

噻吩醌式类分子在 n 型有机场效应晶体管中的应用

王瑞豪, 乔小兰, 李洪祥*

中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032

* 联系人, E-mail: lhx@sioc.ac.cn

2015-08-07 收稿, 2015-09-16 修回, 2015-09-28 接受, 2015-10-21 网络版发表

国家自然科学基金(51273212, 51303201)资助

摘要 高迁移率的n型有机半导体的缺乏已经成为制约有机场效应晶体管发展的瓶颈之一. 噻吩醌式类分子因其具有低的LUMO能级, 强的分子间相互作用呈现了高的电子迁移率, 成为了有机场效应晶体管领域的研究热点. 本文对噻吩醌式n型有机半导体在有机晶体管中的应用进行了总结, 对其结构和性能的关系进行了归纳, 并对噻吩醌式分子的应用前景进行了展望.

关键词 噻吩醌式分子, 有机场效应晶体管, n型有机半导体, 有机半导体

自从1986年第一个基于聚噻吩的有机场效应晶体管问世以来^[1], 有机场效应晶体管就因其具有质量轻、柔韧性好、可溶液加工和大面积制备等独特的优势而得到了广泛的关注. 按照载流子传输类型的不同, 应用于有机场效应晶体管的有机半导体可以分为2种类型, 即以空穴为载流子的p型有机半导体和以电子作为载流子的n型有机半导体. 目前p型有机半导体已经得到了长足发展, 许多材料的性能超越了无定形硅, 达到了应用的要求. 相比于p型有机半导体, n型有机半导体的发展远远滞后于p型有机半导体材料, 主要表现在: (1) 高性能的n型有机半导体很少, 特别是可溶液加工、空气稳定的n型有机半导体缺乏; (2) 材料种类不丰富, 目前报道的高性能n型有机半导体主要为芳香族酰亚胺(如萘二酰亚胺、茱二酰亚胺)衍生物; (3) n型有机半导体设计合成困难, n型有机半导体需要具有低的LUMO能级, 而具有强的电子亲和势的有机共轭结构单元很少且通常具有高的反应活性. 由于n型有机半导体与p型有机半导体在有机电子学中具有同等的重要性, 是构筑有机逻辑互补电路的基础, 因此设计合成高性能, 空气稳

定的n型有机半导体材料成为有机晶体管领域的研究热点和难点.

低LUMO能级是n型有机半导体的特性之一. 低的LUMO能级既可以降低电子的注入势垒, 有利于电子从电极注入到半导体层, 获得高的性能, 又可以稳定有机半导体得到电子后所形成的负离子自由基, 阻止电子在传输的过程中被空气和水捕获, 提高器件的空气稳定性. 一般认为空气稳定的n型有机半导体的LUMO能级应等于或低于 -4.0 eV ^[2].

醌式分子通常具有低的LUMO能级, 如7,7,8,8-四氰基对二甲基苯醌(TCNQ, 其分子结构式见图1)及其衍生物的LUMO能级低至 -4.8 eV , 是优异的电子受体材料. 尽管基于TCNQ薄膜晶体管的电子迁移率仅为 $10^{-5}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[3], TCNQ单晶场效应晶体管显示了高达 $0.5\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率, 而基于TCNQ衍生物F₂-TCNQ的单晶场效应晶体管电子迁移率更高达 $6\sim7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[4], 这显示了醌式分子在n型有机晶体管中的应用前景. 然而TCNQ及其衍生物在有机溶剂中的溶解度差, 共轭长度低, 难于衍生, 且难以获得高质量的薄膜, 这些缺点限制了其在有机晶体

引用格式: 王瑞豪, 乔小兰, 李洪祥. 噻吩醌式类分子在 n 型有机场效应晶体管中的应用. 科学通报, 2016, 61: 296–303

Wang R H, Qiao X L, Li H X. Thiophene quinoidal organic semiconductors for high performance n-channel organic field-effect transistors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 296–303, doi: 10.1360/N972015-00769

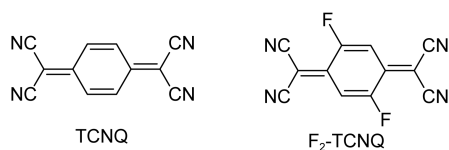


图1 TCNQ和F₂-TCNQ的分子结构
Figure 1 Chemical structures of TCNQ and F₂-TCNQ

管中的应用。

为了克服TCNQ类苯醌分子的缺点,人们设计合成了噻吩类醌式分子。与TCNQ相比,噻吩类醌式分子具有如下特点:(1)可以方便地进行 π 体系的扩展;(2)可以方便地衍生并引入促溶基团;(3)分子间存在强的相互作用(如硫-硫相互作用等)。这些特点使得噻吩类醌式分子成为潜在的高性能、可溶液加工的n型有机半导体。目前通过溶液方法构筑的噻吩醌式分子晶体管器件在空气中的电子迁移率已经超过 $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。基于噻吩醌式分子在n型有机半导体领域的应用前景,本文对近年来噻吩醌式分子的研究进展进行了总结,并对其结构和性能的关系进行了归纳。按照噻吩醌式分子的结构特点,本文将分为非稠环噻吩醌式分子和稠环噻吩醌式分子两部分进行讨论。

