

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>H01L 33/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/39806</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. September 1998 (11.09.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/IB98/00259  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. März 1998 (02.03.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 08 407.9                      3. März 1997 (03.03.97)                      DE 198 02 046.5                      21. Januar 1998 (21.01.98)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).  <b>(71) Anmelder (nur für DE):</b> PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH [DE/DE]; Röntgenstrasse 24, D-22335 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOERNER, Herbert [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). JÜSTEL, Thomas [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). NIKOL, Hans [DE/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). RONDA, Cornelis [NL/DE]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).		<b>(74) Anwalt:</b> PEUCKERT, Hermann; Internationaal Octrooibureau B.V., P.O. Box 220, NL-5600 AE Eindhoven (NL).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> DIODE-ADDRESSED COLOUR DISPLAY WITH MOLECULAR PHOSPHOR		
<b>(54) Bezeichnung:</b> DIODENADRESSIERTES FARBDISPLAY MIT MOLEKULAREM PHOSPHOR		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to a diode-addressed colour display comprising a UV diode and a phosphor of the composition <math>[Eu(dicetonate)_a X_{b_1} X'_{b_2}]</math>, where X = pyridine or a monodentate pyridine derivative and X' = 2,2'-bipyridine or a 2,2'-bipyridyl derivative and <math>2a+b_1+2b_2 = 8</math>, is characterized by a high quantum yield and a high extinction coefficient in the near-UV wavelength range and allows for image reproduction with high colour fidelity.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Ein diodenadressiertes Farbdisplay mit einer UV-Diode und einem Phosphor der Zusammensetzung <math>[Eu(diketona)_a X_{b_1} X'_{b_2}]</math>, wobei X = Pyridin oder ein einzähniges Pyridinderivat und X' = 2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und <math>2a+b_1+2b_2 = 8</math> ist, zeichnet sich durch eine hohe Quantenausbeute und einen hohen Extinktionskoeffizienten im nahen UV-Wellenlängenbereich aus und erlaubt eine farbgetreue Bildwiedergabe.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidsschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		
<b>EE</b>	Estland						

Diodenadressiertes Farbdisplay mit molekularem phosphor.

Die Erfindung betrifft ein diodenadressiertes Farbdisplay mit einer UV-Diode und einem Phosphor für Leuchtanzeigen, Leuchten, Festkörperbildverstärker, Bildschirme und Monitore u.ä.

Farbdisplays für Leuchtanzeigen, Leuchten, Festkörperbildverstärker, 5 Bildschirme und Monitore sollen farbige Bilder farbgetreu reproduzieren. Dazu wird die gesamte Farbinformation eines farbigen Bildes durch Information über die drei Primärfarben Rot, Grün und Blau dargestellt. Aus den drei Primärfarben läßt sich durch additive Farbmischung jede Farbe sowie Weiß herstellen. Dieses Prinzip verwenden sowohl die konventionellen Farbfernseher mit Braunscher Röhre als auch die verschiedenen 10 Flachbildschirm-Technologien wie Plasmabildschirm, Elektrolumineszenzbildschirm und LCD-Anzeigen. Es sind auch Farbdisplays auf dem Markt, in denen das Farbtupel Rot, Grün, Blau durch Diodenarrays mit rot-, grün- und blauemittierenden Halbleiterdioden erzeugt wird. Problematisch ist hierbei jedoch die farbgetreue Bildwiedergabe, insbesondere die farbreine Wiedergabe von Grün und Blau. Die Entwicklung von UV-emittierenden 15 Halbleiterdioden hat die Möglichkeiten zur farbgetreuen Bildwiedergabe für diodenadressierte Farbdisplays erweitert, da aus UV-Licht theoretisch jede beliebige Farbe des sichtbaren Lichtes erzeugt werden kann. Man verwendet hierfür Phosphore, die das UV-Licht absorbieren und mit einer Wellenlänge im sichtbaren Bereich wieder abstrahlen. Für diese Konvertierung des UV-Lichtes in den sichtbaren Bereich ist es bekannt, anorganische 20 Pigmente als Phosphore einzusetzen. Beispielsweise ist es aus Jpn.J.Appl.Phys.Vol.35(1996) pp.L838-L839 bekannt, ZnS:Ag, ZnS: Cu,Al und ZnCdS:Ag als Phosphore zur Konvertierung des UV-Lichtes von UV-Diode in einem fluoreszentschem Farbdisplay einzusetzen. Diese und andere herkömmliche Phosphore wie  $Y_2O_3:Eu$  haben zwar eine hohe Quantenausbeute, ihre Absorption im nahen UV-Bereich, in dem die UV-Dioden emittieren, 25 ist jedoch sehr gering.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein diodenadressiertes Farbdisplay mit einer UV-Diode und einem Phosphor zur Verfügung zu stellen, dessen Phosphor eine hohe Quantenausbeute und einen hohen Extinktionskoeffizienten im nahen UV- Wellenlängenbereich hat und eine farbgetreue

