

Polimerek alkalmazása az elektronikában

A polimerek alkalmazása a hajlékony nyomtatott áramkörökben intenzív kutatás tárgya. Az eredmények annyira biztatóak, hogy egyes elemzők véleménye szerint a piaci siker sincs messze: az autóiipari elektronikában 2008-ra a hagyományos kábelek kb. 75%-át hajlékony lapos kábelekkel és hajlékony nyomtatott áramkörökkel fogják lecserélni.

Tárgyszavak: nyomtatott áramkör; poli(etilén-tereftalát); poliimid; folyadékkristályos polimer; fóliaextrúzió; vezető polimer; poliotofén származék; szerves tranzisztor; kondenzátor; dióda.

Hajlékony nyomtatott áramkörök

A hajlékony nyomtatott áramköri lemezeknek számos előnyük van merev társaikkal szemben. Az egyik a kisebb vastagságból adódó kisebb tömeg, a másik a harmadik dimenzió elhanyagolhatósága, ezen kívül jobban ellenállnak a dinamikus igénybevételeknek. Kísérleteznek újfajta gyártástechnológia kidolgozásával, amelyben a hordozófóliát hengereken vezetik át, és közben viszik fel a kapcsolóelemeket és vezetőket. *A piaci elemzők úgy vélik, hogy az autóiipari elektronikában 2008-ra a hagyományos kábelek kb. 75%-át hajlékony lapos kábelekkel és hajlékony nyomtatott áramkörökkel fogják lecserélni.*

Jelenleg a hajlékony áramköri lemezek nagy részét hőre keményedő poliimidből (PI) és hőre lágyuló poliészterekből, elsősorban poli(etilén-tereftalátból) (PET) készítik, de számításba jönnek nagy hőállóságú hőre lágyuló műanyagok is, pl. a folyadékkristályos polimerek (LCP). A fóliák gyártási technológiája a hőre keményedő és a hőre lágyuló műanyagok esetében eltér egymástól. A poliimid fóliákat oldatból állítják elő, a hőre lágyulókat pedig valamilyen extrúziós eljárással. Az extrúzió paramétereinek függvényében a fólia jellemzői széles tartományban változtathatók.

A forrasztható hajlékony nyomtatott áramkörök legnagyobb része ma is poliimidből készül. *A PI, bár funkciójában megfelel, hátránya, hogy elég drága, vízfelvétele nem elhanyagolható és lúgállósága sem túl jó. A PI vízfelvétele olyan nagy, hogy a gyártás során szükség van az energiaigényes szárításra. Ezek a hátrányos műszaki tulajdonságok bizonyos alkalmazásokban méretállósági problémákat okozhatnak. Ezért az utóbbi időben egyre több figyelmet fordítanak a hőálló hőre lágyuló műanyagokra, mint lehetséges alternatív anyagokra, amelyek hőállósága elegendő ahhoz, hogy a standard reflow forrasztási eljárást kibírják. Az 1. táblázatban néhány hőre lá-*

gyuló műanyag és a poliimid tulajdonságainak összevetése látható. A poli(fenilén-szulfid) (PPS) ütésállósága és szakadási nyúlása kicsi, tehát viszonylag rideg műanyagról van szó. A folyadékkristályos polimer hátránya, hogy a fólia igen erősen anizotrop tulajdonságokat mutat. A *PEEK és a PI tulajdonságai* ezzel szemben *elég közel állnak egymáshoz*. A vizsgált hőre lágyuló műanyagok olvadáspontja 280, ill. 340 °C. Az utóbbi érték (a PEEK olvadáspontja) elegendően magas ahhoz, hogy forrasztható fóliát készítsünk belőle. A vizsgált polimerek mindegyike nagyobb hőtágulást mutat a réznél (18 ppm/°C), ezért a forrasztás során fellépő deformációk elkerülésére célszerű a hőtágulási együtthatót töltőanyagok hozzáadásával csökkenteni, és ez által a rézéhez közelíteni. A hőre lágyuló polimerek további előnye, hogy vízfelvételük kisebb a poliimidénél.

1. táblázat

Hajlékony nyomtatott áramköri lemezek előállítására alkalmas műanyagok tulajdonságainak összehasonlítása

Tulajdonság	Hőre keményedő	Hőre lágyuló		
	poliimid (PI)	poli(fenilén-szulfid) (PPS)	Folyadékkristályos polimer (LCP)	poliéter-éterketon (PEEK)
Hornyolt ütésállóság (Izod), J/m	80	16	530/53*	83
Szakadási nyúlás (%)	50	21	2/-*	110
Olvadáspont (°C)	–	280	280	340
Hőtágulási együttható (T<T _g) ppm/°C	25-50	55	4/38*	47
Vízfelvétel (23 °C/24 h/50% relatív páratartalom)	0,8	0,02	0,03	<0,1
Vegyszerállóság	gyenge alkáli-rezisztencia	jó	jó	nagyon jó

* iránytól függő érték.

A hajlékony nyomtatott áramkörök fejlesztésében azonban nem csak az anyagválasztás jelent problémát, hanem a gyártás is. Ennek lépései a fóliaextrúzió, a felületmódosítás, a fémréteg felhordása, az ezzel kapcsolatos tapadási problémák megoldása, majd a forrasztás és a termék élettartamának, hosszú távú viselkedésének vizsgálata.

Fóliagyártás és a vezetőréteg felhordása

Az előállítandó új fejlesztésű fóliának a következő követelményeket kell teljesítenie:

- jó és izotrop mechanikai jellemzők,
- mérettartóság – magas hőmérsékleten is,
- fémbevonattal ellátható legyen (jó tapadás, megbízhatóság),
- a hosszú távú használat követelményeinek feleljen meg (forraszthatóság, öregedésállóság).

