

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2010 (25.03.2010)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/031485 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/30 (2006.01)

angbo [CN/US]; 505 Old Central Road, Apt. #1, Clem-
sen, SC 29631 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/006149

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. August 2009 (25.08.2009)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 048 336.2
22. September 2008 (22.09.2008) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frank-
furter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **YERSIN, Hartmut**
[DE/DE]; Bayerwaldstrasse 3, 93161 Sinzing (DE).
MONKOWIUS, Uwe [DE/AT]; Bethlehemstrasse 1a,
A-4020 Linz (AT). **CZERWIENIEC, Rafal** [PL/DE];
Puricellstrasse 32/607, 93049 Regensburg (DE). **YU, Ji-**

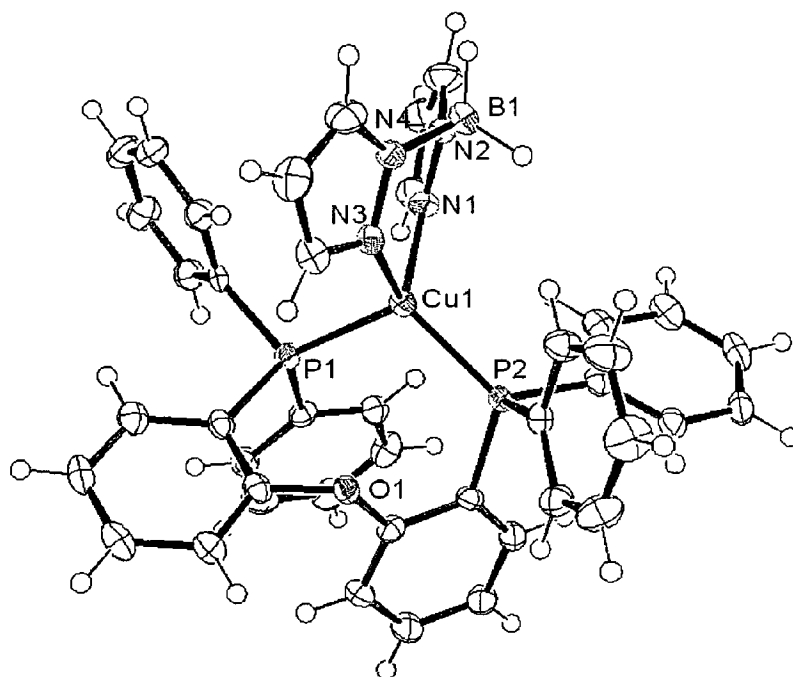
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

(54) **Bezeichnung :** MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

Figur 3



(57) **Abstract:** The invention relates to mononuclear, neutral copper (I) complexes having a bidentate ligand that binds via nitrogen, and two phosphane or arsane ligands, to the use thereof for producing electronic components, and to electronic devices comprising said complexes.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft einkernige neutrale Kupfer(I)-Komplexe mit einem bidentaten Liganden, der über Stickstoff bindet und zwei Phosphan- oder Arsanliganden, deren Verwendung zur Herstellung elektronischer Bauelemente sowie elektronische Vorrichtungen enthaltend diese Komplexe.

WO 2010/031485 A1



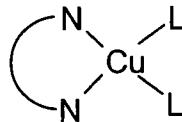
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, **Veröffentlicht:**
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)*

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die Erfindung betrifft einkernige neutrale Kupfer(I)-Komplexe gemäß Formel A ($[(N\cap N)CuL_2]$) sowie deren Verwendung zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente,

5



Formel A

10

wobei $N\cap N$ für einen chelatisierenden N-heterocyclischen Liganden steht, der über zwei Stickstoffatome an das Kupferatom bindet und L unabhängig voneinander ein Phosphan oder Arsan-Ligand ist. Beide Liganden L können auch miteinander verbunden sein, so dass sich ein zweibindiger Ligand ergibt. Dabei müssen entweder a) $N\cap N$ einfach negativ und die beiden Liganden (Phosphan- oder Arsanliganden) neutral sein (bevorzugte Ausführungsform) oder b) $N\cap N$ neutral und die beiden Phosphan/Arsan-Liganden zusammengekommen einfach negativ geladen sein, so dass der einkernige Kupfer(I)-Komplex elektrisch neutral ist.

20

Einleitung

Zur Zeit zeichnet sich ein Wandel im Bereich der Bildschirm- und Beleuchtungstechnik ab. Es wird möglich sein, flache Displays oder Leuchtflächen mit einer Dicke von unter 0,5 mm zu fertigen. Diese sind durch viele faszinierende Eigenschaften ausgezeichnet. So werden z. B. Leuchtflächen als Tapeten mit sehr geringem Energieverbrauch realisierbar sein. Besonders interessant ist aber, dass Farbbildschirme mit bisher nicht erreichbarer Farbechtheit, Helligkeit und Blickwinkelunabhängigkeit, mit geringem Gewicht sowie sehr niedrigem Stromverbrauch herstellbar sein werden.

Die Bildschirme werden sich als Mikrodysplays oder Großbildschirme mit mehreren m^2 Fläche in starrer Form oder flexibel, aber auch als Transmissions- oder Reflexions-Displays gestalten lassen. Ferner ist es möglich, einfache und kostensparende Herstellungsverfahren wie Siebdruck, Tintenstrahldruck oder Vakuumsublimation einzusetzen. Dadurch wird im Vergleich zu herkömmlichen Flachbildschirmen eine sehr preiswerte

35

- 2 -

Fertigung ermöglicht. Diese neue Technik basiert auf dem Prinzip der **OLEDs**, den **Organic Light Emitting Devices**.

Derartige Bauteile bestehen vorwiegend aus organischen Schichten, wie in Fig. 1 schematisch und vereinfacht gezeigt ist. Bei einer Spannung von z. B. 5 V bis 10 V treten aus einer leitenden Metallschicht, z. B. aus einer Aluminium-Kathode, negative Elektronen in eine dünne Elektronen-leitungsschicht und wandern in Richtung der positiven Anode. Diese besteht z. B. aus einer durchsichtigen, elektrisch leitenden, dünnen Indium-Zinn-Oxid-Schicht, von der positive Ladungsträger („Löcher“), in eine organische Löcherleitungsschicht einwandern. Diese Löcher bewegen sich im Vergleich zu den Elektronen in entgegengesetzter Richtung, und zwar auf die negative Kathode zu. In einer mittleren Schicht, der Emitter-schicht, die ebenfalls aus einem organischen Material besteht, befinden sich zusätzlich besondere Emitter-Moleküle, an denen oder in deren Nähe die beiden Ladungsträger rekombinieren und dabei zu energetisch ange-regten Zuständen der Emitter-Moleküle führen. Die angeregten Zustände geben dann ihre Energie als Lichtemission ab. Auf eine separate Emitter-schicht kann gegebenenfalls auch verzichtet werden, wenn die Emitter-Moleküle sich in der Loch- oder Elektronen-Leitungsschicht befinden.

Die OLED-Bauelemente lassen sich großflächig als Beleuchtungskörper oder auch äußerst klein als Pixel für Displays gestalten. Entscheidend für den Bau hocheffizienter OLEDs sind die verwendeten Leuchtmaterialien (Emitter-Moleküle). Diese können in verschiedener Weise realisiert werden, und zwar unter Verwendung organischer oder metallorganischer Verbindungen. Es lässt sich zeigen, dass die Lichtausbeute der OLEDs mit metallorganischen Substanzen, den sog. Triplett-Emittern, wesentlich größer sein kann als mit rein organischen Emitter-Materialien. Aufgrund dieser Eigenschaft kommt der Weiterentwicklung der metallorganischen Materialien ein wesentlicher Stellenwert zu. Die Funktion von OLEDs ist bereits sehr häufig beschrieben worden.[i-vi] Unter Einsatz von metall-organischen Komplexen mit hoher Emissionsquantenausbeute lässt sich eine besonders hohe Effizienz des Devices erzielen. Diese Materialien werden häufig als Triplett-Emitter oder phosphoreszierende Emitter

- 3 -

bezeichnet. Diese Erkenntnis ist seit längerem bekannt.[i-v] Für Triplett-Emitter wurden bereits viele Schutzrechte beantragt bzw. erteilt.[vii-xix]

Triplett-Emitter weisen ein großes Potential zur Lichterzeugung in Displays (als Pixel) und in Beleuchtungsflächen (z. B. als Leuchttapete) auf. Sehr
5 viele Triplett-Emitter-Materialien wurden bereits patentiert und werden mittlerweile auch technologisch in ersten Devices eingesetzt. Die bisherigen Lösungen weisen Nachteile/Probleme auf, und zwar in folgenden Bereichen:

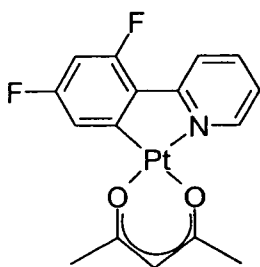
- Langzeitstabilität der Emitter in den OLED-Devices,
- 10 • Thermische Stabilität,
- Chemische Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff,
- Chemische Variabilität,
- Verfügbarkeit wichtiger Emissionsfarben,
- Fertigungstechnische Reproduzierbarkeit,
- 15 • Erreichbarkeit hoher Effizienzen der Umwandlung des elektrischen Stroms in Licht,
- Erreichbarkeit sehr hoher Leuchtdichten bei hoher Effizienz,
- Verwendung preiswerter Emitttermaterialien,
- Toxizität der verwendeten Materialien / Entsorgung benutzter Leuchtelemente,
- 20 • Realisierung blau emittierender OLEDs.

Metallorganische Triplett-Emitter wurden schon mit Erfolg als Emitter-Materialien in OLEDs eingesetzt. Insbesondere konnten sehr effiziente
25 OLEDs mit rot und grün lumineszierenden Triplett-Emitttern konstruiert werden. Allerdings stößt die Herstellung von blau emittierenden OLEDs immer noch auf erhebliche Schwierigkeiten. Neben dem Mangel geeigneter Matrixmaterialien für die Emitter, geeigneter loch- und/oder elektronenleitender Matrix-Materialien, besteht eine der Hauptschwierigkeiten darin, dass die Zahl der bisher bekannten und verwendbaren
30 Triplettemitter sehr begrenzt ist. Da für die blau lumineszierenden Triplett-Emitter der Energieabstand zwischen dem untersten Triplettzustand und dem Grundzustand sehr groß ist, wird die Emission oft durch thermische Besetzung nicht emittierender, angeregter Zustände, insbesondere der
35 metallzentrierten dd^* Zustände, intramolekular gelöscht. In den bisherigen

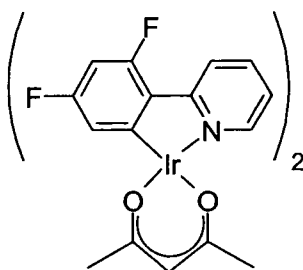
- 4 -

Versuchen, blau emittierende OLEDs herzustellen, wurden vorwiegend metallorganische Verbindungen der Platin-Gruppe eingesetzt, z. B. Pt(II), Ir(III), Os(II). Exemplarisch sind nachfolgend einige Strukturformeln (1 bis 4) dargestellt.

5

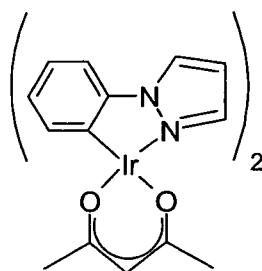


1

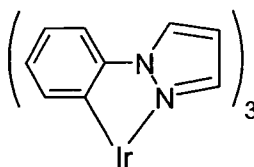


2

10



3



4

15

20

25

30

Die bisher verwendeten blau emittierenden Triplett-Emitter sind jedoch in mehrfacher Hinsicht nachteilig. Insbesondere benötigt die Synthese derartiger Verbindungen aufwendige, mehrstufige (z. B. zwei oder mehr Stufen) und zeitintensive Reaktionen. Außerdem werden die Synthesen derartiger metallorganischer Verbindungen oft bei sehr hohen Temperaturen (z. B. $T \geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Trotz des großen synthetischen Aufwands werden häufig nur mäßige bis schlechte Ausbeuten erreicht. Da zusätzlich seltene Edelmetallsalze für die Synthese verwendet werden, sind sehr hohe Preise (Größenordnung 1000 €/g) der bislang erhältlichen, blau emittierenden Triplett-Emitter die Folge. Darüber hinaus sind die Emissionsquantenausbeuten teilweise noch niedrig, und bei der chemischen Langzeitstabilität der Materialien gibt es Verbesserungsbedarf.

35

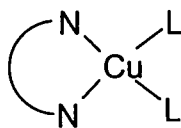
- 5 -

- Eine Alternative für derartige metallorganische Verbindungen der Platin-Gruppe kann die Verwendung von metallorganischen Komplexen anderer, billigerer Übergangsmetalle sein, insbesondere von Kupfer. Lumineszierende Kupfer(I)-Komplexe sind schon seit langem bekannt, z. B. Kupfer(I)-Komplexe mit aromatischen Diimin-Liganden (z. B. 1,10-Phenanthroline) weisen eine intensive rote Photolumineszenz auf.[xx]
- 5 Ebenso ist eine große Zahl zwei- und mehrkerniger Kupfer(I)-Komplexe mit N-heteroaromatischen [xxi] und/oder Phosphanliganden [xxii,xxiii,xxiv] beschrieben worden, die intensiv lumineszieren.
- 10 Einige Kupfer(I)-Komplexe wurden schon als OLED-Emittermaterialien vorgeschlagen. JP 2006/228936 (I. Toshihiro) beschreibt die Anwendung von zwei- und drei-kernigen Cu-, Ag-, Hg- und Pt-Komplexen mit stickstoffhaltigen heteroaromatischen Liganden, insbesondere mit substituierten Pyrazolen. In WO 2006/032449 A1 (A. Vogler et al.) wurde die
- 15 Verwendung von einkernigen Kupfer(I)-Komplexen mit einem dreizähligen Trisphosphan- und einem kleinen, anionischen Liganden (z. B. Halogen, CN, SCN, usw.) beschrieben. Anders als postuliert [xxv], handelt es sich hier jedoch höchstwahrscheinlich um einen zweikernigen Komplex. [xxvi]
- 20 Elektrolumineszierende Kupfer(I)-Komplexe mit Diiminliganden (z. B. 1,10-Phenanthrolin) wurden in US 2005/0221115 A1 (A. Tsuboyama et al.) vorgeschlagen, sowie organische Polymere, an die derartige Komplexe angehängt sind. Verschiedene Kupfer(I)-Diimin-Komplexe sowie Kupfer-Cluster [xxvii] als grüne und rote Triplett-Emitter in OLEDs und LECs [xxviii] (licht-emittierende elektrochemische Zellen) wurden ebenfalls
- 25 beschrieben. [xxix] Zweikernige Cu-Komplexe mit verbrückenden, zweizähligen Liganden sind in WO 2005/054404 A1 (A. Tsuboyama et al.) beschrieben.

Beschreibung der Erfindung

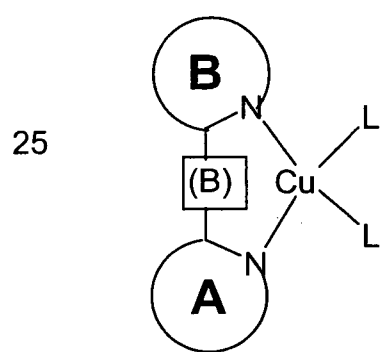
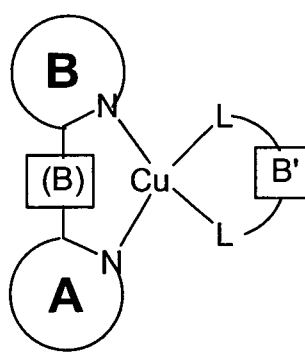
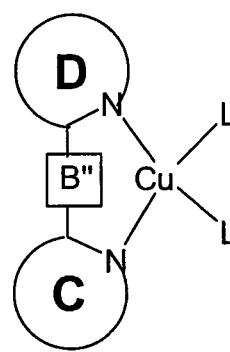
- 30 Die vorliegende Erfindung betrifft einkernige, neutrale Kupfer(I)-Komplexe der Formel A und deren Verwendung in optoelektronischen Bauelementen.

