

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534102

(P2004-534102A)

(43) 公表日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 5/06</b>	C O 7 F 5/06 D	3 K O O 7
<b>C07D 231/08</b>	C O 7 D 231/08	4 H O 4 8
<b>C09K 11/06</b>	C O 9 K 11/06 6 6 O	
<b>H05B 33/14</b>	H O 5 B 33/14 B	
<b>H05B 33/22</b>	H O 5 B 33/22 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 73 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-512332 (P2003-512332)	(71) 出願人	501348210
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日 (2002.7.9)		エラムーティー リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月7日 (2004.1.7)		イギリス国, エンフィールド EN 3 7
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/003163		X U, モリソン アベニュー, イノヴァ
(87) 国際公開番号	W02003/006573		パーク 11-20, L B I C
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)	(74) 代理人	100074099
(31) 優先権主張番号	0116644.6		弁理士 大菅 義之
(32) 優先日	平成13年7月9日 (2001.7.9)	(72) 発明者	カサーガマナザン, プーパティ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		イギリス国, ノース ハロー HA 2 7
			NN, ランカスター ロード 1, ザ リ
			トル ランカスター ハウス
		(72) 発明者	ガネシャムルガン, サブラマニウム
			イギリス国, ロンドン SE 5 O E N,
			キャンパーウェル ロード 56, クラブ
			ランド メソジスト ホステル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセント材料及び素子

(57) 【要約】

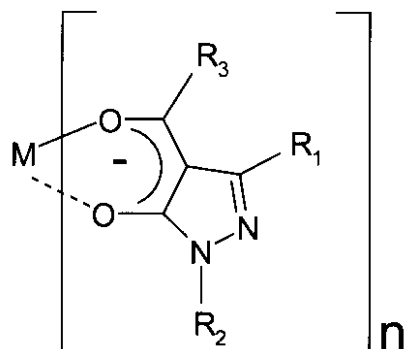
【目的】エレクトロルミネセント材料は、置換されたピラゾール - 5 - o n e の金属錯体、好ましくは、アルミニウム錯体である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の式を有するエレクトロルミネセント化合物。

## 【化 1】



(I)

10

Mは、希土類、遷移金属、ランタニド、またはアクチニド以外の金属である。nはMの原子価である。同一または相違する $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は、水素、ヒドロカルボニル基、置換された及び置換されていない脂肪族、置換された及び置換されていない芳香族、ヘテロ環、及び多環式の環構造、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボン、フッ素等のハロゲン、またはチオフェニル基、またはニトリルから選択される。 $R_1$ と $R_3$ は、また、環構造を形成することもできるし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ は、例えば、スチレンなどのモノマーで共重合することもできる。

20

## 【請求項 2】

Mがアルミニウムであり、 $R_3$ がフェニル又は置換されたフェニル基である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

(i) 第 1 の電極と、(ii) 式 (I) の錯体の層から構成されるエレクトロルミネセント層と、及び (iii) 第 2 の電極と、から構成されるエレクトロルミネセント素子。

30

## 【請求項 4】

Mがアルミニウムであり、 $R_3$ がフェニル又は置換されたフェニル基である請求項 3 に記載のエレクトロルミネセント素子。

## 【請求項 5】

$R_3$ が、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又は $(CH_2)(CH_3)_3$ 等のペンチル基である請求項 3 に記載のエレクトロルミネセント素子。

## 【請求項 6】

前記第 1 の電極と前記エレクトロルミネセント錯体の層との間に正孔輸送材料の層がある請求項 3 ~ 5 のうちいずれか 1 項に記載の素子。

## 【請求項 7】

前記第 2 の電極と前記エレクトロルミネセント錯体の層との間に電子輸送材料の層がある請求項 3 ~ 6 のうちいずれか 1 項に記載の素子。

40

## 【請求項 8】

(i) 第 1 の電極、(ii) 正孔輸送材料の層、(iii) 一般式 (I) の錯体から構成されるエレクトロルミネセント層、この中にある (iv) 電子輸送材料の層、及び (v) 第 2 の電極を備えるエレクトロルミネセント素子。

## 【請求項 9】

前記正孔輸送材料が芳香族アミノ錯体である請求項 8 に記載のエレクトロルミネセント素子。

## 【請求項 10】

50

前記正孔輸送材料が、ポリ（ビニルカルバゾール）、N，N'-ジフェニルN，N'-ビス（3-メチルフェニル）-1，1'-ジフェニル-4，4'-ジアミノ（TPD）、ポリアニリン、または置換されたポリアニリンから形成される請求項9に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項11】

この中で、すなわち図面のうち図1～5に中にあるように、前記正孔輸送層は式（II）または（III）を有している請求項9に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項12】

この中で詳述したように、前記正孔輸送層は共役ポリマーである請求項9に記載のエレクトロルミネセント素子。

10

【請求項13】

前記正孔輸送層は、ポリ（p-フェニレンビニレン）-PPV及びPPVを含む共重合体、ポリ（2，5ジアルコキシフェニレンビニレン）、ポリ（2-メトキシ-5-（2-メトキシペンチロキシ-1，4-フェニレンビニレン）、ポリ（2-メトキシペンチロキシ）-1，4-フェニレンビニレン）、ポリ（2-メトキシ-5-（2-ドデシロキシ-1，4-フェニレンビニレン）、及び長鎖が可溶性アルコキシ基であるアルコキシ基と、ポリフルオレン及びオリゴフルオレンと、ポリフェニレン及びオリゴフェニレンと、ポリアントラセン及びオリゴアントラセン、ポリチオフエンとオリゴチオフエンのうち少なくとも1つを有する他のポリ（2，5ジアルコキシフェニレンビニレン）から選択される請求項12に記載のエレクトロルミネセント素子。

20

【請求項14】

前記正孔輸送材料と発光金属化合物を、該発光金属化合物95～5%に対して該正孔輸送材料5%～95%の割合で1つの層を形成するために混合する請求項8～13のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項15】

この中で、すなわち図面のうち図6又は7に中にあるように、前記電子輸送層は金属キノレート、アルミニウム、又はスカンジウムジベンゾイルメタンである請求項8～14のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項16】

前記金属キノレートは、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、マグネシウム、又はアルミニウムキノレートである請求項15に記載のエレクトロルミネセント素子。

30

【請求項17】

前記電子輸送材料と前記発光金属化合物を、該発光金属化合物95～5%に対して電子輸送材料5%～95%の割合で1つの層を形成するために混合する請求項8～16のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項18】

陽極及び/又は陰極は、結晶構造シリコン基質であり、該基質の表面は、電極の析出に優先した平らな表面、又はエレクトロルミネセント化合物を生成するために研磨したり、又は滑らかにする請求項8～17のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

40

【請求項19】

陽極及び/又は陰極は、非平坦化シリコン基質上に形成される請求項8～17のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

【請求項20】

前記第1の電極に銅フタロシアニン層があり、前記第2の電極にフッ化リチウムがある請求項3～19のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセント素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロルミネセント材料、及びエレクトロルミネセント材料を組み込んだ

50

素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電流を流すと発光する材料はよく知られており、幅広くディスプレイに応用されている。液晶素子と無機半導体系に基づいた素子は、広く使用されている。しかしながら、高エネルギーの消費、高い製造コスト、低い数量効率、及びフラットパネルディスプレイの製造することができないという不利点を抱えている。

【0003】

有機ポリマーは、エレクトロルミネセント素子において利用できると提案されている。しかし、純粋色を取得することができず、エレクトロルミネセント素子を作るには高額であり、相対的に効果が低い。

【0004】

提案された別の化合物はアルミニウムキノレートであるが、これは、各種の色を取得するために使用されるドーパントが必要であり、相対的に効果は低い。

特許出願W O 9 8 / 5 8 0 3 7には、特性が改善され、よりよい結果が得られたエレクトロルミネセント素子で使用する各種のランタニド錯体が記載されている。特許出願P C T / G B 9 8 / 0 1 7 7 3、P C T / G B 9 9 / 0 3 6 1 9、P C T / G B 9 9 / 0 4 0 3 0、P C T / G B 9 9 / 0 4 0 2 4、P C T / G B 9 9 / 0 4 0 2 8、P C T / G B 0 0 / 0 0 2 6 8には、希土類キノレートを用いたエレクトロルミネセント錯体、その構造、及びその素子が記載されている。

【0005】

従来、エレクトロルミネセント金属錯体は、希土類、遷移金属、ランタニド、またはアクチニドに基づくものか、またはアルミニウムキノレート等のキノレートを有していた。

【発明の開示】

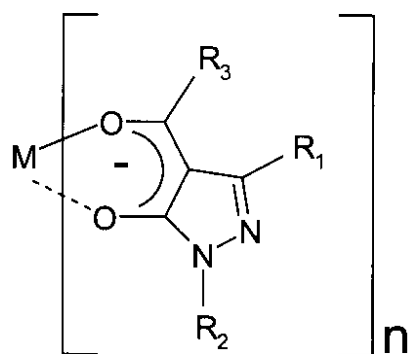
【0006】

我々は、今回、土類、遷移金属、ランタニド、またはアクチニドを含まないエレクトロルミネセント材料を発明した。

本発明によれば、以下の式で表されるエレクトロルミネセント化合物を提供する。

【0007】

【化2】



(I)

【0008】

この式でMは、希土類、遷移金属、ランタニド、またはアクチニド以外の金属である。nはMの原子価である。同一または相違するR1、R2、及びR3は、水素や、ヒドロカルボニル基、置換された及び置換されていない脂肪族基や、置換された及び置換されていない芳香族、ヘテロ環、及び多環式の環構造や、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボンや、フッ素等のハロゲンや、またはチオフェニル基、またはニトリルから選択される。R1とR3は、また、環構造を形成することもできるし、R1、R2、及びR3は、例えば、

スチレンなどのモノマーで共重合することもできる。

【0009】

本発明は、また、(i)第1の電極と、(ii)式(I)の錯体の層から構成されるエレクトロルミネセント層と、及び(iii)第2の電極と、から構成されるエレクトロルミネセント素子を提供する。

【0010】

$R_1$ 、及び/または $R_2$ 、及び/または $R_3$ の例として、脂肪族、芳香族、及びヘテロ環アルコキシ、アリロキシ及びカルボキシ基、置換された及び置換されていないフェニル、フルオロフェニル、ピフェニル、フェナントレン、アントラセン、ナフチル及びフルオレン基、 $t$ -ブチル等のアルキル基、カルバゾール等のヘテロ環基がある。

10

【0011】

$R_1$ と $R_2$ は、 $Ph_1$ と $Ph_2$ とすることもでき、 $Ph_1$ と $Ph_2$ のうち少なくとも1つは置換されたまたは置換されていない芳香族化合物であることが好ましく、他の部分は水素と、置換された及び置換されていない脂肪族基等の置換された及び置換されていないヒドロカルボニル基と、置換された及び置換されていない芳香環やヘテロ環や多環式の環構造と、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボンと、フッ素等のハロゲンから選択され、置換された及び置換されていない溶解した芳香環やヘテロ環や多環の環構造であり、例えば、スチレン、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボンと、フッ素等のハロゲンとのモノマーで共重合することもできる。例として、脂肪族、芳香族、及びヘテロ環アルコキシや、アリロキシ及びカルボキシ基、置換された及び置換されたフェニル、フルオロフェニル、ピフェニル、フェナントレン、アントラセン、ナフチル及びフルオレン基、 $t$ -ブチル等のアルキル基、カルバゾール等のヘテロ環がある。好ましい官能基はメチルである。

20

【0012】

$R_3$ の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $(CH_2)(CH_3)_3$ 等のペンチル等のC1からC5までのアルキル基、及びフェニル基である。

Mは、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、銀、金、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、オスミウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、カドミウム、ニッケル、クロム、及び電流が流れたときに発光する第1族や第2族、第3族遷移金属等の非希土類金属から選択される金属化合物である。

30

【0013】

Mがカリウムまたはパラジウムの場合、錯体は非化学量論的、すなわち式 $M_xL_y$ となる。ここで、Mは金属であり、Lは有機配位子である。化学量論的な錯体では、 $x$ は1であり、 $y$ は金属の原子価状態となる。非化学量論的な錯体では、 $x$ と $y$ は異なる値をとり、例えば、 $x$ は2で、 $y$ は3となる。ある種の結合された構造や重合体の構造が形成され、及び/または、金属は原子価状態が1より大きくなることもできる。

【0014】

好ましい金属は、アルミニウムであり、 $R_3$ は好ましくは、フェニル、または置換されたフェニル基である。

40

好ましくは、透過基質上に析出した正孔輸送層があり、エレクトロルミネセント材料は正孔輸送層上に析出している。正孔輸送層は、正孔を輸送し、電子をブロックする役目を果たす。そうして、電子がホールと再結合しないように電子が電極へ移動するのを阻害する。したがって、キャリアの再結合は発光層で主に行われる。

【0015】

正孔輸送層は、ポリマーエレクトロルミネセント素子に基づく小さな分子や希土類金属錯体に基づくエレクトロルミネセント素子で使用され、また膜形成において知られているどのような正孔輸送材料でも使用することができる。

【0016】

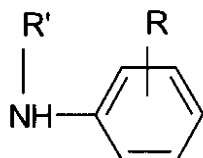
50

正孔輸送層はポリマーエレクトロルミネセント素子で使用され、膜形成で知られているあらゆる正孔輸送材料を使用することができる。

ポリ(ビニルカルバゾール)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン(TPD)、アミノで置換された芳香族化合物、ポリアニリン、置換されたポリアニリン、ポリチオフェン、置換されたポリチオフェン、ポリシラン等の置換されていない又は置換されたポリマー等の芳香族アミン錯体の膜から正孔輸送層を作ることができる。ポリアニリンの一例としては、次のポリマーがある。

【0017】

【化3】



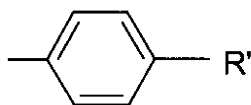
(II)

【0018】

この式でRは、オルト位またはメタ位にあり、水素、C1 - 18アルキル、C1 - 6アルコキシ、アミノ、クロロ、ブロモ、水酸基、等の官能基である。

【0019】

【化4】



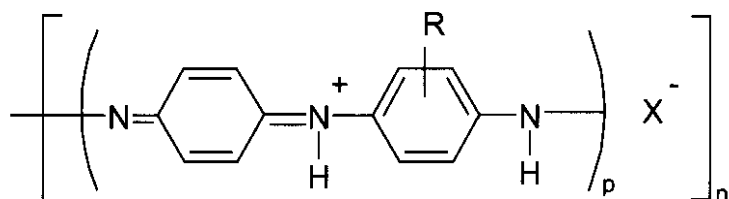
【0020】

Rはアルキルまたはアリルであり、R'は上記の式(I)のほかに少なくとも1つが水素、C1 - 6アルキル、またはアリルである。

本発明において使用されるポリアニリンは次のような一般的な式を有する。

【0021】

【化5】



(III)

【0022】

pは1から10であり、nは1から20であり、Rは上記で定義したものと同様である。Xは、アニオン、好ましくはCl、Br、SO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、アリルスルホネート、アレーンジカルボキシレート、ポリスチレンスルホネート、ポリアクリレート、アルキルスルホネート、ビニルスルホネート、ビニルベンゼン、スルホネート、セルローススルホネート、カンファースルホネート、セルローススルファイト、またはペルフルオリネイテッドポリアニオンから選択される。

【0023】

アリルスルホネートの例としては、p - トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、9 , 10 - アントラキノン - スルホネート、及び、アントラセンスルホネートである。アレージカルボキシレートの例としては、フタレートであり、アレニカルボキシレートの例としては、安息香酸塩である。

【 0 0 2 4 】

我々は、ポリアニリン等のアミノで置換された芳香族化合物の置換されていない又は置換されたポリマーのプロトン化されたポリマーは、蒸発させるのが難しく、もしくは不可能であるということが分かった。しかしながら、我々は、驚くべきことに、アミノで置換された芳香族化合物の置換されていないまたは置換されたポリマーが脱プロトン化されれば、蒸発させることが容易になる、つまり、ポリマーを蒸発することができることが分かった。

10

【 0 0 2 5 】

アミノで置換された芳香族化合物の置換されていない又は置換されたポリマーの脱プロトン化された蒸発可能なポリマーを使用するのが好ましい。アミノで置換された芳香族化合物の脱プロトン化された置換されていない又は置換されたポリマーは、水酸化アンモニウム等のアルカリや、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物で処理することによりポリマーを脱プロトン化することによって形成される。

