

Technische Universität München  
Fakultät für Chemie  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

# Vernetzbare Lochtransportpolymere für den Einsatz in organischen Leuchtdioden (OLEDs)

Steffen Jungermann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken, i. R.  
2. Univ.-Prof. Dr. Th. Bach

Die Dissertation wurde am 19.01.2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 03.03.2006 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis März 2006 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themengebiets und seine Unterstützung in allen Belangen.

Ebenso bedanken möchte ich mich bei Frau Dr.-Ing. Heidi Samarian für die freundschaftliche Beziehung und ihre Hilfe bei allen Themen der Arbeits- und insbesondere der sonstigen Welt. Außerdem danke ich ihr für die gründliche Besprechung des Manuskripts in Zeiten des Abgabemarathons.

Bei Prof. Dr. Klaus Meerholz am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln möchte ich mich für die Kooperation auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden bedanken. Die Zeit die ich an seinem Arbeitskreis verbracht habe, hat mir viele neue Einblicke in den physikalischen Teil dieses Themas erlaubt. Besonders die Diskussionen mit David Müller, Nina Riegel und die organisch-chemische Fachkenntnis von Philipp Zacharias gaben der Arbeit wertvolle Impulse.

Der 'OLED-Crew' – Markus Rojahn, Erwin Bacher und Valerie Wiederhirn – möchte ich für die ausgezeichnete Teamarbeit und viele interessante Diskussionen danken. Dmitri Mousko danke ich für die nette Aufnahme in sein Labor und die Erfahrungen, die ich mit russischem musikalischem Kulturgut machen durfte. Desweiteren danke ich meinen Laborkollegen Robert Luxenhofer und Martin Bortenschlager für die immer hervorragende Atmosphäre im Labor; falls schlechte Laune, dann wenigstens kollektiv.

An die am Bistrotisch verbrachten Stunden mit Alexander Adleff (danke außerdem für 'harte Züge an kleinen Leisten'), Thomas Komenda, Melanie Thies, Daniel Schönfelder, Lars Friebe, Robert Luxenhofer, Alexander Wörndle und allen Kurzzeitbesuchern werde ich mich immer erinnern. Weiterhin danke ich allen passionierten Bowling-, Fußball und Volleyballmitspielern und der Kinogruppe der Männerselbsthilfe für eine schöne Zeit mit viel Spaß.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die tolle Stimmung am Lehrstuhl, die gegenseitige Unterstützung und die Durchführung der analytischen Routinemessungen. Das alles hat dazu geführt, dass aus dem Arbeitskreis 'meine Makro' wurde. Besonders hervorheben möchte ich Martin Bortenschlager (Redakteur 'Die Aktuelle'), Robert Luxenhofer, Anton Förtig (Stunden am AFM), die Biofutzis Andreas Junger und Doris Kaufmann, Thomas Komenda, Martin Mayerhofer (GPC auf Zuruf), Benjamin Roßbach (der Kaffeeraumdekorateur), Daniel Schönfelder, Markus Rojahn, Martin Wagner, Sonia Cesana, Rainer Jordan und Vera-Maria Graubner. Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei der Weihnachtskombo für die besinnlich-musikalische Untermalung der Kaffeepausen bedanken. Jörg-Bernd 'Jotta' Bonekamp und Alexander Ruhl haben mich bei meinen Aufenthalten in Köln sehr herzlich aufgenommen und mir die Tiefen und Untiefen des dortigen Nachtlebens nahe gebracht. Dafür vielen Dank. Mein weiterer Dank gilt den bayerischen Augustiner- und Franziskanermönchen, die seit knapp 700 Jahren München mit schmackhaften Genussmitteln versorgen.

Bei Georg Simson, Alexander Raith und Udo Schmidt möchte ich mich für ihre Mitarbeit im Labor im Zuge diverser Praktika bedanken.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit durch ein Promotionsstipendium danke ich der TU München und dem Freistaat Bayern.

Ganz herzlich danke ich meinen Eltern Peter und Helga für ihre andauernde Unterstützung während meiner Ausbildungsphase und meiner Freundin Heike Rausch für alles andere was wichtig ist.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Organische Leuchtdioden (OLEDs) – Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1. Physikalische Grundprinzipien . . . . .	8
2.1.1. Ladungsträgerinjektion . . . . .	9
2.1.2. Ladungsträgertransport . . . . .	12
2.1.3. Rekombination und Emission . . . . .	14
2.1.4. Moderne OLEDs – Multischicht-Aufbau . . . . .	16
2.1.5. Solarzellen und Feldeffekttransistoren . . . . .	17
2.2. Materialien für OLEDs . . . . .	19
2.2.1. Träger- und Elektrodenmaterialien . . . . .	20
2.2.2. Ladungstransport- und Emittermaterialien . . . . .	22
2.2.3. Triplett-Emitter . . . . .	29
2.2.4. Weiße OLEDs . . . . .	31
2.3. Fehler, Defekte, Lebensdauer und Verkapselung . . . . .	34
2.4. Displays . . . . .	36
2.4.1. Aktiv- und Passiv-Matrix-Displays . . . . .	36
2.4.2. Strukturierungsmöglichkeiten . . . . .	38
<b>3. Kovalente Vernetzung von OLED-Materialien</b>	<b>41</b>
3.1. Präpolymerroute oder nachträgliche Vernetzung? . . . . .	41
3.2. Photoinduzierte Vernetzung von Oxetanen . . . . .	44
3.2.1. Photoinitiatoren . . . . .	44
3.2.2. Sensibilisierung und Dotierung . . . . .	46
3.2.3. Oxidative Vernetzung mit NO <sup>⊕</sup> . . . . .	50
3.3. Oxetanfunktionalisierte Lochtransport- und Emittermaterialien . . . . .	52
<b>4. Zielsetzung</b>	<b>55</b>
<b>5. Synthese und Charakterisierung</b>	<b>57</b>
5.1. Retrosynthetische Überlegungen . . . . .	57
5.2. Palladiumkatalysierte aromatische Aminierung . . . . .	59

5.2.1.	Hartwig-Buchwald-Reaktion . . . . .	59
5.2.2.	Untersuchung verschiedener Katalysatorsysteme . . . . .	61
5.3.	Synthese der Lochtransportpolymere durch Polykondensation . . . . .	63
5.4.	AB-Monomer und AB-Polymer . . . . .	66
5.5.	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> - Monomere . . . . .	71
5.5.1.	Oxetanfunktionalisiertes Monomer – OxTPD . . . . .	72
5.5.2.	CC-verknüpftes Monomer – CCOxTPD . . . . .	73
5.5.3.	Oxetanfreies Monomer – NoOxTPD . . . . .	74
5.6.	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> - Polymere . . . . .	76
5.6.1.	Homopolymere . . . . .	76
5.6.2.	Copolymere mit reduziertem Oxetangehalt . . . . .	82
5.7.	Suzuki-Reaktion . . . . .	86
5.8.	Synthese des Liganden „P- <i>i</i> Bu“ . . . . .	88
5.9.	Charakterisierung der Polymere . . . . .	88
5.9.1.	Glasübergangstemperaturen . . . . .	89
5.9.2.	Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	90
5.9.3.	Optische Eigenschaften . . . . .	92
5.10.	Strategien zur Verringerung des Pd-Restgehalts . . . . .	94
<b>6.</b>	<b>Vernetzungseigenschaften der synthetisierten Polymere</b>	<b>98</b>
6.1.	Unlöslichkeit der Schichten . . . . .	98
6.1.1.	Photovernetzung mit I <sup>⊕</sup> . . . . .	99
6.1.2.	Oxidative Vernetzung mit NO <sup>⊕</sup> . . . . .	103
6.2.	Kinetische Untersuchungen – Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie . . . . .	104
6.2.1.	Versuchsaufbau, Experiment und Auswertung . . . . .	105
6.2.2.	Ergebnisse . . . . .	108
6.3.	Photostrukturierung . . . . .	117
6.4.	Zusammenfassung der Vernetzungsergebnisse . . . . .	118
<b>7.</b>	<b>Einsatz in Organischen Leuchtdioden</b>	<b>120</b>
7.1.	Untersuchung der Lochtransporteigenschaften . . . . .	120
7.2.	Einsatz in OLEDs . . . . .	127
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>136</b>
<b>9.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>139</b>
9.1.	Allgemeine Arbeitstechniken . . . . .	139
9.2.	Geräte und Hilfsmittel . . . . .	140
9.3.	Synthese des AB-Polymers . . . . .	141
9.3.1.	Stufe AB.a (1) . . . . .	141
9.3.2.	Stufe AB.b (2) . . . . .	142
9.3.3.	Stufe AB.c (3) . . . . .	143

9.3.4.	Stufe AB.d (4)	144
9.3.5.	Monomer AB (A1)	145
9.3.6.	Polymer Poly-biphenyl-OxTPD(a) (P1a)	146
9.4.	Synthesen der A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -Monomere	147
9.4.1.	Stufe OxTPD.a (5)	147
9.4.2.	Monomer OxTPD (A2)	149
9.4.3.	Monomer CCOxTPD (A3)	150
9.4.4.	Stufe NoOxTPD.a (8)	152
9.4.5.	Stufe NoOxTPD.b (9)	153
9.4.6.	Monomer NoOxTPD (A5)	154
9.5.	Synthesen der Polymere	155
9.5.1.	Polykondensation – AAV1	155
9.5.2.	Polycokondensation – AAV2	156
9.5.3.	Polymer Poly-biphenyl-OxTPD(b) (P1b)	156
9.5.4.	Polymer Poly- <i>p</i> -phenyl-OxTPD (P2)	157
9.5.5.	Polymer Poly- <i>m</i> -phenyl-OxTPD (P3)	158
9.5.6.	Polymer Poly-fluorenyl-OxTPD (P4)	160
9.5.7.	Polymer Poly-biphenyl-CCOxTPD (P5)	161
9.5.8.	Polymer Poly-biphenyl-TPD (P6)	162
9.5.9.	Polymer Poly-biphenyl-NoOxTPD (P7)	163
9.5.10.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> TPD 1:1 (P8)	164
9.5.11.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> TPD 1:3 (P9)	165
9.5.12.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> NoOxTPD 1:1 (P10)	166
9.5.13.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> NoOxTPD 1:3 (P11)	167
9.5.14.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> NoOxTPD 1:5 (P12)	168
9.5.15.	Copolymer Poly-biphenyl-OxTPD <i>co</i> NoOxTPD 1:9 (P13)	170
9.6.	Synthese des Liganden „P- <i>i</i> Bu“	171
9.6.1.	Stufe P- <i>i</i> Bu.a (10)	171
9.6.2.	Stufe P- <i>i</i> Bu.b (11)	172
9.6.3.	Ligand „P- <i>i</i> Bu“ (12)	173
9.7.	Synthesen der GC-Standards	174
9.7.1.	Standard GC.a (13)	174
9.7.2.	Standard GC.b (14)	175
9.8.	Verringerung des Palladiumgehalts	176
9.9.	Waschtests auf Unlöslichkeit der Schichten	177
9.10.	Echtzeit-FT-IR-Untersuchungen	177
9.11.	Photostrukturierungsexperimente	178
9.12.	<i>hole-only devices</i>	178
9.13.	Test-Leuchtdioden	179

## A. Strukturformeln

190

<b>B. Daten und Tabellen</b>	<b>197</b>
<b>C. Veröffentlichungen</b>	<b>203</b>

# Verwendete Abkürzungen

A	Ampere
Å	Ångström
ACN	Acetonitril
allg.	allgemein
a.u.	<i>arbitrary units</i> (beliebige Einheiten)
AFM	<i>atomic force microscopy</i>
AK	Arbeitskreis
Alk	Akyl-
Alq3	Tris(8-oxychinolato)aluminium
AM	Aktiv-Matrix
ar	Aromat
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (IR)
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BPhen	Diphenylphenanthrolin
Bu	Butyl-
bzw.	beziehungsweise
C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub> -Fulleren
ca.	circa
CCT	<i>correlated colour temperature</i>
Cd	Candela
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CRI	<i>colour-rendering index</i>
CRT	<i>cathode ray tube</i>
CuPc	Kupferphthalocyanin
d	Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
dba	Dibenzylidenaceton
dd	doppeltes Dublett (NMR)
dest.	destilliert
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	Diphenylphosphinoferrocen



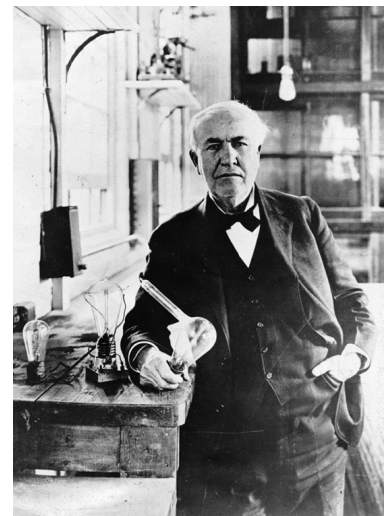
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
d. Th.	der Theorie
E	elektrisches Feld
$E_F$	Fermi-Niveau, Austrittsarbeit
$E_{HOMO}$	Potential des HOMO-Niveaus
EL	Elektroluminiszenzschicht / Emitterschicht
$E_{Ox}^1$	erstes Oxidationspotential
eq	Äquivalent
$\eta$	Effizienz
ETL	<i>electron transport layer</i>
eV	Elektronenvolt
Fc/Fc <sup>⊕</sup>	Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium-Kation
Firpic	blauer Tripletttemitter
FOLED	<i>flexible</i> OLED
F <sub>4</sub> -TCNQ	Tetrafluoro-tetracyano-quinodimethan
GC-MS	mit Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
h $\nu$	Lichtquantenenergie
HTL	<i>hole transport layer</i>
I <sup>⊕</sup>	Photoinitiator I <sup>⊕</sup> auf Diaryliodonium-Basis
IC	<i>internal conversion</i>
ICP-OES	<i>inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy</i>
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
Ir(ppy) <sub>3</sub>	<i>fac</i> -Tris(2-phenylpyridin)iridium – grüner Tripletttemitter
Ir-SC4	grüner Tripletttemitter
ISC	<i>inter system crossing</i>
ITO	<i>indium tin oxide</i>
J	Kopplungskonstante (NMR)
$\lambda_{max,Abs}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{max,Em}$	Emissionsmaximum
L	Leuchtdichte
L	Ligand
LCD	<i>liquid crystal display</i>
LED	<i>light emitting diode</i>
LITI	<i>laser induced thermal imaging</i>
lm	Lumen
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Meter

m	Multipllett (NMR)
mA	Milliampere
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption/ionization – time of flight</i>
mbar	Millibar
MCT	<i>mercury-chromium-telluride</i> (IR)
MDP	molekular dotierte Polymere
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-ethylhexoxy- <i>p</i> -phenylenvinylen)
MHz	Megahertz
$\bar{M}_n$	Zahlenmittel der molaren Masse
<i>m</i> -MTDATA	4,4',4''-Tris[( <i>m</i> -methylphenyl)-phenylamino]triphenylamin
$\bar{M}_w$	Gewichtsmittel der molaren Masse
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<sup>1</sup> H-NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> -Spektroskopie auf den <sup>1</sup> H-Kern bezogen
<sup>13</sup> C-NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> -Spektroskopie auf den <sup>13</sup> C-Kern bezogen
$\alpha$ -NPB	4,4'-bis( <i>N</i> -(1-naphthyl)- <i>N</i> -phenylamino)-biphenyl
NTPD	niedermolekulares TPD
$\bar{\nu}$	Wellenzahl (IR)
$\Omega$	Ohm
OFET	<i>organic field effect transistor</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
-OMe	Methoxy-
OVJP	<i>organic vapour-jet printing</i>
OVPD	<i>organic vapour phase deposition</i>
P	Wahrscheinlichkeit
Pa	Pascal
PANI	Polyanilin
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	Dipalladium(0)-tridibenzylidenaceton
PDI	Polydispersitätsindex
PDP	<i>plasma display panel</i>
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PET	Photoelektronentransfer
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PF	Polyfluoren
PFB	Poly(fluoren)- <i>co</i> -poly(triarylamin)-Emitter
PHOLED	<i>phosphorescent</i> OLED
„P- <i>i</i> Bu“	bicyclisches Aminophosphan (Ligand Hartwig-Buchwald-Kupplung)
PLED	<i>polymer</i> OLED
PM	Passiv-Matrix
$\bar{P}_n$	Polymerisationsgrad
$\bar{P}_n^*$	Polymerisationsgrad des <i>linearen</i> Polykondensats

ppm	<i>parts per million</i>
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
PPP	Poly( <i>p</i> -phenylen)
ps	Picosekunde
PSS	Polystyrolsulfonsäure
PT	Polythiophen
P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	Tri- <i>tert</i> -butylphosphan
PtOEP	Platinoctaethylporphyrin – roter Triplettemitter
RI	Brechungsindex
RGB	Rot-Grün-Blau (Displays)
rpm	<i>revolutions per minute</i>
RT	Raumtemperatur
RT-FT-IR	<i>realtime-fourier transform</i> -Infrarot-Spektroskopie
s	Sekunde
s	Singulett (NMR)
SMOLED	<i>small molecule</i> OLED
sog.	sogenannte(s)
spiro-TAD	Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren
t	Triplet (NMR)
TAZ	Elektronentransporter auf Triazolbasis
TCTA	Tris( <i>N</i> -carbazolyl)triphenylamin
TFT	<i>thin film transistor</i>
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOLED	<i>topemitting</i> OLED
TPD	<i>N,N'</i> -Diphenyl- <i>N,N'</i> -bis( <i>m</i> -tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine
TPD	<i>allgemein</i> : Triarylamindimer
U	Spannung
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV-VIS	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Licht
V	Volt
Vol.-%	Volumenprozent
vs.	versus
VTE	<i>vacuum thermal evaporation</i>
v/v	Volumenverhältnis
W	Watt
WOLED	<i>white</i> OLED
X	Injektionsbarriere

# 1. Einleitung

In der griechischen Mythologie stiehlt Prometheus den Göttern das Feuer, welches Zeus der Menschheit verwehrt, und bringt den Menschen damit Licht und Wärme, damit diese nicht mehr schutzlos der Kälte und der Dunkelheit ausgeliefert sind. Er selbst wurde dafür von Zeus allerdings hart bestraft. Selbst wenn dies nicht die *exakte* Entdeckungsgeschichte des Feuers sein sollte, so zeigt diese Sage doch, welch hohen Stellenwert Wärme und Beleuchtung schon immer im Leben der Menschen hatten. Neben Fackeln und Kerzen zur Erzeugung von Licht wurden frühzeitliche „Lampen“ erfunden: Gefäße und Schalen aus Ton, Stein oder Metall, in denen Pflanzenöle oder tierisches Fett mit Hilfe eines Dochts verbrannt wurden. Erst Ende des 18. Jahrhunderts wurde die Beleuchtung nach der Entdeckung des Petroleums mit der Petroleumlampe komfortabler, bald darauf wurden 1805 die ersten mit Gas betriebenen Lampen zur Straßenbeleuchtung eingesetzt. Ende des 19. Jahrhunderts wurde die Leistung von Gaslampen durch die Erfindung des Glühstrumpfs durch Carl AUER VON WELSBACH dann nochmals stark erhöht. Auch heute existieren in Deutschland noch geschätzte 80 000 Gasstraßenleuchten.



Thomas Alva EDISON mit einer Glühlampe.

Die Revolutionierung der Beleuchtung war zusammen mit der Einführung der Elektrizität möglich, als erstmals Bogenlampen elektrischen Strom in Licht umwandeln konnten. 1854 gelang dem deutschen Uhrmacher Heinrich GÖBEL die Entwicklung der ersten Glühlampe mit verkohlten Bambusfasern als Glühfaden in einer evakuierten Glasglocke. 1879 wurde die Glühlampe dann von Thomas Alva EDISON soweit verbessert, dass sie industriell herstellbar war und zur Beleuchtung verwendet werden konnte (allerdings mit einer Lebensdauer von nur 40 h). Aus dieser Zeit stammt auch das noch heute in Deutschland übliche Edisongewinde im Sockel. Die Einführung der elektrischen Straßenbeleuchtung führte in der Folge zum erstmaligen Aufbau größerer zusammenhängender Stromnetze.

Mit einer Leistungseffizienz von ca.  $15\text{--}20\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  und einer Lebensdauer von lediglich 1000 h (bei einer Betriebstemperatur von 2700 K) stellen Glühlampen allerdings mittlerweile nicht mehr die idealen Leuchtmittel dar.

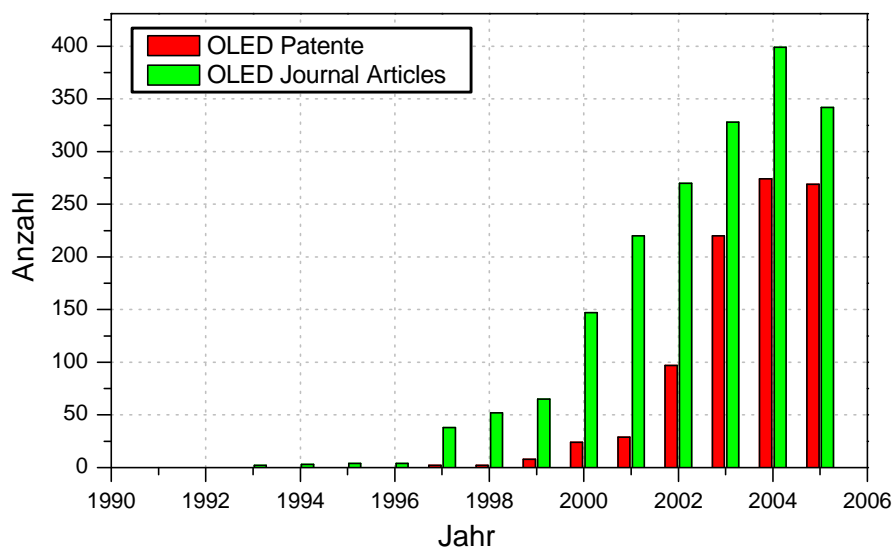
Seit in den 1930er Jahren das Fernsehen eingeführt wurde, diente Licht nicht mehr nur zur Beleuchtung, sondern brachte auch Information und Unterhaltung ins Wohnzimmer. Dies hat in den letzten 30 Jahren in der modernen Kommunikations- und Werbetechnologie eine Fortführung gefunden. Heutzutage leuchtet nahezu alles um uns herum und der Gesetzgeber hat Licht mittlerweile zum umweltrelevanten Faktor gemacht. Spezielle Licht-Richtlinien haben das Ziel, Firmen in ihrer Werbung zu bremsen (Beleuchtung der Zugspitze für eine Schokoladenfirma) und die Auswirkungen ständiger Emissionen auf z.B. den Flug von Zugvögeln zu vermindern. Heute wird in der rasant wachsenden Informationstechnologie von jedem System eine Art von Anzeige erwartet. Diese müssen mit zunehmendem Leistungsumfang der Geräte (Handys als Kalender, Kamera und Spielkonsole...) auch eine größere Leistungsfähigkeit haben. Moderne Fernseher sollen an die Wand gehängt werden können, Laptopbenutzer fordern trotz großer Displays mit hohem Stromverbrauch eine Laufzeit zwischen 6 und 7 h im Akkubetrieb, und Fußballfans möchten das letzte Tor im Stadion natürlich auch in Farbe auf der Anzeigentafel wiederholt sehen.

Diesen Herausforderungen können herkömmliche Techniken wie Kathodenstrahlröhren (CRTs – *cathode ray tubes*), Plasmabildschirme (PDPs – *plasma display panels*) und hintergrundbeleuchtete Flüssigkristalldisplays (LCDs – *liquid crystal displays*) nicht mehr gerecht werden. CRTs und PDPs eignen sich zwar zum Aufbau großer Systeme, benötigen aber überproportional viel Platz und verbrauchen viel Energie. Auf dem Gebiet der Flachbildschirme hat sich momentan die LCD-Technik etabliert, stößt jedoch hinsichtlich Stromverbrauch (infolge dauerhafter Hintergrundbeleuchtung) und hoher Schaltzeiten an ihre Grenzen.

Als Alternative zu diesen Techniken können moderne, auf dem Prinzip der Injektions-elektrolumineszenz beruhende Leuchtdioden (LEDs – *light emitting diodes*) dienen. Die Aussendung von Licht beim Anlegen einer Spannung an ein Material war zuerst nur für anorganische Stoffe bekannt, nachdem H. J. ROUNDS 1907 ein gelbes Leuchten eines Siliziumcarbid-Detektors wahrnahm.<sup>[1]</sup> 1937 wurde das erste Mal die Bezeichnung *Elektrolumineszenz* (genauer *electrophotoluminescence*) für diesen Effekt an Zinksulfid durch G. DESTRIAU verwendet.<sup>[2]</sup> In der Folge wurden anorganische Leuchtdioden stetig verbessert und konnten einen immer größeren Einsatzbereich erschließen. Heute werden LEDs auf der Basis von halbleitendem GaAs oder GaN und verschiedenen Dotierungen dargestellt und erzielen Effizienzen zwischen  $30\text{--}50\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  und hohe Lebensdauern (größer 100 000 h). Sie werden daher bevorzugt zu Beleuchtungszwecken und für Großanzeigen eingesetzt. Für die nächsten 10 Jahre sprechen manche Vorhersagen von erzielbaren Effizienzen bis  $300\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ . Aufgrund der langsamen Schaltzeiten

und der relativ großen Einzelemente eignen sich anorganische LEDs jedoch nicht für den Einsatz in hochauflösenden Computerdisplays.

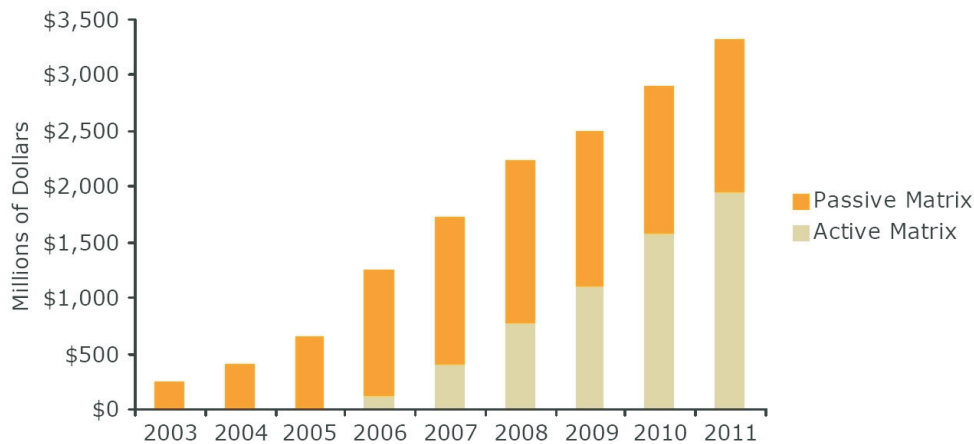
Geringe Schaltzeiten, brillante Farben bei einem niedrigen Stromverbrauch, die Möglichkeit zur Bildung von feinen Strukturen und damit gute Voraussetzungen für dieses Anwendungsfeld zeigen dagegen organische Leuchtdioden (OLEDs – *organic light emitting diodes*), die ebenfalls auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz beruhen. Dieses recht junge Gebiet erfreute sich in den letzten Jahren einer weltweit sehr großen Forschungsaktivität (siehe Abb. 1.1) und steht im Umfeld des im Jahr 2000 verliehenen Nobelpreises für „Elektrisch leitfähige Polymere“.<sup>[3]</sup>



**Abbildung 1.1.:** Anstieg der Zahl der Patente und veröffentlichter Artikel zum Thema „OLED“ der letzten Jahre. Stand: 31.10.2005

Da das Licht von solchen Dioden selbst emittiert wird, ist keine Hintergrundbeleuchtung der Displays nötig, wodurch geringe Bauteiltiefen und hohe Blickwinkel bis  $160^\circ$  möglich werden. Eine Emission von Licht aus organischen Feststoffen wurde 1953 erstmals von A. BERNANOSE *et al.* beobachtet, als die Gruppe eine mit Farbstoffen beschichtete Cellophanfolie in ein starkes elektrisches Feld brachte (zwischen 400 und 2500 V). Sie vermuteten bereits damals richtig, dass die Emission beim Rückfall von elektrisch angeregten Molekülen in den Grundzustand erfolgen müsse.<sup>[4]</sup> Die Aufmerksamkeit der Grundlagenforschung wurde allerdings erst Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts geweckt, als die Gruppen um M. POPE und W. HELFRICH die Elektrolumineszenz von Anthracenkristallen beschrieben.<sup>[5, 6]</sup> Unter Gesichtspunkten

der Anwendung wurde der Durchbruch in der OLED-Forschung Ende der 1980er Jahre erzielt, als C. W. Tang von Eastman-Kodak 1987 eine erste effiziente OLED mit niedriger Einsatzspannung (kleiner 10 V) beschrieb.<sup>[7]</sup> Der grundsätzliche Schichtaufbau (135 nm) der aus einem niedermolekularen Emittiermaterial und einem Ladungstransportmaterial auf Diaminbasis bestehenden OLED ist bis heute gleich geblieben. 1990 demonstrierten Forscher um R. H. FRIEND, dass auch  $\pi$ -konjugierte Polymere Elektrolumineszenz zeigen und zum Aufbau von OLEDs verwendet werden können. Ihre organische Leuchtdiode aus Poly(*p*-phenylenvinyl) (**PPV**) leuchtete in einem intensiven Gelb-Grün.<sup>[8]</sup>



**Abbildung 1.2.:** Umsatzprognose für Aktiv- und Passiv-Matrix-OLED-Displays für die nächsten Jahre. Quelle: iSuppli Corporation 2005.

Heute – 15 Jahre später – ist die Markteinführung einfacher OLEDs bereits erfolgt und eine ganze Reihe von großen und kleinen Firmen ist weltweit auf dem Weg, die ersten großen organischen Displays und organische Beleuchtungsmittel zur Marktreife zu bringen. Eine Studie der Marktforschungsgesellschaft iSuppli Corporation<sup>1</sup> sagt einen starken Anstieg der Umsätze mit OLED-Displays für die nächsten Jahre voraus (siehe Abb. 1.2). Bis zum Jahr 2010 soll die Grenze von 3 Milliarden US-\$ erreicht werden, wobei sich langsam auch erste Fragen stellen, welcher Markt nach den elektronischen Kleingeräten erschlossen werden soll und welches Segment für die Einführung von Aktiv-Matrix-Displays geeignet ist.

Die von verschiedenen Firmen vorgestellten Prototypen und Designstudien sind allerdings schon sehr beeindruckend. Die Firmen Samsung und Seiko-Epson haben in den Jahren 2004/2005 jeweils einen 40 Zoll-Fernseher (730 x 920 mm) mit einer Auf-

---

<sup>1</sup>[www.isuppli.com](http://www.isuppli.com)

## Kapitel 1. Einleitung

---

lösung von 1280 x 800 Pixeln vorgestellt und halten damit den Rekord für die aktuell größten Vollfarb-RGB-OLED-Anzeigen. Das Panel im Samsung-Gerät ist auf kostengünstigem amorphem  $\alpha$ -Silizium aufgebaut und hat eine Dicke von nur 2.5 cm. Solche Bilddiagonalen waren bisher nur mit LCD- bzw. Plasmasystemen zu erreichen.



Prototypen von 40-Zoll-OLED-Fernsehern (730 x 920 mm) von Samsung (*links*) und Seiko-Epson (*Mitte*). Weißes OLED-Array der Firma General Electric zu Beleuchtungszwecken (*rechts*).

Bei kleineren Displays für den Computerbereich zeigte Samsung einen 21"-Flachbildschirm mit der *high-definition*-Auflösung von 1920 x 1080 Pixeln, während Sony einen 13-Zoll-Bildschirm vorstellte, der mit weniger als einem Zentimeter Dicke die Bezeichnung flach wirklich verdient.



13-Zoll-Flachbildschirm von Sony.

Im Bereich der Beleuchtung entwickelten Forscher bei General Electric das bislang größte weiße Dioden-Array mit einer Fläche von 61x61 cm. Die OLEDs erreichen eine Helligkeit von 1200 Lumen und eine Effizienz von  $15 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ . Aktuell bereits kommerzialisierte Produkte sind überwiegend passiv angesteuerte Displays mit kleinen Bilddiagonalen, die dementsprechend im Bereich der Kleinelektronik angesiedelt sind (MP3-Player, Handys, Autoradios. . .). Die Mehrzweck-Displays der Pictiva-Reihe von



Osram Opto Semiconductors mit einer Auflösung von 128 x 64 Pixeln eignen sich z.B. für den Einsatz in Mobiltelefonen. Samsung baut in seine Handys seit einiger Zeit einfache monochrome OLED-Außendisplays ein, AU Optotronics stellte ein 128 x 120-Display vor, das durch einen doppelseitigen Aufbau auf Vorder- und Rückseite verschiedene Inhalte darstellen kann und die Firma One Stop Displays (OSD) liefert kleine Displays mit einer Dicke von nur 1.6 mm.

Auf dem Gebiet der maximalen Lebensdauer haben sich die Forschungsfirmen Cambridge Display Technologies (CDT), Universal Display Corporation (UDC) und Novaled GmbH hervorgetan. CDT konnte Mitte 2005 den Durchbruch bei der Lebensdauer von polymeren OLED-Materialien verkünden: Nach roten und grünen Emittern konnte jetzt auch bei blauen Emittern eine Lebensdauer von mehr als 100 000 h erzielt werden. Systeme, die auf niedermolekularen Verbindungen basieren, sind bezüglich der Effizienz meist besser, erreichen jedoch noch nicht ganz so lange Standzeiten. UDC gibt für die Farben Rot und Grün Werte von 100 000 h bzw. 40 000 h und für einen blauen Emitter 15 000 h an. Alle Farben erreichen damit auf jeden Fall im Labor schon den industriell geforderten Wert einer Lebensdauer von mehr als 10 000 h, was im Normalfall mit einer Betriebszeit von ca. 3 Jahren gleichgesetzt wird. Auch im Bereich der Effizienzen nähern sich hochoptimierte Systeme langsam den anorganischen LEDs an: den Stromeffizienz-Rekord hält im Moment eine grüne Multischicht-OLED der Novaled GmbH mit  $95 \text{ Cd} \cdot \text{A}^{-1}$ . Bei weißen OLEDs zeigte UDC kürzlich ein Bauteil mit  $30 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ . Damit sind diese Dioden bereits vergleichbar mit hochwertigen Halogen-Glühlampen; Natrium-Niederdrucklampen zur Straßenbeleuchtung o.ä. weisen allerdings mit  $180 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  noch weitaus höhere Werte auf.

Trotz dieser vielversprechenden Kennzahlen, die von den Firmen momentan veröffentlicht werden, darf nicht vergessen werden, dass es sich dabei um hochoptimierte Systeme handelt, die unter Laborbedingungen vermessen werden. In der Praxis treten weitere Probleme auf, die die Markteinführung von OLEDs gerade bei großflächigen Displays noch verzögern. Die Lebensdauer insbesondere der blauen Emittermaterialien ist oftmals noch zu niedrig im Vergleich zu anorganischen Systemen und auch die Herstellung von fehlerfreien Displays ist noch nicht vollständig gelöst. Aus all diesen Gründen wendet sich der Forschungsfokus momentan etwas von der Suche nach weiteren neuen Emitterverbindungen ab und hin zur Optimierung der funktionellen Materialien mit Blick auf die Verarbeitungstechnik.

Einen Überblick über aktuelle Neuigkeiten zum Thema OLEDs ist auf der Seite „OLED-Info“ unter [www.oled-info.com](http://www.oled-info.com) gegeben.

## *Kapitel 1. Einleitung*

---

Die in diesem Kapitel erwähnten Daten und Zahlenwerte finden sich auf den Internet-Seiten der jeweiligen Firmen. Folgende Zusammenstellung zeigt die angesprochenen Unternehmen und weitere im OLED-Bereich wichtige Firmen:

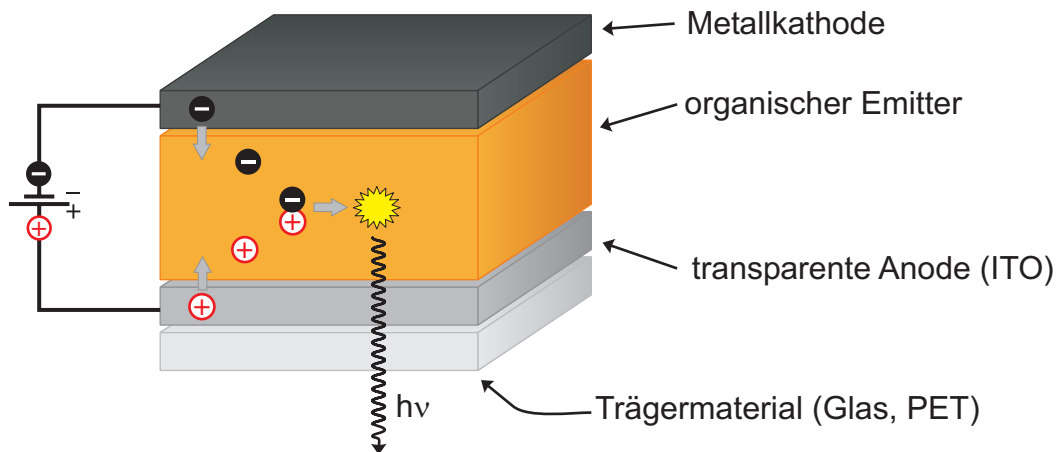
Seiko-Epson <a href="http://www.epson.com">www.epson.com</a>	IBM <a href="http://www.ibm.com">www.ibm.com</a>	UDC <a href="http://www.universaldisplay.com">www.universaldisplay.com</a>
CDT <a href="http://www.cdttld.co.uk">www.cdttld.co.uk</a>	eMagin <a href="http://www.emagin.com">www.emagin.com</a>	Philips <a href="http://www.philips.com">www.philips.com</a>
Novaled <a href="http://www.novaled.de">www.novaled.de</a>	Merck OLED Materials <a href="http://www.merck-oled.de">www.merck-oled.de</a>	Eastman-Kodak <a href="http://www.kodak.com">www.kodak.com</a>
DuPont Displays <a href="http://www.dupont.com">www.dupont.com</a>	Hyundai <a href="http://www.hylcd.com">www.hylcd.com</a>	Osram Opto Semiconductors <a href="http://www.osram-os.com">www.osram-os.com</a>
Luxell <a href="http://www.luxell.com">www.luxell.com</a>	Lite Array <a href="http://www.litearray.com">www.litearray.com</a>	OSD <a href="http://www.onestopdisplays.net">www.onestopdisplays.net</a>
LG Electronics <a href="http://www.lge.com">www.lge.com</a>	RiT-Displays <a href="http://www.ritekdisplay.com.tw">www.ritekdisplay.com.tw</a>	Samsung SDI <a href="http://www.samsungsdi.com">www.samsungsdi.com</a>

## 2. Organische Leuchtdioden (OLEDs) – Grundlagen

### 2.1. Physikalische Grundprinzipien

Bestimmte organische amorphe Halbleiter zeigen beim Anlegen einer elektrischen Spannung eine Emission von Licht. Dieser der Photolumineszenz ähnliche Effekt wird als organische Elektrolumineszenz bezeichnet und ist die physikalische Grundlage von Organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diode* – OLED). Als OLED werden grundsätzlich alle organischen Leuchtdioden abgekürzt, wobei sich im Laufe der Jahre zwei Varianten parallel entwickelt haben (vgl. Kap. 2.2): OLEDs aus niedermolekularen Materialien (auch SMOLED – *small molecule* OLED) und solche, die aus Polymeren aufgebaut sind (auch PLED – *polymer* OLED). Zusätzlich existieren in der Abkürzungsvielfalt noch PHOLEDs (*phosphorescent* OLED – vgl. Kap. 2.2.3), FOLEDs (*flexible* OLED – vgl. Kap. 2.2.1), WOLEDs (*white* OLED – vgl. Kap. 2.2.4) und TOLEDs (*topemitting* OLED – vgl. Kap. 2.4). Prinzipiell bestehen alle OLEDs aus einer oder mehreren sehr dünnen organischen Schichten zwischen zwei Elektroden auf einem Trägermaterial (siehe Abb. 2.1). Trägermaterial und Anode sind optisch transparent, sodass das entstehende Licht die Diode durch die Unterseite verlassen kann. Die gesamte Dicke der organischen Schichten liegt meist im Bereich von nur 100 nm. Für die fertigen Bauteile wird oft auch statt des Begriffs Leuchtdiode die Bezeichnung *device* verwendet.

Beim Anlegen einer Spannung werden an der Anode positive (Defektelektronen, „Löcher“) und an der Kathode negative Ladungsträger (Elektronen) in das organische Material injiziert. Diese Ladungsträger bewegen sich in Richtung der entgegengesetzten Elektrode durch das Material und können, sobald sie sich nahe genug kommen, miteinander zu einem angeregten Zustand rekombinieren. Dieses energetisch hoch liegende Elektron-Loch-Paar wird als Exciton bezeichnet, welches unter Lichtemission in den elektronischen Grundzustand relaxieren kann.<sup>[9,10]</sup> Die Farbe des emittierten Lichts ist vom *bandgap* des Materials, d.h. der Energiedifferenz zwischen HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), abhängig.



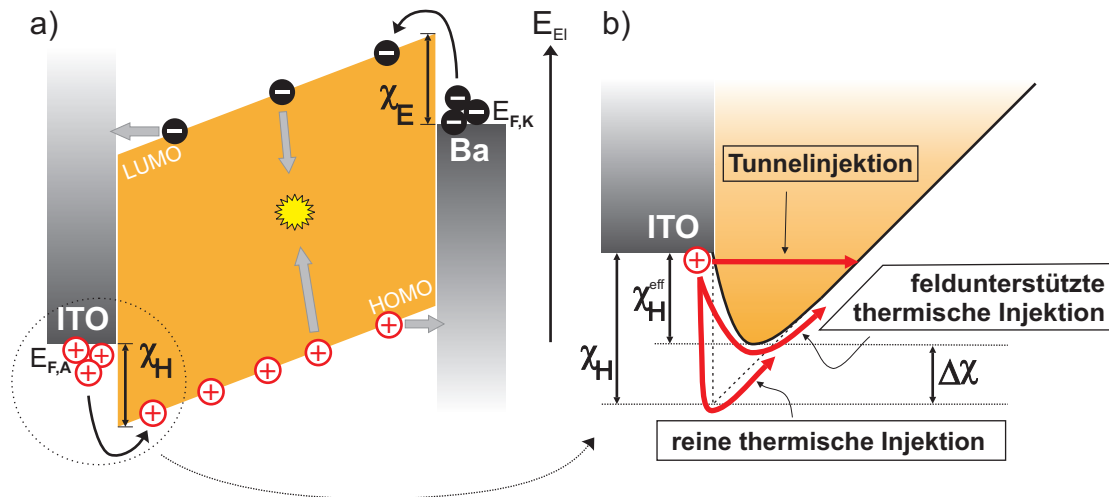
**Abbildung 2.1.:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer organischen Einschicht-Leuchtdiode.

ITO: *indium tin oxide*, PET: Polyethylenterephthalat.

Die Funktionsweise einer OLED beruht also auf den im Folgenden näher diskutierten physikalisch-chemischen Prozessen *Ladungsträgerinjektion*, *Ladungsträgertransport* und *Rekombination/Emission*. Der Ablauf dieser Vorgänge ist gut im zeitlichen Ansprechverhalten einer OLED erkennbar: nach dem Anlegen eines Spannungsimpulses bei  $t = 0$  („Impulsexperiment“), vergehen etwa  $50 \mu\text{s}$  bis zum Einsetzen der Elektrolumineszenz.<sup>[10]</sup> Diese Zeitspanne wird zur Injektion der Ladungsträger, für ihre Bewegung zueinander und für Bildung und Zerfall des angeregten Zustands benötigt.

### 2.1.1. Ladungsträgerinjektion

Mit einem *bandgap* zwischen 1.5 und 3 eV zählen die verwendeten OLED-Materialien offiziell zu den Halbleitern. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO ist jedoch so groß, dass die Wahrscheinlichkeit  $P$  der thermischen Bildung von Ladungsträgern bei Raumtemperatur sehr klein ist ( $P$  zwischen  $4.28 \cdot 10^{-26}$  und  $1.84 \cdot 10^{-51}$ ).<sup>[11]</sup> Die Injektion der Ladungsträger aus dem Fermi-Niveau  $E_{F,K}$  der Kathode ins LUMO (Elektroneninjektion) und aus dem Fermi-Niveau  $E_{F,A}$  der Anode ins HOMO (Lochinjektion) muss daher durch das Anlegen einer äußeren Spannung erfolgen. Da die organischen Materialien zudem eine relativ geringe Leitfähigkeit besitzen (ca.  $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), ist dazu ein hohes elektrisches Feld von ungefähr  $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  erforderlich.<sup>[12]</sup> Während an der Kathode wirklich ein Elektron in das organische Material injiziert wird, erfolgt die formale Injektion eines Defektelektrons/Lochs an der Anode durch die Abgabe eines Elektrons aus dem HOMO an die Elektrode. Abbildung 2.2a zeigt die energetischen Verhältnisse in einer Einschicht-OLED bei einer angelegten Spannung.



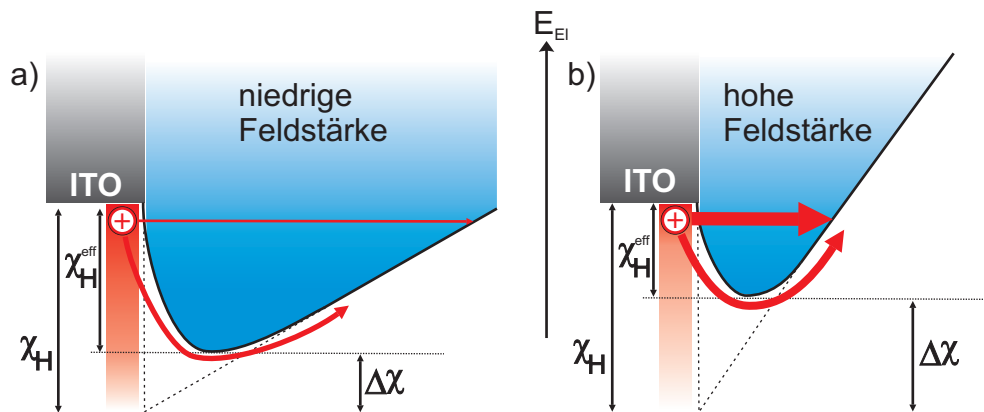
**Abbildung 2.2.:** Energieschema einer Einschicht-OLED bei angelegter Spannung.  
 a) Durch das elektrische Feld kommt es an den Elektroden ITO und Barium über die Injektionsbarrieren  $\chi_H$  und  $\chi_E$  zur Ladungsträgerinjektion (Löcher als Majoritätsladungsträger). Falls keine Rekombination zu einem Exciton stattfindet, werden die Ladungsträger an der entgegengesetzten Elektrode gelöscht (entladen). b) Vergrößerung der Verhältnisse an der Anode zur Darstellung der Injektionsmechanismen. Infolge des Schottky-Effekts verringert sich die Barriere  $\chi_H$  um den Wert  $\Delta\chi$ . Die Lochinjektion erfolgt durch feldunterstützte thermische Injektion und durch Tunnelinjektion durch die Barriere.

Das angelegte elektrische Feld bewirkt eine Abnahme der potentiellen Energie der Ladungsträger in Richtung der Gegenelektrode, die Potentiale verzerren sich über den Querschnitt der OLED und es bilden sich dreieckige Energiebarrieren  $\chi_H$  und  $\chi_E$  an Anode und Kathode aus, die bei der Ladungsträgerinjektion überwunden werden müssen (siehe Abb. 2.2a). Die Höhe dieser Barrieren entspricht genähert der Differenz zwischen Fermi-Niveau und HOMO bzw. LUMO des organischen Halbleiters, wodurch sich durch geschickte Abstimmung der Elektrodenmaterialien auf den organischen Emitter Injektionsbarrieren minimieren lassen. Bei der Variation der Emissionsfarbe in Richtung des blauen Spektralbereichs wächst der *bandgap* im Emitter allerdings stark an (orange 2.1 eV – blau 3.2 eV<sup>[13]</sup>) und es ergeben sich teils sehr hohe Barrieren. Im Folgenden sollen vorwiegend die Verhältnisse bei der Lochinjektion über die Barriere  $\chi_H$  an der Anode diskutiert werden, da sich die vorliegende Arbeit mit Materialien zur Lochleitung und -injektion beschäftigt.

Wie in Abbildung 2.2b gezeigt, kann die Barriere auf zwei Arten überwunden werden: durch die Aufnahme von thermischer Energie über die Barriere und durch quantenmechanisches Tunneln durch die Barriere.<sup>[14]</sup> Eine reine thermische Injektion tritt bei

einem angelegten Feld nicht auf, da an der Grenzfläche Metall/organisches Material der sog. Schottky-Effekt eine Abrundung der Barriere bewirkt.<sup>[15]</sup> Dabei erfährt der injizierte Ladungsträger eine rückstellende Kraft durch seine „Bildladung“. Die Überlagerung der Potentialanteile führt zur Barrierenerniedrigung um den Betrag  $\Delta\chi$ ; man spricht von einer feldunterstützten thermischen Injektion.

Beide Injektionsmechanismen sind in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei der Überwindung der Barriere zu berücksichtigen. Abbildung 2.3 verdeutlicht den Effekt der Erhöhung der Feldstärke auf thermische Injektion und Tunneln. Bei niedrigen Spannungen sowie bei hohen Temperaturen dominiert die feldunterstützte thermische Injektion (siehe Abb. 2.3a), während die Tunnelwahrscheinlichkeit wegen der breiten Barriere gering ist. Bei höheren Feldstärken werden die Potentiallinien steiler und die Barriere somit „schmäler“ und der Anteil des Tunnelns steigt stärker an (siehe Abb. 2.3b). Zur Überwindung der sehr hohen Barrieren in blau emittierenden OLEDs sind daher sehr hohe Feldstärken nötig; die aus den dafür angelegten hohen Spannungen resultierende Belastung verringert die Lebensdauer solcher Bauteile deutlich (vgl. Kap. 2.3).



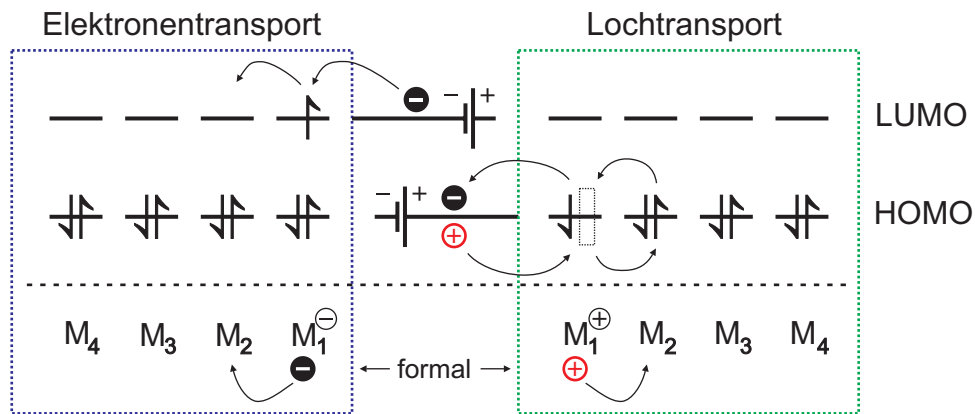
**Abbildung 2.3.:** Einfluss der Feldstärke auf die Lochinjektion in ein blaues Emittermaterial mit hoher Injektionsbarriere  $\chi_H$ . Die temperaturabhängige und mit zunehmender Lochenergie abnehmende Besetzungsdichte der Anode nach der Fermi-Dirac-Statistik ist mit einem roten Gradienten dargestellt. a) Verhältnisse bei niedriger Feldstärke und hoher Temperatur: die feldunterstützte thermische Injektion überwiegt gegenüber der Tunnelinjektion durch die breite Barriere. b) Bei hoher Feldstärke steigt  $\Delta\chi$  an und die Barriere wird schmaler, wodurch die Tunnelinjektion stark zunimmt. Trotz der in diesem Fall geringeren Temperatur nimmt auch der Anteil der feldunterstützten thermischen Injektion durch die niedrigere effektive Injektionsbarriere zu.

Ein Sonderfall ergibt sich, wenn die Materialien von Elektroden und organischer Schicht so gewählt werden, dass die Injektionsbarriere  $\chi_H$  gegen Null geht oder sogar negativ wird. Ein solcher Kontakt wird als ohmscher Kontakt bezeichnet und erleichtert die Ladungsträgerinjektion erheblich. Ein ähnlicher Effekt lässt sich für eine breitere Auswahl an Materialien durch eine  $p$ -Dotierung des organischen Halbleiters mit einer extrinsischen Ladungsträgerdichte analog zur anorganischen Halbleiterphysik erreichen.<sup>[11, 16]</sup> Die sich ohmsch verhaltenden Kontakte zwischen Metall und dotierter organischer Schicht werden als Schottky-Kontakte bezeichnet und setzen der thermischen Injektion kein Hindernis entgegen. Diese wird dadurch unabhängig von der Barrierenhöhe. In der Literatur wird eine Verbesserung der OLED-Eigenschaften meist durch die Dotierung einer speziellen Lochtransportschicht erreicht (vgl. Kap. 3.2.2).<sup>[17, 18]</sup>

Allgemein gilt für OLEDs, dass die Barriere der Lochinjektion  $\chi_H$  meist niedriger ist als die der Elektroneninjektion  $\chi_E$ . Die positiven Löcher stellen also die Majoritätsladungsträger im Material. Eine weiterführende detaillierte Diskussion der Injektionsmechanismen findet sich in den Arbeiten von C. D. MÜLLER und N. RIEGEL (AK MEERHOLZ).<sup>[19, 20]</sup>

### 2.1.2. Ladungsträgertransport

Die Ladungsträger in OLED-Materialien sind, anders als in Metallen, keine isolierten Elektronen sondern Radikationen. Durch Injektion eines Elektrons wird an der Kathode ein Molekül des Emitters zu einem Radikalanion reduziert, während an der Anode eine Oxidation zu einem Radikalkation durch Abgabe eines Elektrons stattfindet. Im Fall von konjugierten Polymeren trifft diese Ein-Elektronen-Betrachtung nicht mehr streng zu. Es entstehen vielmehr komplexere Quasiteilchen, sog. Polaronen.<sup>[21, 22]</sup> Für eine qualitative Diskussion der Vorgänge in einer OLED ist die Näherung jedoch ausreichend. Die Triebkraft des Ladungsträgertransports ist die Abnahme der potentiellen Energie in Richtung der Gegenelektrode, sodass sich die Ladungsträger auf den geneigten Potentiallinien durch das Material bewegen (vgl. Abb. 2.2a). Aufgrund der im Vergleich zu anorganischen Halbleitern niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Schichten scheidet ein Transportmechanismus nach dem dort anwendbaren Bandleitungsmodell aus.<sup>[23]</sup> Mittlerweile gilt der Transport entsprechend einem von H. BÄSSLER beschriebenen elektronischen Hüpfprozess (*hopping process*) ohne Masseübertragung als gesichert.<sup>[12, 24]</sup> Die Bewegung während des Hüpfprozesses kommt durch eine Abfolge von Redoxreaktionen zwischen den chemisch und strukturell identischen Molekülen zustande (siehe Abb. 2.4). Zum Transport in Polymeren gibt es ähnliche, aber komplexere Theorien.<sup>[25]</sup>



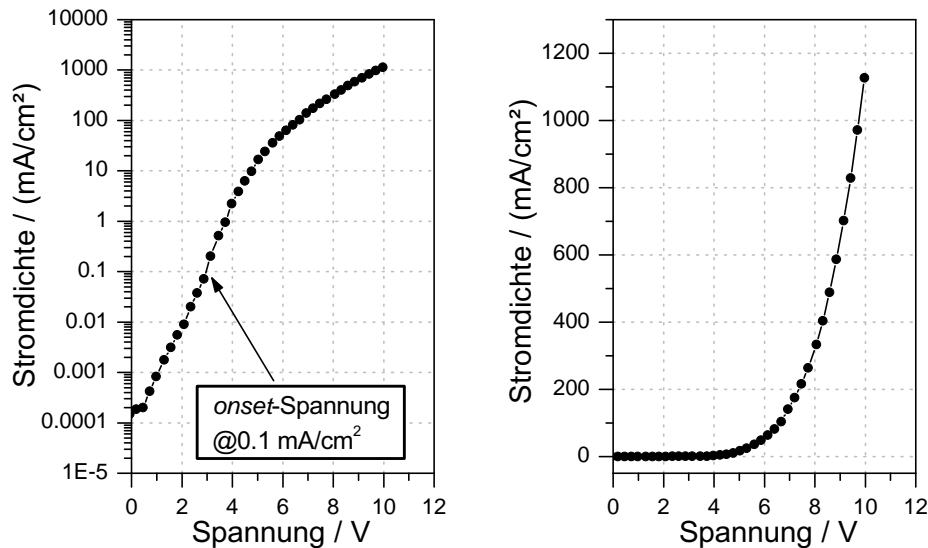
**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung der Hüpfp Prozesse zum Ladungsträgertransport. *links:* Elektronentransport – nach der Injektion eines Elektrons in das LUMO des ersten Moleküls ( $M_1^\ominus$ ) wird das Elektron nach 'links' transportiert, indem das Molekül  $M_2$  von  $M_1^\ominus$  zum Radikalanion reduziert wird, während  $M_1^\ominus$  dabei zum Neutralmolekül oxidiert wird. *rechts:* Lochtransport – durch Abgabe eines Elektrons aus dem HOMO wird ein Ladungsloch injiziert ( $M_1^\oplus$ ). Dieses wird nach 'rechts' transportiert, indem  $M_2$  von  $M_1^\oplus$  zum Radikalkation oxidiert wird, während  $M_1^\oplus$  dabei zum Neutralmolekül reduziert wird.

Im speziellen Fall, dass mehr Ladungsträger in das Material injiziert werden als infolge der niedrigen Leitfähigkeit abtransportiert werden können (z.B. bei der Injektion an ohmschen Kontakten), kann es zu einer Raumladungsbegrenzung des Stroms kommen (*space charge limited current*). Dabei sammeln sich die Ladungsträger im Bereich der Elektroden und schirmen diese durch ihre Raumladung ab. Da der Strom dann auch durch den Ladungsträgertransport limitiert ist, müssen auch der Widerstand des Materials und Fallenzustände (Störstellen, Metalle, Verunreinigungen, etc.) berücksichtigt werden. Durch Untersuchungen im raumladungslimitierten Stromfluss an ohmschen Kontakten wurde gezeigt, dass die Beweglichkeit von Löchern in organischen Materialien um etwa zwei Größenordnungen höher ist als die von Elektronen.<sup>[26]</sup>

Im Normalfall ist der Lochstrom in organischen Leuchtdioden durch die Höhe der Injektionsbarriere  $\chi_H$  limitiert und bestimmt die Betriebsspannung der Diode. Bei einem ohmschen Kontakt (z. B. Schottky-Kontakt an der Anode bei *p*-Dotierung) wird die Barriere an der Kathode strombegrenzend, bei zwei ohmschen Kontakten und damit perfekter Injektion können raumladungsbegrenzte Ströme auftreten. Dabei wird die Ladungsträgerbeweglichkeit ausschlaggebend, weswegen die Suche nach neuen Materialien mit höheren Leitfähigkeiten ein wichtiges Forschungsgebiet bleibt.<sup>[24,27]</sup> Die Injektionsbarriere an der Kathode hat über die Zahl der injizierten Elektronen (Minoritätsladungsträger) großen Einfluss auf die Effizienz der OLED.



Abbildung 2.5 zeigt ein typisches Strom-Spannungs-Diagramm einer OLED mit der für Dioden charakteristischen exponentiellen Abhängigkeit des Stromflusses von der angelegten Spannung. Im linken Teil ist die Stromdichte in logarithmischer Skala dargestellt und die *onset*-Spannung markiert. Diese Spannung bezeichnet den Punkt, an dem ein „merklicher“ Stromfluss registriert wird. Da diese „Definition“ recht diffus ist, wird in dieser Arbeit die Spannung, die für eine Stromdichte von  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  nötig ist, als *onset*-Spannung bezeichnet.



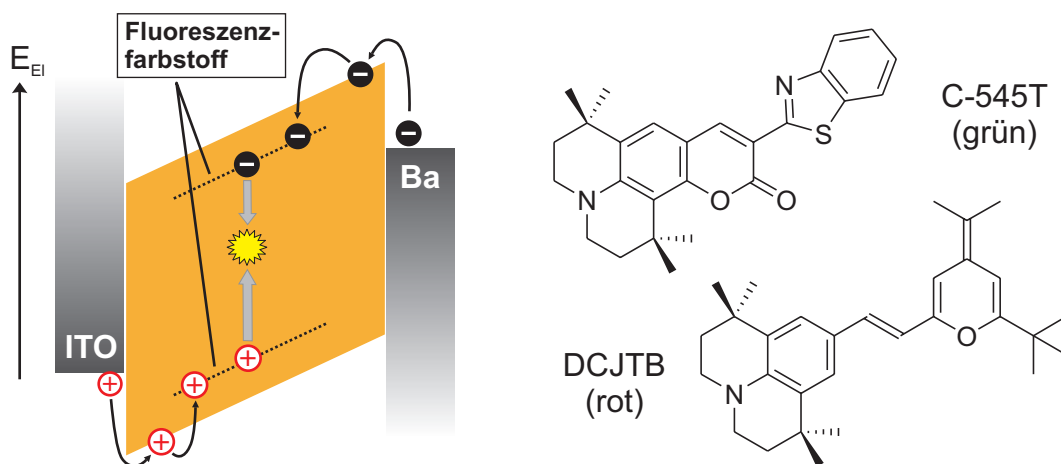
**Abbildung 2.5.:** Ein Beispiel für eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer OLED. Im linken Teil ist die Stromdichte in logarithmischer Skala aufgetragen und die *onset*-Spannung markiert.

### 2.1.3. Rekombination und Emission

Kommen sich Löcher und Elektronen auf ihrem Weg durch das organische Material nahe, dann überwiegt die Coulomb-Anziehung die thermische Bewegungsenergie und sie können zu einem Exciton rekombinieren (Abstand in konjugierten Polymeren  $\lesssim 18 \text{ nm}$ ).<sup>[12]</sup> Die Effizienz einer OLED wird durch die Anzahl der gebildeten Excitonen pro injizierten Ladungsträgerpaaren und durch den Grad der dann auch strahlend relaxierenden Excitonen bestimmt. Da die Rekombination eine bimolekulare Reaktion ist, hängt sie von der Konzentration beider Ladungsträger ab, was dazu führt, dass für die Effizienz im Normalfall die Zahl der Elektronen als Minoritätsladungsträger und damit die Elektroneninjektion entscheidend ist.<sup>[24]</sup>

Die spontane Emission (Fluoreszenz) von Licht ist nur aus dem Singulett-Spinzustand des Excitons erlaubt, welcher allerdings aufgrund der dreifachen Entartung des Triplett-Zustands der Spinstatistik zufolge nur zu 25 % gebildet wird.<sup>[28]</sup> Triplett-Excitonen dagegen zerfallen strahlungslos und stellen einen prinzipiellen Verlustfaktor der internen Quantenausbeute in OLEDs dar. Die exakte Gültigkeit der Spinstatistik ist allerdings auch hier wieder nur für niedermolekulare Materialien gegeben, während mit konjugierten Polymeren durch Kopplung von Polaronen bis zu 60 % Singulett-Quantenausbeute möglich sind.<sup>[29,30]</sup> Zu der prinzipiellen Reduzierung der Quantenausbeute durch Triplett-Excitonen kommen weitere Verminderungen durch strahlungslose Relaxationswege des Singulett-Excitons, sog. *quenching*-Reaktionen, hinzu. Beispiele sind die Löschung an den Elektroden, *internal conversion* in den Grundzustand, feldinduzierte Dissoziation (Rückreaktion der Excitonenbildung) und der Energietransfer auf Fallenzustände.

Eine der wichtigsten prinzipiellen Verbesserungen der letzten Jahre zur Erhöhung der Effizienz war die Dotierung der organischen Schichten mit Chromophoren mit hoher Quantenausbeute (*dye doping, guest-host emitter system*). Dabei wirken diese effizienten Fluoreszenzfarbstoffe (z.B. C-545T – grün und DCJTB – rot) als strahlende Fallenzustände und verhindern somit das *quenching* an nichtstrahlenden Fallen (siehe Abb. 2.6). Durch die Wahl des Farbstoffs kann außerdem das Emissionsspektrum der OLED beeinflusst werden.



**Abbildung 2.6.:** *links:* Energiediagramm einer OLED mit eindotiertem Fluoreszenzemitter. Dieser wirkt als Falle für Löcher und Elektronen und kann auch bereits gebildete Singulett-Excitonen übernehmen. *rechts:* Strukturen der effizienten Fluoreszenzfarbstoffe C-545T (grüner Laserfarbstoff auf Coumarin-Basis) und DCJTB (roter Emitter).

Die aktuellste Entwicklung in dieser Richtung ist die Dotierung mit sog. Triplett-Emittern, wodurch sich auch die Phosphoreszenz aus Triplett-Zuständen ausnutzen lässt und Quantenausbeuten bis 100 % erreicht werden (vgl. Kap. 2.2.3).

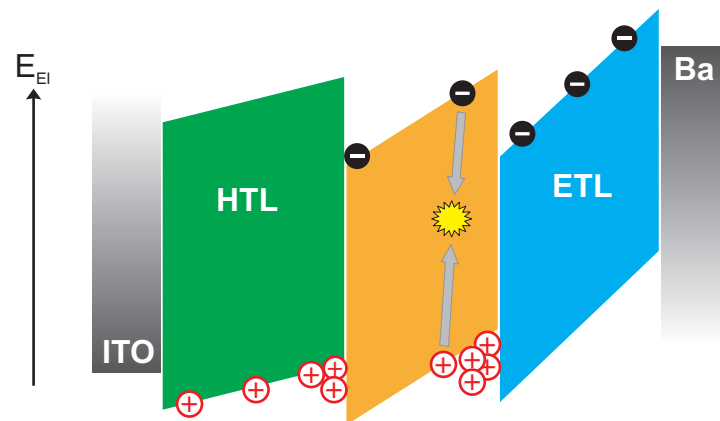
Abschließend ist zu bemerken, dass die Auskopplung des entstehenden Lichts durch interne Brechungseffekte begrenzt ist und nur ca. 20 % der generierten Photonen in eine für die Anwendung relevante Richtung ausgestrahlt werden. Die Erhöhung dieses Werts durch die Modifikation von Grenzflächen und Diodenoberfläche ist Gegenstand aktueller Forschungen.<sup>[31,32]</sup>

#### 2.1.4. Moderne OLEDs – Multischicht-Aufbau

Einfache organische Leuchtdioden bestehen aus einer einzelnen Schicht eines elektrolumineszierenden Materials zwischen zwei Elektroden. In solchen Bauteilen sind die positiven Löcher meist die Majoritätsladungsträger (niedrigere Injektionsbarriere) und verfügen auch über eine höhere Beweglichkeit. Dieses Ungleichgewicht führt zu schlechten Effizienzen, da viele Löcher die organische Schicht passieren und die Kathode erreichen, ohne mit einem Elektron zu rekombinieren (Dunkelstrom und Erwärmung). Aufgrund der geringeren Mobilität der Elektronen findet die Bildung vieler Excitonen in direkter Umgebung der Kathode statt. So entstanden Excitonen steht in der Folge ein strahlungsloser Zerfallsweg am Metallkontakt offen, wodurch die Effizienz weiter vermindert wird.

Beide Probleme lassen sich wirkungsvoll durch einen Multischichtaufbau mit internen Energiebarrieren umgehen, an denen sich die Ladungsträger sammeln (siehe Abb. 2.7). Zusätzlich lassen sich mit optimierten Transportschichten die Barrieren an den Injektionskontakten einstellen und ein eigenes effizientes Material mit definiertem Emissionsspektrum übernimmt die Elektrolumineszenz (u.U. dotiert mit Chromophoren).

Die Lochtransportschicht (HTL – *hole transport layer*) wirkt als Blockschicht für Elektronen, während die Elektronentransportschicht (ETL – *electron transport layer*) Löcher aufhält. Auf diese Weise werden Dunkelströme effektiv vermieden und die Rekombinationszone verlagert sich von der Kathode weg in die Emitterschicht, wo die Dichte beider Ladungsträger am höchsten ist. Eine energetisch angepasste Lochtransportschicht ist besonders bei blau emittierenden OLEDs mit hohen Injektionsbarrieren sinnvoll und führt zu einer Verbesserung der Injektion.<sup>[33]</sup> Dieses Effekt lässt sich durch den Einsatz eines kaskadierten Systems aus mehreren Lochtransportschichten mit abgestuftem HOMO-Potential fortführen, wodurch eine hohe Barriere in mehrere kleine Barrieren zerlegt wird.<sup>[34]</sup>

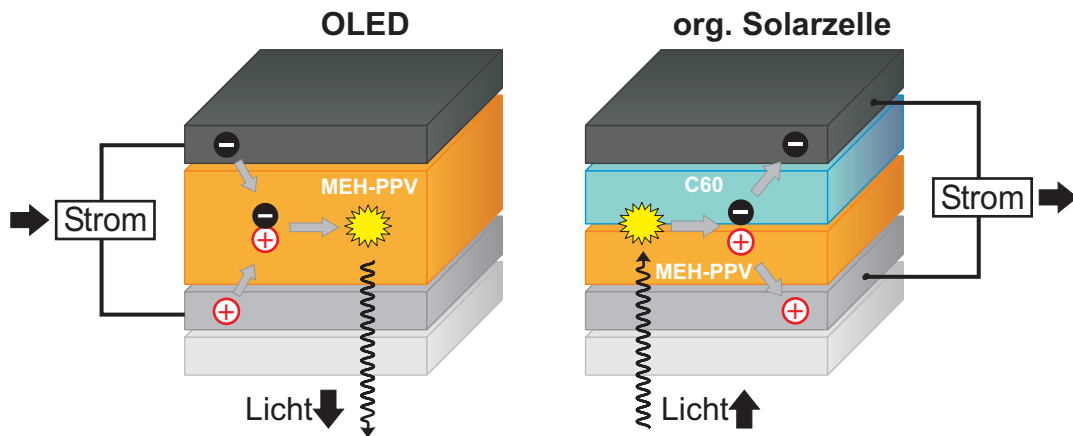


**Abbildung 2.7.:** Energieschema einer Multischicht-OLED mit einer Lochtransportschicht (HTL – *hole transport layer*), der Emitterschicht und einer Elektronentransportschicht (ETL – *electron transport layer*). An den internen Energiebarrieren sammeln sich die Ladungsträger an und erhöhen so die Wahrscheinlichkeit der Rekombination innerhalb der Emitterschicht.

### 2.1.5. Solarzellen und Feldeffekttransistoren

Das Feld der organischen Elektronik umfasst neben den organischen Leuchtdioden eine Vielzahl weiterer Anwendungen und ist Thema umfassender Forschungen.

Auf dem analogen – allerdings umgekehrten – Prinzip wie OLEDs basieren organische Solarzellen (*photovoltaic devices* – siehe Abb. 2.8).<sup>[35–37]</sup> Licht wird durch eine transparente Anode (ITO) eingekoppelt und bewirkt eine Anregung des organischen Materials zu einem Exciton. Dieses Exciton dissoziiert in ein Elektron und ein Ladungsloch, welche zu den Elektroden wandern und so einen Stromfluss erzeugen. Als Triebkraft für Dissoziation und Ladungsträgerbewegung dient das durch den Potentialunterschied der Elektroden erzeugte elektrische Feld. Vergleichbar zu OLEDs konnten auch auf diesem Gebiet die ersten Bauteile aufgrund der geringen Effizienzen nicht überzeugen. Der Durchbruch wurde Ende der 1980er Jahre erzielt, als erkannt wurde, dass die Kombination eines Akzeptormaterials mit einem Donormaterial die Ladungstrennung erheblich vereinfacht. Das Elektron wandert in den Akzeptor mit hoher Elektronenaffinität, das Loch wird vom Donor mit niedrigem Ionisierungspotential übernommen. Dieses Prinzip ist als *heterojunction* bekannt. Als aktive Komponenten kommen viele auch aus OLEDs bekannte Materialien wie MEH-PPV, Polyfluorene, Polythiophene oder auch niedermolekulare Verbindungen wie Anthracen oder Phthalocyanin in Frage. Eines der am häufigsten verwendeten Akzeptormoleküle ist das C<sub>60</sub>-Fulleren, welches oft zur Erhöhung der Kompatibilität mit organischen Resten substituiert wird.

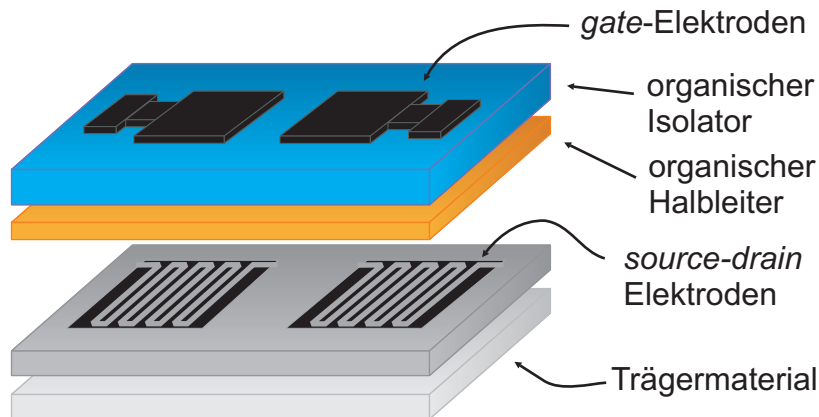


**Abbildung 2.8.:** Vergleich der Funktionsprinzipien von OLEDs (*input*: Strom, *output*: Licht) und organischen Solarzellen (*input*: Licht, *output*: Strom). Die abgebildete Solarzelle arbeitet nach dem Zweischicht-*heterojunction*-Prinzip: nach der Excitonbildung wird die Ladungstrennung an der Grenzfläche Akzeptor-/Donormaterial erleichtert.

