

溶剂蒸汽退火法制备有机小分子半导体单晶

吴君辉 袁艺 高明圆 王哲* 江雷

(北京航空航天大学 化学与环境学院 北京 100191)

摘要 溶剂蒸汽退火(Solvent Vapor Annealing, SVA)是一种经济高效的小分子半导体晶体生长制备方法. 本工作通过该方法制备出了多种小分子有机半导体单晶, 通过偏光显微镜, XRD, TEM 和 AFM 对得到的单晶的形貌和晶体结构进行了表征. 此外, 我们对退火所用溶剂的溶解度、蒸汽退火的环境温度和聚合物介质的引入等影响因素进行了讨论. 研究发现, SVA 过程中随着退火溶剂对有机半导体的溶解度增大, 得到的晶体尺寸也随之增大; 此外, 当退火温度升高, 晶体生长速度加快, 但当温度接近溶剂蒸汽的沸点时, 晶体极易产生缺陷; 聚合物的引入可以大大促进 SVA 进程, 并且生长得到的有机半导体单晶缺陷更少, 尺寸更大.

关键词 有机半导体; 单晶; 溶剂蒸汽退火

Preparation of Single Crystals of Small Molecule Organic Semiconductor via Solvent Vapor Annealing

Wu, Junhui Yuan, Yi Gao, Mingyuan Wang, Zhe* Jiang, Lei

(School of Chemistry and Environment, BeiHang University, Beijing 100191, China)

Abstract Solvent vapor annealing (SVA) is a solution-assisted method which is economical and efficient to improve crystallinity in organic molecular thin films. By exposing thin films of organic semiconductors (OSCs) to an environment saturated with solvent vapors, the OSC molecules will reorganize in a higher degree of order. Here, single crystals of anthracene, TIPS-PEN (6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl) pentacene) and rubrene are grown using this method from their spun coated films. After obtaining the OSC single crystals, polarized optical microscopy (POM), X-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED) and atomic force microscopy (AFM) are used to characterize the morphologies and crystalline structures of the crystals. The influence factors such as solvent, temperature and the polymer medium are discussed. The solubility of the annealing solvent plays a significant role in the growth of OSC crystals during SVA. The higher the solubility of the solvent, the easier to acquire large size single crystals. Among the three solvents we used, chloroform is the most suitable solvent for anthracene film to generate single crystals as anthracene is more soluble in chloroform than in other two solutions. Moreover, with the increasing of the temperature, the crystals grow faster, but when approaching the boiling point of the solvent, the crystals will get more defects. We find that the yielded crystals in 45 °C are large in size and with fewer defects. That temperature is the optimum temperature in this system for SVA. When mixed with polymer, the SVA process will be improved greatly, and we can get large-size and high-quality OSC single crystals. First, we consider the substrate is modified by the polymer. This modifying of the interface makes OSC molecules easier to migrate, thus will enhance the growth of crystals. At the same time, with the solvent vapor absorbed, the added polymer can also act as a solvent with lower solubility during SVA, which provides a mild environment for OSC molecules to nucleate and grow.

Keywords organic semiconductors; single crystals; solvent vapor annealing

1 引言

近年来, 以传统的硅、锗等为基础的无机光电材料和技术正面临严峻的挑战, 它们生产工艺复杂, 生产成本昂贵, 产品形状固定、不可弯曲折叠, 因此难以契合未来的需求趋势; 而有机光电材料光电性能优异、生产成本低廉, 加工工艺简单, 选材范围宽广, 性质调节方便, 易于制成大面积柔性器件, 引起了人们广泛的研究兴趣^[1~4]. 虽然发展前景光明, 但是有机半导体材料也

面临着很多挑战, 其中最迫切的问题是与无机材料相比载流子迁移率还比较低. 通过对有机半导体载流子输运机制的研究, 人们发现小分子有机半导体或聚合物半导体的形貌和晶体结构的调控是提高载流子迁移率实现各种高性能有机光电子器件的关键^[5].

因为有机半导体多晶薄膜易于制备, 所以以前的研究多集中于有机多晶薄膜器件. 但是, 多晶薄膜的结构缺陷, 如晶界, 位错, 杂质以及有机薄膜在介电层界面

* E-mail: wangzhe@buaa.edu.cn

Received November 22, 2014; published January 8, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21174008, 51273009) and the 973 Program (No. 2013CB933000).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21174008, 51273009)和 973 计划(No. 2013CB933000)资助.

