

Conduttori trasparenti e tecnologie di processo per film sottili

Alessandro Fraleoni Morgera
Dept. of Engineering and Architecture
Email: afraleoni@units.it

A.A. 2017-2018

Rilevanza dei TCs nella società moderna

Elettrodi trasparenti per displays (touch displays (telefoni cellulari, tablets, controlli industriali, etc), pannelli LCD (schermi TV e computer), Head-up displays (HUD))

Elettrodi trasparenti per celle fotovoltaiche (CIGS, CdTe, film sottili in generale)

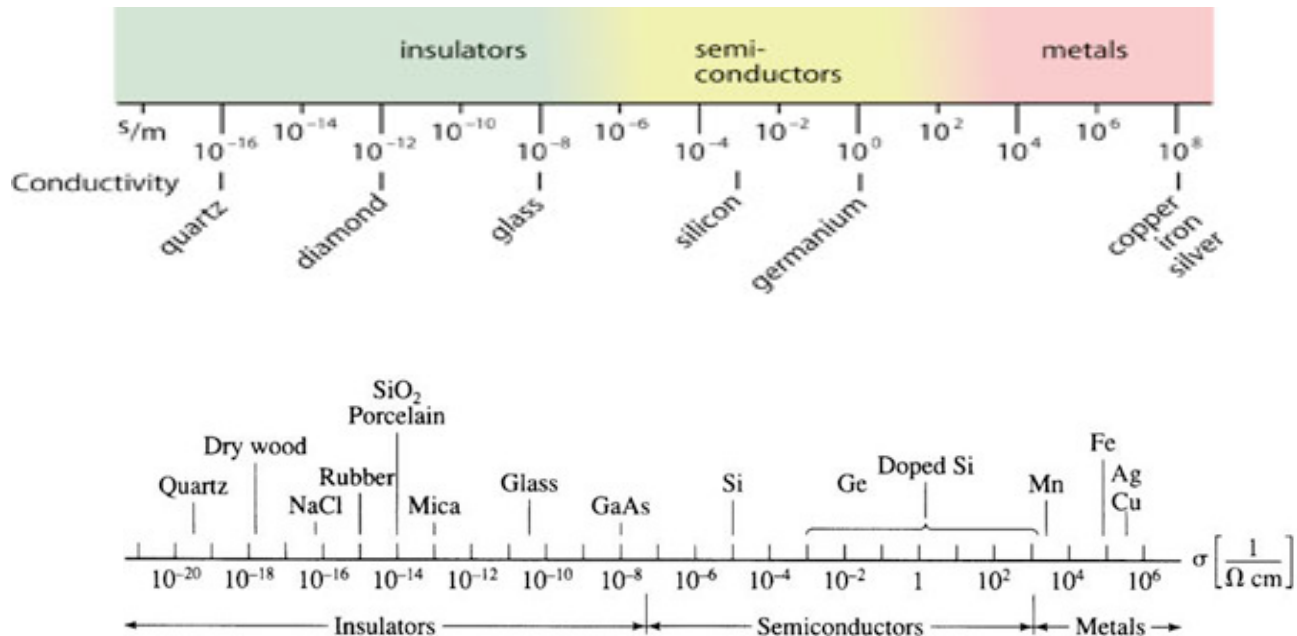
Pellicole trasparenti antistatiche (antipolvere, scarichi a terra di condutture, packaging di componenti elettronici, etc)

Schermature per Interferenze elettromagnetiche (EMI) e da Radio Frequenza (RFI) (protezione cavi e circuiti elettronici, applicazioni anti-radar)

Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (I)

Conduttività

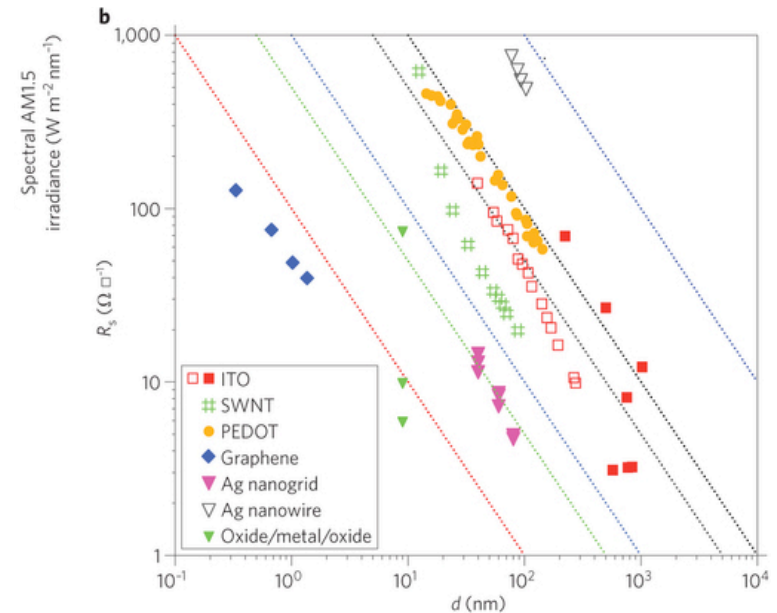
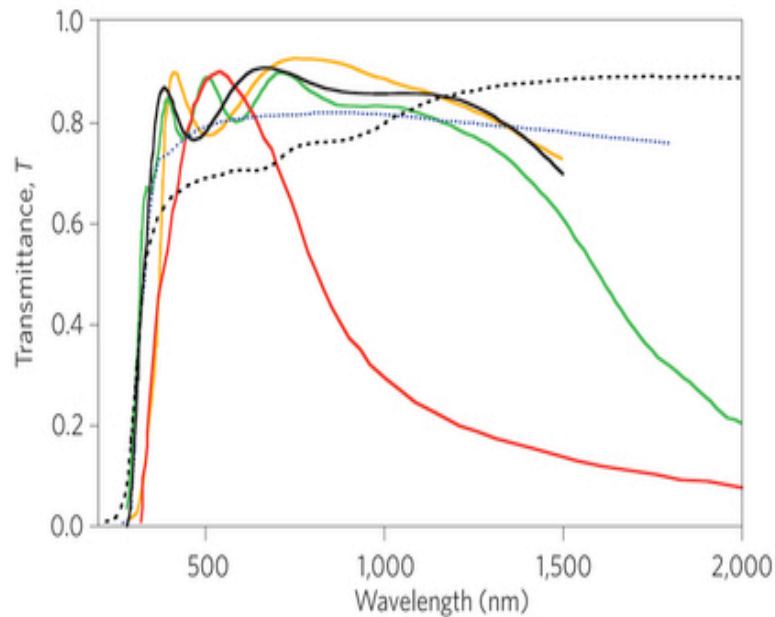
- applicazione selezionata: la conduttività necessaria può variare da 10 S/m (for applicazioni di antistatica) a 10^6 - 10^7 S/m (per applicazioni fotovoltaiche).
- impatto della conduttività su altre funzionalità richieste (trasparenza ottica, flessibilità, durata del prodotto, ecc)
- resistenza alla temperatura/condizioni operative.



Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Trasparenza ottica

- intervallo di lunghezze d'onda selezionato (Visibile, IR) dipendente dall'applicazione (PV, touch panels, telecomunicazioni, etc)
- compromesso con le proprietà di conduzione e con le altre funzionalità richieste (flessibilità, resistenza ai graffi, ecc)



Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Costi

- dipendenti dall'applicazione (alto/basso valore aggiunto)
- meno paghi, meno ottieni (robustezza, performances, versatilità)
- considerazioni su durata del dispositivo robustezza meccanica, modifiche morfologiche dipendenti dal tempo, ecc)

Durata/Robustezza

- robustezza a graffi, sfregamento
- resistenza a sostanze chimiche (per esempio pulizia con etanolo, ambiente con vapori acidi, ambiente marino, ecc))
- stabilità della struttura chimica rispetto al tempo e all'ambiente circostante (per es. sbalzi di temperatura, ambiente umido, ecc)
- costanza della trasmissione ottica (minimizzazione dell'ingiallimento) e della della conduttività).

