

·研究简报·

应用混合溶剂制备高性能聚噻吩有机薄膜晶体管*

王晓鸿 吕国强 邱龙臻**

(特种显示技术教育部重点实验室 特种显示技术国家工程实验室 现代显示技术省部共建国家重点实验室培育基地
合肥工业大学光电技术研究院 合肥 230009)

摘 要 采用良溶剂与不良溶剂混合的方法,提高了聚 3-己基噻吩(P3HT)薄膜晶体管的场效应迁移率. UV-Vis 吸收光谱、掠角 X-射线衍射和原子力显微镜研究表明,通过向 P3HT 的氯仿溶液中加入适量二氧六环可以增强溶液分子间 π - π 相互作用,在溶液中形成分子链有序排列的 P3HT 聚集体,从而提高了旋涂得到的聚合物薄膜结晶度,并控制分子沿着有利于电荷传输方向排列. 薄膜的场效应迁移率在二氧六环的含量为 10 vol% 时达到最高值 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,与纯氯仿溶液制得的 P3HT 薄膜的迁移率相比提高了 50 多倍.

关键词 有机薄膜晶体管,聚 3-己基噻吩,场效应迁移率,混合溶剂

聚合物有机薄膜晶体管(OTFT)由于有望通过旋涂、浸渍和印刷等方式制作大面积、低成本及柔性的电子器件,受到广泛关注^[1-5]. 其中旋涂方法因操作简单,并且可以得到大面积均匀的薄膜,在目前 OTFT 研究中应用最为广泛. 但由于旋涂过程中溶剂挥发过快,很难控制薄膜的凝聚态结构,需要用热退火^[6]和溶剂退火^[7]等后处理来改善聚合物薄膜的形貌及性能. 这就会增加制作工艺的复杂性,在实际应用中受到很大的限制^[7].

选择合适的制膜溶剂改善半导体薄膜结晶度及迁移率是一种更简单有效的方法. 但在以前的研究工作中使用的多是单一的溶剂,主要通过提高溶剂的沸点^[8]或增加环境中溶剂的蒸汽压^[9,10]的方法来制备高结晶度和高迁移率的薄膜. 在有机薄膜太阳能电池(OPV)领域,使用混合溶剂改善 OPV 活性层的结晶性及形貌的工作正成为研究热点^[11]. 最近,中国科学院长春应用化学研究所杨小牛实验组提出在 P3HT 溶液中缓慢加入不良溶剂能够形成 P3HT 有序前驱体,从而使薄膜的有序度、导电性及其 OPV 器件性能显著提高^[12]. 但是,有关使用混合溶剂制备 OTFT 薄膜的研究还很少^[13]. 本文采用良溶剂与不良溶剂混合的方法制备了有机薄膜晶体管器件,该方法制备的薄膜晶体管与纯氯仿溶液制得的相比,迁移率提高了 50 多倍. 此方法操作简单,无需后

处理,对于高性能大面积薄膜晶体管的制备有重要意义.

1 试剂与仪器

P3HT 购自 Rieke 公司,重均分子量 $M_w = 40 \times 10^3$;氯仿,二氧六环均购自 Aldrich 公司.

器件的电性能采用 Keithley 4200 和 236 source/measure units 室温条件下测量. 紫外可见吸收光谱由 UV-Vis 光谱仪(Varian, CARY-5000)获得. 掠角 X-射线衍射(GIXRD)测试采用韩国浦项加速器实验室的 8C1 beamlines. 薄膜的表面形貌采用原子力显微镜(Digital Instruments Multimode)观察. 膜厚采用椭圆偏振光谱仪(M-200 V, H. A. Woollam Co., Inc.)测量.

2 实验过程

薄膜晶体管采用底栅、底接触结构. 使用 n 型重掺杂硅片为基底,300 nm SiO_2 作为绝缘层,电容 $C_i = 10.8 \text{ nF cm}^{-2}$. 洗净的硅片没有进行表面处理. 蒸镀 100 nm 金作为器件的源、漏电极,器件的导电沟道长 100 μm ,宽 800 μm . 将 P3HT 溶解在不同混合比例的氯仿/二氧六环中形成浓度为 0.5 wt% 的溶液,并在 3000 r/min 转速下旋涂制备膜厚为 40~50 nm 的薄膜,形成 TFT 器件的半导体层,器件在真空烘箱 60℃ 下干燥. 为测试溶液的紫外可见吸收光谱,将上述 P3HT 溶液稀释 10 倍,溶剂中氯仿与二氧六环的比率保持不变.

