Polymerelektronik

eine Schüler-experimentieren-Arbeit von Sebastian Benden

Jugend forscht 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Theoretische Grundlagen der Polymerelektronik
- 2.1 Leitfähige Polymere
- 2.2 OLED
- 2.3 OFET

3. Herstellung der Bauelemente
- 3.1 Reinigung der Trägermaterialien
- 3.2 Bau von organischen Leiterbahnen
  - 3.2.1 Versuchsplanung
  - 3.2.2 Versuchsdurchführung
  - 3.2.3 Versuchsergebnisse
- 3.3 Bau von OLEDs
  - 3.3.1 Versuchsplanung
  - 3.3.2 Versuchsdurchführung
  - 3.3.3 Versuchsergebnisse
- 3.4 Bau von OFETs
  - 3.4.1 Versuchsplanung
  - 3.4.2 Versuchsdurchführung
  - 3.4.3 Versuchsergebnisse

4. Entwurf und Bau einer organischen Schaltung
5. Ausblick
6. Literatur- und Linkliste
7. Liste der Abkürzungen

1. Einleitung

Unter Polymerelektronik versteht man die Herstellung von elektronischen Bauteilen aus Polymeren. Die Polymere sollen konventionelle Materialien wie Silizium in low-budget-Branche ablösen. So soll die Herstellung von intelligenten Etiketten an Waren im Supermarkt oder die Herstellung von LEDs billiger werden. Außerdem ermöglich die Polymerelektronik flexibere Bauteile herzustellen. Das bedeutet, dass biegsame und stark verkleinerte Schaltungen (z. B. ICs) hergestellt werden können. Man ist auch schon zu ersten Fortschritten gekommen. Mittlerweile ist es möglich OFETs (organische Feldefekttransistoren), OLEDs (organische Leuchtdioden) und einfache Schaltungen herzustellen. Allerdings sind manche Herstellungsverfahren zu teuer, als das sie in der Massenproduktion eingesetzt werden könnten. Eine Massenproduktion ist auch noch nicht vorstellbar, da die Haltbarkeit der Bauelementen immer noch sehr kurz und die Leistung und der Wirkungsgrad zu niedrig ist. Es wird wahrscheinlich noch mindestens ein Jahrzehnt dauern, bis die bisherigen Probleme der Polymerelektronik gelöst werden. Mein Ziel ist es mit schulischen Mitteln eine Halbleiterschaltung aus organischen Werkstoffen herzustellen, die auf ein Trägermaterial gezechnet werden kann. Außerdem werde ich verschiedene Versuche zu meinen Polymer-Bauelementen machen.

Diese Zielsetzung mögen für einen Schüler der Klasse 8 als viel zu hochgestochen erscheinen, doch mir hat das Motto des Jugend-forscht-Wettbewerbes 2003 Mut gemacht: **„Geträumt, gedacht, gemacht“**. Und man wird doch wohl noch etwas träumen dürfen.

Abb. 1.1: Plakat Jugend forscht 2003

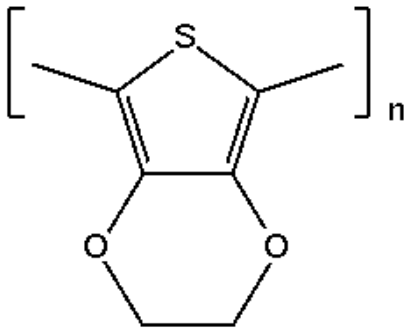
2. Theoretische Grundlagen der Polymerelektronik

