

# „Synthetische Metalle“: eine neue Rolle für organische Polymere (Nobel-Vortrag)\*\*

Alan G. MacDiarmid\*

Seit der Entdeckung im Jahre 1977, dass Polyacetylen ( $\text{CH}_x$ ), heute im Allgemeinen als Prototyp für leitfähige Polymere bekannt, durch chemische oder elektrochemische p- oder n-Dotierung in den metallischen Zustand gebracht werden kann, hat sich die Entwicklung auf dem Gebiet leitfähiger Polymere auf unerwartet rasante Weise beschleunigt, und eine Vielzahl anderer leitender Polymere ist seitdem entdeckt worden. Andere Arten der Dotierung, wie Photodotierung und Dotierung durch Ladungsinjektion, bei denen keine Dotierungsgen-  
ionen beteiligt sind, sind ebenfalls

bekannt. Eine aufregende Herausforderung ist die Entwicklung preisgünstiger Plastik- oder Papier-Einwegbauteile. Zur Fertigung elektronischer Bauelemente mit konventionellen anorganischen Leitern wie Metallen und Halbleitern wie Silicium sind üblicherweise zahlreiche Ätz- und Lithographievorgänge notwendig. Die vielen erforderlichen Verarbeitungs- und Ätzschritte setzen ein unteres Preislimit. Andererseits ist die Kombination der nützlichen Eigenschaften bei leitfähigen Polymeren, z.B. Flexibilität und Verarbeitbarkeit aus Lösung, mit der metallischen Leitfähigkeit bzw.

Halbleitfähigkeit allzu verlockend; das Fehlen einfacher Methoden zur Herstellung von billigen leitfähigen Polymerbauteilen schränkt jedoch die breite Anwendung solcher Materialien ein. Wir beschreiben hier eine neuartige, einfache und billige Methode zur Herstellung von Mustern aus leitfähigem Polymer durch einen von uns als „Line Patterning“ bezeichneten Prozess.

**Stichwörter:** Flüssigkristalle • Leitfähige Materialien • Nanoelektronik • Nobel-Aufsätze • Polymere

## Einleitung

Ein organisches Polymer, das die elektrischen, elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften eines Metalls aufweist und dabei die normalerweise mit konventionellen Polymeren verbundenen mechanischen Eigenschaften, die einfache Verarbeitbarkeit usw. beibehält, wird als „intrinsisch leitfähiges Polymer“ (intrinsically conducting polymer, ICP) bezeichnet, besser bekannt unter der Bezeichnung „synthetisches Metall“. Intrinsisch sind die Eigenschaften eines solchen ICPs in Bezug auf eine „dotierte“ Form des Polymers. Diese Polymerklasse unterscheidet sich vollständig von „leitfähigen Polymeren“, bei denen es sich lediglich um eine physikalische Mischung aus einem nichtleitenden Polymer und einem leitfähigen Material wie Metall oder Kohlepulver handelt, das im Polymer verteilt vorliegt.

[\*] Prof. A. G. MacDiarmid  
Department of Chemistry  
University of Pennsylvania  
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)  
Fax: (+1) 215-898-8378  
E-mail: macdiarm@sas.upenn.edu

[\*\*] Copyright© The Nobel Foundation 2001. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

## Das Konzept der Dotierung

Konjugierte organische Polymere sind entweder Isolatoren oder Halbleiter. Diejenigen unter diesen Polymeren, deren Leitfähigkeit sich vom halbleitenden Bereich ausgehend über mehrere Größenordnungen erhöhen lässt, allgemein als „elektronische Polymere“ bezeichnet, haben seit 1990 aufgrund ihrer Verwendung in lichtemittierenden Dioden enorme wissenschaftliche und technische Bedeutung erlangt.<sup>[1]</sup> Am Beispiel von *trans*-(CH)<sub>x</sub> und Polyanilin-Emeraldinbase ist in Abbildung 1 der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei Dotierung über viele Größenordnungen hinweg dargestellt. Der für ein elektrisch leitfähiges Polymer erreichbare Maximalwert der Leitfähigkeit hat sich durch die jüngste Entdeckung von Supraleitfähigkeit bei regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) um den Faktor Unendlich vervielfacht.<sup>[2]</sup> Obwohl dieses Phänomen nur in sehr dünnen Polymerenschichten in einer Feldeffekt(FET)-Anordnung bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 2 K) auftrat, kennzeichnet es einen historischen Quantensprung – Supraleitfähigkeit in einem organischen Polymer!

Vor der Entdeckung der zum damaligen Zeitpunkt neuartigen Dotierung von Polyanilin durch Protonensäuren, bei der die Zahl der mit der Polymerkette assoziierten Elek-

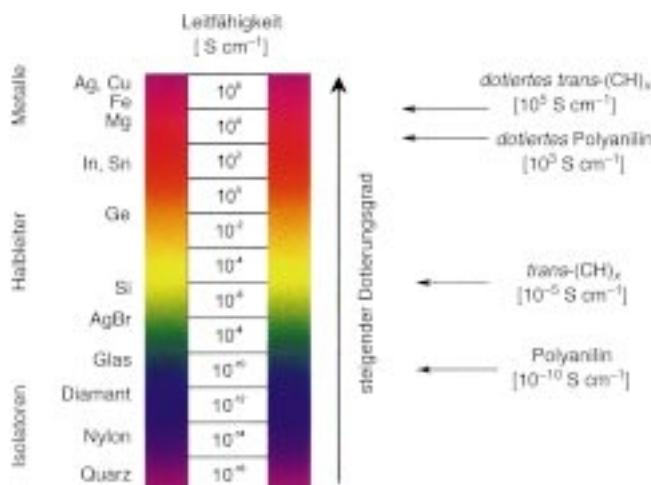


Abbildung 1. Leitfähigkeit elektronisch leitender Polymere.

tronen unverändert bleibt,<sup>[3]</sup> wurde die Dotierung sämtlicher leitfähiger Polymere mit Redoxdotierung durchgeführt. Dieses Verfahren schließt ein partielles Hinzufügen (Reduktion) oder Entfernen (Oxidation) von Elektronen zum bzw. vom  $\pi$ -System des Polymerrückgrats ein.<sup>[4-6]</sup>

Das Konzept der Dotierung ist das außergewöhnliche, zentrale, grundlegende und vereinende Merkmal, das leitfähige Polymere von allen anderen Polymertypen unterscheidet.<sup>[7]</sup> Während des Dotierungsvorgangs wird ein organisches Polymer, entweder ein Isolator oder ein Halbleiter mit einer geringen Leitfähigkeit von typischerweise  $10^{-10}$  bis  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>, in ein leitfähiges, „metallisches“ Polymer überführt (ca. 1 bis  $10^4$  S cm<sup>-1</sup>). Die kontrollierte Zugabe einer bekannten, üblicherweise geringen ( $\leq 10\%$ ), nichtstöchiometrischen Menge einer chemischen Substanz führt zu einer drastischen Änderung der elektronischen, elektrischen, magnetischen, optischen und strukturellen Eigenschaften des Polymers. Die Dotierung ist reversibel, und das ursprüngliche Polymer kann mit einem nur geringen oder gänzlich ohne Abbau des Polymerrückgrats zurückhalten werden. Sowohl am Dotierungs- als auch am Dedotierungsprozess sind zur Stabilisierung des dotierten Zustands Dotierungsgegenionen beteiligt, die entweder auf chemischem oder elektrochemi-

schem Wege eingeführt werden.<sup>[6]</sup> Außerdem kennt man transitorische Dotierungsmethoden, mit denen keine Dotierungssionen eingeführt werden.<sup>[8]</sup>

Beliebige Leitfähigkeiten erhält man einfach durch kontrolliertes Einstellen des Dotierungsgrades vom nichtdotierten (isolierenden oder halbleitenden) bis zum vollständig dotierten (hoch leitfähigen) Zustand. Auch lassen sich leitfähige Blends aus einem (dotierten) leitfähigen Polymer und einem konventionellen Polymer (Isolator) herstellen, deren Leitfähigkeiten dann über das Mengenverhältnis der beiden Polymere einstellbar sind.<sup>[9]</sup> Mit diesem Verfahren lassen sich die erwünschten Eigenschaften der jeweils eingesetzten Polymertypen auf eine optimale Weise kombinieren.

