

高迁移率聚合物半导体材料

冯琳琳^{①②}, 顾鹏程^{①②}, 姚奕帆^②, 董焕丽^{①②*}, 胡文平^{②*}

① 首都师范大学化学系, 光功能材料与器件北京市重点实验室, 北京 100048;

② 中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: dhl522@iccas.ac.cn, huwp@iccas.ac.cn

2015-04-16 收稿, 2015-06-02 接受, 2015-06-30 网络版发表

国家自然科学基金(51222306, 91433115, 51203094)、北京市科技新星(Z131101000413038)和北京市属高校创新团队建设提升计划(IDHT20140512)资助

摘要 作为有机场效应晶体管的重要组成部分, 有机半导体材料对器件性能有着重要的影响. 相对于小分子半导体材料而言, 聚合物半导体材料因其具有更容易溶液加工、适用于室温制备等优势, 得到了研究者的广泛关注和研究. 从20世纪70年代至今, 聚合物半导体材料及其光电器件均得到了突飞猛进的发展. 经过研究者的不断探索创新, 各种结构新颖的聚合物半导体材料层出不穷, 器件制备工艺也不断优化改进, 使得聚合物场效应晶体管的载流子迁移率从早期的 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 提升到了如今的 $36.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 在聚合物场效应材料分子结构的设计合成方面积累了丰富的经验, 同时其内在电荷传输机理也随着材料和器件性能的提高不断明朗. 本文以分子结构作为切入点, 分别从p型、n型及双极性3种载流子传输类型方面对近5年报道的高迁移率聚合物半导体材料进行了系统的总结与归纳, 同时还简要分析了聚合物半导体材料中的电荷传输机制及优化方法, 希望对研究者进一步设计和合成更高性能的聚合物半导体材料及器件构筑起到一定的指导作用.

关键词

聚合物
半导体材料
高迁移率

20世纪70年代末, Heeger^[1]发现聚乙炔通过掺杂可实现金属量级的导电率, 打破了聚合物只能做电绝缘体的传统观念, 引起了人们对于共轭聚合物材料的研究兴趣^[2,3]. 至今, 聚合物半导体材料的发展过程经历了3个主要阶段, 以聚乙炔为代表的第1代聚合物半导体材料; 以聚噻吩、聚亚苯基乙烯为代表的可溶液加工的第2代聚合物半导体材料; 以及近些年发展起来的给体-受体类第3代聚合物半导体材料^[2]. 与传统的无机半导体材料相比, 聚合物半导体材料具有质轻、价廉、可溶液加工和柔韧性好等优点, 在低成本构筑、大面积、全柔性光电器件, 例如有机场效应晶体管(OFET)、有机太阳能电池(OPV)、有机发光二极管(OLED)等方面显示了潜在的应用前景.

聚合物半导体材料的来源广泛、种类繁多, 通过

对共轭聚合物的主链和侧链进行适当的裁剪和修饰可以实现对聚合物半导体材料结构和分子能级的一系列调控, 从而实现对其物理性能和成膜特性等的调控, 获得大量适用于不同领域的聚合物半导体材料^[4,5]. 另一方面, 随着人们对大量不同分子结构和器件性能关系研究的不断拓展, 为新型有机半导体材料的设计合成提供了有力的依据, 使得种类繁多的优异聚合物半导体材料不断出现. 因此, 经过四十几年的不断发展, 聚合物半导体材料及其光电器件的性能均得到了突飞猛进的发展. 例如, 自第1个基于聚噻吩的聚合物场效应晶体管被报道以来^[6], 聚合物场效应晶体管的载流子迁移率性能已由最初的 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 提升到了今天的 $36.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

高性能聚合物场效应晶体管的获得主要通过2种

引用格式: 冯琳琳, 顾鹏程, 姚奕帆, 等. 高迁移率聚合物半导体材料. 科学通报, 2015, 60: 2169–2187

Feng L L, Gu P C, Yao Y F, et al. High-mobility polymeric semiconductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2169–2187, doi: 10.1360/N972015-00402

途径: (1) 从材料设计合成角度来说, 在优化聚合物主链及侧链结构, 保证其具有较好的平面共轭结构的同时, 通过改变侧链的类型以及密度提高聚合物聚集态结构的有序度, 有利于提高材料的性能; (2) 从器件制备角度来说, 既要考虑基底缺陷、金属电极与半导体层的能级匹配等因素的影响, 又要采用有效的薄膜后处理方式来提高半导体层的有序性, 为电荷传输提供有效的传输通道, 从而获得高性能的器件. 科研工作者通过这两方面的不断深入研究, 使聚合物晶体管器件的性能获得了迅猛的提升, 特别是最近几年, 其载流子迁移率的记录被不断地刷新. 本文将从新材料发展的角度出发, 简单系统地汇总近年来报道的一些高迁移率聚合物半导体材料 ($>1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 同时对聚合物半导体材料中的电荷传输机制及优化方式给予概述, 希望能够对接下来高迁移率聚合物半导体材料的进一步设计合成及高性能聚合物晶体管器件的构筑提供一定的参考价值.

1 聚合物场效应晶体管结构

与有机场效应晶体管结构类似, 在聚合物场效应晶体管中, 以电极、半导体层、绝缘层以及栅极的相对位置不同, 其器件结构主要存在3种类型: 底栅顶接触、底栅底接触和顶栅底接触结构(图1). 其中底栅顶接触和顶栅底接触结构为常用的2种器件结构, 顶接触器件结构中有机半导体层与绝缘层的界面接触均匀, 同时电极与半导体的接触面积较底接触结构中的接触面积大, 有利于减小界面间的接触电阻, 然而这种器件结构不适合批量生产, 限制了其实际应用. 在顶栅底接触器件中, 顶部的栅极可以对半导体层起到封装的作用, 防止空气中的水分、氧气等对其性能的影响. 但底接触的金属电极对于半导体的沉积有着不利的影响, 会导致沟道与电极过渡区上生长的有机半导体层存在较大的晶界进而影响器件

性能^[4,7]. 根据需要, 3种器件结构在聚合物晶体管器件中具有不同的适用, 在之后对材料的讨论部分将具体给予说明.

2 高迁移率聚合物半导体材料

有机半导体材料是指具有 π -电子结构、具备特殊光、电、磁性质的有机光电子材料, 包括共轭聚合物和小分子材料. 其中, 聚合物半导体材料因其较高的黏性和良好的成膜性、柔韧性被认为是最具有潜力实现大面积柔性器件的材料. 聚合物半导体材料作为场效应晶体管器件中的载流子传输层, 其内在的电学性质在一定程度上会影响载流子传输的快慢, 决定器件性能的好坏. 在场效应器件中, 按照源极、漏极之间导电沟道中的载流子种类不同可将聚合物材料分为p型聚合物半导体材料(空穴为主要载流子)、n型聚合物半导体材料(电子为主要载流子)以及双极性聚合物半导体材料(空穴和电子共存).

2.1 p型半导体聚合物材料

聚噻吩(P3HT)是最具代表性的一类p型共轭聚合物场效应材料, 文献[4]中报道的第1个有机场效应晶体管就是基于P3HT薄膜. 但是P3HT由于较低的电离能在空气中容易受到氧气和水的掺杂, 因此器件的稳定性较低, 性能也不尽如人意(最高只有 $\sim 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 近些年针对P3HT的研究主要集中在优化噻吩骨架的分子结构, 以提高材料的稳定性和器件的性能, 对这部分的研究已经有详尽的综述报道^[4,8,9], 这里就不一一赘述.

2.1.1 吡咯并吡咯二酮(DPP)类

在 π 共轭体系中, DPP作为常用的缺电子受体单元, 因其具有平面结构有利于形成较强的分子间作用和缩短聚合物链间 π - π 距离等特点吸引了很多化学合成科学家的目光, 被广泛应用于聚合物光电材料

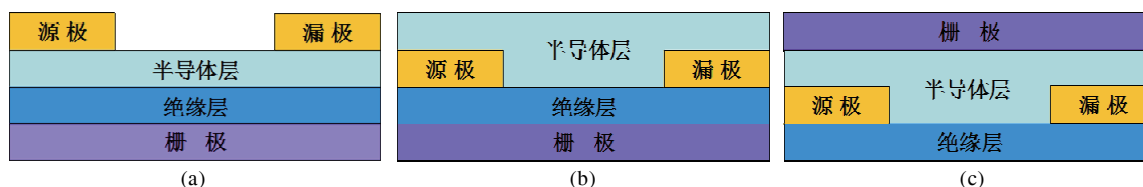


图1 (网络版彩色)聚合物场效应晶体管结构示意图. (a) 底栅顶接触结构; (b) 底栅底接触结构; (c) 顶栅底接触结构

Figure 1 (Color online) Transistor structures described in this perspective. (a) The bottom-gate top-contact structure; (b) the bottom-gate bottom-contact structure; (c) the top-gate bottom-contact structure

的设计合成中^[8]. 通过对DPP基元所连接的共轭骨架单元及烷基链结构的不断调控, 近年来涌现出了许多性能优异的DPP-共轭聚合物材料, 显示了很好的应用前景. 下面将以载流子迁移率大小为指引对这些高迁移率DPP-共轭聚合物材料进行介绍.

Bronstein等人^[10]设计合成了基于DPP和并二噻吩的聚合物材料**P1**, 其共轭骨架具有良好的共平面性, 一方面可以有效增加聚合物链的 π 共轭长度, 另一方面可以增加电子云沿骨架方向的离域分布, 从而获得较好的场效应性能, 其空穴迁移率 μ_h 可达到 $1.95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Chen等人^[11]设计合成的基于DPP和联噻吩的聚合物**P2a**和**P2b**, 通过在给体噻吩环之间引入1个双键的方式, 在延长聚合物共轭骨架的同时, 减小了分子间的位阻, 通过进一步调控DPP单元上的烷基侧链长度, 获得了较小的分子间 π - π 堆积距离($3.72 \text{ \AA}$), 基于底栅底接触的器件结构分别测得 4.5 和 $8.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的载流子迁移率. 随后, Kang等人^[12]将上述聚合物**P2b**中的2个噻吩环换成硒吩环合成出聚合物**P3**, 在 200°C 的条件下对其薄膜进行退火处理后, 测得的场效应迁移率达到 $4.97 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比同样条件下测得的**P2b**的迁移率高出近2倍($2.77 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 这是因为与硫原子相比, 硒原子的引入能够增加分子间的相互作用力, 有利于电荷的传输, 获得更高的载流子迁移率. 除了给体单元的变化可以影响聚合物迁移率高低以外, 烷基侧链的长度也会对聚合物性能造成很大影响. 通常设计烷基侧链的长度是为了调节聚合物的溶解性, 烷基链越长, 聚合物的溶解度也越好^[13], 然而烷基链太长则会产生较大的空间位阻, 进而影响到分子间的相互作用, 即 π - π 堆积间的距离. Lei等人^[14]针对烷基侧链对性能的影响进行了深入研究, 结果发现通过适当调节侧链烷基中支链的位置能有效改善分子的堆积结构, 提高材料的迁移率. 受此工作的启发, Kang等人^[15]对此也进行了研究, 在已报道的聚合物**P4a**和**P4b**的基础上, 通过进一步调节DPP单元连接的烷基支链的位置, 得到了2种新的聚合物**P4c**和**P4d**, 经 200°C 退火处理后, 其场效应迁移率分别达到 10.54 和 $12.04 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比对应的短支链聚合物(**P4a**和**P4b**)器件迁移率高出近4倍.