2.1 Leitfähige Polymere

Im Allgemeinen sind Polymere Isolatoren, weil ihre Elektronen ortsgebunden sind. Durch entsprechende Bearbeitung kann man sie jedoch in n- oder p-Leiter verwandeln. Beim n-Leiter wird die Ladung mit Hilfe von freien Ladungselektronen geleitet, beim p-Leiter wird die Ladung mit Hilfe von sogenannten „Defektelektronen“ (Elektronenlücke) übertragen. Es kommen meistens p-Leiter unter den Polymeren vor. Ein p-Leiter kann man aus organischen Stoffen im Gegensatz zu den Siliziumhalbleitern ohne Dotieren herstellen. Die p-Leitern aus Polymeren besitzen konjugierte Doppelbindungen. Das bedeutet, dass sich Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Alternativ kann man auch sagen, dass die Elektronen einen gemeinsamen Orbital besitzen. Die Einfachbindung ist in der konjugierten Struktur immer eine σ-Bindung. Die Doppelbindung besteht aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung. Die Elektronen, die die σ-Bindung bilden, sind immer fest an das Atom gebunden. Normalerweise gilt dies auch für die π-Bindung. Aber wegen der konjugierten Struktur sind die Elektronen frei und elektrischer Strom kann durch die Polymerkette fließen. Allerdings kann der Strom nicht zwischen verschiedenen Ketten fließen, wenn die neue Kette nicht die andere an ihrem Kettenende berührt. Der Strom kann nicht durch verschiedene Schichten fließen. Das bedeutet, dass das Material selber, das aus verschiedenen Molekülen besteht, nicht unbedingt leitfähig ist. Damit die Elektronen von einer Polymerkette zur nächsten springen können, müssen die Ketten dicht genug beeinander liegen. Man kann aus Polymeren Leiterbahnen herstellen. Dabei muss man beachten, dass Leiterbahnen aus Polymeren bisher eine sehr kurze Lebensdauer im Vergleich zu Leiterbahnen aus Metallen haben. Zur Herstellung wird das Polymer mit Hilfe eines Lösungsmittel gelöst. Dabei muss eine stark übersättigte Lösung entstehen, da man sonst keine Leiterbahnen herstellen kann. Dann zieht man mit einer Pipette Leiterbahnen auf einem Trägermaterial. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, sind die Leiterbahnen fertig.

PEDOT

PEDOT=Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

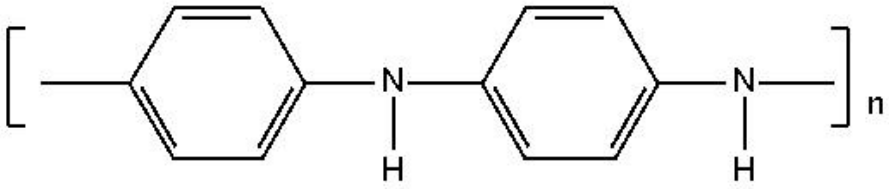


PEDOT

PEDOT ist ein beständiges, leitendes Polymer und ist im dotierten Zustand hellblau. Es kann eine Leitfähigkeit bis zu 500 S/cm erreichen. Ein PEDOT-Film weist zwar senkrecht zur Oberfläche dielektrischen Charakter auf, in der Schichtebene jedoch metallischen. Dieser ist besonders für Anwendung wie Elektroden für Kondensatoren oder Photodioden interessant.

PANI

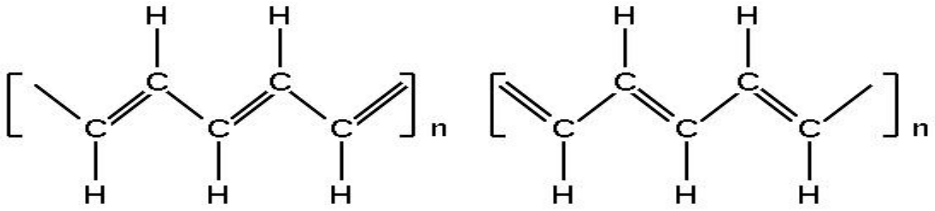
PANI=Polyanilin



Polyanillin

PANI ist ein eigenleitendes Polymer mit einer spezifischen Leitfähigkeit von ca. 5S/cm.

