

Kornelia KADAC*, Jacek NOWACZYK
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
*e-mail: k_kadac@doktorant.umk.pl

Poli (tereftalan etylenu) do zastosowania w układach elektronicznych

Streszczenie: Poli (tereftalanu etylenu) – PET – jest polimerem o bardzo dobrych właściwościach izolujących ($\rho=10\text{--}11 \Omega \text{ m}^{-1}$). Przedmiotem niniejszej publikacji jest analiza właściwości PET w formie czystego materiału polimerowego oraz recyklatu. Poli(tereftalanu etylenu) badany był w postaci układów z naniesionymi dwustronnie kontaktami wykonanymi ze srebra lub nanosrebra. Dla otrzymanych struktur warstwowych na bazie folii PET przeprowadzono badania charakterystyk prądowo-napięciowych i pomiary przewodności właściwej. Szczegółowa analiza przygotowanych warstw i struktur powstających na bazie opisywanych tworzyw uzasadniona jest przede wszystkim przez wzgląd na potencjalne zastosowania PET w obszarze tzw. „przezroczystej elektroniki”.

Słowa kluczowe: poli (tereftalan etylenu), recyklat, właściwości elektryczne

POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FOR USE IN ELECTRONIC CIRCUITS

Summary: Poly (ethylene terephthalate) – PET – is a polymer with excellent insulating properties ($\rho=10\text{--}11 \Omega \text{ m}^{-1}$). In this paper, the properties of virgin and recycled polymer film were applied to form the multilayer structures with metal contacts made of silver or nanosilver. Resulting structures were subjected to analysis of electronic properties. For this purpose, current-voltage characterization and the measurement of the tested materials conductivity was carried out. The detailed analysis of the prepared layers and structures formed on the basis described materials is focused on future potential applications in the “transparent electronics”.

Keywords: poly (ethylene terephthalate), recycle, electrical properties

WPROWADZENIE

Poli (tereftalanu etylenu) – PET – jest termoplastycznym polimerem z grupy poliestrów, odznaczającym się znaczną odpornością na ścieranie (współczynnik odporności na ścieranie: $K_p=0.080\pm 0.0083$) i korzystnymi właściwościami mechanicznymi [1÷6]. Polimer ten charakteryzuje się również bardzo dobrymi właściwościami dielektrycznymi, jest izolatorem (opór właściwy $\rho=10^{11} \Omega \text{ m}^{-1}$) [7].

Materiały polimerowe wykorzystuje się do produkcji opakowań oraz w budownictwie, transporcie i medycynie. Interesujące jest także zastosowanie tworzyw sztucznych w nowoczesnym przemyśle elektronicznym. Idea wspólnie wcześniej powszechnej, przezroczystej oraz wy-

trzymałej mechanicznie elektroniki opiera się na zastosowaniu materiałów z szeroką przerwą energetyczną (pasmem wzbronionych) w formie podłoża konstrukcyjnego. Technologia ta dostarcza wielu nowych rozwiązań i jest znacznie mniej kosztowna niż metoda tradycyjna. Poli (tereftalan etylenu) może zatem stanowić elastyczne, przezroczyste podłoże wykorzystywane w konstrukcji ogniw słonecznych lub diod elektroluminescencyjnych [8,9].

Przedmiotem niniejszej publikacji jest analiza elektronicznych właściwości warstw poli (tereftalanu etylenu) badanych w formie struktur wielowarstwowych z kontaktami metalicznymi wykonanymi ze srebra lub nanosrebra. W tym celu została przeprowadzona seria pomiarów charakterystyk prądowo-napięcio-

wych otrzymanych układów. Szczegółowa analiza przygotowanych warstw i struktur powstających na bazie omawianych materiałów ukierunkowana jest przede wszystkim na przyszłe potencjalne zastosowania w obszarze tzw. „przezroczystej elektroniki”.

