

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5688972号
(P5688972)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(51) Int.Cl.

C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

F 1

C09K 11/06 660
H05B 33/14 B
C07F 15/00 F

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2010-526163 (P2010-526163)
(86) (22) 出願日 平成20年9月26日 (2008.9.26)
(65) 公表番号 特表2010-540701 (P2010-540701A)
(43) 公表日 平成22年12月24日 (2010.12.24)
(86) 國際出願番号 PCT/DE2008/001588
(87) 國際公開番号 WO2009/039845
(87) 國際公開日 平成21年4月2日 (2009.4.2)
審査請求日 平成23年9月22日 (2011.9.22)
(31) 優先権主張番号 102007046445.4
(32) 優先日 平成19年9月28日 (2007.9.28)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号 102008004471.7
(32) 優先日 平成20年1月15日 (2008.1.15)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 599133716
オスラム オプト セミコンダクターズ
ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
ル ハフツング
Osram Opto Semiconduc
tors GmbH
ドイツ連邦共和国、93055 レーゲン
スブルグ、ライプニッツシュトラーゼ 4
Leibnizstrasse 4, D
-93055 Regensburg,
Germany
(74) 代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
ンハルト

最終頁に続く

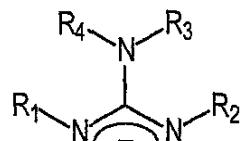
(54) 【発明の名称】放射を発する有機素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板(1)、少なくとも1つの下側電極層(2)、少なくとも1つの放射を発する有機層(5)及びその上に配置された上側電極層(9)を有し、その際、前記放射を発する層(5)は母体を有し、前記母体中に少なくとも1つの放射を発する金属錯体が含有されていて、前記金属錯体は、グアニジン-アニオン基を有する少なくとも1つの置換された又は非置換のグアニジナート配位子を有し、前記グアニジン-アニオン基は、前記金属錯体中に含まれる、Ir、Pt、Au、Pd、Ag及びZnを有するグループから選択される1つの中心原子に二座で結合されているか、又は少なくとも二核の金属錯体では前記グループの少なくとも2つの金属原子を架橋し、前記放射を発する金属錯体は5eV以下のイオン化ポテンシャルを有しあつ赤色放射、オレンジ色放射、黄色放射、緑色放射、青色放射、深青色放射、明青色放射、青緑色放射及び/又は紫色放射を発するために調整されていて、前記グアニジン-アニオン基は次の構造式

【化1】



を有し、R₁、R₂、R₃及びR₄は、この場合、相互に無関係にH、非分枝のアルキル基、

10

20

分枝したアルキル基、縮合したアルキル基、環状のアルキル基、芳香族及びヘテロサイクレン、並びに場合により完全に又は部分的に置換されたアルキル基、芳香族及びヘテロサイクレンであることができ、基 R₁ 及び R₄ 及び / 又は R₂ 及び R₃ 及び / 又は R₃ 及び R₄ は互いに結合されていてもよく、かつアルキレン架橋であることができるため、1つの環が形成され、前記アルキル基及びアルキレン基は、エーテル基、エステル基、アミド基、カーボネート基を含むことができ、グアニジナート配位子の窒素原子の少なくとも2つは、置換された又は非置換の及び / 又は芳香族の、縮合した芳香族の又は非芳香族の及び / 又は複素環式の炭化水素架橋により架橋されている、放射を発する有機素子。

【請求項 2】

前記素子は、それぞれ前記電極層の間に放射を発する層(5)の他に1つ以上の補助層を有する、請求項1記載の素子。 10

【請求項 3】

前記基板(1)及び下側電極層(2)は透明である、請求項1又は2記載の素子。

【請求項 4】

放射を発する層(5)中に含まれる金属錯体は、グアニジナート配位子として少なくとも1つのh p p配位子を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の素子。

【請求項 5】

グアニジナート配位子は二環式であり、前記二環系はグアニジナート配位子のN原子を含有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の素子。

【請求項 6】

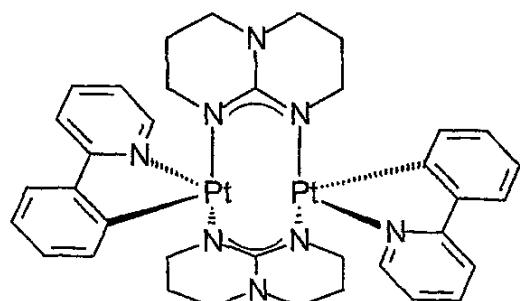
発光層中に含まれる金属錯体はホモレプチックである、請求項1から5までのいずれか1項記載の素子。 20

【請求項 7】

深青色、明青色及び / 又は青緑色に発光する、請求項1から6までのいずれか1項記載の素子。

【請求項 8】

放射を発する金属錯体は、深青色、明青色及び / 又は青緑色に発光し、次の構造式
【化2】

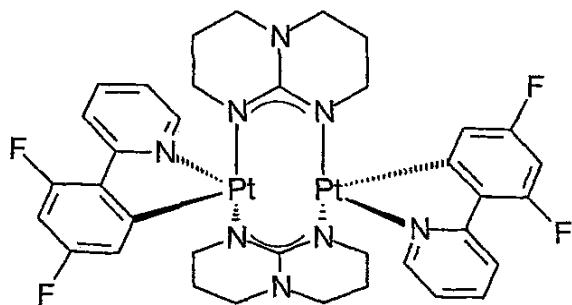


又は

30

40

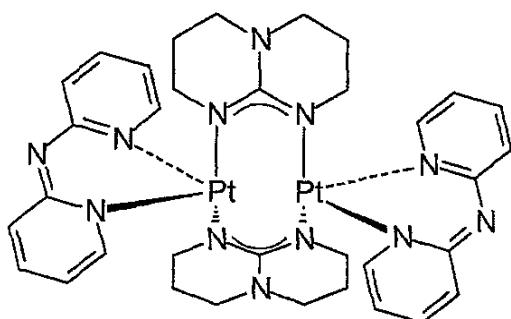
【化3】



10

又は

【化4】



20

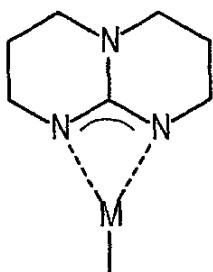
を有する、請求項1記載の素子。

【請求項9】

放射を発する層(5)中に含まれる金属錯体は、グアニジナート配位子として少なくとも1つのh p p配位子を有し、グアニジン・アニオン基は、次の式

【化5】

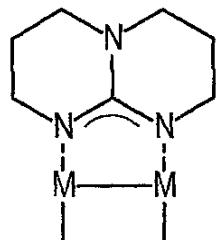
30



に従って1つの金属原子Mに二座で結合されているか、又はグアニジン・アニオン基は、
次の式

40

【化6】



50

に従って少なくとも 2 つの金属原子に架橋しているか、又はグアニジン - アニオン基は次の式

【化 7】



又は

10

の一方を有する、請求項 1 記載の素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、少なくとも 2 つの電極層及びその間の三重項発光体を有する少なくとも 1 つの放射を発する有機層を有する放射を発する有機素子、例えば有機発光ダイオード (OLED)、並びにこのために適した発光性金属錯化合物に関する。

【0 0 0 2】

この特許出願は、ドイツ国特許出願第 102007046445.4 号、第 102008015940.9 号、第 102008006113.1 号及び第 102008004471.7 号の優先権を主張し、この開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。この特許出願は、更に国際特許出願 PCT / DE 2008 / 000868 の優先権を主張し、グアニジンアニオンを有する錯体又はアニオン性グアニジン基を有する配位子を有する錯体に関するこの開示内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 3】