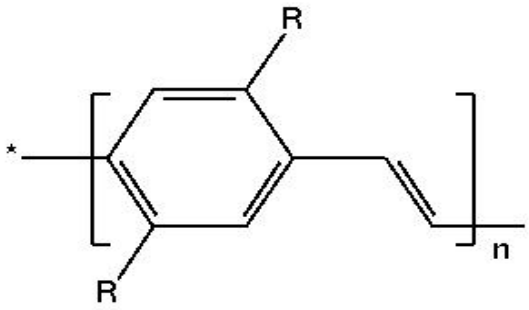
Polyacetylen



Polyacetylen

Andere eingesetzte Polymere

Polyphenylenvinylen:

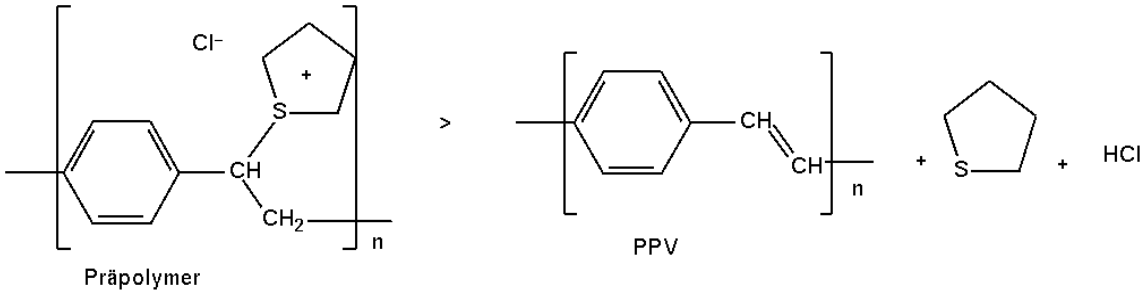


Polyphenylenvinylen

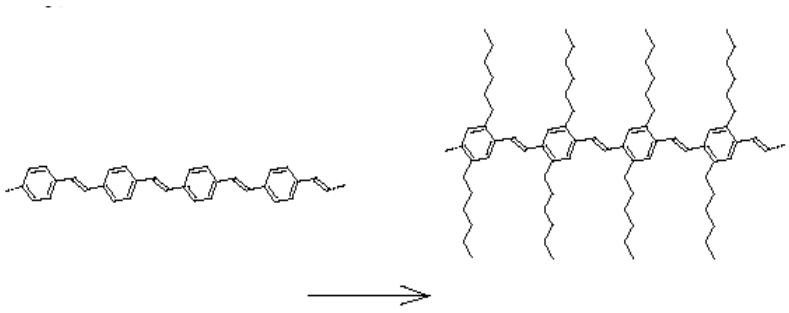
3S/cm

Polyphenylenvinylen besitzt elektroluminenze Eigenschaften. Es ist unlöslich. Um es verarbeiten zu können, muss man entweder Polyphenylenvinylen mit begünstigten Strukturfehler verwenden oder man verwendet das, von Robert W. Lenz an der Universität von Massachusetts entwickelte Verfahren an. Bei dem von Robert W. Lenz entwickelten Verfahren wird Präpolymer auf ein Substrat aufgtragen. Danach wird dieser Präpolymerfilm auf 150 °C erhitzt. Dabei entsteht Polyphenylenvinylen.

Reaktion zu Robert W. Lenz Verfahren



Reaktion zur Herstellung eines löslichen PPV:



2.2 OLED

Abb. 2.1 Aufbau eines organischen Transistor

In Leuchtdioden erfolgt allgemein die Lichtemission durch Rekombination von Elektronen und Defektelektronen. Bei organischen Halbleitern werden überwiegend p-Halbleiter wie PPV benutzt. In p-Halbleiter erfolgt die Lichtemission durch die Rekombination von Defektelektronen („Elektronenlücken“). Die Energieemission erfolgt streng genommen auch durch Elektronen, aber man spricht von Defektelektronen da p-Halbleiter mit Hilfe von Defektelektronen leiten. Wenn sich ein Elektron von einem Atom trennt, muss es Energie aufnehmen. Wenn es sich dann wieder mit einem Atom verbindet, gibt es die aufgenommene Energie in Form von Licht wieder ab. Organische Leuchtdioden bestehen aus einem Trägermaterial aus Glas oder Plastik, aus transparenten Elektroden und mindestens einer Polymerschicht (Emitterschicht) z.B. aus PPV. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern muss man organische Halbleiter nicht dotieren. Es können auch mehrere Polymere benutzt werden, was die Quantenausbeute um das Hundertfache steigert.

