疏水基底表面可控生长有机单晶阵列用于高性能晶体管

陈政¹, 耿博文¹, 段树铭², 张小涛³, 胡文平^{1,2*}

1. 天津大学理学院化学系天津市分子光电科学重点实验室; 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072

2. 天津大学-新加坡国立大学联合学院; 天津大学福州国际校区, 福州 350207

3. 天津大学分子聚集态科学研究院, 天津 300072

*通讯作者, E-mail: huwp@tju.edu.cn

收稿日期: 2021-08-30; 接受日期: 2021-11-11; 网络版发表日期: 2021-11-15

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0204503, 2018YFA0703200), 国家自然科学基金(编号: 91833306, 51633006, 51703159, 51733004, 51725304, 52003189, 21875158), 中国科学院战略性先导研究(编号: XDB12030300)和中国博士后科学基金(编号: 2020M680875, 2021T140508)资助项目

摘要 有机场效应晶体管(OFETs)、有机发光二极管等光电器件有望实现低成本柔性光电子应用, 但低成本潜力取决于基于溶液法大面积沉积有机半导体单晶(OSSC)阵列的能力。然而, 差的表面润湿行为和复杂的流体动力学过程限制了溶液沉积大面积OSSC阵列。本文中, 我们通过添加微量的表面活性剂改善了润湿性能和流体干燥动力学, 并增强了有机溶液对疏水表面的黏附力; 将聚二甲基硅氧烷模板的凹槽结构作为限域空间用于OSSCs的成核、结晶和生长, 最终制备了大面积OSSC阵列。这种策略对材料和图案有较好的普适性。基于OSSC阵列的OFETs表现出良好的性能和均一性。这些结果将为有机单晶器件的集成应用提供更多的机会。

关键词 有机单晶, 有机半导体, 阵列, 有机场效应晶体管

1 引言

与薄膜相比, 有机半导体单晶(OSSCs)具有更高的载流子传输能力、更长的激子寿命和扩散长度^[1-5], 在光电器件领域展现了极好的应用前景, 如有机场效应晶体管(OFETs)^[2,3,6-11], 有机发光二极管(OLEDs)^[6,12-15], 有机光伏(OPVs)^[16-19], 传感器^[11,20,21]和光检测器^[22-24]。在实验室实现了单晶器件的高载流子迁移率($>10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[2,3,6,7,10,11]之后, 下一个亟待解决的问题是制备大面积OSSC阵列, 在工业化规模的高通量

生产中以最小的器件变化率实现高密度器件集成以实现光电应用^[6,9,25]。有机半导体材料的一个显著优势是其溶液加工能力, 这使得OSSCs可以通过低成本的溶液法大面积制备^[2,3,6,7,9,11,25-27]。然而, 由于有机半导体分子强的自组装能力, 结晶过程中弯液面区域的难以控制, 复杂的干燥机制, 实现OSSC阵列在固体基底上的可控生长仍然具有挑战性。例如, 喷墨打印^[28,29]和丝网印刷^[8,30]等方法, 通常沉积的是低分辨的多晶薄膜阵列。此外, OSSCs下面的自组装单分子层(SAMs), 如十八烷基三氯硅烷(OTS), 苯基三氯硅烷(PTS), 和十八

引用格式: Chen Z, Geng B, Duan S, Zhang X, Hu W. Controlled growth of organic single-crystal arrays on hydrophobic substrate surface for high-performance transistors. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 378–384, doi: 10.1360/SSC-2021-0196

烷基磷酸(ODPA), 在实现高性能OFETs的同时, 也对OSSCs的制备提出了重大挑战^[31,32]. 事实上, 这些SAMs对有机半导体溶液通常是不润湿的, 这会削弱干燥过程中有机半导体溶液对基底的粘附力, 导致干燥过程中固-液-气三相接触线的不断移动, 形成不连续的多晶薄膜.

