

УДК 655.3.022

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

© И. Н. Фадейкина, аспирантка, МГУП, О. Л. Грибкова, с.н.с.,
Л. Я. Перешивко, с.н.с., В. И. Золотаревский, с.н.с.,
А. Р. Тамеев, с.н.с., ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН,
А. В. Ванников, д.х.н., профессор, МГУП,
зав. лабораторией, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН,
Москва, Российская Федерация

У даній роботі розглядаються провідні властивості поліаніліна і його композитів з одношаровими вуглецевими нанотрубками в різній концентрації, а також можливість формування електропровідного зображення на основі поліаніліна і його композитів методом струминного друку.

This article considers conductive properties of polyaniline and its composites with single-walled carbon nanotubes in different concentrations as well as the possibility to form electroconductive image based on the polyaniline and its composites by inkjet printing.

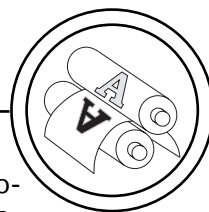
Метод струйной печати, а также полиграфические методы микроконтактной печати и печати термопереносом являются новыми в микро- и нанoeлектронике и в настоящее время рассматриваются как чрезвычайно перспективные для производства активных электронных матриц, содержащих множество пикселей, и изготовления элементов микроэлектронных схем на основе проводящих полимеров.

Целью многих практических разработок на основе проводящих полимеров была комбинация их электрических и оптических свойств полупроводника или металла с механическими свойствами (легкость и пластичность) и с преимуществами, связанными с более простыми

технологиями производства (низкие температуры при работе с полимерами, возможность переработки из раствора и в результате более дешевое сырьё). Другой важной особенностью является способность полимеров изменять свои свойства при добавлении вспомогательных веществ, например допантов.

Область применения полимеров в электронике зависит от их проводящих свойств. Квази-металлические полимеры находят применение в качестве различных антистатических покрытий, электромагнитных экранов, в литографических процессах и др. В электрохимически допированных полимерах процесс допирования и дедопирования может управляться внешним напряжением, что используется

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



для создания легких аккумуляторных батарей и различных медицинских приборов. С другой стороны, недопированные полимеры обладают полупроводниковыми свойствами, в них можно инжектировать носители заряда из электродов. Уже создан полностью полимерный (а значит гибкий) полевой транзистор, полимерные фотоприемники, солнечные элементы. Разрабатываются полностью полимерные интегральные схемы, которые могут заменить в некоторых случаях (например, в кодовых электронных замках) кремниевые микросхемы. К «ярким» применениям можно отнести бурно развивающееся в настоящее время направление — полимерные светодиоды (LED) [1].

Соблюдение требований к полимерным покрытиям в электронике (морфология пленки, толщина, гомогенность, электрические характеристики) делают необходимым дальнейшее проведение исследований в области изучения свойств проводящих полимеров, изменение свойств таких полимеров при создании на их основе композитов с другими материалами, а также перспективные способы нанесения как самих полимеров, так и их композитов [2].

Одним из наиболее интересных по своим свойствам и возможностям применения прово-

дящим полимером является полианилин. В последние годы наблюдается повышение интереса к этому полимеру. Это связано с большими возможностями применения полианилина (в электрохромных фильтрах, оптоэлектронных устройствах, химических источниках тока, сепараторах для разделения газовых смесей, в качестве ингибитора коррозии, катализатора и т. д.), его дешевизной и стабильностью, а также тем, что в отличие от других проводящих полимеров, определяющее влияние на свойства полианилина оказывает степень его кислотного допирования [3].

Многие факторы определяют возможную проводимость полианилина, и, прежде всего, это метод синтеза. Наиболее известны и распространены: химический синтез полианилина, электрохимический, ферментативный синтез, матричный синтез [15, 16].

Проводимость полианилина зависит также от степени его протонирования и степени окисления. Как показывают исследования, высокопроводящим является лишь промежуточное редокс-состояние протонированного ПАН — область соли эмеральдина (частично восстановленная форма полианилина).

