



# 苯并噻吩类稠环有机半导体材料的合成 及在场效应晶体管中应用研究的进展

张玉梅<sup>a\*</sup> 裴 坚<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 河北科技大学理学院 石家庄 050018; <sup>b</sup> 北京大学化学与分子工程学院 北京)

**摘 要** 总结了苯并噻吩类稠环化合物半导体材料的最新研究进展,对其合成方法及结构与性能进行了归纳,介绍了它们在有机场效应晶体管中的应用,并对其研究和应用前景进行了展望。

**关键词** 苯并噻吩,有机场效应晶体管,合成

中图分类号:O649.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)05-0497-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90407

自1986年第一个有机场效应晶体管(OFET)问世以来<sup>[1]</sup>,OFET以其良好的柔韧性、低成本及可制备大面积器件等优点而受到广泛关注。目前,对其材料性能和器件制备技术均取得了明显的进步,在电子报纸、传感器件、包括射频识别卡在内的存储器等领域均展现出广泛应用前景。

## 1 有机场效应晶体管的主要性能指标

OFET最重要参数是场效应迁移率 $\mu$ 和电流开关比 $I_{on}/I_{off}$ 。迁移率越高器件集成电路的比特速率就越快,对于任何可能的实际应用,要求OFET的迁移率至少达到 $0.01\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,开关比大于 $10^3$ <sup>[2]</sup>。OFET的迁移率与有机半导体材料的分子结构有关,特别是受分子的共轭性及聚集态堆积所影响<sup>[3]</sup>。

OFET在数字电路、电子纸和OLED显示驱动器等应用中,开关比是一个非常关键的参数<sup>[4]</sup>,高性能OFET材料的场效应迁移率和开关比应尽可能高。因此,合成高迁移率和高稳定性的新型有机半导体材料成为众多学者的研究方向。

## 2 有机半导体材料研究进展

OFET用的有机半导体材料按其分子形态可分为聚合物半导体和小分子化合物半导体2种。因为有机小分子半导体材料可溶于许多有机溶剂,因而具有以下优点:1)通过萃取、吸附和重结晶等手段进行纯化而获得高纯度材料;2)因分子小,分子的平面性比较规则,因而用其制成的OFET载流子迁移率高;3)易形成自组装多晶膜,晶格缺陷少,载流子迁移势垒低,比较容易得到单晶,可提高其OFET的场效应迁移率。

迄今为止,并五苯类稠环线型化合物(图1)因其分子堆积有序度和迁移率很高而被认为是理想的

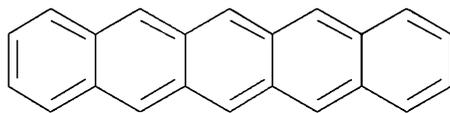


图1 并五苯的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of pentacene

小分子有机半导体材料之一。目前,文献报道<sup>[5]</sup>所制得 OFET 的迁移率可高达  $1.5 \sim 5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 电流开关比为  $10^6$ 。作为有机半导体材料,并五苯的主要缺点是室温下在有机溶剂中溶解性差及易被氧气氧化,其 OFET 薄膜制备需要采用真空蒸镀法,相对湿法制膜的工艺复杂,而且蒸镀过程中易发生材料分子上的氢转移反应,生成杂质,而导致迁移率降低<sup>[6]</sup>。

为提高并五苯的稳定性,进一步提高其 OFET 的迁移率,对其进行了系统研究<sup>[7-11]</sup>,认为良好的  $\pi$ - $\pi$  共轭和强的分子间作用力所导致的有效分子堆积性能是高迁移率场效应材料的必要条件,并发现稠环分子部分碳原子用杂原子取代可使材料具备更优异的场效应性能和稳定性。在并五苯稠环体系中引入噻吩环后在室温下表现出良好的场效应性能和稳定性,为了获得优于并五苯性能的有机半导体材料,已合成了一系列由苯和噻吩构成的稠环化合物<sup>[12,13]</sup>(如图 2 所示)。作者关注了这一领域的最新研究成果,归纳和总结了这类化合物的合成及其在 OFET 中应用的研究进展。

