环境友好型有机热电和薄膜晶体管材料的研究进展

张宵^{1,2}, 丁嘉敏^{1,2}, 刘力瑶^{1*}, 邹业¹, 狄重安^{1*}

1. 中国科学院有机固体重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京100190

2. 中国科学院大学, 北京100049

*通讯作者, E-mail: liuliyao@iccas.ac.cn; dichan@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-08-31; 接受日期: 2021-10-25; 网络版发表日期: 2021-11-03

国家重点基础研究发展规划(编号: 2018YF-E0200700)、国家自然科学基金(编号: 62075224, 62001454, 22021002)、中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDPB13)和卢嘉锡国际团队(编号: GJTD-2020-02)资助项目

摘要 有机半导体是新一代光电材料的重要体系, 在柔性显示、发电和传感等领域具有广阔的应用前景. 现有可溶有机半导体大多使用含氯溶剂, 对人体健康和生态环境造成危害. 伴随着光电子产业向环境友好方向发展, 可绿色溶剂加工的有机半导体受到广泛关注并取得快速发展. 本文从有机半导体的分子设计、溶剂选择、加工方法等方面综述了可绿色溶剂加工的有机半导体研究进展, 重点介绍分子设计策略和相关材料在有机薄膜晶体管和有机热电器件中的应用, 最后总结了环境友好型的有机半导体面临的挑战与机遇.

关键词 绿色溶剂, 有机半导体, 有机热电, 有机薄膜晶体管

1 引言

有机半导体是依赖氢键、分子间范德华力等弱相互作用聚集的材料体系, 具有分子结构易剪裁、可溶液法加工等优势, 在新一代柔性显示、逻辑电路和能源器件方面具有广阔的应用前景^[1-3]. 自上世纪80年代以来, 有机半导体快速发展, 催生了有机发光二极管(OLED)^[4-6]、有机场效应晶体管(OFET)^[7-10]、有机太阳能电池(OPV)^[11-13]、有机热电(OTE)^[1,14-17]等多个前沿方向. 其中, 真空蒸镀的OLED已经实现大面积制备, 形成了规模庞大的新兴产业^[18]. 近年来, OPV、OFET与OTE器件性能不断提高. 在OPV方面, 非富勒烯太阳

能电池成为方向性研究热点^[19]. 孙艳明课题组^[20]精细调节非富勒烯受体 β 位的支链长度, 使单结太阳能电池的能量转换效率提升至18.32%. 在OFET领域, 鲍哲南课题组^[21]在DPP类材料中引入刚性稠环骨架, 获得一系列高性能可拉伸有机半导体材料, 500次循环拉伸测试后的迁移率可以达到 $0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 在OTE方面, 朱道本课题组^[16]研究了有机半导体杂原子取代策略对热电性能的影响, DPP衍生物PDPPSe-12的ZT值达到0.25. 此外, 新型掺杂方法——离子交换、基态电子转移(GSET)有效提高了热电材料的稳定性^[22,23]. 为实现上述器件的大面积、低成本制备, 利用溶液法构筑高性能器件成为领域性关键方向^[24-27].

引用格式: Zhang X, Ding J, Liu L, Zou Y, Di C. Advances in environmentally-friendly organic thermoelectric and organic thin-film transistor materials. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 194–208, doi: 10.1360/SSC-2021-0202

溶剂选择对有机半导体材料与器件的溶液法加工至关重要. 现有高性能有机半导体主要依赖较大的共轭结构获得优异的电荷输运、光电转换及热电转换性能, 但由于分子骨架的共轭程度较高, 常用氯苯、氯仿、邻二氯苯等卤代溶剂进行溶液加工^[24~28], 保证材料的溶解性和可加工性. 然而, 这些卤代溶剂不易降解, 易造成土壤、水、大气污染, 且多为致癌物, 会对人体健康造成危害^[29]. 欧洲国家更是出台明确的法规 (REACH-Regulation (1907/2006/EC)) 限制氯代溶剂在欧盟工业生产中的使用. 总体而言, 卤代溶剂的材料难以实现规模化生产^[24~26, 28~30], 亟需利用绿色溶剂制备有机半导体器件.

对于有机薄膜晶体管(OTFT)和有机热电应用, 环境友好型有机半导体应具备合适的可加工性、稳定性和分子有序组装性. 为满足这一需求, 不但需要精细调控半导体的电子传输、声子散射、分子间相互作用和溶解性等物理化学性质, 还需要选择合适的绿色溶剂. 在OTFT和OTE领域, 绿色溶剂加工的有机小分子的研究相对较少^[31]. 考虑到小分子结构策略与聚合物基本一致, 且聚合物分子设计初步形成了部分设计思路, 本文将概述环境友好型聚合物半导体的分类及结构特

征, 梳理材料分子结构的主链/侧链设计、纳米粒子体系加工制备、溶剂选取等策略, 介绍可绿色溶剂加工的器件研究进展, 最后总结和展望该方向的现状与前景(图1).

2 溶剂分类

有机半导体的溶液法加工主要基于材料的溶液或纳米颗粒体系, 采用旋涂、打印或涂布等方法制备薄膜. 其中, 溶剂的沸点、极性等性质会直接影响有机半导体溶液的浸润性、粘度、挥发性等, 进而决定分子组装有序性与器件性能. 这就使得溶剂的选择尤为重要. 从溶剂分子结构角度考虑, 常用溶剂主要分为三类: 卤代溶剂、无卤芳烃溶剂、无卤非芳烃溶剂. 在应用时, 必须考虑溶剂的成本、挥发性、毒性、易燃易爆性、可降解性、可再生性等多方面因素, 选择性能最佳的环境友好型溶剂. Pfizer溶剂选择指南按照溶剂的药理学毒性对溶剂进行简单的分类(图2), 基于颜色编码将常用溶剂分为理想溶剂(绿色)、可用溶剂(黄色)和非理想溶剂(红色)^[32~34]. 而GSK溶剂选择指南考虑健康指标(H)、安全性(S)、环保性(E)和废物排

图1 环境友好型加工的有机热电和薄膜晶体管研究策略示意图 (网络版彩图)

Figure 1 Overview of the environmentally-friendly OTE and OTFT materials (color online).