处的无序排布^[6-9], 都会导致大量电荷陷阱的产生从而严重影响载流子的传输, 并有可能形成较大的界面态势垒, 限制了有机半导体器件性能的提升. 为了克服多晶薄膜的这些缺点, 进一步提升有机器件性能, 有机半导体单晶材料成为人们新的选择. 单晶材料不存在晶界, 分子排列有序, 缺陷较少, 从而降低了电荷陷阱浓度, 使大幅提高有机半导体的迁移率成为可能. 例如, 薄膜状态下有机小分子半导体红荧烯的场效应迁移率约为 $0.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10,11], 而单晶状态时, 器件迁移率可以大幅提高到 $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上^[6]; 通过获得单晶, 并五苯的迁移率也达到了 $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[12], 这些器件性能已经超过了非晶硅的迁移率. 因此, 如何获得大面积、大尺寸的有机半导体单晶成为很多研究者共同的课题. 与无机单晶的结合方式为共价键或离子键不同, 有机半导体材料是通过分子间作用力(包括范德华力和氢键)构成的晶体, 因此有机单晶的生长不能照搬无机单晶的方法. 目前, 制备有机半导体单晶的方法主要有气相沉积生长法^[13,14]和液相自组合法^[15,16]. 但是这些方法通常得到针状形貌单晶, 且尺寸较小, 这使得制备有机单晶器件的难度要比薄膜多晶器件高出许多.

溶剂蒸汽退火处理法(SVA)作为一种高效的有机半导体后处理方法, 已经被证明是诱导有机分子多晶薄膜生长和控制晶相转变的高效方法之一, 这种方法可以显著的提高晶体的结晶度和有序性, 从而改善有机半导体器件的性能^[17,18]. 如图 1, 该方法是在一定的溶剂蒸汽氛围下, 有机半导体薄膜通过吸收溶剂, 部分溶解活化, 薄膜的聚集态结构由原来多晶状态转变为运动性更强的半溶解态, 分子的扩散和传质运动增强. 半导体分子通过扩散和自组装过程重新排列结晶, 获得具有更高规整性的凝聚态结构^[19], 这种方法在有机半导体晶相转变过程中比热退火方法更加有效^[20].

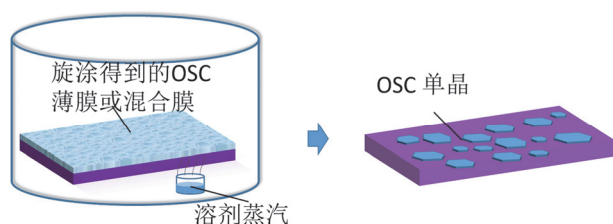


图 1 通过 SVA 处理制备有机半导体单晶的过程示意图

Figure 1 Schematic outline of the procedure to prepare organic semiconductor single crystals via SVA

传统的观点认为 SVA 只是局部的分子重组排列结晶, 而没有宏观距离分子迁移. 我们通过对有机小分子半导体的 SVA 实验观察证明这是一个从微纳米到宏观的多尺度动力学迁移和重排的过程. 同时, 我们对 SVA 的主要影响因素如退火溶剂的溶解性, 环境温度及半导体分子运动传输介质等进行了研究.

2 结果与讨论

2.1 溶剂蒸汽退火法制备有机半导体单晶的过程讨论

溶剂蒸汽退火法是一个有机溶剂与有机半导体分子、有机溶剂与基底、有机半导体分子与基底的多重作用的复杂过程, 它包括有机半导体分子溶解、活化、迁移、自组装重排结晶. 饱和的溶剂蒸汽会被有机半导体薄膜缓慢吸收, 使多晶薄膜表面的分子处于半溶解状态, 其中部分半导体分子脱离晶格发生活化. 同时有部分溶剂蒸汽分子会凝结吸附于基底表面形成几个 nm 厚的连续溶剂层^[21], 因为溶剂层很薄, 有机半导体分子在其中的运动可以被描述为准二维溶液中的扩散运动. 溶剂层的存在, 大大提高了有机半导体分子在基底表面的迁移速度和扩散距离(可以达到几十到一百多微米). 通过旋涂获得的有机半导体的多晶薄膜晶粒尺寸不均一, 部分较小尺寸的晶粒, 因表面曲率较大, 自由能较高, 会逐渐溶解到周围溶剂薄层中形成自由半导体分子, 当溶剂中的自由分子的浓度不断升高达到过饱和状态时, 将表现出凝结到大尺寸晶体表面的趋势. 所以在溶剂蒸汽退火过程中, 小晶粒不断萎缩, 而相对较大的晶粒不断长大, 使得有机半导体晶体的晶粒平均尺寸不断增加. 最后可以形成人眼可见的宏观有机半导体单晶.