先行技術は、赤色及び/又は緑色に発光する多数の OLED を提供している。深青色、明青色及び/又は青緑色で放射しかつ許容可能な、それというのは経済的に重要な寿命を有する OLED は稀である。

【0 0 0 4】

Cotton et al. は、 hpp 配位子 (1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド [1, 2 - a] ピリミジンのアニオン = $\text{H}\text{h}\text{pp}$) が、その非常に大きな塩基性によって錯体を高い酸化数で安定化するという特別な能力を有することを明らかにした (F. A. Cotton, L. M. Daniels, CA. Murillo, D. J. Timmons, CC. Wilkinson 著, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9249-9256, 並びに F. A. Cotton, N. E. Gruhn, J. Gu, P. Huang, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, L. O. van Dorn, C. C. Wilkinson; "Closed-Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium", Science Vol 298 (2002) 1971. からの表 3)。

30

【0 0 0 5】

本発明の課題は、改善された OLED を提供することである。

【0 0 0 6】

40

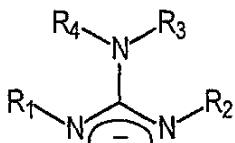
本発明の主題は、基板、少なくとも 1 つの下側電極層、少なくとも 1 つの放射を発する有機層、その上の少なくとも 1 つの上側電極層を有する放射を発する有機素子であり、前記の放射を発する層では母体中に放射を発する少なくとも 1 種の金属錯体が含まれていて、前記金属錯体は中心原子にグアニジン - アニオン基を介して配位されている少なくとも 1 つの配位子を有する。以後、グアニジン - アニオンであるか又はアニオン性グアニジン基を有するこの種の配位子は、グアニジナート配位子ともいう。

【0 0 0 7】

有利に、発光層中の母体中に埋め込まれた金属錯体は少なくとも 1 つのアニオン性配位子を有し、前記配位子はグアニジンから誘導されたアニオンの構造単位、つまりグアニジンアニオン基：

50

【化1】



を有する。このグアニジナート配位子は、置換されているか又は非置換であってもよい。

【0008】

低いイオン化エンタルピーを有する他の金属錯体は、上記に参照されたCotton et al.の科学論文から公知である。これらの金属錯体は、今までには有機半導体材料のn型ドーピングのために使用されていた。Cotton et al.の前記の論文から引用した次の表中には、いわゆる「h p p」配位子、「パドルホイール型（paddlewheel）」配位子が結合されているこの種の金属錯体の選択された例が示されている。

【表1】

Table 3. First ionizations of atoms and chemically prepared and isolated molecules below 5 eV. Transient and low-temperature species detected in molecular beam techniques are discussed in the text. All of the dinuclear molecules have closed-shell singlet $\sigma^2\pi^4\delta^2$ configurations.

Molecule or atom	Spin state	IE (eV)	Type	Ref.
$W_2(hpp)_4$		3.514	Onset	This work
$W_2(hpp)_4$		3.76	Vertical	This work
Cs	Doublet	3.89	Atomic	(3, 22, 23)
$(\eta^5-C_5Et_5)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	Doublet	3.95	Onset	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.01	Onset	This work
Fr	Doublet	4.07	Atomic	(22, 23)
Rb	Doublet	4.18	Atomic	(3, 22, 23)
$(\eta^5-C_5Et_5)(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	Doublet	4.21	Vertical	(23)
$Mo_2(hpp)_4$		4.33	Vertical	This work
K	Doublet	4.34	Atomic	(3, 22, 23)
$Cp(\eta^5-C_5Et_5)Fe$	Doublet	4.54	Vertical	(24)
$Cp(\eta^5-C_5Me_5)Fe$	Doublet	4.68	Vertical	(24)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Co$	Doublet	4.71	Vertical	(25)
$Cp(\eta^5-C_6H_5(CMe_3)_3)Fe$	Doublet	4.74	Vertical	(24)
$Cr_2(hpp)_4$		4.76	Onset	This work
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Co$	Doublet	4.89	Vertical	(26)
$(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr$	Triplet	4.93	Vertical	(25)
$Cr_2(hpp)_4$		5.00	Vertical	This work

【0009】

意外にも、そこを開示された「h p p」配位子を有する金属錯体及び一般にグアニジナート配位子を有する金属錯体が、有機発光ダイオードのための発光体系又は発光体層中で効果的な短波長の発光を生じさせ、この場合に十分な安定性も示すことが明らかになった。前記発光体は、例えば、赤色放射、オレンジ色放射、黄色放射、緑色放射、青色放射及び紫色放射を発するために適している。特に、深青色（約450 nmより小）、明青色（約450 nm ~ 500 nm）及び/又は青緑色（約500 nmより大）に発光する発光体も挙げることができる。この金属錯体中では、この場合、前記グアニジナート配位子の他に1つ又は複数の（同じ又は異なる）他の配位子（以後、共配位子という）も含むことができる。

【0010】

有利に、前記金属錯体は、中心原子として遷移金属原子又はランタノイド、特に周期表の第7、8、9、10又は11族の遷移金属、有利にIr、Pt、Au、Re、Rh、Ru、Os、Pd、Ag、Znであり；特にイリジウム、白金及び金が有利である。この場合、1つ以上の置換された又は非置換のグアニジナート配位子が結合されていてもよい。

【0011】

以後、前記金属中心へのグアニジナート配位子の本発明による可能な結合可能性は、例

10

20

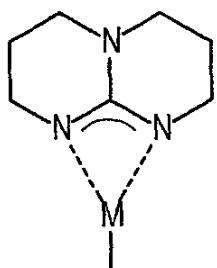
30

40

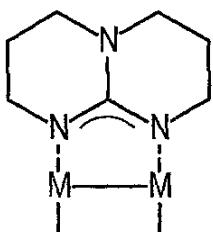
50

示的に h p p 配位子を用いて示される。前記配位子は、この場合、一つの金属中心に配位することができるか又は架橋していることができる。h p p 配位子が第1の金属原子に二座に結合されていて、他の配位子が第1の金属原子と第2の金属原子とに架橋している混合バリエーションも本発明の範囲内である。

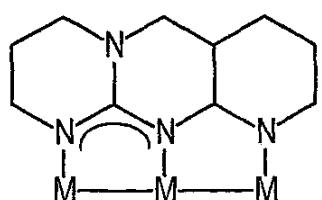
【化2】



他の配位子



他の配位子



【0012】

前記金属原子の配位領域は、場合により他の任意な共配位子によって、特にグアニジン骨核から誘導された配位子によって補われている。

【0013】

本発明により、h p p 配位子を有する錯体自体が放射を発する素子の発光層において有利であることが判明しただけでなく、特に多様に変性されたグアニジン骨核を有する配位子も有利であることが判明した。

【0014】

今まで、グアニジナート配位子は発光体系のために利用されていなかった、それというのも、完全には共役されていない配位子、例えばグアニジン基を有する配位子は発光体系のために適していないであろうとする科学的な先入観に基づいている。完全に共役された配位子とは、この場合、少なくとも1つの芳香族及び/又は複数の共役二重結合を有する配位子であると解釈される。

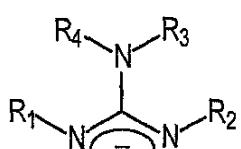
【0015】

それに対して、本発明の場合に、グアニジナート配位子は、その中に共役系が存在しないにもかかわらず、有機金属の発光性発光体中で安定化を生じさせることができることが確認された。本発明によるグアニジナート錯体の発光波長は、従って、共配位子によっても決定することができる。更に、前記グアニジナート配位子は電子に対して発光する錯体を安定化することが確認された。前記グアニジナート配位子は、この場合、他の金属原子との配位を続ける他の置換基を含有することができる。この場合には多核錯体が生じる。