1 非稠环噻吩醌式分子

此处非稠环噻吩醌式分子是指醌式分子中的噻吩共轭核为非稠环分子的醌式化合物。与非稠环噻吩半导体类似,非稠环噻吩醌式分子可以方便地进行衍生和定点官能化,因此可以通过改变分子结构来调控醌式分子的物理化学性质。本文所讨论的非稠环噻吩醌式分子的结构式见图2,其HOMO/LUMO能级和器件性能见表S1。

非稠环噻吩醌式分子的研究开始于20世纪80年代,科学家希望借助噻吩醌式具有低的LUMO能级(强的电子受体)和强的分子间相互作用等特点制备具有高导电性的电荷转移复合物盐。2002年,Frishbie课题组^[5]第一次把非稠环噻吩醌式分子1引入有机晶体管。与寡聚噻吩相比,醌式结构的引入极大降低了分子LUMO能级和HOMO-LUMO带隙。应用Ag为源漏电极,基于溶液沉积和真空沉积方法制备的分子1薄膜在真空中分别显示了 0.002 和 $0.005 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率。单晶结构(单晶图谱见图3)显示化合物1在晶体中形成面对面的二聚体,二聚体之间呈侧滑

的 π - π 堆积方式排列(二聚体的间距为 $3.47 \text{ \AA}$,二聚体与二聚体之间的距离为 $3.63 \text{ \AA}$),这种堆积方式有利于载流子的传输。随后,该小组改变化合物1薄膜的真空沉积条件,在基底温度为 130°C 时获得了 $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率(真空测试)。进一步提升基底温度($>136^\circ\text{C}$)化合物1呈现了双极性传输特性,尽管器件在真空中的电子和空穴迁移率均小于 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,但这证明了应用噻吩醌式分子构筑单组份双极性晶体管的可行性^[6]。

尽管化合物1具有不错的电子迁移率,但由于存在强的分子间相互作用,其在有机溶剂中的溶解度很差。为了便于通过溶液法制备非稠环噻吩醌式分子器件并研究共轭长度的增加对噻吩醌式化合物物理化学性质的影响,Otsubo课题组^[7]设计合成了一系列含有二(丁氧甲基)环戊基取代的非稠环噻吩醌式分子2a~f。研究发现随共轭长度的增加,化合物2a~f在溶液中的吸收发生明显的红移,其中2d, 2e和2f的吸收到达近红外区域(化合物2a~f的吸收图谱见图4),但其LUMO能级并不随共轭长度的增加有明显变化。Takimiya课题组^[8]对上述分子进行了改造,设计合成了化合物3。化合物3部分保留了促溶基团二(丁氧甲基)环戊基,其通过旋涂法制备的薄膜在 150°C 退火后的最高电子迁移率达 $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。随后Takimiya课题组^[9,10]对二氰基取代基进行微调合成了含有酰基和酯基取代的化合物4, 5。尽管酰基和酯基的吸电子能力低于氰基,化合物4和5的LUMO能级仍然低于 -4.0 eV ,且在酰基和酯基处可以方便地引入烷基促溶基团。通过溶液法制备的化合物4和5的薄膜,其电子迁移率在空气中可分别达 0.06 和 $0.015 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

非稠环噻吩醌式分子6(QQT(CN)₄)早在1995年就已经合成,其具有低的LUMO能级和窄的HOMO-LUMO带隙,是潜在的n-型及双极性半导体材料。直到最近Aoyama课题组^[11-14]对该分子的晶体管性能进行了一系列的研究。研究者发现经过旋涂法制得的化合物6的薄膜未经后处理时在空气中呈现出空穴主导的双极性性质,在 180°C 热退火处理数秒后转变为单极的n型特性^[11]。应用紫外光电子能谱(UPS)对退火前后的薄膜进行研究发现,退火之后半导体薄膜的HOMO能级由 -4.5 eV 转变为 -5.6 eV ,LUMO能级由 -3.6 eV 转变为 -4.5 eV 。XRD和AFM结果显示退火前后分子在薄膜中的排列发生了十分明显的变化。这说明载流子类型发生变化的原因是由于热退火导

