

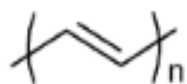
Свръхмолекулни структури

доц. д-р Мария Александрова

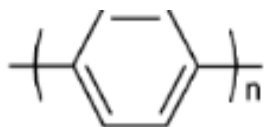
- Дефиниция и основни представители
- Какво по-точно прави свръхмолекулните структури (полимерите) подходящи за приложение в електрониката?
- Свойства в резултат от високото молекулно тегло
- Приложения на спрегнатите (проводящи) полимери в общия случай
- Свойството самоорганизация при някои полимери
- Методи за получаване на нанопокрития от полимери
- Комерсиални и потенциални приложения на свръхмолекулните структури в микро- и наноелектрониката

Свърхмолекулните структури са полимери – вещества с високо молекулно тегло, поради n -брой пъти повтарящи се еднотипни звена (още макромолекули).

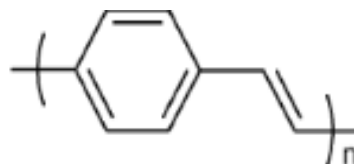
Спрегнатите полимери притежават на порядък по-висока електропроводимост от останалите представители на органичните полупроводници. Това се дължи на наличието на π -електрони във веригата им, които при спрежение образуват двойна π -връзка (“магистрала” за транспорт на заряди) и има редуваща се двойна и единична връзка.



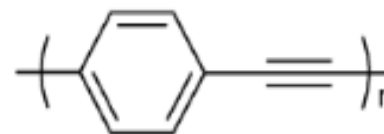
polyacetylene



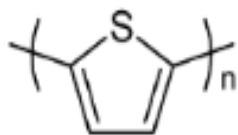
poly-*p*-phenylene



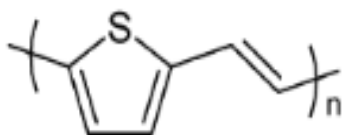
poly-*p*-phenylenevinylene



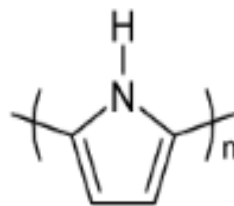
poly-*p*-phenyleneethynylene



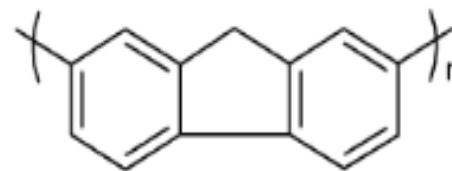
polythiophene



polythienylenevinylene



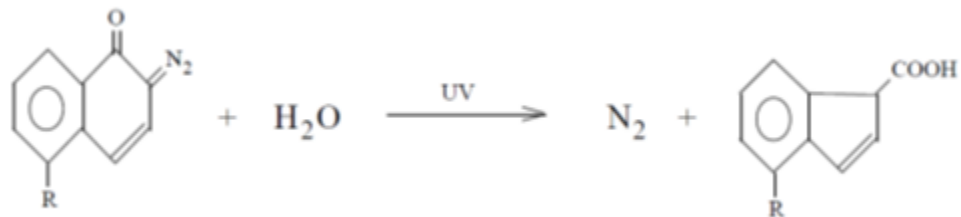
polypyrrole



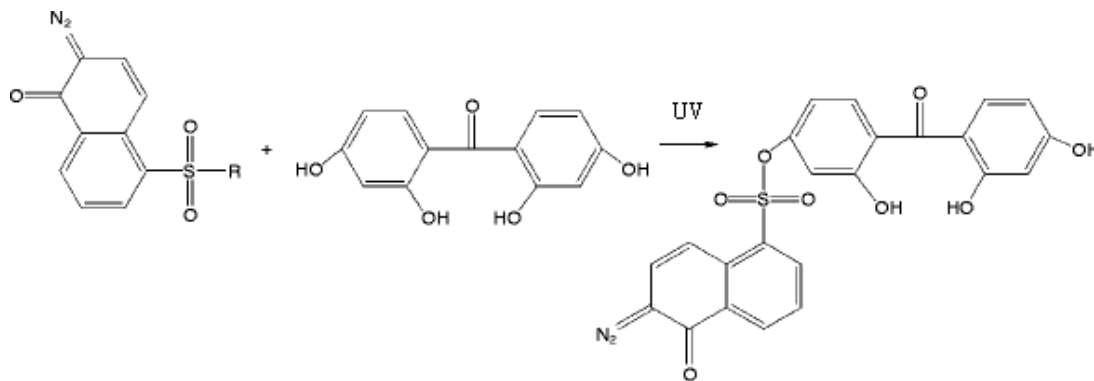
polyfluorene

Молекулярна структура на полимери, типично използвани в нанотехнологиите.

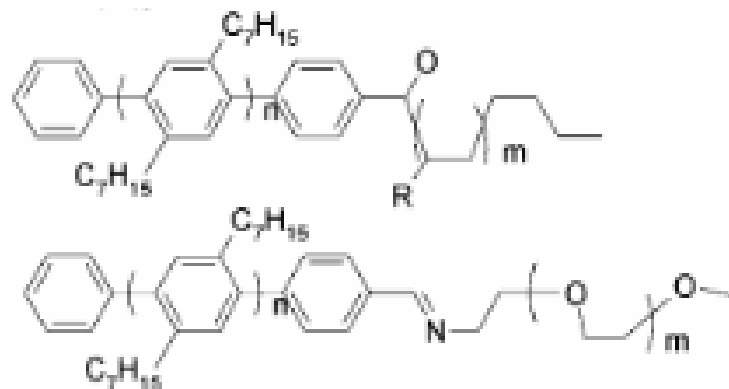
Пример за типично използван в микро- и наноелектронните технологии полимер е **фоторезистът** – фоточувствителен материал използван за създаване на топологията на схемата (системата) върху слоевете нанесени на повърхността на пластината.



Типична фотохимична реакция при позитивен фоторезист – фотодисоциация.



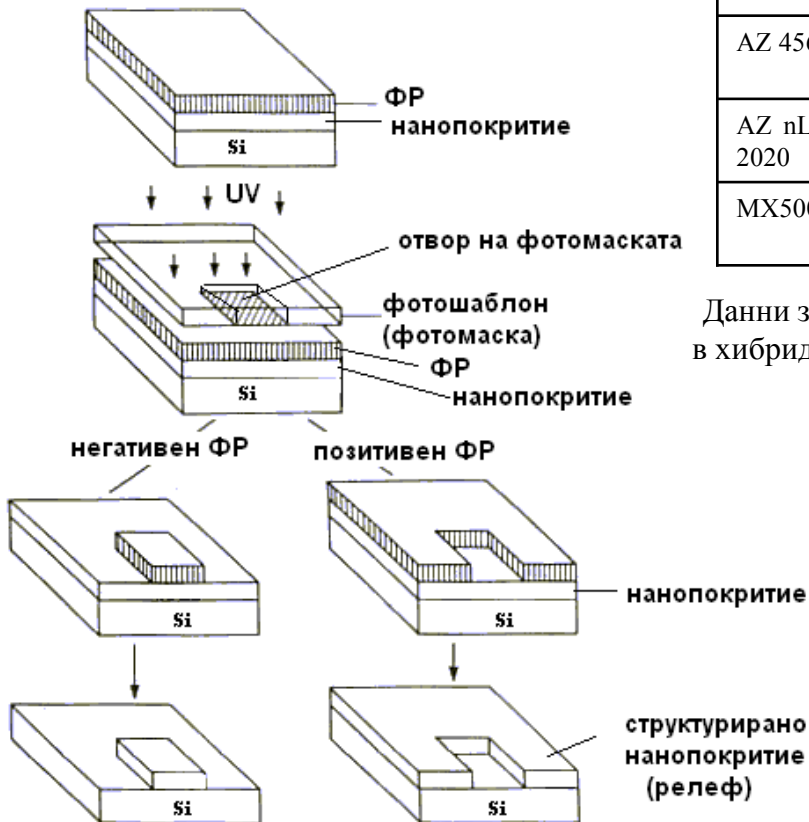
Типична фотохимична реакция при негативен фоторезист – фотополимеризация.



Молекулярна структура на фоторезист – всяка от странично закрепените функционални групи е съставка, отговаряща за светочувствителност, киселинна устойчивост, хидрофилност, адхезия, разтворимост след третиране и т.н.