【0016】

従って、発光層の母体中に埋め込まれた金属錯体は、一般構造式を有する少なくとも1つのアニオン性配位子を有する：

【化3】



10

など

20

30

40

50

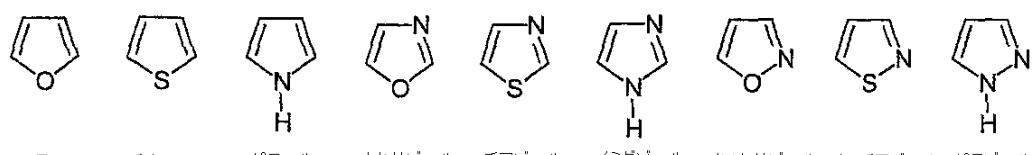
【0017】

基R₁、R₂、R₃及びR₄の変化によって、本発明による素子中の発光体系のために適している多様な種類の配位子を作成することができる。R₁、R₂、R₃及びR₄は、この場合、相互に無関係にH、非分枝の（例えばメチル基、エチル基）、分枝した、縮合した（例えばデカヒドロナフチル基）及び環状の（例えばシクロヘキシリル基）アルキル基、芳香族、縮合した芳香族、ヘテロサイクレン及び縮合したヘテロサイクレン並びに場合により完全に又は部分的に置換されたアルキル基、芳香族、縮合した芳香族、ヘテロサイクレン及び縮合したヘテロサイクレンであることができる。

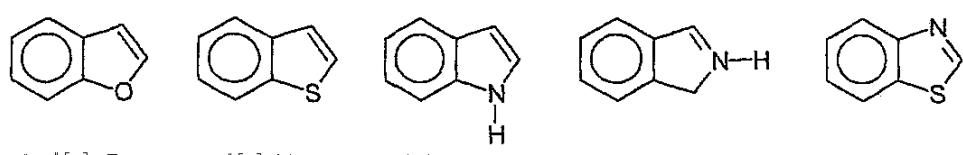
【0018】

更に、基R₁及びR₄及び/又は基R₂及びR₃は（及び場合により基R₃及びR₄も）互いに結合されてもよく、かつ特にアルキレン架橋であることができるため、一つの環が形成され、前記環は特に5員又は6員であることができる。前記アルキル基及びアルキレン基は、エーテル基（エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基等）、エステル基、アミド基、カーボネート基等を含有することができる。R₁、R₂、R₃及びR₄は、前記したように、飽和した系だけに限定されず、次の基を含むか又は次のからなることもできる：置換された又は非置換の芳香族及びヘテロサイクレン。芳香族として、この場合、特に次のものが挙げられる：フェニル、ジフェニル、ナフチル、フェナントリル等又はベンジル等。まとめて挙げられるヘテロサイクレンは次のものである：

【化4】

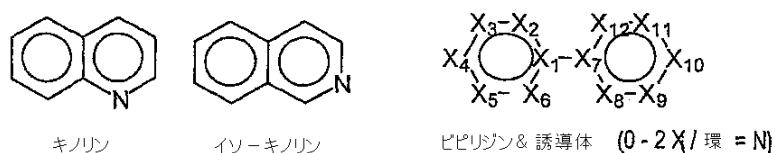
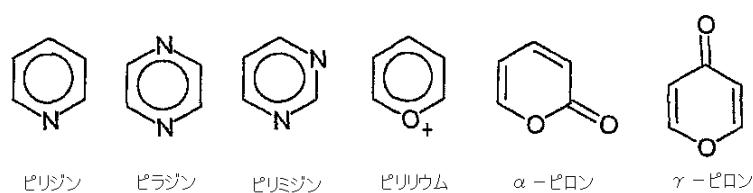


10



20

30



40

【0019】

これは、基R₁、R₂、R₃及びR₄として又は前記基の成分として挙げられる置換された又は非置換のヘテロサイクレンの選択だけである。簡単にするために基本単位だけが示されている。配位子の結合は、前記基本骨格又はリンカーの全ての結合可能位置に行うことができる。このために、前記基自体は例えば電子求引性基又は電子供与性基により置換されていてもよい。

【0020】

共配位子として、今まで、自己発光する有機素子中の、例えばOLED（有機発光ダイ

50

オード)中の発光体として使用されていたか又はこのために適しているとされていた錯体中で挙げられた全ての配位子及び配位子系が挙げられる。基本的に、主に単座、二座又は多座の、C原子、N原子、P原子、As原子、Sb原子、O原子、S原子及び/又はSe原子を介して中心原子に配位した共配位子が適している。共配位子の幾つかの公知の例は、例えばWO2005097942A1、WO2006013738A1、WO2006098120A1、WO2006008976A1、WO2005097943A1又は、US 6,902,830、US 7,001,536、US 6,830,828に記載されている。従って、共配位子として、1つのC原子及び1つのN原子又は2つのN原子を介して前記金属原子に配位して存在する多数の少なくとも二座の配位子(例えば：2-フェニルピリジン又は2-フェニルイミダゾール)が、有機発光ダイオード用の発光体中で使用するために適している。

10

【0021】

共配位子として、ビス(2,4-ジフルオロフェニル-2-ピリジル)-イリジウム(III)ピコリナート(F1rPic)又はビス(2,4-ジフルオロフェニルピリジナト)-テトラキス(1-ピラゾリル)ボラート-イリジウム(III)(F1r6)中の前記フェニルピリジン配位子のフッ素化により得られる配位子も適している。このフッ素化は、発光を短波長方向へシフトさせる。更に、カルベン配位子(WO200519373又はEP1692244B1)が適しており、電子密度を高めることにより深青色の発光を生じる電子構造を作成される。

【0022】

前記共配位子の関連で、特に前記共配位子の構造及び合成に関する前記した刊行物の内容は、従ってこの参照により本明細書の開示の構成となる。前記特許明細書中の全ての化合物は、特許請求の範囲の変更により記載の条件を満たす限り、本願明細書中に組み込まれる。

20

【0023】

共配位子だけを有する金属錯体と異なり、配位子中に含まれるグアニジニアニオン基を介して前記中心原子に配位している配位子を有する本発明による錯体は、改善された安定性及びより容易な入手可能性を有する。

【0024】

有利に、配位子中に含まれるグアニジニアニオン基を介して前記中心原子に配位している配位子によって、ホモレプチック又はヘテロレプチックな有機金属錯体中で、少なくとも1つの中心原子は特に酸化数Ir(III)、Pt(II)及び/又はAu(I)で安定化され、その際、前記錯体の発光スペクトルは、前記共配位子が含まれている限り、より短い発光波長の方向へシフトし、及び/又は仕上がったOLED素子中の電子に対する安定性は高められる。

30

【0025】

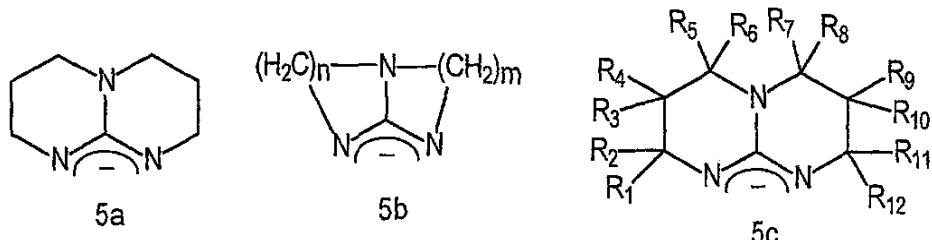
次に、説明のために幾つかの例示的な適当なグアニジナート配位子を示す。

【0026】

特に、happアニオン自体が有利である(以後5aで表す)。窒素原子が互いに結合する両方の架橋の長さは、互いに無関係に可変である(以後5bで表す)。この場合、n又はmは、互いに無関係に1~10から選択することができる整数であり、その際、n及び/又はmは2、3又は4が有利である。次に5cとして表す構造は、例えばn及びm=3を有する架橋されたグアニジン基本骨格を示す。置換基R₁~R₁₂は、同じ又は異なることができ、この場合、前述のグアニジナート配位子の一般構造について定義された置換基R₁~R₄と同じ意味を有する。これとは異なり、構造5cにおいて、互いに隣り合う炭素原子のそれぞれ2つの置換基も相互に結合していてもよく、かつこれは特にアルキレン架橋であることができるため、1つ、2つまたはそれ以上の環が形成され、前記環は相互に無関係に特に5員又は6員であることができる。