图 2 是利用光学显微镜对溶剂蒸汽退火法制备有机半导体单晶过程的原位实时观察. 我们分别观察了有机半导体在不同时间(0 h, 5 h 和 10 h)的晶体生长情况: 0 h 时有机半导体薄膜表现为多晶形貌, 晶粒粒径较小, 分布面积较大, 基本覆盖了整个基底. 5 h 时, 晶体薄膜出现破裂, 一些小的晶体颗粒尺寸减小甚至消失, 而另一些晶体颗粒长大. 10 h 时, 多晶薄膜的聚集形态基本转变为分立单晶形态. 我们观察到在图 2 半径 $100 \mu\text{m}$ 的区域中(白色圆圈标出), 蒽分子随退火时间的增加逐渐向四周迁移, 最后完全消失, 同时, 该区域附近的晶体不断长大. 这个现象说明了 SVA 过程中小晶体分子被溶解活化后, 在溶剂层介质中扩散距离可以达到上百微米, 然后在大晶粒表面析出重排形成更大的晶体. 所以溶剂蒸汽退火法是一个从微/纳米到宏观的多尺度动力学迁移过程, 从而保证了几百微米甚至毫米量级单晶的形成.

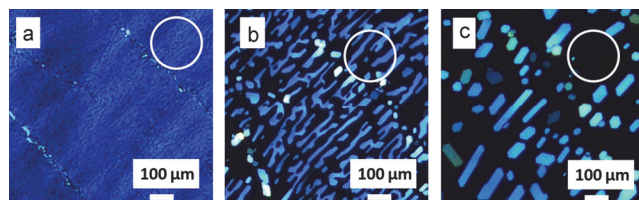


图 2 蒽薄膜在氯仿蒸汽中 45°C 下 SVA 处理不同时间(a, b, c 分别为 0 h, 5 h, 10 h)的形貌变化

Figure 2 The evolution of the anthracene film morphology during SVA in chloroform at various times 0 h (a), 5 h (b) and 10 h (c)

以有机半导体蒽生长过程为例, 我们可以大致估算出蒽分子的扩散系数 D , 耗尽半径 l 与扩散系数 D 和迁移时间 t 成正比例关系:

$$l \propto \sqrt{Dt}$$

典型的蒽分子的耗尽半径 l 约为 $100\ \mu\text{m}$, 退火时间大约 $12\ \text{h}$ ($\approx 10^4\ \text{s}$), 可以估算出 D 大约为 $10^{-8}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 这个值高于在超高真空环境中有机半导体分子在基底的扩散系数($10^{-15}\sim 10^{-11}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[22,23], 但是低于有机分子在溶液中的扩散系数($10^{13}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)^[24], 所以 SVA 其实质是一种介于基底扩散机理和溶液扩散机理之间的独特扩散过程. 不同于传统的溶液制备单晶的三维生长过程, SVA 是一种由表面扩散控制的二维生长, 因此得到的晶体在形态上与传统方法得到的晶体有所不同.

SVA 方法适用范围广泛, 可用于多种可溶性有机半导体单晶的制备中. 图 3 是我们获得的蒽, TIPS-PEN 和红荧烯的偏光显微镜图像. 从图中可以看出获得的晶体颜色均匀, 晶体棱角规则, 同一种有机半导体的晶体具有相似的形状, 表明 SVA 方法制备的晶体结晶度很高, 可以确定是单晶. 此外, 从图中可以看出, 晶体分布散乱, 每个晶体之间都有一定的间距, 这也说明半导体分子的扩散传质过程中并非完全是在晶体内部进行重排提升结晶程度, 而是同时伴有晶体之间的宏观长程迁移.

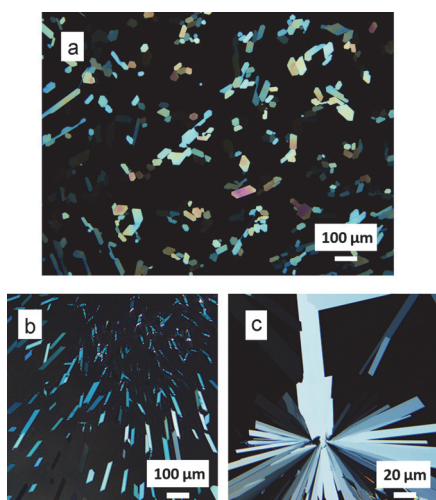


图 3 通过 SVA 方法获得的蒽(a)、TIPS-PEN(b)和红荧烯(c)单晶的偏光显微镜照片

Figure 3 The POM images of single crystals of anthracene (a), TIPS-PEN (b) and rubrene (c) after solvent vapor annealing

2.2 溶剂蒸汽退火法获得的有机半导体单晶的表征

我们通过偏光显微镜(Polarized optical microscopy)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)对初始多晶薄膜和溶剂蒸汽退火得到的晶体形貌和结构进行了表征.

