

ЭЛЕКТРОНИКА БУДУЩЕГО ГРЯДЕТ ПОЛИМЕРНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ

Полимерные материалы всегда связывали с революционными преобразованиями в науке и технике. Полимеры уже давно и успешно заменяют традиционные изоляционные материалы. Многообразие полимерных композиций и возможность получать на их основе материалы с широким диапазоном физико-химических свойств привели к успешному использованию их в микроэлектронике и радиотехнике в качестве конструкционного материала. Но на этом интерес к полимерным материалам не иссяк. И сегодня интенсивно ведутся поиски модифицированных полимеров со свойствами проводимости, разрабатываются композиции с нелинейными характеристиками при полевых воздействиях. Успех этих исследований может привести к революционному преобразованию технологии основных компонентов электронной техники.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС

Полимеры с высокой электропроводностью, псевдометаллическими и полупроводниковыми свойствами были получены еще в 60-е годы. Классический пример полимера этого класса — полиацетилен. Благодаря полисопряженным химическим связям, его электропроводность можно менять в широком диапазоне как в процессе синтеза (путем контроля длины полимерных цепей), так и при полевых воздействиях (тепловом, электромагнитном, ионизирующим излучением), приводящих к соответствующему изменению либо первичной структуры полимера (структурная перестройка), либо к изменению степени его полимеризации. Проводящие полимеры широко используются для изготовления электродов химических источников тока (полианилины), автоматических терморегуляторов и стабилизаторов напряжения (полиакрилонитрилы), в качестве электролитов конденсаторов (соли полипирролов) и т.п. Открытие и изучение эффекта фотопроводимости в полинитрилах, полифталодицианах, полифенилах и полифениленвиниленах привело к формированию фотодетекторов на их основе, а высокая “чувствительность” спектральных характеристик полимеров к исходной структуре и полимерной составляющей позволила создать приборы с широким спектральным диапазоном. Правда, справедливо-

В. Мартынов

сти ради, следует признать, что их квантовый выход люминесценции не превышал нескольких процентов.

В 80-е годы в результате исследований проводящих полимеров с высокой степенью ориентации полимерных цепей в объемном образце (что позволяет использовать характеристики квазиодномерной структуры макромолекул) были получены полимерные квазикристаллические материалы с высокой анизотропией электрических характеристик. Подвижность носителей зарядов в них достигла 5000–6000 см²/В·с.

Многообразие структур полимерных систем и возможности их модификации предоставили исследователям широчайший выбор характеристик материала. Это, естественно, подтолкнуло их к попыткам реализации активных электронных приборов на базе полимерных материалов. Работы велись на основе достаточно хорошо проработанных к тому времени теории полупроводниковых приборов, физических и технологических принципов их формирования. При этом в полимерных (молекулярных) системах аналогом уровня Ферми выступали энергетические состояния носителей на самом высоком и самом низком незанятых уровнях молекулярных орбиталей, а аналогом процесса легирования, приводящего к изменению положения уровня Ферми, — операция химического замещения, вызывающая изменение потенциала ионизации и электронного сродства. Изменяя первичную структуру полимера, можно задавать уровни молекулярных орбиталей и, следовательно, ширину его запрещенной зоны. Продолжая рассмотрение аналогий, укажем, что в качестве межсоединений можно использовать системы линейных полимеров с сопряженными связями.

После краткого исторического экскурса рассмотрим “продвиженные” полимеров в мир современных электронных приборов.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СИД С ВЫСОКОЙ ЯРКОСТЬЮ СВЕЧЕНИЯ

Первыми электронными приборами на основе полимеров стали световылучающие диоды (СИД). Сейчас уже можно считать, что разработки практически достигли уровня, позволяющего перейти к промышленному производству органических СИД, и задача сегодняшнего дня сводится к созданию приборов с высокой яркостью свечения. Многочисленные исследования в этой области различными путями привели к оптимальному конструктивно-технологическому варианту, который по-

Представляем автора статьи

МАРТЫНОВ Владимир Валерьевич. Ведущий инженер ОАО НПП “Сапфир”. Окончил Московский институт электронной техники. Специальность — инженер-физик. Сфера научных интересов — технология органических материалов для высокояркостных СИД и полноцветных дисплеев. Тел.: 365-5881; Факс 365-1552; E-mail www.mail@sapfir.ru