40

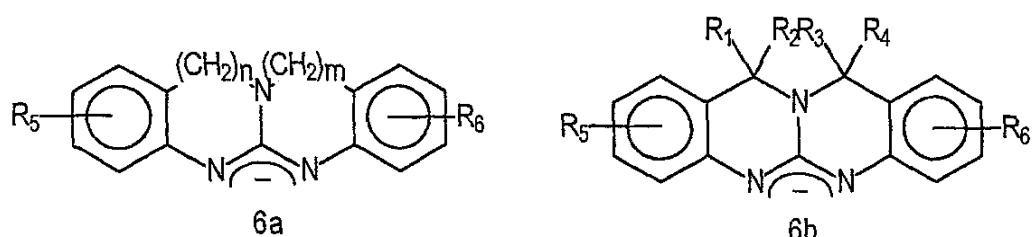
【化5】



【0027】

更に、次の構造 6 a 及び 6 b の化合物が適している；これらの化合物は縮合した芳香族環系を有する誘導体を表す。特に、この場合、 $n = 0, 1, 2$ 及び $m = 0, 1, 2$ が有利である。構造 6 b において置換基 $R_1 \sim R_4$ は、この場合、同じ又は異なることができ、かつ前述のグアニジナート配位子の一般構造について定義された置換基 $R_1 \sim R_4$ と同じ意味を有する。そこに定義されたのとは異なり、構造 6 b 中では、置換基 R_1 又は R_2 は、置換基 R_3 又は R_4 と結合されていてもよく、かつ特にアルキレン架橋であることができるため、一つの環が形成され、前記環は特に 5 員又は 6 品であることができる。構造 6 a 及び 6 b 中の前記置換基 R_5 及び R_6 は、それぞれ前記基 $R_1 \sim R_4$ の前述の意味を有することができる複数の個々の置換基から構成されることができる完全な置換基型を表す。

【化6】



【0028】

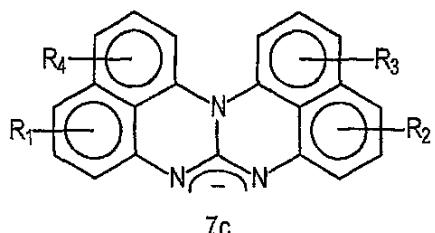
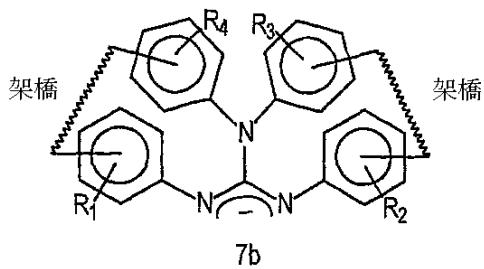
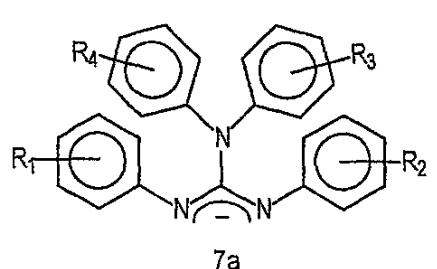
更に、次の構造 7 a ~ c の化合物が適している。前記化合物は、芳香族置換基を備えた中央のグアニジン核を有する多様な配位子を有する。前記置換基は、この場合、個別に配置されている（7 a）か、又は架橋して（この場合、異なる芳香族置換基の間の架橋も、一つの芳香族置換基に結合する 2 つの置換基 R_x の間の架橋も存在することができる）配置されている（7 b）か、又は縮合されて配置されている（7 c）ことができる。 R_x ($x = 1 \sim 4$) は、同じ又は異なることができ、この場合、それぞれ一つの環に結合した 1 つ以上の置換基を表し、前記置換基は前記グアニジナート配位子の一般構造についての定義と同じ定義である。

10

20

30

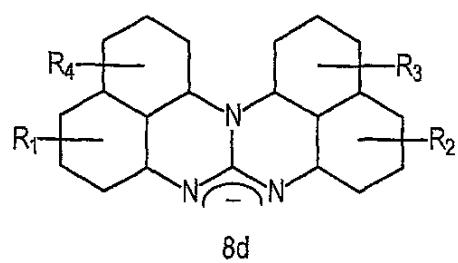
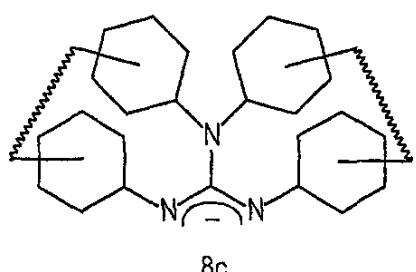
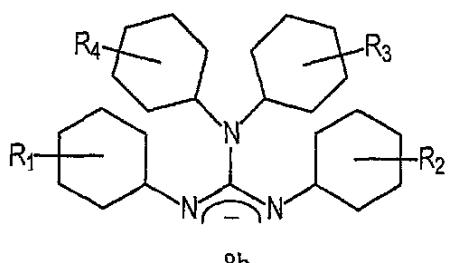
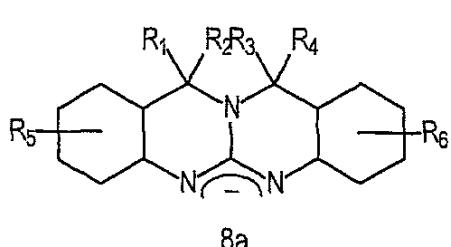
【化7】



【0029】

さらに、次の構造 8 a ~ 8 d 及び 9 a ~ 9 h の化合物が適している。この構造 8 a ~ 8 d は、飽和した環系又は置換基を有するグアニン誘導体を表す。R_x (x = 1 ~ 4) は、そこでも同じ又は異なることができ、この場合、それぞれ一つの環に結合した 1 つ以上の置換基を表し、前記置換基は前記グアニジナート配位子の一般構造についての定義と同じ定義である。

【化8】



【0030】

前記構造 9 a ~ 9 h は、構造 7 a ~ d 及び 8 a ~ d の混合した又はより高度に縮合されたバリエーションである。

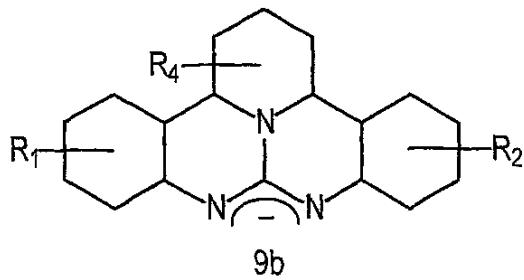
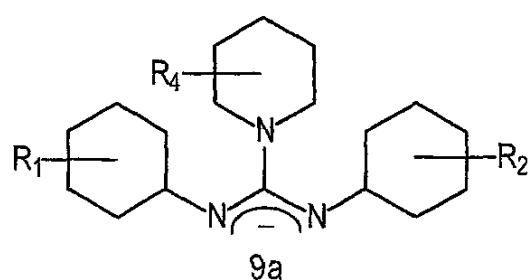
10

