



液滴沉积制备图案化纳米粒子薄膜

邓环环¹, 张敏², 刘欢^{2*}

1. 北京航空航天大学化学学院, 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191

2. 北京航空航天大学前沿科学技术创新研究院, 北京 100191

*通讯作者, E-mail: liuh@buaa.edu.cn

收稿日期: 2023-01-12; 接受日期: 2023-03-21; 网络版发表日期: 2023-06-27

北京市自然科学基金重点项目(编号: 21Z40141)和国家杰出青年科学基金(编号: 22125201)资助项目

摘要 液滴沉积是基于溶液法制备图案化表面的重要过程, 是喷墨打印技术的核心步骤, 广泛应用于制备光电薄膜器件。液滴沉积是极其复杂的动态过程, 包括液滴的铺展、退浸润和干燥等过程, 受蒸发环境、液滴性质、基底浸润性等多种因素影响。通常情况下, 液滴沉积可得到多种不同形貌的沉积图案, 其均匀性普遍较差, 直接影响了图案化表面的光电性能。本文以含有非挥发性纳米粒子的溶液为研究体系, 系统综述了液滴的三种蒸发模式和促进粒子沉积的对流竞争机制, 总结了常见的不均匀沉积图案类型, 如咖啡环状、多环状、山状和一些不规则图案。在此基础上, 介绍了近年来实现纳米粒子均匀沉积的三种典型策略, 以及基于液滴沉积制备的图案化表面在光电子器件方面的应用, 并提出了目前液滴沉积制备图案化纳米粒子薄膜的研究方向。该综述对功能纳米材料的图案化和溶液法精密制造光电子器件具有重要意义。

关键词 液滴沉积, 图案化, 咖啡环, 三相接触线, 马朗戈尼流

1 引言

液滴沉积是一种常见的生活现象, 也是溶液法制备图案化表面的重要过程, 是喷墨打印技术的核心步骤, 广泛应用于制备各种光电薄膜器件。液滴沉积是典型的发生在液/固界面的极其复杂的动态过程, 包括液滴的铺展、退浸润和干燥等过程, 受蒸发速率^[1]、粒子对流^[2,3]、三相接触线运动^[4]等诸多因素影响。当液滴中含有非挥发性溶质时, 随着溶剂的蒸发, 溶质会在基底上留下各种复杂的沉积图案, 这种现象对于含有纳米粒子的溶液尤为明显。常见的沉积图案有咖啡环状^[5]、多环状^[6]、山状^[7]、火山状^[8]等规则的形

状, 也有像辐射状^[9]、眼状^[10]等不规则的图案。

近年来, 随着打印电子学^[11~14]和微电子制造^[15,16]的发展, 对图案化表面结构单元的均匀性和连续性提出了新的要求。研究表明, 液滴沉积制备均匀连续的图案化结构单元是实现高性能光电子器件的核心。因此, 如何在微纳尺度上精确调控液体行为, 以及如何实现液滴的可控沉积, 是目前溶液法制备高性能光电子器件的研究热点。

本文以含有非挥发性纳米粒子的溶液为研究体系, 系统综述了液滴的三种蒸发模式和促进粒子沉积的对流竞争机制, 总结了几种常见的液滴沉积图案, 并进一步介绍了近年来实现液滴均匀沉积的三种典型

引用格式: Deng H, Zhang M, Liu H. Miro-patterning nano-particles by droplet deposition. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1172–1182, doi: 10.1360/SSC-2023-0012

策略和利用液滴沉积制备得到的图案化纳米粒子薄膜在光电子器件方面的应用. 最后, 展望了该领域目前遇到的挑战和未来的研究方向.

2 液滴蒸发模式

固体基底上的液滴蒸发主要取决于气/液/固三相接触线(三相线)处的蒸发动力学. 1977年, 英国学者 Picknett 和 Bexon^[17] 在假设液滴为理想球冠状的条件下, 提出单个固着液滴存在两种不同的蒸发模式: (1) 恒定接触角模式(constant contact angle, CCA), 即在液滴沉积过程中, 三相接触线滑移, 接触角保持恒定不变, 接触半径随蒸发时间不断减小, 直至完全干燥(图 1a). (2) 恒定接触半径模式(constant contact radius, CCR), 即在液滴沉积过程中, 三相接触线钉扎, 液滴接触半径保持恒定不变, 接触角随蒸发时间增长而不断减小, 直到液膜破裂, 三相线快速收缩, 液滴完全干燥(图 1b)^[17,18].

Picknett 和 Bexon 等研究分析了含有乙酰乙酸甲酯的液滴在疏水的聚四氟乙烯基底上的沉积过程, 表明这两种蒸发模式都会导致液滴形状的改变. 随后, Wilson 等^[19] 观测到液滴存在第三种蒸发模式, 即“黏滑”沉积模式, 可看作是前两种模式的交替或组合出现(CCA+CCR, 图 1c). 当液滴为“黏滑”沉积模式时, 蒸发初期, 三相线不断向内收缩而接触角保持恒定不变, 即 CCA 模式, 直到液滴体积达到某个临界点, 转化为 CCR 模式, 液滴的表面自由能通过 CCA+CCR 模式转换始终保持最低, 直至液滴完全干燥.

不同蒸发模式下, 三相线的运动方式不同, 液滴沉积图案也各有不同. 当液滴为 CCA 蒸发模式时, 三相线滑移能力较强. 在蒸发过程中, 随着三相线的滑移, 粒子向内运动, 导致大量粒子堆积在中心, 形成了类似小山的沉积图案. 这种现象一般出现在疏水基底或接触角滞后性较小的基底^[20-22]. 当液滴为 CCR 蒸发模式时, 三相线滑移能力较弱. 蒸发过程中三相线保持钉扎状态, 大量粒子在三相线钉扎处沉积, 形成类似圆环的沉积图案^[23]. 当液滴为 CCA+CCR 混合型蒸发模式时, 三相线滑移能力介于钉扎和自由滑移之间, 粒子随三相线运动而沉积, 形成规则的多环状的沉积图案. 综上所述, 三相线的滑移能力是影响液滴沉积的主要因素之一.

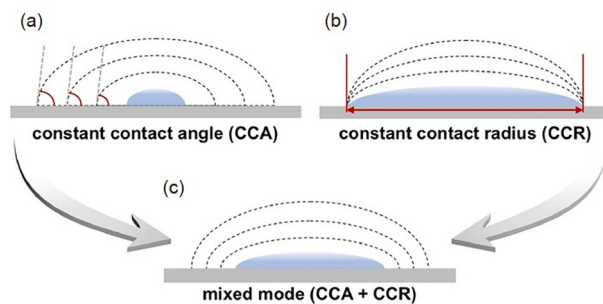


图 1 液滴蒸发模式的卡通示意图^[17-19]. (a) 恒定接触角模式(CCA); (b) 恒定接触半径模式(CCR); (c) 混合模式(CCA+CCR) (网络版彩图)

Figure 1 Schematic evaporation mode of the droplet on the substrate [17-19]. (a) Constant contact angle mode (CCA); (b) constant contact radius mode (CCR); (c) mixed mode (CCA+CCR) (color online).

