

喷墨印刷沉积的 PEDOT/PSS 薄膜导电性能

景亚霓¹, 胡文华¹, 张平¹, 魏志芬², 唐正宁¹, 钟传杰^{1*}

(1. 江南大学 信息工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 西安电力整流器有限责任公司, 陕西 西安 710077)

摘要: 利用压电喷墨印刷技术沉积了 PEDOT/PSS 有机导电薄膜, 研究了退火温度和乙二醇掺杂对薄膜导电性能的影响。实验结果表明: 未退火和退火温度为 120, 140, 160 °C 时, 薄膜表面平均粗糙度分别为 8.15, 4.10, 3.36, 2.66 nm; 乙二醇掺杂使导电激活能由未掺杂时的 0.096 eV 减小为 0.046 eV; 电导激活能减小表明 PEDOT 分子链从低电导率的卷曲构象向高电导率的伸展构象转变; 此外, 乙二醇掺杂促使 PSS 与 PEDOT/PSS 分离, 使团聚的 PEDOT/PSS 颗粒变小从而分散更均匀, 降低了表面粗糙度。

关键词: PEDOT/PSS; 喷墨印刷; 导电聚合物薄膜; 导电性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Conductive Properties of PEDOT/PSS Films Deposited by Ink-Jet Printing

JING Ya-ni¹, HU Wen-hua¹, ZHANG Ping¹,
WEI Zhi-fen², TANG Zheng-ning¹, ZHONG Chuan-jie^{1*}

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Xi'an XD Power Rectifier Co. Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: Conducting polymer PEDOT/PSS films were deposited utilizing piezoelectric ink-jet printing technology. The effect of annealing temperature, ethylene glycol doped on conductive properties of the films was studied. The results show that the average surface roughness of films when no annealing and annealing at 120, 140, 160 °C were 8.15, 4.10, 3.36, 2.66 nm, respectively; ethylene glycol doped reduces the conductive activation energy of the film from 0.096 eV (no-doping) to 0.046 eV. The decrease of the conductivity activation energy suggests that the PEDOT chain turns from the coil conformation of low conductivity into the expanded-coil conformation of high conductivity. In addition, the doping of ethylene glycol reduces the surface roughness of the films due to PSS separated from PEDOT/PSS and then the PEDOT/PSS particles become smaller and more evenly dispersed.

Key words: PEDOT/PSS; inkjet printing; conducting polymer film; conductive properties

1 引言

有机电子器件越来越受到人们的广泛关注。微图案化加工技术作为实现电子器件及其集成加工的必要手段, 成为有机电子领域的研究热点。

作为一项微图案化加工技术, 喷墨印刷技术已经成功应用于有机薄膜晶体管^[1]、有机发光二极管^[2]、有源矩阵显示阵列^[3]和 RC 滤波电路^[4]等有机电子器件及其电路的制造。与传统微电子制造工艺(如光刻等)相比, 喷墨印刷技术具有许多

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 60776056)

作者简介: 景亚霓(1961—), 女, 陕西西安人, 硕士, 讲师, 主要从事有机导电材料制备工艺的研究。

* 通讯联系人, E-mail: zhongchuanjie@jiangnan.edu.cn

优点:它不需要原始的模板,在薄膜沉积的同时可以实现图案化;可充分发挥有机材料可溶液加工的特点,高效实现有机薄膜在柔性和大面积衬底上的图案化加工,对衬底基本没有选择性;设备简单、操作简便,由于不需要高温加工,所以不会破坏有机材料的性能。因此,喷墨印刷技术被认为是最具有工业化前景的微加工技术之一^[5]。

本文将普通喷墨打印机进行改装,以聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸溶液作为“墨水”(PEDOT/PSS 水溶液),利用压电式喷墨印刷技术沉积了有机导电薄膜,测试了薄膜的电导特性和表面形貌,分析了退火和乙二醇掺杂对 PEDOT/PSS 薄膜导电性能的影响。

