

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-520477

(P2004-520477A)

(43) 公表日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/10	CO8G 61/10	3K007
HO5B 33/14	HO5B 33/14	4J032
	B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-500149 (P2003-500149)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年5月27日 (2002.5.27)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成15年1月29日 (2003.1.29)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/IB2002/001880</p> <p>(87) 国際公開番号 W02002/096970</p> <p>(87) 国際公開日 平成14年12月5日 (2002.12.5)</p> <p>(31) 優先権主張番号 01202029.3</p> <p>(32) 優先日 平成13年5月29日 (2001.5.29)</p> <p>(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR, US</p>	<p>(71) 出願人 590000248 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ Koninklijke Philips Electronics N. V. オランダ国 5621 ペーアー アインドーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1 Groenewoudseweg 1, 5621 BA Eindhoven, The Netherlands</p> <p>(74) 代理人 100087789 弁理士 津軽 進</p> <p>(74) 代理人 100114753 弁理士 宮崎 昭彦</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマ、その調製方法及び電子デバイス

(57) 【要約】

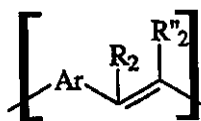
式 I の構造ユニットを有するポリマは、 300×10^3 g / モル未満の数平均分子量及び 500×10^3 g / モル未満の重量平均分子量を有する。好ましい例は、ポリフェニレン - ビニレンである。このポリマの組成物は、インクジェット印刷により非常に良好に堆積され得る。これは、エレクトロルミネセントデバイス、特にマルチカラーのエレクトロルミネセントデバイスの製造に用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



(I)

(式中、Ar は、枝分かれしていない炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素数 3 ないし 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ないし 20 のアルキル硫酸基、枝分かれした炭素数 3 ないし 20 のアルキル基、フェニル基又はベンジル基から選択される基を有する 1 つ又は複数の置換部を任意に有する 4 ないし 20 個の炭素原子を有する芳香族環状系であり、この芳香族環状系において、酸素、硫黄及び窒素よりなる群から選択される 4 個までのヘテロ原子を任意に有していてもよい。また、R₂ 及び R'₂ は、水素原子、炭素数 1 ないし 20 のアルキル基及び炭素数 4 ないし 20 のアリル基よりなる群から選択され、前記アルキル基及び前記アリル基は、置換部を任意に有していてもよい。) に従う構造ユニットを有するポリマであって、

10

300 × 10³ g / モル未満である数平均分子量を有すると共に、500 × 10³ g / モル未満である重量平均分子量を有することを特徴とするポリマ。

20

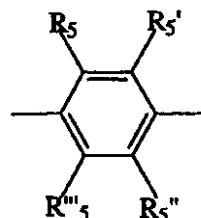
【請求項 2】

前記数平均分子量は 75 × 10³ g / モルと 225 × 10³ g / モルとの間であり、前記重量平均分子量は 150 × 10³ g / モルと 450 × 10³ g / モルとの間であることを特徴とする請求項 1 記載のポリマ。

【請求項 3】

前記式 I の - Ar - が、

【化 2】



30

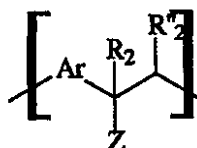
(式中、R₅、R'₅、R''₅ 及び R'''₅ は、水素、塩素、臭素、フッ素及びヨウ素の各原子、炭素数 1 ないし 4 のアルキル基、カルボニトリル基、トリハロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、スルホキシル基、スルホン酸基、炭酸基、任意に置換されたフェニル基、アルキルアリル基、アリルアルキル基、アルコキシ基及びチオアルコキシ基よりなる群から選択される。) を意味することを特徴とする請求項 1 記載のポリマ。

40

【請求項 4】

当該ポリマが、式 II

【化 3】



(II)

(式中、Zは、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲンである。)に従う構造ユニットを有するポリマから前記式 I に従う構造ユニットを有するポリマを調製し、そののち、前記調製されたポリマと溶媒とを有する組成物の超音波後処理を行うことを通して得ることが可能であることを特徴とする請求項 1 記載のポリマ。

10

【請求項 5】

溶媒と、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のポリマとを有する組成物。

【請求項 6】

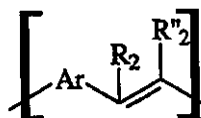
前記ポリマが 0.5 重量%と 2.0 重量%との間の濃度で存在し、このポリマの前記数平均分子量が 75×10^3 g / モル以上であり、前記重量平均分子量が 150×10^3 g / モル以上であることを特徴とする請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

式 I

20

【化 4】



(I)

(式中、Arは、枝分かれしていない炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、炭素数 3 ないし 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ないし 20 のアルキル硫酸基、枝分かれした炭素数 3 ないし 20 のアルキル基、フェニル基又はベンジル基から選択される基を有する 1 つ又は複数の置換部を任意に有する 4 ないし 20 個の炭素原子を有する芳香族環状系であり、この芳香族環状系において、酸素、硫黄及び窒素よりなる群から選択される 4 個までのヘテロ原子を任意に有していてもよい。また、R₂ 及び R'₂ は、水素原子、炭素数 1 ないし 20 のアルキル基及び炭素数 4 ないし 20 のアリル基よりなる群から選択され、前記アルキル基及び前記アリル基は、置換部を任意に有していてもよい。)により規定されるポリマを調製する方法であって、当該ポリマの組成物は、インクジェット印刷により基板上に設けられることが可能であり、

30

300×10^3 g / モル以上の数平均分子量を有するポリマを調製する工程と、前記数平均分子量が 300×10^3 g / モル未満に低くなる超音波後処理を行う工程とを有する方法。

【請求項 8】

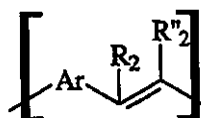
基板上への前記式 I に従う構造ユニットを有するポリマの層のインクジェット印刷に関する請求項 5 又は 6 記載の組成物の使用。

40

【請求項 9】

基板上に式 I

【化 5】



(I)

50

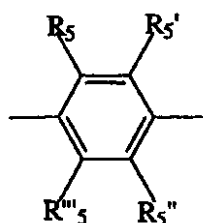
(式中、Arは、枝分かれしていない炭素数1ないし20のアルキル基、炭素数3ないし20のアルコキシ基、炭素数1ないし20のアルキル硫酸基、枝分かれした炭素数3ないし20のアルキル基、フェニル基又はベンジル基から選択される基を有する1つ又は複数の置換部を任意に有する4ないし20個の炭素原子を有する芳香族環状系であり、この芳香族環状系において、酸素、硫黄及び窒素よりなる群から選択される4個までのヘテロ原子を任意に有していてもよい。また、R₂及びR₂'は、水素原子、炭素数1ないし20のアルキル基及び炭素数4ないし20のアリル基よりなる群から選択され、前記アルキル基及び前記アリル基は、置換部を任意に有していてもよい。)の構造ユニットを有するポリマを有するパターンニングされた層を備えた電子デバイスであって、

前記ポリマが、 300×10^3 g / モル未満である数平均分子量を有すると共に、 500×10^3 g / モル未満である重量平均分子量を有することを特徴とする電子デバイス。 10

【請求項10】

前記 - Ar - が、

【化6】



20

(式中、R₅, R₅', R₅''及びR₅'''は、水素、塩素、臭素、フッ素及びヨウ素の各原子、炭素数1ないし4のアルキル基、カルボニトリル基、トリハロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホキシ基、スルホン酸基、炭酸基、任意に置換されたフェニル基、アルキルアリル基、アリルアルキル基、アルコキシ基及びチオアルコキシ基よりなる群から選択される。)を意味する請求項9記載の電子デバイス。

【請求項11】

前記基板上に、第1の前記パターンニングされた層に加えて、前記第1の層とは異なるルミネセント材料を有し、インクジェット印刷により設けられた第2のパターンニングされた層が存在し、当該デバイスが、前記第1のパターンニングされた層を有し、動作中第1の波長に光を発する第1のエレクトロルミネセント素子と、前記第2のパターンニングされた層を有し、動作中第2の波長に光を発する第2のエレクトロルミネセント素子とを有することを特徴とする請求項10記載の電子デバイス。 30

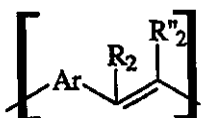
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、式I

【化7】



(I)

40

(式中、Arは、枝分かれしていない炭素数1ないし20のアルキル基、炭素数3ないし20のアルコキシ基、炭素数1ないし20のアルキル硫酸基、枝分かれした炭素数3ないし20のアルキル基、フェニル基又はベンジル基から選択される基を有する1つ又は複数の置換部を任意に有する4ないし20個の炭素原子を有する芳香族環状系であり、この芳香族環状系において、酸素、硫黄及び窒素よりなる群から選択される4個までのヘテロ原 50