Parametri rilevanti per la scelta dei TCs (II)

Necessità tecniche specifiche

- flessibilità, arrotolabilità
- trasparenza spettrale specifica (per esempio solo nel visibile o in finestre IR circoscritte)
- inerzia chimica rispetto a materiali/composti/ambienti chimici particolari (per esempio applicazioni marine)

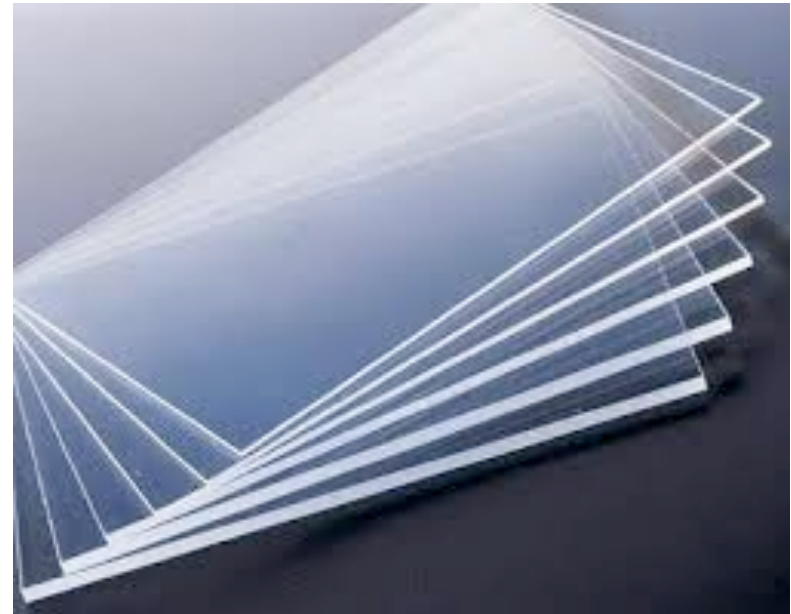
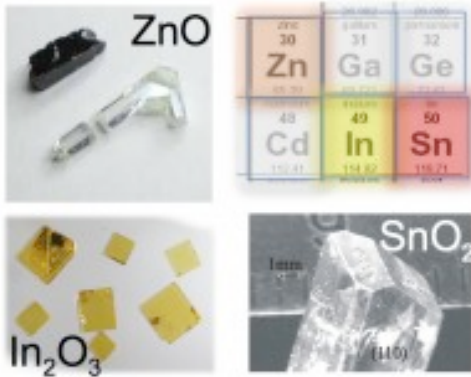
Disponibilità di mercato, affidabilità, regolamentazioni di legge e standards

- eventuali vincoli sull'approvvigionamento (per esempio a causa di eventi politici, chiusure di miniere o simili)
- numero di fornitori qualificati
- conformità dei materiali agli standard e alle regolamentazioni del settore per un dato mercato (per esempio la normativa REACH)

Tipi di TCs (I)

Conduttori ad Ossidi Trasparenti (Transparent Conducting Oxides, TCOs)

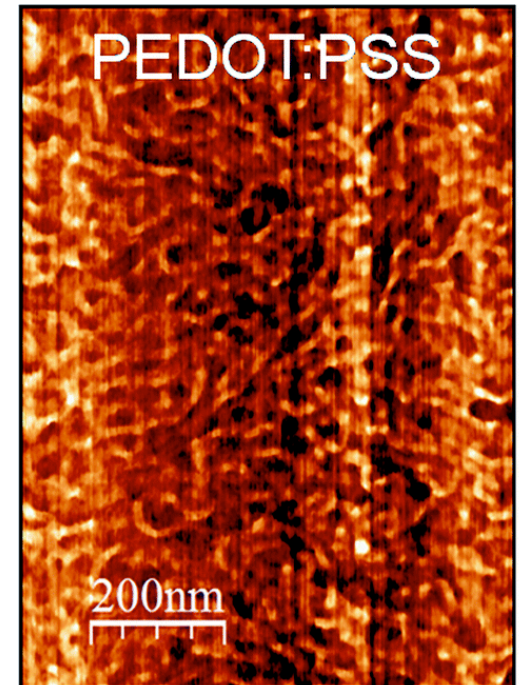
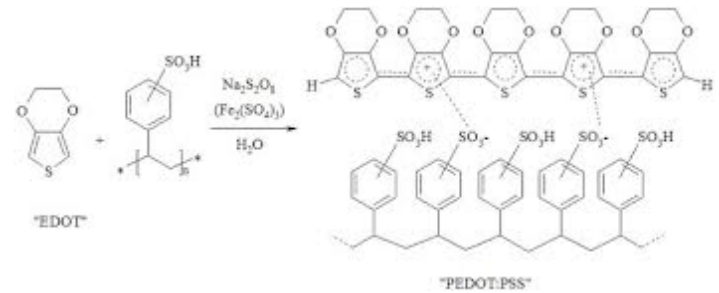
Materiali ceramici basati su Indio, Zinco, Stagno, Gallio, etc.
Buone conduttività ma fragili e non flessibili ripetutamente.
Buona trasparenza ottica nel visibile (400-800 nm) e alta riflettività nell'IR (ottimale per finestre a risparmio energetico).



Tipi di TCs (I)

Plastiche conduttive

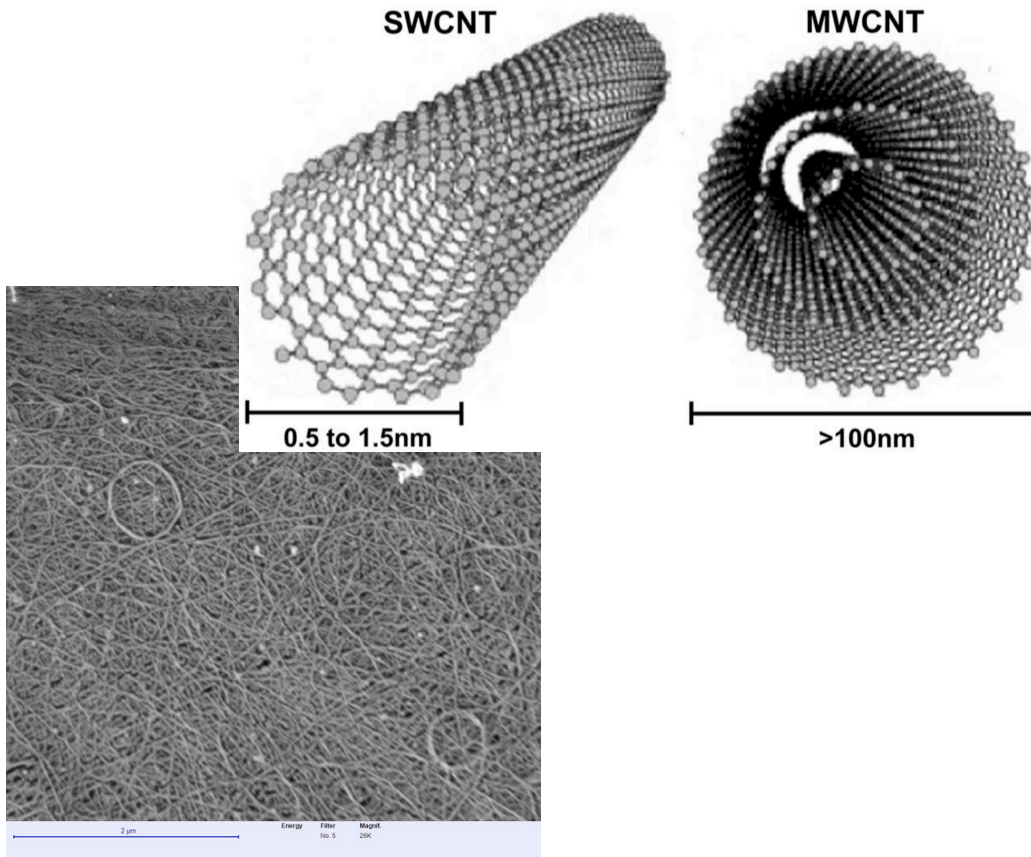
Polimeri altamente coniugati con conduttività relativamente buone, altamente e ripetutamente flessibili, buona trasparenza ottica nel visibile.



Tipi di TCs (I)

Nanotubi di carbonio (Carbon NanoTubes, CNTs)