METODYKA BADAWCZA

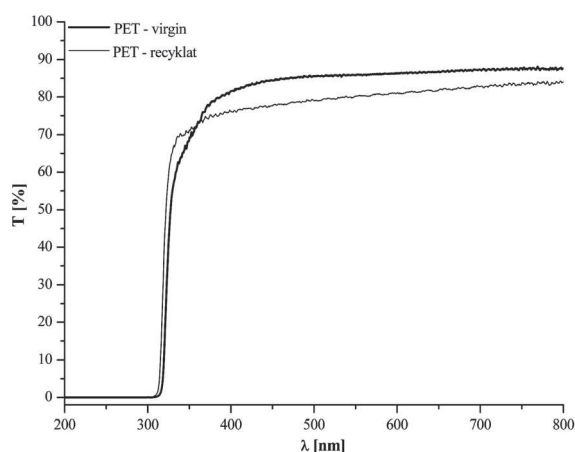
Badania przeprowadzono z zastosowaniem poli (tereftalanu etylenu) w formie virgin (czysty surowiec) i recyklatu pochodzącego z butelek po napojach (10% rPET w próbce). Surowiec otrzymano z firmy ABC SYSTEM Sp. z o.o. w Toruniu.

Badania w zakresie spektroskopii UV-Vis prowadzono wykorzystując spektrofotometr UV-2101 PC, Shimadzu. Zastosowano promieniowanie elektromagnetyczne od 200 do 800 nm. Właściwości elektryczne zbadano poprzez pomiar oraz analizę struktur wielowarstwowych wykorzystujących w swojej konstrukcji warstwę izolatora (PET) oraz elektrody będące dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego. Wytworzone struktury pozwoliły na analizę właściwości poli(tereftalanu etylenu) w interakcji z elektrodami różnego typu. Elektrody wykonane ze srebra (99.99%, Mennica Metale Szlachetne) i nanosrebra [10] zostały naporowane w próżni ($p \approx 10^{-4}$ Tr). Topografie naporowanych kontaktów badano stosując skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG – wysokie napięcie (HV 30 kV), detektor elektronów wtórnych (SE). Wykonano charakterystykę prądowo-napięciową przygotowanych struktur wielowarstwowych. Pomiary przeprowadzono metodą dwupunktowego próbkowania. Materiały badano w trzech różnych temperaturach 298, 308, 318 K. Przy pomocy elektronicznego grubościomierza SYLVAC zmierzono grubości uzyskanych układów.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki badań prowadzonych z zastosowaniem spektroskopii UV-Vis przedstawiono w postaci zależności transmitancji od długości fali (Rys. 1). Na ich podstawie stwierdzono, iż

widma uzyskane dla poli(tereftalanu etylenu) w postaci czystego surowca i recyklatu są analogiczne. W obu przypadkach w zakresie promieniowania widzialnego transmitancja jest wysoka, przekracza 75%. Poniżej 400 nm transmitancja gwałtownie maleje, bowiem PET w swojej budowie posiada pierścień benzenowy, czyli grupę chromoforową, która silnie pochłania promieniowanie UV.

