

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Depozice funkčních materiálů z kapalně fáze metodou
spiral coating**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Milan PAVLOVIC**
Osobní číslo: **E12B0135P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Depozice funkčních materiálů z kapalně fáze metodou spiral coating**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte rešerši technologie spiral coating. Popište principy depozice, provedení depozičních zařízení a nástrojů.
2. Zmapujte literaturu věnující se aplikaci spiral coatingu v přípravě struktur na bázi organických vodivých materiálů.
3. Prakticky ověřte využitelnost spiral coatingu pro depozici organických vodivých materiálů.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 20 - 30 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. WANG, Jie, Minghui LIANG, Yan FANG, Tengfei QIU, Jin ZHANG and Linjie ZHI. Rod-coating: towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) [online]. 2012, vol. 24, no. 21, pp. 2874-2878. ISSN 1521-4095. Doi:10.1002/adma.201200055.
2. MENG, Yan, Xiao-Bing XU, Hu LI, Yan WANG, Er-Xiong DING, Ze-Chen ZHANG and Hong-Zhang GENG. Optimisation of carbon nanotube ink for large-area transparent conducting films fabricated by controllable rod-coating method. *Carbon* [online]. 2014, vol. 70, pp. 1037-1110. ISSN 00086223. Doi:10.1016/j.carbon.2013.12.078.
3. TRACTON, Arthur A., ed. *Coatings Technology Handbook*. 3rd ed. Boca raton, FL: CRC Press, 2005. ISBN 1574446495.
4. Elektronické informační zdroje (ScienceDirect, IEEE Xplore, AIP Scitation, Google Scholar, ...), webové stránky a katalogy výrobců.

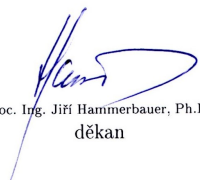
Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Silvan Pretl

Regionální inovační centrum elektrotechniky

Datum zadání bakalářské práce: 15. října 2014

Termín odevzdání bakalářské práce: 8. června 2015


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Tato práce pojednává o metodě depozice funkčních materiálů zvané spiral coating a jejím využití při přípravě struktur na bázi organických materiálů. V první části této práce je popsán princip depozice, provedení depozičních zařízení a nástrojů. Druhá část je věnována přípravě organických materiálů, jejich depozici metodou spiral coating, sušení a ošetření povrchu deponovaného materiálu. Úkolem praktické části bylo vytvořit pomocí metody spiral coating homogenní vrstvu organického materiálu a následně změřit její vlastnosti jako plošný odpor a tloušťku nanesené vrstvy. Depozice probíhala na dva různé substráty a to sklo a polyimidovou fólii, které prošly čisticí procedurou. Jako materiál byl zvolen PEDOT:PSS, který byl deponován na automatické depoziční zařízení řízené z PC. Výsledkem byla relativně homogenní vrstva, která v nejlepším případě vykazovala hodnotu plošného odporu přibližně 6000 [Ω/\square] při tloušťce vrstvy cca 0,1 μm . Experimentálně byl ověřen postup před, během a po depozici a byly určeny kritické faktory, kterým je třeba věnovat zvýšenou pozornost.

Klíčová slova

Spirálové pravítko, vytvoření vrstvy pravítkem, aplikační tyč s vinutím, Mayerovo pravítko, dávkovací pravítko, vrstvení pomocí doctor rod, aplikační tyč.

Abstract

This thesis discusses about method of deposition called spiral coating and its use in preparing of organic materials. In the first part you can find theory and principles of this method and different kind of stations and tools. In the second part I focus at preparing of organic materials, its deposition by spiral coating, drying and surface treatment. The main task of practical part was created flat and homogenous surface by spiral coating and then measured its properties like conductivity or thickness of film. Deposition was made on two different substrates like glass and polyimide film, which went through cleaning procedure. I use PEDOT:PSS to create film. This material was deposited at automatic station, which was controlled by PC. We made relatively homogenous film which has about 6000 [Ω/\square] and its thickness is about 0,1 μm . The outputs of this thesis helps to check process of preparing of substrates, material, deposition and surface treatment. Due to it I determine critical factors, which man should avoid.

Key words

Spiral bar/rod, rod coating, wire-wound bar/rod, Mayer bar, metering rod, doctor rod, applicator rod.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 5.6.2015

Milan Pavlovic

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Silvanu Pretlovi za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	8
ÚVOD	9
1 SPIRAL COATING	10
1.1 PRINCIP DEPOZICE.....	10
1.2 SPIRÁLOVÉ PRAVÍTKO A JEHO PROVEDENÍ	12
1.3 ZAŘÍZENÍ PRO SPIRAL COATING	13
1.4 VÝHODY A NEVÝHODY METODY SPIRAL COATING	15
2 VODIVÉ ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO SPIRAL COATING	17
2.1 CNT	17
2.2 GRAFEN	19
2.3 PEDOT:PSS	20
2.4 HYBRIDNÍ MATERIÁLY	22
2.4.1 PEDOT:PSS a CNT	22
2.4.2 PEDOT:PSS a grafen.....	23
3 PRAKTICKÉ OVĚŘENÍ METODY SPIRAL COATING	24
3.1 ÚPRAVA POVRCHOVÝCH PARAMETRŮ SUBSTRÁTU	24
3.1.1 1. Čistící procedura	25
3.1.2 2. Čistící procedura	27
3.2 PŘÍPRAVA MATERIÁLU PRO DEPOZICI	28
3.3 VARIACE POSTUPU S NÁSLEDNOU DEPOZICÍ A SUŠENÍM.....	28
3.3.1 1. Experiment	28
3.3.2 2. Experiment	30
3.3.3 3. Experiment	31
3.3.4 4. Experiment	32
3.4 CHARAKTERIZACE VZORKŮ	34
3.4.1 Měření plošného odporu v nehomogenním proudovém poli	34
3.4.2 Měření plošného odporu v homogenním proudovém poli.....	37
3.4.3 Optická inspekce a měření tloušťky deponované vrstvy	40
3.5 DISKUZE VÝSLEDKŮ	41
ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A DALŠÍCH INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	45
PŘÍLOHY	51

Seznam symbolů a zkratk

d	Délka nanesené vrstvy [mm].
$F1$	Korekční faktor tloušťky.
$F2$	Korekční faktor délky.
G	Elektrická vodivost [S/cm].
I	Elektrický proud [A].
l	Rozestup mezi natištěnými elektrodami [mm].
$R\Box$	Plošný odpor [Ω/\Box].
s	Rozestup kolineárních elektrod čtyřbodové sondy [mm].
t	Tloušťka nanesené vrstvy [μm].
U	Elektrické napětí [V].
w	Šířka natištěných elektrod [mm].
π	Konstanta pí.
ρ	Rezistivita [Ω/\Box].
σ	Povrchové napětí [mN/m].
CNT	Uhlíkové nanotrubičky.
CTAB	Hexadecyltrimethylammonium bromid.
CVD	Chemická napařovací depozice.
DBSA	Dodecylbenzen sulfonát.
DMSO	Dimethyl sulfoxid.
EG	Ethylenglykol.
FTC	Flexibilní a transparentní elektrody.
GOPS	Glycidoxypropyltrimethoxysilan.
HOPG	Vysoce orientovaný pyrolitický grafit.
IPA	Isopropylalkohol.
ITO	Oxid india dopovaný cínem.
MWCNT	Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky.
PEDOT:PSS	Poly (3,4-ethylendioxythiofen) polystyren sulfonát.
RGO	Redukovaný oxid grafenu.
SDBS	Dodecylbenzen sulfonát sodný.
SDS	Dodecylsírán sodný.
SWCNT	Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky.

Úvod

Požadavky a náročnost společnosti na služby poskytované elektronikou se neustále zvyšují. Výrobci elektroniky se v uspokojení potřeb a přání svých zákazníků neustále předhánějí, což vyžaduje neustálé inovování technologií. Proto řada předních výrobců investuje nemalé částky do výzkumu. Významnou roli ve vytváření nových a sofistikovanějších technologiích hrají především nově vytvořené či objevené materiály, které posouvají hranice našich možností. V současnosti se do popředí zájmu dostávají organické materiály na bázi uhlíku a nebo synteticky vytvořených polymerů. Jejich velkou předností bývá flexibilita, mechanická odolnost, vysoká transparentnost, chemická a teplotní stabilita. Na základě těchto vlastností se elektrotechnice otevírají dveře do zatím ne zcela prozkoumaných vod. Tyto organické materiály nacházejí své uplatnění například ve fotovoltaike, tištěné elektronice a ve flexibilní elektronice jako flexibilní tranzistory nebo ohebné displeje. Možnosti využití těchto organických materiálů jsou veliké, avšak s jejich nasazením vyvstává ne jeden problém jako například správná volba příměsí pro zlepšení jejich vlastností nebo vhodná metoda depozice s následným procesem sušení a ošetření povrchu.

V předkládané práci se zaměřím na jednu z nejpoužívanějších metod depozice materiálů z kapalné fáze zvanou *spiral coating* a uvedu její princip, kritické faktory a nakonec její výhody a nevýhody. Společně s tím představím organické materiály, které se v současnosti dostávají do popředí zájmu vzhledem ke svým unikátním vlastnostem a pokusím se uvést možnosti jejich depozice právě v kombinaci s výše uvedenou metodou *spiral coating*. Na závěr předložím výstupy sestávající z praktické části, kde byl ověřím využití metody *spiral coating* a zhodnotím vlastnosti organického materiálu deponovaného touto technikou.

1 Spiral coating

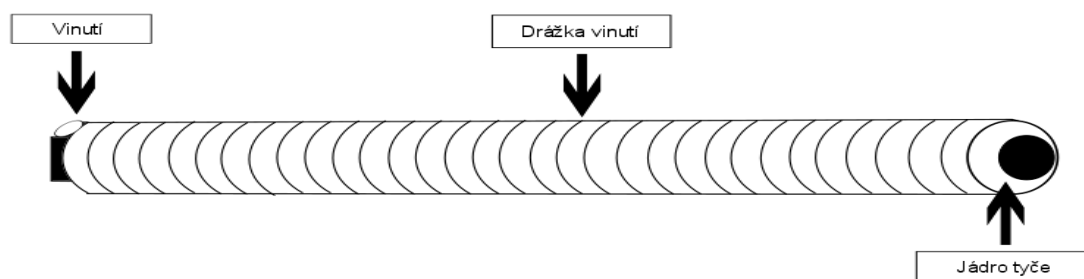
V dnešní době existuje velké množství technik pro nanesení nebo-li depozici materiálu z kapalné fáze. Některé techniky byly vyvinuty teprve nedávno, jiné se zdokonalují již po celá desetiletí.

Jednou z nejznámějších technik je metoda zvaná spiral coating nebo-li také wire wound rod coating. Tato technika má za sebou bohatou historii. Byla vynalezena roku 1905 Charlesem W. Mayerem, který ji využíval pro výrobu voskového a uhlíkového papíru. Spiral coating se postupem času zdokonaloval a je tomu více než 100 let, co se tato metoda užívá pro depozici materiálů z kapalné fáze. Je to jedna z prvních technik, která umožňuje kontrolovat výšku nanášené vrstvy po celé její šířce [1]. Spiral coating je v dnešní době jednou z nejpopulárnějších metod určených pro depozici materiálů z kapalné fáze [2]. V průmyslu se vyskytují celé depoziční stanice užívající například techniky *roll to roll*, jejíž nejdůležitější částí je nástroj (obr. 1), který je v literatuře znám pod několika názvy a to: *Mayer bar*, *equalizer bar*, *coating rod*, *metering rod* a nebo jako *doctor rod* [1]. Spirálové pravítko sestává z tyče a vinutí, které ji obklopuje. Ve většině případů je vyrobeno z nerezové oceli [2]. Drát vinutí obklopující tyč může mít různý průměr, který je rozhodujícím faktorem, jež určuje výslednou tloušťku nanášené vrstvy [3].

Spiral coating je schopen velkoplošně nanášet tenké vrstvy různých materiálů v kapalné fázi. Této vlastnosti lze v elektrotechnice využít například při tvorbě izolačních fólií, plošných tenkovrstvých dielektrik a nebo právě při přípravě organických vodivých struktur s uplatněním ve flexibilní elektronice, fotovoltaice apod. [3].

1.1 Princip depozice

Tloušťka nanášené vrstvy je podmíněna velikostí drážky mezi sousedními závity vinutí. Geometrický tvar tvořený touto drážkou tvoří výslednou tloušťku vrstvy deponovaného



Obr. 1 Spirálové pravítko (Single wire wound rod) [1]

materiálu. Tloušťka této vrstvy je přímo úměrná použitému průměru drátu. Pro lepší představu – po zdvojnásobení průměru drátu se získá dvojnásobně tlustší vrstva [1]. Pro zvolení odpovídajícího průměru drátu ve vinutí se užívá jednoduchý přepočít. Bylo spočteno, že tloušťka nanesené vrstvy je přibližně 0,173x menší, než je průměr použitého drátu ve vinutí[1].

Avšak na tloušťku a kvalitu nanesené vrstvy mají vliv i jiné fyzikální faktory [4] jako např. viskozita a povrchové napětí kapaliny [2].

Drážka mezi dráty vinutí stanovuje přesné množství kapaliny, která projde mezi nimi [1]. Často dochází k jevu, kdy skrz drážku neprojde veškerý materiál a poté ulpívá na povrchu vinutí. K tomuto jevu dochází při použití velmi malých průměrů drátu vinutí (0,05–0,13) mm a nebo pokud je viskozita nanášeného materiálu příliš vysoká [2].

Poté co kapalina projde skrze drážku, začíná ihned tvořit sérii od sebe oddělených pruhů. Velikost pruhu tvořeného kapalinou přesně odpovídá odstupu drátu na použitém vinutí. Avšak tento jev není možné sledovat pouhým okem, jelikož povrchové napětí téměř okamžitě stáhne tyto pruhy k sobě [1].

Povrchové napětí vzniká na základě působení kohezivních sil, kterými na sebe působí jednotlivé částice (molekuly) kapaliny. Velikost těchto sil tedy určuje velikost povrchového napětí, které pak úzce souvisí se smáčivostí dané kapaliny.

Mnoho defektů na povrchu nanesené vrstvy je spjato právě s povrchovými silami. Aby se předešlo vzniku těchto defektů, je důležité, aby povrchové napětí kapaliny bylo nižší než je povrchová energie podložky či substrátu, na kterou je kapalina nanášena [2]. Snížení povrchového napětí kapaliny lze docílit pomocí tzv. povrchově aktivních látek známých také jako surfaktanty nebo tenzidy. Povrchově aktivních látek je celá řada a spoustu z nich běžně používáme ve svém každodenním životě. Jedním z nich je např. mýdlo nebo přípravek na odmaštění nádobí. Další způsob jak docílit dostatečné smáčivosti je zvýšení povrchové energie podložky. Mezi nejběžnější způsoby patří oxidace nebo ošetření povrchu podložky pomocí plazmy [1].

Dalším důsledkem povrchového napětí je rozdílný tlak na rozhraní mezi kapalinou a vzduchem. Rozdíl tlaku na tomto rozhraní podněcuje tok kapaliny tak, aby utvořila ucelený a hladký povrch [2]. Takovýto povrch je následně připraven k sušení [2].

