

Plastiche conduttive

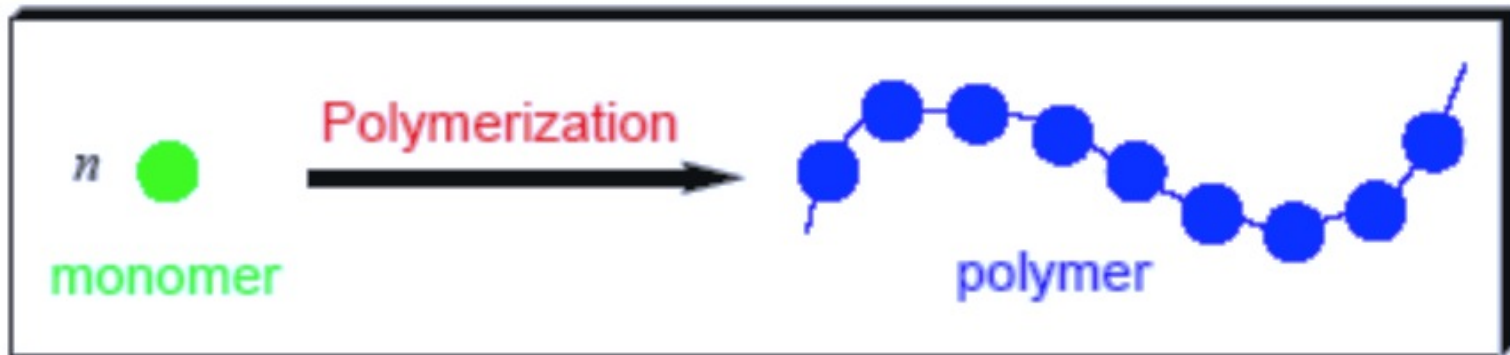
Alessandro Fraleoni Morgera
Dept. of Engineering and Architecture
Email: afraleoni@units.it

A.A. 2016-2017

Plastiche conduttive (I)

Le plastiche conduttive sono costituite da polimeri organici.

Polimero: macromolecola in cui è possibile riconoscere una o più unità che si ripetono (monomeri). Le unità ripetitive sono collegate da legami, in genere covalenti.

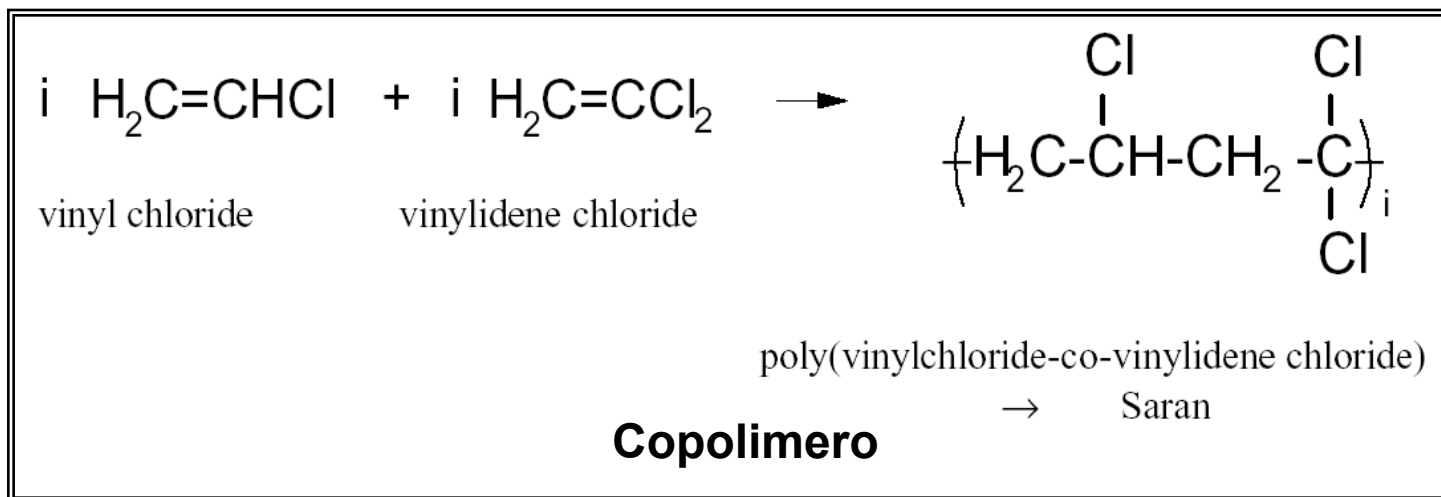


I polimeri sono nella maggior parte dei casi basati sul Carbonio (esempi di polimeri : DNA, amido, polietilene, Kevlar, cellulosa, ...)
Ciononostante esistono anche polimeri inorganici (polifosfazeni, ...).

Plastiche conduttive (II)

Terminologia tecnica

- **omopolimero** (spesso chiamato semplicemente “polimero”): polimero costituito da un solo tipo di monomero
- **copolimero**: polimero costituito da due tipi di monomero:
 - casuale (random) · · · -B-A-A-B-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B- · · ·
 - alternato · · · -A-B-A-B-A-B-A- · · ·
 - a blocchi · · · -A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A- · · ·
- **eteropolimero**: polimeri contenenti molti monomeri diversi (a volte il termine viene usato anche per indicare polimeri contenenti atomi diversi dal carbonio)



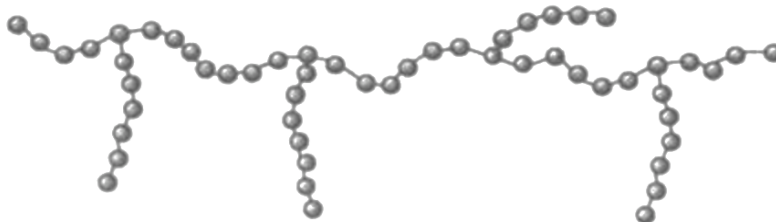
Plastiche conduttive (III)

Tipi di polimero

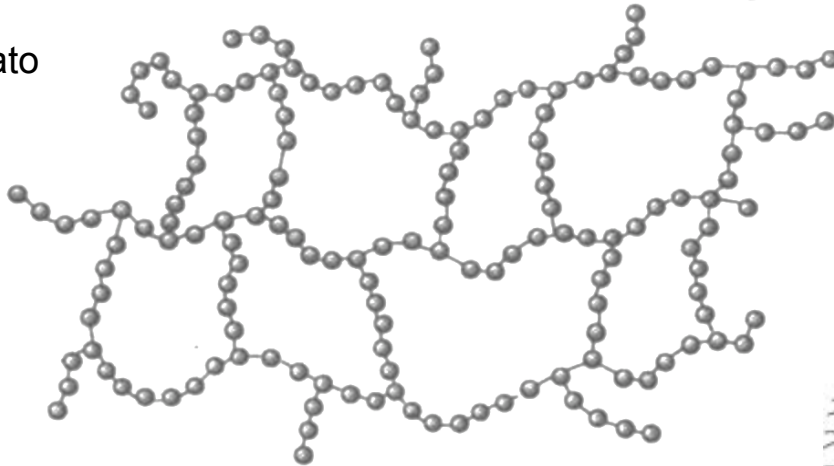
Lineare



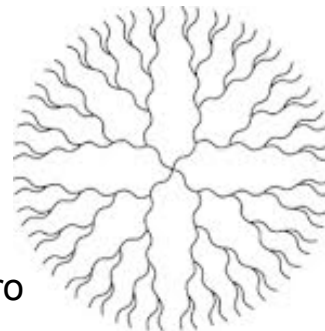
Ramificato



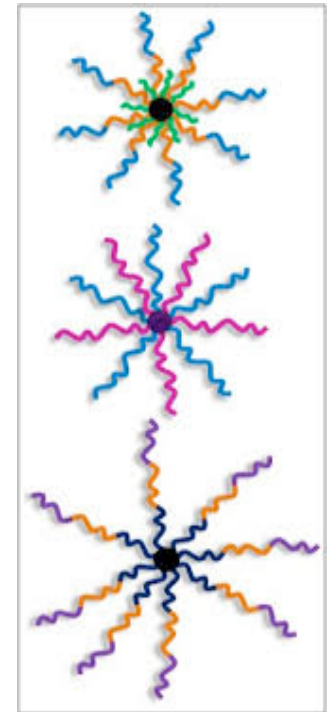
Reticolato



Dendrimero



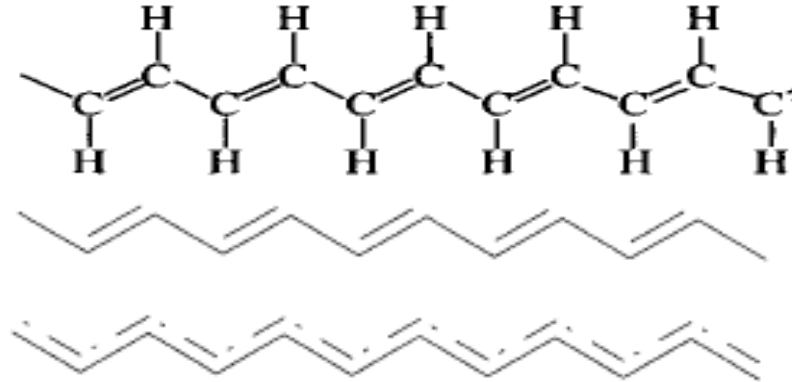
A stella



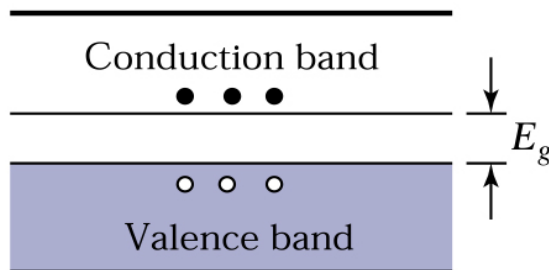
Plastiche conduttive (IV)

Legami coniugati e bande elettroniche

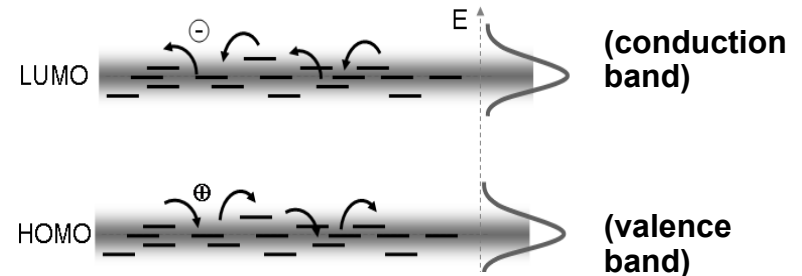
Nei polimeri conduttori i legami coniugati (legami covalenti in cui legami singoli e doppi si alternano regolarmente) permettono il trasporto degli elettroni da un atomo della catena a quello successivo.



In questo modo si viene a creare un set di livelli elettronici quasi continui, che vengono chiamati “bande” e permettono il passaggio di cariche attraverso la catena polimerica.



