

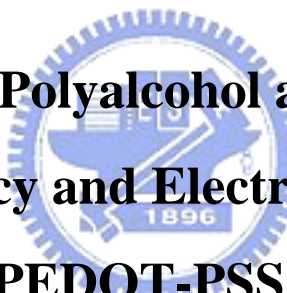
國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

摻雜多元醇及奈米碳管於導電高分子材料  
在透明電極應用上之性質研究

**Effect of Doping Polyalcohol and Carbon Nanotube  
on Transparency and Electric Characteristics of  
PEDOT-PSS Film**

The logo of National Tsing Hua University is a circular seal. It features a blue outer ring with the university's name in Chinese and English. The center contains a stylized blue emblem with the year '1896' at the bottom.

研究生：蔡宗哲

指導教授：黃華宗 博士

中華民國九十七年七月

摻雜多元醇及奈米碳管於導電高分子材料

在透明電極應用上之性質研究

**Effect of doping Polyalcohol and Carbon Nanotube on  
Transparency and Electric Characteristics of PEDOT-PSS Film**

研 究 生：蔡宗哲

Student: Tsung-che Tsai

指導教授：黃華宗 博士

Advisor: Dr. Wha-Tzong Whang

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程研究所

碩 士 論 文



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 摻雜多元醇及奈米碳管於導電高分子材料

## 在透明電極應用上之性質研究

研 究 生：蔡宗哲      指導教授：黃華宗 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

### 摘要

---

高分子有機材料質量較輕，擁有較低的製程溫度，並可於溶液相進行實驗。本研究以PEDOT/PSS為改質對象，成功的利用三種多元醇(Glycerol, D-mannitol, D-sorbitol)進行電性的改質，成功的將導電性提升了三個級數。並且希望藉著單壁奈米碳管的添加，以期使導電性能更進一步的提升。在AFM的分析中，添加醇類的試片均提高了表面的粗糙度；相差模式下觀察到了PEDOT和PSS兩項之間的相分離。在拉曼的分析中，PEDOT/PSS在波數  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1450\text{cm}^{-1}$  之間有兩個已知的波峰。本研究成功的將代表類本環結構(Benzoid)的  $1445\text{cm}^{-1}$  降低，使得導電度較高的類苯二酚結構(Quinoid)成為試片的主要結構進而提升其導電度。

在軟板上的塗佈，因為聚亞醯胺表面疏水的緣故，需要經由開環來增加其親水性。軟板系統的電阻值與玻璃系統的試片相去不遠，然而因軟板系統的膜厚較厚，所換算而得的導電度大幅落後。本研究中，玻璃系統所得的導電性從  $0.06\text{ S/cm}$  提升到最高可達  $34.98\text{ S/cm}$ 。而聚亞醯胺系統的電性偏低，最高只有達到  $5.41\text{ S/cm}$ 。

# **Effect of doping Polyalcohol and Carbon Nanotube on Transparency and Electric Characteristics of PEDOT-PSS Film**

Student: Tsung-che Tsai     Advisor: Dr. Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

---

This research is focused on enhancing electric conductivity of the conducting polymer, PEDOT/PSS, by doping three different kind of Polyalcohols: Glycerol, D-mannitol, and D-sorbitol and by blending carbon nanotubes. As a result the conductivity is enhanced by 3 orders of magnitude. In the AFM topography analysis, greater surface roughness is revealed on the polyalcohol-doped sample. Phase separation of PEDOT and PSS is also observed for these samples phase mode of AFM. PEDOT/PSS mixture has two peaks between  $1400\text{cm}^{-1}$  and  $1450\text{cm}^{-1}$  in Raman spectrometry. The peak of benzoid structure at  $1445\text{cm}^{-1}$  decreases after doping polyalcohols into PEDOT/PSS, which means the Quinoid structure is much more dominate.

This research increase the hydrophilicity by open imide rings with KOH before spin-coating the conducting polymer. Samples cast on PI films have much the same resistance against their counterparts cast on glasses, but their thickness is much higher. This results in a major decrease of conductivity. We successfully enhanced the conductivity from  $0.006\text{ S/cm}$  to a maximum of  $34.98\text{ S/cm}$  on glass system and  $5.41\text{ S/cm}$  on PI film.

## 致謝

---

首先我想感謝的是黃華宗老師對這個研究的指導。黃老師提供了許多寶貴的建議與鼓勵，使我能完成這份論文。並且不但在研究學業上，在生活上黃老師也提供了許多指引，讓我們實驗室可以在身心健全的狀況下進行學術研究。

同時也感謝蔡美慧老師、陳軍華老師、趙慶勳老師能撥冗為此篇論文批評指教，使得它更臻完善。也感謝他們能在百忙中抽空擔任我的口試委員，我也在此謝謝他們提出的許多寶貴意見。

實驗室的同學與學長學姊在實驗的過程中以及團體的討論裡都給予我相當大的幫助，也讓我從中學到了許多做研究的方式。其中特別要感謝的是育生學長、國倫學長、國容學長、政榮學長在 AFM、ESCA、TEM、XRD 等儀器上的協助，使我能順利的完成此篇論文。

感謝我的家人在這兩年內給予我不斷的關心照顧，並且使我在家人經濟的支持下讓我可以沒有後顧之憂的在學業的路途上努力。也感謝老弟在我不在家的這段期間陪伴父母。辛苦工作中的爸媽，你們辛苦了！

在這段期間內受到了許多人的照顧，除了以上所提到的人之外，仍有許多廠商、各單位行政、以及所有我不知道你們的名字的人，我也在此最後一並致上我的感謝之意。

# 目錄

---

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
圖表索引.....	VI
第一章 序論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 PEDOT/PSS .....	4
2-1-1 PEDOT 發展歷史.....	4
2-1-2 表面形貌改變.....	6
2-1-3 共振結構改變.....	6
2-1-4 Conformation 的改變.....	9
2-1-5 溶劑的屏蔽效應.....	9
2-2 奈米碳管電極 .....	10
2-2-1 奈米碳管基礎性質.....	10
2-2-2 奈米碳管導電薄膜.....	11
2-2-3 奈米碳管混摻材料.....	13
第三章 研究動機.....	16
第四章 實驗方法.....	18
4-1 化學藥品 .....	18
4-2 儀器設備及實驗條件 .....	20
4-3 試液的配製與樣本的製作 .....	22
4-3-1 不同多元醇濃度的試片 .....	22
4-3-2 碳管添加量不同.....	23
4-3-3 在聚合物基板上的塗佈.....	25
第五章 結果與討論.....	26

5-1 紫外光-可見光光譜分析 .....	26
5-1-1 PEDOT/PSS/D-sorbitol 混合溶液 .....	26
5-1-2 PEDOT/PSS/Glycerol 混合溶液 .....	28
5-1-3 PEDOT/PSS/D-mannitol 混合溶液 .....	30
5-1-4 奈米碳管含量對薄膜光特性的影響 .....	32
5-2 電性 .....	33
5-3 拉曼光譜(Raman Spectrometry)分析 .....	35
5-4 化學分析電子儀(ESCA, XPS)分析 .....	37
5-5 微觀分析 .....	41
5-5-1 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM) .....	41
5-5-1-1 純 PEDOT/PSS 與只添加碳管溶液的 PEDOT/PSS 之分析 .....	41
5-5-1-2 添加 90wt% Glycerol PEDOT/PSS 碳管含量不同之分析 .....	45
5-5-1-2 添加 80wt% D-mannitol 之 PEDOT/PSS 碳管含量不同之分析 ....	49
5-5-1-4 添加 75wt% D-sorbitol 之 PEDOT/PSS 內碳管含量不同之分析 ..	52
5-5-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) .....	56
第六章 結論 .....	61
第七章 未來展望 .....	62
第八章 參考文獻 .....	65

## 圖表索引

### 圖索引

#### 第二章

圖 2-1： PEDOT/PSS 的化學結構式.....	3
圖 2-2： 以 AFM 和 STM 觀察 PEDOT/PSS 薄膜之模型.....	6
圖 2-3： PEDOT 的兩種共振結構模型 .....	7
圖 2-4： PEDOT/PSS 薄膜改質前後的拉曼光譜圖.....	7
圖 2-5： 改質前(b)後(a)的拉曼光譜分解圖 .....	8
圖 2-6： PEDOT 的 Conformation.....	9
圖 2-7： CNT 命名示意 .....	11
圖 2-8： 碳管層與 ITO 透明度與導電性的比較.....	12
圖 2-9： 碳管薄膜破壞前後的電阻值 .....	12
圖 2-10： 多壁碳管/PmPV 混成材料 SEM 圖 .....	14
圖 2-11： 多壁碳管混成材料應用於太陽能電池的電性 .....	14

#### 第四章

圖 4-1： 真空玻璃鉢 .....	20
圖 4-2： 多元醇濃度與電性關係實驗示意圖 .....	23
圖 4-3： SWNT 摻雜量不同與電性關係實驗示意圖 .....	24
圖 4-4： 高分子基板之實驗示意圖 .....	25

#### 第五章

圖 5-1： 摻雜 D-sorbitol 之 UV-Vis 圖(低濃度).....	27
圖 5-2： 摻雜 D-sorbitol 之 UV-Vis 圖(高濃度).....	27
圖 5-3： D-sorbitol 不同摻雜濃度於 480nm 波長對穿透度作圖.....	28
圖 5-4： 摻雜 Glycerol 之 UV-Vis 圖(低濃度) .....	29
圖 5-5： 摻雜 Glycerol 之 UV-Vis 圖(高濃度) .....	29
圖 5-6： Glycerol 不同摻雜濃度於 480nm 波長對穿透度作圖 .....	30
圖 5-7： 摻雜 D-mannitol 之 UV-Vis 圖(低濃度).....	31
圖 5-8： 摻雜 D-mannitol 之 UV-Vis 圖(高濃度).....	31



圖 5-9： D-mannitol 不同摻雜濃度於 480nm 波長對穿透度作圖.....	32
圖 5-10： 1/300 重量比的碳管對不同醇類改質之 PEDOT 光穿透圖 .....	33
圖 5-11： 1/200 重量比的碳管對不同醇類改質之 PEDOT 光穿透圖 .....	33
圖 5-12： PEDOT/PSS 在不同添加物含量對電阻值圖.....	34
圖 5-13： 各醇類改質後的拉曼圖譜 .....	36
圖 5-14： 醇類改質後添加奈米碳管的拉曼圖譜 .....	37
圖 5-15： PEDOT/PSS 的 XPS 圖譜 .....	38
圖 5-16： PEDOT/PSS 對碳細部分分析的 XPS 圖 .....	38
圖 5-17： PEDOT/PSS 對氧細部分分析的 XPS 圖 .....	39
圖 5-18： PEDOT/PSS 對硫細部分分析的 XPS 圖 .....	39
圖 5-19： 經 Glycerol 改質過後的對碳細部分分析 XPS 圖 .....	40
圖 5-20： 經 Glycerol 改質過後的對氧細部分分析 XPS 圖 .....	40
圖 5-21： 經 Glycerol 改質過後的對硫細部分分析 XPS 圖 .....	41
圖 5-22： PEDOT/PSS 表面形貌的 AFM 圖 .....	42
圖 5-23： PEDOT/PSS 表面相差的 AFM 圖 .....	43
圖 5-24： PEDOT/PSS 添加 0.3wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖.....	43
圖 5-25： PEDOT/PSS 添加 0.3wt% 碳管後表面相差的 AFM 圖.....	44
圖 5-26： PEDOT/PSS 添加 0.5wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖.....	44
圖 5-27： PEDOT/PSS 添加 0.5wt% 碳管後表面相差的 AFM 圖.....	45
圖 5-28： PEDOT/PSS 添加 90wt% Glycerol 後表面形貌的 AFM 圖.....	46
圖 5-29： PEDOT/PSS 添加 90wt% Glycerol 後表面相差的 AFM 圖.....	46
圖 5-30： PEDOT/PSS-90wt% Glycerol 添加 0.3wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	47
圖 5-31： PEDOT/PSS-90wt% Glycerol 添加 0.3wt% 碳管後表面相差的 AFM 圖 .....	47
圖 5-32： PEDOT/PSS-90wt% Glycerol 添加 0.5wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	48
圖 5-33： PEDOT/PSS-90wt% Glycerol 添加 0.5wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	48
圖 5-34： PEDOT/PSS-80wt% D-mannitol 表面形貌的 AFM 圖 .....	49

圖 5-35 : PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 表面相差的 AFM 圖 .....	50
圖 5-36 : PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.3wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	50
圖 5-37 : PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖 .....	51
圖 5-38 : PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	51
圖 5-39 : PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.5wt%碳管後表面相差的 AFM 圖 .....	52
圖 5-40 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 表面形貌的 AFM 圖 .....	53
圖 5-41 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 表面相差的 AFM 圖 .....	53
圖 5-42 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.3wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	54
圖 5-43 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖 .....	54
圖 5-44 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖 .....	55
圖 5-45 : PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.5wt%碳管後表面相差的 AFM 圖 .....	55
圖 5-46 : PEDOT/PSS 未改質前的截面圖 .....	56
圖 5-47 : PEDOT/PSS 加入 D-sorbitol 後的截面圖 .....	57
圖 5-48 : PEDOT/PSS 加入 D-mannitol 後的截面圖 .....	57
圖 5-49 : PEDOT/PSS 加入 Glycerol 溶液後的截面圖 .....	58
圖 5-50 : PEDOT/PSS 加入碳管溶液後的截面圖 .....	58
圖 5-51 : PEDOT/PSS 加入碳管溶液及 D-sorbitol 後的截面圖 .....	59
<b>第七章</b>	
圖 7-1 : $\text{SOCl}_2$ 改質後的奈米碳管管束結構 .....	63
圖 7-2 : PEDOT 及 PEDOT-Au 奈米粒子的 XRD 分析 .....	64
圖 7-3 : PEDOT-Au 的理論模型 .....	64

## 表索引

### 第二章

表 2-1： Baytron P 的基本物性 .....	3
表 2-2： 不同介面活性劑與碳管分散 .....	13
表 2-3： PMMA/SWNT 混成材料的電性與光特性.....	15
表 2-4： 各種極性物質對 PEDOT/PSS 電性影響 .....	15

### 第四章

表 4-1： 不同多元醇濃度的試片編號表 .....	22. 23
表 4-2： 碳管添加量不同的試片編號表 .....	24

### 第五章

表 5-1： 碳管添加量與光穿透度的整理 .....	32
表 5-2： PEDOT/PSS 中醇類添加含量不同的電阻值.....	34
表 5-3： 醇改質後 PEDOT/PSS 中碳管濃度不同的電阻值.....	35
表 5-4： ESCA 測試所用的試片條件 .....	37
表 5-5： 各試片表面高低差的均方根 .....	42
表 5-6： 各試片的厚度、電阻、導電度 .....	60

### 第七章

表 7-1： 奈米碳管在 $\text{SOCl}_2$ 改質前後的電性表 .....	63
---	----

# 第一章

## 緒論

隨著科技發展，各種日新月異的產品相繼問世。在顧客群輕薄短小的要求下，產品的研發上除了金屬與一般無機半導體之外，軟板與高分子等有機材料的研究也逐漸抬頭。高分子有機材料比起金屬、陶瓷等材料來的輕，並且擁有製作溫度較低，製程可於溶液相下進行等優點，輔以製程與原料價格低廉等優勢，投入相關研究的團隊也日益增加。

因為石油燃料的缺乏，從上個世紀末開始太陽能電池(Solar Cell)成為了眾所矚目的熱門主題，而有機太陽能電池(Organic Solar Cell)也是這其中的一環。有機材料使得有機太陽能電池擁有其他同伴所沒有的可攜帶性以及可撓曲性。發光二極體(Light Emitting Diode, LED)是能源枯竭的第二個解決方案，發光二極體的發光效率高於一般所使用的白熾燈泡及燈管，可望成為下個世代的主要照明。應用了有機材料的有機發光二極體也減低了元件的重量，若是在發光效率上加強，可望成為新一代背光的主流，進一步減輕攜帶型產品的重量。

在學術界中自從 1976 年Heeger, MacDiarmid, Shirakawa<sup>[2]</sup>等科學家發表了聚乙炔(Polyacetylene)開始，各方研究進入了有機導電材料的領域。雖然Polyacetylene的加工不易冷卻了許多人的熱情，但也有許多人不停的做著與Polyacetylene衍生物相關的各種研究。在本世紀初，2000 年Heeger, MacDiarmid, Shirakawa等三人也因導電高分子研究上的不斷努力而獲得諾貝爾化學獎。<sup>[3]</sup>本世紀初還有另一項有趣的發現，poly(3,4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS, PDOT/PSS)此導電高分子水溶液在加入某些有機極性物質後，其導電度將可提升一百倍以上。<sup>[4 5 6 7]</sup>而在此之前，此高分子已經被廣泛用於有機太陽能電池<sup>[8 9 10]</sup>和有機發光二極體<sup>[42 43]</sup>作為光電反應的有機物主動層和無機物電極之間的緩衝層。現階段元件所廣泛應用的透明電極當屬具有高導電性的氧化銦錫(Indium-Tin Oxide, ITO)，其導電度(Conductivity)約為  $10^4 \text{S/cm}$ 。

<sup>[11]</sup>但是因為銦的存量日漸減少，價格較昂貴，一般的有機軟板也無法承受沉積ITO的 300°C 高溫。再者ITO為陶瓷材料，韌性遠不及軟板，在軟板上的附著力也不佳，在反覆捲曲的過程中會因而碎裂甚至脫落，乃至於使元件完全被破壞。

由H.C.Starck所販售的商用PEDOT/PSS則約為 10S/cm。<sup>[12]</sup>若是能藉由改質將PEDOT/PSS的導電度向上提升，減少它和ITO之間電性的差距，將可望在軟板製程的元件中替代ITO的地位。不只藉著有機物的摻雜，某些高導電度的奈米級摻雜物如奈米碳管等，也是很好的摻雜對象。故本實驗將主要探討水溶液態下的PEDOT/PSS在各種摻雜之後的導電性以及透明度，並以各種微觀及性質分析為輔，探究其原因。之後將其塗佈在各種有機透明軟板上，如聚亞醯胺(Poly-imide, PI)、壓克力 [Poly(methyl methacrylate), PMMA]、聚乙烯對苯二甲酸酯 (Polyethylene terephthalate, PET)等，以求在未來的應用上有所貢獻。



## 第二章

### 文獻回顧

PEDOT/PSS此溶液具有相當良好的前瞻性，而且運用範圍也十分廣泛。舉凡於有機太陽能電池、有機發光二極體、超電容等等都已受到廣泛的研究與使用。由於PEDOT/PSS能夠於溶液態下加工，不論是旋轉式塗佈法、刮刀式塗佈法、或是噴墨式塗佈法都有相當良好的成膜性表現。目前商用的PEDOT/PSS以H.C. Starck的Baytron系列為主軸，而在此系列中最早出現也最常用於研究的則是Baytron P。下圖是PEDOT和PSS的結構，而表 2-1 則是由H.C. Starck所釋出的Baytron P基本物理資料(註：H.C. Starck於不久前將Baytron P更名為Clevios P，成分不變。為了保持和文獻的一致性，以下將維持Baytron P的名稱)。<sup>[12]</sup>

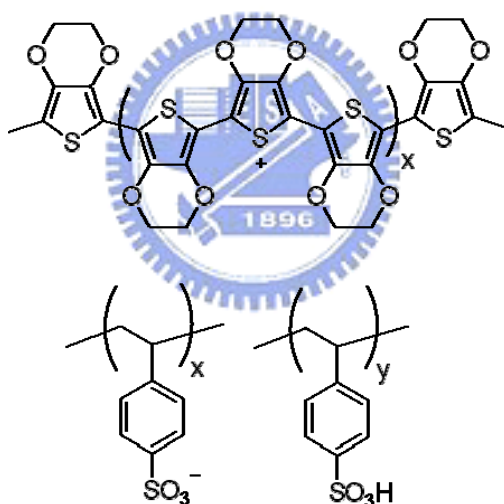


圖 2-1： PEDOT/PSS 的化學結構式

表 2-1: Baytron P 的基本物性

Form	Liquid
Odour	Odourless
Colour	Darkblue
Surface resistance	max 1 MOhm
Conductivity	max 10 S/cm (depending on the type of coating formulation)
Solid content	1.2 to 1.4 %



<b>Na content</b>	max 500 ppm
<b>Sulfate content</b>	max 80 ppm
<b>Viscosity</b>	60 to 100 mPa-s
<b>ph value</b>	1.5 to 2.5 at 20 °C
<b>Density</b>	1 g/cm <sup>3</sup> at 20 °C
<b>Mean particle size</b>	d50 approximately 80 nm (swollen)
<b>Refractive index, n</b>	1.5228 at 589 nm (dried layer)
<b>Surface tension</b>	71 mN/m at 20 °C
<b>PEDT :PSS ratio</b>	1 : 2.5 (by weight)
<b>PEDT work function</b>	approximately 5.2 eV
<b>Boiling Point</b>	approximately 100 °C
<b>Vapor pressure</b>	23 mbar at 20 °C

除了最基本的 Baytron P 之外，H.C.Starck 的 Baytron P 系列有著各種不同添加物的衍生產品，也同時販售 Baytron M 的 PEDOT 單體。而 AGFA 和 Aldrich 也提供了 PEDOT/PSS 的不同選擇。AGFA 所生產的主要用於底片用的抗靜電膜；Aldrich 生產的 PEDOT/PSS 有低導電性和高導電性兩種溶液。

## 2-1 PEDOT/PSS

### 2-1-1 PEDOT 發展歷史

導電高分子的起源始於 Shirakawa et. al. 在 1975 年開始對聚乙炔 (Polyacetylene) 的研究，引起了 Alan MacDiarmid 的注意，並邀請 Shirakawa 到美國共事，也開始了與 Alan Heeger 的三人合作關係。<sup>[23]</sup> 在 1977 年所共同提出的一篇論文中提及聚乙炔具有與金屬相比擬的高導電性，引起了許多科學家和研究學者的矚目，也開啟了名為化合金屬 (Synthetic Metals) 的新領域。不單只有聚乙炔，包括許多聚乙炔的衍生物以及其他擁有共軛結構的高分子都成為炙手可熱的主題。在業界公司、政府和學術研究機構等，無不想要找出一種不須在高溫下加工製造，並且成本需求低的新導電材料。<sup>[1]</sup> 在持續不斷努力的研究之下，Shirakawa, Heeger, MacDiarmid 等三人終於在 2000 年獲得諾貝爾化學獎。

在西元一九八八年，德國的Bayer AG研發中心申請了PEDOT Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)的專利，也帶動了以此種新材料為主軸的研究方向。此種新材料的導電度可以高達300S/cm，並且在製成薄膜之後也有著相當高的透明度。雖然PEDOT和Polyacetylene有同樣的不易溶解加工的問題，但只要以共溶解的方式和PSS (Poly styrene sulfonate)在水中混合就能夠用電荷平衡來有效提升溶解度。相較於PEDOT的300S/cm的高導電度，PSS的導電度較差，所以此系統最終所得的PEDOT/PSS薄膜約只有10 S/cm的導電度。<sup>[1 12]</sup>

在此專利發表之後，有部分的團隊開始用各種方法來提升PEDOT/PSS的電性。早期所提到的方式包括在不同的酸鹼值下作出溶液並塗佈<sup>[13]</sup>、去除多餘離子和PSS以期提高成品薄膜中PEDOT的純度<sup>[14]</sup>、額外混用其他高分子作為共溶材料等等<sup>[15 16]</sup>。除了導電度，也有研究用微觀角度來觀察PEDOT/PSS的微結構和電性之間的關係<sup>[17]</sup>。另一方面，這段期間有許多研究提出了更多的Polythiophene衍生物<sup>[44]</sup>，都使得這個導電高分子的研究更令人注目。九零年代和PEDOT相關的專利的件數約有70件，相關的論文發表則約為180篇之譜。<sup>[1]</sup> 從本世紀初開始，各個研究團隊相繼發表了藉著有機物的摻雜來提升Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)導電性的論文。可以提高電性的有機物包含有機溶劑的NMP<sup>[18]</sup>、DMSO<sup>[4]</sup>、DMF<sup>[4]</sup>、THF<sup>[4]</sup>，高分子的PEG(Polyethylene glycol)<sup>[19]</sup>，多元醇的Sorbitol<sup>[7 20]</sup>、Glycerol<sup>[7]</sup>、Mannitol<sup>[21]</sup>、Ethylene Glycol<sup>[22 23]</sup>等等。不只探討有機物添加所帶來的電性提升，更討論了這電性提升背後的原因。其中包括相分離、化學結構改變、Conformation改變等等。J. Huang et. al.於2005年在Advanced Functional Material所刊登的論文<sup>[27]</sup>歸納了四個提升PEDOT的電洞傳導速率的方式，以下就第二和第四點詳細討論。

- 借著化學方式從單體合成來改變 PEDOT 性質
- 將有機溶劑加入 PEDOT/PSS 混合溶液
- 將界面活性劑加入溶液使 PEDOT/PSS 和 ITO 的附著力提高
- 摻入添加物以改變表面形貌



### 2-1-2 表面形貌改變

在 2004 年由 C. Ionescu-Zanetti et. al. 在 *Advanced Materials* 所發表的論文<sup>[24]</sup> 很詳細的指出原子力顯微鏡 (AFM) 的相差模式 (Phase mode) 在 PEDOT/PSS 的研究上是相當有用的，也提出了 PEDOT 和 PSS 兩相的互相堆疊模型。同年在 *Chemical Physics Letters*，S. Timpanaro et. al. 指出了掃描穿遂式顯微鏡 (STM) 和原子力顯微鏡在分析上的不同，也提出高導電度的 PEDOT 相和低導電度 PSS 相在 AFM 和 STM 的結果歸納模型<sup>[25]</sup>。如下圖所示。

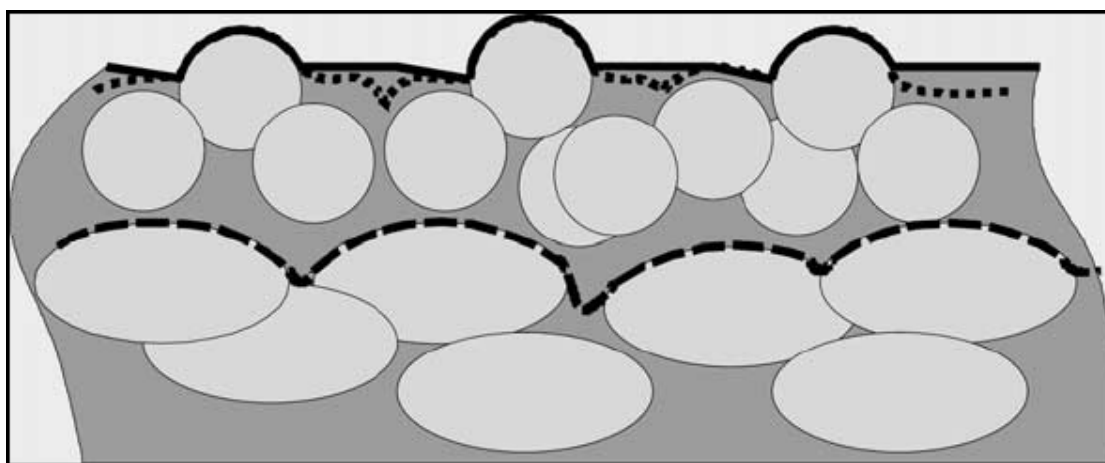


圖 2-2：以 AFM 和 STM 觀察 PEDOT/PSS 薄膜之模型<sup>[25]</sup>

圖中，短虛線為 AFM 之觀察範圍，而長虛線則為 STM 的觀察範圍。而亮部為高導電性的 PEDOT 相，暗部則為低導電度的 PSS 相。

2006 年於 *Chemical Materials* 中由 X. Crispin et. al. 提出更進一步的分析<sup>[26]</sup>。在比對同一區域的表面模式 (Topography Mode) 和相差模式的 AFM 圖之後，確認了上述模型的成立。在表面較高的部份為較堅硬的富 PEDOT 相，而較低的是較柔軟的富 PSS 相。並且在比對摻雜了 5wt% 的 Diethylene glycol (DEG) 前後的 AFM 圖，發現摻雜 DEG 之後的 PEDOT 相較原本來的連續許多，並且排除了更多的 PSS。證明了 DEG 這樣的二醇基結構所產生的高導電性來自於添加物進一步的引導 PSS 和 PEDOT 之間產生更嚴重的相分離，使得 PEDOT 相變的更加連續。

### 2-1-3 共振結構改變

2004 年由 J. Ouyang et. al. 刊登在 *Polymer* 期刊上的文章指出<sup>[22]</sup>，在加入極性

溶劑之後PEDOT在分子等級的化學結構上會產生變化，如下圖所示。

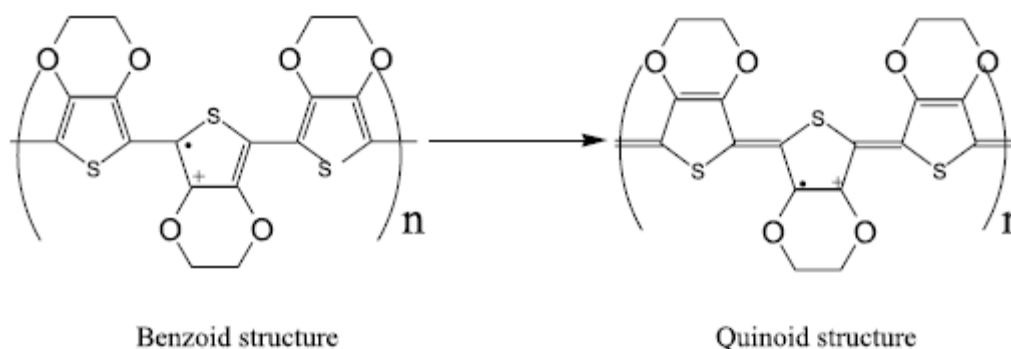


圖 2-3： PEDOT的兩種共振結構模型<sup>[22]</sup>

上圖 2-3 所提出的兩種共振結構最早於 2000 年由 M. Lapkowski et al. 在 Synthetic Metals 所提出<sup>[28]</sup>。Ouyang 推論在極性溶劑的影響下 PEDOT 的共振結構將從類苯環 (Benzoid) 結構轉變為苯二醌 (Quinoid) 結構。在他的研究中，他使用了 Ethylene Glycol 作為改質用的極性溶劑，並且利用導電高分子研究中所常用的拉曼光譜儀做分析，結果如圖 2-4。

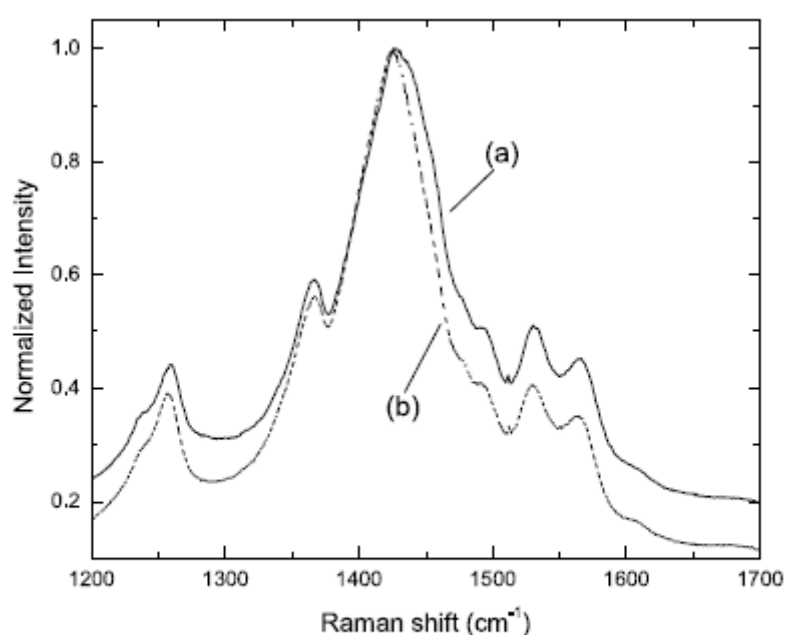


Fig. 1. Raman spectra of (a) PEDOT:PSS and (b) EG-PEDOT:PSS film under 632.8 nm laser excitation.