Mimo běžných wire wound rods používaných v průmyslu, existují i tzv. *labrods*, které jsou jejich kratší verzí, užívanou pro výzkum v laboratořích. Pomocí *labrods* jsou tvořeny vzorky technikou zvanou *drawdown*. Tato technika spočívá v uchycení materiálu (např. PET) na podložku (např. sklo) pomocí spony a poté je nanášeno určité množství testovaného vzorku

kapaliny na vrchní část materiálu. Dále je nad vzorek přitlačena výše zmíněná *labrod* s přesně zvoleným průměrem drátu tvořícího vinutí, která je manuálně tažena směrem dolů. Tímto pohybem je rozetřen testovaný vzorek po podložce. Tloušťka vzorku přesně odpovídá použitému průměru drátu ve vinutí. Vzorek je poté usušen a následně testován [1]. Kvality těchto vzorků závisí na dovednostech technika provádějícího depozici. Tlak vyvinutý na tyč, úhel tahu, či rychlost pohybu mohou mít vliv na výslednou tloušťku a konzistenci zkoumaného vzorku [1].

1.2 Spirálové pravítko a jeho provedení

Metoda *spiral coating* procházela dlouhou řadou let vývojem. Během uplynulé doby byl nástroj, který je pro metodu *spiral coating* klíčový, inovován a upraven tak, aby se optimalizovaly jeho vlastnosti. Vzhledem k tomu dnes existuje mnoho různých provedení populárního nástroje.

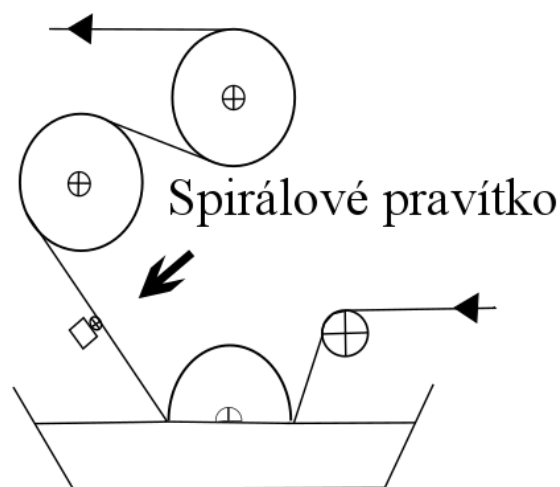
- **Smooth rod** – jádro tyče bývá vyrobeno z nerezové oceli, jejíž povrch může být pochromován. Díky tomu je povrch hladký a lesklý [5]. Tyč se primárně používá pro výrobu papíru nebo plastových fólií. Tloušťka vrstvy je předurčena především tlakem, který je na tyč vyvinut [6].
- **Formed rod/Grooved rod** – je tyč, na jejímž povrchu jsou frézováním vytvořeny drážky. Při depozici drážkami prochází kapalina. Proto je velikost a tvar drážek rozhodujícím faktorem pro stanovení tloušťky vrstvy [6]. Velkou výhodou je, že tvar drážky lze upravit tak, aby proces vrstvení byl optimalizován pro přesně stanovený problém [5].
- **Gapped rod** – je vhodná pro depozice kapalin s vysokou viskozitou a to z důvodu menší hustoty závitů ve vinutí. Mezi dráty je tak vytvořena široká drážka, kterou je kapalina o vysoké viskozitě bez problému deponována [6].
- **Single wire wound rod** – jedná se o spirálové pravítko tvořené tyčí z nerezové oceli, na kterou je těsně navinut drát o přesně stanoveném průměru. Tento průměr je pak rozhodujícím faktorem pro stanovení tloušťky nanesené vrstvy [1].
- **Double wire wound rod** – použití tohoto spirálového pravítka je velice podobné jako u *gapped rod*. Hodí se tedy pro nánášení kapalin o vysoké viskozitě. Z názvu je patrné, že na tyč tohoto spirálového pravítka jsou navinuta dvě vinutí. Drát prvního vinutí je, podobně jako u *single wire wound rod*, navinut velmi těsně na tyč. Na první vinutí je navinut drát o menším průměru tvořící druhé vinutí [7]. Díky dvojitému vinutí vznikne modifikovaná drážka, která je méně náchylná na ucpání [6].

- **Triple wire wound rod** – v tomto případě jsou na první vinutí použity dva dráty o stejném průměru. Ty jsou společně a těsně navinuty na tyč. Druhé vinutí je tvořeno drátem o stejném průměru jako tomu bylo u prvního vinutí. Drát je navinut tak, aby kopíroval spirálu pouze prvního vinutí. Je tedy navinut ob drážku. Tak je vytvořen speciální tvar drážky, který se hodí pro materiály s extrémně vysokou viskozitou. Tento druh spirálových pravítek je využíván např. ve stavebním průmyslu apod. [7].

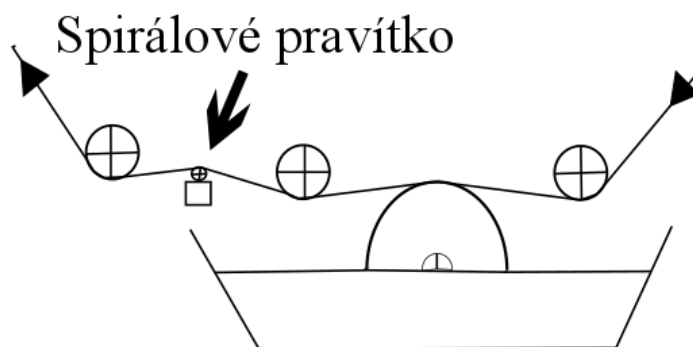
1.3 Zařízení pro spiral coating

V průmyslové produkci jsou stanice určené pro nanášení povrchových vrstev vybaveny čerpadlem, filtry, vypouštěcím mechanismem [1] a systémem napínacích a směrovacích válců, přes které prochází pás sloužící jako podložka/susstrát [8]. Tato technika depozice je v praxi známa jako *roll to roll*. Pás je veden tak, aby nejdříve prošel sekci, kde dochází k nanesení kapaliny. Poté je pás veden ke spirálovému pravítku [1]. Zde dochází k odstranění přebytečné kapaliny tím způsobem, že kapalina je nucena projít skrze drážky tvořené vinutím obklopující tyč [9]. Kapalina, která neprojde skrz, je navracena do nádržky s kapalinou. Nanesení kapaliny na pás pak může být provedeno několika způsoby [1].

Pás lze buď zcela ponořit do kapaliny (obr. 2) a nebo lze kapalinu přenést aplikačním válcem přímo na pás (obr. 3). Tento válec je z poloviny ponořen v kapalině a ve vrchní části je v kontaktu s pásem. Nanesení je docíleno tím, že válec rotuje kolem své osy. Rychlost jeho rotace není podstatným faktorem, a proto není nutné ji zcela přesně řídit [1].



Obr. 2 Ponoření pásu do kapaliny
(Webimmersion method) [1]



Obr. 3 Přenos kapaliny za pomoci aplikačního válce
(Applicator roller method) [1]

Důležitou podmínkou správné funkce spirálového pravítka je v obou případech nanesení dostatečně velkého množství kapaliny [1].

Následné odstranění nadbytečné kapaliny lze pak provést také několika způsoby. Spirálové pravítko může rotovat kolem své osy a nebo být ve stacionární poloze. Rotaci lze nastavit do dvou směrů a to ve směru pohybu pásu a nebo proti směru pohybu pásu. Volba nastavení je závislá na uspořádání celé stanice a také na deponovaném materiálu [1]. Nejběžnějším nastavením je však pomalá rotace spirálového pravítka proti směru pohybu pásu.

Během rotace jsou odstraněny nečistoty v drážkách, nedochází tak k ucpání a povrch celého vinutí zůstává vlhký a čistý. Rotace také zvyšuje životnost spirálových pravítek, především díky nižšímu opotřebení [8].

Pokud je vrstva nanesené kapaliny příliš velká, lze použít i systém o dvou až třech spirálních pravítkách. Dvě z těchto pravítek jsou klasická spirálová pravítka (single wire wound rod) s rozdílným průměrem drátu ve vinutí. Pás s nanesenou kapalinou tak prochází přes spirálové pravítko s větším průměrem drátu tvořícího vinutí, které odstraní většinu nadbytečné kapaliny a poté přes pravítko s menším průměrem drátu ve vinutí, kde dojde ke konečné úpravě depozitu. Třetím pravítkem bývá zpravidla tzv. *Smooth rod*. Toto pravítko disponuje pouze hladkým povrchem a jejím úkolem je zploštit nanesenou vrstvu [1].

Úkolem spirálových pravítek je tedy odstranění přebytečné kapaliny a tak vytvoření vrstvy o přesně stanovené tloušťce, dané průměrem drátu. Dále je nutné, aby nadbytečná kapalina, odstraněná spirálovými pravítky, byla navrácena zpět do nádrže a nedocházelo ke ztrátám. Proto je pás veden tak, aby jeho spodní část, kde je nanesená kapalina, byla ve styku s pravítkem a nadbytečná kapalina tak mohla volně odkapávat zpět do nádrže. Nicméně je nutné, aby pás byl ve vodorovné poloze po dobu, než se nadbytečná kapalina stihne navrátit zpět pomocí gravitace [1].

Podstatným faktorem při návrhu stanice pro nanesení povrchových vrstev je úhel, který svírá pás ve styku s vodorovnou osou spirálového pravítka. Tento úhel je velice úzce spjat s dalším podstatným faktorem a to se silou, kterou je pás napnut. Ideální síla pnutí pásu a velikost úhlu je tedy taková, aby styk mezi spirálovým pravítkem a pásem byl dostatečný a přitom nenarušoval deponovanou vrstvu [8]. V dostupné literatuře [1, 8] se uvádí, že pro velice pevně napnuté pásy je doporučená velikost úhlu 15° . Pro pásy, které jsou napnuty volněji, svírá pás s vodorovnou osou pravítka úhel 25° .

Mnoho stanic je dále opatřeno mechanismem zvaným *throw-off*. Jde o mechanismus, který po vypnutí celé stanice automaticky oddělí spirálové pravítko od pásu. To umožňuje rychle vyjmout spirálové pravítko a následně ho očistit ještě před tím, než mezi dráty zaschne použitý materiál. Tento mechanismus umožňuje také snadnou výměnu spirálového pravítka během provozu [1].

1.4 Výhody a nevýhody metody spiral coating

Jak jsem již zmínil, v dnešní době patří metoda spiral coating společně se spin coatingem a spray coatingem mezi nejoblíbenější metody určené pro depozici materiálů z kapalně fáze na planární substráty [1, 8]. Toto postavení spiral coatingu ve světě odůvodňuje A. Tracton ve své knize [1]. Například stanice, využívající spiral coating, jsou ve všech ohledech relativně levné, údržba je nenáročná a instalace nového systému není složitá. Výměna znehodnocených či jakoliv zničených spirálových pravítek je levná a rychlá. Na rozdíl od jiných metod se čas potřebný pro údržbu (např. čištění nebo výměnu spirálových pravítek) pohybuje v řádech minut namísto hodin. Pro nanášení různě silných vrstev není potřeba nijak složitě přenastavovat celou stanici. Stačí pouze jednoduchá výměna spirálových pravítek.

Další výhodou metody spiral coating je schopnost deponovat materiál na velké plochy při zachování kvality depozice (tloušťka a homogenita vrstvy). Dále také nedochází ke zbytečnému plýtvání materiálu a není potřeba vysokých teplot, které výrazně zvyšují náklady jako například u chemické napařovací depozice [2].

K problému může dojít při depozici materiálu o vysoké viskozitě. Při použití standardních spirálových pravítek dochází ke zhoršení průchodnosti mezi hustými závity pravítka, což může vést až k zanesení závitů. Vzhledem k tomuto problému byla vyvinuta speciální spirálová pravítka, která jsou svými parametry schopna deponovat materiály o vysoké viskozitě.

Zásadní nevýhodou spiral coatingu je, že není schopen selektivně vytvářet funkční motivy. Proto je nutné řešit diferenciaci dodatečnými procesy, popřípadě se omezit pouze na depozici

vrstev, u nichž není diferenciace nezbytná.

Kvalitu depozice mohou ovlivnit ještě jiné faktory, na které je potřeba dávat pozor. Mezi ně patří především rychlost depozice. Pokud je rychlost aplikačního pásu vyšší než 10 m/s, může docházet k defektům (rozdílná tloušťka vrstvy, nesouvislá vrstva). Příčinou těchto defektů je, že kapalina při vysoké rychlosti nestačí protékat skrze vinutí v dostatečném množství a kumuluje se před spirálovým pravítkem. S tímto jevem souvisí i pnutí, které je vyvíjeno na pás [1].

V publikované literatuře panuje shoda, že spiral coating disponuje velkým potenciálem při přípravě velkoplošných tenkých vrstev materiálu v kapalné fázi a kvalita deponované vrstvy je srovnatelná s vrstvami deponovanými předními metodami jako spin coating a nebo spray coating[1–3,10].

2 Vodivé organické materiály pro spiral coating

Technologický pokrok je především podmíněn vlastnostmi a zpracováním dosud objevených či vytvořených materiálů. Proto se není čemu divit, že vědci stále hledají, vytvářejí a testují nové materiály. V elektrotechnice je trendem poslední doby zvyšování flexibility, mechanické odolnosti, teplotní a chemické stability, transparentnosti a to při zachování nízké hodnoty odporu. Materiály s těmito vlastnostmi mohou najít uplatnění například v dotykových displejích, tištěné elektronice, flexibilních tranzistorech, fotovoltaiice a superkapacitorech [10–14]. Mezi oblasti, které kladou výše zmíněné požadavky na materiály pro tento typ elektroniky, patří např. FTC (Flexible Transparent Conductors) a TCF (Transparent Conducting Films). Nejpoužívanějším materiálem pro výrobu vodivých transparentních elektrod neboli FTC, je v současnosti oxid india dopovaný oxidem cínu známý pod zkratkou ITO [2, 3, 15]. Navzdory svému přednostem, jako je vysoká elektrická vodivost a transparentnost, má i řadu nevýhod. Jednou z největších je jeho vysoká cena, která je zapříčiněna omezenými zásobami kovu india na Zemi [2, 3, 15]. ITO je navíc relativně křehký materiál, který nemá dostatečnou flexibilitu [17]. Proto dochází k intenzivnímu zkoumání a testování řady odlišných materiálů, které by byly schopny nahradit ITO v oblasti FTC a TCF. Výzkum probíhá v oblasti anorganických i organických materiálů.

Velmi žádoucí se také jeví uplatnění tiskových procedur pro depozici rozpustných nebo disperzních organických a anorganických materiálů a past s výše popsanými vlastnostmi a to pro realizaci funkčních vrstev na velkoplošných flexibilních substrátech. Mezi vhodné anorganické materiály, deponované metodou spiral coating, se řadí metalické disperze obsahující fragmenty stříbra nebo mědi [16]. Z organických materiálů jsou to především uhlíkové nanotrubičky, grafen a PEDOT:PSS.

2.1 CNT

Uhlíkové nanotrubičky známé pod zkratkou CNT (Carbon Nano–Tubes) byly vynalezeny v roce 1990 [18]. Jedná se o trubičky tvořené atomy uhlíku o průměru jednotek až desítek nm a délce až několika μm . Vzhledem k jejich vynikajícím mechanickým a optickým vlastnostem a schopnosti vést elektrický proud je nasazení CNT v komerční oblasti velice reálné [16]. CNT se dělí na dvě základní skupiny a to na SWCNT (Single–walled carbon nanotube) a MWCNT (Multi–walled carbon nanotube).