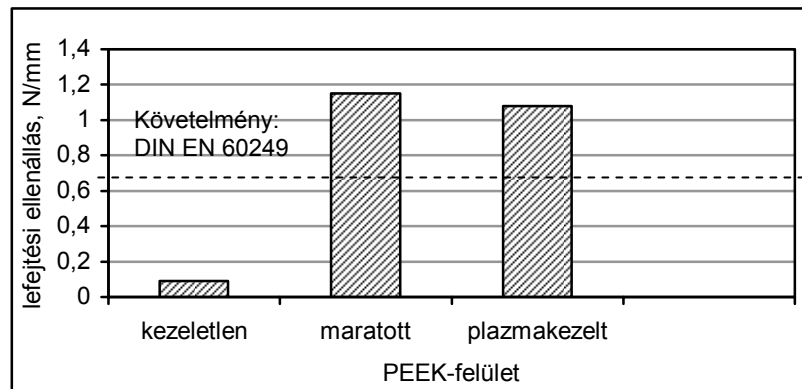
Jelenleg ilyen fóliák a kereskedelemben nem kaphatók, de a kísérleti gyártások termékeit széleskörűen vizsgálják. Az előállítás egyik lehetséges módja az ún. *Chill-Roll (hűtött hengeres) fóliaextrúzió*. A gyártáshoz magas hőmérsékleten feldolgozható hőre lágyuló polimereket és kétszigás extrudert használnak, amely lehetővé teszi töltőanyagok egyenletes bedolgozását is (többek között a hőtágulási együttható csökkentése érdekében). Egy kísérleti elrendezésben modulárisan összeszerelhető, 34 mm-s átmérőjű csigát ($L/D = 32$) használtak, amely 400 °C-ig melegíthető fel, a maximális fóliaszélesség 30 cm volt, a fóliavastagság 5 és 600 µm között volt változtatható, a hűtőhenger maximális hőmérséklete 230 °C volt, és a fólia lehúzási sebessége 0,5–50 m/min között állítható be. A feldolgozási körülmények beállításával számos termékjellemzőt (pl. a részben kristályos polimerek kristályossági fokát, az orientáció mértékét) széles határok között lehet változtatni. A mechanikai tulajdonságokat pl. az extrúzió után végzett biaxiális nyújtással javítják. A termikus mérettartóságot részben töltőanyag adagolásával, részben speciális hőkezeléssel lehet javítani. Ez utóbbi eljárással a befagyott mechanikai feszültségeket csökkentik. Ami az izotropiát illeti, a PPS és a PEEK extrúzió után gyakorlatilag egyforma modulust és szilárdságot mutat az extrudálás irányában és arra merőlegesen is, míg az LCP erősen anizotrop. Ez az LCP folyadékkristályos jellegéből adódik. Ilyen feldolgozási hőmérsékleten az extrudált LCP fóliában erősen orientált szerkezetek maradnak. *Az előzetes vizsgálatok alapján a további fejlesztést a PEEK fóliákkal folytatták, mivel ezek mutatták a legkiegyensúlyozottabb, és a PI-hez leginkább közel álló tulajdonságokat.*

A poliimidfóliákra általában felragasztják a rézfóliákat, és így alakítják ki a vezető réteget. Ez a módszer alkalmazható a PEEK esetében is, de a megfelelő tapadási szilárdság kialakításához szükség van a felület előkezelésére is (*1. ábra*). A maratáshoz krómkénsavat használnak, de a kíméletesebb plazmakezelés is kielégítő tapadási szilárdságot biztosít. A felület fotoelektron-spektroszkópiás vizsgálata kimutatta, hogy a jobb tapadás oka a nagyobb O/C arány a felületen, azaz a kezelésekre hatására megnő a felületen a poláris, oxigéntartalmú csoportok aránya.

A prototípusok tulajdonságai

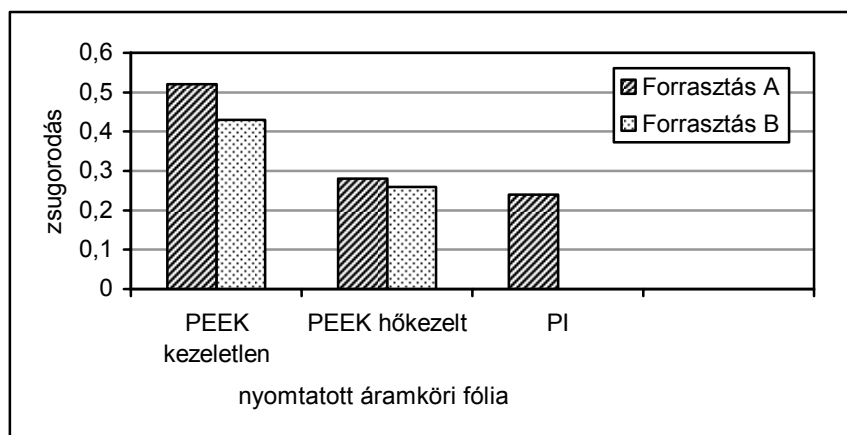
A tapadáson túl nagyon fontos a fémrétegek forraszthatósága és az öregedésállóság magas hőmérsékleten is. Ezért vizsgálták a tapadási szilárdság változását néhány forrasztási eljárás (konvekciós, gőzfázisú) után. Gyakorlatilag semmilyen tapadási szilárdságcsökkenés nem mutatható ki sem 230, sem 255 °C-os forrasztás esetén, sőt az alkalmazott ragasztóanyag kismértékű utótérhálósodása miatt a forrasztás után a lefejtési szilárdság még kismértékben nőtt is. A magasabb forrasztási hőmérsékletet egyébként azért kellett kipróbálni, mert *2006-tól kötelezővé teszik az ólommentes forrasztó-*

anyagok alkalmazását, amelyek valamivel magasabb hőmérsékleten olvadnak a hagyományosnál.



1. ábra A felvitt fémréteg tapadási szilárdsága PEEK-en felületkezelés nélkül, ill. különböző típusú felületkezelések után

Az alkalmazás szempontjából igen fontos, hogy a fólia mérettartó legyen a forrasztás során. A zsugorodást és a deformációt a fólia termikus előkezelésével lehet csökkenteni (ld. a 2. ábrát). Látható, hogy a 250 °C-os hőkezeléssel mind 230 °C-on, mind 255 °C-on a forrasztás során fellépő zsugorodás kb. a felére csökkenthető, ami már összemérhető a bevált PI fólián mérhető értékkel.