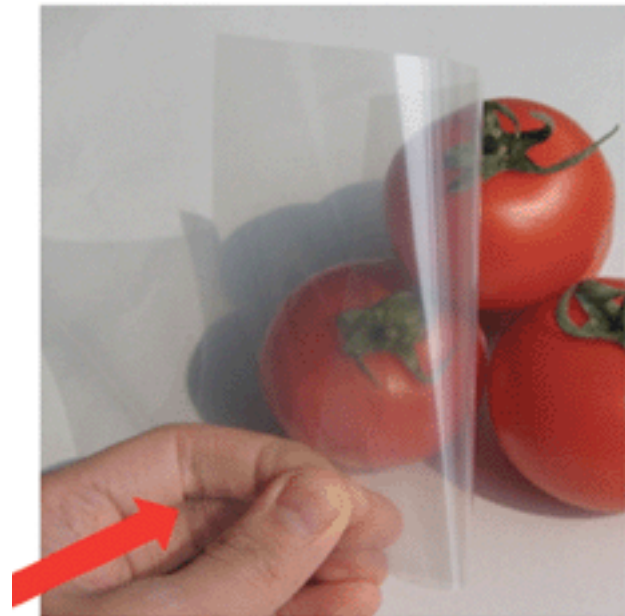
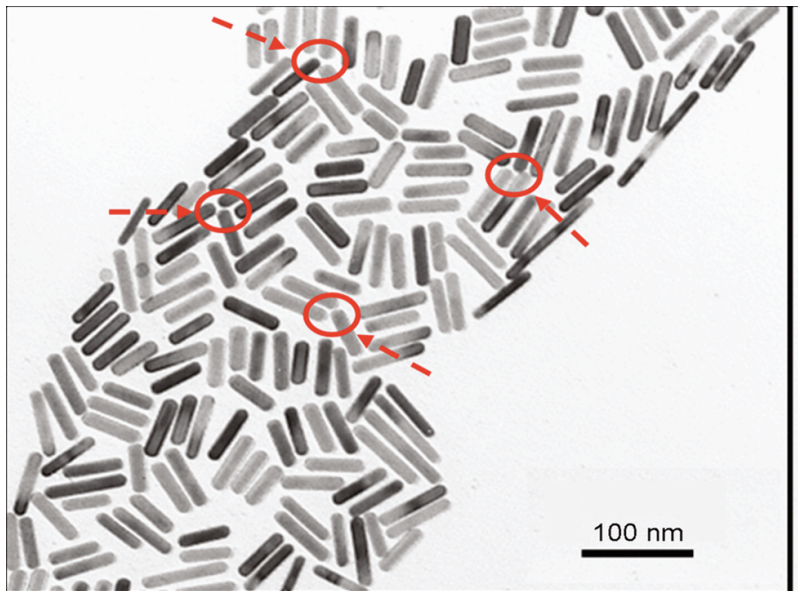
Buone conduttività, trappsarenza ottica soddisfacente, flessibilità.



Tipi di TCs (I)

Nanoparticelle/nanobarrette (nanorods) metalliche (tipicamente a base di argento)

Buone conduttività, buona trasparenza ottica, limitata flessibilità.



Transparent Conducting Oxides (I)

TCOs binari, ternari e quaternari

Molte **combinazioni binarie di ossidi di metalli/semimetalli**:

- CdO
- CuO
- In₂O₃
- ZnO
- Ga₂O₃
- ...

Questi composti possono essere miscelati tra loro per ottenere **ossidi ternari**, come :

- In₂O₃:Sn (Tin-doped Indium Oxide, ITO)
- SnO:F (Fluorin-doped Tin Oxide, FTO)
- ZnO:Al (Aluminum-doped Zinc Oxide, AZO)
- CdSnO₃ (Cadmium Tin Oxide, CTO)
- ...

Anche **composti quaternari** possono essere ottenuti nello stesso modo:

- ZnO:Ga,Al (Gallium-Aluminum-doped Zinc Oxide, GAZO)
- ZnO:Ga,In (Gallium-Aluminum-doped Zinc Oxide, GIZO)
- ...

Transparent Conducting Oxides (I)

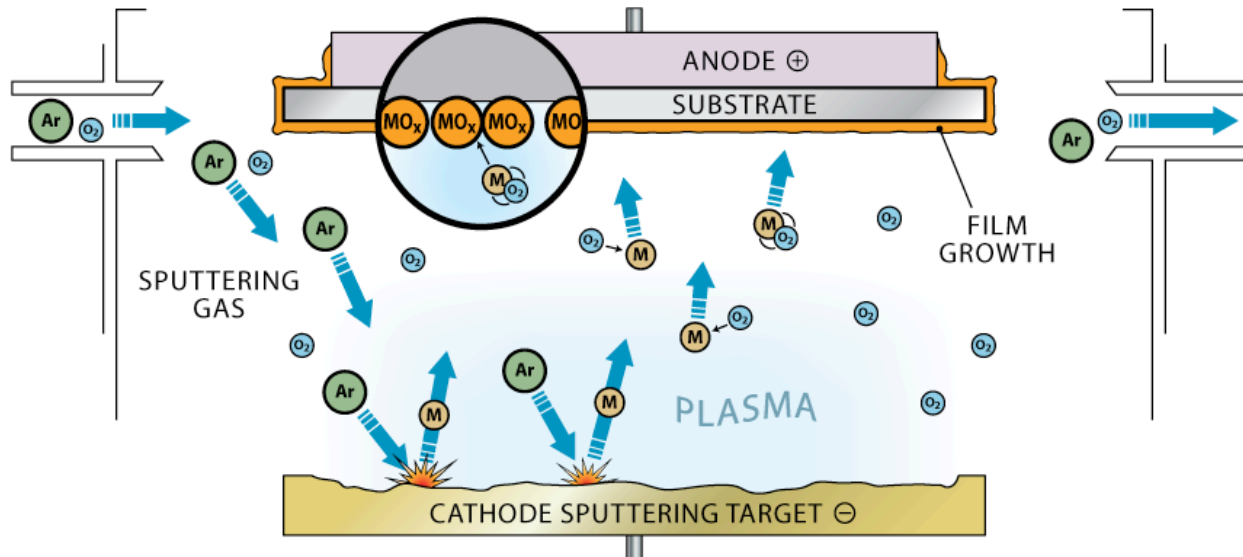
Performances di trasporto dei TCOs

Material class	Material	Bulk resistivity ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	Carrier concentration n (10^{21}cm^{-3})	Mobility μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Metals	Al	2.5	180	14
	Ag	1.5	58	72
	Cu	1.55	85	48
Semiconductors	ITO	>100	<3	$\approx 20-100$
	SnO_2	>500	<1.0	$\approx 15-50$
	ZnO	>200	<1.0	$\approx 1-5$
	TiO_2	>500	<4	$\approx 10-70$
	(Si)	>100	<5	

Le conduttività dei TCOs non sono buone come quelle dei metalli, ma sono accettabili per molte applicazioni.

Transparent Conducting Oxides (II)

Metodi di preparazione: Sputtering

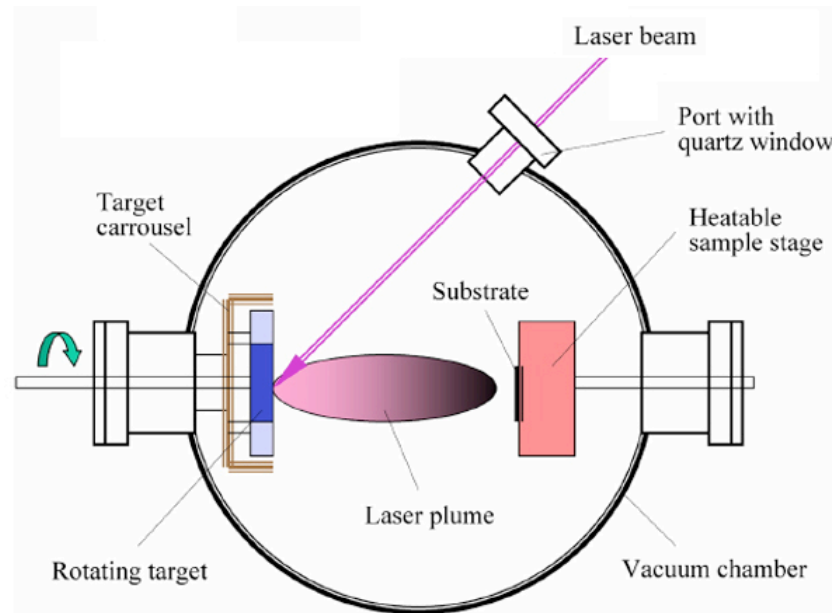


Lo **Sputtering** consiste nell'inviare atomi o ioni ad alta energia su un bersaglio (target). In questo modo gli ioni scalzano alcuni atomi dal bersaglio. Gli atomi così espulsi hanno energia sufficiente a raggiungere un substrato opportunamente posizionato nelle vicinanze del target.

Per molti TCOs in genere si utilizzano più targets, per esempio per realizzare strati di ITO si usano un target di In_2O_3 ed uno di SnO . Il processo avviene in una camera a vuoto, eventualmente in presenza di gas che aiutano ad ottenere il risultato desiderato (tipicamente ossigeno).