Herstellung:

Auf einem transparenten Substrat wird eine transparente Elektrode befestigt. Dadrauf gibt man nach den obengenannten Verfahren Polyphenylenvinylen. Da Polyphenylenvinylen nicht löslich ist, muss man entweder in der Struktur verändertes Polyphenylenvinylen verwenden oder das Robert W. Lenz-Verfahren anwenden (siehe Abschnitt Polyphenylenvinylen). Danach kann man die zweite Elektrode auf der Polymerschicht befestigen. Metalle wie Calcium und Aluminium eignen sich sehr gut als Elektroden. PANI kann man auch als Elektrodenmaterial einsetzen. Allerdings muss man dann mit einer kleineren Leistung rechnen.

2.3 OFET

Organische Feldeffektransistoren (OFET) bestehen aus einer Substratschicht gefolgt von einer Schicht aus einem organischen Halbleiter und einer Isolatorschicht mit den Elektroden. Die organische Schicht besteht meistens aus p-Halbleitern. An den Source-Anschluß wird die Quellspannung angeschloßen. An den Gate-Anschluß wird die Steuerspannung angeschloßen. An den Drain-Anschluß wird die Spannung wieder entnommen. Ohne die Steuerspannung an dem Gate ist der Eigenwiderstand der Isolatorschicht so hoch, dass keine Spannung an der Drain vorliegt. Durch die Steuerspannung werden Elektronen aus der Halbleiterschicht in die Isolatorschicht gezogen. Dadurch kann ein Strom zwischen Source und Drain fließen. In dem organischen p-Halbleiter bewegen sich die Ladungen durch Defektelektronen. Defektelektronen sind fehlende Elektronen an einem Atom.

Herstellung:

Auf einem Substrat wird ein Polymerfilm nach einem der oben genannten Techniken auf dem Substrat aufgetragen. Um einen npn-FET herstellen, muss einen p-Halbleiter benutzen. Dann wird eine Isolator Aufgetragen. Die Elektroden müssen innerhalb der Isolatorschicht sein.

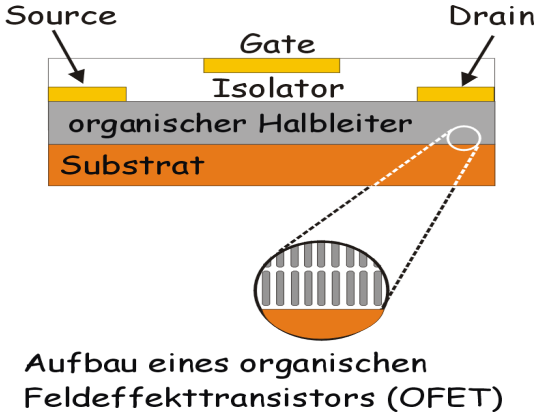


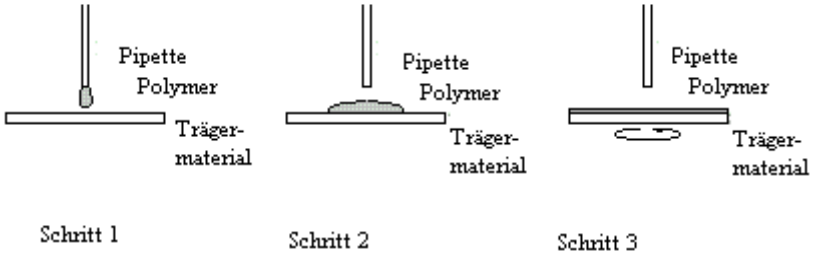
Abb. 2.2 Aufau eines organischen Feldeffekttransistors

3. Herstellung der Bauelemente

Es gibt mehrere Techniken OFETs und OLEDs herzustellen. Die Herstellung von OFETs und OLEDs ist sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich im Wesentlichem nur an den eingesetzten Materialien und an den Positionen der Elektroden.

Aufschleudern:

Der Aufschleuderprozess gilt allgemein als die beste Methode zur Abscheidung einer einheitlichen Schicht. Beim Aufschleuderprozess wird die Zentrifugalkraft, die bei der Rotation des Substrats entsheht, genutzt, um einen homogenen Film mit einer geringen Dicke zu erzeugen. Bei diesem Prozess wird ein dünner Film gebildet, in dem man mit einer Pipette einen Tropfen eines gelösten Materials auf das Substat gibt.