【 0 0 2 6 】

プロトン化の程度は、ポリアニリンをプロトン化したり脱プロトン化することで制御することができる。ポリアニリンの合成方法は、論文 A . G . Mac Diarmid and A . F . Epstein , Faraday Discussions , Chem Soc . 88 P 319 1989 に記載されている。

20

【 0 0 2 7 】

ポリアニリンの伝導率は、例えばプロトン化の程度が 40 - 60 %、例えば約 50 % の場合には最大の伝導率でのプロトン化の程度に依存している。

ポリマーは、じっくりと十分に脱プロトン化されるのが好ましい。

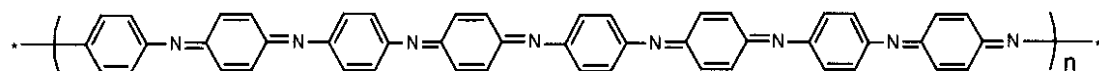
【 0 0 2 8 】

ポリアニリンは、例えば p が 4、つまり 8 量体を形成する。

【 0 0 2 9 】

【 化 6 】

30



【 0 0 3 0 】

ポリアニリンは  $1 \times 10^{-1}$  Siemen  $\text{cm}^{-1}$  以上のオーダの伝導率を有する。

芳香環は、エチル基等の C 1 から C 20 までのアルキル基によって置換されていなくてもよいし、置換されていてもよい。

【 0 0 3 1 】

ポリアニリンはアニリンの共重合体でもよく、好ましい共重合体は o - アニシジン、m - スルファニク酸、または o - アミノフェノールを有するアニリン、または o - アミノフェノール、o - エチルアニリン、o - フェニレン、ジアミンを有する o - トルイジン、またはアミノアントラセンを有する o - トルイジンの共重合体である。

40

【 0 0 3 2 】

使用可能なアミノで置換された芳香族化合物のポリマーは、置換されたまたは置換されていないポリアミノナフタレン、ポリアミノアントラセン、ポリアミノフェナントレン等とその他の凝縮されたポリ芳香族化合物を含んでいる。ポリアミノアントラセンとそれらの製造方法は米国特許第 6 , 153 , 726 号に記載されている。芳香環は、置換されていなくてもよいし、上記で定義した R 基により置換されていても良い。

【 0 0 3 3 】

50

ポリアニリンは、例えば、真空蒸発、回転塗布法、化学析出、直接電析等の従来の方法により第1の電極上に析出させることができる。ポリアニリン層の厚さは、層が伝導性及び透過性のため、20 nmから200 nmであるのが好ましい。ポリアニリンがドーブしてもよいし、しなくてもよい。ポリアニリンがドーブされると、溶媒に溶解でき、膜として析出する。ポリアニリンがアンドーブされると、固体となり、例えば真空蒸発により昇華することで析出する。

#### 【0034】

他のいくつかの正孔輸送材料の構造式は、図1, 2, 3, 4, 及び5に示す。図面のR、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は同じでもよいし異なっても良く、水素、置換された又は未置換の脂肪族基等の置換された又は置換されていないヒドロカルボニル基、置換された又は置換されていない芳香族やヘテロ環や多環式の環構造、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボン、フッ素等のハロゲン、又はチオフェニル基から選択される。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は、また、置換された又は置換されていない縮合した芳香族環やヘテロ環や多環式の環構造を形成し、モノマー、例えば、スチレンで共重合することができる。XはSe、S、またはOであり、Yは水素、置換された又は置換されていないヒドロカルボニル基、置換された又は置換されていない芳香族環やヘテロ環や多環式の環構造、フッ素、トリフルオリルメチル基等のフルオロカーボン、フッ素等のハロゲン、チオフェニル基、またはニトリルである。

10

#### 【0035】

R<sub>1</sub>、及び/又はR<sub>2</sub>、及び/又はR<sub>3</sub>の例として、脂肪族や芳香族やヘテロ環のアルコキシ基、アリロキシ及びカルボキシ基、置換された又は置換されたフェニル、フルオロフェニル、ピフェニル、フェナントレン、アントラセン、ナフチル及びフルオレン基、t-ブチル等のアルキル基、カルバゾール等のヘテロ環基が含まれる。

20

#### 【0036】

正孔輸送材料は、正孔輸送化合物95%から5%に対して、エレクトロルミネセント材料5%から95%の割合で任意にエレクトロルミネセント材料を混合させる。

使用可能な他の正孔輸送材料は、共役ポリマーである。

#### 【0037】

米国特許第5807627号は、エレクトロルミネセント層に共役ポリマーのあるエレクトロルミネセント素子を開示している。言及されている共役ポリマーは、主鎖が鎖の長さに沿って拡張した分子軌道を有して十分に共役しているか、又は実質的に共役しているかのいずれかであるポリマーとして定義される。しかし、主鎖に沿ってランダムまたは規則的に共役を阻害する阻害剤を使っている。それらは、ホモポリマーまたは共重合体とすることもできる。

30

#### 【0038】

使用する共役ポリマーは、米国特許第5807627号、PCT/WO90/13148、及びPCT/WO92/03490で開示されたり、言及された共役ポリマーのいずれでもよい。

#### 【0039】

開示された共役ポリマーは、ポリ(p-フェニレンビニレン)-PPV及びPPVを含む共重合体である。他の好ましいポリマーは、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メトキシペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(2-ドデシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、及び長鎖が可溶性アルコキシ基であるアルコキシ基と、ポリフルオレン及びオリゴフルオレンと、ポリフェニレン及びオリゴフェニレンと、ポリアントラセン及びオリゴアントラセン、ポリチオフェンとオリゴチオフェンのうち少なくとも1つを有する他のポリ(2,5ジアルコキシフェニレンビニレン)等のポリ(2,5ジアルコキシフェニレンビニレン)である。

40

#### 【0040】

PPVでは、フェニレン環は、例えば、アルキル基、好ましくはメチルと、アルコキシ基

50



、好ましくはメトキシ又はエトキシとからそれぞれ独立に選択される１つ以上の置換基を任意に運ぶ。

【００４１】

その置換誘導体を含むどんなポリ（アリレンビニレン）でも使用することができる。ポリ（*p*-フェニレンビニレン）のフェニレン環はアントラセン又はナフチリレン環等の縮合環系によって置き換えたり、各ポリフェニレンビニレン部分のビニレン基の数は、例えば７個以上増加させることができる。

【００４２】

共役ポリマーは米国特許第５８０７６２７号、PCT/WO90/13148、及びPCT/WO92/03490で開示されている方法によって作られる。

10

正孔輸送材料と発光金属化合物を、発光金属化合物９５～５％に対して正孔輸送材料５％～９５％の割合で１つの層を形成するために混合する。

【００４３】

任意に、陰極とエレクトロルミネセント金属層の間に電子輸送材料の層があり、電子輸送材料は、金属キノレート、例えばアルミニウムキノレート、リチウムキノレート等の金属錯体、９，１０ジシアノアントラセン等のシアノアントラセン、ポリスチレンスルフォネート、及び図６，７で示した式の化合物を含んでいる電子輸送材料を電流が流れると電子を輸送するという材料である。使用可能な他の電子輸送材料はアルミニウム及びスカンジウムジベンゾイルメタン、AlまたはSc(DBM)<sub>3</sub>等の金属ジベンゾイルメタンを含む。電子輸送金属がエレクトロルミネセントのところでは、薄すぎて素子のエレクトロルミネセントの特性に影響を与えることができない層で使用されるのが好ましい。分離した層にしないで、電子輸送材料は、発光金属化合物９５％～５％に対して、電子輸送材料５％～９５％の割合で１つの層を形成するために、エレクトロルミネセント材料で混合させる。

20

【００４４】

エレクトロルミネセント層は、正孔輸送材料と電子輸送材料とともに発光金属化合物の混合物から構成される。

エレクトロルミネセント材料は、有機溶媒で溶液から真空蒸発や蒸発により直接基質を析出することができる。使用される溶媒は、金属に依存するが、ジクロロメタンと*n*-メチルピロリドン等の塩素化されたヒドロカーボン、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等は多くの場合、適している。

30

【００４５】

二者択一的に、エレクトロルミネセント材料は溶液から回転塗布法により、またスパッタリングで固体状態から真空蒸発により、その他使用される従来の方法により析出される。

【００４６】

第１の電極は、好ましくは、陽極として動作する伝導性ガラス又はプラスチック材料等の透過基質であり、好ましい基質は、インジウムスズオキシド被膜ガラス等の伝導性ガラスである。しかし、伝導性であるか、又は金属または伝導性ポリマー等の透過伝導層を有するものであれば、どのようなガラスでも使用することができる。

【００４７】

伝導性ポリマーと伝導性ポリマーで被覆されているガラスまたはプラスチック材料も、また、基質として使用できる。

40

第２の電極は、陰極として機能し、例えば、アルミニウム、カルシウム、リチウム、銀/マグネシウム合金等、好ましい金属はアルミニウムであるが、あらゆる低い仕事関数金属とすることができる。

【００４８】

本発明のディスプレイは、単色又は多色である。エレクトロルミネセント希土類キノレート化合物は、例えば赤、緑、青の光の範囲の色と白色光を発光するのが知られており、例としては、特許出願WO98/58037、PCT/GB98/01773、PCT/GB99/03619、PCT/GB99/04030、PCT/GB99/04024、P

50

C T / G B 9 9 / 0 4 0 2 8、P C T / G B 0 0 / 0 0 2 6 8 に開示されており、これらの色を発光するO L E D sを形成するために使用することができる。そうすると、フルカラーのディスプレイは3つの個々のバックプレーンを調整することにより形成することができ、光学系の異なる側において、それぞれの組み合わせられたカラーイメージが観賞できるように一方の側から異なる第1の白黒色をそれぞれ発光させる。二者択一的に、異なる色を発光する希土類キレートエレクトロルミネセント化合物は作ることができるので、隣接する3つのピクセルのグループで隣接するダイオードピクセルは、赤、緑、青の光を発光する。さらに、もう1つは、フィールドシーケンシャルカラーフィルターは、ディスプレイを発光させる白色光に適している。

#### 【0049】

10

電極のうちのいずれか1つまたは両方がシリコンで形成されており、エレクトロルミネセント材料と正孔輸送及び電子輸送材料の介在する層は、シリコン基質でピクセルとして形成される。各ピクセルは、基質から離れたその側で有機層に接触して、希土類キレートエレクトロルミネセント材料と（少なくとも半）透過電極の少なくとも1つから構成されるのが好ましい。

#### 【0050】

基質は、結晶構造のシリコンが好ましく、基質の表面は、電極の析出に優先した平らな表面や、又はエレクトロルミネセント化合物を生成するために研磨したり、滑らかにする。二者択一的に、非平坦化シリコン基質は、滑らかさやさらなる材料の析出に優先した平らな表面を提供するために伝導性ポリマーの層で覆う。

20

#### 【0051】

1つの実施形態において、各ピクセルは基質と接して金属電極を構成する。金属及び透過電極の関係仕事関数に依存しているときには、そのうちの一方は、陰極を構成している他方を用いることにより、陽極として使用される。

#### 【0052】

シリコン基質が陰極の場合、インジウムスズ酸化物で覆われたガラスは陽極として機能し、陽極を通して発光する。シリコン基質が陽極として機能するとき、例えばインジウム亜鉛酸化物、この中にインジウム亜鉛酸化物が低い仕事関数を有しているが、で覆われたガラスによる陰極は適した仕事関数を有する透過電極から形成される。陽極は、適した仕事関数を与えるため、その上に形成された金属の透過コーティングを有することができる。これらの素子は、上面発光素子または背面発光素子としてときどき言及されている。

30

#### 【0053】

金属電極は、複数の金属層、例えば基質上で析出するアルミニウム等の高い仕事関数金属と、高い仕事関数金属上で析出するカルシウム等の低い仕事関数金属からなる。もう1つの例としては、伝導性ポリマーの更なる層は、アルミニウム等の安定した金属の上面にある。

#### 【0054】

好ましくは、電極は、また、各ピクセルの後ろで鏡のように機能し、基質の平らな表面に析出するか内部に浸透するかのいずれかである。しかしながら、二者択一的に、基質に隣接した光を吸収する黒い層がある。

40

#### 【0055】

別の実施形態においては、底の伝導性ポリマー層の選択的な領域は、底がピクセル電極に接触するようにさせる伝導性ピクセルパッドの配列の形成を可能にするのに適した水溶液へ露出させることにより非導電性となる。

#### 【0056】

W O 0 0 / 6 0 6 6 9 号に記載されているように、各ピクセルから発光された光の明るさは、マトリクス回路により、または、各ピクセル回路でアナログ信号へ変換されるデジタル信号を入力することにより、適用される電圧、または電流を調整することによるアナログ手法で制御可能であるのが好ましい。基質は、また、画像を作成するために並んだピクセルのアドレス指定をする情報を処理するためのデータドライバ、データコンバータ、及

50

びスキャンドライバを提供する。調整された電圧に依存し、異なる色の光を発するエレクトロルミネセント材料が使用されると、各ピクセルの色はマトリクス回路によって制御することができる。

【0057】

1つの実施形態において、各ピクセルは電圧制御要素と可変抵抗要素からなるスイッチによって制御される、この両方の要素は金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ(MOSFETs)により、またはアクティブマトリクストランジスタにより、形成されるのが都合がよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0058】

10

【実施例1】

【0059】

1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-oneから1-フェニル-3-メチル-4-トリメチルアセチルピラゾール-5-one(TMAP)の合成

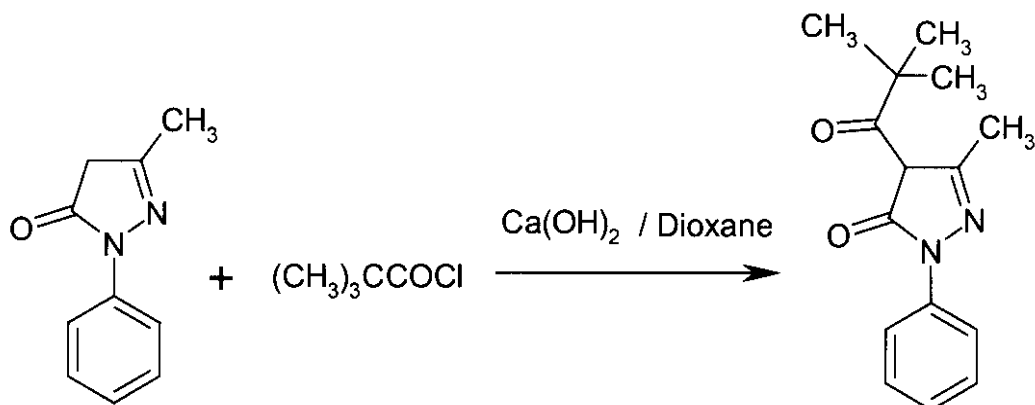
1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-one(25.0g)を、還流冷却器、滴下漏斗及びスターラーを支えている500mlの3口クイックフィット丸底フラスコに入れたジオキサン235.3mlに温めて加える。溶液を室温まで冷却する。乾燥水酸化カルシウム29.4gを溶液に加え、攪拌する。トリメチルアセチルクロライド17.7mlを、15mm以内で激しく攪拌させているフラスコ内の混合物へ滴下して加える。ピラゾンとトリメチルアセチルクロライドのモル比は1:1である。熱反応混合物を40mm間加熱しないで攪拌し、カルシウム生成物を分解するために攪拌しながら、得られたオレンジ色の混合物を3Mの冷HCl 1176mlの中へ注ぐ。生成物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>へ抽出し、溶媒を蒸発させて粗生成物を得る。それから、カラムクロマトグラフィーを用いて、ジエチルエーテルバットで溶出すると、黒みをおびた赤茶色の溶液として純生成物が単離される。(エーテル(60-80)(3:2))。溶媒混合液を蒸発させ、オイル状の生成物を固めるために冷蔵庫におく。融点98。生成物の元素分析はC:69.47%、H:7.00%、N:10.69%である。計算によると、C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>では、はC:69.76%、H:6.98%、N:10.85%である。

