

## Moleculaire materialen voor de elektronische industrie : van passief naar actief?

**Citation for published version (APA):**

Meijer, E. W., & Havinga, E. E. (1989). Moleculaire materialen voor de elektronische industrie : van passief naar actief? *Chemisch Magazine*, (mei), 328-330.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1989

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

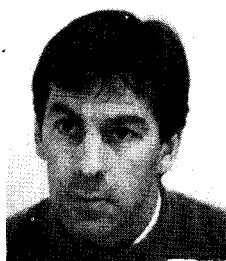
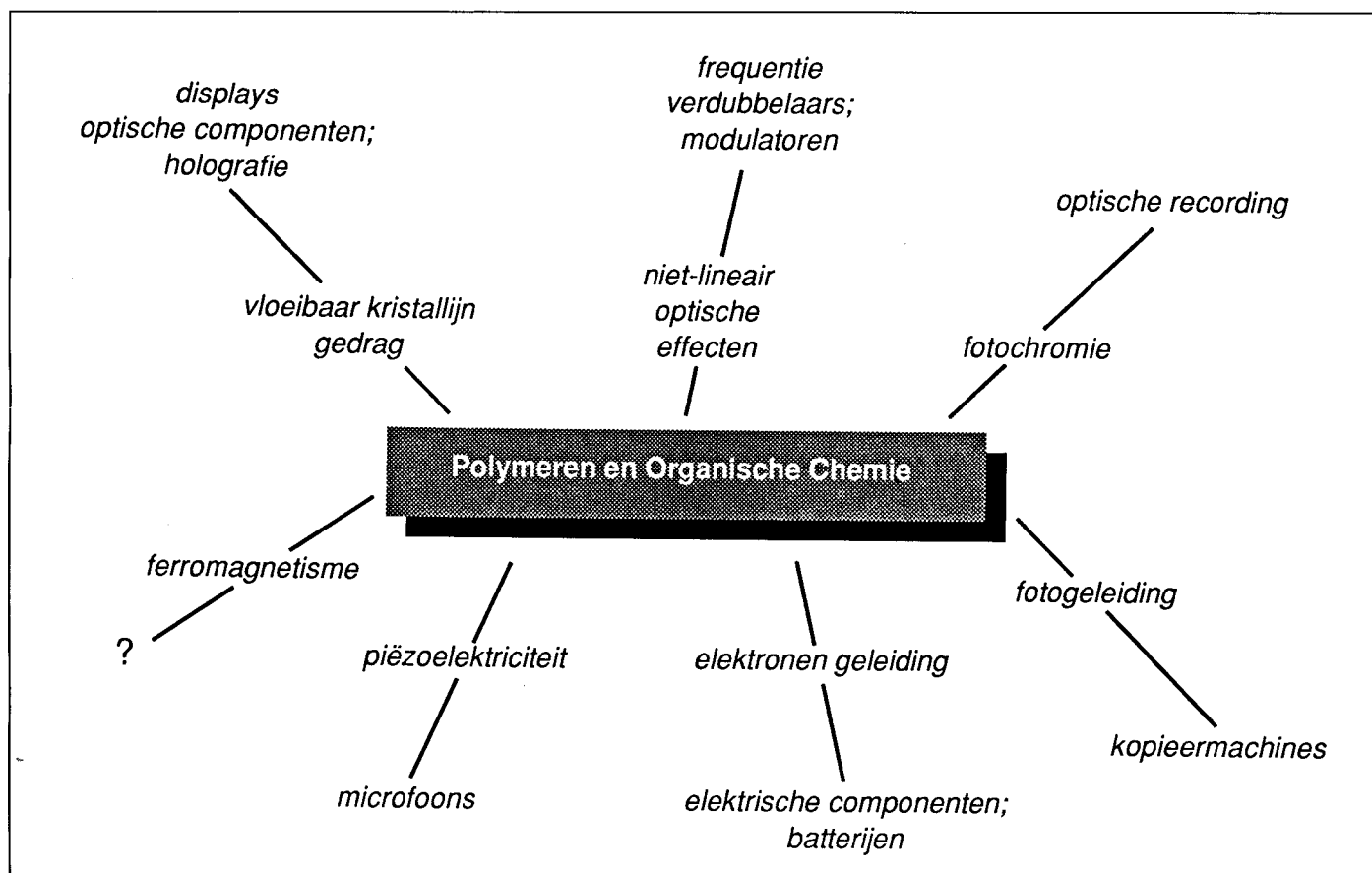
# Moleculaire materialen voor de elektronische industrie; van passief naar actief

Het idee wint veld dat in de nabije toekomst polymeren en andere organische verbindingen hoe langer hoe meer als actieve materialen zullen worden gebruikt in de elektronica en opto-elektronica. Het voorspel van deze materiaalrevolutie is in volle gang. Ook bij Philips wordt onderzoek gedaan aan geleidende polymeren, vloeibaar kristallijne polymeren, ferromagnetische materialen en (niet-lineair) optische polymeren. Een kort overzicht.