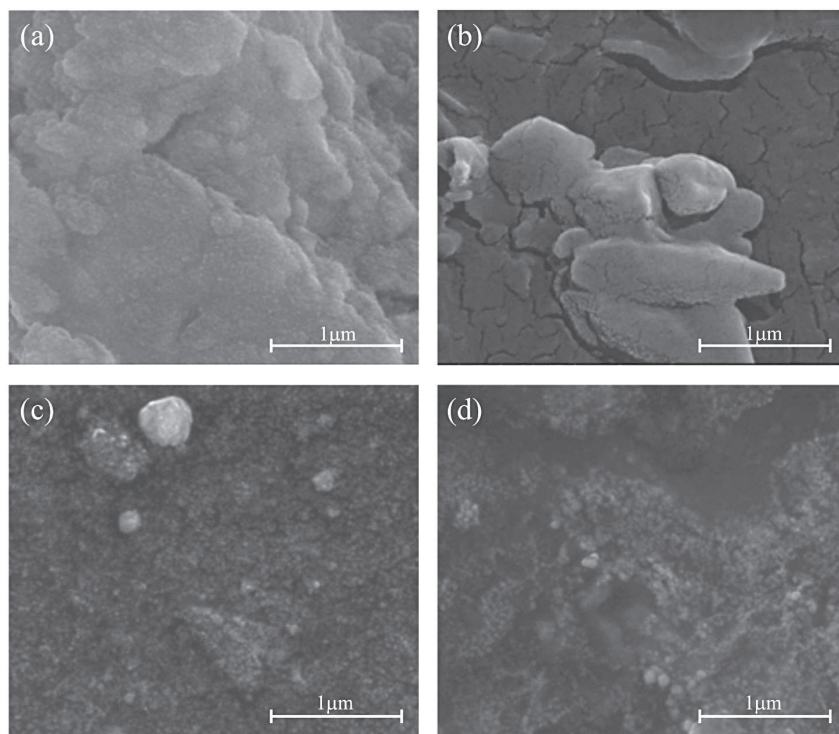


Rys. 1 Widmo UV-Vis poli (tereftalanu etylenu) w formie czystego surowca i recyklatu

Fig. 1 UV-Vis spectrum of poly(ethylene terephthalate) in the form of virgin and recycled

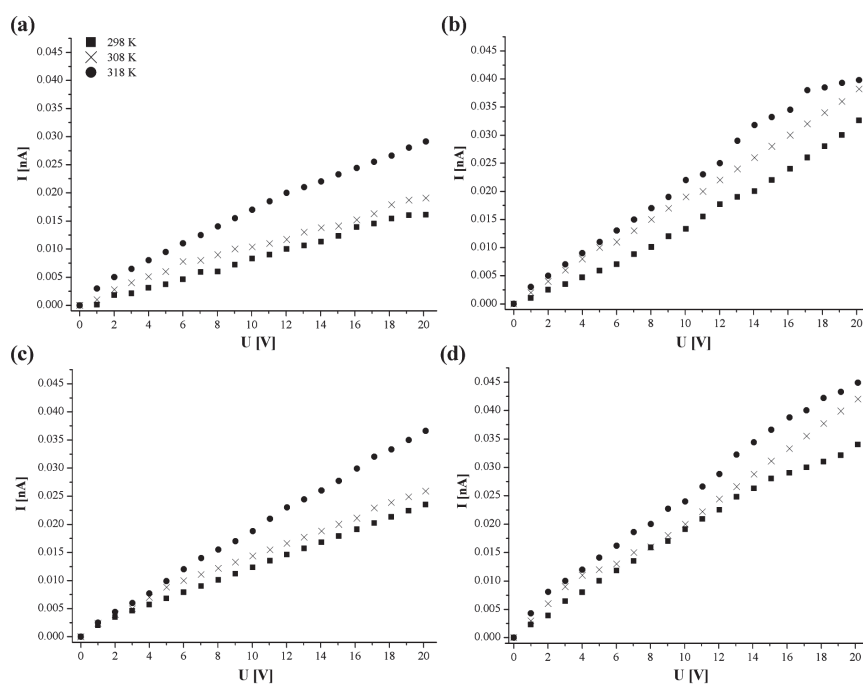
Topografię powierzchni naporowanych kontaktów badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Rys. 2 ukazuje, iż obrazy powierzchni czystego poli(tereftalanu etylenu) są bardziej jednorodne niż materiałów w formie recyklatu. Nanosrebro pokrywa podłoże homogeniczną warstwą. Jest to niezmiernie ważna obserwacja bowiem większość problemów praktycznych dotyczących niezawodności i stabilności wszystkich przyrządów półprzewodnikowych jest ściśle związana z warunkami powierzchniowymi.

Na podstawie otrzymanych wyników badań elektrochemicznych stwierdzono, że w badanych strukturach występują kontakty metal–izolator o charakterze omowym. Próbkę badaną we wszystkich przypadkach wykazują liniową zależność natężenia płynącego prądu elektrycznego od przyłożonego napięcia (Rys. 3).