20

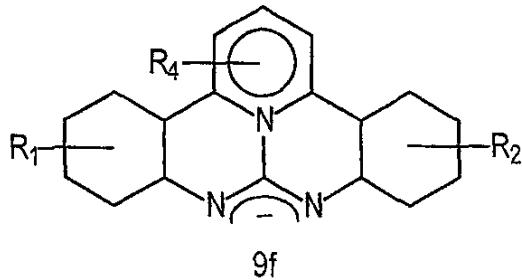
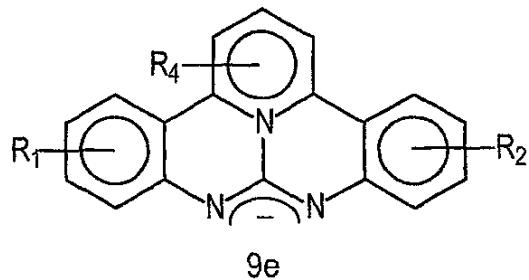
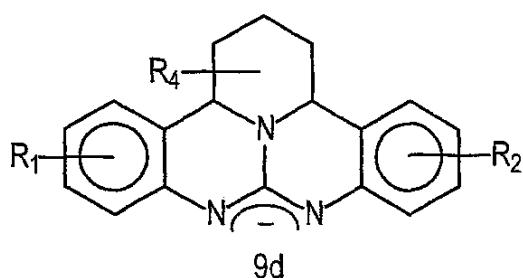
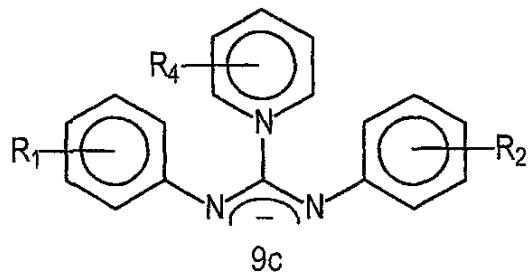
30

40

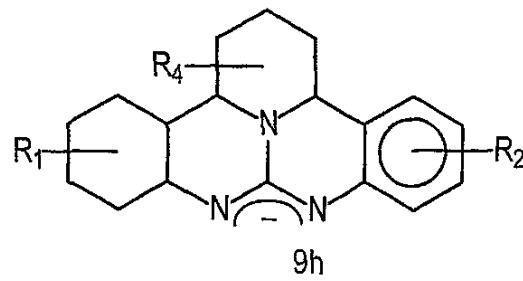
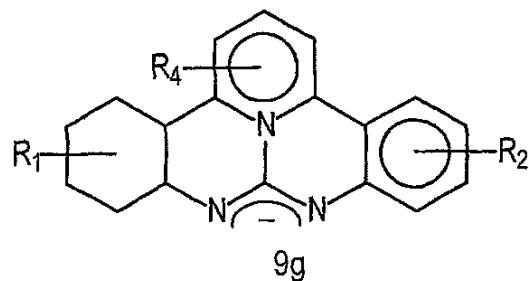
【化9】



10



20



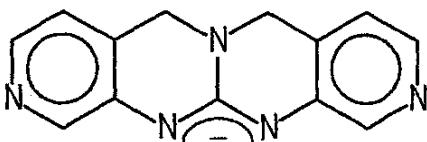
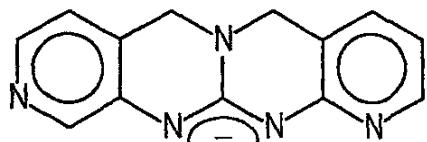
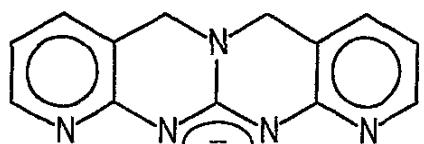
30

【0031】

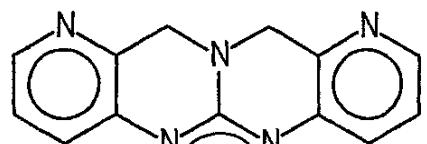
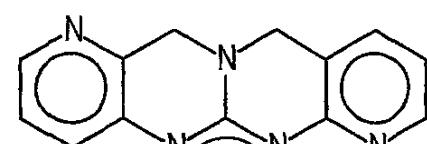
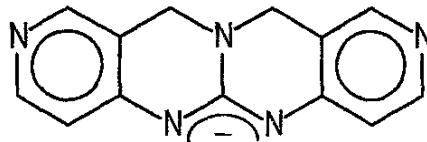
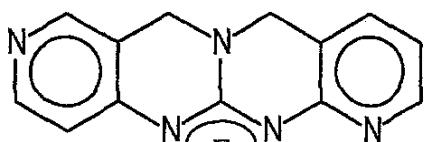
本発明の範囲内で、他の複素環式置換基（芳香族又は脂肪族）を含有するグアニジン誘導体も適している。次に、縮合された6員環を有するグアニジン誘導体を示す幾つかの構造式が示されている。芳香族環の場合には、 $X_1 \sim X_{10}$ は、相互に無関係にC - H又はC - R又はNであることができる。脂肪族環の場合には、 $X_1 \sim X_{10}$ は、相互に無関係にC - H₂、- C - H R又はC - R₁R₂又はN又はNH又はNRであることができる。基R又はR₁又はR₂は、この場合それぞれ同じ又は異なることができ、前記グアニジナート配位子の一般構造の一般構造について前記の定義と同様の定義である置換基を表す。

40

【化10】



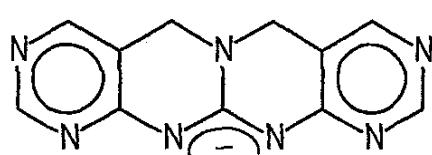
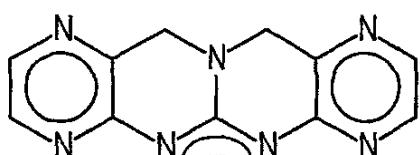
10



20

又は

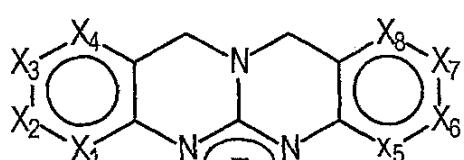
【化11】



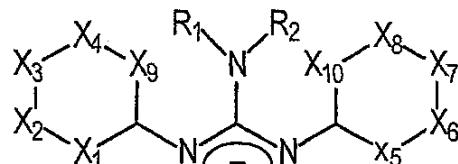
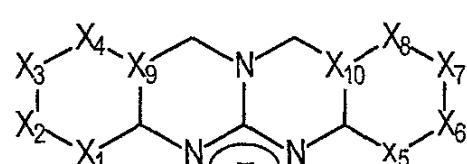
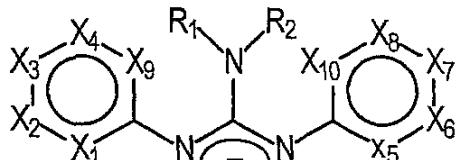
一般に

【化12】

30



又は



40

【0032】

同様に、縮合されたキノリン基及びイソキノリン基を有する前記のグアニジン誘導体の代表例も適している。さらに、前述に示された芳香族環が水素化されている及び／又は1つ以上の置換基Rで置換されているグアニジン誘導体が適している（前記基Rは、この場合同じ又はことなることができ、前記グアニジナート配位子の一般構造について前記した定義と同様の定義である置換基を表す）。