Materiali inorganici:
sistema elettronico a bande



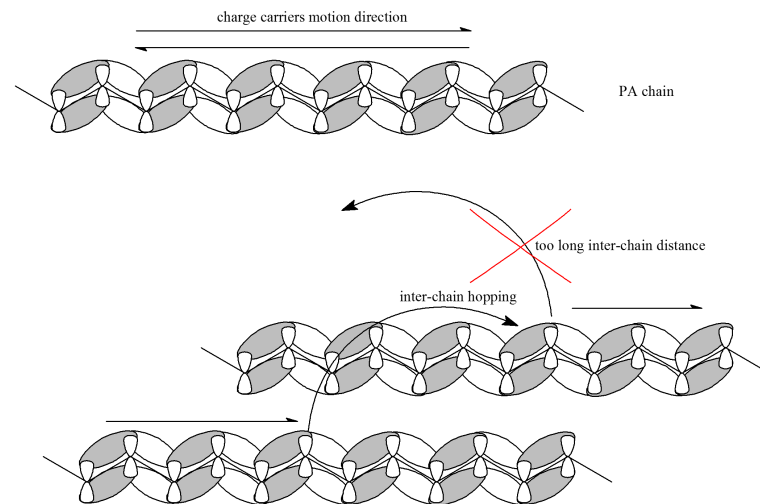
Materiali organici:
trasporto basato principalmente su hopping,
a basse T possibilità di trasporto a bande

Plastiche conduttive (V)

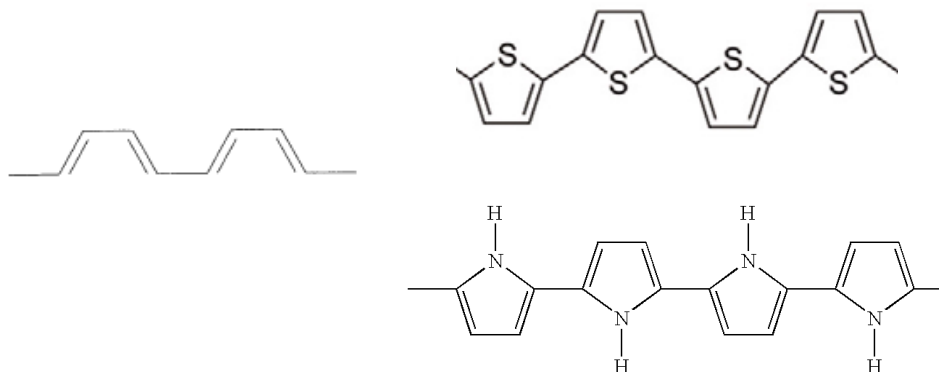
Trasporto elettrico in polimeri coniugati (I)

Il sistema coniugato permette ai polimeri coniugati due modalità di trasporto:

- 1) **trasporto intramolecolare**, lungo la catena principale coniugata (quasi mono-dimensionale, efficace);
- 2) **trasporto intermolecolare**, attraverso salto (hopping) delle cariche tra catene vicine.



In genere i legami coniugati sono tra atomi di carbonio, ma anche eteroatomi (atomi diversi dal carbonio) possono essere coinvolti nel sistema coniugato.



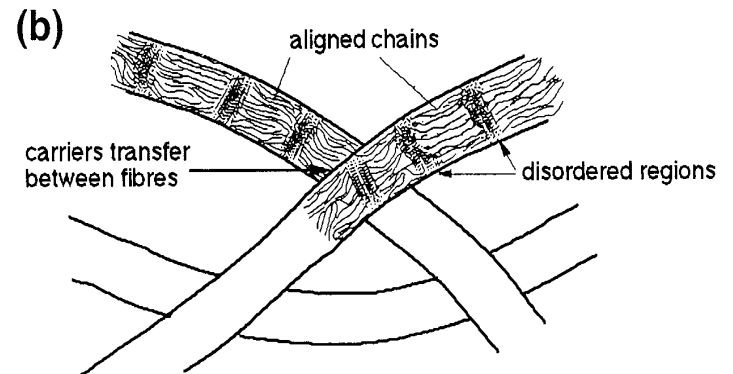
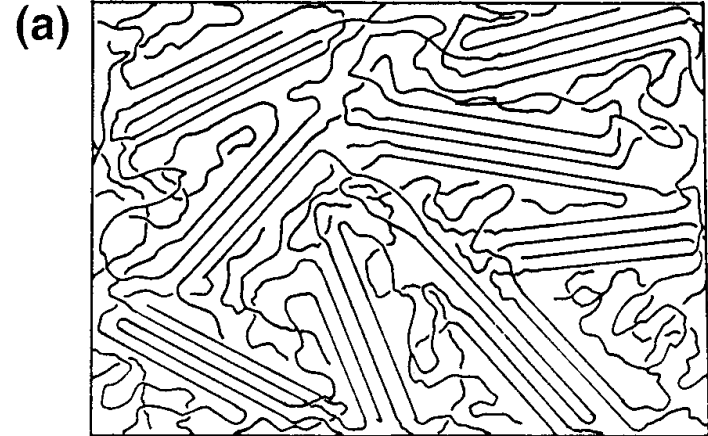
Plastiche conduttive (VI)

Trasporto elettrico in polimeri coniugati(II)

In generale le catene polimeriche sono morfologicamente difettose (diversi pesi molecolari, ramificazioni non desiderate, ecc).

Questi difetti portano ad un'organizzazione supramolecolare peculiare, che origina la formazione di strutture lamellari disperse in zone amorphe, nelle quali viene confinata la maggior parte dei difetti.

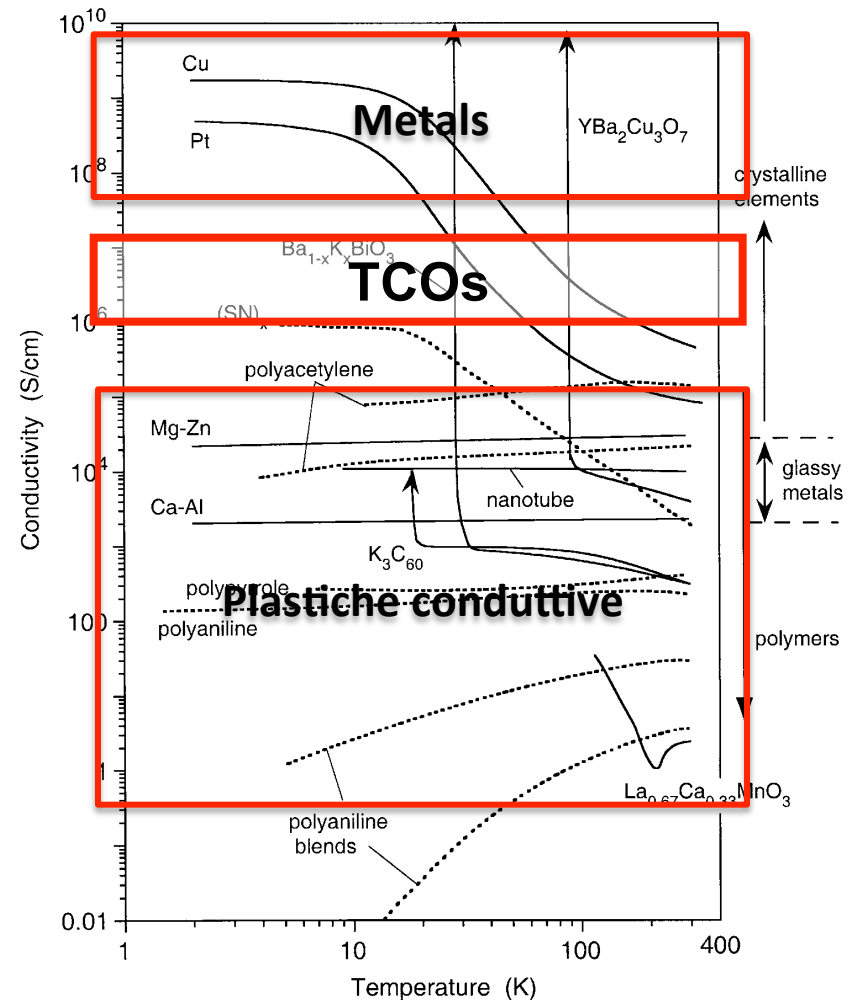
Inoltre alla macroscale (da micron in su) il materiale polimerico può organizzarsi in microfibrille, a loro volta composte da catene assemblate in strutture lamellari. In questa situazione la carica è trasportata facilmente nella singola fibra, più difficilmente tra fibra e fibra.



Plastiche conduttive (VII)

Caratteristiche di conduttività nei polimeri coniugati

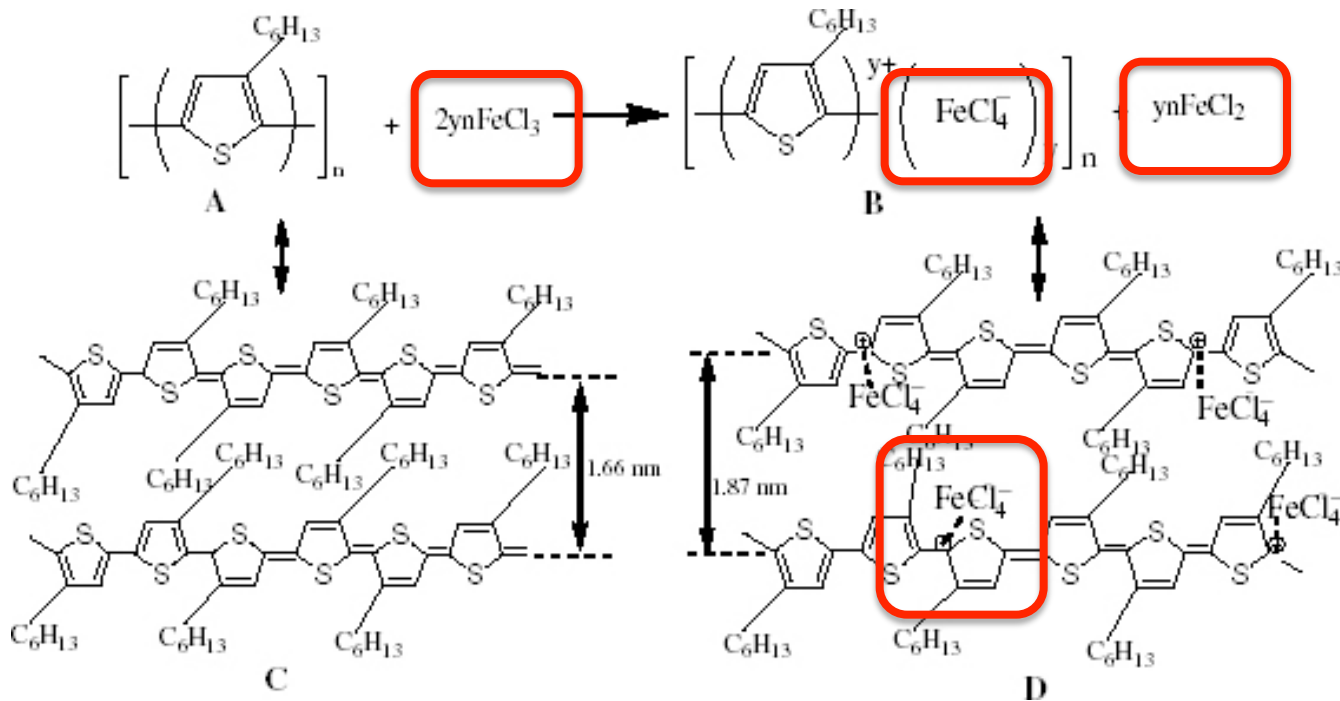
I polimeri coniugati possono essere drogati (doping) in modo da diventare conduttivi, mediante molecole (ossidanti/riducenti o acidi/basi), per passare da semiconduttori a conduttori. Un tipico esempio di doping è costituito dal poliacetilene, che se drogato in modo appropriato può raggiungere conduttività fino a 1000 S/cm.



