

共轭聚合物侧链改性及其在场效应晶体管的应用

任晓蕊^{1,2}, 秦铭聪^{1,2}, 张宇贝^{3,4}, 刘荷花^{3,5}, 姜 哲^{3,5}

(1. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;
3. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 4. 中国科学院空间应用工程与
技术中心, 北京 100094; 5. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510640)

摘要: 聚合物场效应晶体管在柔性显示和可穿戴电子设备等领域具有重要应用前景。其中, 高性能聚合物半导体材料的设计与合成是本领域重点研究方向。大量研究表明, 共轭聚合物半导体材料的侧链不仅能够增加溶解性, 还会影响高分子链的排列取向和堆积方式, 进而影响半导体薄膜的形貌和性能。本文综述了近几年关于共轭聚合物侧链改性的研究进展, 包括改变侧链长度或位置、改变支点位置、用直链取代支链、用官能团修饰侧链等方面。重点介绍了侧链改性对共轭聚合物结晶过程及电荷传输性能的影响, 并对仍未解决的问题和发展方向进行了展望。

关键词: 场效应晶体管; 共轭聚合物; 侧链改性; 链间堆积

引言

有机场效应晶体管(organic field effect transistors, OFETs)由于具有质轻、器件制备工艺简单等优点, 且在柔性显示、可穿戴电子设备、便携化学传感器等方面具有潜在应用价值, 近年来受到了广泛关注。有机半导体材料是 OFETs 的重要组成部分, 按照其分子量大小可分为有机小分子、齐聚物和聚合物三类。与小分子相比, 聚合物具有成膜性好、制备工艺简单等优势, 因此, 高性能聚合物半导体材料的设计与合成一直是本领域的研究重点^[1, 2]。

高性能聚合物半导体材料的设计集中在骨架结构改变、取代和侧链的修饰与改性两方面。聚合物半导体材料的侧链不仅能够增加聚合物的溶解性, 还会影响高分子链的排列取向和堆积方式, 进而影响半导体薄膜的形貌和性能^[3]。然而, 侧链改性对聚合物堆积过程和电荷传输性能的影响仍缺乏系统的比较与总结。本文从改变侧链长度、改变侧链位置、改变支点位置、用直链取代支链、用官能团修饰侧链等方面, 重点介绍了不同侧链修饰策略对高分子链排列取向和堆积方式、聚合物薄膜结晶性能和表面形貌以及制得场效应晶体管性能的影响, 并对仍未解决的问题和发展方向进行了展望。

1 侧链改性简介

有机半导体常用的侧链有烷基链、聚乙二醇链、末端为硅氧烷的烷基链和含氟烷基链^[4]。侧链虽然不直接参与电荷传递过程, 却能通过影响聚合物的堆积过程进而影响材料形貌和性能。通过侧链改性可以调控局域位阻、骨架平面性、 π - π 堆积、聚合物在基底上排列的方向和有序程度、薄膜形貌和结晶区大小, 而这些因素又可通过一些参数来反映和衡量。

π - π 堆积是指聚合物共轭骨架间通过 π - π 相互作用而堆积, 用 π - π 堆积距离($d_{\pi\pi}$)反映堆积的紧密程度。堆积距离越小, 骨架间堆积越紧密, 越有利于电荷在聚合物链间的传递。一般侧链位阻小、共轭骨架平面性好时^[5], π - π 堆积比较紧密。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.12.006

收稿: 2019-09-23; 修回: 2020-10-26;

作者简介: 任晓蕊(1996-), 女, 博士研究生, E-mail: xiaoruir@iccas.ac.cn; 秦铭聪(1996-), 女, 博士研究生, E-mail: qinmingcong@iccas.ac.cn.

L_c 是相关距离,指较大一块结晶区域的长度。 L_c 越大,说明结晶区域越大,结晶性越好,越有利于电荷输运。

聚合物在基底上的排列取向主要有三种:face-on、edge-on、face-on 和 edge-on 混合取向。如图 1 所示,face-on 模式是指 π - π 堆积方向与基底平行,而 edge-on 模式是指 π - π 堆积方向与基底垂直,后者更有利于电荷在源漏之间的传输^[6, 7]。但也有研究表明当两种取向比例为 1 : 1 时,能够形成 3D 传输网络^[8~10],载流子迁移率更高。

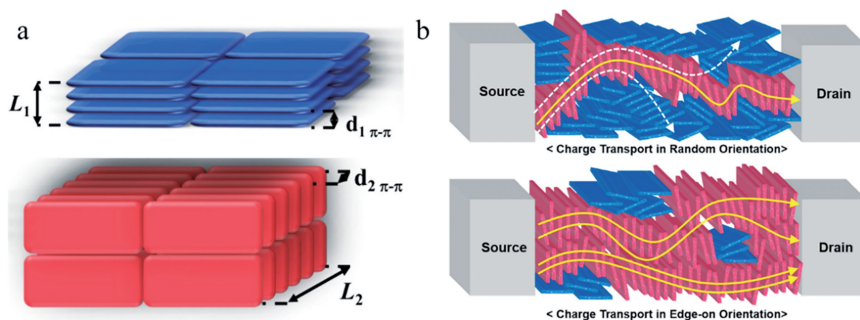


图 1 (a) face-on 和 edge-on 取向示意图^[11], (b) 电荷传输通道示意图^[12]

