

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4268517号
(P4268517)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 6 0
C O 7 F 5/06 (2006.01)	C O 7 F 5/06 D
C O 7 D 231/08 (2006.01)	C O 7 D 231/08

請求項の数 13 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512332 (P2003-512332)	(73) 特許権者	591032596
(86) (22) 出願日	平成14年7月9日(2002.7.9)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
(65) 公表番号	特表2004-534102 (P2004-534102A)		ベシュレンクテル ハフトング
(43) 公表日	平成16年11月11日(2004.11.11)		Merck Patent Gesell-
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/003163		schaft mit beschrae-
(87) 国際公開番号	W02003/006573		nkter Haftung
(87) 国際公開日	平成15年1月23日(2003.1.23)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
審査請求日	平成17年7月5日(2005.7.5)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(31) 優先権主張番号	0116644.6		トラーセ 250
(32) 優先日	平成13年7月9日(2001.7.9)	(74) 代理人	100074099
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 大菅 義之

最終頁に続く

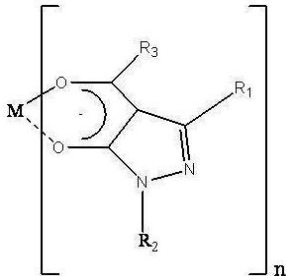
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセント材料及び素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、第2の電極と、式(1)の化合物を有するエレクトロルミネセンス材料層
からなり、

【化1】



(I)

Mは、リチウム、銅、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、または白金であり、

nは、Mの原子価であり、

R₁、R₂及びR₃は、それぞれ同じまたは異なっているものであって、水素、脂肪族基、芳香族環構造、フルオロカーボン、ハロゲン、チオフェニル基、またはニトリルから選択さ

れるものである

ことを特徴とするエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 2】

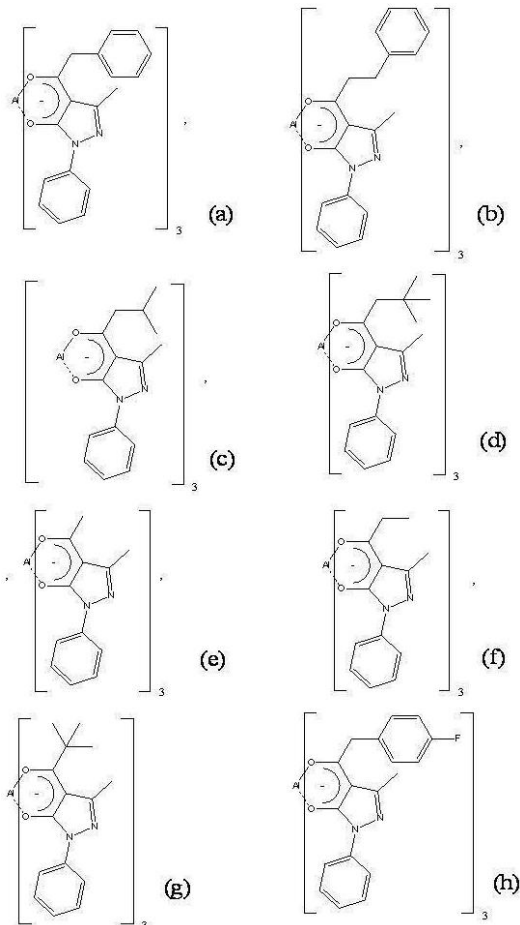
前記エレクトロルミネセンス材料は、前記式(1)の化合物からなり、Mはアルミニウムであり、R₁はメチルであり、R₂はフッ素またはシアノ基で選択的に置換されたフェニルであり、R₃はC₁-C₅アルキル、フェニル、ベンジル、ベンジルもしくはフェネチル、またはフェニルがフッ素またはシアノ基で置換されたフェニル、ベンジルもしくはフェネチルのいずれかである

ことを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 3】

前記式(1)の化合物は、以下の式(a)~(h)のいずれかである

【化 2】



ことを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 4】

前記第 1 の電極と前記エレクトロルミネセント材料層との間に正孔輸送材料層がある

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のうちいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 5】

前記正孔輸送材料は、芳香族アミンからなる

ことを特徴とする請求項 4 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 6】

前記正孔輸送材料は、N,N'-ジフェニル N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル) 1,1'-ピフェニル 4,4'-ジアミン(NBP)、N,N'-ジフェニル N,N'-ビス(3-メチルフェニル) 1,1'-ピフェニル 4,4'-ジアミン(TPD)、トリ[4-(N-フェニル N m トリル)アミノ]フェニルアミン(mTADATA)、

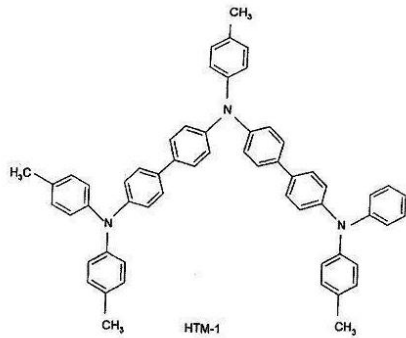
10

20

30

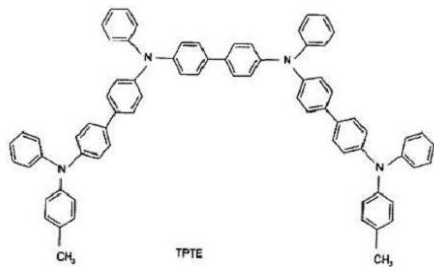
40

【化3】



10

、及び



20

のうちのいずれかからなることを特徴とする請求項5に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】

前記正孔輸送層は、共役重合体からなる

ことを特徴とする請求項4に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項8】

前記正孔輸送層は、

ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリアニン、ポリ(p フェニレンビレン) PPV及びその共重合体、ポリ(2,5 ジアルコキシフェニレンビレン)、ポリフルオレンまたはオリゴフルオレン、ポリフェニレンまたはオリゴフェニレン、ポリアントラセンまたはオリゴアントラセン、及びポリチオフェンまたはオリゴチオフェンからなる基から選択される材料のうちの1つからなることを特徴とする請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項9】