* 2010-02-25 收稿,2010-06-23 修稿;合肥工业大学高层次人才引进预研启动基金和 973 计划前研专项(2010CB334704)资助;** 通讯联系人,E-mail: lzqiu@ustc.edu

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10050

3 溶液的 UV-Vis 吸收光谱分析

氯仿 (CF) 是 P3HT 的良溶剂, 沸点为 61.5°C ; 而二氧六环 (DI) 是 P3HT 的不良溶剂, 沸点为 101°C . 随着混合溶剂中 DI 比例的增加, P3HT 溶液逐渐由亮橙色变为暗紫色 (图 1 插图). 从紫外可见吸收光谱 (图 1) 中可以看到, P3HT 的氯仿溶液仅存在分子内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 $\lambda = 455 \text{ nm}$ 的吸收峰. 加入不良溶剂 DI 后, P3HT $\lambda = 455 \text{ nm}$ 的吸收峰强度逐渐减低. 当溶剂中 DI 的含量为 10 vol% 时, 在 $\lambda = 558 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 600 \text{ nm}$ 处开始出现吸收峰. 它们是 P3HT 分子链互相靠拢形成有序聚集体后, 分子间 π 电子互相重叠的结果^[4,15]. 继续增加 DI 的含量, 这些低能带的吸收峰强度迅速增强, 从图 1 中可以看到, 溶液中开始出现凝胶状大尺寸的团聚物. 这些团聚物的出现, 使得旋涂制备的薄膜变得不均匀.

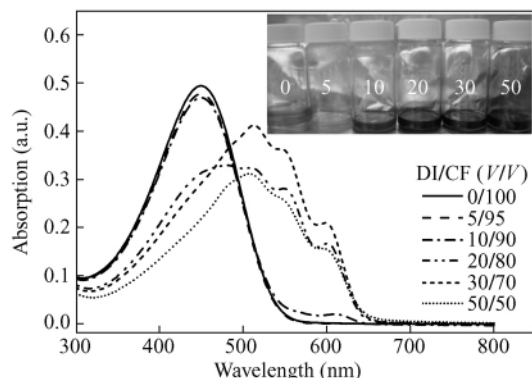


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of the 0.05 wt% P3HT dilute solutions with different DI/CF ratios
Inset shows the photographs of the solutions.

4 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱、结晶性能以及形貌

图 2(a) 为不同 DI/CF 比例的溶液旋涂制备的 P3HT 薄膜 UV-Vis 光谱, 将各个光谱的最大吸收峰进行了归一化处理以便于比较. 以纯氯仿为溶剂得到的 P3HT 薄膜最大吸收峰出现在 $\lambda = 545 \text{ nm}$ 处. 当混合溶剂中 DI 的含量为 5 vol% 和 10 vol% 时, 薄膜的最大吸收峰的位置发生红移, 出现在 $\lambda = 555 \text{ nm}$ 处; 同时, 在 $\lambda = 601 \text{ nm}$ 处出现了另一个吸收峰. 这些结果表明在溶液中加入适量 DI, 能够使 P3HT 薄膜中聚合物分子链排列的有序度增加, 分子间 π - π 相互作用增强. 进一步增加混合溶剂中 DI 的含量到 20 vol%, 却会导致最大吸收峰蓝移至 $\lambda = 554 \text{ nm}$.