ПАН сильно отличается от других проводящих полимеров

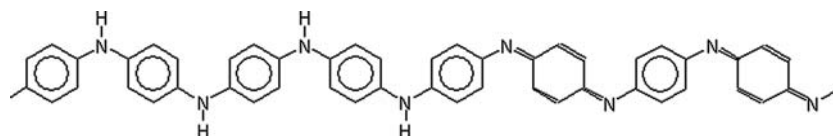
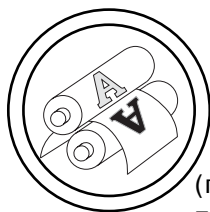


Рис. 1. Эмеральдин



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

(полиацетилена, полипирола, политиофена). У полианилина нет симметричного сопряжения заряда, углеродные кольца и атомы азота находятся в области сопряжения и в отличие от симметричных полимеров, участвуют в образовании п-зоны. Кроме того, основание эмеральдина, которое является изолятором ($\sigma = 10^{-10}$ См/см), может быть конвертировано в проводящее состояние ($\sigma = 5$ См/см), если его протонировать, в то время как количество электронов в цепи остается неизменным [3, 17, 18].

Проводимость полианилина зависит как от метода синтеза, так и от условий его проведения. Например, полианилин синтезированный химически при 0 °С и ниже, имеет большую проводимость, чем синтезированный при 30 °С. Кроме того, отмечается зависимость перехода изолятор-металл от pH. Проводимость полианилина также зависит от природы допанта. Увеличение проводимости можно добиться путем ведения синтеза полианилина в присутствии поверхностно-активных веществ. Необходимо отметить, что проводимость ПАН чувствительна к содержанию влаги [17, 18].

Для экспериментальной части работы использовался ПАН, синтезированный матричным способом в присутствии поли-2(акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой кислоты (ПАМПСК). Такой метод синтеза имеет ряд особенностей [4]:

1. При относительно низких концентрациях реагентов ($\sim 10^{-3}$ М) синтез полианилина на полимерной матрице ПАМПСК про-

текает с высокой скоростью (в сравнении с обычным химическим синтезом) благодаря высокой степени ассоциации анилина на ПАМПСК, обуславливающей высокую локальную концентрацию анилина и ионов водорода.

2. Процесс матричной полимеризации имеет хорошо выраженный автокаталитический характер, обуславливающий на начальных стадиях процесса формирование редокс-гетерогенности на молекулярном уровне структурной организации полианилина (образование аминных и хиноиониминных фрагментов на полимерной цепи полианилина).

3. На следующих этапах процесса в результате донорно-акцепторных взаимодействий происходит образование катион-радикальных частиц и поляронов, отвечающих промежуточным степеням окисления ПАН.

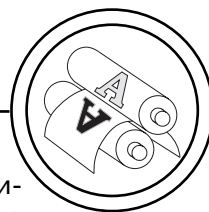
4. Автокаталитический характер процесса полимеризации приводит также к формированию диссипативных макроскопических редокс-гетерогенных образований в объеме раствора.

Таким образом, свойства и способ получения ПАН обуславливают возможную электропроводность чистого ПАН и систем на его основе.

Интересной для изучения системой является композит полианилина и углеродных нанотрубок (УНТ).

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой интерес в силу ряда особенностей (механических, электрических, тепловых и химических свойств). УНТ являются весьма привлека-

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



тельными для создания нового класса композиций с полимерными материалами из-за своей высокой проводимости (в полупроводниковых или металлических режимах) [5].

Однослойные нанотрубки (single-walled nanotubes, SWNTs) — простейший вид нанотрубок. Структуру однослойных нанотрубок можно представить как «обертывание» гексагональной сетки графита (графена), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода, в бесшовный цилиндр. Верхние концы трубок закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников, напоминающих структуру половины молекулы фуллерена.