2 实 验

实验中采用的有机导电材料为质量分数为 1.3% 的聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸的水性分散体(美国 Aldrich 公司)。喷墨打印机采用 Epson ME1+ 型压电式喷墨打印机,它有 4 个打印头并拥有独立墨盒,不会造成溶液之间的交叉污染,改装后的打印机可以方便地更换各种溶液作为替代“墨水”,且容易清洗。衬底使用爱普生高质量光泽照片纸,它的表面有一层树脂涂层,可以有效防止液滴向纸基渗漏,并且表面平整光滑。为了使打印制备的膜具有一定厚度并减少针孔的产生,采用重复打印的方法制备样品。所制备的 PEDOT/PSS 薄膜的阻值达到兆欧级,为减少噪声干扰引起的误差,在此采用电压比较法测量薄膜的电阻。薄膜表面形貌采用北京本原纳米仪器有限公司 CSPM4000 型原子力显微镜在接触工作模式下分析。

3 结果与讨论

3.1 PEDOT/PSS 薄膜电导率与温度的关系

为了考察样品厚度的均匀性,测量了所制备的样品电阻和其长度及宽度的关系。测量结果表明薄膜的阻值与长度及宽度倒数具有良好线性关系,说明采用本文方法制备的薄膜厚度有良好的均匀性。图 1 是质量分数为 0.16% 的 PEDOT/PSS 溶液制备的薄膜样品的 $\ln \frac{1}{R}$ 与温度倒数 $\frac{1}{T}$ 的关系,即 $\ln \sigma$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系。样品尺寸长度为 1 cm,宽度为 0.35 cm,放置在真空度小于 133 Pa

的真空烘箱中测量。图 1 的上图是样品 1 和样品 2 在温度逐渐升高时电阻的变化,可以看到随着温度的升高,薄膜的电导率提高,但是两条曲线在 340 K 附近都出现转折,将曲线分割为斜率不同的两段近似直线;图 1 的下半部分是样品 3 从高温向低温降落时电导率的变化,这个过程中没有出现转折点,变化趋势近似为一条直线,而且直线斜率与升温过程中高温段的直线斜率基本相等。

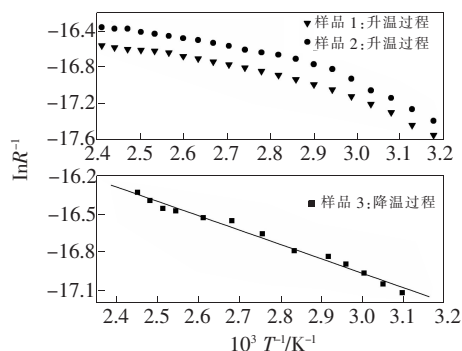


图 1 空气中 PEDOT/PSS 薄膜电导率随温度的变化
Fig. 1 Variation of conductivity of PEDOT/PSS film with temperature in air

升温过程中电导率变化在约 340 K 处存在转折表明:PEDOT/PSS 薄膜表面有水蒸汽的物理吸附,这种吸附是通过分子间引力(即范德华力)产生的,因此吸附能小,只要升高温度,就可以将被吸附的水蒸汽逐出薄膜表面。对于样品 1 和样品 2,随着温度升高,水蒸汽驱逐殆尽后不再对 PEDOT/PSS 薄膜的导电性能产生影响,因此它们在高温段的斜率相同;而对于样品 3,因为在初始阶段就处于高温,水蒸汽已经从薄膜表面脱附,所以降温过程的变化趋势为直线。此外,制备薄膜后立即在真空环境下进行升温测量, $\ln \sigma$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系曲线的斜率与样品 3 的斜率完全相同,这进一步证实了样品 1 和 2 电导率变化出现的转折现象是由于水蒸汽的物理吸附引起的。同时, $\ln \sigma$ 与 $\frac{1}{T}$ 的线性关系表明 PEDOT/PSS 是典型的跳跃式导电,并且电导率和温度满足以下关系:

$$\sigma \propto \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

其中, σ 为薄膜的电导率, σ_0 为常数, ΔE 为激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。根据拟合直线的斜率计算出 PEDOT/PSS 的激活能 ΔE 为 0.096 eV。

3.2 退火温度对 PEDOT/PSS 薄膜性能的影响

实验中制备了 4 个 PEDOT/PSS 薄膜样品, 退火温度分别为 80, 100, 120, 140 °C, 在真空度小于 133 Pa 的惰性气体氛围下的真空烘箱中退火 30 min。4 个样品退火前后的阻值变化如表 1 所示。数据表明, 随着退火温度的升高, 阻值相对的减小越来越大。图 2 给出了不同退火温度下薄膜在 AFM 接触工作模式下的表面形貌。未作退