放量(W)的综合作用,引入定量评价指标,对常用溶剂的H、S、E、W指标进行了评分,最终得到单一的综合得分G和颜色标识(红色: $G \leq 3.5$, 黄色: $3.5 \leq G \leq 7.5$, 绿色, $G \geq 7.5$)^[35,36]. 综合Pfizer和GSK溶剂选择指南,理想溶剂G值通常大于6.1,主要包括水、醇、酯和部分醚类等安全、健康、环保的溶剂(图2). 可用溶剂的G值通常在5.5至6.1之间,主要包括可生物降解的烷烃类、砜类、呋喃类溶剂等. 非理想溶剂具有高毒性、极易燃易爆、环境污染严重等特点,如四氯化碳、氯仿等卤代溶剂、硝基甲烷、正己烷、苯等,其G值通常小于5.5. 但是,不同的溶剂选择指南评价标准和侧重点略有不同,处于分类临界处的溶剂,不同指南的分类有所不同. 例如,虽然氯苯、邻二氯苯等的G值较高,但具有高毒性、难生物降解性的特性,故将其纳入非理想溶剂范畴. 狭义的绿色溶剂仅包括水、乙醇等安全、健康、环保的理想溶剂,但是对于有机半导体,本文提到的环境友好型或绿色溶剂指代了安全、健康、环保、可生物降解的可用溶剂与理想溶剂.

3 半导体分子设计策略

在之前的研究中,研究者发展了一系列大 π 共轭体

系的设计策略,利用共轭骨架调控分子内以及分子间的相互作用,通过引入烷基链调控溶解度,优化材料迁移率和热电性能. 但是已报导的高性能有机半导体大部分溶解在卤代溶剂中,提高半导体在绿色溶剂中的溶解度仍然是重要的研究方向. 根据Hansen溶解度参数(HSPs),计算得到溶质与溶剂间的相互作用半径:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (1)$$

其中1代表溶质,2代表溶剂, R_a 表示溶质与溶剂之间相互作用的半径大小, δ_D 、 δ_P 、 δ_H 分别代表色散相互作用、永久偶极-偶极相互作用以及氢键作用^[37],与分子的共轭结构、极性基团和氢键等密切相关. 一般 R_a 越小,溶质与溶剂间的作用力越强,溶解性越好. 因此选择合适的溶剂可以调节有机半导体的溶解度,实现溶液法加工. 一般来讲,常规的卤代溶剂具有高的 δ_D 和低的 δ_P 、 δ_H ,而水和醇等溶剂的 δ_D 较低, δ_P 和 δ_H 值高. 有机半导体由于较强的 π - π 相互作用, δ_D 值大,难以直接溶于水、醇等溶剂. 因此,优化分子结构改变其 δ 值是调节 R_a 值的有效策略.

从理论分析,设计环境友好型加工的聚合物半导体的方法主要包括两类(图1): (1) 通过无规共聚、主链结构不对称性、增加柔性链段等方法调节半导体共

图2 有机半导体的常用溶剂及基于Pfizer及GSK溶剂指南的分类 (网络版彩图)

Figure 2 Common solvents for OSCs' preparation and classification based on Pfizer and GSK guides (color online).

轭骨架的刚性, 减弱分子间作用力, 从而降低 δ_D ; (2) 改变侧链结构, 如引入离子化或极性官能团, 提高 δ_P 和 δ_H , 增强共轭分子与溶剂间的作用力. 对于小分子体系, 除了考虑溶解度, 还需要兼顾其在绿色溶剂中的成膜性, 保证组装体的电荷传输性能. 因此小分子骨架设计时一般需要引入氮、氧等强电负性的受体单元, 形成分子内氢键等非共价键^[31]. 考虑到环境友好型加工在OTE和OTFT研究中主要使用聚合物, 本部分主要总结了相关的分子设计策略.

3.1 主链设计

主链是决定材料电学性能的关键, 而为了提高在绿色溶剂中的溶解度, 主要思路包括: (1) 无规共聚; (2) 引入柔性连接链; (3) 构建非对称的主链结构; (4) 主链结构离子化. 图3为利用主链调控的代表性有机半导体分子结构式.

对于共聚物, 无规共聚可以破坏高分子链的规整度, 从而降低聚合物链内和链间的相互作用, 改善材

料的溶解性^[38,39]. 2014年, Yun等^[38]为降低分子间偶极相互作用, 调控DPP-SVS和DPP-BTT的单体比例, 获得一系列PDPP-BTT(*m*)-SVS(*n*)共聚物, 在四氢呋喃中展现良好的溶解性. 四氢呋喃类芳香型溶剂具有 π - π 作用, 所以 δ_H 值较高且与有机半导体相近, 有利于上述材料的溶液加工. 其中, 聚合物PDPP-BTT(1)-SVS(9)的空穴迁移率更是高达 $6.51 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 但无规共聚增加了聚合物的无序性, 不利于材料性能提高. 同年, 该课题组^[39]研究一系列PDPP-TT(*m*)-SVS(*n*)无规共聚物的结晶性和迁移率. 以四氢化萘为溶剂时, *m*/*n*=5/5的材料结晶性最低, 但迁移率仍超过*m*/*n*=1/9和*m*/*n*=3/7的材料. 结果表明, 尽管无规共聚物的结晶度较低, 但紧密的短程分子堆积依然可以使其具有高迁移率, 为绿色溶剂加工的有机半导体设计提供了新思路.

从链段角度考虑, 高柔性体系更容易与溶剂发生相互作用, 完成由折叠向舒展状态的转变. 因此, 添加柔性链段可以有效提升高分子链的弯曲和扭转程度,

图3 基于主链结构设计的代表性有机半导体分子结构式 (网络版彩图)

Figure 3 Molecule structures of OSCs with functionally conjugated backbones (color online).

降低共轭分子间作用力, 实现溶解度的提升^[40]. 2018年, 鲍哲南课题组^[40]将C₅、C₅M、C₅DE三种柔性连接剂加入到DPP类材料的链段中, 获得共聚物DPP-10C₅、DPP-10C₅M、DPP-10C₅DE. 其中, DPP-10C₅M和DPP-10C₅DE的链柔性较好, 在对二甲苯中溶解度均超过20 mg mL⁻¹. 同时, C₅DE柔性连接剂对材料的电荷传输性能影响较小, 当使用四氢化萘为溶剂制备器件时, 迁移率可达2.76 cm² V⁻¹ s⁻¹.

尽管上述两种策略可以提高有机半导体在绿色溶剂中的溶解度, 但是一定程度上降低材料的结晶性, 另外, 无规共聚物的不可控性会降低实验重复性^[41]. 因此, 为了减弱聚合物分子间偶极相互作用, 研究人员引入非对称单体, 降低分子不对称性, 进而提高溶解度^[28,42]. 2019年, Song等^[42]利用Stille共聚制备了具有不对称结构的P29DPP-TTTh和P29DPP-TTSe, 在甲苯、四氢呋喃等绿色溶剂中均有较好的溶解性. 使用甲苯为溶剂、二甲基亚砜(DMSO)为添加剂制备器件时, 两类材料的最高迁移率分别达到4.29和6.36 cm² V⁻¹ s⁻¹.