最近, Shin等人^[16]在乙烯基两侧连接了2个并二噻吩结构, 合成出聚合物**P5**, 利用优化的成膜方法——模板诱导溶液剪切技术, 在基底上获得了沿确

定方向有序排列的聚合物结构, 其分子间的 π - π 堆积距离得到进一步减小(3.67 到 $3.47 \text{ \AA}$). 该薄膜经 200°C 退火处理后, 其场效应迁移率达到 $7.43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 比普通旋涂退火($3.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)处理以及传统的溶液剪切退火($4.77 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)处理得到的迁移率数值均有明显提高. 2014年, Pyo课题组^[17]通过引入并环给体单元结构, 合成出了4种DPP-聚合物**P6**, 经过 200°C 退火处理, 在底栅顶接触的器件结构中测得4种聚合物的 μ_h 分别为 0.78 , 1.31 , 2.31 和 $3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Li等人^[18]设计合成了以DPP为电子受体, 未取代的噻吩为电子给体的聚合物材料**P7a**, 该聚合物显示了高度有序的层状结构, 值得一提的是, 在常温下其迁移率就可达到 $0.89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (100°C 退火迁移率 $0.97 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 2011年, Li等人^[19]将与DPP单元相邻的噻吩环更换为咪唑环合成聚合物**P7b**, 将聚合物旋涂成膜制成底栅顶接触器件, 尽管其薄膜结晶性以及聚合物链取向并不是很好, 但在氮气氛围下其展现了较好的 μ_h ($1.54 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 随后, 该课题组^[20]又系统地研究了聚合物烷基侧链的类型、长度以及结合位点对薄膜结晶状况、器件性能的影响(**P7a**, **P7c**, **P7d**). 由于表面形貌、结晶性以及 π - π 距离的差距, 其显现出不同的器件性能. 其中, **P7d**聚合物由于烷基侧链与主链结合点增加, 进一步减少了侧链与主链的空间位阻, 其场效应迁移率高达 $6.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 2011年, Ha等人^[21]合成了一种基于DPP和噻吩/硒吩环的给体-受体(D-A)类聚合物**P7e**, 与已报道的聚合物**P7a**相比, 硒原子具有较强的杂原子作用, 用其来代替硫原子可以提高邻近分子间的相互作用. 在底栅顶接触的器件结构中测得2种低分子量聚合物的迁移率分别达到了 1.04 (**P7a**)和 $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**P7e**). 2013年, Cho等人^[22]在给体部分增加了1个硒吩环, 合成出含有3个硒吩环的新型聚合物**P8a**, 掠入射X射线衍射(GI-XRD)测量数据表明, 经过 200°C 退火处理后, 聚合物薄膜呈现更加有序的边朝上(edge-on)排列模式, 在底栅底接触和底栅顶接触2种不同的器件结构中分别测得其场效应迁移率为 5 和 $4.61 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 而后, 他们又通过改变不同的给体单元, 有效地调控了聚合物的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级以及光学带隙的大小, 在底栅底接触器件中测得4种聚合物的 μ_h 分别达到了 4.17 (**P8a**), 2.38 (**P8b**), 3.98 (**P8c**)和 $1.28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**P8d**)^[23].

Yi等人^[24]在底栅顶接触器件中测得**P8c**的场效应迁移率为 $3.46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电流开关比达到了 10^8 . 在此基础上, 他们又制得了含有6个和7个噻吩环结构的聚合物**P9**, 在底栅底接触的器件中测得2种聚合物的场效应迁移率分别为 $3.94(\text{P9a})$ 和 $2.82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}(\text{P9b})$. 噻吩环数量的不断增加虽然可以增加共轭主链的长度, 减少烷基侧链所带来的分子链间的位阻作用, 增加 π - π 堆积的有序层状结构, 但一定程度上也带来了溶解度降低等物理问题, 因此在设计分子结构时, 要合理调控好分子间 π - π 堆积、聚合物分子量以及分子溶解度之间的平衡, 才能得到性能较好的聚合物材料^[25].

DPP类聚合物除上述一些典型的例子之外, 还有一些其他结构新颖的聚合物分子. 例如, Subramaniyan等人^[26]在D-A聚合物中引入了2种受体单元, 即DPP和二并噻唑, 而给体部分则选择常用的噻吩单元. 这种独特的结构使聚合物**P10**具有很多独特的性质: 具有较好的利于电子注入的HOMO能级(5.14 eV)、能够促进分子间作用力的较大杂芳烃结构等. 经过 180°C 溶剂退火处理测得器件的 μ_{h} 为 $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2012年, Li等人^[27]则在其他研究工作的基础上探究了聚合物**P11**的性能, 采用建模计算分析的方法推测提高聚合物的分子量能够使其 π - π 堆积的间距降到 $3.3 \text{ \AA}$, 因此他们从合成和器件2个方面对聚合物的性能进行优化, 最后得到高分子量($M_{\text{n}}/M_{\text{w}}=110000/501000$)聚合物分子间的 π - π 堆积距离减小到 $3.43 \text{ \AA}$, 将聚合物旋涂成膜制成底栅底接触的器件结构, 测得聚合物的场效应迁移率高达 $10.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[28].

通常由于D-A类聚合物存在较大的分子间 π - π 作用, 因而具备较好的场效应性能, 但同时它们在溶解性上也给研究者带来了一定的困扰. 为了解决这一问题, Deng等人^[29]合成出一种新型的聚合物材料**P12**, 使用一种含氮的五元环结构与DPP单元结合, 通过在氮原子上引入额外的烷基链来增加聚合物的溶解度, 经过 200°C 的溶剂退火处理, 测得其场效应迁移率为 $1.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **P1-P12**的分子结构式如图2所示.

2.1.2 噻唑类

缺电子结构单元噻唑与芳香环连在一起, 能够促进聚合物的堆积形态, 有利于电荷的传输, 因此在早期阶段就引起了科学家的关注. Zhang等人^[30]基于

苯并噻二唑和环戊二烯并二噻吩合成的D-A类聚合物**P13**, 计算表明该聚合物具有较低的重组能, 能在很大程度上促进分子间的电子跳跃, 进而获得高效的电荷传输, 是一类有潜力的聚合物半导体材料. 早期基于底栅底接触的**P13**薄膜器件测得的迁移率仅为 $0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 而后, 该课题组^[31]通过进一步提高聚合物分子量($M=50 \text{ kg mol}^{-1}$)和采用浸涂成膜方式制备的器件场效应迁移率达到了 $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 这主要归因于高分子量聚合物更有利于长程电荷传输通道的形成. 针对这一现象, 他们进一步系统研究了分子量对该聚合物性能的影响, 发现随着聚合物分子量的增加, 其器件迁移率也随之升高, 但聚合物分子量过高时, 其分子有序性排列会降低; 当该聚合物分子量为 35 kg mol^{-1} , 采用滴注成膜的方法, 获得了最高的器件性能, 其载流子迁移率为 $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[32]. 有机单晶具有无晶界、缺陷密度低等特点, 是用来揭示材料本征性能和构筑高性能器件的最佳选择, 这在有机小分子半导体材料及器件中得到了很好的应用^[33,34]. 但是, 对于聚合物材料来讲, 高质量聚合物单晶的获得一直是高分子领域中的一个巨大难题^[35-38]. 在前期研究基础上, Wang等人^[39]通过进一步制备**P13**单晶微米线的方式, 使其电荷传输性能得到了进一步的提高, 其载流子迁移率达 $5.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 揭示了利用聚合物半导体微纳晶揭示材料性能和构筑高性能聚合物晶体管器件的可行性^[40-43].

Zhang等人^[44]将受体单元换成了苯并二茛二噻吩, 合成了一种结构相近的D-A聚合物**P14**, 初步测试结果显示了 $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率, 进一步通过提高聚合物分子量的方式, 使其迁移率提高到 $3.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 同时他们证实了高迁移率聚合物性能的获得主要是通过沿着共轭骨架的电荷传输, 并间歇性利用分子间的跳跃传输^[45].

2011年, Ying等人^[46]在**P13**的基础上将给体单元换成了吡啶并二噻唑单元, 合成了另一种新型聚合物**P15**, 虽然N原子的引入在一定程度上降低了聚合物结构的对称性, 但却可以获得更高的电子亲和势, 具有更窄的带隙. 他们利用定向溶剂蒸发的方法在纳米槽衬底上获得了取向较好的纳米纤维结构, 其沿纤维取向方向的场效应迁移率达到 $6.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而垂直于纤维取向的场效应迁移率仅为 $1/6$ ^[47]. 随后, 该课题组^[48]又探索了一种新的、能够在基底上获得单一取向薄膜的方法——夹层隧道体系. 他们在