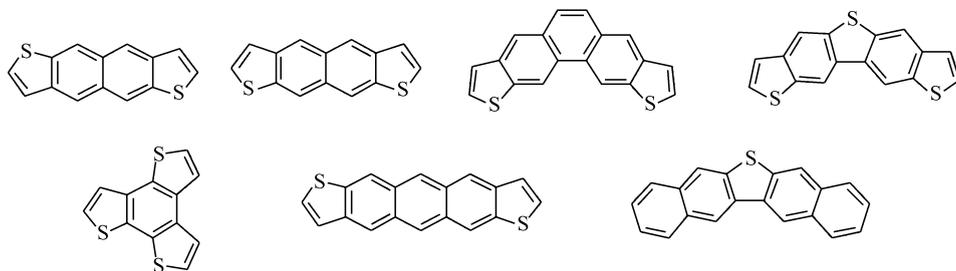


图 2 基于苯并噻吩的稠环分子结构

Fig. 2 Molecular structures of some compounds based on benzo[*b*]thiophene

按照其结构特点可分成梯形稠环化合物和星形稠环化合物。

## 2.1 梯形稠环化合物

Katz 研究小组<sup>[14]</sup>经过多步反应合成了末端烷基取代的蒽并二噻吩(图 3)。反应原料为噻吩-2,3 二甲醛(**1**),首先经过官能团保护得到二缩醛**2**,用正丁基锂锂化后用碘代烷(碘代己烷、碘代十二烷、碘代十八烷)进行烷基化反应。反应后二缩醛在酸性条件下脱保护,生成的烷基取代二醛**4**与 1,4-环己二酮缩合,得到顺式和反式的末端烷基取代的蒽并二噻吩酮**5**。再用  $\text{Al}/\text{HgCl}_2$  还原得到末端烷基取代的蒽并二噻吩**6**: ADT(**6a**)、DHADT(**6b**)、DDADT(**6c**)和 DOADT(**6d**)。采用 2 种方法检测所得器件的迁移率:一种是真空蒸镀法,使其在基板上形成高度有序的多晶,用其制备的 OFET 的迁移率最高可达  $0.15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (DHADT(**6b**));另一种是用溶液挥发法,在基板上成膜,用其制备的 OFET 的迁移率为  $0.01 \sim 0.02 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

