



基于芳香性聚酰亚胺的光电功能材料及器件研究进展

王智玮^①, 刘丽媛^②, 陈润锋^{②*}, 郑超^②, 苏海全^①, 黄维^{①③*}

① 内蒙古大学化学化工学院, 呼和浩特 010021;

② 江苏省有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023;

③ 江苏-新加坡有机/生物电子信息显示和先进材料联合研究中心, 南京工业大学, 南京 211816

* 联系人, E-mail: iamrfchen@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

2013-02-10 收稿, 2013-05-10 接受, 2013-07-26 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2009CB930601)、国家自然科学基金(20804020, 21274065)、江苏省自然科学基金(BK2011751)和南京邮电大学攀登计划(NY210017, NY210046)资助

摘要 聚酰亚胺是一类重要的高性能聚合物, 具有优良的热性能、机械性能和电学性能。近年来, 芳香性聚酰亚胺作为新型光电功能材料在有机太阳能电池、场效应晶体管、电存储等有机光电器件中的应用价值日益凸显, 引起研究者的广泛关注。本文根据芳香性聚酰亚胺的分子结构特点, 从光电功能化方法和材料制备策略出发, 全面归纳和总结了芳香性聚酰亚胺在光电子器件领域的研究进展, 阐述了此类材料的分子结构设计与光电性质以及光电器件性能的内在关系, 为今后开发新型高效芳香性聚酰亚胺光电功能材料和器件提供参考。

关键词

聚酰亚胺
光电功能化
有机电子学
有机光电器件

近 20 年来, 基于共轭聚合物半导体的有机光电子器件引起了学术界和商业界的极大兴趣, 它们具有成本低、重量轻、柔性好等优点^[1]。聚酰亚胺(polyimide, PI)是一类含有酰亚胺结构的高性能特种工程聚合物材料, 具有耐高温、耐腐蚀和优良的电性能^[2,3]。近年来随着有机电子学的快速发展, 聚酰亚胺材料在有机光电器件中的应用不断拓展, 从初期的绝缘封装材料和基底材料, 逐渐发展到用作光电活性材料^[4]。芳香性聚酰亚胺可兼备传统聚酰亚胺优良的力学和热学性能以及共轭聚合物的光电功能和可溶液加工性, 其分子结构的不断改善和性能的提高使它成为一类重要的聚合物半导体材料, 在有机电存储(OEMD)^[5]、有机太阳能电池(OPV)^[6]、有机场效应晶体管(OFET)^[7]、有机电致发光二极管(OLED)等^[8]有机电子学的各方面都取得了较好的研究进展。

本文从芳香性聚酰亚胺的结构单元——二酐和二胺的光电功能化结构改造的角度出发, 根据各种光电活性聚酰亚胺的结构和性能特点, 综述了芳香

性聚酰亚胺材料的分子结构设计原理、材料制备方法、性能特征及其在有机光电器件中的应用进展, 并对此新兴领域中存在的关键性问题和挑战、以及未来发展趋势进行了简要的讨论和展望。

1 聚酰亚胺光电功能化结构设计

聚酰亚胺的光电功能化改造主要是根据目标光电性能, 选择具有相应功能的结构单体进行分子结构设计和制备。传统的芳香族聚酰亚胺分子链呈刚性结构, 玻璃化温度高、不熔不溶、难以加工, 但在有机光电器件中, 需要制备均匀同质的聚酰亚胺光电活性薄膜。因而, 如何保持聚酰亚胺优异的耐热性和机械性能的同时改善其溶解性也是光电功能聚酰亚胺的研究和应用关键之一。制备可溶性聚酰亚胺的分子设计思路主要有以下几方面: (1) 主链中引入柔性结构单元或脂肪族结构^[9,10]; (2) 侧链上引入大的取代基^[11-13]; (3) 分子结构中引入扭曲或非平面结构基团^[14,15]。

引用格式: 王智玮, 刘丽媛, 陈润锋, 等. 基于芳香性聚酰亚胺的光电功能材料及器件研究进展. 科学通报, 2013, 58: 2690-2706

Wang Z W, Liu L Y, Chen R F, et al. Progress in optoelectronic materials and devices based on aromatic polyimides (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2690-2706, doi: 10.1360/972013-39

聚酰亚胺通常通过二酐和二胺以一步法或两步法合成,其光电功能的实现需要引入共轭的芳香性光电功能基团,引入方式从分子结构上可以分为:共轭二酐与共轭二胺(I型)、共轭二酐与非共轭二胺(II型)和非共轭二酐与共轭二胺(III型)3种(图1)。常见的芳香族共轭二酐,由于其稠环结构和羰基的吸电子性,一般都具有较强的吸电子能力,表现出良好的光热稳定性、光吸收特性、电子注入特性等,是一类重要的n型有机半导体材料^[16];芳香族二胺则多采用是三苯胺类二胺及其衍生物,这是由于三苯胺具有强的给电子能力、好的电荷传输能力,形成的电荷转移态非常稳定,且容易制备得到光电性能与材料加工性质平衡的光电功能聚酰亚胺;非共轭芳香族二酐,如含醚键、硫醚键或三氟甲基基团等,制备所得的聚酰亚胺溶解性得到很大提高;非共轭的二胺相对较少,一般有苯氧醚、苯硫醚、烷基链等结构单元。

2 含共轭二酐的芳香性聚酰亚胺

该类聚酰亚胺所含的共轭芳香族二酐单元含有大的 π - π 共轭功能基团,具有强吸电子能力,可用作电子受体,将这些基团引入至共轭聚合物的主链或侧链,与富电子的共轭基团共聚,可以得到性能优良的窄带隙聚合物^[17];也可以选择与非共轭的二胺共聚,从而调控分子链的共轭程度,获得具有预期光电功能的聚酰亚胺。

常见的共轭芳香族二酐有:均苯四甲酸二酐(PMDA)^[18]、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)^[19]、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)^[4,20]、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)^[21]和3,4,9,10-花四羧酸二酐(PTCDA)^[22]等(见图2)。含大稠环结构的共轭芳香族聚酰亚胺在太阳能电池、场效应晶体管 and 电储存中都有较多的应用,其中以NTCDA和PTCDA及其衍生

物最为普遍^[21,22]。

2.1 聚花酰亚胺

PTCDA与二胺聚合得到的花酰亚胺类聚合物,因具有稠环的花结构以及酰亚胺的吸电子作用,是一类重要的n型有机电子材料^[22],可替代富勒烯。其共聚物结构设计多采用给体-受体(D-A)结构,在有机太阳能电池(特别是全聚合物太阳能电池)领域得到了广泛应用^[23](见表1),此外在有机晶体管、有机发光二极管和分子导线等众多领域也有很多报道。聚花酰亚胺类材料的结构修饰和官能化改性,主要从花分子单元的各个位置进行(见图3)。

(i) 酰亚胺位(N-position),在该位置上引入长的烷基链可以在有效改善溶解性的同时不改变分子几何构型,几乎不影响分子的光电性质^[24]。通过酰亚胺位,花酰亚胺既可以作为功能性侧基引入共轭或非共轭聚合物中,也可以作为重复单元进入聚合物主链。Gómez等人^[24,25]先后通过花酰亚胺的N位置引入到茱-噻吩交替的聚合物(P1, P2)和茱-苯交替的聚合物(P3)侧链中,研究发现含有给体(D)性质的聚合物主链与含有受体(A)性质的花酰亚胺侧链通过共价键形成分子内D-A结构,增加了 π 堆叠性能,在350~600 nm范围具有较强程度的吸收,聚合物分子主链与侧基花酰亚胺间存在能量与电荷转移,有望应用于太阳能电池;Blanco等人^[26]在三联噻吩主链中以共轭链接的方式引入花酰亚胺侧基(P4),由于存在显著的噻吩主链(D)与花酰亚胺侧基(A)之间的D-A电荷转移,降低了该聚合物的能隙(达到0.9 eV),紫外-可见光谱数据表明其吸收范围已经进入近红外区域(1400 nm),有助于提高对太阳能光谱的充分利用。Zhang等人^[27]用聚(3-己基噻吩)(P3HT)作为给体(D)、含花酰亚胺侧基的聚丙烯酸酯作为受体(A),合成了具有D-A结构的软硬双嵌段共聚物(P5),该聚合

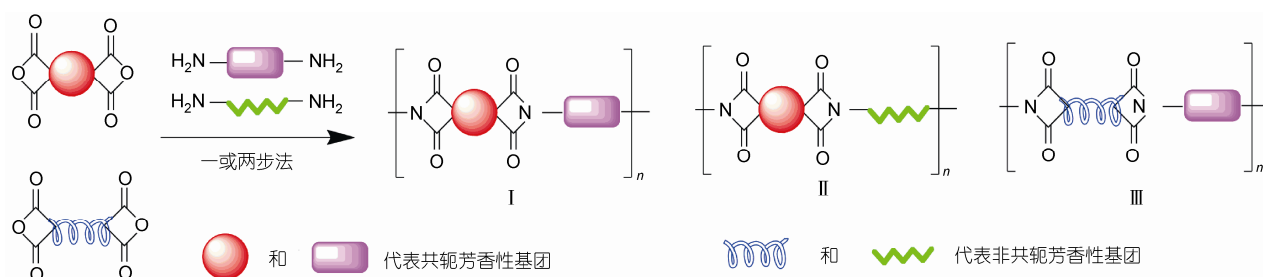


图1 芳香性聚酰亚胺结构及其合成方法示意图

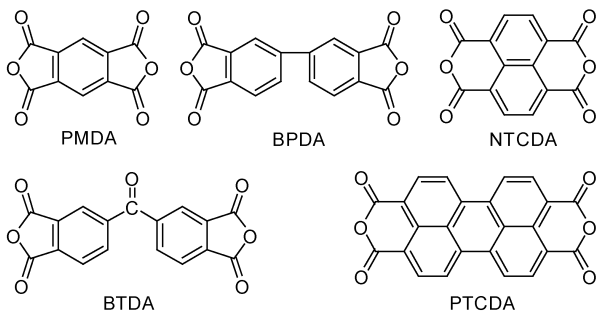


图2 常见的共轭芳香族二酐

物可用传统的旋涂方法制备活性薄膜,制备的全聚合物本体异质结太阳能电池 ITO/PEDOT:PSS/P5(聚(噻吩基-茱二酰亚胺)共聚物)/LiF/Al 在热退火处理条件下,能量转化效率达到 0.49%、短路电流达到 2.57 mA/cm²,开路电压为 0.51 V. Bu 等人^[28]制得了茱酰亚胺封端的单分散性低聚物(P6),其单分子太阳能电池显示出优于 D-A 聚合物共混和共聚物太阳能电池的性能参数:开路电压提高到 0.87 V,短路电流为 4.49 mA/cm²,填充因子为 0.38,能量转化效率达到了 1.5%.

