

Konjugierte Polyelektrolyte mit fixierten Gegenionen für Anwendungen in der organischen Elektronik

Ullrich Scherf*

Konjugation · Leuchtdioden · Organische Elektronik ·
Polymere · Zwitterionen

Kationische, konjugierte Polyelektrolyte (kationische CPEs)^[1,2] fanden nach der Demonstration ihres Potenzials als effektive Elektroneninjektionsschichten in organischen Leuchtdioden (LEDs) und organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) großes Forschungsinteresse. Ebenfalls berichtet wurde über ihre Anwendung in organischen Solarzellen des Bulk-Heterojunction-Typs.^[3–6] Die gesteigerte Fähigkeit zur Elektroneninjektion sollte aus einer Kombination von zwei oder mehr Effekten resultieren, darunter 1) eine Akkumulation von Ladungen an internen Grenzflächen und 2) eine Bildung von permanenten Dipolen an der organisch/metallischen Grenzfläche zur Metallelektrode geringer Austrittsarbeit, was eine effektive Elektroneninjektion in die organische Schicht ermöglicht.

Derartige kationische, konjugierte Polyelektrolyte vereinen dabei eine Reihe von Vorteilen: Sie zeigen oft ein exzellentes Elektroneninjektionsvermögen, was zu einer signifikanten Verbesserung der Bauelementleistung führt. Außerdem ermöglicht ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und gleichzeitige Unlöslichkeit in nichtpolaren (z.B. aromatischen) Lösungsmitteln eine so genannte orthogonale Verarbeitung zu Mehrschichtbauelementen in Lösungs-basierter Prozessführung. Nach dem Aufschleudern der aktiven Halbleiterschicht aus organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol kann die CPE-basierte Elektroneninjektionsschicht aus einem polaren Lösungsmittel ohne Anlösen der schon prozessierten Unterlage aufgebracht werden. In Bauelementen mit invertierter Schichtfolge kann umgekehrt die Halbleiterschicht auf die CPE-basierte Injektionsschicht aufgetragen werden.

Ein Grundmerkmal, aber auch ein möglicher Nachteil bei der Anwendung derartiger kationischer CPE-Schichten in elektronischen Bauelementen ist die Gegenwart mobiler Gegenionen (hier Anionen). Auf der einen Seite kann man die Beweglichkeit von Fluoridgegenionen in Kombination mit Fluorid bindenden funktionellen Gruppen zur Bildung von so genannten p-n-Übergängen in Doppelschichtbauelementen (Heterojunction-Bauelementen) nutzen, wie von Bazan und Mitarbeitern eindrucksvoll demonstriert wurde.^[7]

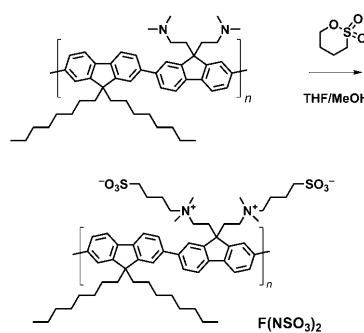
[*] Dr. U. Scherf

Makromolekulare Chemie und Institut für Polymertechnologie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
E-Mail: scherf@uni-wuppertal.de

Allerdings führt die Präsenz beweglicher Gegenionen oft zur Bildung von Raumladungszonen und bewirkt daher Probleme beim Betrieb von OLED- oder OFET-Bauelementen. Für die Umgehung dieses Nachteils war in vielen Fällen ein Austausch kleiner und beweglicher Anionen derartiger kationischer CPEs (wie Fluorid, Chlorid oder Bromid) gegen voluminöse, unbewegliche und schwach koordinierende Anionen (wie Tetrakis(imidazolyl)borat^[5]) erfolgreich.

Nun haben Huck, Friend und Mitarbeiter eine andere, sehr elegante Lösung für dieses Problem vorgestellt: Sie „befestigen“ das Gegenion direkt an der immobilen Hauptkette des kationischen, konjugierten Polyelektrolyten, wobei eine zwitterionische CPE-Spezies erzeugt wurde.^[8] Den Autoren gelang dies in einer sehr einfachen und unkomplizierten Weise: Ausgehend von einer gut beschriebenen, neutralen 9,9-Bis(*N,N*-dimethylaminoethyl)-substituierten Poly(2,7-fluoren)-Vorstufe führt die Umsetzung mit cyclischem 1,4-Butansulton in einer Einstufenreaktion direkt zum zwitterionischen Zielpolymer. Die polymeranaloge Derivatisierung wird dabei unter relativ milden Reaktionsbedingungen (3 Tage bei 70 °C) unter nahezu kompletter Umwandlung der tertiären Aminogruppen in zwitterionische Sulfobetainseitengruppen ausgeführt (Schema 1). Die Reinigung des Methanol- und DMSO-löslichen CPE wurde durch einfache Lösungsmittelextraktion erreicht.

