

## 受限空间内化学被覆导电聚合物薄膜研究

徐建华<sup>1</sup>, 杨邦朝<sup>2</sup>, 蒋亚东<sup>1</sup>, 谢光忠<sup>1</sup>, 王涛<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054; 2. 电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

**【摘要】**研究了在多孔Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+阳极微孔内表面原位化学聚合聚3,4-乙烯二氧噻吩导电聚合物薄膜的制备方法,结合有机片式固体钽电解电容器等效串联电阻值的变化,对聚合过程在受限空间里的高分子链形成机理以及在弱吸附情况下微孔内的薄膜导电性能的变化进行了分析,结果表明,在受限的空间里聚合反应生成的聚合物薄膜电导率会由于受限能的影响而降低,其影响程度相似于聚合溶液浓度的变化对聚合物薄膜电导率的影响。

**关键词** 导电聚合物; 化学聚合; 受限能; 电导率

中图分类号 TQ314.2 文献标识码 A

## Investigation of Conducting Poly(3,4-Ethylene Dioxy Thiophene) Film on Surface of Tantalum/Tantalum Pentoxide-Based Anode

XU Jian-hua<sup>1</sup>, YANG Bang-chao<sup>2</sup>, JIANG Ya-dong<sup>1</sup>, XIE Guang-zhong<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>

(1. School of Opto-electronic Information, UEST of China Chengdu 610054;

2. School of Micro-Electronic and Solid-Electronic, UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** This article investigate method of preparation in situ chemistry polymerization of conductive polymer poly 3,4-ethylene dioxy thiophene thin film in micropore interior surface of sinter Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode. The formed mechanism of macromolecule chain in restriction space as well as electrical conductivity of film in micropore interior on weak adherence occasion have been analysed with performance change of organic piece solid tantalum electrolytic capacitor. The analytic results show that, the chain length of macromolecule which polymerizing in restriction space will be changed as a result of affect of restriction energy.

**Key words** conductive polymer; chemistry polymerizing in situ; restriction energy; conductivity

导电聚合物材料是当今发展较快的一类功能材料,其广泛应用于传感器、电磁波屏蔽、固体电解质电极材料等<sup>[1,2]</sup>,也是今后分子电子学发展的一类重要材料。聚3,4-乙烯二氧噻吩(Poly 3,4-Ethylene Dioxy Thiophene, PEDT)是目前发现的导电性能、热稳定性能较好的一类导电聚合物材料,其掺杂后的电导率可达1~500 S/cm,在110 °C温度下具有较稳定的电导率,因此可作为性能优良的电极材料。用于片式固体钽电解电容器中作为阴极时,导电聚合物PEDT(电导率在1~500 S/cm)比MnO<sub>2</sub>(电导率为0.1 S/cm)具有更低的电阻,同已经使用过的导电聚合物阴极材料聚吡咯、聚苯胺相比有更优良的电学稳定性和制备过程中不会产生有毒化合物的优点<sup>[3,4]</sup>,制备的产品可表现出优良的高频特性和可靠性。目前国外虽有聚合物在固体电容器上的研究报道<sup>[2]</sup>,但对其在多孔Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极微孔内表面原位化学聚合导电聚合物薄膜时的高分子链的形成

收稿日期: 2004-04-05

基金项目: 总装备部新品研制项目(0105ZM0014)

作者简介: 徐建华(1966-),男,在职博士,副教授,主要从事电子聚合物及器件方面的研究。

及其变化情况研究还少有报道。本文通过制备的有机片式固体钽电解电容器等效串联电阻(Equivalent Series Resistance, ESR)的变化对比了在受限的空间里和在平面上化学原位聚合的薄膜电导率的变化, 讨论了聚合过程中高分子链在受限空间里的形成机理以及对微孔内的薄膜导电性的影响, 结果表明, 在受限的空间里, 聚合反应生成的高分子链的链长度会由于空间受限能的影响而发生改变, 从而影响被覆的聚合物薄膜的导电性, 最终影响器件的性能。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

单体: 乙烯二氧噻吩(M), 氧化剂 $\odot$ : 甲基苯磺酸铁( )-正丁醇溶液、甲基苯磺酸铁( )-乙醇溶液、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等, 溶剂: 正丁醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、异丁醇、乙醚以及含有以上有机溶剂的水溶液。