- 6 -

**Formel A**

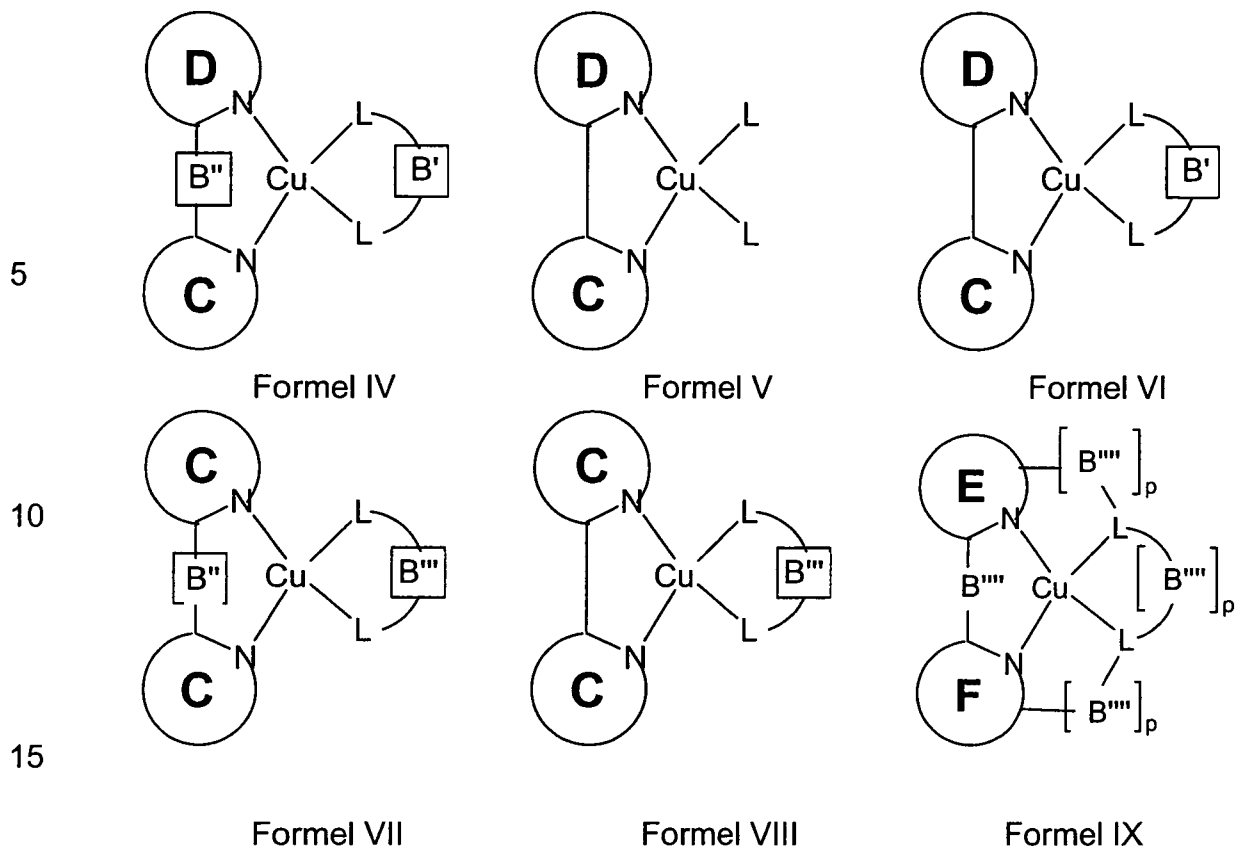
- 5 In Formel A (nachfolgend auch als $[(N\curvearrowright N)CuL_2]$ bezeichnet) steht $N\curvearrowright N$ für einen chelatisierenden N-heterocyclischen Liganden, der über zwei Stickstoffatome an das Kupferzentrum bindet und L unabhängig voneinander für einen Phosphan oder Arsan-Liganden, wobei beide Liganden L auch miteinander verbunden sein können, so dass sich ein zweibindiger Ligand ergibt, oder wobei ein Ligand L bzw. beide Liganden L auch mit $N\curvearrowright N$ verbunden sein können, so dass sich ein dreibindiger oder vierbindiger Ligand ergibt. Dabei müssen entweder
- 10 a) $N\curvearrowright N$ einfach negativ und die beiden Liganden L (Phosphan- und/oder Arsanligand) neutral sein (bevorzugte Ausführungsform) oder
- 15 b) $N\curvearrowright N$ neutral und die beiden Liganden L (Phosphan- und/oder Arsanligand) zusammengekommen einfach negativ geladen sein, so dass der Kupfer(I)komplex der Formel A insgesamt elektrisch neutral ist.

20 Spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen einkernigen, neutralen Kupfer(I)-Komplexe der Formel A werden durch die Verbindungen der Formeln I bis IX dargestellt und im Folgenden erläutert.

**Formel I****Formel II****Formel III**

35

- 7 -



20 Die Bedeutung der in den Formeln I bis IX verwendeten Symbole und Indizes wird unten erläutert.

25 Viele der bisher vorgestellten Kupferkomplexe haben meist den Nachteil, dass sie nicht neutral, sondern geladen sind. Dies führt z. T. zu Problemen bei der Herstellung und dem Betrieb der üblichen optoelektronischen Bauteile. Beispielsweise verhindert die fehlende Flüchtigkeit geladener Komplexe die Aufbringung durch Vakuumsublimation, und im Betrieb eines üblichen OLEDs könnten geladene Emitter aufgrund der hohen elektrischen Feldstärken zu unerwünschten Ionenwanderungen führen.

30 Die Neutralität der Kupfer(I)-Komplexe der Formel I bis IX wird gewährleistet, da Cu(I) einfach positiv und einer der Liganden einfach negativ geladen ist. Die erfindungsgemäßen einkernigen neutralen Kupfer(I)-Komplexe weisen demgemäß einen einfach negativ geladenen Liganden und einen neutralen Liganden auf.

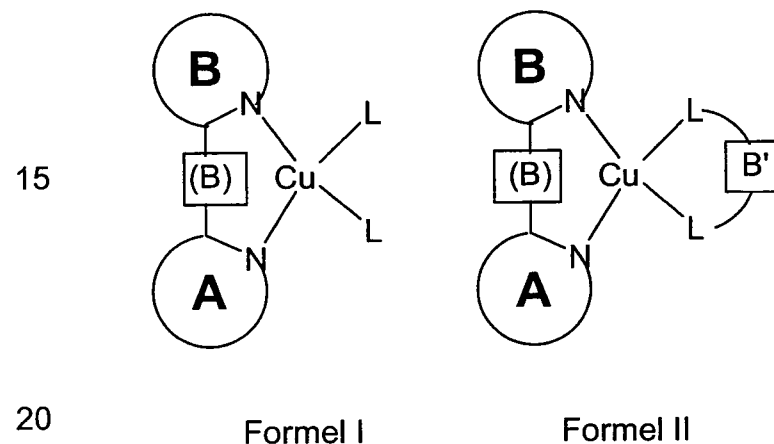
35

- 8 -

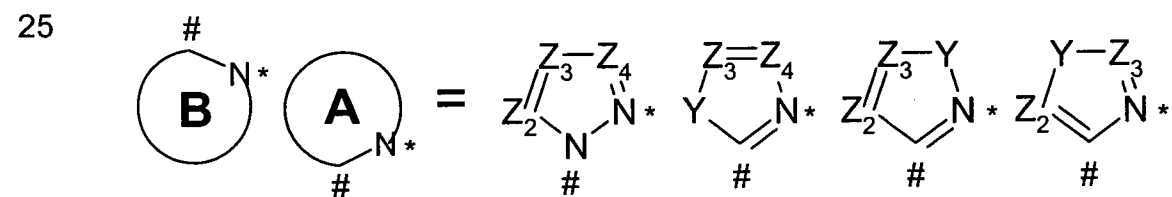
Damit die Komplexe als blaue Triplett-Emitter für OLEDs geeignet sind, müssen deren S_0-T_1 Energieabstände ausreichend groß sein (S_0 = elektronischer Grundzustand, T_1 = tiefster angeregter Triplett-Zustand). Die energetischen Abstände sollten größer als $22\,000\text{ cm}^{-1}$, bevorzugt größer als $25\,000\text{ cm}^{-1}$ sein. Dieses Erfordernis wird von den Komplexen der vorliegenden Erfindung erfüllt. Komplexe mit einem kleineren S_0-T_1 Energieabstand eignen sich auch für grüne oder rote Emission.

A) Anionische Liganden N-B-N und neutrale Liganden L bzw. L-B'-L (Phosphane und Arsane, ein oder zweibindig)

Bevorzugt sind Komplexe nach den Formel I und II, nämlich



mit einem einfach negativ geladenen Liganden, so dass die einfach positive Ladung des Cu(I) Zentralions neutralisiert wird. Dabei ist



wobei

Z_2-Z_4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{N}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1

bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O , S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder NR;

(B) ist R_2B , wobei R die oben genannte Bedeutung hat, z. B. H_2B , Ph_2B , Me_2B , $((R^1)_2N)_2B$ usw. (mit Ph = Phenyl, Me = Methyl), und wobei B für Bor steht;

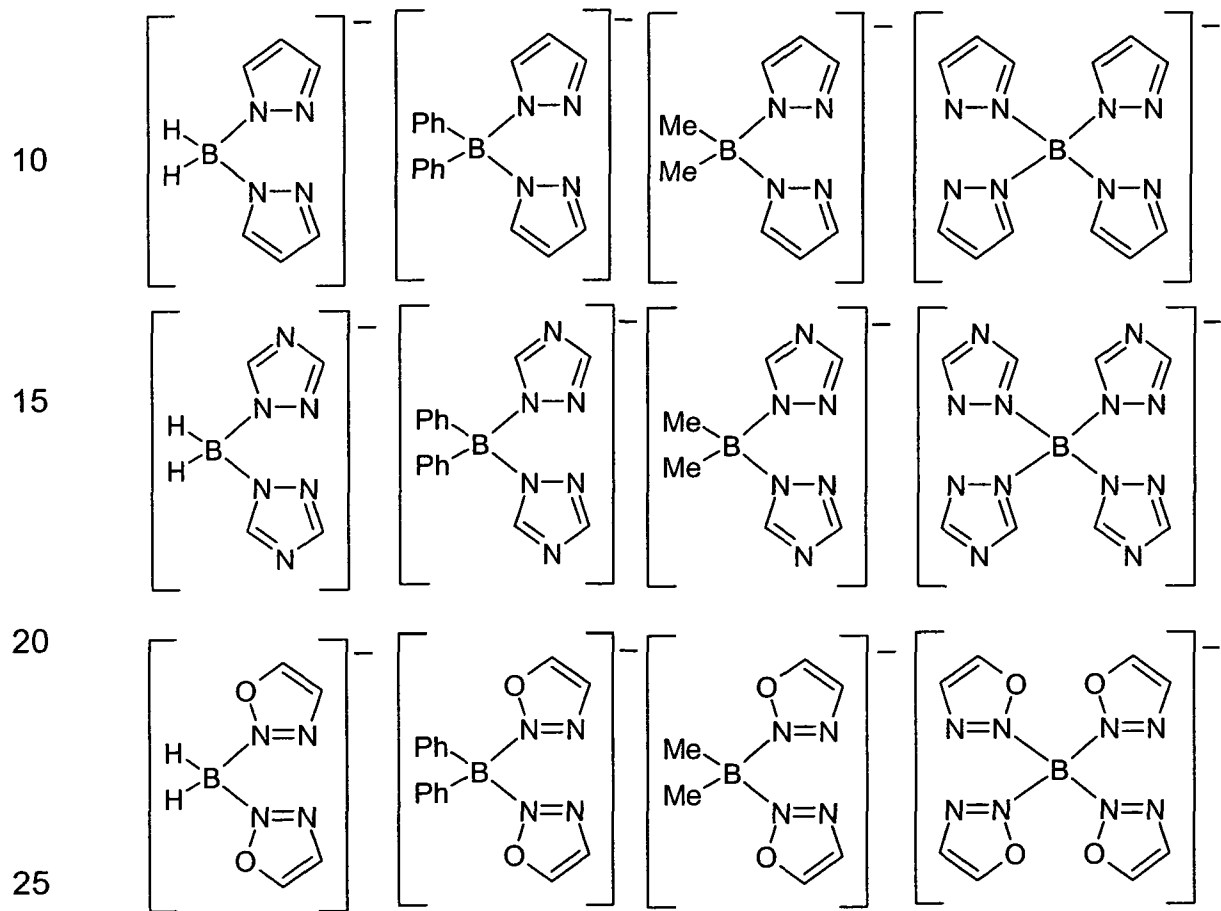
„*“ das Atom kennzeichnet, das die Komplexbindung eingeht; und

- 10 -

„#“ das Atom kennzeichnet, das über B mit der zweiten Einheit verbunden ist.

Diese Liganden sollen im Weiteren als N-B-N bezeichnet werden.

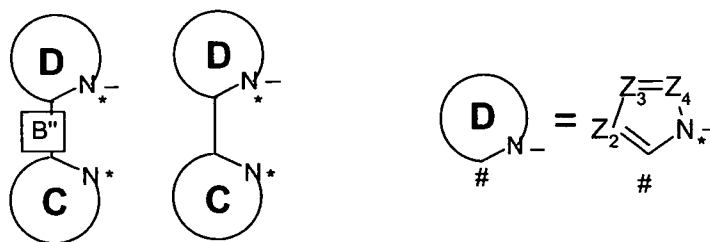
5 Folgende Beispiele sollen diese Liganden verdeutlichen:



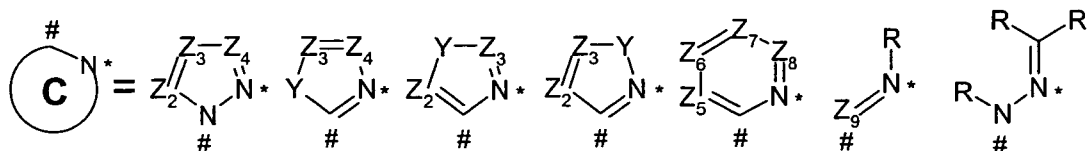
Dabei können diese Strukturen auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

30 Außerdem kann es sich bei den anionischen Liganden der Formeln III bis VI auch um einen Stickstoffliganden der allgemeinen Form handeln:

35



5

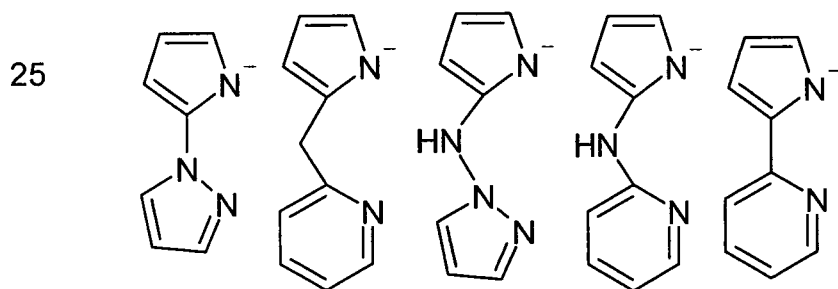


10 wobei $Z_2 - Z_9$ dieselbe Bedeutung aufweisen, wie oben für $Z_2 - Z_4$ definiert und wobei R, Y und die Symbole „*“ und „#“ dieselbe Bedeutung haben, wie oben definiert, und weiterhin gilt:

15 B'' ist eine neutrale Brücke, insbesondere ist bei jedem Auftreten gleich
oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus NR, BR, O,
CR₂, SiR₂, C=NR, C=CR₂, S, S=O, SO₂, PR und P(=O)R;

Stickstoffliganden, die die Brücke B'' enthalten, sollen im Folgenden als N-B''-N bezeichnet werden, und diejenigen, die die Brücke nicht enthalten, als N $\cap$ N.

