

INTRODUZIONE

I.1 Considerazioni di carattere generale

Lo sviluppo delle nuove tecnologie, favorito dal passaggio dal micro al nano e dall'ingresso nell'elettronica dei materiali organici, sta aprendo nuovi scenari nel mondo delle telecomunicazioni.

In particolare, sono sempre più numerosi gli esempi che testimoniano l'integrazione tra campi apparentemente molto distanti tra loro, come le nanotecnologie, l'elettronica basata sui semiconduttori polimerici e l'ottica.

Le nanotecnologie perseguono il fine di "manipolare su misura la struttura dei materiali" e sono in grado di soddisfare compiti e requisiti tecnologici chiaramente definiti dalle necessità delle discipline sopramenzionate. In numerosi casi è la natura stessa a fornire gli esempi di riferimento a questa scienza che il processo tecnologico cerca di riprodurre.

Le opportunità di sviluppo di maggiore rilevanza sono legate all'intrinseca capacità di realizzare, attraverso l'elettronica organica integrata, dei dispositivi ottici per telecomunicazioni multifunzionali basati su tecnologie a basso costo e ridotto impatto ambientale [1].

La flessibilità di utilizzo dei nuovi componenti e la capacità di offrire molteplici soluzioni a problemi di diversa natura rappresenta la migliore garanzia per un loro promettente futuro; peraltro, confermato anche da numerose ricerche che dimostrano la crescita esponenziale di questo mercato. Una fetta importante del giro di affari è costituita dall'optoelettronica di consumo; in particolare,

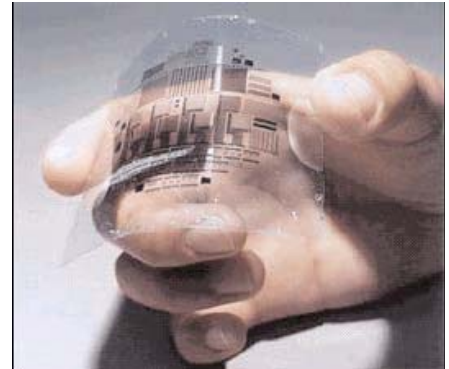


Fig. 1 - Film sottili depositati su supporti flessibili

dai display OLED (Diodi Emettitori di Luce Organici). I polimeri, infatti, possono essere resi elettroluminescenti e, utilizzati come visualizzatori, mettono in luce le loro straordinarie proprietà e vantaggi. Peraltro i film sottili potendo essere depositati su supporti flessibili e pieghevoli (fig.1) si prestano alle più svariate applicazioni, ivi compresi monitor di ogni dimensione.

Va da sé che le tecnologie sviluppate per sostenere le richieste dei nuovi visori (che lavorano nel visibile) sono esportabili al campo dell'optoelettronica per le telecomunicazioni (che utilizza ristrette porzioni dello spettro dell'infrarosso vicino).

Tuttavia, ciò presuppone la conduzione di un'attività di ricerca e sviluppo indirizzata ad una sperimentazione ad hoc dei dispositivi, soprattutto considerando la varietà di soluzioni.

Nell'alveo di queste tematiche, la scelta di una opportuna e attenta strategia di lavoro che tenga conto della continua innovazione risulta fondamentale per affrontare lo studio, la realizzazione e la caratterizzazione di dispositivi dalle buone prestazioni e basso costo in grado di penetrare il mercato, e nel contempo diffondere in maniera capillare le nuove tecnologie fotoniche.

Particolarmente rilevante è poi l'attenzione che la Comunità Europea pone ai temi appena introdotti come indicato dall'entità crescente di fondi pubblici spesi negli ultimi anni nei paesi più avanzati per la ricerca nel campo delle nanotecnologie.