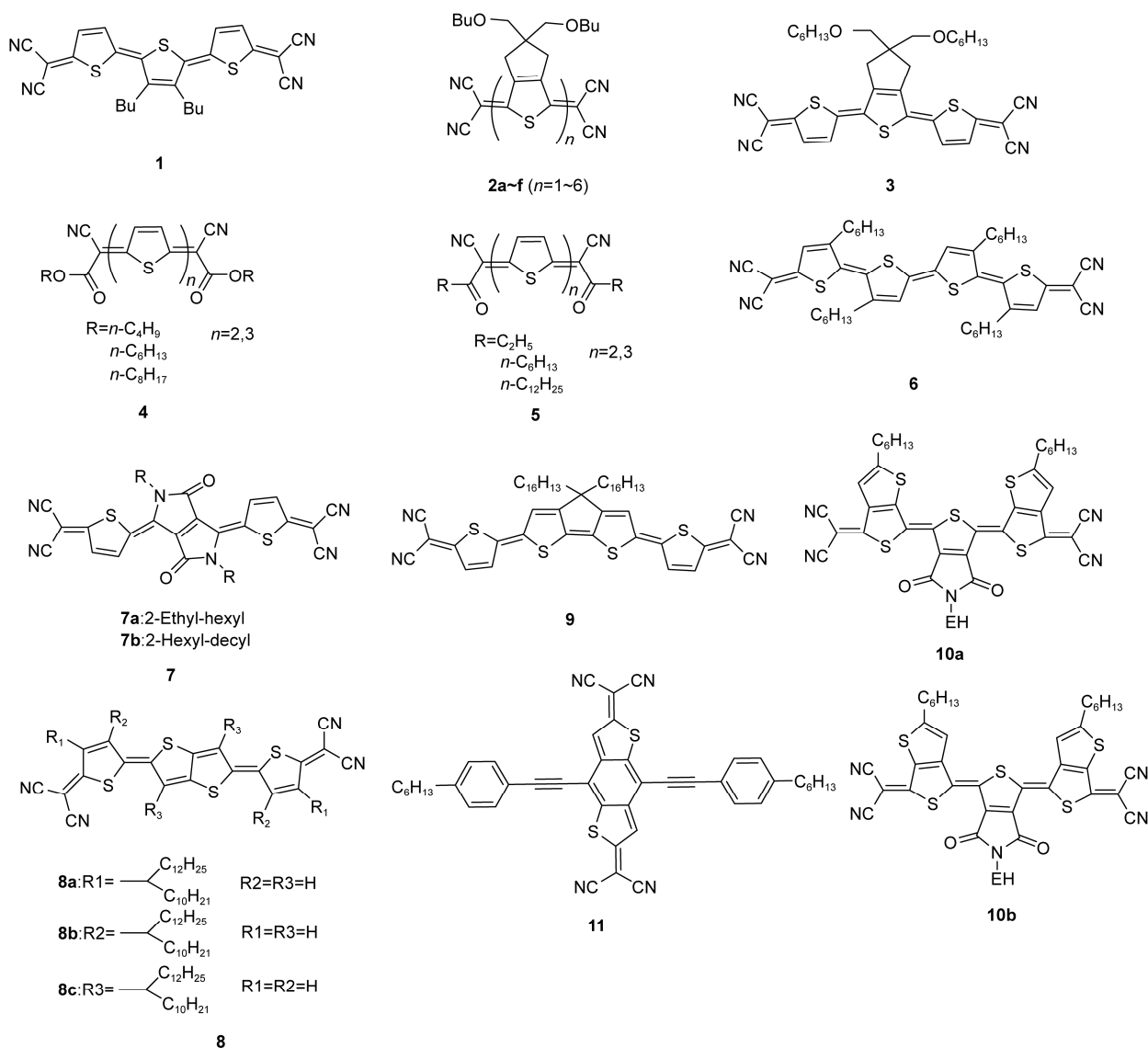


图2 代表性非稠环噻吩醌式分子的结构式

Figure 2 Chemical structures of oligo-thiophene quinodial compounds

致了半导体薄膜中分子排列发生了变化,进而改变了半导体的能级,影响了载流子的注入^[11]. 进一步,他们发现旋涂所用溶剂对分子6薄膜的性能同样具有重要影响(图5)^[12],当选用四氢呋喃(THF)为溶剂时分子6在空气中呈现电子主导的双极性特性(μ_e : $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; μ_h : $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$),而选用 CHCl_3 为溶剂时分子6在空气中表现为空穴主导的双极性特性(μ_e : $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; μ_h : $0.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 由于分子6载流子传输类型可以方便地通过退火和改变溶剂来调控,其在构筑单组分逻辑互补电路和有机存储器件方面具有潜在的应用^[11,14].