Moleculaire materialen bezitten vaak zeer interessante fysische eigenschappen. In *figuur 1* zijn mogelijke toepassingen hiervan aangegeven (1). De vermelde eigenschappen zijn alle in een of meer klassen van verbindingen aangetoond. Toch is een werkelijk gebruik als actief materiaal in devices nog een uitzondering (2). Dit in tegenstelling tot tal van passieve

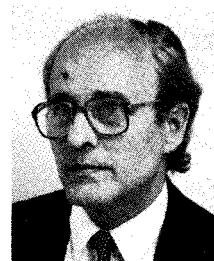
toepassingen van polymeren in de elektronische industrie zoals omhullingsmateriaal, substraat en coating, of als lithografisch hulpmiddel bij de fabricage van geïntegreerde schakelingen (3). Onderzoek naar een mogelijke actieve rol

**TOEPASSINGEN van moleculaire materialen (figuur 1)**



Bert Meijer (1955) studeerde organische chemie aan de Rijksuniversiteit Groningen en promoveerde daar in 1982 op een proefschrift over chemiluminescentie. Sindsdien werkzaam bij Philips op het Nat. Lab. in de research-groep Polymeren en Organische Chemie, met als interessegebieden polymeren, elektro-optische organische materialen en stereochemie.

Edsko Enno Havinga (1932) studeerde anorganische en fysische chemie aan dezelfde universiteit en promoveerde daar in 1957 op een proefschrift over de structuur van polyhalogenides. Sindsdien werkzaam bij het Philips Nat. Lab. met als aandachtsgebieden achtereenvolgens dielektrica, ferroelektrica en keramiek, metalen en supergeleiding, elektrochemie, organische geleiders en niet-lineair optische materialen.



van deze materialen in 'high-tech'-toepassingen heeft twee leidraden. Men hoopt dat de excellente mechanische eigenschappen van polymeren, en de eenvoud waarmee ze kunnen worden aangebracht, te combineren zijn met speciaal gewenste fysische eigenschappen. Bestaande devices kunnen dan goedkoper worden. Verder denkt men aan geheel nieuwe toepassingen. Hierbij spelen de specifieke moleculaire eigenschappen, zoals (half)geleiding en vloeibaar kristallijne en niet-lineaire optische effecten een bepalende rol.

### Geleidende polymeren

Polymeren met veel geconjugeerde dubbele bindingen kunnen elektrisch geleidend worden gemaakt door middel van dotering. Hierbij worden elektronen aan de geconjugeerde ketens toegevoegd of onttrokken. De lading op de ketens wordt gecompenseerd door het inbouwen van ionen met tegengestelde lading. Het bekendste voorbeeld is polyacetyleen, dat met jodium tot een p-type metallische geleider kan worden geoxideerd. Bij zeer zorgvuldige synthese kan het elektrische geleidingsvermogen dat van koper benaderen (4). Helaas is het materiaal niet erg stabiel.

Veel stabielere geleidende polymeren zijn polypyrrool en polythiofeen. Deze kan men uit de monomeren via een elektrochemisch polymerisatieproces direct in de gedoopte vorm synthetiseren. Hun geleidingsvermogen is echter een factor  $10^4$  tot  $10^5$  lager dan dat van koper. Bovendien zijn ze onoplosbaar en niet te smelten. Er is dan ook veel onderzoek gedaan om deze materialen beter verwerkbaar te maken. Hierbij is gebleken dat het koppelen van alifatische zijketens aan met name polyheterocycli leidt tot oplosbare geconjugeerde polymeren (5).

Wij hebben gevonden dat al een redelijke oplosbaarheid kan worden bereikt met slechts één butyl-zijketen per drie tot vier thiofeeneenheden. Deze methode kan niet op elk geconjugeerd polymeer worden toegepast. Soms leidt sterische hinder tot verandering van conformatie en de hierdoor beperkte conjugatie is funest voor het geleidingsvermogen. Zorgvuldig gekozen zijgroepen met covalent gebonden tegenionen leiden in ons onderzoek tot water-oplosbare geleiders (6). Dit is in een kadertje samengevat.

