

Polimeri nel settore elettronico

I polimeri nel settore dell'industria elettronica possono avere un duplice ruolo:

- 1) essere usati come isolanti, come protezione di dispositivi, come adesivi e come materiali per la fabbricazione di circuiti integrati (IC). In questo caso svolgono un ruolo detto "passivo";
- 2) possono essere utilizzati nella fabbricazione di diodi e transistori come conduttori elettronici e nel campo dell'ottica non-lineare come conduttori fotonici, in questo caso il loro ruolo è detto "attivo".

Essi sono parte integrante di alcuni processi, primo fra tutto la protezione dei circuiti integrati che essendo estremamente delicati, necessitano di agenti protettivi contro le azioni meccaniche, corrosione, umidità ecc. degli ambienti in cui vengono utilizzati.

Capitolo I

POLIMERI IN LITOGRAFIA

Resist polimerico per la fabbricazione di circuiti integrati

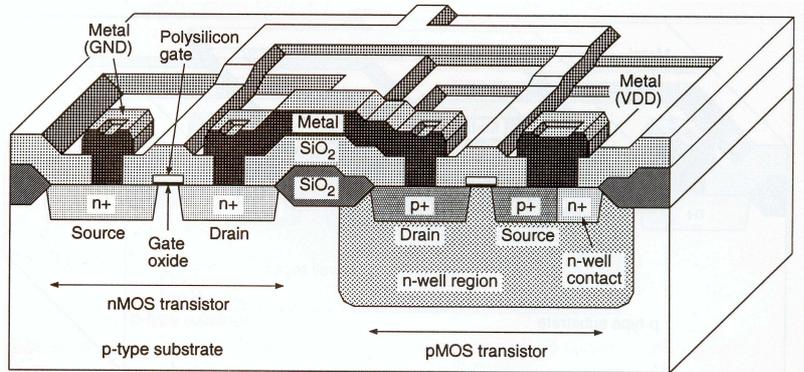
I circuiti integrati, "IC", sono i prodotti più importanti della moderna industria elettronica. Essi sono costituiti da milioni di transistori, diodi, condensatori, resistori, che vengono costruiti individualmente su una base (wafer) di materiale semiconduttore, come silicio (Si) o arseniuro di gallio (GaAs), attraverso diffusione selettiva di quantità di materiale drogante (principalmente fosforo P o boro B) in regioni mirate.

I dispositivi singoli vengono poi collegati con piste metalliche di alluminio, rame o tungsteno.

Gli "IC" possono essere suddivisi in due tipi: analogici e digitali. I primi operano ad un voltaggio continuo e variabile, e dispositivi tipici sono amplificatori, oscillatori e regolatori di voltaggio. I secondi operano solo su due livelli di tensione, secondo la logica binaria; esempi tipici sono i microprocessori e le memorie.

Un IC consiste di molte "regioni" microscopiche a diverso drogaggio che vengono create sul wafer o substrato per la

realizzazione dei vari dispositivi; un esempio è mostrato in figura, dove si possono osservare le sezioni di un transistor NMOS ed un transistor PMOS:



Le regioni a diverso drogaggio vengono generate mediante un processo litografico che usa un “resist” che permette di trasferire un modello disegnato al computer sul substrato di Si, attraverso il processo di esposizione e poi di incisione (“etch”).

L’IC viene disegnato inizialmente su una “maschera” cioè su un film sottile di cromo depositato su un supporto di quarzo trasparente; la maschera viene utilizzata per esporre solo determinate parti del resist, che possono essere raggi ultravioletti (UV), raggi X (in applicazioni più avanzate viene usato un flusso di ioni o flusso di elettroni). Si forma così un’immagine latente sul

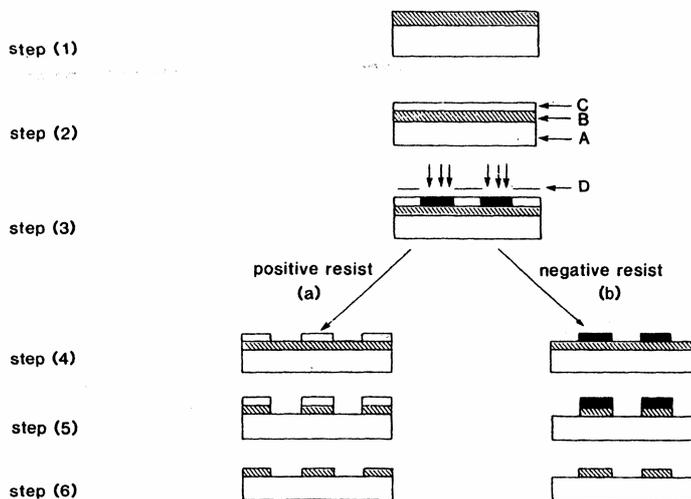
resist che poi viene sviluppata mediante l'utilizzo di solventi o plasma.

Il "resist" è un materiale solitamente polimerico, le cui proprietà variano a secondo delle radiazioni cui è sottoposto. Esso deve resistere, dopo sviluppo, a successivi processi di incisione e proteggere le parti del substrato che ricopre permettendo invece alle parti che non ricopre di poter essere attaccate. In questo modo il pattern viene trasferito al substrato e poi il resist rimanente viene rimosso.

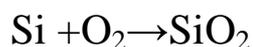
Processo litografico

La fabbricazione di un IC comporta il susseguirsi di un certo numero (tipicamente 15-30) di processi litografici.

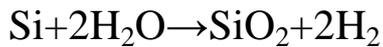
Un singolo processo litografico consiste di diversi passi (steps), che possiamo vedere schematicamente nelle figure di seguito riportate, che illustrano il processo litografico per la definizione delle regioni attive (cioè con i dispositivi, come transistori o altro) e quelle passive (cioè di isolamento tra i dispositivi)



Se il substrato del chip è in silicio, esso viene per prima cosa ossidato per produrre un film sottile di SiO₂ (step1):

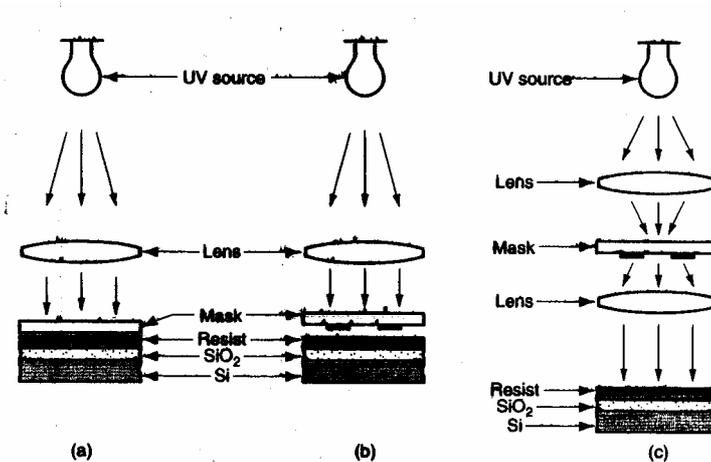


Oppure



T 900-1100°C , Tempo 15-45 min.

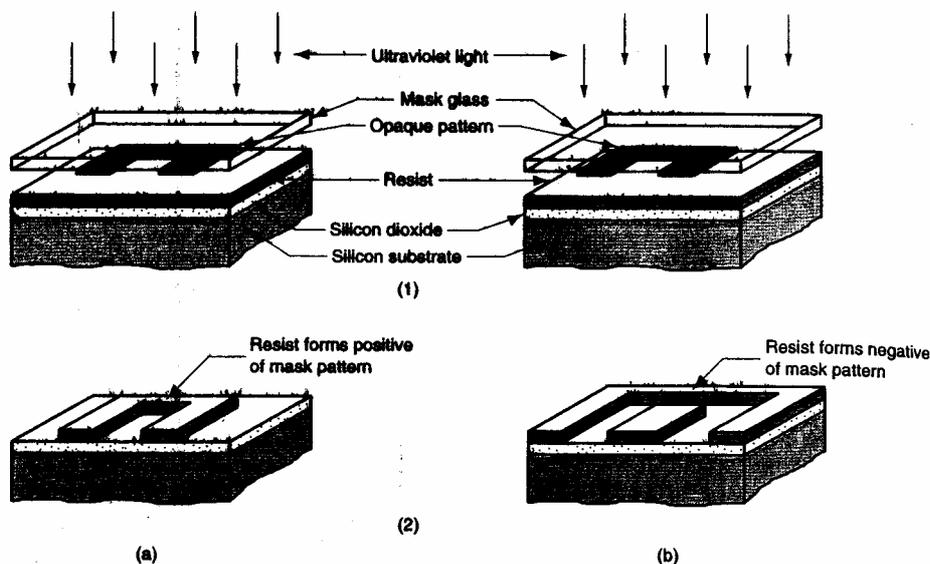
Una soluzione liquida di resist viene successivamente depositata sullo strato di SiO₂, il resist è portato poi ad una T (circa 100°C) tale da rimuovere il solvente e formare un film sottile di resist solido (step 2), dello spessore approssimativamente 0,5-2μm. Il passo successivo (step3) consiste nell'esposizione del resist a radiazioni elettromagnetiche, attraverso l'uso di una maschera oppure senza l'utilizzo della maschera se la sorgente è un fascio di elettroni.



