

聚合物表面自组装电极的制备

金永龙, 张 宇, 顾 宁

(东南大学生物电子学国家重点实验室, 江苏省生物材料与器件重点实验室, 南京 210009)

摘要 采用在聚合物表面制备选择性化学镀电极的方法, 将具有电极结构的模板置于聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 基片表面上, 用紫外光进行照射, 使辐照区域表面形成羧基, 然后通过配位作用使银离子附着到表面上, 再经过紫外光照射还原出金属银颗粒, 最后以表面的金属银颗粒为催化剂进行特定区域化学镀铜形成电极. 利用四探针法测得电极的电阻率为 $5.063 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, 与纯金属铜的电阻率的数量级相同.

关键词 自组装技术; 聚合物; 电极; 聚萘二甲酸乙二醇酯

中图分类号 O644.1; O647; TG178

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1859-04

近年来, 微电极(阵列)在生物、化学和气体等传感器及检测器件上的应用越来越广泛^[1~3]. 另外, 在聚合物基底上制作的微小电极阵列可以被应用到存储介质的制备, 发展可打印电路制备技术, 制备超大规模的集成电路, 柔性场效应晶体管及大面积柔性显示器件和电子标签等的开发上. 微小电极阵列的制备方法有真空蒸镀、光刻、电子刻蚀术、聚焦离子束溅射刻蚀术、X 射线光刻技术, 表面修饰技术和导电高分子打印技术^[4]等. 最有应用前景的是表面修饰和高分子打印技术. 电极材料可分为金属、半导体、高分子^[5]和纳米材料^[6,7]等. Austin 等^[8]利用 Nanoimprint lithography (NIB) 技术结合真空蒸镀法制备了间隙为 70 nm 的金电极, 作为 Organic thin film transistors (OTFTs) 的源漏电极使用. 这一方法存在制作工艺复杂, 成本高, 生产效率低等缺点. Akamatsu 等^[9]利用氢氧化钾 (KOH) 溶液对聚酰亚胺 (PI) 表面进行处理后, 将其浸入到硝酸银 (AgNO_3) 溶液中, 用 Ag^+ 离子替换 K^+ 离子, 然后通过电极模板进行紫外照射, 选择性地还原出金属银电极, 最后把多余的银离子层清除, 获得电极的电导率为 0.70 S/cm, 这远远小于金属导电材料的电导率, 但要作为良导体电极, 必须在其上面进一步电镀或化学镀导电性良好的金属, 制备过程繁琐. 所以从实际应用的角度考虑, 需要开发低成本、工艺简单的新的制备方法. PEN 是近年来开发出来的优良聚合物材料, 与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 相比, 具有更好的电绝缘性能及耐水、耐热、耐化学品和耐辐照等特性^[10], 透光率高达 90%, 适合作为具有柔性及透明度高的电极基片材料. 在本研究中, 电极的制备过程利用紫外辐照结合模板对 PEN 表面的特定区域进行改性, 最终在特定区域利用选择性的化学镀方法制备电极. 由于利用紫外辐照对聚合物表面进行改性的方法简便又经济, 因而越来越受到关注^[3,11~13].

本文提出一种在聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 表面制备选择性化学镀电极的方法. 将其用于表面改性过程的特点在于直接利用紫外辐照结合模板可方便在 PEN 表面形成所需的图案化羧基表面, 简单易行, 有利于控制生产工艺. 研究结果表明, 通过优化制备工艺可获得稳定可靠的铜电极, 其电阻率接近纯金属铜, 有望进一步将其应用到各种电极阵列的制备及柔性场效应晶体管电极的设计开发中.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醛、酒石酸钾钠和硫酸铜均购于上海久亿化学试剂有限公司, 氢氧化钠、丙酮和硝酸银均购于

收稿日期: 2008-01-03.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 90406023)、中国博士后基金 (批准号: 20060400904)、江苏省博士后科研资助计划 (批准号: 0601013B) 和南京大学固体微结构国家重点实验室开放课题资助.

联系人简介: 金永龙, 男, 博士, 主要从事自组装及单细胞检测研究. E-mail: hiroi@163.com

上海化学试剂有限公司. 实验中所使用的水为二次蒸馏水. PEN 购于日本帝人公司.

用 Hitachi U-4100 型紫外-可见近红外分光光度计和 Agilent PicoPlus 原子力显微镜表征 PEN 表面还原银颗粒, 利用了带数字拍摄功能的 ZEISS Axiovert 200 型光学显微镜和 Agilent PicoPlus 原子力显微镜以及 Hitachi X-650 扫描电镜对铜电极进行表征.