前記第2の電極と前記エレクトロルミネセント材料層との間に電子輸送材料層がある

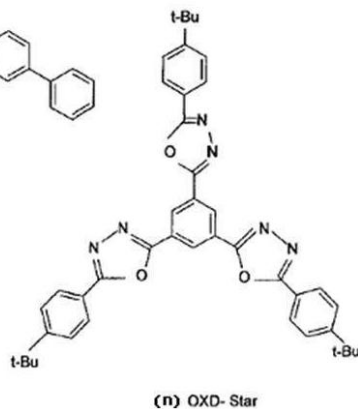
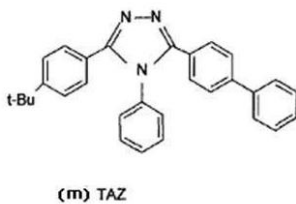
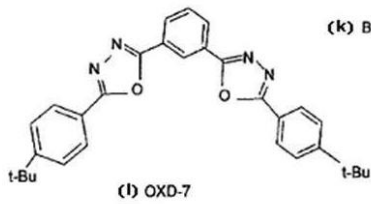
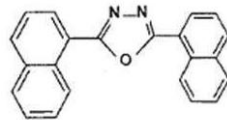
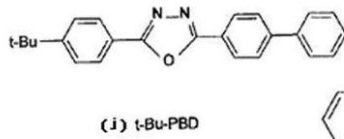
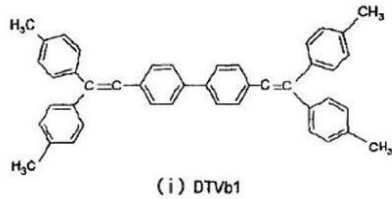
ことを特徴とする請求項1～8のうちいずれか1項に記載のエレクトロルミネセンス素子。

40

【請求項10】

前記電子輸送材料は、リチウムキノレート、ナトリウムキノレート、カリウムキノレート、亜鉛キノレート、マグネシウムキノレート、アルミニウムキノレート、ベリリウムキノレート(Bebq)、ピキノイルアルミニウム4 フェニルフェノレート(BAlqI)、亜鉛2 (ベンゾ[d]オキサゾール 2 イル)フェノレート(ZnPBO)、亜鉛2 (ベンゾ[d]チアゾール 2 イル)フェノール(ZnPBT)、もしくは以下の(i)～(n)のいずれか

【化 4】



10

20

30

またはアルミニウムもしくはスカンジウムジベンゾイルメタンからなる
ことを特徴とする請求項 9 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 1 1】

前記第 1 及び前記第 2 の電極のうちの少なくとも 1 つは、結晶シリコン基板の蒸着表面上
に形成され、該基板の蒸着表面は、電極材料またはエレクトロルミネセンス材料の堆積に
優先して平らな表面を生成するために研磨又は滑らかにする

ことを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のうちいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセンス
素子。

【請求項 1 2】

前記第 1 及び前記第 2 の電極のうちの少なくとも 1 つは、非平坦化シリコン基板の表面上
に形成される

ことを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のうちいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセンス
素子。

【請求項 1 3】

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層があ
る

ことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のうちいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセンス
素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

50

【 0 0 0 1 】

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素子に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

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。

【 0 0 0 3 】

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。

【 0 0 0 4 】

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ドが必要であり、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。

【 0 0 0 5 】

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 】

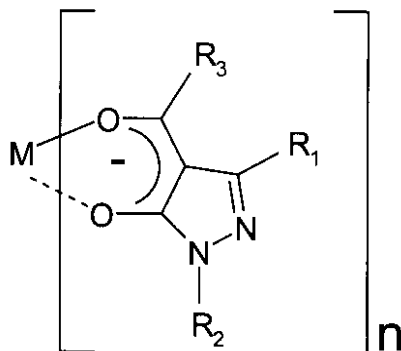
【 0 0 0 6 】

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。

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



(I)

【 0 0 0 8 】

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

10

20

30

40

50

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。 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。

【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。

40

【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。

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

50

どのような正孔輸送材料でも使用することができる。

【0016】

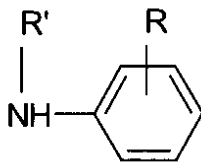
正孔輸送層はポリマーエレクトロルミネセント素子で使用され、膜形成で知られているあらゆる正孔輸送材料を使用することができる。

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。

10

【0017】

【化3】



(II)

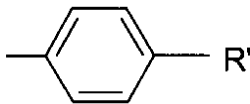
20

【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、プロモ、水酸基、等の官能基である。

【0019】

【化4】



30

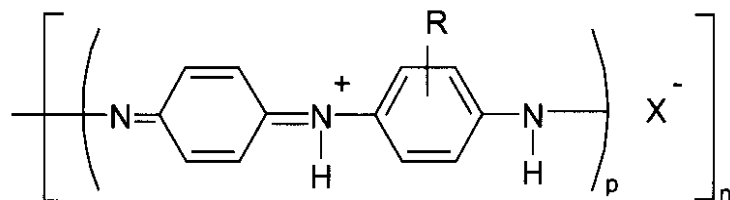
【0020】

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】



40

(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C1、Br、SO₄、BF₄、PF₆、H₂PO₃、H₂PO₄、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