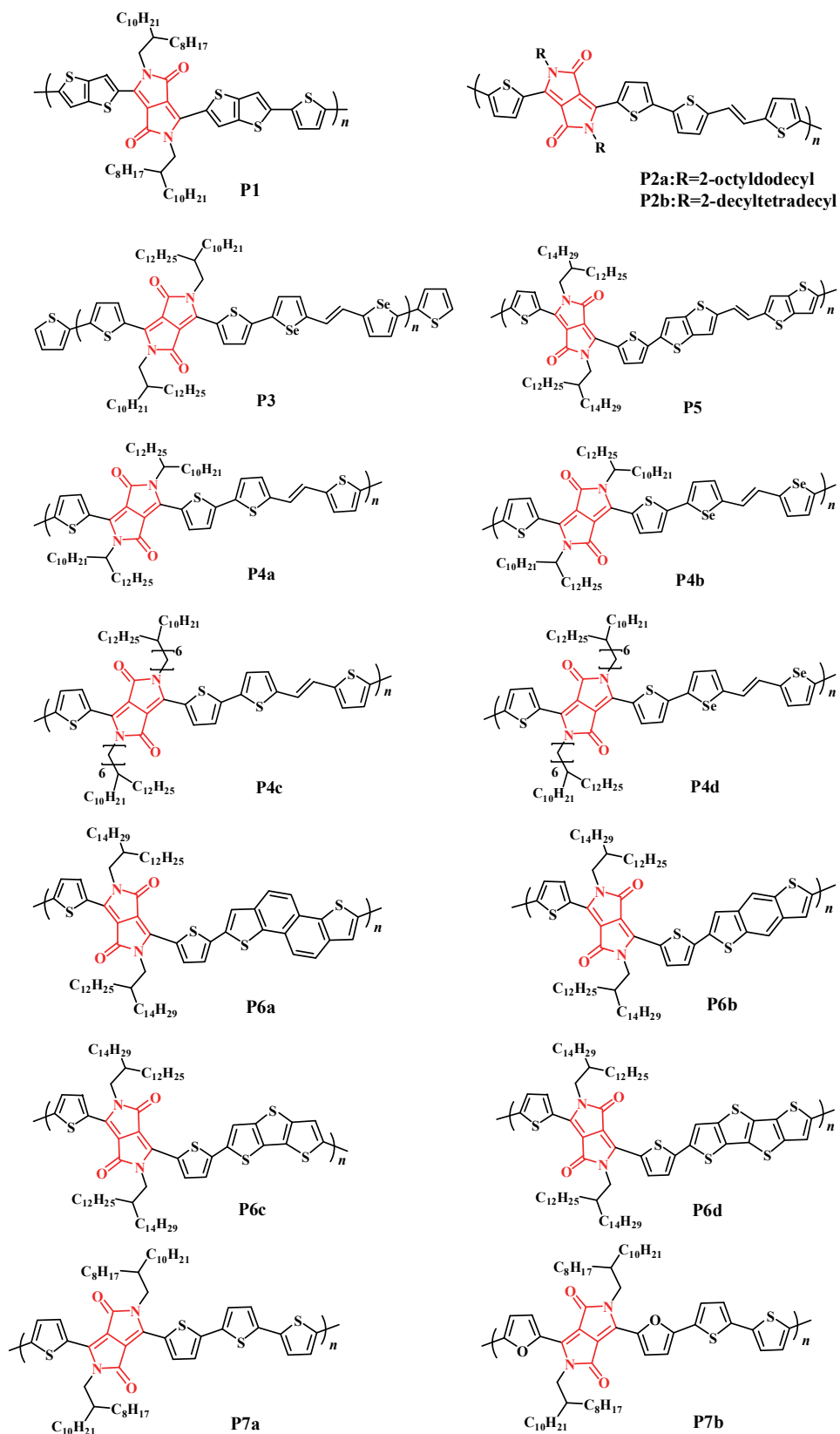
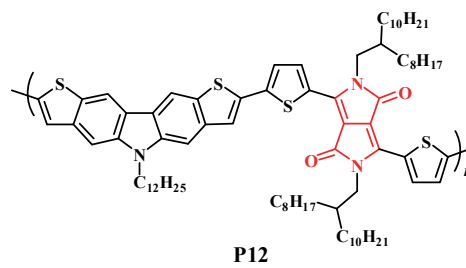
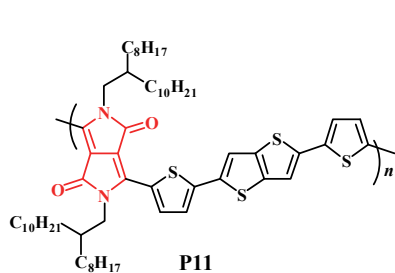
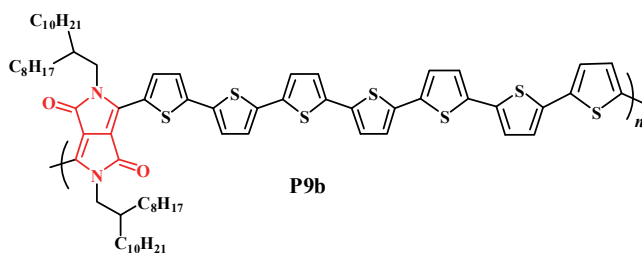
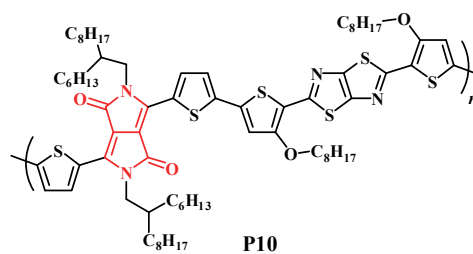
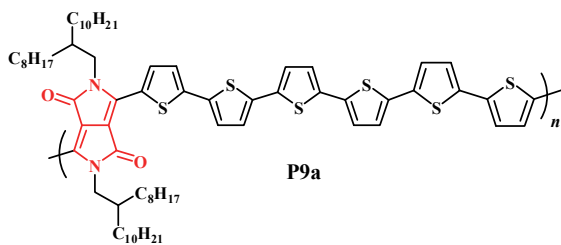
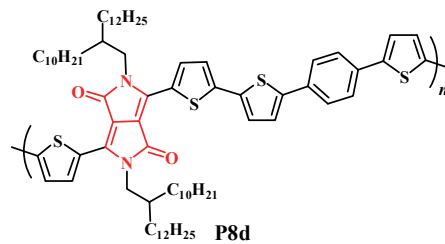
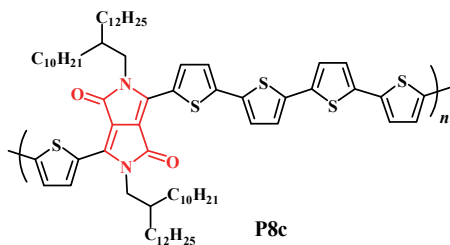
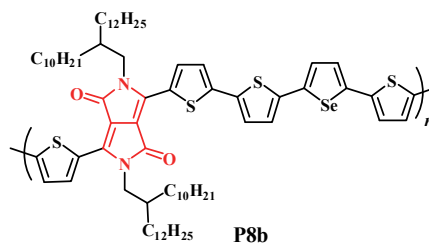
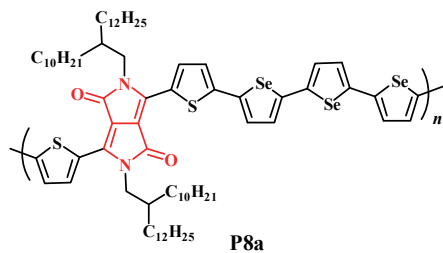
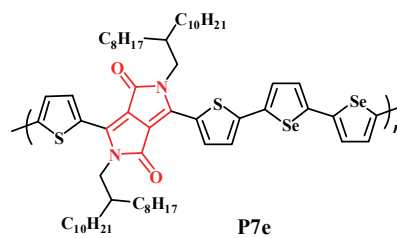
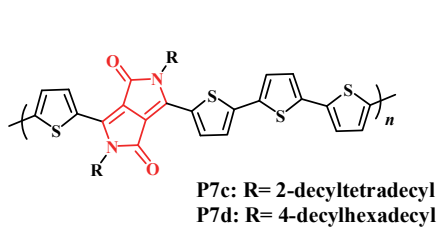


图 2 (网络版彩色)DPP 类 p 型聚合物半导体材料

Figure 2 (Color online) DPP-based polymer semiconductor materials

(续图 2)



原有纳米槽技术的基础上结合毛细管作用与重力作用,进而能够更好地促进聚合物沿纳米槽的单向自组装.通过调节源漏电极间的距离,最后使得器件性能从 $25.4\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (沟道宽度 $L=80\text{ }\mu\text{m}$)提高到了 $36.3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ($L=140\text{ }\mu\text{m}$),理论推算基于此沟道宽度的迁移率将会达到 $47\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.而进一步减小接触电阻,拓宽源漏电极间的距离到 $160\text{ }\mu\text{m}$,则获得了高达 $52.7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的器件迁移率,经过推算,此时材料的本征迁移率可达到 $71\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.为了进行对比,他们将这种制备器件的方法同时应用在聚合物材料CDT-BTZ上,结果表明,源漏电极距离在 $80\text{ }\mu\text{m}$ 宽时,其迁移率达到了 $22.2\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.与此同时,为了提高聚合物在基底上的有序排列,他们制备了一系列不同分子量的该聚合物,当源漏电极距离为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 时,通过对聚合物分子量进行调控,发现当源漏电极间距较小、聚合物分子量较低时,其在基底上的单向排列现象也相对最好.最后测得当源漏电极间距为 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、聚合物分子量为 50 kDa 时,沿纤维取向有最高的迁移率 $23.7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [49].

另有研究者也合成了含有噻唑单元的聚合物材料. Fan等人[50]用苯并二噻二唑(BBT)和联四噻吩设计合成聚合物材料P16,其中BBT具有 $14\text{-}\pi$ 电子体系,而BBT中带正电荷的S原子与带负电的N原子有很强的 $\text{S}\cdots\text{N}$ 静电相互作用,使其具有非常小的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积距离($3.5\text{ }\text{\AA}$),在底栅顶接触的器件结构中测得该聚合物的空穴迁移率为 $2.5\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Chen等人[51]用氟化的BBT与噻吩环结合,合成出一种窄带隙聚合物P17,它在室温下展现出很强的分子间聚集作用,其溶液的吸收光谱强度可与固相薄膜相媲美.经过 100°C 退火

作用,该聚合物在底栅顶接触的器件结构中,其在氮气氛围的 μ_{h} 达到了 $1.92\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,而在空气中的迁移率也达到了 $1.28\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

另外一些结构新颖的聚合物也展现出很好的空穴传输能力[52,53], Yum等人[52]合成出含有类噻唑结构的聚合物PTBTz-F,通过氟原子的引入使分子内存在 $\text{F}\cdots\text{S}$ 的作用力,使得分子具有更好的共平面结构,获得了 $1.9\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的迁移率. P13~P17的分子结构式如图3所示.

2.1.3 异靛类

与DPP单元一样,含有异靛单元的聚合物也展现出了很好的场效应性能,在制备高性能场效应晶体管器件方面具有很好的应用前景.异靛是一个中心对称分子,它由2个对称的吡啶连接而成,同时在氮原子的邻位上引入强吸电子羰基,使得异靛具有很强的吸电子作用[54]. 2011年, Mei等人[55]合成了基于异靛的聚合物P18,该聚合物的特点就是突破了传统意义上通过引入烷基支链来增加聚合物溶解度的方法,选择性地在异靛单元上引入硅氧烷作为支链的链端,因为含有硅氧烷的支链能够形成更紧密的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积,提高聚合物的溶解度;另外,硅氧烷的特殊分支结构能够减小聚合物骨架之间的距离,有利于电荷的传输,实验测得,该聚合物在底栅顶接触的器件结构中场效应迁移率为 $2.48\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. 而Lei等人[14]则从烷基支链位置的角度探究了4种基于异靛的聚合物P19的性能,同样在底栅顶接触的器件结构中测得聚合物材料的 μ_{h} 分别为 1.06 (P19a), 0.4 (P19b), 3.62 (P19c)和 $1.76\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (P19d),适当地调节烷基支链的位置可以调控聚合物材料的迁移率大小.

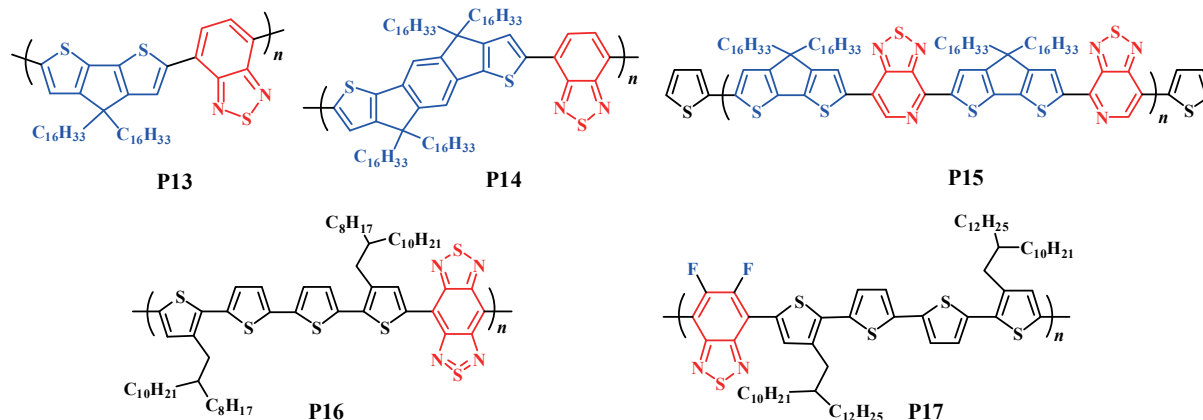


图3 (网络版彩色)噻唑类p型聚合物半导体材料

Figure 3 (Color online) Thiazole-based polymer semiconductor materials

Ashraf等人^[56]对异靛结构做了改进,将异靛单元中的苯基换成了2个噻吩环,合成了噻吩并吡咯酮(TIIG)结构单元,这种沿骨架方向的噻吩-噻吩连接作用能够很好地优化它的平面结构,最大限度地实现它的 π 共轭,使分子间的结合更加紧密,同时提高分子的极化作用. Kim等人^[57]利用TIIG单元与萘制备出一种新型的D-A聚合物**P20**,当器件以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为绝缘层时,测得该聚合物的场效应迁移率最高值为 $5.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,通过进一步的器件结构优化(使用高介电常数的绝缘材料),其 μ_h 提升到 $14.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cai等人^[58]以BPD为受体单元合成出了一种新型聚合物**P21**,BPD受体单元与DPP类似,具有较好的共平面性以及窄带隙的特性,对HOMO和LUMO能级有调控作用,进而可以实现对半导体性质的调控.在D-A类聚合物中引入BPD作为受体单元有利于增强分子间的作用力(包括D-A间的作用力以及

π - π 分子间作用力).基于该材料的器件在 120°C 、氮气退火处理后的载流子性能达到了 $1.37 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.另外Wu等人^[59]采用噻吩并[3,4-*c*]吡咯-4,6-二酮(TPD)做受体合成出了3种聚合物**P22**,探究了烷基链不同位置对聚合物场效应迁移率的影响.在不同烷基链的影响下,3种聚合物**P22a**, **P22b**, **P22c**的 π - π 堆积距离分别为3.63, 3.67, 3.74 Å.通常认为 π - π 堆积距离越小,聚合物的场效应性能越好,但聚合物**P22c**虽然有较大的 π - π 堆积距离,但是其易形成锯齿交错的紧密排列,分子间的重叠性最好,因而在空气中可以展现出更高的迁移率($1.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). **P18-P22**的分子结构式如图4所示. p型聚合物半导体材料相关信息见表S1.

