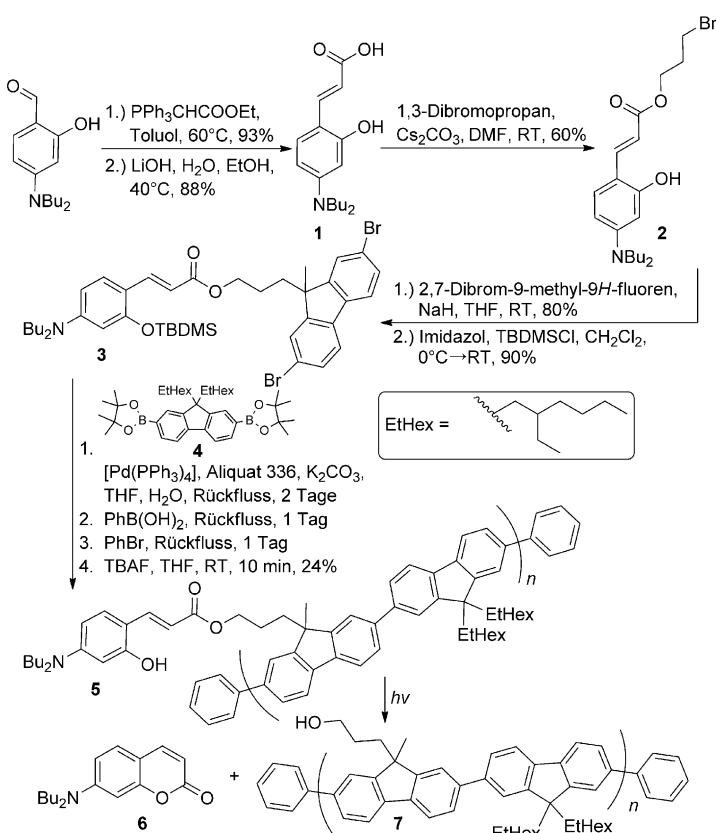


Lichtinduzierte Steuerung der Löslichkeit von Polyfluoren zur Steigerung der Leistung in OLEDs

Korwin M. Schelkle, Markus Bender, Krischan Jeltsch, Tiago Buckup, Klaus Müllen,
Manuel Hamburger und Uwe H. F. Bunz*

Abstract: Die Prozessierung organischer Bauelemente aus der Flüssigphase ist ein wichtiger Schritt zur Entwicklung kostengünstiger Fertigungsprozesse. Wir beschreiben eine Methode zur lichtinduzierten Löslichkeitsschaltung eines π -konjuguierten Polymers (Polyfluoren), dessen Seitenketten mit Hydroxizimtsäureester funktionaliert sind. Die Belichtung dünner Polymerfilme führt zur Abspaltung der Seitenketten, wodurch die Löslichkeit der Filme drastisch gesenkt wird. In einer ersten Konzeptstudie wurden die synthetisierten Polyfluorene als Emittermaterialien in OLEDs eingesetzt. Belichtung der Emitterschicht führt außer der Löslichkeitsschaltung auch zu einem deutlichen Leistungsanstieg der OLED. Dieser Befund eröffnet die Möglichkeit zur gezielten Manipulation der Löslichkeit und der Emissionseigenschaften einer wichtigen Klasse funktioneller Materialien.

Organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) könnten die Lichtquellen der nächsten Generation werden und sind daher bereits seit 1990 Gegenstand intensiver Forschung.^[1–4] Um die Vorteile von OLEDs gegenüber etablierten, auf anorganischen Halbleitern basierenden Technologien auszuschöpfen, bedarf es angemessener Fertigungsmethoden, die eine großflächige Prozessierung der Substrate ermöglichen.^[5,6] In diesem Zusammenhang kommt kontinuierlichen Druckprozessen eine Schlüsselrolle zu. Bisher bestehen effiziente OLEDs meist aus mehreren Schichten kleiner Moleküle, die aus Aufdampfprozessen im



Scheme 1. Synthese von Polyfluoren 5.

[*] M. Sc. K. M. Schelkle, M. Sc. M. Bender, Prof. Dr. U. H. F. Bunz
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: uwe.bunz@oci.uni-heidelberg.de
Prof. Dr. U. H. F. Bunz
Center of Advanced Materials
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Deutschland)
Dr. K. Jeltsch
BASF SE
Ludwigshafen (Deutschland)
M. Sc. K. M. Schelkle, Dr. T. Buckup
Physikalisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Deutschland)
Prof. Dr. K. Müllen, Dr. M. Hamburger
InnovationLab GmbH
Heidelberg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505141> zu finden.

