Neue optische Funktionen mit Polymeren: Lichtquellen, Mikrooptik, Displays

Michael Bredol

Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Labor für Physikalische Chemie und Materialwissenschaft, Stegerwaldstraße 39, 48565 Steinfurt, bredol@fh-muenster.de

1. Einleitung

Polymere und Kunststoffe haben sich seit langem als passive optische Materialien bewährt. Im Alltag sind sowohl einfache transparente Behälter und Folien als auch echte optische Geräte wie etwa Brillengläser zu finden. Kunststoffe mit hinreichen hohem Brechungsindex sind auch als Lichtleiter anzutreffen, etwa bei der Verteilung von Licht aus Streuscheiben in Hintergrundbeleuchtungen von LCD-*displays*. Solche und ähnliche Anwendungen nutzen die typischen Vorteile von Kunststoffen in der Verarbeitung - leichte und vielfältige Formgebung, niedrige Prozesstemperaturen, leichte Bearbeitbarkeit. Dagegen wurden bisher die in der molekularen Struktur vieler Polymere angelegten speziellen Möglichkeiten zur Realisierung aktiver optischer Funktionen (z.B. Lichtemission, nicht-lineare Optik) in auch mikrostrukturierten Einheiten nur selten ausgenutzt und zur Produktreife gebracht. In diesem Beitrag sollen einige der aktuellen Entwicklungen aufgezeigt werden, die Polymere und Kunststoffe als vollwertige optische Materialien und zum Teil als Schlüsselkomponente einsetzen. Die Gliederung richtet sich dabei weniger nach der molekularen Basis der Kunststoffe als vielmehr nach den technisch möglichen Einsatzfeldern.

2. Hochleistungsleuchtdioden

Auf GaN basierende Leuchtdioden für den blauen und ultravioletten Spektralbereich haben in den letzten Jahren enorme Fortschritte gemacht. Mittlerweile werden externe Effizienzen erreicht, die denen von Halogenlampen entsprechen. Da die Strahlung jedoch auf einer sehr kleinen Fläche erzeugt wird, sind die Leistungsdichten außerordentlich hoch. Eine Schlüsselfunktion wird daher von den Kunststoffen (vor allem Epoxide) wahrgenommen, die den emittierenden Chip verkapseln und den Öffnungswinkel des extern nutzbaren Lichtstrahls definieren. Diese Kunststoffe müssen photochemisch besonders stabil sein, hochtransparent sein und die Formgebung zu einstellbaren Linsensystemen gestatten. Eine neue Herausforderung ist dadurch entstanden, dass weißes Licht nur unter Nutzung von Fluoreszenzkonvertern erzeugt werden kann [1]. Die dafür genutzten anorganischen Materialien (Aluminate, Nitride, Sulfide) müssen bei hohen Leistungsdichten als Nanopartikel vorliegen, um die schädliche Rückstreuung des Lichts auf die aktive Fläche zu unterdrücken. Für die Kunststoffe heißt das, dass Hybridsysteme aus anorganischen Nanoteilchen und Hochleistungskunststoffen zu entwickeln sind. Fragen der Grenzflächenchemie, der Alterung und der Verarbeitbarkeit müsen auf diesem Gebiet noch geklärt werden.

3. Anorganische Elektrolumineszenz

In den letzten Jahren hat ein seit langem bekanntes Konzept der Lichterzeugung neuen Aufschwung erfahren: die wechselstrombetriebene Elektrolumineszenz mit anorganischen Leucht-

pigmenten. Anwendungen sind z.B. Folienlampen, die als Hintergrundbeleuchtung von *displays* oder auch als großflächige dekorative Lichtquellen genutzt werden. Die Attraktivität liegt in der einfachen Struktur begründet (zwei Elektrodenflächen schließen eine Schicht mit den aktiven Leuchtstoffen sowie eine darauf befindliche dielektrische Schicht ein), die mit preisgünstigen Druckverfahren erzeugt werden kann. Kunststoffe stellen hier wiederum spezielle Funktionen bereit. Erstens können die Elektroden aus Kunstofffolien bestehen, die entweder mit ITO oder elektrisch leitfähigen Polymeren beschichtet sind, zweitens wird der Binder für die Leuchtpulver und die dielektrischen Pulver ebenfalls aus speziellen Polymeren formuliert, die einerseits eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen und andererseits auch als Diffusionsbarriere gegen Wasserdampf wirksam sein müssen. Die Synthese von Polymeren, die beide Eigenschaften verknüpfen, ist ein aktives Forschungsfeld. Zusammen mit weiteren Laminat-Schichten entsteht so ein emissives System, dessen Eigenschaften wesentlich durch die enthaltenen Polymere bestimmt wird.

