

(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2004-500463

(P2004-500463A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

680

B

B

D

テーマコード (参考)

3K007

4J032

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願2001-562601 (P2001-562601)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月26日 (2001.2.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年8月26日 (2002.8.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2001/000809
 (87) 国際公開番号 W02001/062822
 (87) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)
 (31) 優先権主張番号 0004544.3
 (32) 優先日 平成12年2月25日 (2000.2.25)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (31) 優先権主張番号 PCT/GB00/009
 (32) 優先日 平成12年3月13日 (2000.3.13)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (31) 優先権主張番号 60/200,209
 (32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

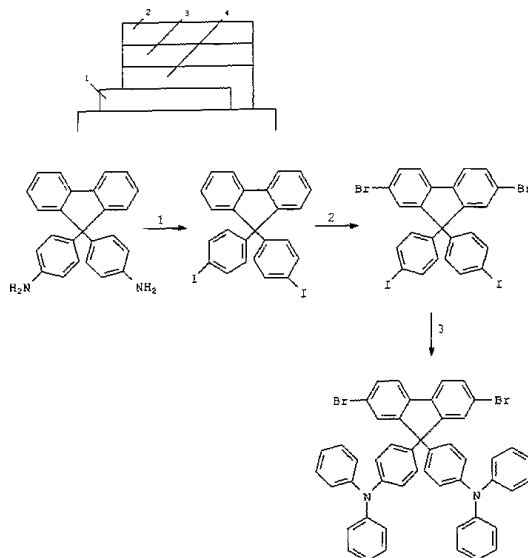
(71) 出願人 500097223
 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
 ー リミテッド
 イギリス国、ケンブリッジ シービー 3
 Oティーエックス マディングリー ロー
 ド マディングリー ライズ グリーンウ
 イッチ ハウス
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスポリマー、その調製方法、および使用方法

(57) 【要約】

負電荷キャリアを輸送するための、かつ第1のバンドギャップを有する共役した主鎖、および正電荷キャリアを輸送するための、かつ第2のバンドギャップを有する、主鎖から分岐した少なくとも1つのサイドユニットを含む有機ポリマーであって、この有機ポリマーの構造は、第1と第2のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている有機ポリマー。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負電荷キャリアを輸送するための、かつ第 1 のバンドギャップを有する共役した主鎖、および

正電荷キャリアを輸送するための、かつ第 2 のバンドギャップを有する、主鎖から分枝した少なくとも 1 つのサイドユニット

を含む有機ポリマーであって、

前記有機ポリマーの構造は、第 1 と第 2 のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている有機ポリマー。

【請求項 2】

前記共役した主鎖が置換されたまたは非置換のフルオレンまたはフェニレンを含む請求項 1 記載の有機ポリマー。

【請求項 3】

前記共役した主鎖が炭素または窒素架橋基を含む請求項 2 記載の有機ポリマー。

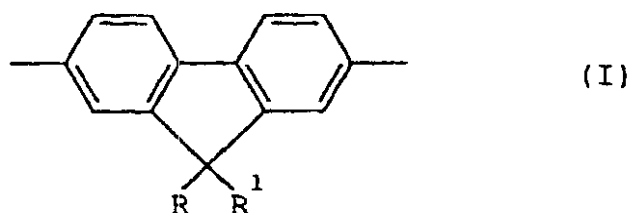
【請求項 4】

前記少なくとも 1 つのサイドユニットが置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 5】

下記一般式 I を含む繰返し単位を有する請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー：

【化 1】

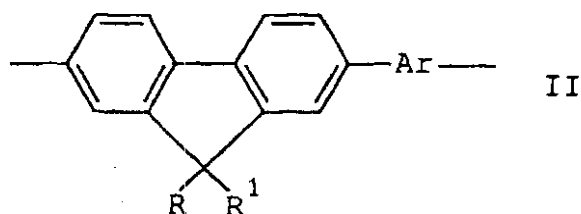


(ここで、R および R¹ のうち一方または両方は前記少なくとも 1 つのサイドユニットを含み、また R および R¹ は同じかまたは異なる)。

【請求項 6】

前記繰返し単位が下記一般式 II を含む請求項 5 記載の有機ポリマー：

【化 2】



(ここで、Ar は置換されたまたは非置換の芳香族または複素芳香族基である)。

【請求項 7】

Ar がジオクチルフルオレンを含む請求項 6 記載の有機ポリマー。

【請求項 8】

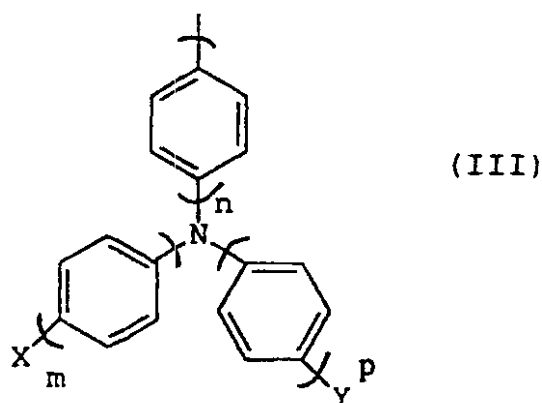
R および R¹ のうち一方または両方が置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む請求項 2 ないし 7 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

【請求項 9】

前記置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットは、下記一般式 III を含む

請求項 8 記載の有機ポリマー：

【化 3】



10

(ここで、XおよびYは置換基であり、同じかまたは異なり、また $1 \leq n \leq 6$ 、 $1 \leq m \leq 6$ 、および $1 \leq p \leq 6$ である)。

【請求項 10】

前記サイドユニットが前記主鎖に C1 ~ C10 アルキル基を介して結合している請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

20

【請求項 11】

前記置換トリアリールアミンユニットが架橋基に直接結合している請求項 8 または 9 記載の有機ポリマー。

【請求項 12】

R および R' が同じである請求項 5 ないし 11 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

【請求項 13】

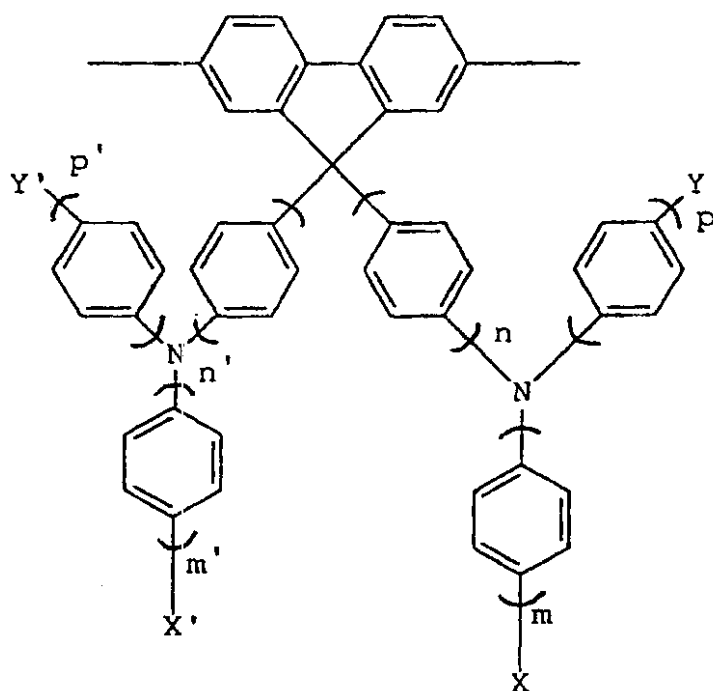
R および R' がいずれも置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む請求項 5 ないし 12 のいずれか 1 項記載の有機ポリマー。

【請求項 14】

下記一般式 IV を含む繰返し単位を有する請求項 13 記載の有機ポリマー：

30

【化 4】



IV

10

20

(ここで、X、Y、n、mおよびpは、請求項9において規定されるとおりであり、X'およびY'は置換基であり、かつそれらは同じかまたは異なり、また、 $1 \leq n' \leq 6$ 、 $1 \leq m' \leq 6$ 、および $1 \leq p' \leq 6$ である)。

【請求項15】

1またはそれ以上のX、X'、YまたはY'は独立して、水素、アルキル基、ハライド基、シアノ基、トリフルオロメチル基、または置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットである請求項14記載の有機ポリマー。

【請求項16】

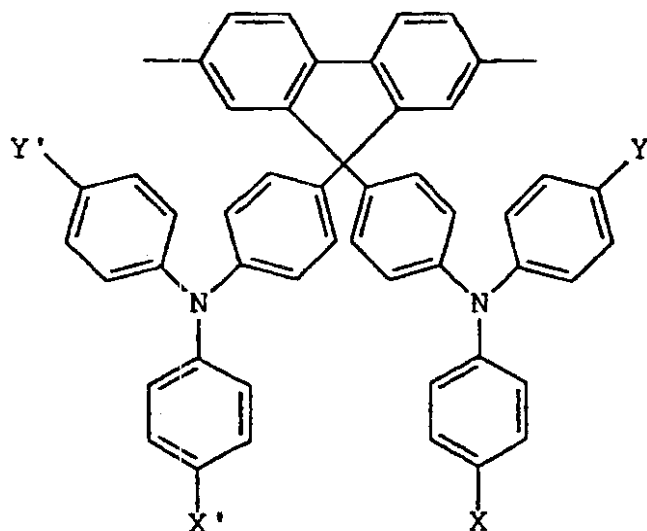
XおよびYが同じであり、かつそれぞれが水素またはアルキル基であり、またX'およびY'が同じであり、かつそれぞれが水素またはアルキル基である請求項13または14記載の有機ポリマー。

30

【請求項17】

下記一般式Vを含む繰返し単位を有する請求項14ないし16のいずれか1項記載の有機ポリマー：

【化 5】



(V)

10

(ここで、X、X'、YおよびY'は、請求項9ないし16のいずれか1項において規定されるとおりである)。

【請求項18】

20

ホモポリマーを含む請求項1ないし17のいずれか1項記載の有機ポリマー。

【請求項19】

光学デバイスにおいて使用するための請求項1ないし18のいずれか1項記載の有機ポリマー。

【請求項20】

前記光学デバイスがエレクトロルミネセンスデバイスを含む請求項19記載の有機ポリマー。

【請求項21】

光学またはエレクトロルミネセンスデバイスにおける請求項19または20において規定される有機ポリマーの使用方法。

30

【請求項22】

正電荷キャリアを注入するための第1の電荷キャリア注入層と、
負電荷キャリアを注入するための第2の電荷キャリア注入層と、
前記電荷キャリア注入層の間に設置され、かつ正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための有機成分、および請求項19または20において規定される有機ポリマーを含む発光層と
を備える光学デバイス。

【請求項23】

前記有機ポリマーおよび前記有機成分が混和されている請求項22記載の光学デバイス。

【請求項24】

前記発光層が有機成分層と1またはそれ以上の有機ポリマー層とを備える請求項22記載の光学デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機ポリマー、および光学デバイスなどにおけるその使用方法、およびそのようなポリマーの調製方法に関する。