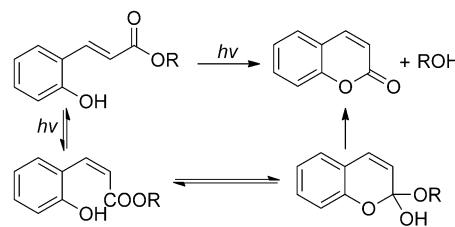
Hochvakuum hervorgehen. Die Prozessierung konsekutiver Schichten aus der Flüssigphase ist dagegen anspruchsvoll. So müssen bereits prozessierte Schichten resistent gegen das Lösungsmittel sein, aus dem die nächste Schicht aufgetragen wird.^[7] Die Prozessierung aus der Flüssigphase ist jedoch eine Eingangsvoraussetzung zum Verdrucken. Durch die Entwicklung neuer Strategien wurde versucht, dem genannten Problem Rechnung zu tragen. Durch das Einwirken von Licht oder Wärme wird meist eine Vernetzung der löslichen Vorstufen erreicht^[8–10] oder die Abspaltung löslichkeitsvermittelnder Seitenketten^[11–14] induziert, was zu einer Desolubilisierung dieser Materialien führt. Eine hohe Ortsauflösung dieser Prozesse ist wünschenswert für Bauteilarchitekturen, wie gepixelte OLEDs. Dies konnte beispielsweise durch die Verwendung photolithographischer Techniken erreicht werden.^[15,16]

Studien von Jullien et al. haben gezeigt, dass substituierte α -Hydroxizimtsäureester als Gruppen zur lichtinduzierten

Freisetzung von Alkoholen genutzt werden können.^[17,18] Hier werden Dibutylamino-substituierte *o*-Hydroxyzimtsäureester als schaltbare Gruppen zur Löslichkeitsteuerung von Polyfluoren vorgestellt.^[19] Die Dibutylamino-substituierte *o*-Hydroxyzimtsäurefunktionalität dient der Erhöhung der Löslichkeit und wird durch einen externen Stimulus abgespalten.^[20] Hierdurch kann die Löslichkeit des konjugierten Polymers gesteuert werden. Über die Esterfunktion der Zimtsäuregruppierung wurde eine zur Arbeit von Holdcroft et al. analoge Verknüpfungsstrategie verfolgt, um *o*-Hydroxyzimtsäure an Polyfluoren zu binden. Nach Abspaltung bleibt dadurch lediglich eine unproblematische Alkoholfunktion am konjugierten Rückgrat zurück.^[21] Ausgehend von einem funktionalisierten Monomer wurde ein Polyfluoren-Copolymer synthetisiert, an dem die lichtinduzierte Löslichkeitsschaltung in dünnen Filmen untersucht wurde. Das Konzept der Löslichkeitsschaltung wurde anschließend auf seine Anwendbarkeit in flüssigphasenprozessierten OLEDs überprüft. Hierfür wurde das synthetisierte Polyfluoren-Copolymer als Emitterschicht in OLEDs mit einfacher Schichtarchitektur verbaut. Durch Belichtung der Emitterschicht konnte zum einen die Löslichkeit derselben reduziert werden, und zum anderen wurde eine Steigerung der Bauteileffizienz um eine Größenordnung beobachtet.