4. Organische Leuchtdioden (OLED's)

Während in den vorhergehenden Beispielen die Lichterzeugung selbst noch anorganischen Komponenten obliegt und die Polymere unterstützende Funktionen übernehmen, nutzen organische Leuchtdioden (OLED's) auch für die elektrolumineszenten Funktionsträger Polymere und andere organische Substanzen. Man macht sich hier die Eigenschaft mancher konjugierter Polymere zunutze, nicht nur elektronische Leitfähigkeit analog zu einem Halbleiter auszubilden, sondern nach Ladungsträgerinjektion auch emissive Prozesse zwischen HOMO und LUMO zuzulassen [2]. Die stoffliche Grundlage sind auch nach jahrelanger Forschungsaktivität nur in einer kleinen Klasse von Polymeren zu finden, die Grundlage für praktisch alle denkbaren Anwedungen ist. Da die voll-organische Struktur einfache Strukturierungsmöglichkeiten erlaubt, sind auf dem Markt bereits kleinere *displays* zu finden (z.B. auf Mobiltelephonen). Das früher virulente Problem der Beständigkeit ist unter anderem durch Optimierung der Syntheserouten de facto gelöst worden; Lebensdauern von mehr als 10.000 h sind Routine. Die Polymerstabilität kann zudem noch durch Einkapselung verbessert werden [3]. Damit werden diese Systeme auch als Lichtquelle interessant, so dass in einigen Jahren mit der Markteinführung wirklich großflächiger Lichtquellen (Quadratmeter !) auf Polymerbasis zu rechnen ist. Wie mit anorganischen Leuchtdioden werden auch für OLED's Fluoreszenzkonverter für weißes Licht diskutiert [4]. Die Energieeffizienz ist neben den üblichen elektrischen Verlusten vor allem durch die Spinstatistik der Elektronen und Löcher begrenzt, da nur injizierte Singulettzustände zur Emission beitragen [5]. Mit Hilfe spezieller Farbstoffe (z.B. Iridium-Komplexe) lassen sich die Tripletts allerdings ebenfalls nutzen, so dass die Energieeffizienz solcher Lichtquellen zumindest theoretisch außerordentlich hoch sein kann. Im Übrigen ist auch der inverse Effekt (Photovoltaik) mit Polymersystemen demonstriert worden [6].

5. Organische Laser

Eine logische Weiterentwicklung der polymer–basierten Leuchtdioden sind Laserstrukturen auf Polymerbasis. Während die Demonstration von Laser-Aktivität durch optisches Pumpen bereits vor einiger Zeit demonstriert werden konnte, sind elektrisch gepumpte Systemes derzeit noch nicht realisierbar. Hauptproblem sind die hohen Stromdichten, die zumindest im Pulsbetrieb zum Erreichen der Laserschwelle zu realisieren sind; die elektrische Leitfähigkeit der Polymere ist dafür deutlich zu niedrig, so dass hier noch eine echte Herausforderung für die Polymersynthese zu finden ist. Womöglich finden sich Antworten in Hybridsystemen aus Polymeren und anorganischen Nanoteilchen [7].

6. Strukturierungsmethoden

Polymere lassen sich insbesondere aus Lösung oder Pasten heraus sehr gut mikrostrukturieren. Für elektronische Komponenten ist das bereits in komplexen Strukturen demonstriert worden [8]. Die mikrooptischen Strukturen werden dagegen häufig noch aus der Gasphase durch Bedampfung erzeugt; allerdings sind Prozesse aus der Flüssigphase heraus in Vorbereitung [9]. Mit Hilfe wäßriger Tinten aus Polyanionen (z.B. Polyacrylsäure) und Polykationen (z.B. Polyethylenimin) sind auch bereits dreidimensionale Strukturen ohne Masken erzeugt worden [10]. Für unmittelbare Anwendungen sind aber einfache Verfahren aus Lösung oder auch Siebdruck die interessanteren Ansätze.

