

(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
26. Mai 2016 (26.05.2016)

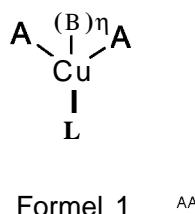
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/079097 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** C09K 11/06 (2006.01) HO1L 51/50 (2006.01)
HO1L 51/00 (2006.01)
- (72) **Erfinder:** VOLZ, Daniel; Roonstr. 7, 76131 Karlsruhe (DE). AMBROSEK, David; Raumerstr. 19, 10437 Berlin (DE).
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP20 15/076784
- (74) **Anwalt:** HOPPE, Georg, J.; Beuckestr. 20, 14163 Berlin (DE).
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 17. November 2015 (17.11.2015)
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:** 14193717.7 18. November 2014 (18.11.2014) EP
- (71) **Anmelder:** CYNORA GMBH [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 2 - 6, 76646 Bruchsal (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** COPPER(I) COMPLEXES FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

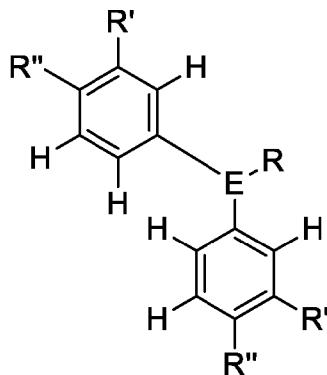
(54) **Bezeichnung :** KUPFER(I)KOMP LEXE FÜR OPTOELEKTRONISCHE ANWENDUNGEN



Formel 1 AA

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of a positively charged or neutral single-core or multi-core copper(I) complex of formula (1) in an optoelectronic component. Formula (1) where L is a ligand according to sub-formula (1), where E is arsenic or phosphorus.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung eines positiv geladenen oder neutralen ein- oder mehrkernigen Kupfer(I)komplexes der Formel (1) in einem optoelektronischen Bauteil. Formel (1), mit L: Ligand nach der Unterformel (1) mit E: Arsen oder Phosphor.



Unterformel 1 BB

AA Formula 1
BB Sub-formula 1

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZU, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V

Kupfer(I)-komplexe für optoelektronische Anwendungen

Einleitung

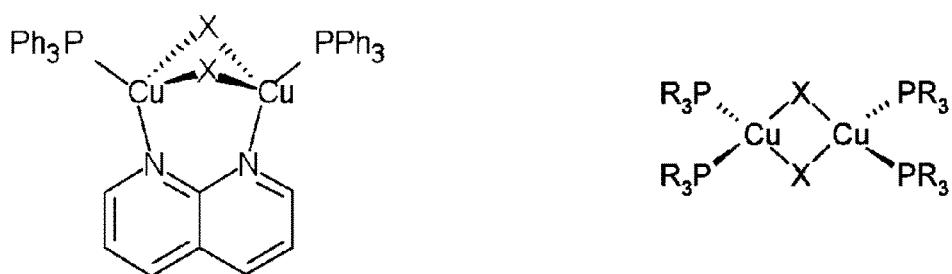
Zurzeit zeichnet sich ein drastischer Wandel im Bereich der Bildschirm- und Beleuchtungstechnik ab. Es wird möglich sein, flache Displays oder Leuchtplächen mit einer Dicke von unter 0,5 mm zu fertigen. Diese sind durch viele faszinierende Eigenschaften ausgezeichnet. So werden z. B. Leuchtplächen als Tapeten mit sehr geringem Energieverbrauch realisierbar sein. Ferner werden Farbbildschirme mit bisher nicht erreichbarer Farb-Echtheit, Helligkeit und Blickwinkelunabhängigkeit, mit geringem Gewicht sowie sehr niedrigem Stromverbrauch herstellbar sein. Die Bildschirme werden sich als Mikro-Displays oder Großbildschirme mit mehreren Quadratmetern Fläche in starrer Form oder flexibel, aber auch als Transmissions- oder Reflexions-Displays gestalten lassen. Ferner wird es möglich sein, einfache und kostensparende Herstellungsverfahren wie Siebdruck oder Tintenstrahldruck oder Vakuum-Sublimation einzusetzen. Dadurch wird im Vergleich zu herkömmlichen Flachbildschirmen eine sehr preiswerte Fertigung ermöglicht. Diese Technik basiert auf dem Prinzip der OLEDs, den Organic Light Emitting Diodes, die in Figur 1 schematisch und vereinfacht dargestellt ist.

Derartige Bauteile bestehen vorwiegend aus organischen Schichten, wie in Figur 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, aber elektrisch leitenden, dünnen Indium-Zinn-Oxid-Schicht, von der positive Ladungsträger, sog. Löcher, in eine organische Löcher-Leitungsschicht 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 Emitterschicht, 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 neutralen, aber energetisch angeregten Zuständen der Emitter-Moleküle führen. Die angeregten Zustände geben dann ihre Energie als helle Lichtemission ab, z. B. in blauer, grüner oder roter Farbe. Auch Weißlicht-Emission ist realisierbar. Auf die Emitterschicht kann gegebenenfalls auch verzichtet werden, wenn die Emittermoleküle sich in der Loch- oder Elektronen-Leitungsschicht befinden.

Die neuen OLED-Bauelemente lassen sich großflächig als Beleuchtungskörper oder auch äußerst klein als Pixel für Displays gestalten. Entscheidend für den Bau hoch-effektiver

OLEDs sind die verwendeten Leuchtmaterialien (Emitter-Moleküle). Diese können in verschiedener Weise realisiert werden, und zwar unter Verwendung rein organischer oder metall-organischer Moleküle sowie von Komplexverbindungen . Es lässt sich zeigen, dass die Lichtausbeute der OLEDs mit metallorganischen Substanzen, den sog. Triplett-Emittern, wesentlich größer sein kann als für rein organische Materialien . Aufgrund dieser Eigenschaft kommt der Weiterentwicklung der metallorganischen Materialien ein wesentlicher Stellenwert zu. Die Funktion von OLEDs ist bereits sehr häufig beschrieben worden . (C. Adachi et al., *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1622; X. H. Yang et al., *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2476; J. Shinar (Hrsg.), *Organic light-emitting devices - A survey*, AIP-Press, Springer, New York, 2004; H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* 2004, 241, 1; H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim 2008; Z. H. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005) Unter Einsatz von metallorganischen Komplexen mit hoher Emissionsquantenausbeute (Übergänge unter Einbeziehung der untersten Triplett-Zustände zu den Singulett-Grundzuständen) lässt sich eine besonders hohe Effizienz des Bauteils erzielen. Diese Materialien werden häufig als Triplett-Emitter oder phosphoreszierende Emitter bezeichnet.

Kupferkomplexe der Form $Cu_2X_2L_4$, $Cu_2X_2L'2$ und $Cu_2X_2L_2L'$ (L = Phosphan-, Amin-, Imin-Ligand; L' = zweizähniger Phosphan-, Imin-, Amin-Ligand, s.u.) sind bereits im Stand der Technik bekannt. Sie zeigen intensive Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Die Lumineszenz kann entweder von einem MLCT- (*metal-to-ligand-charge-transfer*), CC- (*cluster centered*)- oder XLCT (*halogen-to-ligand-charge-transfer*)-Zustand oder einer Kombination dieser stammen . Bei dem verwandten $[Cu_2X_2(PPh_3)_2nap]$ -Komplex (nap = 1,8-Naphthyridin, X = Br, I) wird ein Übergang zwischen dem Molekülorbital der $\{Cu_2X_2\}$ -Einheit (Cu d- und Halogen p-Orbitale) und den n^* -Orbitalen der nap-Gruppe diskutiert.



Beispiele der Komplexe der Form $CU_2X_2L_4$ (L = $CU_2X_2L_2L'$ (L = PPh_3 , L' = 1,8-Naphthyridin, X = PR_3 , X = Cl, Br, oder I) = Br, I)

Triplett-Emitter weisen ein großes Potential zur Lichterzeugung in Displays (als Pixel) und in Beleuchtungsflächen (z. B. als Leuchttapete) auf. Sehr viele Triplett-Emitter-Materialien

werden mittlerweile technologisch in Devices eingesetzt. Die bisherigen Lösungen weisen Nachteile auf, und zwar insbesondere in folgenden Bereichen:

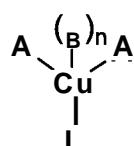
- Langzeitstabilität der Emitter in den OLED-Devices,
- Thermische Stabilität,
- Chemische Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff,
- Verfügbarkeit wichtiger Emissionsfarben,
- Fertigungstechnische Reproduzierbarkeit,
- Erreichbarkeit einer hohen Effizienz bei hohen Stromdichten,
- Erreichbarkeit sehr hoher Leuchtdichten,
- Hoher Preis der Emittormaterialien,
- Emittormaterialien sind toxisch und
- Synthesen sind aufwendig.

Die Verwendung von Emittern in hoher Dotierkonzentration wird häufig durch deren Unlöslichkeit, schlechte Filmbildungseigenschaften, Selbstaggregation sowie Kristallisation verhindert. Derartige Effekte sorgen dafür, dass in den Schichten der OLED Defekte entstehen, die Effizienz und Lebensdauer begrenzen. Vor diesem Hintergrund lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, zumindest einige der oben genannten Nachteile zu überwinden.

Beschreibung

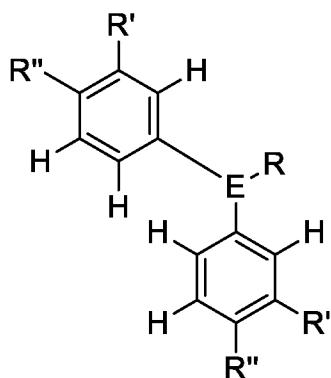
Es wurde gefunden, dass die Verwendung von bestimmten Kupfer(I)-komplexen mit Bis- und Tris-(Phenyl)-phosphinen und -arsinen, welche in meta-Position einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, n-Butyl-, i-Butyl- oder s-Butylsubstituenten aufweisen, die oben beschriebenen Probleme zumindest teilweise löst.

Die Erfindung betrifft positiv geladene oder neutrale ein- oder mehrkernige Kupfernkomplexe aufweisend eine Struktur oder bestehend aus einer Struktur der allgemeinen Formel 1, die in optoelektronischen Bauteilen zum Transport von Ladung oder der Erzeugung von sichtbarem Licht eingesetzt und verwendet werden.



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor;

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie Pyridin eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R'' substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂- Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C=C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R'': R'' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

mit R''' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl (linear, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen; verzweigt oder cyclisch, insbesondere mit 3 bis 8 C-Atomen) oder Aryl;

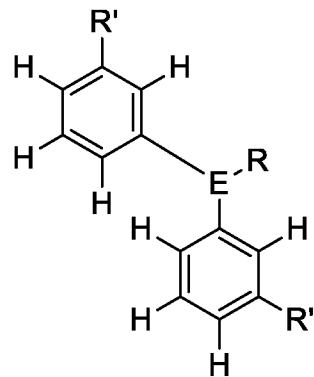
mit R³: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl (linear, verzweigt oder cyclisch) oder Aryl;

mit n = 0 oder 1;

mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudo-halogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähnigen Liganden sein kann. Bei Anwesenheit von B ist der Kupferkomplex CuLAAB tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert, wohingegen bei optionaler Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist. Optional können die beiden A oder A und B oder A, A und B auch über eine Brücke miteinander verbunden sein, sodass mehrzähnige Liganden vorliegen, beispielsweise sog. NHetPHOS-Liganden (2-PR₂-N-Heterozyklus), Naphthryridin, Bipyridin, 2-Diphenylphosphino-benzylamine.