从偏光显微镜图像可以看出, 在 SVA 处理前(图 2a), 旋涂得到的蒽薄膜具有较高的覆盖率, 颜色均一, 呈多晶或无定形态. 通过 SVA 处理后得到的分立的蒽的晶体, 同时每旋转 45° 时, 蒽晶体都会发生明暗相间的变化(图 4), 说明蒽晶体具有很好的双折射效应. 同时, 每个晶体棱角一致, 旋转过程中各晶体颜色变化均一, 体现了单晶的光学性质.

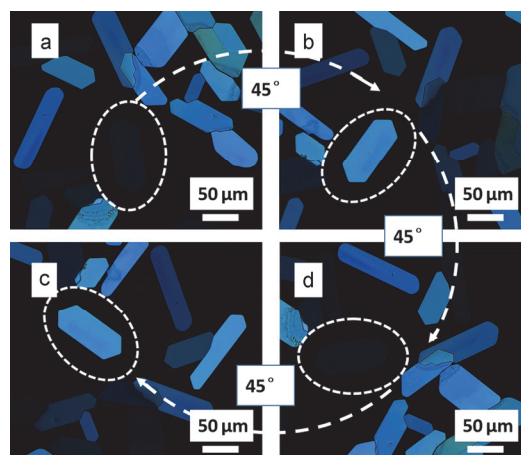


图 4 蒽 SVA 处理得到的单晶的偏光显微镜照片; a, b, c, d 分别为旋转 0° , 45° , 90° 和 135° 时的照片

Figure 4 POM images of the anthracene single crystals, the color of the single crystals changes from bright to dark when rotated 45° from (a) to (d)

我们对半导体薄膜处理前后的 XRD 图谱(图 5)进行了比较, 进一步确定所得单晶的晶体结构. XRD 图谱显示, 与处理前相比, 处理后得到单晶的 X 射线衍射峰峰位基本保持一致, 而峰强度增加, 这表明在溶剂蒸汽退火处理后有机半导体的结晶度增高. 对于单晶蒽, 9.6° , 19.1° , 28.8° 和 38.5° 的衍射峰峰位分别对应于 (001), (002), (003) 和 (004) 四个晶面. 而 TIPS-PEN 的 5.3° , 10.6° , 15.9° 和 26.8° 的四个衍射峰对应于 (001), (002), (003) 和 (005) 晶面. 通过计算可以得出蒽和 TIPS-PEN 的层间距分别为 $9.26\ \text{\AA}$ 和 $16.77\ \text{\AA}$, 这与文献报道的数值^[25,26]相一致. 对于红荧烯薄膜, 在处理后也表现出了衍射峰增强的现象, 而衍射峰峰位保持不变. 在处理前后蒽的 XRD 衍射峰半高宽(full-width at half-maximum, FWHM)从 0.137 减小为 0.125 ; TIPS-PEN 的 FWHM 值从 0.134 减小为 0.111 ; 而红荧烯的 FWHM 也从 0.408 减小为 0.205 . 该数值的下降说明了在处理后的晶体结晶度更高. 我们对蒽的单晶进行了选区电子衍射(SAED)分析(图 5b), 晶体具有很强的衍射斑, 且衍射斑排列整齐, 表现出了很好的单晶性能.

原子力显微镜(AFM)照片(图 6)表明 SVA 方法生长得到的单晶表面平整, 晶体厚度大约为 $200\sim 800\ \text{nm}$, 宽度在几十微米左右. 晶体棱角分明, 晶体蒽的两个特征晶面角分别为 125.0° 和 110.0° , 晶体 TIPS-PEN 的两个