子を任意に有していてもよい。また、 R_2 及び R_2 は、水素原子、炭素数 1 ないし 20 のアルキル基及び炭素数 4 ないし 20 のアリル基よりなる群から選択され、アルキル基及びアリル基は、置換部を任意に有していてもよい。) に従う構造ユニットを有するポリマに関する。

【0002】

本発明は、また、組成物に関する。

【0003】

本発明は、更に、上記式 I により規定される構造ユニットを有するポリマを調製する方法に関する。このポリマの組成物は、インクジェット印刷により基板上に設けられ得る。

【0004】

本発明は、更に、上記組成物の使用に関する。

【0005】

本発明は、更に、電子デバイスに関する。

【0006】

【従来の技術】

このようなポリマは、国際公開 WO - A - 99 / 21936 公報から知られている。この既知のポリマでは、 $-Ar-$ 基は多様に置換されたフェニル基である。上記ポリマはポリフェニレンビニレンであり、以下、PPV とも言う。このポリマは、式 $Cl - CH_2 - Ar - CH_2 - Cl$ (式中、 Ar は上記式 I と同じ意味を持つ。) のモノマで始まる方法により調製される。塩基が添加されたのち、構造ユニット $-Ar - CHCl - CH_2 -$ を有するポリマへの重合が行われる。そののち、加熱により Cl 基が除去される。この方法は、当業者には Gilch 合成として知られている。このように調製される PPV は、エレクトロルミネセント特性を有しており、この理由のために発光ダイオード及び画像スクリーンに用いられる。このような画像スクリーンの製造の際、インクジェット印刷により PPV の層を設けることが望ましい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

出願人により行われた実験は、式 I の PPV の層が、特別な手段を伴うことなくインクジェット印刷により基板上に設けられ得ないことを示した。

【0008】

本発明の第 1 の目的は、ポリマの組成物がインクジェット印刷により基板上に設けられ得る、冒頭の段落において述べた種類の当該ポリマを提供することにある。

【0009】

本発明の第 2 の目的は、インクジェット印刷により基板上に設けられ得る、上述した種類の組成物を提供することにある。

【0010】

本発明の第 3 の目的は、本発明に係るポリマが調製され得る、上述した種類の方法を提供することにある。

【0011】

本発明の第 4 の目的は、本発明のポリマを有する上述した種類の電子デバイスを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記第 1 の目的は、ポリマが、 300×10^3 g / モル未満である数平均分子量を有すると共に、 500×10^3 g / モル未満である重量平均分子量を有することにより達成される。驚くべきことに、本発明によるポリマの組成物は、申し分なく (well) 印刷可能であることが見出された。しかしながら、より高い数平均分子量を有するポリマの組成物を用いると、種々の問題が生じる。第一に、インクジェット印刷に用いられる印刷装置のヘッドは、非常にはやく詰まり、使い物にならなくなることが分かった。第二に、より高い分子量は、延伸的な (elongational) 粘性を、印刷中に粒子 (dropl

10

20

30

40

50

e t)ではなくスレッド (t h r e a d) が形成されるほど高くすることが分かった。これは、印刷をかなり減速する。また、スレッドの形成により、ポリマが基板上の望ましくない場所に堆積される確率がかなり大きくなる。第三に、不均一の厚さのポリマの層が得られることが多い。この結果は、デバイスが適切な仕様を満たさないことである。

【 0 0 1 3 】

本願発明者は、本発明が、非局在化した交互の単結合及び二重結合の共役鎖を有する共役ポリマに関して特に重要であることを確認した。有機化学の理論によれば、二重結合は重なった p 軌道の結果として存在する。この結果は、二重結合は平らな面に位置し、大きく低減された柔軟性を有することである。高分子液体の力学からのモデル (r e p t a t i o n モデル) によれば、高分子液体における拡散は、主に、上記鎖の方向に一次元的に起こる。共役鎖のより小さい柔軟性及びおそらくより密に詰め込まれたポリマ鎖のために、共役鎖の拡散は非共役鎖の拡散よりも少ない。これらの理由のため、ポリビニルカルバゾールのような他のポリマ及び欧州特許出願公開 E P - A - 8 9 2 0 2 8 公報から既知の前駆ポリマの希薄溶液が異なって挙動することは、決して驚くことではない。実際は、通常の濃度の 0 . 7 5 重量 % の前駆ポリマを伴う欧州特許出願公開 E P - A - 8 9 2 0 2 8 公報から既知の組成物は、インクジェット印刷により印刷可能ではない、又はひどい状態で印刷可能であることも分かった。

10

【 0 0 1 4 】

本発明によるポリマは、 P P V であることが好ましい。その例は、 - A r - 基として、 1 , 4 - フェニレン、 2 , 6 - ナフタレンジイル、 1 , 4 - ナフタレンジイル、 1 , 4 - アントラセンジイル、 2 , 6 - アントラセンジイル、 9 , 1 0 - アントラセンジイル、 2 , 5 - チエニレン、 2 , 5 - フランジイル (f u r a n e d i y l)、 2 , 5 - ピロールジイル、 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 , 5 - ジイル、 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 , 5 - ジイル、 2 , 5 - ベンゾ (c) - フランジイル (2 , 5 - b e n z o [c] - f u r a n e d i y l)、 2 , 5 - ベンゾ (c) - ピロールジイル、 2 , 5 - ベンゾ (c) チエニレン、チエノ (3 , 2 - b) チオフェン - 2 , 5 - ジイル (t h i e n o [3 , 2 - b] t h i o f e n e - 2 , 5 - d i y l)、ピローロ (3 , 2 - b) ピローロ - 2 , 5 - ジイル、ピレン - 2 , 7 - ジイル、 4 , 5 , 9 , 1 0 - テトラヒドロピレン - 2 , 7 - ジイル、 4 , 4 - ビフェニレン、フェナントレン - 2 , 7 - ジイル、 9 , 1 0 - ジヒドロフェナントレン - 2 , 7 - ジイル、ジベンゾフラン - 2 , 7 - ジイル、ジベンゾチオフェン - 2 , 7 - ジイル及びカルバゾール - 2 , 7 - ジイルから選択される芳香族基を有することが好ましく、これらの窒素含有基は、炭素数 1 ないし 2 2 (C ₁ - C ₂₂) のアルキル基又は炭素数 2 ないし 1 0 のアリル基を有する窒素原子により置換されていてもよく、上記全ての基において、芳香族環の H 原子は、炭素数 1 ないし 2 2 の直鎖又は枝分かたれたアルキル基、炭素数 4 ないし 1 4 のアリル基、炭素数 1 ないし 2 2 の直鎖、若しくは枝分かたれたアルコキシ基、アルキルチオ基及びハロゲン原子のような電子供与基、又は、シアノ基、ニトロ基又はエステル基のような電子求引 (e l e c t r o n - a t t r a c t i n g) 基により置換されていてもよく、上記炭素数 1 ないし 1 4 のアリル基自体が電子供与基又は電子吸引基により置換されていてもよい。

20

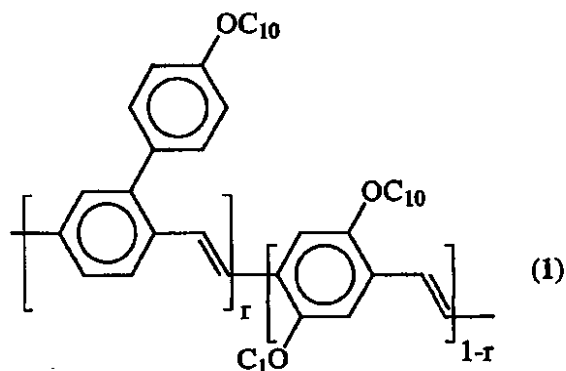
30

【 0 0 1 5 】

上記 - A r 基は、アリル - 1 , 4 - フェニレン基であり、アリル基が、置換された若しくはされていないフェニル基、ナフチル基又はビフェニル基であることが更に好ましい。特に、上記 - A r 基は、式 (1) 又は式 (2) のコポリマのようなコポリマに存在する。

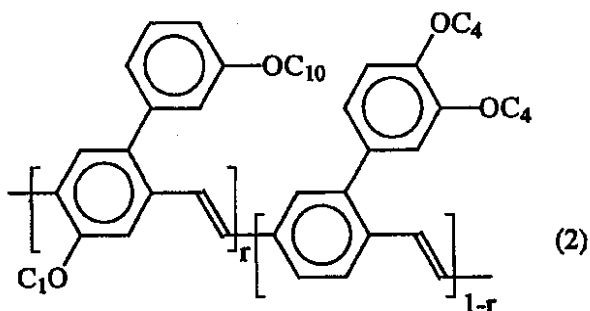
40

【 化 8 】



10

【化9】



20

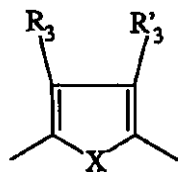
(式中、 OC_{10} は 3,7-ジメチルオクチルオキシを表し、 OC_4 は 2-メチルプロポキシを表し、 $0 < r < 1$ (r は好ましくは 0.5 に概ね等しい。) である。)