此外, 主链结构离子化也是提高聚合物溶解度的方法. 但是共轭骨架的离子化会作为潜在的电荷陷阱影响载流子传输, 研究难度较大^[43]. 2009年, Izuhara等^[44]制备了PPyClPh材料, 并构建了苯-缺电子吡啶的共轭骨架, 利用缺电子吡啶环提高材料在强极性溶剂中的溶解度如水、甲醇等, 同时保证较好的电荷传输性能. 当栅压为15~20 V时, 迁移率高达3.4 cm² V⁻¹ s⁻¹.

3.2 侧链调控

根据相似相溶原理, 通过对侧链极性的调控, 可提高材料在绿色溶剂中的溶解度. 此外, 共轭分子侧链结构也会对分子组装性质和聚集态结构产生影响, 进而影响光电性能. 目前, 常用的侧链调控手段有: (1) 引入大体积侧链; (2) 侧链末端离子化; (3) 引入极性侧链. 利用这些策略, 研究人员发展了多种有机半导体(图4).

引入大体积侧链是提高有机半导体在绿色溶剂中溶解度的最简单有效的方法. 大体积侧链增加聚合物链的空间位阻, 可减弱主链间的相互作用, 阻碍主链的有序堆积, 从而降低聚合物的分子间作用力, 提升材料溶解度^[45]. 2017年, Lim等^[45]在材料侧链上引入大体积硅氧烷结构, 制备了易溶于2-甲基四氢呋喃的

LGC-D118材料, 溶解度达到3 mg mL⁻¹, 迁移率最高可达2.60 cm² V⁻¹ s⁻¹.

增强侧链端基的极性可提高材料在极性溶剂中的溶解度^[43]. 目前, 常见的用于提高有机半导体溶解度的离子型官能团包括: 羧酸根离子^[46]、磺酸根离子^[47]、铵根离子^[48]等. 2012年, Bazan课题组^[48]使用F8和F6Br两种单体进行嵌段共聚, 获得的共聚物PF6Br-PF8只在氯仿、氯苯等含氯溶剂中具有较好的溶解性. 随后, 他们利用季铵化反应, 引入铵阳离子, 得到离子型聚合物PF6NBr-PF8. 该聚合物在甲醇、四氢呋喃等极性溶剂中均具有较高溶解度, 且在不同溶剂中自组装结构不同. 2013年, 曹镛课题组^[49]以PCDTBT材料为基础, 引入了具有叔胺基末端的侧链, 制备出醇溶性较好的PCDTBT-N, 在乙醇、正丁醇、异丙醇等溶剂中溶解度均超过20 mg mL⁻¹. 然而, 由于胺基作为空穴俘获位点, 破坏了聚集体的电荷传输, 导致材料的电子迁移率仅有1.5×10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹.

为解决上述问题, 研究者采用极性侧链调控材料结构, 避免了载流子俘获位点(如离子化基团、强极性基团等)的引入, 保证材料具有较高的迁移率. 低聚乙二醇链(OEG)^[50]、三甘醇侧链^[43]等作为常见的极性侧链, 除了有较好的水溶性外, 还可以调节材料的结晶性^[51~53]. 2019年, Cho课题组^[50]使用OEG侧链调控以苯并噻二唑为骨架的有机半导体溶解性, 对于不同的刚性骨架, 接枝不同支化程度的OEG侧链, 使其在水-乙醇混合液中具备较高的溶解度. 当材料骨架刚性较弱时, 线性的OEG侧链即可实现材料在水-乙醇中的溶解; 随着骨架刚性增强, 需要选用更长链的支化OEG侧链进行调控, 从而实现溶解度的提升. 该课题组合成了PTBT、PTTBT、P2TBT、P2F2TBT和PBT2T2FB五种以OEG为侧链的分子体系, 可以使用乙醇/水(9:1)制备OTFT. 其中, 以P2F2TBT为有机半导体层、PSSH为介电层的器件性能最优, 迁移率可达0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹.

4 纳米粒子溶液体系的制备

传统的有机半导体在水、醇中的溶解度通常较差, 会出现团聚或聚沉(图5). 现有重要思路是改变分子间作用力(色散力、极性作用和氢键), 增加有机半导体在不良溶剂中的溶解性. 将溶液中有有机半导体分

图 4 基于侧链结构设计的代表性有机半导体分子结构式 (网络版彩图)

Figure 4 Molecule structures of OSCs with functional side-chains (color online).

子制备为纳米粒子, 由于纳米粒子的高比表面积以及特殊自组装形态, 可以使其在不良溶剂中均匀分散, 获得纳米尺度的亚稳相, 实现有器件的绿色加工。其中, 最常用的方式是基于表面活性剂的微乳液法。此外, 还可以在不引入表面活性剂的情况下, 通过沉淀法制备有机半导体的纳米粒子体系。

微乳液法利用瞬时负界面张力, 使体系自发扩张, 最终形成界面张力较小的微乳液。具体过程为在水中加入表面活性剂后, 有机相/水相两相界面的表面张力降低, 通过施加高剪切力可产生负界面张力, 使其疏水链包裹有机相, 亲水端与水接触, 将互不相溶的两种溶

液制备成均匀的微乳液, 实现有机半导体纳米粒子在水中的均匀分散。2002年, Landfester等^[54]使用十二烷基磺酸钠(SDS)作为表面活性剂, 采用微乳液法制备出水负载的Me-LPPP纳米粒子, 制备方法如图5所示。然而, 由于SDS残存在半导体薄膜中, 在电荷传输过程中俘获载流子, 降低材料性能。2015年, Chung课题组^[55]使用非离子型表面活性剂(C₁₆E₁₀和C₁₂E₄), 成功制备出高迁移率的水负载DPP-SVS, 其中以C₁₆E₁₀为表面活性剂制备的器件性能最优, 迁移率可达2.5 cm² V⁻¹ s⁻¹。为了避免表面活性剂残留, 该课题组使用离心沉淀再溶解的方式, 去除胶体中未参与纳米

图5 聚合物半导体溶解相图以及纳米结构化研究策略示意图 (网络版彩图)

Figure 5 Phase diagram of solvent/non-solvent/polymer semiconductor systems and schematic of preparation of polymer semiconductor nanoparticles (color online).

粒子形成的表面活性剂. 值得注意的是, 他们采用乙醇浸泡清洗的方式, 成功去除薄膜中的大部分表面活性剂, 有利于迁移率的提高.

