

# N 型有機共軛高分子半導體材料之製備及其特性探討

鄭漢斌、蔡宗韋、段啟聖、蔡玲美、鄭煜芬、鄧宛容、張信貞  
工業技術研究院化學工業研究所

## Abstract

Most organic materials are appropriate for holes transporting due to their unstable reductive state. An effective means of resolving this problem is to decrease the LUMO energy level in order to enhance electrons mobility of organic semiconducting materials by introducing electron-withdrawing groups to polymer mainchain. In this study, the PF8TVCNT was already synthesized based on Suzuki cross-coupling. The UV absorption spectrum of copolymer PF8TVCNT displayed a strong red-shift, implying a strong aggregation effect between the polymer chains. The PF8TVCNT exhibits N-type characteristics by CV redox potential measurement.

Keywords: N-type organic semiconductors、high carrier mobility、electron withdrawing group、Suzuki cross-coupling

## 一、中文摘要

本研究為利用在高分子主鏈上引進一強烈之拉電子基 (electron-withdrawing group) 使分子之 LUMO 能階降低, 使其具有 N-type 半導體性質, 以增進有機高分子半導體之電子傳輸速率 (electron mobility)。藉由 2,3-bis(5-bromothien-2-yl)acrylonitrile (2) 單體與 2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene (3) 單體進行 Suzuki cross-coupling 反應合成有機共軛高分子共聚物。所得之共聚物經 UV 及 PL 光譜分析顯示具有強烈之分子聚集 (aggregate) 現象, 且藉由 CV 氧化還原電位之量測結果顯示具有 N-type 半導體特性。

關鍵詞: N 型有機半導體、高載子傳輸速率、拉電子基團、Suzuki cross-coupling

## 二、簡介

自從 1970 年代由日本化學家白川英樹(Hideki Shirakawa) 與美國賓州大學化學家麥克戴密(Alan G. Macdiarmid)及物理學家希格(Alan J. Heeger)發現導電高分子後, 即對高分子領域開拓了另一條新的研究道路, 並且這三人又因導電塑膠的傑出成就而獲得 2000 年的諾貝爾化學獎, 更提振了大家對於導電高分子的研究興趣。由於在過去三十多年來, 在半導體的研究與應用領域中, 以研究單晶矽(monocrystal silicon)與非晶矽(amorphous silicon)化合物為主要的課題, 但目前的導電高分子也有半導體之性質, 因此利用有機半導體材料來取代目前的矽材料, 並製造成有機積體電路之物理元件, 已經有許多研究單位正積極的研發中。

目前所發展出來之有機半導體材料多是以小分子及寡聚物為主。小分子如 pentacene, 其載子傳輸速率 (carrier mobility) 可達  $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ [1]; 而寡聚物如  $\alpha, \omega$ -dihexyl-hexathiophene 之載子傳輸速率則可達  $0.13\text{cm}^2/\text{Vs}$ [2]。而在高分子材料方面, 僅 R. H. Friend 等人於 1998 年發表具高度規則度之 regioregular Poly(3-hexylthiophene) 載子傳輸速率可達  $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ [3]。然而, 小分子或寡聚物必須藉由熱蒸鍍的方式製作元件, 必須使用高精密的真空系統, 增加製造之成本, 同時在大面積化生產時將會遭遇到嚴重之問題。而高分子有機半導體材料則可利用溶液製程 (solution process) 以旋轉塗佈 (spin coating) 或搭配噴墨技術 (ink-jet printing) 等方式來製作元件, 具有低成本且可大面積化的優點。此外, 目前大部分有機半導體材料皆為 P-type (hole transport) 半導體材料, N-type (electron transport) 半導體材料則較少見, 然而, 若要應用在 CMOS 元件上, 則必須發展出 N-type 半導體材料來與 P-type 半導體材料相互搭配。因此, 發展具高載子傳輸速率之 N-type 高分子半導體傳輸材料實為相關研究重點之一。

