

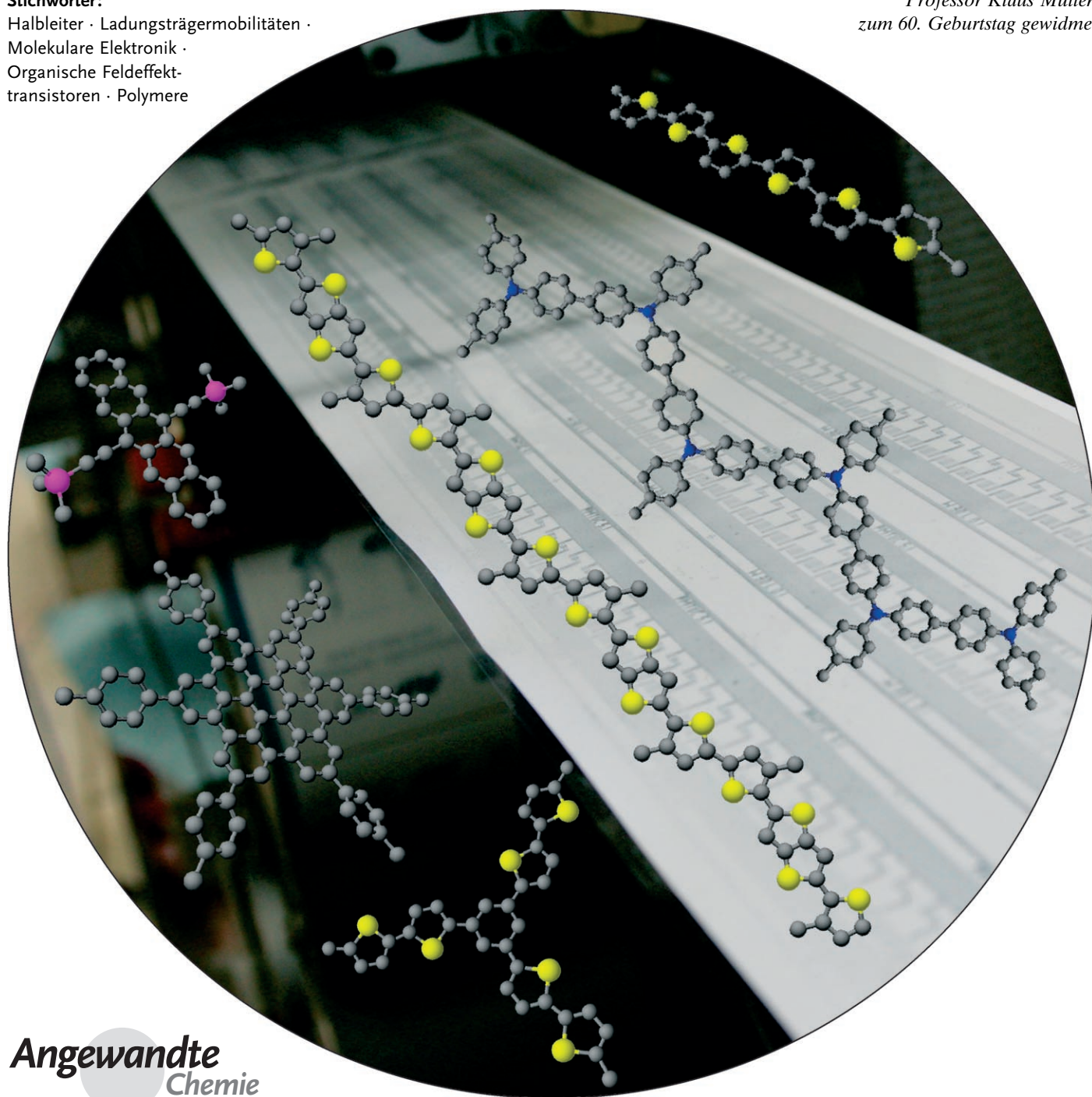
Organische Halbleiter für aus Lösung prozessierbare Feldeffekttransistoren

Sybille Allard, Michael Forster, Benjamin Souharce, Heiko Thiem und Ullrich Scherf*

Stichwörter:

Halbleiter · Ladungsträgermobilitäten · Molekulare Elektronik · Organische Feldeffekttransistoren · Polymere

Professor Klaus Müllen
zum 60. Geburtstag gewidmet



Die kostengünstige Fertigung flexibler elektronischer Bauelemente dürfte in Zukunft stark von der Entwicklung aus Lösung prozessierbarer, organischer Halbleitermaterialien profitieren. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei zurzeit löslichen Halbleitern für organische Feldeffekttransistoren (OFETs). Die bis vor einiger Zeit vorgenommene Trennung zwischen „kleinen Molekülen“ und polymeren Materialien spielt mittlerweile keine Rolle mehr – entscheidend ist vielmehr die Verarbeitbarkeit der Materialien aus Lösung zu homogenen Halbleiterschichten mit optimalen elektronischen Eigenschaften (hohe Ladungsträgermobilität, geringe Schwellspannung, hohes An/Aus-Verhältnis). Die Materialien der Wahl sind hier lösliche Oligoacene, lösliche Oligo- und Polythiophene oder entsprechende Copolymere sowie Oligo- und Polytriarylamine. Mikro- oder nanokristalline Materialien bieten dabei allgemein den Vorteil etwas höherer Ladungsträgermobilitäten; amorphe, glasartige Materialien könnten dies jedoch durch eine einfachere und besser reproduzierbare Verarbeitung wettmachen.

1. Einleitung

Organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) gilt seit nun schon zwei Jahrzehnten das ungebrochene Interesse der Hochschul- und Industrieforschung.^[1] Was aber macht sie zu solch attraktiven Forschungsobjekten? Während die ersten OFETs noch direkt den Aufbau klassischer, anorganischer Feldeffekttransistoren adaptierten – mit dem einzigen Unterschied, dass der Halbleiter nun aus einem organischen Material bestand –, gelang einer Gruppe der Philips Research Laboratories/Eindhoven 1998 die Herstellung einer integrierten Schaltung, die durchweg aus organischen Materialien aufgebaut war.^[1c] Dies eröffnete völlig neue Anwendungsperspektiven für organische Feldeffekttransistoren, besonders für die Entwicklung billiger elektronischer Bauteile. Die ersten ausschließlich aus organischen Materialien aufgebauten OFETs waren mit Feldeffekt-Ladungsträgermobilitäten von $\mu_{\text{FET}} < 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ den anorganischen, auf amorphem Silicium (a-Si) als Halbleiter basierenden Feldeffekttransistoren ($\mu_{\text{FET}} = 10^{-1} - 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) noch deutlich unterlegen. Mit maximalen Mobilitäten μ_{FET} von $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kommen aus Lösung prozessierte OFET-Bauelemente nach zehn Jahren intensiver Forschung nun jedoch schon nahe an die Feldeffekt-Ladungsträgermobilitäten von amorphem Silicium heran.^[2] Dabei kommt einer „nasschemischen“ Verarbeitung der Materialien aus Lösung eine besondere Rolle zu, wie in diesem Aufsatz noch detailliert dargelegt werden wird.

Während bei der Herstellung von anorganischen Feldeffekttransistoren für das Aufbringen von a-Si-Schichten Verarbeitungstemperaturen von über 350°C notwendig sind, können organische Halbleiter bereits bei wesentlich geringeren Temperaturen aufgebracht und prozessiert werden. Da für preiswerte und flexible Schaltungen einer organischen Elektronik als Substrate Polymerfolien, z.B. aus Polyethylenterephthalat (PET), eingesetzt werden sollen, die nur bis etwa 180°C formstabil sind, ist das Aufbringen von anorga-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4139
2. Organische Feldeffekttransistoren: Aufbau und Funktionsweise	4140
3. Lösliche organische Halbleiter für die Anwendung in OFETs	4142
4. Zusammenfassung und Ausblick	4163

nischen Halbleitern wie a-Si meist nicht möglich. In einer organischen Elektronik werden somit neuartige Anwendungen möglich, für die flexible Schaltungen unabdingbar sind, z.B. elektronisches Papier.