Polymere geleiders kan men ook met succes verwerkbaar maken door eerst een flexibel polymeer te synthetiseren dat daarna eenvoudig, veelal thermisch, omgezet kan worden in een geconjugeerd systeem. Een mooi voorbeeld hiervan staat in *figuur 2*.

Tijdens de eliminatie kan het polymeer worden verstrekt tot een tienvoudige lengte. Zo wordt na dotering een sterk anisotrope geleider verkregen. Onlangs hebben wij een polymerisatiemethode gevonden die via een precursor door ringsluiting leidt tot polyheterocycli (8). De weerbarstige verwerkbaarheid werd door ons ook op een heel andere manier aangepakt. Door fotopolymerisatie van fenylazide in de gasfase brachten wij halfgeleidende films op een substraat aan (9). Een foto toont het resultaat (*figuur 3*).

Hoewel nog veel werk aan de verwerkbaarheid, de stabiliteit en het geleidingsvermogen gedaan moet worden, is men toch op veel plaatsen druk bezig met toepassingsgericht onderzoek aan deze polymeren. Batterijen met polyaniline of polypyrrool als elektroden, zowel als devices waarin polymeren als halfgeleider dienst doen, behoren tot de mogelijkheden.

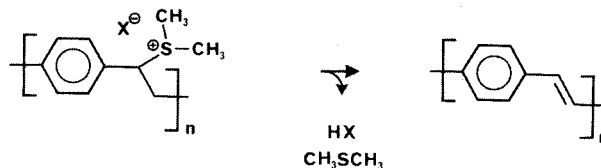
### Organische materialen en optische registratie

De mogelijkheden van optische registratie worden, mede dankzij geavanceerd materiaal onderzoek, steeds groter. Nu reeds worden hoge eisen gesteld aan de optische isotropie van polymeren voor lenzen en voor het substraatmateriaal van optische platen. Tijdens het spuitgieten van platen ont-

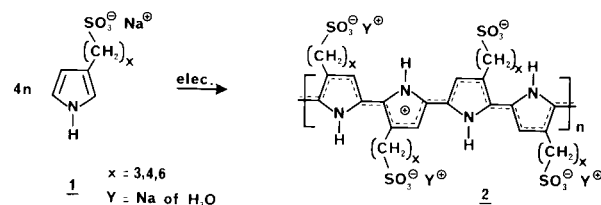
## Water-oplosbare zelf-gedoteerde geleidende polymeren

Kader 1

Is het mogelijk om geleidende polymeren te synthetiseren waarbij de noodzakelijk tegenionen covalent aan het polymeer gebonden zijn en welke eigenschappen hebben deze polyzwitterionen? Deze vragen initieerden ons onderzoek naar polythiofeenen en polypyrroolen met op de 3-plaats een alkylsulfonaat-substituent. Een synthetisch hoogstandje van Dr. W. ten Hoeve leverde o.a. 3-gesubstitueerde pyrroolen **1** met variabele ketenlengte. Elektrochemische polymerisatie van **1** in acetonitril zonder toevoeging van geleidingszouten geeft zgn. zelf-gedoopte polypyrroolen **2**.



Circa 25% van de sulfonaat-anionen dient als tegenion voor de ladingdragers in de polymeerketen. De resterende sulfonaat groepen zorgen dat **2** als polyelektrolyet oplosbaar in water is. Door deze structuurmodificatie zijn 'pikzwarte' waterige oplossingen van geleidende polymeren beschikbaar gekomen. De hoge stabiliteit van deze oplossingen maakt de vorming van dunne films d.m.v. spincoaten mogelijk. Deze films bezitten interessante stabiele halfgeleidende eigenschappen ( $\sigma = 0,1 \text{ S/cm}$ ).

