

(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2008-536324

(P2008-536324A)

(43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B	3K107
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	680	
		C09K 11/06	690	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 87 頁)

(21) 出願番号 特願2008-505965 (P2008-505965)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月13日 (2006.4.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年12月12日 (2007.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2006/001376
 (87) 国際公開番号 W02006/109083
 (87) 国際公開日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
 (31) 優先権主張番号 0507684.9
 (32) 優先日 平成17年4月15日 (2005.4.15)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 597063048
 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
 ー リミテッド
 イギリス・ケンブリッジシャー・CB2 3
 ・6DW・キャンボーン・キャンボーン・
 ビジネス・パーク・(番地なし)・ビルデ
 イング・2020
 (71) 出願人 503419985
 シーディーティー オックスフォード リ
 ミテッド
 イギリス国 シービー3 6ディーダブリ
 ュ ケンブリッジシャイア ケンボルン
 ビジネス パーク, ビルディング 202
 0

最終頁に続く

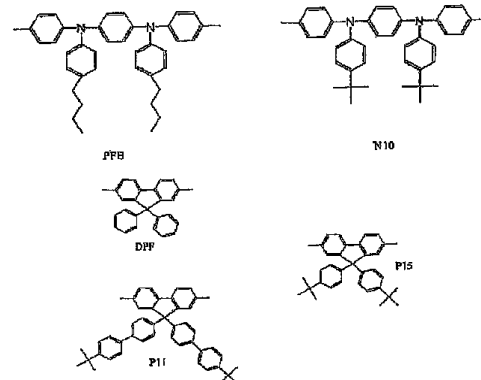
(54) 【発明の名称】 パルス駆動されるディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 有機発光デバイスを備えるパルス駆動されるディスプレイであって、前記デバイスが半導体ポリマーを含む有機層を備え、前記ポリマーがフルオレン又はトリアリールアミン繰り返し構造を備え、前記フルオレン又はトリアリールアミン繰り返し構造がポリマー骨格を修飾する基Rを有し、Rは一般式(I)を有する。ただし、Ar¹はフェニル、又はナフチルを含む基を表し、Ar²はフェニル、又はナフチルを含む基を表し、R'は置換基を表し、R''=H又は置換基であり、n=0、1、2又は3であり、m=0又は1であり、n=0ならm=0という条件付きでn'=1又は2である。

【選択図】 図4

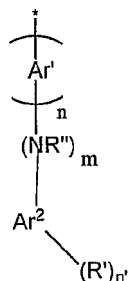


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機発光デバイスを備えるパルス駆動されるディスプレイであって、前記デバイスが半導体ポリマーを含む有機層を備え、前記ポリマーがフルオレン又はトリアリールアミン繰返し構造を備え、前記フルオレン又はトリアリールアミン繰返し構造がポリマー骨格から分岐する基 R を有し、R が以下の一般式 I を有し、

【化 1】



I

10

I 式において、 Ar^1 はフェニル、又はナフチルを含む基を表し、 Ar^2 はフェニル、又はナフチルを含む基を表し、 R' は置換基を表し、 $R'' = H$ 又は置換基であり、 $n = 0, 1, 2$ 又は 3 であり、 $m = 0$ 又は 1 であり、 $n = 0$ なら $m = 0$ という条件付きで $n' = 1$ 又は 2 であるディスプレイ。

【請求項 2】

20

R' は分岐 C₄ ~ C₂₀ アルキル又はアルコキシ基である請求項 1 に記載のディスプレイ。

【請求項 3】

R' は t-Bu を表す請求項 2 に記載のディスプレイ。

【請求項 4】

$n = 1$ 、および Ar^2 がフェニルであるとき、 R' はパラに位置する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のディスプレイ。

【請求項 5】

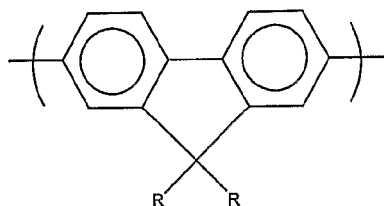
$n' = 2$ 、および Ar^2 がフェニルであるとき、 R' はメタに位置する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のディスプレイ。

30

【請求項 6】

前記フルオレン繰返し単位が一般式 VI を有する請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のディスプレイであって、

【化 2】



VI

40

上記式 VI における R は独立して請求項 1 ないし 5 のいずれかで定義されるディスプレイ。

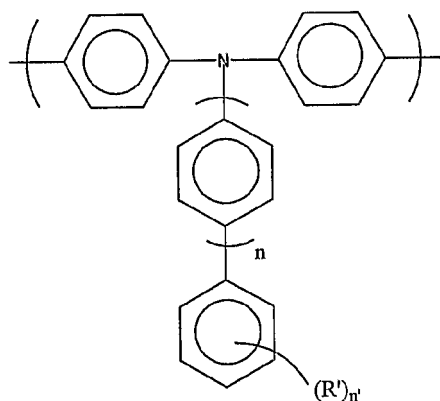
【請求項 7】

前記トリアリールアミン繰返し単位はトリフェニルアミンを有する請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のディスプレイ。

【請求項 8】

前記トリアリールアミン繰返し単位は一般式 XIV a を有する請求項 7 に記載のディスプレイであって、

【化 3】



XIVa

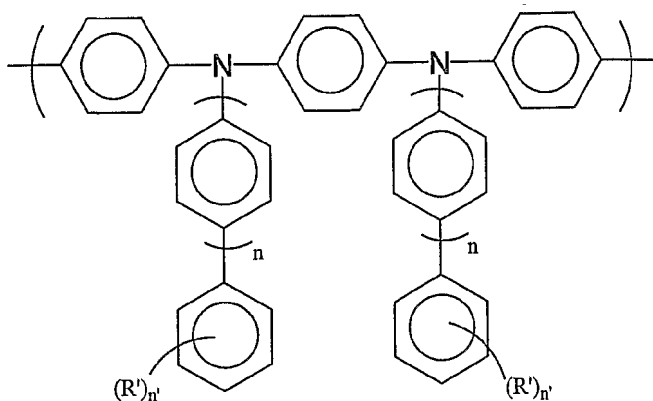
10

上記式 X I V a における R' 、 n および n' は請求項 1 ないし 5 のいずれかで定義されるディスプレイ。

【請求項 9】

前記トリアリールアミン繰返し単位は一般式 X I V b を有する請求項 7 に記載のディスプレイであって、

【化 4】



XIVb

20

上記式 X I V b における R' 、 n および n' は請求項 1 ないし 5 のいずれかで定義されるディスプレイ。

30

【請求項 10】

前記半導体ポリマーは青色発光ポリマーである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のディスプレイ。

【請求項 11】

前記半導体ポリマーは正孔輸送ポリマーである請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載のディスプレイ。

【請求項 12】

前記半導体ポリマーは、1,4-フェニレン繰返し構造、インデノフルオレン繰返し構造、スピロフルオレン繰返し構造、2,7結合フルオレン繰返し構造、トリアリールアミン繰返し構造およびヘテロアリーレン繰返し構造から選択される 1 または 2 以上に繰返し単位をさらに含む請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載のディスプレイ。

40

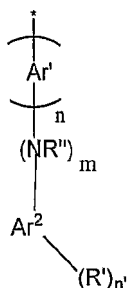
【請求項 13】

前記半導体ポリマーは、溶液から蒸着されて層を形成する請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載のディスプレイ。

【請求項 14】

有機発光デバイスに使用するのに適した半導体ポリマーであって、前記ポリマーがトリアリールアミン繰返し構造を備え、前記トリアリールアミン繰返し構造がポリマー骨格から分岐する基 R を有し、 R が以下の一般式 I を有し、

I



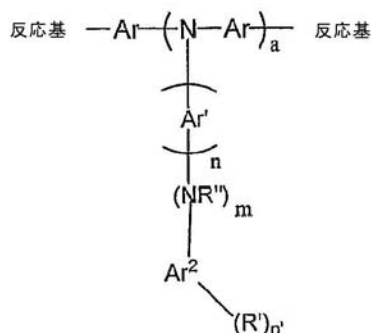
10

前記トリアリールアミン繰返し構造は請求項 2 ないし 5、又は 7 ないし 9 のいずれかで定義される請求項 1 4 に記載のポリマー。

20

一般式 I I を有する半導体ポリマーを作るモノマーであって、

【化 6】



II

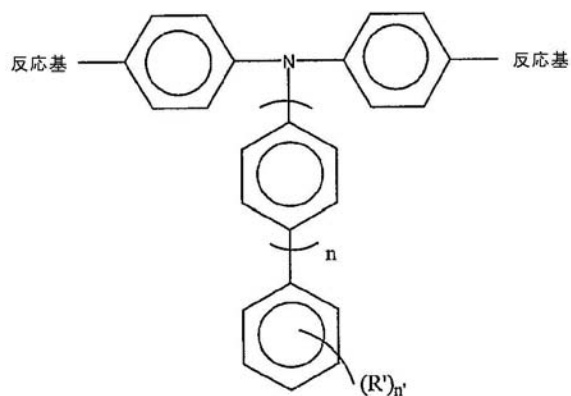
30

40

A r はフェニルを表す請求項 17 に記載のモノマー。

一般式 X-XI-I-I を有する請求項 18 に記載のモノマーであって、

【化 7】



XXIII

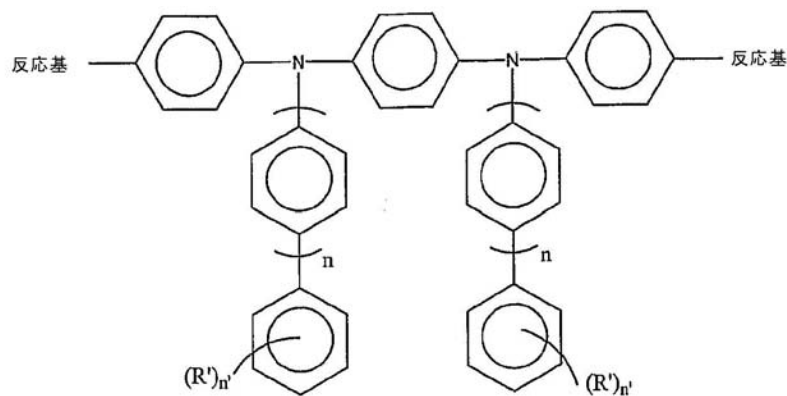
10

上記式XXIIIにおいて、「反応基」は重合にあずかる反応基を表し、 n および n' は請求項17で定義されるモノマー。

【請求項 20】

一般式XXIVを有するモノマーであって、

【化 8】



XXIV

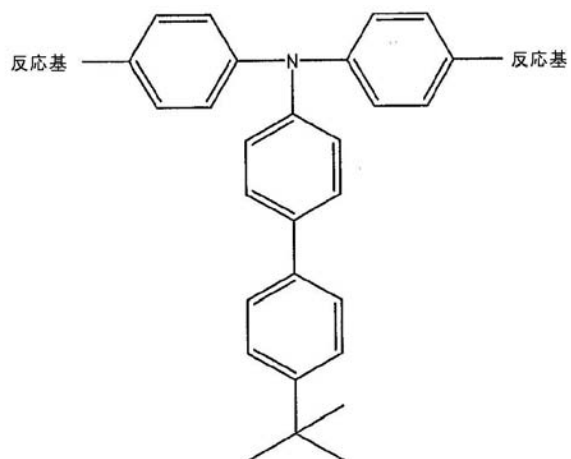
20

上記式XXIVにおいて、 R' 及び n' は請求項17で定義されるモノマー。

【請求項 21】

一般式XXVないしXXXのいずれかを有する請求項18に記載のモノマーであって、

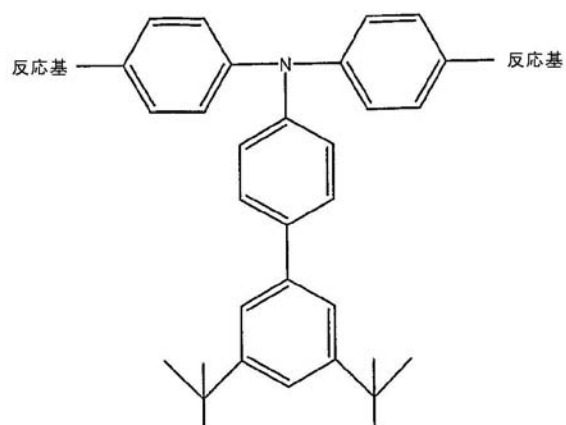
【化 9】



XXV

40

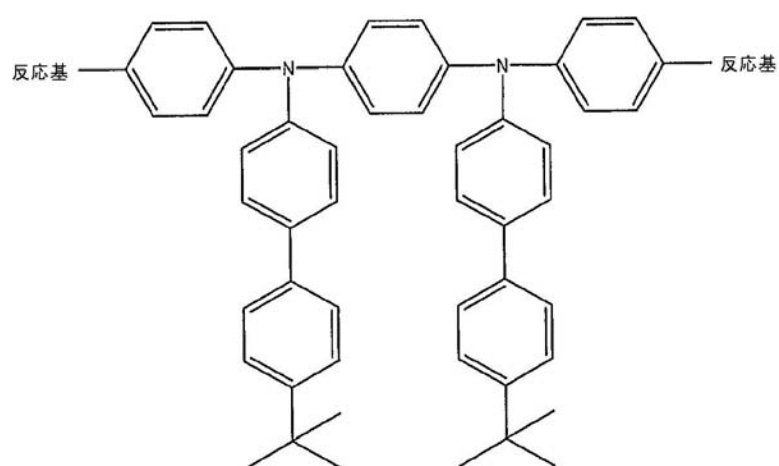
【化 1 0】



XXVI

10

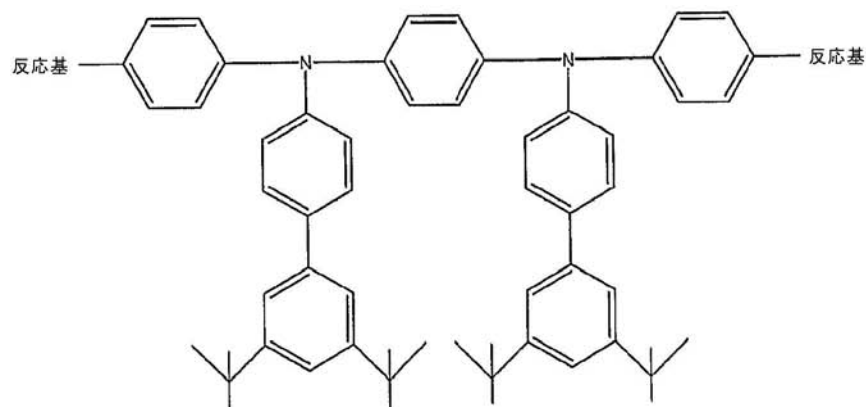
【化 1 1】



XXVII

20

【化 1 2】

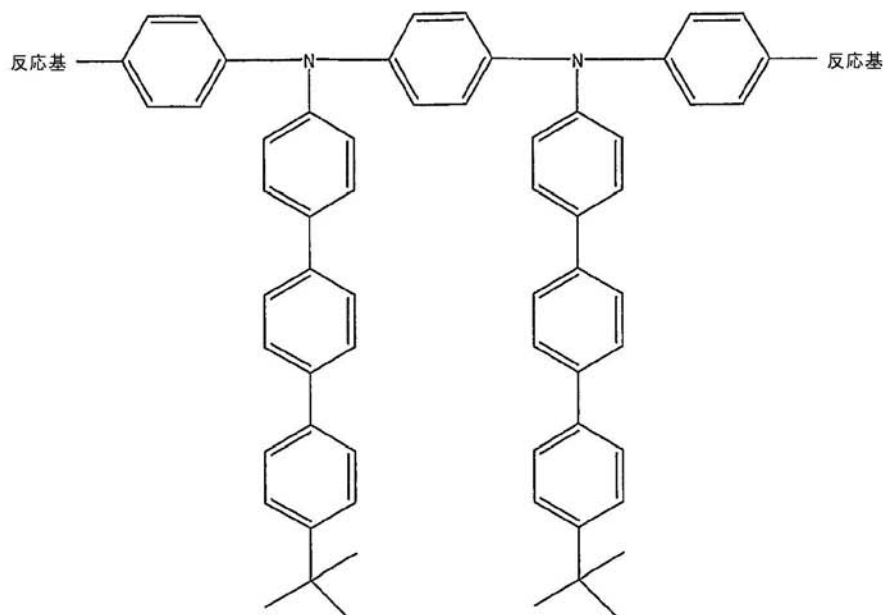


XXVIII

30

40

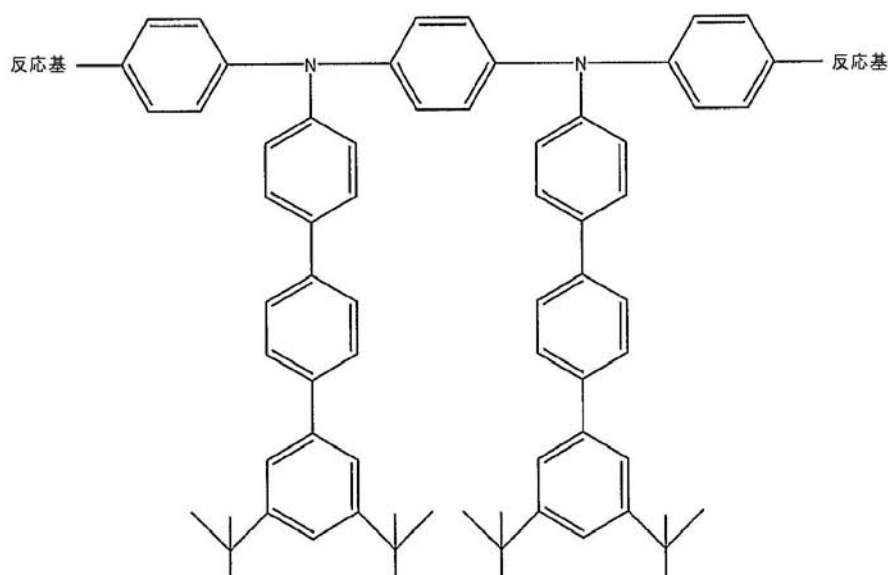
【化 1 3】



XXIX

10

【化 1 4】



XXX

20

30

上記式XXV～XXXにおいて、「反応基」は重合にあずかる反応基を表すモノマー。

【請求項 2 2】

スズキ重合によって請求項 1 7 ないし 2 1 のいずれかで定義されるモノマーを重合する工程を含む半導体ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明はディスプレイ、詳細にはパルス化された駆動条件により駆動されるパッシブマトリックス・ディスプレイに関する。本発明はさらにそのようなディスプレイに使用し得る新しい半導体ポリマーに関する。本発明はなおさらに半導体ポリマーの寿命特性、詳細にはパルス化された駆動条件により駆動されるディスプレイにおける半導体ポリマーの寿命を増すことに関する。

【背景技術】

【0002】

多くのディスプレイは基板上に析出された行と列の交差点に形成された画素のマトリッ

50

クスから成る。各画素はポリマーLED (PLED) のような発光ダイオード (LED) である。図1を参照すれば、LEDの構成は透明なガラス又はプラスチック基板1、アノード2及びカソード4から成る。電界発光層3がアノード2とカソード4の間に設けられる。

【0003】

赤、緑及び青色画素のマトリックスを互いに非常に密接して配置することによりカラーディスプレイが形成される。画素を制御して必要な画像を形成するために「パッシブ」と「アクティブ」のどちらかのマトリックス・ドライバー法が使用される。

【0004】

アクティブマトリックス・ディスプレイは各画素に直列にトランジスタ (TFT) を組み入れ、これは個々の画素の電流、従って輝度に対して制御を行う。制御配線にはより低電流を流すことができるが、これはこれらの電流がTFTドライバーをプログラムするだけでよいからであり、その結果、配線はより微細にできる。またトランジスタは、別の制御信号を受けるまで電流設定を固定し、画素を必要な輝度に保つことができる。アクティブマトリックス・ディスプレイには典型的には直流駆動条件が使用される。

【0005】

パッシブマトリックス・システムでは、ディスプレイの各行と各列はそれ自身のドライバーを有し、画像を作り出すために、マトリックスは、各画素を要求通りにオン・オフできるように高速で走査される。制御電流は、画素が光る必要があるときは常に存在しなければならない。

【0006】

Proc. of SPIE Vol 2800 (2003) "Organic Light - Emitting Materials and Devices" に述べられるように、パッシブマトリックス・アドレッシングの原理はむしろ簡単であり、光発生的高速再位置決めに対する目の鈍感さを使用する。画像フレームを表示する必要のある全ての画素に同時にアドレスする代わりに、パッシブマトリックスのアプローチでは、行から行へのスクロールを介して異なる画素が逐次アドレスされる。短時間照明の強度は、全ての画素が全フレーム時間の間発光しているとき (行数×必要な平均総輝度) よりもずっと大きい。フレーム全体のリフレッシュレートが十分大きければ、人間の目はスクロールされた絵を、平均輝度をもつ止まった絵として観察する。パッシブマトリックス駆動の利点は容易なカスタム化と低い基板コストとを考慮に入れた簡単な基板構造である。パルス化された駆動条件は典型的にはパッシブマトリックス・ディスプレイに使用される。