Hüttner 等人^[29]制备了聚苯乙烯和聚(茱二酰亚胺丙烯酸酯)的非共轭主链的共聚物(P7),P7 显示出优良的 n 型半导体特征,通过热退火处理有效提高了共聚物链段在膜中的有序性和电荷传输,其 OFET 开启电压低至 4~7 V,电子迁移率可达 1.2×10⁻³ cm²/(V s). Ego 等人^[30]将茱酰亚胺与茱共聚,发现该主链含茱酰亚胺的材料(P8)可以通过发色团之间的能量传递有效调控发光颜色,实现全色显示. Wang 等人^[31]通过 Sonogashira 反应制备了茱酰亚胺与苯炔的共聚物(P9)观测到明显的能量和电子转移现象. Marques 等人^[32]制备了如 P10 结构的水溶性共聚物,发现在溶液中该分子存在明显的单重态激发的能量转移.

(ii) 港湾(bay-position)位,即茱环的 1,6,7,12 位. 在 bay 位置引入不同数量和性质的取代基可显著调控材料的光电性质,明显改善分子结构的给/吸电子性质,这是增强给体与受体相互作用的重要方法;同时取代基之间的空间位阻会导致两个茱平面发生扭曲,从而改善材料的溶解性. Kozma 等人^[33]在茱的 bay 位置分别引入了二联噻吩基团和三联噻吩基团,获得聚合物 P11 和 P12,制备了本体异质结太阳能电池 ITO/PEDOT/P11(P12):P3HT(1:1)/Al, P12 的效率达到 0.8%. Kozma 等人^[34]还通过 Sonogashira 偶联反应在茱核的 bay 位以快键连接了噻吩基团,据此制备的聚合物 P13 和 P14 在溶解性、分子量、热稳定和光学稳定性方面均表现优良,在可见光区域具有明显的吸收谱带增宽,吸收范围扩大至 670 nm(P13)和 677 nm(P14),在有机太阳能电池中具有很好的应用前景.

2007 年, Zhan 等人^[6]通过 Stille 偶联反应在茱酰亚胺的 bay 位与二噻吩并噻吩共聚,得到的聚合物(P15)具有较高的电子亲和势、电子迁移率和热稳定性,其 OFET 的电子迁移率可达 1.3×10⁻² cm²/(V s),开启电压低至 4.4 V,电流开关比达到 10⁴;与双(亚噻吩基亚乙烯基)取代的聚噻吩(P17)制成的太阳能电池 ITO/PEDOT:PSS/P15:P17/Al 的开路电压为 0.63 V,短路电流为 4.2 mA/cm²,填充因子为 0.39,能量转换效率为 1%;延长二噻吩并噻吩的长度得到聚合物 P16^[35],与三(亚噻吩基亚乙烯基)共轭侧链取代的聚噻吩衍生物 P18 制成太阳能电池,当 P16:P18=1:3 时,太阳能电池在 100 mW/cm², AM1.5 模拟太阳光下的开路电压为 0.69 V,短路电流为 5.02 mA/cm²,填充因子为 0.43,平均能量转换效率升高至 1.48%. 通过 Sonogashira 偶联反应也可以制备港湾位茱酰亚胺与茱炔的共聚物(P19~P21)^[36],P19~P21 都具有较窄的带隙,改变茱酰亚胺基团的比例,可以有效调整能

表1 基于聚茱酰亚胺的太阳能电池器件性能^{a)}

器件结构	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE(%)	参考文献
ITO/PEDOT:PSS/P5/LiF/Al	0.51	2.57	0.37	0.49	[27]
ITO/PEDOT:PSS/P6/PDI/LiF/Al	0.87	4.49	0.38	1.50	[28]
ITO/PEDOT:PSS/P15:P17/Al	0.63	4.20	0.39	1.00	[6]
ITO/PEDOT:PSS/P11:P3HT/Al	0.54	2.33	0.32	0.40	[33]
ITO/PEDOT:PSS/P12:P3HT/Al	0.56	2.81	0.51	0.80	[33]
ITO/PEDOT:PSS/P23/Ca/Al	0.30	0.45	0.36	0.07	[37]
ITO/PEDOT:PSS/P24/Ca/Al	0.42	0.017	0.28	—	[37]

a) V_{oc}, 开路电压; J_{sc}, 短路电流; FF, 填充因子; PCE, 能量转化效率

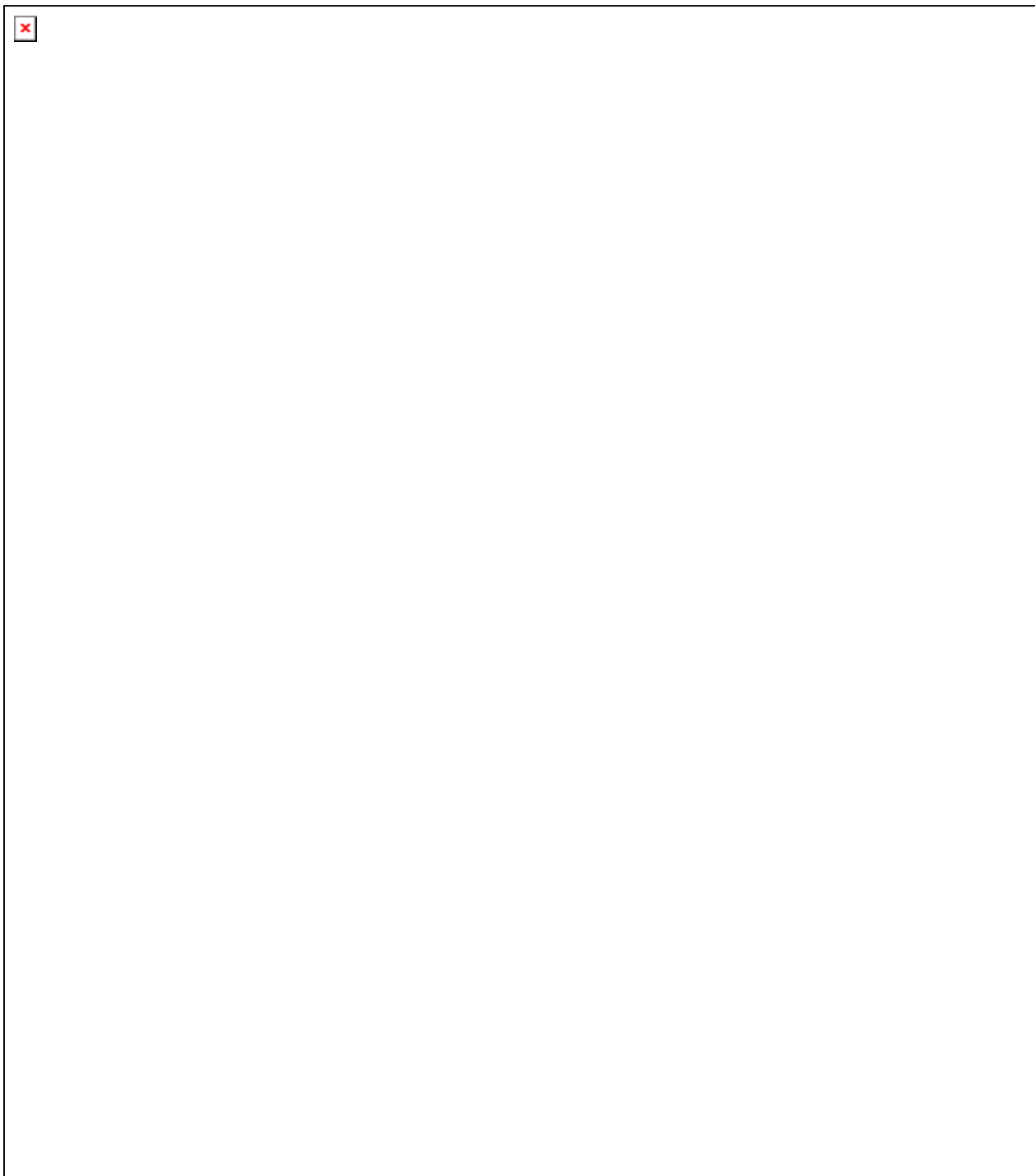


图 3 茱萸酰亚胺及其聚合物

级、改善溶解性，从而应用于有机太阳能电池。最近，Zhou 等人^[1]制备的茱萸酰亚胺在港湾位与酚噻嗪的聚合物 P22 成膜性很好，用于 OFET 时的电子迁移率可达 $0.05 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ，电流开关比达到 10^5 (见图 4)，但器件在空气中的稳定性有待提高。

除了以共轭链接的方式在 bay 进行修饰衍生外，也可以非共轭方式进行，例如 Zhu 研究组^[37,38]将对苯撑乙烯(PPV)和三苯胺(TPA)等给体单元以非共轭的醚键方式引入到 bay 位，制备了非共轭的茱萸酰亚胺共聚物 P23 和 P24，据此制备的太阳能电池 ITO/PEDOT:

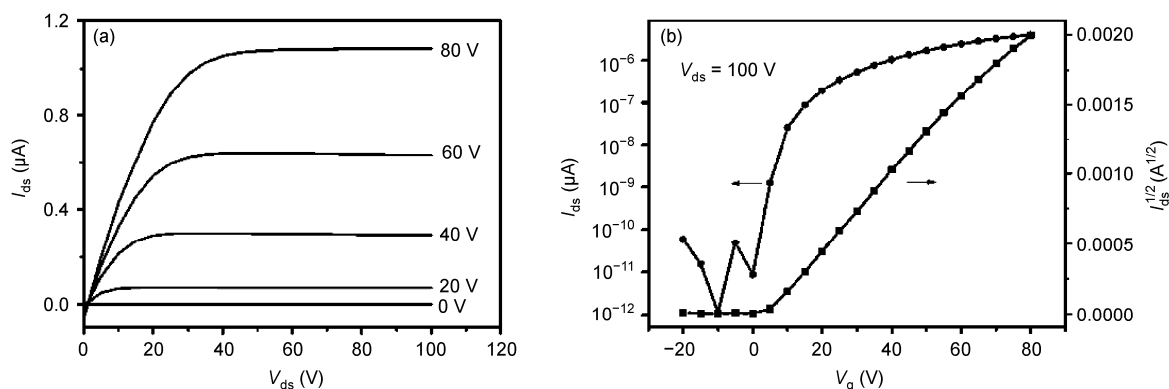


图4 基于茚酰亚胺在港湾位与吩噻嗪聚合物(P22)的n型OFET性能图^[1]

(a) 在不同栅极电压($V_g=0\sim80$ V)下, 源漏电流(I_{ds})与源漏电压(V_{ds})的关系; (b) 在相同 V_{ds} 下, I_{ds} 与 V_g 的关系

PSS/P23(P24)/Ca/Al 短路电流分别为 0.45 和 0.0167 mA/cm^2 , 开路电压分别为 0.3 和 0.42 V, 填充因子分别为 0.36 和 0.28.

