

Polimerelektronika és műanyag csipek

A polimer elektronika több termékcsoporthot foglal magában. Ide tartoznak a szerves LED-ek, a szerves FET-ek és fényelemek, valamint az RFID jelazonosító áramkörök. A termékcsoporthok piaca eltérő nagyságú és fejlesztési igényük is különbözik egymástól.

Tárgyszavak: polimer elektronika; RFID-csip; nyomtatás; litográfia; rugalmas nyomtatott áramkörök; piaci adatok.

A polimer elektronikai piac területei és fejlettségük

Manapság sokat hallani a polimerelektronikáról, amely azonban ebben a formában számos szakterületet magába foglaló gyűjtőfogalom. Abban egyetértenek az elemzők, hogy *több, nagy jövő előtt álló piaci szegmens is van*. A szerves LED-ek piaca már eléri a milliárd eurós nagyságrendet, a szerves FET-ek (térvezérelt tranzisztorok) és fényelemek még épp hogy csak megjelentek a piacon. Ahhoz, hogy ezek is kiteljesedjenek, a vegyészeknek még tovább kell fejleszteniük a jelenleg rendelkezésre álló anyagokat. A szerves FET-ek mindhárom komponense: a vezető, a félvezető és a szigetelő is készülhet műanyagból. Az elektromosan vezető műanyagok már évek óta a piacon vannak, és többtonnás mennyiségben készülnek, a félvezetők most kezdik megerősíteni helyzetüket a piacon.

A mai jelszó az „RFID”

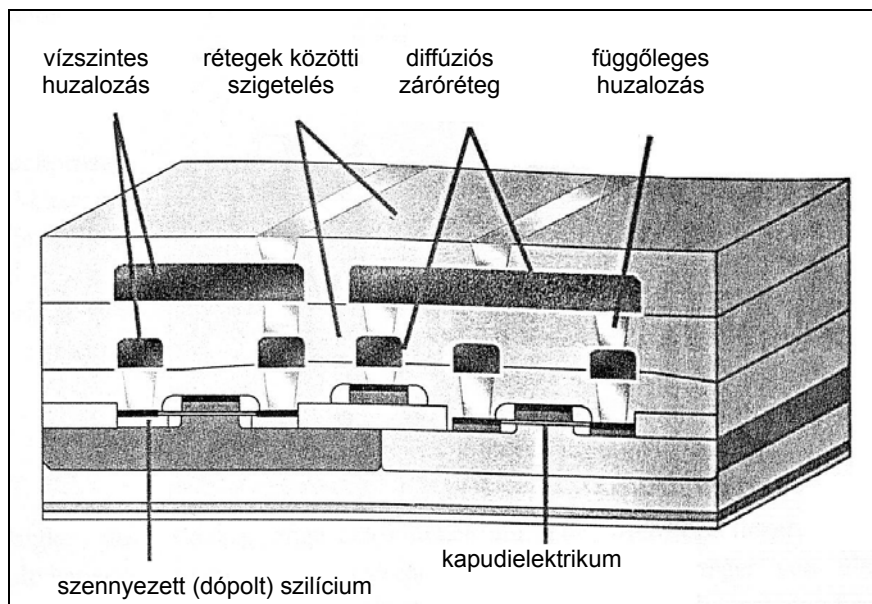
Ma az egyik leggyorsabban fejlődő piaci szegmens az ún. RFID (rádiófrekvenciás azonosító) csipek, amelyek műanyagelektronikával készülnek. Nincs szó arról, hogy a polimerelektronika a méretek, a frekvenciák, a tárolóképesség területén felvehetné a versenyt a szilíciumon alapuló elektronikával – bizonyos egyszerű funkciók ellátására azonban sokkal olcsóbban alkalmas, és ezért olyan területekre hatolhat be, ahol a hagyományos félvezetőket nem éri meg alkalmazni. Az RFID-áramköröket nyomdatechnikai módszerekkel állítják elő, és áruazonosításra használják. Ezek elterjedése sok területen kiszoríthatja a jelenleg uralkodó vonalkódos módszert. A módszer elterjedése a csipek előállítási árától függ. Ha pl. 5 eurócent egy RFID-jelző ára, azt az élelmiszeripari termékek nem bírják el, ott az árukat 1 eurócent alá kell szorítani. Ennek jelenleg műszaki korlátai vannak, hiszen a hagyományos félvezetőknél alkalmazott litográfiás eljárásokkal az ár nem csökkenthető hatékonyan, a nyomdatechnikai eszközök felbontása pedig nem elegendő az adott célra.