【0016】

上記ポリマは、代替として、例えばポリチエニレン-ビニレンであってもよく、このポリマは、薄膜トランジスタにおいて有機半導体として用いられる。これらのポリマ及び同様のポリマは、芳香族基-Ar-として選択される式IVのユニットを有している。

【化10】

30



(IV)

(式中、 X は O , S , NR_6 よりなるグループから選択される。)

【0017】

R_3 及び R'_3 は、同一である可能性があり、水素、塩素、臭素、フッ素及びヨウ素の各原子、炭素数 1 ないし 4 のアルキル基、カルボニトリル基、トリハロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホキシ基、スルホン酸基及び炭酸基、置換された又は置換されていないフェニル基、アルキルアリル基、アリルアルキル基、アルコキシ基及びチオアルコキシ基よりなる群から選択される。

40

【0018】

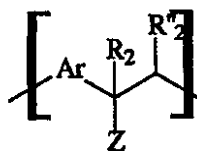
R_6 は、水素原子、炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ないし 20 のアルキルアリル基、アリルアルキル基よりなる群から選択される。

【0019】

300×10^3 g / モル未満の数平均分子量を有する本発明によるポリマは、とりわけ、式IIのポリマからの上記式Iのポリマの調製により得られ、調製されたポリマ及び溶媒を有する組成物の超音波後処理が行われる。

50

【化 1 1】



(II)

(式中、ZはF, Cl, Br及びIの中から選択されるハロゲンに等しい。)

【0020】

上記後処理は、平均分子量の減少を提供することが分かった。本願発明者は、この仮定により縛られることを望むことなく、上記後処理において、集合体が破壊される及び/又は鎖間の架橋が除去されることに気付いた。上記超音波後処理は、平均分子量の減少だけではなく、より狭い分子量の分布も提供する。上記ポリマを有する組成物は、上記後処理後に安定であることが分かった。また、超音波後処理は、上記ポリマ、特にPPVの層が用いられる電子デバイスの動作に悪影響を及ぼさないことが分かった。上記後処理は、10ないし20分間続き、0ないし30で行われることが好ましく、ZはClと同一であることが好ましい。

10

【0021】

以前に公開されていない出願人の欧州特許出願EP00201911.5(出願人整理番号PHNL000311)明細書に記載されているような異なる合成経路により本発明によるポリマを得ることが、代替的に可能である。

20

【0022】

上記ポリマは、基板上の層として設けられるように溶媒も有する組成物にされる。本発明による組成物は、大きく増大した延伸的な粘性を経験しないことが分かった。上記組成物は、印刷中、ニュートン流体としての挙動を示す。また、上記組成物は、グリセリンやジエチレングリコールなどの湿潤剤のような通常の補助物質を有していることが好ましい。溶媒の混合物を用いることも可能である。上記組成物は、インクジェットプリンタのインク溜め(reservoir)において有利に利用され得る。

30

【0023】

上記組成物は、上記ポリマの0.5~2.0重量%を有し、該ポリマが、 75×10^3 g / モルと 300×10^3 g / モルとの間の数平均分子量及び 150×10^3 g / モルと 500×10^3 g / モルとの間の重量平均分子量を有していることが好ましい。実験は、このような組成物が適当な(reasonable)印刷の品質に対して妥当性を有していることを示した。上記ポリマがPPMである場合、印刷された層は、エレクトロルミネセントデバイスのエレクトロルミネセント層として用いるのに適していることが分かった。上記組成物は、上記ポリマの1.0ないし1.5重量%を有しており、該ポリマが、 75×10^3 g / モルと 225×10^3 g / モルとの間の数平均分子量及び 150×10^3 g / モルと 450×10^3 g / モルとの間の重量平均分子量を有していることがより好ましい。このような組成物は、良好な印刷の品質を有する。上記ポリマを用いて製造されるエ

40

【0024】

電子デバイスを提供する目的は、請求項9記載のデバイスにおいて達成される。このデバイスは、ポリマが 300×10^3 g / モル未満の数平均分子量を有することを特に特徴としている。このかなり低い分子量のため、インクジェット印刷により上記ポリマの層を提供することが可能である。上記層は、この手法において所望のパターンで提供され得る。また、基板上に互いに隣接する複数のパターンを提供することが可能である。一色以上を伴うエレクトロルミネセントデバイスは、この手法で得られる。例えば、第1のパターンは黄色光を発するPPVを有し、第2のパターンは緑色光を発するPPVを有し、第3のパターンは赤色光を発するPPVを有する。このような各PPVは、それ自体は既知であ

50

る。更に、第1のパターンがPPVを有し、第2のパターンがフッ素系ポリマ (polyfluorine) のような異なるエレクトロルミネセント材料を有することも可能である。このようなフッ素系ポリマも、それ自体は既知である。

【0025】

本発明によるポリマ、組成物、方法及び電子デバイスのこれらの観点及びその他の観点は、図、表及び図の説明を参照して以下により詳細に説明されるであろう。なお、表1は、本発明による組成物の印刷特性を一覧表示したものである。

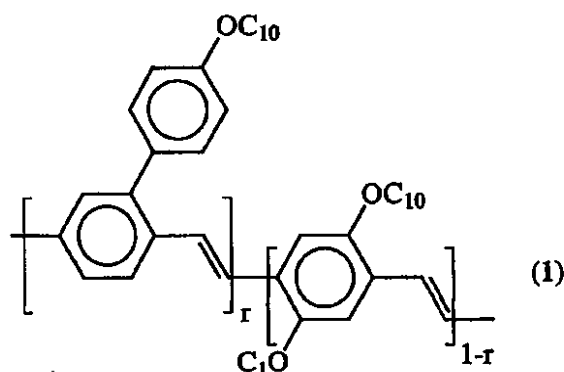
【0026】

【発明の実施の形態】

(実施の形態1)

国際公開WO99/21936公報から知られている方法に匹敵する方法により、式(1)のポリマが調製される。

【化12】



(式中、 $-OC_{10}$ は3,7-ジメチルオクチルオキシを表し、 r は0.5である。) このポリマは、以下、NRS-PPVとも言う。

【0027】

上記NRS-PPVは、約 9×10^5 g/モルの数平均分子量 M_n 及び約 2×10^6 g/モルの重量平均分子量 M_w を有している。これが、トルエンの1.2重量%溶液に用いられる。これは、印刷可能ではないことが分かった。上記溶液を含む容器が、室温における後処理用にブランソニック(Bransonic)B32の名称の下に市販されている超音波装置内に置かれる。後処理が4時間行われる。この処理は、分子量を求めるために毎時中断される。2時間後、 M_n は 3.9×10^5 g/モルであり、 M_w は 8.9×10^5 g/モルである。この溶液は、多少印刷可能であることが分かった。4時間後、 M_n は 2.3×10^3 g/モルになり、 M_w は 6.0×10^3 g/モルになった。この溶液は、適当に(reasonably)印刷可能であることが分かった。上記処理は、表1に「穏やかな超音波」として処理時間により示されている。

【0028】

(実施の形態2)

アニソールにNRS-PPVが入った未処理の溶液の容器が、氷浴に置かれた。この溶液は、表1の25番(No.25)であり、 4.5×10^5 g/モルの M_n 値及び 5.3×10^5 g/モルの M_w 値を有している。この溶液は、まず、穏やかな超音波に7時間曝された。そののち、超音波処理のために上記容器にロッドシステムが付加された。このロッドシステムは、ブランソン(Branson)社製ソニファイア(Sonifier)450であった。上記溶液は、280Wの電力で13時間超音波処理を受けた。この処理は、上記時間の60%の間超音波の振動が生成されるパルス状の(pulsatory)やり方で行われた。そののち、数平均分子量及び重量平均分子量が求められた。その結果は、 $M_n = 170 \times 10^3$ g/モル、 $M_w = 110 \times 10^3$ g/モルであり、溶液は申し分なく印刷可能であった、この処理は、表1の「荒い超音波」の欄に処理時間(単位;時間)により示されている。

10

20

30

40

50

【0029】

(実施の形態3)

インクジェットプリンタのインク溜めが、約1重量%のPPVが存在する、実施の形態1に従って処理されたPPVの組成物により満たされた。このインク溜めが、(Micro Dop GmbHにより提供される)50 μ mのノズル径のシングルノズル圧電インクジェットヘッドを有するインクジェットプリンタに配置された。

