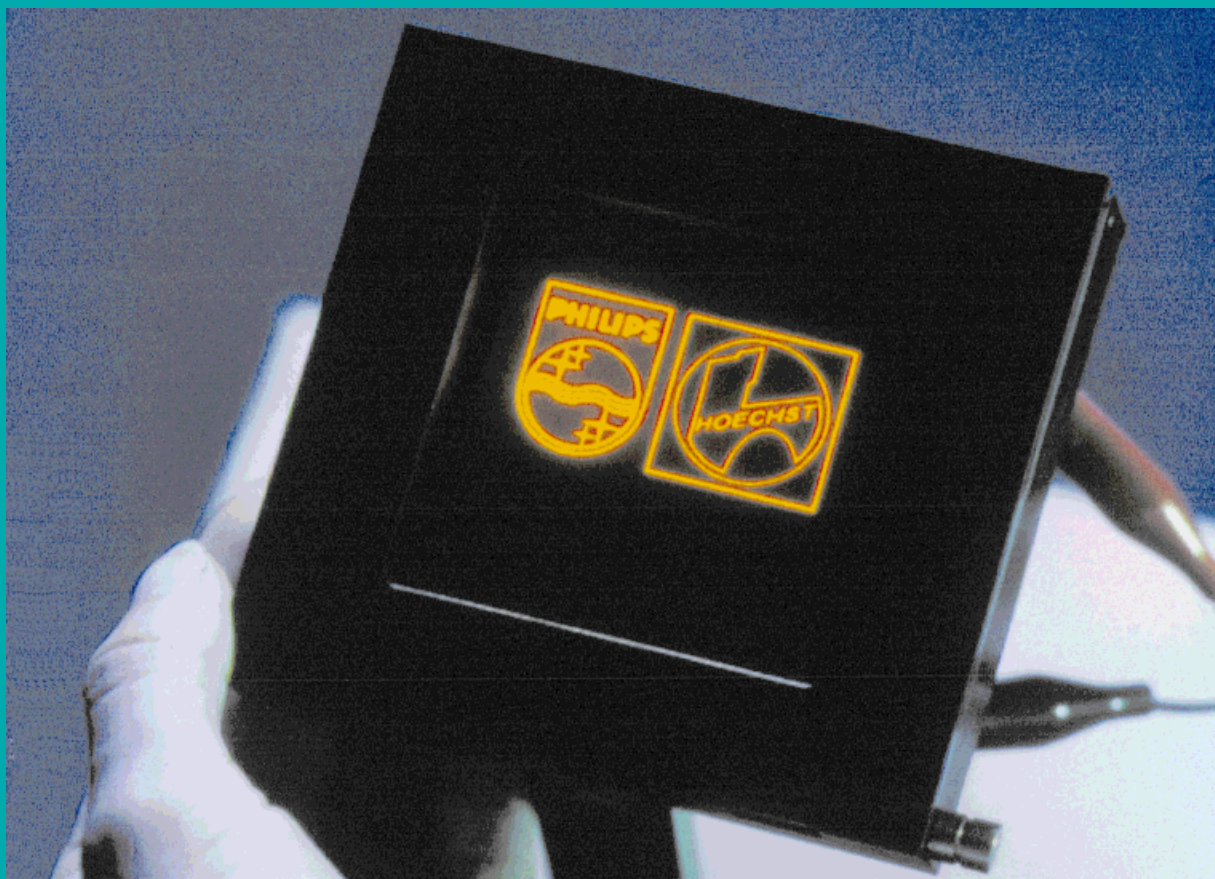


Cambridge Display Technology, aufgenommen im Photo Department vom Cambridge University Chemical Laboratory

Grün und Rotorange sind nur zwei der vielen möglichen Farben, die mit lichtemittierenden Dioden auf Polymerbasis erzeugt werden können.



Zusammenarbeit von Hoechst und Philips

# Elektrolumineszierende konjugierte Polymere – Polymere erstrahlen in neuem Licht\*\*

Arno Kraft, Andrew C. Grimsdale und Andrew B. Holmes\*

Eine bedeutende Entwicklung auf dem Gebiet der molekularen Elektronik war die Entdeckung elektrolumineszierender Polymere (Polymere, die bei Anregung durch elektrischen Strom Licht emittieren). Sie konkurrieren mittlerweile mit den anorganischen Halbleitern, die bisher den Markt der Leuchtdioden beherrschen. Konjugierte Polymere sind besonders vielseitig, da eine Feinabstimmung ihrer Eigenschaften (Farbe, Quantenausbeute) durch Änderung der Struktur leicht

möglich ist. Die Entwicklung von lichtemittierenden Dioden auf Polymerbasis geht einher mit einem zunehmenden Verständnis der Faktoren, die die Funktion (und den Zusammenbruch) der Leuchtdioden bestimmen. Die systematische Modifizierung der Eigenschaften lichtemittierender Polymere durch zielgerichtete Synthese spielt eine wesentliche Rolle bei der Optimierung von Leuchtdioden. In diesem Aufsatz präsentieren wir eine Übersicht über die Synthesen und Eigen-

schaften von elektrolumineszierenden Polymeren. Zahlreiche Aspekte der Grundlagenforschung müssen berücksichtigt werden, damit kommerzielle Anwendungen für diese Zufallsentdeckung realisiert werden können. Für die Entwicklung neuer elektrolumineszierender Polymere sind noch viele Möglichkeiten offen.

**Stichwörter:** Elektrochemie • Konjugation • Lumineszenz • Materialwissenschaften • Polymere

## 1. Einleitung

Die Rolle von Polymeren in der Elektronikindustrie wird üblicherweise mit ihren Isolatoreigenschaften assoziiert, ob sie nun zur Isolierung metallischer Leiter eingesetzt werden oder in der Photoresist-Technik. Erst nach den Pionierarbeiten von MacDiarmid, Heeger und Shirakawa et al. zogen Chemiker und Physiker Polymere auch als elektrische Leiter in Betracht. Man begann, das Konzept der konjugierten Polymere als Halbleiter zu akzeptieren, doch war niemand auf die Entdeckung eines „Kunststoffsandwiches“ vorbereitet, der nach Kontakt mit einer Batterie Licht emittiert. Die Entdeckung der Elektrolumineszenz (EL: die Emission von Licht nach Anregung durch elektrischen Strom) von konjugierten Polymeren<sup>[1]</sup> in Cambridge hat neuen Schwung in

die Entwicklung von lichtemittierenden Halbleitern für Displays (LEDs) und andere Zwecke gebracht.<sup>[2]</sup> Organische elektrolumineszierende Displays sind eine Alternative zu den konventionellen Kathodenstrahlröhren-Bildschirmen und Flüssigkristallanzeigen (LCDs), vor allem bei der Entwicklung großflächiger Bildschirme.

Anorganische elektrolumineszierende Materialien sind schon lange bekannt. LEDs aus diesen Materialien sind seit den frühen 60er Jahren erhältlich, und sie haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten gefunden. Die Elektrolumineszenz molekularer organischer Verbindungen wurde etwa zur gleichen Zeit entdeckt, aber erst in den späten 80er Jahren entwickelten Tang und Van Slyke<sup>[3]</sup> sowie Saito und Tsutsui et al.<sup>[4]</sup> eine neue Generation von Leuchtdioden mit organischen Fluoreszenzfarbstoffen. Die Leuchtkraft und Betriebsspannung dieser LEDs sind für kommerzielle Anwendungen vielversprechend. Die Markteinführung von monochromatischen Displays auf der Grundlage solcher LEDs wurde mehrfach für 1997 oder 1998 angekündigt.<sup>[5, 6]</sup>

Sowohl anorganische Halbleitermaterialien als auch organische Fluoreszenzfarbstoffe müssen durch teure Verfahren wie Sublimation oder Aufdampfen aufgebracht werden, die für die Herstellung großflächiger LED-Anzeigen ungeeignet sind. Aus diesen Gründen ist die Verwendung von fluoreszierenden konjugierten Polymeren sehr vielversprechend, die sich einfach aus Lösung, entweder durch Spin-coating oder Rakeln, als dünne Filme auf großen Flächen aufbringen

[\*] Dr. A. B. Holmes,<sup>[+]</sup> Dr. A. C. Grimsdale  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge CB21EW (Großbritannien)

[+] Weitere Adresse:  
Department of Chemistry  
Melville Laboratory for Polymer Synthesis  
Pembroke Street, Cambridge CB23RA (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/334866  
E-mail: abh1@cus.cam.ac.uk

Dr. A. Kraft  
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II der Universität  
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

[\*\*] Eine Liste verwendeter Abkürzungen ist im Anhang enthalten.

lassen. Bei der Entwicklung elektrolumineszierender Polymere für den Einsatz in LEDs ist bereits umfangreiche Forschungsarbeit geleistet worden, und in diesem Aufsatz möchten wir einen Überblick über die dabei erzielten Fortschritte geben. Es ist zu erwarten, daß sich in der näheren Zukunft Polymer-LEDs als Hintergrundbeleuchtung für LCDs und als Emittmaterialien für alphanumerische Anzeigen einsetzen lassen. Es gibt bereits eine Reihe von Übersichten über Eigenschaften konjugierter Polymere und organische Elektrolumineszenz, die neben einigen allgemeineren Übersichten zu diesem Thema in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

## 2. Poly(phenylenvinyl) – eine Fallstudie

Elektrolumineszenz konjugierter Polymere wurde zuerst bei Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von Poly(1,4-phenylenvinyl) (PPV, **6**),<sup>[1]</sup> dem einfachsten und billigsten Poly(arylenvinyl), entdeckt.

Tabelle 1. Aktuelle Übersichten über konjugierte Polymere und Elektrolumineszenz.

| Erster Autor | Thema  |
|--------------|--|
| May          | Polymer-Elektronik <sup>[2]</sup>              |
| Patil        | Optische Eigenschaften <sup>[7]</sup>          |
| Friend       | Polymer-LEDs <sup>[8]</sup>                    |
| Bradley      | EL konjugierter Polymere <sup>[9]</sup>        |
| Holmes       | EL konjugierter Polymere <sup>[10]</sup>       |
| Fox          | Polymer-LEDs <sup>[11]</sup>                   |
| Baigent      | EL konjugierter Polymere <sup>[12]</sup>       |
| Yam          | Polymer-Elektronik <sup>[13]</sup>             |
| Greenham     | Physik konjugierter Polymere <sup>[14]</sup>   |
| Gymer        | Organische EL-Displays <sup>[15]</sup>         |
| Rothberg     | EL organischer Verbindungen <sup>[16]</sup>    |
| Salbeck      | EL organischer Verbindungen <sup>[17]</sup>    |
| Salaneck     | Polymergrenzflächen <sup>[18]</sup>            |
| Sheats       | Organische EL-Dioden <sup>[19]</sup>           |
| Lovinger     | Organische Transistoren <sup>[20]</sup>        |
| Feast        | Synthese konjugierter Polymere <sup>[21]</sup> |
| Yang         | EL von Polymeren und LECs <sup>[22]</sup>      |
| Friend       | Polymer-Dioden-Strukturen <sup>[23]</sup>      |
| Díaz-García  | Kunststoff-Laser <sup>[24]</sup>               |
| Deußen       | Organische Leuchtdioden <sup>[323]</sup>       |
| Hide         | Photonik-Anwendungen <sup>[324]</sup>          |

Andrew Holmes wurde 1943 in Melbourne (Australien) geboren und studierte dort an der Universität Chemie. Bei Prof. Franz Sondheimer schloß er 1971 am University College London seine Doktorarbeit über Annulene ab. Als Postdoktorand arbeitete er an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Eschenmoser an der Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> mit. 1972 wurde er an der Universität



A. Holmes



A. Kraft



A. Grimsdale

Cambridge zum University Demonstrator (Assistant Lecturer) ernannt und 1977 zum Lecturer im University Chemical Laboratory. 1989 begann er eine Zusammenarbeit mit Prof. R. H. Friend über molekulare Elektronik, die zur Entdeckung der Elektrolumineszenz von Poly(para-phenylenvinyl)en führte. Holmes ist seit 1994 Direktor des Melville Laboratory for Polymer Synthesis. Zu seinen Forschungsinteressen zählt die Synthese funktionalisierter Makromoleküle und biologisch aktiver Naturstoffe.

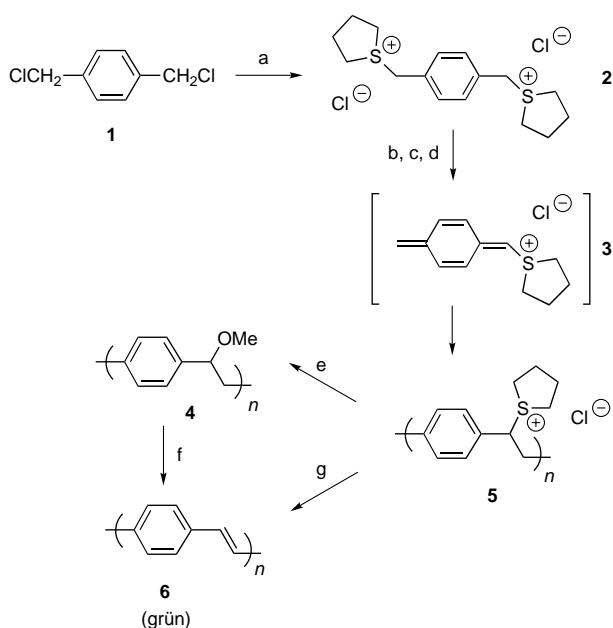
Arno Kraft, geboren 1961 in Darmstadt, studierte Chemie an der Universität Würzburg. Er arbeitete in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Christl über die Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung von Benzvalenderivaten und promovierte 1989. Nach kurzem Aufenthalt bei Prof. G. Erker ging er als Postdoktorand zu Andrew Holmes. In den darauffolgenden drei Jahren arbeitete er an der Entwicklung elektrolumineszierender Polymere und ladungstransportierender Materialien. 1993 verließ er Cambridge, um an der Universität Düsseldorf mit eigenen Arbeiten zur Habilitation zu beginnen. Seine Interessen umfassen lösliche und dabei stark selbstassoziierende und selbstorganisierende Dendrimere sowie verzweigte Makromoleküle.

Andrew Grimsdale, geboren 1963 in Waiouru (Neuseeland), ist Absolvent der Universität Auckland. Er arbeitete an der Synthese von Analoga biologisch aktiver Drimanesquiterpene bei Prof. R. C. Cambie und promovierte 1990. Dann begann er bei Prof. A. Pelter an der University of Wales in Swansea mit Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der photochromen und elektroaktiven organischen Materialien. 1994 zog er nach Cambridge, wo er sich bei Andrew Holmes mit der Untersuchung von neuartigen elektrolumineszierenden Polymeren beschäftigte, und kehrte 1997 nach Auckland zurück.

## 2.1. Die Synthese von Poly(1,4-phenylenvinyl) über polymere Vorstufen

PPV **6** ist ein leuchtend gelbes, fluoreszierendes Polymer; seine Emissionsmaxima bei 551 nm (2.25 eV) und 520 nm (2.4 eV) sind im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums. Das Polymer ist unlöslich, erweicht nicht und ist nicht schmelzbar. Jegliche Herstellung von PPV direkt aus einem Monomer führt zu unlöslichem Material, das schwierig zu verarbeiten ist. Die Verarbeitung aus Lösung durch Spin-coating ist aber besonders erwünscht, da so transparente, dünne Filme hoher Qualität für die Herstellung von Polymer-LEDs erhalten werden können. Dieses Dilemma kann durch die Verwendung von polymeren Vorstufen vermieden werden, die sich problemlos aus Lösung verarbeiten lassen. Der Weg zu PPV über eine Sulfoniumvorstufe wurde von Wessling und Zimmerman<sup>[25, 26]</sup> entwickelt und später von anderen Arbeitsgruppen modifiziert und optimiert.<sup>[27–29]</sup> Dieses Prinzip wurde nicht nur auf PPV und seine Derivate, sondern auch auf viele PPV-ähnliche Copolymere angewendet.

In Schema 1 ist die Standard-Synthesemethode für PPV **6** gezeigt.<sup>[28]</sup> Die Reaktion von 1,4-Bis(chlormethyl)benzol **1** mit Tetrahydrothiophen führt zum Bissulfoniumsalz **2**. Es



Schema 1. Herkömmliche Synthese von PPV **6**. a) Tetrahydrothiophen, MeOH, 65 °C; b) NaOH, MeOH/H<sub>2</sub>O oder Bu<sub>4</sub>NOH, MeOH, 0 °C; c) Neutralisation (HCl); d) Dialyse (Wasser); e) MeOH, 50 °C; f) 220 °C, HCl(g)/Ar, 22 h; g) 180–300 °C, Vakuum, 12 h.

können zwar auch andere Sulfide, z.B. Dimethylsulfid, verwendet werden, doch finden dann in den folgenden Syntheseschritten ungewollte Nebenreaktionen an den Sulfoniogruppen statt.<sup>[27]</sup> Die Polymerisation des Monomers **2** in einer Methanollösung wird durch Zusatz von etwas weniger als einem Moläquivalent wässriger Natronlauge bei 0–5 °C eingeleitet. Größere Mengen der Base führen zu stark farbigen Polymerlösungen, da die Base zum Teil Eliminierung

der Sulfoniogruppen bewirkt. Der Mechanismus dieser Polymerisation ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Bisherige Untersuchungen<sup>[26, 30]</sup> haben ergeben, daß die Anwesenheit von Radikalfängern wie Sauerstoff die Molmasse des Polymers erheblich verringern kann. Dies deutet darauf hin, daß die *p*-Chinodimethan-Zwischenstufe **3** radikalisch polymerisiert; ein anionischer Mechanismus kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Reaktion wird am besten unter Inertgas ausgeführt und durch Neutralisation mit verdünnter Salzsäure beendet. Die fast farblosen Lösungen der polymeren Vorstufe **5** werden dann durch Dialyse mit destilliertem Wasser von Verunreinigungen niedrigerer Molmasse getrennt. Die Molmasse von **5** kann wegen seiner Polyelektrolyteigenschaften nicht durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden, doch führt die Behandlung von **5** mit heißem Methanol zum neutralen Polymer **4**, das der Gelpermeationschromatographie zufolge eine zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  von  $\geq 100\,000 \text{ g mol}^{-1}$  hat.<sup>[31]</sup>

Die polymere Vorstufe **5** wird in PPV **6** umgewandelt, indem dünne Filme (mit einer typischen Dicke von 100 nm nach Spin-coating) im Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) 12 h auf 180–300 °C erhitzt werden.<sup>[1, 28]</sup> Unter diesen Bedingungen können die Nebenprodukte der Eliminierung (Tetrahydrothiophen und Chlorwasserstoff) leicht entweichen. Es wurde berichtet, daß schon Spuren an Sauerstoff während des Umwandlungsschrittes die Lumineszenzquantenausbeute beim fertigen PPV-Film verringern können. Dies wird der Bildung von Carbonylgruppen zugeschrieben, die für die Lumineszenzlöschung verantwortlich sind.<sup>[32–34]</sup> Die Bildung solcher Gruppen kann dadurch unterdrückt werden, daß die Umwandlung in einer reduzierenden Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserstoff durchgeführt wird.<sup>[32, 33]</sup> Die Fluoreszenz- und EL-Quantenausbeuten von PPVs, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, sind höher als die anderer PPVs.<sup>[35]</sup> Unserer eigenen Erfahrung nach reicht eine Stickstoffatmosphäre aus. Wird der Eliminierungsschritt unter Argon ausgeführt, so findet eine Umwandlung bereits bei 160 °C statt, wie Schwoerer et al.<sup>[36, 37]</sup> feststellten. Vanderzande et al.<sup>[38]</sup> und Müllen et al.<sup>[29]</sup> konnten die Umwandlungstemperatur sogar auf 100 °C senken, indem sie statt des Chlorsalzes das Bromsalz von **5** einsetzten. Somit können LEDs auf flexiblen Polymerfilm-Substraten hergestellt werden, z. B. auf ITO-beschichtetem PET.

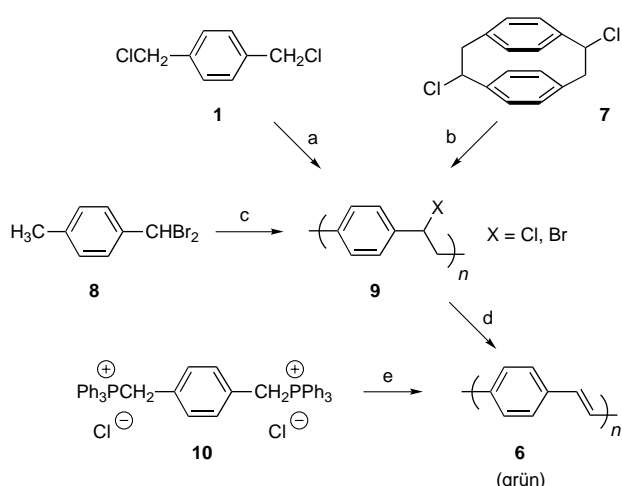
PPV-Filme können auch durch das Langmuir-Blodgett-Verfahren<sup>[39]</sup> oder durch einfache Tauchbeschichtung erhalten werden. Obwohl das PPV dabei mit Tensidresten verunreinigt wird, sind seine Lumineszenzeigenschaften erstaunlich gut.<sup>[40–43]</sup> Hochgeordnete, dünne Filme und Fasern aus PPV können erhalten werden, wenn die polymere Vorstufe **5** vor der thermischen Umwandlung in einer lyotropen flüssigkristallinen Phase vororientiert wird.<sup>[44]</sup> Diese Art der Nanostrukturierung ist vielversprechend für polarisierte Emission.

Eine Reihe weiterer Methoden wurde zur Herstellung von LED-geeigneten PPVs eingesetzt. Die so synthetisierten Materialien unterscheiden sich jedoch von den nach dem Wessling-Verfahren hergestellten PPVs hinsichtlich Molmasse, Molmassenverteilung, Qualität der Filme, Art und Menge der Fehlstellen und Verunreinigungen, Ökobilanz usw., und natürlich können die Effizienz und die Lebensdauer der damit



hergestellten Leuchtdioden äußerst unterschiedlich sein. Eine modifizierte Version der Chinodimethanroute nach Wessling, die auf der Eliminierung von Sulfinyl- oder Sulfonylgruppen anstelle von Sulfoniogruppen beruht, ist von Vanderzande et al.<sup>[45–47]</sup> vorgestellt worden. Galvin et al.<sup>[48]</sup> bevorzugten hingegen eine in organischen Lösungsmitteln lösliche polymere Xanthogenatvorstufe, die ihrer Meinung nach zu PPV-Filmen höherer Qualität und höherer Effizienz der daraus hergestellten Leuchtdioden führt.

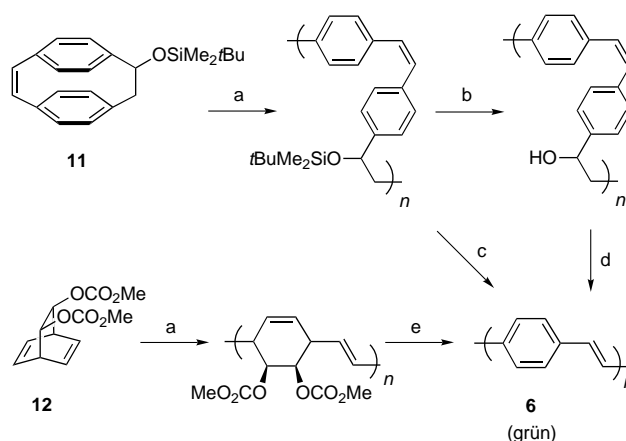
PPV-Filme sind auch durch Abscheidung aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) von Verbindungen des Typs **1**<sup>[49]</sup> oder **8** oder ausgehend von chlorierten Cyclophanen wie **7**<sup>[50]</sup> zugänglich (Schema 2). In allen Fällen wird der Film



Schema 2. Alternative Synthesewege zu PPV **6**. a) 500–700 °C, 0,01 mbar; b) 580 °C, 0,1 mbar; c) 800–900 °C, 0,01 mbar, dann 60 °C, 0,1 mbar; d) 200 °C, Vakuum; e) CH<sub>3</sub>CN, 5,5 V.

aus der polymeren Zwischenstufe **9** im Vakuum bei 200 °C in PPV **6** umgewandelt. Die Effizienz (siehe Abschnitt 2.2) entsprechender LEDs war allerdings sehr gering (0,002 %).<sup>[49, 51]</sup> Die Elektropolymerisation von **10** lieferte zwar PPV-Filme, doch war deren Absorption und Emission blauverschoben. Dies deutet darauf hin, daß das elektropolymerisierte Material wegen unvollständiger Eliminierung der Phosphoniogruppen kürzere konjugierte Ketten aufweist.<sup>[52]</sup>

Die ROMP liefert prinzipiell die Möglichkeit einer präzisen Kontrolle von Polydispersität und Mikrostruktur. Ihre Anwendung auf konjugierte Polymere wie Polyacetylen ist mehrfach beschrieben worden,<sup>[21]</sup> und auch vielversprechende Synthesewege zu PPV zeichnen sich ab. Das siloxysubstituierte Cyclophan **11**<sup>[53]</sup> sowie das bicyclische Monomer **12**<sup>[54]</sup> sind typische Substrate für ROMP und liefern wohldefinierte polymere Vorstufen, die einfach durch thermische Eliminierung in PPV **6** überführt werden können (Schema 3).