In OFETs können die einzelnen Bauelement-Komponenten (Elektroden, Halbleiter, Isolator, gegebenenfalls Verkapselung) durch unterschiedliche Prozesse aufgebracht werden: Zum einen können die Schichten in Analogie zur Verarbeitung der meisten anorganischen Halbleiter über die Gasphase abgeschieden werden (physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD), chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD), Sputtern), zum anderen sind einfache Lösungstechniken (Schleuderbeschichtung, Tintenstrahl Druck, Siebdruck etc.) möglich. Deren Verwendung hängt von den physikalischen Kenngrößen der Komponenten ab, wie Dampfdruck, Stabilität oder Löslichkeit. Oft legt dabei die Natur der Materialien von vornherein die Grenzen für deren Prozessierung fest, z.B. bei Metallen als Elektrodenmaterial, bei (nahezu) unlöslichen organischen Halbleitern wie Pentacenen oder Phthalocyaninen, die nur durch Gasphasenprozesse verarbeitbar sind, oder bei polymeren Halbleitern, die wegen ihres äußerst geringen Dampfdrucks nicht über die Gasphase prozessiert werden können. Die Verwendung von Materialien, die aus Lösung aufgebracht werden können, soll die großflächige Verarbeitung in Rolle-zu-Rolle-Verfahren ermöglichen, z.B. für die elektronische Ansteuerung von großen Aktiv-Matrix-Displays oder in elektronischen Etiketten. Des Weiteren wird erwartet, dass das Wegfallen

[*] Dr. S. Allard, Dr. M. Forster, B. Souhace, Prof. Dr. U. Scherf
FB C – Makromolekulare Chemie und
Institut für Polymertechnologie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3880
E-Mail: scherf@uni-wuppertal.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-wuppertal.de/poly/>
Dr. H. Thiem
Evonik Degussa GmbH
Creavis Technologies & Innovation
Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (Deutschland)

langsamer und kostenintensiver Aufdampfverfahren im Hochvakuum Kostenvorteile bringt. Für eine Anwendung in elektronischen Etiketten, so genannten RFID-Tags (radio frequency identification tags) wird ein Produktionspreis von unter einem Cent je Etikett gefordert.^[3]

Für eine Vielzahl von komplexen chemischen, physikalischen und technischen Fragestellungen, die alle OFET-Komponenten (Leiter, Halbleiter, Isolator) und deren Zusammenspiel umfassen, ist der verwendete organische Halbleiter nach wie vor eine Schlüsselkomponente. Hier wird unter anderem eine extrem hohe Reinheit und Zuverlässigkeit der Materialien gefordert, um Massenanwendungen realisieren zu können. In diesem Aufsatz möchten wir deshalb innovative Ansätze zur Synthese von organischen, halbleitenden Verbindungen vorstellen, die aus Lösung verarbeitet werden können, und deren Potenzial als Halbleiter in OFETs aufzeigen. Hierzu sind sowohl niedermolekulare Verbindungen („kleine Moleküle“ und Oligomere) als auch polymere Halbleiter geeignet. Da es noch sehr wenige Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der löslichen n-Halbleiter gibt,

werden wir uns generell auf die Diskussion von p-Halbleitern beschränken. Zunächst werden wir in Abschnitt 2 kurz die Alternativen zum Aufbau von OFETs und deren wichtigste Kenngrößen diskutieren. Dabei werden auch Unterschiede und Gemeinsamkeiten bei der Verwendung von niedermolekularen oder polymeren Halbleitern aufgezeigt. In Abschnitt 3 werden wir uns näher mit der Synthese und den Eigenschaften von niedermolekularen und polymeren Halbleitern beschäftigen.

2. Organische Feldeffekttransistoren: Aufbau und Funktionsweise

Feldeffekttransistoren auf Basis organischer Materialien werden überwiegend nach dem Prinzip des Dünnschichttransistors (thin film transistor, TFT) aufgebaut. Sie können in zwei verschiedenen Anordnungen generiert werden, in der Top-Gate- und der Bottom-Gate-Anordnung (Abbildung 1).^[4] In der Top-Gate-Anordnung befinden sich auf



Sybille Allard studierte Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, wo sie 2003 bei Prof. R. Zentel über die Synthese und Strukturierung von Oligothiophenen promovierte. Seitdem ist sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Bergischen Universität Wuppertal für eine Reihe von Projekten verantwortlich.



Michael Forster studierte an der TU München Chemie und promovierte 2000 bei Prof. K. Müllen am MPI für Polymerforschung/Universität Mainz (neue konjugierte Polyarylene mit Leiterstruktur). Anschließend verbrachte er zwei Jahre als Postdoktorand an der Universität Potsdam und wechselte 2002 zusammen mit Prof. U. Scherf an die Bergische Universität Wuppertal. Dort koordiniert er als Projektleiter die Forschungen über konjugierte Polymere und ist zugleich Abteilungsleiter für Synthese und Entwicklung am Institut für Polymertechnologie.



Heiko Thiem studierte Chemie an der Universität Bayreuth. Dort promovierte er 2005 bei Prof. P. Strohiegl auf dem Gebiet der halbleitenden Polymere und Oligomere für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen in enger Zusammenarbeit mit Merck KGaA (Southampton) und Philips (Eindhoven). Seit Januar 2006 ist er bei Evonik Industries im Science to Business Center Nanotronics für die Entwicklung von aus Lösung prozessierbaren Halbleitern und anderen Komponenten für OFETs verantwortlich.



Benjamin Souharce studierte an der Universität Paul-Sabatier in Toulouse und an der Universität von Rouen Materialwissenschaften, wo er 2003 das Diplom erhielt. Seine Diplomarbeit fertigte er an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg über flüssigkristalline Polymere an. Seit 2004 schreibt er seine Doktorarbeit bei Prof. U. Scherf an der Bergischen Universität Wuppertal auf dem Gebiet Triphenylamin-haltiger, halbleitender Polymermaterialien für den Einsatz in OFETs in enger Zusammenarbeit mit dem S2B-Center Nanotronics (Marl) von Evonik Industries.



Ullrich Scherf studierte an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Chemie und promovierte 1988 bei Prof. H.-H. Hörhold (Synthese von organischen Halbleitern vom PPV-Typ, Carbonisierung von Polymerfilmen). Danach verbrachte er ein Jahr am Institut für Tierphysiologie (Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig) bei Prof. H. Penzlin. 1990 wechselte er an das Max-Planck-Institut für Polymerforschung zu Prof. K. Müllen, wo er 1996 zu Leiterpolymeren vom Polyarylentyp habilitierte. Von 2000 bis 2002 war er Professor für Polymerchemie am Institut für Chemie der Universität Potsdam. Seit 2002 ist er Professor für Makromolekulare Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal.

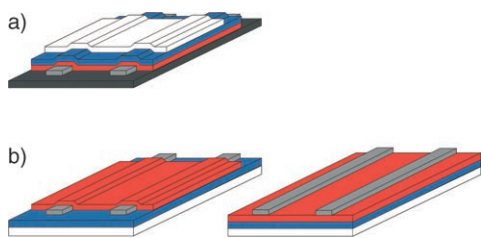


Abbildung 1. Aufbau eines Feldeffekttransistors: a) Top-Gate-Anordnung; b) Bottom-Gate-Anordnung, links: bottom contact, rechts: top contact; schwarz: Substrat; grau: Source- und Drain-Elektrode; rot: Halbleiter; blau: Isolator; weiß: Gate-Elektrode.

einem Substrat zwei Elektroden, Source und Drain, zwischen denen der Stromfluss geschaltet werden soll. Darauf befindet sich eine organische Halbleiterschicht, die wiederum durch eine Dielektrikumschicht von der Steuerelektrode, der Gate-Elektrode, getrennt wird. Dabei wird der so genannte Leistungskanal als der Bereich festgelegt, der von den drei Elektroden eingeschlossen wird. Die Kanallänge wird durch den Abstand von Source- und Drain-Elektrode bestimmt; die Kanalbreite ergibt sich aus der Länge der Source- und Drain-Elektroden und wird durch die Verwendung von Kammstrukturen maximiert.

Im Top-Gate-Aufbau wird die Halbleiterschicht auf ein geeignetes Substrat, z.B. eine Polymerfolie, mit darauf befindlichen Source- und Drain-Elektroden aufgebracht, gefolgt von einer Isolatorschicht. Den Abschluss bildet hier eine Top-Gate-Elektrode. Im Bottom-Gate-Aufbau befindet sich die Gate-Elektrode direkt auf dem Substrat, oft fungiert ein Silicium-Wafer sowohl als Substrat wie auch als Gate. Darüber ist das Dielektrikum angeordnet, oft thermisch aufgewachsenes Siliciumdioxid. Handelt es sich um eine Bottom-Contact-Anordnung, befinden sich darüber die Source- und Drain-Elektroden, anschließend folgt die Halbleiterschicht. In der Top-Contact-Anordnung ist die Halbleiterschicht direkt über dem Isolator angeordnet, ganz „oben“ sind Source- und Drain-Elektroden aufgebracht. Gerade bei organischen FETs ist jedoch der Top-Contact-Aufbau oft schwierig zu realisieren. Das Aufbringen der Elektroden erfolgt bei Metallen meist thermisch und kann dünne organische Schichten zerstören, außerdem können Metallatome in das organische Material diffundieren. Für gedruckte Transistoren wird die Top-Gate-Anordnung favorisiert, wobei die einzelnen Komponenten nacheinander aufgebracht werden. Als Elektroden in OFETs, die vollständig aus organischen Materialien aufgebaut sind, wirken leitfähige Polymere wie (dotiertes) Polyanilin oder Polyethyldioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure (PEDOT/PSS), als Dielektrikumsschicht werden Isolatorpolymere mit hoher Kapazität wie Polyvinylphenol (PVP), Polyvinylalkohol (PVA), Polyimid (PI) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