本研究主要為合成具高載子傳輸速率之 N-type 高分子半導體材料並嘗試製作元件, 以量測其基本物性及電性。而由

目前所見之相關文獻可發現, 具有 N-type 半導體特性之有機半導體材料大部分皆具有較強的拉電子基團 (electron-withdrawing groups) [4], 此外, 由於有機半導體的載子傳輸速率則與分子的排列規則度有很大的關係[5], 然而高分子經由溶解加工後, 主要是形成非晶型的狀態, 因此在本研究中主要藉由將強拉電子基團引進高分子之主鏈並利用分子結構之特性來增加分子間的堆疊, 提高電子傳輸速率, 以獲得高電子傳輸速率之 N-type 高分子半導體材料。

聚合物合成步驟如 Figure 1 所示。首先以 2-Thiophenecarboxaldehyde 與 2-Thiopheneacetonitrile 在鹼的催化下反應生成 2,3-dithien-2-ylacrylonitrile (1), 再以  $\text{Br}_2$  進行溴化反應獲得單體 2,3-bis(5-bromothien-2-yl)acrylonitrile (2)。單體 2 再與 Fluorene 單體 (4) 利用 Suzuki cross coupling[6,7]方法聚合成共聚物。所獲得之聚合物以 GPC 測定其分子量級分子量分布、量測其 UV 光譜、CV 氧化還原電位。

## 三、實驗

### 3.1. synthesis of 2,3-dithien-2-ylacrylonitrile (1)

取 250ml 單頸瓶, 將 KOH 5.6g(100 mmol) 溶於 100ml EtOH, 加入反應瓶內, 再將 2-Thiopheneacetonitrile 12.3g(100 mmol) 與 2-Thiophenecarboxaldehyde 11.2g(100 mmol) 加入反應瓶中, 在室溫下持續攪拌半小時。生成黃色結晶固體, 將黃色結晶固體過濾, 用 20ml EtOH 沖洗附著在固體上的 KOH 三次, 在真空下抽乾, 得到黃色結晶產物 19.6g, 產率 90.32%。

### 3.2. synthesis of 2,3-bis(5-bromothien-2-yl)acrylonitrile (2)

取 250 ml 單頸瓶, 瓶口架加液漏斗, 將產物 1 10g(46 mmol) 溶於 100 ml Dichloromethane 中, 加入反應瓶內, 再取 Bromine 16.17g(100 mmol) 溶於 50 ml Dichloromethane 中, 加入加液漏斗內, 緩慢滴入反應瓶中, 室溫下持續攪拌半小時後, 生成黃色固體, 將固體過濾, 用 EtOH 再結晶, 得到黃色針狀結晶產物 13.4g, 產率 78.21%。

### 3.3. synthesis of 2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene (3)

取雙頸瓶, 瓶口架加液漏斗與通氮氣裝置, 在氮氣下, 將 2,7-Dibromofluorene 4g(12.3mmol) 與 50ml 乾燥的 DMSO 加入反應瓶內, 將 Potassium *t*-Butoxide 3.46g(30.8 mmol) 溶於 25ml 乾燥的 DMSO 中, 滴入反應瓶內, 室溫下攪拌半小時後, 再將 1-Bromooctane 5.24g(27.1 mmol) 溶於 25ml 乾燥的 DMSO 中, 滴入反應瓶內, 升溫至  $45^\circ\text{C}$ , 加熱攪拌過夜。加入水終止反應, 用 Ether/ $\text{H}_2\text{O}$  萃取, 收集有機層, 硫酸鎂除水後, 減壓濃縮得到白色固體, 以管柱層析分離, 得到白色固體產物 5.07g, 產率 75%。

### 3.4. Synthesis of

2-[9,9-dioctyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-2-fluorenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan e (4)

取雙頸瓶, 瓶口架加液漏斗與通氮氣裝置, 在氮氣下, 將產物 3 3g(5.473 mmol)、bis(pinacolat)rdiboron 2.97g(11.71 mmol)、potassium acetate 2.14g(21.9 mmol)、和 Pd(dppf) $\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  0.045g(0.0547 mmol) 加入反應瓶內後, 加入 50 ml Toluene, 升溫至  $60^\circ\text{C}$ , 攪拌反應五天後, 用 Toluene/ $\text{H}_2\text{O}$  萃取, 收集有機層, 用硫酸鎂除水, 活性碳除色後, 減壓濃縮得到白色固體產物, 用 IPA(iso-propylalcohol)再結晶, 得到針狀結晶 2.64g, 產率 75%。

