

导电高分子材料在电子器件中的研究进展

汤 杰

(国家太阳能光伏产品质量检验检测中心, 江苏 锡山 214100)

摘 要 导电高分子材料作为新型导体, 因为其自身的优良性能和不输于传统导体的高导电率, 使得其有着全面取代传统导体的趋势, 所以对导电高分子材料进行细致研究很有必要。而其由于发展时间并不长, 所以人们对于导电高分子材料的认识度还不够高, 本文以导电高分子材料在电子器件中的应用为出发点, 从导电高分子材料的概况及特点、导电机理、具体应用等方面对其展开简要介绍, 以期能为相关研究提供有益帮助。

关键词 导电高分子材料 电子器件 导电机理

中图分类号: TM24

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2022)02-0001-03

随着科技的持续进步, 在我们生活各个领域中的应用广泛的电子器件也有了新的发展要求, 所以对其发展起着重要影响作用的导电材料也必须实现更新进步, 于是导电高分子材料就应运而生, 传统导电材料由于在成本、性能等方面存在缺陷, 正逐步被导电高分子材料所取代。导电高分子材料是指由具有良好导电性的聚合物制成的一种新型材料, 或是通过添加导电剂形成以高分子材料为基体的一种复合材料^[1]。因为高分子材料的导电性一般是人为作用所产生的, 所以一般而言其导电率的大小是具体可控的, 这就增强了导电高分子材料的应用价值, 再加上其本身所具有的质轻、耐蚀等优良的机械性能, 使得其已经在电子器件中得到了基本普及^[2]。

1 导电高分子材料简介及特点

1.1 导电高分子材料简介

导电高分子材料的导电性能各不相同, 一般根据其导电率大小可分为半导体材料、金属导体材料和超导体材料, 但其导电率都可达到 10^{-6} S/m。另外, 按其具体结构又可分为复合型导电高分子材料和结构型导电高分子材料, 复合型是指以常用的高分子材料为基体, 通过添加导电剂等具有良好导电性能的物质, 形成既具有高分子材料本身特性又兼具导电性的复合材料; 结构性就是指利用高分子材料本身的导电特性制成的导体材料。高分子材料指的是以分子量超过一万的高分子化合物为基体, 再通过掺杂其他添加剂联合作用形成的材料, 其研究初期都是被看作绝缘体来展开应用, 但 20 世纪 70 年代日本首先发现了高分子材料也可具有金属导电性, 由此拉开了对于导电高分子材料的研究。目前, 已经有许多成熟的导电高分子材

料应用于工业生产及尖端技术研究, 在电子器件的应用也实现了基本普及。

1.2 导电高分子材料的主要特点

导电高分子材料之所以可以取代传统导体, 不仅仅仅是由于其导电性能的优异, 更在于其本身所具有的良好材料性能, 比如密度小、易加工、耐腐蚀、抗摩擦等, 这些都是其他传统导电材料所不具备的。另外, 由于高分子材料大多都是由人工合成的, 所以其性能可调控性较强, 比如导电高分子材料的导电性, 就可以根据电子器件的实际需求来进行具体调节, 这一优势就使得其可以在各个行业展开应用。因为高分子材料大多力学性能优异, 其粘合力较高, 断裂强度与抗拉轻强等都较高, 所以在电子器件中应用高分子材料还会大大增加电子器件的使用寿命。

2 导电高分子材料的导电机理

2.1 结构型导电高分子材料的导电机理

目前, 已经开发出来的结构型导电高分子材料已经有很多, 但使用最频繁的还是聚吡咯 (PPy)、聚苯硫醚、聚酞菁类化合物、聚苯胺、聚噻吩等能导电的高分子材料, 它们产生导电的原因是这些高分子材料内部都可以形成共轭键结构, 所以它们也被叫作共轭高分子。它们在经过掺杂后容易失电子, 由此形成可以自由移动的空穴载流子, 与传统导体中的自由电子类似, 共轭高分子也是通过空穴载流子的定向移动来产生电流的。

大多数结构型导电高分子都是经过掺杂作用才能获得导电性能, 所以其对掺杂剂的依赖程度较高, 而掺杂剂本身性质并不稳定, 在空气中易发生氧化反应而变性。这就导致结构型高分子的导电性能也不稳定, 在电子器件中的实际应用无法实现大面积普及, 从而

限制了结构型导电高分子材料的进一步发展,所以针对掺杂剂稳定性的研究是当下结构型导电高分子材料的工作重点。

2.2 复合型导电高分子材料的导电机理

由于结构型导电高分子材料在应用方面存在缺陷,所以近年来对于导电高分子材料的研究重点在于复合型导电高分子材料,它的生产原料更加广泛,制造工艺也不复杂,容易控制生产成本,且因为其导电性是在高分子材料上覆盖的导电膜所产生的,所以它的导电性能可调节性更强,二次加工制造也更加简便。根据研究,业界对于复合型导电高分子材料的导电机理看法颇多,但最受认可的还是逾渗理论、隧道效应理论和场发射理论三种理论。