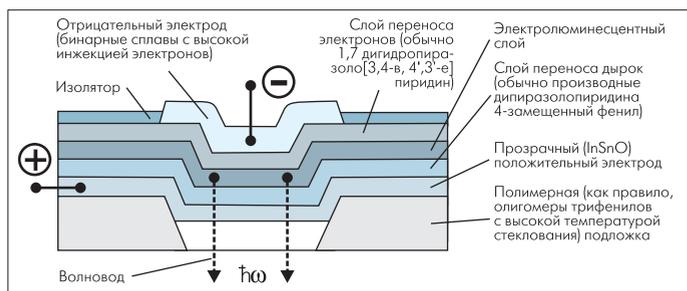


Рис. 1. Типовая структура TOLED

лучил название "прозрачный органический светоизлучающий диод" (Transparent Organic Light Emitting Diode – TOLED, рис. 1). Принцип работы его предельно прост и заключается в генерации излучения молекулами полимера под действием электрического поля в результате рекомбинации носителей в электролюминесцентном слое. Конструктивно СИД должен быть выполнен так, чтобы прозрачный электрод, слой переноса дырок, электролюминесцентный слой и волновод были максимально прозрачны, а слой переноса электронов и отрицательный электрод обеспечивали максимальное интерференционное и зеркальное отражение излучения. Для усиления вклада отраженного излучения в некоторых конструкциях СИД отрицательному электроду придают соответствующую форму (например, вогнутого параболического зеркала) и вводят формируемые в слое пластика оптические элементы на основе линз Френеля.

Сейчас активно изучаются новые органические материалы для СИД. Так, на фирме Fujitsu на основе сополимера пара- и метабутадиена получен проводящий полимер с максимальной интенсивностью излучения при соотношении пара- и метамодификаций 2:1. В качестве инжектирующего дырки слоя используют проводящий полимер на основе тиофена, позволивший снизить рабочее напряжение СИД при больших значениях тока. Положительный электрод, изготовленный из сплава Mg-In, отличается высокой стабильностью и обеспечивает высокий уровень инжекции электронов. Отрицательный электрод из окиси олова-индия наносится на стеклянную подложку.

В дальнейшем фирма предполагает использовать этот органический СИД с поликремниевыми полевыми тонкопленочными транзисторами для создания дисплеев, способных воспроизводить "живое" изображение. Эти дисплеи будут обладать высокой яркостью и большим углом обзора, а стоимость их будет значительно ниже, чем у ныне выпускаемых АМ ЖК-дисплеев.

СИСТЕМЫ ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

До недавнего времени СИД на основе органических соединений использовались только в сотовых телефонах и часах, так как существовали значительные технологические проблемы сохранения свойств СИД при формировании матриц. Развитие "низкотемпературных" технологий устранило это препятствие. Об интенсивности работ и круге решаемых задач по созданию плоских индикаторов и дисплеев на основе органических материалов свидетельствуют исследования в области получения перестраиваемых цветных СИД с вертикальной структурой (Принстонский университет) и цветного органического ЭЛ-дисплея для настенных телевизоров и мобильных мультимедийных систем (компания Idemitsu Kosan), а также по освоению опытного производства полимерных СИД на основе технологии компании Cambridge Display Technology (фирма Uniax) и производства ЖКИ на пластиковых подложках (Ricoh). Световая эффективность современных органических СИД и приборов отображения информации на их основе составляет 10–60 лм/Вт, яркость светового излучения достигает 50000 кд/м², а ресурс – 10 тыс. часов (при яркости 150 кд/м²).

Главное достижение 90-х годов – разработка органических СИД синего свечения, что позволило перейти к созданию полноцветных экранов на основе RGB-триад. Одна из основных технологических проблем при этом – повреждающее воздействие технологических процессов обработки при формировании набора СИД (первые элементы набора испытывают химическое воздействие при формировании второго, а на первые два влияет процесс изготовления третьего элемента набора). Наличие даже незначительных химических загрязнений (особенно щелочными металлами) способно привести к существенной деградации свойств электролюминесцентного материала и вызвать значительные изменения интенсивности свечения и спектральных характеристик, сократить срок службы прибора. Технология маскирования для защиты слоев при последовательном изготовлении элементов триад неизбежно приводит к ограничению разрешающей способности дисплея.