Nelle figure a,b,c vengono illustrate le varie modalità in cui può essere utilizzata la maschera e ciascuna modalità identifica un diverso processo litografico, detto per “contatto” (contact), per

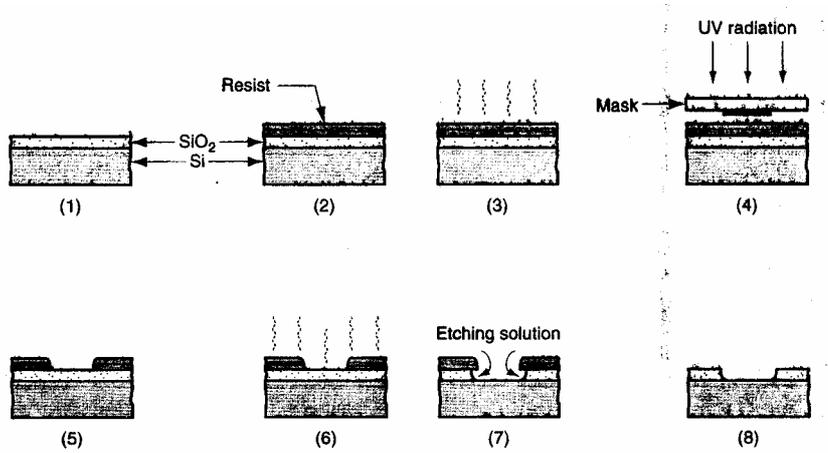
“prossimità” (proximity), per “proiezione” (projection) rispettivamente. Quello più comune è rappresentato in figura c.

Se le parti del resist esposte alle radiazioni si solubilizzano, si dice che il resist agisce in “positivo”, se non si solubilizzano il resist agisce in “negativo”. Dopo l’esposizione si può riprodurre sul wafer un modello o pattern utilizzando solventi che dissolvano le regioni esposte (caso del resist positivo) o che dissolvano le regioni mascherate (caso del resist negativo) (step4), producendo così una sorta di sagoma su cui poi si opera ottenendo il chip.



L’incisione (etch) di SiO_2 si ottiene per trattamento con acido fluoridrico (HF) o con un plasma (step 5). In entrambi i casi il resist deve proteggere le regioni del chip che in quel momento ricopre. Il resist rimanente, una volta terminata l’operazione di incisione di

SiO_2 viene rimosso (step6) con una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) o con un plasma di O_2 .



La ricerca volta alla costruzione di questi dispositivi tende sempre più ad una maggiore miniaturizzazione degli stessi.

Polymer resist

Se il resist è costituito da un polimero, bisogna tenere conto di fattori che condizionano la scelta del materiale. Esso dovrebbe possedere:

- 1) Adeguata sensibilità alle radiazioni;
- 2) Facilità di adesione al substrato e facilità di rimozione dopo il processo di incisione;
- 3) Temperatura di transizione vetrosa (T_g) elevata, soprattutto se il resist lavora in positivo;
- 4) Buona resistenza ai reagenti del processo di incisione.

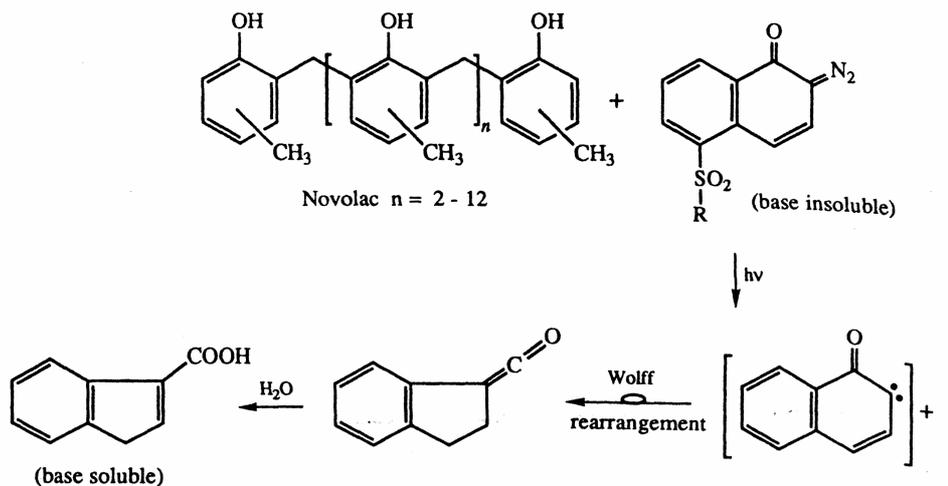
Fotolitografia

Molti polimeri vengono alterati all'esposizione a radiazioni ultraviolette e ciò ha spinto ad uno sviluppo di tecniche fotolitografiche che invece usano radiazioni ultraviolette (UV) con uno spettro ad emissione di $\lambda=430$ nm, 405nm e 365 nm.

Quando è richiesta una risoluzione minore di $2\mu\text{m}$ allora è necessaria una sorgente di UV molto più intensa, con $\lambda=150-250$ nm, e quindi si seleziona il resist che riesce ad adsorbire in questa regione.

Fotoresist positivo

Il fotoresist largamente usato nell'industria elettronica è un sistema di due componenti contenente una corta catena di resina di Novolacca, che agisce come agente formante il film, miscelato a 20-50 wt% di un composto fotosensitivo quale diazina di naftochinone.



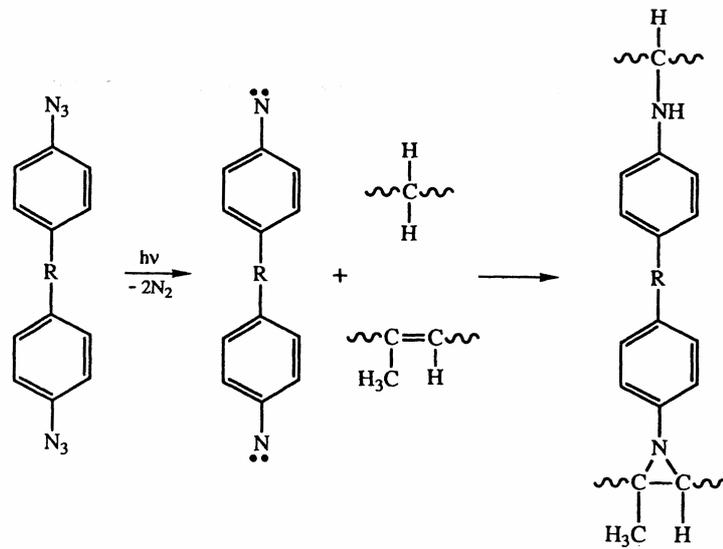
È insolubile in soluzioni basiche e impedisce che il film acido di Novolacca venga dissolto da una soluzione alcalina in cui una resina è normalmente solubile.

Esposta ai raggi UV, la diazina viene trasformata in un acido carbossilico indene che è solubile in soluzione basica, che quindi rende solubile le regioni esposte, mentre le regioni non esposte non solubilizzano.

Fotoresist negativo

Questo tipo di resist è quello usato dall'industria microelettronica quando è richiesta una risoluzione sotto i $2\mu m$, ma non è utilizzato per lavori di altissima precisione.