Transparent Conducting Oxides (III)

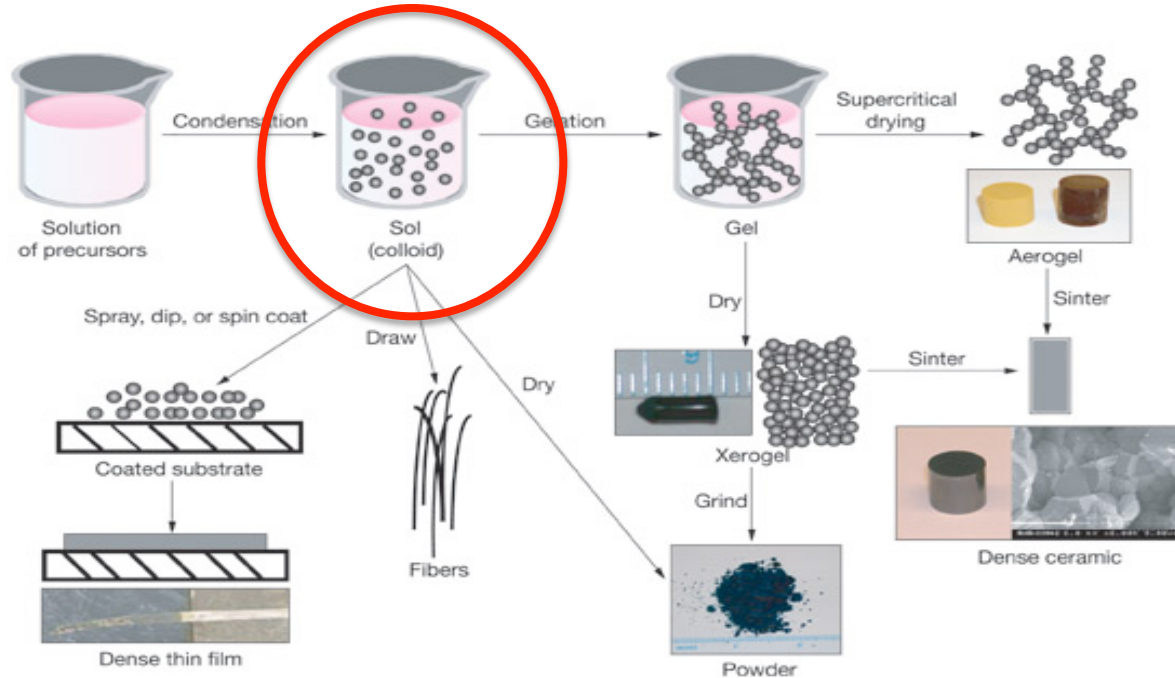
Metodi di preparazione: Pulsed laser deposition



La **Pulsed laser deposition** (PLD) consiste nell'inviare su un target una radiazione laser impulsata ad alta potenza. Il materiale del target viene così vaporizzato formando un "pennacchio" (plume). Il substrato da ricoprire viene posto ad opportuna distanza ed angolo rispetto al target, ed il pennacchio deposita il materiale eiettato dal target sul substrato. La PLD per i TCOs è di solito effettuata in presenza di ossigeno.

Transparent Conducting Oxides (IV)

Metodi di preparazione: Sol-gel

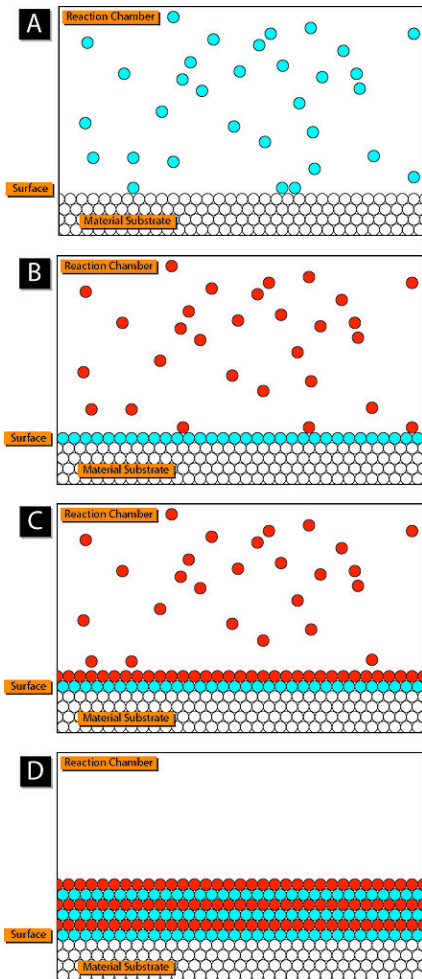


La **tecnica Sol-Gel** parte da precursori organometallici del materiale da depositare, disciolti in opportuno solvente. In soluzione vengono fatte avvenire reazioni di condensazione/idrolisi, da cui si ottiene un colloide (cioè un solido estremamente fine, che tende a rimanere in sospensione). La dispersione così realizzata prende il nome di Sol.

Proseguendo la reazione si forma un vero e proprio gel (un network polimerico tridimensionale che include quantità rilevanti di solvente al suo interno). In genere per formare TCOs la reazione viene fermata allo stato di Sol, che viene depositato come film continuo sul substrato desiderato, e trattato termicamente fino ad ottenere il film solido.

Transparent Conducting Oxides (V)

Metodi di preparazione: Atomic Layer Deposition (ALD)



L'Atomic Layer Deposition (ALD) consiste nell'esporre il substrato a specie molecolari/atomiche in condizioni per cui solo la reazione chimica tra il substrato e la specie chimica considerata (e non quella tra due molecole/ atomi della stessa specie) può avvenire. In questo modo la reazione è auto-limitata, e al termine della ricopertura del substrato cessa.

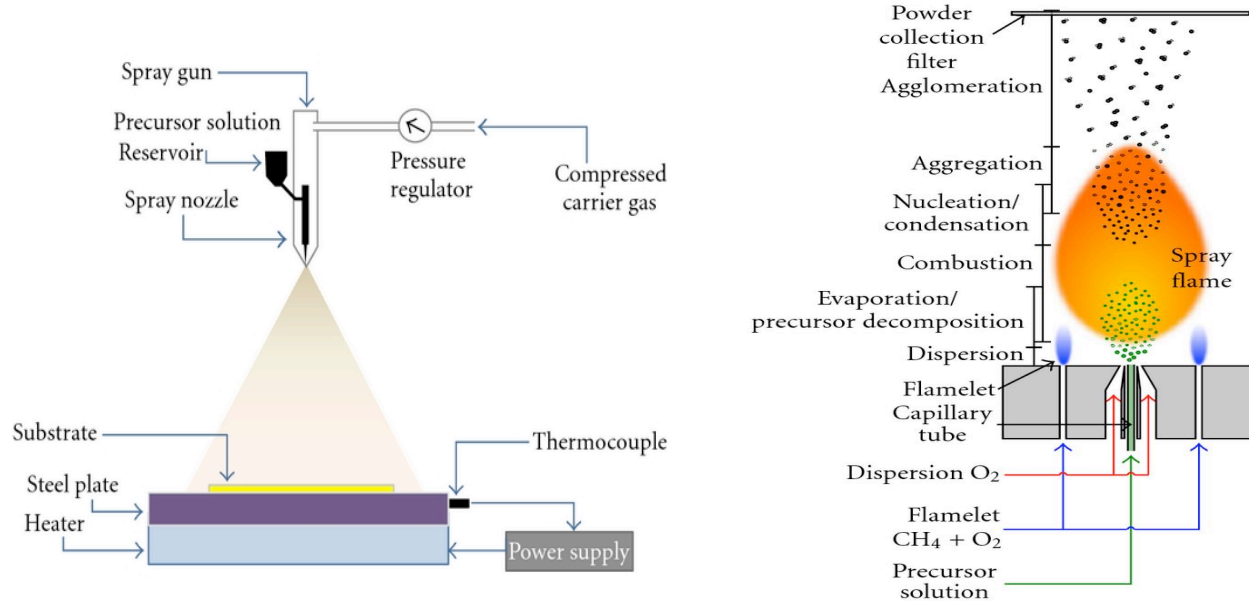
La specie non reagita viene quindi allontanata dalla camera di reazione, e il processo viene ripetuto con un'altra specie chimica che a sua volta può reagire solo con quella precedentemente depositata, e non con se' stessa.

La sequenza di deposizione viene replicata fino ad ottenere lo strato di spessore e composizione voluti.

L'ALD finora è utilizzata solo a scopi scientifici, poiché la tecnica è troppo lenta in termini di throughput (poche centinaia di nm all'ora di spessore realizzato). In genere si svolge in fase gassosa, in camera sotto vuoto con bassa pressione dei gas che andranno a depositarsi.