3 粒子沉积对流机制

液滴沉积是涉及多种作用力的复杂动态过程, 包括由于蒸发不均匀引起的毛细补偿流、液滴内部和边缘间的微小温差和浓度差引起的马朗戈尼流(Marangoni流)以及基底与粒子间的相互作用力.

3.1 毛细补偿流

第一种机制为毛细补偿流, 即由于液滴表面的不均匀蒸发引起的径向流动(图 2a₁).

1997年, Deegan 等^[1] 首先提出, 液滴蒸发过程中, 当三相线在基底上钉扎时, 液滴表面的蒸发通量并不均匀. 理论计算^[1] 表明, 液滴表面的蒸发通量在中心处最小, 随着靠近三相接触线处而迅速增大, 在三相线处存在奇异性, 即边缘的蒸发速率明显高于中心(图 2a₂). 为了弥补液滴边缘损失的溶剂, 液滴内部会产生由中心向边缘的毛细补偿流, 粒子随毛细补偿流沿径向朝着三相线钉扎处运动, 此时粒子径向流动的特征速度的量级为^[24] $v_{\text{rad}} \sim J/\rho$, J 为蒸发通量质量, ρ 为液滴密度.

以含有 $10^{-4}\%$ 的聚苯乙烯(PS)纳米小球的水溶液为例, 图 2a₂ 标明了该液滴沉积过程中 PS 纳米小球在基底附近的运动轨迹. 随着边缘溶剂的蒸发, PS 小球随毛细流向三相线钉扎处运动并堆积, 最终形成环状沉积图案.

3.2 DLVO作用力

第二种机制为颗粒和基底之间的 DLVO 吸引力,

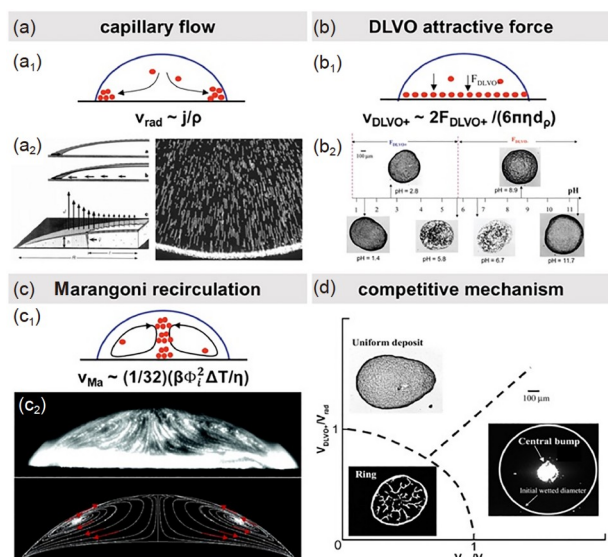


图2 影响粒子沉积的三种对流机制. (a) 毛细补偿流^[1,3]; (b) DLVO吸引力^[3]; (c) 马朗戈尼流^[2,3]; (d) 三种对流竞争机制与液滴沉积图案关系相图^[3] (网络版彩图)

Figure 2 Three typical convection modes affecting the droplet deposition. (a) A radial capillary flow^[1,3]; (b) DLVO forces^[3]; (c) Marangoni flow^[2,3]; (d) a phase diagram indicating the relationship between three convection modes and the as-deposited micro-pattern^[3] (color online).

该作用力会使粒子垂直向下运动(图2b₁).

DLVO理论是关于胶体稳定性比较成功的理论, 分别由Derjaguin、Landau、Verwey和Overbeek独立提出. DLVO力是指胶体颗粒之间及胶体与基底之间的范德华力(van der Waals)和扩散双电层重叠所引起的静电斥力双重作用力.

2010年, Bhardwaj等^[3]研究了DLVO力对粒子沉积的影响. 研究表明, DLVO吸引力可以吸引粒子垂直向下运动直至沉积到固体基底表面, 当DLVO吸引力占主导地位时, 粒子在边缘堆积现象减弱. 受DLVO吸引力影响的粒子向下运动的速度量级为: $v_{DLVO+} \sim 2F_{DLVO+} / (6\pi\eta d_p)$, F_{DLVO+} 为DLVO吸引力, η 为动态黏度, d_p 为粒子直径. 通过改变胶体粒子液滴的pH值可以调控DLVO吸引力, 从而量化研究该作用力对液滴沉积图案的影响和调控机制(图2b₂). 当pH为1.4和2.8时, 浸润区内均有粒子沉积, 但在三相线处附近粒子堆积更为密集. 当pH为11.7时, 粒子只在三相线附近沉积, 内部几乎无粒子残留. 而当pH为5.8和6.7时, DLVO吸引力占主导地位, 粒子在浸润区域随机分布, 边缘没有环状堆积.

3.3 马朗戈尼流(Marangoni流)

第三种机制为马朗戈尼流, 可带动粒子沿液滴表面由边缘向中心运动(图2c₁).

Larson和Hu^[2]提出, 液滴蒸发过程中, 液滴内部除了向外的毛细补偿流之外, 还有沿液滴表面由外向内的马朗戈尼流. 粒子随着毛细补偿流运动到液滴边缘, 造成液滴中心和边缘的浓度差. 同时液滴的不均匀蒸发也会造成液滴中心和边缘存在温度差. 二者共同作用引起表面张力梯度, 促使溶液向高表面张力处流动, 形成马朗戈尼流(图2c₂). 粒子随马朗戈尼流运动的特征速度量级为^[25]: $v_{Ma} \sim (1/32)(\beta\phi_i^2 \Delta T / \eta)$, ϕ 为液滴接触角, η 为动态黏度, β 为表面张力随温度的梯度变化, ΔT 为液滴边缘和中心的温度差. 这种对流使粒子在液滴中心部分优先沉积, 形成中心隆起的类似山型或火山型的沉积图案.

3.4 三种对流竞争关系

图2d反映了以上三种对流机制之间的竞争关系. 图中横坐标为马朗戈尼流和径向流动特征速度之间的比值 V_{Ma}/V_{rad} , 纵坐标为DLVO吸引力和径向流动之间的沉积速率之比 V_{DLVO+}/V_{rad} . 如图所示, 该相图共有三个区域: 环状沉积区域、中心隆起的沉积区域、均匀沉积区域. 当毛细补偿流占主导地位时, 大量粒子优先在液滴边缘堆积, 呈环状沉积. 当DLVO吸引力占主导地位时, 粒子在浸润区随机沉积. 当马朗戈尼流占主导地位时, 粒子向液滴中心运动, 趋于山形堆积, 呈中心隆起状沉积. 因此, 实验中通过调控毛细补偿流、DLVO吸引力及马朗戈尼流有助于粒子在指定区域的沉积.

