



Forschungscluster „Novel Process Windows“

AZ 25671-31

**Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien
durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik**

Dr. Stephan Sell, Jenpolymers Ltd. & Dr. Dana Kralisch, FSU Jena

Osnabrück, 22. Februar 2008

Motivation

Einsatz der **Mikroverfahrenstechnik** zur Synthese bisher kaum realisierbarer organischer *Rod/Coil*-Copolymere mit Hilfe der **lebenden anionischen Polymerisation**

Projektziele

- Neuartige Möglichkeit zur Modifizierung von Halbleitermaterialien
- Beitrag zur umweltfreundlichen Energiegewinnung
- Prozessintensivierung durch Mikroverfahrenstechnik

Partner



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität
Jena
Institut für Technische
Chemie und Umweltchemie



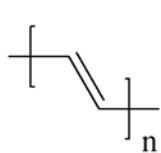
Jenpolymers Ltd.
Polymer materials - development & products

F & E sowie Herstellung und Analyse
 π - konjugierter Funktionspolymere
für OLED's oder Solarzellen

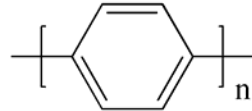
POLYMET Jena
Polymers for Science, Medicine, Technology

eine Transfergruppe Polymet e.V.
F & E von Polymermaterialien
für die Medizin und Technik

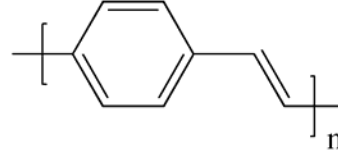
- **Photovoltaik (OLEDs^{1,2} und plastische Solarzellen^{1,2})**
photo- und elektroaktive π - konjugierte synthetische Polymere
(Polyarylenethinylene (PAE), Polyphenylenvinylene (PPV)
Polyparaphenylene (PPP) einschließlich ihrer Metallchelate)



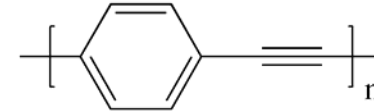
PA



PPA



PAV



PAE

- **Polymere Klebstoff und Beschichtungssysteme³ (Optik und Barrierschichten)**
 - Spezielle UV härtende Acrylate/Methacrylate; SH/En Copolymere
 - Materialverbunde mit Polymeren z. Bsp.: Glas, Metalle, und andere Polymere
- **Auftragsforschung und -synthesen zu/von neuartigen Funktionspolymeren**

[1] DE 10 2007 014 291 A1 2007. 11. 08, Erf.: S. Sensfuß, M. A. Ibrahim, L. Blankenburg, E. Klemm, A. Shahid, S. Munazza.

[2] DE 196 43 097 A1, Erf.: S. Sell, E. Klemm, L. Blankenburg, S. Sensfuß.

[3] WO 01/42382 A2, Erf.: E. Klemm, U. Gorski, M. Helbig, K. Gattner, D. Gorski.

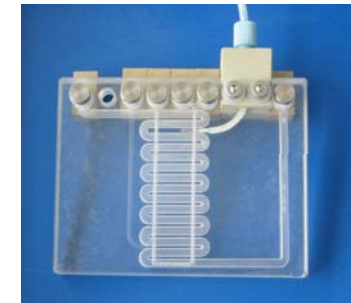
Kompetenzen der Firma Jenpolymers Ltd.

Polymersynthesen von Emittermaterialien

- ✓ Poly(phenylenevinylene)e PPV-Typ
 - durch streng alternierende Horner-Wadsworth-Emmons Polykondensation
- ✓ Substituierte PPV Homopolymere (-Alkoxy, -Alkyl, -Aryl, -Akzeptor, -Donor)
- ✓ Konjugierte PPV Co-polymere
 - mit Elektronendonator
 - mit Elektronenakzeptoren
- ✓ Polyfluorene (PFs)
 - durch übergangsmetallkatalysierte Polykondensation
 - Homopolymere
 - Side-chain modifizierte PF
 - PF Co-polymere
- ✓ Polythiophene (PTs)
 - Homopolymere
 - Block Co-polymere
- ✓ Diverse Mischklassen von light emitting polymers
 - Carbazole-enthaltene Polymere
 - Triphenylamine-enthaltene Polymere
 - Poly(pyridin) und relevante Poly(N-heterocyclen)