(iii) 肩位(*ortho*-position), 即 2,5,8,11 位. 茚环平面的扭曲会影响分子的自组装性质和固态发光的特性, 与港湾位的修饰不同, 肩位上的修饰可以在不损失茚核的平面性的同时调控分子的光电性质, 如改善溶解性和增加固态发光性能. 然而茚的肩位修饰在合成上难度较大, 一直到 2009 年才由 Nakazono 等人^[39,40]首先成功合成, 后续的研究逐渐发现该结构的化合物具有较好的溶解性和较高的固体荧光量子产率, 烷基的引入能够抑制分子间的聚集和激基缔合物的生成, 有助于在 OPV 的应用. 最近, Battagliarin 等人^[41,42]合成了肩位取代活性官能团的茚酰亚胺中间体化合物(P25 和 P26), 经光学和电化学表征, 该系列化合物具有很低的 LUMO 能级(<-3.8 eV). 肩位修饰具有其他位置所不具备的优势, 该合成法为茚酰亚胺的进一步结构修饰提供了便利的方法, 有望成为光电功能性聚酰亚胺材料开发的另一个重要方向. 此外, 如果茚酰亚胺在肩位和港湾位同时发生偶联, 将形成类似于石墨烯的纳米带结构(P27), 研究发现随着茚酰亚胺单元的增加, π 电子体系增大, 能隙降低, 电子亲和能增加, 将成为很好的 n 型有机功能材料^[43-45].

2.2 聚茚酰亚胺

基于 NTCDA(图 2)制备的茚酰亚胺聚合物, 与聚茚酰亚胺一样拥有大的平面共轭结构, 不仅具有较高的电子亲和势、易于从阴极注入电子, 还具有较高的电离能、对空穴具有阻挡作用, 是一种很好的电

子传输材料^[21]; 此外, 因萘环较茚环的共轭体系小, 因此制得的聚萘酰亚胺具有更好的溶解性与可加工性, 在 OFET, OPV, OLED, 生物和化学传感器、逻辑开关等众多有机光电器件中得到很多应用^[16].

萘酰亚胺聚合物的类型和茚酰亚胺类似, 也可以分为从酰亚胺位(*N*-position)和芳香内核位两种, 选择的二胺可为共轭的也可非共轭的, 但与茚酰亚胺不同之处在于芳香内核可以修饰的位点较少(见图 5). 从萘的酰亚胺位出发, 能与柔性的非共轭二胺聚合, 也能与共轭的二胺聚合(P28)^[46]; 与柔性的非共轭二胺聚合可以提高聚合物的溶解性, 但光电性能较差^[47]. 在这方面, 双链梯形结构的萘酰胺聚合物显示出较为优异的性能, Babel 等人^[48]报道了双链梯形聚合物 P29 和结构类似的非梯形聚合物 P30, 两种聚合物均表现出良好的热稳定性与化学稳定性, 这类结构的聚合物富含氮和氧杂原子, 使得材料具有良好的接受电子能力, 电子亲和势在 4.0~4.4 eV, 在制备的 OFET 器件中, P29 表现出明显高于 P27 的电子迁移率($0.1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ vs. $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V s})$), 主要原因是双链梯形结构的 P29 相对于 P30 的无定型状态具有更有效的 π 堆叠和分子间序列, 易于形成晶体状聚合物固态薄膜, 从而有效地提高了迁移率.

光电功能聚萘酰亚胺研究的较多是通过萘核以共轭连接的方式进行. 由于萘酰亚胺是 n 型的电子传输材料, 通常选择与 p 型的噻吩类单元一起构建 D-A 型聚合物, 在 OFET 器件中有较多应用^[49,50]. Chen 等人^[49]制备了经典的萘酰亚胺与二噻吩共聚合物 P31, 同时具有 D 和 A 单元使得能带间隙降至 1.45 eV, 吸收波长红移至 697 nm, 制备的底栅极顶接触结构的

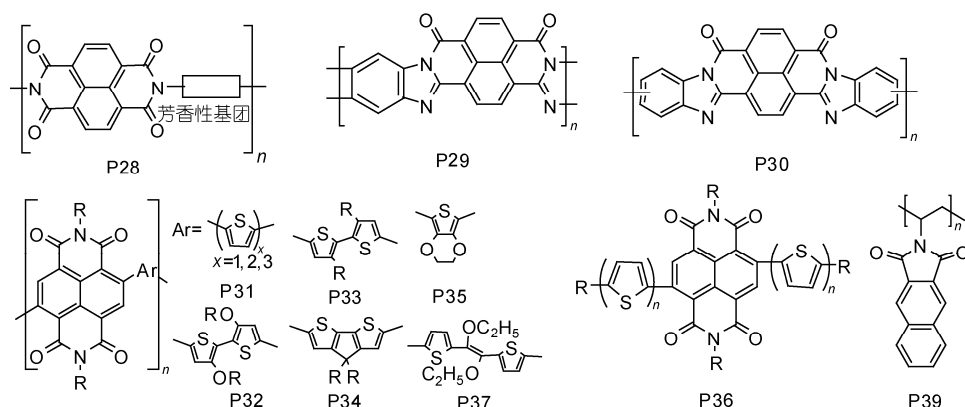
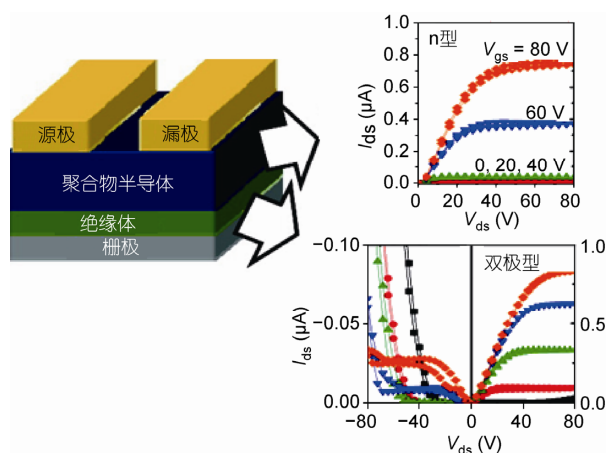


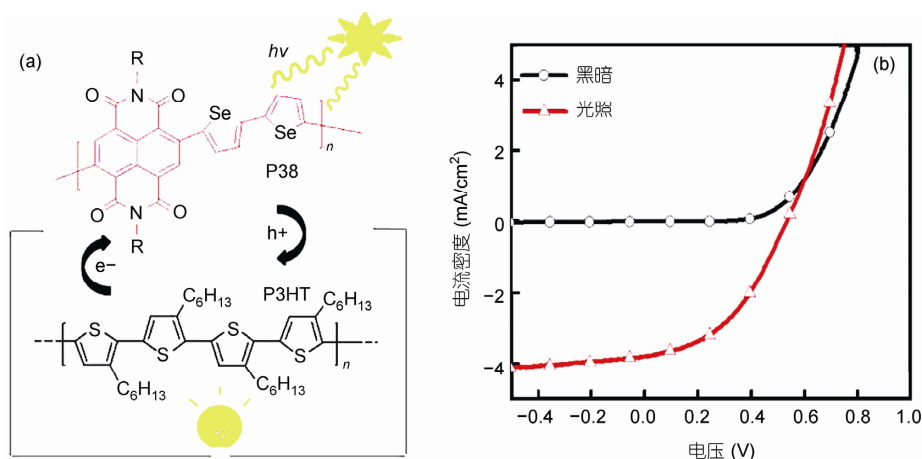
图5 萘酰亚胺及其聚合物

OFET 在真空条件下测试, 电子迁移率达到 $0.06 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 且在空气中的稳定性也非常好。该小组在 2009 年继续对基于 P31 的有机薄膜半导体(OTFT)器件性能进行了深入的研究, 由该聚合物制作的顶栅底接触晶体管器件的电子迁移率达到 $0.85 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 进一步将 P3HT 的 p 型 OFET 和 P31 的 n 型 OFET 结合起来, 制备了互补逻辑电路, 在空气条件下, 电压增益可达 $25\sim 60 \text{ V}^{[50]}$, 通过在 OFET 加入 PMMA, PS 层, 进而提高材料的空穴传输和注入能力^[51]。Pietro 等人^[52]以 P31 为电子传输材料, 研究了氧气和水降低这类聚合物 OFET 稳定性的机制。研究发现器件暴露空气中稳定性受限是由于氧气分子与聚合物相互作用引起半导体电子迁移率降低; 水影响器件稳定性涉及两个竞争反应, 一个是水和聚合物阴离子的电化学氧化反应, 另一个是阴离子自由基催化聚合物和水反应导致聚合物降解, 从而影响了聚合物稳定性。

Durban 等人^[53]深入研究了噻吩基含量的不同对萘酰亚胺共聚物材料和器件性能的影响, 随着聚合物主链噻吩单元数目的增加, 聚合物的成膜性改善, 电子迁移率提高。Kim 等人^[54]在噻吩基上连接烷氧基, 合成出新型双极传输的萘酰亚胺聚合物 P32, 电子和空穴迁移率达到 $0.04 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 。Guo 等人^[55]也合成了一系列此类含有噻吩基的聚合物, 其中 P33 可制成 n 型 OFET 器件, 而 P34 制成的 OFET 器件为双极性, 如图 6 所示。Wei 等人^[56]通过 Stille 偶联反应合成出聚合物 P35, 其中 3,4-乙炔基二氧噻吩单元(EDOT)因其较高的 HOMO 能量水平和较小的空间相互作用而被引入作为有效的给体(D), 萘酰亚胺单元因较低的还原电势和高的激发态能级而作为受体(A), 两者的

聚合物在可见光区域的吸收范围在 $400\sim 750 \text{ nm}$, 光学能隙分别为 1.75 和 1.38 eV , 双层异质结太阳能电池 ITO/聚(3-癸基噻吩)/P35/2,9-二甲基-4,7-二苯基邻菲罗啉/Ag 在 100 mW/cm^2 , AM1.5 模拟太阳光下, 开路电压为 0.3 V , 短路电流为 2.1 mA/cm^2 , 填充因子为 0.24 , 平均能量转换效率达到 0.15% 。Ahmed 等人^[57]合成的聚噻吩封端的 P36 也是在 OPV 中作为受体(A), 当聚 3-己基噻吩为给体时, 能量转换效率可达 1.5% , 开路电压 0.82 V 。Huang 等人^[58]发现聚合物制备的 OFET 中, 200°C 退火后 P37 是一种良好的薄膜半导体, 电子迁移率达 $0.2 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 。最近, Huang 等人^[59]将 Se 元素引入此类聚合物中得到一种 n 型可溶性聚合物半导体 P38, 应用于 OFET 时电子迁移率 $0.07 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 由于 P38 有可见光-近红外吸收带且带隙只有 1.4 eV , 捕获电子能力较强(图 7(a)), 其与

图6 基于 P33(n 型)、P34(双极型)聚合物的 OFET 结构及性能^[55]

图7 基于聚合物 P38 的太阳能电池性能^[59](a) P38 与 P3HT 作用示意图; (b) 100 mW/cm², AM1.5 模拟太阳光下电流-电压(I-V)曲线图

P3HT 混合作为本体异质结太阳能电池(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:P38/LiF/Al)的活性层,两者重量比达到 1:3 时,能量转换效率达到 0.9%(图 7(b)).