火处理和和在 120, 140, 160 °C 退火的样品表面粗糙度分别为 8.15, 4.10, 3.36, 2.66 nm。退火处理后的表面粗糙度较退火前有显著改善。表面粗糙度的降低使得 PEDOT/PSS 薄膜表面的缺陷密度减小, 从而有利于改善薄膜的导电性能。

从实验结果可以看出, 退火温度控制在 160 °C 左右比较适宜。这与利用旋涂工艺制备的 PEDOT/PSS 薄膜的退火结果一致^[6]。

表 1 不同退火温度下 PEDOT/PSS 薄膜阻值的变化

Table 1 Decrease of PEDOT/PSS film resistance at different annealing temperature

退火温度(°C)	退火前阻值(MΩ)	退火后阻值(MΩ)	阻值相对变化(%)
80	0.917	0.785	14.4
100	1.080	0.896	17.0
120	0.925	0.680	26.5
140	0.636	0.403	36.6

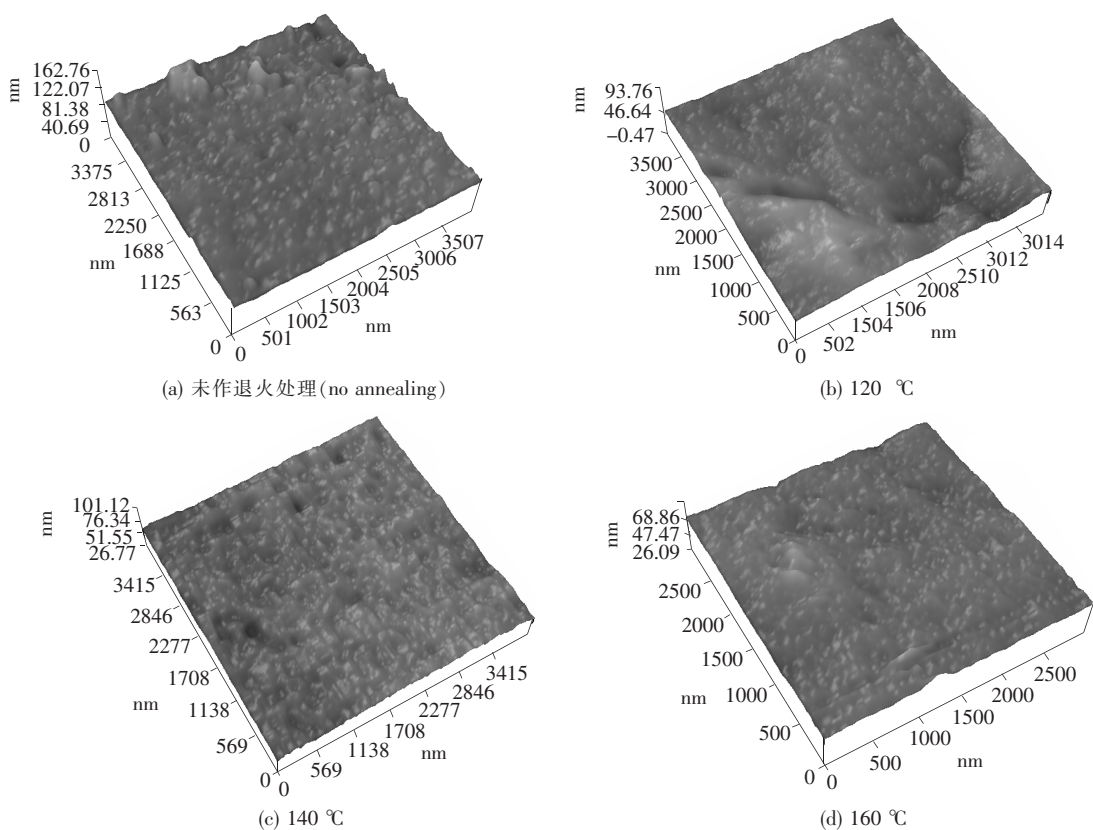


图 2 不同退火温度下 PEDOT/PSS 薄膜表面的 AFM 照片

Fig. 2 AFM images of PEDOT/PSS film at different annealing temperatures

3.3 乙二醇掺杂对 PEDOT/PSS 导电性能的影响

将乙二醇与质量分数为 0.16% 的 PEDOT/PSS 溶液按 1:10 的体积比混合, 超声振荡 30

min, 使得溶液混合均匀, 得到的二次掺杂态的 PEDOT/PSS 溶液作为“墨水”打印在衬底形成薄膜。图 3 是乙二醇掺杂的 PEDOT/PSS 薄膜真空状态下测试的电导率随温度的关系, 利用 $\ln \sigma$