50

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、アレエンカルボキシレートの例としては、安息香酸塩である。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

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. MacDiarmid and A. F. Epstein, Faraday Discussions, Chem Soc. 88 P319 1989 に記載されている。

【0027】

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。

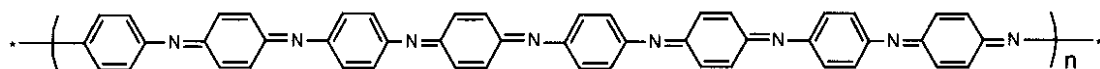
ポリマーは、じっくりと十分に脱プロトン化されるのが好ましい。

【0028】

ポリアニリンは、例えばpが4、つまり8量体を形成する。

【0029】

【化6】



【0030】

ポリアニリンは 1×10^{-1} Siemen 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C1からC20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。

【0031】

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。

【0032】

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

10

20

30

40

50

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。

【0033】

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、20nmから200nm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、R₁、R₂、及びR₃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。R₁、R₂、及びR₃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。

【0035】

R₁、及び/又はR₂、及び/又はR₃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。

【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。

【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。

10

20

30

40

50

【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、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選ぶ。

【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。

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)₃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。

【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。

【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。

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レー

10

20

30

40

50

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WO 98 / 5 8 0 3 7、PCT / GB 9 8 / 0 1 7 7 3、PCT / GB 9 9 / 0 3 6 1 9、PCT / GB 9 9 / 0 4 0 3 0、PCT / GB 9 9 / 0 4 0 2 4、PCT / GB 9 9 / 0 4 0 2 8、PCT / GB 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。

10

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

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。

【 0 0 5 6 】

WO 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

50

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。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0058】

【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

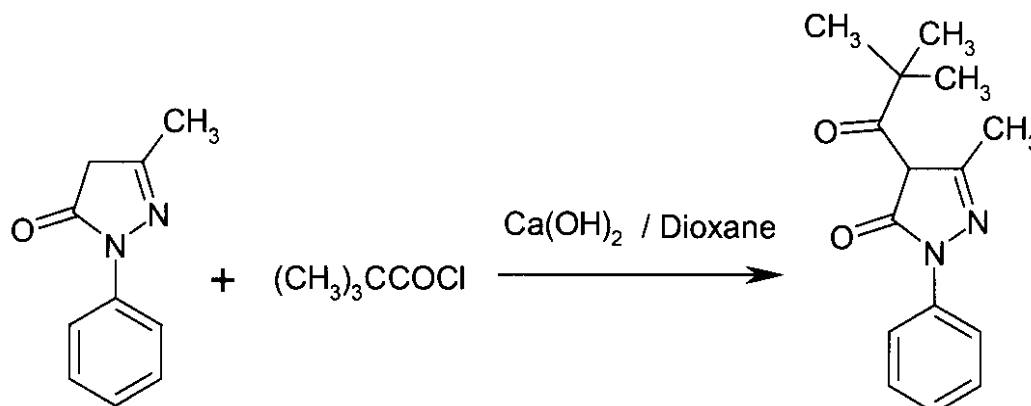
1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-one(25.0g)を、還流冷却器、滴下漏斗及びスターラーを支えている500mlの三口クイックフィット丸底フラスコに入れたジオキサン235.3mlに温めて加える。溶液を室温まで冷却する。乾燥水酸化カルシウム29.4gを溶液に加え、攪拌する。トリメチルアセチルクロライド17.7mlを、15mm以内で激しく攪拌させているフラスコ内の混合物へ滴下して加える。ピラゾロンとトリメチルアセチルクロライドのモル比は1:1である。熱反応混合物を40mm間加熱しないで攪拌し、カルシウム生成物を分解するために攪拌しながら、得られたオレンジ色の混合物を3Mの冷HCl 1176mlの中へ注ぐ。生成物をCH₂Cl₂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、ジエチルエーテルペットで溶出すると、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、C₁₅H₁₈N₂O₂では、

20

30

【0060】

【化7】



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; 0.029mol)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;

50

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(200ml)へ注ぐ。すぐに、ライトブラウン色の沈殿物が形成され、これを一晚冷却した後、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; 6.8g(82%))を与えて、メタノールで生成物を再結晶する。