Rys. 2 Topografia powierzchni układów: (a) $Ag|PET|Ag$ (b) $Ag|rPET|Ag$ (c) $nAg|PET|nAg$ (d) $nAg|rPET|nAg$; HV 30 kV, detekcja sygnałów SE

Fig. 2 The surface topography of systems: (a) $Ag|PET|Ag$ (b) $Ag|rPET|Ag$ (c) $nAg|PET|nAg$ (d) $nAg|rPET|nAg$; HV 30 kV, mode SE



Rys. 3 Charakterystyka prądowo-napięciowa: (a) $Ag|PET|Ag$ (b) $Ag|rPET|Ag$ (c) $nAg|PET|nAg$ (d) $nAg|rPET|nAg$

Fig. 3 Current-voltage characteristics: (a) $Ag|PET|Ag$ (b) $Ag|rPET|Ag$ (c) $nAg|PET|nAg$ (d) $nAg|rPET|nAg$

Przewodność właściwą (σ_{298} , σ_{308} , σ_{318}) w trzech różnych temperaturach (odpowiednio: 298, 308, 318K) obliczono stosując następujące równanie:

$$\sigma_{dc} = \frac{I \times d}{V \times s}$$

gdzie:

I – natężenie prądu elektrycznego [A], V – napięcie [V], d – grubość struktury wielowarstwowej [m], s – powierzchnia czynna [m²].

Tab. 1 Przewodność właściwa czystego surowca i recyklatu PET w układzie ze srebrnymi kontaktami

Tab. 1 The conductivity of virgin PET and rPET with silver contacts

| t [h] | σ_{dc} [nS m ⁻¹] Ag PET Ag | | | σ_{dc} [nS m ⁻¹] Ag rPET Ag | | |
|-------|--|---------|--------|---|--------|--------|
| | 298 K | 308 K | 318 K | 298 K | 308 K | 318 K |
| 0 | 0.07577 | 0.08099 | 0.1236 | 0.1024 | 0.1185 | 0.1324 |
| 96 | 0.08259 | 0.09122 | 0.1277 | 0.1077 | 0.1186 | 0.1329 |
| 192 | 0.1604 | 0.2073 | 0.2132 | 0.1697 | 0.1780 | 0.1827 |

Tab. 2 Przewodność właściwa czystego surowca i recyklatu PET w układzie z kontaktami z nanosrebra

Tab. 2 The conductivity of virgin PET and rPET with nanosilver contacts

| t [h] | σ_{dc} [nS m ⁻¹] nAg PET nAg | | | σ_{dc} [nS m ⁻¹] nAg rPET nAg | | |
|-------|--|--------|--------|---|--------|--------|
| | 298 K | 308 K | 318 K | 298 K | 308 K | 318 K |
| 0 | 0.1131 | 0.1234 | 0.1813 | 0.1037 | 0.1214 | 0.1334 |
| 96 | 0.1765 | 0.1774 | 0.1969 | 0.1622 | 0.1702 | 0.1769 |
| 192 | 0.4786 | 0.4885 | 0.4966 | 0.3081 | 0.3119 | 0.3167 |

Tabele nr 1 i 2 ukazują, iż wartość przewodności elektrycznej właściwej zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Jest to właściwość typowa dla półprzewodników i izolatorów. Ponadto wspomniany parametr we wszystkich badanych przypadkach rośnie wraz z upływem czasu od naparowania kontaktów. Większą zmianę