Figure 1 Schematic illustration for stacking orientation of face-on and edge-on mode^[11] (a) and charge transport^[12] (b)

2 侧链改性策略

2.1 改变侧链长度

改变侧链长度是最普遍的侧链改性策略,常用的支链有 2-乙基己基(EH)、2-己基癸基(HD)、2-辛基十二烷基(OD)和 2-癸基十四烷基(DT);常用的直链有正己烷、正辛烷、正癸烷和正十二烷^[13]。一般侧链长度的改变会影响聚合物的溶解度和堆积紧密程度,但对前线轨道能级几乎没有影响。

由于溶解度原因,支链的使用比直链更广泛,因此主要是对支链烷基链长度的改变,大量研究工作是同时改变两条分支的长度。Cho 等^[14]将噻吩异靛蓝单元分别连接 HD、OD、DT,发现长度越短,链间排布距离越小,越有利于高分子链紧密堆积。因此,PTIIGHD-Np 表现出最高的空穴迁移率,为 $1.87 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Gao 等^[15]依次减小吡咯并吡咯二酮(DPP)所连支链两条分支的长度,发现侧链为中间长度的 P4FTVT-C32 表现出最优的电荷传输性能,最高空穴迁移率达到 $8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。主要原因是 P4FTVT-C32 纤维结晶结构更大,晶界较少,而且其在基底上排列规整,以有利于载流子传输的 edge-on 取向为主。此外,也有工作研究只改变一条分支长度对材料性能的影响。Schroeder 等^[16]将 DPP 基团所连支链的一条分支固定为 $\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$,改变另一条分支长度。发现五种聚合物中的一种空穴迁移率最高,实验表明该聚合物排列取向 edge-on 和 face-on 的比例接近 1:1,可能在薄膜内部形成了 3D 电荷传输通道,使得载流子迁移率增加。

对于采用直链为侧链的聚合物,人们也系统研究了侧链长度的影响。Grand 等^[17]将三噻吩单元分别连接正己烷、正辛烷、正癸烷和正十二烷,制备了一系列共轭聚合物 P[T3(R)-iI]。链长变化对光学性质影响微小,而对溶解度影响较大。室温下随着链长增加,聚合物在邻二氯苯中的溶解度从 2 增加至 27 mg/mL 。溶解度的增加有利于结晶过程,GIXWAS 结果表明链长越长, L_c 越大,结晶性越好。但是不同侧链长度的聚合物载流子迁移率并没有显著差异。

除了改变一个单元的侧链长度,也有工作同时改变两个结构单元的侧链长度。Lee 等^[18]将新型给体单元五环二噻吩并芴(DTF)与 DPP 共聚,得到三种具有不同脂肪族侧链的聚合物。发现其中一种聚合物(PDTFDPP20)虽然以 face-on 取向为主,但具有远高于其它两种聚合物的空穴迁移率($5.26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。这一与常规结论相反的现象说明大量短程微晶互连可以建立沿骨架传递的高效电荷传输通道,同