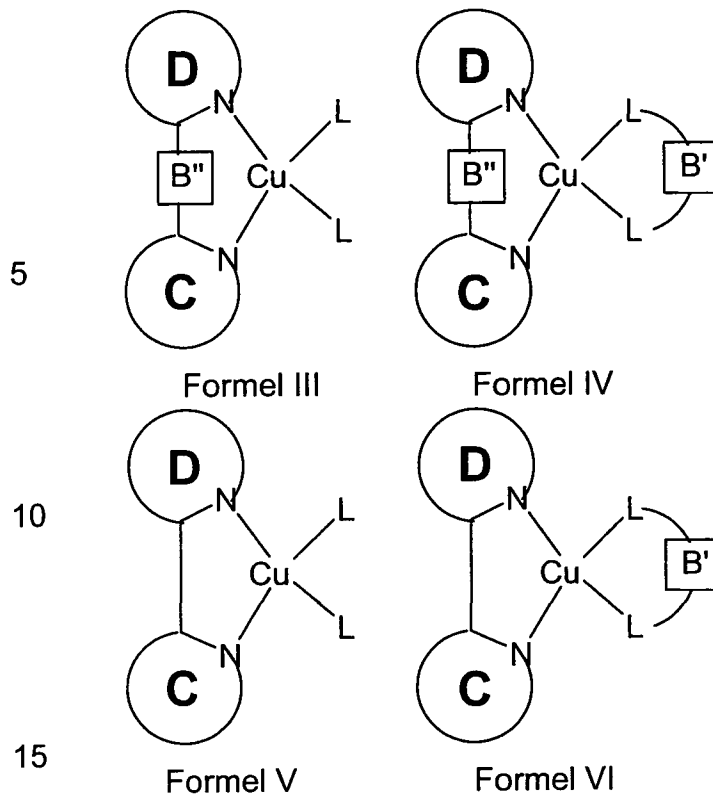
Folgende Beispiele sollen diese Liganden verdeutlichen:



Dabei können diese Strukturen auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

Damit ergeben sich Komplexe der allgemeinen Formeln III bis VI:

- 12 -



wobei:

20 L ein einzähniger Phosphan- oder Arsan-Ligand R_3E (mit $E = P$ oder As) ist;

25 L-B'-L ein Phosphanyl- oder Arsanyl-Rest ($R_2E\#$, mit $E = P$ oder As) ist, der über eine Brücke B' mit einem weiteren Rest L verbunden ist und damit einen zweizähnigen Liganden bildet; und

B' eine Alkylen- oder Arylen-Gruppe oder einer Kombination beider, oder -O-, -NR- oder -SiR₂- ist.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist E gleich Phosphor.

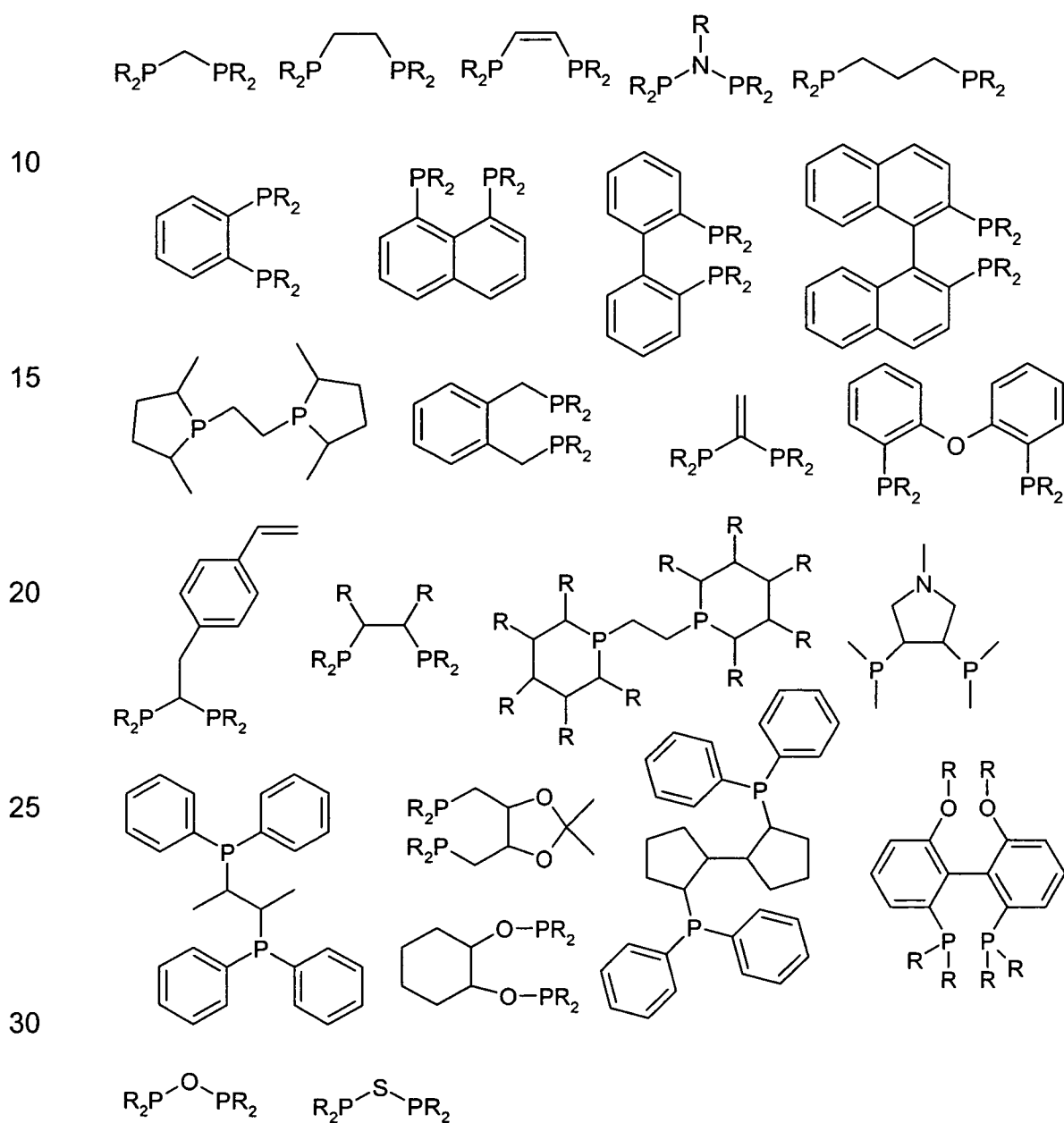
Folgende Beispiele sollen dies verdeutlichen:

35

Beispiele für L:

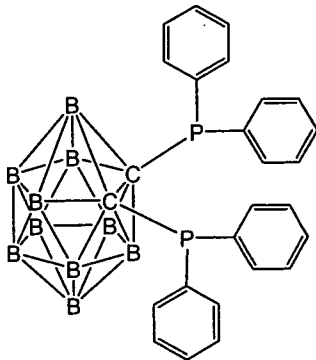
Ph₃P, Me₃P, Et₃P, Ph₂MeP, Ph₂BnP, (Cyclohexyl)₃P, (PhO)₃P, (MeO)₃P, Ph₃As, Me₃As, Et₃As, Ph₂MeAs, Ph₂BnAs, (Cyclohexyl)₃As (Ph = Phenyl, Me = Methyl, Et = Ethyl, Bn = Benzyl).

5 Beispiele für L-B'-L:



- 14 -

5



usw.

10

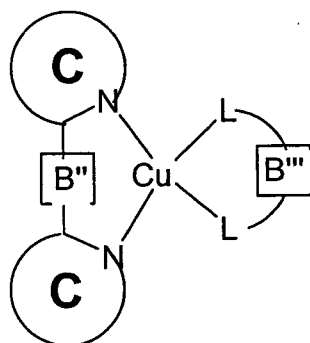
Dabei können die Liganden L bzw. L-B'-L auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein, wobei R die oben genannte Bedeutung hat.

B) Neutrale Liganden N-B''-N und anionische Liganden L-B'''-L

15

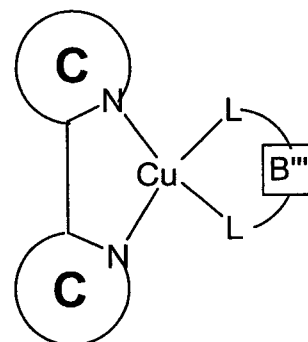
Wie schon oben ausgeführt, sind Cu(I)-Komplexe der Form $[(N\cap N)Cu(R_3P)_2]An$ bzw. $[(N\cap N)Cu(P\cap P)]An$ $[(N\cap N) = \text{Diimin-ligand}, (P\cap P) = \text{zweizähniger Phosphanligand}, An = \text{Anion}]$ schon als lumineszierende Materialien beschrieben worden und haben auch schon in optoelektronischen Bauteilen Verwendung gefunden. Das Neue an den Metallkomplexen der Formel VII und VIII ist die Neutralität, weshalb sie in entsprechenden Anwendungen vorteilhaft eingesetzt werden können.

20



25

Formel VII



Formel VIII

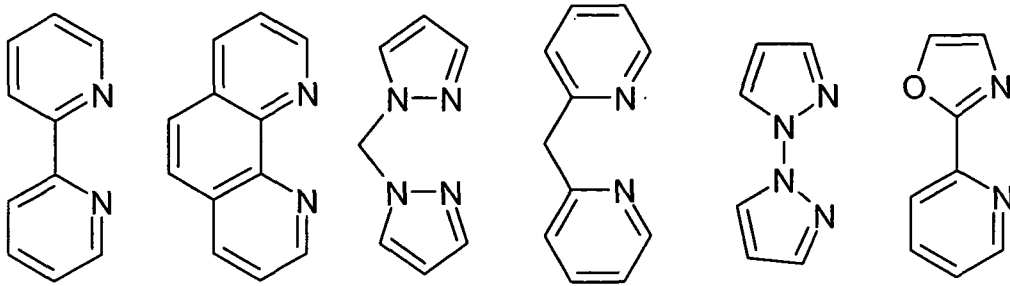
30

Stickstoffheterocyclen sind definiert wie unter A), jedoch ist die Brücke B'' neutral. Dadurch entstehen neutrale Stickstoffliganden wie beispielsweise:

35

- 15 -

5



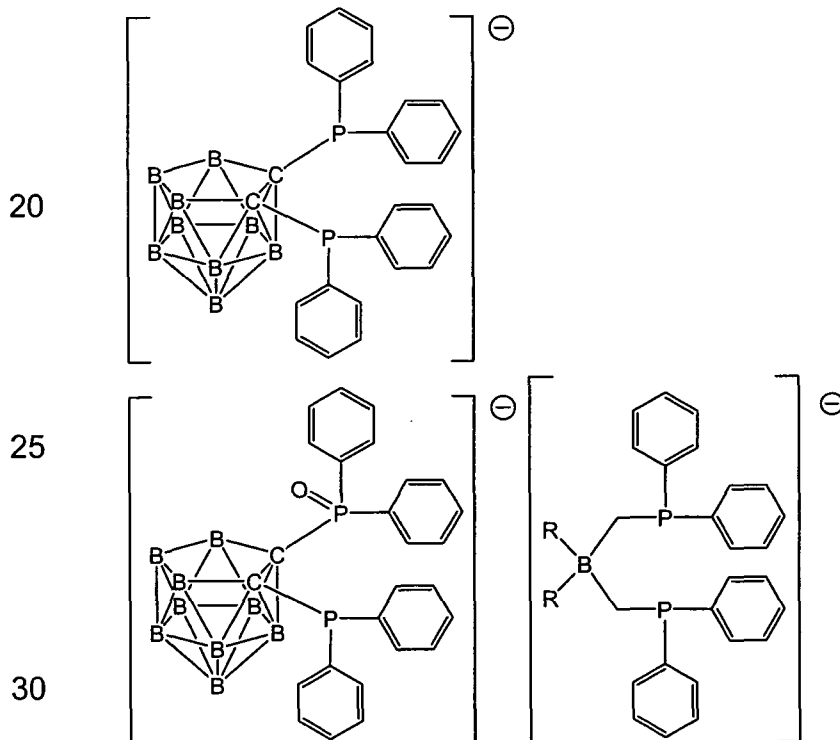
Dabei können die Liganden auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

10

Sie sollen im Folgenden mit L-B''-L bzw. N'∩N' bezeichnet werden.

L ist ebenfalls definiert wie unter A). Bei B''' handelt es sich um eine einfach negativ geladene Brücke wie $R_2B(CH_2)_2$ oder Carboran. Beispiele für einfach negativ geladene Phosphanliganden können daher sein:

15



25

30

Dabei können die Liganden auch durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein.

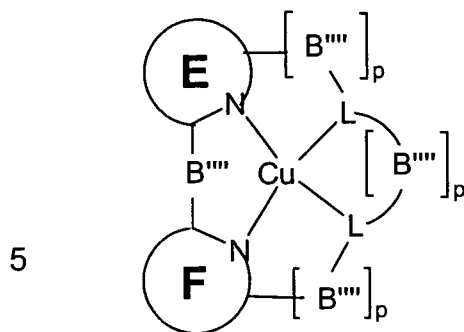
35

Die oben genannten neutralen und einfach negativ geladenen Stickstoff- und Phosphan-Liganden sind schon aus der Koordinationschemie der Übergangsmetalle bekannt. In US 6649801 B2 (J.C. Peters et al.) und US 5627164 (S. Gorun et al.) wurden einige zwitterionische Übergangsmetall-Komplexe mit borhaltigen Liganden als potentielle Katalysatoren
5 beschrieben. Da die angeregten Zustände der N-heteroaromatischen Gruppen (insbesondere Pyrazolyl-Gruppen) und die der Phosphan- und Arsan-Liganden energetisch sehr hoch liegen, werden diese Liganden häufig als Hilfsliganden (d.h., sie sind nicht an dem für die Emission verantwortlichen T_1-S_0 Übergang beteiligt) in lumineszierenden Übergangsmetallkomplexen verwendet. In den Patenten WO 2005118606 (H. Konno), CN 1624070 A (Z. H. Lin) und US 20020182441 A1 (M. E. Thompson et al.) werden umfassend Ir(III), Pt(II), Os(II)-Komplexe als
10 Emitter beschrieben, die cyclometallisierenden Liganden vom Typ 2-Phenylpyridin als Chromophore sowie Pyrazolyl-borate als Hilfsliganden enthalten.

Die dargestellte Kombination von A) einfach negativ geladenen Stickstoffliganden N-B-N (bzw. N-B''-N und $N\cap N$) und neutralen Liganden L oder L-B'-L sowie von B) neutralen Liganden N-B''-N (bzw. $N'\cap N'$) und
20 einfach negativ geladenen Liganden L-B'''-L in einem Metall-Komplex mit einem vierfach-koordinierten Cu(I)-Zentralion führt überraschenderweise zu stark photolumineszierenden Materialien. An dem der Emission zugrunde liegenden elektronischen Übergang, der mit dem HOMO-LUMO-Übergang verbunden ist, sind sowohl das Metallatom als auch die
25 (hetero)aromatischen Teile beider Liganden N-B-N (bzw. N-B''-N, $N\cap N$) und L-B'-L bzw. N-B''-N (bzw. $N'\cap N'$) und L-B'''-L beteiligt. Dies ist in Fig. 4 veranschaulicht, die beispielhaft die Grenzorbitale für einen Komplex zeigt.