【0002】

【従来技術】

発光に有機材料を利用する有機エレクトロルミネセンスデバイスが知られている。例えば

50

、WO 90 / 13148においては、電極間に設置された、少なくとも1つの共役ポリマーを含むポリマーフィルムを含む半導体層を備えるデバイスが記載されている。この場合のポリマーフィルムはポリ(パラフェニレンビニレン)(PPV)フィルムを含み、これは電子と正孔とがそこに注入された時に発光する。正孔および電子を発光層へ輸送できる他のポリマー層を、そのようなデバイスに組み込んでも良い。

【0003】

有機半導体にとって重要な性質は、電子エネルギーレベルのうち真空レベルに関して測定される結合エネルギー、特に「最高被占軌道」(HOMO)レベルと「最低空軌道」(LUMO)レベルである。これらは、光電子放出測定、および特に酸化および還元のための電気化学ポテンシャルの測定により見積もることができる。このようなエネルギーは、界面付近の局所環境や、値が決定される曲線上の点(ピーク)のような多くの要因により影響されることは、当該技術においてよく理解されている。従って、そのような値の使用は、定量的よりもむしろ指示的(indicative)である。

10

【0004】

図1は、発光するための一般的なデバイスの断面を示す。図2は、デバイス全体のエネルギーレベルを示す。アノード1は、透明なインジウム-スズ酸化物(ITO)の層であり、仕事関数は4.8エレクトロンボルトである。カソード2は、LiAl層であり、仕事関数は2.4エレクトロンボルトである。これらの電極の間はPPVの発光層3であり、約2.7エレクトロンボルトのLUMOエネルギーレベル5と、約5.2エレクトロンボルトのHOMOエネルギーレベル6を有する。デバイスに注入された正孔および電子は、PPV層において再結合され、発光する。このデバイスの重要な特徴は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)の正孔輸送層4である。このポリマーは、欧州特許第0686662号において開示されている。これは、約4.8エレクトロンボルトの中間のエネルギーレベルを提供し、ITOから注入される正孔がPPVにおけるHOMOレベルに達するのを補助する。

20

【0005】

エネルギーレベル、仕事関数などとして示される値は、通常、絶対的であるよりもむしろ例証的であることは、ここに言及されるべきである。例えば、ITOの仕事関数は、広く変動し得る。本出願人らはケルビンプローブ測定を行い、4.8エレクトロンボルトが適切な値であることが示唆された。しかしながら、実際の値は、ITO堆積の方法および過程に依存し得ることは良く知られている。

30

【0006】

既知のデバイス構造体は、カソード2と発光層3との間に設置された電子輸送層を有していても良い。これは中間のエネルギーレベルを提供し、カソードから注入される電子が、発光層を構成する材料のLUMOレベルに達するのを補助する。電子輸送層は、カソードのLUMOエネルギーレベルと発光層のLUMOエネルギーレベルの間のLUMOエネルギーレベルを有することが好適である。

【0007】

多層デバイスに関する不都合な点は、層を溶液から堆積させる場合には、次の層を堆積させる時に前の層が破壊されることを防ぐことが困難であり、また空隙または増加する層間の境界の間に捕捉される材料に伴って問題が生じ得る。

40

【0008】

Appl. Phys. Lett. 51, 913-915 (1987)は、有機薄膜エレクトロルミネセンスに関するものである。この文献において開示されているデバイスは、芳香族ジアミンの正孔輸送層と、8-ヒドロキシキノレンアルミニウムの発光層とからなる。ITOが正孔注入電極として使用され、マグネシウム-銀合金が電子注入電極として使用されている。

【0009】

Nature, 397, 121-128 (1999)において開示されているように、TPDは正孔輸送層として使用される。しかしながらこの分子材料は、デバイスにおいて

50

小分子層を使用することに関連する不都合がある。同様に、この文献は P B D は電子輸送層として知られていることを開示している。さらにこれは、エレクトロルミネセンスデバイスにおいて小分子層を使用することに関連する、ポリマー層と比較して不都合なデバイス特性を有する。

【 0 0 1 0 】

一般に発光デバイスにおけるポリマーの使用、および特に電荷輸送材料としての使用は、非常に魅力的である。ポリマーは、優れたデバイス特性を示す。これらのデバイス特性は、良好な効率、加工性、およびデバイス寿命を含む。

【 0 0 1 1 】

ポリ(アリアルアミン)は、発光ダイオードにおける有用な電荷輸送層として、米国特許第 5, 7 2 8, 8 0 1 号において開示されている。この文献はさらに、トリアリアルアミンは対応するラジカルカチオンに容易に酸化されるので、電荷輸送材料、特に正電荷輸送材料として使用されることを開示している。これらのポリマーをフィルム状で使用する

10

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

上述した観点において、発光デバイスの構造を単純化し、従って製造プロセスを単純化し、生産コストを減少させる必要性が未だ残されている。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明は、正電荷キャリアを注入するための第 1 の電荷キャリア注入層と、負電荷キャリアを注入するための第 2 の電荷キャリア注入層と、電荷キャリア層と注入層との間に設置され、かつ正電荷キャリアを第 1 の電荷キャリア注入層から受容するための第 1 の成分と、負電荷キャリアを第 2 の電荷キャリア注入層から受容するための第 2 の成分と、第 1 および第 2 の成分から電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための第 3 の有機発光成分との混合物を含む発光層とを備えるエレクトロルミネセンスデバイスを提供する。

20

【 0 0 1 4 】

この発光層の 2 またはそれ以上の成分は、単一分子の機能的な化学ユニットまたは部分として提供され得る。この層のいかなるさらなる成分も、物理的に前記単一分子と混合され得る 1 またはそれ以上のさらなる分子によって提供され得る。単一分子が 2 以上の成分を提供する場合、これらの成分はコポリマー(例えば、主鎖、側鎖、ブロック、またはランダム形態において)として結合され得る。1 またはそれ以上のこの成分は、他の 1 またはそれ以上の成分のポリマー鎖の分岐基として提供され得る。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の第 1 の態様によれば、負電荷キャリアを輸送するための、かつ第 1 のバンドギャップを有する共役した主鎖; および正電荷キャリアを輸送するための、かつ第 2 のバンドギャップを有する、主鎖から分岐した少なくとも 1 つのサイドユニット (s i d e u n i t) を含む有機ポリマー(ここで、この有機ポリマーの構造は、第 1 と第 2 のバンドギャップがポリマー内で互いに異なるように選択されている) が提供される。

40

【 0 0 1 6 】

本発明により提供される有機ポリマーは、発光デバイスにおいて必要とされる層とポリマー成分の総数を減少させることにより、従来技術の問題を解決する。2 つの別々のポリマー(1 つは負電荷輸送材料として作用し、2 つ目は正電荷輸送材料として作用する)を必要とする代わりに、本発明のポリマーは両方として作用する能力を有する。これは、発光デバイスにおいて必要とされる層の数を減少させる。異なる機能を有する複数の異なる層の成分がブレンドされる場合、これはブレンドにおいて必要とされる成分の数を減少させる。

【 0 0 1 7 】

本発明の好ましい一態様において、共役した主鎖は、置換されたまたは非置換のフルオレ

50

ンまたはフェニレン基を含む。

【0018】

本発明のさらなる態様において、共役した主鎖は、炭素または窒素架橋基を含む。共役した主鎖が置換されたまたは非置換のフルオレン基を含む場合、好ましくはサイドユニットは共役した主鎖に、フルオレン基のC9である炭素架橋基を介して結合している。

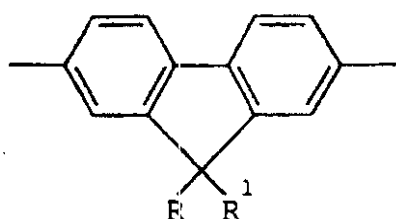
【0019】

本発明による好ましいサイドユニットは、置換されたまたは非置換のトリアリールアミン基を含むサイドユニットである。上述したように、トリアリールアミンの低い酸化ポテンシャルは、それを正電荷輸送材料として特に好適にする。

【0020】

本発明の好ましい態様において、有機ポリマーは下記一般式Iを含む繰返し単位を有する：

【化6】



I

10

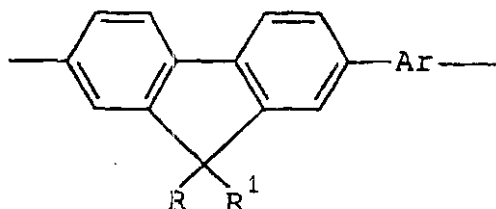
20

(ここで、RおよびR'のうち一方または両方は少なくとも1つのサイドユニットを含み、またRおよびR'は同じかまたは異なる)。

【0021】

本発明の一実施形態において、繰返し単位は下記一般式IIを含む：

【化7】



II

30

(ここで、Arは置換されたまたは非置換の芳香族または複素芳香族基である)。好ましくは、Arは置換されたまたは非置換のフルオレン基を含む。より好ましくは、Arはジオクチルフルオレンを含む。

【0022】

Arを選択できることは、特にエレクトロルミネセントデバイスの設計において重要な特徴である。Arの構造は選択でき、共役した主鎖のLUMOレベルを調節し、カソードから発光材料への電子注入を補助することによって、デバイスの効率を向上させる。

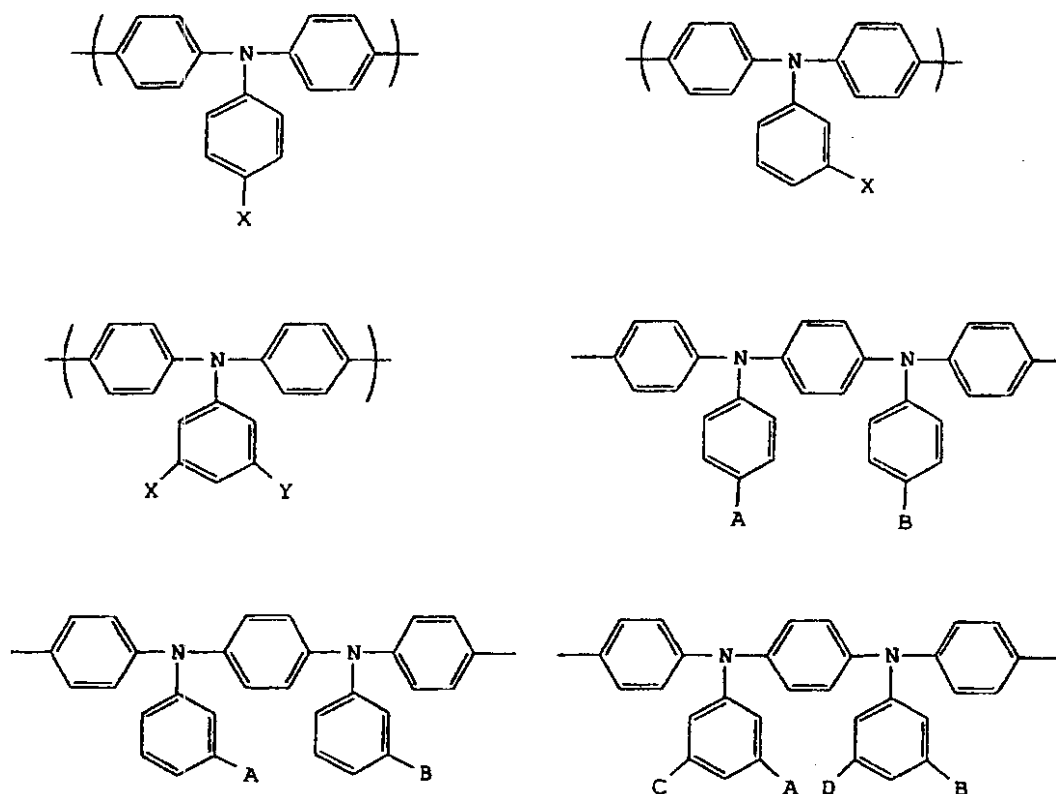
40

【0023】

好適なAr基は、国際特許第WO00/55927号において開示されている繰返し単位を含むことができる。具体的には、好ましいAr基は、下記式の中から選択される繰返し単位を含むことができる。

