

有机薄膜晶体管半导体材料的研究进展

马 锋 王世荣 郭俊杰 李祥高*

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘要 有机薄膜晶体管(organic thin-film transistors, OTFTs)具有工艺简单、成本低及柔性良好等优点,在有源显示、传感及逻辑电路等领域有着十分重要的应用前景. 实用性有机薄膜晶体管应具备高迁移率、高开关比、低阈值电压及良好的稳定性等性能. 有机半导体材料是有机薄膜晶体管的主要组成部分,对器件的性能有着重要影响. 介绍了有机薄膜晶体管的基本结构和运行模式,按照 p 型、n 型及双极性分类总结了有机薄膜晶体管半导体材料的研究进展情况,最后对有机半导体材料的前景进行了展望.

关键词 有机薄膜晶体管; 有机半导体; 场效应; 迁移率; 沟道

Recent Progress of Semiconductors in Organic Thin-Film Transistors

Ma, Feng Wang, Shirong Guo, Junjie Li, Xianggao*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Organic thin-film transistors (OTFTs) show an optimistic foreground for the application in active display, sensors and logic circuits because of their simple fabrication process, low cost and good flexibility *etc.* Practical transistors require high mobility, large on/off ratio, low threshold voltage and high stability. The organic semiconductor is the main component of OTFTs and plays a key role on these performance parameters. Here the structure and operation modes of OTFTs are introduced, and then the current progress of semiconductors used in OTFTs by classing the semiconductors as p-channel, n-channel and bipole based on the type of the charge carriers transported in semiconductor layer is summarized in detail. Finally, the prospects and challenge for organic semiconductors are also discussed.

Keywords organic thin-film transistors; organic semiconductor; field-effect; mobility; channel

有机薄膜晶体管(OTFTs)是以有机半导体材料为有源层的场效应晶体管器件. OTFTs 的研究大致可分为 3 个阶段: 第一个阶段(1986~1993 年), 主要是进行有机半导体材料性能和器件工作机理的初步研究; 第二个阶段(1993~1997 年), 材料薄膜形态控制、载流子传输机理、器件结构和制备技术等研究; 第三个阶段(1997 年至今), 新型有机半导体材料的开发、薄膜形态控制、单晶有机晶体管和集成器件的研究^[1].

与无机薄膜晶体管相比, OTFTs 具有更多的优点: 有机薄膜的成膜技术更多、更方便; 器件的尺寸更小、集成度更高; 器件的制作工艺较为简单, 能够有效地降低器件的成本; 可通过适当修饰有机分子结构来提高器件性能; 全部由有机材料制备的“全有机”场效应晶体管呈现出非常好的柔韧性, 质量轻且携带方便; 可实现大面积化显示器件的控制^[1,2]. 随着高迁移率有机半导

体材料、薄膜物理和器件工程等方面研究的快速发展, OTFTs 的迁移率、开关电流比等性能已达到或超过非晶硅(α -Si:H)晶体管器件的水平, 因此, 其在液晶和有机电致发光显示器、有源驱动电路、传感器、电子标签和互补逻辑电路中有着广阔的应用前景^[3,4]. 本文首先介绍了 OTFTs 的基本结构及运行模式, 然后从分子设计的角度总结了有机薄膜晶体管半导体材料的研究进展情况, 最后对有机半导体材料的前景进行了展望.

1 OTFTs 的结构和运行模式

OTFTs 器件一般由栅极、有机有源层、绝缘层、源-漏电极构成. 如图 1 所示. 其结构就栅电极的位置而言, 可分为底栅结构(图 a, b)和顶栅结构(图 c, d)两类. 根据源、漏电极与有源层的位置不同, 又分为顶接触结

* E-mail: lixianggao@hotmail.com

Received July 15, 2011; revised September 30, 2011; accepted October 21, 2011.

Project supported by the Tianjin Science and Technology Support Programme (No. 11ZCKFGX01700).

天津市科技支撑计划(No. 11ZCKFGX01700)资助项目.

构(图 a, c)和底接触结构两类(图 b, d). 就有机电子的应用而言, 常用到的为底栅结构的有机薄膜晶体管.

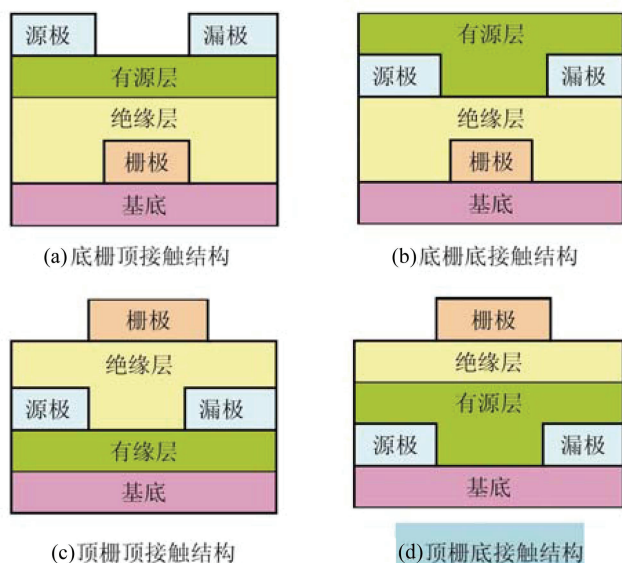


图1 有机薄膜晶体管结构示意图

Figure 1 Schematic representation of four different thin-film transistors structures

当器件的栅电极与源电极的电压为零时, 器件处于关态, 在器件的栅极加上电压后, 电子或空穴将在半导体界面被诱导, 然后在源漏电极间的电压作用下, 器件处于开态. OTFTs 漏电流可用如下方程表示^[5,6]:

$$(I_{SD})_{lin} = (W/L)\mu C_i (V_{SG} - V_T - V_{SD}/2)V_{SD} \quad (1)$$

$$(I_{SD})_{sat} = (W/2L)\mu C_i (V_{SG} - V_T)^2 \quad (2)$$

式中 L 为沟道长度, W 为沟道宽度, C_i 为绝缘层单位面积的电容, μ 为场效应迁移率, V_T 为阈值电压, V_{SG} 为栅极偏压, V_{SD} 为漏源电压. 在较低的 V_{SD} 情况下, $|V_{SD}| < |V_{SG} - V_T|$ 时, 晶体管导通且工作于线性区, I_{SD} 的表达式见方程式(1); 随着 V_{SD} 值的增加, 当 $|V_{SD}| > |V_{SG} - V_T|$ 时, 晶体管进入饱和区, 此时 I_{SD} 的值趋于饱和, 其表达式见方程式(2).

当 V_{SD} , V_{SG} 均大于零时, 在有机半导体材料内的传输的载流子主要是电子, 此时该材料表现为 n 型半导体. 同理, 当 V_{SD} , V_{SG} 均小于零时, 漏电流为负, 有机半导体材料内的传输的载流子主要是空穴, 该材料表现为 p 型半导体. 在少数情况下, 有机半导体也体现双极性特性. p-和 n-沟道有机薄膜晶体管操作模式见图 2^[7]. 实际上对于每一种材料, 内部既存在正的载流子, 也存在负的载流子, 只有多子与少子之分, 如果起主要传输作用的多子带正电荷, 对应的材料就定义为 p 型材料; 反之,

多子带负电荷, 对应的材料定义为 n 型材料.