La spesa pubblica dell'Europa è stata nel 2004 a livello di quella di USA e Giappone, vale a dire intorno a 1000 milioni di Dollari, ma le differenze tra i vari paesi Europei sono notevoli. Germania, Francia ed UK sono, nell'ordine, i paesi maggiormente impegnati e da soli sono responsabili di quasi il 60% della spesa complessiva mentre l'Italia, dove i finanziamenti pubblici per le nanotecnologie, sempre nel 2004, possono essere stimati intorno a 40 milioni, si colloca piuttosto lontano sia pur con una tendenza significativa a crescere. Un sostegno notevolissimo all'impegno dell'Europa è venuto negli ultimi anni dalla Commissione Europea che ha inserito tra le aree prioritarie del VI Programma Quadro (PQ6) la tematica **nanotecnologie e nanoscienze, materiali multifunzionali, nuovi**

processi produttivi e nuovi dispositivi sulla quale sono confluiti per il periodo 2002-2006 più di 1300 milioni di euro, la buona parte dei quali dedicati proprio alle nanotecnologie e nanoscienze.

L'importanza strategica delle nanotecnologie è confermata nel VII Programma Quadro (PQ7) che coprirà il periodo 2007-2013.

Il Programma è ancora in via di definizione, ma si conoscono già l'entità delle risorse economiche a disposizione nonché le aree tematiche da sostenere prioritariamente. Quella relativa a **nanotecnologie e nanoscienze, materiali multifunzionali, nuovi processi produttivi e nuovi dispositivi** è sempre presente, ed i fondi a disposizione passano, sia pure su un arco di tempo più lungo, dai 1300 milioni di euro del VI PQ a 4865 milioni di euro. Una media annua quindi di quasi 700 milioni, vale a dire un incremento di quasi il 170%!

Le nanotecnologie sono diventate insomma uno dei temi caldi dell'innovazione dei nostri giorni ed il motivo risiede nel fatto che esse sono viste come un modo totalmente nuovo per realizzare materiali, prodotti, dispositivi, in grado di rivoluzionare sia l'attività di ricerca che quella industriale e, in ultima analisi, lo stesso modo di vivere. Le nanotecnologie, al pari di altre tecnologie del passato, sono in sostanza ritenute capaci di innescare un vero e proprio nuovo ciclo di sviluppo ed è opinione diffusa che trascurare di rispondere alla sfida che esse

pongono può mettere a rischio la competitività futura di gran parte del sistema economico di un paese.

In questo scenario di ricerca si inserisce il progetto denominato “MICROPOLYS” (Microsistemi a base di polimeri) co-finanziato dal Ministero dell’Istruzione, dell’Università e della Ricerca, da cui scaturisce il presente progetto di Dottorato di Ricerca.

La ricerca proposta in “MICROPOLYS” intende integrare competenze consolidate sulle tecniche di sintesi e caratterizzazione di polimeri con quelle altrettanto consolidate di sintesi di materiali e fabbricazione di microcircuiti realizzati con materiali inorganici.

Entrambe trovano un punto di contatto nella possibilità di essere applicate a substrati polimerici, garantendo una transizione continua dai micro-sistemi parzialmente polimerici basati su silicio ricristallizzato a bassa temperatura, e sistemi esclusivamente polimerici ove ogni materiale impiegato è costituito da polimeri.

Obiettivo del progetto è la realizzazione di sistemi miniaturizzati multifunzionali come micro-attuatori e display piatti, basati su polimeri funzionali, substrati polimerici e silicio depositato a bassa temperatura.

In tal senso la mia attività di ricerca si è concentrata nella identificazione e caratterizzazione di polimeri come substrati primari per la realizzazione di microsistemi parzialmente polimerici (MPP), cioè dispositivi ibridi, ove

almeno i circuiti sono realizzati con semiconduttori inorganici (come il silicio amorfo e il silicio ricristallizzato via laser) ed altri film sottili inorganici, e sono integrati con substrato e materiali funzionali polimerici. Negli ultimi anni si è registrato un crescente interesse per la sostituzione del vetro con substrati polimerici per la realizzazione di componenti elettronici flessibili su larga scala.

I vantaggi principali derivanti dall'utilizzo di substrati plastici sono i bassi costi, il peso ridotto e le minori dimensioni ottenibili, la flessibilità e la maggiore resistenza dei dispositivi sia nella fase di fabbricazione che nell'utilizzo finale.

Contemporaneamente, la disponibilità di materiali polimerici resistenti alle elevate temperature ha consentito l'utilizzo di tecnologie di produzione derivate da quelle sviluppate per i dispositivi realizzati su substrati inorganici.