Für die Synthese von Monomer **3** (Schema 1) wurde von kommerziell erhältlichem 4-(Dibutylamino)salicyladehyd ausgegangen. Dieser wurde in einer Wittig-Reaktion zuerst in den *trans*-Zimtsäureester überführt, der daraufhin mittels Lithiumhydroxid hydrolysiert wurde, um die freie Zimtsäure **1** zu erhalten. Anschließend wurde selektiv mit 1,3-Dibrompropan alkyliert. Der erhaltende Zimtsäureester **2** wurde mit 2,7-Dibrom-9-methyl-8*H*-fluoren gekuppelt und die Hydroxygruppe abschließend als Silylether geschützt. Dieser Schritt stellte sich als notwendig heraus, da unter den Polymerisationsbedingungen ansonsten palladiumkatalysierte Cumarinbildung beobachtet wurde. Monomer **3** wurde unter Suzuki-Bedingungen mit dem bis-borylierten Monomer **4** gekuppelt, um nach Entschützung mithilfe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) das funktionale Polyfluoren **5** in 24% Ausbeute zu liefern. Das Zahlenmittel von **5** wurde mittels Gelpermeationschromatographie (nach Ausfällen aus Aceton und mit Polystyrol als Standard) mit 11.0 kg mol^{-1} bestimmt (Polydispersitätsindex PDI = 2.00) und entspricht damit ($n = 12$ Wiederholungseinheiten) der effektiven Konjugationslänge von Polyfluorenen.^[22,23] Während konventionelle Suzuki-Polymerisationen generell maximale Zahlenmittel von mehreren $10\,000 \text{ g mol}^{-1}$ liefern, können höhere Zahlenmittel ($M_w = > 200\,000 \text{ g mol}^{-1}$) meist nur durch Yamamoto-Polymerisation erhalten werden.^[19,24]

Die lichtinduzierte Isomerisierung der Doppelbindung in Zimtsäuren ist eine bekannte und gut untersuchte Reaktion, die reversibel abläuft.^[25,26] In der Gegenwart einer *o*-Hydroxygruppe führt eine *trans-cis*-Isomerisierung jedoch zu einer irreversiblen Bildung von Cumarin mit Wasser oder einem Alkohol als Abgangsgruppe (Schema 2).^[27,28] Das aus der Reaktion hervorgehende Cumarin ist ein starker Fluoreszenzmitter bei $\lambda = 440 \text{ nm}$, wodurch sich der Reaktionsverlauf, wie von Jullien et al. gezeigt, durch die Zunahme der Fluoreszenzsignale verfolgen lässt.^[17] Vergleichsversuche zur



Schema 2. Mechanismus der lichtinduzierten Cumarinbildung.

Fluoreszenzintensität von Hydroxyzimtsäure und Cumarin haben diese Beobachtung bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Die Photolysereaktion des nicht *tert*-Butyldimethylsilyl-(TBMD)-geschützten Monomers **3** bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ wurde in Dichlormethan mit HPLC-MS untersucht. Hierbei wurden sowohl Cumarin **6** ($R_t = 6.75 \text{ min}$) als auch der entsprechende Fluorenalkohol ($R_t = 2.65 \text{ min}$) detektiert. Die erhaltenen Retentionszeiten R_t waren mit denen der parallel synthetisierten Referenzmaterialien identisch. Für erste Untersuchungen an Polyfluoren **5** wurde dieses in Chloroform gelöst und bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ belichtet. Nach definierten Zeitintervallen wurde die Fluoreszenzintensität bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ gemessen (siehe Hintergrundinformationen). Die Zunahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Belichtungsdauer lässt darauf schließen, dass die Abspaltung des Cumars auch am Polymer abläuft. Nach den vielversprechenden Beobachtungen in Lösung wurde die lichtinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung im Festkörper untersucht. Hierzu wurde Polyfluoren **5** mittels Rotationsbeschichtung als dünner Film auf Glassubstrate aufgebracht und anschließend unter inertem Bedingungen bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (LEDENGIN Power LED, hauseigener Aufbau) belichtet. Der Verlauf der lichtinduzierten Cumarinbildung wurde durch Fluoreszenzspektroskopie verfolgt. Eine Zunahme der Emissionsintensität verdeutlicht die ablaufende Photolysereaktion unter Bildung von Cumarin **6**, während im Absorptionsspektrum lediglich eine kleine Abnahme zu beobachten ist. Die geringe Abnahme der Absorption ist vermutlich auf den kleinen Extinktionskoeffizienten des Cumars gegenüber dem des *o*-Hydroxyzimtsäureesters zurückzuführen (siehe Hintergrundinformationen). Emissions- und Absorptionsspektrum zeigen eine Überlagerung der Spektren des Polyfluorens und des Cumars. Wurden die belichteten Filme mit organischen Lösungsmitteln (THF, Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Diethylether, Ethylacetat, Ethanol) gewaschen, konnte keine Änderung der Absorption beobachtet werden (Abbildung 1).

