

有机光电导电材料 PEDOT-PSS 薄膜制备工艺研究*

王振交¹, 杨辉², 席曦¹, 乔琦², 季静佳^{3,4}, 李果华^{1,4}

(1.江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122; 2.江南大学 信息工程学院, 江苏 无锡 214122;

3.无锡尚德太阳能电力有限公司电池研发部, 江苏 无锡 214082; 4.江苏省光伏工程技术中心, 江苏 无锡 214082)

摘要: PEDOT (聚乙撑二氧噻吩) 是一种新型的有机导电材料, 具有高电导率、好的环境稳定性、在掺杂状态是透明的等优点, 这些优点使其在制备有机电致显示、有机太阳能电池等有机光电器件中得到广泛应用。研究了用旋涂方法制备 PEDOT-PSS 的工艺, 考察了所得薄膜厚度、均匀性与溶液的浓度、基片旋转速度之间的关系, 另外退火温度和时间对薄膜的均匀性也有很大影响。通过最小二乘法对数据进行拟合, 得出 PEDOT-PSS 在 1.3% (质量分数) 的情况下薄膜厚度随转速的变化曲线和经验公式, 利用 AFM、椭偏仪等仪器研究旋涂工艺对 PEDOT-PSS 导电膜的厚度、粗糙度等性质的影响。

关键词: 旋涂; PEDOT-PSS; 退火; AFM; 最小二乘法
中图分类号: O482.7 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-0393-03

1 引言

PEDOT (聚乙撑二氧噻吩) 是一种新型的有机导电材料, 具有高电导率、好的环境稳定性、在掺杂状态是透明的等优点, 这些优点使其在制备有机电致显示、有机太阳能电池、超级电容器等电子器件中得到广泛应用。通常 PEDOT-PSS 作为有机器件的阳极 ITO 的替代物或修饰物, 或作为有机器件的空穴缓冲层和空穴注入层, 可以大幅度提高有机器件的性能, 如在 (有机发光二极管) OLED 中加入 PEDOT-PSS 作为空穴注入层可以降低开启电压、提高光通量等, 在有机太阳能电池中加入 PEDOT-PSS 作为空穴阻挡层可以增加开路电压、短路电流, 从而提高电池的光电转换效率。通过加入一些溶剂如: DMSO (二甲基亚砜) 或多羟基的有机物如乙二醇、丙三醇等可以提高电导率几十倍甚至上百倍, 这与薄膜的表面态有很大关系, 研究发现这归因于化合物和 PEDOT-PSS 侧链之间的相互作用^[1]。本工作研究了用旋涂方法制备 PEDOT-PSS 的工艺, 考察了所得薄膜厚度、均匀性与溶液的浓度、基片旋转速度之间的关系, 另外退火温度、加入的添加剂的特性和量的多少对薄膜的均匀性也有很大影响。通过最小二乘法对数据进行拟合, 得出 PEDOT-PSS 在 1.3% (质量分数) 的情况下薄膜厚度随转速的变化曲线和经验公式, 利用

AFM、椭偏仪等仪器研究旋涂工艺对 PEDOT-PSS 导电膜的厚度、粗糙度等性质的影响。

2 旋涂的基本过程

旋涂是现代半导体工业中的一项成熟的处理工艺, 普遍把旋涂过程分为如下 4 个阶段: 沉积、扩散、旋离和蒸发 (一般来说蒸发和其它 3 个阶段同时进行)。

(1) 沉积阶段: 也称下料阶段, 即把经稀释过的旋涂液滴加在静止或低速旋转的基片上, 一般滴加过量的旋涂液, 主要是让旋涂后薄膜能够全部覆盖基片的表面, 同时能够保证膜的连续性。

(2) 扩散阶段: 基片被加速到高速旋转状态, 基片旋转时产生强大的离心力作用在旋涂液上, 使旋涂液在基片表面形成波前径向外流, 在基片表面形成较均匀的薄膜。

(3) 旋离阶段: 旋涂溶液中残余的溶剂在高速旋转下挥发。转速在 2000~8000r/min 之间。最初在离心力的作用下薄膜会逐渐变薄, 直到由于溶剂的挥发导致膜不再变薄。

