



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 036 982 A1** 2010.02.11

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 036 982.9**

(22) Anmeldetag: **08.08.2008**

(43) Offenlegungstag: **11.02.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 11/06** (2006.01)  
**H01L 51/54** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:  
**Parham, Amir, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Kaiser,  
Joachim, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Gerhard, Anja,  
Dr., 63329 Egelsbach, DE; Kröber, Jonas, Dr.,  
60311 Frankfurt, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Organische Elektrolumineszenzvorrichtung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Fluorenderivate und Spirobifluorenderivate als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittoren enthalten.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche Fluoren- und Spirobifluorenderivate als Matrixmaterialien enthalten.

**[0002]** Organische Halbleiter werden für eine Reihe verschiedenartiger elektronischer Anwendungen entwickelt. Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen diese organischen Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Allerdings sind noch weitere Verbesserungen erforderlich. So gibt es insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen noch Verbesserungsbedarf. Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verbindungen eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen und sich unzersetzt sublimieren lassen.

**[0003]** Gerade auch bei phosphoreszierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen sind noch Verbesserungen der oben genannten Eigenschaften erforderlich. Insbesondere besteht Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, die gleichzeitig zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien sind häufig limitierend für die Lebensdauer und die Effizienz der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

**[0004]** Gemäß dem Stand der Technik werden häufig Carbazolderivate, z. B. Bis(carbazolyl)biphenyl, als Matrixmaterialien verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Lebensdauer und die Glasübergangstemperatur der Materialien.

**[0005]** Weiterhin werden Ketone (WO 04/093207), Phosphinoxide und Sulfone (WO 05/003253) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Insbesondere mit Ketonen werden niedrige Betriebsspannungen und lange Lebensdauern erzielt. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Effizienz und die Kompatibilität mit Metallkomplexen, welche Ketoketonat-Liganden enthalten, beispielsweise Acetylacetonat.

**[0006]** Weiterhin werden Metallkomplexe, beispielsweise BALq oder Bis[2-(2-benzothiazol)phenolat]-zink(II), als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Hier besteht noch Verbesserungsbedarf insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die chemische Stabilität. Rein organische Verbindungen sind häufig stabiler als diese Metallkomplexe. So sind einige dieser Metallkomplexe hydrolyseempfindlich, was die Handhabung der Komplexe erschwert.

**[0007]** Insbesondere besteht noch Verbesserungsbedarf bei Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter, welche gleichzeitig zu hohen Effizienzen, langen Lebensdauern und geringen Betriebsspannungen führen und welche auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonat-Liganden tragen, kompatibel sind.

**[0008]** Überraschend wurde gefunden, dass Fluorenderivate und entsprechende heterocyclische Derivate, welche mit Triazin oder anderen elektronenarmen Stickstoffheterocyclen substituiert sind, insbesondere Spirobifluorenderivate, sich sehr gut als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen und in dieser Verwendung zu OLEDs führen, welche gleichzeitig hohe Effizienzen, lange Lebensdauern und geringe Betriebsspannungen aufweisen, auch mit phosphoreszierenden Emittern, welche Ketoketonatliganden enthalten.

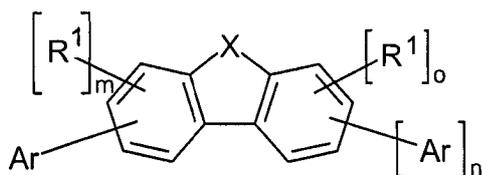
**[0009]** In der US 6,229,012 und US 6,225,467 ist die Verwendung von Fluorenderivaten, welche mit Triazingruppen substituiert sind, als Elektronentransportmaterial in OLEDs offenbart. Es ist der Anmeldung jedoch nicht zu entnehmen, dass sich diese Materialien auch als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen.

**[0010]** In der WO 05/053055 wird die Verwendung von Triazinderivaten, insbesondere von Spirobifluorenderivaten, welche mit Triazingruppen substituiert sind, als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden OLEDs offenbart. Es ist der Anmeldung jedoch nicht zu entnehmen, dass sich diese Materialien auch als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter eignen.

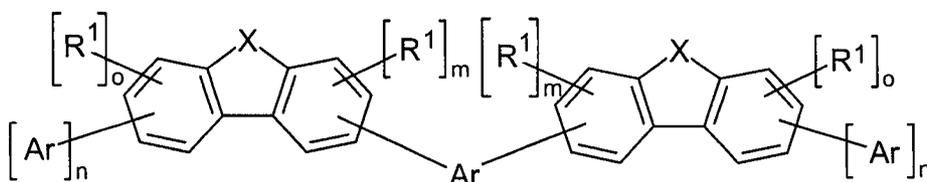
**[0011]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend in mindestens einer emittierenden Schicht

**[0012]** (A) mindestens eine phosphoreszierende Verbindung, und

[0013] (B) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2),



Formel (1)

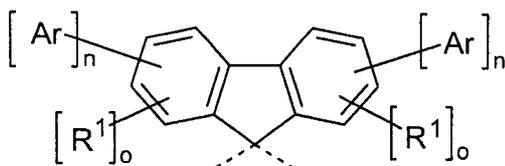


Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroarylgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyridin, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Oxadiazol oder Thiazol, welche jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^1$  substituiert sein kann;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (3), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet:



Formel (3)

oder X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine bivalente Brücke, ausgewählt aus  $B(R^1)$ ,  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $C=C(R^1)_2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$  und  $P(=O)R^1$ ;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CHO$ ,  $N(Ar^1)_2$ ,  $C(=O)Ar^1$ ,  $P(=O)(Ar^1)_2$ ,  $S(=O)Ar^1$ ,  $S(=O)_2Ar^1$ ,  $CR^2=CR^2Ar^1$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $B(R^2)_2$ ,  $B(N(R^2)_2)_2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C=C$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NR^2$ ,  $O$ ,  $S$  oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$  oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

$Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste  $Ar^1$ , welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus  $B(R^2)$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $C=C(R^2)_2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^2)$ ,  $P(R^2)$  und  $P(=O)R^2$ , miteinander verknüpft sein;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $H$ ,  $D$  oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch  $F$  ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten  $R^2$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

$n$  ist 0 oder 1;

$m$  ist 0, 1, 2 oder 3;

$o$  ist 0, 1, 2, 3 oder 4, wenn  $n = 0$  ist und ist 0, 1, 2 oder 3, wenn  $n = 1$  ist.

**[0014]** Unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird eine Vorrichtung verstanden, welche Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, welche zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, enthält, wobei mindestens eine Schicht zwischen der Anode und der Kathode mindestens eine organische bzw. metallorganische Verbindung enthält. Dabei enthält mindestens eine emittierende Schicht mindestens einen phosphoreszierenden Emitter und mindestens eine Verbindung der oben aufgeführten Formel (1) oder (2). Eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung muss nicht notwendigerweise nur Schichten enthalten, welche aus organischen oder metallorganischen Materialien aufgebaut sind. So ist es auch möglich, dass eine oder mehrere Schichten anorganische Materialien enthalten oder ganz aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

**[0015]** Eine phosphoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinnultiplizität zeigt, also einem Spinzustand  $> 1$ , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand. Im Sinne dieser Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Iridium- und Platinverbindungen als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

**[0016]** Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens 1 Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden.

**[0017]** Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 6 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein  $sp^3$ -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, Benzophenon, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Ebenso werden unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem Systeme verstanden, in denen mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, beispielsweise Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin.

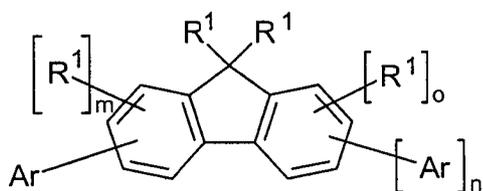
**[0018]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder  $CH_2$ -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, tert-Pentyl, 2-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, s-Hexyl, tert-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclohexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Cyclooctyl, 1-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-Bicyclo[2,2,2]octyl, 2-(2,6-Dimethyl)octyl, 3-(3,7-Dimethyl)octyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer  $C_1$ - bis  $C_{40}$ -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5-60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Benzfluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Benzfluoren, Dibenzofluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren, cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxa-

zol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

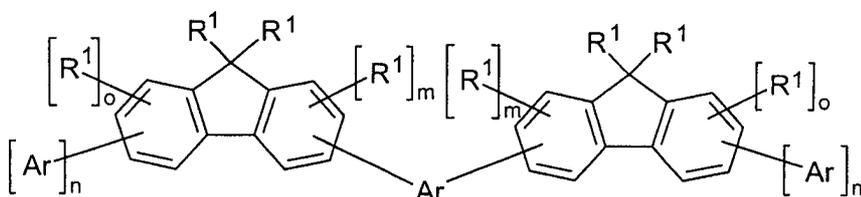
**[0019]** Bevorzugt weisen die Verbindungen gemäß Formel (1) und (2) eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von größer als  $70^\circ\text{C}$  auf, besonders bevorzugt größer als  $90^\circ\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt größer als  $110^\circ\text{C}$ .

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für eine Gruppe gemäß Formel (3) oder für eine bivalente Brücke ausgewählt aus  $\text{C}(\text{R}^1)_2$ ,  $\text{Si}(\text{R}^1)_2$  und  $\text{NR}^1$ . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe X für eine Gruppe gemäß Formel (3) oder für  $\text{C}(\text{R}^1)_2$ .

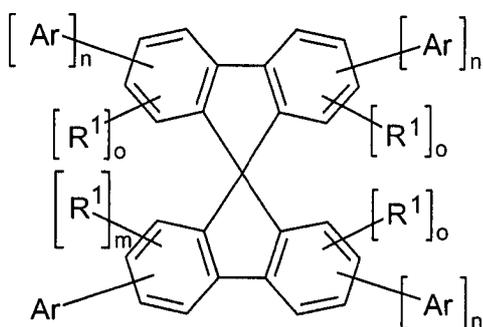
**[0021]** Die Verbindung gemäß Formel (1) ist also besonders bevorzugt entweder ein Spirobifluorenderivat, wenn die Gruppe X für eine Gruppe gemäß Formel (3) steht, oder sie ist ein Fluorenderivat, wenn die Gruppe X für  $\text{C}(\text{R}^1)_2$  steht. Ebenso ist die Verbindung gemäß Formel (2) besonders bevorzugt ein Spirobifluorenderivat, ein Fluorenderivat oder eine Verbindung, welche eine Spirobifluorengruppe und eine Fluorengruppe enthält. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind daher die Fluorenderivate gemäß den Formeln (4) und (5) und die Spirobifluorenderivate gemäß den Formeln (6) und (7),



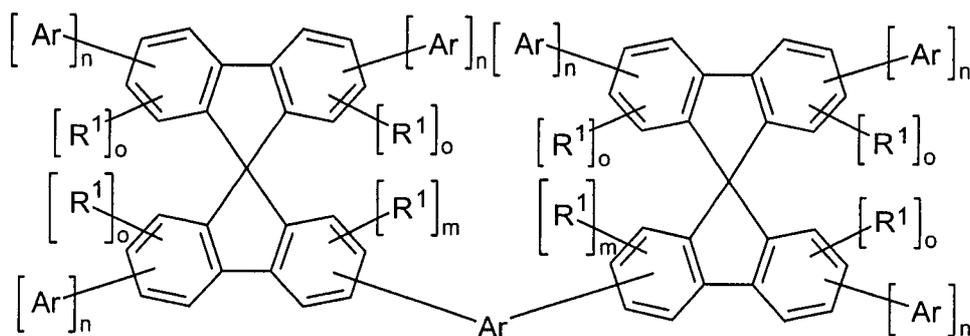
Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

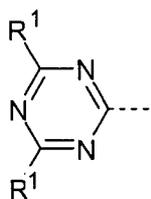


Formel (7)

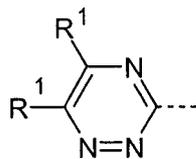
wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie oben beschrieben.