Эта проблема успешно решена за счет перехода к безмасочной технологии изготовления трехмерной, а не планарной структуры. По этой технологии элементы триад выполняются в виде трех- или четырехгранных пирамид, формируемых методом прессования на пластиковой подложке. На определенную грань всех пирамид матрицы направленным осаждением из паровой фазы наносится органический материал, обеспечивающий излучение одного цвета. Затем подложка поворачивается на соответствующий угол (120° или 90°), и осаждается материал следующего цвета свечения. На четвертой грани формируется слой одного из цветов уменьшенной яркости, что позволяет расширить воспроизводимую дисплеем цветовую гамму, а также стабилизировать баланс белого в процессе эксплуатации. Такая конструкция обеспечивает увеличение разрешающей способности почти в три раза. Полимерный слой с пирамидами и отверстиями под контакты наносится поверх схемы активной матричной адресации на тонкопленочных полевых транзисторах (ТПТ), изготавливаемой совместно со столбиковыми выводами на стеклянной подложке. Все составляющие технологического маршрута уже отработаны, и разработчики надеются выпустить достаточно дешевые дисплеи с высокими характеристиками.

Несомненный интерес представляют разработки сверхтонких органических дисплеев. В Массачусетском технологическом институте разработана технология получения дисплеев на слое пластика толщиной всего 100 мкм, который можно скручивать без изменения свойств в рулон радиусом 5 мм. Изображение формируется в слое электрофотретиической пасты, наносимой на сетку электродов на гибкой полимерной подложке. Паста состоит из микрокапсул, содержащих белые (двуокись титана – стандартная составляющая обычных белил) и черные (смесь органических красителей) микрочастицы, взвешенные в расплавленном полиэтилене. Оболочка капсул проходит специальную обработку для обеспечения ее прозрачности. Средний размер капсул – около 50 мкм. Поверх слоя пасты наносится сетка прозрачных электродов. При подаче напряжения одной полярности отрицательно заряженные белые частицы перемещаются в верхнюю часть капсул и загораживают черные частицы. В результате капсула приобретает белый цвет. При изменении полярности белые частицы перемещаются в нижнюю часть капсулы, и цвет ее становится черным. Разрешение такого дисплея определяет шаг сетки электродов, и уже для первых образцов оно было сопоставимо со стандартными значениями для лазерных принтеров. Потребляемая мощность дисплея с диагональю экрана 30 см – 12 Вт, длительность воспроизведения информации при снятии напряжения не ограничена (до новой адресации). Изображение можно менять более 10⁷ раз без ухудшения рабочих характеристик. На основе такого конструктива можно создавать "электронную бумагу".

Фирма Xerox сообщила о подготовке на базе "электронной бумаги" копировальных устройств – сверхтонких дисплеев, изготовленных по технологии Gyricop, предусматривающей использование масляных по-

лостей с пластиковыми сферами. При подаче напряжения сферы ориентируются относительно поверхности либо черной, либо белой стороной. Для воспроизведения изображения достаточно двух батарей типа АА. Допускается исправление и обновление информации. Единственный недостаток дисплеев – необходимость защиты от электрических помех, в частности от статического электричества. "Электронная бумага", так же как обычная, – легкая, гибкая, удобная для чтения под любыми углами зрения. К тому же она обладает такими новыми свойствами, как возможность обновлять информацию несколько тысяч раз и пользоваться электронной указкой. По оценке специалистов фирмы Xerox, цена такой бумаги не превысит 25 центов за лист формата А4.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ

При изготовлении дисплеев совместное формирование ТПТ по традиционной технологии и органических СИД затруднено из-за высокотемпературных процессов, вызывающих деградацию свойств органических материалов. ТПТ на органических материалах можно изготавливать при меньших температурах и при этом использовать вместо дорогих стеклянных дешевые пластиковые подложки, что позволит значительно снизить стоимость всего изделия. Развитие технологии органических ТПТ открывает широкие возможности для создания сверхлегких и сверхплоских дисплеев, обладающих высокими гибкостью и прочностью. Решение технологических вопросов получения ТПТ на основе органических материалов позволит изготавливать все элементы дисплеев по сходным технологическим процессам, что снизит издержки производства и уменьшит разнородность используемого оборудования. По своим характеристикам современные органические ТПТ не уступают стандартным на пленках аморфного кремния. Типовая структура органического ТПТ представлена на рис.2.