特征角分别为 117° 和 63.0° , 这与之报道的数据^[13,27]非常吻合, 根据晶面角一致定律, 可以判断晶体是单晶。

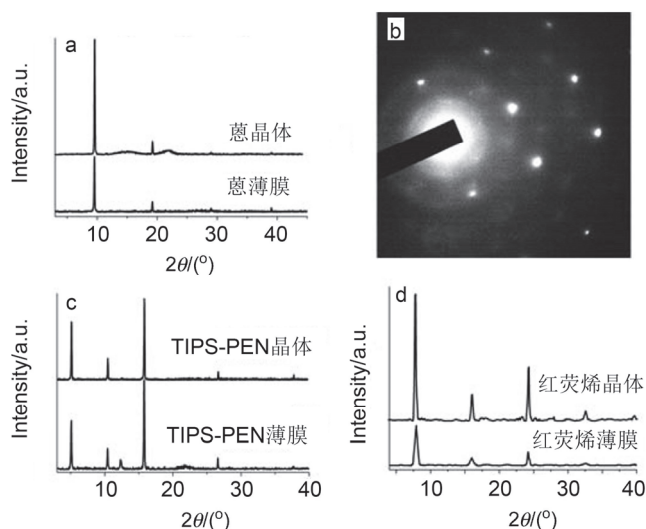


图5 蒽, TIPS-PEN, 红荧烯在薄膜状态和SVA处理后的XRD图谱(a, c, d)与蒽的选区电子衍射(SEAD)图案(b)

Figure 5 The XRD patterns of anthracene (a), TIPS-PEN (c) and rubrene (d) films before and after SVA, and the SAED pattern of anthracene crystal (b)

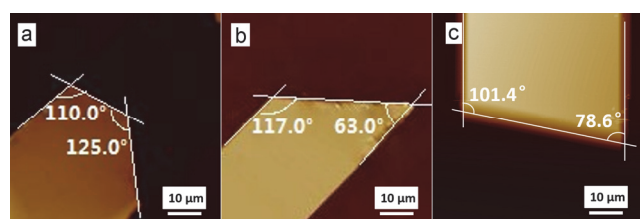


图6 在 45°C 通过 SVA 获得的蒽, TIPS-PEN 和红荧烯晶体的 AFM 照片

Figure 6 AFM images of anthracene (a), TIPS-PEN (b) and rubrene (c) crystals yielded by SVA

2.3 蒸汽溶解度对 SVA 的影响

在 SVA 过程中, 溶剂的性质和溶解度对晶体薄膜的重构和晶体的生长会产生很大的影响. 当溶剂与薄膜分子极性匹配较好, 溶解度较大时, 蒸汽对半导体薄膜原有的凝聚态结构破坏变大, 导致薄膜分子的活化程度增大, 从而提高发生重构的可能性。

我们选择了三种有机溶剂对蒽进行退火处理(溶解度参数见表 1)。从表中可以看出, 选用的三种溶剂沸点相近, 所以在相同的温度下, 溶剂蒸汽的分压基本相同, 摩尔浓度相似. 这样在观察溶解度影响时, 可以排除蒸汽压的影响. 对比溶解度, 不难发现三种溶剂对这两种半导体的溶解度强弱依次为氯仿, 四氢呋喃, 丙酮。

我们对比了使用三种不同溶剂在 45°C 环境下 SVA 处理 12 h 获得的蒽晶体的偏光照片, 发现用氯仿处理获得的晶体尺寸最大(图 7a), 达到几十微米级别; 四氢呋喃次之(图 7b), 而且相对于氯仿处理得到的晶体, 四氢

呋喃处理获得的晶体没有明显棱角; 丙酮处理的薄膜(图 7c)则没有明显变化, 还是以多晶薄膜形态存在, 从偏光上观察不到结晶状态. 这说明 SVA 过程中, 选择高溶解度的溶剂有利于半导体薄膜活化, 能大大促进半导体分子的重结晶过程, 使晶体结晶更彻底。

表1 不同溶剂的沸点和蒽的溶解度参数^[28,29]

Table 1 Boiling point and solubility of anthracene in different solvent^[28,29]

溶剂	沸点/ $^\circ\text{C}$	蒽的溶解度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
氯仿	61.3	0.133
四氢呋喃	66	0.104
丙酮	56.5	0.058

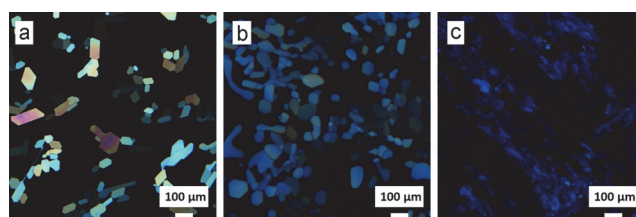


图7 在不同溶剂下通过 SVA 获得的蒽的晶体, a, b, c 分别为氯仿, 四氢呋喃和丙酮溶液处理得到的结果

Figure 7 Different anthracene film morphologies when annealed in various solvents: chloroform (a), tetrahydrofuran (b) and acetone (c)