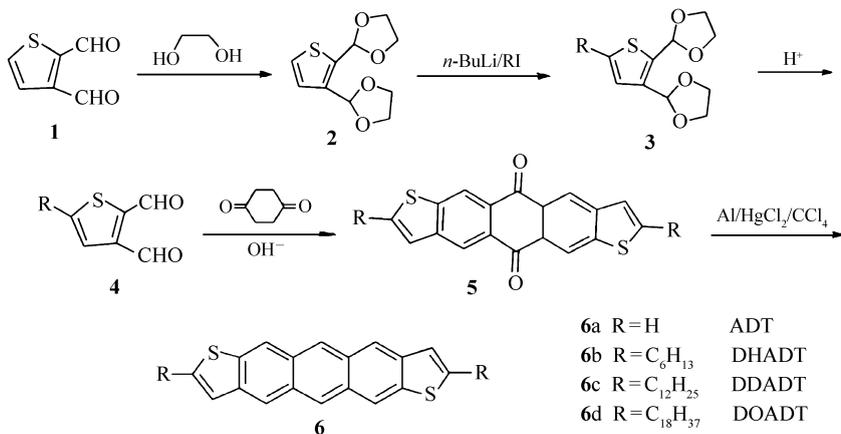


图 3 Katz 小组合成的烷基取代的蒽二噻吩合成路线

Fig. 3 Synthesis of dialkyl anthradithiophenes developed by Katz's group

Yamaguchi 研究小组<sup>[15]</sup>采用图 4 所示的合成路线构建了一系列稠芳杂环化合物。分子内的噻吩或

噻吩环是通过先形成二硫或二硒的六元环体系,然后经高温脱去1个硫或硒原子形成的,该方法合成产率很高,但反应条件相对比较苛刻。

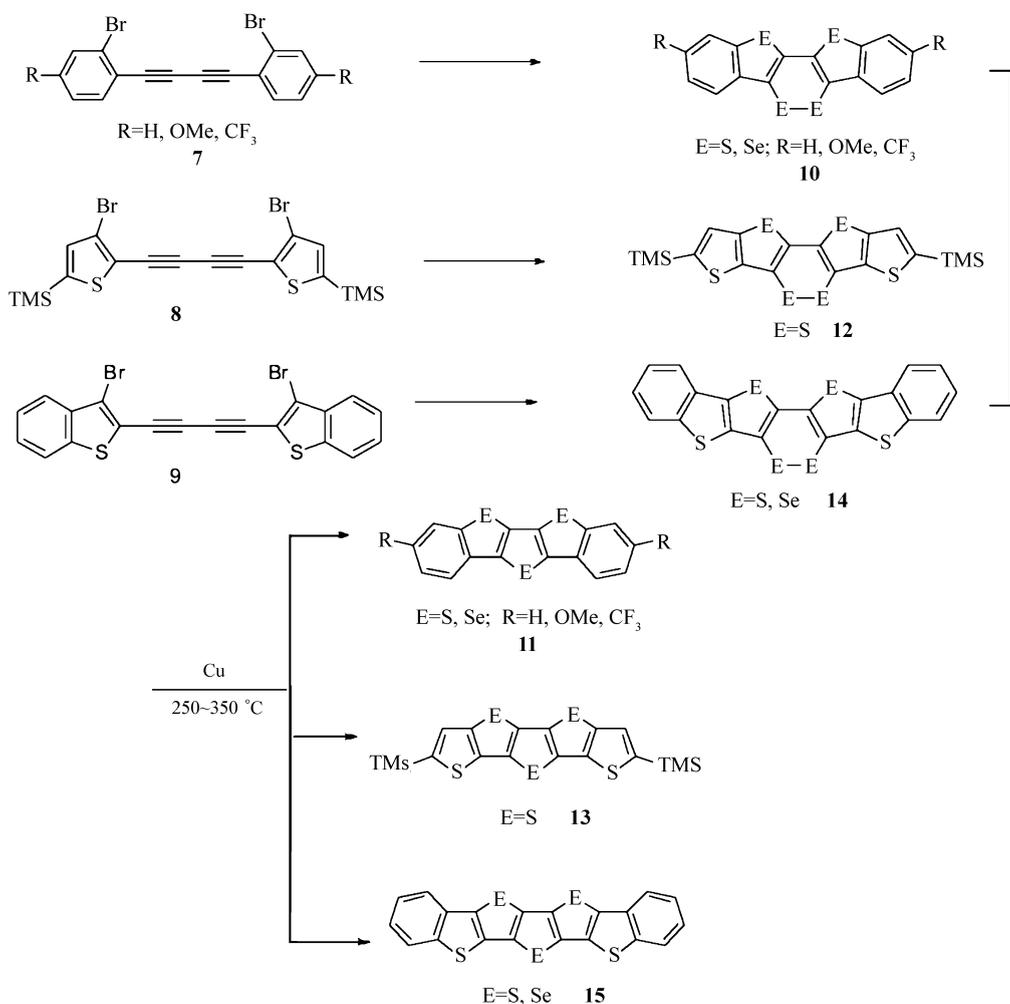


图4 Yamaguchi 小组合成的一系列稠环分子的结构及合成步骤

Fig. 4 Synthesis of a series of fused 1,2-dichalcogenins and heteroacenes developed by Yamaguchi's group

Takimiya 研究小组<sup>[16-22]</sup>合成了如图5所示的系列苯并噻(硒)吩类化合物,用其制成的 OFET 器件,有较好的性能。值得一提的是,其中通过硒环化反应合成的化合物 **17**,由于硒原子极化能力强,形成的薄膜中分子堆积更紧密,更有利于空穴的传输,用其制成的 OFET 的迁移率可达 0.17 cm<sup>2</sup>/(V·s),空穴迁移率达到了 0.3 cm<sup>2</sup>/(V·s),开关比为 10<sup>6</sup>,由于该系列化合物对光、热和氧有很高的稳定性。化

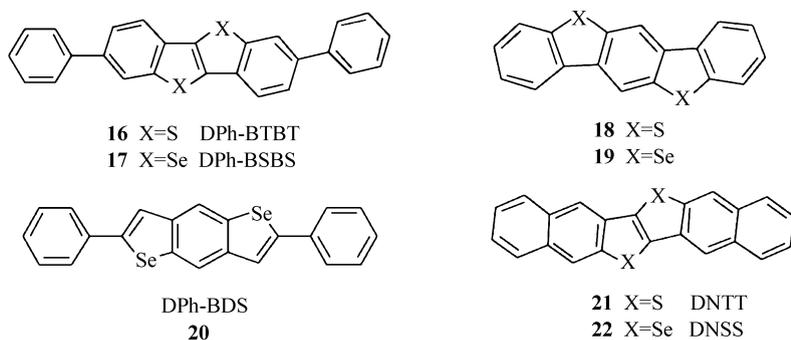


图5 Takimiya 小组合成的苯并杂环有机半导体分子结构

Fig. 5 Molecular structures of fused-chalcogenophene-based organic semiconductors developed by Takimiya's group

合物 **16** 在基板温度为 100 °C 时,器件的迁移率仍可达  $1.0 \sim 2.0 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ,开关比大于  $10^6$ <sup>[21,22]</sup>。化合物 **21** 和 **22** 在不同底板温度下均有良好的 OFET 参数(见表 1)。

