[Recommendation]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201906062

www.whxb.pku.edu.cn

马兰戈尼效应在有机半导体成膜中的应用

吴凯

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Application of Marangoni Effect in the Fabrication of Organic Semiconductor Films

WU Kai

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: kaiwu@pku.edu.cn.

Published online: June 27, 2019.

1 背景介绍

以有机发光二极管、有机太阳能电池和有机场效应晶体管为主的有机半导体薄膜器件, 因在便携、可穿戴电子器件领域有巨大的应用前景, 而逐渐成为无机半导体器件的一个重要补充。溶液法生长有机半导体薄膜工艺更使有机半导体器件的低成本、可在柔性基底上大面积制备的优点得到体现, 因而受到广泛关注。

但是, 溶液法制备工艺也存在着诸多不足, 比如被称为“咖啡环”效应的溶剂自然挥发造成的薄膜不均匀性现象等¹。针对薄膜的不均匀性, 出现了表面修饰、使用混合溶剂和特殊结构等改进方法², 而在成膜溶液中构筑马兰戈尼流就是其中的一种³。

清华大学化学系董桂芳副教授课题组采用基于马兰戈尼与咖啡环效应协同作用的方法, 利用浸润提拉及氧等离子体选区处理工艺, 生长出图案化的C8-BTBT薄膜, 通过对混合溶剂比例以及溶液浓度等参数的优化, 得到高性能薄膜及基于此薄膜的有机场效应晶体管。该工作已在物理化学学报上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201901056)⁴。

2 研究亮点

(1)在提拉法中, 利用具有高沸点、低表面张力的甲苯与具有低沸点、高表面张力的四氯化碳两种溶剂, 按比例混合, 在成膜溶液中形成马兰戈尼流, 有效降低“咖啡环”效应, 提高薄膜均匀性。

(2)以疏水性氟化物CYTOP为基底, 氧等离子体选区处理改变基底表面能, 在提拉法成膜的过程中, 利用溶液重力、马兰戈尼与咖啡环效应协同作用, 生长图案化的、有序的C8-BTBT薄膜, 并制备了高性能场效应晶体管。

3 图文解析

要点1 马兰戈尼效应与“咖啡环”效应在成膜中的作用

液滴的边缘常具有“钉扎效应”, 而溶剂在边缘的挥发速度较快, 溶液会带着溶质C8-BTBT向边缘输运, 导致溶质在边缘附近堆积, 形成咖啡环。

马兰戈尼效应是一种液体会由低表面张力区域流向高表面张力区域的现象。在浸润提拉法中, 当选择高沸点低表面张力的甲苯溶剂与低沸点高表面张力的四氯化碳的混合溶剂时, 在快速挥发的边缘, 因低沸点的四氯化碳易于挥发而留下更多的低表面张力的甲苯, 这就导致了边缘溶液张力低于溶液内部, 产生了溶液带溶质离开边缘的输运。这是马兰戈尼效应, 如图1所示, 它抑制咖啡环的形成, 提高薄膜均匀性⁵。同时, 基片垂直提拉, 溶液自身的重力也会使液滴的边缘不再被钉扎, 而是向下移动, 促成了C8-BTBT的有序生长。

要点2 氧等离子体处理工艺的选择

在浸润提拉过程中, 通过疏水的表面上形成亲水的区域, 可以有效调控溶液在基片表面的流动, 进而控制溶质成核、成膜的区域。文章中, 作

图1 马兰戈尼-“咖啡环”效应协同作用原理示意图。

图2 水接触角和表面粗糙度随等离子体处理时间的变化。

图3 (a)不同浓度下成膜的 GIXRD 面外测试图; (b)随浓度增加出现新分子取向示意图。

图4 不同浓度条件下6个器件性能分布图: (a)迁移率, (b)开关电流比, (c)阈值电压。

者采用氧等离子体选择处理CYTOP疏水表面的方法,实现图案化成膜的目的。图2显示了等离子体处理时间与表面水接触角、表面粗糙度之间的关系,作者在文章中从接触角小和一致性好两个方面考虑,分析了等离子体处理最佳时间的选择。

要点3 溶剂比例和溶液浓度对于C8-BTBT成膜及晶体管性能的影响

溶剂中甲苯和四氯化碳体积比例的调节将改变选区中C8-BTBT薄膜生长的连续性。分析表明,当甲苯和四氯化碳的体积比取3:2时,薄膜的连续性和有序性得到兼顾。C8-BTBT分子在不同成膜条件下会出现不同的取向^{6,7},作者利用GIXRD分析了溶液浓度分别为0.6、0.8和1 g L⁻¹条件下生长的C8-BTBT薄膜中分子的取向特性(图3),还讨论

了对应晶体管器件的迁移率、开关比、阈值电压大小及分布的均匀性(图4)。

4 全文小结

该工作报道了在疏水基片上经过氧等离子体选区处理、再利用马兰戈尼与咖啡环效应协同作用生长图案化的C8-BTBT半导体薄膜的思路和工艺,着重分析了工艺参数对C8-BTBT薄膜及晶体管性能的影响。该工作对溶液法制备图案化有序薄膜工作具有一定的参考价值。

References

- (1) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. *Nature* **1997**, 389 (6653), 827.

- doi: 10.1038/nature39827
- (2) De Gan, B. J.; Schubert, U. S. *Langmuir* **2004**, *20*, 7789.
doi:10.1021/la049469o
- (3) Lim, J. A.; Lee, W. H.; Lee, H. S.; Lee, J. H.; Park, Y. D.; Cho, L. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 229. doi: 10.1002/adfm.200700859
- (4) Wang, Z. A.; Guo, H.; Rong, X.; Dong, G. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35* (11), 1259. [王子昂, 郭航, 荣欣, 董桂芳. 物理化学学报, **2019**, *35* (11), 1259.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201901056
- (5) Zhao, H.; Wang, Z.; Dong, G.; Duan, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (9), 6274. doi: 10.1039/c4cp05378h
- (6) Minemawari, H.; Yamada, T.; Matsui, H.; Tsutsumi, J.; Haas, S.; Chiba, R.; Kumai, R.; Hasegawa, T. *Nature* **2011**, *475* (7356), 364.
doi: 10.1038/nature10313
- (7) Uemura, T.; Hirose, Y.; Uno, M.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 111501.
doi: 10.1143/apex.2.111501