Nyomatott félvezető kapcsolók

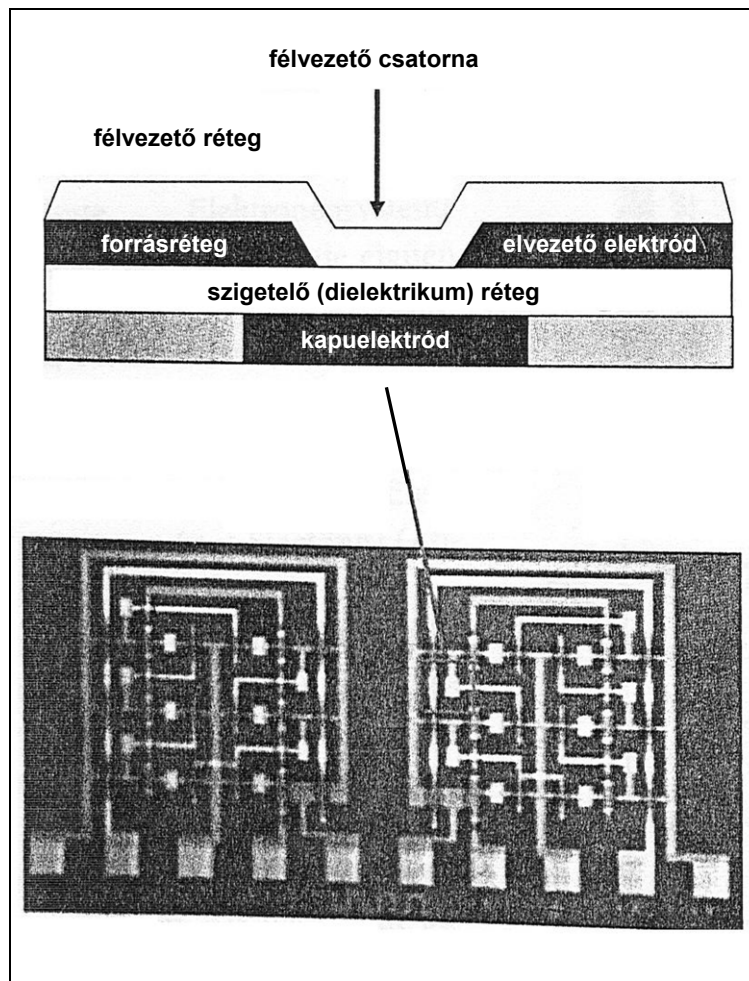
A szilíciumalapú félvezető eszközökhöz hasonlóan a nyomtatott félvezető eszközök is lényegében diódákat, tranzisztorokat és passzív elemeket (ellenállásokat) tartalmaznak. A félvezetőiparban ezt felgőzölt rétegekből litográfias feldolgozással állítják elő. Mint korábban említettük, az integrált áramkörökben vezető, félvezető és szigetelő elemek egyaránt megtalálhatók. A szilíciumalapú elektronikában a szilícium kétféle szerepet játszik: egyrészt mechanikus hordozó, másrészt félvezető. Az aktív és passzív elemeket fémek (pl. alumínium, réz, volfram stb.) kötik össze, amelyeket egymástól szigetelő (elsősorban szilícium-dioxid) rétegek választanak el (1. ábra). A „műanyag csipek” elvben hasonló elemekből állnak (2. ábra). Tekintettel arra, hogy a polimerekből viszonylag könnyű jó minőségű vékony rétegeket készíteni, és léteznek vezető, szigetelő és félvezető polimerek, nincs elvi akadálya a „műanyag csipek” nyomtatással történő előállításának. Szóba jöhetnének kismolekulás anyagok is, amelyek jól tisztíthatók, határozott szerkezettel rendelkeznek, és gőzfázisból rétegenként felhordhatók. Ezt a módszert szívesen alkalmazzák a kutatásban, a szerkezet-tulajdonság összefüggések felderítésében, de eddig még gazdaságos, nagyléptékű gyártás nem valósult meg.