4 液滴不均匀的沉积图案

4.1 咖啡环状

日常生活中, 当一滴咖啡滴在桌面上, 完全干燥后, 会在桌面上留下一个边缘厚中间薄的环状沉积图案, 而不是一个均匀的斑点(图3a₁)^[26].

1997年, Deegan等^[1]首先称这种现象为“咖啡环效应”, 是由液滴不均匀蒸发引起的外向毛细流动和三相线钉扎综合作用而产生的. 图3a为含有二氧化硅粒子的水性墨水在硅片上沉积得到的典型的环状图案^[5].

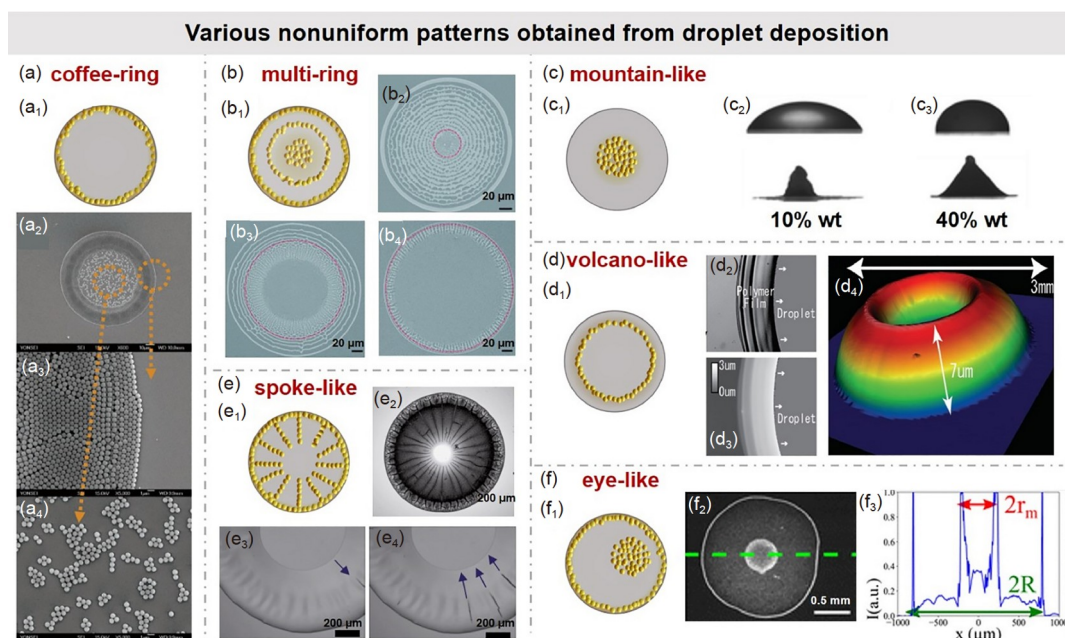


图 3 含有非挥发性溶质的液滴常见的不均匀的沉积图案^[26]. (a) 咖啡环状^[5]; (b) 多环状^[6]; (c) 山状^[7]; (d) 火山状^[8]; (e) 辐射状^[9]; (f) 眼状^[10] (网络版彩图)

Figure 3 Various non-uniform patterns obtained from droplet deposition where the solute is non-volatile ^[26]. (a) Coffee ring ^[5]; (b) multi-ring ^[6]; (c) mountain-like ^[7]; (d) volcano-like ^[8]; (e) spoke-like ^[9]; (f) eye-like ^[10] (color online).

随着水性溶剂的蒸发, 大多数二氧化硅纳米粒子优先在边缘聚集、沉积, 只有少数粒子在中心随机沉积. 这种不均匀的环状沉积现象并非特例, 生活中也有很多类似情况, 如雨后玻璃上的水渍、冬天人行道上撒盐后留下的盐渍、水彩画边缘颜色更深等.

受这种现象启发, 多环状、山状和火山状等不均匀的沉积图案随后被陆续报道.

4.2 多环状

当三相线发生黏滑运动时, 沉积物容易形成同心环, 称为多环状沉积图案(图3b₁). 这种情况下, 液滴三相线首先钉扎在基底上, 产生从液滴中心向边缘的毛细流动, 粒子被带到三相线附近沉积. 这个过程类似于咖啡环的形成, 不同之处在于, 随着液滴体积的减小, 接触角不断减小, 当接触角小于后退接触角时, 三相线处受力不平衡, 产生向内的驱动力, 导致三相线开始向中心滑动. 随着三相线的不断后退, 接触角增加, 直到其等于或大于平衡值, 再次钉扎. 三相线不断重复黏滑运动, 最终形成多环沉积图案.

1995年, Adachi等^[27]在硼硅酸盐玻璃板上观察到

含有聚苯乙烯(PS)颗粒的水溶液沉积后留下的多环状沉积图案. 后来, Deegan^[28]发现含有PS纳米粒子的水性液滴在云母上也是多环状沉积模式. 2014年, Sun等^[6]进一步发现, 多环状沉积图案不仅与接触线后退速度有关, 还和粒子在接触线附近的沉积速度有关. 在40%的相对湿度下, 沉积不同体积分数0.5%、0.25%和0.1%的PS纳米粒子水性液滴, 得到的粒子沉积图案分别为蜘蛛网状(图3b₂)、多环状(图3b₃)和辐射状(图3b₄). 虽然三种液滴沉积模式都是从边缘向中心过渡, 但是接触线的后退速度和粒子在接触线上的沉积速度之间的竞争强弱不同, 因此导致不同形貌的粒子沉积图案. 实验结果表明, 当接触线的后退速度小于粒子沉积的增长速度时, 粒子在三相线钉扎处不断积累直到达到临界值, 开始向内滑移, 在远离最外环的地方三相线再次钉扎, 重复黏滑运动, 促使纳米粒子自组装成多环结构(图3b₃). 该结果为可控制备亚微米尺度的图案化表面提供了新思路.

4.3 山状

液滴沉积过程中, 当三相线在基底上自由滑移时,

大部分粒子会随着三相线向内移动, 在液滴中心聚集, 沉积图案类似山型(图3c₁).

Tsao等^[29]发现含有小溶质或聚合物的水溶液的液滴, 如硫酸铜液滴, 在接触角滞后性较小的石英基底上沉积时, 溶质容易呈山状堆积. 在聚碳酸酯(PC)基底上沉积聚乙二醇(PEG)水溶液也会出现类似现象^[30]. 在此基础上, Fairhurst等^[7]进一步研究了粒子浓度和沉积图案半径之间的关系. 当聚环氧乙烷(PEO)水溶液的液滴在玻璃基底上沉积时(图3c₂), 随着PEO浓度的不断提高, 沉积图案的半径不断增大, 直至等于液滴初始半径(图3c₃). 所以, 可以通过调控溶质浓度或选择滞后性较弱的基底, 获得山状沉积图案.