Bildwiedergabe erlaubt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein diodenadressiertes Farbdisplay mit einer UV-Diode und einem Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X} = \text{Pyridin}$  oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $\text{X}' =$  2,2'-Bipyridin oder ein 2,2'-Bipyridylderivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist. Ein solches Farbdisplay zeichnet sich durch hohe intrinsische Emissionsquantenausbeute und eine ligandenzentrierte Absorption im Bereich zwischen 350 und 400 nm mit hohem Extinktionskoeffizienten aus. Nach photophysikalischen Überlegungen schließen sich diese beiden Phosphoreigenschaften eigentlich gegenseitig aus. Überraschenderweise hat es sich jedoch gezeigt, daß Phosphore der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$  beide Kriterien erfüllen. Die erfindungsgemäßen Phosphore mit den "Antennenmolekülen"  $\text{X}$ ,  $\text{X}'$  verfügen um vielfach höhere Absorptionen als klassische Phosphore. Eine Variation der Liganden  $\text{X}$  und  $\text{X}'$  erlaubt die nahezu lineare unabhängige Einführung hoher Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen in die Europiumverbindungen. Konzentrationsquenching, ein generelles Problem bei klassischen Phosphoren mit hoher Aktivatorkonzentration, wird bei den erfindungsgemäßen Phosphoren nicht beobachtet. Die erfindungsgemäßen Phosphore sind molekulare Verbindungen und daher in der Regel gut löslich in polaren organischen Lösungsmitteln. Ihre Eigenschaften lassen sich daher leicht in Lösung untersuchen und die Untersuchungsergebnisse sind auf den festen Zustand übertragbar. Die Löslichkeit in organischen Solventien erlaubt außerdem neue Designkonzepte für diodenadressierte Farbdisplays.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß  $a=3$  ist. Es kann auch bevorzugt sein, daß  $a=2$  ist. Diese Europiumkomplexe sind geladen und können an einen Polymerträger wie beispielsweise Nafion® gebunden werden. Dadurch sind diese Phosphore besonders stabil und die photophysikalischen Eigenschaften noch verbessert.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß das diodenadressierte Farbdisplay eine transparente polymere Beschichtung umfaßt, die den Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$  in fester Lösung enthält. Die Beschichtung ist transparent, da an den gelösten Leuchtstoffpartikeln das Licht nicht gestreut wird.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von drei Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

Ein diodenadressiertes Farbdisplay gemäß der Erfindung umfaßt eine UV-emittierende Diode als Anregungsquelle für UV-Strahlung und einen Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X} = \text{Pyridin}$  oder ein einzähniges

Pyridinderivat und  $X' = 2,2'$ -Bipyridin oder ein  $2,2'$ -Bipyridylderivat, z.B. 1,10-Phenanthren und dessen Derivate, und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist. Dieser Phosphor konvertiert die UV-Strahlung in sichtbares rotes Licht.

5 Im einfachsten Fall besteht ein Farbdisplay aus der UV-Diode und einer auf diese aufgetragenen transparenten Beschichtung, die den Phosphor enthält. Die transparente Beschichtung kann beispielsweise den Phosphor in einer festen Lösung in einer transparenten Matrix aus Polyacrylat, Epoxyharz oder einem anderen Polymeren enthalten.

10 Als Massenprodukte werden LEDs üblicherweise in Epoxy-Gehäuse vergossen, wobei die angegossene Linse aus Epoxidharz zur Verbesserung der Auskoppelung des Lichtes aus der Diode dient. Der Phosphor kann bei dieser Ausführungsform als Kontaktschicht zwischen der eigentlichen Diode und dem Epoxyharzdom aufgebracht werden. Er kann auch als Beschichtung außen auf dem Epoxyharzdom aufgebracht sein. Nach einer anderen Ausführungsform ist der Phosphor dem Epoxyharz beigemischt und bildet mit diesem eine feste Lösung.