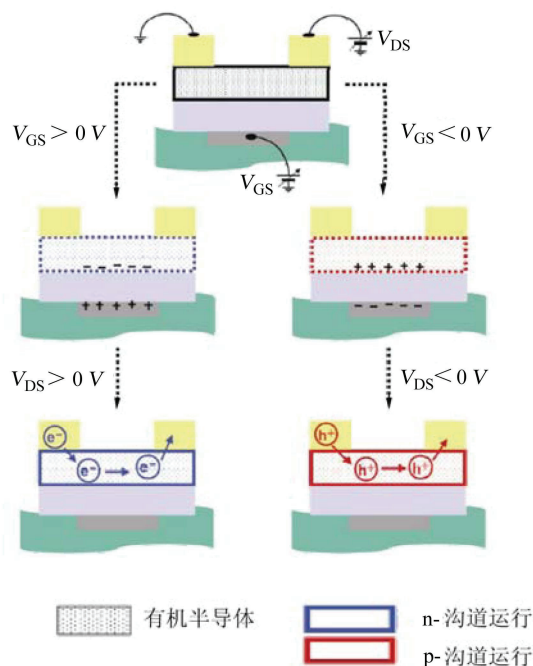


图2 p-和 n-沟道有机薄膜晶体管操作示意图

Figure 2 Schematic of p- and n-channel thin-film transistors operation

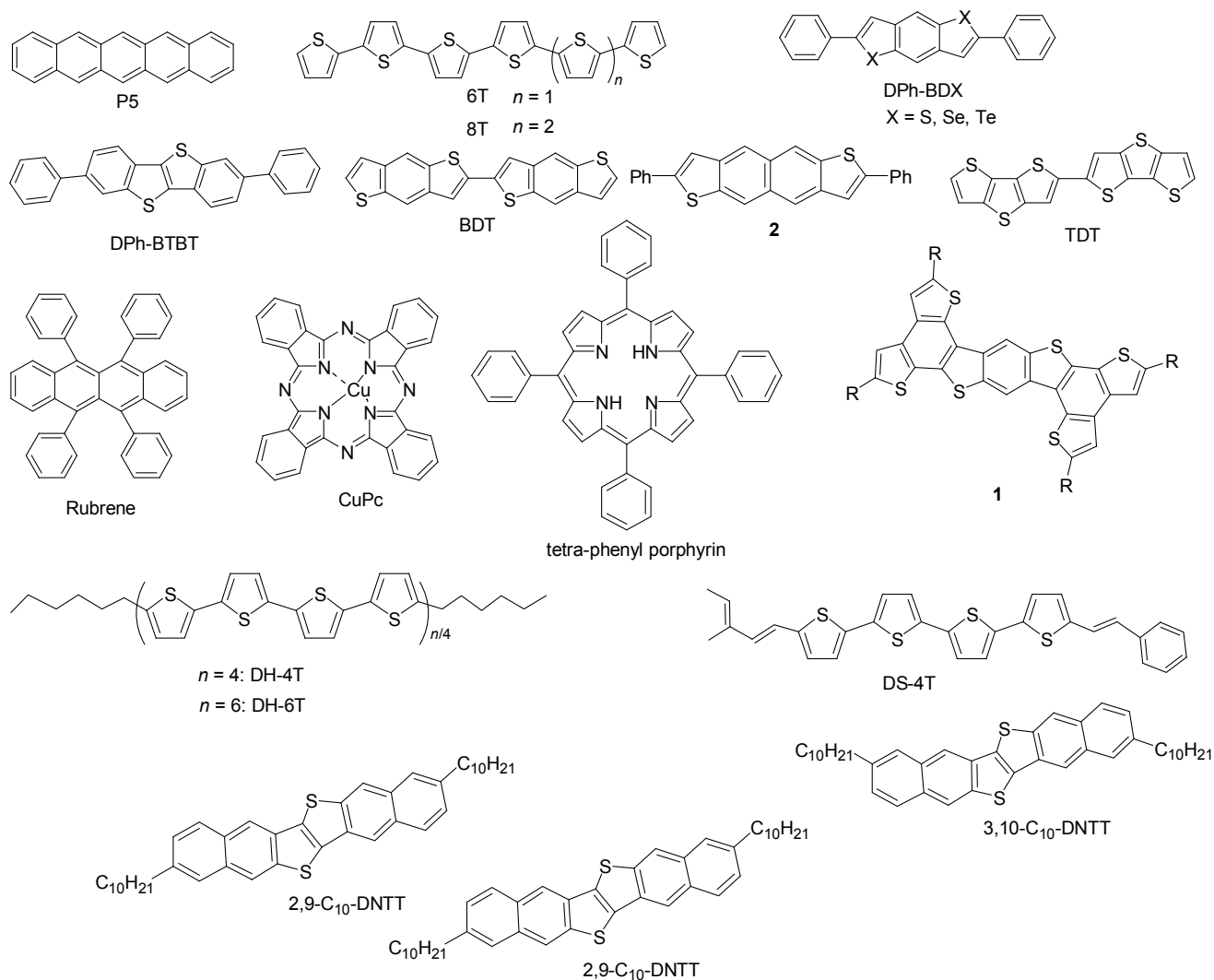
3 有机半导体

有机半导体在有机薄膜晶体管中作为有源层对载流子的产生及传输起着重要作用, 直接影响着器件的性能. 为了获得理想的器件性能, OTFTs 半导体材料除了应具备载流子注入和输出特性, 还应满足^[7,8]: 分子的最低空轨道(lowest unoccupied molecular orbit, LUMO)或最高轨道(highest occupied molecular orbit, HOMO)能级分别有利于电子或空穴注入; 固态晶体结构应提供足够的分子轨道重叠, 保证电荷在相邻分子间迁移时无过高的能垒; 半导体单晶的尺寸范围应连续跨越源、漏两极接触点, 且单晶的取向应使高迁移率方向与电流方向平行, 理想情况是制备比器件尺寸更大的单晶薄膜; 应具有低的本征导电率, 降低关态漏电流, 提高器件电流开关比.

3.1 p-沟道有机半导体

3.1.1 小分子结构半导体

常见的 p 沟道小分子有机半导体材料主要有并苯类分子及其衍生物、含噻吩环及 N 杂环类等化合物, 见 Scheme 1. 表 1 列出了一些 p 沟道小分子半导体材料在 OTFTs 中的性能参数.



Scheme 1

表 1 典型 p 沟道有机半导体材料的晶体管性能参数

Table 1 Summary of the OTFTs performance of some representative molecular p-channel semiconductors

Semiconductors	$\mu/[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	Semiconductors	$\mu/[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
P5 ^[19]	1.50	10^8	2,9-C ₁₀ -DNTT ^[40]	10	—
P5(PVP-CP) ^[20]	3.00	10^5	Compound 1 ^[42]	0.01	10^3
P5 ^[21]	5.00	—	Compound 2 ^[43]	1.5	10^7
P5 ^[23]	1.57	—	DS-4T ^[46]	0.10	10^3
P5-Precursor ^[26]	0.2	10^5	CuPc ^[50]	1.00	10^4
P5-Precursor ^[27]	0.068	10^5	ZnPc ^[52]	0.32	—
Rubrene (PMMA) ^[29]	1.5~2.0	1.2~20	PtOET ^[54]	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	$10^2 \sim 10^5$
Rubrene ^[30]	0.70	10^6	Tetrabenzoporphyrin ^[55]	10^{-2}	—
6T ^[33]	0.002	—	Tetra-phenyl porphyrin ^[56]	0.007~0.012	—
BDT ^[35]	0.04	—	Cyclo[8]pyrrole ^[57]	0.68	10^4
TDT ^[36]	0.05	10^8	8T ^[58]	0.33	—
DPh-BDX ^[37]	0.17	—	DH-4T ^[59]	0.06	10^6
DPh-BTBT ^[38]	2.00	10^7	DH-6T ^[59,60]	0.50	10^4
3,10-C ₁₀ -DNTT ^[39]	8.0	—			

3.1.1.1 并苯类分子及其衍生物

并五苯的结构特点是五个苯环并在一起, 属于稠环芳烃类化合物, 图 3 给出了并五苯分子结构及单晶 *a-b* 面内的结构参数^[9,10], 相邻平行分子间的垂直距离约为 2.59 Å, 因此分子间具有很强的电子相互作用。

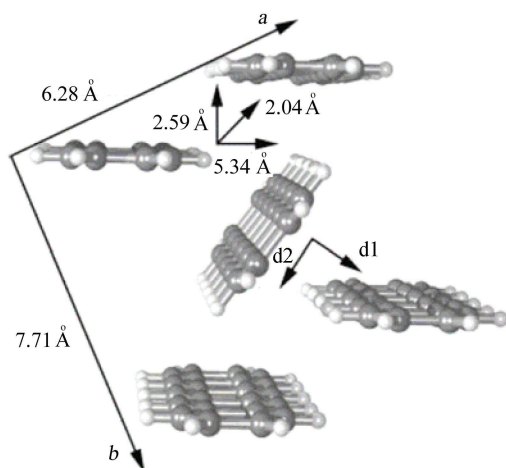
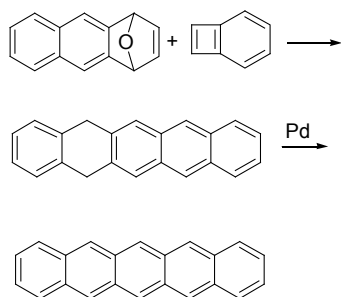


图 3 并五苯单晶的晶格参数

Figure 3 Lattice parameters of crystalline pentacene

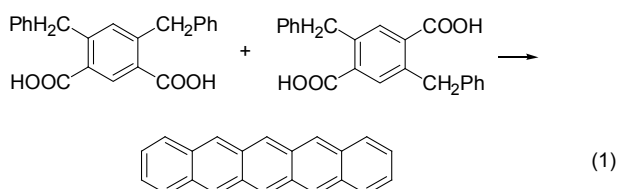
目前并五苯的合成方法主要有以下几种:

(1) 以 1,4-环氧蒽为原料先合成出 5,14-二氢并五苯二酮, 再催化脱氢, 得到并五苯(Scheme 2)^[11].



Scheme 2

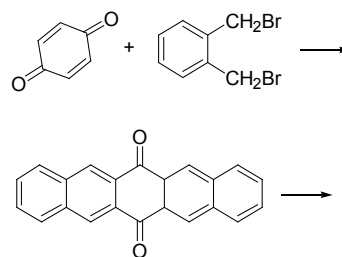
(2) 以 2,5-二苄基对苯二甲酸等为原料进行关环和还原反应得到并五苯(Eq. 1)^[12].



(1)

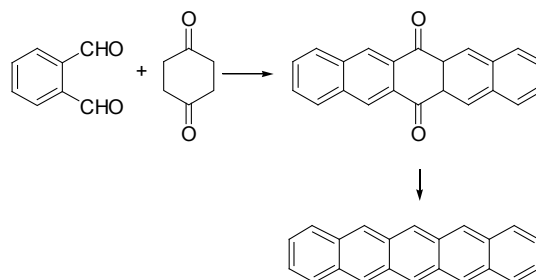
(3) 以对苯二酮和邻二(二溴甲基)苯为原料缩合生成二酮, 再进行还原合成并五苯(Scheme 3)^[13].

(4) 以邻苯二甲醛和 1,4-环己二酮为原料缩合生成



Scheme 3

二酮, 再进行还原得到并五苯(Scheme 4)^[14].

