

**Aufklärung von Degradationsmechanismen
von phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden im Devicebetrieb**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im

Fachbereich Chemie

der Bergischen Universität Wuppertal

Varatharajan Sivasubramaniam

aus Möckmühl

Wuppertal 2010

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20110207-154757-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20110207-154757-3>]

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2006 bis Juli 2009 unter Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. M. Kreyenschmidt in dessen Arbeitskreis, dem Labor für Instrumentelle Analytik der Fachhochschule Münster, in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. rer. nat. U. Scherf, Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie der Bergischen Universität Wuppertal, angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. U. Scherf, danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Scherf
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Martin Kreyenschmidt

Für meine Eltern

Abstract

Since the pioneering research work of C. W. Tang and S. A. VanSlyke in 1987, organic light emitting devices (OLEDs) have attracted a great attention due to their possible application as display components or as new light sources¹.

To produce a full color display or a white light source, red, green and blue phosphorescent emitter combinations are required. So far, stable organic light emitting diodes with deep blue phosphorescent emitters could not be realized.

In this thesis the degradation mechanisms of blue phosphorescent OLEDs were investigated. The lifetime stability of devices containing Flrpic as blue emitter has been a major concern for organic blue emitting devices. To gain a deeper knowledge about the purity of Flrpic and how the purity is influenced by sublimation steps, non-sublimated and sublimated Flrpic were analyzed *via* high pressure liquid chromatography coupled with mass spectrometry (HPLC/MS). Moreover, a detailed chemical analysis was carried out for a complete blue emitting device consisting of hole transporting material 4,4'-Bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)biphenyl (α -NPD), an electron transporting material Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-biphenyl-4-olato)aluminum (BALq) and using a phosphorescent host-guest system with 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamin (TCTA) as host and Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (Flrpic) as guest molecule.

Several isomerization products of the emitting material Flrpic were detected mass-spectrometrically in pristine devices. In addition, an increase of the concentration of these isomers and the formation of an additional isomer of the octahedral iridium complex Flrpic was detected in stressed devices.

Beside isomer formation and chemical degradation of the emitting material, changes in the ligand sphere of the cyclometalated complex, especially the cleavage of an electron-withdrawing group from one of the ligands of the heteroleptic phosphorescent emitter Flrpic could be monitored after the deposition and aging process. Moreover, an additional isomer of the degradation product (Flrpic - 1F) could be detected in aged devices.

Furthermore, the characteristics and chemical compositions of the hole transport material α -NPD after thermal evaporation process were investigated in detail. HPLC/MS results revealed that vacuum-deposited devices that containing α -NPD as a hole transporting material a chemical transformation is taking place. A new structural isomer of the hole transporting material was identified, and characterized using a highly specific and selective instrumentation of LC-MS⁽ⁿ⁾ ion trap with atmospheric pressure photo ionization.

In this work it could be shown that not only octahedral iridium complexes but also organic compounds undergo chemical transformation and finally form new degradation products during the manufacturing process of blue phosphorescent OLEDs.

Interestingly, trace amounts of the degradation products of the hole transporting material α -NPD were observed as well, using HPLC/MS analysis. The dissociation of the N-C bond of α -NPD, which seems to be prone to rupture during the evaporation and aging process, was in good accordance with the experimental LDI/TOF/MS results.

BAIq is often used as an electron transport material in phosphorescent organic light-emitting devices (PhOLED). Despite the significance of the lifetime of full color OLEDs in practical uses, little is known about the stability of aluminum (III) bis (2-methyl-8-quinolate)-4-phenylphenolate (BAIq) in presence of humidity. To gain a deeper insight into a chemical failure of BAIq thin layer chromatography was applied. Overall, the reaction of BAIq with traces of H₂O leads to the accumulation of 8-hydroxyquinoline (8-Hq) and 4-phenylphenol.

Chemical reaction mechanisms of OLED materials during device operation can be monitored using laser desorption ionization (LDI) coupled with a time of flight mass spectrometer. The comparison of experimental data of pristine and aged devices revealed that new reaction products are formed during device operation. Crosslinking and coupling products of TCTA fragments to the α -NPD core were observed. The hole transporting material α -NPD and the host-molecule TCTA show chemical reactions in terms of oligomerization during device operation. Ten new reaction products were characterized *via* LDI/TOF/MS.

Dissociation, isomerization, oligomerization and ligand exchange mechanisms were observed that take place under operation conditions. Rearrangement processes of the OLED materials in a driven device might have a considerable influence on the device performance and can limit the lifetime of the blue emission.

The different mechanistic pathways of the possible degradation products and reaction products could be a failure mode of organic electroluminescent devices that include phosphorescent metal complexes.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG UND VORGEHENSWEISE	5
3	THEORETISCHER TEIL.....	7
3.1	ORGANISCHE LICHEMITTIERENDE DEVICES OLEDs	7
3.1.1	AUFBAU & PRINZIP.....	8
3.1.2	MATERIALIEN FÜR OLEDs	10
3.1.2.1	Anoden- und Kathodenmaterialien	10
3.1.2.2	Lochtransportmaterialien	11
3.1.2.3	Elektronentransportmaterialien	13
3.1.2.4	Emittermaterialien	15
3.1.2.4.1	Fluoreszenzemitter.....	15
3.1.2.4.2	Phosphoreszenzemitter	16
3.1.2.4.2.1	Roter Phosphoreszenzemitter.....	17
3.1.2.4.2.2	Grüne Phosphoreszenzemitter	17
3.1.2.4.2.3	Blaue Phosphoreszenzemitter	18
3.1.3	PHYSIKALISCHE PROZESSE IN EINER OLED	19
3.1.3.1	Kenngößen einer OLED	22
3.1.4	EXTERNE UND INTERNE QUANTENEFFIZIENZ	23
3.2	DEGRADATION UND LEBENSDAUER VON PHOLEDs	25
4	ANALYTISCHE TECHNIKEN	27
4.1	CHROMATOGRAPHIE.....	27
4.1.1	EINLEITUNG.....	27
4.1.2	GRUNDLAGEN DER CHROMATOGRAPHIE	28
4.1.3	WICHTIGE KENNGRÖßEN IN DER CHROMATOGRAPHIE	29
4.1.4	HOCHDRUCKFLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE (HPLC)	29
4.1.5	HPLC- DETEKTOREN.....	32
4.1.6	LC/MS	32

Inhaltsverzeichnis

4.2	MASSENSPEKTROMETRIE	33
4.2.1	GESCHICHTLICHER ASPEKT.....	33
4.2.2	AUFBAU EINES MASSENSPEKTROMETERS.....	33
4.2.2.1	Ionenquelle.....	34
4.2.2.2	ESI - Elektrosprayionisation.....	35
4.2.2.3	APCI - Atmospheric pressure chemical ionisation.....	38
4.2.2.4	APPI - Atmospheric Pressure Photoionisation.....	39
4.2.3	MASSESELEKTIVE DETEKTION – TIC UND EIC.....	41
4.2.4	ION-TRAP.....	42
4.2.4.1	MS ⁽ⁿ⁾	44
4.2.5	MALDI/TOF/MS.....	45
4.2.5.1	Ionenquellen für LDI und MALDI.....	46
4.2.5.2	Time of flight (TOF)-Analysator.....	46
4.2.5.3	Technischer Aufbau eines LDI/TOF/MS.....	47
4.2.5.4	Ionisationsprozess.....	49
4.2.5.5	Matrices in der UV-MALDI.....	51
4.2.5.6	Probenvorbereitung in der MALDI/TOF/MS.....	52
4.2.5.7	Anwendungsgebiete der LDI und MALDI/TOF/MS-Technik.....	53
5	CHARAKTERISIERUNG DER DEGRADATIONSMECHANISMEN VIA ANALYTISCHER VERFAHREN.....	54
6	METHODENENTWICKLUNG.....	58
6.1	ANALYTISCHE VORUNTERSUCHUNGEN	59
6.1.1	ERSTELLUNG VON MS ^(N) -SPEKTRENBIBLIOTHEKEN.....	61
6.1.1.1	Fragmentationsweg von TCTA.....	61
6.1.1.2	Fragmentationsweg von α -NPD.....	66
6.1.1.3	Fragmentationsweg von BAiq.....	68
6.1.1.4	Fragmentationsweg von Firpic.....	72
6.2	ENTWICKLUNG DER HPLC-METHODEN	76
6.2.1	CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON A-NPD, TCTA UND FIRPIC.....	77

6.3	ENTWICKLUNG VON LC-METHODEN VON POTENTIELLEN ABBAUPRODUKTEN	87
6.3.1	LC/MS-TRENNUNG VON LIGANDEN DES EMITTERMATERIALS FIRPIC.....	88
6.3.2	ANALYSEVERFAHREN ZUR TRENNUNG DER SUBSTITUENTEN VON A-NPD.....	91
6.3.3	LC/MS-METHODENENTWICKLUNG FÜR 9-PHCZ, CZ UND TPA.....	98
6.3.4	CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER LIGANDEN VON BALQ	104
6.4	ENTWICKLUNG VON LDI/TOF/MS UND MALDI/TOF/MS METHODEN	106
6.4.1	METHODENENTWICKLUNG ZUR CHARAKTERISIERUNG VON OLEDs MIT MALDI-MATRICES	107
7	PROBENAUFBEREITUNG.....	116
7.1	DEVICES, ALTERUNGSTESTS, LAGERUNG & PROBENPRÄPARATION.....	116
7.1.1	DEVICES.....	116
7.1.2	PROBENAUFBEREITUNG DER DIODEN	120
7.1.3	LDI/TOF/MS-PROBENPRÄPARATION.....	122
7.1.4	MALDI/TOF/MS-PROBENPRÄPARATION	122
8	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	124
8.1	DEGRADATION.....	124
8.1.1	UNTERSUCHUNG DES LOCHTRANSPORTMATERIALS A-NPD IN PHOLEDs	125
8.1.2	ABBAUPRODUKTE VON A-NPD NACH ALTERUNG	132
8.1.3	DEGRADATIONSUNTERSUCHUNGEN DES EMITTERS FIRPIC IN PHOLEDs	139
8.1.4	FIRPIC ISOMER I, II UND III WÄHREND DES PHOLED-BETRIEBES	155
8.1.4.1	Degradationsmechanismen des Emitters Firpic	162
8.1.5	FLUORABSPALTUNG	165
8.1.6	DEGRADATION VON BALQ	176
8.1.7	LDI/TOF/MS-UNTERSUCHUNGEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON DEGRADATIONSPRODUKTEN WÄHREND DES OLED-BETRIEBES	181
8.1.7.1	Chemische Reaktionsprodukte von α -NPD und TCTA.....	181
8.2	AUSWIRKUNGEN UND EINFLUSS DER DEGRADATIONSPRODUKTE	192
9	ZUSAMMENFASSUNG	193

Inhaltsverzeichnis

10	AUSBLICK	200
11	LITERATUR	202
12	VERZEICHNISSE	212
12.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	212
12.2	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	216
12.3	TABELLENVERZEICHNIS	229
13	ANHANG	233
13.1	VERBRAUCHSMATERIALIEN	233
13.1.1	ANALYTIK MIT DER HPLC	233
13.1.1.1	Lösungsmittel	233
13.1.1.2	Trennsäulen	234
13.1.1.2.1	Polare stationäre Phasen	234
13.1.1.2.2	Unpolare stationäre Phasen	234
13.1.1.2.3	Spezielle Trennsäulen	235
13.1.2	ANALYTIK MIT DER MALDI	235
13.1.2.1	AnchorChip	235
13.1.2.2	MALDI Matrices	236
13.1.3	ORGANISCHE SUBSTANZEN	239
13.1.3.1	Substituenten von Flrpic	239
13.1.3.2	Substituenten von TCTA	239
13.1.3.3	Substituenten von α -NPD	239
13.1.3.4	Substituenten von BAiq	240
13.1.4	OLED-MATERIALIEN	240
13.1.4.1	Lochtransportmaterial	240
13.1.4.2	Hostmaterial	240
13.1.4.3	Emittermaterial	241
13.1.4.4	Elektronentransportmaterial	241
13.2	TECHNISCHE INSTRUMENTE	241

Inhaltsverzeichnis

13.2.1	HPLC ANLAGE 1	241
13.2.2	HPLC ANLAGE 2	242
13.2.3	DETEKTOREN	242
13.2.4	IONISATIONSQUELLEN	242
13.2.5	MALDI/TOF/MS	242
13.2.6	SONSTIGE TECHNISCHE APPARATUREN	243
13.2.7	SONSTIGE MATERIALIEN	243
13.3	IONISATIONSBEDINGUNGEN.....	243
13.3.1	ESI/MS, APCI/MS UND APPI/MS- PROBENPRÄPARATION.....	243
13.3.2	ESI/MS-PARAMETEREINSTELLUNGEN	244
13.3.3	APCI/MS-PARAMETEREINSTELLUNGEN.....	246
13.3.4	APPI/MS- PARAMETEREINSTELLUNGEN	247
13.3.5	LDI- UND MALDI/TOF/MS- PARAMTEREINSTELLUNGEN	248

1 Einleitung

Ein Glaskörper, ein Draht, ein Gewinde und Strom waren die wesentlichen Bestandteile der neuen Lichtquelle, die Thomas Alva Edison vor mehr als 130 Jahren entwickelte. Diese als Glühbirne bezeichnete Lichtquelle war eine weltweite Revolution, die sowohl das industrielle, als auch soziale Leben der Menschheit grundlegend veränderte und für die es viele Jahrzehnte keine Alternative gab. In den Industriestaaten fließt heute ca. ein Fünftel der Stromproduktion in die Erzeugung von Licht. Oft liefern klassische Glühlampen jedoch nur Leuchteffizienzen von weniger als 15 Lumen pro Watt. Dabei gehen über 90% der zugeführten elektrischen Energie bei der Lichterzeugung als Wärme verloren.

In der EU und Deutschland ist der vollständige Ausstieg aus dieser ineffizienten Beleuchtungstechnik bis 2012 bereits beschlossen. Auch in anderen Ländern ist ein Ausstieg bereits in naher Zukunft geplant. So verbietet Australien ab 2010 den Verkauf von herkömmlichen Glühbirnen. Die USA beabsichtigen ausschließlich Modelle zuzulassen, die 70% Prozent effizienter sind, als die heutigen Typen. Als Zwischenlösung sind zunächst Leuchtstofflampen angedacht. Langfristig wird sehr wahrscheinlich jedoch die Halbleiterindustrie den Beleuchtungsmarkt dominieren, besonders mit den "light emitting diodes", die unter der Kurzbezeichnung LED bekannt sind.

Die Anfänge dieser LED-Technologie reichen zurück bis in die sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts. H. J. Rounds berichtete über die elektrische Anregung in anorganischen Festkörpern² und das Emittieren von Licht unter diesen Bedingungen. Es handelt sich um die Rekombinationsstrahlung von Ladungsträgern, die durch das elektrische Feld in das Verarmungsgebiet eines p/n-Übergangs injiziert wurden. Der Grundstein für die LED-Entwicklung (1962) war die Lichtemission im sichtbaren Bereich der Mischkristalle Galliumarsenid (GaAs) und Galliumphosphid (GaP) von Nick Holonyak Jr. *et al.*³. Sechs Jahre später kam es zu der kommerziellen Einführung der roten LED ($\lambda = 655 \text{ nm}$) von Hewlett-Packard und Monsanto. LEDs stellen heute Massenelemente der Photonik dar, die in nahezu allen Bereichen Anwendung finden.

Die derzeit kommerziell erhältlichen Leuchtdioden basieren vor allem auf anorganischen III-V-Halbleitermaterialien. Im Vergleich zu den Glühbirnen weisen diese Materialien nur eine sehr geringe Wärmestrahlung auf. Schon frühzeitig konnten rote und grüne LEDs mit Lichteffizienzen von über 50 lm/W realisiert werden. Weiße Leuchtdioden, die eine Glüh-

birne ersetzen können, konnten jedoch erst durch die revolutionäre Entwicklung blau emittierender LEDs auf Basis von $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{N}$ durch Shuji Nakamura realisiert werden ⁴.

Aufgrund der Erkenntnisse, dass die Erzeugung von elektrischem Strom mittels fossiler Brennstoffe großen Einfluss auf die klimatischen Bedingungen nimmt, bieten diese neuen Lichtquellen ein erhebliches Potential zur Einsparung von Strom und Minimierung des CO_2 Ausstoßes.

Ein ebenfalls großes Potential für zukünftige Lichtquellen weisen Leuchtdioden auf Basis organischer Materialien, die sogenannten Organischen Licht-Emitteren Dioden (OLEDs), auf. Im Vergleich zu den anorganischen LEDs bieten OLEDs eine Reihe von Vorteilen. Einige erwähnenswerte Aspekte sind dabei die höhere Leuchtdichte, der geringen Leistungsverbrauch und der hervorragende Kontrast. Somit kann aus kleinen OLED-Pixeln eine Vielzahl von großflächigen Beleuchtungselementen hergestellt werden.

Das Prinzip der OLED basiert dabei auf dem im Folgenden beschriebenen Prozess. Die Aussendung von Licht ist ein Resultat des Relaxationsprozesses eines angeregten elektronischen Zustands in den Grundzustand. Dieser Prozess der Lichtemission wird mit dem Begriff Lumineszenz beschrieben. Die wichtigsten Lumineszenzarten sind die Photo- und Elektrolumineszenz. Die letztere ist für OLEDs relevant.

Eine Organische Leuchtdiode besteht in der einfachsten Form aus einer Metallkathode, einer transparenten Anode und einer dazwischen eingebetteten organischen Emitter-schicht. Für eine effiziente Erzeugung weißen Lichts mit OLEDs wird rotes, grünes und blaues Licht benötigt. Die OLEDs können sowohl auf Basis von Fluoreszenz- als auch von Phosphoreszenzemittern (PhOLED = phosphorescent organic light emitting diode) realisiert werden. Dabei unterscheiden sich diese Emittermaterialien besonders hinsichtlich der erreichbaren Quanteneffizienzen.

OLEDs mit Fluoreszenzemittern erreichen nach der Spinstatistik nur eine interne Quantenausbeute (Erzeugung von Lichtquanten pro injizierte Ladung) von 25%. Bei der Rekombination der Elektronen-Lochpaare, kommt es zur Bildung sogenannter Exzitonen. Etwa 25% dieser Exzitonen bilden einen sogenannten Singulett- und drei Viertel einen Triplettzustand aus. In fluoreszierenden Emittern erzeugen ausschließlich die Singulett-Exzitonen das Licht.

Die Relaxation aus den Triplettzuständen, die als Phosphoreszenz bezeichnet wird, erfolgt bei Fluoreszenzemittern jedoch strahlungslos. Um diese Phosphoreszenz als Licht-

emission nutzen zu können, mussten neue Emittermaterialien entwickelt werden, die durch spezielle Spin-Bahn-Kopplungen strahlend emittieren⁵. Als wichtig anzumerken ist, dass die phosphoreszente Emission nur eine kurze Dauer aufweisen darf. OLEDs auf Basis dieser phosphoreszenten Emittermaterialien werden auch als PHOLED bezeichnet.

Die phosphoreszenten Emitter werden in PhOLEDs nicht als reine Schicht aufgetragen, sondern in ein Matrixmaterial eingebettet. Mit diesem Aufbau wird zum einen die Auslöschung der Exzitonen verringert und zum anderen die Beweglichkeit des Emitter-Materials minimiert. Durch die Einbeziehung emittierender Tripletzustände kann daher die Effizienz von PHOLEDs um den Faktor vier gegenüber OLEDs mit fluoreszierenden Emittern gesteigert werden.

Die Realisierung von Devices mit weißem Licht auf Basis von Phosphoreszenzmaterialien bildete in den letzten Jahren einen Schwerpunkt in der Lichtforschung⁶⁻⁸.

Die ersten phosphoreszierenden Triplettemitter basierten entweder auf Lanthanid koordinierten Metallkomplexen⁹⁻¹⁵ oder auf organischen Molekülen wie z. B. Benzophenon^{16,17} oder Chrysen¹⁸.

Während die Lebensdauer des angeregten Zustandes bei den erprobten Metallkomplexen bei einigen Millisekunden liegt, beträgt diese bei den rein organischen Molekülen einige Sekunden, was aus technischen Gründen nicht erwünscht ist. Erst ein Jahrzehnt später im Jahr 1998 eröffneten die Forschungsarbeiten von Baldo *et al.* über die effiziente Ausnutzung der Triplet-Niveaus auf der Basis neuer Phosphoreszenzmaterialien¹⁹ einen neuen Weg in der OLED-Forschung und Entwicklung. Der erste Triplettemitter, der die Kriterien zur Erzeugung roter PhOLEDs erfüllte, war das Platinocetaethylporphyrin (PtOEP).

Inzwischen wurden zahlreiche organische phosphoreszierende Emittermaterialien synthetisiert. Derzeit lassen sich stabile grüne und rote phosphoreszente Emittermaterialien mit hoher Quantenausbeute und langer Lebensdauer herstellen.

Ähnlich wie bei der LED-Lichtquellenforschung stellt die Herstellung von stabilen blauen Triplettemittern auf Basis organischer Verbindungen derzeit noch eine große Herausforderung dar. Die derzeitigen blauen Emittermaterialien weisen eine vergleichsweise sehr geringe Lebensdauer in Devices auf.

Entscheidender Nachteil der heutigen blau phosphoreszierenden Emitter ist ihre ungenügende Langzeitstabilität in punkto Lebensdauer und Stabilität der Emissionswellenlänge. Diese beiden Faktoren stellen heute das Haupthindernis für eine breite Markteinführung

dieser PhOLED-Technologie in den Beleuchtungssektor dar. Die mangelnde Langzeitstabilität von blauen phosphoreszierenden Dioden und deren Ursachen war bis zu Beginn dieser Arbeit nur mit physikalischen Messmethoden untersucht worden²⁰⁻²².

2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Die chemischen Veränderungen der Materialien z. B. während des Aufdampfprozesses und Betriebes entsprechender Devices wurde bis dato nicht untersucht. Eine instrumentell analytische Untersuchung der Degradationsprodukte und Aufklärung der Alterungsprozesse erfolgte insofern bisher nicht. Um die bei der Degradation chemisch ablaufenden Prozesse zu verstehen und die blauen Emittermaterialien in punkto Stabilität verbessern zu können, sollten an ausgewählten realen Modellsystemen relevante chemischen Degradationsmechanismen aufgeklärt werden.

In dieser Arbeit wurden für die Charakterisierung der Degradationsprodukte vor allem massenspektrometrische Verfahren eingesetzt. Zur Trennung von Edukten und Abbauprodukten wurde die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendet. Die analytischen Methodenentwicklungen und Untersuchungen wurden sowohl mit den reinen Einsatzstoffen als auch an den Devices, die mit diesen Materialien gefertigt wurden, durchgeführt. Die Untersuchungen der Materialveränderungen in den Devices erfolgten immer parallel an elektrisch gealterten und identischen ungealterten Referenzdevices, die zum gleichen Zeitpunkt und aus dem gleichen Material gefertigt wurden. Eine schematische Einteilung der Vorgehensweise sowie der verwendeten Methoden ist in der Abbildung 1 dargestellt.

Für die Aufklärung der Degradationsmechanismen von elektro-optisch aktiven Materialien im Devicebetrieb müssen für die qualitative und quantitative Analyse der eingesetzten Materialien und Abbauprodukte unterschiedliche Herausforderungen bewältigt werden.

Die geringen Konzentrationen der Analyten, die üblicherweise mit Schichtdicken von 50 bis 150 nm auf Flächen von 1 mm² bis 400 mm² im Device vorliegen und die zu erwartenden minimalen Mengen an Abbauprodukten, erfordern sehr sensitive analytische Nachweisverfahren. In diesem Zusammenhang stellen besonders die sehr geringen Konzentrationen der phosphoreszierenden Emittermaterialien, die als Dopanden in der Wirtsmatrix vorliegen sowie der Mangel an Referenzmaterialien der möglichen Abbauprodukten, die die Identifizierung und Charakterisierung der Degradationsprodukte des Dopanden erleichtern würden, eine immense Herausforderung für die Analytik dar.

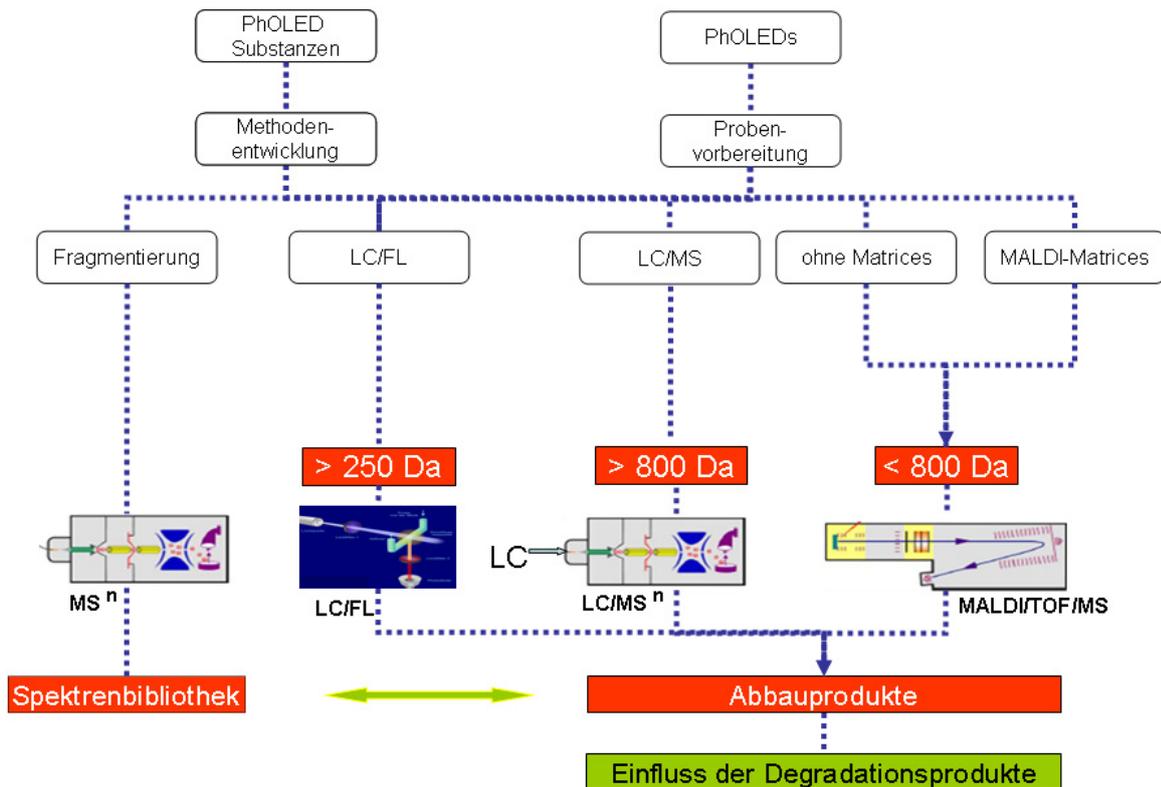


Abbildung 1 Schematische Vorgehensweise zur Aufklärung der Alterungsmechanismen von PhOLEDs

Als analytische Techniken für entsprechend komplexe Fragestellungen kommen vor allem chromatographische Trennverfahren, wie HPLC, gekoppelt mit massenspektrometrischen Detektionsmethoden sowie direkte massenspektrometrische Verfahren in Frage. Eine Herausforderung besteht dabei in der Entwicklung chromatographischer Methoden zur Trennung und Identifizierung der eingesetzten OLED-Materialien sowie ihrer Abbauprodukte. Diese chromatographischen Verfahren bilden folglich eine wichtige Grundlage für die erfolgreiche Aufklärung potentieller Alterungsmechanismen. Neben den chromatographischen Verfahren wurden zur Aufklärung weiterer Degradationsprodukte die Matrix unterstützte Laser-Desorption-Ionisation Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) sowie die direkte Laser-Desorption-Ionisation Time-of-Flight Massenspektrometrie (LDI-TOF-MS) eingesetzt. Diese Techniken erwiesen sich bei der Untersuchung von möglichen Abbauprodukten als wertvolle und komplementäre Ergänzung zu den LC-MS-Methoden. Neben der Methodenentwicklung für die genannten analytischen Verfahren, stellt die Probenvorbereitung zur Freisetzung der Analyten und Abbauprodukte aus den Devices die größte Schwierigkeit dar. Dabei ist zu beachten, dass in der Probenpräparation weder Analyten verloren geht noch es zur Veränderung der Analyten kommt.

3 Theoretischer Teil

3.1 Organische lichtemittierende Devices OLEDs

Die OLEDs lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen. Zum einen die, die aus im Vakuum aufgedampften „kleinen Molekülen“ (SMOLEDs) aufgebaut sind und zum anderen die auf Polymeren basierenden, die aus der flüssigen Phase auf das Trägermaterial aufgebracht werden (Polymer LEDs bzw. PLEDs).

Die erste wichtige Leuchtdiode aus niedermolekularen organischen Materialien mit relativ hoher Effizienz wurde durch die Pionierarbeiten von C. Tang und van Slyke bei Eastman Kodak in USA realisiert ²³.

Neben dem Glassubstrat und der ITO-Beschichtung, wurde das Diamin 1,1-Bis[4-N,N-bis(4-methylphenyl)aminophenyl]cyclohexan (siehe Abbildung 2) und Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum (Alq₃) verwendet.

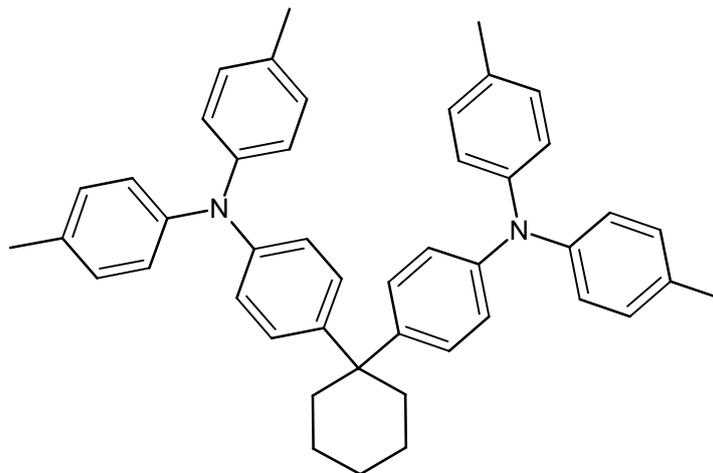


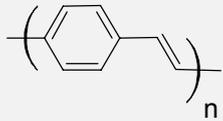
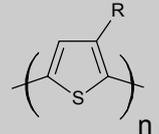
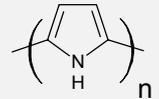
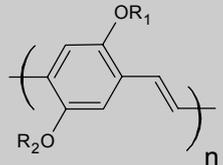
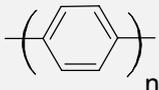
Abbildung 2 Chemische Struktur 1,1-Bis[4-N,N-bis(4-methylphenyl)aminophenyl]cyclohexan

Das Diamin fungierte als Lochtransportmaterial (HTL) während Alq₃ die Funktion des Elektronentransportmaterials (ETL) sowie der Emitterschicht wahrnahm. Für die Elektroneninjektion in die organischen Schichten wurde eine Mg/Ag-Kathode verwendet. Die zusätzliche Silberschicht diente als Oxidationsbarriere für das Magnesium.

Die erste Leuchtdiode aus organischen Polymeren wurde 1990 von dem Physiker Richard Friend, dem Chemiker Andrew Holmes und D. D. C. Bradley, die im Cavendish Laboratory in Cambridge (UK) forschten, hergestellt ²⁴. Dabei wurde das lumineszierende Poly-

mermaterial Poly(*p*-phenylen-vinylen) (PPV) durch ein Spincoatingverfahren auf ein mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Trägermaterial aufgetragen. Einige Grundstrukturen wichtiger konjugierter Polymere mit interessanten elektro-optischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Konjugierte Polymere mit interessanten elektrisch-optischen Eigenschaften

Substanz	Abk.	Molekül	Ref.
Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)	PPV		24
Poly(3-alkylthiophen)	P3AT		25
Polypyrrol	PPy		26
Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen]	MEH-PPV		27
Poly(<i>p</i> -phenylen)	PPP		28

3.1.1 Aufbau & Prinzip

Im einfachen Fall besteht eine OLED aus einer Anode (meist ITO), die auf ein Glassubstrat aufgebracht wird: auf diese Schicht wird eine Lochleiter-, darauf eine Emitter- und anschließend eine Elektronenleiterschicht aufgedampft und abschließend das Anodenmaterial aufgebracht. Abbildung 3 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise einer entsprechenden Leuchtdiode, die drei organischen Schichten enthält.

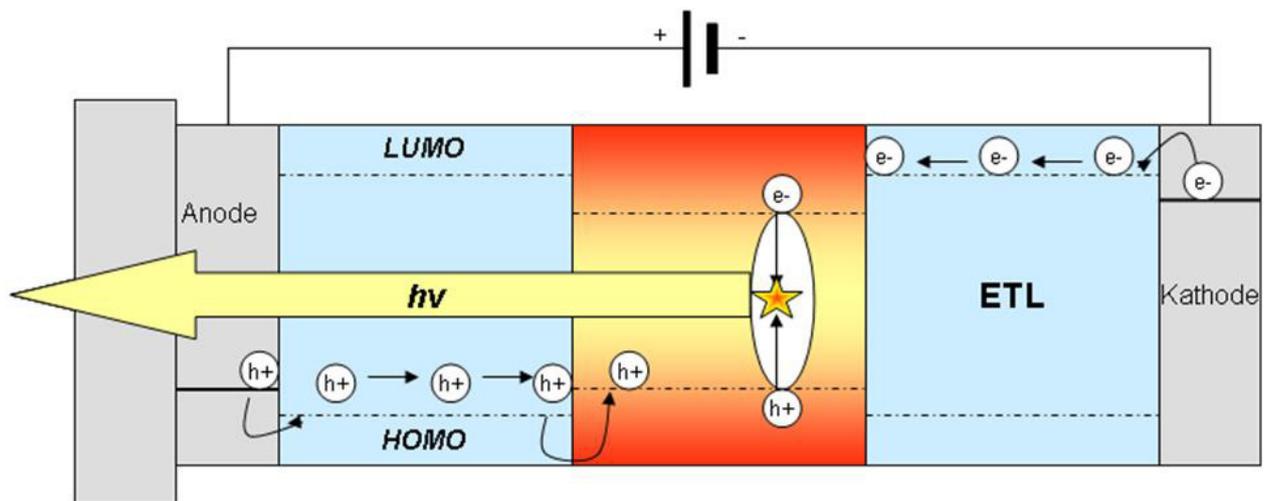


Abbildung 3 Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode

Wird ein elektrisches Feld zwischen der Anode und Kathode angelegt, so werden Elektronen von der Kathode und Löcher von der Anode in die organischen Schichten injiziert. Diese sogenannten Polaronen oder auch Radikationen wandern durch „Ladungs- Hüpf Prozesse“ in die entsprechenden Lochtransport- (HTL) und Elektronentransportschichten (ETL). Die Ladungen treffen sich in einer schmalen Emissionszone. Durch Rekombination der angeregten Zustände bilden sich Excitonen, diese liegen dabei zu 25% im Singulett und zu 75% im Triplettzustand vor. In Abhängigkeit des Emittermaterials kann aus einem Singulettzustand fluoreszentes oder aus dem Triplettzustand phosphoreszentes Licht emittiert werden. In den fluoreszenten Emittern kann die Emission nur aus dem Singulettzustand erfolgen.

Effiziente OLED-Strukturen werden heute als Vielschichtsysteme aufgebaut, wobei die aufgedampften dünnen Filme unterschiedliche Funktionen im Device wahrnehmen.

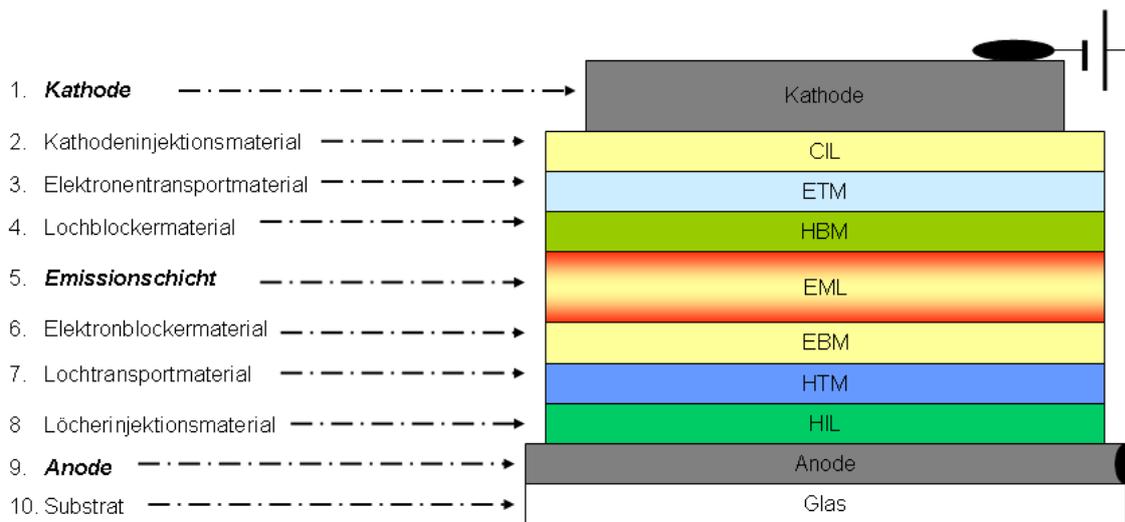


Abbildung 4 OLED Mehrschichtensystem

3.1.2 Materialien für OLEDs

3.1.2.1 Anoden- und Kathodenmaterialien

Für die OLED-Anwendung wurden als Elektrodenmaterial zahlreiche Metall- und Metalloxide auf ihre Eignung überprüft: Gold, Aluminium, Magnesium, Indiumoxid, Nickelwolframoxid etc. Folgende Anforderungen müssen von dem Anodenmaterial erfüllt werden:

- hohe Leitfähigkeit (mind. 10^4 S/cm)
- hohe Austrittsarbeit ($\Phi > 4,1$ eV) für eine effiziente Lochinjektion
- thermische und chemische Stabilität

Für die OLED-Applikation hat sich das transparente ITO als Beschichtung auf einem Glas- oder Kunststoffsubstrat bewährt. Das verwendete ITO besteht aus einer nicht stöchiometrischen Mischung aus In, In_2O , InO , In_2O_3 (80-90 %), Sn, SnO und SnO_2 (10-20 %). Aus Literaturhinweisen ist bekannt, dass typische ITO-Filme eine Austrittsarbeit von $\sim 4,5$ eV besitzen. Durch einen erhöhten Anteil an Sauerstoff im ITO kann die Austrittsarbeit auf bis zu $\sim 5,1$ eV erhöht werden. Somit konnte mit erhöhter Austrittsarbeit die Effizienz und Helligkeit verbessert werden. Vielfältige Verfahren wie z. B. UV und Ozon²⁹, Ätzen mit Plasma³⁰ oder auch die Behandlung mit Königswasser³¹, wurden auf ihre Eignung überprüft um den Sauerstoffgehalt im Anodenmaterial zu erhöhen.

Anodenmaterialien können über Verdampfungsprozesse, Sputtern oder durch den CVD (chemical vapor deposition)-Prozess auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

Im Vergleich zu den Anodenmaterialien, wird für die Kathode ein Material mit einer niedrigen Austrittsarbeit benötigt. Ähnlich wie beim Anforderungsprofil des ITO-Materials, müssen die Anodenmaterialien hohe elektrische Leitfähigkeit sowie chemische und thermische Stabilität besitzen.

Potentiell geeignet sind Metalle wie Ca ($\Phi = 2,87 \text{ eV}$)³², Al ($\Phi = 4,3 \text{ eV}$)²⁴, Mg ($\Phi = 3,66 \text{ eV}$)²³ und Yb ($\Phi = 2,4 \text{ eV}$). Vorwiegend wird aufgrund der hohen Austrittsarbeit Aluminium verwendet. Verbesserte Effizienzen können durch Aufbringen einer 1 nm LiF-Schicht³³⁻³⁵ zwischen den organischen Schichten und der Kathode erzielt werden.

3.1.2.2 Lochtransportmaterialien

Die Lochtransportmaterialien übernehmen bei SMOLEDs eine wichtige Funktion. Ihre Aufgabe besteht darin, unter Stromfluss die Löcher von der Anode möglichst effizient in die Emitterschicht zu transportieren. Die Lochtransportmaterialien müssen unter anderem folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe Mobilität von Löchern ($\mu_L \sim \text{ca. } 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)
- reversible anodische Oxidation
- hohes Ionisierungspotential
- niedriges LUMO
- hohe Glas temperatur³⁶
- hohe Reinheit

Die wichtigsten heute verwendeten Klassen von Lochtransportmaterialien sind: Triarylamine, Triphenylmethane und Phenylazomethine. Wichtigste Vertreter der Triarylamine, die heute in SMOLEDs als Lochtransportmaterialien Verwendung finden, sind das 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD) und N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (TPD). Jedoch neigen diese Materialien aufgrund der niedrigen Glas temperatur während des OLED Betriebes zu Kristallisation.

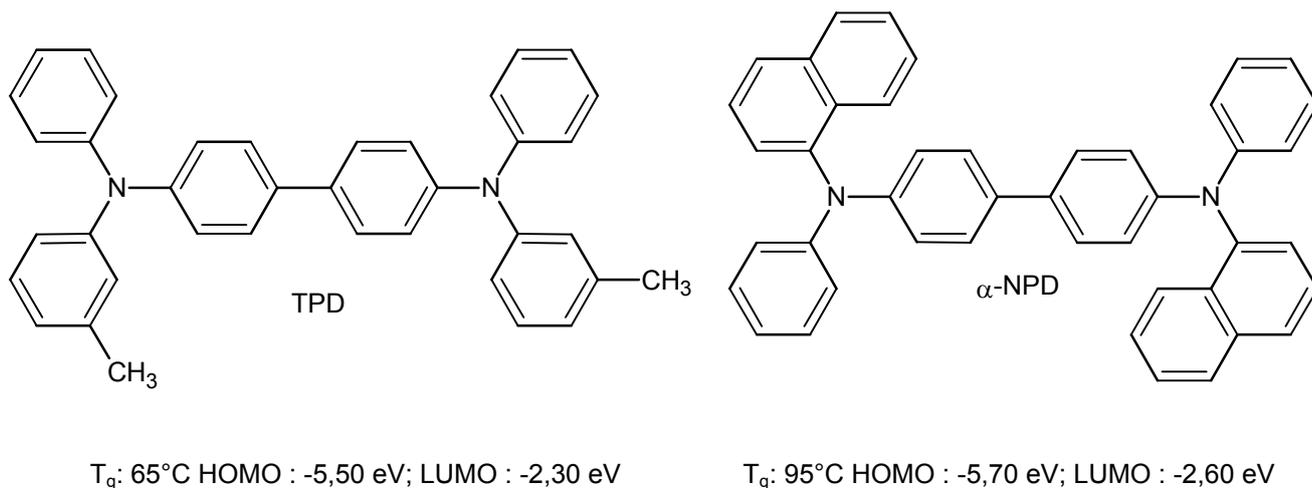


Abbildung 5 Chemische Strukturen von TPD und α -NPD

Durch Einführung von Substituenten können solche Triarylsysteme hinsichtlich ihrer Eigenschaften variiert werden. Ein typisches Beispiel für ein Triphenylmethan ist das Molekül Bis(4-N,N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethan (MPMP) (siehe Abbildung 6).

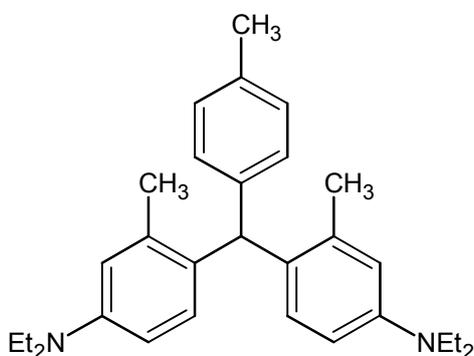


Abbildung 6 Chemische Struktur von Bis(4-N,N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethan (MPMP)

Die Triphenylmethanmoleküle weisen sehr gute Lochbeweglichkeiten auf, die im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} cm²/(Vs) liegen. Nachteilig ist jedoch, dass auch diese während des OLED-Betriebes zur Kristallisation neigen³⁷.

Yamamoto *et al.* entwickelten eine Reihe von neuen Diphenylaminen, substituierten Phenylazomethinen und Dendrimerderivaten dieser Klasse, die als neue gute Kandidaten in

der Applikation als Lochtransportmaterialien für die OLEDs gelten³⁸⁻⁴¹. In der Abbildung 7 sind zwei erfolgversprechende Verbindungen dieser neuen Lochtransportmaterialien dargestellt.

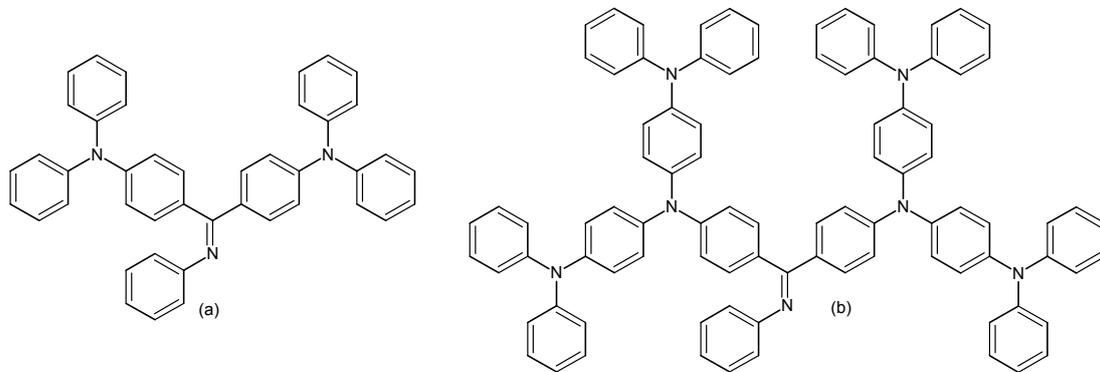


Abbildung 7 Chemische Strukturen von (a) DP-G₁A_n und (b) DP-G₂A_n

3.1.2.3 Elektronentransportmaterialien

Im Gegensatz zu den Lochtransportmaterialien sind die Elektronentransportmaterialien für den effizienten Ladungstransport von Elektronen von der Kathode in die Emitterschicht verantwortlich. Das Anforderungsprofil an die chemischen und physikalischen Eigenschaften ist nicht weniger anspruchsvoll als bei den Lochtransportmaterialien. Benötigt werden neben einer hohen thermischen Stabilität ($T_g > 120\text{ °C}$) und reversiblen kathodischen Oxidation, auch eine hohe Elektronenbeweglichkeit.

Die potentiell geeigneten Elektronentransportmaterialien werden in vier verschiedene Substanzklassen unterteilt: Metallchelate, Oxadiazole, Imine und Fluor-substituierte Verbindungen. Seit den Forschungsarbeiten an OLEDs in den späten achtziger Jahren durch van Slyke und Tang⁴² von der Fa. Kodak wird der grüne Emitter Alq₃ ($\lambda = 550\text{ nm}$) auch als Elektronenleiter verwendet. Die HOMO- und LUMO-Niveaus liegen bei $-5,95\text{ eV}$ und $-3,00\text{ eV}$ ⁴³. Der oktaedrische Komplex ist unter den vielen OLED-Materialien das meist studierte Material. Von diesem Komplex existieren mindestens zwei Isomere, das faciale und meridionale. Zwar können die Materialien durch Synthese und Gradientensublimation unterschieden werden, jedoch weiß man bis heute nicht, ob beide Konfigurationen während des Aufdampfungsprozesses entstehen können.

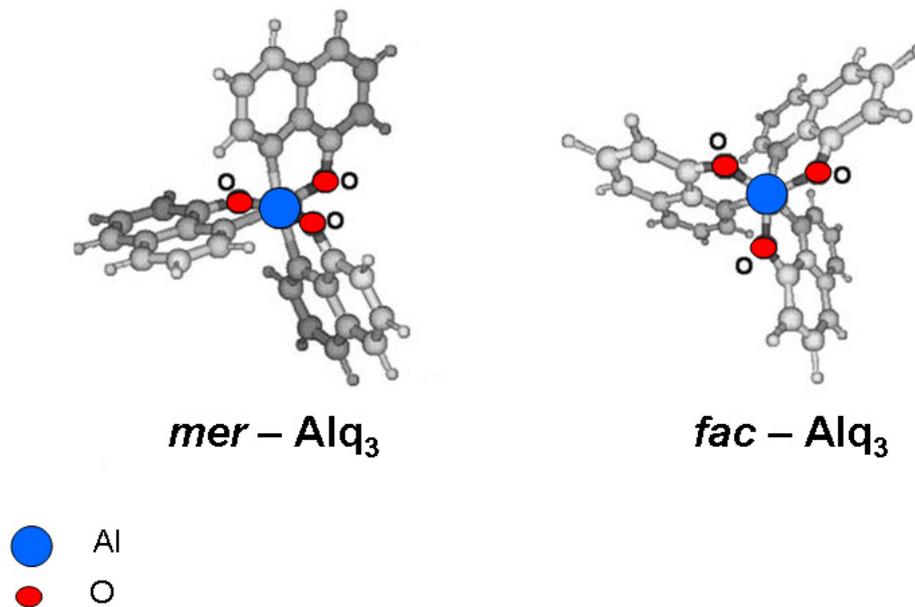


Abbildung 8 *Meridionale* und *faciale* Form von Alq₃⁴⁴

Zahlreiche Modifikationen und analoge Metallkomplexe wie Gaq₃ und Inq₃ wurden synthetisiert. Neben Alq₃ hat sich der Dihydroxychinolin-Metallchelatkomplex BAQ als ein guter Elektronenleiter bewährt.

Das bekannteste Molekül in der Substanzklasse der Oxadiazol-Systeme ist das PBD-Molekül.

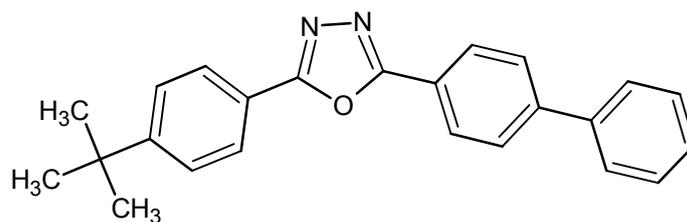


Abbildung 9 Chemische Struktur von 2-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD)

Ähnlich wie beim Triphenylmethan-Molekül MPMP neigen Oxadiazol-Systeme, wie das PBD, trotz guter Eigenschaften, bedingt durch die Widerstandsheizung („Joule Heating“) während des Devicebetriebes zur Kristallisation. Ein weiteres gebräuchlicheres Transportmaterial ist das von der Fa. Kodak entwickelte Molekül 1,3,5-Tris(N-

phenylbenzimidazol-2-yl)benzen (TPBI). Dies hat im Gegensatz zu Alq₃ eine größere Bandlücke. Bedingt durch sein niedriges HOMO im Bereich von -6,2 bis zu -6,7 eV und ein hohes LUMO von -2,7 eV kann es neben der Funktion als ETM auch als HBM fungieren. Als Elektronenleiter eignen sich auch perfluorierte Systeme wie das NPF-6⁴⁵. Dies weist im Vergleich zu dem Elektronentransportmaterial Alq₃ eine höhere Elektronenbeweglichkeit und liefert in identischen Alq₃ Devicearchitekturen eine höhere externe Quantenausbeute.

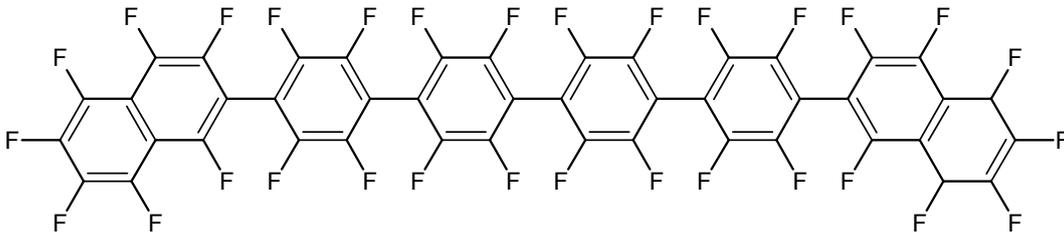


Abbildung 10 Chemische Struktur von NPF₆

3.1.2.4 Emittermaterialien

3.1.2.4.1 Fluoreszenzemitter

In OLEDs liegen die gebildeten Excitonen zu 25% in Singulett- und 75% in Triplettzuständen vor^{46,47}. Lange wurde die Emission von Photonen in OLEDs beim Übergang vom Singulettzustand in den Grundzustand, wie sie bei Fluoreszenzfarbstoffen vorkommt, als einziger praktikabler Prozess angenommen. Für die Emission werden unterschiedliche Dopanden in OLEDs eingesetzt. Jedoch können diese Materialien aufgrund von Konzentrationsquenchingeffekten nicht als reine Schicht aufgebracht werden⁴⁸. Somit werden diese Dopanden mit geeigneten Matrices (kleinere Moleküle oder Polymere) vermischt, in welchen die Anregungsenergie auf den Fluoreszenzemitter übertragen wird. Einige der Fluoreszenzfarbstoffmoleküle die in den OLEDs eingesetzt werden können, sind in der Abbildung 11 dargestellt.

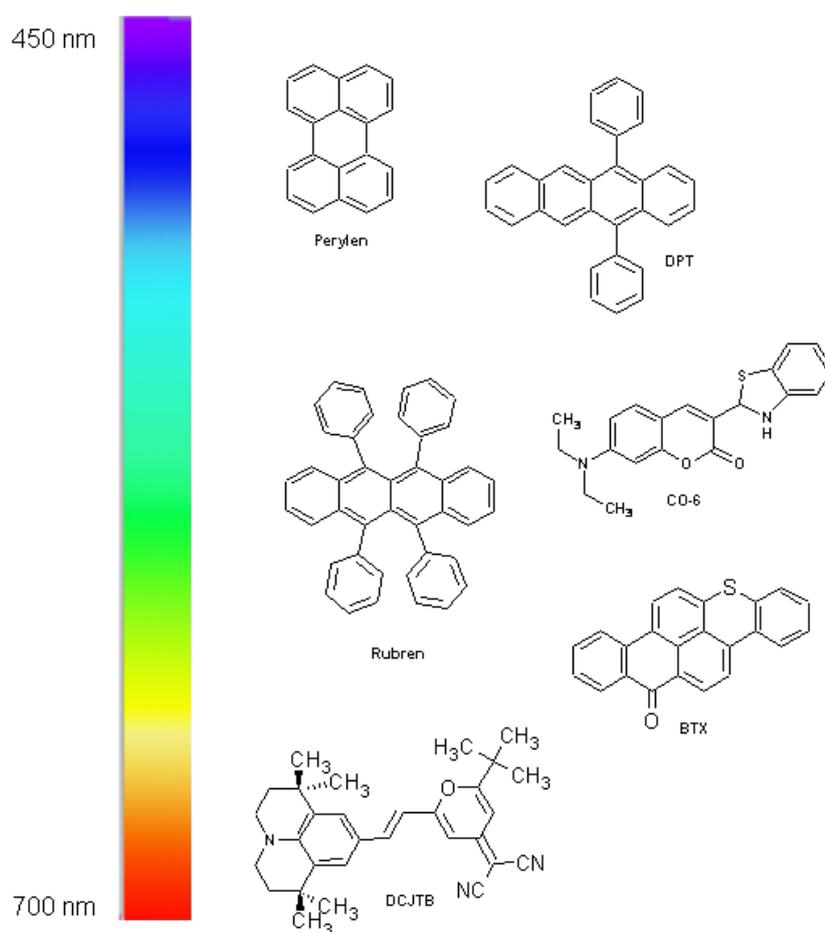


Abbildung 11 Ausgewählte Fluoreszenzfarbstoffe

Während sich grüne und rote Fluoreszenzfarbstoffe sehr einfach herstellen ließen, stellte sich die Entwicklung von stabilen blauen Emittern als echte Herausforderung dar. Die effizienten Fluoreszenzemitter gehörten zur Distyrylarylen (DAS) Familie. Diese können sowohl als Gastmatrix, als auch als Emitter fungieren. Hosokawa *et al.* verwendeten für die Herstellung von blau emittierenden OLEDs von der DAS-Substanzklasse DPVBI als Gastmatrix und das BCzVB als blauen Fluoreszenzdopanden⁴⁹. Die Gastmatrices und die amino-substituierten DSAs wurden von der Fa. Idemitsu Kosan Co.Ltd aus Japan patentiert⁵⁰.

3.1.2.4.2 Phosphoreszenzemitter

Durch die Entdeckung von phosphoreszierenden Dopanden, die für OLEDs geeignet waren, konnten die Energierelaxationen von allen Triplett- und Singulettzuständen zur Lichterzeugung genutzt werden. Baldo *et al.* zeigten, dass durch den Einsatz von bestimmten

Emittieren, die als Dopanden in einer Matrix eingesetzt werden, die wiederum ein höheres HOMO als der Dopand aufweist, die Energierelaxationen sowohl von den Triplett- als auch von den Singulettzuständen als Licht erfolgen kann^{19,51}. Diese Emitter bezeichnet man auch als Phosphoreszenzemitter. Mit einer internen Quanteneffizienz von 100% konnte der Wirkungsgrad einer SMOLED somit theoretisch vervierfacht werden.

Zahlreiche verschiedene phosphoreszierende ortho-metallisierte Komplexe von d^6 - und d^8 -Metallionen wie Pt(II)⁵²⁻⁶³, Ir(III)⁶⁴⁻⁷¹, Ru(II)⁷²⁻⁷⁴ und Pd(II)^{56,57,62,63,72,75} wurden bis heute synthetisiert und auf Ihre Eignung zur Herstellung effizienter PhOLEDs überprüft.

3.1.2.4.2.1 Roter Phosphoreszenzemitter

Der erste stabile rote Triplettmitter, der die Anforderungen an die Quantenausbeute und kurze Phosphoreszenzlebensdauer in OLEDs erfüllte, war der Metallkomplex Platinoc-taethylporphyrin (PtOEP)⁷⁶.

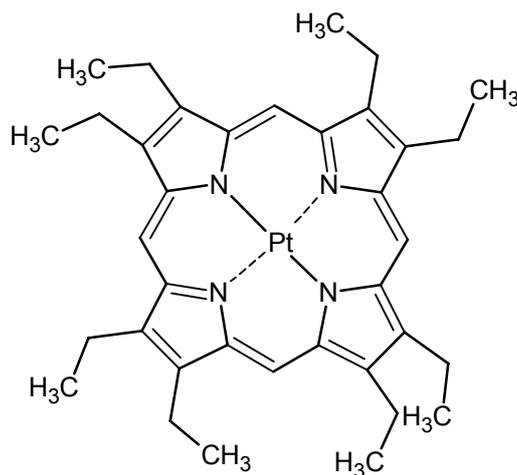


Abbildung 12 Chemische Struktur von Platinoc-taethylporphyrin (PtOEP)

Die starke Spin-Bahn-Kopplung des schweren Platins führt schon bei Raumtemperatur zu einem schnellen „fast intersystem crossing (ISC)“ und damit zu einer effizienten Phosphoreszenz.

3.1.2.4.2.2 Grüne Phosphoreszenzemitter

Zahlreiche Platinkomplexe mit modifizierten OEP-Liganden wurden synthetisiert, um grüne und blaue Emitter auf der Basis dieses Platinkomplexes herzustellen⁷⁷⁻⁸¹. Jedoch zeigten bereits die grünen Platinkomplexe extreme Probleme in Bezug auf die Langlebigkeit beim Einsatz im Device.

Vielversprechender waren Iridiumkomplexe. Vor der Entdeckung der OLEDs, berichteten King *et al.* im Jahre 1985 über das grüne Emittermolekül Tris(2-phenylpyridin)iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)⁶⁶ (siehe Abbildung 13).

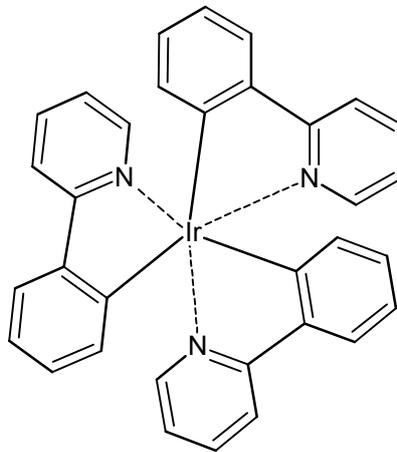


Abbildung 13 Chemische Struktur von *fac*-Ir(ppy)₃

In OLEDs erwies sich der oktaedrische Komplex als ein guter, effizienter Emitter mit hoher Lumineszenzausbeute. Mit einer niedrigen Einsatzspannung von 2,4 V und eingebettet in einer Matrix aus 4,4',4''-Tris(N-carbazolyl)triphenylamin wurden externe Quanteneffizienzen von 19,2% und eine Leistungseffizienz von 72 lm/W erzielt⁸².

3.1.2.4.2.3 Blaue Phosphoreszenzemitter

Die größte Herausforderung bis heute stellt die Synthese eines blauen phosphoreszierenden Emitters mit den CIE-Koordinaten (0.10; 0.10) sowie einer Devicelebensdauer von > 10 000 h und einer hohen Energieeffizienz von > 5 cd/A. Der erste vielversprechende hellblaue Triplettemitter war das Molekül Bis(4,6-difluorphenylpyridinato-N,C2)picoloiniridium, auch unter den Namen FIrpc bekannt (siehe Abbildung 14). Durch Modifizierung der 4,6-Difluorphenylpyridinato-Liganden (dfp) am FIrpc Molekül, war es möglich einen tiefblauen Triplettemitter zu synthetisieren⁸³.

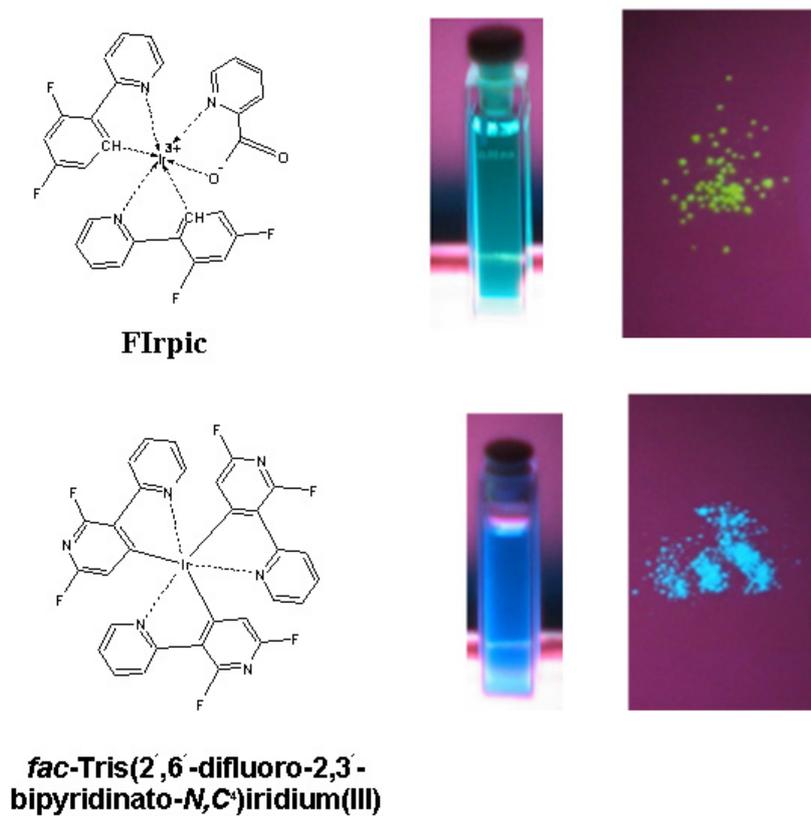


Abbildung 14 Chemische Strukturen von FIrpic und *fac*-Tris(2,6-difluoro-2,3-bipyridinato-N,C)iridium(III)⁸³

Ein grundlegendes Problem ist ein Emittermolekül zu identifizieren, das einen hochenergetischen kurzlebigen Triplettzustand aufweist und degradationsstabil ist. Analog zu den Fluoreszenzmaterialien liegt die zweite große Herausforderung in der Identifikation einer passenden Gastmatrix. Für den exothermen Energietransfer muss diese Matrix einen höherenergetischen Triplettzustand als der Emitter aufweisen.

3.1.3 Physikalische Prozesse in einer OLED

Um eine Lichtemission einer OLED realisieren zu können, müssen folgende Schritte ablaufen:

- Ladungsträgerinjektion
- Ladungstransport
- Rekombination
- Zerfall des angeregten Zustands

a) Ladungsträgerinjektion

Beim Anlegen einer Spannung von ca. 5 -10V wandern Elektronen, deren Energie in der Nähe der Fermi-Energie ($E_{F, \text{Kathode}}$) liegt, aus der Kathode in das LUMO der organischen ETL Schicht. Analog dazu werden Löcher bzw. Defektelektronen aus der ITO-Schicht mit einer Energie in der Nähe der $E_{F, \text{Anode}}$ in das HOMO der organischen HTL injiziert. Üblicherweise liegt das Energieniveau der HTL-Schicht unterhalb des Energielevels des ITO-Films. Im Vergleich dazu liegt der benachbarte LUMO-Energielevel der ETL-Schicht oberhalb dem des Kathodenmaterials.

Bei den Ladungsträgerinjektionsprozessen muss eine Energiebarriere (χ_E und χ_L), zwischen der Elektrode und dem organischen Material, auch Schottky-Barriere genannt, überwunden werden. Diese entspricht einer Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau der Anode bzw. Kathode und dem Niveau des HOMOs bzw. LUMOs der jeweiligen angrenzenden organischen Schicht (siehe Abbildung 15).

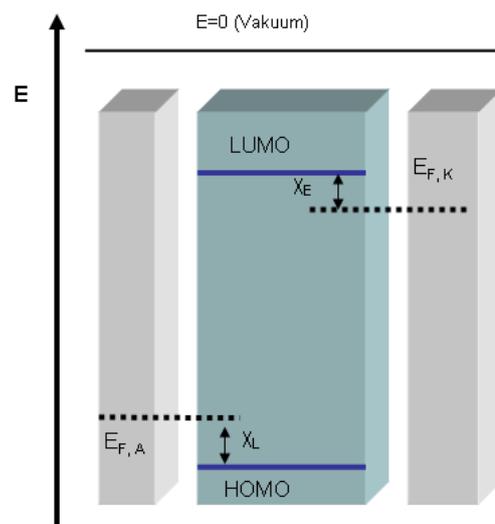


Abbildung 15 **Energieniveauschema in einem Einschicht-OLED-Aufbau**

In organischen Leuchtdioden werden zwei mögliche Ladungsträgerinjektionsmechanismen unterschieden: Schottky-Richardson und Fowler-Nordheim. Im ersten Modell, erfolgt die Ladungsträgerinjektion thermisch, während im Fowler-Nordheim-Modell das Tunneln der Ladungen in die jeweiligen organischen Schichten bei sehr hohen Feldstärken ($10^5 - 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$) stattfindet.

b) Ladungstransport

Den Ladungstransport in einer OLED kann man sich am besten als Folge von Redox-Reaktionen zwischen den Reaktionspartnern vorstellen. Dabei werden die Defektelektro-
nen bzw. Löcher über positiv geladene Moleküle und Elektronen über negativ geladene
Moleküle innerhalb der OLED-Matrix transportiert. Die Elektronen bewegen sich vom LU-
MO eines Moleküls in das LUMO des Nachbarmoleküls in Richtung des ITO-Materials.
Entsprechend dazu verschieben sich die Löcher vom HOMO eines Moleküls in das HOMO
des Nachbarmoleküls und zwar in Richtung Kathode. Wie schnell der Ladungstransport in
einer OLED erfolgt, kann experimentell aus ihrem Ansprechverhalten bei Ansteuerung mit
einem Spannungspuls bestimmt werden. In den meisten Fällen besitzen die Löcher in vie-
len organischen Halbleitermaterialien eine sehr viel größere Beweglichkeit als die Elektro-
nen.

c) Rekombination

Lichtemission in einer OLED kann nur dann stattfinden, wenn Elektronen und Löcher in
dem Emittermaterial rekombinieren bevor eine Entladung der jeweiligen Spezies an den
Elektroden erfolgt. In einer bimolekularen Reaktion zwischen einem Radikalkation und ei-
nem Radikalanion kommt es dabei zur Bildung eines angeregten Zustands. Die Rekombi-
nation führt statistisch gesehen zu 25% zu einem angeregten Singulett- (S_1) und 75% zu
einem angeregten Triplett-Zustand (T_1). Je höher die Konzentration der Elektronen und
Löcher ist, umso größer ist die Konzentration der angeregten Zustände.

d) Zerfall des angeregten Zustandes

Eine effiziente Elektrolumineszenz setzt ausbalancierte Loch- und Elektronenstromdichten
voraus.

Das angeregte Molekül kann unter Aussendung eines Lichtquants zerfallen. Dabei ent-
steht beim Zerfall aus einem elektronisch angeregten Zustand (S_1) in den Grundzustand
(S_0) die Fluoreszenz.



Die Phosphoreszenz resultiert aus dem Übergang von S_1 in den niedrigliegenden Triplett-
zustand (T_1) und dessen strahlender Relaxation in den Grundzustand (S_0).

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$$

Neben der Aussendung von Licht, können noch strahlungslose Relaxationsprozesse stattfinden.

3.1.3.1 Kenngrößen einer OLED

Die externe Lichtausbeute (η_E) ist definiert als das Verhältnis von spezifischer Lichtausstrahlung (M) und eingespeister Leistungsdichte (j):

$$\eta_E(\text{ext}) = M / jU \quad \text{Einheit: } [\eta_E] = \text{lm} / \text{W}$$

Dabei gibt die spezifische Lichtausstrahlung das Verhältnis von Lichtstrom (Φ) und der emittierenden Fläche (A) an:

$$M = \phi / A \quad \text{Einheit: } [M] = \text{lm} / \text{m}^2$$

Experimentell können die spezifische Lichtausstrahlung, die Stromdichte und die Betriebsspannung direkt gemessen werden. Somit ist die externe Lichtausbeute eine messbare Größe. Die externe Lichtausbeute korreliert direkt mit der externen Quantenausbeute.

$$\eta(\text{ext}) = \eta_{\text{Aus}} \eta_{\Phi}(\text{int})$$

Sie gibt die Zahl der nach außen emittierenden Photonen und der Zahl der injizierten Ladungsträger an. Aufgrund der Verluste der emittierenden Photonen bei der Auskopplung, ist die externe Quantenausbeute proportional zu dem Faktor, der die Verluste sowohl der Photonen als auch der internen Quantenausbeute angibt:

Die interne Quantenausbeute ist die Zahl der in der emittierenden Substanz erzeugten Photonen pro Ladungsträger. Sie lässt sich nicht experimentell bestimmen. Die Abschätzung ist der Schlüssel zur Optimierung einer OLED:

$$\eta_{\Phi}(\text{int}) = \gamma \eta_r \eta_{PL}$$

γ ist der Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor und η_r die Wahrscheinlichkeit der Exzitonen-Bildung. Die Photolumineszenz-Quantenausbeute gibt das Verhältnis der Zahl der emittierenden Photonen zur Zahl der absorbierenden Photonen in der Photolumineszenz an. Bei der Rekombination entstehen neben den Singulett-Exzitonen die Triplett-Exzitonen. Die Wahrscheinlichkeit dass ein Singulett-Exziton gebildet wird, liegt bei $\eta_r = 25\%$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Triplett-Exziton gebildet wird, ist statistisch gesehen dreimal so hoch, wie die Bildung eines Singulett-Exzitons. Der Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor gibt das Verhältnis der Zahlen der injizierten Elektronen und Löcher an. Insgesamt ist die externe Quantenausbeute definiert als

$$\eta_{\Phi}(\text{ext}) = \eta_{\Phi}(\text{int})\eta_{\text{Aus}} = \gamma\eta_r\eta_{\text{PI}}\eta_{\text{Aus}}$$

$\eta_{\Phi}(\text{ext})$ = externe Quantenausbeute

$\eta_{\Phi}(\text{int})$ = interne Quantenausbeute

η_{Aus} = Verluste der emittierenden Photonen bei der Auskopplung

γ = Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor

η_{PI} = Photolumineszenz-Quantenausbeute

3.1.4 Externe und interne Quanteneffizienz

Bei den OLEDs werden für die Angaben der Effizienzen zwischen der internen und externen Quanteneffizienz unterschieden. Die interne Quanteneffizienz ergibt sich aus dem Verhältnis der emittierten Photonen zu den Elektron-Loch-Rekombinationen. Die externe Quanteneffizienz beschreibt das Verhältnis der ausgekoppelten Photonen zu den Ladungsträgerrekombinationen. Neben der molekularen Reaktion zwischen Löchern und Elektronen finden noch eine Reihe anderer Prozesse statt. Die relevanten Pfade sind in der Abbildung 16 kurz erläutert.

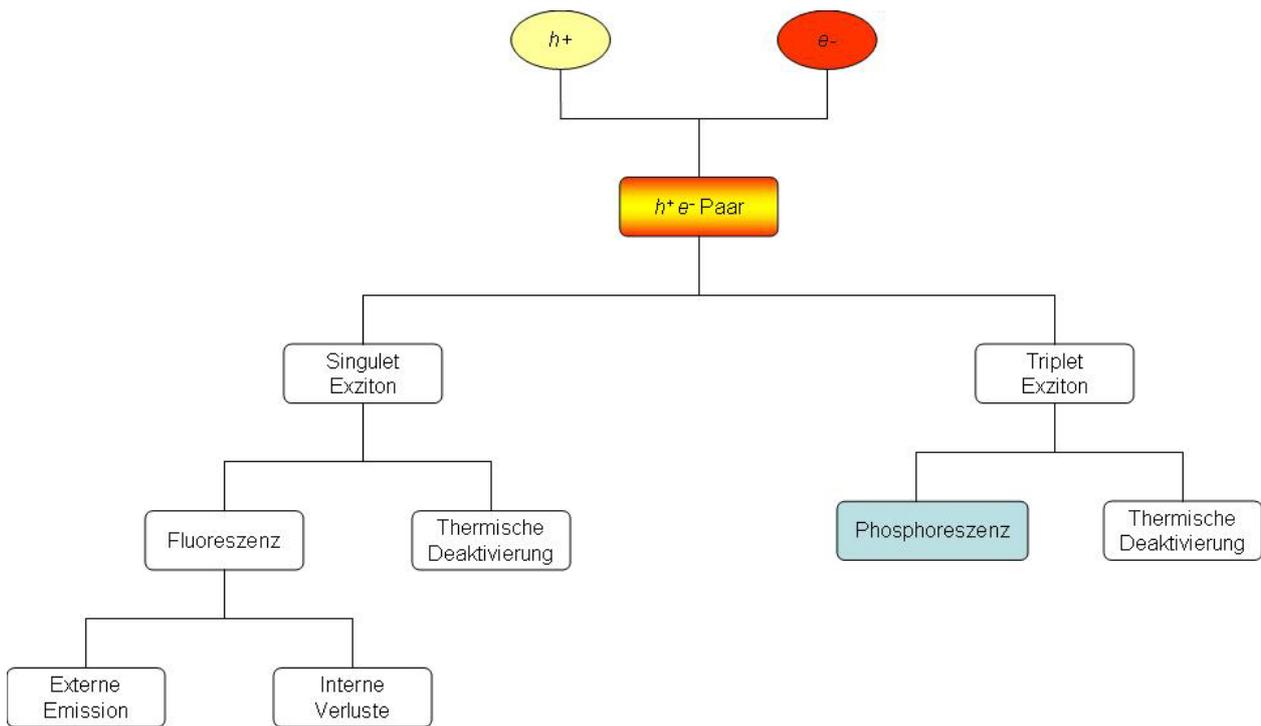


Abbildung 16 Interne und Externe Chemische Prozesse bei einer molekularen Reaktion zwischen Löchern und Elektronen

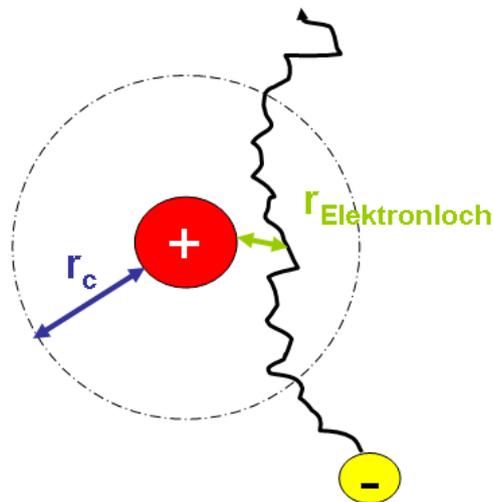


Abbildung 17 Visuelle Darstellung eines möglichen Zueinanderdriftens eines Elektrons und eines Lochs

Die Voraussetzung für eine Rekombination liegt darin, dass sich die entgegen gesetzten Ladungen paaren. Zur Erläuterung kann das Langevin-Rekombinationsmodell herangezogen-

gen werden. In Abbildung 17 ist das Zueinanderdriften eines Elektrons und eines Lochs skizziert.

Die Bildung eines angeregten Zustands wird begünstigt, falls der Abstand des Elektron-Loch-Paares kleiner ist als der des Coulombradius. Entstehende Elektron-Loch-Paare, die sogenannten Exzitonen, werden quantenmechanisch in Singulett- oder Triplettzustände unterteilt.

Für den Relaxationsprozess des Singulett-Zustandes existieren zwei verschiedene Möglichkeiten: Aussendung von Licht und die strahlungslose Relaxation. Somit ergibt sich für die interne Quantenausbeute unter Ausnutzung der Fluoreszenz ein maximaler Wert von 25%, falls der strahlungslose Relaxationsprozess nicht stattfindet.

3.2 Degradation und Lebensdauer von PhOLEDs

Degradationsprozesse in organischen Leuchtdioden sind komplex, von vielen Faktoren abhängig und bis heute nur ansatzweise verstanden.

Eine Form der Degradation, die zum Kollaps der Diode führt, ist die Diffusion der Elektrodenmaterialien in die organischen Emissionsschichten, welche zur Bildung und zum Wachstum von nichtemittierenden Flächen im Device führt⁸⁴⁻⁸⁶. Bereits nachgewiesen wurden sowohl die Migration von Metallatomen während des OLED-Betriebes, als auch die Oxidation und Delaminierung der Kathode^{84,85}.

Die zweite Art der Degradation ist der spontane Kurzschluss, der oft auf Verunreinigungen und Defekte im Mehrschichtaufbau während des Auftragsprozesses zurückzuführen ist^{87,88}. Die letzte Art von Degradation bedeutet die intrinsische Abnahme der Leuchtdichte über die Zeit. Durch eine verbesserte Verkapselung der OLED können Reaktionen mit der Luft (d. h. Sauerstoff und Wasser)^{84,89} vermieden werden.

Weitere Ansätze zur Aufklärung der photochemischen Reaktionsabläufe in OLEDs, die möglicherweise zum Versagen der Dioden führen könnten, wurden vor kurzem berichtet⁹⁰⁻⁹³.

In der Fertigung langlebiger und effizienter PhOLEDs haben sich folgende Firmen besonders hervorgetan: Novaled GmbH, Universal Display Corporation (UDC) und die Cambridge Display Technologies (CDT).

Aufgrund der Unvollständigkeit der Daten ist es schwierig, die Leistung der Devices untereinander zu vergleichen. Dazu gehören Angaben wie z. B. die Quanteneffizienz, Lebensdauer, Color Rendering Index (CRI = Farbwiedergabe-Index), Farbkoordinaten und Deviceaufbau. Deshalb veröffentlichte die Firma UDC auf ihrer Internetseite den aktuellen Stand der derzeitigen PhOLED-Daten⁹⁴.

Tabelle 2 Daten zum aktuellen Stand der derzeitigen PhOLEDs

PhOLEDs	CIE	Externe Quanteneffizienz (%)	Lumineszenz (cd/A)	Lebensdauer (Std)	Beleuchtungsstärke (cd/m²)
Dunkelrot	(0.68,0.32)	15	11	80,000	1,000
	(0.67,0.33)	18	19	90,000	1,000
	(0.66,0.34)	22	27	200,000	1,000
Rot	(0.65,0.35)	20	24	300,000	1,000
	(0.64,0.36)	20	28	330,000	1,000
Grün	(0.36,0.61)	15	56	75,000	1,000
	(0.38,0.59)	19	67	250,000	1,000
	(0.33,0.63)	10	37	40,000	1,000
Hellblau	(0.16,0.29)	11	21	3,000	500
	(0.16,0.27)	6	11	6,000	500

Die Firma Konica Minolta publizierte in einer Pressemitteilung, dass sie den Durchbruch bei der Lebensdauer von weißen OLEDs auf Basis phosphoreszierender Materialien erreicht haben. Mit einem Stromeffizienzrekord von 64 lm/W bei einer Lichthelligkeit von 1000 cd/m² erreichten sie eine Lebensdauer von über 10 000 h⁹⁵.

4 Analytische Techniken

4.1 Chromatographie

4.1.1 Einleitung

Bei analytischen Fragestellungen ist es oft notwendig, Substanzgemische zu trennen und die einzelnen Bestandteile zu isolieren, zu identifizieren und zu quantifizieren. Zu den heute wichtigsten analytischen Trenntechniken zählen die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und die Gaschromatographie (GC). Bei der HPLC findet die chromatographische Trennung in einer Säule zwischen einer stationären und einer mobilen flüssigen Phase statt. Sie stellt ein Verfahren dar, bei dem die Probe mittels einer flüssigen Phase unter hohem Druck über die stationäre Phase transportiert wird. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und der Probe werden die Analyten getrennt. Im Unterschied zur HPLC, können mittels der GC nur verdampfbare Substanzen analysiert werden.