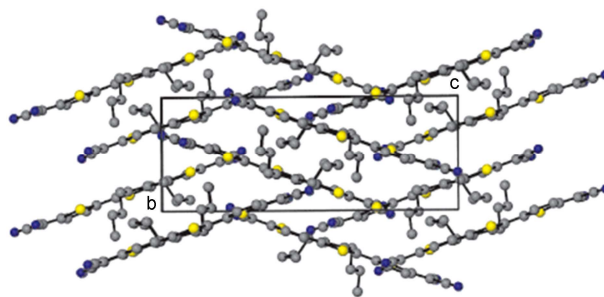


图3 (网络版彩色)化合物1在单晶中的堆积方式(沿着a轴方向,省略了氢原子)(摘自参考文献[5])

Figure 3 (Color online) The packing structure of compound 1 in the single crystals (along a axis) (See Ref. [5])

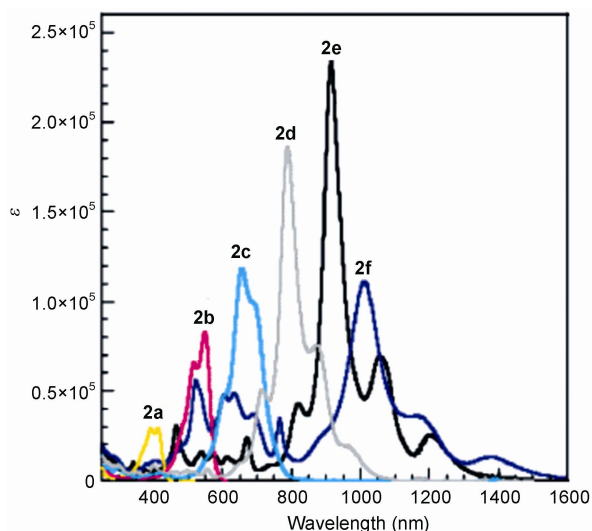


图4 (网络版彩色)化合物 2a~f 在THF溶液中的吸收光谱(摘自参考文献[7])

Figure 4 (Color online) The absorption spectra of compounds 2a~f in THF solutions (See Ref. [7])

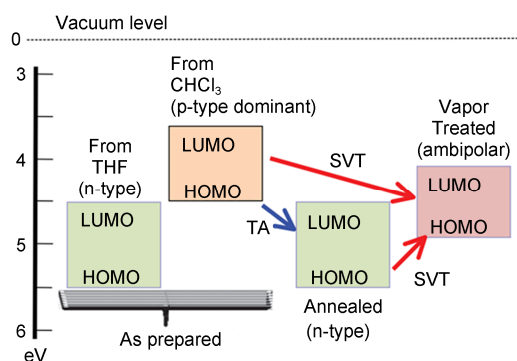


图5 (网络版彩色)化合物 6 采用THF和CHCl₃ 作溶剂旋涂制得薄膜的能级图(摘自参考文献[12])

Figure 5 (Color online) The energy levels of 6 based thin films deposited from THF and CHCl₃ solution (See Ref. [12])

Zhu课题组^[15]首次将吡咯并吡咯二酮(DPP)结构单元引入噻吩酞式分子,制备了化合物7a, b. DPP结构单元的引入进一步降低了分子的LUMO能级,化合物7a, b的LUMO能级为-4.51 eV. 化合物7a的单晶结构显示分子在晶体中呈侧滑的 π - π 堆积, π - π 相互作用的距离为3.395 Å. 基于化合物7a, b的薄膜退火后在空气中显示了优异的n型半导体性能,其中7a的电子迁移率达0.55 cm² V⁻¹ s⁻¹, 7b的电子迁移率达0.35 cm² V⁻¹ s⁻¹.

Li课题组^[16]设计合成了含有并二噻吩结构单元的非稠环噻吩酞式分子8a~c. 他们在8a~c不同的位

置引入了烷基促溶基团,系统地研究了烷基链位置的改变对噻吩酞式分子半导体性能的影响. 实验结果显示,烷基链位置改变后化合物在溶液中的电化学性质和吸收特性没有改变,但2D-XRD和AFM结果表明上述化合物在薄膜中的堆积方式和形貌明显不同. 基于8a~c旋涂薄膜的晶体管在空气中呈现了显著不同的性能,其中8b的电子迁移率最高,达0.22 cm² V⁻¹ s⁻¹,比8c和8a分别高1和3个数量级. 上述结果证实了烷基取代基对酞式分子性能的显著影响,为酞式半导体材料的分子设计提供了新思路,即可以通过调控烷基链的位置来对酞式半导体的性能进行调控. 随后,他们^[17]进一步扩展共轭体系的长度制备了具有更高共轭度的化合物9. 化合物9同样具有低的LUMO能级和窄的HOMO-LUMO带隙,基于溶液方法制备的化合物9的薄膜在空气中呈现电子主导的双极性特征,其电子和空穴迁移率分别为0.023和0.003 cm² V⁻¹ s⁻¹.

最近Zhu课题组^[18]将噻吩[3,4-*b*]噻吩单元和噻吩酰亚胺单元引入酞式分子,设计合成了具有二维 π 体系的噻吩酞式分子10a, b. 研究者希望通过引入噻吩酰亚胺单元来保持分子低的LUMO能级,并通过增加分子的维数来增强分子之间的相互作用. 循环伏安实验结果表明10a, b具有低的LUMO能级,其中10a的LUMO能级为-4.47 eV, 10b的LUMO能级为-4.51 eV. 化合物10b的单晶结构显示,晶体中分子呈面对面排列,分子间存在强的 π - π 相互作用,其 π - π 相互作用的距离为3.441 Å. 基于溶液方法构筑的10b薄膜晶体管经160℃退火后在空气中的电子迁移率达到3.0 cm² V⁻¹ s⁻¹. 基于10a的薄膜晶体管最高迁移率为0.44 cm² V⁻¹ s⁻¹,较前者低约一个数量级. 产生这种现象的原因是由于分子中噻吩硫原子取向的不同导致了分子在薄膜中排列的有序性和薄膜的形貌发生了改变.