C) Komplexe mit Brücke zwischen dem N-Liganden und L:

30 Bevorzugt sind neutrale Komplexe der Formel IX:



Formel IX

10 Dabei haben die N-Heterocyclen, die mit **E** und **F** bezeichnet sind, unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie die Heterocyclen, die oben mit **A**, **B**, **C** oder **D** bezeichnet sind. B'''' hat unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie die oben genannten Brücken B, B', B'' oder B''' oder kann auch für eine Einfachbindung stehen. Der Index p steht unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt für 0, 1 oder 2, besonders
15 bevorzugt für 0 oder 1, wobei mindestens ein Index p, welcher eine Brücke zwischen einem N-Heterocyclus und L beschreibt, ungleich 0 ist. Dabei bedeutet p = 0, dass keine Brücke B'''' vorhanden ist. Um neutrale Komplexe zu erhalten, müssen dabei die Ladungen der N-Heterocyclen, die mit **E** und **F** bezeichnet sind, und der Brücken B'''' entsprechend gewählt werden, dass sich die Ladungen mit der Ladung des Cu(I)-Ions kompensieren.

25 Wie oben aufgeführt, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer elektronischen Vorrichtung verwendet. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.
30

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs),
35

organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photo-rezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser), OLED-Sensoren, insbesondere nicht hermetisch nach außen abgeschirmte Gas- und Dampf-Sensoren, und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt aber organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Komplexe der Formel A und I bis IX als Triplettmitter in einer Emitterschicht eines lichtemittierenden optoelektronischen Bauelements eingesetzt werden. Insbesondere durch eine geeignete Kombination der Liganden N-B-N (bzw. N-B''-N und N $\cap$ N) und L bzw. L-B'-L können Emittersubstanzen auch für blaue Emissionsfarben erhalten

- 19 -

werden (siehe unten, Beispiele 1-3), wobei bei der Verwendung anderer Liganden mit niedriger liegenden Triplettzuständen auch lichtemittierende Cu(I)-Komplexe mit anderen Emissionsfarben (grün, rot) synthetisiert werden können (siehe auch Beispiel 4).

5 Die Komplexe der Formel A und I bis IX können erfindungsgemäß auch als Absorbermaterialien in einer Absorberschicht eines optoelektronischen Bauelements eingesetzt werden, beispielsweise in organischen Solarzellen.

10 Der Anteil des Kupfer(I)-Komplexes an der Emitter- oder Absorberschicht in einem derartigen optoelektronischen Bauelement beträgt in einer Ausführungsform der Erfindung 100 %. In einer alternativen Ausführungsform beträgt der Anteil des Kupfer(I)-Komplexes an der Emitter- oder Absorberschicht 1 % bis 99 %.

15 Vorteilhafterweise beträgt die Konzentration des Kupfer(I)-Komplexes als Emitter in optischen Licht emittierenden Bauelementen, insbesondere in OLEDs, zwischen 1 % und 10 %.

20 Geeignete Matrixmaterialien, die in Kombination mit dem Kupfer(I)-Komplex verwendet werden können, sind bevorzugt ausgewählt aus aromatischen Ketonen, aromatischen Phosphinoxiden oder aromatischen Sulfoxiden oder Sulfonen, z. B. gemäß WO 04/013080, WO 04/093207, WO 06/005627 oder der nicht offen gelegten Anmeldung DE
25 102008033943.1, Triarylaminen, Carbazolderivaten, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazol-derivate, Indolocarbazolderivaten, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO
30 08/056746, Azacarbazolderivaten, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolaren Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silanen, z. B. gemäß WO 05/111172, Azaborolen oder Boronestern, z. B. gemäß WO 06/117052, Triazinderivaten, z. B. gemäß
35 der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008036982.9, WO 07/063754 oder WO 08/056746, Zinkkomplexen, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 09/062578 oder Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivaten, z. B. gemäß der

- 20 -

nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008056688.8. Es kann auch bevorzugt sein, eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Matrixmaterialien zu verwenden, insbesondere aus mindestens einem Lochtransportierendem und mindestens einem elektronentransportierenden Matrixmaterial.

5

Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer anderen Schicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zu verwenden, beispielsweise in einer Lochinjektions- oder -transportschicht oder in einer Elektronentransportschicht. Durch die vergleichsweise leichte Oxidierbarkeit des Kupfer(I)-Ions eignen sich die Materialien insbesondere auch als Lochinjektions- bzw. Lochtransportmaterial.

10

Generell können erfindungsgemäß für die weiteren Schichten alle üblicherweise auf dem Gebiet der organischen Halbleiter, insbesondere auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendeten weiteren Materialien, beispielsweise Lochinjektions- und -transportmaterialien, Elektroneninjektions- und -transportmaterialien, Lochblockiermaterialien, Exzitonenblockiermaterialien, etc. eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzen.

15

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch elektronische Vorrichtungen, insbesondere die oben aufgeführten elektronischen Vorrichtungen, die einen hier beschriebenen Kupfer(I)-Komplex aufweisen. Dabei kann das elektronische Bauelement bevorzugt ausgeformt sein als ein organisches lichtemittierendes Bauelement, eine organische Diode, eine organische Solarzelle, ein organischer Transistor, eine organische lichtemittierende Diode, eine Licht-emittierende elektrochemische Zelle, ein organischer Feldeffekttransistor und als ein organischer Laser.

25

30

Weiterhin bevorzugt ist eine elektronische Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei

35

- 21 -

einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

5 Bevorzugt ist ebenfalls eine elektronische Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses
10 Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301).

15 Weiterhin bevorzugt ist eine elektronische Vorrichtung, insbesondere eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck),
20 hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Das Aufbringen kann auch nass-chemisch mittels kolloidaler Suspension erfolgen. Wenn das Aufbringen nass-chemisch mittels kolloidaler Suspension erfolgt, ist die Partikelgröße bevorzugt < 10 nm, besonders
25 bevorzugt < 1 nm.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden. Ebenso sind Hybridverfahren möglich, bei denen mehrere
30 der oben genannten Verfahren für unterschiedliche Schichten kombiniert werden. Diese Verfahren sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich sehr gut für die Verwendung in elektronischen Vorrichtungen und führen insbesondere bei Verwendung in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und guten Farbkoordinaten.

5 **Figuren**

Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich insbesondere aus den in den Figuren gezeigten erfindungsgemäßen Kupfer(I)-Komplexen und den mit ihnen gewonnenen experimentellen Daten. Es zeigt:

- 10 Figur 1 eine schematische und vereinfachte Darstellung zur Funktionsweise eines OLEDs (die aufgetragenen Schichten sind z. B. nur ca. 300 nm dick);
- 15 Figur 2 Grenzorbinale-Konturen: HOMO (links) und LUMO (rechts) von $[\text{Cu}(\text{pz}_2\text{BH}_2)(\text{pop})]$ (siehe Beispiel 1) (Die DFT Rechnungen wurden auf dem B3LYP/LANL2DZ Theorie-Niveau durchgeführt. Als Startgeometrie diente die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{pz}_2\text{BH}_2)(\text{pop})]$);
- 20 Figur 3 ein ORTEP-Bild eines $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ Moleküls;
- 25 Figur 4 Photolumineszenzspektren von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ untersucht als reines polykristallines Material (a) und als Dopant in einem PMMA-Film (b);
- 30 Figur 5 ein ORTEP-Bild eines $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(5\text{-Me-pz})_2)(\text{pop})]$ Moleküls;
- 35 Figur 6 ein Photolumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(5\text{-Me-pz})_2)(\text{pop})]$ als reines polykristallines Material;
- 30 Figur 7 eine ORTEP-Bild eines $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ Moleküls;
- 35 Figur 8 ein Photolumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ als reines polykristallines Material;

- Figur 9 ein ORTEP-Bild eines $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{dppb})]$ Moleküls;
- Figur 10 ein Photolumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ als reines polykristallines Material;
- 5 Figur 11 ein Beispiel für ein OLED-Device mit einer erfindungsgemäßen Kupferkomplex aufweisenden Emitterschicht, die nasschemisch aufgetragen werden kann (die Angaben der Schichtdicken sind Beispielwerte);
- 10 Figur 12 ein Beispiel eines mittels Vakuum-Sublimationstechnik herstellbaren OLED-Devices mit erfindungsgemäßen Komplexen in der Emitterschicht; und
- 15 Figur 13 ein Beispiel für ein differenziertes, hocheffizientes OLED-Device aufweisend einen sublimierbaren erfindungsgemäßen Kupferkomplex als Emitttermaterial.

Referenzen

- 20 ^[i] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1622.
- ^[ii] X. H. Yang, D. C. Müller, D. Neher, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 948; X. H. Yang, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2476.
- 25 ^[iii] J. Shinar (Hrsg.), *Organic light-emitting devices – A survey*, AIP-Press, Springer, New York, **2004**.
- ^[iv] H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 241, 1.
- ^[v] H. Yersin (Hrsg.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- 30 ^[vi] Z. H. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- ^[vii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, J. Li (University of Southern California, Los Angeles, CA), WO 2004/017043 A2, **2004**.
- 35

-
- [^{viii}] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, R. Kwong (University of Southern California, Los Angeles, CA, Universal Display Corp, Ewing, NY), WO 2004/016711 A1, **2004**.
- 5 [^{ix}] A. Tsuboyama, S. Okada, T. Takiguchi, K. Ueno, S. Igawa, J. Kamatani, M. Furugori, H. Iwawaki (Canon KK, Tokyo), WO 03/095587 A1, **2003**.
- [^x] C.-M. Che, US 2003/0205707 A1, **2003**.
- [^{xi}] C.-M. Che, W. Lu, M. C.-W. Chan, US 2002/0179885 A1, **2002**.
- 10 [^{xii}] J. Kamatani, S. Okada, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, S. Igawa, US 2003/186080 A1, **2003**.
- [^{xiii}] P. Stößel, I. Bach, A. Büsing (Covion Organic Semiconductors GmbH), DE 10350606 A1, **2005**.
- 15 [^{xiv}] M. Bold, C. Lennartz, M. Egen, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, M. Bäte, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht (BASF AG), DE 10338550 A1, **2005**.
- [^{xv}] C. Lennartz, A. Vogler, V. Pawlowski (BASF AG), DE 10358665 A1, **2005**.
- [^{xvi}] B. Hsieh, T. P. S. Thoms, J. P. Chen (Canon KK, Tokyo), US 2006/989273 B2, **2006**.
- 20 [^{xvii}] N. Schulte, S. Heun, I. Bach, P. Stoessel, K. Treacher (Covion Organic Semiconductors), WO 2006/003000 A1, **2006**.
- [^{xviii}] A. Vogler, V. Pawlowski, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat (BASF AG), WO 2006/032449 A1, **2006**.
- 25 [^{xix}] T. K. Hatwar, J. P. Spindler, R. H. Young (Eastman Kodak Co), WO 2006/028546 A1, **2006**.
- [^{xx}] P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1982**, 78, 595; S.-M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3313; D. G. Cuttel, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6.
- 30 [^{xxi}] K. R. Kyle, C. K. Ryu, J. A. DiBenedetto, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2954; H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9667.
- 35

- [^{xxii}] A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1992.
- [^{xxiii}] M. T. Buckner, D. R. McMillin, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1978**, 759; R. A. Rader, D. R. McMillin, M. T. Buckner, T. G. Matthews, D. J. Casadonte, R. K. Lengel, S. B. Whittaker, L. M. Darmon, F. E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5906; C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3837.
- [^{xxiv}] C.-L. Chan, K.-L. Cheung, W. H. Lam, E. C.-C. Cheng, N. Zhu, S. W.-K. Choi, V. W.-W. Yam, *Chem. Asian J.* **2006**, *1-2*, 273.
- [^{xxv}] V. Palowski, G. Knör, C. Lennartz, A. Vogler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3167.
- [^{xxvi}] M. I. Bruce, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 681.
- [^{xxvii}] Y. Ma, C.-M. Che, H.-Y. Chao, X. Zhou, W.-H. Chan, J. Shen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 852.
- [^{xxviii}] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 432; N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313.
- [^{xxix}] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203; Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2983.

30 Beispiele

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf Figuren erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen die Erfindung im gesamten offenbarten Bereich ausführen und ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungs-

- 26 -

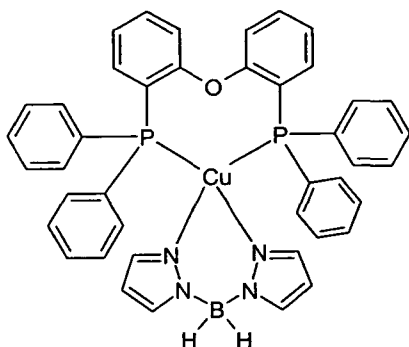
gemäß Komplexen herstellen und diese in elektronischen Vorrichtungen verwenden bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

Beispiel 1

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$

5

10



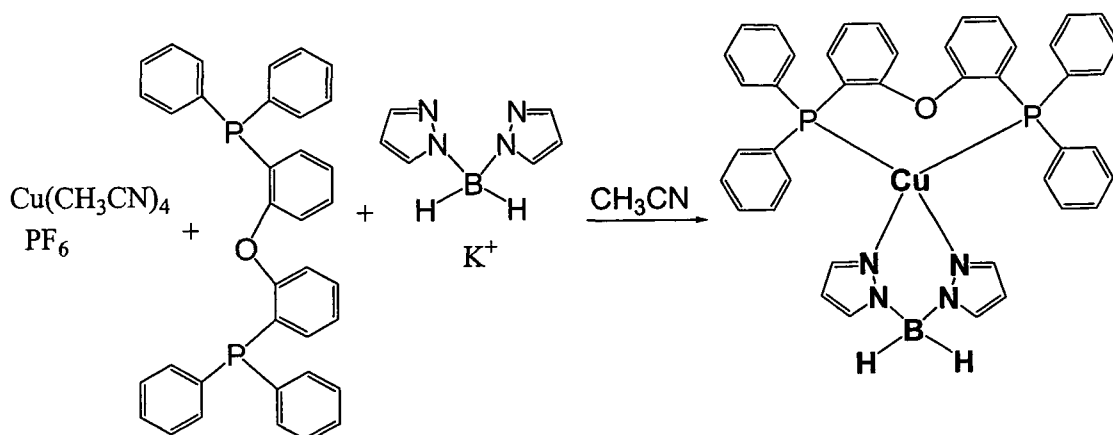
Darstellung

15

Eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ (0.186 g, 0.500 mmol) und Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether (pop, 0.269 g, 0.500 mmol) in Acetonitril (15 ml) wird 30 min. unter Argonatmosphäre gerührt. Danach wird $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (0.093 g, 0.500 mmol) zu der Lösung hinzugegeben und die daraus resultierende Mischung wird weitere 2 Stunden unter Argonatmosphäre gerührt. Der entstehende, weiße Niederschlag wird abgefiltert und dreimal mit 5 ml Acetonitril gewaschen. Ausbeute 0.313 g, 84 %.

20

25



30

^1H -NMR (CDCl_3 , 298 K): δ 7.59 (d, 2H), 7.05-7.22 (m, br, 20H), 6.78-6.87 (m, br, 6H), 6.68-6.71 (m, br, 2H), 5.84 (t, 2H), 5.30 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 128.2, 129.2, 130.6, 132.8, 134.0, 134.3, 140.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ -17.23 (s),

35

- 27 -

-18.75 (s). ES-MS: m/z = 749.3 (MH^+ , 100.0 %), 750.3 (58.0 %), 748.2 (24.0 %), 752.3 (21.5 %), 753.3 (4.8 %). EA: gef. C, 61.72; H, 4.52; N, 6.72%; ber. C, 61.93; H, 4.59; N, 6.72 (für $C_{43}H_{38}BCuN_4OP_2Cl_2$).