(4) 蒸发阶段: 蒸发伴随着前 3 个阶段, 蒸发的快慢也直接影响着薄膜最终厚度和均匀性。如果蒸发太快, 在溶液表面形成固态晶粒, 这会影响溶液在基片表面的流动, 有可能会引起薄膜缺陷。

旋涂可以用来制备多种不同厚度的薄膜, 在旋涂工艺中影响薄膜厚度的主要因素是旋转的角速度, 其它因素固定时薄膜厚度与角速度的平方根的倒数成正比^[2]。通常当涂层厚度增加时, 在旋涂液没有到达基片边沿时就会蒸发完, 正是由于这个原因, 厚膜通常用多次旋涂的方式来制作, 这样制得的膜效果比较好。

3 实验

3.1 材料和仪器

(1) 直径为 125mm 的抛光硅片; (2) 从美国 ALDRICH 公司购买的 PEDOT-PSS 水溶液, 浓度为 1.3% (质量分数), 密度 1g/ml (25℃), 黏度 87cps, 表面张力约 75mN/m; (3) 超声清洗仪; (4) 椭偏仪, 用于测试膜厚; (5) 中国科学院微电子中心生产的 KW-4A

* 收到稿件日期: 2007-06-20

通讯作者: 李果华

作者简介: 王振交 (1983-), 男, 江苏宿迁人, 江南大学理学院光信息科学与技术专业本科生, 现已被录取为江南大学理学院光学工程 2007 级研究生。

型台式匀胶机; (6) 通氮气的烧结炉, 用于退火; (7) 恒温干燥箱, 用于烘干; (8) 中国科学院生产CSPM4000型原子力显微镜(AFM), 用于观察薄膜表面。

3.2 实验方案

实验分为两个部分, 第一部分是以前以硅为基底进行旋涂实验, 主要研究薄膜厚度与基片旋转角速度、浓度之间关系, 厚度由椭圆仪测量; 第二部分是以前以ITO玻璃为基底进行的实验, 主要研究转速、退火时间等因素对薄膜表面态、均匀性的影响, 主要利用AFM观察PEDOT-PSS的表面态和均匀性。

3.3 溶液配制

(1) 1.3%(质量分数)的PEDOT-PSS水溶液直接使用; (2) 浓度为0.9%(质量分数)、1.1%(质量分数)的PEDOT-PSS水溶液用1.3%(质量分数)的PEDOT-PSS水溶液用水稀释后超声振动10min; (3) 8%的HF酸由42.1%的HF酸稀释而成; (4) 加入DMSO的样品中是在1.3%(质量分数)PEDOT-PSS水溶液中加入5%的DMSO。

3.4 薄膜制备

3.4.1 抛光硅片为基底的实验

3.4.1.1 硅片的处理

用机械抛光的方法对硅片进行打磨、抛光处理; 用8%的HF酸浸泡5min; 用去离子水超声后冲洗干净; 干燥氮气流吹干。

3.4.1.2 处理说明

由于测量厚度的椭圆仪要求基片很平滑, 所以使用切割后进行抛光处理的硅片; 用8%的HF酸浸泡硅片5min主要用于去除表面不均匀的二氧化硅膜, 浸泡时间一般不要超过10min。实验发现在浸泡过程中硅片表面会有气泡产生, 不加热情况下部分气泡会吸附在硅片表面, 阻止了氢氟酸与二氧化硅的进一步反应, 而没有气泡的区域会一直反应, 从而导致腐蚀的效果不好, 硅片表面凹凸不平, 为防止出现这种情况在腐蚀的时候最好进行轻微搅拌, 由于氢氟酸是挥发性酸, 所以不能进行加热或超声处理。

3.4.1.3 旋涂

实验中设定旋涂初速为400r/min, 10s; 高速2000~8000r/min, 40s; 旋涂完成之后, 在恒温烘烤箱中150℃烘烤15min。

3.4.1.4 结果分析

图(1)中3条曲线分别表示PEDOT-PSS溶液浓度为1.3%(质量分数)、1.1%(质量分数)、0.9%(质量分数)时厚度随旋转角速度变化的关系。

前人对旋涂中不同工艺参数对薄膜最终厚度的影响也做了大量研究^[2-5]。最终薄膜厚度与转速、浓度之间应有如下关系: $h_f = \frac{KC_0^2}{\sqrt{\omega}}$; 式中 h_f 为薄膜厚度, C_0 (%)为溶液浓度, ω 为旋膜转速, K 为一常量, 但DAUGHTON和WASHO等人研究表明工业上的液体 C_0