20

【0060】

【化7】

30



40

【実施例2】

【0061】

4-tert-ブチル-3-メチル-1-フェニルピラゾール-5-oneの合成

3-メチル-1-フェニルピラゾール-5-one(5g; 0.029モル)をスターラーと還流冷却器を取り付けたフラスコに入れる。乾燥蒸留ジオキサン(40ml)を温めて加え、透明な溶液になるまで、tert-ブチルアセチルクロライド(4.8ml; 0.034モル)を滴下しながら、水酸化カルシウム(6.4g; 0.086モル)を加える。混合物を4時間加熱還流して、カルシウム錯体を分解するために2M HCl(20

50

0 ml) へ注ぐ。すぐに、ライトブラウン色の沈殿物が形成され、これを一晩冷却した後、吸引ろ過をする。生成物を水で洗浄し、50 の真空で乾燥する。灰色の結晶性固体（融点 85 - 86 ; 6.8 g (82%)）を与えて、メタノールで生成物を再結晶する。

【0062】

【表 1】

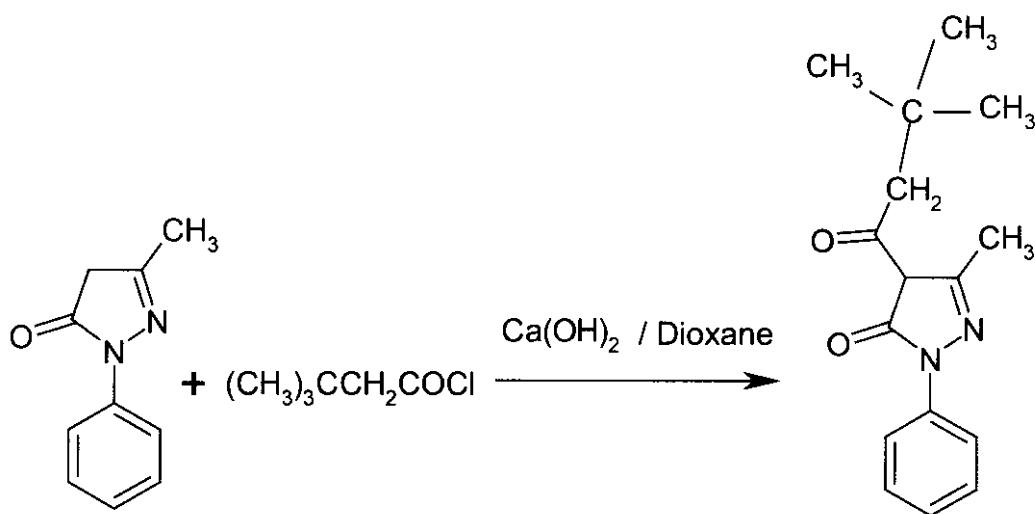
元素分析

元素	C	H	N
理論%	70.56	7.40	10.28
検出%	70.54	7.43	10.26

10

【0063】

【化 8】



20

【実施例 3】

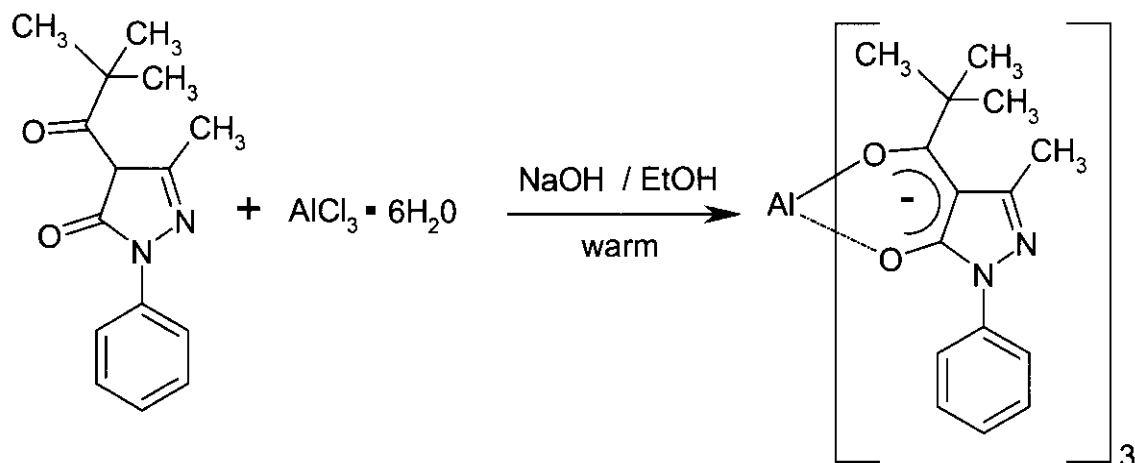
【0064】

アルミニウム (1-フェニル-3-メチル-4-トリメチルアセチルピラゾール-5-one)<sub>3</sub> 錯体  $\text{Al}(\text{TMAP})_3$  30  
 エタノール (15 ml) に溶解させた 1-フェニル-3-メチル-4-トリメチルアセチルピラゾール-5-one (TMAP) (3.9 mM) の溶液を攪拌して、水酸化ナトリウム (NaOH) ( $\text{H}_2\text{O}$  2 ml に対して、3.9 mM) 溶液で中和する。混合物に対して、室温で  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$  2 ml に対して、1.3 mM) を滴下して加える。混合物を室温で 5 分間攪拌し、さらに 5 分間温める。溶液から一斉に沈殿した粗生成物をろ過で収集し、水とエタノールで洗浄する。それを 65 で 5 時間乾燥させる。Al 錯体の元素分析は次の通りである。検出したもの C: 66.64%、H: 6.37%、N: 10.22%。計算によると、 $\text{Al}(\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_6)$  では、C: 67.66%、H: 6.39%、N: 10.52% である。

40

【0065】

【化 9】



10

## 【0066】

生成物は、ライトピンク色をしており、青蛍光発色を示した。

## 【実施例4】

## 【0067】

トリス(4-tert-ブチルアセチル-3-メチル-1-フェニルピラゾール-ona to)、Al(pyrr)<sub>3</sub>の合成

4-tert-ブチルアセチル-3-メチル-1-フェニルピラゾール-5-one (2.0 g : 0.0074 mol) をエタノール (25 ml) に溶解し、溶液を攪拌しながら、水 (5 ml) にアルミニウムクロライドヘキサハイドレート (0.6 g : 0.0025 mol) を加えた溶液に溶解させる。5分以内で沈殿物が形成される。反応混合物は18時間室温で攪拌され、吸引ろ過する。生成物は、脱イオン化水、エタノールでじっくりと洗浄され、70℃で10時間真空で乾燥される。(1.85 g (53%)、融点236.5 - 237度)

20

## 【0068】

## 【表2】

元素分析

元素	C	H	N	Al
理論%	68.55	6.83	9.99	3.21
検出%	68.97	6.89	10.01	3.26

30

## 【0069】

熱分析

DSC分析は、231℃での開始融解点と236℃でのピークの融解を示している。

IR (KBr) スペクトルは2943, 1607, 1488, 1431, 1080, 及び753 cm<sup>-1</sup>で現れた主要な吸収を示す。

## 【0070】

その化合物はUVランプで青い蛍光発色を示す。

40

PL測定

Lot Oriol Multispec Model 77400 CCD カメラにより、PLスペクトルを測定した。

## 【0071】

スペクトロシルプレート上にその粉末を広げることにより、その粉末を測定した。

PL 効果: 0.034 cd m<sup>-2</sup> μl W<sup>-1</sup>

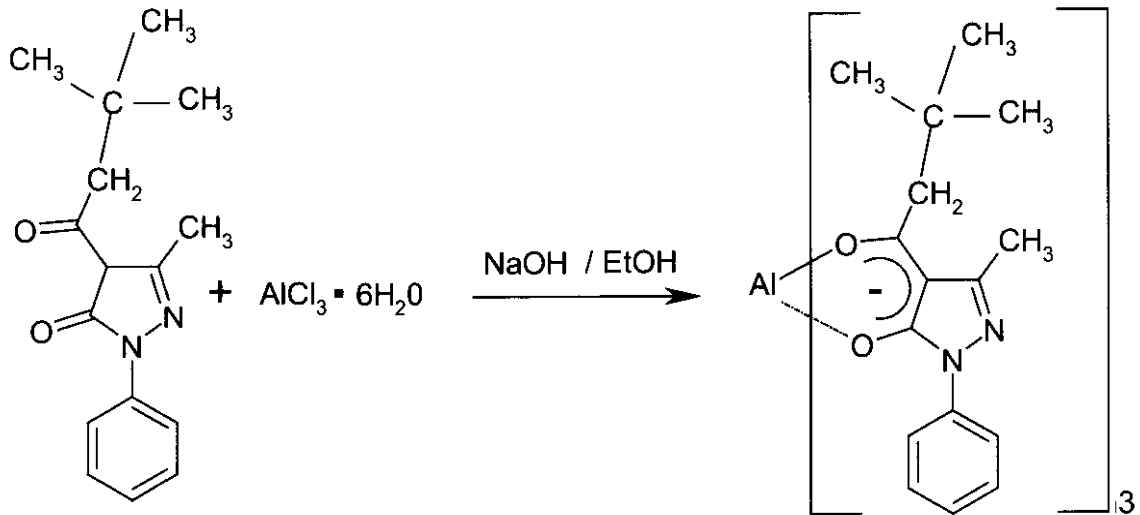
カラーコーディネート: x 0.19; y 0.21

最大ピーク: 450 nm (FWHM ~ 110 nm)

## 【0072】

50

【化 1 0】



10

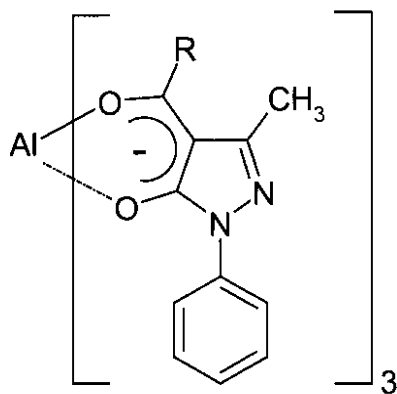
【実施例 5】

【0073】

実施例 1 と 3 の方法により、以下のアルミニウムピラゾロンを合成した。

【0074】

【化 1 1】



20

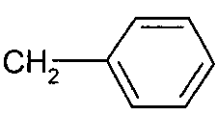
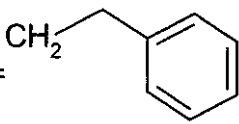
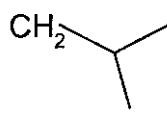
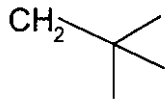
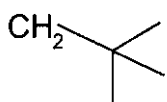
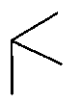
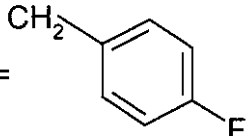
30

【0075】

R は、表 3 に記載するものである。

【0076】

【表 3】

化合物	融点 (°C)	P L 効果 $\text{cdm}^{-2} \mu \text{W}^{-1}$	カラーコーデ ィネート (x ; y)	備考
R = 	142	0.011	0.24 ; 0.34	最大ピーク ~500nm. FWHM ~130nm
R = 	160	0.009	0.22 ; 0.25	最大ピーク ~460nm. FWHM ~110nm
R = 	243-244	0.007	0.20 ; 0.21	最大ピーク ~450nm. FWHM ~100nm
R = 	236.5 - 237	0.034 (スペクトロ シルプレート 上に材料を広 げた)	0.19 ; 0.21	
R = 	236 D S C 分析 236 (ピーク)	0.03 (スペクトロ シルプレート 上に材料を広 げた)	0.19 ; 0.21	最大ピーク ~450nm.
	232 (開始)	上に材料を広 げた)		
R = $\text{CH}_3$		0.01	0.21 ; 0.26	
R = $\text{CH}_2\text{CH}_3$	182	0.01	0.20 ; 0.21	
R = 		0.009	0.24 ; 0.31	
R = 		0.011	0.23 ; 0.29	

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

P L 効果は、実施例 4 で測定したものである。

【 実施例 6 】

【 0 0 7 8 】

## 素子製造

ITO被膜ガラス片 ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) は、ITOを除去するため濃塩酸でエッチされた部分があり、汚れも無く、乾燥されている。素子は、吸引減圧によりITOに順に形成することにより製造される。層は以下より構成される。

ITO ( $100 \text{ /sq.m}$ ) / CuPc ( $2.5 \text{ mg}$ ;  $\sim 7.8 \text{ nm}$ ) / TPD ( $10.4 \text{ mg}$ ;  $\sim 44.8 \text{ nm}$ ) / Al(TMAP)<sub>3</sub> ( $10.6 \text{ mg}$ ;  $\sim 61.6 \text{ nm}$ ) / LiF ( $0.59 \text{ mg}$ ;  $\sim 2.7 \text{ nm}$ ) / Al

上記で、ITOはインジウムチタニウム酸化物被膜ガラスのことであり、CuPcは銅フタロシアニンであり、TPDは本明細書で定義したものである。

## 【0079】

10

濃塩酸でエッチされた部分の有機被膜を、綿棒でふく。その被膜電極を真空メッキ (Edwards,  $10^{-6} \text{ torr}$ ) へ導き、アルミニウムトップ接触が構成されるまで分子ふるいと五酸化リンの上で減圧デジケータ内に貯えておく。LEDの活性な領域は  $0.1 \text{ cm}^2$  につき  $0.08 \text{ cm}$  である。エレクトロルミネセントの実験が行われるまで、素子は減圧デジケータ内においておく。

## 【0080】

ITO電極は常に正極に接続されている。電流対電圧実験は、Keithly 2400 電源測定を制御するコンピュータ上で行われた。

電流は、素子にわたって作用し、電流対電圧のプロットは、図8のグラフに示す。電圧に対する明るさのプロットを図9に示す。電圧に対する電流効果のプロットを図10に示す。電圧に対する電力プロットを図11に示す。エレクトロルミネセントスペクトルを図12に示す。

20

## 【実施例7】

## 【0081】

ITO ( $100 \text{ /sq.m}$ ) / CuPc ( $3 \text{ mg}$ ;  $\sim 9.6 \text{ nm}$ ) / - NPD ( $2.8 \text{ mg}$ ;  $\sim 24.4 \text{ nm}$ ) / Al(TMAP)<sub>3</sub> ( $9.6 \text{ mg}$ ;  $\sim 60.2 \text{ nm}$ ) / LiF ( $0.6 \text{ mg}$ ;  $\sim 2.1 \text{ nm}$ ) / Al からなる構造は、実施例5で製造され、図13にその特性を示す。

## 【実施例8】

## 【0082】

30

ITO ( $100 \text{ /sq.m}$ ) / - NPB ( $30 \text{ nm}$ ) / Al(pyr)<sub>3</sub> ( $30 \text{ nm}$ ) / Alq<sub>3</sub> ( $20 \text{ nm}$ ) / Al からなる構造は、実施例6のAl(pyr)<sub>3</sub>のところで製造され、実施例4のようにして作られる。異なる電圧でのエレクトロルミネセントスペクトルを図14に示す。

## 【0083】

## 【表4】

電圧/V	電流/mA	輝度 /cdm <sup>-2</sup>	x	y	J/mAcm <sup>-2</sup>	$\eta_{\text{I}}/\text{cdA}^{-1}$	$\eta_{\text{EL}}/\text{ImW}^{-1}$
25.00	0.02	1.70	0.15	0.13	0.30	0.57	0.07
27.00	0.03	1.80	0.15	0.13	0.35	0.51	0.06
29.00	0.04	2.20	0.15	0.13	0.46	0.48	0.05
31.00	0.06	3.70	0.16	0.14	0.76	0.49	0.05
33.00	0.06	3.10	0.16	0.14	0.71	0.44	0.04

40

## 【0084】

xとyのコーディネートは、CIE カラーチャートに従う。

エレクトロルミネセントスペクトルは、図15に示される。パーキンエルマーサーマル分

50



析を用いた熱フロー特性を図 16 に示す。ここでは、40 / 分で 50 から 300 まで熱し、300 を 50 / 分で冷やす。

【実施例 9】

【0085】

ITO (10 / sq. m) / CuPc (8 nm) / -NPB (60 nm) / Al (pyr)<sub>3</sub> (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (10 nm) / LiF (0.7 nm) / Al からなる構造は、実施例 6 の Al (pyr)<sub>3</sub> のところで製造され、実施例 4 のようにして作られる。CuPc は銅フタロシアニン緩衝層であり、LiF はフッ化リチウムである。エレクトロルミネセント特性を測定し、その結果を表 5 に示す。