przewodności właściwej notuje się dla układów z kontaktami w postaci nanosrebra w porównaniu do układów, w których elektrody wykonano ze srebra. Wyniki takie sugerują, że srebro dyfunduje do wnętrza polimeru z kontaktów na powierzchni powodując zwiększanie przewodności materiału polimerowego. Ponadto jak wskazują wyniki przeprowadzonych pomiarów kontakty wykonane z nanosrebra posiadają inną morfologię. Struktury wykonane z zastosowaniem kontaktów z nanosrebra charakteryzują się generalnie większym przewodnictwem, co jest związane z właściwościami granicy warstw metal-polimer wytworzonej w drodze naparowywania próżniowego. Nanocząstki srebra, jak wskazują badania mikroskopowe są nanoszone w postaci nanogranulek aglomerujących na powierzchni polimeru i ściśle wypełniających chropowatości powierzchni tworząc amorficzny, gładki i ściśle przylegający do polimeru kontakt. Natomiast srebro naparowane z drutu resublimuje na powierzchni polimeru tworząc struktury krystaliczne. Jak można się spodziewać determinująca właściwości kontaktu praca wyjścia elektrody z kryształu srebra jest inna niż praca wyjścia ze srebra amorficznego.

Porównanie wartości przewodności właściwej PET i rPET w odpowiadających sobie przypadkach nie wykazało różnic, co pozwala stwierdzić, że proces recyklingu nie wpływa na zmianę właściwości elektrycznych PET. Toteż wnioskuje się, że tworzyw tych można używać wymiennie, bez zauważalnej zmiany właściwości.

PODSUMOWANIE

Badane struktury testowe pozwoliły na zwerifikowanie hipotezy dotyczącej właściwości poli(tereftalanu etylenu) w formie czystego surowca i recyklatu w interakcji z naniesionymi kontaktami wykonanymi ze srebra lub nanosrebra. Stwierdzono, iż poli(tereftalan etylenu) w badanych układach wykazuje właściwości typowe dla izolatorów elektrycznych.

Prezentowane wyniki dotyczące właściwości elektrycznych testowych struktur wielowar-

stwowych pozwoliły ocenić wpływ recyklingu poli(tereftalanu etylenu) na jego skuteczność jako izolatora. Stwierdzono, że proces recyklingu w sposób znaczący nie wpływa na przewodność właściwą polimeru, zaobserwowana różnica wynosiła 0.02 nS m^{-1} . W przypadku warstw metalicznych na bazie nanosrebra występuje dyfuzja metalu do wnętrza matrycy polimerowej, co wiąże się ze wzrostem przewodności właściwej. Efekt ten w przypadku warstw wykonanych ze srebra jest znacząco mniejszy.

LITERATURA

1. Kadac K., Nowaczyk J., *Wpływ procesu recyklingu na właściwości poli(tereftalanu etylenu)*, *Przetwórstwo Tworzyw*, 2015, 4 (166)/21, 329–332.
2. Czarnecka-Komorowska D., Mencil K., *Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości i strukturę regranulatu poli(tereftalanu etylenu) – rPET*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2014, 53(6), 374–375.
3. Rabek F. J., *Polimery – Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, 38.
4. Hutny W., *Przetwórstwo PET – wybrane problemy*, *Opakowanie*, 2009, 6, 32–35.
5. Czarnecka D. i inni, *The effect of reprocessing on the fracture behavior of poly(ethylene terephthalate) – PET*, *Archives of Mechanical Technology and Automation*, 2004, 24(1), 75–83.
6. Capanidis D., Tański A., *Tribologia*, 2012, 4, 25–32.
7. Praca zbiorowa pod red. Cheremisinoff N. P., *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, 854.
8. Nomura K. i inni, *Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors*, *Nature*, 2004, 432 (7016), 488–492.
9. Nomura K. i inni, *Amorphous Oxide Semiconductors for High-Performance Flexible Thin-Film Transistors*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45, 4303–4308.
10. Andryszewski T., Pająk A., Marczak M., Czerwiński W., Garman K.Ł., Nowaczyk J., Olewnik E., *zgłoszenie patentowe, Sposób wytwarzania stężonych nanocząstek hydrozoli srebra z wykorzystaniem etanolu oraz glukozy jako łagodnych czynników redukujących*, Polska, 393981, 2011.

Publikację przyjęto do druku: 03-04-16