Transparent Conducting Oxides (VI)

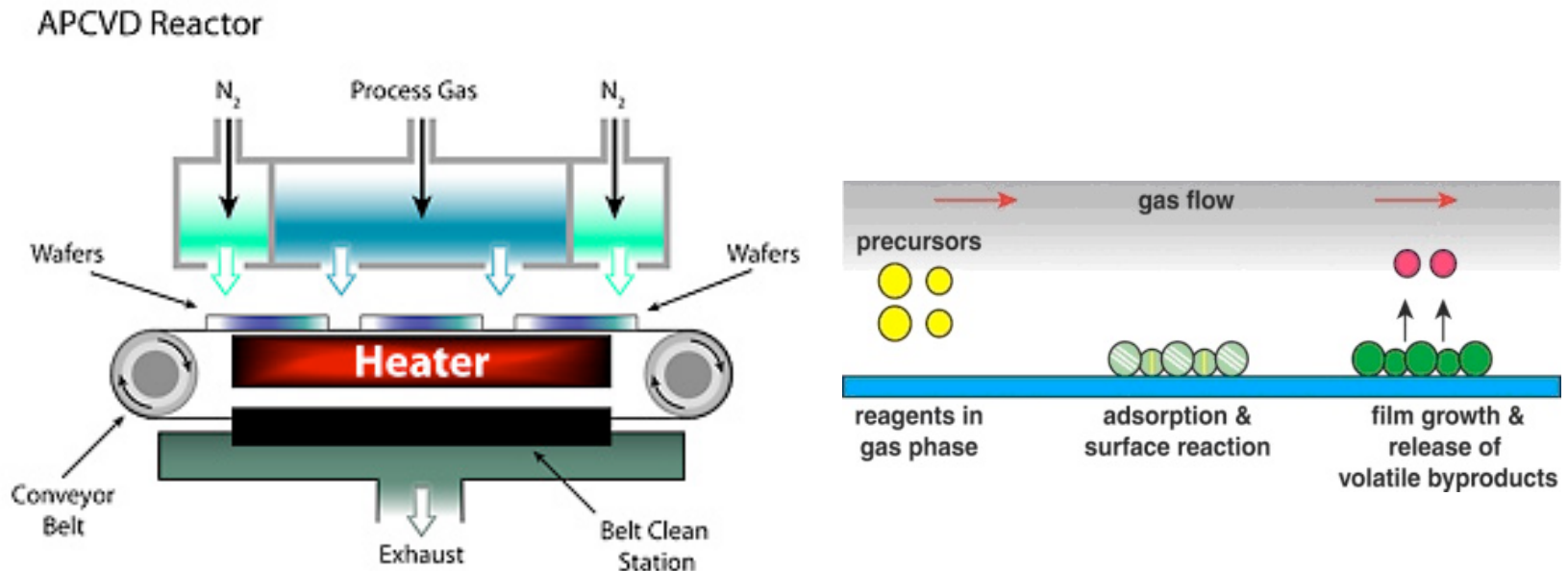
Metodi di preparazione: Spray/Flame Pyrolysis



La **spray pyrolysis** consiste nello spruzzare una soluzione contenente gli atomi da depositare sul substrato o attraverso una fiamma o su un substrato molto caldo. In entrambi i casi i componenti della soluzione si decompongono termicamente (tipicamente per ossidazione e/o degradazione) e formano il composto desiderato, poi convogliato sul substrato (flame pyrolysis) o direttamente su di esso (spray pyrolysis). I reagenti vengono scelti in modo che gli eventuali prodotti di decomposizione siano volatili nelle condizioni di deposizione. Spesso in seguito a questo processo si formano composti non desiderati, che rimangono inclusi nel film come impurezze.

Transparent Conducting Oxides (VII)

Metodi di preparazione: Chemical Vapor Deposition (CVD)



Nella **Chemical vapor deposition (CVD)** il substrato viene esposto a vapori di uno o più composti precursori (via reazioni e semplice decomposizione) del materiale da depositare come film. I precursori formano quindi sul substrato un deposito solido del materiale desiderato.

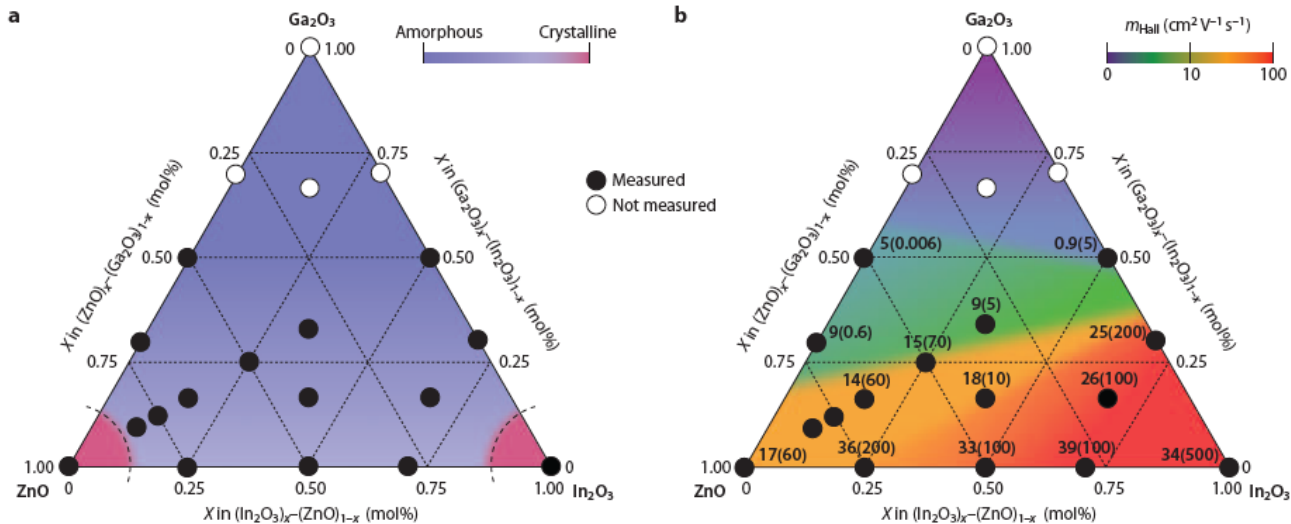
In genere i prodotti di decomposizione, volatili, sono espulsi dalla camera attraverso il flusso di un gas inerte di trasporto (carrier gas, tipicamente azoto).

Transparent Conducting Oxides (VIII)

TCOs amorfì e cristallini

I materiali cristallini hanno in genere proprietà elettriche molto migliori delle loro controparti amorse; i TCOs amorfì rappresentano un caso particolare, perché possono avere proprietà di conduzione migliori rispetto ai loro analoghi cristallini. Ciò è dovuto alla composizione particolare della banda di trasporto di questi materiali, per i quali la sovrapposizione degli orbitali 5s sferici e isotropi dei metalli non cambia molto tra lo stato amorfo e quello cristallino.

E' possibile ingegnerizzare in modo preciso la natura amorfa/cristallina del TCO selezionando il tipo (dimensioni e raggi ionici) e la quantità dei vari cationi inseriti nel composto finale.

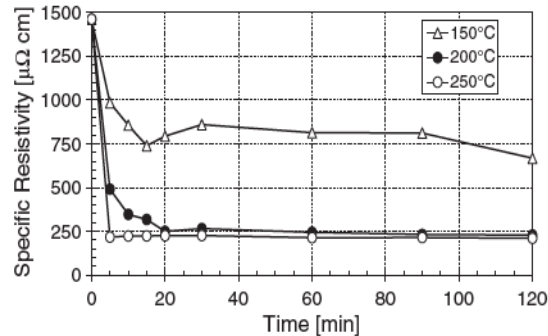


Transparent Conducting Oxides (IX)

Trattamenti post-deposizione: ricottura (thermal annealing)

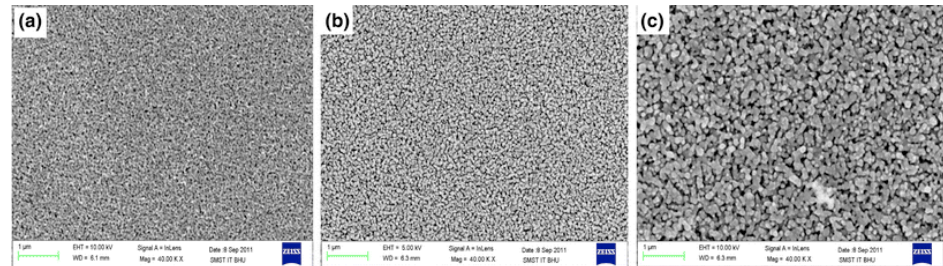
Per migliorare la conduttività dei TCOs cristallini è possibile effettuare trattamenti di ricottura. Poichè TCOs cristallini sono in effetti policristallini, la ricottura **aumenta la dimensione dei cristalliti**, riducendo il numero dei bordi di grano, aumentando così la conduttività. Spesso questi trattamenti aumentano anche la trasmittanza del TCO.

In genere un annealing efficace richiede temperature di 400-600°C, che non sono compatibili substrati plastici/flessibili. Temperature di annealing più basse possono essere ottenute utilizzando tecniche di deposizione appropriate, come sol-gel. La ricottura può avvenire anche in presenza di gas specifici (ossigeno, argon, ecc.), allo scopo di incorporarli nel film in formazione o per limitare un'eccessiva incorporazione di ossigeno.



Evolution of the specific resistivity of an ITO film during annealing at different temperatures.

SEM images of ZnO thin films annealed in Ar atmosphere at different temperatures: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C.