In Abbildung 2 ist die Prinzipschaltung eines Bottom-Gate-OFETs gezeigt. Die Source-Elektrode ist geerdet, alle anderen Spannungen werden bezüglich dieser Elektrode angegeben. Wird an der Gate-Elektrode eine negative Spannung U_G (bei p-Halbleitern) angelegt, so wird ein elektrisches Feld senkrecht zu den Schichten induziert. An der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gate-Isolator kommt es dadurch

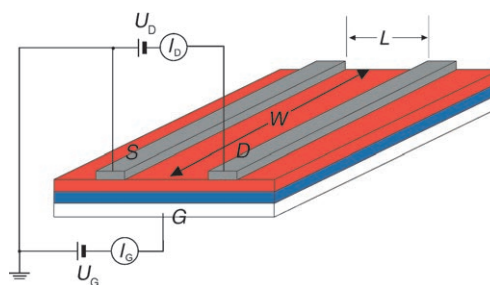


Abbildung 2. Schaltung eines OFET: U_D : Drain-Spannung; I_D : Drain-Strom; L : Kanallänge; W : Kanalbreite; S : Source-Elektrode; D : Drain-Elektrode; G : Gate-Elektrode; U_G : Gate-Spannung; I_G : Gate-Strom.

zur Anreicherung von positiven Ladungsträgern. Wird gleichzeitig an der Drain-Elektrode eine Spannung U_D angelegt, so können Löcher von der Source- zur Drain-Elektrode transportiert werden. Dieser stromführende Zustand wird als „An“-Zustand bezeichnet, $U_G = 0$ definiert den „Aus“-Zustand.

Die wichtigsten Kenngrößen eines Feldeffekttransistors sind die Schwellspannung U_i , das An/Aus-Verhältnis I_{an}/I_{aus} und die Ladungsträgermobilität μ_{FET} . Die Schwellspannung U_i charakterisiert die Spannung U_D , bei der der Feldeffekt einsetzt, und ist vor allem ein Maß für die Zahl der „vorher“ zu überwindenden Ladungsträgerfallen in der Halbleitergrenzschicht. In organischen Halbleitern gibt es lokalisierte Fallenzustände variabler Tiefe, die nach dem Anlegen einer Spannung zuerst mit Ladungsträgern aufgefüllt werden, bevor zwischen Source und Drain ein Strom fließen kann. Eine möglichst große Differenz zwischen den beiden Zuständen I_{an} und I_{aus} wiederum ist fundamental für eine klare Unterscheidung zwischen den Zuständen „0“ und „1“ in elektronischen Schaltungen (z.B. Inverterschaltungen). Das An/Aus-Verhältnis ist definiert als Verhältnis des Source-Drain-Stroms im eingeschalteten („An“-) und ausgeschalteten („Aus“-) Zustand des Feldeffekttransistors. Die Ladungsträgermobilität μ_{FET} wiederum bestimmt wesentlich (andere Einflussfaktoren sind z.B. die Dimensionen des Bauelements) die Größe der anzulegenden Spannungen und damit die Leistungsaufnahme des Transistors.

Für die Bestimmung der Ladungsträgermobilität wird die Ausgangskennlinie des Transistors, d.h. eine Auftragung des Source-Drain-Stroms I_D gegen die Drain-Spannung U_D bei verschiedenen Gate-Spannungen U_G , herangezogen. In Abbildung 3 ist eine Ausgangskennlinie für Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als Halbleiter dargestellt.^[5] Man kann zwei Bereiche der Kennlinie unterscheiden: Bei niedriger Drain-Spannung steigt der Source-Drain-Strom nahezu linear mit der Drain-Spannung (linearer Bereich), um später in einen Sättigungsbereich überzugehen. Der Source-Drain-Strom im linearen Bereich kann nach Gleichung (1) angegeben werden, wobei L die Kanallänge, W die Kanalbreite, C_i die Kapazität pro Flächeneinheit der Isolatorschicht, U_i die Schwellspannung und $\mu_{FET,lin}$ die Mobilität im linearen Bereich ist. Für den linearen Bereich kann die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität direkt aus der Steigung der so genannten Transferkennlinie berechnet werden, einer Auftragung des Source-Drain-Stroms gegen die Gate-Spannung bei

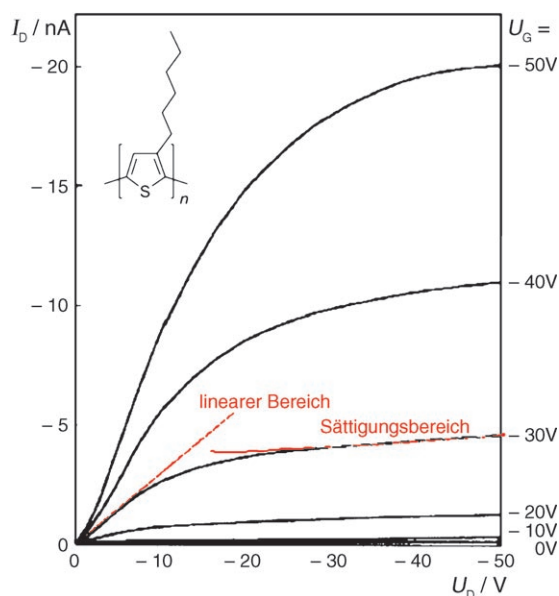


Abbildung 3. OFET-Ausgangskennlinie für ein Bauelement mit Poly(3-hexylthiophen) als Halbleiter.

konstanter Drain-Spannung. Die Steigung berechnet sich nach Gleichung (2), unter der Voraussetzung, dass $U_D \ll (U_G - U_t)$. Im zweiten Bereich der Ausgangskennlinie, dem Sättigungsbereich, gilt bei $U_D > (U_G - U_t)$ für den Source-Drain-Strom Gleichung (3). Die Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ im Sättigungsbereich lässt sich aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kurve in einer Auftragung von $I_D^{1/2}$ gegen U_G bestimmen.

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu_{\text{FET,lin}} \left[(U_G - U_t) U_D - \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (1)$$

$$\frac{\partial I_D}{\partial U_G} = \frac{WC_i}{L} \mu_{\text{FET,lin}} U_D \quad (2)$$

$$I_D = \frac{WC_i \mu_{\text{FET,sat}}}{2L} (U_G - U_t)^2 \quad (3)$$

Bei der Verwendung aller Gleichungen ist zu beachten, dass sie nur unter der Voraussetzung einer konstanten Ladungsträgermobilität im betrachteten Intervall gültig sind. Da bei organischen Halbleitern die Mobilität aber meist signifikant von der Gate-Spannung und der Temperatur abhängt, können die Gleichungen (2) und (3) nur zur Abschätzung der Ladungsträgermobilitäten verwendet werden. Zur weiteren Verfeinerung haben Horowitz et al. versucht, ein mathematisches Modell zur Bestimmung von spannungs- und temperaturabhängigen Ladungsträgermobilitäten zu entwickeln, auf das hier nicht weiter eingegangen wird.^[6]

3. Lösliche organische Halbleiter für die Anwendung in OFETs

Wie erwähnt, kommen als organische Halbleiter für OFET-Anwendungen sowohl „kleine Moleküle“ oder Oli-

gomere als auch Polymere infrage. „Kleine“ Moleküle haben wegen ihrer Kristallinität oft den Vorteil, dass sie sich im Feststoff sehr gut ordnen. Dies führt in der Regel zu einer hohen Ladungsträgermobilität, da die Mobilitäten vor allem von den intermolekularen Wechselwirkungen abhängen, aber auch oft zu einer limitierten Verarbeitbarkeit der Verbindungen aus Lösung (meist aufgrund geringer Löslichkeiten).