【0007】

Synthetic Metals 91 (1997) 3-7及びSynthetic Metals 113 (2000) 155-159はパッシブマトリックス有機LEDの構造についての情報を提供し、その内容を本願に引用して援用する。Synthetic Metals 91 (1997) 3-7の特に図11(c)に参照が成され、これは蒸着により有機発光層を析出した後にカソードを蒸着することを示す。発光層の溶液析出 (例えばインクジェット印刷) もまたこの構造に適用可能である。Synthetic Metals 113 (2000) 155-159の記事の背景部はフォトレジスト材料を用いてカソードが如何に縞としてパターン形成されるかについての詳細を提供する。

【0008】

重要なパラメータはディスプレイの寿命である。不十分な寿命は青色発光ポリマーに特有の問題である。

【0009】

WO 02/092723及びWO 04/083277は共に光デバイス用青色発光ポリマーに関する。両開示は随意に置換された以下の式の繰り返し構造を備える青色発光繰り返し構造に言及している。

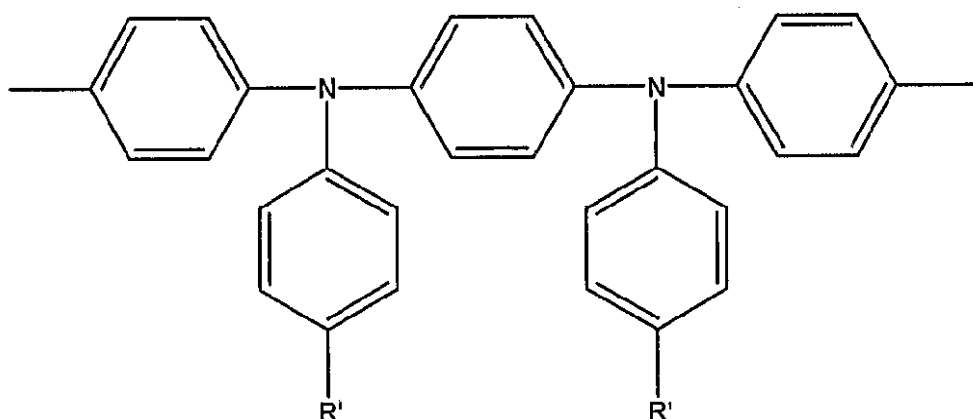
10

20

30

40

【化 1】



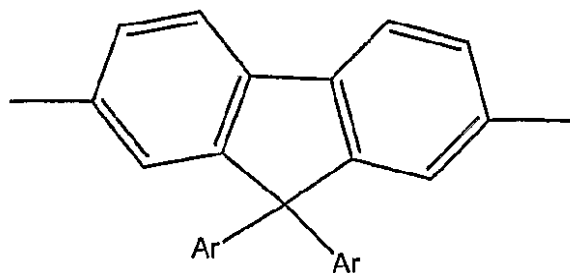
10

ただし、各 R' は水素又は可溶化基から独立に選択される。特に好ましい可溶化基は随意に置換されたアルキル又はアルコキシである。最も好ましくは、 R' は n -ブチルである。

【0010】

両開示はまた随意に置換された以下の式の繰り返し構造にも言及している。

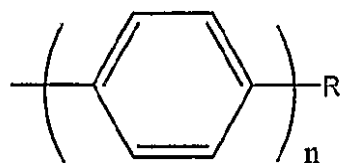
【化 2】



20

ただし、好ましくは、各 Ar は随意に置換された以下の式の残基から成る群から独立に選択される。

【化 3】



30

ただし、 $n = 1, 2$ 又は 3 であり、 R は可溶化基又は水素である。特に好ましい基 R は水素又は随意に置換されたアルキル又はアルコキシである。最も好ましくは、 R は水素又はブチルである。「ブチル」は n -、 sec -又は $tert$ -ブチルを意味すると言われている。

【0011】

WO 02/092723 及び WO 04/083277 の例において、9、9-ジフェニルフルオレン繰り返し構造を含む P1 ないし P9 のポリマーのみが作られ、9、9-ジフェニルフルオレン繰り返し構造が 9、9-ジ- n -オクチルフルオレン繰り返し構造に置き換えられた比較ポリマーと比較された。

40

【0012】

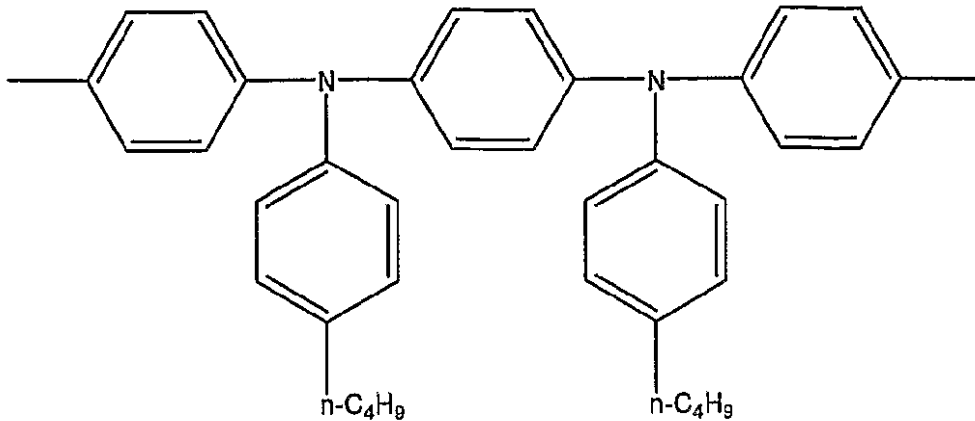
WO 02/092723 は主にポリマーの熱的安定性 (T_g) を増すことに関する。WO 04/083277 はデバイス寿命の改善に関するが、これを達成するためにポリマーから TFB を省くことを教示する。WO 02/092723 も WO 04/083277 もパルス駆動されるデバイスに特に関係せず、どちらの開示もパルス駆動されるデバイスに言及さえしない。

【0013】

50

EP 1394188は以下の繰り返し構造を備えるポリマー混合物の寿命の改善に関する。

【化4】



10

【0014】

しかしながら、EP 1394188は寿命を改善するためにEP 1394188の4ページの式(1)又は(2)により示される繰り返し構造を備えるポリマー混合物を使用することを教示する。これらの式において、末端アリール基(E_1 、 E_3 、 E_8 及び E_9)はそれぞれ3つ以上の置換基を有する。

20

【0015】

Proc. Of SPIE Vol 2800 (2003) "Organic Light-Emitting Materials and Devices"によれば、寿命測定は大抵直流駆動で行われる。しかしながら、バシブマトリックス用途の発光材料の寿命はフルカラーディスプレイで経験するパルス化された駆動条件を用いても試験すべきであると言われている。

【発明の開示】

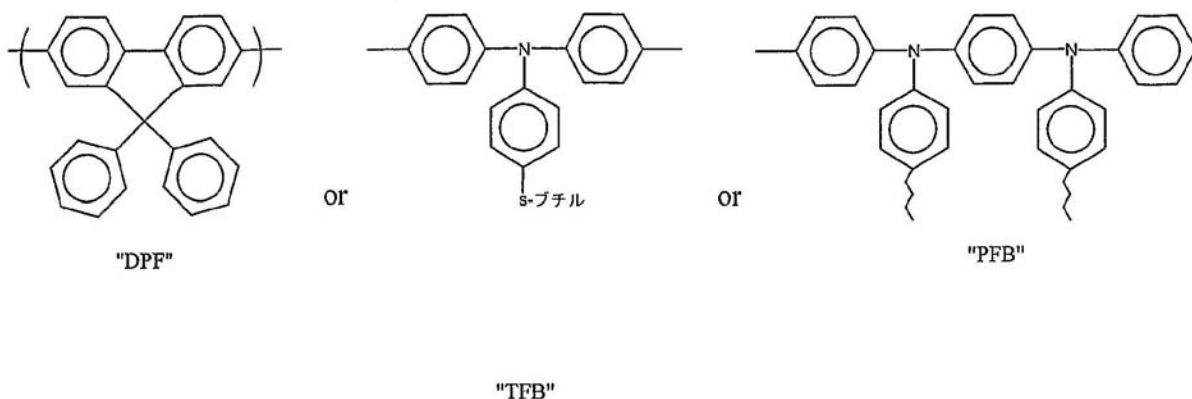
【発明が解決しようとする課題】

【0016】

有機発光ダイオードに使用するポリマーの寿命の最近の進歩にもかかわらず、有機発光ダイオードを備えるパルス駆動及び直流駆動されるディスプレイに使用する代替ポリマー、好ましくは改善された寿命を有するポリマーに対する必要性が相変わらずある。この点に関し、本発明の特有の問題は以下の繰り返し構造の一つを備える半導体ポリマーのパルス駆動されるディスプレイの寿命を改善することである。

30

【化5】



40

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、本発明の第1の態様において、有機発光デバイスを備えるパルス駆動されるディスプレイであって、前記デバイスが半導体ポリマーを含む有機層を備え、前記ポリマ

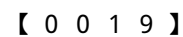
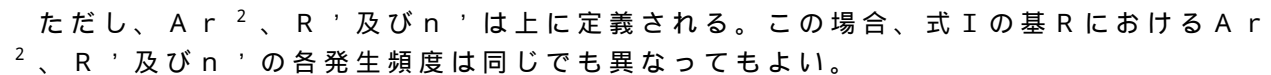
50

【化 6】

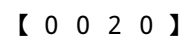


【 0 0 1 8 】

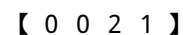
20



30



上に定義された半導体ポリマーはDPF又はPFB繰り返し構造を備える対応するポリマーと比較してパルス駆動されるディスプレイにおいて意外にも優れた寿命を有することが分かった。



本発明の第 2 の態様は有機発光デバイスに使用するのに適した半導体ポリマーであって、前記ポリマーがトリアリールアミン繰返し構造を備え、前記トリアリールアミン繰返し構造がポリマー骨格を修飾する基 R を有し、R が以下の一般式 I を有するポリマーを提供する。



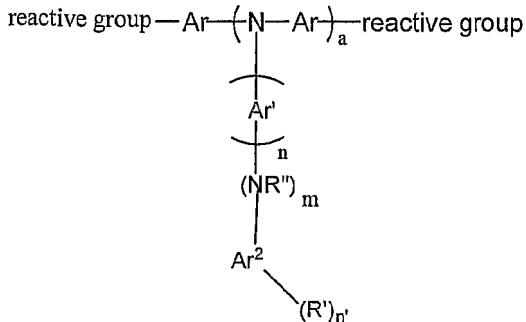
50

2 であり、 R' は 3 級炭素原子を含む分岐型 $C_4 - C_{20}$ アルキル又はアルコキシ基を表す。

【0022】

本発明の第 3 の態様は以下の一般式 I I を有する半導体ポリマーを作るモノマーを提供する。

【化 9】



II

10

ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 R' 、 R'' 、 m 、 n 及び n' は第 2 の態様に関連して定義された通りであり、 $a = 1$ 又は 2 であり、 Ar はアリール又はヘテロアリール基を表し、「反応基」は重合にあずかれる反応基を表し、以上は、 $n = 0$ のときに、 R' が 3 級炭素原子を含む分岐型 $C_4 - C_{20}$ アルキル又はアルコキシ基を表すことを条件とする。

【0023】

20

第 2 の態様によるポリマーにおける好ましいトリアリールアミン繰り返し構造は、 T^1 に対して第 1 の態様に関連して定義された通りである。

【0024】

第 2 の態様によるポリマーにおける好ましいさらなる繰り返し構造は、 T^1 を備えるポリマーにおける更なる繰り返し構造に対して第 1 の態様に関連して定義された通りである。

【0025】

第 2 の態様によるポリマーの好ましい機能又は何れか他の特徴は、 T^1 を備えるポリマーに対して第 1 の態様に関連して定義された通りである。

【0026】

30

第 3 の態様によるモノマーにおける好ましいトリアリールアミンは、 T^1 に対して第 1 の態様に関連して定義された通りである。

【0027】

本発明の第 1 の態様はさらに以下に述べられる。

【0028】

Ar^1 はナフチルを表してもよい。

【0029】

好ましくは、 Ar^1 はフェニルを表す。

【0030】

Ar^2 はナフチルを表してもよい。

40

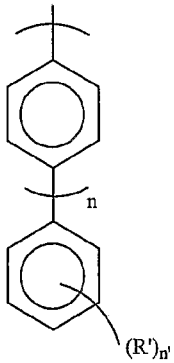
【0031】

好ましくは、 Ar^2 はフェニルを表す。

【0032】

好ましくは、 R は以下の一般式 I I I を有する。

【化 1 0】



III

10

【 0 0 3 3】

n は好ましくは 0 又は 1 又は 2 である。

【 0 0 3 4】

n は好ましくは 1、2 又は 3 である。

【 0 0 3 5】

n は好ましくは 1 又は 2 である。

【 0 0 3 6】

$n' = 1$ のとき、 R' は可溶化基でもよい。

【 0 0 3 7】

$n' = 2$ のとき、一方又は両方の R' は可溶化基でもよい。

20

【 0 0 3 8】

可溶化基は C 1 - C 2 0 アルキル又はアルコキシ基でもよい。分岐型 C 4 - C 2 0 アルキル又はアルコキシ基が好ましい。分岐型 C 4 - C 2 0 アルキル基がより好ましい。3 級炭素原子を含む分岐型 C 4 - C 2 0 アルキル又はアルコキシ基がより好ましい。t - B u が最も好ましい。

【 0 0 3 9】

一つの実施例において、 $n = 0$ のとき、 R' は t - B u を表す。

【 0 0 4 0】

n が 1 より大きいとき、各 $A r^1$ は同じでも異なってもよい。

30

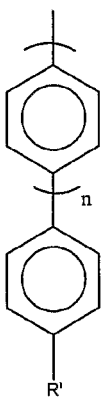
【 0 0 4 1】

n が 1 より大きいとき、好ましくは少なくとも一つの $A r^1$ はフェニルを表す。

【 0 0 4 2】

$n' = 1$ で $A r^2$ がフェニルを表すとき、 R' は好ましくはパラ位置に配置される。 R は以下の一般式 I V を有してもよい。

【化 1 1】



IV

40

【 0 0 4 3】

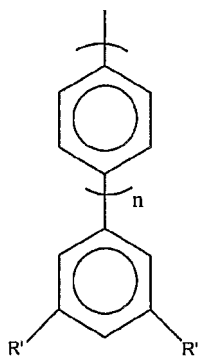
$n' = 1$ のとき、 R' は好ましくは t - B u である。

【 0 0 4 4】

50

$n' = 2$ で Ar^2 がフェニルを表すとき、 R' は好ましくはメタ位置に配置される。 R は以下の一般式 V を有してもよい。

【化 1 2】



V

10

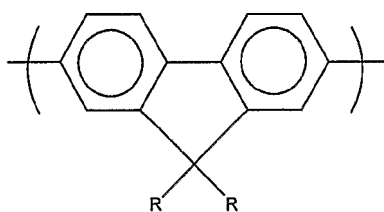
【0045】

$n' = 2$ のとき、両方の R' は好ましくは $t-Bu$ である。

【0046】

フルオレン繰り返し構造 F^1 は以下の一般式 VI を有してもよい。

【化 1 3】



VI

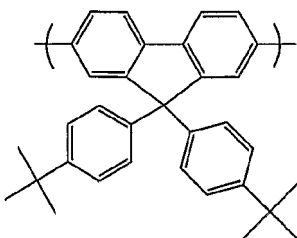
20

ただし、各 R は独立に、上に定義された通りである。

【0047】

フルオレン繰り返し構造 F^1 は以下の式 VII I ないし X I I を有してもよい。

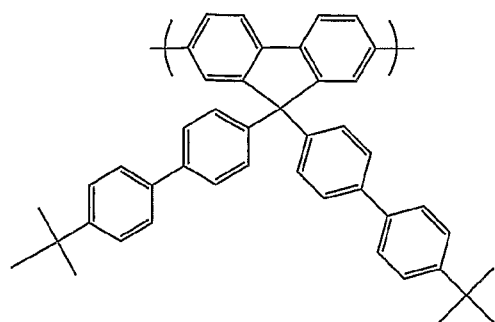
【化 1 4】



VII

30

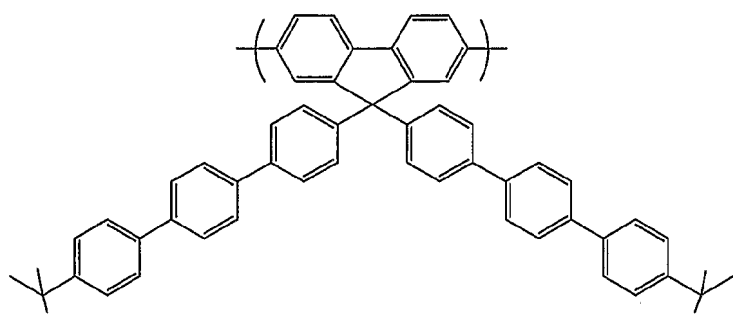
【化 1 5】



VIII

40

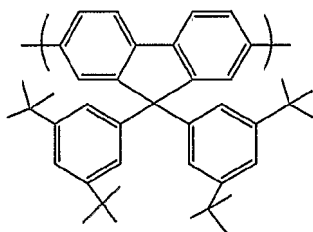
【化 1 6】



IX

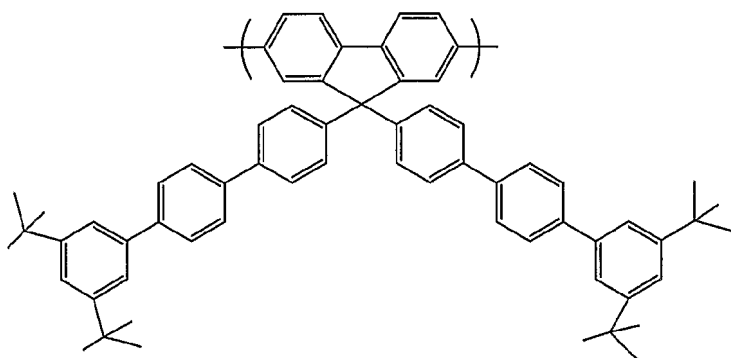
10

【化 1 7】



X

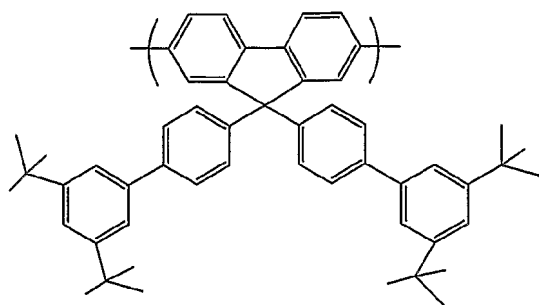
【化 1 8】



XI

20

【化 1 9】



XII

30

【0048】

F¹ の濃度は 5 ないし 95 mol % でもよい。

40

【0049】

F¹ の濃度は 20 ないし 80 mol % でもよい。

【0050】

F¹ の濃度は 25 ないし 55 mol % でもよい。

【0051】

F¹ の濃度は 30 ないし 50 mol % でもよい。

【0052】

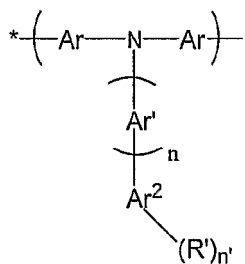
トリアリールアミン繰り返し構造 T¹ はトリフェニルアミンを含んでもよい。

【0053】

トリアリールアミン繰り返し構造 T¹ は以下の一般式 XIIII を有してもよい。

50

【化 2 0】



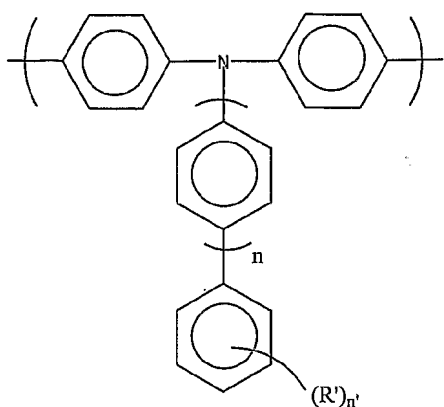
XIII

ただし、Ar はアリール又はヘテロアリール基を表し、Ar¹、Ar²、R'、n 及び n' は第 1 の態様に関連して何れかに定義された通りである。 10

【0054】

トリアリールアミン繰り返し構造 T¹ は以下の一般式 XIV a を有してもよい。

【化 2 1】



XIVa

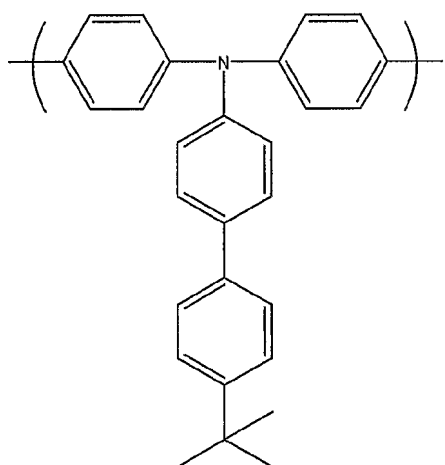
20

ただし、R'、n 及び n' は第 1 の態様に関連して何れかに定義された通りである。

【0055】

トリアリールアミン繰り返し構造 T¹ は以下の式 XV a 又は XV b を有してもよい。

【化 2 2】

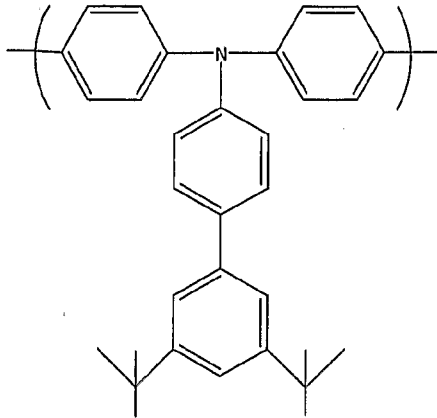


XVa

30

40

【化 2 3】



XVb

10

【0056】

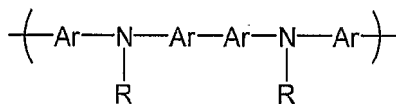
ポリマー骨格において、トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 は二つのさらなる繰り返し構造に直接結合されてもよい。更なる繰り返し構造は本願の何れかに定義された通りである。

