

透明 PANI/ATO 杂化导电薄膜的制备与表征

林毅¹ 陈奇^{*,1,2} 宋鹂² 侯凤珍² 陆剑英²

(¹ 华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237;)

(² 华东理工大学材料科学与工程学院, 无机材料系, 上海 200237)

摘要: 以聚苯胺和掺锑的氧化锡作为主要原料、采用溶胶-凝胶法制备了新型有机-无机杂化的透明导电薄膜, 薄膜的可见光透过率为 80% 以上、电导率达到 $1\sim 10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。着重研究了制备过程中热处理温度、引入水量以及浸涂液浓度对薄膜的结构、可见光透过率和电导率的影响。确定了薄膜的最佳工艺条件为: 热处理温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、引入水量为 $R_w=12$ 、浸涂液的浓度为 $114\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。浸涂液的粘度可在长达 25 d 的时间内保持稳定。

关键词: 有机-无机杂化; 溶胶-凝胶法; 透明导电膜

中图分类号: O613.53; O614.43²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0459-05

Preparation and Characterization of Transparent and Conductive PANI/ATO Hybrid Films

LIN Yi¹ CHEN Qi^{*,1,2} SONG Li² HOU Feng-Zhen² LU Jian-Ying²

(¹Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(²Department of Inorganic Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: New organic-inorganic hybrid films with relative high conductivity and good optical transmittance were synthesized by polymerization of antimony-doped tin oxide in the presence of polyaniline *via* a sol-gel method. Visible light transmittance of the obtained film was over 80%, and its conductivity reached $1\sim 10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The effects of heat treatment, water content and concentration of solutions on the structure, transmittance and conductivity of the hybrid films were investigated. The optimized preparation conditions are as follows: the heating temperature of $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, water content R_w of 12 and the concentration of the solution being $114\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The viscosity of the dipping solution was almost unchanged during 25 days.

Key words: organic-inorganic hybrid; sol-gel method; transparent and conductive film

0 引言

透明导电膜是一种十分重要的光电材料, 以其可见光范围内的高透射比、红外高反射比以及半导体特性, 广泛地应用于太阳能电池、显示器、气敏元件、抗静电涂层以及半导体/绝缘体/半导体(SIS)异质

结、现代战机和巡航导弹的窗口、汽车窗导热玻璃等方面^[1]。

透明导电薄膜的制备方法有^[2,3]: 溶胶-凝胶法、热解喷涂法、磁控反应溅射法、化学气相沉积法、电子束蒸发法、射频反应溅射法、仿生法等。其中, 溶胶-凝胶法由于具有生产成本相对较低、镀膜效率

收稿日期: 2005-09-28。收修改稿日期: 2005-12-27。

*通讯联系人。E-mail: qichen@ecust.edu.cn

第一作者: 林毅, 男, 24岁, 硕士研究生; 研究方向: 有机-无机透明导电薄膜的研究。

高、均匀性好等优点,适合于规模化生产,尤其受到人们广泛的重视。最为重要的是通过溶胶-凝胶法能够制备出分子级均匀的有机-无机杂化材料,因此特别适合制备有机-无机导电薄膜。但溶胶-凝胶合成过程中工艺参数对于所得薄膜的结构和性能会有较大影响,需精确控制。

目前 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}(\text{ITO})$ 、 $\text{Sb}:\text{SnO}_2(\text{ATO})$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}(\text{ZAO})$ 等无机氧化物导电薄膜^[4-6]应用广泛,靶材制备与成膜工艺较为成熟,已形成产业化生产。但他们都有缺点,比如 ITO 中的铟有剧毒,在制备和应用中对人体有害;薄膜脆性大、弹性差,无法与柔性基底结合;合成需要较高温度,无法沉积在高分子基材上等。高分子导电聚合物有聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等^[7-9],其中聚苯胺(PANI)因易于加工和掺杂、柔软性好、原料便宜易得、具有良好的环境稳定性,常被用来制备高分子导电薄膜。但高分子导电薄膜也存在机械强度和电导率较低,耐热性及化学稳定性不佳等缺点。