Für dieses Dilemma gibt es verschiedene Lösungsansätze (Abbildung 4). Eine Möglichkeit ist die Verwendung von

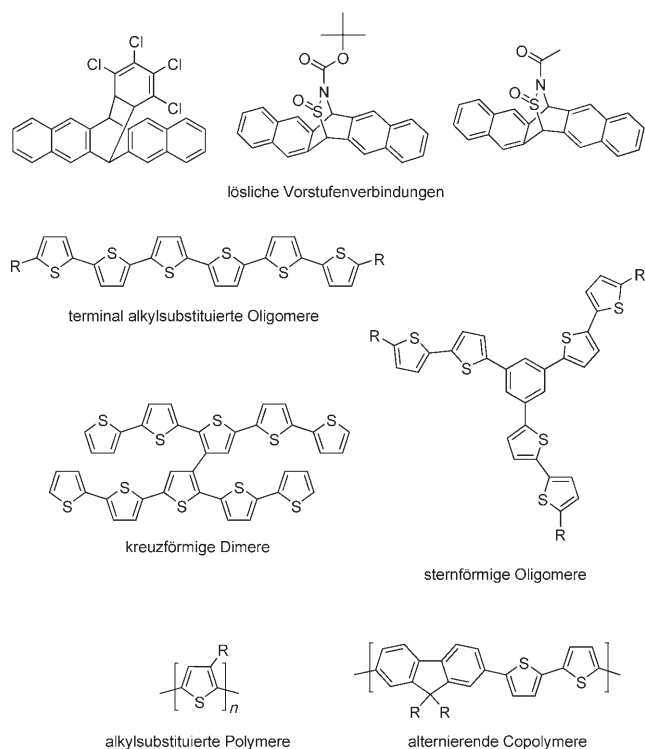


Abbildung 4. Beispiele für Strategien zur Solubilisierung organischer Halbleiter.

löslichen, verarbeitbaren Vorstufen(Precursor)-Verbindungen der selbst unlöslichen Halbleiter. Diese Methode wurde speziell für Pentacen und abgeleitete Acene sehr erfolgreich angewendet. Eine zweite Möglichkeit ist die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten, z.B. terminalen Alkylgruppen. Werden diese in α - und ω -Positionen von nahezu unlöslichen Oligothiophenen eingeführt, erhöht sich die Löslichkeit drastisch, und auch die Ladungsträgermobilität wird größer als jene der unsubstituierten Verbindungen. Dies wird durch eine höhere Ordnung der Moleküle im Kristall erklärt.^[7] Werden Oligothiophene dagegen in 3-Position der Ketten bildenden Thiophenringe alkylsubstituiert, wird die Ladungsträgermobilität gegenüber jener der unsubstituierten Verbindungen wegen einer Störung der intra- und intermolekularen Ordnung durch die Einführung der Seitengruppen drastisch verringert. Die Löslichkeit kann ebenfalls durch Verwendung von gewinkelten Molekülen oder solchen mit dreidimensionaler Molekülstruktur erhöht werden, z.B. in sternförmigen oder dendritischen Oligomeren, in Dimeren mit kreuzförmiger Struktur (cruciforms) sowie in verzweigten

oder hyperververzweigten Polymeren.^[8] Strategien zur Solubilisierung von linearen Halbleiterpolymeren sind das Anbringen von Alkylsubstituenten, bevorzugt in regioregulärer Art und Weise, oder die Herstellung von alternierenden Copolymeren.

Ein Hauptproblem bei der Verwendung von organischen Halbleitern besteht in der Instabilität der Materialien gegen Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit oder einer Kombination dieser Stressfaktoren, was die Lebensdauer der Bauteile begrenzt. Besonders die Kombination Licht/Sauerstoff wird als kritisch angesehen. Gut dokumentiert ist dieses Problem z. B. für Oligo- und Polythiophene.^[9] Durch eine Verkapselung der Bauteile kann das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit teilweise verhindert werden, gleichzeitig wird aber auf der Materialseite nach Möglichkeiten gesucht, die Stabilität der Verbindungen zu erhöhen. Entscheidend ist dabei die Lagerungsstabilität, d. h. die Zeit, während der die Bauteile ohne Einbuße der elektronischen Funktion lagerbar sind. Die Instabilität (Oxidationsempfindlichkeit) der Verbindungen liegt oft im niedrigen Ionisationspotential, d. h. einem hoch liegenden HOMO-Energieniveau, begründet. Die HOMO-Energie ist unter anderem mit der π -Elektronen-Topologie und der effektiven Konjugationslänge der Verbindungen korreliert. Innerhalb einer bestimmten Substanzklasse (z. B. Acene, Oligothiophene) führt eine erhöhte effektive Konjugationslänge zu energiereichen HOMO-Niveaus und damit zu einer gesteigerten Oxidierbarkeit. Die effektive Konjugationslänge in Oligo- und Polythiophenen wird vor allem durch die Zahl und die Substitution der konjugierten Bausteine und die daraus resultierende Kettenkonformation bestimmt. Letztere wird stark durch das Einführen von Substituenten beeinflusst, wenn diese eine Störung der Planarität des Molekülaufbaus bewirken. Die Verbindungen sind dann weniger leicht oxidierbar, jedoch führt das Anbringen sperriger Substituenten meist über eine Herabsetzung der intermolekularen Ordnung zu verringerten Ladungsträgermobilitäten. Andererseits führen elektronenreiche Substituenten (Alkoxygruppen) zu einer weiteren Anhebung des HOMO-Energieniveaus. Elektronenreiche Polythiophene wie Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen) (PEDOT) sind z. B. nur noch im oxidierten („dotierten“) Zustand stabil (PEDOT/PSS; Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) als polymeres Gegenion der oxidierten PEDOT-Ketten) und werden als organische Leiter (z. B. für Elektroden) eingesetzt. Elektronenarme Substituenten an Oligothiophenen (z. B. 2,2-Dicyanvinyl-1) führen dagegen zu einer elektronischen Stabilisierung.^[10] Im Weiteren werden wir immer wieder auf derartige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen hinweisen.

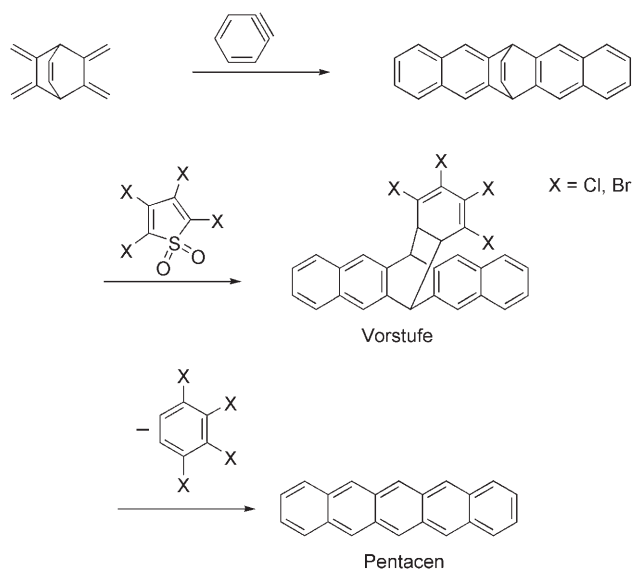
3.1. Niedermolekulare Verbindungen

3.1.1. Acene und Heteroacene

Während unter den niedermolekularen organischen Verbindungen für Rubren im Einkristall die höchsten Ladungsträgermobilitäten ($20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) gemessen wurden, hat Pentacen mit bis zu $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die höchste Ladungsträgermobilität im polykristallinen Film.^[11] Darüber hinaus zeichnet sich Pentacen durch seine ausreichende Stabilität gegen

Sauerstoff und Feuchtigkeit aus. Da es in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, wird es ausschließlich durch Aufdampfen im Hochvakuum verarbeitet.

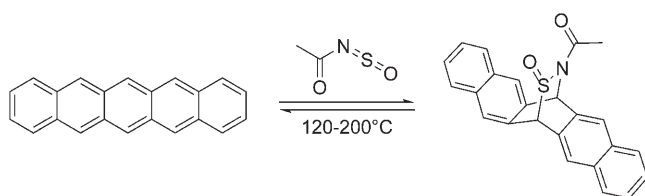
Für das Aufbringen von dünnen Pentacenfilmen aus Lösung wurden verschiedene Strategien entwickelt. Eine Möglichkeit besteht in der Synthese einer löslichen Vorstufe, die nach der Filmbildung in das Zielmaterial Pentacen umgewandelt wird. Die erste „Pentacenvorstufe“ wurde 1996 von Müllen et al. beschrieben (Schema 1).^[12] Dabei handelt es



Schema 1. Synthese einer 1,2,3,4-Tetrahalogenocyclohexa-1,3-dien-verbrückten Pentacenvorstufe.

sich um ein in 6,13-Position mit 1,2,3,4-Tetrachlor- oder 1,2,3,4-Tetrabromcyclohexa-1,3-dien-verbrücktes 6,13-Dihydropentacen. Dazu wurde zunächst in einer doppelten Diels-Alder-Reaktion mit in situ generiertem Dehydrobenzol ein 6,13-vinylen-verbrücktes Dihydropentacen hergestellt. Dieses wurde anschließend in einer weiteren Diels-Alder-Reaktion mit Tetrahalogenothiophendioxid zur Zielverbindung umgesetzt. Die resultierende „Pentacenvorstufe“ ist in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Nach dem Aufbringen einer dünnen Schicht auf ein geeignetes Substrat durch Schleuderbeschichtung kann die Brückengruppe thermisch bei 200°C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion als 1,2,3,4-Tetrahalogenbenzol abgespalten werden. Das unsubstituierte Pentacen bleibt als polykristalliner Film zurück. In auf diese Weise hergestellten Feldeffekttransistoren mit Pentacen als Halbleiter wurden Ladungsträgermobilitäten von bis zu $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen.

