

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

# 硕士学位论文



论文题目 P3HT/PDMS 可拉伸有机半导体

共混薄膜的制备与性能研究

作者姓名 赵敬楠

学科专业 化 学

导师姓名 张文华 副研究员 李良彬 研究员

完成时间 二〇二〇年五月

中国科学技术大学

# 硕士学位论文



## P3HT/PDMS 可拉伸有机半导体共混薄膜的制备与性能研究

作者姓名： 赵敬楠

学科专业： 化学

导师姓名： 张文华 副研究员 李良彬 研究员

完成时间： 二〇二〇年五月二十五日

University of Science and Technology of China  
A dissertation for master's degree



**Study on the Preparation and  
Properties of P3HT/ PDMS  
Stretchable Organic  
Semiconductor Blending films**

Author: Jingnan Zhao

Speciality: Chemistry

Supervisors: A/Prof. Wenhua Zhang, Prof. Liangbin Li

Finished time: May 25<sup>th</sup>, 2020

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所提交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 赵郁楠

签字日期: 2020.6.5

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开    保密 (\_\_\_\_年)

作者签名: 赵郁楠

导师签名: 张立华

签字日期: 2020.6.5

签字日期: 2020.6.5

## 摘 要

共轭聚合物质量轻、柔软性好、可大面积加工，在有机柔性电子领域得到了广泛应用。近年来，随着物联网、可穿戴便携设备和软体机器人等领域的快速发展，有机功能材料不仅要具有良好的光电响应，也要具备必需的机械柔韧性和形变能力，满足动态环境下器件应用要求。然而，微观结构上，共轭聚合物的机械形变和光电性质存在着固有竞争关系。聚合物共轭链段的有序化和结晶是电荷传输和高性能光电功能的结构基础，但同时也会导致薄膜的脆性和刚性，不利于材料的柔韧性需求。因此平衡共轭聚合物的电学和机械性能对有机柔性电子器件的应用具有重要意义。共轭聚合物和有机弹性体共混是解决有机柔性电子器件电学和机械性能平衡最为直接且简易的一种方法，但这两类聚合物在凝聚态下固有的不互溶性和相分离对共混膜的溶液加工和结构调控均提出一定的挑战。良好电学性质要求聚合物半导体晶态分子链网络具有好的连通性，而薄膜柔韧性则要求能够同时构建弹性体分子链网络结构，实现对外界应力应变的有效承载。因此，共轭聚合物-弹性体共混膜中，理想的薄膜相分离结构应是半导体晶态网络和弹性体分子链网络形成一种互穿的双分子链网络结构。控制聚合物半导体的结晶和共混溶液相分离行为是制备兼具电学和力学性能的共混膜的关键。

本论文选取 p 型半导体聚 3-己基噻吩 (P3HT) 与弹性绝缘聚合物聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 作为模型研究对象，采用两种不同溶剂 (氯仿和甲苯) 控制 P3HT 的结晶和结构形态，通过改变薄膜溶液旋涂制备过程中基底的表面能来调控共混膜的相分离结构。结果表明，在高表面能的基底，共混膜发生明显垂直相分离形成双层结构，P3HT 在基底界面富集；而在低表面能基底，共混膜形成 PDMS/P3HT/PDMS 三明治结构。共混膜垂直相分离程度还受到 P3HT 聚集结构形态影响。与氯仿溶液中形成单链线团相比，P3HT 甲苯溶液加工更易形成纳米线结构。由于纳米线运动自由度降低，甲苯溶液加工的 P3HT/PDMS 共混膜在低表面能基底上形成互穿双网络结构。电学性能测试表明，这种双网络结构不仅使得共混膜保持良好电学性能，而且具备更优异的抗机械拉伸性能。具体工作内容及主要结果如下：

(1) 首先研究了基底的表面性质对 P3HT/PDMS/氯仿共混体系相分离及电学性能影响。利用底栅、底接触的有机场效应晶体管 (OFETs) 研究了未处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (表面能相对较高) 和十八烷基三氯硅烷 (ODTS) 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (表面能相对较低) 两种基底上 P3HT/PDMS 共混膜的电学性质。利用 X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 与 X 射线能量色散光谱 (EDS) 以及

光学显微镜 (OM) 等实验技术表征了未处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和 ODTS 修饰的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  两种基底上共混膜的垂直/横向相分离结构。结果表明, 在未处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  极性基底 (表面能相对较高), 由于 PDMS 的低表面能及 P3HT 相对更高的极性, 形成了 PDMS 在上 P3HT 在下的双层相分离结构。这种分层结构确保了底接触式晶体管源漏极之间有效的电荷传输通道。即使当 P3HT 含量低至 2.4 wt% 时, 由于 P3HT 的相分离和连通性, 共混膜的迁移率仍能达到  $4.26 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 与纯 P3HT 膜的迁移率相当。然而, 在 ODTS 处理的非极性  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上 (表面能相对较低), 共混膜则形成了 PDMS/P3HT/PDMS 三明治夹心结构。由于基底源漏极之间存在绝缘的 PDMS, 共混膜的迁移率随着 P3HT 含量的减少迅速下降, 说明了基底表面能对共混膜相分离结构和电学性能有显著影响。

(2) 利用边际溶剂甲苯制备了 P3HT 一维纳米线结构, 再将其与 PDMS 共混制备可拉伸半导体薄膜, 考察 P3HT 聚集形态的改变对共混膜相分离结构影响。将 P3HT 纳米线/PDMS 共混溶液旋涂于表面能相对较高的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底及低表面能的 PDMS 可拉伸基底上制备薄膜。利用 OFETs 进行了 P3HT/PDMS 共混膜的电学性能测试。分别用 XPS、原子力显微镜 (AFM) 和 OM 对薄膜的相分离结构、表面形貌和机械形变能力进行了表征。同样发现, 在表面能相对较高的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底, P3HT 纳米线更倾向于聚集在基底界面形成 P3HT/PDMS 分层结构; 而在 PDMS 基底上, 由于纳米线运动自由度较线团分子链大为降低, 导致低表面能驱使形成的 PDMS/P3HT/PDMS 分层结构并不及氯仿溶液中明显, 而是形成了 P3HT 纳米线和 PDMS 分子链互穿的双网络结构。这种双网络结构不仅使共混膜在 P3HT 含量  $\geq 5$  wt% 的大范围内具有近似的场效应迁移率, 而且使可拉伸性大大提高。在 100% 应变时, 与纯 P3HT 膜相比, 共混膜没有观察到明显裂纹且迁移率仅下降一个数量级, 远优于纯膜的拉伸性能。循环拉伸试验中, 共混膜的迁移率始终高于纯膜。这种由基底表面能驱动的双网络结构可能为制备兼具优良机械和电学性能的柔性有机半导体薄膜提供一种有效途径。

(3) 为了进一步提高 P3HT/PDMS 共混膜的性能, 在共混膜中添加 P3HT 纳米粒子。与橡胶填料网络相似, 添加 P3HT 纳米粒子不仅可以维持电学性能, 还可能对共混膜机械性能有补强作用。前期工作利用两步沉淀法成功制备了 P3HT 纳米粒子。初步采取先旋涂纳米粒子悬浮液再旋涂线溶液的方法研究了 P3HT 膜复合前后电学性能变化, 发现纳米粒子加纳米线的组合相比于纯纳米线迁移率有一定提升, 可能是由于复合膜中纳米粒子的加入使得源漏极之间 P3HT 的导电通路更为连续。

**关键词:** 聚 3-己基噻吩; 聚二甲基硅氧烷; 垂直相分离; 可拉伸聚合物半导体; 有机场效应晶体管

## ABSTRACT

Conjugated polymers are being widely used in flexible electronics due to their many advantages such as low cost, intrinsic softness and large-area processability. In recent years, with the rapid progress on internet of things, wearable and portable devices and soft robots, organic functional materials are required not only to have good optoelectronic performance but also to have the mechanical flexibility and deformability to meet the response to dynamic environment during service. However, there is inherent competition between the deformability and photoelectric properties of conjugated polymers in terms of underlying microstructures. Ordering and crystallization of polymer conjugated segments are the structural basis of charge transport and high-performance optoelectronic functions, but simultaneously bring about brittleness and rigidity to the films, that is detrimental to flexibility of the polymer. Hence, balance of mechanical and electronic properties in conjugated polymers is of great significance for the application of organic flexible electronic devices. Blending conjugated polymer with organic elastomer is possibly the most straightforward and facile way to balance these two properties. However, the inherent immiscibility and phase separation of these two kinds of polymers in condensed state lead to a challenge to the solution processing and the structural control of the blending films. The excellent electrical properties call for a crystalline network of the semiconducting polymer chains with high connectivity, while the flexibility of the blend film requires simultaneously an elastomer chain network constructed to load effectively external stress and strain. Therefore, the ideal phase separation structure of the conjugated polymer/elastomer blend film is a highly interconnected and interpenetrating dual networks. In this sense, controlling the crystallization of conjugated polymer semiconductor and the phase separation behavior of the blend solution is the key to the preparation of the blending films with balanced electrical and mechanical properties.

In this thesis, p-type semiconductor poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and elastic insulating polymer poly(dimethylsiloxane)(PDMS) were selected as a prototypically investigated system. Two different solvents (chloroform and toluene) were used to control the crystallization and aggregation of P3HT solution, and the surface energy of substrate in the spin coating process was modified to control the phase separation

behavior of the blending films. It was shown that the substrate with high surface energy induced typically a bilayer vertical phase separation structure of the blending films in which P3HT layer segregated towards the interface with the substrate. However, on the substrate with low surface energy, the blending films tend to form a PDMS/P3HT/PDMS sandwich structure. The degree of vertical phase separation of the blending films was further affected by the aggregation state of P3HT. In contrast to coils formation in chloroform solution, P3HT chains in toluene solution are apt to crystallize to nanowire configurations. Owing to much slower freedom of motion of the nanowires, an interpenetrating double networks structure form in the P3HT/PDMS blending films on the low surface energy substrate. This interconnected double-networks structure allows not only maintained electrical properties, but also highly improved stretchability. The main contents and results can be summarized as following:

(1) Firstly, the effects of the surface properties of the substrate on the phase separation and electrical properties of P3HT/PDMS/ chloroform blends were studied. The bottom-gate, bottom-contact OFET devices were used to characterize the electrical properties based on the bare SiO<sub>2</sub>/Si (surface energy is relatively high) and the octadecyltrichlorosilane (ODTS)-treated SiO<sub>2</sub>/Si (surface energy is relatively high) substrates. The vertical and lateral phase separation structure of P3HT/PDMS blending films based on bare SiO<sub>2</sub>/Si and ODTS-treated SiO<sub>2</sub>/Si substrates were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) mapping and optical microscope (OM). On bare SiO<sub>2</sub>/Si polar substrate (surface energy is relatively high), due to the lower surface energy of PDMS and relatively high polarity of P3HT, the bilayer structure of PDMS at the top and P3HT at the bottom is formed, which ensures the effective charge transport channel between the source and drain of the bottom-contact OFETs. Even when the content of P3HT is as low as 2.4wt%, owing to the phase separation and connectivity of P3HT, the blending films exhibited the average mobility around  $4.26 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is similar to that of the pure P3HT film. However, on ODTS-treated SiO<sub>2</sub>/Si nonpolar substrate (surface energy is relatively low), the PDMS/P3HT/PDMS sandwich structure is formed. Due to the existence of insulating PDMS between the source and drain, the average mobility of blending films dropped rapidly as the content of P3HT decreased. It is shown that the surface energy of the substrate has a significant effect



on the phase separation structure and electrical properties of the blending films.

(2) P3HT one-dimensional nanowires were prepared in marginal solvent toluene and blended with PDMS to prepare the stretchable semiconductor film. The effect of the change of P3HT aggregation morphology on the phase separation structure of the blending films was investigated. P3HT nanowires/PDMS blends were spin-coated onto bare SiO<sub>2</sub>/Si (surface energy is relatively high) substrate and low surface energy PDMS stretchable substrate. OFETs based on P3HT/PDMS blending films were tested to evaluate the electronic properties of the films. The phase separation structures, surface morphologies and the deformation under stretching were characterized by XPS, atomic force microscopy (AFM), and OM, respectively. Similarly, on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate with relatively high surface energy, P3HT nanowires tend to aggregate at the substrate interface to form a P3HT/PDMS stratified structure. However, on the PDMS substrate, because the freedom of motion of the nanowires is much slower than that of the coiled molecular chain, the PDMS/P3HT/PDMS stratified structure driven by the low substrate surface energy is not as obvious as that in chloroform solution, the double networks structure of P3HT nanowires and PDMS molecular chains interpenetrating is formed. The double networks structure affords the blending films not only similar field-effect mobility in a wide range of P3HT content ( $\geq 5$  wt%), but also a much enhanced stretching performance. At 100% strain, compared with pure P3HT film, the blending films has no obvious cracks and its mobility decreases by only an order of magnitude, which is much better than the stretchability of pure film. In the repeated stretching cycles, the mobility of the blended film was always higher than that of the pure film. This double networks structure driven by the surface energy of substrate may provide an efficient way to prepare flexible organic semiconductor films with excellent mechanical and electrical properties.

(3) In order to further improve the performance of the P3HT/PDMS blending films, P3HT nanoparticles were added to the blending films. Similar to the rubber filler network, the addition of P3HT nanoparticles not only can maintain the electrical properties of the blending films, but also may strengthen the mechanical properties of the blending films. In the preliminary work, P3HT nanoparticles were successfully prepared by a two-step precipitation method. The method of spin-coating nanoparticle suspension first and then nanowires solution was used to study the changes in electrical properties before and after composite. It was found

that the combination of nanoparticles and nanowires had a certain increase in mobility compared to pure nanowires. This may result from the more continuous P3HT conductive pathways between source and drain with the introduction of nanoparticles.

**Key Words:** Poly (3-hexylthiophene); poly (dimethylsiloxane); vertical phase separation; stretchable polymer semiconductor; organic field-effect transistors

## 目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚合物半导体简介.....	3
1.3 可拉伸聚合物半导体构筑策略.....	5
1.3.1 分子结构设计（主链工程）.....	5
1.3.2 分子结构设计（侧链工程）.....	6
1.3.3 与弹性体共混.....	9
1.3.4 与共轭聚合物共混.....	12
1.4 测试及表征方法.....	13
1.4.1 结构及形貌.....	13
1.4.2 电学性能.....	16
1.4.3 机械性能.....	18
1.4.4 拉伸应变下共轭聚合物薄膜的电学性能.....	19
1.5 本论文的研究内容和意义.....	20
参考文献.....	22
第 2 章 基底表面能对 P3HT/PDMS 共混膜相分离及电学性能的影响	
.....	29
2.1 引言.....	29
2.2 实验部分.....	30
2.2.1 原料.....	30
2.2.2 样品制备.....	31
2.2.3 测试及表征.....	31
2.3 实验结果及讨论.....	32
2.3.1 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的电学性能.....	32
2.3.2 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的垂直/横向相分离.....	33
2.3.3 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的取向.....	36
2.4 小结.....	38

参考文献.....	39
第3章 互穿网络驱动的 P3HT/PDMS 可拉伸半导体共混膜的电学与机械性能平衡.....	43
3.1 引言.....	43
3.2 实验部分.....	44
3.2.1 原料.....	44
3.2.2 样品制备.....	44
3.2.3 测试及表征.....	44
3.3 实验结果及讨论.....	45
3.3.1 SiO <sub>2</sub> /Si 基底上 P3HT/PDMS 共混膜的迁移率.....	45
3.3.2 SiO <sub>2</sub> /Si 基底上 P3HT/PDMS 共混膜的垂直相分离.....	46
3.3.3 PDMS 基底上的 P3HT/PDMS 共混膜.....	48
3.3.4 不同拉伸应变下 P3HT/PDMS 共混膜的电学性能.....	50
3.4 小结.....	52
参考文献.....	53
第4章 P3HT 纳米粒子/P3HT 纳米线/PDMS 复合薄膜的电学和机械拉伸性能.....	55
4.1 引言.....	55
4.2 实验部分.....	55
4.2.1 原料.....	55
4.2.2 样品制备.....	56
4.2.3 测试及表征.....	56
4.3 实验结果及讨论.....	57
4.4 小结.....	58
参考文献.....	59
第5章 总结及展望.....	61
致    谢.....	63
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	65

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

近年来，人们对可穿戴、可植入设备的需求日益旺盛，传统的以无机半导体或金属氧化物为基础的器件由于其刚性及脆性，拉伸或弯折会造成性能严重损坏，无法满足新一代电子器件的需要，柔性/可拉伸电子器件（Flexible/Stretchable Electronics）正成为发展趋势。它具有以下显著的优势<sup>[1]</sup>：

1. 柔性/可拉伸器件能与复杂的曲面表面（如人类皮肤）紧密贴合，使得能够获取高质量的数据。而传统的刚性器件和物体表面间不能很好的接触，总会存在空隙，可能会产生噪声和伪信号。

2. 可以折叠、变形并且占据空间小的柔性/可拉伸器件易于构建移动及分布式传感网络，能够在很大程度上促进物联网领域的发展。

3. 柔软、可贴合的柔性/可拉伸电子器件与人体皮肤相容性好，佩戴舒适，在医疗设备、日常健康监测与保健领域优势巨大，成为一大关键技术。

如图 1.1，柔性/可拉伸器件显著扩展了传统刚性电子器件在可穿戴、储能、健康监测、医疗诊断、生物传感、软机器人等方面的能力<sup>[2-6]</sup>。这些器件通常包括晶体管<sup>[7, 8]</sup>、发光二极管<sup>[9]</sup>、太阳能电池<sup>[10, 11]</sup>、电池<sup>[12, 13]</sup>、超级电容器<sup>[14, 15]</sup>、传感器<sup>[3, 16]</sup>、等等。它们可以经受反复的弯曲、压缩、折叠、甚至拉伸而不造成电学性能的伤害。近年来，柔性/可拉伸电子器件领域越来越成为学术研究和工业界关注的焦点。

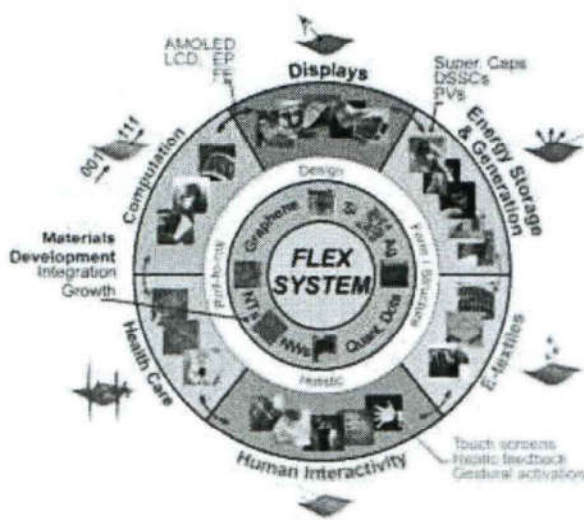


图 1.1 柔性/可拉伸电子器件的应用<sup>[17]</sup>。

目前，赋予器件可拉伸性能主要有两种途径，一是通过特殊结构设计，赋予不可拉伸材料特殊的机械结构或器件构型，例如平面外屈曲<sup>[18-20]</sup>结构，如图 1.2 (a-b) 所示。为了实现这一点，先对软弹性体基板进行预应变，然后印刷刚性半导体薄膜。预应变释放后，薄膜被强制形成褶皱或屈曲结构。此外，还有平面蛇形<sup>[21]</sup>，可变形互连刚性岛<sup>[22-24]</sup>、kirigami<sup>[25-27]</sup>等结构（如图 1.2 (c-e)），可以消除拉伸时的机械应变。这些类型的方法是基于发达的传统无机制造工艺，因此适合当前的制造仪器。但是，高成本的制造和有限的阵列器件内密度不利于大面积器件的廉价加工。

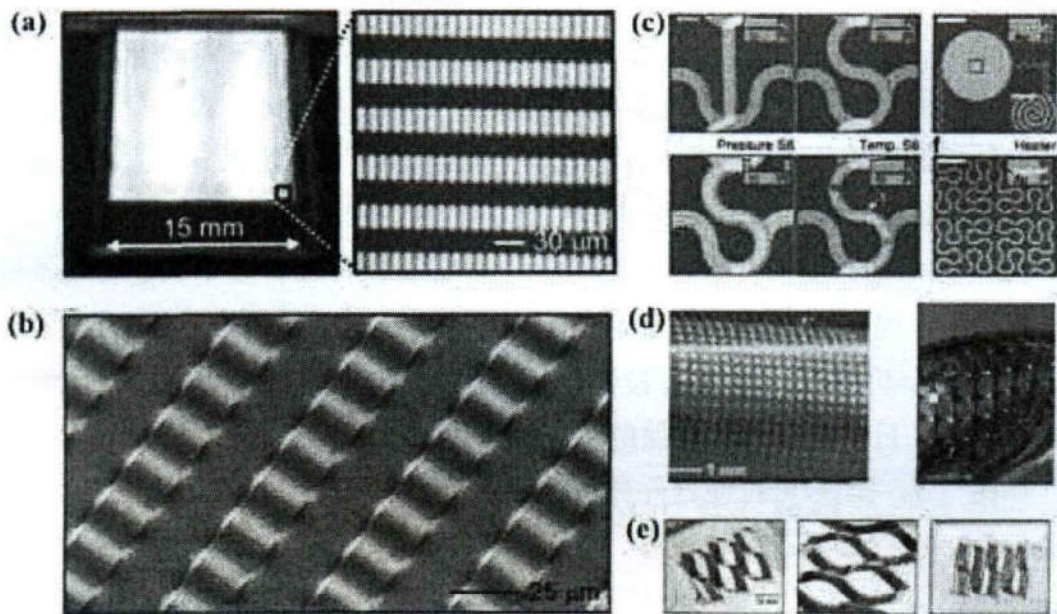


图 1.2 典型的器件构型设计 (a-b) 平面外屈曲<sup>[20]</sup> (c) 平面蛇形<sup>[21]</sup> (d) 网格型互连刚性岛<sup>[23]</sup> (e) kirigami<sup>[25]</sup>。

第二种是开发本征可形变的半导体材料与器件，避免复杂的结构设计。这可能是一种直截了当和理想的来处理可拉伸电子器件发展中遇到的问题方法。本征可拉伸的半导体器件需要所有元件可拉伸，由于柔性金属（如金）或液态金属（如共晶镓化铟（EGaIn））的可拉伸电极是已经商业化的，所以开发本征可拉伸的活性层材料至关重要<sup>[28]</sup>。

共轭聚合物半导体已经成功应用于有机薄膜晶体管、有机发光二极管、有机太阳能电池、化学和生物传感等器件，由于其固有的柔性、轻质、易于大面积的加工和良好的光电性能使得它在柔性电子领域有着非常广阔的应用前景，但是面临的主要挑战在于如何同时保持良好的电学和机械性能。

本章将首先对聚合半导体进行简单介绍，接着进一步介绍赋予聚合物半导体可拉伸的策略，然后简单介绍可拉伸聚合物半导体材料结构、性能等的测试及表

征方法，最后归纳本论文的研究内容及意义。

## 1.2 聚合物半导体简介

高分子材料在很长一段时间内被认为是绝缘的，导电率低于  $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。然而，Henry Letheby 在 1862 年描述了第一种导电聚合物—聚苯胺。100 多年后，Alan J. Heeger、Alan MacDiarmid 和 Hideki Shirakawa 报道了一种高导电聚合物—碘掺杂聚乙炔<sup>[29]</sup>，开创了导电聚合物导电机理的现代研究，他们也因发现和开发导电聚合物而荣获 2000 年诺贝尔化学奖，高分子的应用领域也从充当绝缘材料进入了制备塑料电子产品的新阶段。未经掺杂的共轭聚合物通常表现为半导体性质，共轭主链的  $\pi$ - $\pi$  电子离域和较强的  $\pi$ - $\pi$  耦合是共轭聚合物半导体性质的起源<sup>[30]</sup>。根据载流子的传输类型，可将聚合物半导体分为 p 型（空穴传输）、n 型（电子传输）、双极型（可传输电子和空穴）。p 型聚合物半导体由于其在空气中相对稳定的性质、优良的溶液加工性，在应用和研究中受到较多关注。图 1.3 (a) 为常见的几种 p 型共轭聚合物半导体材料<sup>[31]</sup>。值得注意的是，近年来，分子主链中同时包含电子受体（Acceptor）和电子给体（Donnor）单元的 D-A 聚合物表现出极为优异的光电性能，同时 D-A 聚合物对结构无序具有一定忍耐度，已经成为下一代主流的有机半导体材料<sup>[31]</sup>。常见的 D-A 聚合物半导体主要包括吡咯并吡咯二酮（DPP）类和萘四酰亚胺（NDI）类。

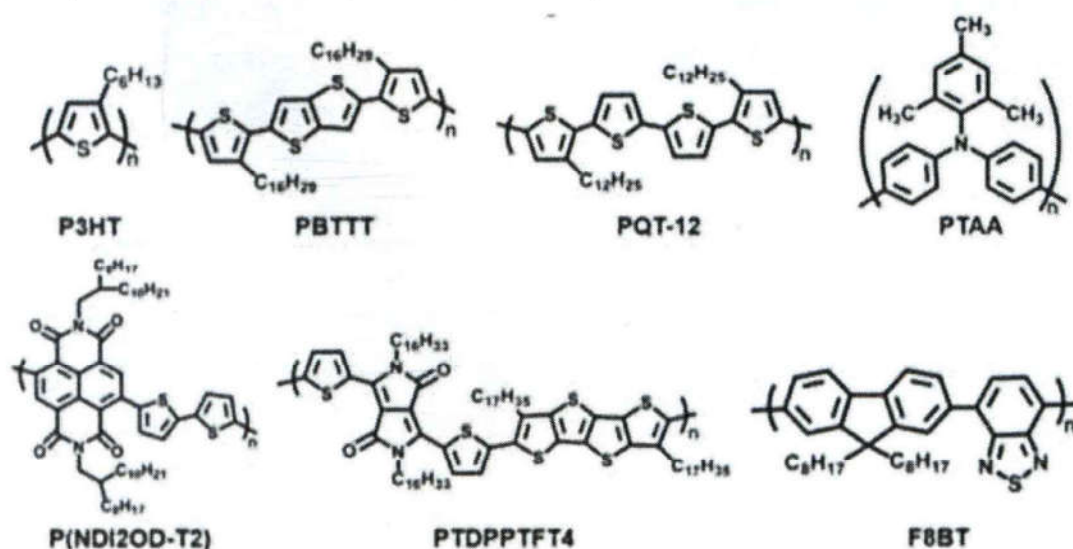


图 1.3 常见的几种 P 型聚合物半导体材料<sup>[31]</sup>。

与无机半导体材料相比，聚合物半导体迁移率偏低，电学性能依赖于分子有序堆积<sup>[32]</sup>。过去的几十年，许多科学家都致力于提高聚合物半导体的电学性能，已经开发了多种方法来增强共轭聚合物的分子内和分子间有序性，包括预沉积

(溶液中)和沉积后(薄膜)技术,以获得理想的形态,从而提高电荷载流子的迁移率<sup>[33-39]</sup>。从早期追求超过非晶硅电荷载流子迁移率( $\mu$ )  $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的逐渐发展,当今的共轭聚合物已经获得了高于  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的空穴迁移率,接近多晶硅的性能<sup>[40-43]</sup>。随着现代物联网、软体机器人、可穿戴等新兴技术的发展和需求,人们在追求更高电学性能聚合物半导体材料的同时,开始积极面对柔性器件使用中动态服役环境对有机功能材料机械变形能力和寿命的强烈需求这一挑战。

聚合物半导体在应用于可拉伸电子器件方面有着显著的优势在于:一是相比于硅和无机半导体,聚合物半导体具备相对低的弹性模量(约  $1 \text{ GPa}$  及以下),二是可通过分子设计、交联等获得弹性或自愈性,生物相容性好。三是可溶液加工,便于大面积喷涂印刷打印等<sup>[28]</sup>。