Mezi metody přípravy CNT patří např. obloukový výboj mezi elektrodami, laserová ablace uhlíkového terče nebo chemická napařovací depozice (CVD) [19]. Takto vytvořené

nanotrubičky bývají rozptýleny v disperzi obsahující demineralizovanou vodu, popřípadě organická rozpouštědla jako např. isopropylalkohol [20]. Dále jsou vlastnosti roztoku upravovány přidáním látek pro zlepšení smáčivosti, mechanické odolnosti nebo elektrické vodivosti. Jednou z nejčastějších příměsí jsou surfaktanty (tenzidy), které snižují povrchové napětí disperze a tudíž zlepšují smáčivost. Podmínkou dobré smáčivosti je, že povrchová energie podložky nebo substrátu musí být vyšší než povrchové napětí disperze. Mezi nejpoužívanější surfaktanty patří např. Triton X100 [2, 19], SDS (Sodium dodecyl sulfate) [15, 21, 22], SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate) [2, 15] a CTAB (Hexadecyl trimethylammonium bromide) [2]. Koncentrace disperze a obsah příměsí mají vliv na výslednou tloušťku vrstvy a její elektrické vlastnosti.

Deponování CNT bylo doposud zkoušeno metodami jako např. spin coating [23], spray coating [24, 25], dip coating [26], ink–jet printing [27], gel coating [28] a spiral coating [1]. Každá z těchto metod má své charakteristické rysy a přednosti. Spiral coating je velice perspektivní metodou, a to především z hlediska nízkých nákladů při pořízení a provozu, efektivností při depozici velkoplošných tenkých vrstev kapalných materiálů a v neposlední řadě svou jednoduchostí při postupu depozice. [2]. Vzhledem k tomu se spiral coating ve spojení s CNT jeví jako ideální kombinace při přípravě homogenních tenkých vrstev vhodných pro FTC a TCF.

Při depozici existuje mnoho faktorů, které mohou ovlivnit finální vlastnosti vzorku jako tloušťku, elektrickou vodivost a transparentnost. Mezi tyto faktory, kromě přípravy disperze (koncentrace, příměsí), patří sušení a čisticí procedura. Sušení může probíhat za pokojové teploty nebo na plotýnce za předem stanovené teploty. Úkolem čisticí procedury je odstranění reziduálních surfaktantů, příměsí a nečistot. Čisticí procedura ve většině případů obsahuje cyklus několikanásobného omytí v demineralizované vodě, kyselině [29] nebo organickém rozpouštědle [20]. Cyklus bývá ukončen omytím vzorku v demineralizované vodě.

Například ve vědeckém článku [2] autoři deponovali metodou spiral coating disperzi CNT s příměsí SDBS a Triton X-100. Postup ošetření vzorku po depozici obsahoval umístění deponované vrstvy do lázně s demineralizovanou vodou na 30 min. a poté byla vrstva sušena při teplotě 80 °C. Pak byla vrstva podrobena čisticí proceduře v kyselině dusičné s následným omytím v demineralizované vodě. V jiném článku [20] autoři vytvořili disperzi obsahující CNT, destilovanou vodu, NaOH, isopropylalkohol a Triton X-100. Vrstva byla sušena při 80 °C, omyta methanolem a znovu sušena při teplotě 80 °C.

Takto připravené vrstvy vykazují konkurence schopné vlastnosti ve srovnání s grafenem aj.

2.2 Grafen

Grafen je prvním známým materiálem, který disponuje 2D strukturou [3, 16, 24]. Stěžejním prvkem je uhlík, který je uspořádán do šestihranu tvořícího síť o šířce jednoho atomu [30]. Vzhledem k tomuto uspořádání nabývá grafen mimořádných parametrů, které mu otevírají dveře mezi širokou škálou oborů. Jedním z nich je elektrotechnika. Grafen disponuje vyšší vodivostí než stříbro, je $200 \times$ tvrdší než ocel, vyniká dobrou flexibilitou, je chemicky i teplotně stabilní a vzhledem ke své extratenké struktuře je i vysoce transparentní [3, 24]. Vzhledem k těmto vlastnostem se grafen jeví jako ideální materiál pro FTC a TCF [3].

V minulém desetiletí bylo vyvinuto několik technik k vytvoření velkých ucelených vrstev grafenu s minimem defektů [16]. Základní a zatím nejpoužívanější technikou je mechanická exfoliace. Při mechanické exfoliaci dochází k rozdělení na jednotlivé vrstvy materiálu. Firosovi a kol. [31] propagovali tuto vysoce spolehlivou techniku v roce 2004. Vytvořili malé kousky grafenových vrstev skrze mechanickou exfoliaci vysoce orientovaného pyrolitického grafitu (HOPG). Kim a kol. [32] rozšířili tuto techniku exfoliace využitím micropatteringu následovaného leptáním plazmou anizotropního kyslíku. Grafit je poté přesunut na křemíkový nosič odkud jsou postupně odebírány vrstvy grafenu. Vše probíhá za pomoci atomového mikroskopu.

Daleko efektivnější technikou je chemická syntéza, která vede k vytvoření relativně velkých ucelených ploch grafenu. Proto je chemická syntéza vhodnější z hlediska praktické aplikace [34–35]. Doposud byly popsány odlišné způsoby syntézy na různé a specifické materiály. Kong a kol. [36] provedli syntézu grafenu na Ni substrátu za pomoci chemické napařovací depozice. Takto vytvořený grafen je pak možno přenést na jakýkoliv vhodný substrát [36].

Další možností vytvoření tenkých grafenových filmů je Hummersova metoda (Hummers method) [16], kdy za chemické oxidační reakce grafitu a kyseliny sírové (H_2SO_4) o teplotě 0°C vzniká oxid grafitu. Reakce grafitu s kyselinou sírovou vede ke hydrofilizaci a rozptýlení grafitu ve vodě. Do disperze bývají přidány ještě příměsi jako manganistan draselný (KMnO_4) a dusičnan sodný (NaNO_3). Pro získání grafenu se musí provést buď chemická redukce a nebo vysokoteplotní žíhání již deponované vrstvy oxidu grafitu [37]. Pro vytvoření vysoce kvalitní disperze oxidu grafitu lze využít filtrace, ultrazvuku a odstředivky [16].

Mnoho vědců demonstrovalo depozici disperze oxidu grafitu s vodou či organickými rozpouštědly řadou metod, jako například metodou *spiral coating* [3, 16]. Deponování grafenu metodou *spiral coating* ve spojení s technikou *roll to roll* má při realizaci flexibilních vodivých struktur, stejně jako CNT, velký potenciál. Ve vědeckém článku [3] autoři názorně

demonstrují využití spiral coatingu pro depozici grafenu při tvorbě FTC. Takto byla vytvořena vrstva, jejíž vlastnosti jsou porovnatelné s vrstvou z ITO a CNT.

Nevýhodou grafenu oproti CNT je, že po depozici oxidu grafitu musí být zajištěna kvalitní redoxní poloreakce, kdy je veškerý oxid grafitu redukován na grafen. Tento krok nelze vynechat z důvodu značného snížení vodivosti, což je v tomto případě nežádoucí [16]. Vzhledem k obtížnosti tohoto kroku se lze domnívat, že CNT nalezne své uplatnění v elektrotechnice mnohem snáz [16].

2.3 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS neboli poly (3,4-ethylendioxythiofen) polystyren sulfonát patří mezi intenzivně zkoumané organické vodivé materiály a v posledním desetiletí prudce stoupl zájem o jeho praktické uplatnění. PEDOT:PSS je silně dopovaný polovodič typu P, kde zdrojem kladných nosičů náboje je konjugovaný polymer PEDOT. Záporný náboj nese sulfonátový anion PSS. Společně nabitě makromolekuly tvoří makromolekulární sůl [38]. Elektrická vodivost PEDOT:PSS je silně závislá na koncentraci jednotlivých složek [39]. Sloučeniny určené pro zvýšení elektrické vodivosti jsou často nazývány jako sekundární příměsi. Nicméně zatím nebyl uveden žádný důkaz o tom, že tyto příměsi zvyšují úroveň dopování PEDOT:PSS [40]. Spíše by bylo vhodné je nazývat jako činitele pro zvýšení vodivosti [41]. Zvýšení vodivosti za přítomnosti činitelů pro zvýšení vodivosti je způsobeno faktem, že činitele změny morfologii nanosené vrstvy během procesu sušení, což vede ke snížení energetických bariér, které brání transportu nosičů náboje mezi individuálními klastry PEDOT:PSS [41]. Mezi vhodné příměsi pro zvýšení elektrické vodivosti PEDOT:PSS se používá například: glycerol, sorbitol, ethylen glykol (EG) a dimethyl sulfoxid (DMSO).

Pro zvýšení mechanické odolnosti a dobré adhezi mezi kapalinou a substrátem je vhodné přidat příměsi jako dodecyl-bezensulfonová kyselina (DBSA) a 3-glycidoxypropyltrimethoxysilan (GOPS) [39, 40]. PEDOT:PSS je možné nanášet většinou známých metod depozice z kapalně fáze. Nejpoužívanější metodou je spin coating [44]. Avšak při snaze o vytvoření velkoplošných tenkých vrstev materiálu je vhodné použít například spiral coating, který těmto podmínkám vyhovuje velice dobře. Kombinace PEDOT:PSS s metodou spiral coating je popsána ve třetí kapitole této práce tj. v praktické části.

Depozice je následována procesem sušení. Pro proces sušení se nejčastěji používá horkovzdušná pec nebo plotýnka. Vhodné nastavení teploty a doby sušení je závislé na mnoha faktorech. Proto se nastavení liší a to vzhledem k různorodosti podmínek jednotlivých

experimentů. Sušení začíná být efektivní při teplotě 80 °C, ale při takto nízké teplotě je vyžadována mnohem delší doba sušení (90 min.) [45]. Dále platí, že čím vyšší je nastavená teplota, tím kratší je doba sušení nanesené vrstvy materiálu. Nastavení teploty a doby, po kterou dochází k sušení, je závislé také na tloušťce nanesené vrstvy [45].

Pro horkovzdušnou pec se doporučuje nastavit proces sušení okolo 130 °C po dobu cca 15-ti minut. Při sušení na plotýnce se doporučuje rozmezí teplot (100–200)°C po dobu cca 5-ti minut.

Ve vědeckém článku [44] je PEDOT:PSS sušen při 140 °C po dobu jedné hodiny, zatímco v článku [39] je sušen při teplotě 200 °C po dobu 5 minut.

Po sušení je možné provést ještě ošetření povrchu vrstvy a to ponořením substrátu do kyseliny sírové (H₂SO₄). Tím dojde k odstranění přebytečných izolačních fragmentů PSS a zlepšení spojení mezi jednotlivými řetězci PEDOTu, což vede ke zvýšení elektrické vodivosti [46, 47]. Takto lze dosáhnout vodivosti okolo 4000 S/cm, což je hodnota srovnatelná s materiálem ITO [40]. Nicméně kyselina sírová je silná korozivní kyselina a její použití je tak limitováno. Například v bioelektronice se její použití při přípravě PEDOT:PSS nehodí.

Tloušťka nanesené vrstvy PEDOT:PSS však nemusí být ani po sušení konečná, jelikož Zhang S. a kol. [44] zjistili, že při ponoření do deionizované vody dochází k redukování tloušťky nanesené vrstvy. Vzhledem k tomuto zjištění zkoumali chování PEDOT:PSS při ponoření do rozpouštědel s různou polaritou. Ponoření probíhalo do isopropylalkoholu, acetonu a deionizované vody. Po 10 minutách byly vzorky vyjmuty a prozkoumány. Výsledek nasvědčoval tomu, že se zvyšující se hodnotou polaritoy rozpouštědla dochází k výraznějšímu redukování tloušťky vrstvy.

Vzhledem k získaným poznatkům o PEDOT:PSS, jako je snadná příprava, depozice a srovnatelné elektrické a optické vlastnosti s průmyslově využívanými materiály pro realizaci FTC a TCF, lze očekávat jeho nasazení v komerční oblasti vedle materiálů jako jsou uhlíkové nanotrubičky a grafen.

2.4 Hybridní materiály

Výše uvedené materiály mají své konkrétní klady a zápory. Jednou z možností jak vylepšit jejich nedostatky je například vytvoření hybridních materiálů. V literatuře se uvádí kombinace materiálů jako jsou PEDOT:PSS s grafenem [47] a PEDOT:PSS s CNT [21].

2.4.1 PEDOT:PSS a CNT

Jak již bylo zmíněno, výhodou CNT je chemická stabilita, dobrá tepelná vodivost, mechanická pevnost a flexibilita. Nicméně je obtížné vytvořit hladký povrch CNT a to vzhledem ke struktuře sestávající z trubiček [21]. Dále bylo také zjištěno, že nedokonalý kontakt mezi jednotlivými trubičkami zvyšuje hodnotu odporu [48]. Různé metody vedoucí ke zvýšení elektrické vodivosti jsou uvedeny v odborné literatuře. První z těchto metod je například separace polovodičových a metalických fragmentů obsažené v CNT [49]. Druhou známou metodou jak snížit hodnotu plošného odporu, je chemické dopování popsané ve vědeckém článku [50]. Nevýhodou první metody je nutnost přesné kontroly průměru trubiček CNT, zatímco u druhé metody je obtížné efektivně kontrolovat tvorbu defektů. Další metodou pro zvýšení elektrické vodivosti je právě kombinace dvou materiálů, tedy vytvoření hybridního materiálu. Hybridní materiál může být vytvořen dvěma způsoby. První způsob spočívá ve vytvoření mixu CNT a elektricky vodivého polymeru, který je poté deponován technikami spin, spiral nebo spray coating [52, 53]. Druhý způsob obsahuje dvě po sobě následující depozice, kdy prvním naneseným materiálem je CNT technikou spray coating, spiral coating [53], na který je následně deponována vrstva PEDOT:PSS technikou spin coating [54].

Je prokázáno, že kombinací materiálů CNT a PEDOT:PSS dochází ke snížení plošného odporu [21]. Důvodem je, že PEDOT:PSS efektivně vyplňuje mezery mezi jednotlivými trubičkami a tak zlepšuje jejich vzájemné vodivé propojení [21]. Na druhou stranu jsou elektrické vlastnosti hybridního materiálu citlivé na techniku depozice a kombinaci podmínek při tvorbě těchto elektrod [55]. Uplatnění techniky spiral coating při depozici hybridního materiálu představuje stejně jako u ostatních možnost vytvoření velkoplošných homogenních vrstev.

2.4.2 PEDOT:PSS a grafen

Transport nábojů v konjugovaných polymerech je stále intenzivně zkoumán. Vědci vyvinuli mnoho úsilí k nalezení cesty, která by vedla ke zlepšení již tak dobrých vlastností PEDOT:PSS [57–59]. Yow a kol. [47] nabídli řešení ve smyslu vytvoření hybridního materiálu sestávajícího z PEDOT:PSS a RGO neboli redukovaného oxidu grafenu (reduced graphene oxide).

Redukovaný oxid grafenu autoři vytvořili poupravenou Hummersovou metodou. Grafitový prášek vložili do vychlazené (0 °C) kyseliny sírové (H₂SO₄) a poté přidali manganistan draselný (KMnO₄) a dusičnan sodný (NaNO₃). Poté byla přidána deionizovaná voda a peroxid vodíku (H₂O₂). Za optimálních teplotních podmínek (98 °C) vzniká oxid grafitu, který se následně suší. Oxid grafenu je získán tak, že oxid grafitu je rozptýlen v deionizované vodě a poté podroben působení ultrazvuku po 30 minut. Redukovaný oxid grafenu vzniká sušením po 1 hodinu při 70 °C. PEDOT:PSS je přidán do takto připravené směsi RGO. Po 60-ti minutovém působení ultrazvuku je směs promíchána a připravena k depozici některou z metod jako spin coating, spray coating a nebo spiral coating. Po depozici je vzorek usušen.

