http://pmse.scu.edu.cn

反胶束刻蚀法制备具有多孔结构的高导电聚(3,4-二氧乙烯噻吩)纳米薄膜

马 冯[1,2], 向明旺[1], 孔精精[1], 王菲菲[1], 肖安国[1,2]
(1.湖南文理学院 化学与材料工程学院,湖南 常德 415000;2.湖南省科技厅水处理功能材料重点实验室,湖南 常德 415000)

摘要: 图案化导电薄膜在传感器领域有着非常广泛的应用。本文中在亲水处理的二氧化硅晶片基板上涂覆氯化铁/PEG-PPG-PEG嵌段共聚物/正丁醇的混合溶液,形成含有反胶束纳米球的氧化剂薄膜;以3,4-二氧乙烯噻吩单体分子为气相,通过气相沉积的方式得到具有纳米孔图案的多孔性聚(3,4-二氧乙烯噻吩)(PEDOT)薄膜。利用偏光显微镜、扫描电镜研究PEDOT薄膜纳米多孔结构的形成机制,并采用四点探针测试图案化薄膜的电性能。结果表明,PEG-PPG-PEG嵌段共聚物浓度和环境湿度的增加都有助于孔的生成。在PEG-PPG-PEG质量分数0.2%和处理基片的环境湿度为60%的条件下,制备的导电图案化薄膜的电导率可达到83.68 S/cm,其平均孔径可达到248 nm。通过反胶束刻蚀法对导电薄膜进行图案化处理,相对于其他图案化方法操作简单、成本较低,在生物传感器、气体传感器等领域有巨大的应用潜力。

关键词: 聚(3,4-二氧乙烯噻吩);反胶束;气相聚合;图案化
中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)04-0127-10

生物传感器是一种生物电子器件,在生物分析方面具有广泛的应用,它主要由以酶、抗体、抗原、微生物、细胞、组织、核酸等生物活性物质作为生物受体,氧电极、光敏管、场效应管、压电晶体等作为传感器及信号放大装置组成[1]。生物传感器的2个基本工作原理是“生物识别”和“传感”。在生物传感器中,起主导作用的是能与生物受体发生作用的活性层,这类活性层一般是通过功能化改性后具有一定导电性的材料,如石墨烯、电聚合物等[2]。导电聚合物是一类分子主链具有共轭电子体系的高分子材料,可通过离子掺杂达到导电态。在所有的导电聚合物中,聚(3,4-二氧乙烯噻吩) (PEDOT)以其优良性能而广受关注,PEDOT具有高而稳定的导电性,优良的光学性能、生物相容性,高电荷迁移率和低能带隙,因而在众多领域得到了广泛应用[3]。特别是PEDOT的聚合物结构允许其与周围环境中的离子进行静电相互作用,使PEDOT成为适合于生物传感器开发的活性材料[4]。目前,制备PEDOT膜的方法众多,如物理涂覆法和原位聚合法,其中原位聚合法主要包括电化学聚合法、溶液聚合法和气相沉积聚合法[5,6]。原位气相沉积聚合法是一种成本低、操作简单、容易控制的聚合方法,很多研究人员已利用这种方法合成了高导电的PEDOT薄膜或对其进行特定的图案化处理[7]。图案化后的PEDOT薄膜相比较于其完整的薄膜,可以使生物传感器具有更高的灵敏度,因而更具有优势[8],应用也更加广泛。如今针对PEDOT薄膜图案化的研究方法有很多,主要分为2类,一是采用商业化的PEDOT:PSS溶液直接进行图案的制备或者先将PEDOT:PSS制成完整的薄膜,然后进行刻蚀[9];二是结合原位聚合的方法合成具有

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0072
收稿日期:2023-06-14
基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2024JJ7315);湖南文理学院博士启动项目(19BSQD19);湖南省科技厅水处理功能材料重点实验室开放基金(KFJJ2106)
通讯联系人:肖安国,主要从事功能高分子材料研究,E-mail: Xiaoanguo123@huas.edu.cn

图案的PEDOT膜。相比于第1类方法，第2类方法更加灵活，而且可自由地更改溶剂、掺杂剂和添加剂以满足不同的应用需求。例如，Kim等[10]结合了原位气相沉积法与胶体刻蚀法，制备出了纳米级的高透明图案化PEDOT薄膜，该图案化薄膜具有良好的弯曲度检测灵敏性。笔者之前采用喷涂方法制备出了图案化氧化剂薄膜，然后结合气相沉积聚合方法，让EDOT单体分子在氧化剂图案上进行聚合，最终形成了微米级的规则PEDOT图案[11]。此外，O'Connell等[12]利用沾有氧化剂溶液的原子力显微镜探针在基板上直接书写氧化剂图案，然后通过原位气相聚合合成了PEDOT图案。Cho等[13]利用液桥介导式纳米转移印刷技术制备了具有纳米尺寸的氯化铁图案，之后也采用了原位气相聚合的方式得到了PEDOT图案。上述的图案化方法都有成本高、操作要求高和过程复杂等缺点。本文首次将原位气相聚合法与反胶束刻蚀法相结合制备PEDOT图案，先将基板进行亲水化，通过两性嵌段共聚物包裹部分氧化剂形成尺寸相对均匀且与基板紧密贴合的反胶束半球，在气相聚合过程中，通过反胶束半球的介入，刻蚀出PEDOT图案，该方法具有成本低、操作简单等优点。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3,4-乙烯二氧吩(EDOT)：99%，安耐吉化学有限公司；六水合三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；正丁醇：分析纯，天津市富宇精细化工有限公司；聚(乙二醇)-*b*-聚(丙二醇)-*b*-聚(乙二醇)(PEG-PPG-PEG)：相对分子质量为2900，Sigma生物试剂有限公司；无水乙醇(分析纯)、过氧化氢水溶液(H_2O_2，30%的水溶液)、浓硫酸(98%)：湖南汇虹试剂有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 二氧化硅晶片基板的表面处理：将二氧化硅晶片基板切割成1.5 cm×1.5 cm大小，配制60 mL的过氧化氢水溶液与浓硫酸的混合溶液，其中，过氧化氢溶液与浓硫酸的体积比为3:7。然后将切割好的基板置于上述混合溶液中，保持处理温度为90~100 ℃，处理时间为120 min，处理完后用去离子水清洗基片至中性，干燥，备用。