D-A共轭分子是一类重要的有机半导体分子. Li课题组^[19]首次将噻吩酞式分子作为受体单元引入D-A共轭有机半导体中,设计合成了化合物11. 基于酞式分子强的吸电子作用,该分子表现出低的LUMO能级(-4.56 eV),而三键的引入使得分子间具有强的自组装性质. 通过滴膜方法构筑的微纳米晶体管在空气中未退火条件下表现了高的性能,其最高迁移率高达0.88 cm² V⁻¹ s⁻¹,显示了噻吩酞式分子在D-A类有机半导体中的应用前景.

2 稠环噻吩醌式分子

部分非稠环噻吩醌式分子显示了高的电子迁移率,但由于非稠环噻吩醌式分子中存在同分异构体,这影响了所构筑晶体管器件的性能.与非稠环噻吩醌式分子相比,稠环噻吩醌式分子尽管在合成上具有很大的挑战性,但其消除了同分异构体的存在,同时稠环噻吩醌式分子通常具有更强的分子间相互作用,更有利于获得高性能^[8].目前已报道的稠环噻吩醌式有机半导体还很少,但其通过溶液法构筑的晶体管器件在未退火和空气中的最高迁移率已达 $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[20],显示了稠环噻吩醌式有机半导体的研究前景.本文所讨论的稠环醌式分子的结构式见图6,其HOMO/LUMO能级和器件性能见表S1.

2009年, Takimiya课题组^[21]合成了稠三环结构的醌式分子**12**.该化合物具有低的LUMO能级(-4.6 eV),但由于其低的共轭长度,通过旋涂的方法制备的器件性能比较低,其在空气中的最高电子迁移率仅为 $0.006 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2011年Li课题组^[20]设计合成了具有更高共轭长度的并四噻吩醌式分子**13**.并四噻吩共轭核保证了分子间存在强的相互作用,而4-己基十二烷基侧链的引入不但使得该分子具有优良的溶液可加工性,而且降低了烷基链对共轭核间相互作用的影响.该化合物的LUMO能级为 -4.3 eV .通过溶液方法制备的薄膜器件在未经后处理的情况下其电子迁移率在

空气中高达 $0.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,而且器件显示了优良的环境稳定性和连续工作稳定性.由于化合物**13**具有长且分叉的烷基链,难以得到其单晶.为了研究稠四噻吩醌式分子高性能的原因, Li课题组^[22]设计合成了己基取代并四噻吩醌式化合物**14**,并通过溶剂挥发方法制备了**14**的单晶(单晶结构见图7).单晶中化合物**14**呈现侧滑的 π - π 堆积(π - π 之间的距离为 $3.46 \text{ \AA}$),且相邻的分子间有较强的S-N和S-C相互作用.研究者认为,这些相互作用形成了二维的电荷传输网络,使得并四噻吩醌式分子呈现了高的性能.

最近, Li课题组^[23]进一步设计合成了稠五环的醌式分子**15a~c**,并系统研究了烷基取代基分叉点对分子堆积和半导体性能的影响.薄膜晶体管器件表征结果显示,通过调节烷基链的分叉位置可以实现器件从单极性电子传输特性向双极性传输的转变.基于化合物**15a**的器件在未退火条件下空气中电子迁移率达到 $0.57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$;化合物**15b**的器件显示了电子主导的双极性特性,其电子迁移率和空穴迁移率分别为 0.2 和 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$;化合物**15c**的器件呈现了双极性传输特性,其电子迁移率和空穴迁移率分别为 0.22 和 $0.034 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.有趣的是,化合物**15b**的传输特性具有强的溶液浓度依赖性,当旋涂溶液浓度低于或等于 5 mg mL^{-1} 时, **15b**的薄膜呈现单极性即n型半导体特性;当溶液浓度为 10 mg mL^{-1} 时, **15b**的薄膜呈现双极性半导体性能. XRD结果显示(图8), **15a**的薄膜为单一晶相, **15c**的薄膜为双晶相,而**15b**