В данной работе использовались очищенные однослойные нанотрубки с диаметром 1,4-20 нм и длиной 3 мкм.

В экспериментальной части работы проводилось исследование изменения электрической проводимости ПАН при введении в раствор однослойных УНТ. Концентрация раствора ПАН составляла 1 мг/мл. Вначале готовился 10 % водный раствор ПАВ (додецил сульфонат натрия), в который добавлялись углеродные нанотрубки до концентрации УНТ 1 мг/мл. Добавление ПАВ необходимо для лучшего диспергирования углеродных нанотрубок в водных растворах. Затем полученный раствор подвергался обработке ультразвуком общей продолжительностью в 20 мин с интервалами в 5 мин для равномерного распределения нанотрубок в

объеме раствора. Далее отбиралось расчетное количество раствора УНТ в ПАВ для получения необходимой концентрации, вводилось в подготовленный ПАН и повторно подвергалось ультразвуковой обработке. Для исследования электропроводных свойств использовался чистый ПАН и его композиции с УНТ с содержанием нанотрубок 10 % и 20 % по весу.

Полученные растворы методом полива наносились на различные подложки для дальнейшего исследования. Использовались следующие типы подложек: стекло (для оценки вольт-амперных характеристик 4х зондовым методом); стекло с напыленным в качестве проводящей поверхности индиево-оловянным оксидом (ITO) и с электрохимически протравленным на его поверхности участком (для предварительной оценки проводимости); слюда (для оценки поверхности полученной пленки на атомно-силовом микроскопе). Полученные образцы высушивались при комнатной температуре. Толщина полученных пленок варьировалась от 1,8 мкм до 2,4 мкм, и учитывалась в дальнейшем для проведения обработки результатов.

Следует отметить, что в данной работе электропроводящие элементы наносили как методами полива из раствора компо-

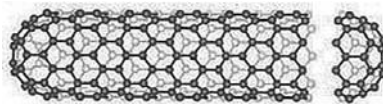
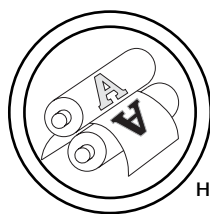


Рис. 2. Графическое изображение однослойной нанотрубки



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

ментов, так и методом струйной печати при использовании жидких чернил, содержащих наночастицы.

Вольт-амперные характеристики образцов, полученные 4х зондовым методом

Четырехзондовый метод является инструментом для измерения сопротивления материалов при контакте с его поверхностью. Этот инструмент широко используется как в области исследований пленочных проводящих поверхностей, так и при изготовлении и контроле качества материалов. Схема измерительного зонда представлена на рис. 3. Измеряемый образец находится на изолирующей подложке.

На внешние контакты подается ток, внутренние замкнуты на вольтметр. Четырех-контактный метод позволяет исключить контактные разности потенциалов на границе электрод/изме-

ряемый образец и получить неискаженные истинные значения электрических характеристик образцов. Снятие линейной зависимости силы подаваемого тока от полученного напряжения позволяет оценить удельное сопротивление образца. Для обработки результатов использовалась следующая зависимость [6]:

$$\rho = 2\pi s F_{11} \left(\frac{\Delta V}{I} \right),$$

где ρ — удельное сопротивление в Ом*м, s — расстояние между контактами, ΔV — разность потенциалов, замеренная на внутренних контактах в вольтах, I — сила подаваемого на внешние контакты тока в амперах, F_{11} — табличный коэффициент, учитывающий зависимость удельного сопротивления образца от толщины.

Для образцов чистого ПАН, раствора ПАН, содержащего 10 % (вес) УНТ и 20 % (вес) УНТ, политых на стеклянные подложки, четырех-зондовым методом были сняты вольт-амперные зависимости, представленные на рис. 4.