逾渗理论是最先出现且被广泛认可的针对复合型导电机理的理论,该理论认为复合型导电高分子的导电性受其导电填充物的影响,由于导电填充物含量增大,其在高分子基体内就可以形成可以依靠自由移动而导电的粒子链,由此整个复合材料都具有了导电性。

隧道效应理论的发展也受逾渗理论的影响,主要是针对逾渗理论无法解释的高分子材料中存在的导电粒子虽没有相互接触但可产生导电性的现象,该导电机理认为不要求导电粒子间必须相互接触才能形成粒子链,只要它们距离足够近,互相产生的热振动效应就可以为粒子提供足够的能量,从而使得电子发生跃迁实现自由移动,最终使高分子复合材料获得导电性。

场发射理论也是在隧道效应理论的基础上进一步发展而得,该理论认为导电高分子材料的导电性对填充物的浓度要求并不高,也不一定依靠粒子相互热振动效应才可以激发电子跃迁,其导电性是因为导电粒子所激发的电场使得电子发生跃迁的,所以只要高分子材料与填充物形成的复合材料内部可以激发出强大电场,从而为电子跃迁提供足够的动力,就可以使得电子自由移动,最终使材料具有导电性。

其实这三种导电机理并没有绝对的对错之分,具体导电机理的选择应该根据导电高分子材料的实际情况。当高分子材料基体中的填充物含量较高且粒子间相互接触时,就可以采用逾渗理论解释其导电机理;而当填充物浓度不足使得粒子间距较大时,由填充物本身特性决定的激发电场也不够大,就说明该材料的导电性是通过隧道效应产生;而当填充物浓度低,导电粒子距离远,但粒子间激发电场强,对电子的电场力大,就说明场发射理论在复合型高分子产生导电性中占据主导地位。

3 导电高分子材料在电子器件中的应用

3.1 导电高分子材料在太阳能电池中的应用

PEDOT 是 3,4- 乙烯二氧噻吩单体的聚合物, 因其导电率较高被作为电极材料广泛应用于柔性太阳能电池中, 而太阳能电池的效率就主要取决于其内部原电池电极的性能, 所以对于 PEDOT 的研究就主要针对提升其电极性能。目前在此方面的研究已经足够深入, 本文简要列举几个例子进行介绍: 比如有针对钙钛矿太阳能电池的电极研究, 研究人员首先制备了 PEDOT:PSS 薄膜电极, 再通过在其表面填涂将氧化石墨烯(GO)-乙醇溶液使该电极具备了GO的优良性能, 从而使得钙钛矿太阳能电池的效率提升了4%左右, 其电池储存效率也明显提升, 储存时间大大增加; 另外在 PEDOT:PSS 薄膜电极中掺杂少量的 F4-TCNQ, 也可将钙钛矿太阳能电池的电池效率提升4%左右, 实践证明, 经过此改变的 PEDOT:PSS 薄膜可以作为一种高效的空穴传输层, 从而使钙钛矿太阳能电池整体性能大大提高。还有研究将此薄膜的掺杂剂改变, 选择左旋多巴(DOPA)和二甲基亚砜(DMSO)的混合物作为共掺杂剂, 这样就可以通过提高空穴传输层的导电率来达到提升钙钛矿太阳能电池性能的目的, 实验表明只需要掺杂剂在整个薄膜电极中占到0.5%, 电池效率就可以提升4%左右。而当共掺杂剂改为碳纳米管(CNTs)和二甲基亚砜(DMSO)的混合物时, 对于太阳能电池的光电转换效率有明显提升, 与这二者单独作掺杂剂和没有使用掺杂剂时相比, 电池的光电转换效率分别扩大至2倍、3倍和4倍。

3.2 导电高分子材料在超级电容器中的应用

超级电容器是一种用于储存电能的电子器件, 其具有使用寿命长、使用过程健康、性能优异等特点, 而其性能优异的关键就在于电极材料的高导电性能, 而这其中导电高分子材料就发挥了重要作用。有研究人员通过在 PAN 在基体中添加酚醛基微球改性剂, 制备出了 PAN 纤维符合高分子材料并将其作为超级电容器的电极材料。经试验测试发现这种方法制备出的电极比电容值将大大增加, 超级电容器的循环稳定性也明显增强。另外, 导电高分子材料与纳米管的联合作用也能增强超级电容器的性能, 比如将纳米管作为基体, 将导电高分子单体聚合到纳米管上就可形成管状导电高分子材料, 将其作为电极不仅有着结构可调、加工制造方便等优势, 还可增加电容器的电能储存量, 单位面积下电容值明显增大。导电高分子材料与当前比较热门的石墨烯联合也是超级电容器电极材料的研

