為 70nm。之後，在水分濃度及氧濃度為 10ppm 以下之氮環境中於 90°C 乾燥 10 分鐘後，作為陰極，鋇蒸鍍約 5nm、其次鋁蒸鍍約 100nm，製作有機 EL 元件。元件結構變成：ITO/Baytron P (65nm)/(化合物(CP-4)/磷光發光性化合物(MC-1) = 70/30(70nm))/Ba/Al。同時，當真空度到達 1×10^{-4} Pa 以下之後，就開始蒸鍍金屬。

外加電壓到所得元件中時，同時觀察由 CP-4 產生顯示譜峰波長 440nm 及由 MC-1 產生顯示譜峰波長 520nm。此元件之最大發光效率為 0.34 cd/A。化合物(CP-4)是用 US 6512083 號公報記載之方法合成。

< 比較例 3 >

將由上述化合物(CP-4)及磷光發光性化合物(MC-1)所成之上述混合溶液 10 μ l 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。在此照射 365nm 之紫外線時，所發之光與由前述化合物(CP-4)所發之光相比顯得較暗，幾乎無法確認顏色的不同。

< 參考例 >

將上述化合物(CP-4)之二甲苯溶液(濃度 1.0 重量%) 10 μ l 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。在此照射 365nm 之紫外線時，可確認自前述化合物(CP-4)有明亮之藍色發光。

< 實施例 25 >

在氫氣氣流下，將 1,4-二甲基-2,5-二(4', 4', 5', 5'-四甲基[1', 3', 2']二氧雜硼雜環戊烷-2-基)苯 300mg、2,5-二溴吡啞 452mg 與碳酸鈉 267mg 及少量之雙(三苯磷)鈹(II)二氯

化物溶解到 7ml 之四氫呋喃中，加入 4ml 之水在 70°C 中攪拌約 3 小時後，用水洗淨後用氯仿萃取。自萃取液分離出聚合物。

相對於磷光發光性化合物(MC-1)之 THF 溶液(0.05 重量%)，混入約 5 倍重量之上述聚合物之 THF 溶液(約 1 重量%)。將所得溶液 10 μ l 滴到載玻片上經風乾而得固體膜。在此照射 365nm 之紫外線時，可確認自前述磷光發光性化合物(MC-1)有綠色發光。

● 【圖式簡單說明】

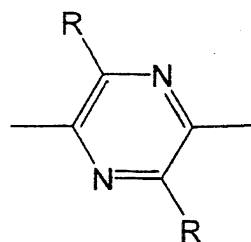
無

● 【主要元件符號說明】

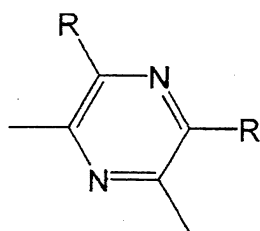
無

五、中文發明摘要：

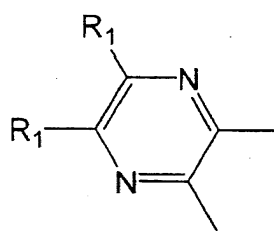
本發明是關於一種組成物，其係包含具有吡嗪環結構之化合物及磷光發光性化合物之組成物，特別是，前述具有吡嗪環結構之化合物，為下述一般式(1)、(2)或(3)所示具有吡嗪環結構者的組成物



(1)



(2)

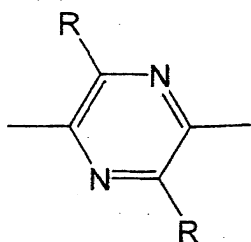


(3)

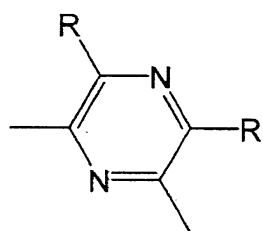
(式中，R 及 R₁ 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基。有複數個存在之 R 及 R₁ 可相同或互異。)，並且有關前述磷光發光性化合物之殘基與前述具有吡嗪環結構之高分子。

六、英文發明摘要：

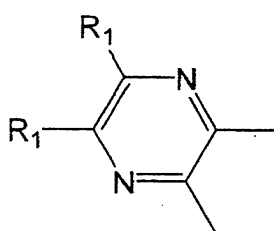
This invention provides a composition containing a compound having a pyrazine ring construction and a light-emitting compound, the compound having a pyrazine ring construction being represented by the following formula (1), (2) or (3)



(1)



(2)



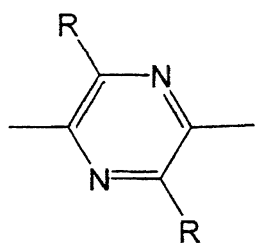
(3)

wherein R and R¹ respectively independently represent a hydrogen atom or a monovalent group; a plurality of R and R¹, if present, may be the same or different.

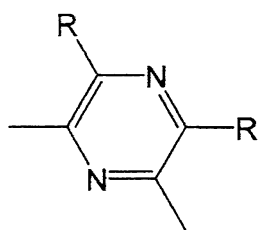
This invention also provides a polymer having a residual group of above light-emitting compound and above pyrazine ring construction.