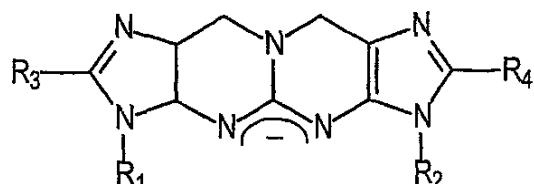
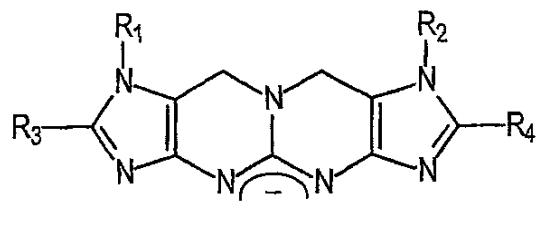
【0033】

最後に、次の構造のグアニジン誘導体（イミダゾール又はベンズイミダゾール置換基を有する）も適している。前記置換基R₁～R₈は、この場合、同じ又は異なることができ、

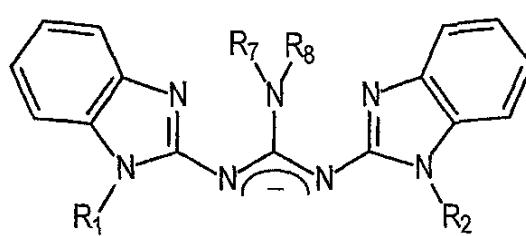
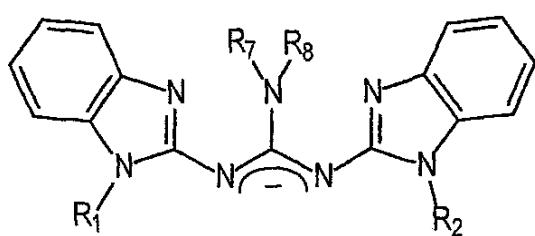
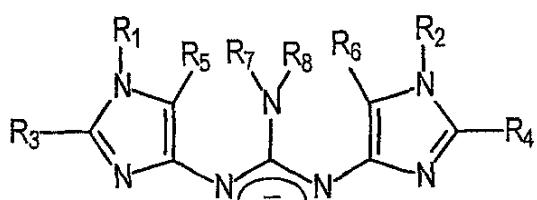
50

前記グアニジン・アニオン基について前記した定義と同様の定義である置換基である。しかしながら少なくともR₁又はR₂はHである場合、さらなる脱プロトンによって2倍の負の電荷の配位子系が得られる可能性もある。同様に、ピラゾール基を有するグアニジン誘導体も適している。

【化13】



10



20

【0034】

さらに、本発明の範囲内で、付加的にP、S、O、As、Sb、F又は有機金属置換基、例えばフェロセニル、フタロシアニル（この場合、中心原子はZn、Fe、Ni等であることができる）を含有するグアニジン骨核を有する配位子が適している。

30

【0035】

本発明によって、有機金属の発光性発光体中で、特に三重項発光体中で安定性の向上を引き起こすことができる構成素子を確認することに初めて成功した。本発明による前記配位子は、金属原子に多様に配位されることができるグアニジン誘導体のアニオンを有する。このアニオン性配位子は、この場合、グアニジン単位を有する相応する中性の配位子の脱プロトンにより得られる。前記配位子系は、この場合、他の金属原子との配位を続ける他の置換基を含有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

40

【図1】放射を発する構成素子の図式的側面図を示す。

【図2a】多様な金属錯化合物についての光ルミネッセンススペクトルを示す。

【図2b】多様な金属錯化合物についての光ルミネッセンススペクトルを示す。

【図2c】多様な金属錯化合物についての光ルミネッセンススペクトルを示す。

【0037】

本発明を次に図面及び実施例に基づいて詳細に説明する。

【0038】

前記図1は、自己発光する有機素子の図式的な層構造を示す。下側から上側に向かって次の層構造が実現されている：

一番下には基板1が存在し、この基板は例えば透明であることができ、ガラスからなる

50

ことができる。その上に下側電極層2が存在し、前記下側電極層は例えば透明な導電性酸化物、例えば酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化カドミウム、酸化チタン、酸化インジウム又は酸化インジウムスズ(ITO)であることができる。前記電極層2の上方に正孔注入層3、その上側には正孔輸送層4が配置されていて、その上側に有機活性層である発光層5が配置されている。前記発光層5上に正孔遮断層6が配置されていて、その上に電子輸送層7及び引き続き電子注入層8、それに隣接して上側電極9、例えば金属電極又は上記の透明な導電性酸化物からなる透明電極が配置されている。

【0039】

上側電極と下側電極との間に電圧が印加される場合、電流が前記素子を通過して流れ、前記有機活性層5中で光子が放出され、前記光子が光の形で下側電極2及び基板1を通して前記素子から放射される。10

【0040】

前記発光層5中では、本発明の場合に母体中に、5eV以下のイオン化ポテンシャルを有する金属錯体が提供されている。特に、少なくとも1つの配位子を有子、前記配位子はグアニジンアニオン基を介して中心原子に配位している本発明による金属錯体が提供されている。

【0041】

この種の放射を発する素子の製造は例えば次のように行うことができる：

HFスパッタリングを用いて、まずガラスプレート上にアノードとしてITO層を堆積させる。更なる機能層の堆積のために、前記基板を容器中に導入し；前記容器は1種以上のソースを含有し、その中で有機材料（放射を発する装置、例えば発光体材料の個々の機能層又はp型ドーパント又はn型ドーパントの製造のための有機材料）を蒸発させることができる。更に、1種以上の異なる母体材料の供給のための1種以上のソースが提供される。正孔注入層の形成のために、母体材料を有するソース及びp型ドーパントを有するソースから一緒にアノードを有するガラスプレート上に堆積させる。相応して、正孔輸送層のためにドーパントと母体材料と一緒に堆積することが行われる。引き続き、母体材料及び本発明による金属錯体及び場合による更なる発光性化合物と一緒に堆積することが行われ、その際、発光体層が得られる。他の含まれる層、例えば遮断層、電子輸送層及び電子注入層の堆積も同様に行われる。最終的に、150nmの厚さのアルミニウム層が反射電極として形成される。20

【0042】

次に、遷移錯化合物の製造のための実施例を記載する。

【0043】

グアニジン誘導体は、例えばDalton Trans., 2006, 4623-4631, Inorganic Chemistry, 2006, 45, 5493-5500及びInorg. Chem 1997, 36, 867及びWO 2005/086251 A2、US 4,797,487及びEP 0 198 680 A1による製造方法により合成することができる。この合成のために必要なトリアミンは、例えばFI 82445により得られる。これらの製造方法について、全ての内容の引用によって本願明細書に組み込まれる。

【0044】

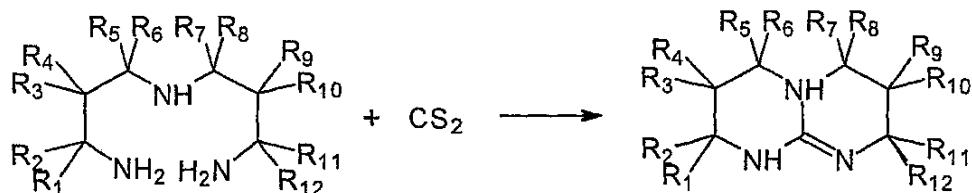
1. 二環式グアニジン誘導体の製造のための一般的手順：

硫化炭素100mmolを、p-キシレン150ml中のトリアミン100mmolの溶液に添加する。この得られた混合物を、引き続き、硫化水素がもはや形成されなくなるまで（約10日）、還流下に加熱する。この二環式グアニジンは、前記キシレン溶液の冷却による晶出によって、かつ通常では昇華によっても精製することができる。40