图 2(b) 为不同 DI/CF 比例下制得的 P3HT

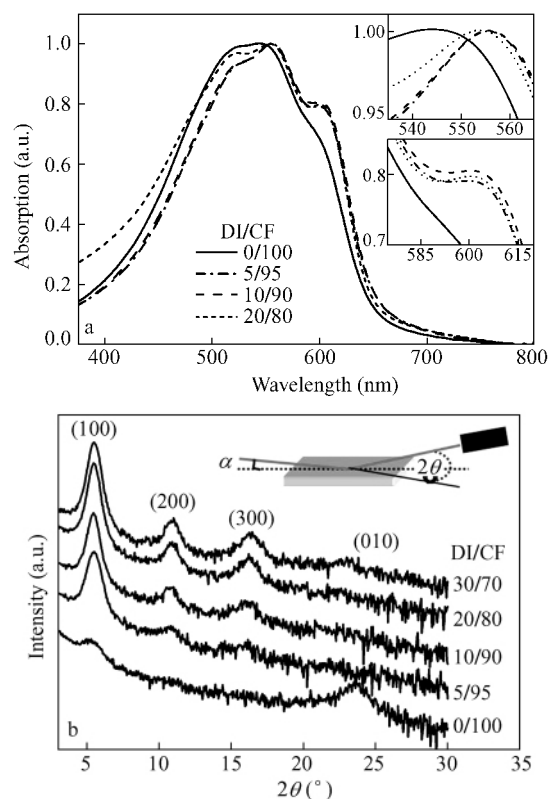


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra (a) and out-of-plane grazing incidence angle X-ray diffraction patterns (b) of P3HT films obtained from 0.5 wt% P3HT solution with different DI/CF ratios
Insets in (a) show the magnification of UV-Vis absorption spectra in the range of 535 ~ 565 nm and 580 ~ 615 nm; Inset in (b) schematically shows the out-of-plane grazing incidence angle X-ray diffraction experiment.

薄膜在 out-of-plane 模式 (见图 2b 插图) 下的掠角 X 射线衍射 (GIXRD) 图. 纯 CF 溶液获得的薄膜 (100) 层状结构特征衍射峰 ($2\theta = 5.25^{\circ}$) 强度非常弱, 而 (010) π - π 重叠特征衍射峰 ($2\theta = 23^{\circ}$) 相对较强^[7]. 表明在该薄膜中, P3HT 分子的结晶度较低, 且大多数晶区分子采取共轭平面平行于硅片表面的 “plane-on” 方式排列. 随着混合溶剂中 DI 含量的增加, (100) 峰强度逐渐增强, 而 (010) 峰迅速消失. 表明薄膜的结晶度会随着溶液中 DI 含量的增加而增加, 且大多数晶区分子采取的是共轭平面垂直于硅片表面的 “edge-on” 方式排列. 由于 CF 的沸点较低, 在旋涂过程中快速挥发, 导致 P3HT 分子没有足够的时间调整构象和排列, 因而所形成的薄膜结晶度低, 分子排列规整性差; 而在溶液中加入适量的不良溶剂 DI 后, 溶液中的 P3HT 分子互相靠拢, 形成有序聚集体, 缩短了形成大尺寸晶粒所需的分子排列调整时间. 之前的

研究证明,在 P3HT 分子的两种排列方式中,“edge-on”方式排列的分子由于 π - π 堆积方向平行于衬底,有利于分子间载流子的传输^[6,17].

图 3 为 CF 溶液、添加 5 vol% 和 10 vol% DI 形成的 P3HT 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 照片. 由图 3 (a) 中可以看出,CF 溶液旋涂制备的 P3HT 薄膜表面由许多微小的晶粒组成,这一结果与文献报道结果一致. 但在溶液中加入 DI 后,由图 3 (b) 和 3 (c) 可以看到薄膜的表面明显变的粗糙,薄膜中出现尺寸较大的聚集体,出现这种形貌可能是由于溶液的二次聚集造成的^[18].

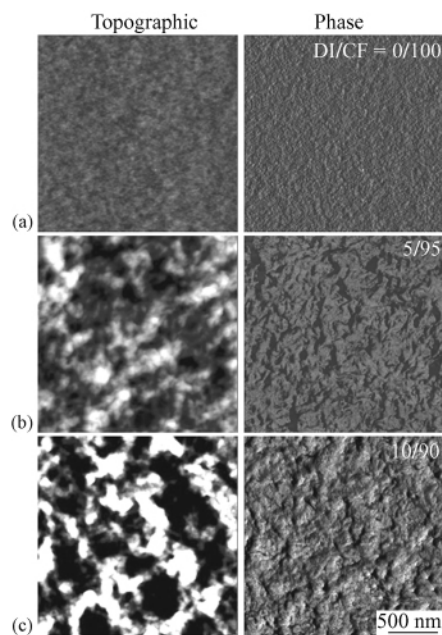


Fig. 3 Tapping mode AFM images of P3HT films obtained from 0.5 wt% P3HT solution with different DI/CF ratios