Schema 3. Synthese von PPV **6** durch ROMP. a) [Mo(=NAr)(=CHCMe<sub>2</sub>Ph){OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>; b) Bu<sub>4</sub>NF; c) HCl(g), 190 °C; d) 105 °C; e) 280 °C.

## 2.2. Einfache Elektrolumineszenzdioden auf PPV-Basis – Prototyp einer Polymer-LED

PPV hat gegenüber klassischen, anorganischen lichtemittierenden Halbleitern eine Reihe von Vorteilen: Zum einen ermöglicht die einfache Handhabung das Aufbringen von PPV auf große Flächen und gewölbte Oberflächen. Zum anderen weist PPV ähnliche Zugfestigkeiten wie kettensteife Polymere auf; sein Elastizitätsmodul und seine Zugfestigkeit sind in der Größenordnung von denen der Polyaramidfasern. Dies erleichtert dem Polymer das „Überleben“ unter den drastischen Bedingungen während des Betriebs der LED.

In einer Leuchtdiode oder einer Elektrolumineszenzdioden (Abb. 1) befindet sich ein dünner Film des lichtemittierenden Materials zwischen zwei Elektroden, von denen eine halbtransparent sein muß. Bei Anlegen einer Spannung werden entgegengesetzt geladene Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) von den Kontakten in die Emissionsschicht(en) injiziert und unter der Einwirkung des hohen elektrischen Feldes (>10<sup>5</sup> V cm<sup>-1</sup>) durch das Halbleiterelement bewegt. Einige der Elektronen und Löcher rekombinieren innerhalb

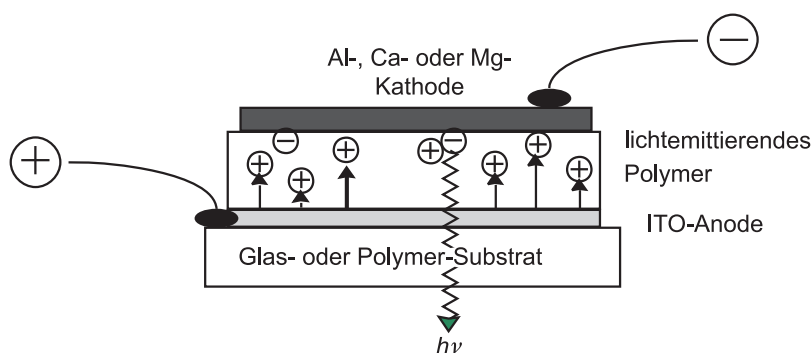


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Monoschicht-Leuchtdiode. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes werden Löcher (positive Ladungen; der Hauptanteil der in Polymeren wie PPV auftretenden Ladungsträger) und Elektronen von den beiden Elektrodenkontakten in den lichtemittierenden Polymerfilm injiziert. Die Bildung eines Elektron-Loch-Paares im Polymer führt dann zur Emission eines Photons. Da sich Löcher weitaus leichter durch PPV bewegen als Elektronen, rekombinieren die Elektronen mit den Löchern in unmittelbarer Nähe der Kathode.

des Emittiermaterials und bilden angeregte Triplett- und Singulettzustände. Die Singulettzustände lassen sich nicht von den angeregten Zuständen der Photolumineszenz (PL) unterscheiden (Abb. 2).

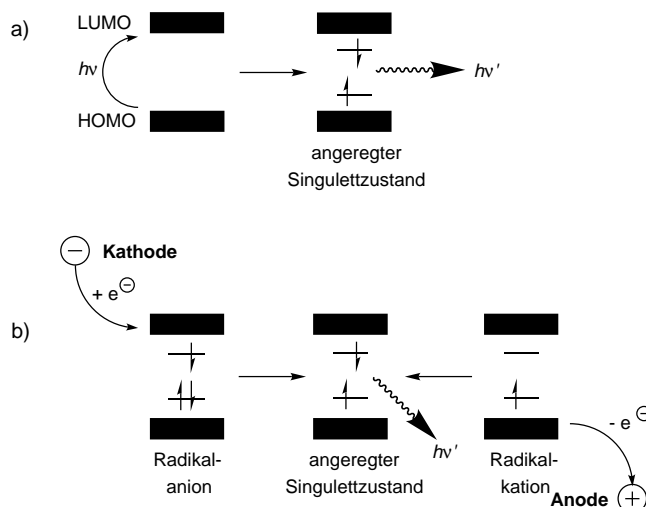


Abb. 2. a) Bei Bestrahlung eines fluoreszierenden Polymers geht ein Elektron vom HOMO ins LUMO über. In einem typischen konjugierten Polymer werden durch Relaxation innerhalb der ursprünglichen HOMO-LUMO-Energielücke zwei neue Energieniveaus gebildet, die mit je einem Elektron entgegengesetzten Spins gefüllt werden (angeregter Singulettzustand). Das angeregte Polymer kann dann in den Grundzustand zurückkehren, wobei längerwelliges Licht emittiert wird, als zuvor absorbiert wurde (Photolumineszenz). b) In einer Polymer-LED gehen Elektronen in das LUMO (Bildung von Radikalanionen) und Löcher in das HOMO (Bildung von Radikalkationen) des elektrolumineszierenden Polymers über. Die resultierenden Ladungen wandern unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes von einer Polymerkette zur anderen. Wenn ein Radikalanion innerhalb eines Segments der konjugierten Kette mit einem Radikalkation rekombiniert, so bilden sich Singulett- und Triplett-Zustände, wobei aus den Singulettzuständen heraus Licht emittiert werden kann.

Ein gängiges Maß für die Effizienz von Leuchtdioden ist die Zahl der pro injiziertem Elektron emittierten Photonen. Dies ist die interne Effizienz, die auf der Annahme beruht, daß das gesamte emittierte Licht auch vom Betrachter wahrgenommen wird. Externe Effizienzen sind um den Faktor  $2n^2$  kleiner als interne, wobei  $n$  der Brechungsindex des Polymers ist.<sup>[55]</sup> Bei einem Polymer mit einem typischen Brechungsindex von 1.4 beträgt dieser Faktor etwa 4, und externe Effizienzen solcher Polymere reichen etwa von 0.1 bis 5%.

Es darf nicht vergessen werden, daß die EL-Ausbeute vom Abstand zwischen den emittierenden Dipolen und der Metallelektrode abhängt.<sup>[56]</sup> Von Halbleiteringenieuren werden Leistungsausbeuten ( $\text{WW}^{-1}$ ) angegeben, die man durch Multiplikation der externen Quantenausbeute mit dem Quotienten aus Photonenenergie und Betriebsspannung erhält. Die Leistungsausbeute sollte möglichst hoch sein, um eine hohe Lebensdauer der LEDs zu gewährleisten. Dabei sollten diese bei niedrigem Stromfluß und niedrigem elektrischen Feld hell leuchten. Die Lichtausbeute ( $\text{lm W}^{-1}$ ) ist gleich der Leistungsausbeute multipliziert mit der absoluten spektralen Empfindlichkeit ( $\text{lm W}^{-1}$ ).<sup>[19]</sup> Dieser Fak-

tor berücksichtigt, daß das menschliche Auge gegenüber grünem Licht empfindlicher ist als gegenüber rotem und blauem. Für die Lichtausbeute werden zur Zeit Werte im Bereich zwischen  $1\text{--}2\text{ lm W}^{-1}$  angegeben; die besten Dioden erreichen sogar Werte bis  $10\text{ lm W}^{-1}$ . Leuchtdichte ( $\text{cdm}^{-2}$ ) und Leuchtdichte pro Stromdichteeinheit sind weitere Maßeinheiten für die Effizienz von Leuchtdioden. Die für Laptop-Displays typischen Leuchtdichten betragen ca.  $100\text{ cdm}^{-2}$ . Für ein Verfahren der Matrixadressierung, das die Notwendigkeit von dünnen Filmtransistoren hinter jedem Pixel umgeht, wäre jedoch eine weitaus höhere Leuchtdichte nötig.

Für das Funktionieren einer Polymerleuchtdiode (Abb. 1) ist die Wahl der richtigen Kombination der Elektroden von großer Bedeutung. Es wurden bereits erhebliche Fortschritte beim Verständnis des Dotierungsverhaltens der negativ geladenen Metallkontakte an der Metall-Polymer-Grenzfläche erzielt.<sup>[18]</sup> Monoschichtleuchtdioden werden üblicherweise durch Aufbringen eines dünnen Polymerfilms auf einem mit ITO beschichteten Glassubstrat durch Spin-coating und anschließendes Aufdampfen des Kathodenmaterials im Vakuum hergestellt. Dieser Diodenaufbau wird im folgenden als ITO/Polymer/Metall bezeichnet. Eine frühe Variante (ITO/PPV/Ca) hatte eine interne Effizienz von durchschnittlich 0.1%.<sup>[57, 58]</sup> Kommerziell erhältlich sind Glas- oder PET-Substrate mit einer dünnen transparenten ITO-Schicht (ca. 15 nm). Die Austrittsarbeit dieses Metalloxyds ist sehr hoch und paßt gut zur HOMO-Energie von PPV. Dies ist günstig für die Injektion eines Lochs in das Polymer (d.h. das Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO).

Andere Metalle und Oxide, z.B. Gold,<sup>[1]</sup>  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup> und  $\text{SnO}_2$ ,<sup>[59]</sup> die ebenfalls für elektrolumineszierende Polymere getestet wurden, waren nur in wenigen Fällen besser geeignet. Wegen seiner Reaktivität und vor allem der Feuchtigkeitsempfindlichkeit wird Calcium als Elektrodenmaterial für kommerzielle Zwecke nur bedingt eine Rolle spielen, sofern keine hervorragende Isolierung gewährleistet werden kann. Oft werden weniger reaktive Metalle mit niedriger Austrittsarbeit bevorzugt. Aluminium ist in dieser Hinsicht ein Kompromiß, allerdings beträgt die interne Effizienz einer Leuchtdiode aus PPV bei Verwendung von ITO und Al-Elektroden wegen der geringen Elektroneninjektion nur 0.01%.<sup>[58]</sup> Der Einbau einer dünnen Aluminiumoxydschicht zwischen PPV und der Al-Schicht (z.B.  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  als Kathode) kann ausreichen, die Effizienz der Diode infolge der Einschränkung der Ladungsträgerbewegung erheblich zu verbessern.<sup>[60]</sup>

LEDs mit Heterostrukturen, die sich aus selbstorganisierten Schichten aus PPV und Polyanionen, z.B. sulfoniertem Polyanilin, zusammensetzen, sind bereits hergestellt worden. Sie emittieren gelbgrünes Licht bei niedriger Anschaltspannung.<sup>[61–66]</sup> Die Verwendung selbstorganisierter Multischichten scheint eine sehr gute Kontrolle der Dicke der Dioden zu ermöglichen; kürzlich wurden auch solche Schichten auf der Basis von Rutheniumkomplexen beschrieben.<sup>[67]</sup> Die Verbesserung der Leistungsausbeute und der Stabilität der EL-Dioden durch Einfügen einer zusätzlichen ladungstransportierenden Schicht zwischen PPV und Kathode<sup>[58, 68–77]</sup> wird in Abschnitt 3.2 besprochen.

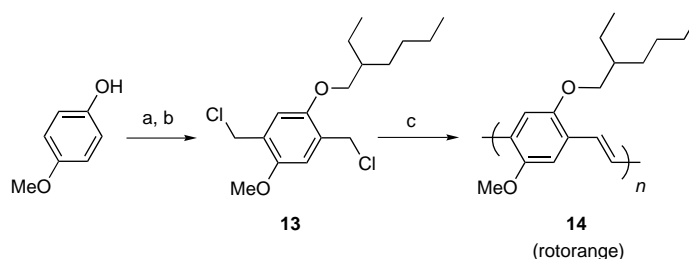
### 2.3. Aus Lösung verarbeitbare PPVs – das direkte Aufbringen elektrolumineszierender Polymere

Auf die Entdeckung der Elektrolumineszenz von PPV folgten Berichte über LEDs aus löslichen PPV-Derivaten sowohl von Ohnishi et al. bei Sumitomo<sup>[78]</sup> als auch von Braun und Heeger et al. in Santa Barbara.<sup>[79, 80]</sup> Bei solchen löslichen Polymeren ist während der Herstellung der Leuchtdioden kein Erhitzen nötig (dies ist ein Nachteil der üblichen PPV-Synthese), doch neigen sie zu niedrigeren Glasübergangstemperaturen. Während ferner die PPV-Vorstufe **5** meist aus Methanollösung hergestellt wird und wie PPV nicht gut in Chloroform löslich ist oder darin quillt, können fast alle in Elektrolumineszenzdioden verwendeten löslichen PPV-Derivate aus Lösungsmitteln verarbeitet werden, die kein Quellen von PPV oder der Vorstufe **5** bewirken. Dieser Löslichkeitsunterschied wirkt sich vorteilhaft bei der Entwicklung von Multischicht-LEDs aus, die sandwichartig aus Schichten verschiedener Polymere wie PPV oder substituierter PPVs aufgebaut sind (siehe Abschnitt 3.3).<sup>[81, 82]</sup>

Poly[(2,5-dialkoxy-1,4-phenyl)vinylene] mit mindestens einer langen, löslichkeitsfördernden Alkoxyseitenkette (z. B. 2-Ethylhexyloxy, 3,7-Dimethyloxyloxy, 2-Methylpentyloxy oder Dodecyloxy)<sup>[78, 79, 83–87]</sup> sind in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Tetrahydrofuran löslich. Ihr Emissionsmaximum ist gegenüber dem von PPV auf ca. 590 nm (2.1 eV) rotverschoben. Die langen Seitenketten, die für eine Trennung der konjugierten Polymerhauptketten sorgen, haben anscheinend außerdem einen günstigen Einfluß auf die Fluoreszenz- und die Elektrolumineszenzquantenausbeute des Polymers.

Dialkoxy-substituierte PPVs können wie PPV über Sulfoniumvorstufen synthetisiert werden.<sup>[28, 86, 88–90]</sup> Obwohl lösliche PPV-Derivate nach dem Wessling-Verfahren zugänglich sind, wird die erstmals von Gilch et al.<sup>[91]</sup> beschriebene Dehydrohalogenierungs-Kondensations-Polymerisation bevorzugt. Sie verläuft über eine basenkatalysierte 1,6-Eliminierung von 1,4-Bis(halogenmethyl)benzol-Derivaten.<sup>[78, 84, 85, 92]</sup> Dies verkürzt die Synthese des konjugierten Polymers um zwei Stufen und kann zu einer wesentlichen Ausbeute-steigerung führen. Wie beim Wessling-Verfahren könnten bei der Polymerisation ein Chinodimethan, eine anionische Zwischenstufe oder ein Carbenoid auftreten. Die Molmassen der durch Polymerisation von Bis(chlormethyl)-Verbindungen mit Kalium-*tert*-butoxid erhaltenen löslichen Poly[(2,5-dialkoxy-phenyl)vinylene] sind denen der Polymere ähnlich, die über Sulfoniumvorstufen hergestellt wurden.

In Schema 4 ist die Synthese des meistuntersuchten Dialkoxy-PPVs, MEH-PPV **14**, dargestellt.<sup>[84, 86]</sup> Die verzweigte Seitenkette wirkt sich positiv auf die Löslichkeit des Polymers aus: Das Polymer ist in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Chloroform und Xylol gut löslich. Seit einiger Zeit ist bei Philips und Hoechst das ähnliche Polymer OC<sub>10</sub>-PPV **17** mit einer 3,7-Dimethyloxyloxy-Seitenkette Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[17]</sup> Die Bis(chlormethyl)-Verbindung **13** entsteht durch Alkylierung von 4-Methoxyphenol an der freien Hydroxygruppe und nachfolgende Chlormethylierung.<sup>[79, 83, 84, 86]</sup> Die Polymerisation des Monomers **13** wird mit einem zehnfachen Überschuß an Kalium-*tert*-butoxid in



Schema 4. Synthese von MEH-PPV **14**. a) 3-(Brommethyl)heptan, KOH, EtOH, Rückfluß, 16 h; b) HCHO, konz. HCl, Dioxan, 20 °C, 18 h, dann Rückfluß, 4 h; c) KOtBu, THF, 20 °C, 24 h.

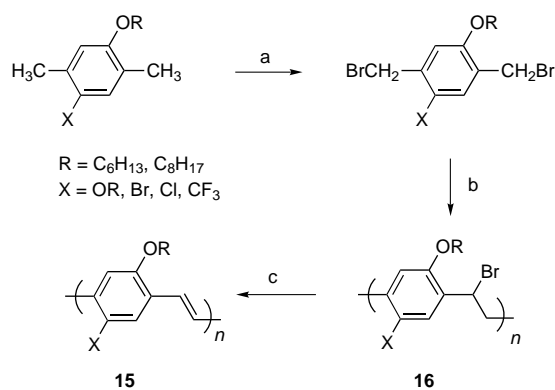
Tetrahydrofuran initiiert und liefert das kräftig rotorangefarbene MEH-PPV **14**. Dabei muß die Konzentration zur Vermeidung von Gelbildung genau kontrolliert werden. Zur Reinigung wird das Polymer mehrfach aus Methanol gefällt. Eine einfache Elektrolumineszenzdioden (ITO/MEH-PPV/Ca) liefert bereits eine recht gute EL-Ausbeute von 1.0%.<sup>[79, 93]</sup> Das Einschieben einer dünnen, löcherblockierenden Schicht aus einem Poly(methylmethacrylat)-Film durch Langmuir-Blodgett-Technik soll bei Verwendung von Aluminiumkathoden zu einer vierfachen Erhöhung der Quantenausbeute führen.<sup>[94]</sup> Es sind auch LEDs hergestellt worden, deren Anode aus dotiertem Silicium besteht, wodurch sich die Möglichkeit einer Verknüpfung der Polymer-LED- mit der Siliciumchip-Technik ergibt.<sup>[95, 96]</sup>

Meistens wird bei den Polymer-LEDs ITO auf Glas als der löcherinjizierende Kontakt eingesetzt. Polyanilin (PANi) ist ein seit langem bekanntes, leitfähiges Polymer, das bei Dioden auf MEH-PPV-Basis eine interessante Alternative zu ITO bietet. Es verfügt nämlich trotz seiner intensiven Färbung über ein optisches Fenster, das dem Emissionsspektrum von MEH-PPV genau entspricht. Wird nun eine Schicht von säuredotiertem PANi auf ITO aufgebracht, so verringert sich die Betriebsspannung der Leuchtdiode, während gleichzeitig eine Steigerung ihrer Effizienz um 30 % erreicht wird. Solche LEDs haben eine maximale Leuchtdichte von über 10000 cd m<sup>-2</sup> bei einer Betriebsspannung von 5 V, eine externe Quantenausbeute von 2–2.5 % und eine Lichtausbeute von 3–4.5 lm W<sup>-1</sup>.<sup>[97]</sup> Darüber hinaus läßt sich eine flexible Leuchtdiode herstellen, wenn das ITO-beschichtete Glassubstrat durch eine mit Polyanilin beschichtete PET-Folie ersetzt wird.<sup>[83, 98]</sup> Da das PET/PANi/MEH-PPV/Ca-Element mit Ausnahme der Ca-Kathode aus flexiblen Polymeren besteht, kann es sogar während des Gebrauchs in einem Handschuhkasten problemlos geformt werden. Dies ist zwar eine interessante Anwendungsmöglichkeit für PANi, allerdings ist bereits eine andere flexible Anode bestehend aus ITO-beschichtetem PET kommerziell erhältlich, die mechanisch hinreichend stabil ist.<sup>[36]</sup> Eine zylindrische Polymer-LED, bei der eine zylindrische Metallkathode mit Schichten aus einer transparenten Polyanilinelektrode und MEH-PPV umhüllt ist, ist ebenfalls hergestellt worden; hierbei wird die reaktive Elektrode durch eine Sandwichschichtung aus Polymeren geschützt.<sup>[99]</sup>

Eine bedeutende neuere Entwicklung ist eine Anode, die aus einem leitenden, Sulfonsäure-dotierten Polyethylen-dioxythiophen besteht, ggf. zusammen mit ITO/Glas. Aus

diesem Material hergestellte Zweischicht-Leuchtdioden sind – bei sehr niedriger Betriebsspannung – erstaunlich effizient.<sup>[100, 101]</sup> Orientierte Filme lassen sich durch Verarbeiten von Gelen aus MEH-PPV/Polyethylen-Blends in Polyethylen herstellen. Diese weisen bei ihrer Fluoreszenz Anisotropien von 60:1 auf, wobei die bevorzugte Emissionsrichtung parallel zur Streckrichtung ist.<sup>[102, 103]</sup> Eine Ausrichtung eines Poly(dialkoxypheylenvinylens) durch Reiben ist die beste Möglichkeit, ein orientiertes Material für polarisierte Elektrolumineszenz zu erhalten.<sup>[104, 326]</sup> Für die Hintergrundbeleuchtung einer Flüssigkristall-Anzeige wäre eine solche orientierte Emission gut geeignet. Auch durch die Langmuir-Blodgett-Technik können orientierte Filme erhalten werden.<sup>[105]</sup>

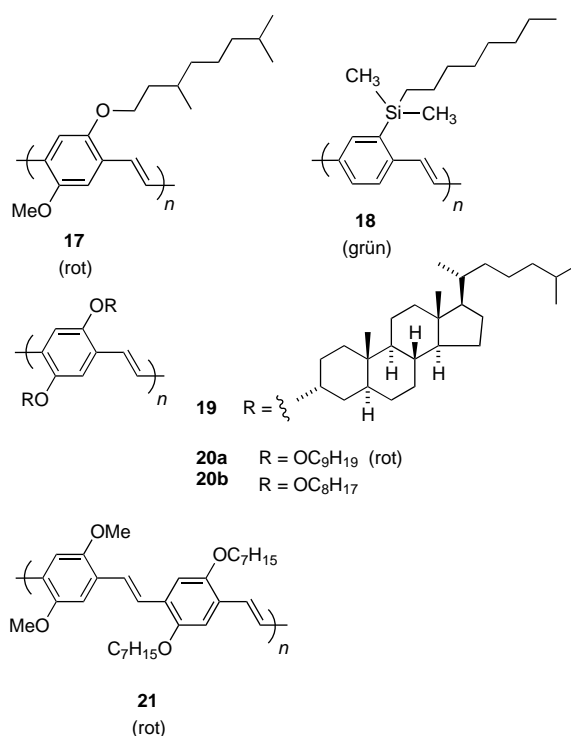
Neben MEH-PPV lassen sich auf ähnliche Weise auch andere elektrolumineszierende Poly(2,5-dialkoxy-1,4-phenylenvinylene) herstellen.<sup>[85, 86, 106, 107]</sup> Wenn weniger als ein Äquivalent der Base eingesetzt wird, erhält man lösliche, polymere  $\alpha$ -Halogenvorstufen wie **16**, die wiederum in konjugierte Polymere des Typs **15** überführt werden können (Schema 5).<sup>[85, 108]</sup> Dieser als „Halogenvorstufen-Route“ be-



Schema 5. Halogenvorstufen-Route zu substituierten PPVs: a) NBS,  $\text{CCl}_4$ ,  $h\nu$ ; b)  $\text{KOtBu}$ , THF; c) 160–220 °C, Vakuum, 4 h.

zeichnete Syntheseweg ist dann von Vorteil, wenn die polymere Vorstufe besser löslich ist als das Produktpolymer, wenn Aufdampfmethode eingesetzt werden oder wenn eine unvollständige Umwandlung zu einem nur teilweise konjugierten Polymer beabsichtigt ist (siehe Abschnitt 3.1).

