

---

# C-H活化实现快速制备分子量可控的高性能聚合物半导体材料

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18115.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

C-H活化实现快速制备分子量可控的高性能聚合物半导体材料。2022年4月27日，复旦大学材料科学系刘云圻院士、王洋青年研究员团队在Matter期刊上发表了一篇题为An all-C – H-activation strategy to rapidly synthesize high-mobility well-balanced ambipolar semiconducting polymers的新研究。

科研团队通过全C-H活化策略（2步C-H活化反应），仅仅耗时2个钟头就快速合成了分子量可控的聚合物半导体材料，实现了合成步骤的缩减和时间成本的降低，并进一步提高了产率。该系列聚合物应用到柔性场效应晶体管中，展示了优异的平衡双极性载流子迁移率。

复旦大学材料科学系2020级博士研究生沈涛和2020级硕士研究生李文豪为论文的共同第一作者；王洋青年研究员为Lead contact通讯作者，赵岩青年研究员和刘云圻院士为共同通讯作者。

聚合物半导体材料因其在柔性光电子器件、可穿戴电子、仿生传感和神经系统等领域的巨大潜力，引起了工业界和学术界的极大兴趣。尤其是能同时传输电子和空穴的双极性聚合物半导体材料，对于柔性有机电子电路和有机发光晶体管的制造具有重要意义。近年来由于吡咯并吡咯二酮衍生物（DPP）的优异分子平面性和良好的拉电子能力，基于DPP的有机半导体材料的合成与应用受到了广泛关注。这其中，基于DPP的双极性聚合物半导体可以展示出超过 $3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 的空穴/电子迁移率。

然而高性能双极性半导体材料的开发至少还存在着3个科学问题：1) 双极性的不平衡性问题，也就是说其p-型迁移率远大于n-型；2) 合成上的困难，高迁移率聚合物多通过Stille或者Suzuki偶联聚合而成，需要多步反应，尤其是硼酸酯和C-Sn官能团化反应挑战很大，提纯较困难。这其中尤以有机锡试剂为甚，且有机锡试剂毒性较大，若要进一步放大量合成难度很大；3) 高分子量与低溶液加工性之间的矛盾。一般认为要获得高性能，就要使所合成的聚合物分子量越高越好。但是，高分子量往往会导致聚合物溶解度较低，从而使溶液加工性变差。所以，在设计合成高性能聚合物半导体时，要同时兼顾半导体性能和溶液加工性，也就是说对于聚合物分子量的控制就显得尤为重要。

近日，复旦大学材料科学系刘云圻院士、王洋青年研究员团队通过全C-H活化策略，快速合成了分子量可控的高性能DPP类平衡双极性聚合物半导体（如图1所示）。从单体到聚合物只需要两步。第一步的单体合成以及第二步的C-H直接芳基化聚合都可以在1 h内完成，并且可以通过对时间的调控来得到不同分子量的聚合物。这得益于DTD、DFD两个新受体高的反应活性。另外，通过F取代有效地调控了分子能级和分子平面性，进而使得薄膜晶体管具有优异的平衡双极性

---

特征，其空穴和电子迁移率分别为达 $3.56$ 和 $3.75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （空穴与电子迁移率之比接近 $1.0$ ）。

### 图1：全C-H活化策略合成路线

如图2所示，通常H-Aggregation的薄膜更有利于载流子的传输，该系列聚合物通过F取代，可以有效地提高H-Aggregation比例。同时，F原子取代加深了HOMO和LUMO能级。更深的LUMO能级有利于电子的稳定传输。因此，F取代的聚合物，例如PDFD-BT，就展示了更高的电子迁移。值得一提的是，在F取代的聚合物中还存在着F...S非共价键相互作用，使得F取代系列的聚合物具有更好的分子平面性和更强的分子间相互作用，从而有利于载流子的传输（如图2H所示）。