15 Große, zweidimensionale Displays können leicht hergestellt werden, indem ein Dioden-Array mit dem Phosphor nach der Erfindung kombiniert wird. Beispielsweise kann das Diodenarray durch eine Glasplatte abgedeckt sein, die mit Leuchtstofftripletts mit je einem rot-, grün und blauleuchtenden Punkt bedruckt ist. Der rotleuchtende Punkt enthält als Phosphor  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ .

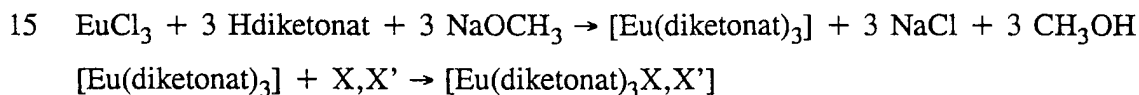
20 Die UV-Diode ist insbesondere eine UV-Diode aus InGaN oder GaN und hat ihr Emissionsmaximum zwischen 370 und 410 nm mit einer Halbwertsbreite FWHM < 50 nm.

Die erfindungsgemäßen Phosphore haben die Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $X =$  Pyridin oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $X' = 2,2'$ -Bipyridin oder ein  $2,2'$ -Bipyridylderivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist. Diese komplexen Koordinationsverbindungen des Europium(III) enthalten  $\text{Eu}^{3+}$  als Metallzentrum, Anionen eines Diketonates (diketonat) als geladene Liganden und Pyridin oder ein Pyridinderivat oder  $2,2'$ -Bipyridin oder ein  $2,2'$ -Bipyridylderivat als Neutralliganden. Die  $2,2'$ -Bipyridylderivate umfassen auch 1,10-Phenanthrolin und dessen Derivate. Diese  
25 Koordinationsverbindungen weisen starke optische Intraligand-Übergänge auf und vermögen neben der Absorption der Chelatliganden auch effektiv als Lichtantennen zu wirken. Die Primäranregung durch UV-Strahlung führt zu einem ligandenzentrierten angeregten Zustand, dessen Energie in einem Folgeschritt auf das Europiumion übertragen wird und dort zur Lichtemission führt. In diesen Verbindungen bleiben die ursprünglichen  
30

Absorptionseigenschaften der Liganden weitgehend erhalten und die Interligandwechselwirkungen sind schwach. Die koordinative Absättigung des Europiums verhindert die Polymerisationsneigung der Verbindungen, die daher mononuklear vorliegen. Es sind daher molekulare Phosphore im Gegensatz zu den Phosphoren nach dem Stand der Technik, die aus mit Aktivatorionen dotierten Wirtsgittern bestehen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphore geht man von Koordinationsverbindungen des Europium mit geladenen, anionischen Chelatliganden (diketonat) der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_3]$  aus, die in der Regel durch zwei oder drei weitere Aquo-Liganden koordinativ mit der Koordinationszahl 8 oder 9 abgesättigt sind. Eine einfache Ligandensubstitution unter milden Bedingungen erlaubt die Einführung einer Vielzahl ungeladener organischer Liganden X, X' zum Produkt  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_3\text{X}, \text{X}']$ .

Die beschriebenen Phosphore  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_3\text{X}, \text{X}']$  lassen sich nach dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema darstellen:



(diketonat) kann beispielsweise ein Anion der Diketonate acac, thd, ttfa, fod, tfnb, dbm (siehe Formelschema) sein, die zweizählige Liganden sind. X kann beispielsweise Pyridin oder ein Pyridinderivat sein oder Bipyridin bzw. ein Bipyridinderivat. Bipyridinderivate sind insbesondere auch solche Verbindungen, die sich von 1,10-Phenanthrolin ableiten wie z.B. dpphen, mphen, dmphen, tmphen, NOphen, Clphen, dppz (siehe Formelschema). Die ein- oder zweizähligen Liganden werden so gewählt, daß das Europiumion insgesamt achtfach koordiniert ist.

25 Die Reaktionsprodukte werden jeweils als mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Zur Reinigung werden die Materialien aus Ethanol umkristallisiert.

**1. Ausführungsbeispiel**

Synthese von  $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(\text{Clphen})]$

2.977 g (13.4 mmol) tfa werden in 100 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird mit 44,6 ml (4.46 mmol) 0.1 M  $\text{EuCl}_3$ -Lösung versetzt. Anschließend fügt man noch 0.724 g (13.4 mmol)  $\text{NaOCH}_3$  hinzu. Die schwachtrübe Lösung wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, um entstandenes  $\text{NaCl}$  abzutrennen. Das klare Filtrat wird tropfenweise mit dest. Wasser versetzt, um das Produkt auszufällen. Man läßt die Suspension einige Stunden stehen und saugt die hell-gelbe Substanz ab. Das Zwischenprodukt der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.