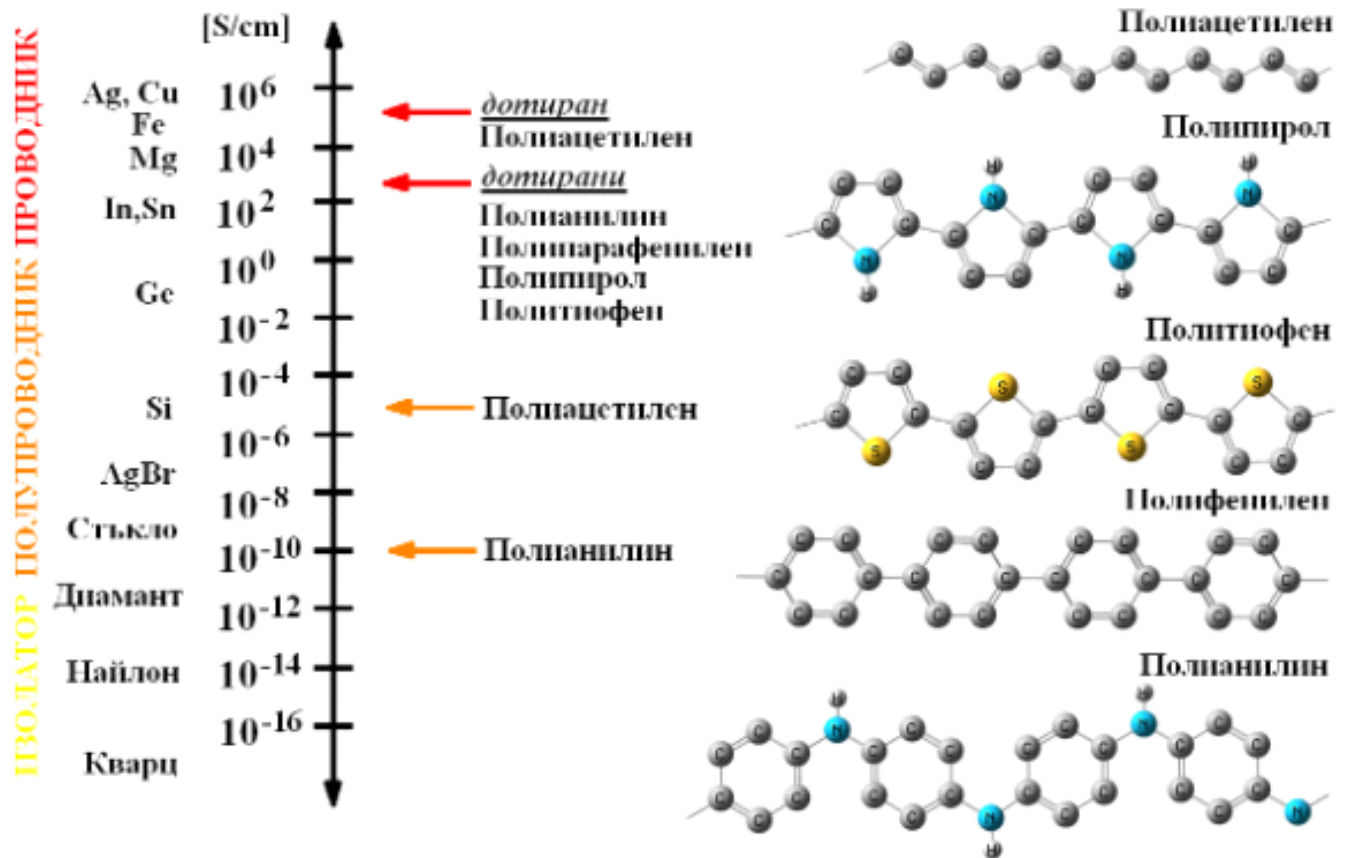
Данни за използвани в технологията на интегралните схеми фоторезисти и техните производители.

ФР	Фирма производител	Позитивен (+)/ негативен (-)	Характеристики
AZ1505	MicroChemicals	(+)	Дебелина до 0,5 μm ; UV чувствителност при 310-440 nm.
AZ1512	MicroChemicals	(+)	Дебелина между 1 и 2 μm , UV чувствителност при 310-440 nm.
AZ 4562	MicroChemicals	(+)	Дебелина между 5 и 8,8 μm , UV чувствителност при 310-440 nm.
AZ nLOF 2020	MicroChemicals	(-)	Дебелина 2 μm ; UV чувствителност при 365 nm.
MX5000c	DuPont	(-)	Дебелина 15 μm ; UV чувствителност при 275-400 nm



Данни за използвани в технологията за микроелектромеханични системи (MEMC) и в хибридна (MEMC+интегрална технология) фоторезисти и техните производители.

ФР	Фирма производител	Позитивен (+)/ негативен (-)	Характеристики
SU-8	MicroChem Corp.	(-)	На епоксидна основа, 2-2000 μm дебелина, няма нужда от допълнителни адхезиви, UV чувствителност при 350-400 nm.
SJR5740	Shibley	(+)	Дебелина до 20 μm , чувствителен в широк спектър на UV, позволява голямо отношение височина към широчина на топологичните елементи.
S1800	Shibley	(+)	С общо предназначение, дебелина между 0,5 и 3 μm
AZ4562	Clariant Corp.	(+)	Дебел
AZ9260	Clariant Corp.	(+)	Дебел 4



Класификация на полимерите според наличие или липса на спрежение (изолатори или проводящи, респективно).

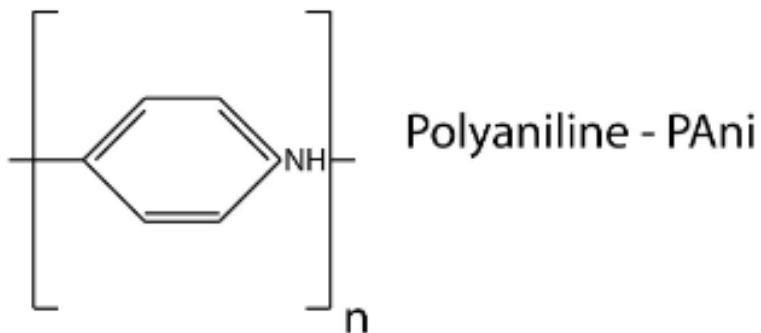
Copyright: https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/666174/filename/2010MULH3503_these_Romanova.pdf

Това, което отличава проводящите полимери от всички други органични материали е, че контролираното добавяне на малко количество от дадена химическа субстанция води до значителна промяна в електронните, електрични, магнитни, оптични и структурни свойства на спрегнатите полимери.

Проводимостта на легираните полимери може да бъде фино регулирана чрез вида на примеса и степента на легиране. Познати са следните видове легиране: р-тип, n-тип, фото- и протонно-киселинно.

- **р-легирането** представлява частично окисление на π -скелета на спрегнатите полимери.
- **n-легирането** е процес на частична редукция и се осъществява при взаимодействие с подходящ редуциращ агент.
- **Фотолегирането** е процес, при който спрегнатият полимер е изложен на лъчение с енергия по-голяма от тази на забранената му зона.
- **Протонно-киселинното легиране** - легиращото вещество е водородсъдържаща киселина (H^+A^-), която протонира подходящи атомни центрове в странични групи на полимерната верига.

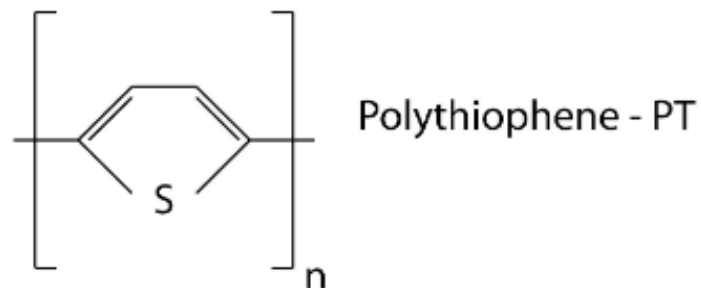
Полианилин



След установен проблем с влияние от статичен разряд компанията-майка, BAYER AG, разработва антистатичен агент на базата на политиофен, който решава проблема.

Проводящата форма на полианилина има много добра химическа стабилност и задоволително ниво на начална електропроводимост, която е лесно податлива на усилване чрез легиране.

Политиофен



Какво по-точно прави свръхмолекулните структури (полимерите) подходящи за приложение в електрониката?

- Добри термоизолационни свойства.
- Гъвкавост - могат да следват различни форми и релефи без да се деформират необратимо.
- Тяхната здравина и пластичност са много добри.
- Разтворимост в органични разтворители, позволяваща използване на прости и евтини технологични процеси за нанасяне на слоеве.

Говори се за дял от Електрониката, наречен Политроника – полимерна електроника, при която функционалните елементи и вериги са изградени от полимери.

Свойства в резултат от високото молекулно тегло

Дължината на полимерната молекула увеличава степента, до която материалът може да се разтегне, преди молекулните връзки да се разкъсат – устойчивост на натоварване.

Дължината на полимерната молекула увеличава електрическото съпротивление и стеснява честотната лента на полимерното устройство, тъй като се увеличава забранената зона на материала, а подвижността на токоносителите намалява.