很多其他的共轭功能基团也被引入到酞酰亚胺的苯核上,如噻吩并噻吩等,这些大共轭基团导致这类材料的电子迁移率最大可达 1.2 cm²/(V s)^[60]. 基于 2,3-萘酸酐等其他类型的聚酞酰亚胺也有研究,如 Maki 等人^[61]通过自由基聚合制备了乙烯基酞酰亚胺聚合物(P39),发现其荧光光谱在 350~550 nm 有宽峰,最大值在 415 nm 处,这是由于 π - π 堆积和自猝灭效应等导致的.

2.3 其他共轭二酐的芳香性聚酞酰亚胺

除酞酰亚胺和萘酞酰亚胺外,近两年含有噻吩酞酰亚胺单元也得到较多关注. 噻吩酞酰亚胺具有简单、紧凑和对称的平面结构,它可以促进共面的聚合物链间和链内的相互作用,主要应用于本体异质结型的太阳能电池中^[62](图 8).

1997 年, Zhang 等人^[63]率先合成出含有噻吩酞酰亚胺单元的共轭聚合物. 一些研究者将噻吩酞酰亚胺与苯并噻吩得到的共聚物^[64,65],与可溶的 PC₇₁BM 或 PC₆₁BM 制成太阳能电池能量转换效率可达 3.0%~6.8%. Guo 等人^[66]将环戊二噻吩引入聚噻吩酞酰亚胺的主链中得到 P40,制备的 OFET 在 150℃退火 10 h,电子迁移率达 8.9×10⁻³ cm²/(V s),电流开关比达到 10⁵. 由 P40 和 PC₇₁BM 制得的太阳能电池开路电压为 0.76 V,短路电流为 8.12 mA/cm²,填充因子为 0.5,能量

转换效率为 3.06%. 随后 Guo 等人^[67]又制备了 P41,它与 P3HT 相比带隙较窄,当用于 OTFT 中时,空穴迁移率可达 0.6 cm²/(V s). Hong 等人^[68]将 P41 的烷基链改变得结构类似的聚合物 P42,能量转换效率有所提高为 3.10%. Zhou 等人^[69]将呋唑引入到聚合物 P43,与 PC₇₀BM 制备的太阳能电池可将能量转换效率提高到 3.43%. 最近, Berrouard 等人^[70]合成出了一系列 P44 类的均聚物,它有着较低的 HOMO 和 LUMO 和有效的 π - π 堆积,有望作为电子受体应用于 OFET 和 OPV 中. Zhang 等人^[71]制备的一系列共聚物 P45, P46, P47,据此制备的太阳能电池 ITO/PEDOT:PSS/聚合物: PC₇₁BM (1:2)/Ca/Al, 开路电压 0.71~0.83 V,能量转换效率为 0.82%~1.80%.

含有双噻吩邻苯二甲酞酰亚胺单元的聚合物在光电方面的应用,近期也有报道. Wang 等人^[72]制备了一系列这种结构的聚合物,其中 P48 制备的 P48:PC₆₁BM(1:1, 重量比)太阳能电池能量转化效率为 0.3%. Zhou 等人^[73]制备了双噻吩酞酰亚胺和苯并双噻吩的共聚物 P49 和 P50,它们的太阳能电池器件 P49:PC₇₁BM=1:1.5 和 P50:PC₇₁BM=1:1,能量转换效率分别为 1.98%和 2.52%,用 DCB:DIO (97%:3%, 体积比)作为处理溶剂后,能量转换效率可分别提高至 4.39%和 5.5%.

除了含有噻吩酞酰亚胺单元的各种聚合物,值得一提的是还有含有邻苯二甲酞酰亚胺单元的聚合物,它比噻吩酞酰亚胺的平面性更好. Chen 等人^[74]合成了含有邻苯二甲酞酰亚胺单元和含有噻吩酞酰亚胺单元的两

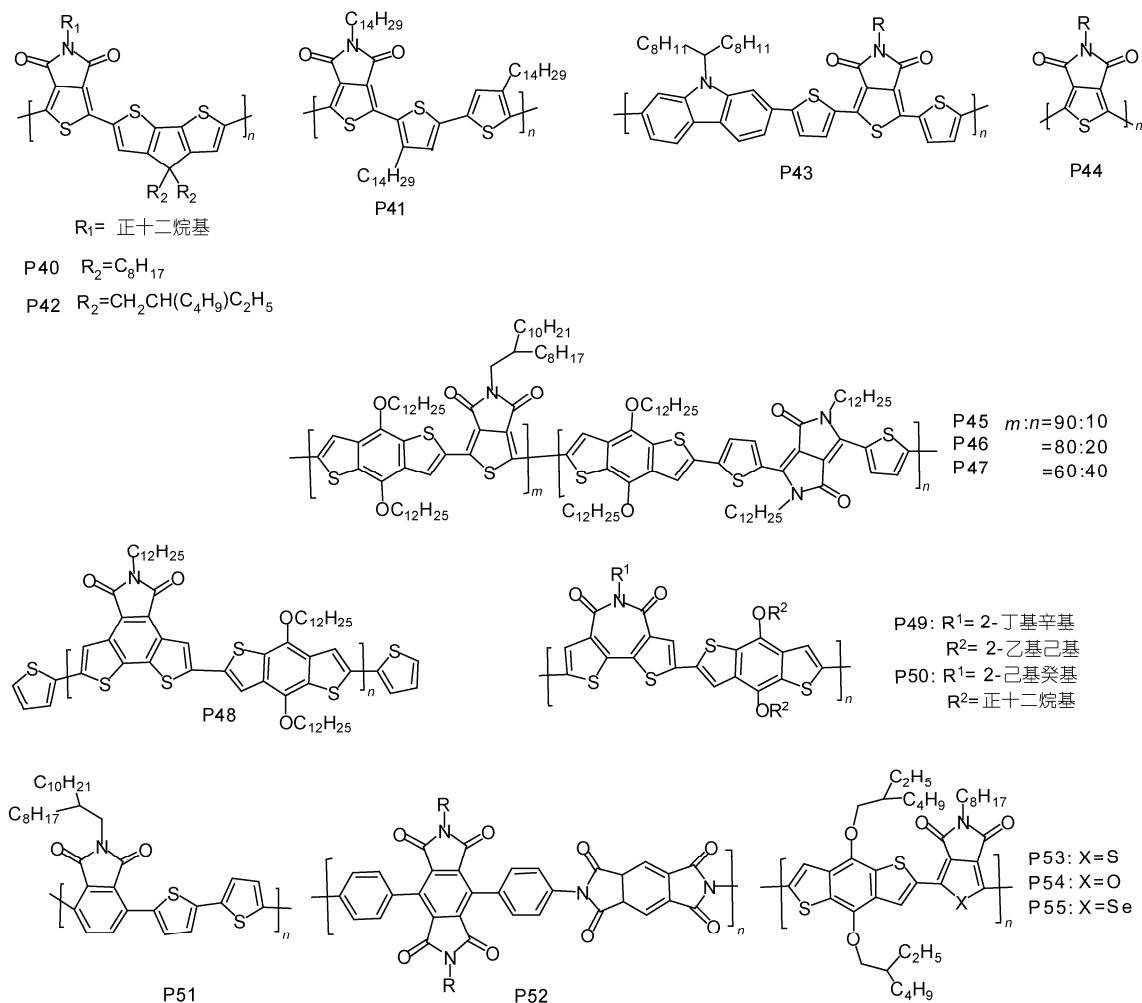


图8 其他共轭芳香族二酐的聚酰亚胺

种聚合物, 同等条件下比较发现 P51 用于 OFET 中性能更好. Kola 等人^[75]发现由 P52 制备的 OFET 电子迁移率为 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 当 P52/PCBM 以 1:9 的比例混合, 电子迁移率可增至 $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 此外, Beaupré 等人^[76]将氧、硒等杂原子引入酰亚胺单元中, 得到了呋喃酰亚胺、硒吩酰亚胺等, 并合成了它们的共聚物 P53, P54, P55, 这些共聚物具有较好的光电性质, 有望应用于太阳能电池中.

3 含非共轭二酐的芳香性聚酰亚胺

以非共轭二酐作为聚酰亚胺的结构单元, 可通过修饰强吸电子基团, 如三氟甲基、杂原子等改变非共轭二酐的电子结构, 根据目标性能选择与共轭的二酐聚合. 常见的非共轭芳香族二酐有 4,4'-六氟亚异丙基-邻苯二甲酸酐(6FDA), 4,4'-联苯醚二酐

(ODPA)和 1,4-二(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐(HQDEA), 以及含硫醚键结构的 3SDEA 和 FPSP 等非共轭芳香族二酐等(见图 9). 非共轭的结构可以有效地提高聚酰亚胺材料的溶解性和可加工性, 另外还因其他特定官能团(如三氟甲基、硫原子)的引入而具备一些特殊的性质, 近年来在有机光电器件中得到很多研究^[77,78].