Plastiche conduttive (VIII)

Trasporto elettrico in polimeri coniugati(III)

Il meccanismo chimico del doping coinvolge l'intercalazione fisica delle molecole di drogante all'interno delle catene polimeriche.



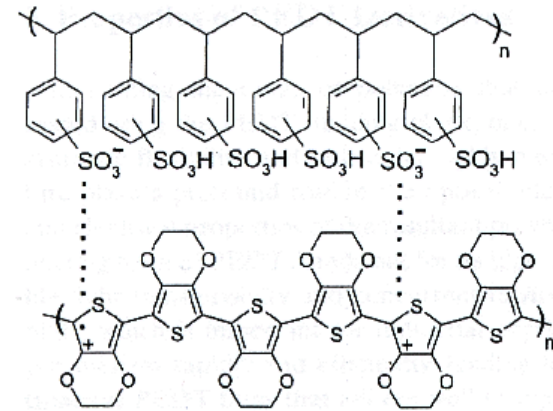
Problema pratico: l'ossigeno atmosferico tende a de-drogare il polimero, causandone la progressiva perdita delle proprietà elettriche nel tempo.

Plastiche conduttive (IX)

Polimeri coniugati drogati e stabili

Per migliorare la stabilità dei polimeri coniugati drogati, il drogante può essere costituito a sua volta da un polimero.

Per esempio, il poli(etilendiossitiófene) (PEDOT) può essere drogato con l'acido polistirensolfonico (PSS) per originare una miscela polimerica stabile, che è disponibile a livello commerciale (PEDOT:PSS).

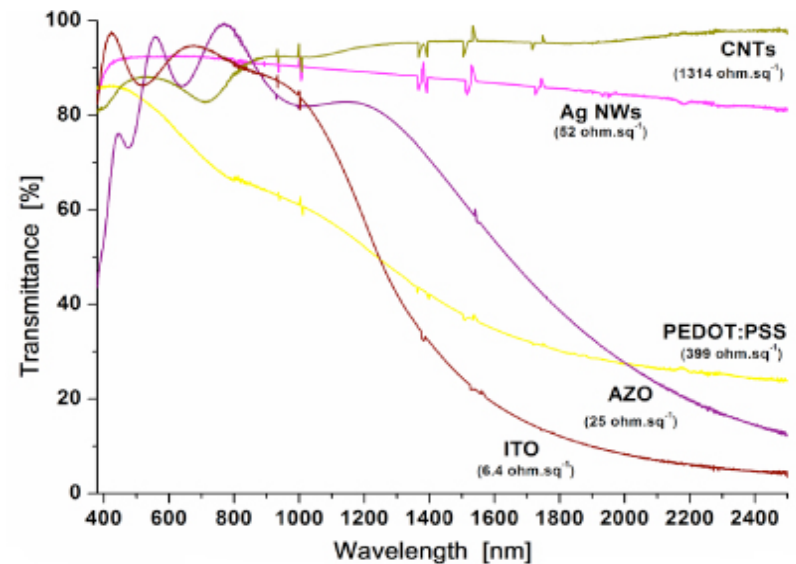
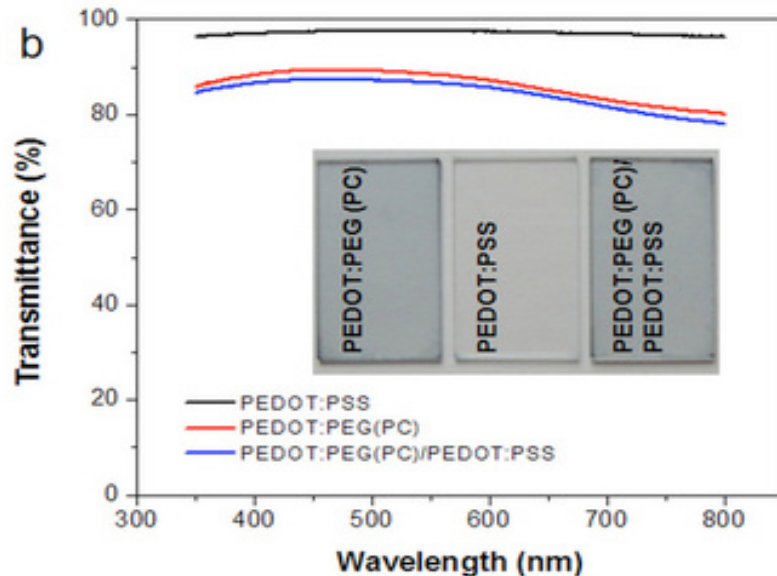


Plastiche conduttive (X)

Trasparenza ottica

I polimeri conduttori hanno una buona trasparenza ottica nel campo **UV-Vis**, mentre tendono ad essere opachi nell'infrarosso.

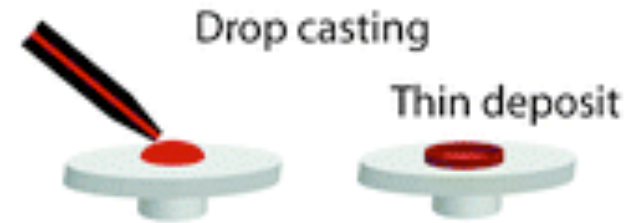
Ciò è positivo per applicazioni nel campo di fotovoltaico, diodi emettitori di luce (LEDs), e anche per finestre a risparmio energetico (in teoria. Ma... vedremo tra poco).



Plastiche conduttive (XI)

Metodi di deposizione: Drop Casting

Il **Drop casting** è il metodo di deposizione più semplice. consiste nel depositare una goccia di soluzione su un substrato, e attendere l'evaporazione del solvente, che lascia un sottile film solido del polimero, in genere scarsamente omogeneo.



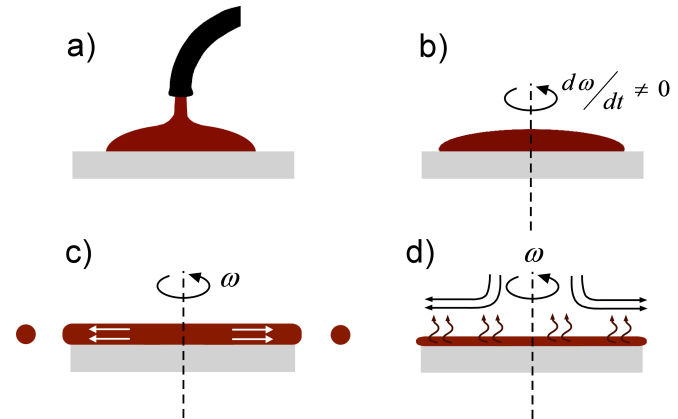
Vantaggi: non richiede attrezzature o strumenti particolari, ne' particolare esperienza o competenza, ed è molto rapido. Si presta per valutazioni sommarie della filmabilità del materiale.

Svantaggi: è una tecnica "batch", cioè non continua, ed è efficace solo per superfici molto piccole (pochi cm² al massimo). Inoltre i film così realizzati sono in genere molto disomogenei, e non permette patterning.

Plastiche conduttive (XII)

Metodi di deposizione: Spin Coating

Lo **Spin Coating** consiste nel depositare poche gocce di soluzione su un substrato posto su un mandrino rotante a velocità controllabile. I parametri di rotazione (velocità, accelerazione, tempo di rotazione) vengono calibrati in modo da permettere l'evaporazione del solvente durante il processo, portando così alla formazione di un film solido e uniforme.



Lo Spin Coating è una delle tecniche più utilizzate in laboratorio per fabbricare films di buona qualità, e trova applicazione anche in ambito industriale (microelettronica).

Vantaggi: veloce, semplice, permette di fabbricare films molto sottili (fino a 10-20 nm) di ottima qualità, con un elevatissimo controllo sullo spessore.

Svantaggi: è una tecnica batch, quindi di difficile applicazione pratica (eccetto nell'industria dei semiconduttori). Efficace solo per aree limitate, non permette patterning, solo films omogenei.

Plastiche conduttive (XIII)

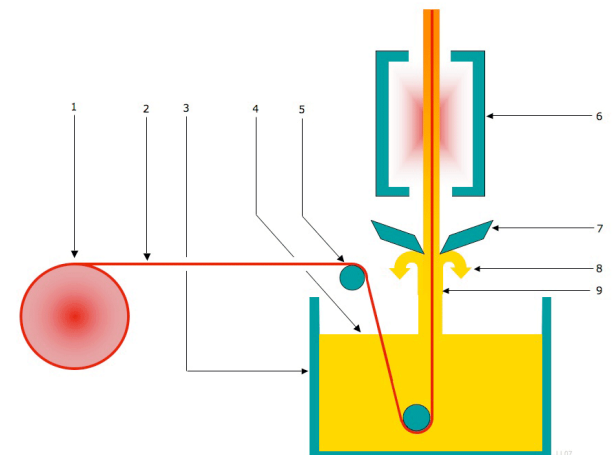
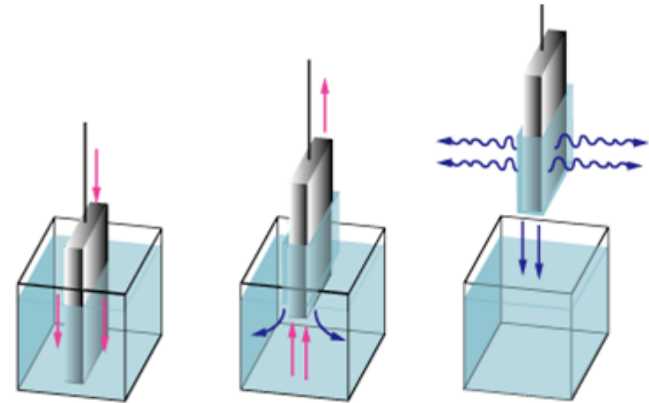
Metodi di deposizione: Dip Coating

Il **Dip Coating** consiste nell'immergere il substrato da ricoprire in una soluzione del polimero conduttore, e nella successiva estrazione del substrato a velocità controllata. Lo spessore del film così ottenuto è funzione di viscosità della soluzione, velocità di estrazione, punto di ebollizione del solvente.