1.2 实验过程

特定区域选择性化学镀制备电极的具体步骤示意图见图 1. 首先在清洗干净的 PEN 基片上放置厚度为 10 μm, 材质为金属镍的 Photomask, 用紫外光(中心波长为 253 nm)照射 2 h, 进行 PEN 表面的特定区域的改性. 为了保证在紫外光照射过程中 Photomask 与基片之间没有缝隙, 在 Photomask 上方放置石英玻璃片, 使 Photomask 紧贴在基片上. 经过表面改性的 PEN 基片放入浓度为 100 mmol/L 的 AgNO₃ 水溶液中浸泡 30 min, 用二次水清洗, 用氮气吹干后, 紫外光照射 1 h, 使吸附在 PEN 表面特定区域中的银离子还原为金属银颗粒. 为了使还原出来的银颗粒更加牢固地固定在 PEN 表面上, 紫外光照射结束后继续在 200 °C 下热处理 1 h, 自然冷却. 冷却到室温之后, 加入新配制的由 CuSO₄ (16 g/L)、酒石酸钾钠(48 g/L)、NaOH (28 g/L) 和甲醛(24 mL/L)组成的水溶液中, 以 PEN 表面的银颗粒为催化剂进行化学镀铜若干分钟, 取出后用二次水清洗, 氮气吹干, 以备观察.

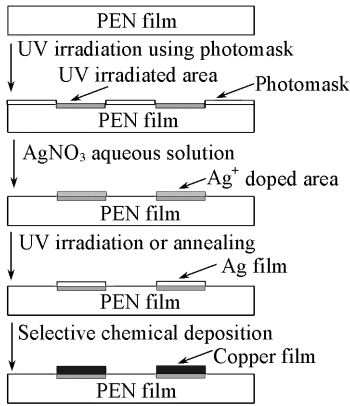


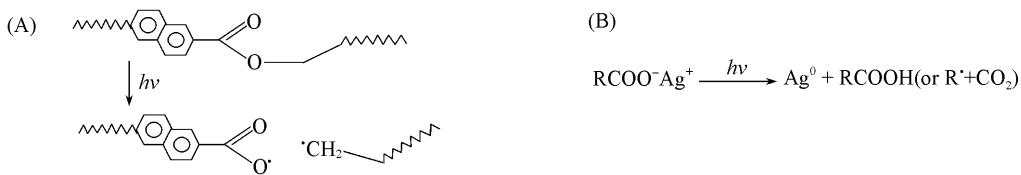
Fig. 1 Schematic diagram of selective deposition process

Plating solution: 16 g/L CuSO₄, 48 g/L potassium sodium tartrate, 28 g/L sodium hydroxide and 24 mL/L formaldehyde.

2 结果与讨论

2.1 PEN 的表面改性

PET 在弱紫外光的照射下将发生 Narryish type I 型光化学反应^[12,13]. PEN 与 PET 结构很相似, 只是用萘环取代了苯环, 所以在紫外线照射下发生同样的光化学反应. 当 PEN 表面受到 UV 辐照以后, 其表面的光化学反应过程及机理见 Scheme 1(A). 在紫外光辐照下 PEN 萘环一侧的氧基与亚甲基之间发生断裂, 并形成羧基. 羧基的形成是下一步还原金属银颗粒的关键. 实验结果表明, 没有紫外光照射的部位即没有形成羧基的部位, 不能还原出银颗粒, 也不能化学镀铜. 紫外光照射时间的长短也会影响银颗粒的还原, 经反复实验表明, 最理想的照射时间为 2 h. 照射时间短, 表面不容易形成羧基, 影响银离子的吸附, 还原出来的银颗粒的量就少, 进而影响化学镀铜的质量. 照射时间太长, 不但费时, 也容易引起 PEN 表面的老化, 实验结果显示, 延长照射时间并不能增加银颗粒的还原量. 这是因为照射一定时间的紫外光之后, PEN 表面已经形成羧基, 再延长照射时间也不能增加羧基的数量, 即不能增加银离子的吸附量, 还原出来的银颗粒的量也不能增加.



Scheme 1 Primary photochemical reactions of PEN(A) and the possible reduction process of silver(B)

For the polymer having a carbonyl group, cleavage of the chemical bond occurs *via* a Norrish I photochemical reaction.