2.4 温度对 SVA 的影响

在有机半导体器件加工中常用加热退火处理方法来提高器件性能, 热退火是单纯的通过提高温度使有机半导体晶体表面分子热运动增强, 直到打破晶格束缚, 使分子活化, 然后通过分子热运动扩散传质使分子重排, 从而大幅提高有机半导体晶体的完美程度. 与之不同的是, SVA 过程中, 溶剂蒸汽的存在使多晶薄膜表面处于一种半溶解状态, 只需要小幅度的温度升高即可达到活化分子的目的, 同时, 有机溶剂形成的液态薄层可以更大程度的提高半导体分子的扩散迁移速度, 比热退火过程中单纯的热扩散效率更高. 此外, 升高温度会使得退火溶剂的蒸汽压增大, 提高有机半导体晶粒表面半溶解程度, 进而使晶粒表面发生重结晶的可能性提高. 而且随着溶剂蒸汽压增大, 在基底和多晶薄膜表面凝结的溶剂薄层的面积和厚度都会增大, 有机半导体分子的迁移速度和迁移范围都会有所提高, 所以温度适度升高最终使获得单晶的时间缩短, 晶体尺寸也会有所增加. 但如果温度过高, 有机半导体分子活化程度过大, 高自由能的分子在重排列过程中易产生缺陷. 温度过高时也会导致有机蒸汽在基底大量凝结形成溶液反而破坏单晶结构。

我们以蒽多晶薄膜为研究对象, 使用氯仿蒸汽, 分别在 25°C , 45°C 和 55°C 下处理 12 h, 获得了不同形态的晶体. 从偏光显微镜图中可以看出, 在 25°C 处理时晶体(图 8a)尺寸普遍较小, SVA 处理后并没有比较完

美的单晶出现; 45 °C SVA 处理时晶体(图 7a)明显变大, 而且晶体形状相似, 棱角分明, 认为是比较完美的单晶; 而在 55 °C 处理时(图 8b), 晶体虽然具有更大的尺寸, 但很多晶体棱角比较平滑, 缺陷较多, 此外, 晶体尺寸分布极不均匀。

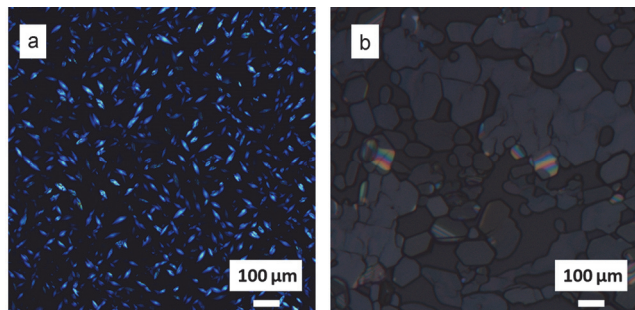


图8 不同温度条件下以氯仿为溶剂通过SVA得到的蒽的晶体的偏光显微镜图片, 其中 a, b 的处理温度分别为 25 °C 和 55 °C

Figure 8 Different anthracene film morphologies when annealed in chloroform at 25 °C (a) and 55 °C (b)

通过实验结果, 我们可知在温度 45 °C 时, SVA 获得蒽的单晶尺寸大, 结构完美。

2.5 聚合物介质的引入对 SVA 的影响

SVA 过程中, 有机半导体的重排结晶过程是半导体分子和分子, 分子与无机基底之间相互作用的结果, 与分子的化学结构和基底的性质息息相关^[30]。因此, 通过选择合适的无机基底可以很大程度上改善半导体分子的重结晶和长程自组装过程^[31,32]。但有机半导体和无机基底性质匹配要求会限制 SVA 的应用。通过在小分子半导体溶液中掺入聚合物介质, 作为有机半导体分子自组装的基底, 可以改善有机半导体分子与基底的匹配问题。我们分别制备了蒽与 TIPS-PEN 的半导体混合薄膜(图 9a, b), 在氯仿蒸汽中 45 °C 条件下进行了处理, 最后得到了大尺寸的蒽和 TIPS-PEN 的单晶(图 9c, d)。对比可以发现, 引入聚合物后在同一条件下 SVA 获得的蒽的晶体相对于无聚合物引入时(图 7a), 缺陷更少, 尺寸更大, 棱角更鲜明。这是因为, 相对于 SiO₂ 基底, 聚合物基底具有较低的表面张力, 使半导体分子运动加强, 在自组装和重结晶的过程中, 受到基底的阻碍作用变小, 因此可以得到尺寸较大的完美晶体。