当前科技的发展对透明导电薄膜的性能提出了更高的要求。例如,可折叠式显示屏上的导电薄膜要具有可弯曲性,触摸屏上的导电薄膜需要较好的耐磨性和耐蚀性,飞机上有机玻璃窗户表面用来加热除霜的薄膜必须与有机基体能牢固结合,但单一相的有机或无机的导电薄膜都无法完全满足此类要求。有机-无机透明导电薄膜综合了有机与无机材料各自的优点,有可能达到多方面的要求,但是此类研究目前尚少。最近, Kim 和 Honma 等^[10]制备了磷钨酸(PWA)/十六碳烷基三甲铵氯杂化体系,薄膜在 150 °C 时的电导率为 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; Aparicio 和 Castro 等^[11]用共聚法合成了(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)共聚物/硅系统的薄膜,在 120 °C 时的电导率为 $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这类导电薄膜的不足是电导率都较低,而且不透明。制备有机-无机杂化透明导电薄膜的难点主要是提高电导率的同时确保有机、无机物形成均相以便提高光透过率^[12]。

本工作选择了新颖的 PANI/ATO 系统,采用溶胶-凝胶法制备了新型有机-无机杂化透明导电薄膜,通过改变热处理温度、引入水量以及浸涂溶液的浓度等工艺参数,确定了杂化薄膜的最佳制备工艺,获得了性能较好的透明导电杂化薄膜。

1 实验部分

1.1 透明导电薄膜的制备工艺

本实验以掺杂三氯化锑 (SbCl_3) 的氯化亚锡

($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为无机前驱体,使 $n_{\text{SbCl}_3}:n_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=1:20$; 溶剂为无水乙醇,在硝酸催化下与水反应,制得无机溶胶液。

用乳液聚合法合成十二烷基苯磺酸 (DBSA) 掺杂的聚苯胺,将聚苯胺粉末溶于三氯甲烷,然后与上述掺杂的氯化亚锡无机溶胶液混合均匀,有机-无机杂化液在室温下放置 1 d, 以备浸涂。上述系统中 $w_{\text{PANI}}:w_{\text{PANI}+\text{SnO}_2}=0:1:20, 1:10, 3:20, 3:10$, 分别用 P0、P5、P10、P15、P30 表示。

薄膜制备过程如下:将洗净干燥的普通载玻片浸入杂化溶液中,静置 20 s 后匀速提拉,控制提拉速度为 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。然后将沉积了薄膜的载玻片放入 50 °C 烘箱干燥 30 min, 以避免在高温热处理时薄膜表面出现开裂现象。经过预处理的薄膜再经过不同温度的热处理 1 h 后,就制成透明导电薄膜。

1.2 分析测试方法

采用 CRY-2 型差热分析仪和 WRT-1 型热失重分析仪分别进行凝胶的 DTA 和 TG 测试,干凝胶粉经过 80 °C 预处理,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 采用 TJ270-30A 型双光束红外分光光度计测试薄膜的红外吸收; 以 SB2231 型直流数字电阻测试仪检测薄膜的电阻; 采用 S53/54 型可见光分光光度计对薄膜的透光率进行测试; 以 NDJ-8S 型数显粘度计测试浸涂液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对杂化薄膜结构和性能的影响

图 1 为 PANI 含量为 15%(P15)的干凝胶粉的差热和热重分析曲线。图 1 中 DTA 曲线在 80 °C 有 1 个吸热峰,是凝胶中物理吸附水、有机溶剂挥发导致的; 150 °C 处有 1 个放热峰,并且伴随 3% 的失重,这

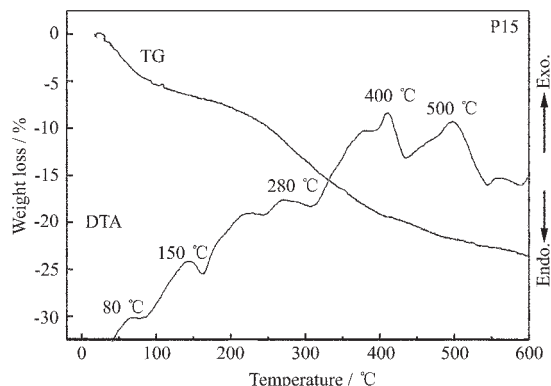


图 1 P15 干凝胶粉的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the dried gel P15

主要是失去凝胶中的少量结构水所致^[13]。在 280 °C 处有 1 个小的放热峰,是掺杂于 PANI 中的掺杂剂脱离造成的,相应的在 TG 曲线上对应 5% 的质量损失。在 400 °C 的放热峰,是 SnO_2 粒子结晶造成的^[14];在 500 °C 的放热峰是 PANI 氧化分解所致^[15]。由于热处理过程中一直有失重存在,因此升温速率不宜太快,尤其在 250~400 °C 温度区间,以免造成薄膜表面的开裂。