**[0022]** Die Gruppe Ar stellt einen elektronenarmen Heteroaromaten dar. Bevorzugt steht die Gruppe Ar gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für einen 6-Ring-Heteroaromaten, also für Triazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin oder Pyridin, welcher jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

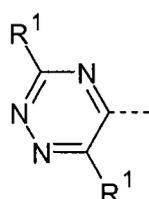
**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die monovalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formeln (1), (2) und (4) bis (7) ausgewählt aus den Gruppen gemäß den folgenden Formeln (8) bis (20), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. an das entsprechende heterocyclische Derivat andeutet und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben:



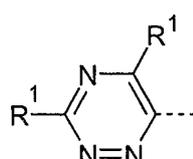
Formel (8)



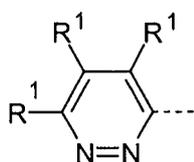
Formel (9)



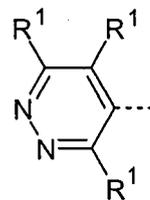
Formel (10)



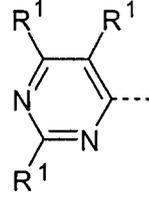
Formel (11)



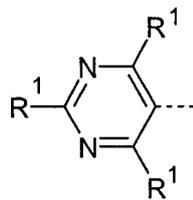
Formel (12)



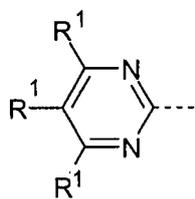
Formel (13)



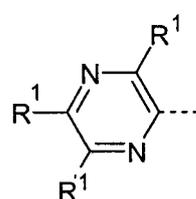
Formel (14)



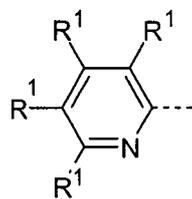
Formel (15)



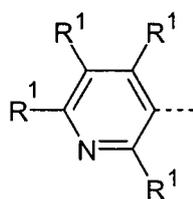
Formel (16)



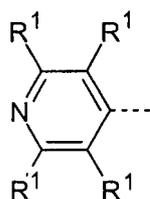
Formel (17)



Formel (18)

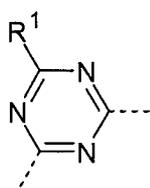


Formel (19)

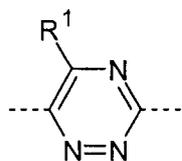


Formel (20)

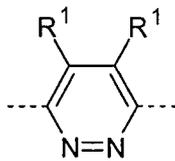
**[0024]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die bivalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formeln (2) und (7) ausgewählt aus den Gruppen gemäß den folgenden Formeln (21) bis (28), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. das entsprechende heterocyclische Derivat andeuten und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben:



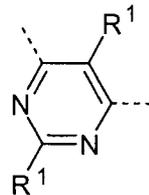
Formel (21)



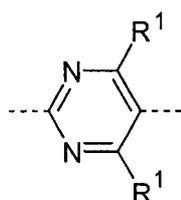
Formel (22)



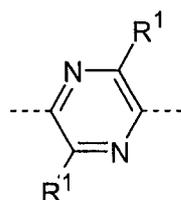
Formel (23)



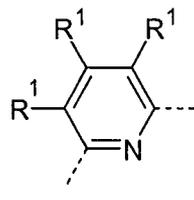
Formel (24)



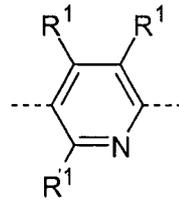
Formel (25)



Formel (26)



Formel (27)



Formel (28)

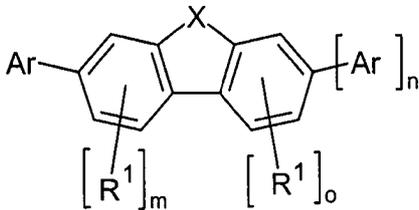
**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Gruppe Ar zwei oder drei Stickstoffatome. Bevorzugte monovalente Gruppen Ar sind daher die Gruppen der Formeln (8) bis (17), und bevorzugte bivalente Gruppen Ar sind die Gruppen der Formeln (21) bis (26). Besonders bevorzugt enthält die Gruppe Ar drei Stickstoffatome. Besonders bevorzugte monovalente Gruppen Ar sind daher die Gruppen der Formeln (8) bis (11), insbesondere die Gruppe gemäß Formel (8), und besonders bevorzugte bivalente Gruppen Ar sind die Gruppen der Formeln (21) und (22), insbesondere die Gruppe gemäß Formel (21).

**[0026]** In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R<sup>1</sup>, welcher an die Gruppen der Formeln (8) bis (28) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R<sup>1</sup>, welcher an die Gruppen der Formeln (8) bis (28) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme. Ganz besonders bevorzugt steht der Rest R<sup>1</sup>, welcher an die Gruppen der Formeln (8) bis (28) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, insbesondere für Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, welches jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, jedoch bevorzugt unsubstituiert ist.

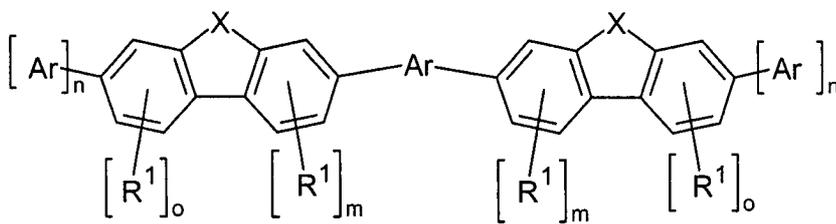
**[0027]** In nochmals einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R<sup>1</sup>, welcher direkt an das Fluoren bzw. Spirobifluoren bzw. die entsprechende heterocyclische Verbindung gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Rest R<sup>1</sup>, welcher direkt an das Fluoren bzw. Spirobifluoren bzw. die entsprechende heterocyclische Verbindung gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 6 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder für ein aromatisches oder heteroaromatisches

Ringsystem mit 5 bis 25 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann.

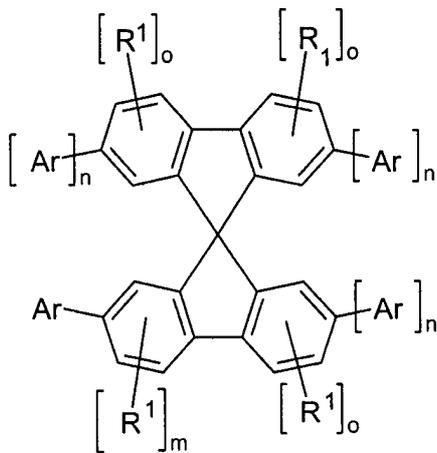
**[0028]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Gruppe Ar in 2-Position des Fluorens bzw. Spirobifluorens bzw. des entsprechenden Heterocyclus gebunden. Falls mehr als eine Gruppe Ar vorhanden ist, sind die anderen Gruppen Ar bevorzugt in 7-Position und in Spirobifluorenderivaten auch in der 2'-Position und 7'-Position gebunden. Besonders bevorzugte Verbindungen gemäß Formel (1), (2) und (4) bis (7) sind daher die Verbindungen gemäß den Formeln (29) bis (32),



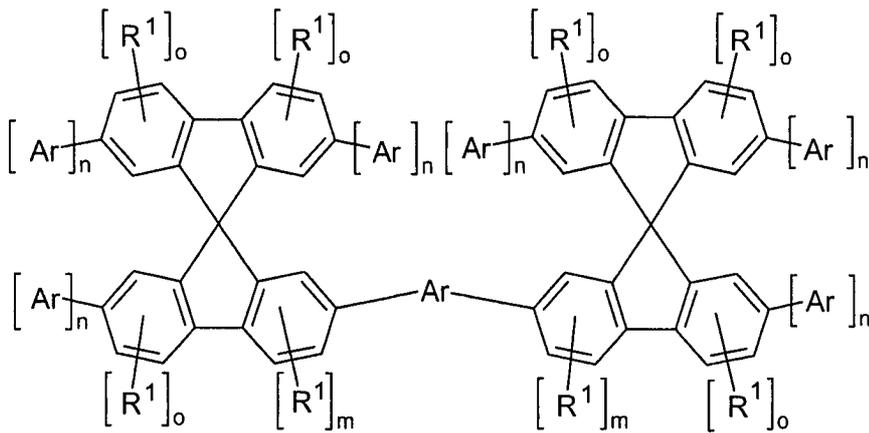
Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)



Formel (32)

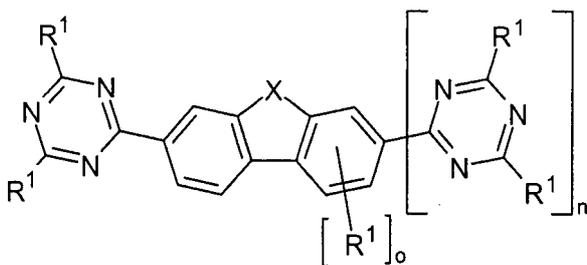
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben und wobei für  $n = 0$  in der entsprechenden Position auch ein Substituent  $R^1$  gebunden sein kann. Eine bevorzugte Ausführungsform der Verbindungen gemäß Formel (29) und (30) sind Verbindungen, in denen X für  $C(R^1)_2$  steht.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform von Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (4) bis (7) und (29) bis (32) ist der Index  $m = 0$ , d. h. außer der Gruppe Ar ist an diesem Benzolring kein weiterer Substituent gebunden.