Entscheidenden Einfluss auf die effiziente chromatographische Trennung eines Stoffgemisches haben diverse Faktoren wie z. B.: die Wahl des Eluenten, die stationäre Phase, die Säulenbeschaffenheit und die Temperatur.

Diese beiden Verfahren sind die in allen Wissenschaftsbereichen am häufigsten verwendeten analytischen Trenntechniken. Aufgrund der Anzahl der bis heute entwickelten Analysemethoden ist es nicht leicht, alle in ein umfassendes Klassifizierungsdiagramm einzuordnen. Ein besseres Verständnis ergibt sich, wenn die Chromatographie zunächst nach den eingesetzten mobilen Phasen unterschieden wird. Aus dieser Betrachtungsweise ergeben sich die drei Bereiche Gaschromatographie, die Flüssigchromatographie (LC) sowie die überkritische Fluidchromatographie (SFC)

In den letzten 50 Jahren ist die Zahl der Anwendungen der Chromatographie unüberschaubar angestiegen, und zwar nicht nur dank der rasanten Entwicklung verschiedener neuer chromatographischer Methoden, sondern aufgrund des stetig wachsenden Bedarfs an besseren Methoden zur Charakterisierung komplexer Gemische. So reichen die Anwendungsfelder von der Umweltanalytik über die Lebensmittel- und Pestizidanalytik bis hin zu Pharma- und Kunststoffanalytik.

4.1.2 Grundlagen der Chromatographie

Chromatographie ist die Bezeichnung für physikalische und chemische Trenntechniken, bei denen einfache oder komplexe Komponentengemische durch multiplikative Verteilung zwischen zwei Phasen in ihre Einzelbestandteile getrennt werden. Eine dieser Phasen ist unbeweglich, diese wird als stationäre Phase bezeichnet, die andere strömt in einer definierten Richtung an dieser vorbei und wird als mobile Phase bezeichnet.

In einer chromatographischen Trennung werden unterschiedliche Substanzen an der stationären Phase voneinander getrennt. Die Moleküle, die von der stationären Phase retardiert werden, bewegen sich nur langsam mit der mobilen Phase weiter, demgegenüber wandern die Substanzen, die nur schwach von der stationären Phase zurückgehalten werden, schnell. Aufgrund dieser Wechselwirkungsunterschiede trennen sich die Substanzen in diskrete Banden auf, die sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden können und als sogenanntes Chromatogramm messtechnisch erfasst werden. Für das chromatographische System gilt: Die Trennstufenzahl bestimmt die Güte der Trennung eines Substanzgemisches. In der Flüssigkeitschromatographie wirkt sich somit eine zunehmende Säulenlänge aufgrund der wachsenden Trennstufenzahl positiv auf das Trennergebnis auf, jedoch tritt gleichzeitig eine Bandenverbreiterung ein, die die Nachweisgrenze beeinflusst. Eine Ursache ist die sogenannte Eddy-Diffusion, auch als Streudiffusion bekannt. Sie berücksichtigt, dass auch bei identischen Analytmolekülen während des Trennprozesses unterschiedliche Trennwege zwischen den Partikeln durchlaufen werden und damit die Verweilzeiten auf der Säule sich auch für identische Moleküle unterscheiden. Eine weitere Ursache ist die sogenannte Strömungsverteilung. Zwischen den Partikeln der stationären Phase fließt die mobile Phase in der Mitte schneller als in der Nähe des Partikels. Dies hat einen Einfluss auf die Verweilzeiten in der Säule.

Die in der Flüssigkeitschromatographie vorherrschenden Substanztrennungen lassen sich durch die unterschiedlichen Löslichkeiten und Wechselwirkungen der Reinsubstanzen in den miteinander nicht mischbaren Phasen beschreiben, wobei das folgende Nernstsche Verteilungsgesetz gilt:

$$K_C = \frac{W_{iS} / V_S}{W_{iM} / V_M}$$

W_{iS}, W_{iM} Masse der Komponente i in der stationären bzw. mobilen Phase

V_S, V_M Volumina der Phasen

Zur Auftrennung der einzelnen Substanzen kommt es, wenn die Verteilungskonstanten K_c der einzelnen Verbindungen ausreichend verschieden sind.

4.1.3 Wichtige Kenngrößen in der Chromatographie

Die Zeit, die der Eluent von der Injektion bis zum Detektor benötigt, wird als Totzeit (t_d) oder heute auch als Durchflusszeit bezeichnet. Sie kann mit der „Tudler – Franke - de Zeeuw – Gleichung“ bestimmt werden.

$$t_d = \frac{t_{dr1} \cdot t_{dr3} - (t_{dr2})^2}{t_{dr1} + t_{dr3} - 2t_{dr2}}$$

Die reduzierte Retentionszeit wird durch die Differenz der Retentionszeit t_R , die am Peakmaximum des Analyten bestimmt wird, und der Totzeit t_d erhalten.

$$t_d' = t_R - t_d$$

Ein Maß dafür, um wie viel länger sich die Analyten an oder in der stationären Phase als in der mobilen Phase aufhalten, ist der sogenannte Retentionsfaktor k .

$$k = t_R' / t_M$$

Der Trennfaktor α gibt die relative Trennung zweier benachbarter Peaks an.

$$\alpha = (t_{dr3} - t_d) / (t_{dr2} - t_d) = t_{dr3}' / t_{dr2}' = k_3 / k_2$$

4.1.4 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Eine HPLC-Apparatur besteht im Grundaufbau aus einem Probenaufgabeteil (Injektor und Vorsäule), einer Pumpe zur Förderung des Eluenten (mobile Phase) und einer chroma-

tographischen Trennsäule, die über einer Kapillare mit einem Durchflussdetektor verknüpft ist.

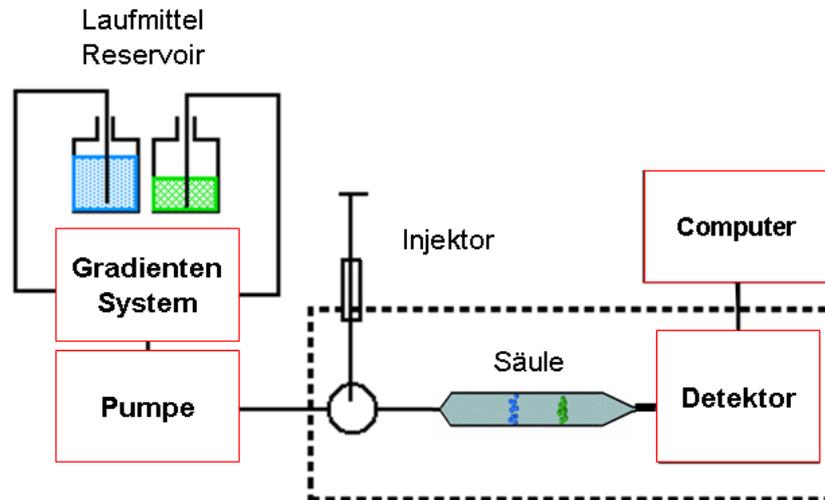


Abbildung 18 Aufbau einer HPLC-Anlage

Der wichtigste Bestandteil einer HPLC-Anlage ist die Chromatographiesäule. In modernen HPLC-Säulen werden im Regelfall Packungsmaterialien mit einer Partikelgröße von 2 μm bis 5 μm eingesetzt. Allgemein gilt, dass mit kleineren Teilchendurchmessern bessere Trennleistungen erbracht aber auch höhere Drücke benötigt werden. Neueste Entwicklungen gestatten Drücke bis ca. 1000 bar. Diese Technik wird als Ultra Pressure Liquid Chromatographie (UPLC) bezeichnet.

Ausgehend von den eingesetzten Trennmaterialien in der Säule werden verschiedene Trennmethoden in der Flüssigkeitschromatographie unterschieden:

- NP (normal-phase) Chromatographie
- RP (reversed-phase) Chromatographie

Für die Normal-Phase-Chromatographie werden als Säulenfüllmaterialien Kieselgele oder Aluminiumoxide verwendet. Eine Kieselgelphase enthält freie Silanolgruppen. Die oberflächigen Silanolgruppen sind aktiv und treten mit den zu trennenden Substanzen in Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Während die stationäre Phase polaren Charakter besitzt, ist die

mobile Phase unpolar. Für die mobile Phase können als unpolare Lösungsmittel n-Hexan, Heptan, Chloroform oder auch Mischungen als Eluenten verwendet werden.

Für die Reversed-Phase-Chromatographie wird mit umgekehrten Verhältnissen gearbeitet, im Vergleich zur Normal-Phase-Chromatographie. Die stationäre Phase ist dabei unpolar und die mobile Phase polar. Damit das Kieselgel unpolar wird, wird es chemisch verändert. Die Oberfläche der Partikel kann zusätzlich mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen modifiziert werden (siehe Tabelle 3). Für die Chromatographie werden gewöhnlich die RP18 Phasen (ODS) eingesetzt.

Tabelle 3 Überblick zu den funktionellen Gruppen modifizierter Kieselgele

Hydroxyl (Diol)	-CH(OH)-CH ₂ (OH)
Alkylnitril	-(CH) _n -CN
Nitril	-CN
Nitro	-NO ₂
Aminopropyl	-(CH ₂) ₃ -NH ₂
Octadecyl (ODS)	-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃

Diese modifizierten RP-Materialien besitzen gegenüber unmodifizierten Kieselgelen eine höhere Trennselektivität für unpolare Substanzen. Durch Silylierung des Kieselgels mit Chlorsilanen und anschließende Funktionalisierung, werden somit RP-18 Trennmaterialien erhalten.

Als Eluenten werden häufig Wasser, Acetonitril, Methanol oder auch Mischungen verwendet. In der Reversed-Phase-Chromatographie wirken zwischen den Kohlenwasserstoffen der Probenmoleküle und dem unpolaren Rest der stationären Phase sogenannte van-der-Waals-Kräfte. Komponenten werden von der unpolaren stationären Phase umso stärker zurückgehalten, je unpolarer sie sind. Somit eluieren unpolare Substanzen später als polare Substanzen. Über 70% der HPLC-Trennungen werden heute mit der RP-Chromatographie durchgeführt.

4.1.5 HPLC- Detektoren

Eine Vielzahl von Detektoren lassen sich mit dem Chromatographiesystem koppeln. Für die Detektion in der HPLC werden am häufigsten Ultraviolett-Detektoren (UV), Dioden-Array-Detektoren (DAD), Fluoreszenz-Detektoren (FL), Brechungsindexdetektoren (RI) sowie Massenspektrometer (MS) eingesetzt. Je nach Typ des eingesetzten Detektors können unterschiedliche Informationen über bekannte und unbekannte Substanzgemische erhalten werden (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 Vor- und Nachteile der Detektoren

	Kosten	Chromophore Gruppen	Empfindlichkeit	Strukturinformation
UV	+	+	-	-
DAD	+	+	-	-
FL	+	-	+	-
RI	+	-	-	-
MS	-	-	+	+

4.1.6 LC/MS

Die in den letzten Jahrzehnten entwickelten Verfahren zur Kopplung der Flüssigchromatographie mit der Massenspektrometrie haben dabei die Möglichkeiten der Analytik signifikant erweitert. War eine Identifizierung der Analyten in komplexen Gemischen bis dato extrem schwierig, so können diese heute über ihr Molekulargewicht bzw. Fragmentationsverhalten identifiziert werden. Die Kopplung von flüssigkeitschromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion war lange Zeit sehr problematisch. Die Hauptherausforderung bestand darin zu vermeiden das große Mengen Lösungsmittel in das Massenspektrometer überführt werden, wobei das Vakuum zusammenbrechen würde. Verschiedene Techniken wurden angewendet, um dieses Problem zu lösen, wie z. B. das Moving Belt Verfahren als erste Variante oder das Partikelbeam-Interface, CF-FAB (continuous-flow fast atom bombardment). Jedoch konnten mit diesen Ionisationstechniken die HPLC nur mit einer Flussrate von 5 µL/min betrieben werden. Letztlich wurde die Elektro-

sprayionisation (ESI) entwickelt. Sie gestattet Flussraten bis zu 1 mL/min, ohne den Fluss zu splitten. Später wurden weiteren Techniken wie z. B. Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) und die sogenannte Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) als Ionisationsquellen für die Kopplung mit der HPLC-MS entwickelt, die in unteren Kapiteln näher erläutert werden.

4.2 Massenspektrometrie

4.2.1 Geschichtlicher Aspekt

Von 1950 bis heute hat sich der Einsatz und die Bedeutung der Massenspektrometrie enorm verändert⁹⁶. Massenspektrometrie ist eine analytische Technik, die für die Chemie, Biochemie, Pharmazie und vor allem in der Medizin inzwischen unentbehrlich ist. Die Strukturaufklärung von unbekanntem Substanzen, wie z. B. in der Umweltanalytik, forensischen Analytik, bei Qualitätskontrollen von Pharmaprobe, Geruchsstoffen und Additiven in Polymeren, stützt sich auf die Massenspektrometrie⁹⁷⁻¹⁰¹.

Das Prinzip der Massenspektrometrie basiert auf der Bildung von Ionen organischer oder anorganischer Moleküle mittels geeigneter Ionisationsquellen; die anschließende Trennung der Ionen gemäß ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) kann mit unterschiedlichen Analysatoren erfolgen, wie z. B. dem Quadrupol Massenfilter, einem Sektorfeld- oder einem Flugzeitanalysator. Als Ergebnis erhält man ein Massenspektrum, in dem das Masse-zu-Ladungsverhältnis gegen die relative Häufigkeit (Intensität) aufgetragen wird.

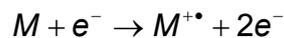
4.2.2 Aufbau eines Massenspektrometers

Jedes MS besteht unabhängig von der Vielzahl an technischen Variationslösungen aus einem Einlasssystem, einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Im Einlasssystem wird die zu untersuchende Probe eingebracht und in gasförmige Ionen umgewandelt. Mittels der Ionenquelle werden die jeweiligen Analyten ionisiert.

4.2.2.1 Ionenquelle

Die wichtigste Voraussetzung in der Massenspektrometrie ist die Ionisierung der zu untersuchenden Substanz. Abhängig von der Art der Probe, werden verschiedene Ionisationstechniken verwendet.

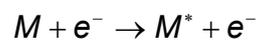
Im Allgemeinen werden die Ionen oder angeregte Zustände durch Entfernen oder Addition von Elektronen gebildet. Dabei werden Radikalkationen oder -anionen gebildet:



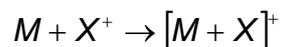
und mit niedriger Wahrscheinlichkeit



oder



oder



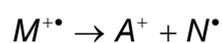
„M“ = Molekül

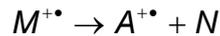
„e⁻“ = Elektronen

„*“ = angeregte Zustände

„X“ = Protonen, Na-, K-, Li- oder Ag- Atome

Das Molekülion kann in Abhängigkeit der zugeführten Energie weiter fragmentieren:





Während die Ionenquellen bei den GC-Massenspektrometern im Hochvakuumbereich liegen, arbeiten diese bei der Kopplung mit LC-Technik bei Atmosphärendruck.

In Abhängigkeit der Polarität der zu untersuchenden Substanzen werden hauptsächlich vier Ionisationsquellen in der LC/MS eingesetzt. Dazu gehören neben der Elektrosprayionisation (ESI), die Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI), Photoionisation bei Atmosphärendruck (APPI) und die Laserionisation bei Atmosphärendruck (APLI).

4.2.2.2 ESI - Elektrosprayionisation

In der Literatur wird die Elektrosprayionisation meist als *ESI* oder seltener als *ES* abgekürzt. Der Elektrospray-Prozess beinhaltet die Bildung eines feinen Aerosols von hochgeladenen Mikrotröpfchen in einem starken elektrischen Feld. Sie wurde vor über achtzig Jahren entwickelt und fand zuerst im Raketenantrieb, Pharmakologie und in der elektrostatischen Lackiereinrichtung Anwendung. Das Elektrospray als Ionisationsquelle für das Massenspektrometer wurde von Dole und seinen Mitarbeitern in den späten Sechzigern entwickelt¹⁰². Im Jahre 1984 hatten Fenn und Yamashita diese Quelle an einen Quadrupol-Massenanalysator gekoppelt^{103,104}. Die Leistungsfähigkeit der ESI bei massenspektrometrischen Analysen von großen und thermisch labilen polaren Molekülen - insbesondere Proteinen - führte zu einem unglaublichen Interesse an dieser innovativen Technik, das bis heute anhält. Fenn wurde für diesen Beitrag, der einem Siegeszug der Massenspektrometrie in der Analyse von Biomolekülen gleich kommt, im Jahr 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die Erzeugung von geladenen Tröpfchen im Elektrospray^{103,105} ist grundlegend von dem elektrochemischen Prozess abhängig, der sich an der Kapillare, die als Elektrode fungiert, abspielt. Dabei kann die Ionenbildung nach dem „**Charged Residue Model (CRM)**“ in der ESI in drei Stufen unterteilt werden:

- a) Bildung eines elektrisch geladenen Sprays
- b) Reduzierung der Tröpfchengröße
- c) Freiwerden von desolvatisierten Ionen

Zur Bildung eines elektrisch geladenen Sprays werden die Analytmoleküle, die in Lösung vorliegen, unter dem Einfluss einer Hochspannung einem elektrischen Feld von etwa 10^6 Vm^{-1} ausgesetzt, dabei werden kleine hochgeladene Tröpfchen gebildet. Das Lösungsmittel verdampft aus dem Tropfen, dabei wird das Rayleighlimit überschritten und die geladenen Tröpfchen zerfallen in viele weitere kleinere Tröpfchen¹⁰⁶. Dieser Prozess wird auch als „**Coulomb-Explosion**“ bezeichnet¹⁰⁶. Für die Bildung der Gasphasenionen existieren zwei unterschiedliche Modellvorstellungen, die bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht vollständig geklärt sind.

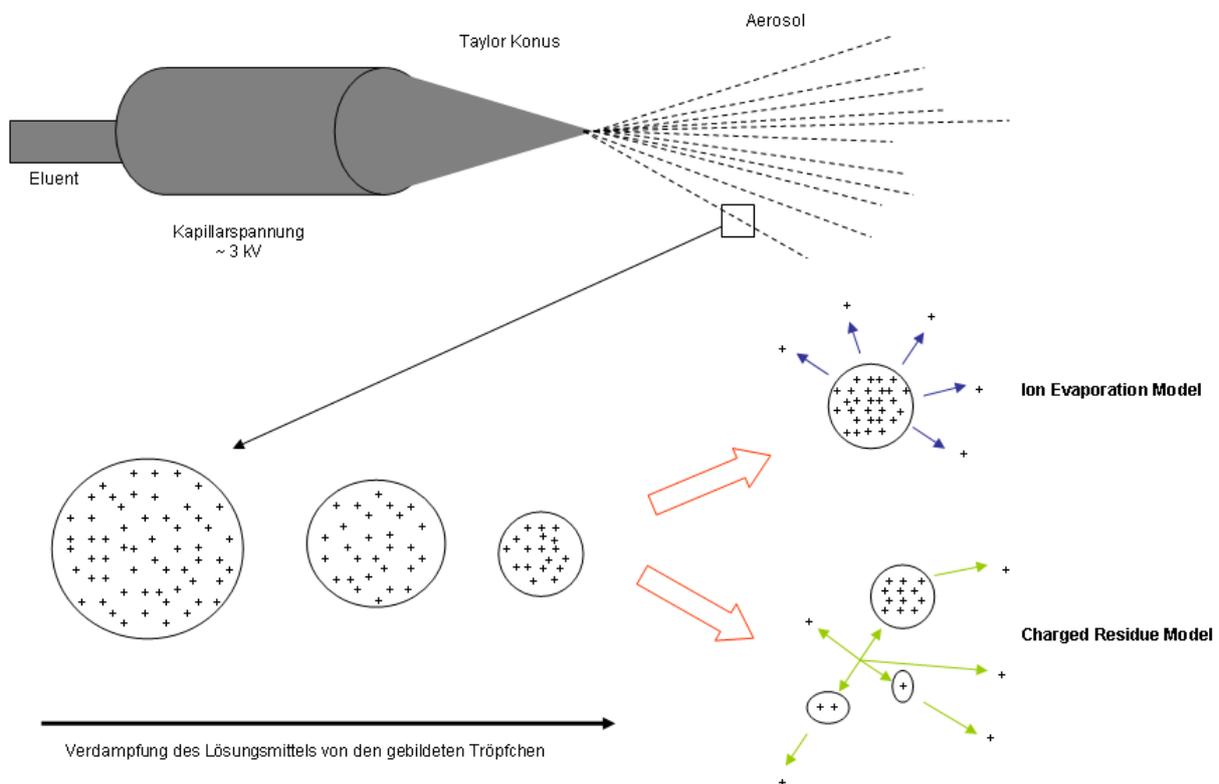


Abbildung 19 ESI-Prozess

Das erste Modell ist das Charged Residue Model von Dole und Röllgen^{102,107,108}. Dabei wird angenommen, dass eine Kaskade von Coulomb-Explosionen stattfindet, bis letztendlich das einzelne geladene Ion übrigbleibt.

Im Gegensatz zu dem ersten Ansatz, geht das später entwickelte Modell von Iribane und Thomson davon aus, dass durch die direkte Verdampfung von Analyten aus den geladenen Tröpfchen zur Bildung von desolvatisierten Ionen führt. Dieser Vorgang wird „**Ion Evaporation Model (IEM)**“ genannt¹⁰⁹⁻¹¹¹. Bis zum heutigen Zeitpunkt herrscht noch eine kontro-

verse Debatte über die Ionenbildung in der ES¹¹²⁻¹¹⁴. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass das CRM Gültigkeit für größere Moleküle hat¹⁰⁷ und das IEM eher die Bildung von kleineren Ionen besser beschreibt^{112,114}.

Um die unter Normaldruck gebildeten Ionen in das Massenspektrometer zu überführen ist aufgrund der Druckdifferenzen eine Reihe von Skimmern nötig, die diesen Übergang ohne Zusammenbruch des Vakuums gewährleisten.

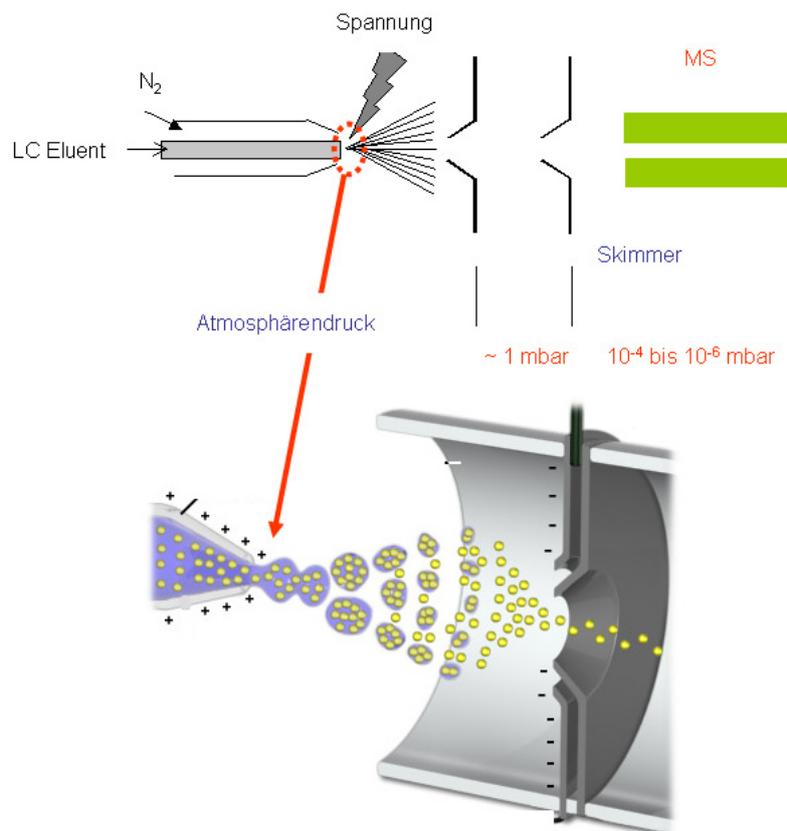


Abbildung 20 ESI-Aufbau¹¹⁵

Bei früheren Massenspektrometern mit der ESI als Ionisationsquelle wurde der Ausgang der Kapillare direkt zum Massenanalysator ausgerichtet, während die heutigen Geräte orthogonal ausgelegt sind um Kontaminationen zu vermeiden.

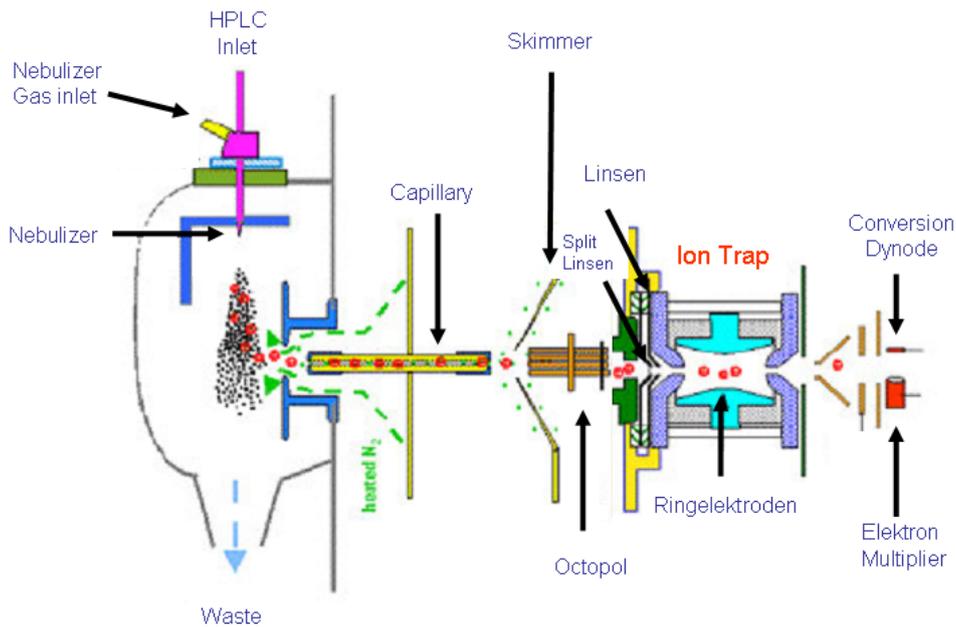


Abbildung 21 Orthogonale ESI/MS-Apparatur¹¹⁶

In den meisten LC/MS-Applikationen wird der Prozess der Tröpfchenverkleinerung bei Flussraten über 20 µL/min durch einen heißen Stickstoffstrom oder eine beheizte Kapillare unterstützt. Letztlich ist die ESI eine sanfte Ionisationsquelle, die wenige bzw. keine Fragmentation der zu untersuchenden Substanzen zur Folge hat.

4.2.2.3 APCI - Atmospheric pressure chemical ionisation

APCI ist eine Ionisationstechnik, die erstmals von Horning *et al.* entwickelt wurde¹¹⁷. Diese Methode ist analog zur CI (chemische Ionisation) zu betrachten, allerdings entstehen die primären Ionen durch Coronaentladungen. In den ersten Versuchen wurden die hochenergetischen Elektronen durch eine radioaktive Nickel (Ni^{63})-Folie erzeugt¹¹⁸. Sie wurde aber bald schon durch eine Coronanadel ersetzt.

An der Coronanadel wird ein hohes elektrisches Potential und damit ein Feldgradient angelegt, so dass es zur Ausbildung einer Coronaentladung kommt, die kontinuierlich Elektronen freisetzt. Anschließend induzieren die frei gesetzten Elektronen Ionen-Molekülreaktionen^{118,119}.

Einer der wichtigsten Vorteile der APCI-Quelle im Vergleich zur ESI ist die Ionisierung von mittelpolaren Verbindungen. Typisch für APCI/MS ist, dass vorwiegend nur einfach geladene Ionen vom Typus $[M+H]^+$ und $[M-H]^-$ entstehen und kaum Fragmente.

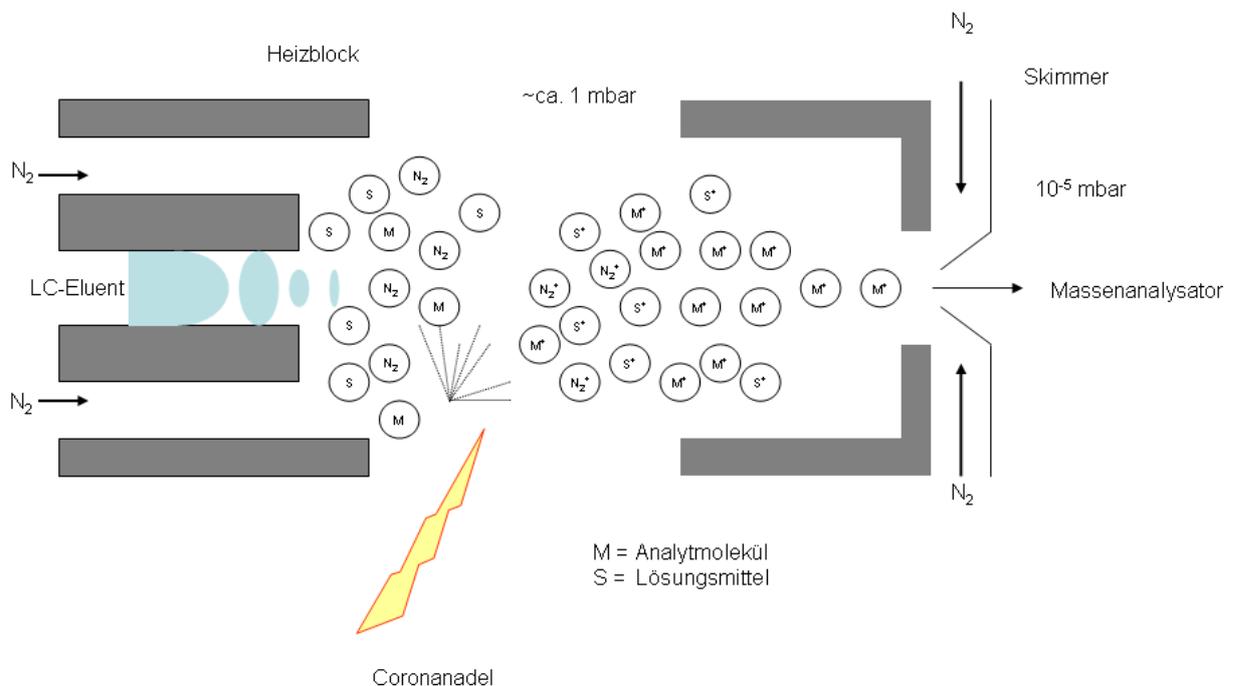


Abbildung 22 APCI-Prozess

Die Analytlösung wird mit einer Flussrate von 0,2 bis zu 1 mL/min in einen pneumatischen Zerstäuber eingeleitet. Das Lösungsmittel wird durch die Übertragung von Wärme auf die Tröpfchen verdampft. Das heiße Gas und die Komponenten verlassen den Tunnel und passieren nach dem Desolvatisierungsprozess die Coronaentladungselektrode, wo die Ionisierung stattfindet.

Mit der APCI können aufgrund der Verdampfungstemperaturen nur relativ kleine und stabile Moleküle mit Molekulargewichten bis 1000 oder 1500 Da analysiert werden. Unpolare Substanzen und ionische Flüssigkeiten sind weniger gut geeignet. Im Vergleich zur ESI werden mit der APCI nur einfach geladene Spezies gebildet.

4.2.2.4 APPI - Atmospheric Pressure Photoionisation

Während ESI und APCI die meist verwendeten Ionisationsquellen für die Kopplung mit der HPLC sind, wird nun vermehrt auch die APPI eingesetzt. Revelskii *et al.* waren die ersten,

die diese Ionisationsquelle mit einem Massenspektrometer koppelten, als sie eine ^{63}Ni -Quelle durch eine Photoionisationslampe ersetzten^{120,121}.

Dabei wurde die Gasmischung mit den verschiedenen Analyten mit dem Trägergas in die Ionisationsquelle eingebracht und ohne Trennung mit dem Massenspektrometer detektiert. Die Analyse von flüssigen Proben wurde erst Jahre später von der Arbeitsgruppe Bruins *et al.* realisiert¹²². Ähnlich wie Bruins brachte Syage die VUV(Vakuum-Ultraviolett)-Lampe orthogonal zum Massenspektrometer an¹²³.

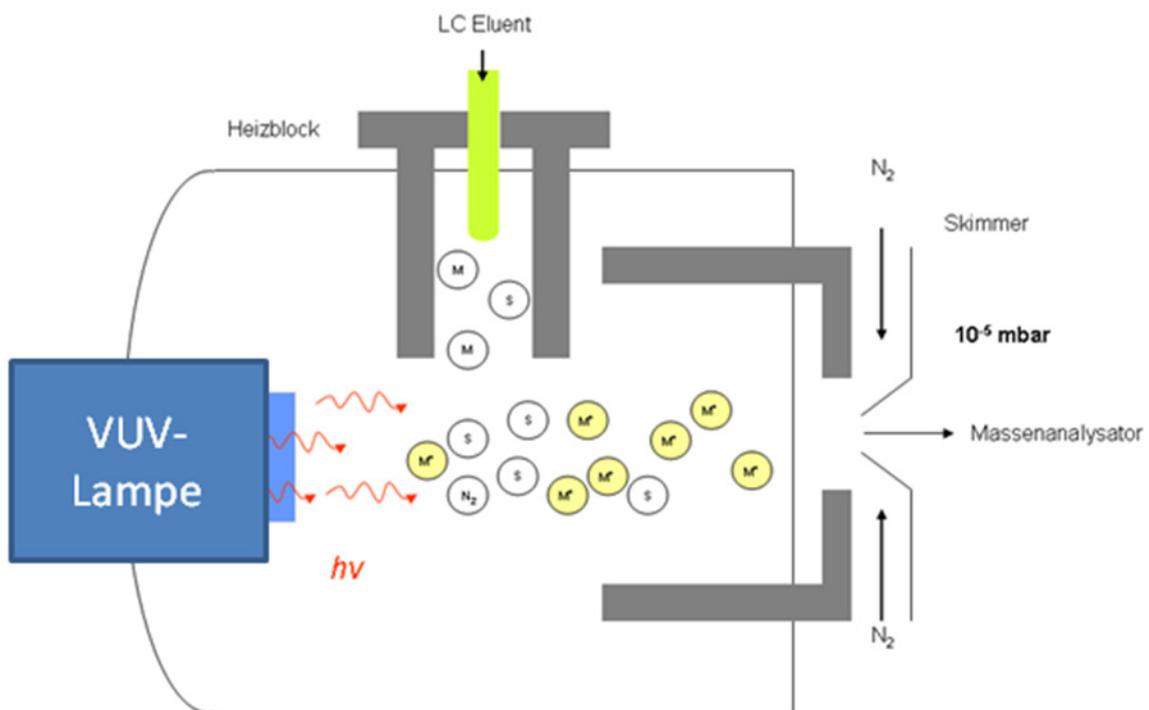


Abbildung 23 APPI-Prozess

Die Photoionisation wurde zunächst als Detektionsmethode für die GC verwendet^{124,125}. Dafür wird eine Entladungslampe genutzt, die VUV-Photonen erzeugt. Bei der APPI wird jedoch für viele Substanzen, insbesondere wenn diese eine hohe Gasphasenbasizität aufweisen, nicht das Radikalkation beobachtet, sondern das Quasimolekülion $(\text{MH})^+$.

Gewöhnlich wird bei der APPI eine Lampe so gewählt, dass die Energie der Photonen unterhalb des Ionisationspotentials des Trägergases und oberhalb der des Analyten liegt. Das Ionisierungspotential einer Komponente hängt von der Größe und der Struktur ab. Während kleine und aliphatische Moleküle hohe Ionisationspotentiale (IP) besitzen, haben größere Moleküle niedrige IPs.

Tabelle 5 Ionisationspotentiale der Lösungsmittel

Lösungsmittel	IE (eV)
H ₂ O	12,62
ACN	12,2
MeOH	10,84
n-Hexan	10,13
Aceton	9,7
Benzen	9,24
Toluol	8,83

Für die APPI wird heutzutage eine Kryptonentladungslampe verwendet, die 10 eV und 10,6 eV Photonen abgibt. Die APPI-Quelle ist meist gut geeignet, wenn die anderen Techniken wie APCI und ESI versagen.

Die APPI-Technik hat sich in der Wirkstoffentwicklung¹²⁶⁻¹³⁰, Analyse von PAHs¹³¹⁻¹³⁴, Pestizid- und Sprengstoffanalytik¹³⁵⁻¹³⁸ bewährt.

4.2.3 Massenselektive Detektion – TIC und EIC

Bei den LC/MS-Aufnahmetechniken werden für die Registrierung der Massen zwei wichtige Verfahren unterschieden:

- a) „Total Ion Chromatogram (TIC)“
- b) „Extracted Ion Chromatogram (EIC)“

Im TIC-Modus werden über die gesamte Messzeit der Elution Spektren über den gesamten Massenbereich aufgenommen. Durch Summierung der Signale aller m/z wird der sogenannte Totalionenstrom (total ion chromatogram) berechnet.

Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung von Substanzpeaks, die nur bestimmten Massen enthalten. Das resultierende Chromatogramm ist extrem spezifisch und wird auch als „Extracted Ion Chromatogram (EIC)“ bezeichnet. Diese massenselektive Darstellung bietet den Vorteil, dass anhand der definierten Massenspuren unterschiedliche Substan-

zen eindeutig zugeordnet werden können. Mit Hilfe von bestimmten „Targetionen“, die mittels MS bestimmt werden können, erlaubt das EIC die genaue Identifikation der eluierenden Analyten. Dies stellt eine wichtige Messmethode zur Strukturaufklärung von unbekannten Substanzen dar.

4.2.4 Ion-Trap

Paul und Steinwedel, die ursprünglichen Erfinder des Quadrupol-Analyzers, beschrieben 1953 ein Instrument, in dem gasförmige Anionen und Kationen für längere Zeit durch elektrische oder magnetische Felder eingeschlossen werden können¹³⁹⁻¹⁴². Diese Ionenkäfing-Technik wurde später von Stafford *et al.*¹⁴³ modifiziert und war bis Mitte der 80ziger Jahre in den Forschungslaboratorien ein analytisches Tool für die Strukturaufklärung¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Die ersten kommerziellen Ionenfallen wurden zuerst für die GC/MS realisiert. Für diese bahnbrechende Entdeckung wurde Wolfgang Paul 1989 mit dem Nobelpreis gewürdigt.

„Paul himself preferred to call the device Ionenkäfing rather than the nowadays accepted term quadrupole ion trap because it does not actively act to catch ions from outside^{147,148}.“

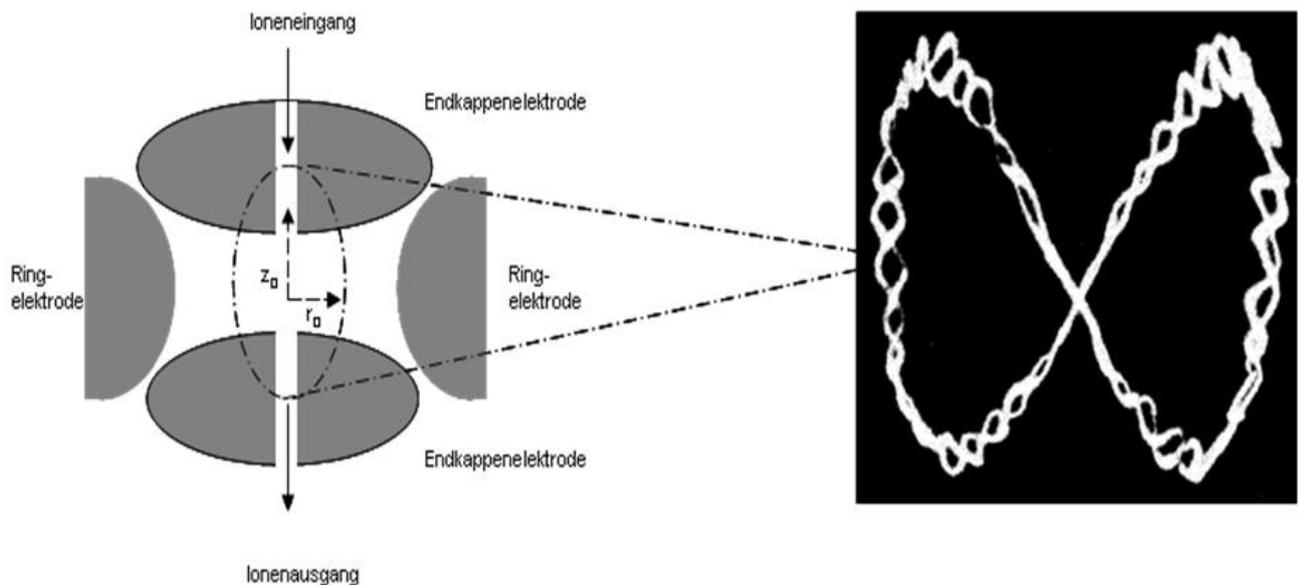


Abbildung 24 **Aufbau einer Ion Trap**¹⁴⁹

Während im Quadrupol die Spannung so gewählt wird, dass nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis die Stäbe passieren, ist dies bei der Ionenfalle anders.

Wie in Abbildung 24 zu sehen ist, besteht die Ionenfalle aus zwei hyperbolischen Elektroden und einer Ringelektrode. Ionen mit unterschiedlichen Massen sind in der Falle präsent. Die Mathieuschen Gleichungen zeigen, bei welchen Parametereinstellungen Ionen ihre stabilen Flugbahnen besitzen. Diese Gleichungen sind mit denen des Quadrupols vergleichbar. Während die Ionenbewegung im Quadrupol spiralförmig verläuft, ist sie in der Ionenfalle schlaufenförmig. Durch Anlegen eines elektrischen Potentials an der Ringelektrode (xy -Ebene) und an den zwei ellipsoiden Elektroden wird das Feld wie folgt mathematisch beschrieben:

$$\Phi_{x,y,z} = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta - 2z^2)$$

Aufgrund der Beziehung von $\cos^2 + \sin^2 = 1$ reduziert sich die Gleichung:

$$\Phi_{x,y,z} = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (r^2 - 2z^2)$$

Die Gleichungen für die Elektronenbewegung in der Ionenfalle:

$$\frac{d^2z}{dt^2} - \frac{4e}{m_i r_0^2} (U - V \cos \omega t) z = 0$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} + \frac{4e}{m_i r_0^2} (U - V \cos \omega t) r = 0$$

Lösen dieser Differentialgleichungen liefert die Parameter a_z und q_z :

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m_i r_0^2 \omega^2} \quad q_z = -2q_r = -\frac{8eU}{m_i r_0^2 \omega^2} \quad \omega = 2\pi f$$

Durch Anlegen einer Spannung an einer der Endkappenelektroden werden die zu selektierenden Ionen in der Falle aus der Flugbahn gebracht, welche dann schließlich die Falle durch eine Bohrung verlassen und mit einem Multiplier detektiert werden.

4.2.4.1 MS⁽ⁿ⁾

Ein wesentlicher Vorteil der Ionenfallen ist die sukzessive Fragmentation der Vorläuferionen; dieser Prozess wird MS/MS genannt. Bei mehreren MS/MS-Zyklen spricht man von MSⁿ wobei n für die Anzahl der MS-Operationen steht. MS/MS-Experimente finden in den Ionenfallengeräten am gleichen Ort statt und werden in Abhängigkeit der Zeit getrennt.

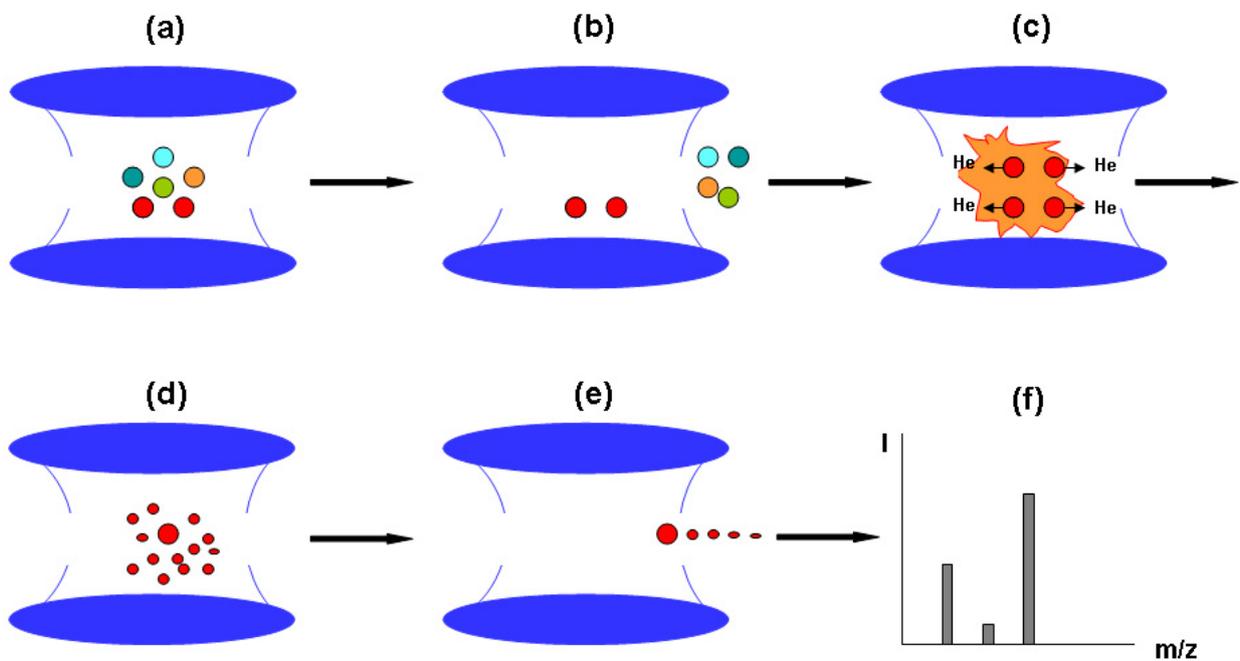


Abbildung 25 MS/MS-Prozess; (a) Ionen in der Falle; (b) Isolierung; (c) Fragmentierung; (d) Fragmente; (e) Analyse der Ionen; (f) Massenspektren

Die zu analysierenden Ionen mit einer bestimmten Masse werden in der Falle gehalten, während andere Ionen eliminiert werden. Die übriggebliebenen Ionen werden durch einen kollisionsinduzierten Prozess (CID = collision induced dissociation) in Anwesenheit von Helium fragmentiert. Die Fragmentionen erzeugen das Tochterionenspektrum. Zusätzliche MS/MS-Fragmentation einzelner Tochterionen wird durch Ausschleusen aller Fragmentio-

nen, außer den interessierenden Tochterionen, aus der Falle und anschließender erneuter Fragmentation erhalten.

Bei modernen kommerziellen Geräten sind bis zu zehn Fragmentationszyklen möglich.

4.2.5 MALDI/TOF/MS

Erstmals in den späten sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde für die Erzeugung von Ionen ein Laserstrahl, die sogenannte „Laser Desorption Ionization (LDI)“ eingesetzt¹⁵⁰⁻¹⁵³. Abhängig von den zu untersuchenden Analyten und der Art des Laserstrahls, ist die Erzeugung der Ionen mittels der LDI-Technik sowohl für Biomoleküle, als auch für Polymere oftmals auf Massen bis ca. 1000 Da limitiert. Während niedermolekulare und lichtabsorbierende Moleküle leicht mit der LDI/TOF/MS-Technik zugänglich waren^{152,153}, benötigte man einen enormen Aufwand, um LDI-Spektren von Biomolekülen zu generieren¹⁵⁴. Bis Ende der achtziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts waren sowohl die FAB (fast atom bombardment) als auch die ²⁵²Cf-PD (californium plasma desorption) die effektivsten Ionisierungsmethoden bei der massenspektrometrischen Analyse von Biomolekülen¹⁵⁵.

Zwei Forschergruppen gelang in den achtziger Jahren der große Durchbruch bei der Ionisierung höhermolekularer Moleküle. Die Einführung von lichtabsorbierenden Substanzen, die mit der Probe vermischt wurden, führte zu drastischen Veränderungen der LDI/TOF/MS-Spektren. Dabei wird der zu untersuchende Analyt in geringen Konzentrationen in eine feste¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ oder eine flüssige Glycerinmatrix, unter Zumischung von Kobaltpulver^{159,160}, eingebettet. Somit fungiert die Matrix als Mittler für die Energieabsorption des Lasers. Durch die Verwendung der Matrices wurde der Massenbereich über 1000 Da zugänglich gemacht. Durch Verwendung eines Flugzeitmassenanalysators konnten durch die neue Probenvorbereitung von Hillenkamp *et al.*¹⁵⁷ und Tanaka *et al.*¹⁵⁹ auch hochmolekulare Massen detektiert werden. Zum Beispiel wurden für Proteine Massen bis 300 000 Da detektiert¹⁶¹. Auch in der Polymeranalytik wurde zum Beispiel für Polystyrol Massen von 1 500 000 Da analysiert¹⁶².

Neben der weitverbreiteten Benutzung der MALDI-Technik in der Strukturaufklärung von Biomolekülen und in der Polymerchemie wird diese Analysenmethode ferner auch zur Charakterisierung von organischen Molekülen mit niedrigem Molekulargewicht herangezogen.

4.2.5.1 Ionenquellen für LDI und MALDI

Für die Ionisation gibt es heute ein Dutzend Laser, die für das MALDI-MS-Analysenverfahren benutzt werden. Die Energie, die für die Desorption und Ionisation notwendig ist, muss für den Übertragungsprozess auf die Probe in einem Zeitintervall zugeführt werden, das kürzer ist, als das des thermischen Zersetzungsprozesses. Demzufolge sind in der Applikation der MALDI-Technik nur gepulste Laser einsetzbar. Ein weiterer Grund ist die gute Auflösung der Spektren bei Einsatz von kurz gepulsten Lasern.

In den gängigen Applikationen werden in der UV-MALDI-Massenspektrometrie vor allem Stickstoffgaslaser verwendet. Gründe dafür sind sicherlich die geringen Kosten und die relativ kompakte Größe. Zudem emittieren die Stickstoffgaslaser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 337 \text{ nm}$, nahe dem Absorptionsmaximum von vielen gebräuchlichen Matrices.

4.2.5.2 Time of flight (TOF)-Analysator

Ein wichtiger Bestandteil in der MALDI-Massenspektrometrie ist der „Time of Flight (TOF)“ Analysator. Dieses Bauteil wurde erstmals im Jahre 1946 von W. E. Stephens beschrieben¹⁶³. Die erste Generation der TOF-Instrumente wurde zunächst für die GC/MS entwickelt^{164,165}. In diesem Segment setzten sich jedoch schnell Quadrupolanalysatoren durch. Mit der Erschließung des höhermolekularen Massenbereiches mittels der MALDI wurde der TOF vermehrt als Massenanalysator eingesetzt¹⁵⁸. Das Prinzip des TOF-Analysators basiert auf folgenden Grundlagen. Ionen mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis fliegen entlang einer feldfreien Strecke mit bekannter Weglänge. Vorausgesetzt, dass alle Ionen zur gleichen Zeit auf die identische Flugstrecke geschickt werden, erreichen leichtere Ionen früher den Detektor als schwere Ionen.

Durch Gleichsetzen, der kinetischen und elektrostatischen Energiegleichungen ergibt sich:

$$\begin{aligned}E_{\text{kin}} &= E_{\text{el}} \\0,5 mv^2 &= ezU \\v &= (2ezU/m)^{0,5}\end{aligned}$$

Dementsprechend ist die Geschwindigkeit des Ions mit z Ladungen für eine gegebene Beschleunigungsspannung proportional zu der Quadratwurzel seiner Masse. Diese mathematische Beziehung zeigt, dass kleine Massen bei gleicher Beschleunigungsspannung

schneller den Detektor erreichen als die schweren. Nach der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung gilt

$$v = s/t$$

$$t = s/v$$

durch Einsetzen der obigen Beziehung ist

$$t = s / (2ezU/m)^{0,5}$$

und durch Auflösen nach m/z

$$m/z = (2eUt^2) / s^2$$

v: Geschwindigkeit

s: Flugstrecke

t: Zeit

U: Beschleunigungsspannung

z: Ladung

E_{kin} : kinetische Energie

E_{el} : elektrische Energie

e: Ladung des Elektrons

4.2.5.3 Technischer Aufbau eines LDI/TOF/MS

In der LDI/TOF/MS bzw. MALDI/TOF/MS werden zwei Bauarten unterschieden. Der lineare TOF/MS-Aufbau und der Reflektron-TOF/MS-Aufbau (siehe Abbildung 26).

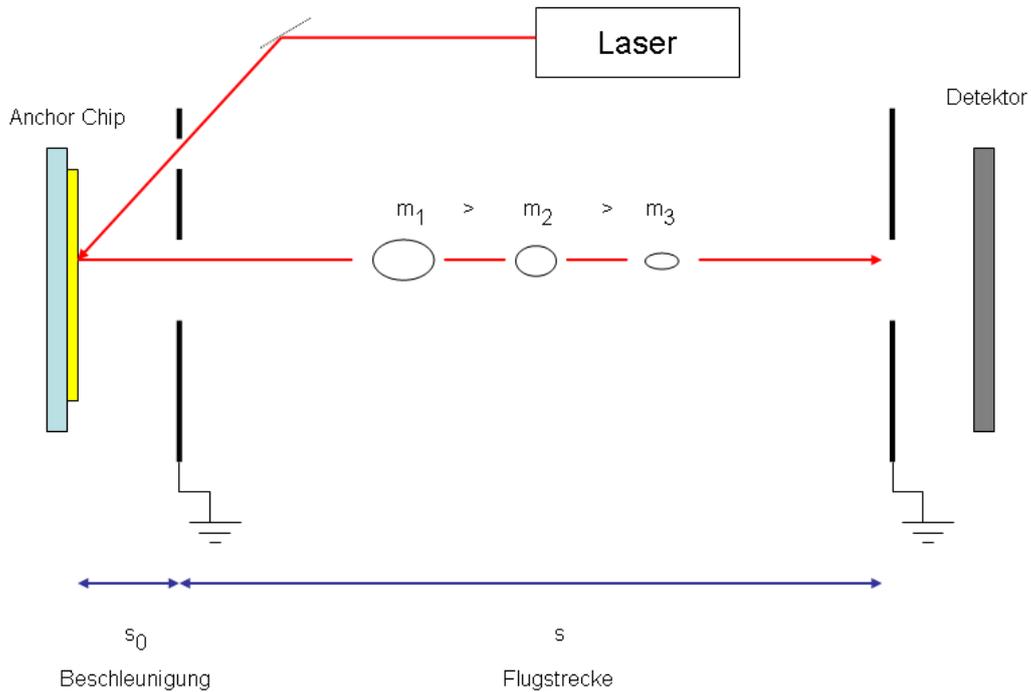


Abbildung 26 Aufbau eines linearen LDI/TOF/MS

Der zu untersuchende Analyt, der sich auf einem Probenträger befindet, wird mit Hilfe eines Lasers ionisiert. Die Ionen werden durch Anlegen einer Spannung von etwa 4 - 35 kV beschleunigt. Die Ionen erlangen in Abhängigkeit ihres m/z -Verhältnisses eine definierte Geschwindigkeit und werden anschließend auf einer feldfreien Flugstrecke von 0,1 bis 4 m Länge allein durch ihre massenabhängige Flugzeit voneinander getrennt. Dabei werden alle in der Ionenquelle erzeugten Ionen am Detektor erfasst. Ein wichtiger Parameter, der in allen massenspektrometrischen Analysen eine Rolle spielt, ist die Auflösung.

Heute erreichen lineare TOF/MS-Geräte Auflösungen von $R = 500 - 3000$. Die technische Ausnutzung der Flugstrecke lässt sich jedoch weiter steigern. Durch die Entwicklung und Realisierung eines Reflektron-TOF/MS, auch genannt RETOF/MS, von Mayrin und Shimikk *et al.*¹⁶⁶ im Jahre 1979 lassen sich Massenauflösungen bis zu $R = 35\,000$ realisieren (siehe Abbildung 27).

Eine verbesserte Massenauflösung von über $R = 50\,000$ erreicht das maXis^{TM} , das 2008 von der Fa. Bruker im Markt eingeführt wurde¹⁶⁷.

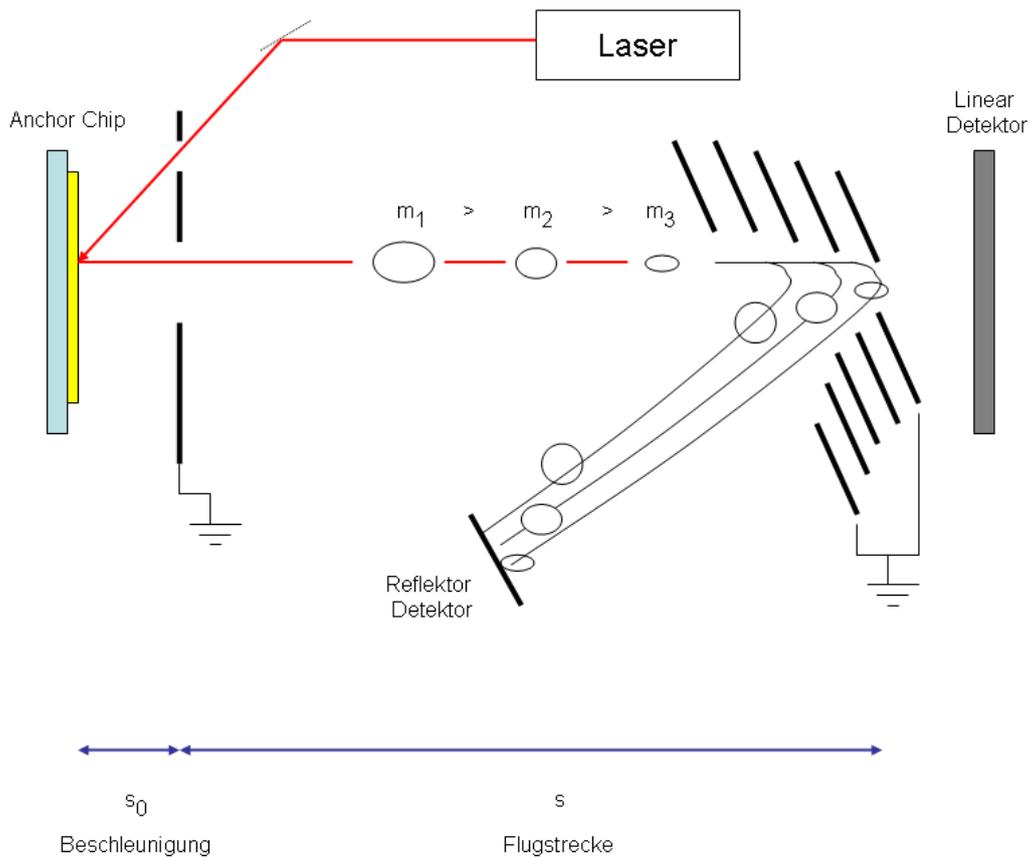


Abbildung 27 Aufbau eines RETOF LDI/TOF/MS

Mit dieser Anordnung lässt sich neben der Verlängerung der Flugstrecke auch die Pulsverbreiterung, die abhängig von der anfänglichen kinetischen Energieverteilung der erzeugten Ionen zum Zeitpunkt der Ionisation ist, ausgleichen. Üblicherweise ist das Reflektoren mit einer Reihe von hintereinander geschalteten Ringen oder Gittern konzipiert. Durch Anlegen einer Hochspannung an den Gittern werden die Ionen durch eine gleichartige Ladung abgebremst und in einer anderen Flugrichtung beschleunigt.

4.2.5.4 Ionisationsprozess

Zu einem besseren Verständnis der Ionenbildung in der MALDI wurden zahlreiche Artikel publiziert¹⁶⁸⁻¹⁷⁷. Im Vergleich zu dem physikalischen Ablauf der Materialablation und den Desorptionsprozessen, ist der Ionisationsmechanismus, der zur Bildung geladener Matrix- und Analytmoleküle führt, noch nicht vollständig geklärt. Ungeklärte Fragen sind dabei:

- das Verständnis der Beziehung zwischen Ionenausbeute und Energieleistung des Lasers^{178,179}

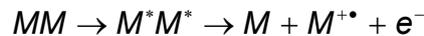
- die zeitliche Entwicklung des Desorptionsprozesses und seine Auswirkung auf die Ionenbildung¹⁸⁰
- und die Anfangsgeschwindigkeit der desorbierten Ionen¹⁸¹

Weiterhin stellt sich die Frage, welche Prozesse schlussendlich für die Erzeugung der Ionen, die mittels der MALDI/TOF/MS detektiert werden, verantwortlich sind. Unklar ist, ob die Ionen primär in der festen Matrix erzeugt oder in der Gasphase gebildet werden^{182,183}. Für ein besseres Verständnis ist es wichtig zwischen dem Ionisationsprozess von Matrixmolekülen und dem von den zu untersuchenden Analyten zu differenzieren. Obwohl keine genauen experimentellen Daten vorliegen, ist es wahrscheinlich, dass die Ionenausbeute für die Matrix (das heißt das Verhältnis von Ionen zu Neutralteilchen) im Bereich zwischen 10^{-5} und 10^{-3} liegt. Je nach Wahl der Matrix liegt die Ionenausbeute des Analyten im Bereich von 0,1 - 1%, kann jedoch auch bis zu 10% betragen. Kongruent zu der Ionenbildung bei der ESI, wurden zwei unterschiedliche Modelle für den Ionisationsprozess mittels der MALDI/TOF/MS vorgeschlagen. Das ältere Modell geht von der Annahme aus, dass der primäre Schritt der Photoionisation in der Matrix stattfindet, gefolgt von dem Ladungstransfer zu dem Analyten in der Dampfphase. Das vor kurzem vorgeschlagene Modell stützt sich auf experimentelle Daten in der Proteinanalytik. Dabei wird angenommen, dass die Proteine als geladene Spezies in die Matrix eingebunden werden, welche anschließend im Inneren der MALDI-Matrix neutral vorliegen und dann als Clustermoleküle desorbiert werden. Im positiven Modus werden mit der MALDI-Technik Radikalkationen, protonierte Pseudoionen, und kationisierte Pseudoionen gebildet. Die Energie für die Bildung eines Protons aus der Matrix (CH- oder OH-Bindungen) würde 14 eV bzw. 322 kcal/mol betragen. Im Vergleich dazu würde die Spaltung eines Salzpaars wie zum Beispiel Na^+Cl^- im Vakuum 4,8 eV bzw. 110 kcal/mol betragen. In einem Salzkristall muss der Wert noch mit der Madelungkonstante multipliziert werden, was dann schlussendlich eine Energie von 8,4 eV ergibt.

Die einfache Erklärung für die Bildung der Ionen durch den Laser ist die „Multiphoton ionization“ (MPI; Absorption von n Photonen mit $E = n\hbar\nu$). Dabei kommt es zur Entstehung von Matrixradikalkationen:



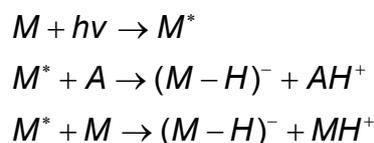
Ein weitaus wahrscheinlicherer Prozess ist, dass zwei separat angeregte Matrixmoleküle ihre Energie zusammen bündeln, um schließlich ein noch höher angeregtes Matrixmolekül oder Matrixradikalkation zu erzeugen:



oder



Der am häufigsten vorgeschlagene Ionisationsmechanismus für MALDI ist der Vorschlag von Hillenkamp *et al.*¹⁵⁷:



4.2.5.5 Matrices in der UV-MALDI

Unglücklicherweise gibt es keine universelle MALDI-Matrix oder Probenvorbereitung, die für alle analytischen Fragestellungen und Zielmoleküle geeignet ist. Die Rolle der Matrix ist ähnlich derer in der FAB-Ionisation. Die Einbettung der zu untersuchenden Analytmoleküle in einen Überschuss an MALDI-Matrix gewährleistet eine schonende Ionisation. Hierbei können bei richtiger Wahl der Matrix, MALDI-MS-Spektren von einfach geladenen Analytionen generiert werden, wobei kaum Fragmentationsreaktionen auftreten.

Die meisten MALDI-Matrices enthalten organische Säuregruppen oder phenolische OH-Gruppen, die mit UV-Chromophoren kombiniert werden. Die funktionalisierten Säure- bzw. Phenolgruppen liefern die notwendigen Protonen für die Bildung von quasimolekularen Ionen (MH^+). Die Matrix liegt im Mittel in einem Verhältnis von 1000:1 zum Analyten vor und absorbiert den größten Teil der Laserenergie, dies schützt den zu untersuchenden Analyten. Die Acidität der Matrix kann sich auch destruktiv auf bestimmte Analyten auswirken. Dieser Aspekt ist vor allem bei der Probenvorbereitung zu berücksichtigen.

In der Peptid- und Proteinanalytik war die Nikotinsäure das erste organische Matrixmolekül, das sich bewährt hat^{158,184,185}. Seit dem gibt es viele MALDI-Matrices, die in den unterschiedlichen Bereichen Anwendung finden. Dazu gehören in der DNA-Analytik die Picolinsäure (PA)¹⁸⁶, 3-Hydroxypicolinsäure (HPA)¹⁸⁷ und die 3-Aminopicolinsäure (3-APA)¹⁸⁸ und im Bereich der Oligosaccharidchemie die 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB)¹⁸⁹⁻¹⁹⁵. Für Peptide und kleinere Proteine sowie für Triacylglycerole haben sich Zimtsäurederivate

am besten bewährt¹⁹⁶. In der Analyse von hochmolekularen synthetischen Polymeren findet dagegen das 1,8,9-Trihydroxyanthracen, auch unter den Namen Dithranol¹⁹⁷ bekannt, Anwendung. Sogar Fulleren¹⁹⁸, das häufig für die Kalibrierung des MALDI/TOF/MS-Gerätes benutzt wird, kann für diverse Analyten als MALDI-Matrix verwendet werden¹⁹⁹. Aus Literaturhinweisen ist bekannt, dass sogar Bleistiftminen als MALDI-Matrix für die Charakterisierung von Peptiden und Polymeren fungieren können^{200,201}. Im Allgemeinen haben sich für die Analyse von polaren Molekülen polare MALDI-Matrices und für unpolare Analyten eine Kombination mit unpolaren MALDI-Matrices bewährt.

4.2.5.6 Probenvorbereitung in der MALDI/TOF/MS

Es existieren eine Vielzahl von verschiedenen Probenvorbereitungsmethoden für die MALDI^{202,203}. Die Standardmethode der Probenvorbereitung in der LDI und MALDI ist die „Dried Droplet“-Methode¹⁵⁷. In diesem Verfahren wird zunächst eine gesättigte Matrixlösung (z. B.: 20 mg/mL) mit dem Analyten (10 mg/mL) vermischt. Das Verhältnis Analyt/Matrix kann zwischen 1:50 bis 1:5000 varriieren^{185,189,190}. Die Probenpräparation ist der wichtigste Schritt in der MALDI-Massenspektrometrie, nicht nur in der Polymer- und Bioanalytik, sondern auch in der Charakterisierung von kleineren Molekülen < 1000 Da. Im Allgemeinen sollten für die Matrix und die Probenvorbereitung mindestens zwei wichtige Punkte beachtet werden:

- Cokristallisation mit dem Analyten im großen Überschuss, zur Vermeidung einer Clusterbildung der Analytmolekülen
- Starke Absorption der Laserphotonen durch die Matrix für den anschließenden Energietransfer zu dem zu untersuchenden Analyten

Der Kristallisationsprozess ist der kritischste Parameter in der MALDI^{190,204,205}. Eine langsame Verdampfung führt zur Bildung von großen Kristallen, die sich häufig nachteilig auf die Reproduzierbarkeit und Massengenauigkeit auswirken kann. Deshalb werden dünne Schichten mit kleinen Kristallen bevorzugt^{204,206}.

Die Wahl der MALDI-Matrix und die Probenvorbereitung bleiben aufgrund des Mangels des Verständnisses des Desorptions- und Ionisationsmechanismus bis heute noch ein empirisches Prozedere, dass für jede neue Molekülklasse zu optimieren ist. Vielversprechend bei der Analyse von organometallischen und konjugierten Verbindungen sowie von

Kohlenhydraten, Calixarenen und Makrozyklen ist die aprotische MALDI-Matrix DCTB von Luftmann *et al.*²⁰⁷ Die Qualität der MALDI-MS-Ergebnisse wird durch viele Faktoren, wie die Wahl der Matrix, des Lösungsmittels, der Zugabe von Salzen und der Kristallisationsbedingungen beeinflusst.

4.2.5.7 Anwendungsgebiete der LDI und MALDI/TOF/MS-Technik

Seit höhermolekulare Massen mittels der MALDI/TOF/MS detektiert werden können, wird diese Technik in vielen Gebieten sehr intensiv genutzt. Zu nennen sind z. B. die strukturelle Charakterisierung von Proteinen²⁰⁸⁻²¹⁰ und die Aufklärung der Sequenzierung von Proteinen und Peptiden^{211,212}. Die relativen Bindungsstärken einer Reihe von Terpyridin-Metallkomplexen des Typs $(M(II)L_2)^+$ wurden durch Variation der Laserstärke untersucht.

Zur Bestimmung der Endgruppen von Polymermolekülen konnte die MALDI einen essentiellen Beitrag leisten. Auch der Einfluss von Matrix und Laserstärke auf die detektierbare Molmassenverteilung von Polystyrol (PS), Polyethylenglycol (PEG), Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Polytetrahydrofuran (PTF) bei der MALDI wurde untersucht²¹³.

Bei der Quantifizierung der Analyten mittels der MALDI/TOF/MS ist im Vergleich zu den chromatographischen Methoden GC- und LC/MS, ein interner Standard zwingend notwendig. So konnten Polystyrole durch geschickte Wahl eines internen Standards über die MALDI quantifiziert werden²¹⁴. Auch niedermolekulare Verbindungen wie freie Säuren können in Kombination mit der MALDI-Matrix *meso*-Tetrakisporphyrin quantifiziert werden²¹⁵.

5 Charakterisierung der Degradationsmechanismen via analytischer Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit galt es zu untersuchen, inwieweit das chemische Degradationsverhalten von blauen PhOLEDs mit Hilfe analytischer Methoden aufgeklärt werden kann. Unter Einsatz von chromatographischen Techniken in Kopplung mit diversen empfindlichen Detektoren (DAD, UV, FL und MS) bestand die Aufgabe darin, chemische Abbauprodukte von den in Dioden eingesetzten Materialien zu identifizieren und gleichzeitig zu quantifizieren. Zudem wurden für die Untersuchung des Verhaltens der OLED-Materialien während des Betriebes flugzeitmassenspektrometrische Verfahren angewendet. Die Untersuchungen wurden an einem Modelldevice mit den OLED-Materialien 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamin (TCTA), 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD), Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-biphenyl-4-olato)aluminum (BALq) und Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (FIrpic) erprobt. Die typische Diodenstruktur für eine blaue PhOLED die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde ist in Abbildung 28 dargestellt und kann wie folgt zusammengefasst werden: ITO/ α -NPD/ TCTA/ TCTA+FIrpic/ BALq/ LiF/ Al.

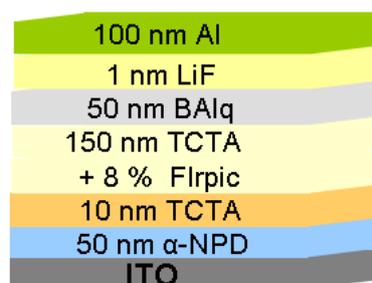
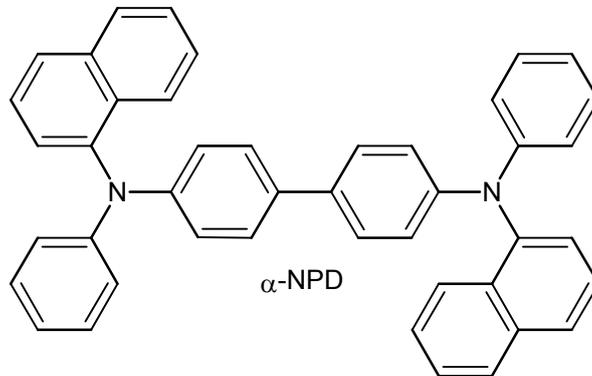


Abbildung 28 Modelldevice für die Aufklärung von Degradationsmechanismen

Die Ergebnisse mit den eingesetzten OLED-Substanzen in Modelldevices sollten Rückschlüsse auf die Entwicklung neuartiger Materialien geben. Im Einzelnen wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

a) Analytische Charakterisierung des Lochtransportmaterials α -NPD

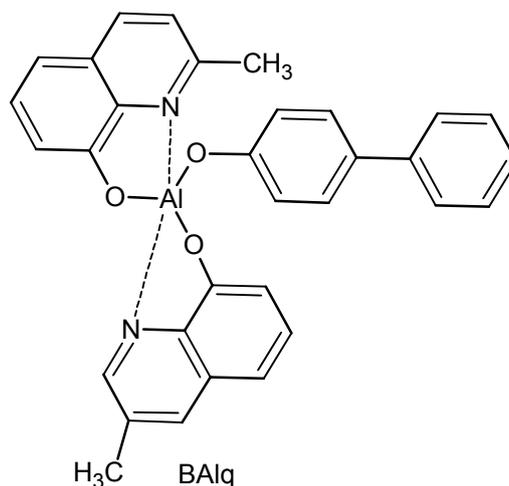
Der Einsatz des Lochtransportmaterials α -NPD in roten und grünen Dioden hatte sich bereits bewährt.



In blauen Dioden war die Langlebigkeit jedoch nicht gegeben. Dieser Sachverhalt sollte im Rahmen der Arbeit aufgeklärt werden. Insbesondere war zu ermitteln, ob eine chemische Degradation des Materials nach dem Aufdampfungs- und Alterungsprozesses vorliegt.

b) Stabilität des Elektronentransportmaterials BALq

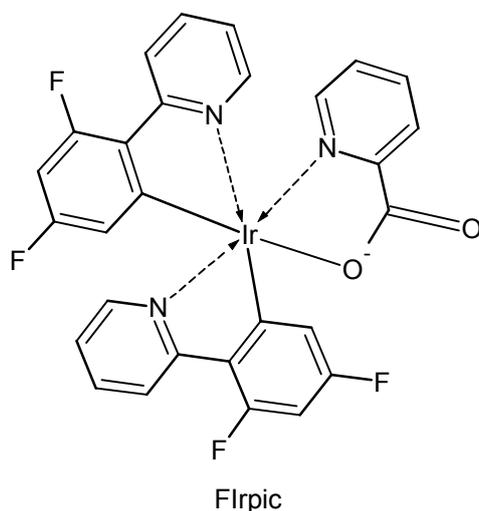
Der oktaedrische Komplex BALq wird aufgrund seiner guten physikalischen Eigenschaften in OLEDs verwendet.



Flüssigkeits- und dünnschichtchromatographische Analysen sollten Hinweise über die Stabilität und Hydrolyseempfindlichkeit des Elektronentransportmaterials BALq im Device liefern.

c) Stabilität des blauen Emitters FIrpic

An einem der meist untersuchten phosphoreszierenden Triplettemitter FIrpic sollten im Rahmen dieser Arbeit die Ursachen für das Versagen des Materials mittels analytischer Techniken aufgeklärt werden.



Flüssigkeitschromatographische Methoden sollten Aufschlüsse über die Konzentration von Verunreinigungen und das Verhalten des Analyten FIrpics nach dem Aufdampfungs- und Alterungsprozess der Diode geben.

d) Chemische Reaktionsprodukte während des Betriebes

Neben der Charakterisierung der potentiellen Abbauprodukte, die während der thermischen Aufdampfungs- und Betriebsbedingungen auftreten, wurde der Einfluss dieser entstandenen Spezies während des Betriebes näher untersucht. So können die entstandenen Degradationsprodukte mit ihren Nachbarmolekülen wechselwirken. Dieser Fragestellung wurde mit Hilfe von LDI- und MALDI/TOF/MS-Experimenten nachgegangen.

Der Schwerpunkt der analytischen Untersuchungen in der vorliegenden Dissertation lag in der Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen OLEDs auf Basis von phosphoreszierenden Materialien. Dabei wurden zwei analytische Wege verfolgt. Zum einen die Identifizierung der chemischen Abbauprodukte der eingesetzten Materialien und zum anderen die Charakterisierung von bimolekularen Reaktionsprodukten während des Alterungsprozesses.

Im Einzelnen sollten folgende Ziele erreicht werden:

1. Untersuchung des Ionisierungs- und Fragmentationsverhaltens der Modellverbindungen α -NPD, TCTA, BAq und Flrpic
2. Erstellung von MS⁽ⁿ⁾-Spektrenbibliotheken
3. Entwicklung von HPLC-MS-Methoden für die Charakterisierung der eingesetzten OLED-Materialien
4. Entwicklung von HPLC-MS-Methoden für potentiellen Abbauprodukte
5. Entwicklung von MALDI/TOF/MS-Methoden für die OLED-Materialien α -NPD, TCTA, BAq und Flrpic
6. Anwendung der ausgearbeiteten Methoden zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen PhOLEDs

6 Methodenentwicklung

Zur Aufklärung der chemischen Degradationsmechanismen von blauen phosphoreszierenden OLEDs wurden unterschiedliche Methoden ausgearbeitet um die Analyten und Degradationsprodukte trennen und analysieren zu können. In dieser Arbeit erfolgte die analytische Charakterisierung sowohl durch die HPLC in Kopplung mit massenspektrometrischer, ultravioletter und Fluoreszenz-Detektion, als auch mittels LDI- bzw. MALDI/TOF/MS. Das in Abbildung 29 dargestellte Schema stellt dabei das prinzipielle Vorgehen für die Methodenauswahl und -entwicklung dar.

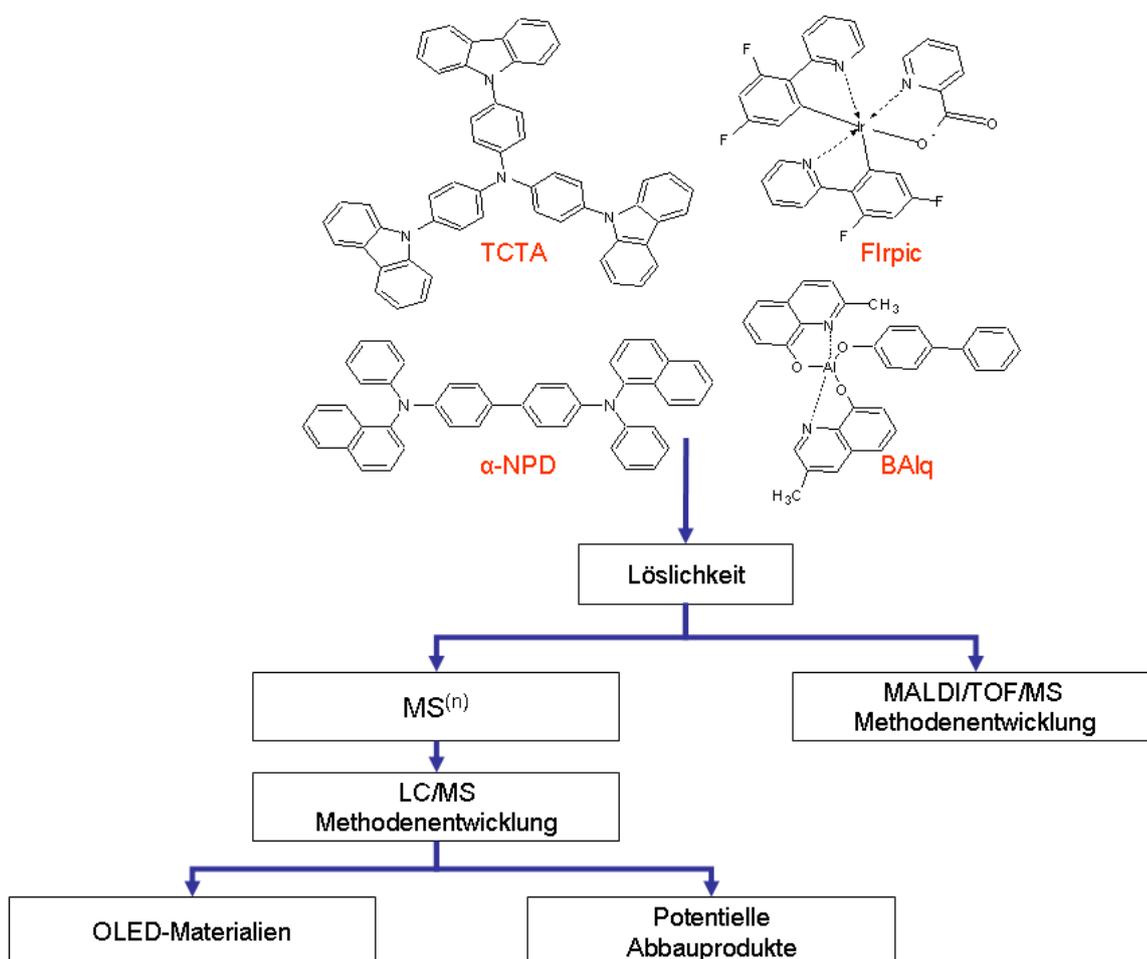


Abbildung 29 Methodenentwicklung an OLED-Materialien und potentiellen Abbauprodukten

Die Löslichkeitseigenschaften der Analyten bilden eine Grundvoraussetzung für die Auswahl der chromatographischen Parameter sowie für die Auswahl weiterer Analysestrate-

gien. Zur Untersuchung der Degradationsprodukte und Aufklärung der möglichen Abbaumechanismen in PhOLEDs wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei analytische Wege verfolgt:

- Qualitative und quantitative Bestimmung der eingesetzten OLED-Materialien sowie potentieller Abbauprodukte
- Charakterisierung des Ionisierungs- und Fragmentationsverhalten der OLED-Substanzen mittels der LDI- und MALDI-TOF-MS

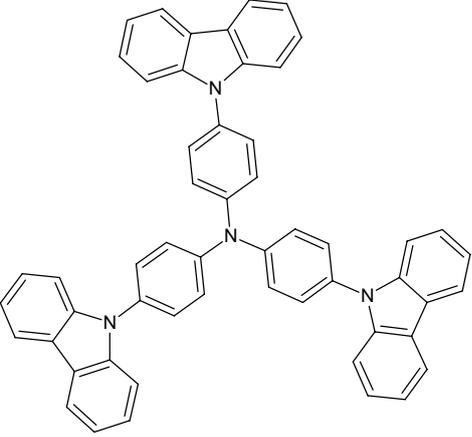
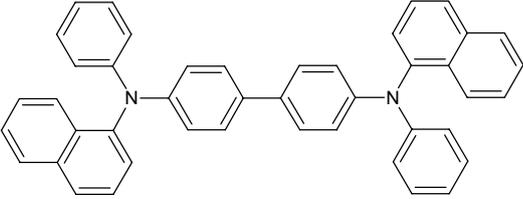
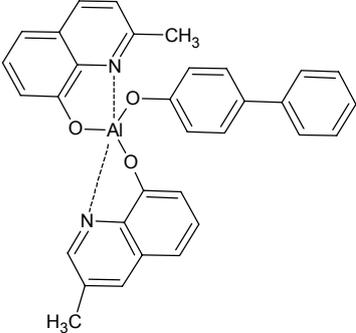
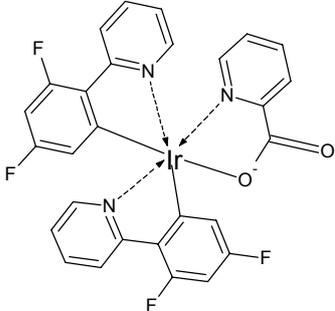
Bevor die analytischen Untersuchungen der OLED-Substanzen unter Verwendung der HPLC durchgeführt werden konnten, wurden zunächst die geeigneten Ionisierungsbedingungen für die reinen Analyten ermittelt und unter diesen Bedingungen die Massen- und Fragmentspektren aufgenommen und in einer Spektrenbibliothek hinterlegt. Diese detaillierten strukturellen Informationen sollten dazu beitragen mögliche Degradationsprodukte schneller identifizieren zu können.