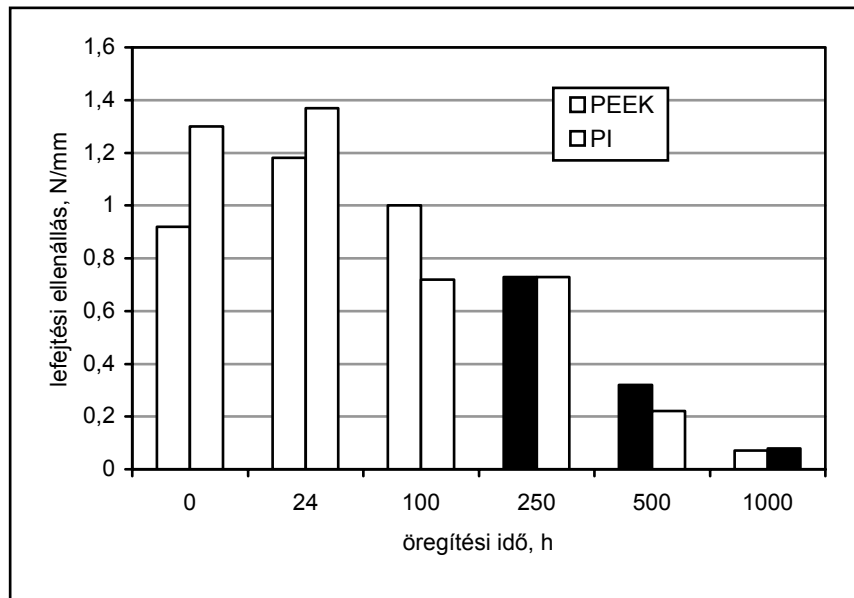
Forrasztás A: konvekciós forrasztás 255 °C-on
 Forrasztás B: konvekciós forrasztás 230 °C-on

2. ábra Hőkezelés (250 °C-on) hatása a PEEK-fólia zsugorodására a hagyományos PI-fóliához képest

A 3. ábrán a PEEK fólia és a PI fólia gyorsított öregítésének eredményei láthatók. Az öregedés sebességét ebben az esetben a rézfólia-polimerfólia kompozit lefejté-

si szilárdságának csökkenése jellemzi. A PEEK fóliánál az értékek eleinte valamivel kisebbek, mint a PI fóliánál, de a görbe lefutása elég hasonló, sőt később a sorrend meg is fordul a PEEK javára. 250 óra után még mindkét fólia lefejtési szilárdsága eléri a szabványban megadott határértéket.

Az előkísérletek eredményei alapján a megfelelően előállított PEEK fóliák alkalmasak lehetnek a hagyományos PI fóliák kiváltására a hajlékony áramkörök gyártásában.



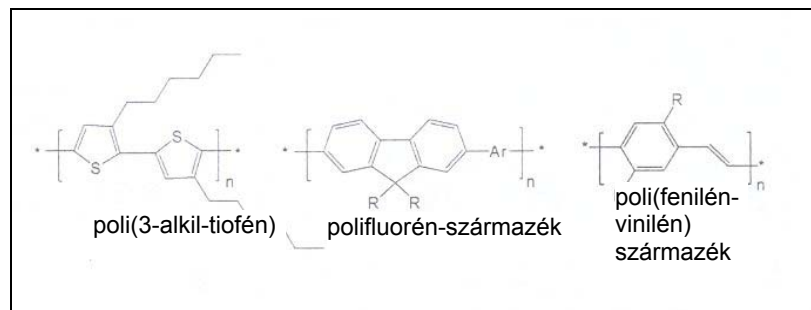
3. ábra Hagyományos PI-fólia – rézfólia és a kifejlesztett PEEK-fólia – rézfólia kompozit lefejtési szilárdságának alakulása 200 °C-os gyorsított öregedés során

Vezető polimerekből készült félvezető eszközök és nyomtatott áramköri elemek

A **Siemens AG** és a **Leonhard Kurz GmbH** 2003-ban **PolyIC** néven egy egyes vállalatot hozott létre speciális nyomtatott áramköri elemek előállítására. Ezeket számos helyen lehet majd használni, pl. speciális rádiófrekvenciás azonosítóknál (RFID), hajlékony kijelzőkben, különböző „intelligens” alkalmazásokban. Az eddig szilícium-lapkákra épülő ilyen eszközök tömeges elterjedését a magas árak gátolják. A jelenlegi RFID címkék ára 1 EUR körül van, ezért lopásgátlóként való beépítésük csak drágább eszközökben képzelhető el (pl. elektronikai eszközökben, márkás parfümökön stb.). Szakértők szerint az ilyen eszközök tömeges elterjedéséhez az árúknak a jelenleginek töredékére, kb. 5 eurocent alá kellene csökkennie.

A **PolyIC** cég *oldható vezetőképes műanyagokból indul ki, amelyek segítségével hajlékony műanyag fóliákon nyomtatott áramköröket lehet kialakítani, még hozzá nagy termelékenységgel.* Ma már nem tesznek éles különbséget a félvezető és vezető poli-

merek között, hiszen ez a szennyezés (dópolás) mértékének is függvénye, és pl. már a 1970-es években leírt poli(fenilén-vinilén) (PPV) alapú polimerekből mindkét anyag-típus könnyen elkészíthető. 2000-ben a kémiai Nobel-díjat is a vezető polimerek továbbfejlesztéséért osztották ki. A vezetőképes polimerek mind konjugált kettőskötés-rendszereket tartalmaznak, amelyek felváltva tartalmaznak egyes- és kettőskötéseket. Az ilyen kettőskötés-rendszerekben a π -elektronok delokalizáltak helyezkednek el, és ez félvezető, dópolás esetén pedig vezető tulajdonságokat eredményez. A tervezett dópolást oxidáló vagy redukálószer alkalmazásával, esetleg elektrokémiai úton lehet elérni. A 4. ábrán látható a vezetőképes polimerek néhány alaptípusa, amelyeket már most is alkalmaznak szerves térvezérlésű tranzisztorokban (OFET), szerves világító diódákban (OLED) vagy szerves fényelektromos cellákban. Ha a vezető polimereket olyan közönséges szigetelő polimerekkel kombináljuk, mint a polisztirol (PS), a poli(metil-metakrilát) (PMMA) vagy a poli(etilén-tereftalát) (PET), akkor teljesen fém- vagy szilíciummentes elektronikákat is ki lehet alakítani.