Die *heterojunction* kann auf mehreren Wegen erzeugt werden: zwei Schichten, eine Schicht mit Trennung durch Phasenseparation und als *molecular heterojunction* (Akzeptor und Donor in einem Molekül) zur Erhöhung der Kontrolle über die Morphologie, beispielsweise im Copolymer PPV-C<sub>60</sub>). Moderne organische Solarzellen haben mittlerweile Effizienzen von ca. 4-5% erreicht und lassen Werte von 8-10% und damit eine Praxistauglichkeit in näherer Zukunft erwarten. Ein visionäres Szenario für die Anwendung solcher Bauteile sind semitransparente Solarzellen, die, auf Fensterscheiben aufgebracht, eine Stromgewinnung an jedem Gebäude und insbesondere an den riesigen Glasfronten moderner Bürogebäude ermöglichen.

Ein zweites eng mit OLEDs verbundenes Forschungsfeld sind organische Feldeffekttransistoren (OFET – *organic field effect transistor*) und organische Dünnschichttransistoren (OTFT – *organic thin film transistor*) aus organischen Halbleitern und organischen Dielektrika.<sup>[38, 39]</sup> Diese Transistoren sollen dabei keineswegs herkömmliche anorganische Halbleiterschaltungen aus Silizium ablösen, sondern vielmehr einen neuen Markt aus *low-cost*- und *low-performance*-Anwendungen erschließen. Dazu zählen beispielsweise elektronische Wasserzeichen und Briefmarken, Etiketten zur Diebstahlsicherung und *smart cards*. Außerdem sollen organische Transistoren die Ansteuerung in OLED-Displays übernehmen. Die normalerweise verwendeten TFT's auf Silizium-Basis lassen sich insbesondere auf flexiblen Substraten aufgrund der hohen Prozessierungstemperaturen bis 400 °C nur über Umwege aufbringen. Vor kurzem wurde eine integrierte Schaltung aus einer OLED und der zugehörigen OFET-Ansteuerung in einem durchgehenden Schichtaufbau vorgestellt.<sup>[40]</sup> Abbildung 2.9 zeigt den typischen

mehrschichtigen Aufbau eines organischen Transistors. Als Grundlage dient beispielsweise eine PE-Folie, auf die eine Schicht eines Polymers mit eingearbeiteten *source*- und *drain*-Elektroden aufgebracht wird. Die Elektroden bestehen entweder aus einem Metall wie Gold oder auch leitfähigen Polymeren wie Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) oder Polyanilin. Als nächstes werden der organische Halbleiter (z.B. Pentacen, Perylen, Polythiophen) und das organische Dielektrikum (Polyvinylphenol) aufgetragen. Die *gate*-Elektrode wird zum Schluss aufgedampft oder direkt aufgedruckt.<sup>[41]</sup>



**Abbildung 2.9.:** Typischer Schichtaufbau eines organischen Feldeffekttransistors (OFET).

Elektrisch leitfähige Polymere werden außerdem im Kopierprozess und bei Laserdruckern eingesetzt, sie sind die aktiven Komponenten in photorefraktiven Systemen mit Ziel u.a. der Datenspeicherung und sollen in Polymerbatterien zu Spannungsquellen führen, die direkt in die elektronischen Schaltungen hineingedruckt werden können. Organische Emittoren sollen außerdem in Polymerlasern eingesetzt werden.

## 2.2. Materialien für OLEDs

Lange Zeit lag das Hauptaugenmerk der Forschung auf der Entwicklung von neuen Ladungstransport- und Emittormaterialien. Die Vorteile von Multischicht-OLEDs lassen sich nur ausnutzen, wenn sämtliche Schichten in ihren elektrochemischen Eigenschaften optimal aufeinander abgestimmt sind. Mittlerweile existieren jedoch eine Vielzahl hocheffizienter Systeme, so dass der nächste Schritt die Übertragung in den industriellen Maßstab bei der Herstellung von Displays ist. In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den Stand der Forschung bei OLED-Materialien gegeben werden. Nach

Träger- und Elektrodenmaterialien werden unterschiedliche Ladungstransportverbindungen und Emitter sowohl für *small molecule*-OLEDs als auch für Polymer-OLEDs vorgestellt. Die effizientesten OLEDs werden momentan mit Hilfe von phosphoreszierenden Triplett-Emittern hergestellt, während die Herausforderungen der organischen Beleuchtung („leuchtende Tapete“) unter Umständen schon bald von weißen OLEDs erfüllt werden können. Am Ende des Kapitels werden das Problem der Lebensdauer von OLEDs und Strategien zur Herstellung von organischen Displays diskutiert.

### 2.2.1. Träger- und Elektrodenmaterialien

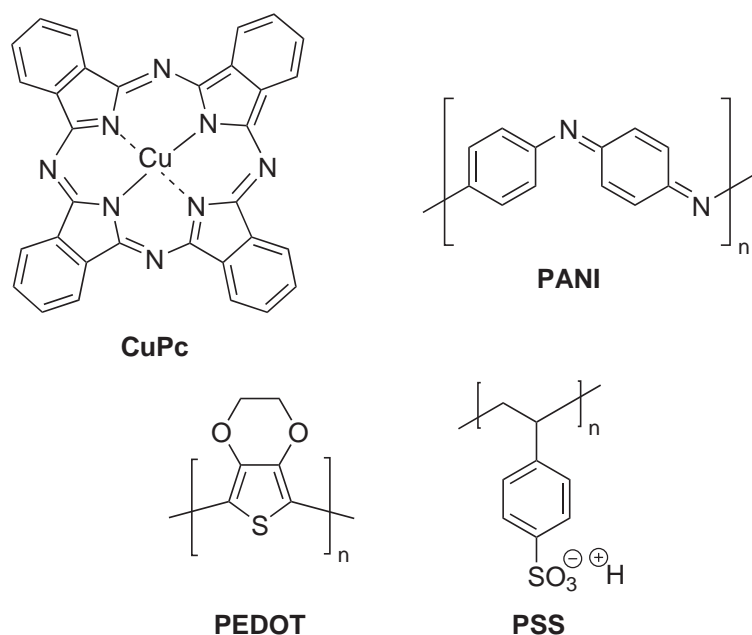
Die meisten OLEDs weisen einen Aufbau auf, bei dem das gebildete Licht nach unten durch die Anode und das Trägermaterial ausgekoppelt wird. Beide Materialien müssen daher für das sichtbare Licht transparent sein, weswegen im Normalfall Glasträger verwendet werden. Im Gegensatz zu Flüssigkristallanzeigen sind durch die Verwendung flexibler Materialien auch biegsame Displays möglich. Mit Trägerfolien aus Polyethylenterephthalat (PET – 125  $\mu\text{m}$  Dicke) wurden Dioden vorgestellt, die auch bei einem Biegeradius von 15 mm keine Änderung ihrer Eigenschaften zeigen.<sup>[42]</sup>

Den Elektrodenmaterialien kommt in OLEDs besondere Bedeutung zu, da die Austrittsarbeit die Injektionsbarrieren an der Grenzschicht zum organischen Material bestimmt. Durch eine gute Abstimmung kann somit die Ladungsträgerinjektion erleichtert werden. Zusätzlich kann es zu einer positiven Auswirkung auf die Lebensdauer der Leuchtdioden kommen. Die Potentiale typischer OLED-Materialien liegen bei 5-6 eV (HOMO) und 2-3 eV (LUMO). Als Kathode kommen daher bevorzugt unedle Metalle wie Magnesium (3.6 eV), Calcium (2.9 eV) oder Barium (2.5 eV) zum Einsatz. Häufig werden auch Legierungen aus verschiedenen Metallen wie z.B. Magnesium und Silber (Mg / Ag 10 : 1) eingesetzt.<sup>[43]</sup> Durch die Einführung einer dünnen Zwischenschicht Lithiumfluorid (LiF – 0.1-0.6 nm) konnte die Elektroneninjektion aus noch nicht vollständig geklärten Gründen stark verbessert werden. In den *devices* wurden raumladungslimitierte Ströme gemessen, was auf einen ohmschen Kontakt an der Elektrode hindeutet.<sup>[44, 45]</sup>

Als Anode hat sich Indium-Zinn-Oxid (ITO - *indium tin oxide*), ein Mischoxid aus etwa 90 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  und 10 %  $\text{SnO}_2$ , aufgrund der Transparenz im sichtbaren Spektrum etabliert. Oft wird eine Austrittsarbeit von ca. 4.8 eV<sup>[10]</sup> angegeben, je nach Hersteller besitzt das Material jedoch eine unterschiedliche Morphologie, was zu unterschiedlichen Werten führt. Da die Austrittsarbeit eine Oberflächeneigenschaft ist, lässt sie sich durch die Manipulation der Oberfläche in dünner Schicht unter Erhaltung der guten Leitfähigkeit des Bulkmaterials beeinflussen. Eine Änderung von  $\pm 0.7$  eV lässt sich beispielsweise durch die chemische Adsorption von Säuren oder Basen erzielen.<sup>[46]</sup> Fast

schon zum Standard ist die Behandlung der ITO-Substrate durch Ozonisierung oder mit einem Sauerstoffplasma geworden.<sup>[47]</sup> Die Oberfläche wird dadurch wirkungsvoll von organischen Verschmutzungen befreit, die Austrittsarbeit lässt sich auf bis zu 5.1 eV einstellen und es wurde ein positiver Effekt auf die Lebensdauer der Dioden beobachtet.<sup>[48, 49]</sup>

Ein Problem der schlecht definierten ITO-Oberfläche sind durch Spitzen verursachte Kurzschlüsse. Außerdem liegt das Potential für die meisten Lochtransportmaterialien immer noch zu niedrig. Beide Nachteile werden üblicherweise durch eine eingefügte Zwischenschicht eines speziellen Lochinjektionsmaterials ausgeglichen. Eine solche Schicht glättet das ITO, wirkt als Elektronenblockschicht und hebt die Austrittsarbeit an, hat aber gleichzeitig eine so hohe Leitfähigkeit, dass sich der Widerstand nicht erhöht. Meistens werden solche Lochinjektionsschichten daher als Anodenmodifikation und nicht als eigene Schicht gezählt. Übliche Verbindungen dafür (siehe Abb. 2.10) sind Kupferphthalocyanin (**CuPc**), Polyanilin (**PANI**) oder das mit Polystyrolsulfonsäure *p*-dotierte Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (**PEDOT:PSS**), mit dem eine stufenlose Einstellung der Austrittsarbeit demonstriert wurde.<sup>[50, 51]</sup>



**Abbildung 2.10.:** Häufig als Lochinjektionsschicht eingesetzte  $\pi$ -konjugierte Verbindungen. Kupferphthalocyanin (**CuPc**), Polyanilin (**PANI**) und mit Polystyrolsulfonsäure dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (**PEDOT:PSS**).

Als weitere Oberflächenmodifikationen wurde über die Aufbringung von dünnen Schichten (zwischen 0.5 und 10 nm) Platin, Kohlenstoff<sup>[27]</sup> oder Iridiumoxid (IrO<sub>x</sub>)<sup>[52]</sup> zur Erhöhung der Austrittsarbeit und damit der Leistungsfähigkeit von OLEDs berichtet.



Als Alternativen zu ITO als Anode wurden sowohl sehr dünne Metallschichten (zu geringe Leitfähigkeit) als auch andere Metalloxide getestet, konnten sich bislang allerdings nicht durchsetzen. Sollen flexible Trägermaterialien genutzt werden, so ist die Abscheidung einer ITO-Anode schwieriger. In solchen Fällen wird der Ersatz durch PEDOT oder *p*-dotierte Lochleiter (vgl. Kap. 2.1.1) diskutiert.

### 2.2.2. Ladungstransport- und Emittermaterialien

Ladungstransport- und Emittermaterialien werden prinzipiell in niedermolekulare Verbindungen (*small molecules*) und Polymere eingeteilt. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften haben beide Klassen Vor- und Nachteile und unterscheiden sich vor allem in der Art, wie sich Dioden und Displays aufbauen lassen. Schichten aus molekularen organischen Halbleiter werden aufgrund der geringen Molmasse meist durch Vakuumsublimation hergestellt. Dünne Schichten aus polymeren OLED-Materialien werden dagegen normalerweise durch lösungsbasierte Verfahren wie *spincoating* oder Rakeln erstellt. Gute Filmbildungseigenschaften aufgrund hoher Glasübergangstemperaturen und geringer Kristallisationsneigung sind für diese Technologien von Vorteil. In Abbildung 2.11 sind die Vor- und Nachteile der beiden Präparationsmethoden gegenübergestellt.

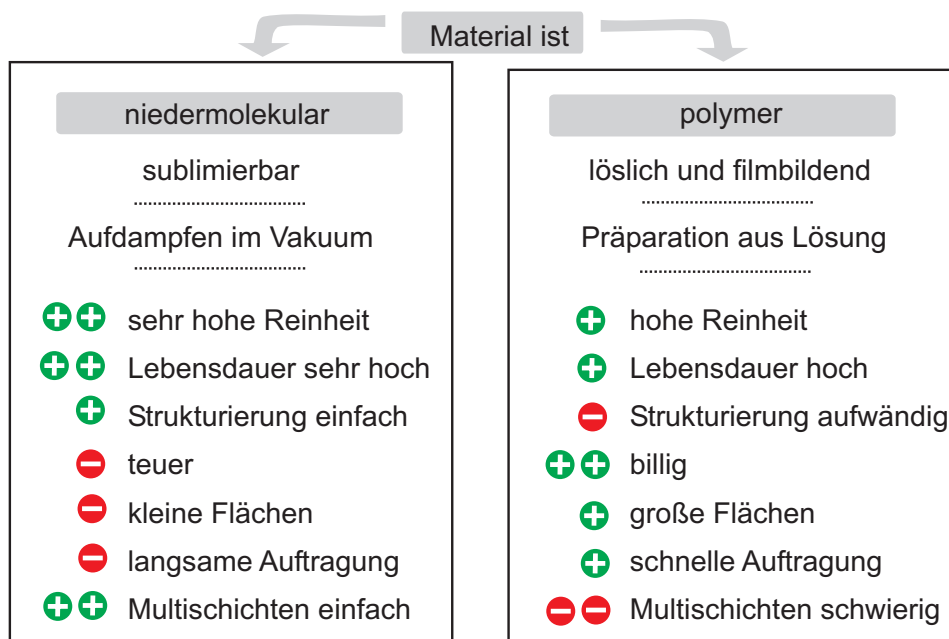


Abbildung 2.11.: Vor- und Nachteile der Präparation über Vakuumsublimation (*small molecules*) und lösungsbasierte Verfahren (Polymere).

Aufdampfverfahren aus dem Ultrahochvakuum (VTE – *vacuum thermal evaporation*) haben den Vorteil, dass in einem einzigen Arbeitsschritt sowohl eine definierte Schicht erzeugt wird (Kontrolle auf  $\pm 0.5$  nm Dicke), als auch eine effektive Reinigung des Materials erfolgt. Im Anschluss kann sofort eine weitere Schicht aufgetragen werden, ohne dass es zu einer Beeinflussung der Grenzschicht kommt. Die Methode ist infolge der hohen Verdampfungstemperaturen allerdings auf flüchtige, thermostabile Moleküle beschränkt, eignet sich nur für die langsame Beschichtung relativ kleiner Flächen und verursacht aufgrund des großen apparativen Aufwands hohe Kosten. Eine Strukturierung der aufgetragenen Schicht ist dagegen recht einfach durch den Einsatz von Schattenmasken möglich.

Aufgrund der erheblich verminderten Kosten (ca. Faktor 10) bieten sich lösungsbasierte Verfahren zur Schichtpräparation an. Diese lassen außerdem ein weitaus größeres Spektrum von Materialien zu und eignen sich insbesondere für die Bildung von Polymerschichten mit hoher morphologischer Stabilität. Die Auftragung erfolgt sehr rasch und ist auch auf großflächigen Substraten bis ca.  $1 \text{ m}^2$  problemlos möglich. Der Einsatz von Lösemitteln erschwert allerdings meist den Aufbau von Multischichtsystemen, da eine bereits aufgetragene Schicht im nächsten Applikationsschritt angelöst bzw. sogar abgelöst werden kann. Abhilfe schafft die Anwendung von orthogonalen Lösemittelsystemen (z.B. Auftragung von **PEDOT:PSS** aus wässriger Lösung und organische Schichtbildung aus Toluol), wobei dabei die Wahl der möglichen Materialien stark durch Löslichkeitsaspekte eingeschränkt wird. Ein zweiter Ansatz führt einen Reaktionsschritt zwischen der Auftragung zweier Schichten ein, in dem die Löslichkeit des gerade aufgetragenen Films stark verringert wird (siehe Kap. 3.1). Auch die Strukturierung von aus Lösung aufgetragenen Schichten ist vergleichsweise aufwändiger (siehe Kap. 2.4.2).

Über die Zeit haben sich einige Zwischenformen entwickelt und es wurde möglich, die effizienten und gut erforschten *small molecules* mit den Vorteilen von Polymeren zu verbinden. So wurden schon frühzeitig Blends aus niedermolekularen Emittern und einer thermisch und mechanisch belastbaren Polymermatrix wie Polystyrol eingesetzt, damit eine Kompensation der morphologischen Unzulänglichkeiten von niedermolekularen Materialien erzielt wird.<sup>[53]</sup> Solche molekular dotierte Polymere (MDP) bilden auf kostengünstigem Weg bei unveränderten elektrooptischen Eigenschaften organische Gläser, die keine Kristallisation zeigen. Die Bauteile neigen jedoch aufgrund von Phasenseparation zu verminderter Langzeitstabilität.

Vollkommen amorphe Schichten lassen sich auch durch den Einsatz von definierten Oligomeren erreichen. Solche Verbindungen mit mittleren molaren Massen wurden sowohl als Emitter als auch als Ladungstransportmaterialien synthetisiert und erlauben es, die Kontrolle über die Molekülstruktur zu behalten. Dadurch werden strukturelle Defekte in Ketten, die breite Molmassenverteilung und die Schwierigkeiten bei der

Reinigung von Polymeren vermieden. Die Darstellung über mehrere Stufen bedeutet jedoch bei größeren Einheiten einen sehr hohen synthetischen Aufwand.<sup>[54, 55]</sup>

Durch Copolymerisation werden in einem aktuellen Ansatz alle für die OLED nötigen Funktionalitäten in einem einzigen komplexen Polymer zusammengeführt.<sup>[12]</sup> Auf diese Weise ist nur eine einzige Schicht für eine OLED nötig und die Probleme der Präparation von Multischichten entfallen. Die Vorgehensweise führt allerdings auch hier zu sehr komplexen Synthesen und vermindert die Flexibilität, die im Falle einer Mehrschicht-Leuchtdiode durch die separate Optimierung der einzelnen Schichten möglich ist. Meist sind daher Kompromisse notwendig, die die Effizienz mindern.

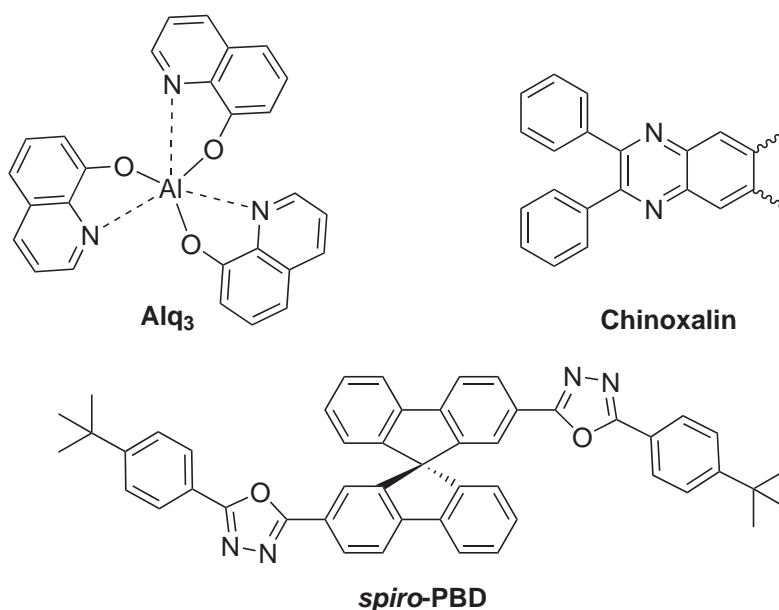
Allgemein gelten folgende Anforderungen an Ladungstransportmaterialien: Elektronentransporter sind Verbindungen mit hohem Ionisierungspotential, hoher Elektronenaffinität und niedriger LUMO-Energie. Zum Ladungstransport müssen sie in der Lage sein, leicht und reversibel Radikalanionen zu bilden. Ein niedriges HOMO-Niveau blockiert den Transport von positiven Ladungen. Umgekehrt weisen Lochtransportverbindungen ein niedriges Ionisierungspotential, eine niedrige Elektronenaffinität und ein hohes HOMO-Niveau auf. Sie lassen sich leicht und reversibel zu Radikalkationen oxidieren und blockieren mit einem hohen LUMO den Elektronentransport. Außerdem muss die *bandgap*-Energie beider Materialien höher sein als die des Emittermaterials, damit ein Energietransfer der Excitonen vermieden wird. Ein Überblick über den aktuellen Wissensstand und die unzähligen Materialvariationen auf dem Gebiet der Ladungstransportmaterialien ist in einigen Reviews gegeben.<sup>[27, 55–57]</sup>

## Elektronentransportmaterialien

Das seit Jahren gebräuchlichste Elektronentransportmaterial ist der Komplex Tris(8-oxychinolato)aluminium **Alq<sub>3</sub>** (siehe Abb. 2.12).<sup>[7]</sup> Das stabile Material wird oft gleichzeitig als effizienter grüner Emitter (mit breiter Emission um 550 nm) verwendet. Zur Verbesserung der Eigenschaften wurden zahlreiche Modifikationen und analoge Komplexe mit anderen Zentralmetallen dargestellt.<sup>[27]</sup> Als metallfreie Elektronenleiter eignen sich grundsätzlich  $\pi$ -elektronenarme stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Oxadiazole, Triazole und Chinoxaline<sup>[58]</sup> (siehe Abb. 2.12). Trotz der Vielzahl an verfügbaren Strukturmotiven wurde eine Umsetzung von Elektronentransportern in polymeren Materialien bislang selten beschrieben. Ein Beispiel sind Kammpolymere auf Polymethacrylatbasis mit Oxadiazolseitenketten.<sup>[58, 59]</sup>

Die *n*-Dotierung von Elektronentransportern ist weniger üblich als die *p*-Dotierung von Lochleitern und ist auch wesentlich anspruchsvoller, da Materialien mit sehr hohen HOMO-Niveaus benötigt werden. Erfolge wurden durch die Eindotierung von

Alkalimetallen wie Lithium oder Cäsium erzielt. Im Gegensatz zur Dotierung mit organischen Molekülen werden hier Verhältnisse von bis zu 1 : 1 benötigt.<sup>[16,60]</sup>



**Abbildung 2.12.:** Strukturen wichtiger Elektronentransporter. **Alq<sub>3</sub>**, Grundstruktur der Chinoxaline und **spiro-PBD** (2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol). Die *spiro*-Form des Oxadiazol-Derivats verringert die Kristallisationsneigung im Film ( $T_g = 163\text{ °C}$ ).

### Lochtransportmaterialien

Seit der frühen Entdeckung, dass sich die Eigenschaften von OLEDs durch eine Zwischenschicht auf der Basis von aromatischen Aminen zwischen Anode und Emitter drastisch verbessern, kommt kaum eine organische Leuchtdiode ohne eine solche separate Lochtransportschicht aus.<sup>[61]</sup> Die Forschung hat sich in der Folge fast ausschließlich um das Grundprinzip der klassischen Vertreter *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) und 4,4'-bis(*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino)-biphenyl ( $\alpha$ -NPB) (siehe Abb. 2.13) entwickelt. Im Allgemeinen und auch im Verlauf dieser Arbeit wird die Abkürzung *TPD* (Triarylamin-dimer) für alle Lochtransporter auf Triarylaminbasis verwendet. Diese Materialien lassen sich durch die Einführung von Substituenten in *para*-Position zum Stickstoff leicht in ihrem Oxidationspotential variieren und so an die Potentiale in der OLED anpassen. So wird durch die Einführung von elektronenschiebenden Methoxygruppen das Oxidationspotential um bis zu 200 mV gesenkt, während elektronenschiebende fluorierte Gruppen das Potential er-

höhen.<sup>[10,62]</sup> Nachteile der beiden genannten einfachen TPD-Strukturen sind die niedrigen Glasübergangstemperaturen von 65 und 95 °C, wodurch die Lochleiter in dünner Schicht zu morphologischen Veränderungen neigen, und es im Betrieb der OLEDs zu Problemen kommen kann.<sup>[63,64]</sup> Verbesserungen und Modifikationen zielen daher auf die Erhöhung der Glasübergangstemperatur ab und führten zu verstärkten Forschungen auf dem Gebiet der amorphen molekularen Gläser. Die Ergebnisse reichen von sternförmigen Verbindungen über *spiro*-TPDs zu Dendrimeren und polymeren Triarylaminen.<sup>[55]</sup>

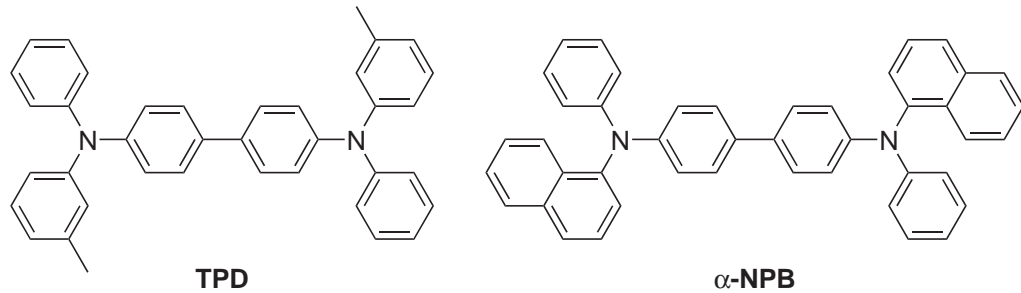


Abbildung 2.13.: Struktur der klassischen Lochleiter auf Triarylaminebasis TPD und α-NPB.

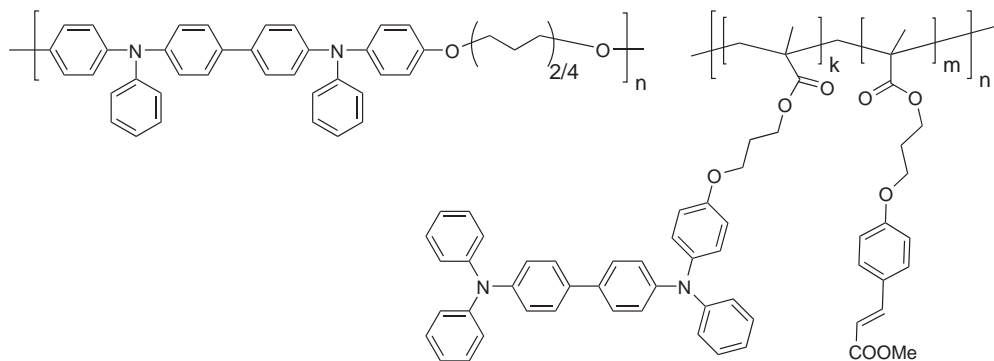


Abbildung 2.14.: Polymere Lochtransportmaterialien können als *backbone*-Polymere (*links* mit Hexyl- oder Dodecyldietherbrücken) oder als Seitenkettenpolymere (*rechts* mit Zimtsäuregruppen zur Vernetzung) konzipiert werden.

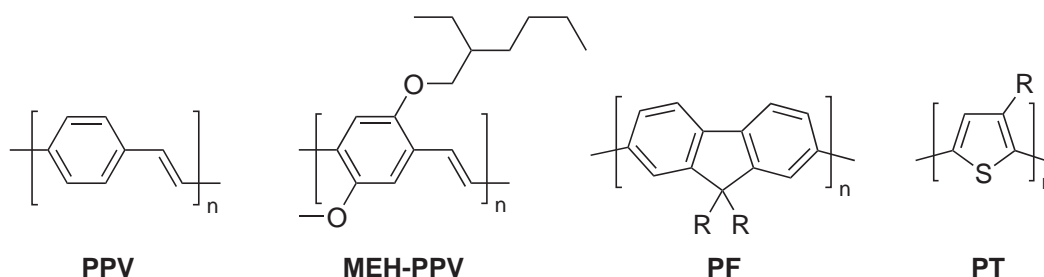
Bei polymeren Materialien kann die Lochtransportfunktion entweder in der Seitenkette oder im Polymerrückgrat (*backbone*-Polymere) lokalisiert sein. Kamm- bzw. Seitenkettenpolymere werden meist auf der Basis von Polystyrol oder Polymethacrylaten aufgebaut und können neben der Lochtransporteinheit noch andere funktionelle Gruppen, wie z.B. Zimtsäure zur Vernetzung<sup>[65]</sup> oder Emittereinheiten, tragen. Dieses Bauprinzip ist flexibel, hat jedoch den Nachteil, dass die Hauptkette des Polymers und die Strukturfunktionen der Seitenketten die Ladungstransporteinheiten „verdünnen“ (sie-

he Abb. 2.14 *rechts*). Diese „Verdünnung“ kann verringert oder sogar vermieden werden, wenn Polymere verwendet werden deren *backbone* aus OLED-Funktionalitäten, z.B. TPD, aufgebaut wird (siehe Abb. 2.14 *links*). Solche als Poly-TPDs bezeichneten Verbindungen werden durch Polykondensationsreaktionen hergestellt und können die TPD-Einheiten direkt<sup>[66]</sup> oder über Ethereinheiten verknüpft<sup>[33,67]</sup> enthalten. Da solche Polymere mit steigender Masse schnell an die Grenze der Löslichkeit stoßen, werden in den Seitenketten häufig Alkylketten als Löslichkeitsverbesserer eingeführt.

In effizienten OLEDs werden die Lochtransportmaterialien, wie schon erwähnt, zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften häufig in *p*-dotierter Schicht eingesetzt. Als Dotierungsmittel werden starke Elektronenakzeptoren wie Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethan (**F<sub>4</sub>-TCNQ**)<sup>[16]</sup> oder das Tris(4-bromphenyl)aminium-Kation<sup>[17]</sup> verwendet.

## Emittermaterialien

Als niedermolekulare Emittermaterialien eignen sich prinzipiell alle Fluoreszenzfarbstoffe. Je nach Schichtbildungsfähigkeit werden die Verbindungen im Bulk oder als eindotierte Chromophore (z.B. in **Alq<sub>3</sub>**) eingesetzt. Polymere Emmitter haben den – infolge geringer Effizienzen und niedriger Lebensdauer gegebenen – Rückstand auf die *small molecules* inzwischen aufgeholt und sind mittlerweile weitgehend störstellenfrei und mit guten Kenndaten zugänglich. Aufgrund der Vielzahl an hoch- und niedermolekularen Strukturen sollen hier nur einige Besonderheiten der *backbone*-Emitterpolymere diskutiert werden, ansonsten wird auf umfassende Reviews in der Literatur verwiesen.<sup>[27,57,68]</sup> Grundsätzliches Merkmal dieser Polymere (siehe Abb. 2.15) ist der Aufbau des Rückgrats aus Doppelbindungssystemen mit weitläufiger Konjugation der  $\pi$ -Elektronen. Poly(*p*-phenylenvinyl) (**PPV**) war das erste Polymer an dem Elektrolumineszenz beobachtet wurde, und ist auch heute noch als gelb-grün leuchtendes



**Abbildung 2.15.:** Strukturen verbreiteter Emittermaterialien auf der Basis  $\pi$ -konjugierter Polymere: Poly(*p*-phenylenvinyl) (**PPV** – grün) und das Derivat **MEH-PPV** (orange), Polyfluorene (**PF** – blau) und Polythiophene (**PT**).

Emittermaterial (520 - 550 nm) weit verbreitet.<sup>[8]</sup> Durch die Einführung von Substituenten lässt sich sowohl die Emissionswellenlänge beeinflussen, als auch die Löslichkeit der Polymere erhöhen.

Ein gutes Beispiel, wie sich die Emissionsfarbe durch Strukturkontrolle variieren lässt, stellen Emittier auf Polythiophenbasis dar. Durch chemische Modifikationen in 3- und 4-Position lässt sich die normalerweise rote Emission sowohl nach Blau als auch ins nahe Infrarot verschieben. Die Praxistauglichkeit dieser Verbindungen ist allerdings aufgrund der relativ niedrigen Quantenausbeuten eingeschränkt.<sup>[69]</sup> Da die Polythiophene auch im dotierten Zustand sehr stabil sind und dann eine hohe Leitfähigkeit aufweisen, werden sie heute bevorzugt als leitfähige Schicht in organischen Transistoren eingesetzt. Die gute Kontrolle über die Synthese wurde kürzlich auch zum Aufbau von Oligothiophenen als oligomere Emittier mit definierter Kettenlänge ausgenutzt.<sup>[70, 71]</sup>

Als blauer Emittier wird häufig Poly(*p*-phenylen) (**PPP**) eingesetzt, ein Material, das wie **PPV** meist durch Substituenten in eine lösliche Form überführt wird. Diese Substituenten verursachen jedoch eine Verdrillung der Ketten und führen so zu einer unerwünschten und unregelmäßigen Verringerung der Konjugationslänge. Eine Stabilisierung des Systems lässt sich durch eine Verbrückung der Phenylringe erreichen. Die durchgehende Verbrückung führt zu *ladder-type*-PPP,<sup>[72]</sup> während eine teilweise Verbrückung durch den Übergang zu Polyfluorenen realisiert wird, die mittlerweile die bevorzugte Klasse von blau emittierenden Polymeren sind. Zur Erhöhung der Löslichkeit und der Stabilität werden die Fluoreneinheiten an der oxidationsempfindlichen 9-Position meist mit Alkylketten substituiert. Durch Verknüpfung von Fluorengruppen in *spiro*-Strukturen lässt sich der sterische Anspruch noch weiter erhöhen, was die bei unmodifizierten Polyfluorenen beobachteten Aggregationseffekte verhindert.<sup>[73]</sup>

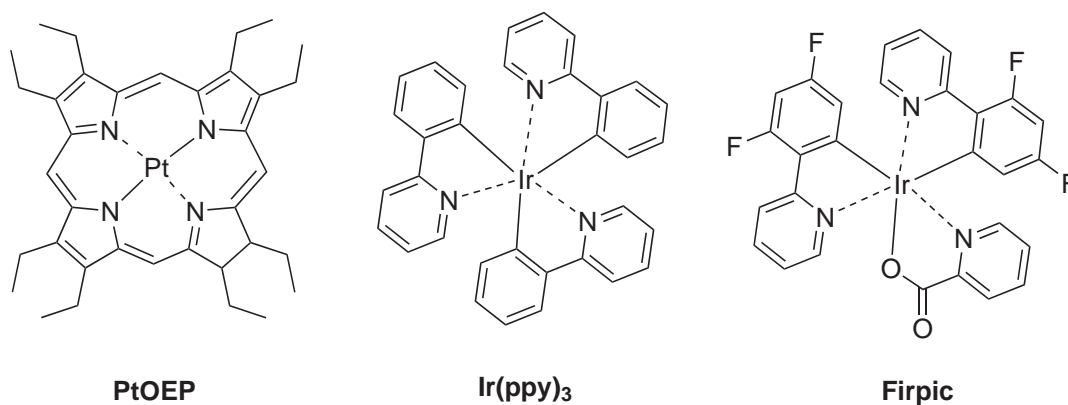
Für die Emissionseigenschaften ist die Länge der  $\pi$ -Konjugation entlang der Polymerkette verantwortlich. Da die in OLEDs eingesetzten Polymere aber nur wenig strukturierte, amorphe Materialien sind, ist die Konjugation im Film oft durch Defekte unterbrochen. Die effektive Konjugationslänge beträgt deshalb typischerweise nur ca. 10 - 15 Monomereinheiten. Die Lösung für dieses Problem können Polymere mit definierter Konjugationslänge sein, in die durch Kondensationsreaktionen gezielt konjugationsunterbrechende Funktionen mit  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen eingefügt werden.<sup>[74]</sup>

Mit Blick auf eine einfache Diodenpräparation wurden einige Emittierpolymere wie Polyfluorene oder **PPV**-Typen durch Copolymerisation mit lochleitenden Triarylamineinheiten verbunden. Somit muss nur noch eine Schicht präpariert werden und ein aufwändiger Multischicht-Aufbau entfällt. Diese Copolymere zeigen eine vereinfachte Lochinjektion und einen verbesserten Lochtransport gegenüber dem reinen Emittiermaterial, erreichen allerdings noch nicht die Kennwerte separater Schichten.<sup>[55]</sup> Eine

Vertiefung dieses Konzepts wurde durch die Firma Covion Semiconductors AG (seit 2005: Merck OLED Materials)<sup>1</sup> durchgeführt, indem Copolymere aus bis zu vier Monomeren zusammengesetzt wurden. Diese neuartigen OLED-Materialien vereinen Emitter, Chromophor, Lochleiter und Funktionalitäten zur Vernetzung in sich, wobei durch sorgfältige Synthese keine Kompromisse gegenüber Mehrschichtaufbauten eingegangen werden mussten.<sup>[75]</sup>

### 2.2.3. Triplett-Emitter

Wegen der Spinstatistik werden bei der Rekombination der Ladungsträger zu 25 % Singulett-Excitonen und zu 75 % Triplett-Excitonen gebildet. Bei der Verwendung von konjugierten Polymeren kann sich der Wert der strahlend relaxierenden Singulett-Excitonen auf bis zu 60 % erhöhen, trotzdem ist ein Verlust an Quanteneffizienz durch nichtstrahlende Triplett-Zustände nicht zu vermeiden. Erst in jüngster Zeit konnte ein Durchbruch in der Effizienzsteigerung durch die Entdeckung der *Elektrophosphoreszenz* erreicht werden. In solchen Systemen werden Singulett- und Triplett-Excitonen, die in der Matrix entstehen, auf zudotierte Triplett-Emitter (ca. 1-2 Mol-%) übertragen, die durch Fluoreszenz *und* Phosphoreszenz strahlend relaxieren. Auf diese Weise lässt sich die interne Quanteneffizienz bis auf 100 % steigern.<sup>[27, 76]</sup> Als Phosphoreszenzfarbstoffe werden Komplexe von Platin oder Iridium eingesetzt (siehe Abb. 2.16), in denen durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung der schweren Zentralmetalle ein Triplett-Singulett-Übergang ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) erlaubt ist.

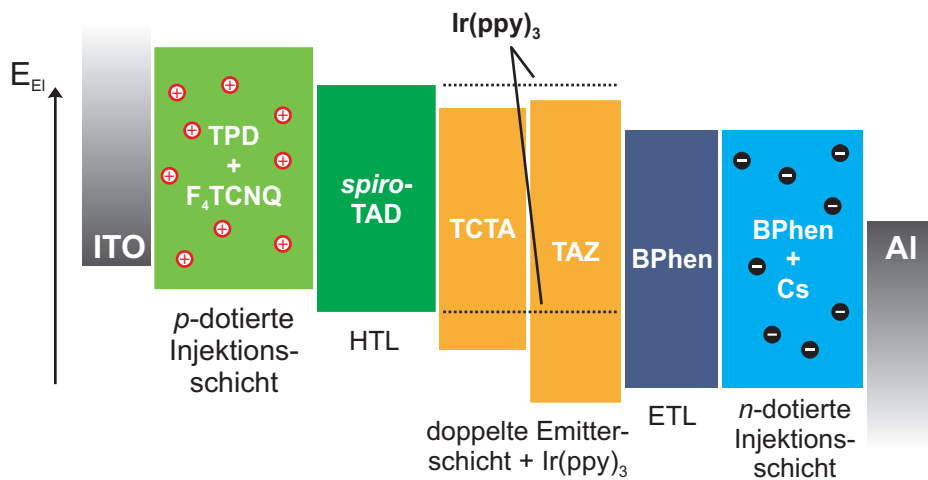


**Abbildung 2.16.:** Triplett-Emitter-Komplexe mit Schwermetallen als Zentralatom. Platinocetaethylporphyrin (**PtOEP** – rot), *fac*-Tris(2-phenylpyridin)iridium (**Ir(ppy)<sub>3</sub>** – grün) und **Firpic** (blau).

<sup>1</sup>www.merck-oled.de



Bei niedermolekularen Materialien ist der Aufbau von Dioden mit Phosphoreszenz-Emittern mittlerweile ausgereift und wird bereits standardmäßig kommerziell eingesetzt. Die resultierenden hocheffizienten Dioden haben allerdings den Nachteil, dass ein sehr komplexer Multischicht-Aufbau aus vielen Schichten konstruiert werden muss, die zum Teil auch noch aus zwei Komponenten bestehen. Abbildung 2.17 zeigt ein vereinfachtes Energiediagramm einer modernen SMOLED mit *p*-dotierter Lochinjektionsschicht, einem Emittersystem aus zwei mit Triplet-Farbstoff dotierten Schichten und einer *n*-dotierten Elektroneninjektionsschicht. Zwei Ladungstransport-/Blockschichten trennen die Rekombinationszone von den dotierten Schichten. Grün leuchtende Testdioden mit diesem Aufbau erreichten eine hervorragende externe Quanteneffizienz von 19 % und über  $60 \text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  bei  $100 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (@2.65 V).<sup>[77]</sup>



**Abbildung 2.17.:** Energiediagramm einer komplexen und hocheffizienten Multischicht-OLED. Die einzelnen Schichten werden in getrennten Kammern aufgedampft; so wird eine gegenseitige Kontaminierung vermieden. Die doppelte Emitterschicht besteht aus einem Lochtransporter (Tris(*N*-carbazolyl)triphenylamin – **TCTA**) und einem Elektronentransporter auf Triazolbasis (**TAZ**) jeweils dotiert mit 8 % **Ir(ppy)<sub>3</sub>**. HTL: Tetrakisdiphenylamino-spirobifluoren (**spiro-TAD**), ETL: Diphenylphenanthrolin (**BPhen**), Elektroneninjektion: **BPhen** dotiert mit elementarem Caesium.

Polymere OLED-Materialien lassen sich zur Zeit noch schwieriger mit Triplet-Emittern kombinieren, da hier die Triplet-Niveaus der Matrixpolymere exakt an die Farbstoffe angepasst werden müssen. Erste Ergebnisse stimmen jedoch zuversichtlich, dass auch bei polymeren OLEDs eine allgemeine Effizienzsteigerung durch Triplet-Emitter bevorsteht: eine Einschicht-OLED aus einem Carbazol-Oxadiazol-Copolymer mit eindotiertem Triplet-Emitter (8 % **Ir-SC4**, grün) erreichte eine Effizienz von  $23 \text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ .<sup>[78]</sup>

### 2.2.4. Weiße OLEDs

Weiß emittierende OLEDs (WOLED) befinden sich momentan im Mittelpunkt der Forschungen<sup>[79]</sup> – alleine in den letzten zwei Jahren erschienen jeweils mehr als 25 Publikationen auf diesem Gebiet. Mittlerweile haben sie Kenndaten erreicht, die einen Einsatz als Beleuchtungsmittel (*solid state lighting*) möglich erscheinen lassen. Einer Studie der amerikanischen nationalen Energiebehörde zufolge werden allein in den USA für Beleuchtungszwecke jährlich ca. 765 Terrawattstunden Elektrizität verbraucht. Durch WOLEDs könnte bis zum Jahr 2025 schätzungsweise 29 % dieser Energie, das entspricht 125 Milliarden US-\$, eingespart werden.<sup>[80]</sup> Außerdem ist geplant, weiße OLEDs in einem zweiten Anwendungsfeld als stromsparende Hintergrundbeleuchtung in den weit verbreiteten Flüssigkristallbildschirmen einzusetzen.

Aber: *weiß ist nicht gleich weiß!* Bei der Charakterisierung einer weißen Lichtquelle müssen drei Parameter diskutiert werden:

- die Normfarbkoordinaten nach dem CIE-System (*Commission Internationale de l’Eclairage* - Internationale Beleuchtungskommission).<sup>[81]</sup> Der Weißpunkt der additiven Farbmischung mit gleichem Anteil der drei Grundfarben RGB liegt bei  $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$  (siehe Abb. 2.18).<sup>2</sup>
- der CRI-Wert (*colour-rendering index*). Dieser Wert gibt die Qualität der Farbwiedergabe an.<sup>[82]</sup> Je höher der Wert auf der Skala von 1 - 100 ist, desto exakter wird die Farbe der beleuchteten Gegenstände wiedergegeben. Ein grüner Gegenstand wird beispielsweise in einem pseudo-weißen Licht aus den Komplementärfarben Gelb und Blau als schwarz erscheinen, weil im Emissionsspektrum kein Grün enthalten ist.
- die Farbtemperatur (CCT – *correlated colour temperature*). Die CCT beschreibt die Farbe, die ein schwarzer Strahler bei einer bestimmten Temperatur emittiert.

Für Beleuchtungsanwendungen muss das weiße Licht bestimmten Qualitätsanforderungen genügen: allgemein werden die Farbwerte von Schwarzkörpern zwischen 2 500 und 6 500 K bei einem CRI-Wert von mindestens 80 gefordert (siehe Abb. 2.19).

---

<sup>2</sup>Eine ausführliche Übersicht zum CIE-System ist in der freien Bibliothek Wikipedia unter <http://de.wikipedia.org/wiki/CIE-Normvalenzsystem> gegeben.

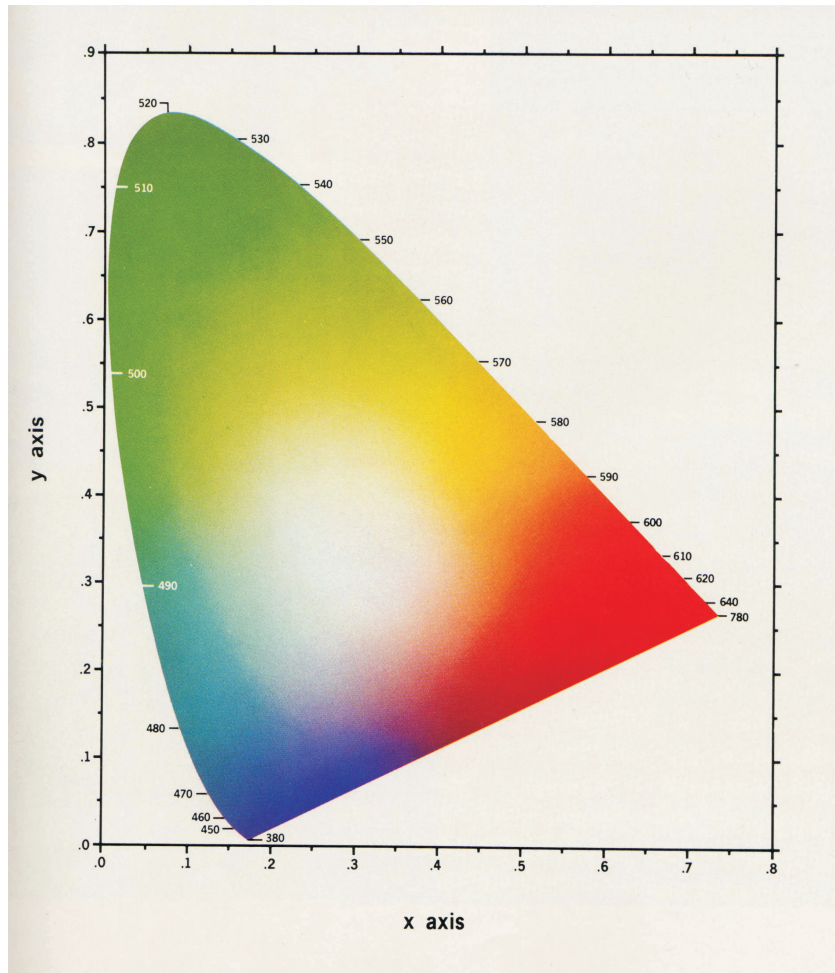


Abbildung 2.18.: CIE-Normfarbtabelle – auf der Kurve sind die Wellenlängen in nm angegeben.

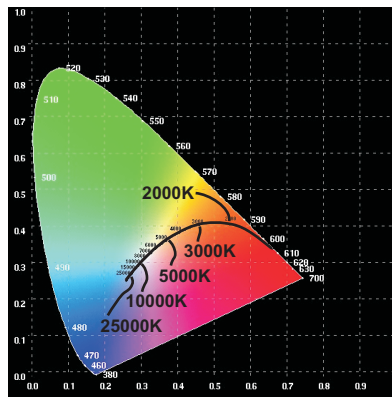


Abbildung 2.19.: CIE-Normfarbtafel mit eingezeichneter Schwarzkörper-Kurve und einigen Farbtemperaturen.

Wirtschaftlich werden WOLEDs in dem Moment, in dem die Energieeffizienz von Glühlampen (ca.  $15\text{-}20\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ) übertroffen wird. Momentan erreichen erst aufgedampfte Phosphoreszenz-OLEDs mit bis zu 100 % interner Quantenausbeute diese Werte (vgl. Kap. 2.2.3). Das größte Problem solcher OLEDs sind jedoch die hohen Kosten, die der Multischicht-Aufbau mittels Vakuumsublimation verursacht (die angestrebten Kosten für *solid state lighting* sollten weniger als 3 US-\$ pro 1000 lm betragen). Polymere Materialien, die kostengünstig aus Lösung aufgebracht werden können, erreichen dagegen die für Beleuchtungszwecke geforderten Kenndaten noch nicht. Eine billigere Alternative zum Aufdampfen könnte die *organic vapour phase deposition* (OVPD) werden (vgl. Kap. 2.4.2).

Zur Erzeugung des weißen Lichts existieren verschiedene Strategien, die jedoch fast alle auf dem Grundprinzip der additiven Mischung verschiedener Emissionsfarben beruhen. Bis heute wurde erst über ein Material berichtet, das eine intrinsische breite Emission im gesamten Spektrum aufweist und somit weiß leuchtet.<sup>[83]</sup> Ein weit verbreiteter WOLED-Aufbau setzt drei Schichten eines Host-Materials mit jeweils unterschiedlichen zudotierten Triplet-Emittern ein. Die an der Grenzfläche zum Lochtransportmaterial gebildeten Excitonen diffundieren in die unterschiedlichen Schichten ( $\approx 10\text{ nm}$  Dicke) und emittieren die jeweilige Farbe. Über die Dicke der Schichten und die Konzentration der Farbstoffe wird die Emissionsfarbe gesteuert. Eine Diode mit blau, gelb und rot leuchtenden Iridium-Komplexen erreichte eine Effizienz von  $6.4\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ .<sup>[84]</sup> Problematisch an solchen Dioden ist die relativ hohe Dicke der insgesamt sieben Schichten, woraus wegen der geringen Leitfähigkeit der organischen Verbindungen hohe Betriebsspannungen resultieren. Die bislang effizienteste beschriebene weiße OLED konnte mit einer einzelnen Emitterschicht aus einem *ultrawide-bandgap*-Material realisiert werden, in das drei rot, grün und blau emittierende Triplet-Emitter eingemischt

wurden. Mit diesem *guest-host*-Aufbau wurde weißes Licht mit einer Energieeffizienz von  $26 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  emittiert.<sup>[85]</sup> Neuere Bestrebungen gehen allerdings auch in Richtung einfacherer Schichtaufbauten ohne Triplet-Emitter.<sup>[86]</sup>

## 2.3. Fehler, Defekte, Lebensdauer und Verkapselung

Eine Modellrechnung aus der Literatur zeigt, welchen Belastungen OLED-Materialien im Gebrauch ausgesetzt sind:<sup>[10]</sup>

Eine übliche Diode besitzt eine aktive Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  und eine Dicke von  $100 \text{ nm}$  und wird mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  betrieben. Ein Ladungsträger benötigt im Durchschnitt  $10 \mu\text{s}$  zum Durchqueren der LED und 'besucht' dabei  $1000$  Moleküle. Bei einer Betriebsdauer von  $10000 \text{ h}$  befindet sich dann jedes Molekül im Mittel  $2\cdot 10^{12}$  mal für  $10 \text{ ns}$  in einem geladenen Zustand – es liegt also insgesamt *5.5 Stunden als Radikalion* vor.

Diese Rechnung zeigt, warum es so wichtig ist, dass alle in OLEDs eingesetzten Verbindungen in der höchsten Reinheit vorliegen und Verunreinigungen beim Herstellungsprozess ausgeschlossen werden.

Als Lebensdauer einer OLED ist üblicherweise die Zeitdauer definiert, in der die Helligkeit von  $100 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  auf die Hälfte abnimmt. Während frühe OLEDs noch Lebensdauern von wenigen hundert Stunden hatten, werden heute oft die „magischen“  $10000$  Stunden erreicht, die als Grundvoraussetzung für den Einsatz in kommerziellen Displays gelten. Unter Laborbedingungen wurden von einzelnen OLED-Firmen bereits Werte von  $100000 \text{ h}$  und mehr angegeben. Mehrere Phänomene sind für den Helligkeitsverlust von Leuchtdioden verantwortlich: extrinsische Effekte wie die Bildung von nichtemittierenden Bereichen (sog. *dark spots*), Photooxidationsprozesse und der spontane Totalausfall der Dioden, sowie intrinsische Abbauprozesse der eingesetzten Materialien während des Betriebs.

*Dark spots*, die innerhalb von Stunden große Bereiche der OLEDs unbrauchbar machen können, haben sich relativ schnell als Defekte an den Grenzschichten zwischen Elektroden (insbesondere der Kathode) und den organischen Materialien herausgestellt.<sup>[87]</sup> Durch Verunreinigungen in den Materialien oder Sauerstoff und Feuchtigkeit von außen kann eine Delaminierung des organischen Materials an den – schlecht definierten

– Elektrodenoberflächen auftreten. An diesen Stellen kann dann keine Ladungsträgerinjektion mehr stattfinden und es entsteht ein nichtemittierender Bereich, der sich durch Folgeprozesse ausbreitet. Eingeschleppter Sauerstoff kann außerdem eine Oxidation der Elektroden zu nichtleitenden Modifikationen bewirken. Für organische Emittermaterialien – insbesondere für **PPV** – wurde daneben das Phänomen der Photooxidation beschrieben: Sauerstoff führt zu einer Oxidation der Vineinheiten zu Carbonylgruppen, welche dann als *quencher* für die Elektrolumineszenz wirken.<sup>[88]</sup> Experimente mit Laserbestrahlung im Emissionsmaximum zeigten, dass der Effekt durch Absorption von Licht verstärkt wird und außerdem eine Verkürzung der effektiven Konjugationslänge durch Kettenbrüche auftritt. Im Betrieb ist daher nicht auszuschließen, dass eine Eigenabsorption des emittierten Lichts diesen Degradationsmechanismus verstärkt. Als Sauerstoffquelle wird neben atmosphärischem Sauerstoff auch die Migration von Sauerstoff-Ionen aus der ITO-Anode diskutiert.<sup>[89]</sup> Direkt zum Totalausfall der Dioden durch Kurzschlüsse (*catastrophic failure*) führen dagegen morphologische Defekte im Material und der Betrieb bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der eingesetzten Materialien. Die Entstehung von *dark spots* und Photooxidationsprozesse lassen sich mittlerweile durch die Kontrolle der Material- und Oberflächenreinheit und effiziente Verkapselungstechniken gut beherrschen. Der Schutz der OLEDs gegen atmosphärischen Sauerstoff und Feuchtigkeit erfolgt dabei durch verklebte Glasplatten (UV-härtende Epoxide in Verbindung mit einem Trocknungsmittel) oder durch Polyacrylatfilme mit anorganischen  $Al_2O_3$ -Dichtungsschichten (*thin film encapsulation*).<sup>[90,91]</sup> Für die Darstellung von flexiblen Systemen müssen bestehende Substrate angepasst werden: unter dem Markennamen *Flexible Glass* hat die Firma Vitex<sup>3</sup> beispielsweise ein Kunststoff-Foliensubstrat mit mehreren Barrierschichten auf den Markt gebracht. Abhilfe bei spontanen Totalausfällen schafft der Einsatz von definierten Materialien mit hoher morphologischer Stabilität und temperaturstabilen Verbindungen mit hohen  $T_g$ -Werten.<sup>[89,92]</sup>

Im Gegensatz zu den extrinsischen Phänomenen ist der Leuchtkraftverlust durch intrinsische Degradationsprozesse schwerer zu erfassen und noch nicht vollständig geklärt. Meist wird ein tieferes Verständnis für die bei jedem Material anders ablaufenden elektronischen Prozesse benötigt, damit eine Optimierung erfolgen kann. Als Beispiel soll hier eine Theorie für Emittermaterialien auf Poly(fluoren)-*co*-poly(triarylamino)-Basis (**PFB**) genannt werden.<sup>[93]</sup> An der Grenzfläche zwischen dem Emittermaterial **PFB** und dem als Lochinjektionsschicht eingesetzten **PEDOT:PSS** (vgl. Kap. 2.1.1) werden einzelne Triarylamino-Funktionen permanent zu Kationen oxidiert und durch **PSS**-Anionen stabilisiert (vgl. auch Dotierung, Kap. 3.2.2). Sobald diese stabilen Defektstellen innerhalb der Diffusionsreichweite der Excitonen liegen (ca. 10 nm), wird die Emission gelöscht. Solche Effekte lassen sich nur durch ein Maßschneidern der eingesetzten Materialien von Fall zu Fall lösen und sind daher sehr aufwändig zu beseitigen.

---

<sup>3</sup>[www.vitexsys.com](http://www.vitexsys.com)

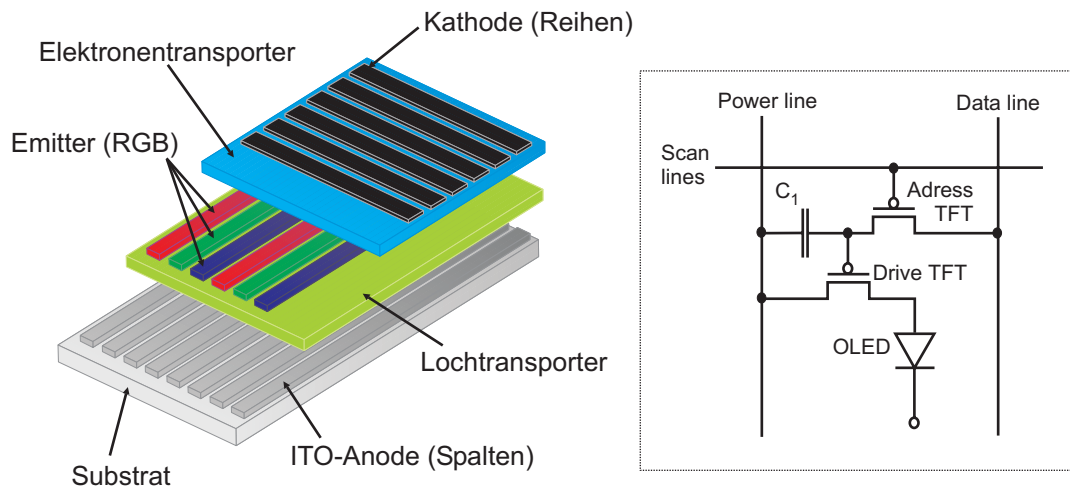
## 2.4. Displays

Ziel der Entwicklungsaktivitäten ist oft die Anwendung von OLEDs in Displays, wo die Vorteile der organischen Leuchtdioden erst vollständig zum Tragen kommen. Dabei spielen sowohl kleine und oft monochrome Anzeigen für mobile Geräte wie Handys und MP3-Player, als auch große Vollfarb-Displays für Computermonitore und Großbildfernseher eine Rolle. Organische Displays profitieren von der Tatsache, dass sie bezogen auf die Ansteuerung große Ähnlichkeit zu den bekannten Flüssigkristall-Anzeigen (LCD) haben und sich daher mit analogen Prozessen aufbauen lassen. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Arten von Displays: Passiv-Matrix-Anzeigen (PM) und Aktiv-Matrix-Anzeigen (AM). Allen Displays gemeinsam ist die Anforderung, dass die organischen Materialien zur Bildung von Pixeln strukturiert werden müssen – oftmals sogar in mehreren Schichten übereinander. Vollfarb-Displays nach dem RGB-Prinzip erfordern die Unterteilung jedes Pixels in drei Subpixel in den Grundfarben Rot, Grün und Blau, aus denen durch additive Mischung die Farben erzeugt werden.

### 2.4.1. Aktiv- und Passiv-Matrix-Displays

Wie im LCD-Sektor waren auch bei OLEDs passiv angesteuerte Displays die ersten Exemplare, die die Marktreife erreichten. Passiv-Matrix-Displays weisen eine einfache Struktur auf, lassen sich kostengünstig herstellen und sind demnach besonders für Anwendungen im *low-cost*-Bereich geeignet, in denen mit relativ großen Pixelstrukturen nur wenig Information pro Fläche dargestellt werden muss (z.B. alphanumerische Anzeigen).<sup>[94, 95]</sup> Die Pixel in einem Passiv-Matrix-Bauteil werden durch die Überlappung der streifenförmig strukturierten Elektroden gebildet (siehe Abb. 2.20 *links*).

Wenn an eine „Reihe“ der Kathode und eine „Spalte“ der Anode ein Strom angelegt wird, dann leuchtet das Pixel am Kreuzungspunkt, wobei die Helligkeit in gewissen Grenzen durch die Spannung geregelt werden kann. Das gesamte Bild entsteht, wenn jede Reihe nacheinander in rascher Folge angesteuert wird, indem die Trägheit des menschlichen Auges ausgenutzt wird. Dazu müssen die Bildpunkte mit einem Vielfachen der notwendigen Helligkeit für sehr kurze Zeit angesteuert werden: Bei 100 Zeilen eines Bildschirms, der mit  $100 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  leuchten soll, wird jede Zeile für  $1/100$  Sekunde mit  $10\,000 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  gepulst betrieben (*multiplexing*). Diese hohen Spitzenbelastungen gehen stark zu Lasten der Lebensdauer der OLEDs, außerdem ist die Ansteuerungselektronik relativ komplex, was die Größe von Passiv-Matrix-Displays auf ca. 128 Zeilen (etwa 4 cm Bildhöhe) begrenzt. Infolge der relativ hohen Schaltzeiten im Multiplex-Betrieb sind PM-OLEDs nicht für Videoanwendungen geeignet.



**Abbildung 2.20.:** *links:* Querschnitt durch ein Vollfarb-RGB-Display mit Passiv-Matrix-Ansteuerung. Die Schichten zum Loch- und Elektronentransport werden jeweils über die ganze Fläche aufgetragen. *rechts:* Ansterelektronik eines (Sub-)Pixels eines Aktiv-Matrix-OLED-Displays. Es werden mindestens zwei Dünnschichttransistoren (TFT) benötigt.

Ihre eigentlichen Vorteile zeigen organische Leuchtdioden erst in aktiv angesteuerten Displays für den Anzeigen- und Monitormarkt. Aktiv-Matrix-Elemente werden direkt auf einem integrierten elektronischen Schaltkreis aufgebaut, durch den jeder Pixel (bzw. Subpixel) separat durch eine Transistorschaltung aus Dünnschichttransistoren (TFT – *thin film transistor*) angesteuert wird.<sup>[1,27]</sup> Diese Konstruktion führt zu hochauflösenden Bildschirmen mit niedrigem Stromverbrauch, da nur die wirklich leuchtenden Bereiche des Bildes Strom verbrauchen. In der Größe sind AM-Displays nur durch die Aufbringung und Strukturierung des organischen Materials beschränkt. Die hohe Schaltgeschwindigkeit der Displays eignet sich auch für Videoanwendungen. Analog zur LCD-Technik werden die TFTs meist als amorphes  $\alpha$ -Silizium auf dem Glassubstrat strukturiert und anschließend zu polykristallinem Silizium mit höherer Leitfähigkeit rekristallisiert.<sup>[96]</sup> Jeder Pixel wird von mindestens zwei Transistoren betrieben, von denen einer die Spannung ein- und ausschaltet (*adress TFT*) und der zweite den Stromfluss durch die OLED und damit die Helligkeit reguliert (*drive TFT*) (siehe Abb. 2.20 *rechts*). Ein aktuelles Forschungsfeld ist der Ersatz der anorganischen Siliziumtransistoren durch organische Transistoren, wodurch insbesondere der Aufbau von flexiblen Aktiv-Matrix-Displays erleichtert würde (vgl. Kap. 2.1.5). Die Vision geht bis hin zu integrierten Schaltungen, die in einem einfachen Druckprozess auf das Substrat aufgebracht werden können.



So genannte Mikrodisplays sind eine Besonderheit im Aktiv-Matrix-Bereich, zeigen eine hohe Auflösung bei Bild diagonalen unter 2.5 cm und erfordern zur Betrachtung eine optische Vergrößerung.<sup>[97]</sup> Solche Displays werden sowohl in Projektoren als auch in persönlichen Anzeigegeräten (*personal displays*), die direkt vor dem Auge positioniert sind, eingesetzt. Durch die Vergrößerung bietet z.B. eine Brille zum Anschluss an den Computer der Firma eMagin Corporation<sup>4</sup> mit Hilfe eines nur 1.5 cm großen Vollfarb-OLED-Displays die Illusion eines 105 Zoll Bildschirms mit einer Auflösung von 800 x 600 Bildpunkten aus 3.60 m Entfernung.

Ein Nachteil beim Aktiv-Matrix-Aufbau auf Glas ist die geringe Apertur der Pixel, d.h. die aktive Fläche der OLEDs ist relativ klein (ca. 40 %), da das Licht nach unten durch eine Aussparung in der darunter liegenden Ansteuerungselektronik emittiert wird. Durch die herstellungsbedingte Mindestgröße der Pixel ist die Auflösung des Displays daher beschränkt. Als Alternative werden in letzter Zeit Displays entwickelt, die direkt auf einem Silizium-Substrat aufgebaut werden. Die Ansteuerelektronik befindet sich bei dieser *on-chip*-Konstruktion unterhalb des aktiven OLED-Materials und erlaubt so eine Apertur von ca. 70 % und geringere Pixelabmessungen. Da das erzeugte Licht nicht mehr nach unten sondern durch eine transparente Kathode emittiert wird, werden solche OLEDs als *top-emitting-devices* (TOLED) bezeichnet. Als Kathode werden z.B. sehr dünne Metallschichten (ca. 10 nm) mit einer dicken Schutz- und Kontaktschicht aus ITO oder mit Lithium dotiertes ITO eingesetzt.<sup>[27]</sup> Mit zwei durchsichtigen ITO-Elektroden und dotierten Injektionsschichten wurden auch transparente Dioden realisiert.<sup>[98]</sup>

## 2.4.2. Strukturierungsmöglichkeiten

Die einfachste und billigste Strukturierung einer OLED besteht darin, auf die durchgehende organische Schicht die Metallkathode durch eine Schattenmaske aufzudampfen oder strukturiert aufzudrucken. Auf diese Weise fließt nur in den mit der Kathode kontaktierten Bereichen Strom und auch nur diese leuchten. Diese Methode liefert allerdings ausschließlich monochrome feste Strukturen. Die aktuelle Herausforderung ist jedoch die Darstellung von hochauflösenden RGB-Displays mit der Strukturierung der organischen Materialien in einzelne Pixel und Subpixel. Bei Schichtdicken im Bereich von 100 nm müssen dabei Auflösungen von wenigen 10 µm geschaffen werden. Je nachdem, ob die OLED aus niedermolekularen oder polymeren Materialien besteht, wurden in den letzten Jahren verschiedene Verfahren entwickelt und teilweise auch schon bis zur Serienreife optimiert. Daneben ist eine weitere Unterteilung in Verfahren zur Strukturierung während der Auftragung und nach der Auftragung möglich.

---

<sup>4</sup>[www.emagin.com](http://www.emagin.com)

Niedermolekulare OLED-Materialien werden prinzipiell aus der Gasphase appliziert. Da das als *vacuum thermal evaporation* (VTE) bekannte Verfahren von der schlechten thermischen Leitfähigkeit der organischen Materialien bestimmt wird, erfordern gleichmäßig aufgetragene Schichten einen hohen materialspezifischen Optimierungsaufwand. Eine Verbesserung stellt die organische Gasphasenabscheidung (*organic vapour phase deposition* – OVPD) dar, bei der das organische Material in einem isolierten Behälter verdampft und mit Hilfe eines inerten Trägergases zum Substrat befördert wird.<sup>[99]</sup> Beide Verfahren erlauben eine Strukturierung der Oberfläche durch den Einsatz von Schattenmasken, mit denen ein Teil des Substrats abgedeckt wird.<sup>[95]</sup> Die erzielbare Auflösung liegt im Normalfall im Bereich der Dicke der Maske (zwischen 20 und 75  $\mu\text{m}$ ), unter hochkontrollierten Bedingungen konnten auch Strukturen bis zu 1  $\mu\text{m}$  abgebildet werden.<sup>[100, 101]</sup> Soll für kostengünstige monochrome Passiv-Matrix-Displays keine aufwändige Bedampfung durch Masken erfolgen, können vorstrukturierte Substrate verwendet werden, auf denen die ITO-Anode in Leiterbahnen geätzt wurde und Zeilenseparatoren aus einem Photoresist das OLED-Material und die Kathodenzeilen voneinander trennen.<sup>[102]</sup> Die neueste Entwicklung mit *small molecules* ist ein Verfahren, das eine Mischung aus Tintenstrahldruck und OVPD darstellt: *organic vapour-jet printing* (OVJP).<sup>[103]</sup> Als „Lösemittel“ dient hier ein heißes Inertgas, in dem die organischen Moleküle verdampfen und durch eine feine Düse in einem Druckkopf auf die abgekühlte Substratoberfläche aufgetragen werden. Da keine Flüssigkeiten verwendet werden, ergeben sich auch keine damit verbundenen Probleme wie ‚Kraterbildung‘ etc. Die erzielbare Auflösung bei dieser neuen Methode liegt momentan bei ca. 25  $\mu\text{m}$ . Beim LITI-Prozess (*laser induced thermal imaging*) wird die hohe Ortsauflösung von Lasern ausgenutzt. Hier wird die Bildung von Strukturen „trocken“ durch Erhitzen einzelner Bereiche einer Donor-Folie mit Laserpulsen erreicht, indem sich an den erhitzten Stellen das organische Material ablöst und geht auf das Substrat über.<sup>[104]</sup> Dieses Verfahren eignet sich im Gegensatz zu Verdampfungsverfahren sowohl für niedermolekulare als auch für polymere OLED-Verbindungen.

Polymere Materialien werden aus Lösung aufgetragen und erfordern einen höheren Aufwand zur Strukturierung. Industriell wird daher größtenteils mit adaptierten herkömmlichen Drucktechniken wie Siebdruck oder speziell Tintenstrahldruck (*inkjet-printing*) gearbeitet.<sup>[105–107]</sup> Neben der präzisen Kontrolle über die mechanischen Eigenschaften der als Tinten verwendeten Polymerlösungen und der hohen Reinheit ist allerdings auch hier eine Vorstrukturierung des Substrats in Form von Vertiefungen erforderlich. Diese Vertiefungen in einer Deckschicht aus z.B. Polyimiden sind mehrere Mikrometer tief und geben dem späteren Pixel seine Form. Ohne diese Begrenzungen würden beim Verdampfen des Lösemittels aus dem Tropfen inhomogene Oberflächen durch ‚Kraterbildung‘ (*coffee stain effect*) entstehen. Einmal optimiert und eingestellt, ist der Tintenstrahldruckprozess schnell und günstig und erlaubt die Herstellung von kleinen Displays in wenigen Sekunden.<sup>[100]</sup> Auch die strukturierte Beschichtung sehr großer Flächen ist möglich: das von der mit Drucktechnik erfahrenen

Firma Seiko-Epson<sup>5</sup> vorgestellte 40-Zoll Display wurde mittels *inkjet-printing* aufgebaut (vgl. Kap. 1).

Verfahren zur Strukturierung nach der Auftragung der Schicht umfassen beispielsweise die Behandlung der organischen Schicht mit vorstrukturierten Stempeln (*nanoimprinting, nanostamping*)<sup>[108,109]</sup> oder die Darstellung der Kathode durch *cold welding*.<sup>[110]</sup> Beide Verfahren können additiv oder subtraktiv durchgeführt werden, indem Material am Stempel hängenbleibt und entfernt wird, oder vom beschichteten Stempel auf die Oberfläche übertragen wird. Für hochmolekulare OLED-Verbindungen wurden daneben noch weitere subtraktive Strukturierungsmöglichkeiten beschrieben. So führt eine Behandlung mit Hydrazin und UV-Licht bei dünnen Filmen aus konjugierten Polymeren wie **PPV** oder Polyfluorenen zu einer Hydrierung der Doppelbindungen und der aromatischen Systeme, wodurch die bestrahlten Flächen ihre Fähigkeit zur Lichtemission verlieren.<sup>[111]</sup> Ein weiter verbreiteter Ansatz, der auch mit Multischicht-Systemen kompatibel ist, ist die nachträgliche Photovernetzung von reaktiven Gruppen im Film analog zu einem negativen Photoresist. Die behandelten Bereiche werden unlöslich und bilden die Struktur, während nicht vernetztes Polymer mit einem Lösemittel entfernt werden kann. Mit komplexen oxetanfunktionalisierten Polymeren wurde auf diese Weise der Aufbau von RGB-Bauteilen mittels *spincoating* demonstriert.<sup>[75]</sup> Details zu diesem Konzept finden sich in Kapitel 3.