5 薄膜的场效应性能

从图 4 (a) 可看到,CF 溶液制得的 P3HT 薄膜场效应迁移率仅有 $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,开关电流比为 300. 加入 DI 后,P3HT 薄膜的迁移率迅速提高. 在 DI 含量为 10 vol% 时,薄膜的迁移率达到最高值,为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,开关电流比达到了 10^4 ;与 CF 溶液制得的 P3HT 薄膜相比,迁移率提高了 50 多倍,开关电流比提高了 30 多倍. 根据前面的分析,迁移率的显著提高主要归功于 P3HT 薄膜结晶性能、晶区分子排列方式等凝聚态结构的改善. 继续加入 DI 溶剂,由于出现了大颗粒的团聚体而导致旋涂得到的薄膜质量变差,场效应迁移率开始降低. 当 DI 溶剂加入量为 50 vol% 时,迁移率仅为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

为了与传统的后处理方法作比较,图 4 (a) 中给出了 150℃ 热退火 10 min 后器件的转移曲线. 与文献报道的不同^[6],DI/CF 混合溶剂制得的器件在热退火后器件的性能有所降低. 界面性质引起的分子重排可能是引起这一差异的主要原因^[6]. 由于 DI/CF 混合溶剂制得的薄膜中的 P3HT 分子在热处理前主要是采用“edge-on”方式排列,热处理将可能导致许多分子重排成不利于载流子传输的“plane-on”方式,因此器件的性能产生下降. 而纯氯仿溶剂制得的薄膜中的大多数 P3HT 分子在热处理前就已经是采用“plane-on”方式排列,热处理后器件性能的降低程度就要小得多.

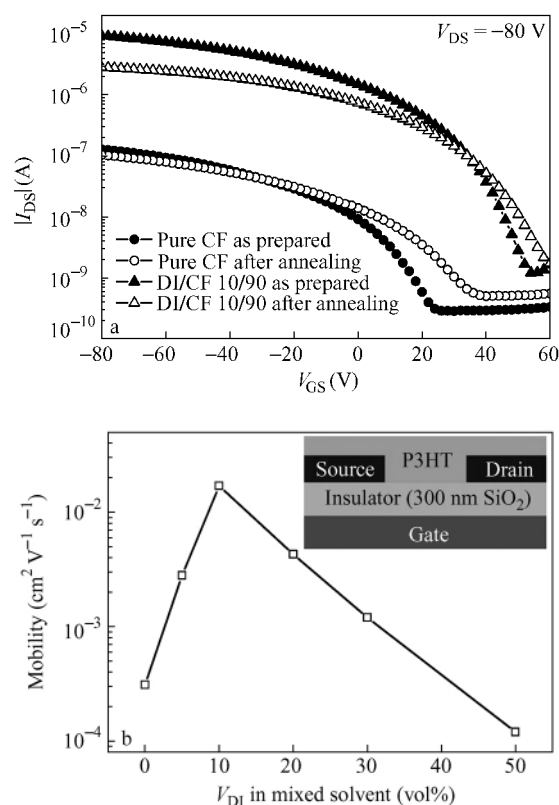


Fig. 4 Field-effect transistor performance of P3HT films obtained from 0.5 wt% P3HT solution with different DI/CF ratios

a) Typical transfer characteristics of P3HT films obtained from solution with DI/CF ratios of 0/100 and 10/90; b) Average field-effect mobilities measured in the saturation region as a function of DI ratio in the solutions; Inset schematically shows the device geometry.

6 结论

通过向 P3HT 的氯仿溶液中加入不良溶剂二氧六环,能够使溶液中的 P3HT 分子互相靠拢,形成有序聚集体,提高了聚合物薄膜的结晶度,并使

晶区 P3HT 分子采取“edge-on”的方式进行排列. 这些凝聚态结构的改变都有利于薄膜中电荷的传输,因而大大地改善了薄膜的场效应性能. 当 DI 的含量为 10 vol% 时,膜的场效应迁移率达到最高值,为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,开关比为 10^4 ,与

纯氯仿溶液制得的 P3HT 薄膜的迁移率 ($3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 相比提高了 50 多倍. 该方法操作简单,不需要热退火和溶剂退火等后处理工艺,适用于大面积、柔性的薄膜晶体管的制作.