Опытный образец ТПТ на пентацене с длиной и шириной затвора 5 и 500 мкм, соответственно, и толщиной подзатворного диэлектрика 140 нм имел пороговое напряжение 10 В и дрейфовую подвижность насыщения 1,7 см²/В·с (рекордный результат для органических транзисторов). Для снижения тока утечки между отдельными ТПТ используется специфическая топология Corbino, в которой электрод истока формирует вокруг активной области ТПТ замкнутое кольцо, в центре которого располагается электрод стока. При такой конструкции затвор управляет всем током, текущим от стока к истоку, что обеспечивает отношение токов во включенном и выключенном состоянии ~10⁸, а также малые токи утечки (ток в выключенном состоянии близок к уровню шумов).

Таким образом, можно констатировать, что уже сегодня решена технологическая задача формирования приборов отображения информации полностью из органических материалов.

ОПТОЭЛЕКТРОНИКА И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА

Успехи в создании органических СИД и систем отображения информации стимулируют и разработки устройств с электрическим возбуждением на органических полимерах – одном из самых перспективных материалов для изготовления новых типов оптоэлектронных ИС. Ос-

новные достоинства таких ИС – низкая стоимость и достаточно простая технология, пригодная для освоения массового производства. Исследования в этой области ведут многие фирмы США, Германии, Австрии и Италии. И сегодня в стандартных гибридных оптоэлектронных схемах уже применяются промышленные полимерные световоды.

Изучено более десятка полимеров с полупроводниковыми свойствами, пригодных для лазерной генерации во всем видимом диапазоне. Особый интерес разработчиков вызывают сопряженные полимеры с боковыми цепями, так как именно боковые цепи определяют ширину энергетической зоны, т.е. длину волны излучения. Благодаря высокой экстинкции генерируемого излучения (пленки толщиной всего 0,1 мкм поглощают 90% излучения), слабой зависимости квантовой эффективности фотолюминесценции от количества активного полимера в резонаторе и большому энергетическому сдвигу между спектрами поглощения и излучения (что позволяет легко достигать инверсии заселенности), сопряженные полимеры уже при малых толщинах пригодны для формирования активной среды лазера. Высокая растворимость сопряженных полимеров с боковыми цепями в обычных органических растворителях значительно упрощает технологию нанесения и формирования необходимых слоистых пленочных топологических структур, в том числе и традиционными методами фотолитографии, хорошо отработанными в микроэлектронике.

Одна из самых серьезных проблем изготовления на полимерных пленках приборов с электрическим возбуждением – высокая плотность порогового тока генерации (~1 кА·см²). Решается она за счет ввода распределенной обратной связи и распределенного отражателя Брэгга (РОБ) с целью повышения добротности резонатора. РОБ выполняет функцию зеркала резонатора. Образуют его чередующиеся полимерные слои различной толщины с низким и высоким значениями коэффициента преломления. Так как длина резонатора изменяется в зависимости от длины волны излучения, РОБ с подобной структурой может поддерживать многомодовую генерацию.