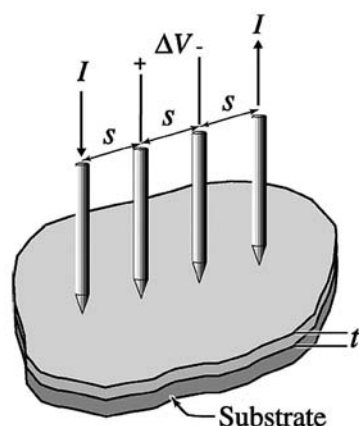


Рис. 3. Схема четырехконтактного точечного зонда для измерения сопротивления однородной пленки с учетом ее толщины

Расчет удельного сопротивления и удельной электропроводности

Оценку удельного сопротивления можно провести на образцах, приготовленных поливом соответствующих растворов на подложки с напыленным ИТО (проводящий индиево-оловянный оксид). Предварительно на такой подложке электрохимически вытравливается учас-

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

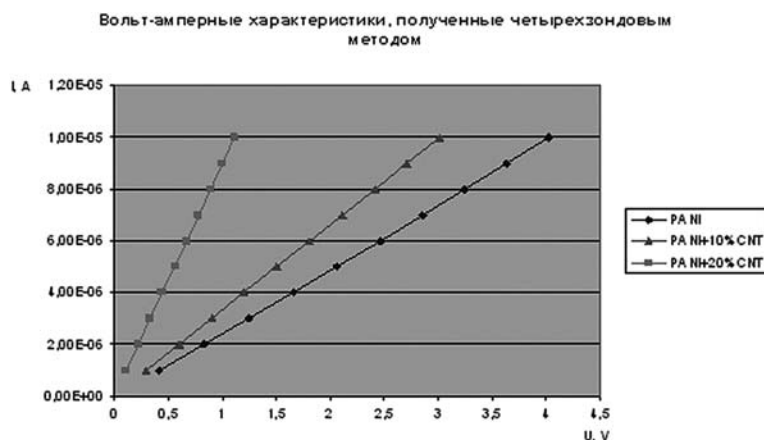
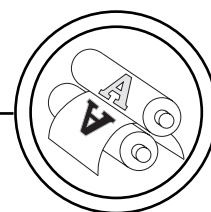


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов чистого ПАН, и ПАН, содержащего 10 % (вес) и 20 % (вес) УНТ

ток с определенной площадью, а сама подложка тщательно промывается спиртом и сушится. Расчет удельного сопротивления проводится следующим образом:

$$\rho = \frac{R \cdot h \cdot b}{l},$$

где ρ — удельное сопротивление в Ом*м; R — сопротивление, измеренное на образце омметром (контакты прибора устанавливаются с обеих сторон от вытравленного участка);

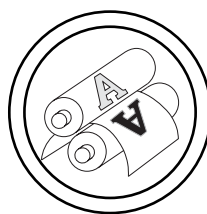
h — толщина образца в метрах; b — длина участка, на котором проводится измерение (длина вытравленного участка); l — расстояние между электродами (ширина вытравленного участка).

Этот метод является менее точным по сравнению с четырех-зондовым, но более простым в реализации и служит для предварительной оценки параметров образцов.

По итогам двух методов измерений удельного сопротивления были получены следующие результаты (табл.).

Удельная проводимость и удельное сопротивление образцов чистого ПАН и растворов ПАН с концентрацией 10 % (вес) и 20 % (вес) УНТ

	t, мкм	4-х зондовый метод		Оценочный метод	
		ρ , Ом·м	σ , См/м	ρ , Ом·м	σ , См/м
ПАН	1,8	2,1	0,48	2,4	0,42
ПАН+10 % УНТ	2,4	1,17	0,85	1,07	0,93
ПАН+20 % УНТ	2	0,61	1,64	0,22	4,5