Un esempio è il diazide che forma un dinitrene quando irradiato, il quale si lega col poliisoprene per produrre una matrice insolubile e cioè:



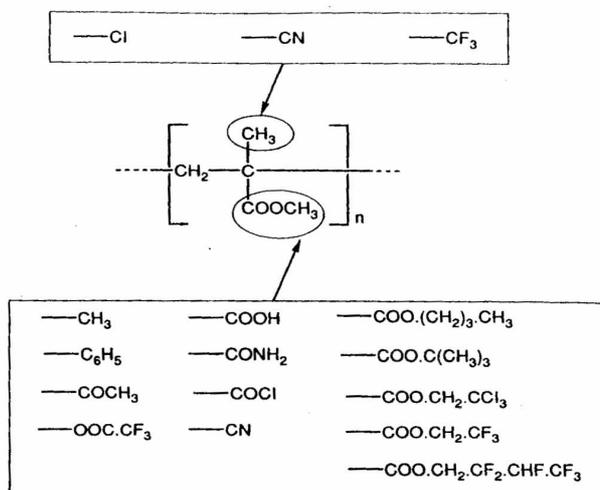
Litografia a fascio elettronico

La limitazione della fotolitografia risiede nel fatto che si hanno problemi di diffrazione per risoluzioni al di sotto del $1\mu\text{m}$, per questo si ricorre invece all'utilizzo di un fascio di elettroni o ai raggi X.

Positive resist

Molti polimeri che sono dei positive resist, tendono a depolimerizzare in monomeri quando degradano, il polimetilmetacrilato (PMMA) ne è un esempio. La sensibilità di tale materiale alla radiazione di elettroni è molto bassa, perciò generalmente si preparano derivati di PMMA. Il gruppo metile viene sostituito con dei sostituenti molto più polari come Cl, CN, CF_3 .

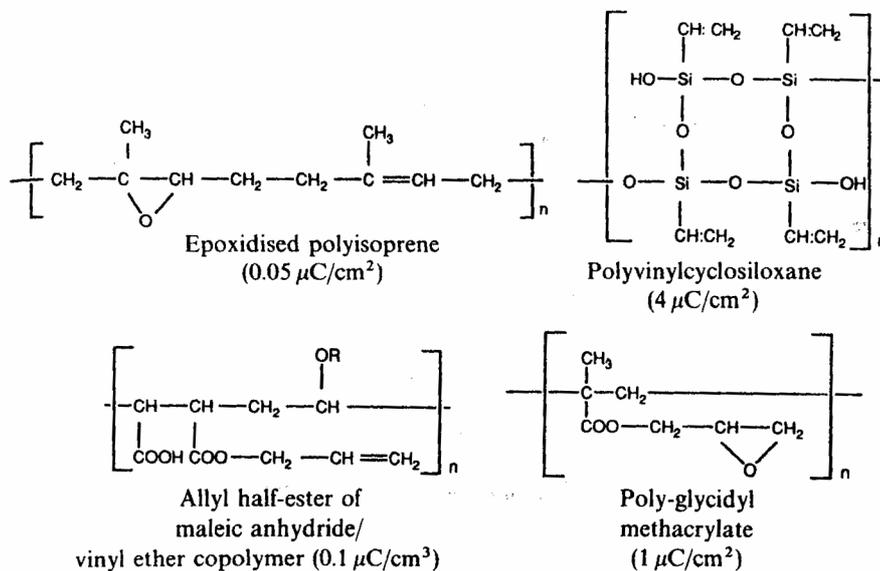
Il gruppo metacrilato (COOCH_3) viene sostituito con una serie di residui di seguito riportati:



Negative resist

Un buon negative resist deve avere dei legami doppi delocalizzati, legami tripli, gruppi epossidici, gruppi fenilici, policicli di silossano che assorbano l'energia emessa dagli elettroni e nel contempo proteggano la catena da un'eventuale scissione.

Alcuni esempi sono:



O polistireni commerciali sull'anello aromatico con gruppi sensibili al trasporto di elettroni, come riportato in tabella:

Polimero	Sensibilità
Poli(stirene-stat-4-clorostirene)	$6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Polimero	Sensibilità
Poli(stirene-stat-4-clorometilstirene)	1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Poli(3-bromo-9-carbazolo)	2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

Capitolo II

POLIMERI CONDUTTORI

Polimeri elettroattivi

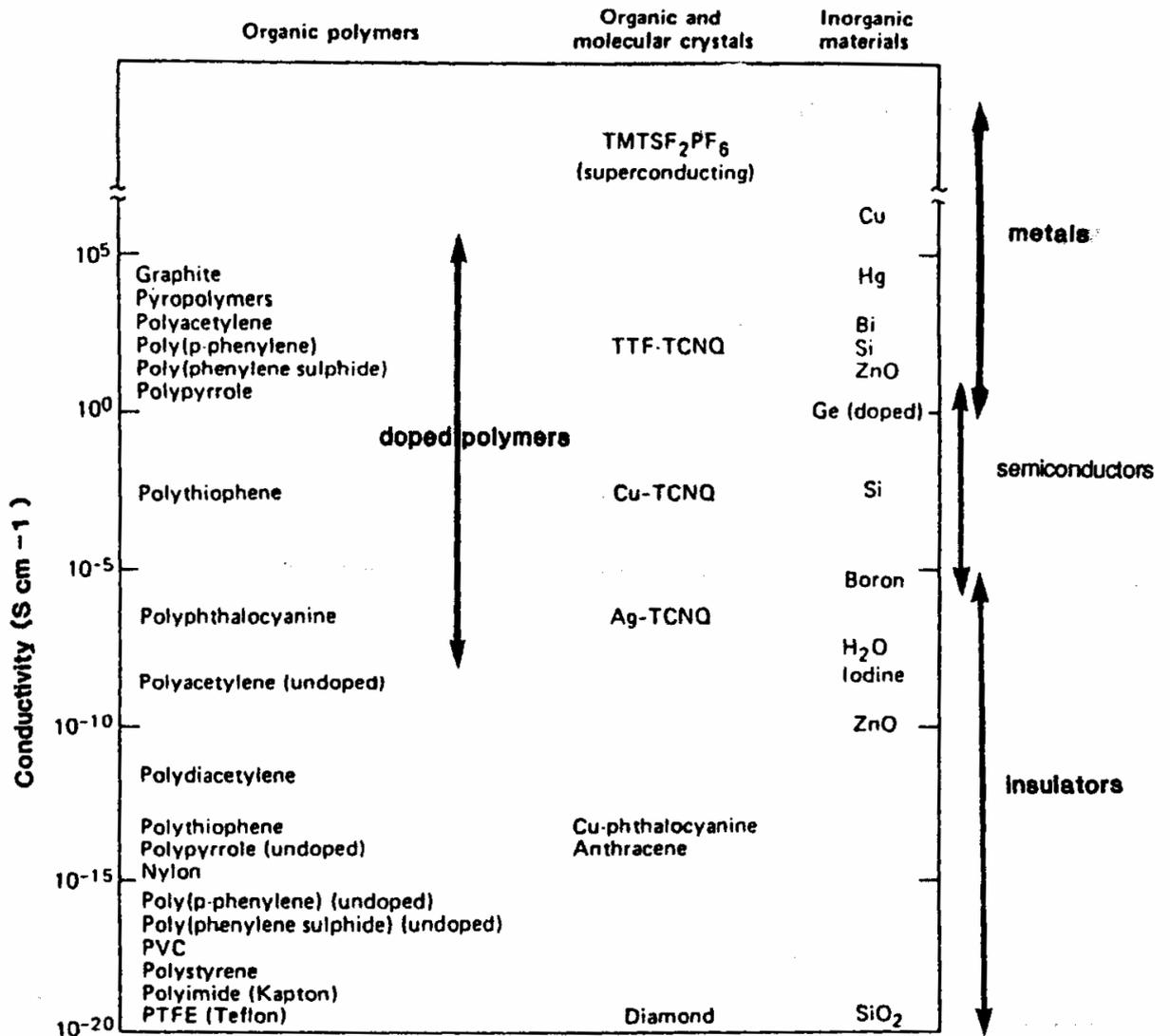
I monomeri delle poliolefine commerciali sono concatenati con legami singoli C-C (PE, PP, PS....)

Sono isolanti, quindi possiedono alte resistività.

È possibile modificare la resistività, e quindi la conducibilità di un polimero non conduttore producendo compositi in cui il materiale polimerico è la matrice continua e le cariche conduttive sono la fase dispersa. Le cariche più tradizionalmente utilizzate sono il carbon black e i metalli fini.