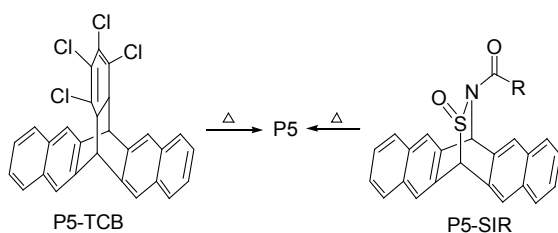


Scheme 4

方法(1)和方法(3)的原料不易获得, 方法(2)的合成条件相对苛刻, 方法(4)原料易得, 反应条件温和且产率较高。

尽管一开始用于研究有机半导体材料传输特性的是蒽与并四苯^[15], 但并五苯却成为目前被广泛研究的有机场效应材料^[16-18]. 并五苯容易获得且是目前空穴迁移率最高的几种半导体材料之一. Lin 等^[19]利用并五苯作为有源层制备的 OTFTs 器件的迁移率达到 $1.50 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 达到 10^8 , Klauk 等^[20]用旋涂法制备聚合物门电极, 以并五苯作为半导体材料制备的 OTFTs 器件表现出优越电学特性, 其迁移率达到 $3.0 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 达到 10^5 . 通过进一步降低介电层的表面粗糙度和优化多晶薄膜的生长条件, 将空穴迁移率进一步提高到 $5.0 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[21]. Koo 小组^[22]用 UV/O₃ 处理并五苯晶体管的丙烯酸类聚合物门电极, 器件的迁移率达到 $2.66 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Fleischli 等^[23]研究了并五苯晶体管的沟道长度及薄膜微观结构对器件性能的影响, 发现含有大晶粒短沟道器件的沟道迁移率达到 $10.2 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Jurchescu 等^[10,24]报道超高纯度的并五苯单晶器件用空间限制电流法测定的迁移率高达 $35.0 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 刘云圻等^[25]用价格低廉的石墨烯作为源漏电极制备出了基于并五苯的高性能薄膜晶体管, 该法显著改善了源漏电极与有机半导体间的接触, 提高了器件性能。

并五苯具有非常高的熔点且其难溶于芳香族溶剂, 在器件的制备中经常用真空热蒸镀成膜技术, 成本较高, 难以大规模制备, 这限制了并五苯场效应器件在商业上的应用. Brown 等^[26]用可溶性的 P5-TCB 作为前体旋涂在基底上, 通过加热(140~220 °C)使 P5-TCB 转化成并五苯(Scheme 5), 以该工艺制备出的场效应器件迁移率达到 $0.20 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Afzali 等^[27]用并五苯与 *N*-亚磺酰基烷基酰胺通过 Diels-Alder 反应制备了 P5-SIR, 这种前体易溶解在普通的溶剂中, 且在温和加热条件下就可以转换成并五苯(Scheme 5). 用 P5-SIR 作为前体, 经旋涂法制备出了均匀连续的并五苯薄膜, 进而制备出的场效应晶体管的迁移率达到 $0.068 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 2×10^5 .



Scheme 5

红荧烯(Rubrene), 即 5,6,11,12-四苯基并四苯, 其单晶结构及堆积行为见图 4^[28]. 沿 *b* 轴方向的相邻平行红荧烯分子呈显著的面对面堆积, 电子 π - π 轨道重叠部分显著增加, 分子间作用力更强. 2004 年, Sundar 等^[28]报道的以单晶红荧烯制备的薄膜晶体管, 沿 *a* 轴和 *b* 轴迁移率分别达到 15.4 和 $4.4 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 当使用 PMMA 做绝缘层及银作源漏电极时, 基于红荧烯的 OTFTs 器件表现出双极性的特性, 空穴迁移率为 $1.80 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 电子迁移率为 $0.011 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[29]. 由于红荧烯四个苯基取代基空间位阻的存在使得其在固态下倾向于无规则排列, 很难通过真空蒸镀及溶液成膜法制得高性能的场效应器件, Stingelin-Stutzmann 等^[30]将红荧烯、超高分子量的聚苯乙烯及玻璃态诱导剂二苯基蒽按一定比例溶解在甲苯中后旋涂在基底上, 制备出玻璃态膜后在 235~245 °C 下进行热处理获得了高质量的多晶红荧烯薄膜, 制备出的 OTFTs 的迁移率达 $0.7 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^6 .

红荧烯主要通过如 Scheme 6 路线合成^[31].

3.1.1.2 噻吩环类

噻吩是一种五元环结构, 在齐聚噻吩中相邻的噻吩单元呈锯齿型反式排列且相邻噻吩的 H 原子间几乎没有空间相互作用, 因此, 齐聚噻吩在固相下更容易形成高度平面的链结构和相邻分子间紧密的堆积(六噻吩的晶胞堆积图, 见图 5)^[10,32]. 通过调整齐聚噻吩分子的结构

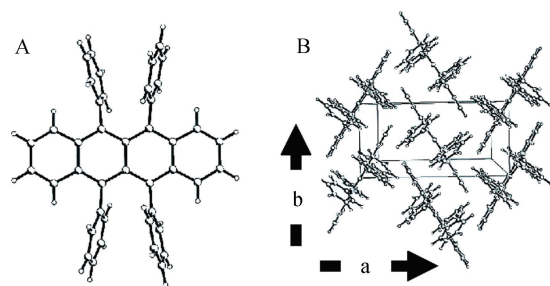
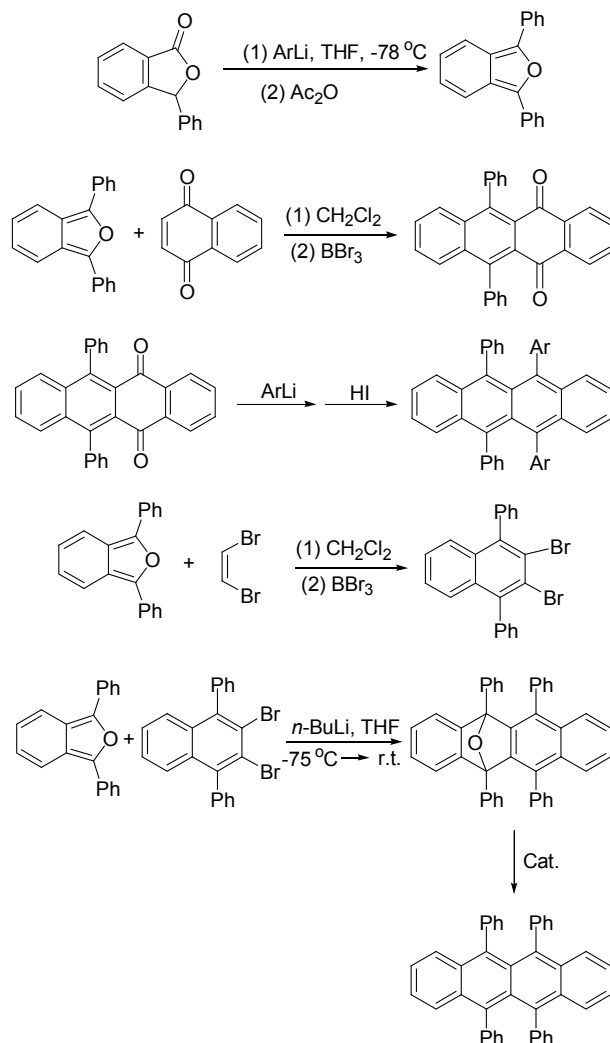


图 4 红荧烯单晶结构及其堆积行为

Figure 4 Molecular structure and packing behavior of rubrene



Scheme 6

构和长度可以控制其载流子的传输, 也可以通过在噻吩单元上引入不同的取代基及改变取代基链的长度来改善薄膜的有序性, 因此噻吩类材料被广泛应用在有机薄膜晶体管等对材料载流子迁移率有极高要求的光电器件中.

六噻吩(6T)及烷基取代的噻吩齐聚物(如 DH-6T, DH-4T)是研究较多的含噻吩环类半导体材料. Garnier

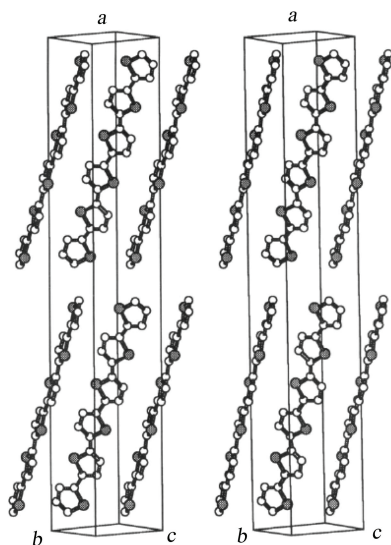


图5 六噻吩晶胞堆积立体图

Figure 5 Stereographic view of the sexithiophene unit cell

等^[33]首次制备出了基于 6T 的薄膜晶体管, 然而它们的迁移率仅为 $0.002 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 通过在 6T 上引入烷基基, 调节烷基链长度、器件结构和薄膜生长条件, 可以将迁移率提高到 $1.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[34].

Laquindanumd 小组^[35]以 2,3-二溴噻吩与 3-甲醛噻吩为起始原料经多步反应制备出苯并噻吩(BDT)并在基底温度 100°C 下通过气相沉积制备出晶体管, 其迁移率达到 $0.04 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Sirringhaus 小组^[36]报道了并三噻吩二聚体(TDT), 该二聚体形成面对面的 π 堆积结构, 空穴迁移率为 $0.05 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^8 . Takimiya 等^[37]用 1,4-二溴苯经三步反应合成出了 DPh-BDX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 制备出的 OTFTs 的迁移率最高达 $0.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}$, 随后该小组在 DPh-BDX 的基础上合成出了 DPh-BTBT, 在三氯十八硅烷(OTS)基底上制备出的器件迁移率达到 $2.00 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^7 ^[38]. Takimiya 等^[39]以 2-甲氧基萘的衍生物为原料合成出 DNTT 的一系列衍生物, 其中 3,10- C_{10} -DNTT 经气相沉积制备的 OTFTs 的迁移率达到 $8.0 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 2,9- C_{10} -DNTT 经溶液成膜制备的 OTFTs 的迁移率达到 $10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[40]. 胡文平等^[41]合成了并五噻吩并以它为半导体制备了场效应晶体管, 迁移率为 $0.045 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^3 . 裴坚等^[42]合成了一种新型可溶性的具有高度一维组装趋势的稠环噻吩化合物 **1**, 利用在二氯甲烷中获得的微米线采用溶液加工的方式制备了单根线的场效应的晶体管, 空穴迁移率高达 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Takimiya 等^[43]合成了线性中心对称的萘并噻吩衍生物 **2**, 器件的迁移率达 $1.5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 在空气中保存一个月仍具有良好的稳定性.