In der Regel verbessern verzweigte Seitenketten wie in MEH-PPV die Löslichkeit mehr als lineare Ketten gleicher Länge und Zahl an Kohlenstoff- und Heteroatomen. Mit zunehmender Größe der Alkoxygruppen durchläuft die EL-Effizienz ein Maximum und wird bei noch größeren Seitenketten wieder geringer.<sup>[78]</sup> Sehr große Substituenten, z. B. Cholestanyloxy in **19**,<sup>[106, 109]</sup> scheinen die halbleitenden Eigenschaften der konjugierten Polymere sogar zu überwiegen und zu „verdünnen“ (Schema 6). Die höchste externe EL-Effizienz, die mit einer Monoschichtdiode aus dialkoxysubstituierten PPV-Derivaten bisher erzielt wurde, betrug 2.1 %, und zwar bei einer LED, die bei Philips mit **17** hergestellt wurde.<sup>[17]</sup> Diese hat eine Leuchtdichte von  $100 \text{ cd m}^{-2}$  bei einer Lichtausbeute von  $3 \text{ lm W}^{-1}$  und einer Betriebsspannung von 2.8 V. Dieselbe Quantenausbeute und Leuchtdichte erzielte eine Arbeitsgruppe bei Hoechst mit einer flexiblen LED, bei der eine ITO-Anode auf PET verwendet wurde.



Schema 6. Lösliche PPV-Derivate.

Hier fiel allerdings die Lichtausbeute mit  $2 \text{ lm W}^{-1}$  bei einer Betriebsspannung von 3.4 V und einer Stromdichte von  $4.5 \text{ mA cm}^{-2}$  etwas geringer aus.<sup>[17]</sup> Die Einführung einer Silylgruppe wie in DMOS-PPV **18** vergrößert die Bandlücke und ermöglicht so die Emission von grünem Licht.<sup>[110–114]</sup>

Yoshino et al.<sup>[115]</sup> verwendeten das Poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylenvinyl) **20a**, das beim Erwärmen eine nematische flüssigkristalline Phase bildet. Wird das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt, so behält es seinen orientierten Zustand bei und hat eine kleinere Bandlücke (2.08 eV) als im nicht orientierten Zustand in einem Film, der durch Gießen einer Chloroformlösung erhalten wurde. Beim Reiben eines solchen Films wird ebenfalls eine molekulare Orientierung induziert, die eine gerichtete Elektrolumineszenz zur Folge hat.<sup>[116]</sup> Diese Methode wurde schon bei einem smektischen flüssigkristallinen Copolymer aus Distyrylbenzol angewendet, das durch flexible Spacer aus langkettigen Polyestereinheiten verknüpft ist.<sup>[117]</sup>

Zu den weiteren Synthesemethoden, mit denen lösliche PPV-Derivate hergestellt wurden, gehört die Wittig-Reaktion von Terephthaldialdehyden mit Bisphosphoryliden, die „alternierende“ PPV-Copolymere liefert.<sup>[118]</sup> Das so hergestellte, alkoxy-substituierte PPV-Copolymer **21** emittiert orangefarbenes Licht (585 nm). Durch Heck-Kupplung waren ähnliche PPV-Copolymere aus Dihalogenbenzolen und Divinylbenzolen zugänglich.<sup>[119]</sup>

### 3. Verbesserung der Effizienz der Leuchtdioden – auf dem Weg zu konkurrenzfähigen EL-Polymeren

Hohe Effizienz und Zuverlässigkeit sind die Grundvoraussetzungen für eine kommerzielle Anwendung von molekula-



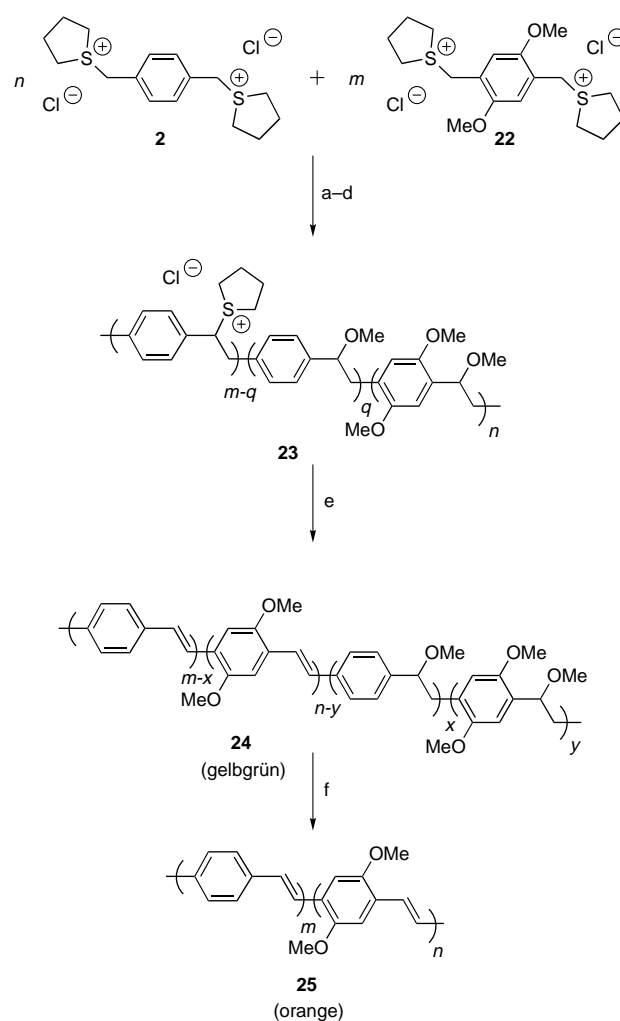
ren und polymeren lichtemittierenden Materialien.<sup>[19]</sup> Das Hauptziel ist es, Leistungsausbeute und Helligkeit bei minimaler Betriebsspannung und Stromdichte zu maximieren. Dadurch sollte eine hohe Lebensdauer der Leuchtdioden erreicht werden. Eine Verbesserung der EL-Dioden bedeutet daher eine Optimierung des elektrolumineszierenden Polymeren und/oder des Diodenaufbaus. Es hat etwa dreißig Jahre gedauert, bis die Lichtausbeute anorganischer Halbleiter einige wenige  $\text{lm W}^{-1}$  betrug, bei der Entwicklung organischer lichtemittierender Polymere wurde dies hingegen in weniger als zehn Jahren erreicht. Die Effizienz von LEDs auf der Basis molekularer und polymerer organischer Verbindungen wurde in kurzer Zeit so sehr verbessert, daß sie allmählich mit konventionellen anorganischen LEDs konkurrieren können.

### 3.1. Verbesserung der Eigenschaften durch Verwendung von Copolymeren

Bei den meisten bisher untersuchten konjugierten Polymeren ist die Elektroneninjektion schwieriger als die Löcherinjektion, d. h., die Polymere lassen sich leichter oxidieren als reduzieren. Dies konnte größtenteils durch Verwendung von Metallen mit niedriger Austrittsarbeit (vor allem Ca) als Kathodenmaterial behoben werden. Calcium ist allerdings hochgradig korrosionsanfällig. Der Abbau kann zwar durch Verkapselung verlangsamt werden, weniger feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Metalle wären für die Anwendung als Kathodenmaterial dennoch vorzuziehen. Wenn die Barriere für die Elektroneninjektion solcher Metalle erniedrigt werden soll, muß das Polymer so modifiziert werden, daß seine LUMO-Energie der Austrittsarbeit des Kathodenmaterials entspricht.

Eine attraktive Lösung für dieses Problem liefern diverse Copolymere. Dabei sind Copolymere, die eine Kombination verschiedener Aryleneinheiten enthalten, oft sogar wesentlich vielseitiger als Homopolymere. Sie können chemisch so variiert werden, daß eine große Bandbreite an Materialien mit bedeutend besseren EL-Eigenschaften zugänglich wird. Dies wurde zuerst am Beispiel der statistischen Copolymere aus PPV und Poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylvinyl) belegt, seither sind auch andere Copolymere mit unterbrochener Konjugation untersucht worden.<sup>[57, 120–123]</sup>

Durch eine modifizierte Sulfoniumvorstufen-Route lassen sich die beiden Monomere **2** und **22** in Gegenwart von Natriumhydroxid in einer Wasser/Methanol-Mischung copolymerisieren (Schema 7). Das Verhältnis der Einheiten im entstandenen (vermutlich statistischen) Copolymer **23** hängt vom Verhältnis der beiden Sulfoniumsalz-Monomere ab. Die Verwendung einer Lösungsmittelmischung führt zu einer selektiven Substitution der Sulfonio- durch Methoxygruppen. Diese Substitution verläuft an den benzyliischen Kohlenstoffatomen, die den elektronenreichen Dimethoxyphenylenringen benachbart sind, schneller. Das Copolymer **23** erhält dadurch zwei Abgangsgruppen, wobei sich die Methoxygruppen in Nachbarschaft zu allen Dimethoxyphenylen- und einigen wenigen Phenyleneinheiten befinden. Das Erhitzen dünner Filme (typische Dicke 100 nm) von **23** führt zu einer vollständigen Eliminierung der Sulfonio- und einer Teilelimi-



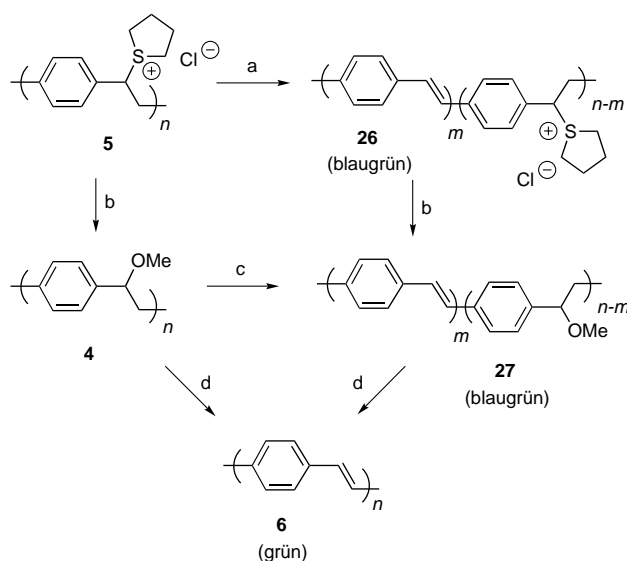
Schema 7. Synthese von PPV/Dialkoxy-PPV-Copolymeren: a) NaOH, MeOH/H<sub>2</sub>O, 0 °C, 1 h; b) HCl; c) Dialyse (Wasser); d) MeOH; e) 220–300 °C, Vakuum, 12 h; f) 220 °C, HCl(g)/Ar, 22 h.

nierung der Methoxygruppen; man erhält das unvollständig konjugierte Polymer **24**. Um eine Eliminierung aller Abgangsgruppen und damit die Synthese des vollständig konjugierten Polymers **25** zu erreichen, muß unter sauren Bedingungen erhitzt werden.

Die LED-Effizienz des Polymers **24** ist je nach Zusammensetzung des Copolymers unterschiedlich; das Maximum wird erreicht bei einem Verhältnis der Monomere **2** und **22** von 9:1. Die höchste interne Effizienz beträgt hier ca. 0.3 %, was gegenüber der von PPV (0.01 %) bei gleichem LED-Aufbau (Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polymer/Al) einer Verbesserung um das dreißigfache entspricht.<sup>[120, 124]</sup> Eine Verkürzung der konjugierten Segmente verbessert also die Fluoreszenzausbeute und die Effizienz der Elektrolumineszenz. Dies liegt wahrscheinlich an einer Verringerung der strahlungslosen Prozesse wie der Diffusion angeregter Zustände zu den Stellen, an denen Fluoreszenzlöschung stattfindet. Andererseits vermindert eine große Zahl an Unterbrechungen in der konjugierten Kette die Beweglichkeit der Ladungsträger. Für eine optimale EL-Effizienz muß also ein Kompromiß gefunden werden. Dieses Prinzip ist schon auf andere Copolymere angewendet worden.<sup>[123]</sup> Alkoxy- und alkylsubstituierte Poly

(phenylenvinylene), die durch Dehydrohalogenierung hergestellt wurden, liefern ebenfalls unterbrochene Copolymere mit einer recht hohen EL-Effizienz.<sup>[123]</sup> Darüber hinaus läßt sich das Copolymer **23** für die Bildung lithographisch strukturierter Copolymere und Lichtleiter (waveguides) verwenden.<sup>[120, 121]</sup>

Eine einfache Modifizierung der PPV-Synthese macht Polymere zugänglich, die ein blauverschobenes Licht emittieren und bei denen viele Unterbrechungen der konjugierten Ketten auftreten. Werden die Homopolymere **5** und **4** nur teilweise umgesetzt, so erhält man die statistischen Copolymere **26** bzw. **27**, die gesättigte und ungesättigte Abschnitte enthalten (Schema 8).<sup>[125, 126]</sup> Die Umwandlung der polymeren



Schema 8. Synthese partiell konjugierter PPV-Copolymere: a) Bu<sub>4</sub>NOH, MeOH; b) MeOH, 50 °C; c) 300 °C, Vakuum, 12 h; d) 220 °C, HCl(g)/Ar, 22 h.

Sulfoniumvorstufe **5** in **26** kann entweder durch Erhitzen oder Behandlung mit Basen erreicht werden. Zwar neigt **26** zu weiterer Eliminierung, doch haben Heeger et al. festgestellt, daß zweistündiges Erhitzen auf 160 °C ein Copolymer des Typs **26** liefert, dessen Langzeitstabilität und Emissionseffizienz recht hoch sind.<sup>[127]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, die Effizienz von PPV zu erhöhen, bietet die Einführung ungeordneter Kettenteile, wodurch die Packung der Polymerketten erschwert wird. Son et al.<sup>[128]</sup> haben durch ein modifiziertes Wessling-Verfahren ein amorphes PPV mit einer Xanthogenat-Abgangsgruppe hergestellt. Das entstandene PPV verfügt sowohl über *cis*- als auch über *trans*-Alkeneinheiten, wodurch die Konjugation und die Packung beeinflusst werden. Interne Effizienzen von bis zu 0.22 % für Monoschicht-Leuchtdioden mit Aluminiumkathoden und bis zu 2 % für Zweischicht-LEDs mit einer elektronentransportierenden Schicht (siehe Abschnitt 3.2) werden angegeben. Noch ist unklar, ob die Verbesserung der Effizienz von Unterbrechungen in der Konjugation herrührt – diese Erklärung geben die Autoren an – oder von der Verringerung der Ordnung zwischen den Polymerketten aufgrund der vorhandenen (Z)-Doppelbindungen.

Hörhold et al. haben über alternierende Poly(arylenvinyl)-/Poly(phenylenvinyl)-Copolymere berichtet, bei denen die Aryleneinheiten innerhalb der Kette Phenylaminogruppen tragen. Diese Gruppen bewirken eine drastische Verringerung des Oxidationspotentials (die Polymere sind sogar Photoleiter). Ferner bieten sie interessante Möglichkeiten als elektrolumineszierende Materialien.<sup>[129]</sup>

### 3.2. Mehrschicht-Leuchtdioden – Steigerung der LED-Effizienz durch zusätzliche ladungstransportierende Schichten

Die bisher beschriebenen elektrolumineszierenden konjugierten Polymer-LEDs weisen meist nur eine Schicht auf, d. h., bei ihnen befindet sich das konjugierte Polymer direkt zwischen der Anode (Elektrode mit hoher Austrittsarbeit) und der Kathode (Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit). Dabei wird eine Sorte Ladungsträger (entweder Löcher oder Elektronen) bevorzugt injiziert, es sei denn, die Barrieren zwischen den Kontakten und dem HOMO (bzw. LUMO) des Polymers sind identisch oder gleich Null. Für eine Diskussion der Faktoren, die die Ladungsinjektion beeinflussen, empfehlen wir den Beitrag von Blom et al.<sup>[130]</sup> und die exzellenten Übersichten von Greenham und Friend<sup>[14]</sup> sowie von Sheats et al.<sup>[19]</sup>

Bei PPV herrscht die Injektion von Löchern vor. Um die Effizienz der Leuchtdioden zu verbessern, muß die Injektion der Elektronen deutlich gesteigert werden. Dabei kann die Verwendung zusätzlicher Schichten aus bestimmten Materialien sowohl den Durchtritt der Elektronen durch die Schicht verbessern als auch eine Barriere für Löcher liefern. Eine solche Schicht wird elektronenleitend/löcherblockierend (electron-conducting/hole-blocking, ECHB) genannt. Die Elektronenaffinität muß bei einem geeigneten ECHB-Material mindestens so groß wie die von PPV sein. In Abbildung 3

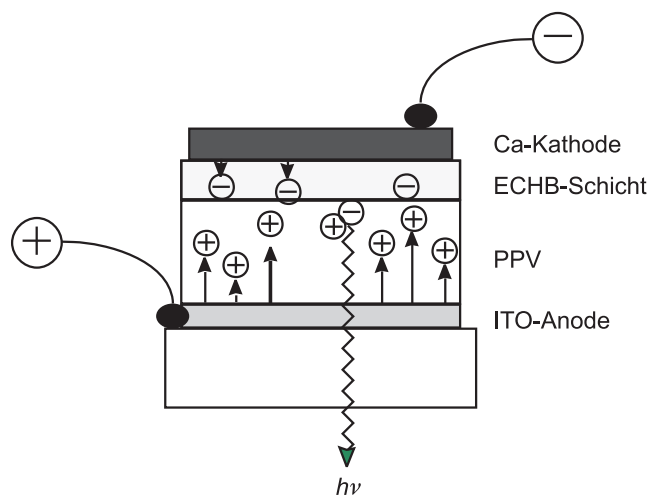
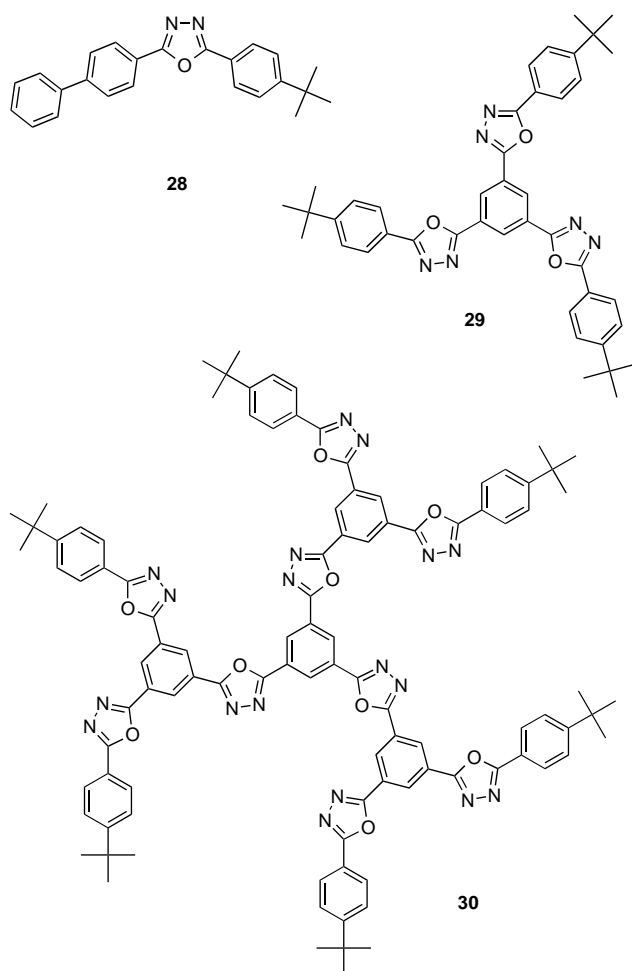


Abb. 3. Bei diesem verbesserten Aufbau einer Zweischicht-Polymer-Leuchtdiode befindet sich eine ECHB-Schicht zwischen der PPV-Schicht und der Kathode. Das ECHB-Material verbessert den Elektronenfluß, widersteht aber einer Oxidation. Daher sammeln sich die Elektronen und Löcher nahe der PPV/ECHB-Grenzschicht. Ladungsrekombination und Photonenemission finden in der PPV-Schicht statt, und zwar weit entfernt von der Kathode.

ist gezeigt, daß die Löcher vornehmlich auf die PPV-Schicht beschränkt sind. Der Ort der Rekombination der Löcher und Elektronen (an dem die Emission stattfindet) wird damit von der Metall-Polymer-Grenzfläche entfernt, die für die Lumineszenzlöschung verantwortlich gemacht wird. Im Unterschied dazu verläuft die Injektion von Löchern bei PPV-Leuchtdioden problemlos. Bei der Untersuchung einer LED mit einer zusätzlichen löchertransportierenden Schicht (zwischen Anode und PPV-Schicht) nahm die Effizienz der Diode sogar ab. Dies weist darauf hin, daß die limitierenden Faktoren bei Leuchtdioden aus PPV tatsächlich Elektroneninjektion und -transport sind.<sup>[131]</sup>

Das Prinzip, auf dem die Entwicklung von ECHB-Materialien beruht, wird anhand der Oxadiazole, der ersten und am besten untersuchten Materialien mit ECHB-Eigenschaften, gut beschrieben. Nachdem sich die Verwendung von PBD **28** in EL-Leuchtdioden aus sublimierten Filmen als erfolgreich erwiesen hatte,<sup>[3, 4]</sup> war PBD lange Zeit bevorzugt (Schema 9).



Schema 9. Elektronentransportierende Verbindungen auf Oxadiazolbasis.

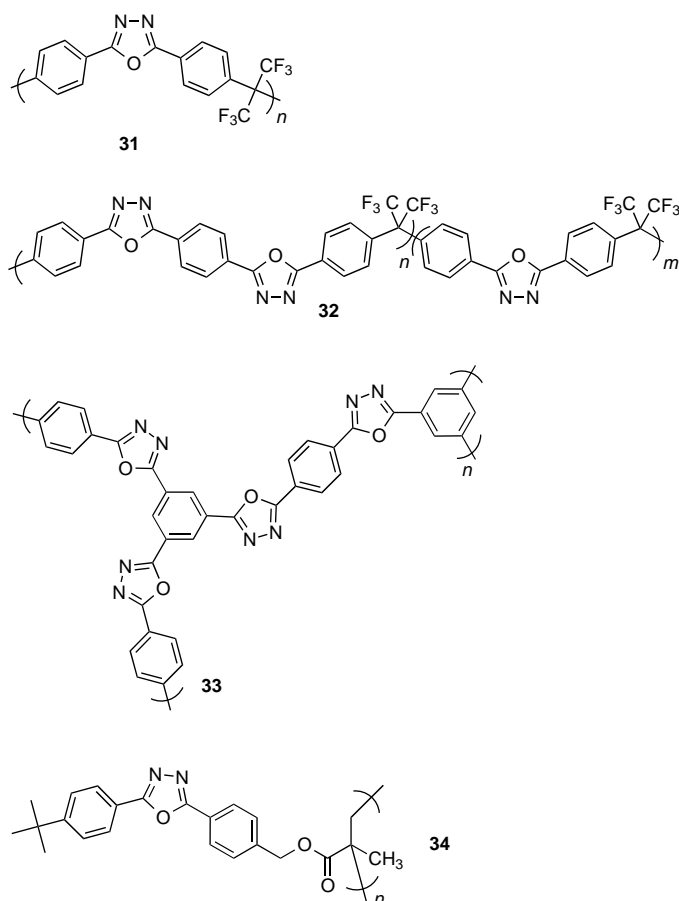
Oxadiazole sind elektronenarm, und PBD **28** ist ein extrem schlechter Löcheracceptor. Diese Verbindung hat einige Vorteile: Sie kann in hoher Reinheit erhalten werden, ist sublimierbar, kann als Dispersion durch Spin-coating in zahlreiche Standardpolymere wie PMMA<sup>[68]</sup> eingearbeitet

werden und ist mischbar mit elektrolumineszierenden Polymeren.<sup>[112, 132–134]</sup> Unverträglichkeiten mit manchen Polymeren können jedoch besonders bei hohen Temperaturen zu Phasentrennung oder Kristallisation führen. Die Kristallisation kann dadurch verlangsamt werden, daß eine feste Dispersion von PBD in einem isolierenden Polymer (PMMA) verwendet wird.<sup>[68]</sup> Da durch diese zusätzliche Schicht die ITO/PPV/PBD-PMMA/Ca-Leuchtdiode dicker wird, muß die Spannung zum Betreiben der LED erhöht werden, doch überwiegt die Erhöhung der internen EL-Effizienz von 0.1 % (für eine ITO/PPV/Ca-LED) auf 0.8 % (für ITO/PPV/PBD-PMMA/Ca) diesen Nachteil bei weitem. Höhere Stromdichten führen allerdings zu einer niedrigeren LED-Effizienz. Dies ergibt sich aus der Lumineszenzlöschung durch die große Zahl der angesammelten Löcher an der PPV/PBD-PMMA-Grenzfläche.