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

Зависимость проводимости ПАНИ от содержания УНТ

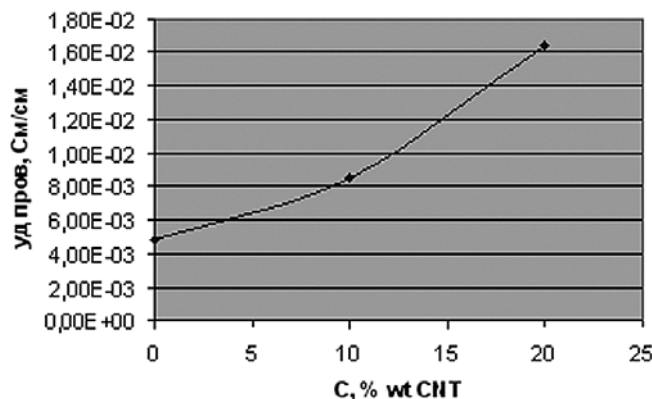


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости ПАИ от содержания УНТ

В целом, полученные результаты сопоставимы между собой и с литературными данными, в которых рассматривались аналогичные композиции, но с использованием ПАИ, полученного другими методами [9, 10]. С ростом концентрации УНТ наблюдается ощутимое повышение проводимости образцов (рис. 5).

Такая удельная проводимость позволяет применять полученные растворы во многих областях электроники. Например, широкое применение находят различные антистатические покрытия из полимерных материалов. В этом случае поверхностная проводимость покрытия может быть достаточно малой 10^{-9} - 10^{-5} См/см. В частности, антистатический слой из полианилина защищает компьютерные диски, выпускаемые компанией Hitachi. Для защиты от различных электромагнитных излучений (в микроволновом диапазоне) достаточно иметь проводимость покрытия поряд-

ка 10^{-3} - 10^{-1} См/см. Также возможно использование проводящих полимеров и их композитов с нанотрубками в качестве проводящих дорожек или сопротивлений в различных микросхемах, в зависимости от полученных значений проводимости [1, 11—14].

Сканирующая электронная микроскопия образцов

Морфология пленок, полученных методом полива изучаемых растворов на слюду, была исследована с помощью атомно-силового микроскопа ASM модели Multimode с контроллером Nanoscope IV фирмы Veeco, США. Сканирование изображения осуществлялось в динамическом режиме кремниевым кантилевером типа NSG 03 с резонансной частотой 80 кГц, коэффициентом жесткости $1,1 \text{ Нм}^{-1}$ фирмы NT-MDT, Россия. Результаты сканирования обрабатывались в программе WSX M-411 фирмы Nanotec electronica, Испания. Были получены

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

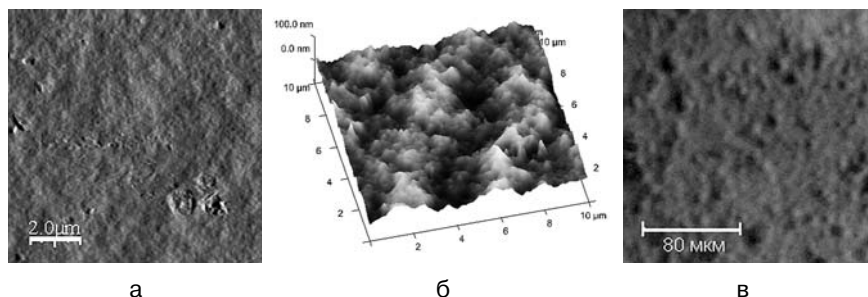
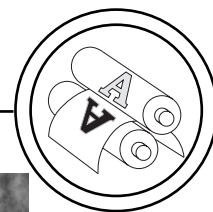


Рис. 6. Поверхность пленки ПАН, полученной методом полива на слюду: а — SEM-изображение поверхности; б — 3d-изображение с обозначением размера неровностей; в — оптическая фотография поверхности с увеличением в 300 раз

изображения поверхностей, представленные на рис. 6 и рис. 7.