2.2 银颗粒的还原

将表面形成羧基的 PEN 基片浸入 AgNO₃ 溶液中时, Ag⁺ 离子与羧基发生配位作用, 吸附在羧基上. 当紫外光照射时, 吸附在羧基上的 Ag⁺ 离子将被还原出来, 并形成金属银颗粒. 这一过程的原理示意图见 Scheme 1(B). 经过多次实验, 在 AgNO₃ 溶液中的浸泡时间确定为 30 min. 浸泡时间短, 影

响银离子的吸附量，浸泡时间过长，不但浪费时间，而且又不能增加银离子的吸附量。

图2为金属银颗粒被还原后的UV-Vis吸收光谱。由图2可观察到，其吸收峰在430 nm处，是银纳米颗粒的偶极子共振吸收峰，表明在PEN基底上还原出来了金属银颗粒。图3是金属银颗粒的AFM图像及Profile图。由图3可以测算出银颗粒的直径约为30 nm。由于经过紫外光照射，还原出来的银颗粒在PEN表面的附着力不强，化学镀铜后铜电极容易脱离PEN基底。为加强银颗粒在PEN表面的附着力，采用了加热的方法。实验结果表明，在200℃下加热1 h，可以很好地加强银颗粒的附着强度，没有铜电极从PEN基底脱落的现象发生。

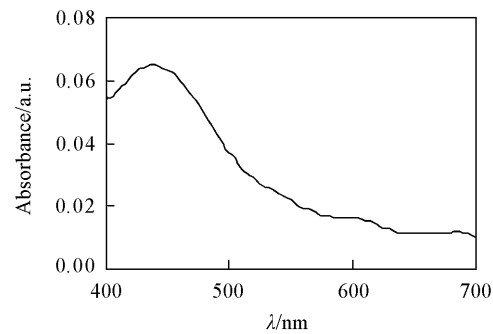


Fig. 2 UV-Vis spectrum of silver layer

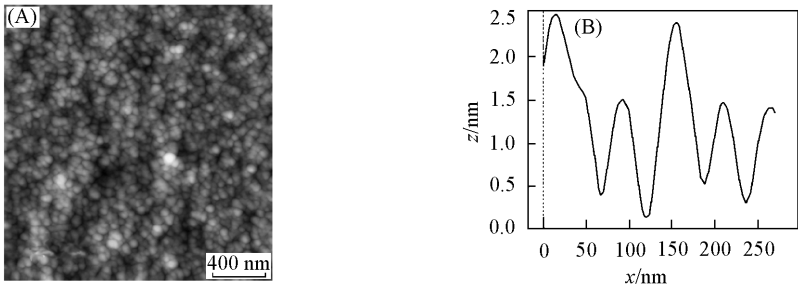


Fig. 3 AFM image of silver layer(A) and the profile(B)
Estimated silver particle size is 30 nm.

2.3 选择性化学镀铜

把还原出银颗粒的PEN基片放入新配制的化学镀液中时，由于银自身的催化能，铜离子首先在这些活性的金属银粒子上被还原，而这些被还原的金属铜晶核本身又成为铜离子的催化层，使铜的还原反应继续在这些新的铜晶核表面上进行，完成在PEN表面有选择性的化学镀铜，EDAX能谱分析结果证实了所形成电极的成分为铜元素。

化学镀液的准备过程如下：先配制由CuSO₄ (16 g/L)，酒石酸钾钠(48 g/L)和NaOH(28 g/L)组成的水溶液，再准备24 mL/L的甲醛水溶液将两种溶液以体积比1:1混合。在这里起重要作用的是甲醛水溶液。如果甲醛水溶液的浓度低，化学镀铜的速度将很慢，镀出来的铜电极边缘不齐，表面也不均匀。浓度过高，化学镀速度很快，镀出来的铜电极容易脱离表面并卷曲。

图4为在不同的甲醛含量下化学镀得到的电极表面的AFM图。从图4可以看出，构成电极的铜颗粒大小均匀(直径约100 nm)且致密。表明甲醛含量的不同虽然影响化学镀的速度和外形，但对电极的内部构成并没有明显的影响。

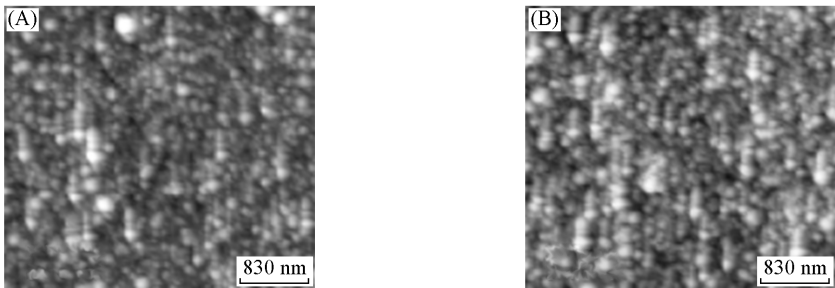


Fig. 4 AFM images of selectively deposited copper electrodes at different contents of formaldehyde
Contents of formaldehyde: (A) 24 mL/L; (B) 8 mL/L.