4.4 火山状

当三相线介于钉扎和自由移动之间时, 大部分粒子在液滴中心和其初始周长之间沉积, 得到火山状沉积图案.

Kajiya等^[8]发现在玻璃基底上, 含有聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺) (PDMAA)的水溶液液滴在沉积过程中三相线高度向内逐渐减小(侧视图3d₂, 俯视图3d₃), 形成的聚合物薄膜呈现类火山状的轮廓(图3d₄). 进一步根据三相线的流动性解释了这种火山状沉积的成因, 当三相线和溶质都从液滴边缘向中心运动, 三相线比溶质移动得更快时, 容易形成火山状沉积图案.

Fukuda等^[31]以含有银纳米粒子的水性溶液为墨水, 利用喷墨打印技术制备图案化电极. 当环境湿度较低时, 也观察到类似的沉积图案, 电极轮廓呈现出典型的火山状沉积.

4.5 其他沉积图案

除了环状图案外, 还有大量其他形式的沉积图案, 如辐射状^[9]、眼状^[10]、手指状^[32]和螺旋状^[33]等.

刘正堂等^[9]发现在玻璃基底上沉积含有15 wt%聚四氟乙烯(PTFE)水基液滴时, 在沉积物边缘有裂纹生成(图3e₃)并向中心扩展(图3e₄). 完全干燥后, 裂纹呈放射状排列(图3e₂).

Delabre等^[10]发现激光可加速液滴内部产生向内的马朗戈尼流, 驱动粒子向内运动. 在玻璃上沉积体积分数0.1%的荧光纳米粒子, 受马朗戈尼流的影响, 部分粒子运动到液滴中心并沉积, 形成类眼状图案(图3f₂). 图3f₃为眼状沉积图案的荧光发光曲线.

5 调控粒子均匀沉积的方法

以上液滴沉积得到的图案化表面存在一个共同问题, 即粒子分布不均匀, 导致图案结构单元的均匀性和连续性较差, 这极大地限制了基于液滴沉积制备光电子器件的相关应用. 近年来, 随着打印电子学和微电子制造的发展, 对液滴沉积均匀提出了新要求, 也发展了一系列方法.

以环状沉积图案为例, 在过去的十几年中, 科研人员对咖啡环效应的成因进行了深入的研究, 提出多种实现液滴可控均匀沉积的方法, 主要分为三类: 减小粒子向外流动的趋势、增大粒子向内流动的趋势、增强三相线向内滑移的能力.

5.1 减小粒子向外运动趋势

如上所述(3.1节), 液滴蒸发过程中, 其表面蒸发通量并不均匀, 其边缘存在奇异性, 为了弥补边缘蒸发损失的溶剂, 液滴内部产生向外的毛细补偿流, 同时带动粒子向外运动^[39].

基于此, Sanati-Nezhad等^[34]提出一种简单且可重复的方法, 在微米和纳米尺度实现了液滴的均匀沉积. 他们发现盐在干涸的湖床上可以均匀沉积(盐滩), 这可能与湖水在蒸发过程中气/液界面没有曲率有关. 受此启发, 设计了一种将液滴限制在模具内沉积的新方法(图4a₁), 以减小气/液界面的蒸发曲率. 结果表明, 液滴在模具中蒸发大幅度削弱了毛细流和马朗戈尼流, 蒸发过程中粒子逐渐被下降的液/气界面捕获, 形成均匀的沉积层, 最终实现均匀沉积.

该方法简单易操作、低成本、无添加剂, 可用于制备多种有序单/多层功能性图案化涂层和结构, 可扩展到制备纳米过滤器以及纳米传感器等器件.

除了通过减小向外的毛细流动之外, Vogel等^[35]发现利用表面活性聚合物修饰粒子表面, 增强其稳定性, 同样可以减小粒子向外运动. 对比聚苯乙烯(PS)纳米小球和聚乙烯醇聚合物(PVA)修饰的PS小球的水溶液的液滴沉积行为发现: 未经修饰的PS小球在三相线边缘堆积严重, 呈现典型的环状沉积; 而PVA修饰的PS小球, 可实现均匀沉积(图4a₂).

这种现象是由PS小球表面的PVA链导致. 液滴蒸发过程中, PVA链首先展开并延伸, 最大化覆盖液滴表面, 增强了PS小球对气/液界面的吸附, 减小其在液

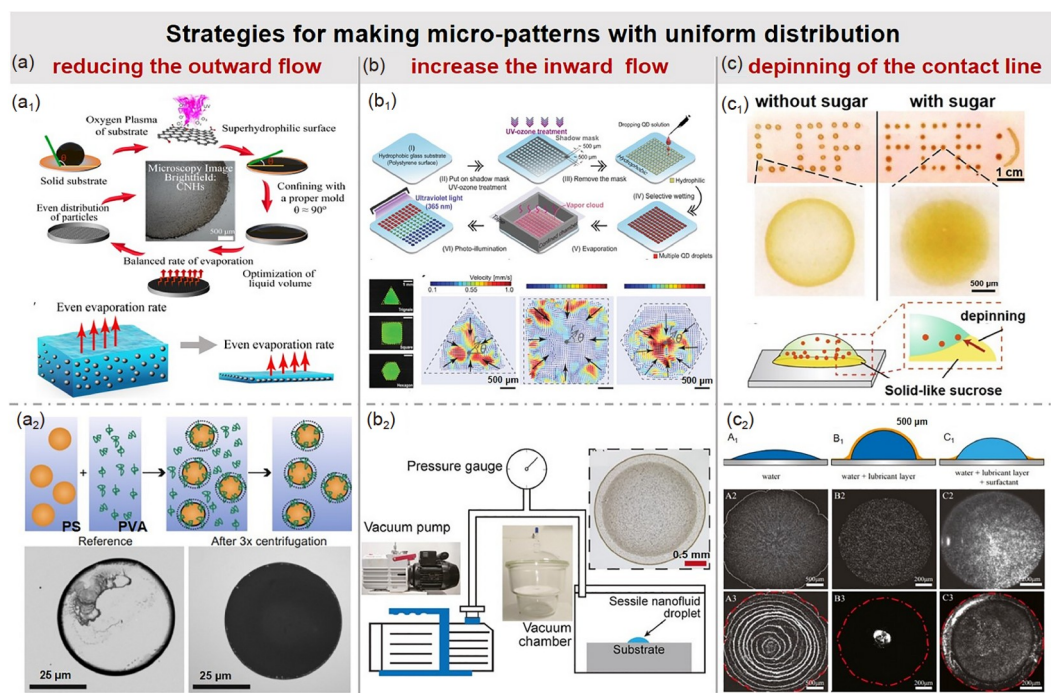


图 4 实现液滴均匀沉积的三类典型方法. (a) 减小粒子向外运动趋势: (a₁) 将液滴置于模具内沉积^[34]; (a₂) 通过表面化学修饰增强粒子空间稳定性^[35]. (b) 增大粒子向内运动趋势: (b₁) 密闭环境下, 将液滴置于多边形基底上沉积^[38]; (b₂) 真空条件下蒸发^[39]. (c) 增强三相线滑移能力: (c₁) 糖辅助^[40]; (c₂) 将液滴置于经硅油浸润的亲水表面上^[41] (网络版彩图)