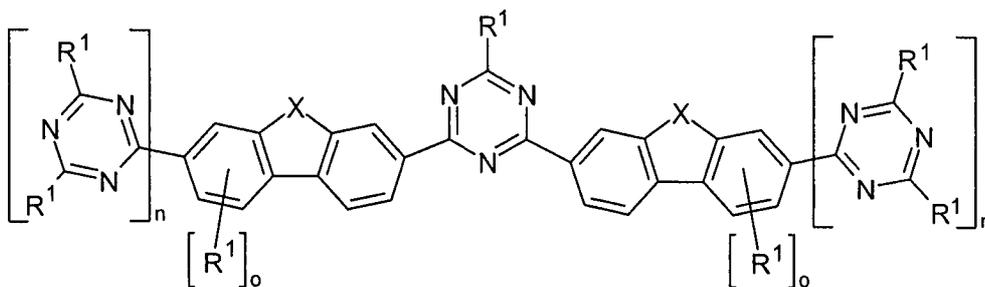
**[0030]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (4) bis (7) und (29) bis (32) ist an jedem Benzolring die Summe der Indizes  $n + o = 0$  oder 1, d. h. an jeden Benzolring ist maximal eine Gruppe Ar oder maximal ein Rest  $R^1$  gebunden.

**[0031]** Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (29) bis (32) sind Verbindungen, in denen die Gruppe Ar für eine Gruppe gemäß den vorne aufgeführten Formeln (8) bis (28) steht.

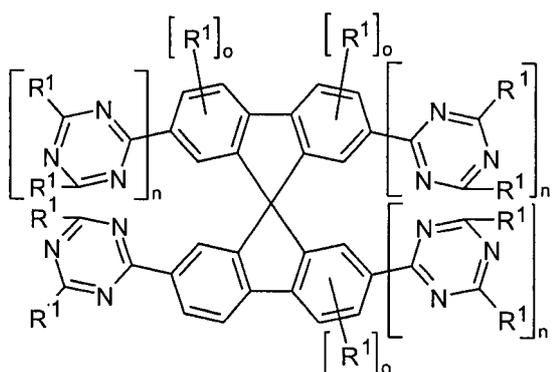
**[0032]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht in den Verbindungen gemäß Formel (29) bis (32) die Gruppe Ar für eine Gruppe gemäß Formel (8) bzw. Formel (21). Besonders bevorzugt ist weiterhin in diesen Verbindungen  $m = 0$  und  $n + o = 0$  oder 1 an jedem Benzolring. Ganz besonders bevorzugt sind daher die Verbindungen gemäß den Formeln (33) bis (36),



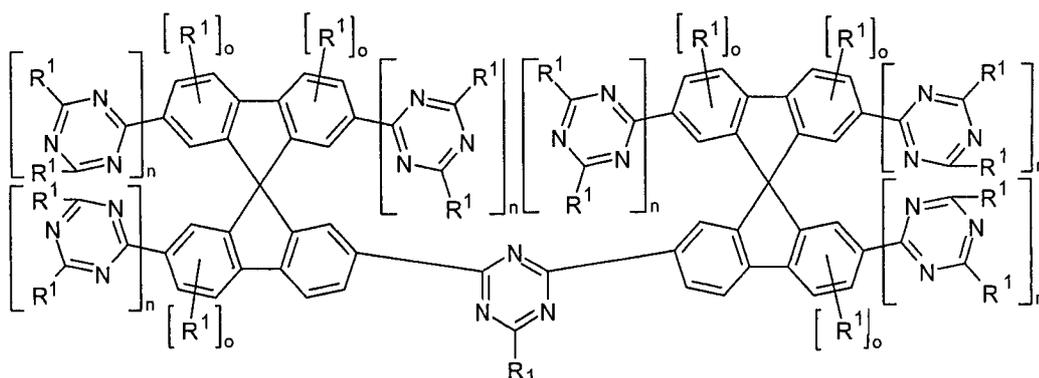
Formel (33)



Formel (34)



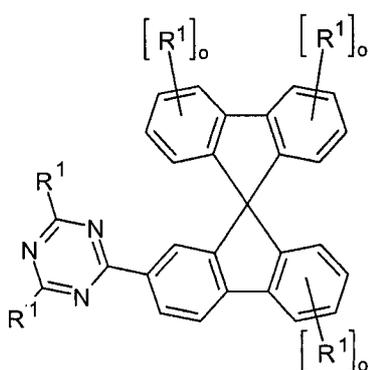
Formel (35)



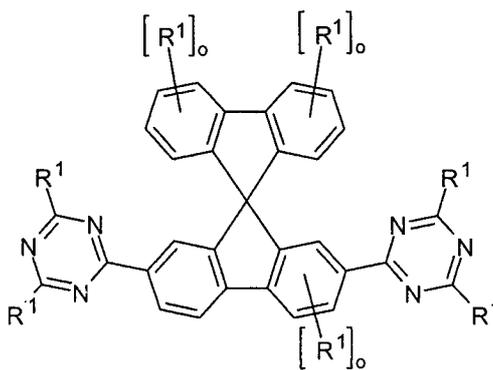
Formel (36)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt, dass an jedem Benzolring  $n + o = 0$  oder  $1$  ist und wobei der Rest  $R^1$  für  $n = 0$  und  $o = 1$  an jeder beliebigen freien Stelle des Benzolrings gebunden sein kann. Bevorzugte Ausführungsformen für Verbindungen gemäß Formel (33) und (34) sind solche, in denen  $X$  für  $C(R^1)_2$  steht.

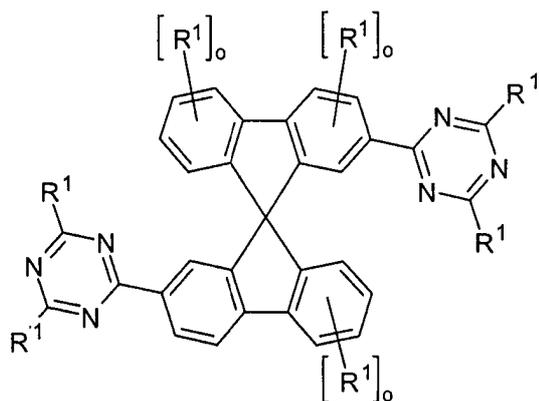
**[0033]** Besonders bevorzugt sind die Spirobifluorenderivate der Formeln (35) und (36), insbesondere das Spirobifluorenderivat der Formel (35). Ganz besonders bevorzugt enthalten die Verbindungen gemäß Formel (35) eine oder zwei Triazingruppen. Die Verbindungen gemäß Formel (35) sind also besonders bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen gemäß Formel (37), (38) und (39),



Formel (37)



Formel (38)