Kristallstruktur

5 Ein ORTEP-Bild dieses Komplexes ist in Figur 3 dargestellt.

Photolumineszenz-Eigenschaften

Die Photolumineszenz-Eigenschaften dieses Komplexes sind in Figur 4 dargestellt.

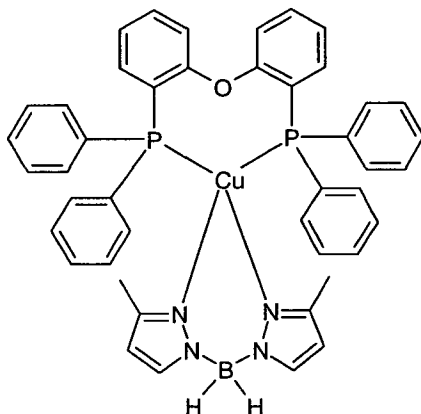
10

Beispiel 2

$[Cu(H_2B(5-Me-pz)_2)(pop)]$

15

20



Darstellung

25 Der Syntheseweg ist analog zu $[Cu(H_2Bpz_2)(pop)]$ (Beispiel 1). Ausbeute 81%. 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ 7.52 (d, 2H), 7.35-7.29 (m, br, 10H), 7.22 (d, 4H), 7.12 (t, 8H), 6.99 (td, 2H), 6.86 (td, 2H), 6.72-6.67 (m, br, 2H), 6.61-6.58 (m, 2H), 5.76 (d, 2H), 1.46 (s, 6H). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ 14.07, 103.1, 119.6, 124.1, 128.1, 128.2, 129.2, 130.4, 132.5, 132.6, 133.8, 133.4, 134.5, 134.7, 135.4, 148.9, 157.0. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: δ -14.89 (s), -16.18 (s), -17.14 (s). ES-MS: m/z = MH^+ , 772.2 (100.0 %), 778.2 (57.0 %), 780.2 (22.2 %), 781.2 (6.8 %). EA: gef. C, 68.45; H, 5.10; N, 7.33%; ber. C, 68.00; H, 5.19; N, 7.21 (für $C_{49}H_{43}BCuN_8OP_2Cl_2$).

35

- 28 -

Kristallstruktur

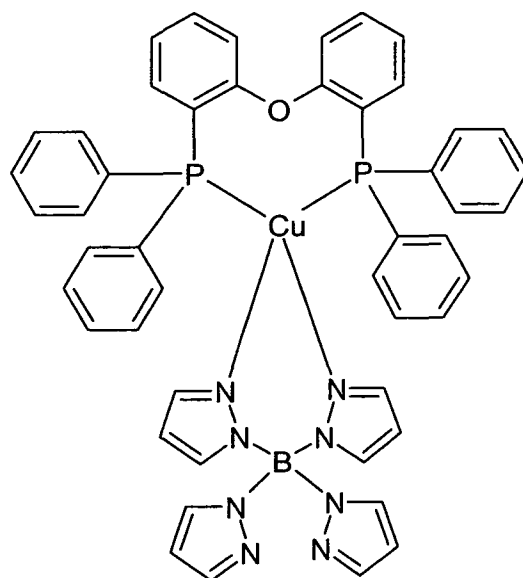
Ein ORTEP-Bild dieses Komplexes ist in Figur 5 dargestellt.

Photolumineszenz-Eigenschaften

Die Photolumineszenz-Eigenschaften dieses Komplexes sind in Figur 6 dargestellt.

Beispiel 3

[Cu(Bpz₄)(pop)]



Darstellung

Der Syntheseweg ist analog zu [Cu(H₂Bpz₂)(pop)] (Beispiel 1). Ausbeute 79 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 298 K): δ 7.38 (br, 4H), 7.05-7.24 (m, br, 20H), 6.76-6.98 (m, br, 6H), 6.68-6.71 (m, br, 2H), 5.85 (t, 4H), 5.30 (s, 4H). ¹³C{¹H}-NMR: δ 104.4, 106.3, 120.3, 124.4, 124.8, 126.4, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 129.3, 129.7, 130.8, 131.5, 131.6, 131.8, 132.0, 133.2, 133.3, 133.4, 133.8, 134.0, 134.1, 135.3, 135.9, 141.7, 157.8, 157.9, 158.1. ³¹P{¹H}-NMR: δ -14.37 (s). ES-MS: *m/z* = 881.4 (MH⁺, 100.0 %), 882.4 (63.0 %), 883.4 (59.0 %), 884.3 (26.1 %), 880.4 (23.2 %), 885.4 (6.3 %), 886.3 (1.4 %). EA: gef. C, 61.55; H, 4.48; N, 11.63 %; ber. C, 60.85; H, 4.48; N, 11.59 (für C₄₉H₄₃BCuN₈OP₂Cl₂)

- 29 -

Kristallstruktur

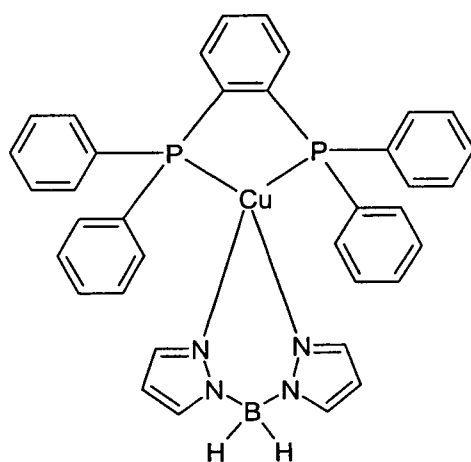
Ein ORTEP-Bild dieses Komplexes ist in Figur 7 dargestellt.

Photolumineszenz-Eigenschaften

Das Photolumineszenzspektrum dieses Komplexes ist in Figur 5 dargestellt.

Beispiel 4

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{dppb})]$



Syntheseweg

Der Syntheseweg ist analog zu $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ (Beispiel 1). Ausbeute 80 %. ^1H -NMR (CDCl_3 , 298 K): δ 7.38 (br, 4H), 7.05-7.24 (m, br, 20H), 6.76-6.98 (m, br, 6H), 6.68-6.71 (m, br, 2H), 5.85 (t, 4H), 5.30 (s, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 103.0, 128.4, 128.5, 128.6, 128.9, 129.0, 129.2, 130.3, 132.5, 132.9, 133.0, 133.1, 133.8, 134.1, 134.3, 134.5, 134.6, 134.7, 139.9, 142.7, 143.2, 143.6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ -1.96 (s), -7.37 (s). ES-MS: m/z = 657.1 (MH^+ , 100.0 %), 658.1 (52.4 %), 656.1 (34.6 %), 660.1 (14.1 %), 661.1 (4.2 %). EA: gef.: C, 65.42; H, 4.86; N, 8.42 %; ber.: C, 65.81; H, 4.91; N, 8.53 (für $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BCuN}_8\text{OP}_2$).

Kristallstruktur

Ein ORTEP-Bild dieses Komplexes ist in Figur 9 dargestellt.

Photolumineszenz-Eigenschaften

Das Photolumineszenzspektrum von $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ als reines polykristallines Material ist in Figur 10 dargestellt.

Beispiel 5: OLED-Devices

- 5 Die erfindungsgemäßen Kupferkomplexe können in einem OLED-Device als Emittersubstanzen verwendet werden. Zum Beispiel lassen sich in einem typischen OLED-Schichtaufbau, bestehend aus einer ITO-Anode, einem Lochleiter aus PEDOT/PSS, der erfindungsgemäßen Emitter-
- 10 schicht, gegebenenfalls einer Lochblockierschicht, einer Elektronenleiterschicht, einer dünnen LiF- oder CsF-Zwischenschicht zur Verbesserung der Elektroneninjektion sowie einer Metall-Elektrode (Kathode) gute Leistungseffizienzen erzielen. Diese verschiedenen Schichten mit einer Gesamtdicke von einigen 100 nm lassen sich z. B. auf einem Glassubstrat oder einem sonstigen Trägermaterial aufbringen. Ein entsprechendes
- 15 Muster-Device ist in Figur 11 dargestellt.

Die Bedeutung der in Figur 11 gezeigten Schichten ist wie folgt:

- 20 1. Als Trägermaterial kann Glas oder jedes andere geeignete feste oder flexible durchsichtige Material verwendet werden.
2. ITO = Indium-Zinn-Oxid
3. PEDOT/PSS = Poly-ethylendioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure. Hierbei handelt es sich um ein Lochleitermaterial (HTL = *hole transport layer*), das wasserlöslich ist.
- 25 4. Emitter-Layer, häufig mit EML abgekürzt, mit erfindungsgemäßer Emittersubstanz. Dieses Material kann z. B. in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, womit ein Auflösen der darunter liegenden PEDOT/PSS-Schicht vermieden werden kann. Die erfindungsgemäße Emittersubstanz wird in einer Konzentration verwendet, die Selfquen-
- 30 Prozesse oder Triplett-Triplett-Annihilationen verhindert oder stark einschränkt. Es erweisen sich Konzentrationen größer 2 % und kleiner 12 % als gut geeignet.
- 35 5. ETL = Elektronentransportmaterial (ETL = *electron transport layer*). Zum Beispiel kann das aufdampfbare Alq_3 verwendet werden. Dicke ist z. B. 40 nm.

- 31 -

6. Die sehr dünne Zwischenschicht aus z. B. CsF oder LiF verringert die Elektroneninjektionsbarriere und schützt die ETL-Schicht. Diese Schicht wird in der Regel aufgedampft. Für einen weiter vereinfachten OLED-Aufbau können gegebenenfalls die ETL- und die CsF-Schicht entfallen.
7. Die leitende Kathodenschicht wird aufgedampft. Al repräsentiert ein Beispiel. Es können auch Mg:Ag (10:1) oder andere Metalle verwendet werden.

Die am Device anliegende Spannung beträgt z. B. 3 bis 15 V.

- 10 Weitere Ausführungsformen zeigen die Figuren 12 und 13, in denen OLED-Devices mit den erfindungsgemäßen Emittersubstanzen mittels Vakuum-Sublimationstechnik erstellt werden.

Die Bedeutung der in Figur 13 gezeigten Schichten ist wie folgt:

- 15
1. Als Trägermaterial kann Glas oder jedes andere geeignete feste oder flexible durchsichtige Material verwendet werden.
 2. ITO = Indium-Zinn-Oxid
 3. HTL = *hole transport layer*. Hierfür kann z. B. α -NPD in einer Dicke von z. B. 40 nm eingesetzt werden. Der in Fig. 13 gezeigte Aufbau kann ergänzt werden durch eine geeignete weitere Schicht zwischen der Schicht 2 und 3, die die Lochinjektion verbessert (z. B. Kupfer-Phthalocyanin (CuPc, z. B. 10 nm dick)).
 - 20
 4. Die Elektronen-Blockierschicht soll dafür sorgen, dass der Elektronentransport zur Anode unterbunden wird, da dieser Strom nur ohmsche Verluste verursachen würde (Dicke z. B. 30 nm). Auf diese Schicht kann verzichtet werden, wenn die HTL-Schicht bereits intrinsisch ein schlechter Elektronenleiter ist.
 - 25
 5. Die Emitter-Schicht enthält oder besteht aus dem erfindungsgemäßen Emitttermaterial. Dieses kann für die sublimierbaren erfindungsgemäßen Materialien durch Sublimation aufgetragen werden. Die Schichtdicke kann z. B. zwischen 50 nm und 200 nm liegen. Für im Grünen oder im Roten emittierende erfindungsgemäße Emitttermaterialien eignen sich die gängigen Matrixmaterialien wie CBP (4,4'-Bis-(N-carbazolyl)-biphenyl). Für im Blauen emittierende erfindungsgemäße Emitt-
 - 30
 - 35

- 32 -

materialien können UHG-Matrixmaterialien (siehe z. B. M.E. Thompson et al., Chem. Mater. **2004**, 16, 4743) oder andere sogenannten Wide-Gap-Matrixmaterialien eingesetzt werden.

- 5 6. Die *Hole-Blocking*-Schicht soll die ohmschen Verluste reduzieren, die durch Lochströme zur Kathode entstehen. Diese Schicht kann z. B. 20 nm dick sein. Als Material eignet sich z. B. BCP (4,7-Diphenyl-2,9-dimethyl-phenanthrolin = Bathocuproin).
7. ETL = Elektronentransportmaterial (ETL = *electron transport layer*). Zum Beispiel kann das aufdampfbare Alq₃ verwendet werden. Dicke ist z. B. 40 nm.
- 10 8. Die sehr dünne Zwischenschicht aus z. B. CsF oder LiF verringert die Elektroneninjektionsbarriere und schützt die ETL-Schicht. Diese Schicht wird in der Regel aufgedampft.
9. Die leitende Kathodenschicht wird aufgedampft. Al repräsentiert ein Beispiel. Es können auch Mg:Ag (10:1) oder andere Metalle verwendet werden.
- 15

Die am Device anliegende Spannung beträgt z. B. 3 V bis 15 V.

20 **Beispiel 6: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aus Lösung**

Die Herstellung von LEDs erfolgt nach dem im Folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses wird im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst.

25

Allgemeines Verfahren zur Herstellung der OLEDs:

Die Herstellung solcher Bauteile lehnt sich an die Herstellung polymerer Leuchtdioden (PLEDs) an, die in der Literatur bereits vielfach beschrieben ist (z. B. in der WO 2004/037887 A2). Im vorliegenden Fall werden die

30 erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit den aufgeführten Matrixmaterialien oder Matrixmaterialkombinationen in Toluol, Chlorbenzol oder DMF gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt zwischen 10 und 25 g/L, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 80 nm mittels Spincoating erzielt werden soll.

35

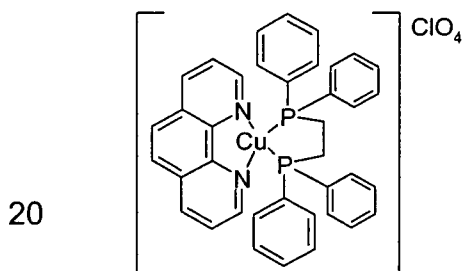
- 33 -

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

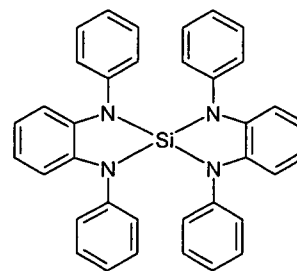
	PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])
5	Matrix + Emitter	80 nm, 10 Gew.-% Emitter (aus Toluol, Chlorbenzol oder DMF aufgeschleudert),
	Ba / Ag	10 nm Ba / 150 nm Ag als Kathode.

Strukturierte ITO-Substrate und das Material für die so genannte Pufferschicht (PEDOT, eigentlich PEDOT:PSS) sind käuflich erhältlich (ITO von Technoprint und anderen, PEDOT:PPS als wässrige Dispersion Clevios Baytron P von H.C. Starck).

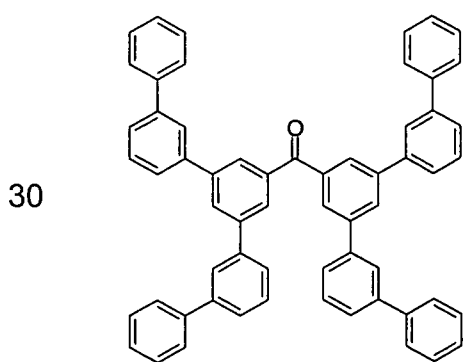
Die Strukturen eines Emitters E1 nach Stand der Technik und der Matrices M und sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet:



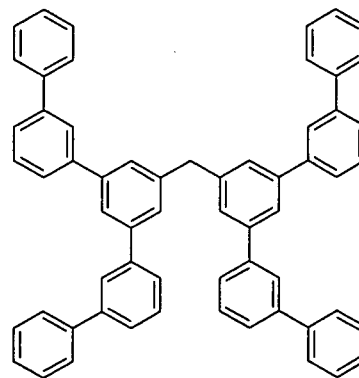
Emitter E1
(US 2005/0221115)



M1
(DE10200856688.8)



M2
(DE102008033943.1)



M3
(DE102008033943.1)

Die Emissionsschicht wird in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 min bei 120 °C ausgeheizt. Zuletzt wird eine Kathode aus Barium und Silber im Vakuum aufgedampft. Die lösungsprozessierten Devices werden standardmäßig charakterisiert, die genannten OLED-Beispiele sind noch nicht optimiert.