Problematisch bei den von Müllen et al. entwickelten Pentacenvorstufen sind die mehrstufige und somit aufwändige Synthesemethode sowie die hohe Temperatur, die für die Abspaltung der Brückengruppe notwendig ist. 2002 veröffentlichte eine Forschergruppe von IBM eine einfachere Vorstufensynthese, die direkt von Pentacen ausgeht (Schema 2).^[13] Pentacen reagiert als Dien in einer Diels-Alder-Reaktion mit *N*-Sulfinylacetamid und wird dabei ebenfalls in 6,13-Position überbrückt. *N*-Sulfinylacetamid



Schema 2. Synthese einer Pentacenvorstufe durch Umsetzung von Pentacene mit *N*-Sulfinylacetamid.

kann thermisch bei 120–200 °C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Rückbildung von Pentacene wieder abgespalten werden. Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) mit derart hergestellten Pentacene-Schichten zeigten im linearen Bereich der Transfer-Kennlinie eine Ladungsträgermobilität von $0.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Drain-Spannung von $U_D = -20 \text{ V}$ und im Sättigungsbereich eine Ladungsträgermobilität von $0.89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das An/Aus-Verhältnis betrug dabei 2×10^7 . Subramanian et al. führten mit dieser Pentacenvorstufe auch Versuche zum Aufbringen der aktiven Schicht durch Tintenstrahldruck geeigneter Lösungen durch und untersuchten dabei die Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität von Temperatur und Dauer der abschließenden thermischen Reaktion.^[14] Sie verwendeten eine Lösung der Pentacenvorstufe in Anisol und brachten die Halbleiterschicht durch Tintenstrahldruck in einem Bottom-Gate-Aufbau auf Gold-Source- und Gold-Drain-Elektroden und Siliciumdioxid als Gate-Isolator auf. Es zeigte sich, dass der Abspaltungsgrad der Brückengruppen und die resultierende Ladungsträgermobilität stark von Temperatur und Temperzeit abhängen: Ein Optimum der Ladungsträgermobilität wurde bei einem Tempern bei 155 °C (vier Minuten) sowie einem Tempern bei 180 °C (eine Minute) gefunden. Die Ladungsträgermobilität betrug dann ca. $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10^5 .

Die Temperatur für die Abspaltung der Brückengruppe kann durch die Einführung säurelabiler Schutzgruppen am Stickstoffatom, beispielsweise der *tert*-Butoxycarbonyl (Boc)-Gruppe, weiter gesenkt werden. So wurde als Dienophil für die Umsetzung mit Pentacene auch *N*-Sulfinyl-*tert*-butylcarbammat verwendet.^[15] Die resultierende Pentacenvorstufe ist in Abbildung 5 (links) gezeigt. Wird diese Vorstufenverbindung vor der Filmbildung (Schleuderbeschichtung) mit einer Photosäure vermischt, können im Film durch UV-Bestrahlung Protonen freigesetzt werden, die die Abspaltung der Brückengruppe über eine Entschützung des Stickstoffatoms stark beschleunigen. Dadurch konnte die Abspaltungstemperatur von 150 auf 130 °C (fünf Minuten) herabgesetzt werden. In OFETs mit auf diese Weise hergestellten Pentacenschichten

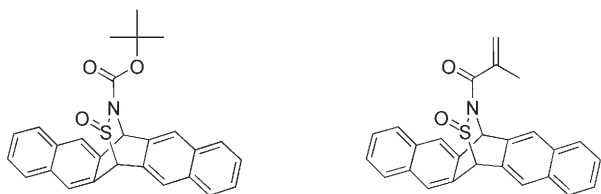


Abbildung 5. Weitere Pentacenvorstufen mit Sulfinylamid-Brücken.

erreichten Hamers et al. eine Ladungsträgermobilität von $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 3×10^5 . Gleichzeitig eröffnete sich hier auch eine Möglichkeit zur Photostrukturierung des Halbleiters: Durch die Verwendung von Photolithographiemasken wird nur in den bestrahlten Bereichen des Films Säure generiert. Durch die selektive Umwandlung der bestrahlten Bereiche kann die verbliebene, lösliche Vorstufe aus den unbelichteten Bereichen herausgelöst werden (analog zur nasschemischen Entwicklung eines Negativphotolacks).

Eine Strukturierung des Pentacenefilms gelingt auch durch die Verwendung von polymerisierbaren Brückengruppen, z. B. in einer Pentacenvorstufe mit *N*-Sulfinylmethacrylamid-Brücken.^[16] Diese Pentacenvorstufe ist ebenfalls in Abbildung 5 (rechts) gezeigt und ist in chlorierten Lösungsmitteln, Aceton, Tetrahydrofuran (THF) sowie in Estern wie Propylenglycolmethyletheracetat gut löslich. Die Methacrylamidgruppe der Brücke kann photochemisch „polymerisiert“ werden. Durch Herauslösen der unvernetzten Vorstufe aus den unbestrahlten Bereichen und anschließendes Tempern erhält man einen strukturierten Pentacenefilm, in dem aber das abgespaltene Polymer (Polymethacrylamid) zurückbleibt. Die maximale OFET-Ladungsträgermobilität im Bottom-Gate-Aufbau mit Siliciumdioxid als Isolator und Source- und Drain-Elektroden aus Gold beträgt $0.015 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im linearen Bereich und $0.021 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Sättigungsbereich bei einem An/Aus-Verhältnis von 2×10^5 .

Eine alternative Möglichkeit zur Solubilisierung von Pentacene besteht in einer Substitution des Grundkörpers mit löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen. Da eine direkte Substitution des Arens mit flexiblen Alkylketten eine Störung der π - π -Wechselwirkung zwischen den Pentaceneinheiten im Festkörper zur Folge hat, führten Anthony et al. substituierte Ethinylgruppen in 6- und 13-Position ein. Diese können durch Alkyl- oder Trialkylsilylgruppen substituiert sein (Abbildung 6).^[17] In der Synthese geht man dabei von Pentacene-6,13-chinon aus, das in der ersten Stufe mit einem Alkynyl-Grignard-Reagens umgesetzt wird, gefolgt von einer Reduktion des gebildeten Intermediats zum Pentacenderivat mit SnCl_2/HCl (Schema 3).

Die Einführung der Alkynylseitengruppen ermöglicht eine optimale intermolekulare π - π -Wechselwirkung der substituierten Pentacene im Festkörper. Unsubstituiertes Pentacene hat im Festkörper eine „Fischgräten“-Struktur mit einer „Kante-auf-Fläche“-Anordnung der Moleküle, durch die eine

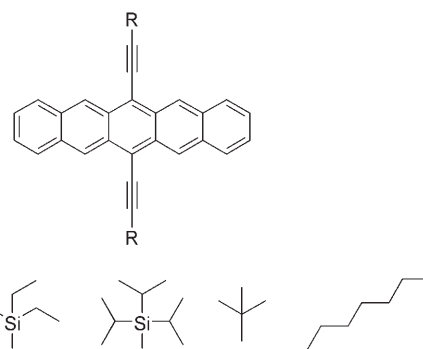
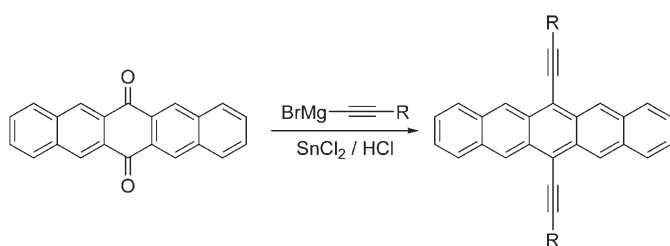


Abbildung 6. Ethinylfunktionalisierte, lösliche Pentacene.