La ricerca scientifica più recente in questo settore è volta sempre più a utilizzare nanotubi di C per rendere conduttivi polimeri isolanti. Piccole percentuali di nanotubi (2-3% in peso) sono in grado di ridurre la resistività dei polimeri di ordini di grandezza per i quali sarebbero necessarie percentuali di “filler” tradizionali fino a 10 volte maggiori.

Ecco di seguito in tabella un'idea di come varia la conducibilità di alcuni polimeri, messi a confronto con i più comuni metalli di conduzione:



Polimeri conduttori, meccanismo di conduzione e preparazione

- *Struttura molecolare e proprietà di conduzione*

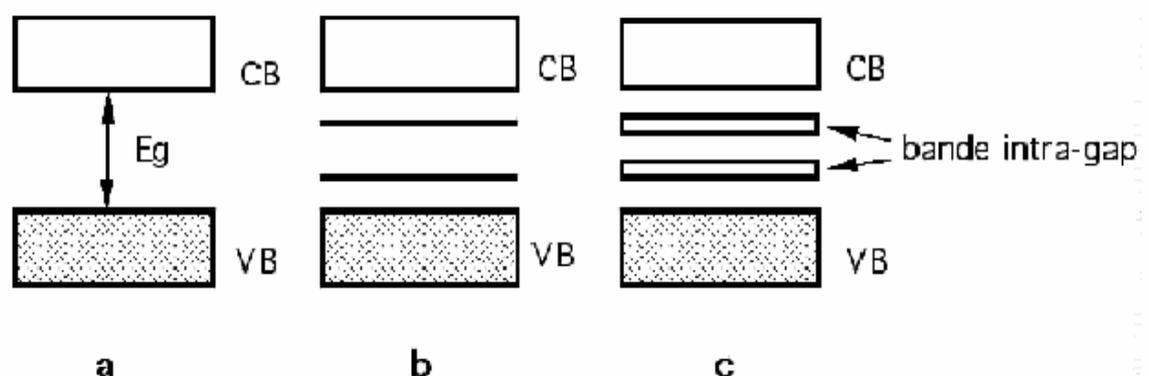
I polimeri conduttori sono generalmente chiamati “metalli sintetici” perché possiedono le proprietà elettriche, magnetiche ed ottiche di metalli e di semiconduttori. Sarebbe più adeguato chiamarli “polimeri coniugati” perché sono formati da catene contenenti doppi legami C-C coniugati.

Gli elettroni dei doppi legami coniugati possono essere facilmente rimossi o addizionati per formare una specie ionica polimerica. L'ossidazione-riduzione della catena polimerica è effettuata da agenti di trasferimento di carica (accettori/donatori di carica), che convertono il polimero da isolante a conduttore o semiconduttore.

Questi agenti vengono chiamati “droganti”, in analogia con il drogaggio dei semiconduttori, però vengono aggiunti in quantità molto superiori: la massa del drogante può arrivare fino al 50% della massa totale del composto. Nei semiconduttori inorganici, la conducibilità si può modulare introducendo, per esempio per diffusione termica, degli atomi estranei (droganti) nella matrice del solido così da permettere la generazione di portatori di carica

(elettroni e lacune). La conducibilità elettrica dei polimeri è stata inizialmente spiegata in base al “*modello a bande*” sviluppato per i semiconduttori inorganici.

I livelli elettronici occupati di più alta energia costituiscono la banda di valenza (VB) e i livelli elettronici vuoti di più bassa energia, la banda di conduzione (CB). Questi sono separati da un intervallo di energia proibita chiamata band-gap, la cui ampiezza determina le proprietà elettriche intrinseche del materiale. Nel caso del poliacetilene una ossidazione rimuove elettroni dalla sommità della banda di valenza e una riduzione aggiunge elettroni nella banda di conduzione. In questo modo si formano delle bande semioccupate, come nel caso dei metalli.



Tuttavia questo modello non spiega il fatto che la conducibilità è associata a portatori di carica di spin zero e non a elettroni

delocalizzati. Nello stesso modo come in qualsiasi solido, in un polimero il processo di ionizzazione risulta dalla creazione di un livello non occupato nella banda di valenza. In questo caso si possono fare tre osservazioni:

- 1) Per definizione nel processo di drogaggio nessun rilassamento geometrico (distorsione del reticolo) avviene nella catena polimerica;
- 2) La carica positiva generata rimane delocalizzata sopra tutta la catena polimerica;
- 3) La presenza della lacuna (livello non occupato) nella sommità della banda di valenza conferisce un carattere metallico al materiale.

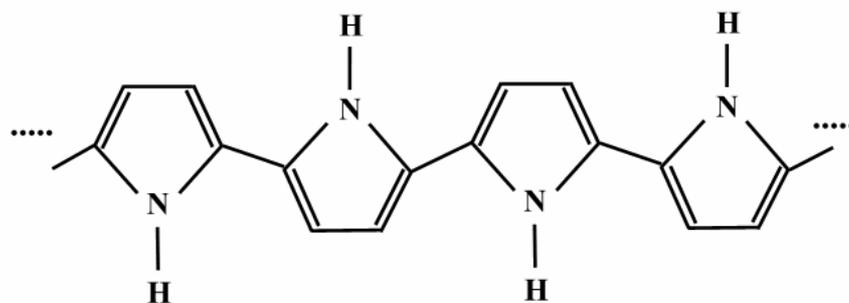
Ciò nonostante, in solidi unidimensionali dei quali i polimeri conduttori fanno parte, può essere energeticamente più favorevole localizzare la carica che compare sulla catena (creando un difetto) e avere intorno a questa carica una distorsione locale del reticolo (rilassamento). Questo processo provoca la comparsa di stati elettronici localizzati all'interno del band-gap. Considerando il caso

della ossidazione, cioè la rimozione di un elettrone lungo la catena, si ha la formazione di un radicale catione (chiamato anche polarone in fisica dei solidi). Questa può essere interpretata come una ridistribuzione di elettroni, che polarizza la catena polimerica soltanto localmente, producendo una modifica a corto raggio nella distribuzione spaziale degli atomi. In termini chimici, un polarone corrisponde ad un radicale ione con carica unitaria a spin $\frac{1}{2}$ associando una distorsione del reticolo ed in presenza di stati localizzati nel band-gap.

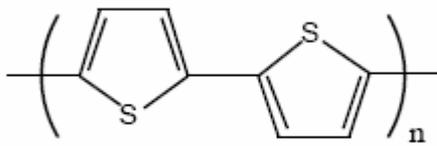
Nel processo di formazione del polarone la banda di valenza rimane piena e la banda di conduzione vuota e non si ha la comparsa del carattere metallico in quanto il livello parzialmente occupato è localizzato nel band-gap.

Quando un secondo elettrone viene rimosso dalla catena, si possono avere due situazioni: l'elettrone è rimosso dalla catena polimerica generando un secondo stato polaronico oppure è rimosso dal polarone stesso con la formazione di un bipolarone, che è definito come un dicatione con spin zero, associato ad una forte distorsione del reticolo. La formazione di un bipolarone è favorita rispetto alla

formazione di due polaroni, in quanto il guadagno energetico risultante dalla interazione tra due cariche con il reticolo è maggiore della repulsione elettrostatica tra le cariche dello stesso segno. Pertanto, così come nei semiconduttori inorganici, i polimeri conduttori devono essere drogati per presentare maggiore conducibilità. Tuttavia, differentemente dai semiconduttori i portatori di carica nei polimeri conduttori non sono elettroni o lacune localizzate all'interno di bande, ma sono difetti carichi cioè i polaroni e i bipolaroni localizzati lungo la catena polimerica. Questa particolarità va ad influenzare direttamente il meccanismo di trasporto all'interno della catena polimerica. Nella maggior parte dei polimeri conduttori come il polipirrolo :

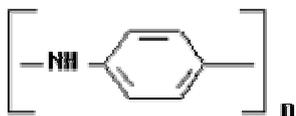


e politiofene:



Polythiophene

il processo di drogaggio avviene simultaneamente alla ossidazione della catena. Degli elettroni vengono estratti dalla catena durante l'ossidazione e si ha l'introduzione di controioni (droganti) per bilanciare la carica. I più conosciuti accettori e donatori di elettroni, sono: AsF_5 , I_2 , Br_2 , BF_3 , HF , Li , Na , K , rispettivamente. Il processo di drogaggio può essere realizzato sia attraverso metodi chimici che attraverso l'esposizione dei polimeri conduttori ai vapori degli agenti di trasferimento di carica (ossidanti e riducenti). La polianilina :



ed i suoi derivati, costituiscono una classe di polimeri conduttori che si differenzia da quelle viste sino ad ora in relazione al processo di drogaggio. La polianilina può essere drogata attraverso protonazione senza che si abbia una variazione del numero di

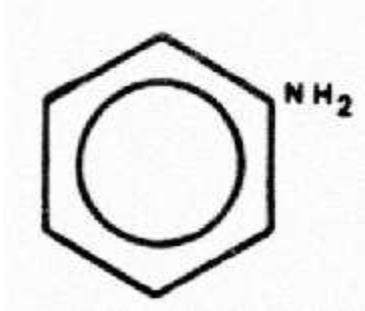
elettroni (ossidazione/riduzione) associati alla catena polimerica. La polianilina può assumere diversi stati di ossidazione dei quali la forma Esmeraldina, 50% ossidata, è la più stabile.