表 1 DNTT 和 DNSS 器件在 Si/SiO<sub>2</sub> 基底上经过不同表面处理和不同基板温度的结果

Table 1 FET characteristics of DNTT and DNSS devices fabricated on Si/SiO<sub>2</sub> substrates with different surface treatments and at different substrate temperatures (temp. sub)

	Surface-treatment reagent	temp. sub/°C <sup>a</sup>	$\mu_{\text{FET}}^b/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_{\text{th}}/\text{V}$
DNTT	HMDS	r. t.	0.73 ~ 0.83	$5 \times 10^6$	$-8.5 \pm 2.5$
		60	1.1 ~ 1.2	$5 \times 10^6$	$-12.5 \pm 2.5$
		100	1.1 ~ 1.3	$1 \times 10^7$	$-5.5 \pm 1.5$
	OTS	r. t.	1.6 ~ 1.8	$1 \times 10^7$	$-13 \pm 2.0$
		60	2.1 ~ 2.9	$1 \times 10^7$	$-11.0 \pm 2.0$
		100	1.6 ~ 1.9	$1 \times 10^7$	$-6.5 \pm 2.5$
DNSS	HMDS	r. t.	0.54 ~ 0.57	$5 \times 10^6$	$-4.5 \pm 0.5$
		60	0.71 ~ 1.3	$5 \times 10^6$	$-3.0 \pm 1.0$
		100	0.31 ~ 0.59	$5 \times 10^6$	$-6.5 \pm 1.5$
	OTS	r. t.	0.99 ~ 19	$5 \times 10^6$	$-7.5 \pm 2.5$
		60	0.97 ~ 1.0	$1 \times 10^7$	$-7.5 \pm 2.5$
		100	0.43 ~ 0.66	$5 \times 10^6$	$-9.5 \pm 2.5$

a. r. t. : room temperature; b. data from more than 10 devices.

2002 年 Swager 研究组<sup>[28]</sup>以 2,4-二溴-1,5-二碘苯为原料,通过图 6 所示的合成路线合成了化合物 **24** 和 **25**,但未给出器件的制备与性能的资料和数据。

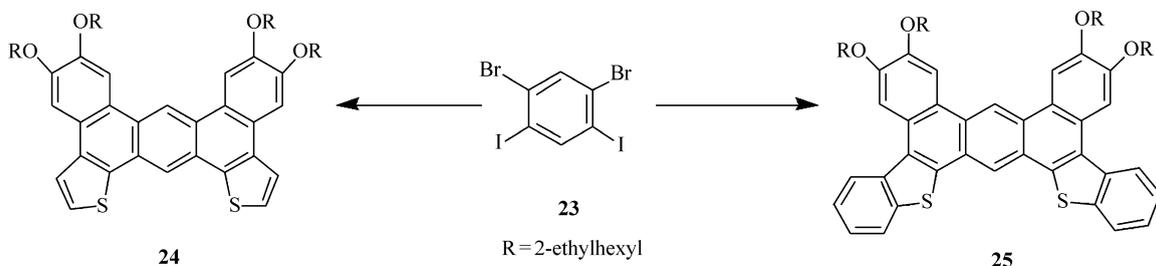


图 6 Swager 小组合成的 2 个梯形分子

Fig. 6 Ladder molecules developed by Swager's group

Pei 研究小组以 2,5-二溴-1,4-二碘苯(**26**)为原料,通过 Sonagahira 反应,首先合成了化合物 **27**,再将化合物 **27** 与 *n*-BuLi 和二甲过硫醚反应,得到双炔双甲基硫取代的化合物 **28**,后者再用 I<sub>2</sub> 诱导的关环反应制得双卤素取代的苯并二噻吩类化合物 **29**(图 7)。化合物 **29** 再进一步利用 Suzuki 反应实现与芳环的连接后,经 FeCl<sub>3</sub> 氧化关环构建了系列梯形稠环化合物<sup>[23~27]</sup>(图 8)。