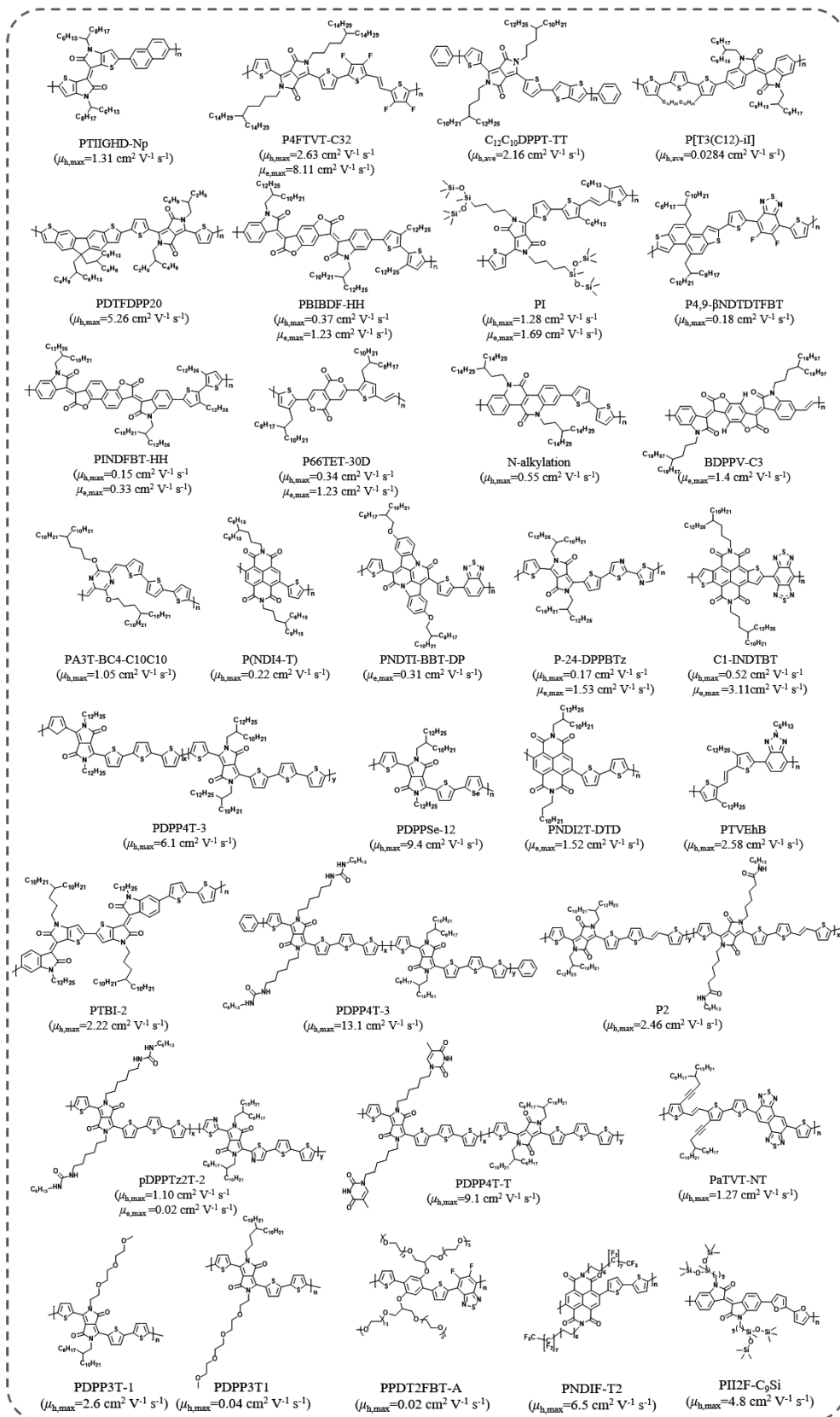


图 2 共轭聚合物的分子结构

Figure 2 Molecular structures of conjugated polymers

样可以达到良好的电荷传输性能。

2.2 改变侧链位置

烷基侧链引入共轭聚合物可改善溶解性^[19, 20], 然而, 烷基侧链的引入会改变共轭骨架的局部构型, 对分子堆积方式、薄膜形态以及器件性能具有显著影响。

近年来, 关于侧链位置的研究报道较多的是不同取代方式的联噻吩基共轭聚合物, 常见的取代方式有头对头取代(HH), 头对尾取代(HT)和尾对尾取代(TT)三种。Wang 等^[1]基于 BIBDF 和二烷基化二噻吩, 合成了 HH、HT、TT 取代方式的聚合物。研究表明, 头对头取代的聚合物电荷传输性能最好, 电子和空穴的最高迁移率分别为 $1.23\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.37\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Kang 等^[21]将 DPP 与具有头对头和尾对尾取代的 TVT 单体共聚得到聚合物 PI 和 PO, 测试表明基于 PI 的 OFETs 显示出高达 $1.69\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 相同条件下约为 PO 的两倍。随后, Chiou 等^[2]在 β -aNDT 单元头对头或尾对尾位置上引入烷基链, 并与非烷基化 DTFBT 聚合。头对头取代的聚合物具有比尾对尾取代的聚合物大一个数量级的空穴迁移率。而后, Quinn 等^[22]将 INDF 分别与 HH 和 TT 取代的联噻吩单元(BT)共聚, 其中头对头取代的聚合物电荷传输性能优异, 电子和空穴迁移率分别达到 0.33 和 $0.15\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

比较上述聚合物可以发现, 头对头(HH)取代模式下的共轭聚合物往往展现出更加优异的电荷传输性能。主要原因归结如下: (1) HH 取代的聚合物具有较小的扭转角和平面性好的骨架结构, 这有利于载流子在链间的传递。相反, 头对尾(HT)和尾对尾(TT)取代的聚合物在受体单元和给体单元(联噻吩)的连接处严重扭曲, 扰乱 π - π 间相互作用, 不利于电荷传输; (2) HH 取代的聚合物具有适当的 LUMO 和 HOMO 能级; 而 HT 和 TT 取代会造成骨架结构扭曲, 破坏给受体单元间的 HOMO 杂化, 导致 HOMO 能级发生变化, 而对 LUMO 能级影响较小; (3) HH 取代的聚合物较其它两种模式具有更高的结晶度, 有利于电荷传输。