Szigetelő és vezető polimereket már eddig is széles körben alkalmaztak az elektronika különböző területein, de a polimer félvezetők fejlesztése is gyors léptekkel halad előre. Az anyag és a komponens fejlesztése párhuzamosan, egymással szoros összefüggésben történik. A legaktuálisabb feladatok következők:

- olyan polimer félvezetők kifejlesztése, amelyek tulajdonságai reprodukálhatók, időben állandók és amelyek nyomtathatóak,
- mikrométeresnél nagyobb felbontású nyomtatási eljárás kifejlesztése (vezetőre is),
- a félvezető-dielektrikum határfelület optimalizálása.



1. ábra Egy hagyományos, szilícium alapú csip vázlatos felépítése



2. ábra. Egy nyomtatott csip elvi felépítése

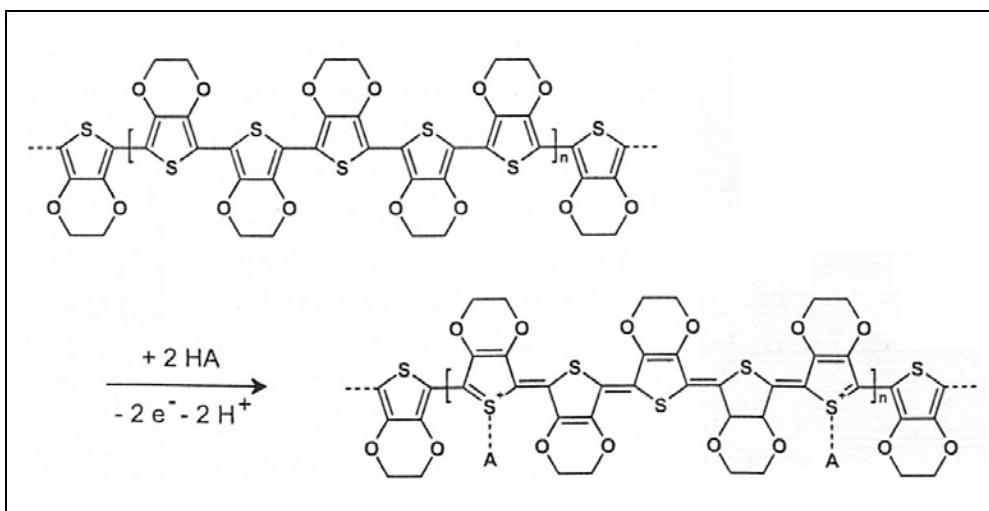
Szerves vezetők

Az elemeket összekötő huzalozás fajlagos vezetőképessége nagyon fontos szerepet játszik a kialakított csip minőségében, hiszen minél kisebb a vezetőképesség, annál nagyobb az ohmikus veszteség és annál jobban gyengül a jel. A jó vezetőképesség feltétele a nagy szabad töltéskoncentráció, amelynek feltételei szerves vegyületekben és polimerekben elég jól ismertek, de csak szabályos szerkezetek esetében. Éppen ezért a polimer vezetőkben elérhető maximális vezetőképesség csak kísérleti úton állapítható meg. A vezetőképesség feltétele szerves vegyületekben a delokalizált kettős-kötésrendszer kialakulása, de ezen túl gyakran arra is szükség van, hogy a p atomi pályákból kialakuló ún. π -pályák egymás fölé rétegeződjenek (ún. π - π átfedések), vagyis a lineáris delokalizáció önmagában nem feltétlenül elég. Ha a molekula semleges, a mozgékony töltéshordozók száma annak ellenére alacsony marad, hogy jelen van a delokalizált töltésrendszer. Ha a polikonjugált rendszert oxidálják (elektronokat vonnak el belőle), a legfelső betöltött sávban elektronhiány, ún. lyukvezetés lép fel (a jelenség sematikus illusztrációját egy politiofén-származéknál ld. a 3. ábrán), ha pedig