在这个工作中, 我们在有机半导体溶液中加入微量的表面活性剂磷脂酰胆碱(LP)^[7,25,33,34], 浓度约为百万分之五(5 ppm), 可以改善溶液流体干燥动力学, 并增强有机半导体溶液对OTS-SAM的黏附力, 产生三相接触线钉扎效应. 此外, 聚二甲基硅氧烷(PDMS)模板为OSSCs的成核、结晶与生长提供了限域的空间, 其周期性排列的凹槽结构提高了OSSC阵列的空间分辨率. 在LP和PDMS模板的辅助下, 我们通过一步滴注法沉积了大面积OSSC阵列. 这种策略适用于不同的有机半导体材料, 如2,7-二十二烷基[1]苯并噻吩[3,2-*b*] [1]苯并噻吩(C₁₂-BTBT)和2,6-双(4-己基苯基)蒽(C₆-DPA); 也可制备不同的OSSCs图案, 如线和圆环. 基于OSSC阵列制备的OFETs表现出良好的器件性能和均匀性, C₁₂-BTBT基器件最大迁移率为3.3 cm² V⁻¹ s⁻¹, 平均迁移率为2.0 cm² V⁻¹ s⁻¹, 迁移率相对变化率小于20%. 这种简单、低成本、可扩展的OSSC阵列制备方法, 将为OSSCs器件集成与应用铺平道路.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

C₁₂-BTBT(≥99%)和C₆-DPA(≥99%)购买自台湾机光科技股份有限公司, LP购买自日本东京化成工业株式会社, 氯苯(无水, 99.8%)购买自美国西格玛-奥德里奇贸易有限公司, PDMS前体(Sylgard 184)购买自美国道康宁公司, 硅片(300 nm厚的SiO₂)购买自中国电子科技集团有限公司, 所有试剂与材料未经提纯直接使用. 光学显微镜(OM)和偏光显微镜(POM)照片由日本尼康ECLIPSE Ci-POL POM记录. X-射线衍射(XRD)图谱由日本Rigaku Smartlab XRD仪测量. 原子力显微镜(AFM)照片由德国布鲁克AFM Dimension Icon扫描记录. 电学性能由美国吉时利4200-SCS半导体参数分析仪(装配有6150手动探针台)测量. 所有测试与表征均在大气环境、常温下完成.

2.2 Si/SiO₂基底处理和PDMS模板制备

首先, 依次在去离子水、丙酮和异丙醇中超声清洗Si/SiO₂基底各10分钟, 再用氮气枪吹干. 然后, 用80 W功率的氧等离子体处理10分钟后, 再用气相沉积法对基底修饰OTS. 最后, 依次用正己烷、氯仿和异丙醇超声清洗各10分钟, 去除多余的OTS. 用氮气枪吹干备用.

如前所述, 通过在预图案的硅模板上固化PDMS前体制备了多种弹性PDMS模板^[35]. 线型PDMS模板中的每一条线的长和宽分别约为17和1 μm. 圆环形PDMS模板的每一个圆环的外径和内径分别约为20和16 μm.

2.3 OSSC阵列制备

将C₁₂-BTBT和C₆-DPA溶解在氯苯中, 浓度为1 mg mL⁻¹. 在有机半导体溶液中加入浓度为5 ppm的LP, 以改善其在OTS修饰的Si/SiO₂基底上的流体动力学. 用移液枪量取50 μL溶液滴注在基底上, 小心地在溶液表面盖上PDMS模板. 将其放置在一个安静的地方, 温度通过空调维持在16℃用于挥发溶剂. 待溶剂自然挥发完全, 小心揭开PDMS模板, 在基底上得到OSSC阵列.

2.4 器件阵列制备

采用底栅顶接触(BGTC)器件结构在OTS修饰的Si/SiO₂基底上制备了OFETs. 使用真空热蒸发的方法沉积顶电极, 压力维持在1×10⁻⁶ mbar. 对于C₁₂-BTBT基OFETs, 蒸镀80 nm的Ag作为顶电极, 速率为0.1 Å s⁻¹. 为了改善接触, 在Ag电极和C₁₂-BTBT层之间热蒸发沉积了4 nm厚的F₄-TCNQ, 压力为1×10⁻⁶ mbar, 蒸发速率为0.2 Å s⁻¹. 对于C₆-DPA基OFETs, 蒸镀80 nm的Au作为顶电极, 速率为0.1 Å s⁻¹. 导电沟道长度通过定制的掩模版控制在5 μm.