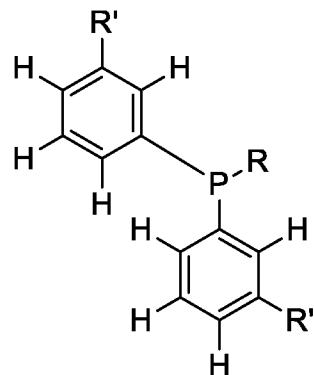
In einer bevorzugten Ausführungsform werden Kupfer(I)komplexe der Formel 1 verwendet, welche in einer Ausführungsform nach dem TADF-Mechanismus emittieren (Thermisch Aktivierte Verzögerte Fluoreszenz, EP2554625 A1). Die Emission nach dem TADF-Mechanismus kann auftreten, wenn die Metallkomplexe über einen besonders niedrigen Abstand der Singulett- und Triplet-Niveaus verfügen. Ist dies der Fall kann bei optischer oder elektrischer Anregung der Kupfer(I)komplexe eine thermische Rückbesetzung des S₁-Zustandes aus dem T₁-Zustand gemäß einer Boltzmann-Verteilung bzw. gemäß der thermischen Energie k_BT erfolgen. Durch diesen Prozess wird aus dem besetzten Triplet T₁ ein Emissionskanal über den Singulett-Zustand S₁ geöffnet. Da der Übergang aus dem S₁- in den S₀- Zustand stark erlaubt ist, wird auch die in den Triplet-Zustand gelangende Anregung praktisch vollständig als Lichthebung über den Singulett-Zustand abgestrahlt. In einer Ausführungsform sind A und B unabhängig voneinander ausgewählt ein neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudo-halogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähnigen Liganden ist, und wobei mindestens einer der Liganden A oder B ungleich F, Cl, Br, I, oder Pseudo-halogenid ist.

In einer speziellen Ausführungsform werden solche Komplexe nach Formel 1 verwendet, in denen L außerdem der Unterformel 2 genügt und für E, R und R' die bei Unterformel 1 angegebenen Definitionen gelten.



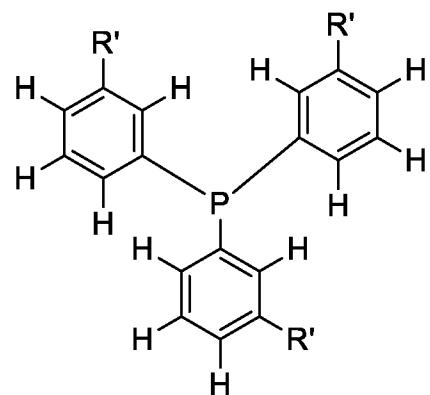
Unterformel 2

In einer speziellen Ausführungsform werden solche Komplexe nach Formel 1 verwendet, in denen L außerdem der Unterformel 3 genügt und für R und R' die bei Unterformel 1 angegebenen Definitionen gelten.



Unterformel 3

In einer Ausführungsform der Erfindung werden solche Komplexe nach Formel 1 verwendet, in denen L außerdem der Unterformel 4 genügt und für R' die bei Unterformel 1 angegebene Definition gilt.



Unterformel 4

Die oben beschriebenen Komplexe gemäß Formel 1 bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen werden in der organischen Elektroluminesenzvorrichtung als aktive Komponente verwendet. Aktive Komponenten sind generell die organischen, metallorganischen oder anorganischen Materialien, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht sind, beispielsweise Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Ladungsblockiermaterialien, Emissionsmaterialien und Matrixmaterialien. Insbesondere als Emissionsmaterialien zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gute Eigenschaften, wie im Folgenden noch näher ausgeführt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher organische Elektroluminesenzvorrichtungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel A in einer Emissionsschicht.

Die organische Elektroluminesenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjectionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten (Charge Generation Layers) und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge. Ebenso können zwischen zwei emittierenden Schichten Interlayers eingebracht sein, welche beispielsweise eine Exzitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektroluminesenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel 1 enthält. 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 eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/01 1013).

Wenn die Verbindung gemäß Formel 1 als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel 1 und dem Matrixmaterial enthält zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 4 und 85 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel 1 bezogen auf die Gesamtmasse aus Emittor und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 96 und 15 Vol.-%, insbesondere

zwischen 95 und 20 Vol.-% des Matrixmaterials bezogen auf die Gesamtmasse aus Emitter und Matrixmaterial.

Da die Verbindungen gemäß Formel 1 im Allgemeinen hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen, eignen sie sich weiterhin auch zum Einsatz als Reinschicht ohne die Verwendung eines Matrixmaterials. Somit enthält die emittierende Schicht in einer bevorzugten Ausführungsform ausschließlich die Verbindung gemäß Formel 1, d. h. in einer Konzentration von 100 %, und somit keinerlei weiteres Matrixmaterial.

Geeignete Matrixmaterialien sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 04/013080 A, WO 04/093207 A, WO 06/005627 A, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246 A, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 A offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 07/063754 oder WO 08/056746 A, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/1 11172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 06/1 17052, Triazinderivate, z. B. gemäß DE 10 2008 036 982 A 1, WO 07/063754 oder WO 08/056746, oder Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder gemäß DE 10 2007 053 771 A 1. Es kann auch bevorzugt sein, eine Mischung aus mehreren Matrixmaterialien als gemischte Matrix für die Verbindung gemäß Formel 1 zu verwenden. Besonders bevorzugt hat eine Komponente der Matrix dann elektronenleitende Eigenschaften, ist also beispielsweise ein aromatisches Keton oder ein Triazinderivat, und die andere Komponente der Matrix hat lochleitende Eigenschaften, ist also beispielsweise ein Carbazolderivat oder ein Arylamin.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung der Formel 1 als Co-Host für eine weitere lumineszierende Verbindung, die bei längerer Wellenlänge emittiert, verwendet. Dabei können als lumineszierende Verbindung, welche bei längerer Wellenlänge emittiert, generell alle lumineszierende Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik bekannt sind, verwendet werden. So kann eine Verbindung der Formel 1, welche im blauen Bereich emittiert, als Co-Host für eine grün lumineszierende Verbindung eingesetzt werden und eine Verbindung, welche im grünen Bereich emittiert, als Co-Host für eine rot lumineszierende Verbindung. Als weiterer Co-Host wird besonders bevorzugt ein elektronenleitendes Matrixmaterial eingesetzt. Ein solcher Device-Aufbau ist beispielsweise allgemein in der Anmeldung DE 10 2008 063 470 A 1 offenbart.

Die Erfindung betrifft in einer Ausführungsform eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei der eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die

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

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei der eine oder mehrere Schichten mit einem 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 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).

Die Erfindung betrifft auch eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung und ein Verfahren zu deren Herstellung, bei der 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 InkJet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Da die Verbindungen gemäß Formel 1 im Allgemeinen eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln aufweisen, eignen sie sich gut für die Verarbeitung aus Lösung. Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel 1 bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

Ein Schlüsselschritt der Erfindung ist die gezielte Einführung von wenigen, kurzkettigen Alkylresten in Arylphosphinen und -arsinen in der 3-Position der Arylringe, die den Emittern zusätzliche Asymmetrie verleihen. Ein denkbarer Substituent ist m-Tolyl. Durch Verwendung von $P(m\text{-Tol})_3$ steigt infolge der Möglichkeit der Ausbildung von nicht-äquivalenten Konformeren die Konformationsentropie (Figur 2), da es pro unsymmetrischer Tolylgruppe zwei verschiedene Möglichkeiten gibt, diese räumlich anzutragen. Diese Möglichkeit der zusätzlichen Konformere treten bei symmetrischen Resten wie p-Tolyl nicht auf, während ebenfalls prinzipiell unsymmetrische Phosphinreste wie o-Tolyl aufgrund der dem Fachmann bekannten, hohen sterischen Abstoßung verstärkt zur Abspaltung aus der Koordinationsphäre von Metallkomplexen neigen und daher nicht geeignet sind. Ebenfalls wichtig ist es nur einen derartigen Rest einzuführen; während m-Tolyl (=3-Methyl-phenyl) ein unsymmetrischer Rest gemäß der vorliegenden Erfindung (Formel 1, Figur 2) ist, stellt 3,5-Dimethyl-phenyl einen symmetrischen Rest dar, bei dem keine zusätzlichen konformativen Freiheitsgrade vorliegen.

Derartige Effekte lassen sich auch quantifizieren: Hierbei werden Effekte wie die Konfigurations- bzw. Konformationsentropie betrachtet, die bisher vor allem zur Erklärung von Morphologieeffekten in Makromolekülen (Proteine, DNS, RNS, künstliche Polymere) verwendet wird. Derartige Theorien, wie etwa die Flory-Huggins-Theorie, sind dem Fachmann bekannt.

Die Entropie S lässt sich allgemein mit der Gleichung

$$S = -R Z(\ln W)$$

als Funktion der Zahl der Freiheitsgrade W beschreiben, wenn man annimmt, dass die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung aller Konformere annähernd gleich ist. Dies kann für $P(mTol)_3$ angenommen werden, da sich die Methylgruppen in einem hinreichend großen Abstand von der Koordinationsstelle des Donorphosphors befinden.

Vergleicht man nun den symmetrischen Liganden $P(p\text{-Tol})_3$ mit dem unsymmetrischen $P(m\text{-Tol})_3$, so ergeben sich durch die $2^3 = 8$ zusätzlichen Freiheitsgrade der Konformation ein zusätzlicher Entropiebeitrag von $\Delta S = 7.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Beispiel 10). In der Realität kommen durch zusätzliche Freiheitsgrade der Drehung und Vibration je nach vorliegender Temperatur noch weitere Freiheitsgrade hinzu, sodass dieser Zahlenwert die Untergrenze für die konformativen Stabilisierung darstellt.

Von besonderer Relevanz ist die Tatsache, dass die eingeführten Reste nicht von beliebiger Länge gewählt werden sollten, da eine hohe Zahl von langen Alkylketten die Morphologie negativ beeinflussen: Der Glasübergangspunkt sinkt bei langen Ketten stark ab, sodass die Morphologie von Funktionsschichten nicht länger stabil ist. Außerdem steigt der mittlere Abstand zwischen den Molekülen durch sterische Abstoßung, was in optoelektronischen Bauteilen sowohl die Übertragung von Ladung als auch die Übertragung von Energie negativ beeinflusst. Dies äußert sich beispielsweise in einer reduzierten Photolumineszenzquantenausbeute, was auf geringe Rigidität aufgrund des vergrößerten mittleren Abstandes zurück zu führen ist. Einige Beispiele für nicht-erfindungsgemäße Verbindungen, die aufgrund zu geringer Rigidität in Pulver sowie Filmzustand über Quanteneffizienzen von teilweise unter 60 % aufweisen, sind beispielsweise in Volz, D.; Zink, D. M.; Bocksrocker, T.; Friedrichs, J.; Nieger, M.; Baumann, T.; Lemmer, U.; Bräse, S. *Chem. Mater.* 2013, 25, 3414 aufgeführt. Dagegen zeigt die erfindungsgemäße Verbindung 1-l-s (siehe Beispiele) eine Quanteneffizienz von größer 90 % in Film und Pulver, wobei es nahezu zu keinem Farbshift bei der Herstellung der Filme kommt. Statt der Einführung von langen (symmetrischen) Alkylresten wie in Liganden wie dem Tris-n-octyl-phosphin ist die Einführung von mehreren sehr kurzen, unsymmetrisch eingebrachten Ketten günstiger für die Performance der Materialien.

Ein weiterer Vorteil der sich durch Verwendung der hier beschriebenen Liganden ergibt, ist eine Erhöhung der Standardbildungsentropie der Komplexe durch den zusätzlichen Beitrag der Konformation (Figur 3). Auch hier können pro zusätzlichem Freiheitsgrad zusätzliche Beiträge an Entropie generiert werden. Durch diese kann die Stabilität in Lösung signifikant erhöht werden (Beispiel 1).