Drucken:

Beim Drucken wird das Material wie beim Tintenstrahldrucker auf das Substrat gedruckt. Dabei entspricht der Polymer der Tinte. Das Material muss allerdings eine bestimmte Viskosität besitzen; es darf die Druckerdüse nicht verstopfen und es dürfen keine Tröpfchen abseits der gewünscten Struktur auf das Substrat spritzen.

3.1 Reinigung der Trägermaterialien

Materialien:
Trägermaterial, geschlossene Kammer, UV-Lampe
Durchführung:
Das Trägermaterial wird in eine geschlossenen Kammer getan. Dann wird diese Kammer mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 185 nm bestrahlt. Dadurch wird der Sauerstoff in Ozon umgewandelt.

$$1\frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow O_3$$

Nachdem der Sauerstoff in Ozon umgewandelt wurde, wird das Ozon wieder gespaltet in dem man es mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm bestrahlt.

$$O_3 \rightarrow O_2 + O^{\cdot}$$

Dabei entstehen Sauerstoffradikale. Diese greifen organisches Material an welches sich auf dem Substrat befinden könnten.

$$2\,O^{\cdot} + C \rightarrow CO_2$$

3.2 Bau von organischen Leiterbahnen

Versuch 1

Versuchsidee:
Meine Idee war es, Polyanlilin zu schmelzen um Leiterbahnen herzustallen. Da der Schmelzpunkt von Polyanilin bei nur 160ºC liegt, sollte dies mit schulischen Miteln eigentlich kein Problem sein. Um das geschmolzene Polyanilin leichter auftragen zukönnen, befestigte ich an einem Lötkolben eine Tuschefeder. So wollte ich verhindern, dass es beim Auftragungsprozess zu schnell fest wird.

Ich versuchte nun das Polyanilin in einen offenem Becherglas auf der Heitzplatte zu schmelßen.

Materialien:
Kochplatte, Becherglas, Thermometer, Polyanilin, Lötkolben, Glas

Durchführung:
Ein Becherglas wird imit Polyanilin gefüllt Das Becherglas wird auf die Heizplatte gestellt und ein Thermometer in dem Becherglas befestigt. Dann wird das Polyanilin auf 160ºC erwärmt. Dann werden Leiterbahnen mit Hilfe eines Lötkolben mit aufgesetzten Tuschefeder (Abb. 3.3 u. 3.4) gezogen

Ergebnisse:
Wieder meiner Erwartung zersetzte sich das Polyanilin, anstatt zu schmelzen. Die Reaktionsprodukte sind nur schwer zu bestimmen, da das Polyailin eine sehr komplexe Verbindung ist.

Abb.: 3.3: Meine Lötkolben mit aufgesetzter Tuschefeder

Abb. 3.4: Meine Spitze des Lötkolbens

Versuch 2
Versuchsidee:
Da der Versuch 1nicht funktionierte, dachte ich, dass das Polyanilin vielleicht nicht gleichmäßig erhitzt wurde. Deswegen erhitzte ich es bei diesem Versuch in einem Ölbad.
Materialien:
Polyanilin, Trägermaterial aus Glas, Brenner, Vierfuß mit Ceranplatte, Kochtopf, Becherglas, Öl, Lötkolben mit Tuschenfeder
Durchführung:

Ein Becherglas wird mit Polyanilin gefüllt. Das Becherglas wird im Ölbad auf 160ºC erhitzt. Dann wird der Lötkolben in das flüssige Polyanilin getaucht und eine Leiterbahn gezogen.

Ergebnisse:

Das Polyanilin schmilzt und verändert sich nicht.