【0030】

インジウム・スズ酸化物(ITO)の層により覆われ、ライン及び孔部の起伏(release)パターンを備えたガラス基板上において、上記インクジェットプリンタを用いて印刷が行われた。上記起伏パターンは、Hoechst社からのAZ4562フォトレジストのようなフォトレジストの塗布、露光及び現像を通して形成された。上記基板とインクジェットヘッドのノズルとの間の距離は、1.0mmとされる一方で、インクジェットヘッドは、起伏パターンのラインと平行に動かされ、ライン間の充填されるべき凹部の中央の上に配置された。インクジェットヘッド h_{im} により堆積される液層の初めの平均高さは、 $f \times V / U \times B$ (f はインクジェットの粒子の頻度であり、 V は粒子の体積であり、 U はインクジェットヘッドに対する基板の通過速度であり、 B はライン間の凹部の幅である。)に等しかった。上記NRS-PPV溶液の印刷の第1の例では、 f 、 V 、 U 、 B は $f = 300 \text{ Hz}$ 、 $V = 220 \text{ pl}$ 、 $U = 0.03 \text{ m/s}$ 、 $B = 260 \mu\text{m}$ とされ、8.5 μ mの h_{im} 値をもたらした。続いて、上記組成物が印刷され得るか否かがテストされた。

10

20

【0031】

その結果が表1に与えられている。この表の中の「印刷可能ではない」は、粒子の安定な形成が可能ではなかったことを意味している。プリンタヘッドは、スレッド、例えばフィラメントを伴う粒子を形成した。上記フィラメントは、望ましくない小さい衛星のような粒子になり、粒子のランディング位置に大きく干渉する可能性がある。比 M_n / M_w が大きくなるに従って、フィラメントの長さが増加した。高い M_w の影響は、幾つかの場合には、プリンタヘッドから滴(drop)が全く出てこないほど非常に強力であった。

表1：超音波洗浄後の組成物の印刷の品質

穏やかな超音波及び荒い超音波は、実施の形態1、2において論じられた超音波処理のタイプを示し、時間により規定され、分子量 M_w 、 M_n は、g/モルの単位により与えられている。

30

【0032】

【表1】

No.	溶媒	濃度 [g/l]	粘度 40s-1	粘度 500s-1	穏やかな 超音波	荒い 超音波	$M_w/10^3$	$M_n/10^3$	印刷の質
					[h]	[h]			
1	テトラリン	8,81	11,6	11,0	21	10	170	90	良好
2	フェネトール	9,92	7,5	7,1	22	20	190	110	良好
3	4-メチル-アニソール	9,24	10,9	8,5	14,5	12	250	130	良好
4	アニソール	7,56	8,4	6,8	23	0	370	150	良好
5	アニソール	11,47	12,4	9,3	29	7,5	265	150	良好
6	アニソール	8,86	8,5	7,7	7	13	310	170	良好
7	4-メチルアニソール/ 0-キシレン3:1	8,40	8,7	8,2	16	12	350	170	良好
8	アニソール	8,80	11,3	9,6	32	0	400	180	良好
9	0-キシレン	7,93	9,5	8,3	22	13	390	180	良好
10	アニソール/0-キシレン1:1	11,7	13	12,5	23	24,5	380	190	良好
11	アニソール/0-キシレン1:1	8,1	8,8	8,6	9,5	12	400	190	良好
12	0-キシレン	7,81	9,4	9,6	16,5	20	400	200	良好
13	アニソール/0-キシレン	8,89	9,3	9,3	15	10	450	210	良好
14	0-キシレン/アニソール	8,98	11,9	11,4	13,5	30	440	215	良好
15	トルエン	7,81	8,7	8,1	21	0	490	220	適当
16	トルエン	5,99	6,5	6,1	4	0	600	230	適当
17	0-キシレン	9,00	17,3	16,3	52	0	520	240	中程度
18	アニソール/0-キシレン3:1	8,29	13,3	12,0	20	0	500	250	印刷可能ではない
19	アニソール/0-キシレン1:1	8,89	23,4	19,1	9,5	0	690	290	印刷可能ではない
20	トルエン	6,72	14,7		4	0	880	310	印刷可能ではない
21	トルエン	6,75	18,1		3	0	980	320	印刷可能ではない
22	トルエン	5,99	7,60	7,12	2	0	890	390	中程度
23	トルエン	6,85	16,1		2	0	840	400	印刷可能ではない
24	トルエン	6,52	25,2		1	0	1100	420	印刷可能ではない
25	アニソール	4,3	11,0	11,7	0	0	530	450	印刷可能ではない

10

20

30

40

50

【0033】

(実施の形態4)

上述した実験のうち、それぞれが50 μ の径を有する64個のノズルを備えたマルチノズルセラミック印刷ヘッドが用いられ、No. 11, 13, 19の実験が繰り返された。その結果、変化しないことが分かった。

【0034】

(実施の形態5)

図1は、電子デバイス10の第1の実施の形態を模式的に示す断面図である。このデバイス10は、基板11、第1の電極層12、第1の起伏構造部13、ホール注入層14、エレクトロルミネセント層15及び第2の電極層16を有している。基板11は、1.1m

mの厚さのソーダ石灰ガラスを有している。ITOよりなる第1の電極層12は、基板11上に、通常の方法で、280 μ m幅のラインと30 μ m幅の開口とのパターンに設けられている。この第1の電極は、行電極の形で得られる。上記行電極は、エレクトロルミネセント素子1のアノードの役割を果たす。

【0035】

上記基板は、スピコート(1000rpm)によってネガ型フォトレジストAZ5218-e(AZ Hoecht)の層によりほぼ覆われる。このフォトレジストは、マスクを用いてパターン状に照射される。このフォトレジストは、20 μ mのラインと290 μ mの開口とのパターンを有しており、該パターンは付近において(40 μ mの隙間)上記行電極に対して直角である。230mJ/cm²の露光量が露光に用いられる。そののち、上記フォトレジストは、110で10分間硬化処理され、マスクを用いずに400mJ/cm²の露光量を露光され、AZ現像液:DI水(water)現像液が1:1の現像液を使用して、-45°を得るために十分な期間現像される。そののち、100で15分間組立体全体の後処理が行われる。その結果は、30 μ mのライン幅のライン及び280 μ mの開口の起伏構造部13である。上記開口は、この例では、上記第1の電極上に位置する。各ラインは、上端部が30 μ m、下端部が20 μ mである逆台形(upside-down trapezium)の形状を有している。上記起伏構造部の高さは5.0 μ mである。

10

【0036】

3%の固形分を伴うポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエン(PEDOT)及びポリスチレンスルホン酸の水溶液が、2000rpmのスピコートにより上記起伏パターンを覆って与えられる。これは、8.3 μ mの平均厚さのウェット層をもたらす。スピコートを行う間に、上記ウェット層は130で3分間乾燥させられる。これは、250nmの厚さ、100M Ω /スクエアのスクエア抵抗を有するPEDOTのパターニングされたホール注入層14をもたらす。

20

【0037】

続いて、超音波処置されたNRS-PPVの0.6重量%の溶液が、実施の形態3において説明したようにインクジェット印刷プロセスにより形成される。

【0038】

そののち、3nmの厚さのBa層及び200nmの厚さのAl層が堆積され、これら2層は、協働して、エレクトロルミネセント層15の上に第2の電極層16を形成する。この堆積の間、起伏構造部13はシャドーマスクとしての役割を果たす。第2の電極層16は、複数の列電極(カソード)を形成する。

30

【0039】

このようにして得られるエレクトロルミネセントデバイス10は、エポキシ接着剤により封じ込められる容器に入れられる。上記容器内には、水分ゲッタとしての役割を果たすように多量のBaOが存在する。

【0040】

(実施の形態6)

実施の形態5が繰り返され、上記式(1)を有するNRS/PPVの超音波処理された溶液が、1番目、3番目及び5番目の孔部に印刷される。続いて、上記式(2)を有するPPVの超音波処理された溶液が、2番目、4番目及び6番目の孔部に印刷される。上記孔部は、この例では、60 \times 60 μ mの寸法を有している。結果は、2色デバイスであり、1番目、3番目及び5番目の孔部は、動作中黄色光(=590nm)を発生し、2番目、4番目及び6番目の孔部は、動作中緑色光(=550nm)を発生する。3又はそれ以上の色について印刷する代替の実施の形態もまた、この原理に基づいて可能である。また、PPVのみならず、フッ素系ポリマのような他のエレクトロルミネセントポリマも用いられる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】電子デバイスの第1の実施の形態の模式的な断面図である。