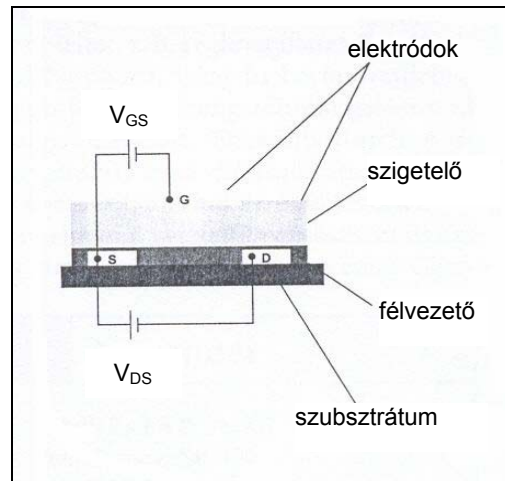


4. ábra A vezető polimerek néhány alaptípusa

Szerves tranzisztorok

A térvezérlésű tranzisztor (FET) lényegében négy komponensből áll (5. ábra): egy vezető, egy szigetelő és egy félvezető elemből, valamint egy hordozó szubsztrátumból. Az irodalom akkor is „szerves” FET-ről beszél, ha csak a félvezető réteg áll szerves molekulákból – bár ma már mindhárom komponenst elő lehet állítani polimerekből. Ezért aztán a „polimer tranzisztor” kifejezést elég pongyolán használják egy sor, egymástól igen különböző eszköz megnevezésére. A különféle koncepciókat aszerint lehet megkülönböztetni, hogy milyen félvezető elemet alkalmaznak, a tranzisztorban hány komponens van polimerből, vagy a felépítés szerint (a kapuelektrod alul vagy felül van). Az egyik koncepció szerint vezető szilíciumlapkát használnak szubsztrátumként és kapuelektrodként, és ezen egy szigetelő SiO_2 réteg helyezkedik el. Ebből a rétegből munkálják ki az arannyal vezetővé tett ellátó és elvezető elektródokat, a felső félvezető réteget pedig rágőzölögtetik (pentacén) vagy centrifugál bevonással (spin-coating) viszik fel (vezető polimer). Ez az elrendezés ugyan kitűnően alkalmas a félvezető réteg tulajdonságainak a tanulmányozására, a gyakorlati alkalmazáshoz azonban a fejlesztéseket új koncepciókra kell alapozni, hogy gyorsan, nagy mennyiségben lehes-

sen hajlékony szubsztrátumokra integrált kapcsolóelemeket felvinni. Ehhez oldatállapotban feldolgozható anyagrendszerekre van szükség, mint pl. a nyomtatásnál, ahol egyik hengerről a másikra kerül az anyag. Szükség van egy jól vezető polimerre és egy olyan félvezető polimerre, amelyben nagy a töltéshordozók mozgékonyasága, valamint egy jó szigetelő polimerre. Olyan polimer- és oldószerkombinációkra van szükség, amelyek sem meg nem támadják egymást, sem nem oldják fel egymást.



5. ábra Polimerekből felépülő térvezérlésű tranzisztor elvi felépítése

A térvezérelt polimer tranzisztorok működése minden tekintetben hasonló a hagyományos, szeretlen vékony fóliatranzisztorokéhoz (TFT). Ha nem adnak feszültséget a kapuelektrodra, akkor nem folyik áram a táp- és az elvezetőelektrod között, mert tér hiányában a félvezető réteg ellenállása olyan nagy, hogy gyakorlatilag szigetelőnek tekinthető. Ha a kapuelektrodra feszültséget kapcsolnak, egy igen vékony vezető réteg alakul ki a félvezető és a szigetelő réteg határán a felhalmozódó töltéshordozók miatt, ezért megindul az áram a táp- és az elvezetőelektrod között. Az áramerősség a kapuelektrodra adott feszültség függvénye (ami a töltéshordozók számát befolyásolja), valamint a töltéshordozók mozgékonyaságáé. A maximális kapcsolási frekvenciát (f) az alábbi arányosság határozza meg:

$$f \propto \mu U / L^2$$

ahol μ a mozgékonyaság, U a táp- és az elvezető elektrod közti feszültség, L pedig a csatorna hossza. Minél rövidebb a csatorna és minél nagyobb a töltéshordozók mozgékonyasága, annál gyorsabban kapcsol a tranzisztor. A csatorna hossza, vagyis az elektrodok közti távolság függ az alkalmazott feldolgozási technológia finomságától (felbontásától). A mozgékonyaság ezzel szemben anyagi tulajdonság, amely a szerves félvezető rendezettségi fokától függ. Az eddigi legnagyobb lyuk-mozgékonyaságot (2

cm²/Vs) párologtatott kismolekulás szerves félvezetőkben figyelték meg, polimerekben jóval kisebb, 10⁻⁴ és 0,1 cm²/Vs közötti értékeket mértek.

A **PolyIC** célja olcsó integrált kapcsolóelemek gyártása nagy mennyiségben, nyomtatási technológia felhasználásával. Ehhez a fejlesztéshez azonban szükség van egy gyors prototípus-gyártási technológiára is, amely ugyan hagyományos (fotolitográfias) technológiára épül, de lehetővé teszi az anyagok és elrendezések gyors kipróbálását. Ezzel a technológiával egy integrált elem kb. 2 óra alatt előállítható és még a maszk-előállítását is figyelembe véve egy teljes új csipgeneráció is egy hét alatt létrehozható. Ez a kevesebb és egyszerűbb technológiai lépések miatt jóval rövidebb, mint a Si-lapok előállításánál, ahol ez az idő legalább 2 hónap.

A hajlékony szubsztrátumra (pl. PET fóliára) először aranyréteget párologtatnak fel (sputtering – porlasztásos eljárással), amelyből litográfias úton alakítják ki a táp- és az elvezető elektródokat. A félvezető réteget, pl. egy poli(3-alkiltiofént) spin-coating módszerrel viszik fel, majd a szigetelő polimer réteget ennek tetejére ugyanezzel a módszerrel. Végül a kapuelektrodot viszik fel, ugyancsak aranyból. Ennél a megoldásnál az elektród ugyan még fém, de dópolt polianilinből is könnyen előállítható – igaz, hogy jelenleg még a legjobban vezető polimer-elektrodok vezetőképessége is több nagyságrenddel alatta marad a fémekének, úgyhogy ezen a téren még további fejlesztésre van szükség.

A polimer tranzisztorok az integrált kapcsolók fontos építőelemei, amelyekben számos tranzisztor kapcsolódik egymáshoz logikai integrált műanyag áramköröket alkotva. Megfelelő kapcsolásokkal IGEN, NEM, ÉS, VAGY stb. relációk ill. ezek kombinációi állíthatók elő. Az alsó és felső elektródok átkötésével több tranzisztor egyszerre is vezérelhető, és kialakítható az áttörést jelentő, ún. gyűrű-oszcillátor rendszer. A **PolyIC** cég a világ eddig leggyorsabb (600 kHz-es) szerves integrált kapcsolóját állította elő öt inverter-fokozattal, összesen 11 tranzisztor felhasználásával. Közel vagyunk tehát a MHz-es tartományhoz, de ehhez egyelőre 70 V-os feszültségre van szükség, az olcsó alkalmazások viszont ennél kisebb feszültségeket igényelnek. A másik probléma, hogy az 1 μm felbontású litográfias eljárás túl drága. A kisebb feszültségekkel és nagyobb távolságokkal számolva a kHz-es kapcsolási frekvencia tűnik reálisnak. Ez lemaradás a Si-alapú elektronikához képest, ugyanis a Si lapkával ma már a GHz-es frekvencia is gond nélkül elérhető. Ugyanígy korlátozott az áramerősség is – tehát az új fejlesztések alkalmazása nem a teljesítményelektronikában, hanem az olcsó kapcsoló áramkörökben várható.