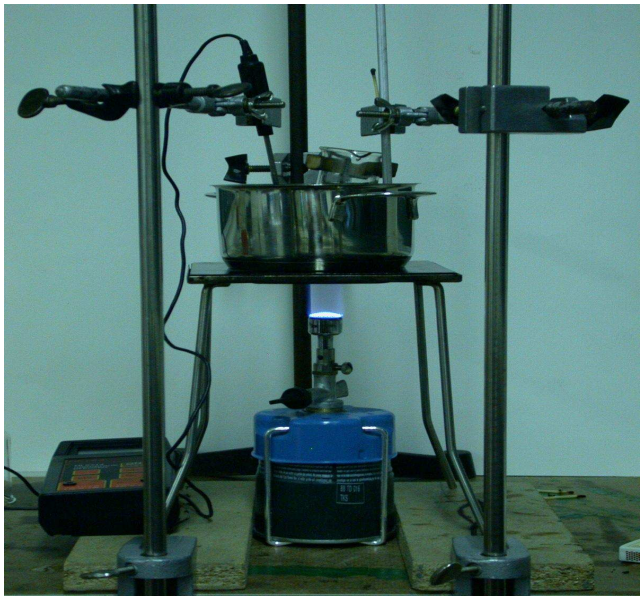


Abb. 3.1: Meine Versuchsaparatur von der Seite

Abb. 3.2: Meine Versuchsaparatur von oben

Versuch 3

Versuchsidee:

Da die beiden oberen Versuche nicht funktionierten, dachte ich, dass ich es mit einem Lösungsmittel versuchen sollte.

Materialien:

Polyanilin oder PEDOT, Trägermaterial aus Glas oder Plexiglas, Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, Pipette

Durchführung:

Das Polyanilin oder das PEDOT wird mit einem Lösungsmittel gelöst. Dann werden mit Hilfe der Pipette Leiterbahnen auf dem Trägermaterial gezogen. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, sind die Leiterbahnen fertig. Nun wird der Wiederstand und die Dicke der Leiterbahnen gemessen.

Ergebnisse:

Noch keine Ergebnisse möglich.

3.3 Bau von OLEDs

Aufschleudern

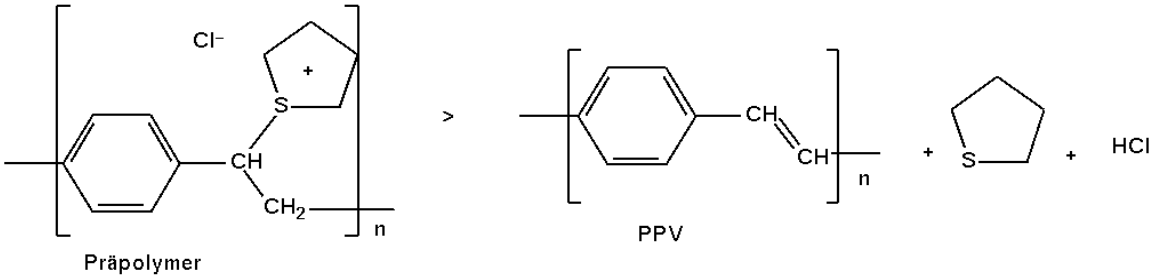
Materialien:

lösliches Poly-p-phenylen-vinylen oder Präpolymer, Elektrodenmaterial: Calcium, Aluminium oder Polyanilin; Zentrifuge, Glas

Durchführung:

Zuerst wird eine Elektrode auf das Glas gegossen. Die Glasplatte wird auf die Elektrode gestellt. Danach wird mit Hilfe einer Pipette ein Poly-p-phenylen-vinylenfilm gegossen. Dann wird die andere Elektrode oberhalb des Poly-p-phenylen-vinylenfilms gegossen. Zum Schluß muss die OLED auf 150°C erhitzt werden damit das Präpolymer in Poly-p-phenylen-vinylen umgewandelt wird. Dann ist die OLED fertig.

Reaktion von Präpolymer zu PPV:



Messungen:

Der Widerstand, die Nennwerte und die Leitfähigkeit werden gemessen.