Die letztgenannte Beobachtung zeigt die Unlöslichkeit des Polymers und des im Polymerfilm eingeschlossenen Cumars nach der Belichtung. Wurden unbelichtete Filme mit einem der oben genannten Lösungsmittel gewaschen, konnte eine vollständige Abnahme der Absorption beobachtet werden. Die leichte Abnahme der Emission in den belichteten Filmen ist vermutlich auf teilweises Herauswaschen von Cumarin aus den oberen Schichten des Films zurückzuführen. Die Bildung des Cumars lässt auf eine effiziente Photolysereaktion im Festkörper schließen. Da parallel keine Veränderungen des Absorptionsspektrums beobachtet werden

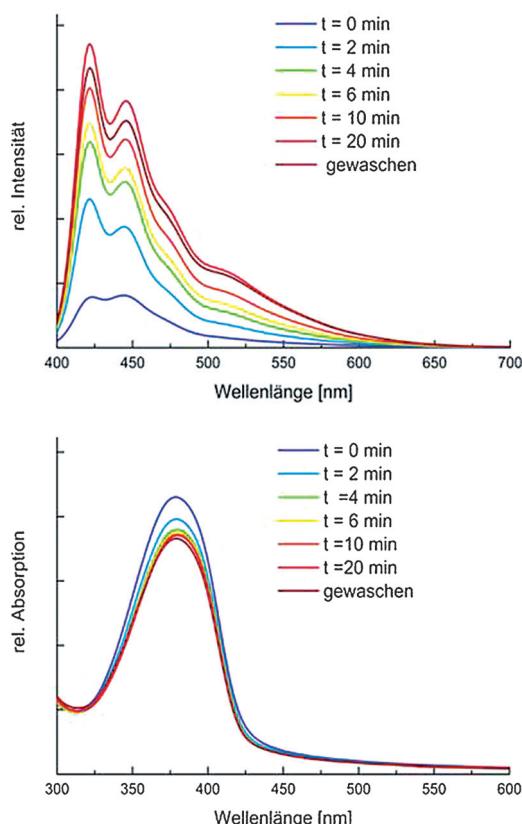


Abbildung 1. Zeitabhängige Emissions- (oben) und Absorptionsspektren (unten) von Polyfluoren 5 auf einem Glassubstrat nach Belichtung bei $\lambda = 365$ nm und nach Waschen der belichteten Schicht mit Toluol.

konnten, ist photochemische Materialdegradation am Polymer unwahrscheinlich. Die Möglichkeit zur lichtinduzierten Löslichkeitsschaltung an Polyfluoren 5 wurde anschließend auf ihre Anwendbarkeit zur Mikrostrukturierung mittels Photolithographie untersucht (Abbildung 2).

Wurden dünne Filme von 5 erhitzt (200°C, 10 min) wurde ebenfalls eine Absenkung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beobachtet. Vollständige thermische Löslichkeitsschaltung konnte jedoch nicht erreicht werden. Hierfür müssten die Filme entweder länger oder bei höheren Temperaturen behandelt werden. Nach der erfolgreichen lichtinduzierten Löslichkeitsschaltung von Polyfluoren 5 im Film wurde das Konzept auf seine Anwendbarkeit in einer OLED untersucht. Hierfür wurde 5 als Emitterschicht in einer OLED mit einfacher Bauteilarchitektur bestehend aus ITO/PEDOT:PSS/Emitterschicht(EMS)/Ca/Al verbaut. Die Emitterschicht wurde aus der Flüssigphase aufgebracht und 10 min bei $\lambda = 365$ nm unter inertnen Bedingungen belichtet. Ein mittels Rotationsbeschichtung erzeugter Film von Polyfluoren 5 auf einem Glassubrat wurde unter identischen Bedingungen belichtet und durch optische Spektroskopie analysiert. Dieser Film fungierte als Referenzsubstrat zur makroskopischen Untersuchung der Abspaltreaktion. Wurde das Referenzsubstrat nach Belichtung mit Toluol gewaschen, konnte keine Änderung der Absorption und Emission festgestellt werden. Dies zeigt, dass die gewählten Bedingungen ausreichen, um die Löslichkeit des Films zu schalten. Alle