【0045】

この合成を、次に、置換又は非置換のN-3-アミノプロピル-1,3-プロパンジアミンにつき示す：

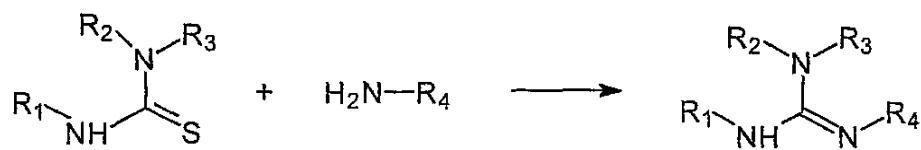
【化14】



【0046】

2. 単環式又は非環式グアニジン誘導体の製造のための一般的手順：
チオ尿素誘導体 100 mmol を、 p -キシレン 150 ml 中の第1級アミン 100 mmol の溶液に添加する。この得られた混合物を、引き続き、硫化水素がもはや形成されなくなるまで（約10日）、還流下に加熱する。この得られたグアニジン誘導体は、前記キシレン溶液の冷却による晶出によって、かつ通常では昇華によっても精製することができる。

【化15】



10

20

【0047】

3. グアニジナート配位子を有する錯体を製造するための一般的手順：
式 $L^{1_k}L^{2_m}MX_n$ 又は式 $[L^{1_k}L^{2_{m-1}}MX_n]_2$ の金属塩 1 mmol をジクロロメタン 20 ml 又はテトラヒドロフラン 20 ml 中に懸濁させ、-70℃に冷却する。更に、それぞれナトリウムメチラート（又はその代わりにブチルリチウム） $n * 1\text{ mmol}$ 及びグアニジン誘導体 $n * 1\text{ mmol}$ をジクロロメタン 40 ml 中に懸濁させ（この場合、 n は配位すべきグアニジナート配位子の数に相当する）、同様に-70℃に冷却する。この懸濁液を、ゆっくりと前記金属塩の懸濁液に滴加する。この反応混合物を室温で48時間攪拌する。引き続きフリットで濾過し、ジクロロメタンで後洗浄する。前記濁液を濃縮し、真空中で乾燥させる。場合により、得られたグアニジナート錯体をペンタンで洗浄することにより精製することができる。

30

【0048】

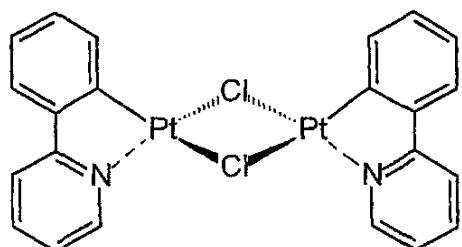
金属錯体の記載された式において、 L^1 は任意の配位子に相当し、 k は金属当たりの配位する L^1 配位子の数に相当しあつ 0 であってもよく； L^2 は、グアニジナート配位子との反応の際に脱離される任意の中性配位子（例えば、 C_2H_4 -配位子）に相当し； m は金属当たりの配位する L^2 配位子の数でありかつ > 0 であり、单座中性配位子（例えば C_2H_4 ）については $m - 1 = n$ が通用し； X はハロゲン配位子又は他の簡単な負に帯電する配位子（例えばカルボキシラート配位子、例えばアセタート）であり； n は、配位されるべきグアニジナート配位子の数又はリガンド X の数に相当する。

40

【0049】

4. ジ(μ -クロロ)-ビス[(フェニル-ピリジノ)白金(II)] = 化合物1の合成

【化16】



化合物 1

10

【0050】

テトラクロロ白金酸カリウム 12 mmol (4.98 g) を熱い脱ガスした水 24 ml 中に溶解し、強く攪拌しながら再び冷却する。この場合、テトラクロロ白金酸カリウムが微細な懸濁液として生じる。この懸濁液にフェニルピリジン 12 mmol (1.86 g) のエトキシエタノール 72 ml 中の溶液を滴加する。この懸濁液を 70 °C に加熱し、その際、一段と暗緑色の沈殿物が形成される。前記懸濁液を粗製生成物の沈殿のために水 30 ml を下層に置き、約 2 時間攪拌する。この粗製生成物を吸引濾過し、水 / アルコール混合物 (10 : 1) で数回洗浄する。この状態で、前記生成物は空気安定性である。引き続き、真空中で約 20 時間乾燥する。異なるバッチは、固体の形で、不純物の割合に応じて黄色～緑色を示す。この粗製生成物は、しかしながらさらに精製することなしに、次の試験のために使用することができる。

20

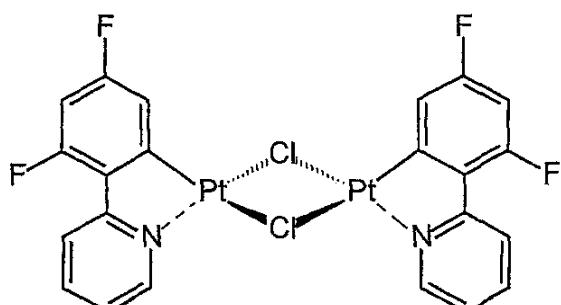
【0051】

収量：3.56 g (77.2 %)。

【0052】

5. ジ(μ-クロロ)-ビス[(2,4-ジフルオロ-フェニル-ピリジノ)白金(II)] = 化合物 2 の合成

【化17】



化合物 2

30

【0053】

テトラクロロ白金酸カリウム 7.23 mmol (3 g) を熱い脱ガスした水 14 ml 中に溶解し、強く攪拌しながら 30 °C に冷却する。この場合、テトラクロロ白金酸カリウムが微細な懸濁液として生じる。この懸濁液に、2,4-ジフルオロ-フェニルピリジン 7.23 mmol (1.387 g) のエトキシエタノール 42 ml 中の溶液をゆっくりと滴加する。この懸濁液を約 20 時間 70 °C に加熱し、その際、一段と黄緑色の沈殿物が形成される。前記懸濁液を室温に冷却後に粗製生成物の沈殿のために水 30 ml を下層に置き、約 2 時間攪拌する。この黄緑色の粗製生成物を吸引濾過し、水 / アルコール混合物 (10 : 1) で数回洗浄する。デシケータ中で真空下で約 20 時間乾燥する。

40

【0054】

収量：2.36 g (78 %)。

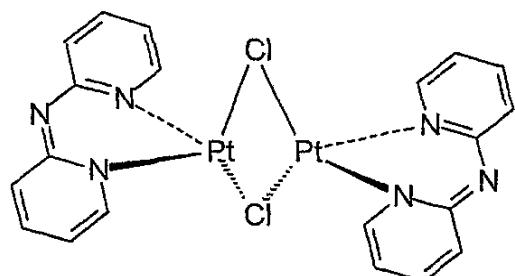
【0055】

6. ジ(μ-クロロ)-ビス[(ジ-ピリジルアミノ)白金(II)] = 化合物 3 の

50

合成

【化18】



化合物 3

10

【0056】

テトラクロロ白金酸カリウム 3 mmol (1.245 g) を熱い脱ガスした水 6 ml 中に溶解し、強く攪拌しながら 30 分に冷却する。この場合、テトラクロロ白金酸カリウムが微細な懸濁液として生じる。この懸濁液にジピリジルアミン 3 mmol (0.514 g) のエトキシエタノール 45 ml 中の溶液をゆっくりと滴加する。この懸濁液を約 20 時間 70 ℃ に加熱し、その際、一段とクリーム色の沈殿物が形成される。前記懸濁液を室温に冷却後に粗製生成物の沈殿のために水 40 ml を下層に置き、約 2 時間攪拌する。この粗製生成物を吸引濾過し、水 / アルコール混合物 (10 : 1) で数回洗浄する。デシケータ中で真空中で約 20 時間乾燥する。