然而,柔性不等于可拉伸性,大多数聚合物半导体是不可拉伸的<sup>[44]</sup>,它们的断裂应变通常发生在低应变下( $<10\%$ )<sup>[45]</sup>。而且,微观结构上,聚合物半导体材料的机械变形性能和电学性能之间存在着竞争关系<sup>[46]</sup>,这主要是因为高载流子迁移率的必要条件是共轭分子链段有序,如高结晶度和刚性链,但这显然不利于材料的变形。如 O'Connor 等人<sup>[47]</sup>报道聚(2,5-双(3-烷基噻吩-2-基)噻吩-b)噻吩(PBTTT)比聚(3-己基噻吩)(P3HT)具有更高的迁移率和刚度,当 PBTTT 薄膜在  $180^\circ\text{C}$  退火时,观察到进一步的有序化,带来了迁移率和拉伸模量的同时上升(图 1.4 (a))。P3HT 的拉伸模量和空穴迁移率均随侧链区域规整度的增加而增加,这可能是由于区域规整 P3HT 形成有序聚集体的能力增加,从而提高了电荷传输性能,但同时也增加了刚性(图 1.4 (b))<sup>[46]</sup>。因此,如何平衡薄膜电学和机械性能以开发可拉伸的聚合物半导体材料是一项重大挑战。下面就介绍目前国内外研究学者在实现聚合物半导体可拉伸性上所采取的策略及进展。

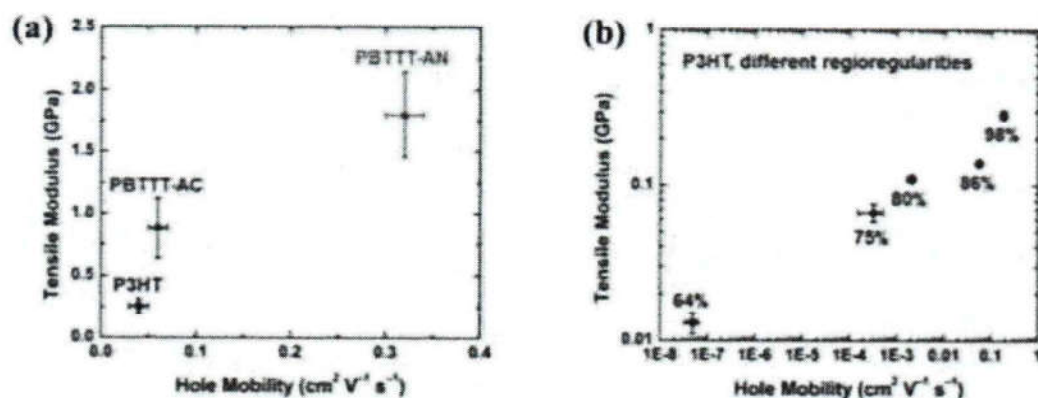


图 1.4 (a) P3HT 和 PBTTT 的拉伸模量与空穴迁移率的关系 (AC、AN 分别代表退火前和退火后)<sup>[47]</sup> (b) P3HT 的拉伸模量和空穴迁移率与侧链的区域规整度的关系<sup>[46]</sup>。



## 1.3 可拉伸聚合物半导体构筑策略

### 1.3.1 分子结构设计（主链工程）

从聚合物本身来看，其机械性能与分子量、主/侧链结构、规整度等微观结构有关<sup>[48-51]</sup>。从分子结构上考虑，一些研究小组通过精细的分子设计和化学合成将柔性有机绝缘单元引入有机半导体链中，以改善聚合物半导体的可拉伸性能。

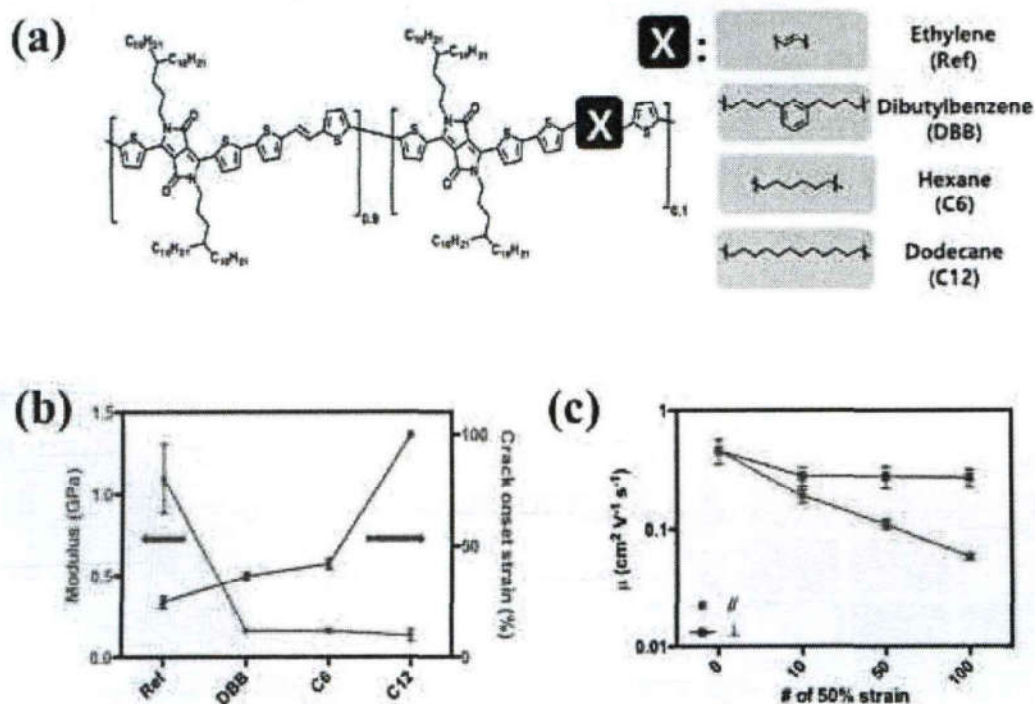


图 1.5 (a) 含有非共轭链段的 DPP 基半导体聚合物的化学结构式 (b) 聚合物半导体的弹性模量和裂纹开始应变 (c) 可拉伸晶体管在 50%应变循环多次后的迁移率<sup>[52]</sup>。

在改造主链方面，一些报道采取打破主链共轭的方法，通过在主链引入非共轭链段来降低共轭长度从而降低刚性。Savagatrup 等人<sup>[45]</sup>将脂肪族丙基链引入二酮吡咯并吡咯 (DPP) 基聚合物骨架，发现随着非共轭单元比例的增加，塑性和模量得到改善。然而，这种改善伴随着迁移率的显著降低。Zhao 等人<sup>[53, 54]</sup>则引入不同长度的烷基链作为打破共轭链段，观察到最终材料的断裂应变高达 130%。但是同样的，迁移率仅约为  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，远低于完全共轭的参照组  $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  的迁移率。随后，鲍哲南课题组<sup>[52]</sup>使用了含有动态键合功能的 2, 6-吡啶二甲酰胺 (PDCA) 作为打破主链共轭的链段，当加入 10 mol% 的 PDCA 单元，可以得到高水平的迁移率 ( $>1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。而且由于降低的结晶度和氢键断裂引起的能量耗散使得 DPP 基半导体聚合物具有显著的拉伸性能，在高达 100%应变和在

25%应变下循环拉伸 500 个周期的也具有稳定的迁移率。他们近期又详细研究了具有不同分子结构的非共轭隔离链段对聚合物拉伸性能的影响<sup>[52]</sup>。通过将 3 种柔性程度、长度不同的非共轭隔离链段引入 DPP 基半导体的主链中（图 1.5 (a)），发现更长的、柔性程度更高的非共轭隔离链段能提高聚合物半导体的韧性（图 1.5 (b)），迁移率仅略有降低。X 射线衍射证实，拉伸性的提高归因于模量的降低和结晶度的降低。特别地，用十二烷基链段作为共轭破坏链段的半导体聚合物制备的可拉伸晶体管在 100%应变下以及在 50%应变下 100 次循环后仍保持大于  $0.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  的迁移率（图 1.5 (c)）。

此外，也有一些通过合成嵌段共聚物的方法，赋予材料可拉伸性。Müller 等人<sup>[55]</sup>合成了由不同比例的 P3HT 和聚乙烯（PE）组成的二嵌段共聚物，聚合后共轭聚合物形成硬段，聚乙烯形成软段。当 PE= 65 wt%时，场效应迁移率高达  $0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而纯 P3HT 膜的迁移率为  $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而且对于 65 wt%和 90 wt%的 PE 共聚物，断裂应变从纯 P3HT 的 13%提高到 600%以上，显示了良好的塑性，但是回复性能差（图 1.6 (a)）。最近，Peng 等人<sup>[56]</sup>将叠氮化物封端的聚丙烯酸甲酯（PMA）与两个炔烃封端的 P3HT 偶联，得到 P3HT-b-PMA-b-P3HT 三嵌段共聚物。聚噻吩微相为电荷传输通道，弹性体基体提供拉伸性，半导体具有较大的断裂伸长率（140%）（图 1.6 (b)），但由于 PMA 绝缘，与纯 P3HT 相比，其电荷迁移率较低。

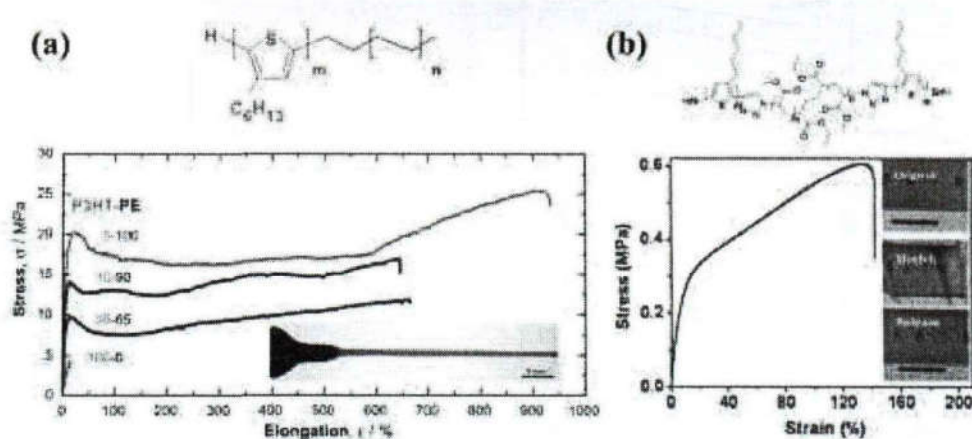


图 1.6 (a) P3HT-PE 结构式（上）不同重量比的 P3HT-PE 的应力-伸长曲线（下）(b) P3HT-PMA-P3HT 三嵌段共聚物的结构式（上）和应力-应变曲线（下）<sup>[56]</sup>。

### 1.3.2 分子结构设计（侧链工程）

过去，研究人员使用侧链来提高共轭聚合物的溶解度和加工性能。如今，侧链在改善聚合物堆积形态和电学性能、机械性能方面发挥着积极的作用<sup>[32]</sup>。

研究表明，聚（3-烷基噻吩）（P3AT）中与聚噻吩骨架相连的烷基侧链的长

度在降低其薄膜的刚性方面起着关键作用<sup>[48, 50]</sup>。聚噻吩主链占据的体积分数 ( $v_f$ ) 减小是刚性降低的主要原因。对于丁基侧链,  $v_f = 0.31$ , 对于十二烷基侧链,  $v_f = 0.20$ 。已知 P3HT 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 接近室温 (约  $20^\circ\text{C}$ )<sup>[57, 58]</sup>, 而聚(3-庚基噻吩)(P3HpT)和聚(3-辛基噻吩)(P3OT)显著低于室温(图 1.7(a))<sup>[48, 50]</sup>。P3HT 的拉伸模量通常约为 1 GPa, 在低拉伸应变 (<2.5%) 时引起裂纹, 而 P3HpT 和 P3OT 的拉伸模量大大降低至约 0.1 GPa。烷基侧链的进一步增加链不会导致拉伸模量的进一步降低。Lipomi 课题组合成了一系列烷基侧链长度 ( $n$ ) 不同的聚 3-烷基噻吩 (P3AT), 以找到一种最佳的半导体聚合物, 该聚合物具有高拉伸性, 而不会损失器件性能<sup>[48, 51]</sup>。不幸的是, 在 P3HpT 和 P3OT 中测得了空穴迁移率的严重降低(图 1.7(b))。但是, 他们发现 P3HpT:1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基 [6,6] C<sub>61</sub> (PCBM) 混合物可以增加聚合物的空穴迁移率, 因此体异质结太阳能电池的功率转换效率与 P3HT:PCBM 组合的值相当(图 1.7(b))<sup>[51, 59]</sup>。而且与 P3HT:PCBM 太阳能电池相比, P3HpT:PCBM 太阳能电池显示出增强的可拉伸性。

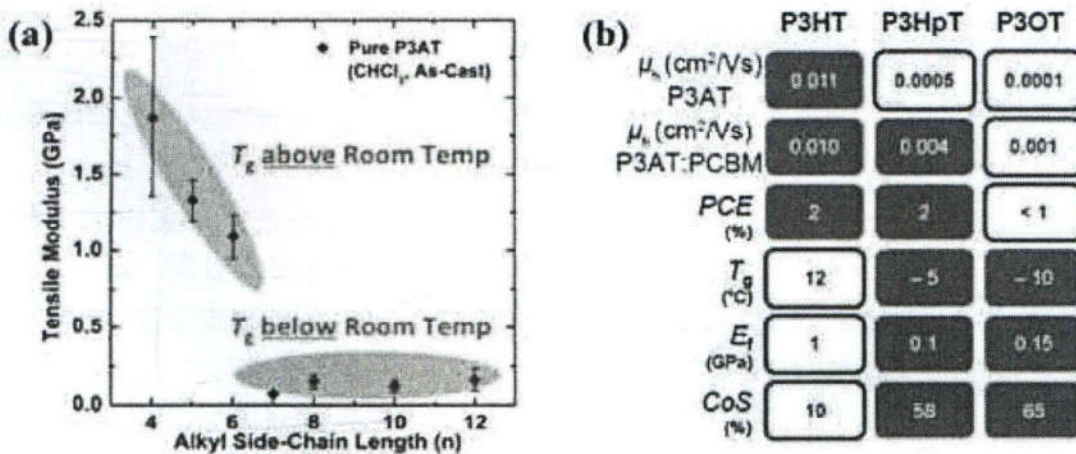


图 1.7 (a) 在高于和低于室温的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 下 P3AT 的拉伸模量的比较<sup>[50]</sup> (b) P3HT 和 P3HpT 及其聚合物:富勒烯混合物的电学和机械性能<sup>[59]</sup>。

除了侧链长度, Lu 等人<sup>[60]</sup>发现支化的侧链有助于提高材料的机械柔顺性和应变下的电学性能, 在 100%应变下的载流子迁移率为  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[49]</sup>。与线性侧链相比, 其塑性的提高主要来自于结晶区中烷基链排列有序的降低以及支链侧链的非晶区。这些分子特征导致拥有较低  $T_g$  的“较软”薄膜, 如图 1.8 所示。

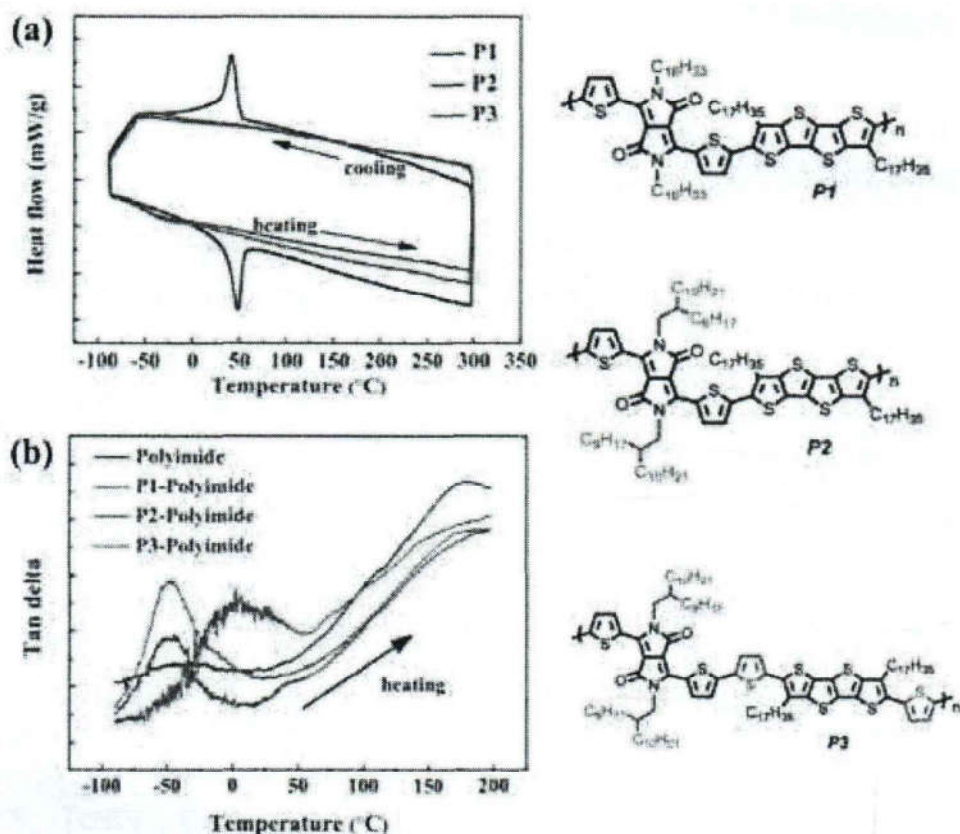


图 1.8 (a) 所研究聚合物在  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热/冷却速率下的差式扫描量热 (DSC) 曲线图 (b) 样品在  $1\text{ Hz}$  频率和  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热速率下的动态热机械分析 (DMA) 曲线<sup>[49]</sup>。

此外, Wang 等人<sup>[44]</sup>从聚合物网络的交联实现弹性体得到启发, 提出了一种“侧链与低聚物弹性体交联”的方法, 以降低共轭聚合物的拉伸模量并改善断裂应变和抗疲劳性。他们首先合成了以 3, 6-二-2-噻吩基吡咯[3, 4-c]吡咯-1, 4-二酮 (DPP) 为基础的无规共聚物 (图 1.9 (a)), 这些共聚物具有不同密度的烯炔封端的线性侧链, 通过将 H 封端聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 低聚物与催化剂和共轭聚合物一起旋涂, 然后在  $80^{\circ}\text{C}$  下真空退火 30 分钟发生氢化硅烷化反应, 来实现侧链与 PDMS 低聚物的交联。PDMS 是众所周知的具有 Si-O-Si 键角的柔性聚合物, 而 DPP 基聚合物是性能最好的高迁移率共轭聚合物之一, 交联密度的可调节使得可以尽可能减小对电荷传输的影响。结果发现, 含有 20 mol% 可交联侧链的 DPP 无规共聚物 (20DPPTTEC) 与 PDMS 低聚物进行了交联得到的 20DPPTTEC<sub>x</sub> 膜, 弹性模量降低至 93 MPa, 屈服应变也从未交联膜的 8% 提高至 14%。交联膜良好的弹性归因于的结晶度降低 (被掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 证实)。当然, 这也带来了迁移率的稍许降低, 但是 20DPPTTEC<sub>x</sub> 仍然具有  $0.66\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  的中等平均迁移率, 并且开关比大于  $10^5$ 。更重要地是, 20DPPTTEC<sub>x</sub> 在 100% 应变下垂直于应变方向的迁移率保持在  $0.4\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  左右, 在 100% 的应

变下循环 500 次仍观察不到裂纹的产生 (图 1.9 (a))。此外, 20DPPTTEC<sub>x</sub> 在 20%应变循环加载 500 次后由于产生皱纹 (图 1.9 (c)), 使得垂直于应变方向上的  $\mu$  保持在  $0.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  但平行于应变方向的迁移率受到损害 (图 1.9 (d))。这项研究也揭示了起皱是一种潜在的可拉伸半导体失效机制。

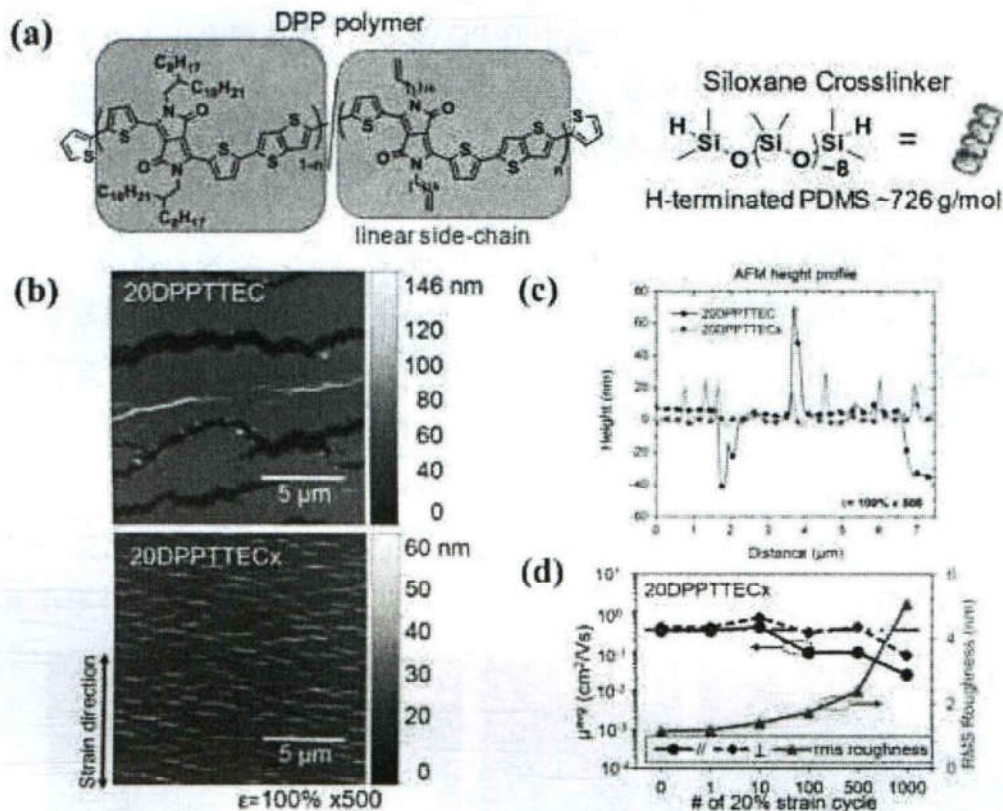


图 1.9 (a) DPP 的无规共聚物及 PDMS 交联剂的化学结构 (b) 20DPPTTEC 和 20DPPTTECx 在 100%应变下循环 500 次的 AFM 图像 (c) AFM 的高度变化 (d) 20%应变下 20DPPTTEC 和 20DPPTTECx 的 RMS (均方根) 粗糙度和平均迁移率随循环次数的变化<sup>[44]</sup>。

### 1.3.3 与弹性体共混

利用化学合成的手段进行分子结构设计的方法通常会伴随电荷迁移率的下降, 而且过程复杂, 将聚合物半导体与弹性体共混是一种可替代的能将柔性弹性体的机械性能和有机半导体的电性能结合起来的直接有效的途径。为了避免绝缘弹性体的引入损害电学性能, 通常通过构筑半导体纳米纤维网络及形成有序的聚集体以保证高效的电荷传输。

PDMS 是应用最广泛的硅基聚合物弹性体, 其玻璃化转变温度  $T_g$  约为  $-125 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在聚合物中最低。Si-O-Si 键角大 (约  $143^\circ$ ), 这是 PDMS 优异的动态柔韧性的原因。此外, 硅氧烷键通常被交联引发聚合物弹性回复, 从而使 PDMS 具有高弹性和拉伸性。这些特性使 PDMS 成为组装共轭聚合物的理想基质材料。

例如, Cho 等人<sup>[61]</sup>将半导体聚(3-己基噻吩)(P3HT)纳米线与 PDMS 共混制备了透明的可拉伸有机半导体层, P3HT 纳米线在边际溶剂二氯甲烷中形成。他们比较了纯 P3HT 纳米线和 P3HT/PDMS (10 wt%P3HT) 共混物的拉伸性能。共混活性层在 100%应变下的迁移率和循环稳定性均超过纯 P3HT 纳米线活性层。共混膜优异的可拉伸性归因于连续的 P3HT 纳米线网络组装在弹性 PDMS 基质中, 并且利用原子力显微镜证实, 共混膜中的 PDMS 的存在使得 P3HT 纳米线会在拉伸时更易滑移并沿拉伸方向旋转, 不易断裂。相似地, Kim 等人<sup>[62]</sup>通过加热(60°C)和冷却(-20°C)制备 P3HT 纳米纤维(P3HT-NFs), 将自组装、高度结晶的 P3HT-NFs 与 PDMS 混合, 不同应变下共混膜的 AFM 图像如图 1.10 (a) 所示, 虽然当拉伸至 50%或以上时, 一些 P3HT-NFs 会断裂, 但是大多数 P3HT-NFs 仍在 50%应变保持连接的状态。以 2:8 (重量比) 的比例所制造的薄膜晶体管在拉伸 50%时仍可保持其电性能超过 55% (图 1.10 (b-d)), 并且由于结晶度的提高而表现出  $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  的迁移率, 这是目前基于 P3HT 的最高场效应迁移率之一。接着, 他们用金纳米粒子 (AuNP) -银纳米线 (AgNW) /PDMS 复合材料作为可拉伸导电电极, 离子液体作为栅极, 在 PDMS 基底上制造了本征可拉伸全橡胶晶体管以及传橡胶传感器, 显示出可靠的传感能力 (图 1.9 (e))。

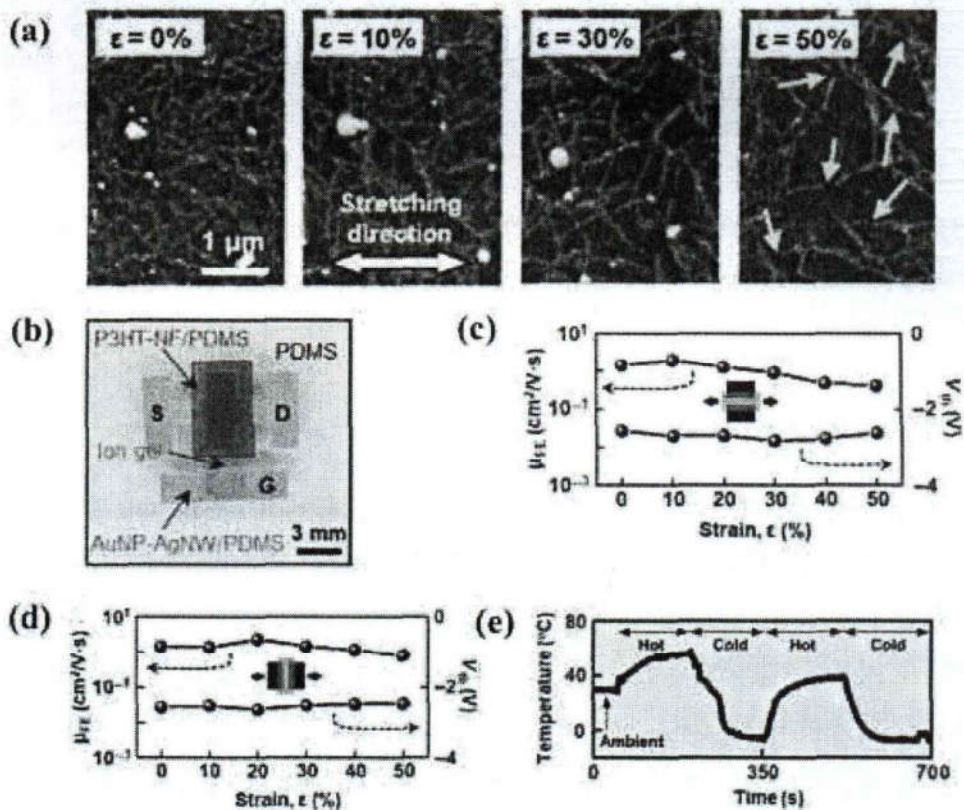


图 1.10 (a) P3HT-NF/PDMS 在 PDMS 基底上的单轴拉伸 AFM 相图 (黄色箭头表示 NF 断裂) (b) 全拉伸晶体管照片 (c,d) 晶体管的迁移率和阈值电压在不同的应变水平下沿平行和垂直于沟道长度方向的变化 (e) 当手与皮肤交替接触冷热杯子时测量的传感器响应<sup>[62]</sup>。