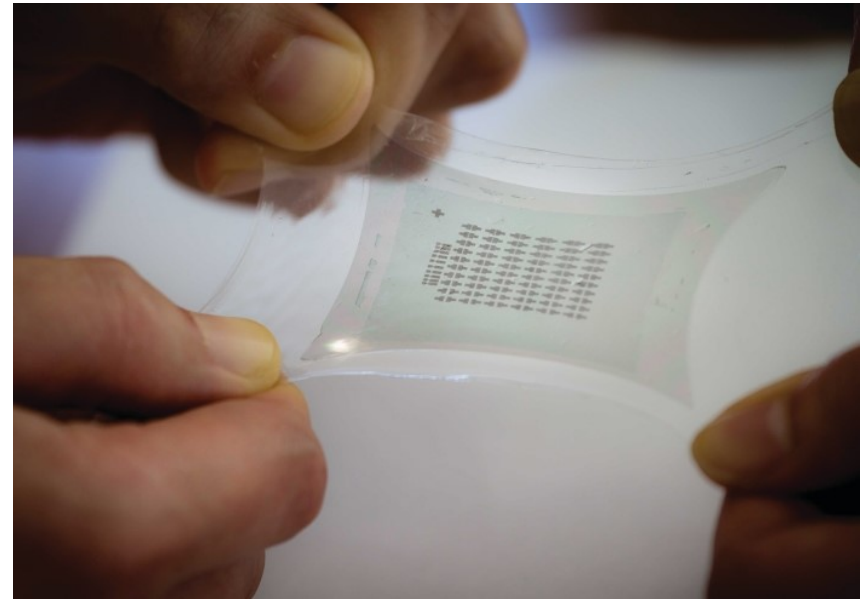
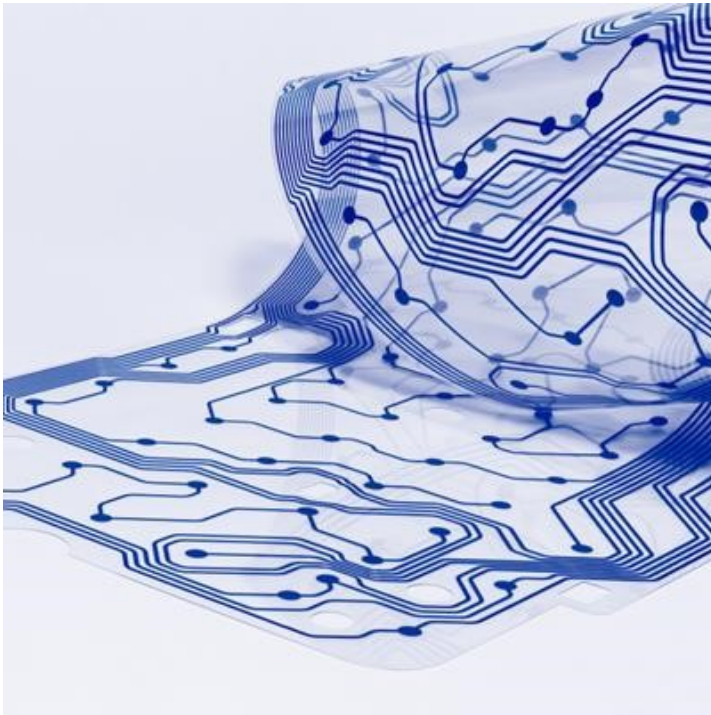
Свойства в резултат от високото молекулно тегло

Високото молекулно тегло увеличава химическата устойчивост. Това води до по-дълго време на атака с химически реагенти, преди да се отрази на здравината на материала. От друга страна може да е недостатък – при структуриране на полимерно покритие не може да се ецва.

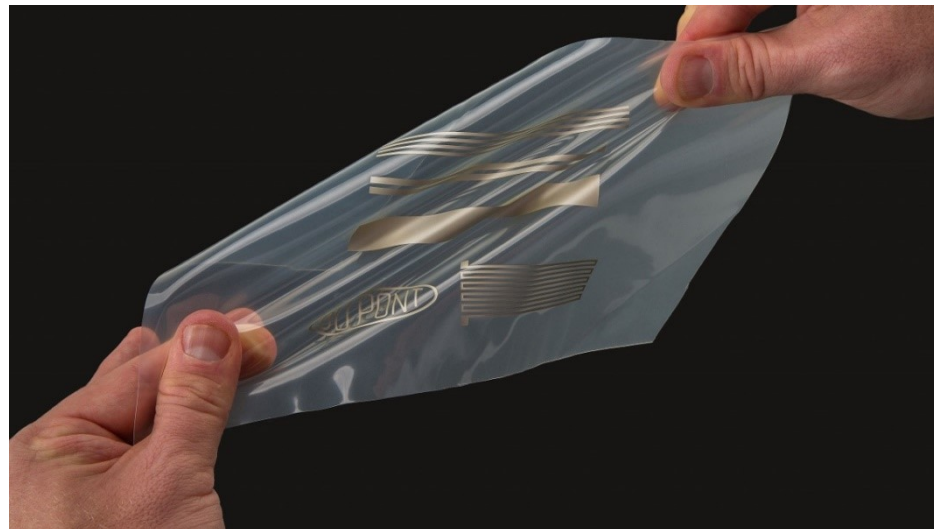
Високомолекулулното тегло засилва вискозитета на материала - затруднява обработката му чрез конвенционални методи за получаване на слоеве, заради липса на течливост. От друга страна може да е предимство, ако се правят пасти за ситопечат.

Приложения на спрегнатите (проводящи) полимери

<p>Промяна на проводимостта или цвета при излагане на киселинни и някои неутрални пари и течности</p>	<p><i>Газов сензор</i></p> 
<p>Вариране на окислителното състояние при зареждане и разреждане, съпътстващо се с дифузия на йони в/от полимера</p>	<p><i>Йон-обменен материал</i></p> 
<p>Много висок електрически капацитет</p>	<p><i>Устройства за складиране на енергия</i></p> 
<p>Превръщане от добър проводник в пълен изолатор</p>	<p><i>Устройства за дигитална памет</i></p> 
<p>Промяна на деформация на опън при променлив ток</p>	<p><i>Изкуствени мускули</i></p> 
<p>Способност да акумулира, превръща и запазва информация/енергия</p>	<p><i>Електрод в Li-йонни батерии</i></p>  <p><i>Електрохромни прозорци</i></p> 



Разтегаема електроника - Stretchable electronics



ГЪВКАВ ПРОДУКТ

2013 2015 2018 2020



омрежващо покритие за нечуплив екран



огънат смартфон



носимо устройство



сгъваеми джобни устройства

електронна кожа



<https://vulcanpost.com/>

ГЪВКАВА ПОДЛОЖКА

2013 2015 2018 2020

слаба гъвкавост - не се сгъва



нечуплива но вече огъната



R > 10 mm

нечуплива, но навиваща се на руло



R = 5-10 mm

нечуплива, но сгъваща се с ръб



R < 3 mm

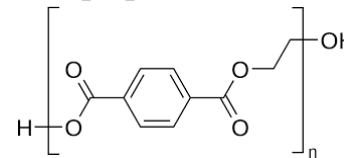


електронна татуировка

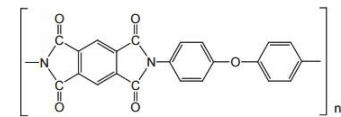
R - радиус на огъване

Свойства	PET	PEN	PI	PC
Издръжливост на опън, МРа	230	200	150	75
Еластичност, GPa	2.8-3	3-5	2-3	2.4
Термопроводимост, W/mK	0.20	0.15	0.25	0.22
Коефициент на топлинно разширение, $\mu\text{m}/\text{C}^\circ$	33	20	30	66
Температура на фазов преход, C°	90-100	120	270	145
Прозрачност във видимия диапазон, %	>90	88	65-70	90
Влагопроницаемост, %	0.6	0.4	2.9	0.3
Киселинна устойчивост	Добра	Добра	Добра	Лоша

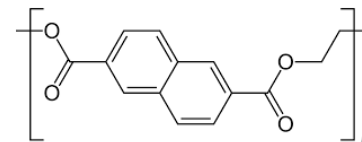
Полиетилен-терeftалат - PET



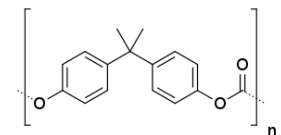
Полиимид - PI

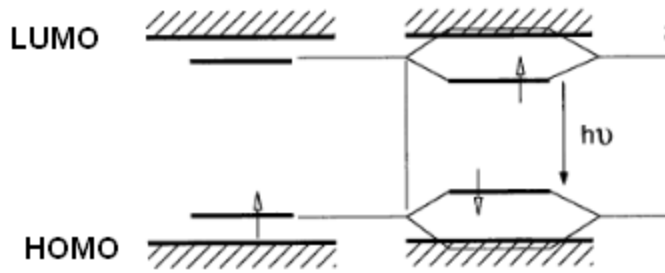


Полиетилен-нафтлат - PEN



Поликарбонат - PC

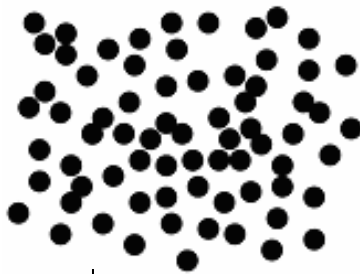




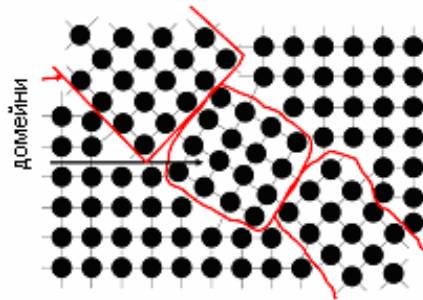
Формиране на **биполарон**, водещо до промяна на широчината на забранената зона на полимера и настройка на проводящите му свойства.