【0062】

【表1】

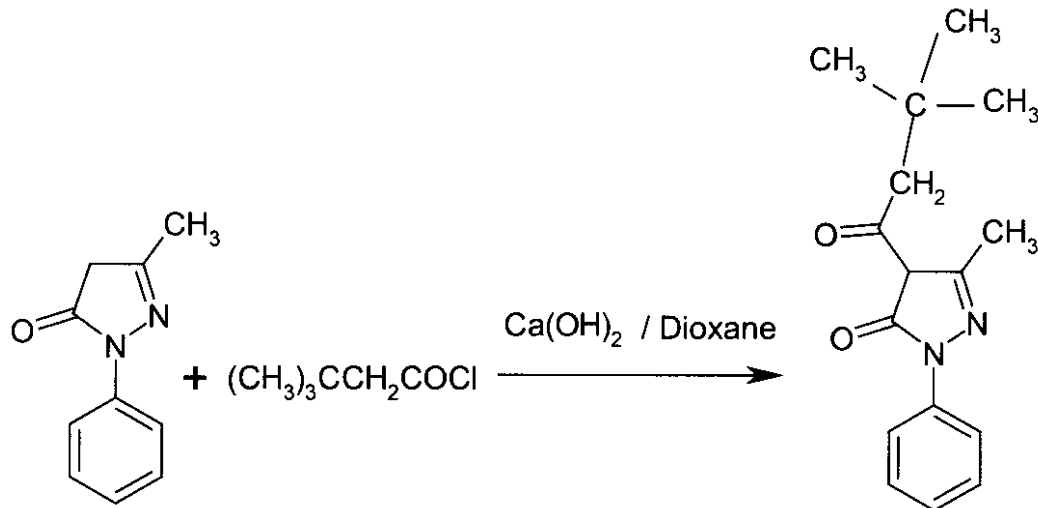
元素分析

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

30

【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)₃錯体 Al(TMAP)₃

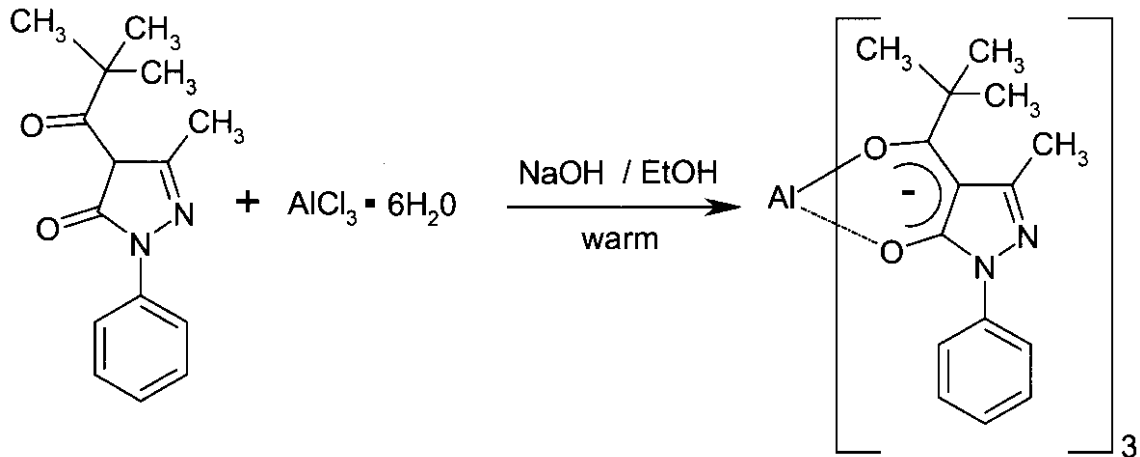
エタノール(15ml)に溶解させた1-フェニル-3-メチル-4-トリメチルアセチルピラゾール-5-one(TMAP)(3.9mM)の溶液を攪拌して、水酸化ナトリウム(NaOH)(H₂O 2mlに対して、3.9mM)溶液で中和する。混合物に対して、室温でAlCl₃·6H₂O(H₂O 2mlに対して、1.3mM)を滴下して加える。混合物を室温で5分間攪拌し、さらに5分間温める。溶液から一斉に沈殿した粗生成物をろ過で収集し、水とエタノールで洗浄する。それを65で5時間乾燥させる。

A1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、Al(C₄₅H₅₄N₆O₆)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-onato)、 $Al(pyrazol)_3$ の合成

20

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 (2.0g : 0.0074モル)をエタノール(25ml)に溶解し、溶液を攪拌しながら、水(5ml)にアルミニウムクロライドヘキサハイドレート(0.6g : 0.0025モル)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。(1.85g (53%)、融点236.5 - 237度)

【0068】

【表2】

元素分析

30

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

【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^{-1} で現れた主要な吸収を示す。

40

【0070】

その化合物はUVランプで青い蛍光発色を示す。

PL測定

Lot Oriel 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 $cdm^{-2} \mu W^{-1}$

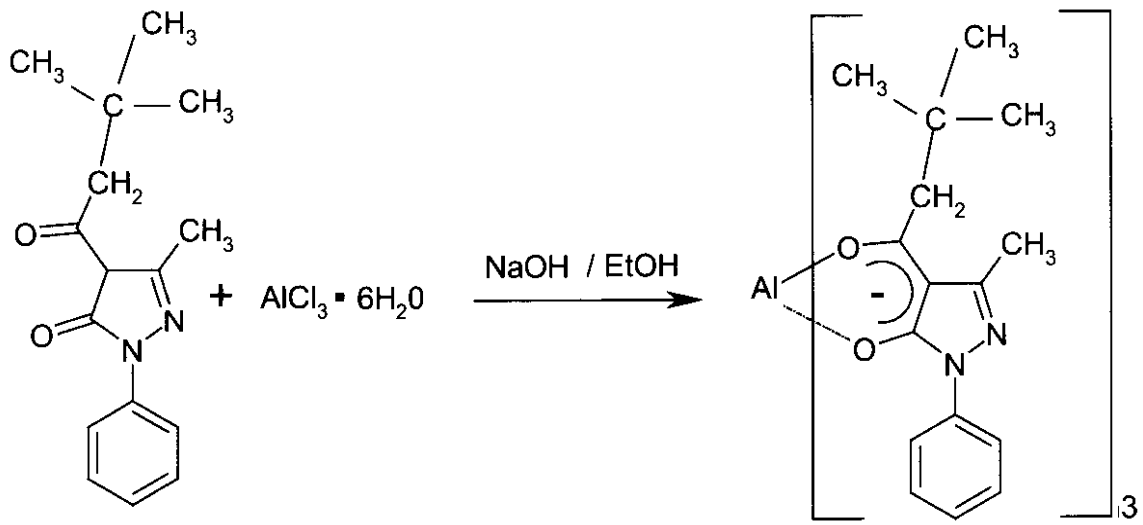
カラーコーディネート : x 0.19 ; y 0.21

最大ピーク : 450 nm (FWHM ~ 110 nm)