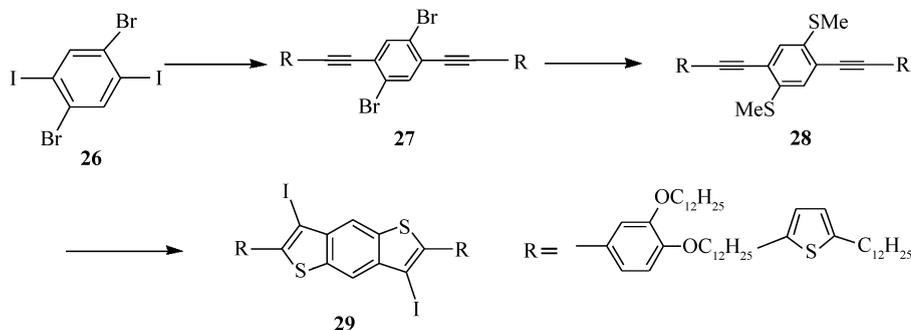


图 7 苯并二噻吩的合成路线

Fig. 7 Synthesis of benzo[b]dithiophenes

这些化合物在一般有机溶剂中溶解性较好,在室温下稳定。化合物 **30** 分子中含有多个 S 原子,分

子间容易通过  $\pi$ - $\pi$  作用堆积形成一维的纳米或微米结构。用扫描电子显微镜观察到它们在溶液中可自组装成微米结构的线,并可通过改变溶剂调控其自组装行为,形成棒状或类似花形等微米线。因其在溶液中有很好的溶解性,因此可用溶液法制备 OFET,迁移率可达  $0.01 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。化合物 **30** 还可在溶液中通过有机自组装形成单根对空气稳定的亚微米棒光电探测器,这是世界上第一个有机晶体光电探测器。通过加热处理由化合物 **32** 制备的 OFET 的迁移率为  $0.012 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,并可维持 14 d 不变,显示了良好的稳定性。化合物 **31** 自组装制备的纳米线与 F8BT 共轭聚合物材料掺杂制成的发光二极管,是最先报道的通过溶液旋涂法得到的有机纳米线掺杂的 PLED,当化合物 **31** 纳米线的质量分数为 2.5% 时,PLED 的发光效率比没有化合物 **31** 掺杂的 F8BT 的发光效率提高近 2 倍。

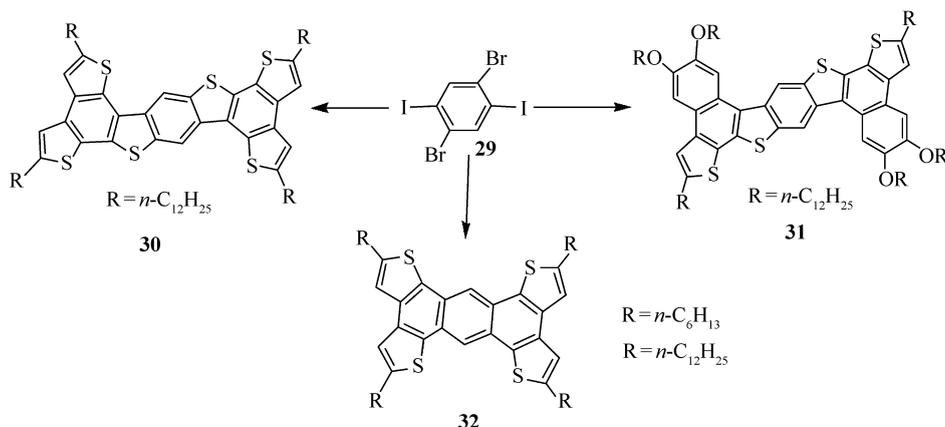


图8 Pei 研究小组合成的梯形分子

Fig. 8 Ladder molecules developed by Pei's groups

Pei 研究小组<sup>[29]</sup>还通过 Diels-Alder 反应,去羰基化反应及  $\text{FeCl}_3$  氧化关环反应制得了具有苯并噻吩环的平面分子化合物 **35** 和 **36** (图 9)。此后又合成了含有噻吩环的稠环化合物 **39a** ~ **39d**<sup>[30]</sup>。利用化合物 **39a** ~ **39d** 制备了有机薄膜场效应晶体管 (OFETs),因为化合物分子中取代基对于薄膜的电镜形貌及器件的迁移率起重要作用。其中化合物 **39d** 的迁移率为  $0.083 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,电流开关比为  $1 \times 10^6$ 。