【0024】

【化8】



10

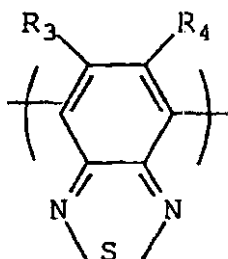
20

X および Y は同じかまたは異なってよく、かつこれらは置換基である。V および V I、A、B、C および D は同じかまたは異なってよく、かつこれらは置換基である。1 またはそれ以上の X、Y、A、B、C および D は、アルキル、アリール、過フルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールおよびアリールアルキル基よりなる群の中から独立して選択されることが好ましい。1 またはそれ以上の X、Y、A、B、C および D は、水素であっても良い。1 またはそれ以上の X、Y、A、B、C および D は独立して、非置換イソブチル基、n - アルキル、n - アルコキシまたはトリフルオロメチル基であることが好ましい。これは、それらは H O M O レベルを選択するのを補助し、および / またはこのポリマーの溶解性を向上させるのに好適であるためである。

30

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



40

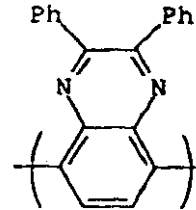
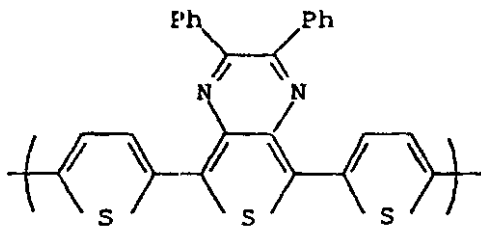
(ここで、R₃ および R₄ は同じであるかまたは異なり、かつこれらはそれぞれ独立して置換基である)。好ましくは、R₃ または R₄ は、水素、アルキル、アリール、過フルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルから選択されることが出来る。これらの基は、上記において X、

50

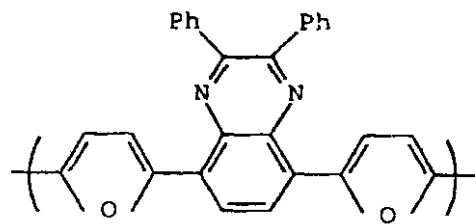
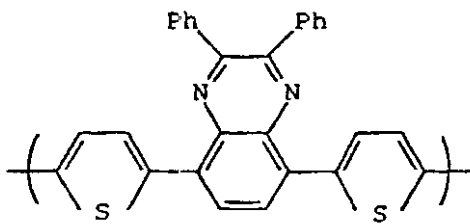
A、B、CおよびDに関して考察したのと同じ理由のために好ましい。好ましくは、実用上の理由のために、 R_3 および R_4 は同じである。より好ましくは、それらは同じであり、かつそれぞれフェニル基である。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 0 】



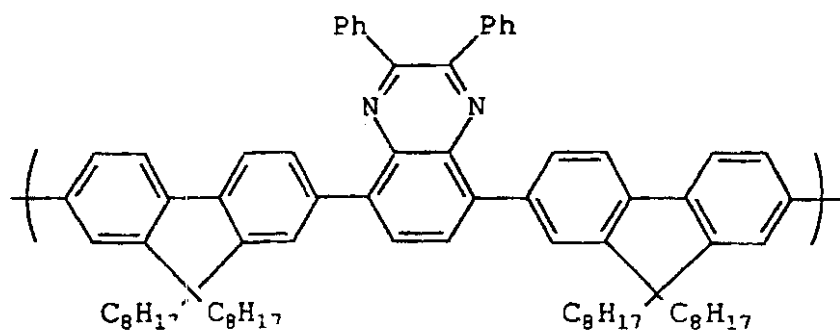
10



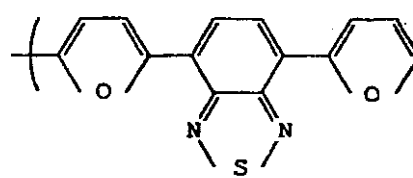
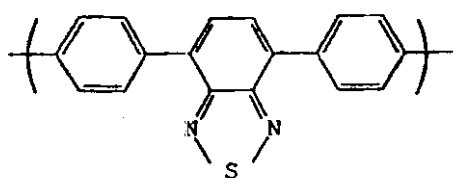
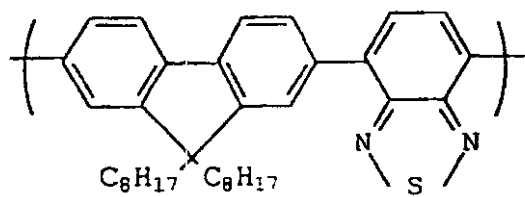
20

【 0 0 2 7 】

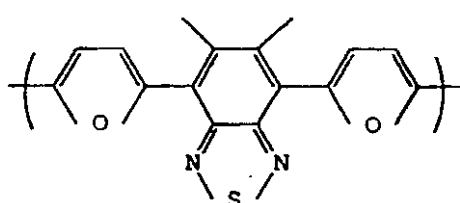
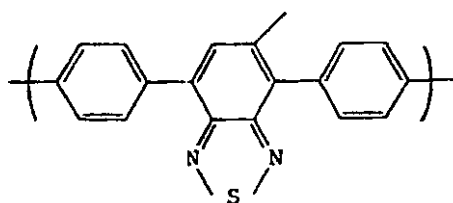
【 化 1 1 】



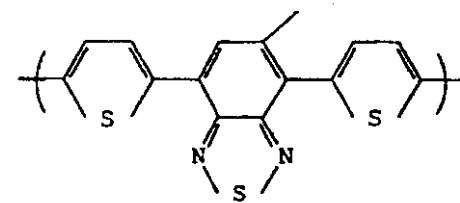
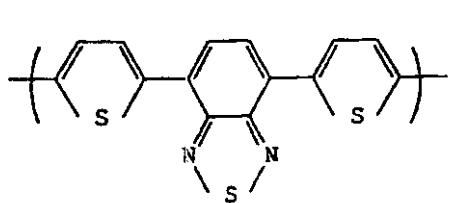
10



20



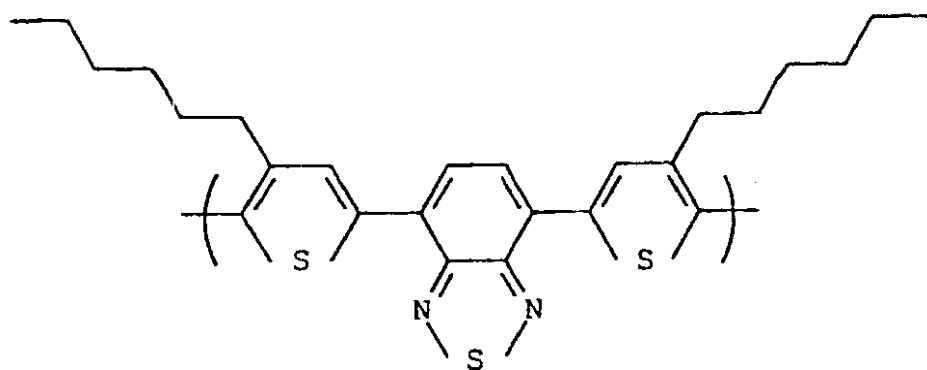
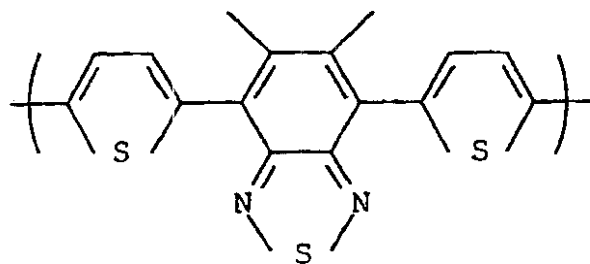
30



40

【 0 0 2 8 】

【 化 1 2 】



10

20

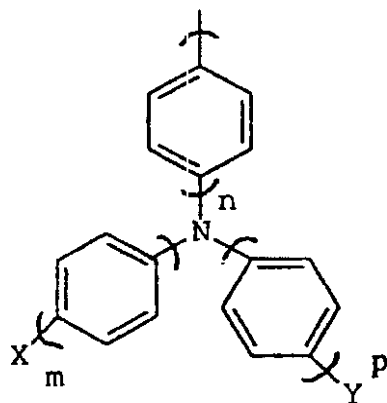
【0029】

本発明の好ましい態様において、RおよびR'の一方または両方は、置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む。

【0030】

好ましくは、置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットは、下記一般式ⅠⅠⅠを含む：

【化13】



III

30

(ここで、XおよびYは、実質的にポリマー全体の機能に影響しない置換基であり、同じかまたは異なる)。本出願人は、n、m、およびpの好ましい範囲は、1 ≤ n ≤ 6、1 ≤ m ≤ 6、および1 ≤ p ≤ 6であることを見出した。

40

【0031】

本発明によるポリマー内のサイドユニットは任意に、スペーサー基を介して主鎖に結合している。特に、スペーサー基はC1～C10アルキル基であり得る。

【0032】

代わりに、サイドユニットは共役した主鎖に、スペーサー基無しで直接結合しても良い。サイドユニットが置換されたまたは非置換のトリアリールアミンユニットを含む場合、トリアリールアミンユニットは共役した主鎖に直接結合することが好ましい。共役した主鎖が炭素または窒素架橋基を含む場合、トリアリールアミンユニットは架橋基に直接結合す