Mikroreaktionstechnik am ITUC

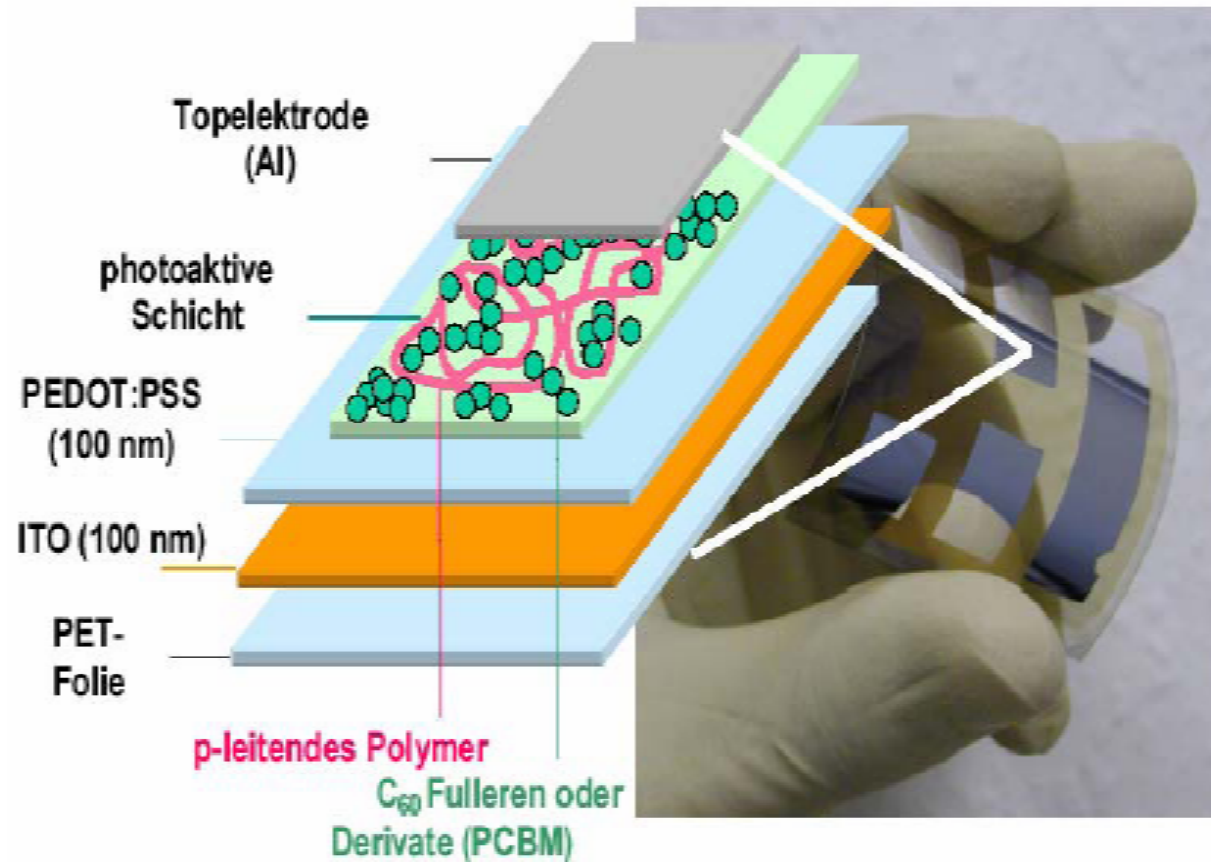
- Photokatalyse, Photoabbau in Mikrostrukturreaktoren
- Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen nach dem SOLECTRO[®]-Verfahren
- Einbau weiterer Metallzentren sowie Fixierung von photochemisch aktiven Farbstoffen zur Erhöhung des Photostromes in Farbstoffsolarzellen
- Reaktordesign, Modellierung und Simulation
- Mitarbeit in zwei laufenden Projektvorhaben zur Integration der Mikroverfahrenstechnik in die Lehre
- Ökobilanzierung, ökologische Prozessoptimierung, Bewertung der Mikroverfahrenstechnik