50

【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/096970 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 61/02, C08F 8/26
 (21) International Application Number: PCT/IB02/01880
 (22) International Filing Date: 27 May 2002 (27.05.2002)
 (25) Filing Language: English
 (26) Publication Language: English
 (30) Priority Data: 01202029.3 29 May 2001 (29.05.2001) EP
 (71) Applicant (for all designated States except US): KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).
- Eindhoven (NL). LIPS, Priscilla, A., M. [NL/NL]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). DE KONING, Jochem, P., M. [NL/NL]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). ROELANDSE, Cornelis, D. [NL/NL]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).
- (74) Agent: DEGUELLE, Wilhelmus, H., G.; internationaal Octrooibureau B.V., Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL).
- (81) Designated States (national): CN, JP, KR, US.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
with international search report

- (72) Inventors; and
 (75) Inventors/Applicants (for US only): DUINEVELD, Paulus, C. [NL/NL]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA Eindhoven (NL). DE KOK-VAN BREEMEN, Margaretha, M. [NL/NL]; Prof. Holstlaan 6, NL-5656 AA

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/096970 A1

(54) Title: POLYMER, METHOD OF ITS PREPARATION, AND ELECTRONIC DEVICE

(57) Abstract: A polymer comprising structural units of the formula I has a number average molecular weight of less than 300.103 g/mole and a weight average molecular weight of less than 500.103 g/mole. A preferred example is polyphenylene-vinylene. A composition of this polymer can be deposited on a substrate by means of inkjet printing excellently. This can be used for the manufacture of electroluminescent devices, in particular multicolor electroluminescent devices.

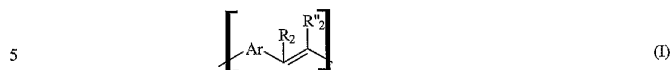
WO 02/096970

PCT/IB02/01880

1

Polymer, method of its preparation, and electronic device

The invention relates to a polymer with structural units in accordance with formula I,



in which

Ar is an aromatic cyclic system with 4 to 20 carbon atoms with optionally a single or multiple substitution with a group chosen from a non-branched C₁-C₂₀-alkyl, C₃-C₂₀-alkoxy, C₁-C₂₀-alkylsulphate, a branched C₃-C₂₀-alkyl, phenyl, or benzyl group, and which may optionally comprise up to 4 hetero atoms chosen from the group comprising oxygen, sulfur, and nitrogen in the aromatic cyclic system,

10 R₂ and R₂' are chosen from the group comprising a hydrogen atom and a C₁-C₂₀-alkyl and a C₄-C₂₀-aryl group, which groups may optionally comprise substituents.

The invention further relates to a composition.

15 The invention further relates to a method of preparing polymers with structural units as defined by formula I, a composition of which polymers can be provided on a substrate by means of ink jet printing.

The invention also relates to the use of said composition.

The invention also relates to an electronic device.

20 Such a polymer is known from WO-A-99/21936. In the known polymer, the group

-Ar- is a multiply substituted phenyl group. The polymer is a polyphenylene-vinylene, which will also be referred to as PPV hereinafter. The polymer is prepared by a method which starts with a monomer of the formula Cl-CH₂-Ar-CH₂-Cl, in which Ar has the same meaning as in the formula I. After addition of a base, polymerization takes place to a polymer having structural units -Ar-CHCl-CH₂-. Then the Cl group is eliminated through heating. This method is known to those skilled in the art as the Gilch synthesis. The PPVs prepared in this manner have electroluminescent properties and are used in light-emitting

25

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

2

diodes and picture screens for this reason. It is desirable in the manufacture of such picture screens to provide a layer of the PPVs by means of ink jet printing.

Experiments carried out by applicant have shown that a layer of PPVs of the formula I cannot be provided on a substrate by means of ink jet printing without special
5 measures.

It is a first object of the invention to provide a polymer of the kind mentioned in the opening paragraph, a composition of which can be provided on a substrate by means of ink jet printing.

10 It is a second object of the invention to provide a composition of the kind mentioned above which can be provided on a substrate by means of ink jet printing.

It is a third object of the invention to provide a method of the kind mentioned above by means of which the polymer according to the invention can be prepared.

15 It is a fourth object of the invention to provide an electronic device of the kind mentioned above comprising the polymer of the invention.

The first object is achieved in that the polymer has a number average molecular weight which is below $300 \cdot 10^3$ g/mole, and in that the polymer has a weight average molecular weight which is below $500 \cdot 10^3$ g/mole. It was surprisingly found that
20 compositions of the polymer according to the invention are well printable. Various problems, however, arise with compositions of the polymer having a higher number average molecular weight. It was found first of all that the head of the printing unit used for ink jet printing is clogged up very quickly and thus becomes useless. Secondly, a higher molecular weight is
25 found to make the elongational viscosity so high that no droplets are formed during printing, but threads. This considerably slows down the printing. In addition, the risk of the polymer being deposited in an undesirable location on the substrate is considerably increased by the formation of threads. Thirdly, a layer of the polymer of a non-uniform thickness is often obtained. The result of this is that the device will not meet the relevant specifications.

The inventors have observed that the invention is of particular importance for
30 conjugated polymers with a – conjugated – chain of alternating single and double bonds which are delocalized. According to the theory of organic chemistry, double bonds exist as a result of overlapping p-orbitals. The result of this is that a double bond lies in a flat plane and has a strongly reduced flexibility. According to a model from the dynamics of polymeric liquids – the reptation model –, diffusion in a polymeric liquid takes place mainly in a one-

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

3

dimensional manner in the direction of the chain. Owing to the smaller flexibility of the conjugated chain and – probably – more densely packed polymer chains, the diffusion of the conjugated chain is thus less than that of the non-conjugated chain. It is by no means surprising for these reasons that other polymers such as polyvinylcarbazoles, and diluted solutions of precursor polymers known from EP-A-892028 behave differently. Indeed, the compositions known from EP-A-892028 with 0.75% by weight of precursor polymer, a usual concentration, are even found to be not or badly printable by means of ink jet printing.

The polymer according to the invention preferably is a PPV. Examples thereof preferably comprise as the –Ar-group an aromatic group chosen from:

10 1,4-phenylene, 2,6-naphthalenediyl, 1,4-naphthalenediyl, 1,4-anthracenediyl, 2,6-anthracenediyl, 9,10-anthracenediyl, 2,5-thienylene, 2,5-furandiyl, 2,5-pyrrolediyl, 1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl, 1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl, 2,5-benzo[c]-furandiyl, 2,5-benzo[c]-pyrrolediyl, 2,5-benzo[c]thienylene, thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl, pyrrolo[3,2-b]pyrrole-2,5-diyl, pyrene-2,7-diyl, 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-diyl, 4,4'-biphenylene, phenantrene-15 2,7-diyl, 9,10-dihydrophenantrene-2,7-diyl, dibenzofurane-2,7-diyl, dibenzothiophene-2,7-diyl, carbazole-2,7-diyl, of which the nitrogen-containing groups may be substituted on the nitrogen atom with a C₁-C₂₂-alkyl or C₂-C₁₀-aryl group, while in all said groups the H atoms in the aromatic rings may be substituted by a C₁-C₂₂ linear or branched alkyl group, C₄-C₁₄-aryl group, electron-donating groups such as C₁-C₂₂ linear or branched alkoxy and alkylthio groups, and halogen atoms, or electron-attracting groups such as cyano, nitro, and ester groups, while the C₁-C₁₄-aryl group itself may be substituted by electron-donating or electron-attracting groups.

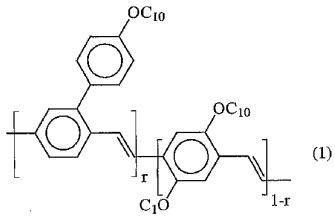
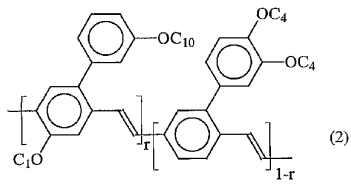
By further preference, the –Ar group is an aryl-1,4-phenylene group, in which the aryl group is a phenyl, naphthyl, or biphenyl group which may or may not be substituted.