### 1.2 实验方法

将单体和氧化剂分别用溶剂稀释成50%的溶液, 然后取出按1 (2~8)配比混合, 此时聚合反应开始。将清洗后烘干的Si基片和多孔Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极块浸入混合溶液中, 浸入时间为10~40 min, 取出基片后在40~200 下驱除基片上聚合物薄膜中的溶剂后再浸入纯水和乙醇中洗涤5 min, 烘干。重复以上操作就可得到膜厚可控、膜层致密、电导率在1~100 S/cm的聚合物薄膜。

采用D41-5/2M四探针法测试在平面上的薄膜电导率。原子力显微镜(Atom Force Microscope, AFM)测试薄膜表面形貌。

## 2 结果与讨论

在多孔Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表面原位化学聚合PEDT导电聚合物薄膜的关键, 是使聚合后的薄膜能够均匀致密地被覆在微孔内部的表面上, 同时还应具有较高的电导率, 从而达到器件所要求的性能。这个过程中, 聚合反应条件是影响薄膜能否在微孔内部被覆以及薄膜导电性能好坏的关键因素。图1所示为不同阴极材料所制电容器的ESR值的变化情况, 在100 kHz的频率下, MnO<sub>2</sub>阴极电容器的ESR为0.3  $\Omega$ , 而PEDT阴极电容器的ESR为0.03  $\Omega$ 。由ESR的变化趋势可以预示被覆于整个多孔Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>表面上的阴极薄膜的导电性的变化<sup>[2]</sup>, 同MnO<sub>2</sub>(电导率为0.1 S/cm)相比所制PEDT薄膜在平面上的薄膜电导率(10~100 S/cm)要高2~3个数量级, 但实验测得的电容器ESR值却未表现出预期应有的值。虽然不同材料对频率的响应有所不同, 但从影响导电聚合物薄膜的电导率的分子链长度和分子链间的空隙数量来看, 对于在Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极块这样的惰性表面上的高分子链的吸附, 可以看成是高分子链的弱吸附情况, 链稍稍粘附于Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极块微孔内表面, 但链与表面存在一个较大的平均距离, 在这种情况下, 每一条链的自由能具有如下的形式<sup>[5]</sup>:

$$F \cong TN(\alpha/D)^{5/3} - T\delta f_b N \quad (1)$$

式中 第一项代表一条分子链在受限空间内的受限能, 第二项是描述一条分子链与表面的接触相互作用。 $T\delta$  是分子链中一个单体单元吸附于表面的有效吸附能。

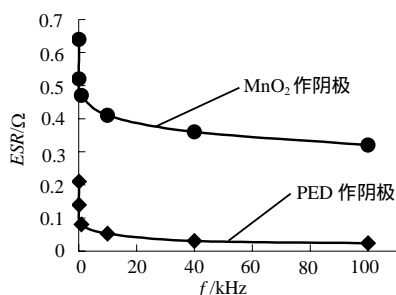


图1 所制样品与传统MnO<sub>2</sub>作阴极产品的ESR值比较

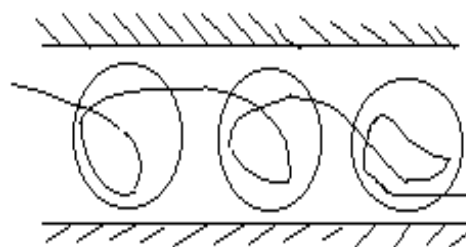


图2 在微孔内分子链的链滴示意图

对于如Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极块上的微孔(平均孔径在0.5~1  $\mu\text{m}$ ), 可以看成一维的情况, 在一维空间中, 排除体积效应非常之强。于是对于陷入直径为D(小于分子链长 $R_f$ )的细管中的分子链, 其存在方式可表示为链滴图像,