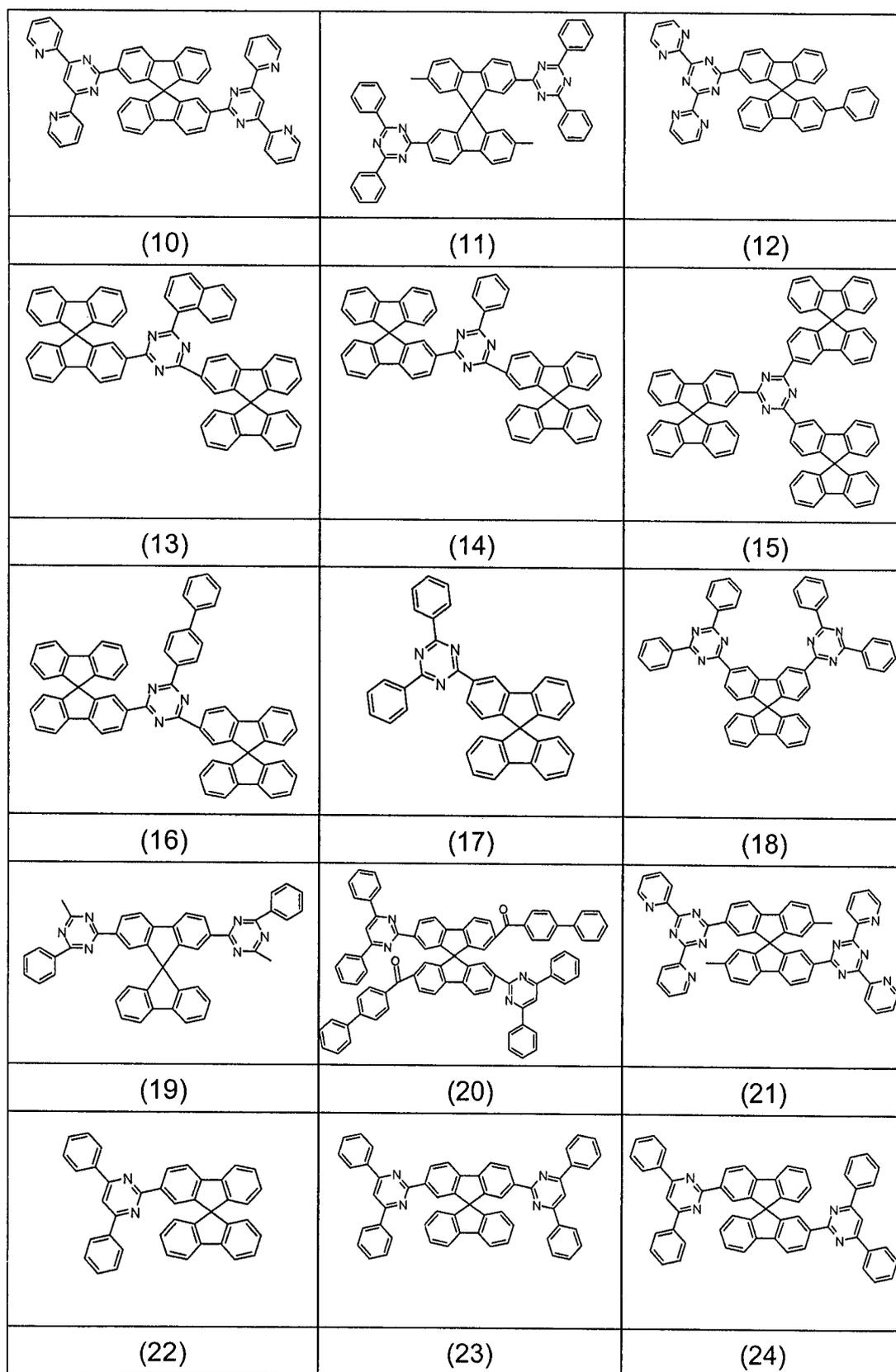


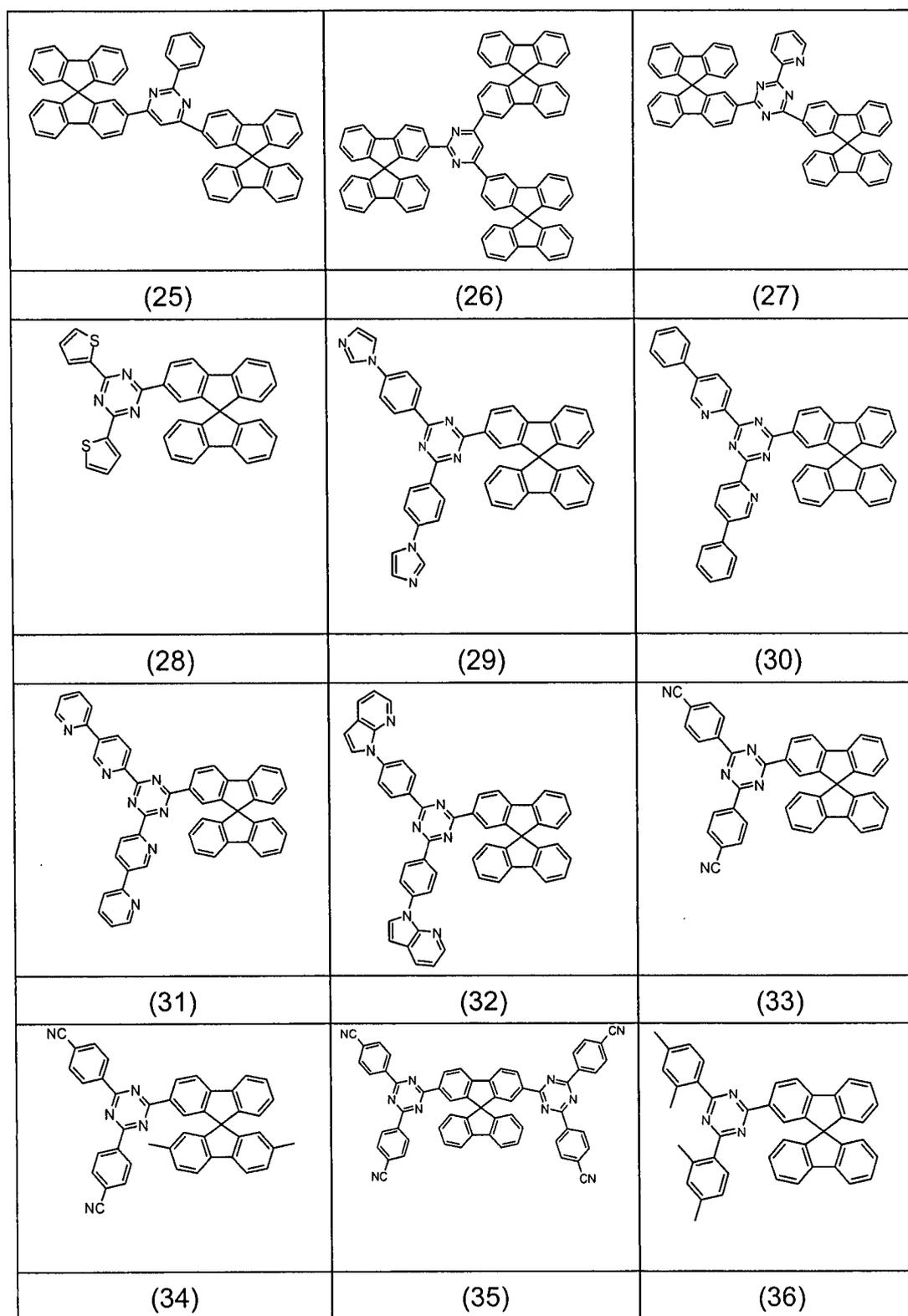
Formel (39)

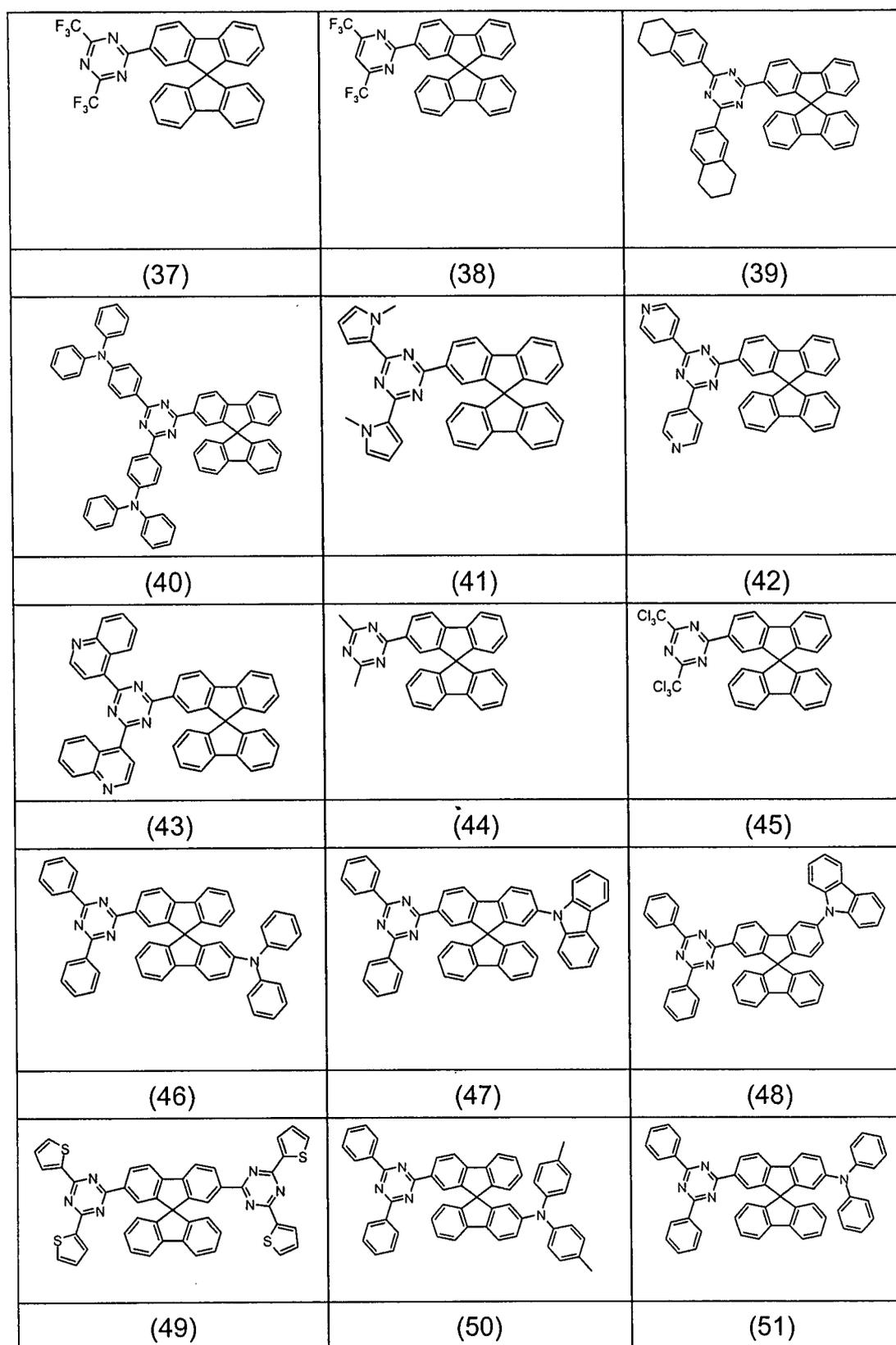
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und o gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0 oder 1 steht.

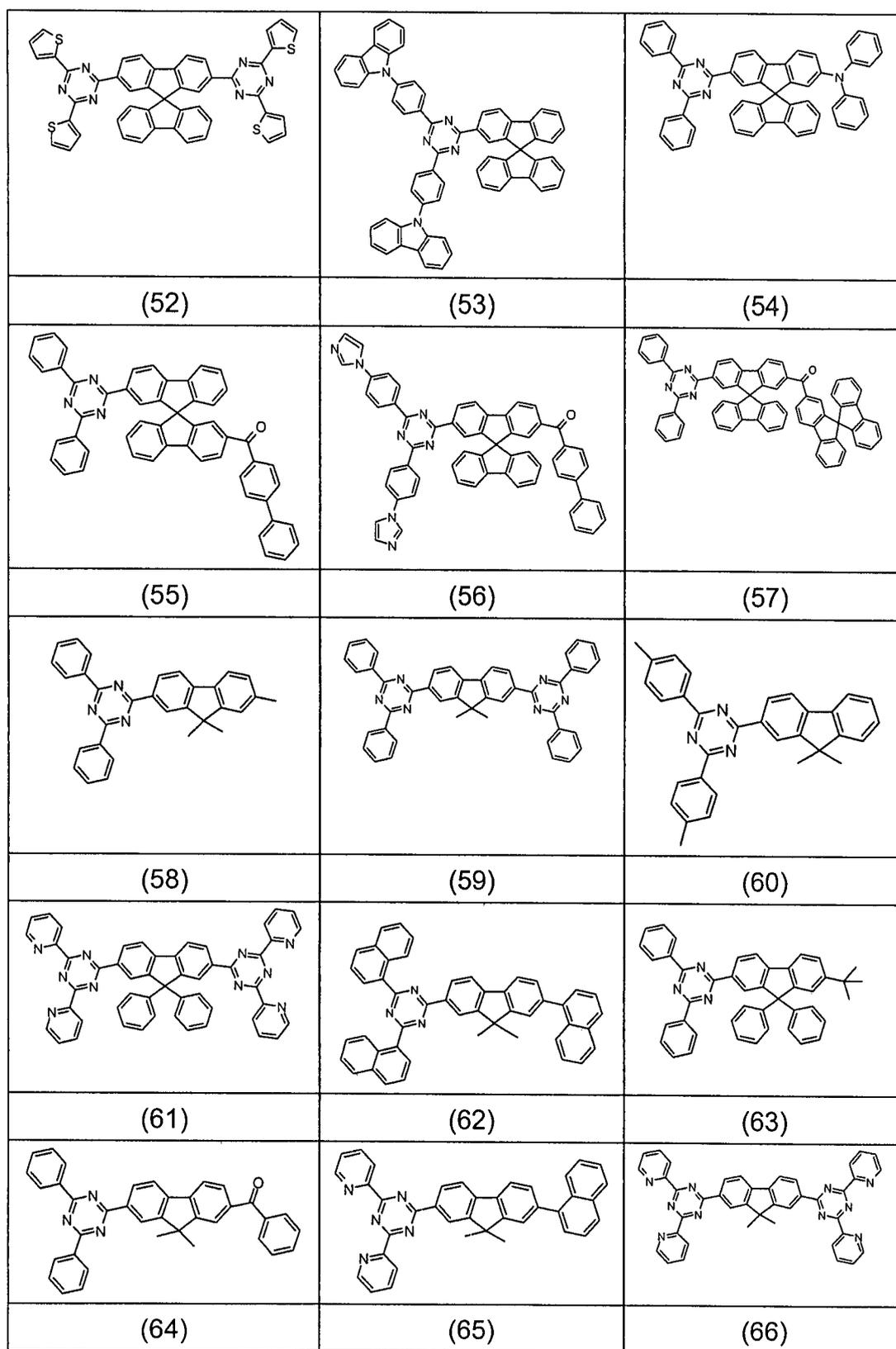
**[0034]** Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den Formeln (1), (2), (4) bis (7) und (29) bis (39) sind die im Folgenden abgebildeten Strukturen (1) bis (84).