【0086】

【表 5】

電圧 (V)	電流 (mA)	輝度 (cdm <sup>-2</sup> )	カラーコーディネート		電流効果 (cdA <sup>-1</sup> )	メモリ ID
			x	y		
7	0.16	0.33	0.16	0.11	0.21	
8	0.52	1.51	0.15	0.10	0.29	
9	1.72	5.48	0.15	0.10	0.32	
11	8.7	28.9	0.15	0.10	0.32	M5
12	13.9	40.7	0.15	0.10	0.29	M6
12.5	16.12	46	0.15	0.10	0.29	
13	19.3	54.1	0.15	0.10	0.28	
13.5	23.5	62.3	0.15	0.10	0.26	
14	27.9	71.6	0.15	0.10	0.26	
14.5	32.3	82	0.15	0.10	0.25	
15	36.2	91.3	0.15	0.10	0.25	
15.5	42.5	100.7	0.15	0.10	0.24	
16	46.5	107.5	0.15	0.10	0.23	M7
16.5	51.3	117.1	0.15	0.10	0.23	
17	57.6	94.31	0.15	0.10	0.16	

【0087】

特性は図 17 のグラフに示される。

【実施例 10】

【0088】

ITO (10 / sq. m) / CuPc (8 nm) / -NPB (60 nm) / Al (DBM)<sub>3</sub> (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (10 nm) / LiF (0.7 nm) / Al からなる構造は、実施例 6 の Al (pyr)<sub>3</sub> のところで製造され、実施例 4 のようにして作られる。Al (DBM)<sub>3</sub> はアルミニウムであり、CuPc は銅フタロシアニン緩衝層であり、LiF はフッ化リチウムである。

【0089】

図 18 に特性を示す。

【実施例 11】

【0090】

ITO (10 / sq. m) / CuPc (8 nm) / -NPB (60 nm) / Al (pyr)<sub>3</sub> (30 nm) / Liq (10 nm) / LiF (0.7 nm) / Al からなる構造

10

20

30

40

50

は、実施例 6 の  $Al(pyr)_3$  のところで製造され、実施例 4 のようにして作られる。  
 $Li q$  はリチウムキノレートであり、 $CuPc$  は銅フタロシアニン緩衝層であり、 $Li F$   
 はフッ化リチウムである。

【0091】

エレクトロルミネセント特性を測定し、その結果を表 6 に示す。

【0092】

【表 6】

電圧/V	電流/mA	輝度 /cdm <sup>-2</sup>	x	y	J/mAcm <sup>-2</sup>	$\eta_{\text{I}}/\text{cdA}^{-1}$	$\eta_{\text{EL}}/\text{lmW}^{-1}$
9	4.9	0.88	0.15	0.11	61.25	$1.44 \times 10^{-3}$	$5.02 \times 10^{-4}$
10	7.09	1.77	0.15	0.10	88.63	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.27 \times 10^{-4}$

10

【0093】

相対スペクトル分布を図 19 に示す。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】正孔輸送材料の構造式の一例（その 1）を示す図である。

20

【図 2】正孔輸送材料の構造式の一例（その 2）を示す図である。

【図 3】正孔輸送材料の構造式の一例（その 3）を示す図である。

【図 4】正孔輸送材料の構造式の一例（その 4）を示す図である。

【図 5】正孔輸送材料の構造式の一例（その 5）を示す図である。

【図 6】電子輸送材料の構造式の一例（その 1）を示す図である。

【図 7】電子輸送材料の構造式の一例（その 2）を示す図である。

【図 8】実施例 6 における電流対電圧をプロットしたグラフを示す図である。

【図 9】実施例 6 における電圧に対する明るさをプロットしたグラフを示す図である。

【図 10】実施例 6 における電圧に対する電流効果をプロットしたグラフを示す図である

30

。【図 11】実施例 6 における電圧に対する電力をプロットしたグラフを示す図である。

【図 12】実施例 6 におけるエレクトロルミネセントスペクトルを示す図である。

【図 13】実施例 7 における電流対電圧をプロットしたグラフを示す図である。

【図 14】実施例 7 におけるエレクトロルミネセントスペクトルを示す図である。

【図 15】実施例 8 におけるエレクトロルミネセントスペクトルを示す図である。

【図 16】実施例 8 におけるパーキンエルマーサーマル分析を用いた熱フロー特性を示す図である。

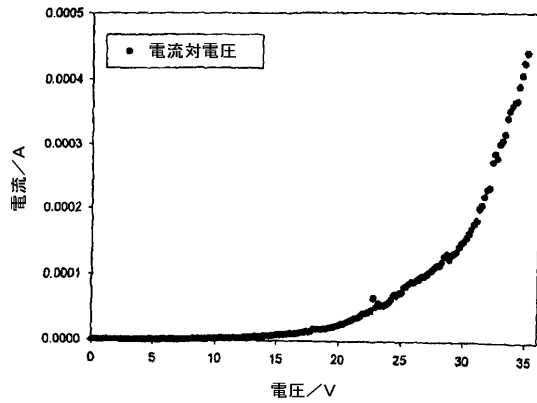
【図 17】実施例 9 における特性を示す図である。

【図 18】実施例 10 における特性を示す図である。

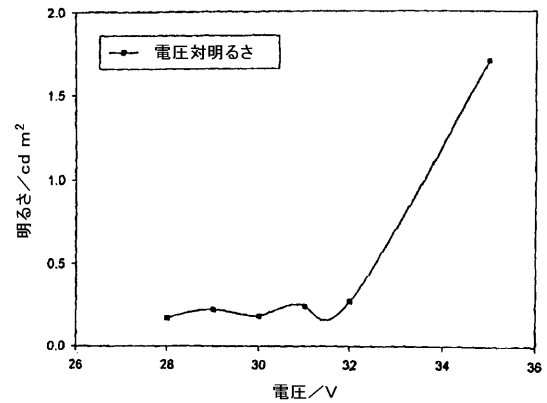
【図 19】実施例 11 における相対スペクトル分布を示す図である。

40

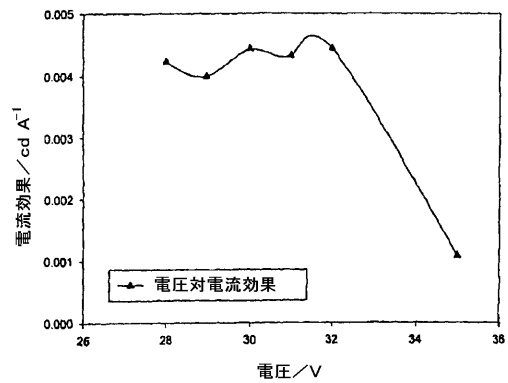
【図 8】



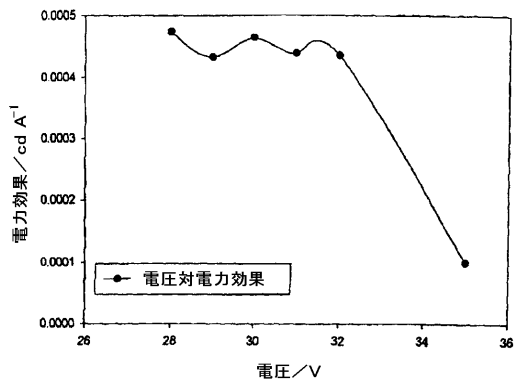
【図 9】



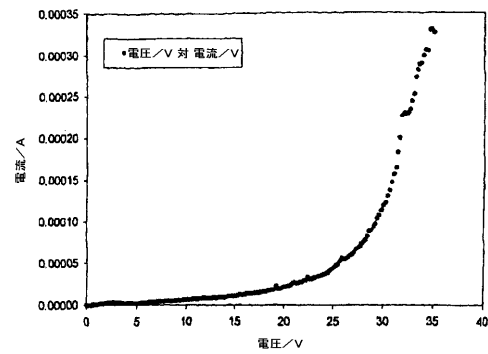
【図 10】



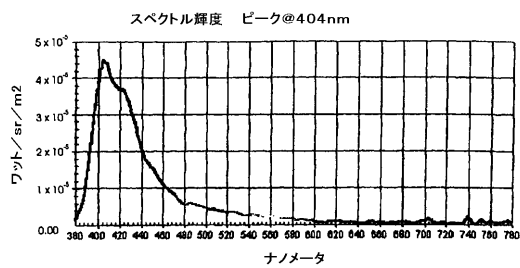
【図 11】



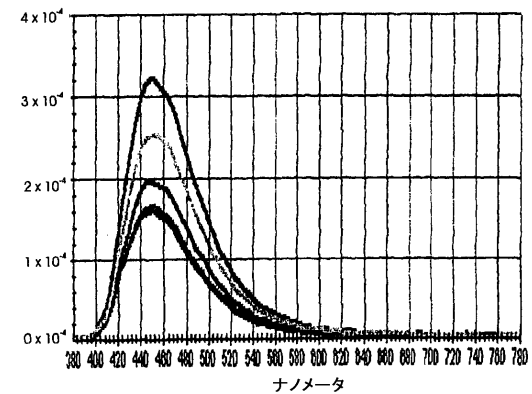
【図 13】



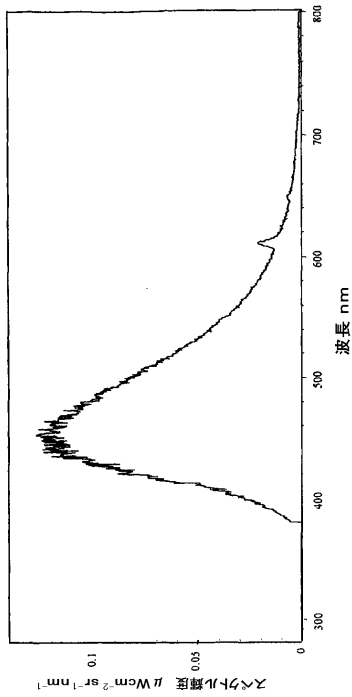
【図 12】



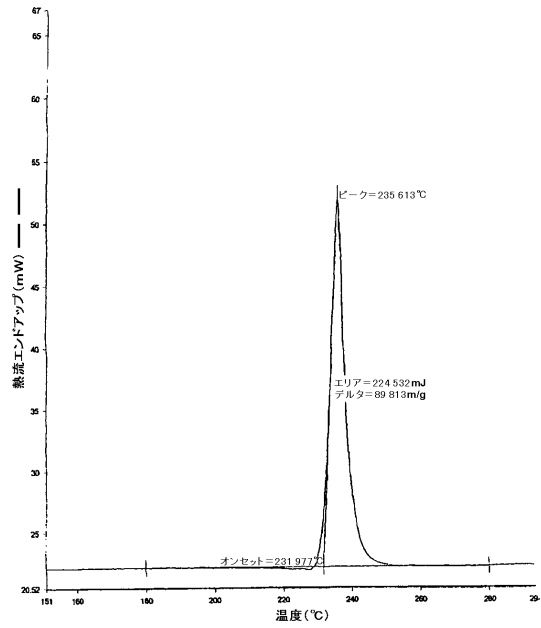
【図 14】



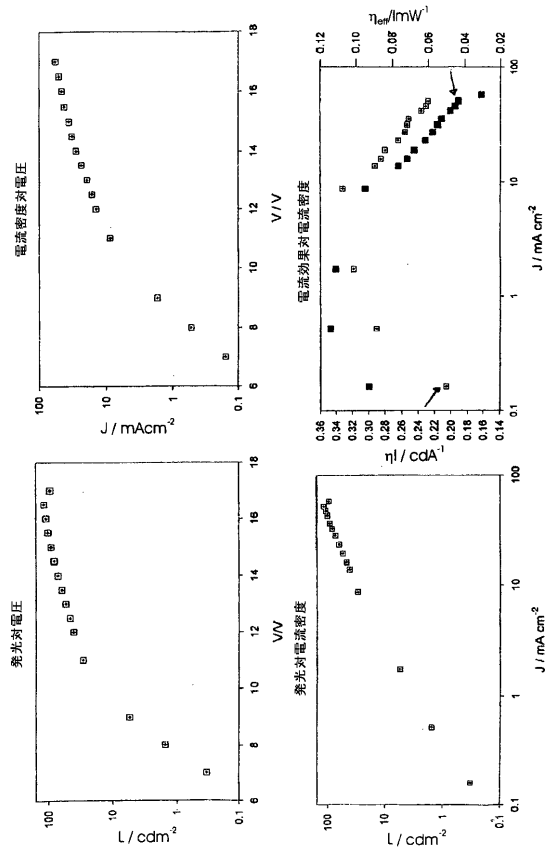
【図 15】



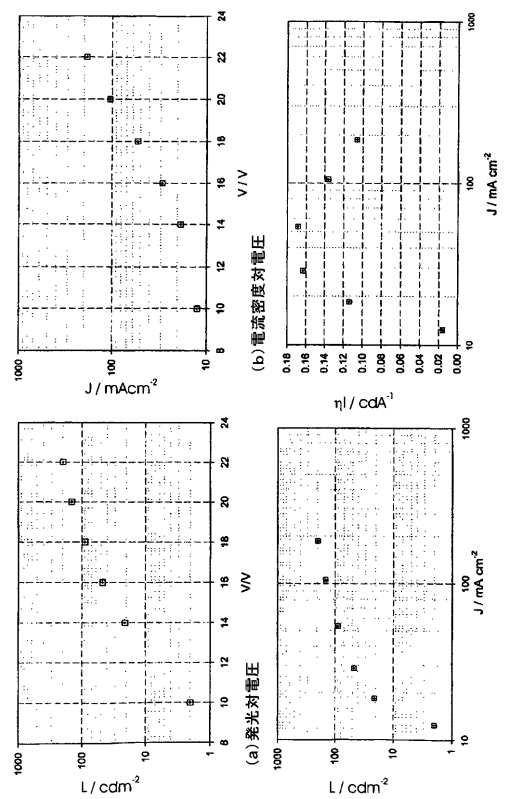
【図 16】



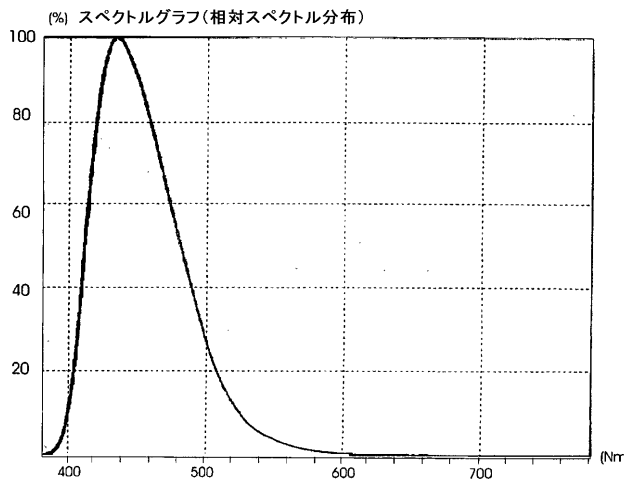
【図 17】



【図 18】



【図 19】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/006573 A1

- (51) International Patent Classification: C09K 11/06, II05B 33/14 (74) Agent: COHEN, Alan, Nicol; 2 Grove Place, Tatsfield, Westerham, Kent TN16 2BB (GB).
- (21) International Application Number: PCT/GB02/03163 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 9 July 2002 (09.07.2002) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0116644.6 9 July 2001 (09.07.2001) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): ELAM-T LIMITED [GB/GB]; South Bank Techno Park, 90 London Road, London SE1 6LN (GB).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): KATHIRGAMANATHAN, Poopathy [GB/GB]; The Little Lancaster House, 1 Lancaster Road, North Harrow HA2 7NN (GB); GANESHAMURUGAN, Subramaniam [GB/GB]; Clubland Methodist Hostel, 56 Camberwell Road, London SE5 0EN (GB); SURENDRAKUMAR, Sivagnanasundaram [GB/GB]; 16 Nelson Place, Edgware, London HA8 6DL (GB).
- Published: with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/006573 A1

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES

(57) Abstract: An electroluminescent material is a metal complex, preferably aluminium, of a substituted pyrazol-5-one.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 1 -

## Electroluminescent Materials and Devices

The present invention relates to electroluminescent materials and devices incorporating electroluminescent materials.

5

Materials which emit light when an electric current is passed through them are well known and used in a wide range of display applications. Liquid crystal devices and devices which are based on inorganic semiconductor systems are widely used, however these suffer from the disadvantages of high energy consumption, high cost of manufacture, low quantum efficiency and the inability to make flat panel displays.