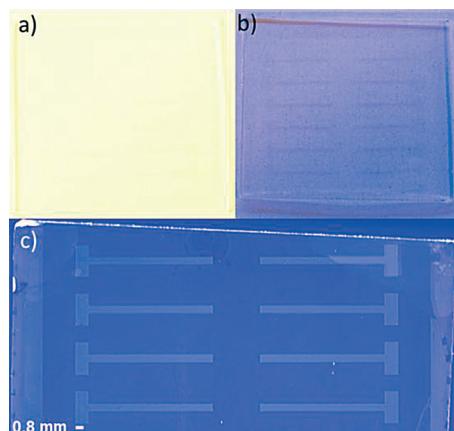


Abbildung 2. Photolithographie von Polyfluoren 5 mithilfe einer Schattenmaske und nach Belichtung bei $\lambda = 365$ nm: a) Glassubstrat unter Tageslicht (die Struktur ist nicht erkennbar und das Substrat durchsichtig), b) Glassubstrat, bei dem die Struktur durch Belichtung von der Seite bei $\lambda = 365$ nm sichtbar gemacht wird, c) Belichtung bei $\lambda = 365$ nm von der Unterseite.

OLED-Daten sind in Tabelle 1 und Abbildung 3 zusammengefasst. Alle aus der Flüssigphase prozessierten OLEDs zeigen Funktionalität vor der Belichtung mit Stromeffizienzen von 0.004 cd A^{-1} und Leuchtstärken von 15 cd m^{-2} . OLEDs, deren Emissionsschicht vor Aufdampfen der Kathodenmaterialien belichtet wurde, zeigen eine um eine Größenordnung erhöhte Effizienz mit 0.03 cd A^{-1} und eine Leuchtstärke von 52 cd m^{-2} . Aufgrund der einfachen Bauteilarchitektur sowie der Tatsache, dass keine Optimierung der Schichtdicken vorgenommen wurde und dass die Belichtung unter nicht Reinraumbedingungen stattfand, liegen die Leuchtstärken im unteren Bereich der für OLEDs mit Polyfluoren als Emitterschicht bekannten Werte.^[29–31] Da die Elektrolumineszenzspektren der untersuchten OLEDs keinen Unterschied vor und nach der Belichtung zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass das gebildete Cumarin als Dotant im Film fungiert und somit zur Effizienzsteigerung beiträgt.

In nachfolgenden Arbeiten gilt es, die genauen Zusammenhänge zwischen Cumarinbildung und Effizienzsteigerung zu untersuchen. Versuche zur Löslichkeitsschaltung mittels Zwei-Photonen-Anregung zeigten zudem vielversprechende Ergebnisse (siehe Hintergrundinformationen) und werden ebenfalls Gegenstand zukünftiger Forschung sein. In weiteren Schritten soll das vorgestellte Konzept zum Bau von hocheffizienten Mehrschichtsystemen verwendet und auf seine Anwendbarkeit in anderen Bauteilen (OPV, OFETs usw.) untersucht werden.

Hier beschrieben ist die Synthese von Polyfluoren mit *o*-Hydroxyimtsäure funktionalisierter Seitenkette. Mit Wärme oder Licht ist es möglich, dieses Material in seinen chemischen und elektronischen Eigenschaften zu steuern. Dies stellt einen neuartigen Zugang zur Flüssigphasenprozessierung von Mehrschichtsystemen dar. Wird Polyfluoren 5 als Emitterschicht in Prototyp-OLEDs eingesetzt, kann nach Belichtung und Abspaltung der Seitenketten eine Steigerung der Bauteileffizienz um eine Größenordnung beobachtet werden. Erste Arbeiten zur Löslichkeitssteuerung in Zwei-

Tabelle 1: OLED-Daten auf der Basis von Polymer 5 als Emissionschicht.

Bauteil	$L_{\max}^{[c]}$ [cd m ⁻²]	V [V]	CE _{max} ^[d] [cd A ⁻¹]	V [V]	CE ₁₀ ^[e] [Cd a ⁻¹]	V [V]	$V_{on}^{[f]}$ [V]
1 ^[a]	15.0	16.0	0.004	15.0	0.003	15.6	13.6
2 ^[b]	52.0	15.2	0.03	14.1	0.03	13.5	11.8

[a] EMS ohne UV-Belichtung. [b] EMS mit UV behandelt. [c] Maximale Leuchtstärke. [d] Maximale Stromeffizienz. [e] Stromeffizienz bei einer Leuchtstärke von 10 cd m⁻². [f] Schwellspannung bei 1 cd m⁻².