除了上述研究, 还有一些工作关注侧链基于其它结构单元的聚合物。Wang 等^[23]改变内酯受体 P_{66} 的烷基取代位置, 发现 4-位取代的聚合物比 3-位取代的平面性更好, 分子间相互作用更强, 电子迁移率更高。Cai 等^[24]报道了在四环内酰胺结构单元上产生 O-烷基化或 N-烷基化异构体, 后者具有更高的空穴迁移率 $0.55\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 几乎是 O-烷基化的 100 倍。研究发现 N-烷基化异构体具有强的分子间相互作用而具有较小的 π - π 堆积距离, 而且聚合物薄膜具有高的结晶度和高度互连的纤维网络, 这使其具有更高的空穴迁移率。

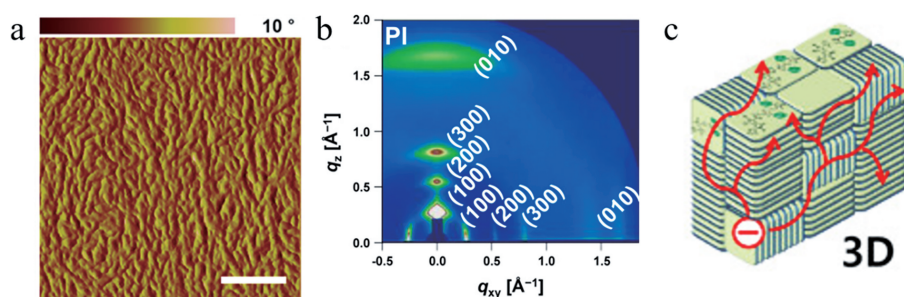


图 3 PI 薄膜的 AFM 图(a)、2D GIXD 图(b)和 3D 电荷传输通道(c)^[21]

Figure 3 AFM image (a), 2D-GIXD image (b) and 3D charge transport (c) for drop-cast PI film^[21]

2.3 改变支点位置

支链可以有效提高聚合物分子在溶剂中的溶解性, 有利于后续溶液制造过程。因此, 前期的大部分工作都采用支链作为共轭高分子的侧链。然而, 支链间存在较大位阻, 会降低共轭结构的平面性进而阻碍分子间 π - π 堆积。因此, 使支点位置远离骨架有利于聚合物以 edge-on 取向在基底上排列。

Dou 等^[25]以基于苯并咪唑酮的聚(对苯撑乙烯)(BDPPV)为骨架, 使得支点分别距离骨架 1~6 个碳原子, 系统研究了支点位置对材料性能的影响。发现载流子迁移率存在奇偶效应, 支点距离骨架偶数个

碳时,迁移率较低。6 种聚合物在 π - π 堆积、薄膜形貌、排列取向上都没有表现出明显的奇偶效应。他们把载流子迁移率出现奇偶效应的原因归结为长度不同烷基链具有不同的构象。Liu 等^[26]在基于对氮唑二甲烷的聚合物体系中也观察到了迁移率的奇偶效应,同样认为长度不同烷基链具有不同的构象是主要原因。

上述研究中电荷迁移率都表现出奇偶效应,但大量工作并没有得到类似的趋势。You 等^[27]研究了一系列基于 NDI 的聚合物,改变支点位置时,电子迁移率并没有表现出奇偶效应,而是随着支点位置远离骨架呈上升趋势。这是由于支点远离骨架时,空间位阻减小,分子间相互作用增强,有利于形成晶态结构。Wang 等^[28]对含有 2-癸基十四烷基和 3-癸基十五烷基侧链的聚合物进行了具体研究,发现后者的结晶性更好,电子迁移率更高。但也有些工作发现相隔碳原子数越多,性能反而变差。Yu 等^[29]研究了支点位置对 A-D-A 型聚合物的影响,支点分别间隔骨架 1 个或 6 个碳原子。结果表明相隔 1 个碳原子的聚合物链间相互作用更强,结晶性更好,最高电子迁移率为 $1.87\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,而另外一个聚合物最高只有 $0.89\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Kealan 等^[30]具体研究了支点距离骨架 1 和 3 个碳原子的情况,发现支点位置对电荷迁移的影响与骨架结构单元有关。