La forma Esmeraldina Base (isolante) del polimero può reagire con acidi (HCl) formando la specie Esmeraldina Sale (conduttrice). La reazione di protonazione avviene principalmente sugli atomi di azoto imminici della polianilina ($-N=$). Questo stato contiene due unità ripetitive, l'amminafenilene e l'immina-chinone. Oltre alla elevata conducibilità elettrica che arriva a circa 100 S/cm, un'altra proprietà interessante della polianilina è quella di esibire diverse colorazioni quando si variano le condizioni di pH o di potenziale elettrico.

- *Sintesi*

I polimeri conduttori possono essere sintetizzati con tre diversi metodi di polimerizzazione: chimica, elettrochimica, fotoelettrochimica. Tra questi metodi, la sintesi chimica è quella più utilizzata ed industrialmente è la più vantaggiosa per preparare grandi quantità di materiale. Alcune vie di sintesi sono molto semplici e possono essere adatte a scala pilota o industriale. Altri

richiedono ambienti esenti da umidità (polifenilene e politiofeni). Il prodotto della ossidazione della anilina:

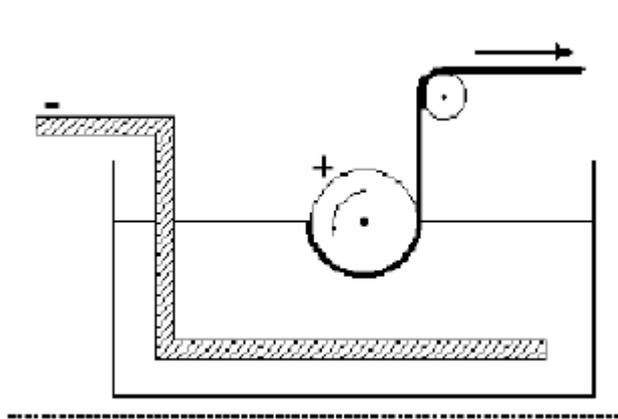


è stato per la 1^a volta preparato nel 1862, ma le sue proprietà sono state riconosciute soltanto cento anni dopo, generando enorme interesse a causa del basso costo di produzione, facilità di sintesi e alte rese.

La sintesi della polianilina e del polipirrolo possono essere realizzate in modo simile sotto l'azione di un agente ossidante. Nel caso della polianilina è essenziale mantenere un mezzo con pH prossimo ad 1. Alcuni dei reagenti ossidanti studiati per la polianilina sono stati $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2 . Per il polipirrolo viene usato Br_2 , I_2 , $CuCl_2$. Agenti ossidanti comuni ad ambedue sono il $FeCl_3$ oppure $(NH_4)_2S_2O_8$. Quest'ultimo è molto utilizzato in quanto si ottengono buoni risultati per quanto riguarda la resa e la conducibilità del prodotto.

Il politiofene ed i suoi derivati possono essere ottenuti mediante polimerizzazione con $FeCl_3$ o $CuClO_4$. I polimeri conduttori possono

anche essere depositati elettrochimicamente sotto la forma di film su elettrodi metallici o semiconduttori. La cella elettrochimica consiste di un elettrodo di lavoro (l'elettrodo dove il film del polimero si deposita), un controelettrodo ed un elettrodo di riferimento. Questi elettrodi sono immersi in una soluzione contenente il monomero e l'elettrolita (anioni droganti). Il mezzo di reazione può essere acquoso od organico, a seconda della solubilità del precursore polimerico e della stabilità del prodotto. Le dimensioni del film formato sono limitate dall'area geometrica dell'elettrodo e dalla densità di carica utilizzata nella sintesi. Industrialmente questa tecnica è utilizzata nella preparazione di film polimerici per la produzione di batterie ricaricabili oppure per polimerizzazione in situ, utilizzando altri materiali come matrice. La preparazione elettrochimica di film di polipirrolo in ampia scala è stata sviluppata dalla BASF AG con due metodi di produzione continua impiegando elettrodi cilindrici come si può vedere in figura:



I principali fattori che influenzano la produzione in continuo sono il tempo di residenza sull'anodo ovvero la velocità di rotazione dell'elettrodo, la concentrazione del monomero, la concentrazione dei Sali elettrolitici e la densità di carica. In pratica, il processo consiste nella estrazione del film polimerico direttamente dall'elettrodo man mano che si deposita a partire dall'elettrolita che contiene il monomero.

Applicazioni

I polimeri conduttori possono essere utilizzati in molte applicazioni e la conduttività è solo uno dei parametri che stabilisce se un materiale può avere utilizzo pratico. Quando i polimeri conduttori vennero sintetizzati per la prima volta, si pensava che alcune loro proprietà chimico fisiche potessero limitare le loro applicazioni tecnologiche. I materiali erano insolubili e infusibili e quindi non potevano essere lavorati come i polimeri termoplastici tradizionali. Molti di essi si decomponivano a contatto con l'aria, il che ne restringeva grandemente la potenziale applicabilità, ma oggi in seguito alla messa a punto di nuovi processi di sintesi le possibilità applicative dei polimeri conduttori si sono moltiplicate.

Le proprietà chimico-fisiche dei polimeri conduttori devono venire perfettamente adattate a ciascuna applicazione per ottenere prodotti che abbiano successo commerciale. I polimeri conduttori possiedono una combinazione di proprietà che li pongono come una attraente alternativa a certi materiali utilizzati attualmente in microelettronica. Le potenziali applicazioni in questo settore sono molteplici, proprio in virtù della loro facile manipolazione chimica,

del loro largo intervallo di conducibilità in funzione della natura e della quantità di agente drogante, della loro leggerezza, lavorabilità e flessibilità. Tra tutte le specie polimeriche conduttive, il polimero più ampiamente utilizzato e studiato attualmente in microelettronica è la polianilina, in virtù delle sue peculiari caratteristiche strutturali. Svariati studi si trovano nel settore della litografia, nella dissipazione di cariche elettriche, nella realizzazione via “electron-beam” di piste conduttrici su matrici isolanti costituite dal polimero stesso, ma in una forma non conduttiva, applicazione quest’ultima in cui sono stati impiegati anche poliacetilene ed il polipirrolo. Sempre la polianilina, il polipirrolo e il politiofene, trovano applicazione nella cosiddetta “metallizzazione”, cioè realizzazione di interconnessioni tra i vari componenti elettronici di un circuito integrato. Da non sottovalutare è anche l’importanza della polianilina nella protezione dei metalli dalla corrosione. Un’altra proprietà dei polimeri conduttori è quella di assorbire radiazioni elettromagnetiche a bassa frequenza, ciò permette di utilizzarli come schermi elettromagnetici per eliminare la fuga di radiazioni dai terminali dei calcolatori.

Attualmente vengono impiegate a questo scopo materie plastiche con cariche di metalli o di carbonio, ma di facile trattamento e la migliore conduttività dei polimeri drogati in maniera omogenea conferiscono loro particolari vantaggi. La proprietà della polianilina di assorbire fortemente le microonde, la pone in evidenza per questo tipo di applicazione. Infine per quanto riguarda le applicazioni in elettronica i polimeri drogati sono sperimentati in diodi, in transistori, nelle piste conduttrici di circuiti stampati di nuova concezione e nella sostituzione di giunzioni a semiconduttore convenzionali, ma questi dispositivi per il momento non hanno la stessa affidabilità dei loro progenitori al silicio, anche se un giorno potrebbero risultare molto importanti, anche in vista dell'ormai limitato sviluppo della tecnologia del silicio.