6.1 Analytische Voruntersuchungen

Das Lösen der Analyten ist für die nachfolgenden Untersuchungen unerlässlich. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der einzelnen Materialien wurden verschiedene Lösungsmittel für die Löslichkeitsversuche erprobt. Unpolare Lösungsmittel wie z. B. n-Hexan oder n-Heptan erwiesen sich als ungeeignet. In dem mittelpolaren Lösungsmittel Acetonitril löst sich zwar die Emittersubstanz Flrpic, jedoch war dieses Lösungsmittel für die weiteren Analyten ungeeignet. Lösungsmittel wie z. B. 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran sowie das polare Lösungsmittel Chloroform zeigten die besten Lösungseigenschaften für alle Analyten. Chloroform ist jedoch aufgrund des geringen Dampfdrucks und somit der schnellen Verflüchtigung des Lösungsmittels nicht geeignet. Daher wurden vorzugsweise 1,4-Dioxan genutzt.

Für die Identifizierung der OLED-Materialien mittels UV-, DAD- und FL-Detektion wurden die Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren aufgenommen. Es wurden Standardlösungen der sublimierten Referenzmaterialien in 1,4-Dioxan angesetzt. In der unten aufgeführten Tabelle sind die spektroskopischen Daten ausgewählter OLED-Materialien zusammengefasst.

Tabelle 6 Spektroskopische Daten der OLED-Materialien gelöst in 1,4-Dioxan

OLED Material	Absorption (λ_{\max} in nm)	Anregung (λ_{\max} in nm)	Emission (λ_{\max} in nm)
	240 nm	292 nm	383 nm
	222 nm	220 nm	339 nm
	259 nm	220 nm	332 nm
	255 nm	290 nm	471 nm

6.1.1 Erstellung von MS⁽ⁿ⁾-Spektrenbibliotheken

Bei der Bestimmung möglicher chemischer Abbauprodukte dieser Analyten in blauen PhOLEDs mittels der HPLC/MS stellte die Ionisation der Analyten eine große Herausforderung dar.

Bei der LC/MS gibt es kein universelles Ionisationsverfahren. Für die LC/MS-Kopplung sind kommerziell viele Ionisationsquellen verfügbar. Für die Charakterisierung der unpolaren und polaren Analyten haben sich die beiden gängigen Techniken APCI und ESI bewährt.

Des Weiteren eignet sich die Photoionisationstechnik APPI hervorragend zur Analyse von niedermolekularen Analyten mit einem Molekulargewicht von unter 400 Da. Alle drei Techniken sind daher zur Charakterisierung der PhOLEDs vielversprechend und wurden getestet.

Zuvor wurden von allen relevanten Analyten mit der Ion Trap-MS unter Verwendung der genannten Ionisationsquellen die Spektren der reinen Substanzen sowie dessen Fragmentation aufgenommen und eine entsprechende Datenbank erstellt. Der Ausbau dieser Datenbanken soll an den hier näher untersuchten wichtigen Analyten TCTA, α -NPD, Flrpic und BAiq vorgestellt werden.

6.1.1.1 Fragmentationsweg von TCTA

Für den Aufbau der Datenbank wurden die drei genannten Ionisationstechniken ESI, APCI und APPI auf ihre Eignung überprüft. Die Ionisation wurde sowohl im positiven, als auch im negativen Modus durchgeführt. Die Analyse mittels der ESI erwies sich nicht als vorteilhaft. Entscheidend für die Analyse von TCTA mit der ESI-Ionisationstechnik sind die Parametereinstellungen (siehe 13.3.2), die iterativ angepasst werden mussten. Unter den optimierten Bedingungen erwies sich der Analyt TCTA als sehr stabil gegenüber einer weiteren Fragmentation.

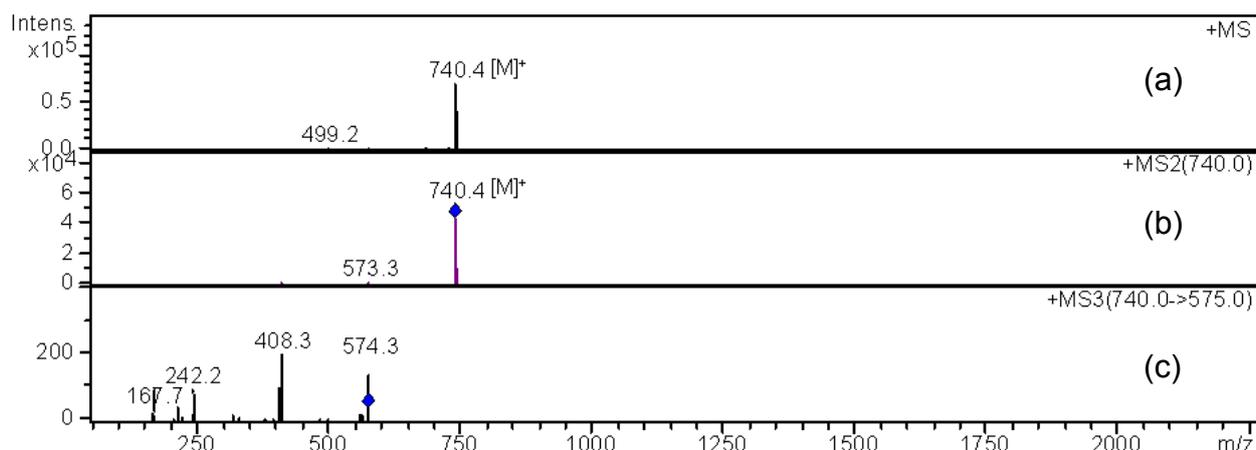


Abbildung 30 (a) (+) ESI/MS von TCTA, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 740, (c) Massenspektrum nach (MS²) Isolierung und Fragmentation m/z 740 → und anschließender (MS³) Isolierung und Fragmentation m/z 574

Neben dem Mutterion [M]⁺ sind im Untergrund zwei weitere Ionen erkennbar. Die Massen m/z 574 und m/z 408 deuten auf die sukzessive Abspaltung von einem bzw. zwei Carbazolmolekülen hin. Mit den entsprechenden Ionen wurde die schrittweise „collision-induced dissociation“ (CID) durchgeführt. Beim Fragmentationsprozess (MS³) der Masse m/z 574 kommt es zu einer weiteren homolytischen Abspaltung eines Carbazolmoleküls. Neben dem Hauptpeak m/z 408 entsteht mit schwacher Intensität auch das 9-Phenylcarbazolion mit der Masse m/z 243. Die Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 408 (MS³) führt zur Abspaltung einer Diphenylamineinheit.

Die strukturelle Erklärung der Massen mit den m/z-Werten 408, 574, 166, 243 und 499 mittels der ESI/MS ist in der folgenden Abbildung 31 dargestellt.

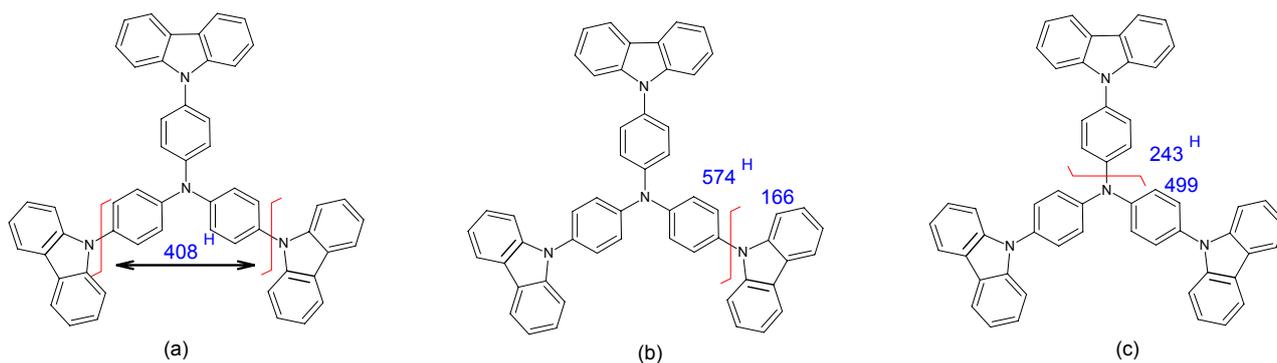


Abbildung 31 Postulierte Fragmentation von TCTA; mögliche Strukturklärung für (a) m/z 408, (b) m/z 574 und 166, (c) m/z 243 und m/z 499 mittels (+) ESI/MS/MS Fragmentation

Die ESI/MS-Untersuchungen im negativen Modus lieferten keine Hinweise auf eine Ionisation des Analyten TCTA. Wesentlich einfacher, im Gegensatz zur ESI/MS, ließen sich die Ionisation und Fragmentation von TCTA mittels des APCI/MS-Verfahrens bewerkstelligen.

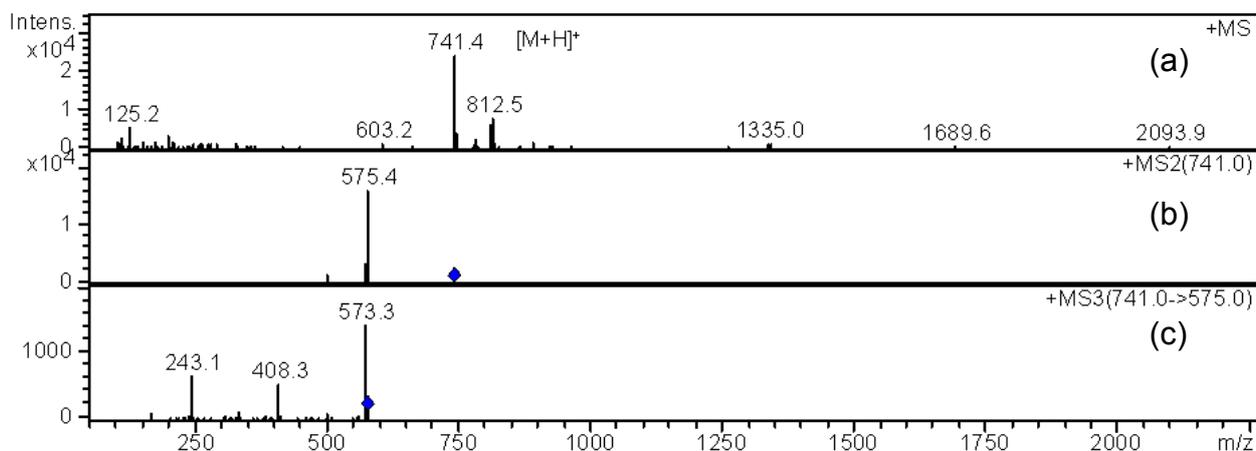


Abbildung 32 (a) Massenspektrum von TCTA mit der (+) APCI/MS, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS²) der Masse m/z 741, (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS²) m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS³) m/z 575

Unter den APCI-Bedingungen zeigte sich zuerst die Abspaltung einer Carbazoleinheit (siehe Abbildung 32 (b)). Mit schwacher Intensität nachweisbar war die Masse m/z 499,

die auf die Abspaltung des 9-Phenylcarbazols vom Muttermolekül hin deutete (siehe Abbildung 32 (b)).

Im Vergleich zu der ESI musste in diesem Fall keine Optimierung der Ionisationsbedingungen durchgeführt werden. Nach Durchsicht der ESI/MS/MS-Spektren zeigte sich, dass das TCTA mittels der APCI/MS/MS stärker zu Dissoziationen neigt. Die Fragmentationsergebnisse von TCTA in der Ionenfalle im positiven APCI-Modus können wie folgt strukturell erklärt werden (siehe Abbildung 33).

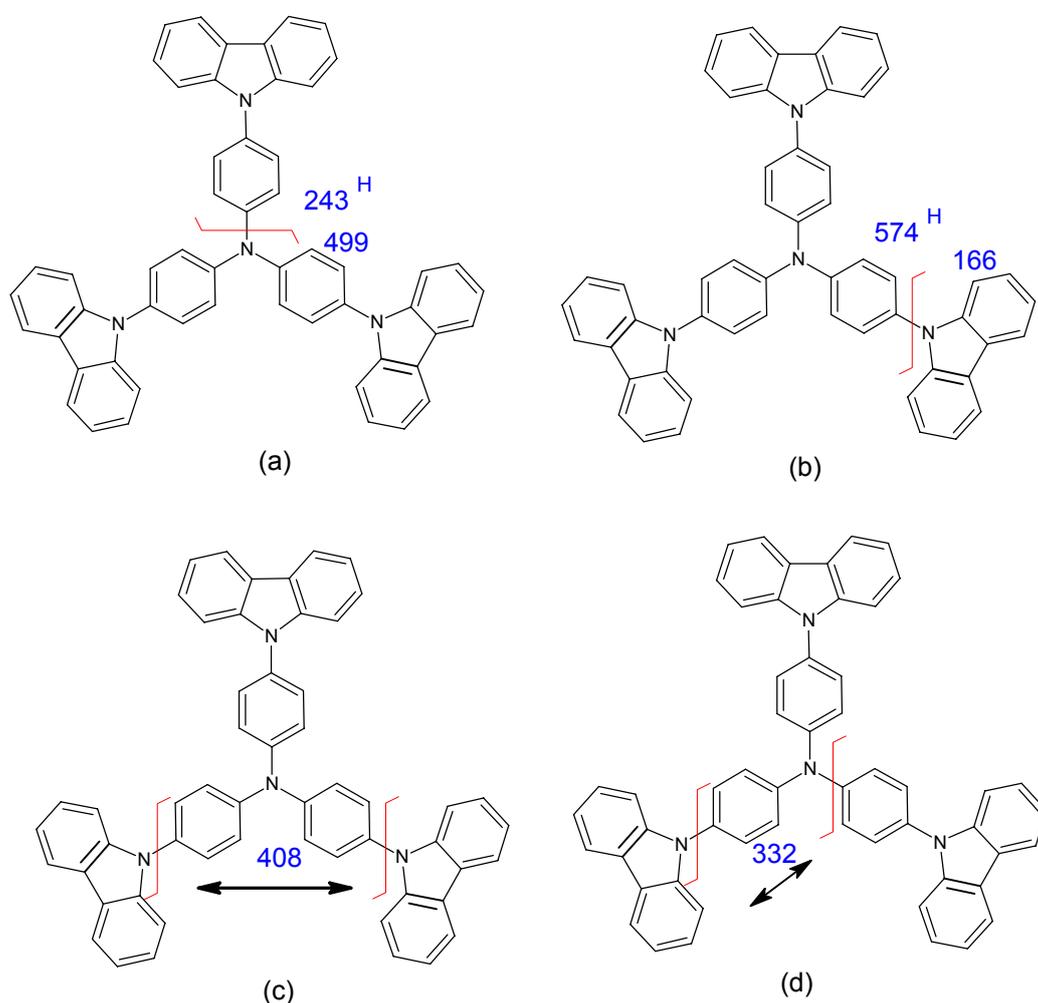


Abbildung 33 Postulierte Fragmentation von TCTA in der Ionenfalle im (+) APCI/MS-Modus; Strukturelle Erklärung der Massen (a) m/z 243 und 499, (b) der Massen m/z 574 und 166, (c) der Massen m/z 408 und (d) m/z 332

Ein ähnliches Ionisierungs- und Fragmentationsprofil wurde für das TCTA-Molekül bei der Aufnahme des Massenspektrums mit der APPI-Quelle erhalten.

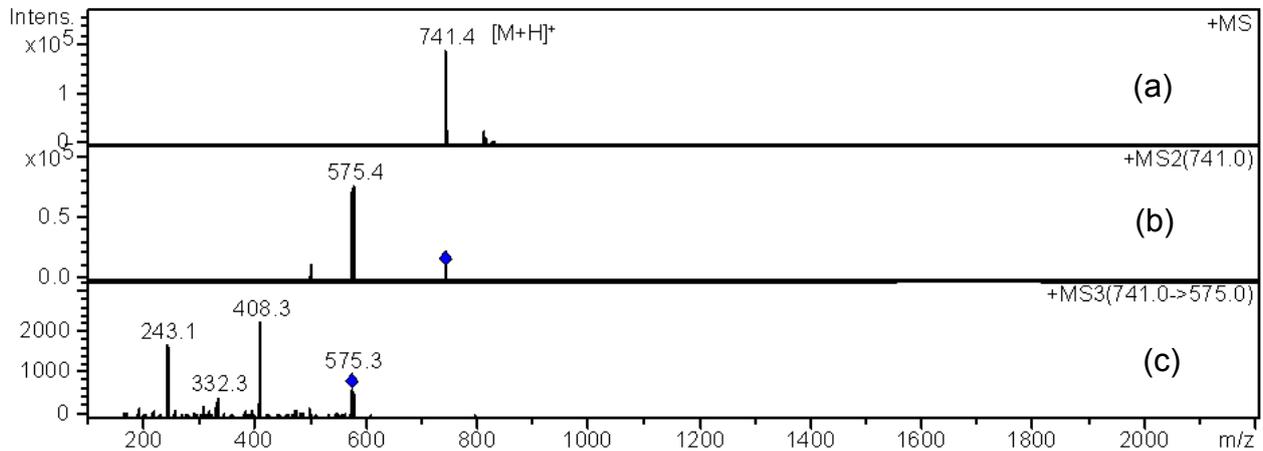


Abbildung 34 (a) (+) APPI-Massenspektrum von TCTA, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 741 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) der m/z 575

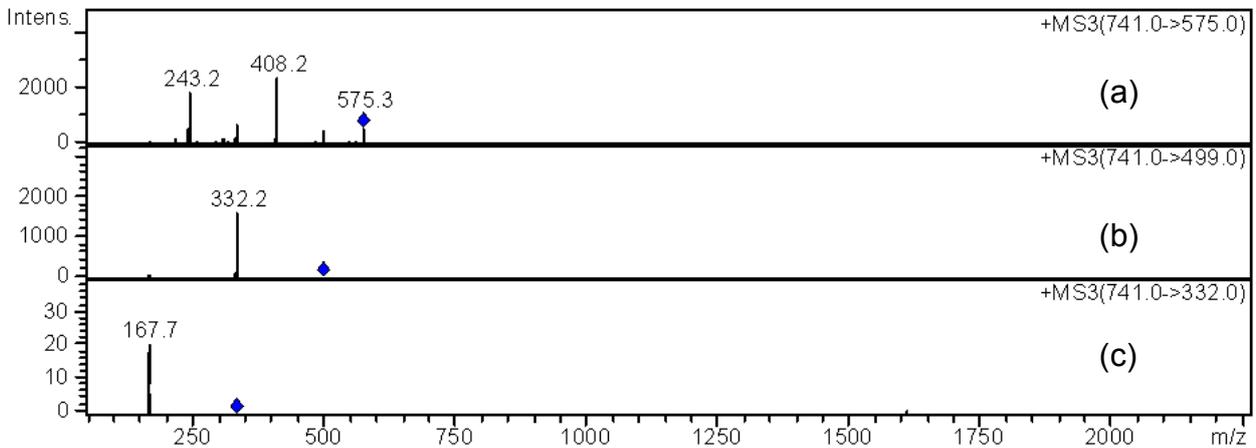


Abbildung 35 Fragmentationsergebnisse mit Hilfe der (+) APPI/MS/MS von TCTA; (a) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) der Masse m/z 575, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 → und anschließende Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 499 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 332

Im Vergleich zu den APCI/MS²-Spektren wird hier offenbar eine größere Menge des Fragmentationsprodukts (TCTA – (2-Cz)) mit der Masse m/z 408 gebildet. Ähnliche Intensitätsunterschiede zeigte auch die Detektion des Fragmentations mit der Masse m/z 332.

Während durch die Fragmentationsreaktionen mit der ESI und APCI die Masse m/z 332 nicht oder kaum detektierbar war, konnte dies unter Anwendung der Photoionisationstechnik erreicht werden.

6.1.1.2 Fragmentationsweg von α -NPD

Zur Charakterisierung des Zerfallswegs von α -NPD wurden in der Ionenfalle mittels ESI, APCI und APPI MS/MS-Fragmentationsexperimente durchgeführt. Die Fragmentspektren mittels der drei verfügbaren Ionisationstechniken ergaben ein identisches Fragmentationsmuster. Im Folgenden wird nur auf die APPI näher eingegangen. Bereits im Full Scan-Massenspektrum ließ sich erkennen, dass sich das Molekül ohne Weiteres ionisieren lässt.

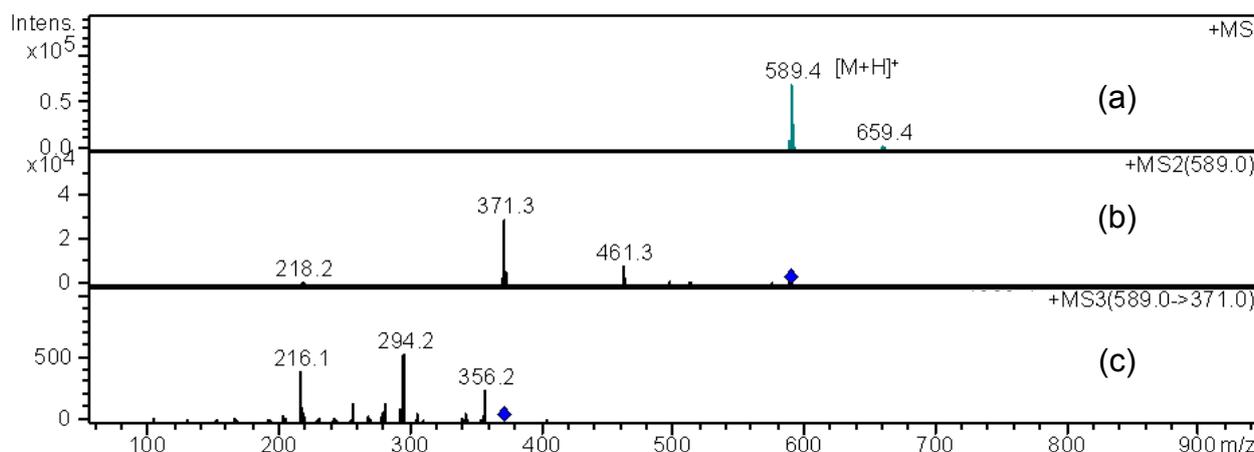


Abbildung 36 α -NPD mittels der APPI/MS; (a) (+) APPI-Massenspektrum von α -NPD, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS²) m/z 589 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 589 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS³) m/z 371

Analog zu den MS/MS-Experimenten von TCTA wurde für die Erzeugung der Tochterionen von α -NPD die protonierte Form mit der Masse m/z 589 isoliert und fragmentiert. Das protonierte α -NPD-Molekül lieferte zwei weitere Signale, die strukturell zugeordnet werden konnten. Im MS/MS-Spektrum war die Masse m/z 371 am stärksten ausgeprägt. Daraus

resultierte eine Abspaltung von N-Phenyl-1-Naphthylamin. Das Fragmentation mit der Masse m/z 461 lässt sich auf das Molekül (α -NPD - (Naphthalen)) zurückführen. Das APPI/MS²-Spektrum der isolierten Masse m/z 371 ist vergleichsweise fragmentenreich. Die Hauptfragmente werden auf den Massen m/z 216, m/z 294 und m/z 356 beobachtet. Die Massen m/z 216 und m/z 294 konnten strukturell erklärt werden, wobei die Entstehung des letzteren eher schwierig zu deuten war. Die Masse m/z 294 war auf den Verlust eines Phenylrestes am Fragmentmolekül (α -NPD - (N-Phenyl-1-Naphthylamin)) zurückzuführen. Der Peak mit der Masse m/z 216 deutete durch die Massendifferenz von weiteren m/z 78 auf eine weitere Abspaltung einer Phenyleinheit hin. Zur Aufklärung der Bruchstücke der fragmentierten Masse m/z 463 konnte die Masse m/z 336 durch Eliminierung einer Naphthyleinheit erklärt werden. Die Fragmentationswege von α -NPD wurden schematisch in der folgenden Abbildung 37 dargestellt.

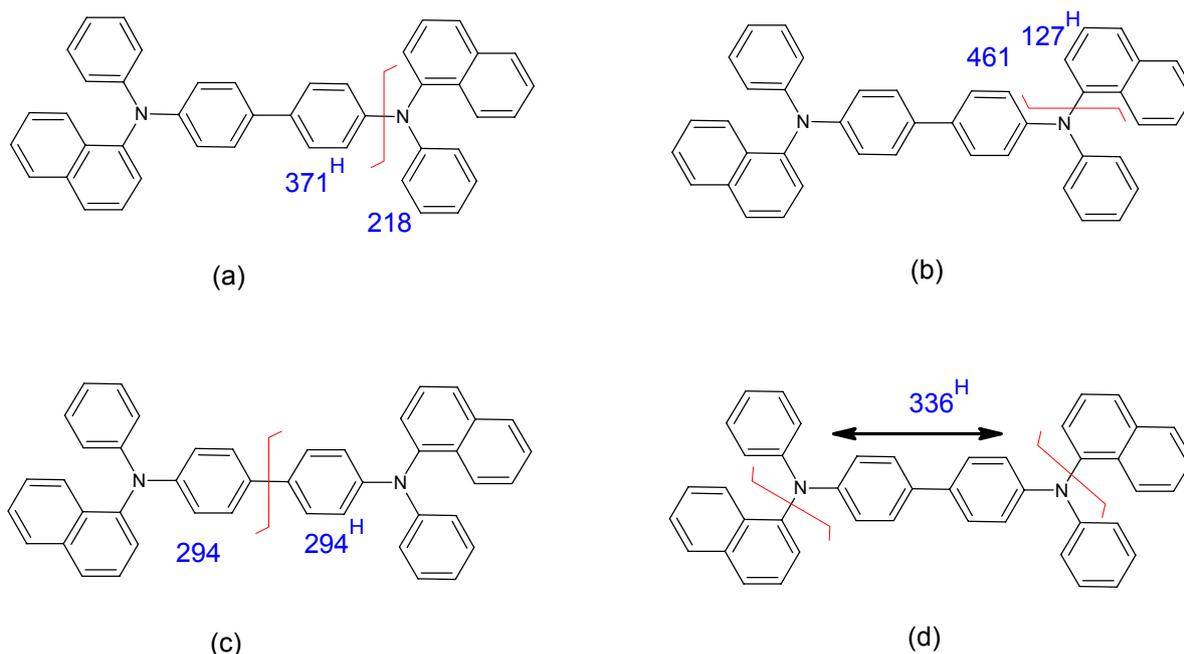


Abbildung 37 Postulierter Fragmentationsweg von α -NPD in der Ionenfalle im (+)APPI/MS/MS-Modus; Strukturelle Erklärung (a) der Massen m/z 371 und m/z 218, (b) der Massen m/z 461 und m/z 127, (c) der Massen m/z 294 und (d) m/z 336

6.1.1.3 Fragmentationsweg von BA1q

BA1q (Molmasse 512 g/mol) konnte mittels der ESI-Quelle nicht als MH^+ ionisiert werden. Hinweise auf eine mögliche Adduktbildung mit Natrium-, Kalium oder Ammoniumionen werden ebenfalls nicht beobachtet. Folgendes ESI/MS-Spektrum wurde für BA1q detektiert. Die Abbildung 38 zeigt ebenfalls die Fragmentationsspektren der Massen m/z 502 und m/z 703.

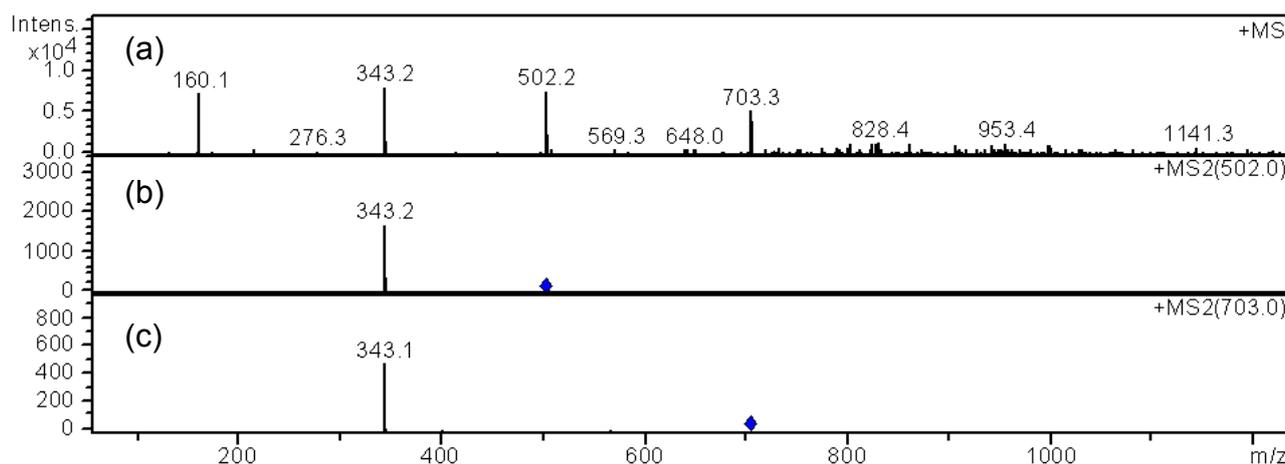


Abbildung 38 (a) (+) ESI/Massenspektrum von BA1q, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 502 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 703

Für BA1q werden vier deutlich ausgeprägte Signale mit den m/z -Werten 160, 343, 502 und 703 bei der Ionisation mittels ESI im positiven Modus detektiert. Im Folgenden sollen zunächst die Fragmente mit den Massen m/z 160 und m/z 343 gedeutet werden. Die Masse m/z 160 ist dem 8-Hydroxychinaldin zuzuordnen, das einen der drei Liganden des BA1q darstellt. Die Masse m/z 343 stellt das BA1q-Molekül nach Abspaltung eines 4-Phenylphenol-Liganden dar.

Mittels der ESI/MS konnte die Masse m/z 502 unter Anwendung der Ionenfalle strukturell erklärt werden. Eine Dimerisierung von BA1q-Molekülen konnte ausgeschlossen werden. Zur Klärung der Struktur wurde die Masse mit der MS^2 genauer untersucht. Mittels der ESI/MS/MS-Analytik ließ sich so ein ausgeprägtes Signal mit der Masse m/z 343 beobachten. Die dazugehörige Struktur wurde bereits im oberen Abschnitt erklärt. Die Entstehung des Signals erklärte sich hier durch eine Abspaltung eines Fragments mit m/z 160. Dies würde zur Struktur des 8-Hydroxychinaldin(8Hq)-Moleküls führen. Somit konnte die Masse

m/z 502 wie folgt strukturell erklärt werden: Das Molekölion deutete auf eine Struktur mit der Summenformel $C_{30}H_{24}AlN_3O_3$ hin, welches dem $Al(8Hq)_3$ entspricht, so findet während der Ionisierung offensichtlich eine Bindungsknüpfung zwischen dem $Al(8Hq)_2^+$ und einem weiteren freien 8Hq statt.

Ein weiterer dominierender Peak wird bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 703 im ESI-positiv-Modus detektiert. Analog der m/z 502 konnte die molekulare Struktur der Masse m/z 703 aufklärt werden. Die Fragmentationsprozesse konnten leicht rekonstruiert werden. Wie bereits im oberen Abschnitt erwähnt führten die MS/MS-Experimente zu der Masse m/z 343, die die Abstraktion eines 4-Phenylphenol-Liganden am Molekül BA1q bedeutet. Dies entsprach einer Massendifferenz von m/z 360 zwischen dem MS^2 -Molekölion m/z 343 und dem MS-Molekölion m/z 703.

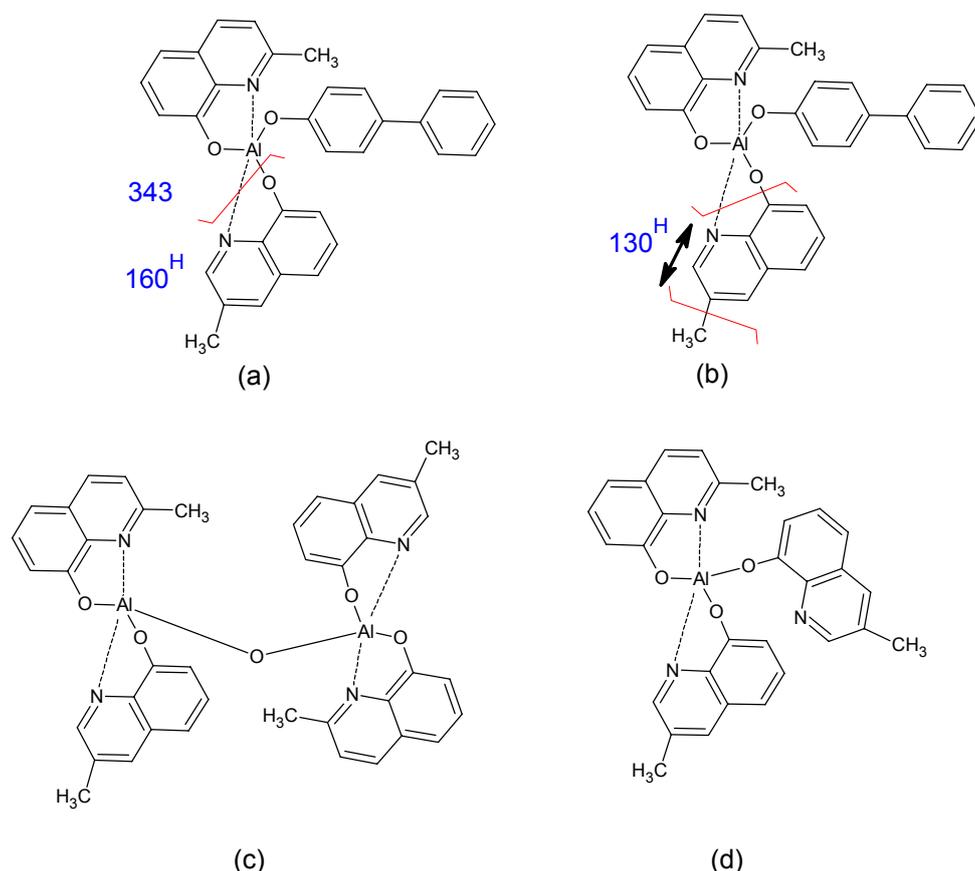


Abbildung 39 Postulierte Fragmentation von BA1q im (+) ESI/MS- und ESI/MS/MS-Modus, Strukturelle Erklärung (a) der Massen m/z 343 und m/z 160, (b) der Masse m/z 130, (c) der Masse m/z 703 und (d) m/z 502

Die Masse m/z 703 könnte wie folgt erklärt werden: Die MS/MS-Resultate lieferten den Hinweis, dass die Molmasse m/z 703 durch eine assoziative Sauerstoffbindung zwischen den beiden Molekülen (BAIq – (4-Phenylphenol)) und (BAIq - (biphenyl)) entstanden sein könnte.

In welchen strukturellen Konformationen das Dimer vorliegt konnte mit dieser Technik nicht geklärt werden. Die strukturelle Erklärung der Massen mit den m/z -Werten 343, 160, 130, 703 und 502 mittels des ESI/MS/MS-Verfahrens ist in der Abbildung 39 zusammenfassend dargestellt.

Im negativen Modus konnte nur das Bruchstück 4-Phenylphenol vom BAIq-Molekül ionisiert werden (siehe Abbildung 40).

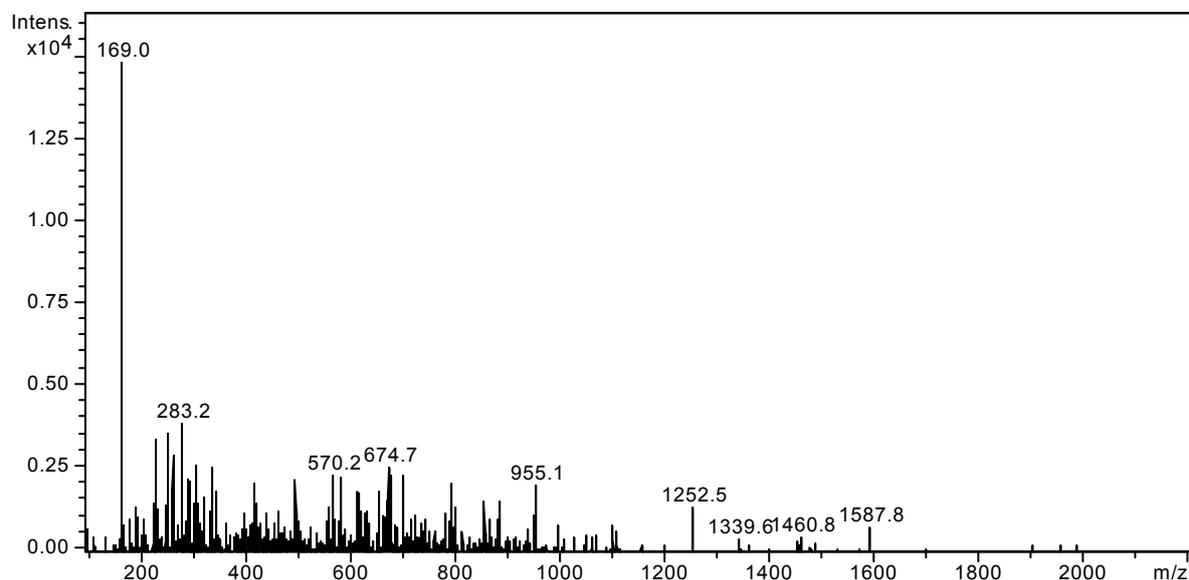


Abbildung 40 (-) ESI/MS-Spektrum von BAIq

Beim Vergleich der beiden Techniken APCI und ESI zur Ionisation des Moleküllions von BAIq fallen einige Unterschiede auf. In Abbildung 41 ist das APCI/MS-Spektrum des BAIq-Moleküls dargestellt.

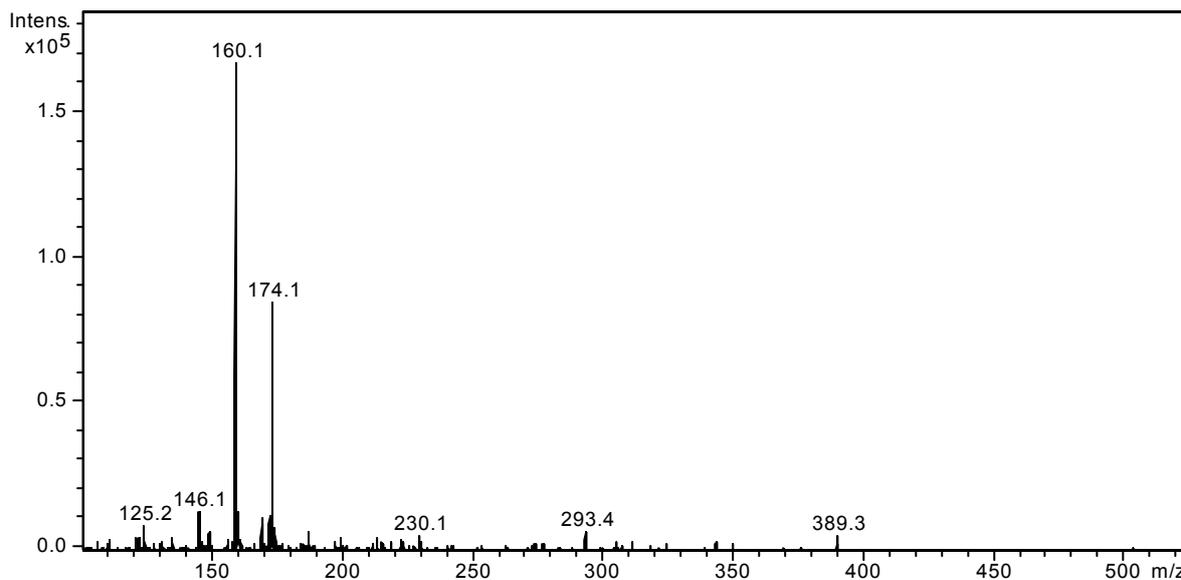


Abbildung 41 (+) APCI/MS-Spektrum von BAQ

In Gegensatz zum ESI/MS-Spektrum des Elektronentransportmaterials BAQ zeigt das APCI-Massenspektrum zwei ausgeprägte Signale mit m/z-Werten von 160 und 174. Während die Masse m/z 160 dem Molekül 8-Hydroxychinaldin entspricht, konnte die Masse 174 in diesem Zusammenhang nicht erklärt werden. Die Messung wurde ebenfalls im negativen Modus durchgeführt, was zu keiner Ionisation des Analyten führte. Die Ionisation von BAQ mit der Photoionisation lieferte folgendes Spektrum (siehe Abbildung 42).

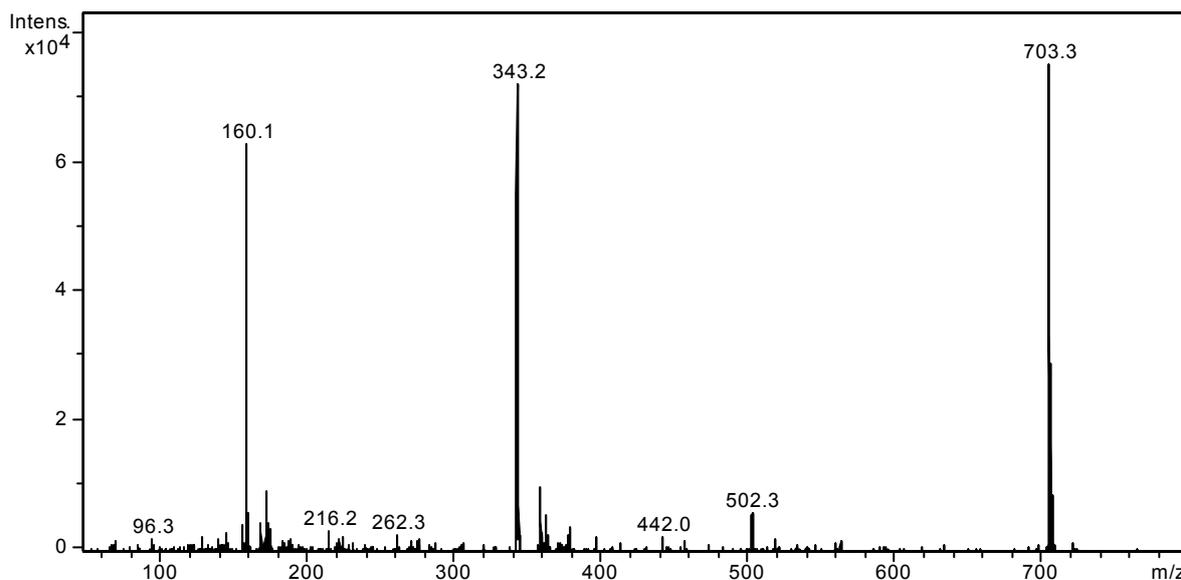


Abbildung 42 (+) APPI/MS-Spektrum von BAQ

Das erhaltende Spektrum ähnelte sehr stark dem ESI/MS-Spektrum. Die MSⁿ-Experimente sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 7 MSⁿ-Experimente für BAiq mittels der (+)APPI/MS² und (+)APPI/MS³

MS	MS ²	MS ³
160.1	160→ /	/
343.2	343→ /	/
502.3	502→ 343	502→ 343→ /
703.3	703→ 343	703→ 343→ /

Es zeigte sich, dass mittels ESI, APCI und APPI das Mutterion BAiq nicht als [MH]⁺ ionisiert werden kann.

6.1.1.4 Fragmentationsweg von Flrpic

In der Literatur finden sich keine Angaben hinsichtlich der Fragmentation von oktaedrischen Iridiumkomplexen. Als Beispiel für die spätere Analyse von PhOLEDs mittels der LC/MS und MALDI/TOF/MS wird zunächst die Ionisations- und Fragmentationsaufklärung von Flrpic dargestellt (siehe Abbildung 43).

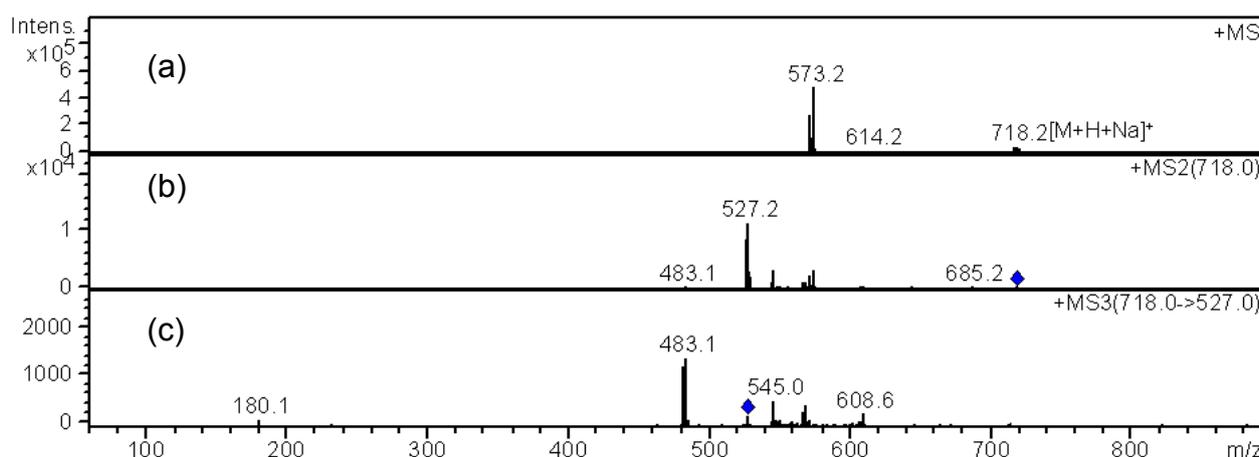


Abbildung 43 (a) (+) ESI/Massenspektrum von Flrpic, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS²) m/z 718 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 718→ und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS³) m/z 527

Das Mutterion $[MH]^+$ des Flrpic mit der Summenformel $C_{28}H_{18}F_4IrN_3O_2$ weist eine molekulare Masse von 694 g/mol auf. Mittels der ESI-Technik ließ sich Flrpic nicht als $[MH]^+$ detektieren. Es werden hingegen zwei Signale mit den Massen-zu-Ladungsverhältnissen 573 und 718 mit höherer Intensität detektiert. So stellt die Masse m/z 573 das Flrpic nach Abstraktion der Picolinsäure (m/z 121) dar, während die Masse m/z 718 dem Ion (Flrpic + Na^+) zugeordnet werden kann. Anlagerungsphänomene von Alkalimetallen unter Anwendung der ESI-Ionsiationstechnik sind in der Literatur bekannt²¹⁶⁻²¹⁹.

Anschließend wurden die Fragmentationsreaktionen für die beiden Massen m/z 573 und m/z 718 durchgeführt. Bei der Masse 573 konnten keine zuordnenden Zerfallsmechanismen dargestellt werden. Das Flrpic-Natrium-Adduktmolekül führt hingegen in MS/MS-Experimenten zu drei weiteren Signalen. Erwartungsgemäß wurde hier das Strukturelement (Flrpic - Picolinat) detektiert.

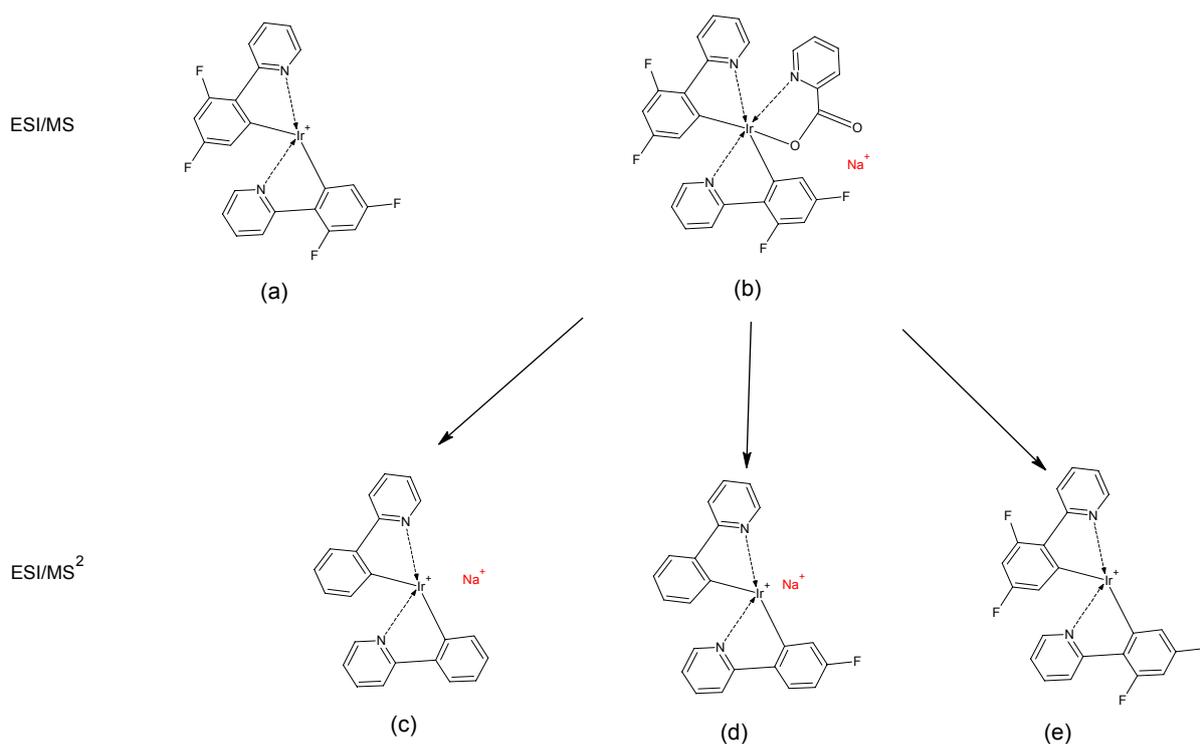


Abbildung 44 Postulierte Fragmentation von Flrpic in der Ionenfalle im (+)ESI/MS- und ESI/MS²-Modus; Strukturelle Erklärung (a+b) der Massen m/z 573 und m/z 718, (c-e) der Massen m/z 527, m/z 545 und m/z 573

Des Weiteren lassen sich die Massen m/z 545 und m/z 527 zuordnen. Rückschlüsse, dass es sich bei der Masse m/z 527 um das in Abbildung 44 dargestellte Molekül handelt, konnten bei MS^3 -Experimenten mit der Masse 545 bestätigt werden. Auch die Isotopenmuster deuten auf die möglichen Strukturelemente. Jedoch ist die Massenspektrometrie kein Beweis für die endgültige räumliche Konformation des Moleküls. Mit den MS/MS -Ergebnissen des Flrpic-Moleküls lassen sich mittels der ESI/MS^2 folgende Fragmentationsprozesse darstellen (siehe Abbildung 44).

Die $ESI/MS/MS$ -Fragmentationsreaktionen erlaubten Einblicke in die möglichen Zerfallsmechanismen von Flrpic. Im Unterschied zur ESI -Ionisationstechnik konnten mittels der $APCI$ zunächst nur zwei Protonen auf den Flrpic-Analyten $(M+2H)^+$ übertragen werden.

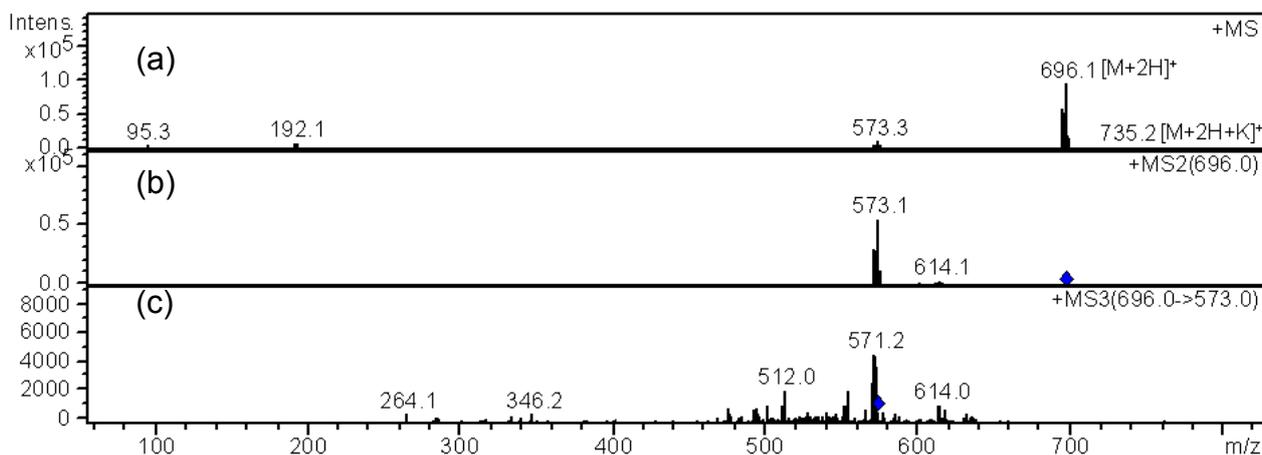


Abbildung 45 (a) (+) $APCI/MS$ -Spektrum von Flrpic, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) der Masse m/z 696 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 696 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 573

Die Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 696 führt zum Fragment mit der Masse m/z 573, das wie zuvor diskutiert, Flrpic nach Eliminierung des Picolinat-Liganden darstellt. Die Ionisation mittels $APCI$ im negativen Modus ist in der Abbildung 46 dargestellt.

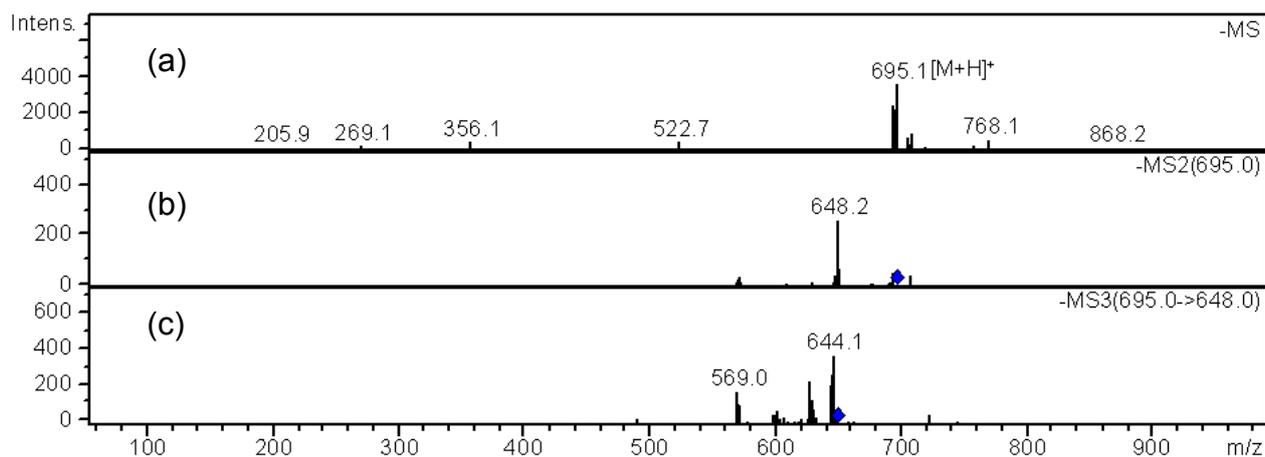


Abbildung 46 (a) (-)APCI/MS-Spektrum von Flrpic, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) der Masse m/z 695 und (c) Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 695 \rightarrow und anschließende Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 648

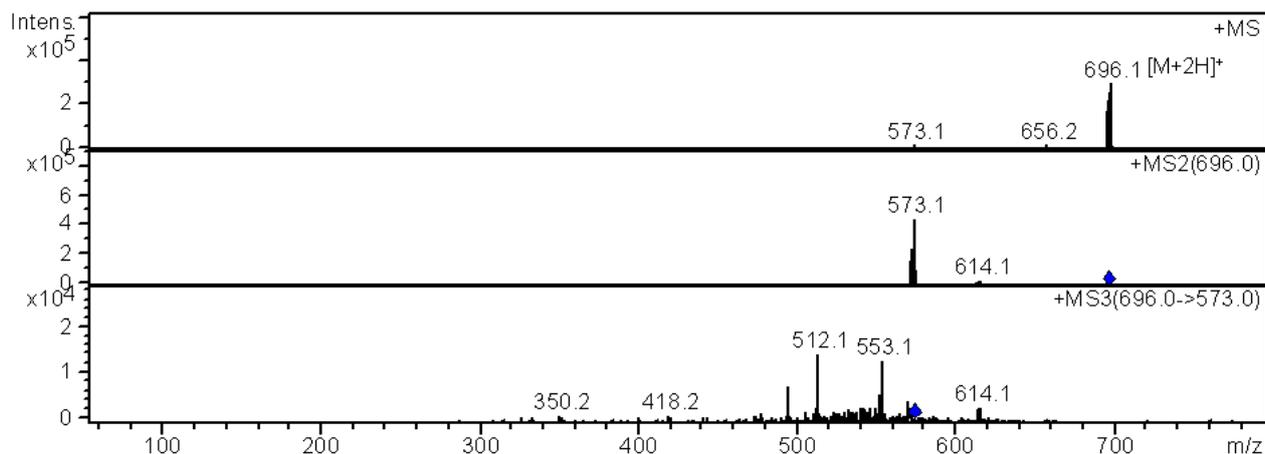


Abbildung 47 (a) (+) APPI/MS-Spektrum von Flrpic, (b) Isolierung und Fragmentierung der Masse (MS^2) m/z 696 und (c) Isolierung und Fragmentierung der Masse m/z 696 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) der Masse m/z 573

Im Vergleich zur Fragmentation im APCI/MS/MS-Massenspektrum des positiven Modus führt die Fragmentation im negativen Modus zur Eliminierung einer Carboxylgruppe und nicht zur Abspaltung des gesamten Picolinatliganden. Eine weitere Fragmentation des entstehenden Ions mit der Masse m/z 648 führt zur Bildung der Bruchstückionen m/z 644, m/z 626 und m/z 569. Alle drei Fragmentationen wiesen aufgrund des charakteristischen

Isotopenmusters auf die Anwesenheit von Iridium hin. Die zu diesem m/z gehörigen Strukturen konnten nicht zugeordnet werden. Die Resultate per APPI/MS sind in der Abbildung 47 dargestellt.

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob APCI und APPI ähnliche Zerfallsmechanismen aufweisen, waren weitere MS/MS-Untersuchungen erforderlich. Ein Signal mit einer Masse von m/z 573 deutete ausschließlich auf die Abspaltung des Picolinatliganden von Flrpic hin. Dieser Eliminierungsschritt ähnelte stark dem ESI/MS/MS-Fragmentationsweg. Im MS^3 -Massenspektrum fanden sich im Massenbereich von m/z 500 bis m/z 560 zwei stark ausgeprägte Signale. Die Detektion der Masse m/z 553 entsprach dem Verlust eines elektronenziehenden Substituenten am Molekülion (Flrpic - Picolinat). Die Masse m/z 512 konnte hier nicht eindeutig strukturell erklärt werden.

Zusammenfassend können bei der Erstellung von $MS^{(n)}$ -Spektrenbibliotheken für Flrpic folgende Punkte festgestellt werden:

1. Es zeigte sich, dass Flrpic mittels der ESI/MS nicht als Mutterion $[MH^+]$ ionisiert werden kann.
2. Mittels des APCI/MS-Ionisationsverfahrens wird das Molekül Flrpic als $(M+2H)^+$ detektiert.
3. Unterschiedliche Zerfallsmechanismen wurden mittels ESI-, APCI- und APPI/MS/MS beobachtet

6.2 Entwicklung der HPLC-Methoden

Zur Aufklärung der Alterungsmechanismen von blauen PhOLEDs war die Ausarbeitung von flüssigchromatographischen Methoden zur Trennung der zu untersuchenden OLED-Materialien erforderlich. Diese Methoden bildeten die Grundlage für die Identifizierung der verwendeten organischen LED-Materialien sowie ihrer Degradationsprodukte nach der Alterung der Devices.

Für die Identifizierung der Verbindungen wurden nach der HPLC-Trennung Fluoreszenz (FL)-, UV-, Dioden-Array (DA)-Detektoren und eine Ionenfalle verwendet. Besonders die massenspektrometrische Detektion (MS) ist für die Aufklärung von unbekanntem Degradationsprodukten unerlässlich.

Die chromatographische Trennung der verwendeten elektro-optisch aktiven Materialien stellt insofern eine Herausforderung dar, als dass sich die zu trennenden Verbindungen extrem in ihrer Polarität unterscheiden und in Abhängigkeit der Methode nicht alle Analyten aus einer OLED problemlos retardiert werden können.

6.2.1 Chromatographische Trennung von α -NPD, TCTA und Flrpic

Ein wichtiger und entscheidender Parameter für die Trennung der Komponenten in der HPLC ist die richtige Auswahl der stationären Phase. Als erstes sollte für das Lochtransport- und meistverwendete Gastmaterial TCTA eine HPLC-Methode ausgearbeitet werden (siehe Abbildung 48).

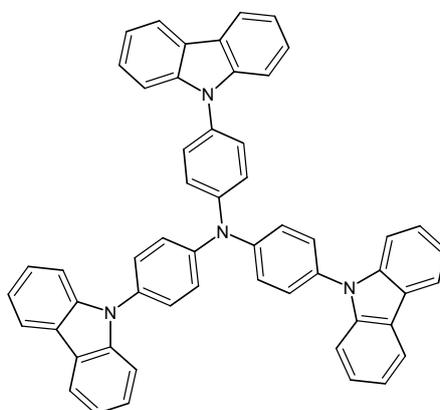


Abbildung 48 Chemische Struktur von TCTA

Da in der Literatur keine HPLC-Parameter für dieses Trennproblem beschrieben waren, mussten zuerst geeignete mobile und stationäre Phasen identifiziert werden, die eine Retention von TCTA ermöglichen. Orientierende Versuche zur Trennung des TCTA vom Injektionspeak, wurden aufgrund der molekularen Struktur, zunächst an endgekappten RP8- sowie RP18-Phasen durchgeführt. In der Abbildung 49 wurde die Retention von TCTA auf der RP18e stationärer Phase dargestellt.

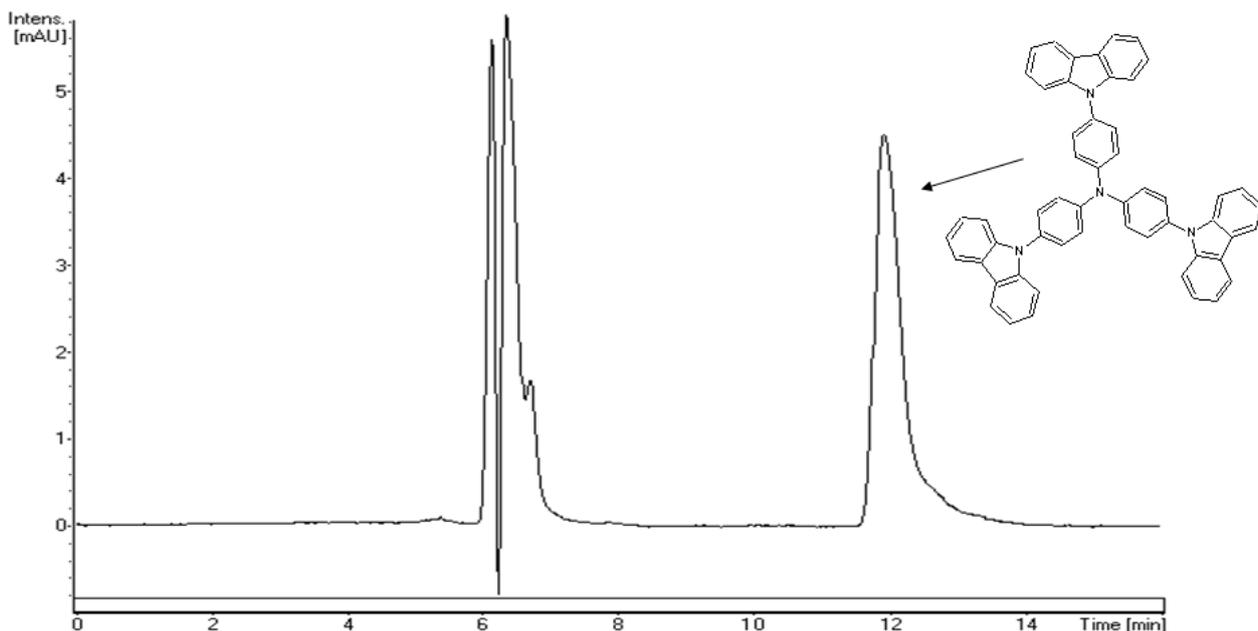


Abbildung 49 Retention des TCTA-Standards, Säule Chromolith-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL / min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$; $t_{R, \text{TCTA}} = 12 \text{ min}$

Mit einer monolithischen RP18e-Säule (125 mm x 4,6 mm ID) und unter isokratischen Bedingungen mit dem Laufmittel ACN wurde bei einer Retentionszeit von $t_R = 12 \text{ min}$ ein gut quantifizierbarer Peak erhalten. Diese Methode war zur Bestimmung des reinen Host-Materials TCTA geeignet.

Im nächsten Schritt erfolgten Retardierungsuntersuchungen für das Emittermaterial Flrpic (siehe Abbildung 50).

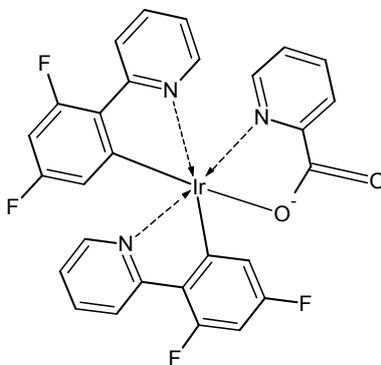


Abbildung 50 Chemische Struktur von Flrpic

Dabei wurden über eine Abstufung der Polarität der Phasen unterschiedliche chromatographische Säulen, Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen auf Ihre Eignung zur Lösung dieses Trennproblems untersucht (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8 Chromatographische Untersuchungen für Firpic

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Chromolith-RP18e	ACN, MeOH	0,3	40
Purospher-RP18e	ACN, MeOH	0,3	40
Chromolit-Si-100	ACN	0,3	40

Zur Lösung dieses Retardierungsproblems eignete sich hervorragend die monolithische Normalphase Chromolith-Si-100. Das Säulenmaterial ist mit einer Länge von 125 mm, einem Innendurchmesser von 4,6 mm und vor allem durch seinen Aufbau von Makro- und Mesoporen charakterisiert (siehe Abbildung 51).

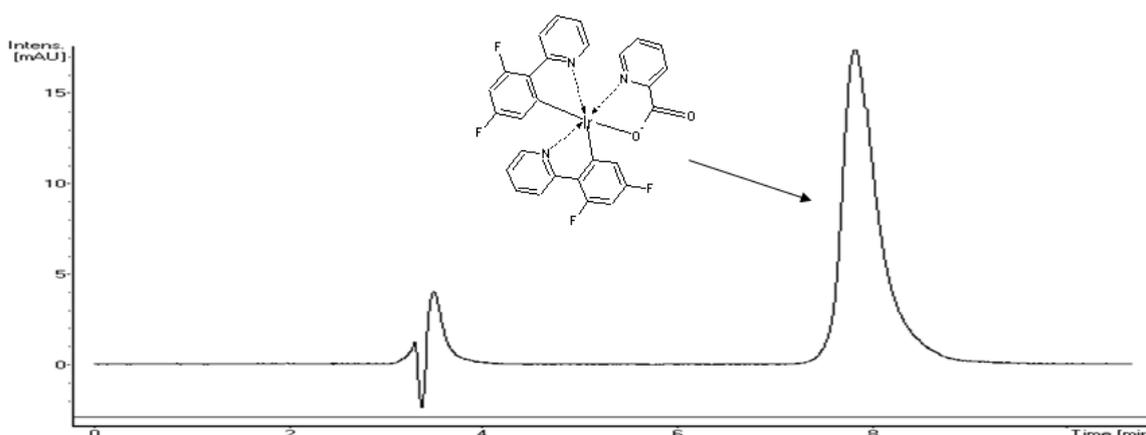


Abbildung 51 Trennung des Firpic Standards vom Injektionspeak, Säule Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$; $t_{R, \text{Firpic}} = 8 \text{ min}$

Mit dieser Trennsäule wurde in Acetonitril bei einer Retentionszeit von $t_R = 8$ min eine saubere symmetrische Peakform erhalten (siehe Abbildung 51). Diese Methode war somit für eine qualitative und quantitative Bestimmung von Flrpic geeignet.

Das nächste Ziel war es, die Ausarbeitung einer chromatographischen HPLC-Methode für das Material α -NPD durchzuführen.

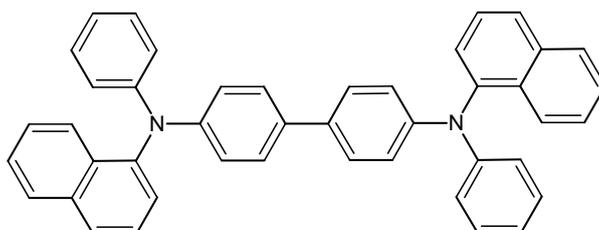


Abbildung 52 Chemische Struktur von α -NPD

Mit den zuvor beschriebenen chromatographischen Methoden für TCTA und Flrpic konnte das Lochtransportmaterial α -NPD nicht analysiert werden. Eine Retention von α -NPD konnte weder mittels der polaren Chromolith-Si-100 noch mit einer unpolaren Chromolith-RP18e-Phase erzielt werden. Um eine Trennung zu erzielen wurden typische mittelpolare Eluenten wie ACN, MeOH und 2-Propanol verwendet. Um die analytische Trennproblematik zu lösen sind eine Vielzahl von HPLC-Experimenten durchgeführt worden. Eine kleine Auswahl der überprüften Systeme ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 Chromatographische Untersuchungen für α -NPD

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Chromolith-Si-100	ACN, MeOH	0,3	40
Chromolith-RP18e	ACN	0,3	40
LiChrospher-RP18e	ACN, 2-Propanol	0,3	40
Superspher-RP18e	ACN	0,3	40
Purospher-RP18e	ACN	0,3	40

Die beste Affinität zu dem Analyten α -NPD zeigte die chromatographische Trennsäule Purospher-RP18e mit 100% ACN als Laufmittel (siehe Abbildung 53).

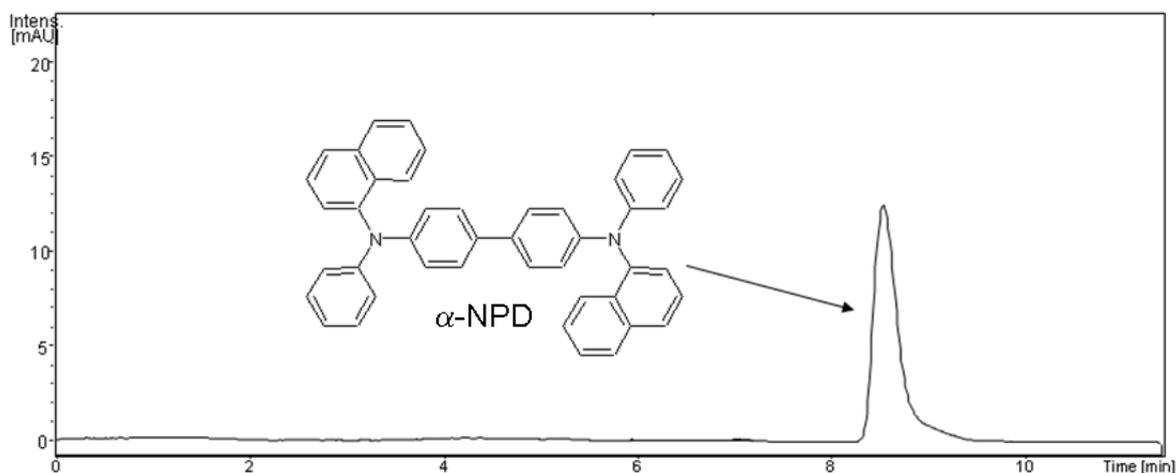


Abbildung 53 Trennung des α -NPD-Standards vom Injektionspeak, Säule Purrospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $t_{R, \text{FIRpic}} = 8,5 \text{ min}$

Eine weitere Herausforderung für die chromatographische Methodenentwicklung stellte das Elektronentransportmaterial BA1q (siehe Abbildung 54) dar.

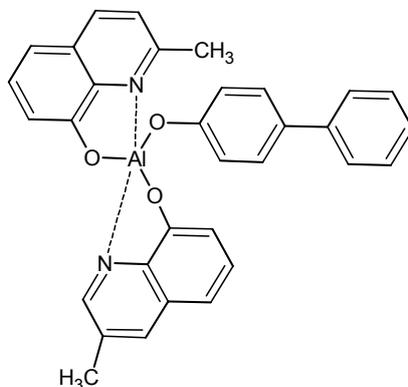


Abbildung 54 Chemische Struktur von BA1q

Literaturrecherchen lieferten Hinweise, dass BA1q zur Hydrolyse neigt, jedoch fehlten die experimentellen Angaben^{220,221}.

Für eine analytische Charakterisierung dieses Materials wurde zunächst wiederum eine HPLC-Methodenentwicklung durchgeführt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10 Chromatographische Untersuchungen für BA1q

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Nucleodur Sphinx	ACN	0,3	40
Chromolith-Si-100	ACN	0,3	40
Chromolith-RP18e	ACN	0,3	40
Purospher-RP18e	ACN	0,3	40
LiChrospher-RP18e	ACN	0,3	40
Aluspher-RP-Sel.-B	ACN	0,3	40
LiChrospher PAH	ACN	0,3	40
Hypersil-ODS	ACN	0,3	40

Die in Tabelle 10 beschriebenen Bedingungen waren für eine Trennung des Aluminiumkomplexes BA1q auf unterschiedlichen stationären Phasen mit sowohl polaren, als auch mit unpolaren Eluenten nicht geeignet. Die Substanz eluierte ohne Wechselwirkung mit der stationären Phase im Injektionspeak.

Wie bereits in Abschnitt 0 erwähnt, bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, eine geeignete HPLC-Methode zu entwickeln, die in der Lage war die Materialien TCTA, Flrpic, α -NPD und das BA1q ohne Überlagerung zu trennen.

Bereits vom Injektionspeak retardiert werden konnten die Analyten TCTA, Flrpic und α -NPD, jedoch alle mit unterschiedlichen LC-Methoden. Wie eingangs beschrieben, ergibt sich für eine Trennung der genannten Analyten, die im Device gemeinsam vorliegen, ein Problem. Die Polarität der Analyten TCTA und Flrpic so unterschiedlich sind, dass die Retardierung auf zwei in ihrer Polarität vollkommen unterschiedlichen Säulen erfolgt. Aus den vorgestellten Untersuchungen zur Entwicklung einer umfassenden Trennmethode war daher zu erwarten, dass diese Analytenkombination nicht auf einer Säule getrennt werden kann.

Für das Emittermaterial Flrpic konnten die besten Trenncharakteristika auf polaren Chromolith-Si-100 Säulen erreicht werden.

Tabelle 11 Chromatographische Parameter für die Retention des Emittermaterials Flrpic auf einer polaren Chromolith-Si-100

Stationäre Phase	Chromolith-Si-100
Mobile Phase	100% ACN
Fluss	0,3 mL/min
Ofentemperatur	40 °C
UV-Detektion	$\lambda = 255 \text{ nm}$

Die Substanz TCTA ließ sich nur auf unpolaren RP-8 bzw. RP-18e Phasen vom Injektionspeak trennen (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12 Chromatographische Parameter für die Retention des Host-Materials TCTA auf einer unpolaren Chromolith-RP18e

Stationäre Phase	Chromolith-RP18e
Mobile Phase	100% ACN
Fluss	0,3 mL/min
Ofentemperatur	40 °C
UV-Detektion	$\lambda = 240 \text{ nm}$

Das Ziel der weiteren Methodenentwicklung bestand daher darin, eine HPLC-Methode zu entwickeln, die die gleichzeitige Trennung zunächst dieser beiden Analyten gestattete. Eine chromatographische Trennung dieser Substanzen war unter keiner der zuvor beschriebenen Parameter realisierbar.

Die nächste Stufe der Methodenentwicklung zur Trennung von TCTA und Flrpic bestand in der Überprüfung von Säulen, deren Packungsmaterialien mit modifizierten funktionellen Gruppen ausgerüstet waren, sowie Veränderungen in der Zusammensetzung der mobilen Phase. Eine kleine Auswahl dieser Untersuchungen ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13 Erprobte HPLC/UV-Methoden zur Trennung von Flrpic und TCTA

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Nucleodur Sphinx	ACN, MeOH	0,3	40
LiChrospher PAH	ACN, MeOH	0,3	40
LiChrospher-NH ₂	ACN, 2-Propanol	0,3	40
Supelcosil-LC-DIOL	ACN, 2-Propanol	0,3	40
Hypersil-ODS	ACN, 2-Propanol	0,3	40
Aluspher-RP-Sel.-B	ACN, 2-Propanol	0,3	40

Eine Trennung dieser Analyten mittels unterschiedlich modifizierter stationärer Phasen sowie diverser mobiler Phasen konnte jedoch nicht erreicht werden.

Ein Ansatz, der in der Flüssigkeitschromatographie sehr selten durchgeführt wird, ist die Kopplung von Säulen mit unterschiedlichen stationären Phasen. Es können unterschiedliche Säulen mit Verbindungsstücken gekoppelt werden, ohne den Säulendruck signifikant zu erhöhen. In der Literatur ist diese Technik für wenige Trennprobleme beschrieben^{222,223}.

Mittels einer Kopplung einer polaren und einer unpolaren Säule könnte eine Retention für beide Analyten gelingen. Somit wurden in diesem Fall die monolithischen Trennsäulen Chromolith-Si-100 (125 mm x 4,6 mm) mit einer Chromolith-RP18e (125 mm x 4,6 mm) in Reihe geschaltet. Um dieses Trennproblem zu lösen wurden weiterhin die Lösungsmittel der mobilen Phase variiert (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14 Erprobte HPLC/UV-Methoden zur Trennung von Flrpic und TCTA mittels einer Kopplung einer polaren und einer unpolaren Säule

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP18e	100% MeOH, ACN und 2-Propanol	0,3	40

Bei der Messung einer Standardmischung von reinem TCTA und Flrpc wurde das in Abbildung 55 dargestellte Chromatogramm erhalten.