尽管上述方法实现了有机半导体在绿色溶剂中的加工, 但在聚合物合成过程中仍然使用卤代溶剂. 2020年, Rahmanudin等^[56]采用细乳液聚合, 从聚合物合成到器件制备的过程中, 无需使用氯代溶剂. 将单体与Pd催化剂的甲苯溶液与溶有碱和表面活性剂的水混合, 可制备包含单体和催化剂的水溶性纳米粒子. 随后, 在纳米粒子中进行Suzuki-Miyaura偶联反应, 实现水负载的聚合物纳米粒子制备. 采用上述方法, 分别制备了 p 型材料PIDTBT和 n 型材料PDPPTBT, 前者空穴迁移率可达 $0.18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 后者电子迁移率高达 $0.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

沉淀法则无需引入表面活性剂, 通过调控材料加工方法, 制备纳米粒子分散体系. 该方法综合考虑了材料的分子量、溶液浓度以及溶剂极性, 利用不同溶剂的良好共混性, 使溶剂间发生置换相互作用, 获得纳米粒子体系. 2010年, Millstone等^[57]采用沉淀法制备乙醇负载的P3HT纳米粒子, 材料迁移率可达 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 该课题组使用低浓度的P3HT/ CHCl_3 溶液, 以 $10 \mu\text{L s}^{-1}$ 的速率注射到不断搅拌的无水乙醇中, 该过程中, 乙醇置换液滴中的氯仿, 形成纳米粒子. 为保证溶剂置换的顺利进行, 需要两种溶剂具有较好的共混性, 使胶体形成过程中不会发生相分离. 同时, 为了实现P3HT纳米粒子在乙醇中的均匀分散, 材料的分子量不能过大、P3HT/ CHCl_3 溶液浓度要足够低($\leq$

0.5 mg mL^{-1}), 以免胶体发生聚沉.

为避免氯代溶剂在上述加工过程中的使用, 2015年, Chung课题组^[58]使用乙酸丁酯(BA)和乙酸乙酯(EA)作为溶剂, 加入DPP-TT粉末, 通过超声自组装法直接制备DPP-TT胶体. 研究结果显示, 溶剂的选取会影响材料的结晶性和器件性能: 以乙酸乙酯为溶剂的器件性能为 $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而以乙酸丁酯为溶剂的器件性能则高达 $2.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 实现了高性能器件的制备.

5 溶剂调控

基于Hansen溶解度参数 $\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$, 根据不同溶剂的 δ_D 、 δ_P 、 δ_H 调节混合溶剂中不同溶剂的比例, 可以得到与卤代溶剂溶解度参数 δ 相近的混合溶剂, 为选择合适的绿色溶剂提供思路^[59]. 2018年, Opoku等^[60]采用均三甲苯(MS)与苯乙酮(AC)混合, 制备邻二氯苯的替代溶剂. 邻二氯苯的 δ_D 、 δ_P 、 δ_H 分别为 19.0、6.3、3.3, 均三甲苯的 δ_D 、 δ_P 、 δ_H 参数依次为18.0、0.6、0.6, 而苯乙酮的 δ_D 、 δ_P 、 δ_H 值各自为18.8、9.0、4.0; 根据三种溶剂的Hansen溶解度参数, 可以通过调控均三甲苯与苯乙酮的比例, 制备溶解度参数与邻二氯苯相近的混合溶剂. 实验结果表明, P(NDI2OD-T2)、DPPT-TT、IDT-BT材料在MS:AC溶剂中均有较好的溶解性. 由于溶剂的选择会影响材料的结晶性和性能, 因此该课题组使用了不同配比的混合溶剂进行薄膜制备. 采用绿色溶剂制备的薄膜粗糙度比邻二

氯苯的略高(图6), 且随着AC使用量的增加, 薄膜粗糙度不断增大. MS:AC=95:5的混合溶剂最适宜作为邻二氯苯的替代溶剂, 制备的DPPT-TT、IDT-BT器件迁移率分别可达 0.634 和 $0.785 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 值得注意的是, 该方法制备的P(NDI2OD-T2)器件迁移率达到 $0.574 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 性能高于以邻二氯苯为溶剂的器件($0.265 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

有机半导体的性能与聚集态结构密切相关, 而溶剂的挥发速率、浸润性、极性等都会对材料的结晶性造成影响, 因此, 采用绿色溶剂替代卤代溶剂时, 有时需要加入添加剂来调整材料的聚集态结构^[42,61]. 2019年, Song等^[42]使用DMSO作为添加剂, 高沸点DMSO的加入延长了分子的组装时间, 有利于聚合物的结晶和迁移率提升. 利用该方法, P29DPP-TTth和P29DPP-TTSe的迁移率分别由 2.40 和 $5.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 提升至 4.29 和 $6.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

6 可绿色溶剂加工的器件研究进展

6.1 有机薄膜晶体管

有机薄膜晶体管是利用栅极电压调控有机半导体导电能力的有源器件, 在显示驱动、逻辑电路和传感等方面具有广泛应用前景. 高迁移率有机半导体是

OTFT的核心, 伴随着可绿色溶剂加工分子体系的发展, 人们制备一系列的有机薄膜晶体管. 表1总结了代表性有机半导体的溶剂及其器件性能. 本小节仅概述其中部分代表性研究进展.

近年来, 制备了一系列高性能的可溶于绿色溶剂的有机半导体材料(图7a)^[55,58,62]. 例如, 2019年, Yang课题组^[63]通过调控DPP类共聚物中二噻吩亚乙烯(TVT)和硒吩(Se)的比例, 制备的DPP-ran-Se/TVT在2-甲基四氢呋喃中具有良好的溶解性. 图7b给出不同TVT/Se比例时DPP类聚合物的双极性性能, 当TVT与Se比例为3~7时, 材料表现出优异的双极性性能, 空穴迁移率高达 $4.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电子迁移率达到 $0.34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

生物传感器是OTFT最重要的研究方向之一. 2020年, Jo等^[69]使用DMSO为溶剂, 制备出可用于生命体心电信号传导的环保型OTFT. 利用果聚糖的固态电解质(LSE)与离子液体[Ch][MA]混合作为衬底和介电层, 使用DMSO溶解P3CPT, 制备器件结构如图7c所示. 在人体中, 由于心脏细胞内外离子浓度差较大, 导致细胞处于极化状态, 通过离子迁移实现细胞去极化的过程中产生了心电信号, 该过程产生的电流沿生物体电位梯度传遍全身. 将器件贴在人体皮肤上(图7d), 心电信号产生的电位变化影响了电解质极化, 可实现信号传感. 对比受试者的标准心电图信号(图7e)和晶体管器件传

图6 (a) P(NDI2OD-T2)、DPPT-TT、IDT-BT分子结构式; 以(b) DCB、(c) MS:AC=95:5、(d) MS:AC=90:10、(e) MS:AC=80:20为溶剂制备的P(NDI2OD-T2)薄膜AFM高度图^[60] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Molecule structures of P(NDI2OD-T2), DPPT-TT, IDT-BT; AFM topographic images of P(NDI2OD-T2) prepared in (b) DCB, (c) MS:AC=95:5, (d) MS:AC=90:10, and (e) MS:AC=80:20 solvents^[60] (color online).

