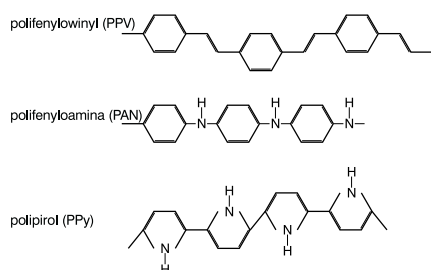


Świecąca plastyki i plastikowe tranzystory

W artykule przedstawiamy futurystyczne pomysły naukowców, którzy twierdzą, że już wkrótce układy scalone i wyświetlacze komputerów będzie można robić z plastyku. Niewiarygodne? Przeczytajcie!



Rys. 1. Struktura chemiczna kilku często stosowanych polimerów sprzężonych: polifenylowinyl albo PPV, polifeniloamina (często zwana polianiliną lub PAN) i polipirol albo PPy. Polimery te tworzą długie łańcuchy złożone z tysięcy monomerów połączonych jeden za drugim. Charakterystyczna dla wszystkich półprzewodzących polimerów jest ich sprzężona struktura, co oznacza, że ich wiązania są na przemian pojedyncze i podwójne.

Plastyki są polimerami, czyli łańcuchami wielu wzajemnie połączonych identycznych molekuł (monomerów). Przyczyną powodującą, że większość plastyków ma własności izolacyjne jest to, że ich elektrony są nieruchome. Każdy elektron jest na stałe związany ze swoim jądrem atomowym. Oznacza to, że elektrony, czyli nośniki prądu elektrycznego, nie mogą swobodnie poruszać się w materiale. W plastikach przewodzących lub półprzewodzących, przypadkowo odkrytych w Japonii w roku 1977, jest inaczej. Łańcuchy polimerów mają w nich połączenia sprzężone. Oznacza to, że dyskretne atomy są wzajemnie połączone na przemian pojedynczym i podwójnym wiązaniem chemicznym.

Dotychczasowe osiągnięcia

Po przypadkowym odkryciu przez Japończyków w roku 1977 polimerów przewodzących, badacze z Uniwersytetu Cambridge w Anglii w końcu lat osiemdziesiątych odkryli polimery świecące (luminescencyjne). Zgodnie ze współczesną praktyką, uniwersytet podrzucił to odkrycie Cambridge Display Technologies (CDT). Pierwszy polimer luminescencyjny, polifenylowinyl (PPV), został opatentowany przez CDT. Firma udzieliła holenderskiemu Philipsowi licencji na komercyjne wykorzystanie polimeru.

Dziś CDT pracuje nad rozwojem elastycznych wyświetlaczy

opartych na diodach PolyLED i przedstawił już prototyp wyświetlacza polimerowego, opracowanego we współpracy z Seiko-Epson. Jest to mały wyświetlacz monochromatyczny, zbudowany jeszcze nie z samych tylko polimerów, a elektrody są wykonane z tlenku indowo-cynowego (In-SnO₂) i aluminium (Al). Pomimo tego jest to znaczące osiągnięcie: jaskrawość subiektywna wyświetlacza jest czterokrotnie większa, niż wyświetlacza ciekłokrystalicznego (LCD) i nie jest on obciążony ograniczeniem kąta widzenia, co jest charakterystyczne dla wyświetlaczy LCD.

Niemiecka firma Hoechst współpracuje z Philipsem w dziedzinie produkcji i rozwoju diod PolyLED. Hoechst połączył również swoje siły z Uniax, amerykańską firmą z Kalifornii, produkującą pierwszy siedmiosegmentowy wyświetlacz złożony z diod PolyLED.

Firma, która osiągnie sukces w produkcji naprawdę elastycznego wyświetlacza, będzie miała cały komercyjny świat u swoich stóp. Liczba możliwych zastosowań PolyLED idzie w setki. Jednak trudności technologiczne wprowadzenia ich na rynek ciągle są olbrzymią przeszkodą.

Fizyka zjawiska

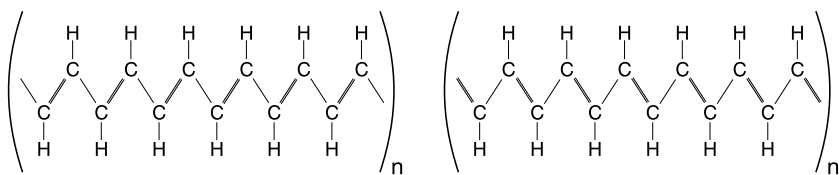
Plastyki przewodzące lub półprzewodzące są łańcuchami polimerów ze sprzężonymi podwójnymi wiązaniami. Pierwsze diody PolyLED były oparte na polifenylowinyli (PPV). Zasadę ich przewodnictwa (lub raczej półprzewodnictwa) najlepiej ilustruje najprostszy polimer ze strukturą sprzężoną: poliacytlen.