噻吩齐聚物具有较窄的能隙(E_g)和较高的最高占用分子轨道(HOMO)能级, 它们易被空气氧化, 导致器件稳定性下降, 具体表现为关态电流随时间逐渐增大, 开关比相应降低, 直至场效应特性消失. 因此, 不同的研究小组开始在噻吩环引入或并入不同的基团, 如苯、并苯、噻唑、茚、菲等, 以调节分子能级, 提高分子的稳定性^[10,44,45]. 例如, 在化合物 DS-4T 中^[46], 末端的苯环与中间的噻吩基团采用双键连接, 提高了分子的共平面性, 基于该化合物的 OTFTs 器件的迁移率最高可达 $0.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 而且还具有很好的稳定性. 在齐聚噻吩中引入菲, 可以获得迁移率达 $0.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 场效应器件且该器件性能在空气中一个月内基本保持不变^[10,47].

3.1.1.3 N 杂环类化合物

常见的 N 杂环类 p 型半导体材料主要有酞菁及卟啉类化合物. 酞菁化合物不仅具有提供 π - π 跃迁和电荷转移的平面大环体系, 还具有可与 π 轨道发生相互作用的 d 轨道, 这些结构特征有利于酞菁化合物分子内及分子间的电荷转移. 另外它还具有良好的热稳定性和易真空蒸镀成膜的特性, 所以酞菁类化合物是制备有机薄膜晶体管良好的半导体材料. 酞菁铜是研究最早的 p 型 N 杂环类半导体材料^[48], 其晶胞结构图 6^[49].

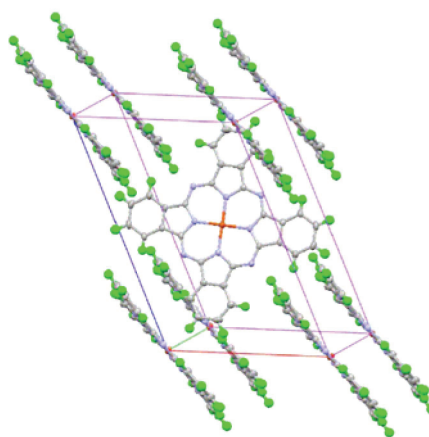


图6 酞菁铜晶胞堆积图

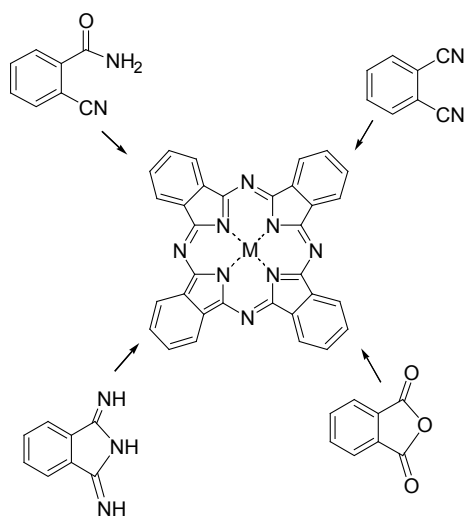
Figure 6 Packing diagram of copper phthalocyanine unit cell

研究发现, 酞菁铜单晶 OTFTs 器件的空穴迁移率的可达 $1.0 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[50]. 闫东航小组对酞菁类化合物作了深入研究, 通过介电层修饰、薄膜生长控制和采用双层酞菁材料, 可以制备空穴迁移率大于 $0.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 的 OTFTs 器件, 在空气中器件工作寿命超过 10000 h^[51]. 他们以 p-6P 作为诱导层, 经弱外延生长技术制备出了高度有序的半导体薄膜, 其晶体管器件的性能达到了单晶器件的水平, 其制备出的基于 ZnPc 的 OTFTs 的迁移率达到 $0.32 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[52]. 郭雪峰等^[53]在器件制备

过程中引入LB成膜技术, 构建了酞菁铜LB单分子膜的 OTFTs, 迁移率达 $0.04 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^6 .

Noh 等^[54]设计并合成了卟啉铂配合物, 通过调节基底温度可以控制卟啉铂分子在基底上的排列方式. 当分子与基底平行排列时, 基于该配合物分子的 OTFTs 器件的迁移率为 $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 当分子垂直于基底排列时, 其迁移率为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Ito 等^[55]设计并合成了四苯基卟啉, 迁移率达到 $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Checcoli 研究小组^[56]报道了使用 5,10,15,20-四苯基卟啉作为 p 型半导体材料应用于场效应晶体管的结果, 用溶液加工法制备的 OTFTs 器件的迁移率为 $0.007 \sim 0.012 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 由于卟啉类化合物对氧气比较敏感, 因此所有的器件的性能测试工作要在真空条件下进行, 给器件操作带来了一定的麻烦. Xu 研究小组^[57]使用朗格缪尔成膜技术制备了卟啉衍生物环[8]吡咯的 OTFTs 的器件. 环[8]吡咯分子拥有 30 个 π 电子体系, 具有较窄的能隙($0.63 E_g$), 在空气中能形成稳定的薄膜. 所制备的器件的迁移率达到 $0.68 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比 10^4 .

从 Linstead 早期对酞菁化合物的合成研究以来, 都是以 4 个异吡啶类小环如邻苯二腈, 二亚氨基异吡啶, 邻苯二甲酸酐等逐步缩合最终关环形成大环共轭结构的酞菁化合物的, 反应如 Scheme 7.



Scheme 7

目前常用的合成方法有以下几种:

(1) 苯酞尿素法^[61~63]: 即以尿素作为氨合剂, 在少量钼酸铵催化下, 加入适量的盐如无水硫酸钠作助熔剂, 使邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酰胺在高温下与金属卤化物或氧化物进行反应合成金属酞菁配合物. 该法合成方法简便, 但产率不高, 产物一般杂质较多, 往往带有少量的钼酞菁, 需反复分离纯化.

(2) 邻苯二甲腈法^[64~66]: 邻苯二甲腈或其衍生物与

金属卤化物(或金属, 金属卤化物等)在高沸点的惰性溶剂(如硝基苯, 二元醇, 氯苯等)中, 钼酸铵为催化剂, 环合得到金属酞菁配合物. 此种方法反应温度较固相法低, 但也同样杂质多, 纯化方法繁杂等缺点.

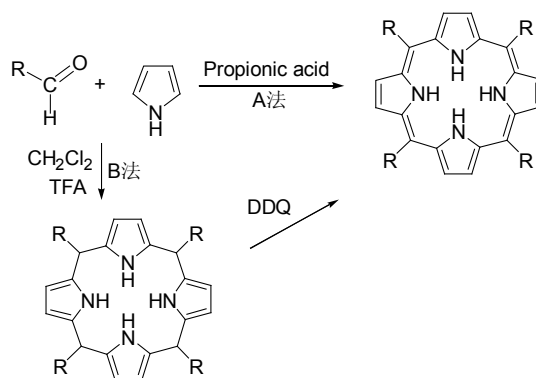
(3) DBU 液相催化法^[67,68]: 1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7 烯(简称 DBU)是一种强有机碱, 将它作为催化剂用于以邻苯二甲腈或其衍生物为原料的金属酞菁配合物的合成. 与前两种方法相比, 此法反应温度低, 反应进行完全, 副反应少, 因此分离纯化也较简单.

制备金属酞菁配合物的另一种途径是先制备钠酞菁或锂酞菁, 再经过无机酸处理, 可脱去金属得到无金属酞菁, 然后再与其他的金属盐反应得到相应的金属酞菁配合物^[69]. 有时也通过钠酞菁或锂酞菁与金属盐直接置换制得所需的金属酞菁, 但由于锂酞菁和钠酞菁的合成与纯化有一定的难度, 因此限制了本方法的应用, 一般说来, 插入配位法作为模板法的补充, 用于一些难以直接合成的元素酞菁, 如银、铅、磷、砷酞菁等.

卟啉的合成方法主要有:

(1) Adler-Longo 法(A): 1967 年, Adler 和 Longo 等^[70]使苯甲醛和吡咯在丙酸中回流 30 min, 生成了四苯基卟啉. 按此方法可以将种类繁多的取代苯甲醛转化为相应的 5,10,15,20-四取代苯基卟啉. 如果采用两种取代苯甲醛, 控制其配比, 可以制备混杂取代的不对称卟啉. 该法操作简单, 条件温和, 但目的产物收率低, 提纯困难.

(2) Lindsey 合成法(B): Lindsey 合成法^[71]是在形成卟啉的过程中先生成卟啉原中间体, 然后用二氯二腈基苯醌(DDQ)或四氯苯醌将卟啉原氧化得到最终产物卟啉(Scheme 8). 此方法可以合成某些对空气比较敏感的卟啉, 分离容易, 反应浓度低, 但反应放大效果不好且反应条件比较苛刻.