redukálják, többletelektronok jelennek meg a legalsó betöltetlen sávban. A szerves vezetők között a stabil elektronvezetők száma kicsi, mert az injektált töltések energiája olyan nagy lenne, hogy az már reagálni képes a polimerlánc egyes atomjaival (politiofén esetében a kénnel). Éppen ezért a jelenleg használt szerves vezetők többsége lyukvezető. Az eddigi tapasztalatok szerint a jól vezető polimereknél is legfeljebb jól vezető doménekről lehet beszélni, amelyek nanométeres nagyságrendűek, de a teljes vezetőképességet az ilyen domének közti elektronátugrások („hopping”) határozzák meg. Erre utal az is, hogy a fémekkel szemben a vezető polimerek vezetőképessége nő és nem csökken a hőmérséklettel, vagyis a hőmérsékletfüggést a „hopping” folyamat aktiválási energiája határozza meg és nem a rácsrezgéseken (fononokon) történő szóródás, mint a fémeknél. A legjobb polimer vezetők vezetőképessége (500 S/cm) is messze elmarad a fémekétől (pl. a réz 70 000 S/cm), ezért jelenleg az RFID-csipekben a vezetőket még mindig fémből (rézből, ezüstből) kell készíteni.

Szerves félvezetők

A szerves félvezetőkben (hasonlóan a szerves félvezetőkhöz) a szabad töltéskonzentráció kicsi, de a termikus aktiválás és a külső tér hatására kis számban elektronok kerülnek a vezető sávba (vagy lyukak képződnek a legfelső betöltött sávban), amelyek az adott polimerben szokásos „hopping” jelenség révén terjednek. A vezetőképességet meghatározó legfontosabb mennyiség a töltéshordozók mozgékonyasága, ezért a fejlesztés arra irányul, hogy ezt az értéket minél magasabbra tornásszák. A szerves félvezetők többsége (hasonlóan a vezetőkhez) lyukvezető, és ez nehezíti a félvezetőeszköz-tervezők dolgát, akik ahhoz vannak hozzászokva a szerves félvezetőknél, hogy mind elektron- mind lyukvezető (p- és n-szenyezett) változatok rendelkezésre állnak. Éppen ezért az RFID előállításához az előnyösen alkalmazható CMOS-szerkezeteket nem lehet kizárólag lyukvezető szerves komponensekből megvalósítani.