综合以上研究可以发现,虽然改变支点位置能够调控电荷传输性能,但是情况较为复杂,虽依赖于骨架结构,但未发现一个共性的规律。

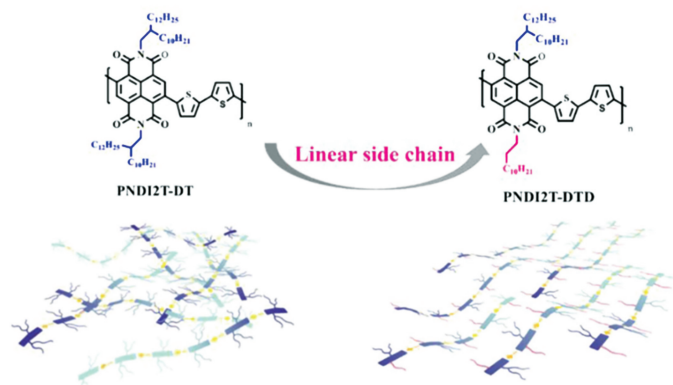
2.4 用直链取代支链

为了克服支链的阻力问题,常见的解决方法是调整支点位置或引入直链替代部分支链。Ma 等^[31]首先采用不同比例的直链和支链 DPP 与联二噻吩共聚得到具有不同直/支链比的三元共轭聚合物 PDPP4T- i ($i=1, 2, 3$)。实验结果显示,直链的引入能够增加共轭骨架的平面性,促进 π - π 堆积和烷基链的交叠。随着直链比例增加, π - π 堆积距离减小,分子堆积的有序程度提高。与不含直链的 PDPP4T 材料相比,含有直链的三种聚合物都表现出了更加优异的性能。Wang 等^[11]简化了制备过程,利用同时含有支链和直链的 DPP 单元制备了直/支链比为 1:1 的二元共轭聚合物 PDPPSe-10 和 PDPPSe-12。与全支链的 PDPPSe 相比,含有直链的聚合物具有更好的结晶性和几乎全部的 edge-on 取向模式(PDPPSe 仍有 27.3%采取 face-on 模式)。堆积模式和结晶度的不同,使得相同测试条件下 PDPPSe 的最大空穴迁移率仅为 $1.35\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,而 PDPPSe-10 和 PDPPSe-12 可达 8.1 和 $9.4\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为探究侧链为全直链的影响,Kim 等^[32]制备了不同直链含量的噻吩并噻唑基聚合物 PTV6B 和 PTVEhB,PTV6B 都为直链,而 PTVEhB 有 1/3 的侧链为支链。研究表明,全直链结构的空穴迁移率反而低于支链和直链混合的结构。这可以归结于全直链结构的分子溶解性较差,使得聚合物材料形成颗粒状结构,不利于载流子的传输,说明支链和侧链混合的分子设计优于单一的直链。除了 P 型半导体材料,Ma 等^[33]还对含有 NDI-双噻吩骨架结构的 N 型半导体聚合物 PNDI2T-DT 进行了侧链改性。将 NDI 单元的两个支链中的一个替换为直链,制备得到了 PNDI2T-DTD 材料,电子迁移率从 0.32 提高到 $1.52\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (提高了近 5 倍)。综上所述,通过调节侧链中直链的比例,可以减小支链的位阻,优化分子堆积方式,进而有效提高载流子迁移率。

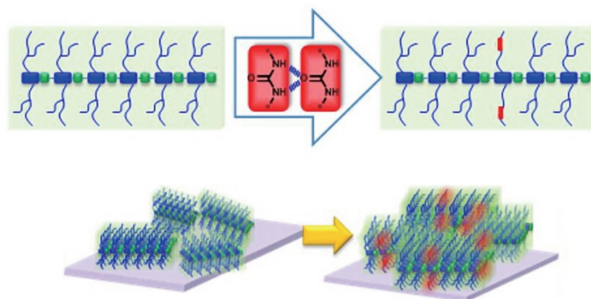
Mei 等^[34]提出支链和直链的排列次序可能对材料的性能产生影响,并采用侧链排布方式为支链-直链-直链-支链和直链-支链-支链-直链的单体制备了 PTBI-1 和 PTBI-2。实验结果表明,两者都采用 edge-on 和 face-on 结合的排列方式,但是 PTBI-2 薄膜表面光滑,呈纤维插层网络结构,使得最高空穴迁移率达到 $2.22\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,是 PTBI-1 的 4 倍。对比两者侧链排列顺序和性能的不同可以得出,把大的基团放在平面刚性结构单元的内侧往往比外侧具有更加优异的性能,不过该结论还需要更多研究证实。

2.5 官能团修饰侧链

上述关于侧链工程的研究主要集中于侧链结构的改性。研究表明,通过在烷基侧链中引入适当的官能性基团,利用相邻功能基团间的非共价键相互作用,可以对侧链/主链排布方式、半导体薄膜表面微结构等产生影响,进而实现有效提升电荷传输性能的目的。

图 4 支链/直链侧链工程策略示意图^[33]Figure 4 Schematic illustration of the branching/linear side-chain engineering strategy^[33]

Yao 等^[35]将尿素基团引入 DPP 基聚合物,发现材料空穴迁移率随着侧链尿素基团含量的增加而逐渐增加,最高可达 $13.1\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如图 5 所示,相邻脲基基团形成的氢键可以促进烷基侧链层状有序堆积,并促使聚合物相互连接聚集形成更大的结晶区域,显著提升载流子的传输能力。Simon 等^[36]提出采用中等氢键性能的酰胺键代替较强氢键作用力的尿素基团来提高材料的溶解性,在不影响材料的溶解度和加工性能的同时,使掺入更多氢键成为可能。Charron 等^[37]通过在异靛蓝基支链上引入尿素基团,制备了一系列 IID-TVT 共轭聚合物。当尿素基团掺杂量为 20% (摩尔分数) 时,电荷迁移率达 $0.032\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,远高于相同支链比例下的饱和烷烃共轭聚合物。这说明在侧链中掺入尿素基团这一策略在其它主链结构中也有极大的应用潜力。Ma 等^[38]又提出将尿素基团掺入 DPP 基三元共轭聚合物 pDPPTz2T 中,来实现对 N 型和双极材料的改性。综上可知,在侧链中加入尿素基团,利用其所产生的氢键作用力来改变薄膜表面形貌和电学性能,是一种行之有效的改善共轭聚合物半导体性能的方法。