圖 2-4： PEDOT/PSS 薄膜改質前後的拉曼光譜圖<sup>[22]</sup>

由圖中顯示 EG 改質前曲線 a 與 EG 改質後曲線 b 在 1400cm<sup>-1</sup> 到 1450cm<sup>-1</sup> 處的峰有寬度上的差別，b 顯得較為尖銳而 a 顯得較為寬大。由其他文獻<sup>[29-30]</sup>可以查得此

峰所對應的是 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 之間雙鍵的振動。2005 年J. Ouyang et. al.在Advanced Functional Material再度發表了相關的論文<sup>[23]</sup>。在由 meso-Erythritol 改質的 PEDOT/PSS 薄膜利用 623.8nm 的雷射做拉曼光譜，所得的圖形經過進一步的分析，可以發現改質前的圖形於  $1400\text{cm}^{-1}$ - $1450\text{cm}^{-1}$  之間的峰可以分解成  $1422\text{cm}^{-1}$  和  $1445\text{cm}^{-1}$  兩個非常靠近的峰，而經由 meso-Erythritol 改質以後試片的拉曼圖則只有  $1422\text{cm}^{-1}$  的峰，如圖 2-5 所示，由圖可知因為 meso-erythritol 的加入導致  $1445\text{cm}^{-1}$  峰消失。

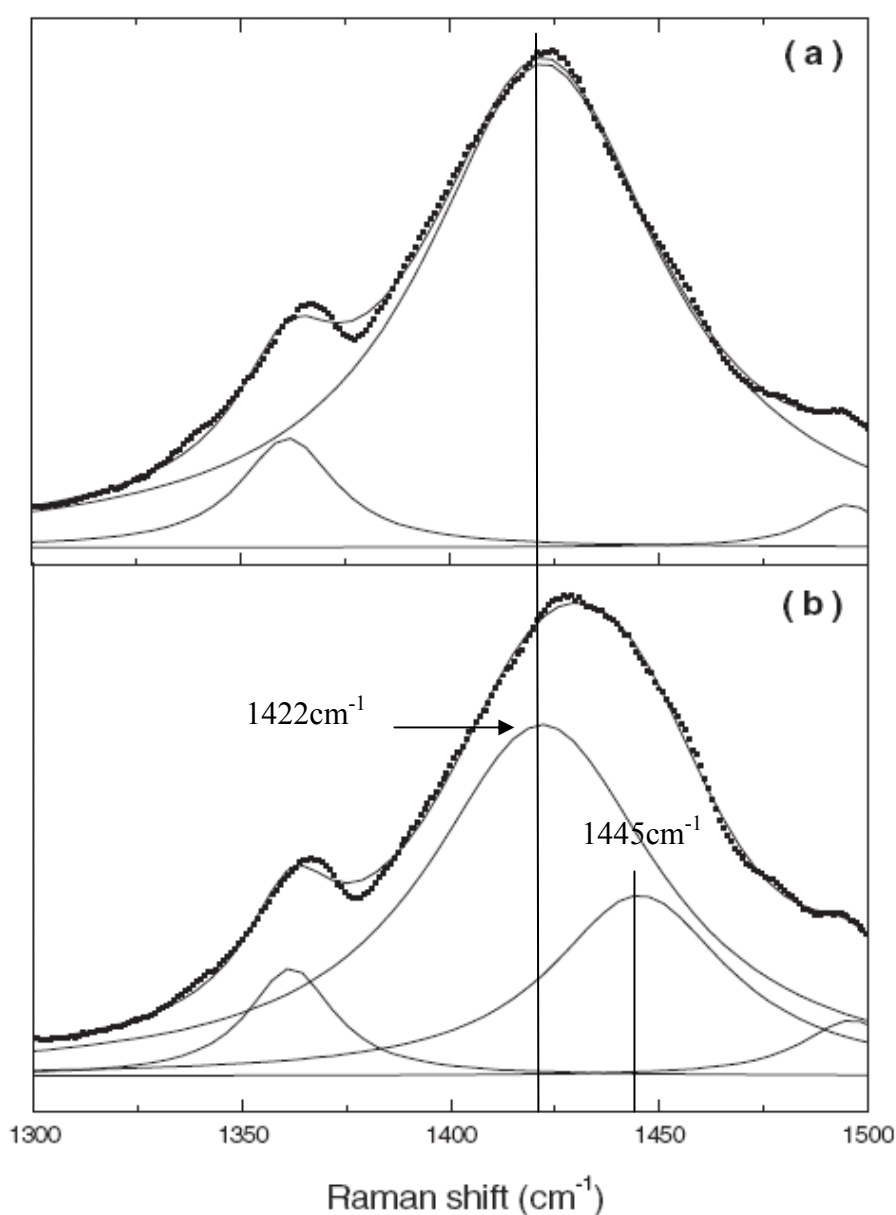


圖 2-5： 改質前(b)改質後(a)的拉曼光譜分解圖<sup>[23]</sup>

在摻入meso-erythritol後除了  $1445\text{cm}^{-1}$  峰消失之外，圖形亦有些許的紅位移。這是由於類苯環結構中  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  雙鍵之間具有  $\pi$  電子，而受極性溶劑影響後的類苯二酚結構的  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  之間為單鍵，不具有  $\pi$  電子。由以上證據便可推論出未改質的 PEDOT/PSS 薄膜內同時具有類苯和類苯二酚共振結構，然而在受到極性分子的影響下，類苯環結構將轉換成類苯二酚結構。所以在較高導電性的 PEDOT/PSS 薄膜中，類苯二酚共振結構是較為主要的。

#### 2-1-4 Conformation 的改變

導電高分子長鏈的三種 Conformation 最早由 A. G. MacDiarmid et. al. 在 1994 年提出。<sup>[31]</sup> 其中 (Coil)、(Expanded Coil)、直線型 (Linear) 在 PEDOT 的研究中較為重要。對類苯環共振結構而言，兩個 Thiophene 環的  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$  連結為  $\sigma$  鍵，較容易彎曲，所以大多為 Coil conformation。因主鏈上可供游離的  $\pi$  電子不足，電荷的傳導率 (charge mobility) 較低。而類苯二酚共振結構，兩個 Thiophene 環間的  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\alpha$  連結為  $\pi$  鍵，較  $\sigma$  鍵來得剛硬。所以類苯二酚結構的 Conformation 多半為長直線型或是 Expanded Coil。由於主鏈上可游離的  $\pi$  電子較多，電荷傳導率也較為提高。圖 2-6 為 PEDOT 高分子鏈的 Conformation 示意圖。兩側的 (a) (c) 部分為 coil conformation，而中央的 (b) 則為 Linear conformation。<sup>[23]</sup>

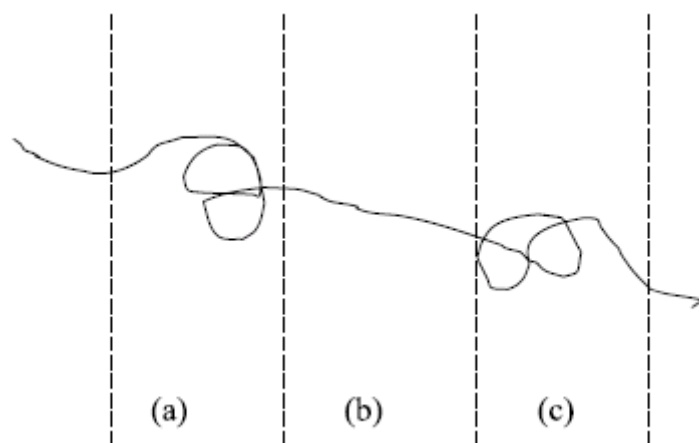


圖 2-6： PEDOT 的 Conformation

#### 2-1-5 溶劑的屏蔽效應

J. Y. Kim et. al. 在 2002 年於 Synthetic Metals 提出<sup>[4]</sup>，在比較過 PEDOT/PSS 溶

在DMSO、DMF、THF和原溶液去離子水的測試結果後，發現四種試片的XPS圖和吸收光譜圖並沒有太大的差異，也就是在Conformation上並沒有改變。然而在導電度上，溶於DMSO溶液(80S/cm)卻比溶於H<sub>2</sub>O的溶液(0.8S/cm)高出了一百倍。再比較四種溶液的介電常數，以DMSO的 49 為最高，電偶極距也最大，於是將在載子間引導出最高的屏蔽效應。此屏蔽效應減少了PEDOT和PSS之間相異電荷的交互作用，也進一步的提高PEDOT上的導電效率。

## 2-2 奈米碳管電極

### 2-2-1 奈米碳管基礎性質

碳管的發現可以追溯到從 1952 年 L. V. Radushkevich et. al. 偶然發現碳管結構開始<sup>[32]</sup>。而真正引起注意則要等到 1990 年代初期 Lijma et. al. 於 Nature<sup>[51 52]</sup> 上發表之後，奈米碳管在科學研究與發展領域佔有著不可磨滅的一席之地。奈米碳管具有良好的電性和機械強度，也有高抗化學性和耐熱性，而單壁碳管在此些特性上更高於多壁碳管與奈米碳纖維，可說是軟板電極上另一種具有高度前景的材料。碳管的另一優勢是可以藉著界面活性劑將原本在水中分散不佳的碳管製成水溶液，以利於在常溫下操作或是用墨匣法做出所要求的圖形。將碳管作為導電層的技術可略分為兩大類：一是先製作奈米碳管溶液，以濾紙過濾或噴槍噴灑等方式製成碳管網絡<sup>[33 35 40]</sup>；另一是在合成高分子或製作高分子溶液時加入奈米碳管<sup>[34 37 41]</sup>，在高分子經塗佈烘乾成膜後，變成為高分子/奈米碳管混成材料。不論是何種方式，碳管的用量都會影響到最終的導電度和透明度，以下章節也將分別探討。

單壁奈米碳管以(m,n)命名不同的捲曲向量C<sub>h</sub>，而且依照不同向量分為鋸齒型：C<sub>h</sub>=(n,0)，椅型：C<sub>h</sub>=(n,n)，迴旋型：(m,n)。示意圖如 2-7。當n-m為三的倍數時，此碳管的能階會呈現金屬的型態，導電性便可達到金屬的層次。若n-m不為三的倍數時，此碳管的能階則是半導體的型態。

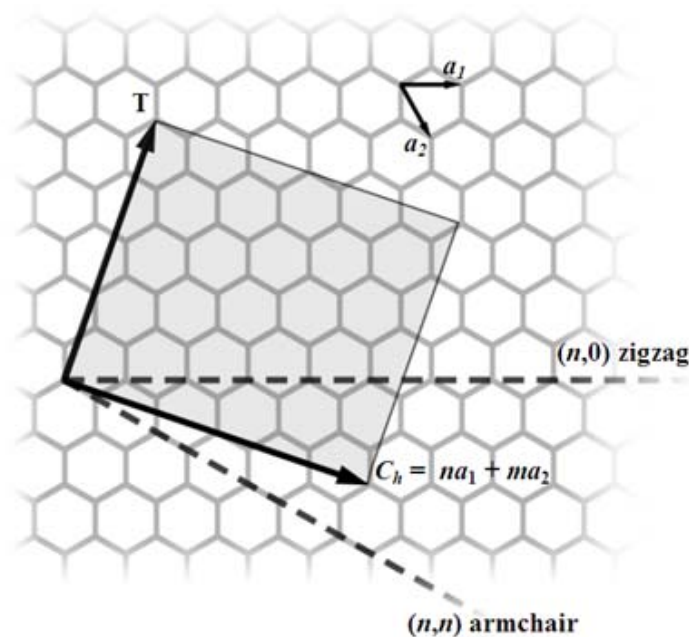


圖 2-7：CNT 命名示意

### 2-2-2 奈米碳管導電薄膜

在去離子水中加入如SDS、SDBS等的介面活性劑後，能將原本不具極性的奈米碳管均勻散佈在水中形成溶液態。V. C. Moore et al.在 2003 年的Nano Letters發表了一篇有關介面活性劑和奈米碳管在水中分散性的論文。文中整理了二十多種介面活性劑的表現，並製表詳細列出<sup>[36]</sup>。如下頁表 2-2 所示。碳管溶液經過抽氣過濾後，在濾紙上可形成一奈米碳管薄膜(Buckey Paper)。藉著控制膜厚，將可以得到不同導電度和透明度的獨立碳管膜<sup>[38]</sup>。

另一個方法是將碳管溶液裝入空氣噴槍，直接將碳管溶液噴灑在加熱中的基板上。<sup>[33]</sup>噴灑的層數和時間將決定薄膜的導電度和透明度。此法可以噴灑在各種親水的表面上，包括高分子軟板材料，如聚亞醯胺。此法由M. Kaempgen et al.於 2005 年的Applied Surface Science發表，文中比較雷射成長、高壓法成長、與CVD成長的碳管噴灑後的透明度和電性比較，並以ITO的性質為參考，如圖 2-8，證明了單壁碳管作為透明導電膜是值得努力的目標。圖 2-9 為一破壞性的測試，將噴灑了碳管的Polyester做破壞性的捲曲。發現電阻值提高 10 倍，脆性的ITO在此條件下無法測得電壓。



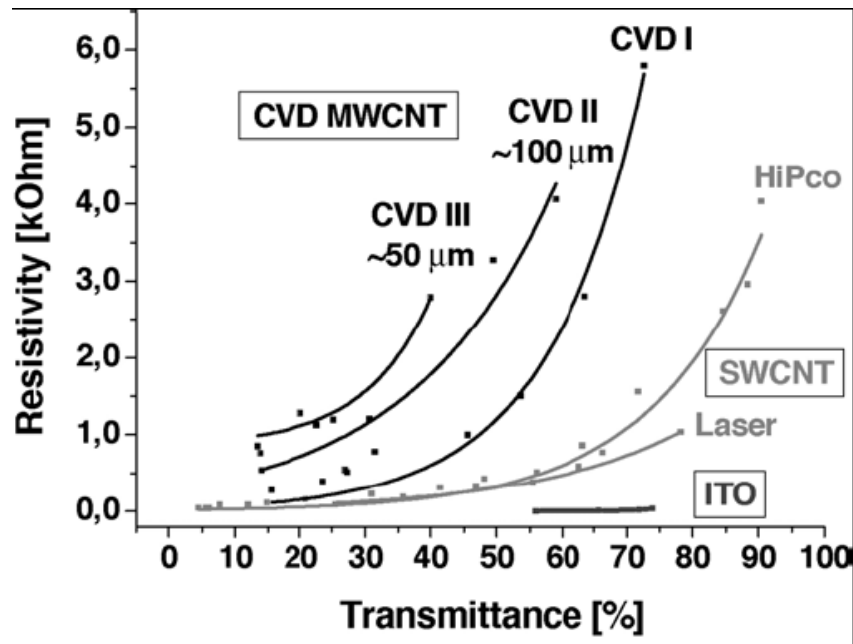


圖 2-8： 碳管層與ITO透明度與導電性的比較<sup>[33]</sup>

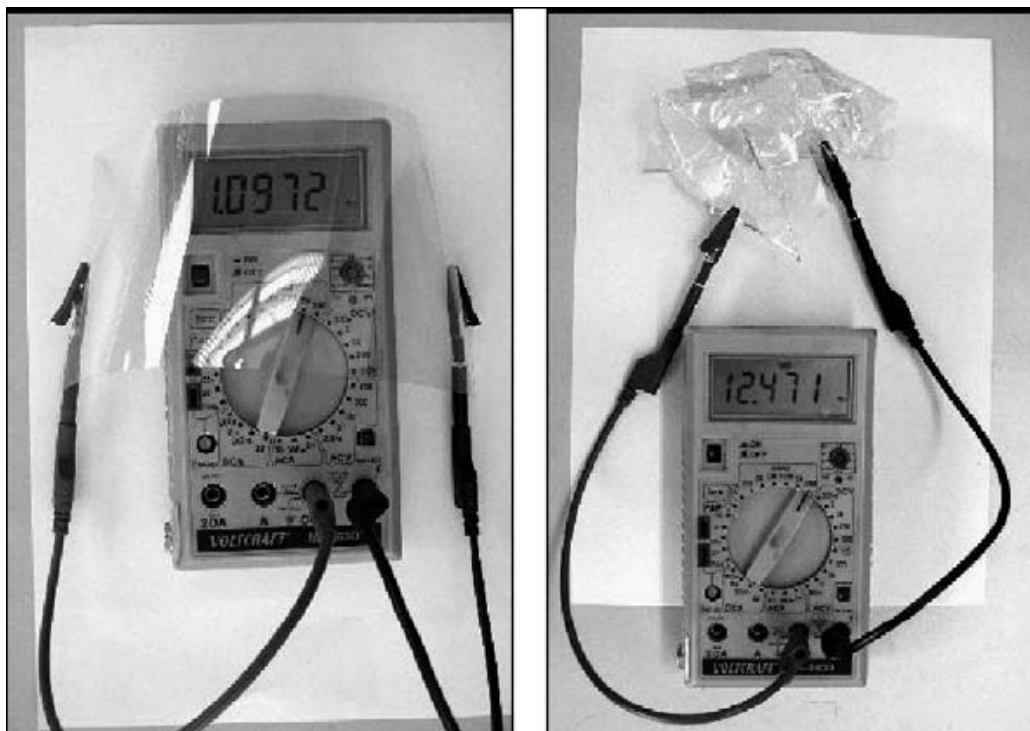


圖 2-9： 碳管薄膜破壞前後的電阻值<sup>[33]</sup>

理論上最理想的狀態是藉著墨匣的方式直接在軟板上做捲對捲的印刷(Roll to roll printing)，此法可以進行大量生產。然而目前技術尚未成熟，仍有許多需要克服的要素，如碳管與軟板之間的附著力、多次印刷後聚集的碳管將阻塞噴頭等等。

表 2-2：不同介面活性劑與碳管分散<sup>[36]</sup>

Table 1. Surfactant and Polymer Suspended Nanotubes Spectral Properties

surfactant/polymer <sup>a</sup>	molecular weight	mass percent conversion	(8,3) fluor. G-peak	(8,3) fluor. pos. relative to SDS (cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
anionic				
SDS	288.4	3.3 ± 0.5	3.6 ± 0.5	0 ± 10
SDBS	348.5	3.9	4.6	2
SDSA	272.4	6.0	4.5	-30
Sarkosyl	293.4	2.8	4.3	-117
TREM	428	4.0	3.0	-47
PSS-70	70,000	4.7	1.4	-214
cationic				
DTAB	308.4	5.6	2.3	-129
CTAB	364.5	5.1	2.3	-124
nonionic				
Brij 78	1,198	4.3	1.3	-203
Brij 700	4,670	6.4	2.5	-106
Tween 85 <sup>c</sup>	1,839	3.9	1.8	-79
Triton X-405 <sup>c</sup>	1,966	5.0	2.8	-119
PVP-1300 <sup>c</sup>	1,300,000	4.1	0.4	-211
EBE	4,970	6.4	3.6	-75
Pluronic P 103	4,950 (1,485) <sup>d</sup>	1.9	0.7	-68
Pluronic P 104	5,900 (2,360) <sup>d</sup>	3.0	0.8	-69
Pluronic P 105	6,500 (3,250) <sup>d</sup>	4.8	1.4	-70
Pluronic F 108	14,600 (11,680) <sup>d</sup>	8.7	1.2	-95
Pluronic F 98	13,000 (10,400) <sup>d</sup>	9.4	1.1	-97
Pluronic F 68	8,400 (6,720) <sup>d</sup>	5.8	1.2	-103
Pluronic F 127	12,600 (8,820) <sup>d</sup>	7.1	1.6	-84
Pluronic F 87	7,700 (5,390) <sup>d</sup>	8.8	1.5	-105
Pluronic F 77	6,600 (4,620) <sup>d</sup>	2.5	0.5	-208
Pluronic F 85	4,620 (2,310) <sup>d</sup>	0		

<sup>a</sup> Sodium dodecyl sulfate (SDS - Aldrich); sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS - Aldrich); sodium dodecylsulfonate (SDSA - Aldrich); sodium *n*-lauroylsarcosinate (Sarkosyl - Aldrich); sodium alkyl allyl sulfosuccinate (TREM - Cognis Corporation); polystyrene sulfonate (PSS - Aldrich); dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB - Aldrich); cetyltrimethylammonium bromide (CTAB - Aldrich); Brij (Aldrich); Tween (Aldrich); Triton X (Aldrich); poly(vinylpyrrolidone) (PVP - Aldrich); PEO-PBO-PEO triblock polymer (EBE - DOW); PEO-PPO-PEO triblock polymer (Pluronic - BASF) See Supporting Information for structures. <sup>b</sup> The position of the (8,3) fluorescence feature in SDS suspended nanotubes is at 10,505 cm<sup>-1</sup> or 952 nm. <sup>c</sup> Lower molecular weight Tween and Triton X surfactants and PVP and Pluronic polymers were tried, but none yielded nanotubes in the decant. <sup>d</sup> Number in parentheses is PEO molecular weight.

### 2-2-3 奈米碳管混摻材料

較常為人使用的方式是將奈米碳管在合成前後摻入高分子的溶液中。所使用的高分子包含PI(Poly Imide)、PMMA(Poly Methyl Methacrylate)、PmPV(Poly m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene)等等。如A. J. Miller et. al. 2006 年提出的將多壁碳管混在PmPV當中<sup>[37]</sup>，雖然他並未直接提供電阻值的資訊，但是在太陽能電池元件當中，高摻雜濃度的多壁碳管/PmPV混成材料成功的降低V<sub>oc</sub>的值，連帶的提升了Filling Factor。圖 2-10 為他所提供的混成材料SEM圖。圖 2-11 則是元件的V<sub>oc</sub>和Filling Factor圖。



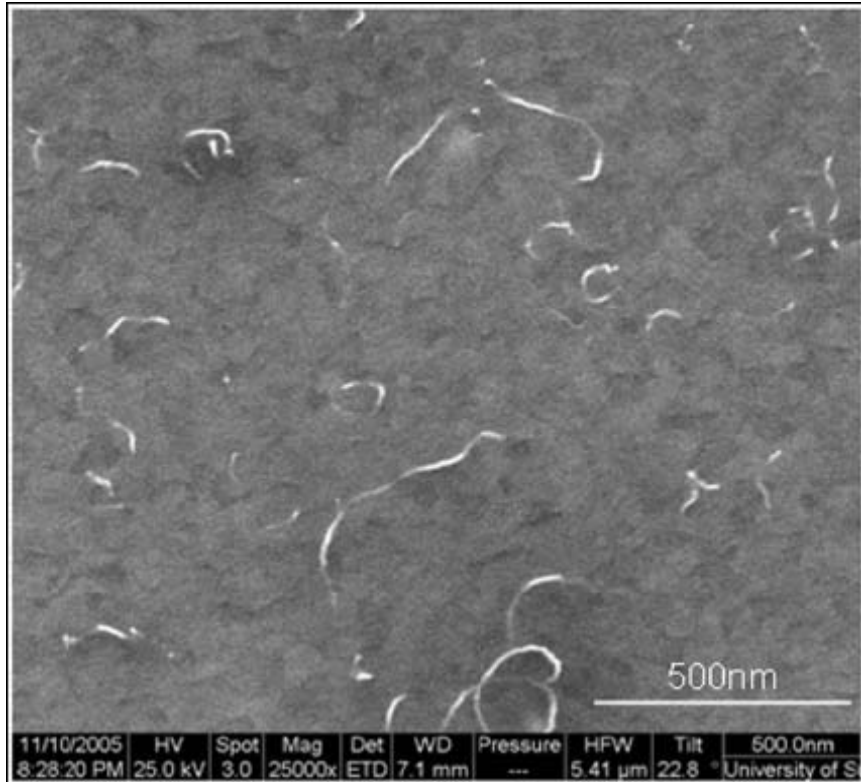


圖 2-10：多壁碳管/PmPV混成材料SEM圖<sup>[37]</sup>

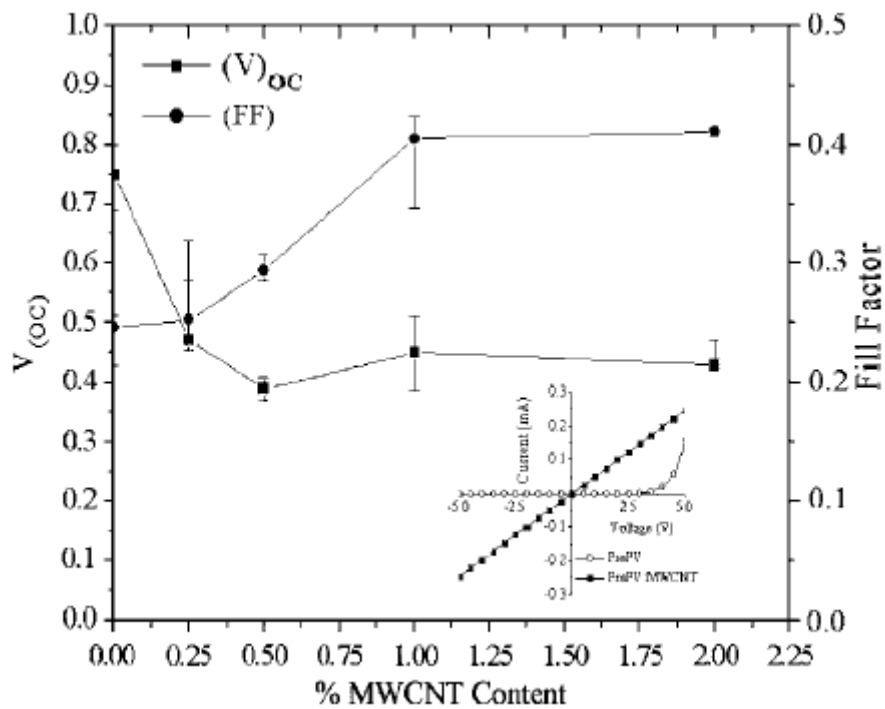


圖 2-11：多壁碳管混成材料應用於太陽能電池的電性<sup>[37]</sup>

另一個例子是由U. Dettlaff-Weglikowska et. al.在Physica Status Solidi所刊登的<sup>[34]</sup>。他將 $\text{SOCl}_2$ 吸附改質過後的單壁碳管混入PMMA的溶液中，添加 1wt%的

單壁碳管時，PMMA將具有 1S/cm的導電性。若是降低碳管的含量，則可以提升穿透度，然而導電性也會隨之下降，如表 2-3 所示。試片的照片如圖 2-12，將 36  $\mu$ m厚的試片放在印著黑字的白紙上所攝，該試片的光穿透度約為 46%，體積電導率(Bulk Conductivity)為  $10^{-2}$ S/cm。





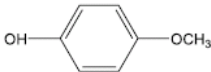
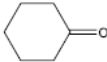

表 2-3： PMMA/SWNT混成材料的電性與光特性<sup>[34]</sup>

**Table 1** Optical and electrical properties of PMMA/SWNT composite films.

SWNT concentration in PMMA (wt%)	transmittance at 500 nm (%)	conductivity (S/cm)
0.1	92.4	$0.35 \times 10^{-2}$
0.2	74.2	$2.5 \times 10^{-2}$
0.3	65.6	$13 \times 10^{-2}$
0.4	52.6	$25 \times 10^{-2}$
0.5	45.7	$47 \times 10^{-2}$

表 2-4： 各種極性物質對PEDOT/PSS電性影響<sup>[22]</sup>

Conductivity of PEDOT:PSS film treated with various organic compounds

Name	Chemical structure	$\epsilon$	$\mu$ (D)	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
Ethylene glycol		37	2.36	200
DMSO		49	3.96	143
NMP				46
N,N-dimethylacetamide			3.7	37
4-Methoxyphenol <sup>a</sup>		11		20
Acetonitrile	CH <sub>3</sub> CN	38	2.88	0.4
Cyclohexone		18	3.25	0.4
Nitromethane	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	38		0.4
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	38	1.7	0.4
Pyridine		13	2.2	0.4

The dielectric constant and dipole moment of the compounds are listed as well.  $\epsilon$ , dielectric constant;  $\mu$ , dipole moment of molecule [32].