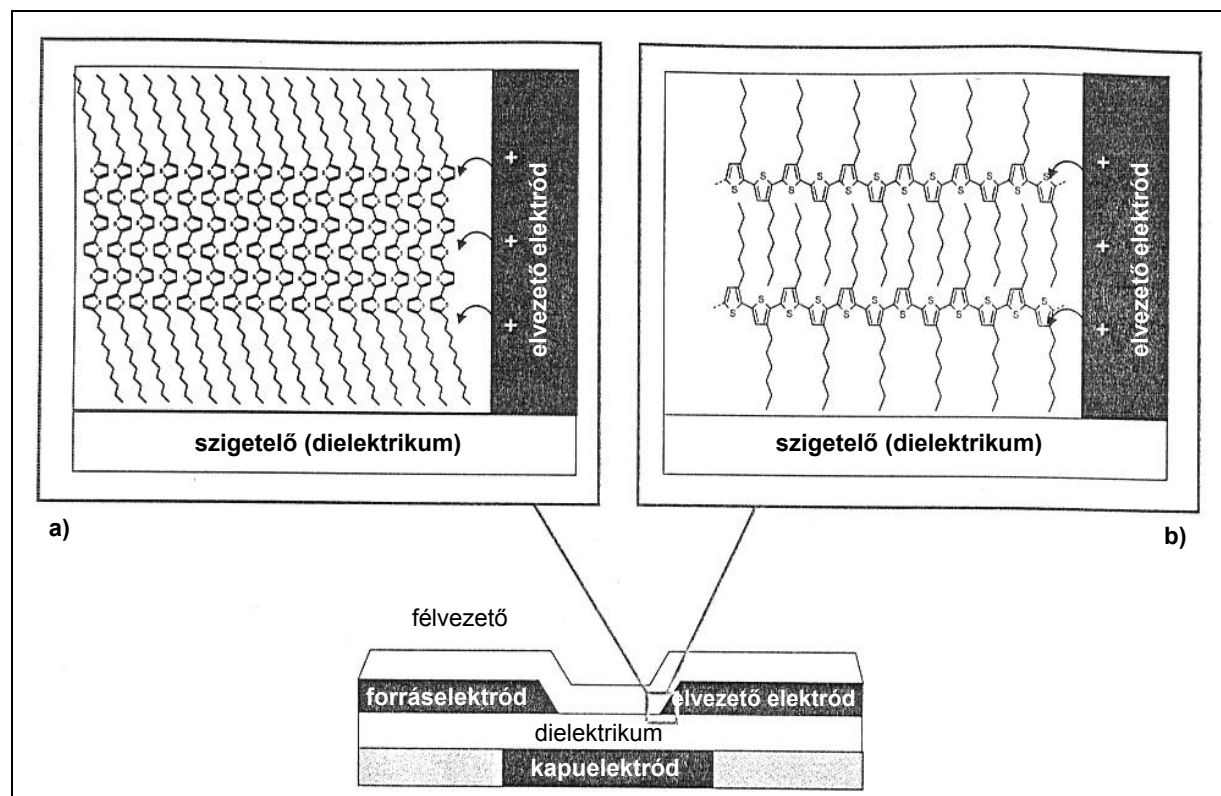


3. ábra A poli(3,4-etilén-dioxitiofén) vezetővé tétele oxidációval.
A HA rövidítés protonsavat jelent, ahol A[•] a savmaradékion

A makromolekulás és kismolekulás szerves félvezetők legfontosabb képviselői a pentacén, az oligotiofének, a poli(3-hexil-tiofén) és a triaril-aminok. Jelenleg ezek módosításán, feldolgozásán próbálnak javítani, és alternatív kapcsolási módokat fejlesztenek az eddig megszokottakhoz képest. A pentacén töltéshordozóinak mozgékonyasága igen nagy ($20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), de csak gázfázisból lehet felhordani. Az oligotiofének mozgékonyasága kb. egy nagyságrenddel alacsonyabb, ami kb. az amorf szilíciuménak felel meg. Ennek a vegyületcsoportnak az előnye, hogy oldatból is felvihető, tehát alkalmasabb a nyomtatásra. A fejlesztés itt az oldhatóság tervezett módosítására irányul. A poli-3-hexiltiofénben a töltéshordozók mozgékonyasága $10^2\text{--}10^1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, a triaril-aminokban és ilyen csoportokat tartalmazó oligomerekben és polimerekben pedig $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ nagyságrendű.

Szerves FET-ek (térvezérelt tranzisztorok)

A szerves FET-ek jellemzőit egyszerre befolyásolja a komponensek (vezető, félvezető, szigetelő) szerkezete, a feldolgozás, sőt a tervezés módja. A szerkezet és a feldolgozás módja is befolyásolja a létrehozott rétegek morfológiáját, különösen a félvezető rétegeknél. Az optimális az lenne, ha a félvezető molekulák úgy helyezkednének el, hogy a forráselektrod és az elvezetés között a töltéshordozók akadálytalanul közlekedhessenek. A kapcsolat frekvenciáját nem csak a félvezető szerkezete, hanem a félvezető és a dielektrikum közötti fázishatár szerkezete is alapvetően befolyásolja.