图 S2 为蒽/聚合物的混合膜在 45 °C, 氯仿蒸汽中处理的实时原位观察过程, 直观地展示了在有聚合物引入时的 SVA 结晶过程。图 S2c 中可发现, 通过 SVA 获得的很多晶体都是存在于聚合物表面, 这些晶体是在聚合物基底上自组装生长, 而有部分晶体则包裹在聚合物中长大(图 S2c 红色圆圈标出), 这类似于饱和溶液的结晶生长过程, 这就说明在有聚合物参与的 SVA 中, 聚合物不但能充当基底而且可能还充当了溶剂。旋涂成膜时, 小分子半导体作为分散相分散到聚合物 PS 相中, 形成

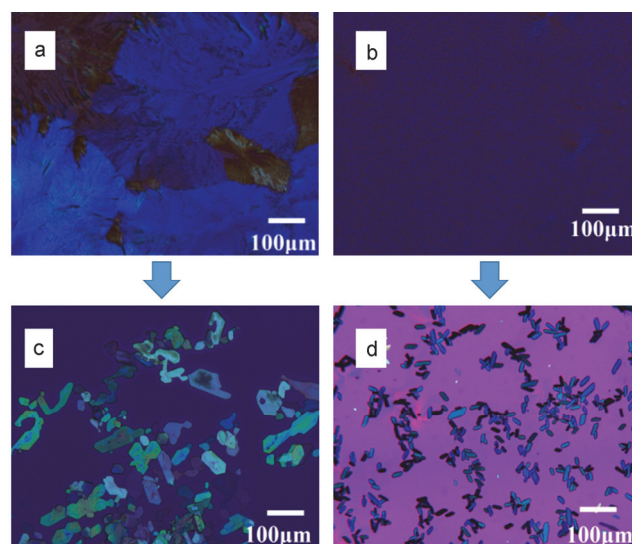


图9 偏光显微镜下旋涂法得到的聚合物混合薄膜[蒽(a)和 TIPS-PEN (b)]和对应的通过 SVA 获得的蒽(c)与 TIPS-PEN (d)的晶体

Figure 9 POM images of anthracene/PS (a, c) and TIPS-PEN/PS (b, d) mixed films before and after SVA

固态溶液, 只是此时处在玻璃态聚合物运动程度很小, 这样小分子的扩散运动很慢, 很难发生较大面积的成核结晶。当混合膜吸收溶剂蒸汽后, 溶剂蒸汽首先与聚合物作用, 使其由玻璃态转化为高弹态或粘流态, 具有了一定的流动性。这时溶剂蒸汽和聚合物的混合物可以被看作是一种二元溶剂, 这种二元溶剂可以为有机半导体提供温和的结晶环境。小分子半导体作为溶质, 在这种饱和的二元溶剂介质中重新成核结晶。受聚合物溶液粘度大, 流动速度慢的限制, 有机半导体晶体生长会稳定在一个较慢的速度, 这样就可以有效地降低晶体产生缺陷的概率。从偏光显微镜照片中可以看出通过加聚合物得到的晶体晶面角尖锐, 晶体厚度均匀, 表现了很好的双折射性质。但是引入聚合物后对后期半导体器件的制作可能会产生影响, 如果晶体表面有聚合物残留, 电极的接触电阻更大, 这无疑会降低器件的性能。

3 结论

论文通过对蒽、TIPS-PEN 和红荧烯的薄膜进行溶剂蒸汽退火处理获得了高结晶度的单晶。结合实验讨论了 SVA 的主要影响因素, 主要包括溶剂蒸汽, 温度和聚合物介质掺入。我们认为, 在 SVA 过程中, 高溶解度的溶剂有利于半导体分子的重结晶过程使结晶度提高; 在一定的范围内, 适当提高 SVA 温度有利于晶体的结晶和生长, 但温度过高时, 会造成较多的晶体缺陷, 对蒽而言, 45 °C 是最佳的 SVA 处理温度; 混合有可溶性聚合物的半导体薄膜在 SVA 处理过程中, 聚合物充当了改性后的基底, 有利于小分子半导体的扩散迁移, 同时, 因为有更稳定更温和的环境, 提高了小分子半导体的结晶性能, 可以获得品质更高的单晶。

4 实验部分

4.1 OSC 薄膜的制备

以四氢呋喃为溶剂, 分别配制浓度为 2 wt% 的 TIPS-PEN [6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl] pentacene, 6,13-双(三异丙基甲硅烷基乙炔基)并五苯]、红荧烯(rubrene)和蒽(anthracene)的溶液. 在 2000 r/min 下直接旋涂制备厚度约 300 nm 的 TIPS-PEN、红荧烯和蒽的薄膜. 以四氢呋喃为溶剂, 将小分子半导体(蒽或 TIPS-PEN)与聚苯乙烯(Polystyrene, PS)按 1:1 比例混合溶解, 保证小分子半导体浓度为 2 wt%, 同样在 2000 r/min 下通过旋涂获得厚度约为 800 nm 的混合膜薄膜.