1.2.2 氧化剂薄膜的制备：将适量的六水氯化铁溶解于正丁醇中，制备质量分数7%的氯化铁溶液，充分溶解后，加入质量分数0.2%的PEG-PPG-PEG，室温搅拌60 min，形成氧化剂溶液。将处理好的二氧化硅晶片基板置于恒温恒湿的环境中120 min后，通过匀胶机(KW-4B，北京赛德凯斯电子有限公司)将氧化剂溶液旋涂在基片上(匀胶机的参数设置为500 r/min，5 s→2500 r/min，30 s→500 r/min，5 s)，形成一层氧化剂薄膜，静置2 min。

1.2.3 图案化PEDOT薄膜的制备：将上述载有氧化剂薄膜的二氧化硅晶片基板置于容积为5.0 L的气相合成反应室(定制)中。再将盛有3,4-二氧乙烯噻吩单体的容器放置在反应室底部的加热装置上，将3,4-二氧乙烯噻吩单体的温度加热至50 ℃，合成反应室中的温度控制在(15± 2) ℃(常压)，湿度控制在60%±5%，气相合成时间为30 min，待反应完全后，将样品放入盛有无水乙醇的烧杯中，浸泡1 min，然后将清洗完毕的样品置入真空干燥箱中，在温度为80 ℃时真空干燥2 h。

实验过程及原理如Fig.1所示。

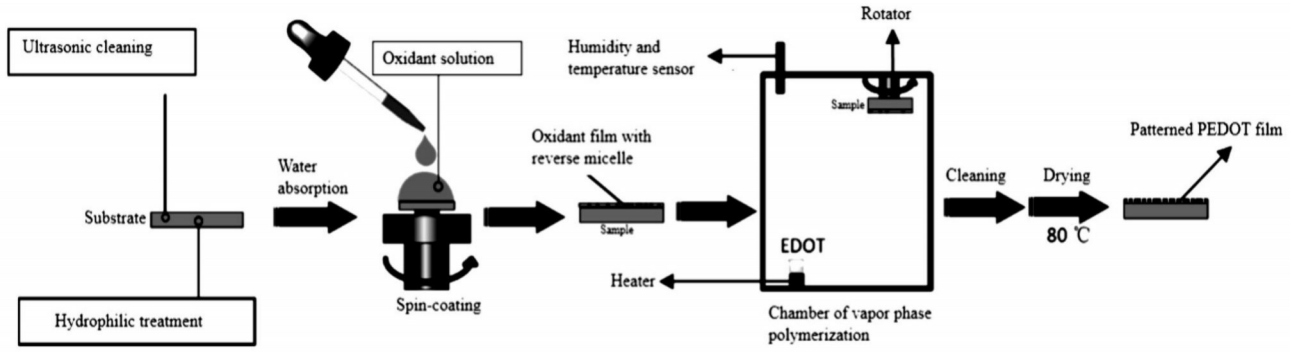


Fig. 1 Schematic of the experimental procedure

1.3　测试与表征

1.3.1　导电性能测试：采用四探针电阻率测试仪(FT-330，宁波瑞柯伟业仪器有限公司)测量图案化薄膜的面电阻。薄膜的导电率由式(1) 得到

$$\sigma=1/(KR_{sq}t) \quad (1)$$

式中：σ——电导率，S/cm；K——常数，4.532；R_{sq}——面电阻，Ω/sq；t——薄膜的厚度，cm。

1.3.2　形貌表征：采用偏光显微镜(CI-POL，日本尼康)对氧化剂薄膜与图案化PEDOT薄膜进行形貌表征。

1.3.3　拉曼光谱分析：采用激光拉曼光谱仪(LRS-III，天津港东科技有限公司)测试氧化剂薄膜、未清洗的PEDOT薄膜，及图案化PEDOT薄膜的光谱吸收。在测试氧化剂薄膜前，需要对其在常温通过真空干燥箱干燥处理48 h。

1.3.4　扫描电镜分析：将未清洗的PEDOT薄膜和图案化PEDOT薄膜样品进行喷金处理，喷金时间为120 s，然后采用扫描电子显微镜(SU8100，日本Hitachi)对喷金处理后的样品进行表征，电子束加速电压为10 kV，以获得图案化PEDOT薄膜的微观形貌图、孔径及薄膜厚度。图案化PEDOT薄膜的孔径可以通过扫描电子显微镜软件进行测量，测量5 μm×5 μm范围内多个孔的直径，平均孔径由式(2)计算

$$D=(d_1+d_2+d_3...d_n)/n \quad (2)$$

式中：D——平均孔径；d_1，d_2，d_3，d_n——分别为5 μm×5 μm范围内某个孔的直径；n——5μm×5 μm范围内孔的总个数。

2　结果与讨论

2.1　PEDOT纳米图案化薄膜的形成机制

两亲嵌段共聚物PEG-PPG-PEG可以在有机溶剂与水的混合溶液中自组装形成疏水性链段为外壳、亲水性链段为内核的反胶束[14]，这种反胶束具有纳米级的尺寸。Fig.2是PEG-PPG-PEG嵌段共聚物在正丁醇与水的共同存在下形成反胶束小球的机理示意图，PEG-PPG-PEG通过反胶束小球可以将一部