【0057】

トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 において、一つのトリアリールアミンはもう一つのトリアリールアミンに直接結合されて以下の式 XVI をもたらしてもよい。

20

【化 2 4】



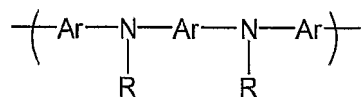
XVI

ただし、各 Ar 及び R は上に定義された通りである。

【0058】

トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 において、トリアリールアミンは $-N(R)(Ar)$ に直接結合されて以下の式 XVII をもたらしてもよい。

【化 2 5】



XVII

ただし、各 Ar 及び R は上に定義された通りである。

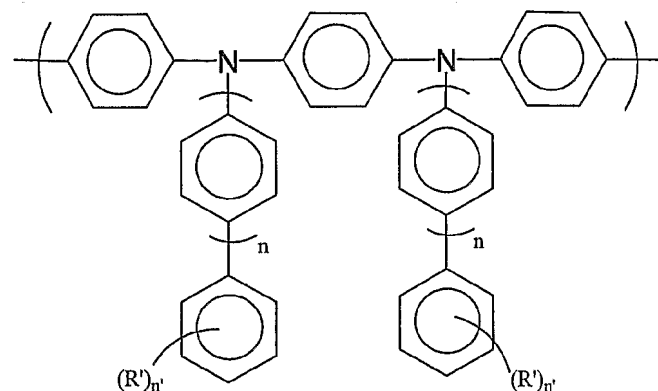
【0059】

式 XVI 及び XVII における各 Ar はフェニルを表してもよい。

【0060】

トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 は以下の式 XIVb 又は XVIII ないし XXI を有してもよい。

【化 2 6】



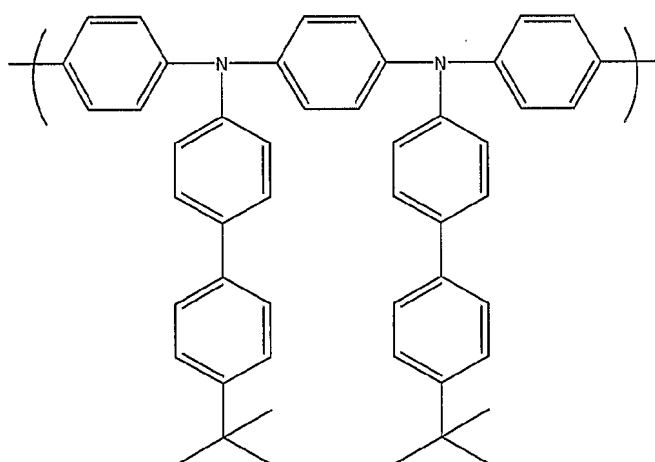
XIVb

40

50

ただし、 R' 、 n 及び n' は第 1 の態様に関連して何れかに定義された通りである。

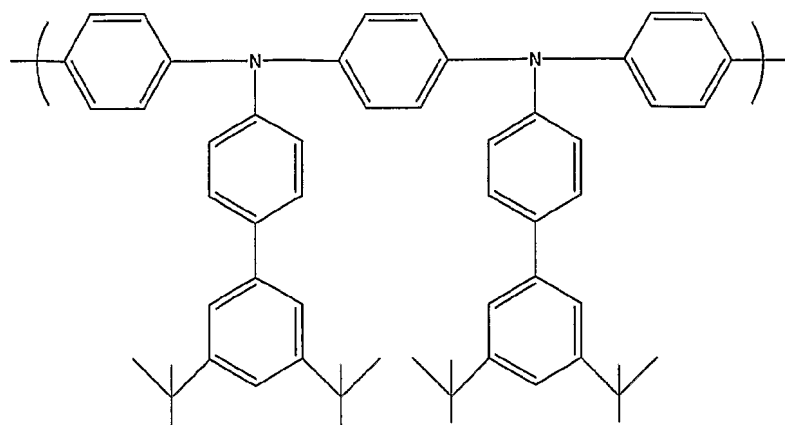
【化 27】



XVIII

10

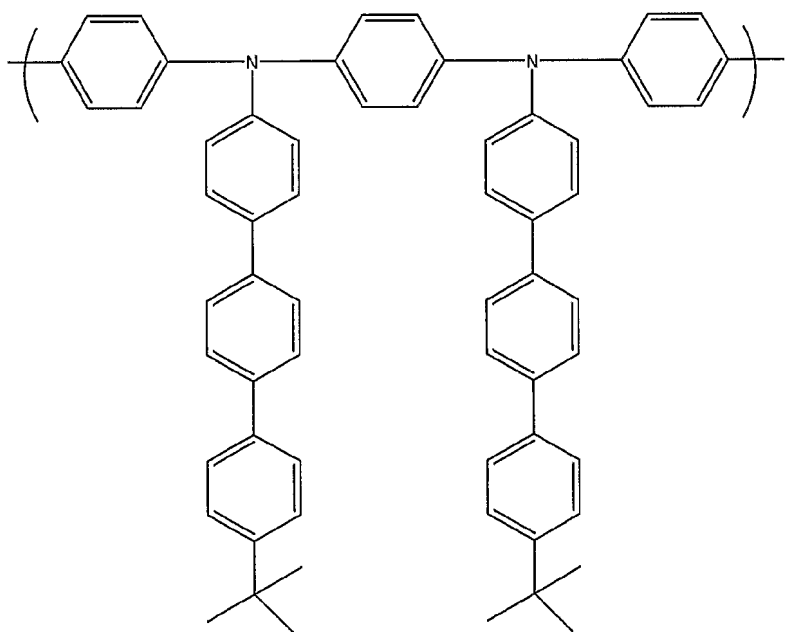
【化 28】



XIX

20

【化 29】

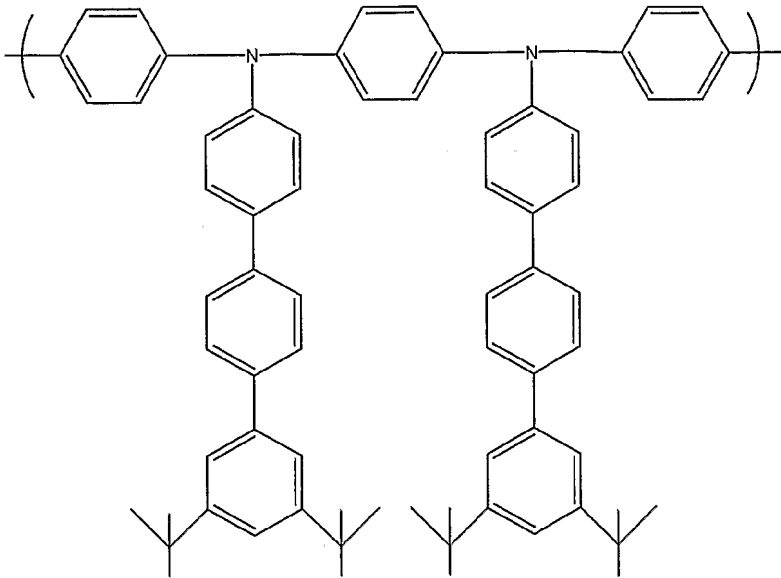


XX

30

40

【化 30】



XXI

10

【0061】

T^1 の濃度は 0.5 ないし 50 mol % でもよい。

【0062】

T^1 の濃度は 2 ないし 15 mol % でもよい。

20

【0063】

T^1 の濃度は 5 ないし 10 mol % でもよい。

【0064】

T^1 の濃度は約 5 mol % でもよい。

【0065】

典型的には半導体ポリマーは共役である。

【0066】

T^1 及び / 又は F^1 を備える半導体ポリマーは、デバイスのどの層にそれが使用されるかと、共通繰り返し構造の性質とによって正孔輸送、電子輸送及び発光の機能の一つ以上を与えてもよい。

30

【0067】

半導体ポリマーは青色発光性であってもよい。「青色発光性」は、電界発光により 400 ~ 500 nm、より好ましくは 430 ~ 500 nm の範囲内の波長を有する放射を発する有機材料を意味する。

【0068】

トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 を備える半導体ポリマーは発光、特に青色光の発光、及び / 又は正孔輸送に使用されてもよい。

【0069】

トリアリールアミン繰り返し構造 T^1 とフルオレン繰り返し構造 (F^1 又は別のフルオレン構造) を備える半導体ポリマーは発光、特に青色光の発光、及び / 又は正孔輸送に使用されてもよい。

40

【0070】

フルオレン繰り返し構造 F^1 及びトリアリールアミン構造 (T^1 又は別のトリアリールアミン構造) を備える半導体ポリマーは発光、特に青色光の発光、及び / 又は正孔輸送に使用されてもよい。

【0071】

特に好ましい正孔輸送ポリマーはフルオレン繰り返し構造とトリアリールアミン繰り返し構造の AB コポリマーである。

【0072】

50

フルオレン繰り返し構造 F^1 とヘテロアリーレン繰り返し構造を備える半導体ポリマーは電荷輸送又は発光に利用されてもよい。

【0073】

フルオレン繰り返し構造 (F^1 単独で、あるいは他のフルオレン構造を伴って) の半導体ポリマーは電子輸送をもたらすために利用されてもよい。

【0074】

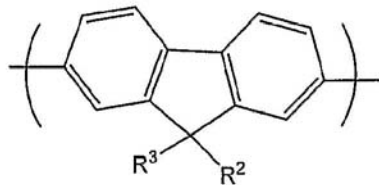
半導体ポリマーは T^1 及び / 又は F^1 に加えてさらなる繰り返し構造を備えてもよい。さらなる繰り返し構造はアリーレン繰り返し構造、詳細には、J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 に開示される 1,4-フェニレン繰り返し構造、EP 0842208 に開示されるフルオレン繰り返し構造、例えば Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 に開示されるインデノフルオレン繰り返し構造、及び例えば EP 0707020 に開示されるスピロフルオレン繰り返し構造から選択されてもよい。

10

【0075】

T^1 及び / 又は F^1 を備える半導体ポリマーに存在し得るさらなる繰り返し構造は、2,7-結合フルオレン、最も好ましくは以下の式 XXII の繰り返し構造のようなさらなるフルオレン繰り返し構造を含む。

【化31】



20

XXII

ただし、 R^2 及び R^3 は独立に、水素又は随意に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、アリールアルキル、ヘテロアリール及びヘテロアリールアルキルから選択される。より好ましくは、 R^2 と R^3 の少なくとも一方は随意に置換された C4-C20 アルキル又はアリール基を含む。

【0076】

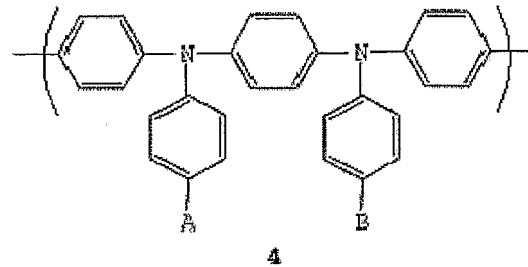
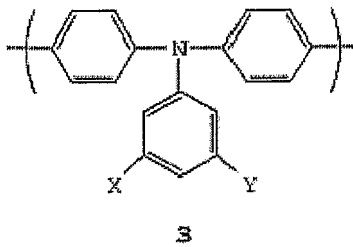
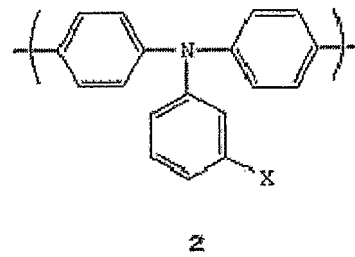
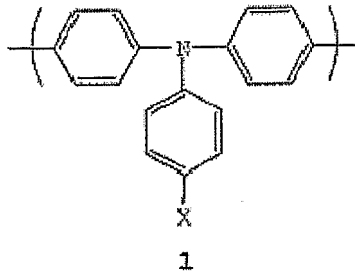
好ましいさらなるフルオレン繰り返し構造は、随意に置換された 9,9-ジアルキル-又は 9,9-ジアルコキシ-2,7-フルオレニル、より好ましくは 9,9-ジ(n-オクチル)フルオレンから選択される。

30

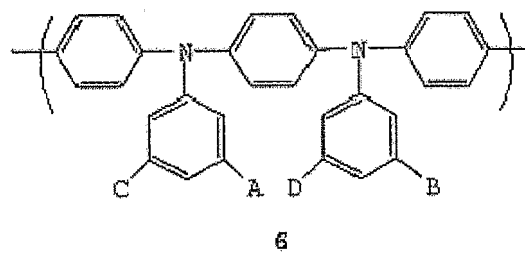
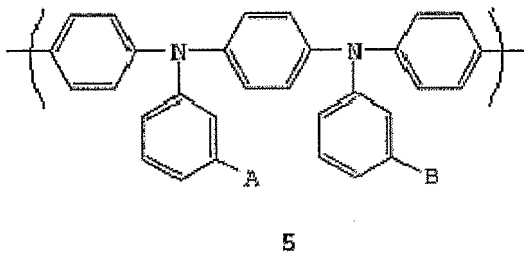
【0077】

T^1 及び / 又は F^1 を備える半導体ポリマーに存在し得るさらなる繰り返し構造は以下に示される式 1 ないし 6 から選択された繰り返し構造のようなさらなるトリアリールアミン繰り返し構造を含む。

【化 3 2】



10



20

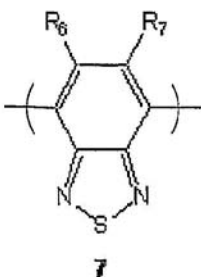
ただし、X、Y、A、B、C及びDは独立に、H又は置換基群から選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、C及びDの一つ以上は独立に、随意に置換された、分岐型又は線状アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から成る群から選択される。最も好ましくは、X、Y、A及びBはC 1 - 10アルキルである。

【0078】

30

T¹及び/又はF¹を備える半導体ポリマーに存在し得るさらなる繰り返し構造はヘテロアリーレン繰り返し構造を含む。好ましいヘテロアリーレン繰り返し構造は以下の式7~21から選択される。

【化 3 3】

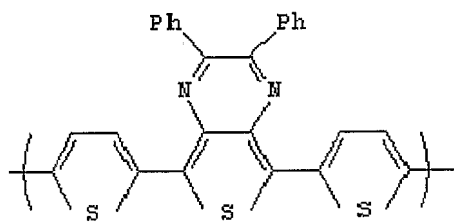


40

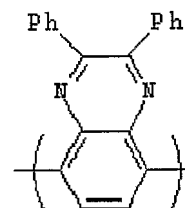
ただし、R₆及びR₇は同じであり、あるいは異なり、それぞれ独立に水素又は置換基、好ましくは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造を容易にするために、R₆及びR₇は好ましくは同じである。より好ましくは、それらは同じであり、またそれぞれフェニル基である。

【0079】

【化 3 4】

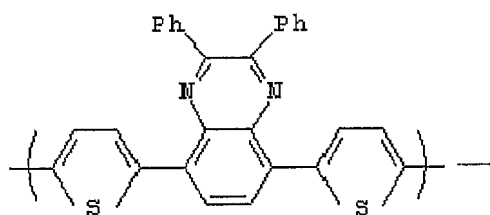


8

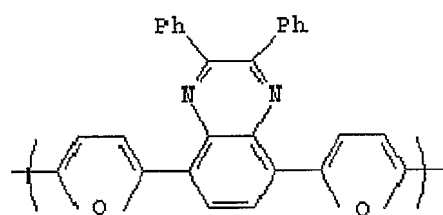


9

10



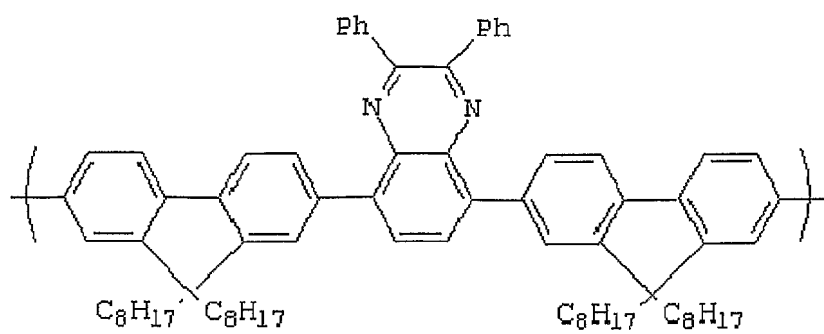
10



11

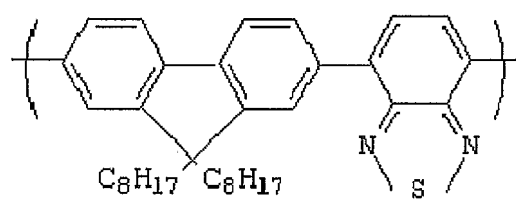
20

【化 3 5】



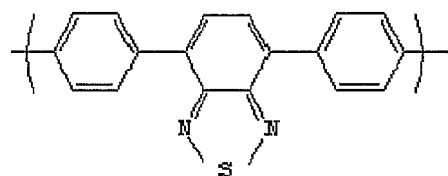
10

12

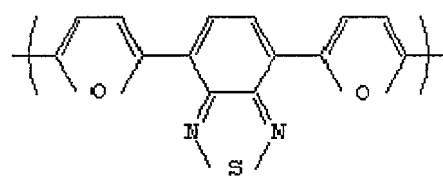


20

13

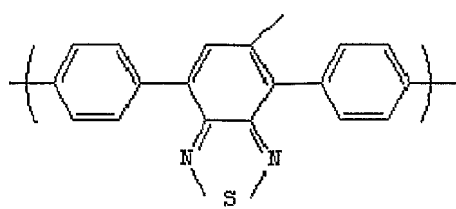


14

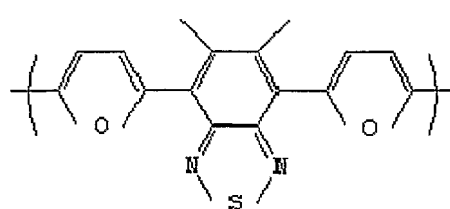


15

30



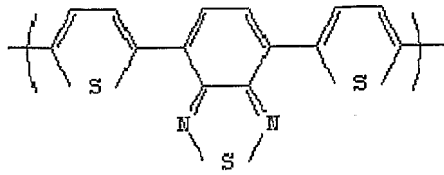
16



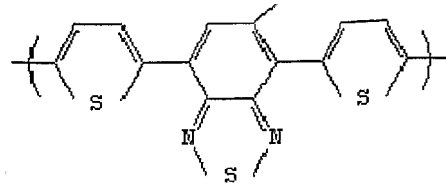
17

40

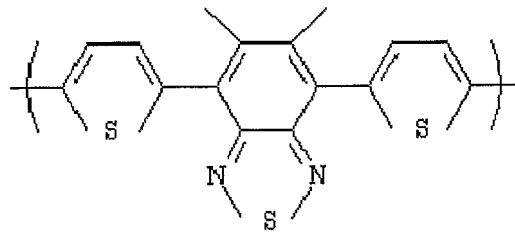
【化 3 6】



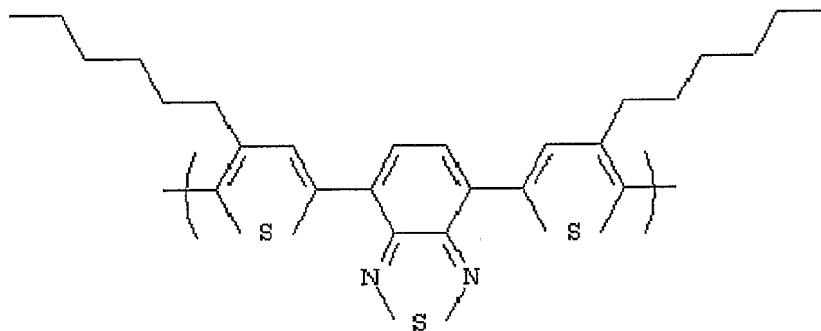
18



19



20



21

【 0 0 8 0 】

さらなる繰り返し構造のそれぞれは随意に置換される。置換基の例は、C 1 - 2 0 アルキル又はアルコキシ等の可溶化基、フッ素、ニトロ又はシアノ等の電子求引基、及びポリマーのガラス遷移温度 (T g) を上げる置換基を含む。