Yow. a kol. [47] uvádí, že deponovaný hybridní materiál PEDOT:PSS dopovaný redukovaným oxidem grafenu při srovnání se samostatně deponovaným PEDOT:PSS vykazuje vyšší elektrickou vodivost. Zvýšení vodivosti plyne především ze zvýšení přenosu nábojů, zatímco hustota nosičů nábojů je relativně neměnná. Nicméně elektrická vodivost je vysoce teplotně závislá.

3 Praktické ověření metody spiral coating

V této části bakalářské práce se zaměřím na využití metody spiral coating v praxi. Snahou práce je především ověřit využití spiral coatingu v přípravě struktur na bázi organických vodivých materiálů. Depozice probíhala na dva druhy substrátu a to mikroskopové podložní sklo a polyimidovou fólii. Hlavním úkolem bylo vytvořit ucelený homogenní film, který by bylo možné nadále podrobit charakterizaci elektrické vodivosti a měření tloušťky vrstvy.

Jako první úkon byla provedena příprava substrátu, úprava materiálu určeného pro depozici, poté samotná depozice a na závěr charakterizace vlastností finálních vzorků. Ve většině případů byl využit ověřený postup, který byl případně upraven dle potřeb provedeného experimentu.

3.1 Úprava povrchových parametrů substrátu

Jedním z prvních kroků byla příprava substrátu, na který měl být následně deponován PEDOT:PSS rozptýlený ve vodě. Jako první substrát bylo zvoleno standardní mikroskopové podložní sklo o rozměrech (76 × 26) mm.

Hlavním sledovaným parametrem je u substrátu především jeho povrchová energie, která je klíčovým faktorem při následné depozici. Povrchová energie souvisí s adhezí kapalin, které jsou v kontaktu s povrchem pevných látek. Čím větší je povrchová energie, tím větší je i adheze a o to menší je kontaktní úhel mezi kapalinou a pevnou látkou. Nezbytnou podmínkou je i to, že povrchová energie pevné látky musí být vyšší než povrchové napětí kapaliny.

Proto byl jako jeden z prvních úkonů na skleněných substrátech proveden tzv. *dyne test* neboli test pro zjištění povrchové energie. Test byl proveden za využití testovací sady od společnosti Plasmateat (obr. 1 v příloze). Jde o sadu 22 lahvíček obsahujících inkoust o rozdílném povrchovém napětí (30–72) mN/m. Na základě chování inkoustů při jejich aplikaci na sklo nebo jiný substrát lze snadno vizuálně zjistit jeho přibližnou povrchovou energii.

Test probíhá tak, že na substrát je nanášen inkoust pomocí štětečku umístěného ve víčku lahvičky. Poté co je inkoust rozetřen, je po uplynutí 3 sekund sledováno jeho chování. V tomto okamžiku může dojít ke třem známým stavům. Prvním je, že inkoust se začne nekontrolovatelně roztékat tj. povrchová energie substrátu je mnohem vyšší než povrchové napětí nanášeného inkoustu. Tudiž pokračujeme stejným způsobem, ale s lahvičkou o vyšší hodnotě povrchové energie. Druhým známým stavem je klidný a neměnný proužek inkoustu nanesený štětečkem. V tomto případě odpovídá povrchová energie hodnotě uvedené na etiketě lahvičky daného vzorku inkoustu. Ve třetím případě dochází k jevu, kdy je inkoust

svým vlastním povrchovým napětím stlačen do kapiček a tím pádem již netvoří ucelený proužek filmu nanesený štětečkem. Povrchové napětí inkoustu je tedy vyšší než povrchová energie substrátu.

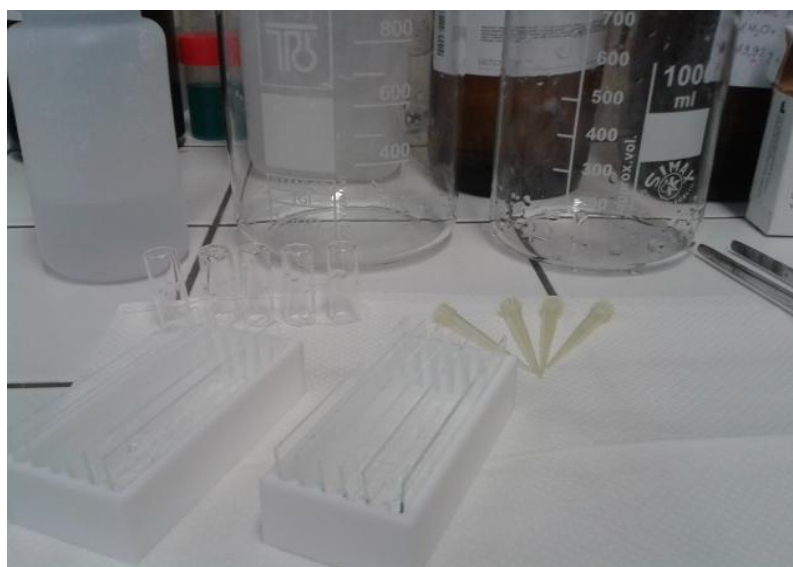
Test jsem provedl na předem nijak neupravený povrch skla. Výsledkem byla povrchová energie nižší než 30 mN/m. Vzhledem k tabulkově známé hodnotě povrchové energie vody (72 mN/m), ve které je rozptýlen materiál určený pro depozici, je tento výsledek více než dvojnásobně nižší, než by bylo potřeba.

Dalším krokem bylo zjištění změn povrchové energie skel, které prošly čisticí procedurou.

3.1.1 1. Čisticí procedura

Čisticí procedura byla během experimentu postupně upravována na základě získaných zkušeností s výsledným chováním substrátu při depozici organické vrstvy. Hlavním úkolem čisticí procedury bylo především odstranění všech nečistot a mastnot za pomoci organických rozpouštědel a demineralizované vody. Dále bylo zkoumáno, zda má zvolená čisticí procedura vliv na změnu povrchové energie substrátu.

První sada skel, umístěných v teflonových držácích (obr. 4), byla podrobena čisticí proceduře, kdy byla nejdříve předmyta acetonem a následně opláchnuta stříčkou obsahující demineralizovanou vodu (obr. 2 v příloze). Poté byla sada skel umístěna do ultrazvukové čističky typu Bandelin DK102P, kde byla ponořena v roztoku isopropylalkoholu s demineralizovanou vodou v poměru 1:1 (dále značeno: IPA 50%) (obr. 3 v příloze). Čištění v ultrazvukové lázni probíhalo za pokojové teploty po dobu 15 minut. Po uplynutí dané doby byla sada vyjmuta a byl proveden oplach roztokem IPA 50%.



Obr. 4 Skleněné substráty umístěné v teflonových držácích

Tento proces byl zopakován až třikrát. Před každým oplachem však bylo vyjmuto vždy jedno sklo, na kterém se provedl průběžný dyne test. Výsledky testů jsou k vidění v tab. 1. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že námi zvolená čisticí procedura neměla výrazný vliv na změnu povrchové energie skel čísel 1–4. Proto byl zvolen postup, kdy po jednofázovém cyklu čisticí procedury byl povrch skla č. 5 ošetřen plamenem plynové páječky, který vytváří obdobné podmínky jako plazma (obr. 4 v příloze).

Při ošetření povrchu skla plazmou dochází k odstranění nečistot fyzikální a chemickou cestou. K dalším změnám dochází u povrchových vlastností skla, zejména pak smáčivosti. Z hydrofobního skla se stává hydrofilní materiál tj. kontaktní úhel mezi sklem a kapalinou se zmenší – dochází ke zvýšení smáčivosti povrchu skla.

Důležitým parametrem je pak doba opracování. S delší dobou působení plazmy na povrch substrátu (skla) může docházet nejen k povrchovým změnám, ale i ke změnám ve vnitřní struktuře materiálu.

Z tabulky 1 je viditelné, že při ošetření povrchu skla plamenem došlo k velice výraznému navýšení povrchové energie a z tohoto důvodu bylo ošetření povrchu skla plamenem využito i při dalších pokusech.

Tab. 1 Výsledky průběžného dyne testu

Vzorek číslo	Povrchová energie (mN/m)
1	30–32
2	30–32
3	32–34
4	30–32
5	72–74

Souhrn 1. čisticí procedury:

- Předmytí skel acetonem a následný oplach demineralizovanou vodou.
- Sada skel v teflonovém držáku byla umístěna do kádinky s roztokem isopropylalkoholu s demineralizovanou vodou v poměru 1:1.
- Kádinka byla umístěna na 15 minut do ultrazvukové lázně za pokojové teploty.
- Po uplynutí doby byla skla vyjmuta a byl proveden oplach roztokem IPA 50%.
- Čištění v ultrazvukové lázni s následným oplachem bylo 3x opakováno.
- Samovolné sušení v normálních laboratorních podmínkách.
- Ošetření povrchu skla plamenem.

3.1.2 2. Čistící procedura

Vzhledem k neuspokojivým výstupům čistící procedury použité pro přípravu první sady skel, byla zvolena odlišná čistící procedura s následným ošetřením povrchu skla plamenem. Tento postup zahrnuje základní omytí skel acetonem spojené s mechanickým čištěním. Skla byla poté umístěna do teflonových držáků a vložena do nádoby s organickým rozpouštědlem, která byla umístěna v ultrazvukové lázni na dobu 10 minut za pokojové teploty. Po 10 minutách byla skla vyjmuta a opláchnuta demineralizovanou vodou. Vzorokly tak byly postupně čištěny ve čtyřech jednotlivých lázních obsahujících aceton, isopropylalkohol, methanol a demineralizovanou vodu. Po každé lázni následoval výše zmíněný oplach demineralizovanou vodou.

Další fází byl proces sušení. Skla byla ponechána v držácích a zbytek demineralizované vody, použité při konečném oplachu, samovolně odkapával. Po sušení následovalo opalování povrchu skel za pomoci plamene plynové páječky. Tím bylo dosaženo dostatečné velikosti povrchové energie tj. vyšší než 72 mN/m.

Souhrn 2. čistící procedury:

- Mechanické čištění s využitím acetonu.
- Sada skel v teflonovém držáku umístěna do kádinky s organickým rozpouštědlem.
- Kádinka obsahující aceton byla umístěna do ultrazvukové lázně na 10 minut za pokojové teploty. Následoval oplach skel demineralizovanou vodou.
- Obsah kádinky byl změněn na isopropylalkohol. Poté byla umístěna do ultrazvukové lázně na 10 minut za pokojové teploty. Následoval oplach skel demineralizovanou vodou.
- Obsah kádinky byl změněn na methanol a byla umístěna do ultrazvukové lázně na 10 minut za pokojové teploty. Následoval oplach skel demineralizovanou vodou.
- Obsah kádinky byl změněn na demineralizovanou vodu a byla umístěna do ultrazvukové lázně na 10 minut za pokojové teploty. Následoval oplach skel demineralizovanou vodou.
- Samovolné sušení.
- Ošetření povrchu skla plamenem.

3.2 Příprava materiálu pro depozici

Po úpravě povrchových vlastností substrátu byla na řadě příprava materiálu určeného pro samotnou depozici. Jako materiál byla zvolena vodní disperze PEDOT:PSS č. 1142/155M (obr. 5 v příloze). Z důvodu zvýšení kvality deponované vrstvy je běžné, že do roztoků jsou před samotnou depozicí přidány látky, které upravují vodivost, smáčivost, mechanickou odolnost a případně jiné vlastnosti. V prvním zvoleném pokusu byl PEDOT:PSS promíchán na laboratorní třepačce při 1500 rpm po dobu 10 minut a poté deponován bez jakýchkoliv příměsí. Na základě nepříznivých výsledků, kdy deponovaný materiál viditelně nesmáčel povrch, bylo rozhodnuto, že pro zvýšení elektrické vodivosti a smáčivosti přidáme do roztoku ethylenglycol (EG) a isopropylalkohol (IPA) v koncentraci EG – 3% V/V a IPA – 15% V/V. Následovalo opětovné promíchání při 1500 rpm po dobu 10 minut. Takto připravený vzorek byl připraven pro depozici.

3.3 Variace postupu s následnou depozicí a sušením

Celý proces depozice je variací jednotlivých kroků, které musí splnit svůj účel co nejlépe. Před nalezením a odladěním finálního postupu přípravy vrstev PEDOT:PSS byly na 40 sklíčkách a 4 polyimidových fóliích provedeny testy dílčích kroků celého postupu od čištění, přes depozici až po následné sušení ve vakuu.

V předchozích subkapitolách byly uvedeny první kroky a jednotlivé způsoby jejich provedení před samotnou depozicí tj. příprava substrátu a materiálu. V následujících subkapitolách bude chronologicky popisována experimentální a iterativní modifikace postupu přípravy vodivých vrstev s cílem dosažení co nejlepší homogenity v dostupných laboratorních podmínkách. Mezi klíčové faktory, které po své modifikaci během experimentu značně přispěly k úspěchu při tvorbě vodivých vrstev, patří ošetření povrchu skla plamenem, aditiva přidaná do vodní disperze PEDOT:PSS (EG a IPA) a sušení ve vakuu.

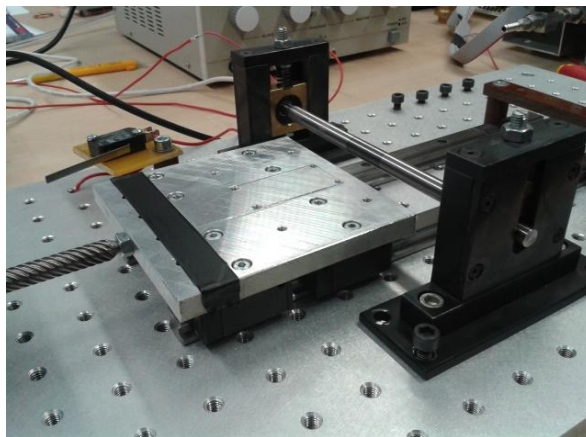
3.3.1 1. Experiment

Jedná se o úplně první postup, kdy byl použit nejlepší vzorek z první čisticí procedury zahrnující jednofázový cyklus čištění a ošetření povrchu skla plamenem. PEDOT:PSS č. 1142/155M rozptýlený ve vodě byl rozmíchán při 1500 rpm po 10 minut bez jakýchkoliv příměsí. Připravený substrát byl umístěn na posuvný stolek depozičního zařízení (obr. 5). Zařízení disponuje krokovým motorem, posuvným stolcem a držáky pro uchycení spirálového pravítka (obr. 6). Řídící jednotka krokového motoru je ovládána z PC za

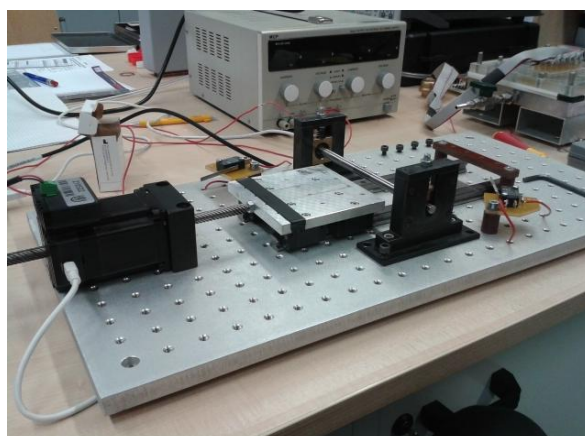
pomocí softwaru. V softwaru byla předem navolena rychlost (40 mm/s) a vzdálenost, kterou posuvný stolek urazí. Rychlost byla zvolena tak, aby nedocházelo k deformování deponovaného materiálu způsobené vysokou rychlostí depozice a zároveň byly omezeny vibrace tvořené krokovým motorem při pomaloběžném chodu. Do držáku bylo upevněno spirálové pravítko typu gapped rod s průměrem drátu ve vinutí 200 μm . Dále byl na substrát, umístěný na posuvném stolku, pipetou aplikován PEDOT:PSS o objemu 20 μl . Poté byla provedena depozice.