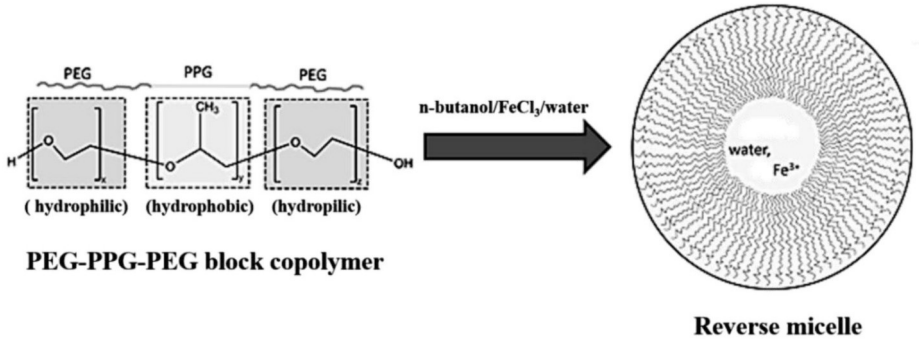


Fig. 2　Schematic diagram of the reverse micellar formation

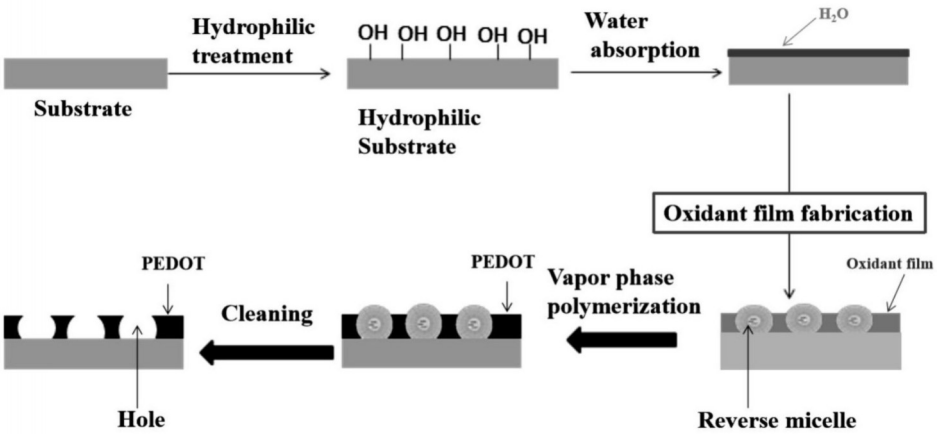


Fig. 3　Schematic diagram of the patterned PEDOT nanofilm fabrication

分氧化剂、水等亲水性物质包裹起来。

Fig.3是PEG-PPG-PEG嵌段共聚物在亲水性二氧化硅晶片基板表面的氧化剂溶液薄膜中形成反胶束的原理示意图。首先通过过氧化氢与浓硫酸的混合溶液在二氧化硅表面接枝大量的羟基使之具有很强的亲水性[15]，然后将亲水性基板置于具有一定湿度的环境中，使之表面吸收一定量的水分子后，将氧化剂溶液旋涂于亲水性基板之上，氧化剂溶液薄膜中的反胶束会进一步吸收基板上的水分子并将其包裹在反胶束内部，由于基板本身含有大量的羟基,具有很强的亲水性，因此反胶束也会把基板上的一部分表面区域包裹进来，形成类似于半球形的结构（如Fig.3）。当EDOT单体分子从反应容器底部挥发至氧化剂薄膜上时，则先溶解在氧化剂薄膜中，在有机相中铁离子的催化下进行合成，EDOT单体分子本身属于油相，不会进入到反胶束内部，因此，反胶束包裹起来的铁离子并不会与EDOT单体进行反应，从而造成反胶束区域无PEDOT聚合物生成。合成成功的PEDOT高分子是不溶于无水乙醇的，而PEG-PPG-PEG和未反应完全的三氯化铁是可以溶于无水乙醇的，通过无水乙醇的清洗，把薄膜表面或者内部PEG-PPG-PEG和未反应完全的三氯化铁可以完全迅速地溶解并去除掉，反胶束保护起来的那一部分三氯化铁没有参与任何聚合反应，因而在无水乙醇的作用下也被迅速地去除掉，留下具有多孔结构的PEDOT高分子薄膜。

Fig.4是PEDOT纳米图案薄膜的偏光显微镜表面形貌图，其中Fig.4(a)是通过气相合成得到的未经乙醇清洗的薄膜表面形貌图，Fig.4(b)是薄膜清洗后的表面形貌图。从Fig.4(a)中可以看出，未反应完的

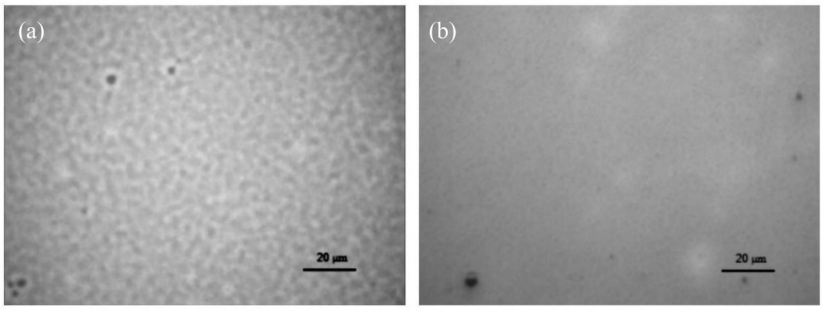


Fig. 4 Optical microscope images of patterned PEDOT nanofilms ((a): before cleaning; (b): after washing)