和 ω 的指数可略有不同。

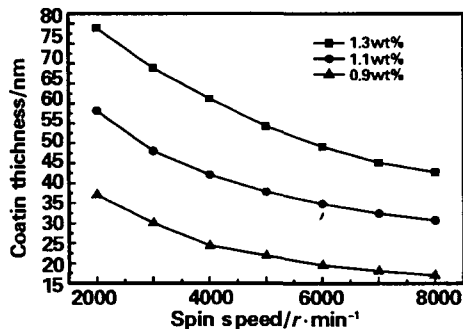


图1 厚度与施涂速率的对比

Fig 1 Coating thickness vs spin speed

如果研究转速与薄膜厚度之间的关系, 结合上述前人的研究, 可对浓度为1.3%(质量分数)时膜厚随转速的变化关系曲线利用最小二乘法拟合, 得到拟合曲线方程为:

$$h_f = -618.241 + 9467.52\omega^{-0.2464}$$

浓度为1.1%(质量分数)、0.9%(质量分数)可用类似方法得出。拟合曲线如图(2):

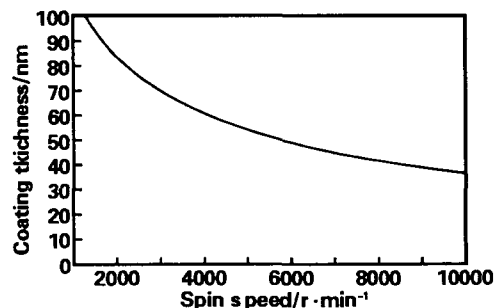


Fig 2 Fitting curve

3.4.2 ITO玻璃为基片的实验

3.4.2.1 ITO玻璃清洗

用无尘布、清洁剂和去离子水清洗干净, 在丙酮中超声处理20min, 在异丙醇中超声处理20min, 再在去离子水中超声处理20min, 后用去离子水冲洗干净, 干燥氮气流吹干, 最后紫外-臭氧处理10min。

3.4.2.2 旋涂

实验中设定旋涂初速为400r/min, 10s; 高速均为2000~8000r/min, 40s, 旋涂后, 样品在氮气环境下退火处理30~40min, 然后用AFM观察薄膜表面, 得到薄膜表面的二维、三维图像、和粗糙度分析报告。

4 结果分析

4.1 退火温度与薄膜表面态之间关系研究

实验中共制备5个样品, 编号分别为(a)(b)(c)(d)(e), 制备样品的PEDOT-PSS溶液浓度均为1.3%(质量分数); 转速均为8000r/min, 40s; 退火时间均为30min。样品(a)(b)(c)(d)(e)的退火温度分别为120、150、180、220、250℃。通过粗糙度分析报告知样品(a)(b)(c)(d)(e)均方根粗糙度分别为1.66、1.89、1.79、2.0和5.05nm, 可见温度对薄

膜表面的粗糙度影响并不大。(a)(b)(c)样品之间的粗糙度仅相差0.2nm左右,但退火温度不宜太高,当退火温度在220℃时粗糙度变大,当退火温度达到250℃时粗糙度达5.05,远大于其它样品。可见比较适宜的退火温度在120~180℃之间,这与T.P.Nguyen研究结果一致^[6]。其中样品(a)和(e)的三维AFM图像如图(3)。

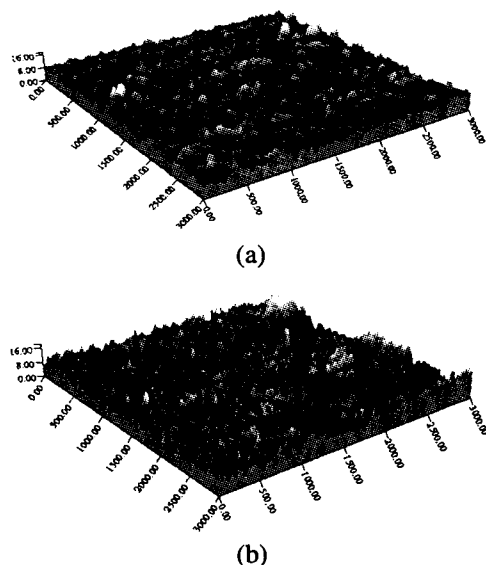


图3 PEDOT-PSS 薄膜的三维AFM图像

Fig 3 3D-AFM pictures of PEDOT-PSS thin film

4.2 转速与薄膜表面态之间关系

制备样品时退火温度均为150℃,30min;浓度均为1.3%(质量分数),图4中(a)(b)分别代表转速为8000r/min,40s和6000r/min,40s的样品。由样品的三维AFM图像结合粗糙度分析报告可以得出转速越高则薄膜的均匀性越好。AFM图像如图4。