### 3.5. Polymerization

取雙頸瓶，瓶口裝置冷凝管與通氮氣裝置，氮氣下將產物 **2** 2g(5.33 mmol)、產物 **4** 3.42g(5.33 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.18g(0.1599 mmol)、2M K<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> 6.66ml、Aliquat@336 0.1g，與 Toluene 150ml 置於反應瓶內，加熱迴流 48 小時。降溫終止反應，將反應液體滴入甲醇沉澱出紅黑色固體，過濾收集固體後，再將固體用 THF 溶解，滴入大量水中，再沉澱出固體，收集固體後用水與 Hexane 連續萃許，乾燥後得到黑色固體 0.5g。

## 四、結果與討論

所獲得之共聚合物 PF8TVCNT 經純化、乾燥等步驟後，以 GPC 鑑定得其分子量約為 28,000，而分子量分布約為 2.99。由溶液與固態薄膜所獲得之 UV 吸收光譜可發現，其  $\lambda_{max}$  皆在 497 左右，然而在分子能隙 (band gap, E<sub>g</sub>) 之計算上，我們以 UV 吸收光譜之最長吸收波段做斜切線 (onset)，溶液態所獲得之數值約在 590nm 左右 (Figure 2)，由此計算出來之分子能隙約為 2.1eV；而固態薄膜所獲得之數值則 620nm 左右 (Figure 2)，分子能隙則約在 2.0eV，兩者相差約 30nm，推測此一現象應是由於分子間容易產生聚集 (aggregate) 現象所導致。此外，由 PL 光譜也同樣可以發現在溶液態的 PL 光譜約在 554nm 左右，而在薄膜態則紅位移到了 611nm，相差了將近 60nm，此一現象也強烈說明分子間聚集現象的發生。而在 EL 光譜上則在 618nm 左右發光，為接近橘紅光色，CIE 座標為 x=0.6, y=0.39，然而發光效率較差，推測這可能是因為分子容易發生聚集現象所導致之自我熄熄 (self-quenching) 效應所致。

在利用 CV 做氧化還原電位方面的測定上，我們可發現在 0.88V (vs. Ag/AgCl) 的位置有一明顯之氧化訊號出現，而在 -1.42V 的位置上則有一明顯之還原訊號出現 (Figure 3)，依此所計算出之 HOMO 能階為 5.25eV，LUMO 能階則為 2.95eV，電化學分子能隙則為 2.3eV，亦與光學方法所測出之分子能隙相近。若與一些常見之共軛高分子聚合物之能階相比，MEH-PPV 之 HOMO 及 LUMO 能階分別為 4.9 與 2.8eV，DB-PPV 之 HOMO 及 LUMO 能階分別為 5.01 與 2.69eV；相較之下所合成之 PF8TVCNT 共聚合物之 LUMO 能階皆低於 MEH-PPV 與 DBPPV 等聚合物。由於一般之有