Seit der Entdeckung im Jahre 1977, dass Polyacetylen ( $\text{CH}_x$ ), heute im Allgemeinen als Prototyp für leitfähige Polymere anerkannt, durch chemische oder elektrochemische p- oder n-Dotierung in den metallischen Zustand überführt werden kann,<sup>[7, 10, 11]</sup> hat sich die Entwicklung auf dem Gebiet leitfähiger Polymere auf eine unerwartet rasante Weise beschleunigt, und eine Vielzahl anderer Polymere und deren Derivate sind seitdem entdeckt worden.<sup>[5, 6]</sup> Angeregt wurde dieses rasante Wachstum durch die grundsätzliche Neuartigkeit der Forschungsrichtung und deren disziplinübergreifende Bedeutung für Forscher aus unterschiedlichen Bereichen – Chemiker, Elektrochemiker, Biochemiker, experimentell tätige und theoretische Physiker sowie Elektronik- und Elektroingenieure – sowie deren Bedeutung für die Entwicklung wichtiger technischer Anwendungen auf Basis leitfähiger Polymermaterialien.

Im „dotierten“ Zustand besteht das Rückgrat eines leitfähigen Polymers aus einem System delokalizierter  $\pi$ -Elektronen. Im undotierten Zustand kann das Polymer entweder, wie bei  $\text{trans}-(\text{CH})_x$  der Fall, ein konjugiertes Rückgrat aufweisen, das nach der Dotierung in modifizierter Form erhalten bleibt, oder es kann ein nichtkonjugiertes Rückgrat aufweisen, das erst durch p-Dotierung in eine konjugierte Form überführt wird (ein Beispiel ist Polyanilin-Leukoemeraldinbase), oder es kann, wie bei Polyanilin-Emeraldinbase, eine nichtkonjugierte Struktur aufweisen, die erst durch Dotierung mit Protonensäure in die konjugierte Form überführt wird.

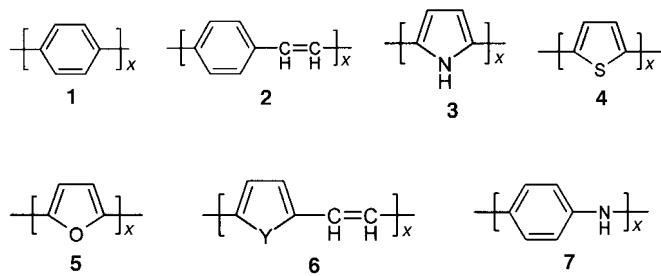
Alan MacDiarmid wurde vor 74 Jahren in Neuseeland geboren. Nach seinem Studium an der University of New Zealand (M.Sc. 1950), an der University of Wisconsin (Ph.D. 1953) und an der Cambridge University (Ph.D. 1955) schloss er sich 1955 der Fakultät der University of Pennsylvania an, wo er gegenwärtig einen Lehrstuhl als Blanchard Professor of Chemistry innehat. Während der vergangenen 24 Jahre beschäftigte er sich ausschließlich mit leitfähigen Polymeren und



hier insbesondere mit der Synthese, Chemie, Dotierung, Elektrochemie, Leitfähigkeit und den magnetischen und optischen Eigenschaften dieser Materialien sowie mit der Verarbeitung von Polyacetylen und Polyanilin. Er ist Autor/Coautor von etwa 600 Veröffentlichungen und Inhaber von 20 Patenten und hat zahlreiche nationale und internationale Auszeichnungen erhalten. 1973 begann MacDiarmid mit seinen Forschungen an (SN)<sub>x</sub>, einem ungewöhnlichen polymeren Material mit metallischer Leitfähigkeit. Sein Interesse an organischen leitfähigen Polymeren wurde 1975 geweckt, als ihm Hideki Shirakawa vom Tokyo Institute of Technology eine Probe mit Polyacetylen zeigte. Die nachfolgende Zusammenarbeit zwischen MacDiarmid, Shirakawa und Alan Heeger (damals Department of Physics an der University of Pennsylvania) führte zu der historischen Entdeckung der metallischen Leitfähigkeit in einem organischen Polymer und zur Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2000.

## Redoxdotierung

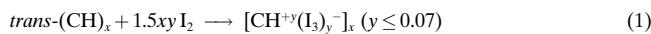
Sämtliche leitfähigen Polymere (und die meisten ihrer Derivate), z.B. Poly-(*para*-phenylen) **1**, Poly(phenylenvinylben) **2**, Polypyrrol **3**, Polythiophen **4**, Polyfuran **5**, hetero-



cyclische Polymere des Typs **6** (Y=NH, NR, S, O), Polyanilin **7**, können einer p- und/oder n-Redoxdotierung durch chemische und/oder elektrochemische Prozesse unterworfen werden, im Verlauf derer sich die Zahl der mit dem Polymerrückgrat assoziierten Elektronen ändert.<sup>[5, 6]</sup> Ausgewählte Beispiele für verschiedene Dotierungstypen werden unten vorgestellt.

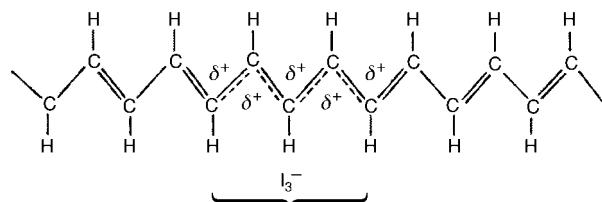
## Chemische und elektrochemische p-Dotierung

p-Dotierung, d.h. partielle Oxidation am  $\pi$ -Rückgrat eines organischen Polymers, wurde erstmals nach Behandlung von *trans*-(CH)<sub>x</sub> mit einem Oxidationsmittel wie Iod beobachtet [Gl. (1)].<sup>[7]</sup>



Dieser Prozess war von einem Anstieg der Leitfähigkeit von ca.  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  bis ca.  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$  begleitet. Wird das Polymer vor der Dotierung durch Verstrecken um das fünf- bis sechsfache höher orientiert, so erreicht man Leitfähigkeiten in Verstreckungsrichtung von bis zu ca.  $10^5 \text{ Scm}^{-1}$ .<sup>[5, 6]</sup>

Ungefähr 85 % der positiven Ladung ist über 15 CH-Einheiten hinweg delokalisiert (in Schema 1 zur Vereinfachung nur über fünf Einheiten dargestellt), wodurch sich ein



Schema 1.

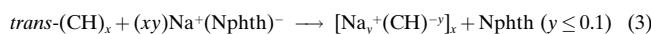
positives Soliton ergibt. p-Dotierung lässt sich auch durch elektrochemische anodische Oxidation erreichen, indem man z.B. einen *trans*-(CH)<sub>x</sub>-Film in eine Lösung von LiClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat eintaucht und mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle verbindet, wobei gleichzeitig eine zweite,

mit dem negativen Pol verbundene Elektrode in die Lösung eintaucht [Gl. (2)].<sup>[10]</sup>



## Chemische und elektrochemische n-Dotierung

n-Dotierung, d.h. partielle Reduktion am  $\pi$ -Rückgrat eines organischen Polymers, wurde ebenfalls nach Behandlung von *trans*-(CH)<sub>x</sub> mit einem Reduktionsmittel wie flüssigem Natriumamalgam oder vorzugsweise Naphthalinnatrium beobachtet [Gl. (3)].<sup>[7]</sup>



Das antibindende  $\pi$ -System wird bei diesem Prozess teilweise besetzt, was gleichzeitig zu einem Anstieg der Leitfähigkeit auf ca.  $10^3 \text{ Scm}^{-1}$  führt. Analog zur p-Dotierung lässt sich n-Dotierung außerdem mit elektrochemischer kathodischer Reduktion durchführen,<sup>[11]</sup> indem man beispielsweise einen *trans*-(CH)<sub>x</sub>-Film in eine Lösung von LiClO in Tetrahydofuran eintaucht und mit dem negativen Pol einer Gleichstromquelle verbindet, wobei der positive Pol mit einer ebenfalls in die Lösung eintauchenden Elektrode verbunden ist [Gl. (4)].

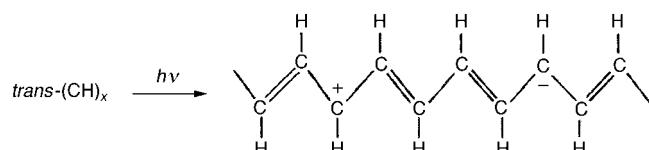


Bei sämtlichen chemischen und elektrochemischen p- und n-Dotierungsprozessen, die für (CH)<sub>x</sub> entwickelt wurden, und bei den analogen Prozessen für andere Polymere werden Gegenionen eingeführt, die die Ladung am Polymerrückgrat stabilisieren. In jedem dieser Fälle erhält man spektroskopische Signaturen, die z.B. von Solitonen, Polaronen, Bipolaronen usw. stammen und die für das geladene Polymer charakteristisch sind. Diese Art der Dotierung geht daher in konzeptioneller Hinsicht erheblich über die unten beschriebenen Dotierungsprozesse ohne Beteiligung von Gegenionen hinaus, d.h. Dotierungsprozesse, bei denen „übergangsweise dotierte“ Spezies gebildet werden, deren spektroskopische Signaturen denen von Polymeren ähneln, die Dotierungsspezies enthalten. Dieser Dotierungstyp kann Informationen liefern, die mit der chemischen oder elektrochemischen Dotierung nicht zugänglich sind. Beispiele für solche Redoxdotierungen, die man als „Photodotierung“ und „Dotierung durch Ladungsinjektion“ bezeichnet, sind unten beschrieben.