25 In particular, the –Ar group is present in a copolymer, such as the copolymers of formula (1) and (2), in which OC₁₀ represents 3,7-dimethyloctyloxy, OC₄ represents 2-methylpropoxy, and $0 \leq r \leq 1$, r being preferably approximately equal to 0.5:

WO 02/096970

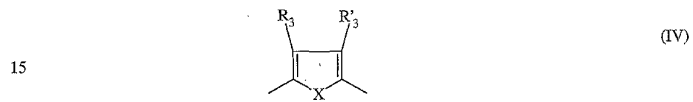
PCT/IB02/01880

4



5

10 The polymer may alternatively be, for example, a polythienylene-vinylene,
 which polymer is used as an organic semiconductor in thin-film transistors. These and similar
 polymers comprise the unit of formula IV chosen as their aromatic group -Ar-



15

in which

X is chosen from the group comprising O, S, NR₆,

20 R₃ and R'₃ may possibly be identical and are chosen from the group
 comprising the atoms of hydrogen, chlorine, bromine, fluorine, and iodine, and the C₁-C₄-

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

5

alkyl, carbonitryl, trihalomethyl, hydroxy, nitro, amino, carboxyl, sulphonyl, sulphonate, and carbonate groups, and substituted and non-substituted phenyl, alkylaryl and arylalkyl, alkoxy, and thioalkoxy groups, and

5 R_6 is chosen from the group comprising a hydrogen atom and a C_1 - C_{20} -alkyl, aryl, C_1 - C_{20} -alkylaryl, and arylalkyl group.

The polymer according to the invention with a number average molecular weight of below $300 \cdot 10^3$ g/mole may be obtained inter alia through the preparation of the polymer of formula I from a polymer of the formula II, in which Z is equal to a halogen chosen from among F, Cl, Br, and I; whereupon an ultrasonic aftertreatment takes place of a
10 composition comprising the prepared polymer and a solvent.

(II)



It was found that the aftertreatment provides a decrease of the average molecular weight. The inventors suspect, without wishing to be bound by this supposition,
15 that aggregates are destroyed and/or crosslinks between chains are removed in the aftertreatment. The ultrasonic aftertreatment provides not only a decrease in the average molecular weight, but also a narrower molecular weight distribution. A composition comprising the polymer is found to be stable after the aftertreatment. It was further found that the ultrasonic aftertreatment has no adverse effect on the operation of an electronic device in
20 which a layer of the polymer, in particular of the PPV, is used. The aftertreatment preferably lasts 10 to 20 minutes and is carried out at 0 to 30 °C. Preferably, Z is identical to Cl.

It is alternatively possible to obtain the polymer according to the invention by a different synthesis route such as described in applicant's application no. EP 00201911.5 (PHNL000311) not previously published.

25 The polymer is made into a composition also comprising a solvent so as to be provided as a layer on a substrate. It was found that the composition according to the invention does not suffer a strongly increased elongational viscosity. The composition behaves as a Newtonian liquid during printing. Furthermore, the composition preferably comprises usual auxiliary substances such as wetting agents like glycerin and diethylene-glycol. It is also possible to use a mixture of solvents. The composition may advantageously
30 be made available in a reservoir of an ink jet printer.

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

6

Preferably, the composition comprises between 0.5 and 2.0% by weight of the polymer, said polymer having a number average molecular weight of between 75.10^3 and 300.10^3 g/mole, and a weight average molecular weight of between 150.10^3 and 500.10^3 .

Experiments have shown that such a composition has a reasonable to good printing quality. If the polymer is a PPV, the printed layer is found to be suitable for use as an electroluminescent layer in an electroluminescent device. By further preference, the composition comprises 1.0 to 1.5% by weight of the polymer, said polymer having a number average molecular weight of between 75.10^3 and 225.10^3 g/mole, and a weight average molecular weight of between 150.10^3 and 450.10^3 . Such a composition has a good printing quality. The electroluminescent device manufactured therewith provides a luminescence which complies with the requirements set.

The object of providing an electronic device is achieved in the device according to claim 9. This device is especially characterized in that the polymer has a number average molecular weight below 300.10^3 g/mole. It is possible because of this comparatively low molecular weight to provide the layer of the polymer by means of ink jet printing. The layer can be provided in a desired pattern in this manner. It is possible, moreover, to provide several patterns next to one another on the substrate. An electroluminescent device with more than one color can be obtained in this manner. For example, a first pattern comprises a PPV which emits yellow light; a second pattern comprises a PPV which emits green light, and a third pattern comprises a PPV which emits red light. Such PPVs are known per se. It is furthermore possible for a first pattern to comprise a PPV, while a second pattern comprises a different electroluminescent material, such as a polyfluorine. Such polyfluorines are also known per se.

These and other aspects of the polymers, the composition, the method, and the electronic device according to the invention will be explained in more detail below with reference to a Figure, a Table, and a description of the Figures, in which:

Table 1 lists the printing properties of compositions according to the invention, and Fig. 1 is a diagrammatic cross-sectional view of a first embodiment of the electronic device.

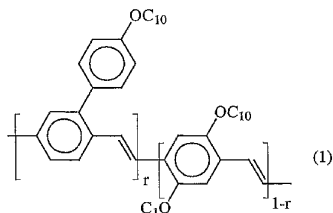
Embodiment 1

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

7

A polymer of the formula (1) in which $-\text{OC}_{10}$ represents 3,7-dimethyloctyloxy, and r is 0.5, is prepared by a method comparable to the method known from WO99/21936. This polymer will also be referred to hereinafter as NRS-PPV.



5

The NRS-PPV has a number average molecular weight M_n of approximately 9.10^5 g/mole, and a weight average molecular weight M_w of approximately 2.10^6 g/mole. It is used in a 1.2% by weight solution in toluene. This is found to be not printable. A vessel containing the solution is placed in an ultrasonic device which is commercially available under the designation Bransonic B32 for an aftertreatment at room temperature. The aftertreatment is carried out during a period of 4 hours. The treatment is interrupted every hour for determining the molecular weight. After two hours, M_n is $3.9.10^5$ g/mole and M_w is $8.9.10^5$ g/mole. The solution is found to be somewhat printable. After four hours, M_n has become $2.3.10^3$ g/mole and M_w $6.0.10^3$ g/mole. The solution is found to be reasonably printable. This treatment is indicated in Table 1 as "soft US", accompanied by the duration of the treatment.

Embodiment 2

A vessel with an untreated solution of NRS-PPV in anisole was placed in an ice bath. The solution, no. 25 in Table 1, had an M_n value of $4.5.10^5$ g/mole and an M_w value of $5.3.10^5$ g/mole. This solution was first subjected to a soft US treatment for seven hours. Then a rod system was added to the vessel for an ultrasonic treatment. The rod system was a Branson Sonifier 450. The solution was subjected to an ultrasonic treatment at a power of 280 W for 13 hours. The treatment was carried out in a pulsatory manner, ultrasonic vibrations being generated during 60% of the time. Afterwards the number average molecular weight and the weight average molecular weight were determined. The results were: $M_n =$

20

25

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

8

170.10³ g/mole, $M_w = 110.10^3$ g/mole, and the solution was well printable. This treatment was denoted "harsh US" in Table 1, with the treatment duration in hours.

Embodiment 3

5 An ink reservoir of an ink jet printer was filled with a composition of a PPV treated in accordance with embodiment 1, approximately 1% by weight of PPV being present. The ink reservoir was placed in an ink jet printer with a single-nozzle piezoelectric ink jet head with a nozzle diameter of 50 μm (supplied by Microdot GmbH).

10 Printing was carried out by means of the ink jet printer on a glass substrate covered with a layer of indium-tin oxide (ITO) and further provided with a relief pattern of lines and cavities. Said relief pattern was formed through the application, exposure, and development of a photoresist such as the AZ 4562 photoresist from Hoechst. The distance between the substrate and the nozzle of the ink jet head was set for 1.0 mm, while the ink jet head was moved parallel to the lines of the relief pattern and was positioned above the center
15 of a depression to be filled between the lines. The initial average height of a liquid layer deposited by the ink jet head h_{ini} was equal to $f \cdot V / U \cdot B$, in which f is the ink jet droplet frequency, V is the droplet volume, U is the velocity of passage of the substrate with respect to the ink jet head, and B is the width of the depression between the lines. In a first example of printing of the NRS-PPV solution, f , V , U , and B were set as follows: $f = 300$ Hz, $V = 220$
20 pl, $U = 0.03$ m/s, and $B = 260$ μm , which resulted in a h_{ini} value of 8.5 μm . It was subsequently tested whether the composition could be printed.

The result is given in Table 1. Not printable means therein that no stable formation of droplets was possible. The printer head formed threads, e.g. droplets with filaments. These filaments broke up into undesirable small satellite droplets and may thus
25 strongly interfere with the landing position of the droplet. As the ratio M_w/M_n increased, the length of the filament increased. The influence of the high M_w was so strong in some cases that no drop emerged from the printing head at all.

WO 02/096970

9

PCT/IB02/01880

Table 1: printing quality of compositions after an ultrasonic treatment, soft US and harsh US denoting the types of ultrasonic treatment as discussed in embodiments 1 and 2, defined in hours, while the molecular weights M_w and M_n are given in g/mole.