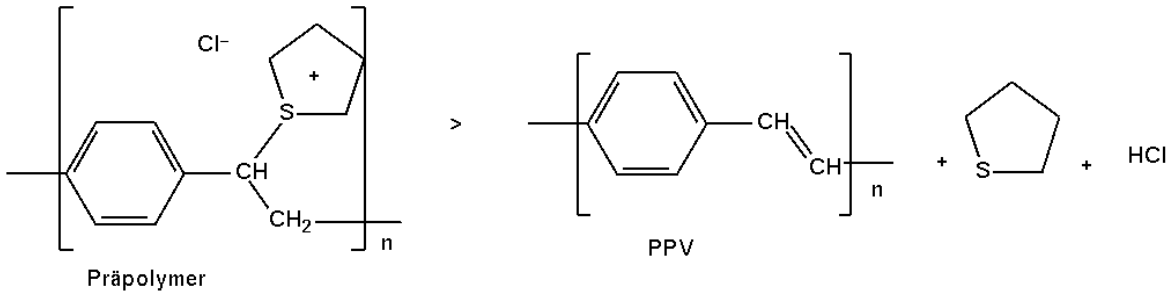
Ergebnisse:

Noch keine Ergebnisse möglich.

Drucken

Materialien:
lösliches Poly-p-phenylen-vinylen oder Präpolymer, Elektrodenmaterial: Calcium, Aluminium oder Polyanilin, Drucker, Plexiglas
Durchführung:
Es wird mit Hilfe eines Druckers eine Elektrode auf das Plexiglas gedruckt. Danach wird der Poly-p-phenylen-vinylenfilm gedruckt. Dann wird die andere Elektrode gedruckt. Zum Schluß muss die OLED auf 150ºC erhitzt werden damit das Präpolymer in Poly-p-phenylen-vinylen umgewandelt wird.

Reaktion von Präpolymer zu PPV:



Messungen:
Der Widerstand, die Nennwerte und die Leitfähigkeit werden gemessen.

Ergebnisse:
Noch keine Ergebnisse möglich.

3.4 Bau von OFETs

Aufschleudern

Materialien:
Substrat aus Glas, Polyacetylen in Lösungsmittel gelöst, Isolator; Elektrodenmaterial aus Calcium, Aluminium oder Polyanilin, Zentrifuge
Durchführung:
Auf eine Glasplatte gibt man Polyacetylen mit Hilfe einer Pipette. Die Glasplatte steht auf einer Zentrifuge.

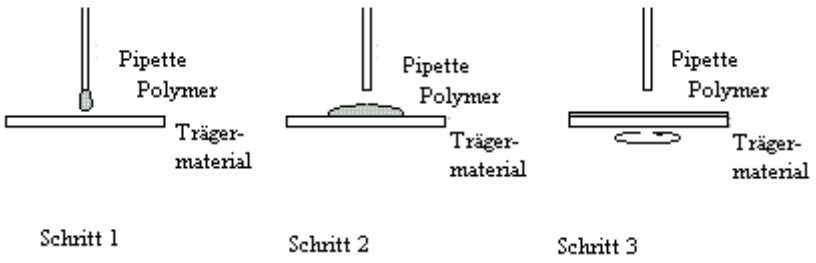


Abb. 3.1 Aufschleuderverfahren

Bevor der Polymerfilm volständig hart ist, muss man die Source- und Drainelektrode befestigen. Als Elektrodenmaterial kann Calcium, Aluminium oder Polyanilin. Zum Schluß gibt man den gelösten Isolator auf den Polymerfilm und den Elektroden. Dabei muss man aufpassen, dass die Elektroden nicht ganz von dem Isolator eingeschloßen sind. Zum Schluß gibt man die Gateelektrode in den Isolator. Nun muß man warten bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist.

Messungen:
Der Widerstand, die Nennwerte und die Leitfähigkeit werden gemeßen.
Ergebnisse:
Noch keine Ergebnisse möglich.

Drucken

Materialien:
Substrat aus sehr biegbarem Plexiglas, gelöstes Polyacetylen, gelöstes Polyanilin, gelöster Isolator, Drucker, Computer, Treiber

Durchführung:
Für den Versuch wird ein funktionierender Drucker benötigt. Die Druckpatrone wird mit den Polymeren befüllt. Dann wird ein Polyacetylenfilm gedruckt. Dadrauf werden Elektroden aus Polyanilin gedruckt. Zum Schluß wird der Isolator gedruckt und die Gateelektrode. Der Nachteil an diesem Herstellunsverfahren ist, dass man immer warten muss bis das Lösungsmittel verdampft ist, bevor man eine neue Schicht drucken kann.