2.2 n型半导体聚合物材料

相比于p型聚合半导体材料, n型聚合物半导体材

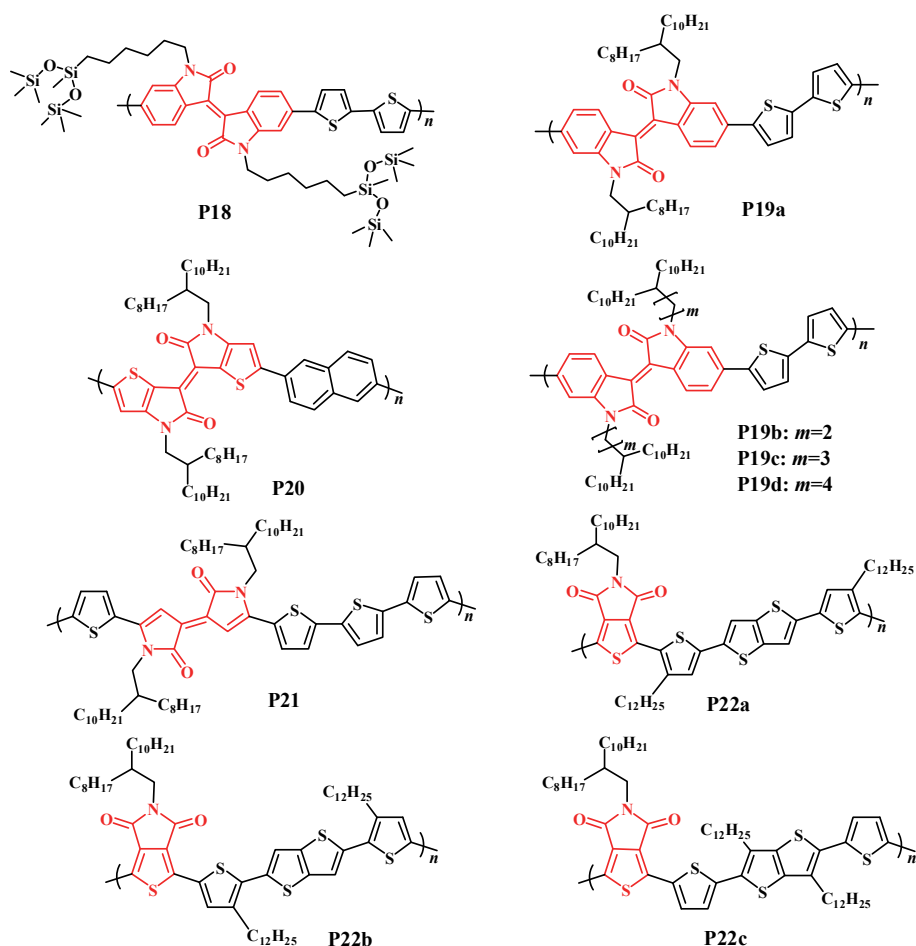


图4 (网络版彩色)异靛类p型聚合物半导体材料

Figure 4 (Color online) Isoindigo-based polymer semiconductor materials

料的发展研究远远滞后,这也严重阻碍了有机电子学的发展及其相关应用.这是因为在n型晶体管中电子传输过程中易受到空气中水、氧气等影响,要想获得空气中稳定的n型晶体管器件非常困难.另外,器件结构对n型半导体材料的性能体现也有一定的影响,通常顶栅器件结构下容易获得较好的电子传输性能^[60-64],而底栅结构下器件的性能相对差些,测得的场效应迁移率却很少能够达到 $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上^[65-69],这是因为顶栅器件结构顶部的绝缘层可以起到封装的作用,表面活性层中电子传输过程受到空气中氧或水的影响,而底栅结构器件会使聚合物材料暴露于空气中,性能相应的会低一些,当然也有特例^[70,71].所以研究者在提高n型聚合物半导体材料本征性能的同时,也应注重如何增加这类晶体管的稳定性,设计合理的器件结构,获得具有真正实际应用价值的器件.

羰基苯酰亚胺具有高度的共平面性、较低的电势,易于修饰及共轭结构的延伸,是用来设计合成n型有机半导体材料的基本构筑单元^[8,9,72].作为这类材料的代表,近些年对茈四酰亚二胺(PDI)类聚合物和萘四酰亚二胺(NDI)类聚合物的研究非常多.Zhan课题组^[67,68,72,73]在这方面开展了很好的工作,设计合成了一系列PDI-电子传输材料.2007年,他们合成了一种PDI和并三噻吩交替聚合的D-A聚合物**P23**,以铝做源漏极,在真空条件下测得其场效应晶体管的电子迁移率 μ_e 为 $0.013\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,然而在空气条件下,该器件不能正常工作^[73].随后,他们又对**P23**进行了改进,以PDI和吩噻嗪为结构单元,制备出了n型半导体聚合物**P24**,以金作为源漏极时,在氮气氛围下测得 μ_e 为 $0.05\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,比同等条件下聚合物**P23**的电子迁移率要高很多.这是因为吩噻嗪的非共面蝶形构型能够有效抑制分子聚集,同时增加聚合物的溶解度^[67].2012年,在前期研究基础上他们又合成了一种新的A-A聚合物**P25**,该聚合物以PDI和茱酮为结构单元交替聚合,在空气中测得该器件的 μ_e 为 $0.01\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,这也是首个可在空气中稳定工作的基于PDI的A-A聚合物^[68].最近,该课题组又在**P23**的基础上在PDI与并三噻吩之间引入了1个三键,合成出一种新的n型半导体聚合物**P26**,在空气中测得该器件的 μ_e 为 $0.06\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,同时经过器件优化,该数值可达到 $0.075\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,与**P23**相比,该聚合物的 μ_e 明显提高,这是因为三键的引入增加了沿着聚

合物主链链方向的 π 共轭长度,提高了聚合物的共面性,同时降低了聚合物的LUMO能级,使聚合物在空气中能够更稳定.实验结果表明,该器件在空气中放置6 d后,其 μ_e 仍可达到 $0.034\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[72].**P23~P26**的分子结构式如图5所示.

NDI是另一种广泛应用在制备n型半导体聚合物中较为常见的结构单元,相对于PDI类聚合物来说,NDI类聚合物更易合成、溶解度和结晶性也更好^[66].Chen等人^[74]将聚合物**P23**中的并三噻吩更换为联二噻吩,同时将PDI换成NDI,制备出聚合物**P27**,以金做源漏极,用底栅顶接触的方式在真空条件下测得其场效应晶体管的迁移率为 $0.06\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,而且该器件在空气中放置14周以后,依旧能够展现良好的性能($0.01\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$).相对于PDI,NDI具有更大的电子亲和力;而另一个重要原因是PDI-Br₂的分离过程非常繁琐,而在NDI-Br₂中分离出纯的2,6-对映异构体较容易,能够合成出区域规整的聚合物主链,形成更好的 π 共轭结构,进而更有效地进行电子传输;另外,联二噻吩相对于并三噻吩来说更易获得,其性质也较稳定,能够与NDI形成良好的共平面.而后该课题组^[64]又对此器件进行了改进,以顶栅底接触的方式测得其迁移率提升到 $0.85\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.之后,Zhou等人^[67]以NDI为结构单元,合成出了羰基苯酰亚二胺-吩噻嗪交替聚合物**P28**,以金为源漏极,在氮气氛围下测得该聚合物的最高 μ_e 为 $0.05\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,与改进前的**P27**迁移率数值相近,然而该器件在空气中却不能工作.随后,Hwang等人^[69]用NDI和联二硒吩合成出一种新的聚合物**P29**,同时测得其 μ_e 为 $0.07\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$.相对于噻吩来说,硒吩中的Se原子有较大的p轨道,能够增加轨道重叠以及低聚硒吩接受电子的能力,同时降低硒吩的芳香性,进而提高电子迁移率;其次,Se-Se的分子间作用力能够增加聚合物的结晶性以及链间的电子转移.在此基础上,该课题组^[66]又采用苯对**P29**进行了封端,合成了聚合物**P30**,封端后,该聚合物的场效应迁移率达到 $0.24\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,这可能是因为用苯基对聚合物进行封端以后,降低或消除了链端处的电荷捕获点,然而端基并不能提高所有聚合物的迁移率,进一步的作用规律还有待探索.Kim等人^[75]则在给体噻吩环部分引入了1个双键,合成出聚合物**P31**.在保证LUMO能级较低的前提下,进一步扩展了 π 共轭骨架的长度,提高了 π - π 分子间的相互作用.在顶栅底接触的器件结构中测得,

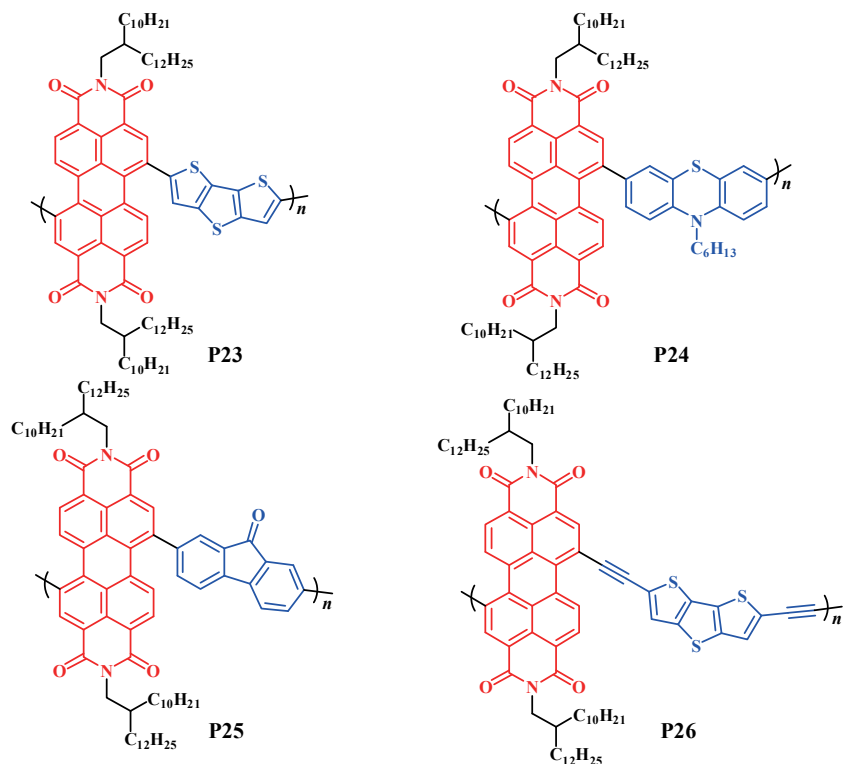


图5 (网络版彩色) PDI类n型聚合物半导体材料

Figure 5 (Color online) PDI-based polymer semiconductor materials

聚合物在未退火前的 μ_e 就达到了 $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 经过 $150\sim 210^\circ\text{C}$ 退火后, 迁移率进一步提升, 达到 $1.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **P27~P31**的分子结构式如图6所示.