REFERENCES

- 1 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Appl Phys Lett, 1986, 49: 1210 ~ 1212
- 2 Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. Science, 1998, 280: 1741 ~ 1744
- 3 Dickey K C, Anthony J E, Loo Y L. Adv Mater, 2006, 18: 1721 ~ 1726
- 4 Wang J, Wang H B, Yan X J, Di J, Shi J W, Tang Y H, Yan D H. Adv Funct Mater, 2006, 16: 824 ~ 830
- 5 Sun Y M, Liu Y Q, Ma Y Q, Di C G, Wang Y, Wu W P, Yu G, Hu W P, Zhu D B. Appl Phys Lett, 2006, 88: 242113 ~ 242116
- 6 Cho S, Lee K, Yuen J, Wang G M, Moses D, Heeger A J, Surin M, Lazzaroni R. J Appl Phys, 2006, 100: 114503
- 7 Park Y D, Lee H S, Choi Y J, Kwak D, Cho J H, Lee S, Cho K. Adv Funct Mater, 2009, 19: 1200 ~ 1206
- 8 Chang J F, Sun B Q, Breiby D W, Nielsen M M, Solling T I, Giles M, McCulloch I, Sirringhaus H. Chem Mater, 2004, 16: 4772 ~ 4776
- 9 Kim D H, Jang Y, Park Y D, Cho K. J Phys Chem B, 2006, 110: 15763 ~ 15768
- 10 Yang H C, Shin T J, Yang L, Cho K, Ryu C Y, Bao Z N. Adv Funct Mater, 2005, 15: 671 ~ 676
- 11 Keawprajak A, Piyakulawat P, Asawapirom U. Journal of Microscopy Society of Thailand, 2009, 23: 138 ~ 141
- 12 Li L G, Lu G H, Yang X N. J Mater Chem, 2008, 18: 1984 ~ 1990
- 13 Lim J A, Lee W H, Lee H S, Lee J H, Park Y D, Cho K. Adv Funct Mater, 2008, 18: 229 ~ 234
- 14 Qiu L Z, Wang X, Lee W H, Lim J A, Kim J S, Kwak D, Cho K. Chem Mater, 2009, 21: 4380 ~ 4386
- 15 Zhou Feng (周峰), Feng Wei (封伟), Yan Xuejia (焉学佳), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (2): 281 ~ 284
- 16 Kline R J, McGehee M D, Toney M F. Nat Mater, 2006, 5: 222 ~ 228
- 17 Yang H C, Shin T J, Yang L, Cho K, Ryu C Y, Bao Z N. Adv Funct Mater, 2005, 15: 671 ~ 676
- 18 Kiriy N, Jahne E, Adler H J, Schneider M, Kiriy A, Gorodyska G, Minko S, Jehnichen D, Simon P, Fokin A A, Stamm M. Nano Lett, 2003, 3: 707 ~ 712

HIGH-PERFORMANCE POLYTHIOPHENE ORGANIC THIN-FILM TRANSISTORS PREPARED BY SOLVENT MIXING METHOD

WANG Xiaohong, LV Guoqiang, QIU Longzhen

(Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology, National Key Lab of Advanced Display Technology, Institute of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract A solvent mixing method has been developed to enhance the field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), in which a poor-solvent, *i. e.* dioxane, was added into P3HT chloroform solutions. UV-Vis absorption spectra, grazing-incidence X-ray diffraction and atom force microscope reveal that the P3HT films obtained from pure chloroform solution have poor crystallinity and the molecules in crystal domains adopt a “plane-on” mode. However, the films obtained from mixing solvent show significant increase in crystallinity and change of molecule orientation to an “edge-on” mode. The reason for these improvements can be ascribed to the formation of ordered P3HT aggregates upon the addition of poor solvent, which can promote the crystallization of P3HT molecules and neutralize the adverse impact caused by the fast evaporation of low boiling point solvent. Therefore, when the concentration of dioxane is 10 vol%, the field-effect mobility reaches the highest value $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, while the mobility of the P3HT films obtained from pure chloroform is $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The field-effect mobility increased by a factor of 50. This method is a simple procedure for the fabrication of ordered aggregated P3HT films and can be applied to a wide range of commercial applications without post-treatment.

Keywords Organic thin-film transistor, Poly(3-hexylthiophene), Field effect mobility, Mixed solvent