Schema 3. Synthese alkynylsubstituierter Pentacene.

enge elektronische Wechselwirkung nur mit jedem zweiten Nachbarmolekül möglich ist (Abbildung 7a). Durch die Alkynylseitengruppen werden die Pentacene in eine „Fläche-auf-Fläche“-Stapelanordnung gezwungen, die die π - π -Wech-

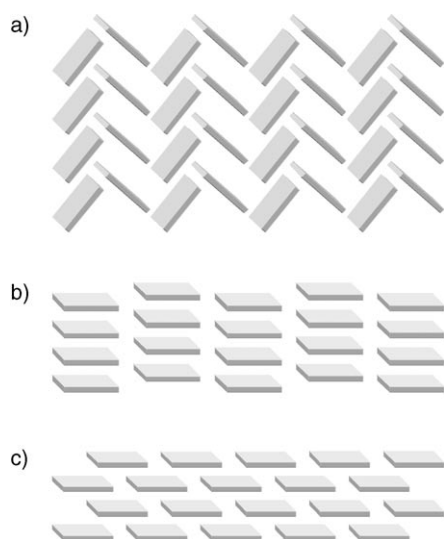
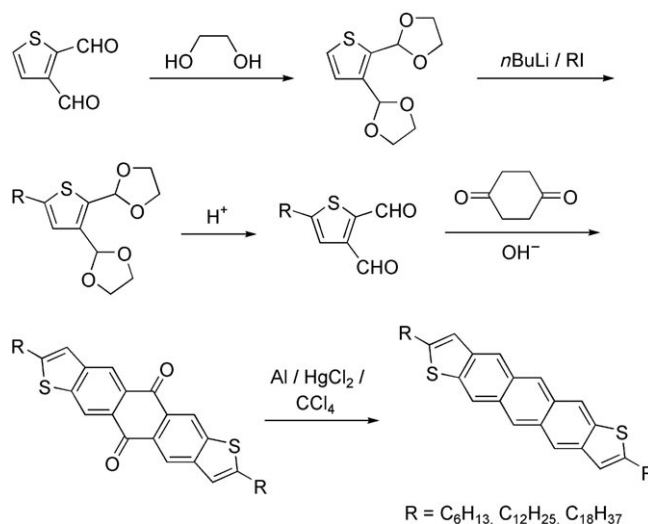


Abbildung 7. Anordnung der Pentacene im Festkörper: a) „Fischgräten“-Anordnung in unsubstituiertem Pentacen; b) eindimensional kolumnare Anordnung alkinylsubstituierter Pentacene; c) zweidimensional „ziegelförmige“ Anordnung alkinylsilylsubstituierter Pentacene.

selwirkung zwischen direkten Nachbarn verstärkt.^[18] Entscheidend für die Festkörperstruktur ist die Größe der (vorzugsweise sphärischen) Substituenten der Alkynylseitengruppen (z. B. *tert*-Butyl, Trialkylsilyl). Anthony et al. fanden heraus, dass die elektronische Wechselwirkung der Pentacene am stärksten ist, wenn die Größe des Substituenten am Pentacen ungefähr der halben Länge des Pentacenmoleküls entspricht (7 Å). Ist der Substituent kleiner als 7 Å, wie im Fall von Triethylsilyl (6.6 Å), orientieren sich die Pentacenmoleküle im Film in einer eindimensional kolumnaren Anordnung (Abbildung 7b). Für Triisopropylsilyl als Substituent mit einer Größe von 7.5 Å findet man eine zweidimensional „ziegelförmige“ Anordnung der Pentacene (Abbildung 7c), während man für Substituenten, die deutlich größer als 7 Å sind, wiederum die eindimensional kolumnare Anordnung findet. Dabei ergibt sich eine ausgeprägte Korrelation zwischen Festkörperstruktur und Ladungsträgermobilität, wobei die Ladungsträgermobilität μ_{FET} für Verbindungen mit „zweidimensionaler“, elektronischer Wechselwirkung maxi-

mal ist, z. B. $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für das (Triisopropylsilyl)ethinyl-substituierte Pentacene (An/Aus-Verhältnis 10^6). Für Verbindungen mit eindimensional kolumnarer Anordnung der Pentacene, beispielsweise das (Triethylsilyl)ethinyl-substituierte Derivat, wurden bedeutend geringere Lochmobilitäten gefunden ($< 0.001 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Messungen wurden an Bottom-Gate-OFETs vorgenommen (Gate aus hochdotiertem Silicium mit thermisch aufgewachsenem Siliciumoxid als Isolator (Dielektrikum)). Das SiO_2 -Dielektrikum wurde vor der Aufbringung der Pentacene-Schicht mit Octadecyltrichlorosilan silanisiert. Die Pentaceneverbindungen wurden bei diesen Serienversuchen als 75 nm dicke Schicht aufgedampft. Nach dem Aufbringen des Pentacens wurden Source- und Drain-Elektrode aus Gold aufgebracht. Es ist allerdings auch eine Prozessierung des Halbleiters aus Lösung möglich.

Zu Pentacene isoelektronische Arene sind die Anthraddithiophene (ADTs). Katz et al. synthetisierten in einer Mehrstufensynthese endständig alkylsubstituierte Anthraddithiophene (Schema 4).^[19] Die Synthese geht von Thiophen-2,3-dicarbaldehyd aus, der zunächst als Bisacetal geschützt



Schema 4. Synthese endständig alkylsubstituierter Anthraddithiophene (dargestellt ist hier nur die *anti*-Verbindung).

wird. Nachfolgend wird die geschützte Verbindung mit *n*-Buthyllithium in 5-Position lithiiert und mit einem Alkyljodid alkyliert. Als Alkyljodid verwendeten die Autoren Hexyl-, Dodecyl- oder Octadecyljodid. Anschließend wird das Bisacetal unter sauren Bedingungen entschützt und der alkylsubstituierte Dialdehyd in einer vierfachen Aldolkondensation mit Cyclohexan-1,4-dion umgesetzt, wobei eine Mischung aus *syn*- und *anti*-Anthraddithiophenchinonen erhalten wird. Die Chinone können in Analogie zur Pentacensynthese zu den dialkylsubstituierten ADTs umgesetzt werden. Die Produkte sind in heißem Toluol sowie in 1,2-Dichlorbenzol mäßig löslich. Die OFET-Ladungsträgermobilitäten wurden von Katz et al. sowohl für aufgedampfte als auch für aus Lösung prozessierte Dialkylanthraddithiophen-Schichten bestimmt. Für die aufgedampften Proben wurde eine Bottom-Gate/Top-Contact-Anordnung, für die aus Lösung herge-

stellten Bauelemente (Schleuderbeschichtung einer 0.2- bis 1-proz. Lösung in heißem Chlorbenzol) eine Bottom-Contact-Anordnung verwendet. Für die OFETs mit aufgedampften ADTs wurde für das Dihexylderivat eine maximale Ladungsträgermobilität (Lochmobilität) von $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Für aus Lösung aufgebraute Dihexylanthradi-thiophenschichten wurden Ladungsträgermobilitäten von $0.01\text{--}0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Ebenso wie Pentacene können auch die Anthradithiophene am zentralen aromatischen Ring (Trialkylsilyl)ethinyl-substituiert werden.^[20] Diese von Anthony et al. untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 8 gezeigt. Die Packung dieser Moleküle im Festkörper hängt wie bei den substituierten Pentacenen vom Substituenten ab, jedoch noch ausgeprägter. Die (Trimethylsilyl)ethinyl-substituierte Verbindung zeigt die für unsubstituiertes Pentacene beschriebene „Fischgräten“-Struktur. (Triethylsilyl)ethinyl-substituiertes Anthradithiophen bildet ähnlich wie (Triisopropylsilyl)ethinyl-substituiertes Pentacene eine zweidimensionale Schichtstruktur, während (Triisopropylsilyl)ethinyl-substituiertes Anthradithiophen in einer eindimensional kolumnaren Struktur kristallisiert.

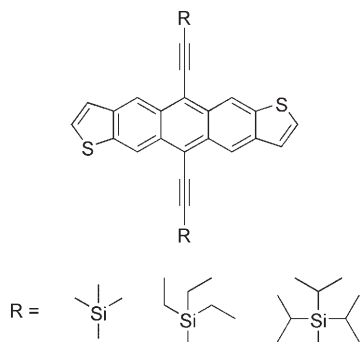


Abbildung 8. (Trialkylsilyl)ethinyl-substituierte Anthradithiophene.

Die Festkörperstruktur beeinflusst wiederum, wie zu erwarten, stark die beobachteten Ladungsträgermobilitäten. Dabei wurden die Verbindungen aus Lösung (1- bis 2-proz. Lösungen in Toluol) zu Bottom-Gate-OFETs mit hochdotiertem Silicium als Gate, thermisch aufgewachsenem Siliciumoxid als Dielektrikum und aufgedampften Gold-Source- und Gold-Drain-Elektroden verarbeitet. Die höchste Ladungsträgermobilität wurde für das (Triethylsilyl)ethinyl-substituierte Anthradithiophen erhalten (ca. $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10^7). Diese Werte übertrafen sogar die Kenngrößen von OFETs mit aufgedampftem (Triisopropylsilyl)ethinyl-substituiertem Pentacene als Halbleiter, was für eine sehr hohe Ordnung der aus Lösung prozessierten ADT-Moleküle im Film spricht. (Triisopropylsilyl)ethinyl-substituiertes Anthradithiophen zeigte dagegen eine sehr geringe Ladungsträgermobilität von $< 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 10^3), während für die (Trimethylsilyl)ethinyl-substituierte Verbindung überhaupt keine signifikanten FET-Eigenschaften beobachtet wurden.