基于聚p-亚苯基亚乙烯基(PPV)类的聚合物一直以来在场效应晶体管方面所展现的性质并不是很好, 主要是由PPV自身结构决定的. 首先PPV结构含有双键, 在紫外线的帮助下, 反式构象会向着顺式构象转换; 其次, 它所含有单键使其在室温下容易旋转, 形成很多的构象异构体. 针对这些问题, Lei等人^[62]在PPV结构中引入了苯并二呋喃二酮, 合成了一种新型的PPV类衍生物**P32**, 缺电子单元能够降低聚合物的LUMO能级, 提高它在空气中的稳定性; 同时, 羰基上的氧原子可以与邻近苯环上的氢原子形成氢键, 进而增加聚合物的共平面性. **P32**也成为首个在空气中稳定工作、迁移率大于 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)的聚合物. 在该实验基础上, 他们^[61]探究了侧链烷基支链位置对**P32**场效应性能的影响, 研究发现随着支链位置的不断远离, 聚合物 π - π 间的距离逐渐缩小, 当其间距缩小到 $3.45 \text{ \AA}$ 时, 聚合物最大电子迁移率达到 $1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 然而 $3.45 \text{ \AA}$ 并不是最小的 π - π 堆积距离, 因此, 支链位置对迁移率的大小有一定的影

响, 却不是决定性因素, 但在调控迁移率上也有着不可小觑的作用. 2013年, Lei等人^[63]又进一步改进给体, 合成出第三代聚合物**P33**, 改进后的聚合物具有中心对称结构、更好的平面性, 器件结构采用顶栅底接触的方式, 使用金做源漏电极、铝做栅极, 在空气中测得该聚合物的场效应迁移率提升到 $1.74 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 更有趣的是, 对该器件进行氧气掺杂后, 展现出较好的双极性性质, 测得其 μ_h 和 μ_e 分别为 1.45 和 $0.47 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 2014年, 他们在**P32**的两端引入了2个氟原子得到聚合物**P34**, 氟原子可以与双键上的氢原子形成氢键, 一定程度上可以使聚合物骨架更牢固, 减小扭曲度; 另一方面, 强吸电子可以降低聚合物的LUMO能级能量, 提高聚合物在空气中的稳定性. 顶栅底接触的器件结构下测得聚合物在空气中的 μ_e 为 $1.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[60].

除此之外, 还有一些其他性能较好的n型聚合物材料. 例如, Park等人^[70]合成了一系列基于DPP的含氟聚合物, 如前所述, 氟原子尺寸很小, 因此不会产生很大的空间位阻, 同时氟原子的电负性又是最大的, 有利于降低HOMO和LUMO能级, 提高聚合物在空气中的稳定性和电子的高效注入, 通过调控苯环

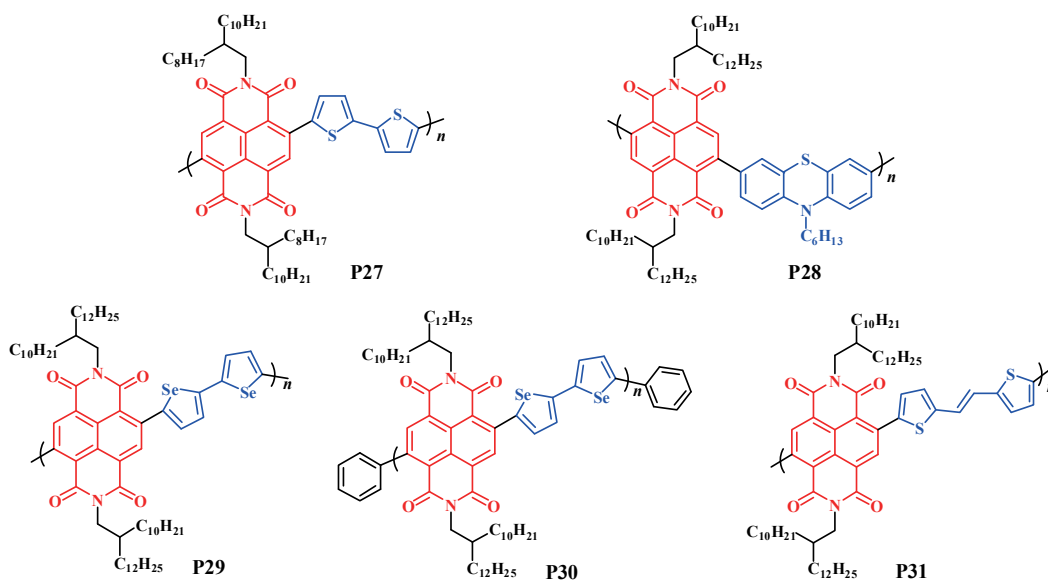


图6 (网络版彩色)NDI类n型聚合物半导体材料
Figure 6 (Color online) NDI-based polymer semiconductor materials

上的F原子个数,得到场效应迁移率最好的**P35**($2.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

虽然D-A类聚合物材料的性能非常引人注目,但在很多溶剂中的溶解性并没有想象中那么好. Kanimozhi等人^[71]尝试合成了一种新型聚合物材料**P36**,摒弃了常用的D-A结构,选用A-A结构,将含有不同侧链的DPP单元连接在一起,每一个DPP单元上都可以引入2个侧链,有效地解决了聚合物溶解度差的问题,同时其中一种DPP的支链采用功能化的三甘醇,可以有效地提高聚合物链的自主结晶.在底栅底接触的器件结构中检测到很小的双极性性能,然而在顶栅底接触的器件结构中则检测到大于 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的场效应性能,器件的 μ_e 可以达到 $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **P32~P36**的分子结构式见图7. n型聚合物半导体材料相关信息见表S2.

2.3 双极性半导体聚合物材料

在有机电路中,将p型材料和n型材料构筑在一起形成p-n结或者互补电路可有效降低电路的能量功耗,提高操作稳定性.相对于早期的层状复合及材料共混的方法,直接合成双极性材料在制作有机互补电路和场效应晶体管上操作更加简单,成本也更低.但是双极性的电荷传输对有机半导体材料的能级有较高的要求,其势垒最好保持在 1 eV 以下有利于电子和空穴的同时注入及传输.近年来,科研人员在合

成双极性材料方面做了很多努力,取得了重要研究进展.

DPP作为一种很受关注的受体单元,不仅在p型半导体聚合物材料中很受欢迎,在双极性半导体聚合物材料的设计应用上也起着很重要的作用.2012年, Lee等人^[76]分别以联二噻吩和并二噻吩为电子给体,合成了2种基于DPP单元的聚合物材料**P37**, **P38**.当以2-辛基十二烷为侧链增溶结构,在 100°C 下进行退火处理,在底栅顶接触的器件结构下测得2种聚合物的 μ_h 和 μ_e 分别为1.57, 0.81和1.93, 0.06 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.同年, Lin等人^[77]则合成了含有硒吩环结构的DPP类聚合物材料**P39**,采用高沸点溶剂,增加退火时间,其在底栅顶接触器件结构中测得的 μ_h 和 μ_e 分别为1.62和0.14 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

考虑到D-A聚合物主链和侧链2方面因素, Lee等人^[78]设计合成了聚合物**P40a**,该聚合物分别以DPP和硒吩作为电子的受体和给体单元,侧链结构则采用Bao课题组^[55]的方法,以硅氧烷为链端.支链硅氧烷结构能够减小聚合物与疏水基底之间的接触角,使聚合物溶液能够更好地在基底上润湿,进而促进聚合物形成均一的薄膜,同时减小聚合物主链间的 π - π 堆积距离,而且薄膜内部采用了三维电荷传输轨道,电荷传输效率更高,迁移率得到提升.研究表明,烷基侧链长度影响的材料结晶性和电荷传输之间是相互制衡的关系.烷基侧链的强疏水性会导致

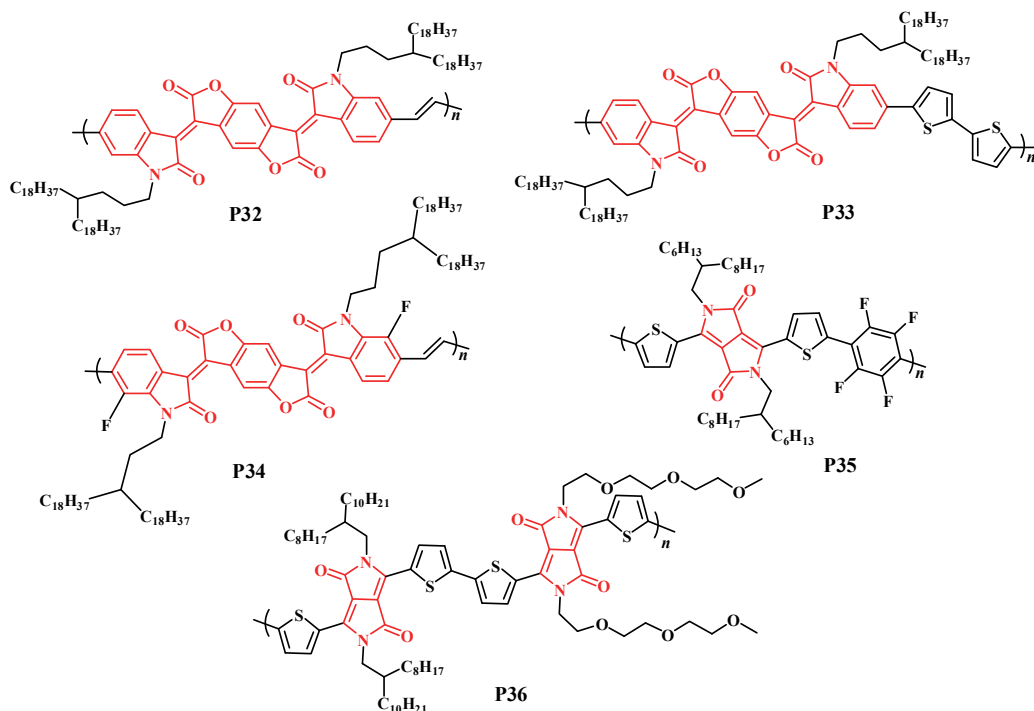


图7 (网络版彩色)其他 n 型聚合物半导体材料

Figure 7 (Color online) Other n-type polymer semiconductor materials

结晶性下降,但是另一方面过长的烷基链也会一定程度上阻碍电荷传输效率.其中XRD表明,经220℃退火处理后,以硅氧烷作为链端的聚合物主链间的 π - π 堆积距离达到3.59 Å,而以烷基链作为侧链的聚合物则为3.74 Å.最后,在氮气氛围下测得该聚合物的 μ_h 和 μ_e 分别为3.97和2.20 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.随后,又进一步研究了硅氧烷支链位置对聚合物场效应性能的影响,同样的实验条件下,当聚合物侧链上有5个碳原子时,该聚合物(P40b)的场效应性能最好,在氮气氛围下测得其 μ_h 和 μ_e 分别为8.84和4.34 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [79].