3.1 含三氟甲基的非共轭聚酰亚胺

最常用的含三氟甲基基团($-CF_3$)的非共轭芳香族二酐是 4,4'-六氟亚异丙基-邻苯二甲酸酐(6FDA), 由于 6FDA 中含有 3 个 sp^3 杂化的碳原子, 使得该类聚酰亚胺的溶解性大大提高, 可用各种成膜方法如旋转涂膜法、逐层自组装法以及 LB(Langmuir Blodgett)法^[79]等制得高质量的功能薄膜; 另一方面, 因分子

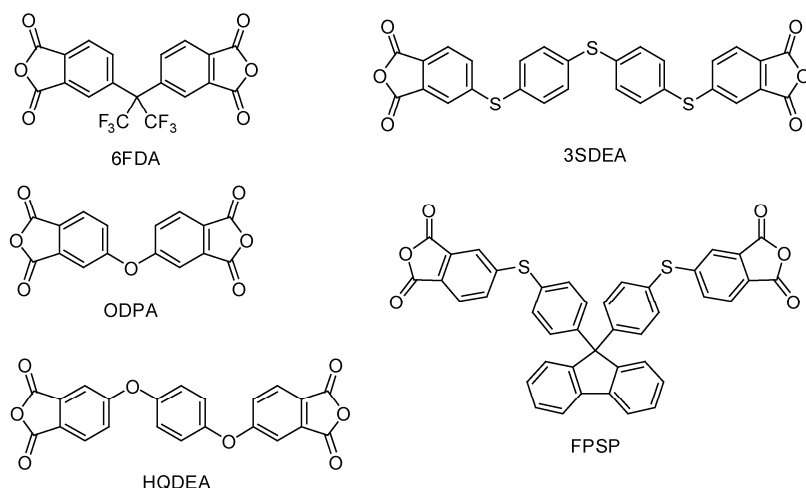


图9 常见的非共轭芳香族二酐

结构中含有两个强吸电子的 $-\text{CF}_3$ 基团(见图10),能与具有不同供电子性质的芳香族二胺聚合,可获得具有电子给体-受体主链结构(D-A)的聚酰亚胺,在有机光电器件特别是在有机电存储中得到广泛应用(见表2)^[80,81].

将三苯胺结构引入聚酰亚胺主链作为电存储材料的研究比较多,器件性能方面显示出较大的优越性.在以共轭方式引入三苯胺结构方面,Ling等人^[82]采用4,4'-二氨基三苯胺作为电子给体,6FDA作为电子受体,合成了聚合物主链含三苯胺结构的功能性聚酰亚胺P56,由其作为活性层制备的存储器件具有动态随机存取存储器(DRAM)读、写、擦除、更新电子状态等功能,电流开关比达到 10^5 ,在1 V条件下读写循环次数高达 10^8 ,ON态和OFF态都很稳定.Kim等人^[83]采用含羟基修饰的三苯胺结构制备了P57,P57表现出良好的热稳定性和尺寸稳定性,可通过传统的旋涂技术制备高质量的纳米尺寸薄膜,具有比三苯胺更多的共振结构,对制备低成本、高存储密度、低消耗电压的大批量、永久数据存储器件是一类非常有前途的材料;Lee等人^[84]在4,4'-二氨基三苯胺中氮的对位引入二苯胺,制备了含两个三苯胺结构的二胺单体,与6FDA采用传统的高温一步法制备了P58,研究发现以P58薄膜作为活性层制得的有机电存储设备可根据活性层薄膜的厚度大小表现出一次写入多次读取(WORM)和动态随机存储(DRAM)两种不同的存储性能.最近,Kim等人^[85]分别用噻吩基和带有 CF_3 的苯基修饰三苯胺结构制备了P59和P60,两种聚合物制成的存储器件都可显示WORM和

DRAM两种功能,且电流开关比达到 10^8 (见图11).

Lee等人^[86]制备了聚合物P61和P62,P61显示出单极WORM存储功能,而P62显示能进行单极和双极两种存储模式,两者的电流开关比达到 $10^8 \sim 10^9$,这种存储特性源于聚合物中供电子单元三苯胺和受电子单元酰亚胺单元间的电荷转移.酰亚胺单元具有非常好的捕获电子能力,存储器的存储模式可通过改变三苯胺单元上的取代基来调节.

在将三苯胺结构引入到聚酰亚胺的侧链方面也有较多的研究.Liu等人^[87]在共轭二胺上引入含三苯胺结构的侧基,合成了P63,研究发现底电极的选取对存储性能有较大程度的影响,对存储器件ITO/P63/Al,电流开关比约为 10^4 ,而用Al电极取代ITO后,电流开关比可高达 10^9 .Kim等人^[88]合成了侧链含三苯胺和 $\text{C}=\text{N}$ 结构的聚酰亚胺P64,制备的电存储器件表现出非常好的单级和双极转换模式,具备电学双稳态性能,该聚酰亚胺在制备低成本、高性能以及在单级和双极模式下可转化的非易失性存储器有着广阔的应用前景.

在将三苯胺结构以非共轭方式引入方面:Kuo-rosawa等人^[89]引入了苯氧基三苯胺结构,与6FDA缩聚制备了新型功能性聚酰亚胺P65,其电存储器件随苯氧基含量的不同,表现出不同的存储特性(动态随机存储效应或静态随机存储效应),通过密度函数理论的计算发现含有苯氧基含量高时聚酰亚胺具有更大的扭转构造,在电场的作用下产生势垒、延迟了电荷转移过程,从而表现出的静态随机存储性能.

除了含三苯胺结构的光电功能性聚酰亚胺在电

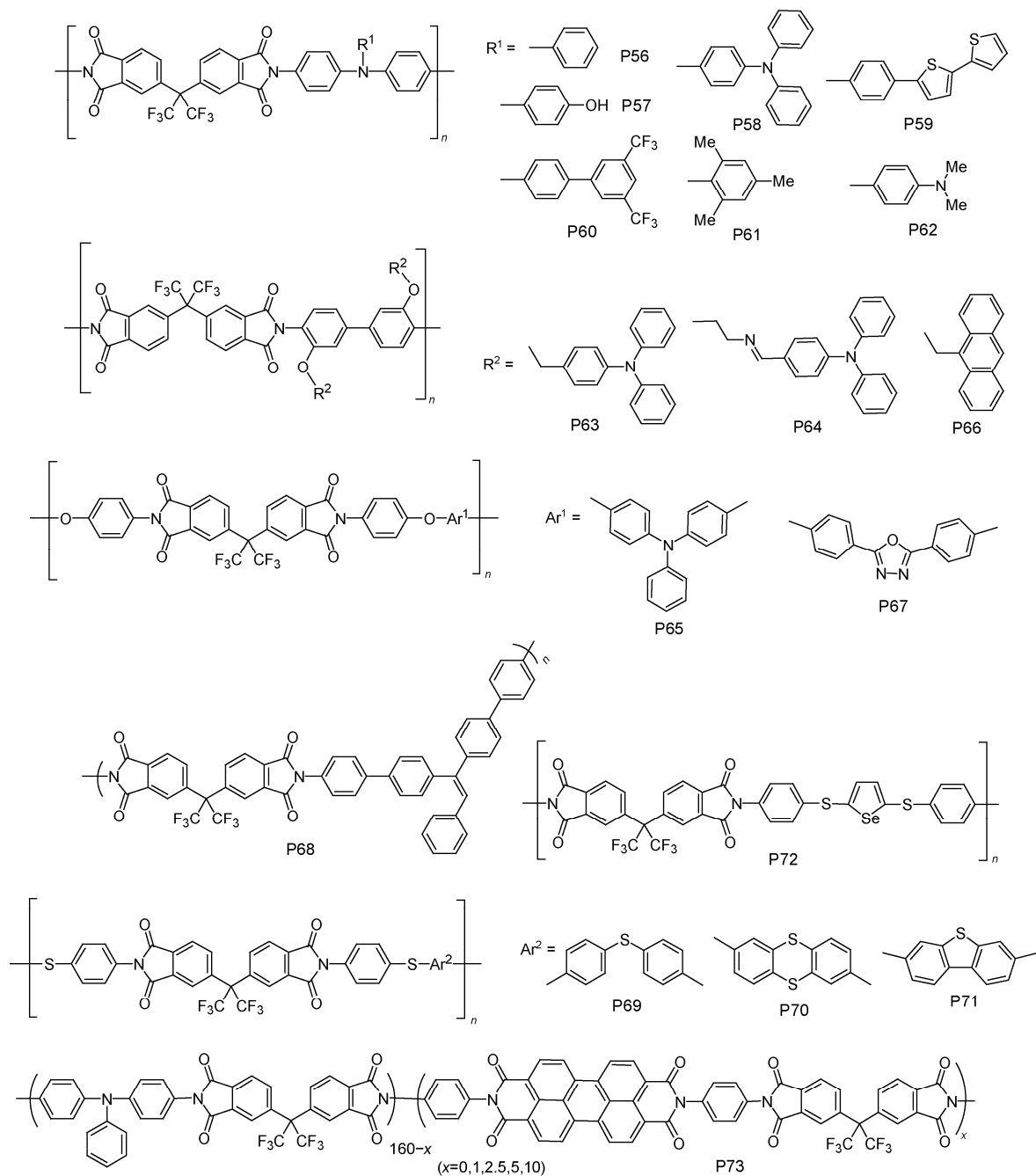
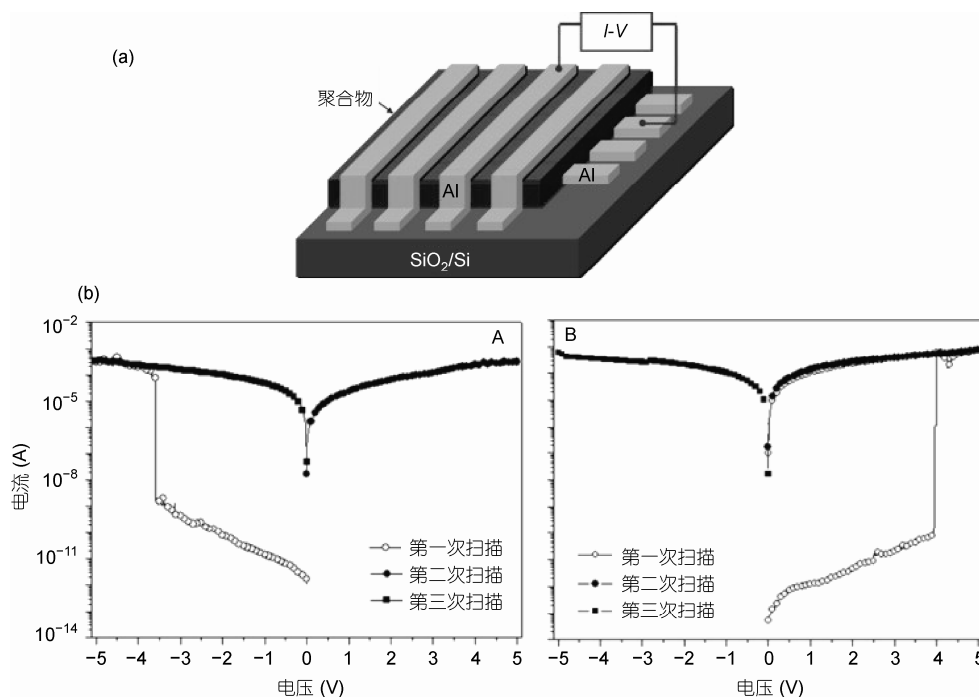