表 1 可绿色溶剂加工的有机晶体管器件性能指标

Table 1 Green solvent-processable organic transistors and their main properties

有机半导体	溶剂	空穴迁移率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	电子迁移率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	开关比	阈值电压 (V)	参考文献
DPP-SVS	水($\text{C}_{16}\text{E}_{10}$)	2.51	—	$10^4 \sim 10^5$	-8.5	[55]
PBTTT	水(CTAB)	0.19	—	$10^5 \sim 10^6$	-2.0	[64]
PDPP-SVS	水(CTAB)	2.7	—	4×10^3	5	[62]
PIDTBT	水(SDS)	0.18	—	3.2×10^3	-38	[56]
PDPPTBT	水(SDS)	—	0.36	7.8×10^3	19	[56]
P3HT	水(SDS)	4×10^{-4}	—	—	—	[65]
P3PHT	水	0.01	—	4.89×10^3	8	[66]
P3TFGT	水	3.5×10^{-5}	—	—	—	[67]
P2F2TBT	水-乙醇	0.10	—	1462	-0.2	[50]
P3HT	乙醇	1.2×10^{-3}	—	—	—	[57]
DPP-TT	乙酸乙酯	0.6	—	—	—	[58]
DPP-TT	乙酸丁酯	2.70	—	—	—	[58]
IDTT-IDD-N	丙酮	2.40	—	7.95×10^6	-23.5	[31]
LGC-D118	2-甲基四氢呋喃	2.60	—	8.2×10^5	-5.11	[45]
PDPP-BTT(1)-SVS(9)	二甲苯	6.51	—	—	—	[38]
P29DPP-TTSe	甲苯-二甲基亚砷	1.92	0.33	—	—	[42]
P(NDI2OD-T2)	均三甲苯:苯乙酮=95:5	—	0.57	1.23×10^3	20.60	[60]
IDTBT	均三甲苯:苯乙酮=95:5	0.79	—	5.59×10^3	-18.8	[60]
DPP-10C ₅ DE	四氢化萘	2.76	—	$>10^5$	-4.9	[40]

“()”内为表面活性剂。

感的心电信号(图7f), 证明器件实现了心电信号监测。将器件贴附在大鼠心脏上(图7g), 器件仍可稳定工作(图7h)。同时, 器件表现出较好的稳定性、柔性、机械可靠性、生物相容性和生物降解性。该研究不但推动了环保型生物体传感器的发展, 同时为复杂生理信号的监测提供了新思路。

6.2 有机热电

热电器件是实现热能与电能的可逆转换, 实现废热发电和固态制冷, 进而获取清洁能源并实现多种功能应用。有机热电器件具有成本低、柔性、可大面积加工等特点^[69,70], 不但可以制备柔性温差发电器件和制冷器件, 可用来制备柔性传感器和光探测器, 如温湿度传感^[71]、气体传感^[72]、压力传感^[71]、近红外光探测^[73]和光热电发电^[74]等, 具有重要的研究价值。表2总结代表性的可绿色溶液加工的有机热电材料的性能。本小节概述其中部分代表性研究进展。

近十年, 得益于乙烯四硫醇镍和PEDOT体系的性能突破, 有机热电材料性能得到快速发展。2012年, 朱道本课题组^[75]使用甲醇为溶剂, 首次报道了高稳定性、高性能的 n 型有机热电材料poly(Ni-ett)(图8a)。随后, 采用电化学氧化沉积的方法, 进一步制备了poly(Ni-ett)多晶薄膜(图8b), 材料的 ZT 值高达0.32^[76], 是目前报导的性能最高的 n 型有机热电材料。该课题组^[69]提出简单的薄膜图案化方法, 结合电化学沉积和打印技术方式在 $4 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$ 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)衬底上沉积了108个热电单元, 制备了大面积热电发电器。该器件在12 K的温差下功率密度最高可达 $557.8 \mu\text{W cm}^{-2}$ (图8c, d), 具有空气稳定性好、普适性高和溶液法低成本制备等诸多优势, 展示了大面积器件加工与应用前景。此外, 该课题组还制备了poly(Ni-ett)的类悬浮帕尔贴器件, 有效分离帕尔贴效应、焦耳热效应及热传导。首次实现了有机热电器件的电致制冷, 器件在 5 A mm^{-2} 电流密度下可以建立高于40 K的温差

图 7 (a) P3CPT与DPP-ran-Se/TVT的分子结构式; (b) TVT/Se比例对DPP类聚合物的双极性能影响^[63]; (c) 心电信号传感的OTFT结构示意图; (d) OTFT传感器贴于人体脉搏的照片; (e) 受试者标准心电信号图; (f) OTFT传感的受试者心电信号图; (g) 器件贴于大鼠心脏上进行传感的照片; (h) 器件长时间传感大鼠心跳的心电信号图^[68] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Molecule structures of P3CPT and DPP-ran-Se/TVT; (b) hole/electron mobilities of DPP-ran-Se/TVT materials with different Se/TVT ratio ^[63]; (c) schematic of the organic-transistor-sensing electrocardiogram (ECG); (d) photograph of the device on the skin of human; (e) standard human ECG signals; (f) ECG signals recorded by the organic transistors; (g) photograph of the device on the heart of rat; (h) ECG signals from the heart of rat recorded by the organic transistors ^[68] (color online).

表 2 可绿色溶剂加工的有机热电器件的性能指标

Table 2 Green solvent-processable OTE devices and main properties

有机半导体	溶剂	电导率 (S cm^{-1})	Seebeck系数 ($\mu\text{V K}^{-1}$)	热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	功率因子 ($\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$)	ZT	参考文献
PBTTT	水	2.23	495.96	—	54.89	—	[79]
PEDOT:Tos	水	—	—	0.37	324	0.25	[77]
PCPDTBT-SO ₃ K	水	25	34	—	2.9	0.004	[80]
PEDOT:PSS	水/乙二醇	—	—	—	469	0.42	[81]
poly(Ni-ett)	甲醇	200~400	-90~-140	0.4~0.5	453	0.3	[76]
Cu(I)-ett	甲醇	314.4	61.3	0.79	118.2	0.06	[82]
Cu-dsedt	甲醇	—	—	—	16.4	0.025	[83]

(图8e)^[70].