Neben der hohen Stabilität in Lösung wird durch die Möglichkeit der unterschiedlichen Konformere die Ausbildung von Kristallisation effektiv verhindert. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass selbst bei sorgfältiger Kristallzucht oft die Tolyreste fehlgeordnet vorliegen. Bei der Herstellung von Dünnfilmen wird somit keine Kristallisation auftreten und stattdessen auch beim Eindotieren in Hostmaterialien mit hoher Kristallisationstendenz ein amorpher Zustand eintreten.

Ferner wird durch die herabgesetzte Neigung zur Kristallisation und der hohen Standardbildungsentropie die Löslichkeit trotz des Vorliegens vergleichbar kurzer Alkylketten extrem heraus gesetzt. Der Grund hierfür liegt in der Herabsetzung der Gitterenergie durch die unsymmetrischen Reste sowie die hohe entropische Bevorzugung des amorphen Zustandes, welche durch die reduzierte/schwache Gitterenergie nicht mehr überkompensiert werden kann. Die Löslichkeit für die Verbindung 1-I-s ist in den Beispielen für verschiedene für die Flüssigprozessierung relevante Lösungsmittel tabellarisch aufgeführt.

Ein weiterer Vorteil der unsymmetrischen Methylgruppen ist deren Wirkung als sterisch anspruchsvolle Gruppe: Im Gegensatz zu Gruppen wie p-Tolyl reduzieren sie die Rotationsmöglichkeiten um die P-C_{Aryl}-Achse. Bei Anregung kann sich die Geometrie der Moleküle so weniger stark verzerrn, sodass nicht-strahlende Relaxationspfade aus dem angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand reduziert werden. Dies äußert sich in einem geringen Shift beim Vergleich von Pulverproben und Dünnfilmen sowie einer hohen Quanteneffizienz (siehe Beispiele).

Die Liganden L werden in Kupferkomplexen nach Formel 1 eingesetzt, die insbesondere nach dem Singlet-Harvesting Mechanismus (TADF, thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz) emittieren. Aus diesem Grund können bei Verwendung dieser Komplexe als Emitter in OLEDs besonders hohe Quanteneffizienzen und Helligkeiten erreicht werden, auch wenn die Dotierkonzentrationen in der Emissionsschicht höher als 5 Gewichtsprozent sind.

In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung des Kupfer(I)komplexes der Formel 1 als Emitter oder Absorber in einem optoelektronischen Bauelement, das durch ein Vakuumverdampfungsverfahren oder aus Lösung hergestellt wird, wobei das

optoelektronischen Bauelement insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs),
- Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen,
- OLED-Sensoren, insbesondere in nicht hermetisch nach außen abgeschirmten Gas- und Dampf-Sensoren,
- organischen Solarzellen,
- Organischen Feldeffekttransistoren,
- Organischen Lasern und
- Down-Konversions-Elementen.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt der Anteil des Kupfer(I)komplexes am Emitter oder Absorber 100 %.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt der Anteil des Kupfer(I)komplexes als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht oder als Absorber 1 % bis 99 %, wobei der Anteil des Kupfer(I)komplexes als Emitter in optischen Licht emittierenden Bauelementen, insbesondere in OLEDs, insbesondere zwischen 5 % und 80 % beträgt.

Die Erfindung betrifft auch optoelektronische Bauelemente, aufweisend einen Kupfer(I)komplex der Formel 1, wobei das optoelektronische Bauelement optional ausgeformt ist als ein Bauelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischem lichtemittierendem Bauelement, organischer Diode, organischer Solarzelle, organischem Transistor, organischer lichtemittierender Diode, Licht-emittierender elektrochemischer Zelle, organischem Feldeffekttransistor und organischem Laser.

In einer Ausführungsform des optoelektronischen Bauelements wird die Verbindung gemäß Formel 1 als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht eingesetzt wird, wobei sie entweder in Kombination mit einem Matrixmaterial oder bevorzugt als Reinschicht eingesetzt werden kann. Dabei ist das Matrixmaterial in einer Ausführungsform ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Phenoxazinderivaten, Phenothiazinderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolen, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Triazinderivaten und Zinkkomplexen.

In einer weiteren Ausführungsform des optoelektronischen Bauelements beträgt der Anteil der Verbindung gemäß Formel 1 als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht in optischen Licht emittierenden Bauelementen, insbesondere in OLEDs, von 5 % bis 80 %.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform ein optoelektronisches Bauelement, aufweisend ein Substrat, und mindestens eine lichtemittierende Schicht, die eine Verbindung gemäß Formel 1 aufweist, wobei die lichtemittierende Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

Das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement weist in einer weiteren Ausführungsform ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel 1 aufweist, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

In einer weiteren Ausführungsform weist das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die ausschließlich eine Verbindung gemäß Formel 1 in 100 % Konzentration aufweist, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht ist, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht ist.

Das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement kann in einer Ausführungsform ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht aufweisen, die eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial umfasst, dessen Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

In einer Ausführungsform weist das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens je eine löcher- und elektroneninjizierende Schicht, und mindestens je eine löcher- und elektronentransportierende Schicht, und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die löcher- und elektroneninjizierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird, und die löcher- und elektronentransportierende Schicht zwischen löcher- und elektroneninjizierende Schicht aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen löcher- und elektronentransportierende Schicht aufgebracht wird.

Das erfindungsgemäße optoelektronische Bauelement weist in einer weiteren Ausführungsform ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens je eine löcher- und elektroneninjizierende Schicht, und mindestens je eine löcher- und elektronentransportierende Schicht,

und mindestens eine lichtemittierende Schicht auf, die eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, wobei die Anode und die Kathode auf das Substrat aufgebracht wird, und die löcher- und elektroneninjizierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird, und die löcher- und elektronentransportierende Schicht zwischen löcher- und elektroneninjizierende Schicht aufgebracht wird, und die lichtemittierende Schicht zwischen löcher- und elektronentransportierende Schicht aufgebracht wird.

Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt ein lichtemittierendes Material, aufweisend eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial, wobei die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus des Hostmaterials energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, und wobei das lichtemittierende Material Fluoreszenz oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz emittiert, und einen $\Delta E(S1-T1)$ -Wert zwischen dem untersten angeregten Singulett (S1)- und dem darunter liegenden Triplet (T1)-Zustand von kleiner als 2000 cm^{-1} aufweist.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines optoelektronischen Bauelements, wobei ein Kupfer(I)komplex der Formel 1 bzw. eine der hier beschriebenen Ausführungsformen dieses Kupfer(I)komplexes verwendet wird.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt das Aufbringen des Kupfer(I)komplexes auf einen Träger nass-chemisch, mittels kolloidaler Suspension oder mittels Sublimation.

In einer Ausführungsform des Verfahrens werden eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren oder mit einem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet oder eine oder mehrere Schichten werden aus Lösung oder mit einem beliebigen Druckverfahren hergestellt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Veränderung der Emissions- und/oder Absorptionseigenschaften eines elektronischen Bauelements, wobei ein Kupfer(I)komplex der Formel 1 in ein Matrixmaterial zur Leitung von Elektronen oder Löchern in einem optoelektronischen Bauelement eingebracht wird.

Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt die Verwendung eines Kupfer(I)komplexes der Formel 1, insbesondere in einem optoelektronischen Bauelement, zur Umwandlung von UV-Strahlung oder von blauem Licht in sichtbares Licht, insbesondere in grünes, gelbes oder rotes Licht (Down-Konversion).

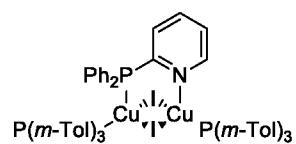
Beispiele

Beispiel 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 1 - Herstellung von Komplexen

Das entsprechende Kupfersalz (1.00 Äquiv., 1.00 mmol), die Liganden (N,P-Ligand a: 1.50 Äquiv., 1.50 mmol; b: 0.50 Äquiv., 0.50 mmol sowie bei b: Pnictid-Donor (1.00 Äquiv, 1.00 mmol)) werden unter Stickstoff in einem 20 mL Crimp-Vial mit Rührfisch vorgelegt. Die Mischung wird mit 10 mL trockenem Dichlormethan versetzt. Die Reaktion wird gerührt bis eine klare, zumeist gelbe Lösung vorlag. Die Reaktionsmischung wurde über einen Spritzenfilter (0.45 µm) filtriert und in mind. 50-fachem Volumenüberschuss Methanol, Diethylether oder n-Hexan (s. jeweilige Einträge) ausgefällt. Die Produkte wurden abfiltriert und unter verminderter Druck getrocknet.

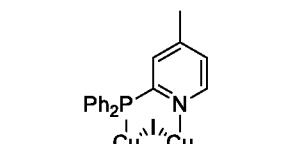
Beispiel 2: (*PyrPHOS*)₂Cu₂b (11-1-s):

Der Komplex wurde nach AAV 1 hergestellt und zur Aufreinigung aus n-Hexan ausgefällt und


für 24 bei Raumtemperatur (r.t.) am Hochvakuum getrocknet.
 Ausbeute: 63 %, 662 µmol, 830 mg, hellgelbes Pulver. - ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-cO δ = 8.75 (s, 1H), 7.77 - 7.46 (m, 7H), 7.44 - 7.30 (m, 11H), 7.23 (t, J = 8.4 Hz, 7H), 7.15 (s, 12H), 2.20 (s, 18H) ppm. - ³¹P NMR (250 MHz, Chloroform-cO: δ = -12.1 (PyrPHOS), -14.6 (PR₃) ppm. - FAB-MS m/z (%): 1166 [Cu₂I₂P₂Y⁺], 1053 [Cu₃I₂P⁺], 1012 [Cu₃I₂YP⁺], 970 [Cu₃I₂Y₂⁺], 861 [Cu₂IP₂⁺], 820 [Cu₂IPY⁺], 749 [Cu₃I₂P⁺], 708 [Cu₃I₂Y⁺], 671 [CuP₂⁺], 630 [CuYP⁺], 589 [CuY₂⁺], 558 [Cu₂IP⁺], 516 [Cu₂Y⁺], 367 [CuP⁺], 326 [CuY⁺]. - IR (ATR) 3045 (vw), 2918 (vw), 1590 (vw), 1477 (w), 1451 (w), 1433 (w), 1420 (vw), 1157 (vw), 1105 (m), 1028 (vw), 997 (w), 888 (vw), 774 (s), 743 (s), 694 (vs), 547 (m), 520 (m), 511 (m), 492 (m), 467 (m), 447 (m), 422 (w) cm⁻¹. - C₅₉H₅₆NCu₂I₂P₃ (1251.03): ber. C 56.56, H 4.51, N 1.12; gef. C 56.16, H 4.37, N 0.92.