【 0 0 8 1 】

電界発光コポリマーは、例えば W O 0 0 / 5 5 9 2 7 及び U S 6 3 5 3 0 8 3 に開示されるように電界発光領域と、正孔輸送領域と電子輸送領域の少なくとも一方とを備えてもよい。正孔輸送領域と電子輸送領域の一方のみが与えられる場合、電界発光領域はまた正孔輸送機能と電子輸送機能の他方を与えてもよい。機能領域に対する適当な繰り返し構造は同じ機能を有する半導体ポリマーに使用するのに適した繰り返し構造に関連して上に議論された通りである。

【 0 0 8 2 】

そのようなポリマー内の異なる領域は U S 6 3 5 3 0 8 3 に従ってポリマー骨格に沿って与えられても、W O 0 1 / 6 2 8 6 9 に従ってポリマー骨格を修飾する基として与えられてもよい。

【 0 0 8 3 】

半導体ポリマーが T¹ を備えるときは、T¹ 以外の繰り返し構造骨格に窒素原子を含む

10

20

30

40

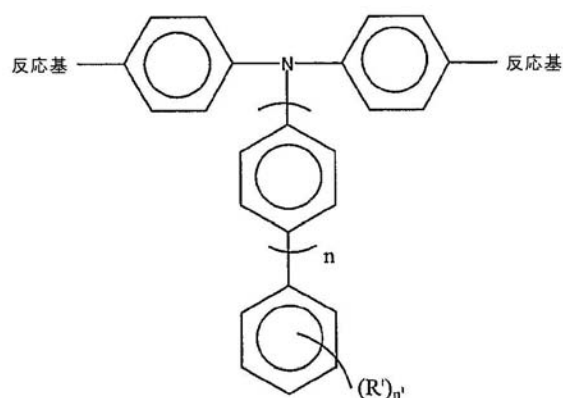
50

繰り返し構造がなくてもよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の第 3 の態様に言及すれば、モノマーは以下の一般式 X X I I I を有してもよい。

【 化 3 7 】



XXIII

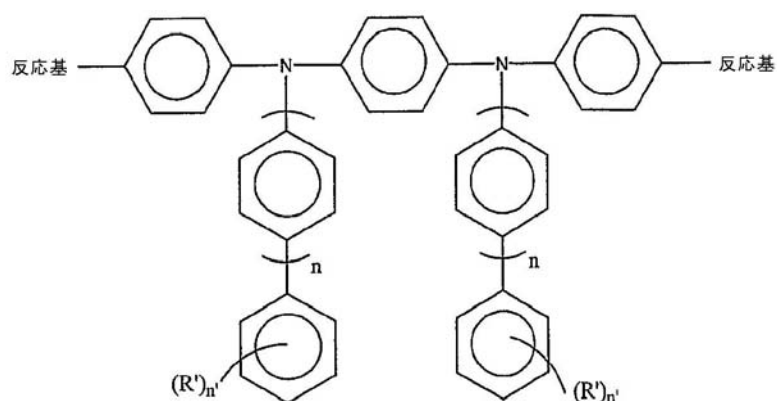
10

ただし、 R' 、 n 及び n' は第 2 の態様に関連して定義された通りである。

【 0 0 8 5 】

モノマーは以下の一般式 X X I V を有してもよい。

【 化 3 8 】



XXIV

30

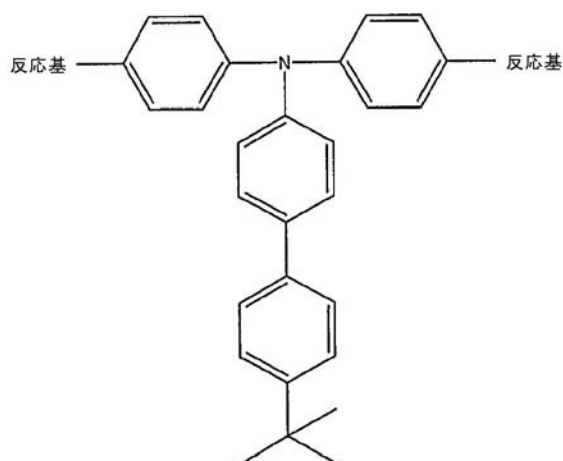
【 0 0 8 6 】

ただし、 R' 、 n 及び n' は第 2 に態様に関連して定義された通りである。

【 0 0 8 7 】

モノマーは以下の式 X X V ないし X X X を有してもよい。

【 化 3 9 】

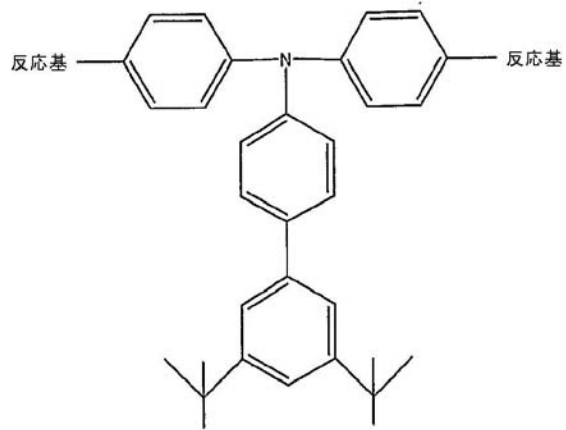


XXV

40

50

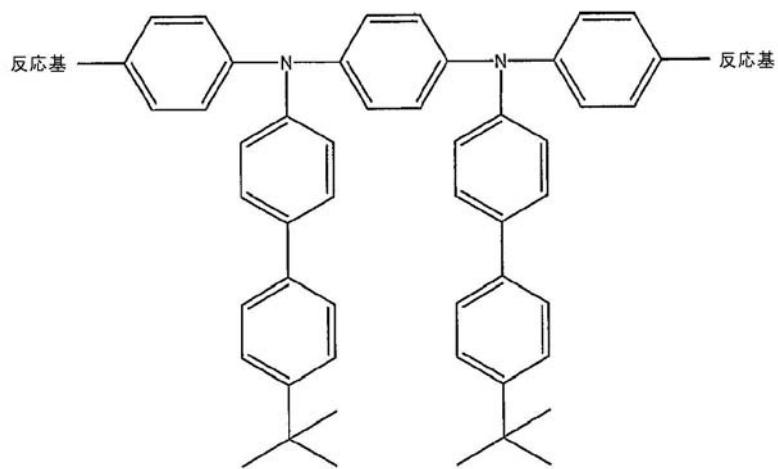
【化 4 0】



XXVI

10

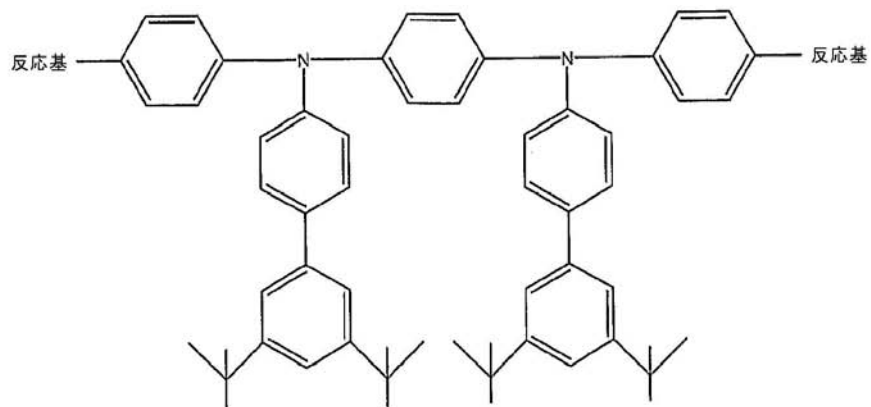
【化 4 1】



XXVII

20

【化 4 2】

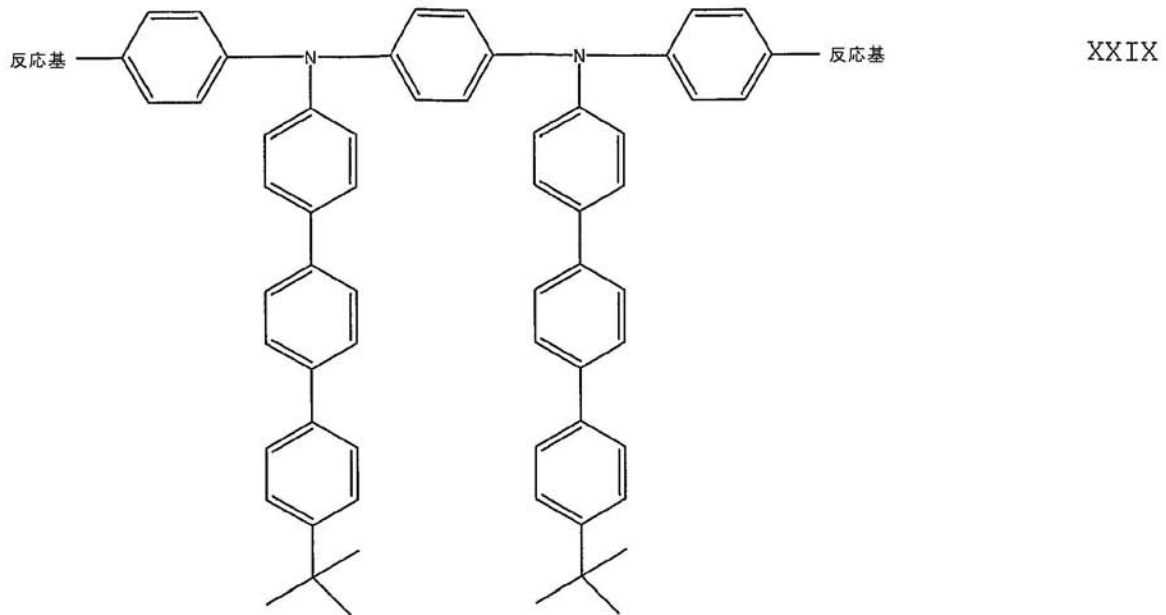


XXVIII

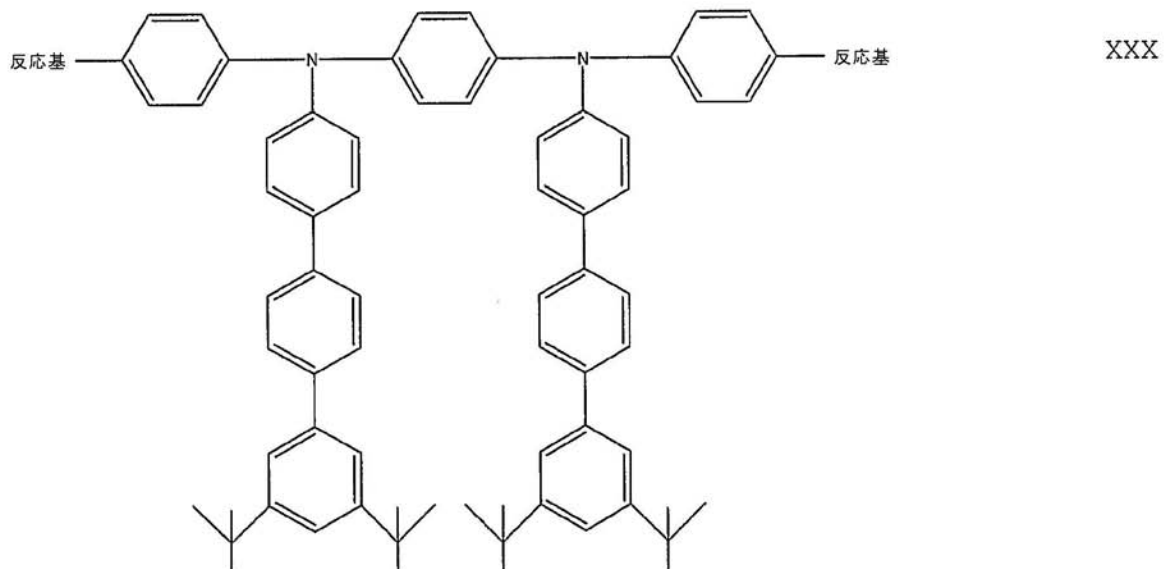
30

40

【化 4 3】



【化 4 4】



【0088】

式 I I 及び X X I I I ないし X X X における反応基は重合にあずかるのに適当な何れの反応基、例えば以下の何れかに定義される反応基でもよい。両反応基は B r でもよい。

【0089】

随意には第 3 の態様によるモノマーからの第 1 の態様に関連して定義されたような半導体ポリマーの好ましい作成方法は、例えば W O 00 / 53656 に述べられるような S u z u k i 重合、及び例えば T . Y a m a m o t o , “ E l e c t r i c a l l y C o n d u c t i n g A n d T h e r m a l l y S t a b l e p - C o n j u g a t e d P o l y (a r y l e n e) s P r e p a r e d b y O r g a n o m e t a l l i c P r o c e s s e s ” , P r o g r e s s i n P o l y m e r S c i e n c e 1993 , 17 , 1153 - 1205 に述べられるような Y a m a m o t o 重合である。これらの重合技術は共に、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と脱離基の間に挿入される「金属挿入」を介して機能する。Y a m a m o t o 重合の場合、ニッケル錯体触媒が使用され、S u z u k i 重合の場合、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0090】

10

20

30

40

50

例えば、Y a m a m o t o 重合による線状ポリマーの合成において、二つの反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に、S u z u k i 重合の方法によれば、少なくとも一方の反応基はホウ酸又はホウ素エステルのようなホウ素誘導基であり、他方の反応基はハロゲンである。好ましいハロゲンは塩素、臭素及びヨウ素であり、最も好ましくは臭素である。

【0091】

従って、この出願全体にわたり図解されるような、繰り返し構造と、アリアル基を含む末端基とが適当な反応性脱離基を保持するモノマーから誘導されてもよいことが分かるであろう。繰り返し構造は典型的には二つの適当な反応性脱離基を保持するモノマーから誘導される。

10

【0092】

S u z u k i 重合はレジオレギュラーコポリマー、ブロックコポリマー及びランダムコポリマーを作成するのに使用されてもよい。詳細には、一方の反応基がハロゲンであり、他方の反応基がホウ素誘導基であるときにホモポリマー又はランダムコポリマーが作成されてもよい。あるいは、第1のモノマーの両反応基がホウ素であり、第2のモノマーの両反応基がハロゲンであるときにブロックコポリマー又はレジオレギュラーコポリマー、特にA B コポリマーが作成されてもよい。

【0093】

ハロゲン化合物の代替として、金属挿入にあずかれる他の脱離基はトシラート、メシラート及びトリフラートを含む基を含む。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0094】

本発明は、今度は添付図を参照してより詳細に説明される。

【0095】

本発明によれば、寿命測定は、定電流において発光が半分だけ減少するのにかかる時間を測定することにより室温(295°K)で得られる。

【0096】

第1の態様のパルス駆動されるディスプレイはパッシブマトリックス・ディスプレイから成っていてもよい。

【0097】

図1を参照すれば、本パルス駆動されるディスプレイにおいて構成されるLEDは透明なガラス又はプラスチックの基板1、酸化インジウム錫のアノード2及びカソード4を備える。電界発光層3がアノード2とカソード4の間に設けられる。アノード2とカソード3の間には電荷輸送、電荷注入又は電荷遮断層のようなさらなる層が配置されてもよい。

30

【0098】

詳細には、アノードから半導体ポリマーの層の中への正孔注入を助けるためにアノード2と電界発光層3の間に配置されたドーブされた有機材料で形成された導電性正孔注入層を設けることが望ましい。ドーブされた有機正孔注入材料の例はポリ(エチレン・ジオキシチオフェン)(PEDT)、詳細には、EP 0901176及びEP 0947123に開示されるようなポリスチレン・スルホナート(PSS)で、あるいはUS 5723873及びUS 5798170に開示されるようなポリアニリンでドーブされたPEDTを含む。

40

【0099】

アノード2と電界発光層3の間に配置された正孔輸送層がもし存在すれば、それは好ましくは5.5 eV以下、より好ましくはおよそ4.8~5.5 eVのHOMOレベルを有する。繰り返し構造T¹及び/又はF¹を含む半導体ポリマーは正孔輸送層内の(あるいはそれどころか発光層3内の)正孔輸送材料として使用されてもよい。

【0100】

電界発光層3とカソード4の間に配置された電子輸送層がもし存在すれば、それは好ましくはおよそ3~3.5 eVのLUMOレベルを有する。繰り返し構造F¹を含む半導体

50

ポリマーは電子輸送層内の（あるいはそれどころか発光層 3 内の）電子輸送材料として使用されてもよい。

【0101】

電界発光層 3 は電界発光材料単独で構成されてもよく、あるいは一つ以上のさらなる材料と組み合わせた電界発光材料で構成されてもよい。電界発光材料は、例えば WO 99 / 48160 に開示されるような正孔及び / 又は電子輸送材料で混合されてもよい。あるいは電界発光材料は電荷輸送材料に共有結合されてもよい。

【0102】

層 3 に使用する適当な電界発光ポリマーは、ポリ（アリーレン・ビニレン）（例えばポリ（p - フェニレン・ビニレン））及びポリアリーレン（例えばポリフルオレン、詳細には 2, 7 - 結合 9, 9 ジアルキル・ポリフルオロレンや 2, 7 - 結合 9, 9 ジアリルポリフルオロレン；ポリスピロフルオロレン、詳細には 2, 7 - 結合ポリ - 9, 9 - スピロフルオロレン；ポリインデノフルオロレン、詳細には 2, 7 - 結合ポリインデノフルオロレン；ポリフェニレン、詳細にはアルキル又はアルコキシ置換されたポリ - 1, 4 - フェニレン）を含む。そのようなポリマーは、例えば Adv. Mater. 2000 12 (23) 1737 - 1750 及びその中の参考文献に開示されている。繰り返し構造 T¹ 及び / 又は F¹ を含む半導体ポリマーは層 3 内の電界発光材料として使用されてもよい。

10

【0103】

カソード 4 は、電界発光層への電子の注入が可能な仕事関数を有する材料から選択される。カソードと電界発光材料の間の不利な相互作用の可能性のような他の要因がカソードの選択に影響する。カソードはアルミニウム層のような単一の材料から成っていてもよい。あるいは、それは、複数の金属、例えば WO 98 / 10621 に開示されるようなカルシウムとアルミニウムの 2 層、WO 98 / 57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81 (4), 634 及び WO 02 / 84759 に開示される元素バリウム、又は電子注入を助ける誘電体材料、例えば WO 00 / 48258 に開示されるフッ化リチウム、又は Appl. Phys. Lett. 2001, 79 (5), 2001 に開示されるフッ化バリウムの薄層を備えてもよい。デバイスへの電子の効率的な注入をもたらすために、カソードは好ましくは 3.5 eV 未満、より好ましくは 3.2 eV 未満、最も好ましくは 3 eV 未満の仕事関数を有する。

20

【0104】

発光デバイスは湿気と酸素に敏感になる傾向にある。従って、基板は好ましくは、デバイスへの湿気と酸素の進入を防止する良好なバリア特性を有する。基板は一般的にガラスであるが、特にデバイスの可撓性が望ましい場所には代わりの基板が使用されてもよい。例えば、基板は、プラスチック層とバリア層が交互に繰り返される基板を開示する US 6268695 におけるようにプラスチックから成っていてもよく、あるいは EP 0949850 に開示されるように薄いガラスとプラスチックのラミネートから成っていてもよい。

30

【0105】

デバイスは好ましくは、湿気と酸素の進入を防止するために封止材（図示せず）で封止される。適当な封止材は、ガラスシート、適当なバリア特性を有するフィルム（例えば WO 01 / 81649 に開示されるようなポリマーと誘電体の交互積層のような）又は気密容器（例えば WO 01 / 19142 に開示されるような）を含む。基板又は封止材を通して浸透し得る如何なる大気中の湿気及び / 又は酸素も吸収するゲッター材料が基板と封止材の間に設けられる。

40

【0106】

実際のデバイスにおいて、電極の少なくとも一方は、光が放射されるために半透明である。アノードが透明である場合、それは典型的には酸化インジウム錫を含む。透明カソードの例は例えば GB 2348316 に開示される。

【0107】

図 1 の実施例は、まず基板上にアノードを形成した後に電界発光層とカソードを析出す

50

ることにより形成されるデバイスを図解するが、発明のデバイスが、まず基板上にカソードを形成した後に電界発光層とアノードを析出することによっても形成できることが分かるであろう。

【0108】

第1の態様によるディスプレイの作成において、半導体ポリマーは層を形成するために溶液から析出されてもよい。ポリアリーレン、詳細にはポリフルオレン用の適当な溶媒は、トルエン及びキシレンのようなモノ-又はポリ-アルキルベンゼンを含む。特に好ましい溶液析出技術はスピンコーティングとインクジェット印刷である。