最近, Han等人[80]在早期工作的基础上,合成了聚合物P41和P42.在DPP中引入 ε -(C₈C₁₅)烷基侧链,直接影响了聚合物在薄膜间的排列取向,经过旋涂成膜测得P41的 μ_h 和 μ_e 分别为6.22和1.59 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,而通过滴注成膜测得P41的 μ_h 和 μ_e 最高值分别为12.25和2.25 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,这是因为一方面聚合物P41内较强的Se...Se作用增强了分子间的相互作用;另一方面,较低的LUMO能级比其他聚合物更有利于电极电子的注入.而聚合物P42通过滴注成膜,同样也展现了很高的双极性性质(μ_h =8.32 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, μ_e =1.26 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

通常情况下, DPP单元两侧所连接的噻吩环结构

是富电子体系,在一定程度上会削弱DPP单元接受电子的能力. Sun等人[81]合成了2-吡啶取代DPP结构的新单元DBPy,它以DPP为中心两侧分别连接1个吡啶基,计算模拟结果显示DBPy-Me的二面角为0°,证明了其良好的平面性,并且2位取代的吡啶基能够有效降低其与邻位DPP结构单元的空间位阻,避免了整个结构的平面扭曲.利用这种结构单元,他们成功合成了一种新型的双极性聚合物材料P43,通过对器件的不断优化,其场效应最高的 μ_h 和 μ_e 分别达到2.78和6.30 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,其高迁移率的产生除了聚合物具有良好的结构共平面性外,较低的LUMO能级(-4.33 eV)也有利于电子的有效注入和传输.

2011年, Yuen等人[82]合成出了基于DPP和BBT的聚合物P44,当侧链长度由12个碳原子组成时,聚合物的双极性性能最好,其 μ_h 和 μ_e 分别为1.17和1.32 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.之后,他们依旧采用BBT结构单元,同时主链中引入并二噻吩环,合成聚合物P45,为了增加聚合物的溶解度,在主链噻吩环上引入了2个2-辛基十二烷基侧链.经过240℃退火处理,在氮气氛围下聚合物的 μ_h 和 μ_e 分别为1.0和0.7 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [83]. 2014年, Yun等人[84]则在早期合成的p型聚合物材料P4a的双键一端引入了氰基,合成聚合物P46.半导体性能

随着在器件结构中薄膜厚度的减小,性能有所提高,最后在薄膜厚度达到23 nm时, μ_h 和 μ_e 分别达到0.749和 $7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

2012年,Lei等人^[85]首次合成了基于异靛的共轭聚合物**P47**,通过顶栅底接触的方式,**P47**的 μ_h 和 μ_e 分别达到1.85和 $0.43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,这是因为氟原子的引入降低了**P47**的带隙以及HOMO/LUMO轨道能量,同时影响了聚合物的分子间作用力,使其趋向于形成edge-on的堆积模式。Cai等人^[58]以类似异靛的结构-BPD为结构单元,合成了一种新的聚合物**P48**,在200℃溶剂退火处理后, μ_h 和 μ_e 分别为1.24和 $0.82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。XRD衍射结果表明,聚合物在基底上的排列同时存在edge-on和面朝上(face-on)2种堆积方式,较高的退火温度使其在基底上的排列更加紧密,展现出更好的性能。

研究人员还制备出其他一些结构新颖的双极性聚合物材料。例如,He等人^[86]在经典染料靛蓝的基础上合成了一种新型的电子受体单元BAI,该靛蓝衍生结构在确保靛蓝平面性的基础上,扩展了 π 共轭平面,比其他基于酰亚胺类的结构(如异靛、DPP等)具有更低的LUMO能级。在测量聚合物**P49**场效应性能时,采用底栅底接触的器件结构,分别以金和铬为源漏极,在真空条件下测得聚合物的 μ_h 和 μ_e 分别为1.5和 $0.41 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。**P37~P49**的分子结构式如图8所示。双极性聚合物半导体材料相关信息见表S3。

3 半导体聚合物电荷传输机制及优化方法

随着高性能聚合物半导体材料的不断出现和各种表征技术的进步,人们对于聚合物半导体材料中的电荷传输过程有了一定的了解。聚合物半导体材料中电荷的传输主要存在3种途径:(1)沿着聚合物主链方向的链内电荷传输,因为离域的共轭 π 轨道沿着聚合物骨架有助于电荷的传输,所以原则上这个过程最快,但是一些物理、化学的缺陷一定程度上损害了聚合物链的轨道离域,会严重阻碍聚合链方向的有效电荷传输;(2)沿着分子间共轭 π - π 堆积方向的链间传输,是一种电荷跳跃式传输,其主要决定于相邻分子共轭面-面的规整排列及 π - π 堆积的距离;(3)沿着聚合物烷基侧链方向的层间传输,由于长的烷基链在电荷传输过程中充当绝缘层,烷基链之间的位阻也会影响链间距离,从而阻碍电荷传输效率。这种传输方式与前两者相比是最慢的,一般不予考虑

(3种传输机制模式见图9)。

对聚合物半导体材料来讲,链内传输和链间传输是2种最有效的电荷传输过程。一般来说,聚合物内的链间作用力要比链内作用力弱一些,因为沿聚合物主链方向有很强的 σ -和 π -作用力,而这种作用力要强于分子间的范德华力以及氢键作用力^[3]。因此,理论上认为当电荷沿分子内传输时,聚合物的场效应性能才最有效,很多研究工作在不同程度上也证实了这一点^[38,39,47,49,87-89]。最近,McCulloch课题组^[45]针对这个问题进行了更加深入的探索,他们在实验中观察到无论在晶相还是非晶相区域,聚合物的 π 共轭取向是一致的,由此提出:对于具有聚合物共轭链长程有序的聚合物聚集态结构来讲,电荷传输主要依靠沿链骨架方向的链内传输,同时伴随着少量的分子间电荷跳跃传输,从而可以实现高性能聚合物半导体器件的构筑。

如何利用这种高效链内传输特性实现高性能的聚合物晶体管器件还存在着很多的挑战:首先,具有真正完美分子共轭结构(无物理或者化学缺陷的存在)的聚合物分子的合成比较困难;其次,传统化学合成手段所合成的聚合物共轭链的长度相对于器件沟道来说非常有限,不可避免的大量链段-链段间的电荷传输严重影响了链内电荷传输的效率;再次,对于超高分子量的聚合物分子,如何实现其高度有序分子排列并准确定位于器件沟道的电荷传输方向也是非常困难的,这些问题严重阻碍了这一想法的实现。因此,就目前研究来看,为了提高器件的性能,研究者更多是从如何缩进分子间的 π - π 堆积距离入手,使电荷易于在聚合物链间发生跳跃传输,进而提高聚合物的场效应性能,这就需要提高聚合物分子间的有序及紧密排列。研究者一般采用如下方法来增加聚合物分子的有序排列。

(i) 设计合理的分子结构,控制主链扭转角。从分子自身的结构来看,其内在的分子共平面性对聚合物的性能存在一定影响^[52,60,81]。例如,Sun等人^[81]用N原子代替苯环上的C原子,减小苯环与邻近原子间的空间位阻,使分子具有更好的共平面性;Yum等人^[52]则在聚合物主链中引入杂原子,形成分子内的F...S超分子作用力,固定分子平面,避免了分子主链的扭转;Lei等人^[60]也在聚合物主链中引入氟原子,形成分子内的H...F键,固定分子构型,使分子共面性增加。

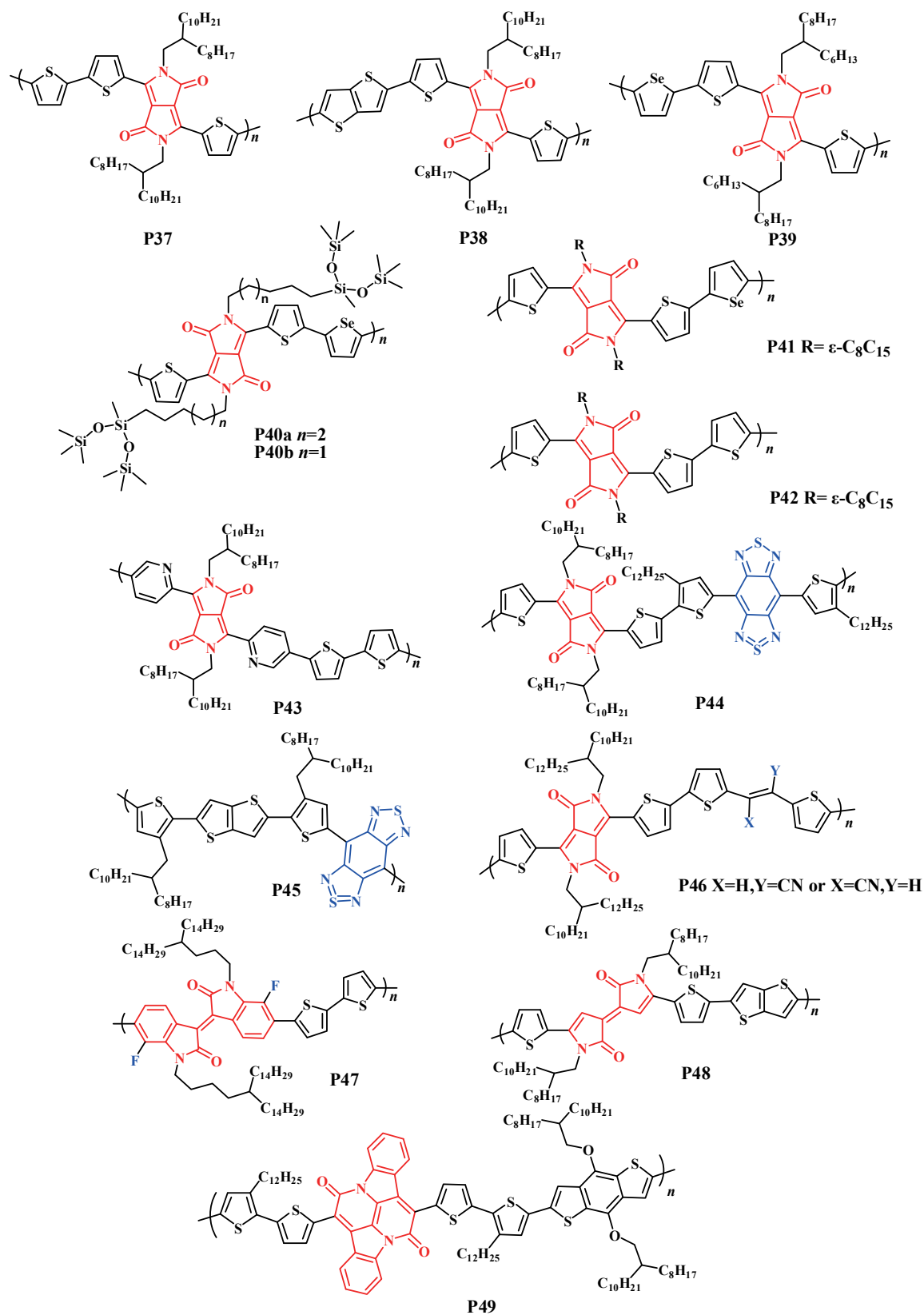


图 8 (网络版彩色)双极性聚合物半导体材料

Figure 8 (Color online) Ambipolar polymer semiconductor materials

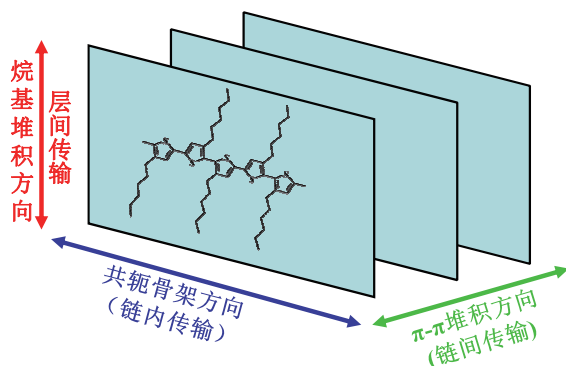


图9 (网络版彩色)3种传输机理模式图

Figure 9 (Color online) Schematic illustration of three charge transport models

(ii) 改善烷基侧链. 聚合物连接的烷基侧链除了能够增加聚合物的溶解度, 通过适当的调节还能够有效调节 π - π 堆积距离. 例如, Mei等人^[55]和Lee等人^[79]使用硅氧烷作为支链的侧链结构, 能够减小聚合物的 π - π 堆积距离; 而适当调节侧链上支链的位置也会在一定程度上提高聚合物的场效应性能^[61].