Cílem bylo dosáhnout rovnoměrné a homogenní vrstvy s co nejmenším počtem defektů. Zvolený postup nebyl schopen vyprodukovat ucelenou vrstvu materiálu PEDOT:PSS. Spirální pravítko nedokázala během depozice rovnoměrně nanést vrstvu materiálu po celé ploše substrátu. Mimo to docházelo k procesu odsmaččení (obr. 6 v příloze).

Lepších výsledků nebylo dosaženo ani při několásobném navýšení objemu aplikovaného materiálu na substrát, zvýšení rychlosti krokového motoru tj. rychlost depozice, nastavení vyššího přitlaku na spirálové pravítko.



Obr. 5 Posuvný stolek společně se substrátem



Obr. 6 Depoziční zařízení

3.3.2 2. Experiment

Při druhém experimentu byla zvolena druhá čisticí procedura. Vzhledem k různorodosti použitých organických rozpouštědel při čisticí proceduře se očekávalo důkladnější odstranění nečistot a s tím spojených defektů.

Spirálové pravítko typu gapped rod o průměru drátu ve vinutí 200 μm použité v předchozím postupu bylo nahrazeno spirálovým pravítkem typu single wire wound rod o průměru drátu ve vinutí 50 μm . Důvodem této změny byla malá hustota závitů a velký průměr drátu ve vinutí spirálového pravítka typu gapped rod, což vedlo k nedokonalému vrstvení materiálu při zvoleném objemu a nízké viskozitě deponovaného materiálu.

Do PEDOT:PSS č. 1142/155M byly přidány příměsi v podobě EG a IPA pro zlepšení jeho elektrické vodivosti a smáčivosti.

Poté co substrát prošel čisticí procedurou a byl podroben ošetření povrchu plamenem byl umístěn na posuvný stůl depozičního zařízení. Následovala aplikace materiálu PEDOT:PSS pipetou o objemu 40 μl . Objem byl navýšen, aby došlo k deponování vrstvy po celé ploše substrátu.

Byla nastavena rychlost depozice (40 mm/s) a poté byl spuštěn proces depozice.

Díky zvolenému postupu bylo dosaženo rovnoměrného vrstvení materiálu PEDOT:PSS po celé ploše substrátu. Kritický okamžik nastal po cca. 8 sekundách po dokončení depozice, kdy začalo probíhat samovolné odsmáčení tekuté vrstvy z povrchu substrátu. Po ustálení byl výsledek ve srovnání s prvním experimentem podobný, tzn deponovaný funkční materiál tvořil shluk kapiček rozptýlených po povrchu substrátu.

Pro potlačení odsmáčení byl povrch substrátu opalován po 2x delší dobu (12 sekund), než v předchozích experimentech, avšak ani tento úkon nepomohl předejít procesu odsmáčení. Došlo pouze k oddálení jeho nástupu a to o pár sekund.

3.3.3 3. Experiment

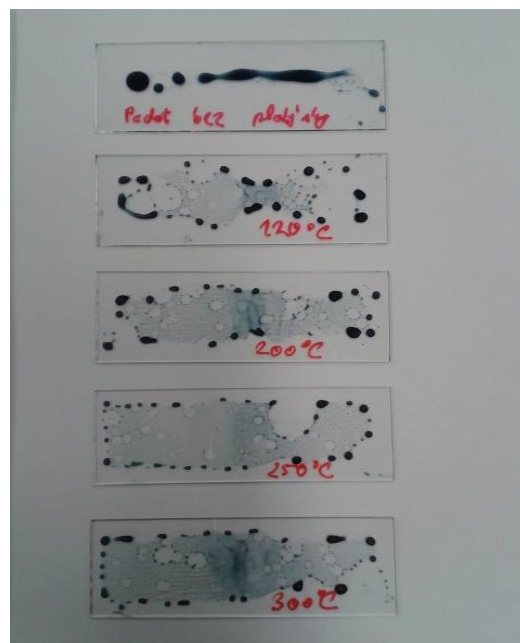
Čistící procedura společně s postupem depozice byla zachována z předchozího experimentu. Jedinou změnou prošel objem aplikovaného materiálu, a to ze 40 μl na 80 μl , ve snaze předejít nedostatku materiálu při depozici, což může mít za následek nehomogenitu vrstvy v celé ploše substrátu.

Hlavním úkolem bylo odstranění nežádoucího jevu, tj. odsmáčení. Jako první řešení bylo zvoleno umístění substrátu po depozici na 10 minut na laboratorní plotýnku typu Heidolph MR Hei-Standard o teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$.

Rychlé vysušení vrstvy spojené s její stabilizací a udržení homogenity v celé ploše mělo napomoci předejít procesu odsmáčení. První pokus, kdy byl substrát společně s deponovaným materiálem PEDOT:PSS neprodleně umístěn na plotýnku o teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$, nebyl úspěšný. Při kontaktu substrátu s plotýnkou nastal proces odsmáčení téměř okamžitě. Avšak byl zpozorován znatelný rozdíl mezi vzorkem, který byl a který nebyl umístěn na plotýnku. Vrstva, vytvořená na vzorku po sušení na plotýnce, se jeví jako ucelenější než vrstva na vzorku ponechaném pozvolnému schnutí za běžných atmosférických podmínek.

Vzhledem k těmto výstupům byl proveden pokus s postupným zvýšením teploty plotýnky na 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$ při zachování stejného postupu přípravy a depozice.

Pozorováním bylo zjištěno, že proces odsmáčení proběhl téměř okamžitě při vložení substrátu na plotýnku a to za jakékoliv zvolené teploty. Materiál PEDOT:PSS však usychal výrazně rychleji. Tím pádem tvořil materiál PEDOT:PSS při schnutí za vyšších teplot výrazně ucelenější vrstvu. Srovnání vzorků vytvořených v rozmezí teplot (120–300) $^{\circ}\text{C}$ je vidět na obrázku 7. Výsledná organická vrstva však stále nebyla dostatečně homogenní pro charakterizaci její elektrické vodivosti a tloušťky.



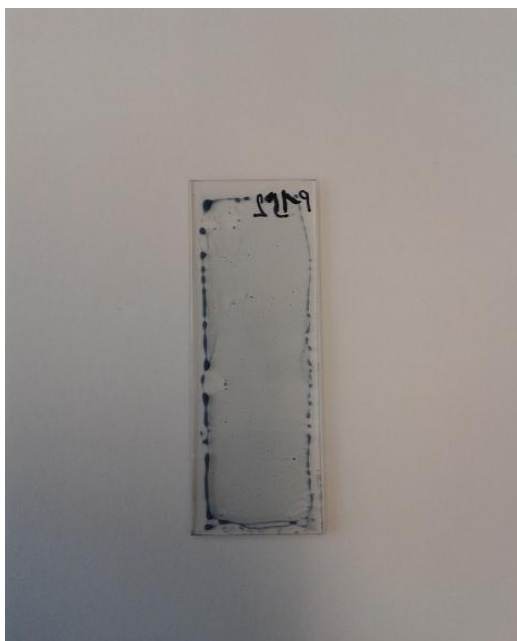
Obr. 7 Vzorky po sušení na plotýnce při různých teplotách

3.3.4 4. Experiment

U čtvrtého experimentu bylo použito spirálové pravítko typu wire wound rod o průměru drátu ve vinutí 20 μm . Použití menšího průměru drátu ve vinutí umožňuje vzhledem k menším drážkám mezi závity nanést tenčí vrstvu. Tím pádem materiál o stejném objemu snáze vyplní menší drážky a nedojde tak k defektům spojených s nedostatkem deponovaného materiálu při depozici. Čistící procedura a příprava materiálu určeného pro depozici zůstaly nepozměněny. Cílem bylo opět vysušit vrstvu, tím ji stabilizovat a zachovat tak její homogenitu. To vše za pomoci sušení za sníženého tlaku bez aplikace zvýšené teploty. Snížením tlaku bylo docíleno snížení teplot varu kapalin obsažených v disperzi PEDOT:PSS. V takových podmínkách dochází k sušení vrstvy i za pokojové teploty. Deponovaný vzorek byl ihned po depozici umístěn do vakuové pece typu Vacucell VUK-B2V/VU22, ze které byl následně odčerpán vzduch. Bohužel, rychlost čerpání vakuové membránové vývěvy neumožňovala v daném objemu pece dosáhnout dostatečně rychlého poklesu tlaku pro efektivní vysušení vrstvy před zahájením procesu odsmáčení. Při vložení vzorku do pece a následném odčerpání vzduchu, nastal proces odsmáčení při hodnotě (0.4–0.3) bar. Vývěva byla schopna odčerpat vzduch na min. hodnotu tlaku 0.2 bar a to až za 30 sekund.

Pro zvýšení efektivity při odčerpávání vzduchu byla použita podtlaková komůrka (obr. 7 v příloze) o mnohonásobně menším objemu, než kterou disponovala pec. Při srovnatelném výkonu použitých membránových vývěv tak bylo mezní úroveň vakua (1 mbar) dosaženo během několika sekund. Vakuovým vysušením vrstvy bylo zabráněno procesu odsmáčení a deponovaný vzorek si zachoval svou homogenitu (obr. 8).

Takto zvoleným postupem bylo připraveno šest vzorků na skle a dva vzorky na polyimidové fólii. Vzorky byly označeny jako P1xn, kde P1 značí materiál typu PEDOT:PSS č. 1142/155M, „x“ je označení pro použitý substrát (S–sklo, P–polyimidová fólie) a „n“ je přirozené číslo z intervalu 1–6 značící pořadí vzorku. Srovnání jednotlivých postupů je k vidění v tab. 2.



Obr. 8 Vzorek vytvořený při 4. experimentu

Tab. 2 Srovnání provedených postupů

Pokus číslo	Úkony provedené před depozicí		Nastavení depozice			Úkony po depozici
	Čistící procedura	Příprava materiálu	Průměr drátu (μm)	Objem materiálu (μl)	Rychost depozice (mm/s)	Sušení deponovaných vzorků
1	číslo 1	bez příměsí	200	20	40	-
2	číslo 2	EG + IPA	50	40	40	-
3	číslo 2	EG + IPA	50	80	40	sušení na plotýnce (120-300°C)
4	číslo 2	EG + IPA	20	80	40	vakuová pec/vakuová vývěva

3.4 Charakterizace vzorků

Posledním krokem v praktické části je samotné měření parametrů deponovaných vzorků. Na celkem osmi vzorcích byly měřeny dva parametry a to plošný odpor a tloušťka nanesené vrstvy. Pro měření plošného odporu byly použity dvě varianty měření a to s nehomogenním proudovým polem a s homogenním proudovým polem. V obou případech byla využita čtyřbodová metoda měření plošného odporu. Čtyřbodová metoda využívá čtyř hrotů/elektrod, kdy dvě vnější jsou proudové a nazývají se „force“ a dvě vnitřní snímající úbytek napětí na měřeném povrchu vzorku, zvané „sense“.

3.4.1 Měření plošného odporu v nehomogenním proudovém poli

První úkonem bylo měření povrchového odporu vzorku v nehomogenním proudovém poli. Pro měření byla využita čtyřbodová sonda Jandel připojená k digitálnímu laboratornímu multimetru Keithley 2700. Čtyřbodová sonda se vyznačuje čtyřmi kolineárními hroty, které mají přesně stanovenou vzdálenost „s“ (obr. 9). Výpočet plošného odporu vyplývá ze vztahu:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I} \cdot F1 \cdot F2 \quad [\Omega/\square] \quad (1)$$

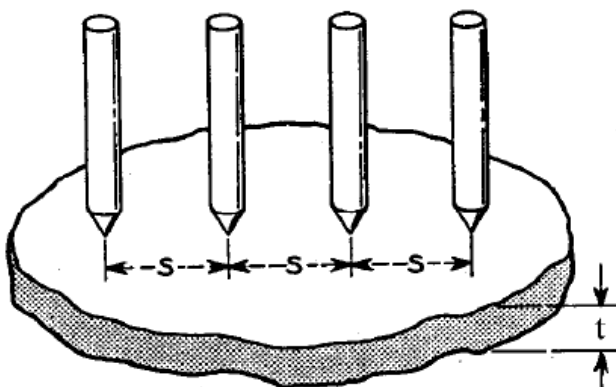
F1 a F2 jsou tzv. korekční faktory. F1 je korekční faktor tloušťky, který lze zanedbat za podmínky, že:

$$t < 0,23 \cdot s$$

Kde „t“ je tloušťka naneseného materiálu. Druhý korekční faktor plošné velikosti můžeme zanedbat v případě, že:

$$d > 29 \cdot s$$

Kde „d“ je delší rozměr souvislé plochy naneseného materiálu.



Obr. 9 Uspořádání kolineárních elektrod

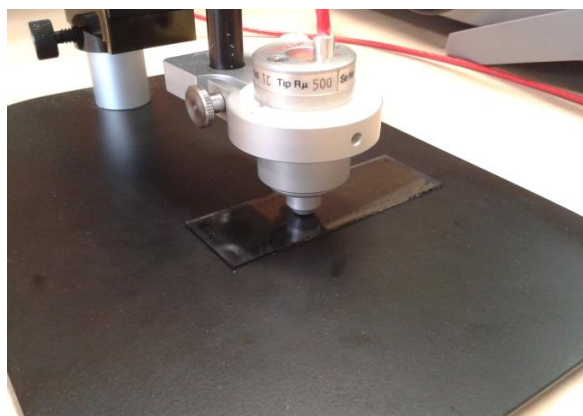
Při splnění těchto podmínek vznikne jednoduchá rovnice pro výpočet plošného odporu deponovaného vzorku.

V provedeném experimentu bylo možné korekční faktor tloušťky $F1$ zanedbat na základě odhadu výsledné tloušťky deponované vrstvy. Tloušťka deponované vrstvy je závislá na průměru drátu použitého ve vinutí spirálového pravítka ($20 \mu\text{m}$). Tloušťka deponované vrstvy „t“ odpovídá $0,173$ (konstanta pro výpočet mokré deponované vrstvy) $\cdot 0,0002$ (průměr vinutí). Po dosazení do nerovnice platí, že:

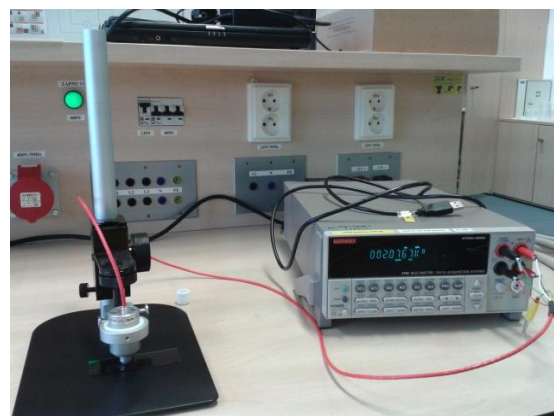
$$3,46 \cdot 10^{-6} < 2,3 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

Na základě toho lze konstatovat, že v případě provedeného experimentu byla podmínka splněna.

Při určení korekčního faktoru plošné velikosti $F2$ je možno odhadnout vzdálenost elektrod od okrajů vrstvy a tak předpokládat přibližnou velikost chyby, kterou lze prohlásit za přijatelnou a tudíž ji zanedbat.