1 g (1.22 mmol)  $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  werden in 80 ml Ethanol suspendiert. Dazu werden 0.438 g (2.21 mmol) 5-Chlor-1, 10-Phenanthrolin gegeben. Die Suspension wird zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und das Produkt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt. Die Substanz wird mehrmals mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen. Das mikrokristalline Produkt wird bei 50°C getrocknet und zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

Photophysikalische Charakterisierung des Pulvers von  $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(\text{Clphen})]$

Abs <sub>254</sub> [%] ]	QE <sub>254</sub> [%] ]	EX bei [nm]	EM bei [nm]	$\tau$ [ms]*	LE [lm/W]	Farbpunkt
93	75	333,383	613,618,704	0,79	261	x=0.652 y=0.330

\* monoexponentieller Verlauf

**2. Ausführungsbeispiel**

Synthese von  $[\text{Eu}(\text{tfa})_3(\text{phen})]$

2.977 g (13.4 mmol) tfa werden in 100 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird mit 44,6 ml (4.46 mmol) 0.1 M  $\text{EuCl}_3$ -Lösung versetzt. Anschließend fügt man noch 0.724 g (13.4 mmol)  $\text{NaOCH}_3$  hinzu. Die schwachtrübe Lösung wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nun wird die Lösung filtriert, um entstandenes  $\text{NaCl}$  abzutrennen. Das klare Filtrat wird tropfenweise mit dest. Wasser versetzt, um das Produkt auszufällen. Man läßt die Suspension

einige Stunden stehen und saugt die hell-gelbe Substanz ab. Das Zwischenprodukt der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet.

- 5 1.809 g (2.21 mmol)  $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  werden in 80 ml Ethanol suspendiert. Dazu werden 0.438 g (2.21 mmol) 1,10-Phenanthrolin gegeben. Die Suspension wird zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und das Produkt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt. Die Substanz wird mehrmals mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen. Das mikrokristalline Produkt wird bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet und zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

10

Photophysikalische Charakterisierung des Pulvers von  $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{Clphen})]$

Abs <sub>254</sub> [%] ]	QE <sub>254</sub> [%] ]	EX bei [nm]	EM bei [nm]	$\tau$ [ms]*	LE [lm/W]	Farbpunkt
97	72	261,387	613,619,705	0,77	260	x=0.652 y=0.329

15

\* monoexponentieller Verlauf

### 3. Ausführungsbeispiel

Synthese von  $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{dpphen})]$

- 20 3 g (11.27 mmol) tfnb werden in 100 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wird mit 37,5 ml (3.75 mmol) 0.1 M  $\text{EuCl}_3$ -Lösung versetzt. Anschließend fügt man noch 0.609 g (11.27 mmol)  $\text{NaOCH}_3$  hinzu. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Man rührt noch eine Stunde nach und saugt dann das Produkt ab. Die Substanz wird mehrmals mit destilliertem Wasser und anschließend mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen. Das mikrokristalline
- 25 Zwischenprodukt der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  wird bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet.

0.6 g (0.61 mmol)  $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  werden in 80 ml Ethanol suspendiert. Dazu werden 0.202 g (0.61 mmol) 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin gegeben. Beim Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  bildet sich dann eine klare Lösung. Die Lösung wird zwei Stunden unter Rückfluß gekocht.

- 30 Beim Abkühlen fällt eine weiße Substanz aus, die abgesaugt wird und mit wenig, eiskaltem Ethanol gewaschen wird. Das Produkt wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

Photophysikalische Charakterisierung des Pulvers von  $[\text{Eu}(\text{tfnb})_3(\text{dpphen})]$ 

Abs <sub>254</sub> [%] ]	QE <sub>254</sub> [%] ]	EX bei [nm]	EM bei [nm]	$\tau$ [ms]*	LE [lm/W]	Farbpunkt
97	64	268,333,400	614,618,705	0,61	255	x=0.657 y=0.326

5

\* monoexponentieller Verlauf

## Formelschema

## 10 Anionische Chelatliganden (diketonat)

acac	Pentan-2,4-dionat
thd	2,2,6,6,-Tetramethyl-3,5,hepandionat
ttfa	1-(2-Thenoyl)-4-4-4-trifluor-1,3-1,3-butandionat
fod	7,7-Dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6,octandionat
15 tfnb	4,4,4-Trifluor-1-(2-naphtyl)-1,3-butandionat
dbm	1,3-Diphenyl-1,3-propandionat