50

【 0 0 7 2 】

【 化 1 0 】



【 実 施 例 5 】

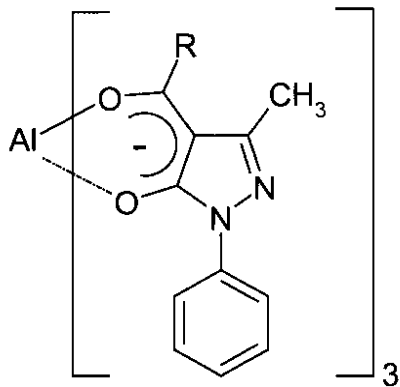
【 0 0 7 3 】

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。

20

【 0 0 7 4 】

【 化 1 1 】

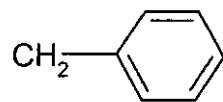
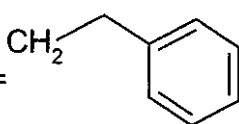
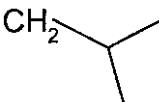
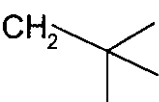
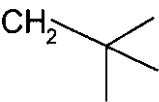

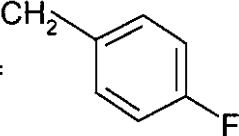


【 0 0 7 5 】

R は、表 3 に記載するものである。

【 0 0 7 6 】

【表 3】

化合物	融点 (°C)	PL効果 cdm ⁻² μW ⁻¹	カラーコーデ イネート (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 DSC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 = CH ₃		0.01	0.21 ; 0.26	
R = CH ₂ CH ₃	182	0.01	0.20 ; 0.21	
R = 		0.009	0.24 ; 0.31	
R = 		0.011	0.23 ; 0.29	

【0077】

PL効果は、実施例4で測定したものである。

【実施例6】

10

20

30

40

50

【0078】

素子製造

ITO被膜ガラス片(1×1cm²)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 /sq.m) / CuPc(2.5mg; ~7.8nm) / TPD(10.4mg; ~44.8nm) / Al(TMAP)₃(10.6mg; ~61.6nm) / LiF(0.59mg; ~2.7nm) / 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。

10

【0079】

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, 10⁻⁶torr)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0.1cm²につき0.08cm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 /sq.m) / CuPc(3mg; ~9.6nm) / -NPD(2.8mg; ~24.4nm) / Al(TMAP)₃(9.6mg; ~60.2nm) / LiF(0.6mg; ~2.1nm) / 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】

30

【0082】

ITO(100 /sq.m) / -NPB(30nm) / Al(pyrr)₃(30nm) / Alq₃(20nm) / Alからなる構造は、実施例6のAl(pyrr)₃のところを製造され、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 ⁻²	x	y	J/mAcm ⁻²	η _v /cdA ⁻¹	η _{EL} /lmW ⁻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。

50

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 (8nm) / -NPB (60nm) / Al (pyr)₃ (30nm) / Alq₃ (10nm) / LiF (0.7nm) / Alからなる構造は、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。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。

10

【0086】

【表5】

電圧 (V)	電流 (mA)	輝度 (cdm ⁻²)	カラーコーディネート		電流効果 (cdA ⁻¹)	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	

20

30

【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 (8nm) / -NPB (60nm) / Al (DBM)₃ (30nm) / Alq₃ (10nm) / LiF (0.7nm) / Alからなる構造は、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。Al (DBM)₃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。

40

【0089】

図18に特性を示す。

【実施例11】

【0090】

ITO (10 /sq.m) / CuPc (8nm) / -NPB (60nm) / Al (

50

$\text{pyr})_3(30\text{nm})/\text{Liq}(10\text{nm})/\text{LiF}(0.7\text{nm})/\text{Al}$ からなる構造は、実施例6の $\text{Al}(\text{pyr})_3$ のところで製造され、実施例4のようにして作られる。 Liq 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、 LiF 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 ⁻²	x	y	J/mAcm ⁻²	η_1/cdA^{-1}	η_{EL} /lmW ⁻¹
9	4.9	0.88	0.15	0.11	61.25	1.44×10^{-3}	5.02×10^{-4}
10	7.09	1.77	0.15	0.10	88.63	2.00×10^{-3}	6.27×10^{-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】