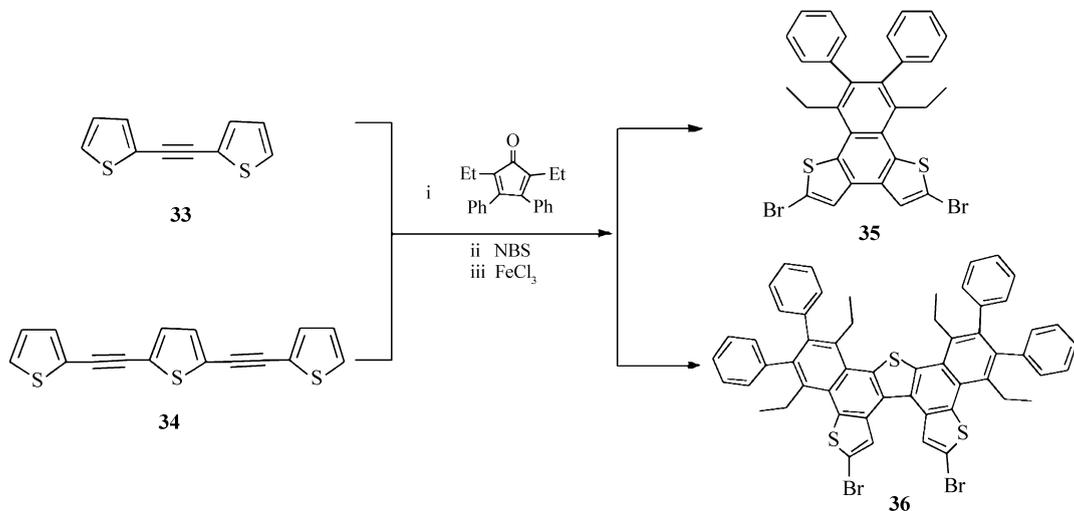


图9 Pei 研究小组合成的 2 个平面梯形分子

Fig. 9 Two planar ladder molecules developed by Pei's group

以上报道的化合物分子均具有很好的平面性,其分子末端引入烷基链后不但提高了材料的溶解性能而且有利于合成后的纯化;提高了材料的成膜性,有利于器件的制备。

Müllen 研究小组<sup>[31]</sup>于 2008 年合成了由咪唑并联的苯并噻吩类准线形稠杂环化合物 **40** 和 **41**,但尚未见关于它们的 OFET 应用的报道 (图 11)。

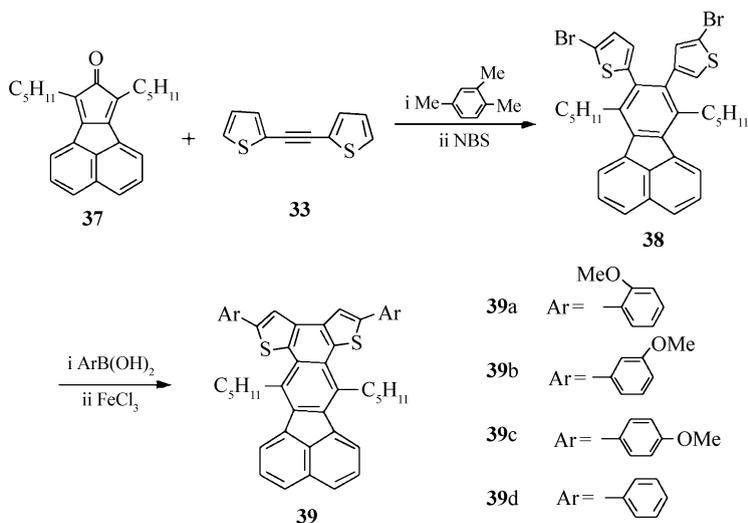


图 10 Pei 研究小组合成的苯并荧蒽衍生物

Fig. 10 Benzo[k]fluoranthene derivatives developed by Pei's group

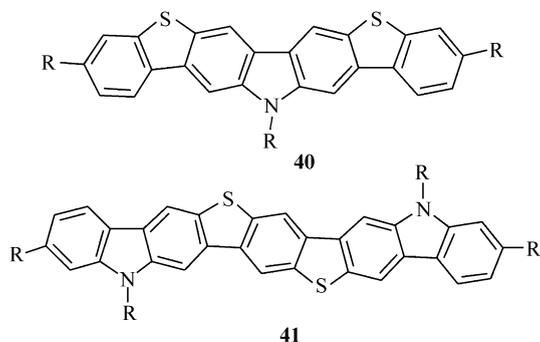


图 11 Müllen 研究小组合成的含有吡咯和噻吩单元的梯形分子

Fig. 11 Ladder-type heteroacenes bearing pyrrole and thiophene ring units developed by Müllen's group

## 2.2 星形稠环化合物

星形稠环分子有机半导体化合物的报道相对较少。1986 年, Egestad 研究小组<sup>[32]</sup>在封管中用 HCl 和醋酸催化 3 分子苯并硫代环戊酮 **42** 的关环反应制备了星状全稠环分子化合物 **43**, 但其副反应多, 合成产率仅有 2%。