Figure 4 Strategies for making micro-patterns with uniform distribution: (a) reducing the outward movement tendency of particles: (a₁) depositing the droplets in a mold [34]; (a₂) surface chemical modification of particles for the enhanced spatial stability [35]; (b) increasing the inward movement tendency of particles: (b₁) in a vapor cloud, depositing the droplet on a substrate with a polygonal pattern [38]; (b₂) under vacuum conditions [39]; (c) increasing the three-phase line's sliding capacity: (c₁) sugar-assisted [40]; (c₂) placing the droplets on a hydrophilic surface impregnated with silicone oil [41] (color online).

滴边缘积累. 随着时间的增长, 气/液界面上PS小球数量不断增多, 最终不可逆地附着到界面, 并被马朗戈尼流带回液滴顶端, 形成均匀的单层粒子薄膜.

为了进一步证明这种现象与PVA或粒子的特性无关, 该团队还对比了椭球形PS小球、PVA修饰的椭球形PS小球和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)修饰的二氧化硅(SiO₂)小球的液滴沉积行为. 结果表明, 主导液滴沉积行为的是吸附在颗粒表面的聚合物链, 而不是PVA或颗粒本身.

该方法简单有效、普适性强, 不受粒子种类的限制, 为溶液法制备均匀的单/多层图案化表面提供了新思路.

5.2 增大粒子向内运动的趋势

如上所述(3.3节), 液滴蒸发过程中, 受温度梯度和表面张力梯度的影响, 会产生带动粒子向内运动的马朗戈尼流. 通过改变溶剂的组成, 利用双溶剂法增大

液滴内部的马朗戈尼流^[36,37], 带动粒子向内运动, 有助于实现均匀沉积. 但由于液滴内部非线性的复杂流动, 双溶剂法产生的马朗戈尼流动不稳定且难以控制, 沉积的薄膜依旧存在边缘厚中间薄的问题.

Kim等^[38]提出将二元混合物液滴限制在多边形基底且放置在充满挥发性蒸气的密闭环境中进行沉积, 自诱导产生两种持续的马朗戈尼流: (1) 由二元混合物溶剂(去离子水和乙醇)蒸发速率差导致的表面张力梯度, 可产生向多边形顶点运动的马朗戈尼流, 有助于粒子的均匀分布; (2) 受密闭环境内挥发性蒸气(乙醇)驱动, 产生向液滴内部运动的马朗戈尼流. 在第一种马朗戈尼流随时间减弱之后, 第二种马朗戈尼流能够自发地、顺序地发生, 带动粒子向内运动. 这两种马朗戈尼流共同作用, 可有效抑制沉积过程中粒子在接触线上的堆积, 实现均匀沉积(图4b₁). 液滴沉积过程中多边形的所有顶点周围都有循环的涡流. 这种循环涡流由顶点数量诱导和控制, 随着顶点数量的减小而增强.

其中在三角形基底上, 液滴表面的流速最大, 而半球形基底上, 液滴显示出复杂的混合流动. 这种结构和空间限域的液滴沉积方法为高表面能基底上制备图案化薄膜提供了新视角.

温度梯度也是诱发马朗戈尼流的原因之一. 液滴沉积过程中, 边缘的温度高于中心, 马朗戈尼流可以将边缘的粒子向中心输送. 基于此, Duan等^[39]通过设计真空实验条件, 增大液滴蒸发率, 加强马朗戈尼流效应(图4b₂), 实现均匀沉积.

5.3 增强三相线向内滑移的能力

咖啡环效应产生的必要条件之一是三相线钉扎, 通常由基底表面粗糙结构或表面能的不均匀造成. 增强三相线向内滑移的能力, 可以实现液滴均匀沉积.

2018年, Shimobayashi等^[40]发现一个有趣的现象, 在咖啡中添加糖可以有效抑制咖啡环效应, 并且随着糖浓度的增加, 沉积物图案从环状变为均匀分布(图4c₁). 经验证发现, 含有糖分的液滴在沉积过程中, 糖酯首先从液滴边缘析出并固化, 从而使接触线脱钉, 向内移动. 与此同时, 边缘固化的糖酯还可以抑制液滴内部产生毛细流, 利于溶质均匀地沉积. 该方法简单、绿色且成本低, 可在实现粒子均匀沉积的同时显著提高图案的分辨率.

2022年, Lohse等^[41]报道了液滴和基底之间的界面能会影响液滴蒸发模式. 他们将液滴置于经硅油浸润的亲水玻璃表面, 通过添加表面活性剂(十二烷基硫酸钠)控制液滴的表面能, 从而改变油/液膜界面的浸润状态, 调控接触线行为, 得到了山状或均匀的沉积图案(图4c₂). 纳米粒子水溶液在玻璃基底上呈现多环状沉积, 在硅油浸润的玻璃表面则是山状沉积. 实验表明, 基底经硅油浸润后, 蒸发过程中油膜始终覆盖在液膜之上, 随着溶剂的蒸发, 三相线和油膜都缓慢向内移动. 直到液滴完全干燥后, 大量粒子聚集在液滴中心呈山状堆积, 油膜缓慢填充液滴蒸发过程中留下的凹坑. 同样的条件下, 在液滴中添加表面活性剂时, 溶剂蒸发过程中, 油膜仅包裹液滴边缘, 三相线向内滑移的同时气/液界面曲率变小, 向外的毛细流动减弱, 二者共同作用使粒子均匀沉积. 该项工作通过改变液滴沉积过程中的流场、接触线的运动和液滴的润湿状态, 实现纳米粒子液滴的可控沉积, 可用于可控制备各种功能性表面涂层和图案化薄膜.

6 喷墨打印制备图案化纳米粒子薄膜

喷墨打印是一种基于液滴沉积制备图案化表面的常用印刷手段, 由于其溶液可加工性、无掩模和节省材料而被认为是未来下一代显示器最具吸引力的低成本技术. 本文总结了近年来以量子点、钙钛矿、有机/聚合物溶液为墨水, 通过喷墨打印制备的光电子器件, 包括量子点发光二极管(quantum dot light emitting diodes, QLED)^[42]、可穿戴发光设备^[43]、激光显示器^[12]和有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFETs)^[44,45].

6.1 量子点发光二极管

量子点作为一种零维无机半导体纳米材料, 具有可调发射光谱、宽色域、光稳定、荧光寿命长等优势, 被广泛应用于固态照明和显示等领域. QLED因其全色域显示、高色彩纯度和窄频带光谱而备受关注. 然而, 制备过程中沉积图案结构单元的均匀性是实现高性能QLED的关键, 粒子沉积的不均匀性导致器件的稳定性差、效率低, 制约器件性能的提升.