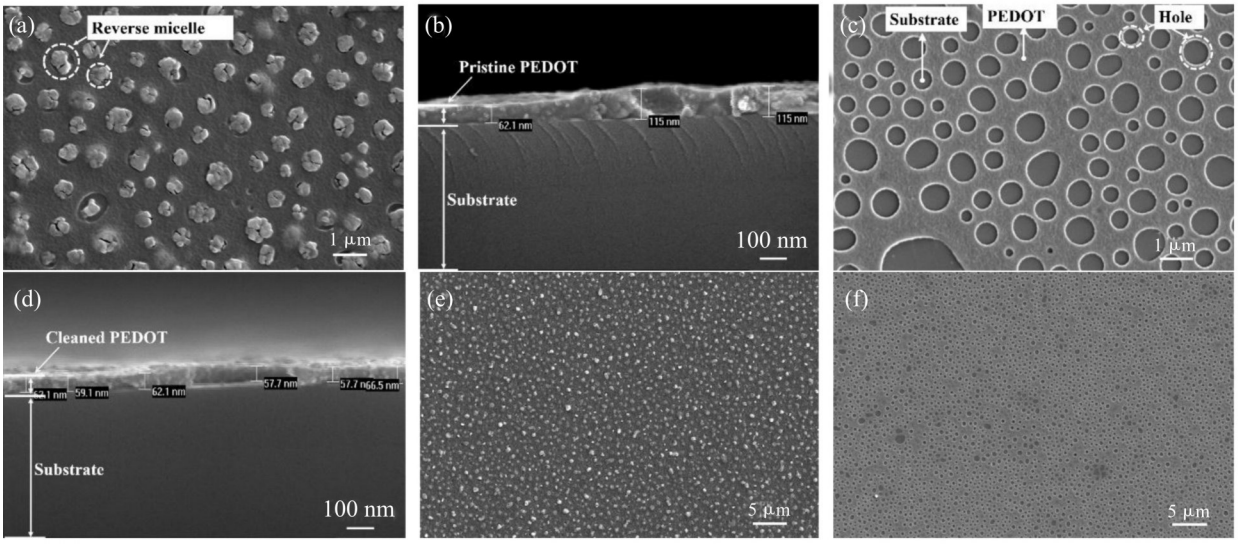


Fig. 5 SEM images of patterned PEDOT nanofilms ((a) and (b), surface and cross- section morphology before cleaning, respectively; (c) and (d), surface and cross-section morphology after cleaning, respectively; (e) and (f), surface morphology before and after cleaning with 5000×, respectively)

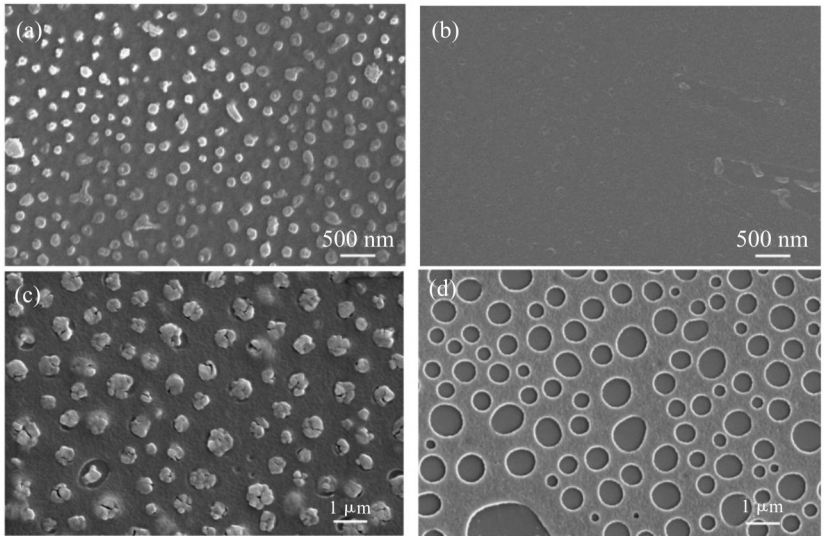


Fig. 6 SEM images of PEDOT nanofilms on treated and untreated substrate ((a) and (b), surface morphology before and after cleaning on untreated substrate, respectively; (c) and (d), surface morphology before and after cleaning on treated substrate, respectively)

黄色氧化剂存在于薄膜的表面，通过乙醇清洗并干燥后，黄色氧化剂基本被完全清除，呈现出平整的PEDOT薄膜。

对清洗后并干燥的PEDOT薄膜进行喷金处理，利用扫描电镜对薄膜进行微观形貌观测。Fig.5是图案化PEDOT纳米薄膜的SEM形貌图，其中Fig.5(a, b)分别是通过气相合成得到的清洗前的表面微观形貌图和断面微观形貌图；Fig.5(c, d)是清洗后的表面微观形貌图和断面微观形貌图。从Fig.5(a)中可以看出，大量的未反应完的氧化剂存在于薄膜的表面，均匀分布在薄膜表面，并嵌入在薄膜里面，通过前述分析，这是因为在亲水性二氧化硅晶片基板表面形成的反胶束将氧化剂包裹成类半球状，使氧化剂不能与单体发生反应，样品干燥后留下了凸起的氧化剂固体，Fig.5(c)显示采用乙醇作为清洗剂，可以将嵌入PEDOT薄膜中的氧化剂完全去除，在薄膜上面留下了大小不一的椭圆形孔洞（平均尺寸约为735 nm），这进一步说明EDOT无法渗透到反胶束内部，而此区域无PEDOT高分子形成。从Fig.5(b)断面图来看，未清洗的薄膜厚度不一，这是因为大量的氧化剂固体嵌入薄膜内部和分布在表面，薄膜厚度约为115 nm，清洗后的薄膜断面如Fig.5(d)所示，与清洗前相比，薄膜厚度减少到60 nm，并可以清晰地观察到自上而下的贯穿孔洞，这验证了上述反胶束的形成机制，反胶束将亲水性二氧化硅的部分表面也包含了进来，形成贯穿薄膜的半球形反胶束（如Fig.3所示）。Fig.5(e, f)分别为清洗前和清洗后PEDOT薄膜的表面低倍数形貌图（5000×），从图中可以看出，未清洗的反胶束颗粒均匀地分布在整个PEDOT薄膜的表面，清洗过后纳米孔图案也均匀地分布在整个薄膜的表面。