Élettartam és alkalmazások

A kereskedelmi alkalmazásokban nagyon kritikus kérdés az eszköz élettartama. A szerves LED-ek esetében azt figyelték meg, hogy nem megfelelő kapszulázás esetében igen gyorsan csökken az eszközök teljesítménye, és ugyanez várható a szerves tranzisztorok esetében. Az is igaz, hogy az OLED-ek esetében elsősorban a fémkomponens (Ca) degradálódik, amit a szerves tranzisztorokban nem használnak, hiszen ott már vannak teljesen fémentes megoldások is. A felső elektródon FET esetében a

szerves félvezető réteget még a rávitt szigetelő réteg is védi a külső behatásoktól – ez lényegesen stabilabb, mint az alsó elektródos elrendezés, ahol a félvezető réteg legfelül van. A **PolyIC** által előállított OFET-ek esetében kiterjedt élettartam-vizsgálatokat végeztek és arra jutottak, hogy még kapszulázás nélkül is meglepően nagy élettartamok mérhetők. Még két éves laboratóriumi légkörben bekövetkezett tárolás után is kitűnően működnek a tranzisztorok, de sikeresen kiállták a 85 °C-os, 85% relatív nedvességtartalom mellett végzett gyorsított öregítési próbát is. Ez azt jelenti, hogy a költségcsökkentés kapszulázási művelet elhagyható, ami segíti az olcsóbb alkalmazásokat.

A bemutatott litográfiás eljárás demonstrálta, hogy mire képes a polimer elektronika, de az igazán olcsó alkalmazásokhoz ennél is olcsóbb gyártástechnológiára van szükség. Ilyen pl. a *folyamatosan működő nyomdatechnika*. A modern nyomdatechnika segítségével néhány perc alatt akkora felületek állíthatók elő, mint amennyit egy Si-lapka üzem egy év alatt termel. Természetesen a két módszer nem hasonlítható össze közvetlenül, de az azért látszik, hogy a nyomdatechnika bevezetése új távlatokat nyit a polimer elektronikában. A nyomdatechnika akkor alkalmazható, ha sikerül oldható vezető polimereket találni, amelyek „tintaként” használhatók. *A megszokott színek helyett vezető, félvezető és szigetelő polimer oldatokat használnak a nyomtatáshoz.*

Azért a dolog persze nem ennyire egyszerű, hiszen a nyomdai módszereket elsősorban képek nyomtatására fejlesztették ki és optimalizálták és az emberi szem felbontóképessége mindössze 100 µm. A másik probléma az, hogy a képek nyomtatásakor különálló, egymással kevéssé átfedő képpontok jönnek létre, amelyek a leképezés során „összeolvadnak” a szemünkben. Az elektronika nyomtatásakor egészen mások a követelmények. Először is, a vezető elektródvonalak, struktúrák nyomtatásakor mindenhol mikrométeres felbontás szükséges. A félvezető és szigetelő polimereknek vékony, homogén és hibamentes rétegeket kell képezniük, és a kapuelektrodok elhelyezkedésének is igen pontosnak kell lennie. Mindez óriási követelményeket állít a gépekkel és az alkalmazott anyagokkal szemben. Jelenleg laboratóriumi léptékben sikerült egy tamponnyomó berendezést kialakítani az elektródok nyomtatásához (20 µm-s felbontással), ami már egyszerűbb kapcsolásokhoz elegendő. A következő lépés lesz a folyamatos nyomtatás bevezetése – mert a szükséges alacsony árat csak ezzel lehet elérni. A folyamatosság mellett a másik előny az, hogy ezeknél a nyomdai technológiáknál elég gyorsan megoldható a termékváltás. A későbbiekben a digitális nyomtatás is elképzelhető, ahol klisék helyett digitális adatokat tárolnak és cserélnek, ezért akár minden egyes nyomtatott ív is különböző lehet.

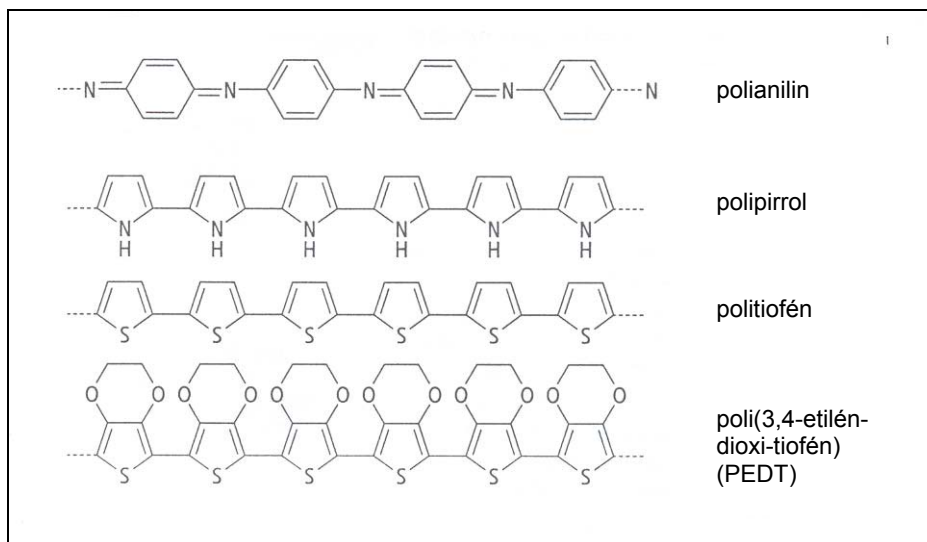
Annyit már most is látni, hogy gyengébb teljesítménye miatt a polimer elektronika nem fogja felváltani a szilícium-alapút, mint ahogy műanyag számítógépek megjelenése sem várható. A műanyag elektronikának azonban vannak olyan előnyei, amelyek számos területen kihasználhatók:

- olcsó (akár egyszer használatos alkalmazások is elképzelhetők),
- vékony, hajlékony felépítés, az áramkörök műanyag fóliákhoz hasonló módon felragaszthatók, integrálhatók és kis helyet foglalnak el,
- a termékek fejlesztése és a termékváltás gyorsan megoldható.