Einen interessanten Ansatz auf dem Gebiet der aus Lösung verarbeitbaren Oligoacene beschrieben Blanchard

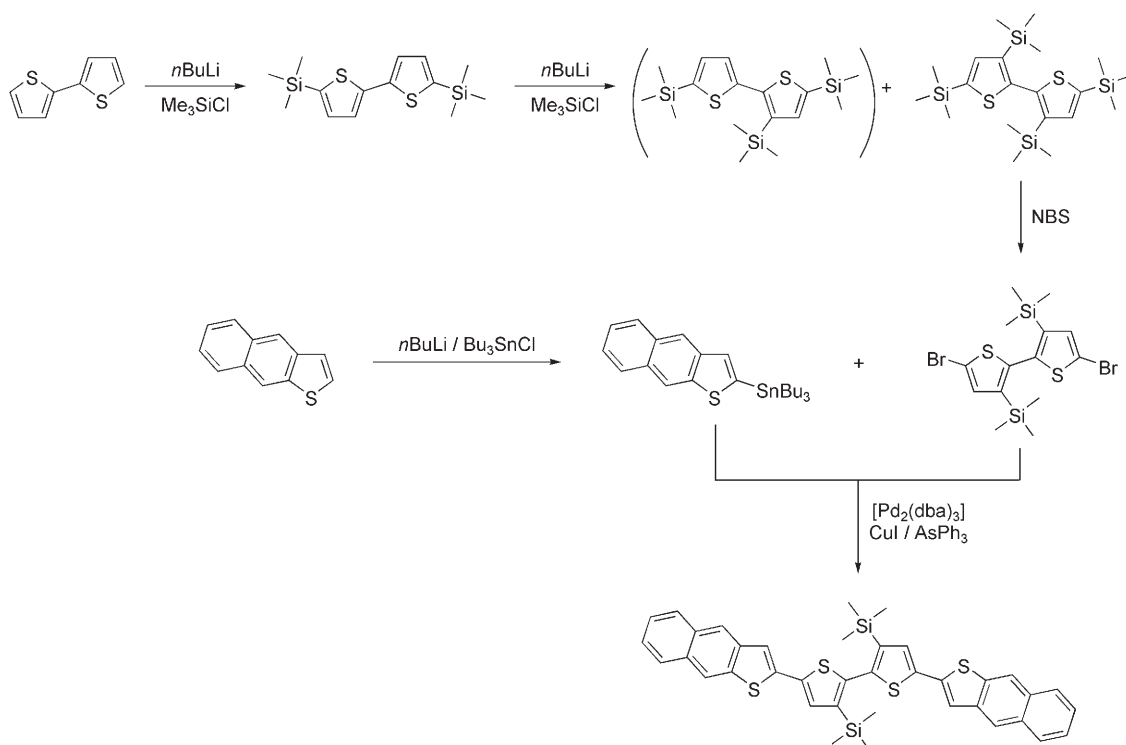
et al. 2005 mit der Synthese einer Thiophen-Acen-,Hybridverbindung“, die auf einem Bis(naphtho[2,3-*b*]thienyl)bithiophen basiert.^[21] Zur Löslichkeitsvermittlung dienen in der löslichen Vorstufenverbindung Trimethylsilylgruppen an den zentralen Thiophenringen, die mit Tetrabutylammoniumfluorid in Pyridin wieder abgespalten werden können. Die Synthese der Vorstufenverbindung ist in Schema 5 dargestellt. Naphtho[2,3-*b*]thiophen wird in einer Reaktion mit *n*-Buthyllithium und Tributylstannylchlorid in die entsprechende stannylierte Verbindung überführt. Diese wird in einer Stille-Reaktion mit 5,5'-Dibrom-3,3'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophen zur Vorstufenverbindung umgesetzt. 5,5'-Dibrom-3,3'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophen erhält man durch NBS-Bromierung von 3,3',5,5'-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophen. Dieses wiederum wird in einer Eintopfsynthese aus 2,2'-Bithiophen durch sukzessive Umsetzung mit *n*-Butyllithium und Trimethylsilylchlorid hergestellt. Die nach der Abspaltung der Trimethylsilylgruppen erhaltene Thiophen-Acen-,Hybridverbindung“ zeigte in OFETs mit aufgedampfter Halbleiterschicht eine Ladungsträgermobilität von ca. $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Zum Vergleich herangezogenes 2,2':5,2'':5'',2'''-Quaterthiophen ergab eine um eine Zehnerpotenz schlechtere Ladungsträgermobilität ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die zuletzt beschriebenen Derivate haben ebenfalls das Potenzial zur Prozessierung der Vorstufenverbindungen aus Lösung mit anschließender Abspaltung der Trimethylsilylgruppen im Festkörper.

3.1.2. Oligothiophene

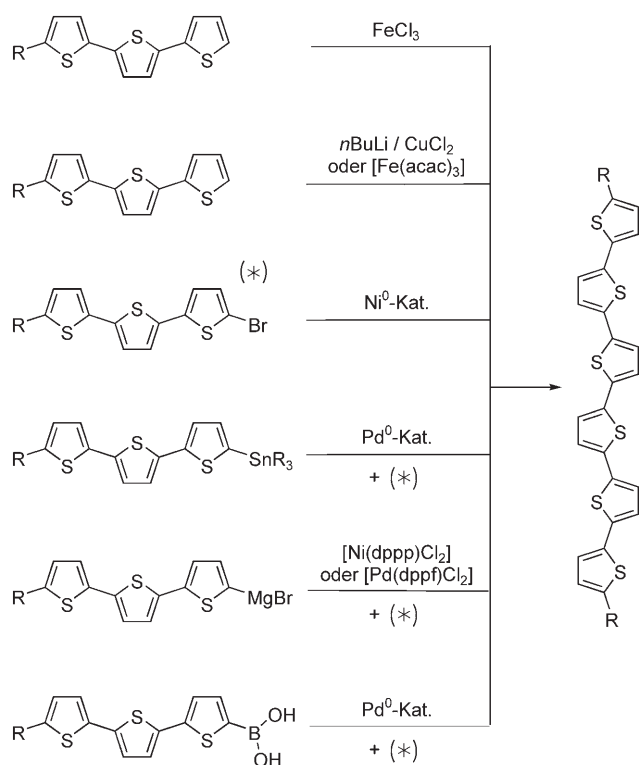
Neben den Oligoacenen sind Oligothiophene die am intensivsten untersuchte Klasse von Oligomeren für OFET-Anwendungen. Während unsubstituierte Oligothiophene sehr schlecht löslich sind und sich daher nur schwierig reinigen und verarbeiten lassen, sind alkylsubstituierte Oligothiophene hinreichend löslich, um z.B. durch Säulenchromatographie gereinigt zu werden. Alkylsubstituierte Oligothiophene können endgruppenfunktionalisiert (α,ω -Funktionalisierung) oder seitengruppenfunktionalisiert (β -Funktionalisierung) sein.

Für die Synthese von Oligothiophenen gibt es eine Vielzahl von Methoden, die in Schema 6 am Beispiel des Sexithiophens aufgezeigt sind. Die älteste Methode ist die oxidative Kupplung von zwei kürzeren Oligothiophenen mithilfe von Eisen(III)-chlorid.^[22] Nachteil dieser Synthesever variante ist eine Kontamination der Produkte mit Eisenrückständen, die oft zu einer Erhöhung der „Aus“-Leitfähigkeit und damit zu einer Verringerung des An/Aus-Verhältnisses führen. Mit dieser Synthesemethode erhält man besonders für unsubstituierte Ausgangsprodukte ($R = H$) ein nur mit großem Aufwand zu trennendes Oligomergemisch. Außerdem findet man mit zunehmender Kettenlänge der Reaktanten zunehmend auch 3-Verknüpfungen in den Oligothiophenen (Fehlverknüpfung).

Solche Fehlverknüpfungen können durch eine Übergangsmetallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplung vermieden werden. Zum Beispiel können die Reaktanten zunächst in einer α -Position durch Butyllithium metalliert und anschließend die lithiierten Verbindungen mithilfe von Kupfer(II)-



Schema 5. Synthese einer Thiophen-Acen-„Hybridverbindung“ (die abschließende Abspaltung der Trimethylsilylgruppen ist nicht gezeigt). NBS = *N*-Bromsuccinimid.