2.2　二氧化硅表面亲水化处理对薄膜图案化的影响

Fig. 6(a, c)为清洗前PEDOT薄膜的表面形貌，Fig. 6(b, d)为清洗后薄膜的表面形貌，其中，Fig.6(a, b)是在未经亲水化处理的二氧化硅晶片基板上合成的，Fig.6(c, d)是在亲水化处理后的二氧化硅晶片基板上合成的。由Fig.3显示的机理可知，二氧化硅表面经过过氧化氢与浓硫酸混合溶液处理后，可以在表面的Si原子上接枝大量的—OH基团，从而使二氧化硅表面具备吸附PEG-PPG-PEG反胶束的能力，最终使得PEDOT薄膜形成贯穿的孔洞(如Fig.6(d)所示)。由Fig.6(a, b)可以观察到，未经亲水化处理的二氧化硅晶片基板表面的PEDOT薄膜上面有很多大小均匀的反胶束颗粒，然而经过清洗后，薄膜表面并没有留下明显的孔洞，仅仅留下了一些模糊不清的圆形印记，这说明在薄膜涂敷在未经亲水化处理过的基板上，依然会形成反胶束，然而这些反胶束并不能与基板发生作用。PEDOT在气相聚合过程中是

自基板表面从下往上生长的[16]，由于这些反胶束没有与基板发生作用，PEDOT在生长过程中很容易把反胶束颗粒挤到薄膜表面，再通过乙醇的清洗，很容易去除而不留下孔洞甚至是明显的痕迹。不同于未经亲水化处理后的基板，经过亲水化处理后的基板含有大量亲水性的—OH基团，这些基团能与反胶束发生作用，而牢牢地将反胶束锁在基板的表面，因此，在PEDOT自下往上生长的时候，并不能将反胶束颗粒排出薄膜之外，反而将反胶束颗粒嵌入薄膜中，在清洗过程中会留下大量的类圆形孔洞。总而言之，基板的亲水化处理是形成图案化PEDOT薄膜的必备条件。正是由于高分子导电薄膜的导电特性，其可以作为活性反应介质应用在生物传感器上，通过对活性介质材料的图案化，可以增加相应生物传感器的灵敏性，本文将PEDOT薄膜进行图案化，可以增加其在生物传感器上的应用优势。

通过四点探针对在2种不同基板上合成的PEDOT薄膜进行电学性能测试，测得在未经亲水化处理的基板上合成的PEDOT薄膜面电阻为911.57 Ω/sq，在经亲水化处理后的基板上合成的PEDOT薄膜面电阻为2216.14 Ω/sq，结合PEDOT薄膜的厚度，可以计算出对应的电导率，如Tab.1所示。电导率可以直接说明材料导电性能的好坏，电导率越高，导电性能越好，Tab.1中数据表明，在未经亲水化处理的基板上合成的PEDOT薄膜导电率为180.28 S/cm，明显高于经亲水化处理后的基板上合成的PEDOT薄膜（80.12 S/cm）。由Fig.6(b, d)所知，在未经处理的基板上的薄膜几乎没有孔，膜厚与处理后基板上的薄膜差别不大，因此在Fig.6(b)中的薄膜更加连续，导致导电率明显高于Fig.6(d)中的薄膜。总而言之，亲水化处理会使PEDOT薄膜形成孔洞，使得薄膜单位体积的PEDOT含量减少，导电率也会随之降低。

Tab.1 Comparison of conductivity of PEDOT films on untreated and treated substrate

Substrate	Thickness of PEDOT film/nm	σ of PEDOT /(S·cm^{-1})
Untreated	60.85	180.28
Treated	56.32	80.12

2.3 PEG-PPG-PEG含量对薄膜图案化的影响

PEG-PPG-PEG嵌段共聚物在PEDOT聚合过程中可以抑制氧化剂结晶，并在一定程度上抑制氧化剂与EDOT单体的反应性，通过抑制氧化剂结晶和反应性[17]，PEDOT薄膜会更加均匀并且导电性更好。采用质量分数分别为0%，0.1%和0.2%的PEG-PPG-PEG添加到氧化剂溶液中进行PEDOT薄膜的制备，分别得到如Fig.7(a~c)的3种薄膜。Fig.7(a)显示表面具有很高的粗糙度，可以明显观察到一些PEDOT颗粒。这是因为在没有PEG-PPG-PEG的存在下，反应性得不到有效控制，从而形成表面较为粗糙的薄膜，其导电率只有0.47 S/cm(见Tab.2)，说明反应性太高会导致PEDOT薄膜缺陷较多，从而造成导电率的降低。然而添加少量的PEG-PEG-PPG后，反应性得到了一定的控制，薄膜表面较Fig.7(a)更为均匀(如Fig.7(b)所示)，导电率也得到了显著的提升，为12.32 S/cm，然而该导电率依然较低，这可能是因为反应性还是较高，造成了PEDOT薄膜内部的缺陷。Fig.7(b)中尽管加入了0.1%的PEG-PPG-PEG，图中并未显示出现类圆孔图案，这可能是因为PEG-PPG-PEG没有达到形成反胶束所需的临界浓度[18]。当PEG-PPG-PEG的质量分数达到0.2%时，未经过清洗的PEDOT薄膜表面具有大量的反胶束颗粒(如Fig.6(a, c)所示)，这说明0.2%即为PEG-PPG-PEG在正丁醇/三氯化铁溶液中的临界浓度。PEG-PPG-PEG的