3 结果与讨论

3.1 滴注法制备OSSC阵列

如图1a所示, 将含有5 ppm LP的有机溶液滴注在OTS修饰的Si/SiO₂基底上, 盖上PDMS模板. 待溶剂彻底挥发后, 在基底上得到OSSC阵列. PDMS模板周期

图 1 (a) 滴注法生长OSSC阵列示意图. (b, c) 有无LP的情况下OSSC阵列的OM照片: (b) 有LP, (c) 没有LP (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic of OSSC arrays grown by drop-casting method. (b, c) OM images of OSSC arrays (b) with LP and (c) without LP (color online).

性排列的凹槽结构将有机溶液限域在微小的空间里, 有效地减小了弯液面, 为有机半导体分子的成核、结晶与生长提供了限域的空间. 同时, PDMS模板中未被图案化的部分与溶液接触, 可以吸收有机溶剂, 有机半导体分子可通过蒸发扩散进PDMS模板中, 导致相邻的OSSCs可以良好地分离^[36]. 此外, LP改善了有机溶液的干燥动力学, 有利于沉积大面积OSSC阵列. 图1b, c分别展示了在有无LP的情况下制备OSSC阵列的OM照片, 发现在LP的辅助下OSSC阵列面积更大, 单个OSSC较为均匀, 表明LP有力地促进了大面积OSSC阵列的形成.

3.2 OSSC阵列表征

图2a, b展示了线型C₁₂-BTBT OSSC阵列的POM照片, 当样品旋转45°时, C₁₂-BTBT 阵列表现出均匀的明暗变化, 证实了其单晶属性. 通过设计不同图案的PDMS模板, 圆环型的C₁₂-BTBT OSSC阵列也成功获得(图2c). 图2d显示C₁₂-BTBT OSSC阵列的XRD图谱具有平直的基线和三个明显的衍射峰, 其第一衍射峰位于 $2\theta = 2.34^\circ$, 对应于37.7 Å的层间距; 第二和第三衍射峰也清晰可见, 表明其高度有序的分子结构. XRD数据和文献报道的结果相吻合^[17,25,37]. 图S1展示了单根C₁₂-BTBT线的AFM照片, 其长度约为17 μm, 宽度约为1 μm, 与模板定义的图案相一致. AFM显示其厚度约为22.2 nm, 对应于6个分子层厚. 这种方法也可用于制备C₆-DPA OSSC阵列, 如图S2和S3所示. 这种普适性的溶液基制备OSSC阵列的方法将有利于实

图 2 (a, b) 线型C₁₂-BTBT OSSC阵列的POM照片. (c) 圆环型C₁₂-BTBT OSSC阵列的OM照片. (d) C₁₂-BTBT OSSC阵列的XRD图谱 (网络版彩图)

Figure 2 (a, b) POM images of line-shaped C₁₂-BTBT OSSC arrays. (c) OM image of ring-shaped C₁₂-BTBT OSSC arrays. (d) An XRD pattern of C₁₂-BTBT OSSC arrays (color online).

现多功能光电子应用^[38,39].

3.3 LP改善干燥动力学

为了探究LP在有机半导体墨水干燥过程中的作用, 我们首先测定了有机溶液在有无添加LP的情况下其在OTS修饰的Si/SiO₂基底上的接触角. 图3a描绘了不同浓度LP下1 mg mL⁻¹ C₁₂-BTBT/氯苯接触角的变化函数. 随着LP浓度的增加, 接触角逐渐减小. 其中, 5和10 ppm的LP, 接触角相差约为1°. 为了减小过多的LP对OSSCs的影响, 我们选择添加5 ppm的LP来改善表面润湿行为. 此外, OTS的疏水特性通过测量水在其上的接触角(>90°)得到验证, 如图3b所示.

对于有机墨水在固体表面的干燥过程, 由于液滴边缘的蒸发速率大于液滴内部, 对流流动会将溶质从液滴内部输送到边缘(图3c), 形成著名的“咖啡环”效应^[40,41], 产生不均匀的多晶薄膜. 通过添加LP, “咖啡环”效应得到了有效抑制. LP作为表面活性剂, 同时具有疏水和亲水基团, 它们可以在液滴表面自组装, 疏水基团指向空气, 从而降低溶液的表面张力, 如图3d所示^[33]. 添加LP后, 溶液在OTS表面的接触角减小, 表明表面张力降低(图3a). 当向外的定向对流流动将LP输送到液滴边缘时, LP浓度梯度随着从液滴内部到边缘的浓度增加而建立, 导致相同方向的表面张力梯度减小(图3d). 因此, 形成了由LP诱导的表面张力梯度驱动的Marangoni流动^[42,43], 从液滴边缘流向液滴内部.