20

【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。

【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。

40

【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。

【 図 1 】

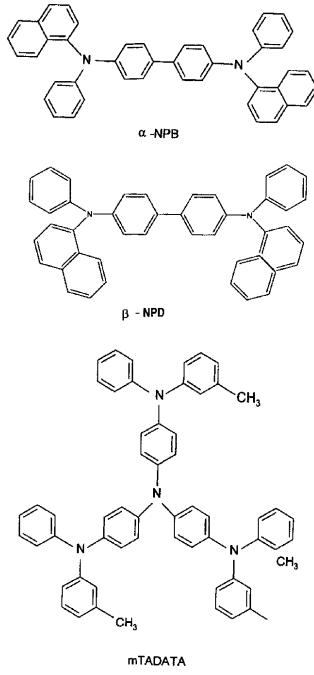


Fig. 1

【 図 2 】

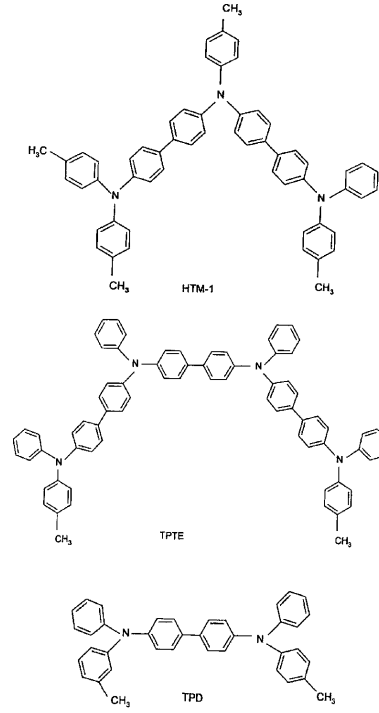


Fig. 2

【 図 3 】

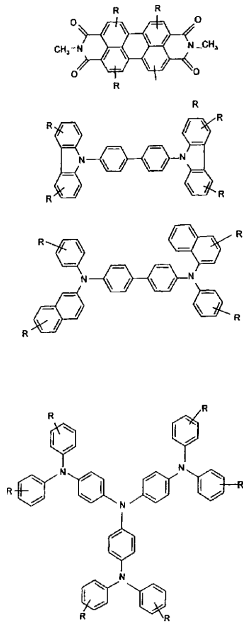


Fig. 3

【 図 4 】

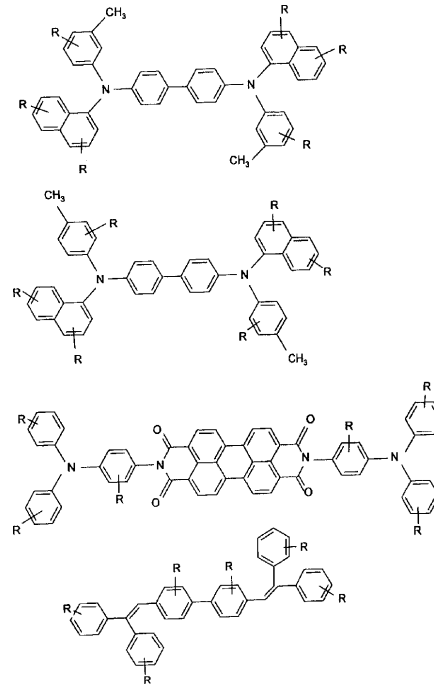


Fig. 4

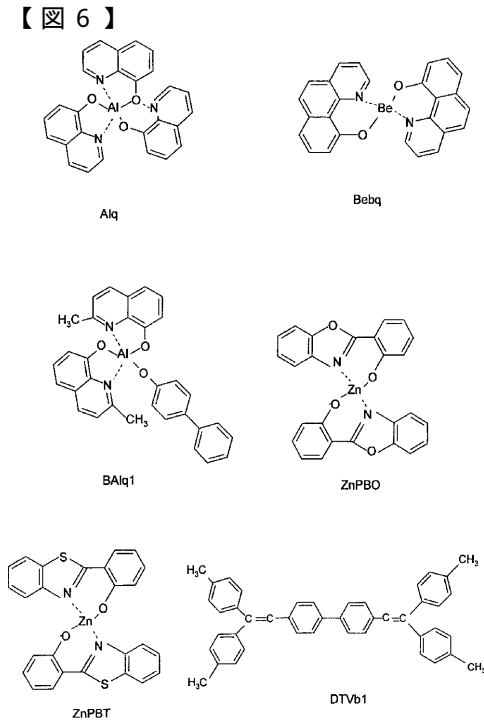
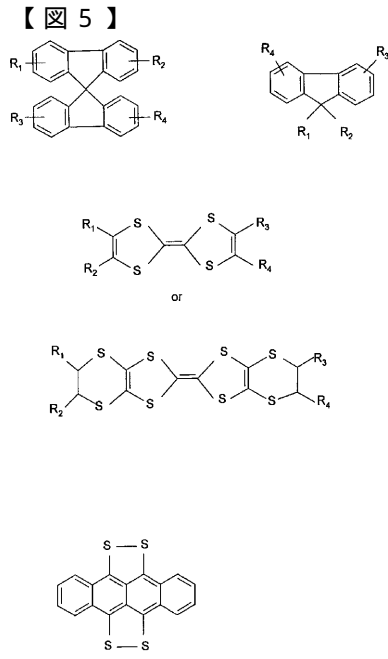


Fig. 6

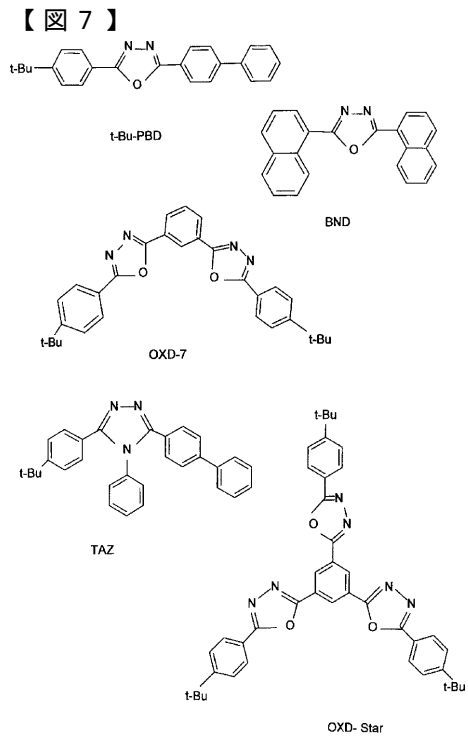
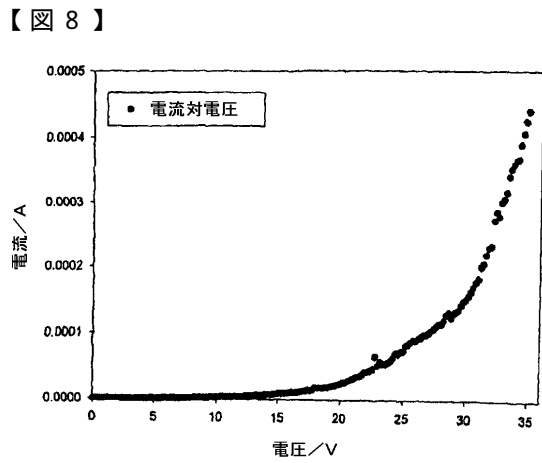
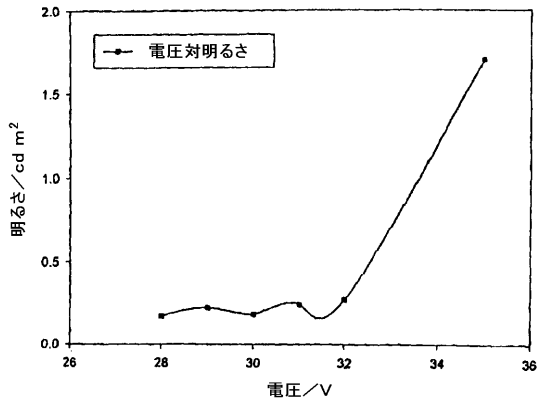