图 10 基于 6FDA 的光电功能聚酰亚胺

表 2 含三氟甲基的非共轭芳香族二酐聚酰亚胺的机电存储器件性能

器件结构	开关比	V_{oc} (V)	响应时间(s)	读写循环次数	存储类型	参考文献
ITO/P56/Al	10^5	3.2	—	10^8	DRAM	[82]
ITO/P57(30 nm)/Al	10^6	1.65	2.5×10^4	—	WORM	[83]
Au/P58(74 nm)/Al	10^{10}	2.1	4×10^4	—	WORM	[84]
Al/P64/Al	10^9	2.0	3×10^4	—	WORM	[88]
ITO/P67/Al	10^4	2.3	—	10^8	SRAM	[91]
ITO/P69/Al	10^4	2.3	—	—	闪存	[93]
ITO/P70/Al	10^4	1.5	—	—	闪存	[93]

图 11 基于聚合物 P60 的电存储器件性能^[85]

(a) 电存储器件结构图; (b) 器件性能图

存储中有广泛应用以外, 也有许多文献报道了采用其他结构的芳香族二胺与 6FDA 进行缩聚制备得可溶性聚酰亚胺, 如: 侧链含蒽基团(P66)^[90], 主链含噁二唑结构的二胺(P67)^[91]. 最近, Liu 等人^[92]将三苯乙烯引入制备的聚合物 P68, 使之具有静态存储功能(SRAM), 电流开关比为 $10^5 \sim 10^6$. You 等人^[93]发现基于含硫二胺的功能性聚酰亚胺 P69 和 P70 作为活性层制备的存储器件显示出非易失性的闪存存储特征, 含硫聚酰亚胺与含三苯胺结构的聚酰亚胺相比, 具有相对较高的偶极矩, 从而得到相对稳定的电荷转移复合体, 器件表现出闪存存储(Flash)特征. Liu 等人^[94]制备了含硫茆的 6FDA 聚合物(P71), 研究发现器件 ITO/P71/Al 随着 P71 膜厚度的从 10~45 nm 表现出欧姆电导、非易失微分负阻、DRAM、绝缘体等不同的状态, 电存储器件电流开关比可达 10^8 .

最近, Chou 等人^[95]制备了含硫二胺的一系列聚合物, 其中聚合物 P72 中杂环供电子能力强, 并且有较好的运输存储电子能力, 基于 P72 和 *N,N'*-双(2-苯乙基)二萘嵌苯-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺(BPE-PTCDI)制备的 OFET 型存储器件场效应迁移率为 3.6×10^{-3} , 电流开关比为 10^5 , 最大记忆窗口可达 63 V; 将 BPE-PTCDI 通过溶剂交换法制成纳米线引入到 P72 基底

上, 器件最大记忆窗口电压可增至 82 V. Kurosawa 等人^[96]制备了无规共聚物 P73, 通过改变单体的供给比率, 调节光学和电子特性以及分子内的电荷转移状况, 可制成可调开关的有机电存储器件.

3.2 含醚键和硫醚键的非共轭聚酰亚胺

含醚键结构的非共轭芳香族二酐, 如 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)和 1,4-二(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐(HQDEA)^[97,98]以及含硫醚键结构的 3SDEA 和 FPSP^[98-100](见图 9), 因分子中含有醚键和硫醚键, 可有效降低高分子链内旋转能垒, 增加链的柔韧性, 在不降低所得聚酰亚胺热性能和机械性能的同时, 改善材料的溶解性和可加工性.

具有给电子特性醚的存在能够有效调控材料的诸多性能(见图 12), 例如 ODPA 与 4-十二烷氧基-联苯-3',5'-二氨基苯甲酸和 3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯胺经一步缩聚制得了共聚酰亚胺 P74^[97], 具有非常好的透明性, 在 400~700 nm 的波段, 光透过率高达 90%, 同时具有非常规整的垂直排列, 可在液晶显示器中作为柔性显示器的取向层材料; 此外, Wakita 等人^[98]于 2009 年提出了“高荧光聚酰亚胺”的分子设计概念, 即与全芳香族聚酰亚胺较强的分子间电荷转

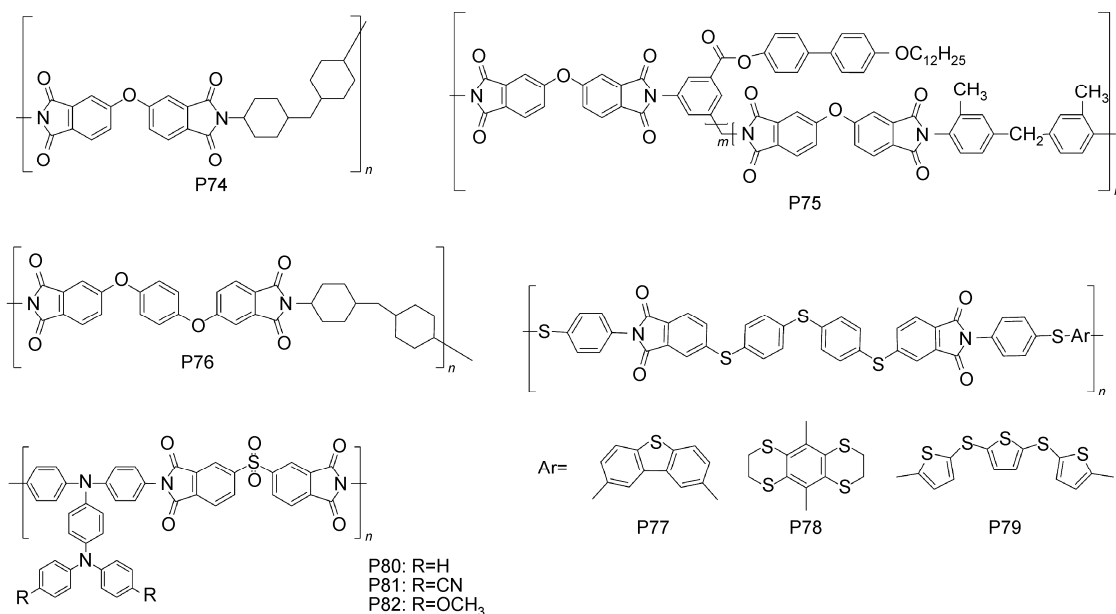


图 12 含醚键和硫醚键非共轭芳香族二酐制备的聚酰亚胺

移、微弱的荧光、可见光区强吸收、呈橙色到棕色不同,采用脂环族二胺与含醚键结构的非共轭芳香族二酐 ODPA 和 HQDEA 缩聚制得的半脂肪族聚酰亚胺 P75 和 P76,因脂肪族二胺的非芳香属性和较差的供电能力,有效抑制了分子间电荷转移,从而具有较高的荧光量子产率,而二苯醚单元的可弯曲和可旋转性,有效阻止了链的紧密堆叠,其薄膜为无色透明,在紫外光的照射下,发射出很强的蓝色荧光,荧光量子效率可达 11%。

基于含硫醚键的聚酰亚胺常具备高折射率、低双折射率、以及良好的热稳定性和光学透明性。Fukuzaki 等人^[100,101]在提高聚酰亚胺的折射率方面做了一系列研究,他们在芳香族二胺和芳香族二酐中引入硫元素,制备出一系列含硫醚键的非共轭聚酰亚胺,如:含硫元素的非共轭芳香族二酐 3SDEA 与含硫茆结构的二胺进行缩聚,制得的 P77 折射率高达 1.7578,双折射率仅为 0.0084;另一新型的含硫二胺与含硫醚键的非共轭芳香族二酐 3SDEA 和 FPSP 经两步缩聚反应制得 P78,茆基团的刚性结构和位阻效应有利于热稳定性的提高(T_g (玻璃转变温度)达到 266℃),所得聚酰亚胺薄膜在 500 nm 的透过率均大于 80%,折射率随着含硫量的增加而显著升高。含噻吩基和硫醚键的新型芳香族二胺制备的 P79,其主链中的噻吩基团和硫醚键赋予该材料的折射率高达

1.677,这一方面是聚合物中硫的含量高所致,另一方面是源于分子的紧密堆叠。Kim 等人^[102]制备的聚合物 P80, P81, P82 也显示出这方面的特性,且制备的存储器件电流开关比高达 $10^6 \sim 10^{10}$ 。由此可见,将硫元素引入到聚酰亚胺中,既可利用聚酰亚胺的溶液加工处理方法,也可提高材料的折射率,这类含硫聚酰亚胺材料在有机光电器件中具有很大的潜在应用价值。

4 结论与展望

芳香性聚酰亚胺是一类新兴的 n 型有机半导体材料,在继承传统聚酰亚胺易于加工、价格低、稳定性好等诸多优点的同时,可通过分子设计调控其光电性能,从而应用于多种有机光电器件。基于 6FDA 的聚酰亚胺良好的溶解能力与易于制备成膜能力,使得大规模制备低成本、高密度、高稳定性的存储器件成为可能;基于 PTCDA 制备的聚酰亚胺作为受体型光伏材料,可利用其在可见光区的强吸收、较高的电子亲和能、廉价等优点应用于有机太阳能电池;基于 NTCDA 制备的聚酰亚胺因萘环平面性要低于聚花酰亚胺,因此溶解性较聚花酰亚胺有所改善,在有机场效应晶体管等器件应用较多;而基于其他各种二酐如 PMDA, BPDA, 6FDA, ODPA, 3SDEA 合成的聚酰亚胺在有机光电器件各领域均有涉及。目前芳

香性聚酰亚胺用于太阳能电池能量转换效率已达 6.8%, 用于 OFET 中电子迁移率可达 $1.2 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 用于有机电存储器件中电流开关比高达 $10^5 \sim 10^{10}$ 。然而, 芳香性聚酰亚胺要大量应用于有机电子学领域仍面临着很多问题。从器件性能角度, 芳香性聚酰亚胺和其他材料相比仍然比较低, 还需优化材料和器件的各项性能指标, 提升相关器件性能; 从材料微观结构角度, 要充分利用酰亚胺结构强的分子间相互作用, 构筑有序分子排列, 提高载流子迁移率, 但是要避免与此同时导致的发光猝灭、溶解性低、成膜性差等缺点; 从光电物理过程角度, 要充分利用酰亚胺结构强的吸电子作用, 提高电子的注入和迁移能力, 但是要避免形成结构缺陷和激子陷阱; 从分子结

构设计角度, 要合理选用各种共轭或者非共轭的二酐和二胺, 依据先进的分子设计理念, 设计出更多结构新颖、热性能和电学性能均优良的聚酰亚胺, 努力实现一种聚酰亚胺材料可同时应用于多种光电器件; 从材料制备角度, 要革新和优化聚酰亚胺的聚合方法, 开发满足各种芳香性二酐和二胺聚合要求的普适方法。综上所述, 芳香性聚酰亚胺的研究主要向高性能化、多功能化、易成型加工和低成本等方向发展, 其独特的二酐和二胺二元功能单元体系, 可以通过分子结构设计、新合成技术以及纳米复合等途径实现材料的系列化和对新应用领域研究开发, 不断扩大品种和提高性能, 可望在有机光电功能材料领域获得大量应用。