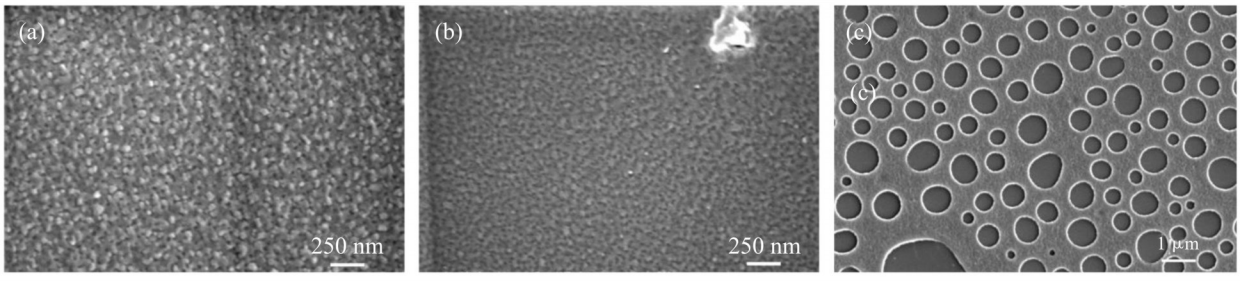


Fig. 7 SEM images of PEDOT nanofilms surface morphology with different PEG-PPG-PEG concentrations((a), (b) and (c), PEG-PPG-PEG mass fractions are 0%, 0.1% and 0.2%, respectively)

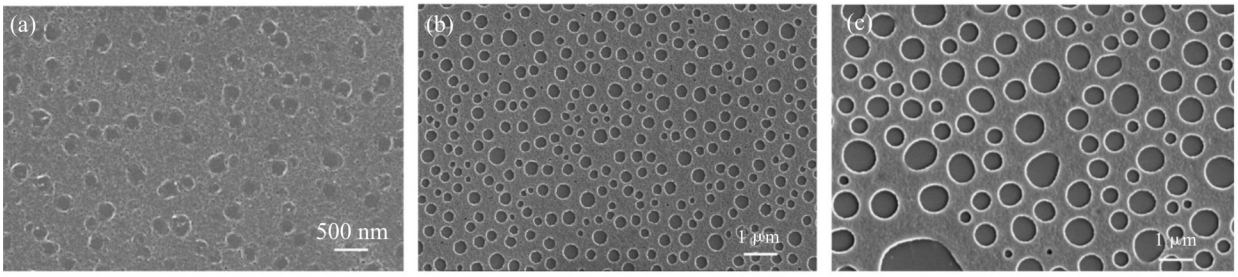


Fig. 8 SEM images of PEDOT nanofilms surface morphology with different humidities for treating substrate ((a), (b) and (c), humidities are 40%, 60% and 80%, respectively)

表面活性源于其分子的两亲结构，在正丁醇有机溶剂中，亲油基团使分子有进入溶剂的趋势，而亲水基团则竭力阻止其在有机溶剂中溶解而从有机溶剂的内部向外迁移，有逃逸有机溶剂相的倾向。这2种倾向平衡的结果使表面活性剂在有机溶剂表面富集，亲油基伸向有机溶剂中，亲水基则伸向空气。PEG-PPG-PEG在界面富集吸附一般的单分子层，当表面吸附达到饱和时，PEG-PPG-PEG不能在表面继续富集，而亲水基的疏油作用仍竭力促使亲油基分子逃离有机溶剂环境，于是PEG-PPG-PEG分子则在溶液内部自聚，即亲水基聚集在一起形成内核，亲油基朝外与有机溶剂接触形成外壳，组成反胶束团。

该薄膜清洗后呈现了相对均一的形貌(如Fig.6(b, d)所示)，其电导率也相对较高。这说明PEG-PPG-PEG可以用来提高PEDOT薄膜的导电率，但PEG-PPG-PEG属于不导电材料，添加进去的PEG-PPG-PEG过多，会导致导电薄膜产生缺陷，从而降低薄膜的导电性能[17]。总结来说，PEG-PPG-PEG在本文中是合成具有导电性能和多孔结构的PEDOT薄膜的关键所在。

Tab. 2 Influence of PEG-PPG-PEG concentration on the conductivity of PEDOT nanofilm

w(PEG-PPG-PEG)/%	Thickness of PEDOT film/nm	σ of PEDOT /(S·cm^{-1})
0	88.92	0.47
0.1	68.34	12.32
0.2	56.32	80.12

2.4　处理基板的湿度对薄膜图案化的影响

将上述亲水化的二氧化硅晶片基板在不同的环境湿度下放置120 min后，进行氧化剂薄膜的涂敷，然后合成出具有不同图案的PEDOT薄膜，Fig.8(a~c)所涉及到基板处理的环境湿度分别为40%，60%和80%。从Fig.8(b, c)可以看出，采用60%和80%环境湿度下处理的二氧化硅晶片基板来制备PEDOT薄膜，可以成功地得到多孔PEDOT薄膜，然而在湿度80%的条件下，PEDOT薄膜的孔径(平均孔径约为735 nm)明显要比湿度60%的大得多(平均孔径约为248 nm)。随着基板处理的环境湿度降低到40%，PEDOT薄膜上的孔消失了，只留下清晰可见的圆形坑，这明显是反胶束在清洗后留下的印记，并且圆形坑的直径只有157 nm，要小于上述的735 nm和248 nm，这说明在低湿度环境下处理二氧化硅晶片基板并不能得到含有贯穿孔的薄膜，但也说明可以通过控制处理二氧化硅晶片基板的环境湿度来控制PEDOT薄膜的平均孔径。可能的原因如Fig.9所示，反胶束与基板能融合的必要条件是，基板在涂敷氧化剂溶液之前需要从空气中吸收足够的水，在恒定环境湿度和大气压的条件下，基板吸收的水分子也是有限的，湿度越高所吸收的水分子越多，水分子被吸收后会以氢键的形式与基板相连，因此反胶束如果想把基板上的水也要包含进来，就需要克服水分子与基板之间的氢键力，然而反胶束无法将水分子从基板上拉走，最终反胶束只能以类球型的形态“锁”在基板之上，通过EDOT的聚合，最终形成如Fig.8(b, c)所示的多孔薄膜结构。当湿度过低，基板上无法吸收足够多的水分子，反胶束最终会以自由的球形状存在氧化剂溶液薄膜之中，通过EDOT的聚合，最终形成如Fig.8(a)所示的薄膜结构。对Fig.8(a~c)3种薄膜进行电学性能表征，测得它们的导电率如Tab.3所示，随着PEDOT薄膜上孔的平均孔径越大，导电率越低，这是由于孔径越大，单位面积下作为导电介质的PEDOT薄膜的面积越小，导电率也会降低。