## Neutrale Chelatliganden (X)

20 bpy	2,2'-Bipyridin
phen	1,10-Phenanthrolin
dpphen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
mphen	5-Methyl-1,10-phenanthrolin
dmpen	4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
25 tmphen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin
NOphen	5-Nitro-1,10-phenanthrolin
Clphen	5-Chlor-1,10-phenanthrolin
dppz	Dipyridinphenazin

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Diodenadressiertes Farbdisplay mit einer UV-Diode und einem Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$ , wobei  $\text{X} = \text{Pyridin}$  oder ein einzähniges Pyridinderivat und  $\text{X}' = 2,2'\text{-Bipyridin}$  oder ein  $2,2'\text{-Bipyridyl}$ derivat und  $2a + b_1 + 2b_2 = 8$  ist.
- 5 2. Diodenadressiertes Farbdisplay gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $a = 3$  ist.
3. Diodenadressiertes Farbdisplay gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $a = 2$  ist.
4. Diodenadressiertes Farbdisplay gemäß Anspruch 1, dadurch
- 10 gekennzeichnet, daß eine transparente polymere Beschichtung umfaßt, die den Phosphor der Zusammensetzung  $[\text{Eu}(\text{diketonat})_a\text{X}_{b_1}\text{X}'_{b_2}]$  in fester Lösung enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/00259

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L G02F

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YUANYING LI ET AL: "Fluorescence of the complexes of Eu(III) with beta -diketones and bases in methyl alcohol and resins" INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE - EXCITED STATE PROCESSES IN CONDENSED MATTER, BEIJING, CHINA, 17-21 AUG. 1987, vol. 40-41, ISSN 0022-2313, JOURNAL OF LUMINESCENCE, FEB. 1988, NETHERLANDS, pages 235-236, XP002064535 see the whole document</p>	1,2,4
A	<p>EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18 September 1991 see page 2, line 31 - page 3, line 24</p>	1,2,4

Further documents are listed in the continuation of box C.

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
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1998

Date of mailing of the international search report

26/05/1998

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

De Laere, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/IB 98/00259

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 208 (C-596), 16 May 1989 &amp; JP 01 026583 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 27 January 1989, see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 2, 4
A	<p>SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV LIGHT-EMITTING DIODE" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 35, no. 7A, 1 July 1996, page L838/L839 XP002057391 cited in the application</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 542 (E-1441), 29 September 1993 &amp; JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD), 18 June 1993, see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter: International Application No

PCT/IB 98/00259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0446846 A	18-09-91	US 5006503 A	09-04-91
		CA 2036191 A	14-09-91
		DE 69103448 D	22-09-94
		JP 1907514 C	24-02-95
		JP 4220395 A	11-08-92
		JP 6015269 B	02-03-94

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00259

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 H01L33/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 6 H01L G02F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YUANYING LI ET AL: "Fluorescence of the complexes of Eu(III) with beta -diketones and bases in methyl alcohol and resins" INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE - EXCITED STATE PROCESSES IN CONDENSED MATTER, BEIJING, CHINA, 17-21 AUG. 1987, Bd. 40-41, ISSN 0022-2313, JOURNAL OF LUMINESCENCE, FEB. 1988, NETHERLANDS, Seiten 235-236, XP002064535 siehe das ganze Dokument ---	1,2,4
A	EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18. September 1991 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 24 --- -/--	1,2,4
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung miteinander oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Mai 1998		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/05/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter De Laere, A

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00259

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 013, no. 208 (C-596), 16.Mai 1989  &amp; JP 01 026583 A (MITSUI TOATSU CHEM  INC), 27.Januar 1989,  siehe Zusammenfassung  -----</p>	1,2,4
A	<p>SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT  DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV  LIGHT-EMITTING DIODE"  JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,  Bd. 35, Nr. 7A, 1.Juli 1996,  Seite L838/L839 XP002057391  in der Anmeldung erwähnt  -----</p>	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 017, no. 542 (E-1441), 29.September  1993  &amp; JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD),  18.Juni 1993,  siehe Zusammenfassung  -----</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0446846 A	18-09-91	US 5006503 A	09-04-91
		CA 2036191 A	14-09-91
		DE 69103448 D	22-09-94
		JP 1907514 C	24-02-95
		JP 4220395 A	11-08-92
		JP 6015269 B	02-03-94
-----			