- Interdisziplinärer Verein von Wissenschaftlern der FSU Jena
- Transferstelle zwischen der Universität und Wirtschaftunternehmen
- Frau Prof. E. Klemm seit mehreren Jahren erfolgreich auf dem Gebiet organischer Solarzellen aktiv
- Mitarbeit in mehreren Forschungsprojekten zur Thematik (BMBF, DfG)
- Forschungsschwerpunkte
 - Photo- und elektroaktive Polymere
 - Aus Lösung verarbeitbare, halbleitende Polymere
 - Anwendung für die Photovoltaik z.B. flexible Solarzellen

Applikation Polymersolarzellen

Aufbau



Prinzip der Bulk-Heterojunktion Polymer - Solarzelle

Aspekte für das Material Design von Polymersolarzellen

- Primär sind gute Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften durch Wahl geeigneter Seitengruppen wie (C_6 , C_8 , und 2-EtHex Alkylspacern)
- Langwellige, breitbandige Lichtabsorption mit hohem Lichtabsorptionskoeffizient
- Ladungsträgerbeweglichkeiten („hopping transport“)
- passende HOMO / LUMO - Energielagen (zwischen Donor, Akzeptor und den Elektroden)
- Hohe Ladungsträgermobilitäten besitzen Triphenylamin (TPA) und Carbazol (CA)
- Akzeptoren bzw. Transportmaterialien mit hoher Elektronenaffinität

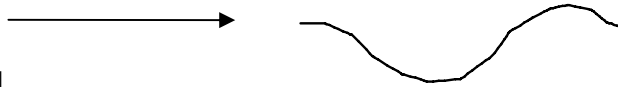
Modifikation:

- von optischen, elektronischen und physikalischen Eigenschaften der Polymere durch Einbau verschiedener Chromophore in das Polymerrückgrad

Einführung Rod/Coil Polymere

Coil:

- flexibel
- nicht konjugiert
- keine Absorption im sichtbaren Bereich
- Alkyl or oligo(ethylenglycol), PS, PMMA

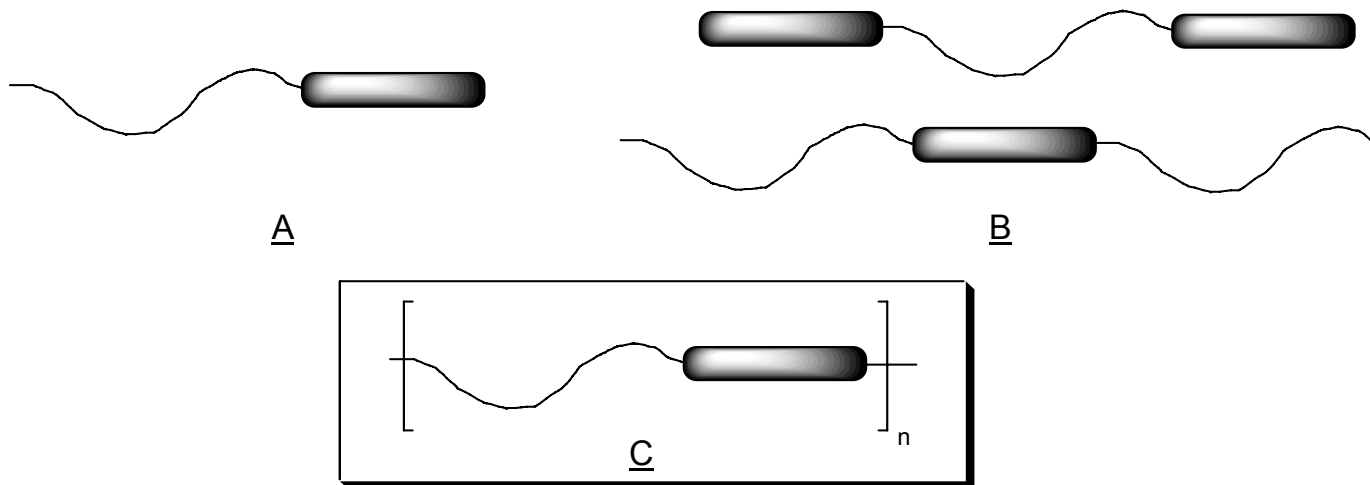


Rod:

- starr
- konjugiert
- definierte optoelektronischen Eigenschaften
- Oligo- or Poly-phenylene, -phenylen-vinylene, -phenyleneethynylene



Diblock- (A), Triblock- (B), Multiblock- (C) Rod-Coil Polymer



Supramolekulare Struktur von Rod/Coil Block Copolymeren

Helikale Überstrukturen

Supramolecular Structures from Rod-Coil Block Copolymers

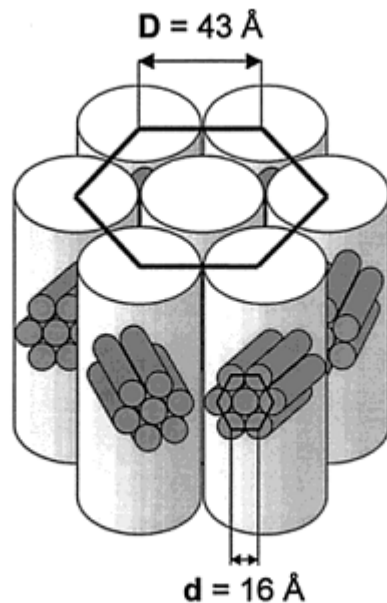


Figure 4. Packing model for the formation of "double-hexagonal" organization. (Reprinted with permission from ref 44. Copyright 2000 American Chemical Society).

π - π Wechselwirkung

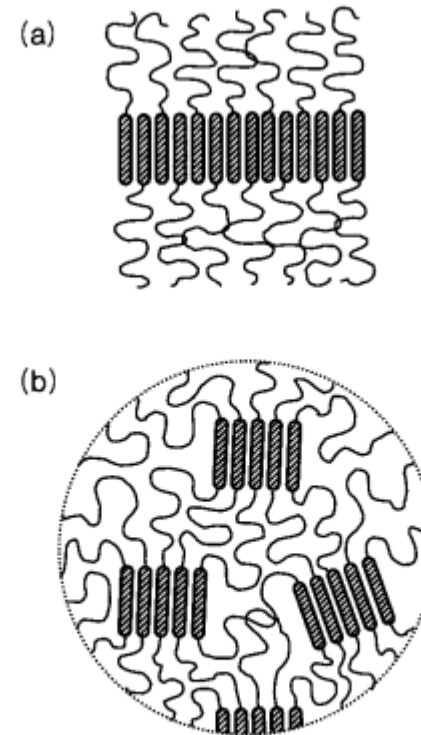


Figure 20. Schematic representation of the molecular arrangement of rod-coil units in (a) (rod-coil)₁ and (b) rod-coil multiblock copolymer. (Reprinted with permission from ref 70. Copyright 2001 American Chemical Society).

[1] Chem. Rev. 2001, 101, 3869-3892.

Gesteuerter Aufbau von *Rod/Coil*-Copolymeren

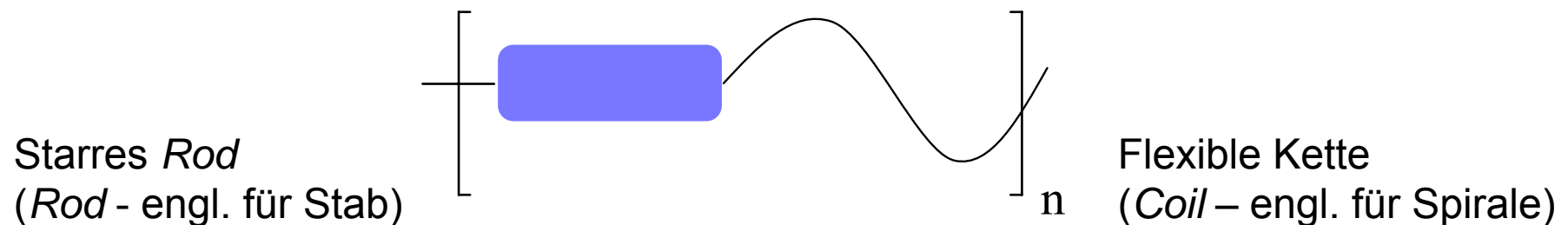
Lebende Polymerisation:

- Kettenreaktion ohne Übertragungs- oder Abbruchreaktion
- Kettenwachstum durch definierte Monomer-Zugabe
- Ermöglicht die Darstellung von *Rod/Coil*-Copolymeren

Vorteile von *Rod/Coil*-Copolymeren im Vergleich Homopolymeren:

- Gezielte Variation der opto-elektronischen Eigenschaften
- Schaffung von geordneten molekularen Überstrukturen z.B. Stapelung durch π - π -Wechselwirkungen oder Helixstrukturen

Allgemeine Zielstruktur eines *Rod/Coil*-Copolymers



Vergleich Batch mit Mikroreaktor

Im Batch

schnelle Start- und Wachstumsraten

- × Hohe Konzentrationsgradienten
- × Hoher Lösungsmittelverbrauch
- × Breite Molekulargewichtsverteilung der Polymere

Im Mikroreaktor

durch schnelle Vermischung mit Mikromischern sollen die Konzentrationsgradienten gezielt eingestellt werden

- × enge Molekulargewichtsverteilung der Polymere

→ **Verbesserung der Kontrolle** von Rod-Coil Copolymeren während der Polymerisation

Polymersynthesen in Mikrostrukturreaktoren

T. Iwasaki und J. Yoshida*

Bsp.: Freie radikalische
Polymerisation von Butylacrylat

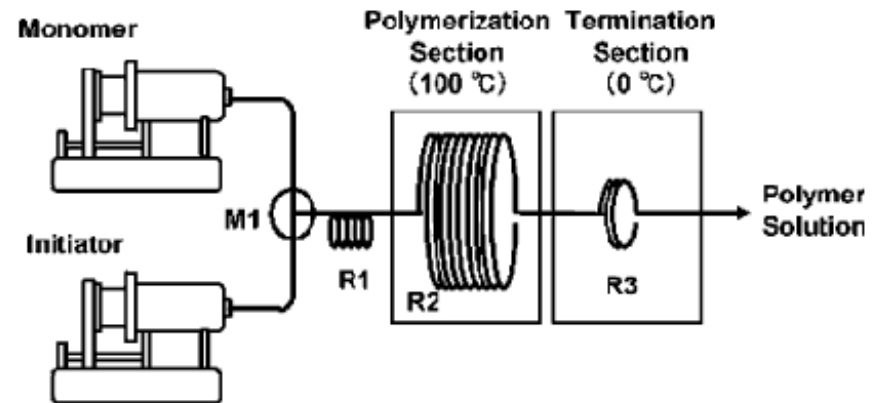


Table 2. Polymerization of Butyl Acrylate (BA)

reactor	residence time or reaction time (min)	yield (%)	M_n ($\times 10^3$)	PDI (M_w/M_n)
microreactor	1.5	72.4	33.0	3.63
	2.0	86.5	26.1	3.59
	3.0	86.5	22.8	3.14
	4.0	89.6	20.8	3.16
	5.0	89.3	19.2	3.35
macro-scale batch reactor	2.0	50.0	27.1	212
	3.0	82.1	10.0	9.61
	3.5	86.0	9.3	10.0
	4.0	88.0	9.3	10.3

- Präzise Temperaturkontrolle der stark exothermen Reaktion
 - effektive Mischung Monomer / Initiator
 - verbesserte Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung
- deutliche Verringerung des Polydispersionsindexes

*T. Iwasaki and J. Yoshida, Macromolecules, 38, 4, 1159, 2005

Zielsetzung → Lösungskonzept

Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren mit Hilfe der lebenden anionischen Polymerisation **durch**