Die Anwendung der zwitterionischen Polyfluorene als Elektroneninjektionsschicht in Polymer-basierten OLED-Bauelementen mit der Bauelement-Konfiguration ITO/PE-DOT:PSS/F8BT, ca. 100 nm/F(NSO₃)₂, ca. 5 nm/Al, mit F8BT



Schema 1. Herstellung zwitterionischer Polyfluorene nach Huck, Friend und Mitarbeitern durch polymeranaloge Derivatisierung einer neutralen, *N,N*-Dimethylaminoethyl-substituierten Vorstufe.^[8]

als Emitterpolymer, führte zu einer eindrucksvollen Steigerung der erreichten Bauelementleistung [Al: Aluminium, F8BT: Poly(9,9-diethylfluoren-*alt*-benzothiadiazol), F-(NSO₃)₂: zwitterionisches Polyfluoren, ITO: Indium-Zinn-Oxid, PEDOT: Poly(3,4-etylendioxy)thiophen, PSS: Polystyrolsulfonat]. Dabei wurde die Licht emittierende F8BT-Schicht zunächst aus Toluol auf PEDOT:PSS aufgeschleudert. Die folgende, dünne Elektroneninjektionsschicht aus dem zwitterionischen, konjugierten Polyelektrolyt F(NSO₃)₂ wurde anschließend aus Methanolösung auf die F8BT-Unterschicht aufgebracht. Bemerkenswerterweise ermöglicht diese Strategie auch eine Substitution sehr empfindlicher Metallelektroden mit niedriger Austrittsarbeit (z. B. aus Calcium) durch weniger reaktives Aluminium. Dabei geht dieser Austausch noch mit einer leichten (zweifachen) Steigerung (!) der OLED-Leistung einher. Des Weiteren zeigen die OLED-Bauelemente sehr kurze Ansprechzeiten von <10 µs, was die vollständige Immobilisierung der Gegenionen belegt.

Unabhängig davon haben Huang und Mitarbeiter zwei Monate später einen sehr ähnlichen Ansatz veröffentlicht.^[9] Die chinesischen Autoren gingen von einem strukturell verwandten 9,9-Bis(*N,N*-diethylaminohexyl)-substituierten Poly(2,7-fluoren)-Vorstufenpolymer aus, das polymeranalog mit 1,3-Propansulton derivatisiert wurde. Wiederum zeigte der resultierende zwitterionische, konjugierte Polyelektrolyt (hier „CZPE“ genannt) exzellente Elektroneninjektionseigenschaften in OLED-Bauelementen mit P-PPV, einem Phenyl-substituierten Poly(*para*-phenylenvinyl)-Derivat, als Emitterpolymer. Die Autoren konnten eine beeindruckende maximale Effizienz der Bauelemente von bis zu 23.8 Cd A⁻¹ für P-PPV als grünem Emitter erhalten.

Zusätzlich zu den hier diskutierten zwitterionischen Polyfluorenen und verwandten Copolymeren wurde schon vor 20 Jahren von Inganäs und Mitarbeitern über zwitterionische

Polythiophene berichtet.^[10] Deren Polyelektrolyte wurden für Sensoranwendungen genutzt, nicht jedoch als Komponente von Bauelementen der organischen Elektronik.

Fazit: Zwitterionische CPE-Derivate sind vielversprechende Polymermaterialien für hocheffiziente Ladungsinjektionsschichten von Lösungsprozessierten Mehrschichtbauelementen der organischen Elektronik.

Eingegangen am 7. März 2011

Online veröffentlicht am 19. April 2011

- [1] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4364–4381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4300–4316.
- [2] a) A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 501–515; b) A. Gutacker, S. Adamczyk, A. Helfer, L. E. Garner, R. C. Evans, S. M. Fonseca, M. Knaapila, G. C. Bazan, H. D. Burrows, U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1423–1430.
- [3] F. Huang, H. B. Wu, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 708–716.
- [4] X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2053–2058.
- [5] R. Yang, Y. Xu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, Y. Cao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3282–3283.
- [6] J. H. Seo, A. Gutacker, B. Walker, S. Cho, A. Garcia, R. Q. Yang, T.-Q. Nguyen, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18220–18221.
- [7] C. V. Hoven, H. P. Wang, M. Elbing, L. Garner, D. Winkelhaus, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 249–252.
- [8] J. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683–685.
- [9] C. Duan, L. Wang, K. Zhang, X. Guan, F. Huang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1665–1669.
- [10] M. Andersson, P. O. Ekeblad, T. Hjertberg, O. Wennerström, O. Inganäs, *Polym. Commun.* **1991**, *32*, 546–548.