Der Einbau identischer Redoxzentren im selben Molekül hat sich beim Design ladungstransportierender Verbindungen für die Elektrophotographie (Fotokopierer und Laserdrucker) als erfolgreich erwiesen. Da der Ladungstransport in ECHB-Materialien hauptsächlich durch Elektronensprünge erfolgt, sollte eine Erhöhung der Zahl an (in diesem Fall) Oxadiazoleinheiten zu einer Verbesserung der ladungstransportierenden Eigenschaften führen.<sup>[135]</sup> Dieses Konzept wurde erweitert auf das Design von verzweigten, hochsymmetrischen Verbindungen wie **29**,<sup>[136]</sup> Starburst-Dendrimern<sup>[137, 138]</sup> und kleinen Dendrimern wie **30**.<sup>[138, 139]</sup> Diese Materialien haben hohe Glasübergangstemperaturen und bilden stabile Gläser, wodurch das Problem der Kristallisation verringert wird. Die große Zahl an Verzweigungen sollte zwar den Elektronentransfer innerhalb dieser Materialien wegen der verbesserten Möglichkeiten der Ladungswanderung deutlich effizienter gestalten, doch konnte keine Verbesserung gegenüber PBD festgestellt werden.

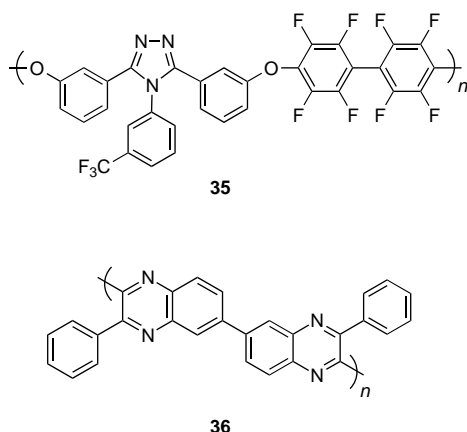
Verbindungen niedriger Molmassen lassen sich zwar wesentlich leichter reinigen, doch sollte der Einbau aktiver elektronentransportierender Einheiten in amorphe Polymere zumindest das Problem der Kristallisation verringern. Einige polymere PBD-Analoga, die Oxadiazolygruppen in der Haupt- oder der Nebenkette enthalten, sind bereits synthetisiert worden. Zahlreiche polyaromatische Oxadiazole mit zufriedenstellender Leistung wurden beschrieben.<sup>[70, 72, 77, 136, 140]</sup> Ihre Löslichkeit läßt sich wie bei **31** durch flexible Spacer erhöhen oder durch Verwendung von Copolymerstrukturen wie bei **32** (Schema 10). Das in Trifluoressigsäure lösliche, hochverzweigte Oxadiazolpolymer **33** ließ sich in einem Schritt herstellen. Seine Elektronentransporteigenschaften waren jedoch nur mäßig, wahrscheinlich aufgrund von Fehlstellen im Polymer.<sup>[136]</sup> Polymethacrylate mit ECHB-aktiven Oxadiazol-Seitenketten (z. B. **34**) konnten durch radikalische Polymerisation synthetisiert werden und wiesen gute filmbildende Eigenschaften auf.<sup>[77, 141–143]</sup> Allerdings konnten auch ihre LED-Leistungen die Erwartungen nicht erfüllen, da für eine Verbesserung der Effizienz höhere Betriebsspannungen nötig waren.

Da sich Oxadiazole für ECHB-Materialien nicht als optimal erwiesen, hat man sich der Untersuchung weiterer Substanzklassen zugewendet. Dabei finden in neuerer Zeit Stickstoffheterocyclen wie 1,2,4-Triazole, 1,3,5-Triazine<sup>[325]</sup>



Schema 10. Elektronentransportierende Polymere auf Oxadiazolbasis.

oder Chinoxaline zunehmend Interesse. Die Anschaltspannung von Leuchtdioden mit einer ECHB-Schicht aus dem Polymer **35**, das eine 1,2,4-Triazoleinheit enthält, unterscheidet sich erstaunlicherweise kaum von der von LEDs ohne eine elektronentransportierende Schicht (Schema 11).<sup>[69, 76]</sup>



Schema 11. Elektronentransportierende Polymere auf Triazol- und Chinoxalinbasis.

Die elektronenarmen Stickstoffatome im Poly(phenylchinoxalin) **36** erhöhen ebenfalls die Elektronenaffinität des Polymers. Die Effizienz von Leuchtdioden aus löslichen PPV-Derivaten kann dadurch deutlich erhöht werden.<sup>[144]</sup> Die

bisher besprochenen Materialien haben zweifelsohne zur Verbesserung der LED-Effizienz beigetragen. Ein noch erfolgreicherer Ansatz, die Erhöhung der Elektronenaffinität des emittierenden Polymers, wird in Abschnitt 4 behandelt.

### 3.3. Mehrschicht-LEDs, die mehr als ein elektrolumineszierendes Polymer enthalten – auf dem Weg zur Emission von weißem Licht

Außer den in Abschnitt 3.2 besprochenen Mehrschicht-LEDs lassen sich noch andere aus mindestens zwei elektrolumineszierenden Polymeren konstruieren. Bei sorgfältiger Wahl kann es zur Lichtemission aus mehr als einer Schicht kommen, wenn bei den Polymeren von einer Schicht zur nächsten kleine und diskrete Änderungen der Energielücken auftreten. Dies ist erforderlich, damit sich an der Grenze zwischen den Polymerschichten keine Raumladung aufbauen kann. Das erste derartige Beispiel war eine ITO/MEH-PPV/PPV/Copolymer-**24**/Ca-Leuchtdiode.<sup>[81]</sup> Wenn ein Polymer auf eine weitere Polymerschicht aufgetragen wird, ist es wichtig, daß die bereits vorhandenen Schichten nicht quellen oder sich auflösen und daß Grenzflächen guter Qualität erhalten werden. Da PPV und die Sulfoniumcopolymer-Vorstufen in Chloroform löslich sind, das MEH-PPV hingegen in Methanol, war die Herstellung durch Spin-coating mehrerer Schichten auf ITO ohne Mischung der MEH-PPV- und Vorstufenpolymer-Schichten möglich. Anschließend wurden die Polymere **5** und **23** in konjugierte Polymere überführt. Die Leuchtdioden emittierten nach Aufdampfen von Calcium orangefarbenes Licht, wobei das Emissionsspektrum von 800 nm (1.55 eV) bis 490 nm (2.5 eV) reichte. Daraus wurde geschlossen, daß die Elektrolumineszenz sowohl von der MEH-PPV-Schicht, die rotes Licht ausstrahlt und von der Kathode am weitesten entfernt ist, als auch von der PPV-Schicht herrührt, die gelbgrünes Licht emittiert.

Die breite Emissionsbande läßt vermuten, daß prinzipiell eine Quelle für weißes Licht aus einem „Sandwich“ mehrerer EL-Schichten gewonnen werden kann. Ein aktuelles Mehrschicht-LED-Design stammt von Yoshino et al.<sup>[145–147]</sup> Dabei werden Schichten aus **75a** (blau) und aus Materialien wie Poly(3-dodecylthiophen) **49a** (rot) kombiniert, die durch eine ladungstransportierende Schicht getrennt sind. Je nach Polung wird dann entweder rotes oder blaues Licht emittiert. Bei Verwendung von Wechselspannung hingegen läßt sich eine Emission beider Materialien beobachten.

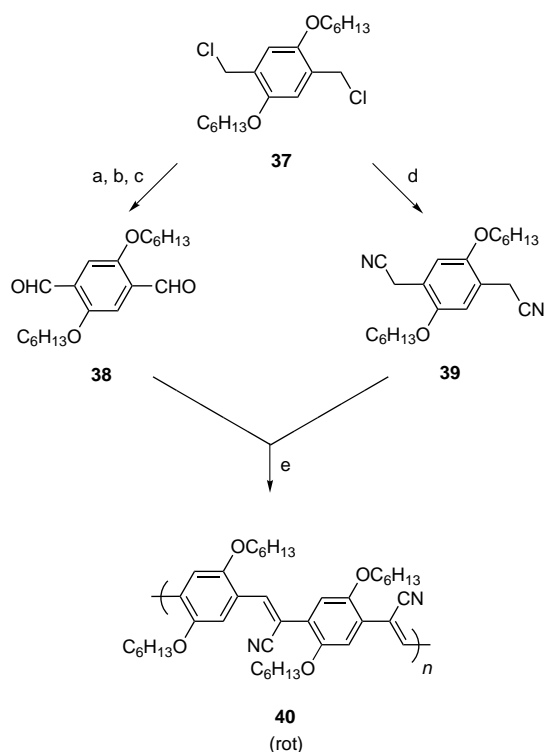
## 4. Polymere mit höherer Elektronenaffinität – lumineszierende Transportschichten

Das ideale lichtemittierende Polymer sollte einerseits fluoreszieren und andererseits keine weiteren Substanzen für den Elektronentransport benötigen. Weiterhin sollte es auch mit anderem Kathodenmaterial als Calcium funktionsfähig sein. Berechnungen<sup>[148]</sup> ergaben, daß eine Cyanogruppe (und wahrscheinlich auch andere elektronenziehende Gruppen) im Ring oder in der Vinyleneinheit von PPV die HOMO- oder LUMO-Energie absenkt und die Elektronen-

affinität des Polymers erhöht. Dadurch wird die Effizienz der Elektroneninjektion und die potentielle Lumineszenzausbeute einer Polymer-Leuchtdiode wesentlich verbessert. Leider liefert das Wessling-Verfahren (über Chinodimethane) nur schlechte Ergebnisse, wenn eine elektronenziehende Gruppe zugegen ist. Daher muß eine andere Polymerisations- oder Polykondensationsmethode eingesetzt werden.

#### 4.1. CN-PPV – stark lumineszierende, elektronenarme Polymere

CN-PPV **40** ist ein dialkoxysubstituiertes PPV-Derivat, das Cyanogruppen an den Vinyleneinheiten enthält. Es ist einfach zugänglich durch eine Knoevenagel-Kondensation<sup>[149]</sup> des Terephthaldehydderivats **38** und des Bis(cyanomethyl)benzols **39** in äquimolaren Mengen, die beide aus **37** hergestellt werden (Schema 12). Die Reaktion erfolgt nach Zugabe eines



Schema 12. Synthese von CN-PPV **40**: a) NaOAc; b) KOH, EtOH; c) Pyridiniumchlorochromat; d) NaCN; e) Bu<sub>4</sub>NOH (oder KOtBu), tBuOH, THF, 50 °C.

Überschusses an Tetrabutylammoniumhydroxid (oder Kalium-*tert*-butoxid) zu einer Mischung aus Tetrahydrofuran und *tert*-Butylalkohol bei 50 °C.<sup>[150]</sup> Das Polykondensat **40** fällt dabei aus und kann einfach isoliert werden. Die Reaktionsbedingungen müssen sorgfältig kontrolliert werden, um eine Michael-Addition und damit eine Vernetzung zu verhindern, die zu Polymeren mit minderwertigen EL-Eigenschaften führen würde. Weiterhin ist zur Gewinnung eines Polymers sehr hoher Qualität eine Umfällung als Reinigung unabdingbar. CN-PPV ist ein leuchtendrotes, fluoreszierendes Material mit einer für Polykondensate typischen Molmasse.

Die HOMO-LUMO-Lücke (590 nm; 2.1 eV) von CN-PPV wird hauptsächlich durch die Alkoxysubstituenten beeinflusst, die auch für die bessere Löslichkeit in Chloroform verantwortlich sind und so eine gute Verarbeitung des konjugierten Polymers ermöglichen. Die Cyanogruppen tragen dagegen nur zu einer größeren Elektronenaffinität des Polymers gegenüber der von PPV bei. Cyclovoltammogramme ließen erkennen, daß die Cyanogruppen den Beginn der Reduktion um etwa 0.6 V verschieben.<sup>[136]</sup> Die kleine HOMO-LUMO-Energiedifferenz von CN-PPV weist auch darauf hin, daß die Cyanogruppen keine wesentliche Verdrillung der konjugierten Poly(2,5-dialkoxyphenylvinyl)-Kette verursachen.

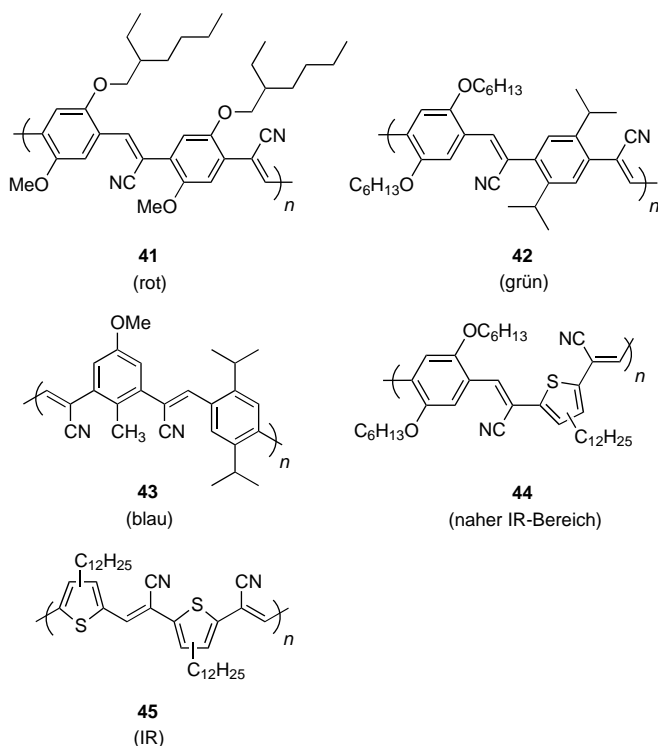
Interne Effizienzen der rotleuchtenden ITO/CN-PPV/Kathoden-LEDs können sowohl mit Ca- als auch mit Al-Kathoden bis zu 0.2 % betragen. Das ist bemerkenswert, weil die Effizienz anderer konjugierter Polymere wie PPV mindestens um das zehnfache verringert wird, wenn Al statt Ca als elektroneninjizierendes Material verwendet wird. Da die Elektronenaffinität von CN-PPV wegen der Cyanogruppen wesentlich höher ist als die von PPV, wird nunmehr die LED-Effizienz durch Löcherinjektion an der ITO-Elektrode bestimmt. Folglich bewirkt das Einfügen einer löchertransportierenden Schicht eine bedeutende Verbesserung der EL-Effizienz. PPV ist ein geeignetes löchertransportierendes Polymer, und CN-PPV läßt sich einfach durch Spin-coating auf eine unlösliche PPV-Schicht auftragen. Zweischicht-LEDs mit einer ITO/PPV/CN-PPV/Kathodenmetall-Anordnung arbeiten mit hoher interner Effizienz (4 %).<sup>[151, 152]</sup>

Lange Lebensdauern konnten nur bei Polymeren hoher Qualität festgestellt werden, was die Wichtigkeit der Reinigung unterstreicht. Die Emission ( $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ nm}$ ) erfolgt ausschließlich vom energieärmeren CN-PPV aus, ohne daß die PPV-Schicht elektrolumineszierend ist. Dies scheint ein großer Unterschied zu den in Abschnitt 3.3 besprochenen Mehrschicht-LEDs zu sein, doch verhält sich CN-PPV eher wie ein Sammelbecken für Ladungsträger und angeregte Zustände, als daß es Emission eines anderen EL-Polymers (nämlich PPV) zuläßt.

Der Syntheseweg ist äußerst flexibel und läßt zahlreiche Variationen zu, wodurch die Herstellung vieler  $\alpha$ -Cyano-PPV-Derivate ermöglicht wird (Schema 13).<sup>[123, 153]</sup> Einige weisen sogar ähnlich hohe Emissionseffizienzen in Doppelschicht-LEDs mit PPV auf.<sup>[12, 154]</sup> Besonders das MEH-CN-PPV **41**, das sich in Lösungsmitteln wie Toluol verarbeiten läßt, zeichnet sich durch eine sehr hohe EL-Effizienz aus. Die Verbesserung der Verarbeitbarkeit trägt hierbei deutlich zu der erhöhten Effizienz bei. Eine Doppelschicht-LED ITO/PPV/**41**/Al erzeugt rotorangefarbenes Licht (600 nm) mit einer Leistungsausbeute von 5 cd A<sup>-1</sup>, was einer Leuchtdichte von über 1000 cd m<sup>-2</sup> bei einer Betriebsspannung von 6 V entspricht.<sup>[12, 154]</sup> Dies kommt einer Lichtausbeute von 2.5 lm W<sup>-1</sup> gleich.

Die Farbe des emittierten Lichts konnte über einen großen Wellenlängenbereich variiert werden. Die sperrigen Isopropylsubstituenten von **42** bewirken eine Blauverschiebung und damit die Emission von grünem Licht (510 nm), während der Einbau von *meta*-Verknüpfungen wie bei **43** blaue Fluoreszenz hervorruft. Die Thiopheneinheit in **44** verringert die Energielücke zwischen HOMO und LUMO auf 1.75 eV



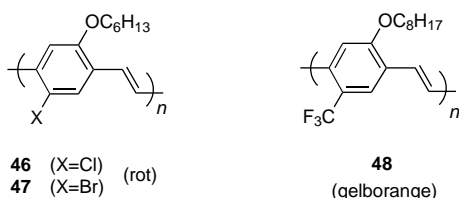


Schema 13. CN-PPV-Derivate und der von ihnen abgedeckte Farbbereich.

(740 nm). Dieses Polymer weist eine beträchtliche Emission im nahen Infrarotbereich auf. Eine LED aus ITO/PPV/**44**/Al war die erste infrarotemittierende LED auf Polymerbasis.<sup>[155]</sup> Werden wie in **45** beide Arylenringe durch Thiopheneinheiten ersetzt, so verringert sich die Energielücke noch weiter auf 1.56 eV (800 nm).<sup>[153, 156]</sup>

#### 4.2. Weitere PPV-Derivate mit hoher Elektronenaffinität – elektronenarme Baugruppen

Außer CN-PPV sind auch weitere PPV-Derivate mit elektronenziehenden Gruppen, und zwar am aromatischen Ring, für EL-Anwendungen untersucht worden (Schema 14).



Schema 14. PPV-Derivate mit hoher Elektronenaffinität, die elektronenziehende Gruppen am aromatischen Ring enthalten.

Die Poly(phenylenvinylene) **46** und **47** haben Halogen- und Alkoxy substituenten am Ring und sind nach dem Wessling-Verfahren zugänglich.<sup>[157]</sup> Um hohe Molmassen zu erreichen, mußten die Monomere gründlich gereinigt und die Polymerisationsbedingungen optimiert werden.

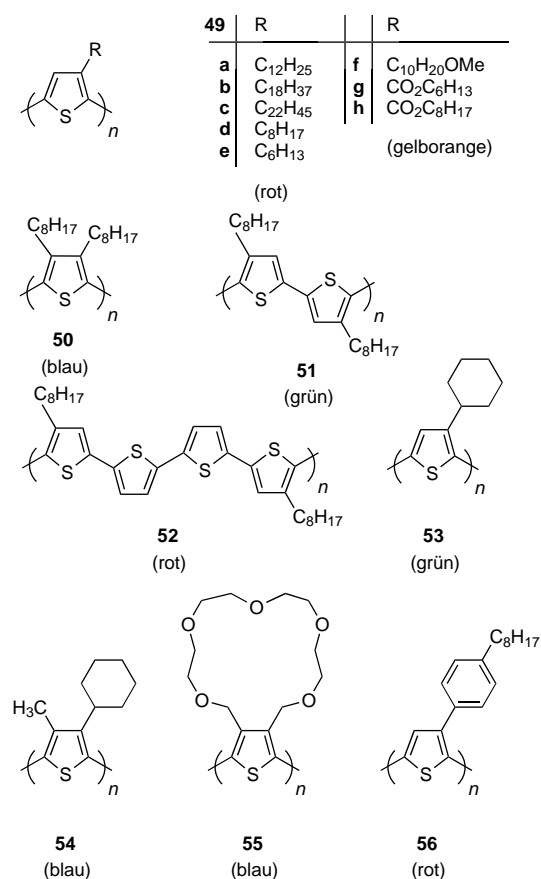
Wir stellten fest, daß PPV-Derivate mit Brom- (**47**)<sup>[158]</sup> oder Trifluormethylsubstituenten (**48**)<sup>[159, 160]</sup> über den in Schema 5 gezeigten Weg oder durch Horner-Wittig-Polykondensation gut zugänglich sind.<sup>[159]</sup> Vor allem das Polymer **48** hat eine bedeutend höhere Elektronenaffinität als PPV. Die halogen-substituierten PPVs **46** und **47** emittieren rotes Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 540 - 570 \text{ nm}$ ),<sup>[157]</sup> das Trifluormethylderivat **48** gelbes bis gelborangefarbenes ( $\lambda_{\text{max}} = 620 - 630 \text{ nm}$ ). Die PL-Quantenausbeuten von **48** sind weitaus niedriger als die von PPV, und entsprechende Monoschicht-LEDs zeichneten sich durch eine schwache Emission aus. Die internen EL-Effizienzen erreichen in einer Doppelschicht-LED mit PPV als löcherinjizierender Schicht und Al als Kathode etwa 0.01 %.<sup>[160, 161]</sup> In Anbetracht ihrer geringen PL-Quantenausbeuten eignen sich diese Polymere wohl eher als ECHB- statt als Emittiermaterialien.

### 5. Farbabstimmung – Variation der HOMO-LUMO-Lücke

Ein großer Vorteil von Polymeren als EL-Materialien ist die Leichtigkeit, mit der sich ihre Strukturen verändern lassen. Dies ermöglicht es, die Eigenschaften durch Modifizierung der Polymerstruktur zu steuern. In Abschnitt 5 möchten wir auf das breite Spektrum der Polymere eingehen, die für EL-Zwecke eingesetzt werden können. Weiterhin soll gezeigt werden, wie Eigenschaften, vor allem die Farbe des emittierten Lichts, durch Veränderung des aromatischen Rings, der Substituenten und der Regioregularität beeinflusst werden können.

#### 5.1. Poly(3-alkylthiophene) – ein gutes Rot

Die Variation der Farbe des emittierten Lichts in Polymer-Leuchtdioden durch Veränderung sowohl der Polymerstruktur als auch des LED-Designs läßt sich anhand von Poly(3-alkylthiophenen) gut erläutern (Schema 15). Lösliche Poly(3-alkylthiophene) **49** lassen sich einfach durch Polymerisation der entsprechenden 3-Alkylthiophenmonomere in Gegenwart eines Überschusses an Eisen(III)-chlorid<sup>[162]</sup> oder durch nickelkatalysierte Kupplung von Dihalogenthiofenen mit Thiophenbis(magnesiumhalogeniden)<sup>[163, 164]</sup> herstellen. Rote Elektrolumineszenz ( $\lambda \approx 640 \text{ nm}$ ) wurde bei den Polymeren **49a–e**, deren Kettenlänge zwischen 6 und 22 Kohlenstoffatomen variiert, von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben.<sup>[165–169]</sup> Die Intensität der Emission steigt dabei mit zunehmender Kettenlänge an, wahrscheinlich wegen der besseren Abschirmung der Excitonen. Homopolymere auf 3-Alkylthiophenbasis bieten sehr reine Rottöne, neigen aber zu geringer Fluoreszenzquantenausbeute. Die Verwendung von ladungstransportierenden Schichten<sup>[166]</sup> oder die Dotierung mit Fluoreszenzfarbstoffen<sup>[170]</sup> führt zu einer deutlichen Verbesserung der LED-Effizienz. Substitution an den Alkylseitenketten wie in **49f–h**<sup>[171, 172]</sup> bewirkt eine geringfügige Blauverschiebung des Emissionsmaximums in den gelborangefarbenen Bereich.