Неподредена материя – “disordered matter”

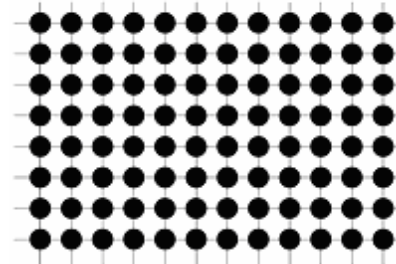
аморфна структура



Поликристална структура

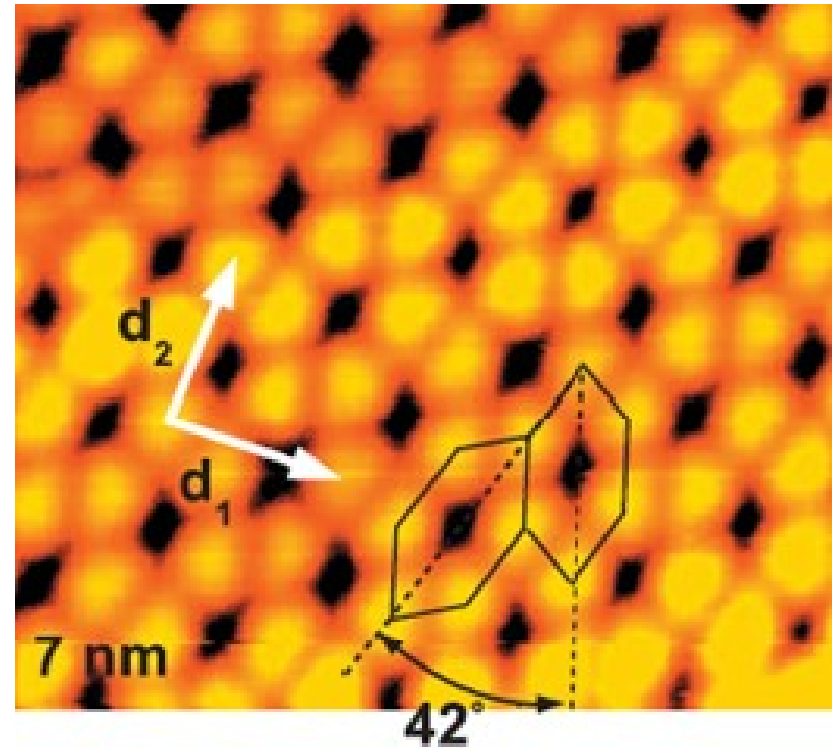
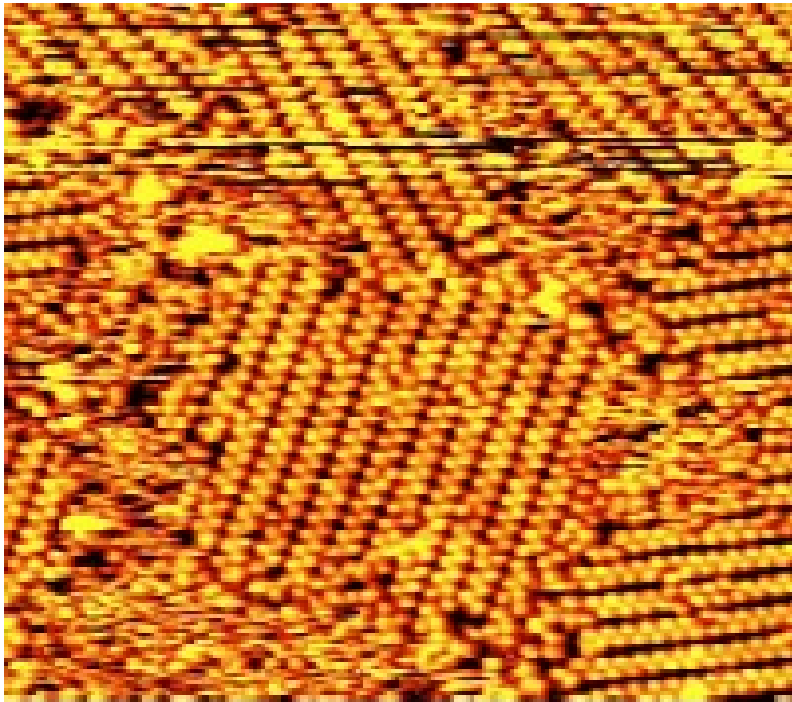


монокристална структура



Аморфна структура на полимерите при нанасянето им във вид на тънкослойни покрития.

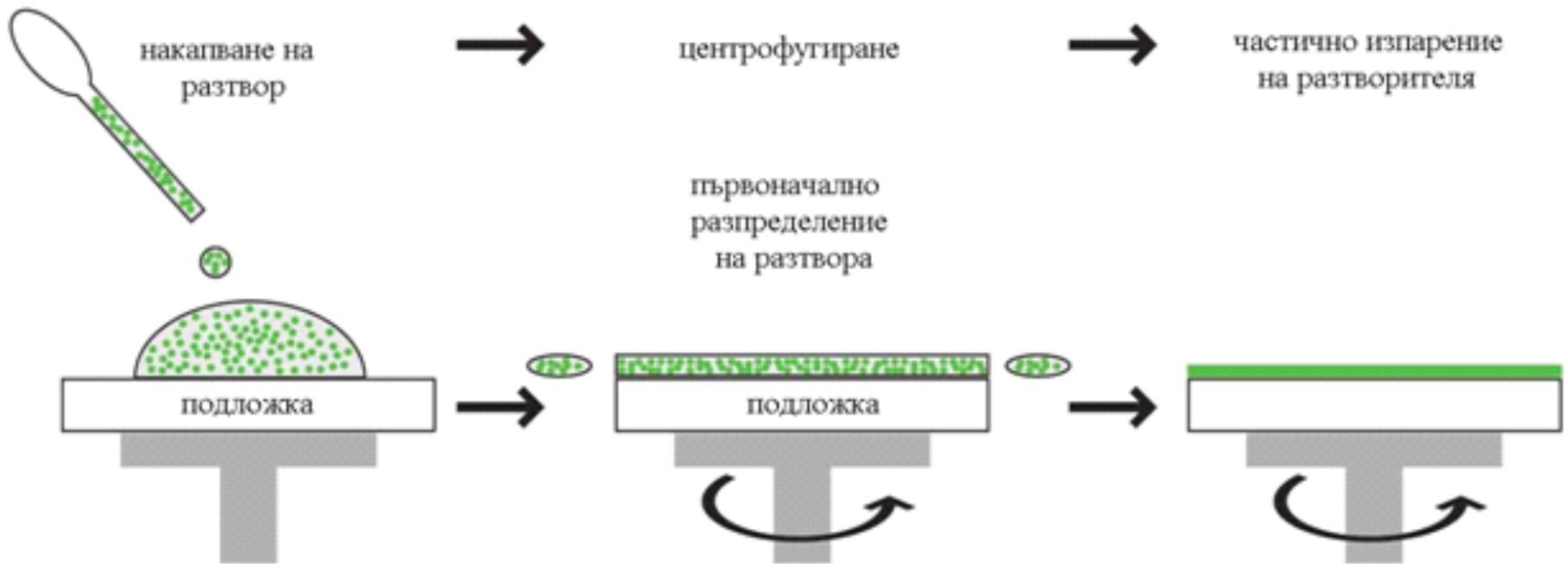
Свойството самоорганизация при някои полимери – self-assembling



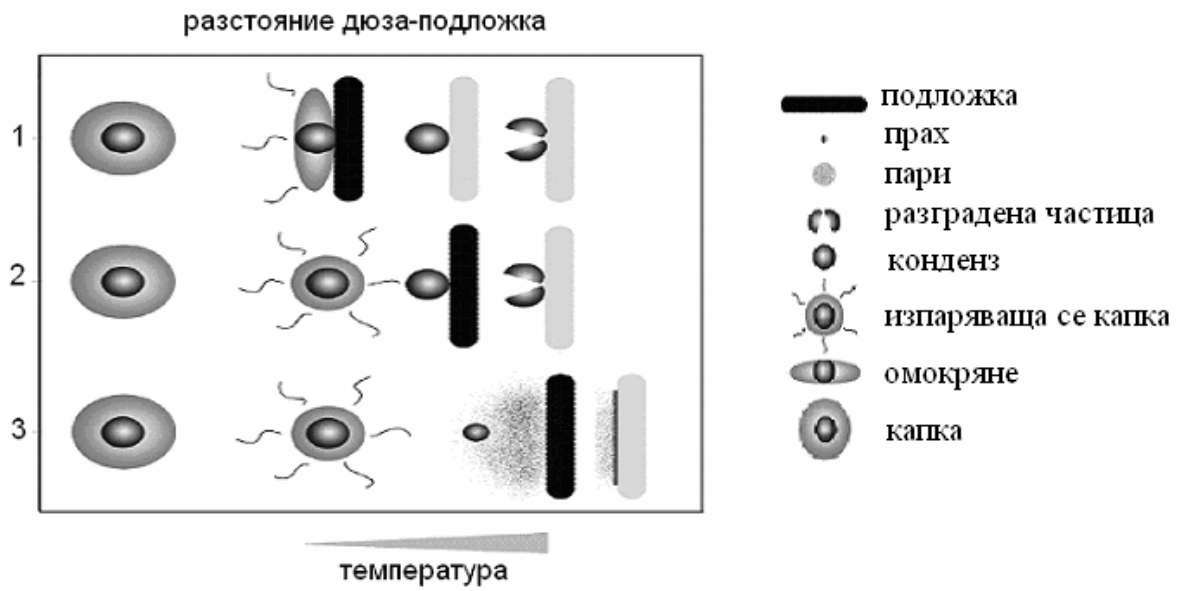
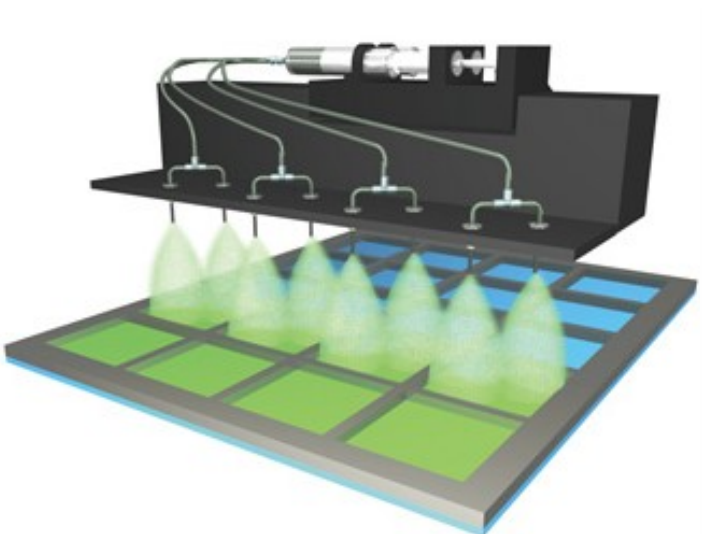
Снимки от сканиращ тунелен микроскоп на свръхмолекулни покрития, самоорганизиращи се в наномрежа и наноматрица.