参考文献

- 1 Zhou W Y, Wen Y G, Ma L C, et al. Conjugated polymers of rylene diimide and phenothiazine for n-channel organic field-effect transistor. *Macromolecules*, 2012, 45: 4115–4121
- 2 Wang L, Tian Y, Ding H, et al. Microstructure and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid films. *Eur Polym J*, 2006, 42: 2921–2930
- 3 Liaw D J, Liaw B Y, Yu C W. Synthesis and characterization of new organosoluble polyimides based on flexible diamine. *Polymer*, 2001, 42: 5175–5179
- 4 Song S, Cho B, Kim T, et al. Three-dimensional integration of organic resistive memory devices. *Adv Mater*, 2010, 22: 5048–5052
- 5 Ling Q D, Liaw D J, Teo E Y H, et al. Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance. *Polymer*, 2007, 48: 5182–5201
- 6 Zhan X W, Tan Z A, Domercq B Z, 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
- 7 Allard S, Forster M, Souharce B, et al. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4070–4098
- 8 Mal'tsev E I, Brusentseva M A, Lypenko D A. Electroluminescent properties of anthracene-containing polyimides. *Polym Adv Technol*, 2000, 11: 325–329
- 9 Yang C P, Su Y Y, Wen S J, et al. Highly optically transparent/low color polyimide films prepared from hydroquinone-or resorcinol-based bis(ether anhydride) and trifluoromethyl-containing bis(ether amine)s. *Polymer*, 2006, 47: 7021–7033
- 10 Polander L E, Tiwari S P, Pandey L, et al. Solution-processed molecular bis(naphthalene diimide) derivatives with high electron mobility. *Chem Mater*, 2011, 23: 3408–3410
- 11 Liaw D J, Wang K L, Chang F C. Novel organosoluble poly(pyridine-imide) with pendent pyrene group: Synthesis, thermal, optical, electrochemical, electrochromic, and protonation characterization. *Macromolecules*, 2007, 40: 3568–3574
- 12 Tao L M, Yang H X, Liu J G, et al. Synthesis and characterization of highly optical transparent and low dielectric constant fluorinated polyimides. *Polymer*, 2009, 50: 6009–6018
- 13 Li Z, Liu J G, Gao Z Q, et al. Organo-soluble and transparent polyimides containing phenylphosphine oxide and trifluoromethyl moiety: Synthesis and characterization. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1139–1148
- 14 Zhang Q Y, Li S H, Li W M, et al. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 2007, 48: 6246–6253
- 15 Liaw D J, Chang F C, Leung M K, et al. High thermal stability and rigid rod of novel organosoluble polyimides and polyamides based on bulky and noncoplanar naphthalene-biphenyl diamine. *Macromolecules*, 2005, 38: 4024–4029
- 16 Usta H, Facchetti A, Marks T J. n-Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits. *Accounts Chem Res*, 2011, 44: 501–510
- 17 叶怀英, 李文, 李维实. 有机太阳能电池用聚合物给体材料的研究进展. *有机化学*, 2012, 32: 266–283

- 18 Wakita J, Sekino H, Sakai K, et al. Molecular design, synthesis, and properties of highly fluorescent polyimides. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15212–15224
- 19 Sakai N, Lista M, Kel O, et al. Self-organizing surface-initiated polymerization: Facile access to complex functional systems. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15224–15227
- 20 Ba C Y, Economy J. Preparation of PMDA/ODA polyimide membrane for use as substrate in a thermally stable composite reverse osmosis membrane. *J Membrane Sci*, 2010, 363: 140–148
- 21 Qiu Z M, Chen G, Zhang Q Y, et al. Synthesis and gas transport property of polyimide from 2,2'-disubstituted biphenyltetracarboxylic dianhydrides (BPDA). *Eur Polym J*, 2007, 43: 194–204
- 22 Wurthner F, Stolte M. Naphthalene and perylene diimides for organic transistors. *Chem Commun*, 2011, 47: 5109–5115
- 23 王洪宇, 彭波, 韦玮. 含吡嗪亚胺衍生物太阳能电池材料. *化学进展*, 2008, 20: 1751–1760
- 24 Gómez R, Veldman D, Blanco R, et al. Energy and electron transfer in a poly(fluorene-alt-phenylene) bearing perylenediimides as pendant electron acceptor groups. *Macromolecules*, 2007, 40: 2760–2772
- 25 Gómez R, Seoane C, Segura J L. Synthesis of conjugated fluorene-alt-thiophene polymers with pendant perylenediimide units. *J Org Chem*, 2010, 75: 5099–5108
- 26 Blanco R, Gómez R, Seoane C, et al. An ambipolar peryleneamidine monoimide-fused polythiophene with narrow band gap. *Org Lett*, 2007, 9: 2171–2174
- 27 Zhang Q, Cirpan A, Russell T P, et al. Donor-acceptor poly(thiophene-block-peryene diimide) copolymers: Synthesis and solar cell fabrication. *Macromolecules*, 2009, 42: 1079–1082
- 28 Bu L, Guo X Y, Yu B, et al. Monodisperse co-oligomer approach toward nanostructured films with alternating donor-acceptor lamellae. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13242–13243
- 29 Hüttner S, Sommer M, Thelakkat M. n-Type organic field effect transistors from perylene bisimide block copolymers and homopolymers. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 093302
- 30 Ego C, Marsitzky D, Becker S, et al. Attaching perylene dyes to polyfluorene: Three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 437–443
- 31 Wang H, Pu K, Huang S, et al. Alternating copolymers based on perylene bisimide and oligo(*p*-phenylene ethynylene) units: Synthesis, characterization, and photoinduced energy and electron transfer processes of a new class of donor-acceptor systems. *React Func Polym*, 2009, 69: 117–123
- 32 Marques A T, Burrows H D, Melo S, et al. Spectroscopic properties, excitation, and electron transfer in an anionic water-soluble poly(fluorene-alt-phenylene)-perylenediimide copolymer. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 7548–7559
- 33 Kozma E, Kotowski D, Bertini F, et al. Synthesis of donor-acceptor poly(peryene diimide-altoligothiophene) copolymers as n-type materials for polymeric solar cells. *Polymer*, 2010, 51: 2264–2270
- 34 Kozma E, Munno F, Kotowski D, et al. Synthesis and characterization of perylene-based donor-acceptor copolymers containing triple bonds. *Synth Met*, 2010, 160: 996–1001
- 35 Tan Z A, Zhou E J, Zhan X W, et al. Efficient all-polymer solar cells based on blend of tris(thienylenevinylene)-substituted polythiophene and poly[peryene diimide-alt-bis(dithienothiophene)]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 073309
- 36 Wang H Y, Peng B, Wei W. Synthesis and optoelectronic characterization of poly(fluorenylethynylene)s containing perylene bisimide moiety in the backbone. *J Polym Sci Pt B: Polym Phys*, 2008, 46: 1932–1938
- 37 Liu Y, Yang C H, Li Y J, et al. Synthesis and photovoltaic characteristics of novel copolymers containing poly(phenylenevinylene) and triphenylamine moieties connected at 1,7 bay positions of perylene bisimide. *Macromolecules*, 2005, 38: 716–721
- 38 Liu Y, Wang N, Li Y J, et al. A new class of conjugated polyacetylenes having perylene bisimide units and pendant fullerene or porphyrin groups. *Macromolecules*, 2005, 38: 4880–4887
- 39 Nakazono S, Imazaki Y, Yoo H, et al. Regioselective Ru-catalyzed direct 2,5,8,11-alkylation of perylene bisimides. *Chem Eur J*, 2009, 15: 7530–7533
- 40 Nakazono S, Easwaramoorthi S, Kim D, et al. Synthesis of arylated perylene bisimides through C–H bond cleavage under ruthenium catalysis. *Org Lett*, 2009, 11: 5426–5429
- 41 Battagliarin G, Li C, Enkelmann V, et al. 2,5,8,11-Tetraboronic ester perylenediimides: A next generation building block for dye-stuff synthesis. *Org Lett*, 2011, 13: 3012–3015
- 42 Battagliarin G, Zhao Y F, Li C, et al. Efficient tuning of LUMO levels of 2,5,8,11-substituted perylenediimides via copper catalyzed reactions. *Org Lett*, 2011, 13: 3399–3401
- 43 Qian H L, Negri F R, Wang C R, et al. Fully conjugated tri(peryene bisimides): An approach to the construction of n-type graphene nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 17970–17976