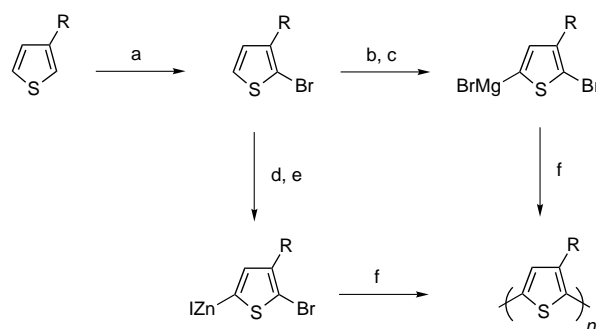


Schema 15. Poly(alkylthiophen)-Derivate und der von ihnen abgedeckte Farbbereich.

Die Emissionswellenlänge hängt sehr von der Art und Regelmäßigkeit der Polymerseitenketten ab. Hadzioannou et al.<sup>[173]</sup> untersuchten die alkylierten Polythiophene **50–52** und beschrieben eine Korrelation zwischen den Emissionsmaxima und dem Kehrwert der Zahl an Thiopheneinheiten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kopf-Kopf-(2,2'-verknüpften)-Dyaden. Das Emissionsmaximum des Polymers **50** lag bei 460 nm (2.7 eV), die Maxima von **51** und **52** bei 530 (2.35 eV) bzw. 550 nm (2.25 eV). Ähnlich verhielt es sich mit dem Emissionsmaximum von Holdcrofts<sup>[174, 175]</sup> Poly(3-hexylthiophen) **49e**, bei dem mit zunehmender Zahl von Kopf-Kopf-Dyaden eine Blauverschiebung auftrat. Die Einführung sperriger Substituenten führt ebenfalls zu einer Blauverschiebung; das cyclohexylsubstituierte Polythiophen **53** hat deshalb ein Emissionsmaximum im grünen Bereich (555 nm).<sup>[176–178]</sup> Eine Emission von blauem Licht kann durch Substitution sowohl der 3- als auch der 4-Position, wie in **54** (460 nm)<sup>[177–179]</sup> oder in **55** (470 nm),<sup>[180]</sup> erreicht werden. Zweisicht-Leuchtdioden, die das 4-Octylphenyl-substituierte Poly( $\alpha,\alpha'$ -bithienyl)-Analogon von **56** und eine dicke Schicht von PBD **28** enthalten, erscheinen wegen der gleichzeitigen Emission von Licht dreier Farben weiß.<sup>[181]</sup> Wird für eine Leuchtdiode ein Blend aus Polythiophen **56** und **28** mit einer weiteren Schicht von **28** als Emittermaterial verwendet, so läßt sich die rote und grüne Emission zugunsten der Emission im nahen Ultraviolettbereich (397 nm) unterdrücken.<sup>[134]</sup> Die Blauverschiebung läßt sich dadurch erklären, daß die sperrigen

Substituenten die Coplanarität der konjugierten Hauptkette verzerren.

Um einen noch stärkeren Einfluß auf die Emissionsfarben ausüben zu können, muß sich die Regioregularität der Struktureinheiten in den Polymeren stärker kontrollieren lassen. Werden Thiophene mit Eisen(III)-chlorid oder durch Grignard-Reaktionen polymerisiert, so entstehen keine regioregulären Polymere. Die Kopf-Schwanz-(2,5')-Kupplung überwiegt, und zwar je nach Methode zwischen 52 und 80 %.<sup>[164]</sup> In manchen Fällen läßt sich noch eine geringfügige Kontrolle ausüben. So führt z.B. die Kupplung oligomerer Alkylthiophene zu regioregulären Copolymeren,<sup>[173, 182]</sup> während die Polymerisation von 3-Arylthiophenen mit Eisen(III)-chlorid unter genau kontrollierten Bedingungen zu regioregulären Polymeren hoher Molmasse wie **56**<sup>[183]</sup> führt (94 % Kopf-Schwanz-Verknüpfung). Dies liegt daran, daß die Arylgruppe vorzugsweise die positive Ladung an der 2-Position in den Zwischenstufen stabilisiert. Allgemeinere Methoden zur Synthese Kopf-Schwanz-verknüpfter Poly(3-alkylthiophene) wurden von McCullough et al.<sup>[184–187]</sup> sowie von Rieke et al.<sup>[188, 189]</sup> entwickelt, die eine nickeltatalysierte Kupplung von 2-Halogen-5-Metallthiophenen durchführten (Schema 16). Diese Methode stellt hohe Anforderungen an die



Schema 16. Synthese von regioregulären Poly(3-alkylthiophenen): a) Br<sub>2</sub>, HOAc, 15 °C; b) LiNiPr<sub>2</sub>, –40 °C; c) MgBr<sub>2</sub>, Diethylether, –40 °C; d) I<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; e) Rieke-Zink; f) [Ni(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> oder [Ni(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)PPh<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>.

Reinheit der Monomere, wenn hohe Molmassen erreicht werden sollen.

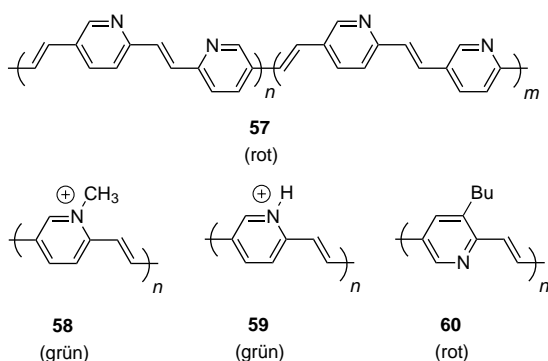
Für eine Verschiebung des Emissionsmaximums sind eine hohe Regioregularität und eine möglichst geringe Menge an Kopf-Kopf-Dyaden erforderlich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß nach UV-Vis-spektroskopischen Befunden regioreguläres **49e** eine höhere Konjugationslänge aufweist als unregelmäßig strukturiertes **49e**.<sup>[190]</sup> McCullough et al. stellten fest, daß die EL-Quanteneffizienz des regioregulären **49e** höher war als die des nichtregioregulären **49e**.<sup>[191]</sup> Allerdings ergab ein Vergleich der von uns hergestellten regioregulären und nicht-regioregulären Polymere **49a** und **49e** keine signifikanten Unterschiede der Emissionsspektren oder Effizienzen.<sup>[192, 193]</sup>

Die Emissionseigenschaften regioregulärer statistischer Copolymere können auch durch Variation der Länge der Alkylseitenketten und der relativen Verhältnisse der organometallischen Monomere gesteuert werden.<sup>[186, 194]</sup> Weiterhin gelang uns die Synthese von Poly(3-alkylthiophen)-Copolymeren mit Seitenketten, die endständige Azidgruppen enthielten, wo-

durch eine Vernetzung der entstandenen Filme möglich wurde und somit die Herstellung unlöslicher Materialien für den Einsatz in Mehrschicht-Leuchtdioden.<sup>[195]</sup> Polarisierte Emission wurde bei orientierten Polythiophenen festgestellt;<sup>[196]</sup> so wurde polarisierte Elektrolumineszenz bei einem orientierten Film aus Poly[3-(10-methoxydecyl)thiophen] **49f** beobachtet, der durch Langmuir-Blodgett-Technik hergestellt wurde.<sup>[197]</sup>

## 5.2. Elektronenarme Arene in der Hauptkette

Die Kontrolle der Farbe durch Veränderung der Substituenten und der Regioregularität wird auch beim Pyridin-Analogon **57** von PPV und seinen Derivaten deutlich (Schema 17). Die Stille-Kupplung von 2,5-Dibrompyridin



Schema 17. Pyridin-Analoga von PPV.

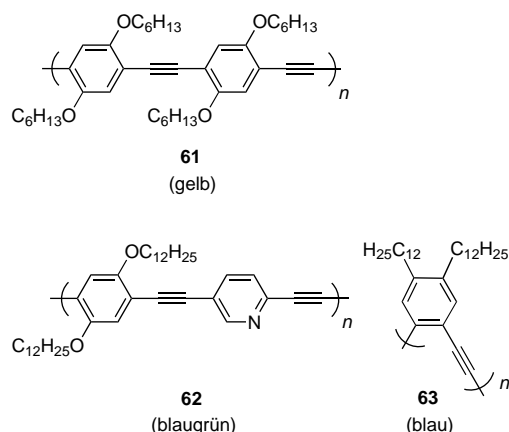
mit 1,2-Bis(tributylstannyl)ethylen<sup>[198]</sup> liefert **57** als ein orangefarbenes, in *m*-Kresol lösliches Pulver. Die *N*-Methylierung und *N*-Protonierung führen zu den Derivaten **58** bzw. **59**. Beide sind in Chloroform löslich, allerdings neigt **58** zur Zersetzung in Gegenwart von Nucleophilen. Wird die Kupplung mit 3-Butyl-2,5-dibrompyridin durchgeführt, so wird das substituierte Polymer **60**<sup>[199, 200]</sup> erhalten, das in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Das Stammpolymer **57** hat ein Photolumineszenzmaximum im roten Bereich (590 nm). Dieses ist beim *C*-alkylierten Polymer **60** nach 630 nm rotverschoben, beim *N*-alkylierten Polymer **58** hingegen nach 540 nm blauverschoben. Das Spektrum des protonierten Polymers **59** ist komplexer, und es enthält Emissionsmaxima bei 535 und 570 nm. Wegen der niedrigeren Symmetrie des Pyridinrings existieren drei regioisomere Formen des Polymers **57**: Kopf-Schwanz, Kopf-Kopf und statistisch. Swager et al.<sup>[201]</sup> stellten nach der Synthese der Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Polymere fest, daß die drei Isomere unterschiedliche UV-Vis-, PL- und EL-Emissionsspektren haben, wobei die EL-Emissionsmaxima bei 575 nm (statistisch-unregelmäßig), 584 nm (Kopf-Schwanz) und 605 nm (Kopf-Kopf) liegen.<sup>[202]</sup>

## 5.3. Poly(phenylenethynylene) – Versteifung der Polymerkette

Leuchtdioden auf der Basis von Poly(phenylenethynylenen), den Dehydroanaloga der PPVs (z. B. **61**), werden meist durch

Sonogashira-Kupplung von Diethynylbenzolen mit Dihalogenenbenzolen hergestellt (Schema 18).<sup>[203, 204]</sup> Eine Übersicht über Synthese und Eigenschaften der Poly(arylenethynylene) wurde von Giesa verfaßt.<sup>[205]</sup> Das Poly(phenylenethynylene) **61** emittiert



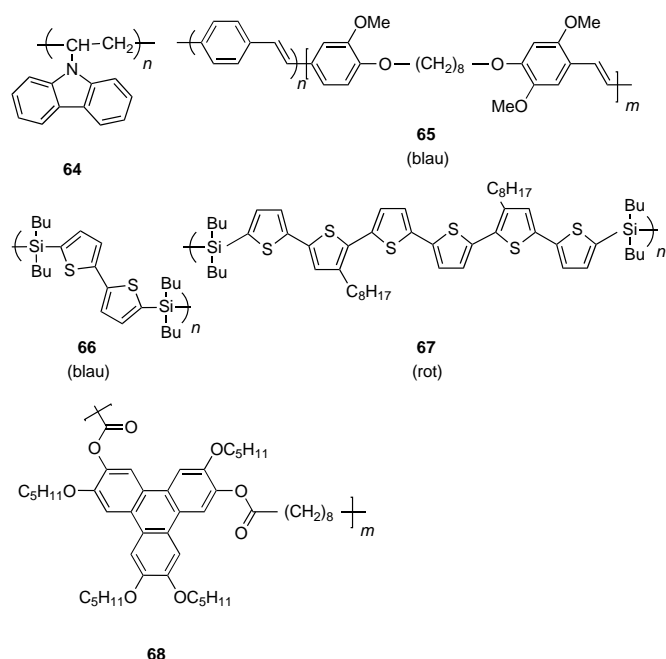
Schema 18. Einige Poly(phenylenethynylene).

gelbes Licht ( $\lambda_{\max} \approx 600$  nm),<sup>[203, 206, 207]</sup> wohingegen entsprechende Dialkoxy-PPVs im roten oder rotorangefarbenen Bereich emittieren. Der Einbau einer 2,5-Pyridindiylgruppe (**62**) führt zur Blauverschiebung und einer blaugrünen Emission ( $\lambda_{\max} = 480$  nm).<sup>[208]</sup> Eine blaue Emission erhält man mit Poly(3,4-dialkyl-1,6-phenyleneethynylenen) wie **63**,<sup>[209]</sup> die durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung entsprechender 3,4-Dialkyl-1,6-diiodbenzole und 3,4-Dialkyl-1,6-diethynylbenzole zugänglich sind. Sterische Wechselwirkungen können zu einer Verdrillung der Polymerkette führen, wodurch die effektive Konjugationslänge verringert wird. Allerdings gehen auch andere Faktoren in die Emissionscharakteristika ein. Poly(phenylenethynylene) sind zwar mehrfach in der Patentliteratur erwähnt, für EL-Anwendungen generell aber recht enttäuschend.

## 5.4. Polymere mit isolierten Chromophoren – ein idealer Kompromiß?

Eine Alternative zum Design polymerer EL-Materialien bietet das Mischen eines Fluoreszenzfarbstoffes mit einer inerten Polymermatrix wie Polystyrol. Häufig elektrolumineszieren solche Blends leider nicht, da der Volumenanteil der elektroaktiven Spezies viel zu gering ist. Wenn allerdings ein elektroaktives Polymer wie PVK **64** eingebracht wird, können Blends mit sehr geringen Anteilen des lumineszierenden Materials helle Leuchtdioden liefern. Eine Erweiterung dieses Konzepts ist die kovalente Anknüpfung eines lumineszierenden Chromophors an ein Polymer.

In Polymeren mit isolierten Chromophoren wird die Farbe durch Änderung der Konjugationslänge des Chromophors bestimmt. Klavetter et al.<sup>[210]</sup> haben Copolymere des Typs **65** durch Wittig-Reaktion hergestellt und dabei die Mengen an Dialdehyd (der eine flexible Kette enthielt) und Bis(ylid) variiert (Schema 19). Das Emissionsmaximum von **65** ist, je nach Anteil der flexiblen Gruppe, zwischen 2.75 eV (460 nm, blau) und 2.25 eV (550 nm, gelbgrün). Somit kann die Farbe



Schema 19. Polymere mit isolierten Chromophoren.

der Emission einfach durch Veränderung des Comonomeranteils variiert werden.

Hadziioannou et al. haben Oligothiophen-Dibutylsilan-Copolymere wie **66** und **67**<sup>[211–214]</sup> hergestellt, deren Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Zahl der Thiophen- und Silaneinheiten von 415 (blau; **66**) bis 612 nm (rot; **67**) reichen. Die Rotverschiebung aufgrund der erhöhten Zahl der Silaneinheiten ist nur gering; die Emissionsfarbe wird überwiegend durch die Zahl der Thiopheneinheiten bestimmt. Zur Zeit haben die Polymere mit verankerten Chromophoren allerdings gegenüber den herkömmlichen, vollständig konjugierten Materialien noch keine wesentlichen Vorteile.

Attraktiv sind vor allem solche Polymere, die nicht nur gut verarbeitbar sind, sondern auch gute Lumineszenzeigenschaften haben. Eine große Hoffnung wird in die Verbesserung der supramolekularen Ordnung gesetzt. Vielversprechend sind auch die Arbeiten von Ringsdorf, Haarer et al. über columnar-diskotische flüssigkristalline Phasen aus gestapelten Triphenylenen.<sup>[215]</sup> So neigt das flüssigkristalline Polymer **68** dazu, sich parallel zur Filmoberfläche zu orientieren. Kaum überraschend war daher die steile Strom-Spannungs-Kurve, die niedrige Schwellenfeldstärke und die hohe Ladungsträgermobilität dieses Materials.<sup>[216, 217]</sup>

## 6. Polymere, die blaues Licht emittieren – das Traumziel

In den vorhergehenden Abschnitten wurde dargelegt, daß die zahlreichen konjugierten elektrolumineszierenden Polymere eine große Vielfalt an Emissionsfarben liefern. Für die Anwendung in Mehrfarbdisplays werden mindestens drei Grundfarben benötigt: Rot, Grün und Blau. Blaue Elektrolumineszenz ist bereits mit anorganischen Halbleitern nur schwierig erhältlich. Deshalb werden nun auch konjugierte

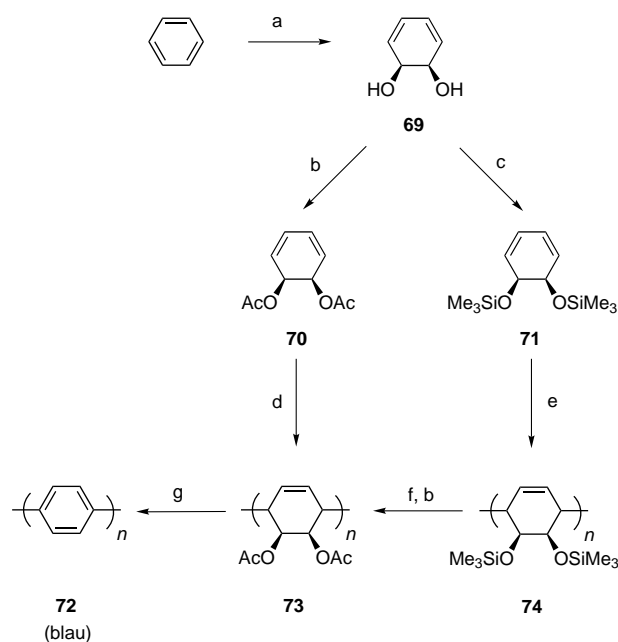
Polymere mit großer HOMO-LUMO-Energiedifferenz und Copolymere mit kurzen konjugierten Segmenten (und damit ebenfalls einer großen HOMO-LUMO-Energiedifferenz) untersucht. Die Suche nach einem stabilen, hocheffizienten Polymer, das leuchtend blaues Licht emittiert, schreitet voran, und die dabei erreichten Meilensteine werden im folgenden beschrieben.

### 6.1. Poly(*para*-phenylene) – das blaue Paradigma

Blauemittierende Polymere, die auf PPV-artigen Materialien mit unterbrochener Konjugation (Abschnitt 3.1) beruhen, haben den großen Nachteil, daß die Elektrolumineszenz meist von den stärker konjugierten Segmenten ausgeht. Dadurch wird das Emissionsspektrum verbreitert und rotverschoben. Die alternative Verwendung kurzer, definierter PPV-Oligomere wird in den folgenden Abschnitten (6.2 und 6.3) besprochen. Polymere mit großer HOMO-LUMO-Lücke sind eine Voraussetzung für die Emission von blauem Licht. Das erste blauemittierende ( $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm) Polymer wurde von Yoshino et al.<sup>[218]</sup> aus Poly(9,9-dihexylfluoren) **75a** durch oxidative Kupplung des Fluorenmonomers mit Eisen(III)-chlorid hergestellt.<sup>[219, 220]</sup> Dieses Material hat ein Rückgrat aus Poly(*para*-phenylene) (PPP, **72**), und bei der Entwicklung blauemittierender Polymere wurden Derivate von PPP **72** besonders gründlich untersucht. Höher kondensierte Polyarylene wurden bisher wenig erforscht, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeiten bei ihrer Synthese.

Leising et al.<sup>[221, 222]</sup> beschrieben als erste die Verwendung von PPP **72** für die Emission von blauem Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 459$  nm, 2.7 eV). Wie PPV ist auch unsubstituiertes PPP unlöslich und nicht verarbeitbar. Zwar lassen sich Filme aus nona- bis dekameren Poly(phenylenen) durch Vakuumabscheidung herstellen,<sup>[223]</sup> doch wird für die Synthese des Polymers wiederum eine geeignete Syntheseroute über polymere Vorstufen benötigt (eine Übersicht bieten Gin und Conticello<sup>[224]</sup>). Die ursprüngliche Synthese des unsubstituierten PPP beruht auf einer von der ICI entwickelten Methode, bei der *cis*-1,2-Cyclohexandiol **69** als Ausgangsmaterial dient (Schema 20). Die radikalische Polymerisation des Diacetats **70** führt zur polymeren PPP-Vorstufe **73**, die wenig regelmäßig strukturiert ist und etwa 15 % 1,2-Verknüpfungen enthält.<sup>[225, 226]</sup> Die thermische Eliminierung von Essigsäure liefert das konjugierte Polymer **72** neben einigen Oligomeren, die durch Kettenabbau entstehen. Weitere Diester wurden ebenso polymerisiert (ebenfalls mit 10–15 % 1,2-Verknüpfungen im Polymer) und thermisch in PPP umgewandelt, wobei die höchsten Molmassen der Polymere mit Di(methylcarbonaten) und Dipivaloylestern erzielt wurden.<sup>[227]</sup> Regio-reguläres PPP ist durch eine nickeltkatalysierte Polymerisation von **71** zugänglich. Obwohl das resultierende Polymer **74** regioregulär und wenig polydispers ist, ist nur selten über die Elektrolumineszenz von PPP berichtet worden, das daraus erhalten wurde.

Von großem Interesse sind auch aus Lösung verarbeitbare Poly(*para*-phenylene), die durch Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Perfluoralkylgruppen<sup>[228]</sup> löslich gemacht wurden. PPP-Derivate mit löslichkeitsfördernden Alkylseitenketten sind am



Schema 20. Synthese von PPP **72**: a) *Pseudomonas putida*; b)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , Pyridin; c)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 4-Dimethylaminopyridin, Pyridin; d) Azoisobutyronitril,  $70^\circ\text{C}$ ; e)  $\text{Bis}[(\eta^3\text{-allyl})(\text{trifluoracetato})\text{nickel(II)}]$ ; f)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ ,  $\text{MeOH}$ ; g)  $310\text{--}340^\circ\text{C}$ , Ar.