Beispiel 3: (*MePyrPHOS*)₂Cu₂b⁺-1-s):

Der Komplex wurde nach AAV 1 hergestellt und zur Aufreinigung aus n-Hexan ausgefällt und


für 24 bei r.t. am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 59 %, hellgelbes Pulver. - ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ = 8.78 (s, 1H), 7.80 - 7.48 (m, 7H), 7.40 - 7.30 (m, 10H), 7.22 (t, J = 8.3 Hz, 7H), 7.15 (s, 12H), 2.25 (s, 3H), 2.20 (s, 18H) ppm. - ³¹P NMR (250 MHz, Chloroform-cO: δ = -10.1 (MePyrPHOS), -14.5 (PR₃) ppm. - FAB-MS m/z (%): 339 [CuL⁺], 366 [CuP⁺], 530 [Cu₂IL⁺], 559 [Cu₂IP⁺], 644 [CuPL⁺], 671 [CuP₂⁺], 722 [Cu₃I₂L⁺], 748 [Cu₃I₂P⁺], 862 [Cu₂IP₂⁺], 1028 [Cu₃I₂LP⁺]. - IR (ATR) 3044 (vw), 2936 (vw), 2916 (vw), 1591 (vw), 1477 (w), 1451 (w), 1431 (w), 1420 (vw), 1158 (vw), 1106 (m), 1029 (vw), 999 (w), 886

(vw), 772 (s), 741 (s), 691 (vs), 544 (m), 516 (m), 510 (m), 492 (m), 467 (m), 449 (m), 420 (w) cm⁻¹. - C₆₀H₅₈Cu₂I₂N₃: ber. C 56.88, H 4.61, N 1.11; gef. C 56.84, H 4.57, N 0.79.

Beispiel 4: (Tris-(3-methyl-phenyl)phosphin)(4-tBu-pyridin)Cu₂Br₂ (E-Br-s)

Der Komplex wurde nach AAV 1 als in Acetonitril unlöslicher Komplex hergestellt. Zur weiteren Aufreinigung wurde die Verbindung in wenig Dichlormethan gelöst und aus 100 ml n-Hexan ausgefällt und für 24 bei r.t. am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 83%, 210 µmol, 264 mg; weißes Pulver. - ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ = 8.68 - 8.57 (m, 4H), 7.40 (d, J = 11.2 Hz, 6H), 7.36 - 7.22 (m, 10H), 7.20 - 7.12 (m, 12H), 2.20 (s, 18H), 1.40 (s, 18H) ppm. - ³¹P NMR (202 MHz, Chloroform-d) δ = -3.5 ppm. - FAB-MS m/z (%): 198 [CuN⁺], 368 [CuP⁺], 502 [CuNP⁺], 511 [Cu₂BrP⁺], 654 [Cu₃Br₂P⁺], 671 [CuP₂⁺], 815 [Cu₂BrP₂⁺]. -IR (ATR) 2960 (w), 1606 (w), 1591 (w), 1496 (w), 1475 (w), 1416 (m), 1368 (w), 1273 (w), 1224 (w), 1171 (w), 1107 (m), 1072 (w), 1015 (w), 997 (w), 891 (w), 844 (m), 827 (m) 779 (s), 721 (w), 694 (vs), 567 (s), 550 (s), 521 (w), 450 (vs), 425 (w) cm⁻¹. - C₆₀H₆₈Br₂Cu₂N₂P₂ (1162.18): ber. C 61.80, H 5.88, N 2.40; gef. C 61.40, H 5.74, N 2.18.

Beispiel 5: (Tris-(3-methyl-phenyl)phosphin)(4-tBu-pyridin)Cu₂I₂ (E-I-s)

Der Komplex wurde nach AAV 1 als in Acetonitril unlöslicher Komplex hergestellt. Zur weiteren Aufreinigung wurde die Verbindung in wenig Dichlormethan gelöst und aus 100 ml Methanol ausgefällt und für 24 bei r.t. am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 94%, 233 µmol, 292 mg; weißes Pulver. - ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ = 8.66 - 8.60 (m, 4H), 7.41 (d, J = 11.0 Hz, 6H), 7.32 - 7.24 (m, 10H), 7.21 - 7.13 (m, 12H), 2.23 (s, 18H), 1.33 (s, 18H) ppm. - ³¹P NMR (202 MHz, Chloroform-d) δ = -6.8 ppm. - FAB-MS m/z (%): 198 [CuN⁺], 368 [CuP⁺], 502 [CuNP⁺], 558 [Cu₂IP⁺], 671 [CuP₂⁺], 748 [Cu₃I₂P⁺], 863 [Cu₂IP₂⁺], 1052 [Cu₂I₂P₂⁺]. - IR (ATR) 2962 (w), 2920 (w), 2865 (w), 1604 (w), 1591 (w), 1494 (w), 1477 (w), 1449 (m), 1415 (w), 1365 (w), 1272 (w), 1222 (vw), 1172 (s), 1106 (vw), 1069 (vs), 1011 (vw), 995 (vw), 842 (vw), 830 (m), 784 (m), 772 (vs), 720 (vs), 693 (vs), 685 (vs), 569 (s), 547 (s), 514 (w), 464 (m), 446 (vs), 422 (m) cm⁻¹. - C₆₀H₆₈Br₂Cu₂N₂P₂ (1258.15): ber. C 57.19, H 5.44, N 2.20; gef. C 57.10, H 5.30, N 1.93.

Beispiel 6: Kristallstruktur von Komplex C-Br-s

Die Kristallstruktur ist in Figur 4 angegeben.

C₇₆H₆₆Br₂Cu₂N₄P₂-0.5(C₂H₃N) Z = 2

M_r = 1404,69

F(000) = 1438

Triklin, P-1 (no.2)

D_x = 1,466 Mg

$a = 14.064$	(2)	A	m^{-3}
$b = 15.730$	(2)	A	Mo <i>Ka</i>
$c = 17.409$	(3)	A	Strahlung, $\lambda =$
$\alpha = 100.75$	(1)	$^\circ$	0,71073 Å
$\beta = 112.88$	(1)	$^\circ$	Cell Parameter
$\gamma = 107.31$	(1)	$^\circ$	aus 238 Reflexen
$V = 3181.4$	(9)	A ³	$\Theta = 2,5-25,0^\circ$
			$\mu = 2,02 \text{ mm}^{-1}$
			$T = 123 \text{ K}$
			Plättchen, Farblos
			0,30 x 0,12 x 0,08 mm

Bruker-Nonius	KappaCCD 8330 Reflexe mit $> 2o(l)$
Diffraktometer	
Strahlenquelle: Feinfokus Röhre	$R_{\text{int}} = 0,083$
Rotation in ϕ und ω , 2° Scans	$\theta_{\max} = 27,5^\circ$, $\theta_{\min} = 2,6^\circ$
Absorptionskorrektur: SADABS (Sheldrick, 2008)	Multi-Scan $h = -18 \text{--} 17$
$7_{\min} = 0,701$, $7_{\max} = 0,862$	$k = -20 \text{--} 20$
4021 3 gemessene Reflexe	$/ = -22 \text{--} 22$
14539 unabhängige Reflexe	

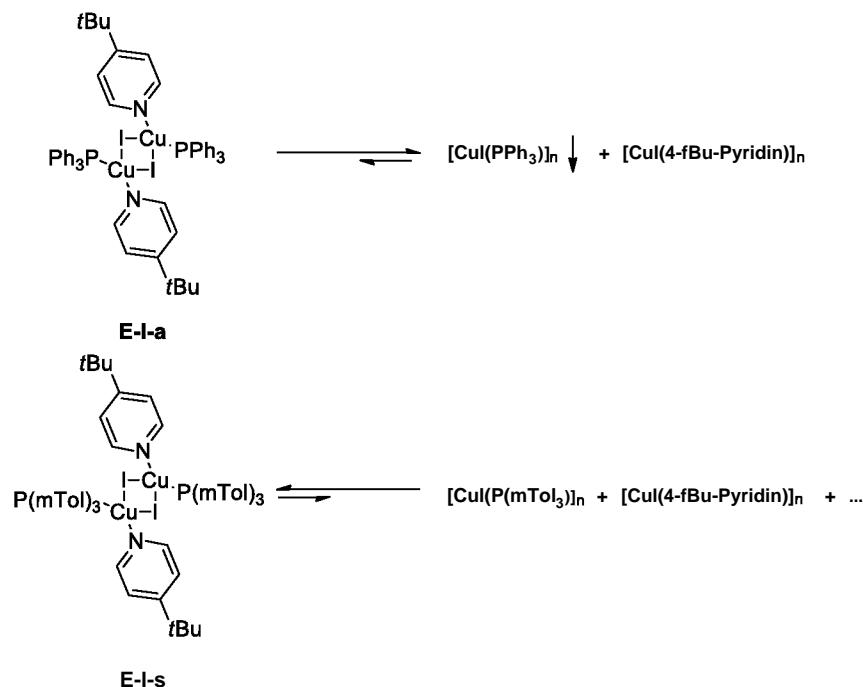
Verfeinerung von F^2	Schweratommethode
$R[F^2 > 2a(F^2)] = 0,064$	Wasserstoffe: Anhang bestimmt
$wR(F^2) = 0,128$	H-Atom Parameter w
$S = 1,01$	$w = 1/[c^2(F_o^2)] +$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)$
14539 Reflexe	$(A/a)_{max} = 0,001$
784 Parameter	$\Delta)_{max} = 0,84 \text{ e A}^{-3}$
257 Festgehaltene	$A)_{min} = -0,70 \text{ e A}^{-3}$

Die $\text{P}(\text{mTol})_3$ -Reste sind wie erwartet stark fehlgeordnet.

Beispiel 7: Erhöhung der Stabilität in Lösung

Bei Verwendung von Pyridinen und Phosphinen mit stark unterschiedlicher Löslichkeit treten bevorzugt Zersetzung auf. Dies zeigte sich beim Versuch der Synthese des Komplexes E-**I-a**, bei dem 4-fBu-Pyridin E und Triphenylphosphin **a** kombiniert werden sollten. Während

die Verwendung von Tris-m-tolylphosphin **s** den gewünschten Komplex **E-I-s** ergab, konnte anstelle von **E-I-a** lediglich der unlösliche Phosphincluster $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3]_n$ isoliert werden.



Werden in heteroleptischen Komplexen Liganden mit einer stark unterschiedlichen Löslichkeit verwendet, so eröffnet sich durch die auftretenden Gleichgewichte die Möglichkeit zur Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen. Im oberen Beispiel verschiebt sich das Gleichgewicht beim Versuch der Synthese des Komplexes **E-I-a** durch die Bildung von $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3]_n$ auf die Seite von unerwünschten Nebenprodukten, während im unteren Fall für **E-I-s** die Synthese gelang.

Ein Grund für dieses Verhalten ist neben der erhöhten Löslichkeit auch die oben diskutierte zusätzlich erhöhte Bildungsentropie von **E-I-s**. Etwaige hochsymmetrische Konkurrenzprodukte wie $[\text{CuI}(\text{P}(\text{mTol})_3)_4]$ haben aufgrund der Symmetrie deutlich weniger nicht-entartete Freiheitsgrade und sind daher weniger stark bevorzugt.

Beispiel 8: Erhöhung der Löslichkeit

Allgemein besonders günstig für erhöhte Löslichkeit sind unsymmetrische Liganden wie *m*-Tolylphosphin **s**, wie sowohl für die Komplexe **1-I-s** und **11-I-s** als auch die Komplexe **C-Br-s**, **E-Br-s** und **E-I-s** gezeigt werden konnte. Bei Koordination an ein Kupferatom könnten die *m*-Tolyl-Gruppen jeweils auf zwei verschiedene Weisen gedreht vorliegen (Figur 5). Vermutlich wird auf dieses Weise die Packung im Festkörper gestört, wodurch eine höhere Löslichkeit erzielt wird. In der Wärme (60°C) wurde beispielsweise für Komplex **1-I-s** eine Löslichkeit von rund 40 mg mL^{-1} erreicht; weitere Löslichkeitsdaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Komplex **1-I-s** zeigt neben einer guten Löslichkeit auch eine besonders hohe Quanteneffizienz, sowohl in Pulver (93%) als auch im Dünnfilm (90%). Interessanterweise kommt es bei der Filmpräparation dieser Verbindung zu nahezu keiner Verschiebung der Emissionswellenlänge (Film: 550 nm, Pulver: 547 nm). Offenbar liegt bereits im Festkörper eine Verzerrung ähnlich der Situation im Film vor. Die Struktur wird, wie oben erläutert wurde, durch die als sterisch anspruchsvolle Gruppen wirkenden Tolyreste stabilisiert.