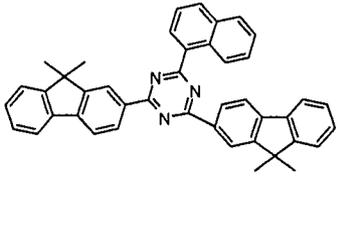
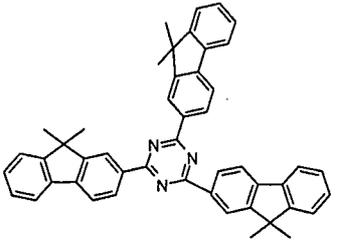
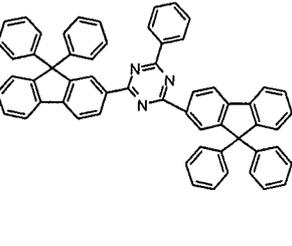
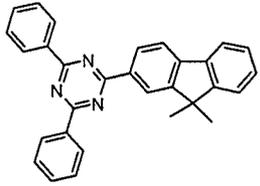
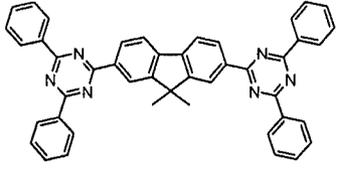
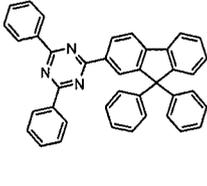
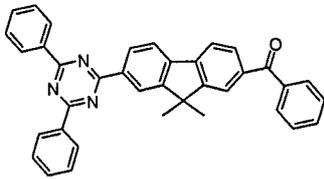
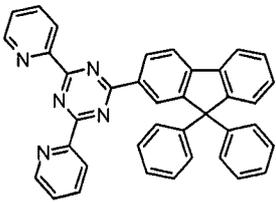
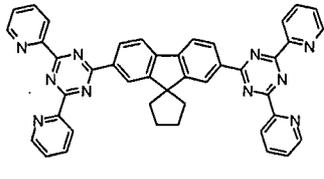
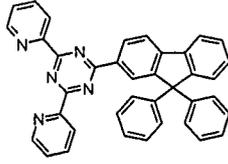
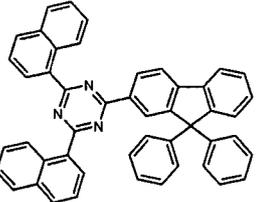
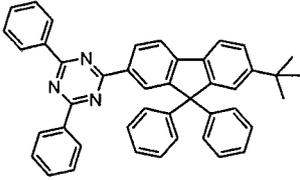
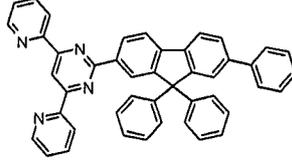
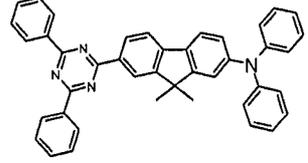
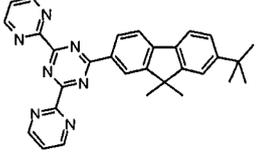
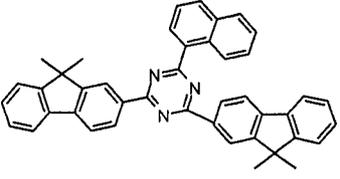
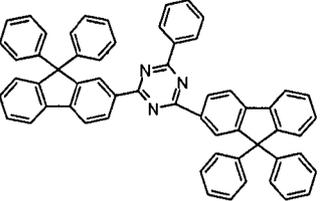
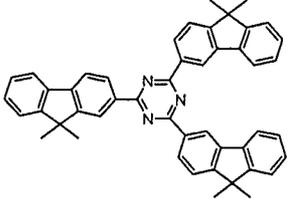
|     |     |     |
|-----|-----|-----|
|     |     |     |
| (1) | (2) | (3) |
|     |     |     |
| (4) | (5) | (6) |
|     |     |     |
| (7) | (8) | (9) |







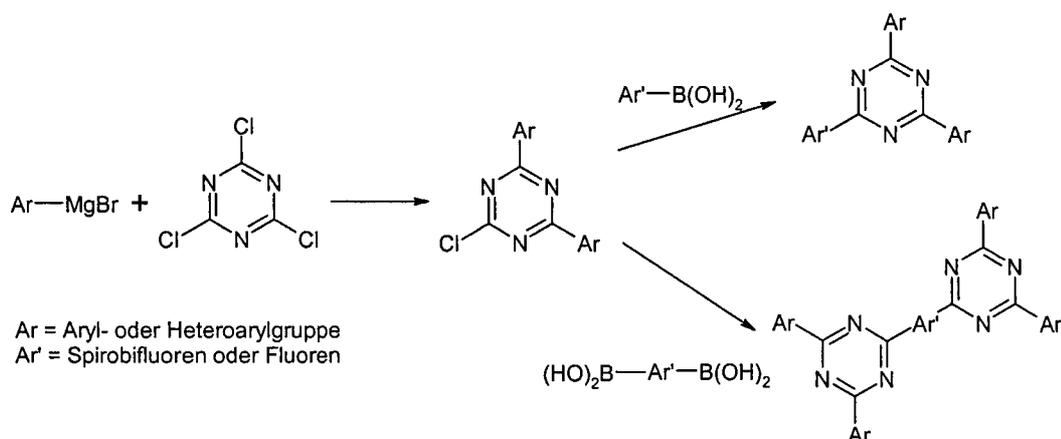


|   |   |  |
|---|---|--|
|    |    |    |
| (67)  | (68)  | (69)   |
|    |    |    |
| (70)  | (71)  | (72)   |
|    |    |    |
| (73)  | (74)  | (75)   |
|  |  |  |
| (76)  | (77)  | (78)   |
|  |  |  |
| (79)  | (80)  | (81)   |
|  |  |  |
| (82)  | (83)  | (84)   |

**[0035]** Die Verbindungen gemäß Formel (1) können beispielsweise gemäß den in US 6,229,012, US 6,225,467 und WO 05/053055 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden. Allgemein eignen sich metallkatalysierte Kupplungsreaktionen zur Synthese der Verbindungen, insbesondere die Suzuki-Kupplung, wie im folgenden Schema 1 am Beispiel des Triazins dargestellt. So kann ein Fluoren, Spirobifluoren oder anderes heterocyclisches Derivat, welches jeweils mit einer Boronsäure oder einem Boronsäurederivat substituiert ist, unter Palladium-Katalyse mit der Gruppe Ar gekuppelt werden, welche für Verbindungen gemäß Formel (1) mit einer reaktiven Abgangsgruppe und für Verbindungen gemäß Formel (2) mit zwei reaktiven Abgangsgruppen

substituiert ist. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Halogene, insbesondere Chlor, Brom und Iod, Triflat oder Tosylat.

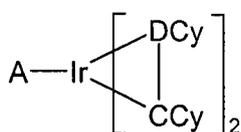
Schema 1:



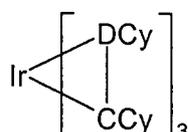
**[0036]** Wie oben beschrieben, werden die Verbindungen gemäß den Formeln (1) und (2) als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet.

**[0037]** Als phosphoreszierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenzemitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten.

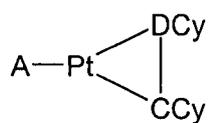
**[0038]** Besonders bevorzugte organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthalten als phosphoreszierenden Emitter mindestens eine Verbindung der Formeln (40) bis (43),



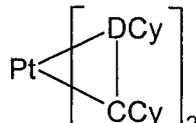
Formel (40)



Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)

wobei R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben für Formel (1) und (2) beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> tragen kann;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

**[0039]** Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R<sup>1</sup> auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

**[0040]** Beispiele der oben beschriebenen Emittier können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614 und WO 05/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

**[0041]** Außer Kathode, Anode und einer oder mehreren emittierenden Schichten kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Charge-Generation Lagern (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Lager) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen. Außerdem können Interlayers vorhanden sein, welche die Ladungsbalance im Device steuern. Weiterhin können die Schichten, insbesondere die Ladungstransportschichten, auch dotiert sein. Die Dotierung der Schichten kann für einen verbesserten Ladungstransport vorteilhaft sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss und die Wahl der Schichten immer von den verwendeten Verbindungen abhängt.

**[0042]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) und mindestens einen phosphoreszierenden Emittier enthält. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten 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 und die blaues und gelbes, orange oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2) und mindestens einen phosphoreszierenden Emittier enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013). Auch die Verwendung von mehr als drei emittierenden Schichten kann bevorzugt sein. Ebenso eignen sich für weiße Emission Emittier, welche breitbandige Emissionsbanden aufweisen und dadurch weiße Emission zeigen.

**[0043]** Die emittierende Schicht, welche die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) und dem phosphoreszierenden Emittier enthält, enthält bevorzugt zwischen 99 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 85 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) bezogen auf die Gesamtmischung aus Emittier und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 50 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 15 Vol.-% des phosphoreszierenden Emittiers bezogen auf die Gesamtmischung aus Emittier und Matrixmaterial.

**[0044]** Bevorzugt ist weiterhin auch die Verwendung mehrerer Matrixmaterialien als Mischung, wobei ein Matrixmaterial ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (1) oder (2). Die Verbindungen gemäß Formel (1) und Formel (2) haben überwiegend elektronentransportierende Eigenschaften durch die elektronenarmen Stickstoffheterocyklen Ar. Wenn eine Mischung aus zwei oder mehr Matrixmaterialien verwendet wird, ist daher eine weitere Komponente der Mischung bevorzugt eine lochtransportierende Verbindung. Bevorzugte lochleitende Matrixmaterialien sind Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl) oder die in WO 05/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 08/086851 offenbarten Carbazolderivate, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, und 9,9-Diarylfluorenderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008017591.9. Die Mischung der Matrixmaterialien kann auch mehr als zwei Matrixmaterialien enthalten. Es ist weiterhin auch möglich, das Matrixmaterial gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) als Mischung mit einem weiteren elektronentransportierenden Matrixmaterial zu verwenden. Bevorzugte weitere elektronentransportierende Matrixmaterialien sind Ketone, z. B. gemäß WO 04/093207, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 05/003253, Oligophenylene, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 07/137725, Silane, z. B. gemäß WO 05/111172, 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102008017591.9), Azaborole oder Boronester (z. B. gemäß WO 06/117052).

**[0045]** Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die

Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Es sei jedoch angemerkt, dass der Druck auch noch geringer sein kann, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

**[0046]** Bevorzugt ist ebenfalls 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 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).

**[0047]** Weiterhin bevorzugt ist 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), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen. Dabei können nicht nur Lösungen aus einzelnen Materialien aufgebracht werden, sondern auch Lösungen, die mehrere Verbindungen enthalten, beispielsweise Matrixmaterialien und Dotanden.

**[0048]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann auch als Hybridsystem hergestellt werden, indem eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, eine emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) und einen phosphoreszierenden Dotanden aus Lösung aufzubringen und darauf eine Lochblockierschicht und/oder eine Elektronentransportschicht im Vakuum aufzudampfen. Ebenso kann die emittierende Schicht enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) und einen phosphoreszierenden Dotanden im Vakuum aufgedampft werden und eine oder mehrere andere Schichten können aus Lösung aufgebracht werden.