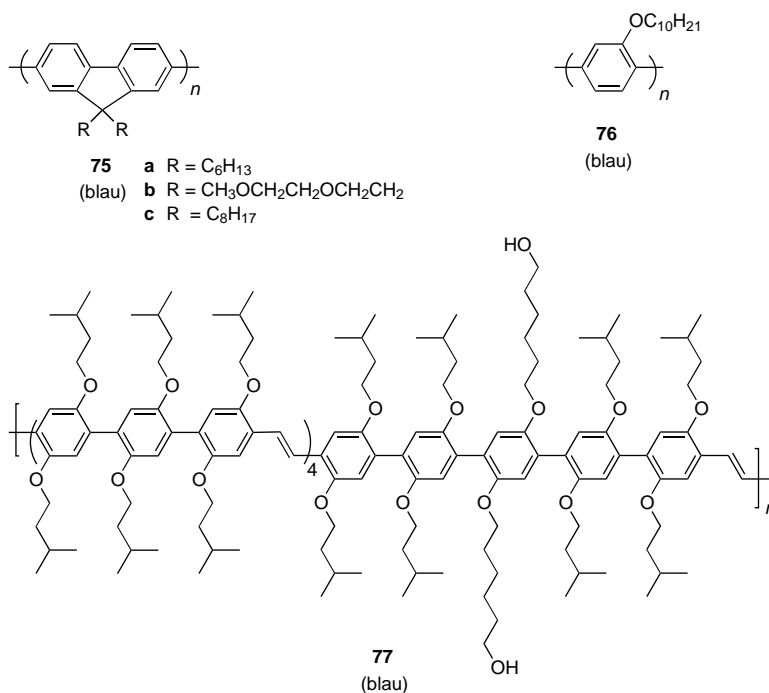
bedeutendsten; sie sind durch übergangsmetallkatalysierte Polymerisation zugänglich (Übersicht von Schlüter und Wegner<sup>[229]</sup>). Hervorzuheben sind die Suzuki-Kupplung von Arylboronsäuren mit Arylbromiden (optimiert durch Wegner et al.<sup>[230–232]</sup>) und die nickelkatalysierte Kupplung substituierter Dihalogenbenzole (Übersicht von Yamamoto<sup>[233]</sup>), Hydrochinonbis(triflate)<sup>[234]</sup> oder -bis(mesylate).<sup>[235, 236]</sup> Zwar können dabei in der Regel keine hohen Polymerisationsgrade erreicht werden, doch sind die Molmassen der Polymere groß genug ( $> 10\,000\text{ g mol}^{-1}$ ), daß durch Spin-coating robuste Filme für Leuchtdioden aus Lösung hergestellt werden können. Mehrere Arbeitsgruppen haben solche Polymere in blauemittierenden LEDs eingesetzt.<sup>[105, 237–242]</sup>

In den bislang besten Leuchtdioden wird DO-PPP **76** eingesetzt (Schema 21). Dabei konnten externe Effizienzen von bis zu 3 % bei Doppelschicht-LEDs ITO/PVK/**76**/Ca und 0.8 % bei Verwendung anderer, gegenüber Sauerstoff stabilerer Metallkathoden erreicht werden.<sup>[240]</sup> Eine polarisierte Emission wurde bei einer Leuchtdiode erhalten, bei der ein orientierter Langmuir-Blodgett-Film eines Dialkoxy-PPP-Derivats verwendet wurde.<sup>[105]</sup> Bei blauemittierenden LEDs ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ) mit dem Copolymer **77**, das Terphenylvinyl- und Quinquephenylvinyl-Einheiten enthält, wurden mit Ca-Elektroden interne Effizienzen von 4 % gemessen.<sup>[243]</sup>

Werden löslichkeitsfördernde Gruppen in die Seitenketten des PPP-Rückgrats einge-

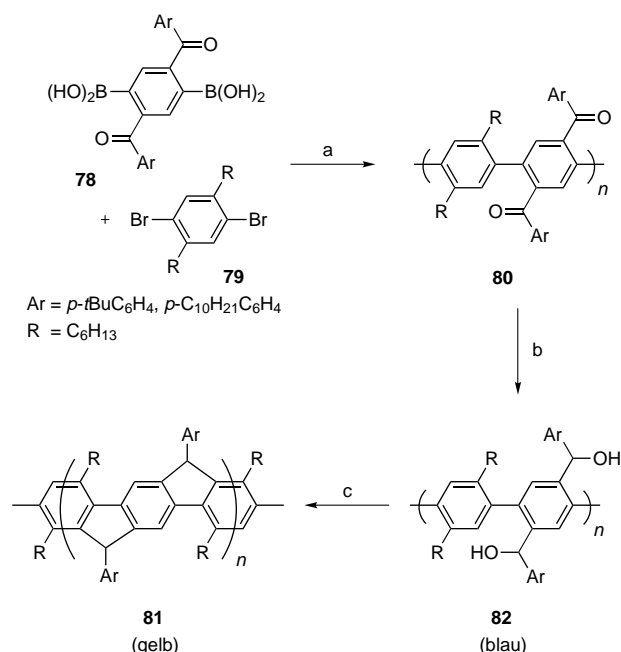
fügt, so wirken sich die zusätzlichen Substituenten dadurch nachteilig aus, daß sie die substituierten Phenylenringe erheblich aus der Ebene herausdrehen. Dadurch verringert sich die Wechselwirkung der aromatischen  $\pi$ -Elektronensysteme drastisch. Die ungewollte Blauverschiebung des Emissionsspektrums gegenüber dem von PPP geht meistens mit einer Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute einher. Die Verdrillung ist aber nicht möglich, wenn das PPP-Rückgrat infolge einer leiterartigen Struktur in einer Ebene fixiert wird.

Scherf und Müllen haben als erste beschrieben, daß leiterartige Polymere mit regelmäßiger Struktur einfach durch eine zweistufige Synthese erhalten werden können.<sup>[244, 245]</sup> Dabei wird zunächst durch Suzuki-Kupplung der Monomere **78** und **79** das lösliche Poly(*para*-phenylen) **80** hergestellt. Die nach dessen Reduktion entstandene polymere Vorstufe **82** reagiert in einer intramolekularen Friedel-Crafts-Ringschlußreaktion zu **81** (Schema 22). Das leiterartige Polymer wird mit erstaunlich hoher Regularität gebildet, und Fehler wie Vernetzung oder unvollständige Cyclisierung wurden nicht festgestellt. Die Molmassen der strukturell wohldefinierten, löslichen Leiter-Poly(*para*-phenylene) (LPPPs) **81** betragen meistens bis zu 20000 g mol<sup>-1</sup>. Die Phenylenringe in diesen Polymeren sind nahezu planar. Das Emissionsspektrum der Homopolymere im festen Zustand reicht von 650 bis 450 nm, in Lösung tritt hingegen eine scharfe Fluoreszenzbande bei 450 nm auf. Die große Stokes-Verschiebung, die zu einer Emission von gelbem anstatt von blauem Licht führt, wird durch Tempern besonders verstärkt. Sie wird der Bildung von Excimeren zugeschrieben, die durch Wechselwirkungen zwischen den Ketten und  $\pi$ -Stapelung der ebenen konjugierten Segmente zustandekommt.<sup>[246–249]</sup>



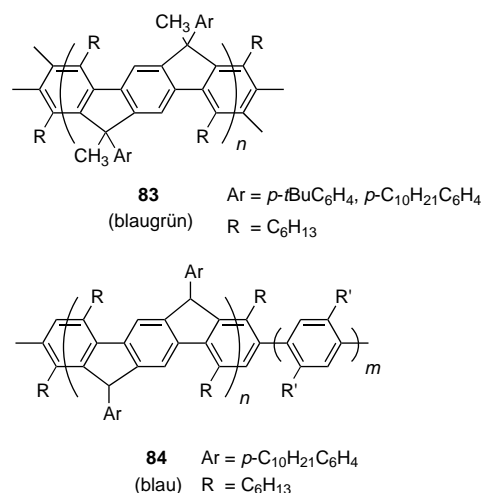
Schema 21. Lösliche PPP-Derivate, die blaues Licht emittieren.





Schema 22. Synthese von LPPP **81**: a) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; b) LiAlH<sub>4</sub>; c) BF<sub>3</sub>.

In einigen Fällen wurde bei LPPP-Filmen eine blaue Emission beobachtet, die aber nicht über längere Zeit stabil war. Dies wurde auf die Bildung gelbemittlerender Aggregate zurückgeführt.<sup>[248]</sup> Es wurden leichte Strukturänderungen zur Verhinderung der Aggregation ebener LPPPs vorgeschlagen. So wurde durch Einführung einer Methylgruppe an der Methinbrücke das leiterartige Polymer **83**<sup>[250]</sup> erhalten mit einer stabilen blaugrünen Emission und einer externen Effizienz von bis zu 4 % (Schema 23).<sup>[251–253]</sup> Zu noch höherer Effizienz führen willkürliche Unterbrechungen der konju-



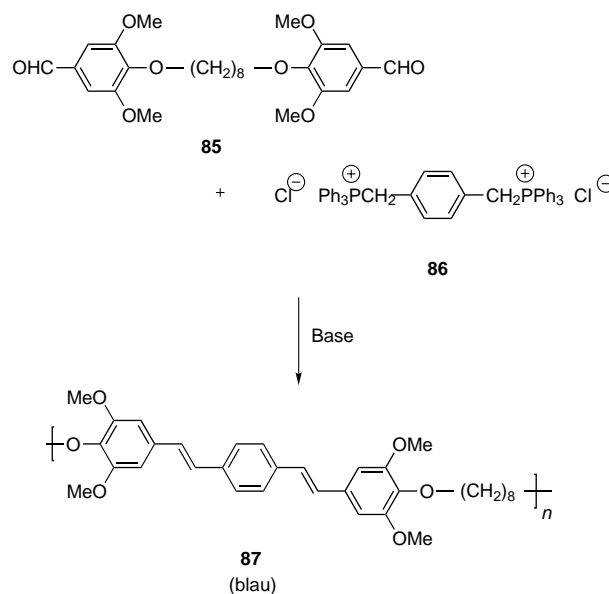
Schema 23. Blauemittlerende LPPP-Derivate.

gierten Kette. In statistischen Copolymeren des Typs **84**, auch Trittleiter-Copolymere (step ladder copolymers) genannt, ist die konjugierte Kette dadurch unterbrochen, daß die LPPP-Segmente mit verdrehten Oligophenyl-Spacern verbunden sind. Aus diesen Copolymeren können stabile Filme herge-

stellt werden, die auch nach Tempern weiterhin blaues Licht emittieren.<sup>[248]</sup> Reine Emission im blauen Bereich mit 0.1 % interner Effizienz kann auch erhalten werden, indem das leiterartige Homopolymer (1–10 Gewichts-%) in eine löchertransportierende Matrix aus PVK **64** eingebettet wird.<sup>[254]</sup> Dadurch wird die Aggregation vermutlich verhindert. Die Struktur von Poly(9,9-dihexylfluoren) **75a**<sup>[168, 218, 255]</sup> liegt zwischen der von PPP und LPPP. Pei und Yang<sup>[256]</sup> haben ein ähnliches Derivat synthetisiert. Nur wenig ist über die Lebensdauer dieser Materialien bekannt, da ihre Entwicklung erst begonnen hat. Allerdings ist das Polyfluorenderivat **75c** vielversprechend für eine Reihe von Anwendungen.<sup>[257]</sup>

## 6.2. Polymere mit isolierten Hauptketten-Chromophoren – Polykondensate durch Wittig-Reaktion

Die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt von der Konjugationslänge des Chromophors ab, und deren Verkürzung führt zu einer Blauverschiebung. Eine Möglichkeit der Herstellung eines blauemittierenden Polymers besteht also darin, die Konjugation zu unterbrechen, indem in kurzen Abständen nichtkonjugierte Segmente eingeschoben werden. Wie schon in Abschnitt 3.1 besprochen, eröffnet eine einfache Modifikation der PPV-Synthese den Zugang zu blauemittierenden Derivaten mit einer hohen Konzentration an fluoreszierenden Chromophoren und einer statistischen Verteilung der kurzen Konjugationslängen (siehe Schema 8). Diese Methode ermöglicht aber keinen großen Einfluß auf die Konjugationslänge. Polymere mit wohldefinierten fluoreszierenden  $\pi$ -Elektronensystemen lassen sich auch durch Wittig-Reaktion des Bisphosphoniumsalzes **86** mit dem Dialdehyd **85** herstellen, der schon über einen Spacer verfügt (Schema 24). So konnte das Polykondensat **87** synthetisiert

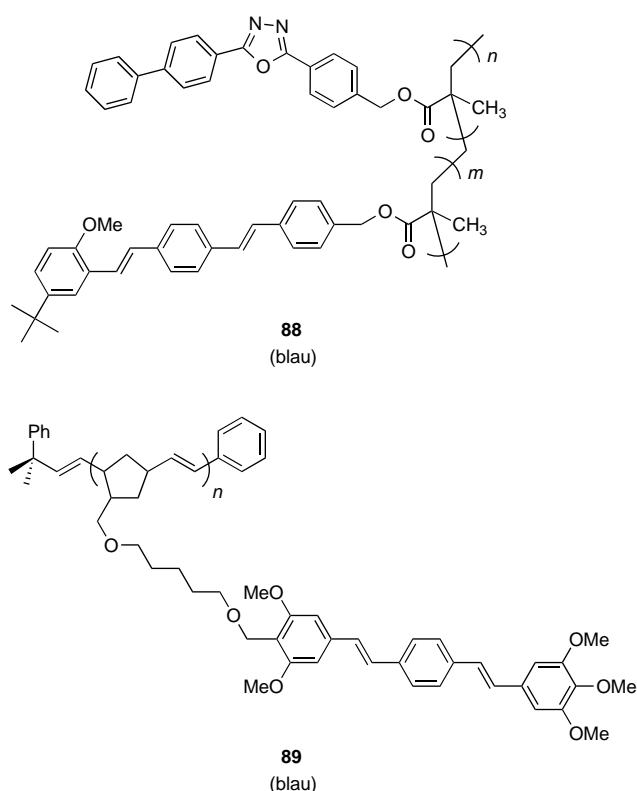


Schema 24. Synthese blauemittierender Copolymere mit isolierten Chromophoren durch Wittig-Reaktion.

werden, in dem die oligomeren PPV-Einheiten durch flexible Polymethylen-Spacer voneinander getrennt sind.<sup>[258–262]</sup> Solche Polyether emittieren blaues oder blaugrünes Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 470–495 \text{ nm}$ ).

### 6.3. Polymere mit konjugierten Seitenketten-Chromophoren – „Kamm“-Lumophore

Ein weiterer Ansatz zu Polymeren mit wohldefinierten Chromophoren beruht auf Polymeren mit lumineszierenden, konjugierten Seitenketten. In diesem Fall läßt sich als Hauptkette ein beliebiges nichtkonjugiertes Polymer einsetzen, und prinzipiell können dann die physikalischen Eigenschaften des Polymers exakt angepaßt werden. Unsere eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet haben sich bislang auf Polymethacrylate wie das Copolymer **88** konzentriert, das ladungstransportierende Diaryloxadiazol- und emittierende Distyrylbenzol-Einheiten als Seitenketten enthält (Schema 25).<sup>[74, 136, 141]</sup> Zwei-



Schema 25. Elektrolumineszierende Polymere mit Seitenkettenchromophoren.

schicht-LEDs mit einer emittierenden Schicht aus **88** und einer löchertransportierenden Schicht aus PPV emittieren blaues Licht ( $\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ , mit einem Tailing in den gelbgrünen Bereich wegen der Emission von PPV) bei einer Effizienz von 0.037 %. Leider sind Polymere des Typs **88** nicht sehr stabil und zersetzen sich bei Lagerung, Photoanregung und vor allem während des Betriebes der LED. Entscheidende Verbesserungen können allerdings durch Vernetzung erzielt werden.<sup>[143]</sup>

Schrock et al.<sup>[263]</sup> haben das Polymer **89** durch ROMP mit einem Norbornenmonomer erhalten, an dessen Seitenketten ein Distyrylbenzol-Chromophor angeknüpft war. Dieses Polymer weist Elektrolumineszenz im blauen Bereich auf ( $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ ) mit einer internen Effizienz von 0.3 % und einer Anschaltspannung von 12 V, wenn Calcium als Kathode verwendet wird. Die Effizienz verbessert sich auf 0.55 % für ein Blend aus **89** und einem Oxadiazol als elektronentransportierendem Material, wenngleich dadurch auch die Anschaltspannung erheblich erhöht wird.

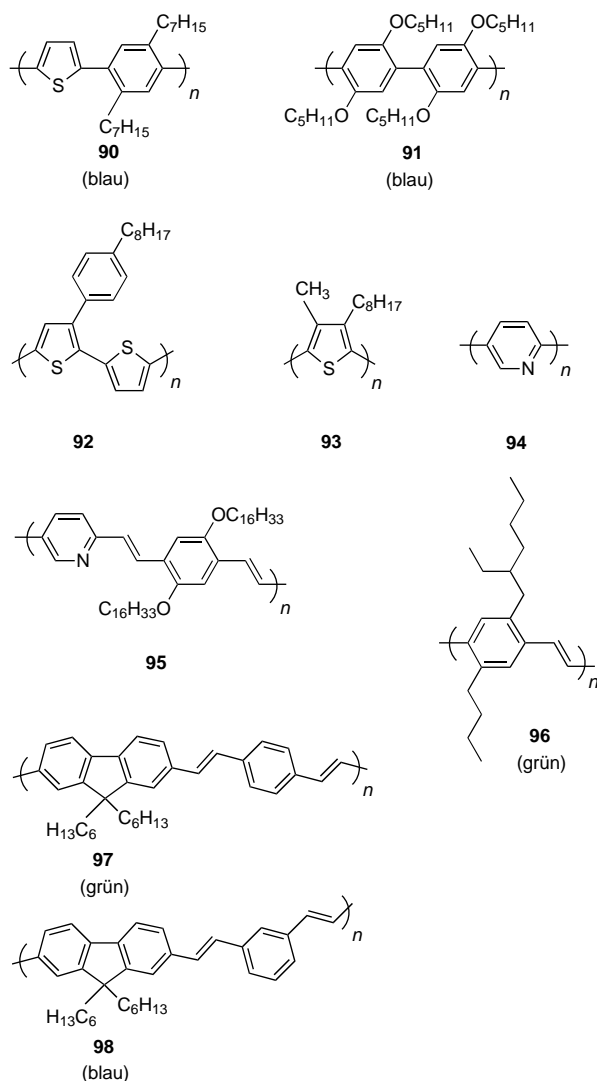
### 7. Blends und Kombinationen von Polymeren mit anderen Materialien – eine bunte Mischung elektrolumineszierender Stoffe

Durch Mischen konjugierter Polymere konnten bisher einige Verbesserungen der Elektrolumineszenzausbeuten erzielt werden. Beispielsweise haben Nishino et al.<sup>[264]</sup> festgestellt, daß ein Blend aus dem rot emittierenden Polymer MEH-PPV **14** und Poly(3-hexylthiophen) **49e** eine Steigerung der externen Effizienz auf maximal 1.7 % bewirkt (mit einer Calciumkathode und 1 Gewichts-% **49e**). Diese Effizienz ist doppelt so hoch wie die einer LED aus reinem MEH-PPV und um drei Größenordnungen höher als die von reinem **49e**. Die Emissionsspektren ließen erkennen, daß das Licht von beiden Polymeren emittiert wurde.

Salaneck et al.<sup>[265]</sup> fanden heraus, daß die blaue Emission (2.6 eV, 490 nm) des alternierenden Copolymers **90**<sup>[266]</sup> durch Mischen mit dem löslichen PPP-Copolymer **91** wesentlich verbessert werden kann (Schema 26). Das Verhältnis 1:9 für **90** und **91** hatte die höchste externe Quantenausbeute (1.9 %) zur Folge bei einem elektrischen Feld von  $6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ , dabei lag das Emissionsmaximum bei 474 nm. Das Emissionsspektrum des Polymers **91** in einer ITO/**91**/Ca-Monoschicht-LED hat zwei Maxima (460, 400 nm) bei einem elektrischen Feld von  $6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$  und einer Stromdichte von  $0.2 \text{ mA mm}^{-2}$ .

Eine weitere Verbesserung der Emissionseffizienz läßt sich mit Blends aus konjugierten und partiell konjugierten Polymeren erreichen. Shim et al.<sup>[267, 268]</sup> stellten fest, daß bei Blends aus MEH-PPV **14** und einem **87** ähnlichen, blauemittierenden Copolymer überwiegend die Emission von MEH-PPV **14** auftritt. Das Emissionsspektrum war aber gegenüber dem von MEH-PPV um 20–40 nm blauverschoben. Die höchste Effizienz (Al-Kathode, **87:14** = 15:1) war fast 500mal so groß wie die einer reinen MEH-PPV-LED. Da das Mischen von MEH-PPV mit isolierenden Polymeren wie Polystyrol die Emissionseffizienz um weniger als das zehnfache steigert, können Verdünnungseffekte als weniger wichtig für die EL-Verstärkung angesehen werden. Die höhere Effizienz des Blends wird daher den ladungstransportierenden Eigenschaften des Copolymers **87** zugeschrieben, und zwar beruht die Wirkung darauf, daß die Ladung auf dem MEH-PPV lokalisiert bleibt. Vielversprechend für die Verwendung in stabilen, blauen LEDs scheinen auch die Ergebnisse mit Blends der sehr ähnlichen Polymere **97** und **98** zu sein.<sup>[269]</sup>

Inganäs et al. haben darüber berichtet, daß sich Mischungen von Polymeren, die Licht unterschiedlicher Farbe emittieren, für Leuchtdioden mit variabler Farbe und sogar zur



Schema 26. Polymere, die in Blends sowie in SCALE und anderen Leuchtdioden verwendet werden.

Emission von weißem Licht eignen. Mit einem Blend der Polymere **53**, **54**, **56** und **92** konnte eine LED konstruiert werden, bei der die Emission durch Einstellen der angelegten Spannung von rot bis grün variiert werden kann.<sup>[177, 178, 270]</sup> Eine ähnliche Mischung der Polymere **53**, **56** und **93** in PMMA emittiert weißes Licht.<sup>[271]</sup> Das PMMA fungiert als isolierende Matrix und verringert das Ausmaß des Excitonentransfers zwischen den Polymeren. Eine weitere Möglichkeit bietet eine Mischung aus Tristyrylamin in Wirtpolymeren wie dem Polyester Durel, Polynorbornen oder Poly(vinylpyridin). Hierbei hängt die Emission des Chromophors sehr von der Matrix ab.<sup>[216]</sup>

Durch Kombination konjugierter Polymere mit nichtpolymeren Materialien lassen sich ebenfalls Leuchtdioden herstellen. Yoshino et al.<sup>[272, 273]</sup> berichteten, daß eine LED aus einer Mischung des rotorangemittierenden **20b** und des grünemittierenden Fluoreszenzfarbstoffs Aluminiumtris(8-hydroxychinolinat) eine spannungsabhängige variable Emission von orangefarbenem bis grünem Licht erzeugt. Vermischt man das Polythiophen **49e** mit Fluoreszenzfarbstoffen, so läßt sich bei konstanter Spannung die EL-Intensität bis zu

70fach erhöhen. Gleichzeitig steigt die Effizienz bei gleichbleibender Helligkeit um das 20fache an.<sup>[132, 274]</sup> Durch Dotieren mit einem Oxadiazolfarbstoff konnte bei Erhöhung der Spannung die Emissionsfarbe von Rotorange nach Weiß verändert werden.

## 8. Neuere Fortschritte

### 8.1. Abbau durch Sauerstoff und Wasser

Die letzte Hürde auf dem Wege zu einer weitverbreiteten Anwendung von Polymer-LEDs ist deren geringe Lebensdauer, die kleiner ist als die der besten LEDs aus anorganischen oder kleinen organischen Verbindungen, wenngleich die Polymer-LEDs allmählich aufholen. Dies liegt zum Teil an der Anfälligkeit konjugierter Polymere gegenüber oxidativem Abbau (eine Übersicht zu diesem Thema bieten Cumpston, Jensen et al.<sup>[275, 276]</sup>). Untersuchungen an PPV haben ergeben, daß durch Photooxidation Carbonylfehlstellen entstehen, die die Fluoreszenz löschen.<sup>[33, 277, 278]</sup> Es wird angenommen, daß Singulett-Sauerstoff die Spaltung von Vinylengruppen in MEH-PPV **14** und Bis(cholestanyloxy)-PPV **19** bewirkt, wodurch Ester- oder Aldehydgruppen entstehen.<sup>[279, 280]</sup> Studien an Leuchtdioden auf PPV-Basis<sup>[281]</sup> haben ergeben, daß die Einwirkung von Luft zu einer verringerten Effizienz und einer höheren Anschaltspannung führt, während bei LEDs auf MEH-PPV-Basis der Abbau des Polymers einer der ersten Schritte des Zusammenbruchs ist.<sup>[282, 283]</sup> Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß der Schutz vor Luftoxidation für die Verlängerung der Lebensdauer und die Verbesserung der Effizienz von grundlegender Bedeutung ist. Verbesserungen im Design der Leuchtdioden oder die Verkapselung bieten hierfür mögliche Ansatzpunkte. Auch elektrochemisches Auflösen der Metallelektroden an der Elektroden/Polymer-Grenzfläche wurde beschrieben.<sup>[284]</sup> Es ist anzunehmen, daß dies zu einem korrosionsbedingten Ausfall der Elektrode führt.