图 5 侧链中含有尿素基团的 D-A 聚合物组装机理^[35]Figure 5 Assembly mechanism of D-A polymer with urea group in side chain^[35]

除了采用氢键来改善侧链的堆垛方式,Chiou 等^[39]还提出在侧链和骨架之间加入炔基来改善支链位阻造成的主链结构扭转现象。三键的加入可以延长主链和分支点的距离,减小支链空间位阻的影响,增强主链共面性,从而促进链间相互作用。最近,Yang 等^[40]将胸腺嘧啶基团连接在 DPP 基侧链上并制得 PDPP4T-T 材料,利用胸腺嘧啶基团间氢键的相互作用,促进支链有序堆积,提高薄膜的结晶性和载流子迁移率;并通过胸腺嘧啶基团与金属离子的气-水界面配位反应,成功地将 Pd(II) 或 Hg(II) 离子引入 PDPP4T-T 薄膜,分别制备了对 CO 和 H₂S 具有极高敏感性和选择性的传感器。这证明功能基团的掺入不仅可以提升器件性能,还可以赋予 FETs 探测的能力,通过这种官能团侧链修饰策略可以实现多功能材料的制备。

2.6 其它类型侧链

除了烷基链,低聚乙二醇链、含氟烷基链和含硅氧烷烷基链也是常用的侧链。这些侧链具有某些独特的性质可以调控聚合物骨架和侧链的堆积。

与烷基链不同,低聚乙二醇链具有极性和亲水性,同时含有烷基链和低聚乙二醇链的聚合物具有两亲性。Zhang 等^[41]以 PDPP3T 材料为基础,得到了 TEG 链均匀分布的聚合物 PDPP3T-1 和 TEG 链随机分布的聚合物 PDPP3T-2。研究发现,含有 TEG 链的高分子排列多以 edge-on 和 face-on 为主,与不含 TEG 链的 PDPP3T 材料相比排列更加有序。并且 PDPP3T-1 薄膜在未经退火处理时的空穴迁移率即可达到 $2.6\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,远高于 PDPP3T-2 的空穴迁移率 $0.11\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,这表明 TEG 链有序均匀分布比随机无规分布更有利于电荷传输。随后,该课题组^[42]将 PDPP3T 中 DPP 单元上的一个烷基链替换为 TEEG 链,利用 Langmuir-Schaefer 法在空气-水界面制得了超薄的共轭聚合物 PDPP3T1 薄膜。亲水性的 TEEG 链浸入水中,使得烷基链竖直排列,高分子链以 edge-on 取向在基底上排列,可以获得单层、二层、三层、五层结构的聚合物薄膜,且其性能与旋涂法制得的薄膜相当。随后,Kim 等^[43]发现低聚乙二醇链的引入可以明显增加聚合物分子在水-乙醇共溶剂中的溶解度。利用水-乙醇共溶剂可以减少溶液加工过程对含氯溶剂的依赖,是一种绿色的制备方法。然而,由于水和乙醇的挥发性存在较大差异,在旋涂过程中乙醇的快速挥发容易导致聚合物溶解度降低而沉降为聚集体,不利于电荷传输。因此,水和乙醇比例的调控以及新溶剂的发展还需进一步研究。

由于具有疏水性、刚性、热稳定性和化学稳定性,并能通过自组织紧密堆积,形成有序的排列结构,含氟烷基链也是一种常用的侧链,目前主要使用的是全氟烷基链和半氟烷基链。Kang 等^[44]将聚合物 PNDI2OD-T2 和 PNDI2DT-TVT 的烷基链替换为半氟烷基链- $(\text{CH}_2)_9(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$,分别制备了 PNDIF-T2 和 PNDIF-TVT,280℃ 热退火后测得空穴迁移率分别为 6.5 和 $5.64\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从 2DGIXD 表征结果可以看出半氟烷基链紧密堆积,形成了六边形的排列结构。而侧链的有序堆积可以提高聚合物薄膜的结晶性,有利于载流子的传输。

Bao 等^[45]以异靛蓝-双呋喃为骨架的 PII2T-Ref 的烷基侧链替换为不同长度的烷基硅氧烷链,制备了 PII2F- C_mSi ($m=3\sim11$)。未经热退火时,PII2T-Ref 的空穴迁移率仅为 $0.1\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,而 PII2F- C_mSi 平均迁移率在 $0.9\sim1.7\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。经 200℃ 热退火后,PII2F- C_9Si 表现出最高的空穴迁移率。PII2F- C_9Si 薄膜的表面为纤维状,分子排列取向以 edge-on 为主, π - π 堆积距离变短。此外,还观察到 PII2F- C_9Si 薄膜具有台阶结构,证实其具有很好的结晶性。以上特性都有利于电荷传输。