在实验中确定的甲醛含量为24 mL/L，镀铜时间为5 min。改变化学镀时间可以改变铜电极的厚度。制备出来的铜电极的光学显微镜图见图5(颜色深的部位为铜电极)。其中图5(A)为平行电极阵列，电极宽度和间隙均为100 μm。图5(B)为单个平行板电极，电极间隙为50 μm。由图5可看出来，

电极间隙均匀, 形成了一个形貌完好的电极. 利用四探针法测得电极的电阻率为 $5.063 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, 与纯金属铜的电阻率的数量级相同, 导电性能良好. 由 AFM 表征测得, 铜电极表面的 RMS 值为 69 nm, 表明制备出来的电极表面非常平坦.

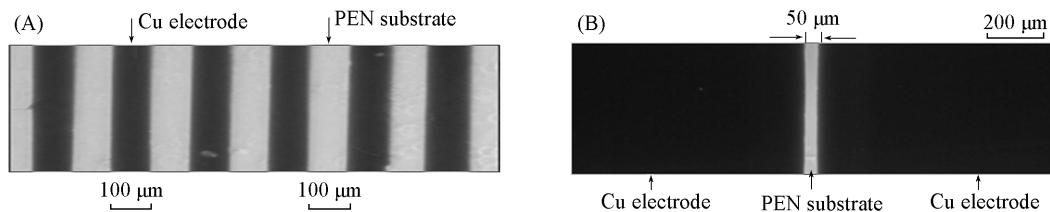


Fig. 5 Optical microscope images of selectively deposited copper electrodes

(A) Electrode arrays with 100 μm space; (B) electrode pairs with 50 μm space.

参 考 文 献

- [1] Li Xiaohui, Klemic Kathryn G., Reed Mark A., *et al.*. Nano Letters[J], 2006, **6**(4): 815—819
- [2] YI Qing-Feng(易清风), CHEN Ai-Cheng, ZHANG Jing-Jing(章晶晶), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(9): 1768—1770
- [3] Kong Yong, Chen Hengwu, Wang Yurong, *et al.*. Electrophoresis[J], 2006, **27**: 2940—2950
- [4] Liu Zhengchun, Su Yi, Varahramyan Kody. Thin Solid Films[J], 2005, **478**: 275—279
- [5] Lee Myung Sub, Kang Han Saem, Kang Hyun Suk, *et al.*. Thin Solid Films[J], 2005, **477**: 169—173
- [6] Peng H. B., Hughes M. E., Golovchenko J. A.. Appl. Phys. Lett. [J], 2006, **89**: 243502-1—243502-3
- [7] ZHAO Kun(赵琨), SONG Hai-Yan(宋海燕), CHANG Zhu(常竹), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(7): 1251—1254
- [8] Austin Michael D., Chou Stephen Y.. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **81**: 4431—4433
- [9] Akamatsu Kensuke, Ikeda Shingo, Nawafune Hidemi. Langmuir[J], 2003, **19**: 10366—10371
- [10] WANG Duo-Ren(汪多仁). Insulating Materials(绝缘材料)[J], 2001, **34**(3): 21—25
- [11] McCarley Robin L., Vaidya Bikas, Wei Suying, *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 842—843
- [12] Lazare Sylvain, Srinivasan R.. J. Phys. Chem. [J], 1986, **90**: 2124—2131
- [13] Prashak D., Bahners T., Schollmeyer E.. Appl. Phys. [J], 1998, **A66**: 69—75

Preparation of Electrodes Technique on Polymer Substrate Surface by Self-assembly Technique

JIN Yong-Long*, ZHANG Yu, GU Ning

(Key Laboratory for Biomaterials and Devices of Jiangsu Province, State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract Electrode fabrication on polymer substrates surface is very important for developing many devices such as flexible thin film transistors, large area displays, electronic tags and biochemical sensors etc. In this paper, we report on direct fabrication of copper electrodes on polymer substrate surface by molecular self-assembly technique. The process involved the UV-irradiation of the polyethylene naphthalate(PEN) surface to introduce carboxyl groups and subsequent adsorption of silver ions, which were then reduced by UV-irradiation to form silver particles as the seeds to catalyze chemical deposition of copper. Using a photomask, the copper electrodes could be successfully fabricated on the selected surface sites. So the obtained copper electrodes possess an electric resistivity of $5.063 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, which is on the same order of magnitude as pure metal copper. This method is simple and convenient, which provides a very good way for fabricating electrodes on polymer substrate.

Keywords Self-assembly technique; Polymer; Electrode; Polyethylene naphthalate(PEN)

(Ed.: S, I)