Capitolo III

DISPOSITIVI ELETTRONICI POLIMERICI

Dispositivi elettrocromici

Alcuni polimeri conduttori hanno trovato applicazione nei dispositivi *elettrocromici*. L'elettrocromismo è il fenomeno della variazione del colore, indotta in un materiale attraverso processi elettrochimici reversibili. L'applicazione di un potenziale esterno nei polimeri conduttori fa sì che questi ultimi passino dalla forma conduttrice alla isolante con un grande contrasto cromatico (variazione di colore); un dispositivo elettrocromico è essenzialmente una cella elettrochimica nella quale l'elettrodo elettrocromico viene separato dal controelettrodo da un elettrolita liquido o solido ed il cambio di colore avviene mediante la carica/scarica della cella elettrochimica quando una piccola differenza di potenziale viene applicata. Un dispositivo elettrocromico viene utilizzato commercialmente come imballaggio per batterie alcaline con cui è possibile valutare la carica della batteria, e in specchietti retrovisori di automobili per evitare l'abbagliamento degli occhi dell'autista.

Immagazzinamento informazioni (ottiche)

I materiali polimerici possono essere utilizzati per l'immagazzinamento ottico di informazioni. Alcuni sono ideali per la fabbricazione dei dischi ottici di video/audio digitali. Le informazioni vengono trasferite al polimero mediante laser monocromatico attraverso vari metodi, il più utilizzato è la tecnica ablativa (hole burning).

Essa crea sulla superficie del polimero una serie di piccole buche di lunghezza e frequenza di spaziatura differente.

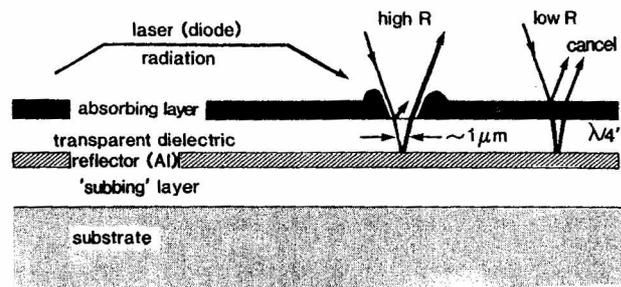
Le informazioni possono essere ricavate misurando l'intensità e la modulazione della luce riflessa dal "pattern" che queste buche creano sulla superficie del disco.

I materiali utilizzati nella fabbricazione dei dischi devono avere le seguenti caratteristiche:

- a) Stabilità dimensionale;
- b) Espansione isotropica;
- c) Chiarezza ottica;
- d) Bassa birifrangenza.

Inoltre la superficie del disco deve essere priva di particelle contaminanti che possono interferire con le informazioni che devono essere recuperate.

In figura è rappresentata la struttura tipica di un disco:

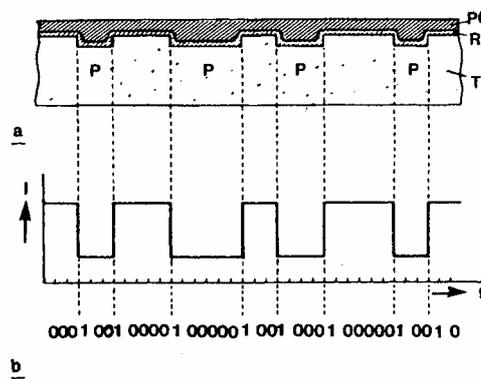


Il substrato deve essere otticamente trasparente, ed è fatto generalmente in policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA) o polietilene tereftalato (PET). Esso viene ricoperto con uno strato liscio che fa da sostegno ad un riflettore metallico, generalmente in alluminio, a sua volta ricoperto da uno strato di dielettrico trasparente di poli- α -metilstirene, e per finire uno strato assorbente dove vengono create le buche precedentemente menzionate.

Lo strato assorbente può essere costituito da un composito metallico o polimerico o molecole disperse in una matrice polimerica, che agisce come assorbitore di infrarossi dei laser GaAs.

Lo strato assorbente è poi protetto da uno strato trasparente di polidimetilsilossano. In questo modo viene prodotto un disco “non cancellabile” ovvero un DRAW disc, “direct read after write”.

In particolare, un cd è prodotto con un metodo simile, su di esso le informazioni vengono lette in forma digitale come si vede in figura:



dove è rappresentato in sezione un disco ottico. La lettura viene fatta secondo un codice binario in funzione del tempo t.

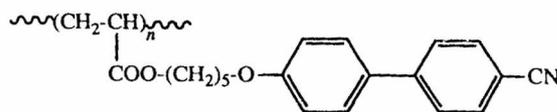
T è il supporto polimerico trasparente, R è il metallo che fa da riflettente, PC è la protezione, P rappresenta la cavità creata per immagazzinare le informazioni.

I polimeri possono essere utilizzati anche per produrre lenti e schermi televisivi. Si utilizza il polimetilmetacrilato (PMMA), tal quale, o combinato con il vetro per tenere sotto controllo l’espansione termica del polimero.

Thermorecording su polimeri liquidi cristallini

Al momento non esistono sistemi di questo tipo disponibili in commercio, ma sono noti i principi secondo i quali è possibile immagazzinare informazioni attraverso sistemi formati con tali polimeri.

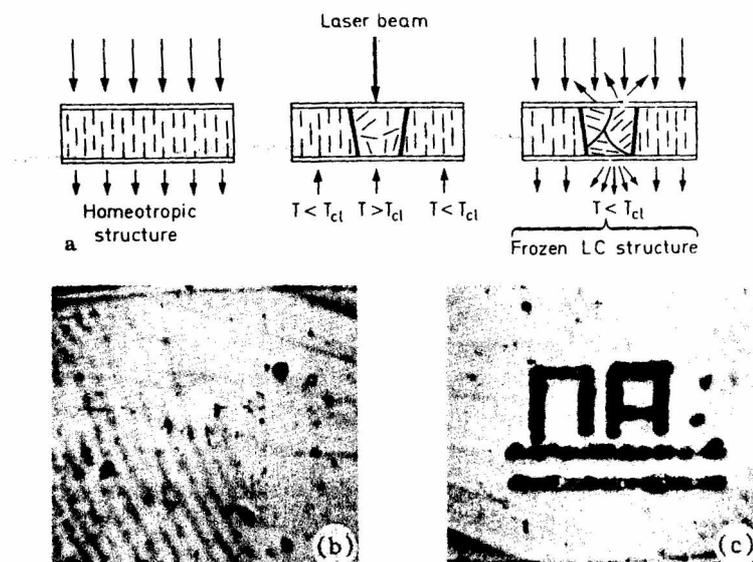
In figura è rappresentata la struttura tipica di un polimero liquido cristallino:



Il gruppo mesogenico (unità rigida) viene prima orientato applicando un campo elettrico a temperatura $T > T_g$, in modo tale da ottenere un allineamento omeotropico. In seguito con un raffreddamento a temperatura $T < T_g$, l'allineamento viene congelato nella fase vetrosa, e in questo modo viene prodotto un film che rimane stabile anche una volta rimosso il campo elettrico.

Il film viene esposto ad un raggio laser, si ha un riscaldamento locale e il materiale si liquefa nella zona sottoposta all'irraggiamento.