Olyan területen várhatók az alkalmazások, ahol eddig drágasága miatt nem használták az elektronikát (csomagolások, játékok, ruhák), de elképzelhetők szenzorok, hajlékony képernyők. *A legnagyobb piacnak azonban a biztonsági rádiófrekvenciás jelzők tűnnek, amelyek érintésmentes információátadást tesznek lehetővé.*

Anyagokban vezető polimerek és alkalmazásai

A polimereket hagyományosan inkább szigetelőként alkalmazzák (pl. a kábeliparban és többnyire az elektronikában is). Vannak azonban olyan polimerek, amelyek vezetők, vagy azzá tehetők. A vezetőképes polimerek fajlagos térfogati vezetőképessége a hagyományos szigetelők (10^{-12} S/cm) és a fémek (10^5 S/cm) között helyezkedik el. A vezetőképes polimereken belül is világosan különbséget kell tenni azonban a félvezető ($<10^{-5}$ S/cm) és a valóban vezető ($>10^{-5}$ S/cm) polimerek között, mert jellemzőikben és funkcióikban is eltérnek. Az „igazi” vezető polimerek általában szennyezettek (dópoltak). Már a XX. század 60-as éveiben megfigyelték, hogy a konjugált kettőskötés-rendszert tartalmazó polimerek vezetőképessége oxidálószer (pl. jód, bróm, klór) hatására több nagyságrenddel megnő. A dópolás hatására többlet töltéshordozók jutnak be a polién láncba, amelyek mozgékonyak, így hatékonyan növelik a vezetőképességet. Kevés kivételtől eltekintve a dópolt polimer vezetők pozitív (lyuk) töltéshordozókat tartalmaznak. Az ipar komolyabban a 80-as évektől kezdett el foglalkozni az addig inkább laboratóriumi kuriózumként kezelt vezető polimerekkel. A komoly fejlesztő munka eredményeként egyre több vezető polimer jelent meg a kereskedelemben és a sikeres alkalmazások száma is folyamatosan nő.



6. ábra Az anyagában vezető polimerek néhány jellegzetes képviselője

A 6. ábrán látható a vezető polimerek néhány jellegzetes képviselője. Az ipari alkalmazásokban (antisztatikus, villamos és elektronikai területen) a polianilin és a

polipirrol mellett a poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén) (rövidítve PEDT) játszik fontos szerepet. Mind az előállításához szükséges monomerek, mind maguk a polimerek elérhetők a piacon. A polimereket rendszerint vizes diszperziók vagy szerves oldószerben készített oldatok formájában árusítják. Ezek elsősorban antisztatikus vagy vezető polimer bevonatok készítésére alkalmasak. Tekintettel arra, hogy a vezető polimerek üvegesedési hőmérséklete, olvadáspontja általában magas (vagy egyáltalán nem ömlenek meg), a hagyományos műanyag-feldolgozási módszerekkel (fröccsöntés extrudálás stb.) általában nem dolgozhatók fel.

Történetileg az első vezető polimer, amelyet részletesen megvizsgáltak, a poliacetilén volt. Ennek vezetőképessége dópolás után ugyan elérheti a rézét is, de gyakorlatilag nem dolgozható fel és levegővel érintkezve nagyon hamar elveszíti vezetőképességét. Azóta sikerült stabilabb szerkezeteket kialakítani, amelyek közül a gyakorlatban a polianilin, a polipirrol és a politiofén-származékok bizonyultak a leghasználhatóbbnak. Az utóbbi két esetben lényegében megmaradt a poliacetilén polién lánc, amelyet NH-csoportok vagy S-atomok hidálnak át. A polianilint több cég is kínálja (**Ormecon GmbH, Panipol**), rendszerint valamilyen oxidációs eljárással állítják elő, amit protonálással történő dópolás követ. A polipirrolt eleinte leginkább elektrokémiai úton állították elő, bevonat formájában, ma azonban a **DSM** diszperzióként is kínálja, a **BASF** pedig monomer formában. A poli(etilén-dioxi-tiofén) (PEDT) mind monomer (*Baytron M*), mind polimer alakban kapható. Az utóbbi rendszerint poli(sztirilszulfonsav)-val képzett komplex (PEDT-PSS) (*Baytron P*). Előállítója a **Bayer** cég egy leányvállalata, a **H.C. Starck GmbH**.

Vezető és antisztatikus bevonatok előállítása PEDT-ből

A politiofén-származékokból alapvetően kétféle módszerrel állíthatunk elő vezető vagy antisztatikus bevonatokat: vagy felhordás közben polimerizáljuk a monomert (*in situ* polimerizáció), vagy a kész polimert diszperzió formájában alkalmazzuk és elpárologtatjuk a diszpergáló közeget. A polimerizációval elő lehet állítani 500 S/cm vezetőképességű bevonatokat is, de ez kémiai eljárás, amely több lépésből áll és pontosan kell végrehajtani ahhoz, hogy jó és reprodukálható eredményt kapjunk. Az eljárás lépései:

- felhordás,
- polimerizáció,
- a melléktermék – Fe(II) – eltávolítása.

A diszperziók alkalmazása lényegesen egyszerűbb, és csak két lépésből áll: felhordás és szárítás. Megfelelően vezetett eljárás esetén a vezetőképesség itt is elérheti az 500 S/cm-t, és a bevonatok is egyenletesebbek, mint a polimerizációs bevonás esetében. A polimerizáció elkerülhetetlen azonban akkor, ha porózus felületeket kell bevonni (pl. polimer ellenelektrodok előállítása alumínium, tantál és nióbium kondenzátorokban), ahol a diszperzió nem hatol be elég mélyen a pórusokba. Ha olyan bevonatokat kell előállítani, ahol a vezetőképesség nagysága nem a legfontosabb szempont, akkor az oldatok, diszperziók alkalmazása előnyösebb. Vizes diszperziókban a PEDT-

PSS komplexeket használják, ahol a poli(sztírol-szulfonát) ellenionok egyben diszpergálószerként is működnek.