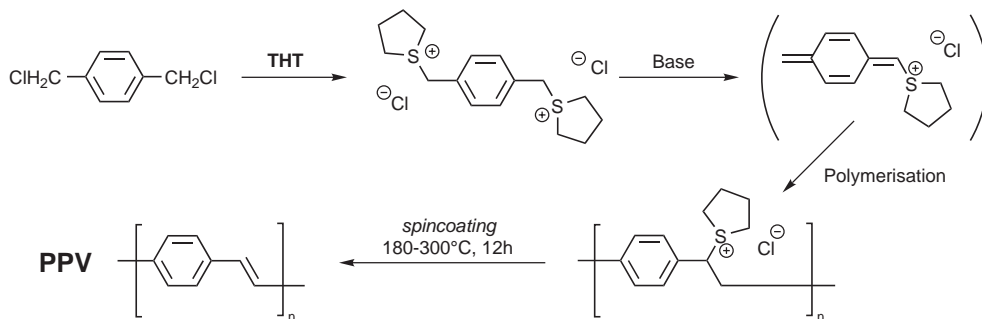
---

<sup>5</sup>[www.epson.com](http://www.epson.com)

# 3. Kovalente Vernetzung von OLED-Materialien

## 3.1. Präpolymerroute oder nachträgliche Vernetzung?

Eine der ersten in OLEDs eingesetzten hochmolekularen Verbindungen war Poly(*p*-phenylenvinyl) (**PPV**). Da dieses Polymer in unsubstituierter Form in keinem Lösemittel mehr löslich ist und demnach auch nicht direkt als Film aufgetragen werden kann, wurde eine lösliche Vorstufe aufgetragen und anschließend in **PPV** umgewandelt. Dieses Konzept ist allgemein als Precursor- bzw. Präpolymerstrategie und im speziellen Fall von **PPV** als WESSLING-Route bekannt (siehe Abb. 3.1).<sup>[112,113]</sup>



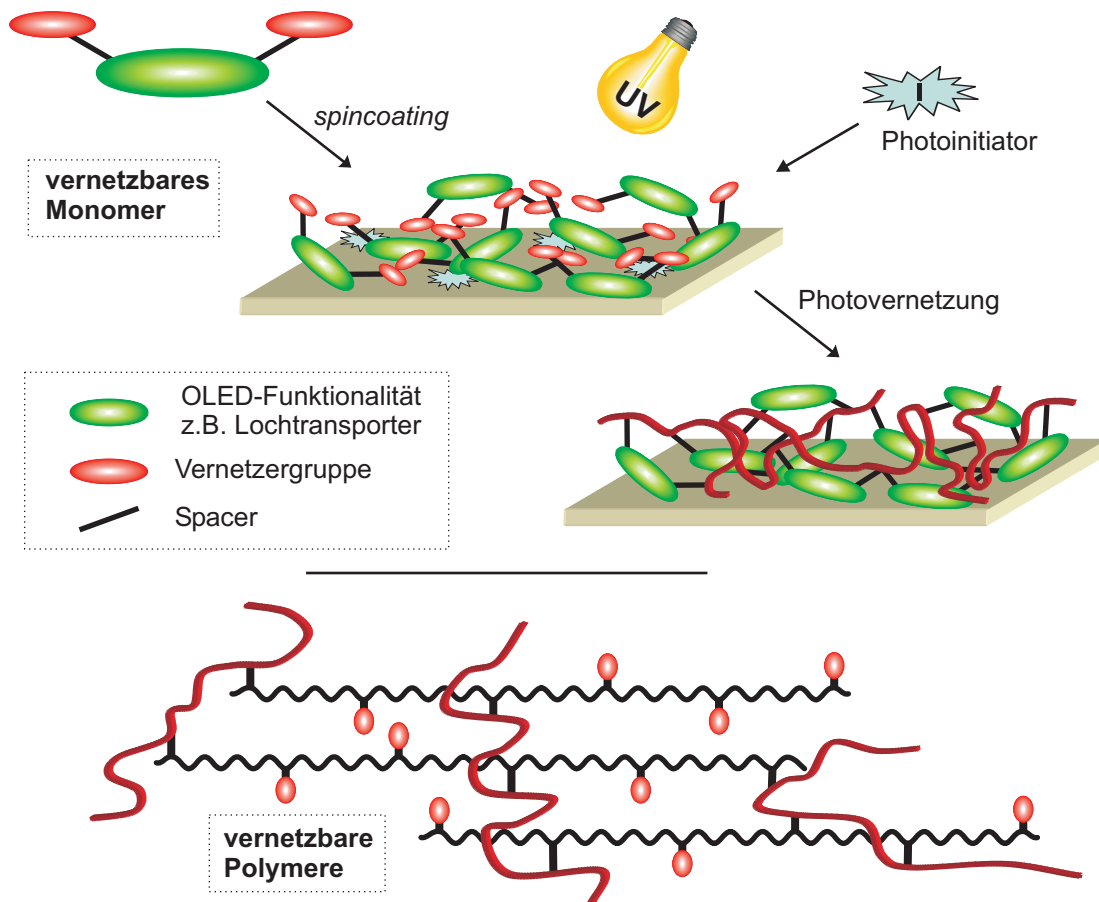
**Abbildung 3.1.:** Wessling-Route zur Darstellung von **PPV**-Filmen als Beispiel für eine Präpolymerstrategie. 1,4-Bis(dichlormethyl)benzol wird mit Tetrahydrothiophen (**THT**) zu einem Bissulfoniumsalz umgesetzt. Unter basischen Bedingungen findet die Polymerisation zum wasserlöslichen **PPV**-Precursor statt. Die Umwandlung in **PPV** findet nach der Schichtpräparation durch *spincoating* durch Erhitzen auf 180 - 300 °C statt.

Auch als später erkannt wurde, dass sich weitere Effizienzsteigerungen der Leuchtdioden nur noch durch einen Aufbau aus mehreren speziellen Schichten erreichen lassen,

waren Präpolymerrouden weiterhin einsetzbar. Auf das nach der Härtung unlösliche **PPV** ließ sich im Gegensatz zu Filmen löslicher Polymere problemlos eine weitere Schicht auftragen. Allerdings lässt sich nicht für jedes gewünschte Polymer eine solche Route mit löslichen Vorstufen finden und auch die benötigten hohen Temperaturen und die Entwicklung aggressiver Nebenprodukte wie HCl schränken die Praxistauglichkeit bei *high-end* OLEDs ein.

Weitaus praktikabler ist ein Ansatz, der aus der Lack- und Dentalindustrie bekannt ist: die nachträgliche kovalente Vernetzung der aufgetragenen Materialien mittels reaktiver Gruppen. Zunächst lösliche Verbindungen werden durch *spincoating*, Rakeln, *dipcoating*, etc. zu einer Schicht verarbeitet, welche im Anschluss durch einen zusätzlichen Reaktionsschritt in ein unlösliches Netzwerk überführt wird. Die Vernetzung führt dabei nicht nur zur Unlöslichkeit der Schicht, sondern verleiht dem Film zusätzlich meist noch eine verbesserte morphologische Stabilität (keine Erweichung bis zur Zersetzung).<sup>[114]</sup> Während es zur Vernetzung polymerisierbarer Monomere genügt, im Ansatz einen geringen Anteil von Monomeren mit zwei funktionellen Gruppen zu haben (z.B. 1,4-Divinylbenzol), sind bei der Polykondensation dafür höhere Anteile von trifunktionellen Monomeren notwendig (z.B. Glycerin oder Triisocyanate für vernetzte Polyurethane). Vernetzbare Polymere (Makromonomere) können an das Rückgrat angebunden mehrere Vernetzerguppen tragen und bilden so leicht ein komplexes Netzwerk aus (siehe Abb. 3.2).

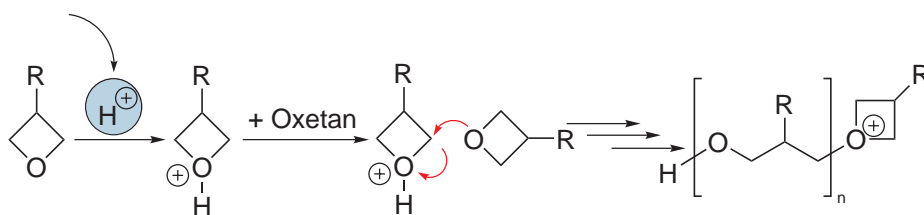
In der Literatur ist eine ganze Reihe von reaktiven Systemen beschrieben, die zu diesem Zweck eingesetzt werden können. Das Spektrum reicht dabei von Polykondensationsreaktionen bis zu Polymerisationen, die oft photoinduziert durch Bestrahlung mit Licht gestartet werden. Zu den Polykondensationsreaktionen gehört beispielsweise die Vernetzung von **PPV**-Oligomeren, die mit Triethoxysilylgruppen funktionalisiert sind. Beim *spincoaten* werden die Silylendgruppen durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert und es erfolgt die Vernetzung.<sup>[115]</sup> Mit Blick auf die Tatsache, dass sowohl Wasser, als auch entstehende Kondensationsprodukte in einer effizienten OLED nichts zu suchen haben, ist die Praxistauglichkeit solcher Reaktionen allerdings als eher gering einzuschätzen. Weitaus wichtiger sind Kettenwachstumsreaktionen, bei denen die Polymerisation funktioneller Gruppen entweder durch Belichtung (Dien- und Methacrylatendgruppen,<sup>[116]</sup> [2+2]-Cycloaddition von Zimtsäureseitenketten<sup>[65]</sup>) oder thermisch erfolgt (Styrolendgruppen bei 150 °C/45 min<sup>[117]</sup>). Eine dritte, weit verbreitete Variante nutzt photolytisch aktivierbare Verbindungen als Photoinitiatoren zum Start der Filmpolymerisation nach Belichtung. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die hohe Kontrolle über den Vernetzungsbeginn und die anschließende rasche und effektive Initiierung. Angewendet wird das Verfahren bei klassischen Vinylmonomeren (wie z.B. acrylatfunktionalisierten Lochtransportverbindungen<sup>[118]</sup>), es lässt sich jedoch auch zur kationischen ringöffnenden Polymerisation von zyklischen Ethern einsetzen.<sup>[119]</sup>



**Abbildung 3.2.:** Bildung von unlöslichen Filmen für den Aufbau von Multischicht-Leuchtdioden. *oben:* Prinzip der Schichtpräparation über *spincoating* und Photovernetzung am Beispiel von niedermolekularen vernetzbaren Verbindungen. *unten:* Vernetzung von polymeren Materialien mit mehr als zwei Vernetzerguppen (Präpolymere/Makromonomere). Zwischen den kovalent vernetzten Ketten finden sich einzelne, (noch) nicht abreagierte Vernetzerguppen, die für die Unlöslichkeit der Schicht u.U. nicht notwendig sind.

## 3.2. Photoinduzierte Vernetzung von Oxetanen

Zyklische Ether können kationisch unter Ringöffnung polymerisiert werden, wobei ihre Reaktivität von der Ringspannung, d.h. der Zahl der Atome im Ring und der Nucleophilie/Basizität abhängt.<sup>[120]</sup> Bei Untersuchungen zur Polymerisationsgeschwindigkeit von Oxiranen (Epoxiden), Oxetanen und Tetrahydrofuranen hat sich herausgestellt, dass die viergliedrigen Oxetanringe (Oxacyclobutane) die besten Polymerisationseigenschaften zeigen.<sup>[121, 122]</sup> Die Reaktion läuft auch in Substanz rasch, unempfindlich gegen Sauerstoff und mit geringem Volumenschumpf ab, lediglich Nucleophile wie Wasser müssen während der lebenden Vernetzung ausgeschlossen werden.<sup>[119]</sup> Vor der Vernetzung weist die Oxetangruppe selbst dagegen, im Gegensatz zu Epoxiden, eine hohe Stabilität gegenüber Nucleophilen und Basen auf. Dies macht sie zu einer Vielzahl von Synthesestrategien kompatibel. Abbildung 3.3 zeigt den Mechanismus der kationisch initiierten Polymerisation von Oxetanen zu linearen Polyethern. Nach der Aktivierung des Ringsauerstoffs durch ein Säureproton erfolgt das Kettenwachstum infolge der Ringöffnung durch ein benachbartes Oxetan nach einem  $S_N2$ -Mechanismus.



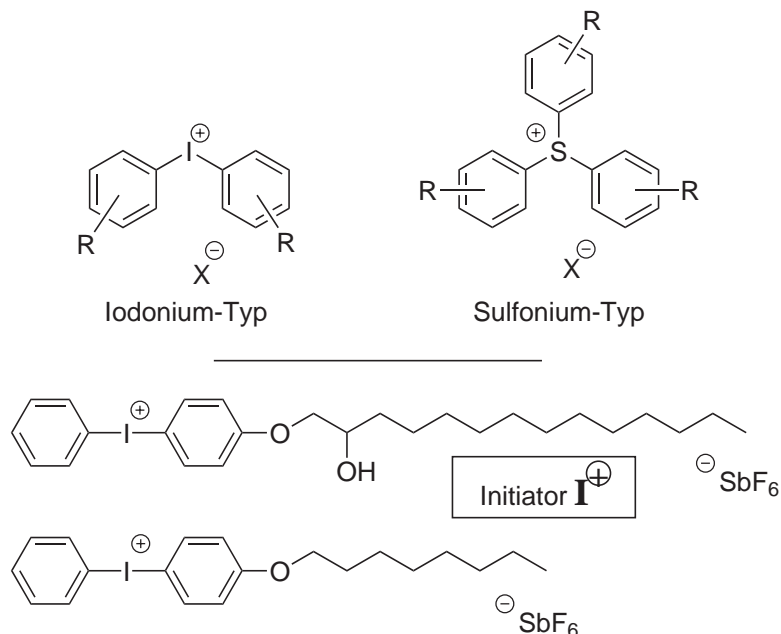
**Abbildung 3.3.:** Mechanismus der kationischen ringöffnenden Oxetanpolymerisation zu linearen Polyethern. Der Start erfolgt durch eine Protonierung des Ringsauerstoffs.

Da die kationische Polymerisation auch photoinduziert durch den Einsatz von so genannten Photosäuren durchzuführen ist, wurde im Arbeitskreis O. NUYKEN (TU München) für das Konzept der photovernetzbaaren OLED-Materialien die Oxetangruppe als Vernetzerfunktion gewählt. Die hier vorgestellten speziellen Mechanismen der Oxetanvernetzung basieren auf den Experimenten und Vorschlägen von D. C. MÜLLER (AK MEERHOLZ, Köln).<sup>[19]</sup>

### 3.2.1. Photoinitiatoren

Photoinitiatoren sind Verbindungen, die bei Belichtung durch Absorption zerfallen und dabei die aktive Initiatorspezies generieren. Wird dabei – zum Start einer kationischen Polymerisation – ein Proton freigesetzt, so wird auch der speziellere Begriff

Photosäuren verwendet. Bereits Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts fanden J. V. CRIVELLO *et al.* (damals General Electric) bei der gezielten Suche nach neuartigen Polymerisationsmethoden heraus, dass sich koordinativ abgesättigte Salze wie Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumverbindungen ausgezeichnet als Photosäuren eignen (siehe Abb. 3.4 *oben*).<sup>[123]</sup>



**Abbildung 3.4.:** *oben:* Allgemeine Struktur von Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumsalzen, die als Photoinitiatoren eingesetzt werden. *unten:* Struktur der beiden in dieser Arbeit eingesetzten substituierten Diaryliodoniuminitiatoren. Die Initiatoren wurden aufgrund der analogen Reaktivität gleichberechtigt unter der Bezeichnung **I<sup>+</sup>** eingesetzt.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Iodoniuminitiatoren sind in Abbildung 3.4 *unten* dargestellt. Sie sind zur Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösemitteln mit langen Alkylresten substituiert und zeigen jeweils eine nahezu gleiche Reaktivität.<sup>[20]</sup> Daher wurden sie durchgehend gleichberechtigt – mit Rücksicht auf die unterschiedliche molare Masse – eingesetzt. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die beiden Photoinitiatoren als **I<sup>+</sup>** abgekürzt. Die Iodoniuminitiatoren haben ein Absorptionsmaximum im kurzwelligen UV-Bereich bei 245 nm und zerfallen bei direkter Anregung vereinfacht dargestellt in  $\text{H}^+\text{X}^-$ , Iodbenzol und iodierte Biphenyle. Die exakte und sehr komplexe Photochemie wurde von J. V. CRIVELLO<sup>[123]</sup> intensiv untersucht; eine gute Zusammenfassung über den aktuellen Forschungsstand ist in der Arbeit von D. C. MÜLLER (AK MEERHOLZ, Köln) zu finden.<sup>[19]</sup>

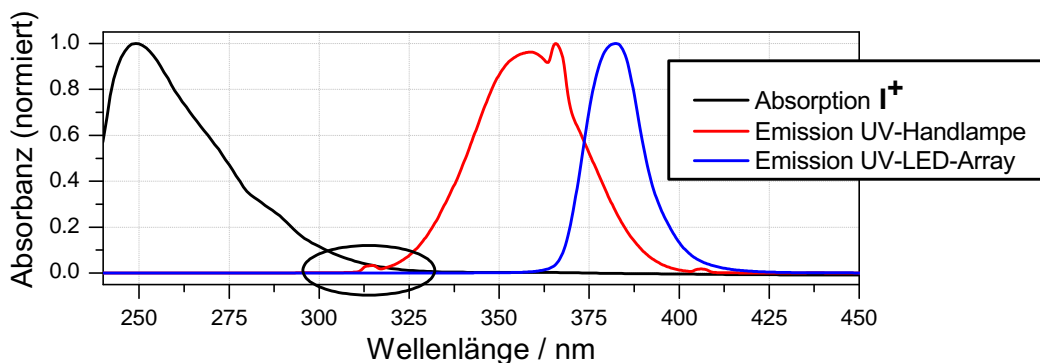


Der Prozess der kationischen UV-Härtung in Substanz lässt sich ganz allgemein in mehrere Schritte unterteilen:

- *Initiatoranregung und -zerfall*: Der Photoinitiator wird durch Licht angeregt und setzt mit hoher Quantenausbeute aktive Initiatorspezies frei.
- *Polymerisationsstart*: Die aktiven Initiatorspezies greifen die ersten Monomermoleküle an und bilden „aktive Startstellen“ im Film.
- *Polymerisationsreaktion*: Von diesen Startstellen ausgehend verläuft die Polymerisation.
- *Nachhärtungsphase*: Die weiterhin aktiven Kettenenden können nach dem Ende der Belichtung die lebende kationische Polymerisation in der *Dunkelreaktion* fortsetzen. Ein Abbruch erfolgt nur an Verunreinigungen oder infolge mangelnder Kettenbeweglichkeit durch die Vergelung des Films. Oft wird die Dunkelreaktion durch einen *Nachhärtungs-* oder *Temperschnitt* bei erhöhter Temperatur unterstützt. Auf diese Weise wird das Netzwerk weich und die Mobilität der aktiven Kettenenden erhöht, sodass der Vernetzungsgrad weiter zunehmen kann.

### 3.2.2. Sensibilisierung und Dotierung

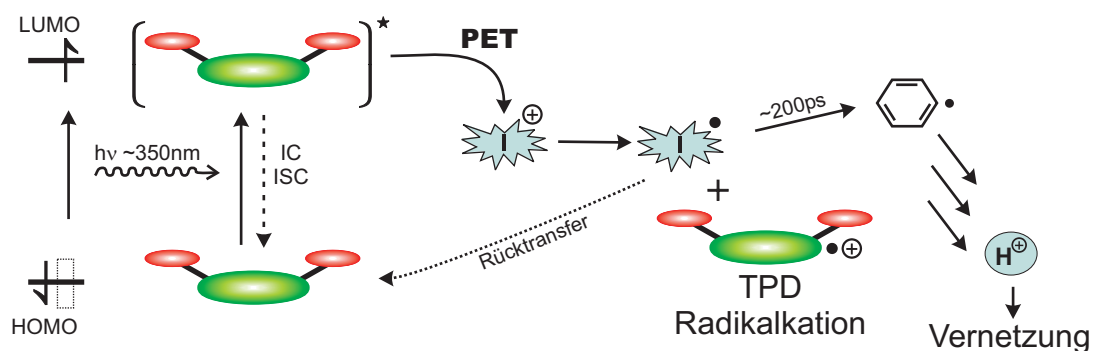
Da die eingesetzten Iodonium-Initiatoren im kurzwelligen UV-Bereich um 245 nm absorbieren, werden aus praktischen Gründen oftmals Photosensibilisatoren zugesetzt. Diese Verbindungen absorbieren in der Nah-UV-Region und geben die durch Bestrahlung aufgenommene Energie an den Photoinitiator weiter (siehe Abb. 3.5).



**Abbildung 3.5.:** Absorptionsspektrum der Initiatoren  $\text{I}^{\oplus}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) und Emissionsspektrum der zur Belichtung während der *device*-Präparation verwendeten UV-Handlampe ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ). Zusätzlich ist das schmale Emissionsspektrum eines zu Vergleichszwecken eingesetzten UV-LED-Arrays eingezeichnet ( $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ ).

Wenn das LUMO des Photosensibilisators über dem LUMO des Initiators liegt, kann die Energieübertragung durch einen Photoelektronentransfer (PET) stattfinden. Vom angeregten Initiatorradikal können dann ein Rücktransfer ins HOMO des Sensibilisators oder verschiedene Folgereaktionen stattfinden. Das Verhältnis dieser beiden Alternativen wird durch die Geschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge bestimmt.

Alle in dieser Arbeit eingesetzten Polymere auf TPD-Basis zeigen eine UV-Absorption zwischen 300 und 400 nm und intensive blaue Fluoreszenz<sup>1</sup> (vgl. Kap. 5.9.3). Da außerdem als Lochtransporter ihre LUMOs relativ hoch liegen, eignen sie sich als effektive Photosensibilisatoren. Im Gegensatz zu üblichen Sensibilisatoren die in Mengen zwischen 0.5 und 1 % zugesetzt werden, sind die Initiatorradikale im Triarylamin-Film regelrecht von sensibilisierenden Molekülen umgeben (TPD-Gehalt zwischen 95 und 99.5 %), wodurch ein effektiver PET gewährleistet sein sollte.



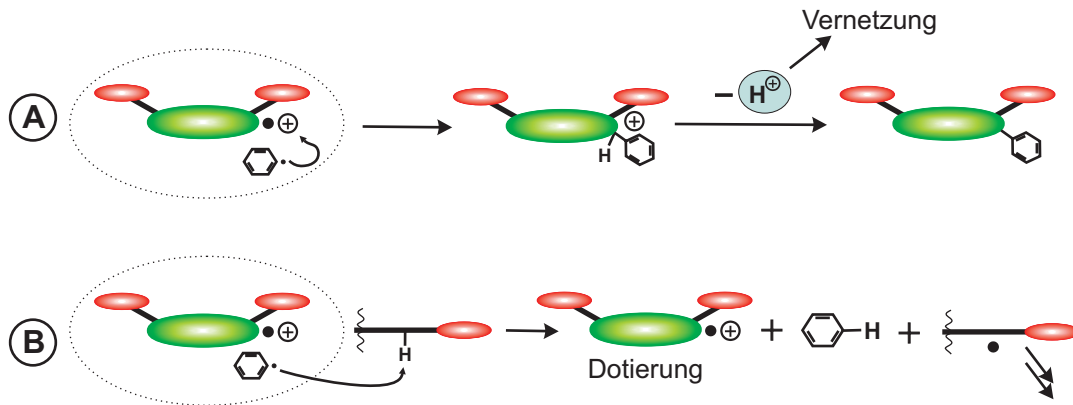
**Abbildung 3.6.:** Sensibilisierter Initiatorzerfall durch Photoelektronentransfer (PET) eines angeregten TPD-Moleküls auf den Photoinitiator  $I^{\oplus}$ . Der Rücktransfer in den Grundzustand konkurriert mit dem schnellen Zerfall des Initiatorradikals, durch den ein reaktives Phenylradikal gebildet wird.

Der allgemeine Mechanismus der sensibilisierten Photovernetzung von oxetansubstituierten TPD-Verbindungen mit Iodoniuminitiatoren ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Nach der Anregung des TPDs erfolgt der Photoelektronentransfer auf das Initiatorradikal. Der Zerfall des gebildeten Iodonium-Radikals ist schnell genug ( $\approx 200\text{ps}$ ), konkurriert infolgedessen mit der Rückreaktion in den Grundzustand und es entsteht ein Phenylradikal. Nach weiteren Reaktionsschritten resultiert ein Proton, welches die Oxetanpolymerisation startet. Als zweites Produkt des PET entsteht ein TPD-Radikalkation.

<sup>1</sup>Die hohe Quantenausbeute bezüglich der Fluoreszenz zeigt, dass nach der Anregung schnelle Deaktivierungsprozesse (*internal conversion* IC, *inter system crossing* ISC) nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Moleküle liegen also relativ lang ( $\approx 10^{-8}\text{s}$ ) in dem angeregten Zustand vor – ein Zeitraum, der für einen PET ausreicht.

Im Detail ergeben sich für das in unmittelbarer Nähe zum TPD-Kation entstandene Phenylradikal zwei Reaktionsmöglichkeiten (siehe Abb. 3.7):

- Ⓐ *in-cage-Reaktion – Rekombination*: Das Phenylradikal rekombiniert sofort wieder mit dem TPD-Radikalkation. Bei der Rearomatisierung des Zwischenprodukts entsteht ein Proton, welches die Vernetzung startet (vgl. Kap. 3.2).
- Ⓑ *out-of-cage-Reaktion – CH-Abstraktion*: Mit geringerer Wahrscheinlichkeit entfernt sich das Phenylradikal durch Diffusion vom TPD-Radikalkation oder es findet eine Spinumkehr am Iodatom statt. Die Abreaktion des Phenylradikals erfolgt dann durch eine CH-Abstraktion, wobei sich geeignete Protonen beispielsweise am Hexylspacer oder an der Oxetangruppe benachbarter Moleküle finden. Das Spacer-Radikal reagiert weiter, z.B. unter Kombination mit anderen Phenylradikalen. Bei diesem Mechanismus wird trotz Anregung des Initiators *kein* Proton erzeugt, dafür verbleibt in der Schicht ein TPD-Radikalkation.

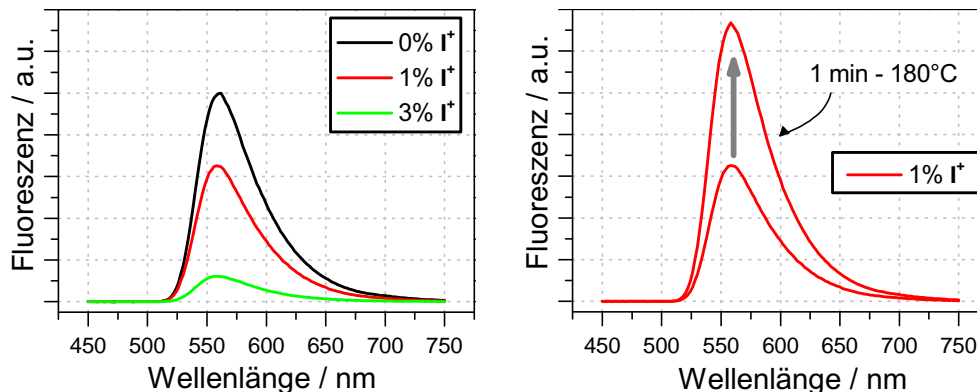


**Abbildung 3.7.:** Schematische Darstellung der Reaktionswege des beim PET entstandenen Phenylradikals. Ⓐ *in-cage*-Reaktion: Rekombination zwischen Phenylradikal und TPD-Radikalkation. Die Rearomatisierung liefert ein Proton, dass im Anschluss die Vernetzung starten kann. Ⓑ *out-of-cage*-Reaktion: Das Phenylradikal entfernt sich durch Diffusion vom TPD-Radikalkation und führt eine CH-Abstraktion an einem benachbarten Alkylspacer durch. Das entstehende Spacer-Radikal kombiniert im Anschluss mit anderen Radikalen. Durch das verbleibende TPD-Radikalkation wird der Film dotiert.

Die verbleibende Dotierung der Lochtransportfilme mit TPD-Radikalkationen nach der Vernetzung mit  $I^{\oplus}$  konnte über Fluoreszenzexperimente nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu undotierten Schichten ist die Fluoreszenzintensität in dotierten Filmen durch *quenching* an den Radikalkationen reduziert.<sup>[93]</sup> Die Intensitätsabnahme war

bei Konzentrationsexperimenten proportional zur zugegebenen Menge des Photoinitiators. Bei äquimolaren Mischungen aus einem niedermolekularen TPD-Derivat und Iodoniuminitiator konnte die Entstehung der Radikalkationenbande bei 483 nm sogar direkt im UV-Spektrum beobachtet werden. Die direkte Anregung des Photoinitiators wurde bei diesen Experimenten mit Hilfe eines UV-LED-Arrays mit schmaler Emission um 385 nm ausgeschlossen (siehe Abb. 3.5).<sup>[19]</sup>

Ein analoges Experiment (siehe Abb. 3.8) zeigte, dass auch in Filmen der in dieser Arbeit dargestellten polymeren Triarylaminlochtransporter bei der Photovernetzung mit  $\text{I}^\oplus$  eine Dotierung durch einen PET erfolgt. Wegen der Lumineszenz-Minderung ist eine Dotierung der Schicht, insbesondere in der Nähe der Emitterschicht, nicht immer erwünscht (vgl. Kap. 7.2). Deshalb ist es wichtig, dass die Dotierung nach der Vernetzung durch einen Tempersschritt bei 180 °C zumindest teilweise wieder rückgängig gemacht werden kann (erkennbar am Anstieg der Fluoreszenzintensität). Es wird vermutet, dass die Radikalkationen bei erhöhter Temperatur besser abreagieren können bzw. einen Reaktionsweg an der Oberfläche finden. Eine detaillierte Untersuchung der Auswirkungen der Dotierung auf die Fluoreszenz findet sich in der Arbeit von N. RIEGEL (AK MEERHOLZ, Köln).<sup>[20]</sup>



**Abbildung 3.8.:** Fluoreszenzexperimente an einem Film des Polymers **P1b** zum Nachweis von TPD-Radikalkationen. *links:* Abnahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmendem Initiatorzusatz durch *quenching* an Radikalkationen. *rechts:* Wiederherstellung der Fluoreszenz beim Tempern der Schicht mit 1%  $\text{I}^\oplus$  auf 180 °C durch Abreaktion der Radikalkationen.

Die angesprochene Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von Ladungstransportschichten durch Dotierung (vgl. Kap. 2.1.1) wird diese oftmals gezielt durch die Zugabe von Oxidationsmitteln oder stabilisierten Radikalkationen herbeigeführt. Auch die Lochinjektionsschicht aus **PEDOT** erhält erst nach der Dotierung mit Polystyrolsulfonsäure (**PSS**) ihre gute Leitfähigkeit. Insofern lässt sich durch die Vernetzung von oxetanfunktionalisierten Ladungstransportmaterialien mit Iodoniuminitia-

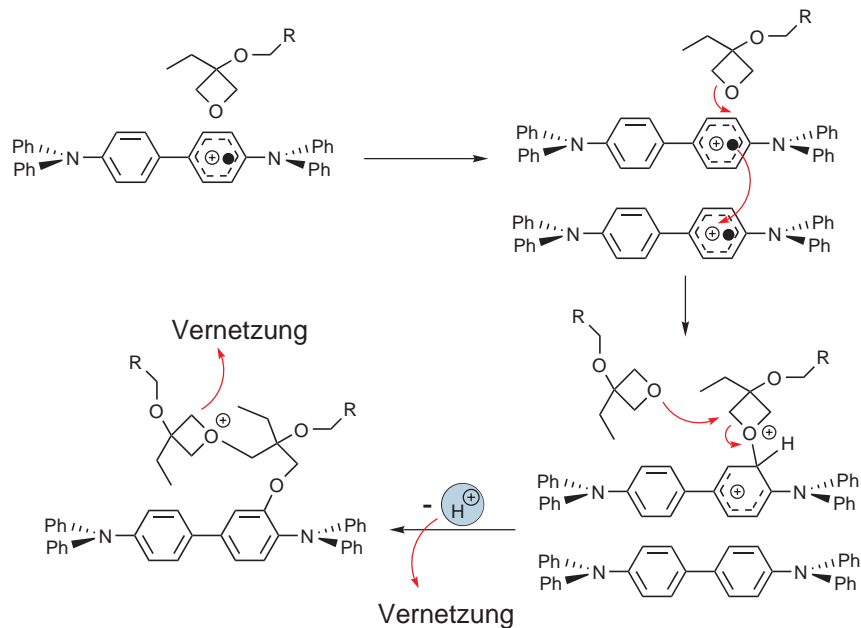
toren also sowohl die Unlöslichkeit der Schicht sicherstellen, als auch gleichzeitig der *p*-Dotierungsgrad über die Initiatormenge einstellen.

### 3.2.3. Oxidative Vernetzung mit $\text{NO}^{\oplus}$

Eine weitere Möglichkeit zur Polymerisation der Oxetangruppe wurde zufällig entdeckt, als eine Lösung von  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]^{\bullet\oplus}[\text{SbCl}_6]^{\ominus}$  in THF innerhalb weniger Stunden zur ungewollten Polymerisation des Lösemittels führte. Das als organisches Ein-Elektronen-Oxidationsmittel bekannte Triarylamin-Radikalkation hatte demnach die ringöffnende Polymerisation des THF initiiert. In der Folge hat sich durch mehrere Versuchsreihen mit oxetanfunktionalisierten niedermolekularen TPD-Derivaten gezeigt, dass gezielt durch Oxidation erzeugte TPD-Radikalkationen auch in der Lage sind, die Polymerisation von Oxetangruppen und damit die Vernetzung zu starten.<sup>[19]</sup>

In Abbildung 3.9 ist der für diese *oxidative Vernetzung* vorgeschlagene Mechanismus dargestellt. Zur kontrollierten Bildung der TPD-Radikalkationen eignet sich beispielsweise das Ein-Elektronen-Oxidationsmittel  $\text{NO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ . Das Nitrosonium-Kation hat den Vorteil, dass nur NO als Reaktionsprodukt gebildet wird, welches als Gas aus dem Film entweicht. Die so gebildeten Triarylamin-Radikalkationen befinden sich in Substanz in relativ großer räumlicher Nähe und sind von Oxetangruppen umgeben. Sobald sich die Situation ergibt, dass zwei Radikalkationen und zwei Oxetangruppen in der richtigen Position zueinander stehen, kann die Vernetzung über eine konzertierte Reaktion starten. Durch Oxidation gebildete TPD-Radikalkationen, die nicht im Rahmen der Vernetzung reagieren, führen auch hier zu einer *p*-Dotierung der Schicht.

Da die Vernetzung der Ladungstransportpolymere in dieser Arbeit grundsätzlich über die sensibilisierte Photoinitiierung stattfindet, beschränkt sich die Untersuchung der oxidativen Vernetzung auf eine rein qualitative Betrachtung in Kapitel 6.1.2. Sie verdient jedoch trotzdem Beachtung, da den beim Photoelektronentransfer gebildeten TPD-Radikalkationen natürlich auch dieser Reaktionsweg offen steht.



**Abbildung 3.9.:** Vorgeschlagener Mechanismus der oxidativen Initiierung der Vernetzung durch Reaktion von zwei TPD-Radikalkationen mit der Oxetangruppe. Durch das hohe Dipolmoment sind die TPD-Radikalkationen im Film von Oxetangruppen umgeben. Befinden sich zwei Radikalkationen und eine Oxetangruppe in der richtigen räumlichen Anordnung zueinander, beginnt eine konzertierte Reaktion, in deren Verlauf die Oxetangruppe nucleophil das Radikalkation angreift und dieses ein Elektron an das zweite Kation abgibt. Ausgehend von der aktivierten Oxetangruppe startet im Anschluss die Vernetzungsreaktion. Die Rearomatisierung des Triarylamins erfolgt unter Abspaltung eines Protons, welches eine weitere Vernetzung initiieren kann.

### 3.3. Oxetanfunktionalisierte Lochtransport- und Emittermaterialien

Das Konzept photovernetzbarer Lochtransportverbindungen auf der Basis von oxetanfunktionalisierten Triarylaminen wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten von T. BRAIG, M. ROJAHN und E. BACHER (AK NUYKEN, TU München) erfolgreich mit nieder- und hochmolekularen Materialien demonstriert.<sup>[33, 124, 125]</sup>

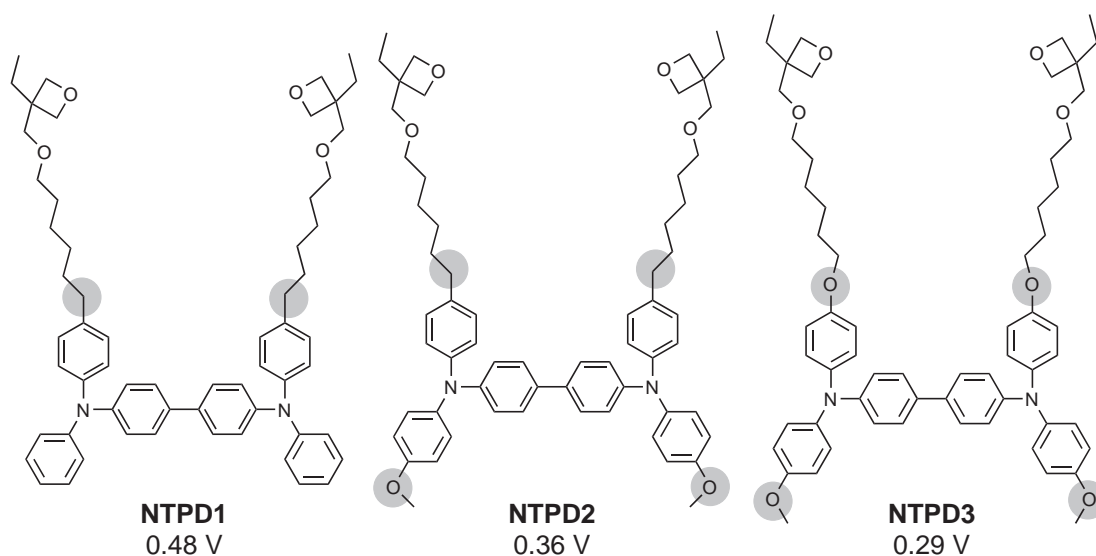
Insbesondere niedermolekulare Lochleiter (siehe Abb. 3.10) wurden dabei in vielen Variationen synthetisiert und umfassend untersucht.



**Abbildung 3.10.:** Niedermolekulare vernetzbare Triarylamine mit zwei Oxetan-  
gruppen zur Vernetzung.

Dabei stellte sich heraus, dass die Länge des Alkylspacers zwischen Kern und Oxetanfunktion neben der Verbesserung der Filmbildungseigenschaften in großem Maße den Erfolg der Oxetanvernetzung beeinflusst. Durch einen längeren Spacer wird die Flexibilität der Oxetangruppe stark erhöht, wodurch sie auch bei zunehmender Aushärtung der Schicht noch beweglich genug ist, die nächste Gruppe zu erreichen. Dabei wurden mit einem Hexylspacer die besten Resultate erzielt.<sup>[126]</sup> Daneben lässt sich die Anbindung der Oxetan-Spacerfunktionalität an den TPD-Kern variieren. Auf diesem Gebiet wurden bisher eine Benzylether-, Phenoether- und direkte Verknüpfung realisiert. Die Art der Anbindung hat dabei einen Einfluss auf die Stabilität der Verbindungen im OLED-Betrieb und bestimmt das Oxidationspotential der Verbindung. Die Potentiale lassen sich außerdem durch die Funktionalisierung der freien Phenylringe in *p*-Position zum Stickstoff mit Methoxygruppen nochmals variieren (siehe Abb. 3.11). Anhand dieser Verbindungen wurde die Oxetanvernetzung detailliert charakterisiert; insbesondere wurde der Einfluss des Oxidationspotentials auf die Sensibilisierung an Modellverbindungen untersucht.<sup>[124]</sup>

Bei diesen Experimenten zeigten sich erste Hinweise darauf, dass die Oxetanpolymerisation trotz des lebenden Charakters räumlich limitiert ist. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, die Schicht wie einen negativen Photoresist zu strukturieren, wo-



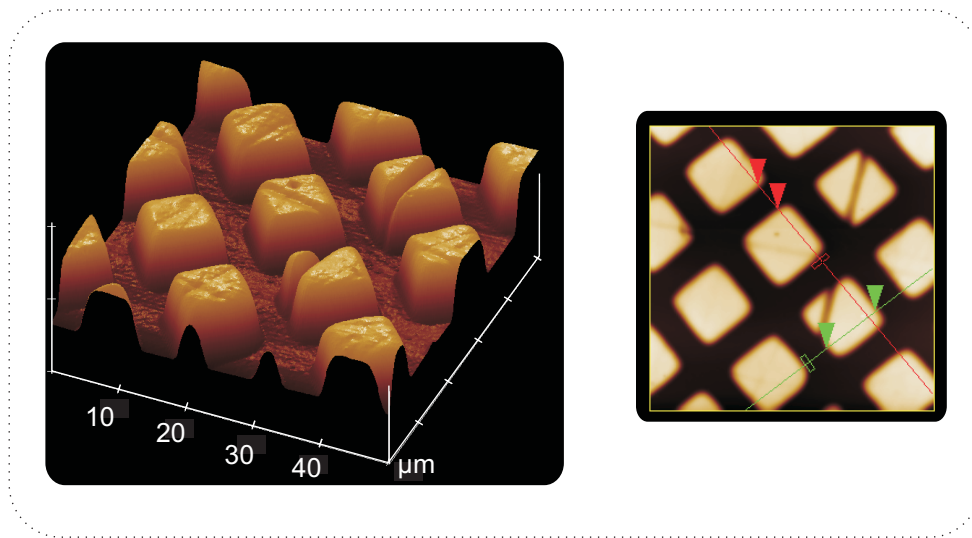
**Abbildung 3.11.:** Strukturen der von M. ROJAHN synthetisierten oxetanfunktionalisierten Lochtransportmonomere **NTPD1**, **NTPD2** und **NTPD3** (NTPD steht für niedermolekulares TPD). Zusätzlich sind die ersten Oxidationspotentiale gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^{\oplus}$  angegeben.

zu der Film durch eine Schattenmaske belichtet und anschließend durch Erwärmung nachgehärtet wird. Dabei werden nur die bestrahlten Flächen vernetzt und unlöslich, während das restliche Material mit einem Lösemittel entfernt werden kann. Anhand der Verbindung **NTPD1** konnte dieses Verfahren mit hoher Auflösung im  $\mu\text{m}$ -Bereich umgesetzt werden (siehe Abb. 3.12).<sup>[127]</sup>

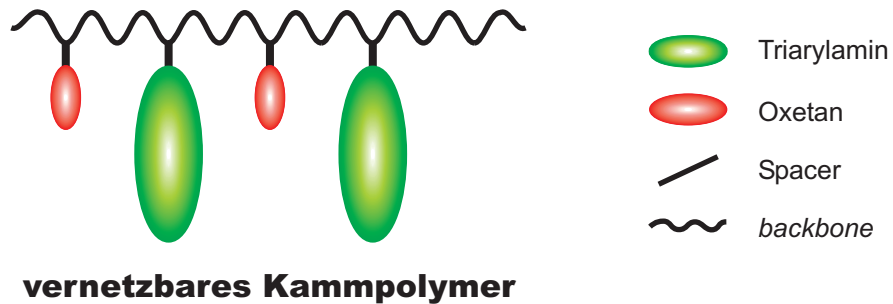
Auf dem Gebiet der polymeren Lochleiter wurden Kammpolymere auf Polystyrol-Basis erfolgreich synthetisiert und charakterisiert (siehe Abb. 3.13). Als Ausgangspunkt wurden lochleitende TPD-Funktionen und Oxetangruppen zur Vernetzung jeweils mit Styrol-Einheiten verbunden und diese dann radikalisch polymerisiert. Dabei lässt sich der Oxetangehalt der Polymere mit ausgezeichneten Filmbildungseigenschaften und hohen molaren Massen  $\overline{M}_n > 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bequem über das Verhältnis der eingesetzten Monomere festlegen. Da in der Polymersynthese keine metallischen Katalysatoren eingesetzt wurden, ist auch keine Kontaminierung der Produkte mit Metallspuren zu befürchten. Die Polymere wurden nach umfangreicher Charakterisierung in Test-OLEDs eingesetzt, wobei sich jedoch zeigte, dass die „Verdünnung“ der Ladungstransportfunktionen durch das inerte Polymerrückgrat unter Umständen einen nachteiligen Effekt auf die OLED-Eigenschaften hat.<sup>[128]</sup>

Erste Experimente mit nicht-konjugierten *backbone*-Polymeren führten zu keinem Syntheseerfolg und wurden bald eingestellt.<sup>[33]</sup>





**Abbildung 3.12.:** AFM-Aufnahme eines mittels Oxetanvernetzung photostrukturierten Films des niedermolekularen Lochtransportmaterials **NTPD1**. Die Belichtung erfolgte durch eine Schattenmaske (TEM-Gitter) mit einer Loch- und Stegbreite von  $10\ \mu\text{m}$  bzw.  $5\ \mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.13.:** Vernetzbares Kammpolymer mit Ladungstransport- und Vernetzerguppen in den Seitenketten. Das Verhältnis der Funktionen zueinander lässt sich frei über die Monomermischung definieren. Hier dargestellt ist das Verhältnis Oxetan zu Triarylamin 1 : 1.

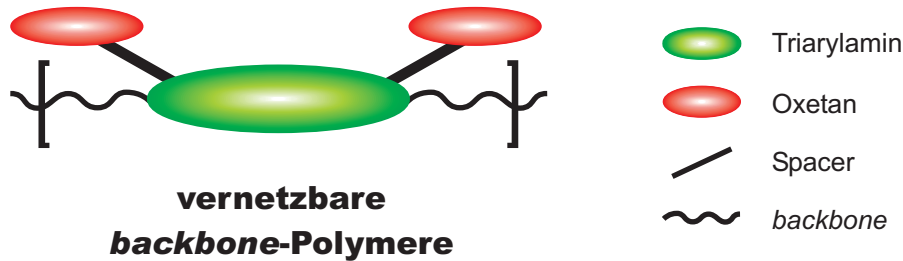
## 4. Zielsetzung

Vom Feuer zur elektrischen Beleuchtung und schließlich zur Leuchtdiode war es ein weiter Weg. Die Begeisterung für die OLED-Technologie führte dabei in den letzten 15 Jahren dazu, dass in einem wahren Forschungsboom weltweit ständig neue Materialien für Ladungstransport und Emission er- und gefunden wurden. Endpunkt auf der Suche nach neuen „Rekorden“ bezüglich Leistung und Effizienz sind heute fast ausschließlich komplexe Multischicht-Systeme, wobei bei den meisten dieser Forschungen die verbesserten Kennwerte über eine Praxistauglichkeit unter industriellen Gesichtspunkten gestellt wurden. Damit sich das OLED-Prinzip für IT-Anwendungen und Beleuchtungszwecke durchsetzen kann, ist es jedoch wichtig, dass alle Schritte kostengünstiger werden. Seit die großen Firmen in die Forschung involviert sind, hat sich die Entwicklung deshalb etwas verlagert, ist zielgerichteter auf einen baldigen Anwendungsstart geworden und hat den Fokus auf kostengünstige und massenproduktionstaugliche Herstellungsprozesse solcher hocheffizienter Leuchtdioden und Displays gerichtet.

Der lösungsbasierte OLED-Aufbau mit stabilen polymeren Materialien ist ein viel versprechender Weg zur Darstellung von sowohl einfachen kleinen und größeren Leuchtdioden als auch von kompletten Vollfarb-Displays. Die Kenndaten aller OLEDs verbessern sich dabei durch die Einführung von Multischichtstrukturen mit separater Lochinjektions- und/oder Lochtransportschicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese neuartiger Lochtransportmaterialien für den Einsatz in lösungsbasierten OLEDs. Die bekanntermaßen guten elektrischen Eigenschaften von Triarylamindimeren (z.B. leichte Oxidation zu stabilen Radikalkationen) sollten dabei mit den morphologischen Vorteilen von Polymeren, wie hohe Stabilität und gute Filmbildungseigenschaften, verbunden werden. Durch die Einbindung der TPD-Einheit ins Polymer-Rückgrat sollte die „Verdünnung“ der OLED-Funktionen mit inerten Gerüstgruppen möglichst gering gehalten werden. Da insbesondere die Lochtransportschichten als unterste Schichten vor der Auftragung weiterer Polymere unlöslich sein müssen, war eine Vernetzung der Filme mittels der bewährten photoinitierten Oxetanpolymerisation angestrebt. Diese hatte sich zuvor auch zur einfachen Photostrukturierung der durch *spincoating* erhaltenen Filme als geeignet erwiesen.

In Abbildung 4.1 ist die Zielstruktur eines solchen *backbone*-PolyTPDs schematisch dargestellt. Zur Anbindung der Oxetangruppen an den TPD-Kern sollten, wie in Vorarbeiten, flexible Alkylspacer eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Vorarbeiten bewirkten insbesondere Hexylketten eine Erhöhung der Beweglichkeit der Oxetanfunktionen während der Vernetzung und damit einen Anstieg des Vernetzungsgrads.



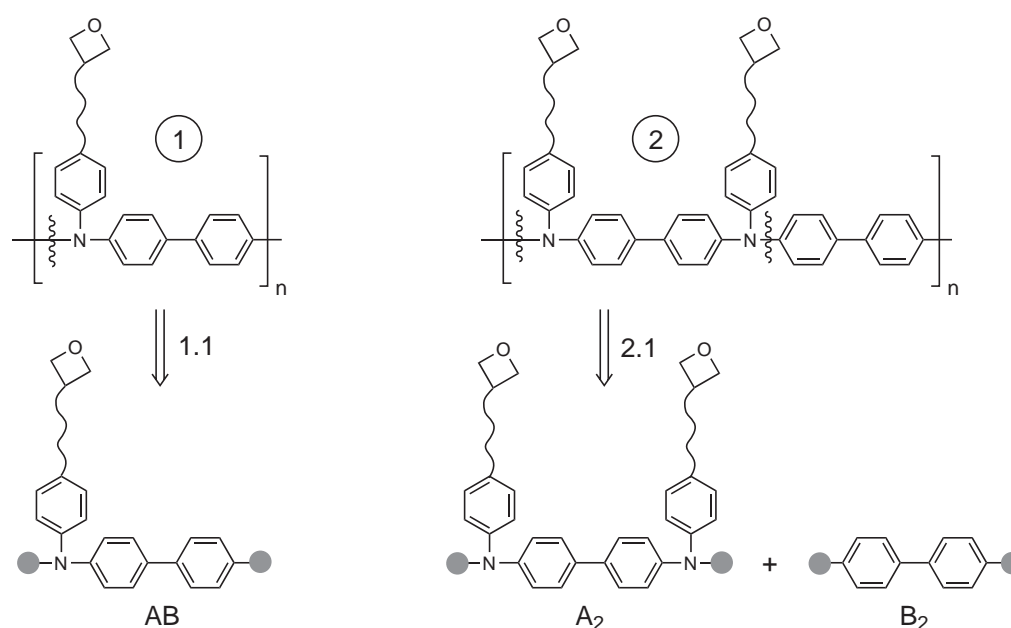
**Abbildung 4.1.:** Vernetzbarer polymerer Ladungstransporter auf Triarylamin-Basis mit der Ladungstransportgruppe im Polymerrückgrat (*backbone*).

Einem „Baukasten-Prinzip“ entsprechend sollten aus einzelnen spezialisierten Monomeren mittels einer als Polykondensation angewendeten C-N-Kupplungsreaktion unterschiedliche oxetanfunktionalisierte Polytriarylamine (PolyTPDs) dargestellt werden. Nach einer umfassenden Charakterisierung mit Blick auf den geplanten Einsatz in Leuchtdioden sollten die PolyTPDs anschließend auf ihre Vernetzungseigenschaften und ihre Unlöslichkeit geprüft werden. Anhand von Untersuchungen in Kooperation mit dem AK MEERHOLZ am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln sollten die Lochtransportfähigkeit in *hole-only-devices* und Test-Multischicht-OLEDs geprüft werden.

# 5. Synthese und Charakterisierung

## 5.1. Retrosynthetische Überlegungen

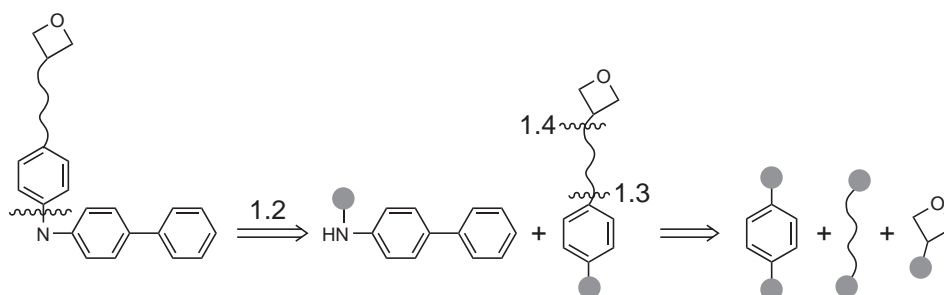
Ziel der Synthese sind polymere oxetanfunktionalisierte Lochtransportmaterialien mit einer TPD-Einheit in der Hauptkette. Als Wiederholungseinheit solcher Polytriarylamine lassen sich grundsätzlich zwei Gruppierungen sehen, was Auswirkungen auf die Retrosynthese hat (siehe Abb. 5.1). In Variante ① ist als Wiederholungseinheit ein Aminobiphenyl angenommen, das am Stickstoff mit einer Aryloxetaneneinheit substituiert ist, während für Variante ② zwei solcher Bausteine als Einheit betrachtet werden.



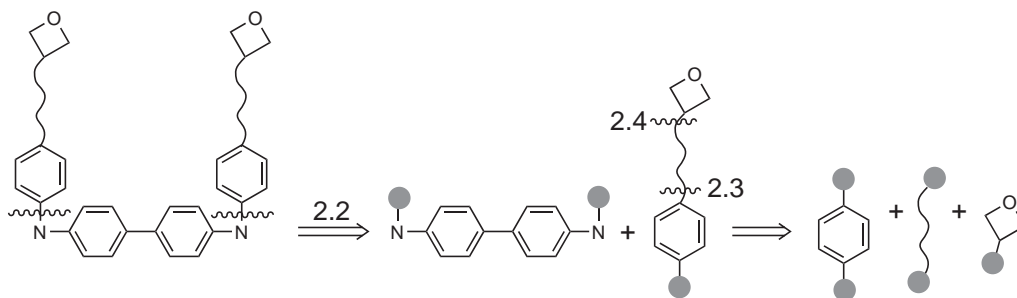
**Abbildung 5.1.:** Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung von Polytriarylaminen mit einer TPD-Einheit in der Hauptkette. Variante ① führt über einen C-N-Bindungsbruch zu einem asymmetrischen AB-Monomer, bei Variante ② werden durch den Schnitt durch zwei C-N-Bindungen zwei symmetrische bifunktionelle Monomere A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> erhalten.

Von Variante ① ausgehend lässt sich durch Operation 1.1 ein Schnitt einer C-N-Kupplung durchführen (vgl. Kap. 5.2), woraus ein asymmetrisches AB-Monomer resultiert. Für Variante ② sind zwei solcher Schnitte nötig und es entstehen durch Operation 2.1 die zwei symmetrischen bifunktionellen Monomere A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>.

Für die nächsten Schritte wurde eine konvergente Synthesestrategie gewählt, bei der zuerst möglichst große Untergruppen aufgebaut und erst im letzten Schritt zusammengesetzt werden. Variante ① (siehe Abb. 5.2) führt in Operation 1.2 in einer weiteren C-N-Kupplung zu einem 4-Aminobiphenyl und der Aryloxetaneinheit, die in den Operationen 1.3 und 1.4 in ein disubstituiertes Benzol, den Alkylspacer und die Oxetangruppe zerlegt wird.



**Abbildung 5.2.:** Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung eines AB-Monomers. Der C-N-Bindungsbruch 1.2 führt zu einem Aminobiphenyl und der Aryloxetaneinheit. Diese wird mit den Operationen 1.3 und 1.4 in Benzol, Spacer und Oxetangruppe zerlegt.



**Abbildung 5.3.:** Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung eines A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomers. Zwei C-N-Bindungsbrüche in Operation 2.2 führen zu Benzidin und der Aryloxetaneinheit. Diese wird mit den Operationen 2.3 und 2.4 in Benzol, Spacer und Oxetangruppe zerlegt.

In Variante ② (siehe Abb. 5.3) wird der einleitende C-N-Schnitt in Operation 2.2 zweimal ausgeführt und es ergeben sich ein 4,4'-Diaminobiphenyl (Benzidin) und zwei

Aryloxetaneinheiten, welche in den Schritten 2.3 und 2.4 ebenfalls in die Bruchstücke Benzol, Alkylspacer und Oxetan zerlegt werden.

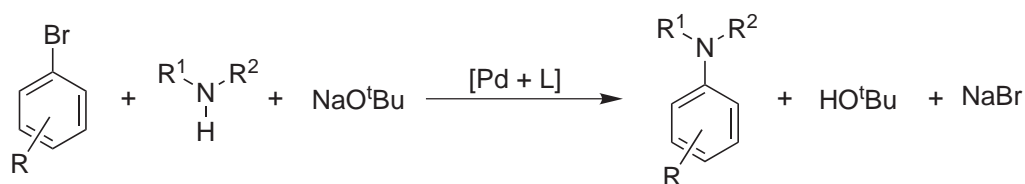
## 5.2. Palladiumkatalysierte aromatische Aminierung

Aus den eben geschilderten retrosynthetischen Überlegungen geht hervor, dass die Schlüsselreaktion zum Aufbau von Monomeren und Polymeren jeweils der Bindungsschluss zwischen Stickstoff und aromatischem Kohlenstoff ist. Zu diesem Zweck wurden lange Zeit modifizierte Ullmann-Kupplungen unter Kupferkatalyse verwendet, welche allerdings harsche Reaktionsbedingungen erfordern (hohe Temperaturen  $\geq 160$  °C, Reaktionszeiten zwischen 12 und 96 h) und mit relativ niedrigen Ausbeuten zwischen 40 und 80 % verbunden sind.<sup>[129,130]</sup> Neben ihrem Einsatz als Lochtransporter in organischen Elektronikanwendungen nehmen komplexe aromatische Amine allerdings auch eine Schlüsselrolle in u.a. Pharmazie, Agrarchemie und Fotografie ein. So enthielt beispielsweise die Liste der zwanzig meistverkauften Pharmaprodukte von 1994 eine ganze Reihe von Verbindungen mit aromatischen C-N-Bindungen.<sup>[131]</sup> Vor diesem Hintergrund ist es nicht verwunderlich, dass intensive Forschungen nach einer effizienteren Darstellung angestrengt wurden, welche schließlich 1995 nach Vorarbeiten von MIGATA et al. (Einsatz von Organostannanen als Transaminierungsreagenzien)<sup>[132]</sup> in die Arbeiten der Gruppen um J. F. HARTWIG<sup>[133]</sup> und S. L. BUCHWALD<sup>[134]</sup> mündeten. Beide Gruppen entwickelten die heute als Hartwig-Buchwald-Reaktion bekannte palladiumkatalysierte C-N-Kupplung zwischen Aminen und Halogenaromaten.

### 5.2.1. Hartwig-Buchwald-Reaktion

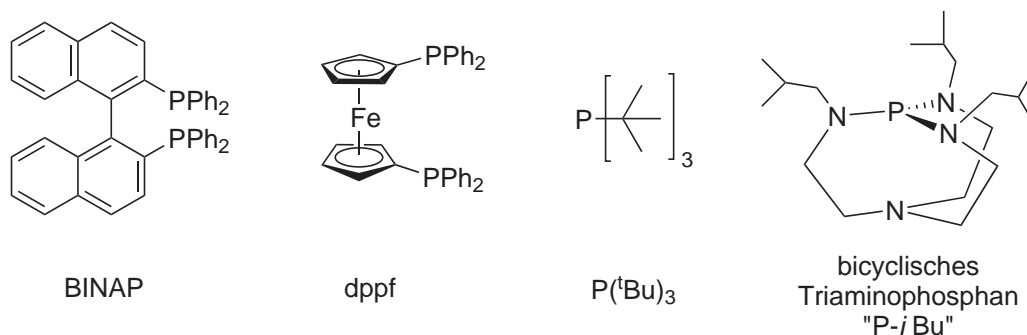
Die Hartwig-Buchwald-Aminierung ist ähnlich Stille-, Suzuki-, Negishi- und anderen modernen Reaktionen eine Kupplung unter Palladiumkatalyse und erlaubt die Umsetzung von Halogenaromaten mit Aminen unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten ( $T \leq 100$  °C). Als erster Ligand wurde das sterisch anspruchsvolle Tri(*o*-tolyl)phosphan eingesetzt, als stöchiometrisch zugesetzte Base wird meist Natrium-*tert*-butylat verwendet (siehe Abb. 5.4). Die reaktive Pd(0)-Spezies wird entweder direkt als Dipalladium(0)-tridibenzylidenacetone ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ ) eingesetzt, oder im ersten Schritt *in situ* aus Palladium(II)-acetat ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) hergestellt. Als Nebenprodukte der Reaktion finden sich über einen  $\beta$ -H-Eliminierungsmechanismus hauptsächlich hydrodehalogenierte Aromaten.

Dieses Katalysatorsystem der „ersten Generation“ eignete sich gut zum Aufbau von Triarylaminen, zeigte aber Schwächen im Umsatz von primären Aminen. Daraufhin



**Abbildung 5.4.:** Allgemeines Reaktionsschema der palladiumkatalysierten C-N-Kupplung nach HARTWIG und BUCHWALD.  $[Pd + L] = PdCl_2[P(oTol)_3]_2$ .

wurde eine „zweiten Generation“ mit chelatisierenden Liganden wie 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) entwickelt (siehe Abb. 5.5).<sup>[135, 136]</sup> Diese zweizähligen Systeme arylieren primäre aromatische Amine zunächst vollständig zu Diarylaminen, bevor eine Weiterreaktion zu Triarylaminen stattfindet. Details zum Mechanismus dieser Reaktionen finden sich in der Literatur.<sup>[137]</sup>



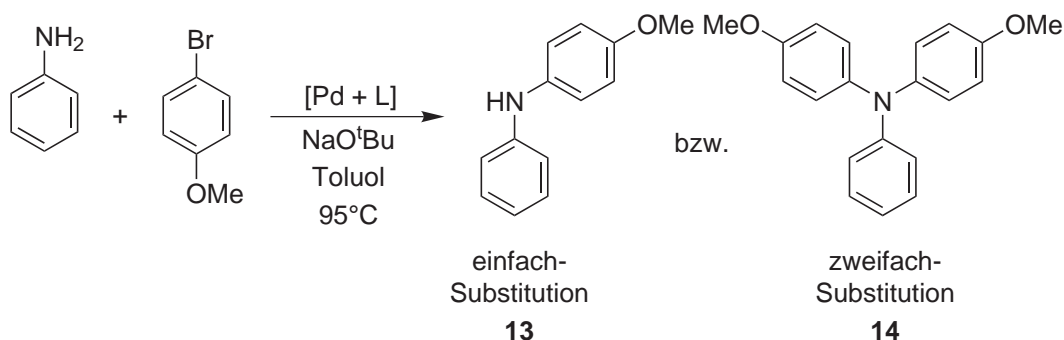
**Abbildung 5.5.:** Liganden für die palladiumkatalysierte C-N-Kupplung nach HARTWIG und BUCHWALD. BINAP und dppf sind zweizählige Liganden der „zweiten Generation“,  $P(tBu)_3$  und das bicyclische Triaminophosphan „P-*i*Bu“ stellen die zur Zeit aktivsten Liganden dar.

Nachdem einige Zeit kein Weg an chelatisierenden Liganden vorbeizuführen schien, basieren die zur Zeit aktivsten Katalysatorsysteme wiederum auf einzähligen Liganden wie Tri-*tert*-butylphosphan ( $P(tBu)_3$ ) und 2,8,9-Tri-*isobutyl*-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan ( $P(i-BuNCH_2CH_2)_3N$  – „P-*i*Bu“), die einen hohen sterischen Anspruch und hohe Basizität aufweisen (siehe Abb. 5.5).<sup>[138, 139]</sup> Mit diesen Katalysatorsystemen ist mittlerweile sogar die Umsetzung von Brom- und Iodaromaten bei Raumtemperatur und die Reaktion von Chloraromaten bei ca. 60 °C möglich.

## 5.2.2. Untersuchung verschiedener Katalysatorsysteme

Die Zielstrukturen dieser Arbeit wurden mit zwei Katalysatorsystemen mit gegensätzlichem Charakter dargestellt. Zum einen soll die Reaktion nach der symmetrischen Abreaktion der primären Amine auf der Stufe der sekundären Amine stehenbleiben, zum anderen soll die Polymersynthese möglichst schnell und unter vollständigem Umsatz der sekundären Amine ablaufen. Die erste Anforderung wird durch ein wenig reaktives, dafür selektives Katalysatorsystem erfüllt, zur Polymerisation eignet sich dagegen ein hochreaktives System, dessen Selektivität mangels weiterer Reaktionsstellen eher nebensächlich ist.

Mit Blick auf diese Ansprüche sollte die Kinetik der Katalysatorsysteme Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf, Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> und Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / „P-*i*Bu“ mit Hilfe von Modellversuchen untersucht werden<sup>1</sup>. Dabei entstammen die gewählten molaren Verhältnisse von Palladium und Ligand der Literatur zu den Liganden oder wurden aus vorangegangenen Optimierungen übernommen.<sup>[124]</sup> Als Modellsystem wurde die Kupplung von Anilin mit Bromanisol gewählt, wodurch über die Phenoletherverknüpfung eine Analogie zur Zielstruktur sichergestellt ist (siehe Abb. 5.6).



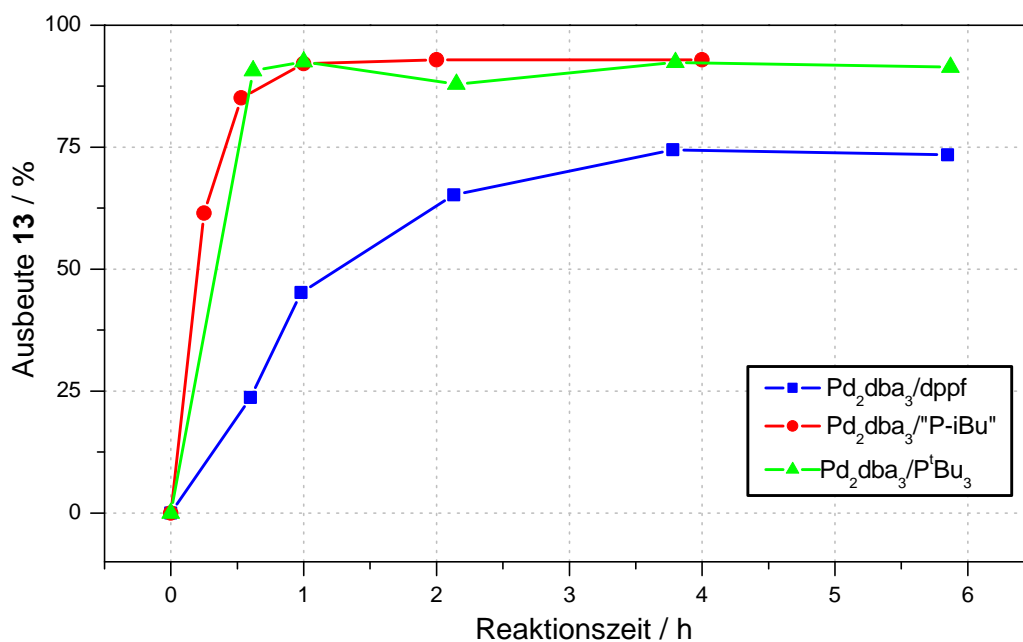
**Abbildung 5.6.:** Modellreaktion zur Untersuchung der Katalysatorkinetik. Je nach Aktivität und Selektivität kann die Reaktion zur Einfach- oder Zweifachsubstitution am Anilin führen.

Während dppf und P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> kommerziell verfügbar waren, wurden der Triaminophosphanligand „P-*i*Bu“ **12** und die beiden Referenzsubstanzen *N*-(4-Methoxyphenyl)anilin **13** und *N,N*-Di(4-Methoxyphenyl)anilin **14** synthetisiert (vgl. Kap. 5.8 und 9.7). Der zeitliche Verlauf der Modellreaktionen wurde mittels Gaschromatographie verfolgt und die Ausbeute an einfach substituiertem Produkt **13** gegen die Reaktionszeit aufgetragen<sup>2</sup>. Das zweifach substituierte Produkt **14** konnte aufgrund der zu hohen molaren Masse nicht erfasst werden.

<sup>1</sup>Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf (Pd : L = 1 : 1.5), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> (Pd : L = 1 : 1) und Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / „P-*i*Bu“ (Pd : L = 1 : 2)

<sup>2</sup>Als interner Kalibrierungsstandard wurde Tetradecan verwendet.



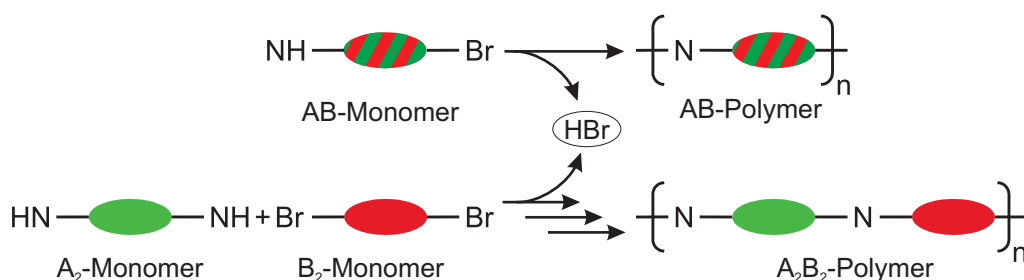


**Abbildung 5.7.:** Kinetische Untersuchungen mit verschiedenen Katalysatorsystemen ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{dppf}$  ( $\text{Pd}:\text{L} = 1:1.5$ ),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{P}^t\text{Bu}_3$  ( $\text{Pd}:\text{L} = 1:1$ ) und  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/''\text{P-iBu}''$  ( $\text{Pd}:\text{L} = 1:2$ ). Aufgetragen ist die Ausbeute an dem einfach substituierten Produkt **13** gegen die Reaktionszeit.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen (siehe Abb. 5.7) unterstreicht den Fortschritt der Katalysatorsysteme der letzten Jahre. Analog zur Literatur sind die beiden einzähligen Systeme der „dritten Generation“  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  und „P-iBu“ dem Liganden der „zweiten Generation“ dppf deutlich überlegen und zeichnen sich durch eine sehr hohe Aktivität aus. Die Endausbeute an **13** lag jeweils bei gut 92 % (bei 95-100% Gesamtumsatz) und wird bereits nach etwa einer Stunde erreicht. dppf zeigte eine deutlich geringere Aktivität, erst nach knapp vier Stunden war eine Endausbeute an **13** von ca. 75 % (bei einem Gesamtumsatz von 80%) erreicht. Alle drei Katalysatorsysteme blieben bei der Arylierung primärer Amine zum größten Teil auf der Stufe des sekundären Amins stehen. In dieser Arbeit wurde aufgrund dieser Ergebnisse das System  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{dppf}$  nach dem Grundsatz 'geringe Aktivität – hohe Selektivität' als Katalysator für die Darstellung der Monomere aus primären Aminen eingesetzt; die hochaktiven Systeme  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{P}^t\text{Bu}_3$  und  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/''\text{P-iBu}''$  wurden gleichberechtigt für die Polymer-synthesen verwendet.

### 5.3. Synthese der Lochtransportpolymere durch Polykondensation

Kupplungsreaktionen können prinzipiell auch als Polykondensationsreaktionen angesehen werden, indem difunktionelle Monomere eingesetzt werden. So wurden hauptkettenverknüpfte Polytriarylamine sowohl mit Hilfe einer modifizierten Ullmann-Kupplung, als auch über die Hartwig-Buchwald-Aminierung dargestellt (vor allem mit dem System  $\text{Pd}_2\text{dba}_3 / \text{P}(t\text{Bu})_3$ ).<sup>[66,67]</sup>



**Abbildung 5.8.:** Die Polykondensation mittels C-N-Kupplung kann nach einem AB- oder A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Prinzip erfolgen

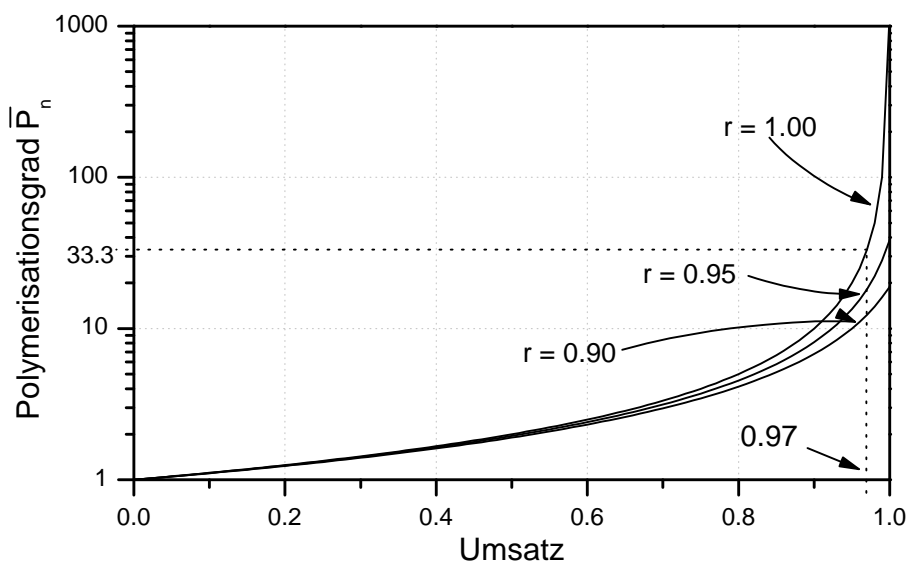
Eine Polykondensation lässt sich prinzipiell, je nach eingesetzten Monomeren, als AB- oder A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Variante durchführen (siehe Abb. 5.8). Die AB-Reaktion erfordert beide reagierenden Gruppen in einem asymmetrischen Molekül, während im Fall der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Reaktion zwei bifunktionelle symmetrische Monomere eingesetzt werden. Auf die palladiumkatalysierte C-N-Kupplung bezogen enthält ein AB-Monomer sowohl ein aromatisches Halogen, als auch eine Aminfunktion (ein Beispiel wäre *N*-(*p*-Bromphenyl)anilin), für eine A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Reaktion wird ein Diamin mit einem aromatisches Dihalogen umgesetzt. Hierfür eignen sich z.B. *N,N'*-Diphenylbenzidin und *p*-Dibrombenzol. Beide Reaktionen sind Polykondensationen und erfolgen schrittweise, sodass Makromoleküle erst bei hohen Umsätzen entstehen.

Der Polymerisationsgrad bei Polykondensationen hängt entsprechend der CAROTHERS-Gleichung (Gleichung 5.1) vom Umsatz ab, wobei der Stöchiometrieffaktor *r* das molare Verhältnis der reaktiven Gruppen zueinander angibt.<sup>[140]</sup>

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1 \quad (5.1)$$

$\bar{P}_n$ : Polymerisationsgrad, *r*: Stöchiometrieffaktor, *n<sub>A</sub>*, *n<sub>B</sub>*: Stoffmengen der funktionellen Gruppen A bzw. B

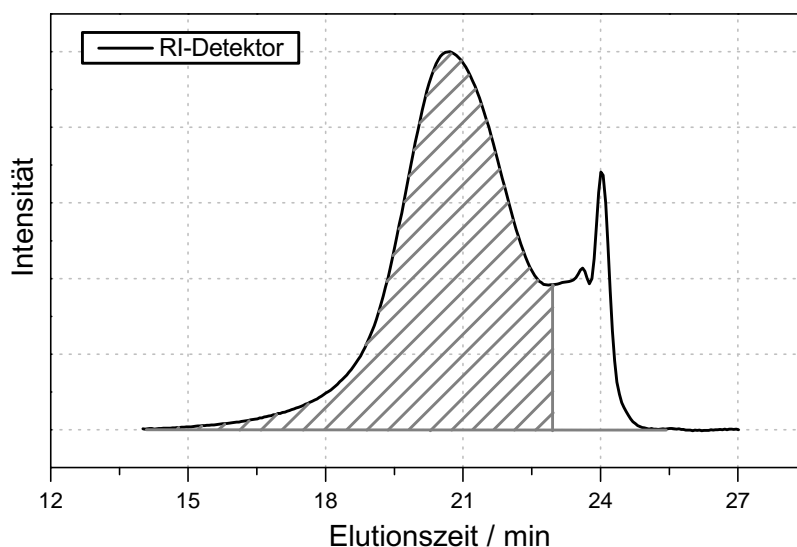
Zum Erreichen hoher Polymerisationsgrade ist es nach CAROTHERS essentiell, dass die Reaktion mit möglichst hohem Umsatz abläuft (bei  $r = 1: \bar{P}_n = 33$  erst bei 97 % Umsatz, vgl. Abb. 5.9). Außerdem muss die Einwaage exakt äquimolar erfolgen. Hier zeigen sich die Vorteile einer als AB-Variante geführten Polykondensation, bei der das Stöchiometrieverhältnis  $r = 1$  – Verunreinigungen ausgeschlossen – im AB-Monomer schon vorgegeben ist. Allerdings erfordern solche difunktionellen asymmetrischen AB-Monomere oftmals eine kompliziertere Syntheseroute als  $A_2$ - und  $B_2$ -Monomere.



**Abbildung 5.9.:** Der nach der Carothers-Gleichung (siehe Gleichung 5.1) abhängig vom Umsatz erreichbare Polymerisationsgrad in logarithmischer Auftragung bei unterschiedlichen Stöchiometriefaktoren  $r$ . Um einen Polymerisationsgrad oberhalb von  $n = 33$  zu erzielen, werden bei  $r = 1.00$  Umsätze größer 97 % benötigt.

Nebenreaktionen, die bei der Hartwig-Buchwald-Polykondensation auftreten können, sind der Einschluss von Phosphor ins Polymer (Katalysator-*Leaching* durch CH-Aktivierung) und molmassenlimitierende Vorgänge wie Hydrodehalogenierung und Zyklisierung. Die beiden ersten Probleme werden durch den Einsatz von modernen Liganden wie beispielsweise  $P(tBu)_3$  stark vermindert.<sup>[66]</sup> Zyklisierungen lassen sich allgemein bei Polykondensationen nicht verhindern, sind jedoch von der Konzentration der Reaktanden abhängig: je geringer die Konzentration der Monomere, desto höher fällt der Anteil der Zyklisierung aus, so dass es sich empfiehlt, im Rahmen der Löslichkeiten mit möglichst hoher Konzentration zu arbeiten.<sup>[141]</sup> Im Fall der vorliegenden Arbeit stellt die Bildung von zyklischen Oligomeren als Nebenreaktion allerdings kaum ein Problem dar, da die Ringe nach der Filmbildung im Vernetzungsschritt einfach in das Netzwerk eingebunden werden. Durch die Nebenreaktion bedingt ergibt sich jedoch

oft eine Verbreiterung der Molmassenverteilung zu teilweise sehr hohen PDI-Werten, da mit dem Anwachsen des linearen, hochmolekularen Anteils des Polykondensats  $\overline{M}_w$  stark steigt, während das Zahlenmittel  $\overline{M}_n$  stärker durch die Zyklen (erkennbar als niedermolekulare Spitzen im GPC-Eluogramm) beeinflusst wird und daher niedrig bleibt. Dies soll am Beispiel des im Verlauf dieser Untersuchungen dargestellten Polymers **P5** erläutert werden (siehe Abb. 5.10).



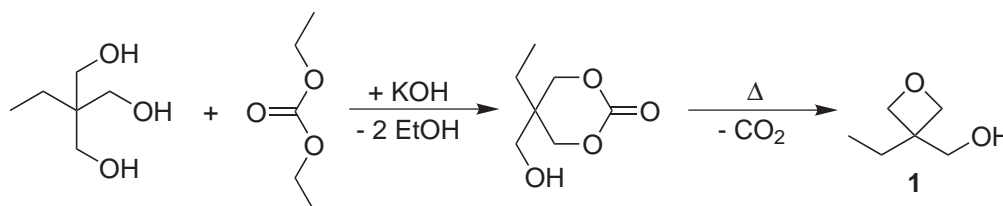
**Abbildung 5.10.:** GPC-Elutionskurve des Polymers **P5** mit  $\overline{M}_n = 17\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 58\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PDI = 3.30. Die Spitzen im niedermolekularen Bereich werden durch zyklische Nebenprodukte hervorgerufen. Schraffiert ist die zur Ermittlung des *linearen* Polymerisationsgrads  $\overline{P}_n^*$  verwendete Peakfläche des linearen Polykondensats eingezeichnet ( $\overline{M}_n = 33\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 74\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PDI = 2.21).

Wird zur Auswertung nur der dem *linearen* Polykondensat zugeordnete Teil des Signals herangezogen (bis Elutionszeit  $t = 23$  min, siehe schraffierter Bereich in Abb. 5.10), werden höhere Werte für  $\overline{M}_n$  und  $\overline{M}_w$  erhalten. Im gegebenen Beispiel verdoppelt sich  $\overline{M}_n$  beinahe von  $17\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI = 3.30,  $\overline{P}_n \approx 20$ ) auf  $33\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PDI = 2.21,  $\overline{P}_n \approx 38$ ). Die Hartwig-Buchwald-Reaktion eignet sich also durchaus zur Darstellung von Polymeren. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher zusätzlich zu den aus der gesamten GPC-Kurve erhaltenen Werten der *lineare* Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n^*$  angegeben, der sich aus der separaten Auswertung des entsprechenden Teils der Elutionskurve ergibt. Dieser Wert soll helfen, eine Abschätzung und einen Vergleich der Längen der Polymerketten und damit der Anzahl der Oxetangruppen pro Kette zu geben. Bei einigen Polymeren (**P6**, **P8**, **P9**) war diese Auswertung nicht möglich, da die Signale von Zyklen und linearem Teil sehr eng zusammen lagen bzw. sich teilweise überlagerten.

Durch Untersuchungen mittels MALDI-TOF-MS konnten die zyklischen Oligomere in den Polymeren direkt nachgewiesen werden. Im Polymer Poly-biphenyl-OxTPD(b) **P1b** konnten beispielsweise Ringe  $(C_{60}H_{70}N_2O_6)_n$  mit  $n = 2-7$  identifiziert werden. Polymere mit geringem oder keinem Zyklenanteil wurden in der Literatur durch nachträgliche Fraktionierung mittels präparativer GPC und über eine Syntheseroute mit sog. 'oligomeren Monomeren' dargestellt.<sup>[66]</sup>

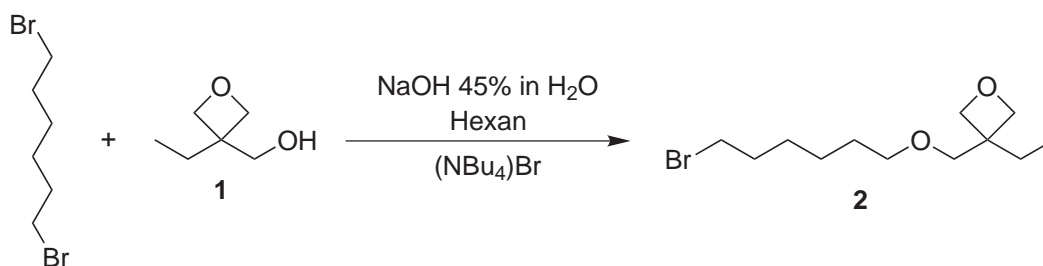
## 5.4. AB-Monomer A1 und AB-Polymer P1a

Die Oxetanfunktion, welche die spätere Vernetzung ermöglichen soll, wurde nach PATISON<sup>[142]</sup> durch Veresterung eines bifunktionellen Alkohols mit einem Kohlensäurederivat und anschließende Eliminierung von Kohlendioxid dargestellt. Aus Sicherheitsgründen wurde dabei allerdings das industriell zu diesem Zweck genutzte Phosgen im Labor durch Diethylcarbonat ersetzt. Nach dem Ringschluss im basischen Milieu bleibt infolge des Einsatzes des trifunktionellen 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan eine Hydroxyfunktion zur Anbindung des Spacers frei. Vorsichtiges Erwärmen des intermediären zyklischen Carbonats ergab 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan **1** in 63 % Ausbeute (siehe Abb. 5.11).



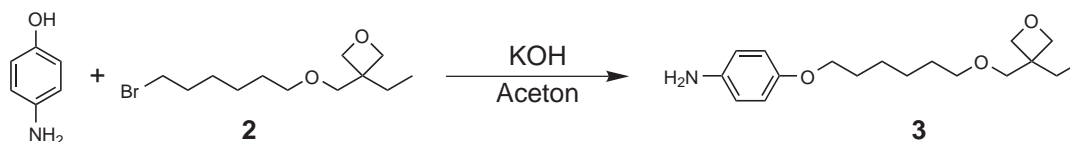
**Abbildung 5.11.:** Synthese von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan **1** durch Veresterung von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan mit Diethylcarbonat und Eliminierung von Kohlendioxid.

Die Anbindung des flexibilitätssteigernden Hexylspacers an die Oxetangruppe wurde über eine Williamson-Veretherung zwischen **1** und 1,6-Dibromhexan in Zweiphasenkatalyse realisiert (siehe Abb. 5.12 – Phasentransferkatalysator: Tetrabutylammoniumbromid).<sup>[143]</sup> Mit Hilfe eines dreifachen Überschusses an Dibromhexan wurde die Reaktion in Richtung des einfach substituierten Produkts gelenkt. Trotzdem war die Zweifachsubstitution als Nebenreaktion nicht zu verhindern, wodurch sich nach der destillativen Trennung keine höheren Ausbeuten als 66 % an 3-(6-Bromhexyloxymethyl)-3-ethyloxetan **2** erzielen ließen.



**Abbildung 5.12.:** Synthese von 3-(6-Bromhexyloxymethyl)-3-ethyloxetan **2**. Alkalische Veretherung unter Zweiphasenkatalyse.

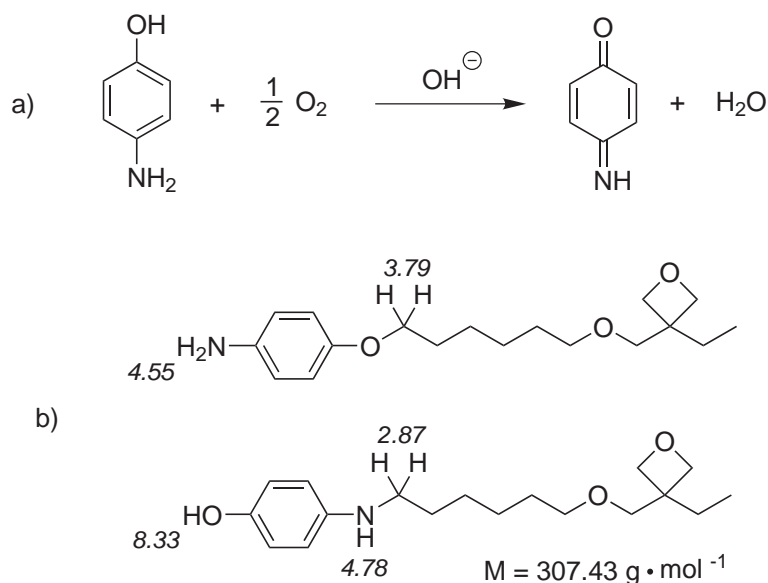
Im dritten Schritt wurde die Aminophenolgruppe durch eine weitere Williamson-Veretherung eingeführt (siehe Abb. 5.13).



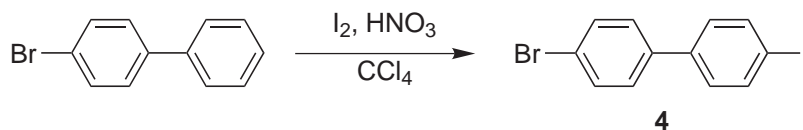
**Abbildung 5.13.:** Synthese von 3-[6-(4-Aminophenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **3** durch alkalische Williamson-Veretherung.

Bei der Umsetzung von Aminophenol und **2** war es wichtig, unter Sauerstoffausschluss zu arbeiten, da Aminophenol im basischen Milieu leicht zu einer chinoiden Form oxidiert wird, die umgehend polymerisiert. Weitere Nebenprodukte entstanden durch die Alkylierung am Amin, konnten jedoch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert werden und ließen sich mittels Säulenchromatographie abtrennen (siehe Abb. 5.14). Ohne weitere Optimierung wurde das Produkt 3-[6-(4-Aminophenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **3** nach der Reinigung in lediglich 15 % Ausbeute erhalten.

Der Aufbau des AB-Monomers (vgl. Schritt 1.2 der Retrosynthese, Abb. 5.2) erfordert eine unsymmetrische C-N-Kupplung am Biphenylkern, damit dieser nach der Reaktion noch eine Bromfunktion zur Polykondensation trägt. Diese Reaktionsführung ist nur möglich, wenn 4'-Brom-4-iodbiphenyl als Edukt eingesetzt wird, da Iodide in der Hartwig-Buchwald-Aminierung eine höhere Reaktivität aufweisen als Bromide. Zu diesem Zweck wurde 4'-Brom-4-iodbiphenyl **4** durch die Iodierung von 4-Brombiphenyl dargestellt (siehe Abb. 5.15).<sup>[144, 145]</sup>



**Abbildung 5.14.:** a) Oxidation von Aminophenol durch Luftsauerstoff im basischen Milieu. b) Die Alkylierung kann an der Hydroxygruppe stattfinden oder als Nebenreaktion an der Aminogruppe. Die Produkte gleicher Masse lassen sich anhand der chemischen Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (angegeben in ppm) identifizieren.

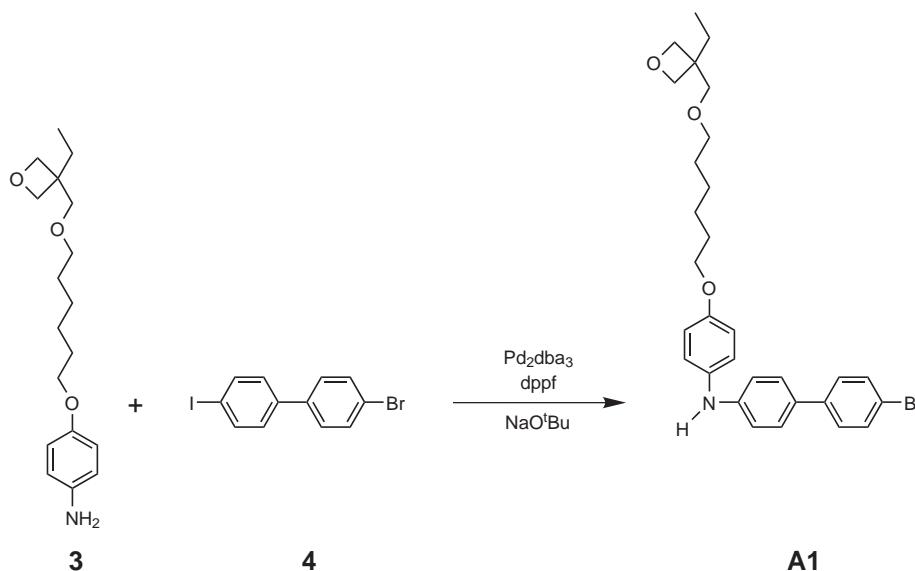


**Abbildung 5.15.:** Synthese von 4'-Brom-4-iodbiphenyl **4** durch Iodierung von 4-Brombiphenyl mit  $\text{I}_2$  und  $\text{HNO}_3$ .

Elementares Iod wird dabei durch konzentrierte Salpetersäure zu Iodsäure oxidiert, welche im nächsten Schritt im sauren Milieu mit überschüssigem Iod zu  $\text{I}_3^\oplus$  ( $= \text{I}_2 \cdot \text{I}^\oplus$ ) konproportioniert. Das Elektrophil  $\text{I}_3^\oplus$  greift schließlich 4-Brombiphenyl in der *para*-Position an und führt zum asymmetrischen Produkt **4**. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Edukt und Produkt war die Reinigung nur schwer durch mehrfache Umkristallisation möglich, was die geringe Ausbeute von 11 % erklärt. Die Untersuchung mittels GC-MS zeigte, dass trotz der Reinigungsschritte eine Verunreinigung von 5 % Edukt im Produkt verblieben ist.

Bei der Reaktion zum AB-Monomer **A1** wurde der Reaktivitätsunterschied zwischen Brom und Iod in **4** ausgenutzt, wodurch die Hartwig-Buchwald-Kupplung zwischen **3**

und **4** bevorzugt am reaktiveren Iodaromaten stattfindet (siehe Abb. 5.16). Als Katalysatorsystem wurde wie bei allen Monomerdarstellungen das inaktivere und damit selektivere Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf eingesetzt (Umsetzung zu sekundären Aminen - vgl. Kap. 5.2.2).



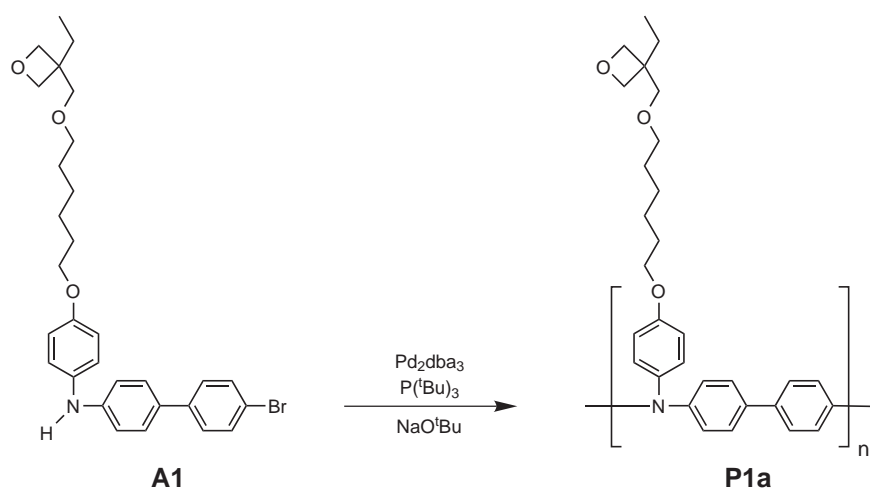
**Abbildung 5.16.:** Synthese des AB-Monomers **A1**. Die Hartwig-Buchwald-Aminierung findet bevorzugt am reaktiveren Iodaromaten statt.

Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde das Produkt **A1** in 57 % Ausbeute erhalten. Das Produkt enthielt noch ca. 5 % einer Verbindung ohne Brom in der 4'-Position – erkennbar im MALDI-TOF-Spektrum – hervorgerufen durch die Verunreinigung des eingesetzten Edukts **4** mit 4-Brombiphenyl. Diese Verunreinigung war auch durch mehrere Reinigungsschritte nicht zu entfernen.

Zur Polykondensation des AB-Monomers **A1** wurde die Hartwig-Buchwald-Reaktion mit dem hochaktiven Katalysatorsystem Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> eingesetzt (siehe Kapitel 5.3). Durch die Reaktionsführung als AB-Polykondensation waren keine besonderen Vorkehrungen wie äquimolare Einwaagen o.ä. zu treffen. Das Produkt Poly-biphenyl-OxTPD(a) **P1a** entstand als braunes Pulver in 66 % Ausbeute (siehe Abb. 5.17). Bei der Nummerierung dient die Kennzeichnung (a) der Unterscheidung vom A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polymer **P1b**, welches formal dieselbe Wiederholungseinheit besitzt, sich aber im Syntheseweg unterscheidet.

Das Ergebnis der AB-Polykondensation ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Obwohl mit einem Stöchiometriefaktor  $r = 1$  gute Bedingungen für einen hohen Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$  gegeben waren (vgl. Gleichung 5.1), wies das AB-Polymer **P1a** eine relativ niedrige molare Masse auf ( $\bar{M}_n = 7\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{M}_w = 14\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{P}_n \approx 16$ ).





**Abbildung 5.17.:** Synthese von Poly-biphenyl-OxTPD(a) **P1a** durch Polykondensation mittels Hartwig-Buchwald-Aminierung.

Dieser Umstand lässt sich auf die oben angesprochene Verunreinigung des Edukts **A1** mit der „dehalogenierten“ Verbindung erklären. Sobald solch ein Molekül in die Polymerkette eingebaut wird, wird das Kettenwachstum abgebrochen, da kein Halogen mehr für eine Weiterreaktion zur Verfügung steht. Mit MALDI-TOF-Untersuchungen wurden auch im AB-Polymer **P1a** zyklische Nebenprodukte nachgewiesen. Es konnten Ringe  $(\text{C}_{30}\text{H}_5\text{NO}_3)_n$  mit  $n = 4\text{-}13$  identifiziert werden.

**Tabelle 5.1.:** Ergebnis der AB-Polykondensation des AB-Monomers **A1**.

Polymer	Ausbeute <sup>a</sup> /%	$\bar{M}_n$ <sup>b</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w$ <sup>b</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>b</sup>	$\bar{P}_n$ <sup>c</sup>
<b>P1a</b>	66	7 500	14 800	1.97	16

<sup>a</sup> isoliertes Polymer

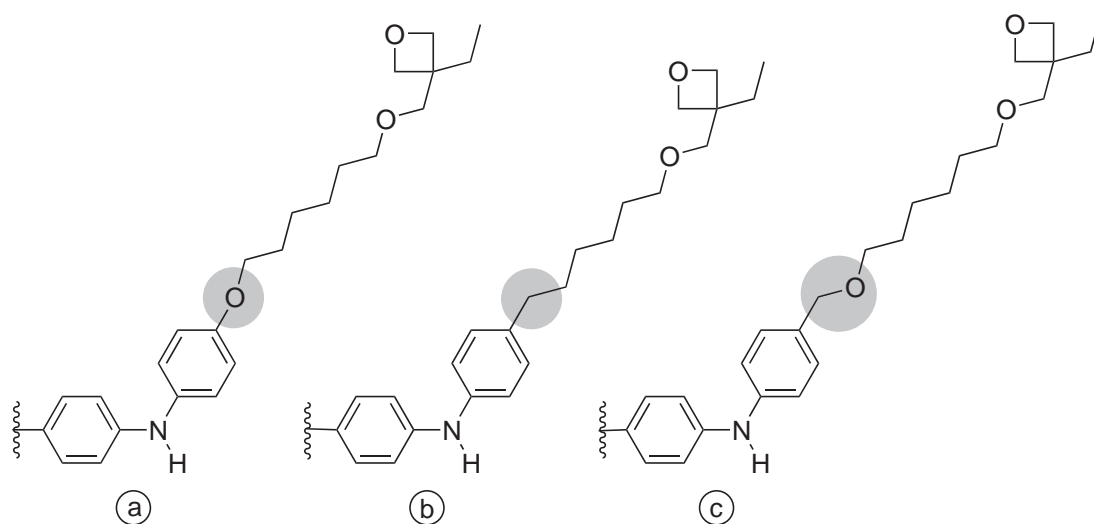
<sup>b</sup> bestimmt durch GPC in  $\text{CHCl}_3$  (Polystyrol-Standards)

<sup>c</sup> berechnet aus  $\bar{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

Aufgrund der Tatsache, dass die während der Monomerdarstellung auftretenden Verunreinigungen nur schwer oder gar nicht abzutrennen waren und somit die AB-Polykondensation schon mit „Terminierungsreagenz“ startet, konnte der Vorteil der AB-Reaktionsführung ( $r = 1$ ) hier nicht ausgenutzt werden. Da auch die erzielten Ausbeuten während der Monomersynthese teilweise sehr niedrig waren (**3** und **4**), wurde dieser Syntheseweg (inklusive einer möglichen Syntheseoptimierung) nicht weiter verfolgt.

## 5.5. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> - Monomere

Da sich die AB-Polymerisation als nicht sonderlich praktikabel herausgestellt hatte, wurde die Syntheseroute als A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation untersucht. Diese Reaktionsführung bietet zwei grundsätzliche Vorteile: zum einen ist die Synthese der hier symmetrisch aufgebauten Monomere Diamin und Dihalogen einfacher zu gestalten, zum anderen lässt sich der erste Schnitt der Retrosynthese (vgl. Operation 2.1 in Abb. 5.1) so setzen, dass ein komplexes A<sub>2</sub>-Monomer (Diamin) und ein einfaches B<sub>2</sub>-Monomer (Dihalogen) resultieren. Dies erlaubt den Aufbau eines sog. „molekularen Baukastens“. Im Normalfall muss in der Folge nur das A<sub>2</sub>-Monomer synthetisiert werden, während eine Reihe von B<sub>2</sub>-Monomeren kommerziell verfügbar sind (z.B. Dibrombenzol, 4,4'-Dibrombiphenyl, 2,5-Dibromthiophen, etc.). Nachteilig ist, wie bereits erwähnt, dass ein exakt äquimolarer Ansatz der Monomere erforderlich ist ( $r = 1$ ).



**Abbildung 5.18.:** Mögliche funktionelle Gruppen zur Verbindung von oxetanfunktionalisiertem Spacer und TPD-Kern.

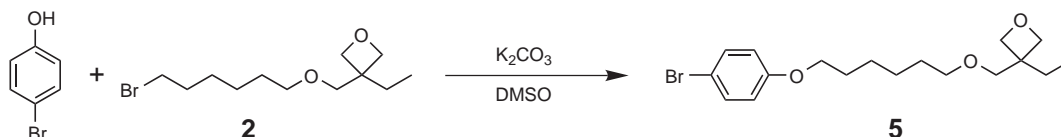
Zur Verknüpfung der Oxetanfunktionalität und des TPD-Kerns ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, die Auswirkungen auf die Stabilität und die elektrochemischen Eigenschaften der Moleküle haben. Neben der Art der Hauptkettenverknüpfung über verschiedene B<sub>2</sub>-Monomere beeinflusst die Funktion in *para*-Stellung zum TPD-Kern das Redox-Potential der Polymere und ermöglicht somit in gewissem Maße eine Anpassung des Lochleiters an die elektrochemischen Verhältnisse in der OLED. Zur Verknüpfung der Oxetan-Spacer-Verbindung **2** mit dem TPD-Kern (siehe Abb. 5.18) wurde hauptsächlich die Phenolethergruppe **(a)** gewählt, die sich durch einfache synthetische Zugänglichkeit und hohe chemische Stabilität auszeichnet. Eine Alternative dazu ist eine reine C-C-Verknüpfung **(b)**, die ebenfalls sehr stabil, allerdings in der Synthese etwas

aufwändiger ist.<sup>[124,127]</sup> Von der Synthese eines Monomers mit Benzyletherverknüpfung ©<sup>[33,126]</sup> wurde aus Stabilitätsgründen abgesehen, da die reaktive benzyliche Position anfällig für z.B. C-H-Abstraktion oder andere unerwünschte Nebenreaktionen ist.

*Hinweis zur Nomenklatur der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomere:* Es wird prinzipiell von einer Phenol-etherverknüpfung zwischen Spacer und TPD-Kern ausgegangen (kein Präfix). Im Falle des C-C-verknüpften Monomers **A3** steht das Präfix „CC“. Danach folgt die Definition, ob ein Oxetanbaustein vorhanden ist („Ox“) oder nicht („NoOx“) und zum Schluss das Kürzel „TPD“ für den Triphenylamindimer-Kern. Dementsprechend wurden die drei synthetisierten A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomere mit „OxTPD“ **A2**, „CCOxTPD“ **A3** und „NoOxTPD“ **A5** bezeichnet. Das unsubstituierte A<sub>2</sub>-Monomer **A4** (*N,N'*-Diphenylbenzidin) erhält lediglich die Bezeichnung „TPD“ ohne Zusätze.

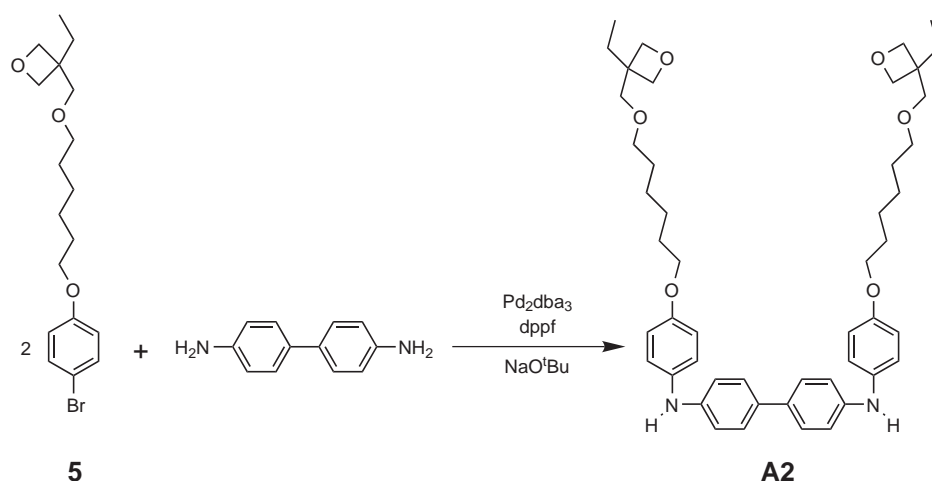
### 5.5.1. Oxetanfunktionalisiertes Monomer OxTPD **A2**

Die ersten zwei Stufen des phenol-etherverknüpften A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomers **A2** verlaufen analog zum AB-Monomer mit der Synthese des Oxetanbausteins **1** und dessen Verknüpfung mit einem Hexylspacer zur Verbindung **2** (vgl. Kap. 5.4). Im Gegensatz zum AB-Monomer wurde anschließend **2** in einer Williamson-Veretherung mit *p*-Bromphenol zu 3-[6-(4-Bromphenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **5** umgesetzt (siehe Abb. 5.19). Da Bromphenol sauerstoffstabil ist, konnte dabei unter atmosphärischen Bedingungen gearbeitet werden. Das Produkt **5** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in fast quantitativer Ausbeute erhalten.



**Abbildung 5.19.:** Synthese von 3-[6-(4-Bromphenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **5** durch Williamson-Veretherung in DMSO.

Die Reaktion zum Monomer OxTPD *N,N'*-Di-{4-[6-(3-ethyloxetan-3-ylmethoxy)hexyloxy]phenyl}benzidin **A2** wurde durch eine zweifache Hartwig-Buchwald-Aminierung von **5** mit dem Diamin Benzidin durchgeführt (siehe Abb. 5.20). Die Kupplung muss beim sekundären Amin stoppen, weswegen als Katalysator das selektivere System Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf verwendet wurde (vgl. Kapitel 5.2.2). Trotzdem war eine Weiterreaktion zu tertiären Aminen nicht vollständig zu vermeiden und es wurde ein Produktgemisch aus allen vier, chemisch sehr ähnlichen, Benzidinderivaten erhalten. Dieses Gemisch ließ sich durch Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Metha-

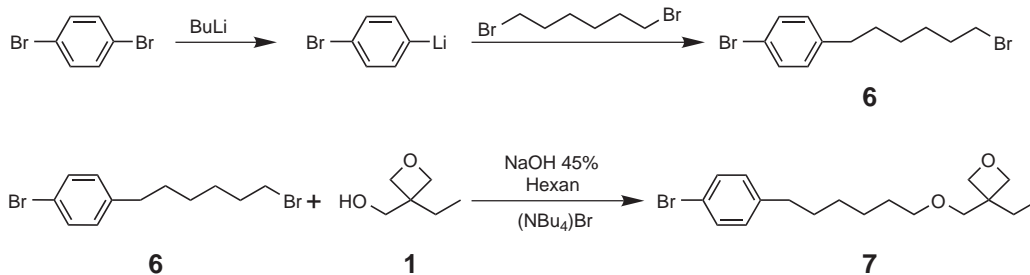


**Abbildung 5.20.:** Die symmetrische C-N-Kupplung von **5** mit Benzidin ergibt das Monomer OxTPD **A2**

nol trennen, wobei die besten Resultate durch eine zweimalige Folge Chromatographie+Umkristallisation erzielt wurden. Die Ausbeute reduzierte sich auf diese Weise zwar drastisch auf 32 %, dafür konnte die nötige Reinheit des Monomers für die A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation erreicht werden. Dort würde insbesondere das dreifach substituierte Produkt als Kettenabbruchreagenz wirken und so die maximale Molmasse limitieren. Mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnte nach der Reinigung kein mehrfach substituiertes Produkt mehr nachgewiesen werden. Die verunreinigten Mischfraktionen wurden gesammelt und bei Wiederholungssynthesen nochmals gereinigt, wodurch die Verluste etwas geringer ausfielen.

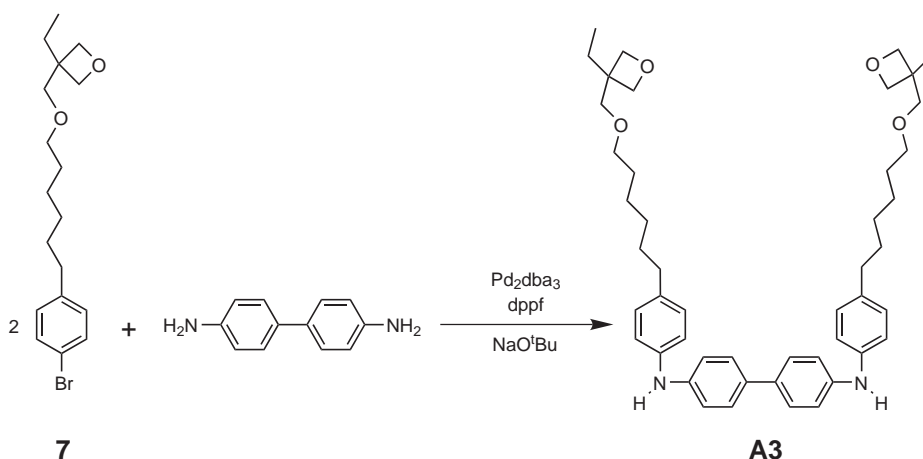
### 5.5.2. CC-verknüpftes Monomer CCOxTPD A3

Eine direkte C-C-Verknüpfung zwischen Spacer und TPD-Kern wurde bereits im Vorfeld im Rahmen von niedermolekularen vernetzbaren Lochtransportmaterialien erfolgreich dargestellt, wobei sich die Synthese leicht auf das Konzept der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomere übertragen lässt.<sup>[124, 127]</sup> Die C-C-Bindung wurde durch Lithiierung von *p*-Dibrombenzol mit *n*-Butyllithium (BuLi) und anschließende Umsetzung mit 1,6-Dibromhexan gebildet. Das entstandene Produkt 1-(4-Bromphenyl)-6-bromhexan **6** wurde danach mit dem Oxetanbaustein **1** in einer zweiphasenkatalysierten Williamson-Veretherung zu 3-[6-(4-Bromphenyl)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **7** umgesetzt (siehe Abb. 5.21). **7** wurde von P. ZACHARIAS (AK MEERHOLZ, Köln) synthetisiert und für die hier beschriebene Reaktion zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 5.21.:** Synthese von 1-(4-Bromphenyl)-6-bromhexan **6** durch Lithiierung von *p*-Dibrombenzol und anschließende Umsetzung mit 1,6-Dibromhexan. Die Weiterreaktion mit **1** in einer zweiphasenkatalysierten Williamson-Veretherung führt zu 3-[6-(4-Bromphenyl)hexyloxy]methyl-3-ethyloxetan **7**.

Abbildung 5.22 zeigt die abschließende Hartwig-Buchwald-Kupplung zwischen **7** und Benzidin zur Zielstruktur *N,N'*-Di-{4-[6-(3-ethyloxetan-3-ylmethoxy)-hexyl]phenyl}-benzidin **A3**. Wie bei der Synthese von **A2** wurde auch hier das Katalysatorsystem Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf zur Reaktionskontrolle eingesetzt. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie und Umkristallisation wurde **A3** in 53 % Ausbeute erhalten.

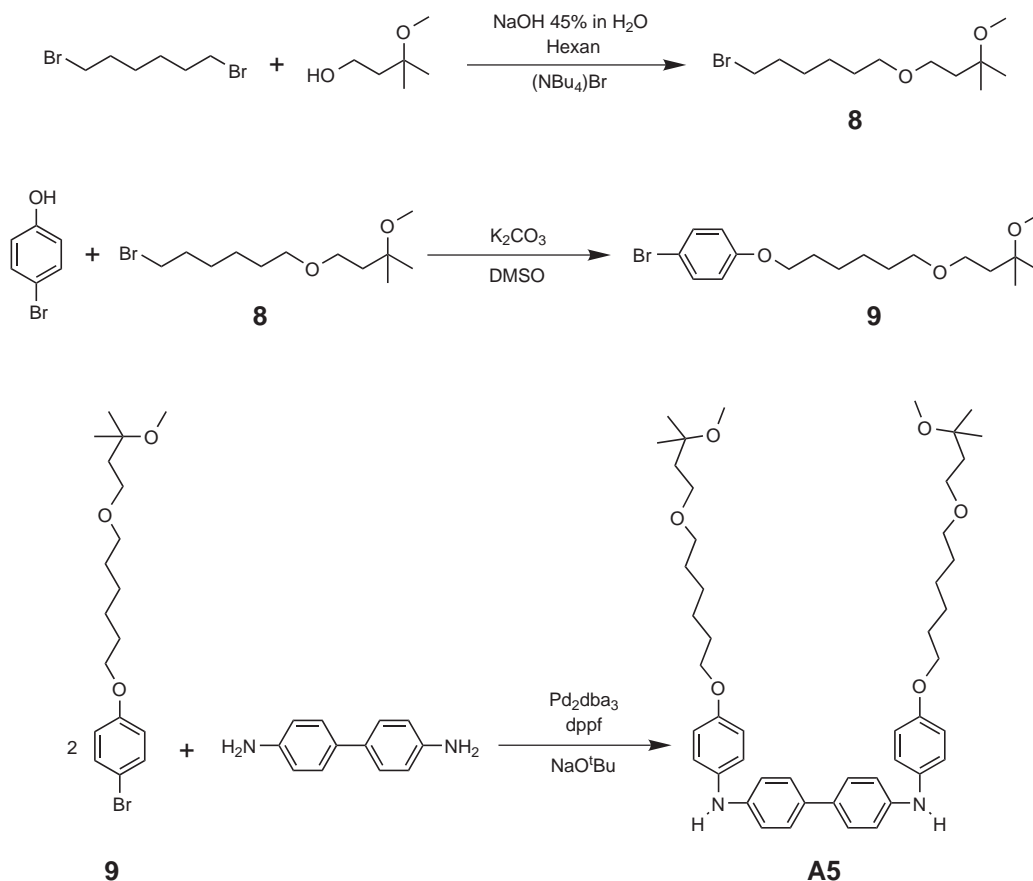


**Abbildung 5.22.:** Die symmetrische C-N-Kupplung von **7** mit Benzidin ergibt das Monomer CCOxTPD **A3**

### 5.5.3. Oxetanfreies Monomer – NoOxTPD **A5**

Im Rahmen der Synthesen von Copolymeren mit verringertem Oxetangehalt stellte sich heraus, dass auch oxetanfreie – also nicht vernetzbare – Monomere benötigt wurden. Ausserdem sollten oxetanfreie Referenzverbindungen dargestellt werden. Neben

dem unsubstituierten Monomer TPD **A4** sollte eine Verbindung mit löslichkeitsverbessernden Gruppen dargestellt werden. Mit dem Ziel der größtmöglichen Analogie zu Monomer **A2** wurden ebenfalls Hexylspacer eingesetzt und lediglich die zyklische Oxabutylgruppe gegen eine nicht vernetzbare lineare Etherfunktionalität ausgetauscht.



**Abbildung 5.23.:** Darstellung von 1-Brom-6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexan **8** und 1-Brom-4-[6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexyloxy]benzol **9** durch Williamson-Veretherungen. Die symmetrische C-N-Kupplung von **9** an Benzidin ergibt das Monomer NoOxTPD **A5**.

Die Synthese von Monomer NoOxTPD **A5** verläuft analog zur Darstellung von **A2** und ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Die Etherfunktion wurde als 3-Methoxy-3-methylbutanol eingeführt und mit 1,6-Dibromhexan in einer Zweiphasenkatalyse zum Produkt 1-Brom-6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexan **8** umgesetzt (89 % Ausbeute). Dieses wurde anschließend mit *p*-Bromphenol unter Bildung von 1-Brom-4-[6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexyloxy]benzol **9** mit einer Ausbeute von 92 % alkalisch verethert. Die Reinigung von Schritt 1 erfolgte durch Destillation, von Schritt 2 durch Säulenchromatographie. Das oxetanfreie Monomer *N,N'*-Di-{4-[6-(3-methoxy-3-methyl-

butoxy)hexyloxy|phenyl}benzidin **A5** wurde durch C-N-Kupplung von **9** mit Benzidin (Katalysatorsystem Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf) und Reinigung mittels Säulenchromatographie / Umkristallisation in 39 % Ausbeute erhalten.

## 5.6. A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> - Polymere

### 5.6.1. Homopolymere

Als Homopolymere werden hier durch A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation (vgl. Kap. 5.3) mit *einem* A<sub>2</sub>-Monomer und *einem* B<sub>2</sub>-Monomer synthetisierte Verbindungen bezeichnet. Verbindungen, die durch A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation mit *mehr* als einem A<sub>2</sub>- und/oder B<sub>2</sub>-Monomer erhalten werden, werden dementsprechend als Copolymere bezeichnet (vgl. Kap. 5.6.2). Für alle in dieser Arbeit durchgeführten A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensationen wurden die hochaktiven Katalysatorsysteme Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> bzw. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / „P-*i*Bu“ verwendet, da eine Mehrfachreaktion an sekundären Aminen ausgeschlossen und eine hohe Katalysatoraktivität zur Erzielung hoher Umsätze wünschenswert war.

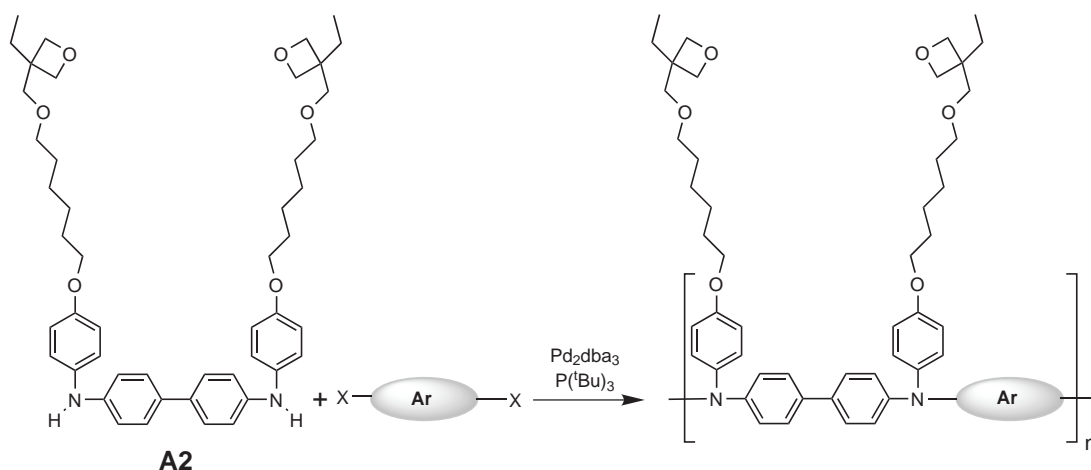
Basierend auf dem bereits diskutierten „Baukasten-Prinzip“ und den zur Verfügung stehenden Monomeren **A2** und **A3** wurden oxetanfunktionalisierte Homopolymere mit Variationen in der Verknüpfungsart der Hauptkette und der Spaceranbindung dargestellt. Außerdem wurden mit den Monomeren **A4** und **A5** zwei oxetanfreie Referenzpolymere synthetisiert.

*Hinweis zur Nomenklatur der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Homopolymere:* Die Bezeichnung der Polymere folgt dem Schema Poly-B<sub>2</sub>-Monomer-A<sub>2</sub>-Monomer, z.B. Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2**, Poly-biphenyl-CCOxTPD **P5**, Poly-biphenyl-NoOxTPD **P7** ...

### Variation der Verknüpfung der Hauptkette

Das hier konzipierte „Baukasten-Prinzip“ ermöglicht es, eine große Zahl von polymeren Lochtransportern darzustellen, indem ein A<sub>2</sub>-Monomer mit einer Reihe verschiedener aromatischer Dihalogene (X-Ar-X) umgesetzt wird. Die so erhaltenen Polymere unterscheiden sich in der Art, wie die Triarylamingruppen in der Hauptkette verknüpft sind (siehe Abb. 5.24). So kann Einfluss auf grundlegende Charakteristika der Polymere genommen werden. Während die grundsätzliche Fähigkeit zum Lochtransport durch die TPD-Einheit eingebracht wird, kann durch die Wahl unterschiedlicher B<sub>2</sub>-Monomere (siehe Abb. 5.25) vor allem das elektrochemische Potential der Verbindungen variiert

werden. Dies wirkt sich in der Folge auf die Ladungsträgerinjektion und die Übertragung der Ladungen an die nächste Schicht aus. Durch sorgfältige Abstimmung der HOMO- und LUMO-Potentiale der eingesetzten OLED-Materialien aufeinander lässt sich die Effizienz von OLEDs erheblich steigern (vgl. Kap. 2.1.4). Es ist demnach von Vorteil, eine Reihe von im Potential abgestuften Lochtransportmaterialien zur Verfügung zu haben. Im Falle der sensibilisierten Photovernetzung kann die Lage des elektrochemischen Potentials auch einen Einfluss auf den Photoelektronentransfer zwischen Triarylamin-Sensibilisator und Photoinitiator und somit den Grad der Dotierung im Molekül haben (vgl. Kap. 3.2.2).

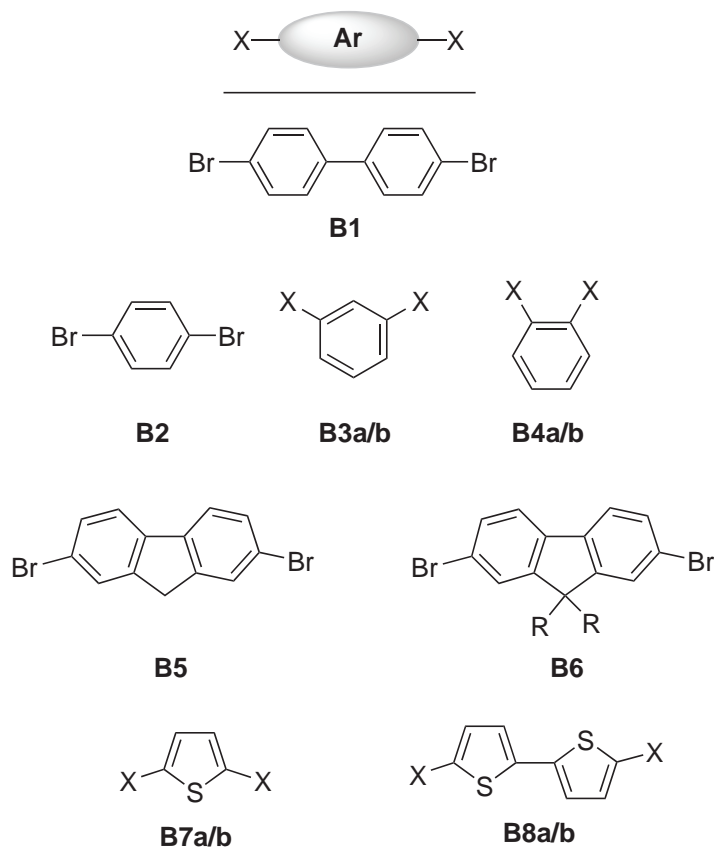


**Abbildung 5.24.:** Variation der Hauptkettenverknüpfung durch  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Polykondensation zwischen dem  $\text{A}_2$ -Monomer OxTPD **A2** und verschiedenen  $\text{B}_2$ -Monomeren (siehe Abb. 5.25).

Im Rahmen der in diesem Abschnitt beschriebenen Polymersynthesen wurde jeweils das  $\text{A}_2$ -Monomer OxTPD **A2** mit den in Abbildung 5.25 dargestellten  $\text{B}_2$ -Monomeren umgesetzt. Diese wurden vorwiegend unter besonderen Gesichtspunkten ausgewählt. Die Reaktion mit 4,4'-Dibrombiphenyl führt zu einem vollkommen symmetrisch aufgebauten Polymer, während der Vergleich zwischen den unterschiedlich substituierten *para*-, *meta*- und *ortho*-Dihalogenbenzolen (**B2**, **B3**, **B4**) den Einfluss einer durchgehenden  $\pi$ -Konjugation aufzeigt. Außerdem kann untersucht werden, ob und inwiefern sich die hohe sterische Hinderung bei *meta*- und *ortho*-Verknüpfung bezüglich der Polykondensation auswirkt. Thiophene (**B7**), Bithiophene (**B8**) und Fluorene (**B5**) sind schon länger als Elektrolumineszenzmaterialien bekannt (vgl. Kapitel 2.2.2).<sup>[68,146]</sup> Da oligomere Triarylaminthiophene bereits als gelbe Emitter eingesetzt wurden, könnten somit eventuell Lochleiterpolymere mit emittierenden Eigenschaften synthetisiert werden.<sup>[147]</sup> „Octyl-Fluoren“ (**B6**), ein an der 9-Position doppelt mit Octylresten substituiertes 2,7-Dibromfluoren, wurde von V. WIEDERHIRN (AK NUYKEN, TU München) zur Verfügung gestellt und wegen der Stabilisierung des entsprechenden Lochleit-



polymers eingesetzt, da unsubstituierte Fluorene zu einer Oxidation zu 9-Fluorenon neigen.<sup>[148]</sup> Für den Fall, dass eine Umsetzung mit Dibromiden (Variante a) nicht erfolgreich sein würde, standen die entsprechenden in der Hartwig-Buchwald-Reaktion reaktiveren Diiodide der B<sub>2</sub>-Monomere zur Verfügung (Variante b).



**Abbildung 5.25.:** B<sub>2</sub>-Monomere, die als dihalogenierte Aromaten X-Ar-X zur Variation der Hauptkettenverknüpfung eingesetzt wurden. X = Brom (a) oder Iod (b), R = Octyl.

Die charakteristischen Daten der aus den einzelnen Synthesen erhaltenen Polymere sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Polymere Poly-biphenyl-OxTPD(b) **P1b**, Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2**, Poly-*m*-phenyl-OxTPD **P3** und Poly-fluorenyl-OxTPD **P4** konnten in Ausbeuten von 73 bis 90 % als gelbliche Pulver isoliert werden. Die Darstellung von **P3** gelang nur unter Einsatz von 1,3-Diiodbenzol, wohl aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs. Ein Polymer Poly-*o*-phenyl-OxTPD ließ sich, wohl aufgrund der hohen sterischen Hinderung durch die direkte Nachbarschaft der beiden Amingruppen im *ortho*-verknüpften Polymer, auch unter harscheren Reaktionsbedingungen nicht darstellen. Die Synthese eines Polymers mit 2,7-Dibrom-9,9'-dioctylfluoren **B6** als Baugruppe B<sub>2</sub> gelang aus unerklärlichen Gründen nicht. **P1b** und **P2** wurden in

**Tabelle 5.2.:** Variation der Hauptkette durch A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation zwischen Monomer OxTPD **A2** und verschiedenen B<sub>2</sub>-Monomeren.

A <sub>2</sub> -Monomer OxTPD <b>A2</b>							
Polymer	B <sub>2</sub> -Monomer	Ausbeute <sup>a</sup> /%	$\overline{M}_n$ <sup>b</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ <sup>b</sup> (g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>b</sup>	$\overline{P}_n$ <sup>c</sup>	$\overline{P}_n^*$ <sup>d</sup>
<b>P1b</b>	4,4'-Dibrombiphenyl <b>B1</b>	88	17 600	48 800	2.32	19	30
<b>P2</b>	1,4-Dibrombenzol <b>B2</b>	90	10 000	17 100	1.71	12	21
—	1,3-Dibrombenzol <b>B3a</b>	—	—	—	—	—	—
<b>P3</b>	1,3-Diiodbenzol <b>B3b</b>	73	4 900	7 500	1.53	6	9
—	1,2-Dibrombenzol <b>B4a</b>	—	—	—	—	—	—
—	1,2-Diiodbenzol <b>B4b</b>	—	—	—	—	—	—
<b>P4</b>	2,7-Dibromfluoren <b>B5</b>	77	8 500	23 000	2.71	9	14
—	2,7-Dibrom-9,9'- dioctylfluoren <b>B6</b>	—	—	—	—	—	—
—	2,5-Dibromthiophen <b>B7a</b>	—	—	—	—	—	—
—	2,5-Diiodthiophen <b>B7b</b>	—	—	—	—	—	—
—	2,2'-Dibromdithiophen <b>B8a</b>	—	—	—	—	—	—
—	2,2'-Diioddithiophen <b>B8b</b>	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> isoliertes Polymer

<sup>b</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>c</sup> berechnet aus  $\overline{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>d</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

guten Ausbeuten mit molaren Massen von  $\overline{M}_n = 17\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 48\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_n = 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 17\,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhalten, was Polymerisationsgraden  $\overline{P}_n$  von 19 bzw. 12 Einheiten entspricht ( $\overline{P}_n^* \approx 30$  bzw. 21). Diese relativ hohen Werte lassen sich auf Symmetrie und *para*-Verknüpfung in den Polymeren zurückführen. Der gegenläufige Effekt war bei **P3** zu beobachten – die mittleren molaren Massen lagen mit  $\overline{M}_n = 4\,900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 7\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n \approx 6$ ,  $\overline{P}_n^* \approx 9$ ) deutlich niedriger. Sowohl in der GPC-Elutionskurve als auch anhand der MALDI-TOF-Massenspektren zeigt sich, dass viele niedermolekulare Oligomere (allerdings wenig zyklische Verbindungen) gebildet wurden. Die sterische Hinderung der Verknüpfungen in *meta*-Position scheint immer noch zu hoch zur Bildung großer Polymere zu sein. Der sterische Anspruch in **P4** ist dagegen geringer und das Polymer konnte in 77% Ausbeute mit mittleren Molmassen von  $\overline{M}_n = 8\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 23\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n \approx 9$ ,  $\overline{P}_n^* \approx 14$ ) isoliert werden. Die Breite der Molmassenverteilungen nimmt wie in Kapitel 5.3 diskutiert zu

und die PDI-Werte werden mit steigendem Polymerisationserfolg höher ( $\overline{M}_w$  steigt wegen der Bildung des linearen Polymers deutlicher an als das Zahlenmittel  $\overline{M}_n$ , welches wegen der zyklischen Nebenprodukte eher stagniert).

Alle Versuche, Triarylaminpolymere mit Thiophen- oder Bithiophenverknüpfung darzustellen scheiterten. In der Literatur wurde zwar sowohl die Umsetzung von 3-Bromthiophenen als auch 2-Bromthiophenen mit Diphenylamin beschrieben, allerdings liegen selbst die höchsten dort erreichten Ausbeuten nur bei ca. 80 %.<sup>[149]</sup> Da es sich dabei um optimierte Modellreaktionen handelt, ist davon auszugehen, dass die erzielbaren Umsätze in der Polykondensation noch hinter diesen Werten zurückbleiben. Diese Umsätze „reichen“ nach CAROTHERS (vgl. Formel (5.1)) dann nicht mehr für eine erfolgreiche Polykondensation.

### Variation der Spaceranbindung

Die Art der Anbindung des Oxetanspacers beeinflusst nicht nur die chemische Stabilität des Moleküls, es ist auch eine Änderung des elektrochemischen Potentials infolge der Variation in *para*-Position zum TPD-Kern zu erwarten. Wird statt des Monomers OxTPD **A2** das Monomer CCOxTPD **A3** eingesetzt, enthält das entstehende Polymer statt der stark elektronenschiebenden Phenoethergruppe in *para*-Position zum Amin die elektronisch eher neutrale C-C-Verknüpfung. Da die Variation der Hauptkette bereits mit Monomer **A2** in den Varianten **B1**–**B8** durchgeführt wurde und dabei die Diphenylverknüpfung (**B1**) die besten Ergebnisse erbrachte, wurde das Monomer CCOxTPD **A3** lediglich mit **B1** zum Polymer Poly-biphenyl-CCOxTPD **P5** umgesetzt (siehe Abb. 5.26).

**Tabelle 5.3.:** Variation der Spaceranbindung durch A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation zwischen Monomer CCOxTPD **A3** mit C-C-Verknüpfung und **B1**.

Polymer	B <sub>2</sub> -Monomer	Ausbeute <sup>a</sup> / %	$\overline{M}_n$ <sup>b</sup> / (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ <sup>b</sup> (g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>b</sup>	$\overline{P}_n$ <sup>c</sup>	$\overline{P}_n^*$ <sup>d</sup>
<b>P5</b>	4,4'-Dibrombiphenyl <b>B1</b>	69	17 700	58 500	3.30	20	38

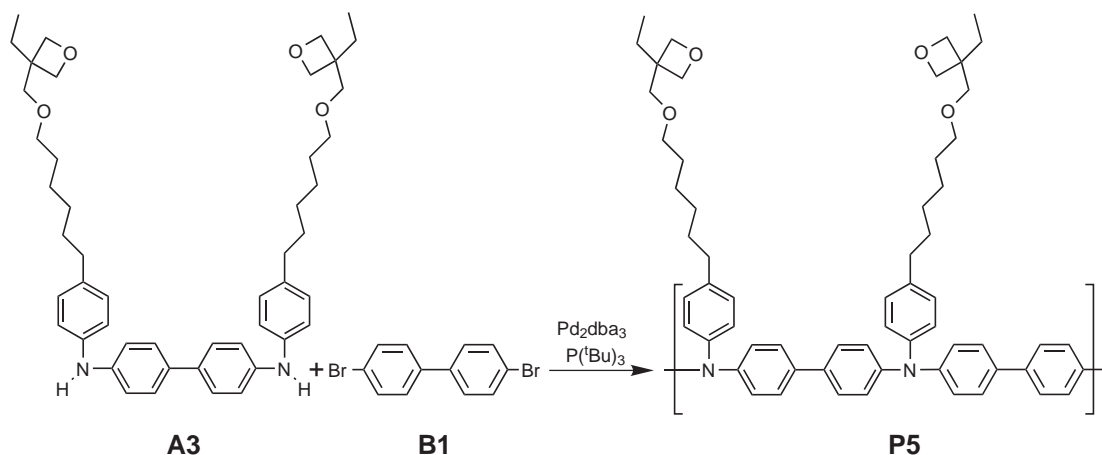
<sup>a</sup> isoliertes Polymer

<sup>b</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>c</sup> berechnet aus  $\overline{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>d</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

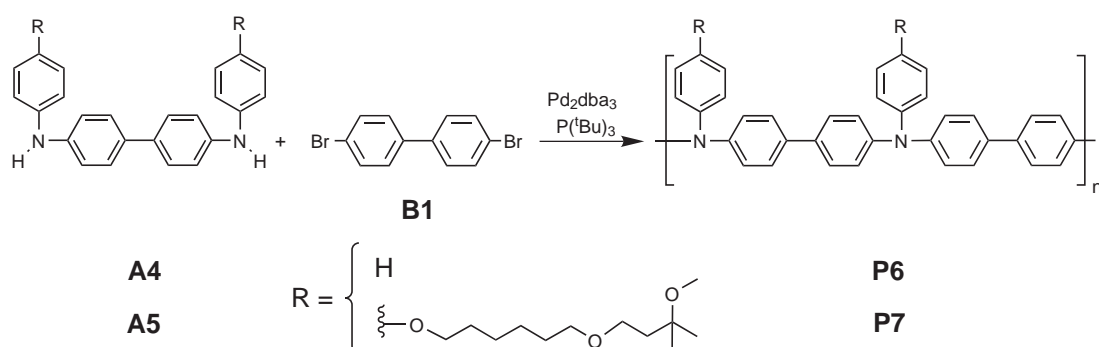
Poly-biphenyl-CCOxTPD **P5** wurde mit ähnlicher molarer Masse wie das analoge **P1b** isoliert ( $\overline{M}_n = 17\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 58\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{P}_n \approx 20$ ,  $\overline{P}_n^* \approx 38$ ), allerdings mit 69 % in geringerer Ausbeute (siehe Tabelle 5.3). Die etwas breitere Molmassenverteilung (PDI = 3.30) deutet an, dass die linearen Anteile im Polymer vergleichsweise höhere molare Massen aufweisen.



**Abbildung 5.26.:** Variation der Spaceranbindung durch A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Polykondensation zwischen Monomer CCOxTPD **A3** mit C-C-Verknüpfung und **B1**.

### Oxetanfreie Homopolymere

Als Vergleichspolymere sollten auch nicht vernetzbare, oxetanfreie Polytriarylamine synthetisiert werden. Zu diesem Zweck standen die A<sub>2</sub>-Monomere TPD **A4** und NoOxTPD **A5** zur Verfügung. Als B<sub>2</sub>-Monomer wurde wiederum 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** eingesetzt (siehe Abb. 5.27).



**Abbildung 5.27.:** Oxetanfreie Polytriarylamine **P6** und **P7** (Polykondensation von Monomer TPD **A4** bzw. Monomer NoOxTPD **A5** mit 4,4'-Dibrombiphenyl **B1**).

Die resultierenden Daten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Synthese des vollständig substituentenfreien Polymers Poly-biphenyl-TPD **P6** zeigte, dass die Oxetan-Spacer-Funktionalität neben der eingebrachten Vernetzereigenschaft als Löslichkeitsvermittler in der Reaktion unbedingt notwendig ist. **P6** konnte nur in 16 % Ausbeute und niedrigen mittleren molaren Massen ( $\overline{M}_n = 3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 4\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{P}_n \approx 7$ ) isoliert werden. Bessere Ergebnisse wurden mit der Synthese des oxetanfreien Analogons zu **P1b** erzielt: NoOxTPD **A5** wurde mit 95 % Ausbeute und hoher molarer Masse ( $\overline{M}_n = 20\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 72\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{P}_n \approx 23$ ,  $\overline{P}_n^* \approx 38$ ) erhalten. Das Gewichtsmittel  $\overline{M}_w$  liegt um ein Drittel höher als bei **P1b**, was ein Hinweis dafür sein könnte, dass sich die Oxetangruppe oder eventuell aus deren Syntheseweg resultierende Nebenprodukte negativ auf die Hartwig-Buchwald-Polykondensation auswirken. Ein direkter Beweis für dieses Phänomen oder eine andere Erklärung wurden nicht gefunden.

**Tabelle 5.4.:** Darstellung von oxetanfreien Lochleiterpolymeren durch Umsetzung von TPD **A4** bzw. NoOxTPD **A5** mit **B1**.

Polymer	B <sub>2</sub> -Monomer	Ausbeute <sup>a</sup> /%	$\overline{M}_n$ <sup>b</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ <sup>b</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>b</sup>	$\overline{P}_n$ <sup>c</sup>	$\overline{P}_n^*$ <sup>d</sup>
A <sub>2</sub> -Monomer TPD <b>A4</b>							
<b>P6</b>	4,4'-Dibrombiphenyl <b>B1</b>	16	3 200	4 900	1.53	7	—
A <sub>2</sub> -Monomer NoOxTPD <b>A5</b>							
<b>P7</b>	4,4'-Dibrombiphenyl <b>B1</b>	95	20 900	72 300	3.46	23	38

<sup>a</sup> isoliertes Polymer

<sup>b</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>c</sup> berechnet aus  $\overline{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>d</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

### 5.6.2. Copolymere mit reduziertem Oxetangehalt

Eine insbesondere von industrieller Seite oft gestellte Forderung bei photoinitierten Vernetzungsreaktionen ist die Senkung der zugesetzten Initiatormenge, da auf diese Weise Nebenreaktionen vermieden werden und geringere Mengen an Initiatorresten in der OLED verbleiben. Da die meisten Bindungen des späteren Netzwerks durch

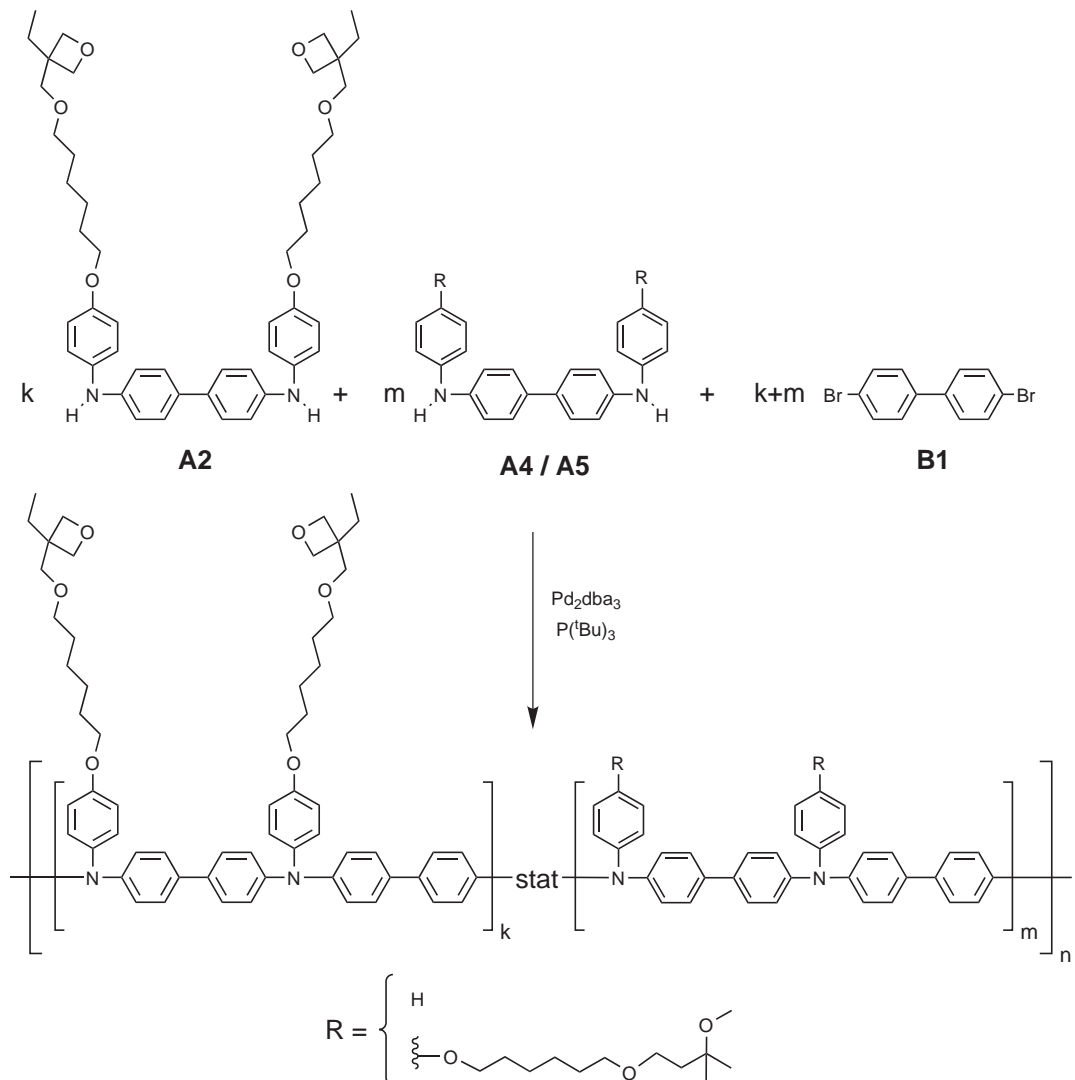
den Einsatz von Präpolymeren/Makromonomeren schon vorhanden sind, reichen zur Vernetzung prinzipiell zwei bis drei reagierende Oxetangruppen pro Kette aus. Aufgrund von unerwünschten Nebenreaktionen und intramolekularen Bindungsschlüssen ist jedoch davon auszugehen, dass erheblich mehr vernetzbare Funktionen erforderlich sind. Zur Untersuchung dieser Thesen lässt sich das „Baukasten-Prinzip“ leicht abwandeln: Zusätzlich zum oxetanfunktionalisierten Monomer  $A_2^1$  (hier OxTPD **A2** mit Phenoetherverknüpfung) wird ein zweites, oxetanfreies Monomer  $A_2^2$  eingesetzt, welches dann statistisch in die Ketten eingebaut wird (siehe Abb. 5.28).

Die Stöchiometrie der Polykondensation wird durch die Menge des eingesetzten  $B_2$ -Monomers (hier durchgehend 4,4'-Dibrombiphenyl **B1**) entsprechend auf ein Verhältnis Amin : Brom = 1 : 1 angepasst. Als Monomere  $A_2^2$  kommen TPD **A4** und NoOxTPD **A5** in Frage. **A4** besitzt keine Substituenten und hat damit den Vorteil, dass neben der Reduktion der Initiatormenge auch die Anzahl der für den Ladungstransport nicht notwendigen Fremdatome sinkt (geringere „Verdünnung“ der OLED-Funktionalität). **A5** kann dagegen mit einer direkten Vergleichbarkeit zu Poly-biphenyl-OxTPD(b) **P1b** und löslichkeitsverbessernden Substituenten aufwarten. Es wurde jeweils versucht, Copolymere mit den  $A_2$ -Monomerverhältnissen 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 und 1 : 9 herzustellen.

Eine Abschätzung des Verhältnisses  $k : m$ , in dem die  $A_2$ -Monomere ins Polymer eingebaut werden, lässt sich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchführen. Bei den Copolymeren mit TPD **A4** als Monomer  $A_2^2$  wird das Integral der sechs endständigen Methylprotonen der Oxetangruppe mit den Integralen der aromatischen Protonen verglichen, für die Copolymere mit dem Monomer  $A_2^2$  NoOxTPD **A5** eignet sich der Vergleich der Integrale der Methylenprotonen im Oxetanring (8 H) und der endständigen Methylprotonen der Methoxygruppe von **A5** (6 H).

*Hinweis zur Nomenklatur der  $A_2B_2$ -Copolymere:* Die Bezeichnung der Polymere folgt dem Schema Poly-biphenyl-Monomer $A_2^1$ coMonomer $A_2^2$  + Verhältnis Monomer $^1$  : Monomer $^2$  (Im Zuge dieser Arbeit wurde zur Synthese der Copolymere ausschließlich das  $B_2$ -Monomer **B1** eingesetzt). Beispiele sind Poly-biphenyl-OxTPDcoTPD 1 : 1 **P8**, Poly-biphenyl-OxTPDcoNoOxTPD 1 : 5 **P12** ...

Wie nach den Ergebnissen der Polymerisation von Poly-biphenyl-TPD **P6** schon zu erwarten war, stellte die geringe Löslichkeit des Monomers TPD **A4** auch in der Copolymerisation ein Problem dar (siehe Tabelle 5.5). Im Verhältnis **A2** : **A4** 1 : 1 wurde die Umsetzung allerdings noch relativ wenig beeinflusst und Poly-biphenyl-OxTPDcoTPD 1 : 1 **P8** konnte in 86 % Ausbeute isoliert werden. Im Vergleich zum Analogon **P1b** war die molare Masse mit  $\overline{M}_n = 10\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 37\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  jedoch etwas geringer, der Polymerisationsgrad blieb mit  $\overline{P}_n \approx 15$  aufgrund der niedrigeren mittleren Masse der Wiederholungseinheit jedoch ähnlich. Die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelte Zusammensetzung entspricht mit  $k : m = 1 : 1.07$  beinahe der Monomerenzusammen-



**Abbildung 5.28.:** Die Darstellung von Polytriarylaminen mit geringerem Oxetangehalt gelingt durch Abwandlung des „Baukasten-Prinzips“ unter Einsatz von zwei  $A_2$ -Monomeren. Als Monomer  $A_2^1$  wird OxTPD **A2** verwendet; als Monomer  $A_2^2$  stehen TPD **A4** und NoOxTPD **A5** zur Verfügung. Zu den Verhältnissen  $k : m$  und der Bezeichnung der Copolymere siehe Tabelle 5.5.

setzung. Der Einfluss der Löslichkeit zeigte sich danach deutlicher bei der Synthese von Poly-biphenyl-OxTPD $co$ TPD 1:3 **P9**. Mit  $k:m = 1:2.76$  wurde weniger Monomer **A4** eingebaut als im Monomerengemisch vorhanden. Auch Ausbeute und molare Masse sind mit 45 % und  $\overline{M}_n = 5\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\overline{M}_w = 14\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n \approx 9$ ) geringer und im GPC-Eluogramm ist ein stark inhomogenes Produkt zu sehen. Synthesen mit noch höherem Anteil an  $A_2^2$ -Monomer **A4** führten nicht zu Polymeren.

**Tabelle 5.5.:** Copolymerisationen zur Reduzierung des Oxetangehalts durch Cokondensation von OxTPD **A2** und TPD **A4** bzw. OxTPD **A2** und NoOxTPD **A5**. Als  $B_2$ -Monomer wurde jeweils 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** eingesetzt. Das Homopolymer **P1b** ist jeweils zum Vergleich mit aufgetragen.

Polymer	Verhältnis $A_2^1:A_2^2$	Verhältnis $k:m^a$	Ausbeute <sup>b</sup> / %	$\overline{M}_n^c$ / ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_w^c$ / ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	PDI <sup>c</sup>	$\overline{P}_n^d$	$\overline{P}_n^{*e}$
Monomer $A_2^1$ OxTPD <b>A2</b> – Monomer $A_2^2$ TPD <b>A4</b>								
<b>P1b</b>	1:0	Homopolymer	88	17 600	48 800	2.32	19	30
<b>P8</b>	1:1	1:1.07	86	10 400	37 200	3.57	15	—
<b>P9</b>	1:3	1:2.76	45	5 400	14 400	2.67	9	—
—	1:5	—	—	—	—	—	—	—
—	1:9	—	—	—	—	—	—	—
Monomer $A_2^1$ OxTPD <b>A2</b> – Monomer $A_2^2$ NoOxTPD <b>A5</b>								
<b>P1b</b>	1:0	Homopolymer	88	17 600	48 800	2.32	19	30
<b>P10</b>	1:1	1:1.03	86	20 200	75 400	3.73	22	40
<b>P11</b>	1:3	1:3.12	86	22 500	93 600	4.16	25	48
<b>P12</b>	1:5	1:5.40	82	24 400	110 700	4.54	27	52
<b>P13</b>	1:9	1:11.54	66	24 000	108 100	4.50	26	52

<sup>a</sup> Zusammensetzung der Copolymerisate, berechnet aus dem Verhältnis der Integrale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

<sup>b</sup> isoliertes Polymer

<sup>c</sup> bestimmt durch GPC in  $\text{CHCl}_3$  (Polystyrol-Standards)

<sup>d</sup> berechnet aus  $\overline{M}_n$  und der mittleren Masse der Wiederholungseinheit

<sup>e</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

Der Einsatz des  $A_2^2$ -Monomers NoOxTPD **A5** mit löslichkeitsverbessernder Spacerfunktionalität hat dagegen einen äußerst positiven Einfluss auf die Polykondensationsreaktion, wie die Ergebnisse der Polymere **P10** bis **P13** zeigen. Die Copolymere konnten in Ausbeuten von 66 bis 86 % und mit hohen molaren Massen isoliert werden (zwischen  $\overline{M}_n = 20\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_w = 75\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei **P10** und

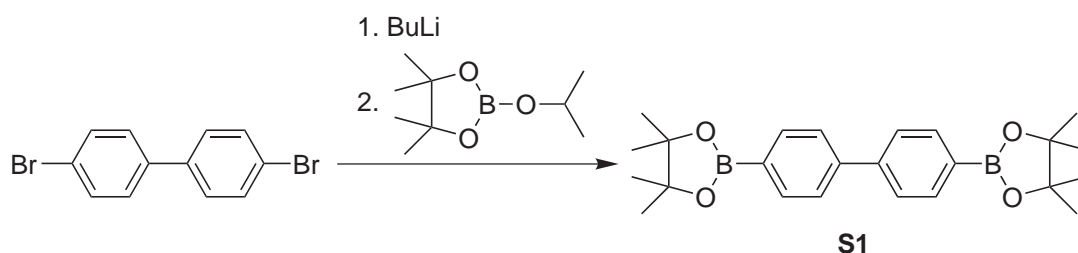


$\overline{M}_n = 24\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $\overline{M}_w = 110\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  bei **P12**). Diese Werte entsprechen Polymerisationsgraden  $\overline{P}_n$  zwischen 22 und 27 ( $\overline{P}_n^*$  zwischen 40 und 52). Die Abschätzung der A<sub>2</sub>-Monomerverhältnisse mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ergab folgende Werte: **P10** 1:1.07, **P11** 1:3.12, **P12** 1:5.40 und **P13** 1:11.54. Dabei zeigt sich, dass das oxetanfreie Monomer etwas leichter in die Polymere eingebaut wird. Besonders extrem ist dieser Effekt beim oxetanärmsten Polymer **P13** zu beobachten. Dieses Ergebnis und die hohen molaren Gewichte im Vergleich mit dem oxetanfunktionalisierten Homopolymer **P1b** geben ebenfalls einen Hinweis darauf, dass die Hartwig-Buchwald-Polykondensation durch den Einsatz des oxetanfreien Monomers **A5** begünstigt oder durch oxetanhaltige Monomere beeinträchtigt wird.

Die erfolgreich durchgeführten Polymerisationen zeigen, dass sich die Hartwig-Buchwald-Aminierung sowohl als Polykondensation als auch als Polycokondensationsreaktion zur Bildung von *backbone*-Polytriarylaminen einsetzen lässt. Durch die hohen Polymerisationsgrade sollten dabei pro Polymerkette selbst im Fall von **P13** statistisch immer noch genügend Oxetangruppen für eine Vernetzung vorhanden sein. Die Untersuchungen in Kapitel 6.1.1 widmen sich dieser Frage.

## 5.7. Suzuki-Reaktion

Neben der Hartwig-Buchwald-Aminierung werden auch andere palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen als Polykondensationsreaktionen eingesetzt. Zu erwähnen ist hier besonders die gut erforschte Suzuki-Kupplung, die 1981 erstmals im Rahmen des C-C-Bindungsschlusses zwischen Arylboronsäuren und Arylbromiden beschrieben, und dann auch in der Polymerchemie zur Darstellung von definierten und hochmolekularen Poly(*p*-phenylen)en erfolgreich eingesetzt wurde.<sup>[150, 151]</sup>

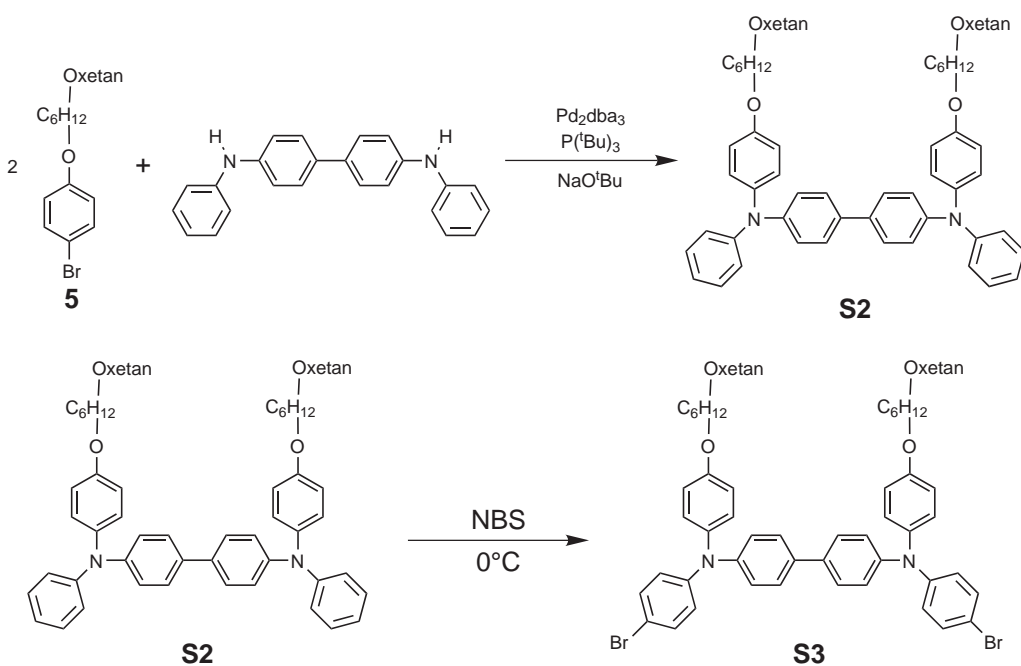


**Abbildung 5.29.:** Umsetzung von 4,4'-Dibrombiphenyl zum Diboronsäureester mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan.

Aufgrund der guten Eigenschaften der Suzuki-Reaktion (hohe Ausbeuten, effiziente Katalysatorsysteme ...) sollte versucht werden, diese auch zur Darstellung von hauptkettenverknüpften Polytriarylaminen zu nutzen. Analog zu den beschriebenen

Hartwig-Buchwald-Systemen sollte ein aufwändiges A<sub>2</sub>-Monomer – hier ein oxetanfunktionalisiertes TPD-Dibromid **S3** (siehe Abb. 5.30 unten) – mit einem B<sub>2</sub>-Monomer einfacheren Aufbaus – hier dem Diphenyldiboronsäureester **S1** (siehe Abb.5.29) – umgesetzt werden.

Besonders vorteilhaft gestaltet sich die Synthese von **S3**, da, anders als bei zuvor besprochenen Monomeren, im ersten Schritt der Synthese des sekundären Diamins *N,N'*-Diphenylbenzidin mit dem Oxetanbaustein **5** umgesetzt werden kann. Es ist somit kein Stoppen der Reaktion nach der ersten Substitution nötig und eine Weiterreaktion zu schwer abtrennbaren, mehrfachsubstituierten Nebenprodukten ist ausgeschlossen (siehe Abb. 5.30 oben). Tatsächlich gelang diese Reaktion zu **S2** über eine optimierte Synthese mit bis zu 75 % Ausbeute.<sup>[124]</sup> Auch die Bildung des Diboronsäureesters **S1** konnte mit guten Ausbeuten um 60 % durchgeführt werden. Da allerdings bei der folgenden doppelten Bromierung in *para*-Position mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (siehe Abb. 5.30 unten) neben dem gewünschten Produkt **S3** noch sowohl das Edukt als auch das einfach bromierte Produkt in einem sehr schwer trennbaren Gemisch vorlagen, wurde der Suzuki-Polykondensations-Syntheseweg nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 5.30.:** oben: Hartwig-Buchwald-Reaktion von **5** mit *N,N'*-Diphenylbenzidin. unten: zweifache Bromierung des oxetanfunktionalisierten TPD-Derivats mit NBS in *para*-Position.

## 5.8. Synthese des Liganden „P-*i*Bu“

Das bicyclische Triaminophosphan 2,8,9-Tri-*isobutyl*-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan **12** wurde entsprechend der Literatur ausgehend von Isobutyraldehyd und *Tris*(2-aminoethyl)amin synthetisiert (siehe Abb. 5.31).<sup>[152]</sup> Das im ersten Teilschritt erzeugte Imin wurde direkt mit Natriumborhydrid zum Zwischenprodukt Tri(2-*isobutylamino*-ethyl)amin **10** reduziert. Der Ringschluss zum Bizyklus im nächsten Schritt wurde durch die Umsetzung mit Chlordi(dimethylamino)phosphan (ClP(NMe)<sub>2</sub>), welches *in situ* aus Trichlorphosphan und Tri(dimethylamino)phosphan generiert wurde, erreicht. Die abschließende Deprotonierung des Hydrochlorids mit Kalium-*tert*-butanolat führte zum Liganden „P-*i*Bu“ in einer Gesamtausbeute von 25 %.

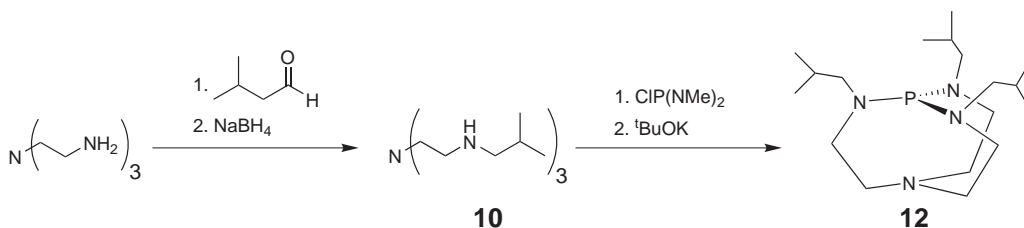


Abbildung 5.31.: Synthese des Tetraaminophosphan-Liganden „P-*i*Bu“ **12**.

## 5.9. Charakterisierung der Polymere

Die dargestellten Lochtransportpolymere wurden eingehend charakterisiert. Neben der Bestimmung der Molmasse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden die Glasübergangstemperaturen mittels DSC bestimmt und die optischen Eigenschaften mittels UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie ermittelt. Die elektrochemischen Parameter einiger ausgewählter Polymere wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie gemessen. Die Charakterisierung der Vernetzungseigenschaften über die Oxetangruppe wird in Kapitel 6 behandelt. Eine Zusammenfassung der Resultate der Polymersynthesen und der in diesem Kapitel ermittelten Werte findet sich in Anhang B in den Tabellen B.3 bis B.5.

### 5.9.1. Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Polymere – definiert als die Temperatur, oberhalb derer in amorphen Materialien die Bewegung von Kettensegmenten und längeren Seitenketten einsetzt<sup>[153]</sup> – wurden mit Hilfe der *differential scanning calorimetry* (DSC) ermittelt. Diese Werte sind für den Einsatz in OLEDs sowohl aus Gründen der Stabilität als auch für die Schichtvernetzung von großer Bedeutung. Eine erhöhte Beweglichkeit der Oxetangruppen (also eine niedrige  $T_g$ ) führt zu höheren Umsätzen bei der Vernetzung, während für eine verbesserte Langzeitstabilität angesichts der in OLEDs auftretenden hohen lokalen Temperaturen eher Materialien mit hohen  $T_g$ -Werten erforderlich sind. Das Konzept der kovalenten Vernetzung erfüllt beide Forderungen, da sich herausgestellt hat, dass die Glasübergangstemperaturen der gebildeten Triarylamin-Netzwerke erheblich über denen der Präpolymere liegen.<sup>[33]</sup> Die Glasübergangstemperaturen der dargestellten Polymere sollten demnach unter der für die Nachhärtung gewählten Temperatur liegen, und so die vollständige Vernetzung erleichtern (vgl. Kap. 3). Infolge der Anbindung der Oxetanfunktionen über Alkylspacer wird sowohl die Flexibilität der reaktiven Gruppen erhöht, als auch die Glasübergangstemperatur des Materials durch den höheren sterischen Anspruch gesenkt. Für den Einsatz in OLEDs ist es außerdem wichtig, dass die Polymere amorphe Schichten bilden und keine Kristallisationsneigung zeigen. Auch diese Eigenschaft wird durch niedrige  $T_g$ -Werte begünstigt.

**Tabelle 5.6.:** Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Homopolymere **P1a** bis **P7** und der Copolymere **P8** bis **P13** ermittelt durch DSC.

Homopolymere <b>P1a</b> bis <b>P7</b>								
Polymer	<b>P1a</b>	<b>P1b</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
$T_g/^\circ\text{C}$	54	96	58	40	73	99	195	96
Copolymere <b>P8</b> bis <b>P13</b>								
Polymer	<b>P8</b>	<b>P9</b>	<b>P10</b>	<b>P11</b>	<b>P12</b>	<b>P13</b>		
$T_g/^\circ\text{C}$	137	161	97	101	99	97		

Die gemessenen Glasübergangstemperaturen der Lochtransportverbindungen (siehe Tab. 5.6) sind in ihrer relativen Lage konform mit dem unterschiedlichen Aufbau der Polymere. Poly-biphenyl-OxTPD(b) **P1b** zeigt den Glasübergang bei 96 °C, die weniger symmetrisch aufgebauten Polymere Poly-fluorenyl-OxTPD **P4** und Poly-*m*-phenyl-OxTPD **P3** erweichen bereits früher (73 und 40 °C), wobei im Falle des Polymer **P3** wohl auch die niedrige molare Masse eine Rolle spielt. Beim AB-Polymer **P1a** dürfte die inhomogene (multimodale) Molmassenverteilung der Grund für die

trotz der zu **P1b** analogen Struktur viel niedrigeren  $T_g$  sein. Für die geringe  $T_g$  von  $58^\circ\text{C}$  des Polymers Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2** kann keine Erklärung gegeben werden.

Die mit 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** verknüpften Polymere **P1b** und **P5** sowie die analogen Copolymere (**P10** – **P13**) besitzen ähnliche  $T_g$ 's zwischen  $96$  und  $101^\circ\text{C}$  und zeigen, dass die Oxetangruppe bzw. ihre Substitution durch lineare Ether und auch die Verbindung zwischen TPD-Kern und Spacer keinen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften haben.

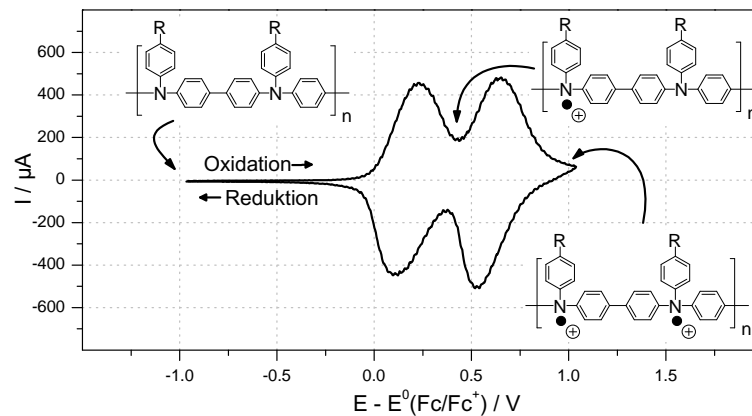
Die Absenkung der Glasübergangstemperatur durch die Hexylspacer-Oxetan-Einheit zeigt sich in der Reihe **P1b**– **P8**– **P9**– **P6**. Die  $T_g$  steigt mit abnehmender Zahl der voluminösen Spacer von  $96^\circ\text{C}$  (100 % Spacer) über  $137^\circ\text{C}$  (50 %) und  $161^\circ\text{C}$  (25 %) bis auf  $195^\circ\text{C}$  (0 %) an. Eine Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  im Temperschnitt nach der Belichtung sollte demnach bei allen vernetzbaren Lochtransportpolymeren außer **P9** oberhalb der Glasübergangstemperatur liegen und somit eine vollständige Vernetzung unterstützen.

## 5.9.2. Elektrochemische Eigenschaften

Die Grundvoraussetzung für den Einsatz von Lochtransportmaterialien in OLEDs ist ein uneingeschränkt reversibles Redoxverhalten während des Ladungstransports. Beim Lochtransport betrifft dies vor allem die Oxidation zum Triarylamin-Radikalkation und die Reduktion zurück in den Neutralzustand. Zum Aufbau von kaskadierten Multischicht-Systemen (vgl. Kap. 2.1.4) ist außerdem ein Kenntnis der Lage der HOMO-Niveaus von Nutzen und erlaubt die Anpassung der Materialien an die Potentiale von Anode und Emitterschicht. Schließlich hat das Oxidationspotential auch einen Einfluss auf den Grad der Dotierung bei der sensibilisierten Photovernetzung (vgl. Kap. 3.2.2).

Alle diese elektrochemischen Eigenschaften lassen sich durch cyclovoltammetrische Untersuchungen ermitteln.<sup>[125]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Cyclovoltammogramme der vier in OLEDs eingesetzten Polymere an vernetzten Filmen in Acetonitril aufgenommen (**P1b**, **P2**, **P4** und **P8**). Diese Messungen wurden von R. ALLE (AK MEERHOLZ, Köln) durchgeführt. Abbildung 5.32 zeigt exemplarisch das Cyclovoltammogramm des Lochtransporters **P2**. Bei der Erhöhung der an den Film angelegten Spannung wird ab einem bestimmten Wert ein Stromfluss in der Polymerschicht registriert, der durch die Oxidation der ersten Triarylamingruppe zum Radikalkation entsteht. Das zweite Strommaximum wird bei einer weiteren Steigerung der Spannung durch die Oxidation zum Dikation erreicht. Wird die Spannung

in der Folge reduziert, erfolgt die Reversion und durch Reduktion entsteht zunächst wieder das Monokation und dann der ungeladene Zustand. Der Mittelwert der Spannung des Maximum/Minimum-Paars stellt das Oxidationspotential der Verbindung dar. Eine Kalibrierung der Messung wird durch den Zusatz des Redoxsystems Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus$ ) ermöglicht. Da sich bei polymeren Materialien nicht jede Ladungstransporteinheit isoliert verhält, ergibt sich nicht immer der gezeigte Verlauf des Cyclovoltammogramms mit zwei klar getrennten Peaks; häufig sind die Peaks durch Überlagerungen und Wechselwirkungen schwer zu trennen oder es ist nur ein Peak sichtbar. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nur die für den Lochtransport relevanten ersten Oxidationspotentiale aufgeführt.



**Abbildung 5.32.:** Cyclovoltammogramm des Polymers **P2**. Die Erhöhung der Spannung bewirkt einen Stromfluss durch Oxidation der ersten Triarylamin-Gruppe (*links*) zum Radikalkation (*Mitte*) und dann weiter zum Dikation (*rechts*). Die Stromstärke ist gegen die Spannung aufgetragen und auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus$ ) kalibriert. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung betrug 20 mV/s.

Aus den so ermittelten Redoxpotentialen lassen sich mit Hilfe der Werte des Referenzsystems Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus$ ) die HOMO-Niveaus der Polymere abschätzen. Dazu wird der in der Literatur angegebene Wert des Ionisierungspotentials (IP) von festem Ferrocen mit 4.80 eV in die Gleichung (5.2) eingesetzt:

$$E_{\text{HOMO}} = -IP_{\text{Fc}} - [E - E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus)] \quad (5.2)$$

$$E_{\text{HOMO}} = -4.80 \text{ eV} - [E - E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus)] \quad (5.3)$$

Die ersten Oxidationspotentiale  $E_{\text{Ox}}^1$  und die daraus abgeleiteten HOMO-Energien  $E_{\text{HOMO}}$  der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** sind in Tabelle 5.7 dargestellt. Sämtliche untersuchten Polymere zeigten dabei einen vollständig reversiblen,

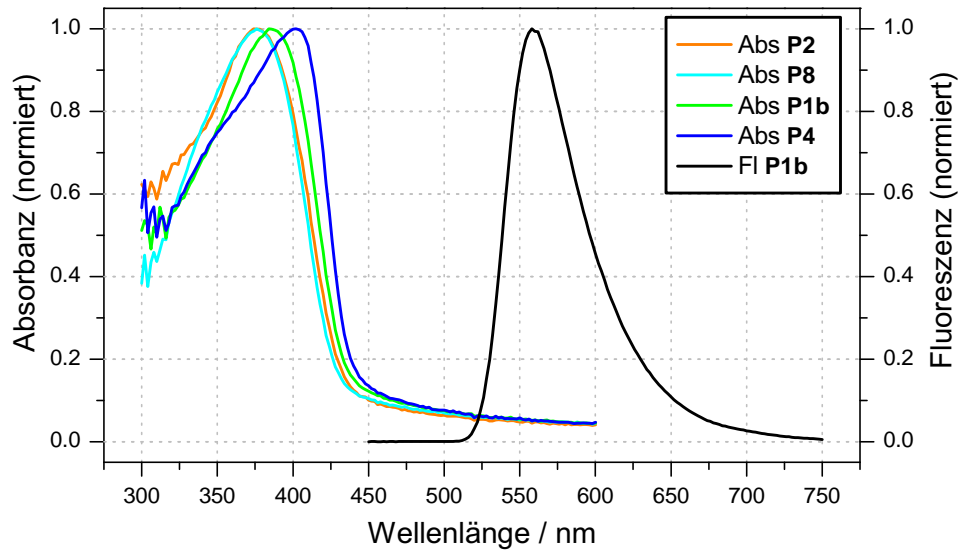
auch über mehrere Durchläufe stabilen Redoxverlauf und eignen sich demnach als Lochtransportmaterialien für OLEDs. Die Auswirkungen der Verknüpfungsart der Hauptkette (**P1b**, **P2** und **P4**) und der Effekt der Phenoethergruppe (**P1b** verglichen mit **P8** mit nur 50 % Sauerstoff) sind deutlich zu erkennen.

**Tabelle 5.7.:** Cyclovoltammetrisch ermittelte Oxidationspotentiale  $E_{\text{Ox}}^1$  gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus$  und die daraus nach Gleichung (5.2) abgeschätzte HOMO-Niveaus  $E_{\text{HOMO}}$  der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**.

Polymer		<b>P1b</b>	<b>P2</b>	<b>P4</b>	<b>P8</b>
$E_{\text{Ox}}^1$	/V	0.43	0.18	0.32	0.52
$E_{\text{HOMO}}$	/eV	-5.23	-4.98	-5.12	-5.32

### 5.9.3. Optische Eigenschaften

Obwohl die dargestellten Polytriarylamine als Lochleiter und nicht als Emittermaterialien eingesetzt werden, sind die optischen Eigenschaften Absorption und Fluoreszenz nicht unerheblich für den Betrieb der OLEDs. Der *bottomemitting*-Aufbau der Dioden macht es erforderlich, dass das emittierte Licht die Lochtransportschicht(en) durchquert bevor es das Bauteil verlässt. Damit keine Eigenabsorption auftritt, sollte das Absorptionsmaximum der Lochleiter demnach möglichst unterhalb der Emissionswellenlänge liegen. Diese könnte ansonsten einerseits zu einer Minderung der Diodenhelligkeit und Effizienz führen, andererseits könnten Photodegradationsprozesse stattfinden (vgl. Kap. 2.3). Das größte Forschungsinteresse besteht momentan an blauen Leuchtdioden mit Emissionsmaxima im Bereich von 480 nm, weswegen die Absorption der Lochleiter eine Grenze von ca. 450 nm nicht übersteigen sollte. Da Triarylamine nur selten als Emitterschicht eingesetzt werden und auch eine direkte Elektrolumineszenz der Lochtransportschicht meist ausgeschlossen werden kann, sind die Emissionseigenschaften von geringerer Bedeutung. Über einen Energietransfer von der Emitterschicht auf die Lochtransportschicht kann es jedoch trotzdem zu einer Fluoreszenz im sichtbaren Bereich und damit zu einer Verfälschung der Emissionsfarbe kommen. Eine Sonderstellung nehmen kombinierte Lochleiter mit Emittereinheiten ein (wie z.B. Poly-fluorenyl-OxTPD **P4**), welche unter Umständen als Emittter eingesetzt werden können. Die Lage der Absorptionsbanden und die Fluoreszenzausbeute haben außerdem einen Einfluss auf die Wirkung der Polytriarylamine als Sensibilisatoren während der Photovernetzung (vgl. Kap. 3.2.2).



**Abbildung 5.33.:** Normierte UV-VIS-Absorptionsspektren der Polymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** im unvernetzten Film (*links*). *Rechts* ist das Fluoreszenzspektrum des Polymers **P1b** abgebildet.

**Tabelle 5.8.:** Zusammenfassung der Absorptionsmaxima  $\lambda_{max,Abs}$  und Emissionsmaxima  $\lambda_{max,Em}$  der Homopolymere **P1a** bis **P7** und der Copolymere **P8** bis **P13** gemessen im unvernetzten Film. Als Anregungswellenlänge wurde jeweils das Absorptionsmaximum gewählt.

Homopolymere <b>P1a</b> bis <b>P7</b>								
Wellenlänge / nm	<b>P1a</b>	<b>P1b</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
$\lambda_{max,Abs}$	382	384	374	360	400	384	—	386
$\lambda_{max,Em}$	558	558	556	562	564	558	—	560
Copolymere <b>P8</b> bis <b>P13</b>								
Wellenlänge / nm	<b>P8</b>	<b>P9</b>	<b>P10</b>	<b>P11</b>	<b>P12</b>	<b>P13</b>		
$\lambda_{max,Abs}$	376	—	386	386	386	386		
$\lambda_{max,Em}$	556	—	558	560	558	560		



In Abbildung 5.33 sind die Absorptionsspektren der später auch in den Test-OLEDs eingesetzten Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** im unvernetzten Film abgebildet. Als Beispiel für die untereinander nahezu identischen Fluoreszenzspektren ist die Kurve für **P1b** gezeigt. Die optischen Eigenschaften aller synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit ließen sich mit den Polymeren **P6** und **P9** keine homogenen Filme präparieren.

## 5.10. Strategien zur Verringerung des Pd-Restgehalts

*Quenching* - also der strahlungslose Zerfall von Excitonen an Metallen und anderen Verunreinigungen ist ein Grund für niedrige Effizienzen von OLEDs. Nachdem gezeigt wurde, dass solche Prozesse an der Kathode stattfinden (vgl. Kap. 2.1.4), ist nicht auszuschließen, dass dieses Phänomen auch an einzelnen Metallatomen auftritt.<sup>[154]</sup> Die Excitonenauslöschung mag für reine Lochtransportschichten zwar nebensächlich erscheinen, es muss jedoch immer davon ausgegangen werden, dass im OLED-Langzeitbetrieb bei den auftretenden erhöhten Temperaturen eine Diffusion von Verunreinigungen in benachbarte Schichten auftreten kann. In diesem Zusammenhang sind mögliche Palladium-Verunreinigungen im Lochleiter als Folge der Hartwig-Buchwald-Polykondensation kritisch zu betrachten. Metallische Verunreinigungen könnten außerdem als elektronische Fallenzustände wirken und so die Ladungsträgerbeweglichkeit während des *hopping*-Prozesses beeinträchtigen.<sup>[26]</sup> Bromrückstände, die ebenfalls als Fallenzustände wirken können, sollten infolge des *endcappings* nach der Polymersynthese nicht mehr vorhanden sein.

Obwohl die Auswirkungen von metallischen Katalysatorresten auf Lochtransport und OLED-Betrieb noch nicht vollständig geklärt sind, zeigen diese Überlegungen doch, dass eine größtmögliche Reduzierung der Palladiumrückstände in den synthetisierten Polymeren von hoher Bedeutung ist. Auf diesem Gebiet wurde gezeigt, dass dabei eine mehrfache säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel eine gute Wirkung zur Verringerung des Palladiumgehalts von Triarylaminverbindungen hat.<sup>[155]</sup> Allerdings ist diese Methode nur für niedermolekulare Materialien geeignet, da Polymere an Kieselgel irreversibel adsorbiert werden. Zur Reinigung der dargestellten Polytriarylamine war es demnach notwendig, neue Reinigungsstrategien zu entwickeln.

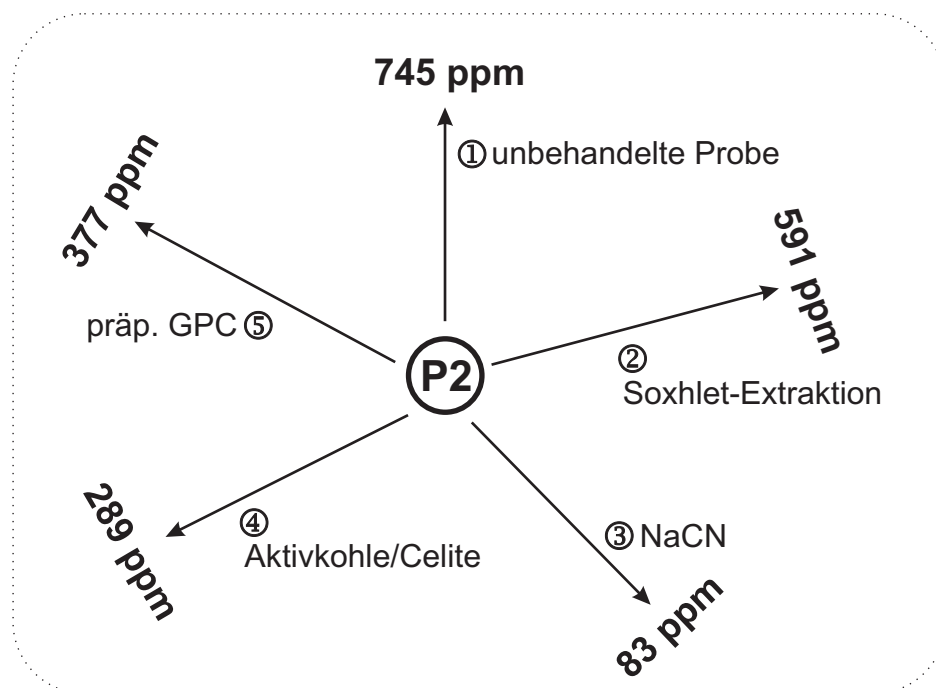
Für die Versuche zur Verringerung des Palladiumgehalts wurde eine Probe des Polymers Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2** verwendet, die direkt nach dem *endcapping* (vgl. Kap. 5.6.1) aufgearbeitet wurde. Der Effekt der dabei bereits erfolgten zweimaligen Fällung

aus Toluol und Chlorbenzol auf den Palladiumgehalt wird demnach hier nicht berücksichtigt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass durch die Fällungsprozesse, die als Vorreinigung wirken, schon ein Teil der Palladiumspezies in Lösung verbleibt. Für die Untersuchungen wurden jeweils 50 mg dieser Verbindung eingewogen, auf verschiedene Weise behandelt (siehe Abb. 5.34) und je nach Methode erneut isoliert, gefällt und gefriergetrocknet. Anschließend wurde die verbliebene Polymermenge nach der Reinigung bestimmt und der Palladiumgehalt mittels *inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy* (ICP-OES) am Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität Innsbruck ermittelt.

- ① *unbehandelte Probe*: Probe ① wurde als Vergleichsprobe ohne weitere Reinigung vermessen.
- ② *Soxhlet-Extraktion*: Probe ② wurde in einer Soxhlet-Apparatur 4 h mit *n*-Hexan extrahiert.
- ③ *Komplexierung mit NaCN*: Cyanide eignen sich zur Komplexierung von Palladium. Probe ③ wurde in Toluol gelöst und mit 5%iger Natriumcyanid-Lösung gewaschen.
- ④ *Aktivkohle/Celite*: Auch Aktivkohle eignet sich zur Bindung von gelösten Verunreinigungen. Probe ④ wurde in Chloroform gelöst und über Aktivkohle filtriert. Die danach leicht trübe Lösung wurde nochmals durch eine Schicht Celite filtriert.
- ⑤ *präparative GPC*: Während große Moleküle das poröse Material einer GPC-Säule rasch durchlaufen, werden kleine Verbindungen länger festgehalten. Dieses Prinzip kann auch zur Entfernung von Metall-Verunreinigungen eingesetzt werden. Probe ⑤ wurde in Chloroform gelöst und über eine Größenausschlusschromatographiesäule filtriert.

Die verbliebenen Polymermengen und die ermittelten Mengen an Palladium-Verunreinigungen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Folgende Beispielrechnung für das Polymer **P2** liefert die theoretische Höchstmenge an Palladium im Polymer und hilft bei der Interpretation der ermittelten Palladiumgehalte: Zur Synthese eines 1 mmol-Ansatzes **P2** werden 0.02 mmol Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> eingesetzt. Dies entspricht 0.04 mmol bzw. 4.26 mg Pd. Verbliebe diese gesamte Menge im isolierten Polymer (hier: 0.775 g, 90 % Ausbeute), so entspräche dies einem Palladiumgehalt von 5492 ppm.

Sämtliche gemessenen Palladiummengen lagen weit unterhalb dieses theoretischen Maximums. Wie zu erkennen ist, war der Palladiumgehalt der unbehandelten Probe ① mit 745 ppm allerdings immer noch relativ hoch, zweimaliges Umfällen im Rahmen der



**Abbildung 5.34.:** Verringerung des Palladiumgehalts von Polymer **P2** nach verschiedenen Methoden und Restgehalte an Pd in ppm: ① unbehandelte Probe; ② Soxhlet-Extraktion mit *n*-Hexan; ③ Komplexierung mit NaCN; ④ Filtration durch Aktivkohle/Celite; ⑤ präparative GPC.

Synthese alleine bewirkt keine ausreichende Reduzierung des Palladiumgehalts. Zum Reinigungserfolg zeigte sich, dass sämtliche angewendeten Methoden den Palladiumgehalt senken und zumindest prinzipiell zur Reduzierung von Katalysator-Rückständen geeignet sind. Während eine Extraktion mit unpolarem Lösemittel (Methode ②) nur eine geringe Änderung des Palladiumgehalts auf 79 % des Gehalts nach der Synthese bewirkte (591 ppm), war durch Größenausschlusschromatographie ⑤ und Adsorption mit Aktivkohle (Methode ④) eine Verringerung der Verunreinigungen auf 51 % (377 ppm) und 39 % (289 ppm) möglich. Den bei weitem größten Effekt zeigte jedoch Methode ③ mit der Komplexierung als Cyanid. Hier wurde der Palladiumgehalt des Polymers um 89 % auf 83 ppm (Restgehalt 11 %) reduziert. Durch das mehrfache Waschen der organischen Phase mit Wasser zur Entfernung des restlichen NaCN ging allerdings auch viel Polymer verloren und die Ausbeute nach der Reinigung sank auf 54 %. Ebenfalls nur 54 % wurden nach der präparativen GPC zurückgewonnen, da die Fraktionen im niedermolekularen Bereich großzügig geschnitten werden mussten. Bei den Methoden ② und ④ fiel der Verlust an Polymer mit 8 % und 18 % dagegen gering aus.

**Tabelle 5.9.:** Reduzierung des Palladiumgehalts des Polymers **P2**. Zusammenstellung des mit Hilfe von ICP-OES ermittelten Palladiumgehalts und der nach der Reinigung erhaltenen Restmengen an Polymer.

Methode	Palladiumgehalt / ppm	Restmenge Polymer / %
① —	745	100
② Soxhlet	591	92
③ NaCN	83	54
④ $C_{akt}$	289	82
⑤ GPC	377	54

Der Einsatz von Natriumcyanid zur Komplexierung der Palladiumrückstände hat den gravierenden Nachteil, dass sich NaCN-Lösungen aufgrund ihrer hohen Giftigkeit nicht für die dauerhafte Verwendung in Labor und Industrie eignen. Die Suche nach alternativen Substanzen führte schließlich zu *N,N*-Diethyldithiocarbamat, einem in der Spurenanalytik häufig eingesetzten schnellen und thermodynamisch stabilen Komplexierungsmittel für eine Reihe von Metallen.<sup>[156]</sup> Im basischen Milieu bilden sich mit Palladium wasserunlösliche Hydroxokomplexe. Daher wurde ein Standardverfahren zur Reinigung entwickelt, bei dem die stark basische Polymerisationslösung nach dem *endcapping* direkt mit einer 5%igen Thiocarbamat-Lösung für 2 h gerührt wird. Bei der anschließenden Extraktion des Rohpolymers mit Toluol und der Trennung der Phasen durch Zentrifugation bleiben die Palladiumhydroxokomplexe mit den Salzen zurück. Eine weitere Reinigung des Polymers erfolgt durch die zweifache Fällung im weiteren Verlauf der Aufarbeitung.

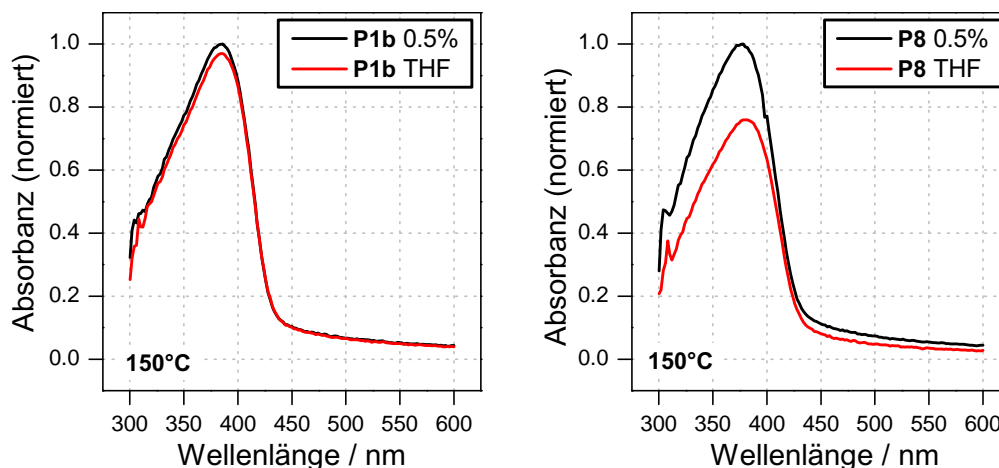
## 6. Vernetzungseigenschaften der synthetisierten Polymere

Die vollständige Unlöslichkeit der bereits aufgetragenen Schichten ist die Voraussetzung für die Darstellung von Multischicht-OLEDs durch *spincoating*. Dies sollte hier durch die Oxetanvernetzung erreicht werden. Mehrere Methoden eignen sich zur Charakterisierung der Vernetzungseigenschaften der oxetanfunktionalisierten Lochtransportpolymere. Der Grad der Unlöslichkeit nach der Filmvernetzung kann mit Hilfe von Waschtests und UV-VIS-Spektroskopie untersucht werden, wobei die Vernetzung über einen zugegebenen Photoinitiator oder oxidativ erfolgen kann (vgl. Kap. 3.2). Echtzeit-FT-IR-Experimente (*realtime*-FT-IR – RT-FT-IR) ermöglichen eine direkte Beobachtung der Abnahme der Oxetangruppen im Vernetzungsverlauf und somit kinetische Untersuchungen dieses Vorgangs. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, kann die Oxetanvernetzung auch zur Photostrukturierung der Schichten genutzt werden. Bei der Belichtung von niedermolekularen oxetanfunktionalisierten Materialien durch eine Schattenmaske wurden Strukturgrößen von wenigen  $\mu\text{m}$  abgebildet. Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) sollen zeigen, ob sich auch bei polymeren Lochtransportern eine solche Vernetzung als negativer Photoresist durchführen lässt.

### 6.1. Unlöslichkeit der Schichten

Der Grad der Unlöslichkeit der Polymerschichten nach der Vernetzung lässt sich mit Hilfe von Waschtests ermitteln, deren „Erfolg“ anhand der Absorption der Triarylamingruppen im UV-Spektrum zwischen 360 und 390 nm beurteilt werden kann. Zunächst wurden dazu Schichten der synthetisierten Lochtransportpolymere mit variablem Initiatorgehalt (0 bis 5%) und ungefähr 50 nm Dicke hergestellt und durch UV-Bestrahlung vernetzt. Anschließend wurde in einem Tempersschritt für eine Minute die thermische Nachvernetzung bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht (RT bis 150 °C). Zur Ermittlung der Unlöslichkeit/Lösemittelresistenz wurde die Absorption im UV-VIS-Spektrum vor und nach einem Spülschritt mit THF, einem ausgezeichneten Lösemittel für die unvernetzten Lochleiter, verglichen. Ist die Schicht nicht vollstän-

dig unlöslich, so verringert sich die Schichtdicke durch herausgelöstes Polymer und die Absorbanz nimmt ab. Im Rahmen der Auswertung und der Fehlergrenzen wurden Lösemittelresistenzen  $\geq 95\%$  als vollkommen unlösliche Schicht gewertet. In Abbildung 6.1 ist beispielhaft die graphische Auswertung der Waschtests von **P1b** und **P8** nach Vernetzung mit 0.5% Initiator und Tempern bei 150 °C dargestellt. Unter diesen Bedingungen ist die Absorbanz der Schicht von **P1b** nach dem Waschen nahezu unverändert (97% der Ausgangsabsorbanz), während die Absorbanz von **P8** um 24% abnimmt. **P8** erreicht demnach nur eine Lösemittelresistenz von 76%.



**Abbildung 6.1.:** Waschtest von Filmen der Lochtransportpolymere **P1b** und **P8** bei jeweils 0.5%  $I^{\oplus}$  und 150 °C. Der Film von **P1b** ist zu 97% unlöslich, der Film von **P8** erreicht unter diesen Bedingungen eine Unlöslichkeit von 76%.

### 6.1.1. Photovernetzung mit $I^{\oplus}$

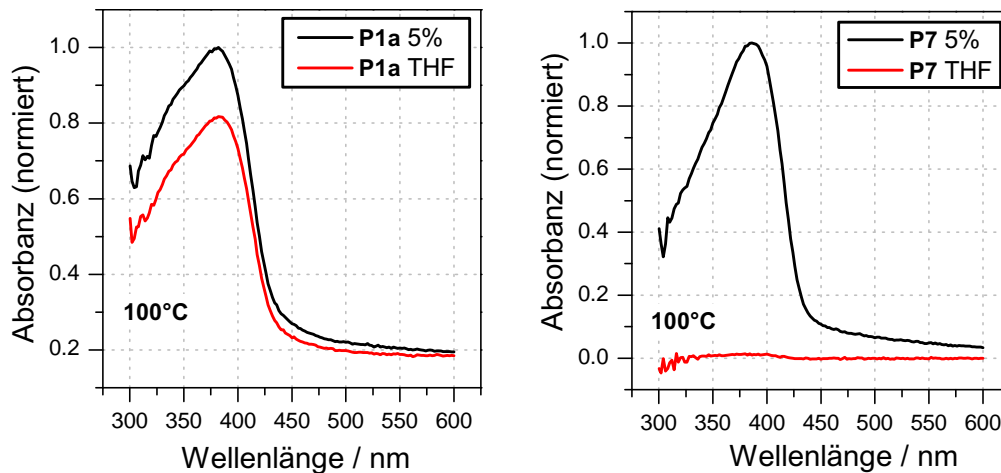
Zur Photovernetzung der Oxetangruppen nach dem kationischen ringöffnenden Mechanismus (vgl. Kap. 3.2.1) wurden die dargestellten Lochtransportpolymere mit verschiedenen Mengen des Photoinitiators  $I^{\oplus}$  (0 bis 5%) versetzt. Die Prozentangaben beziehen sich dabei molar auf den Oxetangehalt der Polymere. 1% Initiatorgehalt beim Polymer **P1b** (100% Oxetanfunktionalisierung) entspricht demnach bezüglich des Polymers **P8** (50% Oxetanfunktionalisierung) der doppelten Menge an  $I^{\oplus}$ . Als zweiter Vernetzungsparameter wurde die Temperatur im Nachhärtungsschritt (Tempern) variiert (100 und 150 °C).

Die erzielten Lösemittelresistenzen der Homopolymere **P1a** bis **P7** sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Allgemein gilt dabei zu beachten, dass sehr geringe Lösemittelresistenzen nicht bedeuten, dass keine Vernetzung stattfindet. Die Verbindung der Ketten reicht

lediglich nicht aus, um ein Abwaschen der Schicht durch das Lösemittel zu verhindern. Fast alle Homopolymere ließen sich bereits mit einem Initiatorgehalt von 1 % bei 100 °C bis zu vollständiger Unlöslichkeit vernetzen. Im unvernetzten Zustand (hier dargestellt durch das oxetanfreie Polymer **P7**) dagegen erfolgte eine vollständige Ablösung der Schicht (siehe Abb. 6.2).

**Tabelle 6.1.:** Lösemittelresistenz (gegen THF) von Schichten der Homopolymere **P1a** bis **P7** in Prozent. Grundlage sind Waschttests mit variabler Initiatorkonzentration (0.5, 1, 3 und 5 %  $I^{\oplus}$ ) bei 100 und 150 °C Nachhärtungstemperatur.

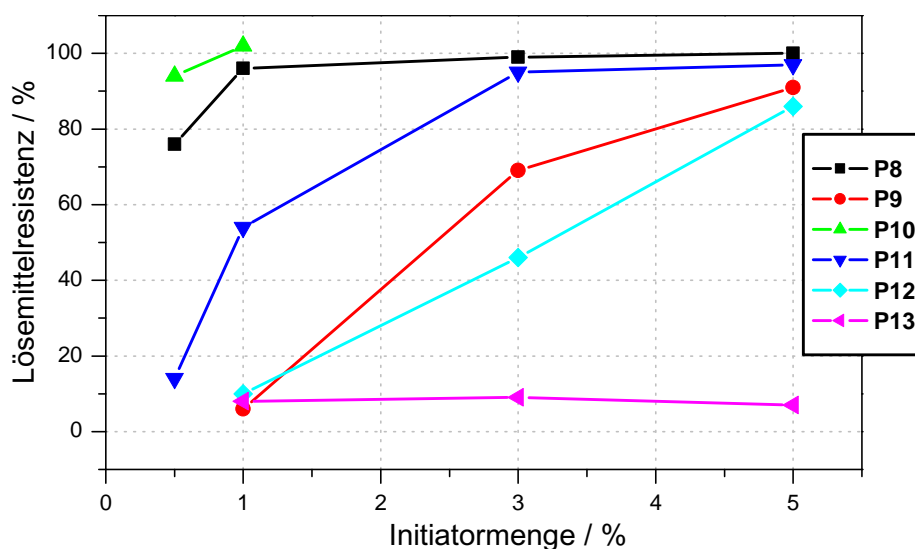
Polymer	100 °C				150 °C			
	0.5 %	1 %	3 %	5 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %
<b>P1a</b>	—	11	63	81	—	46	81	100
<b>P1b</b>	96	100	100	—	97	—	—	—
<b>P2</b>	87	100	100	—	96	—	—	—
<b>P3</b>	71	99	98	—	64	—	—	—
<b>P4</b>	55	99	99	—	57	—	—	—
<b>P5</b>	77	99	100	—	100	—	—	—
<b>P7</b>	—	—	—	1	—	—	—	6



**Abbildung 6.2.:** Waschttests des AB-Polymers **P1a** und des oxetanfreien Referenzmaterials **P7** bei einem Initiatorgehalt von 5 %  $I^{\oplus}$  und 100 °C. **P1a** erreicht eine Unlöslichkeit von 81 %, während sich die nicht vernetzbare Schicht von **P7** vollständig ablöst.

Das symmetrische Polymer **P1b** ( $A_2B_2$ ) zeigte sich als am besten zur Vernetzung befähigt: bereits mit 0.5%  $I^\oplus$  ließen sich bei 100 °C unlösliche Schichten herstellen. Im direkten Vergleich dazu konnte das analoge AB-Polymer **P1a** erst bei 150 °C und 5% Photoinitiator vollständig vernetzt werden. Bei 100 °C waren nur 81% Lösemittelresistenz zu erreichen (siehe Abb. 6.2). Dieses Verhalten zeigt erneut, dass mit der AB-Polykondensation kein homogenes Polymer hergestellt werden konnte.

Die Copolymere **P8** bis **P13** wurden mit verringertem Oxetangehalt synthetisiert. Dies sollte die Frage nach der Anzahl der zur Vernetzung nötigen Oxetangruppen beantworten, vorteilhaft ist außerdem, dass die absolute Initiatormenge in der Schicht niedrig gehalten wird. Alle Ergebnisse der Messungen mit verschiedenen Initiator-mengen bei 100 und 150 °C sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Abbildung 6.3 zeigt eine Zusammenfassung der Werte bei 150 °C.



**Abbildung 6.3.:** Zusammenfassung der Waschttests der Copolymere **P8** bis **P13** mit verringertem Oxetangehalt bei verschiedenen Initiatorgehalten und 150 °C.

Diese Untersuchungen zeigten, dass der Oxetangehalt der Polymere entscheidend für die Vernetzungsfähigkeit ist. Die Lochtransportmaterialien mit 50% Oxetanfunktionalisierung (**P8** und **P10**) ließen sich noch relativ einfach mit 0.5 bzw. 1%  $I^\oplus$  bis zur vollständigen Unlöslichkeit vernetzen, wogegen mit 25% Oxetangehalt (**P11**) hierfür bereits 3% Photoinitiator nötig waren. Schichten der Polymere mit weniger Oxetangruppen (**P12** und **P13**) wurden nur noch teilweise oder gar nicht mehr vernetzt. Die schlechten Werte des Polymers **P9** liegen wohl in der Inhomogenität des Materials begründet (**P9** ist nur schlecht löslich; vermutlich liegen neben dem Copolymer auch die jeweiligen Homopolymere vor).



**Tabelle 6.2.:** Lösemittelresistenz (gegen THF) von Schichten der Copolymere **P8** bis **P13** mit reduziertem Oxetangehalt in Prozent. Grundlage sind Waschtests mit variabler Initiatorkonzentration ( $\mathbf{I}^\oplus$ ) und Temperatur beim Tempern. Vollständig unlösliche Schichten sind hervorgehoben.

Polymer	100 °C				150 °C			
	0.5 %	1 %	3 %	5 %	0.5 %	1 %	3 %	5 %
<b>P8</b>	69	94	<b>98</b>	<b>100</b>	76	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>100</b>
<b>P9</b>	—	4	60	81	—	6	69	91
<b>P10</b>	77	92	<b>99</b>	—	94	<b>100</b>	—	—
<b>P11</b>	—	19	55	<b>95</b>	14	54	<b>95</b>	<b>97</b>
<b>P12</b>	—	10	8	71	—	10	46	86
<b>P13</b>	—	7	6	23	—	8	9	7

Die Messreihen widersprechen der früheren Annahme, dass wenige Oxetangruppen pro Kette für eine vollständige Vernetzung ausreichend sind. Vielmehr scheint der Grad der Vernetzung sehr vom räumlichen Abstand der Oxetangruppen und der Anzahl der Startstellen nach der Initiierung, also dem Initiatorgehalt, abhängig zu sein. Je niedriger der Oxetangehalt im Polymer ist, desto weiter sind die Wege, die die aktiven Kettenenden nach der Initiierung bis zum nächsten Reaktionsort zurücklegen müssen, ohne dass eine Abbruchreaktion auftritt. Durch solche Abbruchreaktionen und die eingeschränkte Beweglichkeit der Oxetangruppen infolge der Fixierung am Polymerückgrat bleibt die Vernetzung demnach auf einen engen räumlichen Bereich um die Initiierungsstelle herum beschränkt. Bei geringem Initiatorzusatz werden nur wenige Startzentren gebildet, die nicht für eine vollständige Verbindung aller Polymerketten miteinander ausreichen. Bis „hinunter“ zum Polymer **P12** mit 17% Oxetangruppen sind die Startstellen bei hohen Initiatorzusätzen noch eng genug verteilt, im Polymer **P13** sind die Oxetanfunktionen in jeder zehnten Wiederholungseinheit bereits zu weit voneinander entfernt.

Ergänzend zur Lösemittelresistenz im Falle der Vernetzung des Homopolymers **P1b** bei höheren Temperaturen sollte die Vernetzung bei niedrigen Temperaturen untersucht und ein Minimum der benötigten Initiatormenge gefunden werden. Zu diesem Zweck wurden Schichten von **P1b** mit 0.5 bis 5 % Photoinitiator  $\mathbf{I}^\oplus$  bei Raumtemperatur (RT), 50 °C und 80 °C vernetzt. Wie Tabelle 6.3 zeigt, stellte sich heraus, dass sich sogar bei Raumtemperatur und nur 0.5% Initiatorgehalt eine vollständige Unlöslichkeit der Schicht erreichen ließ. Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, da unter den gleichen Bedingungen mit FT-IR-Untersuchungen kein messbarer Oxetanumsatz festgestellt werden kann (vgl. Kap. 6.2). Unter optimierten Bedingungen lassen sich also vernetzte Schichten mit sehr wenig Photoinitiatorgehalt darstellen, sodass die Gefahr

von möglichen Nebenreaktionen vermindert ist. Zusätzlich hat die Nachhärtungstemperatur einen Einfluss auf den Dotierungsgrad der Lochtransportschicht: Die Abreaktion der im Rahmen der Photovernetzung durch den Photoelektronentransfer entstandenen Radikalkationen erfolgt in Abhängigkeit der Temperatur mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, wobei sich bei hohen Temperaturen die Radikalkonzentration im Film sehr schnell verringert und sogar vollständig auf Null zurückgehen kann. Die Vernetzung bei tieferen Temperaturen verlangsamt diesen Abbau und eröffnet somit einen Weg zu hochdotierten Schichten.

**Tabelle 6.3.:** Lösemittelresistenz (gegen THF) von Schichten des Polymers **P1b** bei niedrigen Vernetzungstemperaturen von Raumtemperatur (RT) bis 80 °C in Prozent. Die Konzentration an  $\mathbf{I}^{\oplus}$  wurde von 0.5 bis 5 % variiert.

Temperatur	<b>P1b</b>				
	0.5 %	1 %	2 %	3 %	5 %
RT	100	99	99	100	99
50 °C	98	96	99	—	—
80 °C	98	98	98	100	100

### 6.1.2. Oxidative Vernetzung mit $\text{NO}^{\oplus}$

Für die oxidative Vernetzung der Oxetangruppen wird kein Photoinitiator zugesetzt. Die Reaktion startet nicht über die Ringöffnung mit Protonen, sondern ausgehend von Radikalkationen der Triarylamineinheiten der Polymere entsprechend dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Mechanismus. Zur kontrollierten Bildung der Radikalkationen wurde in diesen Experimenten das Nitrosonium-Kation als starkes Ein-Elektronen-Oxidationsmittel eingesetzt. Es ist als  $\text{NO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$  kommerziell erhältlich und wurde als Lösung in THF in einem Anteil von 2 bzw. 4 Mol-% bezogen auf den Triarylaminteil den Polymerlösungen vor dem *spincoaten* zugesetzt. Wegen des gasförmigen Nebenprodukts NO ist keine Verunreinigung der Schicht durch Initiatorreste zu befürchten. Bereits aus Vorarbeiten war bekannt, dass sich die Reaktivität der Radikalkationen durch Belichtung und Tempern steigern lässt.<sup>[19]</sup> Nach dem *spincoaten* wurden die Polymerfilme daher mit UV-Licht bestrahlt und eine Minute bei 140 °C getempert.

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der Waschttests der oxidativen Vernetzung der Polymere **P1b**, **P2**, **P3**, **P4** und **P8** aufgeführt. Es zeigte sich, dass es mit allen Polymeren möglich war, auch auf oxidativem Weg vernetzte Schichten zu präparieren. Im Fall von **P3** und **P8** wurden allerdings selbst mit 4 %  $\text{NO}^{\oplus}$  nur Lösemittelresistenzen von 90 bzw. 94 % erreicht. Der geringe Vernetzungsgrad von 45 % im Experiment mit **P2**

**Tabelle 6.4.:** Oxidative Vernetzung der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P3**, **P4** und **P8** mit 2 und 4%  $\text{NO}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$  als Initiator und 140 °C. Aufgeführt ist die Lösemittelresistenz (gegen THF) in Prozent ermittelt durch Waschtests.

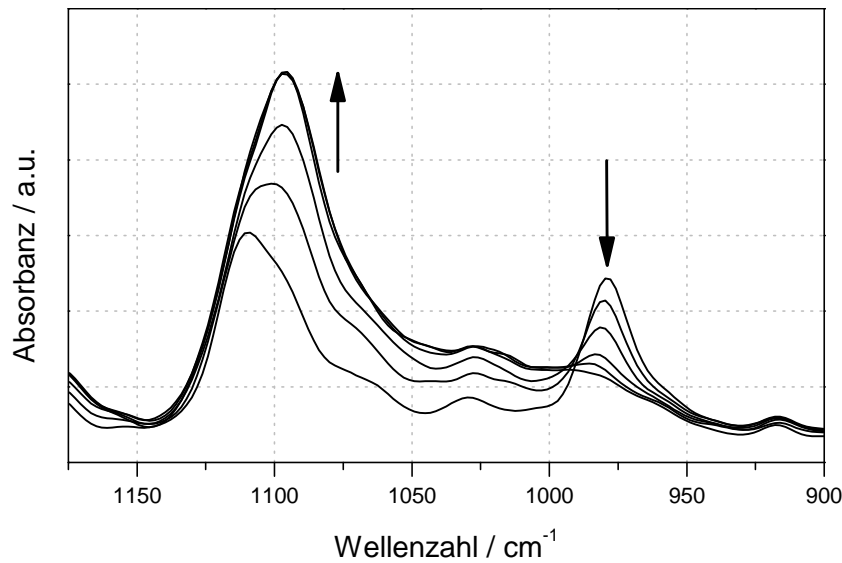
Polymer	2 %	4 %
<b>P1b</b>	100	100
<b>P2</b>	45	100
<b>P3</b>	72	90
<b>P4</b>	99	100
<b>P8</b>	88	94

und 2% Initiator könnte auf das niedrige Oxidationspotential des Materials und damit die geringere Reaktivität der Radikalkationen zurückzuführen sein. Die oxidative Vernetzung und der Vergleich zur Photovernetzung wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr tiefergehend untersucht. Es konnte hier jedoch gezeigt werden, dass Schichten der polymeren Lochtransportmaterialien analog zu niedermolekularen TPD-Derivaten ohne Zusatz von Photoinitiator auf oxidativem Weg in eine unlösliche Form überführt werden können.

## 6.2. Kinetische Untersuchungen – Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie

Zusätzlich zu der qualitativen Ermittlung des Ausmaßes der Vernetzung mit Hilfe der Lösemittelresistenz sollten auch quantitative Aspekte anhand kinetischer Messungen beurteilt werden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lässt sich die Oxetanfunktion über die charakteristische Bande bei  $980\text{ cm}^{-1}$  (*out-of-plane*-Deformationsschwingung) trotz der Unlöslichkeit der Schichten beobachten. Abbildung 6.4 zeigt einen Ausschnitt aus IR-Spektren, die während der Photovernetzung einer Schicht von **P1b** während einer Vernetzungszeit von 180 Sekunden aufgenommen wurden. Mit fortschreitender Belichtung nimmt das Oxetansignal stark ab, während gleichzeitig die Intensität von Signalen im Bereich zwischen  $1175$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$  durch die Umwandlung von zyklischen Oxetanen in lineare Polyether ansteigt.

Durch die von DECKER *et al.* zur Untersuchung der Kinetik von Acrylatpolymerisationen entwickelte Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie wird es möglich, die Zeitkomponente in die Messungen einzubeziehen.<sup>[157]</sup> Das Prinzip dieser zeitlich hochauflösenden Methode besteht in der schnellen Messung einer Reihe von IR-Spektren, während die



**Abbildung 6.4.:** Abnahme des Oxetansignals bei  $980\text{ cm}^{-1}$  während der Photovernetzung unter UV-Belichtung einer Schicht des Lochtransportpolymers **P1b** innerhalb von 180 Sekunden. Gleichzeitig steigt die Intensität von Signalen linearer Ethergruppen zwischen  $1175$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

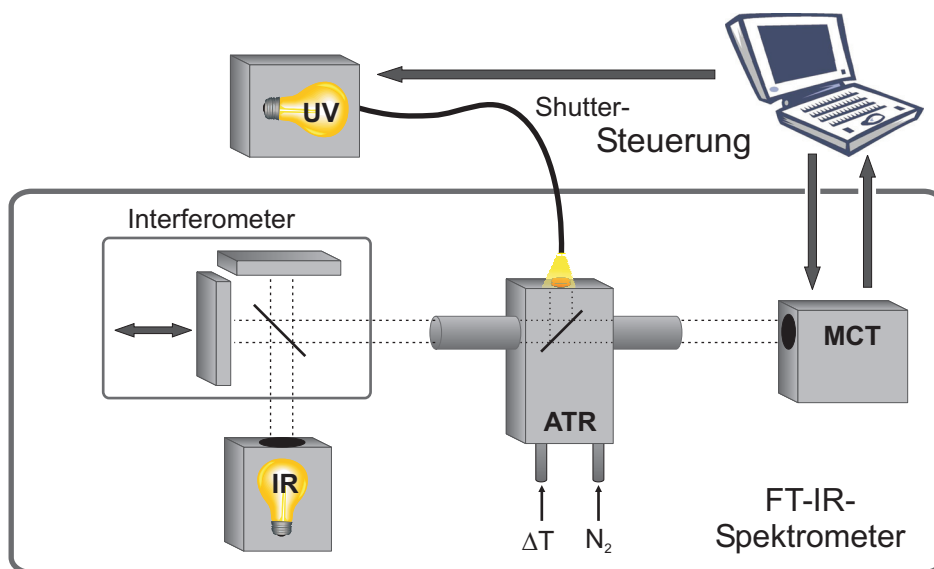
Vernetzung, durch simultane UV-Bestrahlung initiiert, direkt auf dem Probenträger stattfindet. Nach der Integration der Oxetanbanden der einzelnen Spektren, kann aus den Integralen der Umsatz der Oxetangruppen nach Gleichung (6.1) berechnet werden (die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes wird vorausgesetzt).

$$U(t) = \left(1 - \frac{I(t)}{I_0}\right) \cdot 100\% \quad (6.1)$$

$U(t)$ : Umsatz zur Zeit  $t$ ,  $I(t)$ : Integral der Bande zur Zeit  $t$ ,  $I_0$ : Anfangsintensität der Bande

### 6.2.1. Versuchsaufbau, Experiment und Auswertung

Das eingesetzte System zur Messung der Echtzeit-FT-IR-Kinetiken basiert auf früheren Arbeiten und ist in Abbildung 6.5 schematisch dargestellt.<sup>[124]</sup> Das verwendete FT-IR-Spektrometer arbeitet über einen Spezialaufsatz nach dem Prinzip der Abgeschwächten-Total-Reflexion (ATR – *attenuated total reflection*), einer Reflexionsmethode, bei der an der Grenzfläche zweier Materialien (Trägerkristall und Probe) nur wenige Moleküllagen der Probe vom IR-Strahl durchdrungen werden.<sup>[158]</sup> Durch



**Abbildung 6.5.:** Schema des Echtzeit-FT-IR-Systems zur Untersuchung der Echtzeit-Vernetzungs-Kinetik. Die Steuerung des IR-Spektrometers und die Datenauswertung erfolgte genau wie die Shutter-Steuerung mittels eines angeschlossenen PCs.

mehrfache Reflexion durch das untersuchte Material wird die Absorption und damit die Schwächung des IR-Strahls verstärkt und die Empfindlichkeit der Methode erhöht. Der verwendete Mikro-ATR-Aufsatz erlaubt durch die Fokussierung des Strahlengangs auf die sehr kleine Oberfläche des Diamantkristalls die direkte Vermessung von sehr kleinen Substanzmengen. In der Praxis wurde die Schicht auf einfache Weise durch die Auftragung eines Tropfens der Polymer-Initiator-Mischung auf den ATR-Kristall präpariert (*dried droplet*). Der Aufsatz enthält eine eingebaute Heizvorrichtung (25 – 80 °C) und erlaubt somit auch temperaturabhängige Kinetikmessungen. Die Intensität des IR-Strahls nach dem Durchlaufen des ATR-Aufsatzes ist relativ gering, weswegen zur Detektion ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter hochempfindlicher MCT-Detektor (*mercury-chromium-telluride*) eingesetzt wird. Die gesamte Messkammer wurde durchgehend mit vorgetrocknetem Stickstoff gespült.

Als UV-Strahlungsquelle zur Initiierung der Photovernetzung diente ein UV-Punktstrahler mit einer Emission zwischen 320 und 500 nm und  $\lambda_{max} = 365$  nm. Über einen flexiblen Lichtwellenleiter erfolgt die Belichtung während der Messung gezielt aus einer Entfernung von ca. 3 cm und kann durch eine Shutterklappe unterbrochen werden.

Die Steuerung des Experiments und die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgt mit Hilfe des angeschlossenen Rechners, wobei verschiedene Messsequenzen durch entspre-

chende benutzerdefinierte Programme aus Makrobefehlsfolgen möglich sind. Für die in dieser Arbeit angefertigten Kinetikmessungen wurde folgendes Messprogramm verwendet:

- ▶ Messung IR-Spektrum '0' vor Beginn der Belichtung
- ▶ Einschalten der UV-Quelle
- ▶ Start der Messschleife mit 180 Wiederholungen
  - ▶ Wartezeit 1 s
  - ▶ Messung IR-Spektrum
- ▶ Ende der Messschleife
- ▶ Ausschalten der UV-Quelle<sup>1</sup>

In Vorversuchen hatte sich herausgestellt, dass es für den Vernetzungsverlauf im Rahmen der Fehlergrenzen irrelevant ist, ob die UV-Belichtung während der Messung der Spektren jeweils durch Schließen des Shutters unterbrochen wird, oder ob eine durchgehende Bestrahlung durchgeführt wird. Zur Vereinfachung der Messung wurde die Probe daher durchgehend bestrahlt.

Nach dem jeweiligen Experiment wurden die Oxetanbanden in allen Spektren im Wellenzahlenbereich von 996 bis 963  $\text{cm}^{-1}$  integriert und nach Gleichung (6.1) der Umsatz berechnet. Bei der Auswertung gilt es, eine Reihe von möglichen Fehlerquellen zu berücksichtigen, die Ungenauigkeiten in die Messungen bringen können und einen Vergleich erschweren. Einflüsse wie die exakte Initiatorkonzentration und die atmosphärischen Bedingungen lassen sich relativ einfach durch Bezug auf eine Referenzmessung vermeiden. Für diese Normierung wurde die Vernetzung von **P1b** bei 80 °C mit 5 % Photoinitiator **I<sup>⊕</sup>** als 100 %-Messung gewählt und in jedem Vergleichsexperiment mit gemessen. Bei diesen Messreihen ist nach der Reaktion im IR-Spektrum kein Oxetanpeak mehr zu erkennen, was der vollständigen Abreaktion aller Oxetangruppen entspricht.

Die erhaltenen Umsatzkurven (z.B. Abb. 6.6) liessen sich am besten mit einer difaktoriellen Exponentialgleichung beschreiben (siehe Gleichung 6.2).

$$y = A_1 \cdot (1 - e^{-\frac{b_1}{x}}) + A_2 \cdot (1 - e^{-\frac{b_2}{x}}) \quad (6.2)$$

$A_1, A_2$ : Gewichtungsfaktoren,  $b_1, b_2$ : Geschwindigkeitskonstanten

---

<sup>1</sup>Bei den Messreihen zur Belichtungsdauer (Dunkelreaktion) wurde die UV-Quelle bereits nach 1 s, 3 s oder 10 s ausgeschaltet.

Da sich die Geschwindigkeitskonstanten  $b_1$  und  $b_2$  verschiedener Kurven nicht direkt vergleichen lassen, wurde als Maß für die Geschwindigkeit der Oxetanvernetzung die Zeit  $\tau_{50}$  verwendet, bei der 50 % des maximalen Oxetanumsatzes erreicht sind (Schnittpunkt Ausgleichskurve mit Gerade  $y=0.5$ ). Als Geschwindigkeitskonstante wurde dann  $b_{50} = \frac{1}{\tau_{50}}$  verglichen. Es gilt: je größer  $b_{50}$ , desto schneller wird der mögliche Maximalumsatz der Vernetzung erreicht.

Die zugegebenen Initiatorkonzentrationen beziehen sich auch hier, analog zu den Waschttests, molar auf den Oxetangehalt der Lochtransportpolymere (vgl. Kap. 6.1.1).

## 6.2.2. Ergebnisse

### Dunkelreaktion

Die Oxetanvernetzung ist eine lebende kationische Polymerisation und zeichnet sich als solche durch die Tatsache aus, dass – ein Abbruch durch Verunreinigungen oder mangelnde Beweglichkeit ausgenommen – die gebildeten Initiationsstellen nicht vernichtet werden. Dieser Umstand macht eine Nachvernetzung in einem Tempersschritt bei der Devicepräparation erst möglich. Da die UV-Belichtung bei den Experimenten zur Vernetzungskinetik durchgehend angeschaltet bleiben sollte (im Gegensatz zu einer Belichtung von etwa einer Sekunde bei Waschttests und Devicepräparation), stand zunächst die Frage nach dem Einfluss der Bestrahlungsdauer auf die Photovernetzung im Vordergrund. Industriell sind möglichst kurze Belichtungszeiten erwünscht, da so eine effizientere Nutzung der eingesetzten Energie möglich ist und der Durchsatz durch die Belichtungseinheit erhöht werden kann. Zur Untersuchung der Dunkelreaktion wurden Filme des Polytriarylamins **P1b** bei 80 °C und 1 %  $\mathbf{I}^\oplus$  nur zu Beginn des Experiments jeweils kurzzeitig für 1 s, 3 s und 10 s belichtet. Als Vergleich wurde eine Messreihe durchgehend belichtet (Dauerlicht).

**Tabelle 6.5.:** Untersuchung der Abhängigkeit der Oxetanvernetzung von der Belichtungsdauer. Polymer **P1b**, 80 °C, 1 %  $\mathbf{I}^\oplus$ .

Belichtungszeit	$\tau_{50}$ / s	$b_{50}$ / ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$U_{\max}$ / %
1 s	12.57	79.6	38
3 s	10.76	92.9	35
10 s	13.90	71.9	32
Dauerlicht	11.49	87.0	31

Die Ergebnisse dieser Messreihe zeigen, dass die Belichtungsdauer nur einen geringen Einfluss auf die Vernetzung hat (siehe Tab. 6.5). Die Geschwindigkeitskonstanten  $b_{50}$  liegen eng beieinander, lediglich der maximal erreichbare Umsatz ging mit zunehmender Belichtungsdauer leicht zurück. Infolge des großen Mengenanteils an photosensibilisierenden Triarylamingruppen dürften sämtliche Initiator-moleküle bei der Belichtung sofort zersetzt werden. Vergleichende UV-Waschttests mit verschiedenen Belichtungszeiten zeigten ebenfalls, dass eine längere Belichtungszeit keine Erhöhung der Lösemittelresistenz mit sich bringt. Die in den folgenden Messungen geplante durchgehende Belichtung aus experimentellen Gründen hat demnach keine Auswirkungen auf die Ergebnisse.

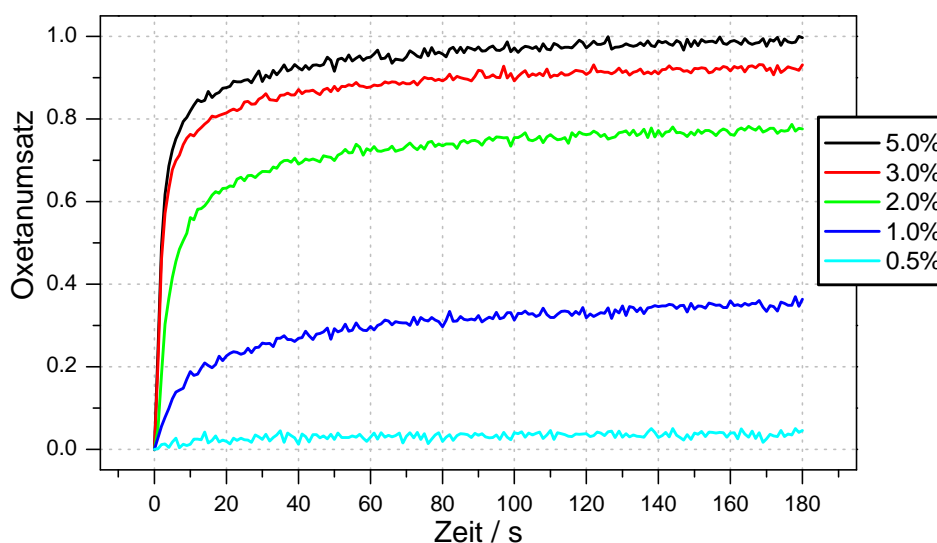
### Initiatorkonzentration

Mit der Erhöhung der Menge des zugesetzten Photoinitiators steigt allgemein der Monomerumsatz während der Vernetzung an.<sup>[159]</sup> Im Falle der sensibilisierten Photovernetzung von PolyTPDs nimmt auch der Grad der positiven Dotierung durch Radikalkationen mit dem Initiatorgehalt zu. Da noch keine vollständige Kenntnis über die Auswirkungen der radikalischen und ionischen Nebenprodukte des Initiatorzerfalls auf den OLED-Betrieb gegeben ist, erscheint es sinnvoll, den Initiatorzusatz möglichst gering zu halten. Wie die UV-Waschttests gezeigt haben (vgl. Kap. 6.1.1), lässt sich beim Polymer **P1b** schon mit 0.5 % Initiator eine vollständige Unlöslichkeit der Schicht erreichen, wobei diese Tatsache an sich jedoch noch keine Aussagen über die Reaktion der Oxetangruppen mit verschiedenen Mengen an Photoinitiator und die Geschwindigkeit der Vernetzung zulässt. Aus diesem Grund wurden Filme des Polymers **P1b** mit 0.5 bis 5 %  $\text{I}^{\oplus}$  versetzt und bei 80 °C im Echtzeit-FT-IR-Setup untersucht.

**Tabelle 6.6.:** Zeitliche Parameter und maximal erreichte Oxetanumsätze bei der Vernetzung des Polymers **P1b** mit verschiedenen Mengen des Photoinitiators  $\text{I}^{\oplus}$ . Temperatur: 80 °C.

Initiatorgehalt	$\tau_{50}$ / s	$b_{50}$ / ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$U_{\max}$ / %
0.5 %	23.06	43.4	4
1 %	11.04	87.7	35
2 %	4.99	200.4	76
3 %	2.48	403.2	92
5 %	2.16	462.9	quant



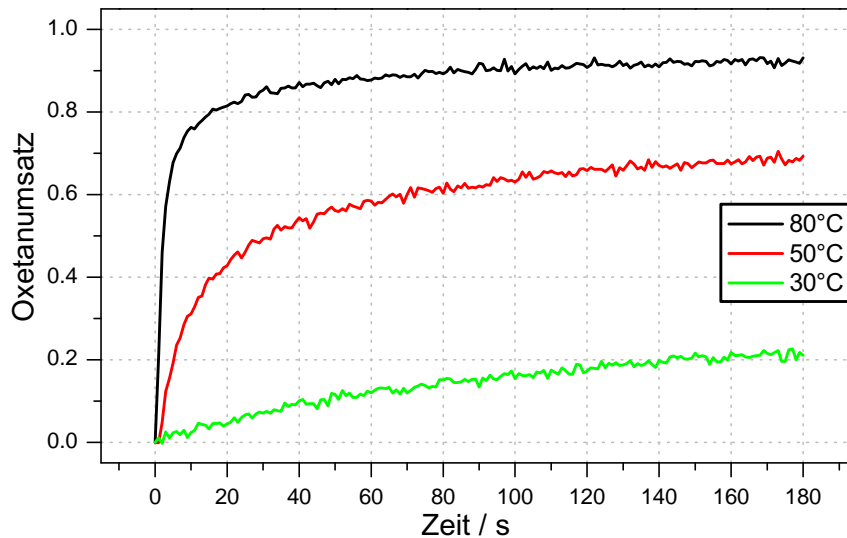


**Abbildung 6.6.:** Einfluss der Initiatorkonzentration des Photoinitiators  $\mathbf{I}^\oplus$  auf die Vernetzungskinetik des Polymers  $\mathbf{P1b}$ . Temperatur: 80 °C.

Unter diesen Bedingungen waren alle Schichten in den UV-Washtests nach der Vernetzung vollkommen unlöslich. Die Umsatz-Zeit-Kurven (siehe Abb. 6.6 und Tab. 6.6) zeigen jedoch, dass sowohl die Abreaktion der Oxetangruppen, als auch die Geschwindigkeit der Vernetzung stark vom Initiatorgehalt abhängig sind. Bei der Steigerung der Initiatormenge von 0.5 % auf 1 % und 2 % nahm die Vernetzungsgeschwindigkeit aufgrund der zusätzlichen Initiierungsstellen stark zu. Ab einer bestimmten Konzentration des Initiators  $\mathbf{I}^\oplus$  (hier 3 %) blieb die Vernetzungsgeschwindigkeit dann fast gleich, woraus geschlossen werden kann, dass die Vernetzung dann nicht mehr von der Anzahl der Initiierungsstellen sondern von der Diffusion der Oxetane durch das Netzwerk und der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte abhängig ist. Auch die maximal erreichbaren Oxetanumsätze korrelieren mit der Anzahl der Startstellen: bei 0.5 % Initiatorgehalt werden so wenig Oxetangruppen geöffnet, dass aufgrund der geringen Reichweite der Vernetzung nur ein Umsatz von 4 % erreicht wurde. Mit zunehmendem Initiatorzusatz stieg der maximale Umsatz bis zur quantitativen Abreaktion der Oxetangruppen bei 5 %  $\mathbf{I}^\oplus$  an. Es soll hier nochmals betont werden, dass bei der hohen Dichte an Oxetangruppen im vollständig oxetanfunktionalisierten Polymer  $\mathbf{P1b}$  selbst die ermittelten 4 % Umsatz bei 0.5 %  $\mathbf{I}^\oplus$  für eine vollständig unlösliche Schicht ausreichen (vgl. Washtests, Kap. 6.1.1).

### Vernetzungstemperatur

Durch eine Erhöhung der Temperatur im Nachhärtungsschritt nach der Belichtung ließ sich bei den UV-Waschtests im Allgemeinen eine Steigerung der Lösemittelresistenz der vernetzten Polymerfilme erzielen. Die Beobachtung des kinetischen Verlaufs der Vernetzung des Polymers **P1b** bei 30, 50 und 80 °C sollte helfen, den Einfluss der Temperatur auf den Oxetanumsatz zu klären. Höhere Temperaturen, die einen direkten Vergleich zu den Bedingungen bei Waschtests und Devicepräparation bei 100 und 150 °C erlauben, waren mit dem heizbaren ATR-Aufsatz nicht möglich.



**Abbildung 6.7.:** Vernetzung des Polymers **P1b** bei verschiedenen Temperaturen (30, 50, 80 °C). Initiatorgehalt: 3 %  $I^{\oplus}$ .

**Tabelle 6.7.:** Abhängigkeit der kinetischen Parameter von der Temperatur. Filme des Polymers **P1b** bei 30, 50 und 80 °C. Initiatorgehalt: 3 %  $I^{\oplus}$ .

Temperatur	$\tau_{50}$ /s	$b_{50}$ / ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$U_{\max}$ / %
30 °C	54.70	18.3	21
50 °C	12.41	80.6	69
80 °C	2.57	389.1	92

Wie die Ergebnisse dieses Vergleichs zeigen (siehe Abb. 6.7 und Tab. 6.7), hat neben der Initiatorkonzentration auch die Temperatur während der Vernetzung bzw. während des Temperns einen starken Einfluss auf Vernetzungsgeschwindigkeit und Umsatz der

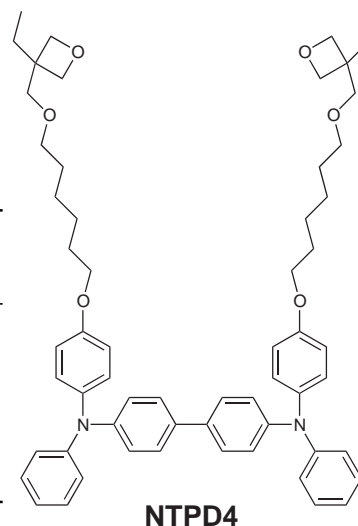
Oxetangruppen. Bei tiefen Temperaturen ist nicht nur die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion verringert, auch die Beweglichkeit der Oxetangruppen in der Schicht ist niedriger. Bei 30 °C wurde daher eine sehr geringe Vernetzungsgeschwindigkeit gemessen. Mit steigender Temperatur wurde die Reaktion schneller; bei 80 °C, in der Nähe der Glasübergangstemperatur ( $T_g = 96\text{ °C}$ ) war ein starker Anstieg erkennbar. Die maximalen Oxetanumsätze lagen durch die zugesetzte Initiatormenge bedingt (3 %  $\text{I}^\oplus$  – viele Startstellen) trotz der geringen Vernetzungsgeschwindigkeiten recht hoch. Die Unterschiede lassen sich neben der eingeschränkten Beweglichkeit der Oxetangruppen bei tiefer Temperatur auch durch Abbruchreaktionen erklären: Wenn die Zeitspanne, die die aktiven Kettenenden zum Reagieren benötigen hoch ist, ist auch die Wahrscheinlichkeit für Abbruchreaktionen mit Verunreinigungen größer. Messungen mit geringeren Initiatormengen bei diesen Temperaturen (30, 50 °C) ergaben keine erkennbaren Oxetanumsätze.

### Vergleich Monomer – Polymer

Monomere Lochtransportmaterialien wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten ausführlich mittels Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie untersucht.<sup>[33,124]</sup> Die Untersuchung des mit dem dargestellten Polymer **P1b** sehr gut vergleichbaren monomeren Materials **NTPD4** (hergestellt von M. ROJAHN, AK NUYKEN, TU München) sollte zeigen, ob die Photovernetzung niedermolekularer Materialien anders als bei polymeren Lochtransportern verläuft. Es wurden zwei Messreihen mit 3 % Initiator  $\text{I}^\oplus$  und 50 °C bzw. 1 %  $\text{I}^\oplus$  bei 80 °C mit **NTPD4** und **P1b** durchgeführt.

**Tabelle 6.8.:** Vergleich der Photovernetzung des monomeren Lochtransporters **NTPD4** mit dem Polytriarylamin **P1b** bei 50 °C und 3 %  $\text{I}^\oplus$  bzw. 80 °C und 1 %  $\text{I}^\oplus$ .

Lochtransporter Bedingungen	$\tau_{50}$ /s	$b_{50}$ /( $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ )	$U_{\max}$ /%
<b>NTPD4</b> – 50 °C, 3 % $\text{I}^\oplus$	3.16	316.5	73
<b>P1b</b> – 50 °C, 3 % $\text{I}^\oplus$	12.52	79.9	69
<b>NTPD4</b> – 80 °C, 1 % $\text{I}^\oplus$	1.35	740.7	70
<b>P1b</b> – 80 °C, 1 % $\text{I}^\oplus$	11.03	90.7	36

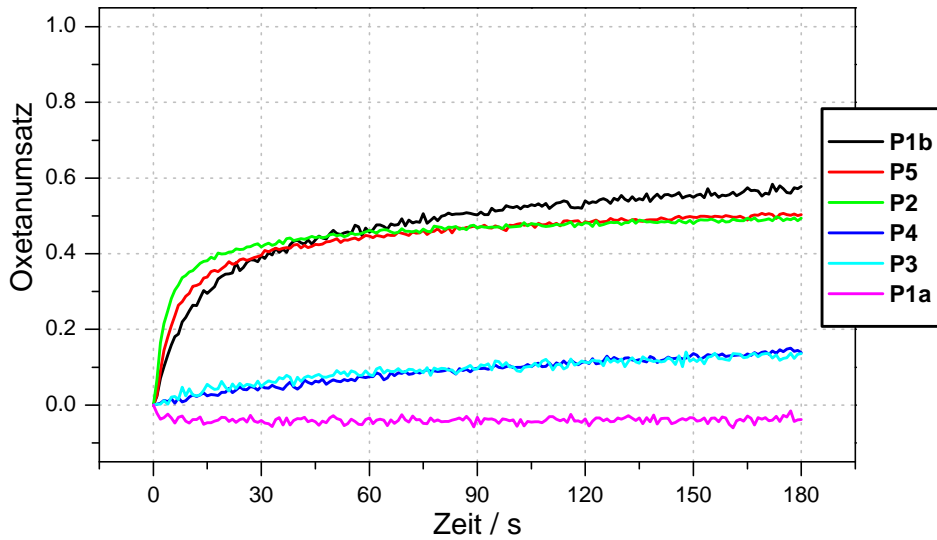


In Tabelle 6.8 sind die kinetischen Parameter und der maximal erreichte Umsatz für **NTPD4** und **P1b** aufgetragen. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der kleineren Monomere erfolgte die Vernetzung von **NTPD4** in beiden Versuchsreihen schneller (Faktor 4 bzw. 8). Da zwei Parameter gleichzeitig variiert wurden, lassen sich die Ergebnisse der beiden Experimentsätze nicht direkt vergleichen, der Geschwindigkeitsvorteil der höheren Temperatur wurde allerdings durch die niedrigere Initiatorkonzentration fast vollständig ausgeglichen. Während der maximale Umsatz bei **NTPD4** gleich blieb, überwog beim polymeren Material der Einfluss der Initiatormenge. Infolge der höheren Anzahl von Initiationsstellen und damit der geringeren Wegstrecke, die die aktiven Kettenenden zurückzulegen haben, verdoppelte sich der erzielbare finale Umsatz mit 3 %  $\text{I}^\oplus$ . Die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C bei 3 %  $\text{I}^\oplus$  führte zu einem Umsatz von 92 % (vgl. Tab. 6.7). Dieses Verhalten ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Oxetangruppen im Polymer trotz der Hexylspacer relativ fixiert sind und eine nur geringe Beweglichkeit aufweisen. Diese Beweglichkeit nimmt mit zunehmender Vernetzung/Vergelung der Schicht dann noch weiter ab. Beim monomeren Material ist die Reichweite der Oxetangruppen an den kleinen Molekülen höher und die Beweglichkeitssteigerung bei 80 °C gleicht die geringere Anzahl an Initiationsstellen aus.

### Vergleich Homopolymere

Die variable Verknüpfungsart der Hauptkette und die Art der Anbindung des Spacers beeinflusst das elektrochemische Potential und das Filmbildungsverhalten der Polymere. Sterische Aspekte führen daneben zu unterschiedlichen Sekundärstrukturen der Ketten, wodurch sich morphologische Parameter, wie z.B. die Glasübergangstemperatur, ändern. Ein Vergleich der Homopolymere **P1b**, **P2**, **P3**, **P4** und **P5** sollte nun zeigen, ob das unterschiedliche Substitutionsmuster der Hauptkette einen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion hat. Ein Vergleich der Ergebnisse von **P1a** und **P1b** sollte den Unterschied zwischen AB- und  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Polymeren aufzeigen. Zur Vernetzung wurde hier eine Temperatur von 50 °C und eine Konzentration von 3 % des Photoinitiators  $\text{I}^\oplus$  gewählt.

Die Zeit-Umsatz-Kurven der Polymere **P1b**, **P2** und **P5** erreichten einen ähnlichen maximalen Oxetanumsatz von 58, 49 und 51 % (siehe Abb. 6.8 und Tab. 6.9), allerdings verlief die Reaktion im Falle von **P2** dabei fast doppelt so schnell wie die Vernetzung von **P5** und um den Faktor 3.4 schneller als für **P1b**. Im Gegensatz dazu verlief die Oxetanvernetzung der Polymere **P3** und **P4** sehr langsam und erreichte nur einen Endoxetanumsatz von 13 bzw. 14 %. Ein analoger Trend wurde auch bei den UV-Washtests gefunden. Auch dort wurden bei den beiden sterisch stärker gehinderten Polymeren geringere Lösemittelresistenzen beobachtet. Ein Grund dafür lässt sich in der Struktur der Polymere vermuten, eine direkte Korrelation der Vernetzungsch-



**Abbildung 6.8.:** Vergleich der Photovernetzung der Homopolymere **P1a** bis **P5** bei 50 °C und einer Konzentration des Photoinitiators  $I^{\oplus}$  von 3 %.

**Tabelle 6.9.:** Zeitliche Parameter und maximal erreichte Oxetanumsätze bei der Vernetzung der Homopolymere **P1a** bis **P5** bei 50 °C mit 3 %  $I^{\oplus}$ . Bei **P1a** konnte kein Oxetanumsatz ermittelt werden.

Polymer	$\tau_{50}$ /s	$b_{50}$ / $(10^{-3} \text{ s}^{-1})$	$U_{\max}$ /%
<b>P1a</b>	—	—	—
<b>P1b</b>	13.54	73.6	58
<b>P2</b>	4.02	248.8	49
<b>P3</b>	38.89	25.7	13
<b>P4</b>	62.43	16.0	14
<b>P5</b>	7.19	139.1	51

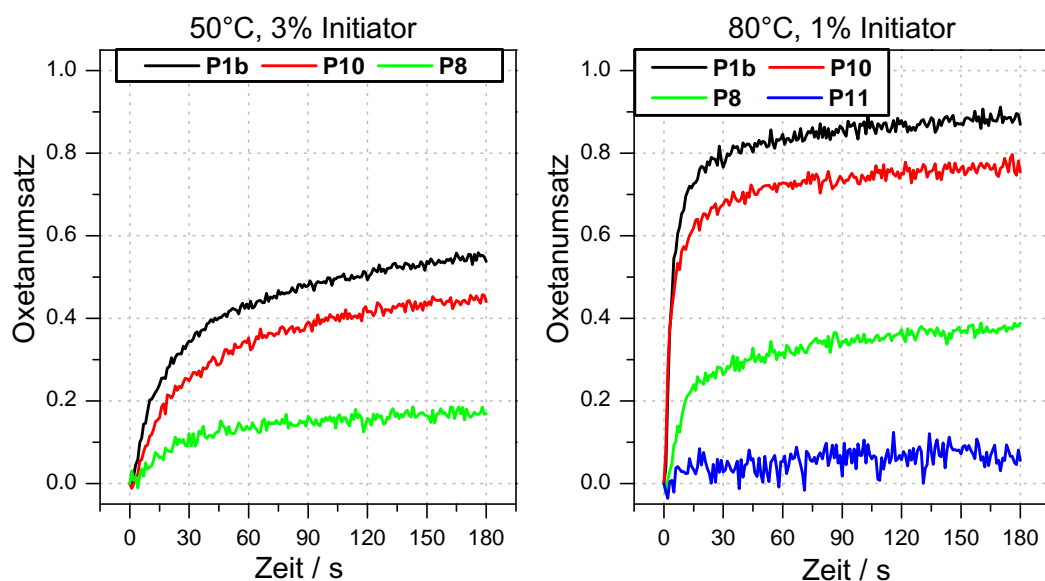
rakteristik mit den B<sub>2</sub>-Monomeren oder der Glasübergangstemperatur konnte jedoch nicht gefunden werden. Auch die Erhöhung der Temperatur auf 80 °C führte bei **P3** und **P4** lediglich zu einer Steigerung des Umsatzes auf 41 und 49 % und einem Anstieg von b<sub>50</sub> um den Faktor 3. Im Fall des AB-Polymers **P1a** konnte überraschenderweise selbst bei 80 °C und einer Initiatormenge von 5 % I<sup>⊕</sup> kein Oxetanumsatz festgestellt werden, obwohl im IR-Spektrum das Oxetansignal klar zu erkennen war. Vermutlich wurde ein großer Teil des Initiators von Verunreinigungen im Polymer abgefangen und stand somit nicht mehr zur Initiierung zur Verfügung. Auch dieses Ergebnis deckt sich mit den UV-Waschttests, in denen erst bei 150 °C und 5 % I<sup>⊕</sup> eine vollständige Unlöslichkeit einer Schicht von **P1a** erreicht werden konnte.

### Vergleich der Copolymere

Bei den Untersuchungen zur Unlöslichkeit von Filmen der Copolymere mit verringertem Oxetangehalt **P8** bis **P13** (vgl. Kap. 6.1.1) stellte sich heraus, dass ein Schwellenwert der Initiatorkonzentration existiert, die zur vollständigen Vernetzung der Schicht benötigt wird. Dieser Wert ist umso höher, je weiter die Oxetanfunktionen im Polymer voneinander getrennt sind, d.h. je geringer der Oxetangehalt ist. Auch hier sollten Echtzeit-IR-Untersuchungen helfen, eine Verbindung zwischen Oxetanumsatz und Unlöslichkeit der Schicht zu finden. In zwei Experimenten wurde die Vernetzung von Filmen der Copolymere **P8** und **P10** bei 50 °C und 3 % I<sup>⊕</sup> sowie von Filmen von **P8** und **P10**–**P13** bei 80 °C und 1 % I<sup>⊕</sup> vermessen. Die schnellere Reaktion bei 80 °C zeigte dabei die Unterschiede zwischen den Polymeren deutlicher. Aufgrund der Inhomogenität und der schlechten Eigenschaften, die **P9** bei den bisherigen Untersuchungen zeigte, wurde dieses Polymer nicht untersucht. Als Vergleich wurde jeweils das vollständig oxetanfunktionalisierte Material **P1b** vermessen.

**Tabelle 6.10.:** Vergleich der Vernetzungseigenschaften der Copolymere **P8**, **P10** und **P11** bei 50 °C und 3 % I<sup>⊕</sup> bzw. 80 °C und 1 % I<sup>⊕</sup>. Das Oxetansignal von **P12** und **P13** war zu schwach und es konnte kein Oxetanumsatz ermittelt werden.

Polymer	Oxetan- gehalt	50 °C, 3 % I <sup>⊕</sup>			80 °C, 1 % I <sup>⊕</sup>		
		τ <sub>50</sub> /s	b <sub>50</sub> /(10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	U <sub>max</sub> /%	τ <sub>50</sub> /s	b <sub>50</sub> /(10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	U <sub>max</sub> /%
<b>P1b</b>	100 %	19.83	50.4	55	4.73	211.3	89
<b>P8</b>	50 %	24.43	40.9	18	12.41	80.6	38
<b>P10</b>	50 %	25.51	39.2	45	3.91	256.1	77
<b>P11</b>	25 %				99.00	10.1	6
<b>P12</b>	17 %				—	—	—
<b>P13</b>	10 %				—	—	—



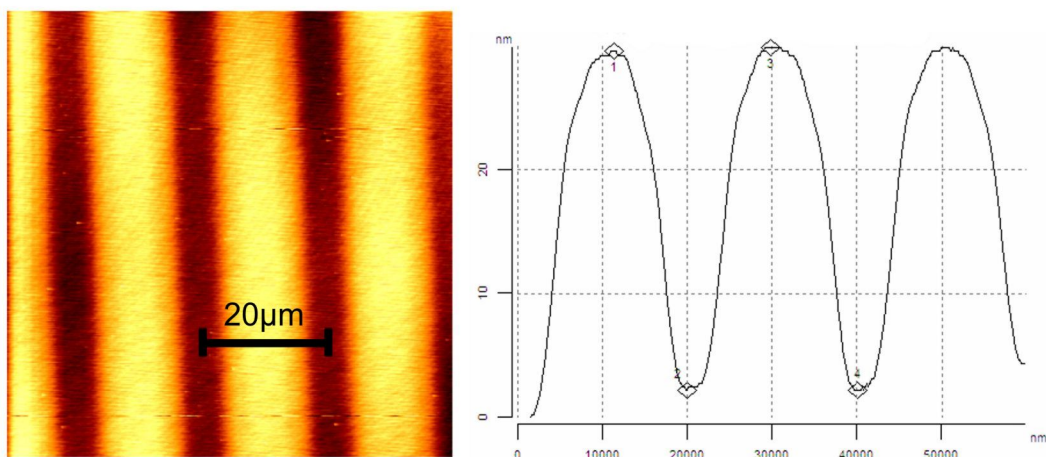
**Abbildung 6.9.:** Photovernetzung der Copolymere **P8** und **P10** bei 50 °C und 3 %  $I^{\oplus}$  (links) bzw. **P8**, **P10** und **P11** bei 80 °C und 1 %  $I^{\oplus}$  (rechts). Als Vergleich ist jeweils die Kurve von **P1b** unter den gleichen Bedingungen aufgetragen.

Die tiefere Temperatur von 50 °C führte bei allen drei Polymeren zu einem ähnlichen Umsatz-Zeit-Verlauf, auch der maximal erreichte Umsatz der strukturell sehr ähnlichen Polymere **P1b** und **P10** lag im selben Bereich (siehe Tab. 6.10 und Abb. 6.9). Der Oxetanumsatz von lediglich 18 % bei **P8** lässt sich anhand der höheren Glasübergangstemperatur mit der geringeren Beweglichkeit der Ketten in der Schicht erklären. Im zweiten Experiment wirkte sich die Steigerung der Temperatur auf 80 °C unterschiedlich auf die Vernetzungsgeschwindigkeiten aus. **P1b** und **P10** reagierten um den Faktor 4 bzw. 6.5 schneller, während  $b_{50}$  der Reaktion von **P8** nur auf den doppelten Wert stieg. Hier zeigt sich ebenfalls sehr deutlich, dass **P8** aufgrund der fehlenden Spacergruppen eine um ca. 40 °C höhere Glasübergangstemperatur aufweist. Das zu 25 % oxetanhaltige **P11** ließ sich unter diesen Bedingungen noch vermessen, es ergab sich allerdings nur ein maximaler Umsatz von 6 % bei sehr langsamer Reaktion. Dieses Resultat stimmt auch mit den Ergebnissen der Waschttests überein. Dort ließen sich bei **P11** mit 1 %  $I^{\oplus}$  auch bei 150 °C lediglich 54 % Lösemittelresistenz erzielen. Im Gegensatz zu **P1b**, **P8** und **P10** sind die Oxetangruppen hier bereits sehr weit voneinander entfernt und die wenigen Bindungen zwischen den Nachbarketten reichen noch nicht für eine vollkommen unlösliche Schicht aus. Filme der Polymere **P12** und **P13** lieferten aufgrund der geringen Oxetanfunktionalisierung keine für eine Messung der Vernetzungskinetik ausreichenden Signalstärken der Oxetanbande. Bei der Diskussion der Ergebnisse der Copolymere muss außerdem beachtet werden, dass mit abnehmendem Oxetangehalt

die absoluten Initiator Mengen im Film sehr klein werden, was wiederum dazu führen kann, dass überproportional viele lebende Kettenenden durch Verunreinigungen abgebrochen werden. Auf diese Weise wird die Initiatoreffizienz im Vergleich zu den Homopolymeren herabgesetzt.

### 6.3. Photostrukturierung

Wie bereits in Kap. 3.3 beschrieben, lässt sich in das Konzept der lösungsbasierten Filmpräparation mit anschließender Photovernetzung auf einfachem Weg ein Strukturierungsschritt einbetten, indem die Belichtung durch eine Schattenmaske durchgeführt wird. Für niedermolekulare oxetanfunktionalisierte Lochtransportmaterialien wurde dieses Prinzip bereits erfolgreich und mit einer hohen Ortsauflösung im  $\mu\text{m}$ -Bereich angewendet.<sup>[127]</sup> Da sowohl UV-Washtests als auch die Echtzeit-IR-Untersuchungen zeigen, dass auch polymere Lochtransporter mit kurzer Belichtung vollständig vernetzt werden können, sollte anhand von Schichten des Polytriarylamins **P1b** das Prinzip der Photostrukturierung getestet werden. Zu diesem Zweck wurden in ersten Untersuchungen dünne Filme von **P1b** mit 1% Photoinitiator **I<sup>⊕</sup>** durch *spincoating* dargestellt und durch eine Standard-Auflösungs-Maske (*standard resolution target*) belichtet.



**Abbildung 6.10.:** AFM-Aufnahme eines strukturierten Films des Polymers **P1b**. Die Größe der erzeugten Strukturen beträgt ungefähr  $20 \mu\text{m}$ .



Abbildung 6.10 zeigt ein mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) aufgenommenes Bild eines strukturierten Films und das dazugehörige Höhenprofil. Dieses erste orientierende Ergebnis zeigt, dass sich auch polymere Lochtransportmaterialien mittels Belichtung durch Schattenmasken strukturieren lassen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Oxetanvernetzung auch im vollständig oxetanfunktionalisierten Polymerfilm einer räumlichen Limitierung durch Abbruchreaktionen ausgesetzt ist, da die Vernetzung sonst auch unterhalb der Maske in nicht belichteten Bereichen fortschreiten würde. Da der *proof-of-concept* erbracht war, wurde auf eine weitere Optimierung der Photostrukturierung verzichtet.

## 6.4. Zusammenfassung der Vernetzungsergebnisse

Zusammenfassend lässt sich der bereits bekannte Mechanismus der Oxetanvernetzung in Substanz speziell für polymere Materialien erweitern. Der Fortschritt der eigentlich lebenden Oxetanpolymerisation ist räumlich relativ limitiert, d.h. ausgehend von den Initiierungsstellen existiert ein Bereich, in dem sich die nächste Oxetangruppe befinden muss, sonst stoppt die Reaktion. Dieser ist bei Polymeren allerdings kleiner als bei niedermolekularen Materialien, da die Oxetangruppen durch die Fixierung am Polymerrückgrat eine geringere Beweglichkeit aufweisen. Innerhalb dieser Polymerisationsentfernung darf zudem auch kein Abbruch der kationischen Polymerisation durch z.B. Luftfeuchtigkeit oder Verunreinigungen stattfinden. Mit steigendem Initiatorzusatz nimmt die Zahl der Initiationsstellen zu und damit auch der maximale Oxetanumsatz. Bei niedrigen  $I^{\oplus}$ -Konzentrationen nimmt auch die Geschwindigkeit der Vernetzung bis zu einem Schwellenwert zu, ab dem dann die Diffusion der Oxetangruppen durch das Netzwerk geschwindigkeitsbestimmend wird. Da der Initiator sofort bei Belichtung durch den hohen Anteil an Sensibilisator (TPD-Gruppen) vollständig abreagiert, haben der Initiatorzerfall und die Belichtungsdauer keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Vernetzungstemperatur hat einen großen Einfluss auf die Reaktion, da sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Beweglichkeit der Oxetangruppen durch einen Temperaturanstieg erhöht werden. Durch diese Mobilitätssteigerung vergrößert sich in der Folge der Aktionsradius der Oxetangruppen. Besonders drastisch ist der Effekt bei der Annäherung an die Glasübergangstemperatur der Schicht. Während bei vollständig oxetanfunktionalisierten Polymeren und auch beim Vorhandensein von 50 % Oxetangruppen schon wenige Initiationsstellen und damit wenige Bindungen zwischen den Ketten zu komplett unlöslichen Schichten führen (**P1b**: 4 % Oxetanumsatz für 100 % Lösemittelresistenz), sind bei geringerer Zahl von Oxetangruppen im Material die Abstände zwischen den einzelnen Vernetzerguppen bereits sehr groß und erfordern eine höhere Konzentration an Initiator und damit eine höhere Dichte an Initiationsstellen zur Vernetzung. Zu wenig Initiator führt dazu, dass

nicht alle Ketten miteinander verbunden werden und die Lösemittelresistenz sinkt. Es reicht also nicht, wie zuvor vermutet, bereits das Vorhandensein weniger Oxetangruppen pro Polymerkette aus. Eine Oxetanfunktionalisierung von 50 % scheint ein guter Kompromiss zwischen Vernetzungsgrad und zugesetzter Initiatormenge zu sein.

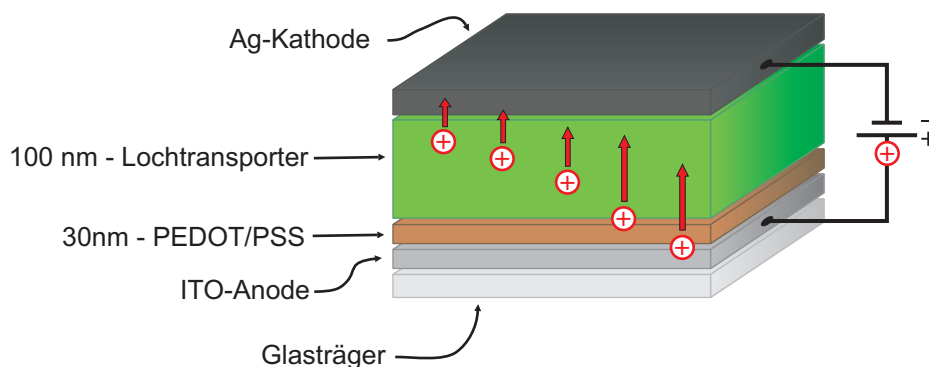
# 7. Einsatz in Organischen Leuchtdioden

Die Eignung der synthetisierten Lochtransportmaterialien für den Einsatz in OLEDs sollte unter realen Bedingungen in *test devices* geprüft werden. Multischicht-Testdioden zeigen das elektrische Verhalten in einer OLED, zur Charakterisierung werden die Werte von Stromfluss, Leuchtstärke und Effizienz gemessen. Zur detaillierteren Untersuchung der Ladungstransportfähigkeit eignen sich Strukturen, in denen der Stromfluss nur durch Lochleitung erfolgt (*hole-only devices*). Einer der wichtigsten dabei erhaltenen Werte ist die *onset*-Spannung, ab der erstmals merklich ein Stromfluss auftritt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Spannung, bei der eine Stromdichte von  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht wird, als *onset*-Spannung definiert. Vor der Auftragung wurden alle Messwerte auf eine Dicke der Lochtransportschicht von 100 nm normiert. So kann als x-Achse die Spannung  $U$  statt des elektrischen Feldes  $E$  aufgetragen werden.

## 7.1. Untersuchung der Lochtransporteigenschaften

*Hole-only devices* sind OLEDs, in denen eine Kathode mit hoher Austrittsarbeit (d.h. hoher Injektionsbarriere für Elektronen) die Injektion von Elektronen in die Diode weitgehend verhindert. So wird beispielsweise statt des unedlen Alkalimetalls Calcium (2.9 eV) das Edelmetall Silber (4.6 eV) eingesetzt.<sup>[14]</sup> Diese Dioden emittieren mangels Rekombinationspartnern kein Licht und der Stromfluss wird allein über die Lochinjektion und den Lochtransport durch die Schichten bestimmt. Wenn die Emitterschicht weggelassen, und die Kathode direkt auf die Lochtransportschicht aufgedampft wird, lassen sich die spezifischen Lochtransporteigenschaften unterschiedlicher Materialien noch besser vergleichen (siehe Abb. 7.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Polytriarylamine Poly-biphenyl-OxTPD(b) **P1b**, Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2**, Poly-*m*-phenyl-OxTPD **P3**, Poly-fluorenyl-OxTPD **P4**, Poly-biphenyl-NoOxTPD **P7** und Poly-biphenyl-OxTPD *co*TPD 1:1 **P8** in *hole-only devices* auf ihre Ladungstransporteigenschaften untersucht. Die eingesetzten ITO-



**Abbildung 7.1.:** Schematischer Aufbau eines einschichtigen *hole-only device* zur Untersuchung der Lochtransporteigenschaften. Die Lochinjektionsschicht aus **PEDOT/PSS** (vgl. Kap. 2.2.1) wird bei der Zahl der Schichten aufgrund ihres geringen Widerstandes vernachlässigt. In dieser Anordnung wird der Stromfluss lediglich durch die Eigenschaften der Lochtransporterschicht (HTL) bestimmt.

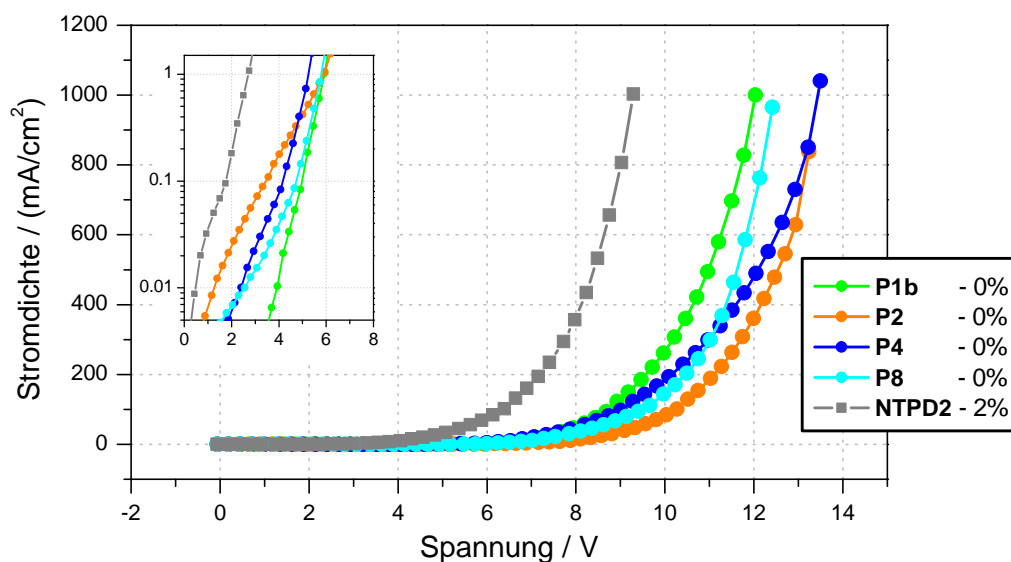
Substrate wurden direkt vor der Verwendung in einer Ozonisierungskammer mit UV-Strahlung und molekularem Ozon behandelt, wodurch Verunreinigungen auf der Oberfläche durch die harte UV-Strahlung ( $\lambda = 172 \text{ nm}$ ) entfernt werden und sich die Austrittsarbeit des ITO durch Oxidation verbessert.<sup>[19]</sup> Auf die Anode wurde zur Glättung und Verbesserung der Lochinjektion eine Schicht **PEDOT:PSS** (vgl. Kap. 2.1.1) aufgetragen, gefolgt von einer ca. 100 nm dicken Schicht des jeweiligen Lochtransportpolymers. Je nach Experiment wurde diese Schicht mit variablen Mengen an  $\text{I}^{\oplus}$  vernetzt. Die Initiatorkonzentration in Prozent bezieht sich auch in diesem Kapitel molar auf den Oxetangehalt der Polymere. Abschließend wurden als Kathode etwa 100 nm Silber aufgedampft. Als niedermolekulares Vergleichsmaterial wurde in einigen Experimenten die Verbindung **NTPD2**, hergestellt von M. ROJAHN (AK NUYKEN, TU München), eingesetzt (vgl. Abb. 3.11).

In ersten Messungen zeigte sich dabei, dass das Material Poly-*m*-phenyl-OxTPD **P3** sehr schlechte Lochtransporteigenschaften und eine geringe Stabilität bei höheren Stromdichten aufweist. Das Material wurde daher in den weiteren Experimenten nicht mehr berücksichtigt. Das nicht vernetzbare oxetanfreie Polymer Poly-biphenyl-NoOxTPD **P7** hatte ein ähnliches Verhalten wie das analoge **P1b** im unvernetzten Zustand. Daraus lässt sich schließen, dass die Funktionalisierung mit Oxetangruppen keinen negativen Einfluss auf das Lochtransportverhalten hat. **P7** wurde dann ebenfalls in der Folge nicht mehr weiter gehend untersucht. Das zu 25 % oxetanfunktionalisierte **P9** konnte nicht vermessen werden, da sich keine homogenen Schichten herstellen ließen; die restlichen Lochtransportpolymere (**P5**, **P6**, **P10- P13**) waren zum Zeitpunkt der

Messungen noch nicht verfügbar und konnten später wegen apparativer Engpässe auch nicht mehr untersucht werden.

## Unvernetzte Lochtransportpolymere

Aufgrund der Dotierung ist nur im unvernetzten Zustand ein direkter, unverfälschter Vergleich der Lochtransporteigenschaften verschiedener Materialien möglich. Die Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** wurden daher in einer ersten Messreihe ohne Zusatz von Photoinitiator in *hole-only devices* untersucht (siehe Abb. 7.2). Als Referenzmaterial wurde in der Messreihe **NTPD2** – vernetzt mit 2% Photoinitiator  $I^{\oplus}$ – eingesetzt. Im unvernetzten Zustand ist kein direkter Vergleich zwischen niedermolekularen Lochtransportern und Lochtransportpolymeren möglich, da nicht vernetzte Filme von **NTPD2** – analog zu anderen untersuchten *small molecules*<sup>[19,124]</sup>– wegen ihrer geringen morphologischen Stabilität im Film nur zu kurzgeschlossenen *devices* führen.



**Abbildung 7.2.:** Strom-Spannungs-Diagramm der unvernetzten Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** (jeweils ohne Initiator). Als Vergleichssubstanz ist das niedermolekulare TPD-Derivat **NTPD2** – vernetzt mit 2% Photoinitiator  $I^{\oplus}$ – aufgetragen. Der Ausschnitt zeigt die *onset*-Spannungen im Niedrigstrombereich in semilogarithmischer Skala.

Die untersuchten Polymere zeigten *onset*-Spannungen von 3,4 V (**P2**), 4,2 V (**P4**), 4,7 V (**P8**) und 5,0 V (**P1b**) (siehe Tab. 7.1). Die *onset*-Spannungen von unvernetzten

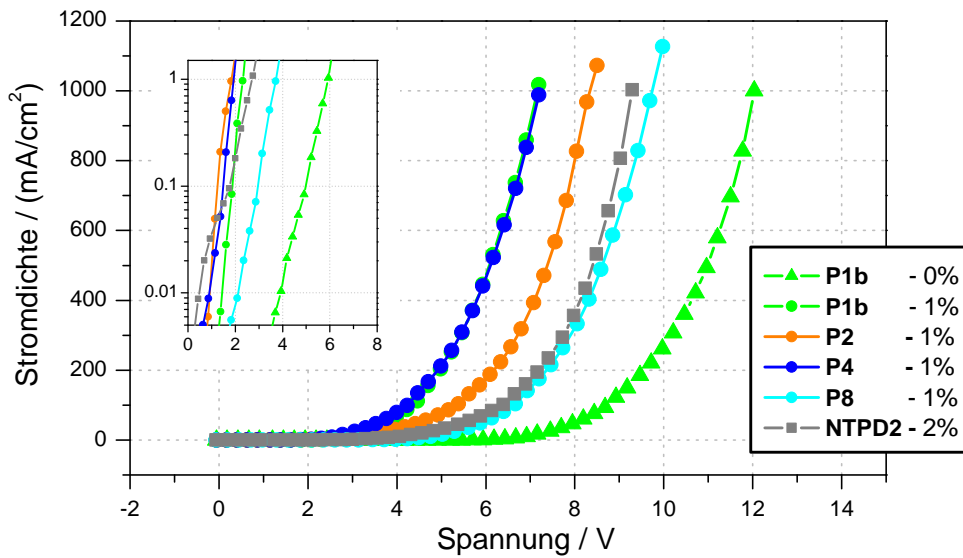
Polymere ist von der Höhe der Injektionsbarriere  $\chi_H = -E_{F,ITO} - E_{HOMO}$  zwischen ITO-Anode und den HOMO-Niveaus der Lochtransportpolymere abhängig. Dies zeigte sich auch in den ermittelten Werten; lediglich im Fall von **P8** stimmt diese Korrelation aus unbekanntem Gründen nicht. Alle Polymere erwiesen sich außerdem als morphologisch sehr stabil und zeigten schwankungslose Kurvenverläufe bis zu Strömen über  $800 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die Reihenfolge der Lochtransporter im Hochstrombereich hängt mit der Leitfähigkeit der Materialien zusammen und kann durch die Anzahl von Defektstellen bzw. allgemein die Homogenität der Polymere erklärt werden. Die in der TPD-Einheit symmetrischen Polymere **P1b** und **P8** mit höheren molaren Massen zeigen eine etwas bessere Performance als die kürzerkettigen unsymmetrisch aufgebauten Polymere **P4** und **P2**.

**Tabelle 7.1.:** *onset*-Spannungen ( $@0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) in Volt der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**, vernetzt mit unterschiedlichen Mengen  $\mathbf{I}^\oplus$ . Sortierung der Liste nach sinkendem Oxidationspotential und dementsprechend steigenden HOMO-Energien. Eine grafische Darstellung dieser Daten zeigt Abbildung 7.5

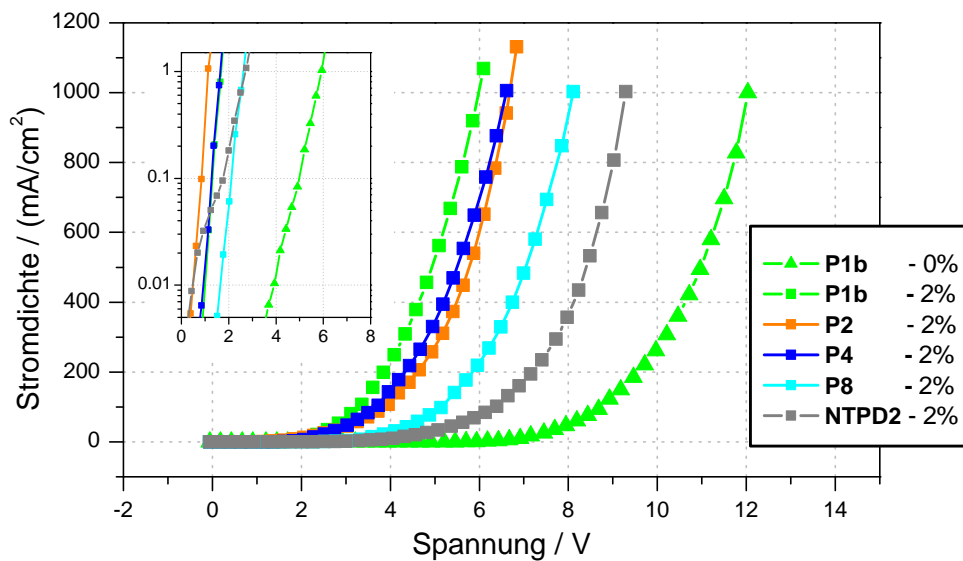
Polymer	$E_{Ox}^1 / \text{V}$	$E_{HOMO} / \text{eV}$	$\chi_H / \text{eV}$	<i>onset</i> -Spannungen / V		
				0 % $\mathbf{I}^\oplus$	1 % $\mathbf{I}^\oplus$	2 % $\mathbf{I}^\oplus$
<b>P8</b>	0.52	-5.32	0.52	4.73	2.96	2.10
<b>P1b</b>	0.43	-5.23	0.43	5.00	1.88	1.31
<b>P4</b>	0.32	-5.12	0.32	4.16	1.47	1.25
<b>P2</b>	0.18	-4.98	0.18	3.39	1.23	0.85

## Photovernetzte Lochtransportpolymere

Eine enorme Steigerung der Lochtransportfähigkeit der untersuchten Polymere ließ sich durch die Vernetzung mit zugemischtem Photoinitiator  $\mathbf{I}^\oplus$  erreichen. Die Abbildungen 7.3 und 7.4 zeigen die Strom-Spannungs-Kurven der untersuchten Lochtransportpolymere im vernetzten Film mit 1 % bzw. 2 % Initiator  $\mathbf{I}^\oplus$ . Die *onset*-Spannungen nahmen auf 1.88 und 1.31 V (**P1b**), 1.23 und 0.85 V (**P2**), 1.47 und 1.25 V (**P4**) und 2.96 und 2.10 V (**P8**) ab (siehe Tab. 7.1). Dies entspricht einer maximalen Verbesserung der *onset*-Spannung um bis zu 3.69 V im Fall von **P1b**. Das niedermolekulare Referenzmaterial **NTPD2** – mit 2 %  $\mathbf{I}^\oplus$  vernetzt – liegt mit einer *onset*-Spannung von 1.81 V im Bereich der ebenfalls mit 2 %  $\mathbf{I}^\oplus$  vernetzten Lochtransportpolymere. Im Hochstrombereich fällt das Material jedoch weit hinter die polymeren Materialien zurück und zeigt erneut die höhere morphologische Stabilität und die Homogenität der Polymerfilme im Gegensatz zu niedermolekularen OLED-Materialien.

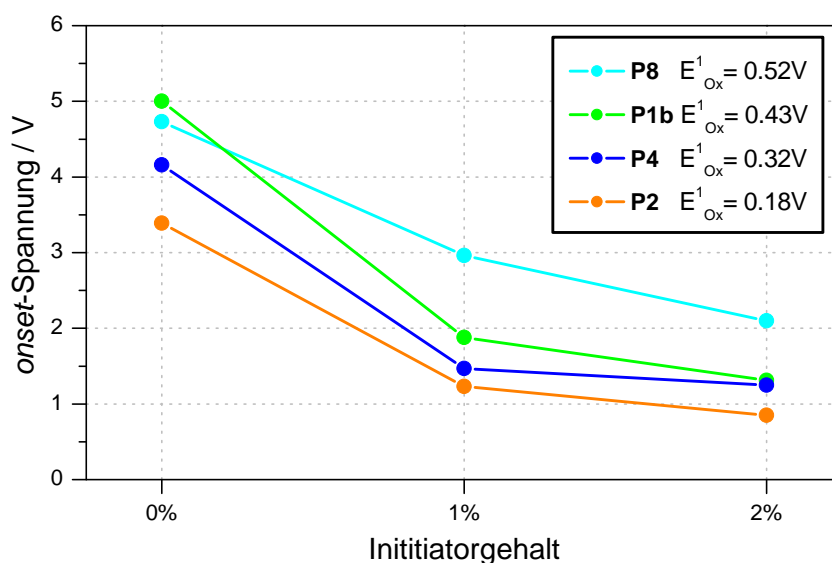


**Abbildung 7.3.:** Strom-Spannungs-Diagramm der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** (jeweils mit 1% Initiator  $I^{\oplus}$  vernetzt). Als Vergleich sind das niedermolekulare TPD-Derivat **NTPD2** – vernetzt mit 2% Photoinitiator  $I^{\oplus}$ – und das unvernetzte **P1b** aufgetragen. Der Ausschnitt zeigt die *onset*-Spannungen im Niedrigstrombereich in semilogarithmischer Skala.



**Abbildung 7.4.:** Strom-Spannungs-Diagramm der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** (jeweils mit 2% Initiator  $I^{\oplus}$  vernetzt). Als Vergleich sind das niedermolekulare TPD-Derivat **NTPD2** – vernetzt mit 2% Photoinitiator  $I^{\oplus}$ – und das unvernetzte **P1b** aufgetragen. Der Ausschnitt zeigt die *onset*-Spannungen im Niedrigstrombereich in semilogarithmischer Skala.

Der Grund für die enorme Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften lässt sich in der Dotierung der Polymere durch Radikalkationen im Vernetzungsschritt finden (vgl. Kap. 3.2.2). Die durch den Photoelektronentransfer (PET) während der sensibilisierten Initiierung gebildeten TPD-Radikalkationen reagieren nicht vollständig beim Vernetzungsstart ab und führen so zu einer *p*-Dotierung des Materials. Diese *p*-Dotierung führt beim Anlegen einer Spannung zu einer erhöhten Leitfähigkeit im Polymer und zu einem quasi-ohmschen Kontakt mit verringerter Injektionsbarriere am ITO (Übergang vom Halbleiter zum Schottky-Kontakt).<sup>[11, 160]</sup> Eine Auftragung der Ergebnisse der *hole-only* Experimente aus Tabelle 7.1 in grafischer Form verdeutlicht dabei die Abhängigkeit der *onset*-Spannungen vom Initiatorgehalt und dem Oxidationspotential der Polymere (siehe Abb. 7.5).



**Abbildung 7.5.:** Auftragung des Verlaufs der *onset*-Spannungen gegen den Initiatorgehalt ( $I^\oplus$ ) der Filme für die Polymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** (Initiatorkonzentration angegeben in Mol-% bezogen auf den Oxetangehalt der Polymere).

Aus dieser Auftragung lassen sich zwei Aspekte der Dotierung im Zusammenhang mit Lochinjektion und Lochleitung ablesen:

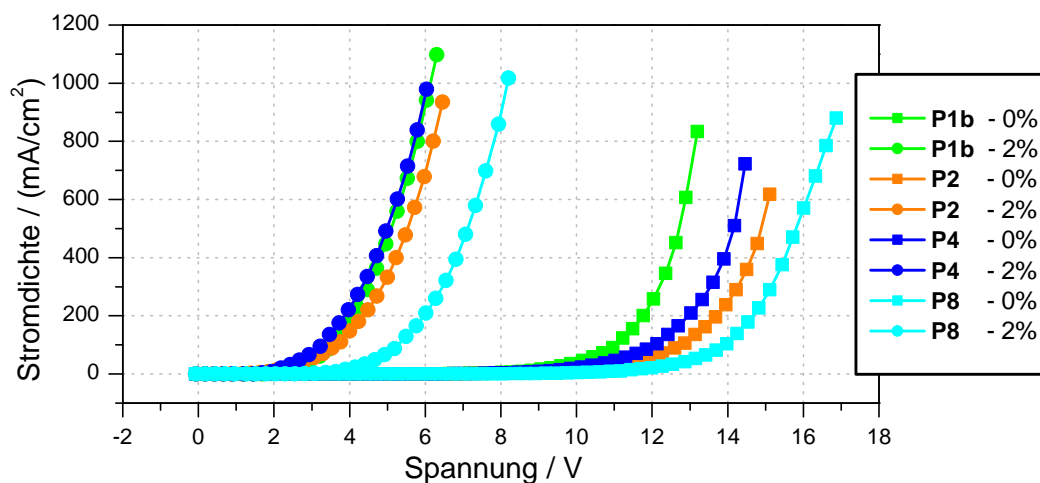
1. Das Ausmaß der Dotierung mit Radikalkationen ist abhängig von der Menge des zugesetzten Initiators, d.h. 2%  $I^\oplus$  führen zu einer höheren Dotierung und stärkeren Verringerung der *onset*-Spannung als 1%  $I^\oplus$ . Durch Zusatz von 3%  $I^\oplus$  konnte beim Polymer **P1b** eine weitere Abnahme der *onset*-Spannung auf 1.02V erreicht werden. Der Effekt verläuft demnach nicht linear und kann nicht beliebig fortgesetzt werden. Bei einer hohen Dotierung in OLEDs ist außerdem zu beachten, dass Radikalkationen als Lumineszenz-*quencher* fungieren.



- Das Oxidationspotential bestimmt nach dem Wegfall der Injektionsbarrieren maßgeblich den Grad der Dotierung. Ein tiefes Oxidationspotential (z.B. 0.18 V – **P2**) führt zu einer leichten Oxidation und damit zu einer leichten und zahlreichen Bildung von Radikalkationen. Nach der Bildung der Radikalkationen durch den PET werden diese durch die Reaktionen zum Start der Vernetzung teilweise wieder abgebaut. Substanzen mit hohem Oxidationspotential (z.B. 0.52 V – **P8**) weisen dabei eine um ein Vielfaches höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf.<sup>[161]</sup> Beide Phänomene laufen in die gleiche Richtung und führen nach der Vernetzung zu einer höheren Zahl von Radikalkationen in Polymerschichten mit tiefem Oxidationspotential.

## Ersatz der Lochinjektionsschicht

Die Lochinjektionsschicht aus **PEDOT:PSS** wird aufgrund ihres sauren Charakters oft als eine Ursache für geringe Langzeitstabilitäten von OLEDs vermutet. Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Messreihe versucht, die Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** direkt als Lochinjektions- und Lochtransportschicht auf der ITO-Kathode einzusetzen. Es wurden dabei – analog zu den vorhergehenden Experimenten mit **PEDOT:PSS** – Lochtransportschichten mit 100 nm Dicke verwendet, da so die elektrischen Feldstärken in den Bauteilen vergleichbar sind. Die Strom-Spannungskennlinien dieser Messungen sind in Abbildung 7.6 dargestellt; in Tabelle 7.2 sind die *onset*-Spannungen aufgeführt.



**Abbildung 7.6.:** Strom-Spannungs-Diagramm der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** ohne **PEDOT:PSS**-Lochinjektionsschicht. Die Filme wurden jeweils im unvernnetzten Zustand und nach Vernetzung mit 2%  $I^{\oplus}$  vermessen.

**Tabelle 7.2.:** Ersatz der **PEDOT:PSS**-Lochinjektionsschicht durch die Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**. *Onset*-Spannungen (@ 0.1 mA·cm<sup>-2</sup>) in Volt im unvernetzten Film und bei Vernetzung mit 2% **I**<sup>⊕</sup>. Sortierung der Liste nach sinkendem Oxidationspotential.

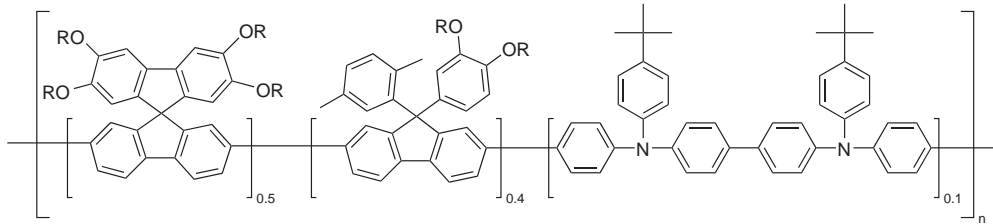
Polymer	E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> / V	<i>onset</i> -Spannungen / V	
		0% <b>I</b> <sup>⊕</sup>	2% <b>I</b> <sup>⊕</sup>
<b>P8</b>	0.52	6.64	2.32
<b>P1b</b>	0.43	5.67	1.49
<b>P4</b>	0.32	5.12	1.16
<b>P2</b>	0.18	5.93	0.94

Im unvernetzten Zustand zeigte sich deutlich die fehlende Lochinjektionsschicht. Die Injektionsbarrieren am ITO-Kontakt waren gegenüber Dioden mit **PEDOT:PSS**-Schicht erhöht und führten so zu höheren *onset*-Spannungen und einem insgesamt zu höheren Spannungen verschobenen Lochtransport. Es zeigte sich ebenfalls eine Abhängigkeit der *onset*-Spannungen vom Oxidationspotential, außer im Falle von **P2**. Bei der Vernetzung mit 2% **I**<sup>⊕</sup> verbesserten sich die Werte der *onset*-Spannung stark und lagen in einem Bereich ähnlich der *devices* mit Lochinjektionsschicht. Die Lochinjektion ist an den quasi-ohmschen Kontakten nicht mehr der limitierende Faktor und der Lochtransport wird durch den Grad der *p*-Dotierung durch Radikalkationen bestimmt. Dieser folgt der gleichen Abhängigkeit vom Oxidationspotential die oben beschrieben wurde. Dem Ersatz der **PEDOT:PSS**-Lochinjektionsschicht durch vernetzte Lochtransportpolymere steht demnach aus elektronischer Sicht nichts im Wege. Probleme traten allerdings während der Präparation und der Vermessung der *hole-only devices* auf. Zum einen war die Bildung homogener Filme direkt auf der ITO-Anode sehr viel schwieriger, zum anderen ließen sich die fertigen Bauteile nur sehr schwer vermessen. Mehr als die Hälfte aller Test-Dioden ergab durch Kurzschlüsse oder Totströme keine sinnvollen Kennlinien. Neben der verbesserten Lochinjektion darf demnach die Glättung und Homogenisierung der ITO-Oberfläche durch die **PEDOT:PSS**-Schicht nicht unterschätzt werden.

## 7.2. Einsatz in OLEDs

Aufgrund der positiven Ergebnisse der *hole-only* Experimente wurden die Polymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** auf ihre Eignung als Lochtransportschicht in organischen Multischicht-Leuchtdioden untersucht. Entsprechend dem Stand der Technik besteht die größte Herausforderung momentan bei blauen OLEDs, weswegen als Emitterschicht

ein *state-of-the-art*-Copolymer auf Spirobifluorenbasis mit effizienter blauer Elektrolumineszenz verwendet wurde<sup>[73, 75]</sup> (siehe Abb. 7.7; Quelle: Covion Semiconductors AG). Das Material enthält bereits 10 Mol-% eines TPD-Derivats, sodass die Lochinjektion erleichtert ist, und ist speziell auf einen Aufbau ITO–PEDOT:PSS–EL optimiert. In vorangegangenen Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass die Effizienz durch eine zusätzliche Schicht aus vernetzten niedermolekularen Lochtransportmaterialien noch verbessert wird.<sup>[19]</sup>



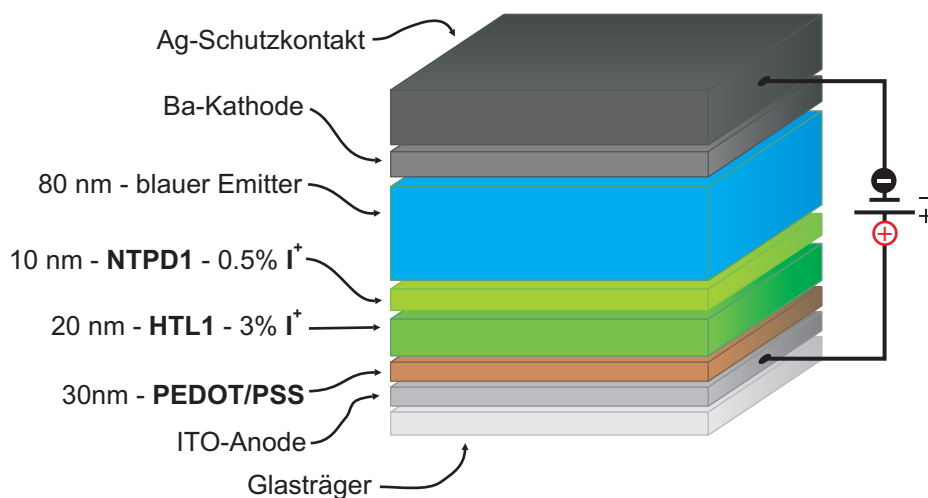
**Abbildung 7.7.:** Struktur des blauen Emitterpolymers auf Spirobifluorenbasis der Firma Covion Semiconductors AG. In das Material sind bereits 10 Mol-% eines TPD-Derivats zur Verbesserung der Lochinjektion einpolymerisiert.

Es ist bekannt, dass die an sich positive *p*-Dotierung der Lochleitschichten durch Radikalkationen beim Einsatz in OLEDs Nachteile mit sich bringt. An der Grenzfläche HTL–EL können Radikalkationen in die Emitterschicht eindiffundieren und dort dann die Elektrolumineszenz *quenchen*. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem zwischen Lochtransport- und Emitterschicht eine weitere, sehr dünne, undotierte Blockschicht eingefügt wird. Zu diesem Zweck wurde der niedermolekulare Lochleiter **NTPD1** verwendet ( $E_{\text{Ox}}^1 = 0.48 \text{ V}$ ; vgl. Abb. 3.11). Barium als Kathode stellt als unedles Metall eine effektive Elektroneninjektion sicher, muss allerdings aufgrund der hohen Reaktivität mit einer Schutz- und Kontaktschicht aus Silber überzogen werden. Der komplette Aufbau der Multischicht-OLEDs war wie folgt (siehe Abb. 7.8):

ITO / PEDOT:PSS / **HTL1** 20 nm - 3 %  $\text{I}^\oplus$  / **NTPD1** 10 nm - 0.5 %  $\text{I}^\oplus$  / **EL** 80 nm / Ba 5 nm / Ag 150 nm

3 % zugesetzter Photoinitiator  $\text{I}^\oplus$  reichen bei den eingesetzten Polytriarylaminen problemlos aus, die Schichten vollständig unlöslich zu machen und führen gleichzeitig zu einer hohen Dotierung der unteren Lochtransportschicht. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass im Fall von **NTPD1** bereits 0.5 %  $\text{I}^\oplus$  zu 100 % Lösemittelresistenz führen.<sup>[19]</sup>

Die Ergebnisse der OLED-Messungen sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Als relevante Bewertungskriterien wurden die Strom-Spannungs-Kurven  $J-U$  (siehe Abb.



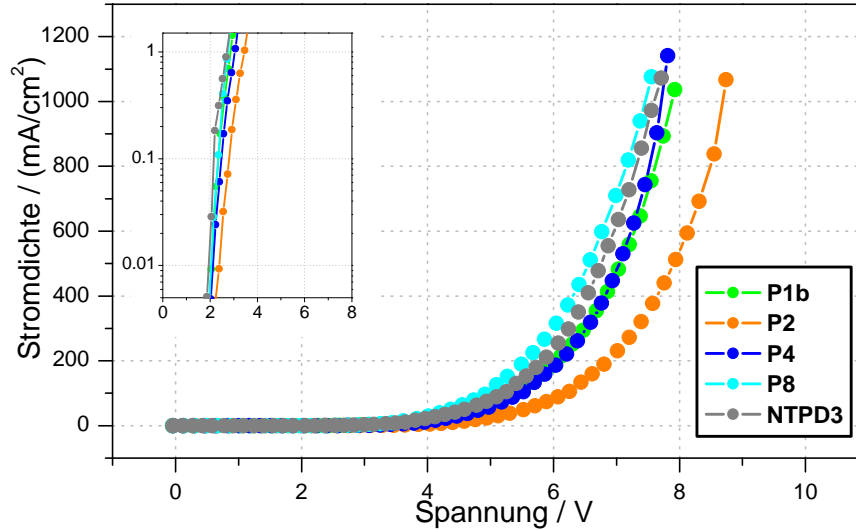
**Abbildung 7.8.:** Schematischer Aufbau einer Multischicht-OLED mit dotierter Lochtransportschicht (**HTL1**) und undotierter Blockschicht (**NTPD1**). Als Emitter (**EL**) wird ein unvernetzbares Spirobifluorenderivat der Firma Covion Semiconductors AG mit blauer Elektrolumineszenz eingesetzt.

7.9), die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien  $L-U$  (siehe Abb. 7.11) und die Effizienz der Dioden in Abhängigkeit von der Spannung (Verhältnis Leuchtdichte zu Stromdichte; siehe Abb. 7.12) ausgewertet. Als Vergleichsmaterial wurde eine Diode mit dem niedermolekularen **NTPD3** ( $E_{\text{Ox}}^1 = 0.29 \text{ V}$ ; vgl. Abb. 3.11) als **HTL1** mit vermessen. Zur Vergleichbarkeit wurden die gemessenen Werte auf eine Dicke der organischen Schichten von  $100 \text{ nm} + 30 \text{ nm}$  PEDOT:PSS normiert.

**Tabelle 7.3.:** Wichtige Kenndaten der untersuchten Test-OLEDs mit den Lochtransportpolymeren **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**. Als Vergleichsmaterial wurde das niedermolekulare **NTPD3** vermessen. Sortierung der Liste nach sinkendem Oxidationspotential. Eine grafische Darstellung dieser Daten zeigen die Abbildungen 7.9 bis 7.13.

Polymer	$E_{\text{Ox}}^1$ /V	$U_{\text{onset}}$ /V	$L_{\text{onset}}$ /V	$U @ 1000 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ /V	$L_{\text{max}}$ / $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$\eta_{\text{max}}$ / $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$
<b>P8</b>	0.52	2.34	2.49	4.05	13 900 @7.56 V	3.14 @3.61 V
<b>P1b</b>	0.43	2.34	2.53	4.52	10 400 @7.92 V	2.94 @3.29 V
<b>P4</b>	0.32	2.49	2.86	4.95	9 400 @7.82 V	1.77 @4.80 V
<b>NTPD3</b>	0.29	2.16	2.44	4.26	10 900 @7.71 V	3.10 @3.50 V
<b>P2</b>	0.18	2.88	3.50	6.54	4 400 @8.74 V	0.77 @4.94 V

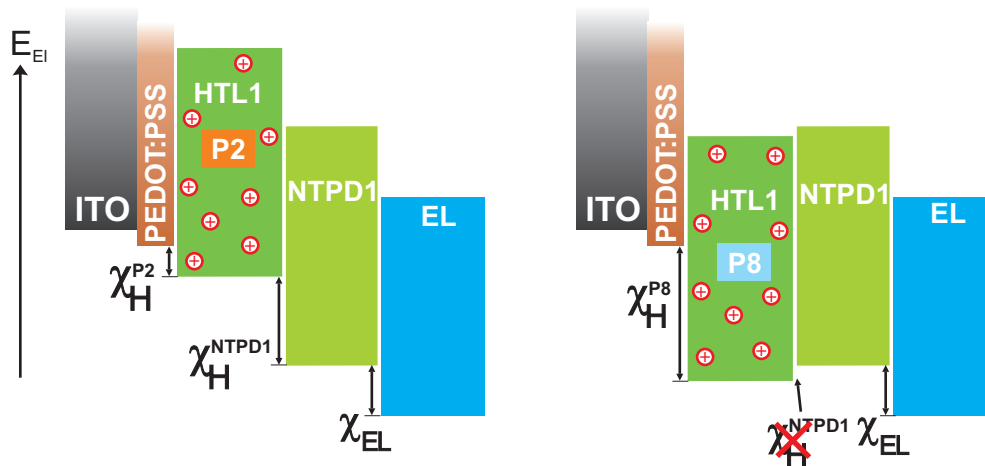
Im Strom-Spannungs-Verlauf zeigten die Dioden *onset*-Spannungen zwischen 2.34 V (**P8**) und 2.88 V (**P2**). Der Verlauf der Werte ist dabei allerdings genau umgekehrt als bei den mit 2%  $\text{I}^\oplus$  vernetzten *hole-only devices*. Trotz hoher Dotierung nach der Vernetzung mit 3%  $\text{I}^\oplus$  lagen die *onset*-Spannungen außerdem um bis zu 2 V höher (vgl. Tab. 7.1).



**Abbildung 7.9.:** Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Test-OLEDs. Der Ausschnitt zeigt die *onset*-Spannungen im Niedrigstrombereich in semilogarithmischer Skala.

Ein Blick auf die energetischen Verhältnisse in den Multischicht-OLEDs mit den Lochtransportern **P2** und **P8** hilft, dieses Verhalten zu erklären (siehe Abb. 7.10). Im Gegensatz zu den *hole-only* Bauteilen weisen die OLEDs mehr als nur eine Energiebarriere auf. Neben der Lochinjektionsbarriere  $\chi_{\text{H}}^{\text{HTL1}}$  an der **PEDOT:PSS**-Schicht sind an den Grenzflächen **HTL1**—**NTPD1** und **NTPD1**—**EL** zwei weitere Barrieren  $\chi_{\text{H}}^{\text{NTPD1}}$  und  $\chi_{\text{EL}}$  zu überwinden. Während  $\chi_{\text{EL}}$  immer gleich bleibt, ändern sich die Barrieren von Lochinjektion und Lochtransport zusammenhängend. Wird  $\chi_{\text{H}}^{\text{HTL1}}$  aufgrund des sinkenden Oxidationspotentials des Lochtransporters kleiner, steigt dementsprechend  $\chi_{\text{H}}^{\text{NTPD1}}$  an. Da die erste Lochleitschicht **HTL1** mit hohem Initiatorgehalt vernetzt wurde, kann von einer relativ starken Dotierung ausgegangen werden, wodurch die Barriere der Lochinjektion vernachlässigt werden kann. Das führt dazu, dass die Eigenschaften der OLEDs in diesem Fall stark von der Barriere zwischen **HTL1** und **NTPD1** abhängen. Diese Barriere ist im vorliegenden Fall bei der Diode mit **P2** relativ groß, bei **P8** dagegen durch die Überschneidung der Potentiale überhaupt nicht mehr vorhanden, und erklärt somit deren bessere elektrische Eigenschaften. Für die Verschiebung zu höheren *onset*-Spannungen sind bei den Zweischicht-Leuchtdioden die zusätzlichen Energiebarrieren und die schlechtere Lochleitfähigkeit des Emittiermate-

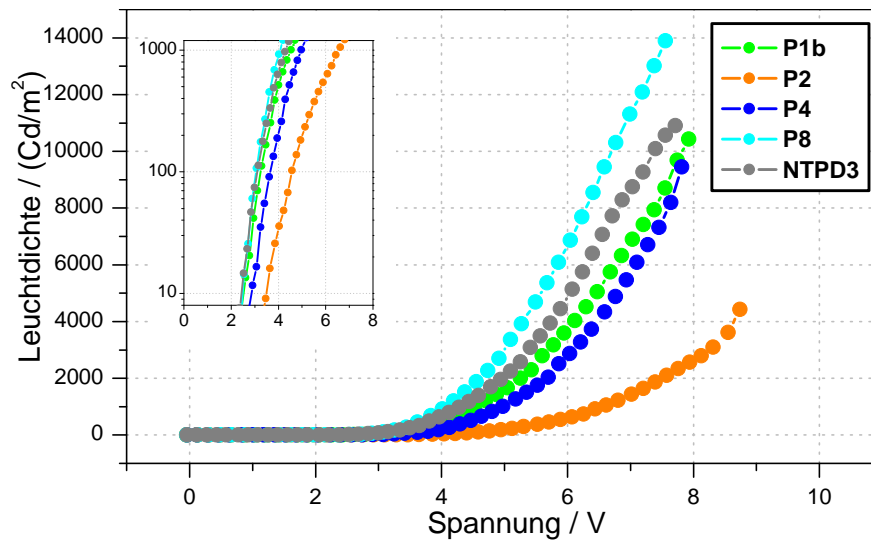
rials verantwortlich. Im Gegensatz zu den *hole-only devices* sind in den OLEDs nur 30 nm der organischen Schicht spezialisierte Lochleiter. Durch die Barium-Kathode besteht für den Stromfluss in OLEDs zusätzlich eine Abhängigkeit von Elektroneninjektion und -transport. Die Werte der **NTPD3**-Vergleichsdiode lassen sich auf diese Weise jedoch nicht erklären. **NTPD3** liegt vom Oxidationspotential zwischen **P2** und **P4** – liefert in der OLED allerdings eine bessere Charakteristik als die beiden Polymere. Eine Erklärung für diesen Effekt kann nicht gegeben werden.



**Abbildung 7.10.:** Energieschemata der zwei Multischicht-OLED mit **P2** bzw. **P8** als erster Lochtransportschicht (**HTL1**), einer Blockschicht aus dem niedermolekularen Lochtransporter **NTPD1** und einer Emitterschicht (**EL**). *links:* das Lochtransportmaterial **P2** mit niedrigem Oxidationspotential, *rechts:* das Lochtransportmaterial **P8** mit hohem Oxidationspotential. Die Schicht **HTL1** ist durch den hohen Initiatorgehalt mit Radikalkationen dotiert.

Die subjektive Helligkeit der Leuchtdioden wird als Lichtstärke in der Einheit *Candela* (Cd) gemessen; davon abgeleitet ist die *Leuchtdichte*  $L$  in  $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ . Es handelt sich dabei um photometrische Größen, die die Empfindlichkeit des menschlichen Auges über den Spektralbereich des sichtbaren Lichts speziell berücksichtigen.

Die Spannungen  $L_{\text{onset}}$ , bei denen eine erste Emission registriert wurde (hier definiert bei  $10 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ) nehmen bei den untersuchten Polymeren einen analogen Verlauf zur *onset*-Spannung und sind geringfügig zu höheren Spannungen verschoben. Der Grund dafür ist ebenfalls in den Oxidationspotentialen zu suchen, da die Excitonbildung von der Zahl der injizierten Ladungsträger abhängig ist. Da die Löcher die Majoritätsladungsträger in der OLED sind, kann die erste Elektrolumineszenz immer erst bei Spannungen nach dem Einsetzen eines merklichen Stromflusses stattfinden. Erst wenn auch genügend Elektronen in das Emittiermaterial injiziert wurden, bilden sich Exci-



**Abbildung 7.11.:** Leuchtdichte der Test-OLEDs in Abhängigkeit von der Spannung. Der Ausschnitt zeigt den Verlauf bei niedrigen Spannungen in semilogarithmischer Skala.

tonen. Schon im Niedrigspannungsbereich, und stärker ausgeprägt im Bereich höherer Spannungen, lag in diesen Messungen die Leuchtstärke der Diode mit **P2** deutlich unter der der anderen OLEDs. Eventuell erreichen hier durch die hohe Barriere zu **NTPD1** zu wenig Löcher die Emitterschicht. Die maximal erreichte Elektrolumineszenz der Test-OLEDs lag zwischen  $13\,900\text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  bei  $7.56\text{ V}$  (**P8**) und  $4\,400\text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  bei  $8.74\text{ V}$  (**P2**).

Die wichtigste Kenngröße zur Beurteilung von Leuchtdioden für den kommerziellen Einsatz ist die Stromeffizienz  $\eta_{max}$  in  $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , die den Zusammenhang zwischen der Stromdichte in der OLED und der Lichtstärke wiedergibt. Die untersuchten Dioden erreichten dabei Werte zwischen sehr guten  $3.14\text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  für **P8**, über  $2.94\text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  für **P1b** zu  $1.77\text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  und  $0.77\text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  bei **P4** und **P2**. Sowohl die höheren Betriebsspannungen als auch die geringeren Leuchtstärken bei einer bestimmten Spannung sind bei **P4** und **P2** für die geringen Effizienzen verantwortlich. Da bei hohen Spannungen zwar viele Löcher in die Diode injiziert werden, dann jedoch nur verhältnismäßig wenige auch zur Excitonbildung führen, haben alle Effizienzkurven ihr Maximum bei relativ niedrigen Stromdichten (Spannungen zwischen  $3$  und  $5\text{ V}$ ). Der Verlauf der Kurven zeigt auch hier die oben beschriebene Abhängigkeit von den Oxidationspotentialen der Lochleiter. Bei dem vorliegenden Schichtaufbau liegen die energetischen Verhältnisse in der OLED mit den Lochtransportpolymeren **P8** und **NTPD1** am günstigsten und führen dementsprechend zur höchsten Effizienz, während mit sinkendem Oxidationspotential die Leistung der Dioden abnimmt. In Abbildung 7.13 ist die

Der Zusammenhang zwischen maximaler Effizienz  $\eta_{max}$  und dem Oxidationspotential für die untersuchten Lochtransportpolymere anschaulich dargestellt. Ergänzend sind die für eine Leuchtdichte von 100 bzw. 1000  $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  benötigten Betriebsspannungen aufgetragen.

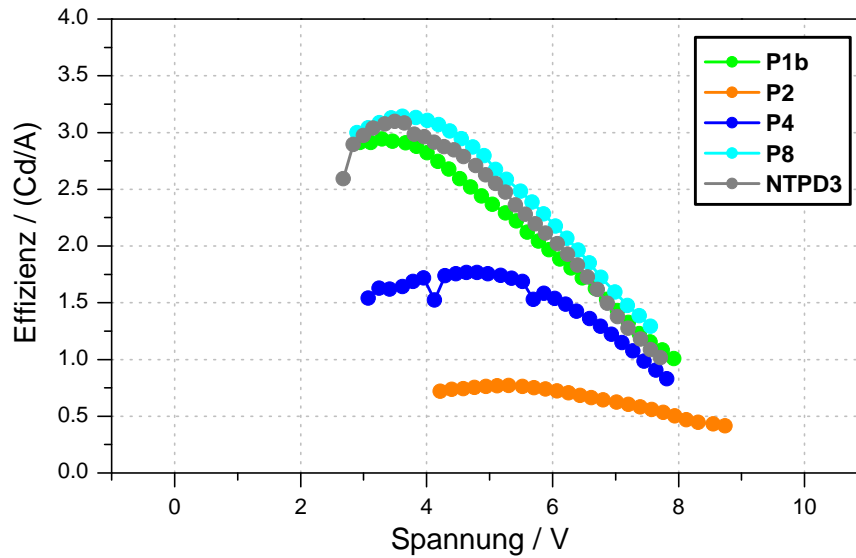


Abbildung 7.12.: Auftragung der Stromeffizienzen  $\eta$  der Test-OLEDs in Abhängigkeit von der Spannung.

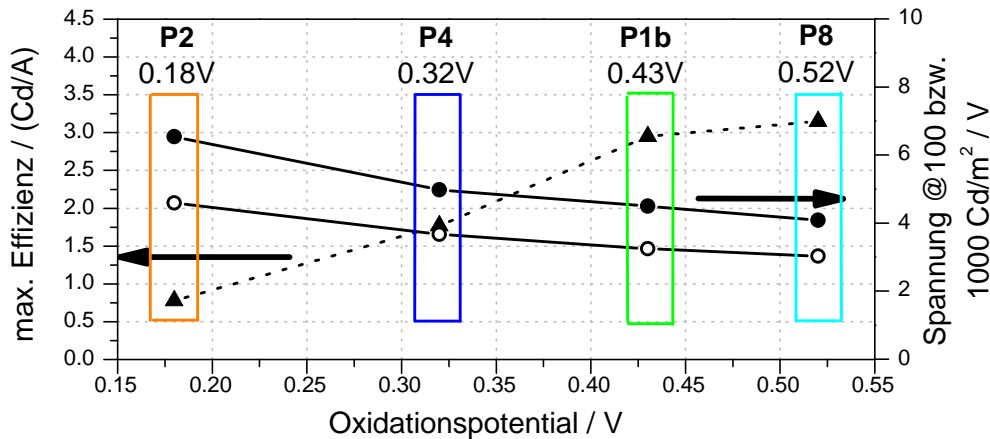
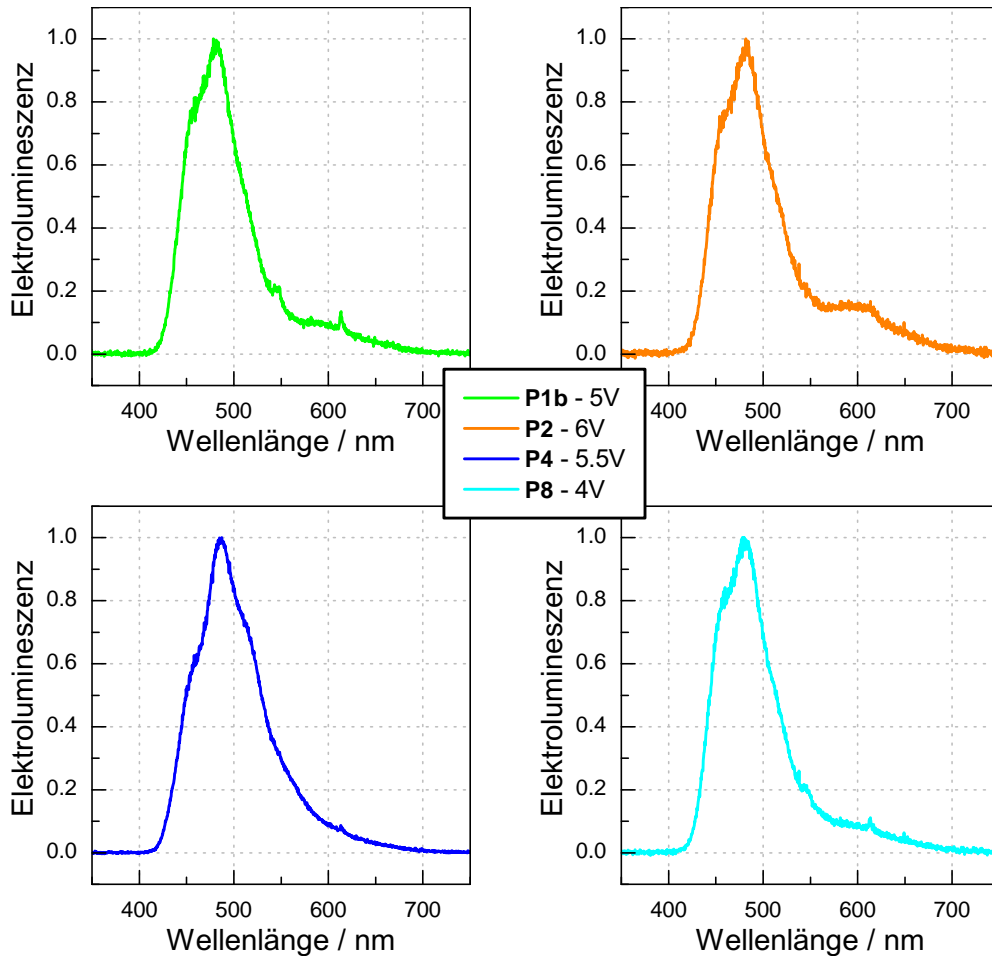


Abbildung 7.13.: Auftragung der maximalen Effizienzen  $\eta_{max}$  ( $\blacktriangle$ ) und der für eine Leuchtdichte von 100 ( $\circ$ ) bzw. 1000  $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  ( $\bullet$ ) benötigten Betriebsspannungen gegen das Oxidationspotential. Die besten Werte werden für die Diode mit **P8** als **HTL1** erreicht. Diese zeigt das optimale energetische Verhältnis aus  $\chi_{\text{H}}^{\text{HTL1}}$  und  $\chi_{\text{H}}^{\text{NTPD1}}$ .



Obwohl der verwendete *state-of-the-art* Emmitter bereits eine hochoptimierte Verbindung ist, war durch das System aus den zusätzlichen Lochtransportsschichten **P8** und **NTPD1** eine Verbesserung der Effizienz um  $0.14 \text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$  im Vergleich zum Literaturwert zu erzielen (OLED aus PEDOT:PSS—EL:  $\eta_{max} = 3.0 \text{ Cd}\cdot\text{A}^{-1}$ ).<sup>[75]</sup> Die für eine Leuchtdichte von  $100 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  nötige Betriebsspannung lag mit  $3.03 \text{ V}$  sogar deutlich unter dem Vergleichswert von  $4.6 \text{ V}$ . Durch eine weitere Optimierung der Oxidationspotentiale lassen sich diese Werte sicher noch verbessern.



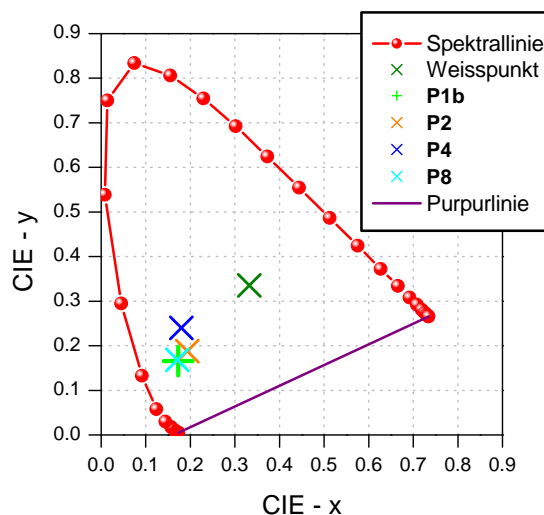
**Abbildung 7.14.:** Elektrolumineszenzspektren der Multischicht-OLEDs mit den Lochtransportpolymeren **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**. Die Intensitäten der Elektrolumineszenz sind auf das Polymer **P1b** normiert.

Abbildung 7.14 zeigt die Elektrolumineszenzspektren der vier Test-OLEDs. Alle Dioden emittieren erwartungsgemäß blaues Licht. **P2** zeigt dabei eine Nebenemission im Bereich von  $600 \text{ nm}$ , **P4** ist leicht in Richtung höherer Wellenlängen verschoben. In Tabelle 7.4 sind die optischen Eigenschaften und die x- und y-Werte nach dem

CIE-System dargestellt. Die Verschiebung in Richtung des grünen Bereichs ist ein bekanntes Problem bei Emittlern auf Polyfluorenbasis und könnte eventuell auch eine Erklärung für das Phänomen bei **P4** sein.<sup>[162]</sup> Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre eine Eigenemission von **P4** durch Elektrolumineszenz oder Fluoreszenz. In einer OLED mit **P4** als Emitterschicht konnte jedoch keine Emission festgestellt werden. Die Zahl der Oxetangruppen hat keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Leuchtdioden, wie die nahezu identischen optischen Eigenschaften von **P1b** und **P8** zeigen.

**Tabelle 7.4.:** Optische Eigenschaften der Test-OLEDs.

	<b>P1b</b>	<b>P2</b>	<b>P4</b>	<b>P8</b>
$\lambda_{max}$ / nm	478	481	487	478
CIE x	0.173	0.193	0.180	0.171
CIE y	0.166	0.188	0.240	0.168



**Abbildung 7.15.:** CIE-Werte der Lochtransportpolymere in der Normfarbtafel.

Insgesamt konnten vier der synthetisierten Lochtransportpolymere in Test-Bauteilen untersucht werden. Die Polymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8** sind sehr gute Lochtransportpolymere und weisen eine hohe morphologische und elektronische Stabilität auf. Bis zum „Durchbrennen“ der Dioden werden sehr hohe Stromdichten erreicht. Es war möglich, mit sämtlichen Polymeren blau emittierende Multischicht-Leuchtdioden aufzubauen, die teilweise sehr gute Charakteristiken zeigten.

## 8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue vernetzbare Lochtransportpolymere auf der Basis von Triarylaminen für den Einsatz in organischen Multischicht-Leuchtdioden zu entwickeln. Da die Materialien neben den effizienten niedermolekularen Verbindungen bestehen sollten, war der Aufbau der Multischicht-OLEDs mittels eines im Vergleich zum Vakuumsublimationsprozess kostengünstigeren lösungsbasierten Verfahrens (z.B. *spincoating*) geplant. Eine An- bzw. Auflösung des vorher aufgetragenen Films durch die nächste Schicht wird durch einen Photovernetzungsprozess über die seitlich an das Lochtransportpolymere angehängten Oxetangruppen verhindert. Im ersten Teil der Arbeit wurden unterschiedliche Lochtransportpolymere synthetisiert sowie charakterisiert und anschließend die Vernetzungsreaktion in Substanz detailliert untersucht. Im zweiten Teil wurde die Leistungsfähigkeit einiger dieser Materialien als Lochtransportpolymere in *hole-only devices* und Multischicht-OLEDs untersucht.

Zur Synthese der Polymere mit lochleitenden TPD-Funktionen im *backbone* wurde die Hartwig-Buchwald-Aminierung zwischen aromatischen Aminen und Bromaromaten als Polykondensationsreaktion eingesetzt. Die Synthesestrategie über AB-Bausteine (Polymer **P1a**) stellte sich aufgrund der komplizierten Synthese des AB-Monomers als nicht praktikabel heraus. In der Folge entstand mit der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Route ein „molekularer Baukasten“, der auf komplexen A<sub>2</sub>-Monomeren mit angehängten Oxetangruppen basiert. Die Zusammensetzung der Hauptkette der Polymere konnte auf diese Weise leicht über die Polykondensation mit verschiedenen B<sub>2</sub>-Monomeren variiert werden (Polymere **P1b** - **P4**). Einige B<sub>2</sub>-Monomere (insb. bromierte Thiophene) zeigten allerdings eine zu geringe Reaktivität und führten nicht zu Polymeren. Während die meisten Polymere mit einer Phenoletherverbindung zwischen TPD-Kern und Oxetansubstituent ausgestattet waren, wurde für die Synthese von Polymer **P5** ein A<sub>2</sub>-Monomer mit direkter CC-Verknüpfung eingesetzt. Für die Synthese der jeweiligen A<sub>2</sub>-Monomere wurde ebenfalls die Hartwig-Buchwald-Kupplung eingesetzt. Zur Optimierung wurden unterschiedliche Katalysatorsysteme getestet. Das inaktivere und dafür selektivere System Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / dppf wurde für die Monomersynthesen eingesetzt; bei den Polymersynthesen wurde die hohe Aktivität der Systeme Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> und Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> / „P-*i*Bu“ ausgenutzt.

Die modular aufgebaute Synthese erlaubte außerdem die Darstellung von Polymeren mit abgestuftem Oxetangehalt. Erste Versuche durch Cokondensation mit *N,N'*-Diphenylbenzidin zeigten jedoch, dass sich die Löslichkeit dieser Polymere (**P8**, **P9**) mit abnehmendem Oxetangehalt verschlechtert. Mit einem modifizierten oxetanfreien Monomer **A5** ließen sich sowohl ein oxetanfreies Homopolymer (**P7**), als auch Copolymere mit variablem Oxetangehalt zwischen 10 und 50 Mol-% darstellen. Aufgrund von löslichkeitsverbessernden Alkylsubstituenten an **A5** waren diese Copolymere unabhängig von der Zusammensetzung gut in organischen Lösemitteln (THF, Toluol, Dichlormethan, Chloroform) löslich.

Die mittels Gelpermeationschromatographie ermittelten molaren Massen der Polymere zeigten eine starke Abhängigkeit von der Symmetrie der Wiederholungseinheit, wobei für Polymere mit Biphenylverknüpfung in der Hauptkette die höchsten Polymerisationsgrade erreicht wurden. Das Einbauverhältnis der Monomere in die Cokondensate konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Polymere mit Alkylsubstituenten lagen im Bereich unterhalb der üblicherweise im Nachhärtungsschritt verwendeten Temperaturen von 100 bis 150 °C (Erweichung der Schicht, höhere Flexibilität). Optischen Untersuchungen mittels UV-VIS-Spektroskopie zeigten, dass beim Einsatz der Polymere als Lochtransportschicht in OLEDs keine Beeinträchtigung der Kenndaten der Leuchtdioden durch eine Eigenabsorption zu erwarten ist. Anhand von einfachen Fluoreszenzexperimenten konnte außerdem die Photosensibilisierung der Vernetzung nachgewiesen werden. Diese führt zu einer *p*-Dotierung der Triarylaminpolymere, die entscheidende Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Lochtransportschichten hatte.

Im Hinblick auf die Schichtpräparation mittels *spincoating* ist die Unlöslichkeit der vernetzten Lochtransportfilme ein wichtiges Kriterium. Zunächst wurde die Unlöslichkeit der Schichten bei unterschiedlichem Initiatorgehalt durch Waschttests und UV-VIS-Spektroskopie ermittelt. Dabei ließ sich bei allen Homopolymeren außer dem AB-Polymer **P1a** bereits bei sehr geringen Initiator Mengen (höchstens 1% **I**<sup>⊕</sup>) bei 100 °C eine vollständige Lösemittelresistenz erzielen. Bei den Untersuchungen der Copolymere mit geringerem Oxetangehalt stellte sich heraus, dass ab einer Untergrenze des Oxetangehalts der Polymere trotz Umsatzes dieser Oxetangruppen keine vollständig unlöslichen Schichten mehr zu erreichen waren. Mit Hilfe von Echtzeit-FT-IR-Experimenten gelang ein direkter Blick auf die Kinetik der Oxetanvernetzung, wobei sich eine starke Abhängigkeit des erzielbaren Oxetanumsatzes und der Vernetzungsgeschwindigkeit von Initiatormenge und Temperatur zeigte. Diese Befunde stehen konträr zum Bild der lebenden kationischen Oxetanpolymerisation ohne Abbrüche. Es hat den Anschein, als ob die Polymerisation, ausgehend von den initiierenden Startstellen, nur einen begrenzten Ausbreitungsbereich hat, bevor sie durch Verunreinigungen oder mangelnde Beweglichkeit der Ketten im vergelenden Film abbricht: Trifft ein aktives Kettenende innerhalb dieser Strecke nicht auf eine andere Oxetangruppe – ein Fall der bei gerin-

geren Oxetangehalten durchaus eintreten kann – dann kommt es zu keiner Vernetzung und die Schicht bleibt löslich. Aufgrund dieser geringe „Reichweite“ der Vernetzung wurde eine Strukturierung der Schicht über die Photovernetzung möglich. Orientierende Vorversuche dazu ergaben die Abbildung der Strukturen einer Schattenmaske im  $\mu\text{m}$ -Bereich.

Eine Auswahl der dargestellten Polytriarylamine (**P1b**, **P2**, **P4** und **P8**) wurden im AK MEERHOLZ, am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, auf ihre Tauglichkeit als Lochtransportmaterialien getestet. In *hole-only* Bauteilen ist lediglich die Lochtransportfähigkeit entscheidend für die elektrischen Eigenschaften. Dabei zeigte sich, dass die *onset*-Spannung durch die mit steigendem Initiatorzusatz zunehmende *p*-Dotierung drastisch zurückgeht. Die Stärke des Effekts nimmt mit sinkendem Oxidationspotential (gemessen mittels Cyclovoltammetrie) zu. Wegen der verbesserten elektrischen Eigenschaften sollten die Lochtransportpolymere in Multischicht-OLEDs als *p*-dotierte Schicht eingesetzt werden. Da die im Film verteilten Radikalkationen an der Grenzschicht zum Emittermaterial jedoch als *quenching-sites* fungieren und die Elektrolumineszenz löschen, ist darauf zu achten, dass durch eine undotierte Blockschicht (hier die niedermolekulare Verbindung **NTPD1**) die räumliche Trennung von Lochtransport-/Lochinjektionsschicht und Emitterschicht gegeben ist. Bei den entsprechenden Dreischicht-OLEDs mit einem blauen *state-of-the-art*-Emitter konnte im Bauteil mit der Lochtransportschicht **P8** sogar eine weitere Verbesserung der Effizienz erreicht werden.

Die dargestellten polymeren Triarylamine sind einfach und infolge des entwickelten „Baukasten-Prinzips“ auch sehr variabel zu synthetisieren. Sie zeigen gute Filmbildungseigenschaften sowie eine hohe morphologische Stabilität, und lassen sich durch die Funktionalisierung mit Oxetangruppen problemlos in das Konzept der Schichtbildung durch *spincoating* mit anschließender Photovernetzung einbinden. Sie sind außerdem, insbesondere in mit Radikalkationen dotierter Form, hervorragende Lochtransporter und eignen sich für den Einsatz in organischen Multischicht-Leuchtdioden. Da das Oxidationspotential über die Hauptkettenverknüpfung und die Anbindung des Spacers variiert werden kann, lassen sie sich sehr gut an die jeweiligen energetischen Verhältnisse in Mehrschicht-OLEDs anpassen.

# 9. Experimenteller Teil

## 9.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Reaktionen – insbesondere mit katalytisch aktiven Metallverbindungen (C-N-Kupplungsreaktionen) – wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nach Standard-Schlenk-Technik oder in einer Glove-Box unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Lösemittel wurden – sofern nötig – nach Standardmethoden absolutiert, entgast und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Ausgangsverbindungen von den Firmen Fluka, Lancaster, Sigma-Aldrich oder ABCR in unterschiedlichen Reinheitsgraden bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nach Synthese und Reinigung wurden die Polymere aus Benzol lyophilisiert. Die ITO-beschichteten Glaträger wurden von Merck bezogen (ITO-Schichtdicke 125 nm, Widerstand  $<20 \Omega \cdot \text{inch}^{-2}$ , 40 x 60 cm<sup>2</sup>).

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bei 27 °C in den angegebenen deuterierten Lösemitteln aufgenommen. Zur Kalibrierung wurde die chemische Verschiebung des Lösemittelsignals bezüglich Tetramethylsilan (TMS) verwendet. MALDI-TOF-Messungen wurden mit Lösungen der gereinigten Proben in Chloroform durchgeführt. Als Matrix diente 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol). Proben für GPC-Messungen wurden zur Entfernung von Feststoffen durch Teflonfilter (0,22 µm) filtriert. Die cyclovoltamographischen Untersuchungen wurden an vernetzten Polymerfilmen auf ITO mit 100 nm Dicke in Acetonitril durchgeführt. Die Filme wurden durch *spincoating* aus Toluol hergestellt und mit 3 % Photoinitiator **I**<sup>⊕</sup> vernetzt. Als Leitsalz wurde Tetra-butylammoniumhexafluorophosphat zugesetzt.

Die Mengenangaben des zugesetzten Photoinitiators **I**<sup>⊕</sup> (in THF gelöst) sind im Allgemeinen in Mol-% bezogen auf den Oxetangehalt des jeweiligen Polymers angegeben.

## Bemerkungen

Die Nummerierung der Atome zu den NMR-Daten im experimentellen Teil erfolgte rein willkürlich, die Zurordnung unter Zuhilfenahme der NMR-*shift-prediction*-Funktion des Programms ChemDraw Ultra der Firma Cambridge Soft Corporation, der ein Inkrementschema zugrunde liegt. Bei chemisch äquivalenten Systemen wurde nur ein System beziffert.

Die angegebenen m/z-Werte der MALDI-TOF-Spektren geben das Isotopenverteilungsmuster der jeweiligen Verbindung an. Es wurde zusätzlich die Summenformel der Verbindung angegeben, deren simuliertes Isotopenmuster mit dem erhaltenen Spektrum übereinstimmt.

In Klammern gesetzte Zahlen und Symbole (z.B. **(2)**, **(P1b)**) geben die im Text verwendete Nummerierung der Strukturen wieder.

## 9.2. Geräte und Hilfsmittel

Cyclovoltammetrie:	EGG Instruments Model 283 Potentiostat/Galvanostat
DC-Folien:	Polygram SIL G/UV <sub>254</sub> (SiO <sub>2</sub> )
Färbemittel:	1 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 5 mL HClO <sub>4</sub> 40 Gew.-%, 10 mL 1N HCl, mit H <sub>2</sub> O auf 100 mL verdünnt
DSC:	Mettler Toledo Calorimeter Model 821 <sup>e</sup> kalibriert auf den Schmelzpunkt von Indium
Elektrolumineszenz-Spektren:	Ocean Optics Mod. SD2000 Spektrometer
Elementaranalysen:	Mikroanalytisches Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität München
Flash-Säulenchromatographie:	Fluka Kieselgel 60 (0.040 – 0.063 mm)
Gaschromatographie:	Varian GC3800
Detektor:	3380 GC-FID
Säule:	CP-Sil 8 CB
GPC:	
Pumpe:	Waters Mod. 510
UV-Detektor:	Waters Mod. 486 (λ = 254 nm)
RI-Detektor:	Waters Mod. 410

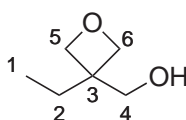
Säulen:	Shodex K-802.5, K-804, K-805
Eluent:	CHCl <sub>3</sub> mit 1 mL/min
Standard:	Polystyrol (Polymer Standard Service GmbH)
IR-Spektroskopie:	Bruker IFS 55 - MCT-Detektor
Software:	Opus NT 4.0
ATR-Aufsatz:	Harrik SplitPea - heizbarer Mikrosampller Harrick ATC001 Temperature-Controller
Leuchtdichtemessung:	Silicon Photodiode, kalibriert mit Minolta Chromameter CS-100
Massenspektrometrie:	
MALDI TOF:	Bruker Biflex III
NMR-Spektroskopie:	
<sup>1</sup> H-NMR:	Bruker ARX 300 (300 MHz)
<sup>13</sup> C-NMR:	Bruker ARX 300 (75 MHz)
Ozonisierungsapparatur:	Radium (Osram) Xeradex 20 - Xenon Excimer Strahler
Schichtdickenmessung:	Veeco Dektak <sup>3</sup> -Profilier
UV-Punktstrahler:	Fa. Dr. Hönle Bluepoint II
UV-VIS-Spektroskopie	Varian Cary 3

## 9.3. Synthese des AB-Polymers P1a

### 9.3.1. 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan (1) (Stufe AB.a)

134.18 g 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (1.00 mol) werden in 130.13 g Diethylcarbonat (1.10 mol) in der Wärme gelöst. Anschließend werden 0.17 g KOH (3.00 mmol), gelöst in 20 mL dest. Ethanol, zugegeben und der Reaktionsansatz 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Ersetzen des Rückflusskühlers durch eine Destillationsbrücke wird das bei der Reaktion entstandene Ethanol abdestilliert, die Temperatur langsam auf 120 °C erhöht und das Ende der CO<sub>2</sub>-Entwicklung abgewartet. Das Produkt wird im Anschluss daran unter vermindertem Druck destilliert (115 °C bei 2·10<sup>3</sup> Pa ≡ 20 mbar).





Summenformel:  $C_6H_{12}O_2$   
 Molmasse:  $116.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 72.6 g (0.63 mol), 63 % d. Th.  
 farblose Flüssigkeit

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K)

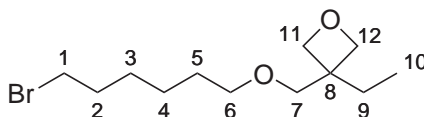
$\delta =$  4.75 (t, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.3 \text{ Hz}$ , -OH); 4.28; 4.17 (d, 2·2H,  $^2J_{H-H} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $H^{5/6}$ ); 3.48 (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 5.3 \text{ Hz}$ ,  $H^4$ ); 1.60 (q, 2H,  $^3J_{H-H} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $H^2$ ); 0.82 (t, 3H,  $^3J_{H-H} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $H^1$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K)

$\delta =$  72.44 ( $C^{5/6}$ ); 70.51 ( $C^4$ ); 39.46 ( $C^3$ ); 21.52 ( $C^2$ ); 4.46 ( $C^1$ )

### 9.3.2. 3-(6-Bromhexyloxymethyl)-3-ethyloxetan (2) (Stufe AB.b)

1.61 g Tetrabutylammoniumbromid (5.00 mmol) als Phasentransferkatalysator werden in einer Mischung aus 100 g 45%iger NaOH-Lösung und 400 mL Hexan vorgelegt. Nach Zugabe von 11.62 g **1** (0.10 mol, 1 eq) und 73.19 g 1,6-Dibromhexan (0.30 mol, 3 eq) wird bei  $65^\circ\text{C}$  für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 200 mL Wasser verdünnt, die wässrige Phase mit Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Destillation bei vermindertem Druck erhalten ( $95^\circ\text{C}$  bei  $3 \text{ Pa} \equiv 3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ ).



Summenformel:	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>2</sub>
Molmasse:	279.21 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute:	18.47 g (66.2 mmol), 66 % d. Th. farblose Flüssigkeit

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

δ = **4.42; 4.35** (d, 2·2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.7 Hz, H<sup>11/12</sup>); **3.50** (s, 2H, H<sup>7</sup>); **3.40** (m, 2·2H, H<sup>1/6</sup>); **1.85** (m, 2H, H<sup>2</sup>); **1.72** (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>9</sup>); **1.58** (m, 2H, H<sup>5</sup>); **1.39** (m, 2·2H, H<sup>3/4</sup>); **0.86** (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>10</sup>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

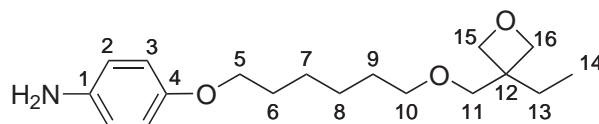
δ = **78.39** (C<sup>11/12</sup>); **73.31** (C<sup>7</sup>); **71.19** (C<sup>6</sup>); **43.28** (C<sup>8</sup>); **33.66** (C<sup>2</sup>); **32.59** (C<sup>1</sup>); **29.22; 27.81; 26.64** (C<sup>3/4/5</sup>); **25.23** (C<sup>9</sup>); **8.07** (C<sup>10</sup>)

Elementaranalyse

Theorie	C 51.62 %	H 8.30 %	Br 28.62 %
Gefunden	C 51.90 %	H 8.30 %	Br 27.16 %

### 9.3.3. 3-[6-(4-Aminophenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan (3) (Stufe AB.c)

1.09 g Aminophenol (10 mmol, 1 eq) und 2.76 g Kaliumcarbonat (20 mmol, 2 eq) werden unter Schutzgasbedingungen in 40 mL DMSO gelöst. Nach Zugabe von 2.51 g **2** (9 mmol, 0.9 eq) wird die Reaktionsmischung entgast und 24 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 50 mL Wasser verdünnt und das Produkt dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan / Ethylacetat 1 : 2 v/v).



Summenformel:  $C_{18}H_{29}NO_3$   
Molmasse:  $307.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Ausbeute: 0.42 g (1.37 mmol), 15 % d. Th.  
braunes Öl

Analytische Daten:

---

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

$\delta =$  **6.62** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $H^2$ ); **6.49** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $H^3$ );  
**4.55** (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ); **4.29**; **4.21** (d, 2·2H,  $^2J_{H-H} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $H^{15/16}$ ); **3.79** (t, 2H,  
 $^3J_{H-H} = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $H^5$ ); **3.47** (s, 2H,  $H^{11}$ ); **3.42** (t, 2H,  $^3J_{H-H} = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $H^{10}$ );  
**1.63** (m, 2·2H,  $H^{6/13}$ ); **1.53** (m, 2H,  $H^9$ ); **1.37** (m, 2·2H,  $H^{7/8}$ ); **0.83** (t, 3H,  
 $^3J_{H-H} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $H^{14}$ )

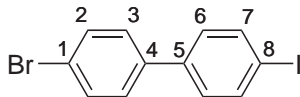
---

**MALDI-TOF**

$m/z =$  307.3; 308.3; 309.3 entspricht simuliert ( $C_{18}H_{29}NO_3$ )<sup>+</sup>

### 9.3.4. 4'-Brom-4-iodbiphenyl (4) (Stufe AB.d)

17.48 g 4-Brombiphenyl (75 mmol, 1 eq) und 11.42 g Iod (45 mmol, 0.6 eq) werden in 80 mL  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Zu der Lösung werden innerhalb von 30 min 10.7 g  $\text{HNO}_3$  53 Gew.-% (90 mmol, 1.2 eq) zugetropft, dann wird die Temperatur auf  $85^\circ\text{C}$  erhöht und für 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlung auf RT mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst zweimal mit konz.  $\text{HNO}_3$  und anschließend mit Natronlauge (10 Gew.-%) gewaschen, bis die violette Farbe in Gelb umschlägt. Anschließend wird die organische Phase ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Grobvakuum entfernt, wobei das Rohprodukt auskristallisiert. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Umkristallisation aus Methanol.



## Kapitel 9. Experimenteller Teil

---

Summenformel:  $C_{12}H_8BrI$   
Molmasse:  $359.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Ausbeute: 2.96 g (8.25 mmol), 11 % d. Th.  
farblose Kristalle

Analytische Daten:

---

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

---

$\delta =$  **7.55** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.2 \text{ Hz}$ ,  $H^7$ ); **7.35** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $H^2$ );  
**7.20** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $H^3$ ); **7.07** (d, 2H,  $^3J_{H-H} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $H^6$ )

---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

---

$\delta =$  **139.44** ( $C^4$ ); **138.92** ( $C^5$ ); **137.97** ( $C^7$ ); **131.99** ( $C^2$ ); **128.86** ( $C^1$ );  
**128.79** ( $C^8$ ); **128.70** ( $C^3$ ); **128.42** ( $C^6$ )

MS

---

$m/z =$  357.9; 358.9; 359.9; 360.9 entspricht simuliert ( $C_{12}H_8BrI$ )<sup>+</sup>

Elementaranalyse

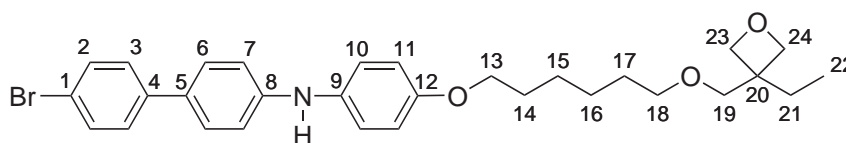
---

Theorie	C 40.15 %	H 2.25 %	Br 22.26 %	I 35.35 %
Gefunden	C 40.94 %	H 2.20 %	Br 22.73 %	I 34.15 %

---

### 9.3.5. (4'-Brombiphenyl-4-yl)-{4-[6-(3-ethyloxetan-3-ylmethoxy)hexyloxy]phenyl}-amin (A1) (Monomer AB)

9.16 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.01 mmol) und 16.6 mg dppf (0.03 mmol) werden in 2 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd; Pd:L 1:1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Lösung aus 0.307 g **3** (1.0 mmol), 0.395 g **4** (1.1 mmol, 1.1 eq) und 0.135 g Natrium-*tert*-butylat (1.4 mmol, 1.4 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und für 24 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 10 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Cyclohexan / Ethylacetat 3 : 1 v/v + 10 Vol.-% Triethylamin).



Summenformel:  $C_{30}H_{36}BrNO_3$   
 Molmasse:  $538.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 0.305 g (0.57 mmol), 57 % d. Th.  
 schwarzes Öl

Analytische Daten:

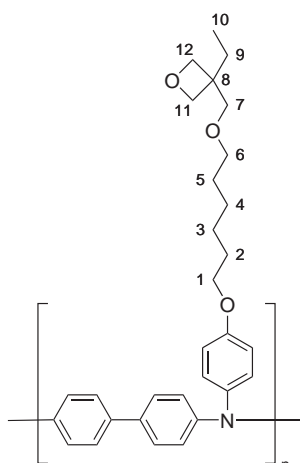
#### MALDI-TOF

$m/z = 537.3; 538.3; 539.3; 540.3; 541.3$  entspricht simuliert  $(C_{30}H_{36}BrNO_2)^+$

### 9.3.6. Poly-biphenyl-OxTPD(a) (P1a)

Die aktive Katalysatorspezies wird *in situ* aus 5.1 mg  $Pd_2dba_3$  (0.0056 mmol) und 2.3 mg  $P(tBu)_3$  (0.0112 mmol) (2 Mol-% Pd; Pd:L 1:1) in 2 mL Toluol durch Rühren bei RT für 10 min gebildet. Diese Katalysatormischung wird zu einer Lösung von 0.302 g **A1** (0.56 mmol, 1 eq) und 0.075 g Natrium-*tert*-butylat (0.78 mmol, 1.4 eq) in 10 mL Toluol gegeben und die Reaktionsmischung in einem Druckpolymerisationskolben 21 h bei  $95^\circ C$  gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird mit 5 mL Wasser verdünnt. Die Trennung der Phasen erfolgt durch Zentrifugation bei 9000 rpm. Das Rohpolymer wird anschließend aus den vereinigten organischen Phasen durch Eintropfen in 200 mL Methanol gefällt und abfiltriert. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in Chlorbenzol, Filtration der Lösung über Celite und erneute Fällung in Methanol. Das gereinigte Polymer wird aus Benzol gefriergetrocknet.

Summenformel:  $(C_{30}H_{36}NO_3)_n$   
 Masse der  
 Wiederholungseinheit:  $457.60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 0.17 g, 66 % d. Th.  
 brauner Feststoff



Analytische Daten:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

$\delta =$  7.42-6.81 (m,  $H^{ar}$ ); 4.36; 4.26 (d,  $H^{11/12}$ ); 3.91 (t,  $H^1$ ); 3.47 (s,  $H^7$ ); 3.43 (t,  $H^6$ ); 1.75-1.43 (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); 0.83 (t,  $H^{10}$ )

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3035, 2927, 2857, 1600, 1488, 1315, 1276, 1234, 1176, 1106, 1029, 980, 817, 725 cm<sup>-1</sup>

**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

$\bar{M}_n =$  7 500 g·mol<sup>-1</sup>       $\bar{M}_w =$  14 800 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 1.97

## 9.4. Synthesen der A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Monomere

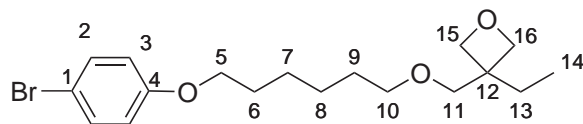
### *Oxetanhaltiges Monomer – OxTPD A2*

#### 9.4.1. 3-[6-(4-Bromphenoxy)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan (5) (Stufe OxTPD.a)

8.65 g 4-Bromphenol (50 mmol, 1 eq) werden zusammen mit 13.82 g Kaliumcarbonat (100 mmol, 2 eq) in 200 mL DMSO gelöst. Nach Zugabe von 12.56 g **2** (45 mmol, 0.9 eq)

## Kapitel 9. Experimenteller Teil

wird 4 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 200 mL H<sub>2</sub>O verdünnt und das Produkt dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan / Ethylacetat 4:1 v/v).



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>3</sub>  
Molmasse: 371.31 g·mol<sup>-1</sup>  
Ausbeute: 16.28 g (43.8 mmol), 97 % d. Th.  
gelbliches Öl

Analytische Daten:

---

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

δ = **7.33** (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, H<sup>2</sup>); **6.74** (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, H<sup>3</sup>); **4.43**; **4.35** (d, 2·2H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.7 Hz, H<sup>15/16</sup>); **3.89** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, H<sup>5</sup>); **3.50** (s, 2H, H<sup>11</sup>); **3.44** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, H<sup>10</sup>); **1.73** (m, 2·2H, H<sup>6/13</sup>); **1.59** (m, 2H, H<sup>9</sup>); **1.43** (m, 2·2H, H<sup>7/8</sup>); **0.86** (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>14</sup>)

---

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

δ = **158.14** (C<sup>4</sup>); **132.10** (C<sup>2</sup>); **116.21** (C<sup>3</sup>); **112.51** (C<sup>1</sup>); **78.51** (C<sup>15/16</sup>); **73.35** (C<sup>11</sup>); **71.37** (C<sup>10</sup>); **68.04** (C<sup>5</sup>); **43.35** (C<sup>12</sup>); **29.39**; **29.06**; **26.71**; **25.87** (C<sup>10/11/12/13/17</sup>); **25.77** (C<sup>13</sup>); **8.13** (C<sup>14</sup>)

### Elementaranalyse

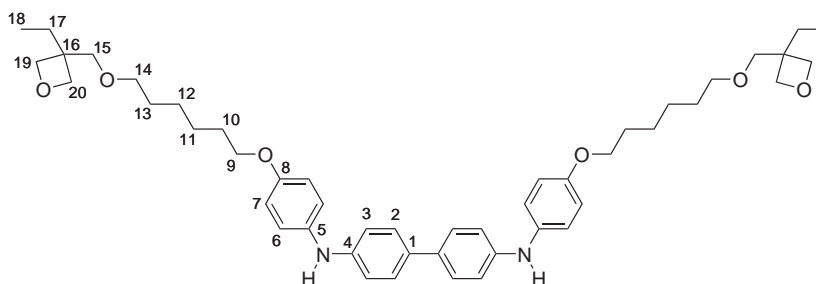
---

Theorie	C 58.22 %	H 7.33 %	Br 21.52 %
Gefunden	C 57.81 %	H 7.27 %	Br 20.02 %

---

### 9.4.2. *N,N'*-Di-{4-[6-(3-ethyloxetan-3-ylmethoxy)hexyloxy]-phenyl}benzidin (A2) (Monomer OxTPD)

0.275 g Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.3 mmol) und 0.499 g dppf (0.9 mmol) werden in 30 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd:L 1:1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Suspension von 2.76 g Benzidin (15.0 mmol, 1 eq), 11.14 g **5** (30.0 mmol, 2 eq) und 4.33 g Natrium-*tert*-butylat (45.0 mmol, 3 eq) in 120 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und für 4 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 100 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Das Produkt wird durch wiederholte Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan / Ethylacetat 1:1 v/v + 10 Vol.-% Triethylamin) und Umkristallisation aus Methanol gereinigt.



Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
 Molmasse: 765.03 g·mol<sup>-1</sup>  
 Ausbeute: 3.71 g (4.8 mmol), 32 % d. Th.  
 weißer Feststoff

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

δ = **7.42** (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, H<sup>2</sup>); **7.08** (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, H<sup>3</sup>);  
**6.96** (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, H<sup>7</sup>); **6.86** (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, H<sup>6</sup>);  
**5.66** (s, 2H, -NH); **4.40**; **4.33** (d, 2·4H, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.7 Hz, H<sup>19/20</sup>); **3.94** (t, 4H,  
<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, H<sup>9</sup>); **3.51** (s, 4H, H<sup>15</sup>); **3.48** (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, H<sup>14</sup>);  
**1.74** (m, 2·4H, H<sup>10/17</sup>); **1.62** (m, 4H, H<sup>13</sup>); **1.47** (m, 2·4H, H<sup>11/12</sup>);  
**0.88** (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>18</sup>)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

---

$\delta =$  155.16 ( $C^8$ ); 144.26 ( $C^4$ ); 136.08 ( $C^5$ ); 132.56 ( $C^1$ ); 127.37 ( $C^2$ );  
122.12 ( $C^6$ ); 116.27 ( $C^3$ ); 115.67 ( $C^7$ ); 78.58 ( $C^{19/20}$ ); 73.76 ( $C^{15}$ );  
71.79 ( $C^{14}$ ); 68.72 ( $C^9$ ); 43.76 ( $C^{16}$ ); 29.93; 29.73; 27.27; 26.37;  
26.27 ( $C^{10/11/12/13/17}$ ); 8.33 ( $C^{18}$ )

MALDI-TOF

---

$m/z =$  764.9; 765.9; 766.9; 767.9                      entspricht simuliert ( $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ )<sup>+</sup>

Elementaranalyse

---

Theorie	C 75.36 %	H 8.43 %	N 3.66 %
Gefunden	C 75.06 %	H 8.44 %	N 3.53 %

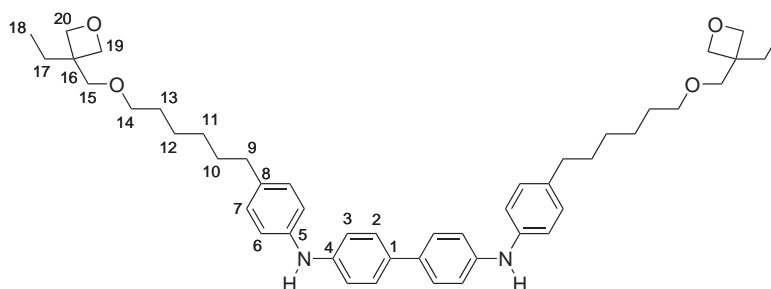
---

### ***Oxetanhaltiges Monomer mit C-C-Verknüpfung – CCO<sub>x</sub>TPD A3***

#### **9.4.3. *N,N'*-Di-{4-[6-(3-ethyloxetan-3-ylmethoxy)-hexyl]-phenyl}benzidin (A3) (Monomer CCO<sub>x</sub>TPD)**

0.183 g  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.2 mmol) und 0.332 g dppf (0.6 mmol) werden in 20 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd:L 1:1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Suspension von 1.84 g Benzidin (10.0 mmol, 1 eq), 7.11 g 3-[6-(4-Bromphenyl)hexyloxymethyl]-3-ethyloxetan **7** (20.0 mmol, 2 eq) und 2.69 g Natrium-*tert*-butylat (28 mmol, 2.8 eq) in 100 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und für 5 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 80 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Toluol/Ethylacetat 2:1 v/v) und Umkristallisation aus Methanol gereinigt.

Summenformel:  $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$   
Molmasse:  $733.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Ausbeute: 3.85 g (5.25 mmol), 53 % d. Th.  
                  beiger Feststoff



Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  7.42 (d, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $H^2$ ); 7.03 (m, 3.4H,  $H^{3/6/7}$ ); 5.75 (s, 2H, -NH); 4.36; 4.27 (d, 2.4H,  $^2J_{\text{H-H}} = 5.7 \text{ Hz}$ ,  $H^{19/20}$ ); 3.46 (s, 4H,  $H^{15}$ ); 3.41 (t, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $H^{14}$ ); 2.52 (t, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $H^9$ ); 1.67 (q, 4H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $H^{17}$ ); 1.51 (m, 2.4H,  $H^{10/13}$ ); 1.35 (m, 2.4H,  $H^{11/12}$ ); 0.84 (t, 6H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $H^{18}$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  142.31 ( $C^4$ ); 140.26 ( $C^5$ ); 135.59 ( $C^8$ ); 132.47 ( $C^1$ ); 128.86 ( $C^7$ ); 126.72 ( $C^2$ ); 118.05 ( $C^3$ ); 116.78 ( $C^6$ ); 77.88 ( $C^{19/20}$ ); 73.02 ( $C^{15}$ ); 71.16 ( $C^{14}$ ); 43.04 ( $C^{16}$ ); 34.79; 31.35; 29.23; 28.76; 26.55; 25.73 ( $C^{9/10/11/12/13/17}$ ); 7.64 ( $C^{18}$ )

MALDI-TOF

$m/z =$  731.8; 732.8; 733.8; 734.8; 735.8      entspricht simuliert ( $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$ )<sup>+</sup>

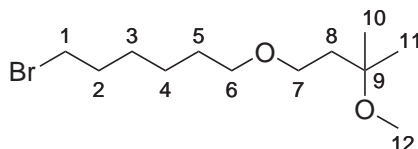
Elementaranalyse

Theorie	C 78.65 %	H 8.80 %	N 3.82 %
Gefunden	C 78.43 %	H 8.81 %	N 3.76 %

## Oxetanfreies Monomer – NoOxTPD A5

### 9.4.4. 1-Brom-6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexan (8) (Stufe NoOxTPD.a)

1.61 g Tetrabutylammoniumbromid (5.00 mmol) als Phasentransferkatalysator werden in einer Mischung aus 100 g 45 Gew.-%iger NaOH-Lösung und 400 mL Hexan vorgelegt. Nach Zugabe von 11.82 g 3-Methoxy-3-methyl-butanol (0.10 mol, 1 eq) und 73.19 g 1,6-Dibromhexan (0.30 mol, 3 eq) wird bei 80 °C für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 200 mL Wasser verdünnt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Destillation bei vermindertem Druck erhalten (100 °C bei 50 Pa  $\equiv$  5·10<sup>-1</sup> mbar).



Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>2</sub>  
 Molmasse: 281.23 g·mol<sup>-1</sup>  
 Ausbeute: 24.90 g (88.5 mmol), 89 % d. Th.  
 farblose Flüssigkeit

Analytische Daten:

---

#### <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

$\delta$  = **3.48** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>7</sup>); **3.40** (m, 2·2H, H<sup>1/6</sup>); **3.18** (s, 3H, H<sup>12</sup>); **1.86** (tt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, H<sup>2</sup>); **1.79** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>8</sup>); **1.57** (tt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, H<sup>5</sup>); **1.41** (m, 2·2H, H<sup>3/4</sup>); **1.17** (s, 2·3H, H<sup>10/11</sup>)

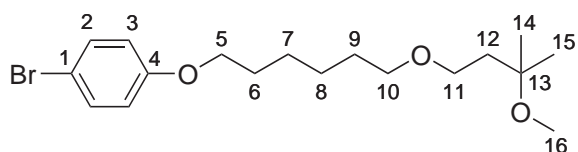
---

#### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

$\delta$  = **73.65** (C<sup>9</sup>); **70.69** (C<sup>7</sup>); **66.95** (C<sup>6</sup>); **49.05** (C<sup>12</sup>); **39.12** (C<sup>8</sup>); **33.72** (C<sup>2</sup>); **32.66** (C<sup>1</sup>); **29.50**; **27.91**; **25.35**; **25.29** (C<sup>3/4/5/6/10/11</sup>)

### 9.4.5. 1-Brom-4-[6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexyloxy]-benzol (9) (Stufe NoOxTPD.b)

8.65 g 4-Bromphenol (50 mmol, 1 eq) werden zusammen mit 13.82 g Kaliumcarbonat (100 mmol, 2 eq) in 200 mL DMSO gelöst. Nach Zugabe von 12.66 g **8** (45 mmol, 0.9 eq) wird 6 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 200 mL H<sub>2</sub>O verdünnt und das Produkt dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan / Ethylacetat 4 : 1 v/v).



Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub>  
 Molmasse: 373.33 g·mol<sup>-1</sup>  
 Ausbeute: 15.41 g (41.3 mmol), 92 % d. Th.  
 gelbliche Flüssigkeit

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

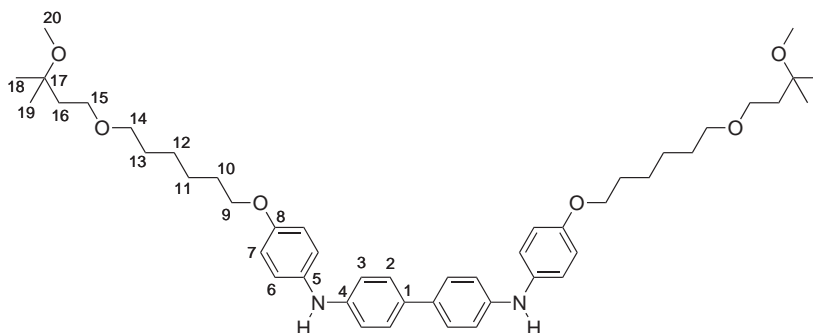
δ = **6.36** (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, H<sup>2</sup>); **6.76** (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, H<sup>3</sup>);  
**3.91** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, H<sup>5</sup>); **3.48** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, H<sup>11</sup>);  
**3.41** (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, H<sup>10</sup>); **3.18** (s, 3H, H<sup>16</sup>); **1.79** (m, 2·2H, H<sup>6/12</sup>);  
**1.59** (m, 2H, H<sup>9</sup>); **1.44** (m, 2·2H, H<sup>7/8</sup>); **1.17** (s, 2·3H, H<sup>14/15</sup>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

δ = **158.16** (C<sup>4</sup>); **132.11** (C<sup>2</sup>); **116.22** (C<sup>3</sup>); **112.50** (C<sup>1</sup>); **73.70** (C<sup>13</sup>);  
**70.83** (C<sup>11</sup>); **68.04** (C<sup>5</sup>); **66.08** (C<sup>10</sup>); **49.07** (C<sup>16</sup>); **39.15** (C<sup>12</sup>); **29.65**;  
**29.06**; **26.86**; **25.95**; **25.31** (C<sup>6/7/8/9/14/15</sup>)

### 9.4.6. *N,N'*-Di-{4-[6-(3-methoxy-3-methylbutoxy)hexyloxy]phenyl}benzidin (**A5**) (Monomer NoOxTPD)

0.275 g Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.3 mmol) und 0.499 g dppf (0.9 mmol) werden in 20 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd : L 1 : 1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Suspension von 2.76 g Benzidin (15.0 mmol, 1 eq), 11.20 g **9** (30.0 mmol, 2 eq) und 4.33 g Natrium-*tert*-butylat (45.0 mmol, 3 eq) in 120 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und 5 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 100 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan / Ethylacetat 2 : 1 v/v + 10 Vol.-% Triethylamin) und Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Das gereinigte Produkt wird aus Benzol gefriergetrocknet.



Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 Molmasse: 769.06 g·mol<sup>-1</sup>  
 Ausbeute: 4.48 g (5.83 mmol), 39 % d. Th.  
 weißer Feststoff

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

δ = **7.37-6.80** (m, 16H, *H*<sup>2/3/6/7</sup>); **3.89** (m, 4H, *H*<sup>9</sup>); **3.42** (t, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, *H*<sup>15</sup>); **3.35** (t, 4H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, *H*<sup>14</sup>); **3.10** (s, 6H, *H*<sup>20</sup>); **1.71** (m, 2·4H, *H*<sup>10/16</sup>); **1.53** (m, 4H, *H*<sup>13</sup>); **1.40** (m, 2·4H, *H*<sup>11/12</sup>); **1.10** (s, 2·6H, *H*<sup>18/19</sup>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  154.45 ( $C^8$ ); 143.54 ( $C^4$ ); 135.35 ( $C^5$ ); 131.83 ( $C^1$ ); 126.65 ( $C^2$ );  
121.42 ( $C^6$ ); 115.55 ( $C^3$ ); 114.95 ( $C^7$ ); 73.22 ( $C^{17}$ ); 70.46 ( $C^{15}$ );  
67.99 ( $C^9$ ); 66.61 ( $C^{14}$ ); 48.48 ( $C^2$ ); 39.01 ( $C^{16}$ ); 29.47; 29.03; 25.74;  
25.60; 24.78 ( $C^{10/11/12/13/18/19}$ )

MALDI-TOF

m/z = 767.6; 768.6; 769.6; 770.6; 771.6 entspricht simuliert ( $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6$ )<sup>+</sup>

Elementaranalyse

Theorie	C 74.96 %	H 8.91 %	N 3.64 %
Gefunden	C 74.84 %	H 9.09 %	N 3.60 %

## 9.5. Synthesen der Polymere

### 9.5.1. Allg. Arbeitsvorschrift zur Polykondensation – AAV1

Diese allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV1** wird für Ansätze der  $A_2B_2$ -Polykondensation der  $A_2$ -Monomere **A2**, **A3**, **A4** und **A5** mit verschiedenen  $B_2$ -Monomeren verwendet. Ansatzgröße: jeweils 1 mmol der Reaktanden  $A_2$  und  $B_2$ . Die aktive Katalysatorspezies wird *in situ* aus 18.3 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.02 mmol) und 8.1 mg  $\text{P}(t\text{Bu})_3$  (0.04 mmol) (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd:L 1:1) bzw. 18.3 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.02 mmol) und 27.4 mg „P-iBu“ (0.08 mmol) (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd:L 1:2) in 2 mL Toluol durch Rühren bei RT für 10 min gebildet. Diese Katalysatormischung wird zu einer Lösung von 1.00 mmol  $A_2$ -Diaminkomponente (1 eq), 1.00 mmol  $B_2$ -Dihalogenkomponente (1 eq) und 0.269 g Natrium-*tert*-butylat (2.80 mmol, 1.4 eq pro Aminfunktion) in 18 mL Toluol gegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem Druckpolymerisationskolben 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Verdünnung mit 10 mL Toluol werden zum *Endcapping* erst 6.76 mg Diphenylamin (0.04 mmol) und nach einer Stunde 9.42 mg Brombenzol (0.06 mmol) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird die Temperatur auf 75 °C reduziert und die Lösung mit 8 mL wässriger Diethyldithiocarbamat-Lösung (5 Gew.-%) versetzt. Die entstehende Emulsion wurde 2 h stark gerührt und mit Wasser verdünnt. Die Trennung der Phasen erfolgt durch Zentrifugation bei 9000 rpm. Das Rohpolymer wird anschließend aus den vereinigten organischen Phasen durch Eintropfen in 400 mL Methanol gefällt und abfiltriert. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in Chlorbenzol, Filtration der Lösung über Celite und erneute Fällung in Methanol. Das gereinigte Polymer wird aus Benzol gefriergetrocknet.

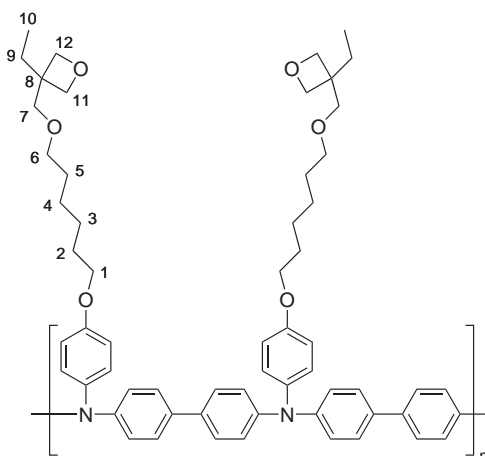
## 9.5.2. Allg. Arbeitsvorschrift zur Polycokondensation – AAV2

Diese allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV2** wird für Ansätze der  $A_2B_2$ -Polycokondensation von oxetanhaltigem Monomer  $A_2^1$  **A2** und den oxetanfreien Monomeren  $A_2^2$  **A5** und N,N'-Diphenylbenzidin **A4** mit 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** als  $B_2$ -Monomer verwendet. Ansatzgröße: jeweils 1 mmol der Reaktanden  $A_2^1 + A_2^2$  und  $B_2$ . Die aktive Katalysatorspezies wird wie in **AAV1** beschrieben dargestellt. Oxetanhaltiges Monomer  $A_2^1$  **A2** und oxetanfreies Monomer  $A_2^2$  im gewünschten Verhältnis (in der Summe 1.00 mmol, 1 eq), 0.312 g 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** (1.00 mmol, 1 eq) und 0.269 g Natrium-*tert*-butylat (2.80 mmol, 1.4 eq pro Aminfunktion) werden in 18 mL Toluol gelöst und mit der präformierten Katalysatormischung versetzt. Reaktionsverlauf, Aufarbeitung und Reinigung sind analog zu **AAV1**.

### Homopolymere

## 9.5.3. Poly-biphenyl-OxTPD(b) (P1b)

Die Synthese von **P1b** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV1** (vgl. Kap. 9.5.1) unter Einsatz von 0.765 g **A2** (1.00 mmol) und 0.312 g 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** (1.00 mmol).



## Kapitel 9. Experimenteller Teil

---

Summenformel:	$(C_{60}H_{70}N_2O_6)_n$
Masse der	
Wiederholungseinheit:	$915.21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.813 g, 88 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

---

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

---

$\delta =$  **7.65-6.65** (m,  $H^{ar}$ ); **4.41; 4.31** (d,  $H^{11/12}$ ); **3.96** (t,  $H^1$ ); **3.50** (s,  $H^7$ ); **3.45** (t,  $H^6$ ); **1.90-1.30** (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); **0.88** (t,  $H^{10}$ )

**IR** (Film aus THF)

---

$\tilde{\nu} =$  3027, 2929, 2856, 1598, 1486, 1373, 1315, 1272, 1234, 1178, 1162, 1105, 1022, 977, 817, 721, 638  $\text{cm}^{-1}$

**GPC** ( $\text{CHCl}_3$ ; RI-Detektor)

---

$\bar{M}_n =$ 17 600 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w =$ 40 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 2.32
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:		
$\bar{M}_n =$ 27 700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w =$ 50 700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 1.83

**Cyclovoltammetrie** (Film in ACN vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^\oplus$ )

---

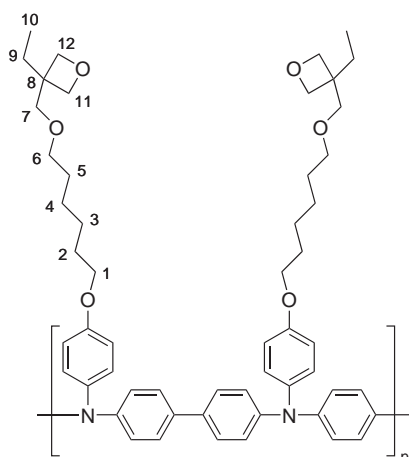
$E_{Ox}^1 =$  0.43 V

### 9.5.4. Poly-*p*-phenyl-OxTPD (P2)

Die Synthese von **P2** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV1** (vgl. Kap. 9.5.1) unter Einsatz von 0.765 g **A2** (1.00 mmol) und 0.236 g 1,4-Dibrombenzol **B2** (1.00 mmol).

Summenformel:	$(C_{54}H_{66}N_2O_6)_n$
Masse der	
Wiederholungseinheit:	$839.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.755 g, 90 % d. Th. gelblicher Feststoff





Analytische Daten:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

$\delta =$  7.41 (d,  $H^{ar}$ ); 7.10-6.80 (m,  $H^{ar}$ ); 4.40; 4.31 (d,  $H^{11/12}$ ); 3.95 (t,  $H^1$ ); 3.51 (s,  $H^7$ ); 3.47 (t,  $H^6$ ); 1.85-1.40 (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); 0.87 (t,  $H^{10}$ )

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3030, 2931, 2860, 1603, 1496, 1373, 1311, 1269, 1238, 1165, 1107, 1024, 980, 822, 717 cm<sup>-1</sup>

**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

$\overline{M}_n =$  10 000 g·mol<sup>-1</sup>       $\overline{M}_w =$  17 100 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 1.71

getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:

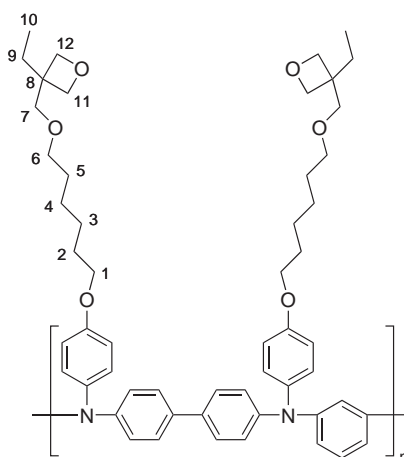
$\overline{M}_n =$  17 300 g·mol<sup>-1</sup>       $\overline{M}_w =$  22 500 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 1.30

**Cyclovoltammetrie** (Film in ACN vs. Fc/Fc<sup>⊕</sup>)

$E_{Ox}^1 =$  0.18 V

### 9.5.5. Poly-*m*-phenyl-OxTPD (P3)

Die Synthese von **P3** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV1** (vgl. Kap. 9.5.1) unter Einsatz von 0.765 g **A2** (1.00 mmol) und 0.330 g 1,3-Diiodobenzol **B3b** (1.00 mmol).



Summenformel:  $(C_{54}H_{66}N_2O_6)_n$   
 Masse der  
 Wiederholungseinheit:  $839.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute:  $0.610 \text{ g}$ , 73 % d. Th.  
 weißer Feststoff

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  **7.45-6.35** (m,  $H^{ar}$ ); **4.41**; **4.31** (d,  $H^{11/12}$ ); **3.93** (m,  $H^1$ ); **3.51** (s,  $H^7$ );  
**3.47** (t,  $H^6$ ); **1.85-1.30** (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); **0.88** (t,  $H^{10}$ )

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3032, 2936, 2863, 2360, 1590, 1507, 1239, 1177, 1110, 1030, 980, 824, 698,  
 617  $\text{cm}^{-1}$

**GPC** ( $\text{CHCl}_3$ ; RI-Detektor)

$\overline{M}_n =$ 4 900 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w =$ 7 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 1.53
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:		
$\overline{M}_n =$ 7 700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w =$ 9 700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 1.25





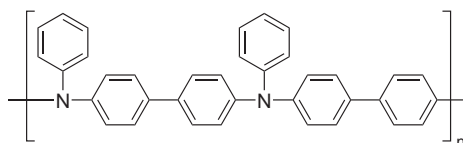
**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

---

$\bar{M}_n = 17\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w = 58\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 3.30
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:		
$\bar{M}_n = 33\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w = 74\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 2.21

### 9.5.8. Poly-biphenyl-TPD (P6)

Die Synthese von **P6** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV1** (vgl. Kap. 9.5.1) unter Einsatz von 0.336 g TPD **A4** (1.00 mmol) und 0.312 g 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** (1.00 mmol).



Summenformel:	$(\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2)_n$
Masse der	
Wiederholungseinheit:	$486.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.08 g, 16 % d. Th. weißer Feststoff

Analytische Daten:

---

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

---

$\delta =$	<b>7.47-6.99</b> (m, $H^{ar}$ ) schlecht löslich in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
------------	--

**IR** (Film aus THF)

---

$\tilde{\nu} =$	3058, 3031, 2965, 2923, 2360, 1589, 1485, 1319, 1269, 1176, 1110, 1068, 1025, 1003, 960, 914, 817, 748, 694, 617 cm <sup>-1</sup>
-----------------	---

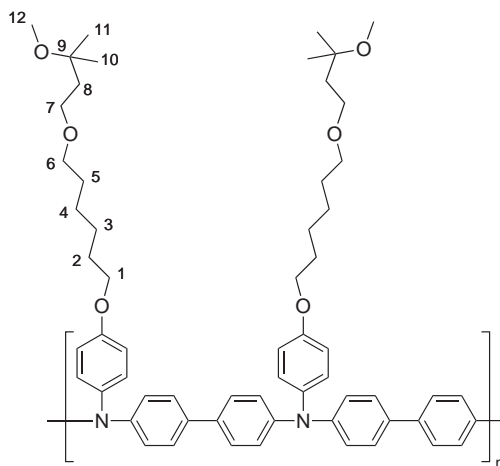
**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

---

$\bar{M}_n = 3\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w = 4\,900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 1.53
--	--	------------

### 9.5.9. Poly-biphenyl-NoOxTPD (P7)

Die Synthese von **P7** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV1** (vgl. Kap. 9.5.1) unter Einsatz von 0.769 g **A5** (1.00 mmol) und 0.312 g 4,4'-Dibrombiphenyl **B1** (1.00 mmol).



Summenformel:	$(C_{60}H_{74}N_2O_6)_n$
Masse der	
Wiederholungseinheit:	$919.24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.871 g, 95 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  **7.64** (d,  $H^{ar}$ ); **7.08** (d,  $H^{ar}$ ); **6.86** (d,  $H^{ar}$ ); **3.95** (t,  $H^1$ ); **3.41** (m,  $H^{6/7}$ );  
**3.13** (s,  $H^{12}$ ); **1.85-1.35** (m,  $H^{2/3/4/5/8}$ ); **1.13** (s,  $H^{10/11}$ )

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3031, 2935, 2861, 1600, 1484, 1365, 1315, 1276, 1234, 1176, 1106, 1079, 1029,  
817,  $725 \text{ cm}^{-1}$

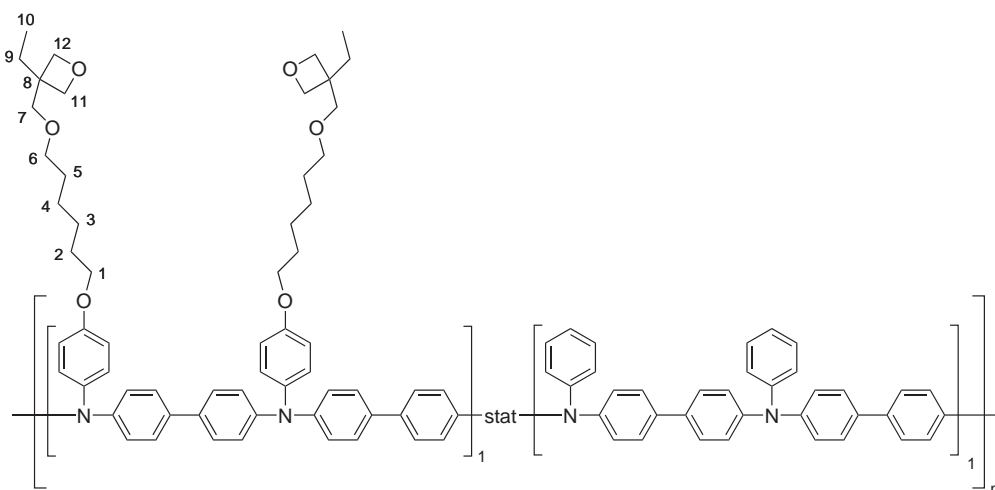
GPC (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

$\bar{M}_n = 20\,900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w = 72\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 3.46
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:		
$\bar{M}_n = 35\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_w = 81\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 2.31

**Copolymere**

**9.5.10. Poly-biphenyl-OxTPDcoTPD 1 : 1 (P8)**

Die Synthese von **P8** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.383 g **A2** (0.50 mmol) und 0.168 g TPD **A4** (0.50 mmol).



Summenformel:	$[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{36}H_{26}N_2)_1]_n$
mittlere Masse der Wiederholungseinheit:	$700.91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.60 g, 86 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

$\delta =$  7.43-6.85 (m,  $H^{ar}$ ); 4.39; 4.31 (d,  $H^{11/12}$ ); 3.94 (t,  $H^1$ ); 3.50 (s,  $H^7$ ); 3.47 (t,  $H^6$ ); 1.76-1.46 (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); 0.87 (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2** : **A4** = 1 : 1.07

IR (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3027, 2929, 2856, 1598, 1486, 1369, 1315, 1272, 1234, 1178, 1164, 1106, 1022, 978, 817, 721, 694 cm<sup>-1</sup>

GPC (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

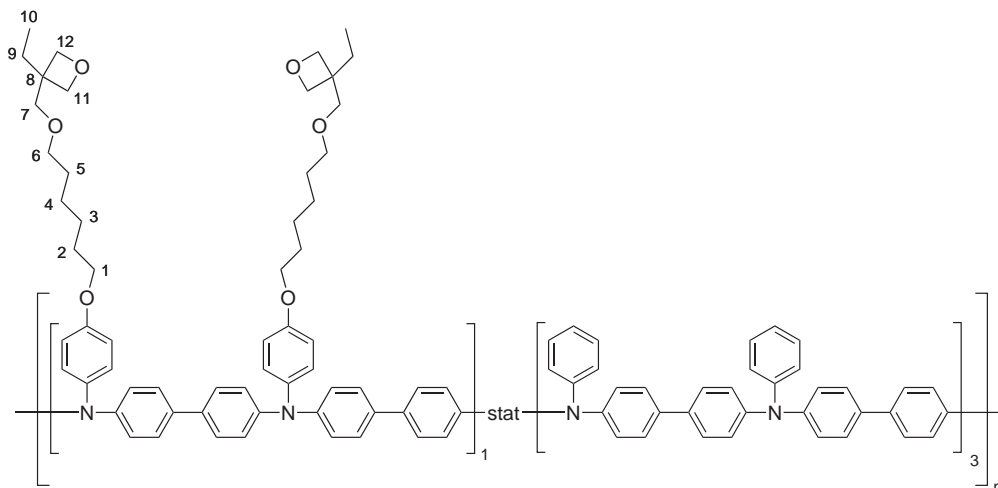
$\overline{M}_n =$  10 400 g·mol<sup>-1</sup>       $\overline{M}_w =$  37 200 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 3.57

Cyclovoltammetrie (Film in ACN vs. Fc/Fc<sup>⊕</sup>)

$E_{Ox}^1 =$  0.52 V

### 9.5.11. Poly-biphenyl-OxTPDcoTPD 1 : 3 (P9)

Die Synthese von **P9** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.191 g **A2** (0.25 mmol) und 0.252 g TPD **A4** (0.75 mmol).





## Kapitel 9. Experimenteller Teil

Summenformel:	$[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{36}H_{26}N_2)_3]_n$
mittlere Masse der Wiederholungseinheit:	593.76 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute:	0.27 g, 45 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

---

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

$\delta =$  7.70-6.70 (m,  $H^{ar}$ ); 4.39; 4.31 (d,  $H^{11/12}$ ); 3.94 (t,  $H^1$ ); 3.50 (s,  $H^7$ ); 3.47 (t,  $H^6$ ); 1.90-1.25 (m,  $H^{2/3/4/5/9}$ ); 0.87 (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2** : **A4** = 1 : 2.76

---

GPC (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

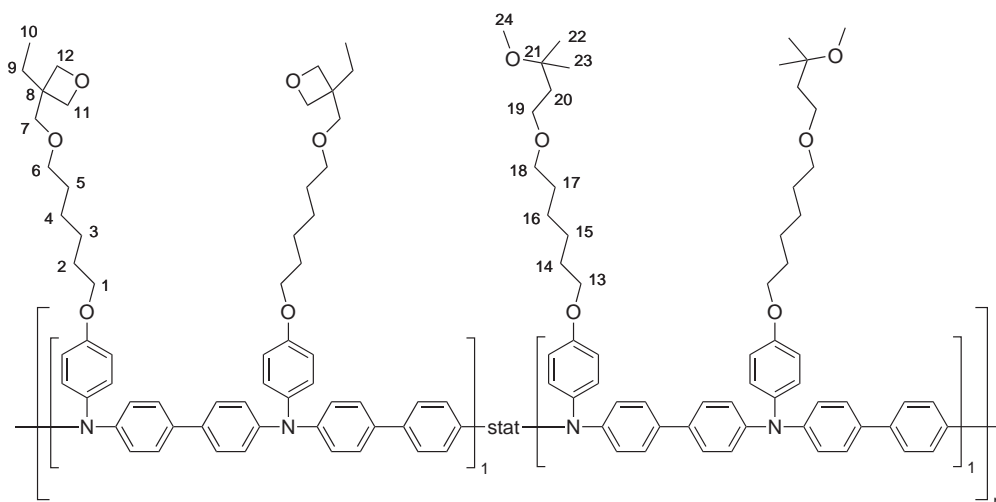
$\bar{M}_n =$  5 400 g·mol<sup>-1</sup>

$\bar{M}_w =$  14 400 g·mol<sup>-1</sup>

PDI = 2.67

### 9.5.12. Poly-biphenyl-OxTPDcoNoOxTPD 1 : 1 (P10)

Die Synthese von **P10** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.383 g **A2** (0.50 mmol) und 385 g **A5** (0.50 mmol).



## Kapitel 9. Experimenteller Teil

---

Summenformel:	$[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{60}H_{74}N_2O_6)_1]_n$
mittlere Masse der Wiederholungseinheit:	917.23 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute:	0.79 g, 86 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

---

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

---

$\delta =$  **7.44** (d,  $H^{ar}$ ); **7.09** (d,  $H^{ar}$ ); **6.84** (d,  $H^{ar}$ ); **4.39**; **4.30** (d,  $H^{11/12}$ ); **3.94** (t,  $H^{1/13}$ ); **3.50** (s,  $H^7$ ); **3.41** (m,  $H^{6/18/19}$ ); **3.13** (s,  $H^{24}$ ); **1.85-1.35** (m,  $H^{2/3/4/5/9/14/15/16/17/20}$ ); **1.13** (s,  $H^{22/23}$ ); **0.86** (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2** : **A5** = 1 : 1.03

---

**IR** (Film aus THF)

---

$\tilde{\nu} =$  2973, 2935, 2861, 1600, 1485, 1380, 1315, 1272, 1234, 1176, 1106, 980, 817, 728 cm<sup>-1</sup>

---

**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

---

$\overline{M}_n =$  20 200 g·mol<sup>-1</sup>       $\overline{M}_w =$  75 400 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 3.73

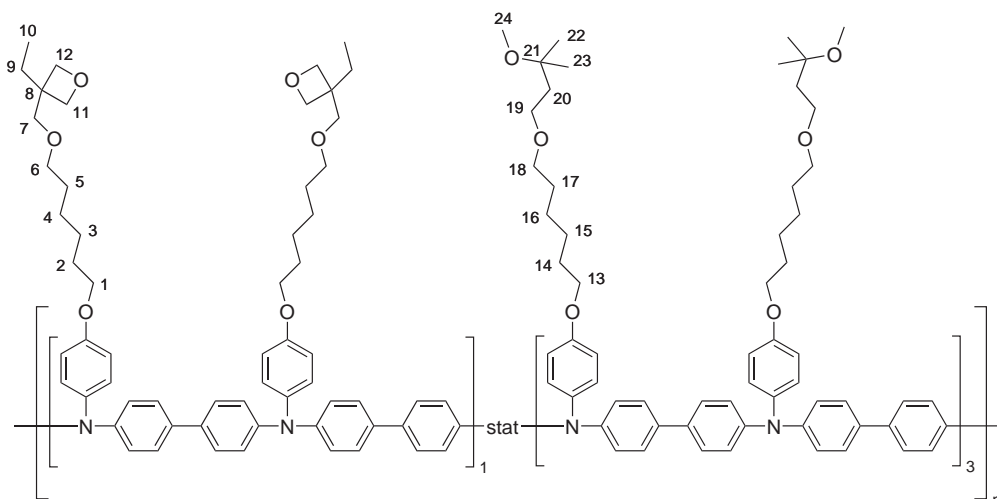
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:

$\overline{M}_n =$  36 600 g·mol<sup>-1</sup>       $\overline{M}_w =$  87 800 g·mol<sup>-1</sup>      PDI = 2.40

### 9.5.13. Poly-biphenyl-OxTPDcoNoOxTPD 1 : 3 (P11)

Die Synthese von **P11** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.191 g **A2** (0.25 mmol) und 0.577 g **A5** (0.75 mmol).

Summenformel:	$[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{60}H_{74}N_2O_6)_3]_n$
mittlere Masse der Wiederholungseinheit:	918.23 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute:	0.79 g, 86 % d. Th. gelblicher Feststoff



Analytische Daten:

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

$\delta =$  7.44 (d,  $H^{ar}$ ); 7.07 (d,  $H^{ar}$ ); 6.86 (d,  $H^{ar}$ ); 4.39; 4.30 (d,  $H^{11/12}$ ); 3.94 (t,  $H^{1/13}$ ); 3.50 (s,  $H^7$ ); 3.42 (m,  $H^{6/18/19}$ ); 3.13 (s,  $H^{24}$ ); 1.85-1.35 (m,  $H^{2/3/4/5/9/14/15/16/17/20}$ ); 1.13 (s,  $H^{22/23}$ ); 0.86 (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2** : **A5** = 1 : 3.12

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3031, 2935, 2857, 1600, 1484, 1315, 1280, 1234, 1180, 1106, 1083, 1029, 983, 817, 725 cm<sup>-1</sup>

**GPC** (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

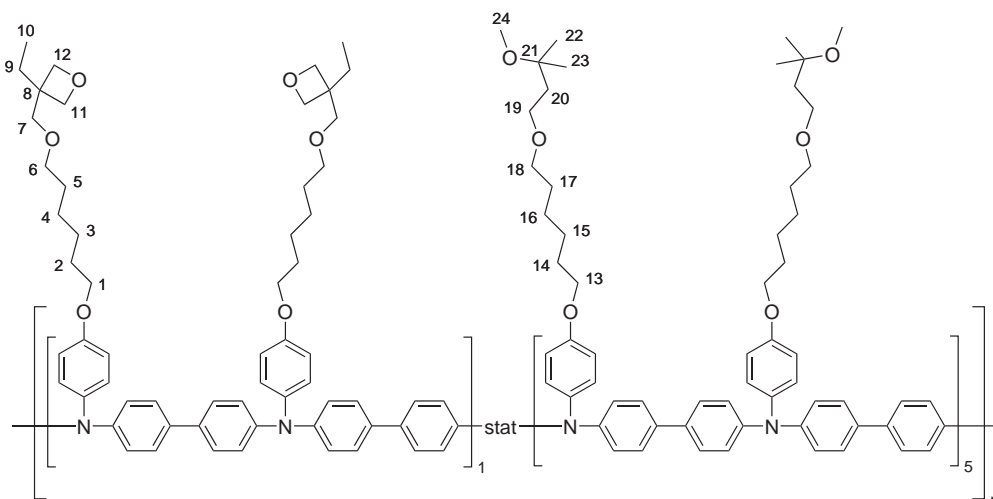
$\bar{M}_n =$  22 500 g·mol<sup>-1</sup>           $\bar{M}_w =$  93 600 g·mol<sup>-1</sup>          PDI = 4.16

getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:

$\bar{M}_n =$  44 200 g·mol<sup>-1</sup>           $\bar{M}_w =$  110 000 g·mol<sup>-1</sup>          PDI = 2.49

### 9.5.14. Poly-biphenyl-OxTPDcoNoOxTPD 1 : 5 (P12)

Die Synthese von **P12** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.127 g **A2** (0.167 mmol) und 0.640 g **A5** (0.833 mmol).



Summenformel:  $[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{60}H_{74}N_2O_6)_5]_n$   
 mittlere Masse der Wiederholungseinheit:  $918.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute:  $0.75 \text{ g}$ ,  $82\%$  d. Th.  
 gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  **7.43** (d,  $H^{ar}$ ); **7.07** (d,  $H^{ar}$ ); **6.85** (d,  $H^{ar}$ ); **4.38**; **4.29** (d,  $H^{11/12}$ ); **3.94** (t,  $H^{1/13}$ ); **3.50** (s,  $H^7$ ); **3.44** (m,  $H^{6/18/19}$ ); **3.12** (s,  $H^{24}$ ); **1.85-1.35** (m,  $H^{2/3/4/5/9/14/15/16/17/20}$ ); **1.11** (s,  $H^{22/23}$ ); **0.86** (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2 : A5** = 1 : 5.40

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3035, 2935, 2857, 1600, 1484, 1365, 1315, 1272, 1234, 1180, 1106, 1079, 1029, 817,  $728 \text{ cm}^{-1}$

Oxetansignal wird nicht mehr aufgelöst

**GPC** ( $\text{CHCl}_3$ ; RI-Detektor)

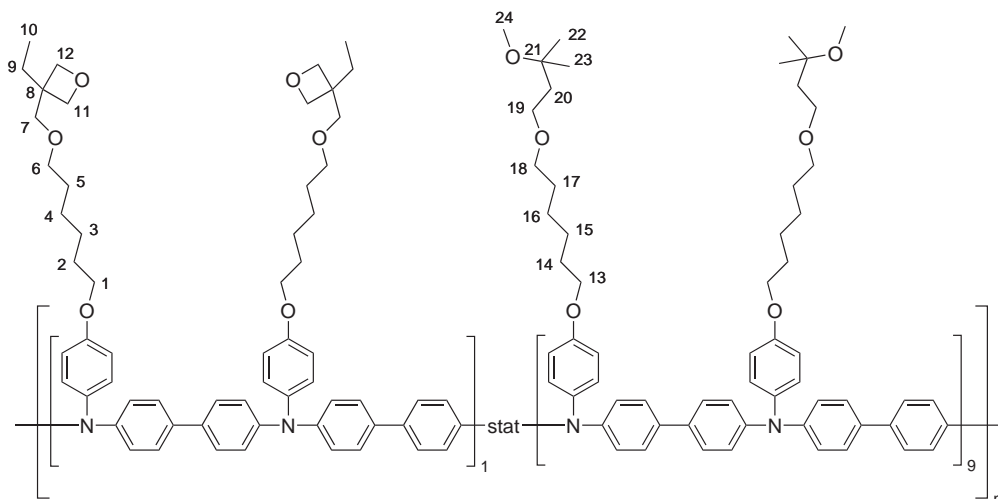
$\overline{M}_n = 24\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $\overline{M}_w = 110\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$       PDI = 4.54

getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:

$\overline{M}_n = 48\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $\overline{M}_w = 123\,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$       PDI = 2.57

### 9.5.15. Poly-biphenyl-OxTPDcoNoOxTPD 1 : 9 (P13)

Die Synthese von **P13** erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV2** (vgl. Kap. 9.5.2) unter Einsatz von 0.077 g **A2** (0.10 mmol) und 0.692 g **A5** (0.90 mmol).



Summenformel:	$[(C_{60}H_{70}N_2O_6)_1(C_{60}H_{74}N_2O_6)_9]_n$
mittlere Masse der Wiederholungseinheit:	$918.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ausbeute:	0.61 g, 66 % d. Th. gelblicher Feststoff

Analytische Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta =$  **7.44** (d,  $H^{ar}$ ); **7.07** (d,  $H^{ar}$ ); **6.86** (d,  $H^{ar}$ ); **4.39**; **4.30** (d,  $H^{11/12}$ ); **3.94** (t,  $H^{1/13}$ ); **3.50** (s,  $H^7$ ); **3.40** (m,  $H^{6/18/19}$ ); **3.13** (s,  $H^{24}$ ); **1.85-1.35** (m,  $H^{2/3/4/5/9/14/15/16/17/20}$ ); **1.13** (s,  $H^{22/23}$ ); **0.87** (t,  $H^{10}$ )

Verhältnis **A2** : **A5** = 1 : 11.54

**IR** (Film aus THF)

$\tilde{\nu} =$  3039, 2931, 2861, 1600, 1488, 1315, 1276, 1234, 1180, 1106, 1079, 1029, 821,  $725 \text{ cm}^{-1}$

Oxetansignal wird nicht mehr aufgelöst

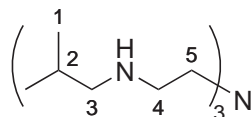
GPC (CHCl<sub>3</sub>; RI-Detektor)

$\overline{M}_n = 24\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w = 108\,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 4.50
getrennte Auswertung des „linearen Polykondensats“:		
$\overline{M}_n = 47\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{M}_w = 123\,900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI = 2.61

## 9.6. Synthese des Liganden „P-*i*Bu“

### 9.6.1. Tri(2-*isobutylamino-ethyl*)amin (10) (Stufe P-*i*Bu.a)

28.8 g Isobutyraldehyd (0.40 mol, 4 eq) werden in 10 mL *tert*-Butanol gelöst und innerhalb von 20 min zu 14.6 g *Tris*(2-aminoethyl)amin (0.10 mol, 1 eq) getropft. Nach einer Stunde Rühren werden 100 mL Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung im Eisbad abgekühlt. Innerhalb einer Stunde wird pulverförmiges Natriumborhydrid zugegeben bis aufgrund der vollständig abgeschlossenen Reaktion unreactiertes Reagenz als weißer Feststoff aus dem Reaktionsgemisch ausfällt (11.1 g, 0.29 mol, 2.9 eq). Die Lösung wird mit 70 mL 50%iger NaOH und anschließend mit 100 mL Wasser versetzt. Das Rohprodukt wird viermal mit je 100 mL Hexan extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt und mit 50 mL einer 1N NaI-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck (210 °C bei 270 Pa ≡ 2.7 mbar).



Summenformel:	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse:	314.55 g·mol <sup>-1</sup>
Ausbeute:	18.93 g (60.18 mmol), 60 % d. Th. farblose Flüssigkeit

Analytische Daten:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

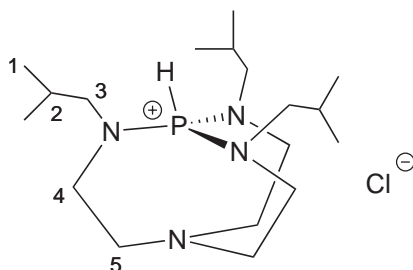
δ =	<b>2.61</b> (m, 6H, H <sup>4</sup> ); <b>2.55</b> (m, 6H, H <sup>5</sup> ); <b>2.37</b> (d, 6H, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, H <sup>3</sup> ); <b>1.70</b> (m, 3H, H <sup>2</sup> ); <b>0.86</b> (d, 18H, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 6.5 Hz, H <sup>1</sup> )
-----	--

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

$\delta =$  58.30 ( $C^3$ ); 54.69 ( $C^4$ ); 48.04 ( $C^5$ ); 28.49 ( $C^2$ ); 20.81 ( $C^1$ )

### 9.6.2. 2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosfabicyclo-[3.3.3]undecan-Hydrochlorid (11) (Stufe P-*i*Bu.b)

50.0 mmol Chlordi(dimethylamino)phosphan (1 eq) werden *in situ* durch langsames Zutropfen (20 min) von 1.5 mL Trichlorphosphan (16.7 mmol) zu 6.1 mL Tri(dimethylamino)phosphan (33.3 mmol) in 125 mL Acetonitril bei 0 °C hergestellt. Zu dieser Lösung werden 15.7 g **10** (50.0 mmol, 1 eq), gelöst in 50 mL Acetonitril, zugegeben, wobei als Nebenprodukt gasförmiges Dimethylamin entsteht. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Diethylether wird nochmals 2 h gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan und Acetonitril aufgenommen. Die Acetonitrilphase wird im Grobvakuum eingengt und der Rückstand in THF aufgenommen. Bei Zugabe von kaltem Hexan bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach Filtration und Trocknung bei RT im Feinvakuum das Produkt ergibt.



Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{ClN}_4\text{P}$   
 Molmasse:  $378.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute: 11.51 g (30.4 mmol), 61 % d. Th.  
 weißes Pulver

Analytische Daten:

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

$\delta =$  3.56 (m, 6H,  $H^3$ ); 3.05 (m, 6H,  $H^4$ ); 2.61 (m, 6H,  $H^5$ ); 1.78 (sept, 3H,  $^3J_{H-H} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $H^2$ ); 0.82 (d, 18H,  $^3J_{H-H} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $H^1$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

$\delta =$     **55.87** (d,  $J_{P-C} = 12.3$  Hz,  $C^5$ );    **47.11** (d,  $J_{P-C} = 7.0$  Hz,  $C^3$ );  
           **39.69** (d,  $J_{P-C} = 6.5$  Hz,  $C^4$ );    **26.98** (d,  $J_{P-C} = 4.7$  Hz,  $C^2$ );    **20.08** (s,  
            $C^1$ )

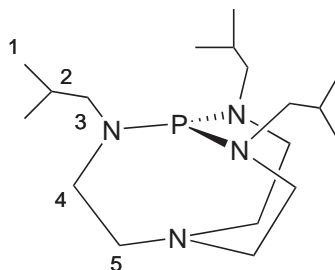
$^{31}\text{P}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

ohne Standard

$\delta =$     **-6.53** (t,  $^1J_{P-H} = 103$  Hz)

### 9.6.3. 2,8,9-Tri-*isobutyl*-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo-[3.3.3]undecan (12) (Ligand „P-*i*Bu“)

Eine Mischung aus 11.37 g **11** (30.0 mmol, 1 eq) und 6.72 g Kalium-*tert*-butanolat (60.0 mmol, 2 eq) wird unter Schlenk-Bedingungen mit 100 mL THF versetzt und 2 h bei RT gerührt. THF wird im Vakuum abdestilliert und nach Zugabe von 150 mL Pentan wird die Reaktionsmischung weitere 2 h gerührt. Die Suspension wird mit Hilfe einer Umkehrfritte unter Schutzgas filtriert und der feste Rückstand erneut mit Pentan unter Rühren extrahiert und filtriert. Die klaren Filtrate werden vereinigt und das Lösemittel im Grobvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt (132 °C bei 28 Pa  $\equiv$  0.28 mbar).



Summenformel:     $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{P}$   
 Molmasse:         $342.51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 Ausbeute:        6.99 g (20.4 mol), 68 % d. Th.  
                       farblose Flüssigkeit



Analytische Daten:

---

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)

$\delta =$  **2.76** (m, 18H,  $H^{3/4/5}$ ); **1.84** (sept, 3H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz,  $H^2$ ); **0.95** (d, 18H,  $^3J_{H-H} = 6.7$  Hz,  $H^1$ )

---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)

$\delta =$  **58.75** (d,  $J_{P-C} = 37.6$  Hz,  $C^5$ ); **51.77** (d,  $J_{P-C} = 2.3$  Hz,  $C^3$ ); **46.93** (d,  $J_{P-C} = 7.0$  Hz,  $C^4$ ); **28.91** (d,  $J_{P-C} = 5.3$  Hz,  $C^2$ ); **20.87** (s,  $C^1$ )

---

$^{31}\text{P-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)

ohne Standard

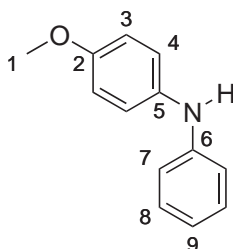
$\delta =$  **-112.32** (s)

---

## 9.7. Synthesen der GC-Standards

### 9.7.1. *N*-(4-Methoxyphenyl)anilin (13) (Standard GC.a)

91.6 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.1 mmol) und 166.3 mg dppf (0.3 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd; Pd:L 1 : 1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Lösung von 0.931 g Anilin (10.0 mmol, 1 eq), 1.870 g Bromanisol (10.0 mmol, 1 eq) und 1.346 g Natrium-*tert*-butylat (14.0 mmol, 1.4 eq) in 40 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und für 4 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 50 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung von Hexan und Toluol durch Umkristallisation gereinigt.



Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO  
Molmasse: 199.25 g·mol<sup>-1</sup>  
Ausbeute: 1.06 g (5.3 mmol), 53 % d. Th.  
orangene Kristalle

Analytische Daten:

---

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

---

δ = 7.23-6.83 (m, 9H, H<sup>ar</sup>); 5.55 (s<sub>br</sub>, 1H, -NH); 3.82 (s, 3H, H<sup>1</sup>)

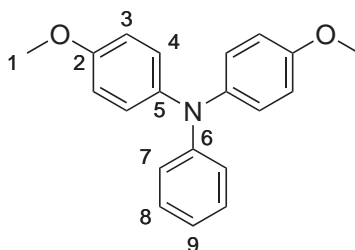
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K)

---

δ = 151.44 (C<sup>2</sup>); 141.14 (C<sup>6</sup>); 131.76 (C<sup>5</sup>); 125.39 (C<sup>8</sup>); 118.32 (C<sup>4</sup>);  
115.77 (C<sup>9</sup>); 111.85 (C<sup>7</sup>); 110.77 (C<sup>3</sup>); 51.66 (C<sup>1</sup>)

### 9.7.2. *N,N*-Di(4-Methoxyphenyl)anilin (14) (Standard GC.b)

183.1 mg Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (0.2 mmol) und 80.9 mg dppf (0.4 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst und 10 min bei RT gerührt, wodurch die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (2 Mol-% Pd pro Aminfunktion; Pd:L 1:1.5). Die Katalysatormischung wird zu einer Lösung von 0.931 g Anilin (10.0 mmol, 1 eq), 3.741 g Bromanisol (20.0 mmol, 2 eq) und 2.691 g Natrium-*tert*-butylat (28 mmol, 2.8 eq) in 40 mL Toluol gegeben. Diese Reaktionsmischung wird zweimal entgast und für 4 h bei 95 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird mit 50 mL Wasser verdünnt und die organische Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Toluol / Ethylacetat 16 : 1 v/v) und Umkristallisation aus Hexan gereinigt.



Summenformel:  $C_{20}H_{19}NO_2$   
Molmasse:  $305.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Ausbeute: 1.87 g (6.1 mmol), 61 % d. Th.  
gelbe Kristalle

Analytische Daten:

---

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

---

$\delta =$  **7.21-6.83** (m, 13H,  $H^{ar}$ ); **3.81** (s, 6H,  $H^1$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K)

---

$\delta =$  **155.66** ( $C^2$ ); **148.75** ( $C^6$ ); **141.13** ( $C^5$ ); **128.88** ( $C^8$ ); **126.34** ( $C^4$ );  
**120.91** ( $C^7$ ); **120.55** ( $C^9$ ); **114.62** ( $C^3$ ); **55.44** ( $C^1$ )

## 9.8. Verringerung des Palladiumgehalts

Für die Experimente zur Verringerung des Palladiumgehalts wurden Proben des Polymers Poly-*p*-phenyl-OxTPD **P2** verwendet und auf unterschiedliche Weise behandelt.

- ① *unbehandelte Probe*: 50 mg Polymer werden als unbehandelte Referenz vermessen.
- ② *Soxhlet-Extraktion*: 50 mg Polymer werden in einer Soxhlet-Apparatur 4 h mit *n*-Hexan extrahiert. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.
- ③ *Komplexierung mit NaCN*: 50 mg Polymer werden in 2 mL Toluol gelöst und mit 2 mL 5%iger wässriger Natriumcyanid-Lösung versetzt und die Mischung für einige Minuten stark geschüttelt. Im Anschluss werden die Phasen getrennt, die organische Phase zweimal mit je 2 mL Wasser gewaschen und in Methanol gefällt. Der Niederschlag wird filtriert und aus Benzol gefriergetrocknet.
- ④ *Aktivkohle/Celite*: 50 mg Polymer werden in 2 mL Chloroform gelöst und über je eine Schicht Aktivkohle und Celite von 2 cm Dicke (Durchmesser 2 cm) filtriert. Anschließend wird die Lösung durch einen Teflonfilter (0,22  $\mu\text{m}$ ) filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

- ⑤ *präparative GPC*: 50 mg Polymer werden in 2 mL Chloroform gelöst und durch eine mit Bio-Rad Bio-Beads S-X1 (poröses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, 200-400 mesh) gefüllte Säule filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet.

Die Polymerproben wurden am Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität Innsbruck mittels *inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy* (ICP-OES) auf ihren Palladiumgehalt untersucht.

## 9.9. Washtests auf Unlöslichkeit der Schichten

Als Substrate für die UV-VIS-Washtests werden kommerziell erhältliche Mikroskopie-Objektträger aus Glas verwendet. Diese werden auf eine Größe von  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  zurechtgeschnitten und durch Ultraschall-Behandlung in Chloroform, Aceton und einer Mucosol-Seifenlösung gereinigt. Die folgenden Syntheseschritte werden unter Rotlicht (das den Photoinitiator nicht aktiviert) durchgeführt, um eine vorzeitige unerwünschte Vernetzung der Schichten durch Streulicht zu vermeiden. Die Polymere werden in Toluol gelöst ( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) und direkt vor dem *spincoaten* mit variablen Mengen des Photoinitiators  $\mathbf{I}^\oplus$  versetzt (0.5 bis 5.0 Mol-%). Die Schichten werden auf eine Dicke von ca. 50 nm eingestellt, durch Belichtung mit UV-Strahlung (1 s,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) vernetzt und eine Minute bei variabler Temperatur (RT bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) getempert. Nachdem ein UV-VIS-Spektrum des Films aufgenommen wurde, wird der Film mit THF gewaschen. Dabei zeigte sich, dass ein einfaches Abspülen des Films genauso effektiv ist, wie eine Behandlung des in THF eingetauchten Films mit Ultraschall. Anschließend wurde ein zweites UV-VIS-Spektrum aufgenommen und mit dem ersten verglichen.

## 9.10. Echtzeit-FT-IR-Untersuchungen

Alle Vorgänge zur Untersuchung der Vernetzungskinetik mit Hilfe von FT-IR-Messungen (Ansetzen der Lösungen, Schichtdarstellung und Messung) erfolgen zur Vermeidung einer vorzeitigen Vernetzung in einem abgedunkelten Raum. Die zu untersuchenden Reaktionsgemische werden regelmäßig aus frischen Stammlösungen der synthetisierten Polymere und des Photoinitiators  $\mathbf{I}^\oplus$  angesetzt (Polymere:  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  in Toluol,  $\mathbf{I}^\oplus$ : 0.5 bis  $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  in THF). Aus diesen Stammlösungen werden jeweils direkt vor der Messung Mischungen mit dem gewünschten Initiatorgehalt hergestellt und auf den geheizten ATR-Kristall aufgebracht. Durch ein IR-Spektrum des resul-

tierenden Films wird eine ausreichend hohe Signalstärke sichergestellt, bevor die programmgesteuerte Echtzeit-FT-IR-Messung mit gleichzeitiger UV-Belichtung gestartet wird.

## 9.11. Photostrukturierungsexperimente

Die Glassubstrate für die Photostrukturierungsexperimente werden analog zu den UV-Waschttests (vgl. Kap. 9.9) gereinigt. Auf den Substraten werden dünne Schichten von ca. 40 nm Dicke des Polymers **P1b** durch *spincoating* aus Toluol ( $12 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) hergestellt. Der Polymerlösung wird dabei 1 Mol-%  $\mathbf{I}^{\oplus}$  zugesetzt. Die Vernetzung und die Strukturierung des Materials wird durch Belichtung mit UV-Strahlung ( $\lambda = 385 \text{ nm}$ ) durch eine Schattenmaske (*standard resolution target*) mit Strukturen zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$  erreicht. Nach der Belichtung wird der Film einer Nachhärtung für 1 min bei 100 °C unterzogen. Durch Eintauchen in THF wird anschließend sämtliches nicht vernetztes Polymer gelöst. Die Qualität der Strukturierung wird mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht. Alle Arbeitsschritte zur Photostrukturierung werden unter Rotlicht durchgeführt, damit keine unbeabsichtigte Vernetzung des Materials stattfindet.

## 9.12. *hole-only devices*

Sowohl *hole-only devices* als auch die Test-Leuchtdioden (vgl. Kap. 9.13) werden auf ITO-beschichteten Glasträgern aufgebaut. Diese werden auf  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  zugeschnitten, mit einer Mischung aus 5N  $\text{FeCl}_3$  und konz. HCl strukturiert und entsprechend den Glassubstraten für die UV-Waschttests (vgl. Kap. 9.9) gereinigt. Nach dem Trocknen werden die Substrate zur Homogenisierung und Reinigung der ITO-Oberfläche in einer Ozonisierungskammer mit UV-Strahlung ( $\lambda = 172 \text{ nm}$ ) und einem Ozonplasma behandelt. Anschließend wird eine ca. 30 nm dicke **PEDOT/PSS**-Lochinjektionsschicht durch *spincoating* aufgebracht. Bis zu diesem Schritt wurde in Luft unter Reinraumbedingungen gearbeitet – die folgenden Filmpräparationen und die Charakterisierung finden in einer Glove-Box unter Intertgasatmosphäre statt.

Zur Herstellung der *hole-only devices* werden die Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P3**, **P4**, **P8** und **P7** in Toluol gelöst ( $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) und mit variablen Mengen an Photoinitiator  $\mathbf{I}^{\oplus}$  versetzt (0 bis 3 Mol-%). Aus diesen Mischungen wird auf dem Anoden-System eine einzelne Schicht von ca. 100 nm Dicke durch *spincoating* her-

gestellt. Diese Schicht wird durch UV-Belichtung vernetzt, bei 150 °C für eine Minute getempert und mit THF gespült, um noch lösliche Bestandteile und Nebenprodukte der Photoinitiiierung zu entfernen. Anschließend werden 150 nm Silber als Kathode im Hochvakuum aufgedampft. Dabei wird über eine Schattenmaske eine Strukturierung in acht einzelne Testpunkte von je 0.1 cm<sup>2</sup> erreicht.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden mit Hilfe eines programmierbaren Verstärkers in einem speziell entwickelten Messaufbau von D. C. MÜLLER (AK MEERHOLZ, Köln)<sup>[19]</sup> im Bereich von 0 bis 20 V aufgenommen.

### 9.13. Test-Leuchtdioden

Die organischen Test-Leuchtdioden werden als Dreischicht-Devices auf **PEDOT:PSS** mit zwei Lochtransportschichten und einer Emitterschicht aufgebaut. Die Vorbereitung der Glassubstrate und die Schichtpräparation erfolgt analog den Prozessen zur Darstellung von *hole-only devices* (vgl. Kap. 9.12). Zuerst wird eine 20 nm dicke Schicht der Lochtransportpolymere **P1b**, **P2**, **P4** oder **P8** aufgetragen und mit 3 Mol-% **I<sup>⊕</sup>** vernetzt (Tempern bei 150 °C); darauf wird eine 10 nm dicke Schicht des niedermolekularen Lochtransportmaterials **NTPD1** aufgebracht (vgl. Abb. 3.11; Vernetzung mit 0.5 Mol-% **I<sup>⊕</sup>**; Tempern bei 150 °C). Als Emittiermaterial dient eine Schicht eines blau emittierenden Copolymers auf Spirobifluorenbasis (bezogen von Covion Semiconductors AG) mit einer Dicke von 80 nm (vgl. Abb. 7.7). Zur Kontaktierung der Diode werden 5 nm Barium als Kathode aufgedampft, gefolgt von einer Schutzschicht aus 150 nm Silber.

Die Charakterisierung der OLEDs erfolgt ebenfalls mit dem entwickelten Messstand; zur Aufnahme der Elektrolumineszenz-Kurven wird eine kalibrierte Photodiode verwendet. Weitere experimentelle Details zu *device*-Präparation, Messaufbauten und Diodencharakterisierung finden sich in der Doktorarbeit von D. C. MÜLLER.<sup>[19]</sup>

# Literaturverzeichnis

- [1] Krasnov, A. N. *Displays* **2003**, 24, 73.
- [2] Destriau, G. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1937**, 34, 462.
- [3] Nordén, B.; Krutmeijer, E. *The Royal Swedish Academy Of Sciences (www.kva.se)* **2000**, 1, 1.
- [4] Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1953**, 50, 64.
- [5] Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229.
- [6] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [7] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [8] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- [9] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- [10] Deußen, M.; Bäessler, H. *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 76.
- [11] Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*; Wiley, New York, **1981**.
- [12] Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 336.
- [13] Wohlgenannt, M.; Tandon, K.; Mazumdar, S.; Ramasesha, S.; Vardeny, Z. V. *Nature* **2001**, 409, 494.

- [14] Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- [15] Schottky, W. *Z. Phys.* **1939**, *113*, 367.
- [16] Pfeiffer, M.; Leo, K.; Zhou, X.; Huang, J. S.; Hofmann, M.; Werner, A.; Blochwitz-Nimoth, J. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 89.
- [17] Yamamori, A.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2147.
- [18] Gebeyehu, D.; Walzer, K.; He, G.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Brandt, J.; Gerhard, A.; Stöckel, P.; Vestweber, H. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 205.
- [19] Müller, D. C. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [20] Riegel, N. Dissertation, Universität zu Köln, **2006**.
- [21] Conwell, E. M.; Wu, M. W. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1867.
- [22] Johansson, A.; Stafström, S. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 235.
- [23] Kao, K. C.; Hwang, W. *Electrical Transport in Solids*; Pergamon Press, Oxford, **1981**.
- [24] Bäessler, H. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 402.
- [25] Jiang, X.; Harima, Y.; Zhu, L.; Kunugi, Y.; Yamashita, K.; Sakamoto, M.; Sato, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3043.
- [26] Abkowitz, M.; Pai, D. M. *Philos. Mag. B* **1986**, *53*, 193.
- [27] Hung, L. S.; Chen, C. H. *Mater. Sci. Eng.* **2002**, *R39*, 143.
- [28] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, *60*, 14422.
- [29] Kobrak, M. N.; Bittner, E. R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2000**, *62*, 11473.
- [30] Wilson, J. S.; Dhoot, A. S.; Seeley, A. J. A. B.; Khan, M. S.; Köhler, A.; Friend, R. H. *Nature* **2001**, *413*, 828.
- [31] Meerholz, K.; Müller, D. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 251.



- [32] Reinke, N.; Fuhrmann, T.; Perschke, A.; Franke, H. *J. Lumin.* **2004**, *110*, 413.
- [33] Braig, T. Dissertation, Technische Universität München, **2000**.
- [34] Müller, D. C.; Braig, T.; Nothofer, H.-G.; Arnoldi, M.; Gross, M.; Scherf, U.; Nuyken, O.; Meerholz, K. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 207.
- [35] Sariciftci, N. S. *Mater. Today* **2004**, *7*, 36.
- [36] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 125.
- [37] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- [38] Brown, A. R.; Pomp, A.; Hart, C. M.; de Leeuw, D. M. *Science* **1995**, *270*, 972.
- [39] Dimitrakopoulos, C. D.; Mascaro, D. J. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 11.
- [40] Chu, C.-W.; Chen, C.-W.; Li, S.-H.; Wu, E. H.-E.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 253503/1.
- [41] Roth, H.-K.; Schrödner, M. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2003**, *34*, 254.
- [42] Paetzold, R.; Heuser, K.; Henseler, D.; Roeger, S.; Wittmann, G.; Winnacker, A. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3342.
- [43] Zhang, X. H.; Liu, M. W.; Wong, O. Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T.; Wu, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 478.
- [44] Stöfel, M.; Staudigel, J.; Steuber, F.; Blässing, J.; Simmerer, J.; Winnacker, A. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 115.
- [45] Jin, Y. D.; Ding, X. B.; Reynaert, J.; Arkhipov, V. I.; Borghs, G.; Heremans, P. L.; Van der Auweraer, M. *Org. Electron.* **2004**, *5*, 271.
- [46] Le, Q. T.; Nüesch, F.; Rothberg, L. J.; Forsythe, E. W.; Gao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1357.
- [47] Kim, S. Y.; Lee, J.-L.; Kim, K.-B.; Tak, Y.-H. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 2560.
- [48] Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3084.

- [49] Chan, I.-M.; Hong, F. C.-N. *Thin Solid Films* **2003**, *444*, 254.
- [50] Frohne, H.; Müller, D. C.; Meerholz, K. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 707.
- [51] van Dijken, A.; Perro, A.; Meulenkamp, E. A.; Brunner, K. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 131.
- [52] Kim, S. Y.; Lee, J.-L.; Kim, K.-B.; Tak, Y.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 133504/1.
- [53] Tachelet, W.; Jacobs, S.; Ndayikengurukiye, H.; Geise, H. J.; Grüner, J. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2364.
- [54] Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 740.
- [55] Thelakkat, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
- [56] Strohhriegl, P.; Grazulevicius, J. V. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439.
- [57] Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [58] Thelakkat, M.; Schmidt, H.-W. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 429.
- [59] Li, X. C.; Cacialli, F.; Giles, M.; Gruener, J.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Yong, T. M. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 898.
- [60] Kido, J.; Matsumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2866.
- [61] VanSlyke, S. A.; Tang, C. W. (Eastman Kodak Co.), US Patent 506 15 69, Chem. Abstr. 117, 16 860, **1991**.
- [62] Zacharias, P. "pers. Mitteilung", **2005**.
- [63] O'Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
- [64] Jiang, X.; Liu, S.; Liu, M. S.; Herguth, P.; Jen, A. K.-Y.; Fong, H.; Sarikaya, M. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 745.
- [65] Domercq, B.; Hreha, R. D.; Zhang, Y.-D.; Larribeau, N.; Haddock, J. N.; Schultz, C.; Marder, S. R.; Kippelen, B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1491.

- [66] Goodson, F. E.; Hauck, S. I.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7527.
- [67] Ostrauskaite, J.; Karickal, H. R.; Leopold, A.; Haarer, D.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 58.
- [68] Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875.
- [69] Andersson, M. R.; Berggren, M.; Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjertberg, T.; Wennerström, O. *Macromolecules* **1995**, *28*, 75259.
- [70] Allard, D.; Allard, S.; Brehmer, M.; Conrad, L.; Zentel, R.; Stromberg, C.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3137.
- [71] Cho, J.-S.; Kojima, Y.; Yamamoto, K. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 52.
- [72] Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853.
- [73] Becker, H.; Heun, S.; Treacher, K.; Busing, A.; Falcou, A. *SID Symposium* **2002**, *33*, 780.
- [74] Wiederhirn, V. Dissertation, Technische Universität München, **2004**.
- [75] Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature* **2003**, *421*, 829.
- [76] Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104/1.
- [77] He, G.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hofmann, M.; Birnstock, J.; Pudzich, R.; Salbeck, J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3911.
- [78] van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kikken, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A.; Bach, I.; Stössel, P.; Brunner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7718.
- [79] D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
- [80] US Department of Energy, “*Illuminating the Challenges: Solid State Lighting*”

- Program Planning Workshop Report*", Technical Report, US Government Printing Office, Washington, D.C., **2003**.
- [81] Commission Internationale de l'Eclairage, "*Colorimetry*", Technical Report 15, **2004**.
- [82] Commission Internationale de l'Eclairage, "*Method of measuring and specifying colour rendering of light sources*", Technical Report 13.3, **1995**.
- [83] Mazzeo, M.; Vitale, V.; Della Sala, F.; Anni, M.; Barbarella, G.; Favaretto, L.; Sotgiu, G.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34.
- [84] D'Andrade, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 147.
- [85] D'Andrade, B. W.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 624.
- [86] Xiao, J.; Deng, Z.; Liang, C.; Xu, D.; Xu, Y. *Displays* **2005**, *26*, 129.
- [87] Liew, Y.-F.; Aziz, H.; Hu, N.-X.; Chan, H. S.-O.; Xu, G.; Popovic, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2650.
- [88] Ghosh, D.; Samal, G. S.; Biswas, A. K.; Mohapatra, Y. N. *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 162.
- [89] Scott, J. C.; Kaufman, J. H.; Brock, P. J.; DiPietro, R.; Salem, J.; Goitia, J. A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745.
- [90] Chwang, A. B.; Rothman, M. A.; Mao, S. Y.; Hewitt, R. H.; Weaver, M. S.; Silvernail, J. A.; Rajan, K.; Hack, M.; Brown, J. J.; Chu, X.; Moro, L.; Krajewski, T.; Rutherford, N. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 413.
- [91] Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 223503/1.
- [92] Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4522.
- [93] Kim, J.-S.; Ho, P. K. H.; Murphy, C. E.; Seeley, A. J. A. B.; Grizzi, I.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 2.
- [94] Zellmann, B. *Forschung und Innovation* **1999**, *2*,.

- [95] Mori, K.; Sakaguchi, Y.; Iketsu, Y.; Suzuki, J. *Displays* **2001**, *22*, 43.
- [96] Friend, R. H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 425.
- [97] Prache, O. *Displays* **2001**, *22*, 49.
- [98] Pfeiffer, M.; Forrest, S. R.; Zhou, X.; Leo, K. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 21.
- [99] Zhou, T. X.; Ngo, T.; Brown, J. J.; Shtein, M.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 021107/1.
- [100] Forrest, S. R. *Nature* **2004**, *428*, 911.
- [101] Shtein, M.; Peumans, P.; Benziger, J. B.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4005.
- [102] Schreil, M. Dissertation, Technische Universität Dresden, **2004**.
- [103] Sun, Y.; Shtein, M.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 113504/1.
- [104] Karnakis, D. M.; Lippert, T.; Ichinose, N.; Kawanishi, S.; Fukumura, H. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127-129*, 781.
- [105] Birnstock, J.; Blässing, J.; Hunze, A.; Scheffel, M.; Stöfel, M.; Heuser, K.; Wittmann, G.; Wörle, J.; Winnacker, A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3905.
- [106] Chang, S.-C.; Liu, J.; Bharathan, J.; Yang, Y.; Onohara, J.; Kido, J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 734.
- [107] Carter, J.; Wehrum, A.; Dowling, M. C.; Cacheiro-Martinez, M.; Baynes, N. D. B. *Proceedings of SPIE* **2003**, *4800*, 34.
- [108] Kim, C.; Cao, Y.; Soboyejo, W. O.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 113512/1.
- [109] Allard, S.; Braun, L.; Brehmer, M.; Zentel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 68.
- [110] Kim, C.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 541.
- [111] Pogantsch, A.; Trattnig, G.; Zojer, E.; Tillmann, H.; Hörhold, H.-H.; Scherf, U.; Langer, G.; Kern, W. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 85.

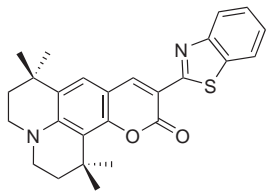
- [112] Wessling, R. A. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
- [113] Burn, P. L.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Halliday, D. A.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W.; Kraft, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3225.
- [114] Pappas, S. P. *Radiation Curing: Science and Technology (Topics in Applied Chemistry)*; Plenum Press, New York, **1992**.
- [115] Sugiono, E.; Metzroth, T.; Detert, H. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 351.
- [116] Contoret, A. E. A.; Farrar, S. R.; O'Neill, M.; Nicholls, J. E.; Richards, G. J.; Kelly, S. M.; Hall, A. W. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1477.
- [117] Bozano, L. D.; Carter, K. R.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; DiPietro, R.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3061.
- [118] Bacher, A.; Erdelen, C. H.; Paulus, W.; Ringsdorf, H.; Schmidt, H.-W.; Schuhmacher, P. *Macromolecules* **1999**, 32, 4551.
- [119] Nuyken, O.; Böhner, R.; Erdmann, C. *Macromol. Symp.* **1996**, 107, 125.
- [120] Inoue, S.; Aida, T. Cyclic Ethers in *Ring-Opening Polymerization*, Band 1; Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1984 Kap. 4, S. 185.
- [121] Saegusa, T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1972**, 6, 997.
- [122] Sasaki, H.; Crivello, J. V. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1992**, A29, 915.
- [123] Crivello, J. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4241.
- [124] Rojahn, M. Dissertation, Technische Universität München, **2003**.
- [125] Bacher, E. Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
- [126] Bayerl, M. S.; Braig, T.; Nuyken, O.; Müller, D. C.; Groß, M.; Meerholz, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 224.
- [127] Bacher, E.; Jungermann, S.; Rojahn, M.; Wiederhorn, V.; Nuyken, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1191.

- [128] Bacher, E.; Bayerl, M.; Rudati, P.; Reckefuss, N.; Müller, C. D.; Meerholz, K.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1640.
- [129] Paine, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1496.
- [130] Liu, B.; Huang, W. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 206.
- [131] Czarnik, A. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 112.
- [132] Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. *Chem. Lett.* **1983**, 927.
- [133] Hartwig, J. F.; Louie, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- [134] Buchwald, S. L.; Guram, A. S.; Rennels, R. A. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456.
- [135] Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215.
- [136] Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217.
- [137] Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-F.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [138] Yamamoto, T.; Nishiyama, M.; Koie, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [139] Urgaonkar, S.; Nagarajan, M.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 452.
- [140] Carothers, W. C. *Trans. Faraday. Soc.* **1936**, *32*, 39.
- [141] Goodson, F. E.; Hartwig, J. F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1700.
- [142] Pattison, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3455.
- [143] Merz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *10*, 846.
- [144] Merkushev, E. B. *Synthesis* **1988**, 923.
- [145] Hreha, R. D.; Zhang, Y.-D.; Domercq, B.; Larribeau, N.; Haddock, J. N.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Synthesis* **2002**, 1201.
- [146] Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.

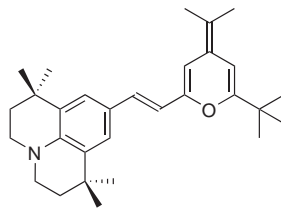
- [147] Noda, T.; Ogawa, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 699.
- [148] Romaner, L.; Pogantsch, A.; Scandiucci de Freitas, P.; Scherf, U.; Gaal, M.; Zojer, E.; List, E. J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597.
- [149] Hooper, M. W.; Utsunomiya, M.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2861.
- [150] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Comm.* **1981**, *11*, 513.
- [151] Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G.; Feast, W. J. *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [152] Kisanga, P. B.; Verkade, J. G. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 467.
- [153] Elias, H. G. in *Makromoleküle*, Band 1, 5. Auflage; Hüthig u. Wepf, New York **1990** Kap. 22.6, S. 845.
- [154] Choong, V.-E.; Park, Y.; Shivaparan, N.; Tang, C. W.; Gao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1005.
- [155] Mielke, G. F. Dissertation, Technische Universität München, **2000**.
- [156] Mueller, B. J.; Lovett, R. J. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2693.
- [157] Decker, C.; Moussa, K. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2381.
- [158] Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*; Harrick Scientific Corporation, New York, **1987**.
- [159] Decker, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 913.
- [160] Zhou, X.; Pfeiffer, M.; Blochwitz, J.; Werner, A.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 410.
- [161] Mayr, H.; Patz, M. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990.
- [162] Sainova, D.; Miteva, T.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Glowacki, I.; Ulanski, J.; Fujikawa, H.; Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1810.



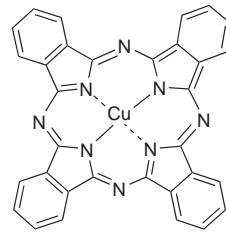
# A. Strukturformeln



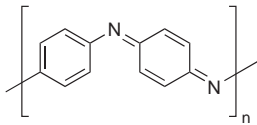
**C-545T**



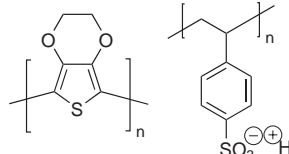
**DCJTb**



**CuPc**

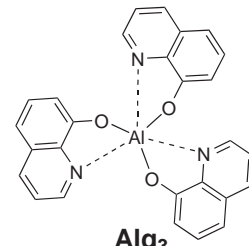


**PANI**

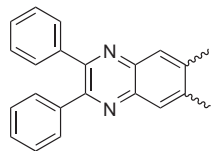


**PEDOT**

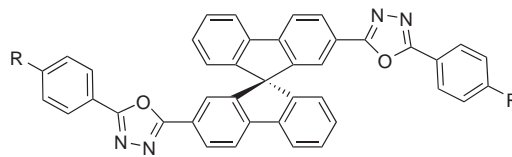
**PSS**



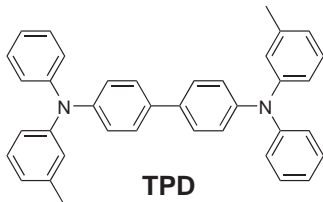
**Alq3**



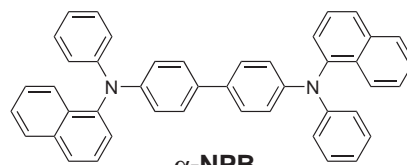
**Chinoxalin**



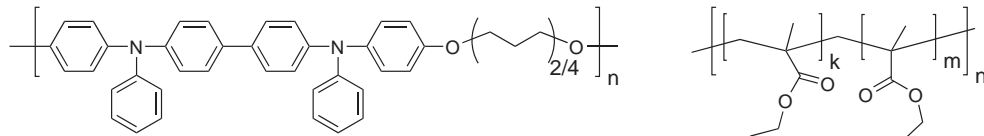
**spiro-PBD**



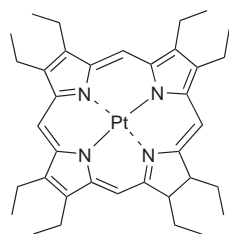
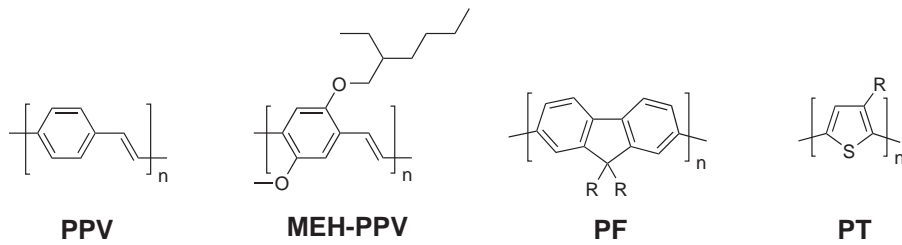
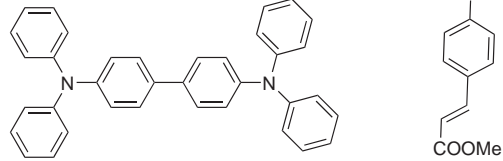
**TPD**



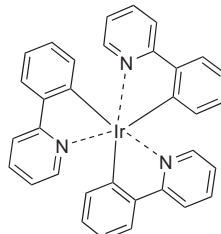
**$\alpha$ -NPB**



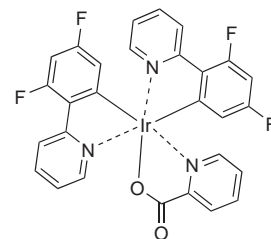
polymere Lochtransporter



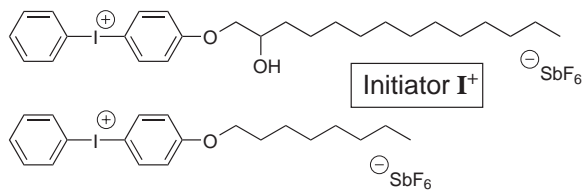
PtOEP

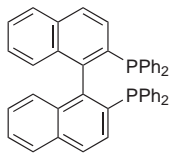
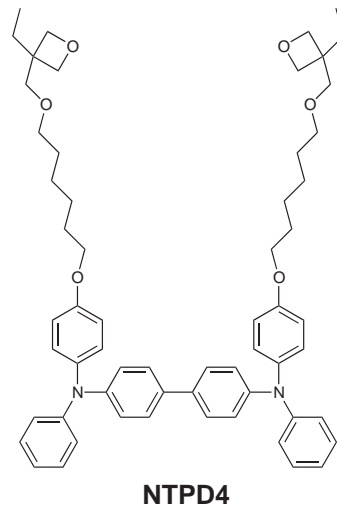
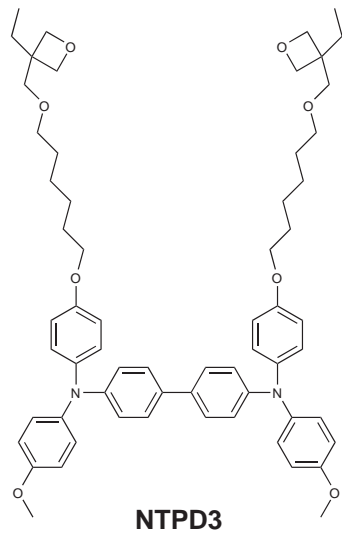
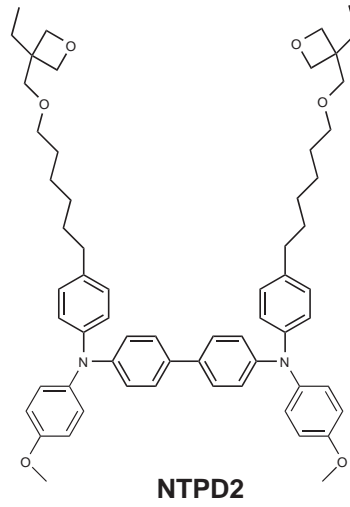
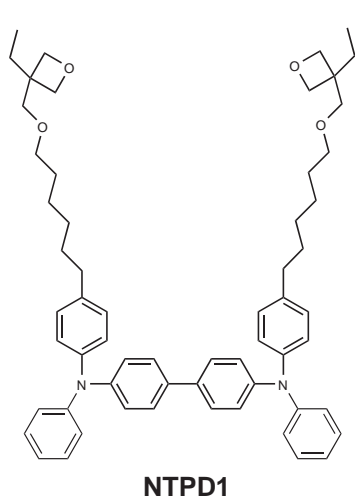


Ir(ppy)<sub>3</sub>

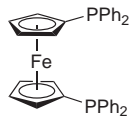


Firpic





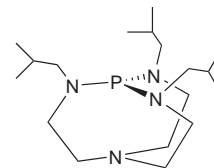
**BINAP**



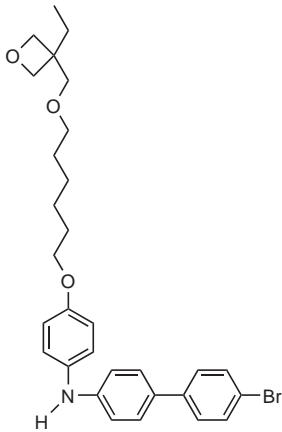
**dppe**



**P(*t*-Bu)<sub>3</sub>**



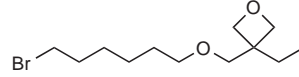
**bicyclisches  
Triaminophosphan  
"P-*i*Bu"**



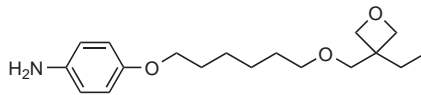
**MonomerAB - A1**



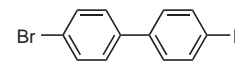
**AB.a - 1**



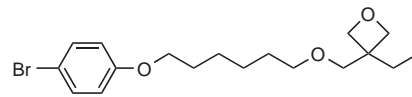
**AB.b - 2**



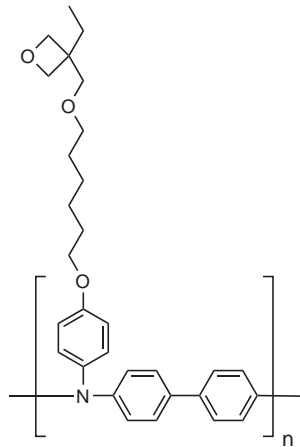
**AB.c - 3**



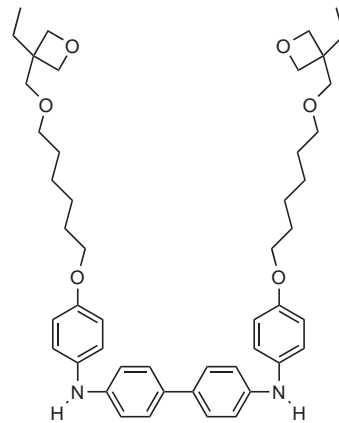
**AB.d - 4**



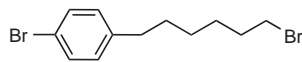
**OxTPD.a - 5**



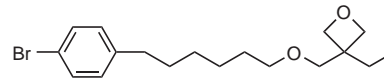
**PolyAB - P1a**



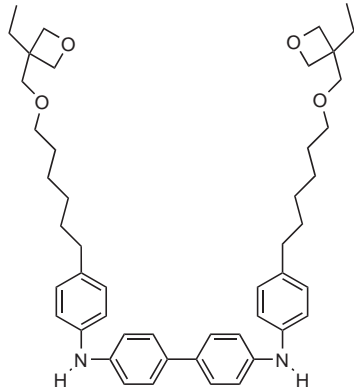
**Monomer OxTPD - A2**



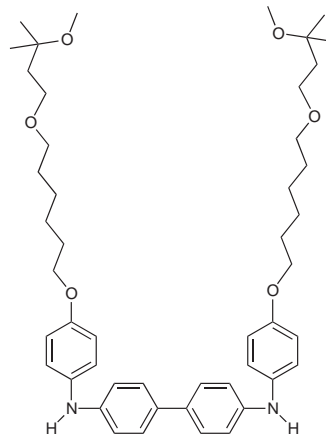
**CCOxTPD.a - 7**



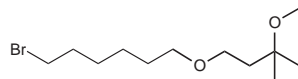
**CCOxTPD.b - 8**



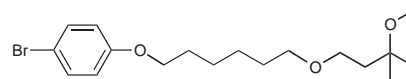
**Monomer CCOxTPD - A3**



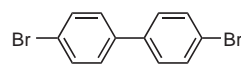
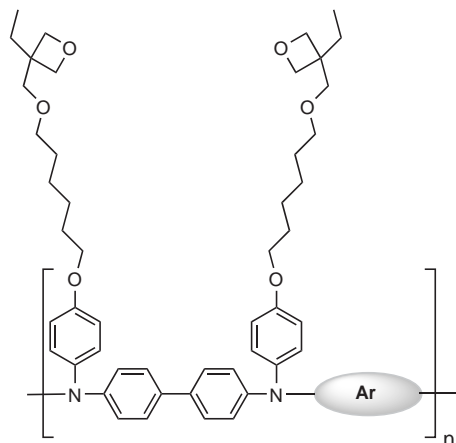
**Monomer NoOxTPD - A5**



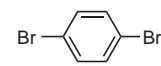
**NoOxTPD.a - 9**



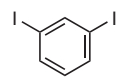
**NoOxTPD.b - 10**



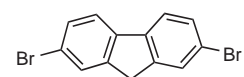
**B1**  
Polymer - P1b



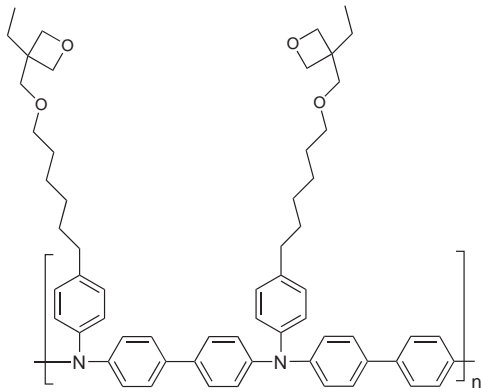
**B2**  
Polymer - P2



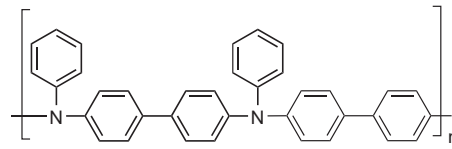
**B3b**  
Polymer - P3



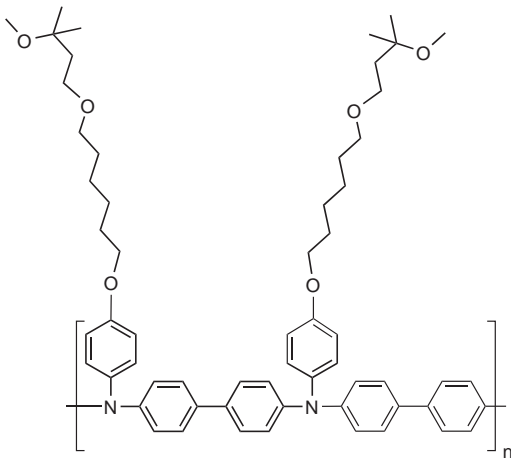
**B5**  
Polymer - P4



Polymer - P5



Polymer - P6



Polymer - P7

P8 - R=H - k:m = 1:1

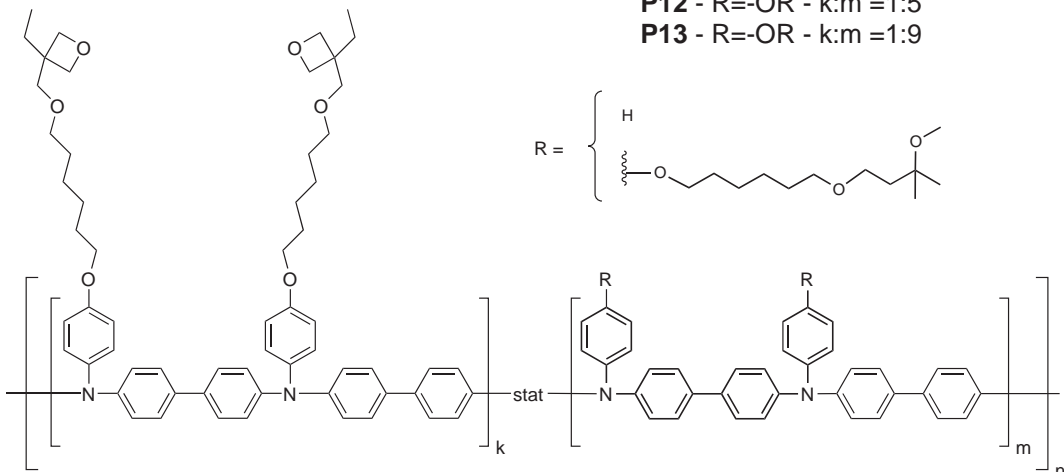
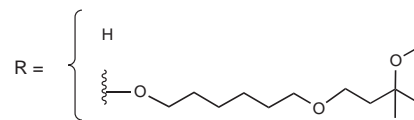
P9 - R=H - k:m = 1:3

P10 - R=-OR - k:m =1:1

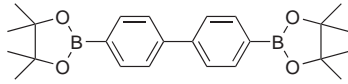
P11 - R=-OR - k:m =1:3

P12 - R=-OR - k:m =1:5

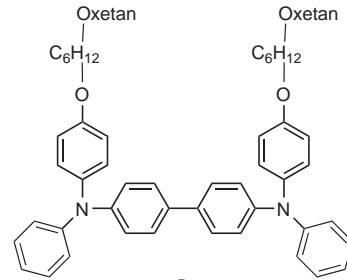
P13 - R=-OR - k:m =1:9



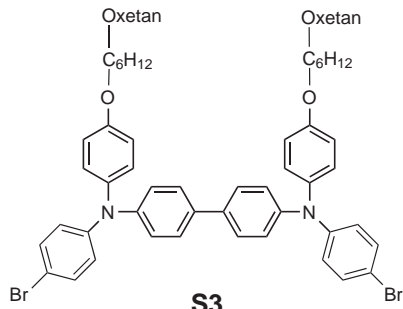
Polymere P8 bis P13



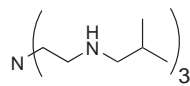
**S1**



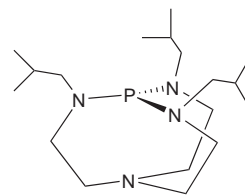
**S2**



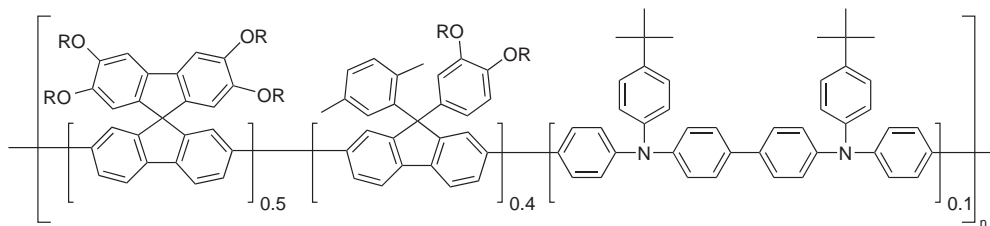
**S3**



**P-iBu.a - 11**



**Ligand "P-iBu" - 13**



**EL - Blau Spirobifluoren**

## B. Daten und Tabellen

**Tabelle B.1.:** Daten zu Abbildung 1.1: Anstieg der Zahl der Patente und veröffentlichter Artikel zum Thema „OLED“ der letzten Jahre. Stand: 31.10.2005

Jahr	Patente	Journal Articles
1963	–	1
1967	–	1
1969	1	–
1993	–	2
1994	–	3
1995	–	4
1996	–	4
1997	2	38
1998	2	52
1999	8	65
2000	24	147
2001	29	220
2002	97	270
2003	220	328
2004	274	399
2005	269	342



**Tabelle B.2.:** Daten zu Abbildung 5.7: Kinetikuntersuchungen mit verschiedenen Katalysatorsystemen ( $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{dppf}$  ( $\text{Pd:L} = 1:1.5$ ),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{P}(\text{tBu})_3$  ( $\text{Pd:L} = 1:1$ ) und  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/$ „P-*i*Bu“ ( $\text{Pd:L} = 1:2$ ). Aufgetragen ist die Ausbeute an dem einfach substituierten Produkt **13** gegen die Reaktionszeit.

$\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{dppf}$		$\text{Pd}_2\text{dba}_3/$ „P- <i>i</i> Bu“		$\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{P}(\text{tBu})_3$	
Zeit	Ausbeute <b>13</b>	Zeit	Ausbeute <b>13</b>	Zeit	Ausbeute <b>13</b>
/h	/%	/h	/%	/h	/%
0	0	0	0	0	0
0.6	23.7	0.25	61.5	0.62	90.7
0.98	45.2	0.53	85.1	1	92.5
2.13	65.2	1	92.1	2.15	87.9
3.78	74.5	2	92.9	3.8	92.4
5.85	73.4	4	92.9	5.87	91.4

**Tabelle B.3.:** Zusammenstellung der experimentellen Daten zu den Homopolymeren **P1a** bis **P7**.

Polymer	Monomer		Ausbeute <sup>a</sup> / %	$\bar{M}_n$ <sup>b</sup> / (g·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w$ <sup>b</sup> / (g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>b</sup>	$\bar{P}_n$ <sup>c</sup>
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>					
<b>P1a</b>	<b>A1</b>		66	7 500	14 800	1.97	16
<b>P1b</b>	<b>A2</b>	<b>B1</b>	88	17 600	48 800	2.32	19
<b>P2</b>	<b>A2</b>	<b>B2</b>	90	10 000	17 100	1.71	12
<b>P3</b>	<b>A2</b>	<b>B3b</b>	73	4 900	7 500	1.53	6
<b>P4</b>	<b>A2</b>	<b>B5</b>	77	8 500	23 000	2.71	9
<b>P5</b>	<b>A3</b>	<b>B1</b>	69	17 700	58 500	3.30	20
<b>P6</b>	<b>A4</b>	<b>B1</b>	16	3 200	4 900	1.53	7
<b>P7</b>	<b>A5</b>	<b>B1</b>	95	20 900	72 300	3.46	23

Polymer	$\bar{P}_n^*$ <sup>d</sup>	T <sub>g</sub> / °C	E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> / V	E <sub>HOMO</sub> / eV	$\lambda_{max,Abs}$ / nm	$\lambda_{max,Em}$ / nm
<b>P1a</b>	—	54	—	—	382	558
<b>P1b</b>	30	96	0.43	-5.23	384	558
<b>P2</b>	21	58	0.18	-4.98	374	556
<b>P3</b>	9	40	—	—	360	562
<b>P4</b>	14	73	0.32	-5.12	400	564
<b>P5</b>	38	99	—	—	384	558
<b>P6</b>	—	196	—	—	—	—
<b>P7</b>	38	96	—	—	386	560

<sup>a</sup> isoliertes Polymer

<sup>b</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>c</sup> berechnet aus  $\bar{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>d</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

**Tabelle B.4.:** Zusammenstellung der experimentellen Daten zu den Copolymeren **P8** und **P9**. Monomer A<sub>2</sub><sup>1</sup>: **A2**, Monomer A<sub>2</sub><sup>2</sup>: **A4**, Monomer B<sub>2</sub>: **B1**.

Polymer	Verhältnis A <sub>2</sub> <sup>1</sup> : A <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Verhältnis k : m <sup>a</sup>	Ausbeute <sup>b</sup> / %	$\bar{M}_n$ <sup>c</sup> / (g·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w$ <sup>c</sup> / (g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>c</sup>	$\bar{P}_n$ <sup>d</sup>
<b>P8</b>	1 : 1	1 : 1.07	86	10 400	37 200	3.57	15
<b>P9</b>	1 : 3	1 : 2.76	45	5 400	14 400	2.67	9

Polymer	$\bar{P}_n^*$ <sup>e</sup>	T <sub>g</sub> / °C	E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> / V	E <sub>HOMO</sub> / eV	$\lambda_{max,Abs}$ / nm	$\lambda_{max,Em}$ / nm
<b>P8</b>	—	137	0.52	-5.32	376	556
<b>P9</b>	—	161	—	—	—	—

<sup>a</sup> Zusammensetzung der Copolymerisate, berechnet aus dem Verhältnis der Integrale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

<sup>b</sup> isoliertes Polymer

<sup>c</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>d</sup> berechnet aus  $\bar{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>e</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve (vgl. Abb. 5.10)

**Tabelle B.5.:** Zusammenstellung der experimentellen Daten zu den Copolymeren **P10** bis **P13**. Monomer A<sub>2</sub><sup>1</sup>: **A2**, Monomer A<sub>2</sub><sup>2</sup>: **A5**, Monomer B<sub>2</sub>: **B1**.

Polymer	Verhältnis A <sub>2</sub> <sup>1</sup> :A <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Verhältnis k:m <sup>a</sup>	Ausbeute <sup>b</sup> /%	$\bar{M}_n$ <sup>c</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{M}_w$ <sup>c</sup> /(g·mol <sup>-1</sup> )	PDI <sup>c</sup>	$\bar{P}_n$ <sup>d</sup>
<b>P10</b>	1:1	1:1.03	86	20 200	75 400	3.73	22
<b>P11</b>	1:3	1:3.12	86	22 500	93 600	4.16	25
<b>P12</b>	1:5	1:5.40	82	24 400	110 700	4.54	27
<b>P13</b>	1:9	1:11.54	66	24 000	108 100	4.50	26

Polymer	$\bar{P}_n^*$ <sup>e</sup>	T <sub>g</sub> /°C	E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> /V	E <sub>HOMO</sub> /eV	$\lambda_{max,Abs}$ /nm	$\lambda_{max,Em}$ /nm
<b>P10</b>	40	97	—	—	386	558
<b>P11</b>	48	101	—	—	386	560
<b>P12</b>	52	99	—	—	386	558
<b>P13</b>	52	97	—	—	386	560

<sup>a</sup> Zusammensetzung der Copolymerisate, berechnet aus dem Verhältnis der Integrale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

<sup>b</sup> isoliertes Polymer

<sup>c</sup> bestimmt durch GPC in CHCl<sub>3</sub> (Polystyrol-Standards)

<sup>d</sup> berechnet aus  $\bar{M}_n$  und der Masse der Wiederholungseinheit

<sup>e</sup> abgeschätzt aus dem dem linearen Polykondensat zugeordneten Teil der Elutionskurve

**Tabelle B.6.:** Daten zu Abbildung 7.5: Auftragung des Verlaufs der *onset*-Spannungen gegen den Initiatorgehalt der Filme für die Polymere **P1b**, **P2**, **P4** und **P8**.

I <sup>⊕</sup> /%	<i>onset</i> -Spannungen / V			
	<b>P1b</b> E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> = 0.43 V	<b>P2</b> E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> = 0.18 V	<b>P4</b> E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> = 0.32 V	<b>P8</b> E <sub>Ox</sub> <sup>1</sup> = 0.52 V
0	5.00	3.39	4.16	4.73
1	1.88	1.23	1.47	2.96
2	1.31	0.85	1.25	2.10

**Tabelle B.7.:** Daten zu Abbildung 7.13: Auftragung der maximalen Effizienzen  $\eta_{max}$  und der für eine Leuchtdichte von 100 bzw. 1000  $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$  benötigten Betriebsspannungen gegen das Oxidationspotential. Die besten Werte werden für die Diode mit **P8** als **HTL1** erreicht. Diese zeigt das optimale energetische Verhältnis aus  $\chi_{\text{H}}^{\text{HTL1}}$  und  $\chi_{\text{H}}^{\text{OTPD}}$ .

Polymer	$E_{\text{Ox}}^1$ /V	$\eta_{max}$ / $\text{Cd}\cdot\text{A}^{-1}$	Spannung @100 $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ /V	Spannung @1000 $\text{Cd}\cdot\text{m}^{-2}$ /V
<b>P8</b>	0.52	3.15	3.03	4.08
<b>P1b</b>	0.43	2.95	3.25	4.50
<b>P4</b>	0.32	1.77	3.67	4.98
<b>P2</b>	0.18	0.78	4.59	6.54

## C. Veröffentlichungen

### Veröffentlichung von Ergebnissen dieser Arbeit:

S. Jungermann, N. Riegel, D. C. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken „Novel Photocrosslinkable Hole-Transporting Polymers: Synthesis, Characterization and Organic Light Emitting Diodes“ *in preparation*.

S. Jungermann, N. Reckefuß, D. C. Müller, K. Meerholz, O. Nuyken „Novel Crosslinkable Polymers for Application in Organic Light-Emitting Devices“ *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, 46(1), 715-716.

### Vortrag und Posterpräsentationen:

O. Nuyken, K. Meerholz, S. Jungermann, D. C. Müller, N. Reckefuß „Novel Crosslinkable Polymers for Application in Organic Light-Emitting Devices“ 229th ACS National Meeting, San Diego **2005**.

E. Bacher, S. Jungermann, K. Meerholz, D. C. Müller, N. Reckefuß, M. Rojahn, V. Wiederhirn, O. Nuyken „Different Concepts of New Photo-Patternable Materials for Application in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)“ DECHEMA Chemical Nanotechnology Talks IV **2003**, Frankfurt am Main.

E. Bacher, S. Jungermann, O. Nuyken „Novel Crosslinkable Polymers as Hole-transporting Materials for Organic Electroluminescent Devices“ Makromolekulares Kolloquium **2004**, Freiburg i. Breisgau.

S. Jungermann, K. Meerholz, N. Reckefuß, O. Nuyken „Neue vernetzbare backbone-Polymere als Lochtransportmaterialien in Organischen Leuchtdioden (OLEDs)“ GDCh-Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie **2004**, Düsseldorf.

### Veröffentlichung von Ergebnissen, die mit dieser Arbeit in Zusammenhang stehen:

E. Bacher, S. Jungermann, M. Rojahn, V. Wiederhirn, O. Nuyken „Photopatterning of Crosslinkable Hole-Conducting Materials for Application in Organic Light-Emitting Devices“ *Macromol. Rapid Comm.* **2004**, 25, 1191.