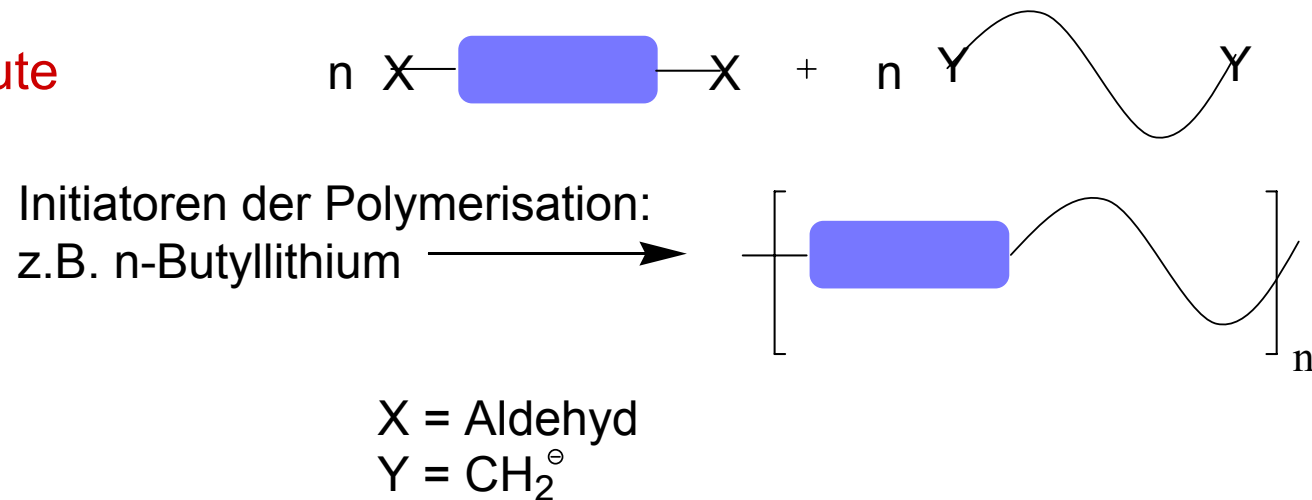
→ Sequenzielle Synthese in Mikrostrukturreaktoren

Steuerung des Reaktionsverlaufes über Monomer-/Initiator- Verhältnis

→ Gezielt gesteuerte Umsetzung der aktiven lebenden Spezies

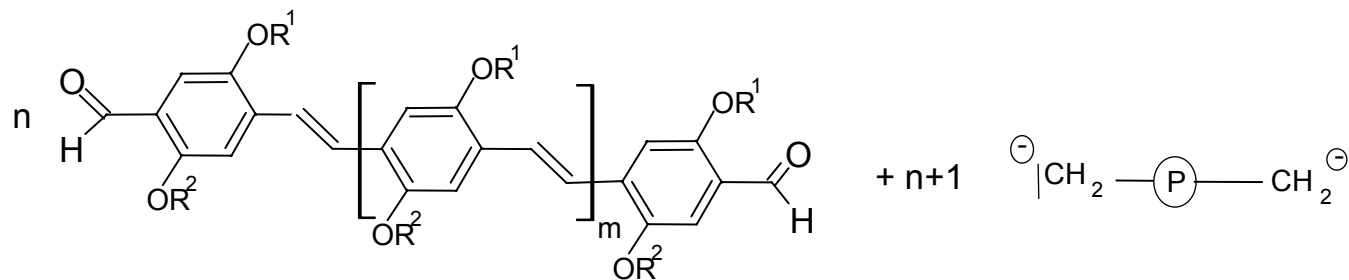
→ Entwicklungsbegleitende ökologische Bewertung / Referenz:
Synthese im Batch-Verfahren