## Dotierung ohne Dotierungsspezies

### Photodotierung

Wird z.B. *trans*-(CH)<sub>x</sub> einer Strahlung ausgesetzt, deren Energie größer ist als die Bandlücke, so werden Elektronen über die Bandlücke hinweg angehoben, und das Polymer unterliegt einer „Photodotierung“. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen werden spektroskopische Signaturen beobachtet, die beispielsweise für Solitonen charakteristisch sind (Schema 2).<sup>[12]</sup>



Schema 2.

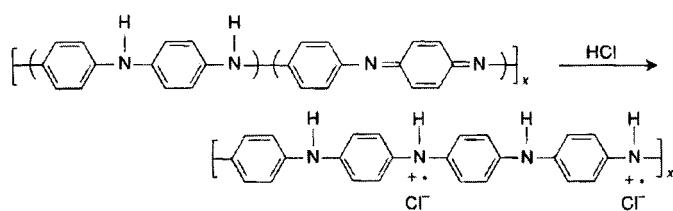
Die positiven und negativen Solitonen sind hier der Einfachheit halber schematisch so dargestellt, als würden sie sich auf lediglich einer CH-Einheit aufhalten; tatsächlich sind sie über etwa 15 CH-Einheiten verteilt. Aufgrund der Rekombination von Elektronen und Löchern verschwinden die Solitonen rasch, sobald die Bestrahlung unterbrochen wird. Das Anlegen einer Spannung während der Bestrahlung führt zu einer Trennung von Elektronen und Löchern und somit zu Photoleitfähigkeit.

## Dotierung durch Ladungsinjektion

Dotierung durch Ladungsinjektion wird am zweckmäßigsten mit einer Metall/Isolator/Halbleiter(MIS)-Anordnung durchgeführt, bei der es sich im Wesentlichen um ein Metall und ein leitfähiges Polymer handelt, die durch eine dünne isolierende Schicht mit hoher Durchschlagfestigkeit voneinander getrennt sind. Genau dieses Verfahren führte übrigens zu der oben erwähnten Beobachtung von Supraleitfähigkeit in einem Polythiophenderivat. Durch Anlegen einer geeigneten Spannung in Rückgratrichtung lässt sich beispielsweise eine Ladungsschicht auf der Oberfläche, die Akkumulationsschicht, erzeugen, die an leitfähigen Polymeren ausführlich untersucht worden ist.<sup>[8, 13]</sup> Die Ladungen am Polymer, z. B. an  $(CH)_x$  oder Poly(3-hexylthiophen), wurden ohne Dotierungsgegenionen eingeführt. Die spektroskopischen Eigenschaften der auf diese Weise gebildeten, geladenen Spezies können damit ohne störende Dotierungssionen bequem untersucht werden. Auf diese Weise zugängliche Messungen zeigen Signaturen, die charakteristisch sind für Solitonen und für die an chemisch und elektrochemisch dotierten Polymeren beobachtete Mid-Gap-Absorptionsbande. Bei der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungen auf der Polymerkette und Dotierungssionen handelt es sich um eine sehr starke Wechselwirkung, die die Energetik eines Systems vollkommen verändern kann.

## Dotierung ohne Redoxchemie

Diese Art der Dotierung unterscheidet sich von der oben beschriebenen Redoxdotierung dadurch, dass sich die Zahl der Elektronen im Polymerrückgrat während des Dotierungsvorgangs nicht ändert. Während der Dotierung findet lediglich eine Umgruppierung von Energieniveaus statt. Am Beispiel der Polyanilin-Emeraldinbase wurde durch einen Prozess dieser Art, unter Bildung eines umgebungsstabilen Polysemichinon-Radikalkations, erstmals ein organisches Polymer in den hoch leitfähigen Bereich dotiert. Die Umsetzung gelingt durch Behandeln der Emeraldinbase mit wässriger Protonensäure (Schema 3) und geht, unter Bildung der

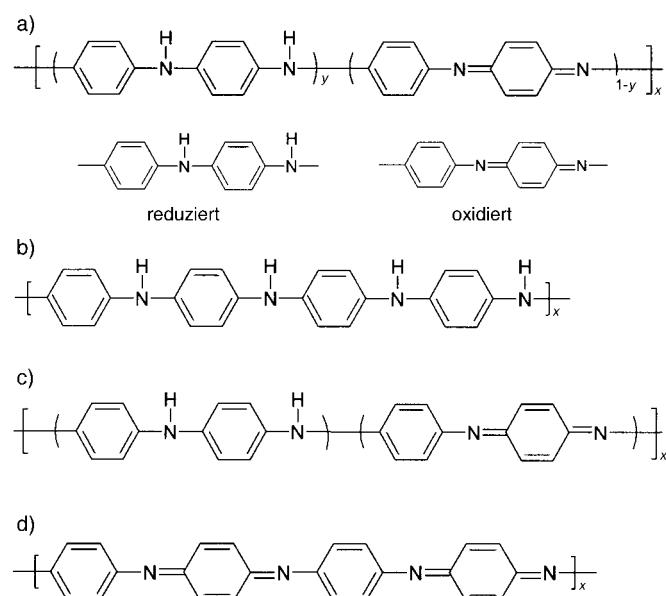


Schema 3.

protonierten Emeraldinbase, mit einem Anstieg der Leitfähigkeit um neun bis zehn Größenordnungen (bis zu ca.  $3 \text{ Scm}^{-1}$ ) einher.<sup>[14-16]</sup> Der Anwendungsbereich der Dotierung mit Protonensäuren wurde inzwischen auf heterocyclische Systeme des Typs 6 ausgeweitet.<sup>[17]</sup>

## Die Polyaniline

Bei den Polyanilinen handelt es sich um eine sehr wichtige Klasse von elektrisch leitfähigen Polymeren. Polyaniline leiten sich von der in Schema 4a gezeigten allgemeinen



Schema 4. a) Allgemeine Grundstruktur von Polyanilinen mit reduzierten und oxidierten Repetiereinheiten, b) vollständig reduziertes Polymer, c) halboxidiertes Polymer, d) vollständig oxidiertes Polymer.

Grundstruktur ab, die aus alternierend angeordneten, reduzierten und oxidierten Repetiereinheiten aufgebaut ist.<sup>[3, 14, 15]</sup> Die *mittlere* Oxidationsstufe kann von  $y=1$  (vollständig reduziertes Polymer) über  $y=0.5$  („halboxidiertes“ Polymer) bis  $y=0$  (vollständig oxidiertes Polymer) kontinuierlich variiert werden (Schema 4b-d). Die Bezeichnungen „Leukoemeraldin“, „Emeraldin“ und „Pernigranilin“ beziehen sich auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen –  $y=1, 0.5$  bzw.  $0$  – des Polymers, das entweder basisch („Emeraldinbase“) oder in protonierter Form als Salz („Emeraldinhydrochlorid“) vorliegen kann.<sup>[3, 14, 15]</sup> Im Prinzip können die Imin-Stickstoffatome vollständig oder teilweise protoniert werden, wobei der Protonierungsgrad der Polymerbase von

ihrer Oxidationsstufe und vom pH-Wert der wässrigen Säure abhängt. Zum Beispiel führt die vollständige Protonierung der Imin-Stickstoffatome der Emeraldinbase durch wässrige Salzsäure zur Bildung eines delokalisierten Polysemichinon-Radikalkations,<sup>[3, 15, 18]</sup> begleitet von einem Anstieg der Leitfähigkeit um einen Faktor von ca. 10<sup>10</sup>.

Das teilweise protonierte Emeraldinhydrochloridsalz kann durch entweder chemische oder elektrochemische oxidative Polymerisation von Anilin leicht synthetisiert werden.<sup>[3, 14, 15]</sup> Aus dem Salz erhält man durch Deprotonierung mit wässriger Ammoniaklösung Emeraldinbasenpulver (ein Halbleiter).