Az antisztatikus anyagok között a vezető polimerek polimerkompaundokkal, fémekkel és fémoxidokkal versenyeznek. A vezető polimerek ott kedvezőbbek, ahol vékony, átlátszó, de antisztatikus bevonatokat kell létrehozni. Itt félvezető fémoxid-bevonatokkal kell versenyezniük. Előnyük a vizes oldatból való felhordhatóság és a kevésbé rideg viselkedés. A vezető polimerek előnyös tulajdonságai jól használhatók pl. polimer fóliák antisztatizálásánál (elektronikai csomagolóanyagok, buborécsomagolás, katódsugárcsövek bevonatai stb.). Ezen alkalmazások közös tulajdonsága az, hogy kis áramokat kell elvezetni, esetenként nagy feszültség mellett. Ilyenkor 10^5 – 10^9 ohm nagyságrendű fajlagos felületi ellenállás is elegendő. Ahhoz, hogy az antisztatikus alkalmazások követelményeit teljesítsék, a diszperziók számos komponensét optimalizálni kell:

- az oldószert és az alkalmazott tenzideket,
- kötőanyagot kell alkalmazni a jobb filmképzés érdekében,
- adott esetben további térhálósítószereket (pl. tetraetoxi-szilán) kell alkalmazni az oldószerállóság javítása és a keménység növelése érdekében,
- növelni kell a tapadás mértékét (pl. epoxi-szilán tapadásközvetítő alkalmazásával),
- vezetőképesség-javító adalékokat kell alkalmazni.

A vezetőképesség-javító adalékok (amelyek kutatása igen aktuális feladat) olyan magas forráspontú vegyületek (pl. etilén-glikol, N-metil-pirrolidon, dimetil-szulfoxid, cukor, szorbit) amelyekről feltételezik, hogy a bevonat morfológiáját változtatják meg, és ez eredményezi a vezetőképesség kb. két nagyságrendnyi javulását.

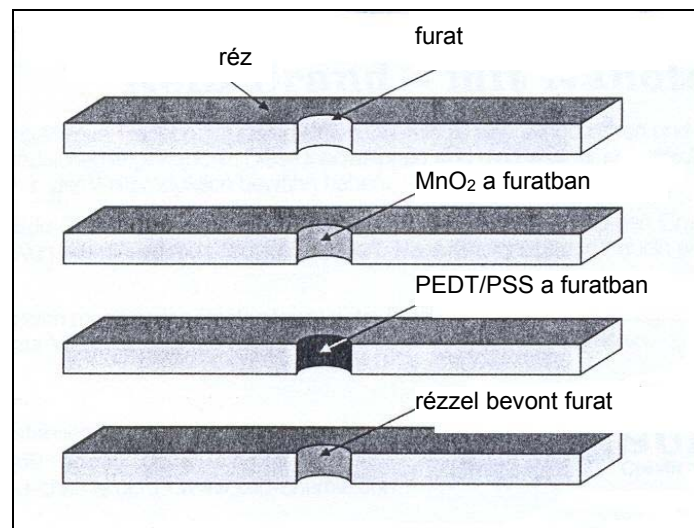
Kétoldalú nyomtatott áramkörök átmenő furatainak vezetővé tétele

Az **Enthone GmbH** által kifejlesztett DMS-E eljárás során (7. ábra) a réz helyett az EDT polimerizációjával létrehozott PEDT-PSS réteggel készítik elő a rézkiválasztást a kétoldalú nyomtatott áramkörök átmenő furataiban. Az eljárást korábban többféle vezető polimerre is kidolgozták (polipirrol, PEDT), de ma már szinte csak PEDT-vel használják az EDT monomer kis illékonyasága miatt. A vezető polimer réteg tulajdonképpen itt csak arra szolgál, hogy lehetővé tegye a galvanikus rézleválasztást. Az első lépésben a furatot káliumpermanganát-oldattal kezelik, amely egyben vegyileg is tisztítja a furatot. A szerves felületen végbemenő oxidáció következtében a furat belső felületét barnakő (MnO_2) réteg borítja, amely még mindig képes oxidációra, ezért be tudja indítani az EDT monomer polimerizációját. Először egy EDT-mikroemulzióval, majd szulfonsavval kezelik a furatot (fixálás). Az utóbbi indítja be a polimerizációt, melynek során szelektíven a furatban alakul ki a polimer bevonat. A végső lépés a réz galvanikus kiválasztása a vezető polimer rétegen. A módszer előnye az elektródmentes galvanizálással szemben az, hogy elkerülhető a drága nemesfémes előkezelés és nincs

szükség a környezetileg káros rezet leválasztó fürdőkre sem. A rezet fürdők hátránya az instabilitás és a hulladék oldatok ártalmatlanítása.

Megbízható kondenzátorok

Egyre többet használnak alumínium és tantál-kondenzátorokban a vezető polimereket ellenelektrodként. Az ilyen kondenzátorokat néha „polimer kondenzátorként” is emlegetik. A kondenzátorok olyan passzív elemek, amelyek dolga, hogy minél nagyobb mennyiségű töltést tároljanak átmenetileg. Fontos jellemzőik a kapacitás, a maximális ráadható feszültség és az egyenértékű soros ellenállás. Ez utóbbi különösen nagy frekvenciákon fontos, oka az, hogy a valós kondenzátoroknak nemcsak kapacitása, hanem ellenállása is van, amelyet egyenértékű áramkörökkel lehet leírni. A jelenség az ellenelektrod-kontaktus korlátozott vezetőképességével van kapcsolatban, és azt eredményezi, hogy nagy frekvenciákon erősen lecsökken a kondenzátor kapacitása.



7. ábra A kétoldalú nyomtatott áramkörök átmenő furatainak vezetővé tételére alkalmas DMS-E eljárás lépései

A kondenzátorok között megkülönböztetünk fóliakondenzátorokat, kerámiakondenzátorokat és elektrolitkondenzátorokat, az utóbbiakon belül tantál- és alumíniumkondenzátorokat. Az elektrolitkondenzátorokat elsősorban a nagy kapacitások tartományában használják. Felépítésüket tekintve egy fémanódból állnak, amelyre fémoxid réteget visznek fel, és van egy ellenkontaktus. Eddig a tantál-kondenzátorok esetében főleg mangándioxidot, alumíniumkondenzátorok esetében pedig folyékony elektrolitot használtak az ellenkontaktus anyagaként. Ezek vezetőképessége azonban csak mintegy 10^{-2} S/cm volt, szemben a vezető polimerek 10^2 S/cm-s értékével. *A polimeres tantálkondenzátor előállítása több lépcsőben történik.* Először a tantálport egy dróton keresztül kontaktálják, majd szinterelik, a por felületét oxidréteggel borítják, ezután

Baytron M monomerrel impregnálják. Ezután kerül sor a polimerizációra, a melléktermékek kimosására, végül megmerítik szénporban és ezüstoldatban. Az így készített elektrolitkondenzátorok nagyfrekvenciás viselkedése lényegesen jobb a hagyományos típusokénál, ezért szívesen alkalmazzák a telekommunikációban és a számítógépgyártásban. A polimer kontaktus másik előnye a nagyobb üzembiztonság, amely a polimer kontaktus bizonyos fokú „öngyógyító” tulajdonságainak köszönhető. A hasonló hibahelyek megjelenése a mangándioxidos változatnál nemegyszer a kondenzátor kigyulladásához vezetnek.