Scheme 8

(3) 微波诱导法(C): 1992 年法国化学家 Petit 等^[72]将苯甲醛、吡咯的混合液吸附在无机酸性固体载体上, 利用载体酸性催化剂作用, 在微波诱导下合成了 TPP, 产

率为 9.50%。同样, 刘云等^[73]以硝基苯甲酸为催化剂, 在微波炉中反应 20 min, 以 42% 的收率制得了卟啉化合物。该法操作简单、反应温和、时间短、易分离纯化。

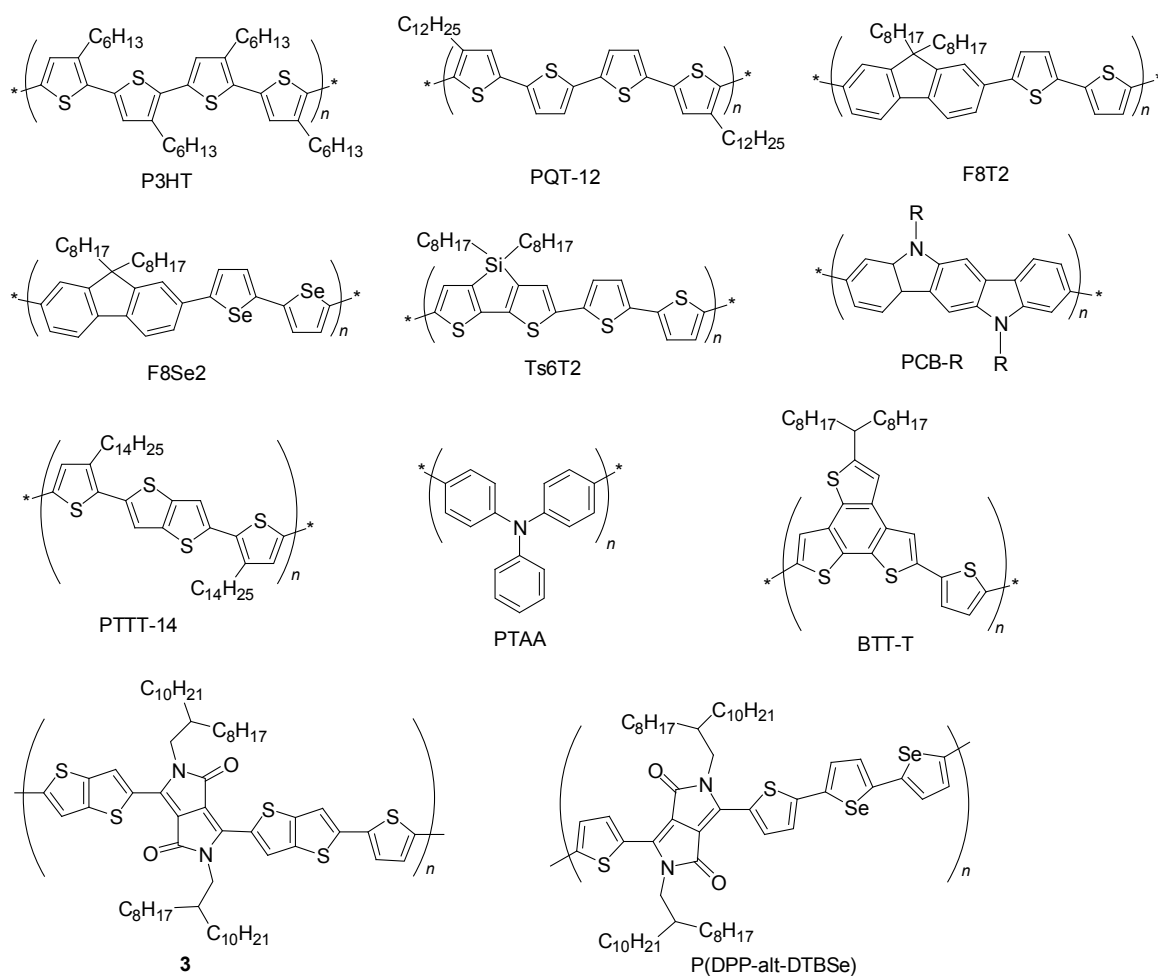
3.1.2 聚合物分子

聚合物半导体具有以下优点: 易于制备和分离、可以用旋涂、打印和丝网印刷等溶液方法代替真空蒸镀制备器件, 因此聚合物半导体受到人们的关注。常见的 p 沟道有机聚合物半导体见 Scheme 9。表 2 列出了一些 p 沟道有机聚合物半导体材料在 OTFTs 中的性能参数。

含噻吩聚合物是目前最主要的高迁移率 OTFTs 聚合物半导体材料。头-尾立构规整的聚(3-己基噻吩)(P3HT)是这类聚合物的典型代表。Sirringhaus 等^[74]报道了基于 P3HT 的 OTFTs 器件的迁移率达到 $0.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 场效应行为强烈依赖于成膜所使用的溶剂, 这限制了其在 OTFTs 中的使用。同时, P3HT 薄膜在空气中不稳定, 必须在 N_2 下才能获得高迁移率的 OTFTs。为解决这一问题, Ong 等^[75]通过调节烷基数目和取代位置开发了一种新型聚合物 PQTs, 其中基于 PQT-12 的 OTFTs 在空气中的迁移率为 $0.14 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大

于 10^7 。McCulloch 等^[76]采用相同的方法引入 $\text{C}_{14}\text{H}_{25}$ 合成出了 PTTT-14, 该聚合物具有良好的液晶行为, 高度有序的形态且能形成大面积的晶域。基于 PTTT-14 的 OTFTs 在干燥 N_2 中的迁移率达到 $0.20 \sim 0.70 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 器件静置存放具有良好的稳定性。Nielsen 等^[77]设计并合成了含苯三噻吩(BTT)结构单元的共聚物 BTT-T, 平面 BTT 单元能形成良好的面堆积构型, 制备的场效应器件的空穴迁移率达 $0.24 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 。Bronstein 等^[78]合成了一种新型的噻吩类聚合物 **3**, 噻吩并噻吩单元的引入使分子的共平面性增加, HOMO 离域化程度更高, 有利于分子内电荷的跃迁, 制备出的场效应器件的空穴迁移率达到 $1.95 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 。Choi 等^[79]合成了新型的 π - π 共轭的共聚物 P(DPP-alt-DTBS), 该化合物具有良好的溶解性, 器件的空穴迁移率达到 $1.5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比达 10^6 。

另一类具有代表性的聚合物半导体是聚含氟噻吩。Sirringhaus 等^[80]合成的 F8T2 是具有向列型液晶性质的共轭聚合物半导体, 可用喷墨打印成膜技术制备器件, 其迁移率达 $0.02 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^5 。随后, Kim



Scheme 9

表 2 部分 p 沟道有机聚合物半导体材料的晶体管性能参数

Table 2 Summary of the OTFTs performance of some representative polymeric p-channel semiconductors

Semiconductors	$\mu/[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
P3HT ^[74]	0.10	10^6
PQT-12 ^[75]	0.14	10^7
PTTT-14(N ₂) ^[76]	0.70	10^7
BTT-T ^[77]	0.24	$\approx 10^6$
Compound 3 ^[78]	1.95	$\approx 10^5$
P(DPP- <i>alt</i> -DTBSe) ^[79]	1.5	10^6
F8T2 ^[80]	0.02	10^5
F8Se2 ^[81]	0.012	—
Ts6T2 ^[82]	0.06	10^5
PCB-R ^[83]	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	$10^2 \sim 10^5$
PTAA ^[84]	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	—

等^[81]用 Se 取代了噻吩环上的 S 元素合成了 F8Se2, 用溶液成膜法制备基于 F8Se2 的 OTFTs 器件的空穴迁移率为 $0.012 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 阈值电压为 -4.00 V . 为了提高器件的稳定性, Usta 等^[82]在 F8T2 的基础上, 开发出了 Ts6T2, 其硅杂环戊二烯的碳硅键 σ^* 轨道与碳碳双键的 π^* 轨道相互作用降低了该聚合物的 LUMO 能级, 制备的基于 Ts6T2 的 OTFTs 器件在空气中的穴迁移率为 $0.06 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 5.00×10^5 .

3.2 n 型半导体

与 p 型有机半导体相比, n 型有机半导体材料相对较少. 主要是由于 n 型半导体材料对氧和湿度很敏感, 极不稳定, 而且迁移率也相对较低. 但高性能的 n 型半导体材料是制备 p-n 结和互补逻辑电路必不可少的材料, 因此研究高性能的 n 型材料具有重要的意义.

在有机半导体分子中引入强吸电子基团, 如氟取代基、含氟烷基、氰基等, 有利于电子的有效注入, 降低 LUMO 能级, 提高材料的稳定性, 是将有机半导体材料从 p 型转变成 n 型的一条有效途径. Scheme 10 列出了一些常见的 n 沟道有机半导体材料. 表 3 列出了一些 n 沟道半导体材料在 OTFTs 中的性能参数.

3.2.1 酞型化合物

TCNQ 是研究较早的 n 型半导体材料之一, 在掺杂了 DBTTF 后, 其电子迁移率由 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 提高到了 $1.00 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[85]. Chesterfield 等^[86]合成出的以聚噻吩为基础的酞型化合物 DCMT, 该分子末端共含有 4 个氰基, 氰基的强吸电子能力使得体系的 LUMO 能级相对较低, 使得电子的注入和传输成为可能. 该化合物晶体成规整的面对面堆积构型^[87](图 7), 电子迁移率和开关比分别为 $0.20 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 10^5 . 当器件基底温度超过 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 该化合物又表现出双极性特性, 空穴迁移率为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 电子迁移率却小于 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 该分子是第一个发现具有双极性的单一分子^[88].

表 3 部分 n 沟道有机半导体材料的晶体管性能参数

Table 3 Summary of the OTFTs performance of some representative n-channel organic semiconductors

Semiconductor	$\mu/[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
TCNQ ^[85]	1.00	—
DCMT ^[86]	0.20	10^5
Compound 6 ^[88]	0.18	—
C60 ^[89]	0.30	—
C60-PCBM ^[90]	1.00×10^{-2}	10^3
C84 ^[92]	0.5×10^{-3}	10^{-3}
PTCDI-8 ^[96]	1.70	10^7
PTCDI-13 ^[97]	2.10	10^5
PTCDIF-CN ₂ ^[98]	0.64	10^4
NTCDI-8 ^[102]	0.65	10^8
NDI2-DTP ^[103]	1.5	—
DFH4T ^[104]	0.06	10^5
DFHCO4T ^[105]	0.60	10^7
DFPCO4T ^[106]	0.45	10^8
CuPcF ₁₆ ^[52]	0.11	10^5
Compound 4 ^[108]	0.17	10^7
Compound 5 ^[109]	0.07	10^8
TIFDMT ^[110]	0.01-0.16	$10^7 \sim 10^8$
H ₂ TTDPz ^[111]	7.2×10^{-4}	10^4
F-P5 ^[112]	0.11	10^7

Zhu 等^[89]合成了二氰亚甲基取代的酞型半导体材料 6, 溶液成膜法制备的场效应器件的电子迁移率达到 $0.9 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 且具有良好的稳定性, 在空气中放置 12 周后, 电子迁移率仍高于 $0.18 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.