3 结语

本文从侧链长度、侧链位置、支点位置、支链/直链比例、在侧链中引入官能团等五个方面对侧链改性进行了总结概括,同时还讨论了低聚乙二醇链、含氟烷基链以及含硅氧烷烷基链等特殊类型侧链的影响。综上所述,侧链改性主要通过调控空间位阻、骨架平面性、 π - π 堆积、高分子链在基底上的排列取向和排列有序程度、薄膜表面形貌和结晶区大小等来影响电荷传输性能。但是侧链改性所导致的这一系列变化的原因还没有定论,这需要未来更加深入的实验研究和理论模拟来进一步揭示其中的规律。

参考文献:

- [1] Wang X, Choi H H, Zhang G, Ding Y, Lu H, Cho K, Qiu L. J Mater Chem C, 2016, 4(26): 6391~6400.
- [2] Chiou D Y, Cao F Y, Hsu J Y, Tsai C E, Lai Y Y, Jeng U S, Zhang J, Yan H, Su C J, Cheng Y J. Poly Chem, 2017, 8(15): 2334~2345.
- [3] Liu Z, Zhang G, Zhang D. Acc Chem Res, 2018, 51(6): 1422~1432.
- [4] Lei T, Wang J Y, Pei J. Chem Mater, 2013, 26(1): 594~603.
- [5] Nketia-Yawson B, Lee H S, Seo D, Yoon Y, Park W T, Kwak K, Son H J, Kim B, Noh Y Y. Adv Mater, 2015, 27(19): 3045

~3052.

- [6] Chen H-Y, Hou J, Hayden A E, Yang H, Houk K N, Yang Y. *Adv Mater*, 2010, 22(3): 371~375.
- [7] Chen M S, Lee O P, Niskala J R, Yiu A T, Tassone C J, Schmidt K, Beaujuge P M, Onishi S S, Toney M F, Zettl A, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(51): 19229~19236.
- [8] Park S, Lee M H, Ahn K S, Choi H H, Shin J, Xu J, Mei J, Cho K, Bao Z, Lee D R, Kang M S, Kim D H. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(26): 4627~4634.
- [9] Kim G, Kang S J, Dutta G K, Han Y K, Shin T J, Noh Y Y, Yang C. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(26): 9477~9483.
- [10] Lee J, Han A R, Yu H, Shin T J, Yang C, Oh J H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(25): 9540~9547.
- [11] Wang Z, Liu Z, Ning L, Xiao M, Yi Y, Cai Z, Sadhanala A, Zhang G, Chen W, Sirringhaus H, Zhang D. *Chem Mater*, 2018, 30(9): 3090~3100.
- [12] Nam S, Hahm S G, Khim D, Kim H, Sajoto T, Ree M, Marder S R, Anthopoulos T D, Bradley D D C, Kim Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(15): 12921~12929.
- [13] Mei J, Bao Z. *Chem Mater*, 2013, 26(1): 604~615.
- [14] Cho H J, Kang S J, Lee S M, Jeong M, Kim G, Noh Y Y, Yang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(36): 30755~30763.
- [15] Gao Y, Bai J, Sui Y, Han Y, Deng Y, Tian H, Geng Y, Wang F. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8752~8760.
- [16] Schroeder B C, Kurosawa T, Fu T, Chiu Y C, Mun J, Wang G J N, Gu X, Shaw L, Kneller J W E, Kreouzis T, Toney M F, Bao Z. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(34): 1701973.
- [17] Grand C, Zajackowski W, Deb N, Lo C K, Hernandez J L, Bucknall D G, Mullen K, Pisula W, Reynolds J R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(15): 13357~13368.
- [18] Lee C H, Lai Y Y, Hsu J Y, Huang P K, Cheng Y J. *Chem Sci*, 2017, 8(4): 2942~2951.
- [19] Squeo B M, Gregoriou V G, Han Y, Palma-Cando A, Allard S, Serpetzoglou E, Konidakis I, Stratakis E, Avgeropoulos A, Anthopoulos T D, Heeney M, Scherf U, Chochos C L. *J Mater Chem C*, 2018, 6(15): 4030~4040.
- [20] Lee S K, Cho S, Tong M, Hwa Seo J, Heeger A J. *J Poly Sci., Part A: Poly Chem*, 2011, 49(8): 1821~1829.
- [21] Kang S H, Lee H R, Dutta G K, Lee J, Oh J H, Yang C. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 884~890.
- [22] Quinn J T E, Guo C, Haider F, Patel H, Khan D A, Li Y. *J Mater Chem C*, 2017, 5(24): 5902~5909.
- [23] Wang X Y, Zhang M W, Zhuang F D, Wang J Y, Pei J. *Polym Chem*, 2016, 7(12): 2264~2271.
- [24] Cai M, Zhao Z, Liu Y, Wang X, Liu Y, Lan Z, Wan X. *Macromolecules*, 2017, 50(21): 8497~8504.
- [25] Dou J H, Zheng Y Q, Lei T, Zhang S D, Wang Z, Zhang W B, Wang J Y, Pei J. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(40): 6270~6278.
- [26] Liu X, He B, Garzón-Ruiz A, Navarro A, Chen T L, Kolaczowski M A, Feng S, Zhang L, Anderson C A, Chen J, Liu Y. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(31): 1801874.
- [27] You H, Kim D, Cho H H, Lee C, Chong S, Ahn N Y, Seo M, Kim J, Kim F S, Kim B J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(39): 1803613.
- [28] Wang Y, Nakano M, Michinobu T, Kiyota Y, Mori T, Takimiya K. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 857~864.
- [29] Yu H, Kim H N, Song I, Ha Y H, Ahn H, Oh J H, Kim Y H. *J Mater Chem C*, 2017, 5(14): 3616~3622.
- [30] Fallon K J, Santala A, Wijeyasinghe N, Manley E F, Goodeal N, Leventis A, Freeman D M E, Al-Hashimi M, Chen L X, Marks T J, Anthopoulos T D, Bronstein H. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(43): 1704069.
- [31] Ma J, Liu Z, Wang Z, Yang Y, Zhang G, Zhang X, Zhang D. *Mater Chem Front*, 2017, 1(12): 2547~2553.
- [32] Lee M H, Kim J, Kang M, Kim J, Kang B, Hwang H, Cho K, Kim D Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(3): 2758~2766.
- [33] Ma J, Zhao Z, Guo Y, Geng H, Sun Y, Tian J, He Q, Cai Z, Zhang X, Zhang G, Liu Z, Zhang D, Liu Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(17): 15837~15844.
- [34] Luo X, Tran D T, Kadlubowski N M, Ho C H Y, Riley P, So F, Mei J. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8486~8492.
- [35] Yao J, Yu C, Liu Z, Luo H, Yang Y, Zhang G, Zhang D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 173~185.
- [36] Ocheje M U, Charron B P, Cheng Y H, Chuang C H, Soldera A, Chiu Y C, Rondeau-Gagné S. *Macromolecules*, 2018, 51(4): 1336~1344.
- [37] Charron B P, Ocheje M U, Selivanova M, Hendsbee A D, Li Y, Rondeau~Gagné S. *J Mater Chem C*, 2018, 6(44): 12070~12078.
- [38] Ma J, Liu Z, Yao J, Wang Z, Zhang G, Zhang X, Zhang D. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 6003~6010.
- [39] Chiou D Y, Su Y C, Hung K E, Hsu J Y, Hsu T G, Wu T Y, Cheng Y J. *Chem Mater*, 2018, 30(21): 7611~7622.
- [40] Yang Y, Liu Z, Chen L, Yao J, Lin G, Zhang X, Zhang G, Zhang D. *Chem Mater*, 2019, 31(5): 1800~1807.
- [41] Yang S F, Liu Z T, Cai Z X, Dyson M J, Stingelin N, Chen W, Ju H J, Zhang G X, Zhang D Q. *Adv Sci*, 2017, 4(8): 1700048.