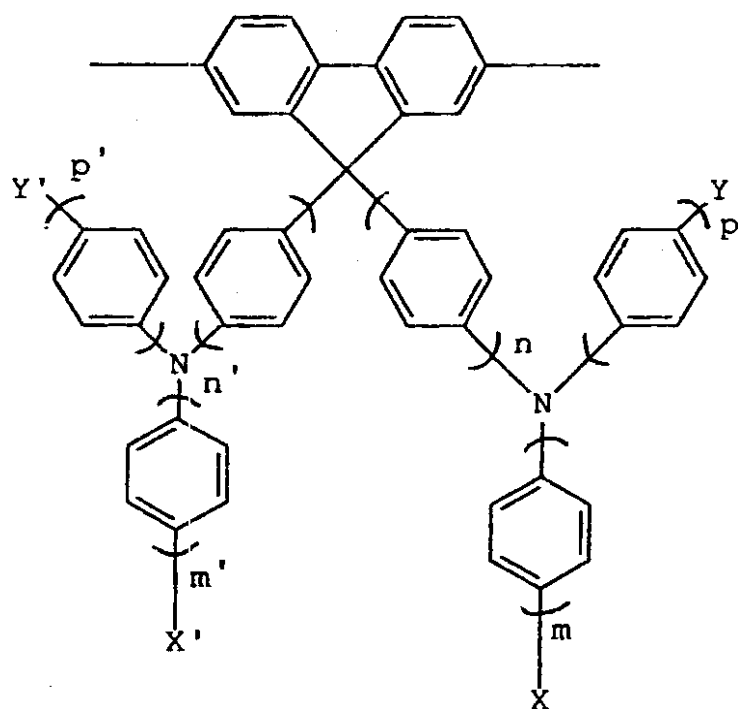
50

ることが好ましい。

【0033】

本発明によるさらなる好ましい態様において、有機ポリマーは下記一般式IVの繰返し単位を有する：

【化14】



IV

(ここで、X、Y、n、mおよびpは、上記に規定されるとおりであり、X'およびY'は置換基であり、同じかまたは異なる)。さらに、本出願人は、n'、m'およびp'の好ましい値は、1 ≤ n' ≤ 6、1 ≤ m' ≤ 6、および1 ≤ p' ≤ 6であることを見出した。

【0034】

X、Y、X'およびY'およびn、n'、m、m'、p、およびp'は、少なくとも1つのサイドユニットのHOMOレベルを変更するのに好都合に選択されることができ、アノードから発光材料への正孔注入を補助する。この目的のために、本出願人は、好ましくは1またはそれ以上のX、X'、YまたはY'は独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハライド基、シアノ基、ヘテロアリアル、アルキルアリアルまたはアリアルアルキル基、特にトリフルオロメチル基、チオアルキル基または置換されたまたは非置換のトリアリアルアミンユニットを含むことを見出した。XおよびYは同じであり、それぞれが水素またはアルキル基であり、X'およびY'は同じであり、それぞれが水素またはアルキル基であることが好ましい。

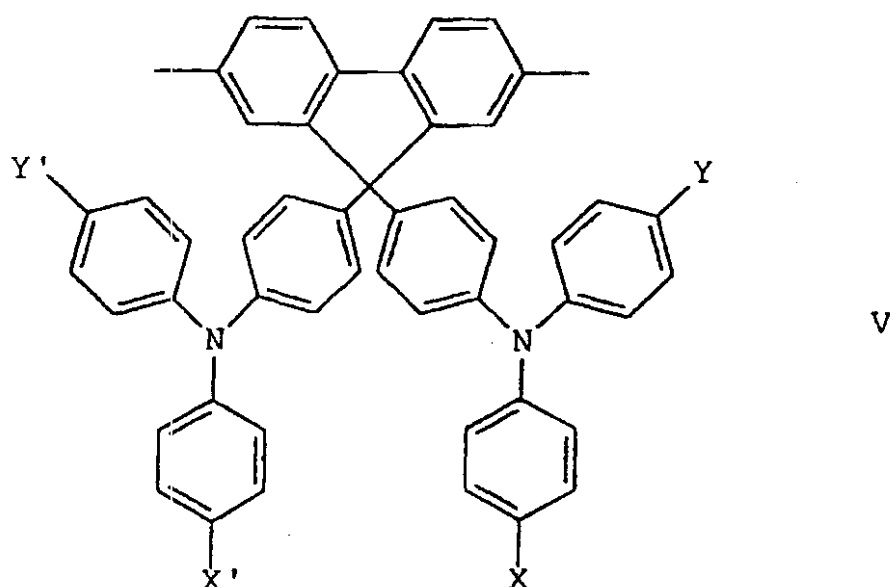
【0035】

本発明のポリマーは、任意に可溶性である。サイドユニットの構造、および特にX、Y、X'およびY'は、例えばポリマーを基板上に堆積させるために、ポリマーに特定の溶媒系における溶解性を与えるように選択することができる。一般的な溶媒は、ポリマーを基板上に堆積させるための通常の有機溶媒を含む。一般的な溶媒は、例えばTHF、トルエン、キシレンおよび有機インクジェットインク調合物などの通常の有機溶媒を含む。

【0036】

上述したX、X'、YおよびY'の好ましい基に限定されること無く、本発明の有機ポリマーは、下記一般式V

【化15】



V

10

の繰返し単位を有する。

【0037】

上記式ⅠⅠⅠ、ⅠⅣおよびⅤにおいて示される置換基X、X'、YおよびY'基の位置は、好ましい位置のみである。置換基は、その置換基がポリマー（すなわち、負電荷キャリアを輸送するための共役した主鎖と、正電荷キャリアを輸送するための、主鎖から分岐した少なくとも1つのサイドユニットとを含むポリマー）全体の機能に実質的に影響しないいかなる好適な位置にも設けられ得ることは理解されるべきである。

20

【0038】

概して、本発明によるポリマーは、分枝および直鎖のポリマー、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、およびより高次数のポリマーを含む。本発明によるホモポリマーは、その発光デバイスにおける使用に関して特に重要であると考えられる。この点において、ホモポリマー（すなわち、1種類のモノマーの重合による調製される）は、1以上の異なる繰返し単位を有すると規定されることができる。

30

【0039】

本発明によるポリマーがコポリマーまたはより高い次数のポリマーである場合、好適なコモノマーは、式ⅠⅠに関して上記で言及したArを含むものを含有する。

【0040】

好ましくは、本発明によるポリマーの重合度は少なくとも3である。

【0041】

本発明の第1の態様において、本発明によるポリマーを含むフィルムまたはコーティングも提供される。

【0042】

本発明によるポリマーは、デバイス内で正電荷および負電荷を受容し、結合させて光を生じさせるために用いることができると考えられる。

40

【0043】

本発明の第2の態様において、発光デバイス、特にエレクトロルミネセンスデバイスのような光学デバイスにおける、本発明による有機ポリマーの使用方法が提供される。他のデバイスは、ホトルミネセンスデバイス、光電変換デバイス、および導波路を含む。他の使用法は、色素組成物、繊維、またはセンサーにおけるポリマーの使用法を含む。一般にこの有機ポリマーは、電荷輸送層においてまたはブレンドされた発光層の一部として、電荷輸送材料として作用できるように設置される。

【0044】

本発明による第3の態様において、正電荷キャリアを注入するための第1の電荷キャリア

50

注入層と、負電荷キャリアを注入するための第2の電荷キャリア注入層と、電荷キャリア注入層の間に設置され、かつ正電荷キャリアおよび負電荷キャリアを受容し、結合させて光を生じさせるための有機成分および本発明による有機ポリマーを含む発光層とを含む光学デバイスがさらに提供される。

【0045】

有機成分および有機ポリマーは、混合物中で共に混和されても良い。この混合物は、均一であるか、または相分離していても良い。

【0046】

従って、本発明は、少なくとも1つの本発明によるポリマーを含むブレンドまたは混合物を含む組成物も提供する。好ましくは、ブレンドは少なくとも2または3つの異なるポリマーを含む。

10

【0047】

代わりに、発光層は有機成分の層と、1またはそれ以上の本発明による有機ポリマーの層とを備えても良い。

【0048】

さらに、上述した一般的なデバイス構造体に正孔輸送層を添加することができ、アノードと発光層との間に一連の中間のエネルギー段階を提供する。正孔輸送層は、アノードのHOMOエネルギーレベルと本発明の有機ポリマーのHOMOエネルギーレベル間のHOMOエネルギーレベルを有することが好適である。

【0049】

20

当業者は、本発明による繰返し単位モノマーの作り方を知っているであろう。

【0050】

本発明の第4の態様によれば、ポリマー、特に本発明によるポリマーの調製のための重合反応において使用するための、下記一般式VI

【化16】

E—繰返し単位—E'

VI

を有する化合物が提供される。光学デバイスにおいて正孔および電子を輸送するためのポリマーの調製のための、上記化合物の使用方法も提供される。この化合物内の繰返し単位は、上記に規定されるとおりである。EおよびE'は同じかまたは異なり、かつそれらは鎖延長を起こすことができる反応性基である。一般に、EおよびE'は同じかまたは異なり、かつそれらは、反応性ハライド官能基および反応性ホウ素誘導体基(reactive boron derivative group)よりなる群の中から選択される。好ましくは、反応性ハライド官能基は、F、Cl、BrおよびIよりなる群の中から選択され、またホウ素誘導体基はボロン酸(boronic acid)基、ボロン酸エステル(boronic ester)基およびボラン基よりなる群の中から選択される。

30

【0051】

本発明によるポリマーを製造するために使用できる多数の異なる重合方法が知られている。

40

【0052】

好ましい調製方法は、国際特許第WO00/53656号において開示されており、その内容は参照としてここに組み込まれる。これは、共役したポリマーを調製するための方法を記載しており、(a)ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基から選択される少なくとも2つの反応性ホウ素誘導体基を有する芳香族モノマーと、少なくとも2つの反応性ハライド官能基を有する芳香族モノマーとの反応混合物；または(b)1つの反応性ハライド官能基と、ボロン酸基、ボロン酸エステル基およびボラン基の中から選択される1つの反応性ホウ素誘導体基とを有する芳香族モノマーとの反応混合物中での重合を含む。ここで、この反応混合物は、触媒量の触媒(例えばパラジウム)と、反応性ホウ素誘導体基を-BX₃アニオンに転化させるのに十分な量の有機塩基とを含む。

50

【0053】

この方法により生成される本発明によるポリマーは、特に好都合である。これは、反応時間が短く、かつ残留する触媒（例えばパラジウム）のレベルが低いからである。

【0054】

他の重合方法は、米国特許第5,777,070号において開示されている。一般に、この方法は「鈴木重合（Suzuki Polymerization）」として知られている。この方法は、ボロン酸、C1～C6ボロン酸エステル、C1～C6ボランおよびそれらの組み合わせより選択される2つの反応性基を有するモノマーを、芳香族ジハライド官能モノマー、または1つの反応性ボロン酸、ボロン酸、ボラン酸（boronic acid）エステルまたはボーリング（boring）基と、1つの反応性ハライド官能基とを有するモノマーと、互いに接触させることを含む。

10

【0055】

さらなる重合方法は、「Macromolecules」, 31, 1099-1103（1998）から知られている。この重合反応は、二臭化物モノマーのニッケル媒介カップリングを含む。この方法は一般に、「山本重合（Yamamoto Polymerization）」として知られている。

【0056】

添付の図面を参照して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0057】

本発明によるポリマーを作るために好適な1つの特定のモノマーは、図3または図4に示される反応機構により合成することができる。図3において、工程1はザンドマイヤー反応、工程2はブロム化反応、また工程3は変形したウルマン反応である。結果として生じるモノマー生成物は、純度約85%であり、良好なNMRスペクトルを示す。図4において、工程1はアニリンとの反応、また工程2はヨードベンゼンとの反応と、それに続くヨウ化物と臭化物とを区別する変形したウルマン反応である。