10

Organic polymers have been proposed as useful in electroluminescent devices, but it is not possible to obtain pure colours, they are expensive to make and have a relatively low efficiency.

15

Another compound which has been proposed is aluminium quinolate, but this requires dopants to be used to obtain a range of colours and has a relatively low efficiency.

20

Patent application WO98/58037 describes a range of lanthanide complexes which can be used in electroluminescent devices which have improved properties and give better results. Patent Applications PCT/GB98/01773, PCT/GB99/03619, PCT/GB99/04030, PCT/GB99/04024, PCT/GB99/04028, PCT/GB00/00268 describe electroluminescent complexes, structures and devices using rare earth chelates.

25

Hitherto electroluminescent metal complexes have been based on a rare earth, transition metal, lanthanide or an actinide or have been quinolates such as aluminium quinolate.

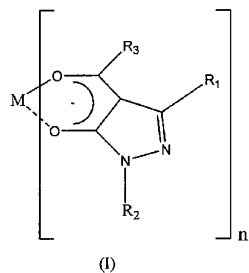
WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 2 -

We have now invented electroluminescent materials which do not include a rare earth, transition metal, lanthanide or an actinide.

According to the invention there is provided an electroluminescent compound which  
 5 has the formula



10 where M is a metal other than a rare earth, a transition metal, a lanthanide or an actinide; n is the valency of M; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> which may be the same or different are selected from hydrogen, hydrocarbyl groups, substituted and unsubstituted aliphatic groups substituted and unsubstituted aromatic, heterocyclic and polycyclic ring  
 15 structures, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine or thiophenyl groups or nitrile; R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> can also be form ring structures and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> can be copolymerisable with a monomer e.g. styrene.

The invention also provides an electroluminescent device comprising (i) a first  
 20 electrode, (ii) an electroluminescent layer comprising a layer of a complex of formula (I) and (iii) a second electrode.



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 3 -

Examples of  $R_1$  and/or  $R_2$  and/or  $R_3$  include aliphatic, aromatic and heterocyclic alkoxy, aryloxy and carboxy groups, substituted and substituted phenyl, fluorophenyl, biphenyl, phenanthrene, anthracene, naphthyl and fluorene groups alkyl groups such as t-butyl, heterocyclic groups such as carbazole.

5

$R_1$  and  $R_2$  can be  $Ph_1$  and  $Ph_2$  and at least one of  $Ph_1$  and  $Ph_2$  is preferably a substituted or unsubstituted aromatic compound and the other moiety is selected from hydrogen, and substituted and unsubstituted hydrocarbyl groups such as substituted and unsubstituted aliphatic groups, substituted and unsubstituted aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine; substituted and unsubstituted fused aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures and can be copolymerisable with a monomer e.g. styrene, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine. Examples include aliphatic, aromatic and heterocyclic alkoxy, aryloxy and carboxy groups, substituted and substituted phenyl, fluorophenyl, biphenyl, phenanthrene, anthracene, naphthyl and fluorene groups, alkyl groups such as t-butyl, heterocyclic groups such as carbazole. A preferred group is methyl.

10

15

Examples of  $R_3$  are C1 to C5 alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl such as  $(CH_2)(CH_3)_3$ , groups and phenyl groups.

20

M can be any metal compound selected from non rare earth metals e.g. lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, copper, silver, gold, zinc, boron, aluminium, gallium, indium, germanium, tin, antimony, lead, manganese, iron, ruthenium, osmium, cobalt, osmium, rhodium, iridium, nickel, palladium, platinum, cadmium, nickel, chromium and metals of the first, second and third groups of transition metals. etc. which emits light when an electric current is passed through it.

25

When M is platinum or palladium the complex can be non-stoichiometric i.e. of

30

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 4 -

formula  $M_xL_y$ , where M is the metal and L is the organic ligand. In a stoichiometric complex x will be one and y will be the valence state of the metal, in a non-stoichiometric complex x and y can have different values e.g. x is two and y is three. It is possible that some kind of linked or polymeric structure is formed and/or the

5 metal is present in more than one valence state.

A preferred metal is aluminium and  $R_3$  is preferably a phenyl or substituted phenyl group.

10 Preferably there is a hole transmitting layer deposited on the transparent substrate and the electroluminescent material is deposited on the hole transmitting layer. The hole transmitting layer serves to transport holes and to block the electrons, thus preventing electrons from moving into the electrode without recombining with holes. The recombination of carriers therefore mainly takes place in the emitter layer.

15

Hole transmitting layers are used in small molecule based polymer electroluminescent devices and in electroluminescent devices based on rare earth metal complexes and any of the known hole transmitting materials in film form can be used.

20 Hole transmitting layers are used in polymer electroluminescent devices and any of the known hole transmitting materials in film form can be used.

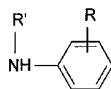
The hole transmitting layer can be made of a film of an aromatic amine complex such as poly (vinylcarbazole), N, N'-diphenyl-N, N'-bis (3-methylphenyl) -1,1' -biphenyl -

25 4,4'-diamine (TPD), an unsubstituted or substituted polymer of an amino substituted aromatic compound, a polyaniline, substituted polyanilines, polythiophenes, substituted polythiophenes, polysilanes etc. Examples of polyanilines are polymers of

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

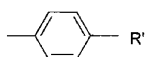
- 5 -



(II)

where R is in the ortho – or meta-position and is hydrogen, C1-18 alkyl, C1-6 alkoxy, amino, chloro, bromo, hydroxy or the group

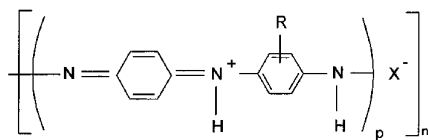
5



where R is alkyl or aryl and R' is hydrogen, C1-6 alkyl or aryl with at least one other monomer of formula I above.

10

Polyanilines which can be used in the present invention have the general formula



(III)

where p is from 1 to 10 and n is from 1 to 20, R is as defined above and X is an anion, preferably selected from Cl, Br, SO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, arylsulphonate, arenedicarboxylate, polystyrenesulphonate, polyacrylate alkylsulphonate, vinylsulphonate, vinylbenzene sulphonate, cellulosesulphonate, camphor sulphonates, cellulose sulphate or a perfluorinated polyanion.

15

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 6 -

Examples of arylsulphonates are p-toluenesulphonate, benzenesulphonate, 9,10-anthraquinone-sulphonate and anthracenesulphonate, an example of an arenedicarboxylate is phthalate and an example of arenecarboxylate is benzoate.

5 We have found that protonated polymers of the unsubstituted or substituted polymer of an amino substituted aromatic compound such as a polyaniline are difficult to evaporate or cannot be evaporated, however we have surprisingly found that if the unsubstituted or substituted polymer of an amino substituted aromatic compound is de-protonated it can be easily evaporated i.e. the polymer is evaporable.

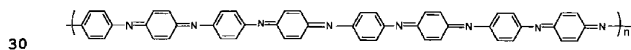
10 Preferably evaporable de-protonated polymers of unsubstituted or substituted polymer of an amino substituted aromatic compound are used. The de-protonated unsubstituted or substituted polymer of an amino substituted aromatic compound can be formed by deprotonating the polymer by treatment with an alkali such as ammonium hydroxide or an alkali metal hydroxide such as sodium hydroxide or  
15 potassium hydroxide.

The degree of protonation can be controlled by forming a protonated polyaniline and de-protonating. Methods of preparing polyanilines are described in the article by A.  
20 G. MacDiarmid and A. F. Epstein, Faraday Discussions, Chem Soc.88 P319 1989.

The conductivity of the polyaniline is dependant on the degree of protonation with the maximum conductivity being when the degree of protonation is between 40 and 60% e.g. about 50% for example.

25 Preferably the polymer is substantially fully de-protonated

A polyaniline can be formed of octamer units i.e. p is four e.g.



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 7 -

The polyanilines can have conductivities of the order of  $1 \times 10^{-1}$  Siemen  $\text{cm}^{-1}$  or higher.

- 5 The aromatic rings can be unsubstituted or substituted e.g. by a C1 to 20 alkyl group such as ethyl.

- The polyaniline can be a copolymer of aniline and preferred copolymers are the copolymers of aniline with o-anisidine, m-sulphanilic acid or o-aminophenol, or o-toluidine with o-aminophenol, o-ethylaniline, o-phenylene diamine or with amino anthracenes.
- 10

- Other polymers of an amino substituted aromatic compound which can be used include substituted or unsubstituted polyaminonaphthalenes, polyaminoanthracenes, polyaminophenanthrenes, etc. and polymers of any other condensed polyaromatic compound. Polyaminoanthracenes and methods of making them are disclosed in US Patent 6,153,726. The aromatic rings can be unsubstituted or substituted e.g. by a group R as defined above.
- 15

- 20 The polyanilines can be deposited on the first electrode by conventional methods e.g. by vacuum evaporation, spin coating, chemical deposition, direct electrodeposition etc. preferably the thickness of the polyaniline layer is such that the layer is conductive and transparent and can is preferably from 20nm to 200nm. The polyanilines can be doped or undoped, when they are doped they can be dissolved in a solvent and deposited as a film, when they are undoped they are solids and can be deposited by vacuum evaporation i.e. by sublimation.
- 25

- The structural formulae of some other hole transmitting materials are shown in Figures 1, 2, 3, 4 and 5 of the drawings, where R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> can be the same or different and are selected from hydrogen, and substituted and unsubstituted
- 30

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 8 -

hydrocarbyl groups such as substituted and unsubstituted aliphatic groups, substituted and unsubstituted aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine or thiophenyl groups; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> can also form substituted and unsubstituted fused aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures and can be copolymerisable with a monomer e.g. styrene. X is Se, S or O, Y can be hydrogen, substituted or unsubstituted hydrocarbyl groups, such as substituted and unsubstituted aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures, fluorine, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine or thiophenyl groups or nitrile.

10

Examples of R<sub>1</sub> and/or R<sub>2</sub> and/or R<sub>3</sub> include aliphatic, aromatic and heterocyclic alkoxy, aryloxy and carboxy groups, substituted and substituted phenyl, fluorophenyl, biphenyl, phenanthrene, anthracene, naphthyl and fluorene groups alkyl groups such as t-butyl, heterocyclic groups such as carbazole.

15

The hole transporting material can optionally be mixed with the electroluminescent material in a ratio of 5 - 95% of the electroluminescent material to 95 to 5% of the hole transporting compound.

20 Other hole transporting materials which can be used are conjugated polymers.

US Patent 5807627 discloses an electroluminescence device in which there are conjugated polymers in the electroluminescent layer. The conjugated polymers referred to are defined as polymers for which the main chain is either fully conjugated possessing extended pi molecular orbitals along the length of the chain or else is substantially conjugated, but with interruptions to conjugation, either random or regular along the main chain. They can be homopolymers or copolymers.

25

The conjugated polymer used can be any of the conjugated polymers disclosed or referred to in US 5807627, PCT/WO90/13148 and PCT/WO92/03490.

30

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 9 -

The conjugated polymers disclosed are poly (p-phenylenevinylene)-PPV and copolymers including PPV. Other preferred polymers are poly(2,5 dialkoxyphenylene vinylene) such as poly (2-methoxy-5-(2-methoxypentyloxy-1,4-phenylene vinylene),  
5 poly(2-methoxypentyloxy)-1,4-phenylenevinylene), poly(2-methoxy-5-(2-dodecyloxy-1,4-phenylenevinylene) and other poly(2,5 dialkoxyphenylenevinylene)s with at least one of the alkoxy groups being a long chain solubilising alkoxy group, poly fluorenes and oligofluorenes, polyphenylenes and oligophenylenes, polyanthracenes and oligo anthracenes, polythiophenes and oligothiophenes.

10

In PPV the phenylene ring may optionally carry one or more substituents e.g. each independently selected from alkyl, preferably methyl, alkoxy, preferably methoxy or ethoxy.

15 Any poly(arylenevinylene) including substituted derivatives thereof can be used and the phenylene ring in poly(p-phenylenevinylene) may be replaced by a fused ring system such as anthracene or naphthylene ring and the number of vinylene groups in each polyphenylenevinylene moiety can be increased e.g. up to 7 or higher.

20 The conjugated polymers can be made by the methods disclosed in US 5807627, PCT/WO90/13148 and PCT/WO92/03490.

The hole transmitting material and the light emitting metal compound can be mixed to form one layer e.g. in an proportion of 5 to 95% of the hole transmitting material to  
25 95 to 5% of the light emitting metal compound.

Optionally there is a layer of an electron transmitting material between the cathode and the electroluminescent material layer, the electron transmitting material is a material which will transport electrons when an electric current is passed through  
30 electron transmitting materials include a metal complex such as a metal quinolate e.g.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 10 -

an aluminium quinolate, lithium quinolate a cyano anthracene such as 9,10 dicyano anthracene, a polystyrene sulphonate and compounds of formulae shown in Figs. 6 and 7. Other electron transmitting materials which can be used include metal dibenzoyl methanes such as aluminium and scandium dibenzoyl methane, Al or Sc(DBM)<sub>3</sub>. Where the electron transmitting material is electroluminescent it is preferably used in a layer which is too thin to affect the electroluminescent properties of the device. Instead of being a separate layer the electron transmitting material can be mixed with the electroluminescent material to form one layer e.g. in a proportion of 5 to 95% of the electron transmitting material to 95 to 5% of the light emitting metal compound.

The electroluminescent layer can comprise a mixture of the light emitting metal compound with the hole transmitting material and electron transmitting material

The electroluminescent material can be deposited on the substrate directly by vacuum evaporation or evaporation from a solution in an organic solvent. The solvent which is used will depend on the material but chlorinated hydrocarbons such as dichloromethane and n-methyl pyrrolidone; dimethyl sulphoxide; tetra hydrofuran; dimethylformamide etc. are suitable in many cases.

Alternatively electroluminescent material can be deposited by spin coating from solution, or by vacuum deposition from the solid state e.g. by sputtering, or any other conventional method can be used.

Preferably the first electrode is a transparent substrate such as a conductive glass or plastic material which acts as the anode, preferred substrates are conductive glasses such as indium tin oxide coated glass, but any glass which is conductive or has a transparent conductive layer such as a metal or conductive polymer can be used.

Conductive polymers and conductive polymer coated glass or plastics materials can



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 11 -

also be used as the substrate.

The second electrode functions as the cathode and can be any low work function metal e.g. aluminium, calcium, lithium, silver/magnesium alloys etc., aluminium is a preferred metal.

The display of the invention may be monochromatic or polychromatic. Electroluminescent rare earth chelate compounds are known which will emit a range of colours e.g. red, green, and blue light and white light and examples are disclosed in Patent Applications WO98/58037 PCT/GB98/01773, PCT/GB99/03619, PCT/GB99/04030, PCT/GB99/04024, PCT/GB99/04028, PCT/GB00/00268 and can be used to form OLEDs emitting those colours. Thus, a full colour display can be formed by arranging three individual backplanes, each emitting a different primary monochrome colour, on different sides of an optical system, from another side of which a combined colour image can be viewed. Alternatively, rare earth chelate electroluminescent compounds emitting different colours can be fabricated so that adjacent diode pixels in groups of three neighbouring pixels produce red, green and blue light. In a further alternative, field sequential colour filters can be fitted to a white light emitting display.

Either or both electrodes can be formed of silicon and the electroluminescent material and intervening layers of a hole transporting and electron transporting materials can be formed as pixels on the silicon substrate. Preferably each pixel comprises at least one layer of a rare earth chelate electroluminescent material and an (at least semi-) transparent electrode in contact with the organic layer on a side thereof remote from the substrate.

Preferably, the substrate is of crystalline silicon and the surface of the substrate may be polished or smoothed to produce a flat surface prior to the deposition of electrode, or electroluminescent compound. Alternatively a non-planarised silicon substrate can

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 12 -

be coated with a layer of conducting polymer to provide a smooth, flat surface prior to deposition of further materials.

5 In one embodiment, each pixel comprises a metal electrode in contact with the substrate. Depending on the relative work functions of the metal and transparent electrodes, either may serve as the anode with the other constituting the cathode.

10 When the silicon substrate is the cathode an indium tin oxide coated glass can act as the anode and light is emitted through the anode. When the silicon substrate acts as the anode the cathode can be formed of a transparent electrode which has a suitable work function, for example by a indium zinc oxide coated glass in which the indium zinc oxide has a low work function. The anode can have a transparent coating of a metal formed on it to give a suitable work function. These devices are sometimes referred to as top emitting devices or back emitting devices.