- [42] Yang S F, Zhang X, Chen P L, Liu Z T, Tian J W, Zhang G X, Zhang D Q. *Adv Electron Mater*, 2017, 3(11): 1700120.
- [43] Lee C, Lee H R, Choi J, Kim Y, Nguyen T L, Lee W, Gautam B, Liu X, Zhang K, Huang F, Oh J H, Woo H Y, Kim B J. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(34): 1802674.
- [44] Kang B, Kim R, Lee S B, Kwon S K, Kim Y H, Cho K. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(11): 3679~3686.
- [45] Mei J, Wu H C, Diao Y, Appleton A, Wang H, Zhou Y, Lee W Y, Kurosawa T, Chen W C, Bao Z. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(23): 3455~3462.

Modification of Side Chains of Conjugated Polymers for Applications in Organic Field-effect Transistors

REN Xiao-rui^{1,2}, QIN Ming-cong^{1,2}, ZHANG Yu-bei^{3,4}, LIU He-hua^{3,5}, JIANG Zhe^{3,5}

(1. *School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*;

2. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*;

3. *College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 4. *Technology and Engineering Center for Space Utilization, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China*; 5. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Polymer field-effect transistors (PFETs) have been extensively studied because of their potential applications in flexible display and wearable electronic devices. Particularly, the design and synthesis of high-performance polymers has become the focus of academic research. A number of studies have shown that the side chains of conjugated polymers not only endow solubility, but also affect the alignment orientation and stacking mode of polymer chains, thus affecting the morphology and properties of semiconductor films. In this mini-review, the recent progress of modification of side chains of conjugated polymers is introduced, including changing the length of side chains, changing the position of side chains, changing the branching position, replacing one bulky branching chain with a linear one, and modifying side chains with functional groups. In addition, the effects of side chain modification on the crystallization process and device performance are highlighted and the future development for in-depth understanding of the side chain effect is discussed.

Key words: OFETs; Conjugated polymers; Modification of side chains; Intermolecular/interchain packing