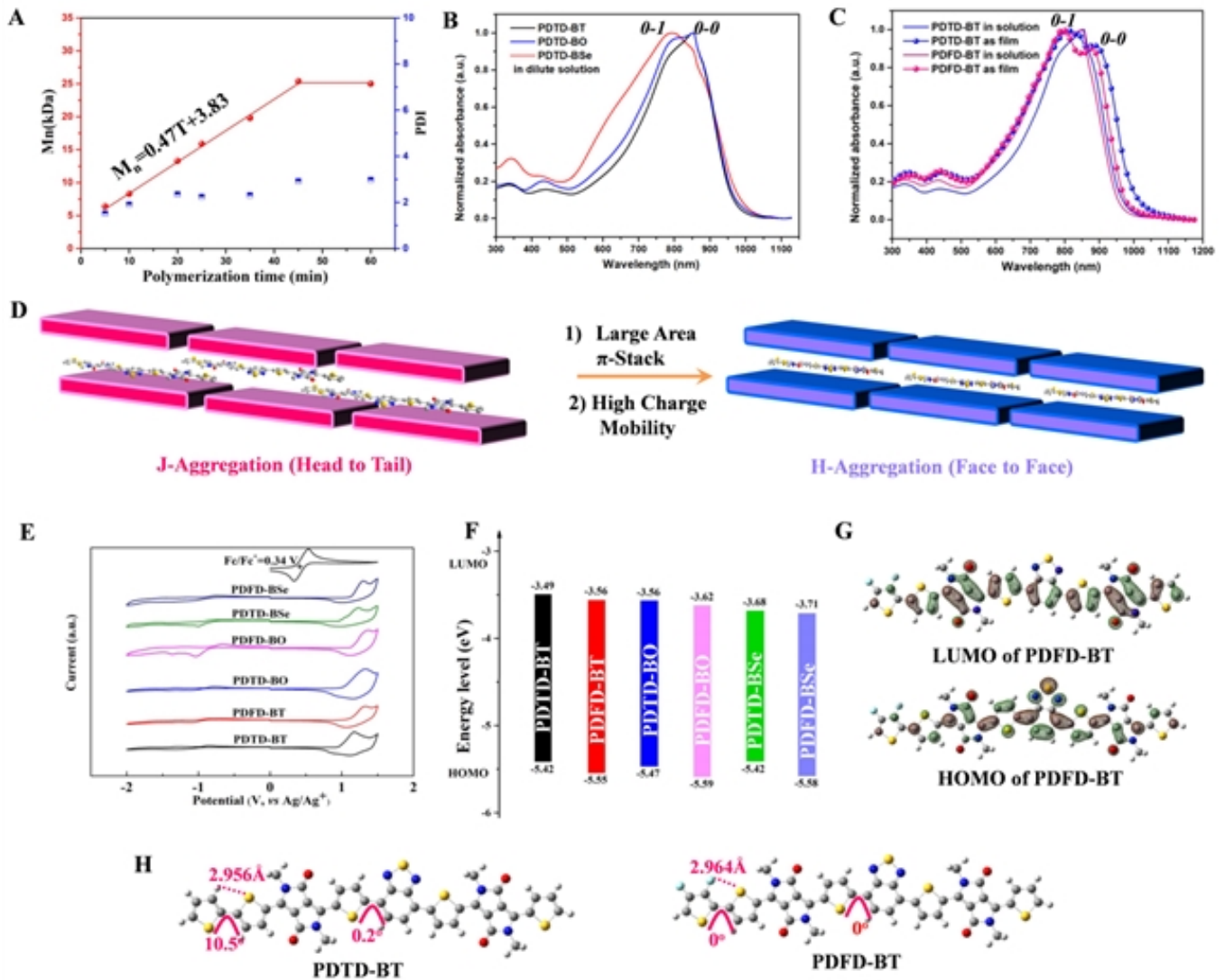


图2：聚合物物理化学性质表征以及计算模拟的分子骨架示意图

进一步利用GIWAXS，论文还研究了F原子取代对系列聚合物薄膜的结晶和堆积方式的影响，进而阐释了性能提升的机理。如图3（A）所示，6种聚合物均呈face-on堆积方式。但是，根据图3（C）中的 $\pi$ -堆积衍射峰计算得知F取代的聚合物薄膜存在更小的 $\pi$ -堆积距离。例如PDTD-BT薄膜的 $\pi$ -堆积距离为3.69 Å，而F取代的PPDFD-BT薄膜的 $\pi$ -堆积距离缩小为3.59 Å。更紧密的 $\pi$ -堆积更有利于载流子的传输。所以F取代的聚合物展示了更高的迁移率。结合F取代对前线轨道能级LUMO以及聚合物聚集态结构的影响，F原子取代策略更加有利于电子迁移率的提升，从而最终获得了优异的平衡双极性半导体性能。空穴和电子迁移率分别为3.56和3.75 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>，空穴与电子迁移率之比接近1.0，是已报道的基于DPP类双极性聚合物的最佳性能之一（综合考虑迁移率和双极性传输的平衡性）。