<sup>a</sup> The PEDOT:PSS film was spin-coated from PEDOT:PSS aqueous solution added with 4-methoxyphenol.

## 第三章

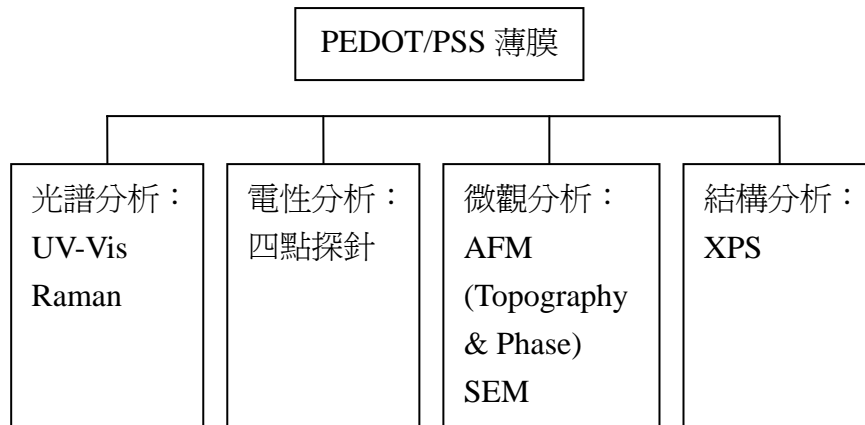
### 研究動機

如前章節所述，影響 PEDOT/PSS 電性提升的機制並不單純。首先 PEDOT 和 PSS 之間的相分離，富 PSS 相的分離將使得高導電的 PEDOT 比原來更為連續。PEDOT 本身的化學結構也有著些許改變，從較低導電性的類苯(Benzoid)結構變成較高導電性的類苯二酚(Quinoid)結構，進而使 PEDOT 的 Conformation 從捲曲螺旋狀變長直鏈的型態。。

另一方面，在 PEDOT/PSS 薄膜的導電性上，PSS 的含量扮演十分重要的角色。由 H.C.Starck 的目錄可得知，當 PSS 的含量越高，成品薄膜的表現便會降低。然而，PSS 是 PEDOT 溶解於水中所不可或缺的。從文獻中也可以了解，藉著多元醇的添加，將可以得到較為連續的富 PEDOT 相，同時也可改變 PEDOT 的化學結構並提高導電度。

根據以往的文獻記載，碳管具有良好的導電度及機械強度，尤其以單壁碳管為優。碳管的溶液可以適用於常溫製程，在降低成本上有很大的助益。單壁碳管所構成的網狀結構能夠在二維的平面上達到導電的目的，且因碳管的長鏈狀結構與高分子類似，在薄膜中也可以自由撓曲；且具有高機械強度可承受反覆的彎曲而不致斷裂，比氧化銦錫具有更高的韌性，是個十分適用於本研究的材料。碳管的電性也遠較 PEDOT/PSS 來的好。若是在薄膜結構中，奈米碳管可以幫助電洞在 PSS 相的傳遞，相信可以進一步的提升薄膜的電性。

在多元醇和單壁碳管的添加下，本研究期待能完成 ITO 之外一個新透明導電層的選擇，並且在軟板元件的建構上提供新的可能性。下頁是實驗的主要分析流程圖：

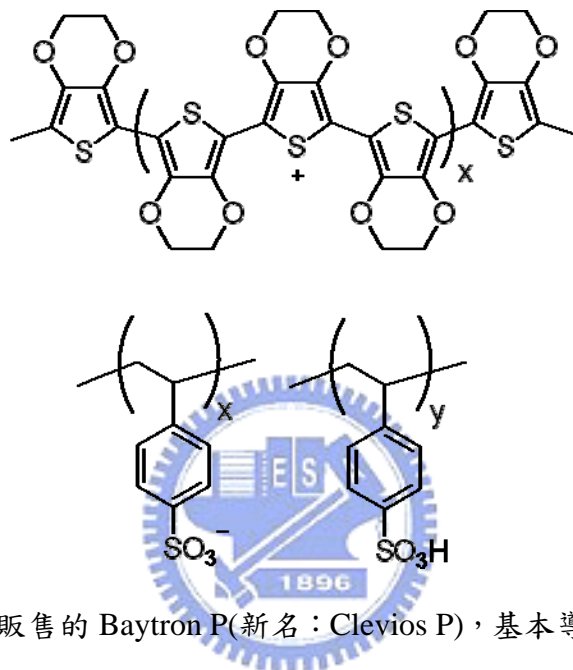


## 第四章

### 實驗方法

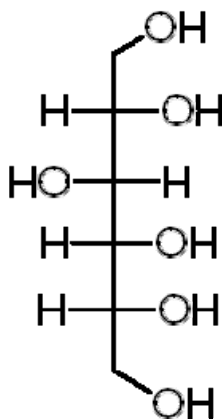
#### 4-1 化學藥品：

1. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate), PEDOT/PSS溶液  
(H.C.Starck, 1.3wt% in H<sub>2</sub>O)



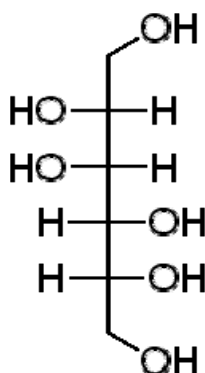
採用 H.C.Starck 所販售的 Baytron P(新名：Clevios P)，基本導電度為 10S/cm。配藥前先以針筒裝上 0.45  $\mu$ m 的過濾塞頭過濾之後再行配藥。作塗佈之前也同樣經過 0.45  $\mu$ m 的過濾塞頭過濾。PEDOT/PSS 的固含量為 1.3wt%，PEDOT:PSS=1:2.5。

2. D-Sorbitol (Acros, 97%)



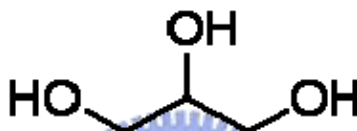
具有六個醇基的多元醇，在常溫下是白色顆粒狀(約 0.5mm 直徑)。

3. D-Mannitol (Riedel-de Haën)



同樣是具有六個醇基的多元醇，在常溫下是白色細粉末狀。和 D-Sorbitol 的化學式相同，但擁有不同的 conformation。

4. Glycerol (Showa, 99%)



具有三個醇基的多元醇，在常溫下是無色透明濃稠液狀。在本研究中，以重量比 50wt% 稀釋使用。

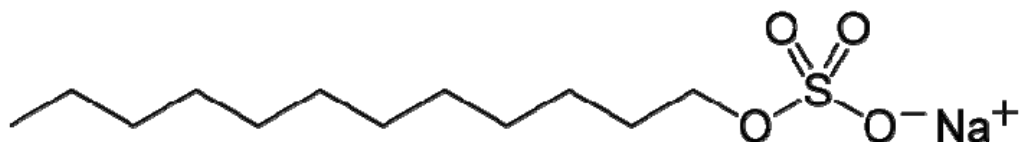
5. 奈米碳管

從 CheapTubes Inc. 購買。外徑約為 1.1nm，長度為 5-30  $\mu\text{m}$ 。碳純度約為 96.32%。

以下附上由廠商提供的純度表。

C	Al	Cl	Co	S
96.32%	0.08%	0.4%	2.9%	0.29%

6. Sodium Dodecylsulfate, SDS



作為 CNT 溶於水中的媒介。

7. 聚亞醯胺 Poly Imide (PI)

作為測試用的軟性基板之一。

#### 8. 塑膠投影片 Poly Ethylene Terephthalate

作為測試用的軟性基板之一。

### 4-2 儀器設備及實驗條件：

#### 1. 旋轉塗佈機

提供廠商：詠欣有限公司

旋塗為本研究主要的塗佈方法。以抽氣吸附的方式固定玻璃基板，之後滴上試液，並統一轉速為 2000rpm 持續 30 秒。在旋塗結束之後放入自型訂製的玻璃真空鉢，以機械幫浦抽真空，再行放置於加熱板上。

#### 2. 溫控加熱板

提供廠商：詠欣有限公司

附有溫度控制的加熱板，為本實驗主要的加熱裝置。將試片放入真空玻璃鉢抽真空後放上加熱板。統一定溫於 190°C，持續加熱一小時。

#### 3. 訂製真空玻璃鉢

提供廠商：東光玻璃器材

由頂蓋、墊片、主體三個部份構成，如圖 4-1 所示。由主體旁的閥門抽氣，外接機械幫浦。



圖 4-1：真空玻璃鉢



4. 玻璃切割平台(Tlc Plate Cutter)：Merck。

5. 玻璃器材及其他耗材：廣瀚儀器有限公司

6. 傅立葉紅外線光譜儀 Fourier Transform Infrared (FT-IR)

型號： PerkinElmer 100

將塗佈在矽晶片上的試片用穿透式量測，波數範圍為  $600\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 。

7. 紫外光/可見光光譜儀 UV-Visible Spectrophotometer (UV-Vis)

型號： Hitach-U2000

將試液塗佈於玻璃基板上，用此光譜儀量測不同光波長對於試片的穿透度。在試片量測之前以乾淨玻璃作為空白試片，試片量測的結果取  $300\text{-}700\text{nm}$  的波長範圍作圖。

8. 拉曼光譜儀 Raman Spectrometry

將試液塗佈在玻璃基板上，並用  $532.8\text{nm}$  的 HeNe 雷射作測試，取  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1450\text{cm}^{-1}$  之數據作分析之用。



9. 薄膜四點探針

型號： Resistest RT-80/Resistage RT-80, Napson Corporation

由薄膜四點探針可以得到 PEDOT/PSS 薄膜的電阻值( $R$ ，單位為  $\Omega/\text{sq.}$ )。而由電阻值和薄膜厚度可以計算得到薄膜的導電度( $\sigma$ ，單位為  $\text{S/cm}$ )。

10. 原子力顯微鏡 Atomic Force Microscope(AFM)

型號： Dimension 3100, Digital Instrument

藉著原子力顯微鏡的形貌模式(Topography)和相差模式(Phase)的相互比較，可以了解富 PEDOT、富 PSS 兩相之間相分離與表面形貌之間的關係。

11. 掃描式電子顯微鏡 Scanning Electron Microscope(SEM)

型號： JOEL-6500. JOEL-6700

將烘烤完畢的試片切成小片以後，用 SEM 觀察試片正面以觀測表面形貌以及試片側面以標定薄膜厚度，並將厚度用於導電度的計算。



## 12. ESCA

直接將 1mm 厚的玻璃片切成 1cm\*1cm 的大小，經過正常步驟清洗之後作為塗佈用的基材。除了總體能譜之外，也細部分析碳、氧、硫等細部能譜。

### 4-3 試液的配製與樣本的製作

#### 4-3-1 不同多元醇濃度的試片

1. 取一乾淨樣本瓶，在其中秤量 Baytron P 溶液。
2. 秤量不同量的多元醇，並依照三種不同的多元醇，分別配出 10wt% 到 90% 的溶液。在高濃度區(70-90wt%)以 5wt% 為區間，在低濃度區(10-70wt%)以 10wt% 為區間。將多元醇加入 Baytron P 溶液以後，放入磁石於攪拌器上攪拌兩小時以上。
3. 將約 2.5cm\*7.5cm(1inch\*3inch)的載玻片切成三片 2.5cm\*2.5cm 的試片大小。並相繼在清潔劑、去離子水、丙酮中，用超音波震盪 15 分鐘。之後從丙酮中取出用氮氣槍吹乾。
4. 用針筒吸取攪拌後的試液，裝上過濾塞頭，將過濾出的試液滴在洗淨的玻璃基板上，並以 2000rpm 的速度旋轉 30 秒。
5. 溫控加熱板預熱至 190°C，將旋塗過後的試片放入真空鉢抽真空以後，放上溫控加熱板。加熱一小時之後移開溫控加熱板，於冷卻之後破真空取出試片。試片編號如下表，並進行後續量測。

表 4-1：不同多元醇濃度的試片編號表

濃度 (wt%)	0	10	20	30	40	50
D-sorbitol	BP	BPS10	BPS20	BPS30	BPS40	BPS50
D-mannitol		BPM10	BPM20	BPM30	BPM40	BPM50
Glycerol		BPG10	BPG20	BPG30	BPG40	BPG50

濃度 (wt%)	60	70	75	80	85	90
D-sorbitol	BPS60	BPS70	BPS75	BPS80	BPS85	BPS90
D-mannitol	BPM60	BPM70	BPM75	BPM80	BPM85	BPM90
Glycerol	BPG60	BPG70	BPG75	BPG80	BPG85	BPG90

6. 示意圖如下：

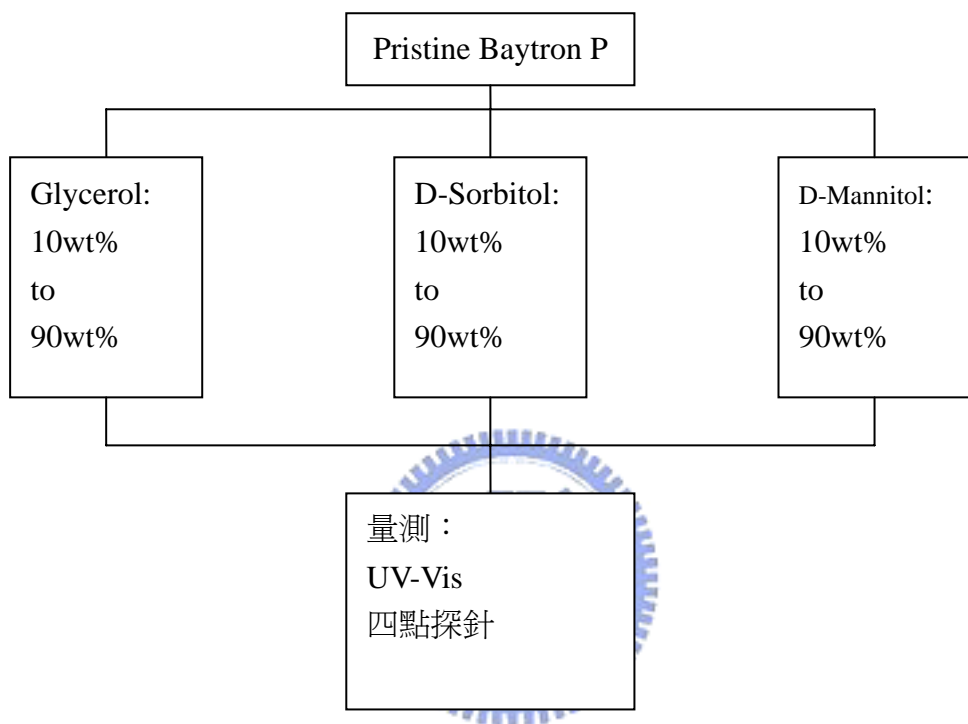


圖 4-2：多元醇濃度與電性關係實驗示意圖

#### 4-3-2 碳管添加量不同

1. 取一乾淨樣本瓶，在其中秤量 Baytron P 溶液。
2. 碳管溶液的比例為 750ml 的去離子水先溶入 6 毫克的 SDS 之後加入 75 毫克的單壁碳管。經過兩小時的超音波震盪之後，放入磁石攪拌兩小時。
3. 在 Baytron P 中加入事先配好的奈米碳管溶液。碳管與 PEDOT/PSS 的固含量比為 1 比 200 與 1 比 300。因碳管的添加微量，下個步驟的多元醇重量百分比將碳管重量省略不計。
4. 秤量不同量的多元醇。(由前一部分所標定的最低電阻值分別為 Glycerol 添加 90wt%、D-Sorbitol 添加 75wt%、D-Mannitol 添加 80wt%。)在多元

醇加入試液之後，放入磁石攪拌兩小時以上。

5. 將約 2.5cm\*7.5cm(1inch\*3inch)的載玻片切成三片 2.5cm\*2.5cm 的試片大小。並相繼在清潔劑、去離子水、丙酮中，用超音波震盪 15 分鐘。之後從丙酮中取出用氮氣槍吹乾。
6. 用針筒吸取攪拌後的試液，裝上過濾塞頭，將過濾出的試液滴在洗淨的玻璃基板上，並以 2000rpm 的速度旋轉 30 秒。
7. 溫控加熱板預熱至 190℃，將旋塗過後的試片放入真空鉢抽真空以後，放上溫控加熱板。加熱一小時之後移開溫控加熱板，於冷卻之後破真空取出試片。試片編號如下表所示，並進行後續量測。

表 4-2：碳管添加量不同的試片編號表

CNT/PEDT	未添加醇	D-sorbitol	D-mannitol	Glycerol
0	BP	BPS75	BPM80	BPG90
1/300	BPC3	BPSC3	BPMC3	BPGC3
1/200	BPC5	BPSC5	BPMC5	BPGC5

8. 流程示意圖如下：

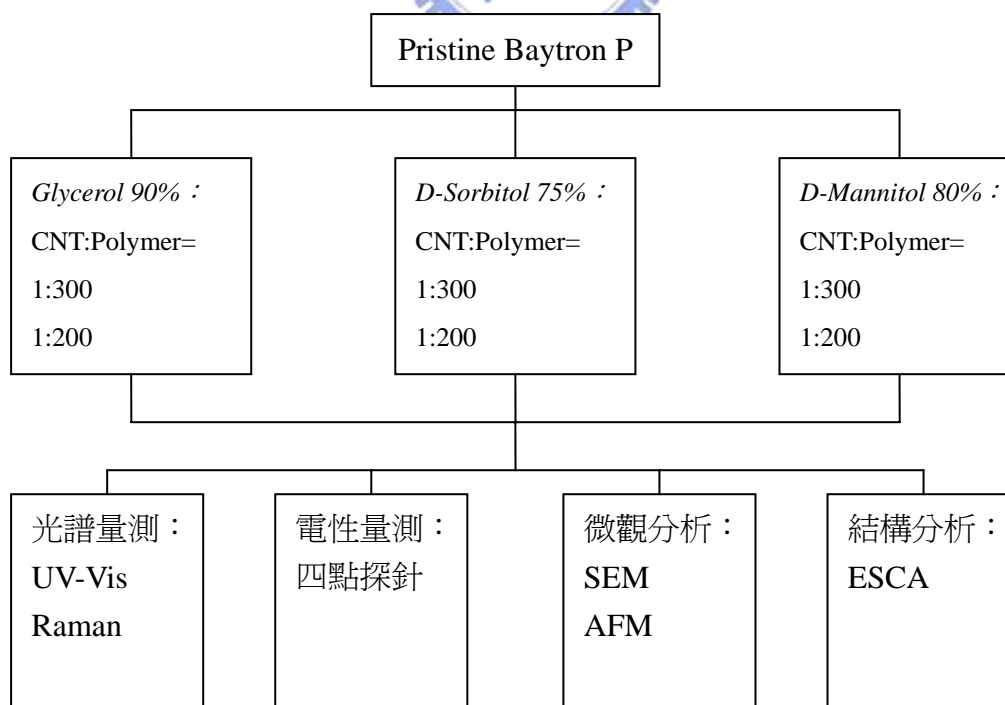


圖 4-3：SWNT 摻雜量不同與電性關係實驗示意圖

#### 4-3-3 在分子基板上的塗佈

1. 試液的配製如 4-3-1 的步驟一到二所敘述。
2. 將市售的 PI 薄膜剪成 2cm\*2cm 大小，清洗過後，浸入 1M 的 KOH 溶液中進行開環反應，持續 10 分鐘。取出後用大量的去離子水洗淨，再用 PI 膠帶固定於 2.5cm\*2.5cm 的玻璃上，作為 PI 基板。
3. 用針筒吸取攪拌後的試液，裝上過濾塞頭，將過濾出的試液滴在各種基板上，並以 2000rpm 的速度旋轉 30 秒。重複兩次，以維持表面的平整與均勻性。
4. 溫控加熱板預熱至 190°C，將旋塗過後的試片放入真空鉢抽真空以後，放上溫控加熱板。加熱一小時之後移開溫控加熱板，於冷卻之後破真空取出試片。並進行 SEM 微觀分析，觀察表面的粗糙度及截面厚度。
5. 實驗示意圖如下：

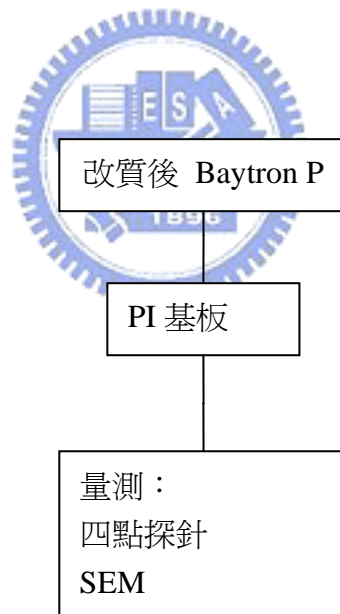


圖 4-4：高分子基板之實驗示意圖

## 第五章

### 結果與討論

本實驗藉著旋塗機塗佈改質後的 PEDOT/PSS 溶液，並經過真空加熱成膜以後進行各種量測。改質分為兩大類，第一是在 PEDOT/PSS 溶液中加入由低到高不同含量的 D-sorbitol、D-mannitol、Glycerol 等三種多元醇，量測其導電性與光穿透度。於此步驟標定高穿透度與高導電度的改質結果繼續第二類實驗。在上個步驟所標定的適當溶液中加入事先預備的奈米碳管溶液，經過攪拌後塗佈於玻璃上，進行各種測試。測試內容包含拉曼光譜儀(Raman)、紅外光光譜儀(FT-IR)、紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible)等光譜分析；原子力顯微鏡(AFM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)等微觀分析；以及電性(4point probe)和化學(ESCA)分析。

#### 5-1 紫外光-可見光光譜分析

以下的 UV-Vis 光譜分析皆以乾淨玻璃作為空白試片，以集中分析薄膜的光穿透度。分別按照不同多元醇類的摻雜作圖，擷取可見光波長的 300nm 到 700nm，且於圖表後繪制一張 480nm 光的穿透度對摻雜濃度走勢圖。因將摻雜濃度畫在同一張圖上會導致難以分辨的問題，在 PEDOT/PSS 對各種多元醇的光穿透圖將以濃度高低為依據，分開繪圖。

在奈米碳管的摻雜部份，由於碳管的摻雜必須於溶液態，將導致整體溶液的濃度下降，薄膜的厚度也跟著下降，和未添加碳管的試片並不屬於同一標準。於是在穿透度的比較上會以加入去離子水的試片作為對照組。

##### 5-1-1 PEDOT/PSS/D-sorbitol 混合溶液

這部份的光譜圖可以發現，在低濃度區的光穿透度會隨著濃度上昇而下降，而高濃度區的光穿透度則是隨著添加濃度提升而上升。這個現象應來自於 PEDOT/PSS 之間的相分離，光穿透度的上升對於高導電度的試片製作有著正面的影響。圖 5-3 可以看到在 550nm 處光穿透度隨著濃度的改變，高低雖然相差 7%，但即使是最低的光穿透度都在 90% 以上。在比較過電性的影響之後，75wt%

摻雜的試片表現是較為優異的。

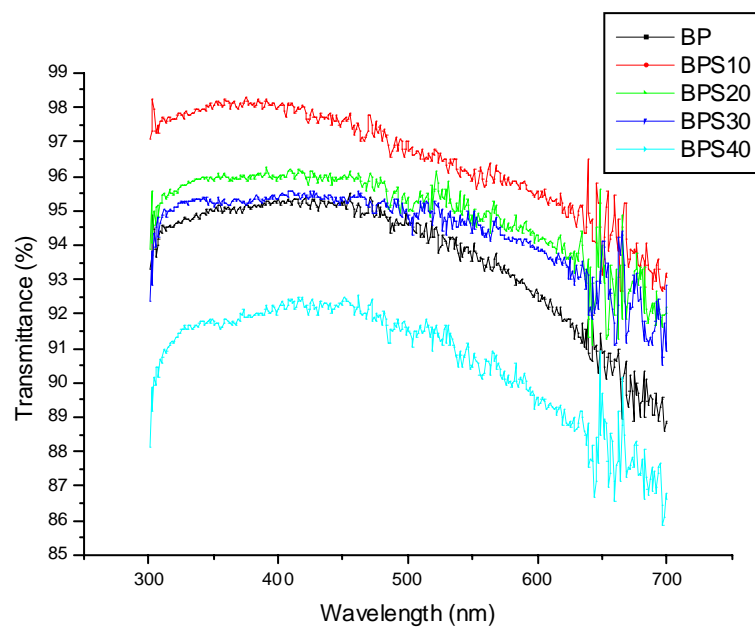


圖 5-1：摻雜 D-sorbitol 之 UV-Vis 圖(低濃度)

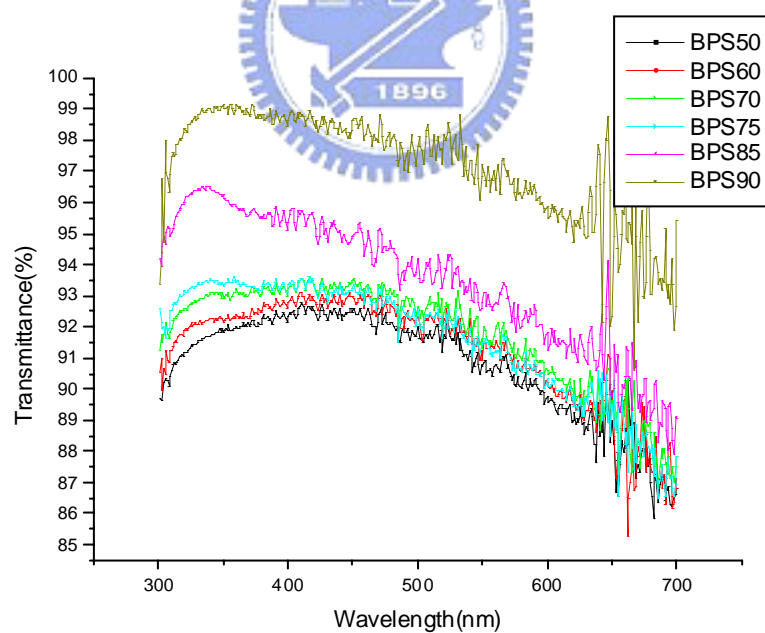


圖 5-2：摻雜 D-sorbitol 之 UV-Vis 圖(高濃度)

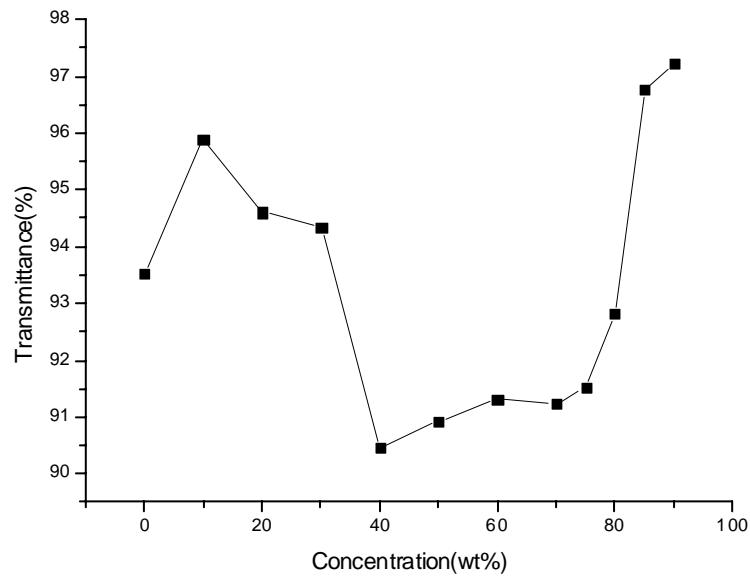


圖 5-3： D-sorbitol 不同摻雜濃度於 550nm 波長對穿透度作圖

#### 5-1-2 PEDOT/PSS/Glycerol 混合溶液

圖 5-4 和圖 5-5 是摻雜了不同重量百分比 Glycerol 的 UV-Visible 光吸收圖。在此部份，Glycerol 的添加和 D-Sorbitol 有同樣的趨勢。在低濃度區光穿透度會隨著醇類添加含量提高而下降，而之後又隨之上升，如圖 5-6 所示。值得一提的是 BPG90(Glycerol 在溶液中對 PEDOT/PSS 為 90wt%)，此試片有高達 98% 的光穿透度，並且也擁有此系列中最低的電阻。此現象也推測源自於 PEDOT/PSS 之間的相分離。