最近, SEBS, 另一类可高度变形的弹性体在可拉伸电子领域得到了广泛的应用。Shin 等人<sup>[63]</sup>将 P3HT 与 SEBS 共混, 在旋涂之前将溶液冷却至  $-15^{\circ}\text{C}$  再回至室温以生长高结晶度的 P3HT 纳米纤维。在旋涂至 PDMS 基底的过程中, 由于表面能的差异, 发生垂直相分离, 大部分 P3HT 纤维聚集成束分布在薄膜顶部, 嵌在 SEBS 基质中, 形成了活性通道层, 拉伸性能取决于纤维束的宽度。

上述所讨论的共轭聚合物/弹性体复合材料大都是在膜沉积之前预生长高度结晶的纳米纤维, 低应变下会断裂, 这可能会限制材料的延展性。Xu 等人<sup>[64]</sup>于是考虑用纳米限域 (nanoconfinement) 方法来降低纤维的结晶度和硬度。纳米限域效应会改变聚合物的物理性能, 包括降低玻璃化转变温度、抑制结晶和增加机械延展性。利用该方法可制备高度可拉伸的具有良好电荷传输性能的杂化材料。在这项研究中, 将高迁移率半导体聚合物聚(2,5-双(2-辛基十二烷基)-3,6-二(噻吩-2-基)二酮吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮-alt-噻吩并[3,2-b]噻吩(DPPT-TT)与表面能相似的 SEBS 进行纳米尺度的共混, 二者产生相分离将 DPPT-TT 包裹在弹性体基质中(图 1.11 (a))。纳米限域效应给材料带来了模量的下降及柔性, 同时由于相互连接的高度有序的纳米纤维聚集体(图 1.11 (b)), 也保证了器件的优异电学性能。结果当以 PDMS 为柔性基底时, 聚合物半导体薄膜(SEBS 含量为 70 wt%) 处于 100% 的拉伸应变条件下, 其表面基本无裂纹产生, 电荷迁移率未产生明显降低(图 1.11 (c))。

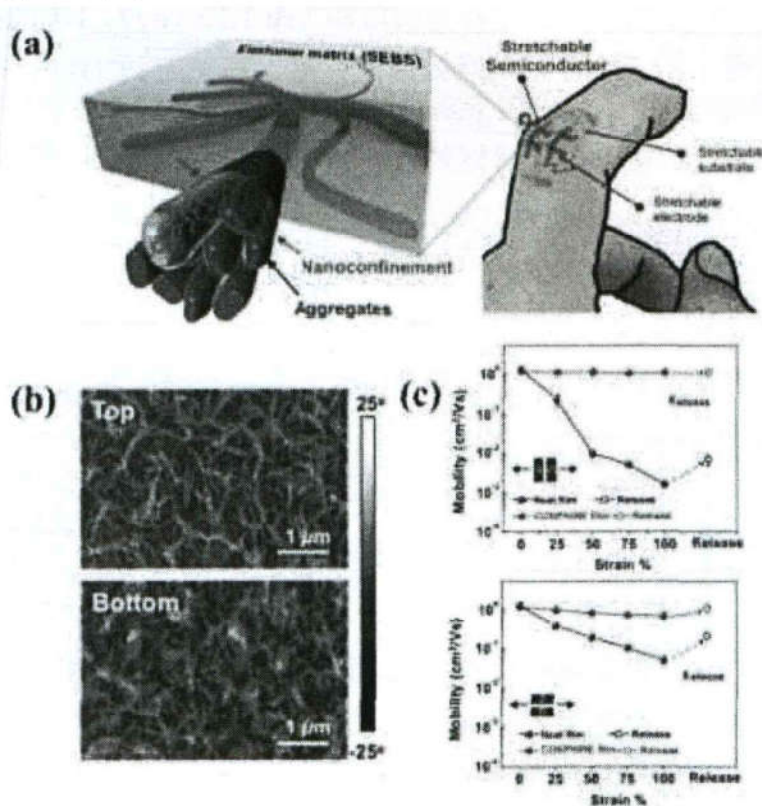


图 1.11 (a) DPPT-TT 组装在 SEBS 中示意图 (b) 70 wt%SEBS 的纳米限域膜顶部和底部界面 AFM 相图(c)纳米限域膜和纯膜在不同应变下平行和垂直于电荷传输方向的的迁移率<sup>[64]</sup>。

## 1.3.4 与共轭聚合物共混

通过将聚合物半导体与弹性体混合，提供了良好的电学和机械性能，但也有一部分工作使用共轭聚合物作为可拉伸聚合物共混物中的添加剂材料以减少大量绝缘材料的使用，并实现理想的形态，允许有效的电荷传输和机械顺应性<sup>[65]</sup>。例如，O'Connor 的团队<sup>[66]</sup>首次将刚性的高性能的共轭聚合物聚[4-(4,4-二十六烷基-4H-环戊烷[1,2-b:5,4-b']二硫代苯基-2-基)-alt-[1,2,5]噻二唑[3,4-c]吡啶]PCDTPT (结构式如图 1.12 (a)) 与高分子量的 P3HT ( $M_n=54$  kDa) 共混。之所以选择高分子量的 P3HT 是因为它具有良好的塑性和低于环境温度的玻璃化转变温度，有助于改善薄膜的弹性，而且 P3HT 本身的半导体性质也有助于保持 PCDTPT 优异的电荷传输特性。结果发现，当 PCDTPT:P3HT 的重量比为 1:1 时，制备的有机薄膜晶体管的迁移率为  $0.8 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，与纯 PCDTPT 差不多。当 PCDTPT:P3HT 的重量比为 1:4 时，迁移率为  $0.3 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。他们利用光速二次离子质谱仪 (TOF-SIMS) (图 1.12 (b)) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 证实共混膜能保持良好的迁移率的原因是 PCDTPT 发生垂直相分离聚集在器件的介电层界面处，提供了有效的电荷传输通道。不仅如此，PCDTPT:P3HT 的重量比为 1:1 和 1:4 的薄膜的断裂应变分别提高到了 25% 和 75% (纯 PCDTPT 的断裂应变为 4%)，而且由于拉伸过程中聚合物骨架的取向排列 (图 1.12 (c))，两种共混膜在平行于应变方向上都显示出迁移率的增加 (图 1.12 (d))。1:1 的共混膜能够在 75% 应变时获得  $1.2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  的场效应迁移率，高于纯 PCDTPT。

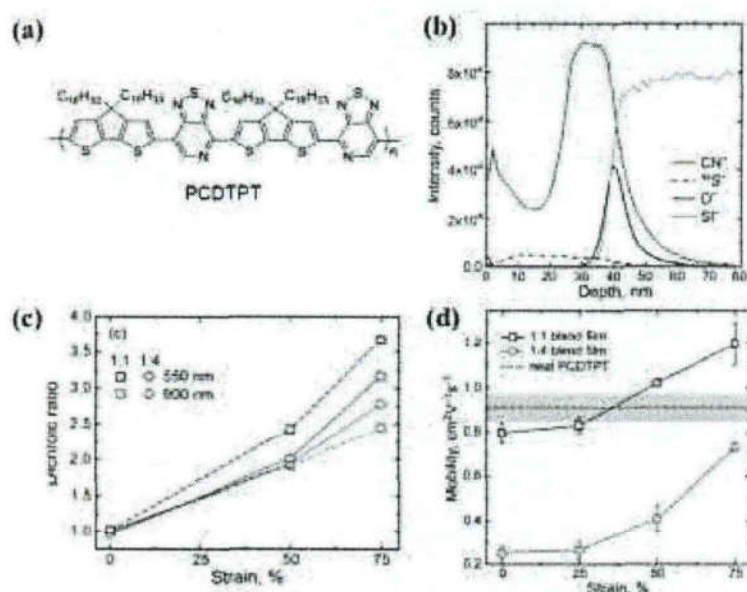


图 1.12 (a) PCDTPT 分子结构式 (b) 1:1P3HT/PCDTPT 共混膜在具有天然氧化物层的 Si 基底上垂直偏析 TOF-SIMS 结果 (c) 不同应变下 1:1 和 1:4 P3HT/PCDTPT 共混薄膜的二向色比 (d) 不同应变下 P3HT/PCDTPT 共混薄膜平行于应变方向的饱和场效应迁移率<sup>[66]</sup>。



Reichmanis 等人<sup>[67]</sup>将规整 (RR) -P3HT/无规 (RRa) -P3HT 共混膜用作柔性 OFETs 的活性层。他们利用低剂量的紫外光照射诱导溶液相的 RR-P3HT 在 RRa-P3HT 基体中聚集成有序的纳米纤维结构, 从而形成均匀连续的半导体层。结果表明即使在 RR-P3HT 含量很少的情况下共混膜仍具有良好的电学性能。此外, RRa-P3HT 为共混膜提供了优异的机械柔韧性。相应的 OFETs 能够经受 1000 次弯曲循环仍能保持较高的电荷迁移率。Kim 等人<sup>[68]</sup>则用了一种更为简单的方法, 通过溶液自组装, 将 97% (RR-97) 和 66% (RR-66) 的 P3HT 聚合物共混, 让 RR-97 P3HT 在 RR-66 P3HT 基质中形成纳米线渗透网络。基于该混合膜制备的 OTFT 期间保持了与纯 RR-97 膜相当的高迁移率值 ( $6.42 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), 断裂伸长率和韧性分别提高了 20 倍和 60 倍, 具有优异的机械稳定性。

## 1.4 测试及表征方法

### 1.4.1 结构及形貌

X 射线光电子能谱 (XPS): XPS 是一种用于测定材料表面元素组成和元素化学态的 (半) 定量测试技术, 具有表面灵敏度高、元素敏感等特点。XPS 的基本原理是利用光电效应, 样品在一定能量的 X 射线光子 ( $h\nu$ ) 照射下, 原子的内层电子及价电子被激发到真空能级之上成为自由光电子, 通过检测光电子能量和强度分布来获得电子在材料内部初态时的电子态信息。光电子的能量分布可以反映材料的元素组成, 光电子强度分布则反映材料元素含量。此过程遵循以下关系:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (1.1)$$

其中  $E_k$  为光电子动能,  $h\nu$  为 X 射线源光子的能量,  $E_b$  为结合能<sup>[69]</sup>。当激发源能量相同时, 结合能只与特定的元素种类及被激发的原子轨道有关。以结合能 (eV) 为横坐标, 相对强度 (counts/s) 为纵坐标, 可做出 XPS 能谱图, 获得样品相关信息。XPS 除了能够确定样品表面元素的种类、化学环境 (如价态)、相对百分比含量, 还可通过结合离子束蚀刻, 测量元素组分与深度的关系 (depth profiling), 获得不同深度的成分组成。如图 1.13 所示, 作者利用 XPS 结合氩离子刻蚀研究了 P3HT/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (质量比 20:80) 共混膜和纯 P3HT 膜不同深度的硫元素含量<sup>[70]</sup>。对纯 P3HT 膜来说, 硫元素含量与深度无关, 而对于共混膜, 在表面测得硫含量为 9.76% (该值与均 P3HT 膜的 9.84% 非常相似)。溅射 5 分钟后, 该值急剧下降, 这是明确的证据表明 P3HT/PMMA 混合膜的表面是富含 P3HT 的层。

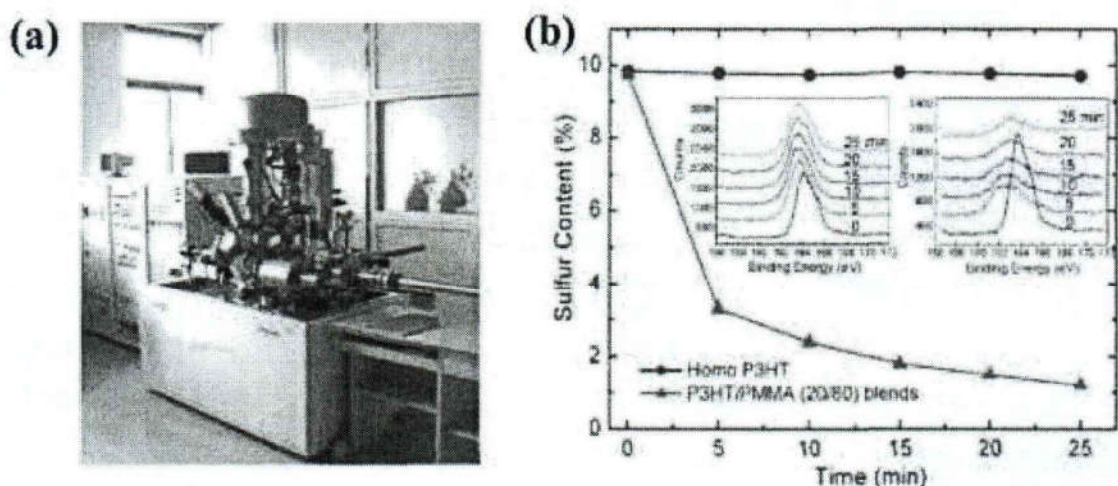


图 1.13 (a) X 射线光电子能谱仪装置图 (b) 用 XPS 测量的硫含量与氦离子溅射时间的关系。插图：纯 P3HT 薄膜（左）和 P3HT/PMMA (20:80) 共混物（右）的 XPS 谱中 S 2p 峰随溅射时间的变化<sup>[70]</sup>。

掠入射 X 射线衍射 (GIXRD)：GIXRD 是一种先进的探测材料表面晶体结构和取向的技术。测试过程中 X 射线以很小的角度入射到样品表面，能够有效减弱甚至排除基底信号的干扰、增强衍射信号，还能通过改变入射角，探测薄膜不同深度（界面）的结构信息，具有独特的优势<sup>[31]</sup>。利用 GIXRD 可获得材料的晶型、取向、结晶度、散晶尺寸等信息<sup>[71]</sup>。入射 X 射线在样品上发生全反射的条件是  $\alpha_i$  (掠入射角)  $\leq \alpha_c$  (临界角)。通常掠入射角保持在材料的临界角以下或以上，但始终低于基底的临界角。当 X 射线以临界角 ( $\alpha_i = \alpha_c$ ) 入射到样品上时，穿透深度仅为纳米级，所以得到的是样品表面的结构信息；当入射角大于全反射的临界角时，X 射线开始入射到样品内部，获得内部信息<sup>[31, 71]</sup>，具体可根据实际的研究需要进行选择。在测试时一般选择以下两种光源：其一是线光源，获得一维 ( $q_z$ ) 方向上的衍射信息；其二为点光源，获得二维 ( $q_z$ - $q_y$ ) 方向上的衍射信息<sup>[71]</sup>。最后的信号接收部分也可以选择点、线（一维）或面探测器（二维）<sup>[71]</sup>。通过借助高强度的同步辐射光源，用点光源+面探测器的组合可以同时获得薄膜表面区域的面外 (out of plane) 结构信息和面内 (in plane) 结构信息 (图 1.14 (a))，称为二维掠入射衍射技术 (2D-GIXRD)，逐渐成为有机薄膜研究的新手段。如图 1.14 (b) 为上海 14B 线站的二维掠入射衍射平台示意图。

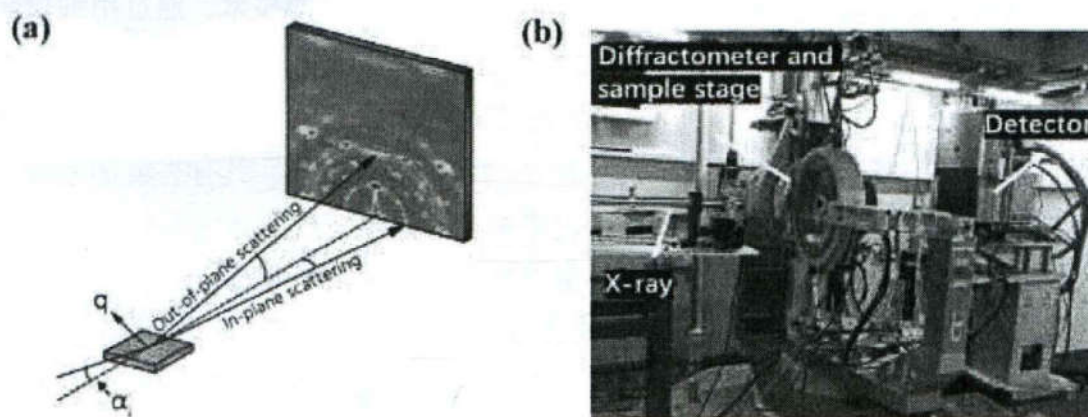


图 1.14 (a) 2D-GIXRD 测试示意图 (b) 上海 14B 线站的 2D-GIXRD 平台照片。

原子力显微镜 (AFM): AFM 是利用样品和仪器探针分子 (原子) 间的相互作用力来获取样品表面形貌的技术, 是扫描探针显微技术的一种。AFM 操作相对简易, 对样品无损害, 空间分辨率可达纳米级, 是目前材料分析和纳米科学研究的最常用的工具之一。其工作原理是: 在一个对微弱力极其敏感的微悬臂一端安装有一个微小探针, 测试扫描样品时, 此针尖向样品表面靠近, 因为针尖处的原子在接近样品表面的原子时存在极微弱的相互作用力, 就会引起微悬臂形变及偏移, 偏移量遵循胡克定律<sup>[72]</sup>。这些微小变化可通过光电检测系统 (如光学检测法或隧道电流检测法) 记录下来, 从而测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化, 信号再经过转换与放大后就可以得到样品表面的三维立体形貌图像<sup>[73]</sup>。如图 1.15 (a) 是本实验所用的 AFM 仪器照片。根据探针与样品之间距离的不同, AFM 有可分为三种工作方式: 接触式, 非接触式和轻敲式。特别地, 在轻敲模式下, 回馈以及量测过程中振动探针的相位会因样品表面黏滞作用力与表面抵挡的作用发生改变, 不同材料具有不同的表面性质, 对抵挡及黏滞力有差异性, 因此可以利用相位差观察到除了表面形貌之外的不同性质成分分布状况, 如图 1.15(b) 所示。

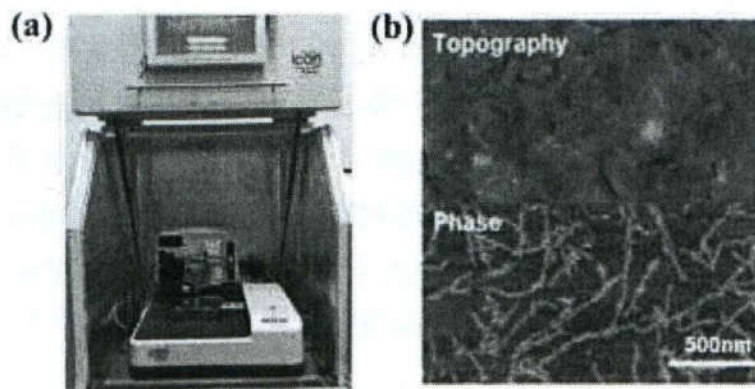


图 1.15 (a) Bruker 公司的 AFM 仪器照片 (b) P3HT/PS (5:95) 共混膜的 AFM 高度图 (顶部) 和相 (底部) 图<sup>[74]</sup>。

扫描电子显微镜 (SEM): SEM 是利用电子信号成像的技术。通过用细聚焦电子束轰击样品, 激发出各种电子信号 (背散射电子、二次电子、X 射线、俄歇电子等), 并且用相应的收集器收集, 按顺序及比例放大后送至显像管。由于样品不同区域的厚度、化学组成 (原子序数)、晶体结构等不同, 具有亮度的差异, 从而得到具有一定衬度的图像。其中二次电子和背散射电子是最主要的成像信号。SEM 制样简单、放大倍数可达几百万倍而且连续可调、分辨率高, 真实感强, 在材料、化学、冶金、生物、医学等各大领域都得到了广泛的应用。如图 1.16 (a) 为本实验采用的 SEM 仪器照片。此外, 目前的扫描电镜都配有 X 射线能谱仪装置, X 射线能量色散光谱 (EDS) 是借助于分析样品元素发出的特征 X 射线的波长和强度来实现对样品元素组成分析的技术。不同元素发出的特征 X 射线波长是不同的, 由此来测定试样所含的元素, 而通过对比不同元素谱线的强度来确定样品中各元素的含量。通常 EDS 结合电子显微镜 (SEM) 使用, 这样可以同时进行显微组织形貌的观察和微区成分分析 (即 SEM-EDS), 如图所示 1.16 (b) 所示。

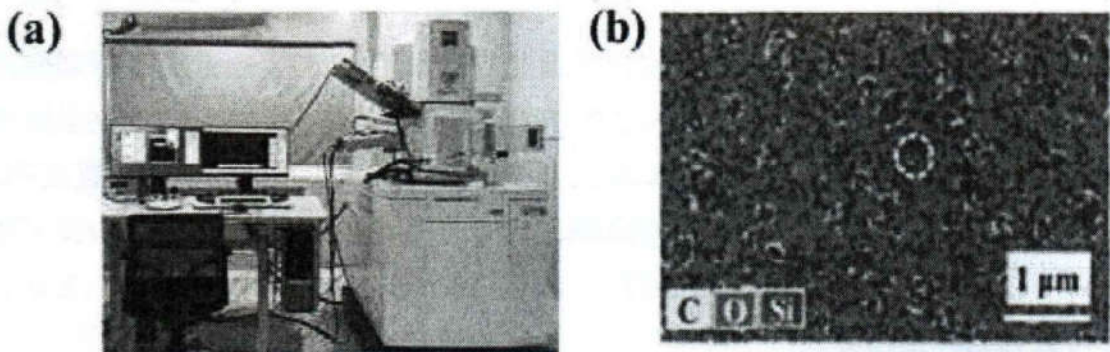


图 1.16 (a) 蔡司公司的 SEM 仪器照片 (b) 旋涂的 PDMS/PS 共混膜 C、O 和 Si 的元素 SEM-EDS 图像<sup>[75]</sup>。

### 1.4.2 电学性能

载流子迁移率 ( $\mu$ ) 是描述有机半导体电学性能优劣的重要参数, 因为它表征了电荷载流子 (空穴或电子) 在材料中移动的速度, 也决定了器件的运行速度。

有机半导体材料的载流子迁移率通常可通过制备薄膜场效应晶体管测得。场效应晶体管不仅是表征材料性能的重要手段, 还是构筑有机电路的基本单元。晶体管通常由五部分组成: 基底, 栅极, 介电层, 有源层, 源极和漏极。常见的四种有机场效应晶体管 (OFETs) 的结构如图 1.17 所示, 其中最常见器件结构是底栅顶接触, 底栅底接触和顶栅底接触<sup>[76]</sup>。

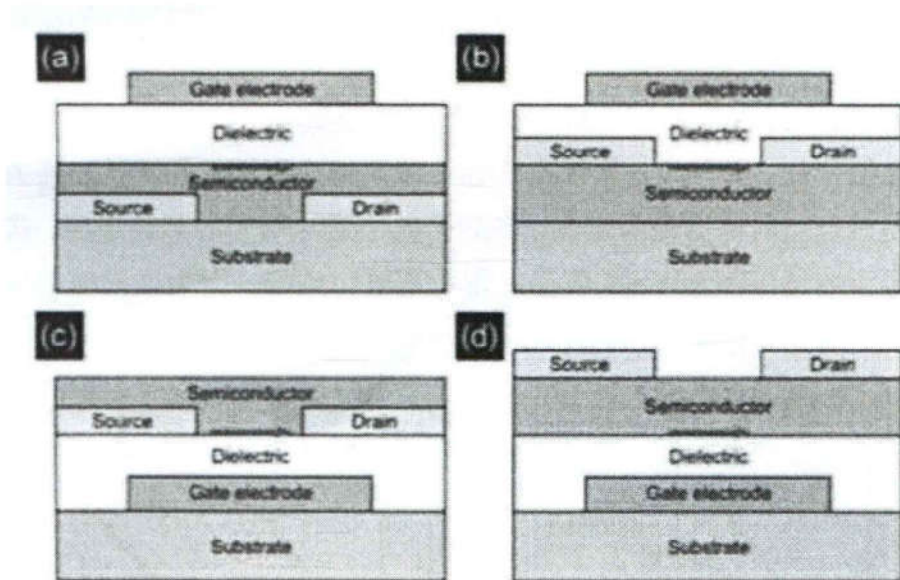


图 1.17 常见的有机场效应晶体管的构型 (a) 底栅顶接触 (b) 底栅底接触 (c) 顶栅顶接触 (d) 顶栅底接触<sup>[76]</sup>。

工作时，有两种电压施加在器件上，分别是栅极电压 ( $V_G$ )，施加在栅极上的电压和源极-漏极电压 ( $V_{DS}$ )，施加在源极和漏极之间的电压。以 p 型晶体管为例。当  $V_G = 0$  V (理想情况下，但有时需要正  $V_G$ ) 时，由于材料中的电荷载流子非常少，因此该沟道的电导非常低，器件处于“关断”状态。当  $V_G < 0$  时，电荷载流子开始在半导体/电介质界面处积累，并在  $V_D$  感应电场存在下移动并参与导电，源极和漏极之间存在显著电流  $I_D$ ，此时器件处于“开启”状态。通过调节栅极电压  $V_G$ ， $I_D$  也就随之变化。但是，由于掺杂、能级失配、电荷陷阱等原因，有时开始引入移动的电荷载流子时栅极电压并不总是对应于  $V_G = 0$ ，将晶体管具有明显的电荷积累时的电压称为阈值电压 ( $V_T$ )。当  $V_G > V_T$  并且  $V_G$  保持一定时， $I_D$  一开始随  $V_D$  增大线性上升，该区域称为“线性区”。此时通过沟道的电流  $I_D$  与  $V_D$  和线性区的载流子迁移率成正比，可以通过以下方程式来描述：

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (V_G - V_T) V_D \quad (1.2)$$

其中  $L$  是沟道长度， $W$  是沟道宽度， $C_i$  是介电层每单位面积的电容<sup>[77]</sup>。

当  $V_D$  达到  $V_G - V_T$ ，即  $V_D = V_G - V_T$ ，漏极接触处的电场为零，导电沟道被“夹断”。当超过这个值  $V_D$  的增加不会导致  $I_D$  增加， $I_D$  达到饱和，该区域称为“饱和区”。 $I_D$  与  $V_G$  呈二次方关系，与饱和迁移率呈线性关系，方程式如下：

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_G - V_T)^2 \quad (1.3)$$

可以使用上述公式从饱和状态下的  $I_D^{1/2}$  与  $V_G$  曲线的斜率中提取饱和场效应迁移率<sup>[77]</sup>。在大部分文献中，均使用饱和区的迁移率作为器件的迁移率。

图 1.18 展示了典型 OFETs 的输出和转移曲线。输出曲线是在不同栅压  $V_G$  下, 源漏电流  $I_D$  随源漏电压  $V_D$  变化的曲线。转移曲线是在不同源漏电压  $V_D$  下, 源漏电流  $I_D$  随栅压  $V_G$  变化的曲线。

除了迁移率外, 开关比, 阈值电压也是重要的表征性能的参数。开关比指器件在开态和关态时的源漏电流之比, 高的开关比意味着高的开关速度, 实际应用中, 开关比应达到  $10^5$  以上。阈值电压则希望越小越好, 因为这代表器件可以在较低的电压下工作。