### Erlaubte Oxidationsstufen

Wie man anhand der allgemeinen Strukturformel für die Polyanilinbase (Schema 4a) erkennt, könnte das Polymer im Prinzip kontinuierliche Oxidationsstufen über den gesamten Bereich vom vollständig reduzierten (Oxidationsstufe des Leukoemeraldins  $y=1$ ) bis hin zum vollständig oxidierten Material (Oxidationsstufe des Pernigranilins  $y=0$ ) aufweisen. Allerdings konnten wir zeigen,<sup>[16]</sup> dass zumindest in *N*-Methyl-2-pyrrolidinon(NMP)-Lösung im Bereich  $y=1-0.5$  (Oxidationsstufe des Emeraldins) nur zwei Chromophore vorliegen, die den beiden Spezies mit  $y=1$  und  $y=0.5$  entsprechen, und dass alle Zwischenoxidationsstufen auf molekularer Ebene aus einer Mischung der für diese beiden Zustände charakteristischen Chromophore zustandekommen.

Da die meisten interessierenden Eigenschaften des Polyanilins den festen Zustand betreffen, führten wir eine Reihe von Messungen an Proben im Festkörperzustand durch. Die Messungen zeigen, dass das gleiche Phänomen sowohl im Bereich der Oxidationsstufe  $y=1-0.5$  als auch im Bereich  $y=0.5-0$  auftritt. Innerhalb dieser Bereiche treten sämtliche Zwischenoxidationsstufen auf molekularer Ebene lediglich als Ergebnis einer Mischung der für die beiden jeweiligen Grenzzustände charakteristischen Chromophore auf.<sup>[19, 20]</sup>

### Dotierung

Polyanilin nimmt eine besondere Rolle innerhalb der Gruppe der leitfähigen Polymere ein, indem es sich durch zwei völlig unterschiedliche Prozesse in die hoch leitfähige, dotierte Form überführen lässt: durch Dotierung mit Protonensäure und durch oxidative Dotierung. Dotierung mit Protonensäure der Emeraldinbaseneinheit mit beispielsweise 1M wässriger Salzsäure führt zu einer vollständigen Protonierung der Imin-Stickstoffatome und zu vollständig protoniertem Emeraldinsalz.<sup>[14, 15]</sup>

Wie in Abbildung 2 gezeigt, steigt die Leitfähigkeit bei Protonierung um 9 bis 10 Größenordnungen an und erreicht ihren höchsten Wert bei etwa 1M HCl. Ein gleichermaßen dotiertes Polymer kann durch chemische Oxidation (p-Dotierung) der Leukoemeraldinbase erhalten werden.<sup>[3]</sup> In diesem Fall ist das  $\sigma/\pi$ -System am Oxidationsprozess beteiligt, während bei der p-Dotierung üblicherweise nur das  $\pi$ -System

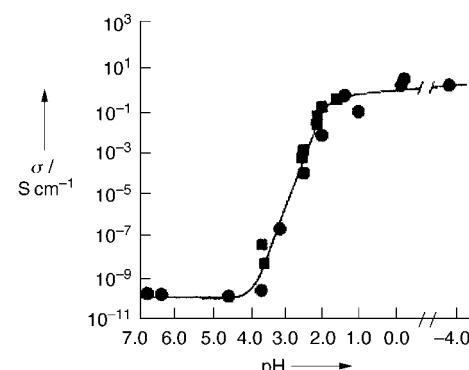
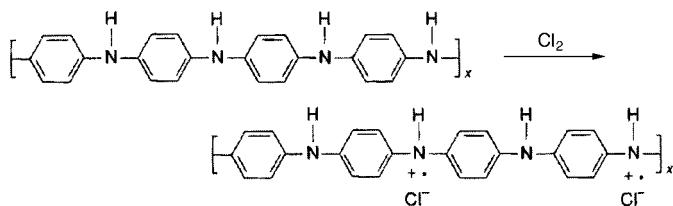


Abbildung 2. Leitfähigkeit der Emeraldinbase in Abhängigkeit vom pH-Wert der HCl-Dotierlösung bei Dotierung mit Säure (● und ■ kennzeichnen zwei verschiedene Messreihen).<sup>[14, 15]</sup>

eine Rolle spielt. Die Reaktion von Polyanilin mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlormethan führt zur Bildung von Emeraldinhydrochlorid (Schema 5).



Schema 5.

### Nanoelektronik

Das grundsätzliche Ziel der Nanoelektronikforschung besteht darin, das inzwischen gut fundierte Gebiet elektrisch leitfähiger Polymere mit dem neuen, gerade aufkommenden Gebiet der Nanowissenschaften zu verschmelzen. Durch Anwendung einer elektrostatischen Fertigungsmethode („Elektrospinning“) gelingt dabei die Herstellung von nanoelektronischen Schaltungen und Bauelementen, die wesentlich kleiner sind als der Durchmesser eines menschlichen Haars (ca. 50 000 nm). Nach üblicher Definition ist ein Nanomaterial aus einem Stoff oder einer Struktur aufgebaut, die in zumindest einer Dimension eine Länge von weniger als 100 nm (0.1 µm) aufweist.<sup>[21]</sup>

Unsere Zielsetzung war es, 1) eine Methode zu entwickeln, mit der Nanofasern (Durchmesser < 100 nm) aus organischem Polymer kontrollierbar und reproduzierbar hergestellt werden können, sodass sämtliche Fasern aus einem Ansatz einen Durchmesser von < 100 nm aufweisen, und 2) auf eine reproduzierbare und kontrollierbare Weise erstmals Nanofasern aus elektrisch leitfähigem Polymermaterial (im halbleitenden und metallischen Bereich vorliegend) und/oder aus Blends von leitendem Polymermaterial mit konventionellen organischen Polymeren herzustellen, um diese Materialien auf ihre Verwendbarkeit für die Fertigung nanoelektronischer Bauelemente hin zu prüfen.

Beträchtliche Fortschritte beim Erreichen unserer Zielsetzungen wurden durch Anwendung einer verhältnismäßig unbekannten, einfachen, bequemen und billigen „Elektro-

spinning“-Methode erzielt.<sup>[22–27]</sup> Die Herstellung der ersten leitfähigen Polymerfaser (Durchmesser ca. 950 nm bis 2100 nm) aus *rac*-Camphersulfonsäure-dotiertem Polyanilin (PAn·HCSA) in Form eines Blends mit Polyethylenoxid (PEO) hatten wir zuvor beschrieben.<sup>[23]</sup> Es war für uns überraschend, dass ein elektrisch leitfähiges Polymer wie Polyanilin, für das man eine höhere Abbaufähigkeit erwarten sollte als für die meisten konventionellen organischen Polymere, das an der Luft und bei Raumtemperatur bei 25000 V durchgeführte Elektrospinning ohne wahrnehmbare chemische oder physikalische Veränderung übersteht.

## **Elektrospinning**

Beim Elektrospinning kommt eine einfache, schnelle, billige, elektrostatische, nichtmechanische Methode zum Einsatz, bei der eine Lösung des Polymers (als Lösungsmittel kam bereits eine Vielzahl gängiger Solventien einschließlich Wasser zum Einsatz) in eine Injektionsspritze oder eine Glaspipette eingebracht wird, die in einem Abstand von 5 bis 30 cm von einer Metallkathode fixiert ist.<sup>[24]</sup> Der positive (anodische) Pol eines regelbaren Hochspannungswandlers wird an die Metallspitze der Injektionsspritze oder an dem in die Polymerlösung der Glaspipette eingeführten Draht angebracht; der negative Pol ist mit der Metallkathode verbunden. Die Spitze der Spritze kann entweder vertikal über der Kathode oder in jedem anderen, passenden Winkel dazu platziert werden. Sobald die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode einen kritischen Wert von ca. 14000 V bei einem Abstand von ca. 20 cm erreicht, überwindet die Ladung die Oberflächenspannung des deformierten Tropfens aus der Polymerlösung an der Spitze der Spritze, wodurch ein Strahl produziert wird. Da die Polymermoleküle alle die gleiche (positive) Ladung tragen, stoßen sie sich während des wenige Millisekunden dauernden Fluges von der Anode zur Kathode gegenseitig ab und werden dabei separiert.<sup>[25]</sup> Gleichzeitig findet eine rasche Verdampfung der Lösungsmittelmoleküle statt, deren Geschwindigkeit sich durch die Abstoßung zwischen den gleichnamig geladenen (positiven) Lösungsmittelmolekülen erhöht. Unter geeigneten Bedingungen sammeln sich trockene, meterlange Fasern an der Oberfläche der Kathode an, die ein Gewebe bilden, dessen Fasern, abhängig von den experimentellen Parametern, Durchmesser im Nano- bis Mikrometerbereich aufweisen (Abbildung 3).