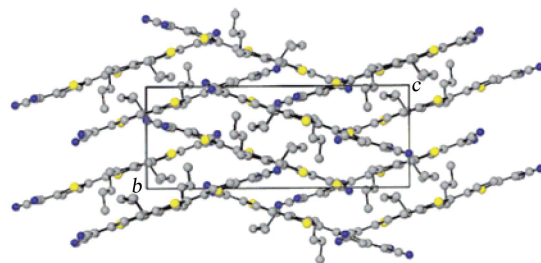
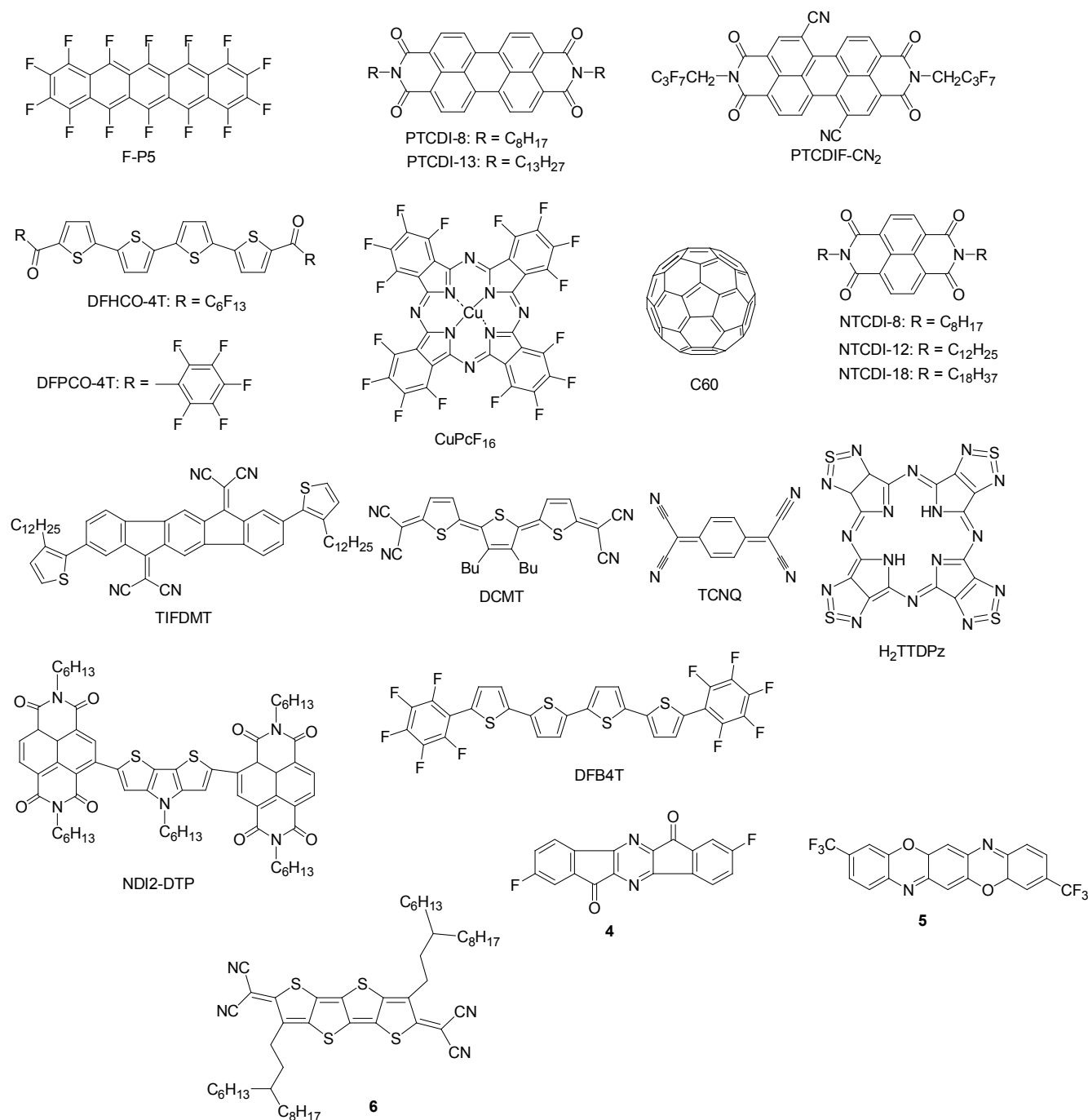


图 7 DCMT 晶胞堆积图

Figure 7 Packing diagram of DCMT unit cell

3.2.2 富勒烯 C60 及衍生物

C60 在空气中不稳定, 基于该化合物的场效应器件的操作大多是在真空条件进行, 其电子迁移率最高为 $0.08 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 随后, Haddon 小组^[90]在 C60 沉积之前将 SiO₂ 基底用四(乙氨基)乙烯处理, 电子迁移率达到 $0.30 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. C60 溶解度差限制了其在场效应器件中的应用, 许多研究小组开始试图设计可溶性的 C60 衍生物半导体材料. Yang 等^[91]设计合成的 C60 的亚甲基衍生物 PCBM, 可用溶液成膜法制备 OTFTs 器件, 电子迁移率分别达到 $1.00 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Itaka 等^[92]用单层



Scheme 10

的并五苯薄膜作为缓冲层覆盖在场效应器件的绝缘层上, 电子迁移率达到 $4.90 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Anthopoulos 等^[93]制备了基于可溶性 C84 的衍生物[84]PCBM 的 OTFTs 器件, 该器件在空气中较稳定, 迁移率为 $0.50 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.

3.2.3 茚和萘酰亚胺类化合物

萘酐(NTCDA)和茚酐(PTCDA)是传统的 n 型材料, 具有平面共轭结构. 在此基础上合成出的不同结构的萘酰亚胺(NTCDI)和茚酰亚胺(PTCDI)类材料一直是人们研究的重点. 陈红征等^[94]研究了氟代位置对茚酰亚胺

电子传输性能的影响, 氟代后载流子的迁移率没有明显的提高, 但器件的空气稳定性有明显提高. 从手套箱进入空气后, *N,N'*-二苯基-3,4,9,10-茚四羧基二酰亚胺(DPP)制备的器件的迁移率下降了 85%, 而 *N,N'*-二(3-氟代苯基)-3,4,9,10-茚四羧基二酰亚胺(D3MFPP)制备的器件的迁移率只下降了 40%左右. Malenfant 研究小组^[95]对 PTCDI 的衍生物 PTCDI-8 进行了详细研究, 通过优化沉积条件, 在真空条件下测得基于 PTCDI-8 的 OTFTs 的迁移率高达 $0.60 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Chesterfield 等^[96]用聚(α -甲基苯乙烯)钝化 SiO₂ 衬底, 器件的迁移率和开关比分

别为 $1.70 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 10^7 . Tatemichi 等^[97]报道了基于 PTCDI-13 的 OTFTs 器件, 在经过 140°C 的热处理后其迁移率高达 $2.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Jones 等^[98]合成了含氰基及氟烷基的 PTCDF-CN₂ 衍生物, 其在单晶中呈错位面对面堆积, 基于该化合物制备的器件具有较低的阈值电压和良好的稳定性, 迁移率和开关比分别高达 $0.64 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 10^4 . Facchetti 等^[99]通过改善溶液成膜方式制备出了高度结晶 PTCDF-CN₂ 薄膜, 器件在空气中的电子迁移率高于 $1 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. An 等^[100]报道的两种茚类化合物 PDI1 和 PDI2 具备高度有序的液晶相, 制备的器件在室温条件测得单电子迁移率为 $1.30 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.

Katz 等^[101]在 NTCDI 的 N 原子引入为 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CF}_3$ 后发现该化合物具有良好的溶解性, 能够有效阻止 O_2 的扩散, 在空气中测得的迁移率大于 $0.10 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 2008 年, See 等^[102]通过一步法合成了 OTFTs 性能较好的化合物 NTCDI-8, 在未对 SiO_2 衬底处理前, 电子迁移率为 $0.40 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 对衬底处理后电子迁移率则高达 $0.65 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 电流开关比也达到 10^8 , 这在以前 n 型半导体材料中很少报道. 随后, Marder 等^[103]在两分子的 NTCDI 间引入共轭结构的桥联基团合成了 NDI2-DTP, 通过溶液成膜制备的器件的电子迁移率达到 $1.5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.

3.2.4 噻吩类衍生物

Facchetti 等^[104]首次将全氟烷基低聚噻吩应用于 n 型半导体中, 发现基于四聚噻吩衍生物的器件电子迁移率在真空条件下高达 $0.20 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比也达到 10^6 . 他们还通过在齐聚噻吩中引入全氟苯取代基得到化合物 DFH4T, 其迁移率在真空条件下可达 $0.06 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 为改善这类化合物在空气中的稳定性, Marks 等^[105]在噻吩与氟烷基链间引入羰基, 以增加侧链的吸电子能力, 研究表明这类低聚物在真空测得的电子迁移率最高可达 $0.60 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^7 , 即使在空气中电子迁移率也能达到 $0.02 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. 在噻吩环与全氟苯基间引入羰基合成了 DFPCO4T, 该化合物具有良好的结晶性, 可以形成高度有序的结晶薄膜, 利用真空蒸镀法制备的场效应器件的迁移率达 $0.45 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比大于 10^8 ^[106].