No.	Solvent	Concentration [g/l]	Viscosity 40s-1	Viscosity 500s-1	Soft US [h]	Harsh US [h]	$M_w/10^3$	$M_n/10^3$	Printing Quality
1	tetraline	8,81	11,6	11,0	21	10	170	90	Good
2	phenetole	9,92	7,5	7,1	22	20	190	110	Good
3	4-methyl-anisole	9,24	10,9	8,5	14,5	12	250	130	Good
4	anisole	7,56	8,4	6,8	23	0	370	150	Good
5	anisole	11,47	12,4	9,3	29	7,5	265	150	Good
6	anisole	8,86	8,5	7,7	7	13	310	170	Good
7	4-methylanisole/ o-xylene 3:1	8,40	8,7	8,2	16	12	350	170	Good
8	anisole	8,80	11,3	9,6	32	0	400	180	Good
9	o-xylene	7,93	9,5	8,3	22	13	390	180	Good
10	anisole/o-xylene 1:1	11,7	13	12,5	23	24,5	380	190	Good
11	anisole/o-xylene 1:1	8,1	8,8	8,6	9,5	12	400	190	Good
12	o-xylene	7,81	9,4	9,6	16,5	20	400	200	Good
13	anisole/o-xylene	8,89	9,3	9,3	15	10	450	210	Good
14	o-xylene/anisole	8,98	11,9	11,4	13,5	30	440	215	good
15	toluene	7,81	8,7	8,1	21	0	490	220	Reasonable
16	toluene	5,99	6,5	6,1	4	0	600	230	Reasonable
17	o-xylene	9,00	17,3	16,3	52	0	520	240	Moderate
18	anisole/o-xylene 3:1	8,29	13,3	12,0	20	0	500	250	Not printable
19	anisole/o-xylene 1:1	8,89	23,4	19,1	9,5	0	690	290	Not printable
20	toluene	6,72	14,7		4	0	880	310	Not printable
21	toluene	6,75	18,1		3	0	980	320	Not printable
22	toluene	5,99	7,60	7,12	2	0	890	390	Moderate
23	toluene	6,85	16,1		2	0	840	400	Not printable
24	toluene	6,52	25,2		1	0	1100	420	Not printable
25	anisole	4,3	11,0	11,7	0	0	530	450	Not printable

WO 02/096970

10

PCT/IB02/01880

Embodiment 4

Of the above experiments, those numbered 11, 13, and 19 were repeated, a multinozzle ceramic printing head with 64 nozzles being used for printing, each nozzle having a diameter of 50 μm . The results were found to be unchanged.

Embodiment 5

Fig. 1 diagrammatically and in cross-section shows a first embodiment of the electronic device 10. This device 10 comprises a substrate 11, a first electrode layer 12, a first relief structure 13, a hole injection layer 14, an electroluminescent layer 15, and a second electrode layer 16. The substrate 11 comprises soda lime glass with a thickness of 1.1 mm. The first electrode layer 12 of ITO is provided in a conventional manner on the substrate 11 in a pattern of 280 μm wide lines and 30 μm wide openings. The first electrodes are thus obtained in the form of row electrodes. These row electrodes act as the anodes of the electroluminescent elements 1.

The substrate is subsequently covered with a layer of a negative photoresist AZ5218-c (AZ Hoechst) by means of spin coating (1000 rpm). The photoresist is irradiated in a pattern by means of a mask. The photoresist has a pattern of lines and openings of 20 and 290 μm , respectively, which pattern is at right angles to the row electrodes in the vicinity (40 μm interspacing). A dose of 230 mJ/cm^2 is used for the exposure. Then the photoresist is cured at 110 $^{\circ}\text{C}$ for 10 minutes and exposed without a mask to a dose of 400 mJ/cm^2 , whereupon the photoresist is developed through the use of a 1:1 AZ developer: DI water developer during a period sufficient for obtaining a negative angle of 45 $^{\circ}$. Then the entire assembly is given an aftertreatment at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes. The result is a relief structure 13 of lines and openings, with a line width of 30 μm and openings of 280 μm . The openings are situated above the first electrodes in this case. Each line has the shape of an upside-down trapezium, measuring 30 μm at the top and 20 μm at the base. The height of the relief structure 13 is 5.0 μm .

A solution of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) and polystyrenesulphonic acid in water with a 3% solids content is provided over the relief pattern by means of spin coating at 2000 rpm. This results in a wet layer with an average thickness of 8.3 μm . During spincoating, the wet layer is dried at 130 $^{\circ}\text{C}$ for 3 minutes. This results in a patterned hole injection layer 14 of PEDOT with a thickness of 250 nm and a square resistance of 100 $\text{M}\Omega/\text{square}$.

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

11

Subsequently a solution of 0.6% by weight of the ultrasonically treated NRS-PPV is provided by means of ink jet printing as described in embodiment 3. The electroluminescent layer 15 is formed by the ink jet printing process.

Then a 3 nm thick layer of Ba and a 200 nm thick layer of Al is deposited, together forming the second electrode layer 16, on the electroluminescent layer 15. During this deposition, the relief structure 13 serves as a shadow mask. The second electrode layer 15 forms a plurality of column electrodes (cathodes).

The electroluminescent device 10 thus obtained is packed in an envelope which is sealed off by means of an epoxy glue. A quantity of BaO is present in the envelope so as to act as a water getter.

Embodiment 6

Embodiment 5 is repeated, an ultrasonically treated solution of the NRS/PPV having formula (1) being printed in a first, third, and fifth cavity. Subsequently an ultrasonically treated solution of the PPV having formula (2) is printed in a second, fourth, and sixth cavity. The cavities in this case have dimensions of 60 by 60 μm . The result is a two-color device, the first, third, and fifth cavities emitting yellow light during operation ($\lambda = 590 \text{ nm}$), and the second, fourth, and sixth cavities emitting green light during operation ($\lambda = 550 \text{ nm}$). Alternative embodiments printing in three or more colors are also possible on the basis of this principle. It is furthermore possible that not only PPVs, but also other electroluminescent polymers such as polyfluorines are used.

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

12

CLAIMS:

1. A polymer with structural units in accordance with formula I,



5 in which

Ar is an aromatic cyclic system with 4 to 20 carbon atoms with optionally a single or multiple substitution with a group chosen from a non-branched C₁-C₂₀-alkyl, C₃-C₂₀-alkoxy, C₁-C₂₀-alkylsulphate, a branched C₃-C₂₀-alkyl, phenyl, or benzyl group, and which may optionally comprise up to 4 hetero atoms chosen from the group comprising oxygen,

10 sulfur, and nitrogen in the aromatic cyclic system,

R₂ and R'₂ are chosen from the group comprising a hydrogen atom and a C₁-C₂₀-alkyl and a C₄-C₂₀-aryl group, which groups may optionally comprise substituents,

characterized in that the polymer has a number average molecular weight which is below

300.10³ g/mole, and in that the polymer has a weight average molecular weight which is

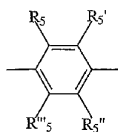
15 below 500.10³ g/mole.

2. A polymer as claimed in claim 1, characterized in that the number average molecular weight lies between 75.10³ and 225.10³ g/mole, and in that the weight average molecular weight lies between 150.10³ and 450.10³ g/mole.

20

3. A polymer as claimed in claim 1, characterized in that -Ar- in formula (I) stands for:

25



WO 02/096970

13

PCT/IB02/01880

in which R_5 , R'_5 , R''_5 , and R'''_5 are chosen from the group comprising the atoms of hydrogen, chlorine, bromine, fluorine, and iodine, and the C_1 - C_4 -alkyl, carbonitryl, trihalomethyl, hydroxy, nitro, amino, carboxyl, sulphonyl, sulphonate, and carbonate groups, and optionally substituted phenyl, alkylaryl, and arylalkyl, alkoxy, and thioalkoxy groups.

5

4. A polymer as claimed in claim 1, characterized in that the polymer is obtainable through:

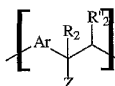
preparation of the polymer having structural units in accordance with formula

I from a polymer having structural units in accordance with formula II, in which Z is a

10 halogen chosen from F, Cl, Br, and I; and subsequently

an ultrasonic aftertreatment of a composition comprising the prepared polymer

and a solvent.



15

(II)

5. A composition comprising a solvent and a polymer as claimed in any one of the preceding claims.

20

6. A composition as claimed in claim 5, characterized in that the polymer is present in a concentration of between 0.5 and 2.0% by weight, wherein the number average molecular weight of the polymer is greater than $75 \cdot 10^3$ g/mole and the weight average molecular weight of the polymer is greater than $150 \cdot 10^3$ g/mole.