## **Fertigung von Nanofasern**

Da die bei unseren urprünglichen Versuchen<sup>[23]</sup> erhaltenen Submikron-Fasern nicht als echte „Nanofasern“ klassifiziert werden konnten, hatten wir uns als nächstes das Ziel gesetzt, die „Schallmauer“ zur Nanotechnologie zu durchbrechen und gleichmäßige und reproduzierbare, echte Nanofasern mit Durchmessern <100 nm aus organischen Polymeren herzustellen. Die Herstellung solcher Fasern (Abbildung 4) gelang durch Verwendung einer 8-Gew.-proz. Lösung von Polystyrol ( $M_w$  212400) in Tetrahydrofuran bei einer Spannung von

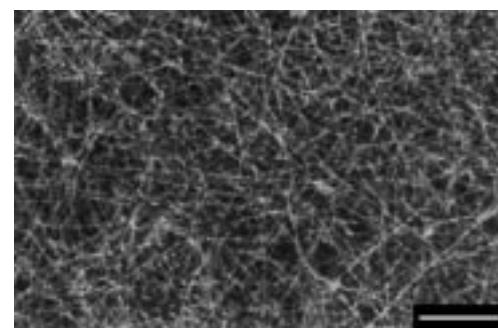


Abbildung 3. Nanofaser-Blend aus 50-proz. PAn·HCSA, gefertigt aus 2-proz. PAn·HCSA und 2-proz. PEO aus einer Chloroform-Lösung bei 25000 V (jeweils Gew.-%); der Abstand Anode–Kathode beträgt 25 cm. Skalierung: 100000 nm.

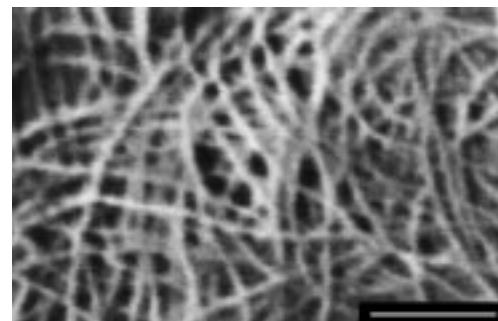


Abbildung 4. Durch Elektrospinning gefertigte Polystyrolfasern (siehe Text). Skalierung: 1000 nm.

20000 Volt und einem Anoden-Kathoden-Abstand von 30 cm. Die Fasern wurden als Vlies auf einem Aluminiumtarget gesammelt und wiesen einen mittleren Durchmesser von 43.1 nm bei einem Maximum von 55.0 nm und einem Minimum von 26.9 nm auf. Andere Versuche unter Verwendung von Polystyrol ergaben Fasern mit einem mittleren Durchmesser von 30.5 nm bei einem Maximum von 44.8 nm und einem Minimum von 16.0 nm. Dabei sei erwähnt, dass die 16-nm-Faser eine Dicke von gerade ca. 30 Polystyrolmolekülen aufweist. Außerdem ist noch interessant, dass der Durchmesser einer solchen Faser im Bereich der ca. 4–30 nm messenden mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren liegt.<sup>[26]</sup>

## **Elektrisch leitfähige Polymerfasern**

Durch Anwendung einer neueren Methode zur Fertigung von Polyanilinfasern<sup>[27]</sup> gelang uns die Herstellung von hoch leitfähigen, schwefelsäuredotierten Polyanilinfasern (mittlerer Durchmesser 139 nm, Maximum 275 nm, Minimum 96 nm) durch Einbringen einer etwa 20-Gew.-proz. Lösung von Polyanilin in konz. Schwefelsäure in eine Glaspipette, deren Spitze ca. 3 cm über der Oberfläche einer in reines Wasser eintauchenden Kupferkathode bei einer Potentialdifferenz von 5000 V platziert war. Die Fasern sammeln sich dabei im Wasser oder auf der Wasseroberfläche an. Die Leitfähigkeit einer einzelnen Faser betrug ca.  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ , ein Wert, der aufgrund der partiellen Dedotierung der Faser in der Wasserkathode zu erwarten war. Wie sich herausstellte, hängen Durchmesser und Länge der Faser von der Natur des

verwendeten Polyanilins ab (Abbildung 5). Die Fertigung von Fasern mit weniger als 100 nm Durchmesser sollte ohne größere Schwierigkeiten gelingen.

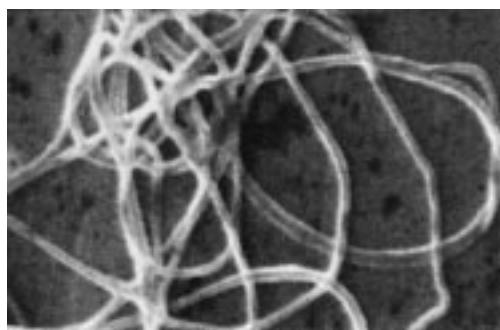


Abbildung 5. Faser aus 100% Polyanilin mit einem mittleren Durchmesser von 139 nm.

Es ist verhältnismäßig leicht, leitfähige Blends aus PAn·HCSA und einer Vielzahl unterschiedlicher konventioneller Polymere wie Polyethylenoxid, Polystyrol oder Polyacrylnitril herzustellen. Zum Beispiel erhält man durch Elektrospinning aus Chloroformlösung ca. 20-Gew.-proz. Blends von PAn·HCSA in Polystyrol ( $M_w$  114200), mit einem mittleren Faserdurchmesser von 85.8 nm sowie Maximal- und Minimaldurchmessern von 100.0 nm bzw. 72.0 nm. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Fasern ist ausreichend hoch, sodass für rasterelektronische Aufnahmen keine Goldschicht aufgebracht werden muss.

Falls gewünscht, lassen sich isolierte, einzelne Nanofasern sammeln und untersuchen. Hierzu wird ein geeigneter Träger, z.B. ein Objektträger, ein Siliciumwafer oder eine Kupferdraht-Öse, zwischen Anode und Kathode gehalten und zum Sammeln der einzelnen Fasern einige Sekunden in der Nähe der Kathode positioniert (Abbildung 6).

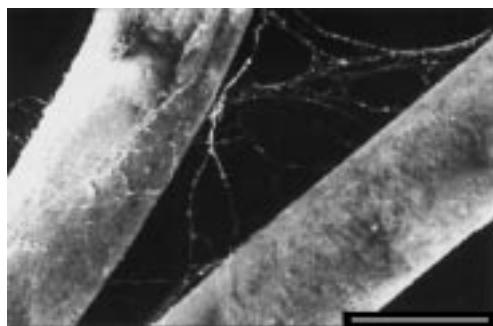


Abbildung 6. Polystyolfasern (33fach vergrößerte Aufnahme), gesammelt auf einem gebogenen Kupferdraht und anschließend durch In-situ-Abbildung aus wässriger Lösung mit einer dünnen Schicht Polypyrrol überzogen. Skalierung: 1 mm.

Abbildung 7 zeigt die Strom/Spannungs-Kennlinien für eine einzelne Faser von 419 nm Durchmesser (Faser 1) und für eine Faser von ca. 600 nm Durchmesser (Faser 2), bestehend aus einem Blend aus 50-Gew.-proz. PAn·HCSA und Polyethylenoxid, das auf einem mit einer dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schicht überzogenen Siliciumwafer gesammelt wurde. Auf der Faser wurden nach deren Abscheidung auf dem Träger zwei Goldschichten als Elektroden in einem Abstand von 60.3  $\mu\text{m}$  abgeschieden.

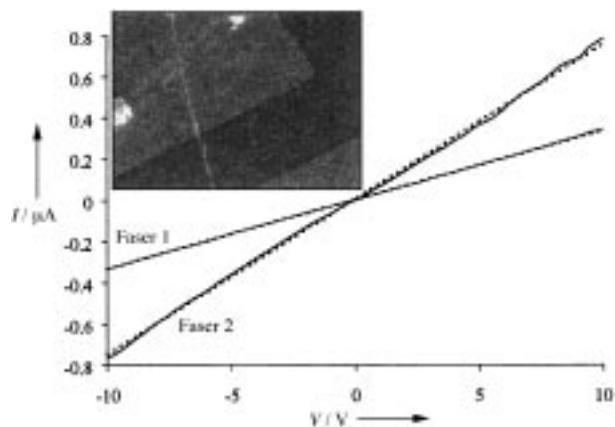


Abbildung 7. Strom/Spannungs-Kennlinien von Nanofasermaterial aus 50-Gew.-proz. PAn·HCSA/PEO-Blend.