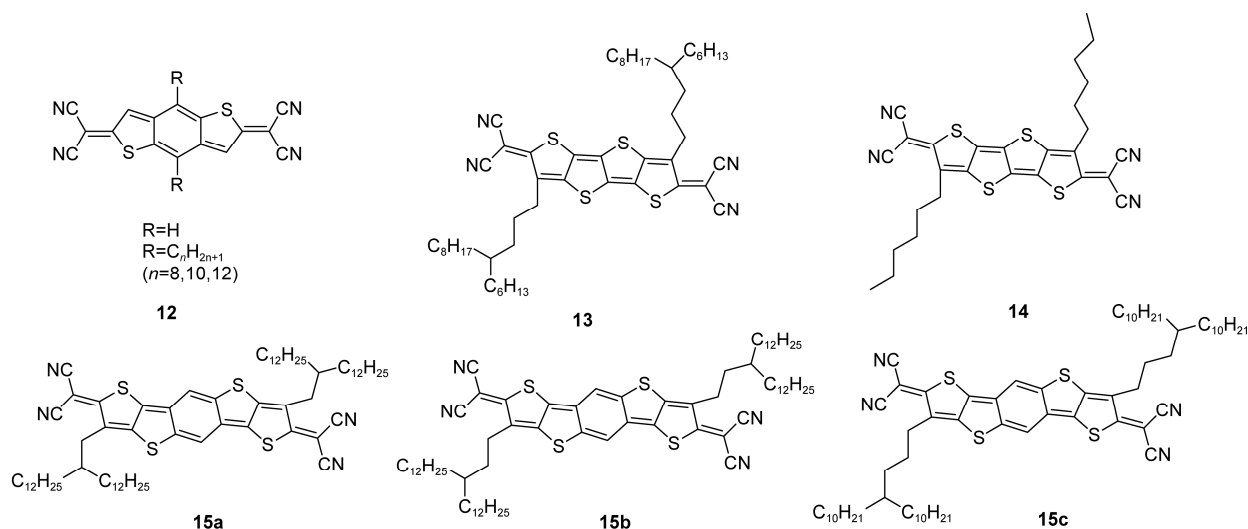


图6 代表性稠环噻吩醌式分子的结构式

Figure 6 The chemical structures of fused-ring thiophene quinoidal compounds

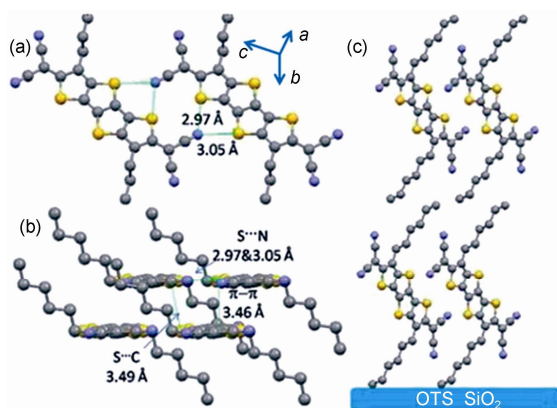


图7 (网络版彩色)化合物 **14** 的单晶结构. (a) 共轭核之间的分子间非键作用(S...N); (b) 共轭骨架之间的 π - π 堆积和共轭核间的分子间非键作用(S...N和C...S); (c) 化合物 **14** 在OTS修饰的SiO₂基底上的排列方式(摘自参考文献[22])

Figure 7 (Color online) Single crystal structures of compound **14**. (a) Non-bonded S...N interactions among molecules; (b) π - π interactions and non-bonded S...N and C...S interactions among molecules; (c) molecular orientations of **14** on OTS modified SiO₂ substrate (See Ref. [22])

在低浓度($<5 \text{ mg mL}^{-1}$)制备的薄膜为单一晶相, 在高浓度(10 mg mL^{-1})制备的薄膜为双晶相. 研究者推测双晶相的出现是化合物**15b~c**呈现双极性传输特性的原因.

3 小结与展望

可溶液加工、空气稳定的高性能n型有机半导体的缺乏已经成为制约有机晶体管发展的瓶颈之一.

噻吩酞式分子由于具有低的LUMO能级和强的分子间相互作用, 被认为是潜在的高性能n型有机半导体. 本文从噻吩酞式分子的结构特点出发, 按照非稠环噻吩酞式分子和稠环噻吩酞式分子两类对近年来噻吩酞式分子在有机晶体管中的应用进行了总结. 相比得到深入和广泛研究的芳香族酰亚胺类n型有机半导体, 噻吩酞式n型有机半导体的研究还很充分, 分子种类还很不丰富, 但噻吩酞式分子所展示的优异电子传输特性显示了其在n型有机晶体管中的应用前景. 与非稠环噻吩酞式分子相比, 稠环噻吩酞式分子由于消除了异构体的存在并具有更强的分子间相互作用, 从理论上讲应具有更高的电子迁移率, 但由于合成上的挑战性, 对于稠环噻吩酞式分子的研究还很少. 此外, 进一步探索烷基链和杂原子对噻吩酞式分子的影响将有助于获得高性能的噻吩酞式有机半导体材料, 并加深我们对噻吩酞式分子结构与性能关系的理解. 再次, 噻吩酞式分子研究中许多基本科学问题如分子结构与性能、分子结构与分子堆积的关系, 载流子的传输机制等还没有解决. 最后, 除了在有机晶体管中的应用外, 基于噻吩酞式分子通常具有可逆的氧化还原特性和高电子亲和势等特点, 其在有机太阳能电池、电荷转移复合盐、有机存储和传感等方面也具有潜在的应用. 目前, 噻吩酞式分子已经引起越来越多材料化学家的兴趣并开展了研究, 我们深信噻吩酞式有机半导体的研究将取得更大的进步.