Rogers等^[42]利用电动流体喷射结合细小喷嘴实现了QDs液滴在目标基底上的图案化(图5a₁). 通过调控喷墨打印过程中喷嘴的尺寸、载物台速度和墨水成分等外界条件实现高分辨率QDs图案化薄膜, 不同颜色的QDs纳米粒子多层堆叠或顺序排列, 为制备图案化QLED提供了新思路(图5a₂).

徐晓光等^[46]利用牺牲层辅助图案化和光刻技术相结合的方法, 制备了分辨率为500 ppi的全彩QLED器件. 制备图案化QDs薄膜过程中, 利用光刻胶和牺牲层确定像素点, 牺牲层保护QDs薄膜. 这种低成本的图案化方法可以规模化制备高分辨QLEDs.

墨水中溶剂的沸点和挥发速率可以显著影响QD薄膜的形貌和质量. Kraus等^[47]通过调控墨水中环己基苯和辛烷的比例, 诱发液滴蒸发过程中向内的马朗戈尼流, 促使QDs纳米粒子均匀沉积, 制备高分辨率、均匀发光的QDs阵列.

6.2 可穿戴电子设备

有机-无机杂化钙钛矿是近年来发展起来的一种具有良好光电性能的半导体材料, 具有合成工艺简单、量子产率高、可调发射光谱等优势, 在太阳能电

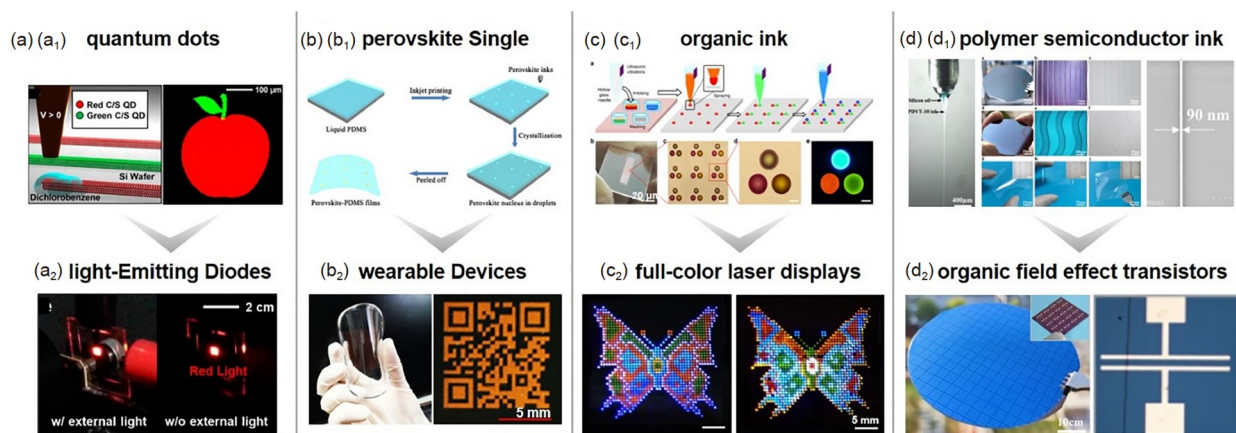


图5 利用液滴沉积制备图案化薄膜的应用。(a) 量子点发光二极管^[42]; (b) 钙钛矿可穿戴电子设备^[43]; (c) 激光显示器^[12]; (d) 有机场效应晶体管^[44] (网络版彩图)

Figure 5 Applications of micro-patterns obtained via droplet deposition in electronics: (a) QLED [42]; (b) perovskite wearable electronic devices [43]; (c) laser display [12]; (d) OFETs [44] (color online).

池、发光二极管等可穿戴电子设备方面有广泛应用。但是, 钙钛矿材料自身的环境不稳定和晶体脆性极大地限制了其发展。针对该问题, 宋延林等^[43]提出液-液自封装喷墨打印技术, 将钙钛矿油墨直接印刷到液体聚二甲基硅氧烷(PDMS)前体中, 原位形成钙钛矿单晶并同时自封装嵌入到PDMS内部(图5b₁)。利用液体PDMS前体的空间限制效应和密封性能, 延迟钙钛矿材料的结晶过程, 促进其嵌入生长, 均匀沉积。所制备的钙钛矿单晶具有出色的环境稳定性和柔韧性(图5b₂)。这种印刷方法便于规模化、大面积制备稳定的钙钛矿荧光图案, 拓宽了钙钛矿纳米材料的应用范围。

同时, 该团队研究发现在基底上旋涂一层可溶性聚环氧乙烷(PEO)高分子薄膜可有效增加钙钛矿在结晶过程中的成核密度, 促进钙钛矿晶体沿基底生长^[48]。利用该方法所制备的钙钛矿薄膜具有良好的结晶度和优异的机械性能, 解决了钙钛矿薄膜大面积打印制备的难题, 为可穿戴钙钛矿电子设备铺平了道路。

6.3 激光显示器

激光显示器利用激光的特有优势, 具有更宽的色域、更高的对比度和更鲜艳的色彩, 有望成为下一代显示技术。有机材料是开发全色激光显示器的重要材料之一, 有出色的可加工性, 可使用光刻^[49]、电子束光刻^[50]、激光直写^[51]等方法制成微型激光阵列。

赵永生团队^[12]近年来一直致力于有机微纳激光材料与器件方面的研究。利用喷墨打印技术沉积多种

有机材料油墨, 制备了规则的有机红绿蓝微结构阵列(图5c₁), 实现了全色激光显示器(图5c₂)。该团队利用微激光阵列作为全色面板, 通过连续光束扫描实现了用于视频播放的动态激光显示。该研究成果解决了高性能、大面积的平板激光显示器和激光照明设备的制造难题, 对照明、显示领域具有重要意义。

针对柔性激光显示器在机械刺激下无法稳定工作的难题, 赵永生等^[52]提出了一种新型的随机激光器制备策略。利用微模板辅助喷墨打印技术精确沉积钙钛矿纳米粒子, 制备形状规则、尺寸均一、排布整齐的微激光像素矩阵。该策略可以使柔性显示器在机械变形的条件下, 保持激光稳定出射, 为柔性激光显示面板和激光照明设备的发展提供了有益的参考。

为了实现全色3D激光显示, 赵永生等^[53]提出模板喷墨打印的方法, 利用染料掺杂的胆甾相液晶制备红绿蓝三色微激光像素阵列。每相邻的胆甾相液晶微单元构成一个单独的显示像素, 通过调整激发方式实现全色可调圆偏振激光。这种方法制备的微激光显示面板具有正交圆偏振发射的两个图像, 利用3D眼镜将这两个图像分别送达左右眼, 观察者会在其脑海中生成立体图像。这项工作为下一代3D显示设备开辟了新途径。