对于p型材料, PEDOT体系是目前研究最为广泛

的有机热电材料. 2011年, Crispin课题组^[77] 报导了水溶PEDOT:Tos材料体系, 通过调控体系的氧化掺杂程

图 8 (a) poly(Ni-ett)、PEDOT、PCPDTBT-KSO₃与PBTTT-C₁₄分子结构式; (b) 电化学沉积制备的poly(Ni-ett)薄膜^[76]; poly(Ni-ett)发电器件的(c)照片和(d)*I*-*V*曲线^[69]; (e) “类悬浮器件”帕尔贴制冷示意图^[70]; (f) PEDOT:PSS成膜前后添加乙二醇对其结晶性的影响示意图^[78]; 硫酸处理前后PCPDTBT-SO₃K薄膜的(g)功率因子和(h)*ZT*与温度依赖关系; (i) 基于PCPDTBT-SO₃K的热电结构示意图和照片; (j) 基于PCPDTBT-SO₃K的柔性器件照片^[80]; (k) 水溶性PBTTT-C₁₄的热电性能-透析时间关系图^[79] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Molecule structures of poly(Ni-ett), PEDOT, PCPDTBT-KSO₃ and PBTTT-C₁₄; (b) poly(Ni-ett) thin films prepared by electrochemical deposition ^[76]; (c) photograph of the organic thermoelectric generator with 108 poly(Ni-ett) legs on a flexible substrate; (d) *I*-*V* curve of the device under a temperature difference of 12 K ^[69]; (e) schematic of the Peltier effect and other involved thermal processes in a thin-film OTE device ^[70]; (f) schematic of the kinetic processes during film formation of PEDOT:PSS with/without ethylene glycol ^[78]; temperature dependence of (g) power factor and (h) *ZT* value of the pristine PCPDTBT-SO₃K and the H₂SO₄-treated films; (i) schematic and photograph of the organic thermoelectric generator based on PCPDTBT-SO₃K; (j) photograph of the flexible organic thermoelectric generator loaded on a bending machine ^[80]; (k) thermoelectric performances of water-borne colloid-based devices with different dialysis time ^[79] (color online).

度, 材料*ZT*值最高达0.25. Palumbiny等^[78]研究PEDOT:PSS水溶液的成膜过程, 以及在成膜前后添加乙二醇对结晶性的影响. 极性溶剂乙二醇的添加有利于减小PEDOT的 π - π 间距进而提高结晶性. 另外在成膜后加入乙二醇, 提高了edge-on的比例, 有利于载流子的输运, 进而提高材料的电导率(图8f).

除了上述材料, 人们不断尝试发展新的分子体系. 2020年, Baran课题组^[80]成功使用PCPDTBT-SO₃K的水溶液制备出有机热电器件. PCPDTBT-SO₃K侧链中的-SO₃⁻基团可以诱导骨架产生离域电荷, 实现自掺杂. 该课题组使用10 mol L⁻¹的硫酸处理PCPDTBT-SO₃K薄膜, 硫酸中的SO₄²⁻和HSO₄⁻可以稳定材料骨架的离域电荷, 实现高效稳定的掺杂, 提升材料电导

率. 室温条件下, 材料电导率达25 S cm⁻¹, 塞贝克系数为34 μ V K⁻¹, 功率因子达到2.9 μ W m⁻¹ K⁻², *ZT*值超过0.004(图8g-j), 制备柔性的热电器件功率达0.56 nW^[80].

微乳液法制备有机热电材料需要系统考虑表面活性剂对材料电荷传输性能、掺杂效率和塞贝克系数等方面的影响. Chung课题组^[79]使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂, 制备水负载的PBTTT-C₁₄胶体, 并采用F4TCNQ对薄膜进行化学掺杂. 但表面活性剂的引入形成电荷俘获位点, 影响电荷传输^[55,62], 同时, CTAB在薄膜中的残余会影响形貌和热电性能^[79]. 为解决这一问题, 他们使用透析装置去除胶体中多余的表面活性剂, 系统探究了透析时间对水负载PBTTT材料热电性能的影响(图8k). 实验结果表

面, 随着透析时间的增加, 电导率逐渐上升, 当透析时间为 8 h 时, 薄膜热电性能最好, 电导率为 2.23 S cm^{-1} , 塞贝克系数达 $495.96 \mu\text{V K}^{-1}$, 功率因子高达 $54.89 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

7 总结与展望

采用绿色溶剂制备器件对于推动有机半导体的应用具有重要意义. 目前, 该研究主要集中于通过分子设计和溶剂选择调控溶解性与组装性质, 带动器件性能的提高. 本文结合近期 OTFT 和 OTE 的研究进展, 概述了可绿色溶剂加工的共轭分子的设计策略、溶液加工方法和功能应用. 但是, 可绿色溶剂加工的有机半导体在近年来才开始得到关注, 相关研究面临巨大挑战, 亟需从器件性能、加工型、环保性、制备成本和稳定性五个方面 (PPECS) 协同考虑有机半导体的分子设计与溶剂调控 (图 9).

实现短程紧密的分子堆积和长程有序的分子排列是构筑高性能 OFET 和 OTE 的关键. 现阶段, 可绿色溶剂加工的共轭骨架体系有限, 大多促溶基团与侧链的引入会破坏分子堆积, 不利于性能的提高; 另一方面, 水溶性共轭分子体系虽然可以利用环境友好的方式实现薄膜制备, 但由于分子易于吸水, 进而产生缺陷态或引入离子传导效应, 制约 OFET 和 OTE 的稳定性提升. 基于此, 迫切需要发展分子设计的新策略, 协同调控材料性能与稳定性. 在纳米粒子体系的加工方面, 表面活性剂的引入会影响材料的结晶性甚至电荷传输性

图 9 环境友好型有机热电与晶体管材料的主要研究思路和目标 (网络版彩图)

Figure 9 The key strategies and objectives of environmentally friendly OTE and OTFT devices (color online).

质, 因此亟需发展表面活性剂的低残留加工技术或开发掺杂型表面活性剂. 在环保性方面, 大部分有机半导体的合成和加工使用了含氯溶剂, 探索实现有机半导体在绿色溶剂中合成与加工一体化可有效提高材料的环保性. 在加工过程中选择环境友好型溶剂, 需要系统考虑其挥发性、浸润性、极性对材料聚集态结构影响, 形成溶剂理性选择的方法体系, 确保材料具有良好的可加工性. 最后, 可绿色溶剂加工的有机半导体应考虑简化合成与成膜方法, 从而实现器件的大面积低成本制备, 从而充分展示在可穿戴电子和物联网领域的应用前景.