3.2.5 稠杂环类化合物

全氟酞菁铜是在空气中比较稳定的一类 n 型 OTFTs 材料, Yan 等^[52]通过弱外延成膜技术, 制备出的 OTFTs 器件的迁移率高达 $0.11 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Li 等^[107]以四氟邻苯二甲腈为原料通过液相法合成了全氟酞菁铜, 制备的场效应器件的迁移率达到了 $0.07 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Nakagawa 等^[108]合成了氟化的二吡啶噻吩二酮 4 (Scheme 10), 基于该化合物的器件的电子迁移率和开关比分别为 0.17

$\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 1×10^7 . Di 等^[109]合成出了三氟甲基三苯二噻吩化合物 5 (Scheme 10), 稳定性很好, 器件迁移率为 $0.07 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Marks 等^[110]合成了 n 型半导体材料 TIFDMT, 具有较好的稳定性和溶解性. 基于 TIFDMT 的器件的电子迁移率和电流开关比分别高达 $0.16 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 1×10^8 . 空穴迁移率为 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^4 . Ito 等^[111]制备出了高度取向的 H_2TDPz 薄膜, 并研究了该化合物的 n 型半导体行为, 制备出的场效应器件的电子迁移率为 $7.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^4 .

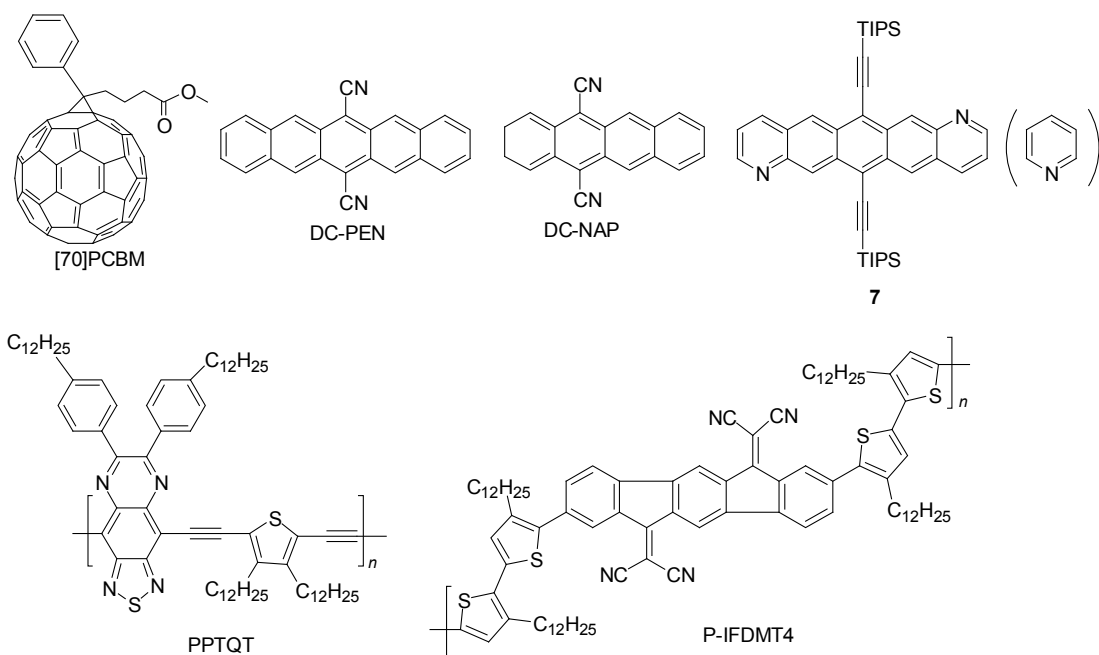
3.3 双极性半导体

双极性有机半导体材料可同时传输空穴和电子两种载流子, 可降低互补逻辑电路制造的工艺难度 (Scheme 11). 自 2003 年第一个双极性有机半导体材料被发现^[87], 此后关于高性能的双极性半导体材料的报道却很少. 随后, Anthopoulos 等^[113]报道了 C70 的衍生物 [70]PCBM 的双极性, 空穴和电子迁移率都低于 $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, Marks 等^[110]合成了 P-IFDMT4, 具有较好的稳定性和溶解性, 基于该聚合物的器件的电子和空穴迁移率为 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^4 . Zhang 等^[114]用 N 原子取代了并五苯上的 H 原子合成了新型的并五苯衍生物 7, 器件的空穴和电子迁移率分别为 0.11 和 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 开关比为 10^4 , 这为合成高性能的双极性有机半导体材料提供了一条新途径. Baumgarten 等^[115]首次合成了在聚合物骨架上含有碳碳三键的双极性半导体材料 PPTQT, 制备的场效应晶体管的空穴和电子迁移率分别为 0.028 和 $0.042 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. Nakayama 等^[116]在并四苯及并五苯分子上引入强吸电子基团氰基合成出了 DC-NAP 及 NC-PEN, 基于这两种化合物制备出的器件具有双极性特性.

双极性半导体材料也可以通过 p 型和 n 型有机半导体材料复合得到. Meijer 等^[117]将 P3HT (p 型半导体) 和 PCBM 共混形成相互穿插的网状体系, 以该体系作有源层, Au 作源、漏电极, 制备的器件的空穴和电子迁移率分别为 3×10 和 $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 并且他们认为双极性是有机半导体材料的一般属性. 用该法制备的场效应器件的载流子迁移率较低, 且 n 型的实现必须在真空中, Shkumov 等对此做了改进, 他们利用并二噻吩衍生物作 p 型半导体和 PCBM 共混得到了双极性半导体, 并用 OTS 处理 SiO_2 绝缘层, 制备的器件电子和空穴的迁移率分别达 9×10^{-3} 和 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 比 Meijer 等的结果有所提高^[117,118].

4 结论与展望

虽然有机半导体材料的研究取得了巨大进展, 但仍



Scheme 11

有许多问题需要解决, 主要包括: 有机半导体材料大多数为 p 型, n 型的较少, 材型过于单一; 具备高迁移率且在空气稳定存在的半导体材料缺乏; 大多数有机半导体材料难溶且不易熔化, 很难使用溶液成膜技术制备器件; 设计合成具有双极性传输性质的有机半导体材料。尽管 OTFTs 还存在一些问题, 但 OTFTs 具有质轻、价廉、柔韧性好等优点, 在各种显示装置以及存储器件方面显示了较好的应用前景。随着研究的不断深入, 其良好的应用前景必将显现出来, 并有望成为电子器件的新一代产品。

References

- [1] Shen, L.; Liu, Q.; Zhang, H. F.; Zhang, C. X.; Deng, J. C.; Yang, L. Y.; Hua, Y. L.; Yin, S. G. *Mater. Rev.* **2006**, (4), 8 (in Chinese). (申霖, 刘倩, 张贺丰, 张彩霞, 邓家春, 杨利营, 华玉林, 印寿根, 材料导报网刊, **2006**, (4), 8.)
- [2] Liu, X.; Deng, Z. B.; Wang, Z. T.; Cui, X. Y.; Jia, Y. *Advanced Display* **2007**, (12), 54 (in Chinese). (刘翔, 邓振波, 王章涛, 崔祥彦, 贾勇, 现代显示, **2007**, (12), 54.)
- [3] Yan, X.; Wang, J.; Wang, H.; Wang, H.; Yan, D. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 053510.
- [4] Ye, R.; Baba, M.; Suzuki, K.; Mori, K. *Thin Solid Films* **2009**, 517, 3001.
- [5] Ye, R.; Bara, M.; Ohta, K.; Suzuki, K. *Solid-State Electron.* **2010**, 54, 710.
- [6] Wang, J.; Wang, H.; Yan, X.; Huang, H.; Yan, D. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 407, 87.
- [7] Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, 10, 30.
- [8] Liu, C. B. *Ph.D. Dissertation*, Fudan University, Shanghai, **2005** (in Chinese). (刘承斌, 博士学位论文, 复旦大学, 上海, **2005**.)
- [9] da Silva Filho, D. A.; Kim, E.; Brédas, J. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1073.
- [10] Geng, Y. H.; Tian, H. K. *J. Mol. Sci.* **2005**, 21(6), 15 (in Chinese). (耿延侯, 田洪坤, 分子科学学报, **2005**, 21(6), 15.)
- [11] Jihmei, L.; Harold, H. J. *Org. Chem.* **1987**, 52(22), 4833.
- [12] Vogel, K. M.; Vogel, US 20030100779, **2003** [Chem. Abstr. **2003**, 139, 6688].
- [13] Zhang, L. P. *M.S. Thesis*, Zhengzhou University, Henan, **2007** (in Chinese). (张立攀, 硕士论文, 郑州大学, 河南, **2007**.)
- [14] Vets, N.; Smet, M.; Dehaen, W. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45(39), 7287.
- [15] Carswell, D. J.; Ferguson, J.; Lyons, L. E. *Nature* **1954**, 173, 736.
- [16] Rang, Z.; Haraldsson, A.; Kim, D. M.; Ruden, P. P.; Nathan, M. I.; Chesterfield, R. J.; Daniel Frisbie, C. D. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2731.
- [17] Klauk, H.; Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices* **1999**, 46, 1258.
- [18] Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1991**, 41, 1127.
- [19] Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices Lett.* **1997**, 18, 606.
- [20] Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 5259.
- [21] Kelley, T. W.; Muryes, D. V.; Baude, P. F.; Smith, T. P.; Jones, T. D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, 771, L6.5.1~L6.5.11.
- [22] Koo, J. B.; Kang, S. Y.; You, I. K.; Suh, K. S. *Solid-State Electron.* **2009**, 53, 621.
- [23] Fleischli, F. D.; Sidler, K.; Schaer, M.; Savu, V.; Brugger, J.; Zuppiroli, L. *Org. Electron.* **2011**, 12, 336.
- [24] Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3061.
- [25] Di, C.-A.; Wei, D.; Yu, D.; Liu, Y.; Guo, Y.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3289.
- [26] Brown, A. R.; Pomp, A.; de Leeuw, D. M.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K. *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 2136.