**[0049]** Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Verbindungen gemäß Formel (1) oder (2) bzw. die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen angewandt werden.

**[0050]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen, enthaltend mindestens einen phosphoreszierenden Emittier und mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2).

**[0051]** Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) oder Formel (2) als Matrixmaterial für phosphoreszierende Emittier in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

**[0052]** Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf.
2. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verbesserte Lebensdauer auf.
3. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.
4. Die oben genannten verbesserten Eigenschaften der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen werden nicht nur mit tris-orthometallierten Metallkomplexen erhalten, sondern insbesondere auch mit Komplexen, welche noch einen Ketoketonat-Liganden, z. B. Acetylacetonat, enthalten. Matrixmaterialien gemäß dem Stand der Technik zeigen gerade für derartige Komplexe noch Verbesserungsbedarf in Bezug auf Effizienz, Lebensdauer und Betriebsspannung.

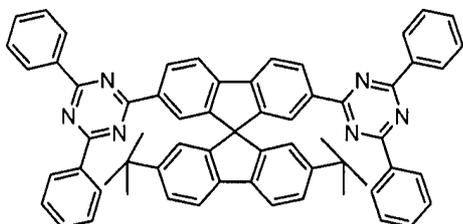
**[0053]** Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele genauer beschrieben, ohne sie dadurch einschränken zu wollen. Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden.

Beispiele:

**[0054]** Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmos-

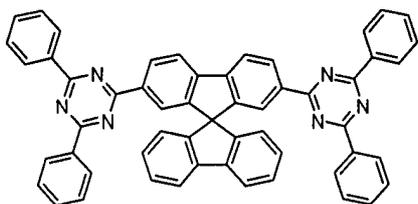
phäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte können von ALDRICH (Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-tert-butylphosphin, Palladium(II)acetat) bezogen werden. 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin kann analog zu EP 577559 dargestellt werden. 2',7'-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester kann nach WO 02/077060 und 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin nach US 5,438138 dargestellt werden. Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) kann analog zu WO 02/077060 dargestellt werden.

Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (TRIAZIN1)



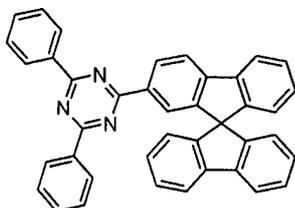
**[0055]** 28.4 g (50.0 mmol) 2',7'-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat werden in 500 mL Toulol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol und aus Dichlormethan/iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ( $p = 5 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 385^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Die Ausbeute beträgt 39.9 g (44.8 mmol), entsprechend 89.5% der Theorie.

Beispiel 2: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-spiro-9,9'-bifluoren (TRIAZIN2)



**[0056]** Die Synthese wird analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei der 2',7'-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) durch 22.8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 32.3 g (41.5 mmol), entsprechend 82.9% der Theorie.

Beispiel 3: Synthese von 2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TRIAZIN3)



a) Synthese von Spiro-9,9'-bifluoren-2-boronsäure

**[0057]** Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 71 g (180 mmol) 2-Brom-9-spiro-bifluoren in 950 ml Diethylether wird tropfenweise mit 73.7 ml (184 mmol) *n*-Buthyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min. bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, kühlt erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  und versetzt dann schnell mit einer Mischung von 26.4 ml (234 mmol) Trimethylborat in 50 ml Diethylether. Nach Erwärmen auf  $-10^\circ\text{C}$  wird mit 90 ml 2 N Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 200 ml *n*-Heptan aufgenommen, der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 63 g (170 mmol), 98% d. Th.; Reinheit: 98% nach  $^1\text{H-NMR}$ .

## b) Synthese von 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-spiro-9,9'-bifluoren

**[0058]** Die Synthese wird analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei der 2',7'-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) durch 28 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2-boronsäure ersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 38 g (41.5 mmol), entsprechend 95.0% der Theorie.

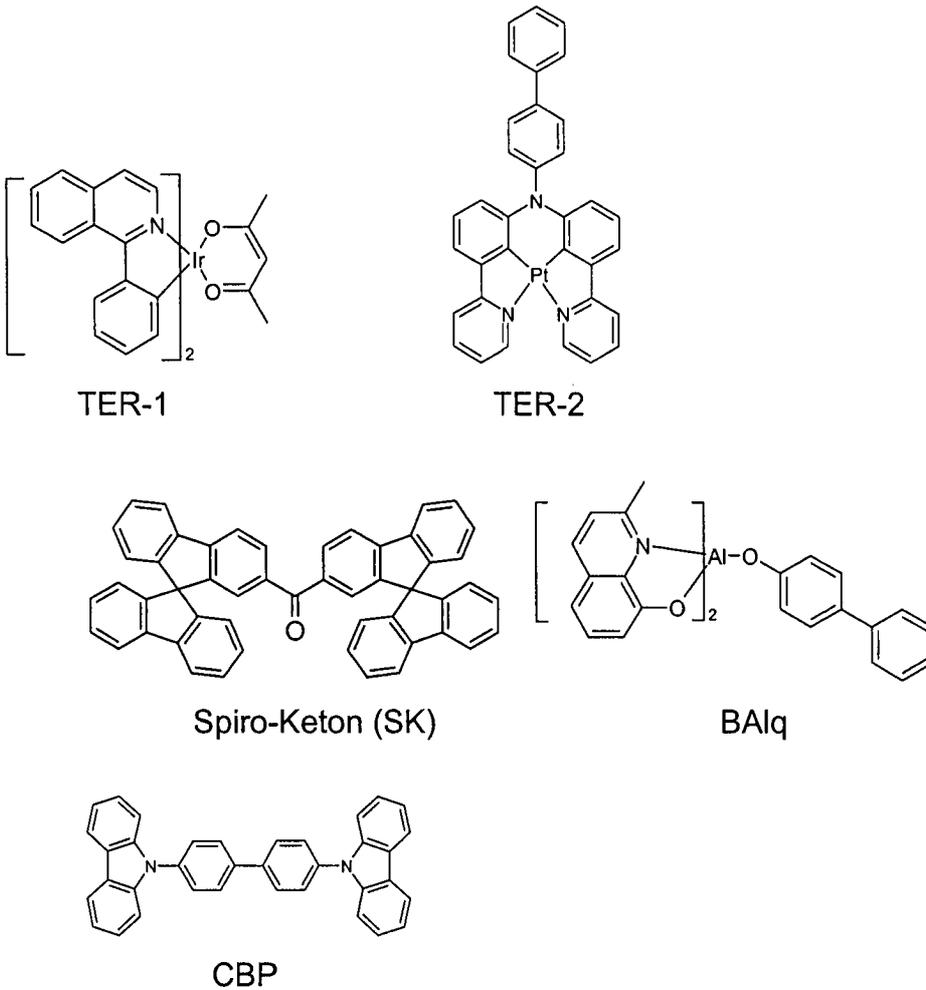
Beispiel 4: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Triazinverbindungen

**[0059]** Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in WO 05/003253 beschrieben, dargestellt werden. Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, der Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken sind zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

**[0060]** Beispiele 5–7 und 12 beschreiben Vergleichsstandards nach dem Stand der Technik, bei denen die Emissionsschicht aus dem Wirtsmaterial (bzw. Matrixmaterial) Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (SK) oder BALq oder einer 50:50 Mischung SK:CBP und verschiedenen Gastmaterialien (Dotanden) TER für rote Triplettemission besteht. Des Weiteren werden OLEDs, die die Fluorentriazinderivate bzw. Spirobifluorentriazinderivate als Wirtsmaterial enthalten, beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden die OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Lochinjektionsschicht (HIL) | 20 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-para-tolyl-amino)spiro-9,9'-bifluoren  |
| Lochtransportschicht (HTL)  | 20 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl).  |
| Emissionsschicht (EML)      | 40 nm Wirtsmaterial: Spiro-Keton (SK) (Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton) oder BALq (1,1'-Biphenyl-4'-oxy)bis(8-hydroxy-2-methylquinolinato)aluminium) oder SK und CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl) zu gleichen Anteilen gemischt als Vergleich oder erfindungsgemäße Verbindungen.<br>Dotand: 15 Vol.-% Dotierung;<br>Verbindungen siehe unten. |
| Lochblockierschicht (HBL)   | 10 nm SK (optional)  |
| Elektronenleiter (ETL)      | 20 nm AIQ <sub>3</sub><br>(Tris(chinolinato)aluminium(III)).   |
| Kathode                     | 1 nm LiF, darauf 100 nm Al.  |

**[0061]** Die Strukturen von TER-1, TER-2, SK, BALq, CBP sind der Übersichtlichkeit halber im Folgenden abgebildet.



**[0062]** Die verwendeten Triazine TRIAZIN2 und TRIAZIN3 haben die oben in Beispiel 2 und 3 abgebildeten Strukturen.

**[0063]** Diese noch nicht optimierten OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, die Betriebsspannung, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

**[0064]** Wie man Tabelle 1 entnehmen kann, zeigen Devices in den gemessenen Effizienzen, Spannungen und Lebensdauern ein überlegenes Verhalten gegenüber den Vergleichsdevices mit den Wirtsmaterialien SK oder BAiq. Des Weiteren ist in Tabelle 2 zu sehen, dass TRIAZIN2 und TRIAZIN3 sehr gut geeignet sind, um mit carbazolhaltigen Wirtsmaterialien (hier CBP) einen Mischwirt zu bilden.

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit TRIAZIN2 bzw. TRIAZIN3 in Kombination mit TER-1 bzw. TER-2 als Dotanden

| Bsp.     | EML (kein HBL) | Max. Eff. [cd/A] bei 1000 cd/m <sup>2</sup> | Spannung [V] bei 1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE (x, y) | Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m <sup>2</sup> |
|----------|----------------|---|---|------------|---|
| 5 Vergl. | SK:TER-1       | 5.6   | 4.9                                     | 0.69/0.31  | 3000  |
| 6 Vergl. | BAIq:TER-1     | 7.0   | 6.2                                     | 0.69/0.31  | 8500  |
| 7 Vergl. | SK:TER-2       | 6.8   | 5.6                                     | 0.66/0.33  | 14000   |
| 8        | TRIAZIN2:TER-1 | 7.5   | 4.8                                     | 0.68/0.32  | 18000   |
| 9        | TRIAZIN3:TER-1 | 7.2   | 5.0                                     | 0.69/0.31  | 14000   |
| 10       | TRIAZIN2:TER-2 | 9.8   | 6.5                                     | 0.66/0.33  | 21000   |
| 11       | TRIAZIN3:TER-2 | 9.0   | 6.5                                     | 0.66/0.33  | 18000   |

Tabelle 2: Device-Ergebnisse mit TRIAZIN2 bzw. TRIAZIN3 in Kombination mit CBP und mit TER-1 bzw. TER-2 als Dotanden

| Bsp.      | EML (mit HBL)      | Max. Eff. [cd/A] bei 1000 cd/m <sup>2</sup> | Spannung [V] bei 1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE (x, y) | Lebensdauer [h], Anfangshelligkeit 1000 cd/m <sup>2</sup> |
|-----------|--------------------|---|---|------------|---|
| 12 Vergl. | SK:CBP:TER-1       | 7.2   | 5.2                                     | 0.68/0.32  | 7000  |
| 13        | TRIAZIN2:CBP:TER-1 | 8.0   | 4.7                                     | 0.68/0.32  | 25000   |
| 14        | TRIAZIN3:CBP:TER-1 | 8.1   | 5.2                                     | 0.68/0.32  | 15000   |