图 3 (a) 有机液滴在OTS修饰的Si/SiO₂基底上的接触角与LP浓度的函数曲线. (b) 水在OTS修饰的Si/SiO₂基底上的接触角. (c) 干燥过程中, 溶液向液滴边缘流动的示意图. (d) LP存在下被抑制的溶液流动动力学示意图. (e, f) 有机液滴在无LP和有LP的情况下在疏水基底上的干燥过程. (g, h) 在无LP和有LP的情况下的疏水基底上有机液滴干燥过程中的接触线 (网络版彩图)

Figure 3 (a) The contact angle of organic droplets on OTS-modified Si/SiO₂ substrates as a function of LP concentration. (b) The contact angle of water on OTS-modified Si/SiO₂ substrates. (c) Schematic of solution flowing towards the edge of a droplet during drying process. (d) Schematic of the suppressed solution-flow dynamics in the presence of LP. (e, f) Drying process of organic droplets on the hydrophobic substrate without and with LP, respectively. (g, h) Illustration of contact lines in drying process of organic droplets on the hydrophobic substrate without and with LP, respectively (color online).

Marangoni流动平衡了对流流动, 导致有机溶液干燥过程中的流体动力学被抑制(图3d).

在有机半导体层/绝缘层界面修饰疏水的SAMs, 对于实现高性能器件是必不可少的. 有机半导体墨水在疏水表面的去湿是沉积均匀单晶薄膜需要解决的另一个关键挑战. 当墨水直接滴注在OTS修饰的Si/SiO₂基底上时, 在干燥过程中墨水会快速收缩(图3e), 干燥完成后会在基底表面形成不均匀不连续的多晶薄膜. 通过原位观察液滴在OTS表面的干燥过程, 我们发现液滴在干燥过程中会不断收缩, 导致不断移动的三相接触线(液滴边缘), 如图3e所示. 通过在有机半导体墨水加入LP, 去湿问题得到了解决, 三相接触线几乎钉扎在基底上(图4f). 接触线钉扎效应通常在亲水表面被观察到, 而不是疏水表面. 因此, LP有效地改善了墨水/基底界面, 提高了有机半导体溶液对OTS的粘附力, 如图4g, h所示^[33,44,45]. 此外, PDMS模板微尺寸的凹槽空间, 进一步改善了流体干燥动力学, 使一步法沉积

OSSC阵列更容易实现.

3.4 OFET阵列表征

基于线型C₁₂-BTBT OSSC阵列, 我们蒸镀了80 nm厚的Ag作为顶电极, 制备了如图4a所示的BGTC OFETs. 图4b展示了基于C₁₂-BTBT OSSC的OFET阵列. 沟道长度约为5 μm, 宽度约为1 μm, 沟道长宽比约为5:1. 代表性的转移和输出特性曲线如图4c, d所示. 根据公式: $I_{DS} = (W/2L)\mu C_i(V_{GS} - V_{th})^2$ 计算了转移曲线饱和区的迁移率. 图4c中空穴迁移率约为3.3 cm² V⁻¹ s⁻¹, 开关比超过10⁶, 阈值电压约为-13 V. 输出特性曲线显示出非理想的电荷传输行为, 暗示着接触电阻的存在, 这在短沟道器件中是一种常见的现象^[25]. 图S4显示30个器件的平均迁移率为2.0 cm² V⁻¹ s⁻¹, 标准偏差为0.38 cm² V⁻¹ s⁻¹, 迁移率相对变化率为19%. 制备的C₆-DPA基晶体管也显示出良好的电学性能(图S5), 表明这种策略具有良好的普适性.

图 4 (a) BGTC型的3D器件结构示意图. (b) OFET阵列的OM照片. (c, d) 代表性的转移和输出特性曲线 (网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic of 3D device structure with BGTC configuration. (b) OM image of OFET arrays. (c, d) Representative transfer and output characteristics, respectively (color online).