25

7. A method of preparing polymers defined by the formula I, a composition of which polymers can be provided on a substrate by means of ink jet printing,

which method comprises the steps of:

preparing the polymers with a number average molecular weight of more than $300 \cdot 10^3$

30

g/mole, and

WO 02/096970

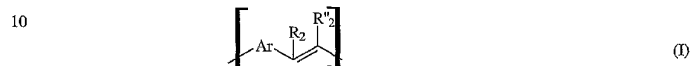
PCT/IB02/01880

14

an ultrasonic aftertreatment in which the number average molecular weight drops to below 300.10^3 g/mole.

8. The use of the composition as claimed in claim 5 or 6 for ink jet printing of a layer of a polymer comprising structural units in accordance with formula I on a substrate.

9. An electronic device provided with a patterned layer comprising a polymer with structural units of the formula I on a substrate,

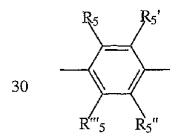


in which

Ar is an aromatic cyclic system with 4 to 20 carbon atoms with optionally a single or multiple substitution with a group chosen from a non-branched C_1 - C_{20} -alkyl, C_3 - C_{20} -alkoxy, C_1 - C_{20} -alkylsulphate, a branched C_3 - C_{20} -alkyl, phenyl, or benzyl group, and which may optionally comprise up to 4 hetero atoms chosen from the group comprising oxygen, sulfur, and nitrogen in the aromatic cyclic system,

R_2 and R'_2 are chosen from the group comprising a hydrogen atom and a C_1 - C_{20} -alkyl and a C_4 - C_{20} -aryl group, which groups may optionally comprise substituents, characterized in that the polymer has a number average molecular weight which is below 300.10^3 g/mole, and in that the polymer has a weight average molecular weight which is below 500.10^3 g/mole.

10. An electronic device as claimed in claim 9, in which -Ar- represents:



in which R_5 , R'_5 , R''_5 , and R'''_5 are chosen from the group comprising the atoms of hydrogen, chlorine, bromine, fluorine, and iodine, and the C_1 - C_4 -alkyl, carbonitryl, trihalomethyl,

WO 02/096970

15

PCT/IB02/01880

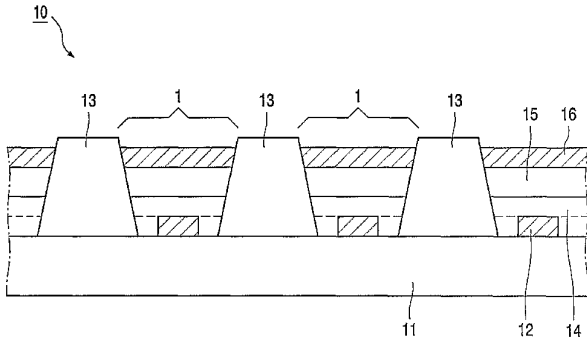
hydroxy, nitro, amino, carboxyl, sulfoxyl, sulphonate, and carbonate groups, and optionally substituted phenyl, alkylaryl and arylalkyl, alkoxy, and thioalkoxy groups.

11. An electronic device as claimed in claim 10, characterized in that a second
5 patterned layer is present on the substrate in addition to the --first-- patterned layer, which
second layer comprises a different electroluminescent material than the first layer and is
provided by means of ink jet printing, and
the device comprises a first and a second electroluminescent element, the first element
comprising the first patterned layer and emitting light of a first wavelength during operation,
10 and the second element comprising the second patterned layer and emitting light of a second
wavelength during operation.

WO 02/096970

PCT/IB02/01880

1/1



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte st Application No PCT/IB 02/01880
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/02 C08F8/26		
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 7 C08G C08F		
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 forms used) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 01 92369 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 6 December 2001 (2001-12-06) page 2, line 12 -page 4, line 1 page 7, line 17 - line 31 page 8, line 23 -page 9, line 31 page 11, line 31 -page 13, line 9 page 13, line 16 -page 14, line 18 page 15, line 1 - line 25; claims 1-14	1-11
Y	J. GRUBER: "ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLY(4,4-BIPHENYLENEVINYLENE)S (PBPV)" JOURNAL OF MATERIALS. CHEMISTRY, vol. 9, July 1999 (1999-07), pages 1461-1464, XP000887696 page 1461 -page 1464 --- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
¹ 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 August 2002	03/09/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Permentier, W	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte of Application No PCT/IB 02/01880
C:(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 37 37 948 A (VEB KOMBINAT ROBOTRON) 9 June 1988 (1988-06-09) the whole document ---	1-11
Y	US 4 576 688 A (L. D. DAVID) 18 March 1986 (1986-03-18) the whole document ---	1-11
A	WO 95 31831 A (PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 23 November 1995 (1995-11-23) claims 1-12 ---	1
A	WO 95 32526 A (PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 30 November 1995 (1995-11-30) claims 1-9 ---	1
A	WO 01 18090 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 15 March 2001 (2001-03-15) claims 1-13 ---	1
A	DE 198 57 661 A (AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) claims 1-4 ---	1
A	DE 197 48 814 A (HOECHST AG) 6 May 1999 (1999-05-06) claims 1-16 ---	1
A	DE 38 16 560 A (VEB KOMBINAT ROBOTRON) 5 January 1989 (1989-01-05) page 5, line 6 - line 18; claims 1-15 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/IB 02/01880	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0192369	A	06-12-2001	WO 0192369 A1		06-12-2001
DE 3737948	A	09-06-1988	DD 254389 A1 DE 3737948 A1 HU 45736 A2 PL 269207 A1		24-02-1988 09-06-1988 29-08-1988 22-12-1988
US 4576688	A	18-03-1986	NONE		
WO 9531831	A	23-11-1995	DE 69506215 D1 DE 69506215 T2 EP 0714557 A1 WO 9531831 A1 JP 9500929 T US 5670212 A		07-01-1999 10-06-1999 05-06-1996 23-11-1995 28-01-1997 23-09-1997
WO 9532526	A	30-11-1995	DE 69507437 D1 DE 69507437 T2 EP 0714556 A1 WO 9532526 A1 JP 9501022 T		04-03-1999 08-07-1999 05-06-1996 30-11-1995 28-01-1997
WO 0118090	A	15-03-2001	WO 0118090 A1		15-03-2001
DE 19857661	A	21-06-2000	DE 19857661 A1 AU 1553900 A CN 1330671 T WO 0035987 A1 EP 1159327 A1		21-06-2000 03-07-2000 09-01-2002 22-06-2000 05-12-2001
DE 19748814	A	06-05-1999	DE 19748814 A1 CA 2308573 A1 CN 1280607 T WO 9924526 A1 EP 1029019 A1 JP 2001522926 T US 2002064680 A1		06-05-1999 20-05-1999 17-01-2001 20-05-1999 23-08-2000 20-11-2001 30-05-2002
DE 3816560	A	05-01-1989	DD 260933 A1 DD 261005 A1 DE 3816560 A1 HU 47312 A2		12-10-1988 12-10-1988 05-01-1989 28-02-1989

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(74)代理人 100121083

弁理士 青木 宏義

(72)発明者 ドゥイネヴェルド パウルス シー

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 デ コク - ヴァン プレーメン マルガレサ エム

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 リップス プリスシラ エイ エム

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 デ コニング ヨケム ピー エム

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ロエランドセ コーネリス ディー

オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフエン プロフ ホルストラーン 6

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

4J032 CA01 CA07 CB01 CB04 CB12 CE20 CG06

专利名称(译)	聚合物，其制备方法和电子器件		
公开(公告)号	JP2004520477A	公开(公告)日	2004-07-08
申请号	JP2003500149	申请日	2002-05-27
[标]申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司的Vie		
[标]发明人	ドウイネヴェルドパウルスシー デコクヴァンプレーメンマルガレサエム リップスプリスシラエイエム デコニングヨケムピーエム ロエランドセコーネリスディー		
发明人	ドウイネヴェルド パウルス シー デコク-ヴァン プレーメン マルガレサ エム リップス プリスシラ エイ エム デコニング ヨケム ピー エム ロエランドセ コーネリス ディー		
IPC分类号	H01L51/50 C08F8/26 C08G61/02 C08G61/10 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/02 C08F8/26 C08G2261/312 H01L51/0004 H01L51/0038 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/10 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/CA01 4J032/CA07 4J032/CB01 4J032/CB04 4J032/CB12 4J032/CE20 4J032/CG06		
代理人(译)	宫崎明彦		
优先权	2001202029 2001-05-29 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含式I结构单元的聚合物的数均分子量小于300.10 g/mol且重均分子量小于500.10 g/mol。优选的实例是聚亚苯基-亚乙烯基。该聚合物的组合物可以通过喷墨印刷良好地沉积在基材上。这可以用于制造电致发光器件，特别是多色电致发光器件