与 $\frac{1}{T}$ 成线性关系,求得乙二醇掺杂后 PEDOT/PSS 薄膜的激活能 ΔE 大约为 0.046 eV,与无乙二醇掺杂的 PEDOT/PSS 薄膜相比,激活能减小一倍。

Jianyong Ouyang^[7] 等人利用旋涂工艺制备

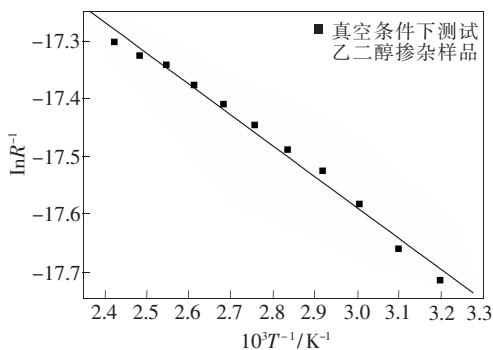
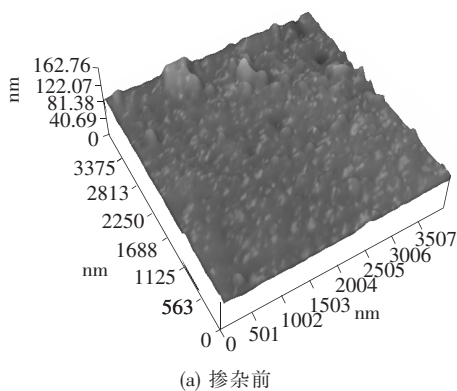
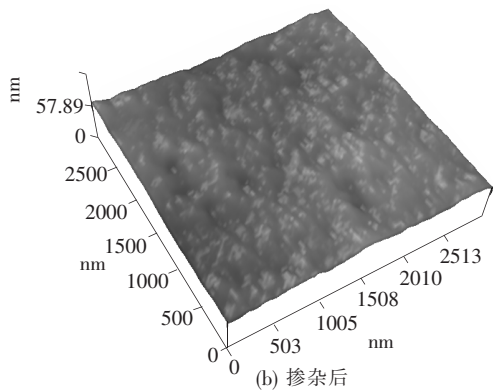


图 3 真空条件下乙二醇掺杂 PEDOT/PSS 薄膜电导率随温度的变化

Fig. 3 Variation of conductivity of ethylene glycol doped PEDOT/PSS film with temperature in vacuum



(a) 掺杂前



(b) 掺杂后

图 4 乙二醇掺杂前、后 PEDOT/PSS 膜表面的 AFM 照片。

Fig. 4 AFM images of PEDOT/PSS film before(a) and after(b) ethylene glycol-doped

4 结 论

利用喷墨印刷技术制备了有机薄膜晶体管的导电聚合物电极 PEDOT/PSS 薄膜。测试结果表明,薄膜表面的物理吸附对薄膜的导电性能产生很大影响,而退火和乙二醇掺杂可以显著改善

的乙二醇掺杂的 PEDOT/PSS 薄膜也得到同样的结果,他们认为在 PEDOT/PSS 薄膜中同时存在卷曲构象和伸展构象,带有多个极性基团的有机溶剂中的某个极性基团的偶极子与 PEDOT 链中的偶极子或正电荷相互作用,另一个极性基团与 PSS 链形成氢键,促使 PEDOT 链从低电导率的卷曲构象向高电导率的线性或伸展构象转变。而对于导电聚合物来说,伸展构象的共轭程度大于卷曲构象的共轭程度,因此伸展构象的激活能更低。