Lo sviluppo della tecnologia per la deposizione di film sottili di silicio su substrati polimerici può essere, pertanto, la chiave per lo sviluppo di nuovi apparecchi elettronici economici, portatili e a basso peso.

Nonostante la tecnologia di produzione dei nuovi dispositivi derivi essenzialmente da quella sviluppata per i substrati inorganici, l'uso dei polimeri impone una attenta ottimizzazione delle condizioni di processo, in modo da rendere compatibili gli intervalli di stabilità dei materiali. La

differenza sostanziale tra substrati inorganici e polimerici risiede, infatti, nella maggiore stabilità dimensionale dei primi. I polimeri organici esibiscono una stabilità inferiore alle alte temperature sia per il verificarsi di transizioni di fase, sia per l'inizio di reazioni di degradazione. In ragione di ciò, nel recente passato continui sforzi sono stati profusi nel tentativo di ridurre la temperatura massima di processo per la realizzazione dei suddetti componenti e, al tempo stesso, di incrementare la temperatura massima di utilizzo dei materiali polimerici di interesse.

In alcuni casi, inoltre, le proprietà dei materiali polimerici dipendono anche dalle condizioni di processo in cui sono stati manufatti, rendendo ancora più complessa la caratterizzazione degli stessi e l'ottimizzazione delle condizioni di processo.

Pertanto è possibile affermare che lo sviluppo e l'ottimizzazione delle prestazioni dei microsistemi parzialmente polimerici, rappresenta un passo fondamentale nell'evoluzione verso microsistemi esclusivamente polimerici (MEP) leggeri, infrangibili, efficaci, ove saranno aggregati insieme substrato, circuiti, trasduttori, tutti realizzati con polimeri ad elevate prestazioni.

I.2 Dispositivi a film sottile di Silicio Policristallino

Sarà possibile realizzare microsistemi esclusivamente polimerici? Probabilmente sì, ma alla fine di un percorso evolutivo continuo, ancora in pieno svolgimento. Attualmente gli sforzi maggiori dei ricercatori si stanno concentrando sullo sviluppo di microsistemi ibridi realizzati mediante la tecnologia Polysilicon che si basa sull'utilizzo di materiali semiconduttori a film sottile di silicio policristallino.

Tra i materiali semiconduttori a film sottile, proposti come alternativa al silicio cristallino, il silicio amorfo idrogenato ($a\text{-Si:H}$) è, infatti, di gran lunga quello che negli anni passati ha polarizzato l'interesse della ricerca sia nel campo della microelettronica che in quello del fotovoltaico [1,2].

Le caratteristiche che ne hanno favorito lo sviluppo sono:

- La possibilità di sintetizzarlo in film sottile su substrati di qualsiasi natura e dimensione utilizzando una quantità di materiale semiconduttore circa 100 volte inferiore a quella di un wafer di silicio cristallino (spessori di circa $1\mu\text{m}$ contro $400\mu\text{m}$).
- La realizzabilità di ampie superfici, con minori costi di allestimento e maggiore affidabilità .
- Costi energetici di produzione nettamente inferiori, resi possibili dalle basse temperature in gioco nel processo di fabbricazione.

Il silicio amorfo rispetto al silicio cristallino presenta una struttura disordinata nella quale l'idrogeno va ad eliminare gran parte dei difetti reticolari dovuti a legami non saturi conferendo al materiale una serie di proprietà ottiche ed elettriche non presenti nel cristallino. A differenza del cristallino però, presenta una minore stabilità termica. Sulla base di ciò la ricerca ha cercato di combinare i vantaggi dovuti ai bassi costi del silicio amorfo con l'elevata efficienza e stabilità del silicio cristallino. Il risultato è stato il *film sottile di silicio policristallino* realizzato mediante cristallizzazione indotta via laser del silicio amorfo. I film amorfi sono realizzati mediante deposizione e accrescimento su substrato tramite tecniche quali lo Sputtering o la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [3-5].

Lo Sputtering consiste nel bombardare un bersaglio di silicio con ioni argon in presenza di idrogeno, in modo tale che si formino gruppi Si-H che diano luogo alla crescita del film; la PECVD, invece, consiste nell'innesco di una scarica a radiofrequenza (13,56 MHz) in un gas a bassa pressione (miscela silano, SiH_4 , e altri gas) per la formazione di un plasma freddo. Le specie attivate per impatto elettronico diffondono, depositandosi, verso il substrato tenuto a circa 200 °C.