Пример удачного применения полимеров в лазерной технике – первый пригодный для промышленного производства лазер на органическом материале с электрическим возбуждением фирмы Lucent Technologies. Он выполнен на кристаллах тетрацена, молекулы которого содержат четыре бензольных кольца. Полевая структура (канал шириной 25 мкм и длиной 200–400 мкм) создавалась на слоях тетрацена толщиной 1–10 мкм, полученных методом осаждения на диэлектрическую подложку из паровой фазы в потоке инертного газа. В качестве диэлектрика использовался слой окиси алюминия толщиной 0,15 мкм, а управляющие электроды изготавливались из окиси цинка, легированной алюминием. Структура представляет собой планарный многомодовый волновод с полными внутренними потерями ~100 см⁻². Лазерный резонатор формировался путем скола кристалла тетрацена с образованием граней с коэффициентом отражения ~8%. При высокой плотности инжекционного тока в резонаторе наблюдалась канализация излучения на длине волны 575,7 нм с усилением при работе в многомодовом режиме. При комнатной температуре лазер работал в импульсном режиме, а при 200К – в режиме непрерывного излучения. При уменьшении потерь на отражение за счет введения распределенной обратной связи и РОБ возможна работа в непрерывном режиме и при комнатной температуре. Достоинство лазера – возможность перестройки по частоте, поскольку спектр излучения тетрацена достаточно широкий.

Лазеры на органических материалах значительно дешевле полупроводниковых, а широкий выбор материалов позволяет покрывать значительный спектральный диапазон. Можно с уверенностью прогнозировать, что подобные лазеры в ближайшем будущем найдут широкое применение в оптических ЗУ и лазерных принтерах.

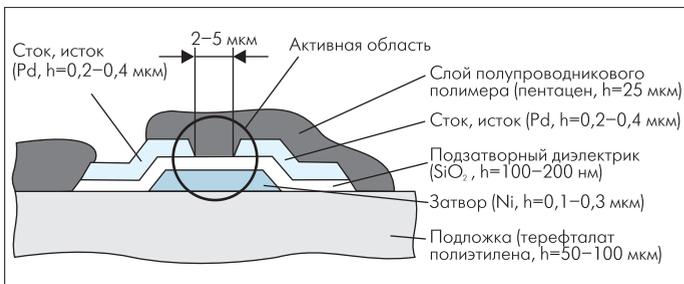


Рис.2. Типовая структура органического ТПТ

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОСВОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Несмотря на всю разнородность используемых полимерных материалов, большинство операций создания приборов и элементов конструкции сходны по своей структуре и могут быть в значительной степени унифицированы. К таким операциям, в первую очередь, относятся процессы осаждения (нанесения) полимерных слоев и процессы формообразования. Выше уже указывалось, что для большинства тонкопленочных и толстопленочных материалов можно применять хорошо освоенные процессы осаждения из паровой фазы, трафаретной печати и литографии (для растворимых композиций).

Революционный подход к разработке технологии массового производства электронных приборов на основе органических пленок продемонстрировала калифорнийская фирма Rolltronics. По ее технологии, названной roll-to-roll (с катушки на катушку), в конвейерном цикле производства используется большая катушка с гибким пластиком, играющим роль подложки будущего прибора (рис.3). Длина ленты пластика – более 300 м, а ширина может превышать 1 м. Последовательное нанесение и формирование слоев ведется в специализированных камерах обработки, обеспечивающих выполнение всего технологического цикла. Разработчики полагают, что им удастся формировать структуры при температурах не выше 100–125°C, что позволит использовать большинство современных полимерных материалов.

Совместно с фирмой Iowa Thin Film Technologies компания Rolltronics планировала к концу 2001 года ввести в строй производственную линию roll-to-roll. В качестве "пробы пера" выбран основной элемент будущих конструкций – тонкопленочный транзистор. Помимо ТПТ, фирма намерена изготавливать схемы памяти, силовые приборы и дисплейные элементы, а также все компоненты электронных книг и электронную бумагу. Технология roll-to-roll пригодна для формирования плоских экранов, осветительных и информационных СИД-панелей, солнечных элементов, оптоэлектронных приборов и полупроводниковых лазеров. Представители фирмы называют эту технологию прорывом в будущее, подчеркивая ее чрезвычайно высокую экономичность и производительность, что позволит перейти к массовому производству новых видов электронных приборов и резко снизить их стоимость.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Используемые физические принципы и технология "полимерной электроники" – первый естественный шаг на пути к молекулярной электронике. Это объясняется тем, что в отличие от классической твердотельной электроники, где рассматриваются свойства кристаллического тела и активные структуры формируются в его объеме, в случае применения полимеров необходимо уже учитывать свойства молекул. При переходе к истинно молекулярной электронике, когда активным элементом уже выступают единичные молекулы, основная задача – выбор технологического метода точечного (локального) воздействия на молекулу и изменения ее первичной химической структуры. Естественно, если технологический инструмент не способен локально модифицировать исходную молекулярную систему на атомном уровне, следует развивать методы ее самопостроения и саморегуляции, как это происходит в природе в жизненном цикле вирусов и бактериофагов. В первом приближении к ним можно отнести метод Лэнгмюра-Блоджетт получения монослойных пленок или метод самопостроения монослоев олигомеров на металлической подложке (Self-assembled monolayers – SAM). Эти методы можно условно, по аналогии с технологией твердотельных приборов, отнести к "однослойной" эпитаксии.