Il Dip Coating è principalmente usato nei laboratori, ma è utilizzabile anche in ambito industriale.

Vantaggi: veloce, semplice, permette di ottenere films molto omogenei con un ottimo controllo sullo spessore. Permette di arrivare a spessori omogenei di 5-10 nm.

Svantaggi: è una tecnica batch, ma può essere trasformata in tecnica continua indirizzando un substrato flessibile all'interno di una vasca contenente la soluzione del polimero. Applicabile solo a aree limitate, non permette patterning.



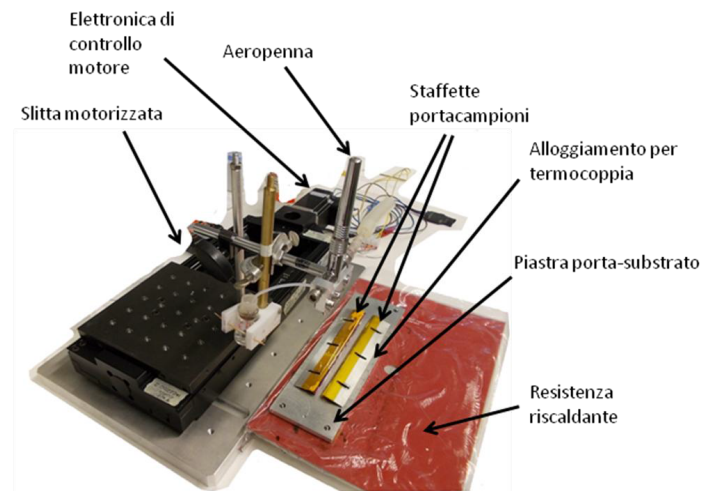
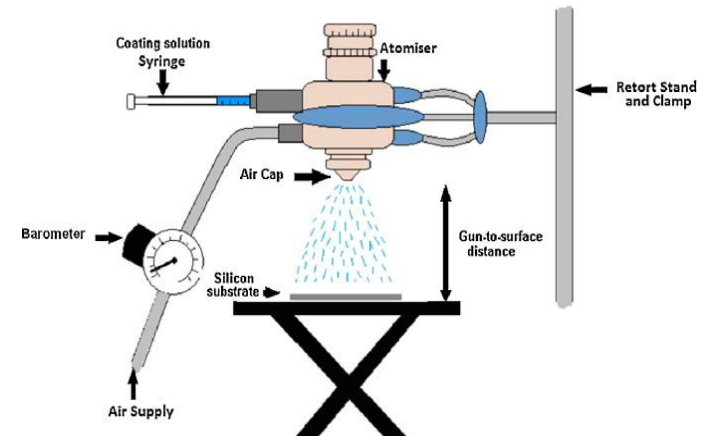
Plastiche conduttive (XIV)

Metodi di deposizione: Spray Coating

Nello **Spray Coating** la soluzione contenente il polimero viene spruzzata su un substrato attraverso uno o più ugelli che la atomizzano a seguito della pressione di un carrier gas. Il substrato o lo spruzzatore possono essere traslabili, in modo da permettere la copertura di larghe aree. Lo Spray Coating è adattabile anche alla tecnologia roll-to-roll. I principali parametri che regolano lo spessore e la qualità del film ottenuto sono quelli di atomizzazione (pressione del carrier gas, diametro e caratteristiche degli ugelli, viscosità della soluzione).

Vantaggi: ottimale per molte applicazioni industriali, potenziale per altissimo throughput. Semplice da implementare. Se il substrato è appropriatamente mascherato, permette patterning..

Svantaggi: non permette un controllo preciso dello spessore, poiché la soluzione è deposta come minuscole gocce che tendono ad asciugare rapidamente una volta raggiunto il substrato, formando così "grumi" di materiale già durante il volo dall'ugello al substrato. A seguito di queste dinamiche, gli ugelli tendono ad otturarsi nel tempo, richiedendo manutenzioni corpose.



Plastiche conduttive (XV)

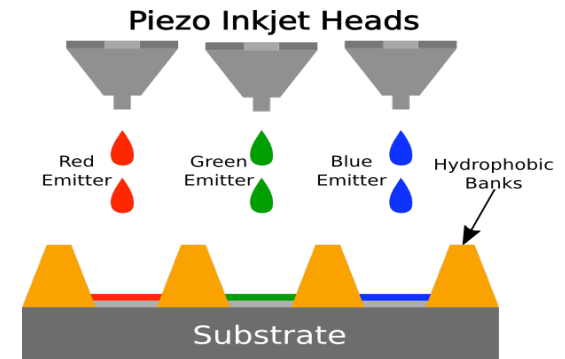
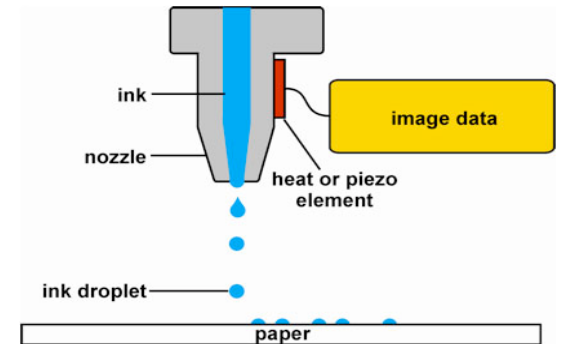
Metodi di deposizione: Inkjet Printing

La stampa **Inkjet** permette la deposizione controllata di soluzioni a bassa-moderata viscosità, mediante uno o più ugelli connessi ad una riserva di inchiostro (soluzione del polimero da depositare). L'ugello può essere singolo, o molteplice ed integrato con una testina di stampa. In genere il funzionamento è di tipo piezoelettrico o termico.

Nel piezoelettrico un sistema elettronico genera un'onda di pressione nell'ugello mediante un microattuatore piezoelettrico, mentre nell'inkjet termico l'onda di pressione è creata da un microriscaldatore, sempre posto nell'ugello.

Vantaggi: ottimo controllo sul risultato di stampa quando la testina è connessa ad un computer. Permette la realizzazione di patterns complessi, anche su aree molto larghe, con elevato throughput. E' anche possibile stampare contemporaneamente più soluzioni diverse (testina multicolore), e può essere applicata a tecnologia roll-to-roll.

Svantaggi: non permette elevata omogeneità del film su larga area perché la soluzione asciuga man mano che viene deposta. Non permette di depositare soluzioni molto viscosi, a meno di non utilizzare tecnologie di stampa particolari (per esempio testina riscaldata).



Plastiche conduttive (XVI)

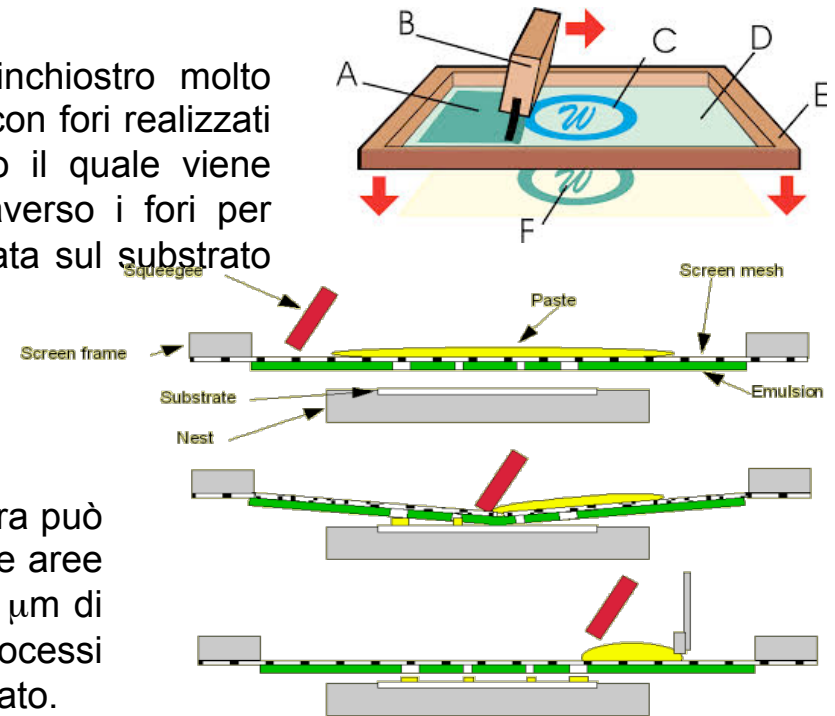
Metodi di deposizione: Screen Printing

Lo **Screen Printing** consiste nel forzare un inchiostro molto denso (di fatto una pasta) attraverso un reticolo con fori realizzati in genere secondo un patterning preciso, sotto il quale viene posto il substrato. La pasta viene forzata attraverso i fori per mezzo di una paletta gommata, e viene depositata sul substrato solo in corrispondenza dei fori.

I principali parametri che influenzano il risultato dello Screen Printing sono la viscosità della pasta e la dimensione dei fori.

Vantaggi: molto semplice, anche se la sua taratura può essere molto complessa. Molto efficace per larghe aree di patterns relativamente ben risolti (fino a 30-50 μm di risoluzione laterale). Può essere incorporato in processi industriali automatizzando il movimento del substrato.

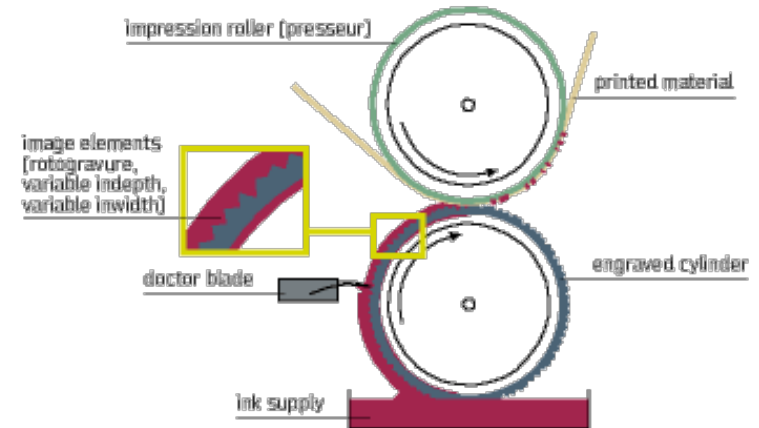
Svantaggi: richiede paste ad alta viscosità di formulazione dedicata, non applicabile a qualsiasi materiale. Inoltre la maschera viene a contatto con il substrato, che non deve essere fragile e/o soggetto a danneggiamenti per contatto. L'alta viscosità della pasta porta spesso ad otturazione dei fori della maschera, con scarsa definizione dei patterns e necessità di frequenti fermate per manutenzione. La pressione della paletta può distorcere i patterns.