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

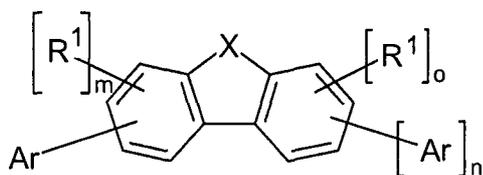
- US 4539507 [0002]
- US 5151629 [0002]
- EP 0676461 [0002]
- WO 98/27136 [0002]
- WO 04/093207 [0005, 0044]
- WO 05/003253 [0005, 0044, 0059]
- US 6229012 [0009, 0035]
- US 6225467 [0009, 0035]
- WO 05/053055 [0010, 0035]
- WO 00/70655 [0040]
- WO 01/41512 [0040]
- WO 02/02714 [0040]
- WO 02/15645 [0040]
- EP 1191613 [0040]
- EP 1191612 [0040]
- EP 1191614 [0040]
- WO 05/033244 [0040]
- WO 05/011013 [0042]
- WO 05/039246 [0044]
- US 2005/0069729 [0044]
- JP 2004/288381 [0044]
- EP 1205527 [0044]
- WO 08/086851 [0044]
- EP 1617710 [0044]
- EP 1617711 [0044]
- EP 1731584 [0044]
- JP 2005/347160 [0044]
- WO 07/137725 [0044, 0044]
- DE 102008017591 [0044, 0044]
- WO 05/111172 [0044]
- WO 06/117052 [0044]
- EP 577559 [0054]
- WO 02/077060 [0054, 0054]
- US 5438138 [0054]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

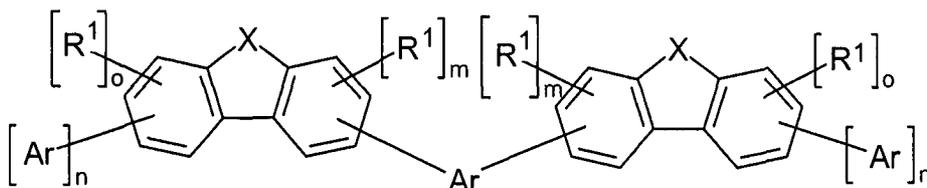
- IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer [0041]
- M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301 [0046]

## Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend in mindestens einer emittierenden Schicht  
 (A) mindestens eine phosphoreszierende Verbindung, und  
 (B) mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder Formel (2),



Formel (1)

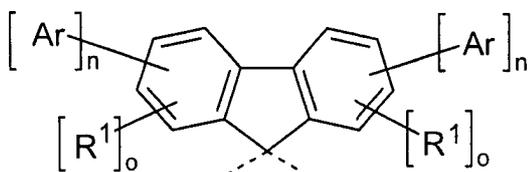


Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Heteroarylgruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Triazin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyridin, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Oxadiazol oder Thiazol, welche jeweils mit einer oder mehreren Gruppen  $R^1$  substituiert sein kann;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Gruppe gemäß Formel (3), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung an die beiden Benzolringe andeutet:



Formel (3)

oder X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus  $B(R^1)$ ,  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $C=C(R^1)_2$ , O, S,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$  und  $P(O)R^1$ ;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, CHO,  $N(Ar^1)_2$ ,  $C(=O)Ar^1$ ,  $P(=O)(Ar^1)_2$ ,  $S(=O)Ar^1$ ,  $S(=O)_2Ar^1$ ,  $CR^2=CR^2Ar^1$ , CN,  $NO_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(OR^2)_2$ ,  $B(R^2)_2$ ,  $B(N(R^2)_2)_2$ ,  $OSO_2R^2$ , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $R^2C=CR^2$ ,  $C=C$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $Ge(R^2)_2$ ,  $Sn(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ , SO,  $SO_2$ ,  $NR^2$ , O, S oder  $CONR^2$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder  $NO_2$  ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste  $R^2$  substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten  $R^1$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

$Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste  $Ar^1$ , welche an dasselbe Stickstoff-, Phosphor- oder Boratom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus  $B(R^2)$ ,  $C(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $C=C(R^2)_2$ , O, S,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^2)$ ,  $P(R^2)$  und  $P(=O)R^2$ , miteinander verknüpft sein;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten  $R^2$  auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

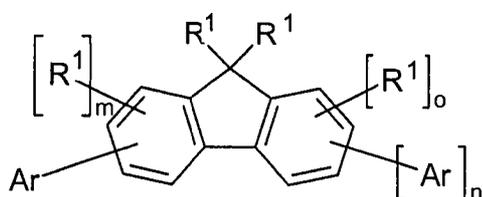
ches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

n ist 0 oder 1;

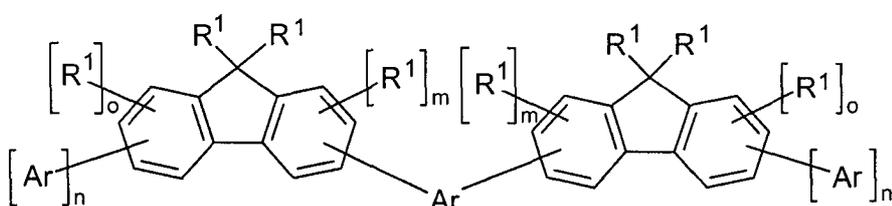
m ist 0, 1, 2 oder 3;

o ist 0, 1, 2, 3 oder 4, wenn n = 0 ist und ist 0, 1, 2 oder 3, wenn n = 1 ist.

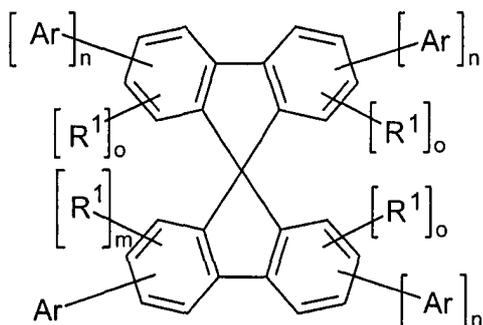
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) Fluorenderivate gemäß Formel (4) oder Formel (5) oder Spirobifluorenderivate gemäß Formel (6) oder Formel (7) darstellen,



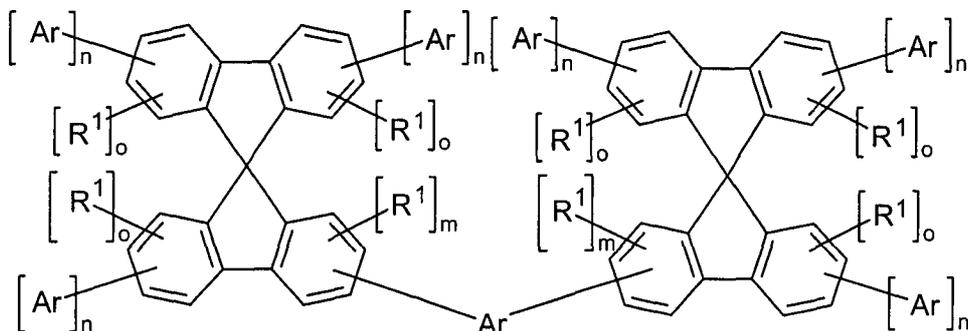
Formel (4)



Formel (5)



Formel (6)

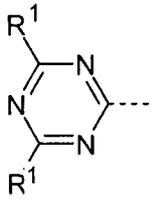


Formel (7)

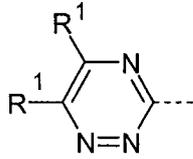
wobei die verwendeten Symbole und Indizes dieselben Bedeutungen haben, wie in Anspruch 1 beschrieben.

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die monovalente Gruppe Ar ausgewählt ist aus den Gruppen gemäß den Formeln (8) bis (20), wobei die gestrichelte Bindung jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. an das entsprechende heterocyclische Derivat andeutet und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben, und

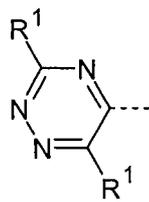
dass die bivalente Gruppe Ar in Verbindungen der Formel (2), (5) und (7) ausgewählt ist aus den Gruppen gemäß den Formeln (21) bis (28), wobei die gestrichelten Bindungen jeweils die Bindung der Gruppe an das Fluoren bzw. das Spirobifluoren bzw. an das entsprechende heterocyclische Derivat andeuten und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben:



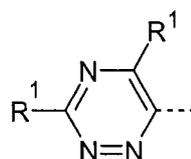
Formel (8)



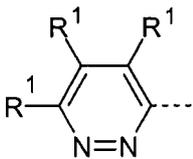
Formel (9)



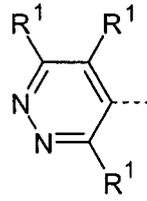
Formel (10)



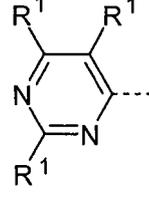
Formel (11)



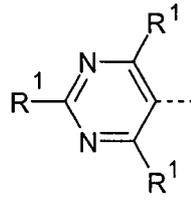
Formel (12)



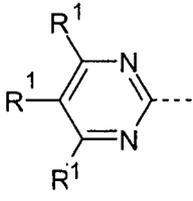
Formel (13)



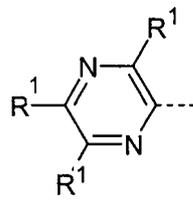
Formel (14)



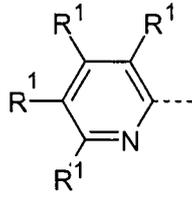
Formel (15)



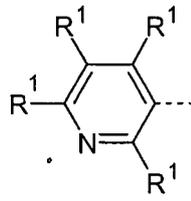
Formel (16)



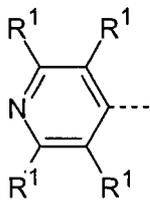
Formel (17)



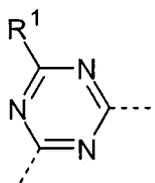
Formel (18)



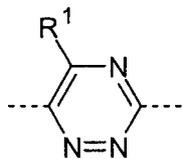
Formel (19)



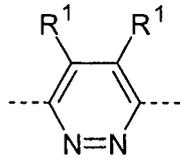
Formel (20)



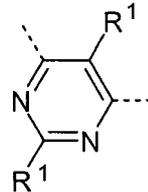
Formel (21)



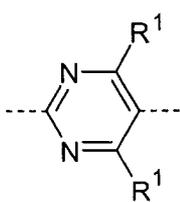
Formel (22)



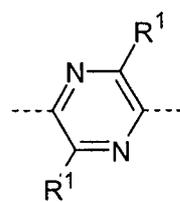
Formel (23)



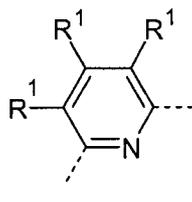
Formel (24)



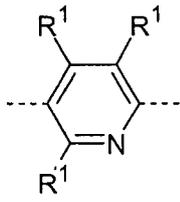
Formel (25)



Formel (26)



Formel (27)

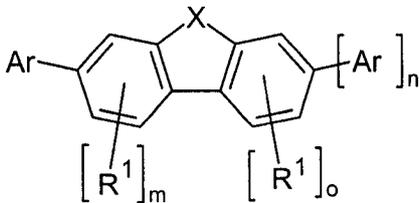


Formel (28)

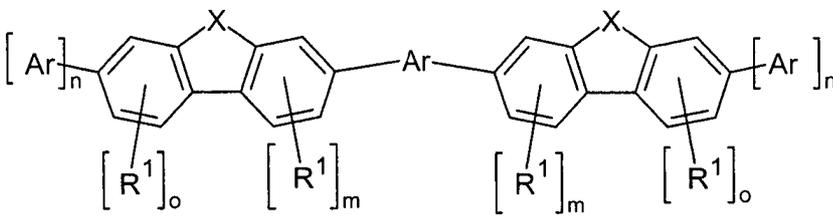
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass der Rest

R<sup>1</sup>, welcher an die Gruppen der Formeln (8) bis (28) gebunden ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für H, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup> substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder ein für aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R<sup>2</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme steht.