十、申請專利範圍：

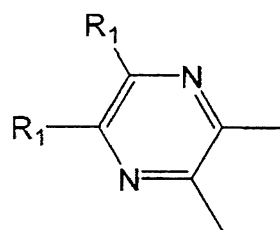
1. 一種組成物，其特徵係包含具有吡啶環結構之化合物與磷光發光性化合物者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，前述具有吡啶環結構之化合物為具有吡啶環結構之高分子。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其中，前述具有吡啶環結構之化合物，為下述一般式(1)、(2)或(3)：所示之具有吡啶環結構者



(1)



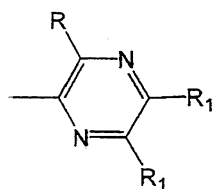
(2)



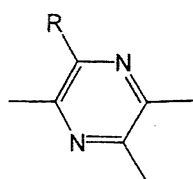
(3)

(式中，R 及 R₁ 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基，有複數個存在之 R 及 R₁ 可相同或互異)。

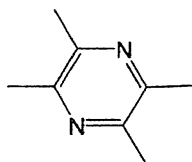
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其中，前述具有吡啶環結構之化合物為下述一般式(5)、(6)或(7)：所示之具有吡啶環結構者



(5)



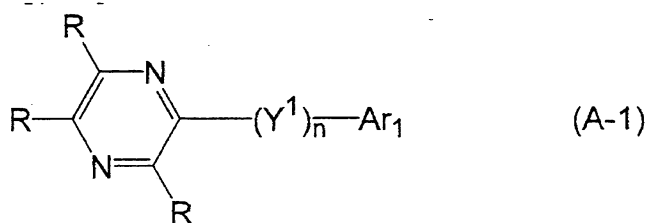
(6)



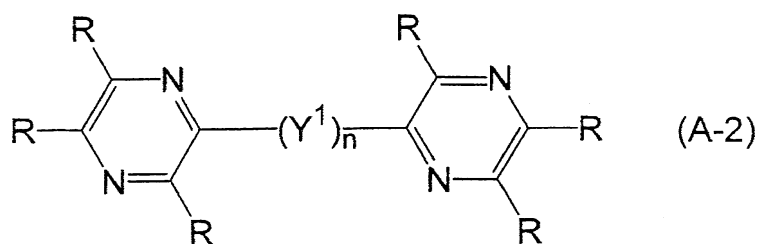
(7)

(式中，R 及 R₁ 係有與前述有相同意義，有複數個存在之 R 及 R₁ 可相同或互異)。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之組成物，其中，前述 R 之至少一個為氫原子以外之原子總數在 3 以上之 1 價基。
6. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之組成物，其中，前述之 R 及 R₁ 的至少一方為烷基、烷氧基、可有取代基之苯基、或可有取代基之雜芳基。
7. 如申請專利範圍第 3 至 6 項中任一項之組成物，其中，前述具有吡嘐環結構之化合物為具有：上述一般式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)或(7)所示之吡嘐環結構，與隣接該吡嘐環結構之至少具有 2 個 π 共軛電子之部分結構者，該吡嘐環結構與該部分結構之間的二面角為 20° 以上。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中，前述之吡嘐環結構與前述部分結構之間的二面角為 40° 以上。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之組成物，其中，前述具有吡嘐環結構之化合物，為具有下述一般式(A-1)或(A-2)所示化合物之殘基者：



(A-1)



(式中， Y^1 表示 $-C(R^a)(R^b)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^c)-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R^d)(R^e)-$ 、 $-P(R^f)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ ； n 是 0 至 5 之整數； Ar_1 表示可有取代基之 1 價芳基或可有取代基之 1 價雜環基； Y^1 為複數存在時，此等可相同或互異； R^a 至 R^f 各自獨立，表示氫原子或 1 價之基； R 與前述有相同意義；有複數個存在之 R 可相同或互異)。

10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之組成物，其中，藉由計算化學的方法算出前述具有吡嘐環結構化合物之最低的三重激發態能量大於 2.7eV 。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之組成物，其中，藉由計算化學的方法算出前述具有吡嘐環結構化合物之最低非占有分子軌道之能階的絕對值為 2.1eV 以上。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之組成物，其中，前述具吡嘐環結構化合物之最低的三重激發態能量 (ETP) 與前述磷光發光性化合物之最低的三重激發態能量 (ETT)，滿足下述式：

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

13. 一種高分子，其特徵為具有前述磷光發光性化合物之殘基與前述吡嘐環結構者。
14. 一種發光性薄膜，其特徵為含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物或申請專利範圍第 13 項之高分

子者。

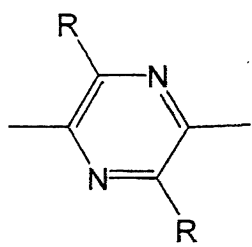
15. 一種有機半導體薄膜，其特徵為含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物，或申請專利範圍第 13 項之高分子者。
16. 一種發光元件，其特徵為含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之組成物或申請專利範圍第 13 項之高分子者。
17. 一種面狀光源，其特徵為具有申請專利範圍第 16 項之發光元件者。
18. 一種節段顯示裝置，其特徵為具有申請專利範圍第 16 項之發光元件者。
19. 一種點矩陣顯示裝置，其特徵為具有申請專利範圍第 16 項之發光元件者。
20. 一種液晶顯示裝置，其特徵為具有將申請專利範圍第 16 項之發光元件作為背光源者。
21. 一種照明，其特徵為具有申請專利範圍第 16 項之發光元件者。

七、指定代表圖：本案無圖式

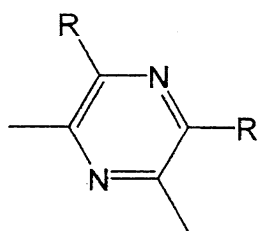
(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

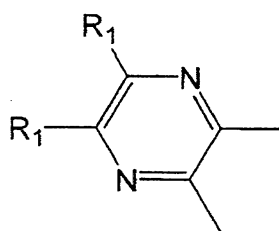
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)



(2)



(3)