15 The metal electrode may consist of a plurality of metal layers, for example a higher work function metal such as aluminium deposited on the substrate and a lower work function metal such as calcium deposited on the higher work function metal. In another example, a further layer of conducting polymer lies on top of a stable metal  
20 such as aluminium.

Preferably, the electrode also acts as a mirror behind each pixel and is either deposited on, or sunk into, the planarised surface of the substrate. However, there may alternatively be a light absorbing black layer adjacent to the substrate.

25 In still another embodiment, selective regions of a bottom conducting polymer layer are made non-conducting by exposure to a suitable aqueous solution allowing formation of arrays of conducting pixel pads which serve as the bottom contacts of the pixel electrodes.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 13 -

As described in WO00/60669 the brightness of light emitted from each pixel is preferably controllable in an analogue manner by adjusting the voltage or current applied by the matrix circuitry or by inputting a digital signal which is converted to an analogue signal in each pixel circuit. The substrate preferably also provides data drivers, data converters and scan drivers for processing information to address the array of pixels so as to create images. When an electroluminescent material is used which emits light of a different colour depending on the applied voltage the colour of each pixel can be controlled by the matrix circuitry.

10

In one embodiment, each pixel is controlled by a switch comprising a voltage controlled element and a variable resistance element, both of which are conveniently formed by metal-oxide-semiconductor field effect transistors (MOSFETs) or by an active matrix transistor.

15

#### Example 1

#### **Synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-trimethylacetyl pyrazol-5-one (TMAP) from 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one**

1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one (25.0 g) was dissolved with warming in 235.3 ml of dioxane in 500 ml 3-neck quick-fit round bottom flask carrying a reflux condenser, a dropping funnel and stirrer. The solution was cooled to room temperature. 29.4 g of dry calcium hydroxide was added to the solution and stirred. 17.7 ml of trimethylacetyl chloride was added dropwise to the mixture in the flask with vigorous stirring within 15 min. The mole ratio of pyrazolone and trimethylacetyl chloride is 1:1. The hot reaction mixture was stirred without heating for 40 min and resultant orange mixture was poured into 1176 ml of chilled 3 M HCl with stirring to decompose the calcium product. The product was extracted into  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and the solvent was evaporated to obtain the crude product. Then the pure product was isolated as reddish-brown solution using column chromatography eluted with diethyl

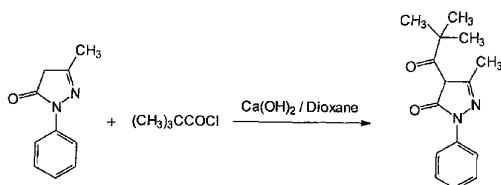
WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 14 -

ether-pet. ether (60-80° C) (3:2). The solvent mixture was evaporated and oily product was kept in refrigerator to solidify. mp 98° C. Elemental analysis of the product. Found: C, 69.47 %; H, 7.00 %; N, 10.69 %. Cal. for (C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 69.76 %; H, 6.98 %; N, 10.85 %

5



### Example 2

#### 10 Synthesis of 4-tert-Butyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one

3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-one (5 g; 0.029 mole) was placed in a flask equipped with a stirrer and reflux condenser. Dry and distilled dioxane (40 ml) was added by warming and to the clear solution calcium hydroxide (6.4 g; 0.086 mole) was added followed by drop wise addition of tert-butylacetyl chloride (4.8 ml; 0.034 mole). The mixture was heated to reflux for 4 hours and then poured into 2M HCl (200 ml) to decompose the calcium complex. A light brown precipitate formed immediately, which was filtered off under suction after refrigerating overnight. The product was washed with water and dried under vacuum at 50 °C. The product was recrystallised from methanol to give an off-white crystalline solid, m.p 85-86 °C; 6.8 g (82 %).

20

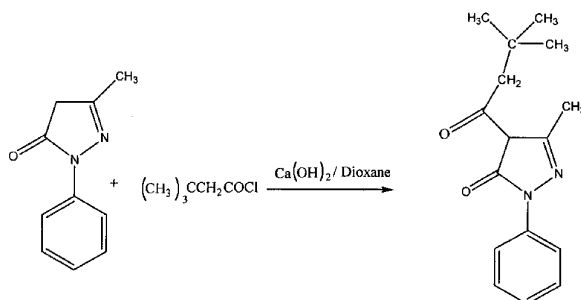
WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 15 -

## Elemental Analysis

Element	C	H	N
% Theory	70.56	7.40	10.28
5 Found	70.54	7.43	10.26



5

**Example 3 Synthesis of Aluminium(1-phenyl-3-methyl-4-trimethylacetylpyrazol-5-one)<sub>3</sub> Complex  $\text{Al}(\text{TMAP})_3$**

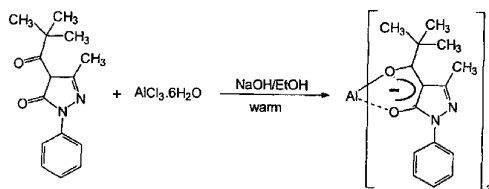
- 10 A solution of 1-phenyl-3-methyl-4-trimethylacetyl pyrazol-5-one (TMAP) (3.9 mM) in ethanol (15 ml) was stirred and neutralised with sodium hydroxide (NaOH) (3.9 mM in 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) solution. To the mixture was added  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.3 mM in 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) dropwise at room temperature. Then the mixture was stirred for 5 minutes at room temperature and then warmed for another 5 minutes. The crude product, which simultaneously precipitated from the solution, was collected by filtration and washed
- 15 with water and ethanol. It was dried at  $65^\circ\text{C}$  for 5 hours. mp  $298^\circ\text{C}$ . Elemental analysis of Al complex.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 16 -

Found: C, 66.64 %; H, 6.37 %; N, 10.22 %. Cal. for Al (C<sub>45</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) complex: C, 67.66 %; H, 6.39 %; N, 10.52 %.



The product is a light-pink colour and showed blue fluorescence.

5

#### Example 4

Synthesis of tris(4-tert-butylacetyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one), Al(pyr)<sub>3</sub>

4-tert-Butylacetyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one (2.0g; 0.0074 mole) was dissolved in ethanol (25 ml) and to the stirred solution added aluminium chloride hexahydrate (0.6 g; 0.0025 mole) in water (5 ml). A precipitate formed within 5 minutes. The reaction mixture was stirred at room temperature for 18 hours and filtered off under Suction. The product was washed thoroughly with de-ionised water and ethanol and dried under vacuum at 70 °C for 10 hours, 1.85 g (53 %). M.p 236.5- 237 °C.

15

#### Elemental Analysis

Element	C	H	N	Al
% Theory	68.55	6.83	9.99	3.21
% Found	68.97	6.89	10.01	3.26

#### Thermal analysis:

DSC analysis showed an onset melting point of 231 °C and the peak melting at

20

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 17 -

236 °C

IR (KBr) spectra showed major absorptions appearing at 2943, 1607, 1488, 1431, 1080 and 753 cm<sup>-1</sup>

The compound showed a blue fluorescence under UV lamp.

5

PL measurement:

PL spectra was measured by Lot Oriel Multispec Model 77400 CCD Camera..

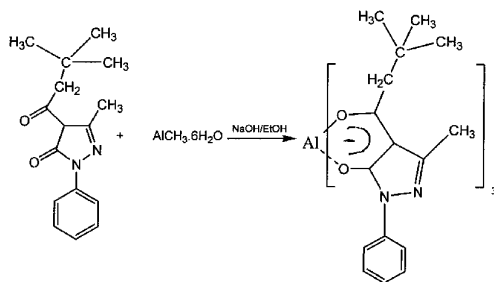
A The measurement was carried out from the powder by spreading the powder on a spectrosil plate.

10

PL efficiency: 0.034 cd m<sup>-2</sup> μW<sup>-1</sup>

Colour co-ordinates: x 0.19; y 0.21

Peak maximum: 450 nm (FWHM ~ 110 nm).



15

20

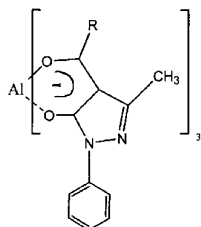
WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 18 -

**Example 5**

By the methods of Examples 1 and 3 the aluminium pyrazolones in below were synthesized.


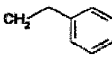





5

where R is as in the Table1.



Table 1


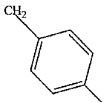
Compound	M.pt.(°C)	PL efficiency cdm <sup>-2</sup> μW <sup>-1</sup>	Colour co- ord (xy)	Comments
R = 	142	0.011	0.24; 0.34	Peak maximum ~ 500 nm. FWHM ~130 nm
R = 	160	0.009	0.22; 0.25	Peak maximum ~ 460 nm FWHM ~ 110 nm.
R = 	243-244	0.007	0.20; 0.21	Peak maximum ~ 450 nm FWHM ~ 100 nm
R = 	236.5 - 237	0.034 (material was spread on a spectrosil)	0.19; 0.21	
R = 	236 DSC, analysis 236 (peak) 232 (onset)	0.03 (material was spread on a spectrosil)	0.19; 0.21	Peak maximum ~450 nm.
R = CH <sub>3</sub>		0.01	0.21; 0.26	

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 20 -

Table 1 Cont.

Compound	M.pt (°C)	PL efficiency $\text{Cdm}^{-2}\mu\text{W}^{-1}$	Colour co- ord (x;y)	Comments
$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$	182	0.01	0.20;0.21	
$\text{R}=\text{CH}_2$ 		0.009	0.24; 0.31	
$\text{R}=\text{CH}_2$ 		0.011	0.23;0.29	

The PL Efficiencies were measured as in example 4.

#### 5 Example 6 Device Fabrication

An ITO coated glass piece ( $1 \times 1\text{cm}^2$ ) had a portion etched out with concentrated hydrochloric acid to remove the ITO and was cleaned and dried. The device was fabricated by sequentially forming on the ITO, by vacuum evaporation, layers comprising:-

10 ITO( $100\Omega/\text{sqr. m}$ ) /CuPc (2.5mg;  $\sim 7.8\text{nm}$ ) / TPD (10.4mg;  $\sim 44.8\text{nm}$ )/Al(TMAP)<sub>3</sub> (10.6mg;  $\sim 61.6\text{nm}$ ) /LiF (0.59mg;  $\sim 2.7\text{nm}$ )/Al

Where ITO is indium titanium oxide coated glass Cu Pc is copper phthalocyanine and

15 TPD is as defined in the specification.

The organic coating on the portion which had been etched with the concentrated hydrochloric acid was wiped with a cotton bud. The coated electrodes were stored in a vacuum desiccator over a molecular sieve and phosphorous pentoxide until they

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 21 -

were loaded into a vacuum coater (Edwards,  $10^{-6}$  torr) and aluminium top contacts made. The active area of the LED's was 0.08 cm by 0.1 cm<sup>2</sup> the devices were then kept in a vacuum desiccator until the electroluminescence studies were performed.

- 5 The ITO electrode was always connected to the positive terminal. The current vs. voltage studies were carried out on a computer controlled Keithly 2400 source meter.

- 10 An electric current was applied across the device and a plot of the current versus voltage is shown in the graph of fig. 8, a plot of brightness against voltage shown in fig. 9, a plot of current efficiency against voltage shown in fig. 10, a plot of power efficiency against voltage shown in fig. 11, the electroluminescence spectrum is shown in fig. 12.

15 **Example 7**

A structure comprising

ITO(100Ω/ sq. m)/CuPc(3mg;~9.6nm)/β-NPD(2.8mg;~24.4nm)/Al(TMAP)<sub>3</sub> (9.6mg;~60.2nm)/LiF(0.6mg;~2.1nm)/Al was fabricated as in example 5 and the

- 20 characteristics shown in Fig. 13.

**Example 8**

25

A structure comprising

ITO(100Ω/ sq. m)/α-NPB(30nm)/Al(pyr)<sub>3</sub> (30nm)/Alq<sub>3</sub>(20nm)/Al was fabricated as in example 6 where the Al(pyr)<sub>3</sub> and was made as in example 4; the electroluminescent spectra at different voltages shown in fig. 14, where

30

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 22 -

Voltage/V	Current/mA	Luminance /cdm <sup>2</sup>	x	y	J/mAcm <sup>-2</sup>	$\eta_i$ /cdA <sup>-1</sup>	$\eta_{EL}$ /lmW <sup>-1</sup>
25.00	0.02	1.70	0.15	0.13	0.30	0.57	0.07
27.00	0.03	1.80	0.15	0.13	0.35	0.51	0.06
29.00	0.04	2.20	0.15	0.13	0.46	0.48	0.05
31.00	0.06	3.70	0.16	0.14	0.76	0.49	0.05
33.00	0.06	3.10	0.16	0.14	0.71	0.44	0.04

The x and y co-ordinates are those on the CIE Colour Chart

- 5 An electroluminescent spectrum is shown in fig. 15 and the heat flow characteristics using a PerkinElmer Thermal analysis are shown in Fig. 16 in which the heating was from 50 to 300 °C at 40 °C /min and cooling 300 to 50 °C /min.

#### **Example 9**

- 10 A structure comprising  
ITO(10Ω/ sq. m)/CuPc(8nm)/α-NPB(60nm)/Al(pyr)<sub>3</sub>(30nm)/Alq<sub>3</sub>(10nm)/  
LiF(0.7nm)/Al  
was fabricated as in example 6 where the Al(pyr)<sub>3</sub> and was made as in example 4 and  
CuPc is a copper phthalocyanine buffer layer and LiF is lithium fluoride.

- 15 The electroluminescence characteristics were measured and the results shown in Table 2.

20

25

Table 2

Voltage (V)	Current (mA)	Luminance (cd m <sup>-2</sup> )	Colour Co-ordinate		Current Efficiency (cd A <sup>-1</sup> )	Memory ID
			x	y		
7	0.16	0.33	0.16	0.11	0.21	
8	0.52	1.51	0.15	0.10	0.29	
9	1.72	5.48	0.15	0.10	0.32	
11	8.7	28.9	0.15	0.10	0.32	M5
12	13.9	40.7	0.15	0.10	0.29	M6
12.5	16.12	46	0.15	0.10	0.29	
13	19.3	54.1	0.15	0.10	0.28	
13.5	23.5	62.3	0.15	0.10	0.26	
14	27.9	71.6	0.15	0.10	0.26	
14.5	32.3	82	0.15	0.10	0.25	
15	36.2	91.3	0.15	0.10	0.25	
15.5	42.5	100.7	0.15	0.10	0.24	
16	46.5	107.5	0.15	0.10	0.23	M7
16.5	51.3	117.1	0.15	0.10	0.23	
17	57.6	94.31	0.15	0.10	0.16	

The properties are shown in graphical form in Fig. 17

5

#### Example 10

A structure comprising

ITO(10Ω/ sq. m)/CuPc(8nm)/α-NPB(60nm)/Al(DBM)<sub>3</sub>(30nm)/Alq<sub>3</sub>(10nm)/

10 LiF(0.7nm)/Al

was fabricated as in example 6 where the Al(pyr)<sub>3</sub> and was made as in example 4  
Al(DBM)<sub>3</sub> is aluminium CuPc is a copper phthalocyanine buffer layer and LiF is  
lithium fluoride.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 24 -

The properties are shown in Fig. 18

#### Example 11

- 5 A structure comprising  
ITO(10Ω/ sq. m)/CuPc(8nm)/α-NPB(60nm)/Al(pyr)<sub>3</sub>(30nm)/Liq(10nm)/  
LiF(0.7nm)/Al  
was fabricated as in example 6 where the Al(pyr)<sub>3</sub> and was made as in example 4, Liq  
is lithium quinolate, CuPc is a copper phthalocyanine buffer layer and LiF is lithium  
10 fluoride.

The electroluminescence properties are shown in Table 3

Table 3

Voltage/V	Current /mA	Luminance /cdm <sup>-2</sup>	x	y	J /mAcm <sup>-2</sup>	η <sub>i</sub> /cdA <sup>-1</sup>	η <sub>el</sub> /lmW <sup>-1</sup>
9	4.9	0.88	0.15	0.11	61.25	1.44 x 10 <sup>-2</sup>	5.02 x 10 <sup>-3</sup>
10	7.09	1.77	0.15	0.10	88.63	2.00 x 10 <sup>-2</sup>	6.27 x 10 <sup>-3</sup>

15

and the relative spectral distribution shown in fig. 19.