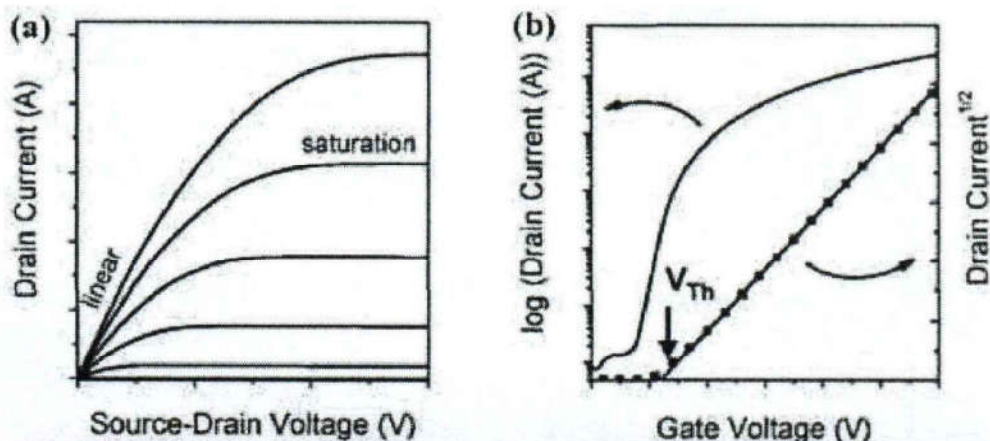


图 1.18 典型的有机场效应晶体管的 (a) 输出曲线 (b) 饱和状态的转移曲线<sup>[78]</sup>。

### 1.4.3 机械性能

由于聚合物半导体材料的产量低、制备的器件的活性层厚度薄(通常为亚微米级)等原因, 精准地确定聚合物半导体材料的机械参数, 例如弹性模量, 屈服点和断裂应变等是个难题<sup>[28, 79]</sup>。在过去的几年中, 已经有一些报道开始研究相关导电聚合物薄膜的力学性能测试<sup>[80]</sup>, 例如直接拉伸法<sup>[55]</sup>、水面支撑拉伸法(Film-on-water, FOW)<sup>[81, 82]</sup>和弹性体支撑拉伸法(Film-on-elastomer, FOE)<sup>[83, 84]</sup>、正弦屈曲技术(Buckling technique)<sup>[84, 85]</sup>、原子力显微镜纳米力学图谱(AFM nanomechanical mapping)<sup>[86, 87]</sup>等, 本节主要介绍前三种方法。

如图 1.19(a) 所示, 直接拉伸法与通用的高分子材料的应力应变测试一样, 通过制备自支撑薄膜, 利用拉伸试验机进行测试, 最终可以得到弹性模量、屈服应变, 断裂应变等信息。如上面所说, 这种方法需要大量的材料制备样品, 而且在安装夹具等过程中薄膜容易折断破裂, 操作难度大, 这对于昂贵且产量低的共轭聚合物半导体不是很适用。但是通用聚合物与共轭聚合物的共聚物或者共混物由于最终产物产量的提高和成本的降低, 会选用此种方法<sup>[55]</sup>。

弹性体支撑拉伸法是将半导体薄膜制备在柔软的弹性基体上, 如图 1.19(b) 所示。通过拉伸弹性体带动薄膜的拉伸, 同时还可结合光学显微镜来观察薄膜的

裂纹扩展情况。这种方法得到的数据曲线很平整，而缺点就是由于在弹性体上进行，测得的性质与半导体本征性质有较大差距，只可用做相对的比较。

水面支撑拉伸法相比前两种方法相对可靠。它与传统的拉力试验相似，但不是将自支撑的薄膜在空气中拉伸，而是将它们浮在水面上，如图 1.19 (c) 所示，用 PDMS 夹住薄膜的末端，并以较低的应变速率施加张力，直到薄膜断裂。可在文献中找到实验装置的详细信息<sup>[81]</sup>。水面支撑拉伸法得到的数据更为符合共轭聚合物本征性质，而且用量很少，适用于共轭聚合物的测试。但是这种方法需要事先将聚合物薄膜制成纺锤型，而且还涉及到从模具转移到水面操作，比较复杂且有一定难度。此外，由于在水面上进行测试，对于超薄的聚合物薄膜，水面张力会有一定影响<sup>[80]</sup>。

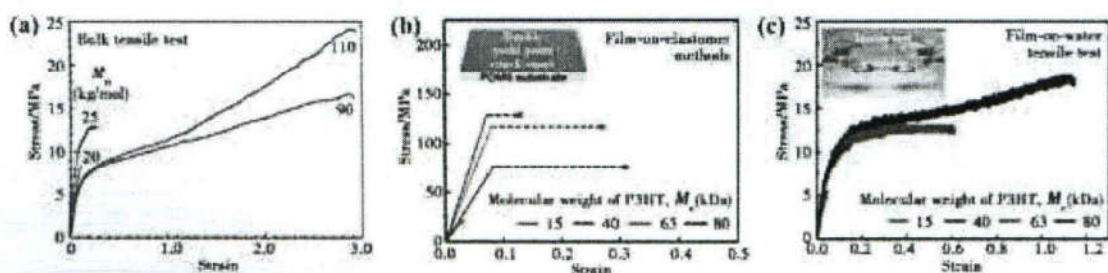


图 1.19 (a) 直接拉伸法测试数据<sup>[88]</sup> (b) 弹性体支撑拉伸法测试数据 (c) 水面支撑拉伸法测试数据<sup>[89]</sup>。

#### 1.4.4 拉伸应变下共轭聚合物薄膜的电学性能

为了表征可拉伸材料在不同应变下电学性能的稳定性，通常采用软接触层压法 (Soft Contact Lamination Method)<sup>[90]</sup>。鲍哲南课题组发展了此种方法，估算了三种聚合物半导体在不同应变下的电学性能<sup>[90]</sup>。如图 1.20 所示，首先将聚合物半导体溶液旋涂到十八烷基三甲氧基硅烷 (ODTS) 改性后的硅基底上，选择合适的工艺退火成膜。然后用一块合适大小的 PDMS 基板 (厚度约为 1-5 mm) 将聚合物半导体膜从硅基底上转移下来，然后随着 PDMS 一起拉伸至一定应变。保持这个应变水平，将拉伸的聚合物/PDMS 层随后层压到预先制备好的有介电层和源漏极的基底上，就可以对相应的晶体管电学特性进行测试。可以通过控制固化时间使 PDMS 表面稍黏，易于转移。旋涂之前修饰一层表面能低的 ODTS 自组装膜也是便于将聚合物半导体与硅基底分离。这种方法不需要拉伸电极和介电层，因此使用该器件结构的聚合物半导体的可拉伸性能可以在不同的拉伸应变下，进行若干个层压/分层循环反复测试，而不会影响器件的其余结构部分。利用这种方法可以简单快速地评估该聚合物半导体是否是可拉伸电子领域的潜在候选材料。

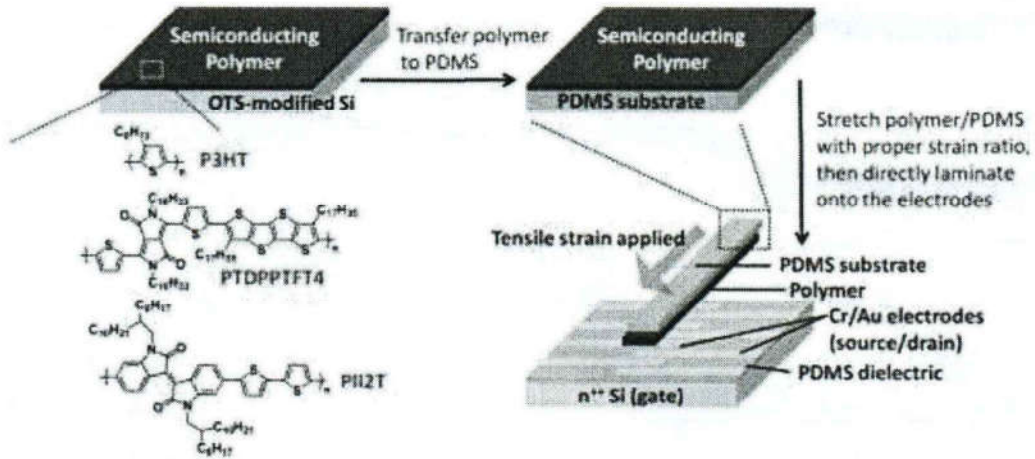


图 1.20 拉伸状态下获得半导体层电性能的软接触层压法实验步骤<sup>[90]</sup>。

## 1.5 本论文的研究内容和意义

共轭聚合物质量轻、柔软性好、可大面积加工，在有机柔性电子领域得到了广泛的应用。近年来，随着可穿戴便携设备和软体机器人的快速发展，有机功能材料不仅要具有良好的光电响应性能，也要具备必须的机械柔韧性和形变能力，满足动态环境下器件应用要求。然而，微观结构上，共轭聚合物的机械形变和光电性质存在着固有竞争关系。聚合物共轭链段的有序化和结晶是电荷传输和高性能光电功能的结构基础，但同时也会导致薄膜的脆性和刚性，不利于材料的柔韧性需求。因此平衡共轭聚合物的电学和机械性能对有机柔性电子器件的应用具有重要意义。共轭聚合物和有机弹性体共混是解决有机柔性电子器件电学和机械性能平衡最为直接且简易的一种方法，但这两类聚合物在凝聚态下固有的不互溶性对共混膜的溶液加工和结构调控均提出一定的挑战。电学性质要求聚合物半导体晶态分子链网络具有好的连通性，而薄膜柔韧性则要求能够同时构建弹性体分子链网络结构，实现对外界应力应变的有效承载。因此，半导体-弹性体共混膜中，理想的薄膜相分离结构应是半导体晶态网络和弹性体分子链网络形成一种互穿的双分子链网络结构。控制半导体聚合物结晶和溶液相分离是制备电学和力学性能良好的共混膜的关键。本论文选取 P 型聚 3-己基噻吩（P3HT）与弹性绝缘聚合物聚二甲基硅氧烷（PDMS）作为模型研究对象，采用两种不同溶剂（氯仿和甲苯）控制 P3HT 的结晶和结构形态，利用薄膜溶液旋涂制备中基底表面能来调控共混膜相分离结构并制备可拉伸半导体活性层材料。主要工作如下：

(1) 基底表面能对 P3HT/PDMS/氯仿体系相分离及电学性能影响。用有机场效应晶体管（OFETs）研究了在未处理的极性  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底（表面能相对较高）和十八烷基三氯硅烷（ODTS）处理的非极性  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底（表面能相对较低）上



制备的 P3HT/PDMS 共混薄膜的电学性能。用 X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 系统地研究了基体表面能对 P3HT/PDMS 共混膜相分离行为的影响。在不同的基底上, 发现共混膜具有完全不同的电学性能和垂直/横向相分离结构, 并讨论了相分离结构与共混膜电学性能的关系。

(2) 互穿网络驱动的可拉伸 P3HT/PDMS 共混膜的电学与机械性能平衡。在甲苯中制备 P3HT 纳米线结构, 将其与 PDMS 弹性体共混, 制备可拉伸半导体薄膜, 考察 P3HT 聚集形态的改变对共混膜相分离结构影响。通过选择合适的基底, 摸索最佳制备参数, 形成互穿双网络结构以平衡膜的电学与机械性能。采用多种表征手段如有机场效应晶体管 (OFETs)、X 射线光电子能谱 (XPS)、原子力显微镜 (AFM) 和光学显微镜 (OM) 等分别对薄膜的电学性质、相分离结构、表面形貌和拉伸变形及电学稳定性进行了表征, 结果表明 PDMS 弹性体的引入及在 PDMS 基底上互穿双网络结构的形成显著提高了 P3HT 薄膜的机械拉伸性能。

(3) 为了进一步提高 P3HT/PDMS 共混膜的性能, 在共混膜中添加 P3HT 纳米粒子。前期工作利用两步沉淀法成功制备了 P3HT 纳米粒子。由于发现由于纳米粒子易被制备纳米线的溶剂溶解, 无法实现溶液中线与球的直接混合, 我们初步采取先旋涂纳米粒子悬浮液再旋涂线溶液的方法研究了复合前后电学性能变化, 发现纳米粒子加纳米线的组合相比于纯纳米线迁移率有一定提升, 可能是由于复合膜中纳米粒子的加入使得源漏极之间 P3HT 的导电通路更为连续。

## 参考文献

- [1] WANG C, WANG C, HUANG Z, et al. Materials and Structures toward Soft Electronics[J]. *Advanced Materials*. 2018, 30(50): 1801368
- [2] VAN DEN BRAND J, DE KOK M, KOETSE M, et al. Flexible and stretchable electronics for wearable health devices[J]. *Solid-State Electronics*. 2015, 113: 116-120
- [3] LIU Y, WANG H, ZHAO W, et al. Flexible, Stretchable Sensors for Wearable Health Monitoring: Sensing Mechanisms, Materials, Fabrication Strategies and Features[J]. *Sensors*. 2018, 18(2): 645
- [4] LIU Y, PHARR M, SALVATORE G A. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring[J]. *ACS Nano*. 2017, 11(10): 9614-9635
- [5] LU N, KIM D H. Flexible and Stretchable Electronics Paving the Way for Soft Robotics[J]. *Soft Robotics*. 2013, 1(1): 53-62
- [6] LIU W, SONG M S, KONG B, et al. Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives[J]. *Advanced Materials*. 2017, 29(1): 1603436
- [7] SCHWARTZ G, TEE B C K, MEI J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring[J]. *Nature Communications*. 2013, 4(1): 1859
- [8] SHIN M, SONG J H, LIM G H, et al. Highly Stretchable Polymer Transistors Consisting Entirely of Stretchable Device Components[J]. *Advanced Materials*. 2014, 26(22): 3706-3711
- [9] WHITE M S, KALTENBRUNNER M, G?OWACKI E D, et al. Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs[J]. *Nature Photonics*. 2013, 7(10): 811-816
- [10] WEN Z, YE H M, GUO H, et al. Self-powered textile for wearable electronics by hybridizing fiber-shaped nanogenerators, solar cells, and supercapacitors[J]. *Science Advances*. 2016, 2(10): e1600097
- [11] KIM T, KIM J H, KANG T E, et al. Flexible, highly efficient all-polymer solar cells[J]. *Nature Communications*. 2015, 6(1): 8547
- [12] KETTLGRUBER G, KALTENBRUNNER M, SIKET C M, et al. Intrinsically stretchable and rechargeable batteries for self-powered stretchable electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1(18): 5505-5508
- [13] WANG L, ZHANG Y, PAN J, et al. Stretchable lithium-air batteries for wearable electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, 4(35): 13419-13424
- [14] WANG Z, ZHU M, PEI Z, et al. Polymers for supercapacitors: Boosting the development of the flexible and wearable energy storage[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*.

2020, 139: 100520

- [15] CHEN X, VILLA N S, ZHUANG Y, et al. Stretchable Supercapacitors as Emergent Energy Storage Units for Health Monitoring Bioelectronics[J]. *Advanced Energy Materials*. 2020, 10(4): 1902769
- [16] YU G F, YAN X, YU M, et al. Patterned, highly stretchable and conductive nanofibrous PANI/PVDF strain sensors based on electrospinning and in situ polymerization[J]. *Nanoscale*. 2016, 8(5): 2944-2950
- [17] NATHAN A, AHNOOD A, COLE M T, et al. Flexible Electronics: The Next Ubiquitous Platform[J]. *Proceedings of the IEEE*. 2012, 100(13): 1486-1517
- [18] CHOI W M, SONG J, KHANG D Y, et al. Biaxially Stretchable “Wavy” Silicon Nanomembranes[J]. *Nano Letters*. 2007, 7(6): 1655-1663
- [19] MENARD E, LEE K J, KHANG D Y, et al. A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates[J]. *Applied Physics Letters*. 2004, 84(26): 5398
- [20] KHANG D Y, JIANG H Q, HUANG Y, et al. A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates[J]. 2006, 311(5758): 208-212
- [21] KIM J, LEE M, SHIM H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis[J]. *Nat Commun*. 2014, 5: 5747
- [22] KIM J, BANKS A, CHENG H, et al. Epidermal electronics with advanced capabilities in near-field communication[J]. *Small*. 2015, 11(8): 906-12
- [23] PARK S I, XIONG Y, KIM R H, et al. Printed assemblies of inorganic light-emitting diodes for deformable and semitransparent displays[J]. *Science*. 2009, 325(5943): 977-81
- [24] JANG K I, CHUNG H U, XU S, et al. Soft network composite materials with deterministic and bio-inspired designs[J]. *Nat Commun*. 2015, 6: 6566
- [25] LAMOUREUX A, LEE K, SHLIAN M, et al. Dynamic kirigami structures for integrated solar tracking[J]. *Nat Commun*. 2015, 6: 8092
- [26] ISOBE M, OKUMURA K. Initial rigid response and softening transition of highly stretchable kirigami sheet materials[J]. *Sci Rep*. 2016, 6(1): 24758
- [27] SHYU T C, DAMASCENO P F, DODD P M, et al. A kirigami approach to engineering elasticity in nanocomposites through patterned defects[J]. *Nat Mater*. 2015, 14(8): 785-9
- [28] WANG G-J N, GASPERINI A, BAO Z. Stretchable Polymer Semiconductors for Plastic Electronics[J]. *Advanced Electronic Materials*. 2018, 4(2): 1700429
- [29] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1977, (16): 578-580

- [30] COROPCEANU V, CORNIL J, DA SILVA FILHO D A, et al. Charge Transport in Organic Semiconductors[J]. *Chemical Reviews*. 2007, 107(4): 926-952
- [31] 潘国兴. 高性能半导体聚合物分子取向和薄膜结构的调控及其电荷输运特性研究[D]. 中国科学技术大学.
- [32] THIYAGARAJAN K, JEONG U. Strategies for stretchable polymer semiconductor layers[J]. *MRS Bulletin*. 2017, 42(02): 98-102
- [33] BIELECKA U, LUTSYK P, JANUS K, et al. Effect of solution aging on morphology and electrical characteristics of regioregular P3HT FETs fabricated by spin coating and spray coating[J]. *Organic Electronics*. 2011, 12(11): 1768-1776
- [34] PROSA T J, WINOKUR M J, MCCULLOUGH R D. Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly(3-alkylthiophenes)[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(10): 3654-3656
- [35] WANG G, HIRASA T, MOSES D, et al. Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating[J]. *Synthetic Metals*. 2004, 146(2): 127-132
- [36] YUE S, BERRY G C, MCCULLOUGH R D. Intermolecular Association and Supramolecular Organization in Dilute Solution. 1. Regioregular Poly(3-dodecylthiophene)[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(3): 933-939
- [37] WANG G, PERSSON N, CHU P H, et al. Microfluidic Crystal Engineering of  $\pi$ -Conjugated Polymers[J]. *ACS Nano*. 2015, 9(8): 8220-8230
- [38] CHANG M, CHOI D, FU B, et al. Solvent Based Hydrogen Bonding: Impact on Poly(3-hexylthiophene) Nanoscale Morphology and Charge Transport Characteristics[J]. *ACS Nano*. 2013, 7(6): 5402-5413
- [39] CHO S, LEE K, YUEN J, et al. Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films[J]. *Journal of Applied Physics*. 2006, 100(11): 114503
- [40] TSENG H R, YING L, HSU B B Y, et al. High Mobility Field Effect Transistors Based on Macroscopically Oriented Regioregular Copolymers[J]. *Nano Letters*. 2012, 12(12): 6353-6357
- [41] NKETIA-YAWSON B, LEE H S, SEO D, et al. A Highly Planar Fluorinated Benzothiadiazole-Based Conjugated Polymer for High-Performance Organic Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Materials*. 2015, 27(19): 3045-3052
- [42] KANG I, YUN H J, CHUNG D S, et al. Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, 135(40): 14896-14899

- [43] LI J, ZHAO Y, TAN H S, et al. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors[J]. *Scientific Reports*. 2012, 2(1): 754
- [44] WANG G-J N, SHAW L, XU J, et al. Inducing Elasticity through Oligo-Siloxane Crosslinks for Intrinsically Stretchable Semiconducting Polymers[J]. *Advanced Functional Materials*. 2016, 26(40): 7254-7262
- [45] SAVAGATRUP S, ZHAO X, CHAN E, et al. Effect of Broken Conjugation on the Stretchability of Semiconducting Polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 2016, 37(19): 1623-1628
- [46] PRINTZ A D, LIPOMI D J. Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics[J]. *Applied Physics Reviews*. 2016, 3(2): 021302
- [47] O'CONNOR B, CHAN E P, CHAN C, et al. Correlations between Mechanical and Electrical Properties of Polythiophenes[J]. *ACS Nano*. 2010, 4(12): 7538-7544
- [48] SAVAGATRUP S, PRINTZ A D, RODRIQUEZ D, et al. Best of Both Worlds: Conjugated Polymers Exhibiting Good Photovoltaic Behavior and High Tensile Elasticity[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(6): 1981-1992
- [49] LU C, LEE W Y, GU X, et al. Effects of Molecular Structure and Packing Order on the Stretchability of Semicrystalline Conjugated Poly(Tetrathienoacene-diketopyrrolopyrrole) Polymers[J]. *Advanced Electronic Materials*. 2017, 3(2): 1600311
- [50] SAVAGATRUP S, MAKARAM A S, BURKE D J, et al. Mechanical Properties of Conjugated Polymers and Polymer-Fullerene Composites as a Function of Molecular Structure[J]. *Advanced Functional Materials*. 2014, 24(8): 1169-1181
- [51] SAVAGATRUP S, PRINTZ A D, WU H, et al. Viability of stretchable poly(3-heptylthiophene) (P3HpT) for organic solar cells and field-effect transistors[J]. *Synthetic Metals*. 2015, 203: 208-214
- [52] MUN J, WANG G-J N, OH J Y, et al. Effect of Nonconjugated Spacers on Mechanical Properties of Semiconducting Polymers for Stretchable Transistors[J]. *Advanced Functional Materials*. 2018, 28(43): 1804222
- [53] ZHAO Y, GUMYUSENGE A, HE J, et al. Continuous Melt-Drawing of Highly Aligned Flexible and Stretchable Semiconducting Microfibers for Organic Electronics[J]. *Advanced Functional Materials*. 2018, 28(4): 1705584
- [54] ZHAO Y, ZHAO X, RODERS M, et al. Melt-Processing of Complementary Semiconducting Polymer Blends for High Performance Organic Transistors[J]. *Advanced Materials*. 2017, 29(6): 1605056

- [55] MÜLLER C, GOFFRI S, BREIBY D W, et al. Tough, Semiconducting Polyethylene-poly(3-hexylthiophene) Diblock Copolymers[J]. *Advanced Functional Materials*. 2007, 17(15): 2674-2679
- [56] PENG R, PANG B, HU D, et al. An ABA triblock copolymer strategy for intrinsically stretchable semiconductors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3(15): 3599-3606
- [57] KIM J Y, FRISBIE C D. Correlation of Phase Behavior and Charge Transport in Conjugated Polymer/Fullerene Blends[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(45): 17726-17736
- [58] ZHAO J, SWINNEN A, VAN ASSCHE G, et al. Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009, 113(6): 1587-1591
- [59] SAVAGATRUP S, PRINTZ A D, O'CONNOR T F, et al. Mechanical degradation and stability of organic solar cells: molecular and microstructural determinants[J]. *Energy & Environmental Science*. 2015, 8(1): 55-80
- [60] JIN Y J, BAE J E, CHO K S, et al. Room Temperature Fluorescent Conjugated Polymer Gums[J]. *Advanced Functional Materials*. 2014, 24(13): 1928-1937
- [61] SONG E, KANG B, CHOI H H, et al. Stretchable and Transparent Organic Semiconducting Thin Film with Conjugated Polymer Nanowires Embedded in an Elastomeric Matrix[J]. *Advanced Electronic Materials*. 2016, 2(1): 1500250
- [62] KIM H J, SIM K, THUKRAL A, et al. Rubbery electronics and sensors from intrinsically stretchable elastomeric composites of semiconductors and conductors[J]. *Sci Adv*. 2017, 3(9): e1701114
- [63] SHIN M, OH J Y, BYUN K E, et al. Polythiophene nanofibril bundles surface-embedded in elastomer: a route to a highly stretchable active channel layer[J]. *Adv Mater*. 2015, 27(7): 1255-61
- [64] Xu J, WANG S, WANG G N, et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect[J]. *Science*. 2017, 355(6320): 59
- [65] 刘镇. 基于共轭聚合物垂直分层复合膜的可拉伸晶体管[D]. 合肥工业大学, 2019.
- [66] SCOTT J I, XUE X, WANG M, et al. Significantly Increasing the Ductility of High Performance Polymer Semiconductors through Polymer Blending[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016, 8(22): 14037-45
- [67] CHU P H, WANG G, FU B, et al. Flexible Ofets: Synergistic Effect of Regioregular and Regiorandom Poly(3-hexylthiophene) Blends for High Performance Flexible Organic Field Effect Transistors[J]. *Advanced Electronic Materials*. 2016, 2(2): 1500384

- [68] KIM H J, LEE M Y, KIM J S, et al. Solution-Assembled Blends of Regioregularity-Controlled Polythiophenes for Coexistence of Mechanical Resilience and Electronic Performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017, 9(16): 14120-14128
- [69] 郭沁林. X 射线光电子能谱[J]. *物理*. 2007, 36(05): 70-75
- [70] QIU L, LIM J A, WANG X, et al. Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Materials*. 2008, 20(6): 1141-1145
- [71] 张吉东, 莫志深. 利用掠入射 X 射线技术表征高分子薄膜[J]. *大学化学*. 2009, 24(02): 1-9
- [72] 刘小虹, 颜肖慈, 罗明道, 等. 原子力显微镜及其应用[J]. *自然杂志*. 2002, 24(1): 36-40
- [73] 马荣骏. 原子力显微镜及其应用[J]. *矿冶工程*. 2005, 25(4): 66-69
- [74] QIU L, LEE W H, WANG X, et al. Organic Thin-film Transistors Based on Polythiophene Nanowires Embedded in Insulating Polymer[J]. *Advanced Materials*. 2009, 21(13): 1349-1353
- [75] LI Y, HU K, HAN X, et al. Phase Separation of Silicon-Containing Polymer/Polystyrene Blends in Spin-Coated Films[J]. *Langmuir*. 2016, 32(15): 3670-8
- [76] SMITH J, HAMILTON R, MCCULLOCH I, et al. Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends[J]. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20(13): 2562
- [77] 田雪雁. 高分子 RR-P3HT 有机场效应晶体管有源层自组织及其性能提升机制的研究[D]. 北京交通大学.
- [78] ZAUMSEIL J, SIRRINGHAUS H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors[J]. *Chemical Reviews*. 2007, 107(4): 1296-1323
- [79] ROOT S E, SAVAGATRUP S, PRINTZ A D, et al. Mechanical Properties of Organic Semiconductors for Stretchable, Highly Flexible, and Mechanically Robust Electronics[J]. *Chem Rev*. 2017, 117(9): 6467-6499
- [80] 林进义, 安翔, 白鲁冰, 等. 柔性高分子半导体:力学性能和设计策略[J]. 2020, 34(1): 1001-1008
- [81] KIM J H, NIZAMI A, HWANGBO Y, et al. Tensile testing of ultra-thin films on water surface[J]. *Nat Commun*. 2013, 4: 2520
- [82] KIM J S, KIM J H, LEE W, et al. Tuning Mechanical and Optoelectrical Properties of Poly(3-hexylthiophene) through Systematic Regioregularity Control[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(13): 4339-4346
- [83] PRINTZ A D, ZARETSKI A V, SAVAGATRUP S, et al. Yield Point of Semiconducting Polymer Films on Stretchable Substrates Determined by Onset of Buckling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, 7(41): 23257-23264

- [84] STAFFORD C M, HARRISON C, BEERS K L, et al. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films[J]. *Nature Materials*. 2004, 3(8): 545-550
- [85] LEE J H, CHUNG J Y, STAFFORD C M. Effect of Confinement on Stiffness and Fracture of Thin Amorphous Polymer Films[J]. *ACS Macro Letters*. 2012, 1(1): 122-126
- [86] ZENG K, CHEN Z K, SHEN L, et al. Study of mechanical properties of light-emitting polymer films by nano-indentation technique[J]. *Thin Solid Films*. 2005, 477(1): 111-118
- [87] VENKATANARAYANAN R I, KRISHNAN S, SREERAM A, et al. Simulated Dilatometry and Static Deformation Prediction of Glass Transition and Mechanical Properties of Polyacetylene and Poly(para-phenylene vinylene)[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*. 2016, 25(3): 238-253
- [88] KOCH F P V, RIVNAY J, FOSTER S, et al. The impact of molecular weight on microstructure and charge transport in semicrystalline polymer semiconductors—poly(3-hexylthiophene), a model study[J]. *Progress in Polymer Science*. 2013, 38(12): 1978-1989
- [89] RODRIQUEZ D, KIM J H, ROOT S E, et al. Comparison of Methods for Determining the Mechanical Properties of Semiconducting Polymer Films for Stretchable Electronics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017, 9(10): 8855-8862
- [90] WU H C, BENIGHT S J, CHORTOS A, et al. A Rapid and Facile Soft Contact Lamination Method: Evaluation of Polymer Semiconductors for Stretchable Transistors[J]. *Chemistry of Materials*. 2014, 26(15): 4544-4551