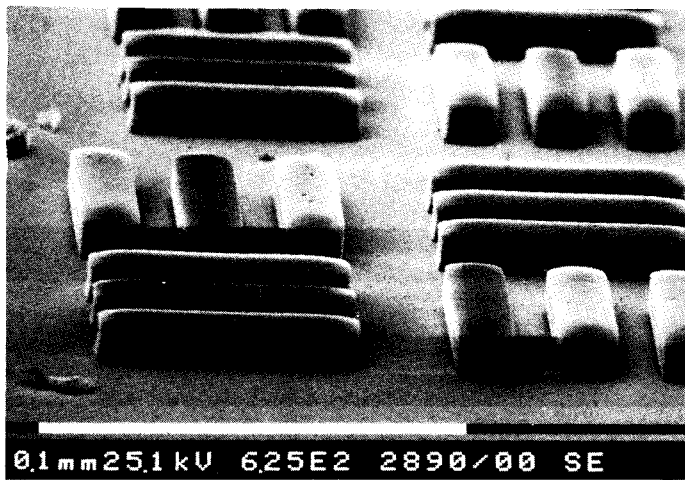


### THERMISCHE OMZETTING van een oplosbaar precursor-polymeer in poly-p-fenyleen-vinylideen (7). (*figuur 2*)

staan voorkeursorientaties van de polymere ketens. Deze kunnen zorgen voor een hinderlijke dubbele breking, omdat de polariseerbaarheid van de molekulen in de richting van de hoofdketen in het algemeen verschilt van die loodrecht daarop. Door ons werden methodes uitgewerkt om dit verschil in polariseerbaarheid sterk te verkleinen door chemische modificatie van het gebruikte polymeer en/of door het vormen van een polymere blend. Anisotropie in de ketenoriëntatie wordt dan optisch gezien irrelevant. Moleculaire-mechanicaberekeningen - CAMM - aan modellen waren hierbij erg nuttig (10).

Anderzijds zijn er tal van optische toepassingen voor polymeren met juist een grote anisotropie in de polariseerbaarheid. Door vloeibaar kristallijne monomeren fotochemisch te polymeriseren kunnen wij sterk georiënteerde polymeren en polymere netwerken vervaardigen met een hoge graad van dubbele breking (11).

Ons onderzoek aan materialen met sterk niet-lineaire optische eigenschappen heeft ook een directe samenhang met optische informatiesystemen. In zo'n systeem is de grootte



SEM-foto van een uit de gasfase gegroeide film van poly-1,2-azepine, fotochemisch gevormd uit fenylazide door ringvergroting. Het polymeer wordt na oxidatie (bv met I<sub>2</sub>) halfgeleidend. De getoonde structuren zijn verkregen met een masker, het polymeer wordt alleen op de belichte delen gevormd. (figuur 3)

## Schets van ons onderzoek aan frequentieverdubbelende polymeren

We richten ons op synthese, het polen in een elektrisch veld en het karakteriseren van polymeren met zijketens die een hoge hyperpolariseerbaarheid  $\beta$  hebben. Het beoogde doel, frequentieverdubbeling van de GaAs-laser ( $\approx 800$  nm) vereist dat polymeren amorf zijn (geschikt als golfgeleider) en zeer weinig absorptie vertonen bij zowel 800 nm als bij 400 nm (geen warmteontwikkeling noch fotoinstabiliteit). In de gebruikelijke intramoleculaire charge-transfer (C-T) verbindingen (b.v. polymeren met 4-dimethylamino-4'-nitrostilbeën in de zijketens) vinden we weliswaar erg hoge waarden van  $\beta$ , maar de fundamentele absorptie van de CT-band ligt juist rond de 400 nm. Door het kiezen van andere donor-acceptorcombinaties kunnen we de CT-band naar 340 nm verschuiven met behoud van acceptabele waarden voor  $\beta$ . Na richten in een elektrisch veld zijn dan ook de verkregen waarden voor  $\chi^{(2)}$  bemoedigend. Gepoogd wordt nu om door middel van chemische veranderingen het permanente dipoolmoment te vergroten, waardoor een betere oriëntatie mogelijk wordt.

Om de stabiliteit van de gepoolde niet-evenwichtssituatie te vergroten worden verschillende mechanismes beproefd. Voorbeelden zijn een verlaging van de moleculaire beweeglijkheid in een polymeer door het kiezen van geschikte hoofd- en zijketens en het vernetten van polymeren na het polen.

Het te gebruiken NLO-polymeer zal ook nog moeten voldoen aan de eis van 'phase-matching'. Dit houdt in dat tijdens doorgang door het polymeer de fundamentele en de tweede harmonische lichtgolf in fase blijven. Bij de meeste polymeren maakt de dispersie dit onmogelijk. Hierdoor ontstaan faseverschillen die leiden tot snelle uitdoving van de tweede harmonische (coherentie lengte 1-30  $\mu$ m). Ons onderzoek om 'phase-matching' te verkrijgen varieert van het kiezen van gestructureerde geometrieën tot het beïnvloeden van brekingsindices door geschikte chemische veranderingen van de moleculen.