Obr. 10 Čtyřbodová sonda Jandel pro měření plošného odporu



Obr. 11 Digitální laboratorní multimetr Keithley 2700

Měření bylo realizováno čtyřbodovou sondou Jandel (obr. 10) připojenou k digitálnímu laboratornímu multimetru Keithley 2700 s interním proudovým zdrojem pro aplikaci měřícího proudu v režimu měření odporu (obr. 11). Před samotným měřením bylo pro kontrolu správného nastavení všech prvků provedeno kontrolní měření na referenčním vzorku z ITO s předem známou hodnotou odporu $12,5 \Omega$.

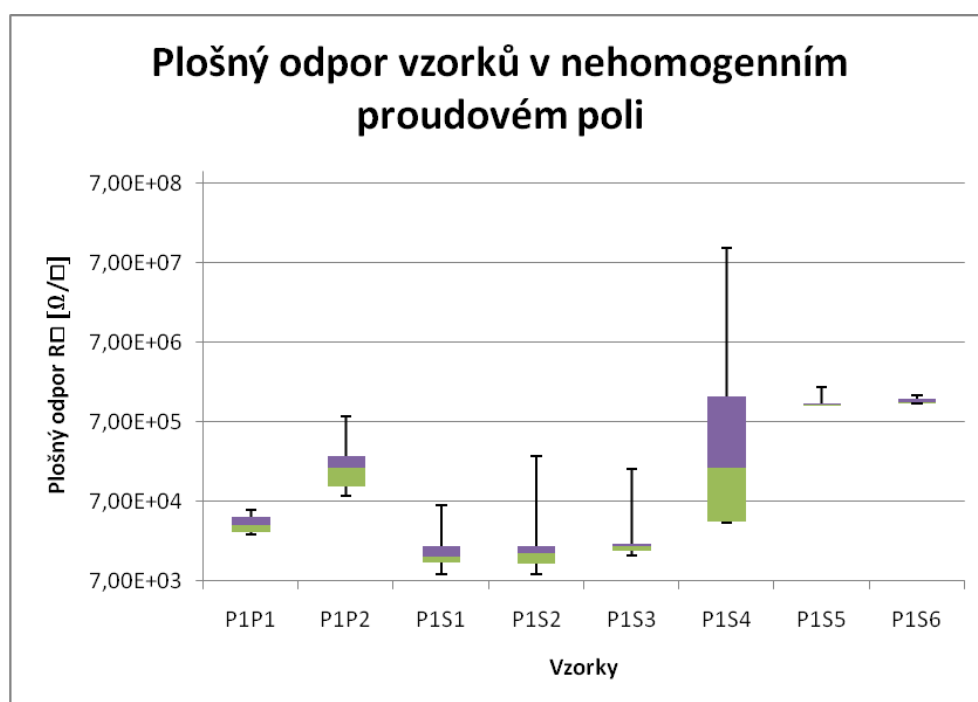
V režimu měření odporu byla zvolena automatická volba rozsahu, kdy přístroj aplikuje vhodný měřící proud a na základě napěťové odezvy zobrazí přímo hodnotu odpovídající hodnotě odporu měřeného vzorku. Z té je možné vypočítat velikost plošného odporu dosazením do vztahu (1).

Při tomto měření byly zjištěny nekonzistentní hodnoty odporu na různých měřicích rozsazích, tzn. vzorky vykazovaly proudově závislou napěťovou odezvu. Nelinearita $V-A$

charakteristiky může být způsobena zejména kontaktními efekty na rozhraní metalických elektrod a organické vodivé vrstvy. Vyloučit však nelze ani elektrochemické procesy uvnitř organické vrstvy. Vzhledem k výstupům tohoto měření byla dále provedena měření V–A charakteristiky s cílem zpřesnit výsledky a porozumět chování deponovaných vzorků.

Pro další měření byla použita napájecí a měřicí jednotka Keithley 2612B umožňující plný 4–kvadrantový provoz proudového i napěťového zdroje se souběžným měřením proudu i napětí. Tento přístroj také disponuje funkcemi pro měření V–A charakteristiky. Přístroj byl připojen k PC, kde byla pomocí softwaru *Automated characterization suite* proměřena V–A charakteristika jednotlivých vzorků. Před samotným měřením V–A charakteristik byla provedena kontrola nastavení jednotlivých komponent a to opětovným provedením kontrolního měření referenčního vzorku z ITO o odporu 12.5 Ω .

Měřeno bylo šest vzorků na skleněném substrátu a dva vzorky na polyimidovém fólii. Na prvním vzorku byla orientačně proměřena V–A charakteristika s cílem definovat omezený proudový měřicí rozsah v dostatečně lineární části charakteristiky. Pro každý vzorek bylo následně naměřeno deset V–A charakteristik v definovaném proudovém rozsahu. Kontakt hrotů s povrchem vzorku byl určen v místech s co nejmenším počtem viditelných defektů a také co nejblíže středu. Na 8 vzorcích bylo dohromady naměřeno 80 V–A charakteristik obsahujících celkem 1600 hodnot odporu.



Graf 1 Výsledky měření plošného odporu v nehomogenním proudovém poli. Chybovými úsečkami znázorněno variační rozpětí, zeleným sloupcem 2. kvartil a fialovým sloupcem 3. kvartil. v každé skupině hodnot pro jednotlivé vzorky.

3.4.2 Měření plošného odporu v homogenním proudovém poli

Po měření povrchového odporu v nehomogenním proudovém poli bylo na povrch vzorků natištěno pět elektrodových struktur tvořených vždy čtyřmi kolineárními elektrodami (obr. 12). Elektrody byly zvoleny tak, aby mohla být i nadále využita čtyřbodová metoda měření odporu. Rozteč jednotlivých kolineárních elektrod je 0.5 mm a jejich šířka je rovna 5 mm (obr. 13). Uvažujeme-li konstantní tloušťku odporové vrstvy pak motiv díky kolineárním elektrodám vytvoří přímé homogenní proudové a napět'ové pole tzn. že proudová hustota je v celé délce a šířce v ideálním případě konstantní. Napětí pro výpočet plošného odporu je měřeno na konstantní délce (0.5 mm) odporové vrstvy. Pro určení správné hodnoty proudu, odpovídající právě jednomu čtverci, je nutné naměřenou hodnotu vynásobit vhodným koeficientem. Koeficient lze určit jako podíl celkové šířky natištěných elektrod „w“ a roztečí mezi napět'ovými elektrodami „l“ pro zvolený rozměr plošného odporu. Pro výpočet plošného odporu je nutné vycházet z obecného vztahu pro určení elektrického odporu materiálu na základě jeho rezistivity a geometrických rozměrů:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \rho \cdot \frac{l}{w \cdot t} \quad [\Omega] \quad (2)$$

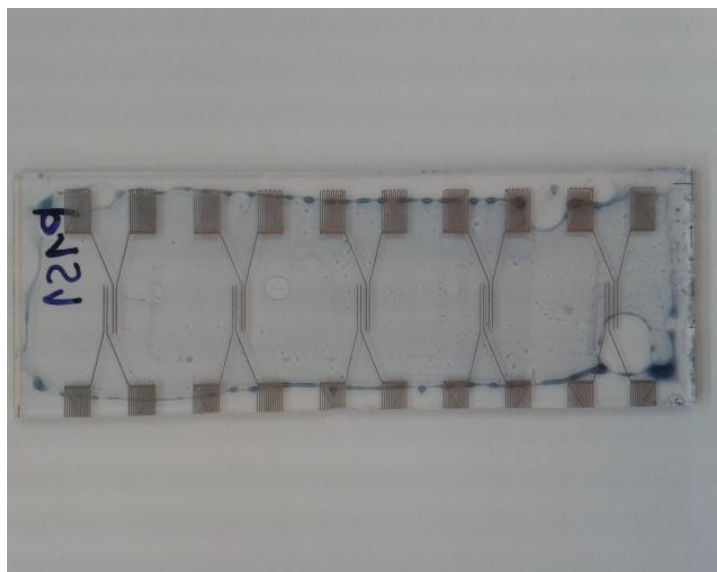
kde „ ρ “ je rezistivita materiálu, t je tloušťka naneseného materiálu, „ l “ je rozestup kolineárních elektrod ($L1$) a „ w “ je rovno délce kolineárních elektrod ($L2$) viz. obr. 13.

Pokud výše uvedený vztah omezíme na vymezený čtvercový plošný segment materiálu, pak platí $w = l$. Zavedením této podmínky získáme upravený vztah, který charakterizuje tzv. plošný odpor materiálu (3).

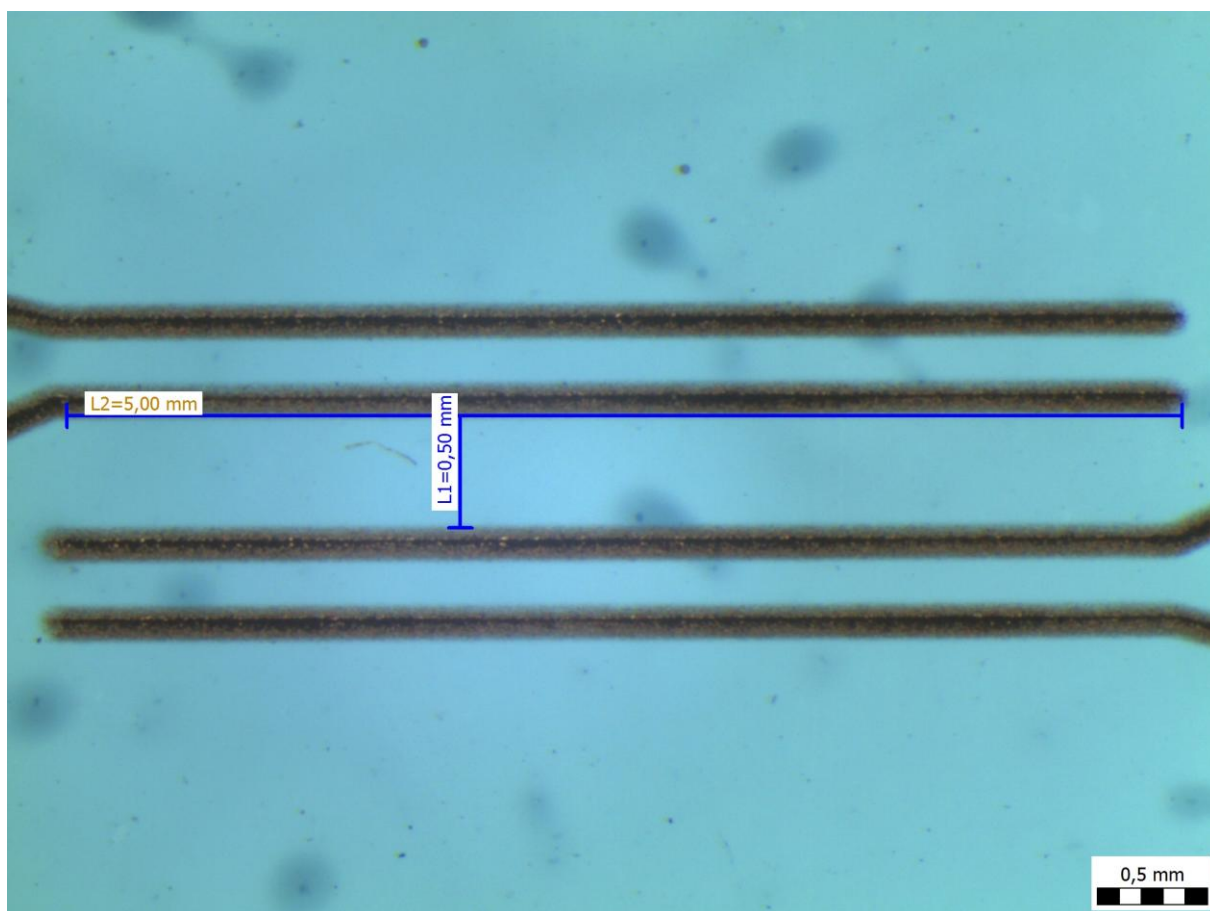
$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} = R \cdot \frac{w}{l} \quad [\Omega/\square] \quad (3)$$

Tisk elektrodových struktur pro měření plošného odporu organických vrstev byl proveden na zařízení Aerosol Jet 300–UP system metodou Aerosol Jet Printing. Jako materiál pro tisk těchto elektrod byl zvolen vodivý inkoust Paru Ag PJ–007–AJ, který se po depozici po dobu 10 minut sintroval v horkovzdušné peci při teplotě 130 °C. Pro zvýšení mechanické odolnosti ve styku s elektrickými svorkami bylo na kontaktní plošky natištěných elektrodových struktur nanášeno dvousložkové vodivé lepidlo s Ag plnivem. Následovalo desetiminutové vytvrzení v horkovzdušné peci při 120 °C.

Po připojení svorek k natištěným elektrodám byla znova proměřena V–A charakteristika (graf 2) na všech 8 vzorcích, a to vždy na všech 5–ti kolineárních elektrodových systémech rovnoměrně rozmístěných v celé ploše vzorků. Celkem bylo naměřeno 800 různých hodnot odporu, které byly dosazením do vztahu (3) přepočítány na hodnoty plošného odporu (graf 3).

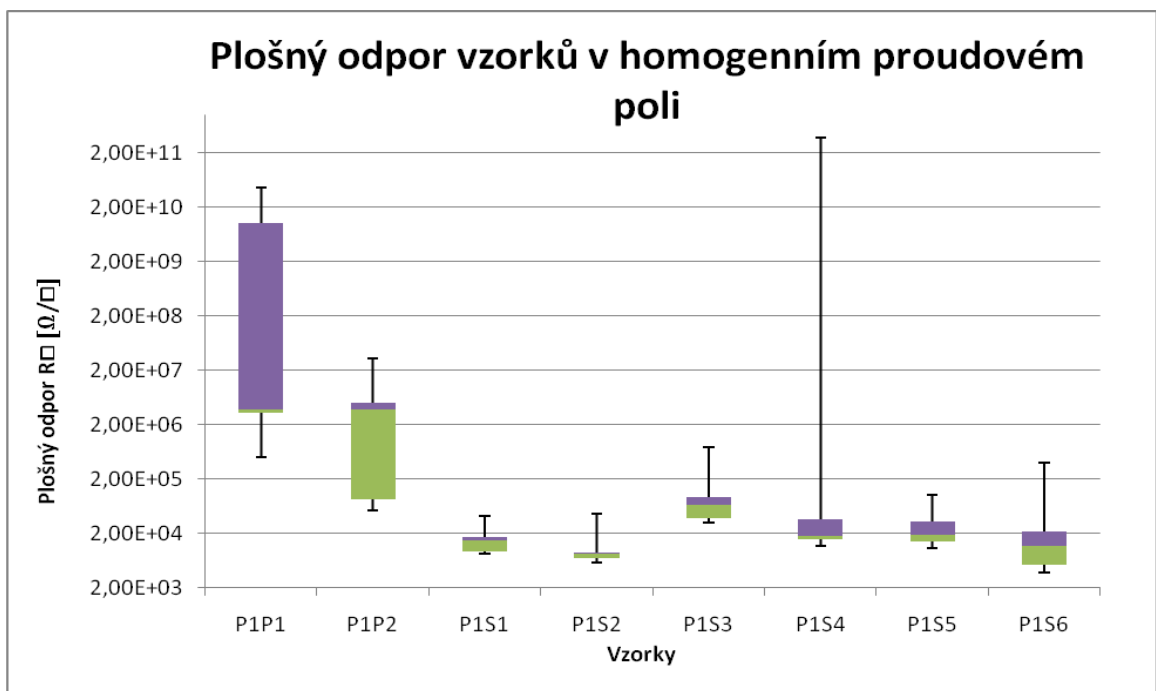
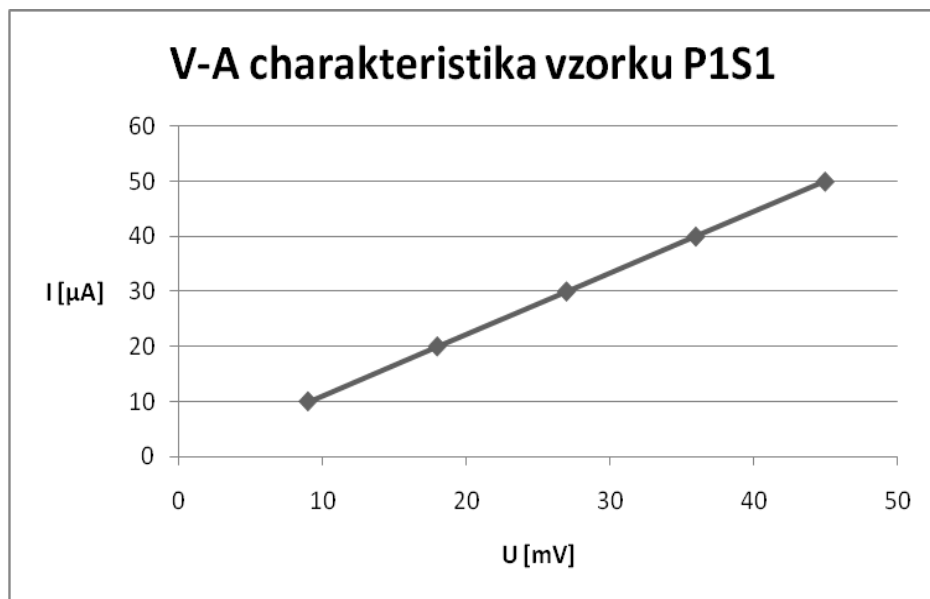