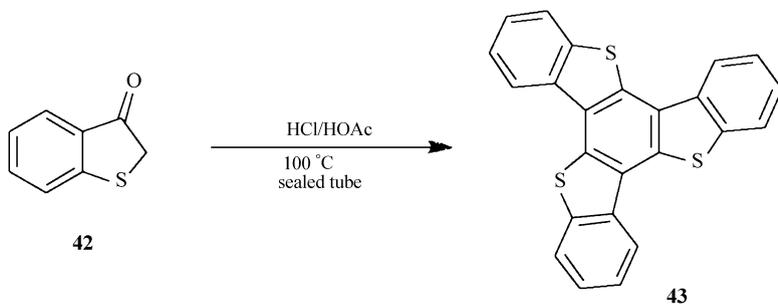


图 12 Egestad 研究小组合成的分子

Fig. 12 Molecule structure developed by Egestad's group

目前, 这类分子化合物主要是在星形的核上通过偶联反应将柔性的共轭体系链接上去, 制备新型星形分子化合物场效应晶体管材料, 这类化合物因分子共面性较差, 所得材料的场效应迁移率一般不高。

化合物 **45** 和 **46** 是 Blanchard 研究小组<sup>[33,34]</sup>合成的 2 种星形化合物(图 13),但只测定了它们的电化学性质和热力学性质,尚未见有关其器件制备和性能的报道。

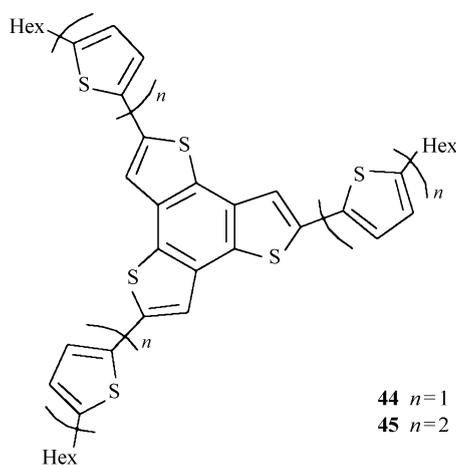


图 13 Blanchard 研究小组合成的星形分子

Fig. 13 Star-Shaped molecules developed by Blanchard's group

### 3 结论与展望

并五苯和红萤烯仍然是目前有机单晶场效应晶体管材料中迁移率最高的材料,但二者本身仍然有许多问题,例如稳定性、无法溶液加工、单晶易损坏等,同时从理论和实验的证据上看,2 种材料进一步优化的空间是有限的。将噻吩这类具有更高电子密度和硫硫相互作用的单元引入材料,增加了助溶烷基链,从基础科研方面看,可以大大丰富材料体系,研究稠环组装性能;从实用角度看,增加了材料加工的工艺范围,降低了加工成本。今后分子设计的方向需要考虑平面性更好、组装更强、在分子排列中更有利于载流子传输的结构,同样,已有分子器件加工工艺的进一步改进也非常重要。目前,合成苯并噻吩类化合物作为 OFET 材料已经很多,基于苯并噻吩体系的 OFET 器件参数的测定也有大量报道,其中不乏接近实际应用要求的优秀材料。近年来由苯并噻吩类稠环化合物自组装形成的一维微米或纳米有机晶体制备的高效率场效应晶体管已有陆续报道。作为一大类具有良好可修饰性和稳定性的材料体系,设计苯并噻吩材料今后将会得到进一步发展。

### 参 考 文 献

- 1 Tsumura A, Kozuka H, Ando T. *Appl Phys Lett*[J], 1986, **49**(18):1210
- 2 Kitamura M, Imada T, Arakawa Y. *Appl Phys Lett*[J], 2003, **83**(16):3410
- 3 Xiao K, Liu Y, Guo Y, Yu G, Wan L, Zhu D. *Appl Phys A*[J], 2005, **80**(7):1541
- 4 Gelinck G H, Huitema H E A, Veenendaal E Van, Cantatore E, Schrijnemakers L, Van der Putten J B P H, Geuns T C T, Beenhackers M, Giesbers J B, Huisman B-H, Meijer E J, Benito E M, Touwslager E J, Marsman A W, Van Rens B J E, Leeuw D M de. *Nature Mater*[J], 2004, **3**(2):106
- 5 Qian M, Nguyen T Q, Someya T, Graciela B B, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*[J], 2003, **125**:10284
- 6 Laquindanum J G, Katz H E, Lovinger A J. *J Am Chem Soc*[J], 1998, **120**:664
- 7 Takimiya K, Kunugi Y, Konda Y, Niihara N, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J], 2004, **126**:5084
- 8 Takimiya K, Kunugi Y, Konda Y, Ebata H, Toyoshima Y, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J] 2006, **128**:3044
- 9 Takimiya K, Kunugi Y, Toyoshima Y, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:3605
- 10 Barnett L, Douglas M H, Baldrige K K, Pascal R A. *J Am Chem Soc*[J], 1999, **121**:727
- 11 Smyth N, Van Engen D, Pascal R A. *J Org Chem*[J], 1990, **55**:1 937
- 12 Wex B, Kaafarani B R, Oliver A G, Bauer J A K, Neckers D C. *J Org Chem*[J], 2003, **68**:8258
- 13 Payne M M, Odom A A, Parkin S R, Anthony J E. *Org Lett*[J], 2004, **6**:3325
- 14 Laquindanum J, Katz H E, Lovinger A J. *J Am Chem Soc*[J], 1998, **120**:664