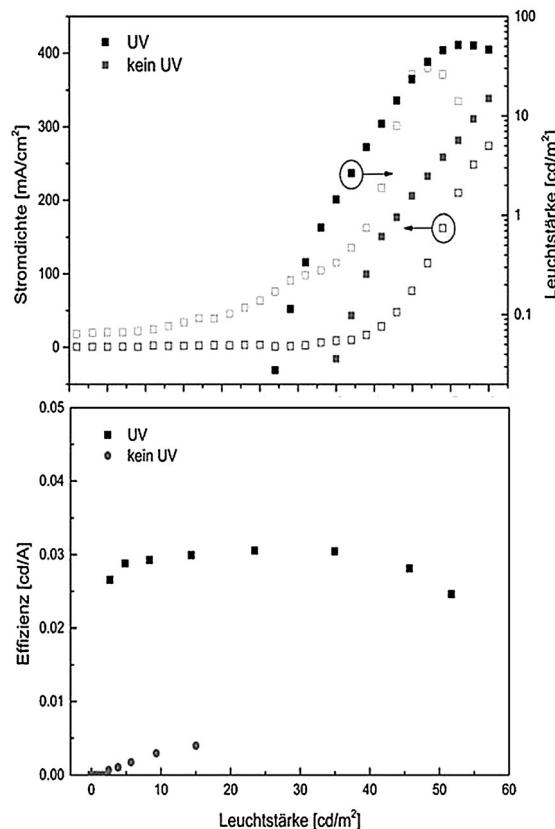


Abbildung 3: OLED-Bauteildaten mit Polymer 5 als Emissionsschicht vor (grau) und nach Belichtung (schwarz) bei $\lambda=365$ nm für 10 min unter inerten Bedingungen.

Photonen-Prozessen eröffnen zudem ein breites Anwendungsfeld in der Mikrosensorik, wo hohe Strukturierung unter hoher Ortsauflösung eine Notwendigkeit ist.

Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell vom Spartencluster „Forum Organic Electronics“ als Teil der High-Tech-Strategie für Deutschland des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (FK.Z 13N11701) unterstützt. K.M.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Wir danken Dr. C. Melzer für seine Unterstützung und Beratung.

Stichwörter: Dünne Filme · Löslichkeitsschaltung · OLEDs · Photolithographie · Polymere

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14545–14548
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14753–14756

- [1] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, *440*, 908–912.
- [2] F. So, J. Kido, P. Burrows, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 663–667.
- [3] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [4] H. Sasabe, J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1699–1707.
- [5] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [6] Y.-L. Loo, I. McCulloch, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 653–662.
- [7] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 811–824.
- [8] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829–833.
- [9] B. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, S. C. Zonte, J. B. Kim, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4827–4832.
- [10] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 658–681.
- [11] J. Liu, E. N. Kadnikova, Y. Liu, M. D. McGehee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9486–9487.
- [12] M. Helgesen, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, R. A. Janssen, *J. Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4669–4675.
- [13] R. H. Pawle, V. Eastman, S. W. Thomas, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14041–14047.
- [14] Z. C. Smith, R. H. Pawle, S. W. Thomas, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 825–829.
- [15] F. C. Krebs, K. Norrman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 877–887.
- [16] X. Han, X. Chen, T. Gordon, S. Holdcroft, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2089–2095.
- [17] N. Gagey, P. Neveu, C. Benbrahim, B. Goetz, I. Aujard, J.-B. Baudin, L. Jullien, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9986–9998.
- [18] N. Gagey, P. Neveu, L. Jullien, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2467–2469; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2519–2521.
- [19] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487.
- [20] R. A. McClelland, R. Soman, A. J. Kresge, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2260–2267.
- [21] X. Han, X. Chen, S. Holdcroft, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2089–2095.
- [22] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007–2009.
- [23] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2681–2688.
- [24] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737–1750.
- [25] M. D. Cohen, J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 2000–2013.
- [26] J. Rennert, E. M. Ruggiero, J. Rapp, *Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 29–34.
- [27] A. D. Turner, S. V. Pizzo, G. Rozakis, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 244–250.
- [28] P. M. Koenigs, B. C. Faust, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9371–9379.
- [29] S. Y. Cho, A. C. Grimsdale, D. J. Jones, S. E. Watkins, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11910–11911.
- [30] X. Gong, P. K. Iyer, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, S. S. Xiao, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325–330.
- [31] F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2500–2521.

Eingegangen am 5. Juni 2015,
veränderte Fassung am 12. August 2015
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2015