- 44 Qian H, Wang Z, Yue W, et al. Exceptional coupling of tetrachloroperylene bisimide: Combination of ullmann reaction and C–H trans-formation. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10664–10665
- 45 Shi Y B, Oian H L, Li Y, et al. Copper-mediated domino process for the synthesis of tetraiodinated di(peryene bisimide). *Org Lett*, 2008, 10: 2337–2340
- 46 Gawrys P, Djurado D, Rimarčík J, et al. Effect of *N*-substituents on redox, optical, and electronic properties of naphthalene bisimides used for field-effect transistors fabrication. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 1803–1809
- 47 Asha S K, Jancy B. Synthesis and self-organization properties of copolyurethanes based on perylenediimide and naphthalenediimide units. *J Polym Sci Pol Chem*, 2009, 47: 1224–1235
- 48 Babel A, Jenekhe S A. High electron mobility in ladder polymer field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13656–13657
- 49 Chen Z C, 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*, 2009, 131: 8–9
- 50 Yan H, Chen Z, Zheng Y, et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 2009, 457: 679–686
- 51 Baeg K J, Khim D Y, Jung S W, et al. Remarkable enhancement of hole transport in top-gated n-type polymer field-effect transistors by a high-*k* dielectric for ambipolar electronic circuits. *Adv Mater*, 2012, 24: 5433–5439
- 52 Pietro R D, Fazzi D, Kehoe T B, et al. Spectroscopic investigation of oxygen- and water-induced electron trapping and charge transport instabilities in n-type polymer semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14877–14889
- 53 Durban M M, Kazarinoff P D, Luscombe C K. Synthesis and characterization of thiophene-containing naphthalene diimide n-type copolymers for OFET applications. *Macromolecules*, 2010, 43: 6348–6352
- 54 Kim F S, Guo X G, Watson M D, et al. High-mobility ambipolar transistors and high-gain inverters from a donor-acceptor copolymer semiconductor. *Adv Mater*, 2010, 22: 478–482
- 55 Guo X G, Kim F S, Seger M J, et al. Naphthalene diimide-based polymer semiconductors: Synthesis, structure-property correlations, and n-channel and ambipolar field-effect transistors. *Chem Mater*, 2012, 24: 1434–1442
- 56 Wei Y F, Zhang Q, Jiang Y D, et al. Novel low bandgap EDOT-naphthalene bisimides conjugated polymers: Synthesis, redox, and optical properties. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 769–775
- 57 Ahmed E, Ren G Q, Kim F S, et al. Design of new electron acceptor materials for organic photovoltaics: Synthesis, electron transport, photophysics, and photovoltaic properties of oligothiophene-functionalized naphthalene diimides. *Chem Mater*, 2011, 23: 4563–4577
- 58 Huang H, Chen Z H, Ortiz R P, et al. Combining electron-neutral building blocks with intramolecular “conformational locks” affords stable, high-mobility P- and N-channel polymer semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10966–10973
- 59 Huang Y J, Ren G Q, Murari N M, et al. n-Type naphthalene diimide-biselenophene copolymer for all-polymer bulk heterojunction solar cells. *Macromolecules*, 2012, 45: 9056–9062
- 60 Polander L E, Tiwari S P, Pandey L, et al. Solution-processed molecular bis(naphthalene diimide) derivatives with high electron mobility. *Chem Mater*, 2011, 23: 3408–3410
- 61 Maki Y, Mori H, Endo T. Synthesis of well-defined alternating copolymers by RAFT copolymerization of *N*-vinyl-naphthalimide. *Macromolecules*, 2008, 41: 8397–8404
- 62 Mayukh M, Jung I H, He F, et al. Incremental optimization in donor polymers for bulk heterojunction organic solar cells exhibiting high performance. *J Polym Sci Pol Phys*, 2012, 50: 1057–1070
- 63 Zhang Q T, Tour J M. Low optical bandgap polythiophenes by an alternating donor/acceptor repeatunit strategy. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 5056–5065
- 64 Zou Y, Najari A, Berrouard P, et al. A thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based copolymer for efficient solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5330–5331
- 65 Piliago C, Holcombe T W, Douglas J D, et al. Synthetic control of structural order in *N*-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based polymers for efficient solar cells. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7595–7597
- 66 Guo X G, Xin H, Kim F S, et al. Thieno[3,4-*c*] pyrrole-4,6-dione-based donor-acceptor conjugated polymers for solar cells. *Macromolecules*, 2011, 44: 269–277
- 67 Guo X G, Ortiz R P, Zheng Y, et al. Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based polymer semiconductors: Toward high-performance, air-stable organic thin-film transistors. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13685–13697
- 68 Hong Y R, Ng J Y, Wong H K, et al. Synthesis and characterization of a series of low-bandgap copolymers based on cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene and thienopyrroledione for photovoltaic applications. *Sol Energ Mat Sol C*, 2012, 102: 58–65
- 69 Zhou E, Cong J Z, Tajima K, et al. Conjugated polymers based on 1,3-dithien-2-yl-thieno[3,4-*c*] pyrrole-4,6-dione: Synthesis, characterization, and solvent effects on photovoltaic performance. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2608–2614
- 70 Berrouard P, Dufresne S, Pron A, et al. Low-cost synthesis and physical characterization of thieno [3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-based polymers. *J Org Chem*, 2012, 77: 8167–8173

- 71 Zhang G B, Fu Y Y, Qiu L, et al. Synthesis and characterization of thieno [3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione and pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione-based random polymers for photovoltaic applications. *Polymer*, 2012, 53: 4407–4412
- 72 Wang H F, Shi Q Q, Lin Y, et al. Conjugated polymers based on a new building block: Dithienophthalimide. *Macromolecules*, 2011, 44: 4213–4221
- 73 Zhou N J, Guo X G, Ortiz R P, et al. Bithiophene imide and benzodithiophene copolymers for efficient inverted polymer solar cells. *Adv Mater*, 2012, 24: 2242–2248
- 74 Chen D G, Zhao Y, Zhong C, et al. Effect of polymer chain conformation on field-effect transistor performance: Synthesis and properties of two arylene imide based D-A copolymers. *J Mater Chem*, 2012, 22: 14639–14644
- 75 Kola S, Tremblay N J, Yeh M L, et al. Synthesis and characterization of a pyromellitic diimide-based polymer with C- and N-main chain links: Matrix for solution-processable n-channel field-effect transistors. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 136–140
- 76 Beaupré S, Pron A, Drouin S H, et al. Thieno-, furo-, and selenopheno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione copolymers: Effect of the heteroatom on the electrooptical properties. *Macromolecules*, 2012, 45: 6906–6914
- 77 Roberts M E, Queralto N, Mannsfeld S C, et al. Cross-linked polymer gate dielectric films for low-voltage organic transistors. *Chem Mater*, 2009, 21: 2292–2299
- 78 Kukhta A, Kolesnik E, Taoubi M, et al. Polynaphthalimide is a new polymer for organic electroluminescence devices. *Synth Met*, 2001, 119: 129–130
- 79 刘举庆, 陈淑芬, 陈琳, 等. 有机/聚合物电存储器及其作用机制. *科学通报*, 2009, 54: 3420–3432
- 80 Zhang C Z, Lu C, Zhu J, et al. Enhanced nonlinear optical activity of molecules containing two D- π -A chromophores locked parallel to each other. *Chem Mater*, 2008, 20: 4628–4641
- 81 Sydlík S A, Chen Z, Swager T M. Triptycene polyimides: Soluble polymers with high thermal stability and low refractive indices. *Macromolecules*, 2011, 44: 976–980
- 82 Ling Q D, Chang F C, Song Y, et al. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8732–8733
- 83 Kim D M, Park S, Lee T J, et al. Programmable permanent data storage characteristics of nanoscale thin films of a thermally stable aromatic polyimide. *Langmuir*, 2009, 25: 11713–11719
- 84 Lee T J, Chang C W, Hahn S G, et al. Programmable digital memory devices based on nanoscale thin films of a thermally dimensionally stable polyimide. *Nanotechnology*, 2009, 20: 135204
- 85 Kim D M, Ko Y G, Choib J K, et al. Digital memory behaviors of aromatic polyimides bearing bis(trifluoromethyl)- and bithiophenyl-triphenylamine units. *Polymer*, 2012, 53: 1703–1710
- 86 Lee T J, Ko Y G, Yen H J, et al. Programmable digital nonvolatile memory behaviors of donor-acceptor polyimides bearing triphenylamine derivatives: Effects of substituents. *Polym Chem*, 2012, 3: 1276–1283
- 87 Liu Q S, Jiang K J, Wang L H, et al. High-performance optoelectrical dual-mode memory based on spiropyran-containing polyimide. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 213304–213305
- 88 Kim K, Park S, Hahn S G, et al. Nonvolatile unipolar and bipolar bistable memory characteristics of a high temperature polyimide bearing diphenylaminobenzylidenylimine moieties. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9143–9150
- 89 Kuorosawa T, Chueh C, Liu C, et al. High performance volatile polymeric memory devices based on novel triphenylamine-based polyimides containing mono- or dual-mediated phenoxy linkages. *Macromolecules*, 2010, 43: 1236–1244
- 90 Park S, Kim K, Kim D M, et al. High temperature polyimide containing anthracene moiety and its structure, interface, and nonvolatile memory behavior. *Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 765–773
- 91 Liu Y L, Wang K L, Huang G S, et al. Volatile electrical switching and static random access memory effect in a functional polyimide containing oxadiazole moieties. *Chem Mater*, 2009, 21: 3391–3399
- 92 Liu Y W, Zhang Y, Lan Q, et al. High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties. *Chem Mater*, 2012, 24: 1212–1222
- 93 You N H, Chueh C C, Liu C L, et al. Synthesis and memory device characteristics of new sulfur donor containing polyimides. *Macromolecules*, 2009, 42: 4456–4463
- 94 Liu C, Kurosawa T, Yu A, et al. New dibenzothiophene-containing donor-acceptor polyimides for high-performance memory device applications. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5930–5939
- 95 Chou Y H, You N H, Kurosawa T, et al. Thiophene and selenophene donor-acceptor polyimides as polymer electrets for nonvolatile transistor memory devices. *Macromolecules*, 2012, 45: 6946–6956
- 96 Kurosawa T, Lai Y C, Higashihara T, et al. Tuning the electrical memory characteristics from volatile to nonvolatile by perylene imide composition in random copolyimides. *Macromolecules*, 2012, 45: 4556–4563

- 97 Fang Y Q, Wang J, Zhang Q, et al. Synthesis of soluble polyimides for vertical alignment of liquid crystal via one-step method. *Eur Polym J*, 2010, 46: 1163–1167
- 98 Wakita J, Sekino H, Sakai K, et al. Molecular design, synthesis, and properties of highly fluorescent polyimides. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15212–15224
- 99 You N H, Suzuki Y, Higashihara T, et al. Synthesis and characterization of highly refractive polyimides derived from 2,7-bis(4'-aminophenylsulfanyl)thianthrene-5,5,10,10-tetraoxide and aromatic dianhydrides. *Polymer*, 2009, 50: 789–795
- 100 Fukuzaki N, Higashihara T, Ando S, et al. Synthesis and characterization of highly refractive polyimides derived from thiophene-containing aromatic diamines and aromatic dianhydrides. *Macromolecules*, 2010, 43: 1836–1843
- 101 You N H, Suzuki Y, Yorifuji D, et al. Synthesis of high refractive index polyimides derived from 1,6-bis-(*p*-aminophenylsulfanyl)-3,4,8,9-tetrahydro-2,5,7,10-tetrathiaanthracene and aromatic dianhydrides. *Macromolecules*, 2008, 41: 6361–6366
- 102 Kim K, Yen H J, Ko Y G, et al. Electrically bistable digital memory behaviors of thin films of polyimides based on conjugated bis(triphenylamine) derivatives. *Polymer*, 2012, 53: 4135–4144

Progress in optoelectronic materials and devices based on aromatic polyimides

WANG ZhiWei¹, LIU LiYuan², CHEN RunFeng², ZHENG Chao², SU HaiQuan¹ & HUANG Wei¹

¹ School of Chemistry & Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

² Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China;

³ Jiangsu-Singapore Joint Research Center for Organic/Bio-Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China

As an important high performance material with excellent thermal, mechanical, and electrical properties, polyimides have also demonstrated their advantages and increasing applications recently in various organic optoelectronic devices such as organic solar cells, organic field-effect transistors, and organic/polymeric memory devices. In this paper, we reviewed the recent research progress on the material design, synthesis, and applications of aromatic polyimides in organoelectronics, focusing on the optoelectronic functionalization methods, molecular design and preparation strategies, and relations between the molecular structure, optoelectronic properties, and device performances. This review could afford some reference for the further development of aromatic polyimides and their related applications as optoelectronic functional materials for organoelectronic devices.

polyimide, optoelectronic functionalization, organoelectronics, organic optoelectronic device

doi: 10.1360/972013-39