Plastiche conduttive (XVII)

Metodi di deposizione: Gravure printing

Nel **Gravure Printing** un rullo patternato (gravure roll) viene parzialmente immerso in una soluzione polimerica formulata appropriatamente (inchiostro). Il gravure roll si impregna così di inchiostro nelle zone patternate, mentre l'eccesso viene eliminato da una lama. L'inchiostro rimasto nei patterns viene trasferito sul substrato, che viene premuto contro il gravure roll da un rullo di impressione (impression roll).



I principali parametri che influenzano il Gravure Printing sono le proprietà viscosive dell'inchiostro (incluse quelle dinamiche), le velocità dei rulli e le interazioni inchiostro/substrato.

Vantaggi: throughputs estremamente alti (fino a molti metri quadri di substrato al minuto), con risoluzioni laterali che possono arrivare fino a pochi microns. E' possibile definire anche patterns molto complessi, ed è una tecnica facilmente applicabile all'industria.

Svantaggi: Il gravure roll è molto costoso, ed i patterns si consumano progressivamente con l'uso. La formulazione dell'inchiostro per riuscire a riempire compiutamente tutte le depressioni dei pattern del gravure roll è lunga e complessa. In generale la regolazione fine di tutto il processo di stampa può essere estremamente lunga e costosa, prima di dare risultati soddisfacenti.



Plastiche conduttive (XVIII)

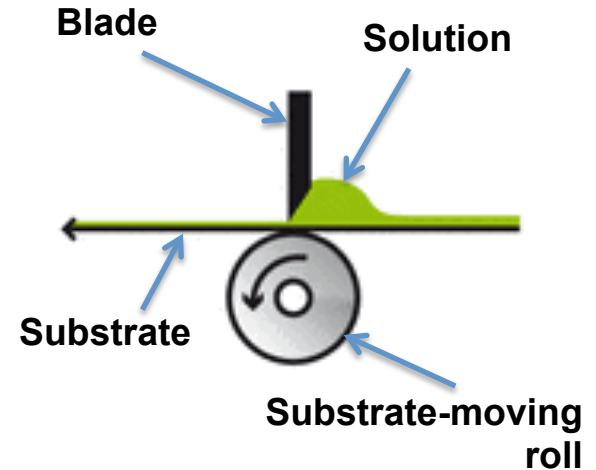
Metodi di deposizione: Doctor Blading

Nel **Doctor Blading** la soluzione polimerica è depositata sul substrato ed una lama parallela a quest'ultimo è usata per livellare la soluzione e formare un film di altezza definita. Sia la lama che il substrato possono essere mossi in modo da ottenere una deposizione uniforme del film.

I parametri che governano la deposizione sono principalmente la viscosità della soluzione, l'altezza della lama sul substrato e la velocità relativa tra lama e substrato.

Vantaggi: facilmente applicabile in processi industriali, alto throughput, adatto a processi roll-to-roll. Con appropriata implementazione permette anche a buon controllo su spessore e omogeneità del film formato.

Svantaggi: non permette il patterning, e non è adatto a soluzioni a bassa viscosità (diluite oppure che sfruttano solventi a bassa temperatura di ebollizione).



Plastiche conduttive (XIX)

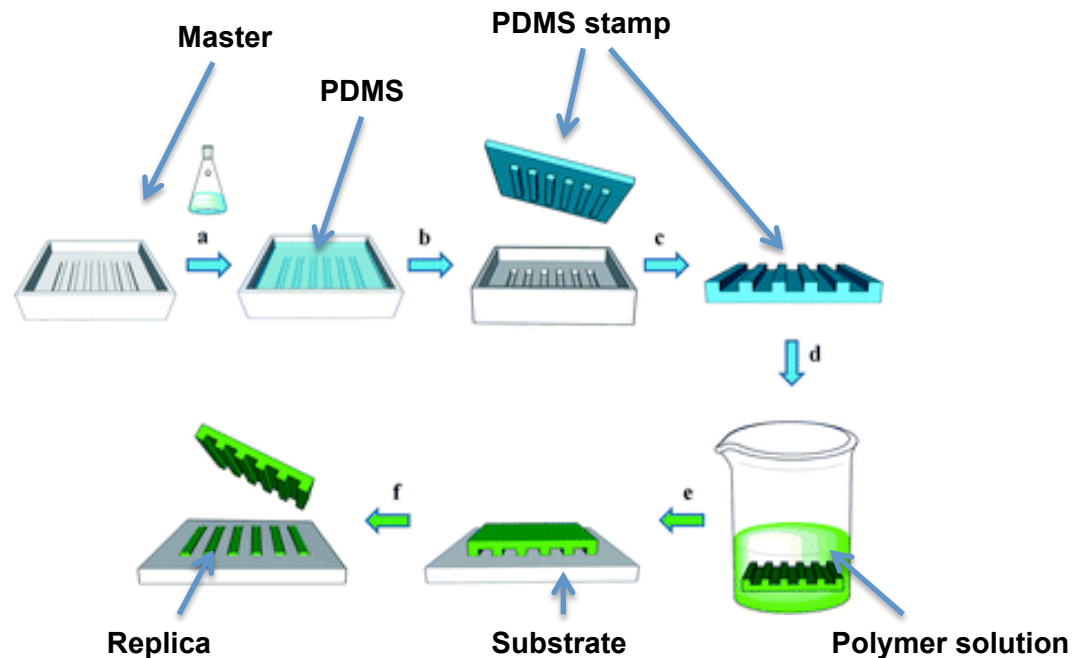
Metodi di deposizione: Contact printing

Nel **Contact Printing** la soluzione viene depositata sul substrato mediante uno “stampino” soffice, tipicamente basato su una gomma siliconica, come il PDMS. A sua volta lo stampino è in genere preparato a partire da processi litografici. Lo stampino viene fatto dapprima bagnare dalla soluzione di polimero conduttore, che viene poi trasferita per impressione al substrato.

I principali parametri che influenzano il Contact Printing sono la viscosità della soluzione, le proprietà della superficie e l'uniformità della pressione applicata sullo stampino.

Vantaggi: risoluzione laterale raggiungibile estremamente bassa (fino a 10 nm), facile e poco costoso, molto rapido.

Svantaggi: non è conveniente per fabbricazione di films omogenei, e funziona solo per piccole aree (a seconda della planarità del substrato e dello stampino può raggiungere al massimo qualche cm² di patterning uniforme).

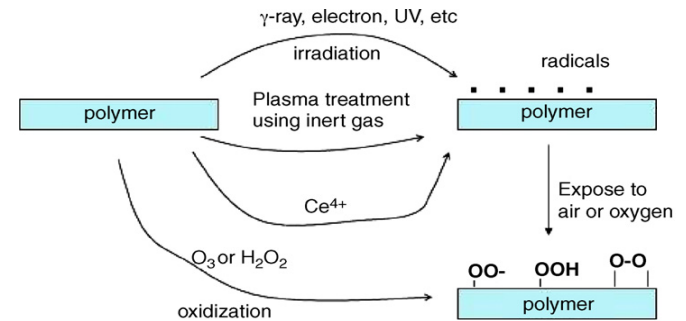


Plastiche conduttive (XX)

Trattamenti del substrato pre-deposizione

Per ottenere un buon film o un pattern ben definito su un substrato è fondamentale che questo sia ben bagnabile (ovvero che interagisca in modo positivo con la soluzione), in modo da evitare disomogeneità e/o deformazioni. D'altra parte, spesso il substrato non è chimicamente affine alla soluzione usata.

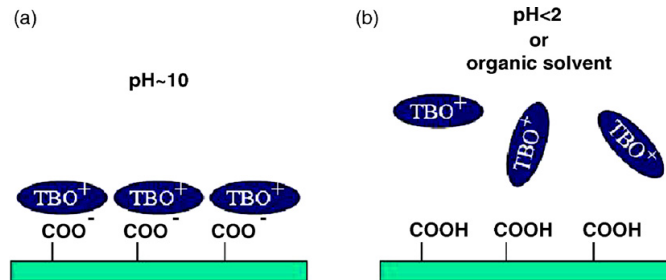
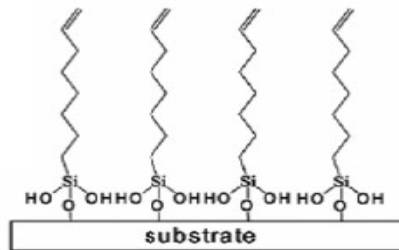
In questi casi è possibile effettuare trattamenti per "attivare" la bagnabilità della superficie. In particolare si possono creare siti attivi capaci di stabilire legami chimici (covalenti) o fisici (interazioni elettrostatiche) con le speci presenti in soluzione.



Questi trattamenti possono essere effettuati mediante mezzi fisici o chimici.

Mezzi fisici: trattamenti al plasma, differenti tipi di fasci di fotoni e/o particelle (laser, EBL, FIB, etc).

Mezzi chimici: etching (corrosione mediante acidi e/o basi), applicazione di Self-Assembled Monolayers (SAMs).

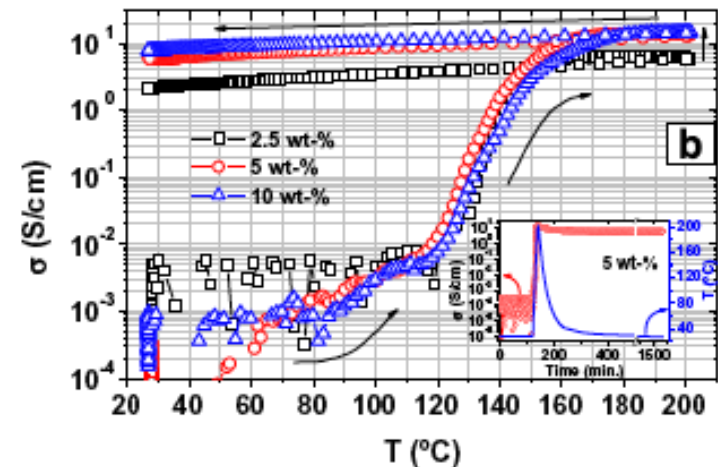
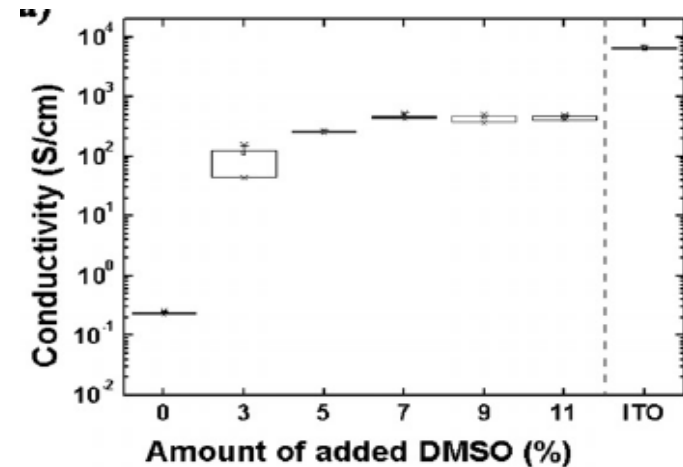


Plastiche conduttive (XXI)

Trattamenti per incrementare la conduttività

Per aumentare la conduttività di un polimero conduttore si possono seguire diverse strategie:

- **aggiunta di composti appropriati** (additivi) che promuovono un migliore impaccamento delle catene, che a sua volta prouove un miglior trasporto di carica e quindi maggiore conduttività. Un tipico esempio di questo approccio è l'aggiunta di dimetilsolfossido (DMSO) al PEDOT:PSS, che permette l'incremento della conduttività del 60-80% rispetto al valore di base;
- **annealing** del polimero depositato: l'effetto di questo trattamento è lo stesso di quello precedente, ovvero un miglior impaccamento delle catene, che porta ad una migliore conduttività. Rispetto al trattamento con composti chimici, tuttavia, il trattamento termico può presentare problemi dovuti alla sensibilità termica sia dei polimeri utilizzati che del substrato.