Один из вариантов перехода к молекулярной электронике – "гибридная" технология, когда используются "молекулярные элементы" с применением методов классической электроники. Пример такой ком-

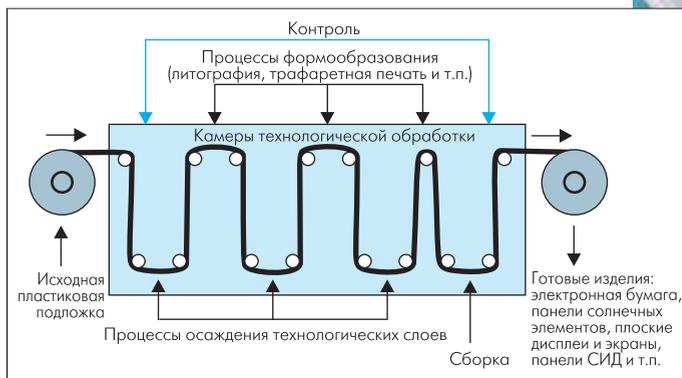


Рис.3. Организация технологической линии по принципу roll-to-roll

бинированной технологии – предложенное фирмой IBM конструктивное применение углеродных нанотрубок для создания транзисторов, размеры которых в 500 раз меньше, чем у современных кремниевых приборов. К тому же в отсутствие кислорода они способны выдерживать нагрев до 1000°C.

Современные средства модификации и контроля атомных структур – атомная силовая микроскопия (AFM) и сканирующая туннельная микроскопия (STM) – могут обеспечить технологические требования на атомарном уровне. Но, к сожалению, и AFM, и STM – последовательные методы с не очень высокой производительностью, и в ближайшем будущем они будут использоваться только как лабораторный инструмент. Тем не менее, именно с помощью AFM и STM впервые были успешно созданы приборы молекулярной электроники. Эти методы позволяют решать и самую сложную задачу сборки молекулярных электронных приборов – формирование контактов. Теоретические модели AFM- и STM-методов формирования структур и измерений пока еще только развиваются, и здесь можно ожидать еще множество открытий. Однако реализация пригодных к промышленному освоению методов молекулярной электроники – дело будущего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все изложенное показывает, что электроника стоит на пороге "полимерной" революции. В ближайшие три–пять лет появится возможность "печатать" изделия электроники как обои. На таких пластиковых "обоях" будут создаваться полноцветные экраны и дисплеи, солнечные батареи и осветительные панели на СИД белого свечения, электронная бумага и многое другое. Новые изделия электроники на базе полимерных материалов, которые появятся в ближайшем десятилетии, революционным образом изменят условия эксплуатации электронного оборудования, расширят возможности информационных технологий, создадут предпосылки перехода на новые принципы организации, обучения, быта и развлечений. Задача российской электроники – "не прозевать" этот рывок и достойным образом включиться в развитие полимерной электроники.

ЛИТЕРАТУРА

- Laser Focus World, 2001, v.37, №3, p. 41–44.
- Semiconductor International, 2000, v.23, №8, p.46.
- Semiconductor International, 2001, v.24, №6, p.50.
- Semiconductor International, 2001, v.24, №8, p.40.
- Solid State Technology, 2000, v.43, №3, p. 63–77.
- Photonics Spectra 2000, v.34, №5, p.44.
- Journal of American Chemical Society, 2000, v.122, №2, p. 339–347.
- Зарубежная электронная техника, 2000, вып.1, с. 66–72.