PANI 和不同热处理温度下样品 P30 的红外吸收光谱如图 2 所示。3450 cm^{-1} 附近是 OH⁻ 的吸收峰,在样品 PANI 中不存在此吸收峰。2950 cm^{-1} 是 PANI 中 C-N 的吸收峰^[15],当热处理温度升高到 350 °C 时,此峰已经基本消失。在 1620 cm^{-1} 处的峰是 PANI 分子链中醌式结构所引起的;1490 cm^{-1} 是苯环的特征峰^[16],在 350 °C 热处理后此峰也消失。1270 cm^{-1} 是 C-H 的吸收峰^[17],1130 cm^{-1} 是醌环的吸收峰^[15],780 cm^{-1} 是苯环中 C-C 键弯曲振动造成的,550 cm^{-1} 是 Sn-O-Sn 的吸收峰^[18],这些振动峰在 200 °C 以上的红外图谱中均存在。根据差热和红外分析,掺杂的 PANI 在高于 300 °C 热处理后,结构会有所破坏,因此热处理温度不应超过 300 °C。

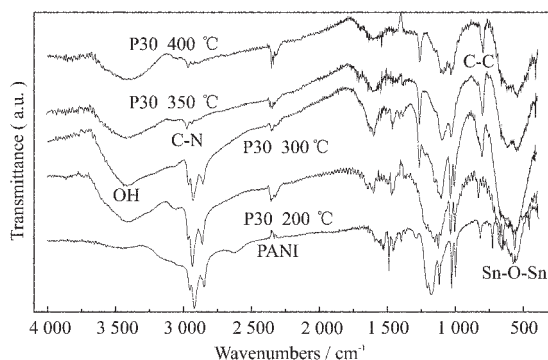


图2 PANI 和不同热处理温度下样品 P30 的红外吸收光谱

Fig.2 FTIR spectra of PANI and samples P30 treated at different temperature

图 3 为经不同温度下热处理后样品 P30 的透过率。在温度等于和小于 300 °C 时,透过率高于 80%;而当温度高于 300 °C 时,透过率均有所下降。主要因为热处理温度高于 300 °C,如图 1 所示,PANI 的掺杂剂将分解,但无法完全燃烧,会残留在薄膜中,从而降低了薄膜的透过率。其次,在温度较高(350~400 °C)时, SnO_2 已有所析晶,但状态不完整、结晶粒径较小,所以光学透过率有所降低。因此,在 300 °C 下热处理可获得具有较高可见光透过率的杂

化薄膜。

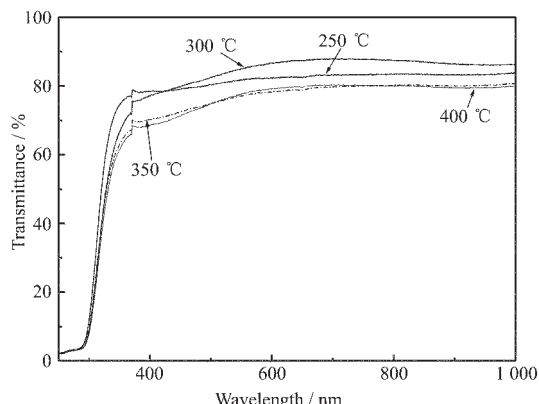


图3 样品 P30 在不同热处理温度下的透过率

Fig.3 Optical transmittance of sample P30 treated at different temperature

图 4 是样品 P15 和 P30 在不同热处理温度下的电导率。由图可见,样品 P15 和 P30 的电导率随着热处理温度的上升而略有增大。这可能是因为随热处理温度的提高和时间延长,薄膜中残余的杂质(如 Cl⁻等)可进一步除净,从而提高电导率;而且随热处理温度的提高和时间的延长,薄膜中 SnO_2 晶粒长大和结晶度提高,使得载流子沿晶界迁移时由于晶界散射作用造成迁移率下降的效应减小,从而进一步提高电导率。