Нанесение проводящих полимерных покрытий методом струйной печати

В выборе методов нанесения полимерных покрытий существует множество ограничений, обусловленных особенностями работы с полимерами. В первую очередь выбор того или иного метода определяются стоимостью и получающимся качеством полимерных пленок. Кроме того, для органических материалов особенно важно выдержи-

вать определенные температурные интервалы и характеристики тока (в случае, когда речь идет об органических полупроводниках), поскольку возможно изменение структуры или даже разрушение органики. С другой стороны, хорошая растворимость в доступных органических растворителях дает ряд преимуществ. При использовании полиграфических методов в микро- и оптонанoeлектронике, необходимо также учитывать возможность нанесения полимеров на подложку с высокой точностью [2].

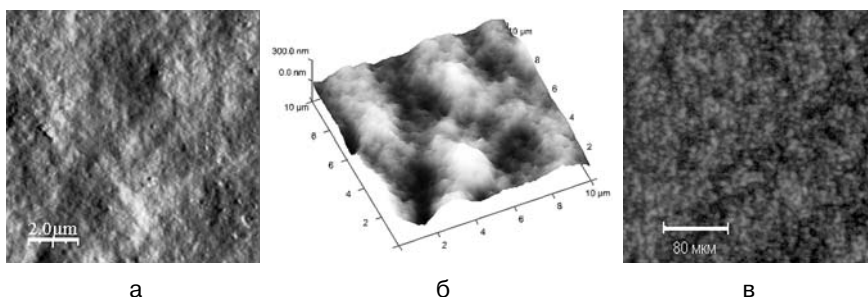
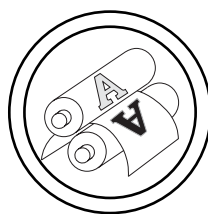


Рис 7. Поверхность пленки ПАН + УНТ в 10 % ПАВ, полученной методом полива на слюду: а — SEM-изображение поверхности; б — 3d-изображение с обозначением размера неровностей; в — оптическая фотография поверхности с увеличением в 300 раз



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

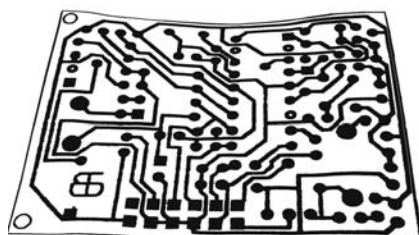


Рис. 8. Фотография электронной схемы (реальный размер 10×12 см), нанесенной на бумагу раствором ПАН с помощью струйного принтера Epson Stylus C91

В связи с этим, наиболее интересным представляется метод струйной печати, который позволяет в качестве чернил использовать практически любые растворы, удовлетворяющие требованиям к реологическим характеристикам чернил [7], и позволяющий наносить такие чернила на подложку с высокой точностью; конструкционные особенности струйных принтеров могут позволить наносить изучаемые растворы как на гибкие, так и на твердые подложки.

Для чистого ПАН вязкость составила 3 сПуаз, поверхностное натяжение 69, 98 мДж/м², для систем ПАН+УНТ в 10 % ПАВ вязкость — 2,5 сПуаз, поверхностное натяжение — 61,64 мДж/м². В данном случае вязкость определялась вискозиметром Рейнолдса, а поверхностное натяжение — методом наибольшего давления пузырька на приборе Ребиндера. Полученные данные вполне сопоставимы с аналогичными показателями у струйных чернил [7]. Размеры УНТ позволяют им свободно проходить через сопла печатной головки струйного принтера и со-

ответствуют размерам частиц пигмента (5 мкм), используемых в струйных чернилах.

В данной работе для нанесения проводящего раствора ПАН был использован пьезоэлектрический струйный принтер Epson Stylus C91 [8] и комплект перезаправляемых картриджей к нему.

Изображение произвольной микросхемы было напечатано в несколько слоев и представлено на рис. 8.

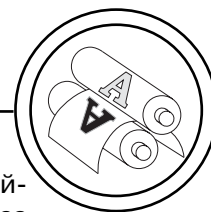
Получено достаточно четкое изображение микросхемы с наличием мелких элементов. Из-за недостатков конструкции принтера, смещения изображения при повторной печати заметна некоторая смазанность элементов и появление полос из-за различной толщины полученного многократной повторной печатью изображения.