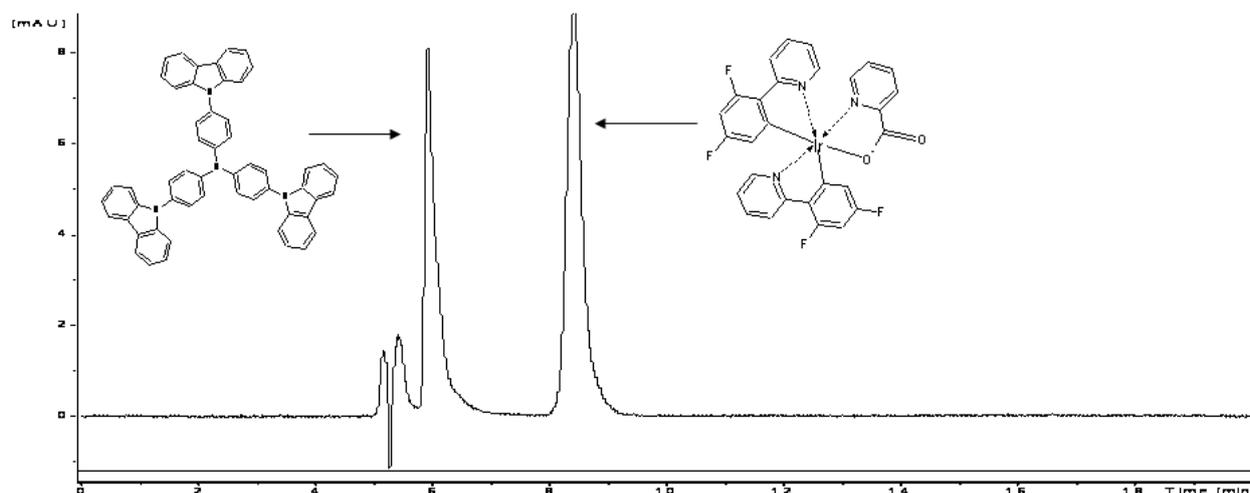


Abbildung 55 Trennung von TCTA und Flrpc, Säulen Chromolith-RP18e gekoppelt mit einer Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ ($t_{R,TCTA} = 6,5 \text{ min}$) und $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ ($t_{R,Flrpc} = 8,5 \text{ min}$)

Die Signale beider Analyten wurden mittels dieser Säulenkombination gut vom Injektionspeak und auch voneinander getrennt. Die Peaks retardieren in Acetonitril als mobiler Phase bei einer Retentionszeit von $t_R = 6 \text{ min}$ bzw. $t_R = 9 \text{ min}$. Diese Kopplung lieferte den wichtigen Ansatz, dass mittels entsprechender Säulenkombinationen die Trennung von sehr unterschiedlich polaren Substanzklassen möglich ist. Diese Methode war somit für eine qualitative und quantitative Bestimmung von TCTA und Flrpc geeignet.

Für die Aufklärung der Degradationsmechanismen von elektro-optisch aktiven Materialien im Devicebetrieb muss für die qualitative Analyse der eingesetzten Materialien noch das Material α -NPD von den beiden Materialien TCTA und Flrpc getrennt werden.

Die erfolgreiche Trennung der Analyten TCTA und Flrpc durch Kopplung einer Chromolith-Si-100 (100 - 4,6 mm) an eine Chromolith-RP18e (100 - 4,6 mm)-Säule mit einer mobilen Phase von 100% ACN legte die Vermutung nahe, dass die Kopplung mit einer weiteren Säule auch die Trennung des α -NPDs von den beiden genannten Analyten ermöglichen könnte. Da sich das System der Kopplung von Säulen zur Trennung von OLED-

Materialien unterschiedlicher Polarität bewährt hatte, erfolgte im nächsten Schritt die Kopplung der Purospher-RP18e-Trennsäule an die beiden Säulen Chromolith-Si-100 und Chromolith-RP18e (siehe Tabelle 15), um zu überprüfen, inwieweit diese ungewöhnliche Dreifachkombination die Trennung des Analyten α -NPD gestattete.

Tabelle 15 HPLC/UV Methode zur Trennung von TCTA, Flrpic und α -NPD

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP18e + Purospher-RP18e	100% ACN	0,3	40

Mit diesem Ansatz konnte die Trennung der OLED-Materialien TCTA, Flrpic und α -NPD erreicht werden (siehe Abbildung 56).

Bei der Verwendung von 100% ACN als mobile Phase und den genannten unterschiedlichen chromatographischen Trennsäulen als stationäre Phase eluierte zuerst der Iridiumkomplex Flrpic ($t_R = 20$ min) von der Säule. Der zweite Peak konnte dem Lochtransportmaterial α -NPD ($t_R = 25$ min) zugeordnet werden. Als letztes eluierte der Analyt TCTA von der Trennsäule mit einer Retentionszeit von $t_R = 45$ min. Somit konnte eine qualitative Trennung für TCTA, Flrpic und α -NPD entwickelt werden.

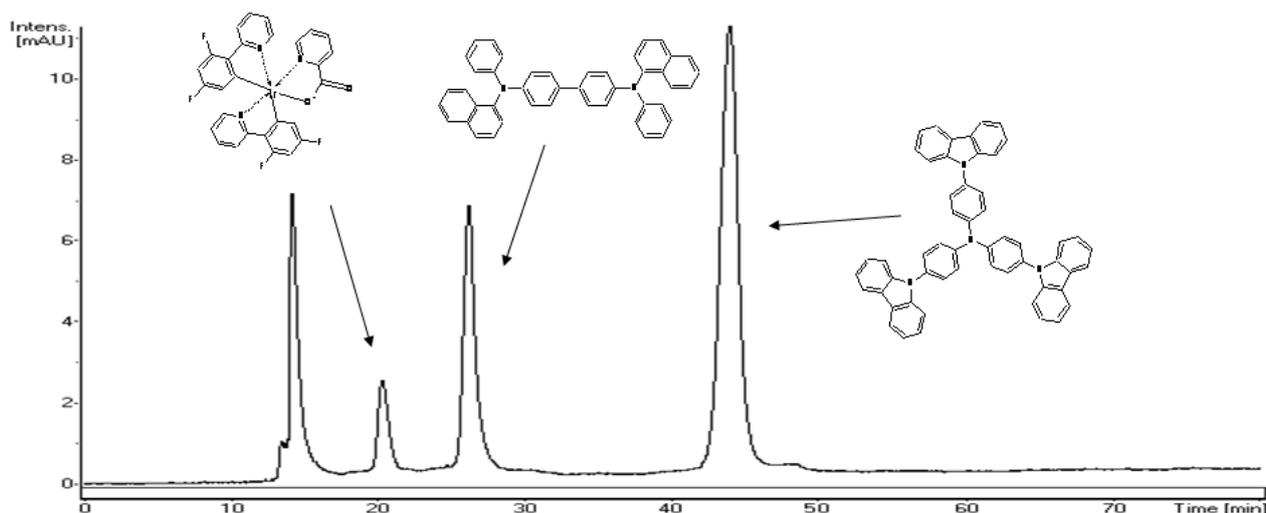


Abbildung 56 Trennung von TCTA, Flrpic und α -NPD, Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 255$ nm ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min); $\lambda_{\max} = 222$ nm ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 25$ min) und $\lambda_{\max} = 240$ nm ($t_{R, \text{TCTA}} = 45$ min)

Zusammenfassend konnte als wichtiges Ergebnis dieser analytischen Methodenentwicklung für TCTA, Flrpic und α -NPD festgestellt werden, dass Analyten mit unterschiedlicher Polarität durch Kopplung von chromatographischen Säulen ohne Überlagerung getrennt werden können.

Ein wichtiger Aspekt war zudem, dass alle Materialien mittels einer chromatographischen LC-Methode mit der Verwendung nur eines Eluenten als mobile Phase getrennt werden können.

Mit diesem analytischen Tool sollten in den weiterführenden Untersuchungen Rückschlüsse auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der aufgedampften OLED-Materialien gezogen werden. Diese neue ausgearbeitete Methode bildete eine Grundvoraussetzung zur Untersuchung der chemischen Degradation von blauen PhOLEDs.

6.3 Entwicklung von LC-Methoden von potentiellen Abbauprodukten

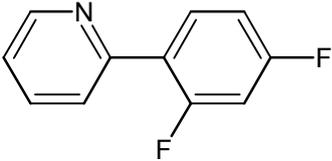
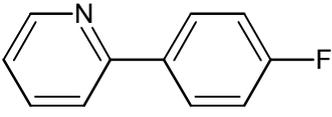
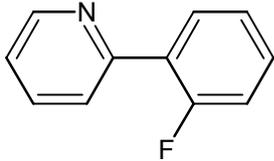
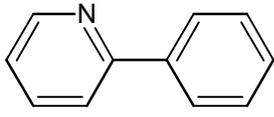
Die Aufklärung des Versagens der blauen PhOLEDs war das Ziel dieser Arbeit. Daher sollten potentielle Abbauprodukte dieser eingesetzten OLED-Materialien chromatographisch erfasst und charakterisiert werden. Die phosphoreszierenden Emitter, die in PhOLEDs eingesetzt werden, werden mit einer Matrix vermischt und aufgedampft. Übli-

cherweise liegen die Konzentrationen des Emitters im Bereich zwischen 8% und 16%. Die geringe Menge des eingesetzten Emittermaterials und der Mangel an Referenzmaterialien von möglichen Abbauprodukten ist dabei eine besondere Herausforderung für die Identifizierung und Charakterisierung der Zersetzungsprodukte des Emitters.

6.3.1 LC/MS-Trennung von Liganden des Emittermaterials Flrpic

Eine Vielzahl an potentiellen Degradationsprodukten des Emittermaterials Flrpic ist denkbar. Tabelle 16 gibt einen Überblick der möglichen Abbauprodukte des Emittermoleküls Flrpic, für die eine chromatographische LC-Methode entwickelt wurde.

Tabelle 16 Liganden und mögliche Abbauprodukte des Emittermoleküls Flrpic

Molekül	Summenformel	Struktur
2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin	$C_{11}H_7F_2N$	
2-(4-Fluorphenyl)pyridin	$C_{11}H_8FN$	
2-(2-Fluorphenyl)pyridin	$C_{11}H_8FN$	
2-Phenylpyridin	$C_{11}H_9N$	

In Bezug auf die Trennung der niedermolekularen Analyten mittels der HPLC kamen als Detektionseinheiten sowohl DAD als auch die Kopplung mit der Massenspektrometrie zum Einsatz. Bevor eine chromatographische Trennung der Analyten durchgeführt wurde, lag der primäre Fokus auf der fragmentfreien Analyse der niedermolekularen Substanzen. Nach den ersten Erfahrungen zeichnete sich ab, dass nicht alle Substituenten mit einer LC-Methode analysierbar waren. Für den Einsatz der HPLC mit gekoppelter Mas-

senspektrometrie wurde zuerst eine flüssigkeitschromatographische Trennung mittels eines DADs ausgearbeitet.

Ein Ansatz der sich bereits bei der Methodenentwicklung der OLED Einsatzstoffe bewährt hatte, bestand in der Kopplung unterschiedlicher chromatographischer Säulen. Daher wurden in diesen Voruntersuchungen diverse Trennsäulen miteinander gekoppelt (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17 Erprobte LC/MS-Methoden zur Trennung der potentiellen Abbauprodukte 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin

Stationäre Phase	Mobile Phase
Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP18e + LiChrospher-NH ₂ -125	100% n-Hexan
Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP18e + LiChrospher-NH ₂ -125	95% n-Hexan/ 5% Ethylacetat
Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP18e + Purospher-RP18e	100% ACN

Bei der Methodenentwicklung von 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-(4-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin hatte sich herausgestellt, dass sich das chro-

matographische Trennproblem mit einer unpolaren Graphittrennsäule lösen ließ (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18 LC/APPI/MS-Methode für 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-(4-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin

Stationäre Phase	Hypercarb
Mobile Phase	100% ACN
Fluss	0,3 mL/min
Ofentemperatur	40 °C
APPI/MS-Detektion	EIC m/z 174 EIC m/z 156 EIC m/z 192
Injektionsvolumen	10 µL

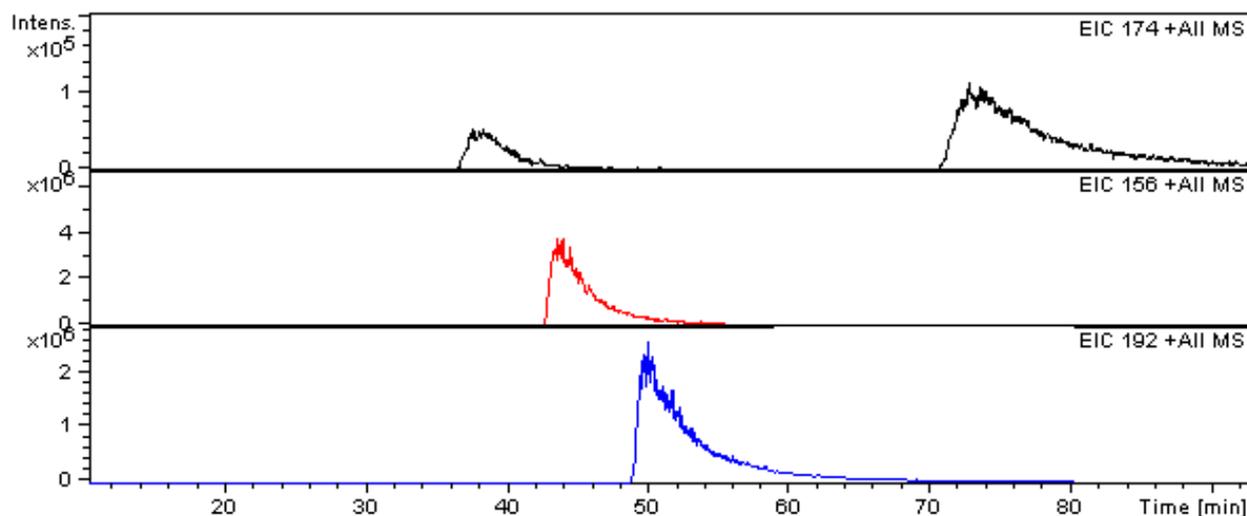


Abbildung 57 Trennung von 2-(2-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 37$ min) und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 72,7$ min) (EIC m/z 174), 2-Phenylpyridin ($t_R = 46,7$ min) (EIC m/z 156) und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 54,8$ min) (EIC m/z 192); Säule: Hypercarb (125 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 100 % ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C

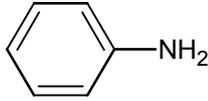
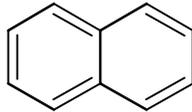
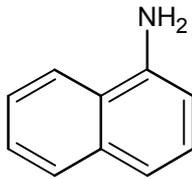
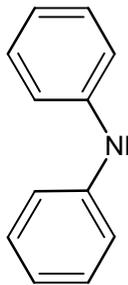
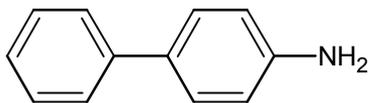
Die EICs mit den Massen m/z 174, m/z 156 und m/z 192 für 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-(4-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin sind der Abbildung 57 dargestellt. 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-(4-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin konnten erfolgreich unter Verwendung einer Hypercarbtrennsäule und extrahierter Massenspuren ohne Überlagerung gemessen werden. Zwar werden die Peaks teilweise überlagert, durch die Verwendung des EIC-Modus wird jedoch eine selektive Qualifizierung der Analyten möglich. Nahezu alle vier Kurvenverläufe weisen mit dieser LC/MS-Methode einen kurzen Anstieg und langem Abfall auf. Da eine quantitative Bestimmung im Rahmen dieser Arbeit nicht gewünscht war, stört die breite Peakform der einzelnen Peaks nicht. Die Analyten wiesen Retentionszeiten zwischen 37 und 73 min auf. Die Reihenfolge ergab sich aus der Position der Fluoratome an der 2-Phenylpyridin-Einheit. Mit ACN als mobiler Phase eluierte das 2-(2-Fluorphenyl)pyridin als erstes bei einer Retentionszeit von $t_R = 37$ min. Langsamer eluierten dann das 2-Phenylpyridin ($t_R = 46,7$ min), 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin ($t_R = 54,8$ min) und als letztes das 2-(4-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 72,7$ min). Für diese potentiellen Abbauprodukte von Flrpic konnte eine chromatographische LC-Methode mit der Verwendung nur eines Eluenten als mobile Phase entwickelt werden. Als bestgeeignete Ionisationsquelle erwies sich für diese Analyten die APPI. Mittels der Photoionisationstechnik war es möglich die Analyten ohne Adduktbildung und Fragmentation zu ionisieren.

Sollten die genannten Produkte während des Herstellungs- und Alterungsprozesses entstehen, könnten mit dieser Methode Rückschlüsse auf die qualitative Degradation des Emitters Flrpics gezogen werden.

6.3.2 Analyseverfahren zur Trennung der Substituenten von α -NPD

Parallel zu dem heteroleptischen Emittermolekül Flrpic wurde für das Lochtransportmaterial α -NPD eine identische Strategie verfolgt. Zur Untersuchung von potentiellen Abbauprodukten des aminbasierten Moleküls α -NPD waren nur ein Teil der potentiellen niedermolekularen Fragmente kommerziell erhältlich (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19 Mögliche Abbauprodukte des Lochtransportmaterials α -NPD

Molekül	Summenformel	Struktur
Anilin	C_6H_7N	
Naphthalen	$C_{10}H_8$	
1-Naphthylamin	$C_{10}H_9N$	
Diphenylamin	$C_{12}H_{11}N$	
4-Aminobiphenyl	$C_{12}H_{11}N$	

Diese sollten später in der Analyse und Charakterisierung von potentiellen Degradationsprodukten blauer PhOLEDs einen Hinweis geben, welche der in der Tabelle 19 genannten Substituenten in einer aufgedampften Diode bereits vorliegen und damit entweder synthetischen Ursprungs oder durch den thermischen Verdampfungsprozess entstehen.

Zunächst musste wiederum eine chromatographische Methode ausgearbeitet werden mit der eine spezifische Trennung aller Substituenten erzielt werden kann.

Die Trennung von Naphthalen vom Injektionspeak wurde unter Anwendung einer aminofunktionalisierten LiChrospher-Trennsäule realisiert. Als mobile Phase diente das unpolare Lösungsmittel n-Hexan bei einer Flussrate von 0,3 mL/min (siehe Abbildung 58).

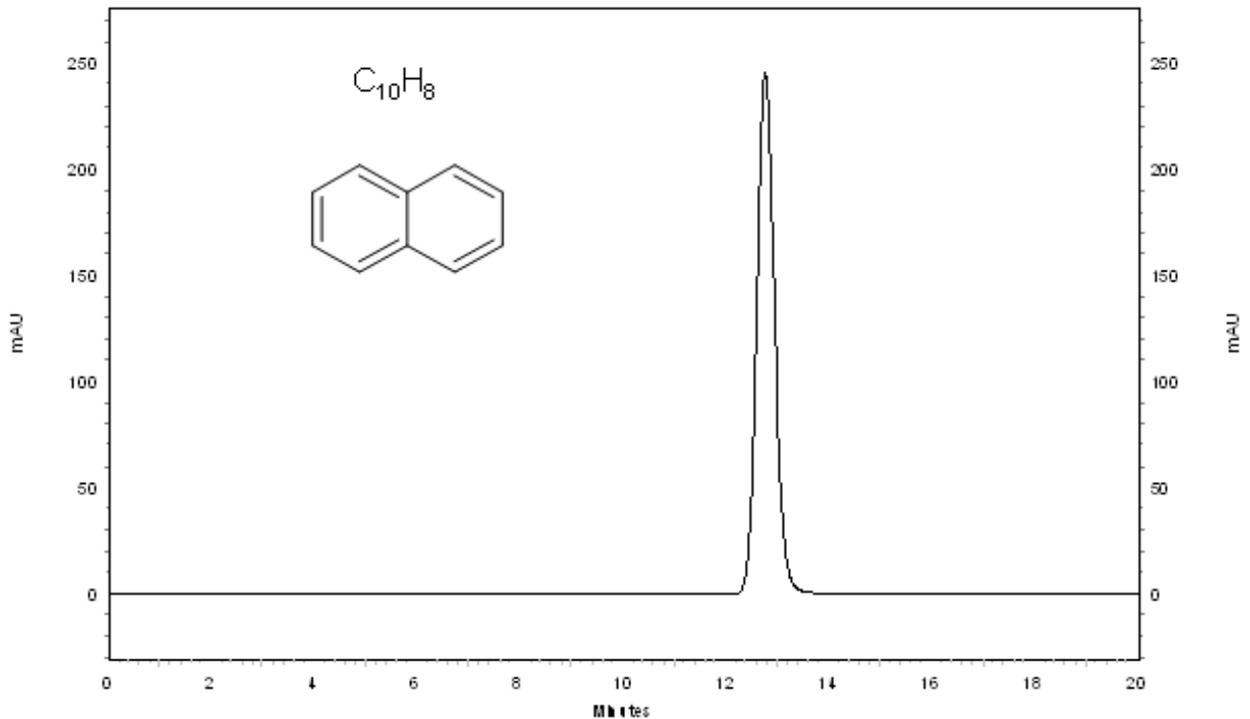


Abbildung 58 Retention des Naphthalen-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (125 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$ ($t_{R, \text{Naphthalen}} = 13 \text{ min}$)

Deutlich ersichtlich ist der scharfe symmetrische Peak. Diese Methode ermöglichte jedoch keine chromatographische Trennung für die Substanzen Anilin, 1-Naphthylamin, Diphenylamin und 4-Aminobiphenyl. Diese Analyten retardierten ohne signifikante Wechselwirkung mit der stationären Phase im Injektionspeak. Erst die Erhöhung des Isopropanolanteils auf 5 %, bewirkte eine Verschiebung der Substanz 4-Aminobiphenyl zu höheren Retentionszeiten (siehe Abbildung 59).

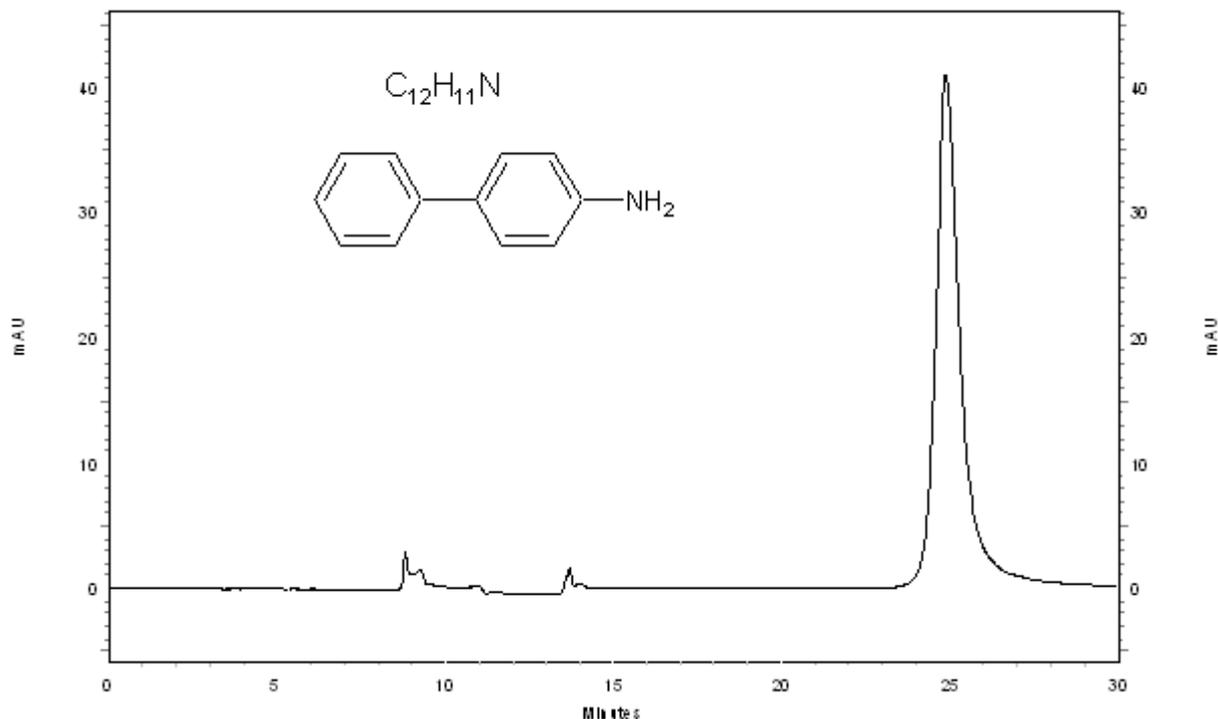


Abbildung 59 Retention des 4-Aminobiphenyl-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 95% n-Hexan / 5% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$ ($t_{\text{R, 4-Aminobiphenyl}} = 25,5 \text{ min}$)

Mit dieser chromatographischen Methode eluierte die Substanz mit einer Retentionszeit von $t_{\text{R}} = 25,5 \text{ min}$. Ein Gradient mit 2-Propanol und n-Hexan verbesserte im Vergleich zum isokratischen Lauf mit n-Hexan die Auftrennung des basischen Analyten 4-Aminobiphenyl vom Injektionspeak. Die Retention von Anilin gelang erst mit einem 10% 2-Propanolanteil (siehe Abbildung 60).

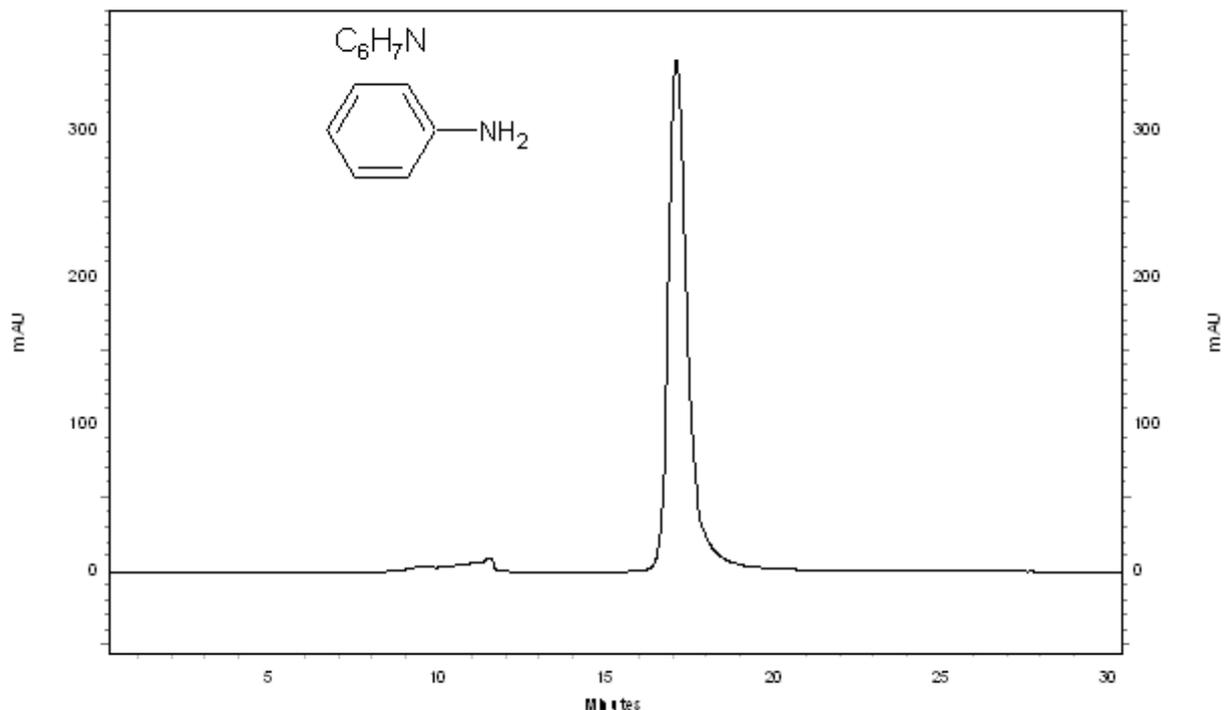


Abbildung 60 Retention des Anilin-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (125 mm; 5µm; 4,6mm ID); mobile Phase: 90% n-Hexan / 10% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$ ($t_{R, \text{Anilin}} = 17,5 \text{ min}$)

Unter diesen Bedingungen konnte für das Molekül 1-Naphthylamin keine Wechselwirkung mit der aminofunktionalisierten stationären Phase beobachtet werden. Vielversprechend für eine Retention des 1-Naphthylamins erschien der Ansatz, den Alkoholanteil zu erhöhen. Bei 20% Isopropanolanteil konnte 1-Naphthylamin vom Injektionspeak getrennt werden (siehe Abbildung 61). Keine chromatographische Retention konnte für die Substanz Diphenylamin unter Variation des binären Eluentengemisches n-Hexan/ 2-Propanol erreicht werden. Bei der LC/UV- Methodenentwicklung für die Substanz Diphenylamin wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Trennung des Diphenylamins an einer aminofunktionalisierten LiChrospher-Säule untersucht. Mit einer binären Eluentenzusammensetzung von 95% n-Hexan/ 5% Ethylacetat verbesserte sich die Trennqualität der Methode.

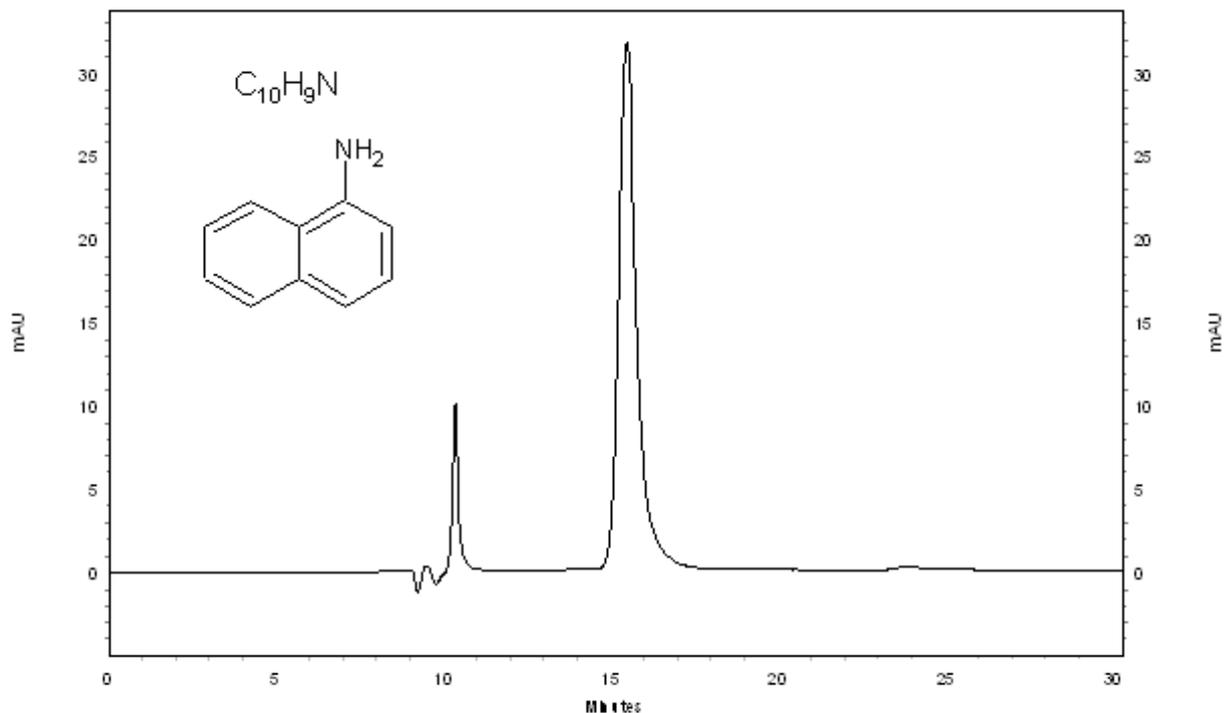


Abbildung 61 Retention des 1-Naphthylamin-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 80% n-Hexan / 20% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\text{max}} = 281 \text{ nm}$ ($t_{\text{R, Naphthylamin}} = 15,5 \text{ min}$)

Zwar konnten die Analyten Naphthalen, 4-Aminobiphenyl, Anilin, Diphenylamin und Naphthylamin auf einer Trennsäule getrennt werden, jedoch nur mit unterschiedlichen mobilen Phasen. Eine simultane Bestimmung aller Analyten war daher nicht möglich. In Hinblick auf die Anwendung der verschiedenen Verfahren auf das Screening von möglichen Degradationsprodukten war dies ein großer Nachteil. Die weitere Methodenentwicklung wurde intensiv betrieben, um den Vorteil des einfacheren und weniger zeitaufwendigen Screening der OLEDs nach bekannten Degradationsprodukten in den anstehenden Untersuchungen durchführen zu können. Auf die Vielzahl der untersuchten Kombinationen von stationären- und mobilen Phasen soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Eine vielversprechende Methode für die Trennung der Analyten 1-Naphthylamin, Diphenylamin und Naphthalen ergab sich beim Einsatz einer Hypercarb-Trennsäule (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20 LC/APPI/MS-Methode zum Nachweis von 1-Naphthylamin, Diphenylamin und Naphthalen

Mobile Phase	100% ACN
Stationäre Phase	Hypercarb
Programm	isokratisch
Fluss	0,3 mL/min
Detektion	APPI/MS EIC m/z 128 EIC m/z 169 EIC m/z 143

Es wurde der gesamte Massenbereich zwischen m/z 50 und 2200 im full scan-Modus aufgenommen. Als Ionisationsquelle erwies sich die APPI als am besten geeignet. Dadurch war es möglich nach der Analyse einzelne interessante m/z extrahiert darzustellen. Die Detektion erfolgte mit dem Extracted Ion Mode mit den Massen m/z 128, m/z 169 und m/z 143 für Naphthalen, Diphenylamin und 1-Naphthylamin. In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der Trennung der drei Analyten auf einer Hypercarbsäule dargestellt.

Erst die Verwendung einer Graphittrennsäule ermöglichte hier eine Trennung aller drei Analyten Naphthalen, Diphenylamin und 1-Naphthylamin. Das Naphthalen-Molekül eluierte bei einer Retentionszeit von $t_R = 20$ min. Im Anschluss trat der Peak für das Diphenylamin bei einer Retentionszeit von $t_R = 22$ min auf. Das Naphthylamin ($t_R = 37,5$ min) hingegen zeigte eine starke Wechselwirkung mit der unpolaren stationären Phase. Da bei dieser Aufgabenstellung keine quantitative Bestimmung erfolgen sollte, spielen asymmetrische Peakformen keine wesentliche Rolle.

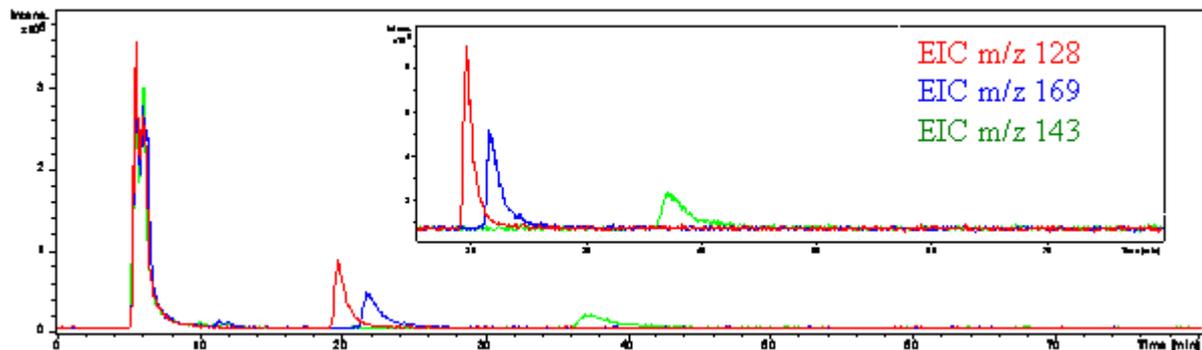


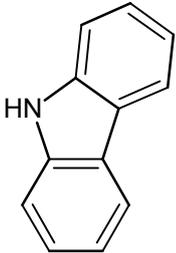
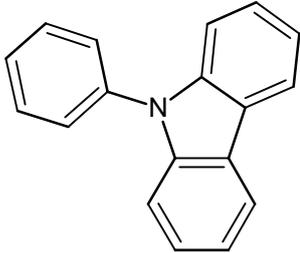
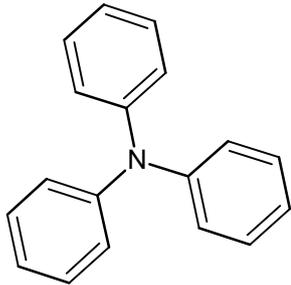
Abbildung 62 Trennung von 1-Naphthylamin- $(t_{R, 1\text{-Naphthylamin}} = 19,5 \text{ min})$ (EIC m/z 128), Diphenylamin- $(t_{R, \text{Diphenylamin}} = 22 \text{ min})$ (EIC m/z 169) und Naphthalen- $(t_{R, \text{Naphthalen}} = 37,5 \text{ min})$ (EIC m/z 143) Standards, Säule: Hypercarb; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (+)APPI/MS

Mittels dieser neu entwickelten LC/APPI/MS-Methode können die potentiellen Abbauprodukte Naphthalen, Diphenylamin und 1-Naphthylamin des Lochtransportmaterials α -NPD chromatographisch getrennt werden. Diese Methode kann somit in der Aufklärung der Abbaumechanismen von Devices als analytisches Tool verwendet werden.

6.3.3 LC/MS-Methodenentwicklung für 9-PhCz, Cz und TPA

Zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von organischen Leuchtdioden war, neben der Charakterisierung von Abbauprodukten des Emittermaterials Flrpic, das chemische Verhalten der Host-Matrix TCTA zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit auch für die potentiellen Abbauprodukte vom TCTA LC/MS-Methoden entwickelt. Denkbare Abbauprodukte vom Host-Material TCTA sind in der folgenden Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21 Mögliche Abbauprodukte des Hostmaterials TCTA

Molekül	Summenformel	Struktur
Carbazol	$C_{12}H_9N$	
9-Phenylcarbazol	$C_{13}H_{18}N$	
Triphenylamin	$C_{18}H_{15}N$	

Das wichtige Leitkriterium für die Trennung der Substituenten von TCTA ist die Auswahl geeigneter Analysemethoden. Dazu wurden unterschiedliche Normal- und Umkehrphasenflüssigkeitschromatographien angewendet (siehe Tabelle 22).

Um die analytische Trennproblematik zu lösen, wurde eine Vielzahl von HPLC-Experimenten durchgeführt. Ein Ansatz der sich im Rahmen dieser Arbeit bereits als erfolgreich herauskristallisierte war dabei die Kopplung von unterschiedlichen Trennsäulen (siehe Tabelle 23).

Tabelle 22 HPLC/UV Methodenentwicklung zur Trennung von Carbazol, 9 Phenylcarbazol und Triphenylamin

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Ofentemperatur (°C)
Chromolith-Si-100	ACN	0,3	40
Chromolith-RP18e	ACN	0,3	40
LiChrospher-RP18e	ACN	0,3	40
Superspher-RP18e	ACN	0,3	40
Purospher-RP18e	ACN	0,3	40

Tabelle 23 HPLC/APPI/MS-Methode zur Trennung von 9-Phenylcarbazol und Triphenylamin

Mobile Phase	100% n-Hexan
Stationäre Phase	Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP-18e + LiChrospher-NH ₂
Programm	Isokratisch
Fluss	0,3 mL/min
Detektion	(+)-APPI/MS EIC m/z 246 EIC m/z 244
Injektionsvolumen	10 µL

Die Trennung der beiden Substituenten, Triphenylamin und 9-Phenylcarbazol, von TCTA ließ sich durch Hintereinanderschalten von drei Trennsäulen und mit einem unpolaren Lösungsmittel bewerkstelligen. Von den zahlreichen getesteten Eluenten konnte eine optima-

le Trennung mit 100% n-Hexan als Laufmittel erzielt werden. In Abbildung 63 wurde die Trennung von Triphenylamin vom Injektionspeak dargestellt.

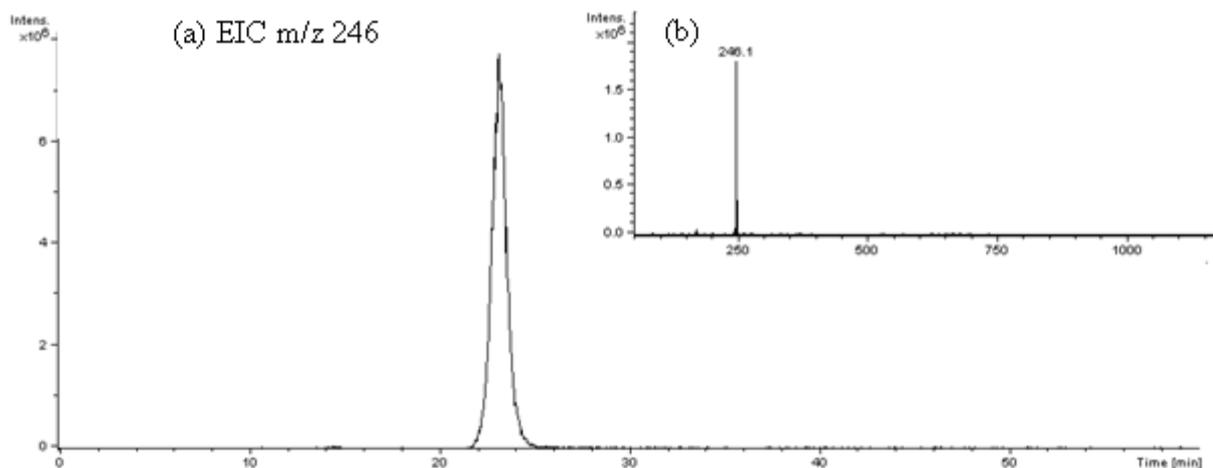


Abbildung 63 Retention des Triphenylamin-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP 18e + LiChrospher-NH₂; Laufmittel 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 246 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, \text{Triphenylamin}} = 23 \text{ min}$

Triphenylamin eluierte nach einer Retentionszeit von $t_R = 23 \text{ min}$ von der Chromatographiesäule und wurde im Massenspektrum mit der Masse m/z 246 identifiziert.

Ebenso ließ sich der weniger polare Substituent von TCTA, das 9-Phenylcarbazol, unter den identischen chromatographischen LC/APPI/MS-Bedingungen trennen (siehe Abbildung 64).

Der Peak für 9-Phenylcarbazol tritt bei einer Retentionszeit von $t_R = 27 \text{ min}$ auf. Aus den beiden Extracted-Ion-Chromatogrammen (siehe Abbildung 63 und Abbildung 64) zeigt sich, dass zuerst das polare Triphenylaminderivat und im Anschluss das 9-Phenylcarbazol eluiert wird. Durch die massenspektrometrische Darstellung mittels der EIC-Einstellung lässt sich somit die Suche nach diesen möglichen Abbauprodukten von TCTA realisieren.

Eine Retention des Carbazol-Moleküls kann mittels dieser Methode nicht erreicht werden. Eine wesentlich bessere Retention der Substanz findet unter Austausch der aminofunktionalisierten durch die unpolare Purospher-RP18e Trennsäule statt. Als mobile Phase eignete sich der mittelpolare Eluent Acetonitril (siehe Abbildung 65).

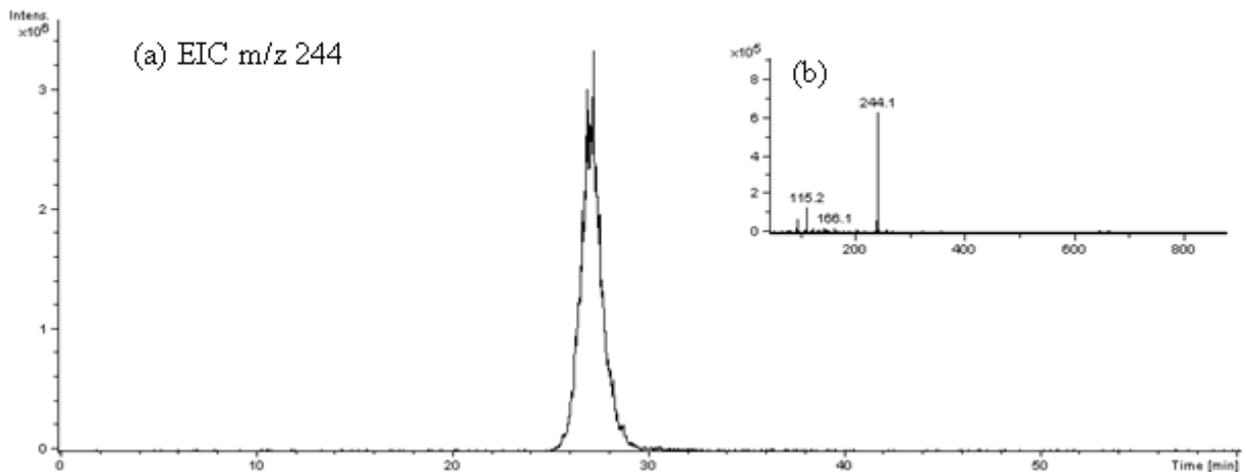


Abbildung 64 Retention eines 9-Phenylcarbazol-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP-18e + LiChrospher-NH₂; Laufmittel 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 244 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, 9\text{-Phenylcarbazol}} = 27 \text{ min}$

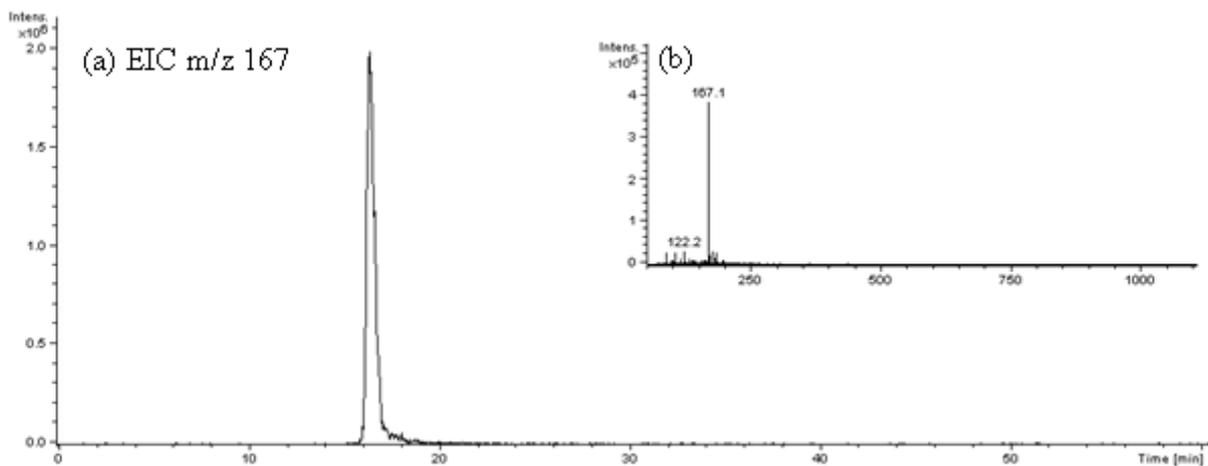


Abbildung 65 Retention des Carbazol-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP-18e + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 167 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, \text{Carbazol}} = 17 \text{ min}$

Der Peak für das Carbazol-Molekül tritt bei einer Retentionszeit von $t_{R} = 17 \text{ min}$ auf. Im Rahmen der Methodenentwicklung hatte sich für diese Substanz herausgestellt, dass diese auch auf einer aminofunktionalisierten Trennsäule retardiert wird (siehe Abbildung 66).

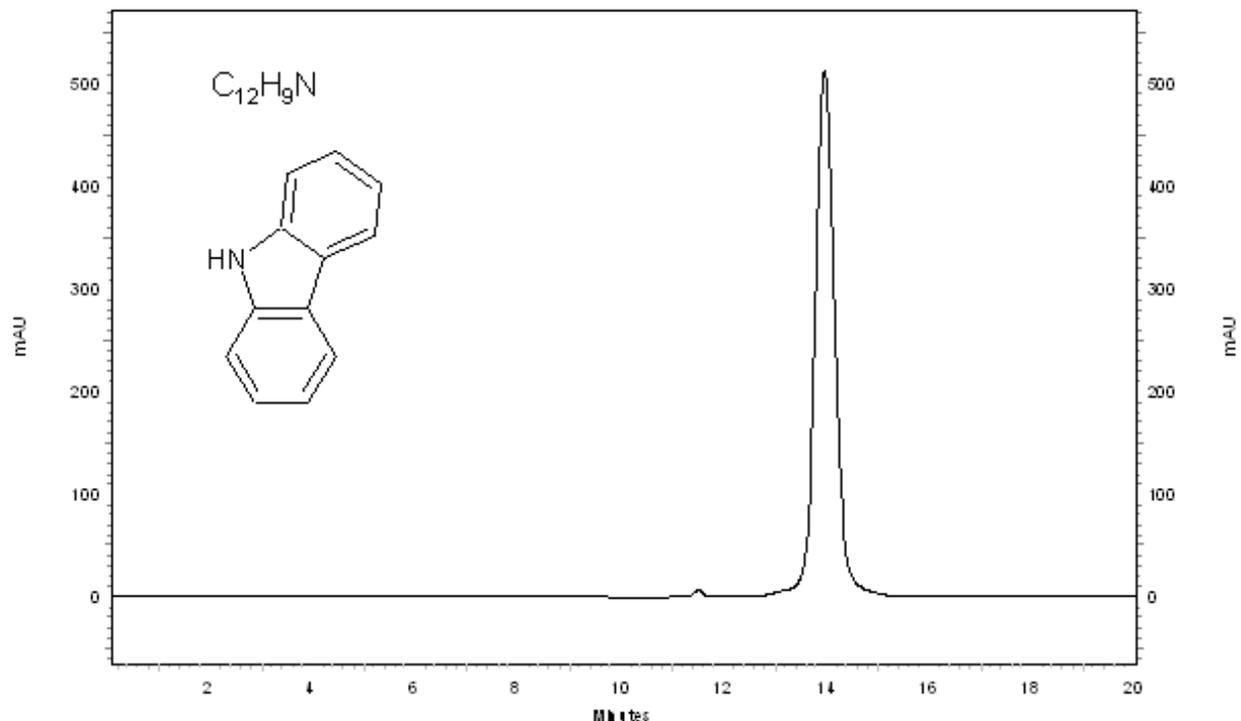


Abbildung 66 Retention des Carbazol-Standards, Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 90% n-Hexan / 10% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda = 294 \text{ nm}$ ($t_{R, \text{Carbazol}} = 14 \text{ min}$)

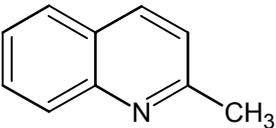
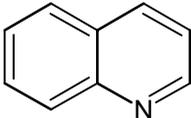
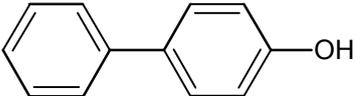
Mit einer aminofunktionalisierten LiChrospher-Trennsäule weist der Analyt Carbazol eine Retention von $t_R = 14 \text{ min}$ auf. Des Weiteren zeigt sich bei der chromatographischen Methodenentwicklung für Carbazol, dass bei 100% n-Hexan als mobile Phase keine ausreichenden Wechselwirkungen zwischen der NH₂-Phase und dem Analyten vorliegen. Die Anhebung des 2-Propanolanteils in der mobilen Phase führte letztendlich zu einer erfolgreichen Trennung.

Zum Screening von potentiellen Abbauprodukten von TCTA müssen jedoch zwei unterschiedliche LC-Methoden verwendet werden. Die vorgestellten Trennsysteme stellen die ersten beschriebenen LC/APPI/MS-Verfahren zum Screening von potentiellen TCTA-Abbauprodukten dar.

6.3.4 Chromatographische Trennung der Liganden von BAlq

Zur Charakterisierung der potentiellen Degradationsprodukte von BAlq sollten LC/MS-Verfahren zur Trennung von Chinaldin, Chinolin und von 4-Phenylphenol ausgearbeitet werden.

Tabelle 24 Mögliche Abbauprodukte des ETL BAlq

Molekül	Summenformel	Struktur
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	
Chinolin	C_9H_7N	
4-Phenylphenol	$C_{12}H_{10}O$	

Chinaldin und Chinolin konnten mit einer chromatographischen LC/MS-Methode analysiert werden. Wie schon in Kapitel 6.2.1 gezeigt, erwies sich auch bei dieser Problemstellung trotz Verbreitung der Peaks von Chinaldin und Chinolin die Verwendung einer Graphit-trennsäule als vorteilhaft. Mit einem Fluss von 0,3 mL/min und 100% ACN als Laufmittel lassen sich die beiden Analyten sehr gut trennen und nachweisen (siehe Abbildung 67). Der Analyt 4-Phenylphenol konnte mit dieser Methode jedoch nicht getrennt werden. Von den beiden Analyten Chinaldin und Chinolin eluierte zuerst Chinolin. Die Retentionszeit t_R beträgt unter den gewählten Parametern 24 Minuten. Das strukturell ähnlich aufgebaute Molekül Chinaldin, das eine zusätzliche Methylgruppe besitzt, eluierte 15 min später. Das Tailing der beiden Substanzen deutet auf eine starke Wechselwirkung des Chinolinringes mit der unpolaren Oberfläche des Graphits hin. Aufgrund des Tailings war die Trennung der Peaks von Chinaldin und Chinolin nicht optimal (siehe Abbildung 67).

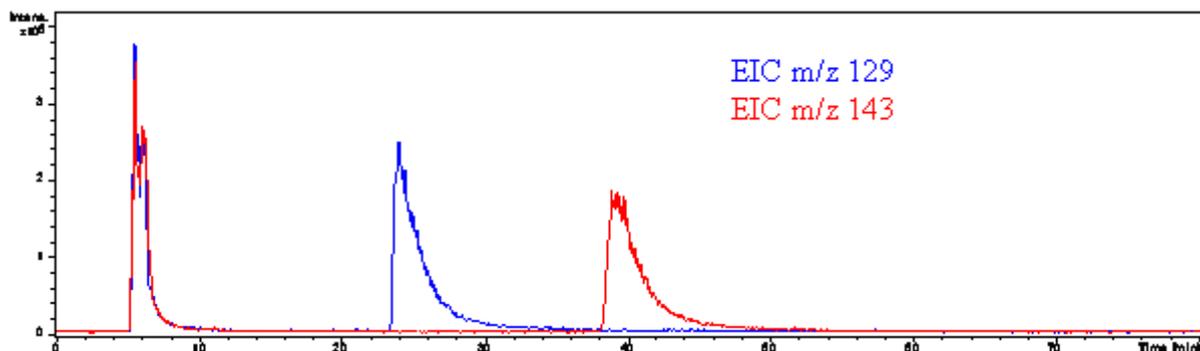


Abbildung 67 Trennung von Chinaldin ($t_{R, \text{Chinaldin}} = 24 \text{ min}$) (EIC m/z 143) und Chinolin- ($t_{R, \text{Chinolin}} = 39 \text{ min}$) (EIC m/z 129) Standards, Säule: Hypercarb; Laufmittel 100 % ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C

Im letzten Schritt erfolgte die Ausarbeitung eines chromatographischen Verfahrens für den Liganden 4-Phenylphenol. Dabei wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen chromatographischen Säulen, Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen auf Ihre Eignung zur Lösung dieses Trennproblems untersucht. Für die Analyse erwies sich eine aminofunktionalisierter Trennsäule als gut geeignet. Bezüglich der Trenneffizienz und Peakform ermöglichte ein Eluentengemisch von 90% n-Hexan / 10% 2-Propanol bei einer Flussrate von 0,3 mL/min die beste Trennung. Die DAD-Detektion erfolgte bei $\lambda = 262 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 68).

Der Peak tritt bei einer Retentionszeit von $t_R = 21 \text{ min}$ auf. Im Vergleich zu den beiden Analyten Chinaldin und Chinolin weist das 4-Phenylphenol eine saubere Peakform auf.

Zusammenfassend kann als wichtiges Ergebnis dieser analytischen Methodenentwicklung für die potentiellen Abbauprodukten Chinaldin und Chinolin von BALq festgestellt werden, dass diese Analyten durch Verwendung einer LC-Methode ohne Überlagerung getrennt werden können.

Die ausgearbeiteten LC-Methoden der potentiellen OLED- Abbauprodukte wurden als analytische Tools zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen PhOLEDs verwendet.

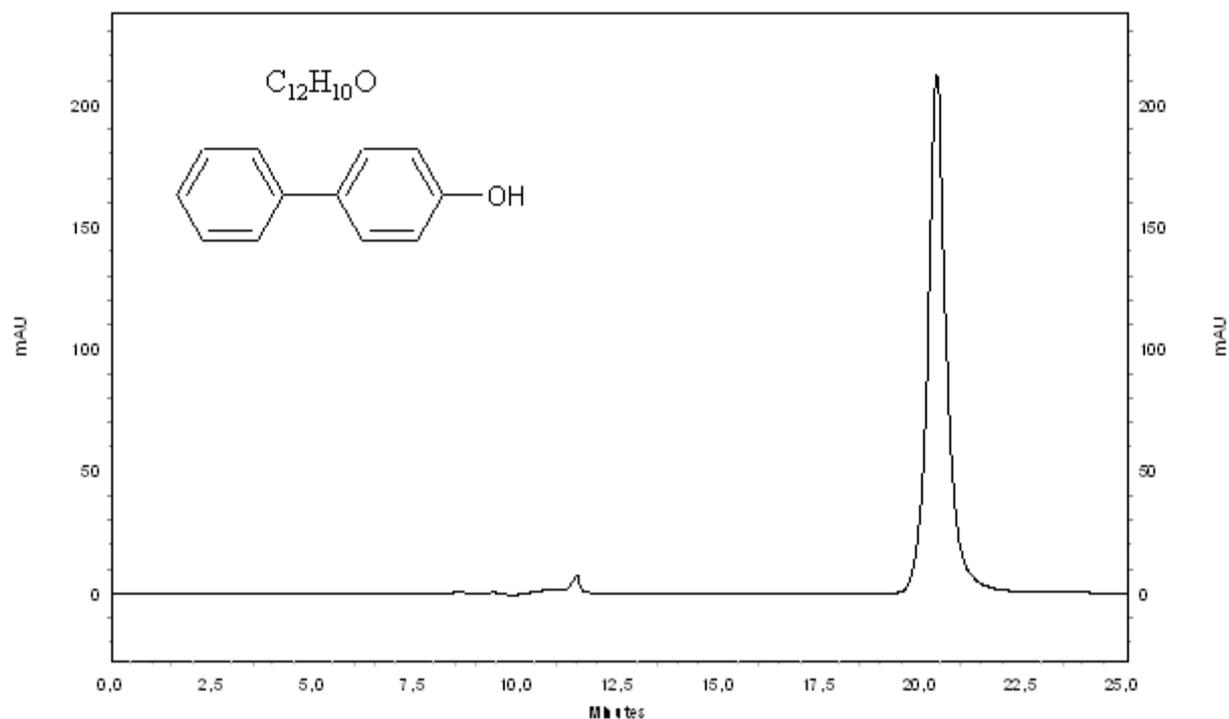


Abbildung 68 Retention des 4-Phenylphenol-Standards, Säule: LiChrospherNH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 90 % n-Hexan / 10 % 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ($t_{\text{R, 4-Phenylphenol}} = 21 \text{ min}$)

6.4 Entwicklung von LDI/TOF/MS und MALDI/TOF/MS Methoden

Zur Aufklärung der Degradationsmechanismen wurden neben den LC/MS-Analyseverfahren LDI- bzw. MALDI/TOF/MS Verfahren eingesetzt. Über den Einsatz dieser Technik zur Aufklärung von Degradationsmechanismen lagen zu Beginn der Arbeit keine Publikationen vor, später wurden erste Untersuchungen berichtet^{224,225}.

Die LDI- bzw. MALDI/TOF/MS-Methoden bieten zahlreiche Vorteile zur Charakterisierung und Aufklärung von Abbauprodukten von komplex aufgebauten Mehrschichtdioden.

Im Vergleich zur Flüssigkeitschromatographie können Analyten und Substanzgemische ohne chromatographische Trennung direkt mit oder ohne MALDI-Matrices massenspektrometrisch analysiert werden. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer MALDI-Methode, die es ermöglicht vollständige Devices auf Degradationsprodukte zu untersuchen. Dabei lag das Augenmerk darauf eine geeignete Matrix und Probenprä-

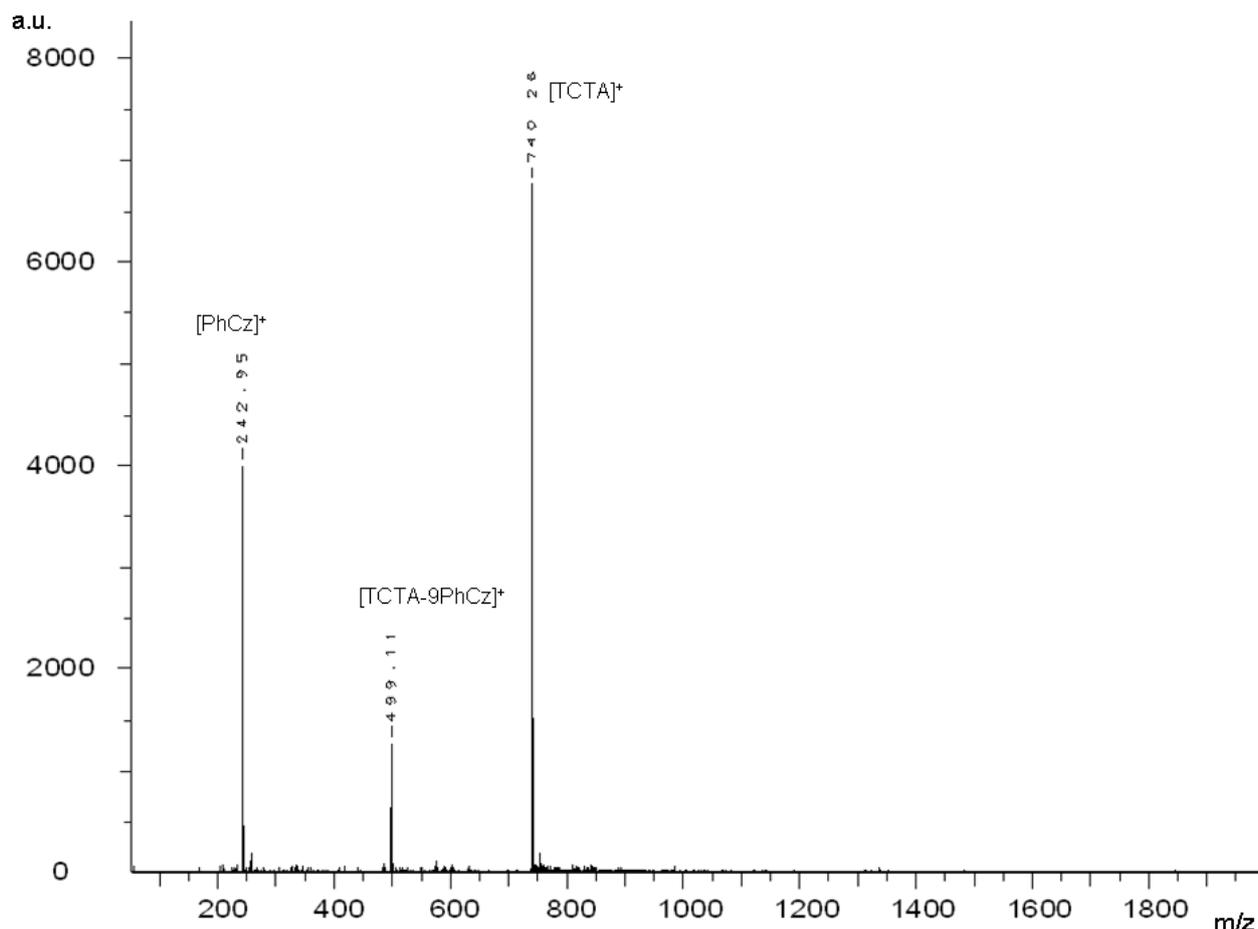


Abbildung 70 Analyse von TCTA ohne MALDI-Matrix; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300

Bei der Messung von TCTA mit der LDI/TOF/MS-Methode werden neben dem Molekülionenpeak [TCTA]⁺ mit der Masse m/z 740 zwei weitere Signale mit den Massen m/z 243 und m/z 499 beobachtet. Die Masse m/z 243 entspricht der Masse des 9-Phenylcarbazols, während die Masse m/z 499 dem Molekül TCTA nach Abspaltung des 9-Phenylcarbazols (TCTA - (9-Phenylcarbazol)) zugeordnet werden kann.

Um den Analyten TCTA fragmentfrei analysieren zu können, wurde die Laserionisierung von TCTA mit unterschiedlichen Matrices erprobt. In der folgenden Tabelle 25 ist das Ionisierungsverhalten von TCTA mit den unterschiedlichen MALDI-Matrices zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 25 Analyse von TCTA mit unterschiedlichen MALDI-Matrices; (+) nur Molekulation; (-) Fragmentation

Matrix	Ionisierung
9-Chloroanthracen	+
Retinsäure	+
9-Bromoanthracen	-
2-Bromo-4,6-dinitroanilin	+
Anthracen-9-carboxysäure	+
5-Chlorosalicylsäure	+
POPOP	-
3-Aminochinolin	-
5-Chlorhydroxybenzoesäure	-
Nicotinsäure	-
Glyzerin	-
9-Nitroanthracen	+
L-(-)-Fucose	-
Aktivkohle	-
5-Chlor-2-mercaptobenzothiazol	-
6-Aza-2-thiothymin	-

Matrix	Ionisierung
α -CCA	+
HPAB	-
DHB	+
IAA	-
SA	-
3HPA	-
HMBA	-
DCTB	+
4HPA	-
Fulleren	-
ohne Matrix	-
HBMD	-
Dithranol (DIT)	-
Tetrakis	+
2,4,5-Trihydroxyacetophenon	-
N-5-Nitro- 2-pyridil-1,2-Ethandiamin	-

Als gut geeigneter MALDI-Matrix für TCTA erwies sich das DCTB. Während bei der LDI/TOF/MS-Messung von TCTA Dissoziationsprodukte auftreten, konnte TCTA durch Zumischung von DCTB in einer eins zu zwanzig Verdünnung als M^+ , fragmentfrei desorbiert und ionisiert werden (siehe Abbildung 71).

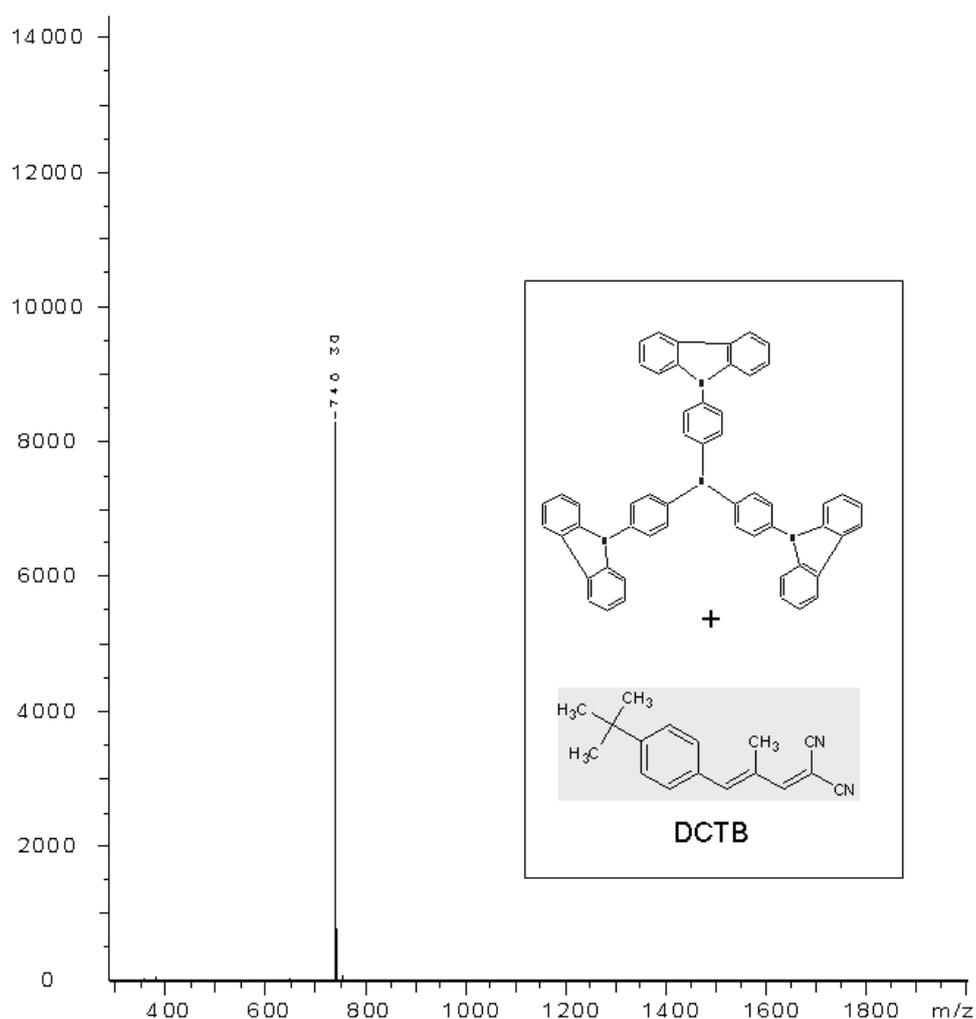


Abbildung 71 MALDI/TOF-Massenspektrum von TCTA mit MALDI-Matrix DCTB

Neben den klassischen MALDI-Matrices DCTB und DIT konnte TCTA ebenfalls mit weiteren MALDI-Matrices ohne Fragmentations- und Oligomerisierungsprozesse analysiert werden. Eine Präferenz für die zerstörungsfreie Ionisation zeigten Anthracenderivate als MALDI-Matrices. Des Weiteren stellte sich heraus, dass sich TCTA in cyanofunktionalisierten MALDI-Matrices (z. B.: α -CCA) ohne weitere Zusatzsignale als M^+ bzw. MH^+ ionisieren lässt.

Zusammenfassend kann für die Analyse von TCTA gesagt werden, dass sich für die Analyse von TCTA diverse MALDI-Matrices eignen, um eine zerstörungsfreie Ionisation des Analyten durchzuführen.

Im nächsten Schritt wurde das Emittermaterial Flrpc mittels der LDI/TOF/MS analysiert. Es zeigte sich, dass signifikant mehr Peaks im Massenspektrum zu beobachten sind als bei TCTA, wobei auch höhermolekulare Spezies auftreten.

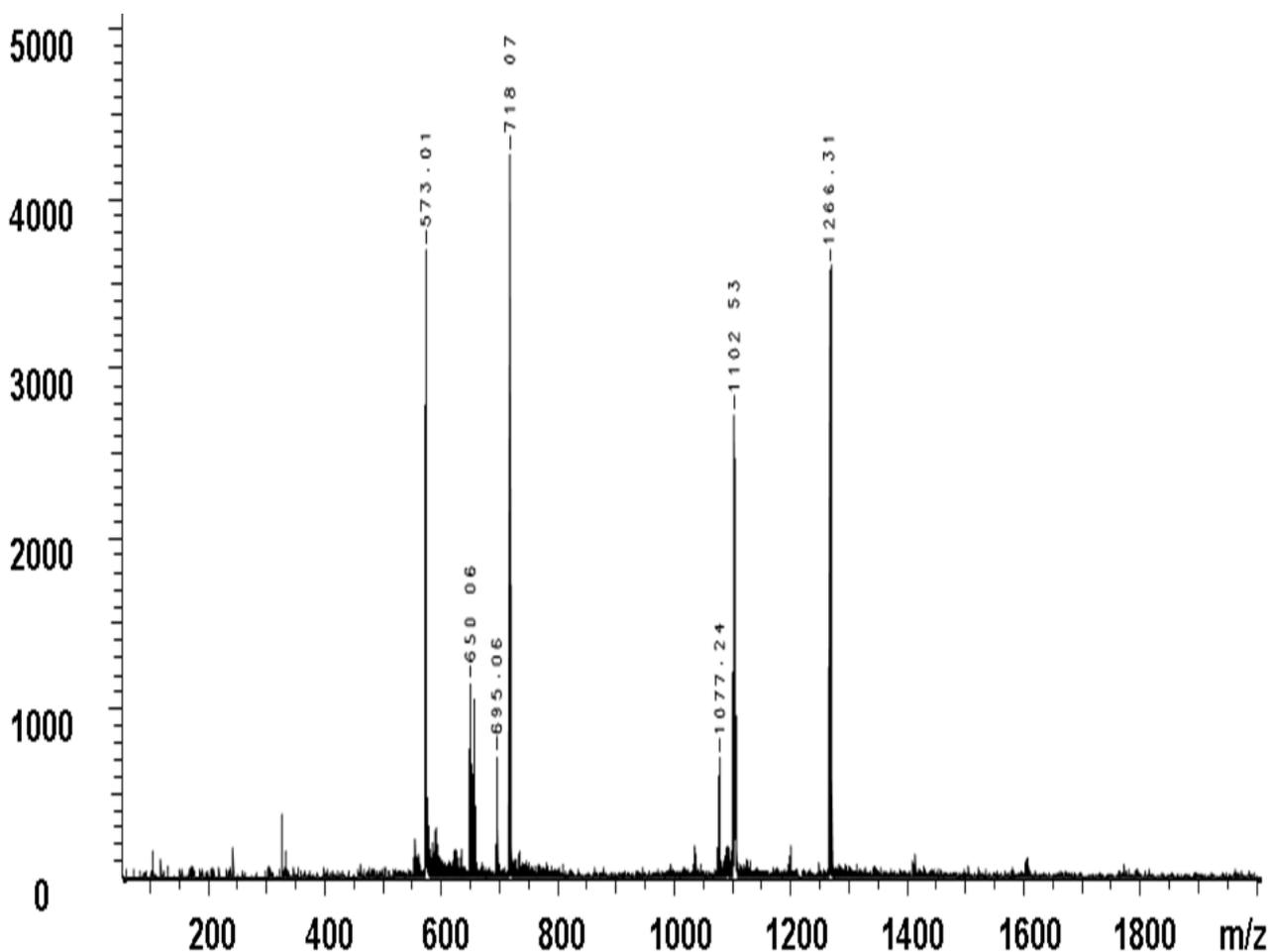


Abbildung 72 Analyse von Flrpc ohne MALDI-Matrix; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300

Eine grundlegende Beobachtung bei diesem Komplex ist sowohl die Abspaltung von Liganden, als auch die Adduktbildung mit Natriumionen. Die LDI/TOF/MS-Ergebnisse von Flrpc sind in der Abbildung 73 zusammenfassend dargestellt. Die höheren Massen m/z 1077, m/z 1102 und m/z 1266 deuten auf Verbrückungsreaktionen von zwei Komplexen über Metallionen hin.

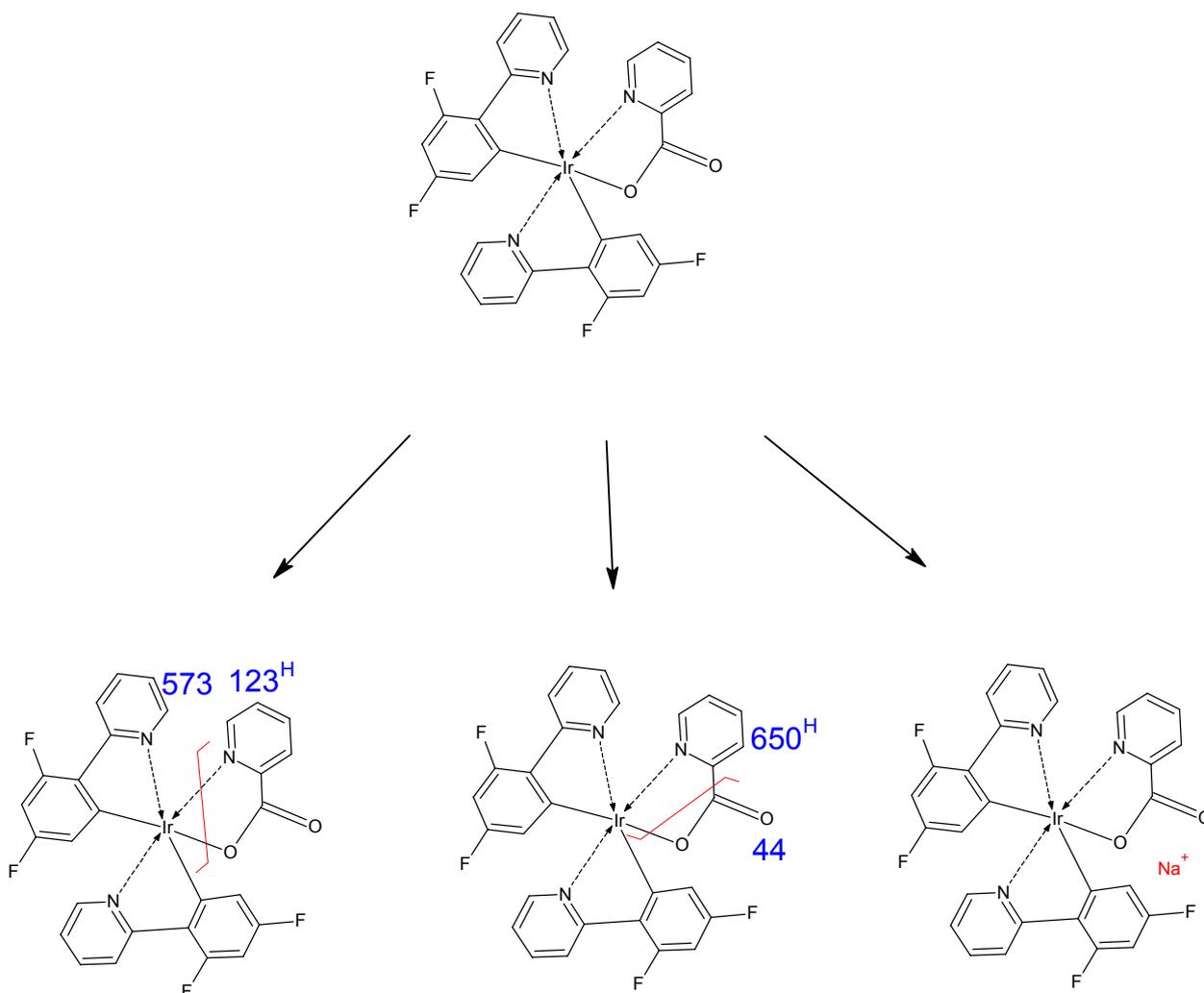


Abbildung 73 Dissoziations- und Adduktbildungsreaktionen von Flrpic bei der LDI/TOF/MS-Analyse

Eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien Ionisation und Desorption des Iridiumkomplexes besteht in der Verwendung von DCTB als Matrix. Obwohl Fragmentations- und Dimerisierungsreaktionen bei der Massenbestimmung oft unerwünscht sind, kann eine Fragmentanalyse auch wichtige Informationen zur Degradation von lichtemittierenden Materialien liefern. Durch eine geschickte Wahl der MALDI-Matrices können Fragmentations- und Adduktbildungsreaktionen zurückgedrängt werden. In der folgenden Abbildung 74 ist das Massenspektrum von Flrpic mit der MALDI-Matrix DCTB dargestellt.

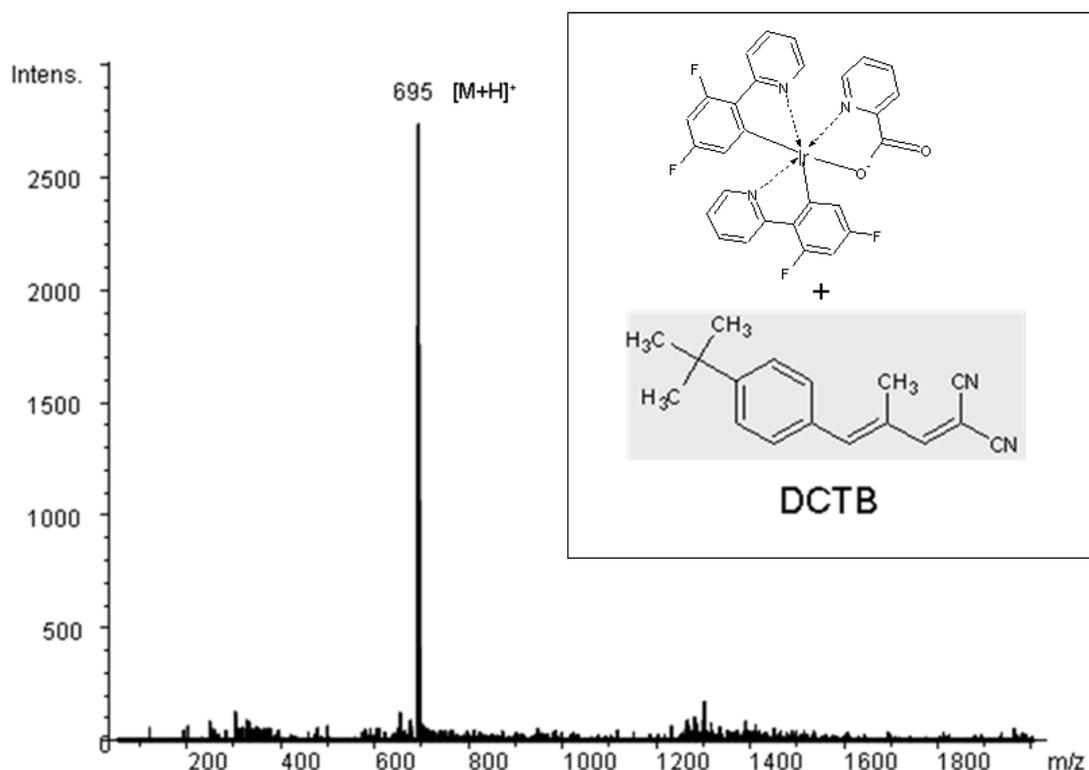


Abbildung 74 Analyse von Flrpc mit der MALDI-Matrix DCTB; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300

Der Grad der Fragmentation und Assoziationsreaktionen können bei Verwendung von DCTB in zwanzigfachem Überschuss zum Analyten Flrpc signifikant reduziert werden. Bei den Überprüfungen von über 30 MALDI-Matrices ermöglichte nur DCTB eine zerstörungsfreie Ionisation des Flrpcs.