【0109】

インクジェット印刷は特に大情報量ディスプレイ、詳細にはフルカラーディスプレイに適している。OLEDのインクジェット印刷は例えばEP 0880303に述べられる。

【0110】

多層のデバイスが溶液処理により形成される場合、当業者は、後続層の析出の1層前を架橋することにより、あるいはこれらの層の第1層が形成される材料が第2層を析出するのに使用される溶媒に溶解しないように隣接層の材料を選択することにより隣接層の混合を防止する技術に気づくであろう。

【実施例】

【0111】

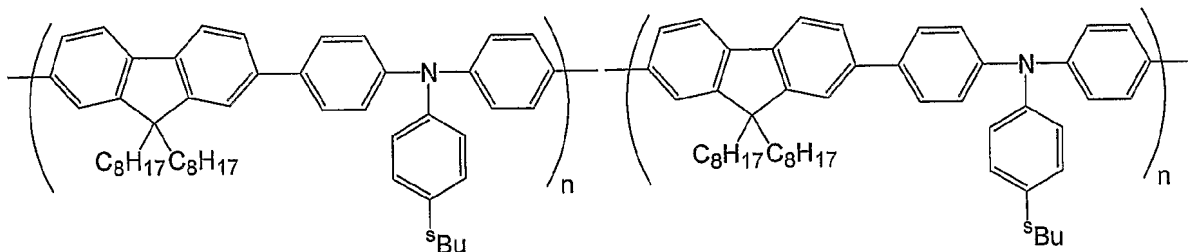
発光デバイスは以下のように作られた。

【0112】

Baytron P (登録商標)として独国のH C Starck of Leverkusenから入手可能なポリ(エチレン・ジオキシチオフエン)/ポリ(スチレン・スルホナート)(PEDT/PSS)がスピンコーティングによりガラス基板(米国、コロラド州、Applied Filmsから入手可能)上に支持された酸化インジウム錫アノードの上に析出された。F8-TFB(以下に示される)の正孔輸送層がPEDT/PSS層の上にキシレン溶液からスピンコーティングにより約10nmの厚さに析出され、1時間180℃で加熱された。ポリマー1、2、3、4、5、又は6がF8-TFBの層の上にキシレン溶液からスピンコーティングによりおよそ65nmの厚さに析出された。次いで、半導体ポリマーの上にバリウムの第1層を約10nmに上る厚さに、またアルミニウム・バリウムの第2層を約100nmの厚さに蒸着することによりBa/Alカソードがポリマーの上に形成された。最後に気密シールを形成するためにデバイスが、デバイスの上に置かれたゲッターを含む金属の囲いを用いてシールされ、基板の上に接着された。

【0113】

【化45】



"F8-TFB"

【0114】

発光デバイスにおける発光層として以下のポリマーが使用された。

- 1 (65% F8、30% DP F、5% P F B)
- 2 (65% F8、30% DP F、5% N 1 0)
- 3 (50% F8、30% DP F、10% T F B、10% P F B)

4 (5 0 % F 8 、 3 0 % D P F 、 1 0 % T F B 、 1 0 % N 1 0)

5 (6 5 % F 8 、 3 0 % D P F 、 5 % P F B)

6 (6 5 % F 8 、 3 0 % D P F 、 5 % N 1 0)

発光が定電流において半分だけ減少するのにかかる時間を測定することにより直流及びパルス寿命が室温 (2 9 5 ° K) において得られた。直流寿命は 800 cd/m^2 の初期発光から測定された。パルス寿命は $14,000 \text{ cd/m}^2$ の初期発光から測定された。パルス寿命に対し、マルチプレックス比 (M U X) は 6 4 で、繰り返し周波数は 6 0 H z であった。

【 0 1 1 5 】

結果は表 1 ないし 3 に示される。結果は、ポリマーが本発明によるトリアリールアミン繰り返し構造 T¹ を備えるときに P F B 又は D P F をそれぞれ備える対応するポリマーと比較してパルス寿命が増すことを明確に示している。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

ポリマー	直流寿命 (時間)	パルス寿命 (時間)	パルス／直流 寿命
1	4 8 *	3 5 0	7 . 2
2	5 4 *	6 0 1	1 1 . 1

【 0 1 1 7 】

【表 2】

ポリマー	直流寿命 (時間)	パルス寿命 (時間)	パルス／直流 寿命
3	5 *	9 9	1 9 . 8
4	5 *	3 3 9	6 7 . 8

【 0 1 1 8 】

【表 3】

ポリマー	直流寿命 (時間)	パルス寿命 (時間)	パルス／直流 寿命
5	4 0 *	3 8 6	9 . 6
6	5 6 *	5 7 5	1 0 . 3

* 800 cd/m^2 (A F = 2) から外挿

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 9 】

【図 1】発光デバイスの構造を示す。

【図 2】パッシブマトリックス・デバイスを示す。

【図 3】アクティブマトリックス・デバイスを示す。

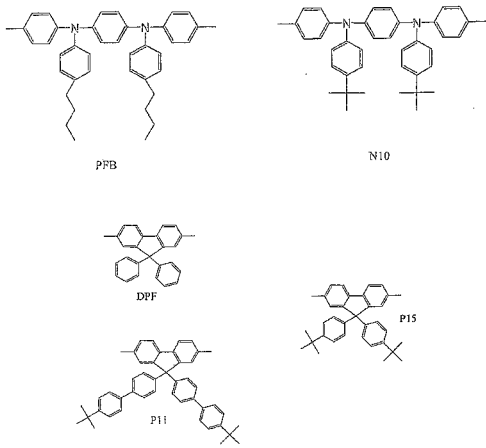
【図 4】「 P F B 」、「 N 1 0 」、「 D P F 」、「 P 1 1 」、及び「 P 1 5 」の構造を示す。

【符号の説明】

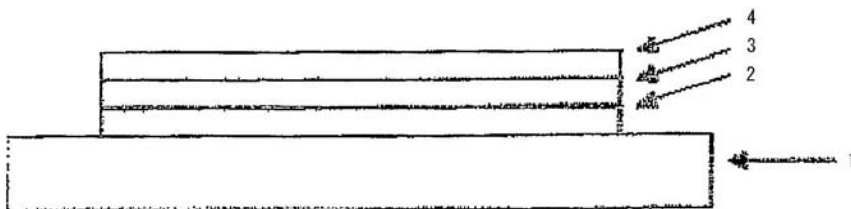
【 0 1 2 0 】

- 1 基板
- 2 アノード
- 3 電界発光層
- 4 カソード

【図 4】



【図 1】



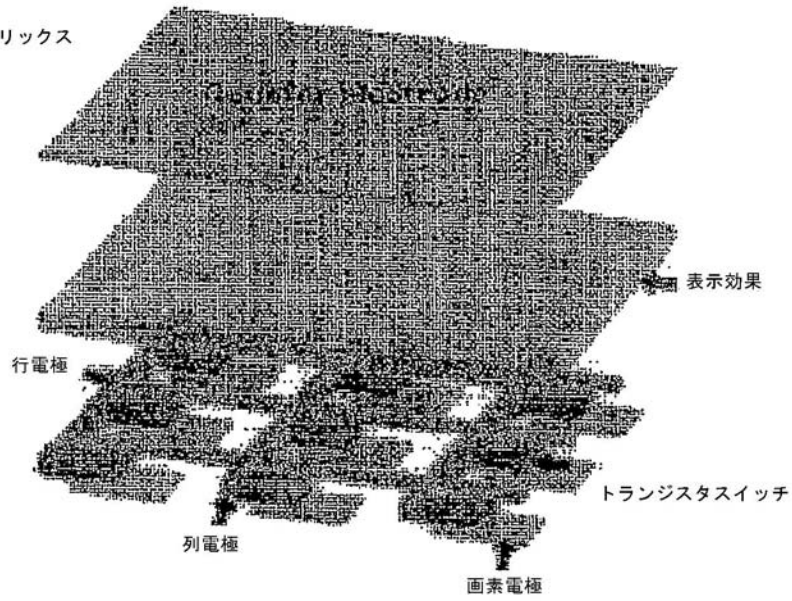
【図 2】

パッシブマトリクス



【 図 3 】

アクティブマトリックス



【 国際調査報告 】

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference CDT688WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/GB2006/001376	International filing date (day/month/year) 13/04/2006	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 15/04/2005
Applicant CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☐ the text is approved as submitted by the applicant
☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

ARYLAMINE- AND FLUORENE- POLYMERS FOR OLED DISPLAYS

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 39.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 4
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☒ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/001376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L27/32
ADD. H01L51/00

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)
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)

EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/158017 A1 (O'DELL RICHARD ET AL) 12 August 2004 (2004-08-12) claims 1,5-7	1-4, 6-13,22
X	WO 03/095586 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED; O'DELL, RICHARD; TOWNS, CARL; TI) 20 November 2003 (2003-11-20) page 5	1,2,14, 17
X	WO 2004/106409 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; WALLACE, PAUL) 9 December 2004 (2004-12-09) page 13 - page 15	1,2, 6-13,22

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier 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 relating 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

27 June 2006

Date of mailing of the international search report

06/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2006/001376

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 310 539 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 14 May 2003 (2003-05-14) page 25 - page 28; examples 1-3 -----	1,2,4,7, 8,10-13, 22
X	WO 2004/083277 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED; TIERNEY, BRIAN; GRIZZI, ILARIA;) 30 September 2004 (2004-09-30) page 9 - page 12; example M4 -----	1-4, 6-20,22
X	WO 99/54385 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 October 1999 (1999-10-28) abstract -----	1,2,4, 7-13,22
X	WO 2004/084260 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED; TIERNEY, BRIAN; GRIZZI, ILARIA;) 30 September 2004 (2004-09-30) page 4 -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2006/001376

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004158017	A1	12-08-2004	NONE	
WO 03095586	A	20-11-2003	AU 2003233887 A1 JP 2005525452 T	11-11-2003 25-08-2005
WO 2004106409	A	09-12-2004	NONE	
EP 1310539	A	14-05-2003	DE 60203235 D1 DE 60203235 T2 SG 112858 A1 US 2003165713 A1	21-04-2005 09-02-2006 28-07-2005 04-09-2003
WO 2004083277	A	30-09-2004	EP 1603963 A1	14-12-2005
WO 9954385	A	28-10-1999	CA 2294485 A1 CN 1263542 A DE 69908522 D1 DE 69908522 T2 EP 0988337 A1 JP 2002506481 T	28-10-1999 16-08-2000 10-07-2003 15-04-2004 29-03-2000 26-02-2002
WO 2004084260	A	30-09-2004	EP 1604410 A2	14-12-2005

PULSED DRIVEN DISPLAYS

The present invention is concerned with displays, particularly passive matrix displays, driven by pulsed driving conditions. The present invention is further concerned with new semiconductive polymers that may be used in such displays. The present invention is still further concerned with the lifetime properties of semiconductive polymers, and in particular increasing the lifetime of a semiconductive polymer in a display driven by pulsed driving conditions.

Many displays consist of a matrix of pixels, formed at the intersection of rows and columns deposited on a substrate. Each pixel is a light-emitting diode (LED), such as a polymer LED (PLED). With reference to Figure 1, the architecture of an LED comprises a transparent glass or plastic substrate 1, an anode 2 and a cathode 4. An electroluminescent layer 3 is provided between anode 2 and cathode 4.

Coloured displays are formed by positioning matrices of red, green and blue pixels very close together. To control the pixels, and so form the image required, either 'passive' or 'active' matrix driver methods are used.

Active matrix displays incorporate a transistor (TFT) in series with each pixel which provides control over the current and hence the brightness of individual pixels. Lower currents can flow down the control wires since these have only to programme the TFT driver, and the wires can be finer as a result. Also, the transistor is able to hold the current setting, keeping the pixel at the required brightness, until it receives another

control signal. DC driving conditions typically are used for an active matrix display.

In passive matrix systems, each row and each column of the display has its own driver, and to create an image, the matrix is rapidly scanned to enable every pixel to be switched on or off as required. The controlling current has to be present whenever the pixel is required to light up.

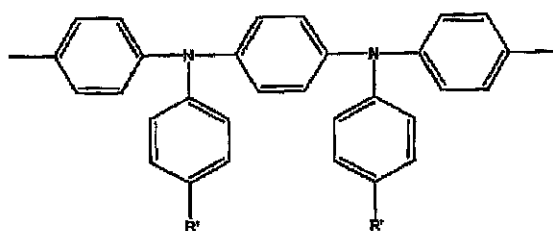
As described in Proc. of SPIE Vol 2800 (2003) "Organic Light-Emitting Materials and Devices", the principle of passive matrix addressing is rather straightforward and uses the eye's insensitivity to the fast re-positioning of light generation. Instead of simultaneously addressing all the pixels needed to display an image frame, in the passive matrix approach, the different pixels are addressed after each other via a row to row scrolling. The intensity of the short illumination is much more intense than when all the pixels are generating light for the total frame time (the number of rows times the average overall brightness needed). If the refresh rate of the whole frame is high enough, the human eye observes the scrolled picture as a standing picture with an average brightness. The advantage of passive matrix driving is the simple substrate structure allowing for easy customization and low substrate costs. Pulsed driving conditions typically are used for a passive matrix display.

Synthetic Metals 91 (1997) 3-7 and Synthetic Metals 113 (2000) 155-159 provide information on the structure of passive matrix organic LEDs, the contents of which are hereby incorporated by reference. Reference is made in particular to Figure 11 (c) in Synthetic Metals 91 (1997) 3-7, which shows deposition of the

organic emitter layer by evaporation, followed by evaporation of the cathode. Solution deposition (e.g. inkjet printing) of the emitter layer is equally applicable to this structure. The background section of the Synthetic Metals 113 (2000) 155-159 article provides detail on how the cathode is patterned into stripes using a photoresist material.

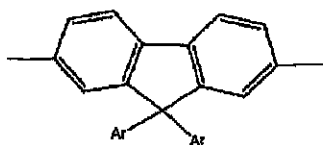
An important parameter is the lifetime of a display. Inadequate lifetimes are a particular problem for blue light-emitting polymers.

WO 02/092723 and WO 04/083277 are both concerned with blue light-emitting polymers for use in optical devices. Both disclosures refer to blue emissive repeat units comprising an optionally substituted repeat unit of formula:

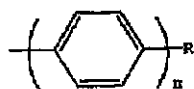


wherein each R' is independently selected from hydrogen or a solubilising group. Particularly preferred solubilising groups are optionally substituted alkyl or alkoxy. Most preferably, R' is n-butyl.

Both disclosures also refer to an optionally substituted repeat unit of formula:



wherein preferably, each Ar is independently selected from the group comprising an optionally substituted residue of formula:

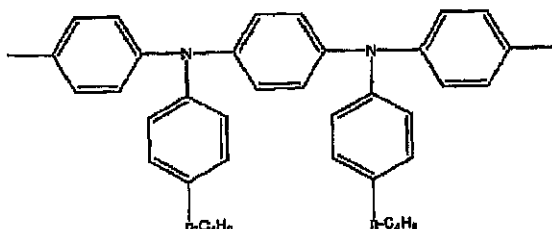


wherein $n=1, 2$ or 3 and R is a solubilising group or hydrogen. Particularly preferred groups R are hydrogen and optionally substituted alkyl or alkoxy. Most preferably, R is hydrogen or butyl. It is said that by "butyl" is meant n -, sec - or $tert$ -butyl.

In the Examples in WO 02/092723 and WO 04/083277, only polymers P1 to P4 containing 9,9-diphenylfluorene repeat units were made and compared with a comparative polymer where the 9,9-diphenylfluorene repeat units were replaced with 9,9-di- n -octylfluorene repeat units.

WO 02/092723 primarily is concerned with increasing the thermal stability (T_g) of polymers. WO 04/083277 is concerned with improving device lifetime but teaches to omit TFB from the polymer to achieve this. Neither WO 02/092723 nor WO 04/083277 is concerned particularly with pulsed driven devices and neither disclosure even mentions pulsed driven devices.

EP 1394188 is concerned with improving the lifetime of polymer compounds comprising a repeat unit:



However, EP 1394188 teaches to use a polymer compound comprising a repeating unit shown by formula (1) or (2) on page 4 of EP 1394188 in order to improve the lifetime. In these formulae, the terminal aryl groups (E_1 , E_3 , E_8 and E_9) each has three or more substituents.

According to Proc. Of SPIE Vol 2800 (2003) "Organic Light-Emitting Materials and Devices" lifetime measurements are mostly performed at dc driving. However, it is said that the lifetime of light-emitting materials for passive matrix applications should also be tested using the pulsed driving conditions experienced in full colour displays.

Despite recent advances in the lifetimes of polymers for use in organic light-emitting diodes, there remains a need for alternative polymers for use in pulsed driven and dc driven displays comprising an organic light-emitting diode, preferably polymers with an improved lifetime. In this regard, it is the particular problem of the present invention to improve the lifetime in pulsed driven displays of semiconductive polymers comprising one of the repeat units:

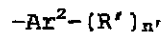
The image shows three chemical structures representing different polymers used in the invention:

- "DPF"**: A polymer structure consisting of a central carbon atom bonded to four phenyl rings. Two of the phenyl rings are part of a repeating unit, indicated by parentheses and a subscript 'n'.
- "TFB"**: A polymer structure consisting of a central nitrogen atom bonded to four phenyl rings. Two of the phenyl rings are part of a repeating unit, indicated by parentheses and a subscript 'n'.
- "PFB"**: A polymer structure consisting of a central carbon atom bonded to four phenyl rings. Two of the phenyl rings are part of a repeating unit, indicated by parentheses and a subscript 'n'.

$$\begin{array}{c} \vdots \\ | \\ \text{Ar}^1 \\ | \\ \text{(NR}^{II})_m \\ | \\ \text{Ar}^2 \\ | \\ (\text{R}')_{n'} \end{array}$$

I

In the case where m is 1, Ar1 and Ar2 are preferably phenyl; R' is preferably a substituent, more preferably a substituent of formula:



wherein Ar^2 , R' and n' are as defined above. In this case, each occurrence of Ar^2 , R' and n' in the group R of formula I may be the same or different.

The above defined triarylamine repeat unit in the semiconductive polymer will hereafter be referred to as T^1 . The above defined fluorene repeat unit in the semiconductive polymer will hereafter be referred to as F^1 .

The above defined semiconductive polymers have been found to have unexpectedly superior lifetime in pulsed driven displays as compared with the corresponding polymers containing a DPF or PFB repeat unit.

A second aspect of the present invention provides a semiconductive polymer suitable for use in an organic light-emitting device, said polymer comprising a triarylamine repeat unit, the triarylamine repeat unit having a group R pendent from the polymer backbone, wherein R has general formula I:



I

where Ar^1 represents phenyl or a group comprising naphthyl; Ar^2 represents phenyl or a group comprising naphthyl; R' represents a substituent group; R'' represents hydrogen or a substituent

group; $n = 0, 1, 2$ or 3 ; $m = 0$ or 1 ; and $n' = 1$ or 2 ; provided that when $n = 0$, $m = 0$ and R' represents a branched C4 to C20 alkyl or alkoxy group comprising a tertiary carbon atom.

A third aspect of the present invention provides a monomer for making a semiconductive polymer having general formula II:



where Ar^1 , Ar^2 , R' , R'' , m , n , and n' are as defined in relation to the second aspect; $a = 1$ or 2 ; Ar represents an aryl or heteroaryl group; and 'reactive group' represents a reactive group capable of participating in polymerisation; provided that when $n = 0$, R' represents a branched C4 to C20 alkyl or alkoxy group comprising a tertiary carbon atom.

Preferred triarylamine repeat units in the polymer according to the second aspect are as defined in relation to the first aspect for T^1 .

Preferred further repeat units in the polymer according to the second aspect are as defined in relation to the first aspect for further repeat units in a polymer comprising T^1 .

Preferred functions or any other feature of a polymer according to the second aspect are as defined in relation to the first aspect for a polymer comprising T^1 .

Preferred triarylamines in the monomer according to the third aspect are as defined in relation to the first aspect for T¹.

The first aspect of the present invention is described further below.

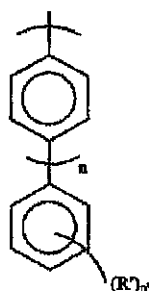
Ar¹ may represent naphthyl.

Preferably Ar¹ represents phenyl.

Ar² may represent naphthyl.

Preferably Ar² represents phenyl.

Preferably R has general formula III:



III

n is preferably 0 or 1 or 2.

n is preferably 1, 2 or 3.

n is preferably 1 or 2.

When n'=1, R' may be a solubilising group.

When n'=2, one or both R' may be a solubilising group.

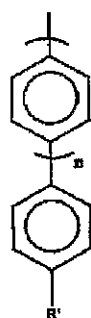
The solubilising group may be a C1 to C20 alkyl or alkoxy group. Branched C4 to C20 alkyl or alkoxy groups are preferred. Branched C4 to C20 alkyl groups are more preferred. Branched C4 to C20 alkyl or alkoxy groups comprising a tertiary carbon atom are more preferred. t-Bu is most preferred.

In one embodiment, when $n=0$ R' represents t-Bu.

When n is greater than 1, each Ar^1 may be the same or different.

When n is greater than 1, preferably at least one Ar^1 represents phenyl.