7. Nichtlineare Optik

Einfache Strukturierungsmethoden lassen den Einsatz von Polymeren auch für elektrooptische Modulatoren als attraktiv erscheinen. Typische Strukturelemente sind ausgedehnte π–Systeme unter Beteiligung leicht polarisierbarer Gruppen, die entweder als Seitengruppen durch Vernetzung in das Polymer kovalent eingebunden sind oder als freie Chromophore in Polymermatrix dispergiert eingesetzt werden. Einige dieser Prinzipien werden in [11] diskutiert. Limitiert wird die Leistung solcher Materialien vor allem durch thermische und photochemische Stabilität.

8. Photonische Kristalle

Geordnete Strukturen aus hoch– und niedrigbrechenden Materialien zeigen durch Interferenzeffekte richtungsabhängige Transmissions- und Reflexionseigenschaften. Die daraus resultierenden Farbeffekte lassen sich z.B. für sogenanntes photonisches Papier nutzen [12]; attraktiv sind auch durch elektrische Felder kontrollierbare Strukturbildungen (z.B. mit Polystyrol–Partikeln [13].) Mit geeigneten Strukturen läßt sich in gewissen Raumrichtungen die Lichtausbreitung vollständig unterdrücken, man spricht dann von photonischen Bandlücken, in Analogie zu konventionellen Halbleitern. Das Potenzial solcher Materialien besteht vor allem in der Möglichkeit des Aufbaus vollständig optischer Schalter. Im Bereich des sichtbaren Lichts müssen die Abmesungen der Strukturelemente in photonischen Kristallen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen. Derzeit werden entsprechende Strukturen überwiegend mit Hilfe polymerer Template aufgebaut, z.B. aus monodispersen PMMA– oder Polystyrol–Kolloiden, die durch Emulsionspolymerisation gewonnen werden [14]. Höherer Kontrast im Brechungsindex läßt sich entweder durch Substitution der Polymere mit Schwerelementen (Cl, Br) [15] oder durch Verfüllung der Hohlräume mit Halbleitern erzielen.

Literatur

[1] S.Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. *A 64*, 417–418 (1997).

[2] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, R. Marks, C. Taliani, D. Bradley, D. Dos Santos, J. Brèdas, M. Lögdlund, and W. Salaneck, Nature *397*, 121–128 (1999).

[3] M. Álvaro, A. Corma, B. Ferrer, M. S. Galletero, H. García, and E. Peris, Chem. Mater. *16*, 2142–2147 (2004).

[4] S. A. Swanson, G. M. Wallraff, J. P. Chen, W. Zhang, L. D. Bozano, K. R. Carter, J. R. Salem, R. Villa, and J. C. Scott, Chem. Mater. *15*, 2305–2312 (2003).

[5] J. Wilson, A. Dhoot, A. Seeley, M. Khan, A. Köhler, and R. Friend, nature *413*, 828–831 (2001).

[6] M. Granström, K. Petritsch, A. Arias, A. Lux, M. Andersson, and R. Friend, Nature *395*, 257–260 (1998).

[7] L. Li, E. Beniash, E. R. Zubarev, W. Xiang, B. M. Rabatic, G. Zhang, and S. I. Stupp, nature materials *2*, 689–694 (2003).

[8] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo, Science *290*, 2123–2126 (2000).

[9] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, nature *421*, 829–833 (2003).

[10] G. M. Gratson, M. Xu, and J. A. Lewis, nature *428*, 386 (2004).

[11] L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel, and C. Xu, Adv. Mat. *7*, 519–540 (1995).

[12] H. Fudouzi and Y. Xia, Langmuir *19*, 9653–9660 (2003).

[13] T. Gong, D. T. Wu, and D. W. M. Marr, Langmuir *19*, 5967–5970 (2003).

[14] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, and C. M. S. Torres, Chem. Mater. *12*, 2508–2512 (2000).

[15] M. Egen, R. Voss, B. Griesebock, R. Zentel, S. Romanov, and C. S. Torres, Chem. Mater. *15*, 3786–3792 (2003).