Syntheseroute



primäres Ziel einer Modellsynthese

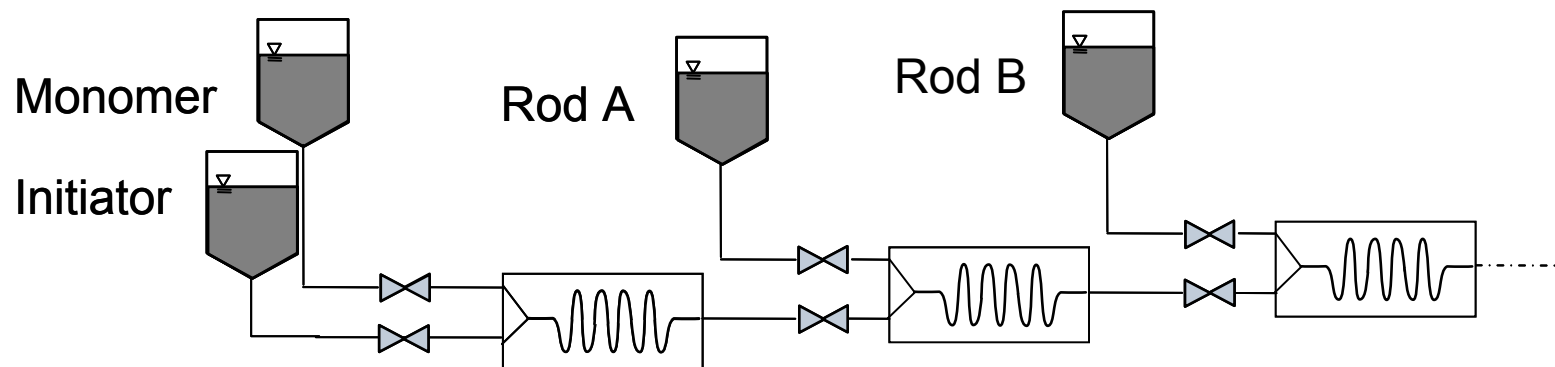
- Lebende anionische Polymerisation von Styren
- Initiator: n-BuLi
- Einstellung der notwendigen Kettenlänge des flexiblen Coils und gezielt gesteuerter Umsatz der lebenden anionischen Spezies mit Terephthalaldehyd als Rod (sowie weitere Blockvariation)



→ Übertragung auf weitere *Rod/Coil*-Copolymere

Lösungsansatz

- Sequenzielle Synthese von *Rod/Coil*-Copolymeren in Mikrostrukturreaktoren
- Steuerung des Reaktionsverlaufes über Variation der Verweilzeit im Reaktor
- Einstellung der Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung der aktiven anionischen Spezies
- Zudosierung des Rods im Unterschluß, äquimolar und im Überschuß



Kooperation der Partner

ITUC Jena

Auswahl bzw. Konzeption geeigneter
Reaktoren

Planung und Aufbau der
Versuchsanlagen

Durchführung der experimentellen
Arbeiten

Entwicklungsbegleitende
ökologisch/ökonomische Bewertung

Jenpolymers Ltd.

Beratung bei der Auswahl wirtschaftlich
relevanter Zielprodukte

Testung der Versuchsanlagen in Hinblick auf
ihre Einsatzfähigkeit in der Produktentwick-
lung und bedarfsgerechten Produktion

Polymet e.V.

Beratung bei der Realisierung der lebenden
anionischen Polymerisation im μ R

Prüfung der synthetisierten *Rod/Coil*-
Copolymere hinsichtlich anwendungsrelevanter
Eigenschaften

Arbeitsplan 1. Jahr

AP 1:

- Charakterisierung der lebenden anionischen Polymerisation unter Batch-Bedingungen
- Löslichkeit von Monomeren und Oligomeren in verschiedenen Lösungsmitteln
- Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der lebenden anionischen Polymerisation
- Variation der Eduktmengen
- Auswahl geeigneter Initiator- und Monomermengen zur Steuerung der Kettenlänge
- Aufbau einer geeigneten Analytik

AP 2:

- Auswahl geeigneter Mikromischer/-reaktoren
- Planung und Aufbau der Versuchsanlage inklusive Schutzgas, Temperierung, Online-Überwachung und Analytik

Zusammenfassung

- Einsatz der Mikroverfahrenstechnik zur effizienten, kontinuierlichen Darstellung organischer Halbleitermaterialien für die Photovoltaik
- Zugang zu neuen, maßgeschneiderten organischen *Rod/Coil*-Copolymeren
 - mögliche Effizienzsteigerung von Halbleitermaterialien
- Applikation auf dem Gebiet der flexiblen Solarzellen oder lichtemittierenden Halbleitern
- Signalwirkung der Projektergebnisse → breiterer Einsatz der Mikroverfahrenstechnik auf dem Gebiet der organischen Halbleiter-Technologie
- Anwendung der Projektergebnisse im beteiligten KMU Jenpolymers Ltd.



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!