参考文献

- 1 Russ B, Glaudell A, Urban JJ, Chabinye ML, Segalman RA. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16050
- 2 Turkoglu G, Cinar ME, Ozturk T. *Top Curr Chem (Z)*, 2017, 375: 84
- 3 Hiramoto M, Kikuchi M, Izawa S. *Adv Mater*, 2019, 31: 1801236
- 4 Fung MK, Li YQ, Liao LS. *Adv Mater*, 2016, 28: 10381–10408
- 5 Jou JH, Sahoo S, Dubey DK, Yadav RAK, Swayamprabha SS, Chavhan SD. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 11492–11518
- 6 Sudheendran Swayamprabha S, Dubey DK, Shahnawaz DK, Yadav RAK, Nagar MR, Sharma A, Tung FC, Jou JH. *Adv Sci*, 2021, 8: 2002254
- 7 Zhou GJ, Ye C. *Chemistry*, 2002, 65: 227–233 (in Chinese) [周桂江, 叶城. 化学通报, 2002, 65: 227–233]
- 8 Kang B, Lee WH, Cho K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 2302–2315
- 9 Wu X, Mao S, Chen J, Huang J. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705642
- 10 Wang Y, Huang X, Li T, Li L, Guo X, Jiang P. *Chem Mater*, 2019, 31: 2212–2240
- 11 Ameri T, Khoram P, Min J, Brabec CJ. *Adv Mater*, 2013, 25: 4245–4266
- 12 Fukuda K, Yu K, Someya T. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000765
- 13 Wang P, Zhao Y, Wang T. *Appl Phys Rev*, 2020, 7: 031303

- 14 Zhang F, Di C. *Chem Mater*, 2020, 32: 2688–2702
- 15 Zhao W, Ding J, Zou Y, Di CA, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 7210–7228
- 16 Ding J, Liu Z, Zhao W, Jin W, Xiang L, Wang Z, Zeng Y, Zou Y, Zhang F, Yi Y, Diao Y, McNeill CR, Di CA, Zhang D, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 18994–18999
- 17 Liang Z, Choi HH, Luo X, Liu T, Abtahi A, Ramasamy US, Hitron JA, Baustert KN, Hempel JL, Boehm AM, Ansary A, Strachan DR, Mei J, Risko C, Podzorov V, Graham KR. *Nat Mater*, 2021, 20: 518–524
- 18 Welsh TA, Draper ER. *RSC Adv*, 2021, 11: 5245–5264
- 19 Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang G, Yip HL, Lau TK, Lu X, Zhu C, Peng H, Johnson PA, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y, Zou Y. *Joule*, 2019, 3: 1140–1151
- 20 Li C, Zhou J, Song J, Xu J, Zhang H, Zhang X, Guo J, Zhu L, Wei D, Han G, Min J, Zhang Y, Xie Z, Yi Y, Yan H, Gao F, Liu F, Sun Y. *Nat Energy*, 2021, 6: 605–613
- 21 Liu D, Mun J, Chen G, Schuster NJ, Wang W, Zheng Y, Nikzad S, Lai JC, Wu Y, Zhong D, Lin Y, Lei Y, Chen Y, Gam S, Chung JW, Yun Y, Tok JBH, Bao Z. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 11679–11689
- 22 Yamashita Y, Tsurumi J, Ohno M, Fujimoto R, Kumagai S, Kurosawa T, Okamoto T, Takeya J, Watanabe S. *Nature*, 2019, 572: 634–638
- 23 Xu K, Sun H, Ruoko TP, Wang G, Kroon R, Kolhe NB, Puttison Y, Liu X, Fazzi D, Shibata K, Yang CY, Sun N, Persson G, Yankovich AB, Olsson E, Yoshida H, Chen WM, Fahlman M, Kemerink M, Jenekhe SA, Muller C, Berggren M, Fabiano S. *Nat Mater*, 2020, 19: 738–744
- 24 Ma Z, Zhao B, Gong Y, Deng J, Tan Z. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22826–22847
- 25 Campana F, Kim C, Marrocchi A, Vaccaro L. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 15027–15047
- 26 Lee S, Jeong D, Kim C, Lee C, Kang H, Woo HY, Kim BJ. *ACS Nano*, 2020, 14: 14493–14527
- 27 Rammal M, Lvque P, Schlatter G, Leclerc N, Hbraud A. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 2904–2931
- 28 Cho J, Yu SH, Chung DS. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 2745–2757
- 29 Jordan A, Stoy P, Sneddon HF. *Chem Rev*, 2020, 121: 1582–1622
- 30 Prat D, Wells A, Hayler J, Sneddon H, McElroy CR, Abou-Shehata S, Dunn PJ. *Green Chem*, 2016, 18: 288–296
- 31 Zhang G, Zhou W, Kim M, Sun M, Lu H, Qiu L, Cho K, Ding Y. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 6496–6502
- 32 Prat D, Hayler J, Wells A. *Green Chem*, 2014, 16: 4546–4551
- 33 Calvo-Flores FG, Monteagudo-Arrebola MJ, Dobado JA, Isac-Garca J. *Top Curr Chem (Z)*, 2018, 376: 18
- 34 Prat D, Pardigon O, Flemming HW, Letestu S, Ducandas V, Isnard P, Guntrum E, Senac T, Ruisseau S, Cruciani P, Hosek P. *Org Process Res Dev*, 2013, 17: 1517–1525
- 35 Henderson RK, Jimnez-Gonzlez C, Constable DJC, Alston SR, Inglis GGA, Fisher G, Sherwood J, Binks SP, Curzons AD. *Green Chem*, 2011, 13: 854–862
- 36 Alder CM, Hayler JD, Henderson RK, Redman AM, Shukla L, Shuster LE, Sneddon HF. *Green Chem*, 2016, 18: 3879–3890
- 37 Gharagheizi F, Sattari M, Angaji MT. *Polym Bull*, 2006, 57: 377–384
- 38 Yun HJ, Lee GB, Chung DS, Kim YH, Kwon SK. *Adv Mater*, 2014, 26: 6612–6616
- 39 Yun HJ, Cho J, Chung DS, Kim YH, Kwon SK. *Macromolecules*, 2014, 47: 7030–7035
- 40 Wang GJN, Molina-Lopez F, Zhang H, Xu J, Wu HC, Lopez J, Shaw L, Mun J, Zhang Q, Wang S, Ehrlich A, Bao Z. *Macromolecules*, 2018, 51: 4976–4985
- 41 Lee SM, Lee HR, Han AR, Lee J, Oh JH, Yang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 15652–15661
- 42 Song I, Kim HW, Ahn J, Han M, Kwon SK, Kim YH, Oh JH. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 14977–14985
- 43 Duan C, Zhang K, Zhong C, Huang F, Cao Y. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9071–9104
- 44 Izuhara D, Swager TM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17724–17725
- 45 Lim B, Sun H, Lee J, Noh YY. *Sci Rep*, 2017, 7: 164
- 46 Schmatz B, Lang AW, Reynolds JR. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1905266
- 47 Zhang L, Zhou X, Xie J, Hu B, Liu P, Chen S, Bae SH, Kim J, Dai S, Xu B. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129735
- 48 Gutacker A, Lin CY, Ying L, Nguyen TQ, Scherf U, Bazan GC. *Macromolecules*, 2012, 45: 4441–4446
- 49 Duan C, Cai W, Hsu BBY, Zhong C, Zhang K, Liu C, Hu Z, Huang F, Bazan GC, Heeger AJ, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3022–3034
- 50 Kang B, Wu Z, Kim MJ, Woo HY, Cho JH. *Chem Mater*, 2020, 32: 1111–1119