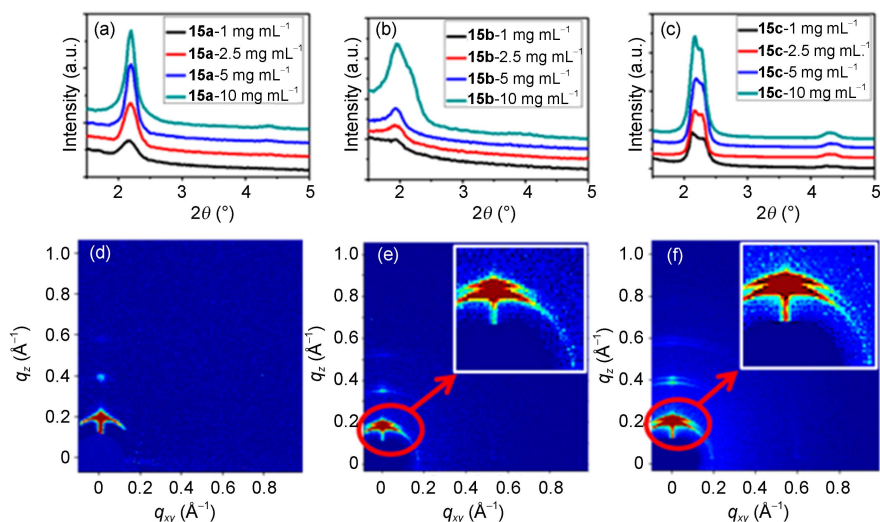


图8 (网络版彩色)(a~c) 化合物 **15a~c**用不同浓度溶液旋涂法制备出的薄膜的 1D-GIXD图($1^\circ < 2\theta < 5^\circ$); (d~f) 化合物 **15a~c**用 10 mg/mL 的溶液旋涂法制备出的薄膜的 2D-GIXD图(摘自参考文献[23])

Figure 8 (Color online) (a~c) The 1D-GIXD diffractions of **15a~c** thin films deposited under different solution concentrations ($1^\circ < 2\theta < 5^\circ$); (d~f) the 2D-GIXD diffractions of **15a~c** thin films deposited under the solution concentration of 10 mg mL^{-1} (See Ref. [23])