When $n'=1$ and Ar^2 represents phenyl, R' is preferably located at the para position. R may have general formula IV:

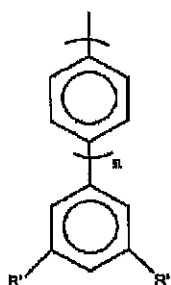


IV

When $n'=1$, R' is preferably t-Bu.

When $n'=2$ and Ar^2 represents phenyl, R' are preferably located at the meta positions. R may have general formula V:

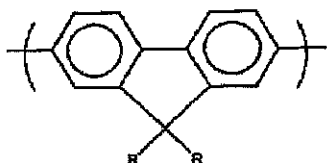
11



V

When $n'=2$, both R' are preferably t-Bu.

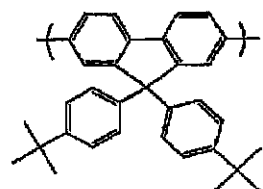
The fluorene repeat unit F^1 may have the general formula VI:



VI

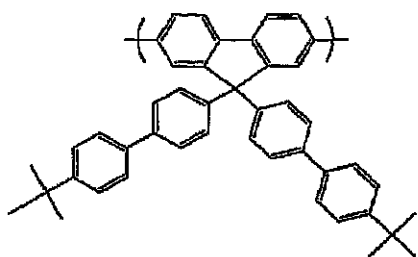
where each R independently is as defined above.

The fluorene repeat unit F^1 may have the formula VII to XII:

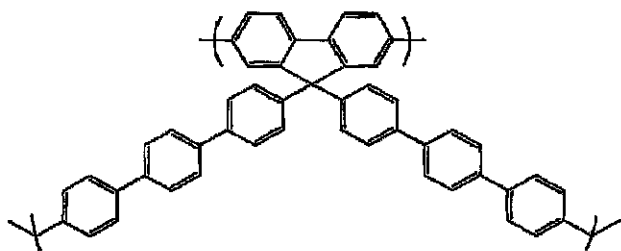


VII

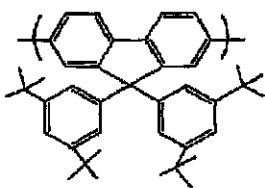
12



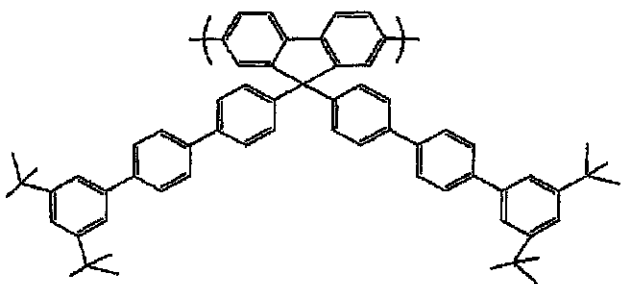
VIII



IX

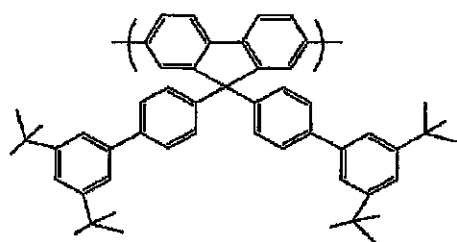


X



XI

13



XII

The concentration of F^1 may be from 5 to 95 mol %.

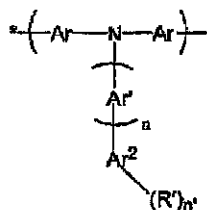
The concentration of F^1 may be from 20 to 80 mol %.

The concentration of F^1 may be from 25 to 55 mol %.

The concentration of F^1 may be from 30 to 50 mol %.

The triarylamine repeat unit T^1 may comprise a triphenylamine.

The triarylamine repeat unit T^1 may have general formula XIII:

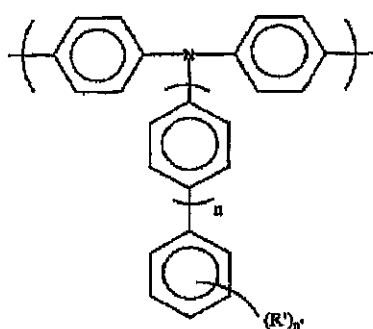


XIII

where Ar represents an aryl or heteroaryl group; and Ar^1 , Ar^2 , R' , n and n' are as defined anywhere in relation to the first aspect.

The triarylamine repeat unit T^1 may have general formula XIVa:

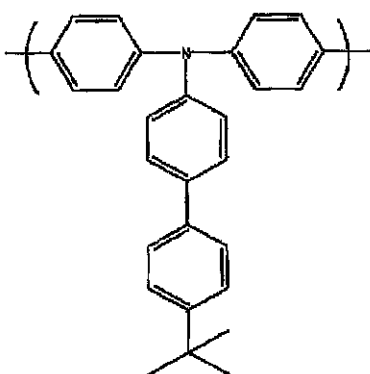
14



XIVa

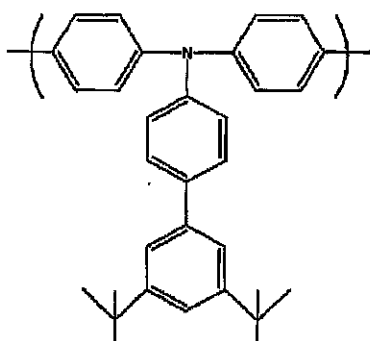
where R' , n and n' are as defined anywhere in relation to the first aspect.

The triarylamine repeat unit T^1 may have formula XVa or XVb:



XVa

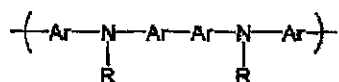
15



XVb

In the polymer backbone the triarylamine repeat unit T^1 may be bonded directly to two further repeat units. The further repeat units may be as defined anywhere herein.

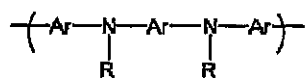
In the triarylamine repeat unit T^1 , one triarylamine may be bonded directly to another triarylamine giving the formula XVI:



XVI

where each Ar and R is as defined above.

In the triarylamine repeat unit T^1 , a triarylamine may be bonded directly to $-N(R)(Ar)$, giving the formula XVII:

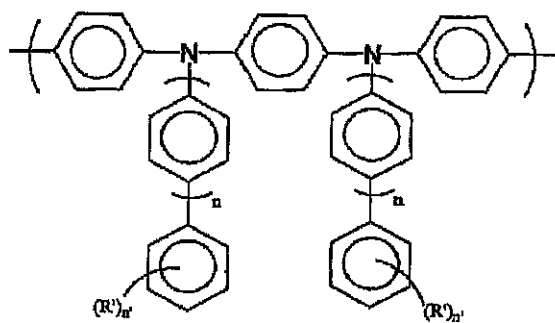


XVII

where each Ar and R is as defined above.

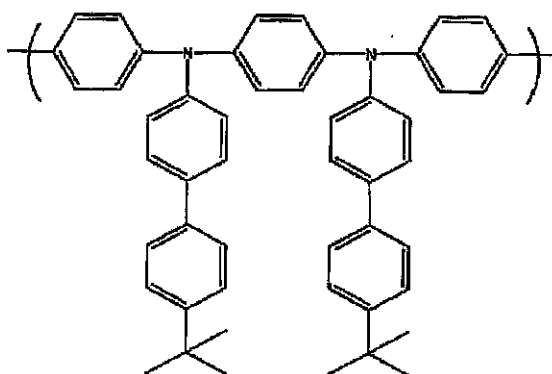
Each Ar in formulae XVI and XVII may represent phenyl.

The triarylamine repeat unit T^1 may have formula XIVb or XVIII to XXI:



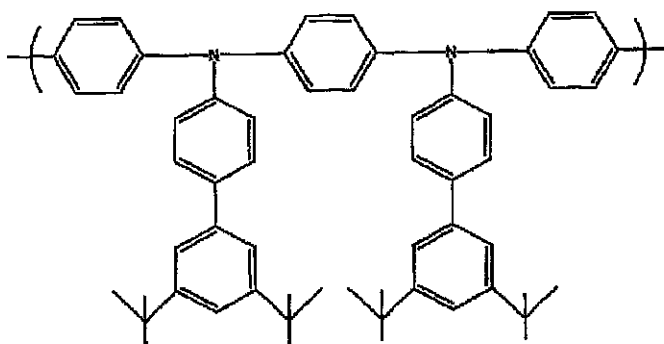
XIVb

where R' , n and n' are as defined anywhere in relation to the first aspect.

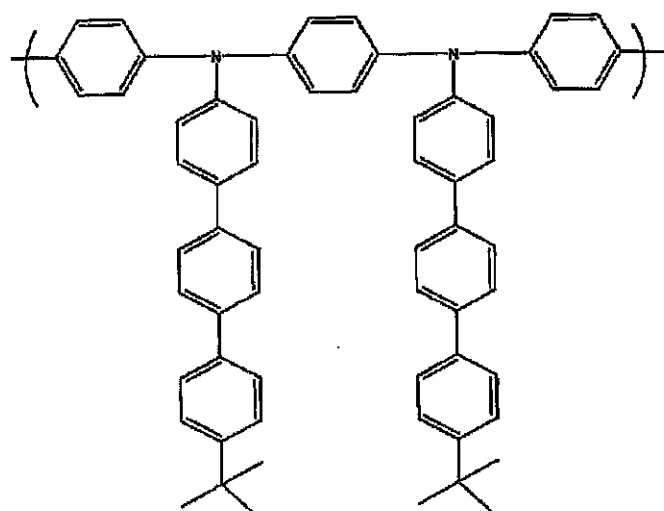


XVIII

17

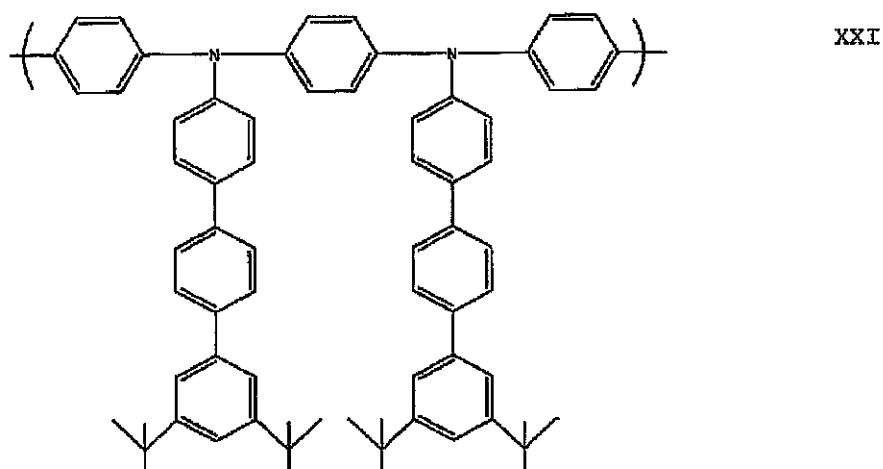


XIX



XX

18



The concentration of T^1 may be from 0.5 to 50 mol%.

The concentration of T^1 may be from 2 to 15 mol%.

The concentration of T^1 may be from 5 to 10 mol %.

The concentration of T^1 may be about 5 mol %.

Typically, the semiconductive polymer is conjugated.

The semiconductive polymer comprising T^1 and/or F^1 may provide one or more of the functions of hole transport, electron transport and emission depending on which layer of the device it is used in and the nature of co-repeat units.

The semiconductive polymer may be blue light-emitting. By "blue light-emitting" is meant an organic material that by electroluminescence emits radiation having a wavelength in the range of 400-500 nm, more preferably 430-500 nm.

A semiconductive polymer comprising a triarylamine repeat unit T^1 , may be used for emitting light, particularly emitting blue light, and/or for hole transport.

A semiconductive polymer comprising a triarylamine repeat unit T^1 and a fluorene repeat unit (F^1 or another fluorene unit) may be used for emitting light, particularly emitting blue light, and/or for hole transport.

A semiconductive polymer comprising a fluorene repeat unit F^1 and a triarylamine unit (T^1 or another triarylamine unit) may be used for emitting light, particularly emitting blue light, and/or for hole transport.

Particularly preferred hole transporting polymers are AB copolymers of a fluorene repeat unit and a triarylamine repeat unit.

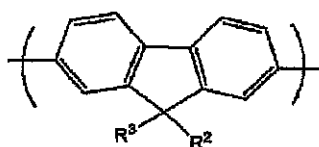
A semiconductive polymer comprising a fluorene repeat unit F^1 and heteroarylene repeat unit may be utilised for charge transport or emission.

A semiconductive polymer of fluorene repeat units (F^1 alone or with other fluorene units) may be utilised to provide electron transport.

The semiconductive polymer may comprise further repeat units in addition to T^1 and/or F^1 . The further repeat units may be selected from arylene repeat units, in particular: 1,4-phenylene repeat units as disclosed in J. Appl. Phys. 1996, 79, 934; fluorene repeat units as disclosed in EP 0842208; indenofluorene repeat units as disclosed in, for example, Macromolecules 2000,

33(6), 2016-2020; and spirofluorene repeat units as disclosed in, for example EP 0707020.

Further repeat units, which may be present in a semiconductive polymer comprising T¹ and/or F¹ include further fluorene repeat units, such as 2,7-linked fluorenes, most preferably repeat units of formula XXII:



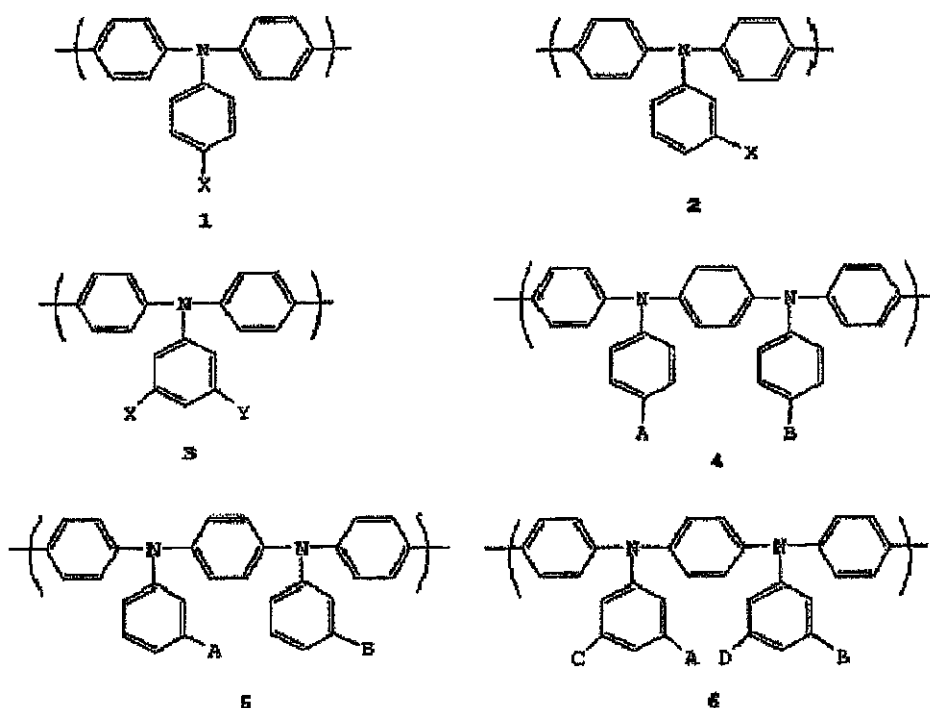
XXII

wherein R² and R³ are independently selected from hydrogen or optionally substituted alkyl, alkoxy, aryl, arylalkyl, heteroaryl and heteroarylalkyl. More preferably, at least one of R² and R³ comprises an optionally substituted C₄-C₂₀ alkyl or aryl group.

Preferred further fluorene repeat units are selected from optionally substituted 9,9-dialkyl- or 9,9-dialkoxy-2,7-fluorenyl, more preferably 9,9-di(n-octyl)fluorene.

Further repeat units, which may be present in a semiconductive polymer comprising T¹ and/or F¹ include further triarylamine repeat units, such as a repeat unit selected from formulae 1 to 6 shown below:

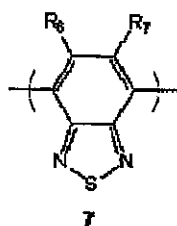
21



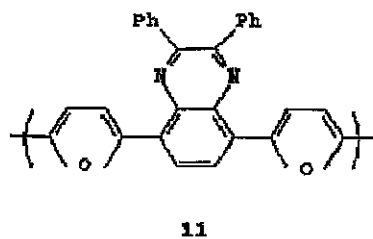
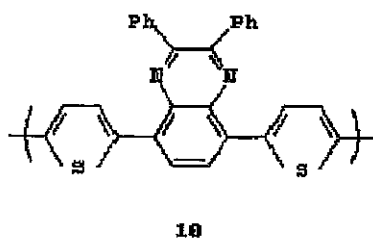
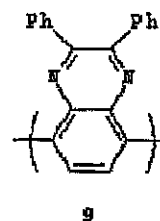
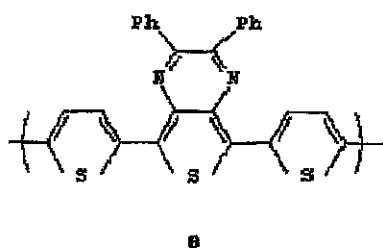
wherein X, Y, A, B, C and D are independently selected from H or a substituent group. More preferably, one or more of X, Y, A, B, C and D is independently selected from the group consisting of optionally substituted, branched or linear alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl and arylalkyl groups. Most preferably, X, Y, A and B are C₁₋₁₀ alkyl.

Further repeat units, which may be present in a semiconductive polymer comprising T¹ and/or F¹ include heteroarylene repeat units. Preferred heteroarylene repeat units are selected from formulae 7-21:

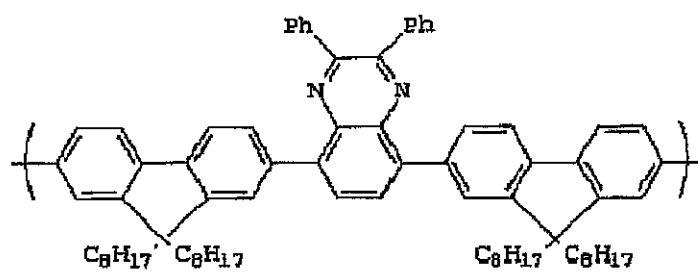
22



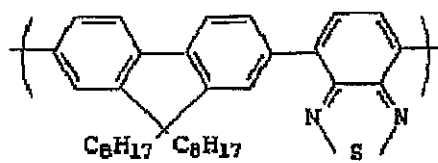
wherein R_6 and R_7 are the same or different and are each independently hydrogen or a substituent group, preferably alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl or arylalkyl. For ease of manufacture, R_6 and R_7 are preferably the same. More preferably, they are the same and are each a phenyl group.



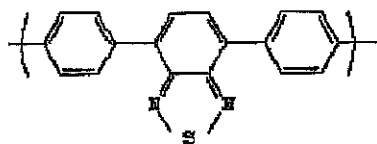
23



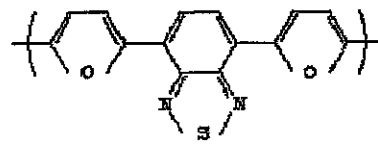
12



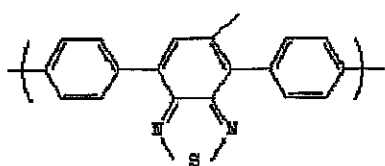
13



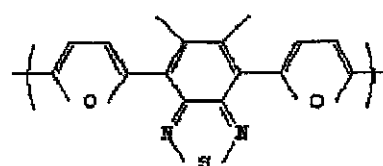
14



15

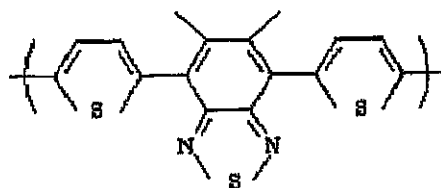
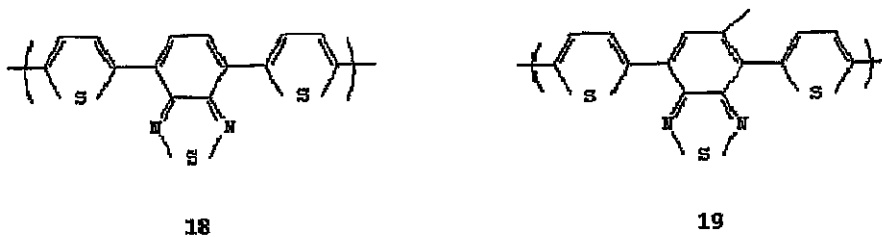


16

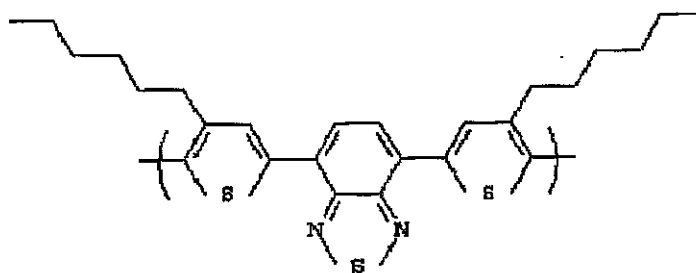


17

24



20



21

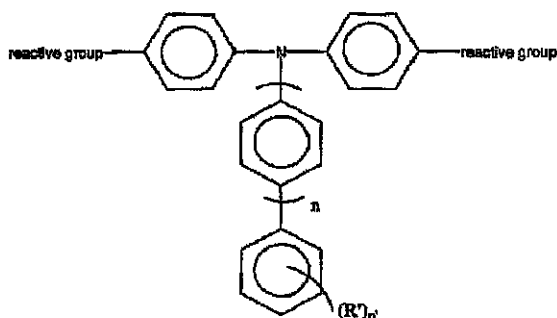
Each of the further repeat units is optionally substituted. Examples of substituents include solubilising groups such as C₁₋₂₀ alkyl or alkoxy; electron withdrawing groups such as fluorine, nitro or cyano; and substituents for increasing glass transition temperature (T_g) of the polymer.