4 结论

在有机半导体溶液中加入微量的表面活性剂 (5 ppm LP), 结合PDMS模板, 我们通过滴注法在疏水基底表面制备了高分辨、大面积的OSSC阵列. 基于OSSC阵列的OFETs表现出良好的器件性能和均一性.

这种方法具有较好的普适性, 可用于不同的有机半导体分子和图案. 机理研究表明LP改善了有机溶液干燥过程中的流体动力学, 提高了表面润湿性能, 增强了有机溶液与疏水基底的亲和力. 这种表面活性剂辅助的图案化策略将为OSSC阵列的制备与光电子器件集成开辟一条新的路径.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Najafov H, Lee B, Zhou Q, Feldman LC, Podzorov V. *Nat Mater*, 2010, 9: 938–943
- 2 Deng W, Xiao Y, Lu B, Zhang L, Xia Y, Zhu C, Zhang X, Guo J, Zhang X, Jie J. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005915
- 3 Xu C, He P, Liu J, Cui A, Dong H, Zhen Y, Chen W, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9519–9523
- 4 Yang F, Cheng S, Zhang X, Ren X, Li R, Dong H, Hu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1702415
- 5 Wang C, Dong H, Jiang L, Hu W. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 422–500
- 6 Deng W, Zhang X, Dong H, Jie J, Xu X, Liu J, He L, Xu L, Hu W, Zhang X. *Mater Today*, 2019, 24: 17–25
- 7 Chen Z, Duan S, Zhang X, Hu W. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1057–1062
- 8 Duan S, Gao X, Wang Y, Yang F, Chen M, Zhang X, Ren X, Hu W. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807975
- 9 Duan S, Wang T, Geng B, Gao X, Li C, Zhang J, Xi Y, Zhang X, Ren X, Hu W. *Adv Mater*, 2020, 32: 1908388
- 10 Liu J, Zhang H, Dong H, Meng L, Jiang L, Jiang L, Wang Y, Yu J, Sun Y, Hu W, Heeger AJ. *Nat Commun*, 2015, 6: 10032