4. ábra A molekulák elrendeződése dihexil-sextitiofén (a) és poli(3-hexil-tiofén) (b) esetében szerves FET- szerkezetekben

A szerves félvezetők – attól függetlenül, hogy gázfázisból vagy oldatból hordják fel őket – különböző szerkezetű rétegeket hoznak létre különböző dielektrikumokon. Hidrofób felületeken az alkiláncok hajlamosak arra, hogy a felületre merőlegesen rendeződjenek, aminek megvan a következménye az aromás részek orientációjára is (ld. a 4. ábrát hexil szubsztituált tiofén oligomerek és hexiltiofén polimerek esetében). Az olyan korona alakú molekulák, mint a koronén, a perilén és a dendrimerek hajlamosak arra, hogy kedvezőtlenül (azaz a felülettel párhuzamosan) rakódjanak le a dielektrikum felületére. Természetesen a hibátlan félvezető-kapcsolat kialakítása annál könnyebb, minél finomabban strukturáltak az elektródok. Az alkalmazott litográfias eljárásokkal az ún. szerkezeti szélesség 1 µm körül van.

A nyomtatási technológiák megfelelnek a gazdaságosság követelményeinek (a mélynyomás, az ofszet- és a flexográfias nyomás sebessége elegendően nagy), de felbontása 20 µm, amelynél már néhány százalék villamos hiba nagy problémát okoz. A polimer LED-ek (világító diódák) esetében a tintasugaras nyomtatást alkalmazzák, de itt is egy előzetes litográfias lépésre van szükség a nagyobb felbontás elérése érdekében. A tintasugaras nyomtatással a szerves FET-ek előállításánál is el lehet érni az 1 µm-s felbontást, de ez meg túl lassú ahhoz, hogy gazdaságos legyen (1. táblázat).

1. táblázat

A polimer elektronika építőelemei, a kutatási igény és az alkalmazott feldolgozási módszerek

	Félvezető	Vezető	Szigetelő
Szerves tervezérlésű tranzisztor	gőzölés;*** nyomtatás***	nyomtatás**	nyomtatás**
Szerves fényelemek	nyomtatás***	nyomtatás**	nincs rá szükség
Polimer LED (alkalmazástól függő technológiák)	spin-coating (centrifugál-bevonás)*; tintasugaras nyomtatás*	spin-coating (centrifugál-bevonás)*; tintasugaras nyomtatás*	nincs rá szükség

Megjegyzés:

* megfelelő anyagok állnak rendelkezésre a műszaki bevezetéshez.

** fejlesztési igény.

*** jelentős fejlesztési igény.

Az oldószerből felhordott szerves félvezető rétegek általában rendezetlenebbek, mint amelyeket gőzfázisból kondenzálnak, mert a szerves félvezető molekulák rendszerint meglehetősen merev szerkezetűek és nem oldódnak túl jól. Mindez oda vezet, hogy az oldat betöményedése során a molekulák agglomerálódnak, és az agglomerátumok csapódnak ki a felszínre – ez pedig kedvezőtlen morfológiát és villamos tulajdonságokat eredményez. Ezeknek a hibáknak egy részét ki lehet küszöbölni utólagos hőkezeléssel, ugyanis ilyenkor a félvezető molekulák folyadék-kristályos fázist képeznek, amelyben a molekulák tengelye spontán módon rendeződik.

A szerves FET-ekben alkalmazott dielektrikum lehet valamilyen polimer (pl. sok esetben bevált az ún. poli(vinil-fenol)), de sok vizsgálathoz egyszerűen oxidált szilíciumfelületet használnak, mert ezt nagyon egyszerű reprodukálhatóan előállítani. Azt is megfigyelték, hogy ha az oxidált szilíciumfelületre szerves félvezető réteget kívánnak felvinni, célszerű a felületi savas szilanolcsoportokat előzetesen valamilyen hidrofobizálási módszerrel (pl. hexametil-diszilazános vagy oktil-dimetil-klórszilános kezeléssel) semlegesíteni. Ezzel kiküszöbölhetők az esetleges villamos szerkezeti hibák a rétegben, és elősegítik a félvezető réteg megfelelő orientációját is.