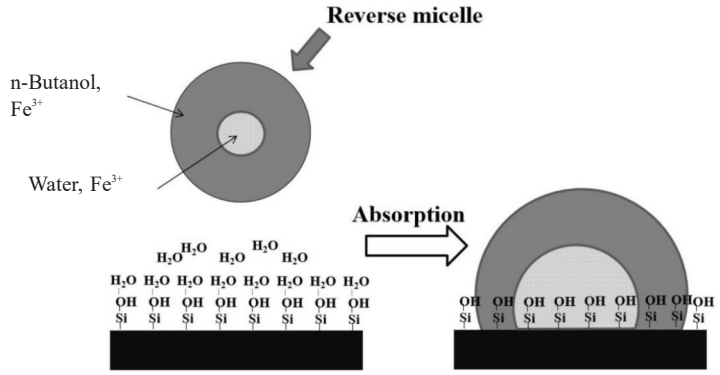


Fig.9 Schematic diagram of the fabrication of hemispherical reverse micelle absorbed to substrate

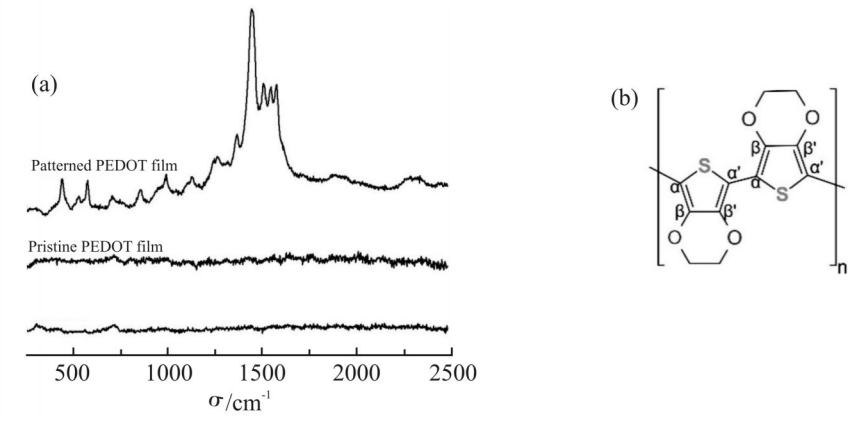


Fig. 10 (a) Raman spectra of patterned PEDOT nanofilm and (b) PEDOT molecular structure

Tab. 3 Influence of humidity for treating substrate on the conductivity of PEDOT nanofilm

Humidity/%	Thickness/nm	Hole size /nm	σ of PEDOT/(S·cm^{-1})
40	88.92		132.41
60	68.34	248	83.68
80	56.32	735	80.12

2.5 PEDOT薄膜的拉曼光谱分析

拉曼光谱可用于确定官能团信息，从而可以推断是否是目标化合物。通过拉曼对氧化剂薄膜、未清洗的PEDOT薄膜和清洗过后的图案化PEDOT薄膜进行检测，光谱图如Fig.10(a)所示。图中显示，氧化剂薄膜的光谱图与未清洗的PEDOT薄膜几乎一致，这说明，在未清洗的PEDOT薄膜中拉曼光谱的信息基本来自于氧化剂，这是由于PEDOT的生长是自下而上的[16]，未清洗的PEDOT薄膜的底层是生长完成的PEDOT薄层，上表层是未反应完全的氧化剂层。利用无水乙醇清洗过后得到图案化的PEDOT薄膜，它的拉曼光谱图与氧化剂薄膜的完全不同，所有PEDOT的官能团特征峰都出现在了图中。PEDOT分子结构式如Fig.10(b)所示，由Fig.10中图案化PEDOT薄膜的光谱图可知，在439 cm^{-1}，577 cm^{-1}和990 cm^{-1}处，属于PEDOT分子结构式中二氧六元环的峰。712 cm^{-1}为C—S—C的对称伸缩振动峰，1127 cm^{-1}为C—O—C的变形振动峰；C_α—C_α环间伸缩振动峰位于1269 cm^{-1}处；1364 cm^{-1}处的峰与C_β—$C_{\beta'}$的伸缩振动有关；特别是在1441 cm^{-1}处出现的非常强烈的对称伸缩振动C_α=C_β(—O)表明PEDOT的化学结构中存在高水平的共轭效应[19]。最后，1502 cm^{-1}，

1544 cm^{-1}和1573 cm^{-1}处的峰来源于C_α=C_β的不对称伸缩振动，它们之间存在分裂峰[20]。基于上述分析，得到的膜的化学结构是具有较高共轭水平的聚合良好的PEDOT薄膜。

3　结论

本文基于反胶束刻蚀方法，通过气相聚合成功制备了具有纳米圆孔图案的导电PEDOT薄膜，该方法简单易行、成本较低。本文中研究和分析了一些关键因素对PEDOT薄膜图案化的影响，发现PEG-PPG-PEG在氧化剂溶液中的浓度和二氧化硅晶片基板静止时的环境湿度是影响PEDOT薄膜图案形成的关键因素，此外，二氧化硅晶片基板的表面亲水化也是PEDOT薄膜图案化不可或缺的条件，为反胶束吸附在基板上奠定了基础。上述关键因素的研究和分析，也验证了PEDOT薄膜图案化形成的机制假设，为后续的研究提供了参考。当然，本文中PEDOT薄膜上孔的直径大小不一，从几百纳米到几纳米不等，如何通过控制反胶束尺寸的均一性，实现孔的直径均一性还需要进一步研究。图案化PEDOT薄膜具有较高的导电率，使之在传感器器件上有很大应用潜力，如生物传感器、气体传感器等。

参考文献：

[1] Zong L L, Guo B. 2D material-based optical biosensor: status and prospect[J]. Advanced Materials, 2022, 9: 2102924.