20

【0058】

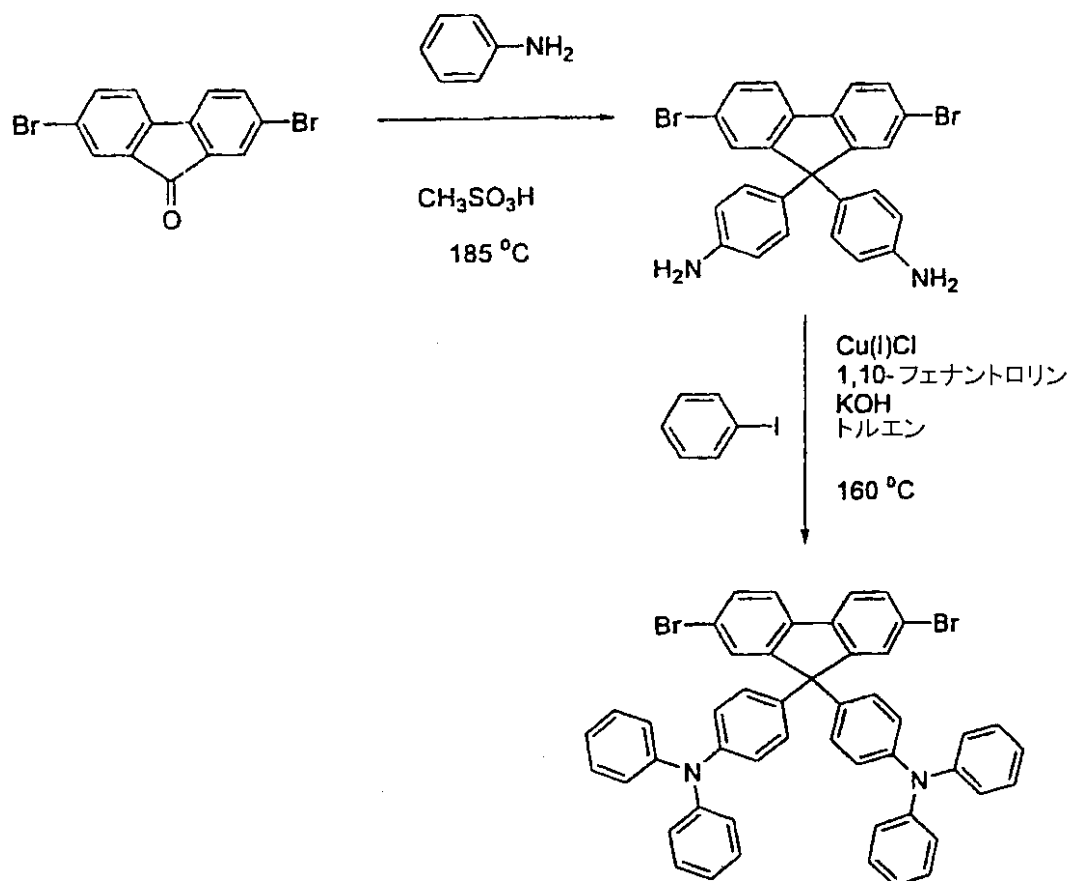
【実施例】

実施例1

diBrPDAF（フェニル化ジアニリンフルオレンジブロマイド）の調製

【化17】

30



10

20

【0059】

メタンスルホン酸 (3.2 mL, 49.3 mmol) をアニリン (15 mL, 164.6 mmol) に滴下した。固形混合物を 180 で 1 時間加熱し、次に室温で一晩冷却した。180 で 30 分間再び加熱し、次に 2,7-ジブロモフルオレノン (5.00 g, 14.79 mmol) を分けて添加した。温度を 185 に上げ、さらに 22 時間加熱し続けた。

30

【0060】

紫色の固体をトルエンおよび 10% 水酸化ナトリウムで pH 14 になるまで処理した。水相を除去し、トルエン層を飽和塩化ナトリウムで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、ろ過し、蒸発させた。

¹H NMR (CDCl₃) 7.53 (2H, d, J 8.0), 7.45 (2H, d, J 1.2), 7.43 (2H, dd, J 1.6, 8.0), 6.92 (4H, d AB, J 8.4), 6.54 (4H, d AB, J 8.4), 3.60 (4H, NH₂); ¹³C NMR (CDCl₃) 154.3, 145.5, 138.1, 134.6, 130.7, 129.5, 129.1, 121.9, 121.6, 115.2, 64.6.

GC-MS (m/z, 相対強度%) 506 (M⁺, 100).

40

フラスコに、1,10-フェナントロリン (0.1983 g, 1.10 mmol)、塩化銅 (I) (0.1091 g, 1.10 mmol)、トルエン 40 mL、ジブロモジアニリフルオレン (5.559 g, 10.98 mmol)、ヨードベンゼン (14.8 mL, 132.7 mmol)、微粉碎した水酸化カリウム (3.090 g, 55.07 mmol)、およびさらに 40 mL のトルエンを仕込んだ。この混合物を 160 で 26 時間加熱した。室温に冷却した後、さらに 0.200 g の 1,10-フェナントロリンおよび 0.110 g の塩化銅 (I) を添加し、160 で 5 時間再び加熱した。反応混合物を室温に冷却し、セライトを通してろ過し、溶媒を除去した。

¹H NMR (CDCl₃) 7.55 (2H, d, J 8.0), 7.52 (2H, t, J 1.6), 7.45 (2H, dd, J 2.0, 8.0), 7.21 (8H, t, J 8.

50

0), 7.06 (8H, d, J 7.6), 6.98 (4H, t, J 7.2), 6.98 (4H, d AB, J 9.2), 6.90 (4H, d AB, J 9.2); ^{13}C NMR (CDCl₃) 153.7, 147.7, 147.0, 138.2, 137.9, 131.0, 129.6, 129.4, 128.9, 124.9, 123.3, 123.0, 122.0, 121.7, 64.9.

【図面の簡単な説明】

【図 1】

発光するための一般的なデバイスの断面を示す図。

【図 2】

図 1 のデバイス全体のエネルギーレベルを示す図。

10

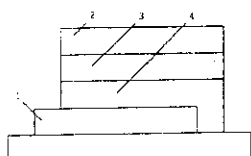
【図 3】

本発明によるポリマーを作るために好適なモノマーを作るための、好適な反応機構を示す図。

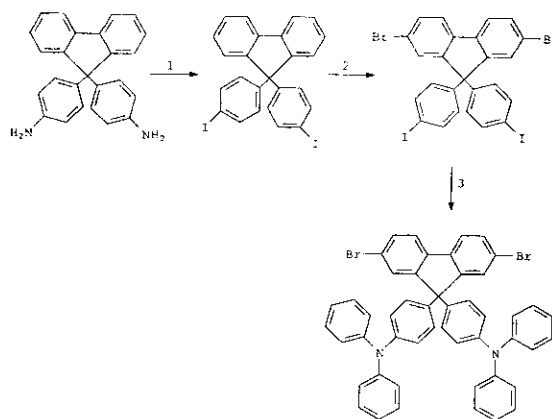
【図 4】

本発明によるポリマーを作るために好適なモノマーを作るための、好適な反応機構を示す図。

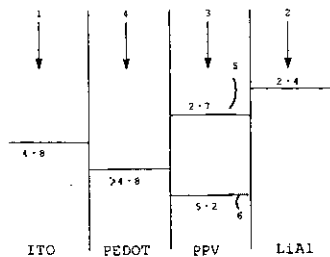
【図 1】



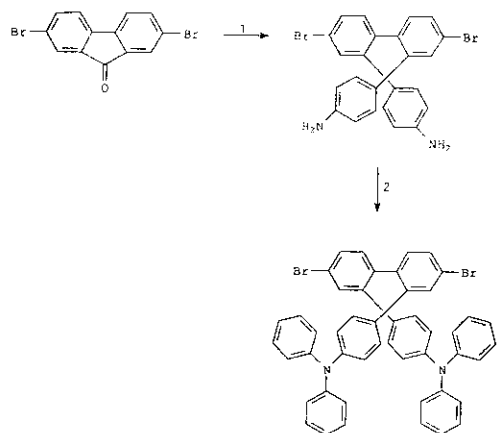
【図 3】



【図 2】



【 図 4 】



【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
30 August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/62822 A1(51) International Patent Classification: **C08G 61/10**,
61/02[GB/GB], Greenwich House, Madingley Rise, Madingley
Road, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0HU (GB).

(21) International Application Number: PCT/GB01/00809

(72) Inventors; and

(22) International Filing Date: 26 February 2001 (26.02.2001)

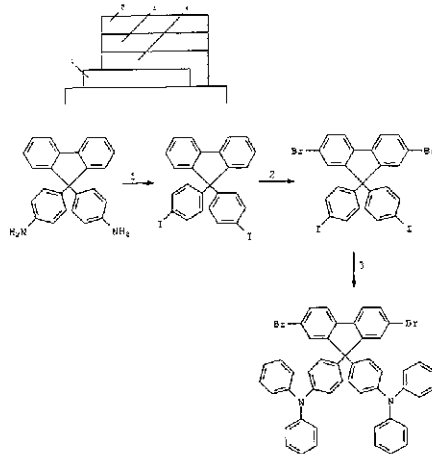
(75) Inventors/Applicants (for US only): **TOWNS, Carl**,
Robert (GB/GB); 193 Silver Street, Crown Cottage,
Moortfischer, Stansted, Essex CM24 8HB (GB); **O'DELL,**
Richard (GB/GB); 53 Beerton Green, Hitchin, Herts SG5
1UL (GB); **GRAND, Valerie** (FR/GB); Cambridge Dis-
play Technology Limited, Greenwich House, Madingley
Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0HU (GB).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0004544.3 25 February 2000 (25.02.2000) GB
PCT/GB00/00911 13 March 2000 (13.03.2000) GB
60/200,209 28 April 2000 (28.04.2000) US(74) Agents: **EVENSON, Jane, Harriet et al.**; Page White &
Farer, 54 Doughty Street, London WC1N 2LS (GB).(71) Applicant (for all designated States except US): **CAM-
BRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED**(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[Continued on next page]

(54) Title: **ELECTRO-LUMINESCENT POLYMERS, THEIR PREPARATION AND USES**

(57) Abstract: An organic polymer comprising a conjugated backbone for transporting negative charge carriers and having a first band gap and at least one side unit pendent from the backbone for transporting positive charge carriers and having a second band gap, wherein the structure of the organic polymer is selected so that the first and second band gaps are distinct from one another in the polymer.

WO 01/62822 A1

WO 01/62822 A1



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Published:
with international search report

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

WO 01/62822

PCT/CB01/00809

- 1 -

ELECTRO-LUMINESCENT POLYMERS, THEIR PREPARATION AND USES.

The present invention relates to an organic polymer and uses thereof such as in an optical device, and to a process for preparing such a polymer.

Organic electroluminescent devices are known which employ an organic material for light emission. For example, WO 90/13148 describes such a device comprising a semi-conductor layer comprising a polymer film which comprises at least one conjugated polymer situated between electrodes. The polymer film in this case comprises a poly(para-phenylene vinylene) (PPV) film which is capable of light emission when electrons and holes are injected therein. Other polymer layers capable of transporting holes or transporting electrons to the emissive layer may be incorporated into such devices.