Някои от полимерите имат свойството да се организират според свободната енергия на повърхността, върху която попадат, като я намаляват.

Методи за получаване на нанопокрития от полимери



Центрофужно нанасяне на тънки полимерни слоеве.



Схематично изобразяване на процесите **пулверизиране** на полимерен разтвор и пренос на аерозоли.

Прекомерно нагряване до $T \gg T_{\text{изпарение}}$	Нагряване до $T \gg T_{\text{изпарение}}$	Прекомерно налягане на газовия поток.	Прекомерно разстояние дюза-подложка	Оптимални условия на отлагане $T \geq T_{\text{изпарение}}$

Предимства и недостатъци на свръхмолекулните структури

Предимства:

- Устройствата функционират без необходимост от подредена молекулярна структура на слоевете.
- Евтини, прости и бързи технологични методи за получаване на полимерни нанопокрития.
- Възможност за настройка на електрофизичните свойства на полимерите в широки граници чрез няколко различни вида легиране.

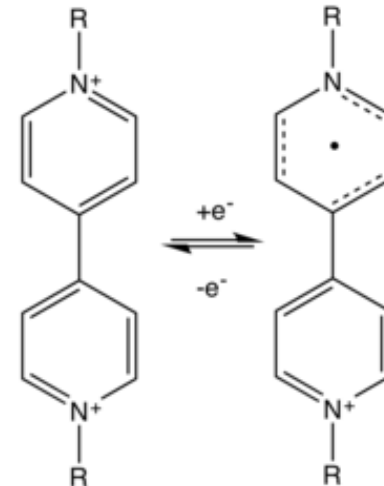
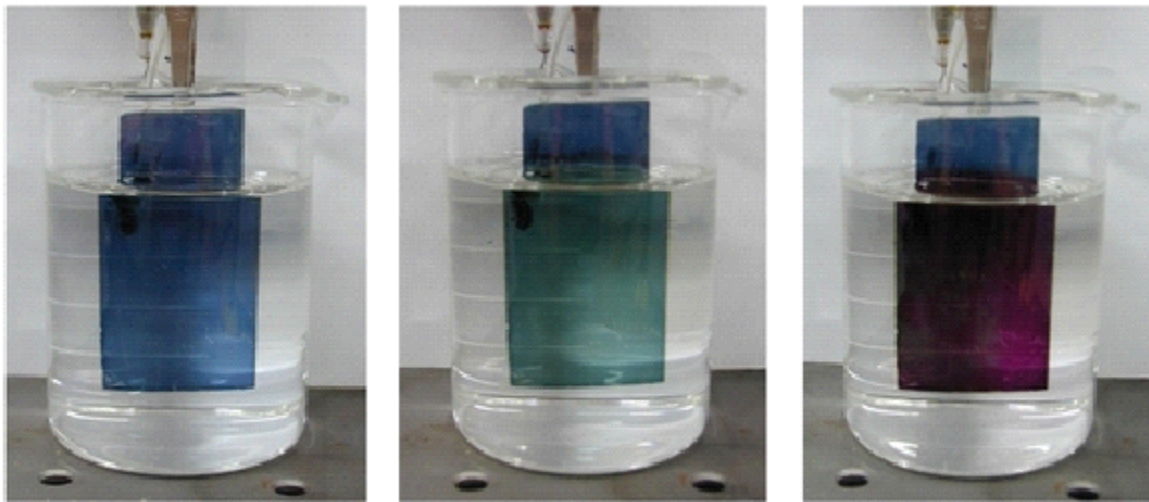
Недостатъци:

- Силна температурна зависимост на електрическите параметри.
- Голям коефициент на линейно разширение на фона на желаните размери.
- Склонни към термична деформация (по-ниски температури, при които устройствата деградират поради декомпозиция на полимерната верига).

Комерсиални и потенциални приложения на свръхмолекулните структури в микро- и наноелектрониката

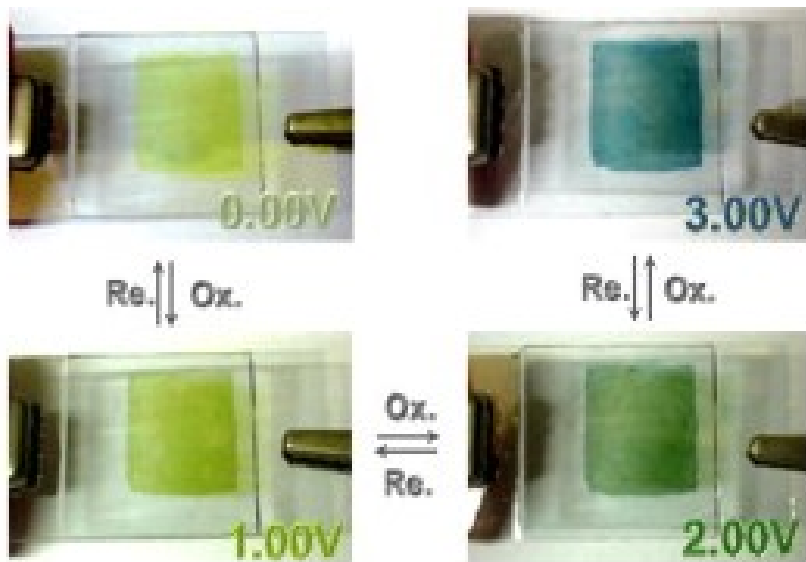
Електрохромни дисплеи и “умни покрития”

Основно явление – полимерен електрохромизъм: представлява способността на определен клас полимерни материали (виологени) да променят цвета си или оптичната си плътност при прилагане на напрежение или протичане на ток през тях. При промяна на поляритета на приложеното напрежение или смяна на посоката на тока промяната на цвета трябва да бъде обратима.

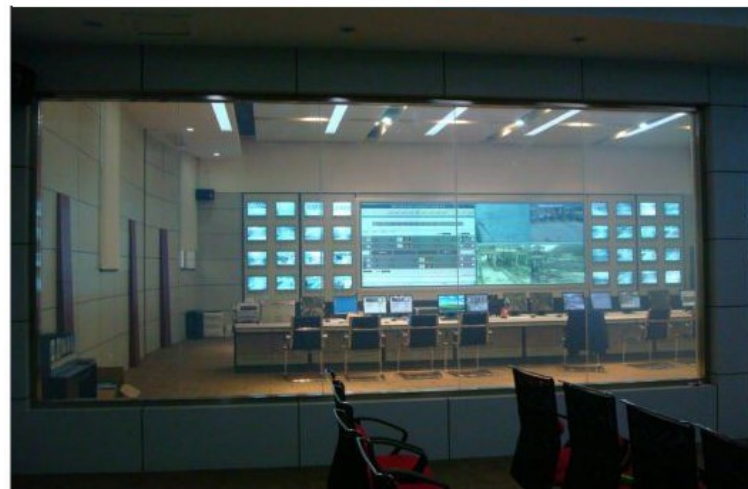
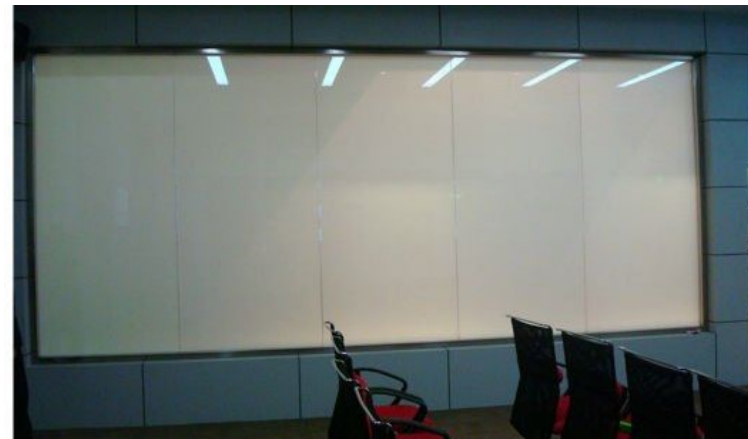
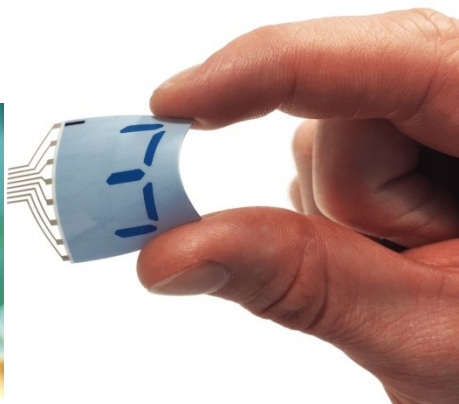