In Tabelle 1 sind die Effizienz und die Spannung bei 100 cd/m² sowie die Farbe aufgeführt.

Tabelle 1: Device-Ergebnisse

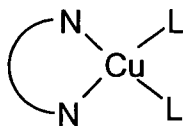
Bsp.	Matrix Emitter	EQE bei 100 cd/m ² [%]	Spannung bei 100 cd/m ² [V]	CIE x / y
Bsp. 7 (Vergleich)	M1 (20 %) M3 (70 %) Emitter E1	4,3	8,4	0,45 / 0,49
Bsp. 8	M1 (65 %) M3 (25 %) Bsp. 1	5,7	5,6	0,12 / 0,26
Bsp. 9	M3 Bsp. 2	3,0	6,5	0,11 / 0,23
Bsp. 10	M2 (55 %) M3 (35 %) Bsp. 3	3,5	6,3	0,12 / 0,25
Bsp. 11	M1 (20 %) M3 (70 %) Bsp. 4	9,3	4,8	0,46 / 0,52

- 35 -

Patentansprüche

1. Neutrale Verbindung der Formel A,

5

**Formel A**

wobei gilt:

10

$N\backslash N$ steht für einen chelatisierenden N-heterocyclischen Liganden, der über zwei Stickstoffatome an das Kupferzentrum Cu bindet;

15

L ist unabhängig voneinander ein Phosphan oder Arsan-Ligand, wobei beide Liganden L auch miteinander verbunden sein können, so dass sich ein zweibindiger Ligand ergibt, oder wobei ein Ligand L bzw. beide Liganden L auch mit $N\backslash N$ verbunden sein können, so dass sich ein dreibindiger oder vierbindiger Ligand ergibt.

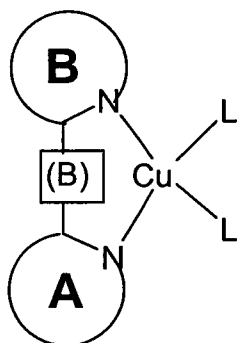
20

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- $N\backslash N$ einfach negativ und die beiden Liganden L neutral sind oder
 - $N\backslash N$ neutral und die beiden Liganden L zusammengekommen einfach negativ geladen sein, so dass die Verbindung der Formel A insgesamt elektrisch neutral ist.

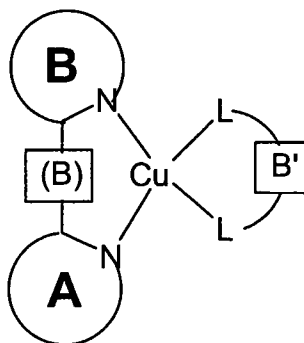
25

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß Formel I oder II,

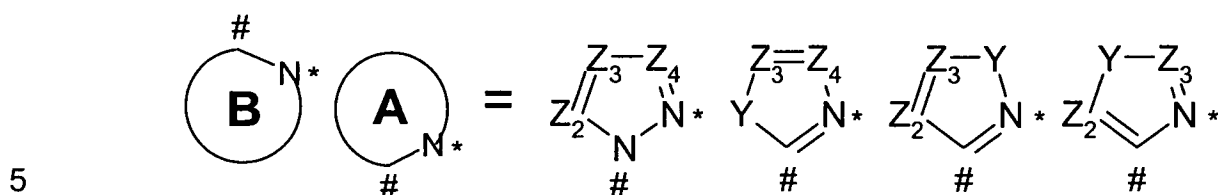
30

**Formel I**

35

**Formel II**

- 36 -



wobei * das Atom kennzeichnet, das die Komplexbindung eingeht und
das Atom kennzeichnet, das über B mit der zweiten Einheit
verbunden ist, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

Z_2 - Z_4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR;

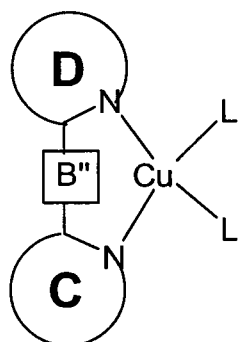
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R¹)₂,
C(=O)R¹, Si(R¹)₃, einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thio-
alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder einer verzweigten oder
cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 40 C-
Atomen oder einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-
Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substi-
tuiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte
CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂,
C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder
CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-
Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können,
einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5
bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils mit einem oder
mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, einer Aryloxy- oder
Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen,
die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann,
oder einer Kombination dieser Systeme, wobei optional zwei
oder mehr benachbarte Substituenten R ein monocyclisches
oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder hetero-
aromatisches Ringsystem bilden können, das mit einem oder
mehreren Resten R¹ substituiert sein kann;

- 37 -

- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, aliphatischem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischem oder heteroaromatischem Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, in dem ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, wobei zwei oder mehr benachbarte Substituenten R^3 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden können;
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder NR;
- L ist ein einzähniger Phosphan- oder Arsan-Ligand R_3E (mit E = P oder As);
- (B) ist R_2B , wobei R die oben genannte Bedeutung hat, z. B. H_2B , Ph_2B , Me_2B , $((R^1)_2N)_2B$ usw. (mit Ph = Phenyl, Me = Methyl).

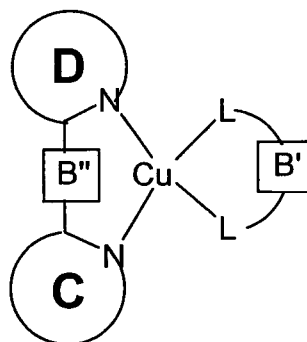
4. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß Formel III, IV, V oder VI,

20



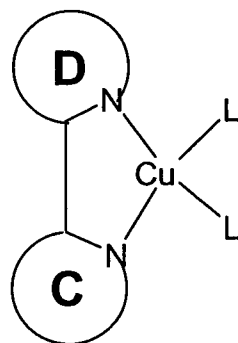
Formel III

25



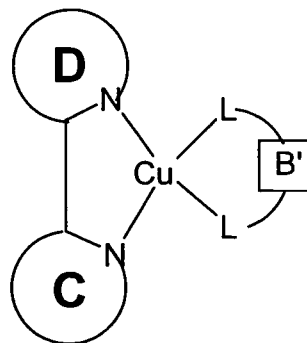
Formel IV

30



Formel V

35



Formel VI

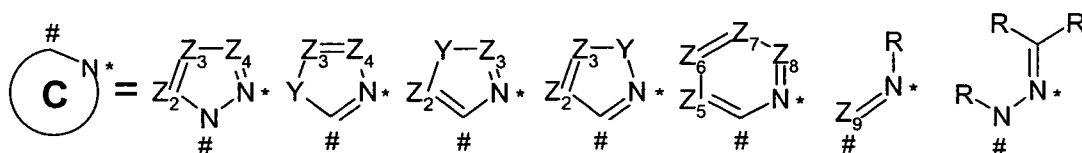
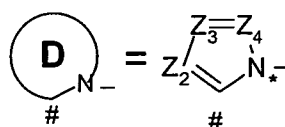
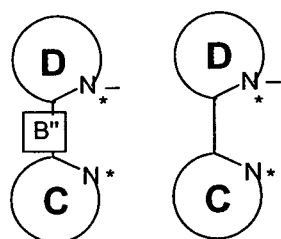
- 38 -

wobei L die in Anspruch 3 aufgeführte Bedeutung hat und weiterhin gilt:

L-B'-L ist ein Phosphanyl- oder Arsanyl-Rest ($R_2E\#$, mit $E = P$ oder As), der über eine Brücke B' mit einem weiteren Rest L verbunden ist und damit einen zweizähnigen Liganden bildet;

B' ist eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe oder einer Kombination beider, oder -O-, -NR- oder -SiR₂-;

und wobei die Stickstoffliganden die folgenden Formeln aufweisen:

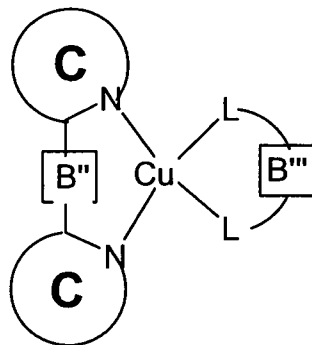


wobei Z₂ – Z₉ dieselbe Bedeutung aufweisen, wie in Anspruch 3 für Z₂ bis Z₄ definiert, und wobei R, Y und die Symbole „*“ und „#“ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 3 definiert, und weiterhin gilt:

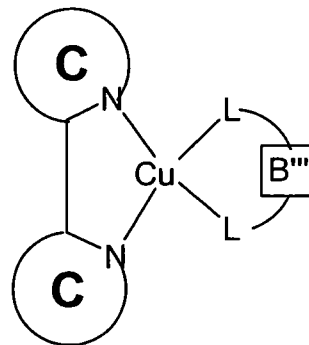
B' ist eine neutrale Brücke, insbesondere ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus NR, BR, O, CR₂, SiR₂, C=NR, C=CR₂, S, S=O, SO₂, PR und P(=O)R;

5. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß Formel VII oder VIII,

- 39 -



Formel VII

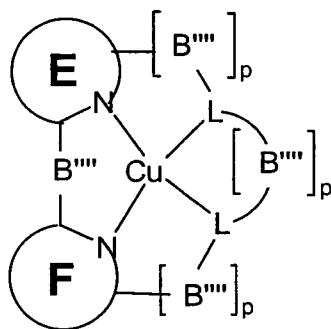


Formel VIII

wobei die Stickstoffheterocyclen bzw. die über N koordinierenden Gruppen, die Brücke B'' und L wie in Anspruch 3 definiert sind und wobei weiterhin gilt:

B''' ist eine einfach negativ geladene Brücke, wie $R_2B(CH_2)_2$ oder Carboran.

6. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 gemäß Formel IX:



Formel IX

wobei die N-Heterocyclen, die mit E und F bezeichnet sind, unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung wie die über N koordinierenden Gruppen, die in den Ansprüchen 3 und 4 mit A, B, C oder D bezeichnet sind, haben und B''' unabhängig voneinander dieselbe Bedeutung hat wie die in den Ansprüchen 3, 4 und 5 genannten Brücken (B), B', B'' oder B''' oder auch für eine Einfachbindung stehen kann; weiterhin gilt: der Index p steht unabhängig voneinander für 0, 1,

- 40 -

2 oder 3, wobei mindestens ein Index p, welcher eine Brücke zwischen einem N-Heterocyclus und L beschreibt, ungleich 0 ist.

- 5 7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das koordinierende Atom E in den Liganden L gleich Phosphor ist.
8. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 10 9. Elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs),
15 organischen Solarzellen (O-SCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser), OLED-Sensoren, insbesondere nicht hermetisch nach außen abgeschirmte Gas- und Dampf-
20 Sensoren, und „organic plasmon emitting devices“ enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.
- 25 10. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Emitter in einer Emitterschicht eines lichtemittierenden optoelektronischen Bauelements oder als Absorbermaterialien in einer Absorberschicht eines optoelektronischen Bauelements oder als Ladungstransportmaterial, insbesondere als Lochtransportmaterial
30 eingesetzt werden.
- 35 11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Kombination mit einem Matrixmaterial eingesetzt wird, wobei das Matrixmaterial bevorzugt

- 41 -

ausgewählt ist aus aromatischen Ketonen, aromatischen Phosphin-
oxiden, aromatischen Sulfoxiden, aromatischen Sulfonen, Triaryl-
aminen, Carbazolderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazol-
derivaten, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boron-
estern, Triazinderivaten, Zinkkomplexen, Diazasilol- bzw. Tetraaza-
5 silol-Derivaten oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Matrix-
materialien.

12. Verfahren zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung nach
einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekenn-
10 zeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimations-
verfahren beschichtet werden oder dass eine oder mehrere Schichten
mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit
Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden oder dass eine
oder mehrere Schichten aus Lösung oder mit einem beliebigen Druck-
15 verfahren hergestellt werden.