In der weiteren Versuchsreihe wurde α -NPD auf seine Ionisierungscharakteristik in der LDI- bzw. MALDI/TOF/MS untersucht. Als Ergebnis der Methodenentwicklung kann für die Substanz α -NPD die Aussage getroffen werden, dass eine Ionisierung ohne MALDI-Matrices bei geeigneter Laserenergie möglich ist. Obwohl mit α -NPD bereits mit der LDI/TOF/MS gute Resultate erzielt werden, musste dennoch überprüft werden, inwiefern die MALDI-Matrix aktiv an der Ionisierung beteiligt ist bzw. diese störend oder positiv beeinflussen kann, da später die Analyten nicht isoliert, sondern als Mischung im Device charakterisiert werden sollen. Um Spektren mit hoher Qualität zu erhalten und die Ionisie-

rung des Analyten möglichst fragmentfrei durchführen zu können, wurde daher das Ionisierungsverhalten von α -NPD mit unterschiedlichen Matrices erprobt.

Tabelle 26 stellt eine Gesamtübersicht der Analysen des α -NPDs mit unterschiedlichen MALDI-Matrices dar.

Tabelle 26 Analyse von α -NPD mit unterschiedlichen MALDI-Matrices; (+) nur Molekulation; (-) Fragmentation

Matrix	Ionisierung
9-Chloroanthracen	+
Retinsäure	-
9-Bromoanthracen	+
2-Bromo-4,6-dinitroanilin	+
Anthracen-9-carboxysäure	+
5-Chlorosalicylsäure	+
POPOP	+
3-Aminochinolin	+
5-Chlorhydroxybenzoesäure	+
Nicotinsäure	+
Glyzerin	+
9-Nitroanthracen	+
L-(-)-Fucose	+
Aktivkohle	+
5-Chlor-2-mercaptobenzothiazol	+
6-Aza-2-thiothymin	+

Matrix	Ionisierung
α -CCA	+
HPAB	-
DHB	+
IAA	+
SA	+
3HPA	+
HMBA	+
DCTB	+
4HPA	+
Fulleren	+
ohne Matrix	+
HBMD	+
Dithranol (DIT)	+
Tetrakis	+
2,4,5-Trihydroxyacetophenon	+
N-5-Nitro- 2-pyridil-1,2-Ethandiamin	+

Als Ergebnis der Methodenentwicklung kann für α -NPD die Aussage getroffen werden, dass der Analyt mit allen MALDI-Matrices außer mit der 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure und Retinsäure fragmentfrei ionisiert werden kann. Es zeigte sich auch, dass α -NPD im Vergleich zu der LDI/TOF/MS-Technik mit fast allen MALDI-Matrices bereits mit relativ niedriger Laserleistung sehr gut desorbiert und ionisiert wird.

Deutlich problematischer gestaltete sich die Analyse des Aluminiumkomplexes BA1q mittels der LDI/TOF/MS. Die Interpretation der Massenspektren lieferte den Beleg, dass der Analyt nicht als Mutterion ionisiert werden kann.

Um eine Analyse des Elektronentransportmaterials BA1q mittels der MALDI/TOF/MS zugänglich zu machen, wurde eine intensive Methodenentwicklung durchgeführt. Analog zu den Messungen von TCTA, Flrpic und α -NPD mittels der MALDI/TOF/MS wurden hierfür verschiedene Matrices erprobt, um geeignete Messbedingungen zur Analyse von BA1q zu finden.

Es zeigte sich jedoch, dass BA1q auch mit dieser Ionisierungsmethode nicht als stabiles Mutterion mit m/z 512 erzeugt und vermessen werden kann. Eine Erklärung für die schlechte Ionisierbarkeit des Moleküls BA1q könnte die Hydrolyseempfindlichkeit des Moleküls sein. Dieser Aspekt und seine Auswirkungen für die Messungen werden ausführlicher in Abschnitt 8.1.6 erläutert und diskutiert. In diesen Untersuchungen zeigte sich, dass das angestrebte Ziel möglichst mit einer Matrix TCTA, Flrpic, α -NPD und BA1q fragmentfrei ionisieren zu können, mit den untersuchten Matrices und Ionisierungsparametern nicht realisiert werden kann.

7 Probenaufbereitung

Die Probenvorbereitung und Probennahme sind im Allgemeinen die kritischsten Parameter des gesamten analytischen Verfahrens. Dabei muss besonderer Wert auf die Vermeidung von Kontaminationen und Analytverlusten sowie Veränderungen des Analyten durch das Probenvorbereitungsverfahren gelegt werden.

Devices enthalten sogenannte Matrixbestandteile wie z. B. das Glassubstrat, das Anoden- und Kathoden- sowie Verkapselungsmaterial, die die chemische Analyse erheblich stören können. Durch geeignete Probenvorbereitungsschritte müssen die störenden Matrix-Komponenten unter Erhalt der Analyten abgereichert oder vollständig entfernt werden. Folglich bestand eine Aufgabe der Probenvorbereitung für diese Verfahren darin, die Trennung zwischen den zu untersuchenden Analyten und dem Verkapselungsmaterial kontaminationsfrei, ohne Analytverlust und -veränderung zu realisieren.

Neben der Abtrennung der Matrix von den Proben spielte bei Probenvorbereitung das saubere kontaminationsfreie Handling und die Analyse der Devices eine wichtige Rolle. Ebenso mussten Auswirkungen der Probenaufbereitung auf die zu untersuchenden Analyten und möglichen Degradationsprodukte der elektronischen Bauteile und eine daraus resultierende Veränderung der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Daher ist das saubere Arbeiten eine unerlässliche Voraussetzung zur Vermeidung jeglicher Verunreinigungen.

7.1 *Devices, Alterungstests, Lagerung & Probenpräparation*

7.1.1 Devices

Für die Aufklärung der Degradationsmechanismen von elektrooptisch aktiven Materialien im Devicebetrieb wurden im Rahmen dieser Arbeit diverse OLED-Systeme analysiert. Die aufgedampften Devices wurde so konzipiert, dass es möglich war diverse Fragestellungen zu beantworten. So wurde zum Beispiel zunächst das Verhalten der Materialien TCTA und α -NPD in Single-Carrier-Devices mit folgenden Fragestellungen untersucht:

- a) Chemische Degradierung des Host-Materials TCTA nach dem Aufdampfungsprozess
- b) Orientierungsverhalten von α -NPD nach dem Aufdampfungsprozess
- c) Nachweis von potentiellen Abbauprodukten mittels analytischer Tools

Um die komplexen Fragestellungen zu lösen, wurden zunächst Dioden mit dem aufgedampften Material TCTA untersucht. Zur Charakterisierung von potentiellen Abbauprodukten von TCTA nach dem Aufdampfprozess wurden verkapselte Devices mit folgendem Aufbau analysiert (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27 Single-Layer-Devices zur Charakterisierung der Stabilität des Host-Materials TCTA nach dem Aufdampfprozess

Device	ITO	TCTA	LiF	Al
I	120 nm	50 nm	1 nm	123 nm
II	120 nm	50 nm	1 nm	87 nm

Diese Dioden bestanden aus einem ITO-beschichteten Glasträger, auf dem durch den Aufdampfprozess das organische Material TCTA aufgebracht wurde. Als Metallkathode fungierte eine Kombination aus einer LiF- und einer Aluminium-Schicht.

Es sollte zudem geklärt werden, inwieweit das Lochtransportmaterial α -NPD nach und durch den Aufdampfprozess degradiert. Daher wurden unverkapselte Devices mit folgender Schichtenfolge analysiert:

Tabelle 28 Single-Layer-Devices zur Charakterisierung der Stabilität des Lochtransportmaterials α -NPD nach dem Aufdampfprozesses

Device	ITO	α -NPD	LiF	Al
I	120 nm	50 nm	1 nm	123 nm

Um nun zu prüfen, wie sich das Emittermaterial Flrpic nach dem Co-Verdampfungsprozess verhält und unter welchen Bedingungen im Device das Emittermaterial Flrpic chemisch abbaut, wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst Dioden untersucht, die aus zwei Komponenten bestanden (siehe Tabelle 29).

Tabelle 29 OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters Flrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozess (I) verkapselt und ungealtert (II) verkapselt und Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge ($\lambda = 380$ nm)

Device	ITO	TCTA	Flrpic	LiF	Al
I	120 nm	200 nm	8%	1 nm	100 nm
II	120 nm	200 nm	8%	1 nm	100 nm

TCTA und das Emittermaterial Flrpic wurden durch Co-Verdampfung direkt auf das Substrat, das schon mit der ITO-Anode beschichtet war, aufgebracht. Damit befand sich das Gast/Matrix-System im direkten Kontakt mit der ITO-Schicht. Als Kathode wurde eine LiF/Al-Schichtsystem gewählt.

Im nächsten Schritt erfolgte die Analyse von Mehrschichtsystemen. In diesen Diodenaufbauten sind alle Materialien mit Ihren Funktionalitäten (HTL, ETL, EML) in einem Materialsystem integriert. Um sowohl den Einfluss der Schichtdicken der Host-Matrix, als auch die Konzentration des Dopanden auf das Verhalten einer blauen PhOLED bestimmen zu können, wurden unterschiedliche Deviceaufbauten untersucht (siehe Tabelle 30).

Die PhOLEDs bestanden aus einem ITO-beschichteten Glasträger, auf dem durch den Aufdampfprozess die einzelnen organischen sublimierten Materialien aufgebracht wurden. Als Lochleitermaterial fungierte eine 50 nm Schicht α -NPD gefolgt von einer 10 nm TCTA-Schicht. Diese dünne TCTA-Schicht verringert die Wanderung der gebildeten Exzitonen während des Betriebes. Die phosphoreszierende Emitterschicht bestand aus 100 bzw. 70 nm TCTA dotiert mit 8 bzw. 16% Flrpic. Für den Elektronentransport diente eine 50 nm BAq-Schicht. Als Metallkathode fungierte eine Kombination aus einer LiF- und einer Aluminium-Schicht. Zur Aufklärung der Degradationsprodukte wurden die Dioden (II) und (IV) bei einer Stromstärke von $I = 100$ mA für 1 Stunde gealtert.

Tabelle 30 OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters Flrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozess (I) und (III) unverkapselt und ungealtert; (II) und (IV) unverkapselt und gealtert bei $I = 100 \text{ mA}$ für 1h (Abnahme der Lumineszenz von ca. 450 Cd/m^2 auf ca. 200 Cd/m^2)

Device	Substrat	α -NPD	TCTA	TCTA / Flrpic	BAIq	LiF	Al
I (Referenz)	ITO	50 nm	10 nm	100 nm TCTA + 8% Flrpic	50	1 nm	100 nm
II (gestresst)	ITO	50 nm	10 nm	100 nm TCTA + 8% Flrpic	50	1 nm	100 nm
III (Referenz)	ITO	50 nm	10 nm	70 nm TCTA + 16% Flr- pic	50	1 nm	100 nm
IV (gestresst)	ITO	50 nm	10 nm	70 nm TCTA + 16% Flr- pic	50	1 nm	100 nm

Grundsätzlich wurden neben den gealterten Dioden immer ungealterte Referenzdevices mit identischer Schichtenfolge analysiert, die zur gleichen Zeit und unter identischen Bedingungen mit denselben Einsatzstoffen hergestellt wurden. Die in der Tabelle 30 dargestellten Devices wurden in den Forschungslaboratorien von Philips in Aachen hergestellt und gealtert.

Es wurden Devices mit einer Betriebsdauer von 24 Stunden auf ihre möglichen Abba- und Degradationsprodukte analysiert (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31 OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters Flrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozesses (I) unverkapselt und ungealtert (II) unverkapselt, gealtert bei $I = 100 \text{ mA}$ und 12V für 24h

Device	Substrat	α -NPD	TCTA	TCTA / Flrpic	BAIq	LiF	Al
I (Referenz)	ITO	50 nm	10 nm	100 nm TCTA + 8% Flrpic	50	1 nm	100 nm
II (Gestresst)	ITO	50 nm	10 nm	100 nm TCTA + 8% Flrpic	50	1 nm	100 nm

Der Aufbau der OLEDs ist in Tabelle 31 aufgelistet. Diese Dioden wurden an der FH Münster unter inerter Atmosphäre (Glovebox: $< 0,1 \text{ ppm H}_2\text{O}$; $< 0,1 \text{ ppm O}_2$) für 24 Stunden bei 100 mA und 12 V gealtert. Hierzu wurde ein Strom-Spannungsanalysator benutzt. Für die Alterung wurden sowohl die ITO-Bahnen, als auch die Aluminium Kathode mit Krokodilklemmen kontaktiert.

7.1.2 Probenaufbereitung der Dioden

Eine technologische Herausforderung stellt die Probenpräparation der einzelnen Displaydioden da. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und deren Abbauprodukte in einer Diode ist es erforderlich, die Analyten aus dem Devicematerial herauszulösen. Da die einzelnen organischen Schichten nur wenige Nanometer aufweisen, wirkt sich eine Kontamination der Proben schon mit geringen Verunreinigungen auf die Charakterisierung der Abbauprodukte aus.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Devices wurden bis zur Probenvorbereitung und direkten Messung in einer Glovebox unter N_2 -Atmosphäre mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von unter $< 0,1 \text{ ppm}$ aufbewahrt. Nach dem Ausschleusen der Proben aus der Glovebox, wurden die Proben wie folgt aufbereitet (siehe Abbildung 75):

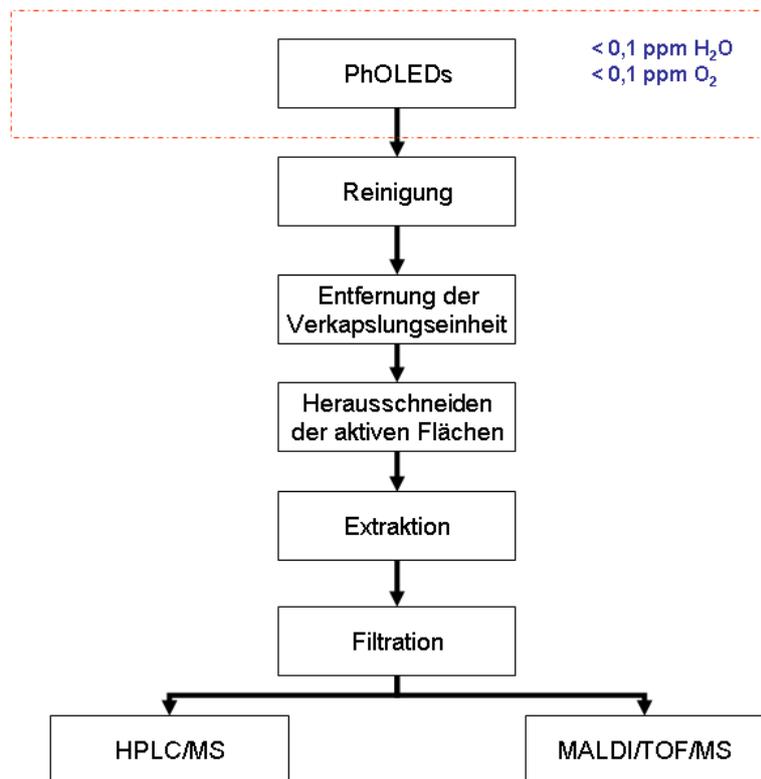


Abbildung 75 Probenvorbereitungsschritte zur Charakterisierung der Degradationsprodukte von blauen PhOLEDs

Durch Verwendung von Aceton als Lösungsmittel wurden die Oberflächen der Dioden zuerst von organischen Restverunreinigungen befreit. In den Vorversuchen hatte sich bereits herausgestellt, dass sich ohne Entfernung der Verkapselungsmaterialien erhebliche Störungen bei der Identifizierung der Abbauprodukte bemerkbar machen. So wurde die Verkapselungseinheit in der weiteren Probenverarbeitung des elektronischen Bauteils mechanisch entfernt.

Für die Charakterisierung der Degradations- und Reaktionsprodukte wurden die aktiven Flächen des Devices mit einem Saphir herausgeschnitten. Das Lösungsmittel 1,4-Dioxan erwies sich nach umfangreichen Voruntersuchungen als geeignetes Lösungsmittel für die Analyten. Daher wurden die herausgeschnittenen Deviceflächen in 5 mL 1,4-Dioxan extrahiert. Für die qualitativen Analysen musste das heruntergelöste Extrakt noch vom Anoden- und Kathodenmaterial getrennt werden. Dies erfolgte durch Filtration mit einem 4 μm -Nylonfilter. Um restliches Lösungsmittel zu entfernen wurde unter einem leichten N_2 -Strom das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wurde anschließend mit 500 μl 1,4-

Dioxan wieder aufgenommen und mit den entwickelten HPLC- sowie mit den LDI- und MALDI/TOF/MS-Methoden unmittelbar analysiert.

7.1.3 LDI/TOF/MS-Probenpräparation

Für die Charakterisierung der Degradationsprodukte wurde sowohl mit den Extrakten der ungestressten, als auch denen der gestressten Dioden wie folgt vorgegangen. Zunächst wurde der aus Edelstahl bestehende LDI/TOF/MS-Probenträger mit THF (HPLC-grade) gespült. Anschließend wurde das MALDI-Target zur Reinigung in einem 500 mL Becherglas mit THF für 30 min bei Raumtemperatur im Ultraschall behandelt.

Nach Trocknen des Probenträgers wurden je 5 µl der Lösungsextrakte von den ungestressten und gealterten Bauteilen auf das MALDI-Target aufgetragen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels, wurde der Probenträger in das MALDI-TOF-MS Reflex IV (Bruker Daltonics GmbH, Bremen) eingeschleust.

Die Messungen erfolgten bei einem Druck von ca. 10^{-8} mbar. Auf den aufgetragenen Stellen wurde die „Spots“ mit einem UV-Laser ($\lambda = 337$ nm) mit einer Frequenz von 6 Hz ablatiert. Für jedes LDI/TOF-Massenspektrum wurden jeweils 450 einzelne „Shots“ addiert. Die externe Massenkalisierung des Gerätes erfolgte mit Fullerenmischungen (C_{60}/C_{70}).

7.1.4 MALDI/TOF/MS-Probenpräparation

Für die Charakterisierung der zu untersuchenden Probe mit einer MALDI-Matrix sind diverse Auftragungsmethoden denkbar (siehe Tabelle 32).

Tabelle 32 MALDI/TOF/MS Auftragungsarten

Auftragungsart	Ref.
„Seed-layered“	226-228
„Thick-Layer“	229
„Elektrospray“	230
„Thin-MALDI“	231
„Dried-Droplet“	232,233

Die einfachste ist die „Dried Droplet“-Methode, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde. Die Matrix wurde in einem Eppendorf-Tube mit einer Konzentration von 10 mg/L angesetzt. Die Analytlösung wurde mit einem 20-fachen Überschuss an MALDI-Matrix vermischt und anschließend davon 2 µl auf das Target aufgetragen (siehe Abbildung 76).

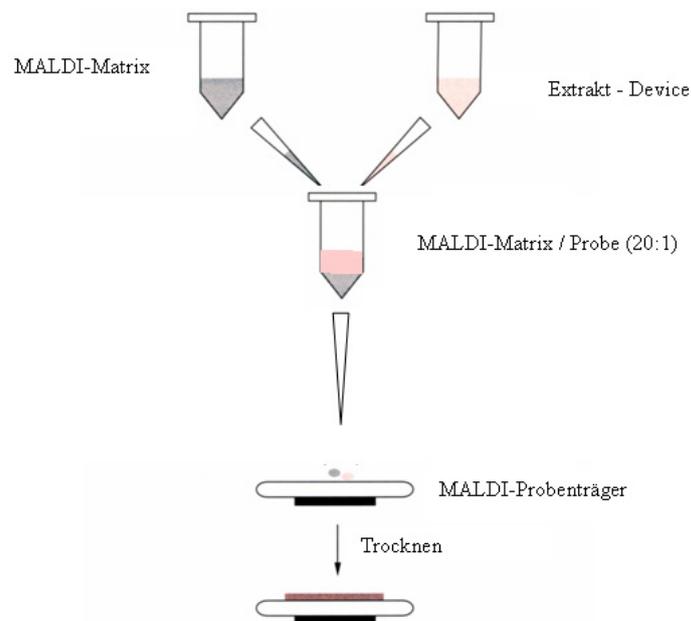


Abbildung 76 Probenpräparation der Extrakte von den ungestressten und mit gealterten Dioden mittels der Dried-Droplet-Methode

Neben dem Matrix/Substanz-Verhältnis spielt die Kristallgröße in der MALDI/TOF/MS eine wichtige Rolle. Bei der „Dried Droplet“-Methode kann das Trocknen zur Bildung von großen Kristallen führen, die die Qualität der MALDI/TOF-Massenspektren erheblich beeinflussen können. Es wurde darauf geachtet die Bildung von solchen Kristallen zu minimieren, indem die Lösung homogen und fein auf dem Probenträger verteilt aufgetragen wurde.

Nach diesem Präparationsschritt wurde der Probenträger in das Hochvakuum eingeschleust. Analog zu den LDI/TOF/MS-Messungen wurden auf den aufgetragenen Positionen mit dem UV-Laser jeweils 450 einzelne „Shots“ addiert und analysiert. Die Messungen wurden in einem Bereich von 100 bis 3000 Dalton durchgeführt. Bevor die MALDI/TOF-Massenspektren ausgewertet wurden, erfolgte nach jeder Messung die externe Massenkalisierung mit dem Fullerenmischung (C_{60}/C_{70}).

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Degradation

Devices, die mit blau phosphoreszierenden Emittermaterialien hergestellt wurden, erfüllen nicht die Anforderungen an die Langzeitstabilität. Die Ursachen für das Versagen sind bisher nicht im Detail verstanden. Ansätze zur Aufklärung der Degradationsmechanismen basieren auf Basis von physikalischen PL- und EL-Messungen²³⁴⁻²³⁹.

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen fokussieren sich dabei auf Flrpic als blau phosphoreszierenden Emitter, der wie folgt in Devices verbaut wurde.

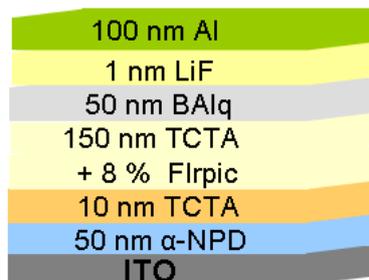


Abbildung 77 **Deviceaufbau zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen PhOLEDs**

Zur Untersuchung der Alterungseinflüsse wurden jeweils identische Devices hergestellt und gealterte sowie identische ungealterte Devices unmittelbar nacheinander mit den beschriebenen analytischen Verfahren untersucht. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf der Identifikation von Degradationsprodukten, die während des Devicebetriebes entstehen. Zu Beginn dieser Arbeit lagen weiterhin keine Informationen darüber vor, ob während des Aufdampfungsprozesses tatsächlich nur die reine Substanz oder auch Verunreinigungen aufgedampft werden oder die Materialien in diesem Prozess verändert werden. Ein weiteres Ziel bestand daher darin zu klären, inwieweit im Aufdampfprozess die eingesetzten Materialien verändert bzw. degradiert werden.

8.1.1 Untersuchung des Lochtransportmaterials α -NPD in PhOLEDs

Aus der Triarylaminfamilie wird außer dem N,N'-Bis(3-methylphenyl)-diphenyl-benzidin (TPD) auch häufig das α -NPD als Lochtransportmaterial in den PhOLEDs eingesetzt (siehe Abbildung 78).

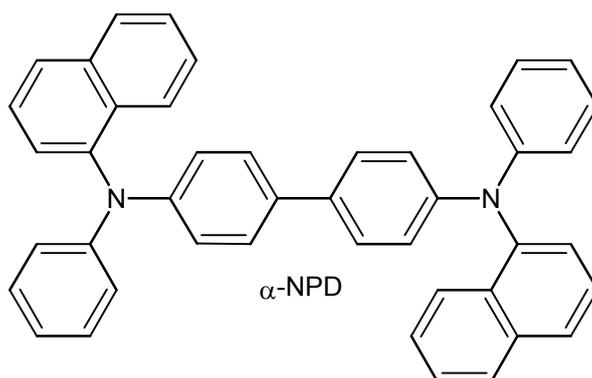


Abbildung 78 Chemische Struktur von α -NPD

α -NPD kann unterschiedliche Konformationen aufweisen, die durch die Rotation der Phenyl- und Naphthylsubstituenten hervorgerufen werden (Rotationsisomere)²⁴⁰.

Besondere Bedeutung wurde diesen unterschiedlichen Isomeren des α -NPD speziell nach der Publikation von Mathews *et al.* geschenkt²⁴¹. Er konnte experimentell zeigen, dass bei einer Temperaturerhöhung auf 130 °C für 30 min, α -NPD in einem OLED-Device isomerisiert²⁴¹. Mögliche Auswirkungen dieser Isomerisierung werden in der Beeinflussung des Transports der Löcher in die Emitterschicht gesehen. Dies hätte zur Folge, dass die Deviceperformance beeinträchtigt werden kann.

Mathews stützt seine Isomerisierungsergebnisse allein auf das Entstehen einer neuen IR-Bande bei ca. 1491 cm^{-1} , die die Bildung eines weiteren Isomers, eventuell eines Strukturisomers, belegen soll. Bisher konnte jedoch die Bildung eines Strukturisomers mit alternativen analytischen Verfahren nicht nachgewiesen werden. Ein Ziel der Degradationsuntersuchungen des α -NPDs bestand daher darin, mit alternativen instrumentell analytischen Methoden zu klären, inwieweit tatsächlich α -NPD-Strukturisomere durch den Betrieb des Devices generiert werden.

Um zu analysieren, ob eine chemische Umwandlung bereits beim Aufdampfprozess des α -NPD bzw. während des Betriebes der Devices stattfindet, wurden Devices mit einer Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al (siehe Abbildung 79) hergestellt.

Das α -NPD wurde gemäß dem beschriebenen Probenvorbereitungsverfahren aus dem Device isoliert (siehe 7.1.2). Durch die analytischen Untersuchungen sollte zunächst geklärt werden, ob bereits nach dem Aufdampfprozess Strukturisomere zu finden sind und im zweiten Schritt untersucht werden, inwieweit deren Konzentration bei der elektrischen Alterung zunimmt.

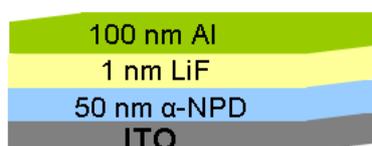


Abbildung 79 **Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al**

Grundvoraussetzung für diese Untersuchungen war zunächst die Ausarbeitung einer flüssigkeitschromatographischen Trennmethode.

Die erarbeiteten chromatographischen Methoden, die in den Kapiteln 6.2 beschrieben wurden, erlaubten keinen Nachweis der Strukturisomere des α -NPDs. Die analytische Charakterisierung der Isomerie von α -NPD stellte im Rahmen dieser Arbeit eine erhebliche Herausforderung dar. Begründet ist dies durch den Umstand, dass die beiden Strukturisomere ein nahezu identisches Polaritätsprofil aufweisen, welches eine flüssigkeitschromatographische Trennung extrem erschwert bzw. nahezu unmöglich macht.

Es wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Säulenmaterialien, Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen sowie Gradienten auf ihre Eignung zur Lösung dieses Trennproblems untersucht (siehe Tabelle 16).

Tabelle 33 Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung des Umisomerisierungsprozesses von α -NPD

Stationäre Phase	Mobile Phase
Chromolith RP18e	n-Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat, 1,4-Dioxan, 2 Propanol, ACN, MeOH,
Chromolith RP8e	n-Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat, 1,4-Dioxan, 2 Propanol, ACN, MeOH,
Superspher RP18e	n-Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat, 1,4-Dioxan, 2 Propanol, ACN, MeOH,
Purospher RP18e	n-Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat, 1,4-Dioxan, 2 Propanol, ACN, MeOH,

So kann zum Beispiel bei der Verwendung von 100% ACN als Laufmittel in Kombination mit einer Purospher-RP18e-Trennsäule der Analyt α -NPD zeitlich gut vom Injektionspeak getrennt werden. Dabei blieb der Nachweis des Umisomerisierungsprozesses des α -NPDs erfolglos. Da Strukturisomere gleiche m/z-Werte besitzen, ist eine chromatographische Trennung zwingend erforderlich, um eine chemische Umwandlung des Lochtransportmaterials α -NPD belegen zu können.

Eine ausreichende Selektivität und Trennung konnte bei Verwendung einer einzelnen stationären Phase in keinem Fall erreicht werden. Die Detektion des α -NPDs nach Ionisation mit einer APPI-Quelle ist auch bei sehr niedriger Konzentration, wie zuvor dargelegt (siehe 6.1.1.2), unkritisch.

Ein Ansatz, der sich im Rahmen dieser Arbeit als erfolgreich für dieses Trennproblem herauskristallisierte, war die Kopplung von chromatographischen Trennsäulen mit unterschiedlicher Polarität (siehe 6.2.1). Neben der Wahl des Sorbens wurde zusätzlich die Fließmittelzusammensetzung variiert. Die nachfolgende Tabelle gibt eine kleine Auswahl der durchgeführten LC/APPI/MS-Experimente dar.

Tabelle 34 Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung des Umsiomerisierungsprozesses von α -NPD

Stationäre Phase	Mobile Phase
Chromolith RP18e + Chromolith RP18e	n-Hexan, Ethylacetat, ACN, MeOH,
Chromolith RP8e + Chromolith Si 100	n-Hexan, Ethylacetat, ACN, MeOH,
Superspher RP18e + LiChrospher NH ₂	n-Hexan, Ethylacetat, ACN, MeOH,
Purospher RP18e + Chromolith Si 100	n-Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat, ACN,

In diesen Trennungen konnte die chemische Transformation des Lochtransportmaterials α -NPD nicht nachgewiesen werden.

Die nächste Stufe der Methodenentwicklung zur Trennung und zum Nachweis einer Strukturisomerisierung des Lochtransportmaterials α -NPD bestand in der Kopplung von drei unterschiedlichen chromatographischen Trennsäulen mit unterschiedlichen binären Eluentengemischen. Wenige ausgewählte Beispiele für die Methodenentwicklung sind in der Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35 Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung und zum Nachweis der Strukturisomere von α -NPD durch Kopplung von drei chromatographischen Trennsäulen

Stationäre Phase	Mobile Phase
Chromolith RP18e + Chromolith RP18e + Chromolith Si 100	96% n-Hexan / 4% Ethylacetat
Chromolith RP8e + Chromolith Si 100 + LiChrospher NH ₂	96% n-Hexan/ 4% Ethylacetat
Superspher RP18e + LiChrospher NH ₂ + Purospher RP18	96% n-Hexan / 4% Ethylacetat
Chromolith RP18e + Chromolith Si 100 + Purospher RP18e	96% n-Hexan / 4% Ethylacetat

Bei der Kopplung von drei unterschiedlichen Trennsäulen wurden bei der Messung eines Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mit einem binären Eluentengemisch zwei Peaks gleicher Masse detektiert (siehe Abbildung 80). Das Chromatogramm wurde mit dem Extracted Ion Modus der Masse m/z 589 aufgenommen, die der Masse des α -NPDs entspricht.

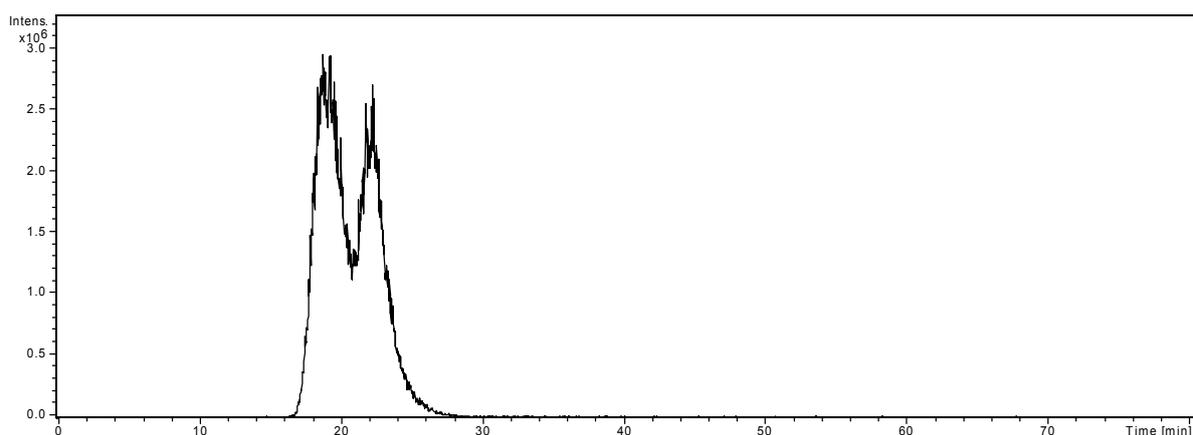


Abbildung 80 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 96% n-Hexan und 4% Ethylacetat; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 589

Die Peaks traten bei einer Retentionszeit von $t_R = 19,5$ min und bei $t_R = 23$ min auf. Die Auswertung dieser Daten lieferte den Beweis, dass es sich bei beiden Peaks mit der gleichen Masse wahrscheinlich um Strukturisomere des Lochtransportmaterials α -NPD handelt. Um welches Strukturisomer des α -NPDs es sich handelt, konnte mittels dieser Methode nicht eindeutig belegt werden.

Aus diesem EIC mit der Masse m/z 589 kann beim Vergleich der Intensitäten beider Signale entnommen werden, dass das eingesetzte Material sowie das neue Degradationsprodukt in etwa gleicher Konzentration schon beim Aufdampfprozess gebildet werden könnte. Im nächsten Schritt musste daher geklärt werden, welches der beiden Signale dem eingesetzten sublimierten Material α -NPD zugeordnet werden kann und es musste überprüft werden, ob das α -NPD-Referenzmaterial in der sublimierten Form bereits als Isomerengemisch vorliegt. Unter identischen LC/APPI/MS-Bedingungen wurde daher ebenfalls das sublimierte α -NPD-Material analysiert. In der Abbildung 81 ist das EIC mit der Massespur m/z 589 des sublimierten Materials α -NPD dargestellt.

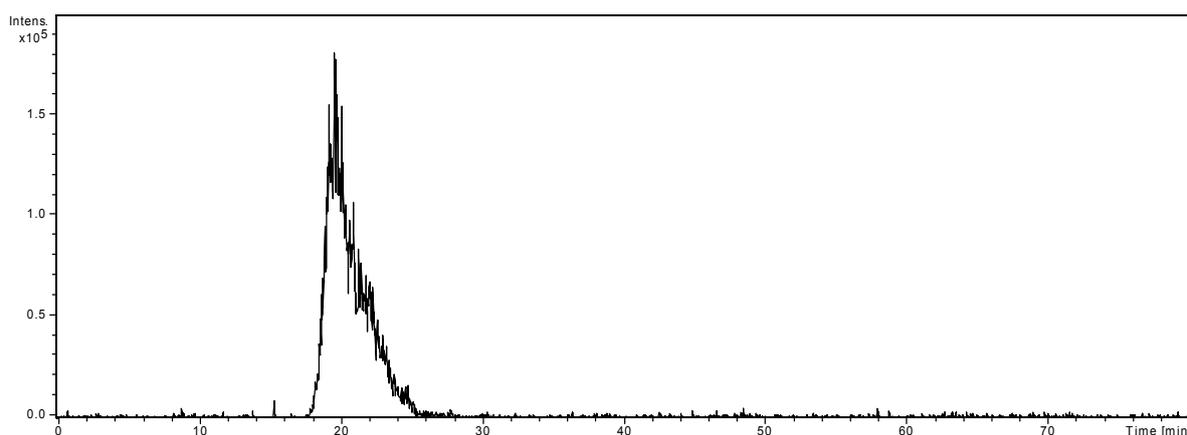


Abbildung 81 Trennung des α -NPD-Standards, Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 96% n-Hexan und 4% Ethylacetat; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 589

Das sublimierte Rohmaterial des α -NPDs eluiert bei einer Retentionszeit von $t_R = 19,5$ min. Die erhaltenen Chromatogramme belegen, dass in dem sublimierten Material von α -NPD, kein Isomerengemisch vorliegt.

Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen experimentellen Ergebnissen mittels der IR-Technik von Mathews belegen diese LC/MS-Untersuchungen, dass bereits beim Aufdampfprozess die Bildung eines Strukturisomers stattfindet.

Wie anhand der Abbildung 80 zu sehen ist, war die Konzentration dieses neu gebildeten Strukturisomers von α -NPD in der ungestressten Diode nahezu identisch mit dem eingesetzten α -NPD aus der Sublimationsware.

Analog zu den in der Literatur beschriebenen experimentellen Ergebnissen mittels der IR-Technik, deuten diese LC/MS-Daten beim Vergleich von sublimiertem α -NPD und dem frisch mit α -NPD aufgedampften Device auf einen gravierenden Unterschied hin. Wie anhand der Abbildung 80 zu sehen, war die Konzentration dieses neu gebildeten Strukturisomers von α -NPD in der ungestressten Diode nahezu gleich groß wie die des Anteils von α -NPD. Dieser Umstand belegte, dass es sich um ein relativ stabiles Strukturisomers von α -NPD handelte.

Obwohl es einige Strukturhinweise gibt, ist die Postulierung einer möglichen strukturellen Anordnung zu hypothetisch, weshalb hier auf die Abbildung von Strukturvorschlägen verzichtet wurde.

Die angewendete LC/APPI/MS-Methode weist darauf hin, dass es bereits während des Aufdampfprozesses zur Bildung eines Strukturisomers kommt. Inwieweit weitere Strukturisomere vorliegen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, denn auch eine weitere Trennmethodeoptimierung brachte keine neuen Erkenntnisse.

Die neu entwickelte LC/APPI/MS-Methode lieferte so einen Hinweis auf eine chemische Transformation des Lochtransportmaterials α -NPD während des Auftragungsprozesses. Inwieweit dieses Degradationsprodukt sich kritisch auf den Lochtransport auswirken, ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären und quantenchemisch zu berechnen. Die neue Trennmethode eröffnet jedoch zum ersten Mal die Möglichkeit, den Aufdampfprozess in Bezug auf die Bildung eines Strukturisomers des α -NPDs zu beobachten. Sie bietet damit ein Werkzeug zur Prozessoptimierung und Aufklärung des Einflusses unterschiedlicher Konzentrationen von Strukturisomeren auf das Emissionsverhalten eines Devices. Zudem kann eine solche Methode zur Steuerung der Verdampfungsparameter beitragen.

8.1.2 Abbauprodukte von α -NPD nach Alterung

Eine Herausforderung bei der Herstellung von blauen phosphoreszierenden OLEDs stellt die Wahl eines geeigneten Lochtransportmaterials dar. α -NPD hat sich bei dem Deviceaufbau von roten und grünen PhOLEDs erfolgreich bewährt, und wurde daher bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit für die blauen phosphoreszierenden Devices als geeignetes Material betrachtet. Das Lochleitmaterial α -NPD wird daher im Allgemeinen als stabiles Material unter den Devicebetriebsbedingungen angesehen. Inwieweit dieses Material einer Degradation unterliegt und welche Degradationsmechanismen von Bedeutung sein könnten, wurde bis dato nicht untersucht. Ausgehend von den theoretischen Überlegungen und den MS/MS-Fragmentationsprozessen des Lochtransportmaterials α -NPD, die in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben wurden, wurde zunächst ein mögliches Degradationsschema postuliert (siehe Abbildung 82). Die Auswertung der Zerfalls- und Fragmentationsreaktionen des reinen Materials zeigen, dass im Allgemeinen die Stickstoff-Kohlenstoffbindungen die instabilsten Bindungen im α -NPD Molekül sind (siehe 6.1.1.2). Zwei der wahrscheinlichsten ablaufenden Degradationswege von α -NPD sollten hier erläutert und diskutiert werden.

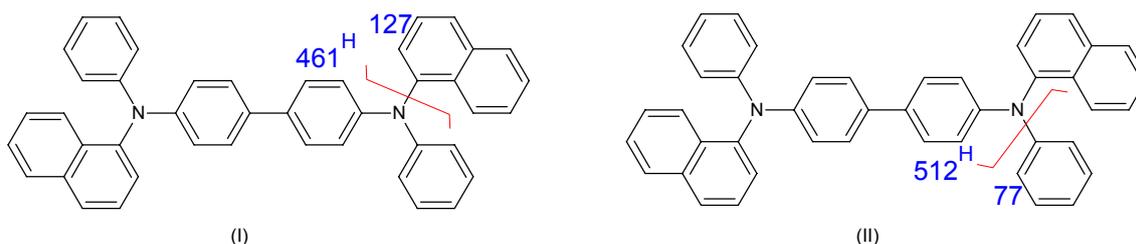


Abbildung 82 Postulierte Degradationswege (I) und (II) für α -NPD

Es könnte beispielsweise ein Naphthyl- bzw. ein Phenyligand abgespalten werden. Sollte diese Degradation tatsächlich stattfinden, müssten sich die entsprechenden Moleküle nachweisen lassen. Besonderer Wert sollte dabei auf die Detektion der höhermolekularen Spaltprodukte gelegt werden, da sich diese aufgrund der Stickstoffatome besser mit den verwendeten Methoden ionisieren und folglich massenspektrometrisch empfindlicher nachweisen lassen. Zur Aufklärung der Degradationsprodukte von α -NPD in blauen PhOLEDs wurden für die Untersuchungen immer zwei identische Devices herangezogen. Zunächst wurde dabei immer das ungestresste Device, in diesem Fall eines mit folgendem Schichtenaufbau: ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA: 8 % Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al, analysiert (siehe Abbildung 83).

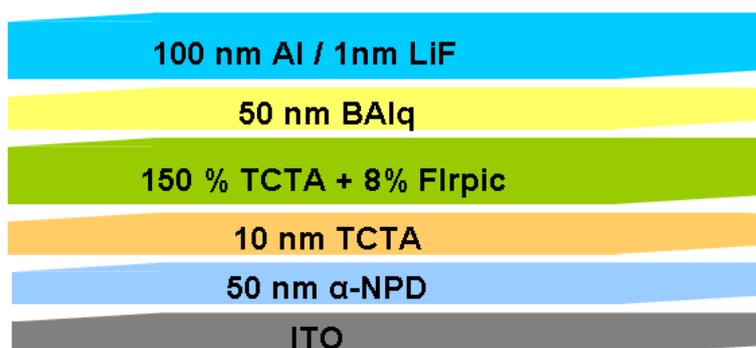


Abbildung 83 ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al

Anschließend wurde das identische Device nach 24 Betriebsstunden Alterung unter Gloveboxbedingungen (siehe 7.1.2) mittels LC/MS auf entstandene Abbauprodukte analysiert. Die Charakterisierung der Abbauprodukte von α -NPD wurde mittels der LC/ESI/MS-Methode (siehe Kapitel 6.3.2) durchgeführt. Die Identifizierung der Degradationsprodukte

des Lochtransportmaterials erfolgte anhand der EICs der in Abbildung 79 gezeigten Strukturen und deren Massenspektren.

Durch Ausnutzung der EIC-Spuren könnten die postulierten Degradationsprodukte empfindlicher nachgewiesen werden. Inwieweit weitere Abbauprodukte oder Reaktionsprodukte entstehen, wurde zunächst nicht betrachtet, dieser Aspekt wurde jedoch mittels MALDI-TOF-MS sowie GC-MS-Untersuchungen weiterverfolgt. Für die Aufklärung der Degradationsprodukte von α -NPD im Extrakt des ungestressten Devices wurde zunächst wiederum eine intensive Methodenentwicklung betrieben. Exemplarisch finden sich in Tabelle 36 einige untersuchte Methoden.

Tabelle 36 Entwicklung von LC/MS-Methoden zur Charakterisierung der Degradationsprodukte von α -NPD im aufgedampften Device ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al

Stationäre Phase	Mobile Phase	Fluss (mL/min)	Temperatur (°C)	EICs (m/z)
Superspher-RP-18e	2 Propanol, ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
LiChrospher-RP-18e	n-Hexan, ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
Chromolith-RP-18e	1,4-Dioxan, ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
Chromolith-RP-8e	ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
LiChrospher-NH ₂	ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
Aluspher	ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463
Chromolith-Si-100	ACN, MeOH,	0,3	40	513, 463

Unter Nutzung einer Chromolith-Si-100 Trennsäule und einem Laufmittel mit 100% ACN wurden die ersten Hinweise auf eine Degradation des α -NPDs im Device gefunden. Jedoch wird dieses Abbauprodukt bereits nach dem Aufdampfprozess beobachtet. Das Chromatogramm des Extraktes der ungestressten PhOLED ist in Abbildung 84 dargestellt.

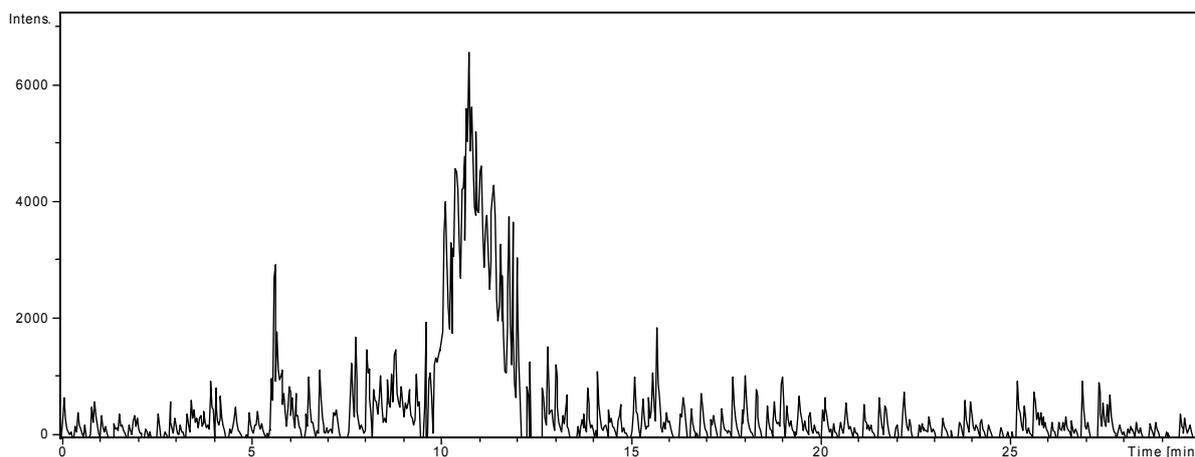


Abbildung 84 Analyse eines bedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 463

Bei der Auswertung der Massenspur m/z 463 wurde ein Signal mit geringer Intensität beobachtet. Der Peak trat bei einer Retentionszeit von $t_R = 10,5$ min auf. Für dieses Signal wurde folgendes Massenspektrum erhalten (siehe Abbildung 85).

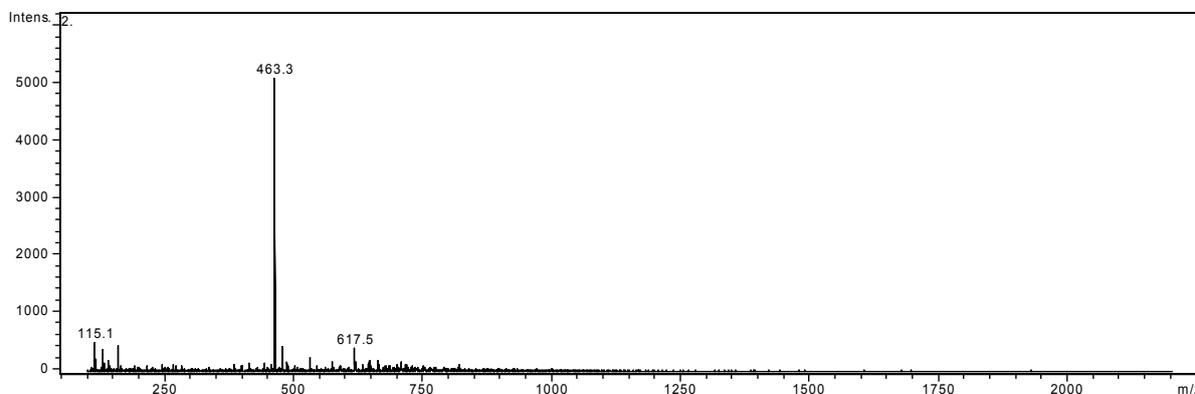


Abbildung 85 (+)ESI/MS-Spektrum für den Peak bei der Retentionszeit $t_R = 10,5$ min

Das Massenspektrum und das zugehörige Isotopenmuster liefern Hinweise darauf, dass es sich um ein Zerfallsprodukt von α -NPD handelt. Ein mögliches Fragment wäre das Abbauprodukt (α -NPD -(Naphthalen))⁺ (siehe Abbildung 86).

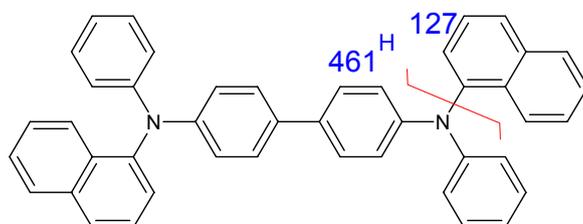


Abbildung 86 Mögliches Degradationsprodukt von α -NPD

Daraus lässt sich ableiten, dass das α -NPD bereits während des thermischen Aufdampfungsprozesses an der schwächsten N-C-Bindung heterolytisch eine Naphthyleinheit abspaltet. Dieses findet jedoch nur in sehr geringem Umfang statt. Durch Abspaltung eines Naphthylmoleküls entsteht mit hoher Wahrscheinlichkeit das stabilisierte Kation (α -NPD -(Naphthalen))⁺, das demzufolge als Hauptfragment im MS zu finden ist.

Der nächste Schritt bestand in der qualitativen Analyse der 24 h elektrisch gestressten Diode mit dem Schichtenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA: 8% Firpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al. Da das Massenfragment m/z 463 in den ungestressten Bauteilen detektiert wurde, sollte dies auch in den gestressten Devices nachzuweisen sein.

Die Abbildung 87 zeigt das LC/ESI/MS-Chromatogramm mit der Massenspur m/z 463 für das Extrakt einer 24 Stunden elektrisch gealterten Diode. Die Auswertung dieses EIC lieferte zwei wichtige Ergebnisse. Bei einer Retentionszeit von $t_R = 10,5$ min wird wie im ungestressten Device das postulierte Degradationsprodukt detektiert. Für die Degradationsuntersuchungen wurden identische Probenvorbereitungsmethoden gewählt und identische Mengen an Material für die chromatographischen Untersuchung auf die Trennsäulen gegeben. Dabei konnte das Massenfragment m/z 463 in den gestressten Devices in signifikant höheren Konzentrationen im Vergleich zu den ungestressten Devices nachgewiesen werden.

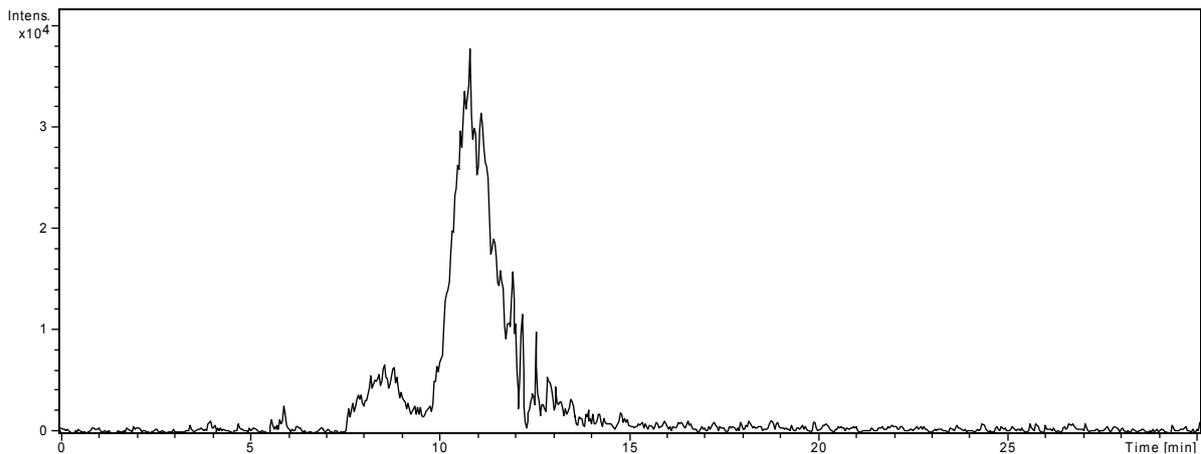


Abbildung 87 Analyse eines 24 Stunden gealterten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 463

Daraus kann geschlossen werden, dass sich das α -NPD nicht nur unter den Aufdampfungsprozessbedingungen zersetzt, sondern auch während des Devicebetriebes in erheblichem Umfang chemisch degradiert.

Darüber hinaus zeigte sich im Extrakt des gestressten Devices ein weiteres, deutlich ausgeprägtes jedoch weniger intensives Signal bei $t_R = 8$ min (siehe Abbildung 87). Das Massenspektrum dieses Peaks bei $t_R = 8$ min ist in der folgenden Abbildung 88 dargestellt.

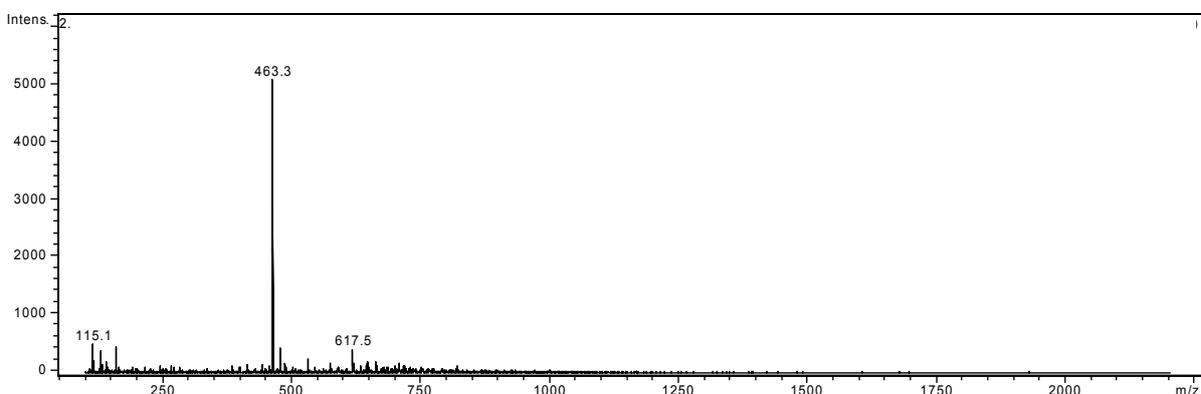


Abbildung 88 (+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 8$ min

Bei dem kleineren Peak mit der Retentionszeit von $t_R = 8$ min handelte es sich vermutlich um ein Strukturisomer des Abbauprodukts (α -NPD - (Naphthalen)).

In Kapitel 8.1.1 wurde bereits dargestellt, dass das α -NPD bereits beim Aufdampfen wahrscheinlich zur Bildung eines Strukturisomers neigt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass durch das Vorhandensein verschiedener Strukturisomere von α -NPD in der Diode das Fragment mit einer Massendifferenz von 123 Da an unterschiedlichen, isomeren Molekülen abgespalten werden kann.

Eine umfangreiche Untersuchung des eingesetzten sublimierten Rohmaterials des α -NPDs auch anhand der Ionenspuren mit der Masse m/z 463 zeigte, dass in den sublimierten Edukten diese Abbauprodukte nicht nachgewiesen werden können. Welchen Einfluss die hier vorgestellten und nachgewiesenen Degradationsprodukte auf das Versagen der untersuchten PhOLEDs nehmen, kann an dieser Stelle noch nicht bewertet werden. Weiterführende Untersuchungen und Berechnungen sind in diesem Zusammenhang erforderlich. Jedoch können mittels dieser Methoden die chemischen Veränderungen der Edukte verfolgt und die Wechselwirkung zwischen Stressparametern und gebildeten Abbauprodukten näher untersucht werden.

Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung sind noch einmal folgende Punkte zusammenfassend zu nennen:

1. Es konnte gezeigt werden, dass sich α -NPD bereits während des Aufdampfprozesses strukturell ändert und mindestens zwei Strukturisomere mit nahezu identischer Konzentration im Device vorliegen.
2. Die Abspaltung eines Naphthalen-Moleküls am α -NPD wurde mittels der LC/ESI/MS bereits beim Aufdampfprozess beobachtet.
3. In elektrisch gestressten PhOLEDs nimmt die Konzentration des Degradationsproduktes (α -NPD - (Naphthalen)) signifikant zu.
4. Es wird im gestressten Device auch das Strukturisomer des Abbauproduktes nachgewiesen.

Erst 2009, bereits nach Beendigung der vorgestellten experimentellen Untersuchungen, berichtet auch Leo *et al.* über die Identifizierung von Degradationsprodukten des α -NPD mittels *in situ*-LDI/TOF/MS⁹⁰.

Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Bausteine einen Einfluss auf den Zerfallsprozess haben. Diese π -konjugierten Fragmente könnten eine koordinative Bindung mit dem Zentralatom des Emitters eingehen oder auch eine intermediale Anlagerung an Carbazolderivate ausbilden. Das letztere konnte mittels der LDI/TOF/MS nachgewiesen werden, dieser Aspekt wird in Kapitel 8.1.7 näher erläutert und diskutiert.

8.1.3 Degradationsuntersuchungen des Emitters Flrpic in PhOLEDs

Das Verständnis der Degradationsmechanismen der in PhOLEDs eingesetzten blauen Emitter könnte einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der Langlebigkeit dieser Devices leisten. Als phosphoreszierende Emitter werden z. B.: homo- und heteroleptische Ir-Komplexe eingesetzt. Der blau-grüne Emitter Flrpic (siehe Abbildung 89) zählt zu den heteroleptischen Komplexen.

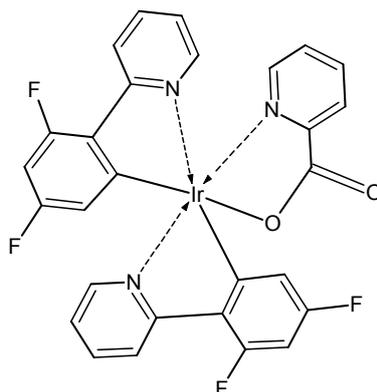


Abbildung 89 **Bis (4,6-difluorphenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (Flrpic)**

Zu Beginn dieser Arbeit konnten keine Aussagen darüber getroffen werden, ob von den Iridiumkomplexen während des Aufdampfungsprozesses nur eine oder mehrere Isomere Formen vorliegen und aufgedampft werden. Gemäß den beschriebenen Fragestellungen wurde im Rahmen dieser Arbeit an dem Emitter Flrpic untersucht, ob eine Isomerisierung während des Aufdampfungsprozesses oder des Betriebes der PhOLED auftritt.

Für diese Untersuchungen wurden Devices mit einer Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA: 8% Flrpic/ 50nm BAiq/ 1nm LiF/ 100nm Al hergestellt und analysiert.

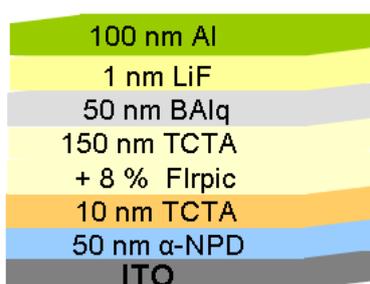


Abbildung 90 Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA: 8% Flrpic/ 50nm BAlq/ 1nm LiF/ 100nm Al

Für die analytische Aufklärung der Degradations- bzw. möglicher Umisomerisierungsmechanismen des Emitters in PhOLEDs wurden Devices nach dem Aufdampfungsprozess und nach elektrischer Alterung analysiert. Die Probenaufbereitung der ungestressten und gestressten Devices sind in Kapitel 7.1.2 erläutert.

Die Untersuchung auf Degradationsprodukte des Emitters Flrpic nach dem Herstellungs- und Alterungsprozess der Diode wurde zunächst mittels der Flüssigkeitschromatographie in Kopplung mit der UV- und der ESI/MS-Detektion durchgeführt. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde die in Tabelle 37 dargestellte Methode verwendet (vgl. Kapitel 6.2.1).

Tabelle 37 Chromatographische Methode zur Aufklärung des Umisomerisierungsprozesses von Flrpic

Mobile Phase	100% ACN
Stationäre Phase	Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e
Programm	isokratisch
Fluss	0,3 mL/min
Temperatur	40 °C
Detektion	UV, ESI/MS, EIC m/z 573 und m/z 718

Um zu zeigen, dass die relevanten Analyten in den zu untersuchenden Devices chromatographisch getrennt erfasst werden können, wurde zunächst ein Standardmix bestehend

aus TCTA, α -NPD, Flrpic und BAQ mit dieser Methode (siehe Tabelle 37) analysiert. Die Absorptionswellenlängen wurden dabei für jeden Peak auf das Absorptionsmaximum des jeweiligen Analyten eingestellt. Wie das Chromatogramm in Abbildung 91 zeigt, sind die Materialien α -NPD und TCTA sowie der Emitter Flrpic gut voneinander getrennt; nur das Elektronentransportmaterial BAQ coeluierte mit dem Injektionspeak.

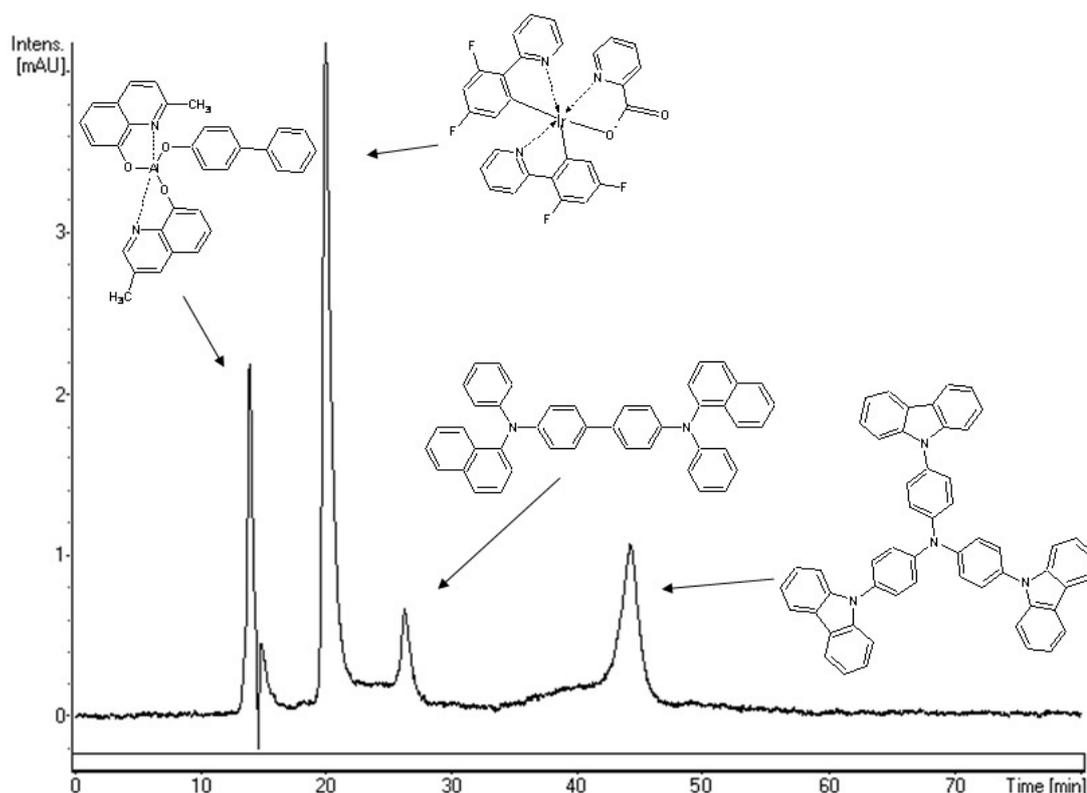


Abbildung 91 Analyse eines Mixstandards von TCTA, BAQ, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic = 20 min); $\lambda = 222$ nm (t_R , α -NPD = 27 min) und $\lambda = 240$ nm (t_R , TCTA = 43 min)

Da das Augenmerk auf der Degradation während des Aufdampf- und Alterungsprozesses des phosphoreszierenden Triplett-Emitters Flrpic lag, war die unzureichende Retention von BAQ für die folgende Untersuchung jedoch nicht relevant.

Anschließend wurde mittels dieses Verfahrens die Analyse der ungestressten PhOLEDs durchgeführt. Die Probenvorbereitung wurde bereits in Kapitel 7.1.2 beschrieben. Ein Chromatogramm der ungestressten PhOLEDs ist in Abbildung 92 dargestellt.

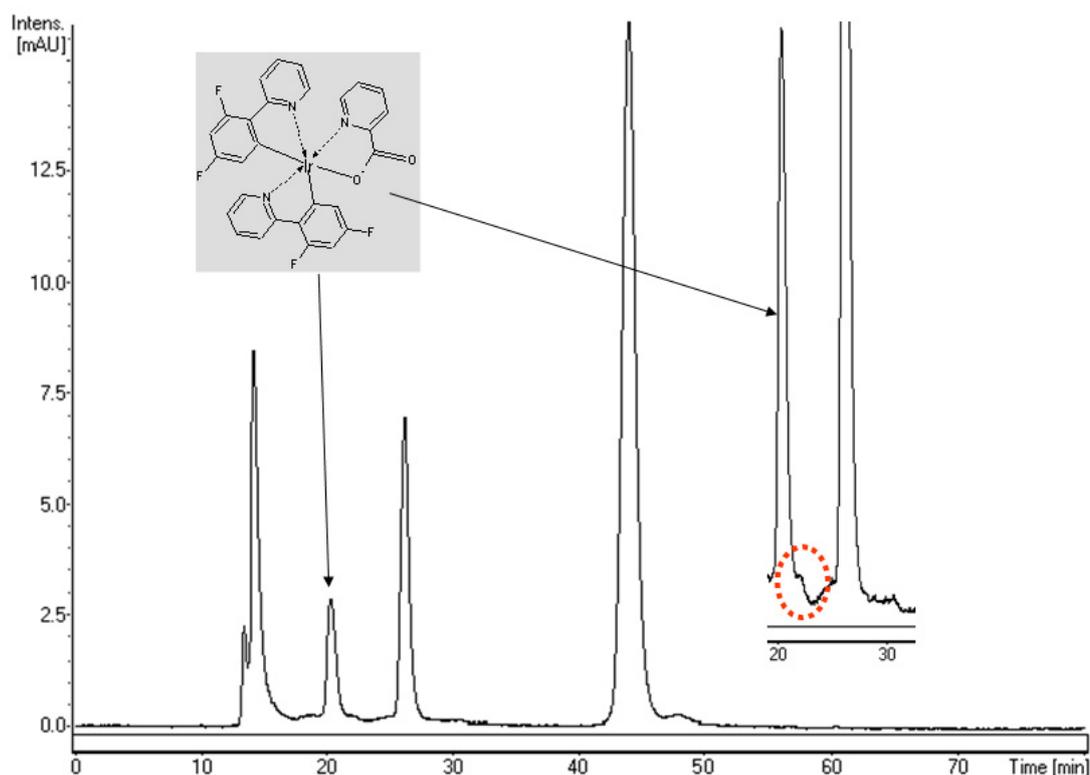


Abbildung 92 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min); $\lambda = 255$ nm ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min); $\lambda = 222$ nm ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27$ min) und $\lambda = 240$ nm ($t_{R, \text{TCTA}} = 43$ min)

Beim Vergleich der Chromatogramme des Standardmixes mit denen des Extrakts der ungestressten Devices zeigt sich zunächst, dass der Injektionspeak ($t_R = 14$ min) intensiver ausgeprägt ist. Dies deutet daraufhin, dass neben dem Aluminiumkomplex BAQ noch weitere Bruchstücke mit dem Injektionspeak coeluierten. Darüber hinaus wurde beim Extrakt des ungestressten Devices ein kleines Signal bei $t_R = 21$ min detektiert, das nicht bei den

Reinsubstanzen zu beobachten ist. Speziell die angedeutete Schulter bei einer Retentionszeit von $t_R = 21$ min im Extrakt des ungestressten Devices wies darauf hin, dass eine Veränderung des eingesetzten Materials bereits während des Aufdampfungsprozesses stattfindet.

Unter den gleichen Methodenparametern wurden im nächsten Schritt die unter Schutzgasatmosphäre gealterten Devices mittels LC/UV analysiert (siehe Abbildung 93).

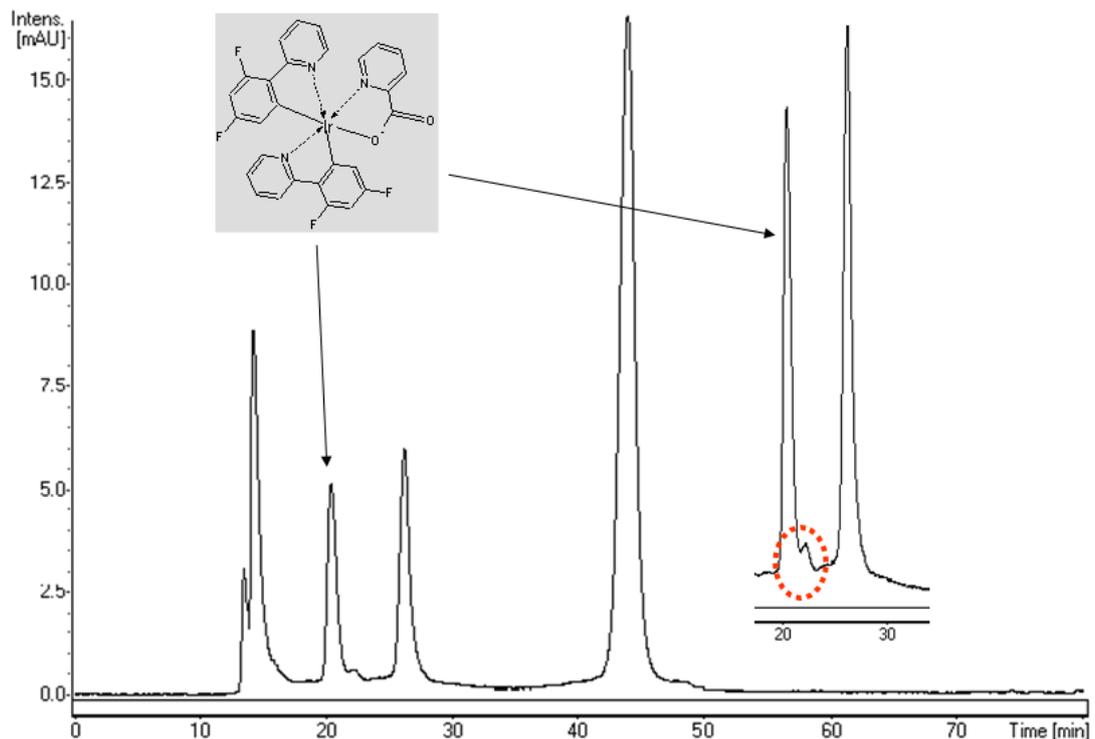


Abbildung 93 Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min); $\lambda = 255$ nm ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min); $\lambda = 222$ nm ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27$ min) und $\lambda = 240$ nm ($t_{R, \text{TCTA}} = 43$ min)

Die Signale für Flrpic, α -NPD und TCTA in den gestressten Dioden traten bei einer Retentionszeit von $t_R = 20$ min, $t_R = 27$ min und $t_R = 43$ min auf. Aus diesem UV-Chromatogramm konnte entnommen werden, dass sich, wie bei der Analyse des unge-

stressten Devices, ein Schulterpeak bei einer Retentionszeit von $t_R = 21$ min detektieren lässt. Im Vergleich zu dem Chromatogramm des ungestressten Devices ist dieser Peak jedoch stärker ausgeprägt. Mittels der LC/UV-Ergebnisse konnten somit erste Hinweise gefunden werden, dass sich durch den Aufdampfungs- sowie Alterungsprozess eine Materialveränderung ergibt, die in einem neuen Peak bei $t_R = 21$ min resultiert. Eine weitere Beobachtung ist, dass dieses neue Signal während des Alterungsprozesses an Intensität zunimmt. Aus den UV-Chromatogrammen konnten zunächst keine Informationen über die Struktur der im Produktionsprozess eines Devices entstandenen Verbindung erhalten werden. Die Untersuchungen wurden daher im folgenden Schritt mit einer massenspektrometrischen Detektion durchgeführt, um die möglichen Produkte genauer identifizieren zu können. Zum Vergleich wurde zunächst der Standardmix mittels LC/MS analysiert (siehe Abbildung 94). Die Ionisierungsquelle und Ionisierungsparameter wurden dabei zunächst für den Emitter optimal eingestellt, da der neue Peak in unmittelbarer Nähe zum Emitterpeak eluierte, und daher wahrscheinlich eine ähnliche Struktur aufweist.

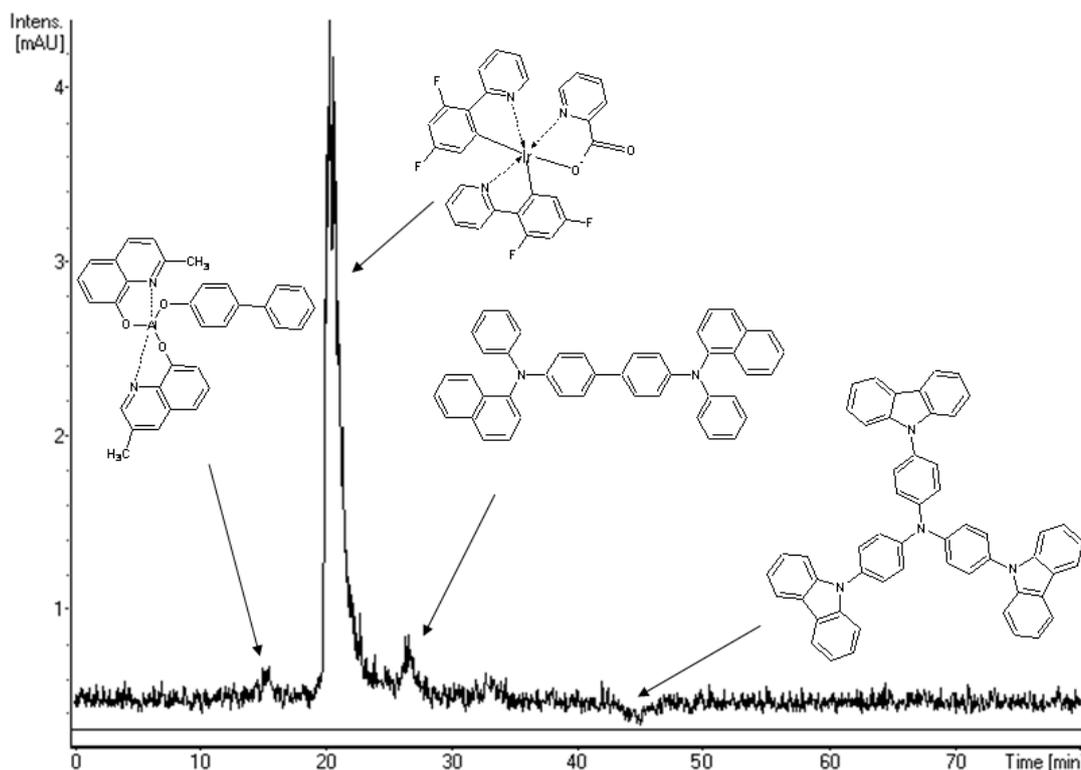


Abbildung 94 Analyse eines Mixstandards von TCTA, BA1q, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27$ min)

Mit dieser LC/MS-Methode ließ sich im positiven TIC-Modus sowohl Flrpic als auch der mittelpolare Analyt α -NPD darstellen. Das unpolare Molekül TCTA ließ sich jedoch mit dieser Ionisationstechnik nahezu nicht ionisieren. Dieser experimentelle Befund wurde bereits bei der Erstellung der MS⁽ⁿ⁾-Spektrenbibliotheken mittels der ESI-Ionisationsquelle beschrieben (Kapitel 6.1.1.1).

Mit der identischen LC/ESI/MS-Methode wurden im nächsten Schritt die Extrakte des ungestressten Devices analysiert (siehe Abbildung 95).

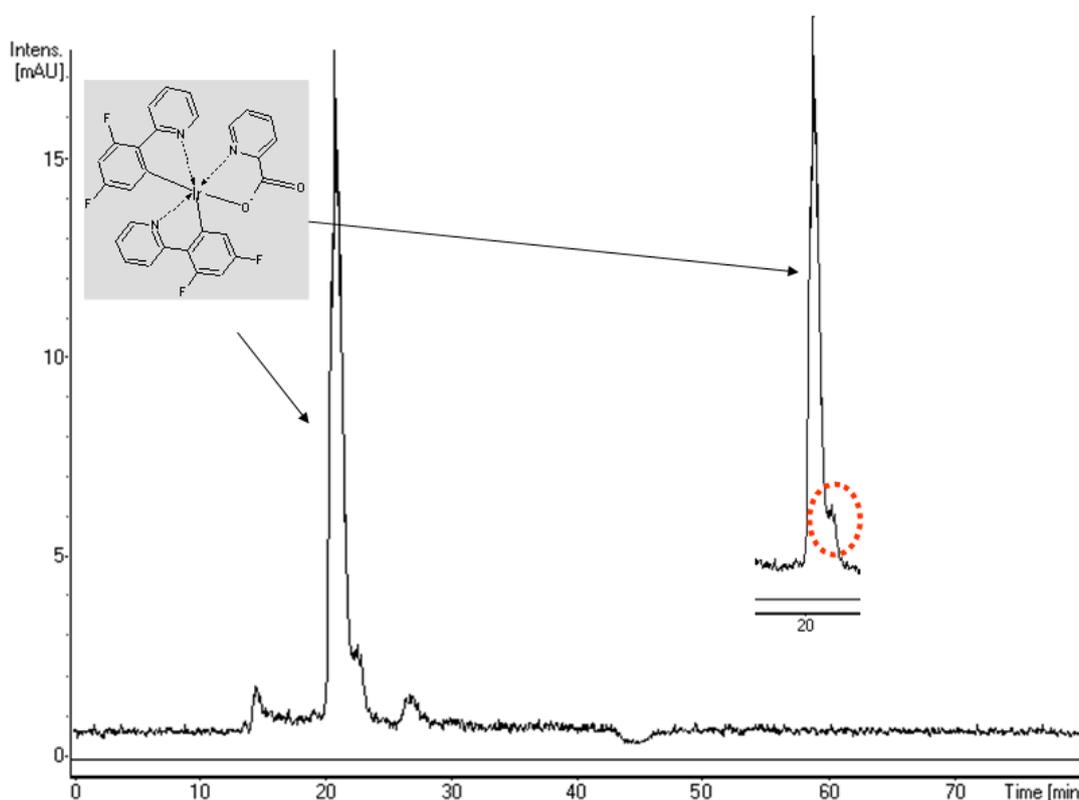


Abbildung 95 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAlq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$); ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{TCTA}} = 43 \text{ min}$)

Die Auswertung der Total-Ion-Chromatogramme der ungestressten Dioden ergab, dass sowohl der polare Analyt Flrpic, als auch das Lochtransportmaterial α -NPD mittels der

LC/ESI/MS-Methode sich gut ionisieren und nachweisen lassen. Die beiden Moleküle Flrpic und α -NPD traten bei Retentionszeiten von $t_R = 21$ min und $t_R = 27$ min auf. Ähnlich wie bei den TIC-Resultaten der Reinsubstanzen, konnte das TCTA-Molekül nicht detektiert werden.

Bei Betrachtung des TIC-Kurvenverlaufs wurde analog zu den UV-Chromatogrammen ein Signal mit geringer Intensität bei einer Retentionszeit von $t_R = 21$ min beobachtet. Bisher konnte diesem Peak keine Struktur oder Masse zugeordnet werden. Die Auswertung des Massenspektrums ergab folgenden Befund (siehe Abbildung 96).

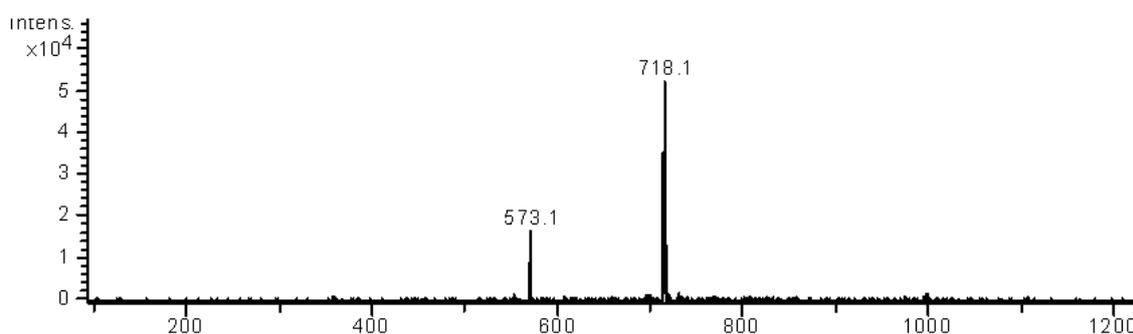


Abbildung 96 (+) ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 21$ min des Extraktes einer ungestressten PhOLED

Das Massenspektrum weist für den Peak bei $t_R = 21$ min zwei ausgeprägte Signale mit den Massen m/z 573 und m/z 718 auf. Dieses Massenspektrum ist identisch mit dem des reinen Flrpics. Dieser Befund liefert einen deutlichen Hinweis darauf, dass bereits beim Aufdampfprozess eine Umisomerisierung des Emitters Flrpic eintritt.