Wang^[8]、Jonsson^[9] 等人通过研究聚乙二醇、N-甲基吡咯烷酮、异丙醇等溶剂掺杂的 PEDOT/PSS 旋涂膜后认为:有机溶剂的二次掺杂促进了绝缘物质 PSS 与 PEDOT/PSS 粒子之间的相分离,导致 PSS 在薄膜表面的比例减小,从而在导电粒子 PEDOT 之间建立了良好的导电通路,薄膜的电导率提高。乙二醇掺杂促使 PSS 与 PEDOT/PSS 分离,使团聚的 PEDOT/PSS 颗粒变小从而分散更均匀,改善了表面粗糙度。

PEDOT/PSS 薄膜的导电性能,退火降低了薄膜表面的粗糙度,从而减小表面缺陷密度,有利于改善薄膜的导电能力;而乙二醇掺杂可以促进 PEDOT 分子链从低电导率的卷曲构象向高电导率的伸展构象转变,使激活能降低,并且掺杂促使 PSS 与 PEDOT/PSS 分离,从而降低了薄膜表面粗糙度。

参 考 文 献:

[1] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, *et al.* High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits [J]. *Science*, 2000, 290(5499): 2123-2126.
 [2] Bharathan J, Yang Y. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: Polymer light-emitting logo

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(21):2660(1-3).
- [3] Arias A C, Ready S E, Lujan R, *et al.* All jet-printing polymer thin-film transistor active matrix backplanes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(15):3304(1-3).
- [4] Chen B, Cui TH, Liu Y, *et al.* All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, 47(5):841-847.
- [5] 邢汝博, 丁艳, 韩艳春. 喷墨打印图案化高分子薄膜及其在有机电子器件加工中的应用 [J]. *分子科学学报*, 2007, 23(2):76-81.
- [6] 王振交, 杨辉, 席曦, 等. 有机光电导电材料 PEDOT-PSS 薄膜制备工艺研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38(增刊):393-395.
- [7] Ouyang J Y, Xu Q F, Chu X W, *et al.* On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment [J]. *Polymer*, 2004, 45(25):8443-8450.
- [8] Wang T J, Qi Y Q, Xu J K, *et al.* Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonic acid) film [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 250:188-194.
- [9] Crispin X, Jakobsson F L E, Crispin A, *et al.* conductivity of PEDOT-PSS plastic electrodes [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(18):4354-4360.

物理量量值表示法

物理量量值必须用阿拉伯数字表示。按规定,阿拉伯数字后的单位必须使用我国法定计量单位,在非普及性的科技书刊中,还应使用单位的国际符号。例如:1 m, 5 d, 12 m², 4 A, 2 000 m³/s, 273 K, 100~150 kg, 30 多 V, 400 余 t 等。

在非普及性的科技书刊中,非量值情况下也使用单位的国际符号。例如:“速度的单位为 m/s”,“每 mL 溶液……”等,只要不会引起误解,单位的国际符号可以用于一切使用单位的场合。

对于非物理量的量词前面的数字,一般也应使用阿拉伯数字,包括整数一至十。例如:1 支铅笔,2 台电视,3 组数据。

组合单位加词头的规则

a. 通过单位相乘构成的组合单位,通常词头加在第 1 个单位前面。例如:N·s 加词头 k,应为 kN·s。但常见的法定单位中有 2 个单位例外。一个是电阻率的单位 $\Omega \cdot m$,通常写成 $k\Omega \cdot m$, $M\Omega \cdot m$,但当加词头 c 时,则要写成 $\Omega \cdot cm$;另一个是货运量单位“吨公里”写成 $t \cdot km$ 。

b. 通过单位相除或相乘除(分数形式)构成的组合单位,词头一般加在分子的第 1 个单位前,分母一般不加词头。例如:摩尔熵单位 $J/(mol \cdot K)$ 加词头 k,应写成 $k J/(mol \cdot K)$,不能写成 $J/(mmol \cdot K)$,虽然 $kJ/(mol \cdot K) = J/(mmol \cdot K)$,但 $J/(mmol \cdot K)$ 是不规则的。

c. 一般不在组合单位的分子分母同时加词头。

d. 组合单位的分母为长度、面积、体积单位或分子为 1 时,分母可按习惯与方便选用某些词头。

e. 质量单位 kg 例外。