Ефект “електронно мастило” (e-ink)

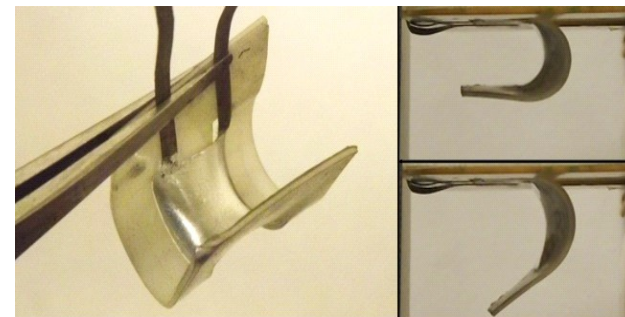
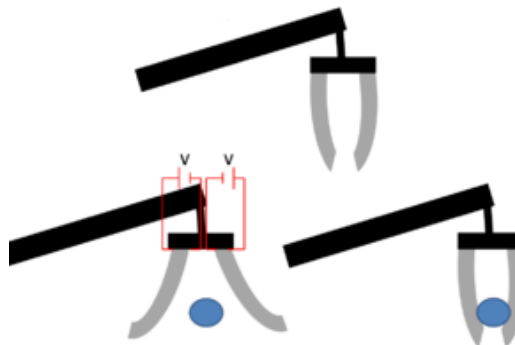
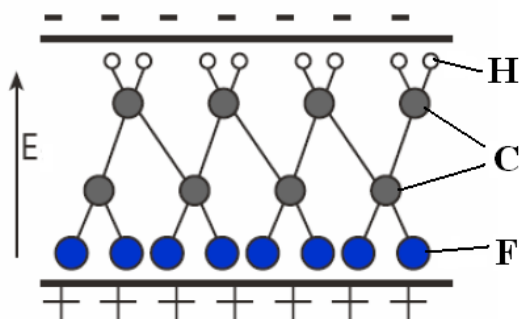
Промяната на оптичната плътност е в границите от светло или прозрачно до оцветено или плътно (непрозрачно). В други случаи се наблюдава промяна на нюанса на един и същ цвят или преминаване от един цвят в друг. И в двата случая протича окислително-редукционна реакция, която променя конфигурацията на електронната обвивка на участващите в реакцията атоми, а оттам и коефициентите на пречупване на видимата светлина.



qdlangrun.en.com



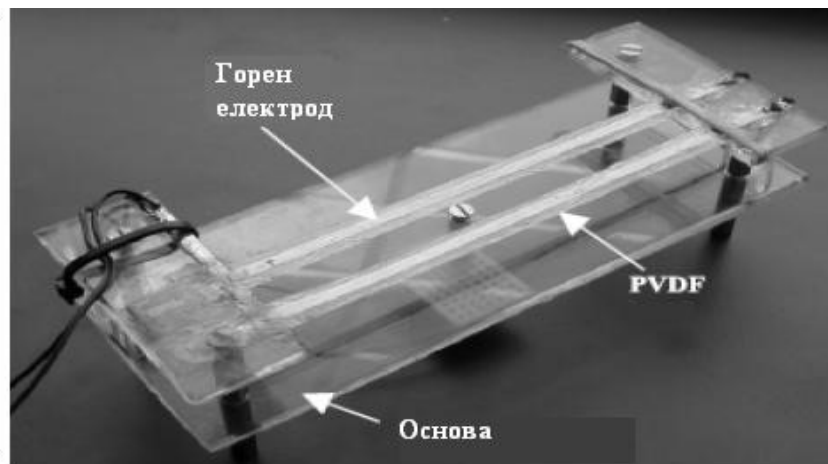
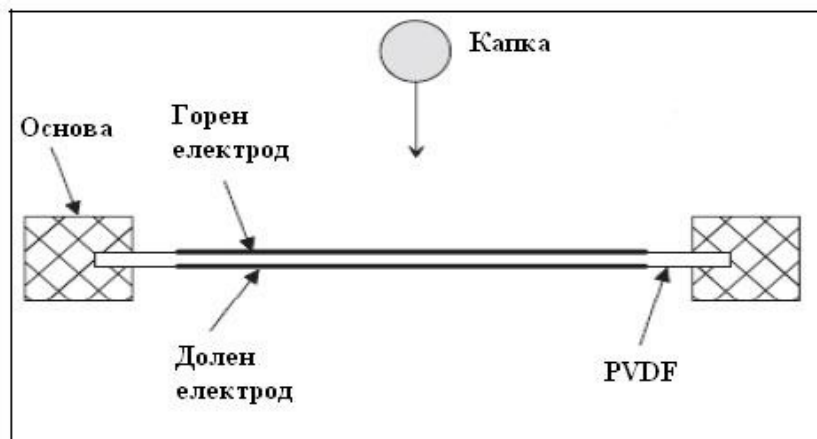
Електроактивни полимери - изкуствени мускули



Структура на пиезополимер (PVDF)

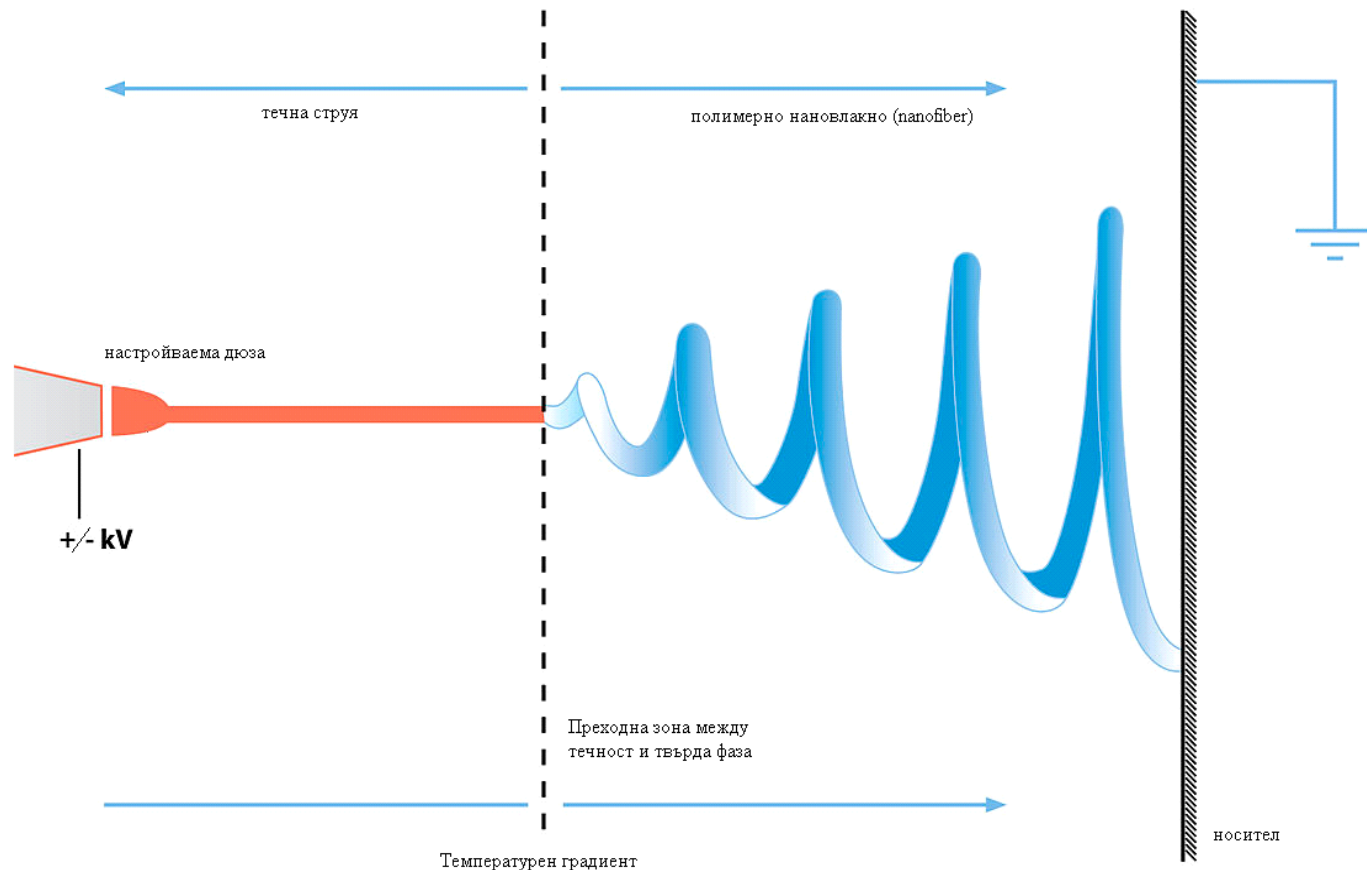
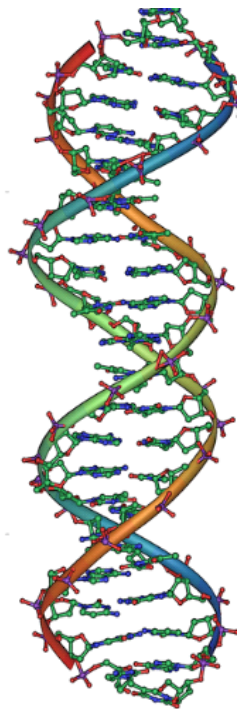
Полимерен пиезоактуатор