## 第 2 章 基底表面能对 P3HT/PDMS 共混膜相分离及电学性能的影响

### 2.1 引言

聚合物半导体因其柔性、轻质和易于溶液加工的优点,广泛应用于有机场效应晶体管 (OFETs) [1-3], 有机发光二极管 (OLEDs) [4], 有机太阳能电池 (OSCs) [5] 等光电器件。但是, 机械强度差、环境不稳定、价格昂贵等缺点也限制了其在可穿戴设备、电子皮肤等领域的广泛应用 [6-8]。将聚合物半导体与绝缘弹性体或塑性体共混可能是一种结合两者优点 (即柔性弹性体的机械性能和有机半导体的电气性能) 的是一个直接简便的解决途径 [9-17]。然而, 绝缘组分的存在可能会稀释聚合物半导体的导电网络, 从而阻碍电荷传输, 损害电学性能 [10, 18, 19]。因此, 控制共混物的相分离和形貌是个关键点 [17, 20, 21]。

众所周知, 根据 Flory-Huggins 理论 [22-24], 聚合物共混物通常由于低混合熵而发生相分离而形成不同的相。聚合物共混物的相分离机理主要包括亚稳区的成核生长和不稳定区的调幅分解。旋涂法是制备聚合物薄膜的一种广泛应用的方法, 可以方便、快速地制备出均匀的薄膜。旋涂法制备的共混薄膜体系与本体有很大的不同, 由于基底/薄膜和薄膜/空气界面的存在, 共混薄膜体系更为复杂 [25, 26]。在旋涂过程中, 快速溶剂蒸发诱发不相容共混物的相分离, 并导致许多可能的形态 [27]。这是一个复杂的非平衡过程, 最终的相分离结构对各种参数非常敏感, 包括基底表面性质 [28, 29], 聚合物表面张力 [30], Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$  [18], 聚合物溶解度 [31] 或旋涂速度 [32] 等。横向相分离发生在膜的平面内 [27], 由于减少了界面面积在聚合物/聚合物共混物中更常见 [33]。相比之下, 垂直相分离只在特定条件下发生, 通常由三种相互作用驱动: 溶质-基底、溶质-溶剂和溶质-溶质相互作用 [33]。近几年来, 利用垂直相分离形成的自分层结构在源极和漏极之间形成有效导电通路, 制备了高性能的 OFETs [8, 17, 34]。邱等人 [17] 报道了表面张力诱导的聚 (3-己基噻吩) (P3HT) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 共混物的垂直相分离, 形成 P3HT 在顶部 PMMA 在底部的双层膜, 当 P3HT 含量的情况降低到 5%, OFETs 的迁移率保持不变。此外, 在有机太阳能电池 (OSCs) 中, 合适的垂直相分离结构也尤为重要, 希望获得的给体富集在阳极和受体富集阴极的形态 [35-37]。

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是一种具有优良机械性能且易于加工的绝缘弹性体, 已有其与聚 (3-己基噻吩) (P3HT) 共混的文献报道 [16, 38]。然而, 它们的共

混物在不同表面性质基底上的相分离行为,以及对共混物形貌和电学性能的影响尚未深入研究。在本章工作中,用有机场效应晶体管 (OFETs) 研究了在未处理 (bare)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底和十八烷基三氯硅烷 (ODTS) ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ ) 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上制备的 P3HT/PDMS (两者化学结构式如图 2.1 (a)) 共混薄膜的制备和电学性能测试如图 2.1 (b))。用 X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 系统地研究了基底表面能对 P3HT/PDMS 共混膜相分离行为的影响。在不同的基底上,发现共混膜具有完全不同的电学性能和垂直/横向相分离结构,并讨论了相分离结构与共混膜电学性能的关系。

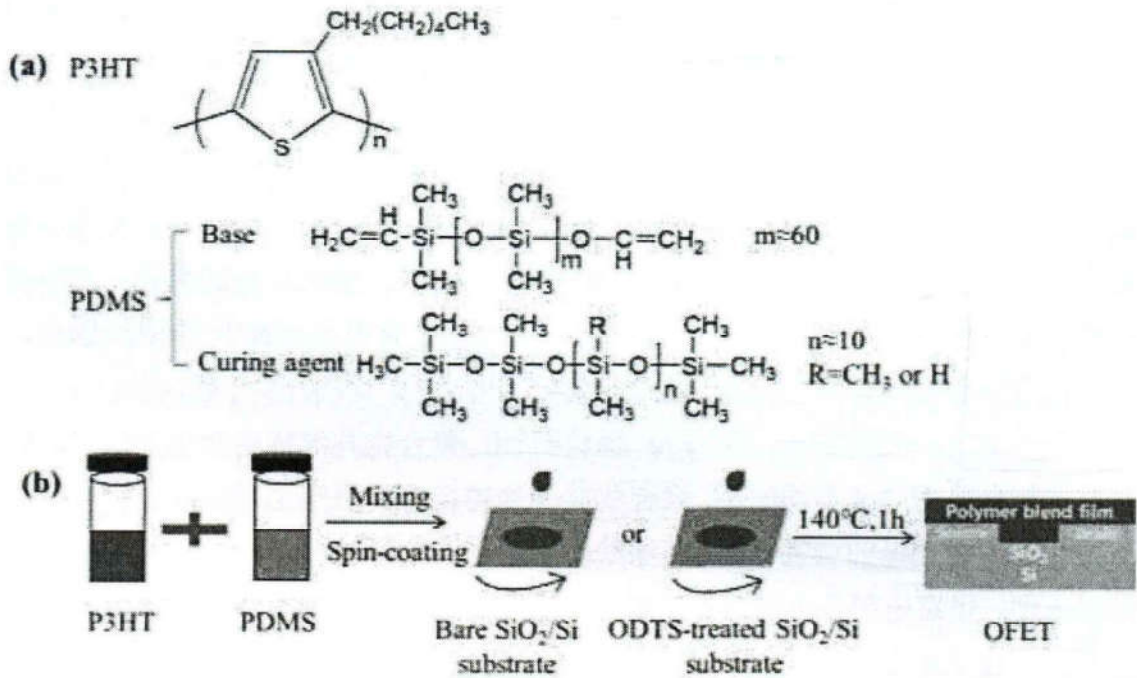


图 2.1 (a) P3HT 和 PDMS 的结构式 (b) P3HT/PDMS 共混膜和 OFETs 制备过程示意图。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 原料

P3HT (Mw: 20-45 kDa, 规整度:  $\geq 90\%$ , 聚合物分散性指数 (PDI):  $\sim 2.1$ ) 购于 Sigma Aldrich 公司, PDMS (Sylgard 184) 和有机硅清洗剂 (DS-2025) 购于 Dow Corning 公司。溶剂氯仿、丙酮、异丙醇购于国药化学试剂有限公司, ODTS 购于阿拉丁试剂。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  片购于上海谱幕精密仪器科技有限公司。所有原料使用过程中未进一步纯化。

## 2.2.2 样品制备

### 1. 基底处理

以 285 nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 层的重掺杂 n 型 Si 晶片为基底。未处理基底仅用丙酮、异丙醇和去离子水依次超声清洗 15 min。对于 ODTs 处理的基底，将经上述步骤清洗后的二氧化硅片浸泡在 ODTs/甲苯溶液(3 mg/mL)中 12 min 以生长 ODTs 自组装层，然后取出并用甲苯冲洗，最后在 120°C 的真空干燥箱中烘烤 10 min。

### 2. P3HT/PDMS 混合溶液和薄膜的制备

将 P3HT 溶于氯仿中，浓度为 33 mg/mL，50°C 水浴搅拌溶解。PDMS (200 mg/mL，主剂：固化剂=10:1 (重量比)) 也溶解在氯仿中。然后将两种溶液按指定重量比混合搅拌 1 h，将混合溶液以 1000 转/分钟的速度分别旋涂于未处理 SiO<sub>2</sub>/Si 基底和经 ODTs 处理的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上，旋涂时间为 60 s。最后在真空烘箱中 140 °C 退火 1 h。

### 3. OFET 器件制备

OFET 器件采用底栅、底接触的构型。利用电子束蒸发仪 (Lesker-LAB18) 通过掩膜版沉积 5 nm 的钛和 50 nm 的金作为源极和漏极。沟道长度 ( $L$ ) 为 100  $\mu\text{m}$ ，宽度 ( $W$ ) 为 1500  $\mu\text{m}$ 。将 P3HT/PDMS 共混溶液以 1000 转/分钟的速度分别旋涂于未处理和经 ODTs 处理的蒸镀了源漏极的 SiO<sub>2</sub>/Si 上，旋涂时间为 60 s。最后所有器件在真空烘箱中 140 °C 退火 1 h。

## 2.2.3 测试及表征

在充满氮气的手套箱中，用双通道电表 (Keithley 2612A) 在探针台上测试 OFET 器件的电学性能。通过绘制漏电流 ( $I_D$ ) 与栅极电压 ( $V_G$ ) 的平方根的曲线，利用方程 (1.3) 计算 OFET 器件在饱和状态 (漏极电压  $V_D = -60\text{V}$ ) 下的场效应迁移率 ( $\mu$ )，其中晶体管沟道宽度 ( $W$ ) 和长度 ( $L$ ) 分别为 1500  $\mu\text{m}$  和 100  $\mu\text{m}$ ， $C_i = 1.21105 \times 10^{-8} \text{ F/m}^2$ 。

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析仪器型号为 ESCALAB-250，配有一个单色 Al-K $\alpha$  辐射源，用气流枪清除绝缘样品表面电荷。薄膜表面直接进行 XPS 分析。通过将共混膜浸没在 5 wt% 的氢氟酸溶液中使其从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上剥离，翻转后可以对共混膜的底部进行 XPS 分析。结合氩离子溅射获得薄膜中部区域的 XPS 分析。氩离子溅射通过反应离子刻蚀仪 (Oxford NGP80) 实现 (50 sccm 流量，200 W 功率，50 mTorr 真空压力)。

利用环境扫描电镜 (SEM) (Genimi-SEM 500) 和能谱仪 (EDS) 获得不同基底上共混膜的断面元素分布。用光学显微镜 (OLYMPUS BX51) 观察不同基

底上的共混膜的相形态。材料的接触角通过接触角仪 (SL2003) 测得, 测三个不同位置并取平均值。在上海光源同步辐射装置 14B 实验站上进行了的二维掠入射 X 射线衍射 (2D-GIXRD) 测量, 能量为 10 keV, X 射线波长为 0.124 nm, 入射角为  $0.16^\circ$ 。

## 2.3 实验结果及讨论

### 2.3.1 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的电学性能

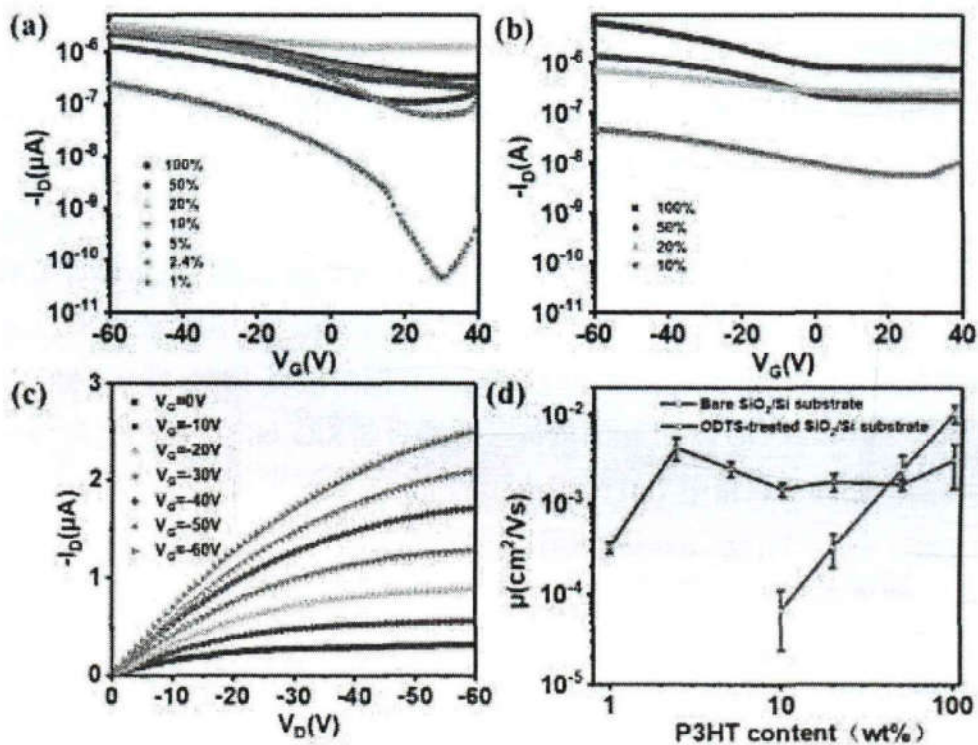


图 2.2 基于 (a) 未处理 (b) ODTS 处理的 Si/SiO<sub>2</sub> 基底的 P3HT/PDMS OFETs 的转移曲线 ( $V_D = -60$  V) (c) 基于未处理 Si/SiO<sub>2</sub> 基底的 P3HT/PDMS OFETs (2.4 wt% P3HT) 的输出曲线 (d) 基于不同基底 P3HT/PDMS OFETs 的迁移率随 P3HT 含量的变化。

图 2.2(a,b)展示了在未处理和 ODTS 处理的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上制备的不同 P3HT 含量下共混膜场效应晶体管的转移曲线, 从中计算得到场效应迁移率, 如图 2.2 (d)所示。首先, 经 ODTS 处理后的纯 P3HT 器件的平均迁移率( $1.05 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )比未处理的 ( $3.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )高出约 2 倍, 这与 ODTS 修饰后器件具有更好的电学性能的普遍观点是一致的<sup>[39]</sup>。然而, 随着 P3HT 含量的降低, 基于这两种基底的 OFETs 的迁移率展现了完全不同的变化趋势。ODTS 处理后, OFETs 的源漏电流 ( $I_D$ ) 随着 P3HT 含量的降低显著下降, 平均迁移率也迅速下降 (图

2.2 (b) 和 (d)。当 P3HT 含量为 10 wt% 时, 迁移率下降了 3 个数量级, 当 P3HT 含量小于等于 5 wt% 后器件失效。而基底未经过处理的器件, 共混膜的迁移率随 P3HT 含量的减少并没有明显改变, 即使在 P3HT 含量仅为 2.4wt% 时, 仍展现出了与纯 P3HT 膜相当的迁移率 ( $4.26 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (图 2.2 (d)), 输出曲线如图 2.2 (c) 所示。P3HT 与 PDMS 的本体不相容性使得其在共混旋涂过程中易发生相分离<sup>[21]</sup>。我们推测 P3HT/PDMS 共混膜在未处理和 ODTS 处理的基底上电学性能的差异可能与相分离结构的不同有关。为了证实这一推论, 用氩离子刻蚀结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 和光学显微镜研究了两种基底上共混膜的垂直/横向相分离结构。

### 2.3.2 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的垂直/横向相分离

首先利用 XPS 分析调查了两种基底上共混膜的垂直相分离结构。结果如图 2.3 所示。Si 2p ( $\sim 102.2 \text{ eV}$  和  $\sim 103.4 \text{ eV}$ ) 与 S 2p ( $\sim 163.8 \text{ eV}$  和  $\sim 165 \text{ eV}$ ) 分别归属于 PDMS 与 P3HT 中的硅元素及硫元素。在未处理基底上 (图 2.3 (a,b)), 在与空气接触的膜的上表面只测到了 Si 2p 信号, 没有测到 S 2p 信号, 这表明上表面被 PDMS 占据。但是刻蚀后得到的薄膜中部区域 S 2p 和 Si 2p 均出现, 而且与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底接触的薄膜下底面也是如此, 表明 P3HT 聚集在下层基底界面。相比之下, 在 ODTS 处理后的基底上 (图 2.3 (c,d)), S 2p 信号仅存在于薄膜中部区域, 说明形成了 PDMS 富集在上层及下层而 P3HT 富集在中间的“三明治结构”。

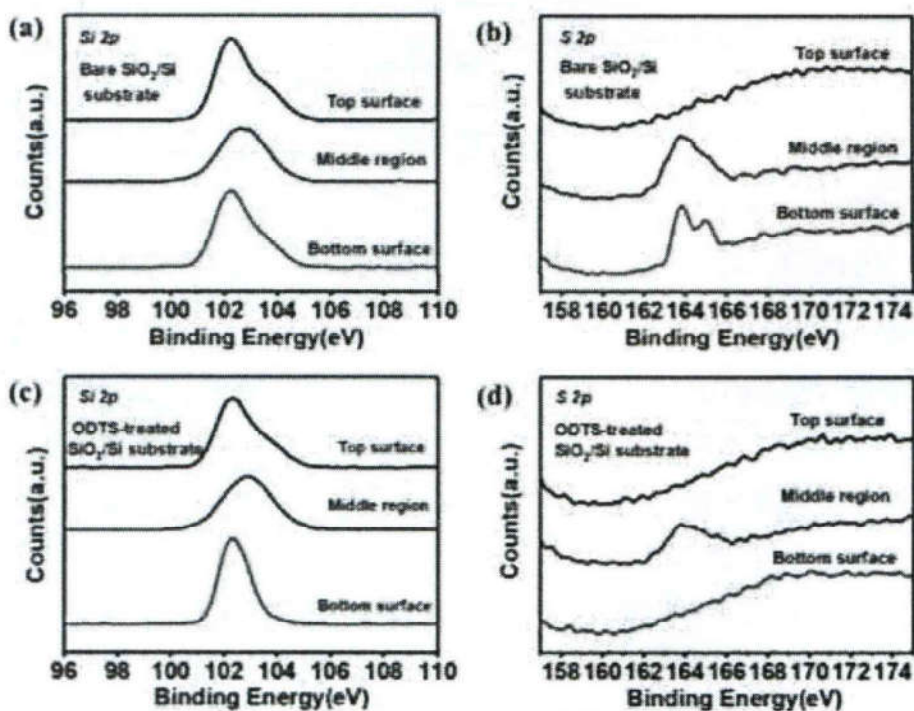
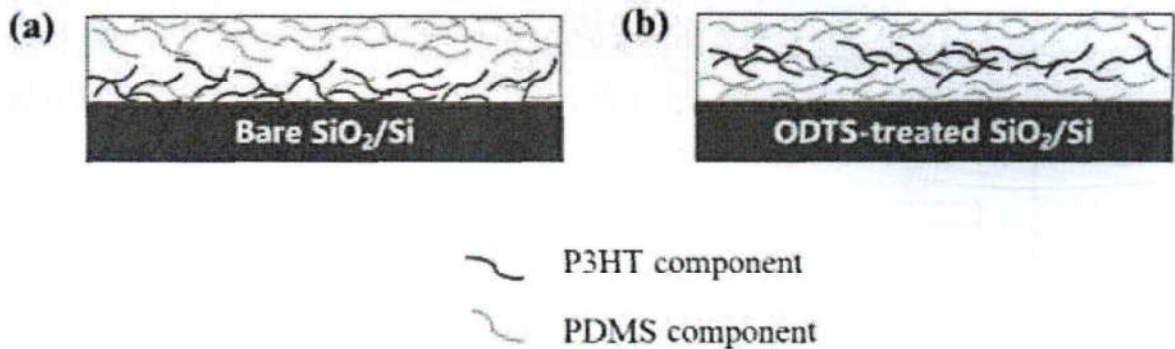


图 2.3 P3HT/PDMS 共混膜 (20 wt% P3HT) 的顶部, 中间及底部的 Si 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图 (a,b) 未处理 (c,d) ODTS 处理的  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基底。

两种基底上的垂直相分离结构的差异归因于基底表面能不同。表 2.1 列出了 P3HT、PDMS、未处理 Si/SiO<sub>2</sub> 及 ODTS 处理 Si/SiO<sub>2</sub> 基底的水接触角。PDMS（水接触角为 97.6°）比 P3HT（水接触角为 90.6°）具有更低的表面能。在薄膜旋涂过程中，在未处理基底上（水接触角为 52.5°）为了减小界面自由能<sup>[27]</sup>，PDMS 倾向于迁移至膜/空气界面而相对高极性的 P3HT 迁移至高表面能的未处理基底界面，形成 PDMS/P3HT 双层结构（示意图如图 2.4 (a)）。然而，当基底经过 ODTS 处理之后，基底表面能减小变得疏水（水接触角为 94.2°）。P3HT 对基底亲附性减弱，对于 PDMS 组分，存在两种竞争力的相互作用<sup>[40]</sup>：一方面，PDMS 仍易于迁移至顶部，另一方面，PDMS 也倾向于吸附于表面能相近的 ODTS 处理 Si/SiO<sub>2</sub> 基底。由于它们的共同作用，最终形成了上述 PDMS/P3HT/PDMS 三层结构（示意图如图 2.4 (b)）。

表 2.1 不同高分子与基底的静态水接触角

Materials	P3HT	PDMS	Bare SiO <sub>2</sub> /Si	ODTS-treated SiO <sub>2</sub> /Si
Contact angle	90.3°	97.6°	52.5°	94.2°

图 2.4 (a) 未处理和 (b) ODTS 处理的 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上共混膜的相分离结构示意图。

为了进一步证实上述两种基底垂直相分离结构的不同，我们对薄膜断面进行扫描电镜能谱（SEM-EDS）分析。两种基底上共混膜断面的硫元素和硅元素的 Mapping 图像如图 2.5 所示。我们可以清晰看到在未处理基底上，P3HT 中的硫元素主要分布在薄膜下层，而 ODTS 处理的基底上 S 元素主要分布在中间，与 XPS 结果一致，从而进一步证实了上述不同基底上分层结构的不同。在 SiO<sub>2</sub>/Si 界面上分离和限制的 P3HT 层可以作为电荷传输通道，从而可以在低半导体含量下保持与纯 P3HT 膜相似迁移率。此外，随着共混膜中 P3HT 含量的降低，P3HT 分离层变薄，从而可能产生如图 2.2 (a) 所示的更大的开关比<sup>[41]</sup>。而 ODTS 处理后栅极和半导体层之间存在一层 PDMS 绝缘层，其介电常数显著要低于 SiO<sub>2</sub>，

不利于空穴载流子的注入和传输。随着 P3HT 含量的降低，栅极界面上 PDMS 层厚度增加，薄膜的电学性能急剧下降。

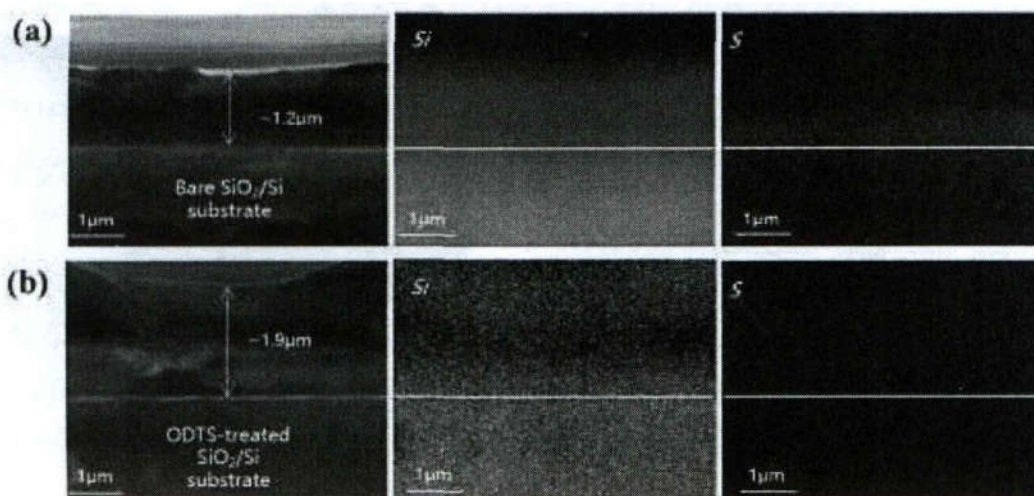


图 2.5 在 (a) 未处理 (b) ODTS 处理的 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上 P3HT/PDMS 共混膜 (20 wt% P3HT) 断面的 SEM-EDS 图像。

我们还通过光学显微镜 (OM) 观察了两种基底上不同共混比下 P3HT/PDMS 共混膜的形貌及横向相分离结构, 如图 2.6 所示。从图中我们可以判断出深色相为 P3HT 富相, 因为相分布随着 P3HT 含量的减少而减少, 而且将 P3HT 含量为 20 wt% 共混膜用有机硅清洗剂 DS-2025 去除 PDMS 相后, 得到硫 (S) 元素的 Mapping 图像 (图 2.6 (c,d) 中的插图) 也可以证实。可以看到, 在未处理 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上 (图 2.6 左列), 当 P3HT 含量为 50 wt% 时, 小的滴状的 PDMS 富相分散在 P3HT 富相中。当 P3HT 含量为 20 wt% 及 10 wt% 时, 可以观察到连续的 P3HT 相形貌。进一步减少 P3HT 的含量到 5 wt% 及 2.4 wt%, P3HT 富相转变为不规则的岛状分布在 PDMS 相中。对比之下, 在 ODTS 处理的 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上 (图 2.6 右列), 当 P3HT 含量为 50 wt% 时观察到连续的 P3HT 富相, 而 P3HT 含量为 20 wt% 时, 相比于未处理基底上的连续结构, 观察到大尺度的平台状连接的 P3HT 富相及分散的孔洞状的 PDMS 富相。而且, 当 P3HT 含量为 10 wt% 时, P3HT 转变为孤立的球状相分散 PDMS 相中。在更低 P3HT 含量下 (5 wt% 及 2.4 wt%), P3HT 相变得更小而少。

总结来说, 两种基底上的 P3HT/PDMS 共混膜均同时存在垂直与横向相分离, 这在其他文献中也有报道<sup>[42-45]</sup>。在本实验中, 我们结合文献及 XPS 及 OM 结果推测两种基底上共混膜垂直于横向相分离的形成机制也许涉及到润湿与相分离的共同作用。在未处理基底上, 随着溶剂蒸发, P3HT 倾向于润湿膜/基底界面, 所以在薄膜底部形成了连续层, 随着 P3HT 含量的减少, 连续层相尺寸逐渐减小。

相似地，在 ODTs 处理的基底上，旋涂过程中首先形成了 PDMS 在顶部及底部的瞬态润湿层，由于界面不稳定，中间 P3HT 富相去润湿破裂，而 PDMS 则贯穿整个薄膜（在低 P3HT 含量下（20 wt%~2.4 wt%））。对于具有 50 wt% P3HT 的混合膜，中间富含 P3HT 的层是连续的。