Pojedyncze wiązanie w strukturze sprzężonej jest zawsze wiązaniem σ , natomiast podwójne składa się z wiązania σ i wiązania π o odmiennym charakterze.

Dwie odmiany poliacytenu, różniące się tylko położeniem wiązań π , przedstawiono na rys. 2.

Nakładanie wirowe (spin-coating) jest techniką umożliwiającą nakładanie niemal jednorodnych filmów płynnego materiału o grubości 100 - 200nm na inny materiał. Stały materiał, taki jak podłoże diody lub tranzystora, jest obrabiany na okrągło i tak przygotowany dysk wprawia się w bardzo szybki ruch obrotowy. Kropla ciekłego materiału upuszczona na dysk rozplywa się w cienki, jednorodny film. Gdy rozpuszczalnik (stosowany w celu upłynnienia nakładanego materiału) zostanie odparowany, film przechodzi w stan stały. Rozmiary podłoża stosowanego w procesie nakładania wirowego są niemal nieograniczone.

Nakładanie zanurzeniowe (dip-coating) jest podobnym procesem, w którym wykorzystuje się wiązanie, jakie może powstać pomiędzy podłożem a materiałem filmu. Jednak w procesie tym podłoże jest na krótko zanurzane w rozpuszczalnym polimerze.



Rys. 2. Zwykła notacja chemiczna formuły struktury, na przykład poliacytenu, przewiduje dwie możliwości. Sugerują one, że podwójne wiązania są zlokalizowane. W rzeczywistości odnosi się ona do mieszaniny obydwu typów.

Można powiedzieć, że odmiany te mogą się swobodnie łączyć. Rzeczywista struktura jest mieszaniną, w której każda odmiana jest reprezentowana w jednakowym stopniu.

Ma to poważne konsekwencje: w przypadku wiązania σ tworzące je elektrony są związane z obydwoma jądrami i tym samym umiejscowione. Zazwyczaj tak samo jest w przypadku elektronów tworzących wiązanie π . Z powodu struktury sprzężonej, czyli mieszaniny, jak na rys. 2, elektrony mogą się swobodnie przemieszczać wzdłuż całego łańcucha.

Nie znaczy to oczywiście, że sam materiał zawierający wiele monomerów staje się przewodzący. Dzieje się tak tylko wtedy, gdy elektron może przeskoczyć z jednego łańcucha do innego. Stwierdzono, że staje się to możliwe, gdy łańcuchy znajdują się w bezpośredniej bliskości względem siebie. Im łańcuchy są bliższe sobie, tym bardziej ruchliwe stają się elektrony. Efekt ten można wzmocnić jeszcze bardziej poprzez oczyszczenie materiału i jego odpowiednie domieszkowanie, czyli dodawanie nośników ładunku.

Obróbka

Polimerów półprzewodzących nie można łatwo obrabiać w ich stanie pierwotnym. Dzieje się tak, ponieważ następstwem struktur sprzężonych o podwójnych wiązaniach są łańcuchy płaskie, nieelastyczne. Dodatek wielkich, elastycznych łańcuchów bocznych - patrz **rys. 3** - nadaje polimerom rozpuszczalność, co upraszcza ich obróbkę. Zmiana składu chemicznego łańcuchów bocznych umożli-

liwia uzyskanie własności, takich jak rozpuszczalność, trwałość i przewodność.

Wielką zaletą polimerów przewodzących jest to, że obszar ich zastosowań, czyli wykonanych z nich urządzeń, jest niemal nieograniczony. Technologia konwencjonalnych półprzewodników jest silnie uwikłana w miniaturyzację; krzem, jej podstawowy materiał, doskonale odpowiada takiemu kierunkowi rozwoju. Jednak produkcja wielkich urządzeń jest o wiele bardziej skomplikowana i kosztowna, ponieważ zastosowany materiał musi być krystaliczny. Produkcja kryształów krzemu jest uciążliwa i wymaga dokładnie określonych warunków otoczenia. Im większy kryształ, tym trudniejsza staje się produkcja. Z plastikami rzecz ma się inaczej, a więc polimery mogą otworzyć drogę dla wielkich podzespołów półprzewodnikowych.

PolyLED

Gdy do półprzewodzącego plastiku zostanie przyłożone napięcie elektryczne, zacznie on emitować światło. Właściwość ta, odkryta przez badaczy angielskiego Uniwersytetu Cambridge, tworzy podstawy PolyLED.