Выводы

Применение проводящих полимеров в электронике уже получило широкое распространение и исследования в этой области активно продолжаются, поскольку работа с полимерами дает ряд перспективных преимуществ, а сами полимеры отличаются огромным разнообразием структур, практически неограниченным спектром электрических и оптических свойств, возможностью тонкой «настройки» своих характеристик в окрестностях необходимых значений последних.

Потенциал струйной печати как метода нанесения проводящих полимерных покрытий очевиден. Но необходимо принять во внимание жесткие требова-

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



ния к толщине и однородности пленок, выдвигаемых современной электроникой и продолжить работу по поиску оптимальных характеристик струйной печати, которые смогут без дополнительных проблем обеспечить требуемые параметры.

1. Н. В. Агринская. Молекулярная электроника. Учебное пособие / Н. В. Агринская. — Изд-во СПбГПУ, 2003. — С. 54—66. 2. Graciela Blanchet, John Rogers // *Journal of imaging science and technology*. — 2003. — v. 47. — № 4 July/August. — P. 296—303. 3. Тарасевич М. Р. Электрохимия полимеров / Тарасевич М. Р., Орлов С. Б., Школьников Е. И. и др. — М.: Наука, 1990. — С. 238. 4. Иванов В. Ф. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой кислоты / Иванов В. Ф., Грибкова О. Л., Чеберяко К. В., Некрасов А. А., Тверской В. А., Ванников А. В. // *Электрохимия*. — 2004. — т. 40. — № 3. — С. 339—345. 5. Sanju Gupta. Self-Assembled Conductive Network of Carbon Nanotubes in Polyaniline Forming Potential Nanocomposites / Sanju Gupta, V. Kandagor, R. Hauge, Y. Ding, R. J. Patel // *Materials Research Society*. — 2007. — Vol. 963. — 0963-Q20-01. 6. Robert A. Weller. An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors / Robert A. Weller // *Review Of Scientific Instruments*. — 2001. — Vol. 72. — № 9. — P. 3580—3586. 7. US Patent 6251175. 8. Web-сайт технической поддержки продукции Epson [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://support.epson.ru/product.asp?product=483>. 9. Marni Rutkofsky. Using a Carbon Nanotube Additive to Make Electrically Conductive Commercial Polymer Composites [Электронный ресурс] / Marni Rutkofsky, Mark Banash, Ram Rajagopal, Jian Chen // *Zyvex application note 9709*. — Режим доступа : <http://zyvex.com>. 10. Graciela B. Blanchet. Polyaniline nanotube composites: A high-resolution printable conductor / Graciela B. Blanchet, C. R. Fincher, F. Gao // *Applied physics letters*. — 2003. — Vol. 82. — № 8. — P. 1290—1292. 11. Printed Organic and Molecular Electronics / Ed. by D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang. — New York : Kluwer Acad. Publ. — 2004. — P. 120—139. 12. Steiger J., Heun S., Tallant N. // *J. Imaging Sci. Technol.* — 2003. — V. 47. — P. 473. 13. Blanchet G., Rogers J. // *J. Imaging Sci. Technol.* — 2003. — V. 47. — P. 296. 14. Bidoki S. M., Lewis D. M., Clark M., Vakorov A., Millner P. A., McGorman D. // *J. Micromech. Microeng.* — 2007. — V. 17. — P. 967. 15. Genies E. M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C. // *Synth. Met.* — 1990. — V. 36. — P. 139—182. 16. Carlin C. M., Kerley L. J., Bard A. J. // *J. Electrochem. Soc.* — 1985. — V. 132. — N. 2. — P. 353—359. 17. Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J. // *Phys. Rev. B*. — 1989. — V. 39. — N. 6. — P. 3570—3578. 18. Genoud F., Kruszka J., Nechtschein M., Santier C. // *Synth. Met.* — 1991. — V. 41-43. — P. 2887—2890.

Надійшла до редакції 29.06.10