20

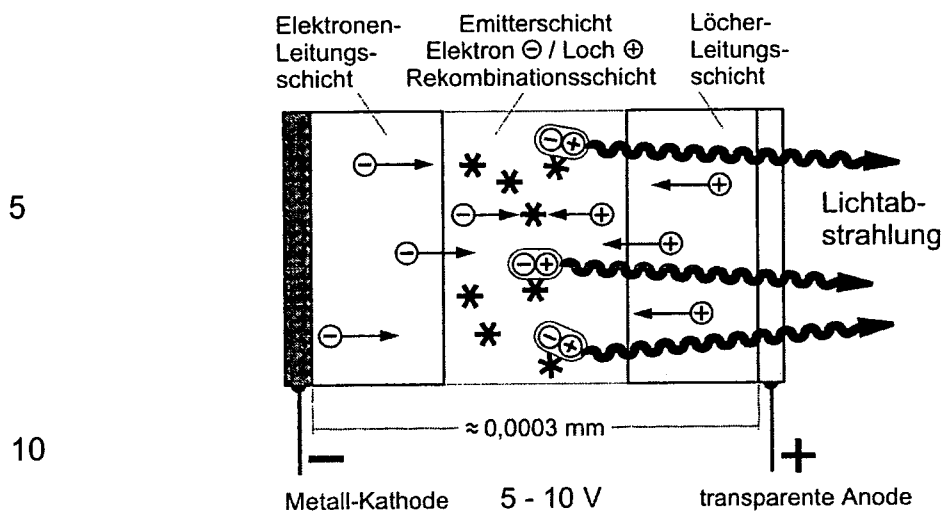
25

30

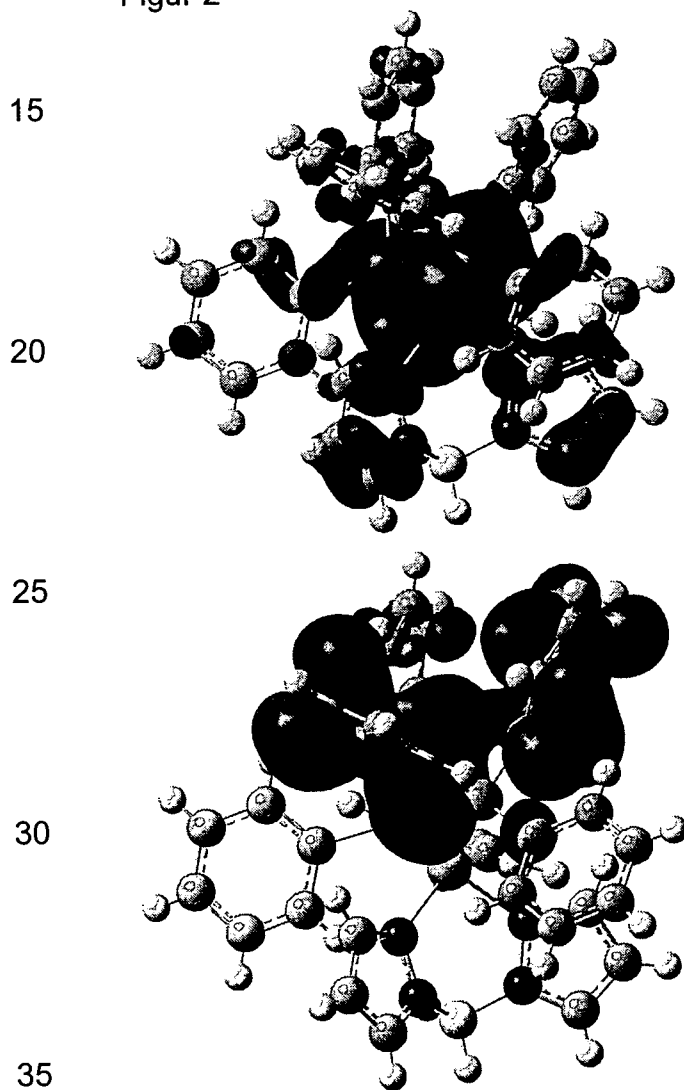
35

- 1/8 -

Figur 1

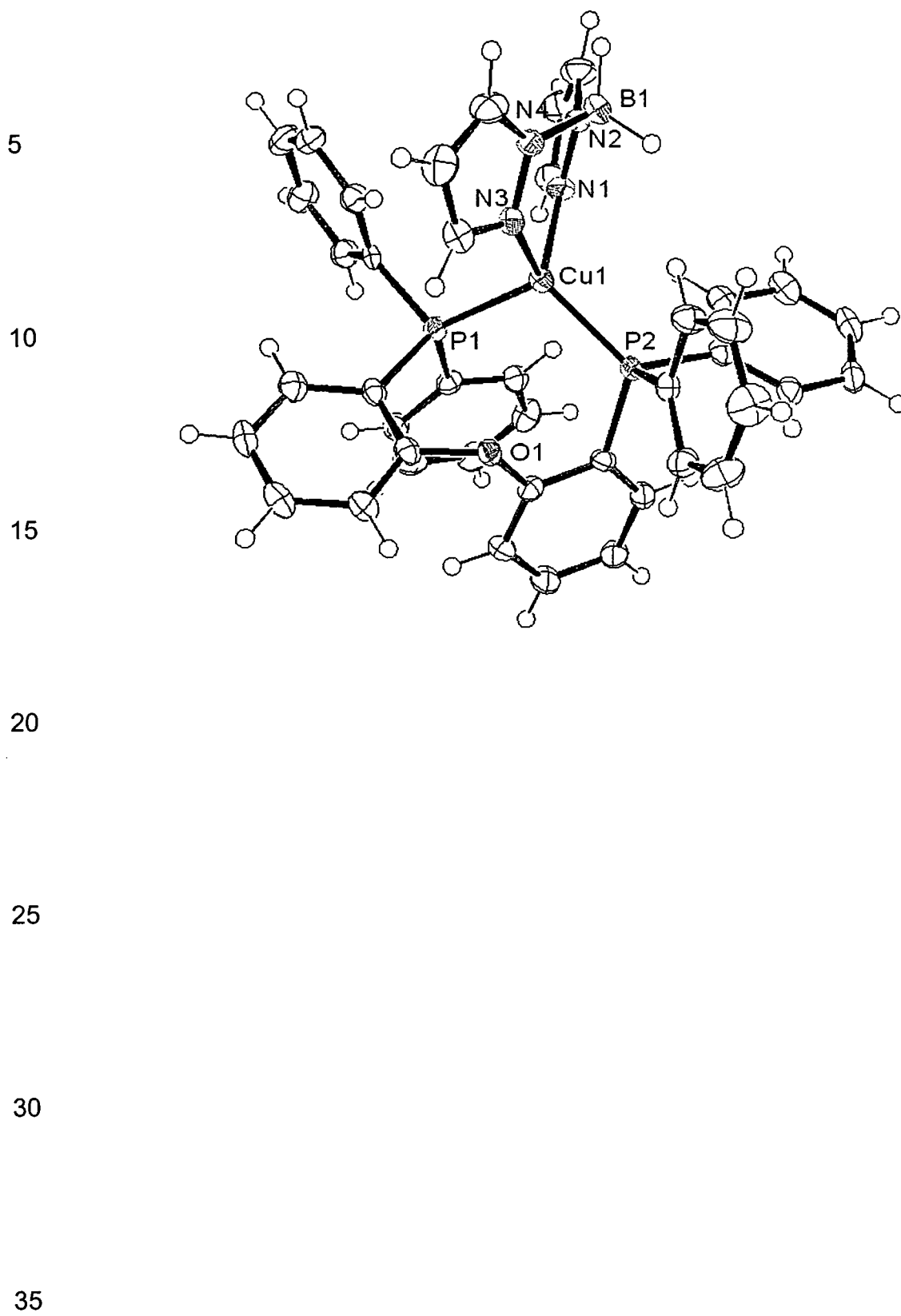


Figur 2



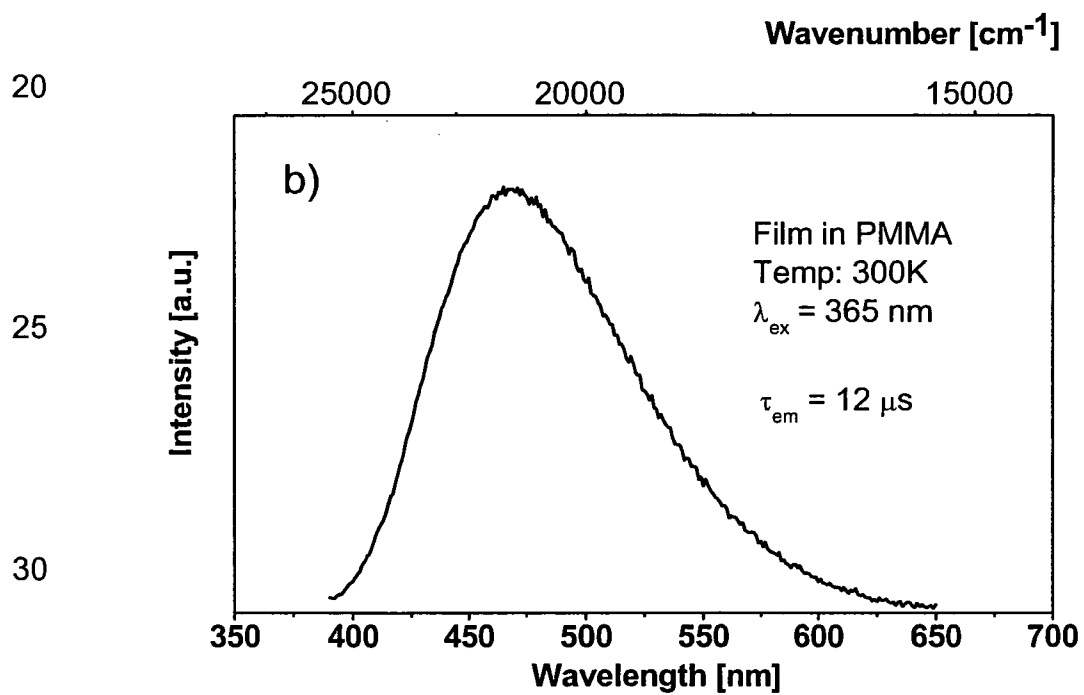
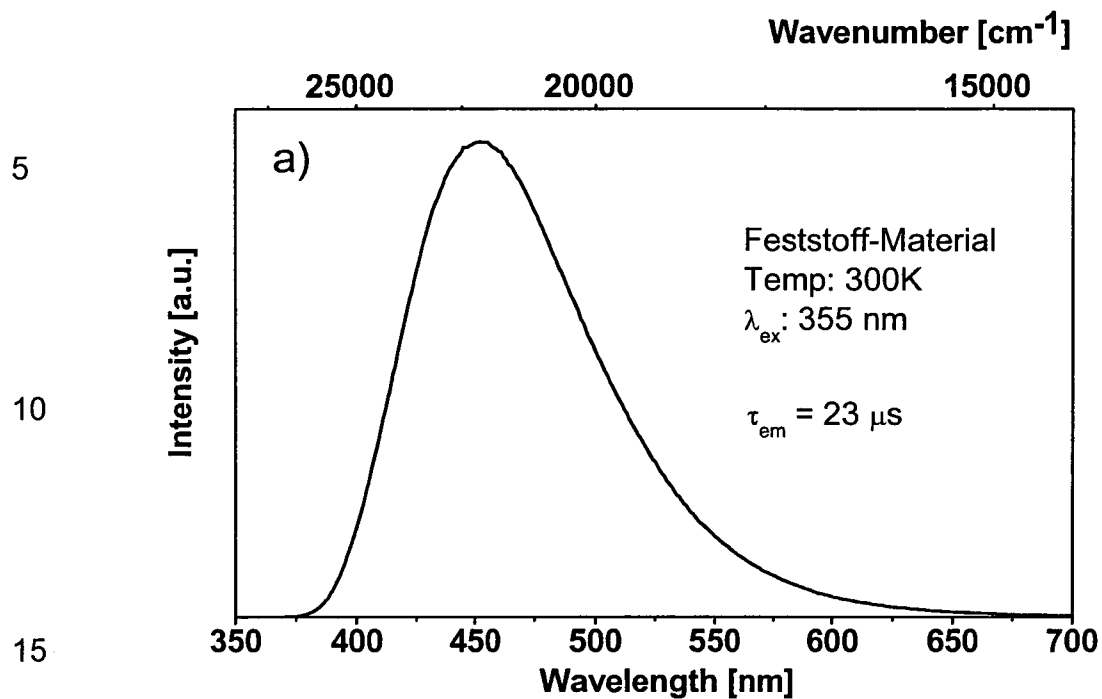
- 2/8 -