Dioda PolyLED zasadniczo jest elementem o wiele prostszym, niż tranzystor. Jej zastosowanie obejmuje wyświetlacze segmentowe, takie

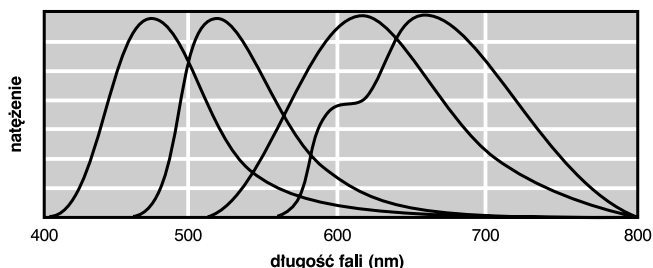
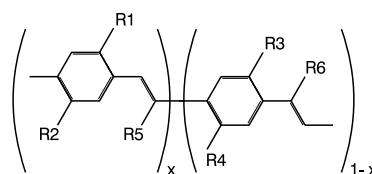
jak stosowane w przenośnych telefonach i podświetlanie tła wyświetlaczy ciekłokrystalicznych.

Technologia PolyLED umożliwia produkcję wyświetlaczy cieńszych niż to jest możliwe w technologii ciekłych kryształów. Co więcej, diody PolyLED działają przy niskich napięciach (jak baterii) i tym samym doskonale nadają się do stosowania w nowoczesnym sprzęcie.

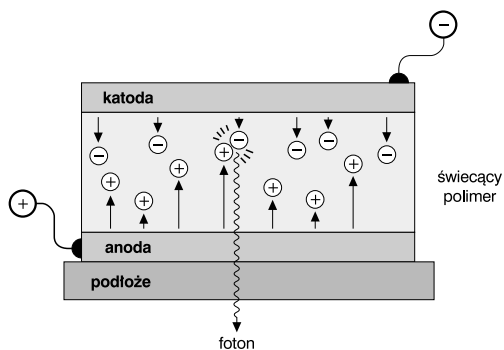
Diody PolyLED są również bardzo oszczędne. Dziś strumień świetlny jest rzędu 4..8lm/W (kineskop współczesnego telewizora emituje 1lm/W, a wyświetlacz ciekłokrystaliczny (LCD) 1,5lm/W). Badacze stawiają sobie za cel wyprodukowanie przewodzącego polimeru wytwarzającego strumień świetlny 25lm/W. Dla porównania, lampa wyładowcza emituje około 20lm/W, a lampa fluorescencyjna (światłówka) około 70lm/W. Kolejną zaletą diod PolyLED jest to, że emitują światło we wszystkich kierunkach, tak że nie ma ograniczeń odnośnie kąta odczytu.

Konstrukcja diody PolyLED

Dioda PolyLED składa się ze struktury przewodzącego polimeru tworzącego przekładkę pomiędzy katodą i anodą na podłożu ze szkła lub przezroczystego plastiku - patrz **rys. 4**. Napięcie elektryczne pomiędzy katodą i anodą powoduje, że stały strumień elektronów wchodzi do polimeru od



Rys. 3. Dodatek łańcuchów bocznych (R1 - R6) do polifenylowinylu (PPV) skutkuje emisją światła we wszystkich możliwych kolorach. Każdy z tych kolorów odpowiada innemu składowi chemicznemu łańcuchów bocznych.



Rys. 4. Diody PolyLED utworzona poprzez wstawienie przekładki ze świecącego polimeru pomiędzy dwie elektrody i nałożenie całej kombinacji na podłoże ze szkła lub przezroczystego plastiku.

góry. Przepływ elektronów przez anodę tworzy w polimerze wakanse (dziury), będące odpowiednikiem pozytonów (dodatnich elektronów). Napływające elektrony wypełniają te wakanse tak, że zarówno dziura, jak i elektron znikają. W procesie tym elektron emituje kwant energii w postaci fotonu.

Katoda i anoda są wykonane z wapnia (Ca) lub tlenku indowocynowego (InSnO_2). Ten ostatni materiał jest przezroczysty, co jest oczywiste niezbędne do przepuszczania światła. Elektrody mogą być również kształtowane tak, że można tworzyć nie tylko płaskie struktury świecące, ale również firmowe logo, segmenty wyświetlaczy, a nawet piksele ekranu wyświetlacza.

Możliwe zastosowania

Teoretycznie jest możliwe wyprodukowanie lekkiego, kolorowego ekranu telewizyjnego z przewodzących polimerów. Choć jest to ciągle jeszcze futurystyka, badaczom udało się już wyprodukować matrycę wyświetlacza o rozdzielczościach poziomej i pionowej po 100 pikseli, na której można odtwarzać obrazy graficzne.