Um zu ermitteln, inwieweit sich dieses Produkt beim Devicebetrieb verändert, wurde im nächsten Schritt die Analyse der 24 Stunden gealterten Devices (siehe Abbildung 97) durchgeführt.

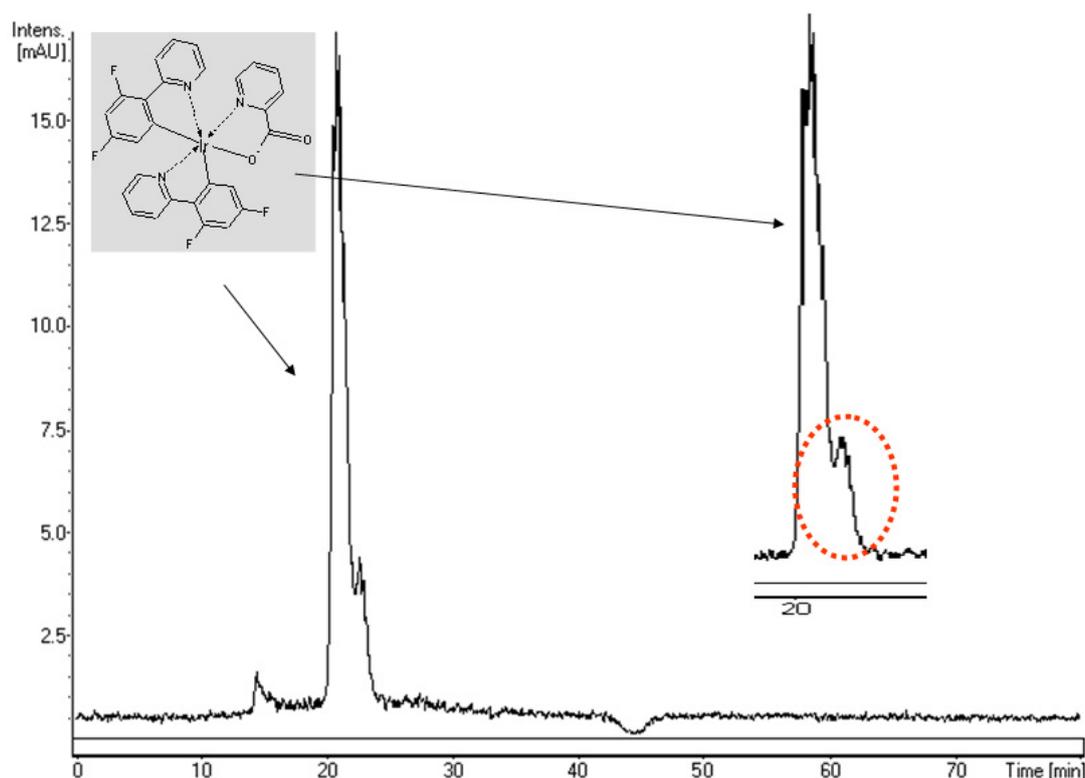


Abbildung 97 Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichten folge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BA1q/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$)

Beim Vergleich der TIC-Chromatogramme der ungestressten und gestressten Devices zeigte sich zunächst, dass sich in den Extrakten der gestressten Dioden α -NPD nicht mehr detektieren ließ. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluss, dass während des PhOLED-Betriebes eine Veränderung des α -NPDs eintritt. Dies steht in Einklang mit den Degradationsuntersuchungen von α -NPD, die bereits in den vorherigen Kapiteln 8.1.1 - 8.1.2 erläutert und diskutiert wurden. Obgleich das Signal mit dieser Ionisationsmethode vergleichsweise niedrig ausfällt, sollte sich das Material dennoch detektieren lassen.

Weiterhin zeigte die Analyse des gestressten Devices, dass der Peak bei $t_R = 21 \text{ min}$ mit deutlich höherer Signalintensität detektiert werden kann. Für dieses Signal bei $t_R = 21 \text{ min}$

wurde ein identisches Massenspektrum detektiert, wie im ungestressten Device (siehe Abbildung 98).

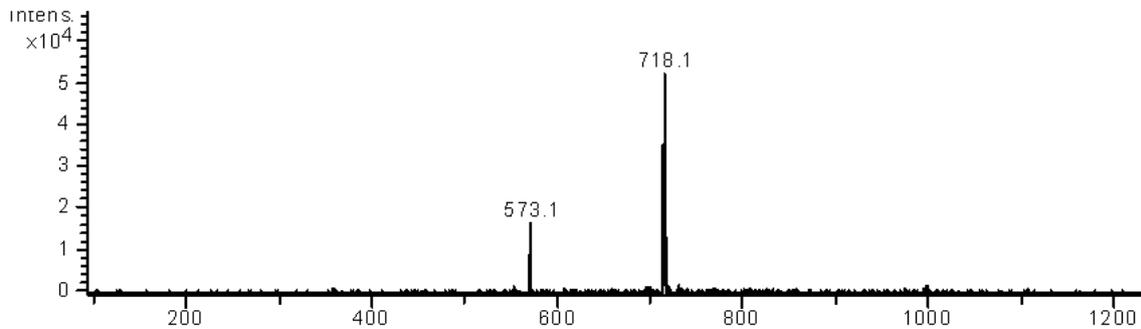


Abbildung 98 (+) ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 21$ min des Extraktes einer 24 h gestressten PhOLED

Bei der Auswertung der TICs von ungestressten und gestressten Devices wurden für das Signal bei $t_R = 21$ min identische Massenspektren erhalten.

Da die neue Verbindung eine ähnliche Polarität aufwies wie Flrpic, wurden die Massenspektren verglichen, um Analogien in den Strukturen zu ermitteln (siehe Abbildung 99).

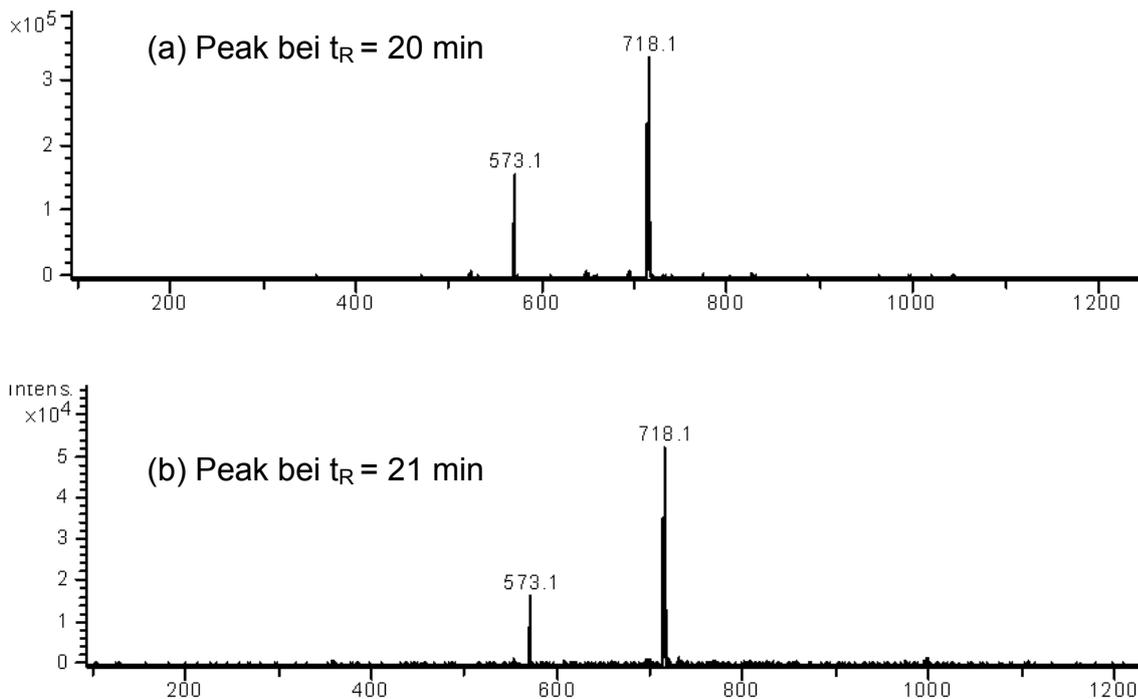


Abbildung 99(+)ESI/MS-Spektren der beiden Peaks bei $t_R = 20$ min und $t_R = 21$ min

In dem Massenspektrum (a) konnten die charakteristischen Signale mit den Massen m/z 573 und m/z 718 mit Hilfe eines Referenzspektrums dem Emittermolekül Flrpic zugeordnet werden. Die Massenspektren bei den Retentionszeiten $t_R = 20$ min und $t_R = 21$ min waren nahezu identisch.

Auch in Hinblick auf das Isotopenmuster zeigen beide Signale, sowohl für Flrpic, als auch für das neue Signal (m/z 718 und m/z 573), ein identisches Isotopenmuster (siehe Abbildung 100).

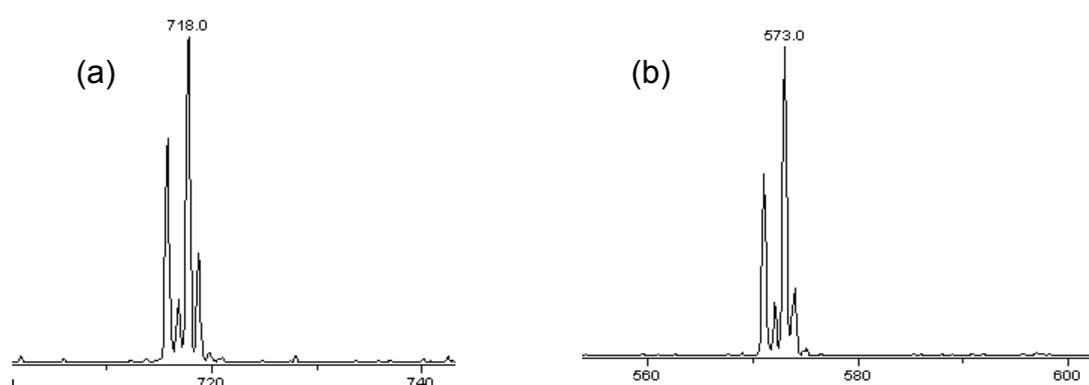


Abbildung 100 Isotopenmuster von (a) m/z 718 und (b) m/z 573

Dieses Muster deutet darauf hin, dass in der Substanz das Element Iridium enthalten ist. Die Ähnlichkeiten der Massenspektren lassen darauf schließen, dass der zweite Peak mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ein Isomer des heteroleptischen Emitters Flrpic ist. Analog zu dem experimentellen Befund für das Lochtransportmaterial α -NPD wiesen die Daten daraufhin, dass während des Sublimations- und Alterungsprozesses eine chemische Umwandlung des Emitters stattfindet.

Mit den EIC-Spuren können Strukturinformationen besser interpretiert werden. Im Extracted-Ion-Chromatogramm sollte der neue Peak beim Screening mit den beiden Massenspuren m/z 718 und m/z 573 in der Analyse von ungestressten sowie in Extrakten gealterter PhOLEDs als „Schulter“ erkennbar sein.

Um den Isomerisierungsprozess während des Sublimations- und Alterungsprozesses nachzuweisen, wurde zunächst die Mischung der sublimierten Reinsubstanzen α -NPD, BA1q, TCTA und Flrpic über die EIC-Spuren der Massen m/z 573 und m/z 718 analysiert (siehe Abbildung 101).

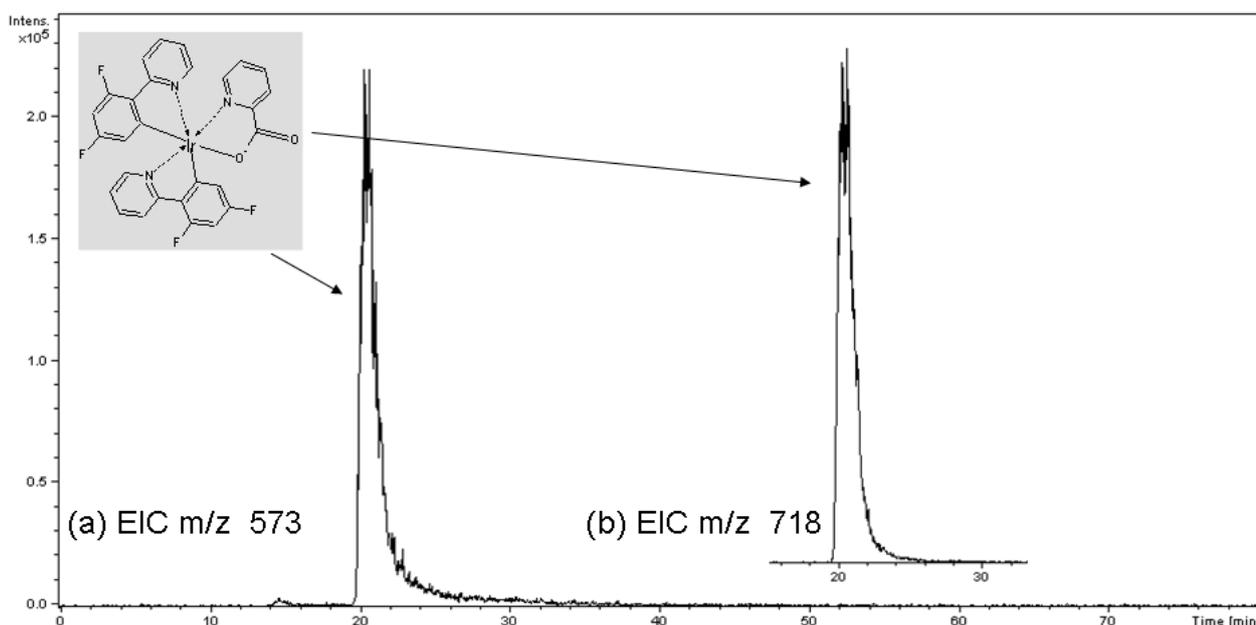


Abbildung 101 Analyse eines Mixstandards von TCTA, BA1q, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und (b) EIC m/z 718; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min)

Die Auswertung dieses LC/ESI/MS-Chromatogramms lieferte das zu erwartende Resultat. Nur ein Signal bei einer Laufzeit von $t_R = 20$ min wurde jeweils bei den Massenspuren m/z 573 und m/z 718 erfasst.

Die sublimierte Handelsware enthält folglich kein Isomerengemisch von Flrpic. Unter den gleichen LC/MS-Parameterbedingungen wurden anschließend die ungestressten Devices, über die EICs m/z 573 und m/z 718 analysiert (siehe Abbildung 102).

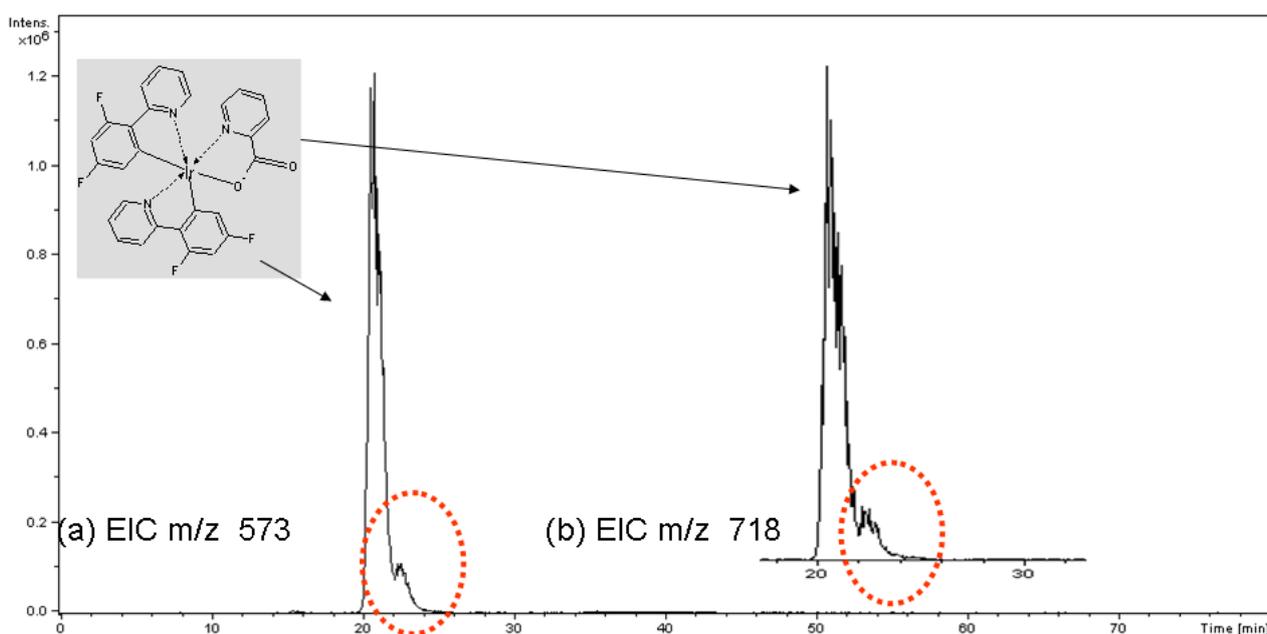


Abbildung 102 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BA1q/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$) (b) EIC m/z 718; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$)

Die Chromatogramme der beiden Massenspuren m/z 573 und m/z 718 weisen zwei Peaks auf. Der ausgeprägte Peak mit einer Retentionszeit von $t_R = 20 \text{ min}$, ist dem Molekül Flrpic zuzuordnen. Des Weiteren tritt bei einer Retentionszeit von $t_R = 21 \text{ min}$ ein weiteres Signal auf.

Die Extracted-Ion-Chromatogramme der ungestressten PhOLED wiesen einen signifikanten Unterschied zu dem Standard auf (siehe Abbildung 101 und Abbildung 102). Die Darstellung mit der EIC-Spur von m/z 573 lieferten zwei Signale mit unterschiedlicher Retentionszeit. Bei der Analyse der EIC-Spur m/z 718 wurden ebenfalls zwei Signale mit unterschiedlicher Retentionszeit beobachtet.

Damit konnte mit der Ausnutzung der EIC-Spuren von m/z 573 und m/z 718 die Bildung eines Isomers von Flrpic eindeutig belegt werden.

Da in dem Standardmix kein zusätzlicher Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 20$ min auftrat, konnte gezeigt werden, dass die Bildung eines weiteren Isomers des heteroleptischen Triplett-Emitters Flrpic zum Teil bereits während des Aufdampfprozesses stattfindet. Des Weiteren sollte geklärt werden, inwieweit während der Alterung dieser Umisomerisierungsprozess begünstigt wird. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde der Extrakt der gestressten Diode unter Verwendung der EIC-Spuren m/z 573 und m/z 718 analysiert (siehe Abbildung 103).

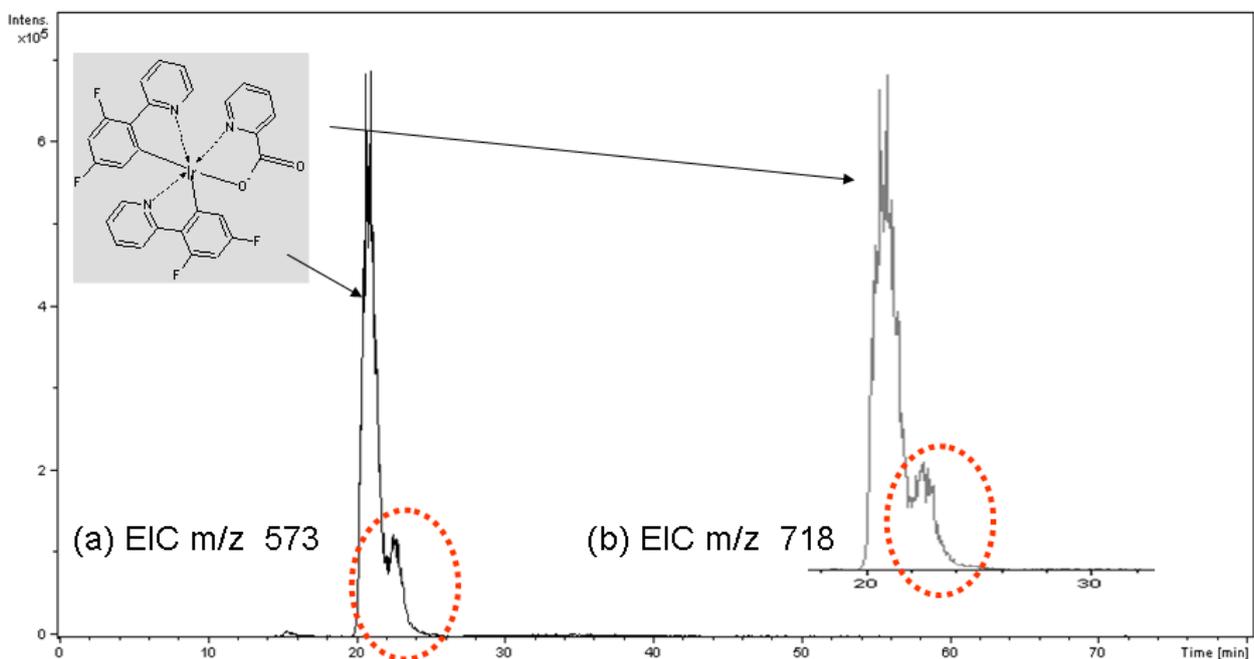


Abbildung 103 Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min) (b) EIC m/z 718 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min)

Bei der Auswertung des EICs wurde für den Extrakt des gestressten Devices ein ähnlicher Kurvenverlauf bei den Massenspuren m/z 573 und m/z 718 detektiert.

Im Vergleich zu den EICs des Extraktes der ungestressten Diode wurde für den Schulterpeak bei einer Retentionszeit von $t_R = 21$ min eine deutliche Intensitätszunahme beobachtet.

Durch Vergleich der EIC-Spuren von ungestressten mit gestressten PhOLEDs konnte gezeigt werden, dass die Bildung eines Isomers auch während des Devicebetriebes stattfindet.

Diese Beobachtungen wurden nicht nur mit diesem Emittermaterial, sondern auch mit einem weiteren blau phosphoreszierenden Tipllett-Emitter beobachtet, der zum gegenwärtigen Zeitpunkt aufgrund patentrechtlicher Anmeldungen jedoch nicht veröffentlicht werden kann.

Mit diesem HPLC-Verfahren (vgl. Tabelle 37) wurde somit erstmals der Beweis erbracht, dass die Bildung eines Isomergemisches während des Aufdampfungsprozesses und OLED-Betriebes stattfindet. Theoretisch sind mindestens vier räumlich unterschiedliche Anordnungen der Substituenten für den Emitter Irpic möglich.

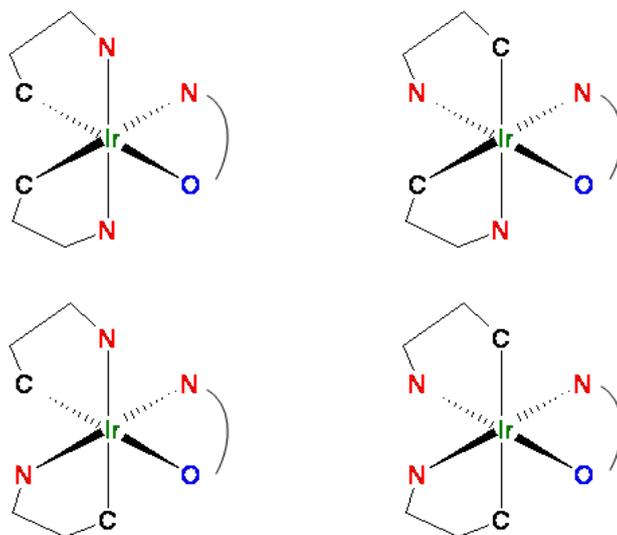
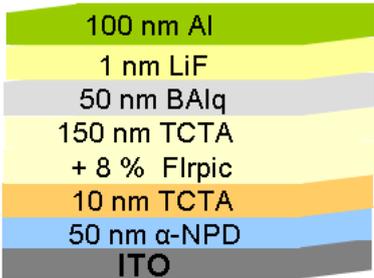
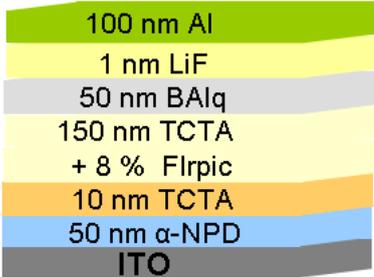


Abbildung 104 **Mögliche räumliche Anordnungen der Liganden von Irpic**

Mittels dieser LC/MS-Methode war es erstmals möglich chemische Umlagerungsprodukte des Emitters Irpic während des Aufdampfungs- und Degradationsprozesses nachzuweisen. Die Ergebnisse wurden in der folgenden Tabelle 38 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 38 LC-Ergebnisse für sublimiertes Flrpic, Flrpic in ungestresster PhOLED und, Flrpic in gestresster PhOLED; mobile Phase: 100% ACN; stationäre Phase: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Fluss: 0,3 mL/ min; Programm: isokratisch; Detektion: UV, ESI/MS, EIC mit m/z 573 und m/z 718; (+) vorhanden; (++) Konzentrationszunahme; (-) nicht vorhanden

	Flrpic	Flrpic-Isomer
Sublimiertes Flrpic	+	-
PhOLED-Referenz 	+	+
PhOLED-24h gestresst 	+	++

Es konnte bewiesen werden, dass nach dem Aufdampf- und Degradationsprozess mindestens zwei Flrpic-Isomere vorhanden waren. Jedoch konnte bis dato nicht ausgeschlossen werden, dass weitere Isomere vorliegen, da die Signale dieser Isomere aufgrund ähnliche Polarität und Masse überlagert sein können.

Für die Aufklärung der Degradationsmechanismen des Emitters während des Aufdampfungs- und Degradationsprozesses, konnten mittels einer ausgearbeiteten LC/MS-Methode wichtige Erkenntnisse gewonnen werden:

1. qualitativer Nachweis aller aufgedampften Materialien
2. Bildung eines neuen Isomers von Flrpic während des Herstellungsprozesses
3. Bildung dieses neuen Isomers von Flrpic während der Alterung des Devices
4. Konzentrationszunahme des neuen Isomeren während des Devicebetriebes

8.1.4 Flrpic Isomer I, II und III während des PhOLED-Betriebes

Prinzipiell können vier ähnliche isomere Formen von Flrpic auftreten. Aufgrund der ähnlichen Polarität ist jedoch davon auszugehen, dass diese mittels der angewendeten HPLC-Methode (siehe Tabelle 37) nicht getrennt werden konnten. Daher sollte mit einer neuen Methode in weiteren Untersuchungen geklärt werden, ob die weiteren Isomere des Flrpics ebenfalls gebildet werden.

Zur vertiefenden Untersuchung und Identifikation der weiteren Isomere wurde die in Abschnitt 6.2.1 beschriebene chromatographische Trennmethode, verwendet (siehe Tabelle 39).

Tabelle 39 Chromatographische Methode zur Aufklärung weiterer Isomere und Abbauprodukte des Emitters Flrpic

Mobile Phase	100% ACN
Stationäre Phase	Chromolith-Si-100
Programm	isokratisch
Fluss	0,3 mL/min
Detektion	ESI/MS EIC m/z 573 und m/z 718

Mittels dieser LC/ESI/MS-Methode wurden zunächst die unsublimierte und sublimierte Handelsware von Flrpic analysiert. Im Anschluss wurden ungestresste und 24 Stunden gealterte Devices mit folgender Schichtenfolge auf das Auftreten weiterer Isomere analysiert (siehe Abbildung 105):

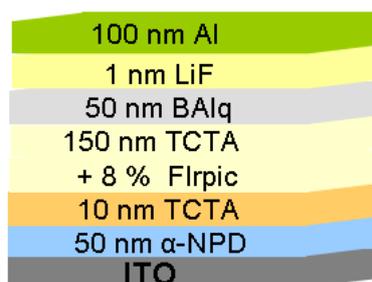


Abbildung 105 Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50nm BAlq/ 1nm LiF/ 100nm Al

Bei der Analyse des unsublimierten Emittiermoleküls Flrpic konnten folgende Beobachtungen mit der HPLC/ESI/MS gemacht werden (siehe Abbildung 106).

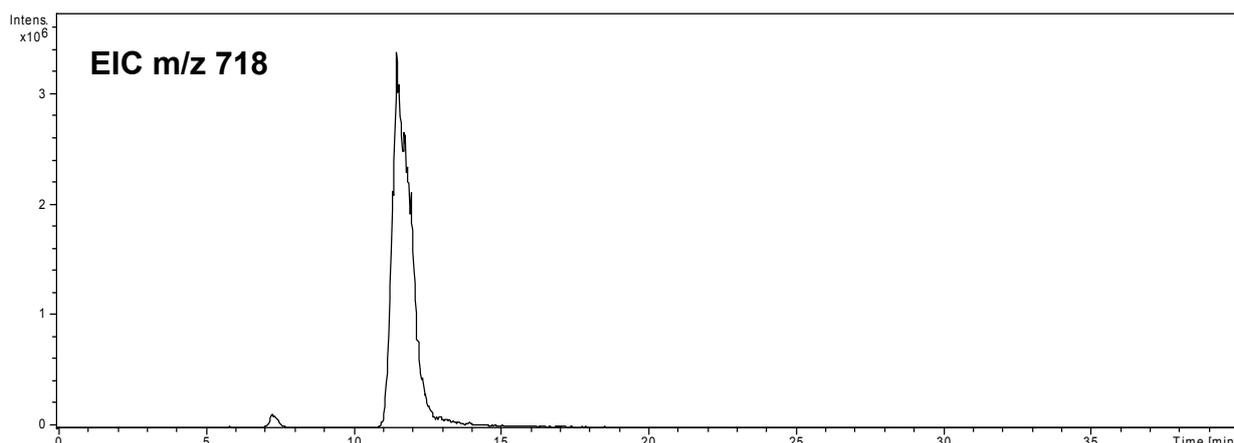


Abbildung 106 Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 718

Die Abbildung 106 zeigt, dass unter diesen Trennbedingungen in der unsublimierten Flrpic-Handelsware zwei Signale mit der Masse 718 detektiert werden. Durch die Auswahl der polaren Trennsäule eluierte das Hauptisomer des Flrpic-Moleküls bei einer Retentionszeit von $t_R = 12$ min. Dieser Peak kann dem Flrpic Isomer II zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei $t_R = 7$ min deutet auf ein zusätzliches Isomer des heteroleptischen Moleküls hin. Ob es sich tatsächlich um ein weiteres Isomer des Emitters handelt, wurde über die EIC-Spur mit m/z 573 überprüft (siehe Abbildung 107).

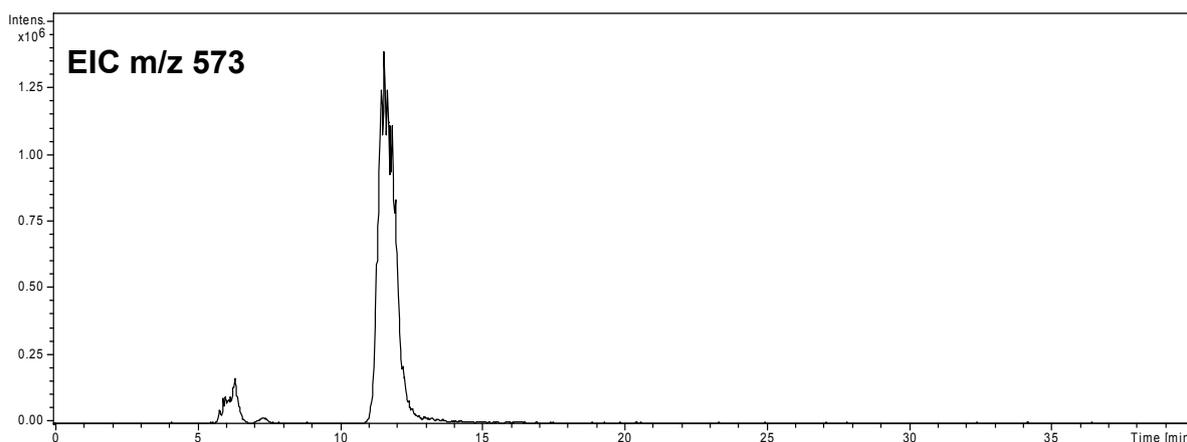


Abbildung 107 Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpcic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 573

Analog dazu konnte im EIC mit m/z 573 sowohl der Peak bei $t_R = 12$ min als auch ein Signal mit geringer Intensität bei $t_R = 7$ min detektiert werden. Die Parallelen der EIC-Spuren mit den Massen m/z 718 und m/z 573 zeigten, dass bei der Synthese von Flrpcic ein Hauptisomer und ein weiteres Isomer des Emitters Flrpcic in geringer Konzentration hergestellt wurden.

Des Weiteren konnte in EIC mit m/z 573 bei $t_R = 5,5$ min ein zusätzlicher Peak detektiert werden, der jedoch nicht bei m/z 718 auftritt. Für dieses Signal wurde folgendes Massenspektrum erhalten (siehe Abbildung 108).

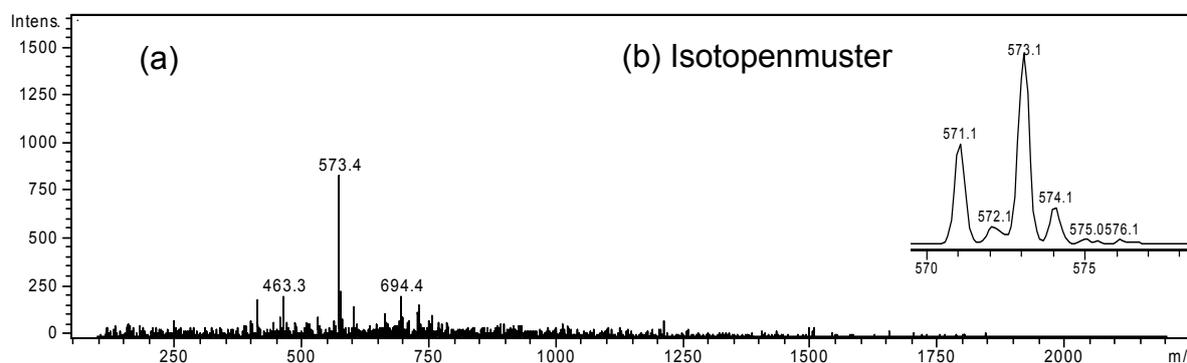


Abbildung 108 Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpcic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; ESI/MS-Massenspektrum für den Peak bei $t_R = 5,5$ min; (b) Isotopenmuster von m/z 573

Das Massenspektrum und das Isotopenmuster deuteten darauf hin, dass es sich um das Molekül, bei dem das Zentralatom Iridium mit zwei *dfp* Liganden koordiniert ist, handelte (siehe Abbildung 109).

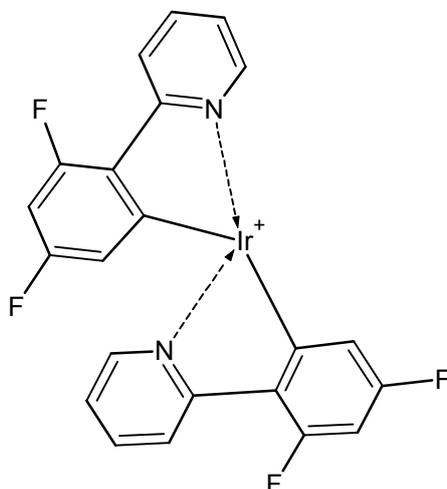


Abbildung 109 Mögliches Degradationsprodukt von Flrpc

Auch vom Molekülfragment $\text{Ir}(2,4\text{-dfp})_2$ mit der Masse m/z 573 sowie einer Retentionszeit von $t_R = 5,5$ min könnten mindestens zwei verschiedene Isomere existieren, von dem eines mit der beschriebenen LC/MS-Methode detektiert wurde.

Im nächsten Schritt wurde mit der entwickelten LC/ESI/MS-Methode die bereits für die Analyse des unsublimierten Flrpc-Materials angewandt wurde, unter Beibehaltung der MS-Parameter, das gradientensublimierte Flrpc-Material analysiert (siehe Abbildung 110)

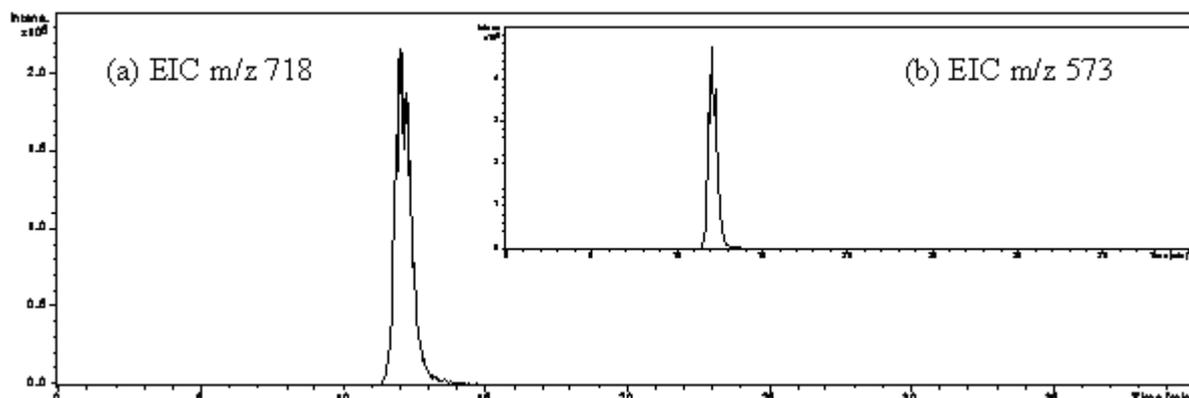


Abbildung 110 Analyse des gradientensublimierten Materials Flrpc; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) EIC m/z 573

Im Vergleich zu den aufgenommenen EIC-Chromatogrammen des unsublimierten Flrpic-Materials wurde hier nur ein stark ausgeprägtes Signal bei einer Retentionszeit von $t_R = 12$ min detektiert, das dem gewünschten Flrpic Isomer II entspricht (siehe Abbildung 110). Abspaltungsprodukte oder die Bildung von weiteren Isomeren konnte mit dem EIC-Modus nicht beobachtet werden können.

Abbildung 110 zeigte, dass auch bei Verwendung des EICs m/z 573 keine Hinweise zur Ausbildung des Bruchstücks $\text{Ir}(2,4\text{-dfp})_2$ beobachtet werden.

Anhand dieser experimentellen Daten konnte gezeigt werden, dass das Flrpic Isomer II nach einer Gradientensublimation als Reinsubstanz erhalten werden kann.

Des Weiteren konnte durch eine Analyse des Flrpics überprüft werden, ob im sublimierten Referenzmaterial des Flrpics, das für den Aufdampfprozess eingesetzt wird, bereits ein Isomerengemisch vorliegt.

Die in Tabelle 39 beschriebene chromatographische LC/ESI/MS-Methode wurde im nächsten Schritt zur Aufklärung weiterer Degradationsprodukte des Emitters, die nach dem Aufdampf- und Alterungsprozess entstehen könnten, verwendet. Bei der Analyse des ungestressten Devices wurden folgende Beobachtungen gemacht (siehe Abbildung 111).

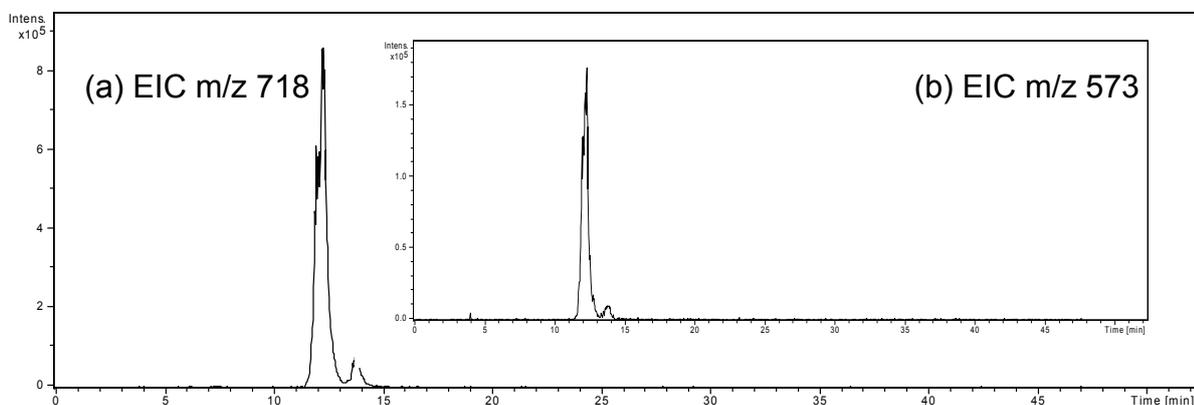


Abbildung 111 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BA1q/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) EIC m/z 573

Das Signal für das Flrpic Isomer II wird bei $t_R = 12$ min detektiert. Bei der Auswertung der EICs mit den Massenspuren m/z 718 und m/z 573 wird darüber hinaus ein weiterer Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 14$ min detektiert. Unter Überprüfung der beiden EIC-Spuren mit m/z 718 und m/z 573 sowie unter Heranziehen der Isotopenmuster wurde erkannt, dass neben dem Flrpic Isomer II, noch ein weiteres neues Isomer gebildet wird.

Zusätzliche Abspaltungsreaktionen wie die Abstraktion eines Picolinatmoleküls vom Flrpic konnten nicht festgestellt werden. Das Molekülfragment müsste bei einer Retentionszeit von $t_R = 5,5$ min ein Signal aufweisen. Somit konnte beim Vergleich von zwei diversen LC/ESI/MS-Methoden (vgl. Tabelle 37 mit Tabelle 39) keinen Unterschied zu den bisherigen Ergebnissen festgestellt werden.

Unter den gleichen Methodenparametern wurden als nächstes die unter Schutzgasatmosphäre gealterten Devices mit der LC/ESI/MS (EIC-Spur m/z 718) analysiert (siehe Abbildung 112).

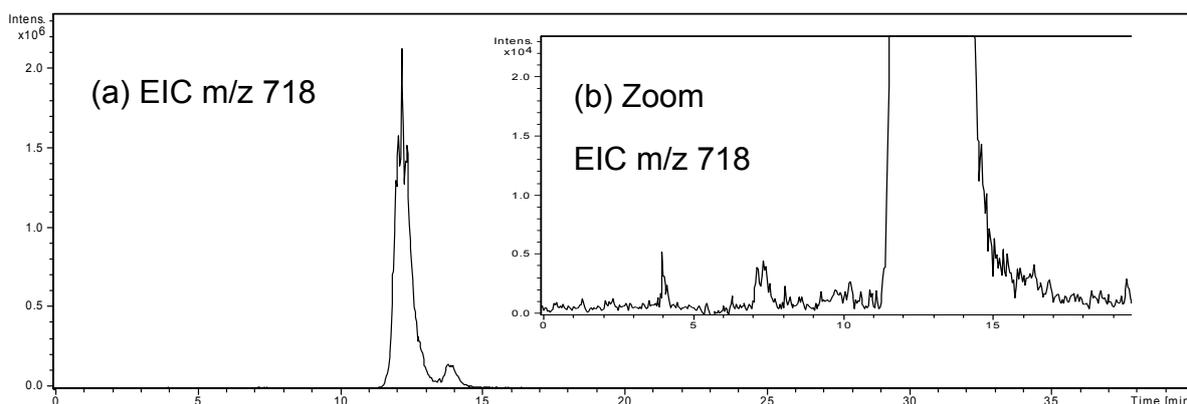


Abbildung 112 Analyse eines 24 Stunden gealterten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) Zoom EIC m/z 718

Die Auswertung dieses EICs mit der Massenspur m/z 718 lieferte zwei Signale. Einen Hauptpeak bei einer Retentionszeit von $t_R = 12$ min und einen weiteren bei $t_R = 14$ min. Das ausgeprägte Signal konnte dem Molekül Flrpic Isomer II zugeordnet werden. Der neue zusätzliche Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 14$ min konnte dem Molekül Flrpic Isomer III zugeordnet werden. Es hatte sich herausgestellt, dass beim Alterungsprozess

der Diode eine deutliche Zunahme der Konzentration des neuen Isomers III zu beobachten ist.

Auf die Frage, ob bei dem Degradationsprozess des Emitters Flrpic weitere Isomere oder das Bruchstückmolekül $\text{Ir}(2,4\text{-}dfp)_2$ gebildet wurden, erfolgte im nächsten Schritt die Auswertung der EIC-Spur m/z 718 im Elutionsbereich von $t_R = 4$ bis $t_R = 10$ min.

Als Vergleich sollten die EICs des unsubstanziierten Flrpic-Materials dienen. An dem EIC mit der Masse m/z 718 eines gestressten Devices ist neben den beiden Peaks mit einer Retentionszeit von $t_R = 10$ min und $t_R = 12$ min bei näherer Betrachtung ein weiterer Peak bei $t_R = 6$ min zu erkennen. Das Signal weist jedoch nur eine geringe Intensität auf. Der Vergleich mit den EICs, insbesondere deren Retentionszeiten, der unsubstanziierten Flrpic Charge (siehe Abbildung 106), deutet auf die Bildung des Flrpic Isomers I hin. Dieses Isomerisierungsprodukt konnte mittels der in Kapitel 8.1.3 beschriebenen LC/ESI/MS-Methode nicht detektiert werden. Ein weiteres Indiz liegt in der Feststellung eines Signals mit der EIC-Spur von m/z 573 (siehe Abbildung 113) sowie in den Isotopenmustern der Massen m/z 573 und m/z 718, die auf Iridium hindeuten. Anhand dieses Beispiels lässt sich zeigen, welche Bedeutung die Ausarbeitung einer chromatographischen Trennmethode in Hinblick auf die Charakterisierung der Isomerbildung in PhOLEDs einnimmt.

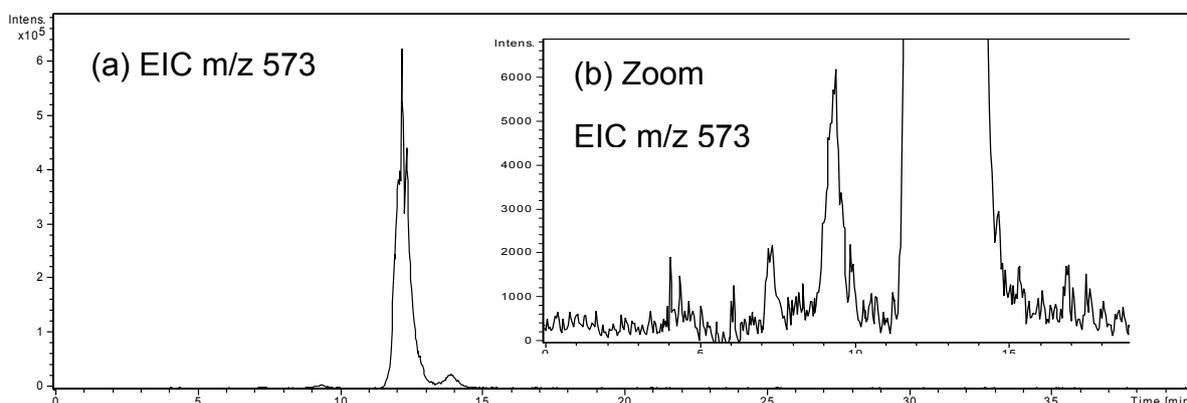


Abbildung 113 Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 und (b) Zoom EIC m/z 573

Während bei dem EIC von m/z 718 ein Signal bei einer Retentionszeit von $t_R = 6$ min detektiert wurde, konnte hier ebenfalls das korrespondierende Signal mit der Masse m/z 573 identifiziert werden. Wie schon oben erwähnt, wurde auch hier das Isotopenmuster als ein weiteres charakteristisches Merkmal herangezogen.

Zusammenfassend deuten diese Resultate darauf hin, dass die Umisomerisierung von Flrpic während des Devicebetriebes stattfindet und damit einen Einfluss auf die Degradation haben könnte. Weiterhin wird bei der Aufnahme des EICs mit der Masse m/z 573 ein weiteres Signal mit einer Retentionszeit von $t_R = 5,5$ min beobachtet. Das Signal wird durch einen Vergleich mit dem EIC m/z 573 des unsublimierten Flrpic-Materials erklärbar.

8.1.4.1 Degradationsmechanismen des Emitters Flrpic

Verschiedene Zerfallsreaktionen können zur Bildung eines vierfach koordinierten Übergangsmoleküls führen. Eine dieser Zerfallsreaktionen ist die Protonierung der Abgangsgruppe (Abbildung 114). Diese Moleküle könnten, da sie nur nach Betrieb des Devices zu beobachten sind, Degradationsprodukte des Flrpic darstellen.

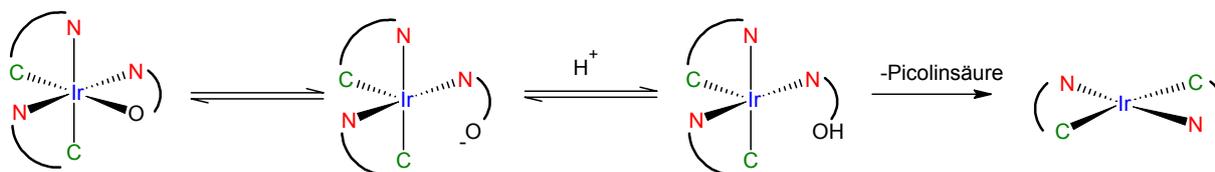


Abbildung 114 Zerfallswege des Emitters Flrpics unter Protonierung der Abgangsgruppe

Ausgehend von dem sechsfach koordinierten Ausgangsmolekül erfolgt zunächst die Dissoziation der schwächsten Bindung im heteroleptischen Flrpic-Molekül. Aus der elektronischen Betrachtungsweise ist die N-O-Bindung die schwächste im Molekül. Somit erfolgt in Gegenwart thermischer Energie zuerst das Lösen der koordinativen N-O-Bindung. Aus der Literatur ist bekannt, dass unter säurekatalysierten Bedingungen aus den hexakoordinierten Komplexverbindungen vierfach koordinierte Komplexe generiert werden. Für diese Überlegungen müssen Protonendonatoren für die dissoziative Abspaltung des Liganden Picolinat vorliegen. Dieser Befund lässt sich durch den in Kapitel 8.1.7 postulierten Degradationsmechanismus erklären. Bei näherer Betrachtung der obigen Zerfallsreaktion steht der Ringschluss mit dem freien Elektronenpaar am Sauerstoff in Konkurrenz mit dem des frei hängenden Picolinatliganden. Aus Stabilitätsgründen führt der Zerfall jedoch zur Ab-

spaltung der Picolinsäure. Nach Ablauf der intermediären Zustände kann dies zur Bildung von mindestens zwei Isomeren (*cis* und *trans*) führen.

Diese Art Zerfallsmechanismus ist nicht der einzige. Auch durch den photolytischen und thermischen Prozess können sechsfach koordinierte in vierfach koordinierte Verbindungen übergehen (siehe Abbildung 115).

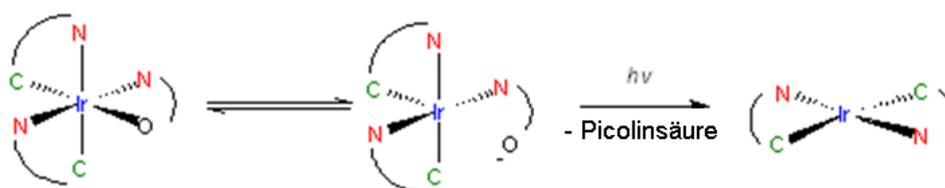


Abbildung 115 Zerfallswege des Emitters Flrpic durch den photolytischen und thermischen Prozess

Diese Art von Zerfallsprozessen konnte für das heteroleptische Emittermolekül Flrpic im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden. Die Photonen werden durch die Emission intrinsisch geliefert und könnten so den geschilderten Degradationsmechanismus unterstützen.

Die Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion ist daher als ein Verfahren zu betrachten, das sowohl die Charakterisierung der Emittermaterialien in Bezug auf ihre chemische Reinheit, als auch auf mögliche Isomerisierungen und Abbaureaktionen, die während des Aufdampfungs- oder Alterungsprozesses stattfinden, gestattet.

Die experimentellen Daten deuten daraufhin, dass durch den thermischen Prozess eine Umlagerung während des Aufdampfens der sublimierten Analyten stattfindet. Die Beobachtung der Umisomerisierung führte zu dem Schluss, dass es in der Ligandensphäre zur Rotation der koordinativen Liganden kommt. Die möglichen Zwischenstufen des Emitters Flrpic während des Umisomerisierungsprozesses ist in der folgenden Abbildung 116 dargestellt.

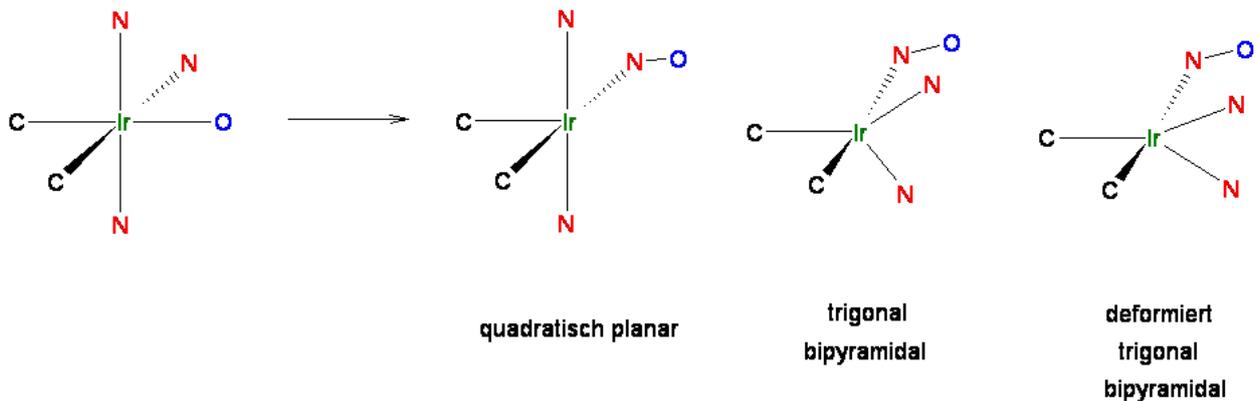


Abbildung 116 **Mögliche intermediäre Strukturen des Ir-Komplexes Flrpic während des Umisomerisierungsprozesses**

Einer der möglichen Degradationsmechanismen des Emitters Flrpic könnte darin bestehen, dass einer der Liganden sich partiell vom Iridium löst und ein benachbarter Ligand zur freien Koordinationsstelle wechselt und sich anschließend der gelöste Ligand wieder an das Metallatom bindet. Aus elektronischer Sicht ist die Iridium-Sauerstoff Bindung die instabilste im ganzen Molekül. Die Trennung einer koordinativen Bindung eines d^6ML_6 -Komplexes führt entweder zu einer Aufrechterhaltung oder zu einem Verlust der ursprünglichen Konfiguration. Entscheidend dafür ist das Verhalten des intermediären Zwischenproduktes des d^5ML_5 -Komplexes nach dissoziativem Lösen einer Bindung. Eine Möglichkeit wäre die Anlagerung sowohl von potentiellen Degradationsprodukten, als auch des Host-Materials TCTA an die freie Koordinationsstelle des Ir-Komplexes Flrpic während des Umisomerisierungsprozesses. Eine Inaktivierung des Emitters kann in diesem Zusammenhang bedeuten, dass der Energietransfer vom Host-Material zu dem Emittermaterial Flrpic gehindert wird, was zu einer schnellen Degradation der blauen Dioden führen kann. Für die Bildung des neuen Isomers von Flrpic wird im Unterschied zu d^8ML_5 -Komplexen, bei denen das trigonal bipyramidale System bevorzugt ist, ein d^6ML_5 -Komplex in einer trigonalen bipyramidalen (TBP) Konfiguration instabil sein und eher zu einer Konfigurationsänderung neigen.

Während des Aufdampfungs- und Alterungsprozesses könnte dieses neu gebildete Isomer als Quencher im Devicebetrieb fungieren. Diese Vermutung könnte eine von vielen möglichen Ursachen des vorzeitigen Abklingens der blauen Dioden sein. Um eine definitive Aussage treffen zu können, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

8.1.5 Fluorabspaltung

Zahlreiche Publikationen belegen, dass Flrpic als blauer Emittor in der PhOLED eingesetzt wird ^{242,243}. Doch obwohl die Literatur bezogen auf den heteroleptischen Emittor auf diesem Forschungsgebiet mittlerweile nahezu unüberschaubar ist, gibt es derzeit keine Methode, die Reinheit des sublimierten phosphoreszierenden Triplett-Emitters Flrpic valide zu bestimmen.

In der folgenden Abbildung sind die Farbkoordinaten des Emitters Flrpic in einem CIE-Diagramm (Commision International d'Eclairage) aufgetragen (siehe Abbildung 117).

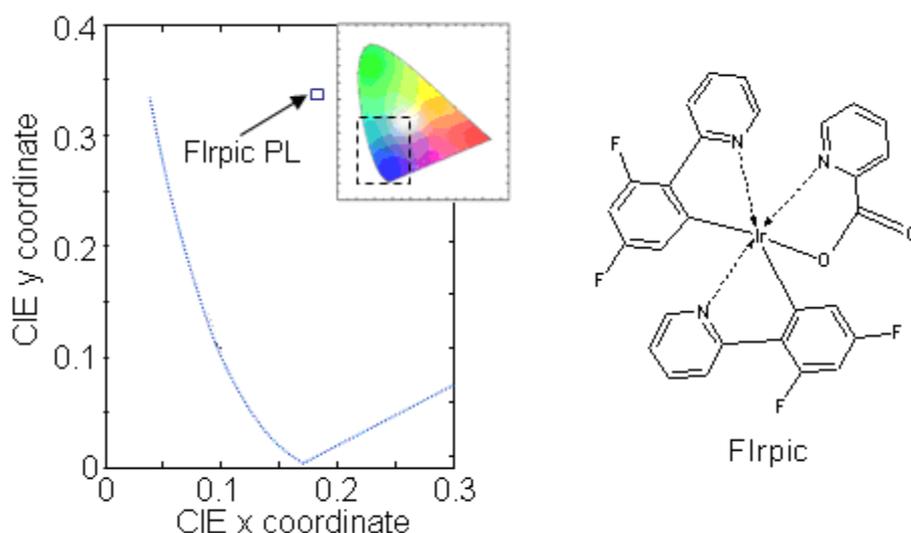


Abbildung 117 CIE-Koordinaten des Emitters Flrpic

Dabei sind die elektronenziehenden Fluoratome für die blaue Farbemission verantwortlich. Aus der Beobachtung, dass sich die Emissionsfarbe des Flrpics während des Devicebetriebes zu grün verschiebt, vermuten diverse Wissenschaftler, dass beim blau-grünen Emittor während des OLED-Betriebes ein Fluoratom abgespalten wird (siehe Abbildung 118).

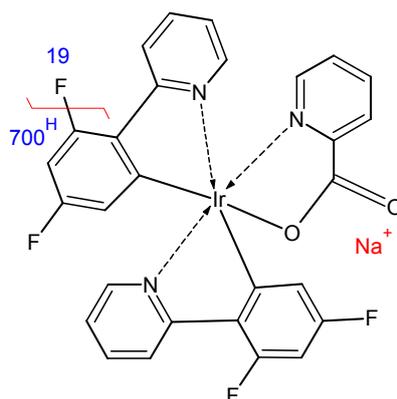


Abbildung 118 Postulierter Degradationspfad für Flrpic

Ein Ziel der Degradationsuntersuchungen des Emitters Flrpic bestand daher darin, diese Hypothese mittels eines chromatographischen Verfahrens in Kopplung mit einem Massenspektrometer zu überprüfen und entsprechende Analyten zu identifizieren. Des Weiteren sollte geklärt werden, inwieweit entsprechende Verunreinigungen bereits im unsublimierten und sublimierten Flrpic-Material vorliegen. Zur Aufklärung der Abbauprodukte des Emitters Flrpic in blauen PhOLEDs wurden, wie zuvor erwähnt, zur Untersuchung mindestens zwei identische Devices (zum gleichen Zeitpunkt und unter identischen Bedingungen hergestellt und gelagert) herangezogen. Ein Device wurde unter Gloveboxbedingungen gealtert (siehe 7.1), während das andere nur in der Glovebox gelagert wurde. Es wurden Devices mit folgendem Schichtenaufbau analysiert (siehe Abbildung 119).

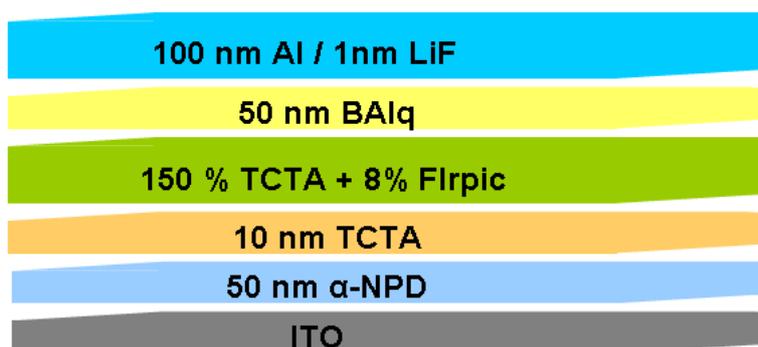


Abbildung 119 ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al

Von den vielen erprobten HPLC/ESI/MS-Methoden erwies sich die Verwendung einer polaren monolithischen Chromolith-Si-100-Trennsäule als am besten geeignet (siehe Tabelle 40).

Tabelle 40 Chromatographische Methode zur Aufklärung des Fluorverlusts von Flrpcic

Mobile Phase	100% ACN
Stationäre Phase	Chromolith-Si-100
Programm	isokratisch
Fluss	0,3 mL/min
Detektion	ESI/MS,EIC m/z 700 und m/z 555

Tabelle 41 Substanzen (Flrpcic - 1F + Na) und (Flrpcic - Picolinat - 1F) mit ihren Massen

m/z	Chemische Struktur
m/z 700	
m/z 555	

Die ersten, einfachen Kontrollexperimente bestanden in der Analyse der unsubstlierten Substanz Flrpic. Die LC/ESI/MS-Analysen wurden unter Verwendung des EIC-Modus durchgeföhrt. Es wurden die Massen der erwarteten Abbauprodukte (Flrpic - 1F+ Na) (m/z 700) und (Flrpic – Picolinat - 1F) (m/z 555) detektiert (siehe Tabelle 41).

Da bei den EICs nur bestimmte Massen beobachtet werden, gibt es keine Interferenzen durch Peaküberlagerungen, wie sie sowohl bei TIC-Messungen, als auch bei der UV-Detektion der Fall sind. In Abbildung 120 ist ein EIC-Scan mit der Masse m/z 700 dargestellt.

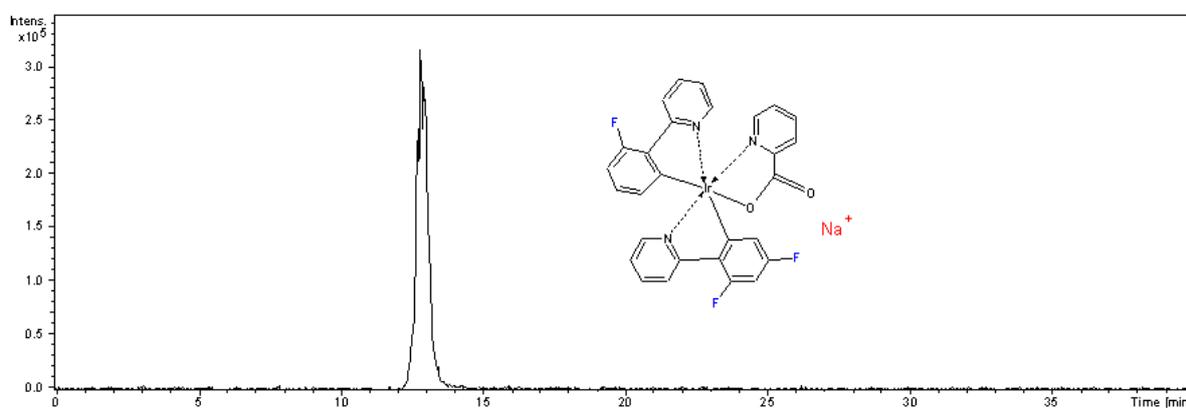


Abbildung 120 Analyse der unsubstlierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700

Die Messungen der unsubstlierten Einsatzmaterialien lieferten ein ausgeprägtes Signal bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min. Um zu ermitteln, ob es sich tatsächlich um das Molekül (Flrpic - 1F) handelte, wurde das dazugehörige Massenspektrum betrachtet (siehe Abbildung 121).

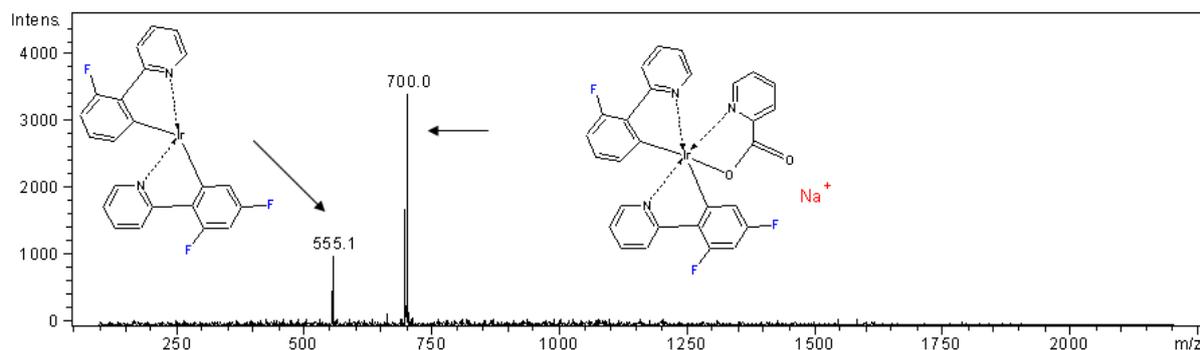


Abbildung 121 (+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min

Das Massenspektrum wies für den Peak bei $t_R = 13$ min zwei Signale bei den Massen m/z 555 und m/z 700 auf. Diese beiden Signale weisen ein identisches Isotopenmuster wie Flrpic (m/z 573 und m/z 718) auf

Daher konnte das Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Ähnlich wie bei den ESI/MS-Spektren von Flrpic, wurden diese Massen als Natriumaddukt detektiert. Die Masse m/z 700 resultierte aus der Abstraktion eines Fluoratoms vom Flrpic-Natriumadduktmolekül, wohingegen die Masse m/z 555 mit der Abstraktion eines Fluoratoms vom Molekül (Flrpic - Picolinat) gedeutet werden kann.

Daraus lässt sich ableiten, dass das (Flrpic - 1F) bereits während der Synthese in geringen Konzentrationen vorlag. Durch Abspaltung eines Fluoratoms entstand mit hoher Wahrscheinlichkeit das Natriumadduktmolekül (Flrpic - 1F), das demzufolge als Hauptfragment im Massenspektrum zu finden ist.

Die Konformation des Moleküls (Flrpic - 1F) konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Prinzipiell sind mindestens sechzehn verschiedene räumliche Anordnungen möglich (siehe Abbildung 122).

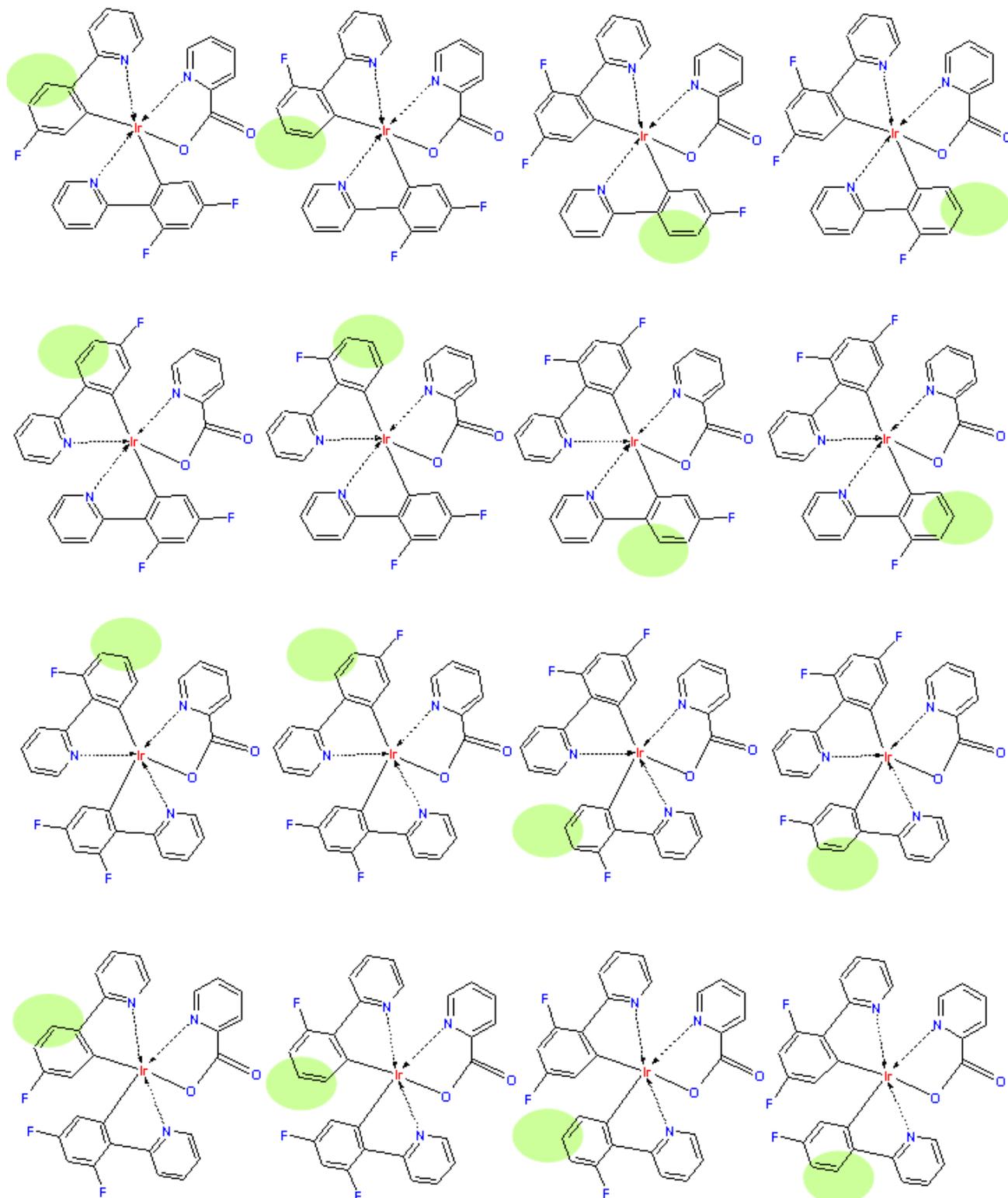


Abbildung 122 Darstellung der 16 theoretischen möglichen Isomere des Produktes (Flrpic - 1F)

Weiterhin sollte geklärt werden, inwieweit die chemische Reinheit des Emitters Flrpic nach der Synthese bzw. nach der Gradientensublimation hinsichtlich dieses Analyten gegeben ist. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde ebenfalls die in Tabelle 38 dargestellte Methode verwendet. Das EIC mit der Masse m/z 700 des sublimierten Materials Flrpic ist in der Abbildung 123 dargestellt.

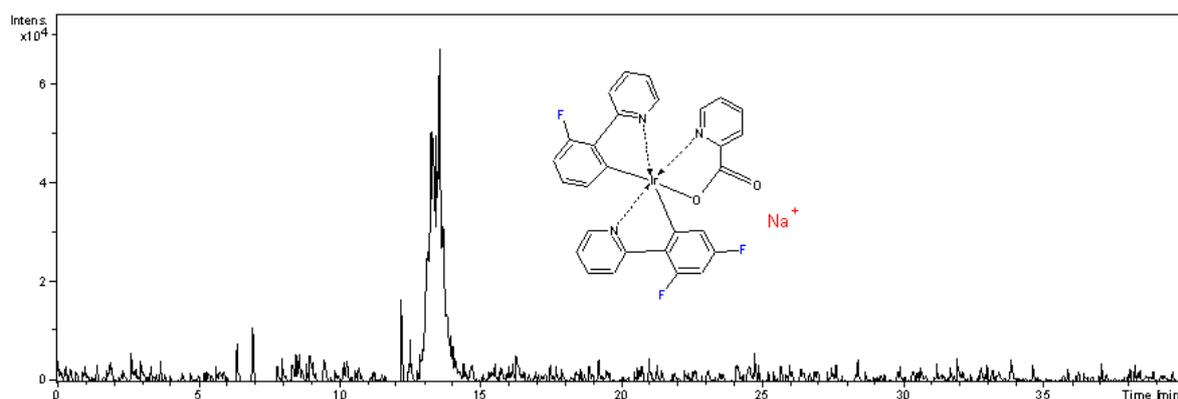


Abbildung 123 Analyse der sublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700

Wie das EIC (m/z 700) zeigt, wird ein Signal bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min detektiert. Aus diesem EIC und dem dazugehörigen Massenspektrum sowie durch heranziehen des Isotopenmusters konnte geschlossen werden, dass es sich um das Molekül (Flrpic - 1F) handelt. Somit liegt auch in der sublimierten Ware ein gewisser Anteil an Emittermolekülen vor, die ein Fluoratom weniger aufweisen als der eigentliche Emitter Flrpic.

Um zu klären, ob während des Aufdampfprozesses der blauen PhOLEDs der Analyt (Flrpic - 1F) mit aufgedampft oder angereichert bzw. gebildet wird, wurden die Extrakte eines ungestressten Devices mit den identischen LC/ESI/MS-Methode analysiert (siehe Abbildung 124).

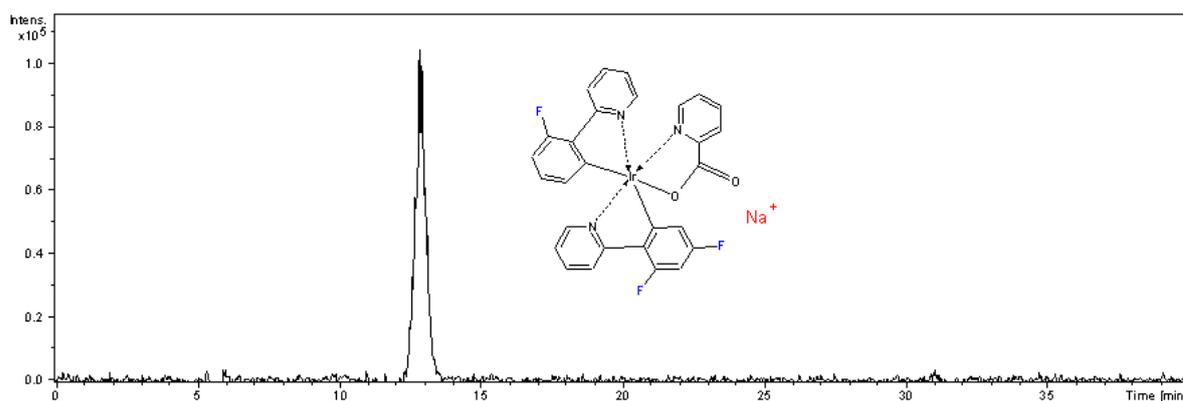


Abbildung 124 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100 % ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700

Die Auswertung des EICs (m/z 700) der ungestressten Devices ergab, dass ein Peak bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min detektiert wurde. Das vollständige Massenspektrum sowie der Vergleich der Isotopenmuster für diesen Peak wiesen auf die Abstraktion eines Fluor-Substituenten am Flrpic-Emitter hin (siehe Abbildung 125).

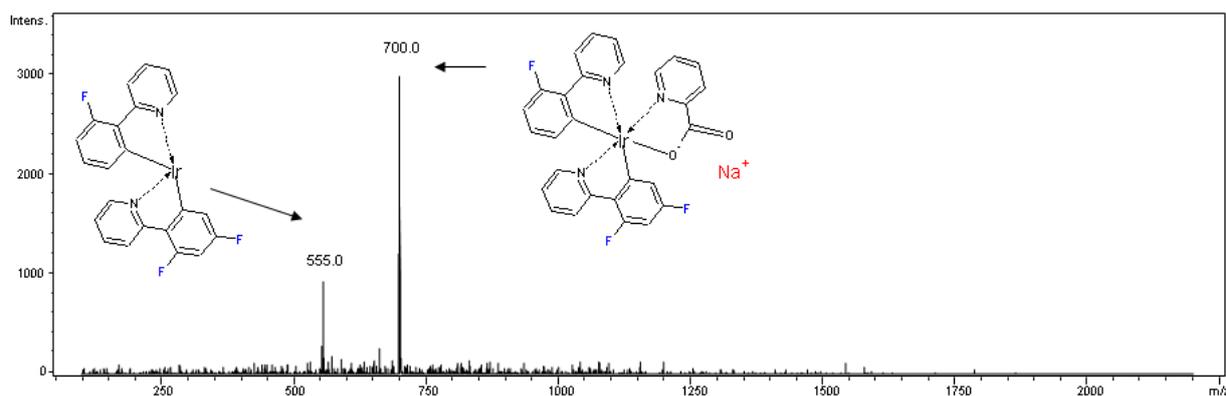


Abbildung 125 (+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al

Des Weiteren sollte geklärt werden, inwieweit während des PhOLED-Betriebes die Fluorabstraktion am Emitter Flrpic voranschreitet. Zur Klärung dieser Frage wurde das Extrakt eines 24 Stunden gestressten Devices unter Verwendung der EIC-Spur m/z 700 analysiert (siehe Abbildung 126).

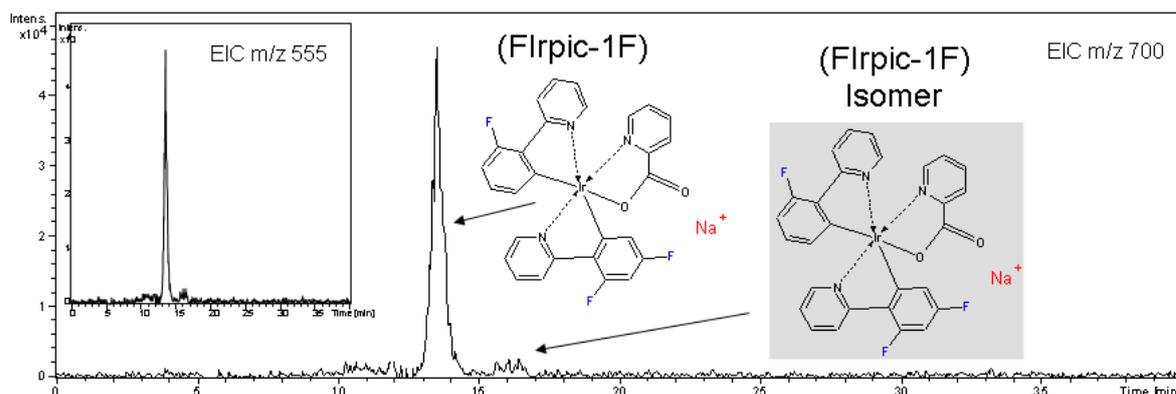


Abbildung 126 Analyse eines 24 Stunden gealterten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; m/z 700 und m/z 555

Bei der Auswertung der EIC-Spuren mit m/z 700 und m/z 555 wurde ein Signal bei der Retentionszeit $t_R = 13$ min detektiert. Dies entsprach bereits dem zuvor detektierten Molekül (Flrpic - 1F).

Bei Betrachtung der EICs mit den Massen m/z 700 und m/z 555 stellte sich heraus, dass ein zusätzlicher Peak bei einer Elutionszeit von $t_R = 16$ min auftrat.

Das Massenspektrum und das zugehörige Isotopenmuster lieferten Hinweise darauf, dass es sich möglicherweise um ein weiteres Zerfallsprodukt von Flrpic handelte. In der folgenden Abbildung 127 sind die möglichen Abspaltungsprodukte mit der Masse m/z 700 dargestellt.

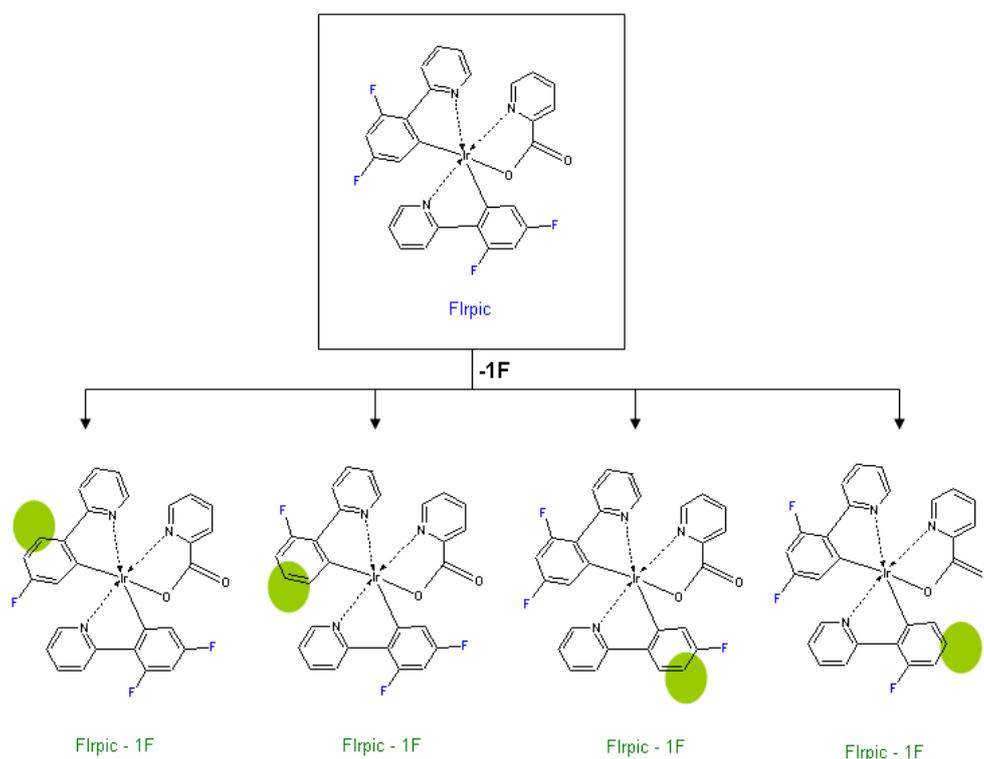


Abbildung 127 **Mögliche Abspaltungsprodukte mit der Masse m/z 700; Degradation des Fluoratoms am *dfp*-Liganden entweder in *ortho*- oder *para*- Stellung**

Die detektierten EIC-Spuren deuteten darauf hin, dass während des Alterungsprozesses die Abspaltung des Fluoratoms am *dfp*-Liganden entweder in *ortho*- oder *para*-Position erfolgt.