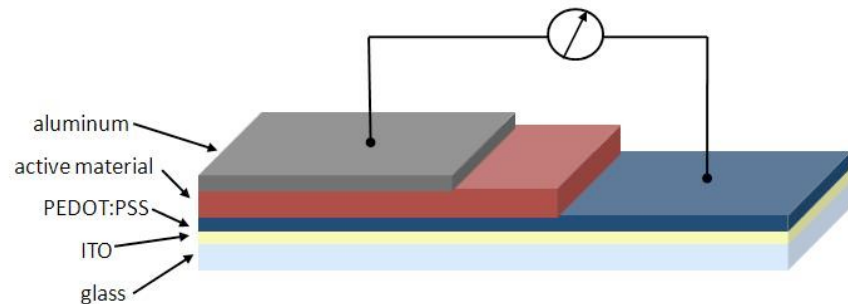
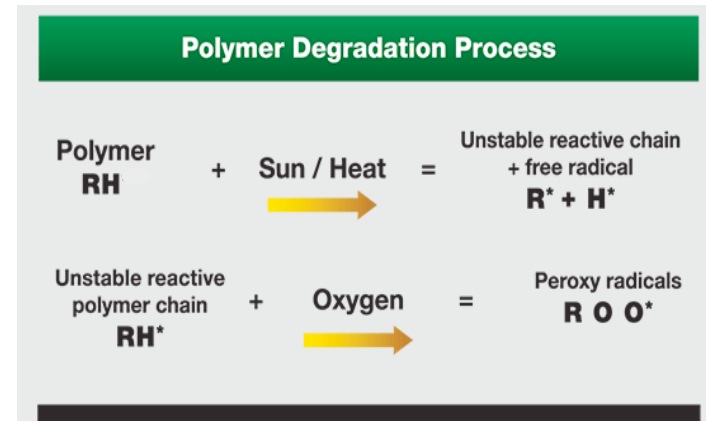


Plastiche conduttive (XXII)

Limitazioni pratiche

Come tutti i polimeri, le miscele polimeriche conduttive sono **sensibili alla foto-ossidazione** per opera di fotoni ad alta energia (UV, gamma, X-rays, etc) -> è ancora difficile usarle in contesti con esposizione solare intensa e diretta, sebbene sia possibile ridurre la foto-ossidazione con un incapsulamento adeguato, che prevenga il contatto con l'ossigeno.

I materiali polimerici sono anche scarsamente resistenti all'abrasione -> sono spesso usati come strati sottili racchiusi tra altri strati in strutture complesse, in modo da essere protetti.

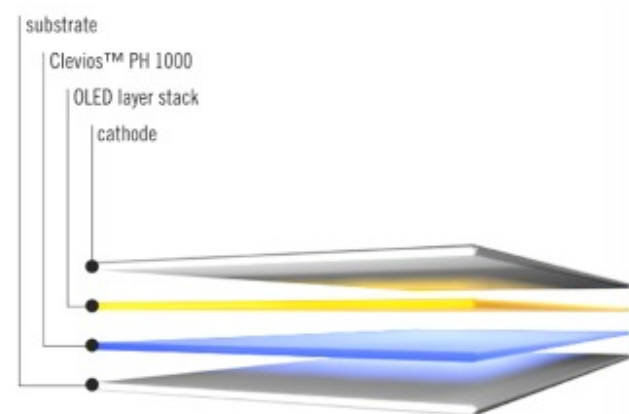


Plastiche conduttive (XXIII)

Applicazioni – Sul mercato attualmente

Le reali applicazioni di miscele polimeriche conduttive al momento sono limitate a:

- **films antistatici per packaging di composti elettronici**
- **electroliti solidi sottili per condensatori**

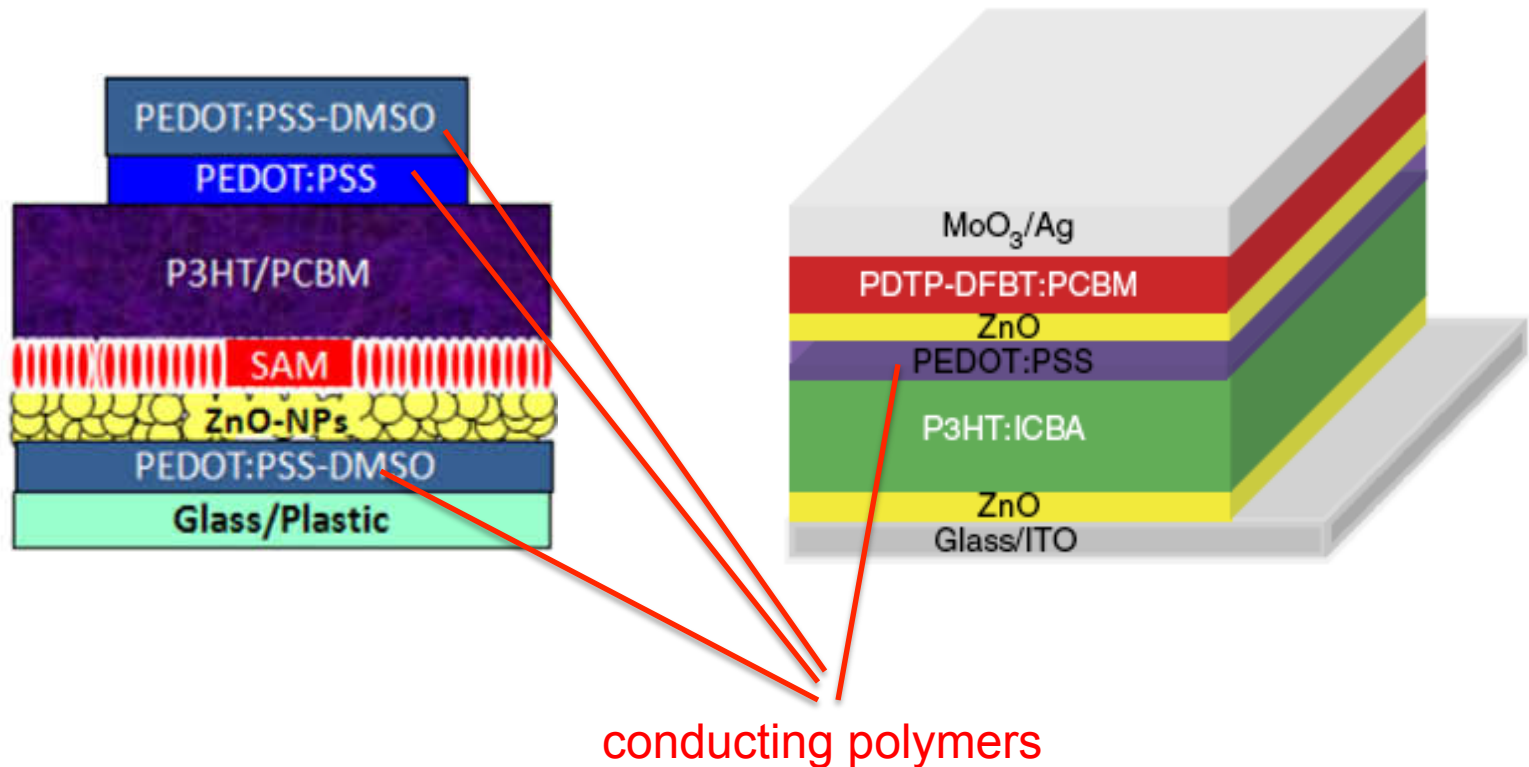


Plastiche conduttive (XXIV)

Applicazioni – In laboratorio: celle fotovoltaiche plastiche

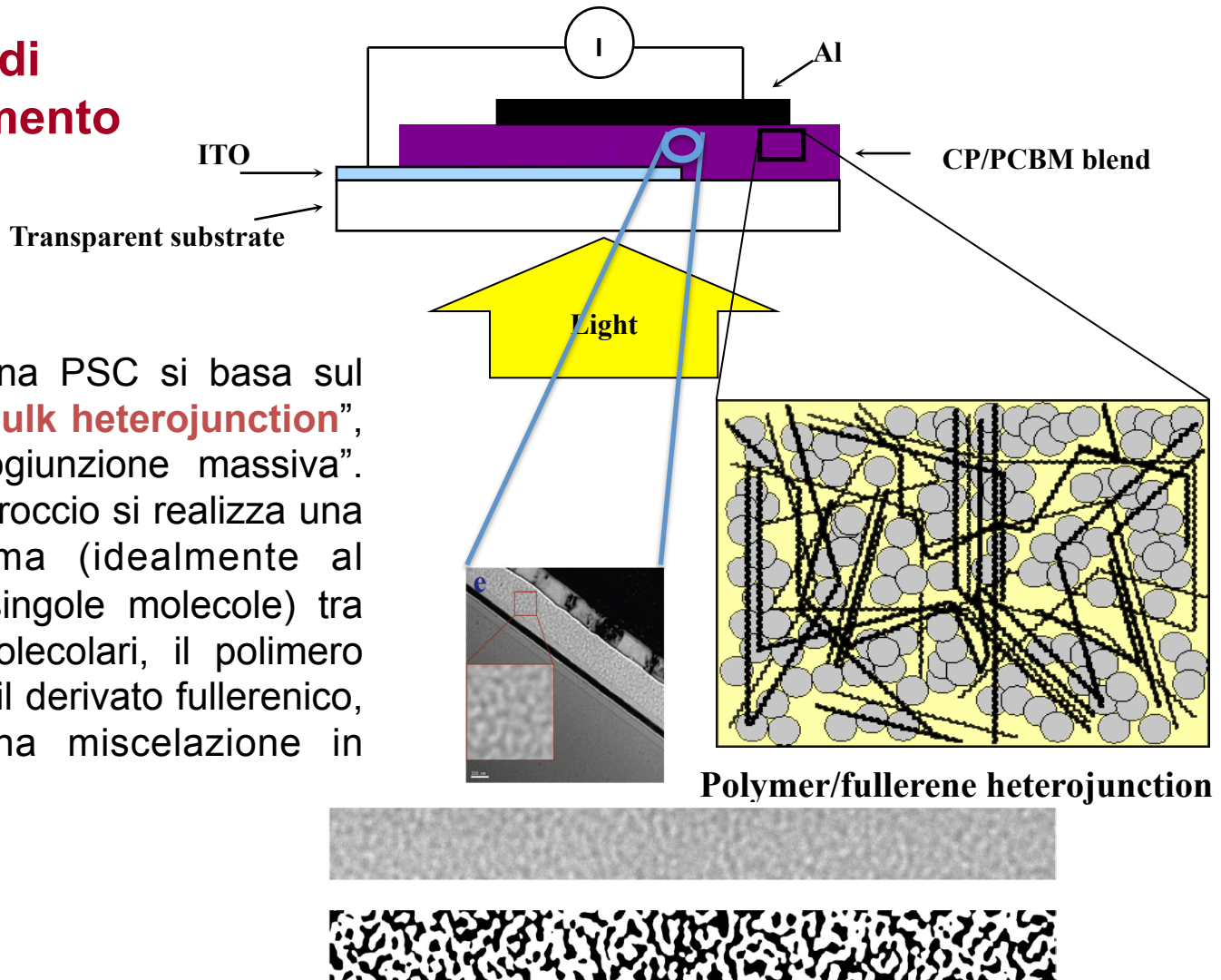
In **celle fotovoltaiche plastiche** si possono usare polimeri conduttori come:

- elettrodi trasparenti;
- strati per l'iniezione di buche (ottimizzazione delle performances del dispositivo, specialmente nelle tandem solar cells).



Celle fotovoltaiche plastiche (Plastic Solar Cells, PSCs) (I)

Principio di funzionamento



Il layout di una PSC si basa sul concetto di "**bulk heterojunction**", ovvero "eterogiunzione massiva". In questo approccio si realizza una miscela intima (idealmente al livello delle singole molecole) tra due speci molecolari, il polimero coniugato ed il derivato fullerenico, attraverso una miscelazione in soluzione).

Celle fotovoltaiche plastiche (II)

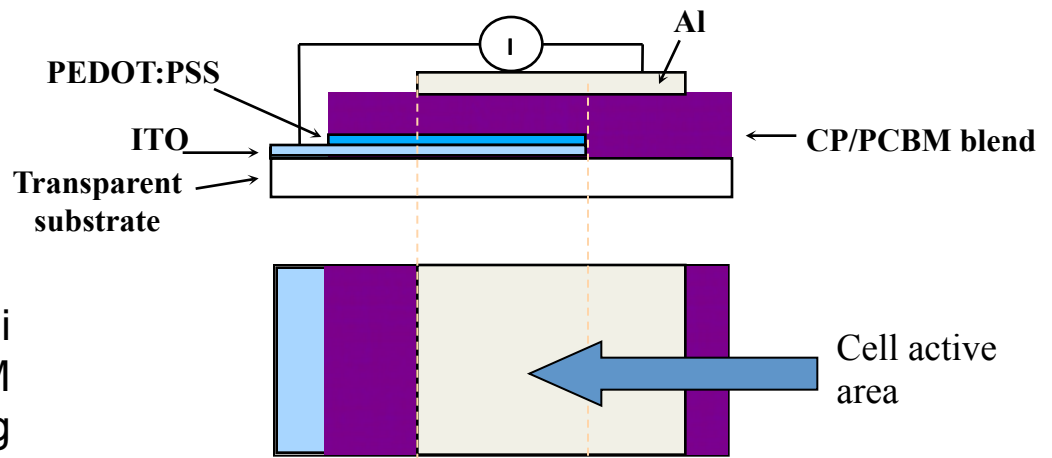
Layout di cella (semplificato)

Su un substrato adatto (vetro o plastica ricoperti da ITO) viene depositato uno strato sottile (40-80 nm) di PEDOT:PSS, in genere per spin coating.

Uno strato di ca. 100 nm di miscela (blend) CP/PCBM viene depositato per spin-coating sull'elettrodo ITO/PEDOT:PSS.

Uno strato di ca. 100-150 nm di Alluminio viene depositato sulla blend per deposizione sotto vuoto.

L'area finale della cella è quella compresa tra entrambi gli elettrodi, e l'intero strato attivo ha uno spessore di ca. 400-500 nm.

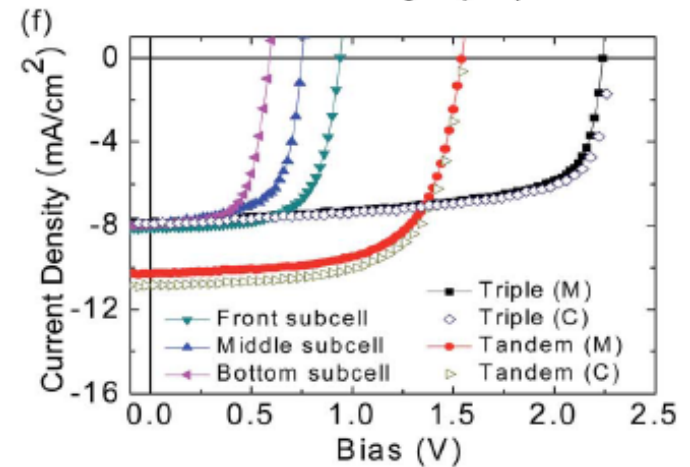
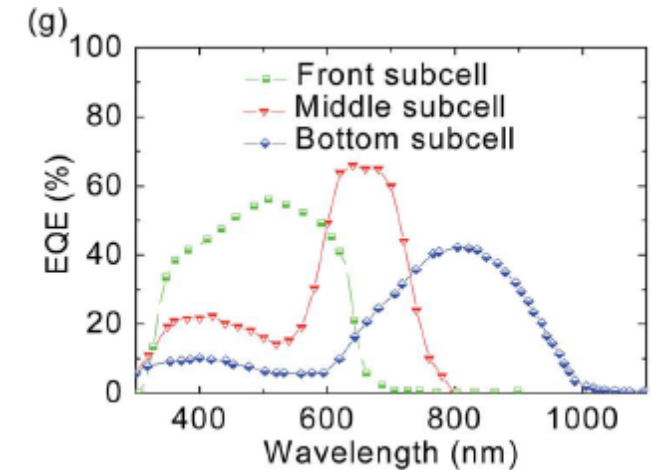
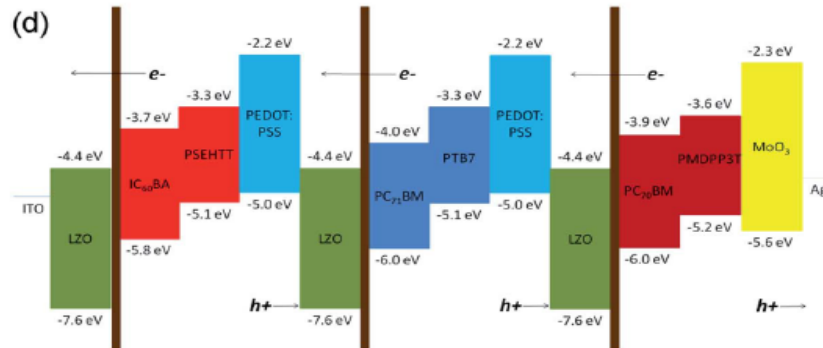
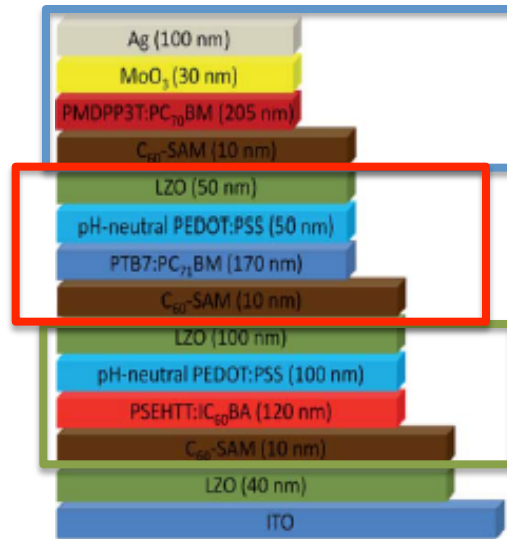


* Poly(ethylenedioxythiophene) doped with Polystyrensulphonic acid

Celle fotovoltaiche plastiche (III)

Layout di cella – Celle Multistrato

Per aumentare l'efficienza di fotoconversione è possibile impilare più strati attivi, connettendoli tra loro mediante miscele conduttive come il PEDOT:PSS.



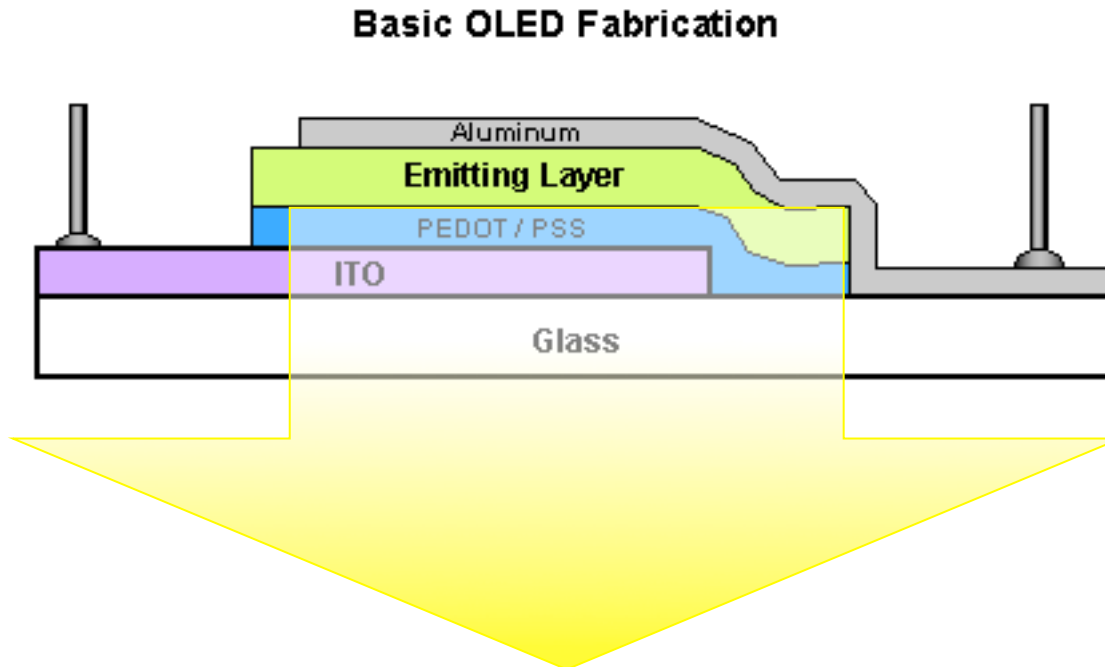
Un'attenta ingegnerizzazione dei livelli elettronici permette di ottenere efficienze finali >11.8% su dispositivi interamente fabbricati con sistemi di deposizione per via umida.