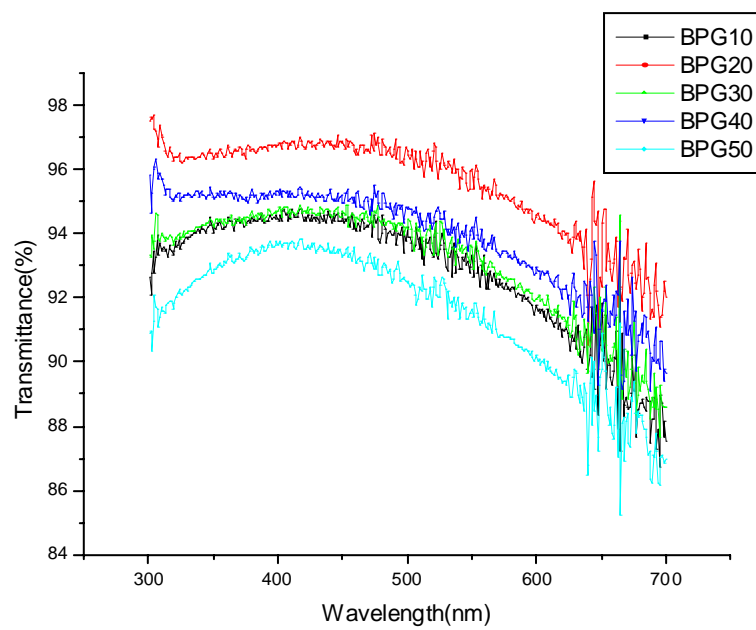


圖 5-4： 摻雜 Glycerol 之 UV-Vis 圖(低濃度)

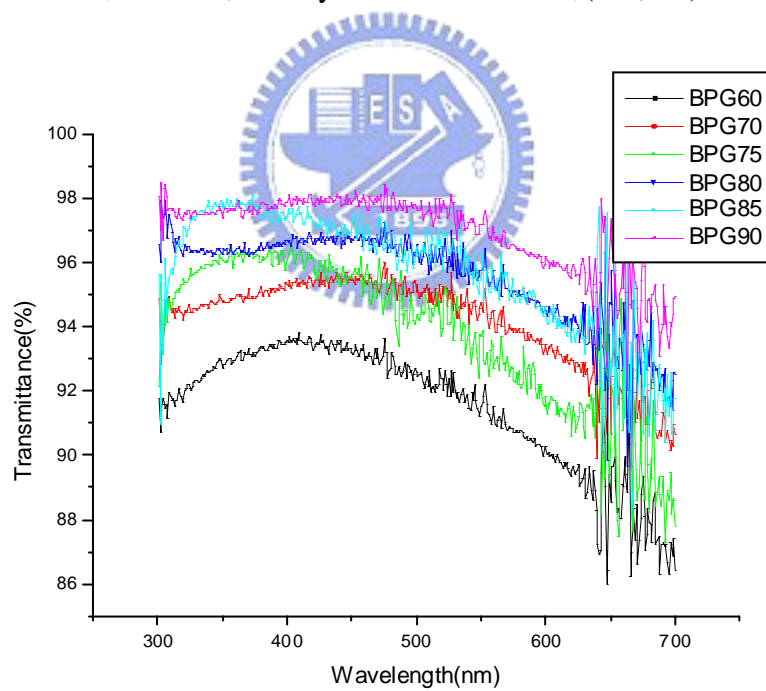


圖 5-5： 摻雜 Glycerol 之 UV-Vis 圖(高濃度)



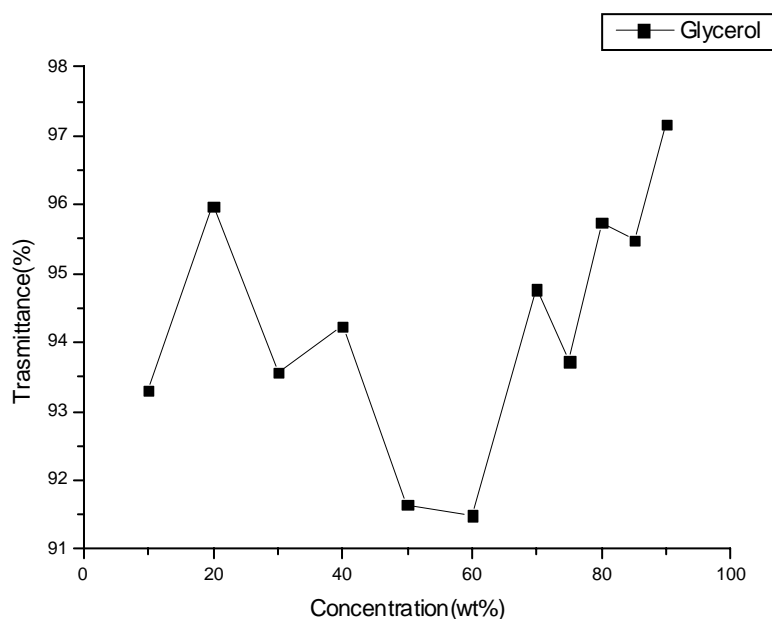


圖 5-6： Glycerol 不同摻雜濃度於 550nm 波長對穿透度作圖

### 5-1-3 PEDOT/PSS/D-mannitol 混合溶液

在此部分的光穿透圖出現有別於上面二者的結果。在 D-mannitol 的實驗中，低濃度區光穿透度隨著添加濃度而上升，而高濃度區則隨著添加濃度而下降。這對高導電度高透明度的試片製作是相當不利的。圖 5-9 可以看到在 550nm 處，光穿透對於添加濃度的作圖。在添加重量百分比超過 75wt% 之後光穿透度會急劇的下降到 90% 以下。

就肉眼可見的外觀來說，在添加含量高時，摻雜了 D-mannitol 的試片會出現明顯的白化現象，即使是加熱到 190°C 的高溫依然無法完全去除 D-mannitol。推測是在 PEDOT/PSS 的相分離中，殘餘的 D-mannitol 無法和其中任何一項互溶，因而導致 D-mannitol 自成一相，干擾了光的穿透。

另一方面，在高於重量百分比 80wt% 的添加濃度時，試片在室溫之下陰乾自然可以觀察到明顯的疑似結晶現象。直徑約 3mm 的白色同心圓將出現在試片角落，受影響區域會呈現白色不透明狀。在高溫加熱過後，試片又會回到透明的狀態，但依然避免不了光穿透度較低的現象。

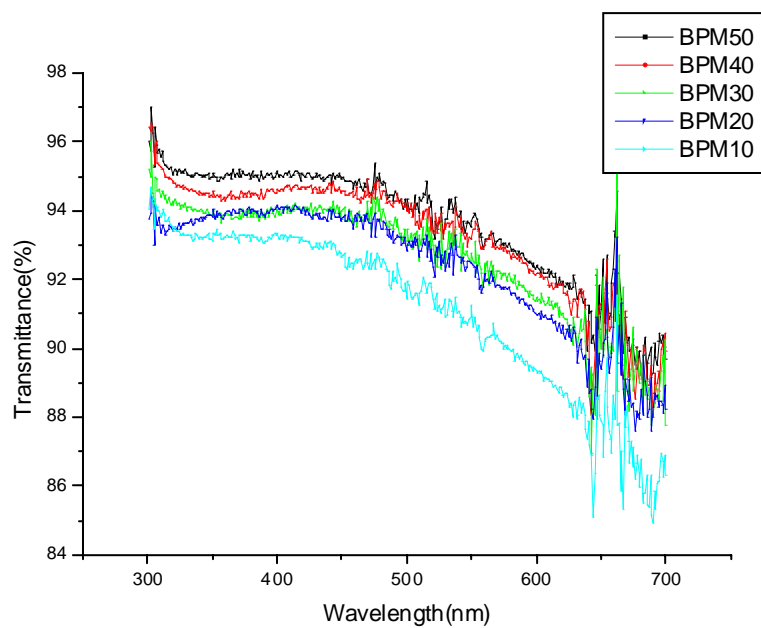


圖 5-7： 摻雜 D-mannitol 之 UV-Vis 圖(低濃度)

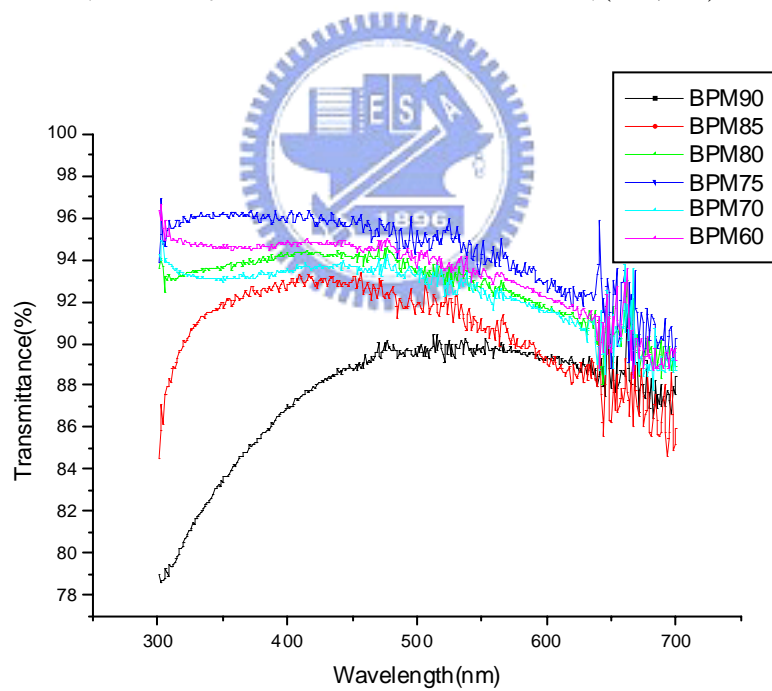


圖 5-8： 摻雜 D-mannitol 之 UV-Vis 圖(高濃度)

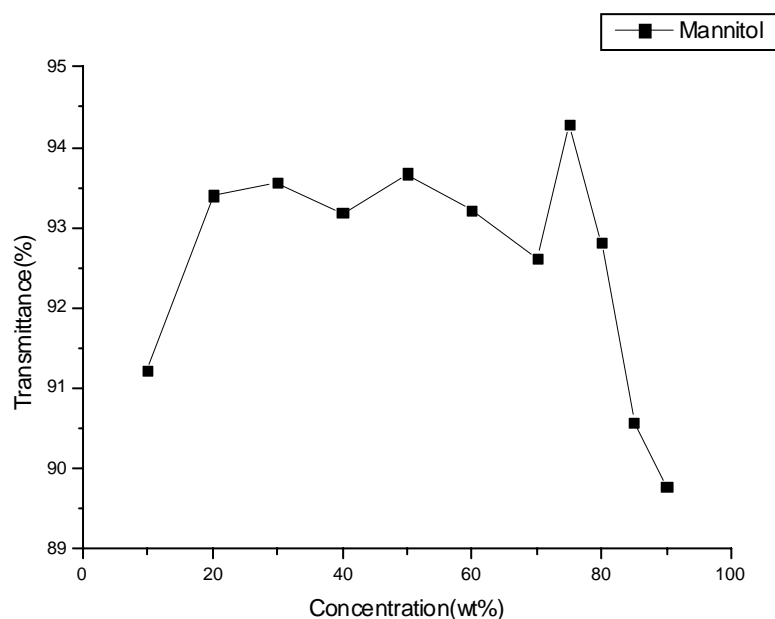


圖 5-9： D-mannitol 不同摻雜濃度於 550nm 波長對穿透度作圖

#### 5-1-4 奈米碳管含量對薄膜光特性的影響

由於膜厚太薄，此部分 UV-Visible 光譜全圖十分雜亂，僅列出 550nm 處的光穿透度的整理表與折線圖。表 5-1 中 a 欄所記載的是添加碳管對 PEDOT 重量比 1 比 200 的試片(約 0.5wt%)，而 b 欄所記載的添加碳管對 PEDOT 重量比 1 比 300 的試片(約 0.333wt%)，之後再整理於圖 5-10、圖 5-11 的折線圖。由 SEM 量測可知，此部份試片厚度相當的低，光穿透的結果只供約略的參考。

表 5-1： 碳管添加量與光穿透度的整理(%)

a	Transm.	b	Transm.
BPH5	99.09	BPH3	99.08
BPC5	98.21	BPC3	97.91
BPGC5	99.29	BPGC3	98.65
BPMC5	98.51	BPMC3	98.75
BPSC5	97.53	BPSC3	98.04

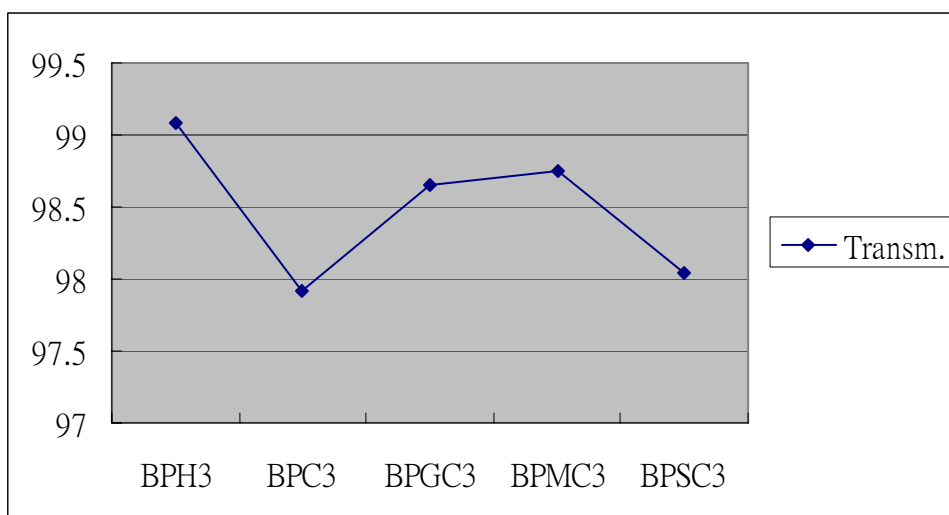


圖 5-10： 1/300 重量比的碳管對不同醇類改質之 PEDOT 光穿透圖

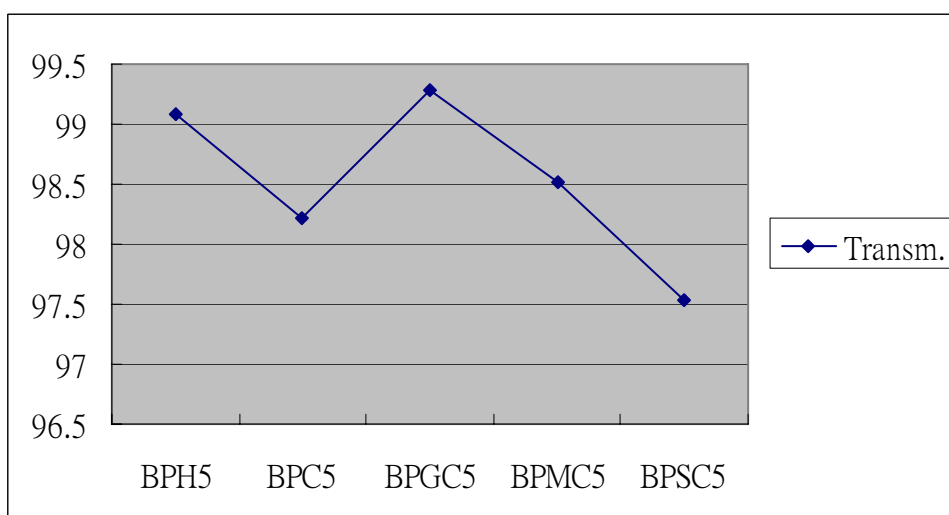


圖 5-11： 1/200 重量比的碳管對不同醇類改質之 PEDOT 光穿透圖

## 5-2 電性

表 5-2 為不同添加醇類與含量的電阻值表。由表中可以知道在各種醇類的添加濃度不高時，醇類濃度的上升將伴隨著電阻值的下降。而在高濃度區會出現一個底限值，超過此濃度的添加比例將再度使電阻上升。此底限值在表中以粗黑體標明，他們的編號分別為 BPS75、BPM80、BPG90 三片試片。之後將表 5-2 繪製成折線圖 5-12，可以較清楚的看到電阻值隨著添加濃度而下降的趨勢：在 10wt% 到 30wt% 的電阻值下降十分緩慢，在 40wt% 到 70wt% 之間電阻急劇下降，到了高濃度區又趨緩甚至有再度提高的情形。D-sorbitol 的重量百分比到了

90wt%之後已因電阻過高而無法測得電阻值。

在此部分的改質成果中，D-mannitol 可以得到最低的電阻值，但是透明度也是三者中降到最低點的。

表 5-2： PEDOT/PSS 中醇類添加含量不同的電阻值( $\Omega/\text{cm}$ )

添加含量	D-sorb.	D-Mann.	Glycerol
0	1400k		
10	1200k	1424k	1591k
20	964k	1174k	1523k
30	718k	1108k	956k
40	305.8k	823.8k	261.2k
50	32.98k	233k	19.40k
60	11.37k	76.64k	17.31k
70	8.081k	68.702k	21k
75	5.934k	30.06k	13.29k
80	9.957k	5.322k	10.434k
85	10.7k	7.33k	9.64k
90	-	6.167k	8.907k

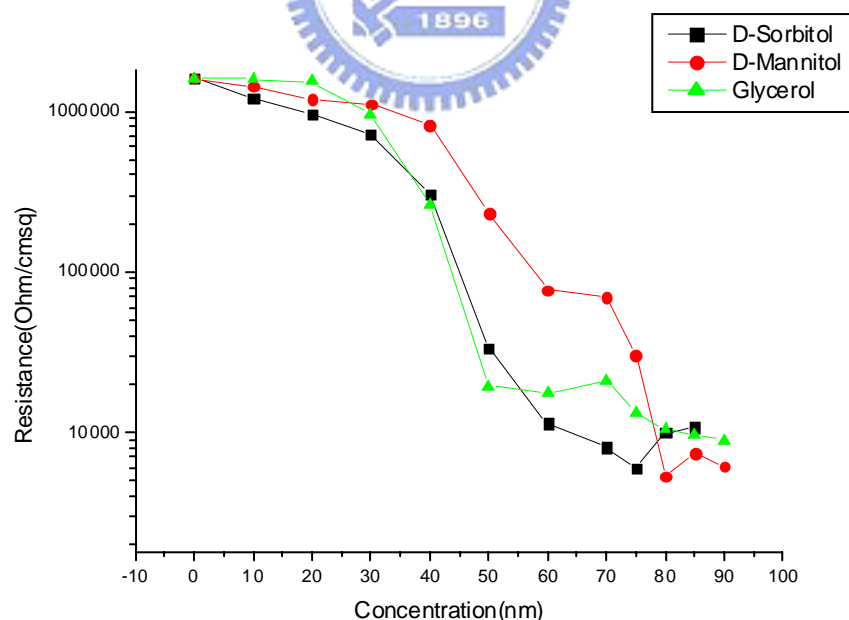


圖 5-12： PEDOT/PSS 在不同添加物含量對電阻值圖

在提升了 PEDOT/PSS 薄膜的導電度之後，再將不同量的奈米碳管加入選定的溶液中。依照先行試液和碳管添加濃度的不同製表如下：

表 5-3：醇改質後 PEDOT/PSS 中碳管濃度不同的電阻值( $\Omega/\text{cm}$ )

	BP	BPS75	BPM80	BPG90
1/200 CNT	5176k	52.56k	70.8k	242.3k
1/300 CNT	2574k	27.9k	73.89k (390.2k)	44.27k

表中的 BP、BPS75、BPM80、BPG90 分別為第四章所列之試片編號，分別代表由先前實驗所選出的未改質試片、D-sorbitol 重量百分比 75wt%、D-mannitol 重量百分比 80wt%、Glycerol 重量百分比 90wt% 等四片試片，並於其中以溶液態分別加入對 PEDOT/PSS 重量比 1/200 和 1/300 的奈米碳管。

由表中可以看到未改質前後的 Baytron P 在加入了等量奈米碳管後電阻值的變化。在 D-sorbitol 改質過後的 PEDOT/PSS 試片中加入碳管可以得到最低的電阻值。而 D-mannitol 改質過後的 PEDOT/PSS 添加碳管的效果並不甚理想，在兩種碳管添加濃度的電阻值都是最高的。

在前文所敘述的疑似結晶現象在 D-mannitol 和碳管的試片上扮演十分重要的角色。在 D-mannitol 系列中比較碳管摻雜量 1/300 的兩片試片，若是將塗佈完成的試片直接放入真空中加熱，得到的電性是括弧中較高的電阻值。而若改將試片先於真空中陰乾而非加熱，試片將滿佈約 1mm 直徑的小同心圓，使得試片成不透明狀態。加熱過後試片會恢復透明，在電阻值的表現上也比直接加熱者下降許多。此行為推測是奈米碳管的表面能較高，在陰乾時會使得周圍的 D-mannitol 以碳管為中心做排列，進而使 PEDOT 的排列也隨之改變。而在加溫時到達 D-mannitol 的熔點，D-mannitol 會熔化成液狀再度使表面平整。此現象值得更加深入的探討。

### 5-3 拉曼光譜(Raman Spectrometry)分析

拉曼光譜圖是為了鑑定類苯環結構和類苯二酚結構存在的比例，當  $1445\text{cm}^{-1}$  峰的高度和  $1422\text{cm}^{-1}$  峰相比越低，則代表導電度較高的類苯二酚結構在試片中的含量越高且類苯環結構的含量越低。此部分的試片是將試液塗佈在玻璃基板上，

並用 532.8nm 的 HeNe 雷射作測試，取  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1450\text{cm}^{-1}$  這段作數據分析。

圖 5-13 為 BPS75、BPM80、BPG90 等三片試片在標準化之後的圖譜。由圖中可以看到加入醇類之前的 Baytron P 在  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1450\text{cm}^{-1}$  的峰較為寬廣，而添加醇類後則變的較為尖細。這是由於醇類的加入使得  $1445\text{cm}^{-1}$  的訊號強度減弱，顯示出類苯環結構所佔的比例大幅減小、類苯二酚結構的比例則相對上升。為多元醇類提升導電度的原因之一。

在細部而言，添加了 D-Sorbitol 和 D-Mannitol 的圖形大致是相同的，擁有的峰數位置和強度均類似，而添加了 Glycerol 的試片較前二者而言略微寬了些。

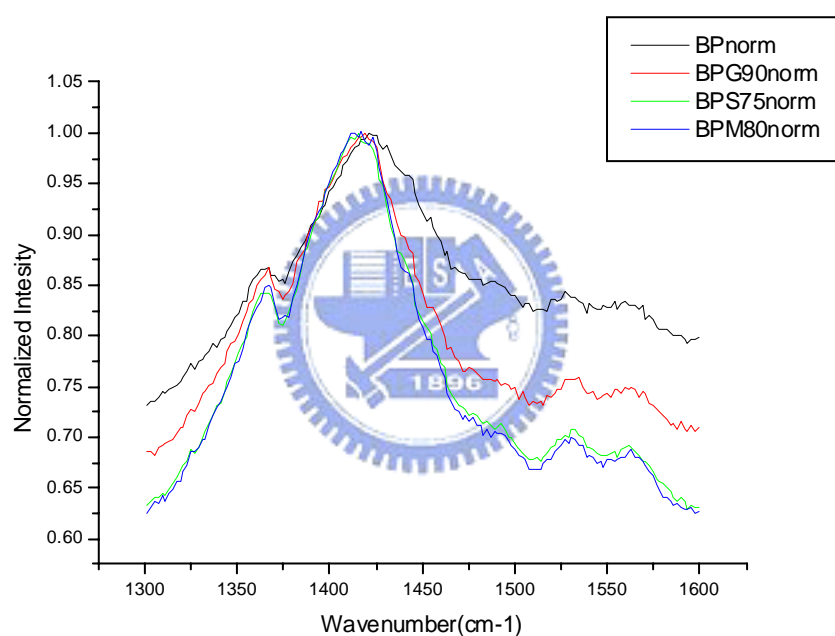


圖 5-13：各醇類改質後的拉曼圖譜

圖 5-14 為前圖的三片試片添加了奈米碳管之後的拉曼圖譜，添加比例為碳管對 PEDOT/PSS 重量比 1/300。三片試片在  $1440\text{cm}^{-1}$  處都出現了微小的肩部，然而都不甚明顯。應屬奈米碳管的加入對結構改質上造成了些微的影響。



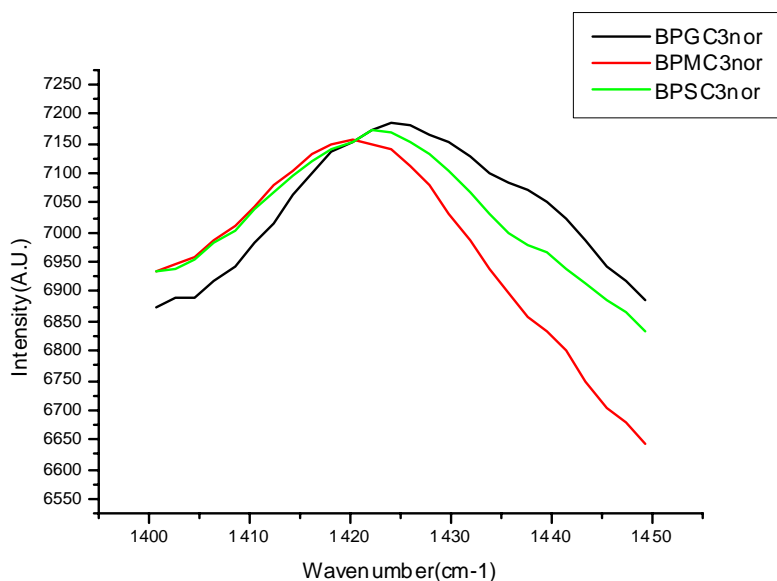


圖 5-14：醇類改質後添加奈米碳管的拉曼圖譜

如文獻所記載，醇類的加入成功的影響了PEDOT的結構，從類苯環結構轉為類苯二酚結構。雖然改質的完整度依各種醇類條件而有所不同，醇類的加入也確實的消去了  $1445\text{cm}^{-1}$  的訊號，表示類苯環結構在高導電態是較為次要的。

#### 5-4 化學分析電子儀(ESCA, XPS)分析

此部分的試片製作是直接將 1mm 厚的玻璃片切成  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的大小，經過正常步驟清洗之後作為塗佈用的基材。塗佈的試片如下表 5-4 所列出之條件編號。所做的測試除了 XPS 的全圖之外，也包含碳(1s)、氧(1s)、硫(2p)的細部分析。未改質的 PEDOT/PSS 溶液的結果圖譜如圖 5-15 到 5-18 所示。

表 5-4：ESCA 測試所用的試片條件

CNT/PEDT	Baytron P	D-sorbitol	D-mannitol	Glycerol
0	BP	BPS75	BPM80	BPG90
1/300	BPC3	BPSC3	BPMC3	BPGC3
1/200	BPC5	BPSC5	BPMC5	BPGC5