Il sistema è rappresentato in figura:



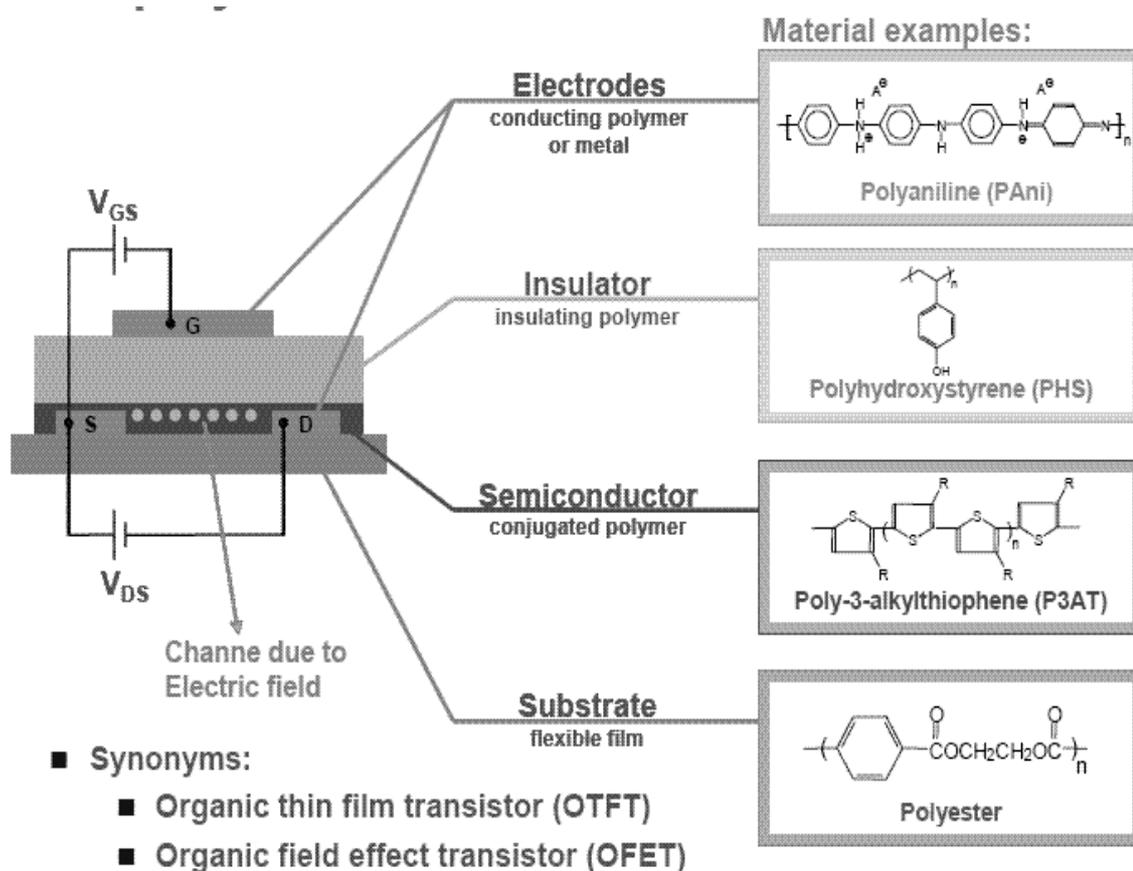
Ciò comporta una perdita localizzata dell'orientazione precedentemente assunta e un successivo raffreddamento crea nel film una regione non orientata che disperde luce e produce una zona opaca.

A questo punto possono essere scritte le informazioni sul film, e successivamente cancellate innalzando la temperatura del film intero, per raggiungere lo stato disordinato isotropico.

PFET

(Transistore polimerico ad effetto di campo)

Un tipico dispositivo in materiale polimerico è rappresentato in figura:

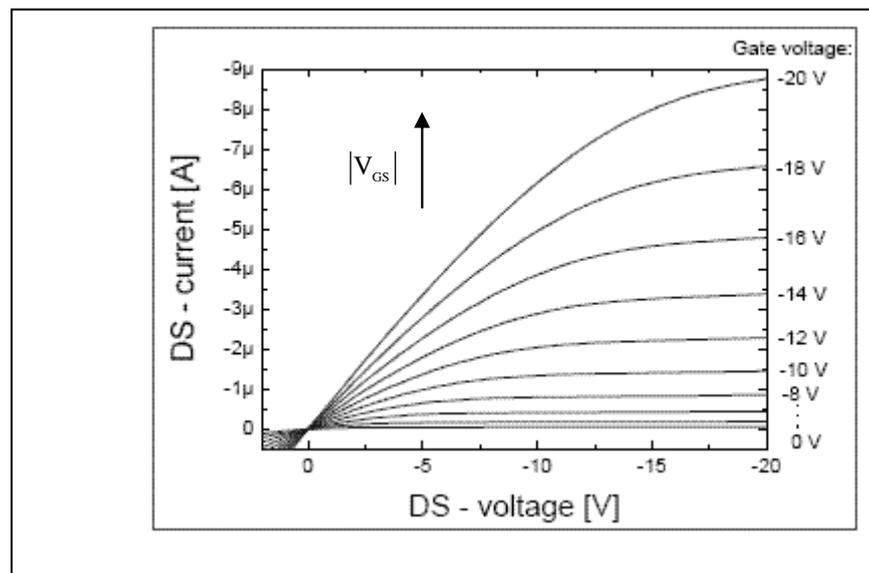


Esso è costituito da 4 elettrodi che costituiscono la *gate* (*G*), la *source* (*S*), il *drain* (*D*) ed il *substrato* (collegamento non mostrato in figura). In questo caso gate, source e drain sono in polianilina, un polimero conduttore. Il canale conduttivo tra source e drain è costituito da un polimero semiconduttore. Se il modulo della tensione tra gate e source (V_{GS}) è al di sopra di una certa soglia

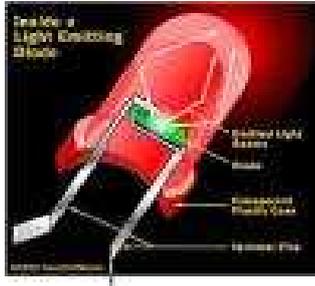
(V_{th}), tra source e drain c'è un canale conduttivo (di cariche positive, nella figura); l'applicazione di un potenziale tra drain e source (V_{DS}) crea quindi una corrente tra di essi.

Il valore della corrente tra source e drain (I_{DS}) è controllato dalla tensione gate-source (V_{GS}).

La figura seguente rappresenta le curve caratteristiche del PFET; si può vedere come varia l'intensità I_{DS} in funzione della d.d.p. V_{DS} e della ddp V_{GS} . In figura si può notare come aumenta l'intensità di corrente all'aumentare del modulo del voltaggio applicato al *gate*, mentre c'è un effetto di saturazione all'aumentare di V_{DS}



LED



Fanno parte dei componenti optoelettronici, generalmente realizzati con composti di gallio, che interagendo con onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda compresa fra $1 \mu\text{m}$ e $0,3 \mu\text{m}$, modificano le loro caratteristiche elettriche.

I LED o diodi ad emissione di luce, sono dei dispositivi a giunzione p-n realizzati con particolari semiconduttori, che emettono radiazioni elettromagnetiche nello spettro dall'infrarosso al visibile quando sono attraversati da corrente. In particolare quando emettono luce nello spettro del visibile (rossa, giallo, verde, blu), sono detto LED o VLED; mentre quando emettono nello spettro dell'infrarosso, sono detti IRED (infrared emitting diode).

La tecnologia Led risale al 1962, ma come rara e parecchio costosa curiosità da laboratorio. Il primo dispositivo prodotto industrialmente è del 1969, di arseniuro di gallio (GaAs) ed emetteva nell'infrarosso.

L'emissione delle radiazioni elettromagnetiche è dovuto all'elevato numero di ricombinazioni fra lacune ed elettroni, dovute al passaggio degli elettroni dalla banda di conduzione a quella di valenza.

La radiazione emessa dal LED aumenta all'aumentare della corrente iniettata e al diminuire della T. Il suo spettro è limitato ad una ristretta banda intorno ad una lunghezza d'onda, detta lunghezza d'onda di picco, che caratterizza il colore della radiazione emessa.

I LED sono usati come elementi visualizzatori e in particolare, a causa delle piccole dimensioni realizzabili, la bassa potenza assorbita e la rapidità di risposta, sono usati per la realizzazione di indicatori alfanumerici, cioè display.

OLED

“Organic light emitting diodes”, sono attualmente usati per fabbricare schermi sottili, brillanti a basso consumo e basso costo.



In figura possiamo vedere un esempio di film organici elettroluminescenti dello spessore di qualche decina di nanometri. Sebbene gli schermi a tubo catodico offrano ancora una ottima qualità dell'immagine, essi sono ingombranti e pesanti e quindi non utilizzabili, soprattutto, in apparecchi portatili. Gli schermi a cristalli liquidi che sono ora la tecnologia dominante nel campo degli schermi piatti, sono poco luminosi e ben leggibili solo frontalmente. Gli schermi che utilizzano OLED non presentano questi svantaggi.

- *Elettroluminescenza*

Il fenomeno su cui sono basati i dispositivi Oled consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica provocata da un campo elettrico applicato ad un solido (elettroluminescenza).

La radiazione è di solito nella zona del visibile, ma emissioni nell'infrarosso o nel vicino ultravioletto sono possibili.