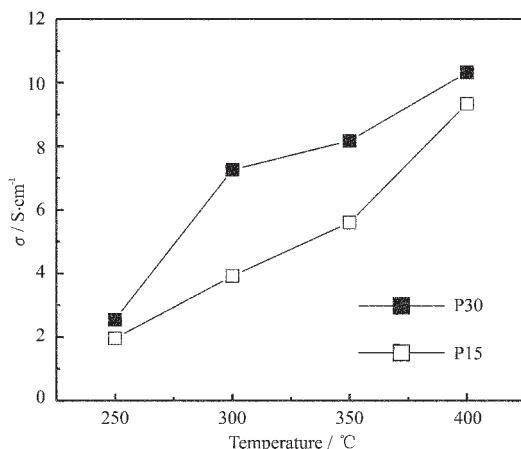


图4 样品 P15 和 P30 在不同热处理温度下的电导率

Fig.4 Conductivity of samples of P15 and P30 treated at different temperature

2.2 引入水量和浸涂液浓度对凝胶特性和薄膜性能的影响

以溶胶-凝胶法制备薄膜时,体系中引入水量会影响浸涂液的胶凝时间和粘度,也就影响着最佳的制膜时间和薄膜质量。溶胶液中引入水量设为: $R_w =$

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3}$ 。图 5 为 P30 溶胶液中水量与胶凝时间的关系和水量为 $R_w=12$ 时浸涂液粘度与时间的关系曲线。由图可见: $R_w=6\sim 15$ 时,溶液的胶凝时间均长达 33 d 以上;当水量增加时,由于会加速水解和聚合反应,因此浸涂液的胶凝时间明显缩短。但 R_w 值大于 12 后,溶液的胶凝时间变化不大。图 5 中还显示,样品 P30($R_w=12$)的浸涂液的粘度可在长达 25 d 的时间内保持稳定,这非常有利于浸涂工艺。

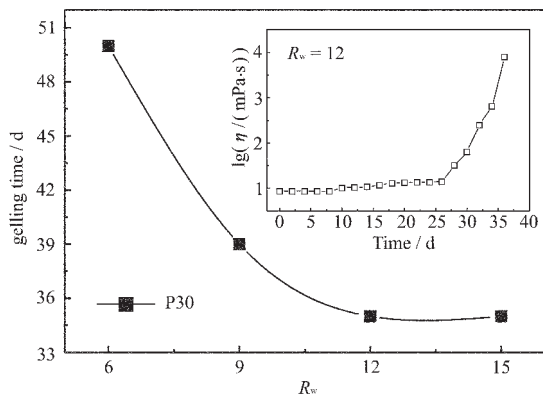


图 5 体系中水量与胶凝时间和浸涂液粘度与时间的关系

Fig.5 Relationship of gelling time with water content and viscosity of solution with time

图 6 是经 300 °C 下热处理后样品 P30 的透过率与配液时引入水量的关系。从图中可以看出:当 R_w 小于 15 时,薄膜的可见光透过率可达到 85% 左右;而当水量达到 15 时,透过率有所下降,约为 80%。这主要是因为聚苯胺由三氯甲烷溶解,然后加到掺 Sb 的 SnO_2 溶胶中,当水量达到 15 时,初始配液时引入过多的水会使聚苯胺溶液变浑浊,导致涂层质量变差,造成薄膜可见光透过率下降。

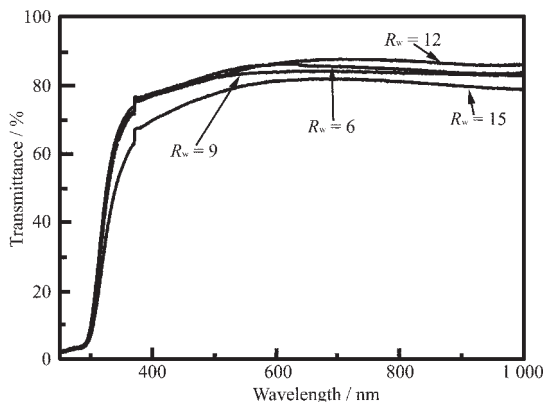


图 6 体系中水量与薄膜透过率的关系

Fig.6 Relationship of optical transmittance of the films with water content

图 7 为配液时引入水量和浸涂液浓度与相应薄膜经 300 °C 热处理后电导率的关系。从图中可以看出:随着引入水量的增加,薄膜的电导率先增加后减少,当 $R_w=12$ 时,薄膜的电导率达到最大值。这主要是因为水量的增加会加速锡醇的水解、缩聚反应的进行,有利于无机网络结构的形成,从而提高薄膜的电导率。当 $R_w=15$ 时,电导率不升反降,主要是因为过多的水会与十二烷基苯磺酸(DBSA)反应,这影响到聚苯胺的掺杂,减小了导电性和溶解性^[15],而溶解性的下降也会影响浸涂溶液的清澈程度,导致薄膜的可见光透过率有所下降,这也在图 6 中得到证明。图 7 还显示:随着浸涂液浓度的上升,所得薄膜的电导率值有所提高。因此在一定范围内,配制时较高的浸涂液浓度对薄膜的电导率较有利。