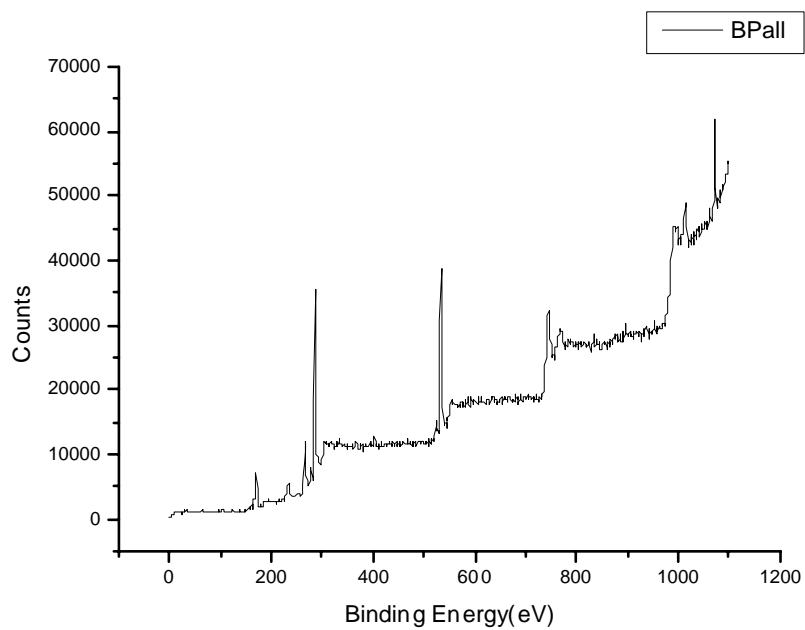


圖 5-15： PEDOT/PSS 的 XPS 圖譜

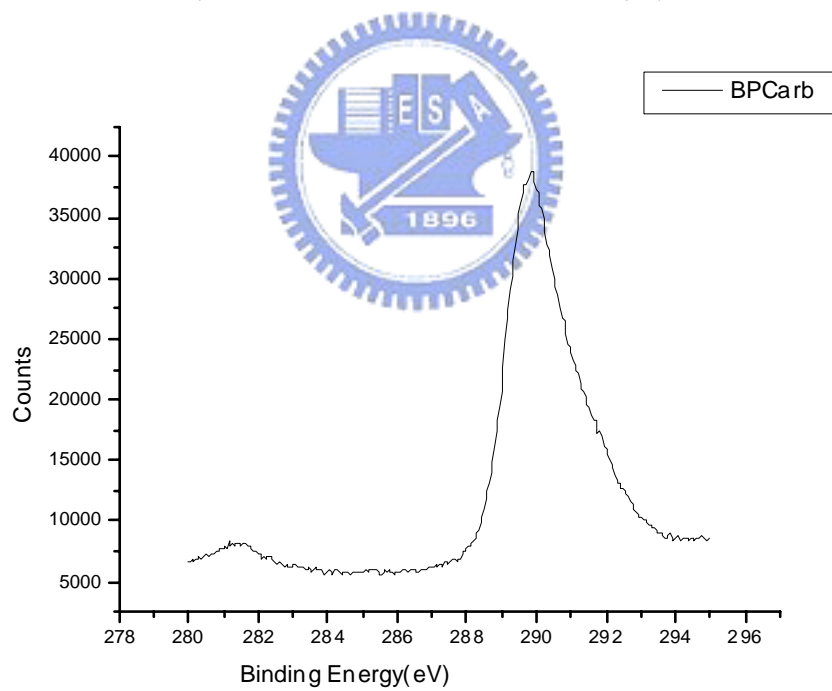


圖 5-16： PEDOT/PSS 對碳細部分析的 XPS 圖

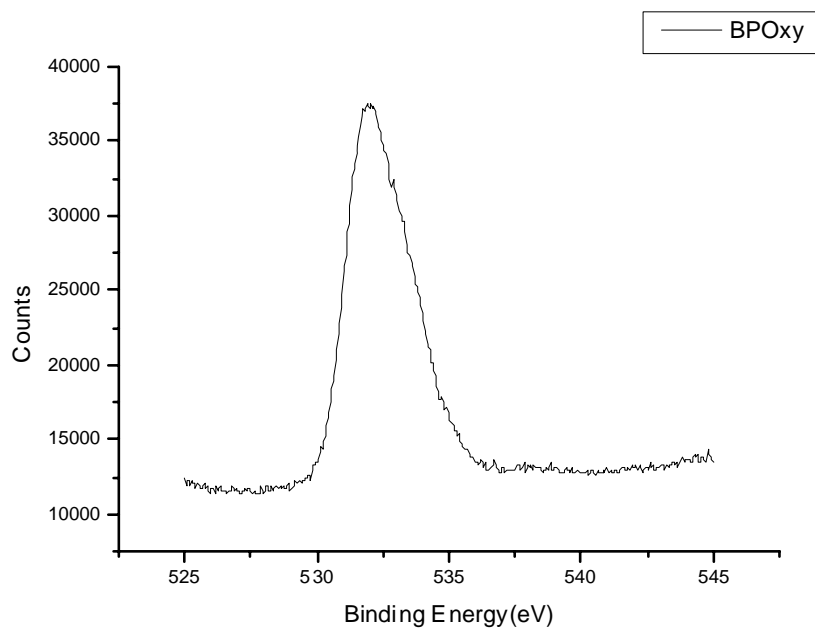


圖 5-17： PEDOT/PSS 對氧細部分析的 XPS 圖

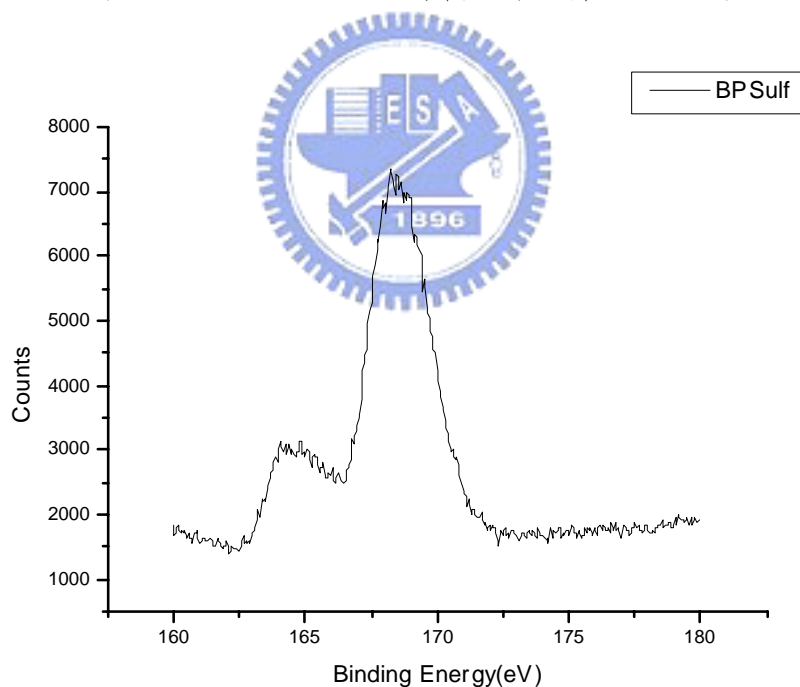


圖 5-18： PEDOT/PSS 對硫細部分析的 XPS 圖

在文獻中<sup>[39]</sup>指出，加入PEG (Poly Ethylene Glycol)之後會有對細部圖譜造成幾項主要現象。對碳(1s)而言，代表C-O單鍵的訊號將因眾多的醇基而大幅提升。而氧(1s)的細部分析可以看到由多元醇所帶來的明顯的訊號，使原本有肩部的訊號被更強的訊號蓋過。硫(2p)偵測到的結果是在 170eV範圍內屬於PSS-H<sup>+</sup>的訊號

將受到影響，而屬於PEDOT在 164eV左右的峰則不變。以下以加入Glycerol改質的圖譜做進一步的分析對照。

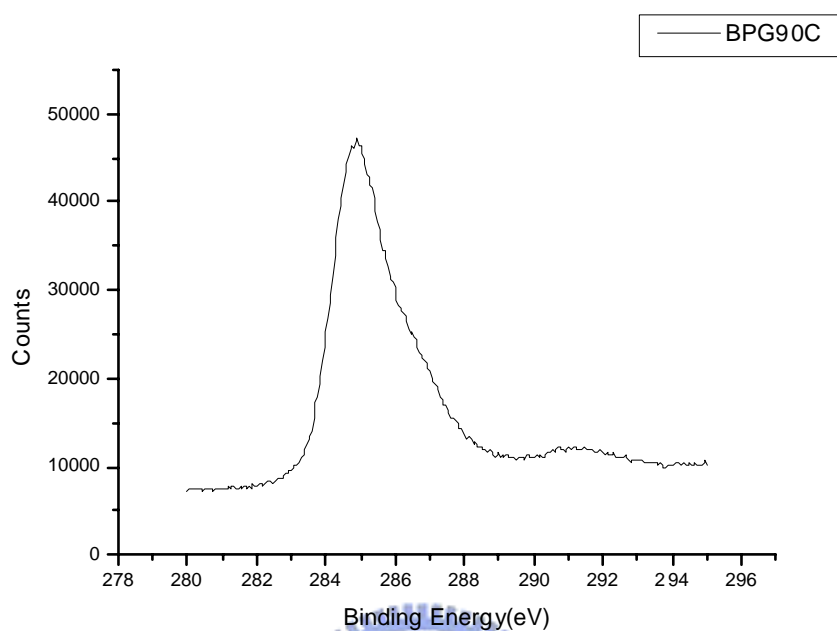


圖 5-19：經 Glycerol 改質過後的對碳細部分析 XPS 圖

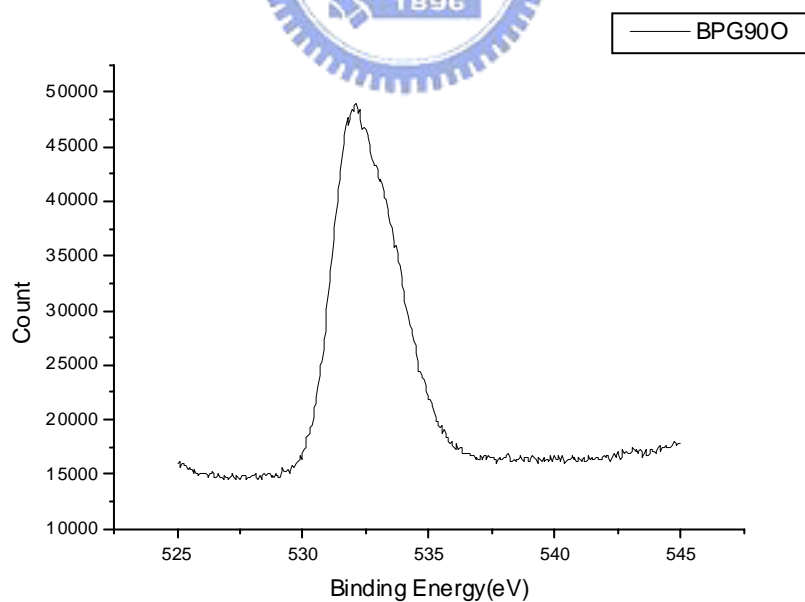


圖 5-20：經 Glycerol 改質過後的對氧細部分析 XPS 圖

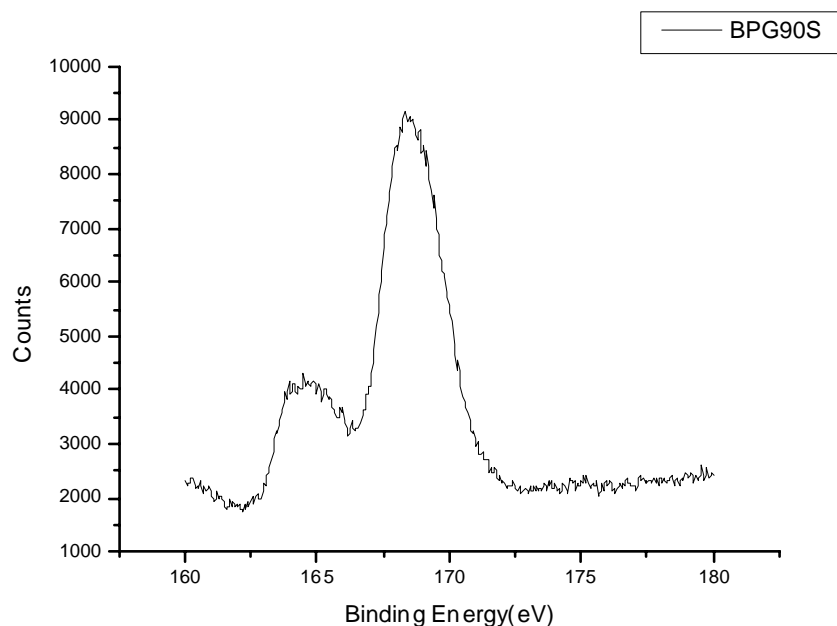


圖 5-21：經 Glycerol 改質過後的對硫細部分析 XPS 圖

在圖 5-19 碳的細部圖譜中，圖形的高度由四萬 count 以下提升到了四萬五千左右，並且呈現由 C-O 單鍵的 285eV 所主導的狀況。對氧的分析圖也是一樣，圖 5-20 顯示，訊號提高到了四萬五千以上並且消除了原本細小的肩部，使得圖形的峰較為對稱。在硫的圖譜中，一低一高的兩個峰分別對應於 PEDOT 和 PSS，其積分面積比則為含量的比值。

## 5-5 微觀分析

### 5-5-1 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

將塗佈在玻璃基板上的試片利用原子力顯微鏡進行量測，主要觀察試片表面的部份。藉由比對表面(Topography)和相差(Phase)兩種不同模式下所得的圖形，可以了解相分離與表面高低的關係，以及它們與導電性表現之間的相互影響。

#### 5-5-1-1 純 PEDOT/PSS 與只添加碳管溶液的 PEDOT/PSS 之分析

下頁兩圖分別為未改質前 PEDOT/PSS 表面及相差的 AFM 量測結果。在比較兩圖後可知發現，即使表面高低有所差異，然而在相差的圖形中則是呈現非常均勻分布的 PEDOT、PSS 兩相，由圖 5-23 所示沒有明顯的相分離發生。表面的高低起伏頗為平整，大約在 1.6nm 左右。

由 AFM 所測得高低差的均方根整理於表 5-5。可以發現，添加了醇類後對表面形貌有著顯著的影響，從均方根約 1 奈米左右提昇了一倍。而以添加了 D-mannitol 的試片尤其顯著，在 PEDOT/PSS 添加 80wt%D-sorbitol 的試片上，可以觀察到非常明顯的高低差改變。添加 D-sorbitol 後表面變得相當的不平整，高低差的均方根提升到了 18.2nm。若在上述試片添加 0.5wt%的碳管，也將表面的高低差提升到了 7.3nm 的範圍。除了僅添加 0.33wt%碳管的薄膜因為表面裂痕而使得高低差的均方根有 4.35nm 之外，其他添加了醇類的試片都較未添加醇類的試片來的不平整。

表 5-5：各試片表面高低差的均方根(nm)

CNT/PEDT	Baytron P	D-sorbitol	D-mannitol	Glycerol
Baytron P	1.65	2.24	18.2	2.11
1/300	4.35	2.60	2.21	2.37
1/200	1.88	2.40	7.30	2.14

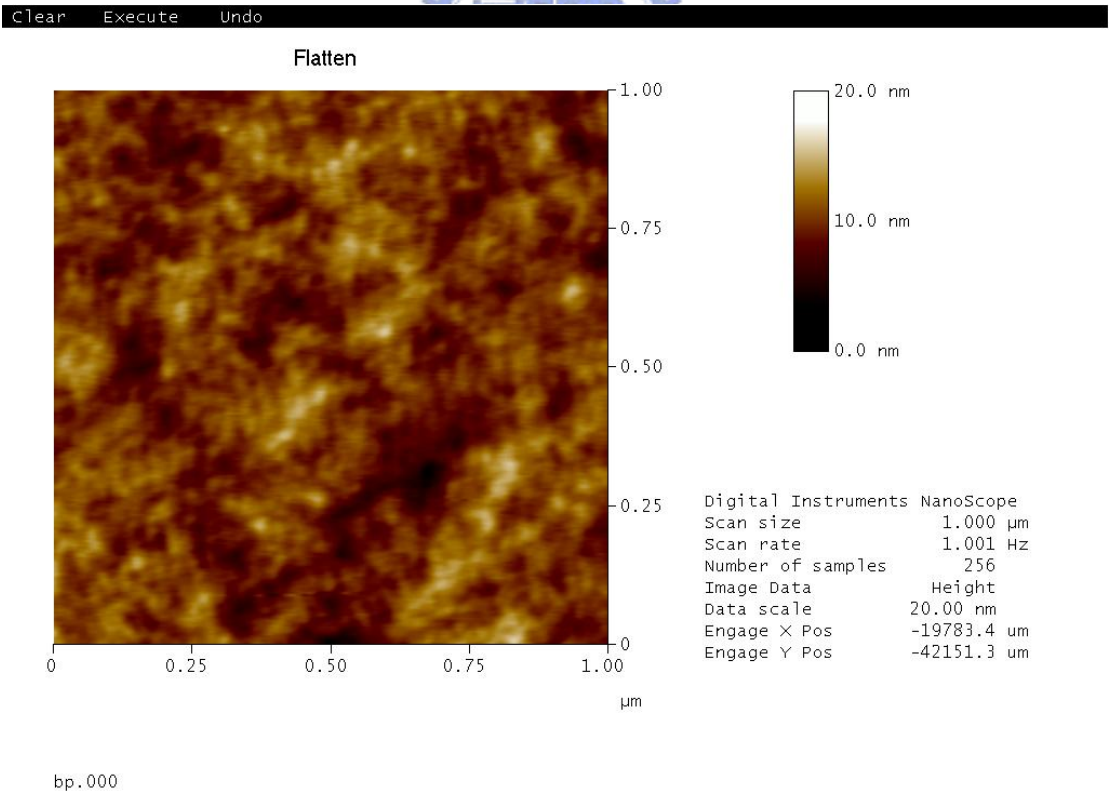


圖 5-22：PEDOT/PSS 表面形貌的 AFM 圖

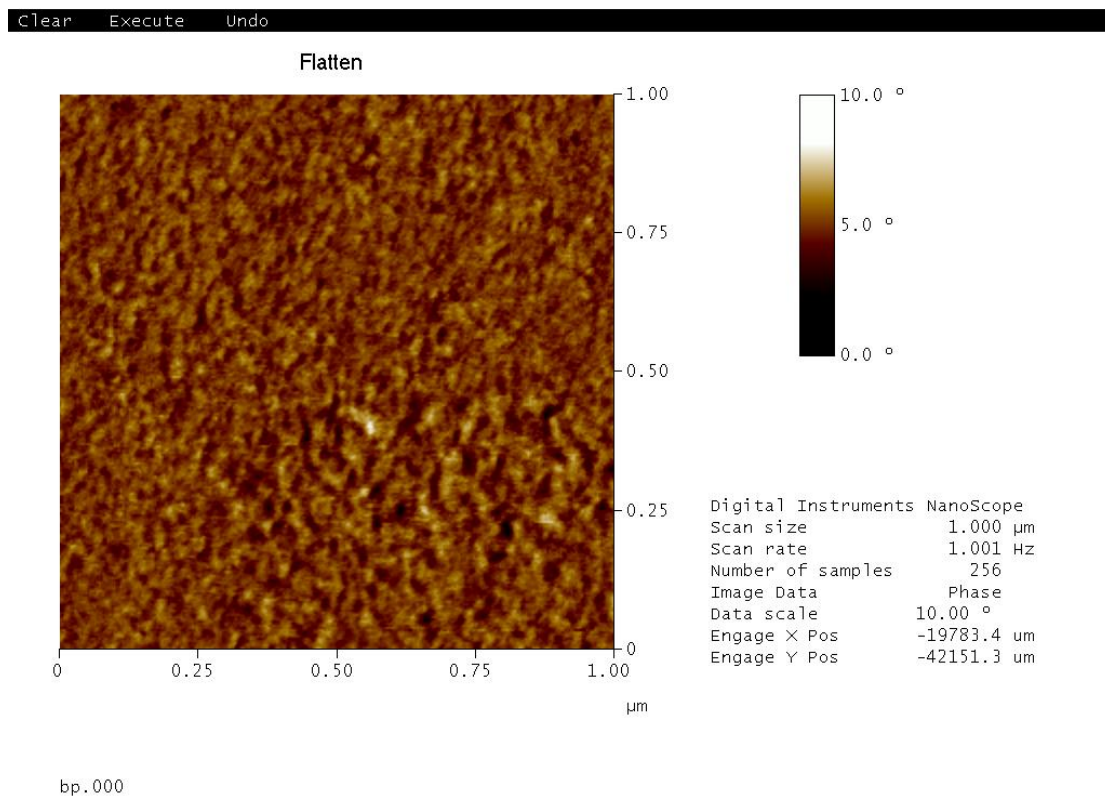


圖 5-23：PEDOT/PSS 表面相差的 AFM 圖

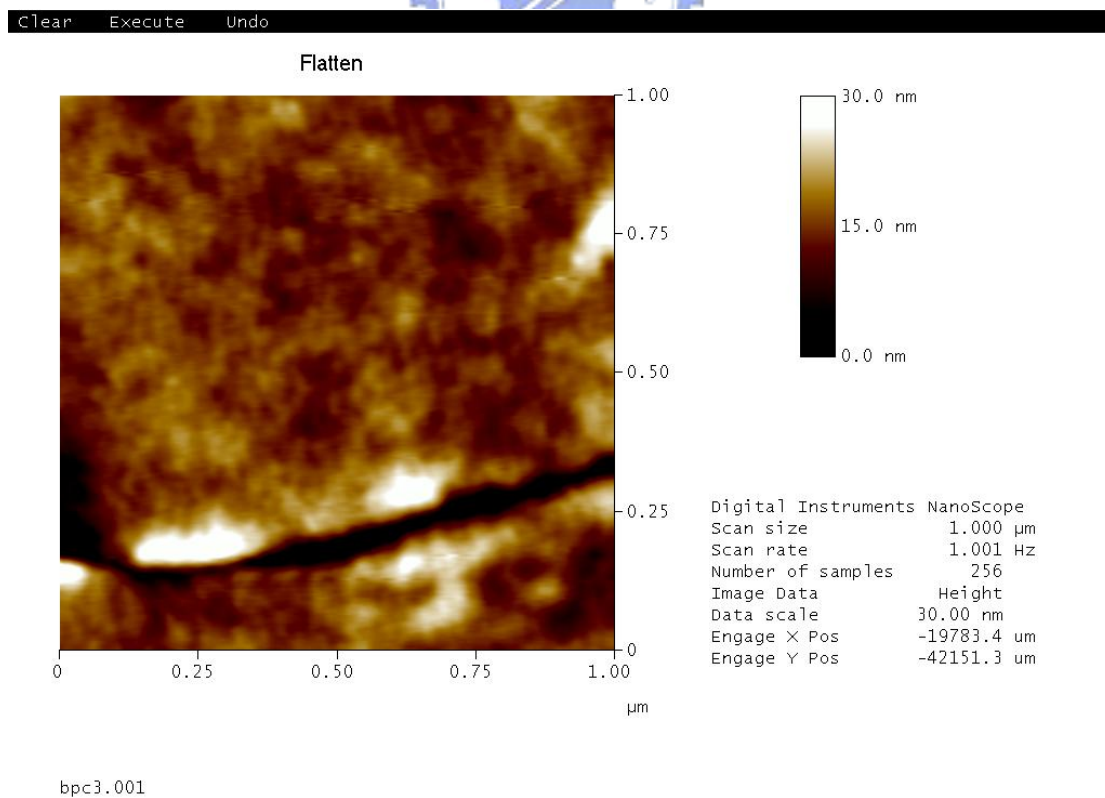


圖 5-24：PEDOT/PSS 添加 0.3wt% 碳管後表面形貌的 AFM 圖



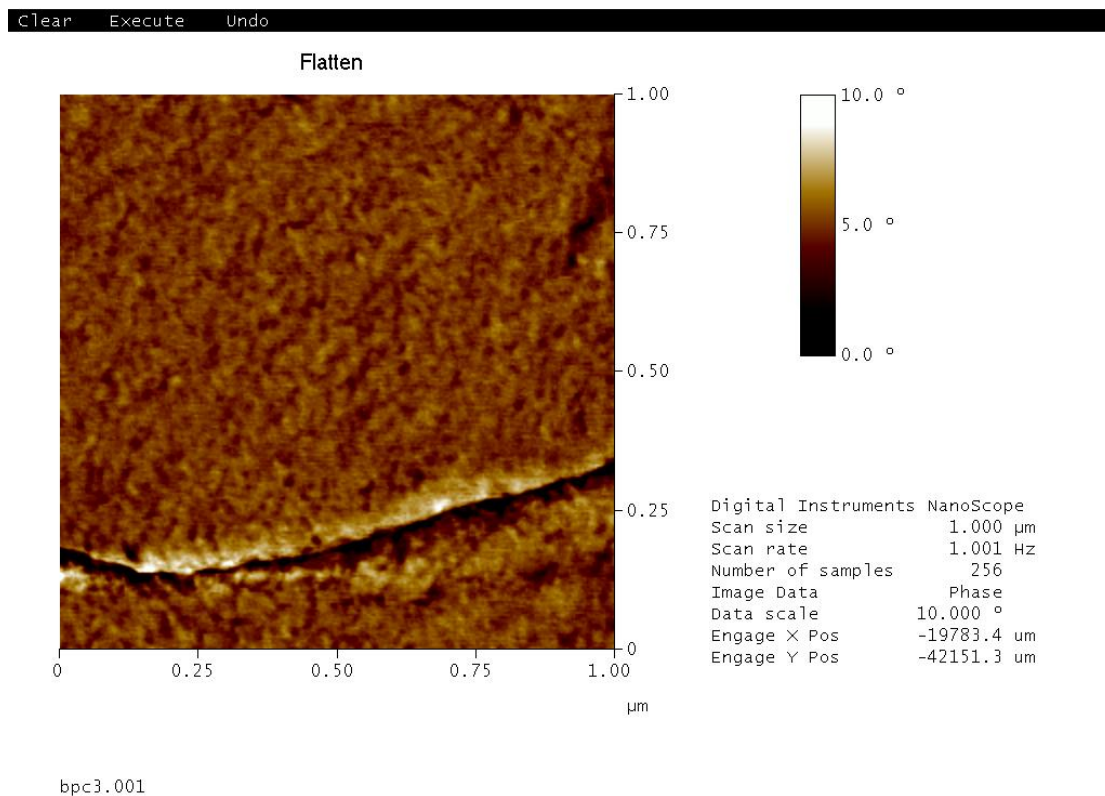


圖 5-25：PEDOT/PSS 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

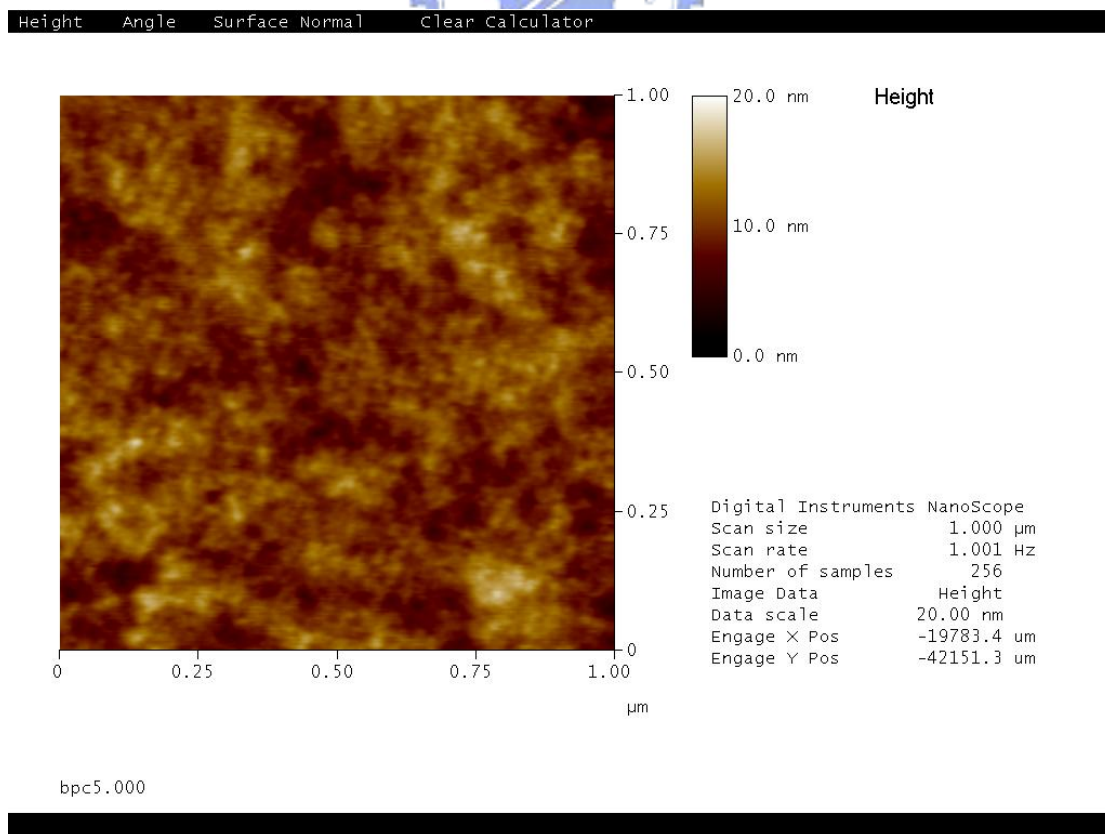


圖 5-26：PEDOT/PSS 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

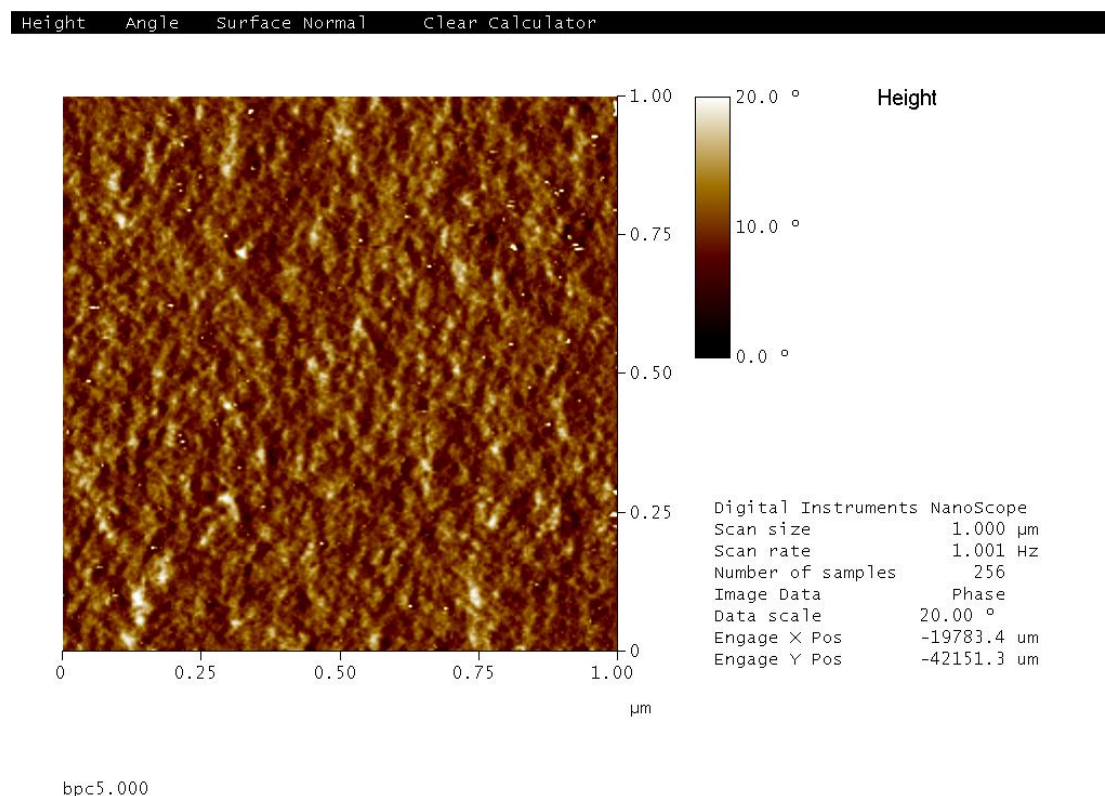


圖 5-27：PEDOT/PSS 添加 0.5wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

#### 5-5-1-2 添加 90wt%Glycerol 之 PEDOT/PSS 碳管含量不同之分析

若是在 PEDOT/PSS 中添加 Glycerol，其表面比起未改質的 PEDOT/PSS 來的粗糙許多。雖然在電性面上有所提升，然而在相差圖上來看，相分離的狀況並不甚明顯。推測其電性提高的主因乃是來自於類苯環結構轉變為類苯二酚結構，而非 PEDOT 與 PSS 之間的相分離。