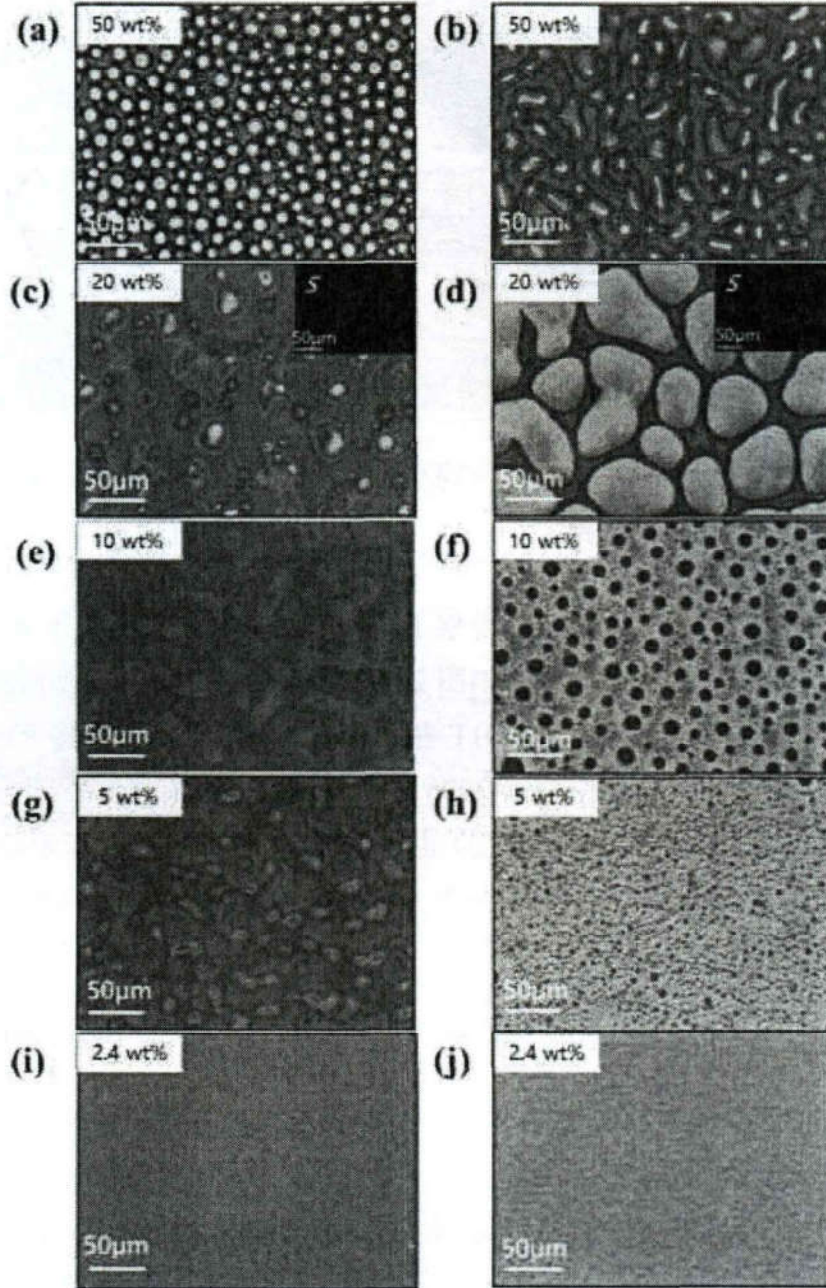


图 2.6 在未处理 (a, c, e, g, i) 及 ODTs 处理 (b, d, f, h, j) 的 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上不同 P3HT 含量的 P3HT/PDMS 共混膜的光学显微镜照片。

### 2.3.3 不同表面能基底上 P3HT/PDMS 共混膜的取向

为了进一步研究共混膜中 P3HT 的微观结构，采用二维掠入射 X 射线衍射 (2D-GIXRD) 研究了两种基底上 P3HT 的取向，可以探测平面内和面外信息。图



2.7 展示了 100 wt%, 20 wt% and 5 wt % P3HT 含量的两种基底上的共混膜的 2D-GIXRD 的衍射花样 (进行了空气背底的扣除)。对于纯 P3HT 膜, (100)、(200)、(300) 衍射峰 (约  $3.8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $7.5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $11.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) 与沿  $q_z$  轴 (平面外) 的分子层有关且清晰可见。沿  $q_{xy}$  轴 (面内) 方向 (010)  $\pi$ - $\pi$  堆积峰 (约  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) 的也很明显。在 P3HT/PDMS 共混膜中, 虽然 P3HT 的衍射峰信号较弱, 但在所有的薄膜中, 沿  $q_z$  方向的 (100) 峰都很明显, 这表明 P3HT 在所有薄膜中的取向都是 edge-on 取向<sup>[46]</sup>, 这种取向有利于 OFET 中的电荷输运<sup>[47]</sup>。为了进一步分析不同样品的 edge-on 取向程度, 在方位角  $\varphi$  内进行了 (100) 散射强度积分<sup>[48]</sup>。图 2.8 显示了作为方位角函数的归一化强度, 表 2.2 统计了  $\varphi=90^\circ$  时 (100) 峰的半峰全宽 (FWHM)。由于 ODTS 处理基底上的 5 wt% 共混膜的信噪比太小, 暂无法统计。对于纯 P3HT 薄膜, ODTS 处理的衬底上的衍射峰比未处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上的衍射峰稍窄, 这表明薄膜的取向程度较高。然而, 当 PDMS 与 P3HT 共混时, 在 ODTS 处理的基底上, 随着 P3HT 含量的降低, 峰宽变得更宽, 即在取向表现出更大的无序性。可能是由于 P3HT 周围都是 PDMS, P3HT 受 PDMS 的限制, 疏水性的 PDMS 影响了 P3HT 疏水烷基链链的堆积有序。相比之下, 在未处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上, 20 wt% 和 5 wt% 的 P3HT 含量共混膜的半高宽与纯 P3HT 膜的半高宽相似, 展现了高取向度。

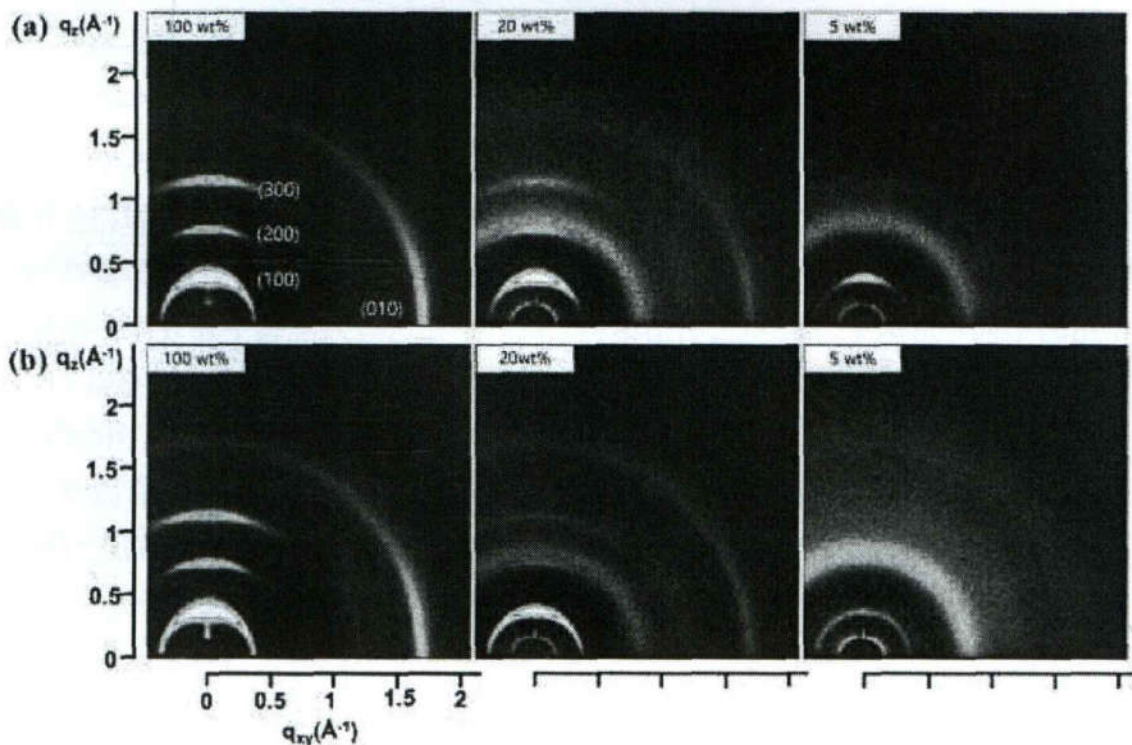


图 2.7 基于 (a) 未处理 (b) ODTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底的不同 P3HT 含量的 P3HT/PDMS 共混膜的 2D-GIXRD 图谱。

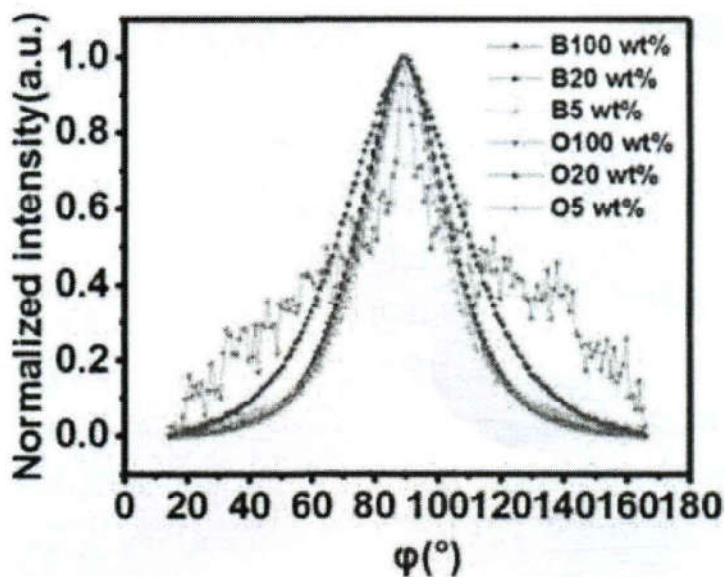


图 2.8 基于未处理（图中表示为 B）和经 ODTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底（图中表示为 O）的不同 P3HT 含量的 P3HT/PDMS 共混膜的衍射强度与方位角  $\varphi$  的函数关系，为了方便比较，在  $\varphi=90^\circ$  处进行归一化。

表 2.2 不同样品在  $\varphi=90^\circ$  处的半高宽

Sample	B100 wt%	B20% wt%	B5%	O100 wt%	O20 wt%	O5 wt%
FWHM	32	32	26.4	29.5	43.5	/

## 2.4 小结

综上所述，首次研究了基底表面能对 P3HT/PDMS 共混膜电性能和相分离的影响。在未处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和 ODTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上，由于聚合物-基底相互作用的不同，形成了双层和三明治结构。此外，在这些共混膜中还观察到横向相分离结构，这可能是润湿和相分离的复杂相互作用造成的。用底栅、底接触 OFET 器件表征了基于不同基底的共混膜的电学性能。在极性的高表面能的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上，P3HT 在基底界面处富集，保证了底接触晶体管源漏极之间的有效导电通道，因此即使在低 P3HT 含量下，共混膜的迁移率也相当于纯 P3HT 膜的迁移率。然而，在 ODTS 处理的低表面能的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上，源极与漏极之间的界面存在绝缘 PDMS，阻碍了电荷传输。随着 P3HT 含量的降低，薄膜的电学性能急剧下降。表明基底表面能对共混膜相分离结构和电学性能有显著影响。

## 参考文献

- [1] HOLLIDAY S, DONAGHEY J E, MCCULLOCH I. Advances in Charge Carrier Mobilities of Semiconducting Polymers Used in Organic Transistors[J]. *Chemistry of Materials*. 2014, 26(1): 647-663
- [2] TSENG H R, PHAN H, LUO C, et al. High-mobility field-effect transistors fabricated with macroscopic aligned semiconducting polymers[J]. *Adv Mater*. 2014, 26(19): 2993-8
- [3] ARIF M, LIU J, ZHAI L, et al. Poly(3-hexylthiophene) crystalline nanoribbon network for organic field effect transistors[J]. *Applied Physics Letters*. 2010, 96(24): 243304
- [4] ALSALHI M S, ALAM J, DASS L A, et al. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices[J]. *International Journal of Molecular Sciences*. 2011, 12(3): 2036-2054
- [5] LI G, ZHU R, YANG Y. Polymer solar cells[J]. *Nature Photonics*. 2012, 6(3): 153-161
- [6] CHANG M, SU Z, EGAP E. Alignment and Charge Transport of One-Dimensional Conjugated Polymer Nanowires in Insulating Polymer Blends[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(24): 9449-9456
- [7] CHOI D, KIM H, PERSSON N, et al. Elastomer-Polymer Semiconductor Blends for High-Performance Stretchable Charge Transport Networks[J]. *Chemistry of Materials*. 2016, 28(4): 1196-1204
- [8] ARIAS A C, ENDICOTT F, STREET R A. Surface-Induced Self-Encapsulation of Polymer Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Materials*. 2006, 18(21): 2900-2904
- [9] WU F C, HSU S W, CHENG H L, et al. Effects of Soft Insulating Polymer Doping on the Photovoltaic Properties of Polymer-Fullerene Blend Solar Cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013, 117(17): 8691-8696
- [10] LU G, TANG H, HUAN Y, et al. Enhanced Charge Transportation in Semiconducting Polymer/Insulating Polymer Composites: The Role of an Interpenetrating Bulk Interface[J]. *Advanced Functional Materials*. 2010, 20(11): 1714-1720
- [11] Xu J, WANG S, WANG G N, et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect[J]. *Science*. 2017, 355(6320): 59
- [12] LIM J A, KIM J H, QIU L, et al. Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Based on Semiconductor Nanowires Embedded in Insulating Polymers[J]. *Advanced Functional Materials*. 2010, 20(19): 3292-3297
- [13] LU G, BLAKESLEY J, HIMMELBERGER S, et al. Moderate doping leads to high performance of semiconductor/insulator polymer blend transistors[J]. *Nat Commun*. 2013, 4:

1588

- [14] QIU L, WANG X, LEE W H, et al. Organic Thin-Film Transistors Based on Blends of Poly(3-hexylthiophene) and Polystyrene with a Solubility-Induced Low Percolation Threshold[J]. *Chemistry of Materials*. 2009, 21(19): 4380-4386
- [15] QIU L, LEE W H, WANG X, et al. Organic Thin-film Transistors Based on Polythiophene Nanowires Embedded in Insulating Polymer[J]. *Advanced Materials*. 2009, 21(13): 1349-1353
- [16] ZHANG G, MCBRIDE M, PERSSON N, et al. Versatile Interpenetrating Polymer Network Approach to Robust Stretchable Electronic Devices[J]. *Chemistry of Materials*. 2017, 29(18): 7645-7652
- [17] QIU L, LIM J A, WANG X, et al. Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Materials*. 2008, 20(6): 1141-1145
- [18] TAN B, PAN H, LI H, et al. Improving Charge Carrier Mobility of Polymer Blend Field Effect Transistors with Majority Insulating Polymer Phase[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, 122(5): 2918-2930
- [19] AND A B, JENEKHE S A. Morphology and Field-Effect Mobility of Charge Carriers in Binary Blends of Poly(3-hexylthiophene) with Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene] and Polystyrene[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(26): 9835-9840
- [20] LEE W, PARK Y. Organic Semiconductor/Insulator Polymer Blends for High-Performance Organic Transistors[J]. *Polymers*. 2014, 6(4): 1057-1073
- [21] LEE S, JEON H, JANG M, et al. Tunable solubility parameter of poly(3-hexyl thiophene) with hydrophobic side-chains to achieve rubbery conjugated films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015, 7(2): 1290-7
- [22] HUGGINS M L. Solutions of Long Chain Compounds[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1941, 9(5): 440-440
- [23] FLORY P J. Thermodynamics of High Polymer Solutions[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1941, 9(8): 660-660
- [24] FLORY P J. Thermodynamics of High Polymer Solutions[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1942, 10(1): 51-61
- [25] XUE L, ZHANG J, HAN Y. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films[J]. *Progress in Polymer Science*. 2012, 37(4): 564-594
- [26] GEOGHEGAN M, KRAUSCH G. Wetting at polymer surfaces and interfaces[J]. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28(2): 261-302

- [27] HERIOT S Y, JONES R A. An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films[J]. *Nat Mater.* 2005, 4(10): 782-6
- [28] BøLTAU M, WALHEIM S, MLYNEK J, et al. Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates[J]. *Nature.* 1998, 391(6670): 877-879
- [29] BJØRSTRØM C M, NILSSON S, BERNASIK A, et al. Vertical phase separation in spin-coated films of a low bandgap polyfluorene/PCBM blend—Effects of specific substrate interaction[J]. *Applied Surface Science.* 2007, 253(8): 3906-3912
- [30] LI Y, HU K, HAN X, et al. Phase Separation of Silicon-Containing Polymer/Polystyrene Blends in Spin-Coated Films[J]. *Langmuir.* 2016, 32(15): 3670-8
- [31] WALHEIM S, BøLTAU M, MLYNEK J, et al. Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films[J]. *Macromolecules.* 1997, 30(17): 4995-5003
- [32] FANG L, WEI M, BARRY C, et al. Effect of Spin Speed and Solution Concentration on the Directed Assembly of Polymer Blends[J]. *Macromolecules.* 2010, 43(23): 9747-9753
- [33] LIU C, LI Y, LEE M V, et al. Self-assembly of semiconductor/insulator interfaces in one-step spin-coating: a versatile approach for organic field-effect transistors[J]. *Phys Chem Chem Phys.* 2013, 15(21): 7917-33
- [34] GOFFRI S, MULLER C, STINGELIN-STUTZMANN N, et al. Multicomponent semiconducting polymer systems with low crystallization-induced percolation threshold[J]. *Nat Mater.* 2006, 5(12): 950-6
- [35] HOON PARK J, LIM H, CHEONG H, et al. Anisotropic mobility of small molecule-polymer blend channel in organic transistor: Characterization of channel materials and orientation[J]. *Organic Electronics.* 2012, 13(7): 1250-1254
- [36] OH J Y, JANG W S, LEE T I, et al. Driving vertical phase separation in a bulk-heterojunction by inserting a poly(3-hexylthiophene) layer for highly efficient organic solar cells[J]. *Applied Physics Letters.* 2011, 98(2): 023303
- [37] CHUNG D S, LEE D H, PARK J W, et al. Phase-separated polydimethylsiloxane as a dielectric surface treatment layer for organic field effect transistors[J]. *Organic Electronics.* 2009, 10(6): 1041-1047
- [38] CHEN L M, HONG Z, LI G, et al. Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells[J]. *Advanced Materials.* 2009, 21(14-15): 1434-1449
- [39] DEVYNCK M, TARDY P, WANTZ G, et al. Organic field-effect transistor with octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers on gate oxide: effect of OTS

- quality[J]. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2011, 56(3): 34106
- [40] SONG E, KANG B, CHOI H H, et al. Stretchable and Transparent Organic Semiconducting Thin Film with Conjugated Polymer Nanowires Embedded in an Elastomeric Matrix[J]. *Advanced Electronic Materials*. 2016, 2(1): 1500250
- [41] JIA H, GOWRISANKER S, PANT G K, et al. Effect of poly (3-hexylthiophene) film thickness on organic thin film transistor properties[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2006, 24(4): 1228-1232
- [42] KIM J S, HO P K H, MURPHY C E, et al. Phase Separation in Polyfluorene-Based Conjugated Polymer Blends: Lateral and Vertical Analysis of Blend Spin-Cast Thin Films[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(8): 2861-2871
- [43] LEE J H, LEE Y H, HA Y H, et al. Semiconducting/insulating polymer blends with dual phase separation for organic field-effect transistors[J]. *RSC Advances*. 2017, 7(13): 7526-7530
- [44] HIGGINS A M, MARTIN S J, THOMPSON R L, et al. Surface segregation and self-stratification in blends of spin-cast polyfluorene derivatives[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005, 17(8): 1319-1328
- [45] WANG H, COMPOSTO R J. Understanding morphology evolution and roughening in phase-separating thin-film polymer blends[J]. *Epl*. 2000, 50(5): 622
- [46] ARYAL M, TRIVEDI K, HU W. Nano-confinement induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography[J]. *ACS Nano*. 2009, 3(10): 3085-3090
- [47] KLINE R J, MCGEHEE M D. Morphology and Charge Transport in Conjugated Polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2006, 46(1): 27-45
- [48] MA J, HASHIMOTO K, KOGANEZAWA T, et al. Enhanced vertical carrier mobility in poly(3-alkylthiophene) thin films sandwiched between self-assembled monolayers and surface-segregated layers[J]. *Chem Commun (Camb)*. 2014, 50(27): 3627-30

## 第3章 互穿网络驱动 P3HT/PDMS 可拉伸半导体共混膜的电学与机械性能平衡

### 3.1 引言

开发具有良好机械耐受性、能承受高拉伸变形的高性能半导体材料对实现柔性/可拉伸器件的应用具有重要意义。与无机半导体相比，有机聚合物半导体具有相对好的机械柔性，并且可溶液加工，在这方面拥有巨大潜力<sup>[1, 2]</sup>。亟待解决的问题是如何是聚合物半导体在具备良好电学性能的同时进一步提升其机械柔韧性和形变能力。

一些研究小组通过化学合成的手段在共轭聚合物主链或侧链引入非共轭柔性链段来改善其机械性能<sup>[3]</sup>。然而，这种方法步骤复杂，而且由于非共轭链段的引入，降低了  $\pi$  电子离域效率，通常会导致电荷迁移率的下降<sup>[4]</sup>。相比之下，将聚合物半导体与柔性弹性体或塑性体的机械共混是最为直接、简易方法<sup>[2, 5-7]</sup>。而控制半导体聚合物结晶和共混溶液相分离是制备兼具电学和力学性能的共混膜的关键。

共轭聚合物的结晶和聚集形态受溶剂性质影响明显<sup>[8-10]</sup>。上一章中使用了氯仿溶剂进行溶液加工制备共混膜，它是 P3HT 的良溶剂，在我们的实验条件下溶液中 P3HT 以分子链线团形式存在，薄膜中则易形成纳米尺度的微晶网络结构。本章我们采用更为绿色的无卤甲苯溶剂。在甲苯溶液中，P3HT 溶解度较小，更易聚集并形成纳米线结构。将 P3HT 纳米线与 PDMS 弹性体共混，采用旋涂法在未处理的高表面能  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和低表面能 PDMS 两种基底上制备了 P3HT/PDMS 共混膜。利用有机场效应晶体管 (OFETs)、X 射线光电子能谱 (XPS)、原子力显微镜 (AFM) 和光学显微镜分别对薄膜的电学性质、相分离结构、表面形貌和拉伸变形性进行了表征。结果发现，不同于 ODTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的分层结构，由于纳米线低的运动自由度，在 PDMS 基底上 P3HT 均匀分布在 PDMS 基质中，使得 P3HT/PDMS 共混膜具有互穿的双网络结构。由于 P3HT 纳米线网络的良好连接性，即使 P3HT 含量低至 5wt%，两种基底上的共混膜迁移率都可以得到保持。同时，P3HT/PDMS 共混膜的互穿双网结构有效地改善了膜的拉伸性能。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 原料

P3HT (Mw: 20-45 kDa, 规整度:  $\geq 90\%$ , PDI:  $\sim 2.1$ ) 购于 Sigma Aldrich 公司。PDMS (Sylgard 184) 和有机硅清洗剂 (DS-2025) 购于 Dow Corning 公司。溶剂氯仿购于国药化学试剂有限公司, ODTS 购于阿拉丁试剂。所有原料使用过程中未进一步纯化。

### 3.2.2 样品制备

#### 1. P3HT/PDMS 混合溶液的制备

首先配制 10 mg/mL 的 P3HT 甲苯溶液, 水浴温度 60°C 加热搅拌至完全溶解。然后自然冷却至 23°C, 然后在 23°C 老化 48 h 生长 P3HT 纳米线。可以观察到溶液颜色由橙色变为深紫色, 表明了纳米线的形成<sup>[11]</sup>。之后, 将纳米线母液 (10 mg/mL) 稀释至 1 mg/mL。将 PDMS (主剂: 固化剂=10:1 (重量比)) 也溶解于甲苯中, 浓度为 200 mg/mL。最后按设计重量比与稀释后的 1 mg/mL P3HT/甲苯溶液通过磁子搅拌混合均匀。

#### 2. 有机场效应晶体管 (OFETs) 器件的制备

制作具有底栅、底接触结构的 OFET 器件以测试薄膜的迁移率。采用厚度为 300 nm SiO<sub>2</sub> 氧化层的重掺杂 n 型硅片为基底。使用前依次用丙酮、异丙醇和去离子水超声清洗 15 min。利用电子束蒸发仪 (Lesker-LAB18) 通过掩模板沉积源极和漏极 (厚度: 金 (Au) / 钛 (Ti) = 50 nm / 5 nm)。沟道长度 (L) 为 90  $\mu\text{m}$ , 宽度 (W) 为 1500  $\mu\text{m}$ 。将 P3HT/PDMS 混合溶液旋涂于上述 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上制备 OFET 器件, 转速为 1000 转/分, 旋涂时间为 60 s。之后所有器件在 140°C 下退火固化 1 h。

### 3.2.3 测试及表征

OFETs 的电学性能是在探针台上通过装配有双通道电表 (Keithley2612A) 的半导体测试系统测试 (在氮气气氛下)。通过绘制漏电流 ( $I_D$ ) 与栅极电压 ( $V_G$ ) 的平方根的曲线, 利用方程(1.3)计算 OFET 器件在饱和状态 (漏极电压  $V_D = -60\text{V}$ ) 下的场效应迁移率 ( $\mu$ ), 其中晶体管沟道宽度 (W) 和长度 (L) 分别为 1500  $\mu\text{m}$  和 90  $\mu\text{m}$ ,  $C_i = 1.1505 \times 10^{-8} \text{ F/m}^2$ 。

对于不同应变下的场效应迁移率测量, 通过将共混溶液旋涂至 PDMS 基底



(主剂: 固化剂=20:1 (重量比)) 上得到共混薄膜。用自制的微型拉伸器将 PDMS 支撑的薄膜拉伸至不同的应变, 保持当前的应变, 然后翻转与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底接触。 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上生长了十八烷基三氯硅烷 (ODTS) 自组装单层膜并沉积了源极和漏极。如图 3.1 所示, 沿着平行 (平行) 和垂直 (垂直) 拉伸方向测量薄膜的电性能。在重复应变测试中, 将薄膜释放回 0% 应变后测量器件性能。

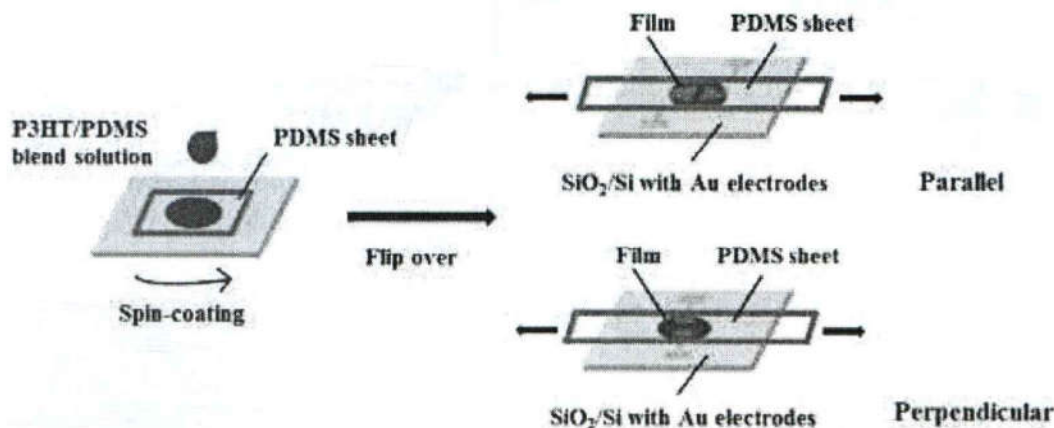


图 3.1 P3HT/PDMS 共混膜的制备工艺及拉伸下共混膜的电性能测试。平行和垂直分别表示沿平行和垂直于拉伸方向的迁移率测量。

在 ESCALAB-250 装置上进行了 XPS 分析, 该装置配有单色  $\text{Al-K}\alpha$  辐射源和用于去除绝缘样品表面电荷的溢流枪。将样品浸入 5 wt% 的氢氟酸溶液中, 从  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上剥离后, 测量了共混膜的表面和底面。用氩离子溅射法获得了 PDMS 基底上的薄膜的深度分布。

采用原子力显微镜 (AFM) (Dimension Icon, Bruker) 分别在 tapping 模式和 peak force QNM 模式下观察了  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底和 PDMS 基底上薄膜的表面形貌。

用光学显微镜 (OLYMPUS BX51) 观察了薄膜在应变增加下的拉伸行为。通过将溶液旋涂于 PDMS 基底上, 制备 P3HT/PDMS 薄膜, 并在 PDMS 基底上对 P3HT/PDMS 薄膜进行拉伸。

### 3.3 实验结果及讨论

#### 3.3.1 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上 P3HT/PDMS 共混膜的迁移率

首先, 我们研究了 P3HT/PDMS 共混薄膜与纯 P3HT 薄膜的电学性质, 两者均通过在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上旋涂进行制备。薄膜晶体管典型的转移特性曲线如图 3.2 (a) 所示。纯 P3HT 膜和 P3HT/PDMS 共混膜的平均迁移率如图 3.2 (b) 所示。

对于 P3HT/PDMS 共混膜，当 P3HT 含量一直降低至 5 wt%，其迁移率也几乎与纯 P3HT 膜（100 wt%： $2.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，5 wt%： $2.93 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）相当，且具有较高的开关电流比。当 P3HT 含量进一步降低到 1 wt%，迁移率急剧下降接近一个数量级。共混膜在大范围内能保持迁移率表明 PDMS 的引入对共混膜的电性能并没有明显的损害，这主要取决于共混膜的微观结构。这也意味着柔性 OFETs 的制造成本可以通过使用共混膜而不是纯有机半导体来大幅降低。