如图2所示,链的行为一串直径为 $D$ 的链滴,在每一链滴内,边界效应很弱,相继串联的链滴行为如同钢球,堆砌成规则的一维阵列,在强受限极限下,能量必定与聚合度 $N$ 成线性,使 $N$ 加倍也会使链滴数加倍,其能量形式为<sup>[5]</sup>:

$$F_{\text{conf}} \cong TN(\alpha/D)^{5/3} \quad (2)$$

从式(1)中可以看到,要降低每一条链的自由能,使聚合反应以及吸附能自发地在微孔内进行,除了增大表面接触相互作用外,降低分子链在受限空间内的受限能是一种有效的方法,而在微孔孔径固定的情况下,要降低受限能则必须以降低聚合后的分子链长度为代价,这个结果从聚合反应条件分析,类似于微孔内聚合溶液的平均浓度( $\Phi$ )同聚合的本体浓度( $\Phi_B$ )之间存在一个浓度梯度关系<sup>[5]</sup>:

$$\Phi \cong \Phi_B \exp(-F_{\text{conf}}/T) \quad (3)$$

从式(3)可以推导,随着受限能的增大,有可能使得微孔内的聚合浓度大于聚合溶液的本体浓度,如图3、4所示,从不同浓度聚合溶液在平面上成膜的表面形貌和电导率测试结果可以看到,随着聚合溶液浓度的增加,在微孔内表面固定的情况下,分子链长度的减小使得在微孔内被覆的聚合物薄膜中链与链之间的空隙数量增加,不利于载流子在分子链和链间的运输,对于在微孔内原位聚合导电聚合物薄膜,意味着电导率

表1 不同溶剂用量聚合的PEDT材料对应的分解温度及其薄膜电导率

溶剂用量/(%)	40	50	60	70	80	90
分解温度/( )	223.3	229.0	253.1	269.3	281.6	241.4
薄膜电导率/ $S \cdot cm^{-1}$	0.14	0.92	1.16	17.01	28.70	2.92

比平面聚合的薄膜电导率低。导电聚合物聚合得到的分子链越长,电导率越高,材料的分解温度越高,不同聚合浓度情况下的分子链长度变化可以从材料的热分析数据得以证明,如表1所示。

因此,当采用与平面被膜相同的工艺在微孔内被膜时,所制电容器ESR值未有表现出同平面薄膜电导率相当的值。

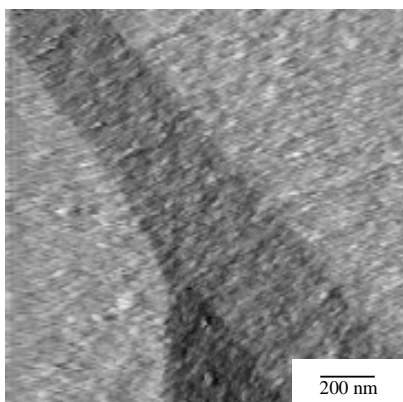


图3 溶剂用量为60%的成膜AFM图像  
(薄膜电导率为: 1 S/cm)

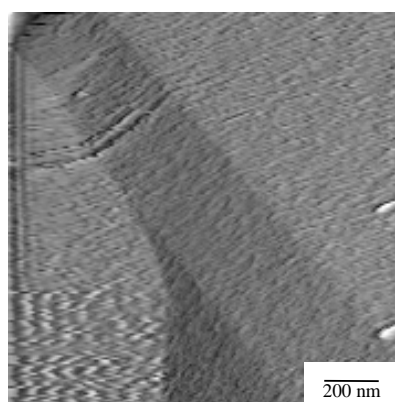


图4 溶剂用量为80%的成膜AFM图像  
(薄膜电导率为: 30 S/cm)

## 参 考 文 献

- [1] L 'Bert' GROenendaal, Friedrich Jonas. Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future[J]. Adv. Mater, 2000, 12 (7): 481-493
- [2] De Matos H V. Design of an internal fuse for a high-frequency solid tantalum capacitor[C]. The 30th Annual Electronics Components Conference, 1980, 29: 174-178
- [3] Aleshin A N, Kiebooms R, Heeger A J. Metallic conductivity of doped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)[J]. Synth.Met, 1999, 101: 369-370
- [4] Sotzing G A, Reddinger J L, Reynolds J R. Redox active electrochromic polymers from low oxidation monomers containing 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT)[J]. Synth. Met, 1999, 102: 7 629
- [5] 德热纳 P G著. 高分子物理中的标度概念[M]. 吴大诚, 刘 杰, 朱谱新, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2002. 11-27

编 辑 漆 蓉