[2] Kumar A, Gupta G H, Singh G, *et al.* Ultrahigh sensitive graphene oxide/conducting polymer composite based biosensor for cholesterol and bilirubin detection[J]. Biosensors and Bioelectronics: X, 2023, 13: 100290.

[3] 石宇,李雪,王慧宇, 等. 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸及其复合材料气敏性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 152-159.
Yu S, Xue L, Wang H Y，*et al.* Progress on research of gas sensing properties of PEDOT:PSS and its composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 152-159.

[4] Kim S M, Kim C H, Kim Y, *et al.* Influence of PEDOT:PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability[J]. Nature Communication, 2018, 9: 3858.

[5] Nie S, Li Z, Yao Y, *et al.* Progress in synthesis of conductive polymer poly (3, 4- ethylenedioxythiophene) [J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 803509.

[6] 张美娟, 李建雄, 刘安华,等. 液相沉积聚合法制备的聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)薄膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2013,29(4):129-132.
Zhang M J, Li J X, Liu A H, *et al*. Preparation of PEDOT film by liquid phase depositional polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(4): 129-132.

[7] Wang X, Zhang X, Sun L, *et al*. High electrical conductivity and carrier mobility in oCVD PEDOT thin films by engineered crystallization and acid treatment[J]. Science Advance, 2018, 4: eaat5780.

[8] Gao M, Cho M, Han H J, *et al*. Palladium- decorated silicon nanomesh fabricated by nanosphere lithography for high performance, room temperature hydrogen sensing[J]. Small, 2018, 14: 1703691.

[9] Corletto A, Shapter J G. High-resolution and scalable printing of highly conductive PEDOT: PSS for printable electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9: 14161-14174.

[10] Kim D H, Lee H J, Park D, *et al.* Fabrication of a nanoscale 2D PEDOT pattern via the combination of colloidal lithography and vapor phase polymerization for application in transparent, highly sensitive bending sensors[J]. Nanoscale, 2023, 15: 4620-4627.

[11] Ma F, Boo J H, Sohn H, *et al.* Feasibility test of spray-coating method for patterning of vapor phase- polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 57: 197-202.

[12] O'Connell C D, Higgins M J, Nakashima H, *et al*. Vapor phase polymerization of EDOT from submicrometer scale oxidant patterned by dip- pen nanolithography[J]. Langmuir, 2012, 28: 9953-9960.

[13] Cho B, Park K, Baek S, *et al.* Single- crystal poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity [J]. Nano Letter, 2014, 14: 3321-3327.

[14] Fradin C, Orange F, Amigoni S, *et al.* Micellar formation by soft template electropolymerization in organic solvents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 590: 260-267.

[15] Choi S, Boo J H, Sohn H, *et al*. Quality dependence of vapor phase- polymerized poly(3,4- ethylenedioxythiophene) nanofilm on substrate pre- treatment methods[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14: 9005-9010.

[16] Evans D, Fabretto M, Mueller M, *et al.* Structure-directed growth of high conductivity PEDOT from liquid- like oxidant layers during vacuum vapor phase polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 14889-14895.

[17] Fabretto M, Müller M, Zuber K, *et al.* Influence of PEG-ran-PPG surfactant on vapour phase polymerised PEDOT thin films[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30: 1846-1851.

[18] Ruckenstein E, Nagarajan R C. Critical micelle concentration and the transition point for micellar size distribution[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1981, 85(20): 3010-3014.

[19] Barberá A G, Culebras M, Sánchez S R, *et al*. Three dimensional PEDOT nanowires network[J]. Synthetic Metal, 2016, 220: 208-212.

[20] Garreau S L, Leliant G B, Froye S J P, *et al*. Optical study and vibrational analysis of the poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDT)[J]. Synthetic Metals,1999, 101: 312-313.

Fabrication of Porous and Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilm Through Reverse Micellar Etching Method

Feng Ma[1,2], Mingwang Xiang[1], Jingjing Kong[1], Feifei Wang[1], Anguo Xiao[1,2]

(*1. College of Chemistry and Materials Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Water Treatment Functional Materials, Changde 415000, China*)

ABSTRACT: Patterned conductive thin films have been widely used in the field of sensors. In this study, patterned poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanofilm with nanoporous is achieved by reverse micellar etching. Firstly, the surface of silicon dioxide wafer substrate was hydrophilized, and a quite mount of water molecules were absorbed on the surface of the substrate at a certain humidity. Then, the mixed solution of ferric chloride/PEG-PPG-PEG block copolymer/n-butanol was coated on the surface of the substrate to form an oxidant film containing reverse micellar nanospheres. Porous PEDOT films were obtained through vapor phase polymerization method (VPP). Optical microscope and scanning electron microscope were used to verify the formation mechanism of nanopore pattern, and four- point probe was used to test the electrical properties of patterned thin films. A series of conditions affecting the pattern formation, such as the concentration of PEG-PPG-PEG block copolymer and ambient humidity of silica wafer processing, were studied. The results of this study show that the increase of PEG-PPG-PEG block copolymer concentration and ambient humidity contribute to pore formation. The highest conductivity of the conductive patterned film can reach 83.68 S/cm, while its hole aperture is around 248 nm. Reverse micelle etching method can greatly increase the specific surface area of PEDOT film. Compared with other patterning methods, the method is simple in operation and low in cost, and has great application potential in biosensor, gas sensor and other fields.

Keywords: poly(3,4-ethylenedioxythiophene); reverse micelle; vapor phase polymerization; patterned