Denkbar wäre auch, dass dieser heteroleptische Komplex während des Degradationsprozesses über einen Umlagerungsprozess umisomerisiert.

Die Frage, wie viel dieser Substanz während der Synthese, der Sublimation und des Aufdampfungs- und Alterungsprozesses entstanden sind, konnte aus zwei Gründen nicht beantwortet werden. Zum einen wies der Analyt (Flrpc - 1F) eine Überlagerung mit den beiden Isomeren von Flrpc auf (siehe Abbildung 128) und zum anderen war das Material zur Kalibrierung einer quantitativen Analyse nicht kommerziell verfügbar.

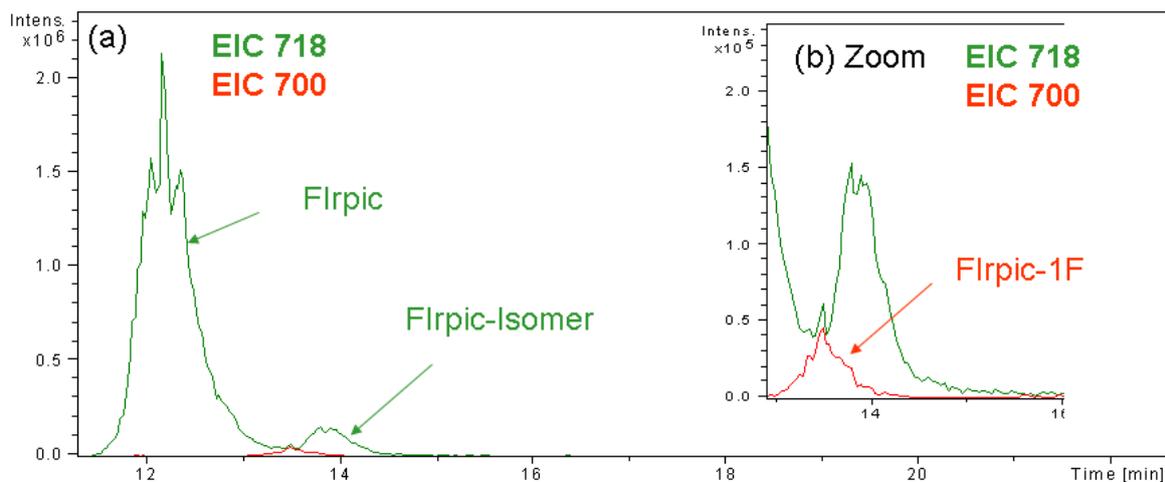


Abbildung 128 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und EIC m/z 700; $t_R = 12$ min (Flrpic); $t_R = 13$ min (Flrpic - 1F) und $t_R = 14$ min (Flrpic - Isomer) (b) Zoom des Elutionsbereiches $t_R = 12$ bis 15 min

Zusammenfassend sind die experimentellen Befunde für den Emitter Flrpic in der folgenden Tabelle 42 dargestellt.

Tabelle 42 Zusammensetzung des Flrpics in der Rohware, dem sublimierten Material, dem ungestressten und 24 Stunden gestressten Dioden; (-) nicht detektiert; (+) vorhanden und (++) in höheren Konzentrationen

	Flrpic Isomer (I)	Flrpic Hauptisomer (II)	Flrpic Iso-mer (III)	(Flrpic – picolinate)	(Flrpic - 1F)	(Flrpic - 1F) Isomer
<i>Rohware</i>	+	+	-	+	++	-
<i>Sublimiert</i>	-	+	-	-	+	-
<i>Ungestresste OLED</i>	-	+	+	-	+	-
<i>Gestresste OLED</i>	+	+	+	+	++	+

Wie der Tabelle 42 zu entnehmen ist, liegen in dem unsublimierten Material von Flrpic neben dem Hauptisomer Flrpic (II) noch zusätzlich in geringen Mengen Flrpic-Isomer (I), (Flrpic - Picolinat) und das Degradationsprodukt (Flrpic - 1F) vor.

Beim Reinigungsprozess mittels der Gradientensublimation wird der Analyt (Flrpic - 1F) nicht vollständig abgetrennt.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass während des Alterungsprozesses ein weiteres Isomer von (Flrpic - 1F) entsteht.

Mittels der entwickelten Methode konnte gezeigt werden, dass das Material Flrpic nur in unreiner Form für PhOLEDs verwendet wurde. Es wurden beim Aufdampfungsprozess von Flrpic mindestens zwei Analyten aufgetragen. Dies könnte möglicherweise negative Auswirkungen auf die Langzeitstabilität von blauen PhOLEDs haben. Die Folgen müssten in weiteren Untersuchungen analysiert werden.

Die ausgearbeiteten analytischen Methoden gestatten es, durch Verwendung der EIC-Spuren die chemische Reinheit sowie Abbauprodukte qualitativ bestimmen zu können. Diese Ergebnisse führten zu der Erkenntnis, dass die Identifizierung der beiden Spezies (Flrpic - 1F) und (Flrpic - 1F)-Isomere womöglich einen großen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Flrpic im OLED-Betrieb nehmen.

8.1.6 Degradation von BA1q

Von den Aluminiumkomplexen wird neben Alq_3 häufig auch BA1q als Elektronentransportmaterial verwendet.

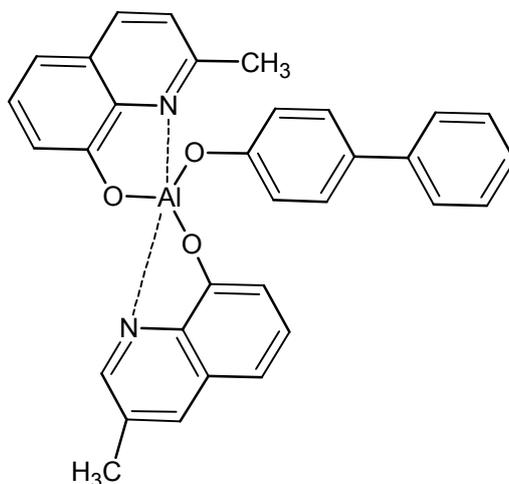


Abbildung 129 Chemische Struktur von BA1q

Wie bereits in Kapitel 6.1.1.3 beschrieben, wurden umfangreiche massenspektrometrische Analysen für BAQ durchgeführt. Durch MS-Analysen anhand von ESI-, APCI- und APPI wurde festgestellt, dass dieses Material nicht als Mutterion (MH^+) detektiert werden kann. Auch die alternative Ionisierung über LDI/TOF/MS zeigte, dass das Elektronentransportmaterial BAQ bereits zu einer Abspaltung des Liganden 4-Phenylphenol neigt²²¹.

Degradationsuntersuchungen des donorstabilisierten Aluminiumkomplexes Alq₃ wurden von Aziz *et al.* durchgeführt²⁴⁴. Er zeigte, dass die in Abbildung 130 dargestellten Abbauprodukte auftreten.

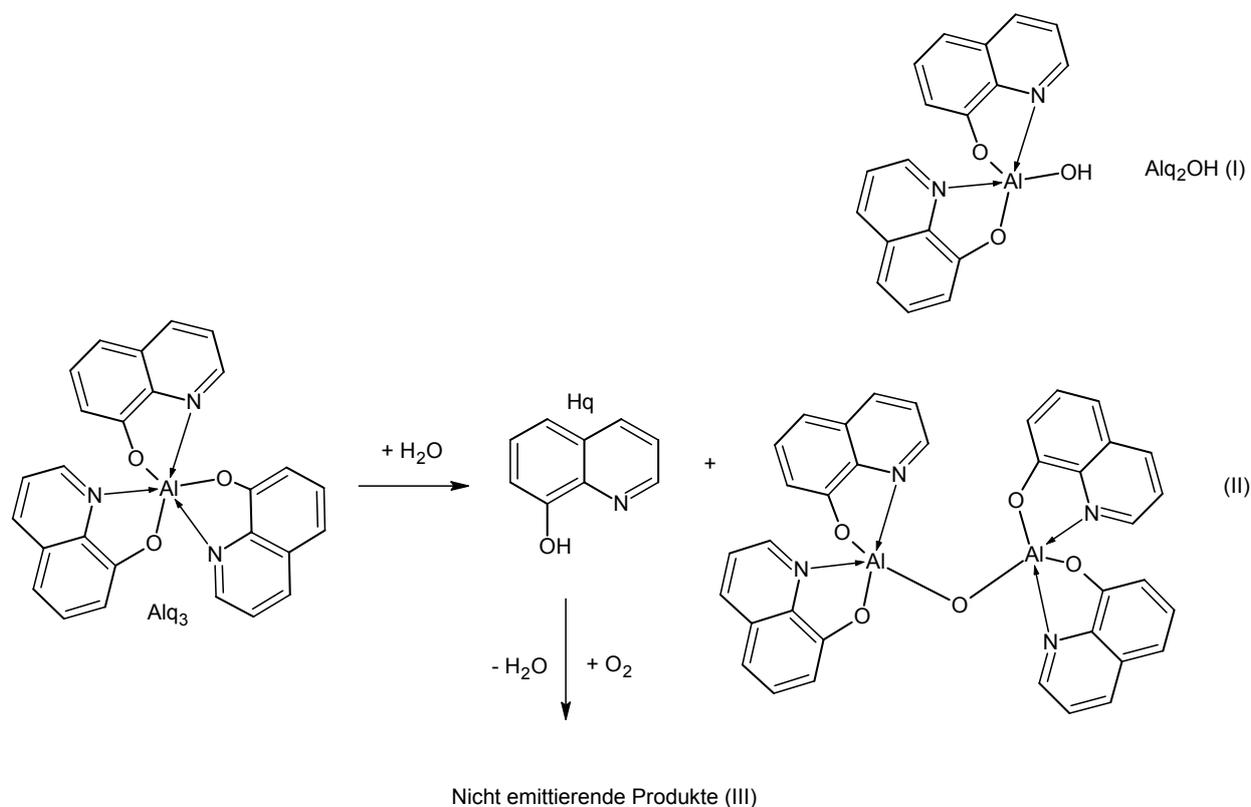


Abbildung 130 Degradationsmechanismus von Alq₃ mittels der GC/MS²⁴⁴

Aziz gelang es mit einer modifizierten GC/MS-Apparatur den Degradationsmechanismus von Alq₃ in Gegenwart von Wasser zu charakterisieren²⁴⁴. Die Hydrolyseempfindlichkeit des Elektronentransportmaterials BAQ wurde bisher nicht untersucht.

Ein Ziel der Degradationsuntersuchungen des BAQs bestand darin, die Hydrolyseprodukte mittels der Dünnschichtchromatographie zu trennen und zu charakterisieren.

Zunächst wurde die chemische Wechselwirkung des gelösten Aluminiumkomplexes mit verschiedenen stationären Phasen auf TLC-Platten untersucht. Es stellte sich heraus,

dass die Substanz sowohl auf unpolaren, als auch auf polaren Kieselgelplatten ohne jegliche Wechselwirkung eluiert wurde. Diese stationären Phasen waren für die angestrebte Versuchsreihe nicht geeignet. Erfolgreich war die Verwendung einer Alugran NanoSil NH₂-Dünnschichtplatte (siehe Abbildung 131).

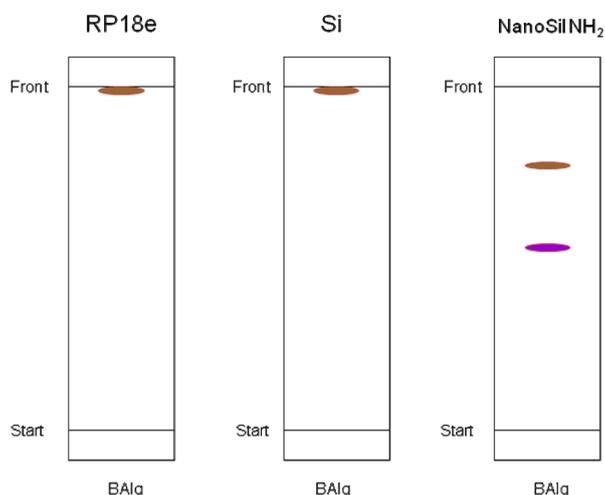


Abbildung 131 TLC-Analysen von BAlq mit RP18e-, Si- und NanoSilNH₂-Platte; mobile Phase 100% ACN

Nach der Analyse mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zeigten die Untersuchungen der Platten bei $\lambda = 280$ nm zwei Substanzflecken. Weitere Beobachtungen unter UV- Licht waren, dass die erste Bande ohne Anfärbungsreagenzien eine starke violette Färbung zeigte. Der zweite Substanzfleck hingegen zeigte unter UV-Belichtung eine leicht bräunliche Färbung.

Um die entstandenen Verbindungen genauer charakterisieren zu können, wurden die möglichen Spaltprodukte als Referenzsubstanzen eingesetzt (siehe Abbildung 132).

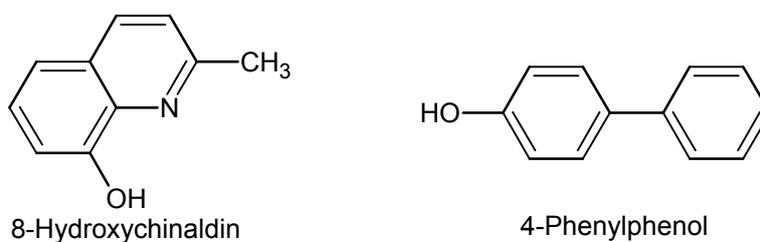


Abbildung 132 Spaltprodukte 8-Hydroxychinaldin und 4-Phenylphenol

Um die beiden Substanzen zuzuordnen zu können, wurden auf der NanoSil TLC-Platte Analysen mit 4-Phenylphenol und 8-Hydroxychinaldin durchgeführt (siehe Abbildung 133).

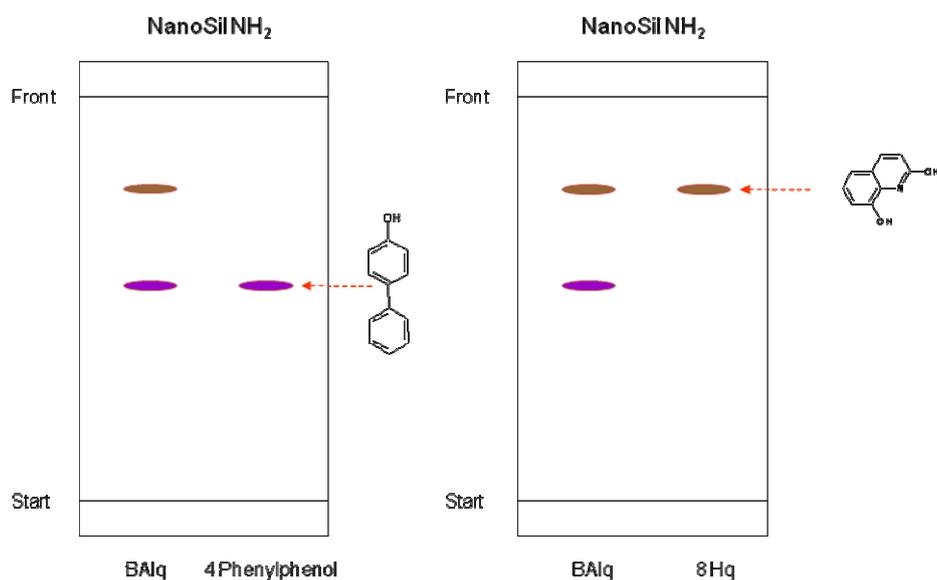


Abbildung 133 TLC-Analysen von BAiq, 4-Phenylphenol und 8-Hydroxychinaldin auf einer NanoSil NH₂-Platte; mobile Phase: 100% ACN

Die Bande für 4-Phenylphenol wies unter Verwendung identischer Parameter den gleichen R_f-Wert auf wie eine Bande bei der TLC-Untersuchung von BAiq. Darüber hinaus wurde bei der Bestrahlung der TLC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) für beide Substanzen eine violette Lumineszenz beobachtet. Anhand des Vergleichs der TLC-Analysen von BAiq und 4-Phenylphenol konnte durch den Vergleich der Chromatogramme nachgewiesen werden, dass einer der beiden Substanzflecken mit hoher Wahrscheinlichkeit dem 4-Phenylphenol zuzuordnen ist. Zur Charakterisierung der zweiten Bande im BAiq-Chromatogramm wurden TLC-Analysen mit Lösungen der Hauptkomponente 8-Hydroxychinaldin durchgeführt (siehe Abbildung 133). Analog zu dem experimentellen Befund für 4-Phenylphenol, konnte die zweite nicht identifizierte Bande mittels TLC-Analysen durch den Vergleich der R_F-Werte dem 8-Hydroxychinaldin zugeordnet werden.

Wie in Abbildung 133 gezeigt wird, gelang unter Verwendung einer aminofunktionalisierten Dünnschichtplatte die Identifizierung der beiden Liganden von BAiq ohne zusätzliche Einfärbetechniken. Unter Einsatz dieser Analysetechnik konnte somit der Hydrolysemechanismus des donorstabilisierten BAiqs aufgeklärt werden (siehe Abbildung 134).

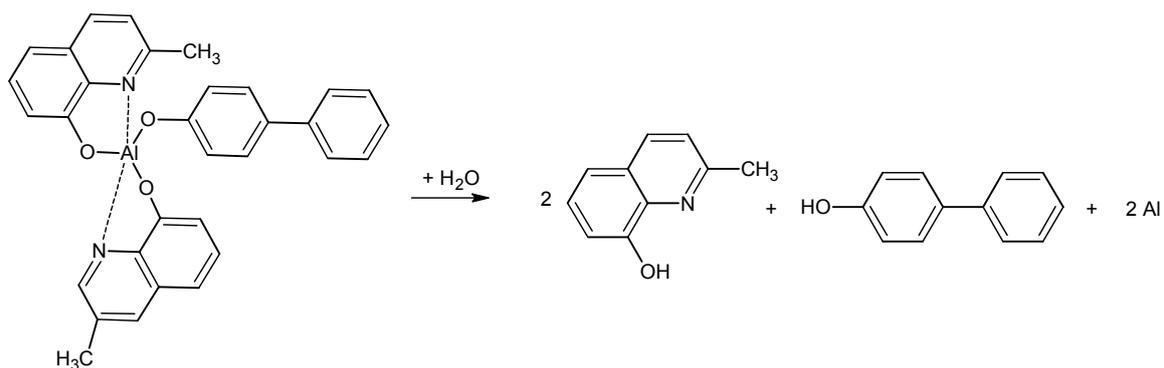


Abbildung 134 Degradationsmechanismus von BA1q aufgeklärt mit Hilfe der TLC

In Abbildung 135, ist der schematische Hydrolysierungsweg des Aluminiumkomplexes BA1q aufgeklärt mittels TLC- und APPI/MS-Untersuchungen, zusammenfassend dargestellt. Nach Spaltung der Sauerstoffbindungen, kommt es zur Ausbildung von 8-Hydroxyquinaldin und 4-Phenylphenol. Im Gegensatz zu der Hydrolysierungsrouten des Alq₃ konnten die Abspaltungsprodukte Al(8Hq)₂ und das μ-oxoverbrückte Al(8Hq)₂ mittels dieser TLC-Analyseverfahren nicht beobachtet werden. Die Bildung dieser Bruchstücke konnte durch die Aufnahme der Massenspektren mittels APPI bestätigt werden (siehe Kapitel 6.1.1.3).

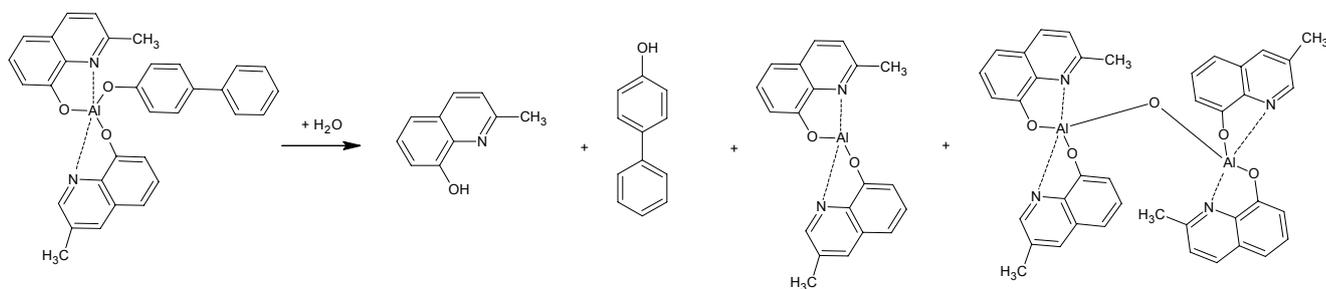


Abbildung 135 Degradationsmechanismus von BA1q aufgeklärt mittels TLC- und APPI/MS-Untersuchungen

Die analytischen Untersuchungen haben gezeigt, dass BA1q zur Hydrolyse neigt. Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass Spuren von H₂O-Konzentrationen bei Verarbeitung der Displays und im Devicebetrieb in jedem Fall vermieden werden müssen.

Die hydrolysierten Degradationsprodukte von BA1q könnten als Quencher wirken. Experimentell wurde dies bereits mit dem grünen Emittermolekül Alq₃ nachgewiesen²⁴⁴.

Ein weiterer Aspekt, der nicht unberücksichtigt bleiben sollte, wäre eine mögliche intermediale Verknüpfung der Abbauprodukte von BAQ mit dem Emittermolekül. Eine mögliche Bildung von solchen Degradationsprodukten konnte in Devicearchitekturen mit Alq₃ kürzlich nachgewiesen werden²⁴⁵.

8.1.7 LDI/TOF/MS-Untersuchungen zur Charakterisierung von Degradationsprodukten während des OLED-Betriebes

Ein Ziel bei der Aufklärung der Degradationsmechanismen bestand darin, die im Devicebetrieb sich bildenden Abbauprodukte massenspektrometrisch zu charakterisieren. Besonders eignete sich im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung von LDI/TOF/MS und MALDI/TOF/MS. Die LDI/TOF/MS ist aufgrund der schnellen und einfachen Durchführung für einige Fragestellungen gegenüber den chromatographischen Techniken als vorteilhaft anzusehen. Bei dieser Ionisationsmethode wird der gesamte Polaritätsbereich abgedeckt, so dass nicht auf unterschiedliche Ionisationsquellen zurückgegriffen werden muss. Der Nachteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass Isomerisierungsprodukte nicht nachgewiesen werden können.

Für die Charakterisierung von höher- und niedermolekularen Massen eignete sich die LDI/TOF-Massenspektrometrie. Im Unterschied zur MALDI/TOF/MS-Methode wird in diesem Fall die zu untersuchende Probe nicht mit einer Matrix vermischt, sondern direkt auf einen Probenträger aufgetragen und dem Laserbeschuss ausgesetzt. Geeignete Arbeits- und Messbedingungen sind im Kapitel 7.1.4 ausführlich beschrieben.

8.1.7.1 Chemische Reaktionsprodukte von α -NPD und TCTA

In dieser Arbeit wurden die Extrakte von ungestressten und gealterten Dioden mit und ohne Matrices untersucht. Dazu wurden Bauteile mit folgender Architektur analysiert: ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA: 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al (siehe Abbildung 136).

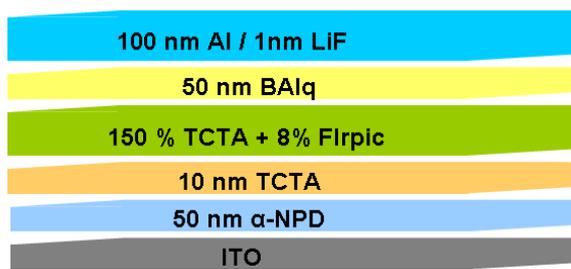


Abbildung 136 ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al

In der Abbildung 137 ist das LDI/TOF/MS-Spektrum des Extraktes einer ungestressten PhOLED dargestellt.

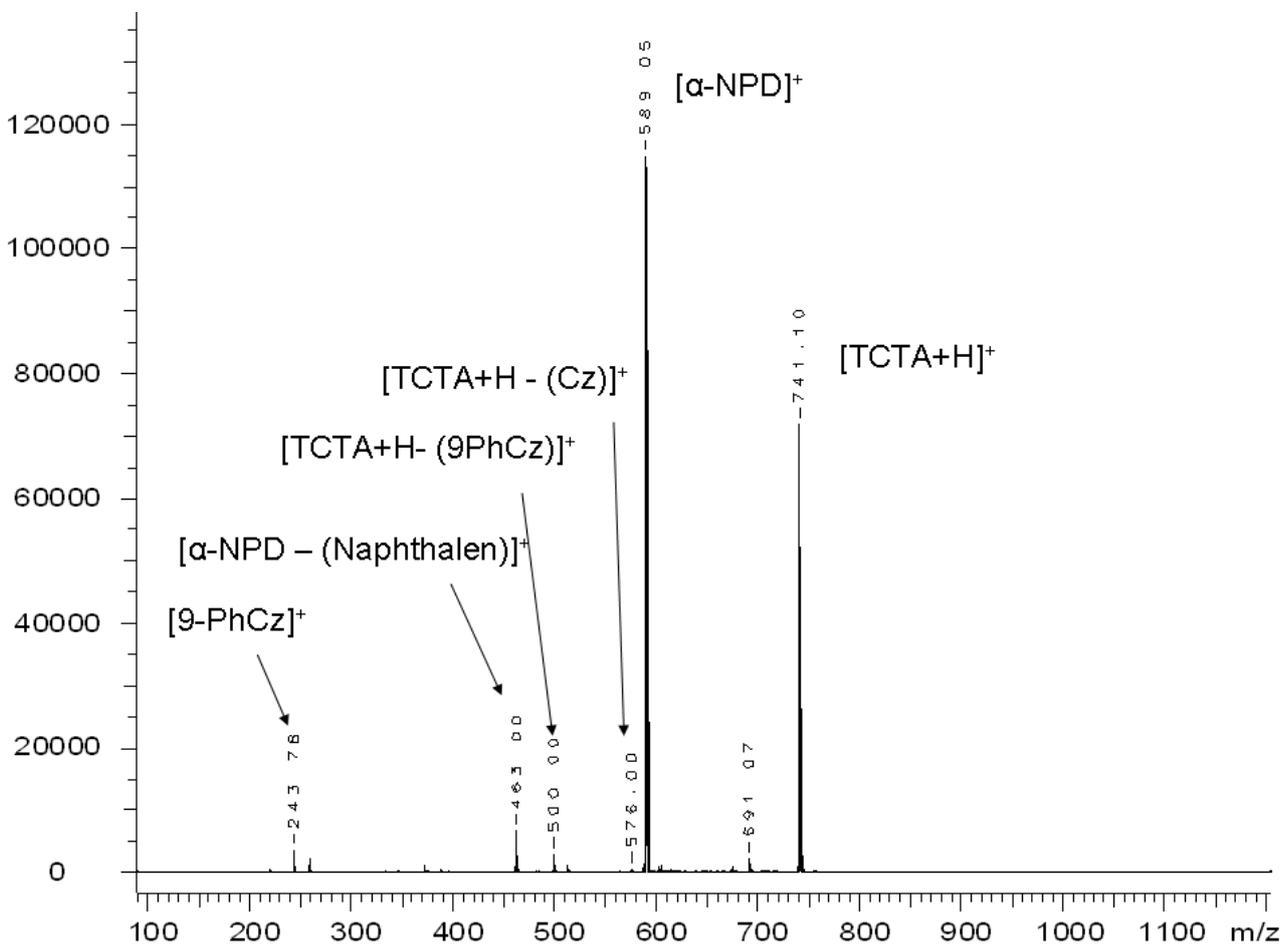


Abbildung 137 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 100 - 1200; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450

Wie in der Abbildung 137 zu erkennen ist, lassen sich das Lochtransportmaterial α -NPD sowie das Gastmaterial TCTA sehr gut ionisieren. Jedoch konnte der in den Devicearchitekturen eingebaute Dopand Flrpic (siehe Abbildung 136) mittels der LDI/TOF/MS nicht detektiert werden.

Weiterhin konnten zahlreiche weitere Peaks im Massenbereich von 100 - 589 m/z sowie zwischen 590 - 741 m/z mit geringen Intensitäten detektiert werden. Diese sollen zunächst diskutiert werden. Bei Betrachtung der Region von 100 - 589 m/z, deuten die Signale m/z 244 und m/z 500 auf Bruchstücke von TCTA hin.

In den Vorversuchen mit den reinen Einsatzstoffen wurde bereits beobachtet, dass TCTA mit der LDI zur Fragmentation neigt. Diese in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Experimente mit TCTA zeigten, dass die Signale m/z 244 und m/z 500 durch den Laserionisationsprozess hervorgerufen werden. Durch die Untersuchung des Ionisations- und Fragmentationsverhaltens der Reinsubstanzen TCTA, α -NPD, BAiq und Flrpic, kann somit eine Aussage getroffen werden, ob und welche Signale im erzeugten LDI/TOF-Massenspektrums bereits durch die verwendete Laserenergie generiert werden. Nachteilig ist in diesem Zusammenhang bei der Untersuchung der gealterten Displays, dass nicht genau ausgesagt werden kann, inwieweit auch durch die Alterung ein gewisser Anteil an diesen Fragmenten entsteht. Die beiden Peaks deuten auf die Fragmente 9-Phenylcarbazol und (TCTA - (9-Phenylcarbazol)) hin.

Es ist daher bei der Interpretation der Spektren darauf zu achten, diese Fragmente, die während der Ionisation der LDI/TOF/MS-Technik erzeugt werden, bei Untersuchungen nicht bzw. nicht ausschließlich als Abbauprodukte zu interpretieren.

Bei der Analyse des ungestressten Devices konnte eine Masse m/z 576 mit geringer Intensität mittels der LDI/TOF/MS detektiert werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelte es sich dabei um die Abspaltung einer Carbazoleinheit vom TCTA-Grundgerüst (siehe Abbildung 138).

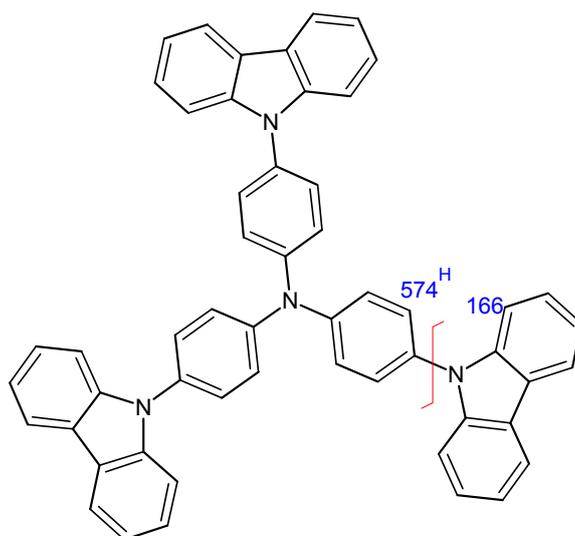


Abbildung 138 **Degradation von TCTA während des Aufdampfungsprozesses**

Wird das sublimierte TCTA vor dem Aufdampfprozess ohne Matrix mittels des LDI/TOF/MS-Verfahrens analysiert, so wird beobachtet, dass der Analyt mit der Masse 576 Da (TCTA - (Carbazol)) wahrscheinlich nicht degradationsbedingt ist. Daraus kann geschlossen werden, dass der Analyt (TCTA-(Carbazol)) bereits durch den thermischen Aufdampfungsprozess bei der Deviceherstellung gebildet wird (siehe Abbildung 138).

In diesem Abschnitt wird eine Analyse des Massenbereiches von m/z 750 bis m/z 3000 vorgenommen, um zu klären, inwieweit hier auftretende Signale Degradationsprodukten zugeordnet werden können (siehe Abbildung 139).

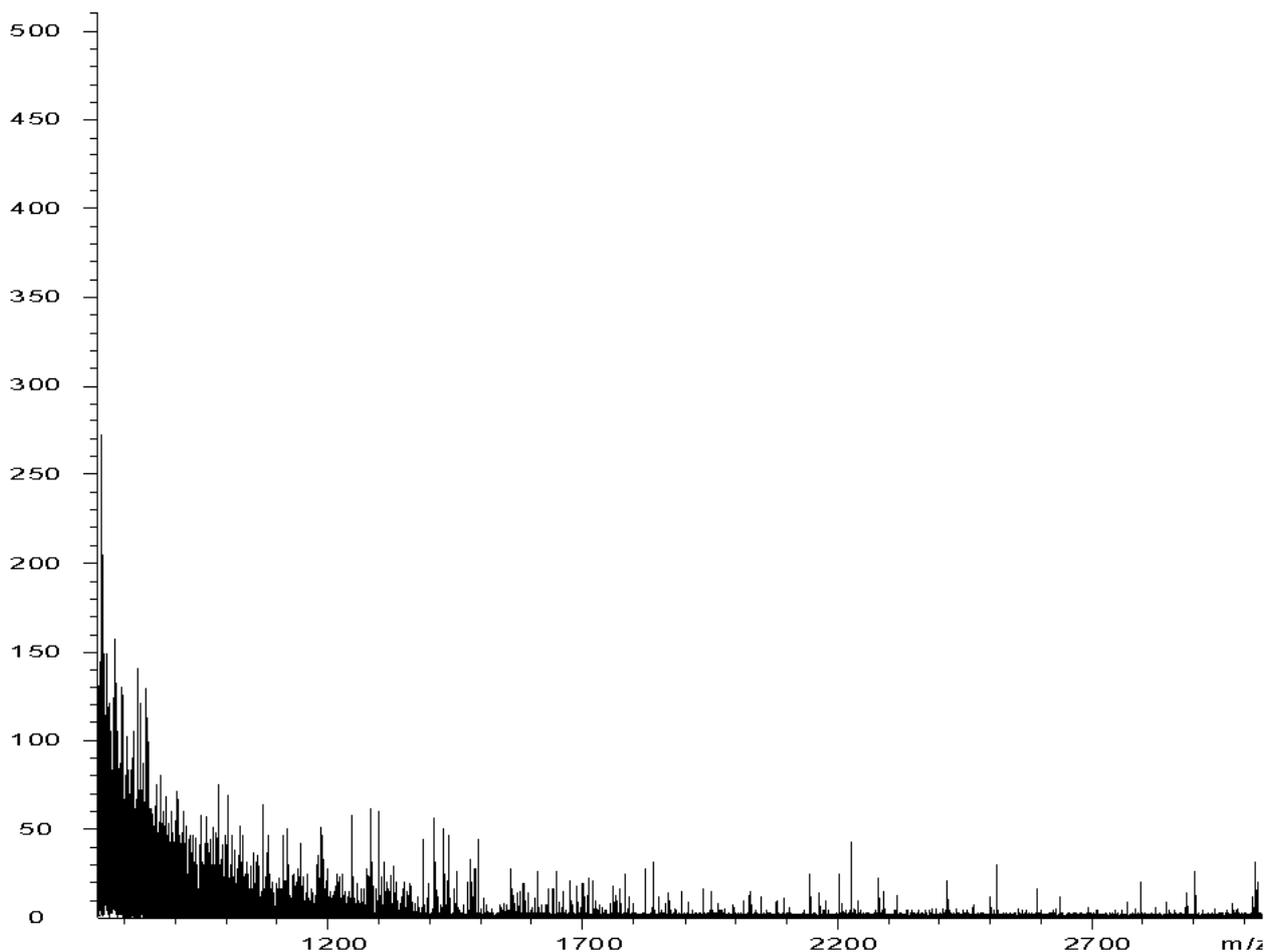


Abbildung 139 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 740 – 3000; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450

Wie in Abbildung 139 erkennbar ist, konnten im ungestressten Device keine weiteren Peaks im Massenbereich von m/z 750 bis m/z 3000 beobachtet werden.

In Abbildung 140 ist das LDI/TOF-Massenspektrum eines 24 Stunden elektrisch gealterten Devices abgebildet, welches unter identischen Ionisations- und Messbedingungen analysiert wurde.

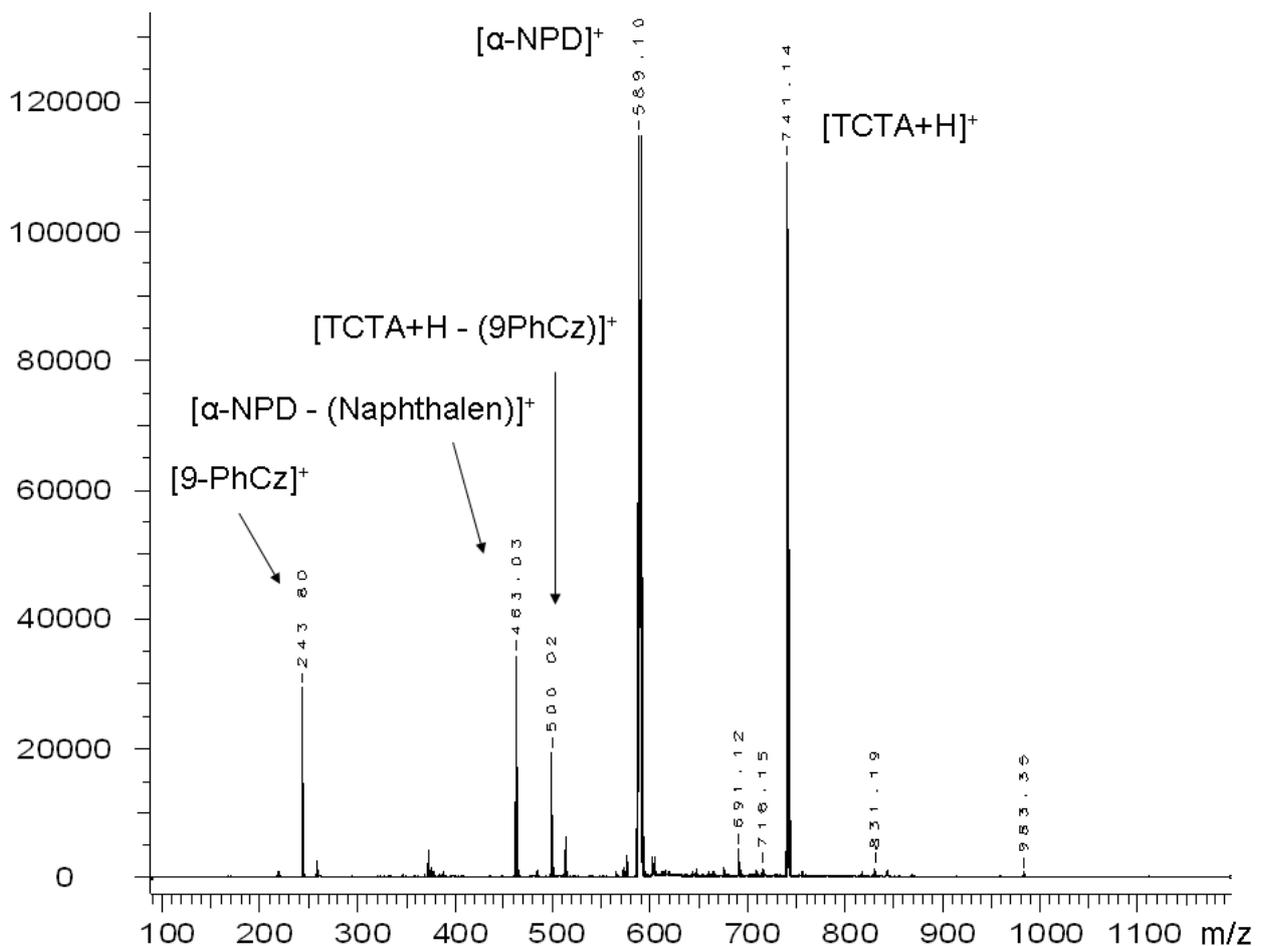


Abbildung 140 Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α-NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Firpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 100 – 1200; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450

Beim Vergleich der LDI/TOF-Massenspektren zwischen einem ungestressten und einem 24 Stunden gestressten Device ist ein veränderter Intensitätsunterschied zwischen α-NPD und TCTA zu beobachten.

Des Weiteren wird eine deutlich höhere Intensität für die Masse m/z 243 und somit ein höherer Gehalt an 9-Phenylcarbazol im gestressten Bauteil gegenüber der ungestressten PhOLED detektiert. Gleichzeitig wird eine höhere Intensität für das korrespondierende Strukturelement (TCTA - (9-Phenylcarbazol)) gemessen. Daraus kann auf eine Degradation des Gastmaterials TCTA geschlossen werden. Zu berücksichtigen sind jedoch eventuell Ordnungs- oder Kristallisationsphänomene, die in einem elektrisch betriebenen Device

auftreten könnten und sich dann möglicherweise auf das Ionisationsverhalten auswirken. Dieser Aspekt kann zurzeit nicht gänzlich ausgeschlossen werden, wenn über Ursachen der Intensitätsveränderungen diskutiert wird.

Zusammenfassend konnte für TCTA festgestellt werden, dass die Dissoziationsprodukte 9-Phenylcarbazol und (TCTA - (9-Phenylcarbazol)) während des Devicebetriebes gebildet werden. Ein wichtiger Anhaltspunkt ist, dass die HPLC-MS-Messungen diese Beobachtung bestätigen.

Ein weiterer Aspekt ist die Detektion des Degradationsmoleküls (α -NPD - (Naphthalen)) mittels der LDI/TOF/MS. Hier konnte eine deutliche Zunahme der Intensität des vermutlichen Spaltmoleküls (α -NPD - (Naphthalen)) mit der Masse 463 Da beobachtet werden. Diese Daten stehen in Einklang mit den Ergebnissen der LC/MS-Untersuchungen (siehe Abschnitt 8.1.2).

In der vergleichenden Untersuchung des elektrisch gealterten und des Referenzdevices wurden besonders im Massenbereich oberhalb von m/z 740 neue intensive Signale beobachtet (siehe Abbildung 141).

Die höhermolekularen Peaks deuten darauf hin, dass während des Devicebetriebes neben der Degradation offensichtlich weitere chemische Reaktionen induziert werden. Die Intensitäten der neuen Signale sind vom Untergrundrauschen deutlich unterscheidbar. Bei näherer Betrachtung der Signale weisen diese ein gut aufgelöstes Isotopenmuster auf.

Folgende Punkte sollten für die Entstehung der Signale ausgeschlossen werden:

- Probenpräparation
- Fragmentation und anschließende Reaktionen, verursacht durch die Laserenergie

Die Probenaufarbeitung wurde sowohl für ungestresste, als auch für gealterte OLEDs unter identischen Bedingungen durchgeführt. Auch bei mehrfacher Wiederholung der Messungen der ungestressten und gealterten blauen phosphoreszierenden Devices konnten die Ergebnisse reproduziert werden. Die gewählte Probenpräparation konnte daher als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Für den Vergleich von ungestressten mit gealterten Devices wurden die Bauteile mittels der LDI/TOF/MS unter den gleichen Messparametern analysiert.

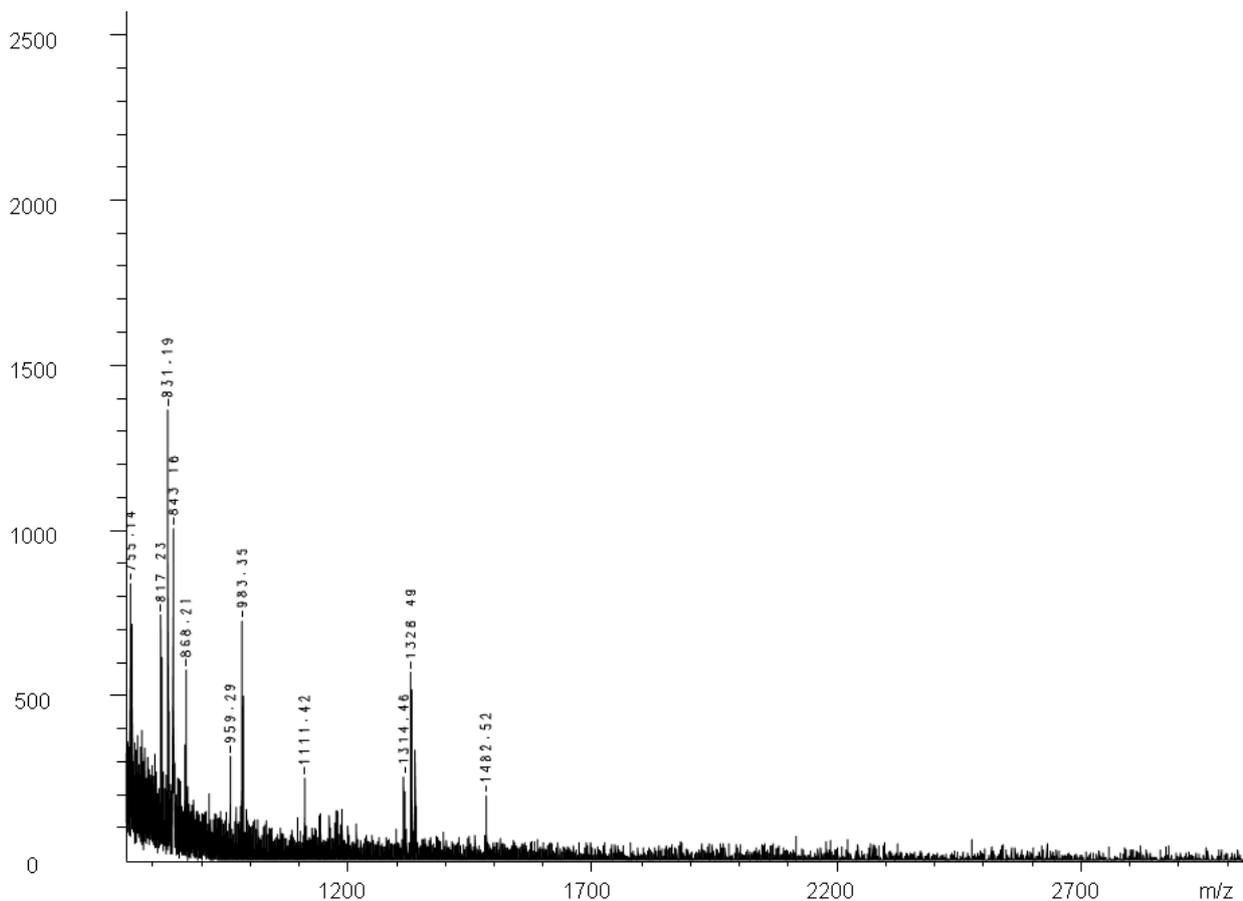


Abbildung 141 Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 750 – 1500; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450

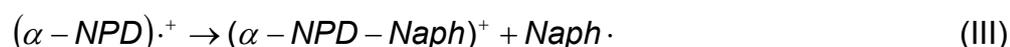
Die höhermolekularen Massen könnten dabei wie folgt erklärt werden: Für eine chemische Verknüpfungsreaktion würden zwei Reaktionsschritte benötigt. Der Primärschritt besteht in der Bildung von radikalischen Spezies, die durch die injizierten elektrischen Ladungsträger erzeugt werden. Dabei könnten zwei unterschiedliche Formen gebildet werden, anionische oder kationische Radikale. Da es sich um Lochtransportmaterialien handelt, ist eine Beteiligung von Anionen sehr unwahrscheinlich. Vermutlich kommt es im ersten Reaktionsschritt zur Ausbildung von radikalikationischen Spezies der Materialien TCTA und α -NPD.

1. Reaktionsschritt: Bildung von radikalikationischen Spezies der HTL-Materialien



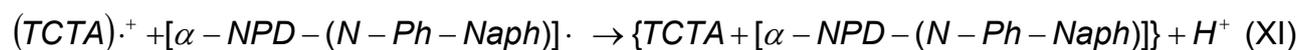
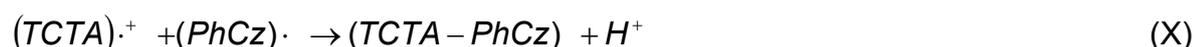
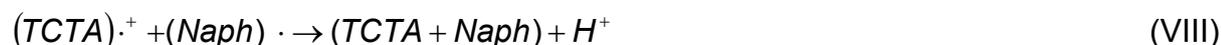
Nach der Ausbildung der Radikalkationen von α -NPD und TCTA, tritt die Spaltung der schwachen N-C-Bindungen ein (siehe (III) und (IV)).

2. Reaktionsschritt: Bindungsspaltung



Zur Erklärung der neu entstandenen Produkte mit höherer Masse sind die möglichen Reaktionsmechanismen zu den einzelnen Abbauprodukten zusammenfassend dargestellt.

3. Reaktionsschritt: Mögliche Rekombinationsschritte



Abkürzungen:

$(TCTA)\cdot^+$: TCTA – Kationradikal

$(\alpha - NPD)\cdot^+$: α – NPD – Kationradikal

$(Naph)\cdot$: Naphthalin – Radikal

$(Ph)\cdot$: Phenyl – Radikal

$(Cz)^+$: Carbazol – Kation

$(N - Ph - Naph)^+$: (N – Phenyl – N – Naphthyl) – Kation

$(NHPh)\cdot^+$: (NHPH) – Kationradikal

$(TCTA + NHPH)\cdot^+$: (TCTA + NHPH) – Kationradikal

$(PhCz)\cdot$: (9 – Phenylcarbazol) – Radikal

$(TCTA - Cz)\cdot$: (TCTA – Cz) – Radikal

Die beobachtete Masse m/z 755 könnte durch eine Reaktion zwischen einem α -NPD-Molekül mit einem Carbazol-Kation erklärt werden (siehe (V)). Das vorgeschlagene Degradationsprodukt mit der Masse m/z 817 wäre ein mögliches Produkt aus einem TCTA-Kationradikal und einem Phenyl-Radikal (siehe (VI)). Zur strukturellen Erklärung des neu gebildeten Abbauproduktes mit der Masse m/z 832 wäre eine bimolekulare Reaktion zwischen einem Phenylamin-Radikal und einem TCTA-Kationradikal (siehe (VII)). Die Interpretation der Masse m/z 868 kann durch eine mögliche Reaktion zwischen einem Naphthylradikal und einem TCTA-Kationradikal erklärt werden (siehe (VIII)). Der wahrscheinlichste Reaktionsweg für die Bildung der Masse m/z 959 ist die Verknüpfung eines N-Phenyl-N-Naphthyl-Kation mit einem TCTA-Molekül (siehe (IX)). Die Masse m/z 983 könnte ein Reaktionsprodukt zwischen einem 9-Phenylcarbazol-Radikal und einem TCTA-Kationradikal (siehe (X)) darstellen. Die Bildung dieses Degradationsprodukts im Devicebetrieb wurde vor kurzem in der Literatur beschrieben²⁴⁶. Die wahrscheinliche Route für die Bildung der Masse m/z 1111 wäre die Addition eines (α -NPD-(N-Phenyl-1-Naphthyl))-Radikals und eines TCTA-Kationradikals (siehe Reaktionsgleichung (XI)). Ein Struktur- und Reaktionsvorschlag für die Masse m/z 1314 wäre die bimolekulare Reaktion zwischen einem (TCTA - Cz)-Radikal und einem TCTA-Kationradikal (siehe (XII)). Die Reaktionsgleichungen (XIII) und (XIV) beschreiben die möglichen Dimerisierungsreaktionen zwischen dem TCTA-Kationradikal mit einem α -NPD-Kationradikal und zwischen zwei TCTA-Kationradikalen, wobei die letzten beiden Reaktionen sicher mehrstufig ablaufen.

Die LDI/TOF/MS-Untersuchungen liefern somit neue Hinweise für das Degradationsverhalten der OLED-Materialien α -NPD und TCTA im Devicebetrieb. Inwieweit sich diese chemischen Degradations- und Dimerisierungsprodukte kritisch sowohl auf Loch- und Elektronentransport, als auch auf die Rekombination auswirken, sind durch *ab initio*-Berechnungen abzu klären und durch weiterführende Experimente zu verifizieren.

Diese LDI/TOF/MS-Methode eröffnet jedoch die Möglichkeit den Alterungsprozess in Bezug auf das Verhalten der Lochtransportmaterialien α -NPD und TCTA während des OLED-Betriebes zu beobachten. Diese Methode ist dadurch ein wichtiges Tool zur Aufklärung der Zerfallsmechanismen von blau emittierenden Dioden.

8.2 Auswirkungen und Einfluss der Degradationsprodukte

Die in den Kapiteln 8.1.1 - 8.1.7 sowohl mit der HPLC/MS, als auch mit der LDI/TOF/MS detektierbaren Degradationsprodukte haben gezeigt, dass mit diesen analytischen Verfahren Abbaumechanismen von OLEDs aufgeklärt werden können. Die in dieser Arbeit vorgestellten Degradationsmechanismen könnten einen erheblichen Einfluss auf das rasche Versagen der blauen Dioden haben (siehe Tabelle 43).

Tabelle 43 Einfluss und mögliche Auswirkungen der unterschiedlichen Degradationsprodukte

	Mechanismen	Kapitel	Möglicher Einfluss / Auswirkungen
α-NPD	Chemische Transformation	8.1.1	Quencher
	Bildung von Abbauprodukten	8.1.2	Reaktionspartner für Bildung von weiteren Abbauprodukten
	Additionsprodukte	8.1.7.1	Bildung von „Traps“
Flrpic	Chemische Transformation	8.1.3 - 8.1.4	Emissionsverschiebung
	$d^6ML_6 \rightarrow d^6ML_5$	8.1.4.1	Verlust an Emittergehalt
	Fluoreliminierung	8.1.5	Farbverschiebung
BAIq	Hydrolyse	8.1.6	Hemmung des Elektronentransports
TCTA	Eliminierung	8.1.7.1	Reaktionspartner für Bildung von weiteren Abbauprodukten
	Additionsprodukte	8.1.7.1	Bildung von tiefliegenden Fallen

Diese unterschiedlichen Zerfallsmechanismen können dabei direkt zu einem Totalausfall führen oder nach dem Betrieb für einige Stunden das Degradationsverhalten beeinflussen und somit eine Änderung in der Lebensdauer hervorrufen. Welche Rolle diese potentiellen Abbauprodukte in den unterschiedlichen Degradationsprozessen haben können bzw. welche physikalische Auswirkung die entstandenen Moleküle auf das Emissionsverhalten haben, ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen PhOLEDs am Beispiel des Emitters Flrpic. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit die Charakterisierung der Abbauprodukte und Mechanismen an einem Modellsystem mit den Materialien BAiq als Elektronentransportmaterial, α -NPD als Lochtransportmaterial und TCTA als Matrixmaterials für den hell blau emittierenden Emitter Flrpic durchgeführt.

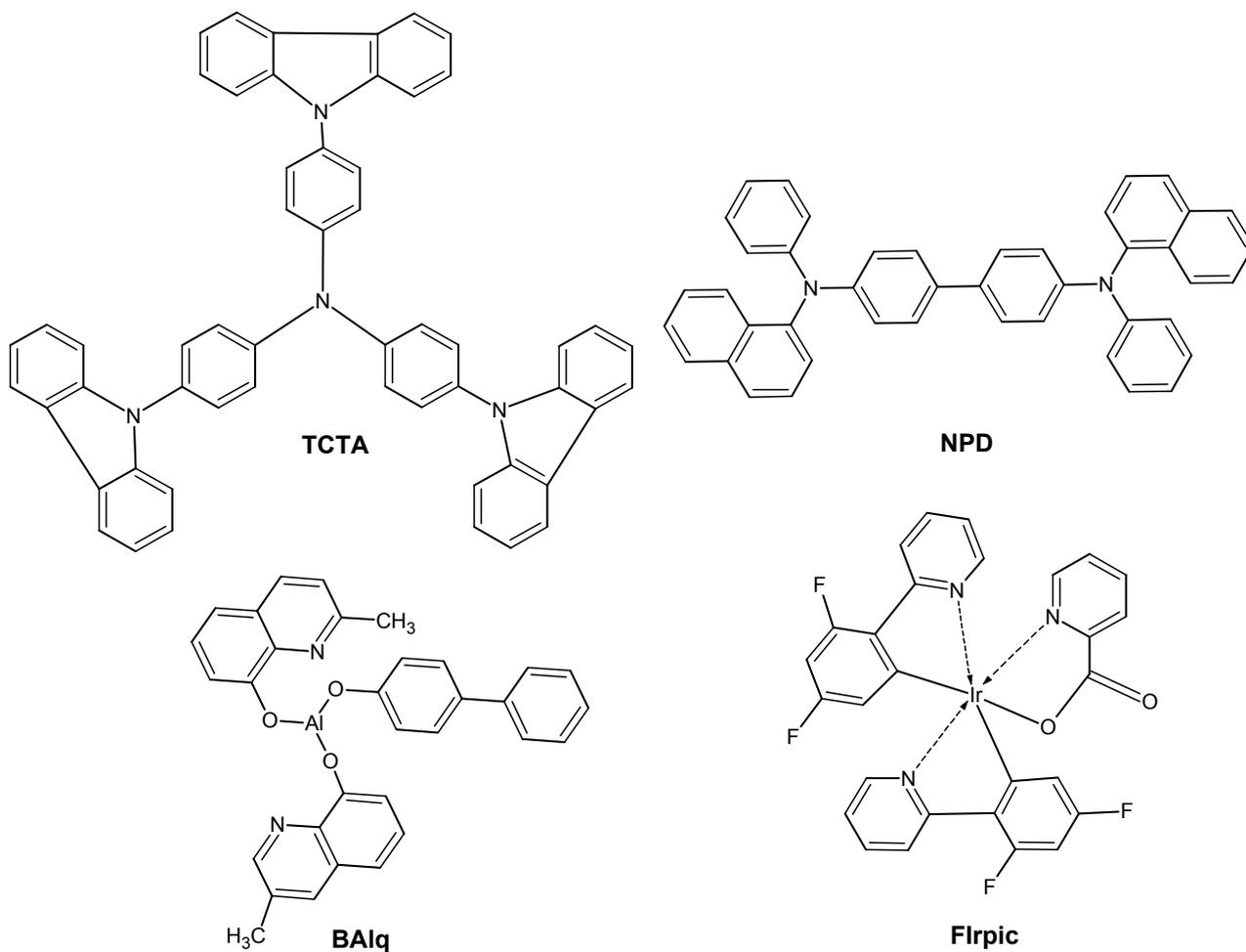


Abbildung 142 Aufklärung der Degradationsmechanismen an den Modellverbindungen TCTA, α -NPD, BAiq und Flrpic

Klassische physikalische Methoden zur Charakterisierung der Degradationsmechanismen von PhOLEDs, wie die Elektrolumineszenz (EL) und Photolumineszenz (PL), haben nur begrenzte Aussagekraft, um den chemisch-strukturellen Abbau der Materialien während des PhOLED-Betriebes nachzuweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Flüssigkeitschromatographie in Kopplung mit der Massenspektrometrie (HPLC/MS/MS) und die Laser-Desorptions-Ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (LDI/TOF/MS) eingesetzt (siehe Tabelle 44).

Tabelle 44 Analytische Verfahren zur Aufklärung der Abbaumechanismen von elektrooptisch aktiven Materialien im Devicebetrieb

Abbauprodukte	LC/MS/MS	LDI/TOF/MS
> 800 Da	+	+/-
< 800 Da	+/-	+
Isomere	+	-

Darüber hinaus wurden für die Aufklärung der Hydrolyse des Elektronentransportmaterials BA1q dünn-schichtchromatographische (TLC) Untersuchungen durchgeführt (siehe 8.1.6).

Mit der Entwicklung von unterschiedlichen flüssigkeitschromatographischen Verfahren wurden erfolgversprechende Methoden vorgestellt, die viele Nachteile der bisher in der Literatur zur Aufklärung der Mechanismen beschriebenen *in situ*-LDI/TOF/MS-Technik kompensieren bzw. zusätzliche Informationen liefern, die weit über die LDI/TOF/MS-Ergebnisse hinausgehen. Sie stellen somit eine signifikante Erweiterung der Methoden zur Charakterisierung der PhOLED-Degradationsmechanismen dar.

Voraussetzung für die Charakterisierung der Degradationsprodukte war eine genaue Ausarbeitung und Bewertung der analytischen Methoden für die interessierenden Analyten und deren potentielle Abbauprodukte sowie eine entsprechend geeignete Probenvorbereitung.

Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Analyten stellte die chromatographische Trennung der Analyten mittels HPLC in der vorliegenden Aufgabenstellung eine große Herausforderung dar. Die Substanzen konnten nicht auf einer einzelnen analytischen Trennsäule separiert werden. Die Trennproblematik dieses komplexen Molekülgemisches, konnte jedoch durch Hintereinanderschalten von chromatographischen Säulen mit unterschiedlichen stationären Phasen gelöst werden (siehe 6.2.1 und 8.1.1).

Durch die entwickelten HPLC/MS-Analyseverfahren ließ sich erstmalig die Trennung der organischen Substanzen α -NPD und TCTA, einschließlich der metallorganischen Komplexverbindung Flrpic, mit einer einzelnen HPLC-Methode bewerkstelligen.

Zur Charakterisierung der niedermolekularen Abbauprodukte wurden unterschiedliche LC/DAD/MS-Methoden entwickelt (siehe 6.3). Besonders zu beachten ist, dass ein Großteil der potentiellen Degradationsprodukte auf einer Kohlenstoff basierten Graphitsäule getrennt werden konnten (siehe 6.3.1 und 6.3.2).

Um die Degradationsmechanismen blauer PhOLEDs aufklären zu können, bestand ein Ziel der vorliegenden Dissertation darin, die chemischen Eigenschaften und das Verhalten der Materialien während des Herstellungs- und Degradationsprozesses vergleichend zu charakterisieren.

Der Nachweis der chemischen Umwandlung des Lochtransportmaterials α -NPD während des Auftragungsprozesses erfolgte chromatographisch. Die chromatographischen Messungen wurden durch Hintereinanderschalten von drei Trennsäulen mit einem binären Eluentengemisch durchgeführt (siehe 8.1.1). Dabei konnte mittels der HPLC/MS gezeigt werden, dass das wahrscheinlich neue Strukturisomer des Lochtransportmaterials α -NPD in nahezu gleicher Konzentration vorliegt, wie das verwendete sublimierte Material. So konnte erstmalig direkt die Bildung eines weiteren möglichen Strukturisomers von α -NPD nach dem Herstellungsprozess mittels HPLC/MS gezeigt werden. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen mittels der Infrarotspektroskopie²⁴¹.

Die Instabilität der N-C-Bindungen während des Herstellungs- und Alterungsprozesses im Molekül α -NPD konnte ebenfalls mit der HPLC/MS und LDI/TOF/MS nachgewiesen werden. Peaks im EIC mit m/z 463 bei den ungestressten PhOLEDs deuteten auf das Abspaltungsprodukt (α -NPD - (Naphthalen)) hin.

Durch eine ausgearbeitete LC-Methode war es möglich, zwei wahrscheinliche, unterschiedliche Strukturisomere des Degradationsprodukts (α -NPD - (Naphthalen)) nachzuweisen, die während des Alterungsprozesses entstehen.

Zusammenfassend wurden für das Lochtransportmaterial α -NPD folgende Beobachtungen während des Aufdampfungs- und Degradationsprozesses gemacht. Es konnte für das Lochtransportmaterial α -NPD sowohl die Bildung eines neuen Strukturisomers, als auch die Bildung von zwei unterschiedlichen Strukturisomeren des Degradationsproduktes (α -NPD - (Naphthalen)) während des OLED-Betriebes nachgewiesen werden. Zur Aufklärung

des Verhaltens des Elektronentransportmaterials BA1q in Gegenwart von Spuren von Wasser wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres analytisches Verfahren eingesetzt. Mit der durchgeführten Dünnschichtchromatographie konnte eine neue Methode zur Charakterisierung der Hydrolyse des Elektronentransportmaterials BA1q entwickelt werden (siehe 8.1.6).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche analytische Untersuchungen zum Verhalten des Triplettemitters Flrpic nach dem Aufdampf- sowie Alterungsprozess durchgeführt. Die Analysen von ungestressten PhOLEDs ergaben, dass sich bereits während des thermischen Depositionsprozesses des oktaedrischen Iridiumkomplexes Flrpic ein weiteres Isomer ausbildet. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass während des PhOLED-Betriebes die Konzentration dieses Isomers zunimmt und weitere Isomere des Emitters entstehen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Umisomerisierung nicht nur während des thermischen Aufdampfprozesses auftritt, sondern auch während des OLED-Betriebes (siehe 8.1.4). Die Bildung von unterschiedlichen Isomeren des Emitters Flrpic in der Diode könnte zu einer geänderten Emission führen. Da eine Umisomerisierung mit dem partiellen Aufbrechen einer Koordinationsstelle verbunden ist, kann dieser Vorgang einen signifikanten Einfluss auf die schnelle Degradation der blauen Ir-Emitter nehmen, z. B. indem weitere Liganden oder Moleküle diese Koordinationsstelle besetzen. Diese Bindung könnte so schwach sein, dass allein durch das Aufnehmen der Analyten in Lösung für die chromatographischen Untersuchungen dieser Komplex zerfällt und nicht mehr nachgewiesen werden kann. Um den genauen Einfluss dieser Abbauprodukte und der Isomerisierung zu ermitteln und diese Hypothesen zu bestätigen, sind jedoch weitere analytische Experimente zwingend notwendig.

Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass eine Abspaltung des elektronenziehenden Substituenten Fluor vom Emittermolekül Flrpic während des Aufdampf- und elektrischen Alterungsprozesses eintritt. Bisher existierten keine analytischen Verfahren, die diese Abspaltung nachweisen konnten.

In Hinblick auf die chemische Reinheit des phosphoreszierenden Materials Flrpic, konnte mittels eines geeigneten chromatographischen Verfahrens nachgewiesen werden, dass das Molekül (Flrpic - 1F) bereits in der sublimierten Handelsware in geringer Konzentration vorliegt (siehe 8.1.5).

Die identifizierten Degradationsprodukte des Emitters nach der Synthese, der Sublimation, dem Aufdampfungs- und dem Alterungsprozess sind zusammengefasst in der folgenden Tabelle 45 dargestellt.

Tabelle 45 Degradationsprodukte des Emitters Flrpc nach der Synthese, der Sublimation, dem Herstellungsprozess und dem OLED-Betrieb; (-) nicht detektiert; (+) vorhanden und (++) in höherer Konzentration

	Flrpc Isomer (I)	Flrpc Haupt- isomer (II)	Flrpc Iso- mer (III)	(Flrpc – picolinat)	(Flrpc - 1F)	(Flrpc - 1F) Isomer
<i>Rohware</i>	+	+	-	+	++	-
<i>Sublimiert</i>	-	+	-	-	+	-
<i>Ungestresste OLED</i>	-	+	+	-	+	-
<i>Gestresste OLED</i>	+	+	+	+	++	+

Es konnten unterschiedliche Zerfallsmechanismen ermittelt werden, wie zum Beispiel der Übergang vom sechsfach koordinierten Ausgangsmolekül zum vierfach koordinierten planaren Molekül (siehe 8.1.4.1). Allerdings sind auf diesem Gebiet noch weitere analytische Untersuchungen notwendig, um den Einfluss dieser Degradationsprodukte auf die Performance und Lebensdauer der Diode bestimmen zu können.

Im letzten Teil der Arbeit konnte mit Hilfe der LDI/TOF/MS gezeigt werden, dass sich zahlreiche chemische Reaktionsprodukte während des OLED-Betriebes bilden.

Die experimentell beobachteten Massen weisen auf die Verknüpfung niedermolekularer Abbauspezies mit dem Lochtransportmaterial α -NPD und dem Exzitonblocker TCTA hin. Größtenteils handelte es sich um verknüpfte TCTA-Reaktionsprodukte. Neun von zehn dieser vorgeschlagenen Verbindungen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben. Jedoch konnten die genauen Strukturen nicht zweifelsfrei geklärt werden (siehe Abbildung 143 - Abbildung 145).

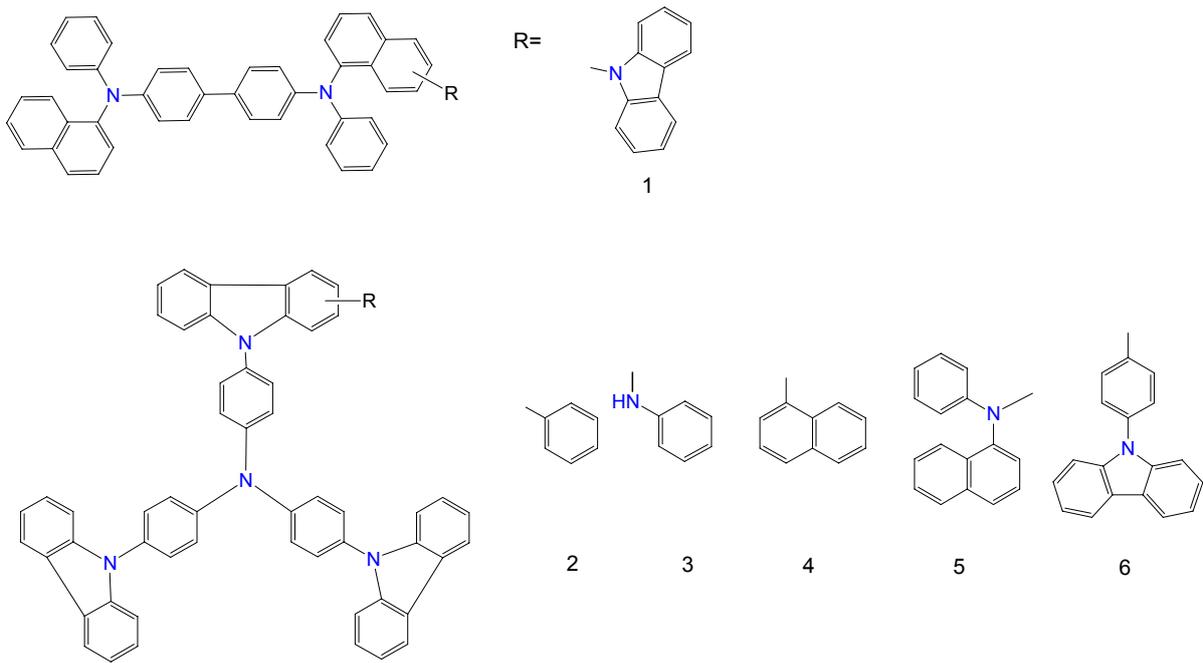


Abbildung 143 Reaktionsprodukte von TCTA und α -NPD mit niedermolekularen Abbauprodukten

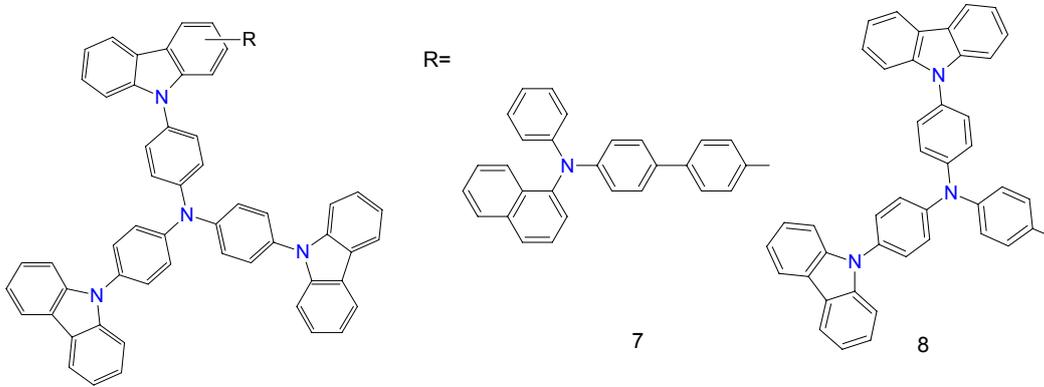


Abbildung 144 Reaktionsprodukte von TCTA mit höhermolekularen Abbauprodukten

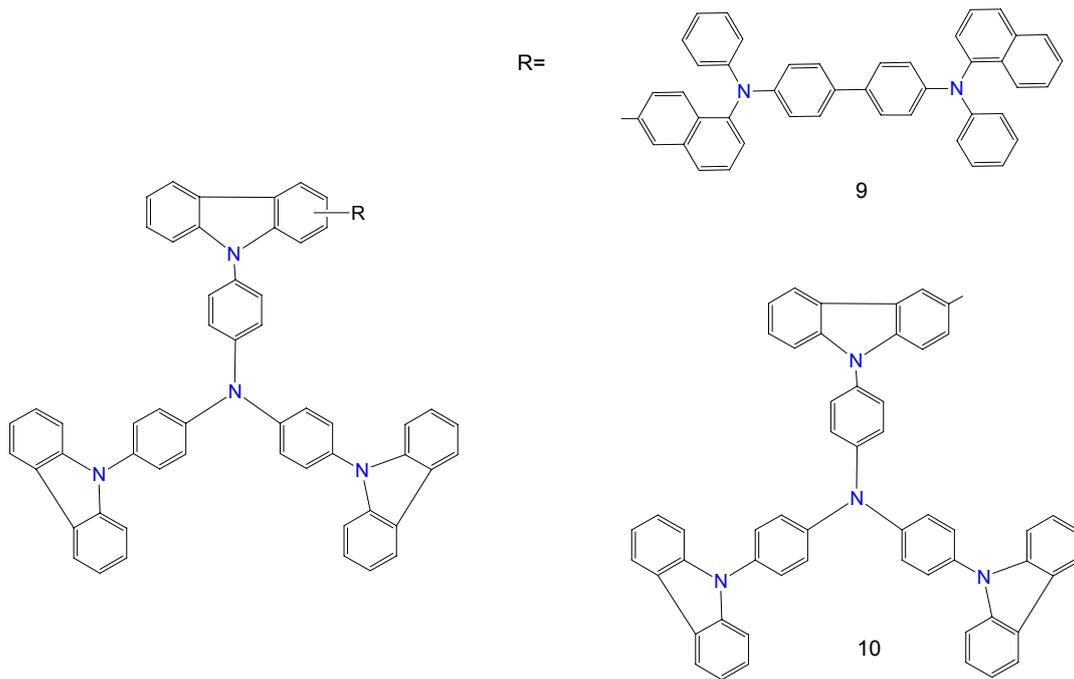


Abbildung 145 Dimerisierungsprodukte von TCTA mit α -NPD und TCTA mit einem weiteren TCTA-Molekül

Inwieweit sich entsprechende Reaktionsprodukte durch strukturelle Modifikationen der eingesetzten Moleküle verhindern lassen und somit die Performance von blauen phosphoreszierenden Dioden steigern können, ist in weiteren Untersuchungen zu klären.

Mit den eingesetzten Methoden konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass nicht nur ein chemischer Degradationsmechanismus vorliegt, sondern unterschiedliche Zerfallsmechanismen existieren, die die Lebensdauer blauer PhOLEDs bestimmen könnten (siehe 8.2).

10 Ausblick

Die Resultate dieser Arbeit belegen, dass die Aufklärung der Degradationsmechanismen phosphoreszierender OLEDs durch instrumentell analytische Verfahren möglich ist. Basierend auf diesen Arbeiten kann die Aufklärung unterschiedlicher Wechselbeziehungen zwischen Degradationsverhalten, Verarbeitungsparametern, Deviceaufbau sowie Reinheit der verwendeten Einsatzstoffe untersucht werden.

Um weiterhin den Einfluss der Abbauprodukte des Triplettemitters während des OLED-Betriebes beurteilen zu können, müssen in weitergehenden Experimenten sowohl dessen photophysikalische Eigenschaften untersucht werden, als auch z. B. bewusst mit Abbauprodukten im Ultrapurenbereich kontaminierte Devices hergestellt werden und deren Degradationsverhalten untersucht werden. Auch die Frage, inwieweit die Isomerenbildung von heteroleptischen Ir-Komplexen während des Herstellungsprozesses durch geschickte Prozessführung oder Moleküldesign zurückgedrängt werden kann und inwieweit diese veränderte Isomerenbildung bzw. stabilere Moleküle ein anderes Degradationsverhalten aufweisen ist in weiterführenden Projekten zu klären.

Forschungsbedarf besteht weiterhin in der präparativen Reinigung der sublimierten Emittermaterialien. Am Beispiel des Triplettemitters Flrpic konnte *via* HPLC/MS gezeigt werden, dass, nach einmaligem Sublimationsschritt, noch Spuren von Begleitsubstanzen vorliegen.

Das mögliche Zusammenspiel von potentiellen Abbauprodukten sowohl des Lochtransportmaterials, als auch der Host-Matrix mit den eingesetzten Materialien α -NPD und TCTA im Devicebetrieb stellt einen wichtigen und zu berücksichtigenden Aspekt bei zukünftigen Synthesen von OLED-Materialien dar.

Aus der Devicephysik ist bekannt, dass die richtige Kombination von einem phosphoreszierenden Emitter mit einer energetisch höher liegenden Gastmatrix eine wichtige Voraussetzung für eine langlebige blaue Diode ist. Anhand der experimentellen Resultate mittels LDI/TOF/MS könnte die Bildung neuer Reaktionspezies durch strukturelle Modifikationen am TCTA-Gerüstmolekül oder am Lochtransportmaterial α -NPD vermieden werden. Auch diese Aspekte bilden eine wichtige Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der Degradationsmechanismen.

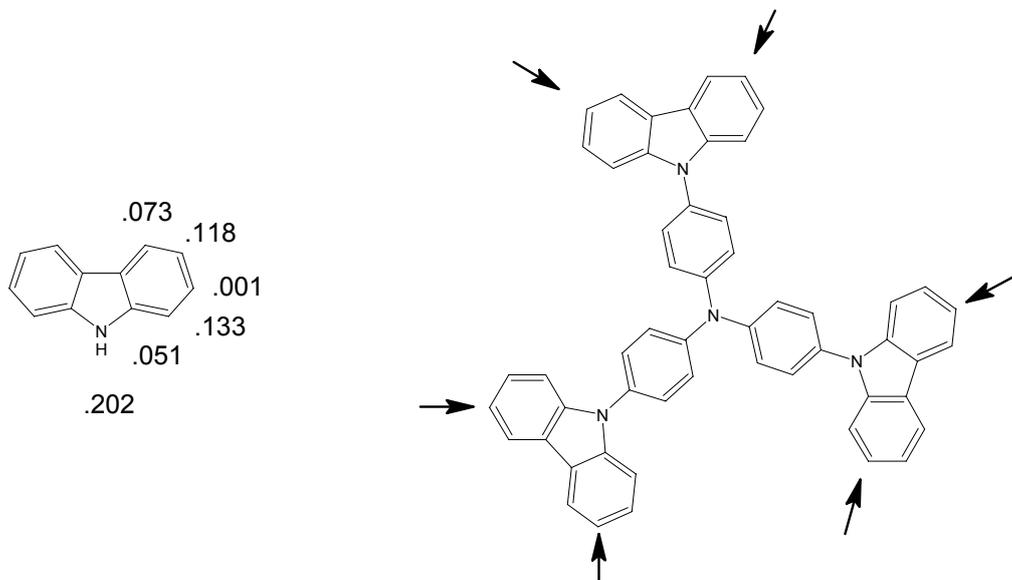


Abbildung 146 (a) Reaktive Stellen (HMO-Werte) am Carbazol^{247,248} (b) Ansatz zur Verhinderung von Abbaumechanismen des TCTA

Eine der Möglichkeiten wäre die Anknüpfung von sterisch anspruchsvollen funktionellen Gruppen an die reaktiven Stellen der Carbazoleinheiten im Gastmolekül TCTA.

Mit der spezifischen Änderung könnte somit ein Großteil der beobachteten Reaktionspezies der Matrixmaterials TCTA eliminiert werden.

Um zu klären, welche von diesen potentiellen Abbauprodukten als tiefliegende Fallen fungieren, müssten zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden. Die Wirkungsweise potentieller Abbauprodukten könnte durch experimentelle Messungen wie z. B. mit „*optically stimulated current (OSC)*“ und „*thermally stimulated current (TSC)*“ schließlich verifiziert und aufgeklärt werden. So könnte wahrscheinlich ein wichtiger Abbaumechanismus und Bildung von tiefliegenden Fallen vermieden und somit möglicherweise die Lebensdauer der blauen Diode erhöht werden.

In diesem Zusammenhang sollte allerdings nicht übersehen werden, dass im Laufe dieser Arbeit nur ein Teilaspekt berücksichtigt werden konnte. Obwohl die Ergebnisse einen neuen Einblick insbesondere in die Degradation blau phosphoreszierenden OLEDs liefert, sind viele offene Fragen zu klären. Dazu zählen Aspekte wie Migration von Anoden- und Kathodenmaterialien sowie von niedermolekularen Abbauprodukten zwischen den organischen Schichten. An all diesen Stellen bieten sich neue Ansatzpunkte für die wichtige Forschung zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von OLEDs.