Tabelle 1: Löslichkeitstests für Komplex **1-I-s**.

Konzentration:	2,5 mg/mL	5 mg/mL	10 mg/mL
Cyclooctan	Ja	Ja (Wärme)	Nein
1-Hexanol	Ja	Ja (Wärme)	Ja (Wärme)
1-Heptanol	Ja	Ja (Wärme)	Ja (Wärme)
Acetonitril	Ja	Ja (Wärme)	Ja (Wärme)
Essigester	Ja	Ja	Ja
Aceton	Ja	Ja	Ja
Tetralin	Ja	Ja	Ja (max. 20 mg/mL)
O-Xylool	Ja	Ja	Ja (max. 20 mg/mL)
Mesitylen	Ja	Ja	Ja (max. 20 mg/mL)

Beispiel 9: DFT-Berechnung der Entropie eines erfindungsgemäßen Liganden und Vergleich mit einem Liganden nach dem Stand der Technik

Für die Berechnung der Host-Moleküle wurde Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung des BP86-Funktional (Becke, A. D. Phys. Rev. A1988, 38, 3098-3100; Perdew, J. P. Phys. Rev. B1986, 33, 8822-8827) und des def2-SV(P)-Basissatzes (Weigend, F.; Ahlrichs, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297-3305; Rappoport, D.; Furche, F. J. Chem. Phys. 2010, 133, 134105/1-134105/1) verwendet. Zur numerischen Integration kam das m4-Grid zum Einsatz und die resolution-of-identity-Näherung (RI) wurde in allen Rechnungen verwendet. (Häser, M.; Ahlrichs, R. J. Comput. Chem. 1989, 10, 104-111; Weigend, F.; Häser, M. Theor. Chem. Acc. 1997, 97, 331-340; Sierka, M.; Hogeckamp, A.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 2003, 118, 9136-9148) Für jeden Liganden wurde durch eine Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen sichergestellt, dass tatsächlich ein Minimum gefunden wurde. Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket (Version 6.5) durchgeführt. (TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available at <http://www.turbomole.com>).

Die temperaturabhängige Entropie wurde für $P(m\text{-Tol})_3$ (lig2) und $P(p\text{-Tol})_3$ (lig1) für drei Temperaturen berechnet (298, 15K, 314,82K, 331,48K), wobei Werte von 0,721 , 0,747, 0,761 kJ/mol/K and 0,711, 0,731 , 0,751 kJ/mol/K für lig1 und lig2 erhalten wurden.

Vergleicht man nun den symmetrischen Liganden P(p-Tol)₃ mit dem unsymmetrischen P(m-Tol)₃, so ergeben sich durch die $2^3 = 8$ zusätzlichen Freiheitsgrade der Konformation ein zusätzlicher Entropiebeitrag von $\Delta S = 7,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In der Realität kommen durch zusätzliche Freiheitsgrade der Drehung und Vibration je nach vorliegender Temperatur noch weitere Freiheitsgrade hinzu, sodass dieser Zahlenwert die Untergrenze für die konformative Stabilisierung darstellt.

Herstellung und Charakterisierung von organischen Bauelementen

Es wurden (noch nicht optimierte) OLEDs hergestellt und standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektroluminesenzspektren, die externe Quanteneffizienz (external quantum efficiency, EQE; gemessen in %) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), die Stromdichte, die Leuchtdichte (L_{max}), die Leistungseffizienz (P_{eff}) und die Stromeffizienz (C_{eff}) bestimmt.

Beispiel 10: (1-I-s) in einem OLED-Bauteil

Schicht 1	Schicht 2	Schicht 3	Schicht 4	Schicht 5	Schicht 6	Schicht 7
Glas oder Plastik	ITO	PEDOT:PSS	(1-I-s):PYD2 (40:60)	TPBi	LiF	Al

Pixelgröße: 24 mm²

L_{max} : 5031 cd/m²

P_{eff} : 21,954 lm/W

C_{eff} : 40,679 cd/A

EQE: 12,5 %

Stromdichte bei 1000 cd/m²: 2,65 mA/cm²

Spannung bei 1000 cd/m²: 6,61 V.

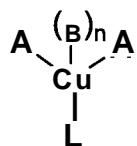
Die Stromdichte und Leuchtdichte über der Spannung sind in Figur 6 dargestellt. Die externe Quanteneffizienz über der Stromdichte ist in Figur 7 dargestellt. Die Leistungseffizienz und Stromeffizienz über der Spannung sind in Figur 8 dargestellt. Die Intensität über die Wellenlänge ist in Figur 9 dargestellt.

Figuren

- Figur 1: Schematischer Aufbau einer OLED (die Vorrichtung umfasst mindestens eine Anode, eine Kathode und eine Emitterschicht.)
- Figur 2: Abhängigkeit der Anzahl möglicher Konformere vom Substitutionsmuster. Durch Verwendung von $P(m\text{-Tol})_3$ steigt infolge der Möglichkeit der Ausbildung von nicht-äquivalenten Konformeren die Konformationsentropie.
- Figur 3: Zusätzliche Freiheitsgrade von $P(m\text{-Tol})_3$ aufweisenden Komplexen im Vergleich zu den $P(p\text{-Tol})_3$ Derivaten. Durch Verwendung von $P(m\text{-Tol})_3$ werden durch den Einbau in Kupferkomplexe zusätzliche Konformationsfreiheitsgrade generiert. Die Zahl der zusätzlichen Freiheitsgrade wird jedoch durch im Komplex vorhandene Symmetrieelemente reduziert.
- Figur 4: Kristallstruktur von Komplex C-Br-s.
- Figur 5: Konformere Formen des Ligand **s** in einem Kupferkomplex.
- Figur 6: Stromdichte und Leuchtdichte über der Spannung für ein OLED-Bauteil mit **1-I-s** als Emitter. Hierbei verdeutlichen die Kreise mit den Pfeilen, an welcher Achse die Daten der jeweiligen Kurve abzulesen sind.
- Figur 7: Die externe Quanteneffizienz (EQE) über der Stromdichte für ein OLED-Bauteil mit **1-I-s** als Emitter.
- Figur 8: Die Leistungseffizienz und Stromeffizienz über der Spannung für ein OLED-Bauteil mit **1-I-s** als Emitter. Hierbei verdeutlichen die Kreise mit den Pfeilen, an welcher Achse die Daten der jeweiligen Kurve abzulesen sind.
- Figur 9: Die Intensität über die Wellenlänge für ein OLED-Bauteil mit **1-I-s** als Emitter (Intensität in willkürlichen Einheiten (a. u.) über Wellenlänge in nm bzw. Energie E in eV).

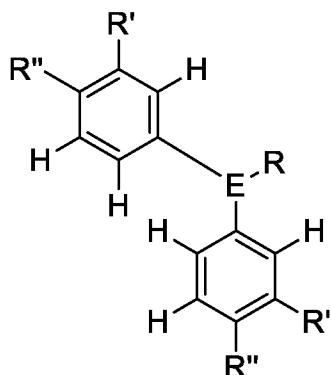
Ansprüche

1. Verwendung eines positiv geladenen oder neutralen ein- oder mehrkernigen Kupfer(I)komplexes aufweisend eine Struktur der Formel 1 in einem optoelektronischen Bauteil



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor;

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie Pyridin, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R'' substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂- Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C=C-, Si(R³)₂, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R'': R'' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

mit R''' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

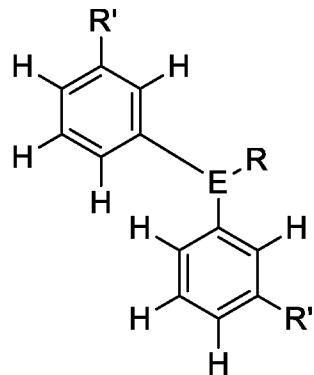
mit R³: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit n = 0 oder 1;

mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid, welches optional Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähligen Liganden ist und wobei bei Anwesenheit von B der Kupferkomplex CuLAAB insbesondere tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert ist und bei Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA insbesondere eine verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei A und B unabhängig voneinander ausgewählt ein neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid ist, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähligen Liganden ist, und wobei mindestens einer der Liganden A oder B ungleich F, Cl, Br, I, oder Pseudohalogenid ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei L eine Struktur gemäß der Unterformel 2 aufweist

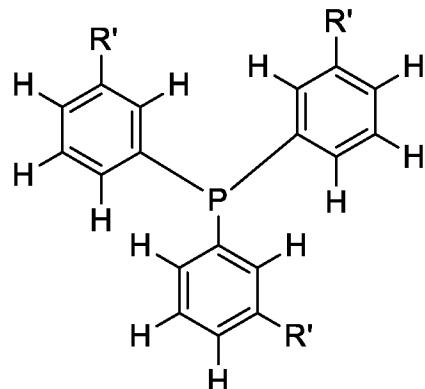


Unterformel 2

wobei R, R' und E wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei E gleich P ist.

5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei L eine Struktur gemäß der Unterformel 4 aufweist



Unterformel 4

wobei R' wie in Anspruch 1 definiert ist.

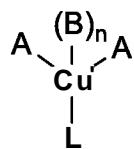
6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, wobei der Kupfer(I)komplex als Emitter oder Absorber in einem optoelektronischen Bauelement, das durch ein Vakuumverdampfungsverfahren oder aus Lösung hergestellt wird, eingesetzt wird.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das optoelektronische Bauelement ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Organischen Licht-emittierenden Dioden (OLEDs),
- Licht-emittierenden elektrochemischen Zellen,
- OLED-Sensoren, insbesondere in nicht hermetisch nach außen abgeschirmten Gas- und Dampf-Sensoren,
- organischen Solarzellen,
- Organischen Feldeffekttransistoren,
- Organischen Lasern und
- Down-Konversions-Elementen.

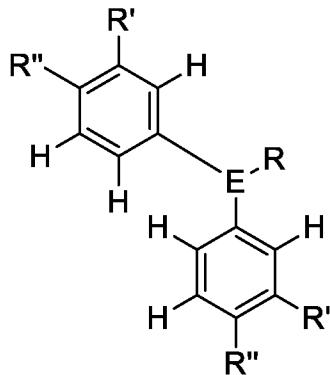
8. Verwendung nach Anspruch 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Kupfer(I)komplexes als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht in optischen Licht-emittierenden Bauelementen, insbesondere in OLEDs, zwischen 5 % und 80 % beträgt.

9. Optoelektronisches Bauelement, aufweisend einen Kupfer(I)komplex der Formel 1



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie Pyridin eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R'' substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³, -C=C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R'': R'' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische

Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

mit R²: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit R³: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit n = 0 oder 1;

mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähnigen Liganden sein kann und wobei bei Anwesenheit von B der Kupferkomplex CuLAAB tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert ist und bei Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA eine verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist.

10. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 9, ausgeformt als ein Bauelement ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischem lichtemittierendem Bauelement, organischer Diode, organischer Solarzelle, organischem Transistor, organischer lichtemittierender Diode, Licht-emittierender elektrochemischer Zelle, organischem Feldeffekttransistor und organischem Laser.

11. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Verbindung gemäß Formel 1 als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht eingesetzt ist, insbesondere entweder als Reinschicht oder in Kombination mit einem Matrixmaterial.

12. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Verbindung gemäß Formel 1 als Emissionsmaterial in einer Emissionsschicht, insbesondere in einer OLED, zwischen 5 % bis 80 % beträgt.