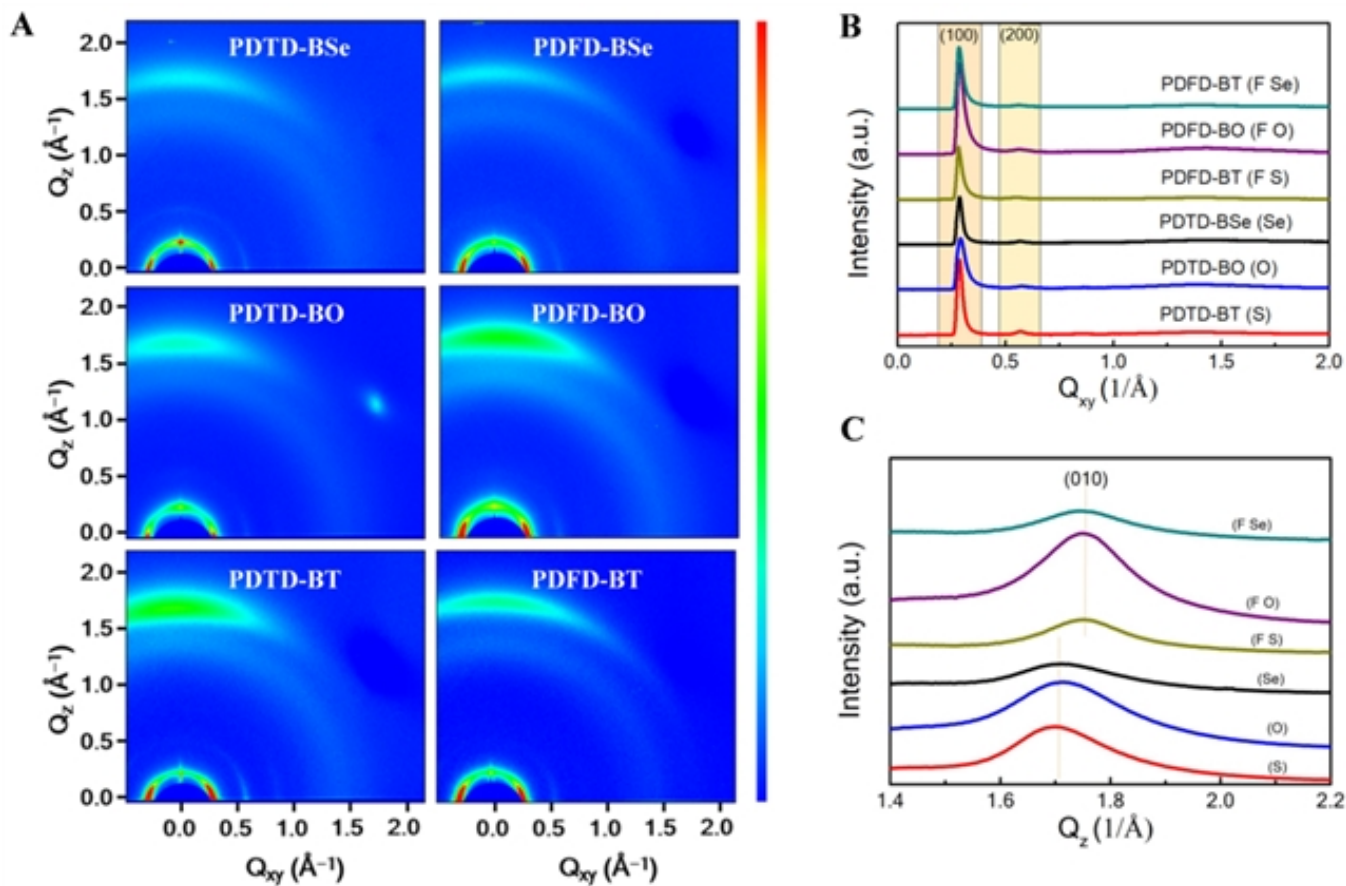


图3：六种聚合物薄膜的GIWAXS。（A）2D图像；（B）in-plane方向；（c）out-of-plane方向  
（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.008>

作者：刘云圻等 来源：《物质》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发