(iii) 提高聚合物的分子量. 分子量的提高能够增加分子间的密度, 减小分子间的堆积距离^[32]. 然而, 过高的分子量一定程度上会影响溶解度, 并不一定会带来迁移率的提升^[49]. 所以, 对于分子量的调控需要根据聚合物的具体情况进行探索.

(iv) 改善场效应器件的制备工艺. 近年来, 出现了越来越多的各种促进聚合物晶体定向生长的方法^[16,39,47,48,90,91], 例如滴注法、溶液剪切法以及Langmuir-Blodgett膜法等. 这些方法能够有效地增加

分子的定向有序排列, 为电荷提供更加有效的传输通道, 提高聚合物场效应迁移率. 尽管众多方法用于聚合物薄膜有序度优化, 但是薄膜中不可避免的大量缺陷、晶界, 影响了电荷的传输及器件性能^[92].

近年来, 越来越多的科研工作者将目光投在长程有序、低缺陷和无晶界的聚合物微纳晶上^[36,37,38,40,41,87], 希望通过对聚合物晶体内部分子排列的表征, 能对材料本征性能的评估及高性能光电器件的构筑起到一定的指导意义. 目前, 国内外已有几个课题组在这方面开展了相关的工作, 并且取得了可喜的研究成果^[38,41,88]. 当然聚合物本身分子量、复杂的刚性共轭等特点增加了共轭聚合物分子结晶过程的复杂性和难度, 这一领域的研究还存在一定的挑战, 等待着研究工作者们的共同努力, 为这一领域的研究带来突破, 从而实现高性能聚合物半导体材料本征性能的揭示、结构与性能关系的研究以及高性能器件的构筑.

4 展望

纵观近些年聚合物半导体材料的发展, 材料的多样变化使它们呈现出令人欣喜的性能. 本文从3个方面对近些年高迁移率聚合物半导体材料的发展进行了总结, 无论是哪一种类型的聚合物半导体材料, 通过对聚合物结构、合成方法以及器件制备的不断优化, 其性能已经达到甚至超过了无定型硅. 而如何获得性能更加优异稳定、技术更成熟、易于产业化的聚合物材料及器件还需要研究者继续探索.

参考文献

- 1 Heeger A J. Semiconducting polymers: The third generation. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2354–2371
- 2 Li R J, Li H X, Zhou X R, et al. Polymer field-effect transistors: Materials and devices. *Prog Chem*, 2007, 19: 325–336
- 3 Li R J, Li H X, Hu W P, et al. Functional polymers: From thin film devices to nanometer scale devices. *Physics*, 2005, 35: 476–486
- 4 Hu W P. Organic Field-Effect Transistor (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011. 98–121 [胡文平. 有机场效应晶体管. 北京: 科学出版社, 2011. 98–121]
- 5 Dong H L, Zhu H F, Meng Q, et al. Organic photoresponse materials and devices. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1754–1808
- 6 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1210–1212
- 7 Fu X L, Wang C L, Li R J, et al. Organic single crystals or crystalline micro/nanostructures: Preparation and field-effect transistor applications. *Sci Chin Chem*, 2010, 53: 1225–1234
- 8 Wang C L, Dong H L, Hu W P, et al. Semiconducting pi-conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics. *Chem Rev*, 2012, 112: 2208–2267
- 9 Dong H L, Wang C L, Hu W P. High performance organic semiconductors for field-effect transistors. *Chem Commun*, 2010, 46: 5211–5222

- 10 Bronstein H, Chen Z Y, Ashraf R S, et al. Thieno[3,2-*b*]thiophene-diketopyrrolopyrrole-containing polymers for high-performance organic field-effect transistors and organic photovoltaic devices. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3272–3275
- 11 Chen H Y, Guo Y L, Yu G, et al. Highly π -extended copolymers with diketopyrrolopyrrole moieties for high-performance field-effect transistors. *Adv Mater*, 2012, 24: 4618–4622
- 12 Kang I, An T K, Hong J, et al. Effect of selenophene in a DPP copolymer incorporating a vinyl group for high-performance organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2013, 25: 524–528
- 13 Osaka I, Abe T, Shinamura S, et al. High-mobility semiconducting naphthodithiophene copolymers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5000–5001
- 14 Lei T, Dou J H, Pei J. Influence of alkyl chain branching positions on the hole mobilities of polymer thin-film transistors. *Adv Mater*, 2012, 24: 6457–6461
- 15 Kang I, Yun H J, Chung D S, et al. Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14896–14899
- 16 Shin J, Hong T R, Lee T W, et al. Template-guided solution-shearing method for enhanced charge carrier mobility in iketopyrrolopyrrole-based polymer field-effect transistors. *Adv Mater*, 2014, 26: 6031–6035
- 17 Park G E, Shin J, Lee D H, et al. Acene-containing donor-acceptor conjugated polymers: Correlation between the structure of donor moiety, charge carrier mobility, and charge transport dynamics in electronic devices. *Macromolecules*, 2014, 47: 3747–3754
- 18 Li Y, Sonar P, Singh S P, et al. Annealing-free high-mobility diketopyrrolopyrrole-quaterthiophene copolymer for solution-processed organic thin film transistors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2198–2204
- 19 Li Y, Sonar P, Singh S P, et al. 3,6-di(furan-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-(2h,5h)-dione and bithiophene copolymer with rather disordered chain orientation showing high mobility in organic thin film transistors. *J Mater Chem*, 2011, 21: 10829–10835
- 20 Chen S Y, Sun B, Hong W, et al. Influence of side chain length and bifurcation point on the crystalline structure and charge transport of diketopyrrolopyrrole-quaterthiophene copolymers (PDQTs). *J Mater Chem C*, 2014, 2: 2183–2190
- 21 Ha J S, Kim K H, Choi D H. 2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-(2h,5h)-dione-based donor-acceptor alternating copolymer bearing 5,5'-di(thiophen-2-yl)-2,2'-biselenophene exhibiting $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hole mobility in thin-film transistors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10364–10367
- 22 Cho M J, Shin J, Yoon S H, et al. A high-mobility terselenophene and diketopyrrolopyrrole containing copolymer in solution-processed thin film transistors. *Chem Commun*, 2013, 49: 7132–7134
- 23 Cho M J, Shin J, Hong T R, et al. Diketopyrrolopyrrole-based copolymers bearing highly π -extended donating units and their thin-film transistors and photovoltaic cells. *Polym Chem*, 2014, 6: 150–159
- 24 Yi Z R, Sun X N, Zhao Y, et al. Diketopyrrolopyrrole-based π -conjugated copolymer containing β -unsubstituted quintetthiophene unit: A promising material exhibiting high hole-mobility for organic thin-film transistors. *Chem Mater*, 2012, 24: 4350–4356
- 25 Yi Z R, Ma L C, Chen B, et al. Effect of the longer β -unsubstituted oligothiophene unit (6t and 7t) on the organic thin-film transistor performances of diketopyrrolopyrrole-oligothiophene copolymers. *Chem Mater*, 2013, 25: 4290–4296
- 26 Subramaniyan S, Kim F S, Ren G, et al. High mobility thiazole-diketopyrrolopyrrole copolymer semiconductors for high performance field-effect transistors and photovoltaic devices. *Macromolecules*, 2012, 45: 9029–9037
- 27 Li Y, Singh S P, Sonar P. A high mobility p-type DPP-thieno[3,2-*b*]thiophene copolymer for organic thin-film transistors. *Adv Mater*, 2010, 22: 4862–4866
- 28 Li J, Zhao Y, Tan H S, et al. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors. *Sci Rep*, 2012, 2: 1–9
- 29 Deng Y F, Chen Y G, Zhang X J, et al. Donor-acceptor conjugated polymers with dithienocarbazoles as donor units: Effect of structure on semiconducting properties. *Macromolecules*, 2012, 45: 8621–8627
- 30 Zhang M, Tsao H N, Pisula W, et al. Field-effect transistors based on a benzothiadiazole-cyclopentadithiophene copolymer. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3472–3473
- 31 Tsao H N, Cho D, Andreasen J W, et al. The influence of morphology on high-performance polymer field-effect transistors. *Adv Mater*, 2009, 21: 209–212
- 32 Tsao H N, Cho D M, Park I, et al. Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2605–2612
- 33 Li R J, Hu W P, Liu Y Q, et al. Micro- and nanocrystals of organic semiconductors. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 529–540
- 34 Tang Q X, Jiang L, Tong Y H, et al. Micrometer- and nanometer-sized organic single-crystalline transistors. *Adv Mater*, 2008, 20: 2947–2951
- 35 Kim D H, Han J T, Park Y D, et al. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly. *Adv Mater*, 2006, 18: 719–723
- 36 Liu Y, Wang H F, Dong H L, et al. High performance photoswitches based on flexible and amorphous D-A polymer nanowires. *Small*, 2013, 9: 294–299