Алтернативни източници на енергия от механични въздействия



Микрогенератор, преобразуващ ударите на падащи дъждовни капки в електрическа енергия, използван в автомобилната електроника.

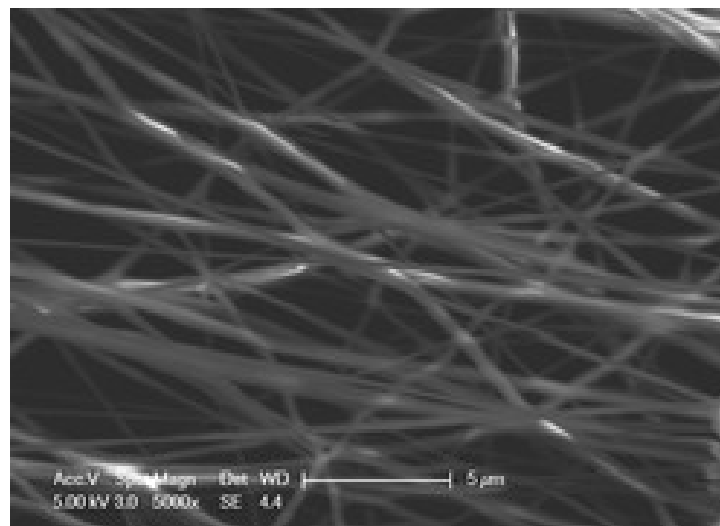
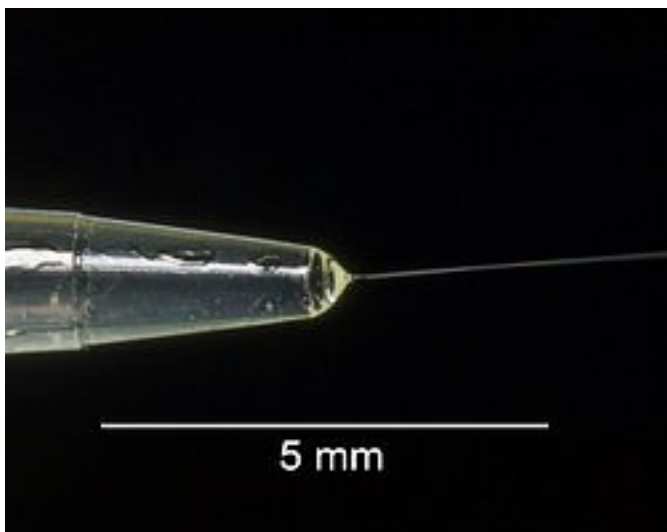
Биоприложения



Полипирол – аналог на ДНК.

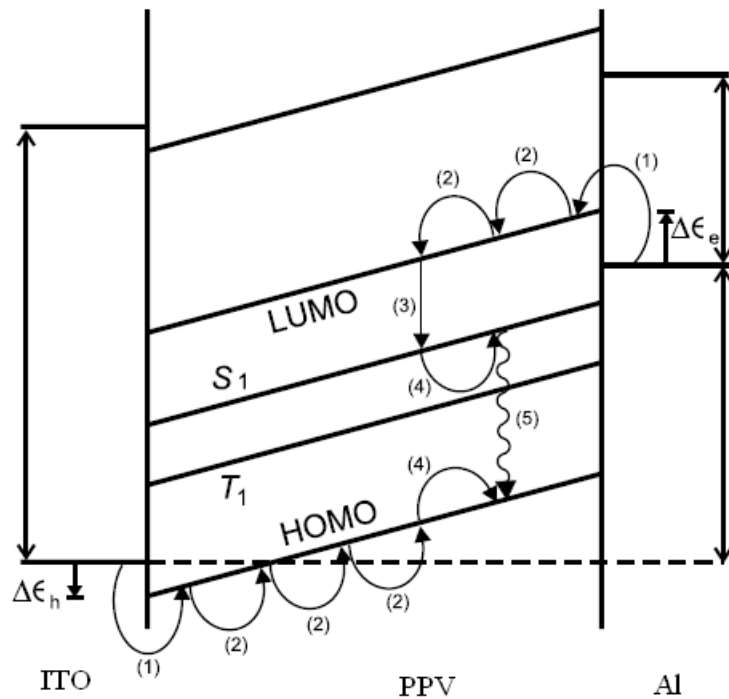
Електропредене/електроовлакняване (electrospinning) - метод за получаване на полимерни нановлакна.

Приложения на полимерните нановлакна: покрития за заздравяване на рани, носители на клетъчни култури, подложки за клетъчно и тъканно инженерство, подложки за импланти.

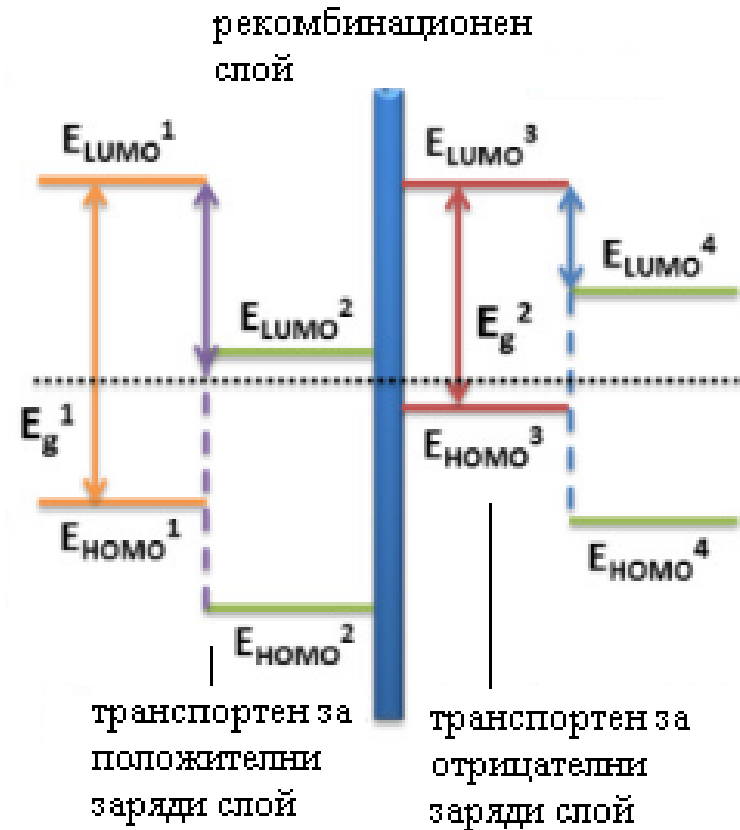


Микроскопски снимки на микродюзата и нановлакната.

Полимерни дисплеи и светодиоди – polymer light-emitting diode (PLED)

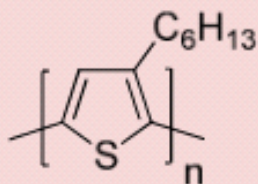


Енергетична диаграма на полимерни слоеве, участващи в конструкцията на PLED прибор (светодиод, дисплей).