参考文献

- 1 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1210–1212
- 2 Zhao Y, Guo Y, Liu Y. 25th anniversary article: Recent advances in n-type and ambipolar organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2013, 25: 5372–5391
- 3 Horowitz G, Kouki F, Spearman P, et al. Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Adv Mater*, 1996, 8: 242–245
- 4 Krupskaya Y, Gibertini M, Marzari N, et al. Band-like electron transport with record-high mobility in the TCNQ family. *Adv Mater*, 2015, 27: 2453–2458
- 5 Pappenfus T M, Chesterfield R J, Frisbie C D, et al. A π -stacking terthiophene-based quinodimethane is an n-channel conductor in a thin film transistor. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4184–4185
- 6 Chesterfield R J, Newman C R, Pappenfus T M, et al. High electron mobility and ambipolar transport in organic thin-film transistors based on a π -stacking quinoidal terthiophene. *Adv Mater*, 2003, 15: 1278–1282
- 7 Takahashi T, Matsuoka K, Takimiya K, et al. Extensive quinoidal oligothiophenes with dicyanomethylene groups at terminal positions as highly amphoteric redox molecules. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 8928–8929
- 8 Handa S, Miyazaki E, Takimiya K, et al. Solution-processible n-channel organic field-effect transistors based on dicyanomethylene-substituted terthienoquinoid derivative. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11684–11685
- 9 Suzuki Y, Miyazaki E, Takimiya K, et al. ((Alkyl)oxy) carbonyl cyanomethylene-substituted thienoquinoidal compounds: A new class of soluble n-channel organic semiconductors for air-stable organic field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10453–10466
- 10 Suzuki Y, Shimawaki M, Miyazaki E, et al. Quinoidal oligothiophenes with (acyl) cyanomethylene termini: Synthesis, characterization, properties, and solution processed n-channel organic field-effect transistors. *Chem Mater*, 2010, 23: 795–804
- 11 Ribierre J C, Fujihara T, Watanabe S, et al. Direct laser writing of complementary logic gates and lateral p-n diodes in a solution-processible monolithic organic semiconductor. *Adv Mater*, 2010, 22: 1722–1726
- 12 Ribierre J C, Watanabe S, Matsumoto M, et al. Reversible conversion of the majority carrier type in solution-processed ambipolar quinoidal oligothiophene thin films. *Adv Mater*, 2010, 22: 4044–4048
- 13 Kim R H, Kim H J, Bae I, et al. Non-volatile organic memory with sub-millimetre bending radius. *Nat Commun*, 2014, 5: 3583
- 14 Ribierre J C, Watanabe S, Matsumoto M, et al. Thickness dependence of the ambipolar charge transport properties in organic field-effect transistors based on a quinoidal oligothiophene derivative. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20703–20709
- 15 Qiao Y, Guo Y, Yu C, et al. Diketopyrrolopyrrole-containing quinoidal small molecules for high-performance, air-stable, and solution-processable n-channel organic field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4084–4087
- 16 Wu Q, Ren S, Wang M, et al. Alkyl chain orientations in dicyanomethylene-substituted 2,5-di (thiophen-2-yl) thieno-[3,2-*b*] thienoquinoid: Impact on solid-state and thin-film transistor performance. *Adv Func Mater*, 2013, 23: 2277–2284
- 17 Li J, Qiao X, Xiong Y, et al. A solution-processable dicyano-substituted quinoidal oligothiophene for air-stable ambipolar organic field-effect transistors. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5128–5132
- 18 Zhang C, Zang Y, Gann E, et al. Two-dimensional π -expanded quinoidal terthiophenes terminated with dicyanomethylenes as n-type semiconductors for high-performance organic thin-film transistors. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16176–16184
- 19 Wang S, Wang M, Zhang X, et al. Donor-acceptor-donor type organic semiconductor containing quinoidal benzo [1,2-*b*: 4,5-*b'*] dithiophene for high performance n-channel field-effect transistors. *Chem Commun*, 2014, 50: 985–987
- 20 Wu Q, Li R, Hong W, et al. Dicyanomethylene-substituted fused tetrathienoquinoid for high-performance, ambient-stable, solution-processable n-channel organic thin-film transistors. *Chem Mater*, 2011, 23: 3138–3140
- 21 Kashiki T, Miyazaki E, Takimiya K. Alkylated 2, 6-Bis (dicyanomethylene)-2, 6-dihydrobenzo [1, 2-*b*: 4,5-*b'*] dithiophenes: New soluble n-channel organic semiconductors for air-stable OFETs. *Chem Lett*, 2009, 38: 568–569
- 22 Wu Q, Qiao X, Huang Q, et al. High-performance n-channel field effect transistors based on solution-processed dicyanomethylene-substituted tetrathienoquinoid. *RSC Adv*, 2014, 4: 16939–16943
- 23 Li J, Qiao X, Xiong Y, et al. Five-ring fused tetracyanothienoquinoids as high-performance and solution-processable n-channel organic semiconductors: Effect of the branching position of alkyl chains. *Chem Mater*, 2014, 26: 5782–5788

补充材料

表 S1 噻吩酞式分子半导体的 HOMO/LUMO 能级与器件性能

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。

Thiophene quinoidal organic semiconductors for high performance n-channel organic field-effect transistors

WANG RuiHao, QIAO XiaoLan & LI HongXiang

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

Organic field-effect transistors have found wide applications in flexible displays, smart cards, sensors and so on because they can be fabricated on flexible substrates with large scale and low cost. Though great progress has been made on p-channel organic field effect transistors, the development of n-channel organic field-effect transistors is largely lagged behind their p-channel counterparts. The lack of high performance n-channel organic semiconductors has become one of the bottlenecks for organic field-effect transistors. Low LUMO energy level is one of the characteristics of n-type organic semiconductors. The low LUMO level of organic semiconductors can not only reduce the electron injection barrier, in favor of electrons transferring from the electrode into the semiconductor layer, but also prevent the electron charge carriers being trapped by air and water and obtain ambient stability. Thiophene quinoidal organic semiconductors have attracted great attentions recently because they have low-lying LUMO energy levels and strong intermolecular interactions, and usually display high electron mobility. This review summarizes the application of the thiophene quinoidal organic semiconductors in organic transistors in recent years. According to the characteristic of the molecular structures, in the review, the thiophene quinoidal organic semiconductors are divided into two classes: the oligo-thiophene quinoidal organic semiconductors and fused-ring thiophene quinoidal organic semiconductors. Compared to the extensive studied aromatic diimide n-type organic semiconductors, the research on thiophene quinoidal organic semiconductors is not sufficient and the molecular species of thiophene quinoidal compounds is not rich. However, the excellent electron transport properties of thiophene quinoidal organic semiconductors support their potential applications as high performance solution processable n-channel organic semiconductors. In addition to the application in organic transistors, thiophene quinoidal compounds usually have reversible redox property, high electron affinity and other characteristics, and will have potential applications in organic solar cells, charge transfer salts, organic memories and sensors. We believe that the research of thiophene quinoidal organic semiconductors will make more progress.

thiophene quinoidal compounds, organic field-effect transistors, n-channel organic semiconductors, organic semiconductors

doi: 10.1360/N972015-00769