Figur 3



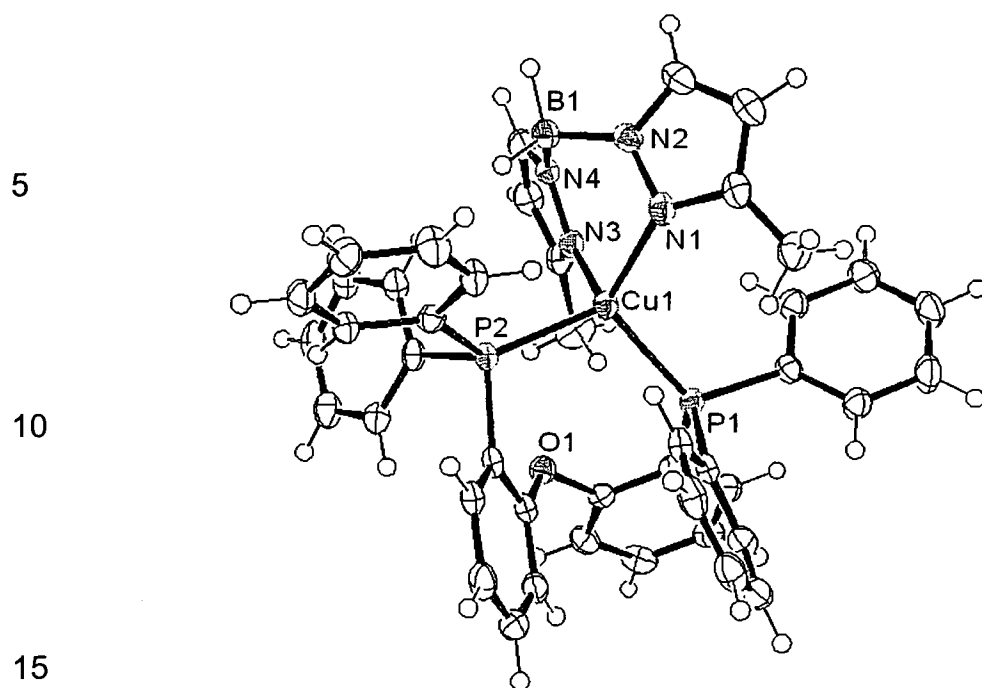
- 3/8 -

Figur 4

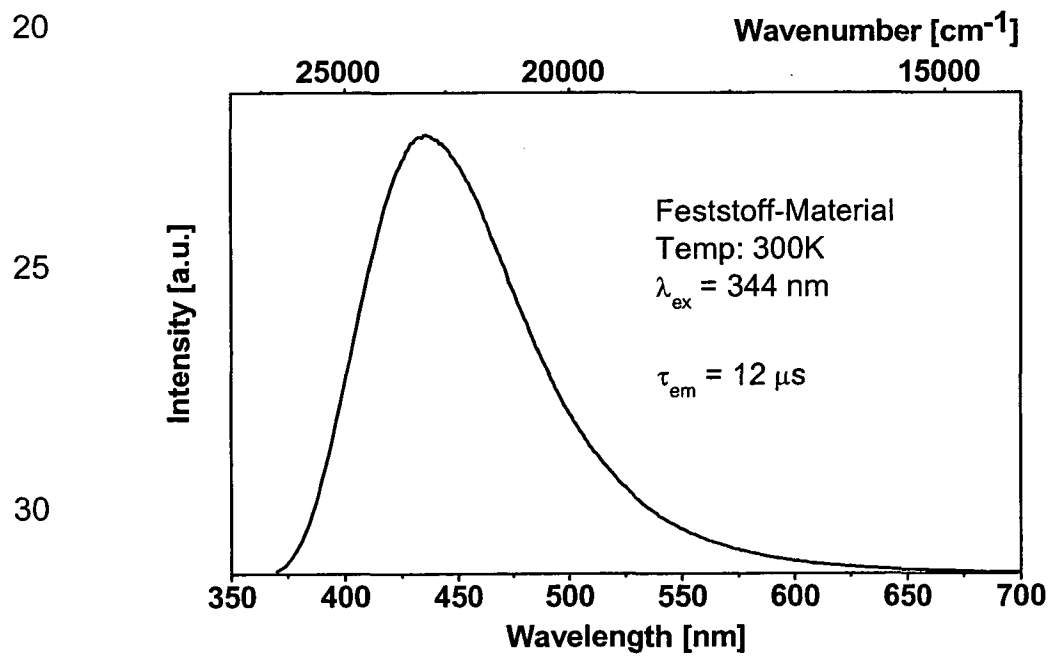


- 4/8 -

Figur 5

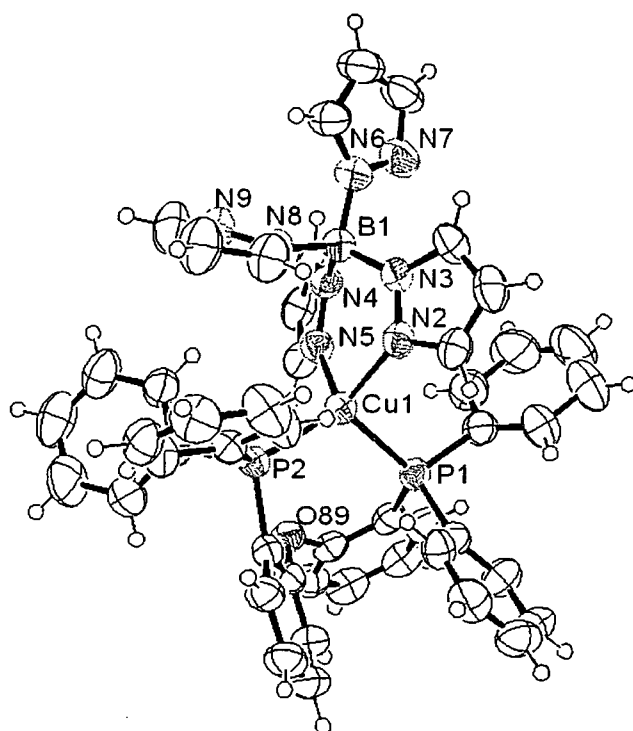


Figur 6

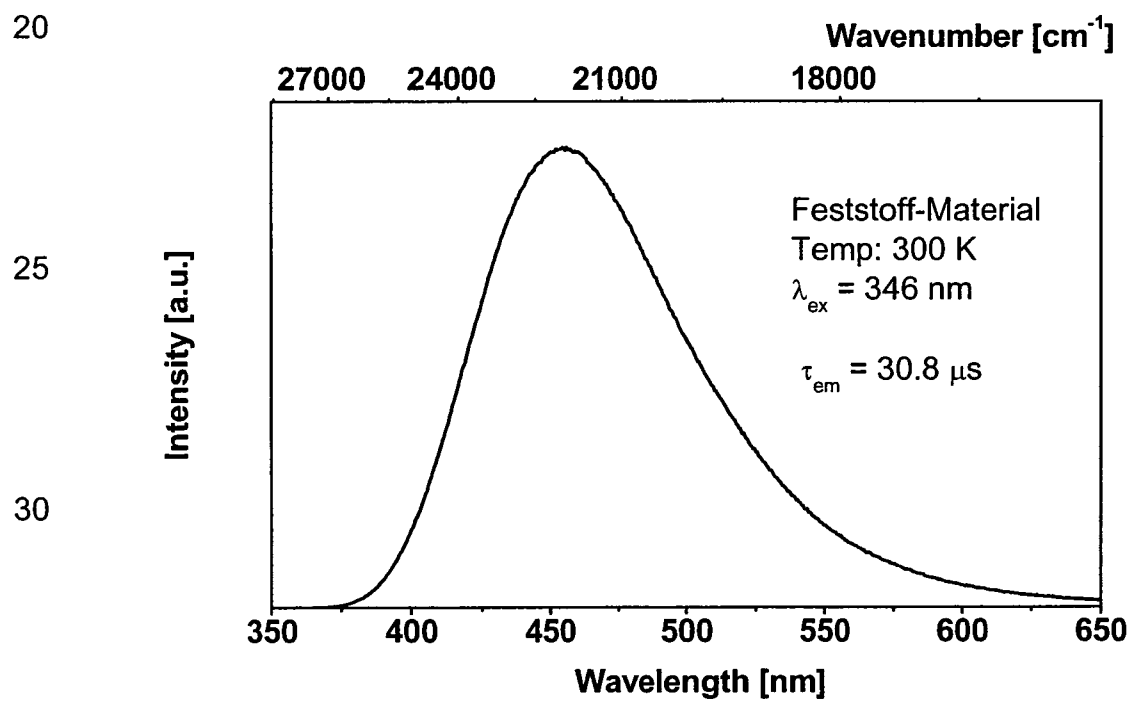


- 5/8 -

Figur 7

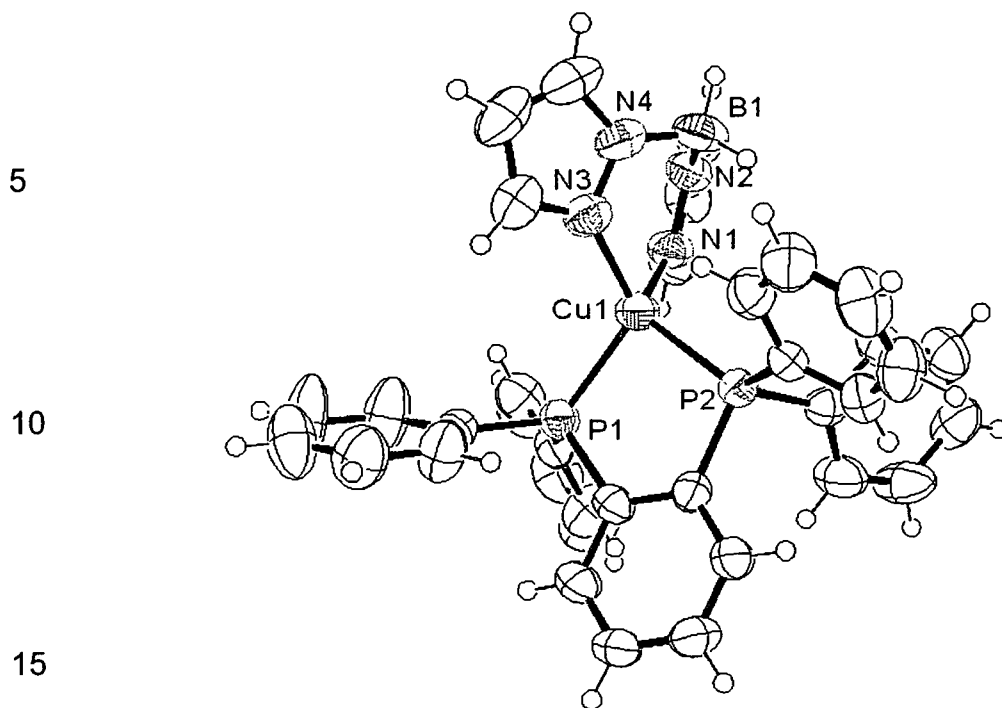


Figur 8

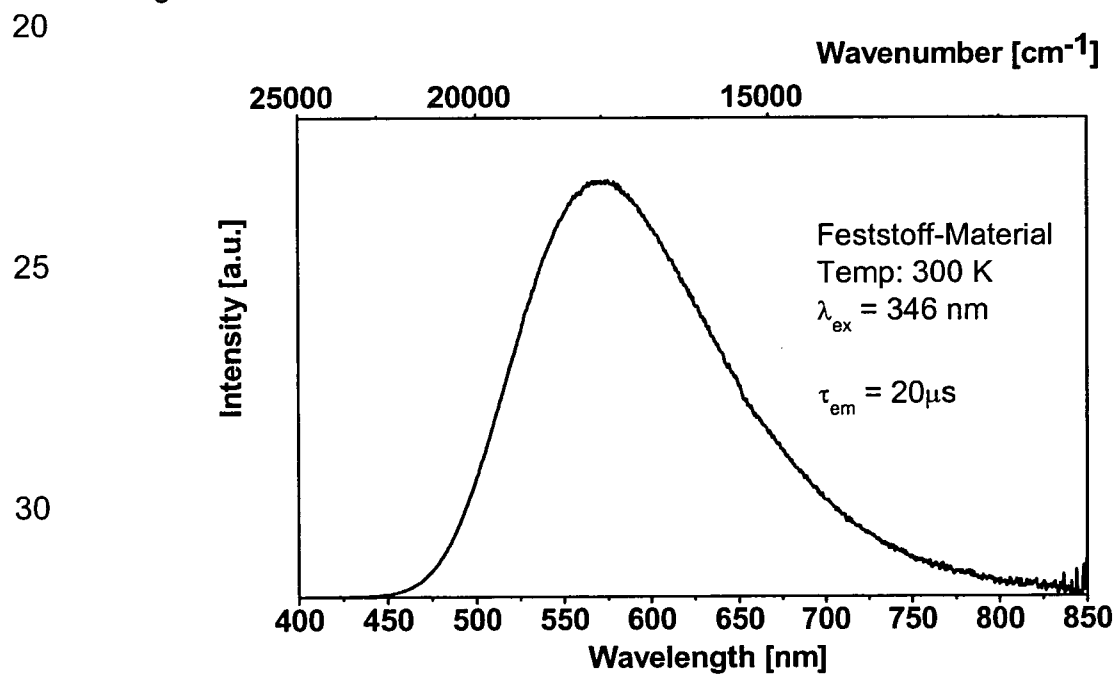


- 6/8 -

Figur 9



Figur 10



- 7/8 -

Figur 11

7	Kathode, Al: 60 nm
6	Zwischenschicht CsF: 0,8 nm
5	ETL, Alq ₃ : 40 nm
4	Emitter Layer: 30 bis 100 nm
3	HTL, PEDOT: PSS: 50 nm
2	Anode, ITO: 40 nm
1	Trägermaterial, Glas

Figur 12

15	Kathode: Al	200 nm	ETL = electron transporting layer
	Zwischenschicht: LiF	0,8 nm	EML = emitter layer
20	Elektronenleitschicht ETL: Alq ₃	40 nm	HTL = hole transporting layer
	Emitterschicht EML: UGH mit 6 % Komplex-Dotierung	70 nm	HIL = hole injection layer
	Lochtransportschicht HTL: α-NPD	30 nm	Alq ₃ = Aluminium-8-hydroxy-quinoline
25	Lochinjektionsschicht HIL: CuPc	10 nm	α-NPD = 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl
	Anode ITO	40 nm	CuPc = Kupfer-Phthalocyanin
30	Trägermaterial Glas		UGH = Ultrahigh Gap Host Matrix-Material mit großer Energielücke
			ITO = Indium-Zinn-Oxid

Figur 13

5

10

15

20

25

30

35

9	Kathode
8	Zwischenschicht
7	ETL
6	Hole Blocking Layer
5	Emitter Layer
4	Electron Blocking Layer
3	HTL
2	Anode, ITO
1	Trägermaterial, Glas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/30

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)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MARZANO C; PELLEI M; ALIDORI S; BROSSA A; LOBBIA G G; TISATO F; SANTINI C: "New copper(I) phosphane complexes of dihydridobis(3-nitro-1,2,4-triazolyl)borat e ligand showing cytotoxic activity" JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, ELSEVIER, US, vol. 100, no. 2, 1 February 2006 (2006-02-01), pages 299-304, XP025038348 ISSN: 0162-0134 [retrieved on 2006-02-01] the whole document ----- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 Oktober 2009

Date of mailing of the international search report

12/10/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolfbauer, Georg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/006149

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GIANCARLO GIOIA LOBBIA; ET AL: "Copper(I) coordination polymers and mononuclear copper(I) complexes built from poly(1,2,4-triazolyl)borate ligands and tri-organophosphines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH, GB, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 2333-2340, XP007910004 ISSN: 1472-7773 the whole document	1-7
X	DOU J; ET AL: "Synthesis and Structure of 3 Carborane Complexes" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, no. 1, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 53-59, XP002501595 ISSN: 1434-1948 the whole document	1-7
X	MARZANO C; ET AL: "Synthesis, Characterization, and in Vitro Antitumor Properties of Tris(hydroxymethyl)phosphine Copper(I) Complexes Containing the New Bis(1,2,4-triazol-1-yl)acetate Ligand" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 49, 18 November 2006 (2006-11-18), pages 7317-7324, XP007910003 ISSN: 0022-2623 compounds 2,3	1-4,6,7
X	MONKOWIUS; SVARTSOV U; FISCHER Y N; ZABEL T; YERSIN M; H: "Synthesis, crystal structures, and electronic spectra of (1,8-naphthyridine)Re<I>(CO)3Cl and [(1,8-naphthyridine)Cu<I>(DPEPhos)]PF6" INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 12, 26 October 2007 (2007-10-26), pages 1473-1477, XP022356572 ISSN: 1387-7003 the whole document	1-12

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/006149

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHANG Q; ZHOU Q; CHENG Y; WANG L; MA D; JING X; WANG F: "Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Cu<I> Complexes" ADVANCED MATERIALS 20040305 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 16, no. 5, 5 March 2004 (2004-03-05), pages 432-436, XP002359145 the whole document -----	1-12
X	ARMAROLI N; ACCORSI G; HOLLER M; MOUDAM O; NIERENGARTEN J-F; ZHOU Z; WEGH R T; WELTER R: "Highly luminescent Cu<i> complexes for light-emitting electrochemical cells" ADVANCED MATERIALS 20060515 WILEY-VCH VERLAG DE, vol. 18, no. 10, 15 May 2006 (2006-05-15), pages 1313-1316, XP007910006 the whole document -----	1-12
L,P, X	WO 2009/003700 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; UNIV REGENSBURG [DE]; YERSIN HARTMUT [DE]; CZE) 8 January 2009 (2009-01-08) the whole document -----	1-12
A	WO 2008/087031 A (UNIV REGENSBURG [DE]; YERSIN HARTMUT [DE]; MONKOWIUS UWE [DE]; PENTLEH) 24 July 2008 (2008-07-24) pages 5-8 -----	1,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/006149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009003700 A	08-01-2009	DE 102007031261 A1	08-01-2009
WO 2008087031 A	24-07-2008	DE 102007002420 A1	24-07-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L51/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MARZANO C; PELLEI M; ALIDORI S; BROSSA A; LOBBIA G G; TISATO F; SANTINI C: "New copper(I) phosphane complexes of dihydridobis(3-nitro-1,2,4-triazolyl)borat e ligand showing cytotoxic activity" JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, ELSEVIER, US, Bd. 100, Nr. 2, 1. Februar 2006 (2006-02-01), Seiten 299-304, XP025038348 ISSN: 0162-0134 [gefunden am 2006-02-01] das ganze Dokument ----- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung, nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolfbauer, Georg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GIANCARLO GIOIA LOBBIA; ET AL: "Copper(I) coordination polymers and mononuclear copper(I) complexes built from poly(1,2,4-triazolyl)borate ligands and tri-organophosphines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH, GB, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 2333-2340, XP007910004 ISSN: 1472-7773 das ganze Dokument	1-7
X	DOU J; ET AL: "Synthesis and Structure of 3 Carborane Complexes" EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Nr. 1, 1. Januar 2007 (2007-01-01), Seiten 53-59, XP002501595 ISSN: 1434-1948 das ganze Dokument	1-7
X	MARZANO C; ET AL: "Synthesis, Characterization, and in Vitro Antitumor Properties of Tris(hydroxymethyl)phosphine Copper(I) Complexes Containing the New Bis(1,2,4-triazol-1-yl)acetate Ligand" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 49, 18. November 2006 (2006-11-18), Seiten 7317-7324, XP007910003 ISSN: 0022-2623 Verbindungen 2,3	1-4,6,7
X	MONKOWIUS; SVARTSOV U; FISCHER Y N; ZABEL T; YERSIN M; H: "Synthesis, crystal structures, and electronic spectra of (1,8-naphthyridine)Re<I>(CO)3Cl and [(1,8-naphthyridine)Cu<I>(DPEPhos)]PF6" INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 10, Nr. 12, 26. Oktober 2007 (2007-10-26), Seiten 1473-1477, XP022356572 ISSN: 1387-7003 das ganze Dokument	1-12

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZHANG Q; ZHOU Q; CHENG Y; WANG L; MA D; JING X; WANG F: "Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Cu<I> Complexes" ADVANCED MATERIALS 20040305 WILEY-VCH VERLAG DE, Bd. 16, Nr. 5, 5. März 2004 (2004-03-05), Seiten 432-436, XP002359145 das ganze Dokument	1-12
X	ARMAROLI N; ACCORSI G; HOLLER M; MOUDAM O; NIERENGARTEN J-F; ZHOU Z; WEGH R T; WELTER R: "Highly luminescent Cu<i> complexes for light-emitting electrochemical cells" ADVANCED MATERIALS 20060515 WILEY-VCH VERLAG DE, Bd. 18, Nr. 10, 15. Mai 2006 (2006-05-15), Seiten 1313-1316, XP007910006 das ganze Dokument	1-12
L, P, X	WO 2009/003700 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; UNIV REGENSBURG [DE]; YERSIN HARTMUT [DE]; CZE) 8. Januar 2009 (2009-01-08) das ganze Dokument	1-12
A	WO 2008/087031 A (UNIV REGENSBURG [DE]; YERSIN HARTMUT [DE]; MONKOWIUS UWE [DE]; PENTLEH) 24. Juli 2008 (2008-07-24) Seiten 5-8	1, 8, 9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/006149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009003700 A	08-01-2009	DE 102007031261 A1	08-01-2009
WO 2008087031 A	24-07-2008	DE 102007002420 A1	24-07-2008

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	EP2329542A1	公开(公告)日	2011-06-08
申请号	EP2009778094	申请日	2009-08-25
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	YERSIN HARTMUT MONKOWIUS UWE CZERWIENIEC RAFAL YU JIANGBO		
发明人	YERSIN, HARTMUT MONKOWIUS, UWE CZERWIENIEC, RAFAL YU, JIANGBO		
IPC分类号	H01L51/30		
CPC分类号	C07F9/5045 C09B57/10 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/008 H01L51/0091 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L2251/5384 Y02E10/549 Y10S428/917 C07F5/02 C09K2211/1044 C09K2211/1085 C09K2211/188		
优先权	102008048336 2008-09-22 DE		
其他公开文献	EP2329542B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有通过氮键合的二齿配体的单核，中性铜(1)配合物，和两种磷烷或膦配体，用于制备电子元件，以及包含所述配合物的电子器件。