- [27] Afzali, A.; Kagan, C. R.; Traub, G. P. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 490.
- [28] Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. *Science* **2004**, *303*, 1644.
- [29] Takahashi, T.; Takenobu, T.; Takeya, J.; Iwasa, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 033505.
- [30] Stingelin-Stutzmann, N.; Smlts E.; Wondergem, H.; Tanase, G.; Blom, P.; Smith, P.; de Leeuw, D. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 601.
- [31] Dodga, J. A.; Bain, J. D.; Chamberlin, A. R. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4190.
- [32] Horowitz, G.; Bachet, B.; Yassar, A.; Lang, P.; Demanze, F.; Fave, J.-L.; Garnier, F. *Chem. Mater.* **1996**, *7*, 1337.
- [33] Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- [34] Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Webber, W. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
- [35] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 36.
- [36] Li, X.-C.; Sirringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. J.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206.
- [37] Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Niihara, N.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5084.
- [38] Takimiya, K.; Ebata, H.; Sakamoto, K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604.
- [39] Niimi, K.; Kang, M. J.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*(13), 3430.
- [40] Nakayama, K.; Hirose, Y.; Soeda, J.; Yoshizumi, M.; Uemura, T.; Uno, M.; Li, W.; Kang, M. J.; Yamagishi, M.; Okada, Y.; Miyazaki, E.; Nakazawa, Y.; Nakao, A.; Takimiya, K.; Takeya, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1626.
- [41] Xiao, K.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, W.; Wang, F.; Gao, J.; Qiu, W.; Ma, Y.; Cui, G.; Chen, S.; Zhan, X.; Yu, G.; Qin, J.; Hu, W.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(38), 13281.
- [42] Zhou, Y.; Liu, W.-J.; Ma, Y.; Wang, H.; Qi, L.; Cao, Y.; Wang, J.; Pei, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12386.
- [43] Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Nakao, A.; Yamagishi, M.; Takeya, J.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5024.
- [44] Ichikawa, M.; Yanagi, H.; Shimizu, Y.; Hotta, S.; Suganuma, N.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1272.
- [45] Mohapatra, S.; Holmes, B. T.; Newman, C. R.; Prendergast, C. F.; Frisbie, C. D.; Ward, M. D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 605.
- [46] Videlot-Ackermann, C.; Ackermann, J.; Brisset, H.; Kawamura, K.; Yoshimoto, N.; Raynal, P.; Kassmi, A. E.; Fages, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16346.
- [47] Tian, H.; Wang, J.; Shi, J.; Yan, D.; Wang, L.; Geng, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3026.
- [48] Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 066.
- [49] Jiang, W.; Wang, X.; Chang, Y.; Yua, S.; Ma, C.; Ye, K.; Cheng, C.; Du, G. *J. Cryst. Growth* **2006**, *290*, 544.
- [50] Zeis, R.; Siegrist, T.; Kloc, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 022103.
- [51] Zhang, J.; Wang, J.; Wang, H.; Yan, D. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 142.
- [52] Wang, H.; Zhu, F.; Yang, J.; Geng, Y.; Yan, D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2168.
- [53] Cao, Y.; Wei, Z.; Liu, S.; Gan, L.; Guo, X.; Xu, W.; Steigerwald, M. L.; Liu, Z.; Zhu, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6319.
- [54] Noh, Y. Y.; Kim, J. J.; Yoshida, Y.; Yase, K. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 699.
- [55] Ito, S.; Murashima, T.; Ono, N.; Uno, H. *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1661.
- [56] Checchi, P.; Conte, G.; Salvatori, S.; Paolesse, R.; Bolognesi, A.; Berliocchi, A.; Brunetti, F.; D'Amico, A.; Di Carlo, A.; Lugli, P. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 261.
- [57] Xu, H.; Yu, G.; Xu, W.; Xu, Y.; Cui, G.; Zhang, D.; Liu, Y.; Zhu, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 5391.
- [58] Hajlaoui, M. E.; Garnier, F.; Hassine, L.; Kouki, F.; Bouchriha, H. *Synth. Met.* **2002**, *129*, 215.
- [59] Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(41), 13480.
- [60] Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(19), 8716.
- [61] Shaabani, A.; Maleki-Moghaddam, R.; Maleki, A.; Rezayan, A. H. *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 279.
- [62] Siejak, A.; Wróbel, D.; Ion, R. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 180.
- [63] Tan, T.-F.; Wang, S.-R.; Bai, X.; Li, X.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*, 1167 (in Chinese).
(谈廷凤, 王世荣, 白翔, 李祥高, 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 1667.)
- [64] Qiu, T.; Xu, X.; Liu, J.; Qian, X. *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 127.
- [65] Ma, C.; Ye, K.; Yu, S.; Du, G.; Zhao, Y.; Cong, F.; Chang, Y.; Jiang, W.; Cheng, C.; Fan, Z.; Yu, H.; Li, W. *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 141.
- [66] Wang, W.-B.; Li, X.-G.; Wang, S.-R.; Hou, W. *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 38.
- [67] Peng, Y.; Zhang, H.; Wu, H.; Huang, B.; Gan, L.; Chen, Z. *Dyes Pigm.* **2010**, *87*, 10.
- [68] Tempesti, T. C.; Alvarez, M. G.; Durantini, E. N. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 6.
- [69] Yabaş, E.; Sülü, M.; Saydam, S.; Dumludağ, F.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 340.
- [70] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*(2), 476.
- [71] Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*(41), 4969.
- [72] Petit, A.; Loupy, A.; Momenteaub, M. *Synth. Commun.* **1992**, *22*(8), 1137.
- [73] Liu, Y.; Xu, T. K.; Xiao, D. B.; Zhang, J.; Sun, Y. E. *J. Beijing Institute Light Ind.* **1998**, *16*(4), 37 (in Chinese).
(刘云, 徐同宽, 肖德宝, 张军, 孙玉娥, 北京轻工业学院学报, **1998**, *16*(4), 37.)
- [74] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [75] Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *126*, 3378.
- [76] McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328.
- [77] Schroeder, B. C.; Nielsen, C. B.; Kim, Y. J.; Smith, J.; Huang, Z.; Durrant, J.; Watkins, S. E.; Song, K.; Anthopoulos, T. D.; McCulloch, I. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4025.
- [78] Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Tuladhar, P. S.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272.
- [79] Ha, J. S.; Kim, K. H.; Choi, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10364.
- [80] Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.;

- Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.
- [81] Kim, Y.; Lim, E.; Kang, I.-N.; Jung, B.-J.; Lee, J.; Koo, B. W.; Do, L.-M.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4081.
- [82] Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034.
- [83] Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6521.
- [84] Majewski, L. A.; Schroeder, R.; Grell, M. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1017.
- [85] Takahashi, Y.; Hasegawa, T.; Abe, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 63504.
- [86] Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank E. C.; Haukaas M. H.; Mann K. R.; Miller L. L.; Frisbie C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
- [87] Pappenfus, T. M.; Chesterfield, R. J.; Frisbie, C. D.; Mann, K. R.; Casado, J.; Raff, J. D.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184.
- [88] Chesterfield, R. J.; Newman, C. R.; Pappenfus, T. M.; Ewbank, E. C.; Haukaas, M. H.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1278.
- [89] Wu, Q.; Li, R.; Hong, W.; Li, H.; Gao, X.; Zhu, D. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3138.
- [90] Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; Palstra, T. T. M.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121.
- [91] Yang, C.; Kim, J. Y.; Cho, S.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6444.
- [92] Itaka, K.; Yamashiro, M.; Yamaguchi, J.; Haemori, M.; Yaginuma, S.; Matsumoto, Y.; Kondo, M.; Koinuma, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1713.
- [93] Anthopoulos, T. D.; Kooistra, F. B.; Wondergem, H. J.; Kronholm, D.; Hummelen, J. C.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1679.
- [94] Huang, J. C.; Yang, L. G.; Mo, X.; Shi, M. M.; Wang, M.; Chen, H. *Z. Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*(11), 1051 (in Chinese). (黄嘉驰, 杨立功, 莫雄, 施敏敏, 汪茫, 陈红征, 化学学报, **2007**, *65*(11), 1051.)
- [95] Malenfant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2571.
- [96] Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Christopher, R. N.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- [97] Tatemichi, S.; Ichikawa, M.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112108.
- [98] Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363.
- [99] Soeda, J.; Uemura, T.; Mizuno, Y.; Nakao, A.; Nakazawa, Y.; Facchetti, A.; Takeya, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3681.
- [100] An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580.
- [101] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478.
- [102] See, K. C.; Landis, C.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3609.
- [103] Polander, L. E.; Tiwari, S. P.; Pandey, L.; Seifried, B. M.; Zhang, Q.; Barlow, S.; Risko, C.; Brédas, J.-L.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3408.
- [104] Facchetti, A.; Mushrush, M.; Marks, T. J.; Yoon, M.-H.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13859.
- [105] Yoon, M. H.; DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [106] Letizia, J. A.; Facchetti, A.; Stern, C. L.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13476.
- [107] Ma, F.; Wang, S.-R.; Li, X.-G.; Yan, D.-H. *Chin. Phys. Lett.* **2011**, *28*(11), 118501.
- [108] Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.-I.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2615.
- [109] Di, C.-A.; Li, J.; Yu, G.; Xiao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y.; Qian, X.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3025.
- [110] Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8580.
- [111] Miyoshi, Y.; Fujimoto, T.; Yoshikawa, H.; Matsushita, M. M.; Awaga, K.; Yamada, T.; Ito, H. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 239.
- [112] Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(26), 8138.
- [113] Anthopoulos, T. D.; Cantatore, E.; Alma, J.; Hummelen, J. C. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 054503.
- [114] Liu, Y.-Y.; Song, C.-L.; Zeng, W.-J.; Zhou, K.-G.; Shi, Z.-F.; Ma, C.-B.; Yang, F.; Zhang, H.-L.; Gong, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349.
- [115] Dallos, T.; Beckmann, D.; Brunklaus, G.; Baumgarten, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13898.
- [116] Katsuta, S.; Miyagi, D.; Yamada, H.; Okujima, T.; Mori, S.; Nakayama, K.-I.; Uno, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*(6), 1454.
- [117] Meijer, E. J.; Deleeuw, D. M.; Setayesh, S.; Van Veenendaal, E.; Huisman, B.-H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 678.
- [118] Shkunov, M.; Simms, R.; Heeney, M.; Tierney, S.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2608.

(Qin, X.)