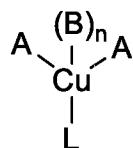
13. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 11 bis 12, wobei das Matrixmaterial für die Verbindung der Formel 1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ketonen, Phosphinoxiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Triarylaminen, Carbazolderivaten, Phenoxazinderivaten, Phenothiazinderivaten, Indolocarbazolderivaten, Azacarbazolen, bipolaren Matrixmaterialien, Silanen, Azaborolen, Boronestern, Triazinderivaten und Zinkkomplexen.

14. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 11 bis 13, aufweisend ein Substrat, eine Anode, eine Kathode und mindestens eine lichtemittierende Schicht, die eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial aufweist, dessen Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, wobei die Anode und die Kathode auf

das Substrat aufgebracht ist, und die lichtemittierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht ist.

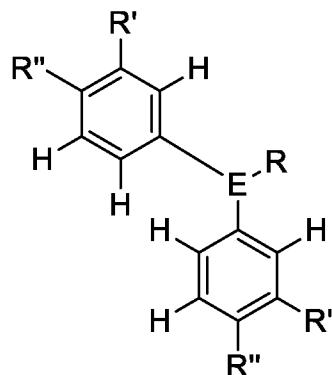
15. Optoelektronisches Bauelement nach Anspruch 14, weiterhin aufweisend mindestens je eine löcher- und elektroneninjizierende Schicht, und mindestens je eine löcher- und eine elektronentransportierende Schicht, wobei die löcher- und elektroneninjizierende Schicht zwischen Anode und Kathode aufgebracht ist, und die löcher- und die elektronentransportierende Schicht zwischen der löcher- und der elektroneninjizierenden Schicht aufgebracht ist, und die lichtemittierende Schicht zwischen der löcher- und der elektronentransportierenden Schicht aufgebracht ist.

16. Lichtemittierendes Material, aufweisend eine Verbindung gemäß Formel 1 und ein Hostmaterial, wobei die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus des Hostmaterials energetisch höher liegen als die Triplet (T1)- und Singulett (S1)-Energieniveaus der Verbindung gemäß Formel 1, und wobei das lichtemittierende Material Fluoreszenz oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz emittiert, und einen $\Delta E(S1-T1)$ -Wert zwischen dem untersten angeregten Singulett (S1)- und dem darunter liegenden Triplet (T1)-Zustand von kleiner als 2000 cm⁻¹ aufweist



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie

Pyridin eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R" substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂- Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C=C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R'" substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R"" substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R": R" ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

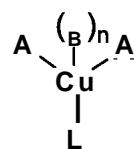
mit R'': ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit R³: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit n = 0 oder 1;

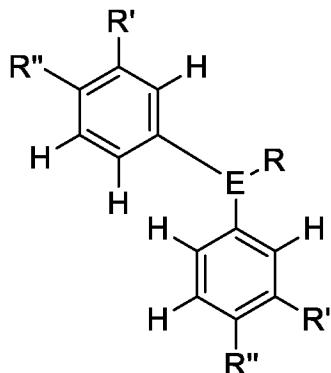
mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähligen Liganden sein kann und wobei bei Anwesenheit von B der Kupferkomplex CuLAAB tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert ist und bei Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA eine verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist.

17. Verfahren zur Herstellung eines optoelektronischen Bauelements, wobei ein Kupfer(I)komplex der Formel 1 verwendet wird



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie Pyridin eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R'' substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH_2 - Gruppen in den oben genannten Gruppen durch $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^3$, NR^3 , $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, SO oder SO_2 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R''' substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R'': R'' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

mit R''' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

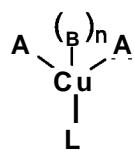
mit R^3 : ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit n = 0 oder 1;

mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähnigen Liganden sein kann und wobei bei Anwesenheit von B der Kupferkomplex CuLAAB tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert ist und bei Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA eine verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist.

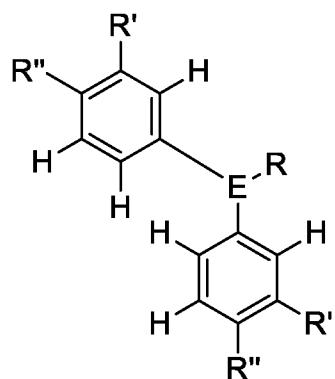
18. Verfahren nach Anspruch 17, umfassend das Aufbringen des Kupfer(I)komplexes auf einen Träger, wobei das Aufbringen insbesondere nass-chemisch, mittels kolloidaler Suspension oder mittels Sublimation erfolgt.

19. Verwendung eines Kupfer(I)komplexes der Formel 1, insbesondere in einem optoelektronischen Bauelement, zur Umwandlung von UV-Strahlung oder von blauem Licht in sichtbares Licht, insbesondere in grünes, gelbes oder rotes Licht (Down-Konversion)



Formel 1

mit L: Ligand nach der Unterformel 1



Unterformel 1

mit E: Arsen oder Phosphor;

mit R: R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, ein weiterer in meta-Position mit R' und optional in para-Position mit R'' substituierter Phenylring oder Heteroarylring wie Pyridin eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen

oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten Rⁿ substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂- Gruppen in den oben genannten Gruppen durch -R³C=CR³-, -C=C-, Si(R³)₂, C=O, C=S, C=NR³, -C(=O)O-, -C(=O)NR³-, NR³, P(=O)(R³), -O-, -S-, SO oder SO₂ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome in den oben genannten Gruppen durch D ersetzt sein können, oder ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste Rⁿⁿ substituiert sein kann, oder eine Aryloxygruppe mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste Rⁿⁿ substituiert sein kann;

mit R': R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl;

mit R": R" ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, einer geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einer verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 3 bis 8C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkinylgruppe mit 2 bis 8 C-Atomen, Phenyl, Pyridyl, Aryl;

mit R'''': ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

mit R³: ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, Alkyl oder Aryl;

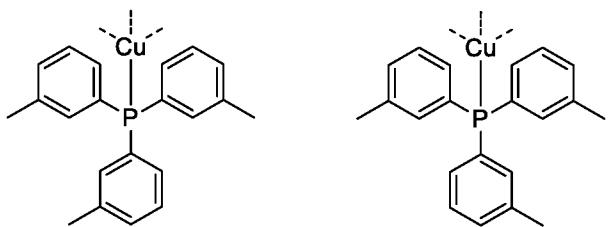
mit n = 0 oder 1;

mit A, B: unabhängig voneinander ausgewähltes neutrales oder monoanionisches, koordinierendes Donoratom ausgewählt aus der Liste N, P, As, S, O, F, Cl, Br, I, Pseudohalogenid, welches optional auch Teil eines überbrückenden oder chelatisierenden mehrzähnigen Liganden sein kann und wobei bei Anwesenheit von B der Kupferkomplex CuLAAB tetraedrisch oder pseudotetraedrisch koordiniert ist und bei Abwesenheit von B der resultierende Kupferkomplexe CuLAA insbesondere eine verzerrt trigonal-planare Geometrie aufweist.

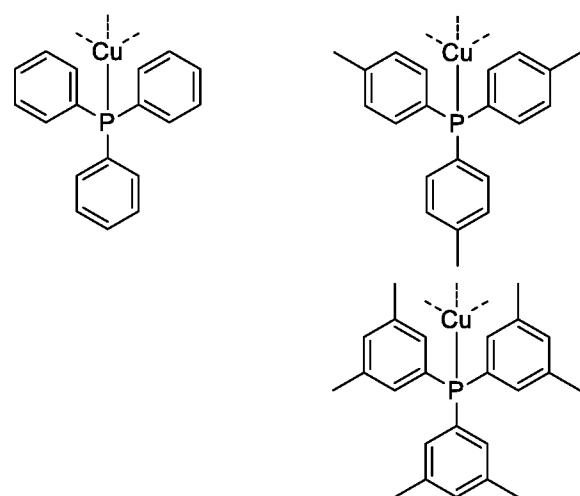
Figuren

Figur 1

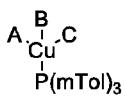
Kathode
Elektroneninjektionsschicht EIL
Lochblockierschicht HBL / Elektronenleitschicht ETL
Dotierte Emitterschicht EML
Lochtransportschicht HTL / Elektronenblockierschicht EBL
Lochinjektionsschicht HIL
Anode
Trägermaterial Glas

Figur 2

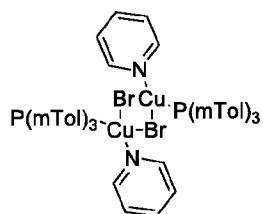
Weitere Konformere sind denkbar.



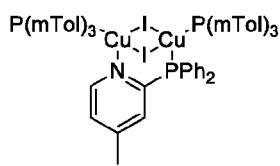
Keine weiteren Konformere!

Figur 3

$2^3 = 8$ zusätzliche Freiheitsgrade im Vergleich zum P(pTol)₃-Derivat

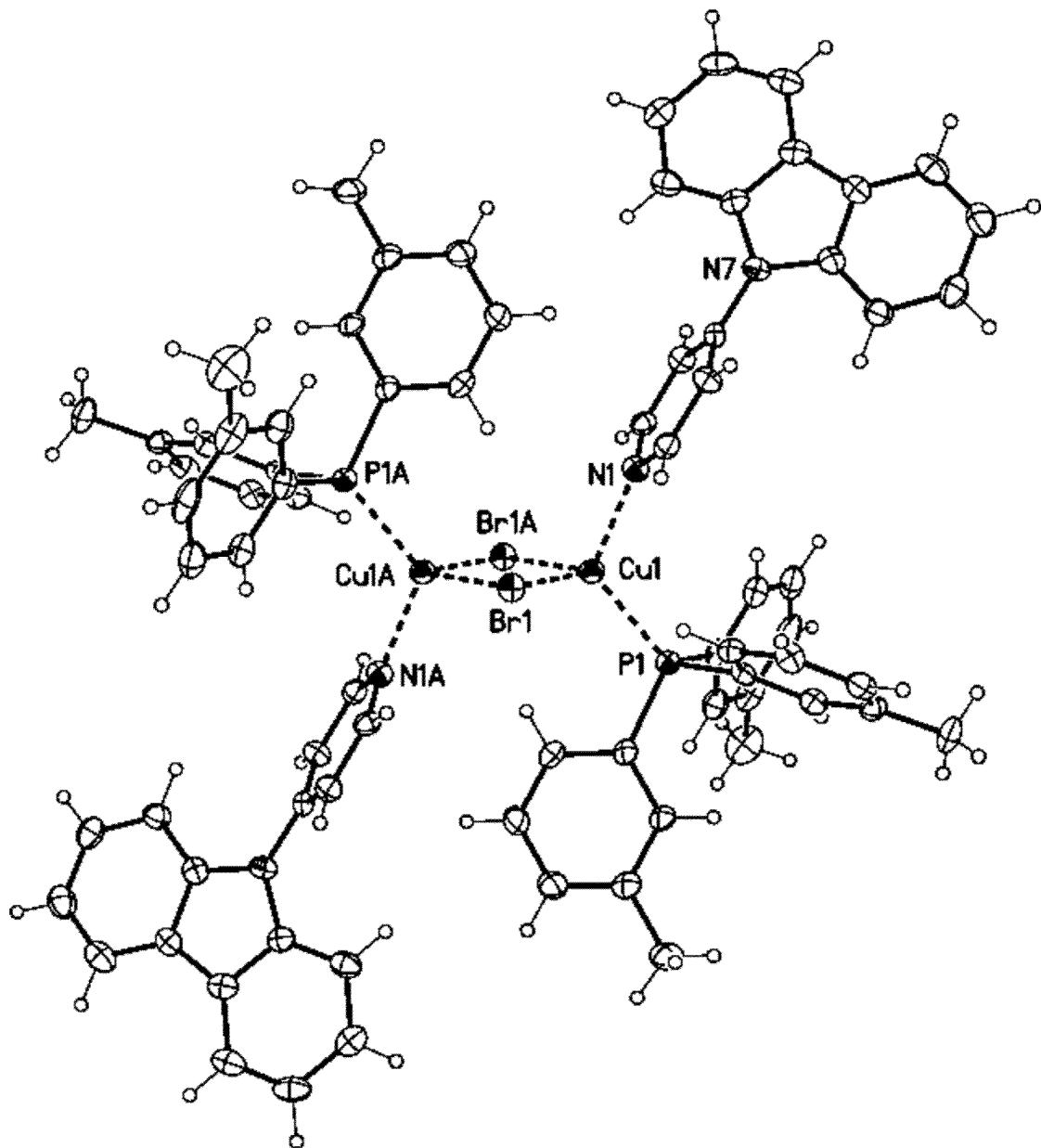


$2^6 = 64$ zusätzliche Freiheitsgrade im Vergleich zum P(pTol)₃-Derivat, die Hälfte davon sind aufgrund der Symmetrie (Inversionszentrum) äquivalent: 32 effektive zusätzliche Freiheitsgrade