Plastiche conduttive (XXII)

Applicazioni – In laboratorio

Negli **OLEDs (organic Light-Emitting Diodes)** i polimeri conduttori trasparenti sono usati, come avviene nelle PSCs, come:

- elettrodi trasparenti (solo in dispositivi di laboratorio);
- strati per l'iniezione di buche.



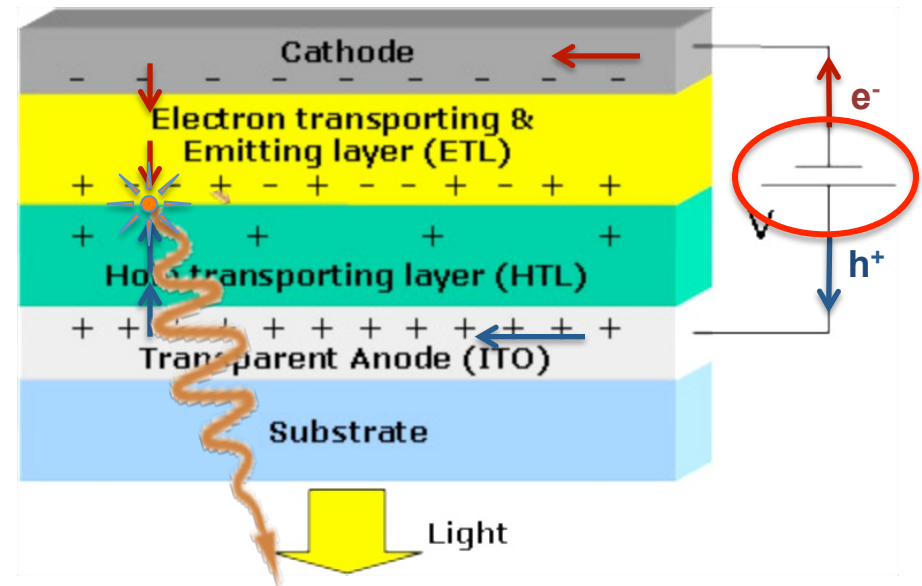
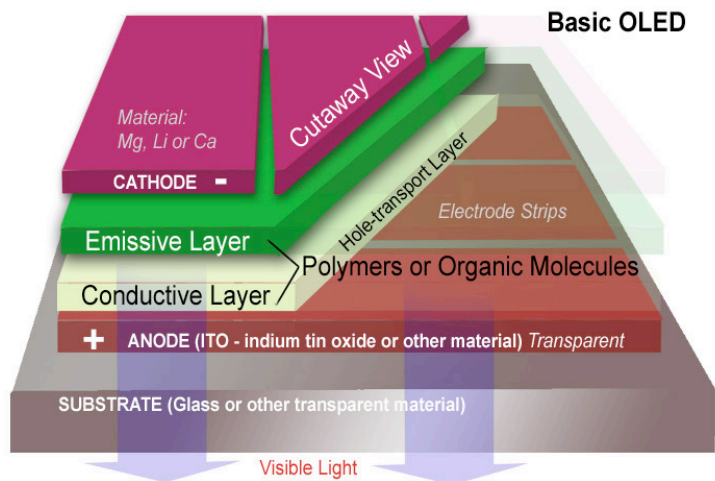
Plastiche conduttive (XXII)

Come funziona un OLED

Un OLED base è costituito da 4 strati: un anodo trasparente (in genere ITO), un Hole Transporting Layer (HTL, in genere PEDOT:PSS), un Emitting Layer (EML or ETL, ovvero il materiale organico fotoattivo) e un catodo (in genere un metallo come Mg, Li, Al, Ca).

Il funzionamento di base di un OLEDs è il seguente:

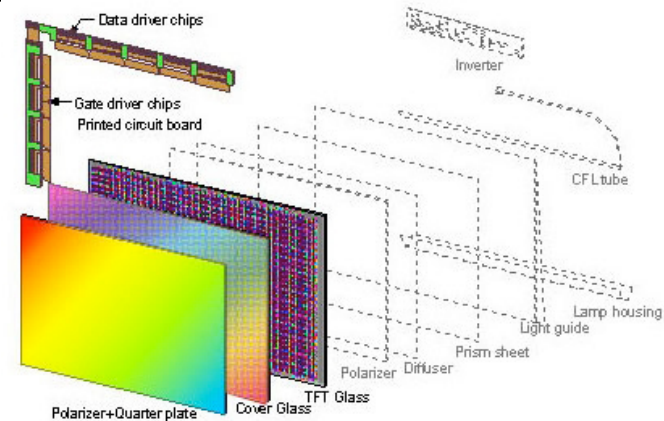
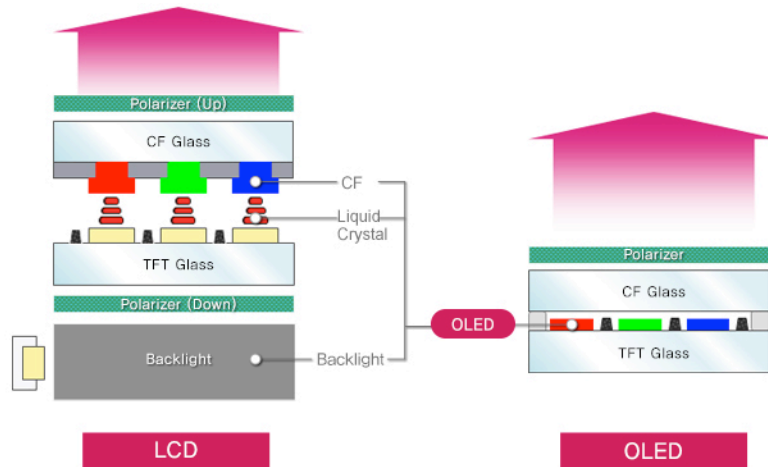
- applicazione di una tensione tra catodo e anodo (tipicamente 2-10 Vdc);
- gli elettroni sono iniettati dal catodo nell'EML, e le buche sono iniettate dall'anodo nel HTL;
- all'interfaccia tra EML e HTL elettroni e buche si ricombinano per produrre un fotone, che esce dal dispositivo attraverso l'anodo trasparente.



Plastiche conduttive (XXII)

Vantaggi degli OLEDs

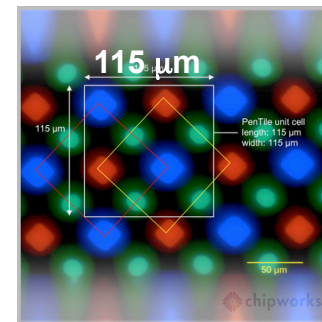
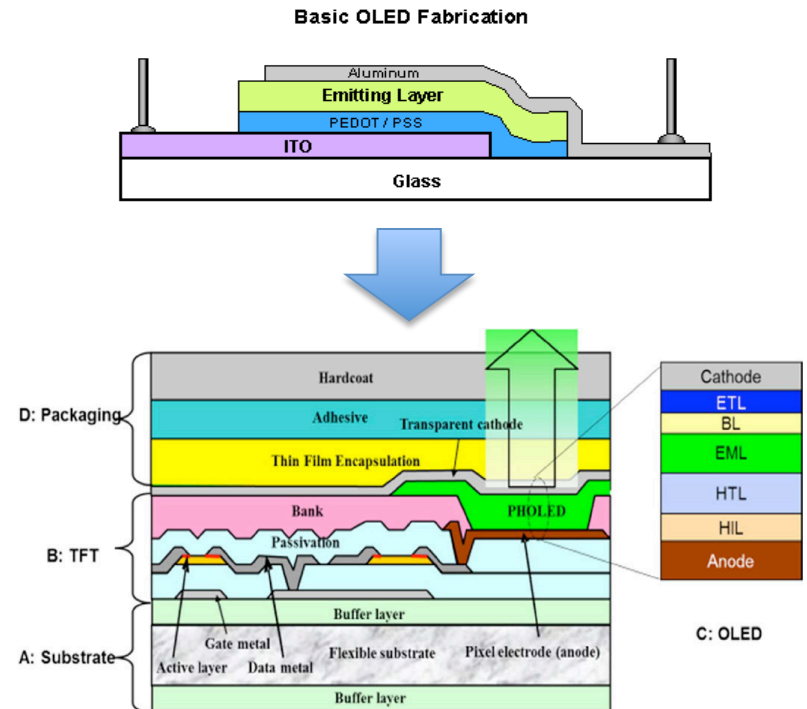
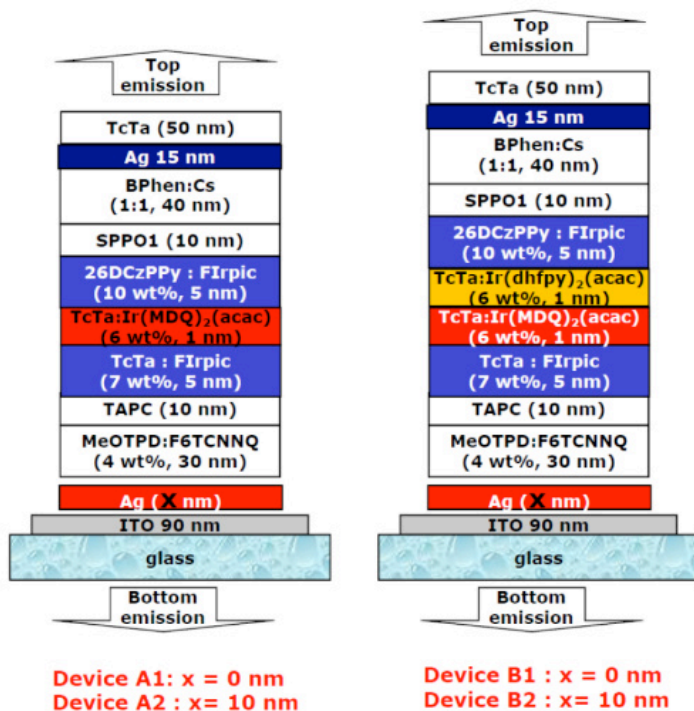
- Semplicità di fabbricazione rispetto agli LCD (meno strati funzionali).
- Performances più elevate (più luminosità, più contrasto – niente filtri, angolo di visuale molto più elevato).
- Minore consumo elettrico (-> non c'è bisogno di un backplane a luce bianca) -> maggiore durata delle batterie
- potenziale per dispositivi flessibili



Plastiche conduttive (XXII)

Stato attuale di sviluppo degli OLEDs

Gli OLEDs sono ormai una realtà commerciale consolidata, e si possono acquistare facilmente schermi OLEDs anche separatamente dai dispositivi.



Samsung S5 pixel structure