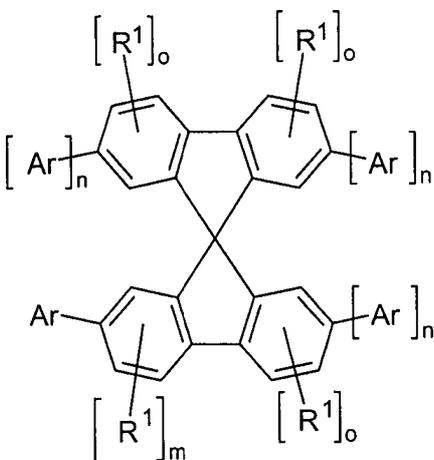
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1), (2) bzw. (4) bis (5) ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß den Formeln (29) bis (32),



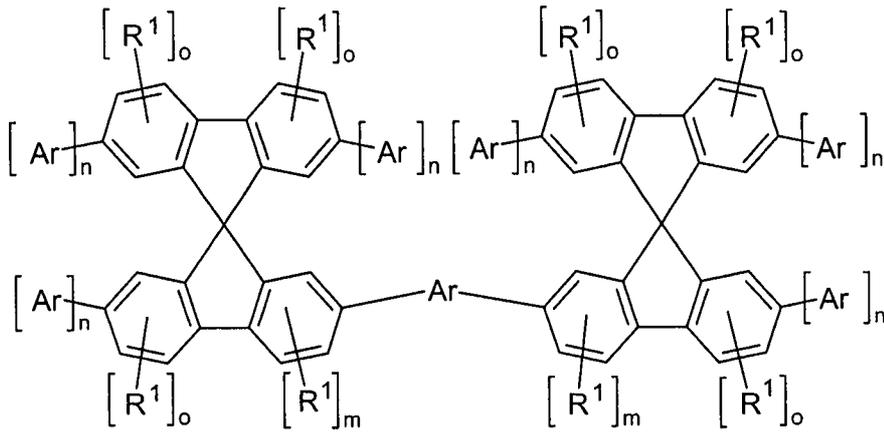
Formel (29)



Formel (30)



Formel (31)

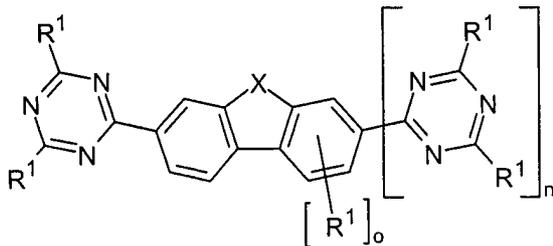


Formel (32)

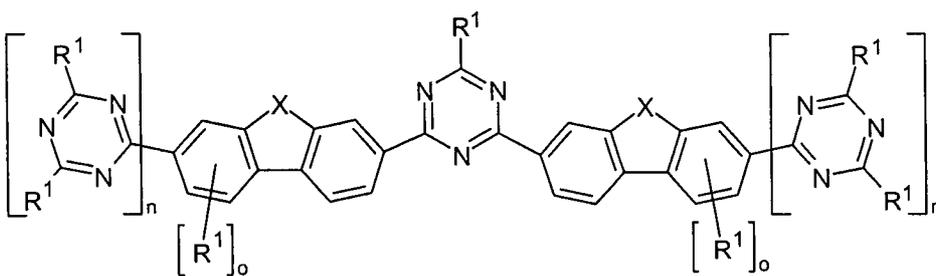
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben und wobei für  $n = 0$  in der entsprechenden Position auch ein Substituent  $R^1$  gebunden sein kann.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Index  $m = 0$  ist und dass an jedem Benzolring die Summe der Indizes  $n + o = 0$  oder 1 ist.

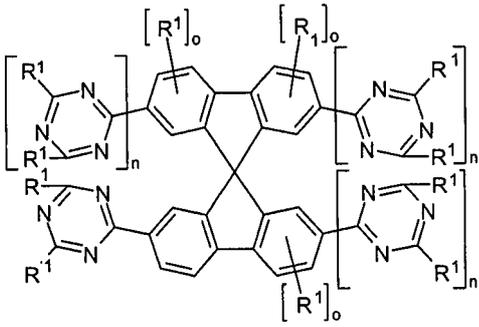
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (2) ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß Formel (33) bis (36),



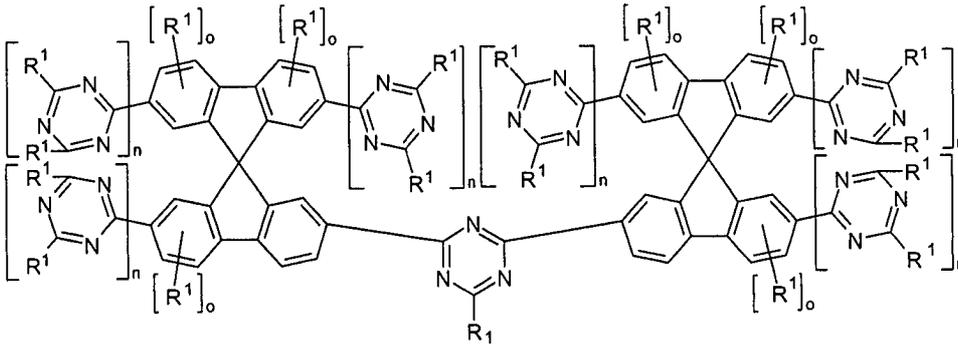
Formel (33)



Formel (34)



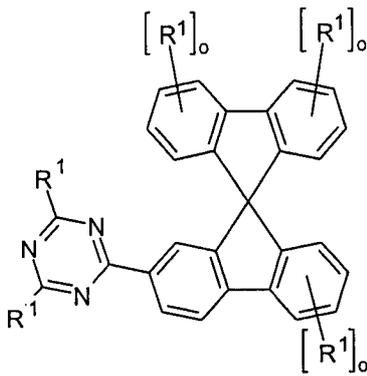
Formel (35)



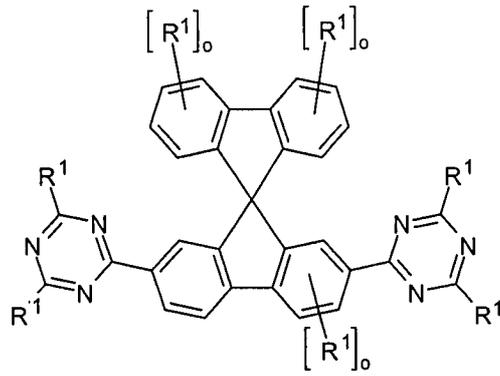
Formel (36)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und weiterhin gilt, dass an jedem Benzolring  $n + o = 0$  oder  $1$  ist und wobei der Rest  $R^1$  für  $n = 0$  und  $o = 1$  an jeder beliebigen freien Stelle des Benzolrings gebunden sein kann.

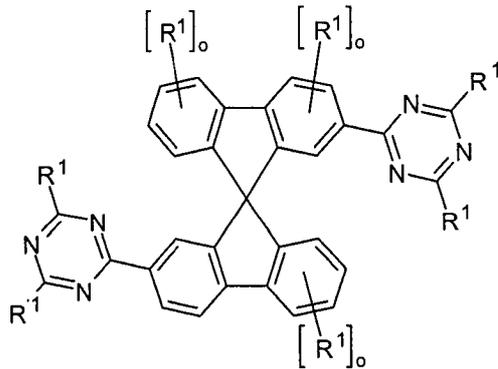
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formeln (35) ausgewählt sind aus Verbindungen gemäß Formel (37), (38) und (39),



Formel (37)



Formel (38)

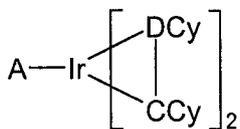


Formel (39)

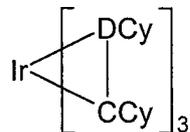
wobei die verwendeten Symbole die oben genannten Bedeutungen haben und o gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für 0 oder 1 steht.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphoreszierende Verbindung eine Verbindung ist, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält, insbesondere eine Verbindung, die Iridium oder Platin enthält.

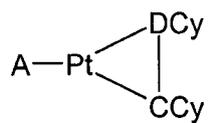
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die phosphoreszierende Verbindung ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln (40) bis (43),



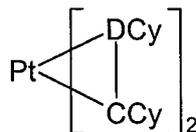
Formel (40)



Formel (41)



Formel (42)



Formel (43)

wobei R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die weiteren verwendeten Symbole gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische

Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten  $R^1$  tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden; CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten  $R^1$  tragen kann; A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizähnig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie außer Anode, Kathode und mindestens einer emittierenden Schicht weitere Schichten enthält, ausgewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Charge-Generation Lagers, Interlayers und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen, wobei die Schichten jeweils auch dotiert sein können

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die emittierende Schicht außer der phosphoreszierenden Verbindung und der Verbindung gemäß Formel (1) oder (2) noch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthält, insbesondere lochtransportierende Verbindungen, bevorzugt ausgewählt aus Triarylaminen, Carbazolderivaten, Azacarbazolen und bipolaren Matrixmaterialien.

13. Verfahren zur Herstellung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren, mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren, mit Hilfe einer Trägergassublimation, mit dem OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, aus Lösung oder mit einem Druckverfahren hergestellt werden.

14. Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) und (2), wie in Anspruch 1 definiert, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Verbindungen in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

15. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) oder (2), wie in Anspruch 1 definiert, und mindestens eine phosphoreszierende Verbindung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen