

Teilprojekt C 2.1:

Entwicklung neuer Ladungstransportmaterialien für OLEDs über Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen

Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken^{*a)}, Thomas Braig^{a)}, Georg Felix Mielke^{a)}, Michael S. Bayerl^{a)}, Rene Faber^{a)}, Markus Rojan^{a)}, Dr. Wolfgang Radlik^{b)}, Dr. Wolfgang Rogler^{b)}, Dr. Andreas Kanitz, Jörg Staudigl^{b)}

a) Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching

b) Siemens AG, ZTMF 6, Paul-Gossen-Str. 100, D-91052 Erlangen

1 Einleitung

OLEDs oder *organic light emitting devices* finden in der Flachdisplaytechnologie Verwendung. Sie nutzen das physikalische Phänomen der Elektrolumineszenz: Bei der Rekombination von positiven Ladungsträgern, den sogenannten Ladungslöchern oder HOMO (*highest occupied molecular orbital*) mit negativen Ladungsträgern, den Elektronen, aus dem LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) entstehen zunächst angeregte Zustände, sogenannte Exzitonen. Diese Exzitonen kehren unter Lichtemission in den Grundzustand zurück.

Im einfachsten Fall besteht eine OLED aus einer Anode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO), einer Schicht aus organischem elektrolumineszierendem Ladungstransportmaterial und einer Metallkathode [1]. Eine moderne Mehrschicht-OLED enthält dagegen ein Schichtensystem aus beispielsweise Lochtransport-, Emitter- und Elektronentransportverbindungen (*Abb. 1*) [2]. Durch den schichtweisen Aufbau mit unterschiedlichen Materialien kann die Effizienz der OLEDs erheblich gesteigert werden.

Mehrschicht-OLEDs können durch Aufdampfverfahren im Vakuum (Sublimation) und Verfahren wie *spin-coating* oder Rakeln aus Lösung hergestellt

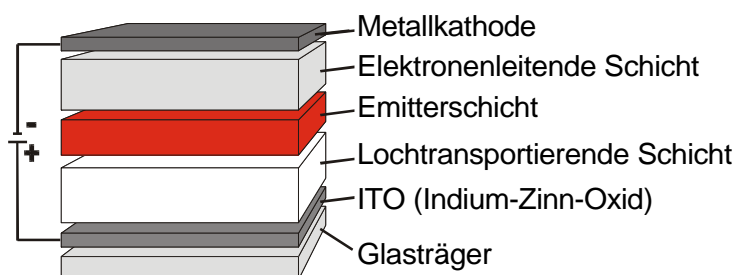


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Mehrschicht-OLED

werden. Durch Sublimation ist der Aufbau wohldefinierter Mehrschichtsysteme von hoher Qualität problemlos möglich. Mit der Sublimation ist zudem ein hochwirksamer Reinigungsschritt für die eingesetzten Materialien in den Herstellungsprozeß integriert. Aufdampfverfahren sind aber auf Moleküle mit niedrigen Molmassen und ausreichender thermischer Stabilität beschränkt. Zusätzlich verursacht der große instrumentelle Aufwand hohe Herstellungskosten. Durch Einsatz von Schichtpräparationstechniken aus Lösung wie *spin-coating* können die Produktionskosten demgegenüber erheblich gesenkt werden, und es existieren keine Einschränkungen für die eingesetzten Materialien hinsichtlich der Molmassen. Der Hauptnachteil bei der Verwendung von *spin-coating* zum Aufbau von Mehrschichtsystemen ist, daß bereits aufgetragene Schichten bei den nachfolgenden *spin-coating*-Arbeitsgängen wieder auf- oder angelöst werden können.

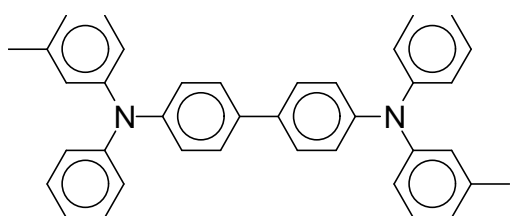


Abb. 2: *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)-benzidin TPD

In diesem Projekt werden in Kooperation mit der Siemens AG, Erlangen, und der Arbeitsgruppe von PD Dr. Klaus Meerholz am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ludwig-Maximilian-Universität München für beide Herstellungsverfahren neue Verbindungen entwickelt. Als Lochtransportverbindungen für Anwendungen in Mehrschicht-OLEDs haben sich Strukturen auf der Basis von Triarylaminen wie das *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(*m*-tolyl)-benzidin TPD (Abb. 2) bewährt. Im Rahmen dieses FORKAT-Projektes konzentrieren sich die Arbeiten überwiegend auf diese Klasse von Triarylaminen,

insbesondere auf die Optimierung der Strukturen im Hinblick auf Temperaturstabilität, Verarbeitbarkeit, elektronische Eigenschaften und Quantenausbeuten. Bei

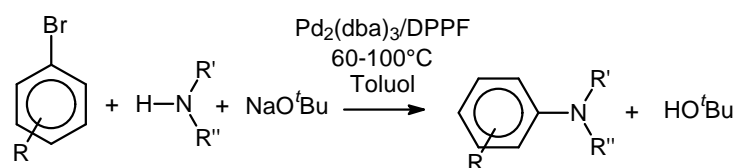


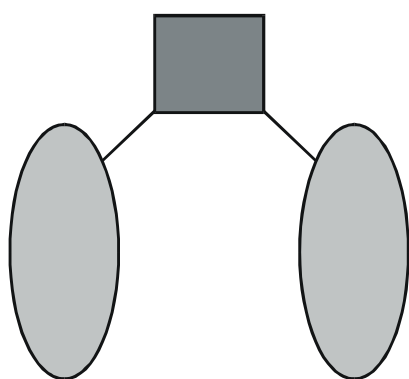
Abb. 3: Die palladiumkatalysierte Aminierung von Bromaromaten (DPPF = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)

der Synthese der Triarylamine wird die übergangsmetallkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion [3-5] angewandt. Die palladium- oder nickelkatalysierte C-N-Kupplung von aromatischen Aminen mit Bromaromaten zeichnet sich durch hohe, teilweise nahezu quantitative Ausbeuten, Reaktionszeiten von wenigen Stunden, Reaktionstemperaturen unterhalb von 100°C und durch die Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen aus. Damit ist sie der klassischen

Triarylaminsynthese deutlich überlegen, einer Variante der Ullmann-Kupplung von Diarylaminen mit Iodaromaten unter Kupfermetallkatalyse mit Reaktionszeiten von 12 bis 96 Stunden bei Temperaturen um 200°C.

2 Niedermolekulare Lochtransporter zum Aufbau von OLEDs durch Sublimationsverfahren

Im letzten Statusbericht wurde ein Konzept vorgestellt, die Molekülgeometrie von Triarylaminen durch den Einbau eines sperrigen Linkers so zu variieren, daß die Glasübergangstemperatur deutlich erhöht wird, während die Kristallisationsneigung stark herabgesetzt wird. Das Konzept ist in *Abb. 4* noch einmal verdeutlicht [6]. Der Linker führt zu mehr als einer Verdoppelung der Molmasse und erhöht den sterischen Anspruch deutlich. Gleichzeitig darf er keinen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften der Triarylamine haben. Als Verknüpfungspunkt wurde der sp^3 -Kohlenstoff von Fluoren gewählt. Die daraus resultierende Diphenylfluoren-Struktur ist für eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur und der Löslichkeit von Polymeren literaturbekannt [7]. Als Lochleiter wurden die in der LED-Technologie bewährten Triarylamine [8] ausgewählt. Eine ähnliche Klasse von Molekülen wurde von Okutsu *et. al.* vorgestellt [9]; die verwendeten Triphenylaminderivate besaßen aber ungünstige Ionisationspotentiale.



Linker:

- „Verdoppelung“ der Molmasse
- Erhöhung des sterischen Anspruchs
- Kein Einfluß auf elektronische Eigenschaften

Lochleiter:

- Geeignetes elektrochemisches Potential
- Vollkommen reversible Redox-Eigenschaften

Abb. 4: Schematische Darstellung einer neuen Klasse lochleitender Triarylamine mit erhöhter Glasübergangstemperatur bei unveränderten elektronischen Eigenschaften.

Die Zielverbindungen sind in *Abb. 5* dargestellt. Verbindungen **1-3** sind Derivate der bekannten Lochtransportmaterialien TPD und α -NPD. Da **2** und **3** Derivate von α -NPD sind, ist die Anzahl von Naphthylsubstituenten in jeder lochtransportierenden Untereinheit im Namen angegeben. Da eine elektronische Asymmetrie die Leistungsfähigkeit von Lochtransportmate-

rialien einschränkt [10], wurde F-TritTPD **4** hergestellt. Das niedermolekulare Analogon TritTPD **5**, das bislang in der Literatur nicht beschrieben war, wurde ebenfalls synthetisiert.

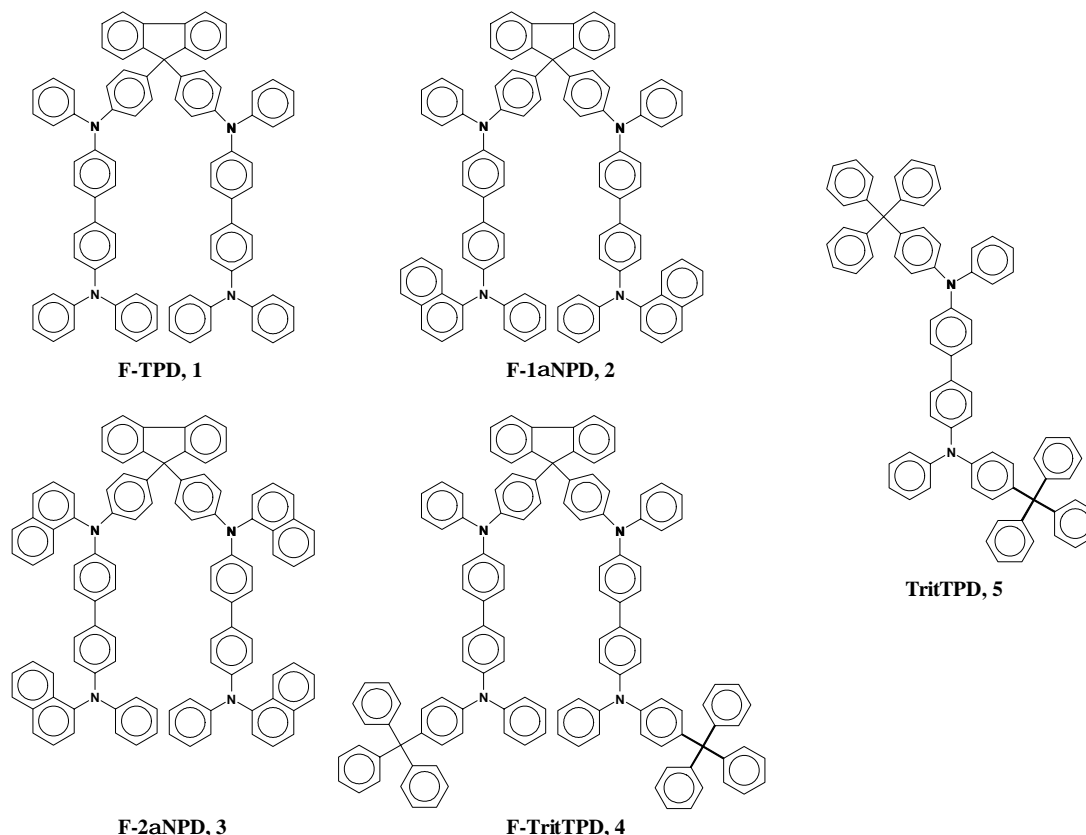


Abb. 5: Strukturformeln der Zielverbindungen F-TPD, F-1aNPD, F-2aNPD und F-TritTPD sowie des niedermolekularen Analogons TritTPD.

Die in Abb. 6 dargestellte Synthese von F-2aNPD **3** und F-TritTPD **4** beruht vollständig auf der Anwendung der palladiumkatalysierten C-N-Verknüpfung (“Hartwig-Buchwald-Aminierung”) [3-5]. Mit Ausbeuten im Bereich von im allgemeinen 75% bis 97% zeigt diese Synthesestrategie deutlich das synthetische Potential dieser Reaktion. Lediglich die einseitige Aminierung von 4,4'-Dibrombiphenyl verläuft nur in 18% Ausbeute; gleichzeitig werden ca.

Tab. 1: Thermische Eigenschaften der neuen Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine

Verbindung	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
1	147	n.b.
2	153	n.b.
3	196	262
4	172	n.b.
5	147	332

70% des Diaminierungsprodukts TritTPD **5** (bezogen auf das Diarylamin **7b**, Abb. 6) erhalten. Auch die Kombination von i) und ii) in einer Eintopfreaktion erhöhte die Ausbeute nicht.

Die neuen Triarylamin-Derivate wurden durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) mit einer Heizrate von 20 K/min cha-

rakterisiert. Die Ergebnisse sind in *Tab. 1* aufgeführt.

Die elektrochemische Charakterisierung zeigt, daß die reversiblen Redox Eigenschaften und das Ionisationspotential der zu Grunde liegenden niedermolekularen Lochtransportmaterialien erhalten bleiben [11]. In Kombination mit den erzielten hohen Glasübergangstemperaturen der neuen Verbindungen wird das beschriebene Konzept damit voll bestätigt. Die Verbindungen befinden sich zur Zeit bei den Kooperationspartnern der Siemens AG in Erlangen, damit sie unter industriellen Bedingungen auf deren Eignung für Anwendungen in OLEDs erprobt werden können.

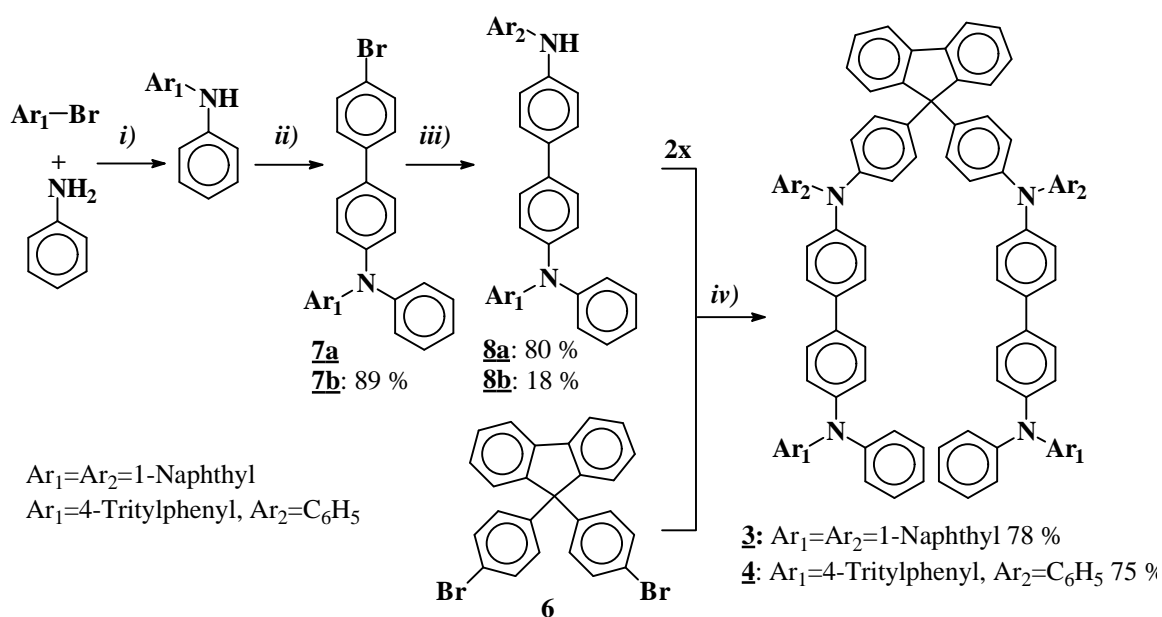


Abb. 6: Synthese von F-2aNPD **3** und F-TritTPD **4**. Bedingungen (falls nicht anders angegeben): 1 Mol-% Pd₂(dba)₃/P^tBu₃ (1:6), 1,2 eq. NaO^tBu, Toluol, 100°C, 3 h. i) 0,5 Mol-% Kat.; ii) a) 4 eq. 4,4'-Dibrombiphenyl, 2 Mol-% Pd(OAc)₂/DPPF, 90°C, 24 h, b) 5 eq. 4,4'-Dibrombiphenyl; iii) a) 1,5 eq. 1-Naphthylamin, 1 Mol-% Pd₂(dba)₃, 2 Mol-% DPPF, 24 h, b) 2 eq. Anilin; iv) a) 0,5 Mol-%, b) 8 h.

3 Polymere Lochtransportmaterialien aus Fluorenyliden-verknüpften Triarylaminen^[12]

Mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen F-TritTPD **4** läßt sich bereits eine weitgehende elektronische Symmetrie erreichen. Allerdings werden auch hier noch unterschiedliche ¹³C-NMR-spektroskopische Verschiebungen der beiden sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome beobachtet. Vollständige elektronische Symmetrie ist jedoch in entsprechenden Polymeren gegeben. Das Konzept der Fluorenyliden-verknüpften Triarylamine wurde daher auf Polymere übertragen. Die Synthese ist in *Abb. 7* gezeigt.

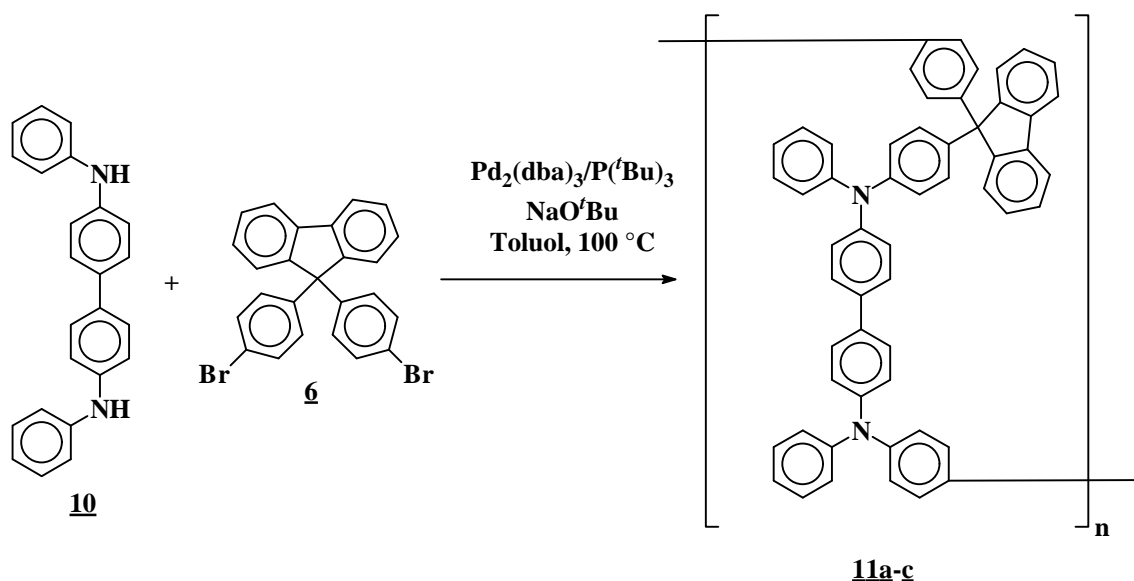


Abb. 7: Synthese der Polymeren PF-TPD (**11a**: $R = H$), PF-HexTPD (**11b**: $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) und PF-sButTPD (**11c**: $R = \text{sec-C}_4\text{H}_9$).

Auch die Synthese der Polymeren PF-TPD, PF-HexTPD und PF-sButTPD beruht vollständig auf der Hartwig-Buchwald-Aminierung; auch die Monomeren **10b** und **10c** wurden palladiumkatalysiert in guten Ausbeuten hergestellt. Die palladiumkatalysierte Herstellung von Polymeren wurde erst im letzten Jahr auf Grund der Einführung von Tri-*tert*-butylphosphan als Ligand möglich [4]. Nur mit diesem Liganden können die für Polykondensationsreaktionen notwendigen nahezu quantitativen Ausbeuten erzielt werden [13].

Bei der Polykondensation konnten Molmassen von bis zu 13400 g/mol (Gewichtsmittel \bar{M}_n , mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = 21$) erzielt werden. Sowohl bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) als auch der MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde allerdings die Bildung größerer Anteile cyclischer Oligomere beobachtet.

Die neuen Polymere wurden in ersten, einfachen OLEDs erprobt. Eine LED mit dem Aufbau Indium-Zinn-Oxid (ITO)/PEDOT (30 nm)/PF-TPD **11a** (40 nm)/PBD, P α MS, Perylen (49:50:1 Gew.-%) (50 nm)/Ca¹ emittierte blaues Licht mit einer Helligkeit von $>2000\text{ cd/m}^2$ und einer photometrischen Effizienz von $>1\text{ cd/A}$.

¹ Elektronentransportschicht aus 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) in einer Poly(*alpha*-methylstyrol)matrix (P α MS), dotiert mit Perylen als Chromophor.

4 Vernetzbare Lochtransportverbindungen zum Aufbau mehrschichtiger OLEDs durch *spin-coating*^[14]

Alternativ zu dem einleitend vorgestellten Aufbau von Mehrschicht-OLEDs Schichtenpräparation durch Sublimation, wird in diesem FORKAT-Projekt ein Ansatz zum Aufbau von Mehrschicht-OLEDs durch Filmpräparationstechniken aus Lösung verfolgt, wie er bereits im letzten Statusbericht vorgestellt wurde: Mehrfach oxetanfunktionalisierte Ladungstransportverbindungen werden aus Lösung durch Aufschleudern zu Schichten verarbeitet und nach Verdampfen des Lösungsmittels durch kationische Photopolymerisation der Oxetangruppen unter Einsatz von Photoinitiatoren [15] in Substanz zu einem unlöslichen Netzwerk umgesetzt, die als Grundlage für nachfolgende *spin-coating*-Arbeitsgänge bestens geeignet sind.

Ein Schwerpunkt der Arbeiten in diesem Teilbereich bestand im vergangenen Jahr in der Optimierung der Bedingungen zur kationischen Photovernetzung der Oxetangruppe im Hinblick auf maximalen Oxetanumsatz. Mittels Echtzeit-FT-IR-Spektroskopie wurden die Umsätze der Tetraphenylbenzidinderivate **12a**, **12b**, **13a**, **13c** (Abb. 8) untersucht, die Spacer unterschiedlicher Länge zwischen Oxetan und Triarylamin enthalten.

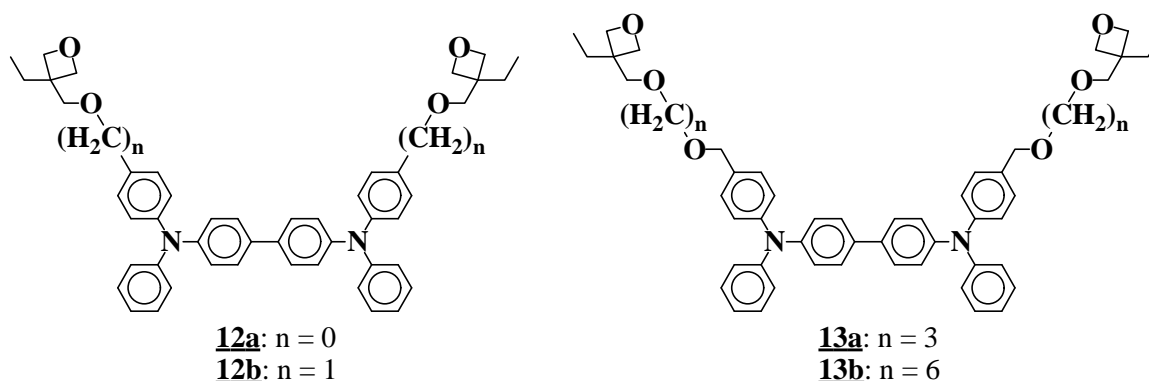


Abb. 8: Oxetanfunktionalisierte Lochtransportverbindungen auf der Basis von Tetraphenylbenzidin mit Spacern unterschiedlicher Länge zwischen Oxetan und Triarylamin

Es zeigte sich, daß vermutlich aufgrund der hohen Beweglichkeit der Oxetangruppen bei den langkettigen Derivaten **13a** und **13b** Oxetanumsätze von mehr als 80 % erzielt werden können und somit qualitativ hochwertige Netzwerke mit niedrigen Restmonomeregehalt entstehen. Für diese Verbindungen konnten die Vernetzungsbedingungen durch eine nachfolgende kurze Temperung bei etwa 150 °C im weiteren so optimiert werden, daß bei niedrigen Photoinitiatorkonzentrationen von 2 Gew.-% und weniger mit IR-Spektroskopie keine Oxetangruppen mehr im resultierenden Netzwerk nachgewiesen werden konnten. Die Netz-

werke sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln, haben Glasübergangstemperaturen oberhalb von 150 °C, wobei auch bei Temperaturen bis zu 300 °C keine strukturellen Veränderungen der Filme beobachtet werden konnten. Wie kraftmikroskopische Untersuchungen ergaben, weisen die Filme aus vernetzten Lochtransportverbindungen **13a** und **13b** sehr homogene und glatte Oberflächen auf. Diese Eigenschaften der Netzwerke bilden eine optimale Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz in OLEDs.

Aufgrund hervorragender Verarbeitbarkeit bei gleichzeitig hohen Oxetanumsätzen in der Vernetzungsreaktion erwies sich der Einsatz eines Propylspacers, wie in Verbindung **13a**, als besonders vielversprechend für Anwendungen in OLEDs. Deshalb wurde über die Einführung von Methoxygruppen oder über eine Variation der Konjugationsausdehnung mit **13a**, **14**, **15** und **16** (Abb. 9) eine Reihe von vernetzbaren Lochtransportverbindungen mit unterschiedlichen Ionisierungspotentialen beziehungsweise HOMO-Energieniveaus synthetisiert. Die Abschätzung der HOMO-Energien erfolgte durch cyclovoltammetrische Untersuchungen. Mit diesen Verbindungen war erstmals der Aufbau von energetisch kaskadierten Lochtransportschichten durch eine Kombination von Aufschleudern und Photovernetzung möglich.

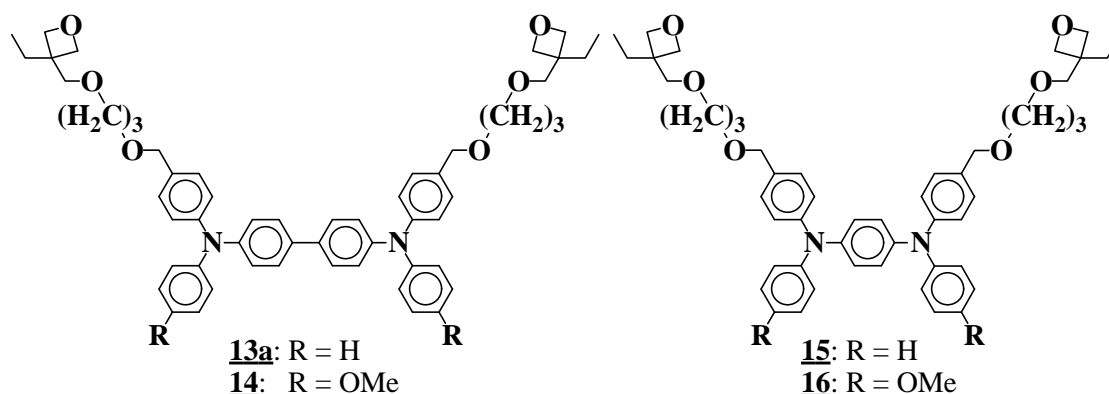


Abb. 9: Oxetanfunktionalisierte vernetzbare Lochtransportverbindungen mit unterschiedlichen Triarylaminstrukturen sowie Substituenten und unterschiedlichen HOMO-Energieniveaus zum Aufbau energetisch kaskadierter Lochtransportsysteme durch Aufschleudern und Photovernetzung

Mit den oxetanfunktionalisierten vernetzbaren Triarylaminen **16a**, **20** und **21** mit unterschiedlichen HOMO-Energien gelang in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PD Dr. Klaus Meerholz allein durch Schichtpräparation *via* Aufschleudern und Photovernetzung der Aufbau einer vierschichtigen OLED der Struktur ITO/vernetztes **13a** (20 nm) /vernetztes **14** (20 nm)/vernetztes **15** (20 nm)/Polyfluoren (60 nm)/Ca. Die OLED besitzt somit ein dreischichtiges, energetisch kaskadiertes Lochtransportsystem aus vernetzten Materia-

lien, das bereits bei niedrigen angelegten Spannungen Elektrolumineszenz ermöglicht (Abb. 10).

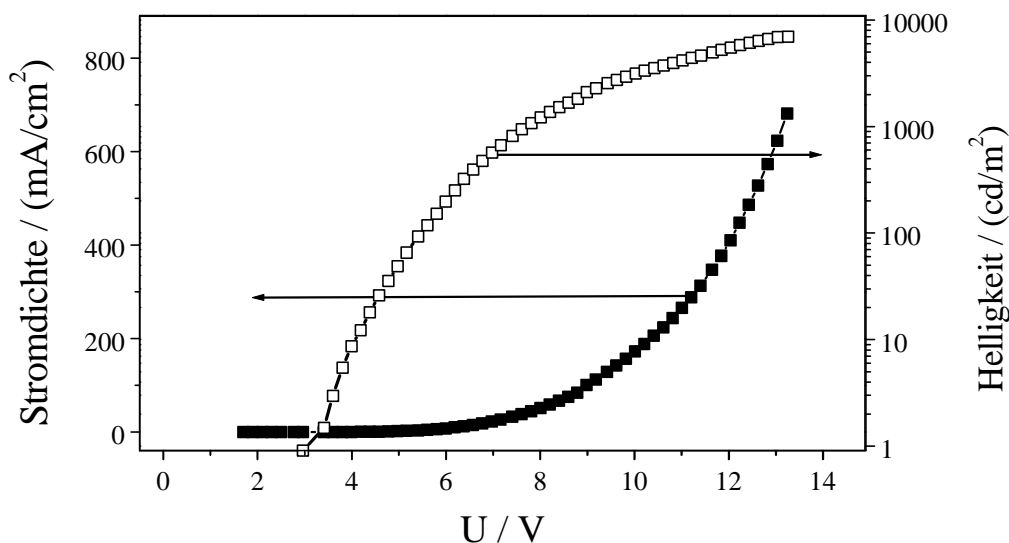


Abb. 10: Diodenkennlinie der Vierschicht-OLED der Struktur ITO/vernetztes **13a** (20 nm) /vernetztes **14** (20 nm)/vernetztes **15** (20 nm)/Polyfluoren (60 nm)/Ca, die durch Kombination von Aufschleudern aus Lösung und Photovernetzung hergestellt wurde.

Mit einer Effizienz von 2,7 cd/A bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² im blauen Spektralbereich und einer maximalen Helligkeit von etwa 8000 cd/m² demonstriert die Vierschicht-OLED eindrucksvoll das Anwendungspotential, das das Konzept des Aufbaus von Mehrschicht-OLEDs durch eine Kombination von Filmpräparationsverfahren aus Lösung mit anschließender Photovernetzung über Oxetangruppen in sich birgt [16]. Dank dieser optimierenden Vorversuche kann nun die Erprobung unter industriellen Standardbedingungen bei den Kooperationspartnern der Siemens AG in Erlangen erfolgen. Insbesondere Untersuchungen zur Lebenszeit der OLEDs und der Vergleich mit Referenzleuchtdioden der Firma Siemens stehen hier im Vordergrund.

5 Vernetzbare oxetanfunktionalisierte Lochtransportpolymere via palladiumkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion^[17]

Neben dem Ansatz der Vernetzung niedermolekularer Lochtransportverbindungen wurde auch ein Ansatz über oxetanfunktionalisierte Polymere verfolgt, die Lochtransporteinheiten im Polymerrückgrat enthalten und als sogenannte Makromonomere oder Präpolymere in der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden können. Generell zeichnen sich Polymere gegenüber niedermolekularen Verbindungen durch ausgeprägtere Filmbildungseigenschaften aus, verein-

fachen so die Verarbeitung zu Filmen und ermöglichen aufgrund der höheren Viskosität von Lösungen mit Polymeren den einfachen Aufbau dickerer Filme. Im Rahmen dieses Projektes wurden oxetanfunktionalisierte Lochtransportpolymere durch Einsatz der palladiumkatalysierten C-N-Kupplungsreaktion als Polykondensationsreaktion synthetisiert (Abb. 11).

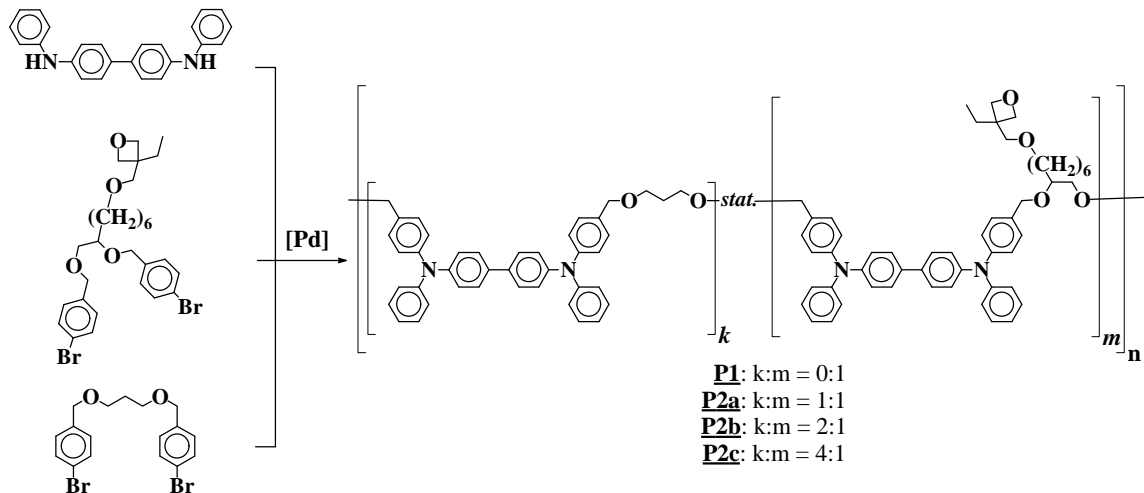


Abb. 11: Oxetanfunktionalisierte Lochtransportpolymere via palladiumkatalysierte C-N-Kupplungspolykondensation mit unterschiedlichen Oxetangehalte ([Pd] = $Pd_2(dba)_3/P^tBu_3$, NaO^tBu , Toluol, 97 °C).

Das Polymerrückgrat wurde durch Bildung der lochtransportierenden Triarylamineinheit aufgebaut. Dank dem Einsatz der palladiumkatalysierten C-N-Kupplungspolykondensation sind keine zusätzlichen funktionellen Gruppen zum Aufbau der Polymere notwendig, wie beispielsweise Estergruppen bei Polyacrylaten oder Polyestern. Bei den Polymeren mit Molmassen \bar{M}_n im Bereich von 6800 g/mol bis 9400 g/mol wurde der Gehalt der Oxetangruppe variiert. Untersuchungen zur Unlöslichkeit ergaben, daß es ausreichend ist, nur ein Drittel der Wiederholungseinheiten mit der Oxetangruppe zu funktionalisieren, um die Unlöslichkeit der

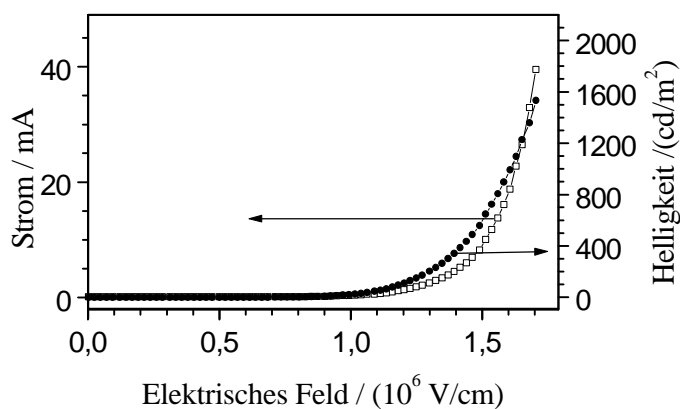


Abb. 12: Diodenkennlinien der Zweischicht-OLED der Struktur ITO/vernetztes **P2a** (60 nm) /PBD,PaMS,Perylen (49:50:1 Gew.-%) (40 nm)/Ca

aus der Photovernetzung der Polymeren resultierenden Netzwerke zu gewährleisten. Insbesondere für weitere geplante Entwicklungen auf dem Gebiet der oxetanfunktionalisierten vernetzbaren Lochtransportpolymeren ist dies ein wertvolles Erkenntnis.

Das kovalente Netzwerk aus dem Lochtransportpolymer **P2a** wurde bereits in einer Zweischicht-OLED der Struktur ITO/vernetztes **P2a** (60 nm)/PBD,P α MS,Perylen (49:50:1 Gew.-%) (40 nm)/Ca² erprobt (*Abb. 12*). Diese OLED ist entsprechenden Zweischicht-OLEDs mit einer Lochtransportschicht aus dem vernetzten niedermolekularen Triarylamin **13a** (*Abb. 9*) zwar noch unterlegen, in enger Absprache mit den Kooperationspartnern bei der Firma Siemens erfolgt aber derzeit die schrittweise Optimierung der Eigenschaften der vernetzbaren Lochtransportpolymeren bezüglich der Anforderungen für einen erfolgreichen Einsatz in OLEDs. Hierbei steht insbesondere die Abtrennung der Katalysatorrückstände aus der palladiumkatalysierten Synthese von den Lochtransportpolymeren im Vordergrund.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses FORKAT-Projektes sollen neue Ladungstransportmaterialien für OLEDs entwickelt werden. Die Forschungsaktivitäten konzentrieren sich dabei auf die lochtransportierenden Triarylamine. Bei deren Synthese nimmt die palladiumkatalysierte C-N-Kupplungs-Reaktion eine Schlüsselstellung ein. Einerseits wurden dabei verschiedene niedermolekulare triarylaminhaltige Lochtransportverbindungen synthetisiert, bei denen über die nylfluoren-Strukturelements hohe Glasübergangstemperaturen und gute Löslichkeiten die Eignung für Anwendungen in OLEDs und die Verarbeitbarkeit der Materialien gewährleisten. Viele dieser Verbindungen befinden sich gegenwärtig zu Erprobungszwecken in OLEDs bei der Siemens AG in Erlangen. Dieses Konzept der Einführung von Diphenylfluoren-Strukturelementen wurde auf Lochtransportpolymere ausgedehnt, die *via* palladiumkatalysierte C-N-Kupplungspolykondensation synthetisiert wurden und ebenfalls von den Kooperationspartnern der Siemens AG in Erlangen in OLEDs getestet werden.

Ein weiterer Schwerpunkt des Projekts liegt auf der Entwicklung von oxetanfunktionalisierten Ladungstransportverbindungen, die durch Photovernetzung der Oxetangruppe zu unlöslichen Netzwerken umgesetzt werden können, so daß Mehrschicht-OLEDs durch kostengünstige Techniken aus Lösung wie Aufschleudern hergestellt werden können. Mit Hilfe über die palladiumkatalysierte C-N-Kupplungsreaktion gut zugänglicher Lochtransportverbindungen (siehe auch letzter Statusbericht), bei denen die polymerisierbare Oxetangruppe über

² Elektronentransportschicht aus 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) in einer Poly(*alpha*-methylstyrol)matrix (P α MS), dotiert mit Perylen als Chromophor.

Spacer unterschiedlicher Länge an das Triarylamin angebunden waren, erfolgte die Optimierung des Moleküldesigns im Hinblick auf maximalen Umsatz der Oxetangruppe während der Vernetzungsreaktion in Substanz. Anschließend wurde eine Reihe von oxetanfunktionalisierten Triarylaminen synthetisiert, die aufgrund von Substituenteneinflüssen und unterschiedlichen Triarylaminstrukturen verschiedene HOMO-Energieniveaus besitzen. Erstmals gelang mit diesen Verbindungen der Aufbau einer hocheffizienten, blaues Licht emittierenden Vierschicht-OLED allein durch Schichtpräparation aus Lösung und Photovernetzung. Wegen vereinfachter Verarbeitung wurde das Konzept der oxetanfunktionalisierten vernetzbaren Lochtransportverbindungen auf Polymere ausgedehnt, deren Optimierung Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten ist.

Dieses FORKAT-Projekt profitiert maßgeblich von dem Wissenstransfer in der Kooperation mit der Siemens AG in Erlangen, bei der in vierteljährlich angesetzten Treffen mit Industriefachleuten anwendungsorientiert das weitere Vorgehen zur Optimierung der Materialeigenschaften der Lochtransportverbindungen im Hinblick auf eine industrielle Verwendung abgesprochen wird. Darüber hinaus ermöglicht erst die Erprobung der Verbindungen unter den industriellen Standardbedingungen der Firma Siemens eine marktorientierte Einschätzung des Potentials der in diesem Projekt synthetisierten Materialien. Eine wertvolle Ergänzung der Kooperation mit der Siemens AG stellt die Zusammenarbeit mit der Gruppe von PD Dr. Klaus Meerholz am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ludwig-Maximilian-Universität München dar, die durch erste Vorversuche in Test-OLEDs eine Vorselektion besonders vielversprechender Verbindungen ermöglicht. Gerade im Hinblick auf optimale Ressourcenausnutzung erscheint diese ergänzende Hochschulzusammenarbeit zu der bestehenden Industriekooperation mit der Siemens AG, Erlangen, sinnvoll.

7 Literatur

- [1] J.H. Borroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
- [2] a) C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987); b) Y.-H. Tak, H. Vestweber, H. Bässler, A. Bleyer, R. Stockmann, H.-H. Hörhold, *Chem. Phys.* **212**, 471 (1996); c) D.V. Khrotchenkov, V.I. Arkhipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6954, (1997); d) Y.-H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6963 (1997)
- [3] a) M.S. Driver, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7217 (1996); b) J.P. Wolfe, S. Wagaw, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7215 (1996)
- [4] a) T. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **39**, 617 (1998); b) T. Yamamoto, T. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **39**, 2367 (1998)

-
- [5] J.F. Hartwig, *Angew. Chem.* **110**, 2155 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2048 (1998)
- [6] G. F. Mielke, O. Nuyken, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **41(1)**, 877 (2000)
- [7] a) K. H. Park, T. Tani, M.-A. Kakimoto, Y. Imai, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1029 (1998); b) V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Y. S. Vygodskii, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **C11**, 45 (1974)
- [8] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* **97**, 6240 (1993)
- [9] S. Okutsu, T. Onikubo, M. Tamano, T. Enokida, *IEEE Trans. Electron Dev.* **44**, 1302 (1997)
- [10] D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **10**, 1108 (1998)
- [11] R. Fáber, G. F. Mielke, P. Rapta, A. Staško, O. Nuyken, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, eingereicht
- [12] G. F. Mielke, O. Nuyken, Poster präsentiert auf der 'Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie', Merseburg, 20.-21. März 2000
- [13] F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7527 (1999)
- [14] a) T. Braig, M.S. Bayerl, O. Nuyken, C.D. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80**, 122 (1999); b) M.S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, C.D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 224 (1999)
- [15] J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Chem. Ed.* **18**, 2697 (1980)
- [16] zum Vergleich: *Cambridge Display Technology (CDT)-Homepage* mit ständig aktualisierten Angaben zur Leistungsfähigkeit von OLEDs,
<http://www.cdtltd.co.uk/techindexBanner.htm>, Stand 24.03.2000:
Kenndaten einer blau elektrolumineszierenden OLED: 123 cd/m² @ 3,5 V @ 2,14 cd/A
- [17] T. Braig, O. Nuyken, C.D. Müller, M. Gross, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, (2000) im Druck