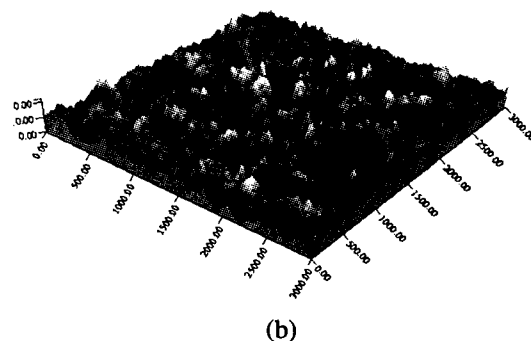
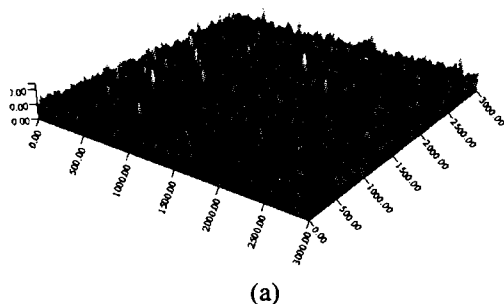


图4 PEDOT-PSS薄膜的三维AFM图像
Fig 4 3D-AFM pictures of PEDOT-PSS thin film

5 结论

综上所述,对旋涂膜厚具有显著性影响的因素是浓度和转速;并且浓度越低,转速越高,则膜厚越小,均匀性越好;浓度越高,转速越低,则膜厚越大,均匀性越差。退火温度也会对薄膜均匀带来一定的影响。在实际旋涂过程中,除了考虑浓度、转速等主要旋涂因素外,还必须考虑外界因素,如ITO表面的光洁程度等对薄膜的影响。

致谢:感谢江南大学纺织服装学院纳米纺织材料教育部重点实验室提供AFM测试,保障了实验的完整性。

参考文献:

- [1] Ouyang Jianyong, Chu Chiwei, Chen Fangchung, et al. [J]. Journal of Macromolecular, Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 2004, 41(12): 1497-1511.
- [2] Daughton W J, Givens F L. [J]. J Electrochem Soc, 1982, 129 (1): 173-179.
- [3] Emsue A G, Bonner F T, Peck L G. [J]. J A P, 1958, 29: 858-862.
- [4] Lai Juey H. [J]. Society of Plastics Engineers, 1979, 19: 1117-1121.
- [5] Spangler L L, Torklson J M, Royal J S. [J]. Society of Plastics Engineers, 1990, 30:644-653.
- [6] Jiyoun Seol, Matthew L Monroe, Timothy J Anderson. [J]. Journal of Macromolecular, Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 2004, 30(12): 1420-1511.

Investigation on the fabrication of polymer film PEDOT-PSS using spin coating

WANG Zhen-jiao¹, YANG Hui², XI Xi¹, QIAO Qi², JI Jing-jia^{3,4}, LI Guo-hua^{1,4}

(1.School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2.School of Information Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3.Suntech Power Co.,Ltd. PV Cell R&D Dept. Wuxi 214082, China; 4.Jiangsu Photovoltaic Engineering & Technical Center, Wuxi 214082, China)

Abstract: PEDOT is a new organic conductive material, which has many advantages over other conducting polymers such as high transparency in visible range, excellent thermal stability. It has been widely used on OLED、organic PV cells and other organic electronic devices. In this paper, we investigated the method of spin coating of PEDOT:PSS, the effects of annealing temperature and duration, the effects of spin speed and concentration of solution on the film thickness, uniformity of the PEDOT-PSS thin film, and got a function of thickness and versus spin speed using least square fit.

Key words: spin coating; PEDOT-PSS; annealing; AFM; least square fit