Wszystkie początkowe badania były ukierunkowane na usunięcie barier technicznych, z powodu których były stosowane pomarańczowe diody PolyLED. Dzisiaj jest możliwe wyprodukowanie czerwonych, zielonych i niebieskich. Ponieważ materiały te zachowują się w niemal identyczny sposób,

za pośrednictwem tych trzech podstawowych kolorów jest możliwe uzyskanie polimeru w dowolnie wybranym kolorze. Wymagane napięcie na takim polimerze wynosi 3..5V, a jasność emitowanego światła zależy od poziomu prądu płynącego przez materiał. Trwałość około 50000 godzin pracy została już osiągnięta.

Również tranzystory

Oprócz diod jest również możliwe wykonanie plastikowych tranzystorów z przewodzących polimerów.

Oto etapy przykładowego procesu przedstawione na rys.

5. Tranzystor jest nakładany na podłoże z poliamidu (etap 1).

Pierwsza elektroda jest nakładana metodą nakładania wirowego (spin-coating). Składa się ona z warstwy polifenyloaminy (polianiliny lub PAN) o grubości 200nm. Polifenyloamina jest nakładana w postaci ciekłej, do której dodano fotoinicjator (etap 2).

Elektroda zostaje naświetlona światłem ultrafioletowym przez szablon (maskę). Dzięki fotoinicjatorowi rezystancja obszarów naświetlonych wzrasta 10^{10} razy, zamieniając obszary naświetlone w izolatory. Obszary nie naświetlone pozostają przewodzące (etap 3). Elektroda zostaje podgrzana, wskutek czego reszta fotoinicjatora wyparowuje (etap 4).

Metodą nakładania wirowego kładzie się dwie następne warstwy: film o grubości 50nm z półprzewodzącego PTV i film o grubości 250nm z poliwinylpolidonu (PVP - izolatora) - etap 5. Metodą jak wyżej nakłada się drugą elektrodę z polifenylaminy, do której dodano fotoinicjator (etap 6). Druga elektroda zostaje naświetlona światłem ultrafioletowym przez ten sam szablon, co poprzednio (etap 7).

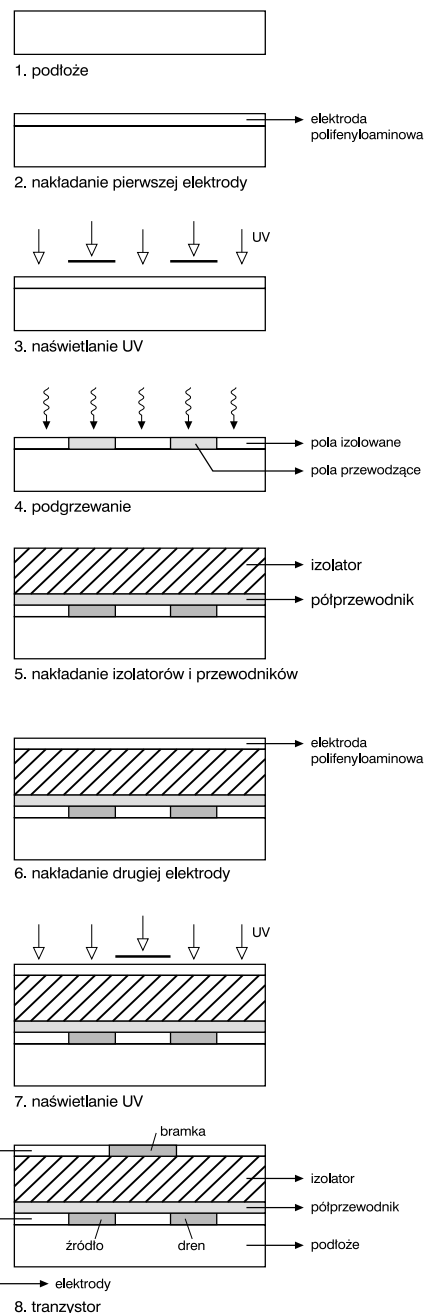
Ostatecznym rezultatem jest plastikowy tranzystor unipolarny, który poprzez bramkę, kolektor i dren może być łączony z innymi tranzystorami w celu utworzenia układu scalonego. Elektryczne właściwości takiego tranzystora określa przede wszystkim warstwa PTV (etap 8).

EE

Artykuł przygotowano w oparciu o raport Philipsa.

Artykuł publikujemy na podstawie umowy z redakcją miesięcznika "Elektor Electronics".

Editorial items appearing on pages 13..21 are the copyright property of (C) Segment B.V., the Netherlands, 1998 which reserves all rights.



Rys. 5. Plastikowy tranzystor można wytworzyć z przewodzących polimerów w procesie litograficznym. W jego wyniku powstaje czterowarstwowy płatek nałożony na poliamidowe podłoże.