Obr. 12 Pět struktur tvořených vždy čtyřmi kolineárními elektrodami



Obr. 13 Detail natištěných kolineárních elektrod

Graf 2 V-A charakteristika vzorku P1S1



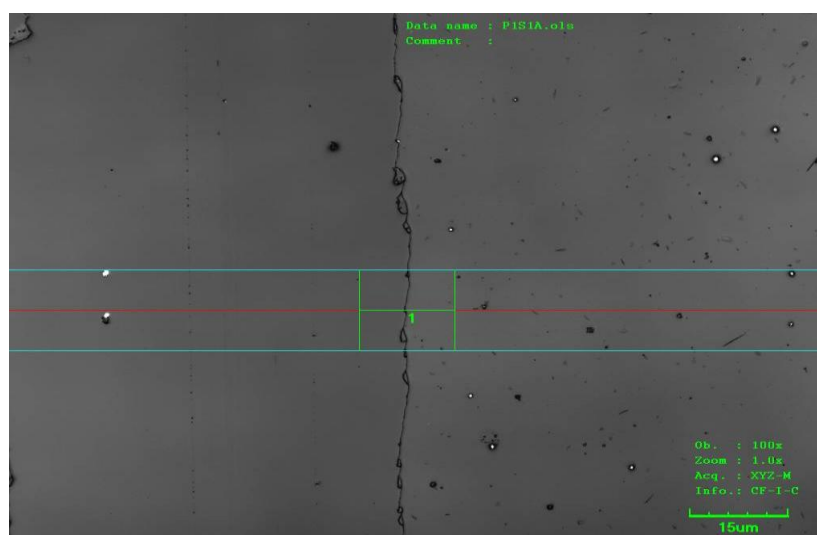
Graf 3 Výsledky měření plošného odporu v homogenním proudovém poli.

Chybovými úsečkami znázorněno variační rozpětí, zeleným sloupcem 2. kvartil a fialovým sloupcem 3. kvartil. v každé skupině hodnot pro jednotlivé vzorky.

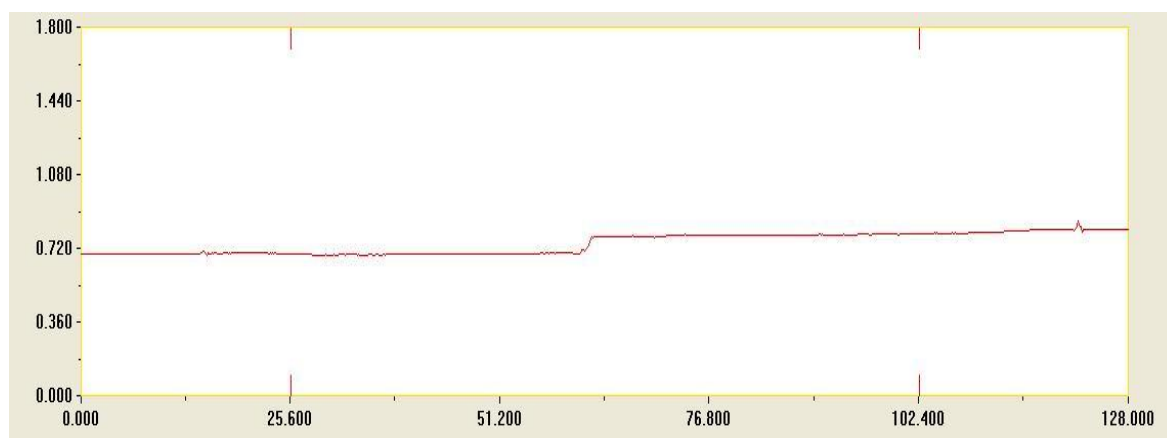
3.4.3 Optická inspekce a měření tloušťky deponované vrstvy

Po provedení elektrických měření byly vybrány tři vzorky (P1S1, P1S2, P1S4) s nejmenším viditelným počtem defektů. Na jednotlivých vzorcích byla provedena optická inspekce natištěných elektrod na stereomikroskopu Olympus SZX10.

Dále bylo na těchto vzorcích provedeno měření tloušťky vrstvy pomocí konfokálního laserového mikroskopu Olympus LEXT OLS3000 při zvětšení 2400x. Využitím pomocného sklíčka byly na každém ze tří vzorků manuálně vytvořeny tři vrypy (A, B, C), v nichž byla měřena tloušťka deponovaných organických vrstev (obr. 14). Dále byl na každém ze tří vzorků vždy v jednom vrypu změřen povrchový 3D profil vrstvy (graf 3) Naměřené hodnoty jsou uvedeny v příloze tab. 3.



Obr. 14 Pohled shora na hranu vrypu pro měření tloušťky organické vrstvy na vzorku P1S1



Graf 3 3D profil povrchu vzorku P1S1 (v oblasti vyznačené na obr. 14)

3.5 Diskuze výsledků

V dostupných laboratorních podmínkách byl ověřen postup při deponování vodivých organických vrstev metodou depozice z kapalně fáze zvané spiral coating. Před dosažením 8 měřitelných vzorků byly na 40 laboratorních sklech a 4 polyimidových fóliích odzkoušeny jednotlivé dílčí kroky, které postupně vedly k vytvoření tenkých homogenních vrstev.

Čistící procedura využívající ultrazvukovou lázeň v kombinaci s posloupností vybraných organických rozpouštědel (aceton, IPA a methanol) byla využita pro odstranění nečistot z povrchu substrátů.

Vzhledem k vysokému povrchovému napětí vody obsažené v disperzi PEDOT:PSS 1142/155M a hydrofóbnosti substrátu bylo nutné najít způsob, jak předejít defektům spojeným s povrchovými silami. Nejdříve byla pro snížení povrchového napětí disperze a zvýšení její elektrické vodivosti přidána dvě aditiva: IPA 15% V/V a EG 3% V/V. Dále byl povrch substrátu ošetřen za pomoci plamene plynové páječky. Tím bylo dosaženo zvýšení povrchové energie substrátu, a tedy zlepšení smáčivosti povrchu.

Samotná depozice proběhla na automatickém depozičním zařízení.

Vzorek byl po depozici umístěn do vakuové komůrky, ze které byl následně vývěvou odčerpán vzduch. Zde byl sušen po 1 minutu.

Výsledkem tohoto postupu bylo vytvoření relativně souvislé homogenní vrstvy PEDOT:PSS na obou substrátech. Lze tedy konstatovat, že metoda spiral coating byla úspěšně aplikována při přípravě laboratorních vzorků. Její výhodou je rychlost a jednoduchost depozice. V relativně krátkém čase lze vytvořit velké množství kvalitních vzorků vhodných pro testování.

Nicméně je nutné věnovat vyšší pozornost přípravě substrátu a materiálu před samotnou depozicí. Je vhodné znát vlastnosti deponovaného materiálu, jako například povrchové napětí a vzhledem k tomu upravit vlastnosti substrátu tzn. povrchovou energii, aby se předešlo vzniku defektů (zejména odsmáčení a nerovnoměrné tloušťce vrstvy).

Dále je nutné zvolit dostatečný objem deponovaného materiálu v závislosti na zvoleném průměru drátu ve vinutí spirálového pravítka. Podmínkou vytvoření homogenní vrstvy s konstantní tloušťkou je právě dostatečné množství kapalného materiálu, které zcela vyplní drážku mezi jednotlivými závity vinutí spirálového pravítka. Proto je lepší vždy zvolit vyšší objem deponovaného materiálu i za cenu jeho ztráty při přesahu okraje během depozice.

Za předpokladu provedení shodného postupu při přípravě všech osmi vzorků je ideálním výsledkem konstantní plošný odpor všech vrstev na obou substrátech (sklo, polyimidová

fólie) a to v celé jejich ploše. Výsledky by měly být srovnatelné i při využití dvou různých metod měření plošného odporu (homogenní, nehomogenní proudové pole). V případě provedeného experimentu jsou výsledky měření plošného odporu napříč všemi vzorky různorodé. V případě deponované vrstvy na polyimidovou fólii je zřetelné, že plošný odpor je zásadně vyšší než plošný odpor vrstev deponovaných na skle. Příčinnou odlišných výsledků může být například odlišná povrchová energie dosažená ošetřením povrchu substrátů plynovou páječkou. Rozdíl těchto energií pak může mít zásadní roli při depozici materiálu a jeho smáčivosti. Vzhledem k vyšším naměřeným hodnotám plošného odporu na polyimidové fólii lze soudit, že tyto výsledky mohou být způsobeny právě defekty spojenými s nízkou smáčivostí kapaliny na tomto typu substrátu.

Při měření plošného odporu v nehomogenním proudovém poli čtyřbodovou metodou byly v některých případech zaznamenány velice nekonzistentní výsledky. Na základě optické inspekce lze přisuzovat tuto variabilitu defektům vzniklým při depozici. Mezi defekty patří například nízká a nebo vysoká koncentrace hmoty v ojedinělých místech vrstvy. Další příčinou nekonzistence elektrického odporu mohlo být narušení struktury vrstvy v místech styku elektrod a vrstvy při mechanickém kontaktování (tzn. při měření jehlovou sondou Jandel). Konstatováním výše zmíněných argumentů lze odvodit jistou chybu, která při měření vznikla a vedla ke zvýšení plošného odporu vrstvy.

Natištění kolineárních elektrod s přesně stanovenými geometrickými rozměry přímo na povrch deponované vrstvy vedlo k vytvoření podmínek pro vznik homogenního proudového pole. V případě měření plošného odporu v homogenním proudovém poli lze předpokládat vznik chyby, která může být způsobena, stejně jako v předešlém případě, nízkou a nebo vysokou koncentrací hmoty v ojedinělých místech vrstvy. Mezi další příčiny vzniku chyby lze uvažovat i prolínání materiálu jako stříbrného inkoustu a PEDOT:PSS při tisku elektrod a tím vytvoření určité nehomogenity vrstvy v okolí tištěných elektrod. V neposlední řadě je nutné uvést i nedokonalé natištění těchto elektrod, které může vést ke vzniku chyby při měření plošného odporu.

Srovnáním výsledků z obou provedených měření plošného odporu jednotlivých vzorků je zřetelné, že kromě vzorků P1S1 a P1S2 docházelo k velice výrazným odchylkám. Tyto odchylky mohou být způsobeny právě defekty popsány výše tzn., že vrstva těchto vzorků se jeví jako nehomogenní. V případě vzorků P1S1 a P1S2 lze na základě získaných výsledků konstatovat, že v porovnání s ostatními vzorky vykazují v obou provedených měření plošného odporu srovnatelné hodnoty, což svědčí o jisté homogenitě vrstvy.

Měření tloušťky tří vybraných vzorků na třech různých místech (vrypech) se pohybuje okolo

0,1 μm . Tloušťka deponovaného filmu je tedy přibližně $200 \times$ menší než byl průměr použitého drátu ve vinutí (20 μm). V teoretické části je uvedeno, že tloušťku deponované vrstvy lze odhadnout na základě jednoduchého přepočtu. Platí totiž, že tloušťka nanesené vrstvy je $5 \times$ menší než je průměr drátu vinutí. Ovšem to platí pro čerstvě deponované vrstvy, které ještě neprošly procesem sušení či jinými úpravami povrchu. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že tloušťka čerstvě deponované vrstvy po sušení může ještě výrazně klesnout v závislosti na podílu pevné složky v kapalně tiskové formulaci. Při měření 3D profilu je patrná relativně neměnná tloušťka vrstvy, která také svědčí o jisté homogenitě vrstvy.

Závěr

Cílem předkládané bakalářské práce bylo shrnout princip metody depozice materiálů z kapalné fáze zvané spiral coating a ověřit její využití při přípravě struktur na bázi organických vodivých materiálů. S využitím získaných znalostí při zpracování teoretické části této práce bylo provedeno praktické ověření metody spiral coating při přípravě struktury organického materiálu PEDOT:PSS.

Hlavním úkolem praktické části bylo vytvoření homogenní tenké vrstvy deponovaného materiálu, která měla být následně podrobena měření plošného odporu v homogenním a nehomogenním proudovém poli a měření tloušťky nanesené vrstvy.

Zvoleným postupem, zahrnujícím čisticí proceduru substrátu, úpravu povrchové energie substrátu, úpravu tekuté formulace materiálu PEDOT:PSS, depozici na automatickém depozičním zařízení následovanou sušením ve vakuu, bylo vytvořeno 8 měřitelných vzorků (6 na skle a 2 na polyimidové fólii).

Vytvořené vzorky dokládají, že metoda depozice materiálů z kapalné fáze zvaná spiral coating je v laboratorních podmínkách využitelná pro jednoduché a rychlé vytvoření homogenních vrstev materiálu vhodných pro jejich další charakterizaci.

Naměřené výsledky plošného odporu jsou v některých případech velice nekonzistentní především z hlediska značného výskytu defektů vytvořených během postupu depozice. Snížení výskytu defektů by mohlo být docíleno modifikací zvoleného postupu. Tím by došlo v některých případech ke značnému snížení plošného odporu.

Postup zvolený v tomto experimentu má dozajista své rezervy, které při delším testování a zkoumání mohou být sníženy, čímž by bylo dosaženo lepších výsledků.

Vzhledem k výhodám spiral coatingu, jako jsou nízké náklady, rychlost, možnost velkoplošného vrstvení a celková efektivnost této metody, lze předpokládat její využití v oboru elektrotechniky při tvorbě izolačních fólií, plošných tenkovrstvých dielektrik nebo právě při přípravě organických vodivých struktur s uplatněním ve flexibilní elektronice, fotovoltaice apod.