L'elettroluminescenza (EL) è, in sostanza, la conversione diretta di energia elettrica in energia luminosa mediante transizione di elettroni tra livelli; lo stesso fenomeno in soluzione si definisce elettrochemiluminescenza. Tale fenomeno è stato rilevato e studiato per la prima volta nei semiconduttori inorganici. Il primo rapporto sull'EL risale alla metà degli anni Venti, e quello che si ottenne fu emissione di luce applicando un campo elettrico ad un campione di SiC.

L'interesse su una possibile applicazione dell'EL in solidi organici ebbe origine quando, nel 1987, Van Slike, della Kodak, pubblicò la costruzione di un LED (light emitting diode) organico che funzionava a basso voltaggio (<10 V) . Il funzionamento a basso voltaggio si è reso possibile solo quando la tecnologia ha consentito

di preparare strati uniformi di composti organici aventi spessore di poche decine di nanometri. Del 1990 è il primo resoconto su di un polimero elettroluminescente, il poli(parafenilenevinilene) (PPV). Oltre ai motivi di interesse scientifico nello studio dello stato solido organico, vi sono motivi molto promettenti per applicazioni in dispositivi a base organica.

Un buon motivo è la possibilità quasi senza limiti di disegnare strutture molecolari per ottenere diversi colori della luce emessa, opportune caratteristiche chimico-fisiche (potenziali di ionizzazione, affinità elettroniche), peculiari proprietà meccaniche che permettono di costruire dispositivi flessibili e, infine, tecnologie di fabbricazione più semplici e meno costose di quelle necessarie per i led inorganici. Per questi motivi nell'ultimo decennio la ricerca in questo campo è vasta e ha portato, in un tempo relativamente breve, allo sviluppo di dispositivi con efficienza del tutto paragonabile a quella degli inorganici.

- *Struttura e materiali*

I dispositivi OLED sono costituiti da uno o più strati organici, dello spessore di qualche decina di nanometri, compresi tra due elettrodi di cui almeno uno è trasparente. Il colore della luce emessa è caratteristico della specie chimica su cui avviene lo stadio finale di un processo che si articola in una serie di eventi successivi all'applicazione di un potenziale elettrico: iniezione delle cariche (buche positive ed elettroni) da parte dei due elettrodi, trasporto di queste cariche fino alla loro ricombinazione, generazione di uno stato elettronicamente eccitato e, infine, emissione di luce. Tutto ciò in tempi dell'ordine di pochi microsecondi. Al fine di ottimizzare le prestazioni ed ottenere emissioni di vari colori, decisiva è stata ed è l'attività di sintesi di nuovi materiali. A seguito delle due scoperte pressoché contemporanee dell'EL organica in film sottile (nel 1990), si sono sviluppati due filoni paralleli: uno si rivolge a sintesi e studio di molecole a basso peso molecolare e l'altro a sintesi e studio di polimeri.

- *Sistemi polimerici*

Come detto, il primo polimero usato in un OLED è il poli(p-fenilenevinilene) (PPV). Il dispositivo era costituito da uno strato singolo di PPV, spesso circa 70 nm, tra un elettrodo di ITO (Ossido di Sn e In) ed uno di alluminio. Poiché questo polimero non è solubile, in alcuni solventi esso viene reso film da una soluzione di un suo precursore solubile che, con un opportuno trattamento ad alta temperatura in atmosfera reattiva, forma il PPV. Questo polimero ed i suoi derivati sono tutt'ora tra i più studiati ed efficaci, nel campo delle macromolecole, come materiali per OLED. Numerosi derivati sono stati sintetizzati allo scopo di modificarne le proprietà elettroniche, ed aumentarne la solubilità. L'introduzione di gruppi funzionali elettron-donatori o elettron accettori sullo scheletro di PPV ne modificano il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica e consentono di ottenere migliori capacità di scambio di elettroni con gli elettrodi. La sostituzione sull'anello fenilenico produce distorsioni della coniugazione e conseguente variazione dello spettro di emissione. La solubilità viene sostanzialmente aumentata da lunghe catene

alchiliche sull'anello fenilenico. Altre classi di polimeri coniugati interessanti sono i polifluoreni (PF), omo-e copolimeri, che hanno buona stabilità chimica e termica ed emettono nella zona spettrale del blu. Anche i politiofeni sono estremamente stabili e, in particolare i polialchiltiofeni (PAT), hanno buone proprietà di conduzione delle cariche. Infine un'enorme varietà di copolimeri comprendenti unità che svolgono la funzione di emettitori accanto ad unità che si occupano del trasporto di carica sono oggetto di studi recenti.

- *Molecole a basso peso molecolare*

Anche in questo settore la sintesi di nuove molecole e lo studio delle proprietà nello stato solido di molecole già studiate in soluzione hanno consentito grandissimi progressi nelle prestazioni dei dispositivi. Mentre i dispositivi a base polimerica (detti anche PLED) hanno in genere un solo polimero come strato attivo ed esso svolge tutte le funzioni elettroniche coinvolte nel processo di EL, i dispositivi basati su molecole a basso peso molecolare sono costituiti da più composti attivi, distribuiti in più strati sovrapposti,

destinati a svolgere al meglio le varie funzioni: iniezione e trasporto di buche, iniezione e trasporto di elettroni, formazione di stati eccitati con alta resa di luminescenza. Un dispositivo di questo tipo è quindi costituito di almeno due strati: uno, all'anodo, costituito da un composto che accetta e trasporta buche e l'altro, al catodo, costituito da un composto che accetta e trasporta elettroni. La ricombinazione delle cariche con generazione di stati eccitati emittenti avviene generalmente nel secondo strato, perciò il trasportatore di elettroni è anche l'emettitore. I composti si raggruppano quindi a seconda della loro funzione in trasportatori di buche e trasportatori di elettroni-emettitori.

- *Applicazioni degli OLED oggi e domani*

Pur con ancora qualche aspetto che deve essere migliorato (in particolare la durata), gli Oled stanno emergendo come la tecnologia leader per la fabbricazione dei display di prossima generazione. Essi sono brillanti, con alta emissione, colorati e funzionano con poca potenza, hanno angolo di visuale di 180 gradi, ottimo contrasto e possibilità di essere pilotati alle frequenze necessarie per un video. Possono essere pilotati sia in matrice attiva sia in matrice passiva;

quest'ultima, semplice e di basso costo, è efficacemente utilizzabile in pannelli alfanumerici a basso contenuto di informazione. Gli Oled su matrice attiva hanno come substrato un sistema elettronico integrato che permette alta risoluzione per applicazioni quali video e grafica . Vari laboratori, accademici ed industriali, hanno ottenuto miglioramenti decisivi nella qualità e durata dei dispositivi. I primi Oled commerciali sono stati introdotti sul mercato giapponese da Pioneer alla fine del 1997 come pannelli di autoradio. Una seconda generazione di display per autoradio a colori è di recente commercializzazione sempre da parte di Pioneer. Più recentemente, Fed Co. ha prodotto il primo microdisplay Oled su silicio costituito da una matrice di 1.280x1.024 pixel in un quadrato di diagonale 19,66mm.

Esso è destinato ad applicazioni che richiedono alta risoluzione e basso consumo in un display compatto. Motorola e Sanyo hanno recentemente prodotto telefoni cellulari con schermi Oled. Kodak ha ultimamente commercializzato una macchina fotografica digitale con visore Oled. Non c'è dubbio che il mercato dei display Oled comprenderà una vasta gamma di prodotti di elettronica di

consumo, dai cellulari ai palmari, ai computer portatili, alle fotocamere. Oltre a questo scenario, è ragionevole prevedere che i prossimi sviluppi possano aprire ulteriori mercati ora non quantificabili, ma che possono essere individuati in una nuova generazione di prodotti che utilizzano schermi sottili come pellicole che si possono `srotolare', o trasparenti da inserire in una finestra, o stampati su tessuto per T-shirt `interattive'.

Bibliografia

- J. M. G. Cowie "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", CRC Press, 2nd Edition
- Manuale di elettronica e telecomunicazioni-Biondo, Sacchi
- articolo di divulgazione di G.Ruggeri
CnS – La Chimica nell SCUOLA- Novembre/Dicembre 2002 Giornale di Didattica
- Articolo di Valeria Fattori CNR-ISOF – Bologna, RICHMAC Magazine