6.4 有机场效应晶体管

OFETs具有灵活、轻量化、大面积、低成本等优点。由于其柔韧性和溶液可加工性, OFETs广泛应用于

柔性传感、可折叠穿戴设备及射频识别标签等。但是,在制备过程中粒子的不均匀沉积导致OFETs表面结构单元的均匀性和连续性差,极大地限制了其发展。

Jung等^[54]利用喷墨打印技术成功制备了3D与非门组成的集成电路,具有高产率、高均一性和长期稳定的优势,可以实现更复杂的数字/模拟集成电路。为了提高OFETs的性能,尤其是聚合物半导体的迁移率,王壮志等^[44]利用同轴聚焦电流体动力喷射印刷技术制备了大面积、高度定向的聚合物半导体亚微米线(图5d₁)。该方法所制备的亚微米线阵列,沉积形貌均匀、线宽数量可控且重复性好(图5d₂)。唐晋尧等^[55]利用辛烷增加分子的灵活性和溶解度在柔性基底上大规模沉积功能性纳米粒子。所制备的OFET器件阵列具有良好的稳定性和重现性。这项工作的成功不仅实现了具有可逆光响应的高分辨率紫外成像,同时也为后续设计和开发光响应有机半导体和相应的功能化OFET提供了新角度。

7 总结与展望

液滴沉积制备图案化表面解决了传统模版法工艺中的工艺复杂和材料浪费的问题,对规模化制备图案化表面具有非常重要的意义。本文基于液滴蒸发模式和粒子沉积机制,总结了近年来基于液滴沉积制备的图案化薄膜的相关工作,如利用咖啡环现象沉积的不均匀图案(图6a)^[56,57];改变溶剂^[58]、设计液体输送结构^[59]制备的均匀沉积图案(图6b);调节界面浸润性,根

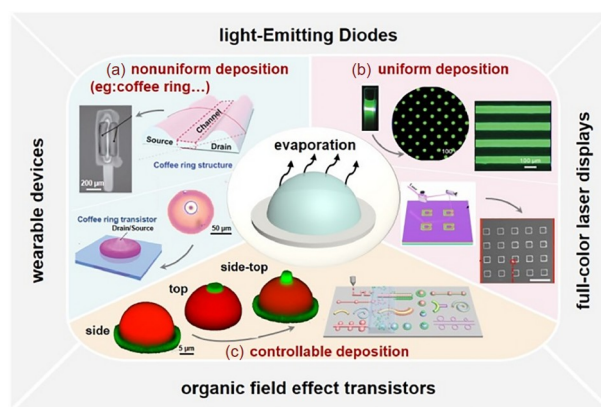


图6 利用液滴沉积制备图案化薄膜的工作。(a) 不均匀沉积^[56,57]; (b) 均匀沉积^[58,59]; (c) 可控沉积^[60,61] (网络版彩图)

Figure 6 Research on micropatterns obtained by droplet deposition: (a) nonuniform deposition [56,57]; (b) uniform deposition [58,59]; (c) controllable deposition [60,61] (color online).

据需要实现可控沉积(图6c)^[60,61]。并重点介绍了三种可实现液滴均匀沉积的方法:通过减小粒子向外运动、增大粒子向内运动和增强三相线滑移能力。以喷墨打印为代表,介绍了基于液滴沉积制备的图案化纳米粒子薄膜在光电子领域的应用,如QLED、可穿戴电子设备、激光显示器和场效应晶体管。

目前,如何精准调控液滴沉积,依然存在诸多挑战,包括对于粒子、溶剂物理性质的局限性、蒸发环境的严苛性及需要引入第三方作用力等。发展简单、低成本、可用于连续性规模化制备的液滴可控沉积技术依然是当前打印电子学的重点研究方向。

参考文献

- Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. *Nature*, 1997, 389: 827–829
- Hu H, Larson RG. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7090–7094
- Bhardwaj R, Fang X, Somasundaran P, Attinger D. *Langmuir*, 2010, 26: 7833–7842
- Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. *Phys Rev E*, 2000, 62: 756–765
- Park J, Moon J. *Langmuir*, 2006, 22: 3506–3513
- Yang X, Li CY, Sun Y. *Soft Matter*, 2014, 10: 4458–4463
- Willmer D, Baldwin KA, Kwartnik C, Fairhurst DJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 3998–4004
- Kajiya T, Monteux C, Narita T, Lequeux F, Doi M. *Langmuir*, 2009, 25: 6934–6939
- Zhang YJ, Qian YM, Liu ZT, Li ZG, Zang DY. *Eur Phys J E*, 2014, 37: 1–7
- Goy NA, Bruni N, Girot A, Delville JP, Delabre U. *Soft Matter*, 2022, 18: 7949–7958
- Xu FF, Li YJ, Lv Y, Dong H, Lin X, Wang K, Yao J, Zhao YS. *CCS Chem*, 2020, 2: 369–375
- Zhao J, Yan Y, Gao Z, Du Y, Dong H, Yao J, Zhao YS. *Nat Commun*, 2019, 10: 870