### 8.2. Lichtemittierende elektrochemische Zellen – wie man die Barriere für die Ladungsinjektion verkleinern kann

Ein möglicherweise signifikanter Fortschritt in der Entwicklung elektrolumineszierender Leuchtdioden aus konjugierten Polymeren ist die Konstruktion lichtemittierender elektrochemischer Zellen (light-emitting electrochemical cells, LECs),<sup>[285–289]</sup> in denen ein konjugiertes Polymer mit Poly(ethylenoxid), einem ionentransportierenden Polymer, und Lithiumtrifluormethansulfonat als Festkörperelektrolyt gemischt ist. Wird eine Spannung angelegt, die größer als der Quotient aus der Bandlückenenergie  $E_g$  und der Elektronenladung  $e$  ist, so findet eine  $p$ - oder  $n$ -Dotierung der Bereiche um die Anode bzw. Kathode statt. Es bildet sich eine  $p$ - $n$ -Sperrschicht in der aktiven Schicht, und positive und negative Ladungsträger kombinieren dort unter Emission eines Photons.<sup>[22]</sup>

Mit MEH-PPV **14** läßt sich eine Lichtemission bei einer Spannung  $< 2.5$  V mit einer externen Effizienz von bis zu 2 % beobachten. Mit einer Leuchtdiode aus PPV konnte eine grüne Emission mit einer Leuchtdichte von  $100 \text{ cd m}^{-2}$  und einer externen Quanteneffizienz von 0.4 % bei einer Betriebsspannung von 4 V erreicht werden. Eine blaugrüne Emission findet statt, wenn das lösliche BDOH-PF **75b** als emittierendes Polymer fungiert. Durch den Einbau von Methoxyethoxyethylgruppen lassen sich Zwei-Phasen-Gemische mit einem zusätzlichen ionentransportierenden Polymer vermeiden.<sup>[256]</sup> LECs haben eine große Leistungsausbeute bei niedriger Betriebsspannung, und sie arbeiten mit luftstabilen Elektroden. Eine zweifarbige LEC aus PPV und MEH-PPV ist ebenfalls hergestellt worden, bei der durch Variation der angelegten Spannung die Farbe von Rot nach Grün verändert werden kann.<sup>[290, 291]</sup> Einige Schwierigkeiten, die für kommerzielle Anwendungen dieser Leuchtdioden noch überwunden werden müssen, sind die lange Ladezeit (LECs sind schließlich elektrochemische Batterien) und die Lebensdauer bei Dauerbeanspruchung, wenngleich über vielversprechende Lösungen schon berichtet wurde.<sup>[292, 293]</sup>

### 8.3. SCALE-Dioden – Verwendung von Wechselstrom

Ein weiterer Fortschritt beim Design von LEDs war die Erfindung symmetrisch konfigurierter, mit Wechselstrom betriebener, lichtemittierender (symmetrically configured, alternating current, light-emitting, SCALE) Dioden von Epstein und MacDiarmid et al.<sup>[294–300]</sup>. Solche Dioden weisen den typischen Aufbau Elektrode/„Isolatorpolymer“/emittierendes Polymer/„Isolatorpolymer“/Elektrode auf. Die dazu bisher verwendeten emittierenden Schichten bestanden aus Polypyridin **94** für blaues und dem Copolymer **95** für rotes Licht. Für diese Art der Leuchtdioden eignen sich undotiertes Polyanilin auf Emeraldinbasis und das Polythiophen **49e** als typische „isolierende“ oder elektrodenmodifizierende, nicht-emittierende Polymere.

Die Verwendung von **49e** und **95** in der emittierenden Schicht führte zu einer Leuchtdiode, deren Farbemission variierte, je nachdem, ob eine positive oder negative Spannung angelegt wurde (590 bzw. 635 nm). Dies liegt vermutlich an einer Ladungsrekombination an verschiedenen Grenzschichten je nach Polung. Mit Polyanilin waren die EL-Spektren grundsätzlich bei beiden Spannungsrichtungen identisch, wobei das Emissionsmaximum bei 635 nm lag. Wie bei Standard-LEDs muß eine Elektrode aus einem transparenten Material bestehen (ITO auf Glas), während luftstabile Metalle wie Al, Cu oder Au als zweite Elektrode verwendet werden können. Anders als bei Standard-LEDs müssen die Austrittsarbeiten der beiden Elektroden aber nicht unbedingt unterschiedlich sein. Anschaltspannungen scheinen niedriger zu sein als bei entsprechenden ITO/Polymer/Metall-LEDs. Die Verwendung von Wechselspannung ermöglicht weiterhin, daß Ionenmigration gering bleibt. Solche Leuchtdioden müssen noch weiterentwickelt werden, damit ihr gesamtes Potential erschlossen werden kann.

### 8.4. Laser und Mikrokcavitäten – stimulierte Emission und Superstrahlung

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Emission von LEDs bietet eine Mikrokcavitätsstruktur, bei der ein elektrolumineszierendes Polymer sandwichartig zwischen zwei planare, stark reflektierende Spiegel eingebracht wird. Wenn die Dicke des Polymerfilms in der Größenordnung der Wellenlänge des emittierten Lichts ist, verhält sich die Leuchtdiode wie ein Resonator für eine stehende elektromagnetische Welle, und es resultiert ein deutlich schmaleres Emissionsspektrum.<sup>[301–306]</sup> Mit einem LPPP des Typs **81** konnte eine Mikrokcavitäts-LED hergestellt werden, bei der sich die Farbe des emittierten Lichts durch Variation der Polymerschichtdicke von Rot nach Blau verändern ließ.<sup>[307]</sup>

Eine weitere Mikrokcavitäts-LED mit PPV **6** als emittierender Schicht war bei optischem Pumpen laseraktiv, wodurch sich erstmals Perspektiven für organische Laser auf Polymerbasis eröffneten.<sup>[308]</sup> Ähnliche durch optisches Pumpen hervorgerufene Lasereffekte und verstärkte spontane Emission (Superstrahlung, superradiance) wurden auch bei anderen konjugierten Polymeren beobachtet.<sup>[309–317]</sup> Fraglich ist allerdings noch, ob die konjugierten Polymere die hohen Stromdichten aufrecht erhalten können, die für elektrisches Pumpen notwendig sind. Bradley, Seidler et al. haben kürzlich darüber berichtet, daß PPV-Filme Licht emittieren, wenn mit einem Rastertunnelmikroskop bei hohen Stromdichten Ladung injiziert wird.<sup>[318]</sup>

## 9. Ausblick

Die Erfolgsaussichten der LEDs auf der Basis konjugierter Polymere in kommerziell anwendbaren Displays hängen nicht nur von der Entwicklung neuer Materialien, sondern auch vom Fortschritt beim Design der Leuchtdioden ab. Die drei Hauptfaktoren (abgesehen von den Kosten), die den Nutzen von Polymer-LEDs als Lichtquellen ausmachen, sind ihre Effizienzen (die die Helligkeit bei gegebener Spannung bestimmen), Schwellen- oder Anschaltspannungen (die den Stromverbrauch bestimmen) und Lebensdauern (für viele Anwendungen sind  $> 10000$  h Voraussetzung). Bei zweckmäßiger Wahl des Polymers und des LED-Aufbaus können externe Effizienzen bis zu 4 % betragen, ähnlich den besten Effizienzen bei Verwendung anorganischer oder niedermolekularer organischer Verbindungen. Schon wesentlich geringere Werte sind ausreichend, um bei normalen Lichtverhältnissen eine sichtbare Emission zu erreichen. Anschaltspannungen von 5 V und weniger konnten durch die Verwendung ladungstransportierender Schichten erreicht werden, wodurch es möglich wurde, Leuchtdioden mit schwachen Stromquellen wie Batterien zu betreiben.

Die derzeit besten Ergebnisse (Tabelle 2) für grüne Emittermaterialien werden von der Cambridge Display Technology erzielt, und zwar mit Zwei-Schicht-LEDs aus PPV ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ), die aus einer Polyelektrolyt-Copolymer-Vorstufe als emittierender Schicht hergestellt wurden.<sup>[101]</sup> Für dieses Material werden PL-Effizienzen von 50 bis 80 % angegeben. Mittlerweile lassen sich Lichtausbeuten  $> 2 \text{ lm W}^{-1}$ , Leucht-

Tabelle 2. Vielversprechende Polymere, die Licht im gesamten sichtbaren Bereich emittieren.

| Polymer  | Farbe ( $\lambda_{\text{max}}$ [nm]) | Effizienz [%] <sup>[a]</sup>           |
|--|--------------------------------------|--|
| MEH-PPV <b>14</b> <sup>[97]</sup>                              | Rotorange (610)                      | 2–4                                    |
| OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub> -PPV <b>17</b> <sup>[17]</sup> | Rotorange (610)                      | 2.1 <sup>[b]</sup>                     |
| CN-PPV <b>40</b> <sup>[55, 150]</sup>                          | Rot (710)                            | 0.87                                   |
| MEH-CN-PPV <b>41</b> <sup>[12]</sup>                           | Rotorange (600)                      | 5.0                                    |
| Polythiophen <b>49</b> <sup>[191]</sup>                        | Rot (662)                            | 3.85 · 10 <sup>-4</sup> <sup>[b]</sup> |
| PPV <b>6</b> <sup>[100]</sup>                                  | Grün (550)                           | 0.3 <sup>[c]</sup>                     |
| DMOS-PPV <b>18</b> <sup>[319]</sup>                            | Grün (500)                           | 0.1 <sup>[b]</sup>                     |
| BUEH-PPV <b>96</b> <sup>[322]</sup>                            | Grün (554)                           | 3.2                                    |
| BDOH-PF <b>75b</b> <sup>[256]</sup>                            | Blaugrün (450)                       | 0.3 <sup>[b]</sup>                     |
| PPP <b>72</b> <sup>[222]</sup>                                 | Blau (459)                           | 0.01 <sup>[b]</sup>                    |
| Blend <b>90:91</b> (1:10) <sup>[321]</sup>                     | Blau (400–490)                       | 2                                      |
| DO-PPP <b>76</b> <sup>[240]</sup>                              | Blau (440)                           | 3                                      |
| <i>m</i> -LPPP <b>83</b> <sup>[252]</sup>                      | Blaugrün (491)                       | 0.1 <sup>[b]</sup>                     |
| Copolymer <b>77</b> <sup>[243]</sup>                           | Blau (460)                           | 4 <sup>[b]</sup>                       |

[a] Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich um Zweischicht-LEDs mit einer löcherinjizierenden Schicht zwischen der Anode und dem emittierenden Polymer. [b] Monoschicht-LED. [c] Aus den veröffentlichten Daten für eine PPV-LED mit einer Lichtausbeute von 1 lm W<sup>-1</sup> bei 4 V geschätzt.

dichten > 600 cd m<sup>-2</sup> bei 4 V und Lebensdauern > 1400 h bei ca. 100 cd m<sup>-2</sup> erreichen. Ein weiteres vielversprechendes, grünes Polymer ist das organische, aus Lösung verarbeitbare, silylierte DMOS-PPV **18**, das eine beachtliche externe Effizienz von 0.1 % in einer Monoschicht-LED mit Al-Kathode aufweist.<sup>[114, 319]</sup>

Drei Arbeitsgruppen haben interessante Ergebnisse bei rot emittierenden Materialien erhalten, von denen alle aus Lösung verarbeitbare, sauerstoffhaltige PPV-Analoga enthalten. Das MEH-PPV **14** ( $\lambda_{\text{max}}$  = 610 nm) von UNIAx hat im Aufbau ITO/PANI-Camphersulfonat/MEH-PPV/Ca eine Leuchtdichte von 100 cd m<sup>-2</sup> bei 2.4 V, 4000 cd m<sup>-2</sup> bei 4 V und über 10000 cd m<sup>-2</sup> bei höheren Spannungen. Die externe Quanteneffizienz beträgt 2–2.5 % und die Lichtausbeute etwa 3–4.5 lm W<sup>-1</sup>. Es wurde von Lebensdauern bei ständigem Betrieb von > 2000 h bei einer Anfangsleuchtdichte von 400–500 cd m<sup>-2</sup> berichtet.<sup>[97]</sup> Ähnliche Ergebnisse konnten von zwei europäischen Firmen, Philips und Hoechst, mit OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV **17** erreicht werden.<sup>[17]</sup> Dabei wurde bei Philips mit einer LED mit dem Aufbau ITO/**17**/Ca eine externe Quanteneffizienz von 2.1 % erzielt.<sup>[87, 320]</sup> Die Lichtausbeute betrug bis zu 7 lm W<sup>-1</sup> und die Lebensdauer mehrere 1000 h bei 100 cd m<sup>-2</sup>. Bei Hoechst wurde eine flexible Leuchtdiode mit einem Dialkoxy-PPV (wahrscheinlich OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV **17**) im Aufbau PET-ITO/Polymer/Ca hergestellt, die eine externe Effizienz von 2.1 %, eine Lichtausbeute von 2 lm W<sup>-1</sup> und eine Leuchtdichte von 100 cd m<sup>-2</sup> bei 3.4 V und einer Stromdichte von 4.5 mA cm<sup>-2</sup> aufwies.<sup>[17]</sup> Berechnungen auf der Grundlage von Ergebnissen der Arbeitsgruppe aus Cambridge ergaben, daß die Lichtausbeute von MEH-CN-PPV **41** 5 lm W<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[12]</sup>

Einige der interessantesten blauemittierenden Materialien basieren auf Polyphenylen- und Polyfluorenderivaten. Die meisten von ihnen wurden allerdings in universitären Labors entwickelt, und industrielle Anwendungen stehen noch aus. Eines der besten Ergebnisse konnte mit DO-PPP **76** ( $\lambda_{\text{max}}$  = 440 nm) erzielt werden, dessen externe Quanteneffizienz in einer Monoschicht-LED mit dem Aufbau ITO/**76**/Ca 1.8 %

beträgt. Probleme bei der Filmqualität konnten dadurch vermieden werden, daß ein zweiter PVK-Puffer und eine löcherinjizierende Schicht verwendet wurden. Die Zweischicht-Leuchtdiode war effizienter (3 %): Sie schaltete sich bei einer Spannung von 15 V ein und erreichte eine Leuchtdichte von 490 cd m<sup>-2</sup> bei 30 V.<sup>[240]</sup> Blends der Copolymere **90** und **91** als blauemittierende Substanzen mit einer externen Effizienz von etwa 2 % sind bereits beschrieben worden.<sup>[321]</sup> Hierbei wird allerdings das allgemeine Problem blauemittierender LEDs deutlich, daß die Anschaltspannung nicht weit entfernt ist von der Spannung, die einen Kurzschluß hervorruft. Daher sind kaum zuverlässige Daten über Lebensdauern zugänglich. Nach neueren Berichten über stabile LEDs aus den Polyfluorenen **75b** und **75c** sollte dieser Stand jedoch bald überholt sein.<sup>[256, 257]</sup>

In den letzten 7 Jahren sind zahlreiche elektrolumineszierende, konjugierte Polymere und Copolymere hergestellt worden, die sich für die Anwendung in LEDs eignen. Die Möglichkeit zur Veränderung ihrer chemischen Struktur durch präparatives Design regte die Synthese von Leuchtdioden auf Polymerbasis an, die in allen Bereichen des sichtbaren Spektrums und im nahen Infrarotbereich emittieren. Durch Synthesen über polymere Vorstufen lassen sich dünne Filme aus unlöslichen und schwer verarbeitbaren Materialien herstellen. Mittlerweile sind die Effizienzen von Polymer-LEDs denen anorganischer oder auf Fluoreszenzfarbstoffen basierender Leuchtdioden sehr ähnlich. Die Untersuchungen zur Verbesserung der Lebensdauer lassen die Zukunft dieser LEDs vielversprechend erscheinen.

Bevor die guten Aussichten für konjugierte EL-Polymere in die Realität umgesetzt werden, müssen noch einige Aufgaben gelöst werden. Von den zahlreichen inzwischen verfügbaren Polymeren sind erst wenige ausgiebig untersucht und die besten Materialien möglicherweise noch nicht gefunden worden. Die Untersuchung von Polymer-LEDs vereint unterschiedliche Forschungsgebiete: Halbleiterphysik, Polymerchemie und Materialwissenschaften. In jedem dieser Gebiete stehen die Lösungen anspruchsvoller Aufgaben noch aus. Zwar sind einfache LED-Strukturen und gängige Elektrodenmaterialien gut untersucht worden, doch müssen die Leuchtdioden weiter optimiert werden. Außerdem müssen die Methoden der Synthese und Reinigung der EL-Polymere deutlich verbessert werden; das schließt auch die umweltfreundlichere Herstellung der Polymere ein. Für die Polymere wird ein höchster Grad an Reinheit verlangt, und es gilt, sich bei der Polymersynthese dieser Herausforderung zu stellen. Zur Gewährleistung guter filmbildender Eigenschaften sind hohe Molmassen von Vorteil.

Auch die Langzeitstabilität der Polymere und Polymerblends während der Lagerung und besonders bei den hohen elektrischen Feldern, die in Elektrolumineszenzdioden auftreten, muß verbessert werden. Es wird ferner notwendig sein, geeignete Methoden der Verkapselung zum Schutz der Polymere und Elektroden gegenüber schädlichen Umwelteinflüssen zu entwickeln. Diese Herausforderungen verlangen nach ständigen innovativen Forschungsarbeiten bei der Herstellung und Anwendung konjugierter, elektrolumineszierender Polymere. Wir sind sehr zuversichtlich, daß sich zunächst ein Markt eröffnen wird für die kommerzielle Anwendung



von Polymer-Leuchtdioden für weniger anspruchsvolle Aufgaben, z. B. für Displays in Mobiltelefonen, alphanumerischen LCDs und LCDs mit Hintergrundbeleuchtung. Zwar wird die Entwicklung von High-Tech-Anwendungen, z. B. in Flachbildschirmen von Farbfernsehern, gewiß noch Jahre benötigen, doch erwarten wir, daß Polymer-LEDs auch auf diesem anspruchsvollen Gebiet einen großen Einfluß bekommen werden.

## Anhang: verwendete Abkürzungen

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| BDOH-PF                              | Poly[9,9-bis(methoxyethoxyethyl)fluoren] <b>75b</b>                               |
| BUEH-PPV                             | Poly[2-(2-ethylhexyl)-5-butyl-1,4-phenylenvinyl] <b>96</b>                        |
| CN-PPV                               | Poly[2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenyl-(1-cyanovinyl)] <b>40</b>                       |
| DMOS-PPV                             | Poly[2-(dimethyloctylsilyl)-1,4-phenylenvinyl] <b>18</b>                          |
| DO-PPP                               | Poly(2-decyloxy-1,4-phenyl) <b>76</b>   |
| ECHB                                 | Elektronenleitend/löcherblockierend   |
| EL                                   | Elektrolumineszenz  |
| HOMO                                 | Highest occupied molecular orbital  |
| ITO                                  | Indiumzinnoxid  |
| LCD                                  | Flüssigkristalldisplay  |
| LEC                                  | Lichtemittierende elektrochemische Zelle  |
| LED                                  | Lichtemittierende Diode   |
| LPPP                                 | Leiterartiges Poly( <i>para</i> -phenyl)  |
| LUMO                                 | Lowest unoccupied molecular orbital   |
| MEH-CN-PPV                           | Poly[2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenyl-(1-cyanovinyl)] <b>41</b>           |
| MEH-PPV                              | Poly[2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylvinyl] <b>14</b>                     |
| OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub> -PPV | Poly[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylvinyl] <b>17</b>                |
| PANi                                 | Polyanilin  |
| PBD                                  | 2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol <b>28</b>          |
| PET                                  | Poly(ethylenterephthalat)   |
| PL                                   | Photolumineszenz (Fluoreszenz)  |
| PMMA                                 | Poly(methylmethacrylat)   |
| PPP                                  | Poly( <i>para</i> -phenyl) <b>72</b>  |
| PPV                                  | Poly( <i>para</i> -phenylvinyl) <b>6</b>  |
| PVK                                  | Poly(vinylcarbazol) <b>64</b>   |
| ROMP                                 | Polymerisation durch ringöffnende Metathese                                       |
| SCALE                                | Symmetrisch konfigurierte, mit Wechselstrom betriebene, lichtemittierende (Diode) |

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), von der Europäischen Union (ESPRIT-Projekt Nr. 8013, „LED-FOS“), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom ARC (British Council-Deutscher Akademischer Auslandsdienst). Die Arbeit ist das Resultat einer seit langem bestehenden Zusammenarbeit zwischen Chemie (ABH und Dr. S. C. Moratti) und Physik (Prof. R. H. Friend, Prof. D. D. C. Bradley und Dr. N. C. Greenham). Wir bedanken uns für die Beiträge und hilfreichen Diskussionen dieser Kollegen und der

Kollegen bei Cambridge Display Technology (Dr. P. May, Dr. C. Towns, Dr. K. Pichler und Dr. K. Heeks).

Eingegangen am 3. April 1997 [A219]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Anja Reichert, Düsseldorf

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [2] P. May, *Phys. World* **1995**, *8*(3), 52–57.
- [3] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [4] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *28*, L269–L271.
- [5] R. F. Service, *Science* **1996**, *273*, 878–880.
- [6] H. Nakada, T. Tohma, *Inorganic and Organic Electroluminescence*, Wissenschaft-und-Technik-Verlag, Berlin, **1996**, S. 385–390.
- [7] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183–200.
- [8] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Phys. World* **1992**, *5*(11), 42–46.
- [9] D. Bradley, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 789–797.
- [10] A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. W. Samuel, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4031–4040.
- [11] K. C. Fox, *New Sci.* **1994**, *141*, 33–37.
- [12] D. R. Baigent, N. C. Greenham, J. Grüner, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 3–10.
- [13] P. Yam, *Sci. Am.* **1995**, *273*(1), 74–79.
- [14] N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Phys.* **1995**, *49*, 1–149.
- [15] R. W. Gymer, *Endeavour* **1996**, *20*, 115–120.
- [16] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3174–3187.
- [17] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1666–1677.
- [18] W. R. Salaneck, S. Stafström, J.-L. Brédas, *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [19] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, *273*, 884–888.
- [20] A. J. Lovinger, L. J. Rothberg, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 1581–1592.
- [21] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, *37*, 5017–5047.
- [22] Y. Yang, *MRS Bull.* **1997**, *22*(6), 31–38.
- [23] R. H. Friend, G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, C. Towns, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 463–470.
- [24] M. A. Díaz-García, F. Hide, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 455–462.
- [25] R. A. Wessling, R. G. Zimmerman (Dow Chemical), US-B 3401 152, **1968** [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 87735q].
- [26] R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55–66.
- [27] R. W. Lenz, C.-C. Han, J. Stenger-Smith, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3241–3249.
- [28] P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 3225–3231.
- [29] R. O. Garay, U. Baier, C. Bubeck, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 561–564.
- [30] F. R. Denton, P. M. Lahti, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2223–2231.
- [31] D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 902–907.
- [32] F. Papadimitrakopoulos, K. Konstadinidis, T. M. Miller, R. Opila, E. A. Chandross, M. E. Galvin, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1563–1568.
- [33] F. Papadimitrakopoulos, M. Yan, L. J. Rothberg, H. E. Katz, E. A. Chandross, M. E. Galvin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 663–669.
- [34] V. H. Tran, V. Massardier, T. P. Nguyen, J. Davenas, *Polymer* **1996**, *37*, 2061–2065.
- [35] H. H. Kim, R. G. Swartz, Y. Ota, T. K. Woodward, M. D. Feuer, W. L. Wilson, *J. Lightwave Technol.* **1994**, *12*, 2114–2120.
- [36] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 392–395.