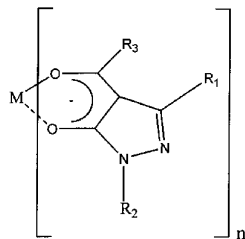
WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 25 -

## Claims

1. An electroluminescent compound which has the formula



(I)

- where M is a metal other than a rare earth, a transition metal, a lanthanide or an actinide; n is the valency of M; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> which may be the same or different are selected from hydrogen, hydrocarbyl groups, substituted and unsubstituted aliphatic groups substituted and unsubstituted aromatic, heterocyclic and polycyclic ring structures, fluorocarbons such as trifluoromethyl groups, halogens such as fluorine or thiophenyl groups or nitrile; R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> can also be form ring structures and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> can be copolymerisable with a monomer e.g. styrene.
2. A compound as claimed in claim 1 in which M is aluminium and R<sub>3</sub> is a phenyl or substituted phenyl group.
3. An electroluminescent device comprising (i) a first electrode, (ii) an electroluminescent layer comprising a layer of a complex of formula (I) and (iii) a second electrode.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 26 -

4. An electroluminescent device as claimed in claim 3 in which M is aluminium and R<sub>3</sub> is a phenyl or substituted phenyl group.
5. An electroluminescent device as claimed in claim 3 in which R<sub>3</sub> is a methyl, ethyl, propyl, butyl or a pentyl such as (CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, groups.
6. A device as claimed in any one of claims 3 to 5 in which there is a layer of a hole transmitting material between the first electrode and the layer of the electroluminescent complex.
7. A device as claimed in any one of claims 3 to 6 in which there is a layer of an electron transmitting material between the second electrode and the layer of the electroluminescent complex.
8. An electroluminescent device which comprises (i) a first electrode, (ii) a layer of a hole transmitting material, (iii) an electroluminescent layer comprising a complex of general formula (I) herein (iv) a layer of an electron transmitting material and (v) a second electrode.
9. An electroluminescent device as claimed in claim 8 in which the hole transmitting layer is an aromatic amine complex.
10. An electroluminescent device as claimed in claim 9 in which the hole transmitting layer is formed from a poly(vinylcarbazole), N,N'-diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl) -1,1' -biphenyl -4,4'-diamine (TPD), polyaniline, or a substituted polyaniline.
11. An electroluminescent device as claimed in claim 9 in which the hole transmitting layer has a formula (II) or (III) herein or as in figs. 1 to 5 of the drawings.



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

- 27 -

12. An electroluminescent device as claimed in claim 9 in which the hole transmitting layer is a conjugated polymer as herein specified.

13. An electroluminescent device as claimed in claim 12 in which the hole  
5 transmitting layer is selected from poly (p-phenylenevinylene)-PPV and copolymers including PPV, poly(2,5 dialkoxyphenylene vinylene), poly (2-methoxy-5-(2-methoxypentyloxy-1,4-phenylene vinylene), poly(2-methoxypentyloxy)-1,4-phenylenevinylene), poly(2-methoxy-5-(2-dodecyloxy-1,4-phenylenevinylene) and other poly(2,5 dialkoxyphenylenevinylene)s with at least one of the alkoxy groups  
10 being a long chain solubilising alkoxy group, poly fluorenes and oligofluorenes, polyphenylenes and oligophenylenes, polyanthracenes and oligo anthracenes, ploythiophenes and oligothiophenes.

14. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 8 to 13 in which the  
15 hole transmitting material and the light emitting metal compound are mixed to form one layer in a proportion of 5 to 95% of the hole transmitting material to 95 to 5% of the light emitting metal compound.

15. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 8 to 14 in which the  
20 electron transmitting material is a metal quinolate, aluminium or scandium dibenzoyl methane or as in fig. 6 or 7 of the drawings.

16. An electroluminescent device as claimed in claim 15 in which the metal quinolate  
25 is lithium, sodium, potassium, zinc, magnesium or aluminium quinolate.

17. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 8 to 16 in which the  
electron transmitting material and the light emitting metal compound are mixed to form one layer in a proportion of 5 to 95% of the electron transmitting material to 95  
30 to 5% of the light emitting metal compound

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

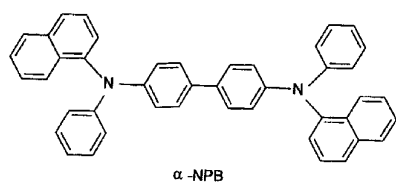
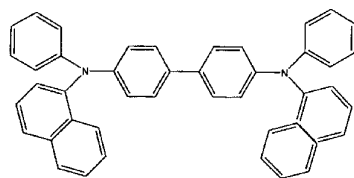
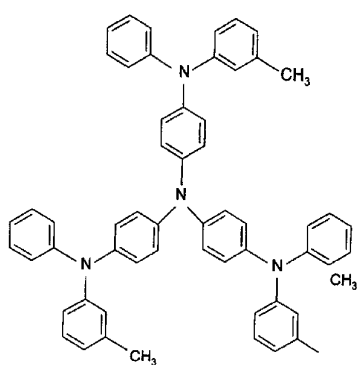
- 28 -

18. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 8 to 17 in which the anode and/or cathode is formed on a substrate of crystalline silicon and the surface of the substrate may be polished or smoothed to produce a flat surface prior to the deposition of electrode, or electroluminescent compound.
- 5
19. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 8 to 17 in which the anode and/or cathode is formed on a substrate of a non-planarised silicon substrate.
- 10
20. An electroluminescent device as claimed in any one of claims 3 to 19 in which there is a copper phthalocyanine layer on the first electrode and a lithium fluoride layer on the second electrode.