Messungen:
Der Widerstand, die Nennwerte und die Leitfähigkeit werden gemessen.

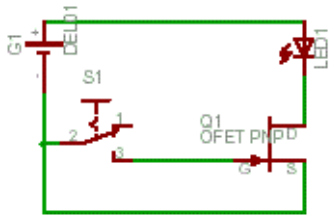
Ergebnisse:
Noch keine Ergebnisse möglich.

Beständigkeit der Bauteile:

Materialien:
Wasser, Sauerstoff, Stickstoff, Vakuumglocke, OLEDs, OFETs
Durchführung:
1) Es wird mit Wasser die Löslichkeit der eingesetzten Materialien in dem OLED und dem OFET.
2) Es wird die Lebensdauer der Bautelemente im Vergleich in einer Sauerstoff- und einer Stickstoffatmosphäre und im Vakuum gemessen.

Ergebnisse:
Noch keine Ergebnisse möglich.

4. Entwurf und Bau einer organischen Schaltungen



Die selbsthergestellten Bauteile werden nach dem Schalplan zusammengefügt. Gegenfalls werden noch Widerstände eingebaut wenn es notwendig sein sollte. Wenn man bei dieser Schaltung den Schalter (S1) betätigt, liegt eine Spannung an der Gate und der OFET wird leitfähig wodurch eine die OLED leuchtet.

5. Ausblick

Geträumt, gedacht, gemacht - Dies ist wirklich ein sehr schöner Leitgedanke für einen Jugend-forscht-Wettbewerb und auch für eine Schüex-Arbeit. Bei meiner Arbeit habe ich jedoch gelernt, dass **geträumt** und **gedacht** viel einfacher ist als **gemacht**. Trotzdem habe ich die Hoffnung nicht aufgegeben das mirt bis zum Wettbewerb noch einige Versuche gelingen werden. Außerdem bin ich von den Vorzügen der Polymerelektronik sehr überzeugt.
Die Polymerelektronik wird es ermöglichen billige Flächenleuchtdioden und kleine ICs her-zustellen. Durch Flächenleuchtdioden könnten in ein paar Jahren billig leuchtene Werbeschilder hergestellt werden, wie man sie aus New York City kennt. Durch OFETs können einfache ICs hergestellt werden die man z. B. für intelligente Warenediketten nutzen kann. Intelligente Ediketten werden Spediteuren und andere Transportfirmen helfen, ihre Pakete auserander zuhalten. Außerdem wird es wahrscheinlich schon in mehrern Jahren möglich sein, ganze Schaltungen zu drucken. Firmen wie Bayer und Siemens betreiben intensive Forschung. Sie werden teilweise von der Bundesregierung finanziell unterstützt. Bis aber die Konzepte der Forscher marktreif werden, werden aber noch Jahre vergehen.

6. Literatur- und Linkliste

1. N.N „Leitfähige Kunststoffe“
Spektrum der Wissenschaft 10/1995

2.Maisch, Joachim „ Entwicklung eines vakuumfreien Beschichtungs- und Strukturierungsprozesses zur Herstellung von Leiterbahnen auf Foliensubstraten“
Universität Stuttgart,2002

3. Strachota, Adam „Olefin-metathetische Darstellung von Arylen-vinylen Oligomeren“
Universität Hamburg , 2000

4. Prof. Dr. H.-K. Roth „ALL-Polymer OFET`s and Application Possibilities“
TITK Institute Rudolstadt / Germany Dept. Physical Materials Research

5. Fáber, René „Neue Polymere für organische LEDs auf der Basis von Fluorenyliden-verknüpften Oligo(p-phenylen)en“
Technischen Universität München , 2001

6. Eike Becker, Dirk Heithecker, Wolfgang Kowalsky „Anwendungen und Herstellungsprozesse für die Polymerelektronik“
Technische Universität Braunschweig

7. Liste der Abkürzungen

LED = Leuchtdiode
OLED = Organische Leuchtdiode
OFET = Organischer Feldeffektransistor
IC = Integrierter Schaltkreis
PEDOT=Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PANI=Polyanilin
PPV = Polyphenylenvinylen