For organic semiconductors important characteristics are the binding energies, measured with respect to the vacuum level of the electronic energy levels, particularly the "highest occupied molecular orbital" (HOMO) and "lowest unoccupied molecular orbital" (LUMO) levels. These can be estimated from measurements of photoemission and particularly measurements of the electrochemical potentials for oxidation and reduction. It is well understood in the field that such energies are affected by a number of factors, such as the local environment near an interface, and the point on the curve (peak) from which the value is determined. Accordingly, the use of such values is indicative rather than quantitative.

Figure 1 shows a cross section of typical device for emitting light. Figure 2 shows the energy levels across the device. The anode 1 is a layer of transparent indium-tin oxide (ITO) with a work function of 4.8 electron volts. The cathode 2 is a LiAl

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 2 -

layer with a work function of 2.4 electron volts. Between the electrodes is a light emissive layer 3 of PPV, having a LUMO energy level 5 at around 2.7 electron volts and a HOMO energy level 6 at around 5.2 electron volts. Holes and electrons that are injected into the device recombine radiatively in the PPV layer. An important feature of the device is the hole transport layer 4 of polyethylene dioxythiophene (PEDOT). This polymer is disclosed in EP 0686662. This provides an intermediate energy level at about 4.8 electron volts which helps the holes injected from the ITO to reach the HOMO level in the PPV.

It should be noted here that values stated for energy levels, work functions etc. are generally illustrative rather than absolute. For example, the work function of ITO can vary widely. The applicants have carried out Kelvin probe measurements which suggest that 4.8 electron volts is a reasonable value. However, it is well known that the actual value can depend on ITO deposition process and history.

Known device structures also may have an electron transport layer situated between the cathode 2 and the light emissive layer 3. This provides an intermediate energy level which help the electrons injected from the cathode to reach the LUMO level of the material constituting the light emissive layer. Suitably, the electron transporting layer has a LUMO energy level between the LUMO energy levels of the cathode and the light emissive layer.

One disadvantage associated with multiple layered devices is that where the layers are deposited from solution it is difficult to avoid one layer being disrupted when the next is deposited, and problems can arise with voids or material trapped between the increased number of inter-layer boundaries.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 3 -

Appl.Phys.Lett. 51, 913-915 (1987) is concerned with organic thin-film electroluminescence. Devices disclosed in this document consist of a hole-transporting layer of an aromatic diamine and an emissive layer of 2-hydroxyquinoline aluminium. ITO is used as the hole-injecting electrode and a magnesium-silver alloy as the electron-injecting electrode.

As is disclosed in Nature, 397, 121-128 (1999) TPD is used as a hole transport layer. However, this molecular material has the disadvantages associated with using small molecule layers in a device. Similarly, this document discloses that PBD is known as an electron transport layer. Again, this has the disadvantageous device characteristics associated with using small molecule layers as compared with polymer layers in electroluminescent devices.

The use of polymers in general in light emitting devices, and particularly as charge transport materials is very attractive. Polymers show excellent device characteristics. These device characteristics include good efficiency, processability and device lifetime.

Poly(arylamines) are disclosed in US 5,728,601 as useful charge transport layers in light-emitting diodes. This document further discloses that triarylamines are used as charge transport materials, specifically positive charge transport materials, because they are easily oxidised to the corresponding radical cation. The usefulness of the possibility of using these polymers in film form is discussed in this document.

In view of the above, there still remains a need to simplify the structure of light emitting devices, thus, simplifying manufacturing processes and reducing production costs.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 4 -

The present invention provides an electroluminescent device comprising: a first charge carrier injecting layer for injecting positive charge carriers; a second charge carrier injecting layer for injecting negative charge carriers; and a light emissive layer located between the charge carrier and injecting layers and comprising a mixture of: a first component for accepting positive charge carriers from the first charge carrier injecting layer; a second component for accepting negative charge carriers from the second charge carrier injecting layer; and a third organic light emissive component for accepting and combining charge carriers from the first and second components to generate light.

Two or more of the components of the emissive layer may be provided as functional chemical units or moieties of a single molecule. Any further components of the layer may be provided by one or more further molecules physically mixed with the said single molecule. Where a single molecule provides more than one component those components could be combined as a copolymer (e.g. in main chain, side chain, block or random form). One or more of the components could be provided as a pendant group of a polymer chain or another one or more of the components.

According to a first aspect of the present invention there is provided an organic polymer comprising: a conjugated backbone for transporting negative charge carriers and having a first bandgap; and at least one side unit pendent from the backbone for transporting positive charge carriers and having a second bandgap, wherein the structure of the organic polymer is selected so that the first and second bandgaps are distinct from one another in the polymer.

The organic polymer provided by the present invention solves the problems of the prior art by reducing the total number of layers

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 5 -

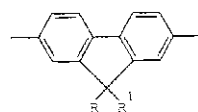
and polymer components required in a light-emitting device. Instead of requiring two separate polymers; one to act as a negative charge transport material and a second to act as a positive charge transport material, the present polymer is capable as acting as both. This reduces the number of layers required in a light-emitting device. In the case where the components of several different layers having different functions are blended, this reduces the number of components needed in the blend.

In one preferred aspect of the present invention, the conjugated backbone comprises a substituted or unsubstituted fluorene or phenylene group.

In a further aspect of the present invention, the conjugated backbone comprises a carbon or nitrogen bridging group. In the case where the conjugated backbone comprises a substituted or unsubstituted fluorene group, the side unit preferably is attached to the conjugated backbone via a carbon bridging group which is C9 of the fluorene group.

A preferred side unit in accordance with the present invention is a side unit comprising a substituted or unsubstituted triarylamine group. As mentioned above, the low oxidation potential of triarylamines makes them particularly suitable as positive charge transport materials.

In a preferred aspect of the present invention, the organic polymer has a repeat unit comprising:



I

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

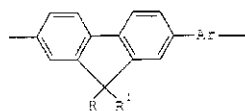
WO 01/62822

PCT/GB91/00809

- 6 -

wherein one or both of R and R' comprise the at least one side unit and R and R' are the same or different.

In one embodiment of the present invention, the repeat unit comprises:



II

wherein Ar is a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic group. Preferably, Ar comprises a substituted or unsubstituted fluorene group. More preferably, Ar comprises dioctyl fluorene.

The ability to select Ar is an important feature, particularly in the design of electroluminescent devices. The structure of Ar may be selected to improve efficiency of a device by modulating the LUMO level of the conjugated backbone to help electron injection from the cathode to the light emissive material.

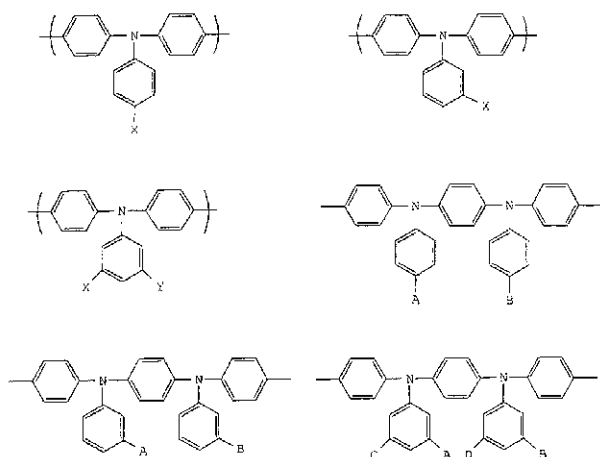
Suitable Ar groups may comprise a repeat unit as disclosed in International patent publication No. WO 00/55927. Specifically, preferred Ar groups may comprise a repeat unit selected from:

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 7 -



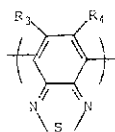
X and Y may be the same or different and are substituent groups. V and VI, A, B, C and D may be the same or different and are substituent groups. It is preferred that one or more of X, Y, A, B, C and D is independently selected from the group consisting of alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl and arylalkyl groups. One or more of X, Y, A, B, C and D also may be hydrogen. It is preferred that one or more of X, Y, A, B, C and D is independently an unsubstituted, isobutyl group, an n-alkyl, an n-alkoxy or a trifluoromethyl group because they are suitable for helping to select the HOMO level and/or for improving solubility of the polymer.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

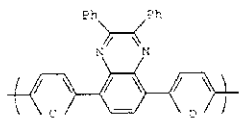
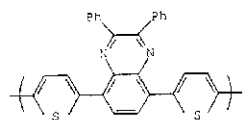
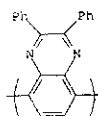
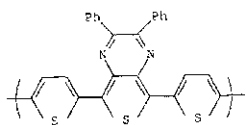
WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 8 -



wherein R_3 and R_4 are the same or different and are each independently a substituent group. Preferably, R_3 or R_4 may be selected from hydrogen, alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl, or arylalkyl. These groups are preferred for the same reasons as discussed in relation to X. A, B, C and D above. Preferably, for practical reasons, R_3 and R_4 are the same. More preferably, they are the same and are each a phenyl group.

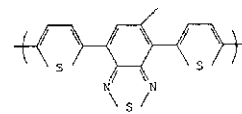
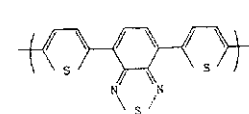
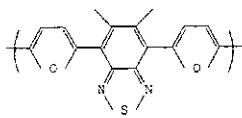
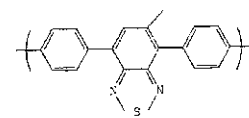
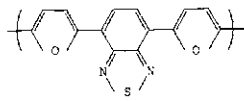
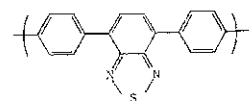
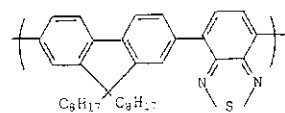
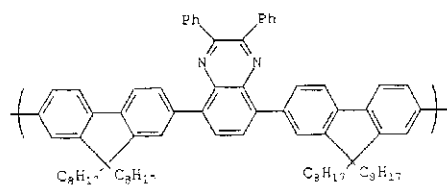


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 9 -

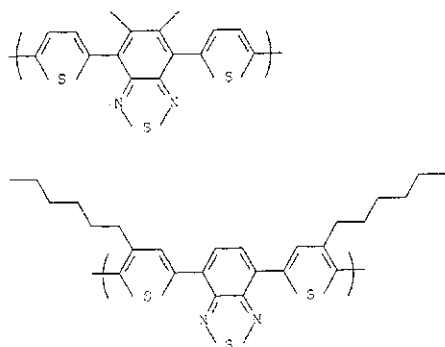


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

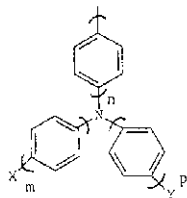
PCT/GB01/00809

- 10 -



In a preferred aspect of the present invention, one or both of R and R' comprises a substituted or unsubstituted triarylamine unit.

Preferably the substituted or unsubstituted triarylamine unit comprises:



III

wherein X and Y are substituents which do not substantially affect the overall function of the polymer and are the same or different. The applicants have found preferable ranges of n, m and p to be $1 \leq n \leq 6$, $1 \leq m \leq 6$ and $1 \leq p \leq 6$.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

- 34 -

Alternatively, the side unit may be attached directly to the conjugated backbone, without the presence of a spacer group. Where the side unit comprises a substituted or unsubstituted triarylamine unit, it is preferred that the triarylamine unit is attached directly to the conjugated backbone. Where the conjugated backbone comprises a carbon or nitrogen bridging group, it is preferred that the triarylamine unit is attached directly to the bridging group.

wherein X, Y, n, m and p are as defined above and X' and Y' are substituents and are the same or different. Again, the applicants have found that preferred values for n', m' and p'

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 12 -

are $1 \leq n' \leq 6$, $1 \leq m' \leq 6$ and $1 \leq p' \leq 6$.