- 37 Tan J H, Jiang L, He L F, et al. Photovoltaic effect of individual polymer nanotube. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 1–4
- 38 Dong H L, Jiang S D, Jiang L, et al. Nanowire crystals of a rigid rod conjugated polymer. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17315–17320
- 39 Wang S, Kappl M, Liebewirth I, et al. Organic field-effect transistors based on highly ordered single polymer fibers. *Adv Mater*, 2012, 24: 417–420
- 40 Gu P C, Yao Y F, Dong H L, et al. Preparation: Characterization and field transistor applications of conjugated polymer micro/nano-crystal. *Acta Polym Sin*, 2014, 8: 1029–1040
- 41 Yao Y F, Dong H L, Hu W P. Ordering of conjugated polymer molecules: Recent advances and perspectives. *Poly Chem*, 2013, 4: 5197–5205
- 42 Dong H L, Jiang L, Hu W P. Orientation, crystallization and device applications of conjugated polymers. *Prog Chem*, 2011, 23: 1041–1049
- 43 Dong H L, Li H X, Wang E J, et al. Ordering rigid rod conjugated polymer molecules for high performance photoswitchers. *Langmuir*, 2008, 24: 13241–13244
- 44 Zhang W, Smith J, Watkins S E, et al. Indacenodithiophene semiconducting polymers for high-performance, air-stable transistors. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11437–11439
- 45 Zhang X R, Bronstein H, Kronemeijer A J, et al. Molecular origin of high field-effect mobility in an indacenodithiophene-benzothiadiazole copolymer. *Nat Commun*, 2013, 4: 1–9
- 46 Ying L, Hsu B B Y, Zhan H M, et al. Regioregular pyridyl[2,1,3]thiadiazole π -conjugated copolymers. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18538–18541
- 47 Tseng H R, Ying L, Hsu B B Y, et al. High mobility field effect transistors based on macroscopically oriented regioregular copolymers. *Nano Lett*, 2012, 12: 6353–6357
- 48 Luo C, Kyaw A K, Perez L A, et al. General strategy for self-assembly of highly oriented nanocrystalline semiconducting polymers with high mobility. *Nano Lett*, 2014, 14: 2764–2771
- 49 Tseng H R, Phan H, Luo C, et al. High-mobility field-effect transistors fabricated with macroscopic aligned semiconducting polymers. *Adv Mater*, 2014, 26: 2993–2998
- 50 Fan J, Yuen J D, Cui W B, et al. High-hole-mobility field-effect transistors based on co-benzobisthiadiazole-quaterthiophene. *Adv Mater*, 2012, 24: 6164–6168
- 51 Chen Z H, Cai P, Chen J W, et al. Low band-gap conjugated polymers with strong interchain aggregation and very high hole mobility towards highly efficient thick-film polymer solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 2586–2591
- 52 Yum, S, An T K, Wang X W, et al. Benzotriazole-containing planar conjugated polymers with noncovalent conformational locks for thermally stable and efficient polymer field-effect transistors. *Chem Mater*, 2014, 26: 2147–2154
- 53 Liu X F, Sun Y M, Hsu B B Y, et al. Design and properties of intermediate-sized narrow band-gap conjugated molecules relevant to solution-processed organic solar cells. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5697–5708
- 54 Wang E G, Ma Z F, Zhang Z, et al. An isoindigo-based low band gap polymer for efficient polymer solar cells with high photo-voltage. *Chem Commun*, 2011, 47: 4908–4910
- 55 Mei J G, Kim D H, Ayzner A L, et al. Siloxane-terminated solubilizing side chains: Bringing conjugated polymer backbones closer and boosting hole mobilities in thin-film transistors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20130–20133
- 56 Ashraf R S, Kronemeijer A J, James D I, et al. A new thiophene substituted isoindigo based copolymer for high performance ambipolar transistors. *Chem Commun*, 2012, 48: 3939–3941
- 57 Kim G, Kang S J, Dutta G K, et al. A thienoisindigo-naphthalene polymer with ultrahigh mobility of $14.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ that substantially exceeds benchmark values for amorphous silicon semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9477–9483
- 58 Cai Z X, Luo H W, Qi P L, et al. Alternating conjugated electron donor-acceptor polymers entailing pechmann dye framework as the electron acceptor moieties for high performance organic semiconductors with tunable characteristics. *Macromolecules*, 2014, 47: 2899–2906
- 59 Wu Q H, Wang M, Qiao X L, et al. Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione containing copolymers for high performance field-effect transistors. *Macromolecules*, 2013, 46: 3887–3894
- 60 Lei T, Xia X, Wang J Y, et al. “Conformation locked” strong electron-deficient poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives for ambient-stable n-type field-effect transistors: Synthesis, properties, and effects of fluorine substitution position. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2135–2141
- 61 Dou J H, Zheng Y Q, Lei T, et al. Systematic investigation of side-chain branching position effect on electron carrier mobility in conjugated polymers. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 6270–6278
- 62 Lei T, Dou J H, Cao X Y, et al. Electron-deficient poly(*p*-phenylene vinylene) provides electron mobility over $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ under ambient conditions. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12168–12171

- 63 Lei T, Dou J H, Cao X Y, et al. A BDOPV-based donor-acceptor polymer for high-performance n-type and oxygen-doped ambipolar field-effect transistors. *Adv Mater*, 2013, 25: 6589–6593
- 64 Yan H, Chen Z H, Zheng Y, et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 2009, 457: 679–686
- 65 Zhao Z, Zhang F J, Hu Y B, et al. Naphthalenediimides fused with 2-(1,3-dithiol-2-ylidene)acetonitrile: Strong electron-deficient building blocks for high-performance n-type polymeric semiconductors. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 1174–1177
- 66 Hwang Y J, Murari N M, Jenekhe S A. New n-type polymer semiconductors based on naphthalene diimide and selenophene derivatives for organic field-effect transistors. *Polym Chem*, 2013, 4: 3187–3195
- 67 Zhou W Y, Wen Y G, Ma L C, et al. Conjugated polymers of rylene diimide and phenothiazine for n-channel organic field-effect transistors. *Macromolecules*, 2012, 45: 4115–4121
- 68 Zhao X G, Wen Y G, Ren L R, et al. An acceptor-acceptor conjugated copolymer based on perylene diimide for high mobility n-channel transistor in air. *Polym Chem*, 2012, 50: 4266–4271
- 69 Hwang Y J, Ren G, Murari N M, et al. N-type naphthalene diimide-biselenophene copolymer for all-polymer bulk heterojunction solar cells. *Macromolecules*, 2012, 45: 9056–9062
- 70 Park J H, Jung E H, Jung J W, et al. A fluorinated phenylene unit as a building block for high-performance n-type semiconducting polymer. *Adv Mater*, 2013, 25: 2583–2588
- 71 Kanimozhi C, Yaacobi-Gross N, Chou K W, et al. Diketopyrrolopyrrole-diketopyrrolopyrrole-based conjugated copolymer for high-mobility organic field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16532–16535
- 72 Zhao X G, Ma L C, Zhang L, et al. An acetylene-containing perylene diimide copolymer for high mobility n-channel transistor in air. *Macromolecules*, 2013, 46: 2152–2158
- 73 Zhan X W, Tan Z A, Domercq B, et al. A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all-polymer solar cells. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7246–7247
- 74 Chen Z H, Zheng Y, Yan H, et al. Naphthalenedicarboximide- vs perylenedicarboximide-based copolymers. Synthesis and semiconducting properties in bottom-gate n-channel organic transistors. *J Am Chem Soc*, 2008, 131: 8–9
- 75 Kim R, Amegadze P S K, Kang I, et al. High-mobility air-stable naphthalene diimide-based copolymer containing extended π -conjugation for n-channel organic field effect transistors. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5719–5727
- 76 Lee J S, Son S K, Song S, et al. Importance of solubilizing group and backbone planarity in low band gap polymers for high performance ambipolar field-effect transistors. *Chem Mater*, 2012, 24: 1316–1323
- 77 Lin H W, Lee W Y, Chen W C. Selenophene-DPP donor-acceptor conjugated polymer for high performance ambipolar field effect transistor and nonvolatile memory applications. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2120–2128
- 78 Lee J, Han A R, Kim J, et al. Solution-processable ambipolar diketopyrrolopyrrole-selenophene polymer with unprecedentedly high hole and electron mobilities. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20713–20721
- 79 Lee J, Han A R, Yu H, et al. Boosting the ambipolar performance of solution-processable polymer semiconductors via hybrid side-chain engineering. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9540–9547
- 80 Han A R, Dutta G K, Lee J, et al. E-branched flexible side chain substituted diketopyrrolopyrrole-containing polymers designed for high hole and electron mobilities. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 247–254
- 81 Sun B, Hong W, Yan Z Q, et al. Record high electron mobility of $6.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ achieved for polymer semiconductors using a new building block. *Adv Mater*, 2014, 26: 2636–2642
- 82 Yuen J D, Fan J, Seifter J, et al. High performance weak donor-acceptor polymers in thin film transistors: Effect of the acceptor on electronic properties, ambipolar conductivity, mobility, and thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20799–20807
- 83 Fan J, Yuen J D, Wang M F, et al. High-performance ambipolar transistors and inverters from an ultralow bandgap polymer. *Adv Mater*, 2012, 24: 2186–2190
- 84 Yun H J, Kang S J, Xu Y, et al. Dramatic inversion of charge polarity in diketopyrrolopyrrole-based organic field-effect transistors via a simple nitrile group substitution. *Adv Mater*, 2014, 26: 7300–7307
- 85 Lei T, Dou J H, Ma Z J, et al. Ambipolar polymer field-effect transistors based on fluorinated isoindigo: High performance and improved ambient stability. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20025–20028
- 86 He B, Pun A B, Zherebetskyy D, et al. New form of an old natural dye: Bay-annulated indigo (BAI) as an excellent electron accepting unit for high performance organic semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15093–15101
- 87 Liu Y, Dong H L, Jiang S D, et al. High performance nanocrystals of a donor-acceptor conjugated polymer. *Chem Mater*, 2013, 25: 2649–2655
- 88 Kim J H, Lee D H, Yang D S, et al. Novel polymer nanowire crystals of diketopyrrolopyrrole-based copolymer with excellent charge transport properties. *Adv Mater*, 2013, 25: 4102–4106

- 89 Kim B G, Jeong J W, Chung J W, et al. A molecular design principle of lyotropic liquid-crystalline conjugated polymers with directed alignment capability for plastic electronics. *Nat Mater*, 2013, 12: 659–664
- 90 Dong H L, Jiang L, Hu W P. Interface engineering for high-performance organic field-effect transistors. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 14165–14180
- 91 Liu Y, Shi Q X, Dong H L, et al. Solvent-vapor induced self-assembly of a conjugated polymer: A correlation between solvent nature and transistor performance. *Org Electron*, 2012, 13: 2372–2378
- 92 Tang Q X, Li H X, Song Y B, et al. *In situ* patterning of organic single-crystalline nanoribbons on a SiO₂ surface for the fabrication of various architectures and high-quality transistors. *Adv Mater*, 2006, 18: 3010–3014

High-mobility polymeric semiconductors

FENG LinLin^{1,2}, GU PengCheng^{1,2}, YAO YiFan², DONG HuanLi^{1,2} & HU WenPing²

¹ Beijing Key Laboratory for Optical Materials and Photonic Devices, Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China;

² Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

As an important part of organic field-effect transistors (OFETs), organic semiconductor plays an important role on the device performance. Compared with organic small semiconductors, polymeric semiconductors possess better solution processability and room-temperature-manufacturing ability, which make them be widely investigated. Since 1970s, significant advances have been achieved both on the development of high-mobility polymer semiconductors and construction of high-performance polymer FETs (PFETs). To date, the field-effect mobility of PFETs has been significantly increased from the initial value of $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to the state-of-art value of $36.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ due to the both advances of developing high-performing polymeric semiconductors and optimizing device fabrication. Therefore, there have accumulated rich experience on molecular design for high-mobility polymer semiconductors and new insights of understanding charge transport physics have also been gained from the experiment. With molecular design as the entry point, this review systematically summarizes the recent progresses on polymeric semiconductors, including p-type, n-type and ambipolar semiconductors, then try to briefly analyze the nature of charge transport in polymeric semiconductors and the corresponding optimization processes for high performance PFETs, hopefully providing valuable guideline for the further scientific works in this field.

polymer, semiconducting materials, high mobility

doi: 10.1360/N972015-00402

补充材料

表 S1 p 型聚合物半导体材料相关信息汇总

表 S2 n 型聚合物半导体材料相关信息汇总

表 S3 双极性聚合物半导体材料相关信息汇总

本文以上补充材料见网络版 csb.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.