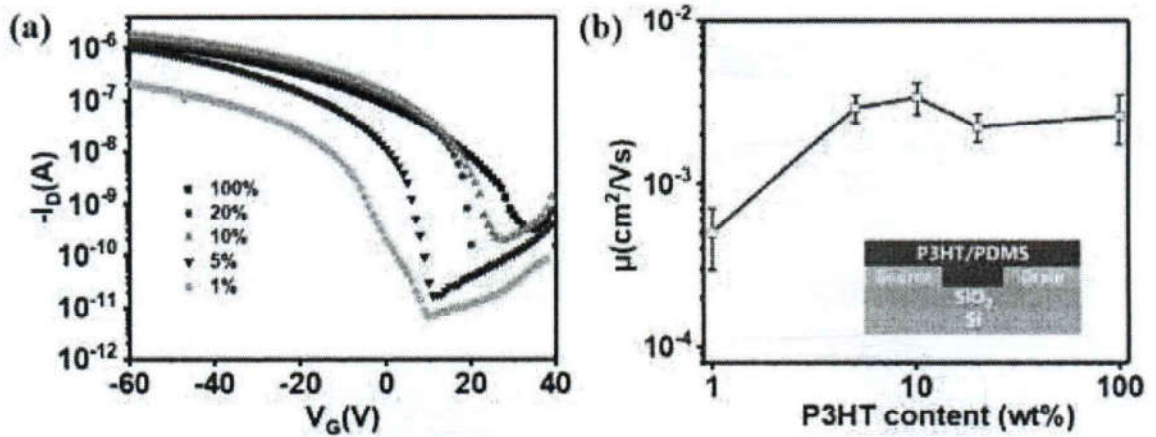


图 3.2 (a) 不同 P3HT 含量制备的 OFETs 的 P3HT/PDMS 的典型迁移特性 ( $V_D = -60 \text{ V}$ ) (b) 其 P3HT/PDMS 的平均迁移率随 P3HT 含量的变化。每个数据点至少测量了三个器件，误差条表示平均值的标准偏差。如图所示，OFET 器件采用底栅、底接触结构。

### 3.3.2 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基底上 P3HT/PDMS 共混膜的垂直相分离

为了揭示 P3HT/PDMS 共混膜的微观结构，采用 XPS 和 AFM 对共混膜的相分离和纳米线网络进行了观察。图 3.3 (a) 和 (b) 为 5 wt% 混合膜的上表面和下表面的 S 2p 和 Si 2p 信号。在与空气接触的膜的上表面上，没有发现 S 2p 信号，只有 Si 2p 信号，这表明薄膜顶部被 PDMS 组分占据。在与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底接触的底面上，S 2p 和 Si 2p 信号均出现，表明了 P3HT 聚集在基底界面处。这一结果与上一章一致。众所周知，PDMS ( $\sim 7.3 \text{ mJ/m}^2$ ) 的表面能远小于 P3HT ( $\sim 19.3 \text{ mJ/m}^2$ ) [12]。因此，在旋涂过程中，为了减小界面自由能 [5, 13]，低表面能的 PDMS 组分倾向于迁移到膜/空气界面，P3HT 迁移到亲水的高表面能  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上。此外，与 PDMS 相比，P3HT 在甲苯中的溶解度较低 [12]，在旋涂过程中 P3HT 比 PDMS 先结晶。在与  $\text{SiO}_2$  的界面上分离和受限的 P3HT 层可以作为电荷传输通道，使共混膜拥有与 P3HT 纯膜相当的电学性能。此外，随着共混膜中 P3HT 含量的降低，P3HT 分离层变薄，从而可能产生如图 3.2 (a) 所示的更大的开关比 [14]。当含量低于 5 wt% 时，混合膜的空穴迁移率显著下降可归因于较差的导电网络连接，这将在下一段进行讨论。

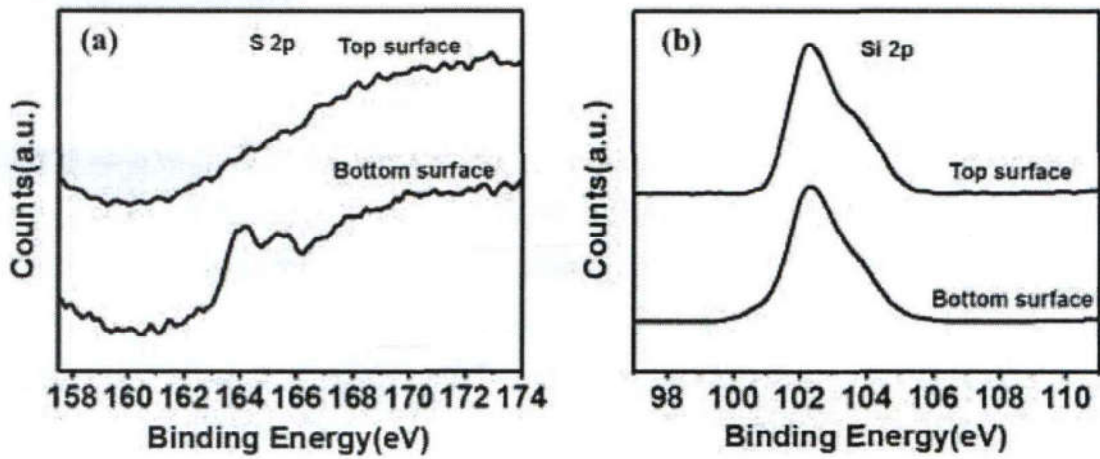


图 3.3 (a) P3HT/PDMS 共混膜 (P3HT 含量为 5wt%) 在上下表面的硫 (S) 2p 和 (b) 硅 (Si) 2p XPS 谱图。

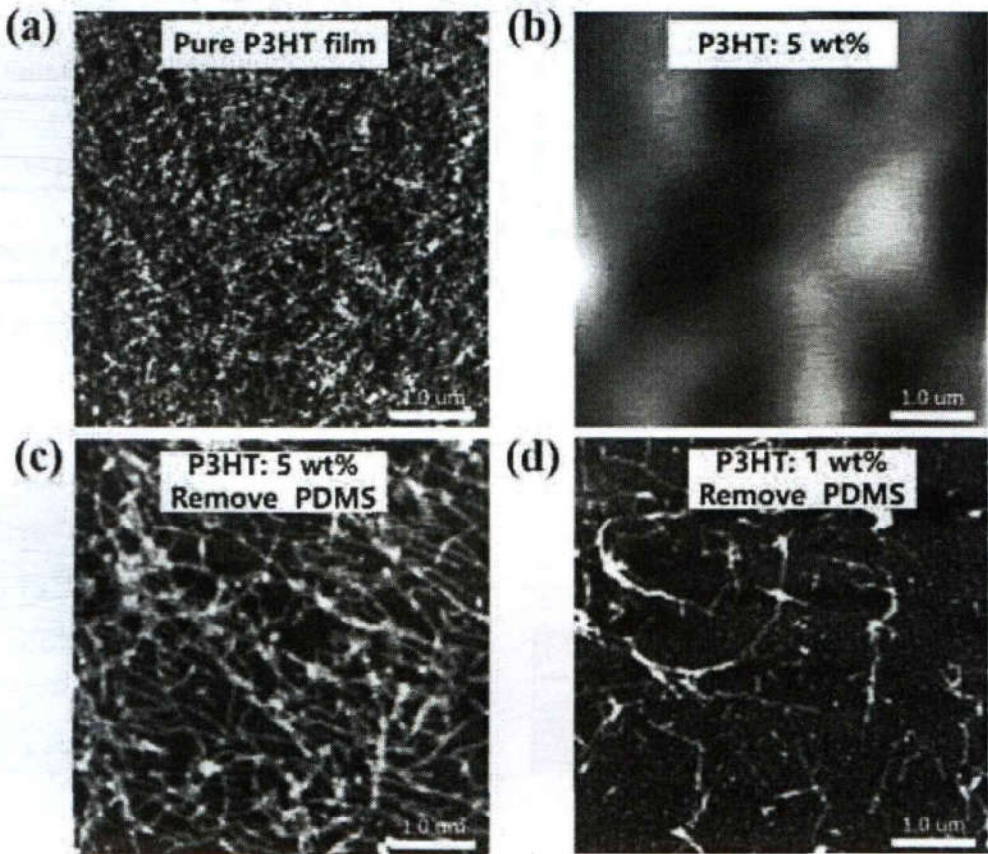


图 3.4 原子力显微镜 (AFM) 高度图像: (a) 纯 P3HT 薄膜 (b) 5 wt%P3HT 含量的共混薄膜 (c) 去除 PDMS 后 5 wt%P3HT 含量的共混薄膜 (d) 去除 PDMS 后 1 wt%P3HT 含量的共混薄膜。

图 3.4 (a) 和 (b) 是分别为 100 wt%和 5 wt%含量的 P3HT/PDMS 混合膜的 AFM 图。对于纯 P3HT 薄膜, 由于采用了边缘溶剂甲苯, 纳米线网络清晰可见。

对于 5 wt% 的共混膜，表面则没有明显的形貌和相特征，这也和之前讨论的外表面是相分离的非晶 PDMS 层的结果相一致。为了揭示共混膜中被埋藏在下层的 P3HT 组分的形貌，我们将共混膜(5 wt% 和 1 wt%) 浸入有机硅清洗剂(DS-2025) 中 24 小时以去除 PDMS 相<sup>[12]</sup>，去除后的 P3HT 网络的形貌如图 3.4 (c-d) 所示。图 3.4 (c) 显示出了 5 wt% 共混膜内互相连接的 P3HT 纳米线网络，因此可以预期到与纯 P3HT 膜的相当的电学性能。相比之下，P3HT 纳米线在 1wt% 的共混膜中呈现出零星的、较差的连接，很好地解释了迁移率的急剧下降。P3HT 网络的形成和渗透作用可以解释 P3HT/PDMS 共混膜在不同的 P3HT 含量范围内表现出与纯 P3HT 膜的相当的电学性能。

### 3.3.3 PDMS 基底上的 P3HT/PDMS 共混膜

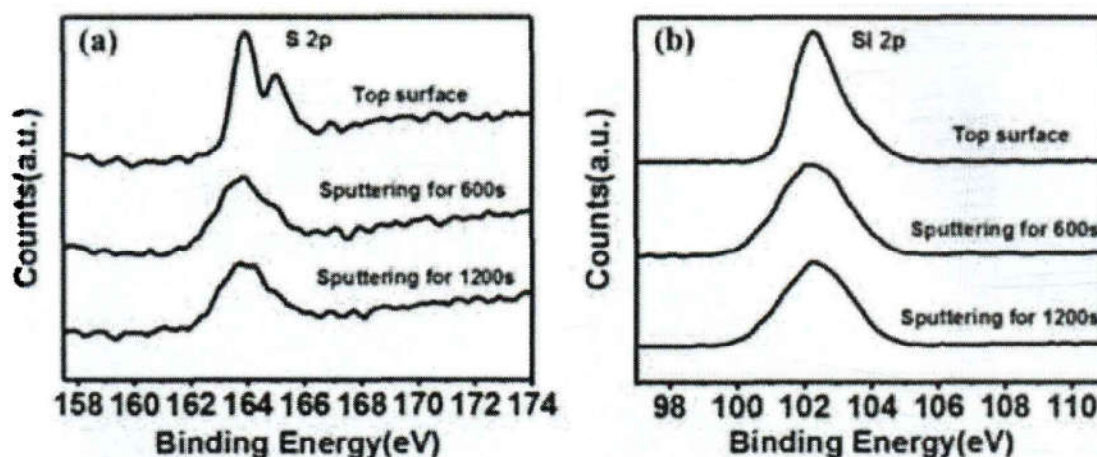


图 3.5 (a) PDMS 基底上 P3HT/PDMS 共混膜 (P3HT 含量为 10 wt%) 的硫 (S) 2p 和 (b) 硅 (Si) 2p XPS 谱图。

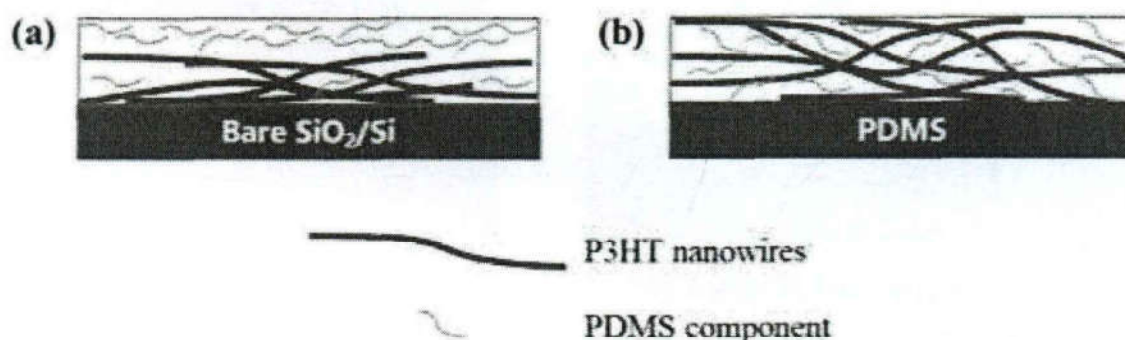


图 3.6 (a) 未处理 Si/SiO<sub>2</sub> 基底和 (b) PDMS 基底上共混膜的相分离结构示意图。

为了研究 P3HT/PDMS 共混膜的变形性能，我们在 PDMS 上制备了共混膜，

通过拉伸 PDMS 基板可以将其拉伸到不同的应变。考虑到 PDMS 的表面能与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底完全不同, PDMS 上共混膜的垂直相分离结构可能也是不同的。因此, 我们使用 XPS 深度分析进一步研究了薄膜的沿膜厚方向的元素分布, 在这里, 典型的 PDMS 基底上 10 wt% P3HT/PDMS 混合膜的结果如图 3.5 所示。与高表面能的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的分层结构 (相分离结构示意图如图 3.6 (a))。不同, 在低表面能的 PDMS 基底上 10 wt% 共混膜在上表面到膜内深度都可以检测到 S 和 Si, 这表明 P3HT 纳米线贯穿 PDMS 基体, P3HT 纳米线与 PDMS 分子链相互穿插, 无明显分层现象, 这一结果与先前的报道一致<sup>[5]</sup>。低表面能的 PDMS 一方面仍有向上跑的趋势, 另一方面也倾向于吸附表面能相似的 PDMS 基底, 这一点与 ODTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底相似, 但在 PDMS 基底却没有形成 PDMS/P3HT/PDMS 三明治分层结构, 可能是因为甲苯溶液中纳米线运动自由度较之前氯仿溶液中的线团分子链大为降低, 基底表面能降低驱使形成的 PDMS/P3HT/PDMS 相分离分层结构不及氯仿溶液中明显, 而形成了 P3HT 纳米线和 PDMS 分子链互穿的双网络结构 (相分离结构示意图如图 3.6 (b))。

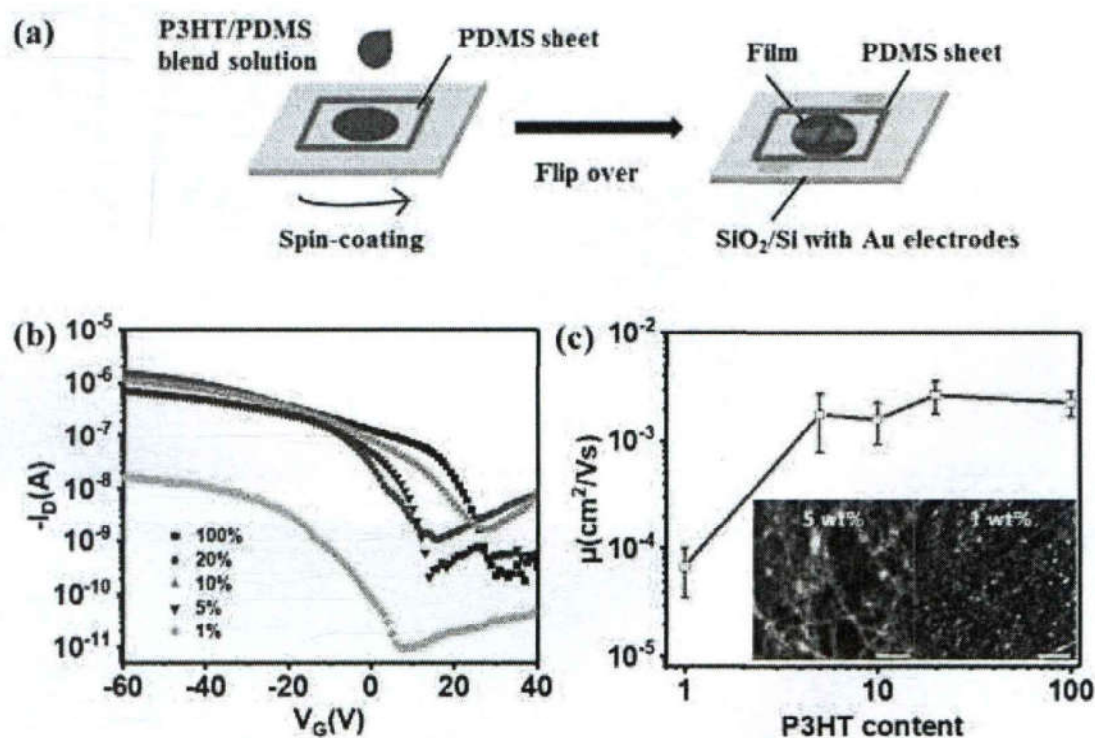


图 3.7 (a) PDMS 基底上 P3HT/PDMS 共混膜迁移率测试示意图 (b) 基于 P3HT/PDMS 共混膜的 OFETs 的具有代表性的转移特性曲线 ( $V_D = -60\text{V}$ ) (c) P3HT/PDMS-OFETs 的迁移率随 P3HT 含量的变化。插图显示了在 PDMS 基底上制备的 5 wt% 和 1 wt% P3HT 含量的 AFM 高度图像。

为了测量 PDMS 基底上的共混膜的迁移率, 我们将其翻转到事先制作了源极和漏极  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上, 这样就构成了底栅、底接触的场效应器件 (如图 3.7 (a))

所示)。随 P3HT 含量变化的器件的转移曲线和计算的迁移率如图 3.7 (b-c) 所示。有趣的是, 5 wt% 以上的共混膜的迁移率相似 ( $\sim 1.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), 相当于纯 P3HT 膜 ( $\sim 2.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。在低于 5 wt% 时, 迁移率急剧下降了约有两个量级。这种迁移率随 PDMS 基底上共混膜 P3HT 含量的变化与  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上的变化非常相似 (图 3.2)。同时还发现 PDMS 上薄膜的开关比对 P3HT 含量的依赖性较小, 这是由于在 PDMS 基底上形成了互穿的 P3HT 和 PDMS 网络, 而不是分层结构。图 3.7 (c) 中的插图是 PDMS 上 5 wt% 和 1 wt% 共混膜的 AFM 高度图像。5 wt% 的共混膜表面具有连通良好的 P3HT 网络, 所以与纯 P3HT 膜一样具有良好的电性能。相比之下, 在 1 wt% 的共混膜表面可以看到连接性非常差的 P3HT 纳米线网络, 从而导致迁移率的快速下降。

总的来说, 无论是在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  或 PDMS 基底上, P3HT/PDMS 共混膜的场效应迁移率显示出相似的含量依赖关系, 尽管这两种基底上的相分离结构完全不同 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上的分层结构和 PDMS 上的互穿网络)。影响薄膜迁移率的决定因素是 P3HT 网络的连通性。P3HT/PDMS 共混膜的电学性能在约 5 wt% 的近似临界含量之后迅速下降, 其中纳米线连接性变得更差。

### 3.3.4 不同拉伸应变下 P3HT/PDMS 共混膜的电学性能

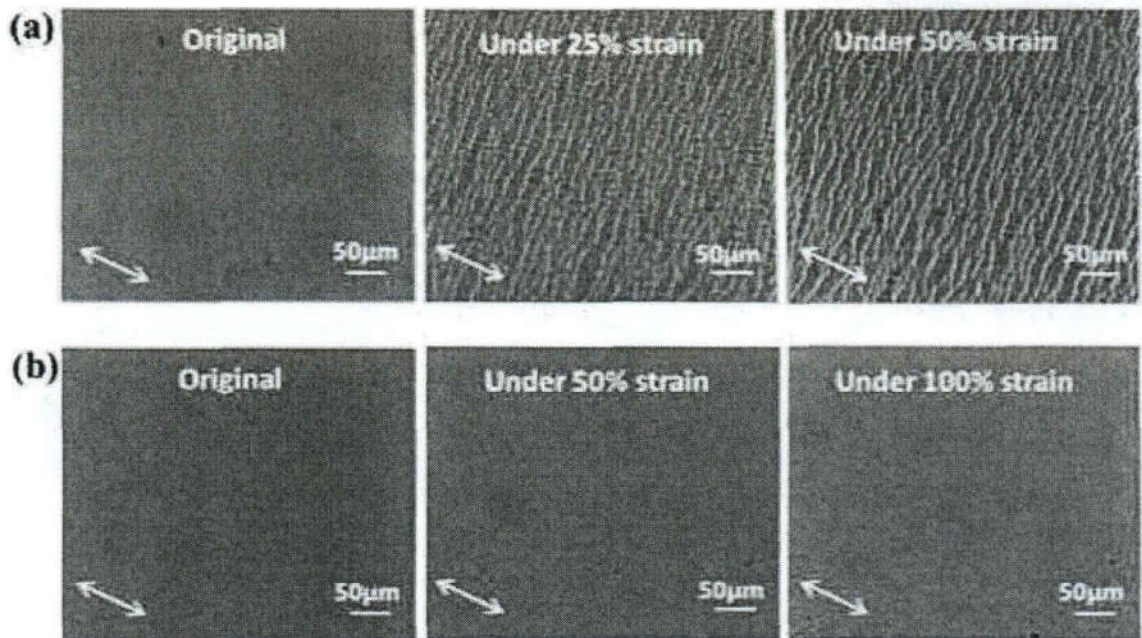


图 3.8 (a) 纯 P3HT 薄膜 (b) P3HT/PDMS 共混薄膜 (P3HT 含量为 5wt%) 在不同应变下的光学显微镜照片, 双头箭头表示应变方向。

此外, 我们还研究了不同应变下 P3HT/PDMS 共混膜 (5 wt%) 的电学性能。图 3.8 显示了 PDMS 基底上的纯 P3HT 薄膜和 5 wt% P3HT/PDMS 共混薄膜在不

同应变下的光学显微镜照片。在图 3.8 (a) 中, 纯 P3HT 薄膜在 25% 应变下立即出现了许多短的和几到十微米宽的扭曲状裂纹, 当拉伸到 50% 应变时裂纹扩展得更宽, 方向也大致垂直于应变。而对于共混膜, 在图 3.8 (b) 中, 即使在 100% 应变下, 也未出现任何宏观裂纹, 这表明共混膜中存在有效的能量耗散。需要指出的是, 用光学显微镜无法分辨共混膜中 P3HT 纳米线的断裂。据报道, 自支撑的 P3HT 薄膜的断裂伸长率与分子量有关,  $M_n \sim 20$  kDa 的 P3HT 薄膜的断裂伸长率小于 10%<sup>[15]</sup> (相当于本研究中使用的 P3HT 薄膜)。在我们的情况下, PDMS 基底上支撑的纯 P3HT 薄膜尽管在 25% 的应变下形成裂纹, 但仍然没有断裂, 可能是由于纳米线网络的形成以及 P3HT 层和 PDMS 基底之间的相对滑动。这可以从观察到的扭曲的裂纹中反映出来, 否则将如文献中所示, 裂纹是长而直的<sup>[16]</sup>。

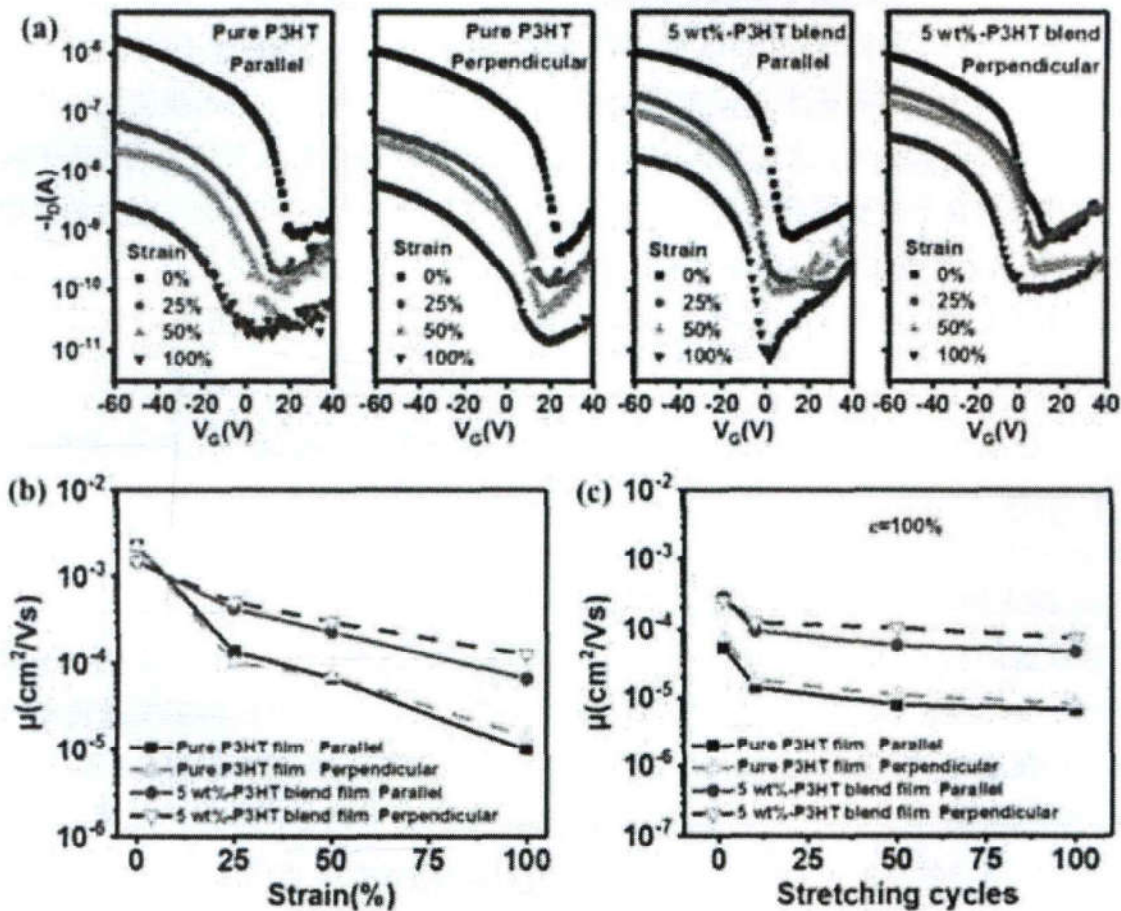


图 3.9 (a) 纯 P3HT 膜和 5wt%P3HT/PDMS 共混膜在平行或垂直于拉伸方向的不同拉伸应变下的 OFETs 底部接触的典型转移特性 ( $V_D=-60$ v) 曲线 (b) 薄膜的空穴迁移率 ( $\mu$ ) 随应变的变化 (c) 在应变  $\epsilon=100\%$  时, 不同的重复拉伸循环 (1-100 次) 下薄膜的迁移率 ( $\mu$ )。

接着, 我们测试了纯 P3HT 薄膜和 5 wt% P3HT/PDMS 共混薄膜在 0-100% 应变下平行于应变方向和垂直应变方向的电学性能。图 3.9 (a) 和 3.9 (b) 分别显示了 OFETs 的转移特性曲线和根据方程 (1.3) 计算的迁移率。拉伸后, 纯 P3HT