X, Y, X' and Y' and n, n', m, m', p, and p' may be selected advantageously to modify the HOMO level of the at least one side unit so as to help hole injection from the anode to the emissive material. For this purpose, the applicants have found that, preferably, one or more of X, X', Y or Y' independently comprises hydrogen, an alkyl group, an alkoxy group, a halide group, a cyano group, a heteroaryl, alkylaryl or an arylalkyl group, particularly a trifluoromethyl group, a thioalkyl group or a substituted or unsubstituted triarylamine unit. It is particularly preferred that X and Y are the same and are each hydrogen or an alkyl group and X' and Y' are the same and are each hydrogen or an alkyl group.

Optionally, the present polymer is soluble. The structure of the side unit and, in particular X, Y, X' and Y' may be selected to confer on the polymer solubility in a particular solvent system, for example for depositing the polymer on a substrate. Typical solvents include common organic for depositing the polymer on a substrate. Typical solvents include common organic solvents, for example, THF, toluene, xylene and organic ink jet ink formulations.

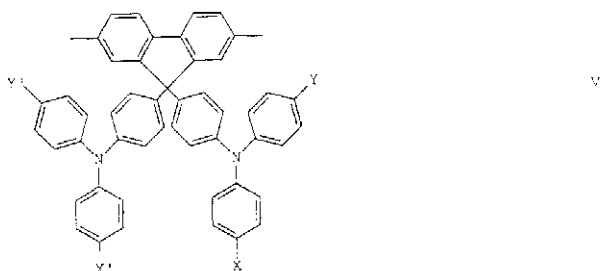
Without being limited to the above preferred groups for X, X', Y and Y', it is preferred that the present organic polymer has a repeat unit comprising:

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 13 -



The positions of the substituent X, X', Y and Y' groups shown in Formulas III, IV and V above are preferred positions only. It should be understood that the substituents may be provided at any suitable position where the substituent does not substantially affect the overall function of the polymer (i.e. that it comprises a conjugated backbone for transporting negative charge carriers and at least one side unit pendent from the backbone for transporting positive charge carriers).

Broadly speaking, polymers according to the present invention include branched and linear polymers, homopolymers, copolymers, terpolymers and higher order polymers. It is envisaged that homopolymers in accordance with the present invention will be of particular interest with regard to their use in light emitting devices. In this regard, it should be noted that a homopolymer (i.e. prepared by polymerisation of a single type of monomer) may be defined to have more than one different repeat unit.

Where the polymer according to the present invention is a copolymer or higher order polymer, suitable comonomers will include those comprising Ar as referred to above in relation to formula II.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 14 -

Preferably, the degree of polymerisation of a polymer according to the present invention is at least 3.

In the first aspect of the present invention, there is provided also a film or coating comprising a polymer according to this invention.

It is envisaged also that a polymer according to the present invention may be used for accepting and combining positive and negative charge carriers in a device to generate light.

In a second aspect of the present invention, there is provided use of an organic polymer according to the present invention in an optical device such as a luminescent device, preferably an electroluminescent device. Other devices include photoluminescent devices, photovoltaic devices and waveguides. Other uses include the use of the polymer in a dye composition, in a fibre or in a sensor. Typically, the organic polymer is positioned so that it is capable of acting as a charge transport material either in a charge transport layer or as part of a blended light emissive layer.

In a third aspect according to the present invention, there is further provided an optical device comprising a first charge carrier injecting layer for injecting positive charge carriers, a second charge carrier injecting layer for injecting negative charge carriers and a light emissive layer located between the charge carrier injecting layers and comprising an organic component for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light and an organic polymer in accordance with the present invention.

The organic component and organic polymer may be blended together in a mixture. The mixture may be homogeneous or phase

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 15 -

separated.

Accordingly, the present invention also provides a composition comprising a blend or mixture comprising at least one polymer according to the present invention. Preferably, the blend comprises at least two or three different polymers.

Alternatively, the light emissive layer may comprise a layer of the organic component and one or more layers of an organic polymer in accordance with the present invention.

Further hole transport layers could be added to the above-described general device structure so as to provide a series of intermediate energy steps between the anode and the emissive layer. Suitably, the hole transporting layer has a HOMO energy level between the HOMO energy levels of the anode and the present organic polymer.

It would be known to a person skilled in the art how to make repeat unit monomers in accordance with the present invention.

According to a fourth aspect of the present invention there is provided a compound having general formula VI:

$$E-\text{repeat unit}-E'$$

VI

for use in a polymerisation reaction for the preparation of a polymer, particularly a polymer according to this invention. Also provided is the use of the above compound for the preparation of a polymer for transporting holes and electrons in an optical device. The repeat unit in this compound is as defined above. E and E' are the same or different and are reactive groups capable of undergoing chain extension. Typically, E and E' are the same or different and are selected

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 16 -

from the group consisting of a reactive halide functional group and a reactive boron derivative group. Preferably, the reactive halide functional group is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I and the boron derivative group is selected from the group consisting of a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group.

Several different polymerisation methods are known which may be used to manufacture polymers in accordance with the present invention.

One suitable method is disclosed in International patent publication No. WO 90/53656, the contents of which are incorporated herein by reference. This describes the process for preparing a conjugated polymer, which comprises polymerising in a reaction mixture (a) an aromatic monomer having at least two reactive boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and an aromatic monomer having at least two reactive halide functional groups; or (b) an aromatic monomer having one reactive halide function group and one reactive boron derivative group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst (e.g. palladium), and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into $-B(OH)_2$ anions.

Polymers according to the present invention which have been produced by this method are particularly advantageous. This is because reaction times are short and residual catalyst (e.g. palladium) levels are low.

Another polymerisation method is disclosed in US 5,772,070. Commonly, this process is known as "Suzuki Polymerisation". The

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 17 -

process involves contacting monomers having two reactive groups selected from boronic acid, C1-C6 boronic acid ester, C1-C6 borane and combinations thereof with aromatic dihalide functional monomers or monomers having one reactive boronic acid, boronic acid, boronic acid ester or boron group and one reactive halide functional group with each other.

A further polymerisation method is known from "Macromolecules", 31, 1099-1103 (1998). The polymerisation reaction involves nickel-mediated coupling of dibromide monomers. This method commonly is known as "Yamamoto Polymerisation".

The present application now will be described in further detail with reference to the accompanying drawings in which:

Figure 1 shows a cross section of a typical device for emitting light.

Figure 2 shows the energy levels across the device of Figure 1.

Figures 3 and 4 show suitable reaction schemes for making a monomer suitable for making a polymer in accordance with the present invention.

One particular monomer suitable for making a polymer in accordance with the present invention can be synthesised in accordance with the reaction scheme shown in Figure 3 or Figure 4. In Figure 3, step 1 is a Sandmeyer reaction, step 2 is a bromination reaction, and step 3 is a modified Ullmann reaction. The resultant monomer product is about 85% pure and shows a good NMR spectrum. In Figure 4, step 1 is a reaction with aniline, and step 2 is a reaction with iodobenzene, followed by the modified Ullmann reaction to discriminate between iodide and bromide.

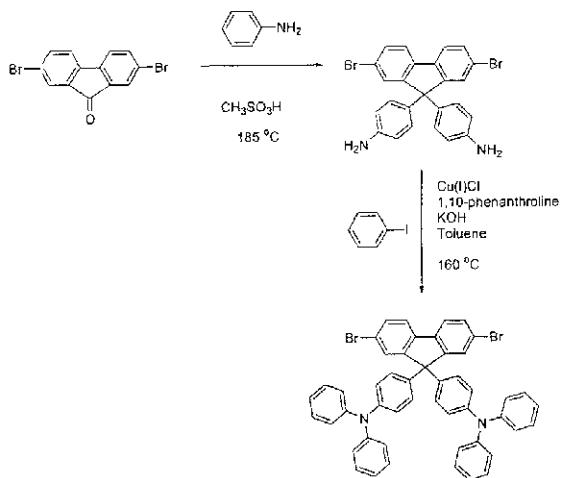
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/06809

- 18 -

Example 1

Preparation of diBrPDAF Phenylated Dianilinefluorene-dibromide

Methanesulfonic acid (3.2 mL, 45.3 mmol) was added dropwise to aniline (15 mL, 164.6 mmol). The solid mixture was heated to 180°C for one hour then cooled to room temperature overnight. Heating was resumed at 180°C for 30 min then 2,7-dibromofluorenone (5.00g, 14.79 mmol) was added portionwise. The temperature was increased to 185°C and heating maintained for a further 22 hours.

The purple solid was treated with toluene and 10% sodium hydroxide until pH 14. The aqueous phase was removed and the toluene layer was washed with saturated sodium chloride, dried

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/CB01/00609

- 19 -

over MgSO_4 , filtered and evaporated.

^1H NMR (CDCl_3): 7.53 (2H, d, J 8.0), 7.45 (2H, d, J 1.2), 7.43 (2H, dd, J 1.6, 8.0), 6.92 (4H, d AB, J 8.4), 6.54 (4H, d AB, J 8.4), 3.60 (4H, NH_2) ; ^{13}C NMR (CDCl_3): 154.3, 145.5, 138.1, 134.6, 130.7, 129.5, 129.1, 121.9, 121.6, 115.2, 64.6.
GC-MS (m/z , relative intensity %): 566 (M^+ , 100).

A flask was charged with 1,10-phenanthroline (0.1983g, 1.10 mmol), copper(I) chloride (0.1091g, 1.10 mmol), 40 mL of toluene, dibromodiphenyl ether (5.559g, 10.98 mmol), iodobenzene (14.8 mL, 132.7 mmol), potassium hydroxide finely powdered (3.090g, 55.07 mmol) and further 40 mL of toluene. The mixture was heated to 160 °C for 26 hours. After cooled down to room temperature a further 0.200g of 1,10-phenanthroline and 0.113g of copper(I) chloride was added and heating was resumed at 160 °C for 5 hours. The reaction mixture was cooled down to room temperature then filtered through celite and the solvent removed.