- 51 Kanimozhi C, Yaacobi-Gross N, Chou KW, Amassian A, Anthopoulos TD, Patil S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16532–16535
- 52 Lei T, Wang JY, Pei J. *Chem Mater*, 2013, 26: 594–603
- 53 Mei J, Bao Z. *Chem Mater*, 2014, 26: 604–615
- 54 Landfester K, Montenegro R, Scherf U, Güntner R, Asawapirom U, Patil S, Neher D, Kietzke T. *Adv Mater*, 2002, 14: 651–655
- 55 Cho J, Cheon KH, Ahn H, Park KH, Kwon SK, Kim YH, Chung DS. *Adv Mater*, 2015, 27: 5587–5592
- 56 Rahmanudin A, Marcial-Hernandez R, Zamhuri A, Walton AS, Tate DJ, Khan RU, Aphichatpanichakul S, Foster AB, Broll S, Turner ML. *Adv Sci*, 2020, 7: 2002010
- 57 Millstone JE, Kavulak DFJ, Woo CH, Holcombe TW, Westling EJ, Briseno AL, Toney MF, Frechet JMJ. *Langmuir*, 2010, 26: 13056–13061
- 58 Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C, Gao X, Sirringhaus H, Zhu D. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 3004–3012
- 59 Larsen C, Lundberg P, Tang S, Råfols-Ribé J, Sandström A, Mattias Lindh E, Wang J, Edman L. *Nat Commun*, 2021, 12: 4510
- 60 Opoku H, Nketia-Yawson B, Shin ES, Noh YY. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 661–667
- 61 Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- 62 Cho J, Yoon S, Min Sim K, Jin Jeong Y, Eon Park C, Kwon SK, Kim YH, Chung DS. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2324–2333
- 63 Kang SH, Jeong A, Lee HR, Oh JH, Yang C. *Chem Mater*, 2019, 31: 3831–3839
- 64 Cho J, Cheon KH, Ha J, Chung DS. *Chem Eng J*, 2016, 286: 122–127
- 65 Bag M, Gehan TS, Algaier DD, Liu F, Nagarjuna G, Lahti PM, Russell TP, Venkataraman D. *Adv Mater*, 2013, 25: 6411–6415
- 66 Han MJ, McBride M, Risteen B, Zhang G, Khau BV, Reichmanis E, Yoon DK. *Chem Mater*, 2019, 32: 688–696
- 67 Shao M, He Y, Hong K, Rouleau CM, Geohegan DB, Xiao K. *Polym Chem*, 2013, 4: 5270–5274
- 68 Jo YJ, Kim H, Ok J, Shin YJ, Shin JH, Kim TH, Jung Y, Kim TI. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909707
- 69 Liu L, Sun Y, Li W, Zhang J, Huang X, Chen Z, Sun Y, Di C, Xu W, Zhu D. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 2111–2116
- 70 Jin W, Liu L, Yang T, Shen H, Zhu J, Xu W, Li S, Li Q, Chi L, Di CA, Zhu D. *Nat Commun*, 2018, 9: 3586
- 71 Zhang F, Zang Y, Huang D, Di CA, Zhu D. *Nat Commun*, 2015, 6: 8356
- 72 Morsbach E, Kunz S, Bäumer M. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 339–348
- 73 Huang D, Zou Y, Jiao F, Zhang F, Zang Y, Di C, Xu W, Zhu D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8968–8973
- 74 Lee JJ, Yoo D, Park C, Choi HH, Kim JH. *Sol Energy*, 2016, 134: 479–483
- 75 Sun Y, Sheng P, Di C, Jiao F, Xu W, Qiu D, Zhu D. *Adv Mater*, 2012, 24: 932–937
- 76 Sun Y, Qiu L, Tang L, Geng H, Wang H, Zhang F, Huang D, Xu W, Yue P, Guan YS, Jiao F, Sun Y, Tang D, Di CA, Yi Y, Zhu D. *Adv Mater*, 2016, 28: 3351–3358
- 77 Bubnova O, Khan ZU, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X. *Nat Mater*, 2011, 10: 429–433
- 78 Palumbiny CM, Liu F, Russell TP, Hexemer A, Wang C, Müller-Buschbaum P. *Adv Mater*, 2015, 27: 3391–3397
- 79 Nam GH, Ha JU, Chung DS. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 13439–13444
- 80 Kee S, Haque MA, Lee Y, Nguyen TL, Rosas Villalva D, Troughton J, Emwas AH, Alshareef HN, Woo HY, Baran D. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 8667–8675
- 81 Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP. *Nat Mater*, 2013, 12: 719–723
- 82 Sheng P, Sun Y, Jiao F, Di C, Xu W, Zhu D. *Synth Met*, 2014, 193: 1–7
- 83 Cui Y, Yan J, Sun Y, Zou Y, Sun Y, Xu W, Zhu D. *Sci Bull*, 2018, 63: 814–816

Advances in environmentally-friendly organic thermoelectric and organic thin-film transistor materials

Xiao Zhang^{1,2}, Jiamin Ding^{1,2}, Liyao Liu^{1*}, Ye Zou¹, Chong-An Di^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (E-mail: liuliyao@iccas.ac.cn, dicha@iccas.ac.cn)

Abstract: Organic semiconductors (OSCs) are significant systems of next-generation optoelectronic materials, which are widely applied in flexible devices, power generation and sensors. However, most of the organic semiconductors are prepared in chlorinated solvents which are harmful to human health and ecological environment. Nowadays, accompanied with the trends of environmentally-friendly optoelectronics, the OSCs processed with green solvents attracted extensive attention and developed rapidly. In this article, we reviewed the advances in environmentally-friendly OSCs in molecular design, solvent selection and processing method. The application of those materials in organic thin-film transistor and organic thermoelectric devices was highlighted. Finally, challenges and perspectives of the environmentally-friendly OSCs are also summarized.

Keywords: green solvents, organic semiconductors, organic thermoelectric, organic thin-film transistor

doi: [10.1360/SSC-2021-0202](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0202)