- 13 Graddage N, Chu TY, Ding H, Py C, Dadvand A, Tao Y. *Org Electron*, 2016, 29: 114–119
- 14 Shimoni A, Azoubel S, Magdassi S. *Nanoscale*, 2014, 6: 11084–11089
- 15 Shen W, Li M, Ye C, Jiang L, Song Y. *Lab Chip*, 2012, 12: 3089–3095
- 16 Kuang M, Wang J, Bao B, Li F, Wang L, Jiang L, Song Y. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 102
- 17 Picknett RG, Bexon R. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 61: 336–350
- 18 Amini A, Homsy GM. *Phys Rev Fluids*, 2017, 2: 043603
- 19 Stauber JM, Wilson SK, Duffy BR, Sefiane K. *J Fluid Mech*, 2014, 744: R2
- 20 Erbil HY, McHale G, Newton MI. *Langmuir*, 2002, 18: 2636–2641
- 21 Shanahan MER, Bourges C. *Int J Adhes Adhes*, 1994, 14: 201–205
- 22 Tarafdar S, Tarasevich YY, Choudhury MD, Dutta T, Zang DY. *Adv Condens Matter Phys*, 2018, 2018: 1–24
- 23 Lin TS, Zeng YH, Tsay RY, Lin SY. *J Taiwan Institute Chem Engineers*, 2016, 62: 54–59
- 24 Hu H, Larson RG. *Langmuir*, 2005, 21: 3963–3971
- 25 Hu H, Larson RG. *Langmuir*, 2005, 21: 3972–3980
- 26 Yang X, Jiang Z, Lyu P, Ding Z, Man X. *Commun Theor Phys*, 2021, 73: 047601
- 27 Adachi E, Dimitrov AS, Nagayama K. *Langmuir*, 1995, 11: 1057–1060
- 28 Deegan RD. *Phys Rev E*, 2000, 61: 475–485
- 29 Li YF, Sheng YJ, Tsao HK. *Langmuir*, 2013, 29: 7802–7811
- 30 Li YF, Sheng YJ, Tsao HK. *Langmuir*, 2014, 30: 7716–7723
- 31 Fukuda K, Sekine T, Kumaki D, Tokito S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 3916–3920
- 32 Chen Y, Askounis A, Koutsos V, Valluri P, Takata Y, Wilson SK, Sefiane K. *Langmuir*, 2020, 36: 204–213
- 33 McBride SA, Dash S, Khan S, Varanasi KK. *Langmuir*, 2019, 35: 10484–10490
- 34 Zargartalebi H, Hejazi SH, Sanati-Nezhad A. *Nat Commun*, 2022, 13: 3085
- 35 Rey M, Walter J, Harrer J, Perez CM, Chiera S, Nair S, Iekler M, Fuchs A, Michaud M, Uttinger MJ, Schofield AB, Thijssen JHJ, Distaso M, Peukert W, Vogel N. *Nat Commun*, 2022, 13: 2840
- 36 Kim D, Jeong S, Park BK, Moon J. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 264101
- 37 Zhong X, Duan F. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 13636–13645
- 38 Pyeon J, Song KM, Jung YS, Kim H. *Adv Sci*, 2022, 9: 2104519
- 39 Ren J, Crivoi A, Duan F. *Langmuir*, 2020, 36: 15064–15074
- 40 Shimobayashi SF, Tsudome M, Kurimura T. *Sci Rep*, 2018, 8: 17769
- 41 Li Y, Diddens C, Segers T, Wijshoff H, Versluis M, Lohse D. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 16756–16763
- 42 Kim BH, Onses MS, Lim JB, Nam S, Oh N, Kim H, Yu KJ, Lee JW, Kim JH, Kang SK, Lee CH, Lee J, Shin JH, Kim NH, Leal C, Shim M, Rogers JA. *Nano Lett*, 2015, 15: 969–973
- 43 Gu Z, Huang Z, Hu X, Wang Y, Li L, Li M, Song Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 22157–22162
- 44 Wang D, Lu L, Zhao Z, Zhao K, Zhao X, Pu C, Li Y, Xu P, Chen X, Guo Y, Suo L, Liang J, Cui Y, Liu Y. *Nat Commun*, 2022, 13: 6214
- 45 Mizukami M, Cho SI, Watanabe K, Abiko M, Suzuri Y, Tokito S, Kido J. *IEEE Electron Dev Lett*, 2018, 39: 39–42
- 46 Mei W, Zhang Z, Zhang A, Li D, Zhang X, Wang H, Chen Z, Li Y, Li X, Xu X. *Nano Res*, 2020, 13: 2485–2491
- 47 Yang P, Zhang L, Kang DJ, Strahl R, Kraus T. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 1901429
- 48 Gu Z, Wang Y, Wang S, Zhang T, Zhao R, Hu X, Huang Z, Su M, Xu Q, Li L, Zhang Y, Song Y. *Nano Res*, 2022, 15: 1547–1553
- 49 Zhou W, Dridi M, Suh JY, Kim CH, Co DT, Wasielewski MR, Schatz GC, Odom TW. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 506–511
- 50 Grossmann T, Schleede S, Hauser M, Christiansen MB, Vannahme C, Eschenbaum C, Klinkhammer S, Beck T, Fuchs J, Nienhaus GU, Lemmer U, Kristensen A, Mappes T, Kalt H. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 063304
- 51 Ku JF, Chen QD, Zhang R, Sun HB. *Opt Lett*, 2011, 36: 2871–2873
- 52 Hou Y, Zhou Z, Zhang C, Tang J, Fan Y, Xu FF, Zhao YS. *Sci China Mater*, 2021, 64: 2805–2812
- 53 Zhan X, Xu FF, Zhou Z, Yan Y, Yao J, Zhao YS. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104418
- 54 Kwon J, Takeda Y, Fukuda K, Cho K, Tokito S, Jung S. *ACS Nano*, 2016, 10: 10324–10330
- 55 Li M, Zheng J, Wang X, Yu R, Wang Y, Qiu Y, Cheng X, Wang G, Chen G, Xie K, Tang J. *Nat Commun*, 2022, 13: 4912

- 56 Liang K, Li D, Ren H, Zhao M, Wang H, Ding M, Xu G, Zhao X, Long S, Zhu S, Sheng P, Li W, Lin X, Zhu B. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13: 164
- 57 Liang K, Wang R, Ren H, Li D, Tang Y, Wang Y, Chen Y, Song C, Li F, Liu G, Wang H, Leow WR, Zhu B. *Adv Opt Mater*, 2022, 10: 2201754
- 58 Wei C, Su W, Li J, Xu B, Shan Q, Wu Y, Zhang F, Luo M, Xiang H, Cui Z, Zeng H. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107798
- 59 Shi BR, Wang PY, Feng JY, Xue C, Yang GJ, Liao QW, Zhang MY, Zhang XC, Wen WJ, Wu JB. *Nano-Micro Lett*, 2022, 15: 3
- 60 Li KX, Zhang TL, Li HZ, Li MZ, Song YL. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, 36: 1911057
- 61 Li K, Li H, Guo D, Zhan X, Li A, Cai Z, Li Z, Qu Z, Xue L, Li M, Song Y. *ACS Nano*, 2022, 16: 14838–14848

Miro-patterning nano-particles by droplet deposition

Huanhuan Deng¹, Min Zhang², Huan Liu^{2*}

¹ Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China

² Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100191, China

*Corresponding author (email: liuh@buaa.edu.cn)

Abstract: Droplet deposition is an essential process for making micro-patterns using solution processes, especially for the inkjet printing, and it has been widely used in making optoelectronic thin-film devices. Droplet deposition is an extremely complicated and dynamic process, including the spreading, dewetting and drying processes, which can be affected by parameters of the evaporation environment, droplet properties and substrate wettability. It is frequently happened that the droplet deposition produces various micro-patterns. However, these micro-patterns have been long time suffered from the poor uniformity, which therefore impairs the performance of the as-developed optoelectronic devices. Here, taking the solution containing non-volatile nanoparticles as the example, we reviewed systematically both the droplet evaporation modes and three typical convection modes. We also introduced several typical deposited micro-patterns, including coffee ring, multi-ring, mountain-like, and other irregular patterns. On the basis, we further discussed recent-developed strategies for making micro-patterns with uniform distribution and their applications in electronic devices. At the end, some perspectives on patterning nanoparticle prepared by droplet deposition are discussed. The review could offer inspiration for the patterning of functional nanomaterials and the precision fabrication of optoelectronic devices by solution processes.

Keywords: droplet deposition, patterning, coffee ring, three phase contact line, Marangoni flow

doi: [10.1360/SSC-2023-0012](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0012)