- 11 Peng B, Huang S, Zhou Z, Chan PKL. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700999
- 12 Tang X, Ding L, Sun YQ, Xie YM, Deng YL, Wang ZK, Liao LS. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 12399–12402
- 13 Nakanotani H, Adachi C. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 053301
- 14 Ding R, Wang XP, Feng J, Li XB, Dong FX, Tian WQ, Du JR, Fang HH, Wang HY, Yamao T, Hotta S, Sun HB. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801078
- 15 Tu L, Xie Y, Li Z, Tang B. *SmartMat*, 2021, 2: 326–346
- 16 Zhu W, Spencer AP, Mukherjee S, Alzola JM, Sangwan VK, Amsterdam SH, Swick SM, Jones LO, Heiber MC, Herzing AA, Li G, Stern CL, DeLongchamp DM, Kohlstedt KL, Hersam MC, Schatz GC, Wasielewski MR, Chen LX, Facchetti A, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14532–14547
- 17 Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok SI. *Nat Mater*, 2014, 13: 897–903
- 18 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324–1338
- 19 Liu Y, Dong B, Hagfeldt A, Luo J, Graetzel M. *SmartMat*, 2021, 2: 33–37
- 20 Sun M, Zhang C, Chen D, Wang J, Ji Y, Liang N, Gao H, Cheng S, Liu H. *SmartMat*, 2021, 2: 213–225
- 21 Li H, Shi Y, Han G, Liu J, Zhang J, Li C, Liu J, Yi Y, Li T, Gao X, Di C, Huang J, Che Y, Wang D, Hu W, Liu Y, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4380–4384
- 22 Geng Y, Zhao Y, Zhao J, Zhai Y, Yuan M, Wang XD, Gao H, Feng J, Wu Y, Jiang L. *SmartMat*, 2021, 2: 388–397
- 23 Yao Y, Chen Y, Wang H, Samori P. *SmartMat*, 2020, 1: e1009
- 24 Liu Z, Parvez K, Li R, Dong R, Feng X, Müllen K. *Adv Mater*, 2015, 27: 669–675
- 25 Chen Z, Duan S, Zhang X, Geng B, Xiao Y, Jie J, Dong H, Li L, Hu W. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104166
- 26 Wang C, Ren X, Xu C, Fu B, Wang R, Zhang X, Li R, Li H, Dong H, Zhen Y, Lei S, Jiang L, Hu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706260
- 27 Wang Q, Yang F, Zhang Y, Chen M, Zhang X, Lei S, Li R, Hu W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5339–5342
- 28 Lee MW, Ryu GS, Lee YU, Pearson C, Petty MC, Song CK. *MicroElectron Eng*, 2012, 95: 1–4
- 29 Kwak D, Lim JA, Kang B, Lee WH, Cho K. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5224–5231
- 30 Bao Z, Feng Y, Dodabalapur A, Raju VR, Lovinger AJ. *Chem Mater*, 1997, 9: 1299–1301
- 31 Ji D, Li L, Fuchs H, Hu W. *Acc Mater Res*, 2021, 2: 159–169
- 32 Zheng Y, Yu L, Wang Z, Chen X, Li J, Zou Y, Ji D, Li L, Hu W. *Adv Mater Interfaces*, 2021, 8: 2100217
- 33 Deng Y, Zheng X, Bai Y, Wang Q, Zhao J, Huang J. *Nat Energy*, 2018, 3: 560–566
- 34 Zheng X, Chen B, Dai J, Fang Y, Bai Y, Lin Y, Wei H, Zeng XC, Huang J. *Nat Energy*, 2017, 2: 17102
- 35 Kim H, Yoon B, Sung J, Choi DG, Park C. *J Mater Chem*, 2008, 18: 3489–3495
- 36 Bae I, Kang SJ, Shin YJ, Park YJ, Kim RH, Mathevet F, Park C. *Adv Mater*, 2011, 23: 3398–3402
- 37 Izawa T, Miyazaki E, Takimiya K. *Adv Mater*, 2008, 20: 3388–3392
- 38 Zhu X, Zhang Y, Ren X, Yao J, Guo S, Zhang L, Wang D, Wang G, Zhang X, Li R, Hu W. *Small*, 2019, 15: 1902187
- 39 Feng J, Jiang X, Yan X, Wu Y, Su B, Fu H, Yao J, Jiang L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603652
- 40 Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. *Nature*, 1997, 389: 827–829
- 41 Dimitrov AS, Nagayama K. *Langmuir*, 1996, 12: 1303–1311
- 42 Poulard C, Damman P. *Europhys Lett*, 2007, 80: 64001
- 43 Kim H, Boulogne F, Um E, Jacobi I, Button E, Stone HA. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 124501
- 44 Milne AJB, Amirfazli A. *Langmuir*, 2010, 26: 4668–4674
- 45 Stoebe T, Lin Z, Hill RM, Ward MD, Davis HT. *Langmuir*, 1996, 12: 337–344

Controlled growth of organic single-crystal arrays on hydrophobic substrate surface for high-performance transistors

Zheng Chen¹, Bowen Geng¹, Shuming Duan², Xiaotao Zhang³, Wenping Hu^{1,2*}

¹Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University & Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China

²Joint School of National University of Singapore and Tianjin University, Fuzhou International Campus of Tianjin University, Binhai New City, Fuzhou 350207, China

³Institute of Molecular Aggregation Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China

*Corresponding author (email: huwp@tju.edu.cn)

Abstract: Optoelectronic devices such as organic field-effect transistors (OFETs) and organic light-emitting diodes are expected to achieve low-cost flexible optoelectronic applications, but the low-cost potential depends on the capability of large-area deposition of organic semiconducting single-crystal (OSSC) arrays based on solution methods. However, poor surface-wetting behavior and sophisticated fluid kinetics limit solution deposition of large-scale OSSC arrays. Herein, the wetting-ability and fluid drying dynamics were improved by adding trace surfactants, and the affinity between organic solution and hydrophobic surface was also enhanced. In addition, the groove structures of polydimethylsiloxane templates were used as confined spaces for the nucleation, crystallization, and growth of OSSCs, and finally an OSSC array over large areas was prepared. This strategy has good universality for materials and patterns. OFETs based on the OSSC array show good performance and uniformity. These illustrations will provide more opportunities for integrated applications of organic single-crystal devices.

Keywords: organic single crystals, organic semiconductors, arrays, organic field-effect transistors

doi: [10.1360/SSC-2021-0196](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0196)