### Nanofasern als Träger

Das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen macht Nanofasern zu hervorragenden und potentiell nutzbaren Trägern bei der Fertigung koaxial aufgebauter Nanofasern aus übereinander liegenden Schichten unterschiedlicher Materialien. Zur Verwendung in nanoelektronischen Schaltungen und Bauelementen können Katalysatoren und elektrochemisch aktive Materialien z.B. aus Lösung, durch chemisches Aufdampfen, chemisch oder elektrochemisch auf solchen Nanofasern abgeschieden werden.

Wir haben beispielsweise herausgefunden, dass man Polyacrylnitril-Nanofasern durch Eintauchen in eine wässrige Lösung aus gerade polymerisierendem Polypyrrol leicht mit einer gleichmäßig verteilten, 20–25 nm dicken Schicht aus leitfähigem Polypyrrol überziehen kann (Abbildung 8).<sup>[28]</sup> Die stromlose Abscheidung von Metallen gelingt auf analoge Weise; so lässt sich z.B. Gold auf Polyacrylnitrilfasern durch stromlose Abscheidung gleichmäßig verteilt abscheiden.<sup>[29]</sup>

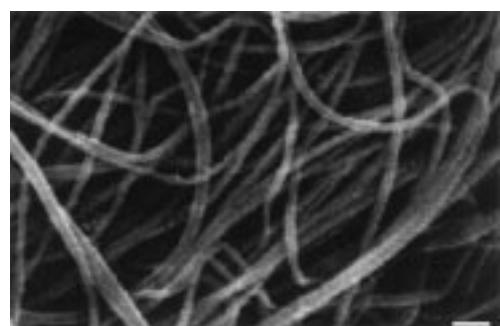


Abbildung 8. Mit leitfähigem Polypyrrol beschichtete Polyacrylnitril-Nanofasern. Skalierung: 1000 nm.

### Kohlenstoffnanofasern

Polyacrylnitrilfasern können thermisch, bei einem gewissen Schwund, in Kohlenstoffnanofasern überführt werden.<sup>[30]</sup> Elektrisch leitfähige Polymere sind in den vergangenen 20 Jahren bei der Fertigung von Schottky-Gleichrichterdioden und p/n-Übergängen, Transistoren, lichtemittierenden Bau-

elementen, photovoltaischen Zellen, wiederaufladbaren Batterien usw. eingesetzt worden.<sup>[1]</sup> Aufgrund der Möglichkeit zur Herstellungen von Nanofasern aus elektrisch leitfähigen Polymeren mit einer Dicke von nur wenigen Molekülen ist die rasante Entwicklung der Nanoelektronik-Forschung, mit dem Ziel, solche Nanofasern technisch anzuwenden, natürlich nahe liegend.

### Linien-Musterung mit leitfähigen Polymeren<sup>[30]</sup>

Eine der aufregenden Herausforderungen in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wird die Entwicklung billiger elektronischer Plastik- oder Papier-Einwegbauelemente sein.<sup>[31–33]</sup> Zur Fertigung elektronischer Bauelemente mit konventionellen anorganischen Leitern wie Metallen und Halbleitern wie Silicium sind üblicherweise zahlreiche Ätz- und Lithographievorgänge notwendig. Die vielen erforderlichen Verarbeitungs- und Ätzschritte setzen eine untere Preisgrenze und limitieren damit die Verwendung solcher Materialien in elektronischen Einwegbauelementen. Andererseits ist die Kombination der nützlichen Eigenschaften bei leitfähigen Polymeren, z.B. Flexibilität und Verarbeitbarkeit aus Lösung, mit der metallischen Leitfähigkeit bzw. Halbleitfähigkeit allzu verlockend; das Fehlen einfacher Methoden zur Herstellung von billigen leitfähigen Polymerformteilen schränkt die breite Anwendung solcher Materialien jedoch ein. Wie beschreiben hier eine neue, einfache und billige Methode zur Anfertigung von Mustern aus leitfähigen Polymeren durch einen von uns als Linien-Musterung (line patterning) bezeichneten Prozess.

Bei der Linien-Musterung macht man sich die Unterschiede in bestimmten physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften zunutze, die ein Träger und die mit konventioneller Kopier- oder Drucktechnik aufgedruckten Isolatorlinien gegenüber einem Fluid (oder Dampf) aufweisen, dem beide gleichzeitig ausgesetzt sind. Der Träger und die gedruckten Linien reagieren dabei auf unterschiedliche Weise oder mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten mit dem Fluid (oder dem Dampf). Dies führt zu einer ungleichmäßigen Abscheidung auf dem Träger und auf den gedruckten Linien. Enthält das Fluid ein leitfähiges Polymer, das nach Verdampfung als Film zurückbleibt, so bildet sich daraus ein Muster aus leitfähigem Polymer. Üblicherweise verfährt man dabei so, dass ein Muster zunächst auf einem Computer entworfen wird und dieses anschließend, beispielsweise mit einem normalen Bürolaserdrucker, auf eine Overhead-Folie gedruckt wird.

Falls notwendig, lassen sich die gedruckten (isolierenden) Linien durch Behandlung mit Ultraschall in Toluol innerhalb weniger Sekunden leicht entfernen. Die gedruckten Linien werden dabei aufgelöst, und auf dem Träger bleibt ein sauberes Muster aus abgeschiedenem Material zurück, dessen Verlauf ursprünglich von den nun verschwundenen, gedruckten Linien vorgegeben war. Die Technik der Linien-Musterung bietet folgende Vorteile: Es ist keine Photolithographie und kein Aufdrucken von leitfähigem Polymer erforderlich, man benötigt lediglich einen normalen Bürolaserdrucker ohne irgendwelche Modifizierungen, man kann kommerziell

erhältliche flexible, durchsichtige Kunststoff- oder Papierträger einsetzen, man kann kommerziell erhältliche leitfähige oder nichtleitfähige Polymere direkt aus Lösung abscheiden, das Verfahren ist billig und die maßgeschneiderten Muster lassen sich routinemäßig schnell (innerhalb von Stunden) vom Computerentwurf bis zum fertigen Produkt entwickeln.

Wir haben uns beispielweise die Tatsache zu Nutze gemacht, dass eine kommerziell erhältliche Dispersion von Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT, „Baytron P“, Fa. Bayer) kommerziell erhältliche Kunststoff-Overheadfolien, aber nicht die mit einem Standard-Bürolaserdrucker aufgedruckten Linien benetzt. Ein Überzug aus PEDOT lässt sich mit einer Walze und nach Verdampfen des Lösungsmittels auftragen. Die gedruckten Linien können einfach und sauber mit Ultraschall entfernt werden, wobei schließlich nur das leitfähige Polymer auf der Folie zurückbleibt.

Auf diese Weise wurden zwei Elektroden mit jeweils 25 Linien pro Zoll präpariert. Auf die Mitte der jeweiligen Elektroden wurde ein Tropfen der standardmäßig verwendeten, kommerziellen Polymer-Dispersed-Liquid-Crystal-Display(PDLC)<sup>[34]</sup>-Mischung, die ein optisches Adhäsionsmittel und sphärische Spacer mit 15 µm Durchmesser enthält, platziert. Die zweite Elektrode wurde mit der Spitze nach unten in einem Winkel von 90° zu der ersten angeordnet. Dies ergab eine Matrix von (25 × 25), d.h. 625 Pixel pro Quadratzoll (Abbildung 9). Einige Minuten Bestrahlung mit UV-Licht resultierte, unter Polymerisation der Mischung, in der Kopplung der Elektroden und der Bildung eines frei stehenden, funktionsfähigen PDLC-Displays. Durch Verwendung eines Elektrodenmusters mit 100 Linien pro Zoll wurde ein funktionsfähiges Display (10000 Pixel pro Quadratzoll) hergestellt.



Abbildung 9. 625 Pixel großes PDLC-Display.