添加了碳管溶液的 PEDOT/PSS/Glycerol 試片在相差模式底下則能看到比較明顯的差異。在添加 0.3wt%碳管試片的相差圖上，可以看到在表面模式下所看不到的白色小點分布在試片上，並且與表面模式下的高低差並無明顯關聯。

添加 0.5wt%碳管的相差模式和表面模式則有較為相關的對比，在表面模式下高度 20nm 的部位皆可在相差圖底下找到相對應的高點。而表面模式下的較低的黑色部位則對應於相差圖上黑色的的低點。亦證明了 PEDOT 和 PSS 之間的相分離。

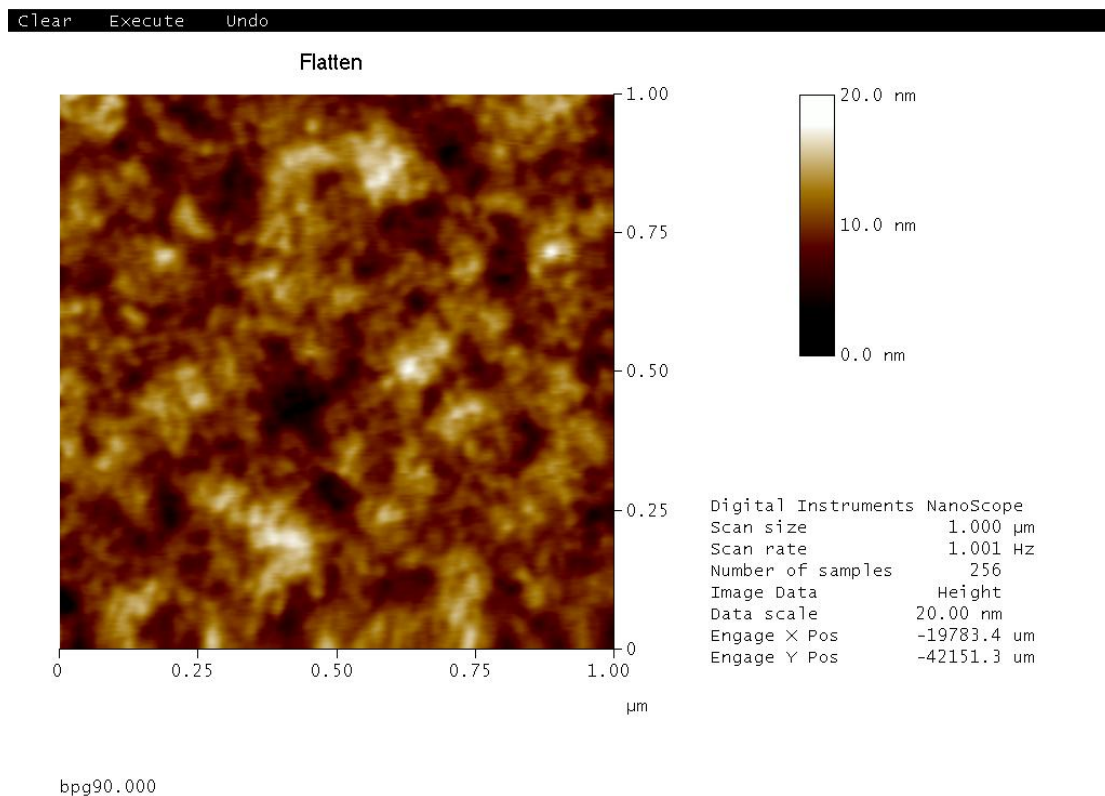


圖 5-28：PEDOT/PSS 添加 90wt%Glycerol 後表面形貌的 AFM 圖

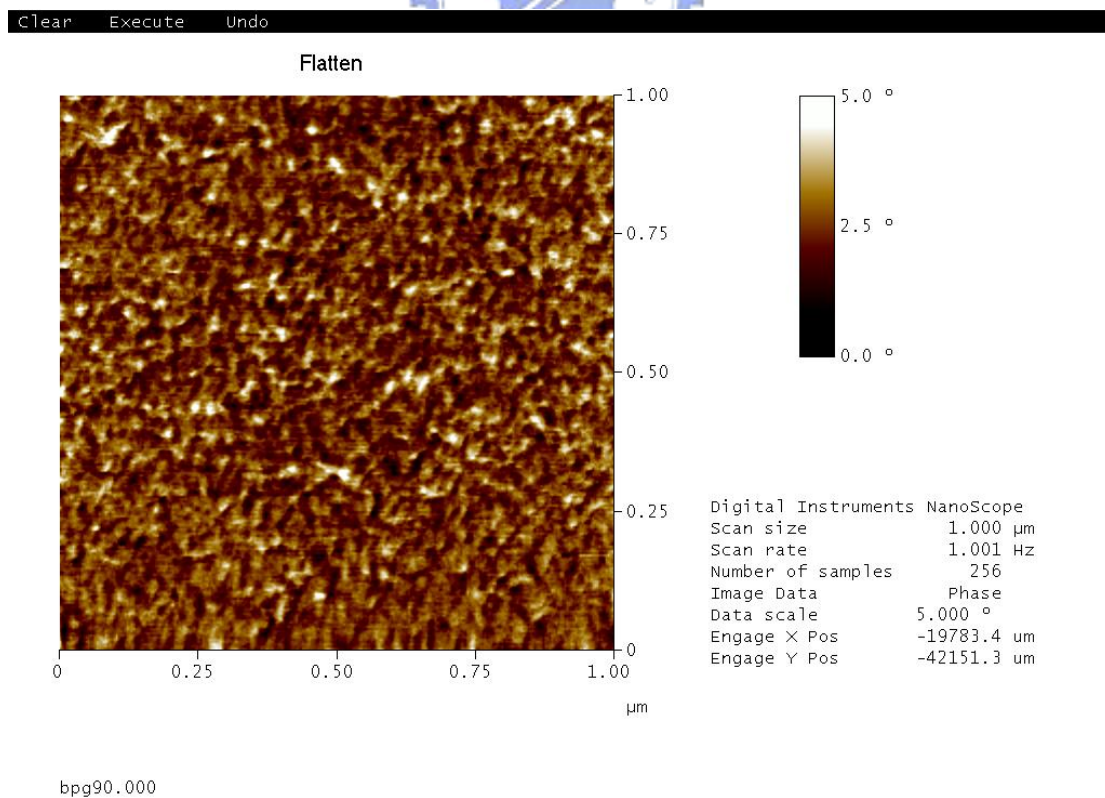


圖 5-29：PEDOT/PSS 添加 90wt%Glycerol 後表面相差的 AFM 圖



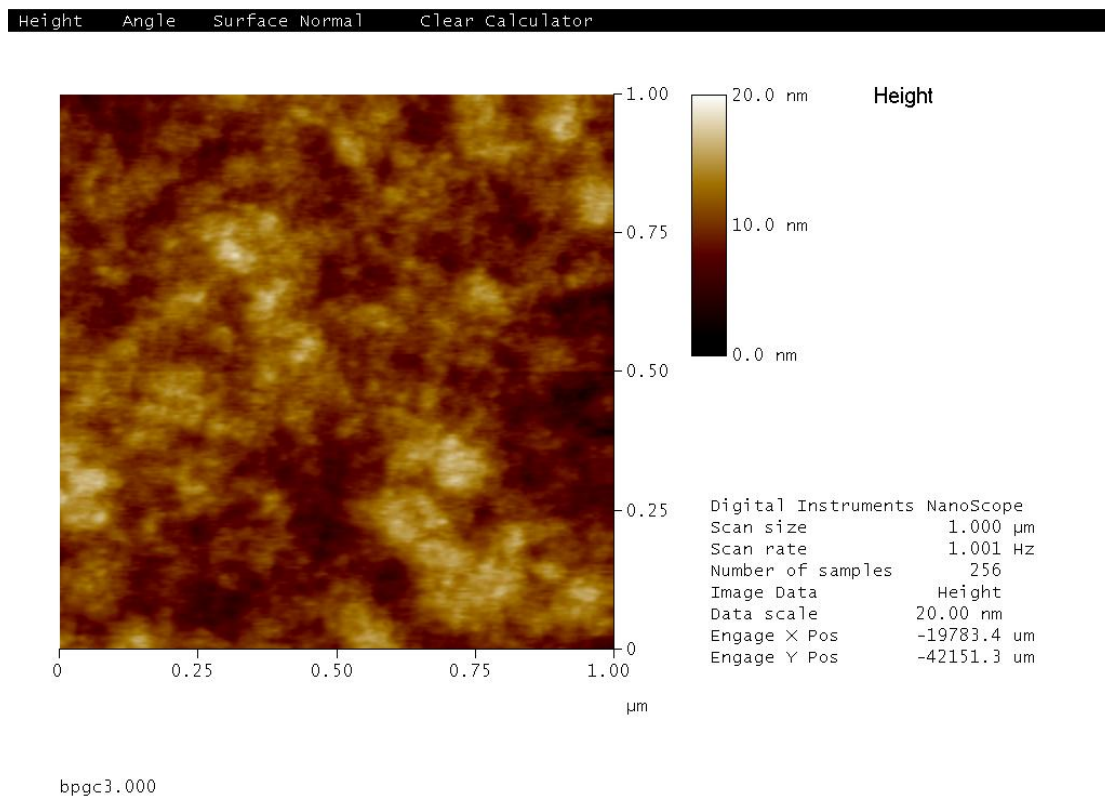


圖 5-30：PEDOT/PSS-90wt%Glycerol 添加 0.3wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

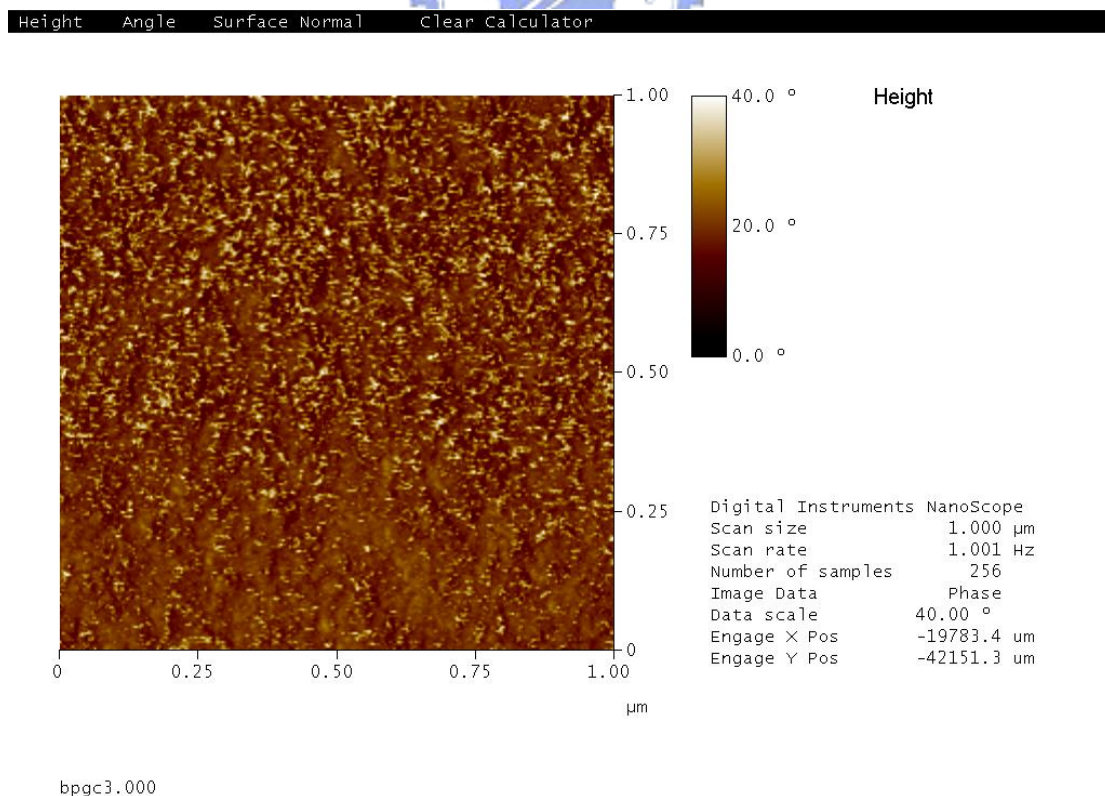


圖 5-31：PEDOT/PSS-90wt%Glycerol 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

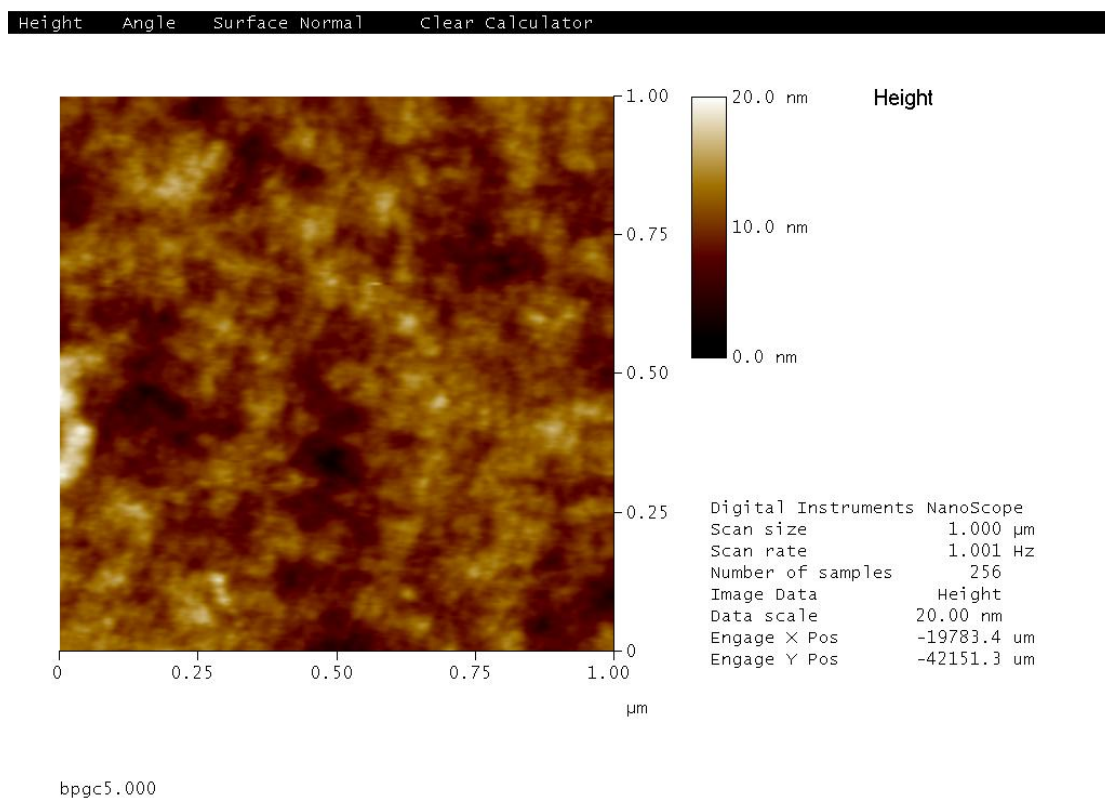


圖 5-32：PEDOT/PSS-90wt%Glycerol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

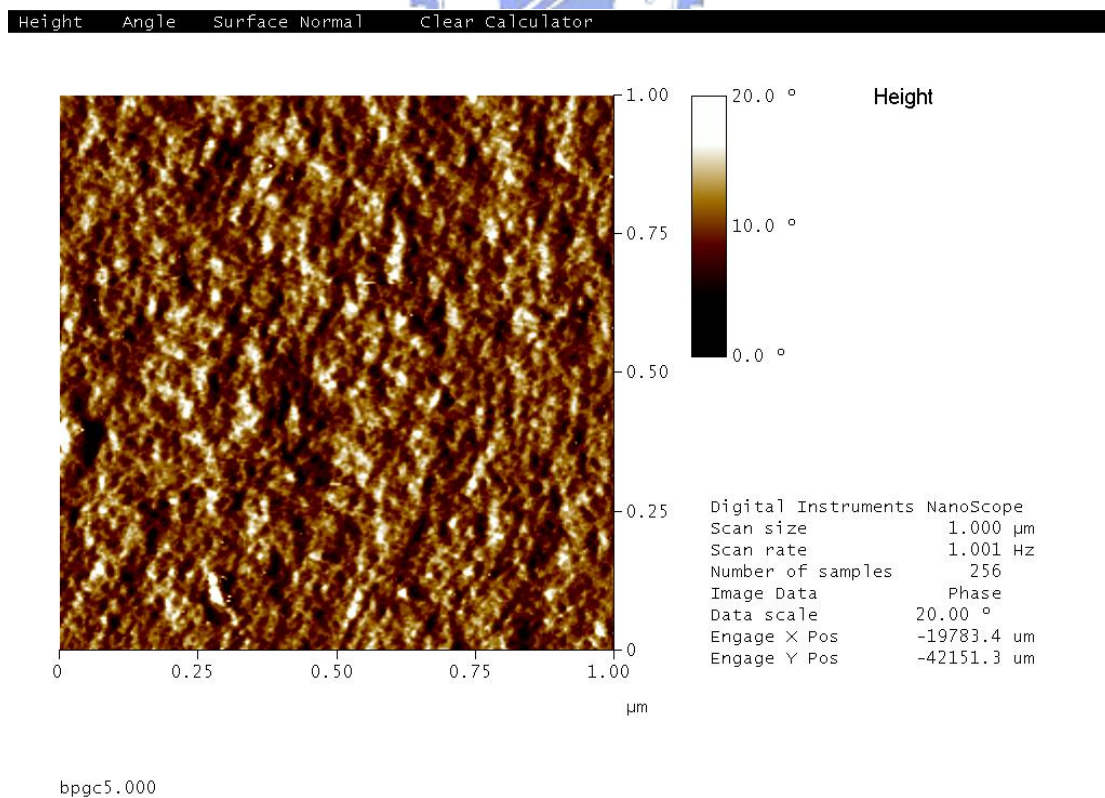


圖 5-33：PEDOT/PSS-90wt%Glycerol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

### 5-5-1-3 添加 80wt%D-mannitol 之 PEDOT/PSS 碳管含量不同之 AFM 分析

在各種實驗條件中，表面粗糙度最高的是 PEDOT/PSS/D-mannitol 系統。AFM 相差模式與表面模式所得的圖依照碳管添加比例的高低羅列如下。其中添加 0.5wt% 碳管試片的形貌是較為特殊的。在前文中提到，此試片經過陰乾再加熱後會有較低的電阻值，在表面模式的圖 5-38 中黑色的低點部份並沒有較明顯的高低起伏，而由圖 5-39 可以明顯的見到相分離之後的層狀結構。此行為之成因推測是除了 PEDOT 與 PSS 之間的相分離之外，在高濃度醇類的影響之下事先的陰乾使得碳管整齊排列於較低的位置，進而提高高分子薄膜的導電性。

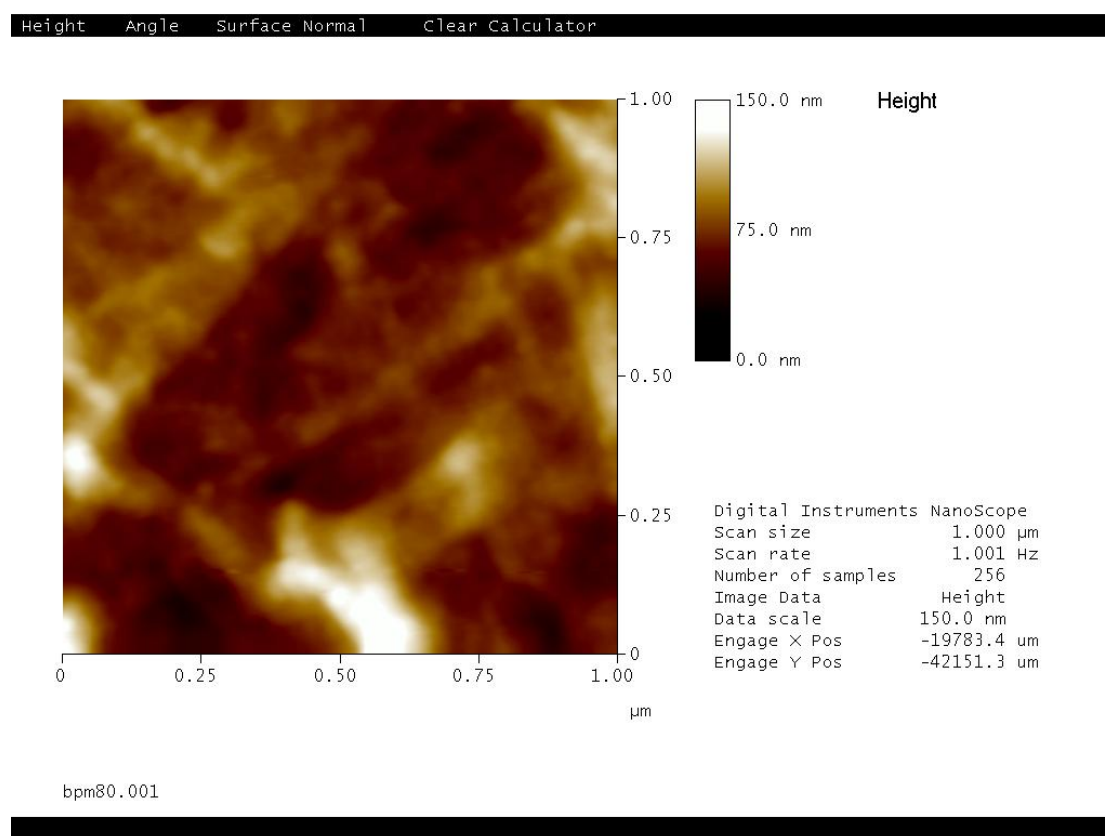


圖 5-34：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 表面形貌的 AFM 圖



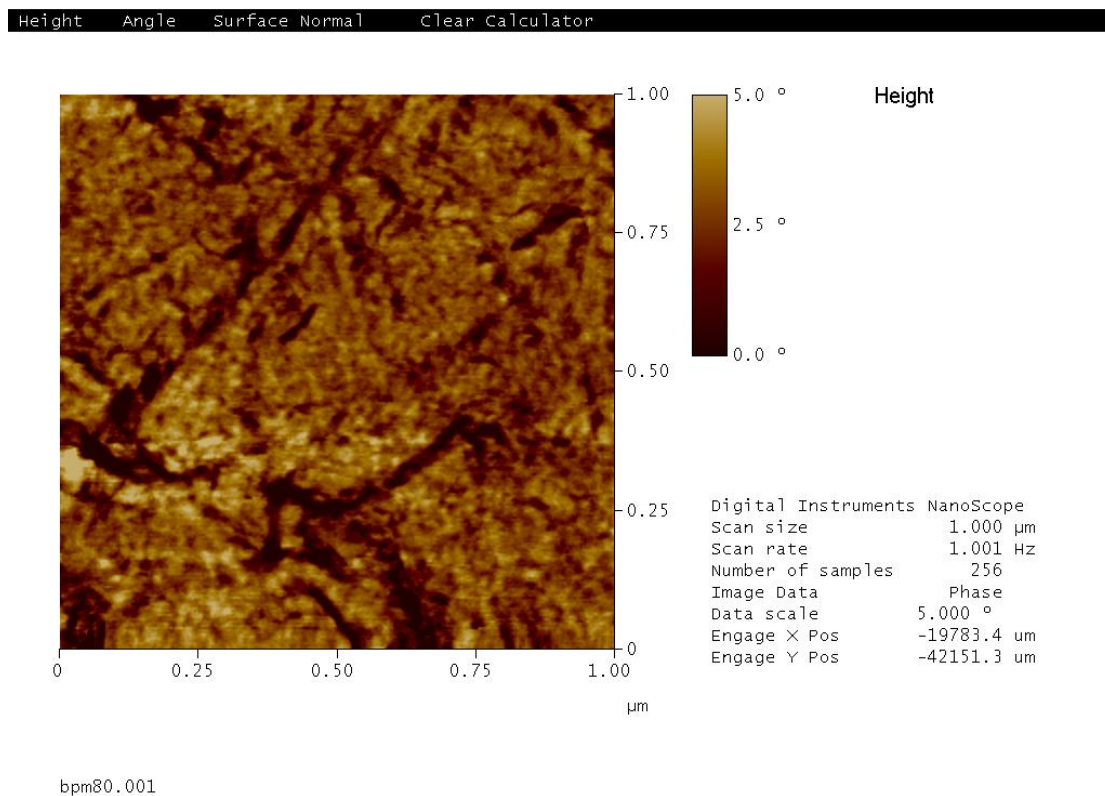


圖 5-35：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 表面相差的 AFM 圖

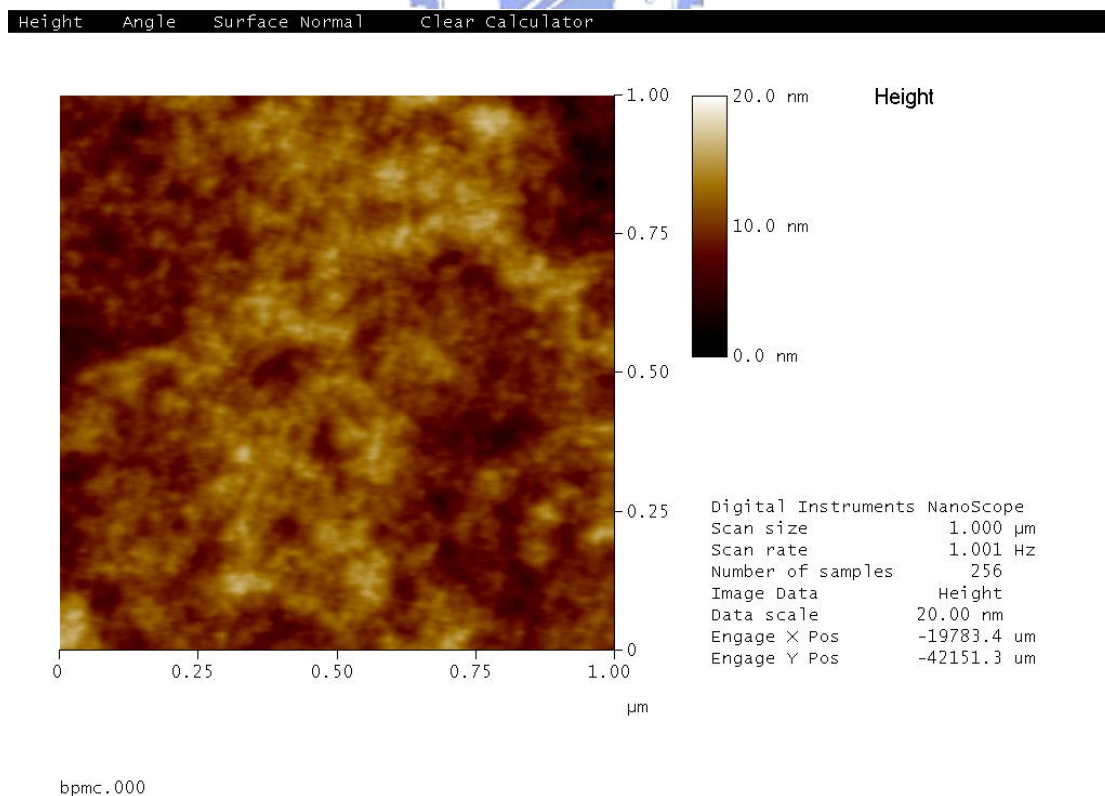


圖 5-36：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.3wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖



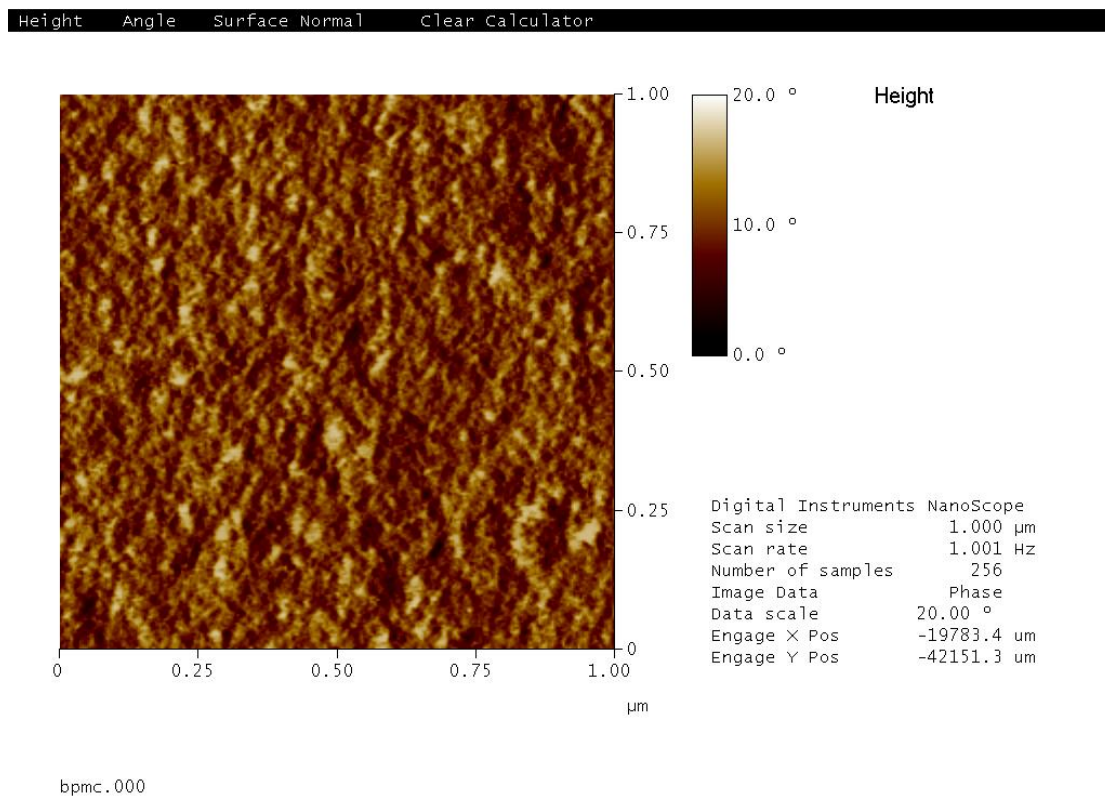


圖 5-37：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

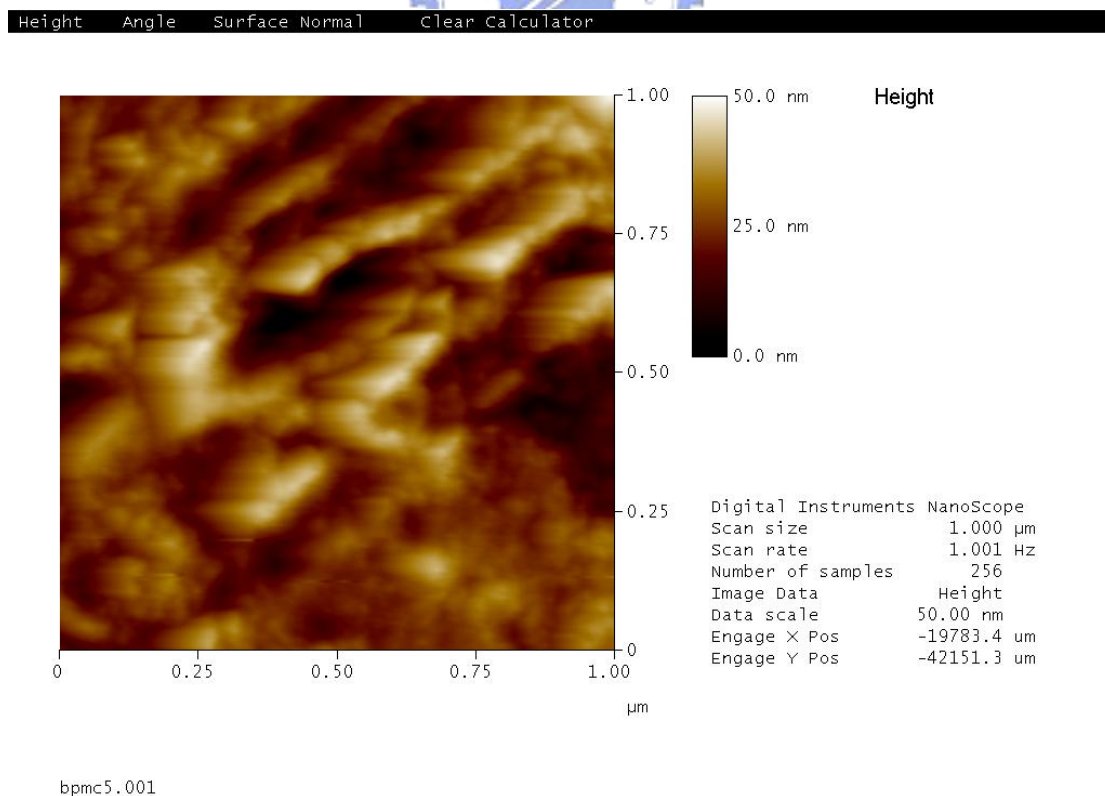


圖 5-38：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

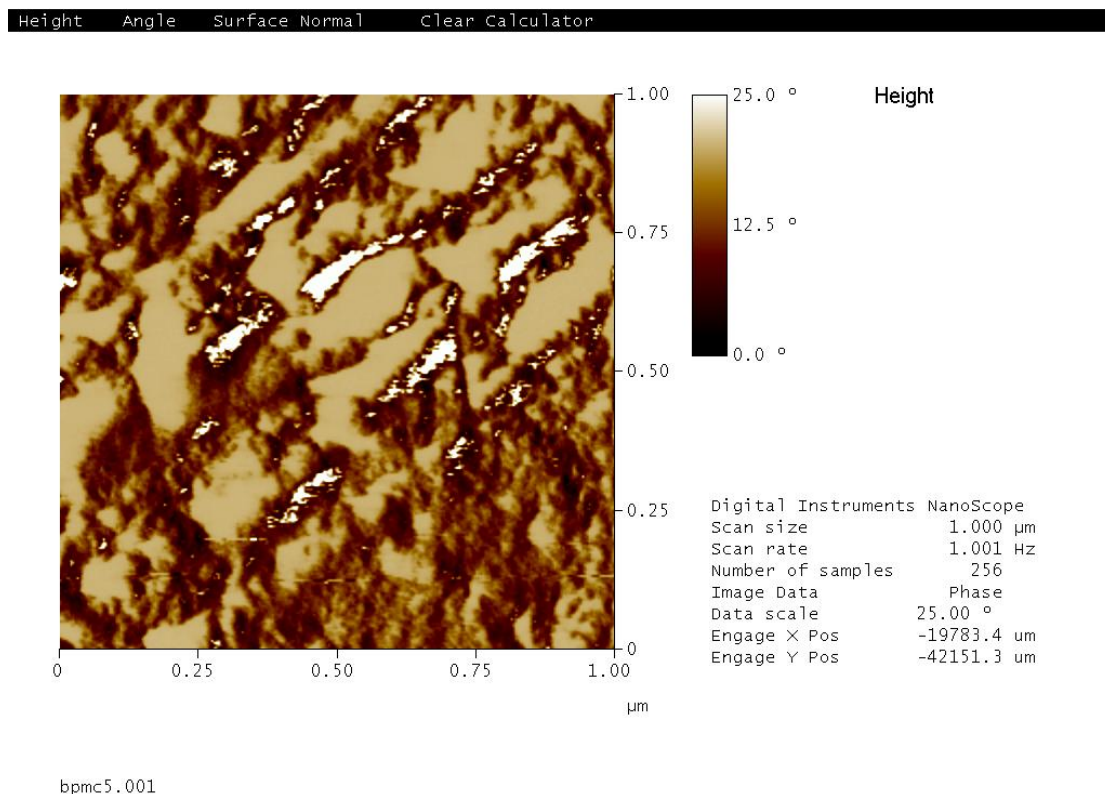


圖 5-39：PEDOT/PSS-80wt%D-mannitol 添加 0.5wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

#### 5-5-1-4 添加 75wt%D-sorbitol 之 PEDOT/PSS 內碳管含量不同之 AFM 分析

由下頁圖 5-40、5-41 可知，D-sorbitol 對試片表面的粗糙度和相分離的影響都不大。隨著碳管比率添加由 0wt% 上升至 0.5wt%，可以由圖 5-42 到圖 5-46 看到，表面形貌變的更為粗糙，相分離的狀況也變的越趨明顯。

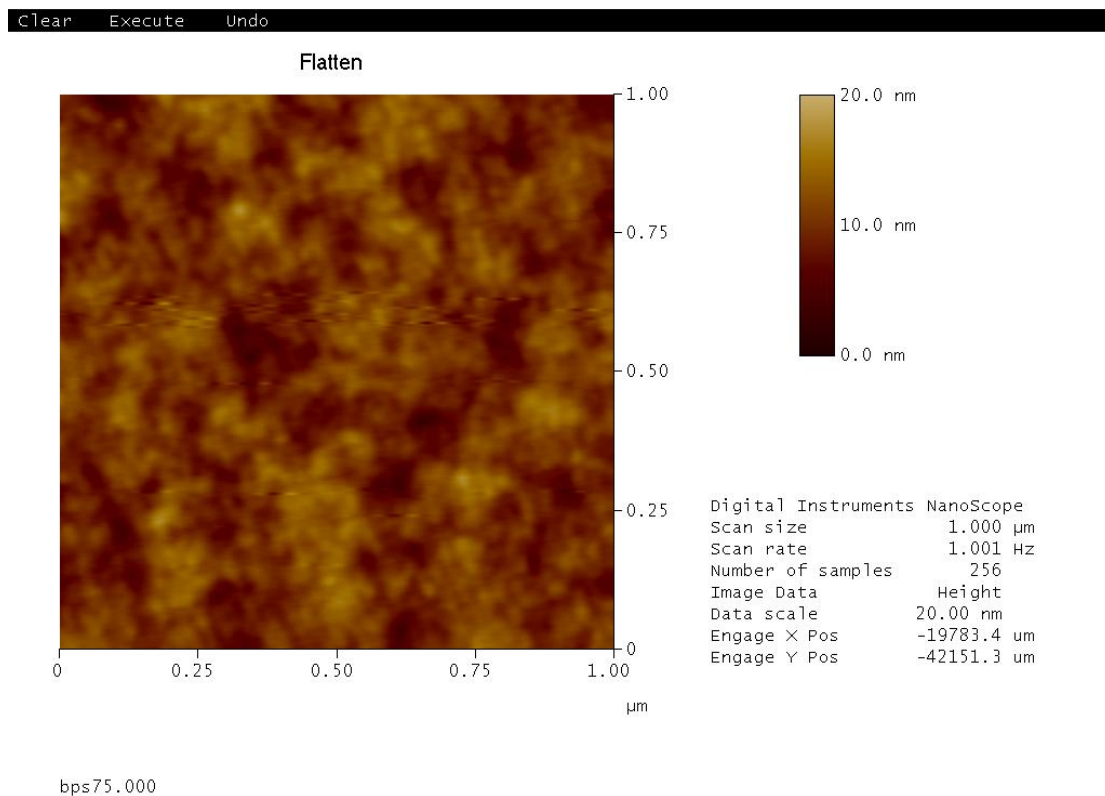


圖 5-40：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 表面形貌的 AFM 圖

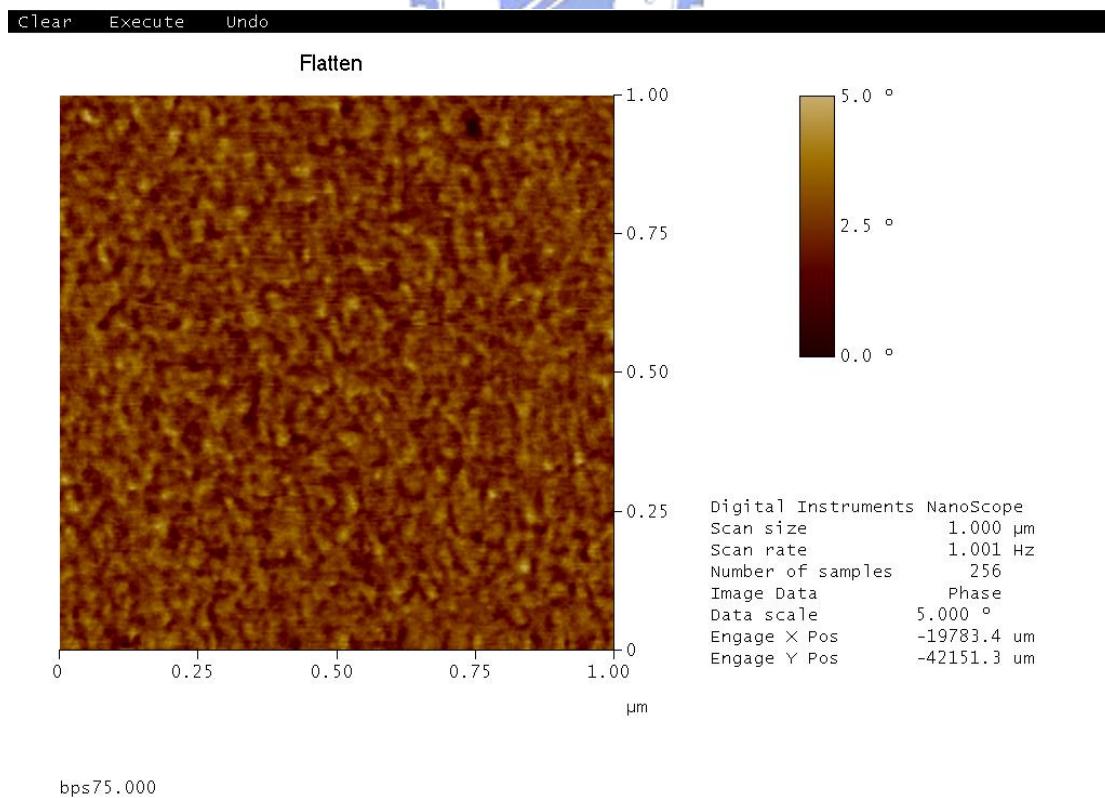


圖 5-41：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 表面相差的 AFM 圖

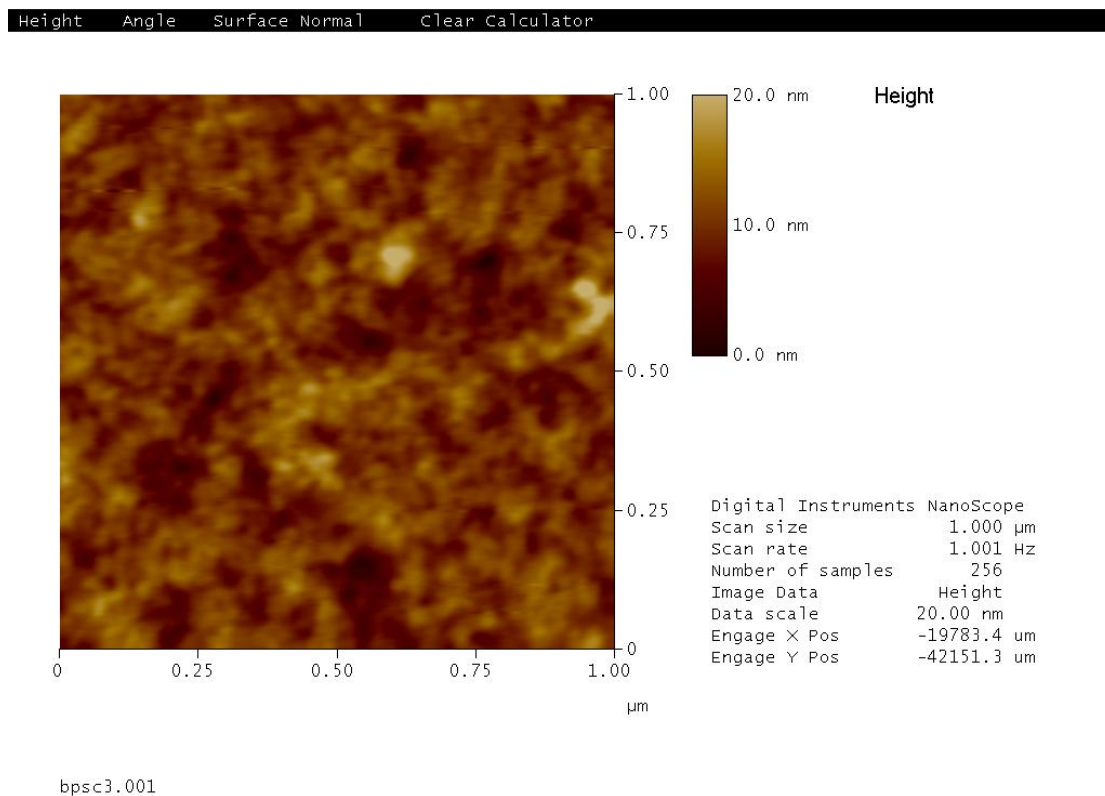


圖 5-42：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.3wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

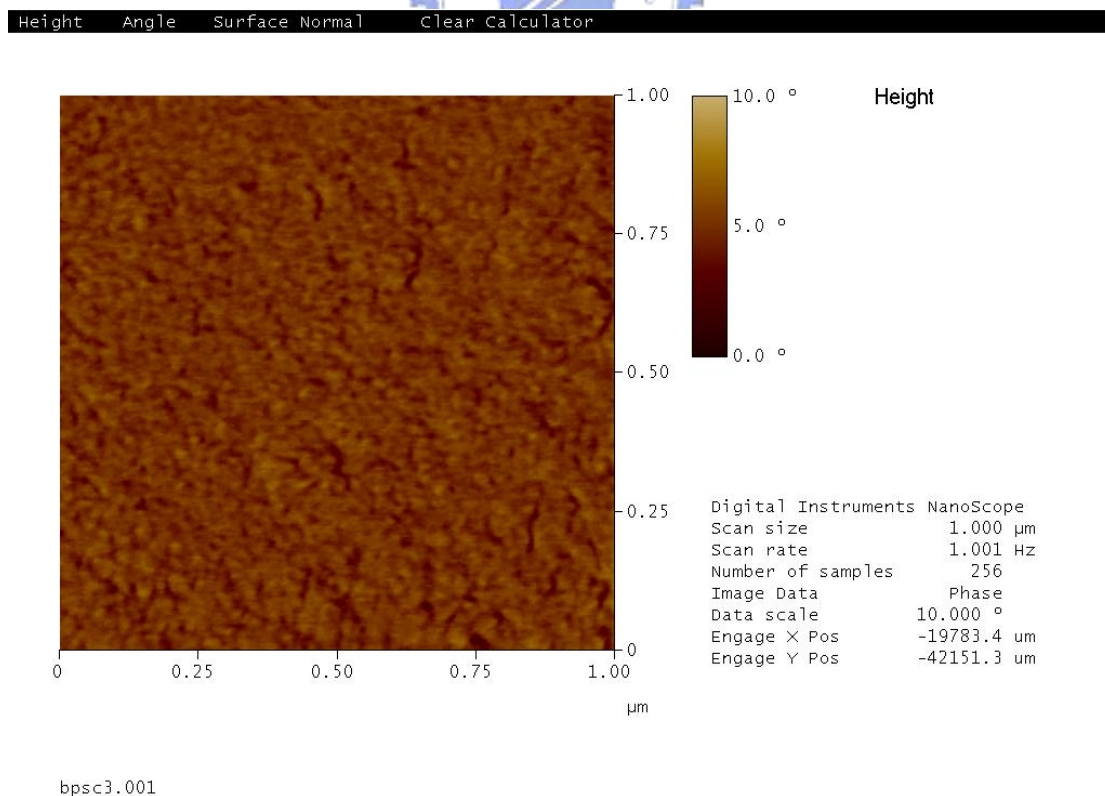


圖 5-43：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.3wt%碳管後表面相差的 AFM 圖



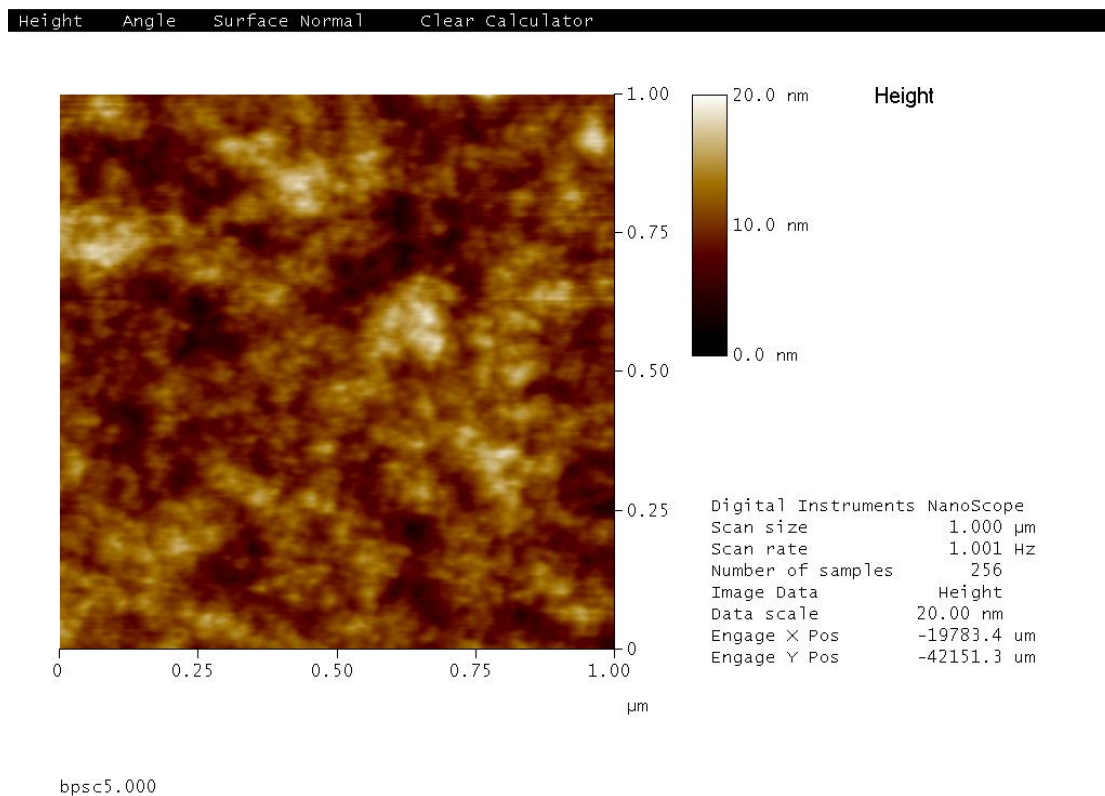


圖 5-44：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.5wt%碳管後表面形貌的 AFM 圖

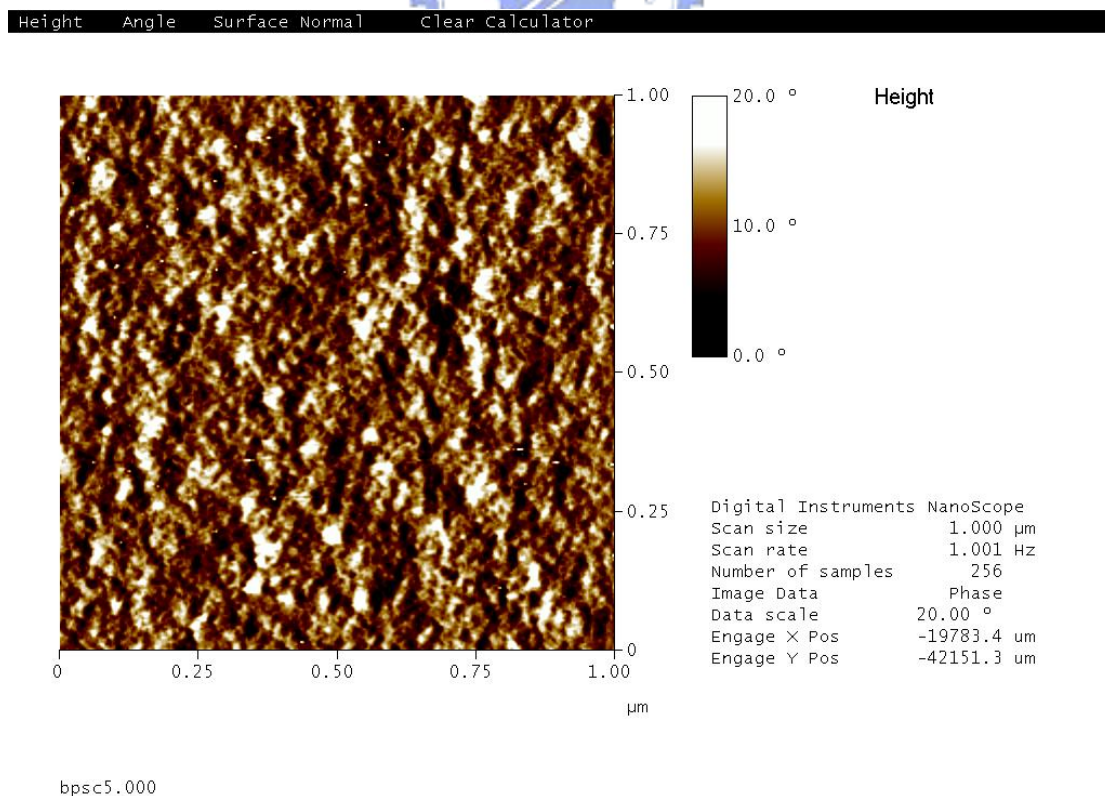


圖 5-45：PEDOT/PSS-75wt%D-sorbitol 添加 0.5wt%碳管後表面相差的 AFM 圖

### 5-5-2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

此部分的試片是將測過四點探針的試片在裁切成破片之後，用銅膠黏貼在 SEM 試片基座上，經過鍍金的步驟後，放入 SEM 中作測試。主要觀察的目標是截面的部份，為了標定 PEDOT/PSS 混成薄膜的厚度。將實驗結果整理為表，並且用此膜厚也可以得到 PEDOT/PSS 經過改質之後正確的導電度。