Sokat kutatják mostanában az önszerveződő monorétegekből kialakított dielektrikumokat is, amelyek nagyon vékonyak, tehát nagy térerősséget tesznek lehetővé, de ha szerkezetük nem tökéletes, akkor növelik a kúszóáramok nagyságát. Az ilyen rétegek előállításánál alkalmazható nyomtatási módszerek azonban még csak korai fejlesztési fázisban vannak.

Rugalmas nyomtatott áramköri elemek – piacok és trendek

A nyomtatott áramkörök területén forradalmi változásokat hozott a rugalmas hordozók megjelenése. Gondoljunk csak a LED alapú mozgatható kijelzőkre, a flexibilis hordozókra felvitt gépkocsi- és lakásvilágításokra vagy az elektronikus könyvekre, amelyek már vagy a piacon vannak, vagy közel állnak a megjelenéshez.

A **Nanomarkets** piackutató cég szerint *a nyomtatható elektronika piaca 2007 és 2011 között 354 millió USD-ről 12,1 milliárd USD-re fog növekedni*. Ezen belül 2001-re 3,8 milliárd USD-s piacot várnak a nyomtatható kijelzők területén, az RFID-alkalmazásokra 2,5 milliárd USD-t várnak, az egyéb jelzések területén pedig 1,25 milliárd USD nagyságú piac várható. Mindez a nyomtatható elektronikában használatos anyagokra vonatkozóan 2,78 milliárd dolláros piacot jelent.

A skóciai székhelyű **MicroEmissive** cég 2007-ben tervez indítani egy gyárat polimer szerves LED– (P-OLED) termékek – gyártására Drezdában, az európai félvezetőipar egyik fellegvárában. A gyár a tervek szerint évi 10 millió kijelző legyártására is képes lesz. A megcélzott területek a mobil szórakoztatás és a digitális kamerák kijelzői. A technológia kialakításában a **Cambridge Display Technologies** volt segítségükre, akik a P-OLED-fejlesztés úttörői voltak. Ez a csoport most is újabb, hosszabb élettartamú vörös és kék színt kibocsátó polimerekkel jelent meg a piacon. Az oldatban feldolgozható anyagok közel 100 000 órás élettartamúak 400 cd · m² kezdeti luminozitással, ami közel kétszerese a versenytársanyagokénak.

A P-OLED-gyártás alapja a tintasugaras nyomtatás lesz, amellyel 150 ppi (150 pixel per inch) felbontás érhető el. A tintasugaras nyomtatás azonban nem az egyedüli lehetőség. A **Merck OLED Materials** közvetlen fotolitográfias technikát fejlesztett ki, amellyel a jelenleg használt tintasugaras technológiák számos problémáját ki lehet küszöbölni. Ennek egyik előnye, hogy könnyebben integrálható a jelenlegi LCD- (folyadékkristályos kijelző) gyártás technológiájába. Azzal, hogy a fényemittáló polimerekbe oxetán oldalcsoportokat építenek be, a polimer egyben fotorezisztként is viselkedik, azaz UV-sugárzással közvetlenül megmunkálhatóvá válik. A közvetlen litográ-

fiás módszerrel könnyen növelhető a felbontás, és nem lép fel a rétegvastagság egyenetlenségének problémája. A tintasugaras nyomtatással a 150 ppi-s felbontás eléréséhez a szubsztrátumot általában előkezelni kell, a közvetlen litográfiás eljárásnál erre nincs szükség, 1000 ppi-s felbontás is könnyen elérhető.

A nyomtatott elektronika az RFID-piacot is forradalmasítani fogja, mert jelentősen leegyszerűsíti a gyártást és az alkalmazást. Az igények növekedése és a termelés árának csökkenése pozitív visszacsatolás révén robbanásszerű növekedést eredményezhet.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Kirchmeyer, S.: Polymerelektronik – zwischen Materialien und Prozessen. = Nachrichten aus der Chemie, 54. k. 10. sz. 2006. p. 971–977.

Smith, C.: The future is flexible. = European Plastic News, 33. k. 11. sz. 2006. p. 25–26.