Successivamente il silicio amorfo viene trattato mediante laser per la ricristallizzazione degli strati depositati. Proprio lo sviluppo di questa

tecnica (denominata LIC: Laser Induced Crystallization) [6,7] ha permesso di superare le difficoltà legate all'incompatibilità tra le altissime temperature (oltre i 400 °C e fino a 1000 °C) richieste dai tradizionali metodi di cristallizzazione del silicio (SPC, Solid Phase Crystallization [8]) e la stabilità termica e chimica dei substrati a basso costo come i vetri inorganici. Ciò è dovuto alla possibilità di concentrare, mediante fascio laser, grandi quantità di energia in regioni prossime alla superficie di uno strato di silicio e per intervalli di tempo estremamente brevi (20–100 ns), consentendo di ridurre enormemente la diffusione dell'onda di calore all'interno del substrato. In questo modo è stato possibile utilizzare anche il vetro come substrato.

Nello stesso istante, la realizzazione di dispositivi piatti di qualità elevatissima resa possibile dall'affermarsi della tecnologia Polysilicon, ha reso ancor più impellente la necessità di sostituire ai comuni substrati inorganici substrati polimerici trasparenti. I vantaggi legati all'utilizzo di un supporto organico, come già accennato in precedenza, sono:

- Riduzione peso e costi dei dispositivi;
- Resistenza e flessibilità dei polimeri → aumento della robustezza dei dispositivi.

La sostituzione del vetro con il polimero non è tuttavia un'operazione semplice. I problemi derivano dalla minore resistenza termica alle alte

temperature esibita dai materiali organici rispetto al vetro. Durante la deposizione e l'accrescimento del silicio infatti, il substrato è mantenuto a temperature di poco inferiori ai 200°C. A queste temperature la maggior parte dei polimeri commerciali presenta una certa instabilità dimensionale e quindi c'è deformazione del substrato. Occorre perciò selezionare polimeri dalle elevate caratteristiche di resistenza alle alte temperature.

Oltre a ciò, nella fabbricazione di dispositivi a film sottile di silicio policristallino, anche la successiva cristallizzazione dello strato amorfo risulta uno stadio particolarmente delicato. Infatti, in questa fase, potrebbe verificarsi la degradazione termica superficiale del polimero all'interfaccia col silicio. Occorre quindi regolare opportunamente la fluency del raggio laser in modo da limitare l'effetto di riscaldamento del substrato polimerico sebbene non si possa comunque escludere una eccessiva esposizione della matrice polimerica a temperatura elevata. Per tali ragioni occorre creare una barriera di protezione all'interfaccia tra il polimero e il silicio. A questo scopo un possibile accorgimento è quello di proteggere il substrato polimerico depositando preventivamente su di esso uno strato di ossido di silicio (SiO_2) (vedi fig. 2).

Questo solo accorgimento, tuttavia, non è chiaramente sufficiente. L'utilizzo dei substrati organici per la deposizione di film sottili di silicio

policristallino passa necessariamente attraverso un attento studio delle proprietà dei polimeri e delle possibilità di modificarne le caratteristiche in funzione delle applicazioni previste.

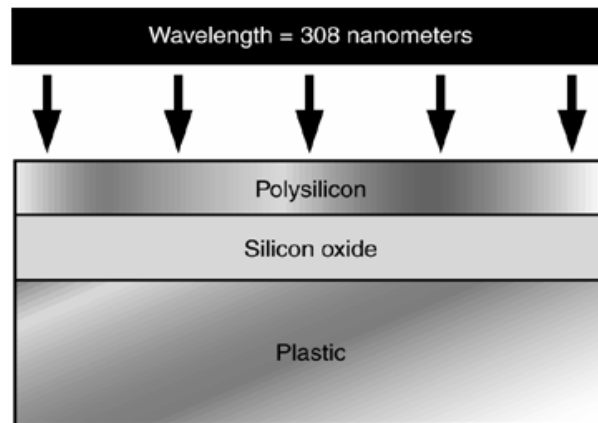


Fig.2 - Schema di cristallizzazione di silicio su substrato polimerico protetto da ossido di silicio