Polimer fényemittáló diódák (PLED)

A PEDT, más vezető polimerekhez hasonlóan lyukvezető, és ezt a tulajdonságát vékonyréteg alakban számos területen ki lehet használni:

- polimer fényemittáló diódák (PLED),
- szerves fényelektromos berendezések,
- szerves integrált félvezető-kapcsolók,
- szerves szenzorelektronika.

A fényemittáló diódák estében az anódról lyukakat, a katódról elektronokat injektálnak egy fotolumineszkáló polimerrétegbe, amelyek rekombinálódnak, és a rekombináció során fény keletkezik. Megfelelő polimer rétegek lehetnek a poli(fenilénvinilén) és a polifluorén. Ezekben a rendszerekben a *Baytron P* réteg szerepe az, hogy az ITO (indium-ón-oxid) rétegből a lyukakat (defekt-elektronokat) a fotolumineszcens rétegbe injektálja. A szerves LED-ek előnye, hogy nagy világító felületek is előállíthatók spin-coating módszerrel. A PLED kijelzők előnye a folyadékkristályos kijelzőkkel szemben az erősebb kontraszt, a szélesebb megfigyelhetőségi szögterület, és jobb olvashatóság kisebb energiafelhasználás mellett (nincs szükség a folyadékkristályos kijelzőknél alkalmazott háttér-megvilágításra). A PLED-eket hajlékony szubsztrátumokra is fel lehet vinni, bár ezen a téren még további fejlesztésre van szükség.

Talán a felsorolt példák is meggyőzően bizonyítják, hogy a vezető polimerek ki léptek a laboratóriumból és nem csupán elméletileg érdekes egzotikus anyagok, hanem fontos gyakorlati problémák megoldásában nyújtanak segítséget.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Seidel, Ch.; Zirkel, L.; Münstedt, H.: Flexible Schaltungsträger. = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 197–201.

Rost, H.: Vom Polymer-Transistor zur gedruckten Elektronik. = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 209–214.

Kirchmeyer, S.; Brassat, L.: Intrinsisch leitfähige Polymere. = Kunststoffe, 95. k. 10. sz. 2005. p. 202–208.

Egyéb irodalom

Ahlers, B.; Gentemann, M.: Elastomerdichtsysteme in Kraftfahrzeug-Karosserien. (Elastomer tömítőrendszerek gépjármű-karosszériákban.) = Gummi Asbest Kunststoffe, 57. k. 9. sz. 2004. p. 586–590.

Blinkhorn, A.; Barsotti, L. stb.: Neuer Verbundwerkstoff mit verbesserten Struktur- und Akustikeigenschaften. (Új kompozitok jobb akusztikai tulajdonságokkal.) = Gummi Asbest Kunststoffe, 59. k. 4. sz. 2006. p. 226–228.

Kuhn, D.: Nur schön dichthalten. (Csak jól tömíteni.) = Das Industrie Magazin, 2006. 17. sz. p. 104–105.

Rövid hírek

Új kezdeményezés a műanyag-feldolgozók energiafelhasználásának csökkentésére

RECIPE – egy rövidítés, amellyel a jövőben többször fogunk találkozni. *Reduced Energy Consumption in Plastics Engineering – csökkentett energiafelhasználás a műanyag-feldolgozásban, az új kezdeményezés neve.* A **Faraday Plastics and Polymers Partnership** által kidolgozott elképzelés megvalósítása máris megindult: 165 európai műanyag-feldolgozó cég energiafelhasználását mérték fel. A válaszadók zöme német, brit és spanyol cégek voltak, és mind a nyolc fő feldolgozási technológiát képviselték. A cégek fele 5 napos, folyamatos műszakban dolgozik, 75%-os átlagos gépkihhasználással. *Az átlagos, de helytől függő energiafelhasználás 2,87 kW/kg/óra értéknek adódott, és az átlagára 0,08 EUR/kWóra értéket számoltak ki.* A válaszadók 60%-a félti a szektor versenyképességét a növekvő energiaárak miatt, és akciókat sürgetnek már rövidtávon is.

A **RECIPE** kezdeményezés az Európai Bizottság (EC) **Intelligent Energy Europe programjának** része, fő célkitűzése, hogy 3 év alatt az Európában működő 27000 vállalatot ismeretekkel és tudással lássa el a saját energiafelhasználásuk csökkentése érdekében. A legjobb gyakorlat (best practice) és új technológiák adaptálása – ezek lesznek a fő eszközök ahhoz, hogy a vállalatok menedzserei néhány év múlva az energia vásárlását például a változó áru alapanyagokhoz hasonlóan tudják kezelni.

A RECIPE projekt internet lapja már működik, ahonnan az említett felmérés letehető, valamint egy kérdőív, amely segítségével a vállalat saját energiafelhasználását minősítheti. A kezdeményezés vezetői várják az európai műanyag-feldolgozók csatlakozását, hogy a projekt minél sikeresebb legyen.

Plastics Engineering Europe, 2006. Tavasz szám. p. 40–41.
www.eurecipe.com

O. S.

Autóalkatrészek önerősítő PP-ből

Az Egyesült Királyságban egy kutatási terv keretében próbálnak karosszériaelemeket kifejleszteni *önerősítő PP-ből*. Az elmúlt két évben több ilyen kísérleti elemet

készítettek a *Lotus Elise* sportkocsihoz. Ezeknek az elemeknek a tömege legfeljebb fele a hagyományos fémekből: acélból vagy alumíniumból készültekének, és újrafeldolgozásuk sokkal könnyebb, mint az autógyártásban már elfogadott üvegszálaspoliszteré vagy az üvegszálaspólya lágyuló műanyagoké. *Az önerősítésű PP hatszor erősebb, mint erősítetlen változata.* A kutatók által kifejlesztett módszerrel az önerősítő PP-ből készült lemezeket hőformázzák, sajtolják, egymással összekötik, kikészítik anélkül, hogy szilárdságuk vagy merevségük romlana.

European Plastics News, 32. k. 8. sz. 2005. szept. p. 28.

P. K.-né