薄膜在 25% 的应变方向上的迁移率很快从  $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  下降到  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在 100% 的应变下，它进一步下降了近两个数量级。然而，P3HT/PDMS 共混膜在相同应变下显示出高的场效应迁移率，表明相对于纯 P3HT 膜，共混膜具有更高的机械拉伸耐受性。在 100% 应变时，其迁移率仅下降一个数量级，远低于 P3HT 薄膜。在如图 3.9 (c) 所示的循环拉伸试验中，共混膜的迁移率始终高于纯 P3HT 膜，表明共混膜中 P3HT 纳米线的断裂较少。P3HT/PDMS 共混膜的力学和电学性能的提高是由于互穿双网络的形成，这有助于的能量耗散。在前人的工作中<sup>[5]</sup>，滑移和旋转机制用来解释 P3HT/PDMS 共混膜的增强的拉伸性能—P3HT 纳米线网络容易滑动和旋转导致外部应变的部分释放，从而提高了拉伸耐受性。

此外，我们还测量了垂直于应变方向的场效应迁移率。P3HT 纯膜的迁移率呈现各向同性，而 P3HT/PDMS 共混膜呈现出各向异性。在大应变 ( $\epsilon > 50\%$ ) 下，垂直方向的迁移率略高于平行方向。这种迁移率的各向异性与纳米线的取向和裂纹形成两个因素有关。大应变下的迁移率差异可能由裂纹形成效应主导。由于裂纹通常是垂直于应变方向形成的，它通常对平行方向上的电荷传输有较大的负面影响。总之，含弹性体基体的共混膜的拉伸稳定性优于纯膜。PDMS 与少量 P3HT 纳米线（质量分数为 5 wt%）的共混，对半导体薄膜的力学性能和电学性能有很好的提升。

### 3.4 小结

综上所述，我们将一维 P3HT 纳米线与绝缘弹性体 PDMS 共混，在两种不同表面能的基底上，即  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和 PDMS 上制备了可拉伸的半导体共混膜。采用 AFM、XPS 和 OM 等多种技术对薄膜的表面形貌、相分离和机械形变性进行了研究。在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上，P3HT 纳米线主要向界面方向分离，形成分层结构。在 PDMS 基底上，P3HT/PDMS 共混膜具有互穿的双网结构。在两种基底上，由于 P3HT 网络的良好连通性，P3HT/PDMS 共混膜在 P3HT 含量 ( $\geq 5 \text{ wt}\%$ ) 的大范围内的迁移率与纯 P3HT 膜相当。此外，PDMS 基底上的共混膜与纯 P3HT 膜相比，具有更好的电性能和拉伸性能。分散在 PDMS 弹性体基体中的连接良好的 P3HT 纳米线网络决定了共混膜平衡的力学和电学性能。



## 参考文献

- [1] QIAN Y, ZHANG X, XIE L, et al. Stretchable Organic Semiconductor Devices[J]. *Adv Mater.* 2016, 28(42): 9243-9265
- [2] XU J, WANG S, WANG G N, et al. Highly stretchable polymer semiconductor films through the nanoconfinement effect[J]. *Science.* 2017, 355(6320): 59-64
- [3] KANG B, GE F, QIU L, et al. Effective Use of Electrically Insulating Units in Organic Semiconductor Thin Films for High-Performance Organic Transistors[J]. *Advanced Electronic Materials.* 2017, 3(2): 1600240
- [4] CHIANG Y C, SHIH C C, TUNG S H, et al. Blends of polythiophene nanowire/fluorine rubber with multiscale phase separation suitable for stretchable semiconductors[J]. *Polymer.* 2018, 155: 146-151
- [5] SONG E, KANG B, CHOI H H, et al. Stretchable and Transparent Organic Semiconducting Thin Film with Conjugated Polymer Nanowires Embedded in an Elastomeric Matrix[J]. *Advanced Electronic Materials.* 2016, 2(1): 1500250
- [6] QIU L, LIM J A, WANG X, et al. Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Materials.* 2008, 20(6): 1141-1145
- [7] QIU L, LEE W H, WANG X, et al. Organic Thin-film Transistors Based on Polythiophene Nanowires Embedded in Insulating Polymer[J]. *Advanced Materials.* 2009, 21(13): 1349-1353
- [8] RIDOLFI G, FAVARETTO L, BARBARELLA G, et al. Influence of the solvent on the aggregation of a poly(3-hexylthiophene)-quinoxaline-S,S-dioxide blend at surfaces: an SFM study[J]. *Journal of Materials Chemistry.* 2005, 15(17): 1704-1707
- [9] XU W, LI L, TANG H, et al. Solvent-Induced Crystallization of Poly(3-dodecylthiophene): Morphology and Kinetics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B.* 2011, 115(20): 6412-6420
- [10] YANG H, SHIN T J, YANG L, et al. Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) in Thin-Film Transistors[J]. *Advanced Functional Materials.* 2005, 15(4): 671-676
- [11] CHEN J T, HSU C S. Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications[J]. *Polymer Chemistry.* 2011, 2(12): 2707
- [12] ZHANG G, MCBRIDE M, PERSSON N, et al. Versatile Interpenetrating Polymer Network Approach to Robust Stretchable Electronic Devices[J]. *Chemistry of Materials.* 2017, 29(18): 7645-7652
- [13] LI Y, HU K, HAN X, et al. Phase Separation of Silicon-Containing Polymer/Polystyrene

- Blends in Spin-Coated Films[J]. *Langmuir*. 2016, 32(15): 3670-8
- [14] JIA H, GOWRISANKER S, PANT G K, et al. Effect of poly (3-hexylthiophene) film thickness on organic thin film transistor properties[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2006, 24(4): 1228-1232
- [15] RODRIQUEZ D, KIM J H, ROOT S E, et al. Comparison of Methods for Determining the Mechanical Properties of Semiconducting Polymer Films for Stretchable Electronics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017, 9(10): 8855-8862
- [16] SON S Y, KIM J H, SONG E, et al. Exploiting  $\pi$ - $\pi$  Stacking for Stretchable Semiconducting Polymers[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(7): 2572-2579

## 第4章 P3HT 纳米粒子/P3HT 纳米线/PDMS 复合薄膜的电学和机械拉伸性能

### 4.1 引言

在聚合物纳米复合材料中,常用有机/无机纳米粒子来填充聚合物基体,能显著改善材料的力学、电学、热物理等性能<sup>[1-4]</sup>。典型的如在橡胶高分子材料中,适量纳米粒子(如纳米二氧化硅)的加入,纳米粒子与包裹的基体高分子形成填料网络,起到补强效果。此外,橡胶分子链可以在纳米粒子表面滑移,易于伸展和取向,因而可以承受更大的应力和应变,使得橡胶的拉伸强度、断裂伸长率等力学性能显著提升<sup>[5, 6]</sup>。基于此,我们提出将 P3HT 纳米粒子引入 P3HT 纳米线/PDMS 硅橡胶弹性体共混体系,一方面, P3HT 纳米粒子的存在可能会对 PDMS 橡胶有补强作用,提高共混膜的机械性能;另一方面, P3HT 纳米粒子的加入可能作为 P3HT 纳米线之间的连接点,有利于电荷传输;此外,在拉伸作用下, P3HT 纳米粒子还可能会促进 P3HT 纳米线和 PDMS 分子链的滑移,使其不易缠结断裂,使得共混膜在应力加载下仍能保持良好电学性能。

本章实验首先通过两步沉淀法制备 P3HT 纳米粒子,然后将 P3HT 纳米粒子与 P3HT 纳米线两种形态共同与橡胶弹性体 PDMS 共混。但在纳米粒子和纳米线溶液共混过程中,我们发现纳米粒子易被制备纳米线的溶剂所溶解,很难实现溶液中线与球的直接混合。我们采取先旋涂纳米粒子悬浮液再旋涂纳米线溶液的方法初步研究了复合前后电学性能变化,结果表明相比于纯纳米线,纳米粒子加纳米线的组合膜的迁移率有一定提升。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 原料

P3HT(Mw: 20-45 kDa, 规整度:  $\geq 90\%$ , PDI:  $\sim 2.1$ ) 购于 Sigma Aldrich 公司。溶剂氯仿、乙醇、对二甲苯购于国药化学试剂有限公司。所有原料使用过程中未进一步纯化。

## 4.2.2 样品制备

### 1. P3HT 纳米粒子的制备

采用两步沉淀法制备<sup>[7]</sup>。将 P3HT 溶解在氯仿溶液中 (10 mg/mL)，加入蒸馏水 (2:1)，剧烈搅拌 5 min，100%功率下超声 2 min，溶液呈乳液状。在搅拌和超声下用注射器吸取立即注入乙醇溶液 (与氯仿体积比 5:1)，搅拌和超声持续 1 min。

### 2. P3HT 纳米线的制备

通过在溶液中自组装的方法制备纳米线溶液<sup>[8]</sup>。首先配制一定浓度的 P3HT 对二甲苯溶液，水浴温度 60°C 加热搅拌至完全溶解。然后在不同条件下冷却并老化以生长纳米线。

### 3. P3HT 纳米粒子/P3HT 纳米线共混

采取了两种共混方法，一种是直接溶液共混，将 P3HT 纳米粒子悬浮液和 P3HT 纳米线溶液直接按质量比 1:1 共混搅拌均匀。一种是在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上，用移液枪先量取纳米粒子悬浮液旋涂一层，再量取等量纳米线溶液旋涂一层。两步旋涂均在基底旋转下滴下溶液，转速为 1000 转/分，旋涂时间为 60 s。

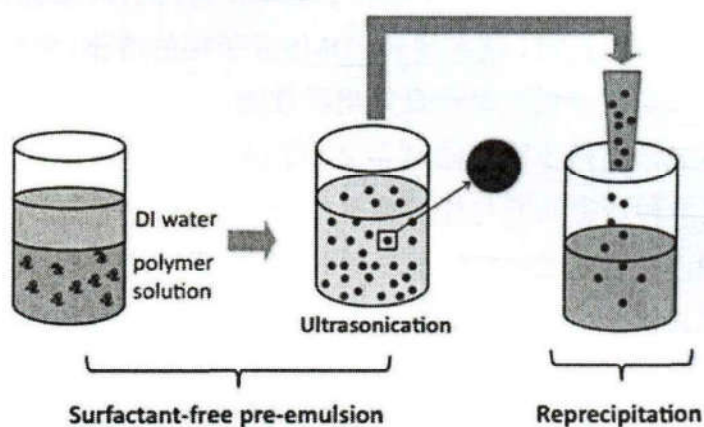


图 4.1 两步沉淀法制备 P3HT 纳米粒子示意图<sup>[7]</sup>。

## 4.2.3 测试及表征

制作具有底栅、底接触结构的 OFET 器件以测试薄膜的迁移率。采用厚度为 300 nm SiO<sub>2</sub> 氧化层的重掺杂 n 型硅片为衬底。使用前依次用丙酮、异丙醇和去离子水超声清洗 15 min。利用电子束蒸发仪 (Lesker-LAB18) 通过掩模板沉积源极和漏极 (厚度: Au/Ti = 50 nm/5 nm)。沟道长度 ( $L$ ) 为 90  $\mu\text{m}$ ，宽度 ( $W$ ) 为 1500  $\mu\text{m}$ 。按上述方法在基底上旋涂纳米粒子和纳米线溶液后在探针台上通过装配有双通道电表 (Keithley2612A) 的半导体测试系统测试 (在氮气气氛下) 电

学性能。通过绘制漏电流( $I_D$ )与栅极电压( $V_G$ )的平方根的曲线,利用方程(1.3)计算 OFET 器件在饱和状态(漏极电压  $V_D=-60$  V)下的场效应迁移率( $\mu$ ),其中晶体管沟道宽度( $W$ )和长度( $L$ )分别为  $1500\ \mu\text{m}$  和  $90\ \mu\text{m}$ ,  $C_i=1.1505\times 10^{-8}\ \text{F/m}^2$ 。利用扫描电子显微镜(SEM)(Genimi-SEM 500)和透射电子显微镜(TEM)(JEM-2011)观察形貌。

### 4.3 实验结果及讨论

用两步沉淀法制备的 P3HT 纳米粒子的 SEM 照片如图 4.2 (a) 所示,纳米粒子直径约  $20\sim 70\ \text{nm}$ 。首先我们想通过溶液共混制备纳米粒子/纳米线的共混膜,但不幸的是,发现 P3HT 纳米粒子会被制备 P3HT 纳米线的溶剂(如甲苯、对二甲苯、四氢呋喃等)所溶解(如图 4.2 (b)),无法保持球状形态。考虑到在旋涂过程中溶剂会被快速挥发掉,也许能避免 P3HT 纳米粒子被溶解,因此我们采用旋涂的方法将纳米粒子与纳米线复合,并测试了复合前后迁移率的变化。如图 4.3 所示,当先旋涂一层纳米粒子后,再旋涂在  $-18\ ^\circ\text{C}$  静置  $30\ \text{min}$  条件下制备的  $2\ \text{mg/mL}$  P3HT 对二甲苯纳米线溶液后,平均迁移率相比纯 P3HT 纳米线膜,从  $1.70\times 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  提高至  $6.40\times 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。我们又做了在  $24\ ^\circ\text{C}$  静置  $27\ \text{h}$  条件下制备的  $2\ \text{mg/mL}$  P3HT 对二甲苯纳米线溶液,并与纳米粒子复合,也发现了平均迁移率的提高,从  $2.44\times 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  提高至  $5.55\times 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。具体原因还需要进一步探究,初步猜测可能是由于相比纯 P3HT 纳米线形成的导电通路,复合膜中纳米粒子的加入使得源漏极之间 P3HT 的导电通路更为连续所致。

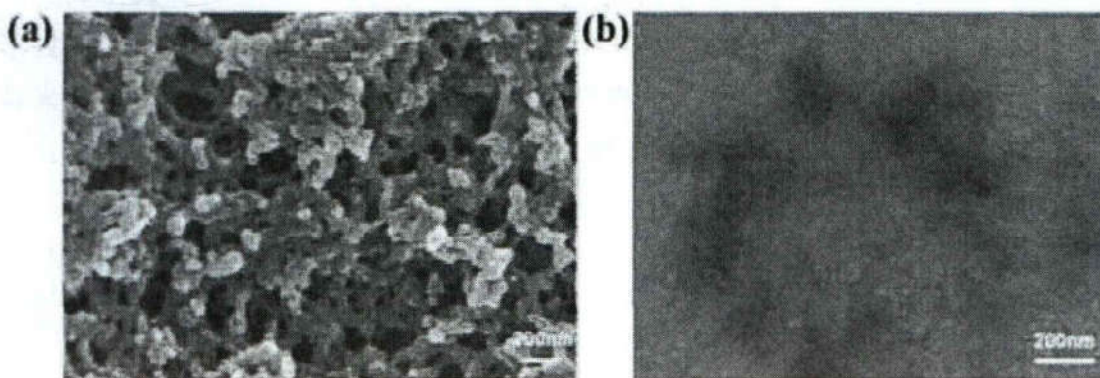


图 4.2 (a) 两步沉淀法制备的 P3HT 纳米粒子的 SEM 照片 (b) P3HT 纳米粒子悬浮液与 P3HT 纳米线的对二甲苯溶液 1:1 质量比混合后的 TEM 照片。

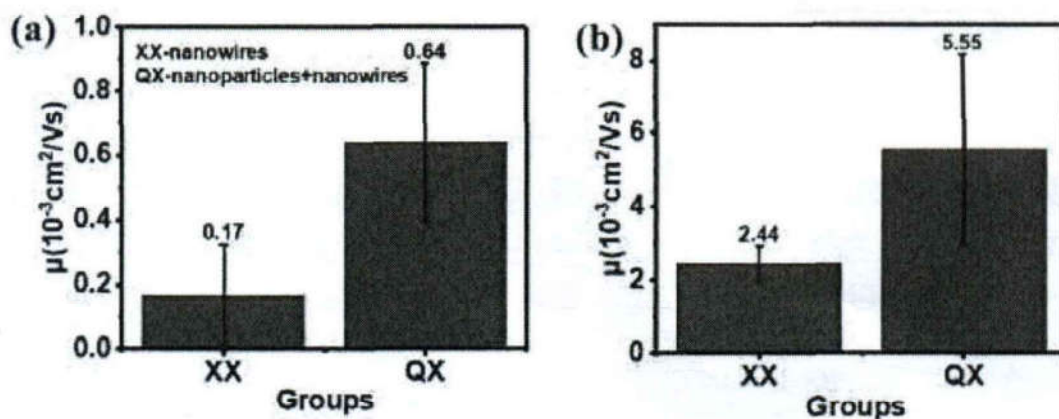


图 4.3 不同条件下制备的 P3HT 纳米线和 P3HT 纳米粒子混合旋涂的迁移率测试结果 (a) 在 2 mg/mL P3HT 的对二甲苯溶液-18 °C 静置 30 min 后恢复至室温条件下制备 (b) 2 mg/mL P3HT 的对二甲苯溶液 24 °C 静置 27 h 条件下制备。

#### 4.4 小结

通过两步沉淀法成功制备了 P3HT 纳米粒子。但在纳米粒子和纳米线溶液共混过程中，我们发现纳米粒子易被制备纳米线的溶剂所溶解，很难实现溶液中线与球的直接混合。我们采取先旋涂纳米粒子悬浮液再旋涂纳米线溶液的方法初步研究了复合前后电学性能变化，发现纳米粒子加纳米线的组合相比于纯纳米线迁移率有一定提升，可能是由于复合膜中纳米粒子的加入使得源漏极之间 P3HT 的导电通路更为连续，但是还有待进一步探究。后续本实验还会加入 PDMS 以研究混合前后电学、机械性能的变化。

此外，通过文献调研，P3HT 的 p 掺杂不仅能够大大提升 P3HT 的光电性能，还能够显著改变 P3HT 分子链刚性和聚集体溶解性能<sup>[9]</sup>。下一步实验工作计划采取对 P3HT 纳米粒子进行 p 掺杂后再与纳米线/PDMS 复合的方案来解决纳米粒子溶解的问题，期望制备出兼具良好电学和机械性能的可拉伸半导体材料。

## 参考文献

- [1] SCHADLER L S, BRINSON L C, SAWYER W G. Polymer nanocomposites: A small part of the story[J]. JOM. 2007, 59(3): 53-60
- [2] MEERA A P, TLILI R, BOUDENNE A, et al. Thermophysical and mechanical properties of TiO<sub>2</sub> and silica nanoparticle-filled natural rubber composites[J]. Journal of Elastomers & Plastics. 2012, 44(4): 369-382
- [3] CROSBY A J, LEE J Y. Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties[J]. Polymer Reviews. 2007, 47(2): 217-229
- [4] ZHANG R, MOON K-s, LIN W, et al. Preparation of highly conductive polymer nanocomposites by low temperature sintering of silver nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry. 2010, 20(10): 2018-2023
- [5] 宋丽贤. 二氧化硅/硅橡胶复合材料的界面作用及增强机制[D]. 中国科学技术大学, 2017.
- [6] GUTH E. Theory of Filler Reinforcement[J]. Journal of Applied Physics. 1945, 16(1): 20-25
- [7] NAGAI M, HUANG J, CUI D, et al. Two-step reprecipitation method with size and zeta potential controllability for synthesizing semiconducting polymer nanoparticles[J]. Colloid and Polymer Science. 2017, 295(7): 1153-1164
- [8] CHEN J T, HSU C S. Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications[J]. Polymer Chemistry. 2011, 2(12): 2707
- [9] JACOBS I E, AASEN E W, OLIVEIRA J L, et al. Comparison of solution-mixed and sequentially processed P3HT:F4TCNQ films: effect of doping-induced aggregation on film morphology[J]. J. Mater. Chem. C. 2016, 4(16): 3454-3466





## 第5章 总结及展望

本论文将聚合物半导体 P3HT 与弹性体 PDMS 共混,研究了基底的表面能对共混体系相分离结构、电学性能的影响。通过选择合适的基底,制备了具有互穿网络结构的 P3HT/PDMS 可拉伸半导体共混薄膜。主要研究内容和结果如下:

(1) 研究了基底的表面能对 P3HT/PDMS 共混体系相分离结构及电学性能影响。在未处理的极性  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (表面能相对较高) 和 ODTS 处理的非极性  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (表面能相对较低) 基底上,由于聚合物-基底相互作用的不同,分别形成了 P3HT/PDMS 双层和 PDMS/P3HT/PDMS 三明治夹心结构。此外,在这些共混膜中还观察到横向相分离结构,这可能是润湿和相分离的复杂相互作用造成的。用底栅、底接触 OFETs 器件表征了基于不同基底的共混膜的电学性能。在未处理  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上, P3HT 在基底界面处富集,保证了源漏之间的有效电荷传输通道,因此即使在很低 P3HT 含量 (2.4 wt%) 下, P3HT/PDMS 共混膜的迁移率也可以保持和纯 P3HT 膜迁移率大小相当。然而,在 OTS 处理的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上,栅极和半导体层之间存在一层 PDMS 绝缘层,其介电常数显著要低于  $\text{SiO}_2$ ,不利于空穴载流子的注入和传输。随着 P3HT 含量的降低,栅极界面上 PDMS 层厚度增加,薄膜的电学性能急剧下降。说明了基底表面能对共混膜相分离结构和电学性能有显著影响。

(2) 在具有不同表面能的两种基底,即  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  和 PDMS 上制备了 P3HT/PDMS 可拉伸共混膜。采用 AFM、XPS 和 OM 等多种技术对薄膜的表面形貌、相分离和形变性能进行了研究。在高表面能的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上, P3HT 纳米线显著向基底界面富集, PDMS 则向空气界面偏析,共混膜在垂直方向形成明显上下分层结构。而在低表面能的 PDMS 基底上,不同于氯仿体系, P3HT 均匀分布在 PDMS 基质中, P3HT/PDMS 共混膜具有互穿的双网络结构。这是由于 P3HT 在甲苯溶液中形成了纳米线结构,运动自由度降低,相分离不明显。由于 P3HT 网络的良好连通性, P3HT/PDMS 共混膜在 P3HT 含量 ( $\geq 5\text{wt}\%$ ) 的大范围内的迁移率与纯 P3HT 膜相当。此外, PDMS 基底上的共混膜与纯 P3HT 膜相比,在拉伸下具有电学各向异性及更好的电学稳定性。分散在 PDMS 弹性体基质中的连接良好的 P3HT 纳米线网络决定了共混膜平衡的力学和电学性能。

(3) 利用两步沉淀法成功制备了 P3HT 纳米粒子,计划将 P3HT 纳米粒子引入 P3HT/PDMS 共混膜以进一步提高共混膜的性能。由于发现纳米粒子易被制备纳米线的溶剂所溶解,很难实现溶液中线与球的直接混合。前期工作采取先旋涂纳米粒子悬浮液再旋涂线溶液的方法研究了复合前后电学性能变化,发现纳米

粒子加纳米线的组合相比于纯纳米线迁移率有一定提升,这可能是由于复合膜中纳米粒子的加入使得源漏极之间 P3HT 的导电通路更为连续。这部分工作还有待进一步完成。

本论文利用了多种实验表征手段,充分研究了 P3HT/PDMS 共混薄膜的制备、结构、性能之间的关系,为开发兼具电学和机械性能的可拉伸材料提供了借鉴。然而,本论文制备的 P3HT 纳米线/弹性体薄膜中纳米线之间缠绕程度大,在拉伸时不可避免地断裂,一定程度上限制了其性能。我们从纳米粒子补强橡胶中得到启发,后续工作可在 P3HT 纳米线/弹性体体系中引入 P3HT 纳米粒子,通过对 P3HT 进行 p 掺杂解决纳米粒子易溶解的问题。纳米粒子的存在可能会对 PDMS 橡胶有补强作用,提高共混膜的机械性能。在拉伸作用下, P3HT 纳米粒子还可能会促进 P3HT 纳米线、PDMS 分子链的滑移,使其不易缠结断裂,使得共混膜在应力加载下仍能保持良好电学性能,最终制备出兼具良好电学和机械性能的可拉伸半导体材料。

## 致 谢

首先,我要感谢我的导师张文华副研究员和李良彬教授在三年硕士生涯期间对我的悉心指导。

感谢张老师从实验设计、实验进行、数据处理及分析到论文写作对我的耐心指导。无论多忙,张老师总会抽时间与我讨论,其细心严谨的工作态度及对学生认真负责的精神另我感动。生活中张老师温和谦逊的处人处事方式也使我受益匪浅。正是由于张老师的指导和帮助我才得以顺利完成学业,在此,我要对张老师表示深深的感谢和崇高的敬意。

感谢李老师对我的指导与帮助。在科研上,与李老师的交流经常令我深受启发,收获了很多有用的建议。此外,李老师的言传身教——他对科研的热爱,对工作的认真令人敬佩,一直是我学习的榜样。在生活中,李老师也幽默风趣,关爱每一位学生的发展,营造了实验室良好的氛围。在此,我也要李老师致以深深的感谢和崇高的敬意。

我也要感谢其他对我有过帮助和指导的人们。

感谢中国科学院强磁场科学中心张发培研究员及其课题组的李田师兄等人对我实验上帮助。感谢合肥工业大学邱龙臻教授及其课题组人员的帮助。感谢中国科学技术大学段恒利师兄、姚一师兄、朱文师兄在实验上给与我的无私帮助。感谢教学秘书邱友凤老师与班主任张凤老师给与的帮助。

感谢软物质团队的孟令蒲老师、陈威老师、王道亮老师、陈亮老师、詹玉华老师的指导与帮助。感谢课题组已毕业的吕艳坤、林元菲、李薛宇、魏升慧、宋丽贤、苏风梅、李静、卢杰、赵景云等在我最初来到课题组做本科毕设时对我科研工作和生活中的帮助与鼓励。感谢课题组已毕业的吕飞、陈晓伟、张前磊、安敏芳、常家瑞、黄伟恒、解春、李立夫、杨俊升等给与的帮助。感谢课题组未毕业的许廷雨、冯盛尧、叶克、余瑞、Obaid、吴同、夏智杰、聂翠、杨二杰、曾鋈、张孟楠、陈军根等给与的帮助。感谢褚朝阳师弟对我的帮助。感谢一同毕业的万彩霞、唐孝良、陈品章、田富成、安敏芳等给与的帮助。感谢孙蕾、陈鑫、李亚慧对我无私的帮助及鼓励。感谢一起入学的赵浩远、严琦、张文文、付轶群在学习、生活中的无私帮助和支持,我要向优秀的你们学习,也祝愿你们前程似锦,快乐幸福。

感谢我的室友张慧、水美玲、邵洁琼、董纳在学习、生活上的帮助与陪伴,祝愿你们未来的道路充满光明与爱。

本论文工作得到了国家自然科学基金(51673182)和中央高校基本科研基金

(WK2060190053)的资助,以及上海同步辐射光源、合肥同步辐射光源等大科学装置的支持,在此表示感谢。

最后感谢我的家人,让我在幸福温暖的环境中长大,我爱你们!同时感谢我的未婚夫胡高俊,即使身处异地,你的呵护与陪伴也让我无时无刻不感到甜蜜与温暖。无论是科研上的挫折还是生活中的不如意你总是鼓励与支持着我,做我最坚固的铠甲。未来我们一起努力,一直幸福下去!

赵敬楠

2020年4月15日

## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

### 已发表论文:

- [1] ZHAO J N, SUN L, CHU Z Y, et al. Trade-off of mechanical and electrical properties in stretchable P3HT/PDMS blending films driven by interpenetrating double networks formation[J]. AIP Advances, 2020, 10(3): 035020.
- [2] SUN L, ZHAO J N, HUANG W H, et al. Collapse Transition-Assisted Crystallization in P3HT Solution[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019, 57:1105-1114
- [3] 孙蕾, 赵敬楠, 黄伟恒, 等. 溶液溶度对共轭高分子溶液中分子链有序-无序转变的影响研究 [J]. 高分子学报, 2019, 50(8):834-840
- [4] 赵敬楠, 孙蕾, 张文华, 等. 不良溶剂提升 P3HT/PDMS 共混膜的载流子迁移率, 中国化学会全国第十一届有机固体电子过程暨华人有机光电功能材料学术讨论会, 青岛, 2018
- [5] 孙蕾, 赵敬楠, 张文华, 等. 半刚性共轭高分子溶液相行为研究, 中国化学会全国第十一届有机固体电子过程暨华人有机光电功能材料学术讨论会, 青岛, 2018

### 待发表论文:

- [1] ZHAO J N, SUN L, CHU Z Y, et al. Effect of substrate surface energy on phase separation and electrical properties of semiconductor/insulator polymer blends, in preparation.