- 15 Okamoto T, Kudoh K, Wakamiya A, Yamaguchi S. *Org Lett*[J], 2005, **7**(23):5301
- 16 Yue D W, Richard C Larock. *J Org Chem*[J], 2002, **67**(6):1905
- 17 Ebata H, Miyazaki E, Yamamoto T, Takimiya K. *Org Lett*[J], 2007, **9**:4499
- 18 Takimiya K, Kunugi Y, Konda Y, Niihara N, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J], 2004, **126**:5084
- 19 Takimiya K, Kunugi Y, Toyoshima Y, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:3605
- 20 Yamamoto T, Takimiya K. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**:2 224
- 21 Takimiya K, Ebata H, Sakamoto K, Izawa T, Otsubo T, Kunugi Y. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**:12604
- 22 Takimiya K, Kunugi Y, Konda Y, Ebata H, Toyoshima Y, Otsubo T. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**:3044
- 23 Wang C H, Hu R R, Liang S, Chen J H, Yang Z, Pei J. *Tetrahedron Lett*[J], 2005, **46**:8153
- 24 Niu Q L, Zhou Y, Wang L, Peng J B, Wang J, Pei J, Cao Y. *Adv Mater*[J], 2008, **20**:964
- 25 Zhou Y, Wang L, Wang J, Wang J, Pei J, Cao Y. *Adv Mater*[J], 2008, **20**:3745
- 26 Zhou Y, Liu W J, Ma Y G, Wang H L, Qi L M, Cao Y, Wang J, Pei J. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**:12386
- 27 Liu W J, Zhou Y, Ma Y G, Cao Y, Wang J, Pei J. *Org Lett*[J], 2007, **9**:4187
- 28 Tovar J D, Rose A, Swager T M. *J Am Chem Soc*[J], 2002, **124**(26):7762
- 29 Pei J, Zhang W Y, Mao J, Zhou X H. *Tetrahedron Lett*[J], 2006, **47**:1 551
- 30 Yan Q F, Zhou Y, Ni B B, Ma Y G, Wang J, Pei J, Cao Y. *J Org Chem*[J], 2008, **73**(14):5328
- 31 Gao P, Feng X L, Yang X Y, Enkelmann V, Baumgarten M, Mullen K. *J Org Chem*[J], 2008, **73**(23):9207
- 32 Bergman, J, Egestad, B. *Tetrahedron*[J], 1986, **42**:763
- 33 Nicolas Y, Blanchard P, Levillain E, Allain M, Mercier M, Roncali. *Org Lett*[J], 2004, **6**:273
- 34 Bettignies R de, Nicolas Y, Blanchard P, Levillain E, Nunzi J-M, Roncali J. *Adv Mater*[J], 2003, **17**:1939

## Progress on Synthesis of Polycyclic Hydrocarbons Based on Benzo[*b*]thiophene and Their Applications in Organic Field-effect Transistors

ZHANG Yu-Mei<sup>a\*</sup>, PEI Jian<sup>b</sup>

<sup>a</sup>College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018;

<sup>b</sup>College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing

**Abstract** The authors briefly summarized the recent progress of benzo[*b*]thiophene derivatives used for organic field-effect transistors (OFET), in which two families: ladder-type and star-shape compounds were presented. The synthetic approaches and the properties of polycyclic hydrocarbons for application in OFET were introduced. Benzo[*b*]thiophene derivatives will become promising candidates as the active materials with high performance in the application of organic electronics.

**Keywords** benzo[*b*]thiophene, organic field-effect transistors, synthesis