- [37] M. Herold, J. Gmeiner, W. Riess, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1996**, 76, 109–112.
- [38] A. Beerden, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1992**, 52, 387–394.
- [39] Y. Nishikata, M. Kakimoto, Y. Imai, *Thin Solid Films* **1989**, 179, 191–197.
- [40] A. Wu, M. Jikei, M. Kakimoto, Y. Imai, S. Ukishima, Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **1994**, 2319–2322.
- [41] J. H. Kim, Y. K. Kim, B. C. Sohn, D.-Y. Kang, J.-I. Jin, C.-H. Kim, C.-H. Pyun, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2023–2024.
- [42] A. Wu, M. Kakimoto, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 812–814.
- [43] A. Wu, M. Jikei, M. Kakimoto, Y. Imai, S. Ukishima, Y. Takahashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 267, 441–446.
- [44] R. C. Smith, W. M. Fischer, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4092–4093.
- [45] F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1992**, 52, 125–130.
- [46] F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1995**, 69, 509–510.
- [47] F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, J. Mullens, *Macromolecules* **1995**, 28, 1330–1331.
- [48] S. Son, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 72, 567–568.
- [49] E. G. J. Staring, D. Braun, G. L. J. A. Rikken, R. J. C. E. Demandt, Y. A. R. R. Kessener, M. Bouwmans, D. Broer, *Synth. Met.* **1994**, 67, 71–75.
- [50] S. Iwatsuki, M. Kubo, T. Kumeuchi, *Chem. Lett.* **1991**, 1971–1974.
- [51] O. Schäfer, A. Greiner, J. Pommerehne, W. Guss, H. Vestweber, H. Y. Tak, H. Bässler, C. Schmidt, G. Lüssem, B. Schartel, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, S. Spiegel, C. Möller, H. W. Spiess, *Synth. Met.* **1996**, 82, 1–9.
- [52] W.-P. Chang, W.-T. Whang, P.-W. Lin, *Polymer* **1996**, 37, 1513–1518.
- [53] Y.-J. Miao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9379–9380.
- [54] V. P. Conticello, D. L. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9708–9710.
- [55] N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 491–494.
- [56] H. Becker, S. E. Burns, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 1893–1905.
- [57] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 247, 647–654.
- [58] N. C. Greenham, R. H. Friend, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, K. Pichler, P. L. Burn, A. Kraft, A. B. Holmes, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1910, 84–91.
- [59] I. A. Hümmelgen, Y. D. Yadava, L. S. Roman, A. C. Arias, M. R. Fernandes, F. C. Nart, *Bull. Mater. Sci.* **1996**, 19, 423–427.
- [60] M. Meier, M. Cölle, S. Karg, E. Buchwald, J. Gmeiner, W. Riess, M. Schwoerer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 283, 197–202.
- [61] A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, D. Howie, M. F. Rubner, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 72, 160–161.
- [62] A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, B. R. Hsieh, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 369, 575–580.
- [63] M. Onoda, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L260–L263.
- [64] M. Onoda, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4456–4462.
- [65] A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 7501–7509.
- [66] M. Ferreira, O. Onitsuka, A. C. Fou, B. Hsieh, M. F. Rubner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 413, 49–54.
- [67] D. Yoo, A. Wu, J. Lee, M. F. Rubner, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1425–1426.
- [68] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 2793–2795.
- [69] M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T. M. Miller, L. J. Rothberg, *Science* **1995**, 267, 1969–1972.
- [70] Y. Yang, Q. Pei, *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 4807–4809.
- [71] X.-C. Li, M. Giles, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 72, 463–464.
- [72] E. Buchwald, M. Meier, S. Karg, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Stroehriegel, W. Riess, M. Schwoerer, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 839–842.
- [73] X.-C. Li, A. B. Holmes, A. Kraft, S. C. Moratti, G. C. W. Spencer, F. Cacialli, J. Grüner, R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2211–2212.
- [74] X.-C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, T. M. Yong, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 898–900.
- [75] X.-C. Li, G. C. W. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1996**, 76, 153–156.
- [76] M. Strukelj, T. M. Miller, F. Papadimitrakopoulos, S. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11976–11983.
- [77] M. Meier, E. Buchwald, S. Karg, P. Pösch, M. Greczmiel, P. Stroehriegel, W. Riess, *Synth. Met.* **1996**, 76, 95–99.
- [78] S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4174–4179.
- [79] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982–1984.
- [80] D. Braun, A. J. Heeger, H. Kroemer, *J. Electron. Mater.* **1991**, 20, 945–948.
- [81] A. R. Brown, N. C. Greenham, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. Kraft, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 200, 46–54.
- [82] N. C. Greenham, A. R. Brown, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. Kraft, A. B. Holmes, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1910, 111–119.
- [83] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 357, 477–479.
- [84] A. J. Heeger, D. Braun (UNIAx), WO-B 92/16023, **1992** [*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 157401j].
- [85] G. J. Sarnacki, P. L. Burn, A. Kraft, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, 55, 914–917.
- [86] F. Wudl, P. M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni, D. McBranch, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455; F. Wudl (University of California), US-B 5189136, **1990** [*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 255575p].
- [87] D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **1994**, 66, 75–79.
- [88] I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Synth. Met.* **1987**, 17, 639–644.
- [89] S. A. Askari, S. D. Rughooputh, F. Wudl, *Synth. Met.* **1989**, 29, E129–E134.
- [90] D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1991**, 41, 931–934.
- [91] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. A1* **1966**, 4, 1337–1349.
- [92] W. J. Swatos, B. Gordon, *Polym. Prepr.* **1990**, 31, 505–506.
- [93] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656–1666.
- [94] Y.-E. Kim, H. Park, J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 599–601.
- [95] I. D. Parker, H. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 1774–1776.
- [96] H. H. Kim, T. M. Miller, E. H. Westerwick, Y. O. Kim, E. W. Kwock, M. D. Morris, M. Cerullo, *J. Lightwave Technol.* **1994**, 12, 2107–2113.
- [97] G. Yu, *Synth. Met.* **1996**, 80, 143–150.
- [98] G. Gustafsson, G. M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4123–4127.
- [99] E. Westerweele, P. Smith, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 788–790.
- [100] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2067–2069.
- [101] J. C. Carter, I. Grizzi, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. R. de los Paños, K. Pichler, C. R. Towns, H. F. Wittmann, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 34–36.
- [102] T. W. Hagler, K. Pakbaz, J. Moulton, F. Wudl, P. Smith, A. J. Heeger, *Polymer* **1991**, 32, 339–342.
- [103] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 8652–8666.
- [104] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3381–3383.
- [105] V. Cimrová, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 146–149.
- [106] F. Wudl, S. Höger, C. Zhang, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 197–198.
- [107] N. N. Barashkov, D. J. Guerrero, H. J. Olivos, J. P. Ferraris, *Synth. Met.* **1995**, 75, 153–160.
- [108] B. R. Hsieh, H. Antoniadis, D. C. Bland, W. A. Feld, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 36–38.
- [109] C. Zhang, H. von Seggern, K. Pakbaz, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* **1993**, 22, 413–417.
- [110] S. Höger, J. J. McNamara, S. Schrickler, F. Wudl, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 171–173.
- [111] D.-H. Hwang, H.-K. Shim, J.-I. Lee, K.-S. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2461–2462.
- [112] C. Zhang, S. Höger, K. Pakbaz, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Electron. Mater.* **1994**, 23, 453–458.

- [113] D.-H. Hwang, I.-N. Kang, M.-S. Jang, H.-K. Shim, T. Zyung, *Polym. Bull.* **1996**, 36, 383–390.
- [114] S. T. Kim, D.-H. Hwang, X.-C. Li, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, H.-K. Shim, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 979–982.
- [115] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, L1478–L1481.
- [116] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L712–L715.
- [117] G. Lüssem, F. Geffarth, A. Greiner, W. Heitz, M. Hopmeier, M. Oberski, C. Unterlechner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 903–907.
- [118] Z. Yang, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1995**, 28, 6151–6154.
- [119] Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules* **1993**, 26, 5281–5286.
- [120] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature* **1992**, 356, 47–49.
- [121] P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, R. W. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10117–10124.
- [122] E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, D. Davidov, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 742–745.
- [123] E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, M. M. F. van Knippenberg, M. Bouwmans, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2179–2180.
- [124] A. Kraft, P. L. Burn, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Synth. Met.* **1993**, 55, 936–941.
- [125] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 32–34.
- [126] A. R. Brown, P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. Kraft, A. B. Holmes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 216, 111–116.
- [127] C. Zhang, D. Braun, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 5177–5180.
- [128] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Science* **1995**, 269, 376–378.
- [129] H. Rost, A. Teuschel, S. Pfeiffer, H. H. Hörhold, *Synth. Met.* **1997**, 84, 269–270.
- [130] P. W. M. Blom, M. J. M. Dejong, J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3308–3310.
- [131] A. Kraft, P. L. Burn, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. H. F. Martens, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4163–4167.
- [132] M. Yoshida, H. Kawahara, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L1237–L1240.
- [133] C. Zhang, H. von Seggern, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1995**, 72, 185–188.
- [134] M. Berggren, M. Granström, O. Inganäs, M. Andersson, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 900–903.
- [135] T. Tsutsui, E.-I. Aminaka, Y. Fujita, Y. Hamada, S. Saito, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4157–4162.
- [136] X.-C. Li, A. Kraft, R. Cervini, G. C. W. Spencer, F. Cacialli, R. H. Friend, J. Grüner, A. B. Holmes, J. C. DeMello, S. C. Moratti, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 413, 13–22.
- [137] J. Bettenhausen, P. Strohrriegl, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 507–510.
- [138] J. Bettenhausen, P. Strohrriegl, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 623–631.
- [139] A. Kraft, *Chem. Commun.* **1996**, 77–79.
- [140] Q. Pei, Y. Yang, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1568–1575.
- [141] F. Cacialli, X.-C. Li, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1995**, 75, 161–168.
- [142] M. Greczmiel, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Strohrriegl, E. Buchwald, M. Meier, W. Riess, M. Schwoerer, *Macromol. Symp.* **1996**, 102, 371–380.
- [143] X.-C. Li, T.-M. Yong, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, 84, 437–438.
- [144] D. O'Brien, M. S. Weaver, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 881–883.
- [145] M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L397–L400.
- [146] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 143–145.
- [147] M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 734–736.
- [148] J.-L. Brédas, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 507–512.
- [149] H.-H. Hörhold, M. Helbig, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, 12, 229–258.
- [150] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 365, 628–630.
- [151] N. C. Greenham, F. Cacialli, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 351–360.
- [152] S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, N. C. Greenham, A. B. Holmes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 371–376.
- [153] S. C. Moratti, R. Cervini, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Grüner, P. J. Hamer, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2117–2120.
- [154] J. J. M. Halls, D. R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Thin Solid Films* **1996**, 276, 13–20.
- [155] D. R. Baigent, P. J. Hamer, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2175–2176.
- [156] S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. Cervini, R. H. Friend, N. C. Greenham, A. B. Holmes, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2144, 108–114.
- [157] R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lahti, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1996**, 29, 4287–4292.
- [158] G. J. Sarnecki, R. H. Friend, A. B. Holmes, S. C. Moratti, *Synth. Met.* **1995**, 69, 545–546.
- [159] A. Lux, A. B. Holmes, R. Cervini, J. E. Davies, S. C. Moratti, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, 84, 293–294.
- [160] A. C. Grimsdale, X.-C. Li, F. Cacialli, J. Grüner, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1996**, 76, 165–167.
- [161] A. Lux, S. C. Moratti, X.-C. Li, A. C. Grimsdale, J. F. Davies, P. R. Raithby, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Polym. Prepr.* **1996**, 37, 202–203.
- [162] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105–3116.
- [163] H. Mao, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1992**, 25, 554–558.
- [164] H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1993**, 26, 1163–1169.
- [165] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1938–L1940.
- [166] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Solid State Commun.* **1991**, 80, 605–608.
- [167] D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 564–568.
- [168] M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4168–4173.
- [169] N. C. Greenham, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4134–4138.
- [170] A. Fujii, H. Kawahara, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino, *J. Phys. (D)*, *Appl. Phys.* **1995**, 28, 2135–2138.
- [171] A. Bolognesi, C. Botta, Z. Geng, C. Flores, L. Denti, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2191–2192.
- [172] M. Pomerantz, H. Yang, Y. Cheng, *Macromolecules* **1995**, 28, 5706–5708.
- [173] R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 132–135.
- [174] B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1993**, 26, 4457–4460.
- [175] B. Xu, S. Holdcroft, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1910, 65–68.
- [176] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 488–490.
- [177] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature* **1994**, 372, 444–446.
- [178] O. Inganäs, M. R. Andersson, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Wennerström, P. Dyreklev, M. Granström, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2121–2124.
- [179] M. R. Andersson, M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Macromolecules* **1995**, 28, 7525–7529.
- [180] Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 41–44.
- [181] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 7530–7534.
- [182] M. C. Gallazzi, L. Castellani, G. Zerbi, P. Sozzani, *Synth. Met.* **1991**, 41, 495–498.
- [183] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Järvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, J. E. Österholm, *Macromolecules* **1994**, 27, 6503–6506.
- [184] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70–72.

- [185] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904–912.
- [186] R. D. McCullough, S. P. Williams, M. Jayaraman, J. Reddinger, L. Miller, S. Tristram-Nagle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 328, 215–220.
- [187] R. D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, L. Miller, *Synth. Met.* **1995**, 69, 279–282.
- [188] T.-A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087–10088.
- [189] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233–244.
- [190] C. A. Sandstedt, R. D. Rieke, C. J. Eckhardt, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1057–1059.
- [191] F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1763–1767.
- [192] K. A. Murray, S. C. Moratti, D. R. Baigent, N. C. Greenham, K. Pichler, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1995**, 69, 395–396.
- [193] N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 89–96.
- [194] R. D. McCullough, M. Jayaraman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 135–136.
- [195] K. A. Murray, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1996**, 76, 161–163.
- [196] P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerstrom, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 43–45.
- [197] A. Bolognesi, G. Bajo, J. Paloheimo, T. Östergård, H. Stubb, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 121–124.
- [198] M. J. Marsella, T. M. Swager, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 1196–1197.
- [199] J. Tian, C.-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, M. J. Marsella, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 395–398.
- [200] J. Tian, C.-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2190–2198.
- [201] M. J. Marsella, D.-K. Fu, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 145–147.
- [202] H. L. Wang, M. J. Marsella, D.-K. Fu, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, 73, 473–474.
- [203] L. S. Swanson, F. Lu, J. Shinar, Y. W. Ding, T. J. Barton, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1910, 101–110.
- [204] C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, 29, 5157–5165.
- [205] R. Giesa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 36, 631–670.
- [206] L. S. Swanson, J. Shinar, Y. W. Ding, T. J. Barton, *Synth. Met.* **1993**, 55, 1–6.
- [207] C. Weder, M. J. Wagner, M. S. Wrighton, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 413, 77–84.
- [208] K. Tada, M. Onoda, M. Hirohata, T. Kawai, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L251–L253.
- [209] K. Yoshino, K. Tada, M. Onoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, L1785–L1788.
- [210] M. Hay, F. L. Klavetter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7112–7118.
- [211] G. G. Malliaras, J. K. Herrema, J. Wildeman, R. E. Gill, R. H. Wieringa, S. S. Lampoura, G. Hadzioannou, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 2025, 441–445.
- [212] G. G. Malliaras, J. K. Herrema, J. Wildeman, R. H. Wieringa, R. E. Gill, S. S. Lampoura, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 721–723.
- [213] J. K. Herrema, P. F. van Hutten, R. E. Gill, J. Wildeman, R. H. Wieringa, G. Hadzioannou, *Macromolecules* **1995**, 28, 8102–8116.
- [214] F. Garten, A. Hilberer, F. Cacialli, E. Esselink, Y. van Dam, B. Schlattmann, R. H. Friend, T. M. Klapwijk, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 127–131.
- [215] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457–460.
- [216] T. Christ, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 93–98.
- [217] T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 48–52.
- [218] Y. Ohmori, K. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1941–L1943.
- [219] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1433–L1435.
- [220] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1993**, 31, 2465–2471.
- [221] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36–37.
- [222] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, 51, 383–389.
- [223] K. Miyashita, M. Kaneko, *Synth. Met.* **1995**, 68, 161–165.
- [224] D. L. Gin, V. P. Conticello, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 217–223.
- [225] D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 954–955.
- [226] D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *Macromolecules* **1988**, 21, 294–304.
- [227] D. R. McKean, J. K. Stille, *Macromolecules* **1987**, 20, 1787–1792.
- [228] M. Hamaguchi, H. Sawada, J. Kyokane, K. Yoshino, *Chem. Lett.* **1996**, 527–528.
- [229] A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, 44, 59–69.
- [230] T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1933–1952.
- [231] T. F. McCarthy, H. Witteler, T. Pakula, G. Wegner, *Macromolecules* **1995**, 28, 8350–8362.
- [232] M. Remmers, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 239–252.
- [233] T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, 17, 1153–1205.
- [234] V. Percec, S. Okita, R. Weiss, *Macromolecules* **1992**, 25, 1816–1823.
- [235] V. Percec, J.-Y. Bae, M. Zhao, D. H. Hill, *Macromolecules* **1995**, 28, 6726–6734.
- [236] V. Percec, M. Zhao, J.-Y. Bae, D. H. Hill, *Macromolecules* **1996**, 29, 3727–3735.
- [237] F. L. Klavetter, G. Gustafsson, A. J. Heeger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1993**, 69, 153–154.
- [238] W.-X. Jing, A. Kraft, S. C. Moratti, J. Grüner, F. Cacialli, P. J. Hamer, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1994**, 67, 161–163.
- [239] M. Hamaguchi, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, L587–L589.
- [240] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 934–939.
- [241] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1996**, 78, 263–267.
- [242] V. Cimrová, W. Schmidt, R. Rulkens, M. Schulze, W. Meyer, D. Neher, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 585–588.
- [243] M. Remmers, D. Neher, J. Grüner, R. H. Friend, G. H. Gelinck, J. M. Warman, C. Quattrocchi, D. A. dos Santos, J.-L. Brédas, *Macromolecules* **1996**, 29, 7432–7445.
- [244] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 489–497.
- [245] U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, 25, 3546–3548.
- [246] G. Leising, G. Grem, G. Leditzky, U. Scherf, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, 1910, 70–77.
- [247] G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 4105–4110.
- [248] J. Hüber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, 45, 244–247.
- [249] G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, G. Leising, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2193–2194.
- [250] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1127–1133.
- [251] G. Leising, G. Köpping-Grem, F. Meghdadi, A. Niko, S. Tasch, W. Fischer, L. Pu, M. W. Wagaman, R. H. Grubbs, L. Althouel, G. Froyer, U. Scherf, J. Huber, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, 2528, 307–314.
- [252] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 1090–1092.
- [253] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 413, 71–76.
- [254] J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, 67, 181–185.
- [255] Y. Ohmori, M. Uchida, C. Morishima, A. Fujii, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, L1663–L1666.
- [256] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7416–7417.
- [257] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798–802.
- [258] I. Sokolik, Z. Yang, F. E. Karasz, D. C. Morton, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 3584–3586.
- [259] Z. Yang, I. Sokolik, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1993**, 26, 1188–1190.
- [260] Z. Yang, F. E. Karasz, H. J. Geise, *Macromolecules* **1993**, 26, 6570–6575.
- [261] D.-H. Hwang, I.-N. Kang, M.-S. Jang, H.-K. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, 16, 135–138.

- [262] T. Zyung, D.-H. Hwang, I.-N. Kang, H.-K. Shim, W.-Y. Hwang, J.-J. Kim, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1499–1503.
- [263] J.-K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, R. H. Friend, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1966–1971.
- [264] G. Yu, H. Nishino, A. J. Heeger, T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Synth. Met.* **1995**, *72*, 249–252.
- [265] J. Birgerson, M. Fahlman, P. Bröms, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 125–130.
- [266] N. Tanigaki, H. Masuda, K. Kaeriyama, *Polymer* **1997**, *38*, 1221–1226.
- [267] T. Zyung, J.-J. Kim, I.-N. Kang, D.-H. Hwang, H.-K. Shim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *413*, 103–107.
- [268] I.-N. Kang, D.-H. Hwang, H.-K. Shim, T. Zyung, J.-J. Kim, *Macromolecules* **1996**, *29*, 165–169.
- [269] H. N. Cho, D. Y. Kim, Y. C. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 326–328; *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, *3418*, 151–159.
- [270] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2185–2186.
- [271] M. Granström, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 147–149.
- [272] M. Uchida, Y. Ohmori, T. Noguchi, T. Ohnishi, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L921–L924.
- [273] M. Yoshida, K. Yoshimoto, T. Akashi, M. Uchida, T. Kawai, Y. Ohmori, T. Noguchi, T. Ohnishi, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2111–2112.
- [274] M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, L1546–L1549.
- [275] B. K. Cumpston, K. F. Jensen, *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 151–157.
- [276] B. H. Cumpston, I. D. Parker, K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3716–3720.
- [277] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744–747.
- [278] T. Zyung, J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3420–3422.
- [279] B. H. Cumpston, K. F. Jensen, *Synth. Met.* **1995**, *73*, 195–199.
- [280] R. D. Scurlock, B. Wang, P. R. Ogilby, J. R. Sheats, R. L. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10194–10202.
- [281] S. Karg, W. Riess, M. Meier, M. Schwoerer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *236*, 79–86.
- [282] J. C. Scott, J. H. Kaufman, J. Salem, J. A. Goitia, P. J. Brock, R. DiPietro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *283*, 57–62.
- [283] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745–2751.
- [284] H. Aziz, G. Xu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4009–4012.
- [285] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086–1088.
- [286] Y. Cao, G. Yu, A. J. Heeger, C. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3218–3220.
- [287] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3922–3929.
- [288] Q. Pei, Y. Yang, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 131–136.
- [289] G. Yu, Q. Pei, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 934–936.
- [290] Y. Yang, Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2708–2710.
- [291] Y. Yang, Q. Pei, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3294–3298.
- [292] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1229–1232.
- [293] Y. Yang, Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1926–1928.
- [294] A. G. MacDiarmid, H.-L. Wang, J.-W. Park, D.-K. Fu, M. J. Marsella, T. M. Swager, Y. Wang, D. D. Gebler, A. J. Epstein, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, *2528*, 2–12.
- [295] Y. Z. Wang, D. D. Gebler, J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L. B. Lin, T. L. Gustafsson, H.-L. Wang, Y. W. Park, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, *2528*, 54–61.
- [296] Y. Z. Wang, D. D. Gebler, L. B. Lin, J. W. Blatchford, S. W. Jessen, H. L. Wang, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 894–896.
- [297] H. L. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Z. Wang, D. D. Gebler, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 33–37.
- [298] A. J. Epstein, J. W. Blatchford, Y. Z. Wang, S. W. Jessen, D. D. Gebler, L. B. Lin, T. L. Gustafsson, H.-L. Wang, Y. W. Park, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 253–261.
- [299] H. Wang, F. Huang, A. G. MacDiarmid, Y. Z. Wang, D. D. Gebler, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 97–104.
- [300] Y. Z. Wang, D. D. Gebler, D. K. Fu, T. M. Swager, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3215–3217.
- [301] H. F. Wittmann, J. Grüner, R. H. Friend, G. W. C. Spencer, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 541–544.
- [302] T. A. Fischer, D. G. Lidzey, M. A. Pate, M. S. Weaver, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 1355–1357.
- [303] M. Berggren, O. Inganäs, T. Granlund, S. Guo, G. Gustafsson, M. R. Andersson, *Synth. Met.* **1996**, *76*, 121–123.
- [304] D. G. Lidzey, M. S. Weaver, T. A. Fisher, M. A. Pate, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, D. D. C. Bradley, *Synth. Met.* **1996**, *76*, 129–132.
- [305] V. Cimrová, D. Neher, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 3299–3307.
- [306] J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 207–215.
- [307] V. Cimrová, U. Scherf, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 608–610.
- [308] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **1996**, *382*, 695–697.
- [309] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Science* **1996**, *273*, 1833–1836.
- [310] B. J. Schwartz, F. Hide, M. A. Díaz-García, A. J. Heeger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, *75*, 451–452.
- [311] S. V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellermann, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L1371–L1373.
- [312] H. J. Brouwer, V. V. Krasnikov, A. Hilberer, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 935–937.
- [313] W. Holzer, A. Penzkofer, S.-H. Gong, A. Bleyer, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 975–978.
- [314] S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 729–732.
- [315] S. V. Frolov, W. Gellermann, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 471–472.
- [316] S. V. Frolov, M. Ozaki, W. Gellermann, M. Shkunov, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 473–474.
- [317] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 475–476.
- [318] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, S. F. Alvarado, P. F. Seidler, *Nature* **1997**, *386*, 135.
- [319] D.-H. Hwang, S. T. Kim, H.-K. Shim, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Chem. Commun.* **1996**, 2241–2242.
- [320] E. G. J. Staring, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1996**, *80*, 111–117.
- [321] J. Birgerson, K. Kaeriyama, P. Barta, P. Broms, M. Fahlman, T. Granlund, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 982–985.
- [322] M. R. Andersson, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1275–1276.
- [323] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 76–86.
- [324] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430–436.
- [325] M. Thelekkat, R. Fink, P. Pösch, J. Ring, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 323–324.
- [326] Über die circular polarisierte Elektrolumineszenz eines Poly(dialk-oxyphenylvinylens) mit chiralen Seitenketten wurde kürzlich in einer Arbeit von Meijer et al. in Zusammenarbeit mit Philips berichtet: E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909–9910.