Transparent Conducting Oxides (X)

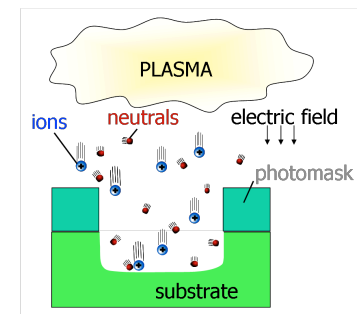
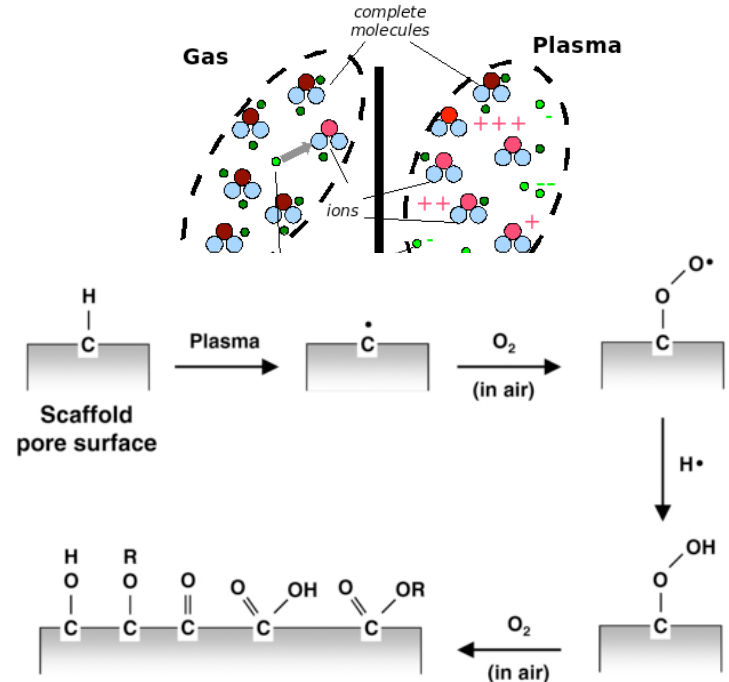
Trattamenti post-deposizione: plasma

Molto spesso la superficie dei TCO appena depositati è idrofobica, a causa dei legami metallo/semimetallo-ossigeno, ma una certa idrofilicità può essere utile in molti processi successivi alla deposizione.

A questo scopo è possibile trattare la superficie dei TCOs con un processo fisico chiamato "plasma". Il "plasma" vero e proprio è uno stato della materia in cui vengono formati atomi e ioni ad alta energia, in genere attraverso calore e/o scariche elettriche e/o radiofrequenza. Per estensione viene chiamato "plasma" anche il trattamento con cui si espone al plasma il TCO.

Questa esposizione fa sì che gli atomi/ioni energetici vadano a corrodere la superficie del TCO in modo abbastanza omogeneo, in modo da esporre radicali metallici altamente reattivi. Quando questi radicali sono esposti all'atmosfera o a gas opportuni reagiscono formando gruppi idrossilici o di altra natura.

Il trattamento al plasma può essere usato anche per creare patterns nei TCO, previo opportuno mascheramento.

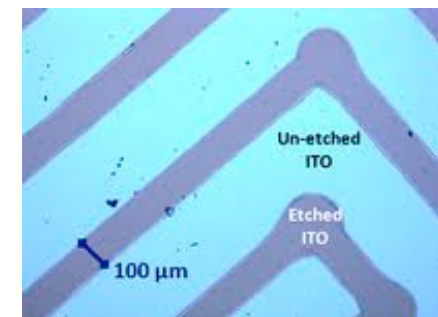
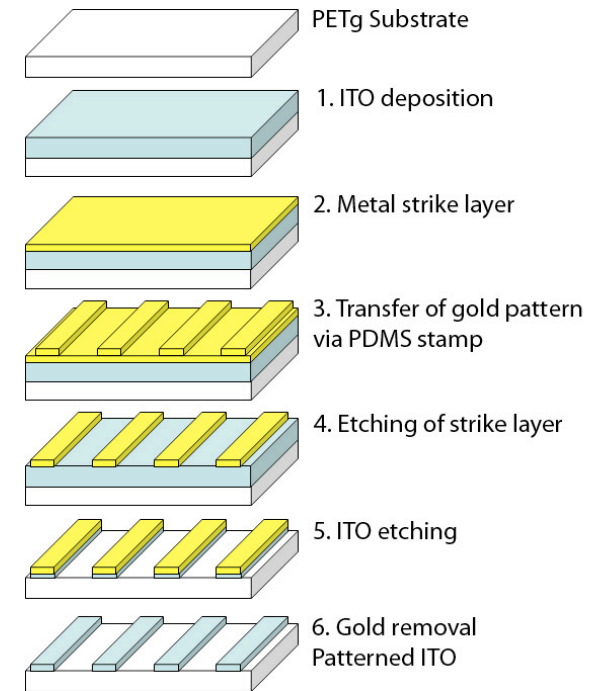
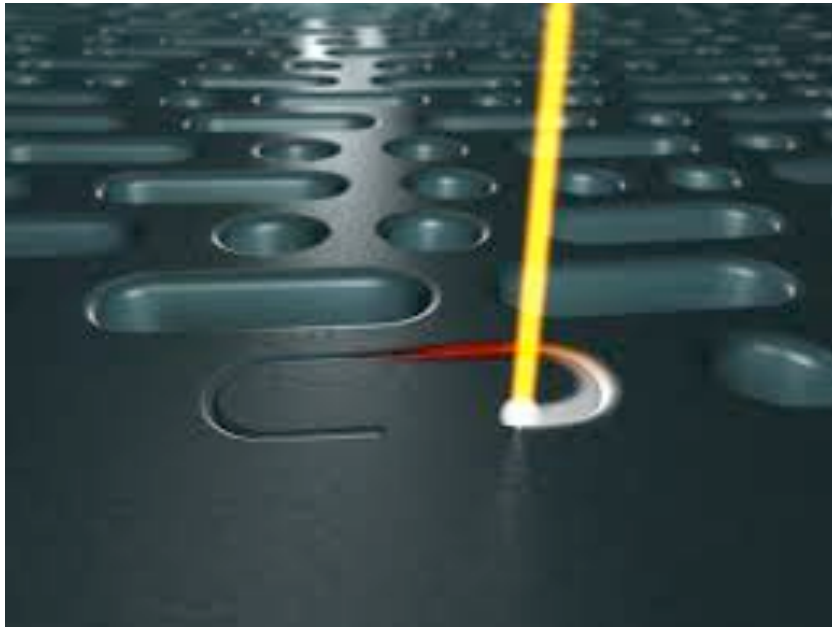


Transparent Conducting Oxides (XI)

Trattamenti post-deposizione: patterning

Spesso i TCO devono essere “patterinati” (modellati in tracce conduttive, piazzole, e così via) per l'utilizzo pratico. Questo patterning può essere ottenuto in modi diversi:

- tecniche litografiche tradizionali (masking&etching);
- trattamenti fisici con il plasma o il reactive ion etching (RIE);
- etching con laser o fascio elettronico (electron beam lithography).

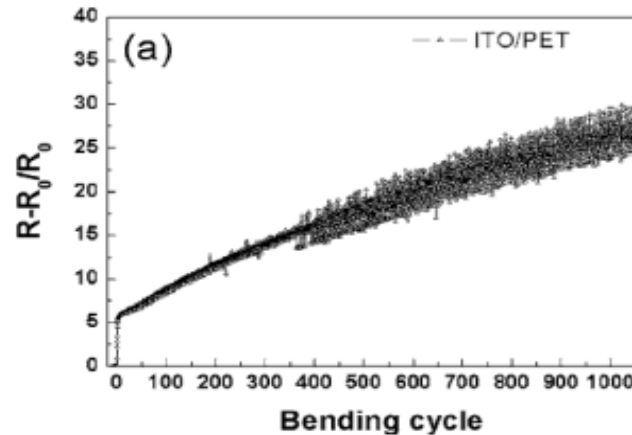


Transparent Conducting Oxides (XII)

Problemi di stabilità

I TCOs sono molto stabili, ma presentano alcune limitazioni rispetto alle loro performances elettriche:

- problemi di **migrazione atomica/ionica**, sia in contatto con composti acidi/ossidanti che a seguito di prolungata operazione elettrica. Queste migrazioni avvengono alle interfacce con i contatti metallici cosiddetti “bus”), e possono significativamente alterarne le proprietà di trasporto, specie se il dispositivo è operato ad alte temperature (>70-80°C);
- **flessione/piegamento ripetuto di film sottili di TCO porta alla formazione di crepe**, che nuociono alle performances elettriche.