究热点,有研究人员将聚苯胺(PANI)与还原氧化石墨烯(RGO)结合制成的复合材料作为超级电容器的电极材料,由于该复合材料的结构便于离子或电子的移动,所以制成的超级电容器电流密度、比电容值都明显增加,循环稳定性比普通导电高分子材料电极更优异。

3.3 导电高分子材料在传感器中的应用

传感器是一种可以将带测量物质信息转化为电信号的装置,对传感器的两个重要要求就是稳定性与灵敏度,而使用导电高分子材料制备出的传感器就可以完美符合这两点要求。有研究将孔隙率大、回弹性好的聚氨酯与聚吡咯聚合,制备出以聚氨酯-聚吡咯为主要原料的传感器,经试验证明,该传感器的稳定性良好,灵敏度也较高,最低可以感应0.2N的压力。还有将聚二甲基硅氧烷纳米头次纤维复合制备成薄膜,再与PEN结合制成传感器,此传感器对外界压力感应敏感度极高,且压力消失后的回复速度也极快,对外输出的电信号强烈,整体性能优异。另外,还可将导电高分子材料与常见的碳材料结合制备传感器,该导电高分子材料属于结构型高分子材料,且本身独特的结构决定了其对气体敏感度极高,制成的化学传感器能够使待检测气体顺利通过,所以对待检测气体本身变化引发的吸、脱附效应敏感度极高,而且检测范围大,检测速度快。

3.4 导电高分子材料在电路板中的应用

电路板在市场上也被人们叫做线路板或者PCB板,其上面包含比较多的电子元件,可实现系统运行和控制。电路板经过了百余年的发展,到现代技术已经比较成熟,并且版图的形式也比较多样化,可以满足多种条件下的应用。电路板的使用可以减少布线的数量,装配速度更快,能够消除各种人为错误问题,同时还可以有效地提升自动化、智能化水平,提高生产效率,产生较高的竞价效益。有些学者重点研究高分子材料在电路板内的应用,比如进行电路板绝缘土层的聚对苯撑二甲基系列的制作以及成膜机理方式,结合化学气相沉积结合特性展开分析、探讨和研究;而有些学者则重点研究导电粘合剂内的成分含量,具体利用其中的羧基聚酰亚胺及环氧树脂粘合剂的制作进行深入的研究和应用,了解其表征,并且对于材料性能展开全面的检测;有些学者主要对电路板材料的成分进行研究,其粘合剂主要采用的是聚酰亚胺树脂;有些学者的研究方向是耐高温紫外正型刻胶以及光刻工艺方面,其中光刻工艺是目前电路板生产制造领域内非常重要的一种技术,对于电路板领域的发展影响非常大,

所以需要充分重视该技术的应用。因此,高分子材料在电路板领域应用日益广泛,可以有效地提升电路板的总体性能,还能够达到节能、降耗的效果,综合利用价值较高。

3.5 导电高分子材料在芯片中的应用

芯片也称为集成电路,其是一种微小电路的形式,主要由半导体设备、被动组件等部分所构成,所以被大量的应用到实际中,主要的用途是制作半导体晶圆表面结构。电子封装技术是高分子材料在芯片领域内比较常见的应用形式,利用集成电路将内置芯片连接起来,并且通过外用的管壳实现安装、固定以及密封处理,从而可以有效地保护内部的芯片不会受到任何的影响,还可以具备较高的环境适应能力,提高总体应用效果。有些学者对聚丙烯腈高分子半导体纤维植被以及半导体特性进行研究分析,通过研究分析可以了解到聚丙烯腈纤维在热处理操作之后,其内部会发生很大的变化,会形成一种有半导体性能且力学性能优越的高分子半导体纤维材料,经过实验分析发现,高分子材料在芯片领域内应用比较广泛,发挥着重要的作用。此外,有些学者深入研究电子封装技术,并且将芯片安装到某种特定的载体之上,该载体所能够限制的范围比较小,通常可以选择应用薄膜载体的形式,而对于安装在该载体内的芯片实施封装处理,应用酚醛环氧塑料封装处理效果明显。

4 结语

随着3D打印和智能制造等新兴产业的发展,电子设备将开启一个快速增长的新阶段,导电高分子材料的性能需要进一步更新。因此,有关导电高分子材料的研究具有重要意义。太阳能电池、超级电容器和传感器只是用于高分子材料应用的一个分支。将来,可在屏蔽、显示器和生物医学材料等领域使用导电高分子材料,预计这些材料将成为新一代的导电材料。

参考文献:

- [1] 张鹏飞,寇开昌.碳系填充环氧树脂复合材料导电性能研究进展[J].工程塑料应用,2017,45(09):134-139.
- [2] 辛明亮.工业用氯化聚氯乙烯管道失效机理研究进展[J].塑料工业,2016,44(05):6-9.