^1H NMR (CDCl_3): 7.55 (2H, d, J 8.0), 7.52 (2H, t, J 1.6), 7.45 (2H, dd, J 2.6, 8.0), 7.21 (8H, t, J 5.0), 7.06 (8H, d, J 7.6), 6.98 (4H, t, J 7.2), 6.98 (4H, d AB, J 9.2), 6.90 (4H, d AB, J 9.2) ; ^{13}C NMR (CDCl_3): 153.7, 147.7, 147.0, 138.2, 137.9, 131.0, 129.5, 129.4, 128.9, 124.9, 123.3, 123.0, 122.0, 121.7, 64.9.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

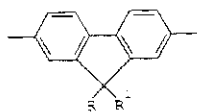
WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 20 -

CLAIMS:

1. An organic polymer comprising:
 - a conjugated backbone for transporting negative charge carriers and having a first band gap; and
 - at least one side unit pendent from the backbone for transporting positive charge carriers and having a second band gap,
 wherein the structure of the organic polymer is selected so that the first and second band gaps are distinct from one another in the polymer.
2. An organic polymer according to claim 1, wherein the conjugated backbone comprises a substituted or unsubstituted fluorene or phenylene.
3. An organic polymer according to claim 2, wherein the conjugated backbone comprises a carbon or nitrogen bridging group.
4. An organic polymer according to any one of claims 1 to 3, wherein the at least one side unit comprises a substituted or unsubstituted triarylamine group.
5. An organic polymer according to any one of claims 2 to 4, which polymer has a repeat unit comprising:



(I)

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

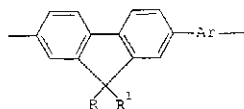
WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 21 -

wherein one or both of R and R¹ comprise the at least one side unit and R and R¹ are the same or different.

6. An organic polymer according to claim 5, wherein the repeat unit comprises



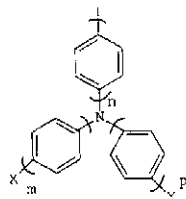
(II)

where Ar is a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic group.

7. An organic polymer according to claim 6, wherein Ar comprises dioctyl fluorene.

8. An organic polymer according to any one of claims 2 to 7, wherein one or both of R and R¹ comprises a substituted or unsubstituted triarylamine unit.

9. An organic polymer according to claim 8, wherein the substituted or unsubstituted triarylamine unit comprises:



(III)

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62812

PCT/GB01/00809

- 22 -

wherein X and Y are substituents and are the same or different and $1 \leq n \leq 6$, $1 \leq m \leq 6$ and $1 \leq p \leq 6$.

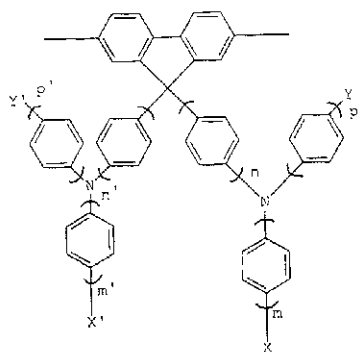
10. An organic polymer according to any one of the preceding claims, wherein the side unit is attached to the backbone via a C1-C10 alkyl group.

11. An organic polymer according to claim 9 or claim 8, wherein the substituted triarylamine unit is attached directly to bridging group.

12. An organic polymer according to any one of claims 5 to 11, wherein R and R' are the same.

13. An organic polymer according to any one of claims 5 to 12, wherein R and R' both comprise a substituted or unsubstituted triarylamine unit.

14. An organic polymer according to claim 13, which polymer has a repeat unit comprising:



IV

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

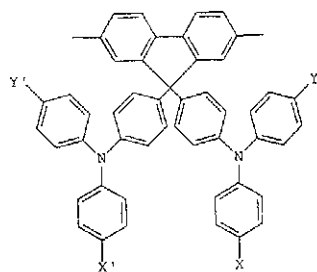
- 23 -

wherein X, Y, n, m and p are as defined in claim 9 and X' and Y' are substituents and are the same or different and $1 \leq n \leq 6$, $1 \leq m \leq 6$, and $1 \leq p \leq 6$.

15. An organic polymer according to claim 14, wherein one or more of X, X', Y or Y' independently comprises hydrogen, an alkyl group, a halide group, a cyano group, a trifluoromethyl group or a substituted or unsubstituted triarylamine unit.

16. An organic polymer according to claim 13 or claim 14, wherein X and Y are the same and are each hydrogen or an alkyl group and X' and Y' are the same and are each hydrogen or an alkyl group.

17. An organic polymer according to any one of claims 14 to 16, which polymer has a repeat unit comprising:



(V)

where X, X', Y and Y' are as defined in any one of claims 9 to 16.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

- 24 -

18. An organic polymer according to any one of the preceding claims comprising a homopolymer.
19. An organic polymer according to any one of the preceding claims for use in an optical device.
20. An organic polymer according to claim 19, wherein the optical device comprises an electroluminescent device.
21. Use of an organic polymer as defined in claim 19 or claim 20 in an optical or electroluminescent device.
22. An optical device comprising:
a first charge carrier injecting layer for injecting positive charge carriers;
a second charge carrier injecting layer for injecting negative charge carriers; and
a light emissive layer located between the charge carrier injecting layers and comprising an organic component for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light and an organic polymer as defined in claim 19 or claim 20.
23. An optical device according to claim 22, wherein the organic polymer and the organic component are blended.
24. An optical device according to claim 22, wherein the light emissive layer comprises an organic component layer and one or more organic polymer layers.

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

1/3

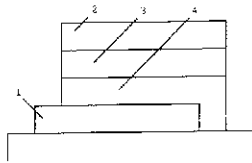


Figure 1

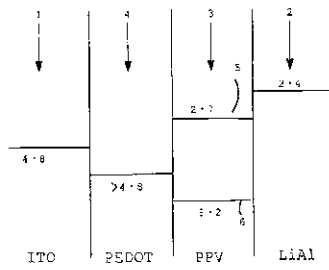


Figure 2

WO 01/62822

PCT/GB01/00809

2/3

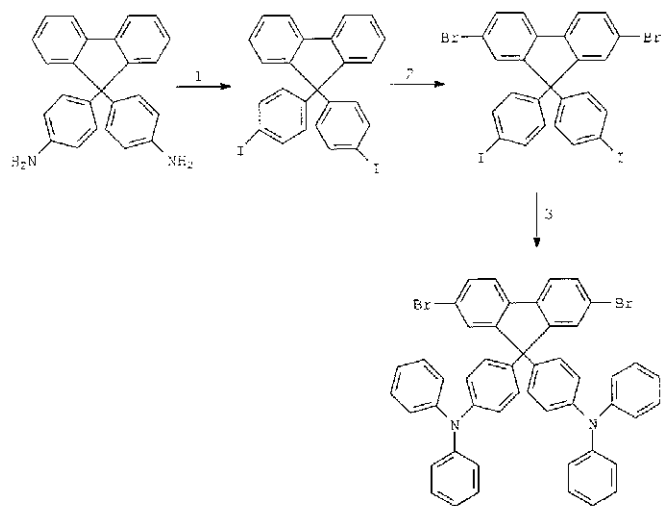


Figure 3

WO 01/62822

PCT/GB01/00899

3/3

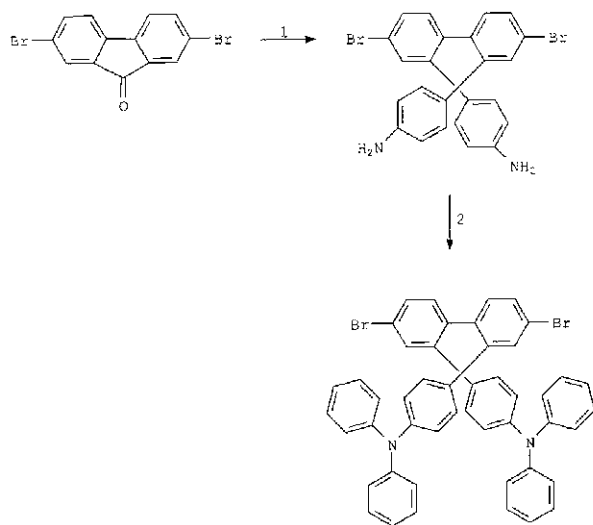


Figure 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/GB 01/00809		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/10 C08G61/02		
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 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) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 05863 A (SRI INTERNAT) 25 January 2001 (2001-01-25) page 8, line 20 - line 10	1-4
P, X	WO 00 55927 A (TOWNS CARL ROBERT ; DELL RICHARD O (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB) 21 September 2000 (2000-09-21) cited in the application page 10, line 18 - line 28	1-7
A	US 5 777 070 A (INBASEKARAN MICHAEL ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) examples 2, 5 claim 22	1-24
--- - / -		
<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.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "L" earlier document but published on or after the international filing date. "L" document which has (how doubts as priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)). "C" 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 in conflict with the disclosure 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. "B" document member of the same patent family.		
Date of the actual completion of the international search 30 May 2001		Date of mailing of the international search report 07/06/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1601 NL - 2200 PH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-7040. Ex. 31-651 00 01. Fax: (+31-70) 340-3006		Authorized officer Paalman, R

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/GB 01/00809

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Details of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages.	Relevant to claim No.
A	US 5 900 327 A (YU GANG ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04) claim 1 figure 1 column 5, line 15 - line 25 -----	1-24
A	EP 0 953 624 A (CANON KK) 3 November 1999 (1999-11-03) claim 15 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 01/00809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0105863 A	25-01-2001	WO 0105577 A	25-01-2001
WO 0055927 A	21-09-2000	AU 2740299 A	11-10-1999
		AU 3177700 A	04-10-2000
		EP 1062703 A	27-12-2000
US 5777070 A	07-07-1998	CN 1276806 T	13-12-2000
		EP 1025142 A	09-08-2000
		WO 9920675 A	29-04-1999
US 5900327 A	04-05-1999	EP 0885461 A	23-12-1998
		JP 2000506916 T	06-06-2000
		WO 9733323 A	12-09-1997
EP 0953624 A	03-11-1999	JP 2000016973 A	18-01-2000

Form PCT/ISA(2002) Patent Family Annex (July 1999)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S G,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 タウンズ、カール・ロバート
イギリス国、シーエム 2 4 ・ 8 エイチビー、エセックス、スタンステッド、マウントフィチェット、クラウン・コテージ、シルバー・ストリート 1 9 3

(72)発明者 オデル、リチャード
イギリス国、エスジー 5 ・ 1 ユーエル、ハーツ、ヒッチン、ベアトン・グリーン 5 3

(72)発明者 グラン、バレリー
イギリス国、シービー 3 ・ 0 エイチジェイ、ケンブリッジ、マディングリー・ロード、マディングリー・ライズ、グリニッジ・ハウス、ケンブリッジ・ディスプレイ・テクノロジー・リミテッド内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 DB03

4J032 BA03 BA08 BA12 BA20 CA00 CA14 CB01 CB03 CG00 CG01

专利名称(译)	电致发光聚合物，其制备方法和使用方法		
公开(公告)号	JP2004500463A	公开(公告)日	2004-01-08
申请号	JP2001562601	申请日	2001-02-26
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示科技有限公司		
[标]发明人	タウンズカールロバート オデルリチャード グランバレリー		
发明人	タウンズ、カール・ロバート オデル、リチャード グラン、バレリー		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 4J032/BA03 4J032/BA08 4J032/BA12 4J032/BA20 4J032/CA00 4J032/CA14 4J032/CB01 4J032/CB03 4J032/CG00 4J032/CG01		
优先权	2000004544 2000-02-25 GB PCT/GB2000/000911 2000-03-13 WO 60/200209 2000-04-28 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机聚合物，包括用于传输负电荷载体的共轭骨架，并具有第一带隙和至少一个从骨架悬垂的侧单元，用于传输正电荷载体并具有第二带隙，其中选择有机聚合物的结构，第一和第二带隙在聚合物中彼此不同。