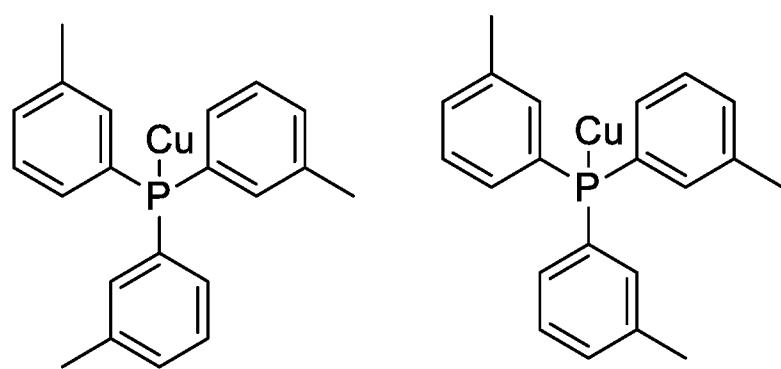


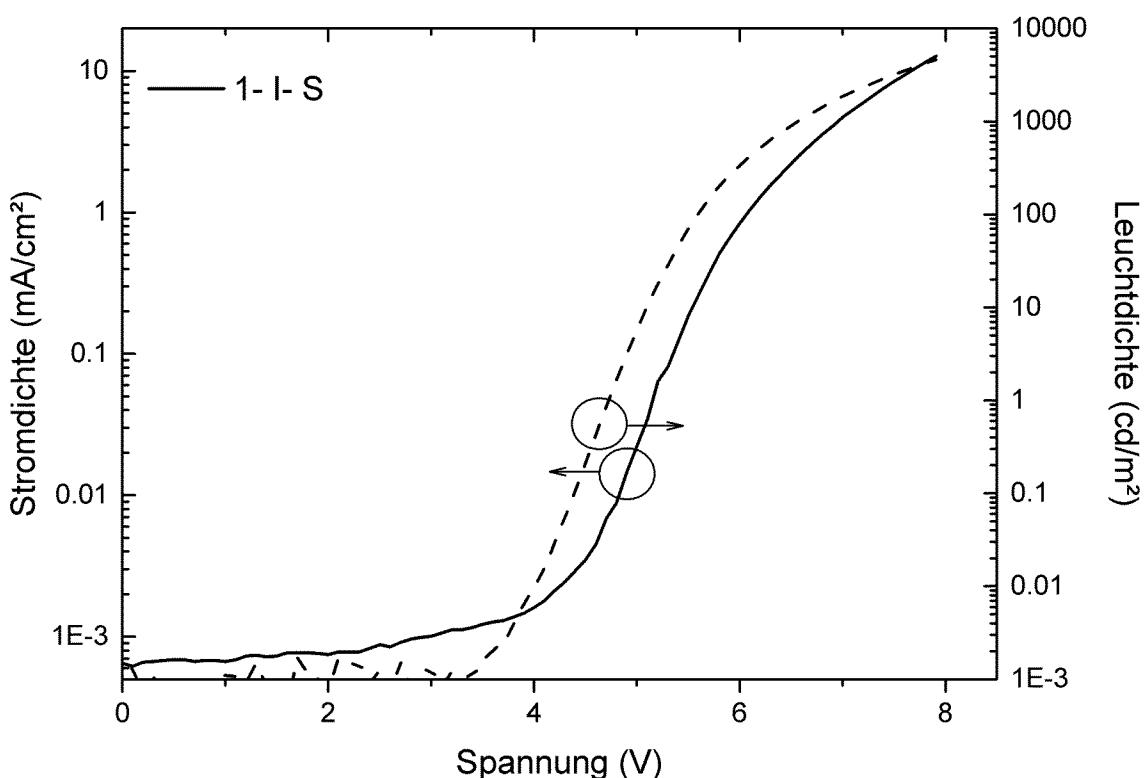
$2^6 = 64$ zusätzliche Freiheitsgrade im Vergleich zum P(pTol)₃-Derivat