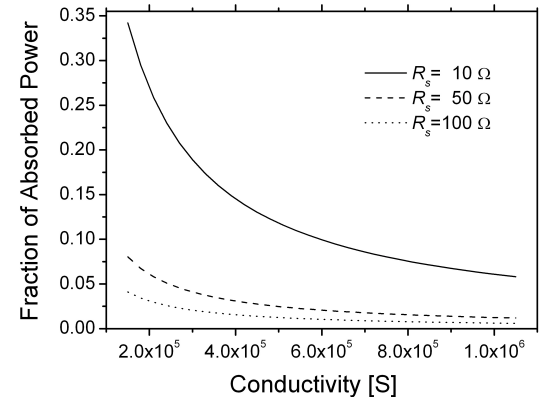


Normalized resistance change after repeated Bending as a function of the number of cycles.
Standard: normalized resistance change rate < 10%

Transparent Conducting Oxides (XIII)

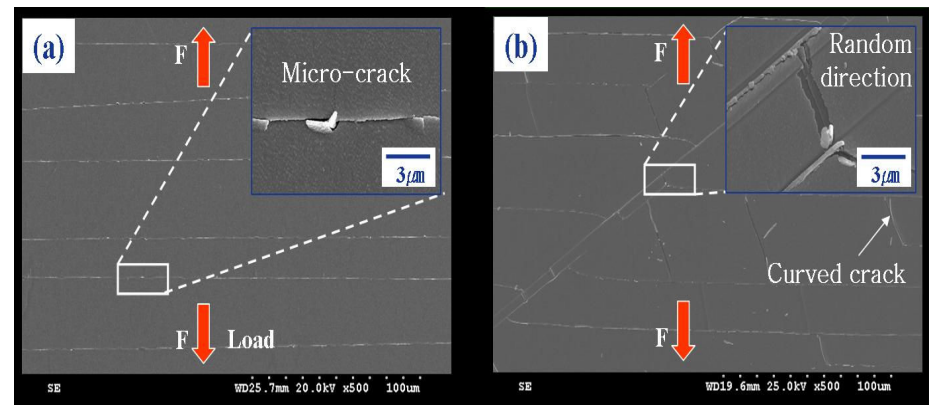
Limitazioni pratiche

E' necessario accettare un compromesso tra conduttività e molti altri parametri (spessore del film, assorbimento ottico, ecc) per avere un materiale soddisfacente. Per esempio, per aumentare la conduttività lo spessore dovrebbe essere aumentato, ma ciò diminuisce la trasmittanza.



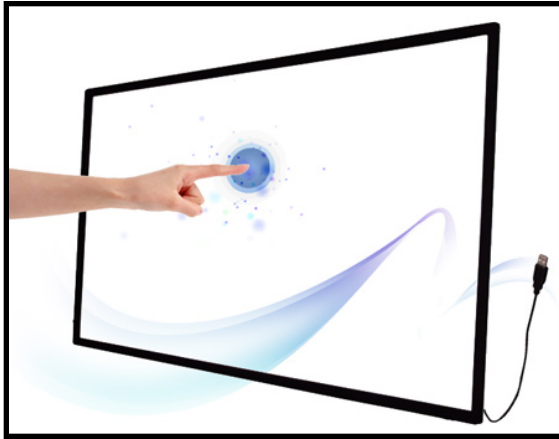
I TCOs hanno conduttività uno o due ordini di grandezza inferiori a quelle dei metalli (TCOs: about 100-2000 S/m; metals: about 10000 S/m).

Inoltre i TCOs sono composti minerali, quindi non sono completamente flessibili (anche se possono essere curvati), e dopo cicli ripetuti di questo tipo di stress si sviluppano crepe a seguito sia della loro rigidità intrinseca che del mismatch tra il loro modulo di Young e quello del substrato.



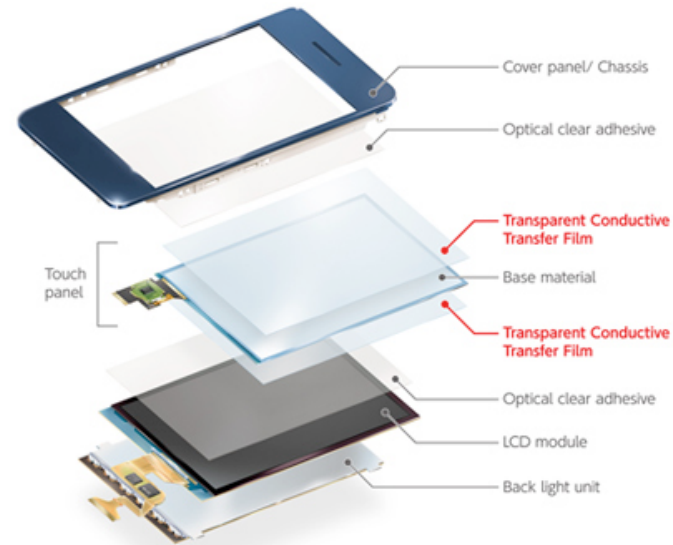
Transparent Conducting Oxides (XV)

Applicazioni: touch displays (I)



Touch Display: dispositivo elettronico visuale che localizza le coordinate del tocco di un utente all'interno di un'area dello schermo.

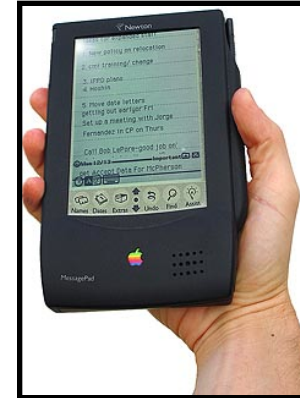
Funziona indipendentemente da ciò che è mostrato sullo schermo.



Transparent Conducting Oxides (XVI)

Applicazioni: touch displays (II)

- Inventato da E. A. Johnson (Royal Radar Est.) around 1965 for air traffic control
- Il computer “casalingo” HP-150 usava la tecnologia touch infrarossa nel 1983
- Sempre nel 1993 i prodotti Apple Newton e IBM Simon entrano sul mercato (e ne escono rapidamente per scarso successo)
- Nel 2002 esce Microsoft’s Windows XP Tablet



Nel 2007 Apple lancia l’iPhone (Multi-touch).

Transparent Conducting Oxides (XVII)

Applicazioni: touch displays (III)

Quattro diverse tecnologie per i touch displays:

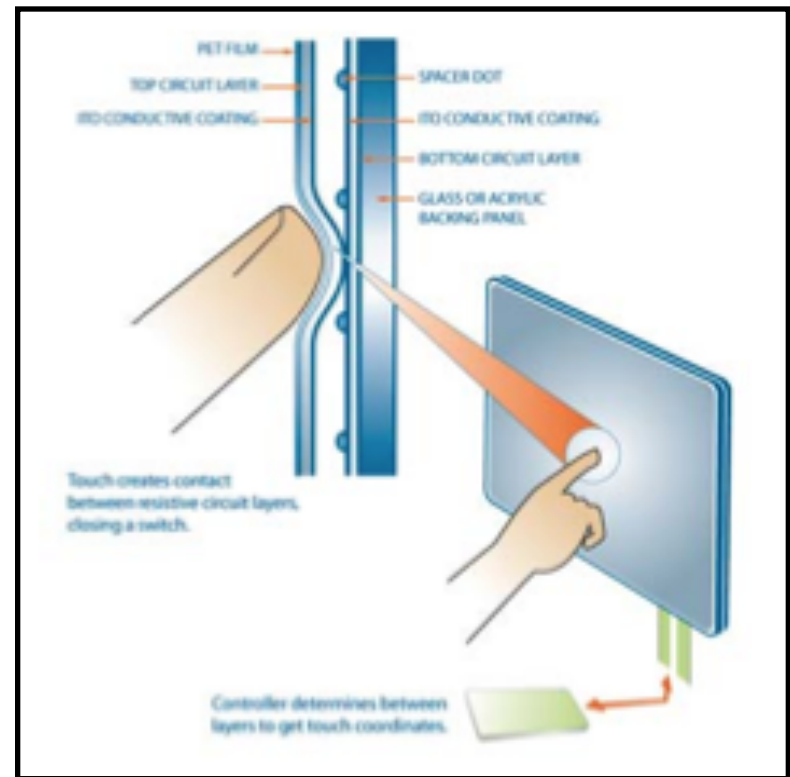
- Resistiva
- Capacitiva
- Surface Acoustic Wave (SAW)
- Infrarossa o Ottica

Transparent Conducting Oxides (XVIII)

Applicazioni: touch displays (IV)

Displays resistivi

- Lo schermo è suddiviso in righe/ colonne conduttive con spaziatori isolanti
- La tensione cambia in base alla posizione del dito (cadute di potenziale in base alla distanza dagli elettrodi)
- Un controller determina la posizione del dito sulla base della tensione riga/colonna rilevata
- Qualsiasi materiale, anche non conduttivo, può generare la localizzazione (nessun bisogno di stilo o dito).