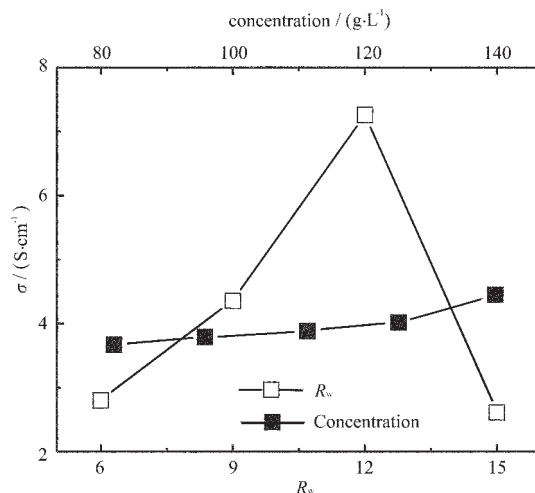


图 7 水量和浸涂液浓度与电导率的关系

Fig.7 Relationship of conductivity of films with water content and concentration of solutions

本工作通过调整各工艺参数,可合成电导率和透光率均较好的新型有机-无机杂化薄膜,今后将对聚苯胺的含量和引入掺杂导电离子对杂化薄膜性能的影响做进一步深入的研究。

3 结 论

本工作采用溶胶-凝胶法,通过调节工艺参数,制得了新型透明 PANI/ SnO_2 杂化导电薄膜,薄膜的可见光透过率为 80% 以上、电导率达到 $1\sim 10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。并得到以下结论:

(1) 根据探索热处理温度对薄膜电导率和透过率的影响、以及对热分析和红外吸收光谱的研究,确定薄膜合适的热处理温度为 300 °C;

(2) 当配液时引入水量 $R_w=12$ 、浸涂液的浓度为

114 g·L⁻¹ 时,在 300 ℃下热处理后可制得具有较好导电性能和光学性能的薄膜。浸涂液的粘度可在长达 25 d 的时间内保持稳定,很适于浸涂工艺。

参考文献:

- [1] CHEN Guang-Hua(陈光华), DENG Jin-Xiang(邓金祥). *New materials and applied technology*(新型电子薄膜材料). Beijing:Chemical Industry Press, **2002**.408
- [2] ZHAO Yu-Tao(赵玉涛), HE Wei-Feng(何维凤), LI Su-Min(李素敏). *Jiangsu Daxue Xuebao(Journal of Jiangsu University)*, **2005**,**26**(1):62~66
- [3] ZHAO Peng(赵 鹏), HAO Xi-Hong(郝喜红), XU Qi-Ming(许启明), et al. *Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao(J. Functional Materials and Devices)*, **2005**,**11**(2):201~206
- [4] Vasu V, Subrahmanyam A. *Materials Science & Processing*, **2005**,**80**(4):823~827
- [5] Zhang J R, Gao L. *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, **87**:10~13
- [6] Fu E G, Zhuang D M, Zhang G. *Microelectronics Journal*, **2004**,**35**:383~387
- [7] Bubb D M, O'Malley S, Antonacci C. *Materials Science & Processing*, **2005**,**81**(1):119~125
- [8] Krivana E, Visya C, Kankareb J. *Electrochimica Acta*, **2005**, **50**:1247~1254
- [9] Choa S H, Kima W Y, Jeongb G K, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**,**255**:79~83
- [10] Kim J D, Honma I. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:547~552
- [11] Aparicio M, Castro Y, Duran A. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:333~340
- [12] LI Chuan-Feng(李传峰), SHAO Huai-Qi(邵怀启), ZHONG Shun-He(钟顺和). *Huaxue Jinzhan(Progress in Chemistry)*, **2004**,**16**(1):83~89
- [13] YAN Zhi-Gang(阎智刚), LIU Yuan-Hong(刘远宏), HU Xin-Guo(胡信国). *Dianchi(Battery Bimonthly)*, **2000**,**30**(5):207~208
- [14] WANG Zhan-He(王占和), HAO Qun(郝 群). *Guangxue Jishu(Optical Technique)*, **2001**,**27**(1):22~24
- [15] XIA Lin(夏 林), NING Ping(宁 平). *Hecheng Cailiao Laohua Yu Yingyong(Aging and Application of Synthetical Materials)*, **2002**,**4**:15~17
- [16] LI Yong-Ming(李永明), WAN Mei-Xiang(万梅香). *Gaofenzi Xuebao(Acta Polymeric Sinica)*, **1998**,**2**(4):177~184
- [17] DAI Guo-Riu(戴国瑞), WANG Xiao-Wei(王晓薇), MA Zhe(马 哲), et al. *Gongneng Cailiao(Functional Materials)*, **1999**,**30**(5):543~545
- [18] Banerjee A N, Kundoo S, Saha P, et al. *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **2003**,**28**:105~110