11 Literatur

- (1) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (2) Krasnov, A. N. *Displays* **2003**, *24*, 73.
- (3) Holonyak, N., Jr.; Bevacqua, S. F. *Applied Physics Letters* **1962**, *1*, 82.
- (4) Nakamura, S.; Senoh, M.; Nagahama, S.-i.; Iwasa, N.; Yamada, T.; Mitsu-shita, T.; Kiyoku, H.; Sugimoto, Y. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1996**, *35*, L74.
- (5) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750.
- (6) Tung, Y.-J.; Lu, M. M.; Weaver, M. S.; Hack, M.; Brown, J. J. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, *5214*, 114.
- (7) Lee, J.; Lee, J.-I.; Lee, J. Y.; Chu, H. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 193305/1.
- (8) Yook, K. S.; Jeon, S. O.; Joo, C. W.; Lee, J. Y.; Kim, M. S.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Han, C.-W.; Tak, Y. H. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 681.
- (9) Kido, J.; Nagai, K.; Ohashi, Y. *Chem. Lett.* **1990**, 657.
- (10) Kido, J.; Hayase, H.; Hongawa, K.; Nagai, K.; Okuyama, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2124.
- (11) Jabbour, G. E.; Wang, J.-F.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1999**, *38*, L1553.
- (12) McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 1349.
- (13) Hu, W.; Matsumura, M.; Wang, M.; Jin, L. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 4271.
- (14) Hong, Z.; Liang, C.; Li, R.; Li, W.; Zhao, D.; Fan, D.; Wang, D.; Chu, B.; Zang, F.; Hong, L. S.; Lee, S.-T. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2001**, *13*, 1241.
- (15) Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *102*, 2357.
- (16) Hoshino, S.; Suzuki, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **1997**, *295*, 313.
- (17) Hoshino, S.; Suzuki, H. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 224.
- (18) Blumstengel, S.; Dorsinville, R. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *38*, L403.
- (19) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature (London)* **1998**, *395*, 151.
- (20) Kamoto, R.; Araki, K.; Ichikawa, M.; Taniguchi, Y. *Dig. Tech. Pap. - Soc. Inf. Disp. Int.* **2006**, *37*, 975.
- (21) Chang, J.; Yu, Y.-J.; Na, J. H.; An, J.; Im, C.; Choi, D.-H.; Jin, J.-I.; Lee, S. H.; Kim, Y. K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 2395.
- (22) Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1.
- (23) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (24) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature (London, United Kingdom)* **1990**, *347*, 539.
- (25) Tomozawa, H.; Braun, D.; Phillips, S.; Heeger, A. J.; Kroemer, H. *Synth. Met.* **1987**, *22*, 63.
- (26) Gao, J.; Heeger, A. J.; Lee, J. Y.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **1996**, *82*, 221.

- (27) Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- (28) Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383.
- (29) Sugiyama, K.; Ishii, H.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 295.
- (30) Ishii, M.; Mori, T.; Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-89*, 1165.
- (31) Li, F.; Tang, H.; Shinar, J.; Resto, O.; Weisz, S. Z. *Applied Physics Letters* **1997**, *70*, 2741.
- (32) Park, Y.; Choong, V. E.; Hsieh, B. R.; Tang, C. W.; Wehrmeister, T.; Mullen, K.; Gao, Y. *J. Vac. Sci. Technol.* **1997**, *15*, 2574.
- (33) Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152.
- (34) Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185.
- (35) Schlaf, R.; Parkinson, B. A.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Jabbour, G.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6729.
- (36) O'Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
- (37) Borsenberger, P. M.; Gruenbaum, W. T.; Magin, E. H. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1996**, *35*, 2698.
- (38) Kimoto, A.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Macromol. Symp.* **2004**, *209*, 51.
- (39) Higuchi, M.; Shiki, S.; Ariga, K.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4414.
- (40) Higuchi, M.; Tsuruta, M.; Chiba, H.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9988.
- (41) Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Shiki, S.; Tsuruta, M.; Chiba, H. *Nature (London, U. K.)* **2002**, *415*, 509.
- (42) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913.
- (43) Anderson, J. D.; McDonald, E. M.; Lee, P. A.; Anderson, M. L.; Ritchie, E. L.; Hall, H. K.; Hopkins, T.; Mash, E. A.; Wang, J.; Padias, A.; Thayumanavan, S.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Jabbour, G. E.; Shaheen, S.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Wightman, R. M.; Armstrong, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9646.
- (44) Amati, M.; Lelj, F. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 144.
- (45) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Miura, A.; Fujikawa, H.; Tokito, S.; Taga, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1832.
- (46) Hughes, R. C.; Soos, Z. G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1122.
- (47) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 14422.
- (48) Wang, Y.; Herron, N.; Grushin, V. V.; LeCloux, D.; Petrov, V. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 449.
- (49) Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
- (50) Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. **1995**.

- (51) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
- (52) Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7720.
- (53) Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Von Zelewsky, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 375.
- (54) Chassot, L.; Von Zelewsky, A.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6084.
- (55) Sandrini, D.; Maestri, M.; Ciano, M.; Balzani, V.; Lueoend, R.; Deuschel-Cornioley, C.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, *118*, 661.
- (56) Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3644.
- (57) Balzani, V.; Maestri, M.; Melandri, A.; Sandrini, D.; Chassot, L.; Cornioley-Deuschel, C.; Jolliet, P.; Maeder, U.; Von Zelewsky, A. *Photochem. Photophys. Coord. Compd., [Proc. Int. Symp.]*, *7th* **1987**, 71.
- (58) Schwarz, R.; Gliemann, G.; Jolliet, P.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1053.
- (59) Baer, L.; Gliemann, G.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 264.
- (60) Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2814.
- (61) Bonafede, S.; Ciano, M.; Bolletta, F.; Balzani, V.; Chassot, L.; Von Zelewsky, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3836.
- (62) Schwarz, R.; Gliemann, G.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 224.
- (63) Cornioley-Deuschel, C.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3354.
- (64) Sprouse, S.; King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647.
- (65) King, K. A.; Finlayson, M. F.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* **1984**, *78*, 97.
- (66) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431.
- (67) King, K. A.; Garces, F. O.; Sprouse, S.; Watts, R. J. *Photochem. Photophys. Coord. Compd., [Proc. Int. Symp.]*, *7th* **1987**, 141.
- (68) Ichimura, K.; Kobayashi, T.; King, K. A.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6104.
- (69) Ohsawa, Y.; Sprouse, S.; King, K. A.; DeArmond, M. K.; Hanck, K. W.; Watts, R. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1047.
- (70) King, K. A.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1589.
- (71) Garces, F. O.; King, K. A.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3464.
- (72) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711.
- (73) Reveco, P.; Schmehl, R. H.; Cherry, W. R.; Fronczek, F. R.; Selbin, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4078.
- (74) Reveco, P.; Cherry, W. R.; Medley, J.; Garber, A.; Gale, R. J.; Selbin, J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1842.

- (75) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Grutsch, P. A.; Santhanam, M.; Kotal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8153.
- (76) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- (77) Kwong, R. C.; Sibley, S.; Dubovoy, T.; Baldo, M.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3709.
- (78) Kavitha, J.; Chang, S.-Y.; Chi, Y.; Yu, J.-K.; Hu, Y.-H.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H.; Carty, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 223.
- (79) Ikai, M.; Tokito, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 156.
- (80) Kalinowski, J.; Stampor, W.; Szmytkowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Di Marco, P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 154710/1.
- (81) Li, Y.; Rizzo, A.; Salerno, M.; Mazzeo, M.; Huo, C.; Wang, Y.; Li, K.; Cingolani, R.; Gigli, G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061125/1.
- (82) He, G.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hofmann, M.; Birnstock, J.; Pudzich, R.; Salbeck, J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3911.
- (83) Lee, S. J.; Park, K.-M.; Yang, K.; Kang, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1030.
- (84) Burrows, P. E.; Bulovic, V.; Forrest, S. R.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2922.
- (85) McElvian, J.; Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; Miller, J. N.; Roitman, D. M.; Sheats, J. R.; Moon, R. L. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 6002.
- (86) Liew, Y.-F.; Aziz, H.; Hu, N.-X.; Chan, H. S.-O.; Xu, G.; Popovic, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2650.
- (87) Antoniadis, H.; Hueschen, M. R.; McElvian, J.; Miller, J. N.; Moon, R. L.; Roitman, D. B.; Sheats, J. R. *Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.* **1997**, *55th*, 1266.
- (88) Zou, D.; Yahiro, M.; Tsutsui, T. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 191.
- (89) Aziz, H.; Popovic, Z.; Xie, S.; Hor, A.-M.; Hu, N.-X.; Tripp, C.; Xu, G. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 756.
- (90) Scholz, S.; Meerheim, R.; Luessem, B.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 043314/1.
- (91) Scholz, S.; Meerheim, R.; Walzer, K.; Leo, K. *Proc. SPIE* **2008**, *6999*, 69991B/1.
- (92) Scholz, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2541.
- (93) Kondakov, D. Y.; Lenhart, W. C.; Nichols, W. F. *Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, 2006* **2006**, ORGN.
- (94) <http://www.universaldisplay.com>, **2009**
- (95) Tomoyuki Nakayama, K. H., Keiichi Furukawa, and Hirofumi Ohtani. *Konica Minolta Technology Report* **2006**, *5*, 115.
- (96) Busch, K. L. *Spectroscopy (Eugene, Oregon)* **2000**, *15*, 30.
- (97) Muehlberger, F.; Wieser, J.; Ulrich, A.; Zimmermann, R. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 3790.

- (98) He, F.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 647.
- (99) Cooper, H. J.; Marshall, A. G. *J Agric Food Chem* **2001**, *49*, 5710.
- (100) Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 4145.
- (101) Glish, G. L.; Vachet, R. W. *Nature Reviews Drug Discovery* **2003**, *2*, 140.
- (102) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 2240.
- (103) Yamashita, M.; Fenn, J. B. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4451.
- (104) Yamashita, M.; Fenn, J. B. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4671.
- (105) Loo, J. A.; Udseth, H. R.; Smith, R. D. *Anal Biochem* **1989**, *179*, 404.
- (106) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240.
- (107) Felitsyn, N.; Peschke, M.; Kebarle, P. *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *219*, 39.
- (108) Mack, L. L.; Kralik, P.; Rheude, A.; Dole, M. *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 4977.
- (109) Iribarne, J. V.; Thomson, B. A. *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 2287.
- (110) Thomson, B. A.; Iribarne, J. V. *Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4451.
- (111) Labowsky, M.; Fenn, J. B.; Fernandez de la Mora, J. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *406*, 105.
- (112) Cole, R. B. *J Mass Spectrom* **2000**, *35*, 763.
- (113) Fenn, J. B.; Rosell, J.; Meng, C. K. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1997**, *8*, 1147.
- (114) Kebarle, P. *Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *35*, 804.
- (115) http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/tools/ionization_esi.html, **2009**
- (116) 2002., B. D. G. E. S. U. M. V. e.
- (117) Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 936.
- (118) Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N.; Horning, M. G.; Horning, E. C. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 706.
- (119) Horning, E. C.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Haegele, K. D.; Horning, M. G.; Stillwell, R. N. *J. Chromatogr. Sci.* **1974**, *12*, 725.
- (120) Revel'skii, I. A.; Yashin, Y. S.; Voznesenskii, V. N.; Kurochkin, V. K.; Kostyanovskii, R. G. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 1987.
- (121) Revel'skii, I. A.; Yashin, Y. S.; Kurochkin, V. K.; Kostyanovskii, R. G. *Zavod. Lab.* **1991**, *57*, 1.
- (122) Robb, D. B.; Covey, T. R.; Bruins, A. P. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3653.
- (123) Syage, J. A.; Evans, M. D.; Hanold, K. A. *Am. Lab. (Shelton, Conn.)* **2000**, *32*, 24.
- (124) Driscoll, J. N.; Spaziani, F. F. *Res./Dev.* **1976**, *27*, 50.
- (125) Driscoll, J. N.; Clarici, J. B. *Chromatographia* **1976**, *9*, 567.
- (126) Hakala, K. S.; Laitinen, L.; Kaukonen, A. M.; Hirvonen, J.; Kostianen, R.; Kotiaho, T. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5969.

- (127) Nilsson, S. L.; Andersson, C.; Sjoeborg, P. J. R.; Bylund, D.; Petersson, P.; Joernten-Karlsson, M.; Markides, K. E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 2267.
- (128) Hsieh, Y. *Using Mass Spectrom. Drug Metab. Stud.* **2005**, 253.
- (129) Hsieh, Y.; Merkle, K.; Wang, G.; Brisson, J.-M.; Korfmacher, W. A. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3122.
- (130) Keski-Hynnillae, H.; Kurkela, M.; Elovaara, E.; Antonio, L.; Magdalou, J.; Luukkanen, L.; Taskinen, J.; Kostianen, R. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3449.
- (131) Smith, D. R.; Robb, D. B.; Blades, M. W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 73.
- (132) McKenna, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Rahimi, P.; Marshall, A. G. *Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10, 2008* **2008**, ACSAICHE.
- (133) Haapala, M.; Luosujaervi, L.; Saarela, V.; Kotiaho, T.; Ketola, R. A.; Fransila, S.; Kostianen, R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *79*, 4994.
- (134) Moriwaki, H.; Ishitake, M.; Yoshikawa, S.; Miyakoda, H.; Alary, J.-F. *Anal. Sci.* **2004**, *20*, 375.
- (135) Marchi, I.; Rudaz, S.; Veuthey, J.-L. *Talanta* **2009**, *78*, 1.
- (136) Xu, H. *Shijie Nongyao* **2006**, *28*, 39.
- (137) Takino, M.; Yamaguchi, K.; Nakahara, T. *J Agric Food Chem* **2004**, *52*, 727.
- (138) Song, L.; Bartmess, J. E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23*, 77.
- (139) Paul, W.; Steinwedel, H. *Zeitschrift fuer Naturforschung* **1953**, *8a*, 448.
- (140) Paul, W.; Steinwedel, H. Separation and indication of ions with different specific charges DE, 1956.
- (141) Todd, J. F. J.; Penman, A. D. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1991**, *106*, 1.
- (142) Paul, W. *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 780.
- (143) Stafford, G. C., Jr.; Kelley, P. E.; Syka, J. E. P.; Reynolds, W. E.; Todd, J. F. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1984**, *60*, 85.
- (144) March, R. E.; Hughes, R. J.; Editors *Chemical Analysis (New York), Vol. 102: Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, 1989.
- (145) March, R. E. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1998**, *12*, 1543.
- (146) March, R. E. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 285.
- (147) http://www.dgms-online.de/dgms1/rundbrief/Rundbrief-2002_1.pdf.
- (148) Gross, J. H. **2004**.
- (149) R. F. Wuerker, H. S., and R. V. Langmuir. *Journal of Applied Physics* **1959** *30*, 342.
- (150) Cotter, R. J. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *195*, 45.
- (151) Fenner, N. C.; Daly, N. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, *37*, 1068.
- (152) Vastola, F. J.; Pirone, A. J. *Advan. Mass Spectrom.* **1968**, *4*, 107.
- (153) Vastola, F. J.; Mumma, R. O.; Pirone, A. J. *Org. Mass Spectrom.* **1970**, *3*, 101.

- (154) Posthumus, M. A.; Kistemaker, P. G.; Meuzelaar, H. L. C.; Ten Noever de Brauw, M. C. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 985.
- (155) Macfarlane, R. D. *Braz. J. Phys.* **1999**, *29*, 415.
- (156) Karas, M.; Bachmann, D.; Hillenkamp, F. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2935.
- (157) Karas, M.; Bachmann, D.; Bahr, U.; Hillenkamp, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *78*, 53.
- (158) Karas, M.; Hillenkamp, F. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2299.
- (159) Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yohida, T. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 151.
- (160) Tanaka, K. *Prix Nobel* **2003**, 197.
- (161) Karas, M.; Bahr, U. *Trends Anal. Chem.* **1990**, *9*, 321.
- (162) Schriemer, D. C.; Li, L. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2721.
- (163) Stephens, W. E. *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 691.
- (164) Harrington, D. B. *Advances in Mass Spectrometry Proc. Conf.* **1959**, 249.
- (165) Gohlke, R. S.; McLafferty, F. W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 367.
- (166) Mamyryn, B. A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *131*, 1.
- (167) <http://www.medicalnewstoday.com/articles/109607.php>.
- (168) Zenobi, R.; Knochenmuss, R. *Mass Spectrom. Rev.* **1999**, *17*, 337.
- (169) Menzel, C.; Dreisewerd, K.; Berkenkamp, S.; Hillenkamp, F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *207*, 73.
- (170) Dreisewerd, K.; Berkenkamp, S.; Leisner, A.; Rohlfing, A.; Menzel, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 189.
- (171) Dreisewerd, K. *Chem Rev* **2003**, *103*, 395.
- (172) Karas, M.; Krueger, R. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *103*, 427.
- (173) Kruger, R.; Karas, M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 1218.
- (174) Knochenmuss, R. *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 867.
- (175) Knochenmuss, R.; Stortelder, A.; Breuker, K.; Zenobi, R. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1237.
- (176) Knochenmuss, R. *Analyst* **2006**, *131*, 966.
- (177) Lehmann, E.; Zenobi, R. *Adv. Mass Spectrom.* **1998**, *14*, B063490/1.
- (178) Dreisewerd, K.; Schuerenberg, M.; Karas, M.; Hillenkamp, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *141*, 127.
- (179) Westmacott, G.; Ens, W.; Hillenkamp, F.; Dreisewerd, K.; Schurenberg, M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *221*, 67.
- (180) Menzel, C.; Dreisewerd, K.; Berkenkamp, S.; Hillenkamp, F. *J Am Soc Mass Spectrom* **2002**, *13*, 975.
- (181) Juhasz, P.; Vestal, M. L.; Martin, S. A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 209.
- (182) Horneffer, V.; Dreisewerd, K.; Ludemann, H. C.; Hillenkamp, F.; Lage, M.; Strupat, K. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185/186/187*, 859.
- (183) Gluckmann, M.; Pfenninger, A.; Kruger, R.; Thierolf, M.; Karasa, M.; Horneffer, V.; Hillenkamp, F.; Strupat, K. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 121.

- (184) Karas, M.; Ingendoh, A.; Bahr, U.; Hillenkamp, F. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1989**, *18*, 841.
- (185) Karas, M.; Bahr, U.; Giessmann, U. *Mass Spectrom. Rev.* **1991**, *10*, 335.
- (186) Tang, K.; Taranenko, N. I.; Allman, S. L.; Chen, C. H.; Chang, L. Y.; Jacobson, K. B. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 673.
- (187) Wu, K. J.; Steding, A.; Becker, C. H. *Rapid Commun Mass Spectrom* **1993**, *7*, 142.
- (188) Taranenko, N. I.; Tang, K.; Allman, S. L.; Ch'ang, L. Y.; Chen, C. H. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 1001.
- (189) Hillenkamp, F.; Karas, M.; Beavis, R. C.; Chait, B. T. *Anal Chem* **1991**, *63*, 1193A.
- (190) Strupat, K.; Karas, M.; Hillenkamp, F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *111*, 89.
- (191) Mohr, M. D.; Boernsen, K. O.; Widmer, H. M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 809.
- (192) Finke, B.; Stahl, B.; Pfenninger, A.; Karas, M.; Daniel, H.; Sawatzki, G. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3755.
- (193) Pfenninger, A.; Karas, M.; Finke, B.; Stahl, B.; Sawatzki, G. *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 98.
- (194) Karas, M.; Ehring, H.; Nordhoff, E.; Stahl, B.; Strupat, K.; Hillenkamp, F.; Grehl, M.; Krebs, B. *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 1476.
- (195) Laugesen, S.; Roepstorff, P. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 992.
- (196) Beavis, R. C.; Chaudhary, T.; Chait, B. T. *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 156.
- (197) Kassis, C. M.; DeSimone, J. M.; Linton, R. W.; Lange, G. W.; Friedman, R. M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1462.
- (198) Gromov, A.; Ballenweg, S.; Giesa, S.; Lebedkin, S.; Hull, W. E.; Kraetschmer, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 460.
- (199) Ballenweg, S.; Gleiter, R.; Kraetschmer, W. *Synth. Met.* **1996**, *77*, 209.
- (200) Black, C.; Poile, C.; Langley, J.; Herniman, J. *Rapid Commun Mass Spectrom* **2006**, *20*, 1053.
- (201) Berger-Nicoletti, E.; Wurm, F.; Kilbinger, A. F. M.; Frey, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 746.
- (202) Chen, W.; Lee, P. J.; Vazquez, S.; Chakraborty, A.; Berger, S. J.; Finch, J. W.; Gebler, J. C. *Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting, New York, NY, United States, September 7-11, 2003* **2003**, ANYL.
- (203) Rusconi, F.; Schmitter, J. M. *Analisis* **1998**, *26*, M13.
- (204) Westman, A.; Huth-Fehre, T.; Demirev, P.; Sundqvist, B. U. R. *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 206.
- (205) Arakawa, R.; Watanabe, S.; Fukuo, T. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 1059.
- (206) Chan, P. K.; Chan, T. W. *Rapid Commun Mass Spectrom* **2000**, *14*, 1841.
- (207) Ulmer, L.; Mattay, J.; Torres-Garcia, H. G.; Luftmann, H. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 49.

- (208) Molloy, M. P.; Phadke, N. D.; Maddock, J. R.; Andrews, P. C. *Electrophoresis* **2001**, *22*, 1686.
- (209) Baskakov, I. V.; Legname, G.; Baldwin, M. A.; Prusiner, S. B.; Cohen, F. E. *J. Biol. Chem.* **2002**, *277*, 21140.
- (210) Rappsilber, J.; Moniatte, M.; Nielsen, M. L.; Podtelejnikov, A. V.; Mann, M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 223.
- (211) Egelhofer, V.; Gobom, J.; Seitz, H.; Giavalisco, P.; Lehrach, H.; Nordhoff, E. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1760.
- (212) Fournier, I.; Chaurand, P.; Bolbach, G.; Lutzenkirchen, F.; Spengler, B.; Tabet, J. C. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1425.
- (213) Wetzel, S. J.; Guttman, C. M.; Girard, J. E. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 215.
- (214) Chen, H.; He, M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 100.
- (215) Yu, H.; Lopez, E.; Young, S. W.; Luo, J.; Tian, H.; Cao, P. *Anal. Biochem.* **2006**, *354*, 182.
- (216) Li, X.-F.; Ma, M.; Scherban, K.; Tam, Y. K. *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2002**, *127*, 641.
- (217) Ortelli, D.; Rudaz, S.; Cognard, E.; Veuthey, J. L. *Chromatographia FIELD Full Journal Title:Chromatographia* **2000**, *52*, 445.
- (218) Teshima, K.; Kondo, T.; Maeda, C.; Oda, T.; Hagimoto, T.; Tsukuda, R.; Yoshimura, Y. *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 631.
- (219) Stefansson, M.; Sjoeborg, P. J. R. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1792.
- (220) Kondakov, D. Y.; Lenhart, W. C.; Nichols, W. F. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101*, 024512/1.
- (221) Scholz, S.; Corten, C.; Walzer, K.; Kuckling, D.; Leo, K. *Organic Electronics* **2007**, *8*, 709.
- (222) Lestremau, F.; Cooper, A.; Szucs, R.; David, F.; Sandra, P. *J Chromatogr A* **2006**, *1109*, 191.
- (223) David, F.; Vanhoenacker, G.; Tienpont, B.; Francois, I.; Sandra, P. *LC-GC Eur.* **2007**, *20*, 154.
- (224) Soltzberg, L. J.; Slinker, J. D.; Flores-Torres, S.; Bernards, D. A.; Malliaras, G. G.; Abruna, H. D.; Kim, J.-S.; Friend, R. H.; Kaplan, M. D.; Goldberg, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7761.
- (225) Goldberg, V.; Kaplan, M.; Soltzberg, L.; Genevich, J.; Berry, R.; Bukhari, A.; Chan, S.; Damour, M.; Friguglietti, L.; Gunn, E.; Ho, K.; Johnson, A.; Lin, Y. Y.; Lowenthal, A.; Suth, S.; To, R.; Yopak, R.; Slinker, J. D.; Malliaras, G. G.; Flores-Torres, S.; Abruna, H. D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *846*, 301.
- (226) Vaidyanathan, S.; Winder, C. L.; Wade, S. C.; Kell, D. B.; Goodacre, R. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 1276.
- (227) Keller Bernd, O.; Li, L. *J Am Soc Mass Spectrom* **2006**, *17*, 780.
- (228) Wang, K.-Y.; Chuang, S.-A.; Lin, P.-C.; Huang, L.-S.; Chen, S.-H.; Ouarda, S.; Pan, W.-H.; Lee, P.-Y.; Lin, C.-C.; Chen, Y.-J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *80*, 6159.
- (229) Togashi, H.; Kobayashi, Y. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23*, 2952.

- (230) Steadman, J. A.; Roser, D. C.; Long, S. R. *Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res.* **1996**, 743.
- (231) Knochenmuss, R.; McCombie, G.; Faderl, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12728.
- (232) Strupat, K.; Kampmeier, J.; Horneffer, V. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *169/170*, 43.
- (233) Schnaible, V.; Michels, J.; Zeth, K.; Freigang, J.; Welte, W.; Buhler, S.; Glocker, M. O.; Przybylski, M. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *169/170*, 165.
- (234) Gong, J.-R.; Wan, L.-J.; Lei, S.-B.; Bai, C.-L.; Zhang, X.-H.; Lee, S.-T. *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 1675.
- (235) Quirino, W. G.; Legnani, C.; Cremona, M.; Reyes, R.; Mota, G. V.; Weibel, D. E.; Rocco, M. L. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 872.
- (236) Luo, Y.; Aziz, H.; Xu, G.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2079.
- (237) Popovic, Z. D.; Aziz, H.; Hu, N. X.; Hor, A. M.; Xu, G. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 229.
- (238) Kolosov, D.; English, D. S.; Bulovic, V.; Barbara, P. F.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3242.
- (239) Winter, S.; Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Proc. SPIE FIELD* **2008**, 6999, 69992N/1.
- (240) Zhang, R. Q.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8614.
- (241) Halls, M. D.; Tripp, C. P.; Bernhard Schlegel, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2131.
- (242) Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927.
- (243) Bang, H. S.; Choo, D. C.; Kim, T. W.; Park, J. H.; Seo, J. H.; Kim, Y. K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *498*, 265.
- (244) Aziz, H.; Popovic, Z. D.; Hu, N.-X.; Hor, A.-M.; Xu, G. *Science (Washington, D. C.)* **1999**, *283*, 1900.
- (245) Meerheim, R.; Scholz, S.; Olthof, S.; Schwartz, G.; Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Journal of Applied Physics* **2008**, *104*, 014510/1.
- (246) Scholz, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2541.
- (247) Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 876.
- (248) N. V. Vasil'eva, V. F. S. a. V. A. K. *Theoretical and Experimental Chemistry* **1995**, *31*, 127.

12 Verzeichnisse

12.1 Abkürzungsverzeichnis

α -CCA	α -cyano-4-hydroxycinnamic acid
α -NPD	4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl
Al	Aluminium
Alq ₃	tris(8-hydroxyquinolino)aluminum
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
APPI	Atmospheric Pressure Photoionization
APLI	Atmospheric Pressure Laserionization
3-AQ	3-aminoquinoline
ATRA	all- <i>trans</i> -retinoic acid
ATT	6-aza-2-thiothymine
BAIq	Bis(2-methyl-8-quinolino-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum
BCP	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
BCzVB	1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene
CBP	4,4'-bis(N-carbazoyl)biphenyl
CCS	close coupled showerhead
cd/A	candela pro amper
CDT	Cambridge Display Technologies
CF-FAB	continous-flow fast atom bombardment
CF-PD	californium plasma desorption
CID	collision-induced dissociation
CIE	commission international de l'eclairage
CMBT	5-chloro-2-mercaptobenzothiazole
CRM	charged residue model
CVD	chemical vapor deposition
DAD	diode array detector
DAS	Distyrylarylene

Verzeichnisse

DCTB	2-[2E-3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malonitril
2,5-DHB	2,5-dihydroxybenzoic acid
DIT	Dithranol
DPVBI	4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl
E	Energie
EI	electron impact
EIC	extracted ion chromatogram
ESI	electro spray ionization
ETL	electron transport layer
<i>fac</i>	facial
FD	field desorption
FI	field ionization
Flrpic	bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium
GaAs	Galliumarsenid
GaP	Galliumphosphid
Gaq ₃	tris-(8-hydroxyquinolinato)gallium
GC	Gaschromatographie
<i>h</i>	Planck-Konstante ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)
HABA	2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid
HBMD	(4-hydroxybenzylidene)maleonitrile
HOMO	highest occupied molecular orbital
3-HPA	3-hydroxypicolinic acid
4-HPA	4-hydroxyphthalic acid
HPLC	high pressure liquid chromatography
HTL	hole transport layer
IAA	3-indoleacrylic acid
IEM	ion evaporation model
Inq ₃	tris(8-hydroxyquinolinato)indium
Ir(ppy) ₃	tris(2-phenylpyridine)iridium

Verzeichnisse

ISC	intersystem crossing
ITO	indium tin oxide
LC	liquid chromatography
LCD	liquid crystal display
LD	laser desorption
LDI	laser desorption ionization
LED	light emitting diodes
LiF	lithium fluoride
lm/W	lumen pro Watt
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization
<i>mer</i>	meridional
MPI	multiphoton ionization
MPMP	bis(4-N,N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethane
MS	Massenspektrometer
NMR	nuclear magnetic resonance
NP	normal phase
NWG	Nachweisgrenze
OLED	organic light emitting diode
OVPD	organic vapor phase deposition
PBD	2-(biphen-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole
PEG	Polyethylenglycol
PhOLED	phosphorescence organic light emitting diode
PLED	polymer light emitting diode
PMMA	Polymethylmethacrylate
POPOP	1,4-bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene
PPV	poly(<i>p</i> -phenylene vinylene)
PS	Polystyrol
PTF	Polytetrahydrofuran

Verzeichnisse

PtOEP	octethylporphyrinplatinum
RP	reversed phase
Ru(bpy) ₃	tris-(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)
SA	sinapicacid
SFC	supercritical fluid chromaography
SiC	Siliziumkarbid
SIMS	secondary ion mass spectrometry
TCTA	4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine
THAP	2',4',6'-trihydroxyacetophenone
TIC	total ion chromatogram
T _G	Glastemperatur
Tetrakis	5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-21,23H-porphyrine
TFT	thin film transistor
TLC	thin layer chromatography
TOLED	top organic light emitting diode
TPBI	1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2yl)benzene
TPD	N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
t _R	retention time
UDC	Universal Display Corporation
v	Frequenz
ZnS	Zinksulfid

12.2 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1	Schematische Vorgehensweise zur Aufklärung der Alterungsmechanismen von PhOLEDs	6
Abbildung 2	Chemische Struktur 1,1-Bis[4-N,N-bis(4-methylphenyl)aminophenyl]cyclohexan	7
Abbildung 3	Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode	9
Abbildung 4	OLED Mehrschichtensystem	10
Abbildung 5	Chemische Strukturen von TPD und α -NPD	12
Abbildung 6	Chemische Struktur von Bis(4-N,N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethan (MPMP)	12
Abbildung 7	Chemische Strukturen von (a) DP-G ₁ A _n und (b) DP-G ₂ A _n	13
Abbildung 8	<i>Meridionale</i> und <i>faciale</i> Form von Alq ₃ ⁴⁴	14
Abbildung 9	Chemische Struktur von 2-(Biphenyl-4-yl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD)	14
Abbildung 10	Chemische Struktur von NPF ₆	15
Abbildung 11	Ausgewählte Fluoreszenzfarbstoffe	16
Abbildung 12	Chemische Struktur von Platinooctaethylporphyrin (PtOEP)	17
Abbildung 13	Chemische Struktur von <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	18
Abbildung 14	Chemische Strukturen von Flrpic und <i>fac</i> -Tris(2,6-difluoro-2,3-bipyridinato-N,C)iridium (III) ⁸³	19
Abbildung 15	Energieniveauschema in einem Einschicht-OLED-Aufbau	20
Abbildung 16	Interne und Externe Chemische Prozesse bei einer molekularen Reaktion zwischen Löchern und Elektronen	24
Abbildung 17	Visuelle Darstellung eines möglichen Zueinanderdriftens eines Elektrons und eines Lochs	24
Abbildung 18	Aufbau einer HPLC-Anlage	30
Abbildung 20	ESI-Prozess	36
Abbildung 21	ESI-Aufbau ¹¹⁵	37
Abbildung 22	Orthogonale ESI/MS-Apparatur ¹¹⁶	38

Abbildung 23	APCI-Prozess	39
Abbildung 24	APPI-Prozess	40
Abbildung 25	Aufbau einer Ion Trap ¹⁴⁹	42
Abbildung 26	MS/MS-Prozess; (a) Ionen in der Falle; (b) Isolierung; (c) Fragmentierung; (d) Fragmente; (e) Analyse der Ionen; (f) Massenspektren	44
Abbildung 28	Aufbau eines linearen LDI/TOF/MS	48
Abbildung 29	Aufbau eines RETOF LDI/TOF/MS	49
Abbildung 30	Modelldevice für die Aufklärung von Degradationsmechanismen	54
Abbildung 31	Methodenentwicklung an OLED-Materialien und potentiellen Abbauprodukten	58
Abbildung 32	(a) (+) ESI/MS von TCTA, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 740, (c) Massenspektrum nach (MS ²) Isolierung und Fragmentation m/z 740 → und anschließender (MS ³) Isolierung und Fragmentation m/z 574	62
Abbildung 33	Postulierte Fragmentation von TCTA; mögliche Strukturklärung für (a) m/z 408, (b) m/z 574 und 166, (c) m/z 243 und m/z 499 mittels (+) ESI/MS/MS Fragmentation	63
Abbildung 34	(a) Massenspektrum von TCTA mit der (+) APCI/MS, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS ²) der Masse m/z 741, (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS ²) m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS ³) m/z 575	63
Abbildung 35	Postulierte Fragmentation von TCTA in der Ionenfalle im (+) APCI/MS-Modus; Strukturelle Erklärung der Massen (a) m/z 243 und 499, (b) der Massen m/z 574 und 166, (c) der Massen m/z 408 und (d) m/z 332	64
Abbildung 36	(a) (+) APPI-Massenspektrum von TCTA, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 741 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 → und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS ³) der m/z 575	65

- Abbildung 37 Fragmentationsergebnisse mit Hilfe der (+) APPI/MS/MS von TCTA; (a) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) der Masse m/z 575, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 \rightarrow und anschließende Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 499 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 741 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 332 65
- Abbildung 38 α -NPD mittels der APPI/MS; (a) (+) APPI-Massenspektrum von α -NPD, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 589 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 589 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 371 66
- Abbildung 39 Postulierter Fragmentationsweg von α -NPD in der Ionenfalle im (+)APPI/MS/MS-Modus; Strukturelle Erklärung (a) der Massen m/z 371 und m/z 218, (b) der Massen m/z 461 und m/z 127, (c) der Massen m/z 294 und (d) m/z 336 67
- Abbildung 40 (a) (+) ESI/Massenspektrum von BA1q, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 502 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 703 68
- Abbildung 41 Postulierte Fragmentation von BA1q im (+) ESI/MS- und ESI/MS/MS-Modus, Strukturelle Erklärung (a) der Massen m/z 343 und m/z 160, (b) der Masse m/z 130, (c) der Masse m/z 703 und (d) m/z 502 69
- Abbildung 42 (-) ESI/MS-Spektrum von BA1q 70
- Abbildung 43 (+) APCI/MS-Spektrum von BA1q 71
- Abbildung 44 (+) APPI/MS-Spektrum von BA1q 71
- Abbildung 45 (a) (+) ESI/Massenspektrum von Flrpic, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS^2) m/z 718 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 718 \rightarrow und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS^3) m/z 527 72

Abbildung 46	Postulierte Fragmentation von Flrpc in der Ionenfalle im (+)ESI/MS- und ESI/MS ² -Modus; Strukturelle Erklärung (a+b) der Massen m/z 573 und m/z 718, (c-e) der Massen m/z 527, m/z 545 und m/z 573	73
Abbildung 47	(a) (+) APCI/MS-Spektrum von Flrpc, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS ²) der Masse m/z 696 und (c) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation m/z 696→ und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS ³) m/z 573	74
Abbildung 48	(a) (-)APCI/MS-Spektrum von Flrpc, (b) Massenspektrum nach Isolierung und Fragmentation (MS ²) der Masse m/z 695 und (c) Isolierung und Fragmentation der Masse m/z 695→ und anschließende Isolierung und Fragmentation (MS ³) m/z 648	75
Abbildung 49	(a) (+) APPI/MS-Spektrum von Flrpc, (b) Isolierung und Fragmentierung der Masse (MS ²) m/z 696 und (c) Isolierung und Fragmentierung der Masse m/z 696→ und anschließender Isolierung und Fragmentation (MS ³) der Masse m/z 573	75
Abbildung 50	Chemische Struktur von TCTA	77
Abbildung 51	Retention des TCTA-Standards, Säule Chromolith-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL / min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$; $t_{R, \text{TCTA}} = 12 \text{ min}$	78
Abbildung 52	Chemische Struktur von Flrpc	78
Abbildung 53	Trennung des Flrpc Standards vom Injektionspeak, Säule Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$; $t_{R, \text{Flrpc}} = 8 \text{ min}$	79
Abbildung 54	Chemische Struktur von α -NPD	80
Abbildung 55	Trennung des α -NPD-Standards vom Injektionspeak, Säule Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $t_{R, \text{Flrpc}} = 8,5 \text{ min}$	81
Abbildung 56	Chemische Struktur von BA1q	81
Abbildung 57	Trennung von TCTA und Flrpc, Säulen Chromolith-RP18e gekoppelt mit einer Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN; Fluss:	

- 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ ($t_{R,TCTA} = 6,5 \text{ min}$)
 und $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ ($t_{R,Flrpic} = 8,5 \text{ min}$) 85
- Abbildung 58 Trennung von TCTA, Flrpic und α -NPD, Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ ($t_{R,Flrpic} = 20 \text{ min}$); $\lambda_{\max} = 222 \text{ nm}$ ($t_{R,\alpha-NPD} = 25 \text{ min}$) und $\lambda_{\max} = 240 \text{ nm}$ ($t_{R,TCTA} = 45 \text{ min}$) 87
- Abbildung 59 Trennung von 2-(2-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 37 \text{ min}$) und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 72,7 \text{ min}$) (EIC m/z 174), 2-Phenylpyridin ($t_R = 46,7 \text{ min}$) (EIC m/z 156) und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin ($t_R = 54,8 \text{ min}$) (EIC m/z 192); Säule: Hypercarb (125 mm; 5 μm ; 4,6 mm ID); mobile Phase: 100 % ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C 90
- Abbildung 60 Retention des Naphthalen-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (125 mm; 5 μm ; 4,6 mm ID); mobile Phase: 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 μl ; $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$ ($t_{R,Naphthalen} = 13 \text{ min}$) 93
- Abbildung 61 Retention des 4-Aminobiphenyl-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 μm ; 4,6 mm ID); mobile Phase: 95% n-Hexan / 5% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 μl ; $\lambda_{\max} = 284 \text{ nm}$ ($t_{R,4-Aminobiphenyl} = 25,5 \text{ min}$) 94
- Abbildung 62 Retention des Anilin-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (125 mm; 5 μm ; 4,6 mm ID); mobile Phase: 90% n-Hexan / 10% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 μl ; $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$ ($t_{R,Anilin} = 17,5 \text{ min}$) 95
- Abbildung 63 Retention des 1-Naphthylamin-Standards; Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 μm ; 4,6 mm ID); mobile Phase: 80% n-Hexan / 20% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 μl ; $\lambda_{\max} = 281 \text{ nm}$ ($t_{R,Naphthylamin} = 15,5 \text{ min}$) 96
- Abbildung 64 Trennung von 1-Naphthylamin- ($t_{R,1-Naphthylamin} = 19,5 \text{ min}$) (EIC m/z 128), Diphenylamin- ($t_{R,Diphenylamin} = 22 \text{ min}$) (EIC m/z 169) und Naphthalen- ($t_{R,Naphthalen} = 37,5 \text{ min}$) (EIC m/z 143) Standards, Säule:

- le: Hypercarb; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (+)APPI/MS 98
- Abbildung 65 Retention des Triphenylamin-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP 18e + LiChrospher-NH₂; Laufmittel 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 246 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, \text{Triphenylamin}} = 23 \text{ min}$ 101
- Abbildung 66 Retention eines 9-Phenylcarbazol-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP-18e + LiChrospher-NH₂; Laufmittel 100% n-Hexan; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 244 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, \text{9-Phenylcarbazol}} = 27 \text{ min}$ 102
- Abbildung 67 Retention des Carbazol-Standards, Säule: Chromolith-Si-100 + Chromolith-RP-18e + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 167 und (b) LC/APPI/MS-Spektrum für $t_{R, \text{Carbazol}} = 17 \text{ min}$ 102
- Abbildung 68 Retention des Carbazol-Standards, Säule: LiChrospher-NH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 90% n-Hexan / 10% 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda = 294 \text{ nm}$ ($t_{R, \text{Carbazol}} = 14 \text{ min}$) 103
- Abbildung 69 Trennung von Chinaldin ($t_{R, \text{Chinaldin}} = 24 \text{ min}$) (EIC m/z 143) und Chinolin- ($t_{R, \text{Chinolin}} = 39 \text{ min}$) (EIC m/z 129) Standards, Säule: Hypercarb; Laufmittel 100 % ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C 105
- Abbildung 70 Retention des 4-Phenylphenol-Standards, Säule: LiChrospherNH₂ (250 mm; 5 µm; 4,6 mm ID); mobile Phase: 90 % n-Hexan / 10 % 2-Propanol; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; isokratisch; Injektionsvolumen 10 µl; $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ ($t_{R, \text{4-Phenylphenol}} = 21 \text{ min}$) 106
- Abbildung 71 Chemische Strukturen von den MALDI-Matrices (a) 5,10,15,20-Tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21,23H-porphyrin (b) Fulleren-Gemisch C₆₀ / C₇₀ 107
- Abbildung 72 Analyse von TCTA ohne MALDI-Matrix; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300 108
- Abbildung 73 MALDI/TOF-Massenspektrum von TCTA mit MALDI-Matrix DCTB 110

Abbildung 74	Analyse von Flrpc ohne MALDI-Matrix; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300	111
Abbildung 75	Dissoziations- und Adduktbildungsreaktionen von Flrpc bei der LDI/TOF/MS-Analyse	112
Abbildung 76	Analyse von Flrpc mit der MALDI-Matrix DCTB; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 300	113
Abbildung 77	Probenvorbereitungsschritte zur Charakterisierung der Degradationsprodukte von blauen PhOLEDs	121
Abbildung 78	Probenpräparation der Extrakte von den ungestressten und mit gealterten Dioden mittels der Dried-Droplet-Methode	123
Abbildung 79	Deviceaufbau zur Aufklärung der Degradationsmechanismen von blauen PhOLEDs	124
Abbildung 80	Chemische Struktur von α -NPD	125
Abbildung 81	Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al	126
Abbildung 82	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 96% n-Hexan und 4% Ethylacetat; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 589	130
Abbildung 83	Trennung des α -NPD-Standards, Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 96% n-Hexan und 4% Ethylacetat; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 589	131
Abbildung 84	Postulierte Degradationswege (I) und (II) für α -NPD	133
Abbildung 85	ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpc/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al	133
Abbildung 86	Analyse eines bedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpc/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 463	135

Abbildung 87	(+)ESI/MS-Spektrum für den Peak bei der Retentionszeit $t_R = 10,5$ min	135
Abbildung 88	Mögliches Degradationsprodukt von α -NPD	136
Abbildung 89	Analyse eines 24 Stunden gealterten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 463	137
Abbildung 90	(+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 8$ min	137
Abbildung 91	Bis (4,6-difluorphenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium (Flrpic)	139
Abbildung 92	Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA: 8% Flrpic/ 50nm BAq/ 1nm LiF/ 100nm Al	140
Abbildung 93	Analyse eines Mixstandards von TCTA, BAq, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic = 20 min); $\lambda = 222$ nm (t_R , α -NPD = 27 min) und $\lambda = 240$ nm (t_R , TCTA = 43 min)	141
Abbildung 94	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic = 20 min); $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic Isomer = 21 min); $\lambda = 222$ nm (t_R , α -NPD = 27 min) und $\lambda = 240$ nm (t_R , TCTA = 43 min)	142
Abbildung 95	Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA+ 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic = 20 min); $\lambda = 255$ nm (t_R , Flrpic Isomer = 21 min); $\lambda = 222$ nm (t_R , α -NPD = 27 min) und $\lambda = 240$ nm (t_R , TCTA = 43 min)	143

- Abbildung 96 Analyse eines Mixstandards von TCTA, BAQ, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27 \text{ min}$) 144
- Abbildung 97 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$); ($t_{R, \alpha\text{-NPD}} = 27 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{TCTA}} = 43 \text{ min}$) 145
- Abbildung 98 (+) ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 21 \text{ min}$ des Extraktes einer ungestressten PhOLED 146
- Abbildung 99 Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; TIC-Mode; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21 \text{ min}$) 147
- Abbildung 100 (+) ESI/MS-Spektrum des Peaks bei $t_R = 21 \text{ min}$ des Extraktes einer 24 h gestressten PhOLED 148
- Abbildung 101 (+)ESI/MS-Spektren der beiden Peaks bei $t_R = 20 \text{ min}$ und $t_R = 21 \text{ min}$ 148
- Abbildung 102 Isotopenmuster von (a) m/z 718 und (b) m/z 573 149
- Abbildung 103 Analyse eines Mixstandards von TCTA, BAQ, α -NPD und Flrpic; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) und (b) EIC m/z 718; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20 \text{ min}$) 150
- Abbildung 104 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN ; Fluss:

	0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min) (b) EIC m/z 718; ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min)	151
Abbildung 105	Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Laufmittel 100% ACN; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min) (b) EIC m/z 718 ($t_{R, \text{Flrpic}} = 20$ min) und ($t_{R, \text{Flrpic Isomer}} = 21$ min)	152
Abbildung 106	Mögliche räumliche Anordnungen der Liganden von Flrpic	153
Abbildung 107	Diodenaufbau ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50nm BAq/ 1nm LiF/ 100nm Al	156
Abbildung 108	Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 718	156
Abbildung 109	Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 573	157
Abbildung 110	Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; ESI/MS-Massenspektrum für den Peak bei $t_R = 5,5$ min; (b) Isotopenmuster von m/z 573	157
Abbildung 111	Mögliches Degradationsprodukt von Flrpic	158
Abbildung 112	Analyse des gradientensublimierten Materials Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) EIC m/z 573	158
Abbildung 113	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) EIC m/z 573	159

- Abbildung 114 Analyse eines 24 Stunden gealterten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und (b) Zoom EIC m/z 718 160
- Abbildung 115 Analyse eines 24 Stunden gestressten Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 573 und (b) Zoom EIC m/z 573 161
- Abbildung 116 Zerfallswege des Emitters Flrpics unter Protonierung der Abgangsgruppe 162
- Abbildung 117 Zerfallswege des Emitters Flrpics durch den photolytischen und thermischen Prozess 163
- Abbildung 118 Mögliche intermediäre Strukturen des Ir-Komplexes Flrpic während des Umisomerisierungsprozesses 164
- Abbildung 119 CIE-Koordinaten des Emitters Flrpic 165
- Abbildung 120 Postulierter Degradationspfad für Flrpic 166
- Abbildung 121 ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al 166
- Abbildung 122 Analyse der unsublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700 168
- Abbildung 123 (+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min 169
- Abbildung 124 Darstellung der 16 theoretischen möglichen Isomere des Produktes (Flrpic - 1F) 170
- Abbildung 125 Analyse der sublimierten Handelsware Flrpic; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700 171
- Abbildung 126 Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm

	BAIq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100 % ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; EIC m/z 700	172
Abbildung 127	(+)ESI/MS-Spektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von $t_R = 13$ min eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAIq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al	172
Abbildung 128	Analyse eines 24 Stunden gealterten Device mit der Schichten folge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAIq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; m/z 700 und m/z 555	173
Abbildung 129	Mögliche Abspaltungsprodukte mit der Masse m/z 700; Degradation des Fluoratoms am <i>dfp</i> -Liganden entweder in <i>ortho</i> - oder <i>para</i> - Stellung	174
Abbildung 130	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAIq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al; Säule: Chromolith-Si-100; Laufmittel 100% ACN ; Fluss: 0,3 mL/min; Temperatur 40 °C; (a) EIC m/z 718 und EIC m/z 700; $t_R = 12$ min (Flrpic); $t_R = 13$ min (Flrpic - 1F) und $t_R = 14$ min (Flrpic - Isomer) (b) Zoom des Elutionsbereiches $t_R = 12$ bis 15 min	175
Abbildung 131	Chemische Struktur von BAIq	176
Abbildung 132	Degradationsmechanismus von Alq ₃ mittels der GC/MS ²⁴⁴	177
Abbildung 133	TLC-Analysen von BAIq mit RP18e-, Si- und NanoSilNH ₂ -Platte; mobile Phase 100% ACN	178
Abbildung 134	Spaltprodukte 8-Hydroxychinaldin und 4-Phenylphenol	178
Abbildung 135	TLC-Analysen von BAIq, 4-Phenylphenol und 8-Hydroxychinaldin auf einer NanoSil NH ₂ -Platte; mobile Phase: 100% ACN	179
Abbildung 136	Degradationsmechanismus von BAIq aufgeklärt mit Hilfe der TLC	180
Abbildung 137	Degradationsmechanismus von BAIq aufgeklärt mittels TLC- und APPI/MS-Untersuchungen	180

Abbildung 138	ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al	182
Abbildung 139	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 100 - 1200; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450	182
Abbildung 140	Degradation von TCTA während des Aufdampfungsprozesses	184
Abbildung 141	Analyse eines aufgedampften Devices mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 740 – 3000; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450	185
Abbildung 142	Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 100 – 1200; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450	186
Abbildung 143	Analyse eines 24 Stunden gestressten Device mit der Schichtenfolge ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 100 nm TCTA + 8% Flrpic/ 50 nm BAQ/ 1 nm LiF/ 100 nm Al mittels der (+)LDI/TOF/MS-Technik; Massenbereich m/z 750 – 1500; Laserfrequenz von 6 Hz; Pulse Ion-Extraction von 400 ns; Zahl der Laserschüsse 450	188
Abbildung 144	Aufklärung der Degradationsmechanismen an den Modellverbindungen TCTA, α -NPD, BAQ und Flrpic	193
Abbildung 145	Reaktionsprodukte von TCTA und α -NPD mit niedermolekularen Abbauprodukten	198
Abbildung 146	Reaktionsprodukte von TCTA mit höhermolekularen Abbauprodukten	198
Abbildung 147	Dimerisierungsprodukte von TCTA mit α -NPD und TCTA mit einem weiteren TCTA-Molekül	199

Abbildung 148	(a) Reaktive Stellen (HMO-Werte) am Carbazol ^{247,248} (b) Ansatz zur Verhinderung von Abbaumechanismen des TCTA	201
---------------	---	-----

12.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Konjugierte Polymere mit interessanten elektrisch-optischen Eigenschaften	8
Tabelle 2	Daten zum aktuellen Stand der derzeitigen PhOLEDs	26
Tabelle 3	Überblick zu den funktionellen Gruppen modifizierter Kieselgele	31
Tabelle 4	Vor- und Nachteile der Detektoren	32
Tabelle 5	Ionisationspotentiale der Lösungsmittel	41
Tabelle 6	Spektroskopische Daten der OLED-Materialien gelöst in 1,4-Dioxan	60
Tabelle 8	MS ⁿ -Experimente für BAiq mittels der (+)APPI/MS ² und (+)APPI/MS ³	72
Tabelle 9	Chromatographische Untersuchungen für Flrpic	79
Tabelle 10	Chromatographische Untersuchungen für α -NPD	80
Tabelle 11	Chromatographische Untersuchungen für BAiq	82
Tabelle 12	Chromatographische Parameter für die Retention des Emittermaterials Flrpic auf einer polaren Chromolith-Si-100	83
Tabelle 13	Chromatographische Parameter für die Retention des Host-Materials TCTA auf einer unpolaren Chromolith-RP18e	83
Tabelle 14	Erprobte HPLC/UV-Methoden zur Trennung von Flrpic und TCTA	84
Tabelle 15	Erprobte HPLC/UV-Methoden zur Trennung von Flrpic und TCTA mittels einer Kopplung einer polaren und einer unpolaren Säule	84
Tabelle 16	HPLC/UV Methode zur Trennung von TCTA, Flrpic und α -NPD	86
Tabelle 17	Liganden und mögliche Abbauprodukte des Emittermoleküls Flrpic	88
Tabelle 18	Erprobte LC/MS-Methoden zur Trennung der potentiellen Abbauprodukte 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)-pyridin	89

Verzeichnisse

Tabelle 19	LC/APPI/MS-Methode für 2-(2-Fluorphenyl)pyridin, 2-(4-Fluorphenyl)-pyridin, 2-Phenylpyridin und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin	90
Tabelle 20	Mögliche Abbauprodukte des Lochtransportmaterials α -NPD	92
Tabelle 21	LC/APPI/MS-Methode zum Nachweis von 1-Naphthylamin, Diphenylamin und Naphthalen	97
Tabelle 22	Mögliche Abbauprodukte des Hostmaterials TCTA	99
Tabelle 23	HPLC/UV Methodenentwicklung zur Trennung von Carbazol, 9-Phenylcarbazol und Triphenylamin	100
Tabelle 24	HPLC/APPI/MS-Methode zur Trennung von 9-Phenylcarbazol und Triphenylamin	100
Tabelle 25	Mögliche Abbauprodukte des ETL BA1q	104
Tabelle 26	Analyse von TCTA mit unterschiedlichen MALDI-Matrices; (+) nur Molekülion; (-) Fragmentation	109
Tabelle 27	Analyse von α -NPD mit unterschiedlichen MALDI-Matrices; (+) nur Molekülion; (-) Fragmentation	114
Tabelle 28	Single-Layer-Devices zur Charakterisierung der Stabilität des Host-Materials TCTA nach dem Aufdampfprozess	117
Tabelle 29	Single-Layer-Devices zur Charakterisierung der Stabilität des Lochtransportmaterials α -NPD nach dem Aufdampfprozesses	117
Tabelle 30	OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters FIrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozess (I) verkapselt und ungealtert (II) verkapselt und Bestrahlung mit Licht kurzer Wellenlänge ($\lambda = 380$ nm)	118
Tabelle 31	OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters FIrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozess (I) und (III) unverkapselt und ungealtert; (II) und (IV) unverkapselt und gealtert bei $I = 100$ mA für 1h (Abnahme der Lumineszenz von ca. 450 Cd/m^2 auf ca. 200 Cd/m^2)	119
Tabelle 32	OLEDs zur Charakterisierung der Stabilität des Emitters FIrpic nach dem Aufdampf- & Alterungsprozesses (I) unverkapselt und ungealtert (II) unverkapselt, gealtert bei $I = 100$ mA und 12V für 24h	120

Verzeichnisse

Tabelle 33	MALDI/TOF/MS Auftragungsarten	122
Tabelle 34	Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung des Umisomerisierungsprozesses von α -NPD	127
Tabelle 35	Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung des Umsomerisierungsprozesses von α -NPD	128
Tabelle 36	Mögliche chromatographische Systeme zur Aufklärung und zum Nachweis der Strukturisomere von α -NPD durch Kopplung von drei chromatographischen Trennsäulen	129
Tabelle 37	Entwicklung von LC/MS-Methoden zur Charakterisierung der Degradationsprodukte von α -NPD im aufgedampften Device ITO/ 50 nm α -NPD/ 10 nm TCTA/ 150 nm TCTA : 8% Flrpic/ 50 nm BAiq/ 1 nm LiF/ 100 nm Al	134
Tabelle 38	Chromatographische Methode zur Aufklärung des Umisomerisierungsprozesses von Flrpic	140
Tabelle 39	LC-Ergebnisse für sublimiertes Flrpic, Flrpic in ungestresster PhOLED und, Flrpic in gestresster PhOLED; mobile Phase: 100% ACN; stationäre Phase: Chromolith-RP18e + Chromolith-Si-100 + Purospher-RP18e; Fluss: 0,3 mL/ min; Programm: isokratisch; Detektion: UV, ESI/MS, EIC mit m/z 573 und m/z 718; (+) vorhanden; (++) Konzentrationszunahme; (-) nicht vorhanden	154
Tabelle 40	Chromatographische Methode zur Aufklärung weiterer Isomere und Abbauprodukte des Emitters Flrpic	155
Tabelle 41	Chromatographische Methode zur Aufklärung des Fluorverlusts von Flrpic	167
Tabelle 42	Substanzen (Flrpic - 1F + Na) und (Flrpic – Picolinat - 1F) mit ihren Massen	167
Tabelle 43	Zusammensetzung des Flrpics in der Rohware, dem sublimierten Material, dem ungestressten und 24 Stunden gestressten Dioden; (-) nicht detektiert; (+) vorhanden und (++) in höheren Konzentrationen	175
Tabelle 44	Einfluss und mögliche Auswirkungen der unterschiedlichen Degradationsprodukte	192

Tabelle 45	Analytische Verfahren zur Aufklärung der Abbaumechanismen von elektrooptisch aktiven Materialien im Devicebetrieb	194
Tabelle 46	Degradationsprodukte des Emitters Flrpic nach der Synthese, der Sublimation, dem Herstellungsprozess und dem OLED-Betrieb; (-) nicht detektiert; (+) vorhanden und (++) in höherer Konzentration	197

13 Anhang

13.1 Verbrauchsmaterialien

13.1.1 Analytik mit der HPLC

13.1.1.1 Lösungsmittel

Lösungsmittel	Summenformel	CAS	Hersteller
Acetonitril	CH ₃ CN	75-05-8	Merck
2-Propanol	(CH ₃) ₂ CHOH	67-63-0	Fischer
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	71-23-8	Fischer
Chloroform	CHCl ₃	67-66-3	Fischer
Ethylacetat	CH ₃ COOC ₂ H ₅	141-78-6	Fischer
n-Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	110-54-3	Fischer
Heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	142-82-5	Merck
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	110-82-7	Merck
1,4-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	123-91-1	Fischer
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	109-99-9	Fischer
1,2 Dichlorethan	ClCH ₂ CH ₂ Cl	107-06-2	Fischer
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	108-88-3	Fischer
Methanol	CH ₃ OH	67-56-1	Merck
Methyl- <i>tert</i> -Butylether	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	Promochem

13.1.1.2 Trennsäulen**13.1.1.2.1 Polare stationäre Phasen**

Name	Länge (mm)	ID (mm)	Partikelgröße(µm)	Hersteller
LiChrospher-Si	125	4	5	Merck
Chromolith-Si	100	4	5	Merck

13.1.1.2.2 Unpolare stationäre Phasen

Name	Länge (mm)	ID (mm)	Partikelgröße(µm)	Hersteller
Chromolith-Speed-ROD-RP18e	50	4,6	4	Merck
LiChrospher-NH ₂	125	4	5	Merck
Lichrosorb-RP-18e	250	4	7	Merck
Chromolith-RP-8e	100	4,6	3	Merck
LiChrospher-100- NH ₂	250	4	5	Merck
Superspher-RP18e	250	4	5	Merck
Superspher-100-RP18e	125	3	5	Merck
LiChrospher-60-RP-Select B	125	4	5	Merck
LiChrospher-60-RP-Select-B	250	4	5	Merck
Chromolith-	100	4,6	4	Merck

RP18e				
LiChrospher-100-RP18	125	4	5	Merck
Aluspher-100-RP-Select-B	250	4	5	Merck
Supelcosil-Diol	250	4,6	5	Supelco
LiChrospher-100-CN	125	4	5	Merck
Purospher-RP-18e	250	4	5	Merck
Purospher-RP-18e	125	4	5	Merck
Nucleodur-Sphinx-RP	125	3	5	Machery Nagel

13.1.1.2.3 Spezielle Trennsäulen

Name	Länge (mm)	ID (mm)	Partikelgröße(µm)	Hersteller
Hypercarb	100	4,6	5	Thermo Scientific

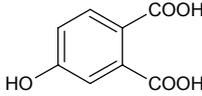
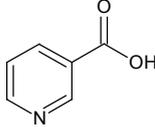
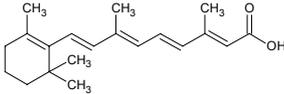
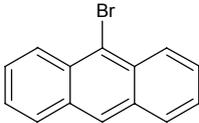
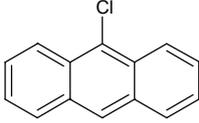
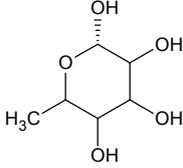
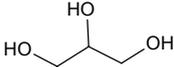
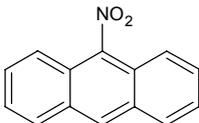
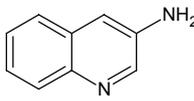
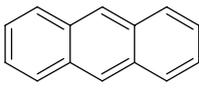
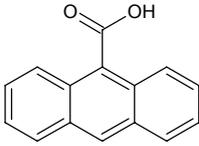
13.1.2 Analytik mit der MALDI

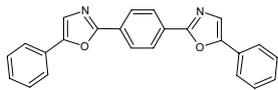
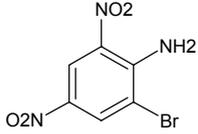
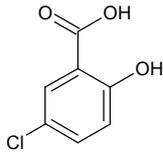
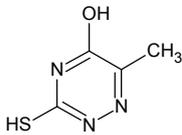
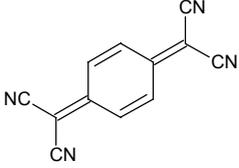
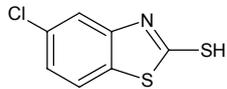
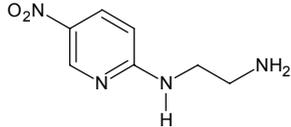
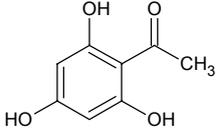
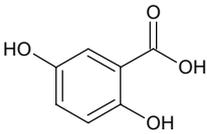
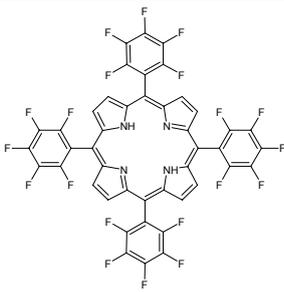
13.1.2.1 AnchorChip

Als Target wurde das „MTP 384 Target plate ground steel“ von der Firma Bruker Daltonics verwendet.

13.1.2.2 MALDI Matrices

Matrix	Abk.	Stukturformel
Dithranol	DIT	
(4-Hydroxybenzyliden)maleonitril	HBMD	
α -Cyano-4-hydroxymizimtsäure	α-CCA	
2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure	HABA	
2,5-Dihydroxybenzoesäure	2,5 DHB	
3-Indolacrylsäure	IAA	
Sinapinsäure	SA	
3-Hydroxypicolinsäure	3-HPA	
2-Hydroxy-5-methoxybenzoesäure	HMBA	
<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-	DCTB	

methyl-2-propenyliden]malononitril		
4-Hydroxyphthalsäure	4HPA	
Nicotinsäure		
all-trans-Retinalsäure	ATRA	
9-Bromoanthracen		
9-Chloroanthracen		
L-(-)-Fucose		
Glyzerin		
9-Nitroanthracen		
3-Aminochinolin	3-AQ	
Anthracen		
9-Anthracencarboxylsäure		

1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzen	POPOP	
2-Bromo-4,6-dinitroanilin		
5-Chlorosalicylsäure		
6-Aza-2-thiothymin	ATT	
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan	TCNQ	
5-Chloro-2-mercaptobenzothiazol	CMBT	
2-(2-Aminoethylamino)-5-nitropyridin		
2',4',6'-Trihydroxyacetophenon	THAP	
2,5-Dihydroxybenzoesäure	DHB	
5,10,15,20-Tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-21,23H-porphyrin	Tetrakis	

13.1.3 Organische Substanzen

13.1.3.1 Substituenten von Flrpc

	Summenformel	CAS	Hersteller
2-Picolinsäure	C ₆ H ₅ NO ₂	98-98-6	Aldrich
2-(4-Fluorphenylpyridin)	C ₁₁ H ₈ F ₁ N	-	ABCR
2-Phenylpyridin	C ₁₁ H ₉ N	1008-89-5	Aldrich
2-(2,4-Difluorphenylpyridin)	C ₁₁ H ₇ F ₂ N	-	Aldrich

13.1.3.2 Substituenten von TCTA

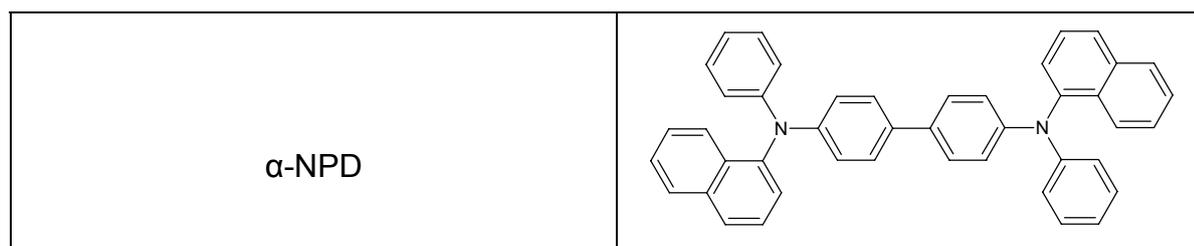
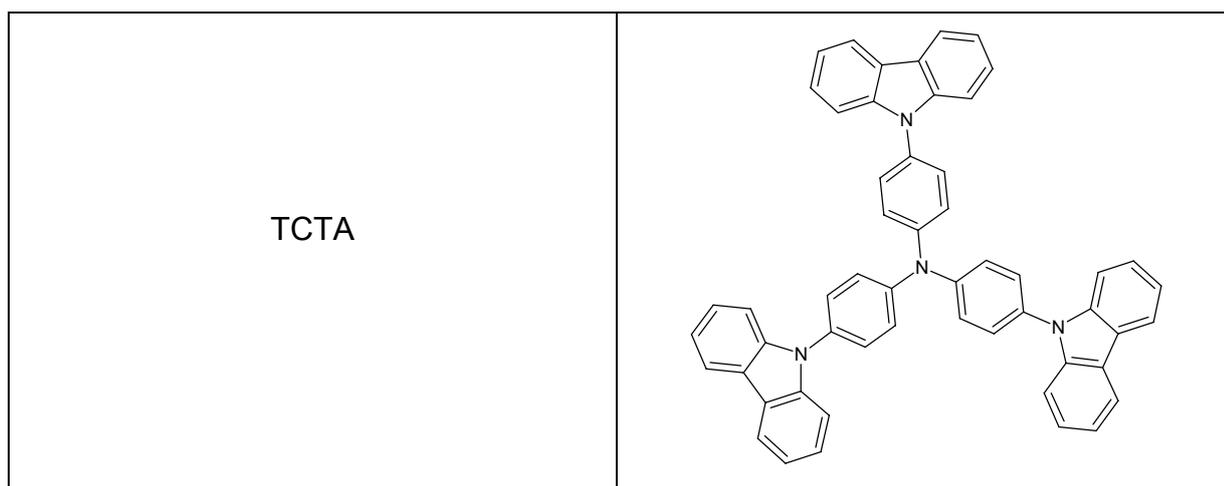
	Summenformel	CAS	Hersteller
Carbazol	C ₁₂ H ₉ N	86-74-8	Fluka
9-Phenylcarbazol	C ₁₈ H ₁₃ N	1150-62-5	Aldrich
Triphenylamin	(C ₆ H ₅) ₃ N	603-34-9	Fluka

13.1.3.3 Substituenten von α-NPD

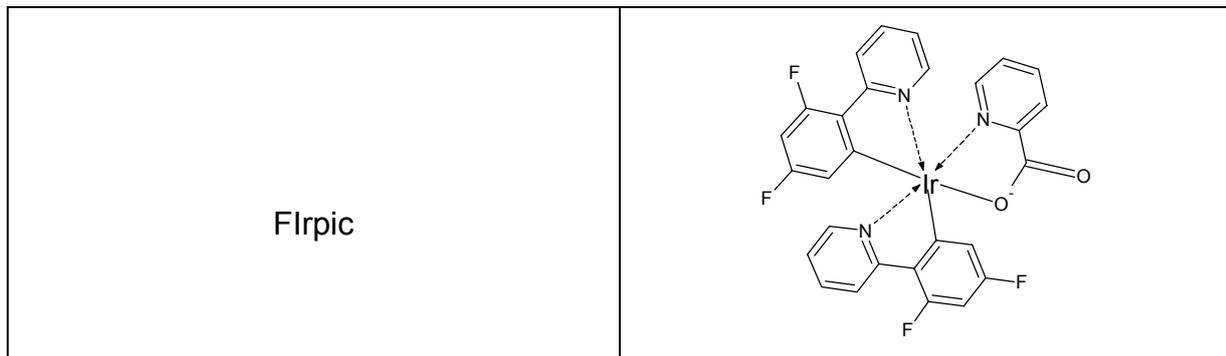
	Summenformel	CAS	Hersteller
Anilin	C ₆ H ₇ N	62-53-3	Merck
Naphthalen	C ₁₀ H ₈	91-20-3	Acros
1-Naphthylamin	C ₁₀ H ₇ NH ₂	134-32-7	Fluka
N-Phenyl-2-Naphthylamin	C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	135-88-6	Aldrich
2-Naphthylamin	C ₁₀ H ₇ NH ₂	91-59-8	Sigma
4-Aminobiphenyl	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ NH ₂	92-67-1	Sigma
Diphenylamin	(C ₆ H ₅) ₂ NH	122-39-4	Merck
N-Phenyl-1-Naphthylamin	C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₅	90-30-2	Alfa Aesar

13.1.3.4 Substituenten von BA1q

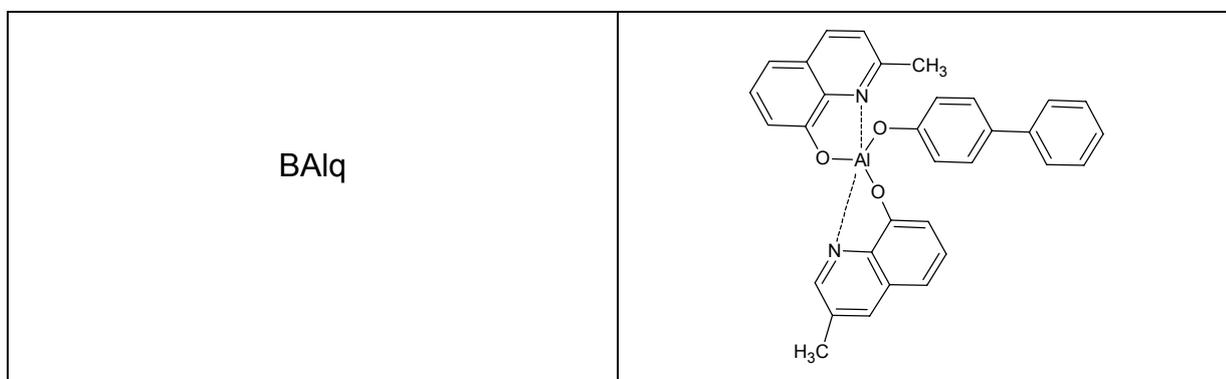
	Summenformel	CAS	Hersteller
Chinolin	C ₉ H ₇ N	91-22-5	Prolabo
Chinaldin	C ₁₀ H ₉ N	91-63-4	Fluka
8-Hydroxychinaldin	C ₁₀ H ₉ NO	826-81-3	Sigma
8-Hydroxychinolin	C ₉ H ₇ NO	148-24-3	Dr.Ehrenstorfer
4-Phenylphenol	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ OH	92-69-3	Alfa Aesar

13.1.4 OLED-Materialien**13.1.4.1 Lochtransportmaterial****13.1.4.2 Hostmaterial**

13.1.4.3 Emittermaterial



13.1.4.4 Elektronentransportmaterial



13.2 Technische Instrumente

13.2.1 HPLC Anlage 1

Instrument	Hersteller
Organizer	Merck Hitachi
Column Oven L-2450	Merck Hitachi
Autosampler L-2200	Merck Hitachi
Pump L-2100	Merck Hitachi

13.2.2 HPLC Anlage 2

Instrument	Hersteller
Organizer	Merck Hitachi
Column Oven L-2450	Merck Hitachi
Autosampler L-2200	Merck Hitachi
Pump L-2100	Merck Hitachi

13.2.3 Detektoren

Instrument	Hersteller
UV L-2400	Merck Hitachi
DAD L-2450	Merck Hitachi
DAD L- 2455	Merck Hitachi
FL L-2480	Merck Hitachi
Esquire 4000	Bruker Daltonics

13.2.4 Ionisationsquellen

Instrument	Hersteller
APCI	Bruker Daltonics
APPI	Bruker Daltonics
ESI	Bruker Daltonics

13.2.5 MALDI/TOF/MS

Instrument	Hersteller
Reflex IV	Bruker Daltonics

13.2.6 Sonstige technische Apparaturen

Instrument	Hersteller
Glovebox	MBraun
UV/VIS-Zweistrahlphotometer	Analytik Jena
Waage	Satorius
Kugelmühle	Retsch

13.2.7 Sonstige Materialien

Material	Hersteller
Mahlbecher aus Wolframcarbid	Retsch
Mahlkugeln aus Wolframcarbid	Retsch
DC-Platten (Si und RP18) UV _{254 nm}	Merck
DC-Platten (NanoSil-NH ₂ 254 nm)	Merck

13.3 Ionisationsbedingungen**13.3.1 ESI/MS, APCI/MS und APPI/MS- Probenpräparation**

Für die Erstellung der MSⁿ- Spektrenbibliotheken wurden die zu untersuchenden Substanzen in 1,4-Dioxan gelöst. Für optimale MS-Ergebnisse wurde mit einer Standardlösung mit einer Konzentration von 20 mg/L gearbeitet.

13.3.2 ESI/MS-Parametereinstellungen

Default Methode

Capillary	4000 V
Nebulizer	50.0 psi
Dry Gas	8.0 l/min
Dry Temp	300 °C
Skim 1	30.0 V
Cap Exit Offset	60.0 V
Octopole	2.90 V
Octopole Δ	2.40 V
Trap Drive	55.0 V
Skim 2	6.0 V
Cap Exit	90.0 V
Oct RF	150.0 V _{pp}
Lens 1	-5.0 V
Lens 2	-60.0 V
Max. Acc. Time	200.00 ms
Polarity	positiv

Optimierte Methode für TCTA

Capillary	4500 V
Nebulizer	50.0 psi
Dry Gas	8.0 l/min
Dry Temp	300 °C
Skim 1	91.6 V
Cap Exit Offset	150.0 V
Octopole	3.89 V
Octopole Δ	2.85 V
Trap Drive	55.4 V
Skim 2	10.6 V
Cap Exit	241.6 V
Oct RF	150.0 V _{pp}
Lens 1	-5.0 V
Lens 2	-60.0 V
Max. Acc. Time	200.00 ms
Polarity	positiv

13.3.3 APCI/MS-Parametereinstellungen

Default Methode

Capillary	4426 V
Corona	4000 nA
Nebulizer	50.0 psi
Dry Gas	8.0 l/min
Dry Temp	350 °C
Vaporizer Temp.	400 °C
Skim 1	47.2 V
Cap Exit Offset	79.3 V
Octopole	2.69 V
Octopole Δ	2.4 V
Trap Drive	39.0 V
Skim 2	6.0 V
Cap Exit	126.5 V
Oct RF	150.0 V _{pp}
Lens 1	-5.0 V
Lens 2	-60.0 V
Max. Acc. Time	200.00 ms
Polarity	positiv

13.3.4 APPI/MS- Parametereinstellungen

Capillary	1500 V
Nebulizer	50.0 psi
Dry Gas	8.0 l/min
Dry Temp	350 °C
Vaporizer Temp.	400 °C
Skim 1	47.2 V
Cap Exit Offset	79.3 V
Octopole	2.69 V
Octopole Δ	2.4 V
Trap Drive	39.0 V
Skim 2	6.0 V
Cap Exit	126.5 V
Oct RF	150.0 V _{pp}
Lens 1	-5.0 V
Lens 2	-60.0 V
Max. Acc. Time	200.00 ms
Polarity	positiv

13.3.5 LDI- und MALDI/TOF/MS- Paramtereinstellungen

Ion Source 1	20 kV
Ion Source 2	16.80 kV
Lens	9.00 kV
Reflector	23 kV
Laser Frequency	6.0 Hz
No-Shots	30-450

Publikationen zu dieser Arbeit

1. Varatharajan Sivasubramaniam, Florian Brodkorb, Stephanie Hanning, Hans Peter Löbl, Volker van Elsbergen, Herbert Boerner, Ullrich Scherf, Martin Kreyenschmidt „*Fluorine cleavage of the light blue heteroleptic triplet emitter Flrpic*“ Journal of Fluorine Chemistry, 130, 7, **2009**, 640-649
2. Varatharajan Sivasubramaniam, Florian Brodkorb, Stephanie Hanning, Hans Peter Löbl, Volker van Elsbergen, Herbert Boerner, Ullrich Scherf, Martin Kreyenschmidt „*Molecular changes of the heteroleptic triplet emitter Flrpic during evaporation process*“ Central European Journal of Chemistry, 7, 4, **2009**, 836-845
3. Varatharajan Sivasubramaniam, Florian Brodkorb, Stephanie Hanning, Oliver Buttler, Hans Peter Löbl, Volker van Elsbergen, Herbert Boerner, Ullrich Scherf, Martin Kreyenschmidt „*Degradation of HTL layers during device operation in PhOLEDs*“ Journal of Solid State Sciences, 11, **2009**, 1933-1940

Danksagung

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. M. Kreyenschmidt für die interessante Aufgabenstellung zu dieser Arbeit. Natürlich danke ich ihm für den gewährten finanziellen und apparativen Rahmen sowie den fast schrankenlosen und großzügigen Freiraum bei der Gestaltung der Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Scherf danke ich für die gute Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. O. J. Schmitz, Prof. Dr. rer. nat. T. Benter und Prof. Dr. rer. nat. M. Tausch danke ich für die Übernahme als Koreferenten.

Insbesondere danke ich M. Sc. Dipl. Ing. Stephanie Hanning für das Korrekturlesen der Veröffentlichungen und der vorliegenden Dissertation.

Des Weiteren danke ich Herrn M. Sc. Dipl. Ing. Oliver Buttler und Frau M. Sc. Andrea Schmidt für die Messungen an der MALDI//TOF/MS.

Dem Arbeitskreis Instrumentelle Analytik möchte ich für das gute interdisziplinäre Arbeitsklima sowie den zahlreichen Kaffeepausen recht herzlich danken. Des Weiteren danke ich bei M. Sc. Dipl. Ing. Georg Wacker (FH) (Für die ärztliche Beratung☺), Dipl. Ing. Thomas Kosinski (FH) (Danke für die Fahrerei nach Münster!), M. Sc. Wojciech Oglieglo, M. Sc. Anna Stojowska, B. Sc. Sonja Wältermann, M. Sc. Dipl. Ing. Christian Mans, M. Sc. Dipl. Ing. Karin Schulte (Danke für die vielen Kekse und Plätzchen!), Prof. Dr. rer. nat. Klaus Schlitter (Für die statistische Auswertung von LC-Chromatogrammen!), Fiona Ann Muchow, Ralf Schneider (Danke für die gute Laune!), Alessandra Bianchi (Hilfe beim Bewerbungsschreiben an die unterschiedlichen Firmen☺), Dipl. Ing. Holger Uphoff (FH) (Für die SEM /EDX Messungen!), Annika Röwekamp (Für die gute Stimmung), M. Sc. Robert Brezina, B. Sc. Carola Cording, B. Sc. Daniel Deiting und Prof. Dr. rer. nat. Michael Bredol (Für die quantenchemischen Berechnungen!).

Insbesondere danke ich M. Sc. Dipl. Ing. Anne Wegner, dass die Arbeit auf der Zielgeraden nicht steckenblieb.

Herrn Dr. Herbert Boerner, Dr. Hans Peter Löbl und Dr. Volker van Elsbergen von der Fa. Philips möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Herrn Dr. Christian Lennartz von der Fa. BASF danke ich für die quantenchemischen Berechnungen. Insbesondere danke ich noch Herrn Dr. Christian Schildknecht für die fachlichen Diskussionen und Lieferung der OLED-Materialien.

Ein großer Dank gilt meiner Schwester, Florian B., Anne W. und vor allem Bastian D. für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Dissertation.

Besonderer Dank gilt meinen Freunden:

Ansgar S., Familie Schäfer, Tim R., Fa. Spruytenburg

Den Freunden die ich während des Studiums kennengelernt habe:

Florian, Peter, Weiquin, Schowan, Tobi

Für die Finanzierung meiner Doktorarbeit und meiner Arbeitsstelle bedanke ich mich bei Fa. Philips, BMBF und Bundesministerium für Wirtschaft und Technik (Projekt SmartSurf).

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meinen zukünftigen Schwiegereltern, ohne deren Rückhalt und Zuspruch diese Dissertation niemals Wirklichkeit geworden wäre.

Unendlich dankbar, wo Worte nicht mehr ausreichen, gilt meiner Freundin für ihre endlose Unterstützung und Geduld. In gleicher Weise danke ich auch meiner kleinen Schwester, die alles ermöglichte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation „Aufklärung von Degradationsmechanismen von phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden im Devicebetrieb“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, Januar 2010

.....
(Varatharajan Sivasubramaniam)