Transparent Conducting Oxides (XIX)

Applicazioni: touch displays (V)

Displays resistivi

Vantaggi:

- Economico (un display da 8" resistivo costava ca. \$60 nel 2014), bassi consumi elettrici
- Attivato da qualsiasi oggetto
- Accurato (dipendente da risoluzione dei pixel ottenuta per via litografica)

Svantaggi:

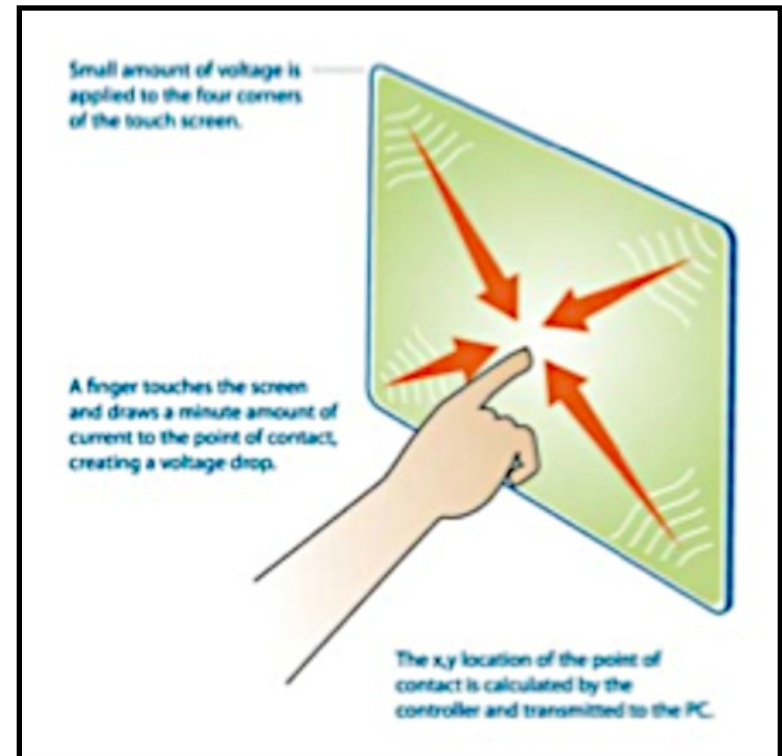
- La superficie di poliestere (strato esterno) può essere facilmente danneggiata
- Solo 75% di trasmittanza (12.5% per strato)
- Relativamente bassa durata (~35 milioni di tocchi)
- Solo single touch (NO multi-touch)

Transparent Conducting Oxides (XX)

Applicazioni: touch displays (VI)

Displays capacitivi

- Pannello di vetro con strato conduttivo (Indium Tin Oxide)
- Basso voltaggio applicato ai quattro angoli del display
- Il tocco cambia di poco la capacità del punto toccato
- Le coordinate del punto di contatto vengono calcolate dal controller.



Transparent Conducting Oxides (XXI)

Applicazioni: touch displays (VII)

Capacitive displays

Vantaggi

- Materiale esposto al tocco molto resistente (anti-graffio, ~250 milioni di tocchi)
- Molto accurato (alta risoluzione)
- Buona qualità ottica (~88% della luce emessa arriva all'occhio)
- **permette il multi-touch**

Svantaggi:

- Attivato solo da materiali conduttivi (dito, stilo)
- Relativamente costoso (display da 8" capacitivo costava nel 2014 ca. \$100)

Transparent Conducting Oxides (XXII)

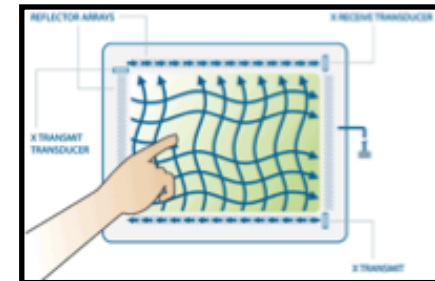
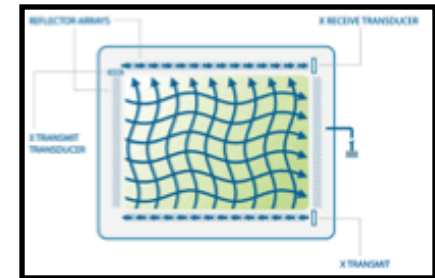
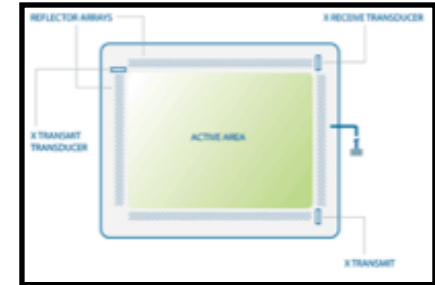
Applicazioni: touch displays (VIII)

Surface Acoustic Waves (SAW)

Emettitori e ricevitori ultrasonici sono posizionati nella cornice del display.

Un sistema di controllo converte gli impulsi ultrasonici in segnali elettrici. Le onde acustiche si muovono sulla superficie dello schermo tra emettitori e ricevitori.

Quando il dito tocca lo schermo assorbe parte delle onde. La differenza nella distribuzione delle onde rispetto alla situazione di stand-by viene analizzata dal sistema di controllo, che mediante confronto con mappatura interna determina la posizione del dito.



Transparent Conducting Oxides (XXIII)

Applicazioni: touch displays (IX)

Surface Acoustic Waves (SAW)

Vantaggi:

- Migliore qualità ottica possibile (~100% della luce emessa arriva all'occhio)
- Grande durata
- Attivato anche da materiali non conduttivi
- Permette il multi-touch

Svantaggi:

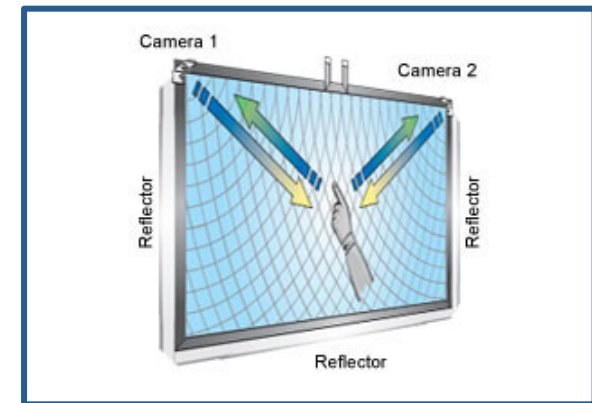
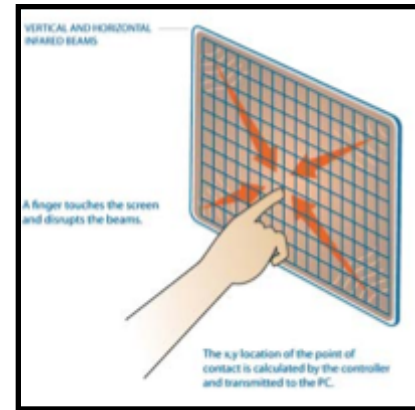
- Costoso (il più costoso tra i vari metodi, anche se dati precisi non sono disponibili)
- Sporco depositato sullo schermo può causare falsi segnali

Transparent Conducting Oxides (XXIV)

Applicazioni: touch displays (X)

Displays Infrarossi/ottici

- Emittitori e ricevitori IR o Visibile incorporati nel telaio dello schermo
- I ricevitori rilevano la luce riflessa causata dal tocco
- Il sistema di controllo calcola le coordinate del tocco dai dati dei ricevitori



Transparent Conducting Oxides (XXV)

Applicazioni: touch displays (XI)

Displays Infrarossi/ottici

Vantaggi:

- Migliore qualità ottica possibile (~100% della luce emessa arriva all'occhio)
- Grande durata
- Attivato anche da materiali non conduttivi
- Permette il multi-touch
- Permette la realizzazione di displays di grandi dimensioni

Svantaggi:

- Costoso (display da 8" infrarosso costava nel 2014 ca. \$160)
- I ricevitori possono disallinearsi, richiede quindi una manutenzione dedicata.

Transparent Conducting Oxides (XXVI)

Applicazioni: touch displays (XII)

Type	Examples	Price (DigiKey)	Tool for Input	Multi-touch
Resistive	 <p>Samsung Messenger Touch, Samsung Instinct, HTC Touch Diamond, LG Dare</p>	\$10 (3.5") \$60 (8") \$150 (19")	Any object	No
Capacitive	 <p>Huawei Ascend, Sanyo Zio, Apple's iPhone, HTC Hero, DROID Eris, Palm Pre, Blackberry Storm</p>	\$100 (8") \$160 (19") \$310 (32")	Finger or active stylus	Yes
SAW		\$500 (15") \$850 (19") *includes touch screen and LCD monitor	Any object	Yes
Infrared/Optical	 <p>Samsung U600 (heat), Neonode N2 (optical)</p>	\$130 (8") \$250 (19") \$320 (26")	Any object	Yes