Wir entwarfen ein neues Verfahren, mit dem einzelne Schaltkreise aus leitfähigem Polymer voneinander abgeschirmt angeordnet werden, für das wir die Höhe (ca. 4–5 µm) der mit einem Standard-Bürolaserdrucker gedruckten Tonerlinien über dem Träger, z.B. einer Overhead-Folie, herangezogen haben. Dies ist in den Abbildungen 10 und 11 am Beispiel eines „Druckknopf“-Schalters zum Öffnen und Schließen eines einfachen Schaltkreises dargestellt. Man erhält eine Kombination aus zwei gemusterten Folien, wobei die beiden gegenüberliegenden, leitenden Flächen durch zwei ca. 4–5 µm hohe, nichtleitende Tonerlinien elektrisch von einander abgeschirmt sind. Die gedruckten Linien sind dabei, wie in Abbildung 11 und 12 dargestellt, jeweils übereinander angeordnet. Durch Herunterdrücken der mit „PRESS“ bezeichneten Flächen lässt sich die obere Folie verbiegen, wodurch zwischen den elektrisch leitenden PEDOT-Ober-

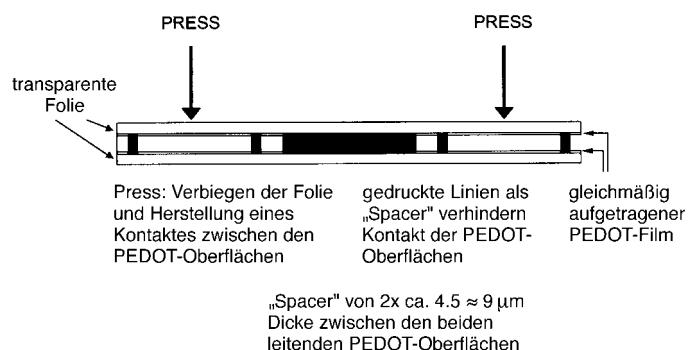


Abbildung 10. Ein einfacher elektrischer Schaltkreis („Druckknopf-Schalter“).

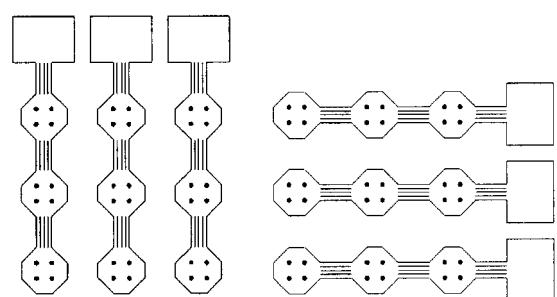


Abbildung 11. „Druckknopf“-Schalter.

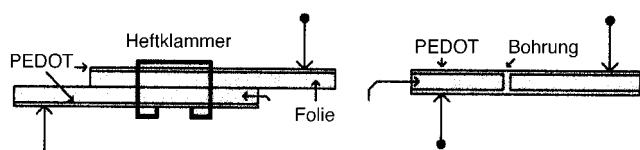


Abbildung 12. Dreidimensionale Verknüpfungen.

flächen ein Kontakt hergestellt wird. Beim Loslassen kehrt die Folie in ihre ursprünglichen Position zurück, und der elektrische Schaltkreis wird unterbrochen.

Die zweidimensionalen Schaltkreise aus leitfähigem Polymer sollten sich, wie in Abbildung 12 dargestellt, auf zwei Wegen ohne weiteres in dreidimensionale Schaltkreise überführen lassen: 1) Durch „Zusammenheften“ von zwei zweidimensionalen Schaltkreisen mit einem herkömmlichen Bürohefter, wobei die metallische Heftklammer einen elektrischen Kontakt zwischen den auf den beiden Trägern aufgebrachten Oberflächen aus leitfähigem Polymer herstellt. 2) Indem man vor dem Auftragen der PEDOT-Lösung ein nadelfeines Loch durch die Folien bohrt, wobei ein Teil der Lösung in das Loch eindringt und einen elektrischen Kontakt zwischen den leitenden Oberflächen herstellt.

Wir konnten kürzlich einen kuriosen Feldeffekt an dünnen PEDOT-Filmen beobachten, die in einer FET-Anordnung einer positiven Gate-Spannung ausgesetzt sind (siehe Abbildung 13). Eine Source/Drain-Elektrode und eine Gate-Elektrode werden durch Linien-Musterung präpariert und, wie oben beschrieben, von einer dünnen Schicht aus PEDOT überzogen. Ein Tropfen des oben beschriebenen optischen Adhäsionsmittels mit sphärischen Spacern wird auf die Source/Drain-Elektrode aufgetragen; die Gate-Elektrode wird in einem Winkel von 90° zur Source/Drain-Elektrode

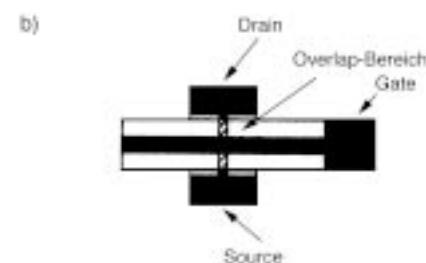


Abbildung 13. Feldeffektinduzierte Dotierung von „PEDOT“

positioniert. Die beiden Elektroden werden manuell zusammengedrückt, sodass das optische Adhäsionsmittel unter Bestrahlung mit UV-Licht polymerisiert – ähnlich wie bereits am Beispiel des PDLC-Displays beschrieben. Mittels Linien-Musterung könnten bei Bedarf einige Tausend solcher zusammengeschalteter Transistor-Bauelemente pro Quadratzoll hergestellt werden. Auf diese Weise wird das in Abbildung 13 und 14 dargestellte, frei stehende flexible Bauelement gefertigt.



Abbildung 14. FET-Bauelement.

Wie in Abbildung 15 dargestellt, weist das Bauelement die gleichen allgemeinen reversiblen Eigenschaften auf, die man üblicherweise an einem Feldeffekt-Transistor beobachtet. Ein dotierter, „metallischer“ PEDOT-Film ( $\sigma \approx 2 \text{ S cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur) dürfte unter den gegebenen Versuchsbedingungen auf ein Feld dieser Art eigentlich nicht mit einer Leitfähigkeitsänderung reagieren. Wir glauben, dass dieser Effekt einen vollkommen neuartigen Weg zur Erforschung von hoch dotierten „metallischen“, leitfähigen Polymere aufzeigt. Es wurde postuliert, dass ein dotiertes leitfähiges

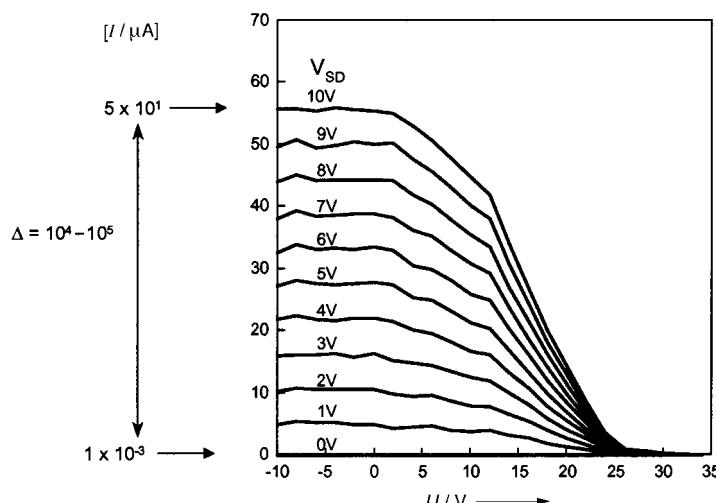


Abbildung 15. Kennlinien von Feldeffekt-Transistoren.  $I$  = Source/Drain-Strom;  $U$  = Gate-Spannung.

Polymer aus metallischen „Inseln“ besteht, die, wie in Abbildung 16 dargestellt, von „Stränden“ mit niedriger Leitfähigkeit umgeben sind. Ein angelegtes elektrisches Feld ändert die Leitfähigkeit der „Strände“ und folglich das

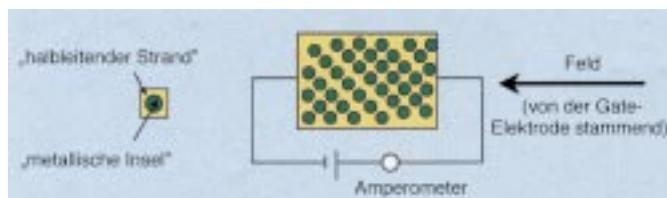


Abbildung 16. Feldeffektinduzierte Perkolation bei dotierten leitfähigen Polymeren. (Näheres siehe Text.)

Ausmaß der elektrischen Perkolation zwischen den metallischen „Inseln“ in der Source/Drain-PEDOT-Elektrode sowie der Volumenleitfähigkeit des Materials. Die Ansprechzeit unseres Bauelements ist viel kürzer als die eines konventionellen Feldeffekt-Transistors. Wir vermuten daher, dass der hauptsächliche Beitrag zur Leitfähigkeitsänderung von der langsamen Diffusion der Dotierungsanionen unter dem Einfluss des angelegten Feldes stammt. Beim Abschalten des Feldes kehrt das System in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Erste Untersuchungen ergaben, dass der Effekt auch in Polyanilin auftritt; dieser Effekt dürfte daher in vielen anderen leitfähigen Polymeren ebenfalls aufgefunden werden und damit ein allgemeines Phänomen darstellen, das für alle leitfähigen Polymere, zumindest innerhalb bestimmter Bereiche der Dotierung, charakteristisch ist.