Принцип на излъчвателната рекомбинация при PLED

Structure

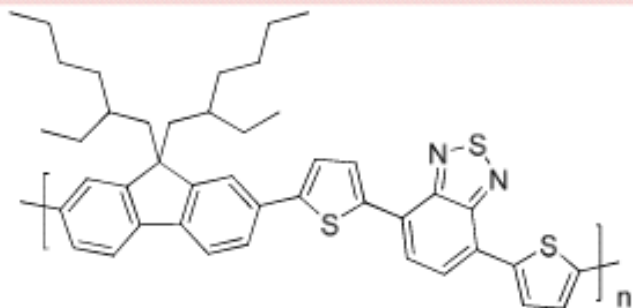


Quantity

500mg
1g

Optoelectronic Data

$E_g^{opt} = 2.00\text{eV}$ [18]
LUMO = -2.90eV
HOMO = -4.90eV
Hole mobility (TOF) = $5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
PCE = 4.4%

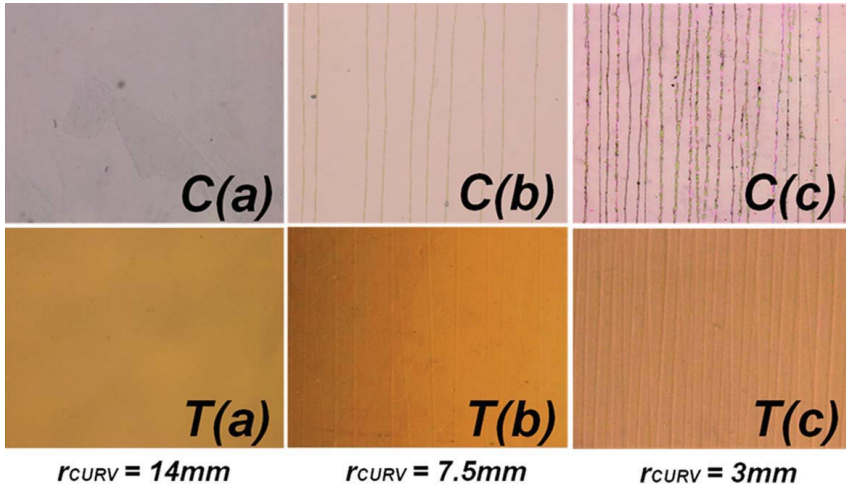


500mg
1g

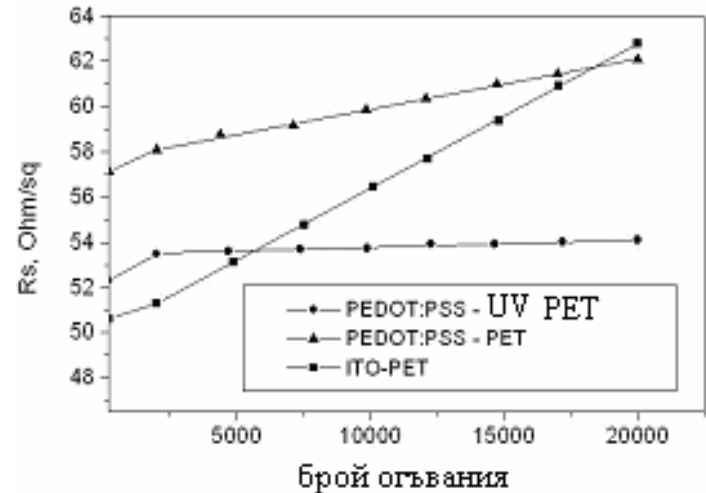
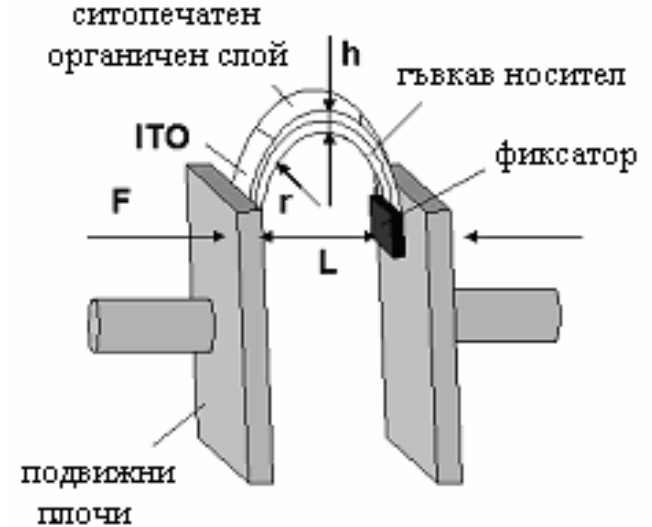
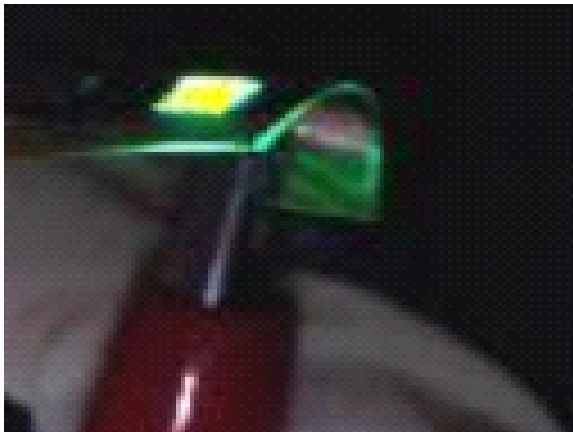
$E_g^{opt} = 1.90\text{eV}$ [19]
LUMO = -3.40eV
HOMO = -5.50eV
Hole mobility (SCLC) = $6.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
PCE = 3.5%

Каталожни данни при избор на полимерни вещества за
изграждане на светоизлъчвателни пробори
Copyrights: Advent Technologies Inc.

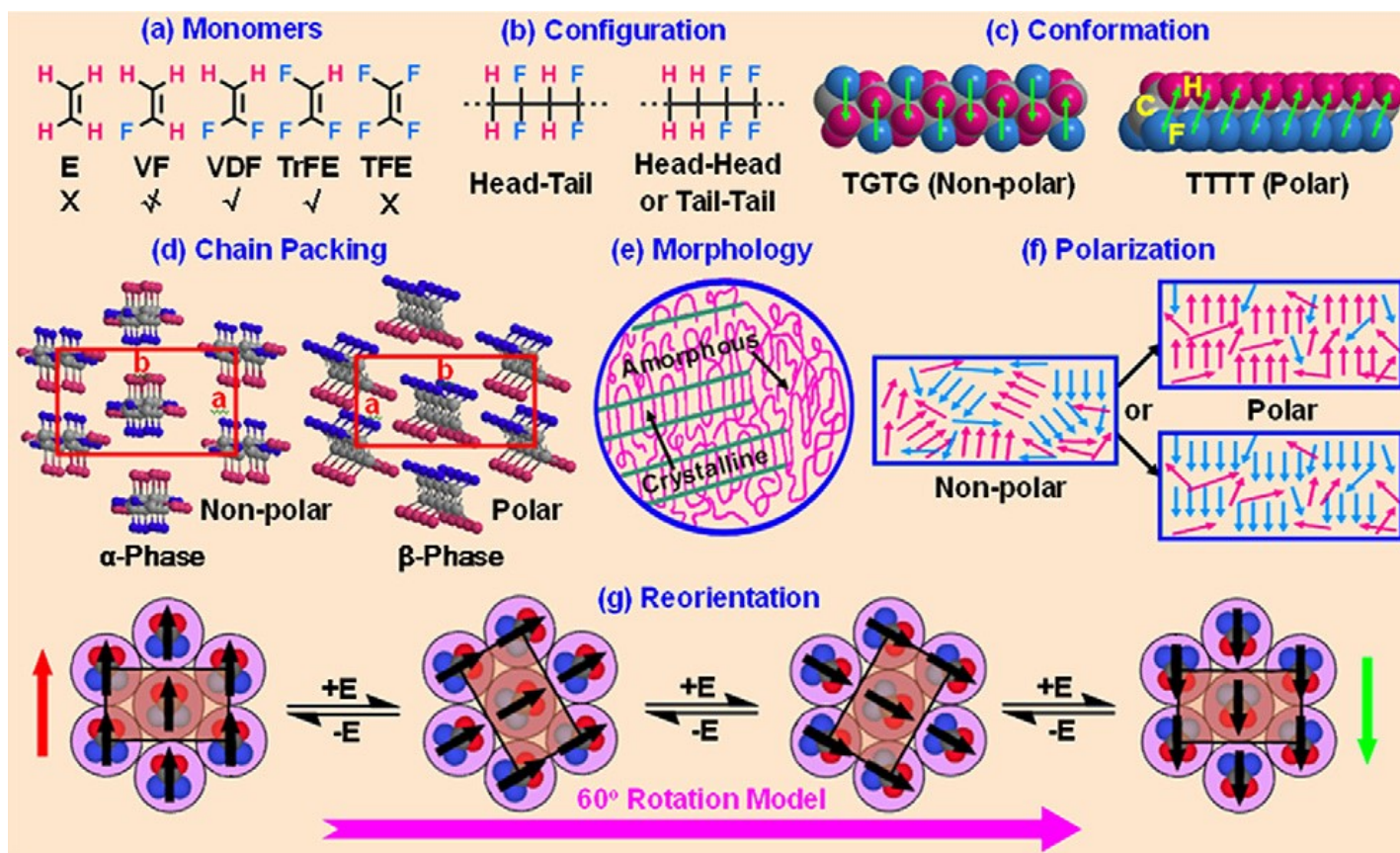
Проводящи полимери за електроди (полиетилендиоксифени - PEDOT), поемащи пластична деформация при огъващи се структури върху фолиев носител от полиетилентерефталат (PET).



Развитие на микропукнатини в ITO прозрачните електроди след многократно огъване на PLED.



Потенциално приложение – електрически презаписваеми памети:



Принцип на полимерните електрически презаписваеми памети с трифлуоретилен.

Copyrights: Q.-D. Ling et al. / Progress in Polymer Science 33 (2018) 917–978

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!