Seznam použité literatury a dalších informačních zdrojů

- [1] TRACTON, Arthur a. *Coating Technology Handbook 3rd edition*. Boca Raton: CRS Press, 2006. ISBN 9781574446494.
- [2] MENG, Yan, Xiao Bing XU, Hu LI, Yan WANG, Er Xiong DING, Ze Chen ZHANG a Hong Zhang GENG. Optimisation of carbon nanotube ink for large-area transparent conducting films fabricated by controllable rod-coating method. *Carbon* [online]. 2014, roč. 70, s. 103–110. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2013.12.078
- [3] WANG, Jie, Minghui LIANG, Yan FANG, Tengfei QIU, Jin ZHANG a Linjie ZHI. Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Advanced Materials* [online]. 2012, roč. 24, č. 21, s. 2874–2878. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201200055
- [4] GUTOFF, EB a ED COHEN. *Coating and Drying Defects: Trouble shooting Operating Problems*. 2nd ed. B.m.: Wiley Interscience, 2006.
- [5] *BUSCHMAN CORPORATION* [online]. 2008 [vid. 23. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.buschmancorp.com>
- [6] *R.D. SPECIALTIES* [online]. [vid. 23. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.rdspecialties.com>
- [7] *PAUL N. GARDNER COMPANY Inc.* [online]. [vid. 23. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.gardco.com>
- [8] GULRAJANI, M. *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*. New Delhi: Woodhead Publishing, 2013. ISBN 978-0-85709-433-9.
- [9] DIAMOND, Arthur a David WEISS. *Handbook of Imaging Materials, Second edition*. New York: CRC Press, 2001. ISBN 978-0824789039.
- [10] KANNAN, a. M., S. SADANANDA, D. PARKER, L. MUNUKUTLA, J. WERTZ a M. THOMMES. Wire rod coating process of gas diffusion layers fabrication for proton

- exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2008, roč. 178, č. 1, s. 231–237. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.020
- [11] NIU, Z. Q., W. Y. ZHOU, J. CHEN, G. X. FENG, H. LI a Y. S. HU. A repeated halving approach to fabricate ultrathin single-walled carbon nanotube films for transparent supercapacitors. 2013.
- [12] BAE, S., H. KIM, Y. LEE, X. XU, J. S. PARK, Y. ZHENG, J. BALAKRISHNAN, T. LEI, R. H. KIM, Y. I. SONG, K. S. KIM, B. OZYILMAZ, J. AHN a B. HONG. *Nat. Nanotechnol.* 2010.
- [13] ARTUKOVIC, E., M. KAEMPGEN, D. S. HECHT, S. ROTH a G. GRURNER. *Nano Lett.* 2005.
- [14] WANG, X., L. J. ZHI a K. MULLEN. *Nano Lett.* 2008, roč. 8, s. 323.
- [15] HECHT, D. S., Li HU a Glen IRVIN. *Adv. Mater.* 2011.
- [16] HECHT, David S. hydrophilic, Liangbing HU a Glen IRVIN. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced Materials* [online]. 2011, roč. 23, č. 13, s. 1482–1513. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201003188
- [17] YU, Z. N., Y. Q. LI, F. XIA a W. XUE. *Surf. Coat. Technol.* 2009, roč. 131, s. 204.
- [18] IJIMA, S. a T. ICHIHASHI. *Nature.* 1993.
- [19] MATĚJKOVÁ, Jiřina a Ondřej JAŠEK. *Depozice uhlíkových nanotrubeček metodou PECVD a jejich analýza.* 2005.
- [20] KITANO, Takahiro, Yutaka MAEDA a Takeshi AKASAKA. Preparation of transparent and conductive thin films of carbon nanotubes using a spreading/coating technique. *Carbon* [online]. 2009, roč. 47, č. 15, s. 3559–3565. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2009.08.027
- [21] KIM, B. J., S. H. HAN a J. S. PARK. Sheet resistance, transmittance and chromatic property of CNT coated with PEDOT:PSS films for transparent electrodes of touch

- screen panels. *Thin Solid Films* [online]. 2014, s. 5. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf2014.08.015>
- [22] SIERROS, K. a., D. S. HECHT, D. a. BANERJEE, N. J. MORRIS, L. HU, G. C. IRVIN, R. S. LEE a D. R. CAIRNS. Durable transparent carbon nanotube films for flexible device components. *Thin Solid Films* [online]. 2010, roč. 518, č. 23, s. 6977–6983. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2010.07.026
- [23] MEITL, M. A., Y. ZHOU, A. GAUR, S. JEON, M. L. USREY a M. S. STRANO. solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films. *Lett. Nano.* 2004, s. 1643–1647.
- [24] ABDELHALIM, A., A. ABDELLAH, G. SCARPA a P. LUGLI. Fabrication of carbon nanotube thin films on flexible substrates by spray deposition and transfer printing. *Carbon.* 2013, s. 72–79.
- [25] GENG, H. Z., K. K. KIM, K. P. SO, Y. S. LEE a Y. CHANG. Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, s. 7758–7759.
- [26] MIRRI, F., Ma. AWK, T. T. HSU a N. BEHABTU. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating. *ACS Nano.* 2012, s. 9737–9744.
- [27] BEECHER, P., P. SERVATI, A. ROZHIN a A. COLLI. Ink- jet printing of carbon nanotube thin film transistors. *J. Appl. Phys.* 2007.
- [28] MEI, X. G. a J. Y. OUYANG. Highly conductive and transparent single-walled carbon nanotube thin films frabricated by gel coating. *J. Mater. Chem.* 2011, s. 17842–17849.
- [29] GENG, Hong Zhang, K. K. KIM, K.P. SO, Y. S. LEE, Y. CHANG a Y. H. LEE. Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films. 2007, s. 7758–9.
- [30] *The University of Manchester* [online]. [vid. 14. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/menu.php>

- [31] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S.V. MOZOROV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA a A. A. FIRSOV. *Science*. 2004, roč. 666, s. 306.
- [32] ZHANG, Y. B., J. P. SMALL, W. V. PONTIUS a P. KIM. *Appl. Phys. Lett.* 2005, s. 86.
- [33] LI, X. S., W. W. CAI, J. H. AN, S. KIM, J. NAH, D.X. YANG, R. PINER, A. VELAMAKNNI, I. JUNG, E. TUTUC, S. K. BANERJEE, L. COLOMBO a R. S. RUOFF. *Science*. 2009, roč. 1312, s. 324.
- [34] PARK, S. a R. S. RUOFF. *Nat. Nanotechnol.* 2009, roč. 217, s. 4.
- [35] WEI, D. C., Y. Q. LIU, Y. WANG, H. L. ZHANG, L. P. HUANG a G. YU. *Nano Lett.* 2009, roč. 1752, s. 9.
- [36] REINA, A., X. T. JIA, J. HO, D. NEZICH, B. SON, V. BULOVIC, M. S. DRESSELHAUS a J. KONG. *Nano Lett.* 2009, roč. 30, s. 9.
- [37] BECERRIL, H. A., J. MAO, Z. LIU, R. M. STOLTENBERG, Z. BAO a Y. CHEN. *ACS Nano*. 2008, roč. 463, s. 2.
- [38] KHODAGHOLY, D., J. RIVNAY, M. SESSOLO a M. GURFINKEL. *Nat. Commun.* 2013.
- [39] VAN REENEN, S., M. SCHEEPERS, K. VAN DE RUIT, D. BOLLEN a M. KEMERINK. Explaining the effects of processing on the electrical properties of PEDOT:PSS. *Organic Electronics* [online]. 2014, s. 3710–3714. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2014.10.029
- [40] MARTIN, B. D., N. NIKOLOV, S. K. POLLACK, A. SAPRIGIN, R. SHASHIDAR a F. ZHANG. *Synth. Mat.* 2004, s. 187–193.
- [41] ELSCHNER, A. a W. LÖVENLICH. *MRS Bull.* 2011, s. 794–798.
- [42] RAJAONA, H., J. RIVNAY, E. STAVRINIDOU, P. LELEUX a D. KHODAGHOLY. *Adv. Mat.* 2013, s. 4488–4493.

- [43] KERGOAT, L., B. PIRO, D. T. SIMON a M. C. PHAM. *Adv. Mat.* 2014, s. 5658–5664.
- [44] ZHANG, Shiming, Prajwal KUMAR, Amel Sarah NOUAS, Laurie FONTAINE, Hao TANG, Fabio CICOIRA, Shiming ZHANG, Prajwal KUMAR, Amel Sarah NOUAS a Laurie FONTAINE. Solvent-induced changes in PEDOT : PSS films for organic electrochemical transistors [online]. 2015, roč. 014911. Dostupné z: doi:10.1063/1.4905154
- [45] *Drying of CleviosTM Coatings* [online]. [vid. 28. květen 2015]. Dostupné z: <http://www.heraeus-clevios.com/en/technology/drying.aspx>
- [46] KIM, N., S. KEE, S. H. LEE, B. H. LEE, Y. R. KAHNG a Y. R. JO. *Adv. Mat.* 2014, s. 2268–2272.
- [47] LIN, Yow Jon, Jian Jhou ZENG a Cheng Lung TSAI. Enhancement of the carrier mobility of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) by incorporating reduced graphene oxide. *Applied Physics Letters* [online]. 2012, roč. 101, č. 5. ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4740073
- [48] BLACKBURN, J. L., T. M. BARNES, M. C. BREARD a Y. H. KIM. Transparent single-walled carbon nanotubes network with precisely tuneable ratios of semiconducting and metallic nanotubes. *ACS Nano* 2. 2008.
- [49] FENG, Y., Y. MIYATA, K. MATSUSHI a H. KATAURA. High-efficiency separation of single-walled carbon nanotubes by self generated density gradient ultracentrifugation. *J. Phys. Chem.* 2011.
- [50] CHANDRA, B., A. AFZALI a N. KHARE. Stable charge-transfer doping of transparent single-walled carbon nanotube films. *Chem. Mat* 22. 2010.
- [51] PARK, J., A. LEE, Y. YIM a E. HAN. Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes. *Synth. Met.* 2011.
- [52] ZHANG, J., L. GAO, J. SUN, Y. LIU a J. WANG. Incorporation of single-walled carbon nanotubes with PEDOT:PSS in DMSO for the production of transparent conducting films. *Diam, Relat. Mater.* 22. 2012.

- [53] PARK, C., S. W. KIM, Y. S. LEE, S. H. LEE a K. H. SONG. Spray coating of carbon nanotube on polyethylene terephthalate film for touch panel application. *Nanotechnol.* 2012.
- [54] KUMAR, P., K. SANTHAKUMAR, J. TATSUGI a P. K. SHIN. Comparison of properties of polymer organic solar cells prepared using highly conductive modified PEDOT:PSS films by spin- and spray-coating methods. *Appl. Phys.* 53. 2014.
- [55] HECHT, D. S., D. THOMAS, L. HU, C. LADOUS a T. LAM. Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens. *Soc. Inf. Dsp.* 17. 2009.
- [56] LIN, Y. J. a Y. C. SU. *J. Appl. Phys.* 2012, č. 073712.
- [57] LIN, Y. J., F. M. YANG, C. Y. HUANG, W. Y. CHOU, J. CHANG a Y. C. LIEN. *Appl. Phys. Lett.* 2007, č. 092127.
- [58] MOUJOURD, A., S. H. OH, K. Y. HEO, K. W. LEE a H. J. KIM. *Org. Electron.* 2009, č. 785.
- [59] OUYANG, J., Q. XU, C. W. CHU, Y. YANG, G. LI a J. SHINAR. *Polymer.* 2004, č. 2861.

Přílohy



Obr. 1 Testovací sada povrchové energie společnosti Plasmateat



Obr. 2 Organická rozpouštědla v kanistrech a stříčkách společně s použitými kádinkami a teflonovými držáky



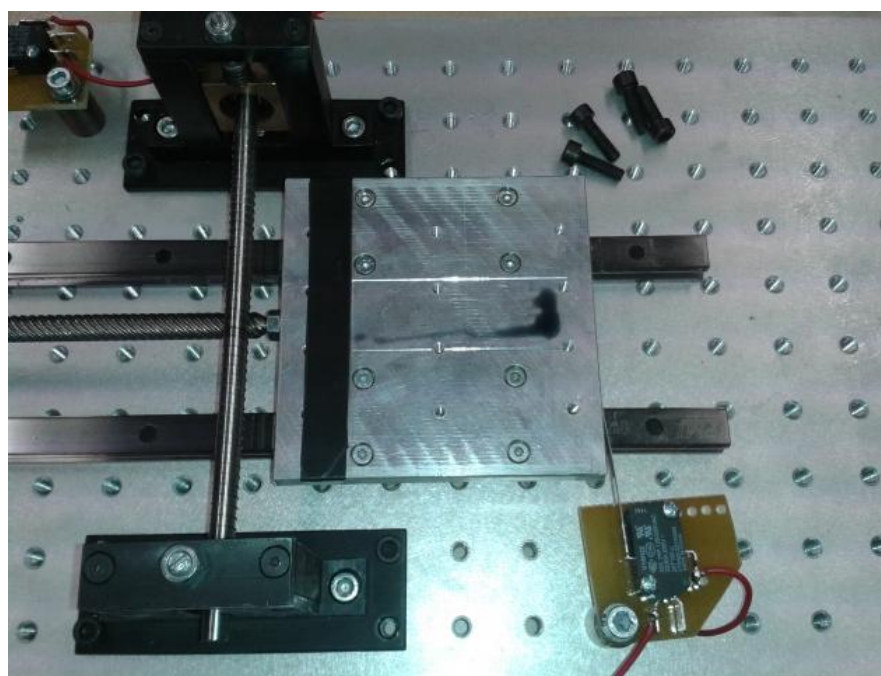
Obr. 3 Ultrazvuková čistička s kádinkou obsahující sadu vzorků v roztoku IPA 50%



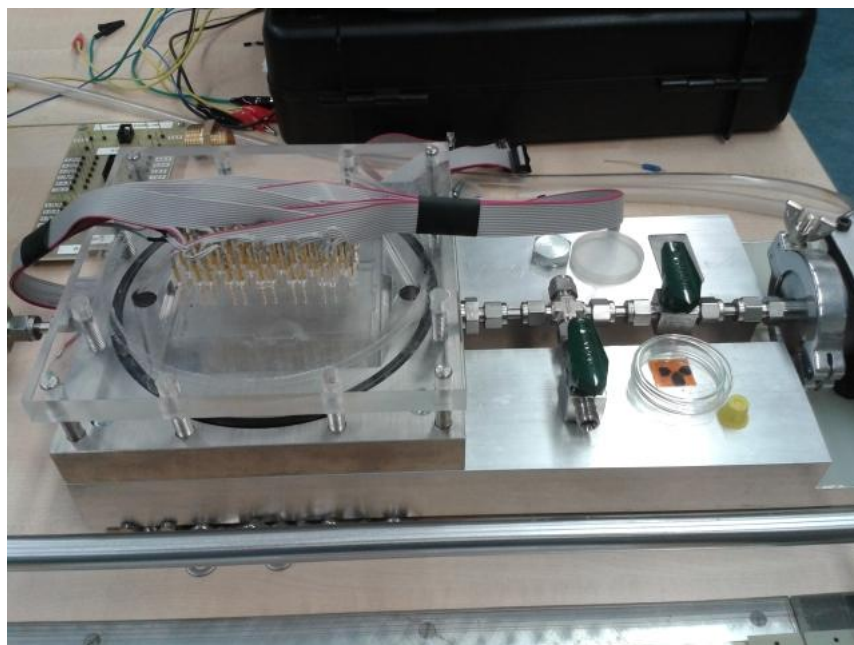
Obr. 4 Plynová páječka použitá pro ošetření povrchu substrátu



Obr. 5 Vpravo použitý typ PEDOT:PSS č. 1142/155M



Obr. 6 První experiment s nevydařenou depozicí materiálu PEDOT:PSS



*Obr. 7 Komůrka a systém ventilů
vakuové membránové vývěvy*