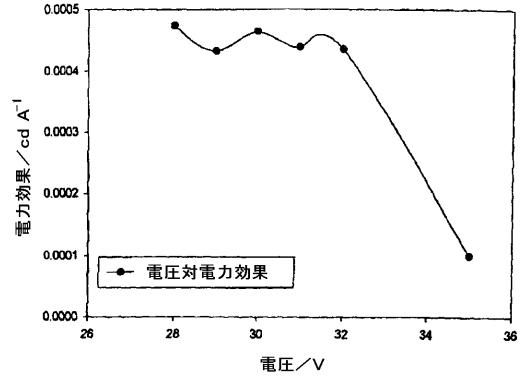
Fig. 7



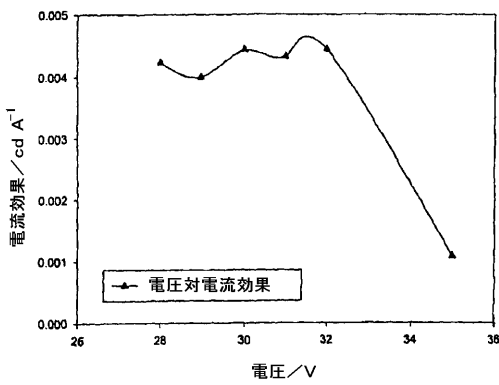
【 図 9 】



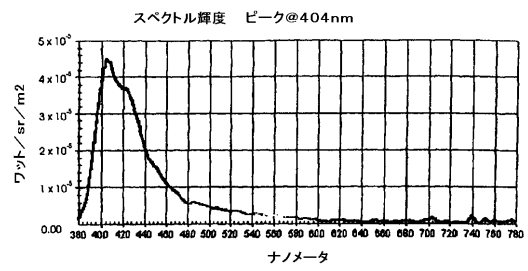
【 図 1 1 】



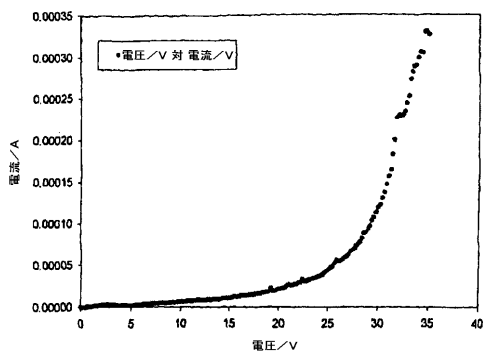
【 図 1 0 】



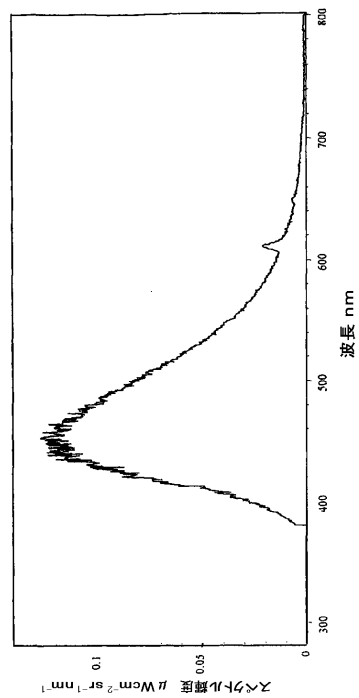
【 図 1 2 】



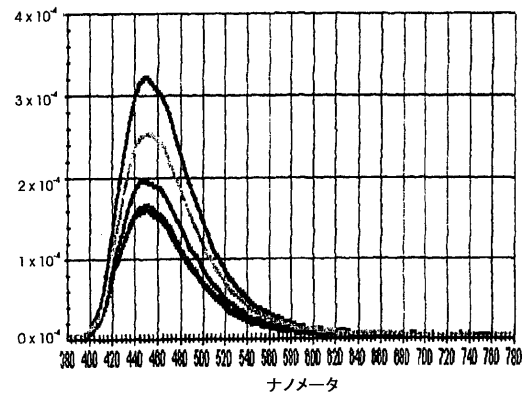
【 図 1 3 】



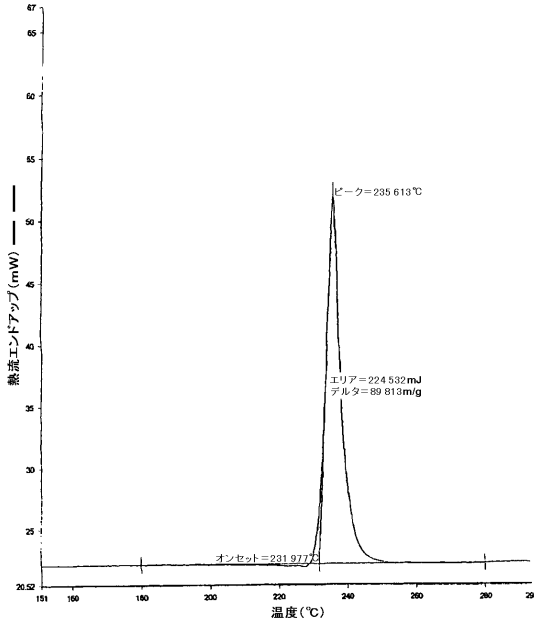
【 図 1 5 】



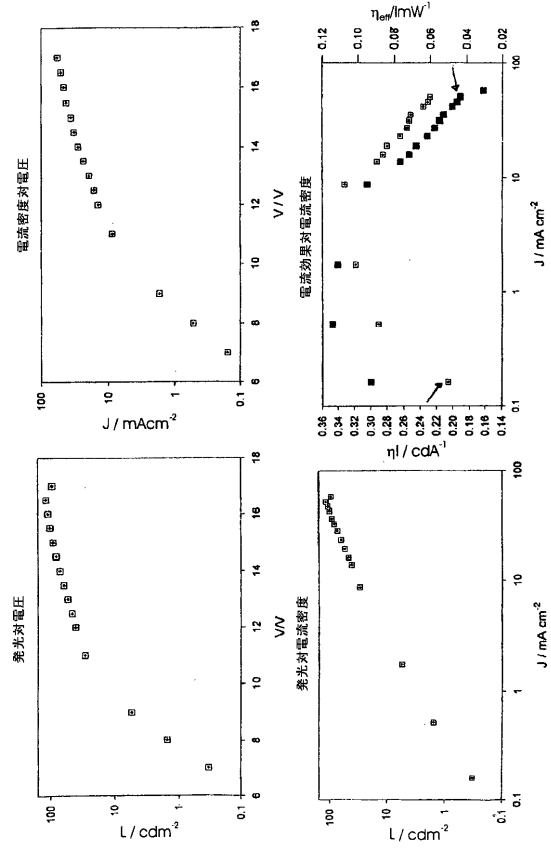
【 図 1 4 】



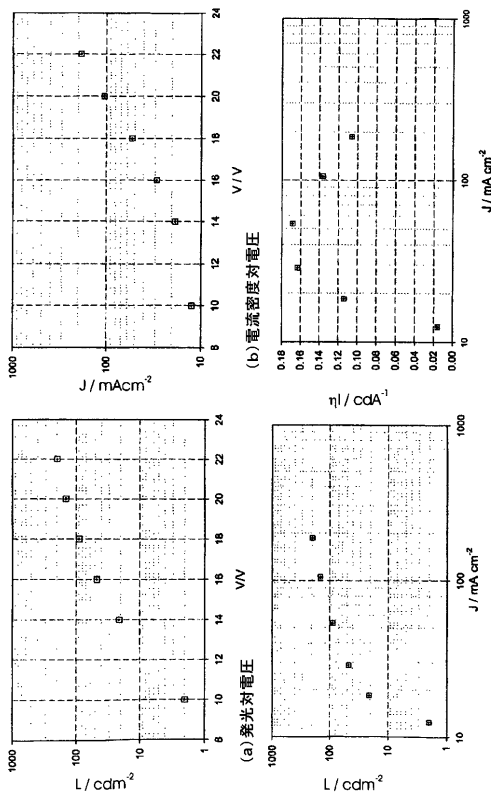
【図 16】



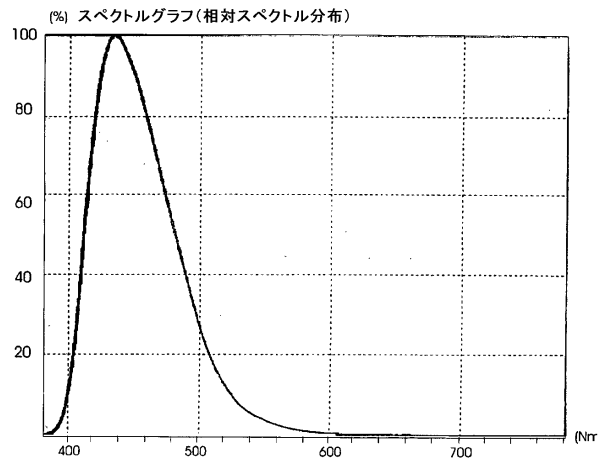
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

- (72)発明者 カサーガマナザン, プーパティ
イギリス国, ノース ハロー HA2 7NN, 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, サブラマニラム
イギリス国, ロンドン SE5 0EN, 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
- (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 HA8 6DL, エッジウェア, ノルトン プレイス 16

審査官 藤森 知郎

- (56)参考文献 英国特許第01463473 (GB, B)
特開昭53-018566 (JP, A)
Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1982年, Vol.12,
No.1, p.85-p.102

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
C09K 11/06
C07F 5/06
C07D 231/08
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

专利名称(译)	电致发光材料和元素		
公开(公告)号	JP4268517B2	公开(公告)日	2009-05-27
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		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利GESELLSCHAFT手套Beshurenkuteru Hafutongu		
[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ニウム 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ニウム 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 C09K11/06 C07F5/06 C07D231/08 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/26		
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	H05B33/14.B C09K11/06.660 C07F5/06.D C07D231/08		
优先权	2001016644 2001-07-09 GB		
其他公开文献	JP2004534102A		
外部链接	Espacenet		

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。