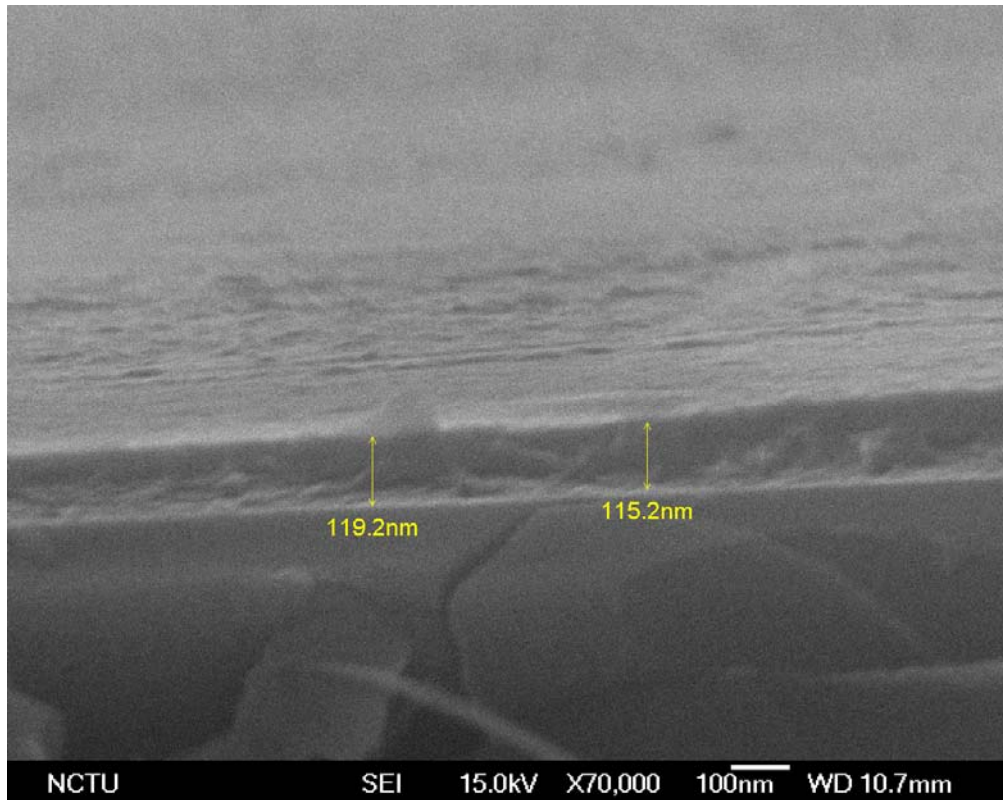


圖 5-46： PEDOT/PSS 未改質前的截面圖

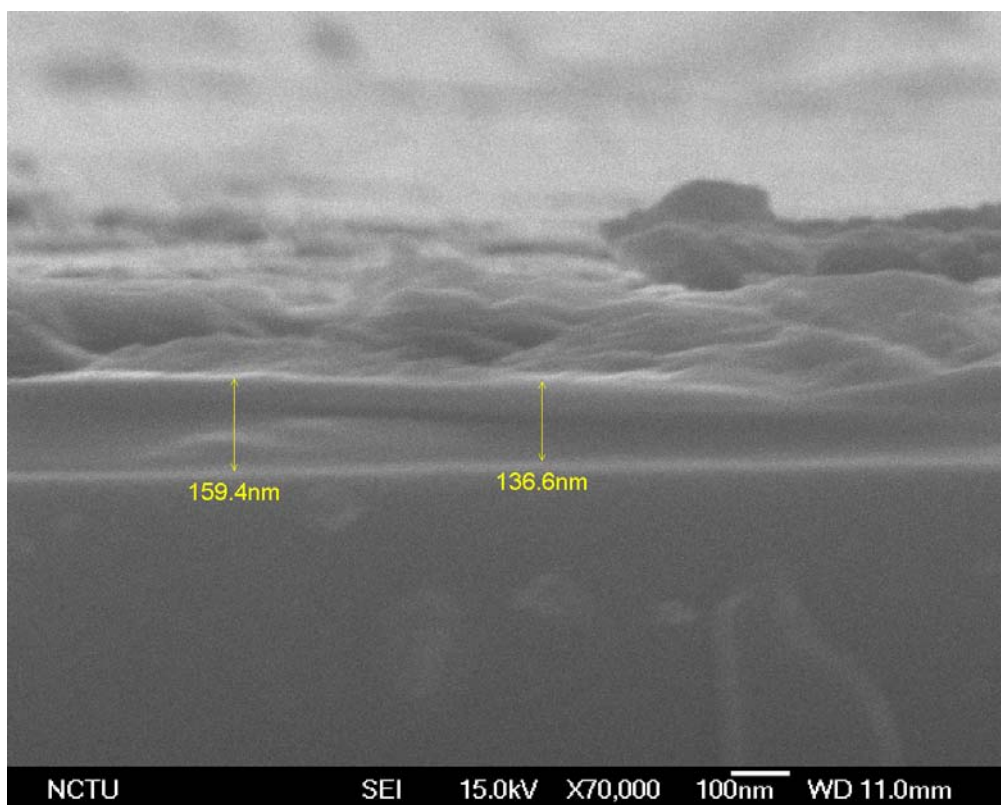


圖 5-47： PEDOT/PSS 加入 D-sorbitol 後的截面圖

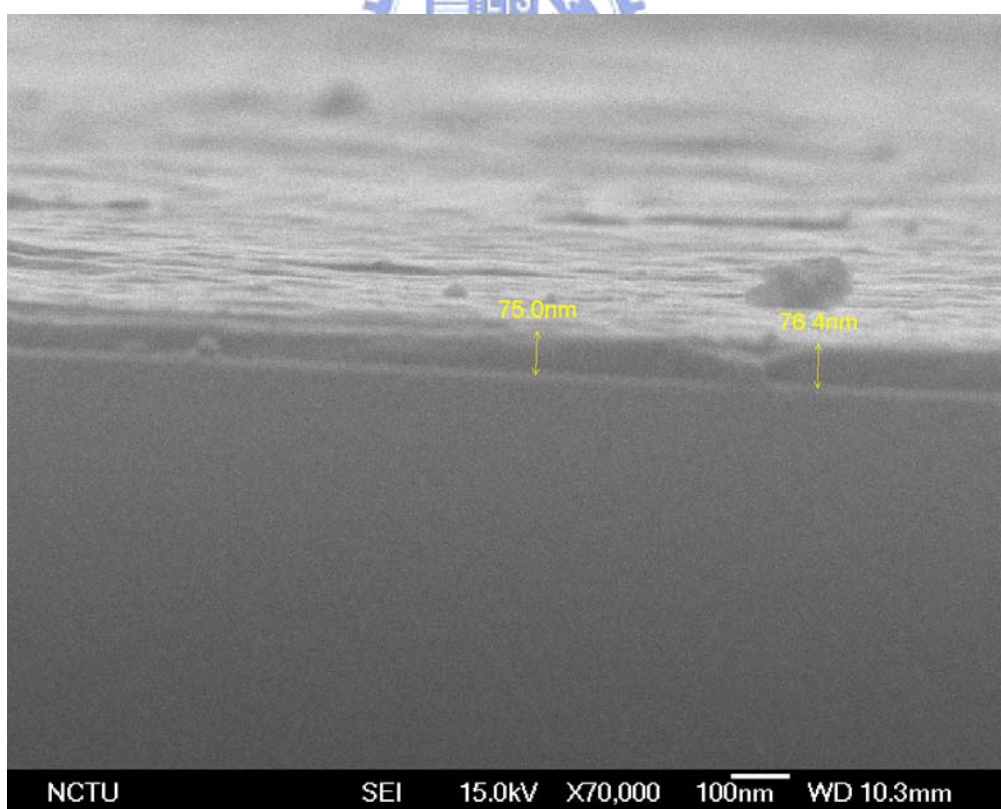


圖 5-48： PEDOT/PSS 加入 D-mannitol 後的截面圖



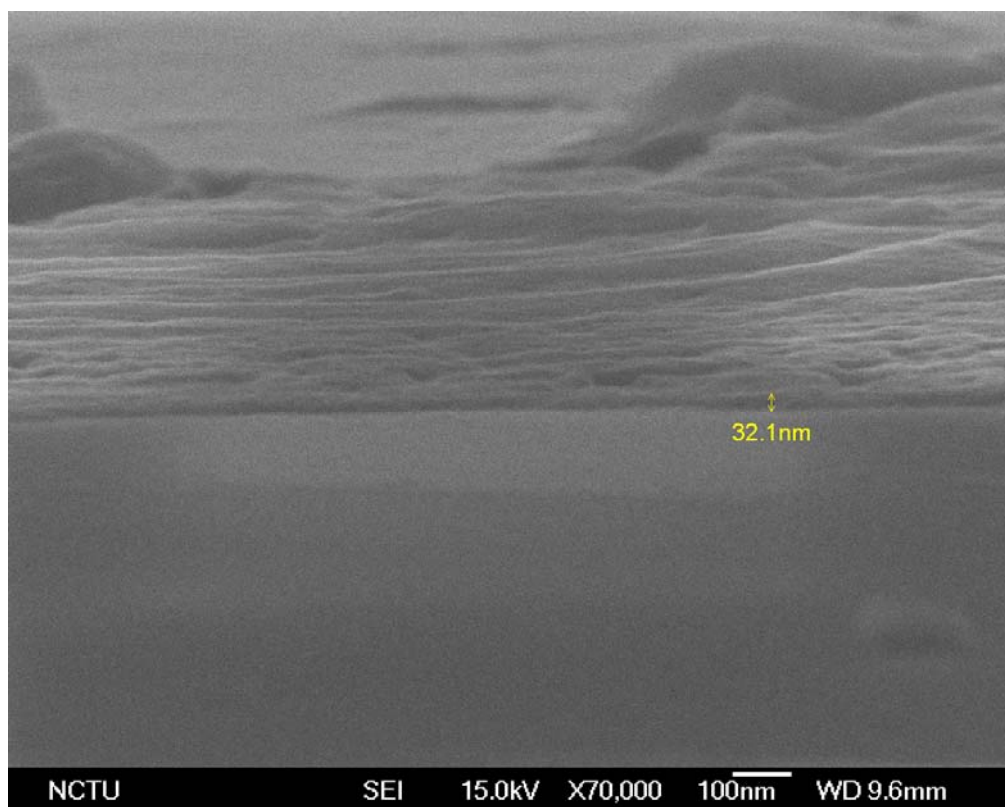


圖 5-49： PEDOT/PSS 加入 Glycerol 溶液後的截面圖

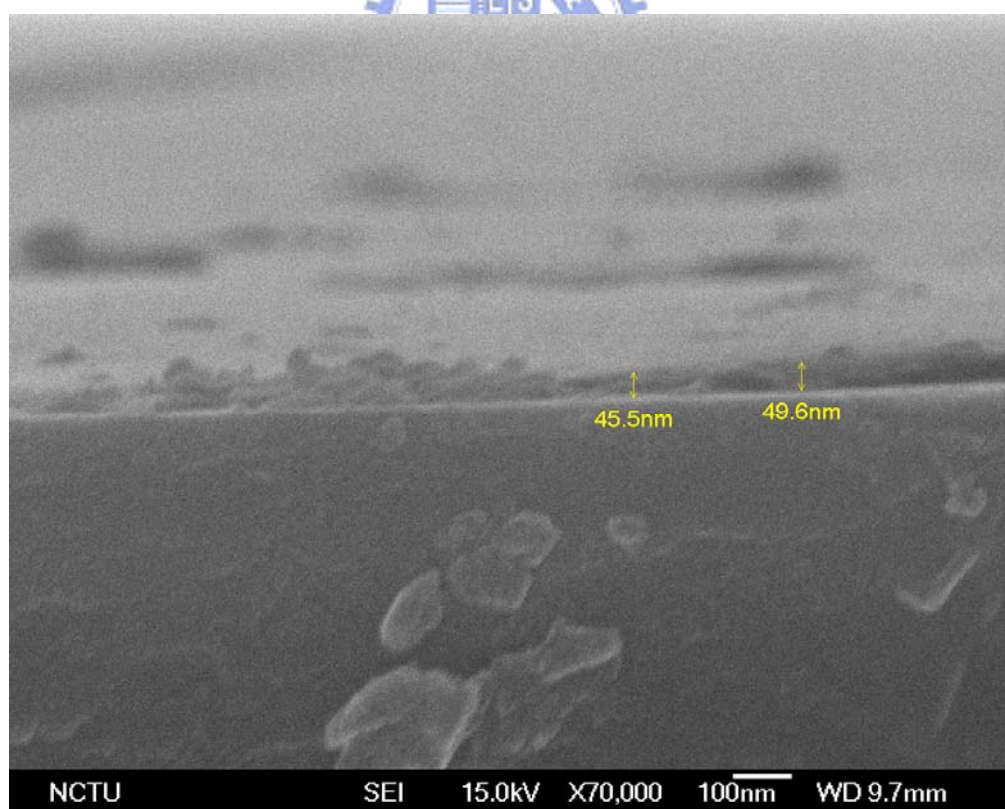


圖 5-50： PEDOT/PSS 加入碳管溶液後的截面圖

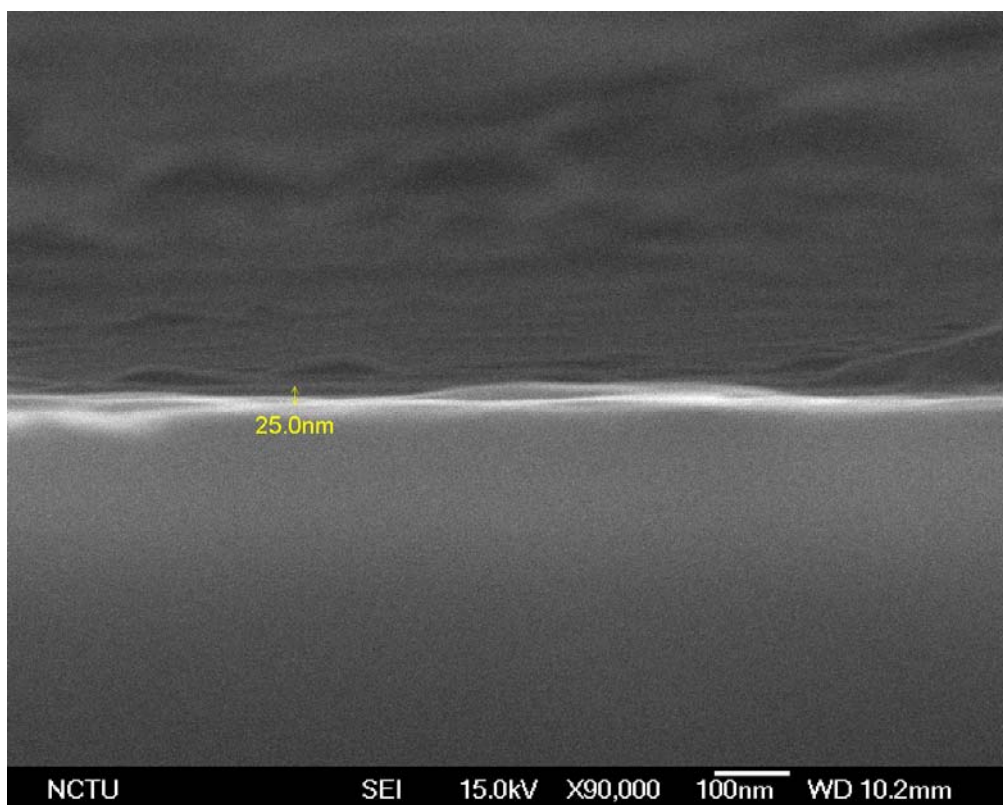


圖 5-51： PEDOT/PSS 加入碳管溶液及 D-sorbitol 後的截面圖

玻璃與聚亞醯胺基板的薄膜厚度、電阻值、與導電率一並整理於表，各試片的條件編號如表 5-4 所示。以橫線註記者為薄膜厚度難以標定的試片，估計皆為 25nm 以下。將薄膜厚度  $\tau$  入導電度電阻  $R$  的理論公式  $\sigma = \frac{1}{R \times \tau}$  中計算可得最終的薄膜導電度值  $\sigma$ ，整理於表 5-6。無法標示的試片將以推測厚度標定其導電度，並以灰色標出。無法標示的原因有二：對於玻璃基板來說在添加奈米碳管時會使得膜厚低於 25nm，也使得系統無法準確標記厚度；而對於聚亞醯胺基板而言，則是無法分辨塑膠基板和薄膜之間的介面。

因 PEDOT/PSS 為水性溶液，在玻璃上的塗布效果非常良好。然而聚亞醯胺擁有疏水的特性，水性的 PEDOT/PSS 溶液在旋塗上較為不易，所以藉由 KOH 的開環來促使表面變得親水。為了表面的平整性，旋塗次數也由一次提升為兩次。

對照玻璃基板和 PI 基板的厚度和校正過的導電度結果，可以發現兩次旋塗所製成的試片膜厚較玻璃基板上的厚了許多。在電阻值方面，軟板試片的電阻值

較玻璃試片的電阻值來的高。於是以聚亞醯胺為基板的試片在薄膜厚度做校正後，導電度比起以玻璃為基板的試片低了一個級數。

然而以同基板做為比對，可以發現 PEDOT/PSS 在改質之後導電度都有著顯著的提升。

表 5-6：各試片的厚度、電阻、導電度

試片	Glass			PI		
	厚度(nm)	電阻 (ohm/cmsq)	導電度 (S/cm)	厚度(nm)	電阻 (ohm/cmsq)	導電度 (S/cm)
BP	117.2	1400k	0.061	121.9	954k	0.086
BPS75	148	5.934k	11.39	446.9	14.94k	1.49
BPM80	75.7	5.322k	24.82	107.3	17.22k	5.41
BPG90	32.1	8.907k	34.98	75	86.16k	1.55
BPC3	47.5	2574k	0.08	1969	1228k	0.041
BPSC3	25	27.9k	24.3	431	33.2k	0.69
BPMC3	20	73.89k	6.76	118.8	65.76k	1.28
BPGC3	15	44.27k	15.06	100	83.23k	1.20
BPC5	15	5176k	0.12	100	7615k	0.013
BPSC5	15	52.56k	12.46	100	61.29k	0.613
BPMC5	15	70.8k	9.42	100	71.8k	1.39
BPGC5	10	242.3k	4.12	100	289.7k	0.346

## 第六章

### 結論

本實驗成功的藉著多元醇摻雜的方法提升了PEDOT/PSS的導電度，並且藉著UV-Vis光譜瞭解三種多元醇對於成品薄膜光穿透度的影響。D-Sorbitol和Glycerol在高濃度添加時，尚可保持很高的穿透度。然而D-Mannitol在高濃度添加的時候，會發生很明顯的析出現象，雖然並未影響到導電特性，但是透光能力將大幅下降。在拉曼圖譜中發現到  $1400\text{cm}^{-1}$  到  $1450\text{cm}^{-1}$  峰的右邊肩部有明顯的削弱，亦即文獻記載的  $1445\text{cm}^{-1}$  的峰大幅減弱。

將BPS75、BPG90、BPM80 三條件加入不同比例的奈米碳管溶液，透明度並不受太大的影響，並且導電度也有些微的上升。拉曼圖譜也顯示出碳管的加入並不影響醇類所帶來的改變， $1440\text{cm}^{-1}$  部分的峰依然很低。

AFM 分析中顯示添加醇類的試片均提高了表面的粗糙度，並以添加了D-mannitol 的試片最為明顯。同時在 AFM 的相差模式下也可以觀察到明顯相分離的現象。除了添加醇類會影響表面形貌以及導電性之外，添加奈米碳管也會影響試片表面的平整性，同時使得相分離的現象更為明顯可見。

PEDOT/PSS 在軟性基板的塗佈上首先需要克服基版的疏水性。以本實驗所採用的聚亞醯胺為例，可以利用 KOH 進行開環，以提升表面的親水性。在聚亞醯胺上所塗佈的試片因做了兩次旋塗所以厚度較厚。雖然電阻值差異不大，然而對厚度校正以後的導電率和玻璃基版系統的試片相比略低了一個級數。



## 第七章

### 未來展望

本研究將奈米碳管和有機的 PEDOT/PSS 混合之後成功的製成導電的透明薄膜，並且也證實此複合材料能夠擁有更高的電特性。因此，在本章節將談到未來的實驗設計，以及一些近期的論文回顧。PEDOT/PSS 和無機物的複合材料具有相當大的發展性。除了更進一步的提升複合材料導電薄膜的電性之外，也可運用 PEDOT 和無機物單獨混成作更進一步的研究。以下分三大方向討論：

- 用金屬奈米粒子代替奈米碳管
- 改用改質過後的碳管
- 合成 PEDOT-金屬奈米粒子

#### 7-1 用金屬奈米粒子代替奈米碳管

奈米碳管在本研究中所扮演的角色是負責橫跨 PSS 相的電洞傳導，藉著提升 PSS 相中的電荷傳輸速度，進一步的提升 PEDOT/PSS 混成薄膜的導電度。此角色也可由金屬的奈米粒子扮演，選擇金、銀等電阻很低，又容易還原的金屬，應可達到與奈米碳管類似的效果。

由於金屬奈米粒子可於去離子水中合成，並可控制濃度以及粒子大小，可以沿用本研究的碳管混摻方式混摻金屬奈米粒子。相對於長短不一的奈米碳管來說，金屬奈米粒子大小的均勻性較好，此點在薄膜的微觀形貌和摻雜均勻性上都應具有良好的幫助。

#### 7-2 改用改質過後的碳管

在本研究中已可將一般奈米碳管均勻的散佈在 PEDOT/PSS 溶液中，未來擬利用化學改質過後的碳管繼續本實驗。經過  $\text{SOCl}_2$  化學改質過後的碳管依照文獻指出可以達到改質前的五倍<sup>[38]</sup>，如下表所示。此電性的提升源自於碳管彼此之間的整齊排列，行程管束結構(Bundle)。今後將可研究不同的改質方式所得的奈米碳管在混入 PEDOT/PSS 之後的導電表現。

表 7-1： 奈米碳管在 $\text{SOCl}_2$ 改質前後的電性表<sup>[38]</sup>

**Table 1.** Observed Electrical Conductivity (S/cm) of Graphite (pellet) and SWNT Samples (bucky paper) at Room Temperature

sample	HiPco	LA	arc discharge	graphite
pristine	700	370	240	100
modified	3500	1200	960	120

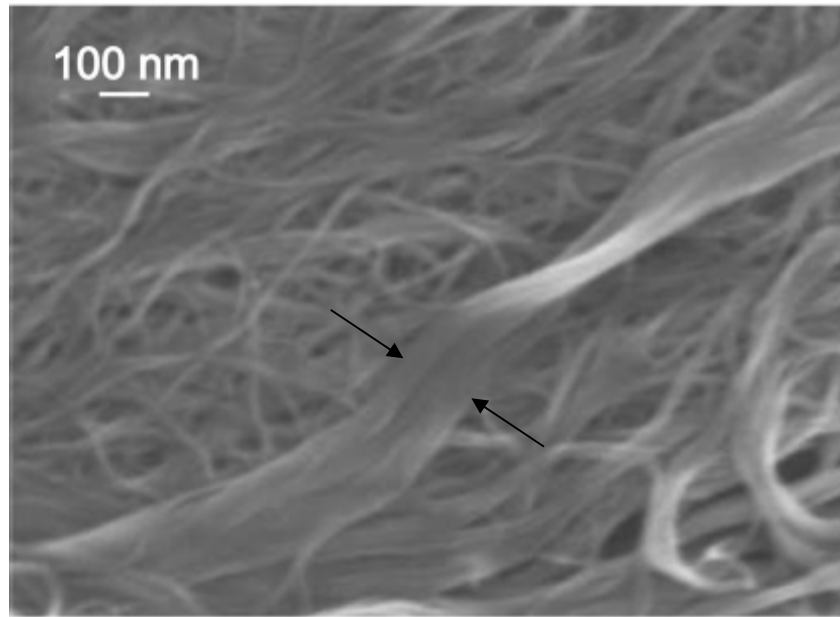


圖 7-1：  $\text{SOCl}_2$  改質後的奈米碳管管束結構<sup>[38]</sup>

### 7-3 合成 PEDOT-金屬奈米粒子

第三個方向是PEDOT的進階應用，希望能製成PEDOT和金屬或金屬氧化物共同製成有機/無機奈米複合材料。藉著合成PEDOT-金屬的奈米複合材料，可以應用在化學偵測、抗腐蝕等方面<sup>[50]</sup>。以 2007 年，S.V. Selvaganesh et. al.的研究為例，PEDOT在XRD的訊號原為非晶質的訊號，PEDOT-Au的複合奈米粒子則可偵測到Au的立方體訊號。如下圖所示。

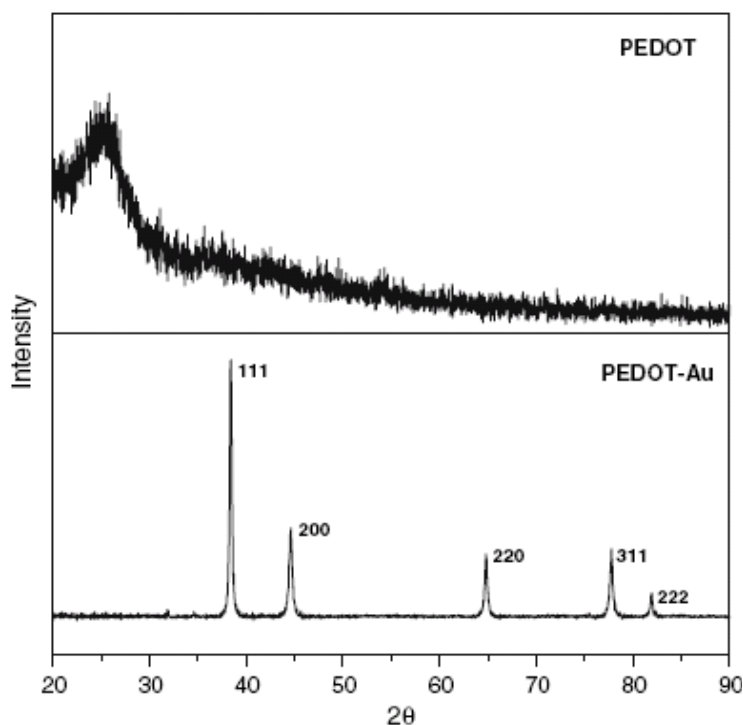


圖 7-2： PEDOT及PEDOT-Au奈米粒子的XRD分析<sup>[50]</sup>

PEDOT-金的複合奈米顆粒若是可成功合成，在 PEDOT/PSS 溶液的電性上將有更進一步的成果。因為此奈米顆粒導電性近似於 AFM 圖中的富 PEDOT 相，可以按照 7-1 的方式摻雜或是獨立型成薄膜，之後進行後續的分析。由 S.V. Selvaganesh et. al.所提出 PEDOT-金的理論模型如下圖。由此模型可知在金的影響下，複合材料內的 PEDOT conformation 應為高導電態的類苯二酚結構。如此便可以省去添加多元醇類的步驟，使製程更加精簡。

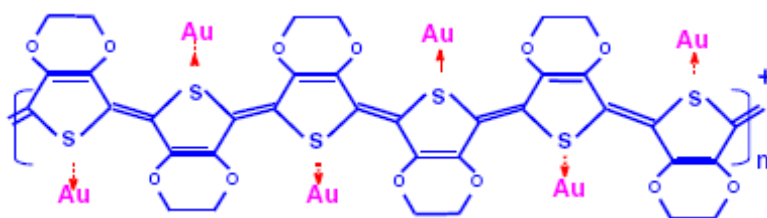


圖 7-3：PEDOT-Au的理論模型<sup>[50]</sup>

若是將導電高分子和磁性金屬氧化物製成複合奈米粒子，使磁性金屬的奈米顆粒聚有導電性，則可延伸應用於電磁屏蔽、電致變色、奈米馬達等不同方面<sup>[49]</sup>。如J.T. Dai et. al.提出了在Pt<sub>3</sub>Co外層包覆PEDOT/PSS的方式<sup>[49]</sup>。



## 第八章

### 參考文獻

1. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 481
2. H. Shirakawa, E.J. Lewis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578
3. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1013-15
4. J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo, *Synth. Met.*, **2002**, 126, 311
5. X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, Denier van der Gon A.W., F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, W.R. Salaneck, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **2003**, 41, 2561
6. S. Ghosh, O. Inganas, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1321
7. F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, O. Inganas, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 662
8. A. Hadipour, Bert de Boer, J. Wilderman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R. A.J. Janssen, P.W.M. Blom, *Adv. Func. Mater.*, **2006**, 16, 1897
9. S. Acharya, A.B. Panda, N. Belman, S. Efrima, Y. Golan, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 210
10. V.D. Mihailetschi, H. Xie, Bert de Boer, L. J. A. Koster, P.W.M. Blom, *Adv. Func. Mater.*, **2006**, 16, 699
11. CERAC Inc., "Premelted Vaporant-Product Data," <http://www.cerac.com>
12. H.C. Starck Inc., "Product & Applications," <http://www.hcstarck.com>
13. A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1998**, 94, 173
14. M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, P.G. Pickup, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 262
15. S. Ghosh, J. Rasmusson, O. Inganas, *Adv. Mater.*, **1998**,
16. S. Ghosh, O. Inganas, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 413
17. S. Ghosh, O. Inganas, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1321
18. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J.V. Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, *Synth. Met.*, **2003**, 135, 115
19. T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, P. Chen, *Chinese Science Bullitin*, **2003**, 48, 2444

20. S.K.M. Johansson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier vander Gon, W.R. Salaneck, M Fahlman, *Synth. Met.*, **2003**, 139, 1
21. C.J. Ko, Y.K. Lin, F.C. Chen, C.W. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **2007** 90 063509
22. J. Ouyang, Q. Xu, C.W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *Polymer*, **2004**, 45, 8443
23. J. Ouyang, C.W. Chu, F.C. Chen, Q. Xu, Y. Yang, *Adv. Func. Mater.*, **2005**, 15, 203
24. C. Ionescu-Zanetti, A. Mechler, S.A. Carter, R. Lal, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 385
25. S. Timparano, M. Kemernik, F.J. Touwslager, M.M. De Kok, S. Schrader, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 394, 339
26. X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4354
27. J. Huang, P.F. Miller, J.S. Wilson, A.J. de Mello, J.C. de Mello, D.D.C. Bradley, *Adv. Func. Mater.*, **2005**, 15, 290
28. M. Lapkowski, A. Pron, *Synth. Met.*, **2000**, 110, 79
29. S. Garreau, J.L. Duvail, G. Louarn, *Synth. Met.*, **2002**, 125, 325
30. S. Garreau, G. Louarn, J.P. Buisson, G. Foryer, S. Lefrant, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6807
31. A.G. MacDiarmid, A.J. Louwet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, **1994**, 318, 133
32. L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Zurn. Fisc. Chim*. **1952**, 26, 88
33. M. Kaempgen , G.S. Duesberg, S. Roth, *Appli. Surf. Sci.*, **2005**, 252, 425
34. U. Dettlaff-Weglikowska, M. Kaempgen, B. Hornbostel, V. Skakalova, J. Wang, J. Liang, S. Roth, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **2006**, 243, 3440
35. N.F. Anglada, M. Kaempgen, V. Skakalova, U. D. Weglikowska, S. Roth, *Diamond and Related Materials*, **2004**, 13, 256
36. V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Nano Letters*, **2003**, 10, 1379
37. A.J. Miller, R.A. Hatton, S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 133117
38. U. Dettlaff-Weglikowska, V. Skakalova, R. Graupner, S.h. Jhang, B.H. Kim, H.J. Lee, L. Ley, Y.W. Park, S. Berber, D. Tomanek, S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5125
39. T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, P. Chen, *Applied Surface Science*, **2005**, 250, 188
40. M.W. Rowell, M.A. Topinka, M.D. McGehee, H-J. Prall, G. Dennler, N.S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 233506

41. V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Synth. Met.*, **2005**, 152, 349
42. Y.F. Zhou, Y.B. Yuan, L.F. Cao, J. Zhan, H.Q. Pang, J.R. Lian, X. Zhou, J. *Lumin.*, **2007**, 122, 602
43. G.F. Wang, X.M. Tao, R.X. Wang, *Compos. Sci. Techno.*, **2007**, 11, 004
44. H. Pang, P.J. Skabara, S. Gordeyev, J.J.W. McDouall, S.J. Coles, M.B. *Hursthouse, Chem. Mater*, **2007**, 19, 301
45. A.M. Nardes, M. Kemerink, R.A.J. Janssen, **2007**, 76, 085208
46. A.M. Nardes, M. Kemerink, R.A.J. Janssen, J.A.M. Bastiaansen, N.M.M. Kiggen, B.M.W. Langeveld, A.J.J.M. van Breemen, M.M. de Kok, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1196
47. S.J. Wang, H.H. Park, *J. Electroceram.* **2007**, 18, 161
48. Y. Yang, Y. Jiang, J. Xu, J. Xu, *Colloids and Surfaces A*, **2007**, 302, 157
49. 戴兢陶, 杜玉扣, 楊平, 徐景坤, *化學學報*, **2007**, 65, 2522
50. S.V. Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman, *Nanoscale Res. Lett.*, **2007**, 2, 546
51. S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56
52. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603