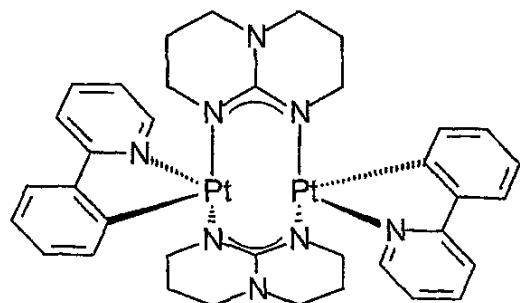
【0057】

収量：1 g (83%)。

【0058】

7. ジ(μ-hpp)-ビス[(フェニル-ピリジノ)白金(II)] = 化合物 4 の合成

【化19】



化合物 4

30

【0059】

ジ(μ-クロロ)-ビス[(フェニル-ピリジノ)白金(II)] (化合物 1) 0.3 mmol (0.3 g) をジクロロメタン 25 ml 中に懸濁させる。同時に、Hhpp 0.78 mmol (108.6 mg) 及びナトリウムメチラート 0.78 mmol (42.13 mg) をジクロロメタン 20 ml 中に懸濁させる。両方の懸濁液を攪拌しながら -70 ℃ に冷却し、次いで Hhpp 懸濁液をジ(μ-クロロ)-ビス[(フェニル-ピリジノ)白金(II)] - 懸濁液に滴加する。この混合物を室温で約 48 時間攪拌する。48 時間後に、前記混合物を P4-フリットで濾過し、ジクロロメタンで数回後洗浄する。この溶液を真空中で濃縮する。引き続きこの物質をペンタンで洗浄する。このペンタン抽出物は、光ルミネッセンススペクトルにおいて、洗浄された生成物と同様の結果を示す。

【0060】

収量：実際に定量的。

50

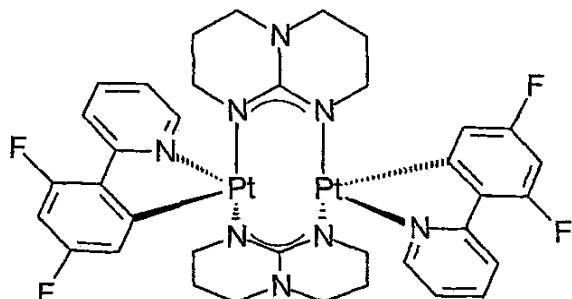
【0061】

図2aにおいて、498 nm及び531 nmで放射極大を有する、前記化合物8の光ルミネッセンススペクトルを示す。

【0062】

8. ジ(μ-hpp)-ビス[(2,4-ジフルオロ-フェニル-ピリジノ)白金(II)]=化合物5の合成

【化20】



化合物 5

10

【0063】

ジ(μ-クロロ)-ビス[(2,4-ジフルオロ-フェニル-ピリジノ)白金(II)](化合物2)1.19 mmol(1g)をジクロロメタン20ml中に懸濁させ、-70に冷却する。これに、ジクロロメタン40ml中に懸濁させかつ同様に-70に冷却したナトリウムメチラート2.377 mmol(128.4mg)及びHhpp2.377 mmol(330.9mg)からなる混合物をゆっくりと滴加する。緑色がかった反応混合物を室温で48時間攪拌し、その際、この混合物は褐色に呈色する。引き続きフリットで濾過し、ジクロロメタンで後洗浄する。前記濾液を濃縮し、褐色-ベージュ色の生成物が得られる。エーテルにより溶かし出されたフラクションは、粗製生成物と同様のPLスペクトルが生じた。

20

【0064】

収量：実際に定量的。

30

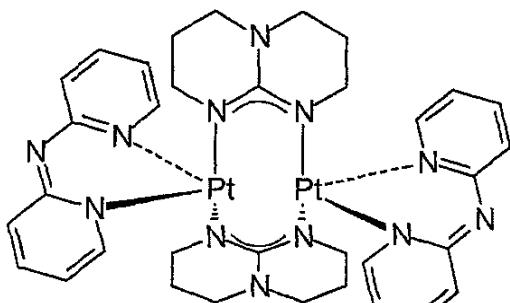
【0065】

図2b中では、473 nm及び501 nmで放射極大を有する、化合物9の光ルミネッセンススペクトルを示す。

【0066】

9. ジ(μ-hpp)-ビス[(ジピリジルアミノ)白金(II)]=化合物6の合成

【化21】



化合物 6

40

【0067】

ジ(μ-クロロ)-ビス[(ジピリジルアミノ)白金(II)](化合物3)1.25

50

mmol (1 g) をジクロロメタン 10 ml 中に懸濁させ、-70 に冷却する。これに、ジクロロメタン 35 ml 中に懸濁させかつ同様に -70 に冷却したナトリウムメチラート 2.496 mmol (134.8 mg) 及び Hpp2.496 mmol (347.4 mg) からなる混合物をゆっくりと滴加する。この反応混合物は、この場合、黄色に呈色する。室温で 48 時間攪拌しながら反応させる。その後で、この物質を P4 フリットで濾別し、ジクロロメタンで数回後洗浄した。前記濾液を濃縮し、真空中で乾燥させる。

【0068】

収量 1.04 g (83%)。

【0069】

図 2c 中では、463 nm で放射極大を有する、化合物 10 の光ルミネッセンススペクトルを示す。10

【図 1】

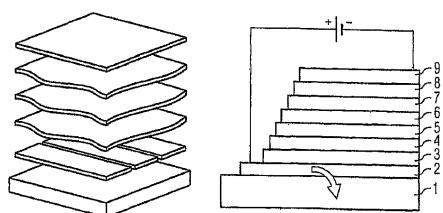


Fig. 1

【図 2 b】

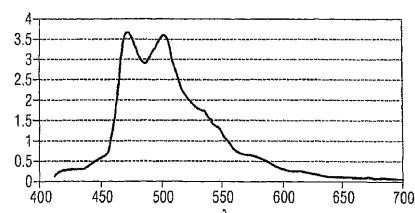


Fig. 2b

【図 2 a】

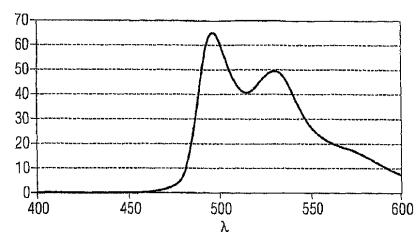


Fig. 2a

【図 2 c】

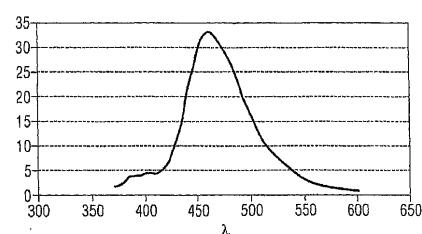


Fig. 2c

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 102008006113.1
(32)優先日 平成20年1月25日(2008.1.25)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号 102008015940.9
(32)優先日 平成20年3月27日(2008.3.27)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号 PCT/DE2008/000868
(32)優先日 平成20年5月20日(2008.5.20)
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(72)発明者 ギュンター シュミット
ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラーセ 13

審査官 池田 博一

(56)参考文献 国際公開第2007/071450(WO,A1)
特表2009-521110(JP,A)
Inorganic Chemistry, 1993年, Vol.32 / No.4, p.369-p.370
Inorganic Chemistry, 1990年, Vol.29 / No.5, p.918-p.926
BERRY J F, DALTON TRANSACTIONS, 2005年12月 7日, P3713-3715
Inorganic chemistry, 2004年, Vol.43 / No.26, p.8373-p.8378
Inorganic Chemistry, 2007年, Vol.46, No.5, p.1718-p.1726

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 01 L 51 / 50
C 09 K 11 / 06
C 07 F 15 / 00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)