4.2 不同溶剂蒸汽和温度环境下的 SVA 处理

将旋涂制备的薄膜分别放入预置有机溶剂的干燥器中, 密封, 放置于烘箱中加热. 各组实验温度分别保持在 25 °C, 45 °C 和 55 °C 以观察温度的影响. 处理 12 h 后取出观察. 试验中分别选用四氢呋喃, 氯仿和丙酮为退火用有机溶剂.

References

- [1] Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724.
- [2] Lin, P.; Yan, F. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 34.
- [3] Ong, K. H.; Lim, S. L.; Tan, H. S.; Wong, H. K.; Li, J.; Ma, Z.; Moh, L. C.; Lim, S. H.; de Mello, J. C.; Chen, Z. K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1409.
- [4] Zhu, M.; Luo, H.; Wang, L.; Yu, G.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1599. (朱敏亮, 罗皓, 王丽萍, 于贵, 刘云圻, 化学学报, **2012**, *70*, 1599.)
- [5] Liu, Z.; Xu, F.; Yan, D. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 171. (刘震, 徐丰, 严大东, 化学学报, **2014**, *72*, 171.)
- [6] Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [7] Horowitz, G.; Hajlaoui, M. E. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1046.
- [8] Chapman, B. D.; Checco, A.; Pindak, R.; Siegrist, T.; Kloc, C. *J. Cryst. Growth* **2006**, *290*, 479.
- [9] Rep, D. B. A.; Morpurgo, A. F.; Sloof, W. G.; Klapwijk, T. M. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2082.
- [10] Stingelin-Stutzmann, N.; Smits, E.; Wondergem, H.; Tanase, C.; Blom, P.; Smith, P.; de Leeuw, D. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 601.
- [11] Ma, F.; Wang, S.; Guo, J.; Li, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 497. (马锋, 王世荣, 郭俊杰, 李祥高, 有机化学, **2012**, *32*, 497.)
- [12] Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [13] Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Ling, M. M.; Liu, S. H.; Tseng, R. J.; Reese, C.; Roberts, M. E.; Yang, Y.; Wudl, F.; Bao, Z. *Nature* **2006**, *444*, 913.
- [14] Zhang, Y.; Dong, H.; Tang, Q.; Ferdous, S.; Liu, F.; Mannsfeld, S. C. B.; Hu, W.; Briseno, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11580.
- [15] Zhou, Y.; Lei, T.; Wang, L.; Pei, J.; Cao, Y.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1484.
- [16] Kim, B. G.; Kim, M. S.; Kim, J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2160.
- [17] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 852.
- [18] Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390.
- [19] Tracz, A. *Synth. Met.* **2000**, *109*, 267.
- [20] Liu, C.; Minari, T.; Lu, X.; Kumatani, A.; Takimiya, K.; Tsukagoshi, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 523.
- [21] De Gennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
- [22] Rosei, F.; Schunack, M.; Naitoh, Y.; Jiang, P.; Gourdon, A.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Joachim, C.; Besenbacher, F. *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *71*, 95.
- [23] Berner, S.; Brunner, M.; Ramoino, L.; Suzuki, H.; Güntherodt, H. J.; Jung, T. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 175.
- [24] Delgado, J. M. P. Q. *J. Phase Equilib. Diff.* **2007**, *28*, 427.
- [25] Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4833.
- [26] Briseno, A. L.; Aizenberg, J.; Han, Y.-J.; Penkala, R. A.; Moon, H.; Lovinger, A. J.; Kloc, C.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12164.
- [27] Ostroverkhova, O.; Cooke, D. G.; Hegmann, F. A.; Tykwinski, R. R.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 192113.
- [28] Barton, A. F. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1991**, Chapter 2, p. 34.
- [29] Chen, J.; David, C. M.; Anthony, J. E. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 1701.
- [30] Treossi, E.; Liscio, A.; Feng, X.; Palermo, V.; Mullen, K.; Samori, P. *Small* **2009**, *5*, 112.
- [31] Mativetsky, J. M.; Kastler, M.; Savage, R. C.; Gentilini, D.; Palma, M.; Pisula, W.; Mullen, K.; Samori, P. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486.
- [32] Datar, A.; Oitker, R.; Zang, L. *Chem. Commun.* **2006**, 1649.

(Cheng, B.; Fan, Y.)