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

1/19

 $\alpha$ -NPB $\beta$ -NPD

mTADATA

Fig. 1

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

2/19

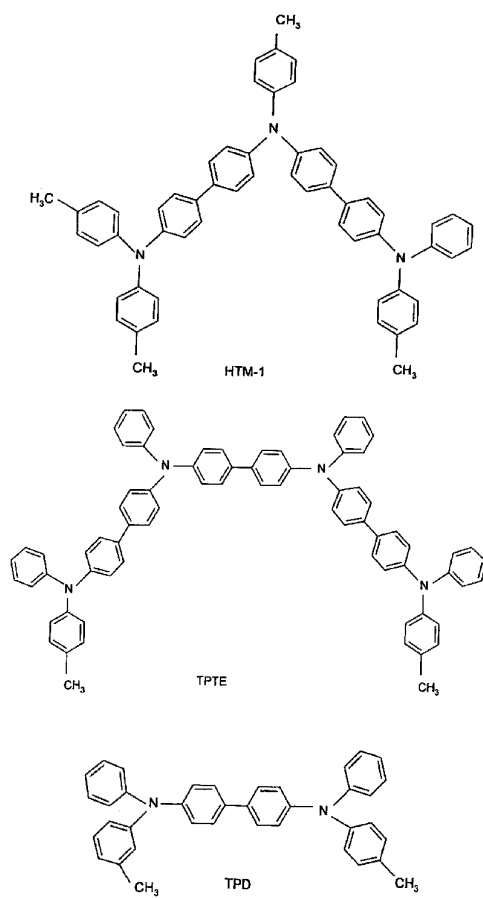


Fig. 2

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

3/19

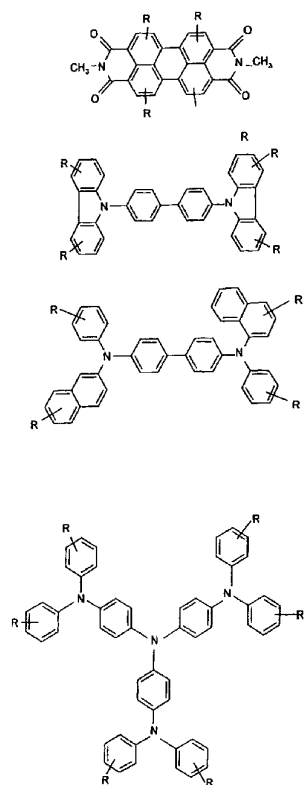


Fig. 3

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

4/19

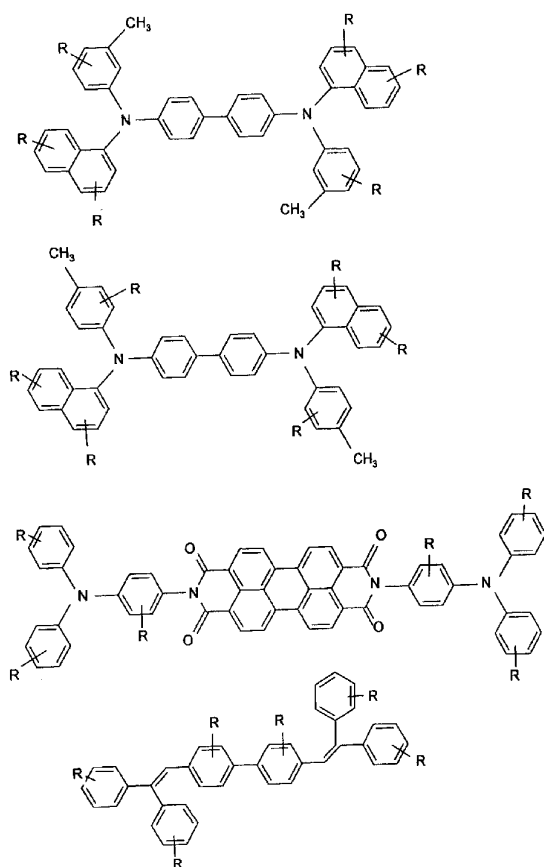


Fig. 4

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

5/19

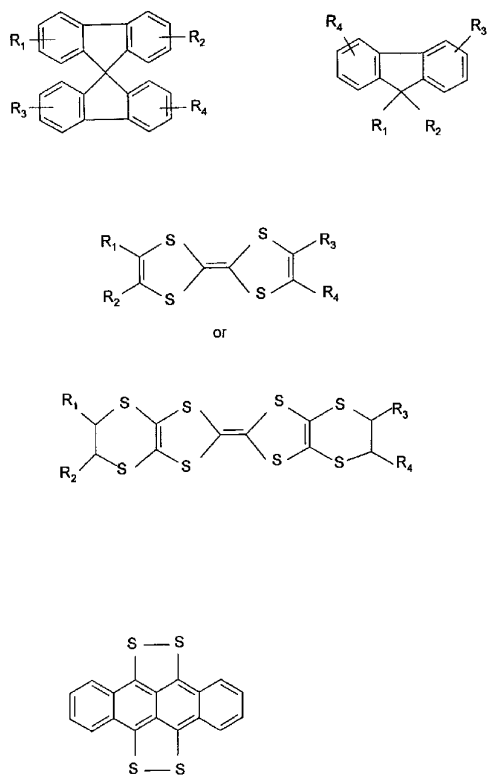


Fig. 5

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

6/19

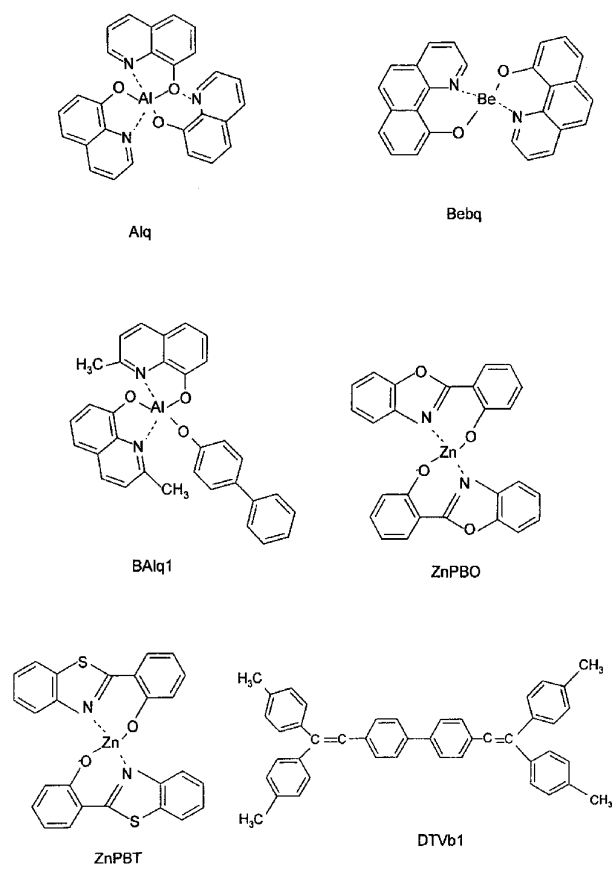


Fig. 6



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

7/19

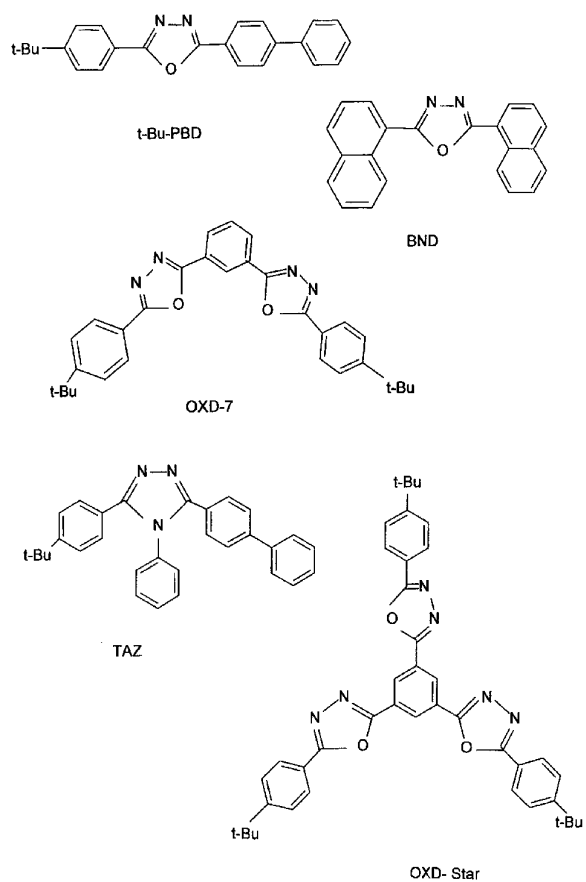


Fig. 7

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

8/19

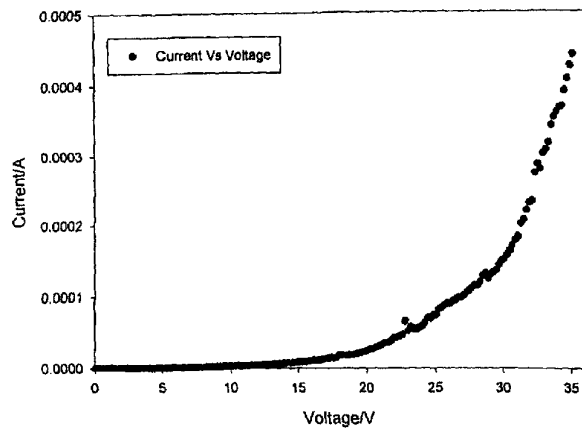


Fig. 8

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

9/19

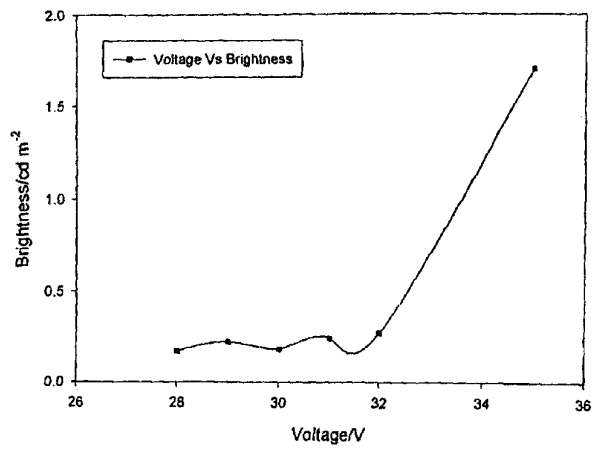


Fig. 9

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

10/19

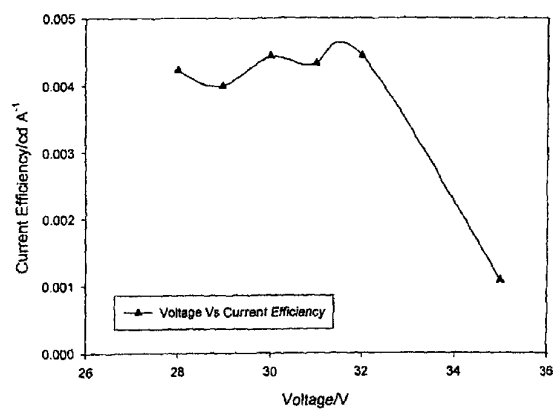


Fig. 10

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

11/19

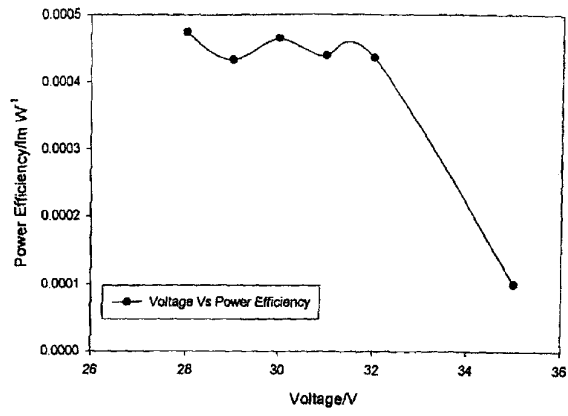


Fig. 11

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

12/19

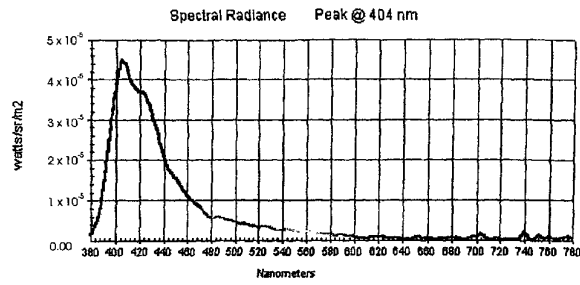


Fig. 12

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

13/19

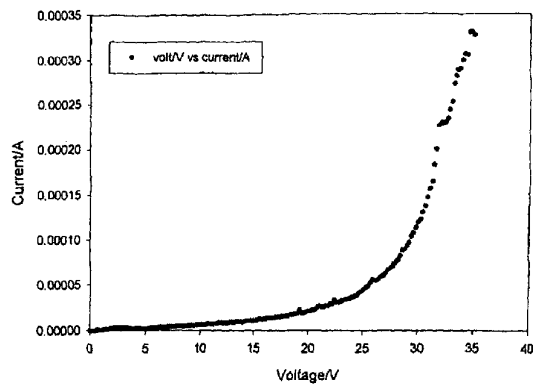


Fig. 13

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

14/19

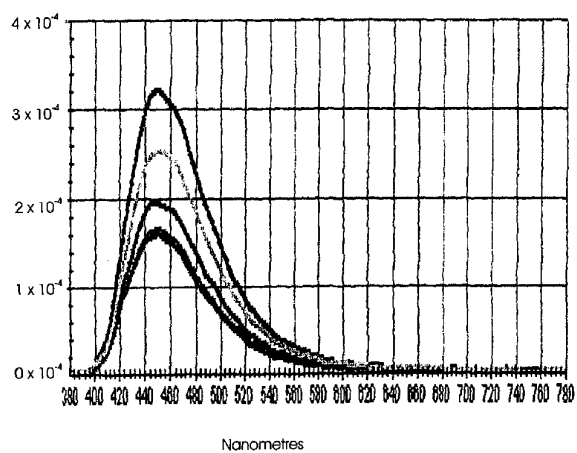


Fig. 14



WO 03/006573

PCT/GB02/03163

15/19

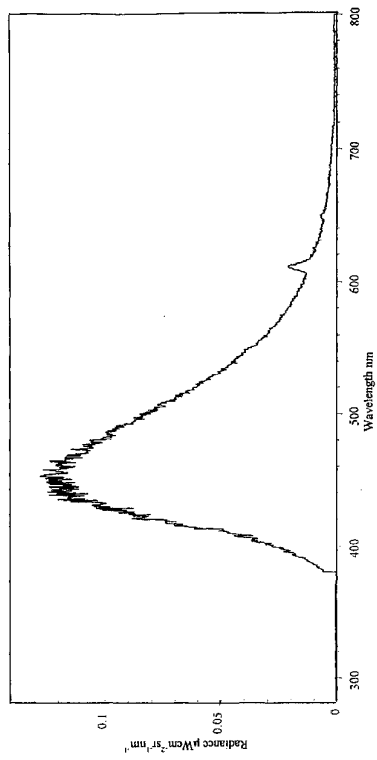


Fig. 15

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

16/19

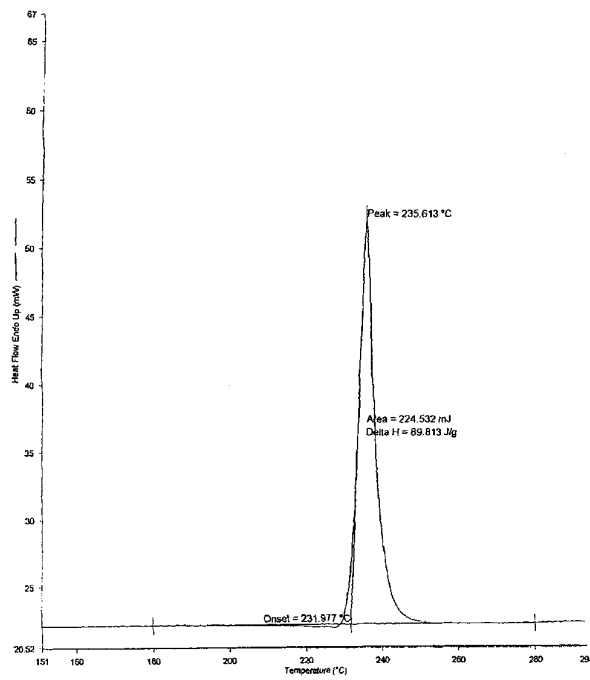


Fig. 16

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

17/19

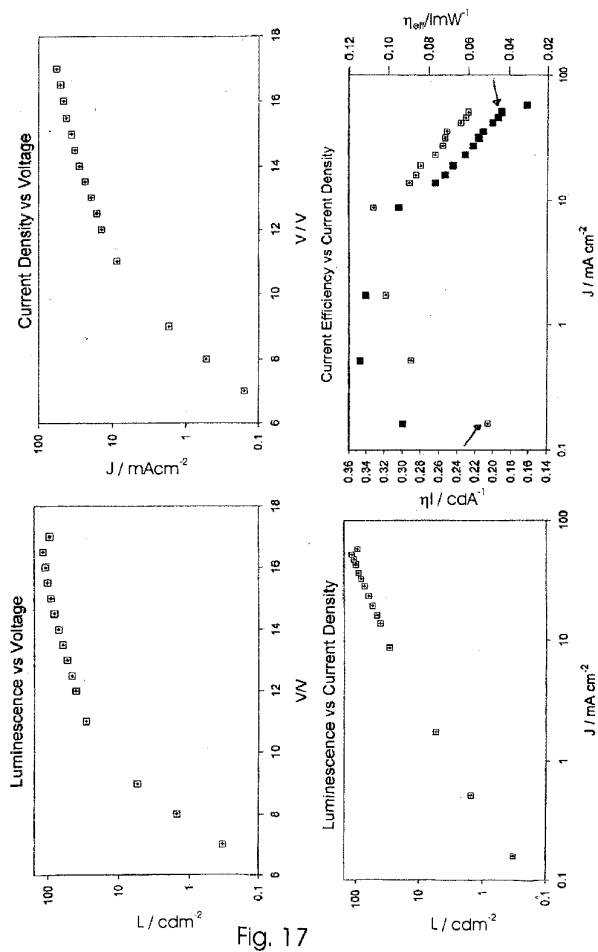


Fig. 17

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

18/19

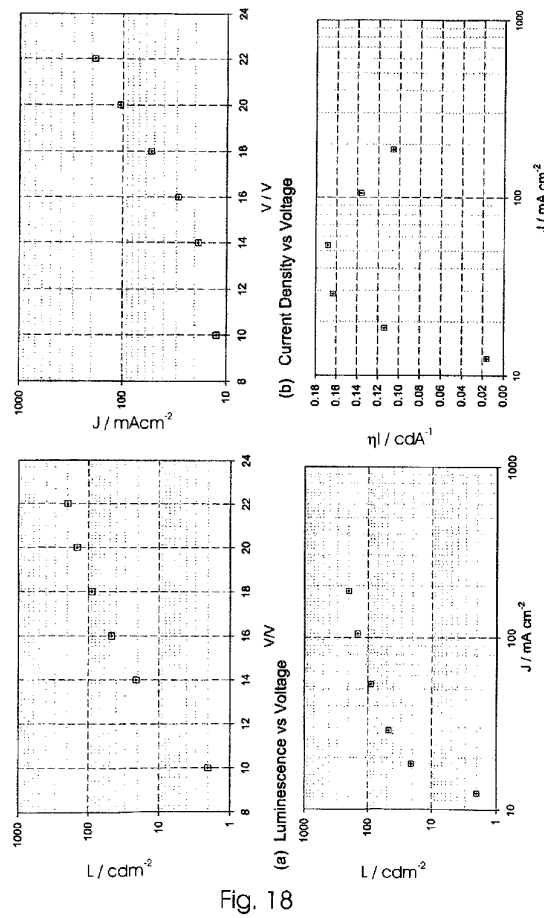


Fig. 18

WO 03/006573

PCT/GB02/03163

19/19

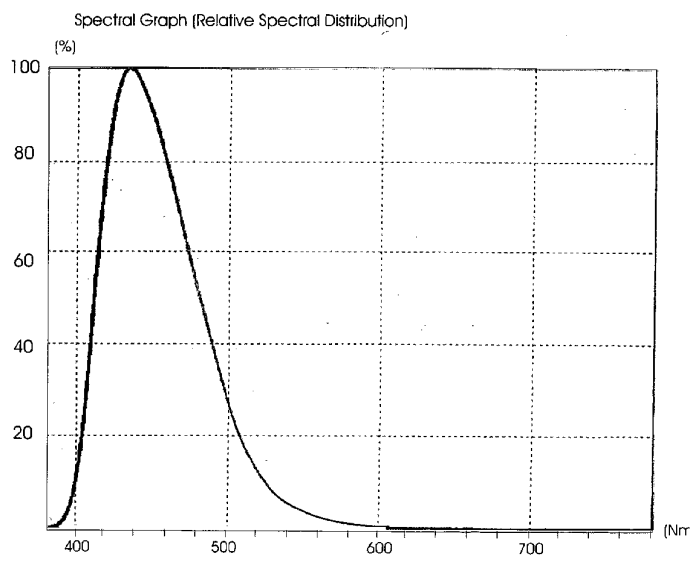


Fig. 19

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/03163
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H05B H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) INSPEC, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARCHETTI F. ET AL.: "Copper and calcium complexes with anionic O2-donor 4-tert-butylacetyl-3-methyl-1-phenylpyrazole-5-onato" J. CHEM. SOC. DALTON TRANS., no. 19, 1998, pages 3325-3333, XP002216363 page 3325, column 1 figures 1,4 page 3331, column 1-2 --- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "C" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 October 2002		12/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer:  Dosl1k, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter al Application No PCT/GB 02/03163
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GAO XI-CUN ET AL: "Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes" SYNTHETIC METALS, 12 FEB. 1999, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 99, no. 2, pages 127-132, XP002216364 ISSN: 0379-6779 figure 2 table 1 ----	1-20
A	GAO D -Q ET AL: "An organic electroluminescent device made from a gadolinium complex" SOLID STATE COMMUNICATIONS, 2001, ELSEVIER, USA, vol. 121, no. 2-3, pages 145-147, XP002216365 ISSN: 0038-1098 the whole document ----	1-20
A	ZHU W ET AL: "Red electroluminescence from a novel europium beta -diketone complex with acylpyrazolone ligand" 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTROLUMINESCENCE OF MOLECULAR MATERIALS AND RELATED PHENOMENA, SHEFFIELD, UK, 15-18 MAY 1999, vol. 111-112, pages 445-447, XP002216366 Synthetic Metals, 1 June 2000, Elsevier, Switzerland ISSN: 0379-6779 the whole document ----	1-20
A	MOON D G ET AL: "Efficient single layer organic light emitting diodes based on a terbium pyrazolone complex" SYNTHETIC METALS, 4 SEPT. 2001, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 123, no. 2, pages 355-357, XP002216367 ISSN: 0379-6779 the whole document ----	1-20
A	PETTINARI C. ET AL.: "Tln(IV) and organotin(IV) derivatives of novel beta-diketones" INORG. CHIM. ACTA, vol. 262, - 1997 pages 33-46, XP002216368 figure 1 tables 1,5 ----- -/--	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter al Application No PCT/GB 02/03163
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PETTINARI C. ET AL.: "Tin(IV) and organotin(IV) derivatives of novel beta-diketones" INORG. CHIM. ACTA, vol. 257, - 1997 pages 37-48, XP002216369 figures 1-3 table 1	1
A	PETTINARI C. ET AL.: "Synthesis and characterization of some tin (II) and tin(IV) derivatives of 4-acyl-5-pyrazolones" POLYHEDRON, vol. 13, no. 6-7, - 1994 XP002216370 abstract	1



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/26	H 0 5 B 33/22	D
	H 0 5 B 33/26	Z

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 スレンドラクマル, ジヴァグナナスンドラム  
イギリス国, ロンドン H A 8 6 D L, エッジウェア, ノルトン プレイス 1 6  
F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB18 CB04 CC00 DB03  
4H048 AA01 AA03 AB92 VA11 VA20 VA32 VA80 VB10

专利名称(译)	电致发光材料和元素		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004534102A</a>	公开(公告)日	2004-11-11
申请号	JP2003512332	申请日	2002-07-09
[标]申请(专利权)人(译)	埃兰茶业有限公司		
申请(专利权)人(译)	埃兰 - 茶业有限公司		
[标]发明人	カサーガマナザン、プーパティ ガネシャムルガン、サブ라마ニラム スレンドラクマル、ジヴァグナナスンドラム		
发明人	カサーガマナザン、プーパティ ガネシャムルガン、サブ라마ニラム スレンドラクマル、ジヴァグナナスンドラム		
IPC分类号	H01L51/50 C07D231/08 C07F5/06 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/26 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0077 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/186 H01L51/0035 H01L51/0053 H01L51/0059 H01L51/0079 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C07F5/06.D C07D231/08 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/CB04 3K007/CC00 3K007/DB03 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA11 4H048/VA20 4H048/VA32 4H048/VA80 4H048/VB10		
优先权	2001016644 2001-07-09 GB		
其他公开文献	JP4268517B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

电致发光材料是取代的吡唑-5-酮的金属络合物，优选铝。

(43) 公表日 平成16年11月11日(2004. 11. 11)			
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		F I	テーマコード (参考)
C O F 5/06		C O F 5/06	D 3 K O O 7
C O 7 D 231/08		C O 7 D 231/08	4 H O 4 8
C O 9 K 11/06		C O 9 K 11/06	6 6 O
H O 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	B
H O 5 B 33/22		H O 5 B 33/22	B
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 73 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-512332 (P2003-512332)	(71) 出願人	501348210
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日 (2002. 7. 9)	エラムーティー リミテッド	
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月7日 (2004. 1. 7)	イギリス国、エンフィールド E N 3 7	
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/003163	X U、モリソン アベニュー、イノヴァ	
(87) 国際公開番号	W02003/006573	パーク 1 1 - 2 0、L B I C	
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003. 1. 23)	(74) 代理人	100074099
(31) 優先権主張番号	0116644. 6	弁理士 大冢 義之	
(32) 優先日	平成13年7月9日 (2001. 7. 9)	(72) 発明者	
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	カサーガマナザン、プーパティ	
		イギリス国、ノース ハロー HA 2 7	
		NN、ランカスター ロード 1、ザ リ	
		トル ランカスター ハウス	
		(72) 発明者	
		ガネシャムルガン、サブ라마ニラム	
		イギリス国、ロンドン SE 5 0 E N、	
		キャンパーウェル ロード 5 6、クラブ	
		ランド メソジスト ホステル	
最終頁に続く			
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセント材料及び素子			