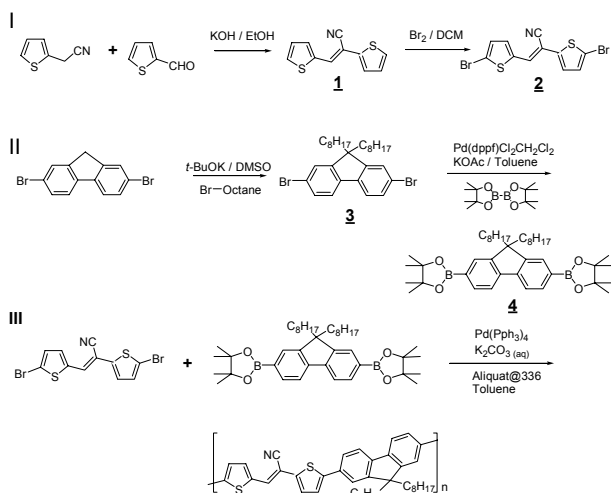


Figure 1 共聚合物 PF8TVCNT 之合成步驟

機分子在 CV 中皆不易量得還原電位，如 MEH-PPV 與 DB-PPV 等，所合成之 PF8TVCNT 共聚合物不僅可量測得還原電位，且其 LUMO 之能階皆較這些分子來得低，因此可以推論所合成出來之 PF8TVCNT 共聚合物由於引進 Cyano 官能基於分子主鏈上，有效降低了分子的 LUMO 能階，使得此一分子具有較佳之電子傳輸效率，也就是具有 N-type 特性之有機半導體材料。

## 五、結論

共聚合物 PF8TVCNT 經由 UV 吸收光譜及 PL 螢光光譜量測顯示，分子間具有極強之引力存在，這可能是由  $\pi$ - $\pi$  堆疊 ( $\pi$ - $\pi$  stacking) 效應所導致，使得分子間容易產生聚集之現象，造成溶液態光譜與薄膜態光譜所顯示出之強烈紅位移現象。

而在 CV 氧化還原電位量測上，共聚合物 PF8TVCNT 可量測到明顯之氧化還原電位，尤其在還原電位上，這在一般之有機分子上並不易偵測到，而經計算其 LUMO 能階約在 2.95eV，明顯較常見之 MEH-PPV 及 DB-PPV 來得低，暗示此一分子結構應具有較佳之電子傳輸速率。而光學與電化學所計算得到之分子能隙約在 2.0~2.3eV，此一較低之能階則有助於載子之生成，以獲得較高之載子傳輸速率。

## 六、參考文獻

1. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson; *54<sup>th</sup> Annual Device Research Conference Digest*, 80 (1996)
2. C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graharm, S. Hegde, and S. Purushothaman; *Synth. Met.*, **92**, 47 (1998)
3. H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend; *Science*, **280**, 1741 (1998)
4. C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant; *Adv. Mater.*, **14**(2), 99 (2002).
5. C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro; *IBM J. Res. & Dev.*, **45**(1), 11 (2001)
6. N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki; *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981)
7. R. B. Miller and S. Dugar; *Organometallics*, **3**, 1261 (1984)

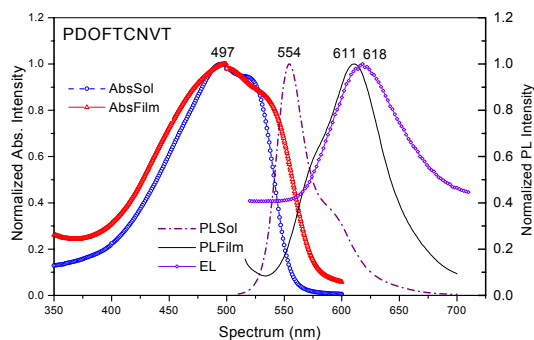


Figure 2 共聚合物 PF8TVCNT 之 UV Abs., PL 及 EL 光譜圖

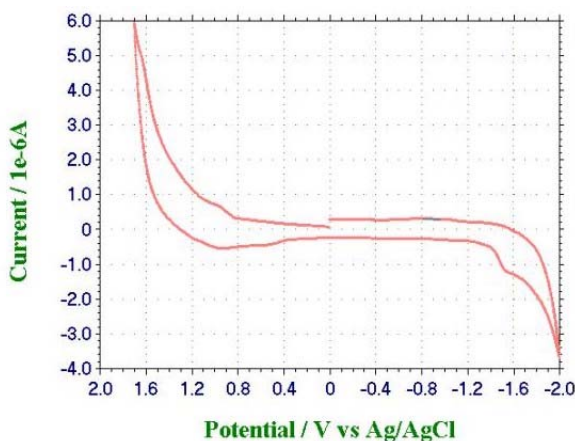


Figure 3 共聚合物 PF8TVCNT 之 CV 氧化還原電位圖