Electroluminescent copolymers may comprise an electroluminescent region and at least one of a hole transporting region and an electron transporting region as disclosed in, for example, WO 00/55927 and US 6353083. If only one of a hole transporting region and electron transporting region is provided then the electroluminescent region may also provide the other of hole transport and electron transport functionality. Suitable repeat units for a functional region are as discussed above in relation to repeat units suitable for use in a semiconductive polymer having the same function.

The different regions within such a polymer may be provided along the polymer backbone, as per US 6353083, or as groups pendant from the polymer backbone as per WO 01/62869.

When the semiconductive polymer comprises T^1 , there may be no repeat units comprising nitrogen atoms in the repeat unit backbone other than T^1 .

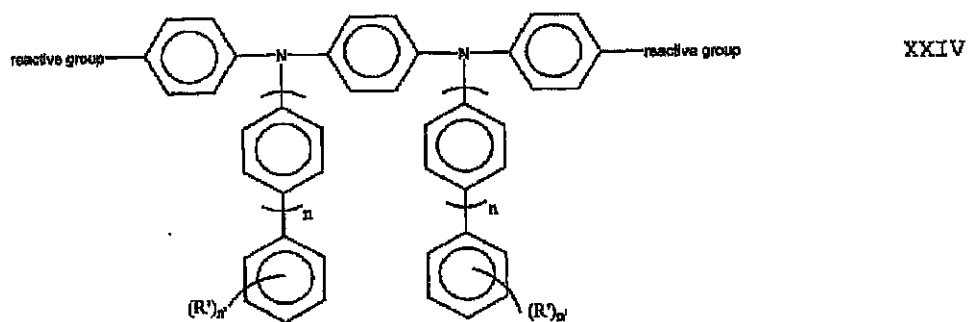
Referring to the third aspect of the present invention, the monomer may have general formula XXIII:



XXIII

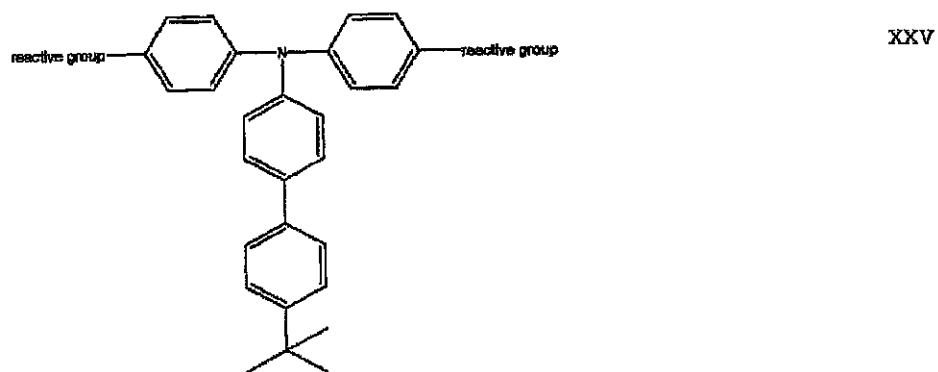
where R' , n and n' are as defined in relation to the second aspect.

The monomer may have general formula XXIV:

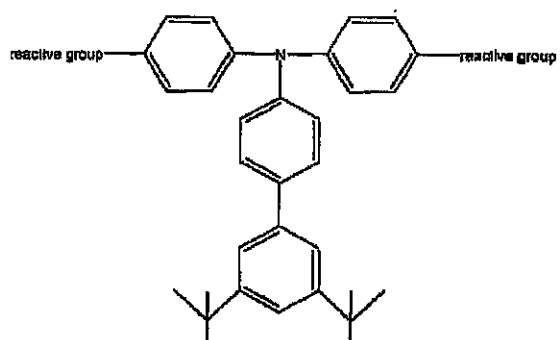


where R' , n and n' are as defined in relation to the second aspect.

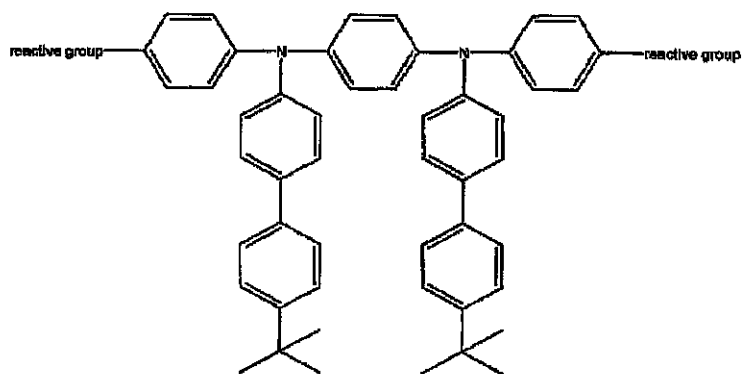
The monomer may have formula XXV to XXX:



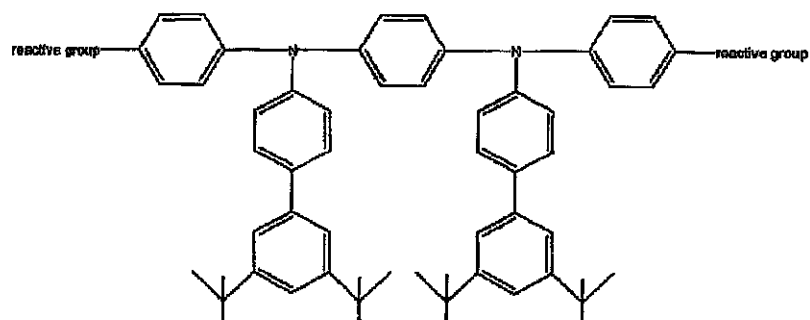
27



XXVI

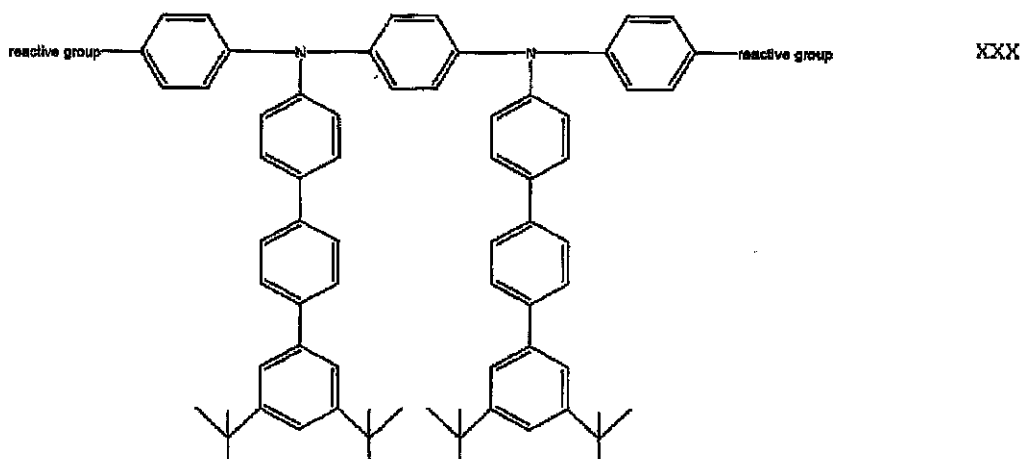
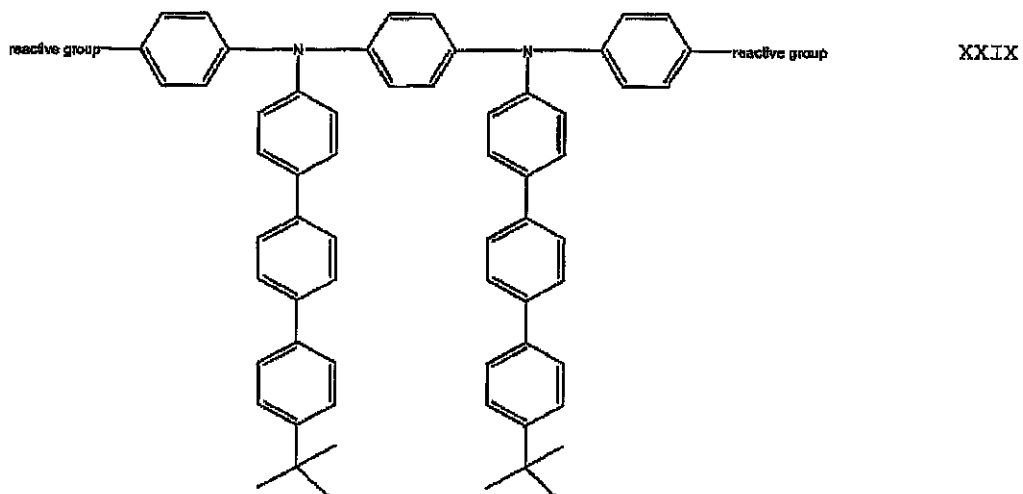


XXVII



XXVIII

28



The reactive groups in formulae II and XXIII to XXX may be any reactive groups suitable for participation in polymerisation, for example reactive groups as defined anywhere below. Both reactive groups may be Br.

Preferred methods for preparation of a semiconductive polymer as defined in relation to the first aspect, optionally from a monomer according to the third aspect, are Suzuki polymerisation as described in, for example, WO 00/53656 and Yamamoto polymerisation as described in, for example, T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable p - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205. These polymerisation techniques both operate via a "metal insertion" wherein the metal atom of a metal complex catalyst is inserted between an aryl group and a leaving group of a monomer. In the case of Yamamoto polymerisation, a nickel complex catalyst is used; in the case of Suzuki polymerisation, a palladium complex catalyst is used.

For example, in the synthesis of a linear polymer by Yamamoto polymerisation, a monomer having two reactive halogen groups is used. Similarly, according to the method of Suzuki polymerisation, at least one reactive group is a boron derivative group such as a boronic acid or boronic ester and the other reactive group is a halogen. Preferred halogens are chlorine, bromine and iodine, most preferably bromine.

It will therefore be appreciated that repeat units and end groups comprising aryl groups as illustrated throughout this application may be derived from a monomer carrying a suitable reactive leaving group or groups. A repeat unit typically is derived from a monomer carrying two suitable reactive leaving groups.

Suzuki polymerisation may be used to prepare regioregular, block and random copolymers. In particular, homopolymers or random copolymers may be prepared when one reactive group is a halogen and the other reactive group is a boron derivative group. Alternatively, block or regioregular, in particular AB, copolymers may be prepared when both reactive groups of a first monomer are boron and both reactive groups of a second monomer are halogen.

As alternatives to halides, other leaving groups capable of participating in metal insertion include groups include tosylate, mesylate and triflate.

The present invention now will be described in more detail with reference to the attached Figures, in which:-

Figure 1 shows the structure of a light-emitting device.

Figure 2 shows a passive matrix device.

Figure 3 shows an active matrix device.

Figure 4 shows the structures of "PFB", "N10", "DPF", "P11", and "P15".

According to the present invention, lifetime measurements are obtained at room temperature (295°K) by measuring the time taken for luminescence to decrease by half at a constant current.

The pulsed driven display of the first aspect may comprise a passive matrix display.

With reference to Figure 1, the LED comprised in the present pulsed driven display comprises a transparent glass or plastic substrate 1, an anode 2 of indium tin oxide and a cathode 4. An electroluminescent layer 3 is provided between anode 2 and cathode 4. Further layers may be located between anode 2 and cathode 3, such as charge transporting, charge injecting or charge blocking layers.

In particular, it is desirable to provide a conductive hole injection layer formed of a doped organic material located between the anode 2 and the electroluminescent layer 3 to assist hole injection from the anode into the layer or layers of semiconducting polymer. Examples of doped organic hole injection materials include poly(ethylene dioxythiophene) (PEDT), in particular PEDT doped with polystyrene sulfonate (PSS) as disclosed in EP 0901176 and EP 0947123, or polyaniline as disclosed in US 5723873 and US 5798170.

If present, a hole transporting layer located between anode 2 and electroluminescent layer 3 preferably has a HOMO level of less than or equal to 5.5 eV, more preferably around 4.8-5.5 eV. A semiconductive polymer comprising repeat unit T^1 and/or F^1 may be used as a hole transport material in a hole transporting layer (or indeed in an electroluminescent layer 3).

If present, an electron transporting layer located between electroluminescent layer 3 and cathode 4 preferably has a LUMO level of around 3-3.5 eV. A semiconductive polymer comprising repeat unit F^1 may be used as an electron transporting material in an electron transport layer (or indeed in an electroluminescent layer 3).

Electroluminescent layer 3 may consist of an electroluminescent material alone or may comprise an electroluminescent material in combination with one or more further materials. An electroluminescent material may be blended with hole and / or electron transporting materials as disclosed in, for example, WO 99/48160. Alternatively, the electroluminescent material may be covalently bound to a charge transporting material.

Suitable electroluminescent polymers for use in layer 3 include poly(arylene vinylenes) such as poly(p-phenylene vinylenes) and polyarylenes such as: polyfluorenes, particularly 2,7-linked 9,9 dialkyl polyfluorenes or 2,7-linked 9,9 diaryl polyfluorenes; polyspirofluorenes, particularly 2,7-linked poly-9,9-spirofluorene; polyindenofluorenes, particularly 2,7-linked polyindenofluorenes; polyphenylenes, particularly alkyl or alkoxy substituted poly-1,4-phenylene. Such polymers as disclosed in, for example, Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750 and references therein. A semiconductive polymer comprising repeat unit T^1 and/or F^1 may be used as an electroluminescent material in layer 3.

Cathode 4 is selected from materials that have a workfunction allowing injection of electrons into the electroluminescent layer. Other factors influence the selection of the cathode such as the possibility of adverse interactions between the cathode and the electroluminescent material. The cathode may consist of a single material such as a layer of aluminium. Alternatively, it may comprise a plurality of metals, for example a bilayer of calcium and aluminium as disclosed in WO 98/10621, elemental barium disclosed in WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 and WO 02/84759 or a thin layer of dielectric material to assist electron injection, for example

lithium fluoride disclosed in WO 00/48258 or barium fluoride, disclosed in Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001. In order to provide efficient injection of electrons into the device, the cathode preferably has a workfunction of less than 3.5 eV, more preferably less than 3.2 eV, most preferably less than 3 eV.

Light-emitting devices tend to be sensitive to moisture and oxygen. Accordingly, the substrate preferably has good barrier properties for prevention of ingress of moisture and oxygen into the device. The substrate is commonly glass, however alternative substrates may be used, in particular where flexibility of the device is desirable. For example, the substrate may comprise a plastic as in US 6268695 which discloses a substrate of alternating plastic and barrier layers or a laminate of thin glass and plastic as disclosed in EP 0949850.

The device is preferably encapsulated with an encapsulant (not shown) to prevent ingress of moisture and oxygen. Suitable encapsulants include a sheet of glass, films having suitable barrier properties such as alternating stacks of polymer and dielectric as disclosed in, for example, WO 01/81649 or an airtight container as disclosed in, for example, WO 01/19142. A getter material for absorption of any atmospheric moisture and / or oxygen that may permeate through the substrate or encapsulant may be disposed between the substrate and the encapsulant.

In a practical device, at least one of the electrodes is semi-transparent in order that light may be emitted. Where the anode is transparent, it typically comprises indium tin oxide.

Examples of transparent cathodes are disclosed in, for example, GB 2348316.

The embodiment of Figure 1 illustrates a device wherein the device is formed by firstly forming an anode on a substrate followed by deposition of an electroluminescent layer and a cathode, however it will be appreciated that the device of the invention could also be formed by firstly forming a cathode on a substrate followed by deposition of an electroluminescent layer and an anode.

In the preparation of a display according to the first aspect, the semiconductive polymer may be deposited from solution to form a layer. Suitable solvents for polyarylenes, in particular polyfluorenes, include mono- or poly-alkylbenzenes such as toluene and xylene. Particularly preferred solution deposition techniques are spin-coating and inkjet printing.

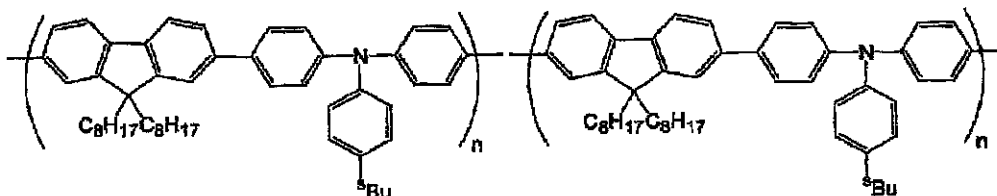
Inkjet printing is particularly suitable for high information content displays, in particular full colour displays. Inkjet printing of OLEDs is described in, for example, EP 0880303.

If multiple layers of the device are formed by solution processing then the skilled person will be aware of techniques to prevent intermixing of adjacent layers, for example by crosslinking of one layer before deposition of a subsequent layer or selection of materials for adjacent layers such that the material from which the first of these layers is formed is not soluble in the solvent used to deposit the second layer.

EXAMPLES

Light-emitting devices were constructed as follows:

Poly(ethylene dioxythiophene) / poly(styrene sulfonate) (PEDT / PSS), available from H C Starck of Leverkusen, Germany as Baytron P ® was deposited over an indium tin oxide anode supported on a glass substrate (available from Applied Films, Colorado, USA) by spin coating. A hole transporting layer of F8-TFB (shown below) was deposited over the PEDT / PSS layer by spin coating from xylene solution to a thickness of about 10 nm and heated at 180°C for 1 hour. Polymer 1, 2, 3, 4, 5, or 6 was deposited over the layer of F8-TFB by spin-coating from xylene solution to a thickness of around 65 nm. Then a Ba / Al cathode was formed over the polymer by evaporating a first layer of barium to a thickness of up to about 10 nm and a second layer of aluminium barium to a thickness of about 100 nm over the semiconducting polymer. Finally, the device was sealed using a metal enclosure containing a getter that is placed over the device and glued onto the substrate in order to form an airtight seal.



"F8-TFB"

The following polymers were used as emissive layers in the light-emitting devices:

- 1 (65% F8, 30% DPF, 5% PFB)
- 2 (65% F8, 30% DPF, 5% N10)
- 3 (50% F8, 30% DPF, 10% TFB 10% PFB)
- 4 (50% F8, 30% DPF, 10% TFB 10% N10)
- 5 (65% F8, 30% DPF, 5% PFB)
- 6 (65% F8, 30% DPF, 5% N10)

The dc and pulsed lifetimes were obtained at room temperature (295°K) by measuring the time taken for luminescence to decrease by half at a constant current. DC lifetimes were measured from a start luminescence of 800 cd/m². Pulsed lifetimes were measured from a start luminescence of 14,000 cd/m². For the pulsed lifetimes, the multiplex ratio (MUX) was 64 and the repeat frequency was 60Hz.

Results are shown in Tables 1 to 3. The results clearly show that the pulsed lifetime increases when the polymer comprises a triarylamine repeat unit T¹ in accordance with the present invention as compared with the corresponding polymer comprising PFB or DPF, respectively.

TABLE 1

Polymer	DC LT (hrs)	Pulsed LT (hrs)	Pulsed/DC LT
1	48*	350	7.2
2	54*	601	11.1

TABLE 2

Polymer	DC LT (hrs)	Pulsed LT (hrs)	Pulsed/DC LT
3	5*	99	19.8
4	5*	339	67.8

TABLE 3

Polymer	DC LT (hrs)	Pulsed LT (hrs)	Pulsed/DC LT
5	40*	386	9.6
6	58*	675	10.3

*Extrapolated from 800 cd/m² (AF=2)

CLAIMS:

1. A pulsed driven display comprising an organic light-emitting device, said device comprising an organic layer comprising a semiconductive polymer, said polymer comprising a fluorene or triarylamine repeat unit, the fluorene or triarylamine repeat unit having a group R pendent from the polymer backbone, wherein R has general formula I:



I

where Ar¹ represents phenyl or a group comprising naphthyl; Ar² represents phenyl or a group comprising naphthyl; R' represents a substituent group; R'' = H or a substituent; n=0, 1, 2 or 3; m=0 or 1; and n'=1 or 2, with the proviso that m=0 if n=0.