## Zusammenfassung

- Polyacetylen,  $(CH)_n$ , das einfachste organische Polymer, kann durch partielle Oxidation oder Reduktion entweder auf chemische oder elektrochemische Weise dotiert und so in den metallisch leitfähigen Bereich gebracht werden.

- Polyanilin lässt sich durch eine einfache Protonierung in den metallisch leitfähigen Bereich überführen.
- Eine große Zahl elektronisch leitender Polymere ist bekannt.
- Es gibt eine Vielzahl von vorhandenen oder geplanten technischen Anwendungen.

Dieser Nobelpreis hat weltweite Auswirkungen, da er die ständig zunehmende Bedeutung interdisziplinärer Forschung aufzeigt hat – in diesem Fall die der gemeinsam durchgeföhrten Forschungen des Polymer-Chemikers Hideki Shirakawa,<sup>[35]</sup> des Physikers Alan Heeger<sup>[36]</sup> und von mir als Vertreter der Organometallchemie. Jeder von uns hatte die Aufgabe, die hoch spezialisierte wissenschaftliche Sprache der anderen zu erlernen, mit dem Ziel, gemeinsam eine ganz spezielle wissenschaftliche Herausforderung zu bewältigen – ein Beispiel dafür, dass  $1+1+1$  mehr ergeben kann als 3!

Der Preis ist auch eine Würdigung für das glückliche Händchen, dass wir mit den Kollegen in unseren jeweiligen Forschungsgruppen hatten – die Arbeit, die eine Forschungsgruppe erledigt, kann nur so gut sein wie die Personen, von denen sie geleistet wird. Der Preis ist eine Anerkennung für all jene Kollegen und für ihre Arbeit sowie für die Arbeit, die während der vergangenen 23 Jahre von zahllosen anderen geleistet wurde, indem sie „Fleisch auf das Gerippe der Pionierarbeiten“ gebracht haben, die von uns in den 1970er Jahren an der Penn State University durchgeföhr wurden. Hätte es sie nicht gegeben, so gäbe es für dieses Forschungsgebiet heute keinen Preis.

Forschung auf dem Gebiet einer experimentellen Wissenschaft (und auf vielen anderen Gebieten auch) kann nicht ohne Forschungsstipendien und Unterstützung durch Ausstattung mit Geräten, Ausrüstungen und dergleichen durchgeföhr werden. Eine Organisation für die Verteilung von Fördermitteln und die Projektsachbearbeiter innerhalb einer solchen Organisation haben in ihrem Land eine ungeheure Kontrolle über die Zukunft von Wissenschaft und Technologie. In dieser Hinsicht hatte Dr. Kenneth J. Wynne, bis zu seinem kürzlichen Ausscheiden in den Ruhestand für viele Jahre im US Office of Naval Research für mich zuständig, die wissenschaftliche Intuition und den Weitblick, unsere frühen Forschungen an leitfähigen Polymeren zu fördern – es war die erstmalige Förderung dieser Art von Forschung weltweit. Er förderte diese Forschung aufgrund ihrer wissenschaftlichen Bedeutung. Die Tatsache, dass es heute ein riesiges technologisches Anwendungspotential dafür gibt, hat zu dem damaligen Zeitpunkt nie eine Rolle gespielt.

Worin besteht der Nutzen eines schönen Gedichts? Es bereitet uns intellektuellen Anreiz und Vergnügen. Das gleiche gilt für die Forschung. Wenn sie ein wenig praktischen Nutzen hat, dann ist das lediglich der Zuckerguss auf dem Kuchen!

Frühe Untersuchungen: Polyacetylen,  $(CH)_n$ : Alan J. Heeger<sup>[36]</sup> (früher Physics Department, University of Pennsylvania), Hideki Shirakawa<sup>[35]</sup> (Tsukuba University) und viele Studenten, Doktoranden sowie Postdoktoranden. Finanzielle Unterstützung: im Wesentlichen durch das US Office of Naval Research (Program Manager: Dr. K. J. Wynne) und das University of Pennsylvania Materials Science Laboratory.

*Polyanilin: Arthur J. Epstein (Physics Department, Ohio State University) und viele Studenten, Doktoranden sowie Postdoktoranden. Finanzielle Unterstützung: Im Wesentlichen durch das US Office of Naval Research (Program Manager: Dr. K. J. Wynne) und das University of Pennsylvania Materials Science Laboratory.*

*Jüngere Untersuchungen: Nanofasern („Elektrospinning“): I. D. Norris, J. Gao, F. K. Ko, W. E. Jones, Jr., A. T. Johnson, Jr. Finanzielle Unterstützung durch das US Office of Naval Research (Program Manager: Dr. K. J. Wynne) und das Army Research Office.*

*Linien-Musterung: D. Hohnholz, H. Okuzaki. Finanzielle Unterstützung: Subcontract, Kent Displays, Inc. (ONR-SBIR Program); US Office of Naval Research (Program Manager: Dr. K. J. Wynne); Forschungsstipendium des Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport, Japan.*

Eingegangen am 2. Mai 2001 [A470]  
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Wald-Michelbach

- [1] *Handbook of Organic Conductive Materials and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, New York, 1997; *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. F. Reynolds), 2. Aufl., Marcel Dekker, New York, 1998.
- [2] J. H. Schon, A. Dodabalapur, Z. Bao, C. Kloc, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature* **2001**, 410, 189.
- [3] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88, 317, zit. Lit.
- [4] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1979/80**, 1, 101, zit. Lit.
- [5] *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1&2* (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, 1986.
- [6] M. G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News* **1990**, 68(49), 36.
- [7] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098; C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013.
- [8] K. E. Ziemelis, A. T. Hussain, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. Rilhe, G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2231.
- [9] V. G. Kulkarni, W. R. Mathew, J. C. Campbell, C. J. Dinkins, P. J. Durbin, *49th ANTEC Conference Proceedings* (Montreal, Kanada, 5.–9. Mai), Society of Plastic Engineers and Plastic Engineering, **1991**, S. 663; L. W. Shacklette, N. F. Colaneri, V. G. Kulkarni, B. Wessling, *49th ANTEC Conference Proceedings* (Montreal, Kanada, 5.–9. Mai), Society of Plastic Engineers and Plastic Engineering, **1991**, S. 665.
- [10] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 594.
- [11] D. MacInnes, Jr., M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 317.
- [12] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 781, zit. Lit.
- [13] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **1988**, 335, 137; J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [14] J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1986**, 13, 193.
- [15] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **1987**, 18, 285.
- [16] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88, 317, zit. Lit.; A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein in *Science and Applications of Conducting Polymers* (Hrsg.: W. R. Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuels), Adam Hilger, Bristol, **1990**, S. 117.
- [17] C. C. Han, R. L. Elsenbaumer, *Synth. Met.* **1989**, 30, 123.
- [18] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, A. J. Epstein in *Conducting Polymers* (Hrsg.: L. Alcacér), Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 105.
- [19] F. L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8311.
- [20] Y. Sun, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 529.
- [21] „Nanotechnology: A Revolution in the Making – Vision for R&D in the Next Decade“: Report of the Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering, and Technology, 10. März, **1999**.
- [22] A. Formhals, US Patent No. 1975 504, **1934**.
- [23] I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **2000**, 114, 109; A. G. MacDiarmid, W. E. Jones, Jr., I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, Jr., N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llagune, *Synth. Met.* **2001**, 119, 27.
- [24] J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrost.* **1995**, 35, 151; P. W. Gibson, H. L. Schreuder-Gibson, D. Riven, *AIChE J.* **1999**, 45, 190.
- [25] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4531.
- [26] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [27] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, 7, 216.
- [28] Z. Huang, P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1997**, 13, 6480; R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, H. H. Kuhn, *Synth. Met.* **1989**, 28, C823.
- [29] A. M. Sullivan, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2250.
- [30] I. Chun, D. H. Reneker, H. Fong, X. Fang, J. Deitzel, N. B. Tan, K. Kearns, *J. Adv. Mater.* **1999**, 31, 36; D. Hohnholz, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1327.
- [31] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 142, zit. Lit.
- [32] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 108, zit. Lit.
- [33] H. Okusaki, Y. Osada, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1993**, 4, 50.
- [34] „Licristal E7“ (Merck Corp., Germany), „NOA-65 Optical Adhesive“ (Norland Products, NH).
- [35] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
- [36] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.