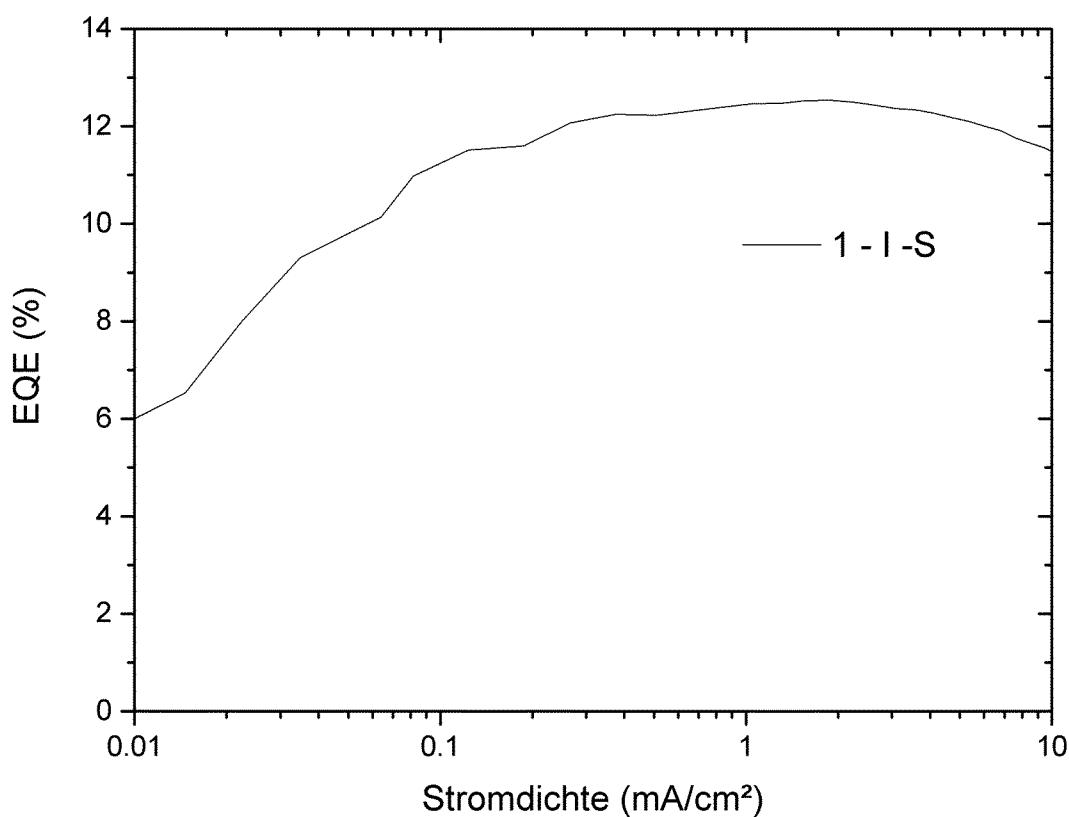
Figur 4

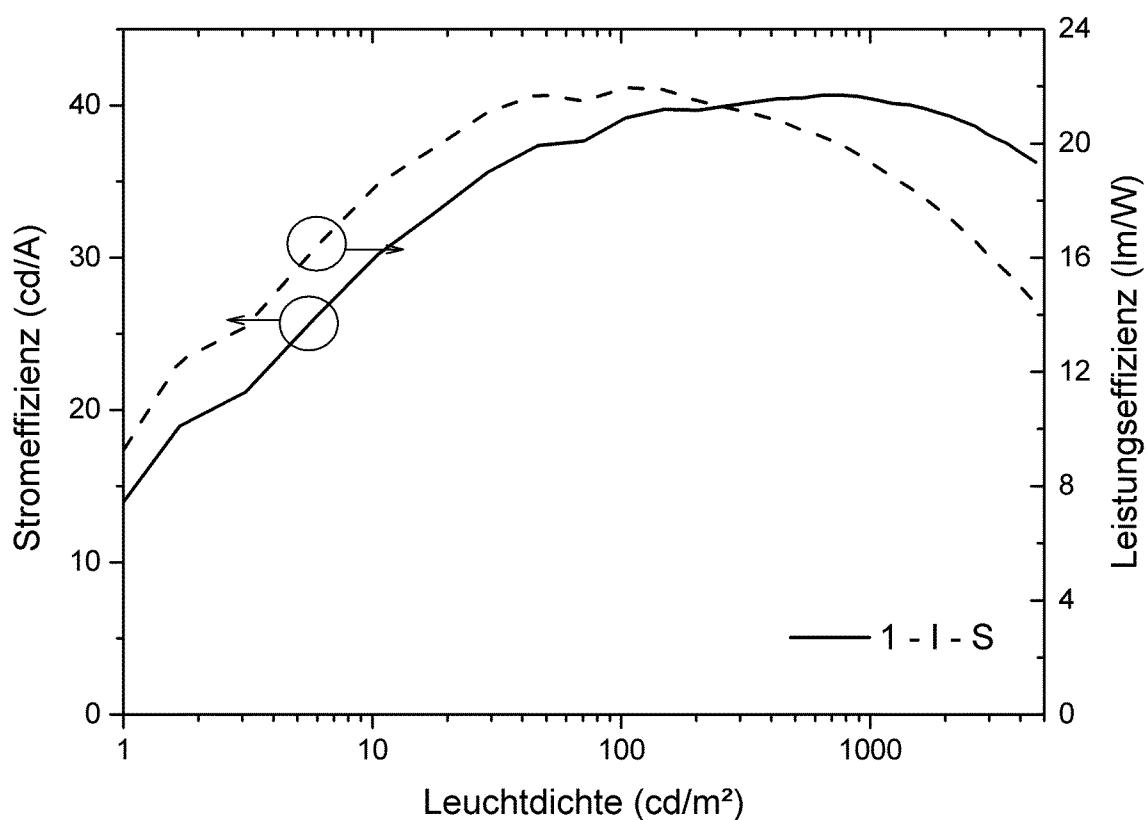


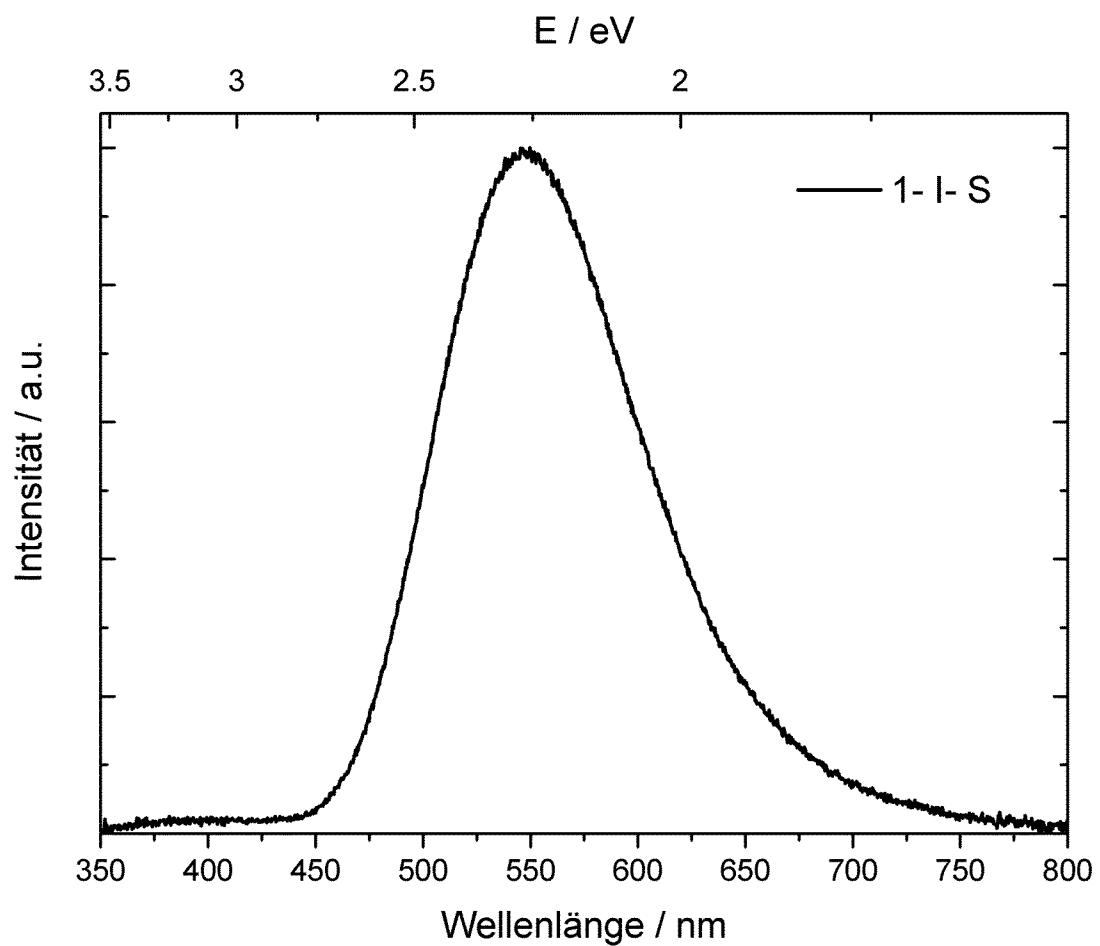
Figur 5



Figur 6

Figur 7

Figur 8

Figur 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/076784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV.	C09K11/06	H01L51/00	H01L51/50
ADD.				

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)
C09K 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 729 477 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 14 May 2014 (2014-05-14) Compound 4e claim 7 the whole document -----	1-19
A	EP 1 911 516 A1 (TAKASAGO PERFUMERY CO LTD [JP]) 16 April 2008 (2008-04-16) page 26 page 47 example 56; table 9 ----- -/-	1-19

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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 March 2016	08/03/2016
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 Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/076784

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ASLANIDIS P ET AL: "Preparation and spectral studies of dinuclear mixed-ligand copper(I) complexes. The crystal structure of bis[μ-s(pyridine-2-thione)(tmtp)copper(I)bromide]", POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 13, no. 22, 1 November 1994 (1994-11-01), pages 3119-3125, XP026638694, ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/50277-5387(00)83680-3 [retrieved on 1994-11-01]</p> <p>table 1 abstract</p> <p>-----</p> <p>ESPINOSA SLILLY ET AL: "The crystal structure of mono- and di-nuclear copper(I) complexes with substituted triphenyl phosphine ligands", POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 85, 4 September 2014 (2014-09-04), pages 405-411, XP029101998, ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/J.POLY.2014.08.055</p> <p>page 406; Compounds [CuBr[P(m-tolyl)3]3]</p> <p>-----</p> <p>EP 2 594 571 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 22 May 2013 (2013-05-22) page 17; Compounds GI.3, GI.4 claim 21 the whole document</p> <p>-----</p> <p>EP 2 554 625 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 6 February 2013 (2013-02-06) cited in the application claim 4 table 1 figure 3 the whole document</p> <p>-----</p> <p>DANIEL VOLZ ET AL: "Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 25, no. 17, 1 January 2013 (2013-01-01), pages 3414-3426, XP002751587, ISSN: 1520-5002, DOI: 10.1021/CM4010807 [retrieved on 2013-07-16]</p> <p>Scheme 1 the whole document</p> <p>-----</p>	1-19
A		1-19
2	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/EP2015/076784**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	DE 10 2013 100181 AI (CYNORA GMBH [DE]) 10 July 2014 (2014-07-10) figure 2 the whole document -----	1-19
X, P	WO 2014/202675 AI (CYNORA GMBH [DE]) 24 December 2014 (2014-12-24) page 15, column 2, line 3 -----	1-19
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application N

PCT/EP2015/076784

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 2729477	AI	14-05-2014		CN 103797017 A EP 2543673 AI EP 2729477 AI JP 2014527033 A KR 20140044904 A US 2014235006 AI WO 2013007707 AI		14-05-2014 09-01-2013 14-05-2014 09-10-2014 15-04-2014 21-08-2014 17-01-2013
EP 1911516	AI	16-04-2008		EP 1911516 AI EP 2095875 AI EP 2392400 A2 JP 5166029 B2 JP 5597687 B2 JP 5694275 B2 JP 2013060451 A JP 2013063433 A US 2009203927 AI US 2010137615 AI US 2010168440 AI US 2011065929 AI WO 2007007646 AI		16-04-2008 02-09-2009 07-12-2011 21-03-2013 01-10-2014 01-04-2015 04-04-2013 11-04-2013 13-08-2009 03-06-2010 01-07-2010 17-03-2011 18-01-2007
EP 2594571	AI	22-05-2013		CA 2851429 AI CN 104066740 A EP 2594571 AI EP 2780345 AI HK 1201840 AI JP 2015505820 A KR 20140093959 A US 2014326981 AI WO 2013072508 AI		23-05-2013 24-09-2014 22-05-2013 24-09-2014 11-09-2015 26-02-2015 29-07-2014 06-11-2014 23-05-2013
EP 2554625	AI	06-02-2013		CN 103748191 A DE 102011080240 AI EP 2554625 AI EP 2739702 AI JP 2014532034 A KR 20140068027 A US 2014167027 AI WO 2013017675 AI		23-04-2014 07-02-2013 06-02-2013 11-06-2014 04-12-2014 05-06-2014 19-06-2014 07-02-2013
DE 102013100181	AI	10-07-2014		DE 102013100181 AI TW 201441241 A WO 2014108430 AI		10-07-2014 01-11-2014 17-07-2014
WO 2014202675	AI	24-12-2014		DE 102013106426 AI WO 2014202675 AI		24-12-2014 24-12-2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/076784

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H01L

Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff 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 , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 729 477 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 14. Mai 2014 (2014-05-14) Verbi ndung 4e Anspruch 7 das ganze Dokument ----- A EP 1 911 516 A1 (TAKASAGO PERFUMERY co LTD [JP]) 16. April 2008 (2008-04-16) Seite 26 Seite 47 Bei spi el 56; Tabel le 9 ----- -/- .	1-19
		1-19



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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 auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. März 2016	08/03/2016

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 Zi egl er, Jan
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/076784

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>ASLANIDIS P ET AL: "Preparation and spectral studies of dinuclear mixed-ligand copper(I) complexes. The crystal structure of bis[μ-s(pyridine-2-thione)(tmtp)copper(I)bromide]", POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 13, Nr. 22, 1. November 1994 (1994-11-01), Seiten 3119-3125, XP026638694, ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/50277-5387(00)83680-3 [gefunden am 1994-11-01]</p> <p>Tabelle 1 Zusammenfassung</p> <p>-----</p> <p>ESPINOSA SLILLY ET AL: "The crystal structure of mono- and di-nuclear copper(I) complexes with substituted triphenyl phosphine ligands", POLYHEDRON, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, Bd. 85, 4. September 2014 (2014-09-04), Seiten 405-411, XP029101998, ISSN: 0277-5387, DOI: 10.1016/J.POLY.2014.08.055</p> <p>Seite 406; Verbindungen [CuBr[P(m-tolyl)3]3]</p> <p>-----</p> <p>EP 2 594 571 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 22. Mai 2013 (2013-05-22)</p> <p>Seite 17; Verbindungen Gl. 3, Gl. 4</p> <p>Anspruch 21</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>EP 2 554 625 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 6. Februar 2013 (2013-02-06)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Anspruch 4</p> <p>Tabelle 1</p> <p>Abbildung 3</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-19
A		1-19
A		1-19
		2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/076784

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DANI EL VOLZ ET AL: "Molecular ar Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Lighting-Emitting Diodes", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 25, Nr. 17, 1. Januar 2013 (2013-01-01), Seiten 3414-3426, XP002751587, ISSN: 1520-5002, DOI: 10.1021/cm4010807 [gefunden am 2013-07-16] Scheme 1 das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>DE 10 2013 100181 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 10. Juli 2014 (2014-07-10) Abbildung 2 das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>WO 2014/202675 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 24. Dezember 2014 (2014-12-24) Seite 15, Spalte 2, Zeile 3</p> <p>-----</p>	1-19
A		1-19
X,P		1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/076784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 2729477	AI	14-05-2014	CN	103797017 A		14-05-2014
			EP	2543673 AI		09-01-2013
			EP	2729477 AI		14-05-2014
			JP	2014527033 A		09-10-2014
			KR	20140044904 A		15-04-2014
			US	2014235006 AI		21-08-2014
			Wo	2013007707 AI		17-01-2013
<hr/>						
EP 1911516	AI	16-04-2008	EP	1911516 AI		16-04-2008
			EP	2095875 AI		02-09-2009
			EP	2392400 A2		07-12-2011
			JP	5166029 B2		21-03-2013
			JP	5597687 B2		01-10-2014
			JP	5694275 B2		01-04-2015
			JP	2013060451 A		04-04-2013
			JP	2013063433 A		11-04-2013
			US	2009203927 AI		13-08-2009
			US	2010137615 AI		03-06-2010
			US	2010168440 AI		01-07-2010
			US	2011065929 AI		17-03-2011
			Wo	2007007646 AI		18-OI-2007
<hr/>						
EP 2594571	AI	22-05-2013	CA	2851429 AI		23-05-2013
			CN	104066740 A		24-09-2014
			EP	2594571 AI		22-05-2013
			EP	2780345 AI		24-09-2014
			HK	1201840 AI		11-09-2015
			JP	2015505820 A		26-02-2015
			KR	20140093959 A		29-07-2014
			US	2014326981 AI		06-11-2014
			WO	2013072508 AI		23-05-2013
<hr/>						
EP 2554625	AI	06-02-2013	CN	103748191 A		23-04-2014
			DE	102011080240 AI		07-02-2013
			EP	2554625 AI		06-02-2013
			EP	2739702 AI		11-06-2014
			JP	2014532034 A		04-12-2014
			KR	20140068027 A		05-06-2014
			US	2014167027 AI		19-06-2014
			WO	2013017675 AI		07-02-2013
<hr/>						
DE 102013100181	AI	10-07-2014	DE	102013100181 AI		10-07-2014
			TW	201441241 A		01-11-2014
			WO	2014108430 AI		17-07-2014
<hr/>						
wo 2014202675	AI	24-12-2014	DE	102013106426 AI		24-12-2014
			WO	2014202675 AI		24-12-2014
<hr/>						