Kader 2

van de laserspot bepalend voor de informatiedichtheid op de plaat. Deze grootte wordt begrensd door de golglengte van het licht. Frequentieverdubbeling van het laserlicht kan derhalve leiden tot verviervoudiging van de informatiedichtheid. Een mogelijkheid hiertoe biedt de generatie van de tweede harmonische (SHG) van het laserlicht door middel van materialen met een hoge tweede-orde niet-lineariteit  $\chi^{(2)}$ . Polymeren met deze eigenschap bevatten in het algemeen moleculen of groepen waarin een donor en een acceptor verbonden zijn door een geconjugeerd systeem. Voor een uitvoeriger uiteenzetting verwijzen we naar (12).

Voor het bereiken van hoge  $\chi^{(2)}$ -waarden is een polaire, zoveel mogelijk parallelle ordening van de moleculaire hyperpolariseerbaarheden  $\beta$  een vereiste. Een groot permanent dipoolmoment maakt het mogelijk deze moleculen (groepen) te richten in een uitwendig aangelegd elektrisch veld bij of boven de glasovergang van het polymeer. De hierdoor gevormde niet-evenwichts situatie wordt ingevroren door afkoelen tot kamertemperatuur. Momenteel wordt in vele (vooral industriële) laboratoria onderzoek verricht naar de mogelijkheden en de stabiliteit van zulke gepoolde polymeren. Een schets van ons onderzoek vindt u in een kadertje. Aan universiteiten wordt vooral onderzoek gedaan aan derde-orde niet-lineariteiten  $\chi^{(3)}$ . Hoge  $\chi^{(3)}$ -waarden worden gevonden in sterk geconjugeerde polymeren, dezelfde materialen die in gedoopte vorm elektronengeleiders zijn.

### Toekomst

Wij hebben een indruk gegeven van het onderzoek aan moleculaire materialen, zoals dat in de elektronische industrie plaats vindt met het oog op nieuwe en ongebruikelijke toepassingen. Dit interdisciplinaire onderzoek vraagt, naast ontwerp en synthese van speciale polymeren, geavanceerde fysische karakterisering van de vaste stof. Om niet te ver van mogelijk toepasbare richtingen af te dwalen, is bovendien veelvuldig contact met fysici en technologen een vereiste. Veel interessante eigenschappen zijn al een tiental jaren bekend. Om deze in devices tot hun recht te laten komen, is nog veel 'molecular engineering' nodig om optimale combinaties van eigenschappen te bereiken. Verder zijn vooral grotere verwerkbaarheid en stabiliteit belangrijk. Dit alles geeft volop gelegenheid voor het doen van nieuw en spannend onderzoek. Uiteindelijk zou dit zelfs bouwstenen kunnen aandragen voor een moleculair opgebouwde elektronica. □

### Referenties

1. Vrij naar D.O. Cowan, F.M. Wiygul, Chem. Eng. News, July 21, 1986, p28.
2. H. van Sprang, volgend artikel in dit blad.
3. F.A. Vollenbroek, E.J. Spiertz, Chem. Mag. april 1986, p295.
4. H. Naarman, Synth. Metals., 17, 2233 (1987) en H. Naarman, N. Theophilou, Synth. Metals, 22, 1 (1987).
5. K.Y. Jen, G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1349 (1986).
6. E.E. Havinga, L.W. van Horssen, W. ten Hoeve, H. Wynberg, E.W. Meijer, Polymer Bull. 18, 277 (1987).
7. D.R. Gagnon, J.O. Capistrone, F.E. Karasz, R.W. Lenz, Polymer Bull., 12, 293 (1984).
8. K.L. Pouwer, T.R. Vries, E.E. Havinga, E.W. Meijer, H. Wynberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1432 (1988).
9. E.W. Meijer, S. Nijhuis, F.C.B.M. van Vroonhoven, J. Am. Chem. Soc., 110, 7209 (1988).
10. G.H. Werumeus Buning, R.M.R. Gijsen, Polymer Preprints, 29 (2), 211 (1988).
11. D.J. Boer, G.N. Mol, G. Challa, Makromol. Chem. 190, 19 (1989).
12. G.R. Möhlmann en medew. Chem. Mag., dec 1987, p. 790-824.