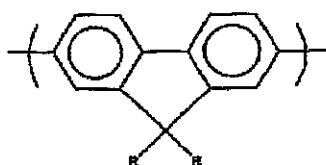
2. A display according to claim 1, wherein R' represents a branched C4 to C20 alkyl or alkoxy group.

3. A display according to claim 2, wherein R' represents t-Bu.

4. A display according to any one of claims 1 to 3, wherein when n'=1 and Ar² represent phenyl, R' is located at the para position.

5. A display according to any one of claims 1 to 3, wherein when $n'=2$ and Ar^2 represent phenyl, R' are located at the meta positions.

6. A display according to any one of the preceding claims, wherein the fluorene repeat unit has general formula VI:

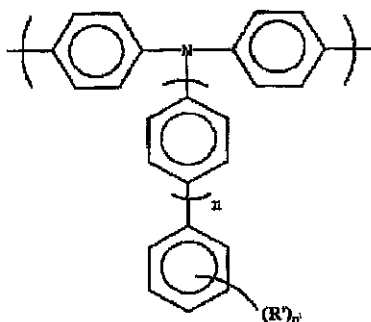


VI

where each R independently is as defined in any one of the preceding claims.

7. A display according to any one of the preceding claims, wherein the triarylamine repeat unit comprises a triphenylamine.

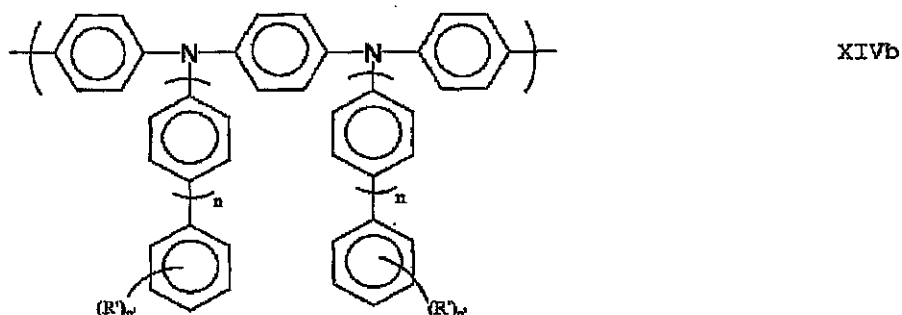
8. A display according to claim 7, wherein the triarylamine repeat unit has general formula XIVa:



XIVa

where R' , n and n' are as defined in any one of claims 1 to 5.

9. A display according to claim 7, wherein the triarylamine repeat unit has general formula XIVb:



where R' , n and n' are as defined in any one of claims 1 to 5.

10. A display according to any one of the preceding claims, wherein the semiconductive polymer is blue light-emitting.

11. A display according to any one of the preceding claims, wherein the semiconductive polymer is hole transporting.

12. A display according to any one of the preceding claims, wherein the semiconductive polymer has one or more further repeat units selected from 1,4-phenylene repeat units; indenofluorene repeat units; spirofluorene repeat units; 2,7-linked fluorene repeat units; triarylamine repeat units; and heterocarylene repeat units.

13. A method for preparing a display according to any one of the preceding claims, wherein the semiconductive polymer is deposited from solution to form a layer.

14. A semiconductive polymer suitable for use in an organic light-emitting device, said polymer comprising a triarylamine repeat unit, the triarylamine repeat unit having a group R pendent from the polymer backbone, wherein R has general formula I:



I

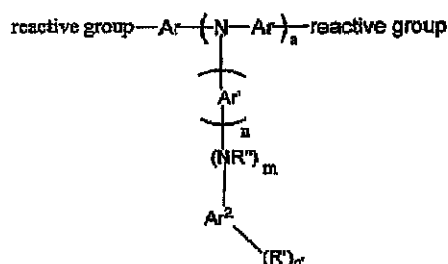
where Ar¹ represents phenyl or a group comprising naphthyl; Ar² represents phenyl or a group comprising naphthyl; R' represents a substituent group; R'' represents hydrogen or a substituent group; n= 0, 1, 2 or 3; m=0 or 1; and n'=1 or 2; provided that when n=0, m=0 and R' represents a branched C4 to C20 alkyl or alkoxy group comprising a tertiary carbon atom.

15. A polymer according to claim 14, wherein the triarylamine repeat unit is as defined in any one of claims 2 to 5 or 7 to 9.

16. A polymer according to claim 14 or claim 15, wherein said polymer contains one or more further repeat units selected from the group consisting of 1,4-phenylene repeat units; indenofluorene repeat units; spirofluorene repeat units; 2,7-linked fluorene repeat units; triarylamine repeat units; and heteroarylene repeat units.

17. A monomer for making a semiconductive polymer having general formula II:

41

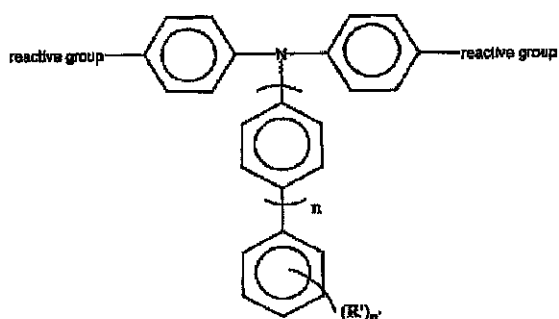


II

where Ar^1 , Ar^2 , R^1 , R^2 , m , n , and n' are as defined in claim 14 or 15; $a = 1$ or 2 ; each Ar independently represents an aryl or heteroaryl group; and 'reactive group' represents a reactive group capable of participating in polymerisation; provided that when $n=0$, R^1 represents a branched C4 to C20 alkyl or alkoxy group comprising a tertiary carbon atom.

18. A monomer according to claim 17, wherein Ar represents phenyl.

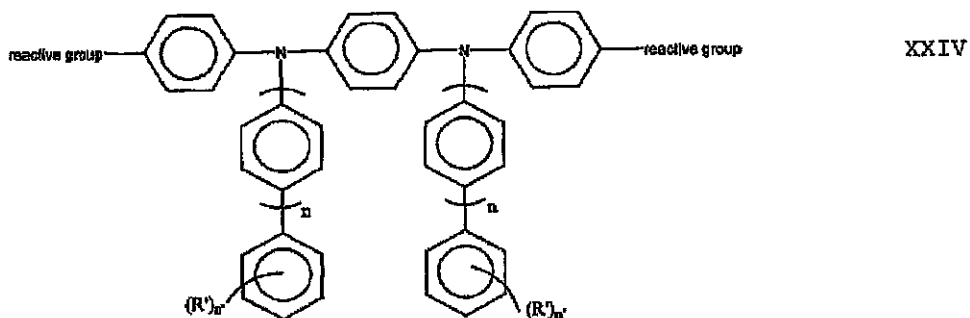
19. A monomer according to claim 18, having general formula XXIII:



XXIII

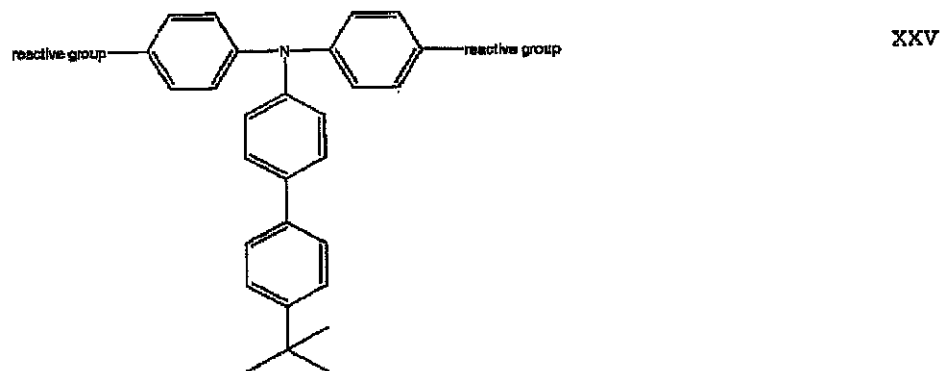
where 'reactive group' represents a reactive group capable of participating in polymerisation; R^n , n and n' are as defined in claim 17.

20. A monomer according to claim 19, having general formula XXIV:

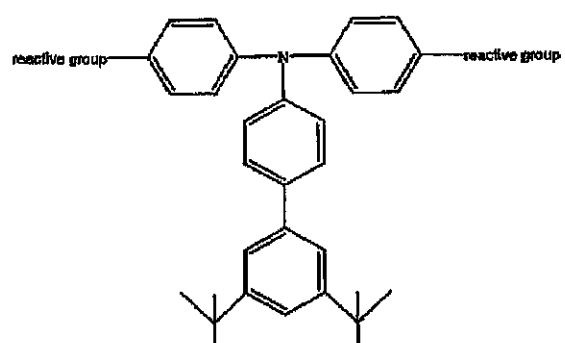


where R' , and n' are as defined in claim 17.

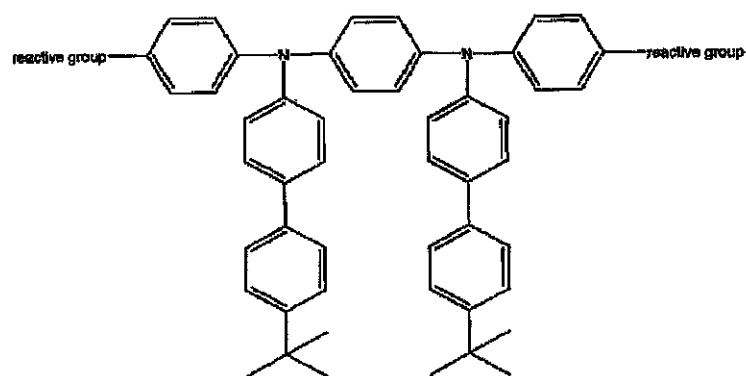
21. A monomer according to claim 18, having one of formulae XXV to XXX:



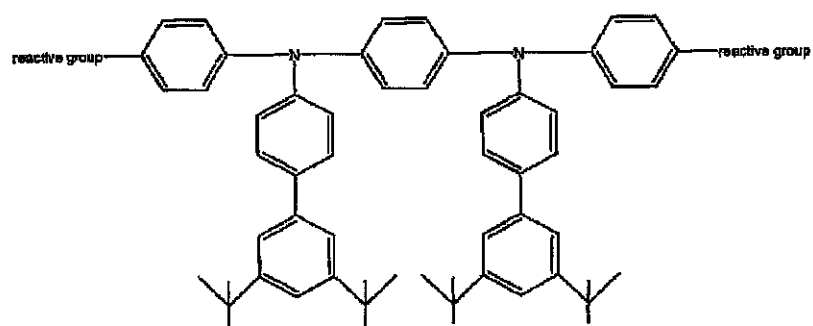
43



XXVI

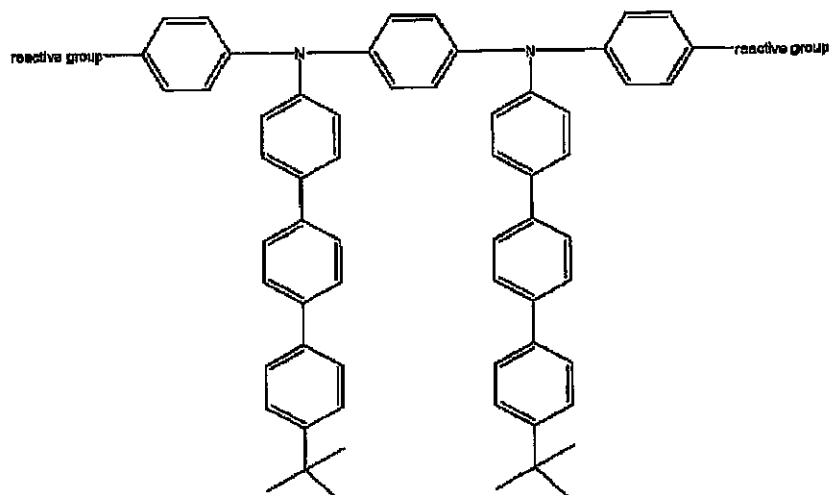


XXVII

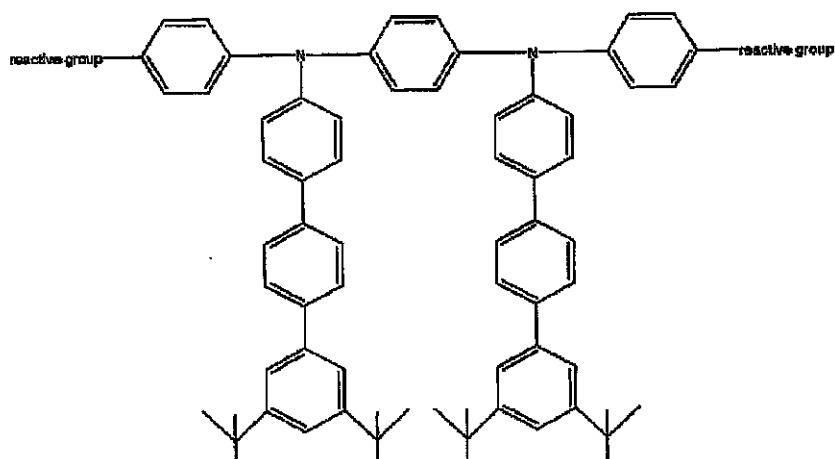


XXVIII

44



XXIX



XXX

Where 'reactive group' represents a reactive group capable of participating in polymerisation.

22. A method for preparing a semiconductive polymer comprising the step of polymerising monomers as defined in any one of claims 17 to 21 by Suzuki polymerisation.

ABSTRACT:

A pulsed driven display comprising an organic light-emitting device, said device comprising an organic layer comprising a semiconductive polymer, said polymer comprising a fluorene or triarylamine repeat unit, the fluorene or triarylamine repeat unit having a group R pendent from the polymer backbone, wherein R has general formula I:

where Ar¹ represents phenyl or a group comprising naphthyl; Ar² represents phenyl or a group comprising naphthyl; R' represents a substituent group; R'' = H or a substituent; n=0, 1, 2 or 3; m=0 or 1; and n'=1 or 2, with the proviso that m=0 if n=0.

1/3

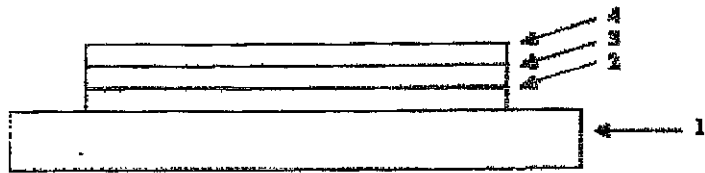


Figure 1

2/3

Passive-matrix

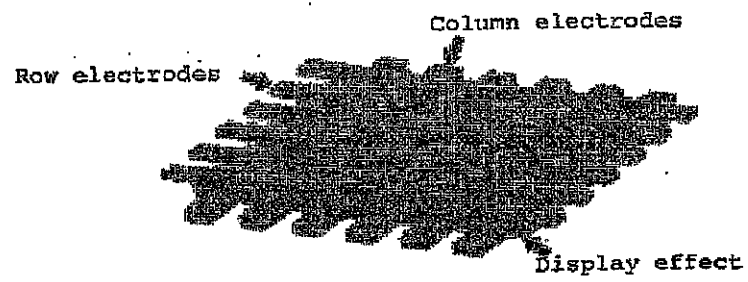


Figure 2

Active matrix

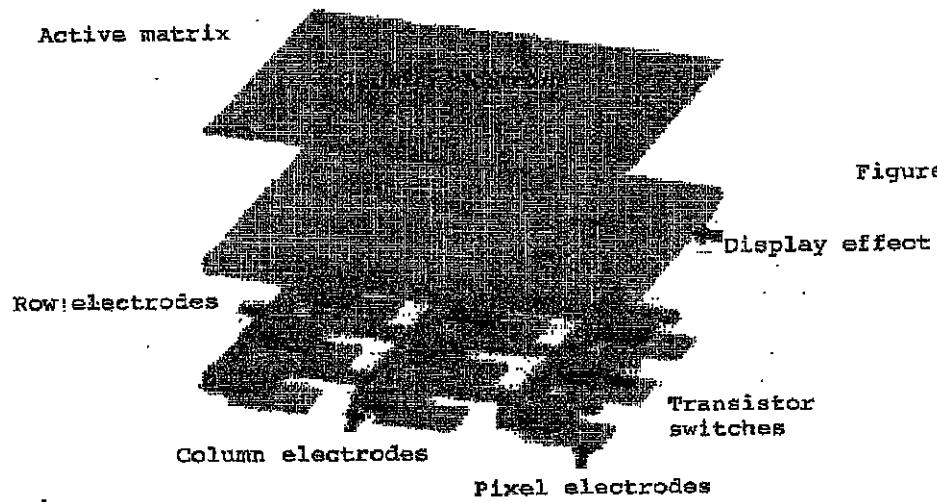


Figure 3

3/3

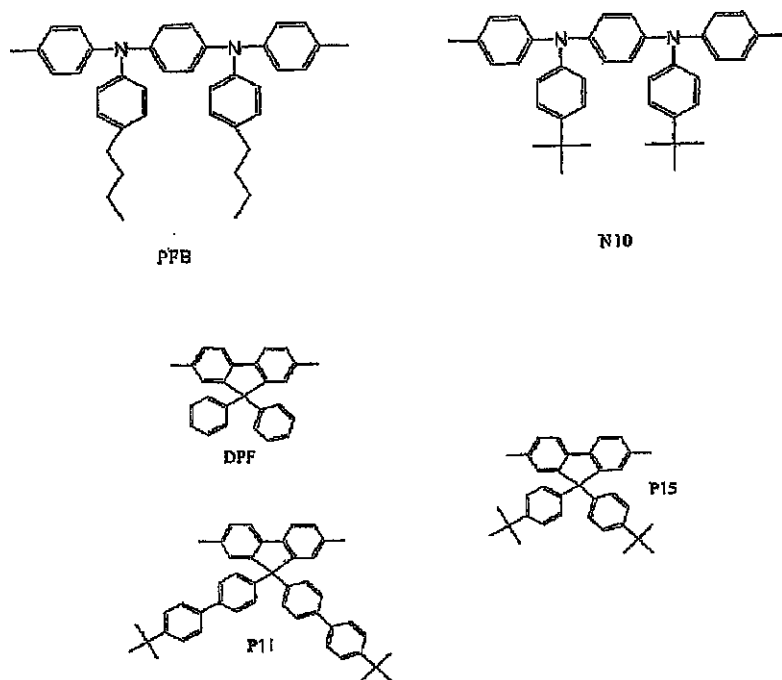


Figure 4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 230104019

弁護士 大野 聖二

(74)代理人 100106840

弁理士 森田 耕司

(74)代理人 100105991

弁理士 田中 玲子

(74)代理人 100115679

弁理士 山田 勇毅

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 ウィルソン, リチャード

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア, キャンボーン, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 マキャナン, メアリー

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア, キャンボーン, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 ダウリング, マーク

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア, キャンボーン, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 グランド, バレリー

イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア, キャンボーン, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 グリッツィ, イラリア

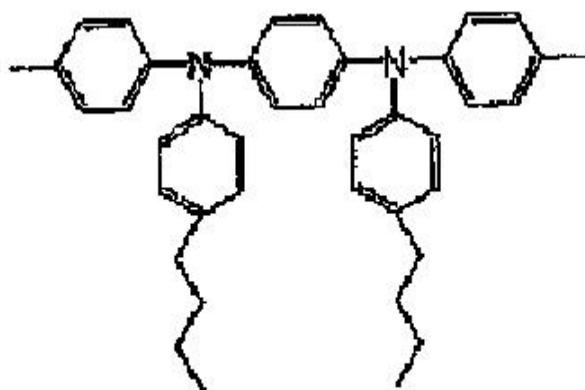
イギリス国 シービー3 6ディーダブリュ ケンブリッジシャイア, キャンボーン, キャンボーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド, アイピー デパートメント内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC06 CC21 DD60 DD70

专利名称(译)	脉冲驱动显示器		
公开(公告)号	JP2008536324A	公开(公告)日	2008-09-04
申请号	JP2008505965	申请日	2006-04-13
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 CDT牛津有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司 海迪茶牛津有限公司		
[标]发明人	ウィルソンリチャード マキャナンメアリー ダウリングマーク グラントバレリー グリッツィイラリア		
发明人	ウィルソン,リチャード マキャナン,メアリー ダウリング,マーク グラント,バレリー グリッツィ,イラリア		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L27/32 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0043 H01L27/3281 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0059		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.680 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD60 3K107/DD70		
代理人(译)	森田浩二 田中玲子 北野 健		
优先权	2005007684 2005-04-15 GB		
其他公开文献	JP5352230B2 JP2008536324A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题] 包括有机发光器件的脉冲显示器，该器件包括包含半导体聚合物的有机层，该聚合物包含苄或三芳基胺重复结构，该苄或三芳基胺重复结构包括：该结构具有修饰聚合物主链的基团R，并且R具有通式(I)。然而，Ar1代表含有苯基或萘基的基团，Ar2代表含有苯基或萘基的基团，R'代表取代基，R'' = H或取代基，n = 0、1、2或3，m = 0或1，如果n = 0，则n' = 1或2，且m = 0。[选择图]图4



PPB