Schema 6. Möglichkeiten zur Synthese von Oligothiophenen, dargestellt für die Synthese von Sexithiophen (6T). dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

chlorid oder Eisen(III)-acetylacetonat dimerisiert werden.^[23]

Außer der Homokupplung zweier monobromsubstituierter Terthiophene nach Yamamoto kommt hier zunächst die Kumada-Kupplung, bei der eine Grignard-Verbindung mit einem Halogenid umgesetzt wird, infrage; als Katalysatoren werden Nickel(II)-Komplexe und Palladium(II)-Komplexe (z. B. $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$) oder $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$) verwendet.^[24] In einer von Milstein und Stille 1978 eingeführten Methode werden Organozinnverbindungen und Halogenide mithilfe eines Palladium(0)-Katalysators gekuppelt.^[25] Eine weitere übergangsmetallkatalysierte Reaktion ist die Suzuki-Kupplung, in der Boronsäuren oder Boronsäureester mit Halogeniden zur Reaktion gebracht werden.^[26] Als Katalysatoren werden wiederum Pd^0 -Komplexe, diesmal unter basischen Bedingungen, verwendet.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigen unsubstituierte (Schema 6: $\text{R} = \text{H}$) und substituierte Oligothiophene deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Verarbeitbarkeit.^[27] Die sehr geringe Löslichkeit unsubstituierter Oligothiophene kann durch β -Substitution (z. B. mit Alkylketten) drastisch erhöht werden. Die β -Alkylseitenketten bewirken aber eine Herabsetzung der langreichweitigen Ordnung der Moleküle im Festkörper, wodurch sich die Ladungsträgermobilität verringert. Die bessere Alternative ist eine (doppelte) Alkylsubstitution in den terminalen α - und ω -Positionen.

α,ω -Dialkylfunktionalisierte Oligothiophene (Schema 6: $\text{R} = \text{Alkyl}$) zeigen in aufgedampften Halbleiterschichten eine gegenüber den unsubstituierten Verbindungen deutlich erhöhte OFET-Ladungsträgermobilität. Als Ursache hierfür

wird eine höhere Ordnung der alkylsubstituierten Oligomere im Film angegeben.^[28] Röntgenographische Analysen zeigten, dass die terminal alkylsubstituierten Verbindungen im Film senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet sind (Abbildung 9); ein Befund, der durch die Anisotropie der Leitfähigkeit

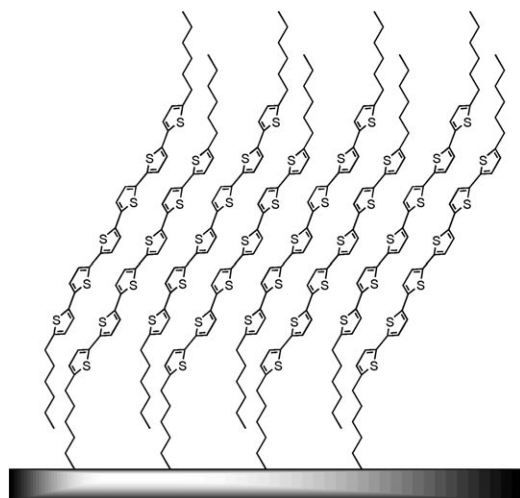


Abbildung 9. Räumliche Anordnung von α,ω -dialkylsubstituierten Oligothiophenen im Film relativ zur Isolatorschicht.

higkeit (die Leitfähigkeit parallel ist höher als die Leitfähigkeit orthogonal zur Substratoberfläche) untermauert wird. Halik et al. untersuchten systematisch die Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit von der Zahl der Thiopheneinheiten und von der Länge der Alkylsubstituenten. Sie verglichen α,ω -substituierte Oligomere mit vier bis sechs Thiopheneinheiten und Alkylsubstituenten mit einer Kettenlänge zwischen zwei und zehn Kohlenstoffatomen miteinander,^[29] wobei sie auch Unterschiede im Aufbau der OFET-Bauelemente (Bottom-Gate/Bottom-Contact- oder Bottom-Gate/Top-Contact-Aufbau) einbezogen. Sie fanden heraus, dass die Zahl der Thiopheneinheiten nur einen moderaten Einfluss auf die Ladungsträgermobilität hat. Dagegen zeigen die Ladungsträgermobilitäten von unsubstituiertem Sexithiophen (6T) und von α,ω -dialkylsubstituierten Sexithiophenen mit einer Alkylkettenlänge von 2, 6 und 10 deutliche Unterschiede (Tabelle 1).

Die Ladungsträgermobilitäten waren in beiden Anordnungen (top contact oder bottom contact) für die alkylsubstituierten Verbindungen höher als für die unsubstituierte Verbindung 6T. In der Top-Contact-Anordnung zeigten die Verbindungen mit den kürzeren Alkylgruppen jedoch deutlich höhere Ladungsträgermobilitäten als das 6T-Derivat mit den C_{10} -Seitenketten, während in der Bottom-Contact-Anordnung der Wert für die Ladungsträgermobilität weitgehend unabhängig von der Länge der Alkylgruppen blieb. Die höchsten Ladungsträgermobilitäten wiesen die Oligothiophenderivate mit C_2 - und C_6 -Alkylketten in Top-Contact-Anordnung auf. Halik et al. begründeten diesen Befund mit einer für kürzere Alkylketten deutlich reduzierten „Barriere“, die die Ladungsträger bei ihrer Wanderung überwinden müssen. Diese Unterschiede kommen in der Top-Contact-

Tabelle 1: Ladungsträgermobilitäten von α,ω -dialkylsubstituierten Oligothiophenen mit unterschiedlichen Längen der Alkylgruppen (nach Halik et al.^[29]).

Halbleiter ^[a]	Bottom-Gate-OFET Kontaktanordnung	Ladungsträgermobilitäten [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	An/Aus-Verhältnis
DD α 4T	top/bottom	0.1/0.2	$10^4:10^5$
DD α 5T	top/bottom	0.1/0.5	$10^4:10^5$
DD α 6T	top/bottom	0.1/0.5	$10^4:10^5$
DH α 6T	top/bottom	1.0/0.5	$10^4:10^3$
DE α 6T	top/bottom	1.1/0.6	$10^4:10^4$
6T	top/bottom	0.07/0.1	$10^2:10^3$

[a] DD α 4T = Didecylquaterthiophen, DD α 5T = Didecylquinquethiophen, DD α 6T = Didecylsexithiophen, DH α 6T = Dihexylsexithiophen, DE α 6T = Diethylsexithiophen, 6T = Sexithiophen.

Anordnung viel stärker zur Geltung als in der Bottom-Contact-Anordnung, da in der erstgenannten beim Durchqueren der Halbleiterschicht viele derartige „Barrieren“ zum Tragen kommen.

Die Herstellung aus Lösung prozessierter OFETs mit einer aktiven Schicht aus α,ω -dialkylsubstituierten Oligothiophenen gelingt mithilfe geeigneter Lösungsmittel und Verarbeitungstemperaturen. Garnier et al. konnten für α,ω -Dihexylquaterthiophen als p-Halbleiter demonstrieren, dass die Ladungsträgermobilität in aus Lösung prozessierten Schichten (Schleuderbeschichtung aus Chloroform) mit $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ nur geringfügig niedriger als die aufgedampfter Filme ist ($3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).^[30] Für unsubstituiertes Quaterthiophen wurde eine um eine Zehnerpotenz geringere Ladungsträgermobilität ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) gemessen. Garnier et al. führten dies unter anderem auf die flüssigkristallinen Eigenschaften ihrer α,ω -dialkylsubstituierten Oligothiophene zurück, derentwegen die Moleküle in der Schicht eine höhere langreichweitige Ordnung erreichen können.^[31]

Katz et al. untersuchten aus Lösung prozessierte OFETs mit α,ω -Dihexylquinquethiophen (DH α 5T) und α,ω -Dihexylsexithiophen (DH α 6T) als Halbleiter.^[32] Die Verbindungen wurden aus Lösungen der Halbleiter in Chlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder 3-Methylthiophen bei 50–60 °C zu dünnen Filmen verarbeitet (Schleuderbeschichtung). Als Substrat fungierte entweder thermisches Siliciumdioxid auf hochdotiertem Silicium (als Gate-Elektrode) oder Polyimid auf Indium-Zinn-Oxid (ITO). Nach der Entfernung von Lösungsmittelresten durch Erhitzen im Vakuum wurden die Source- und Drain-Elektroden aus Gold durch Aufdampfen aufgebracht (Top-Contact-Anordnung). In den aus DH α 6T hergestellten OFETs wurden Ladungsträgermobilitäten von bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ gemessen. DH α 5T zeigte eine maximale Ladungsträgermobilität von $0.04 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Die bisherigen Resultate demonstrieren eindrucksvoll, dass es möglich ist, α,ω -dialkylsubstituierte Oligothiophene aus Lösung zu OFETs zu prozessieren. Wegen der limitierten Löslichkeit müssen die Oligomere jedoch meist bei hoher Temperatur aus hochsiedenden Lösungsmitteln und/oder unter Erwärmung des Substrats verarbeitet werden. Bereits in der Einleitung wurde angedeutet, dass ein Konzept zur weiteren Erhöhung der Löslichkeit die Synthese von gewinkelt

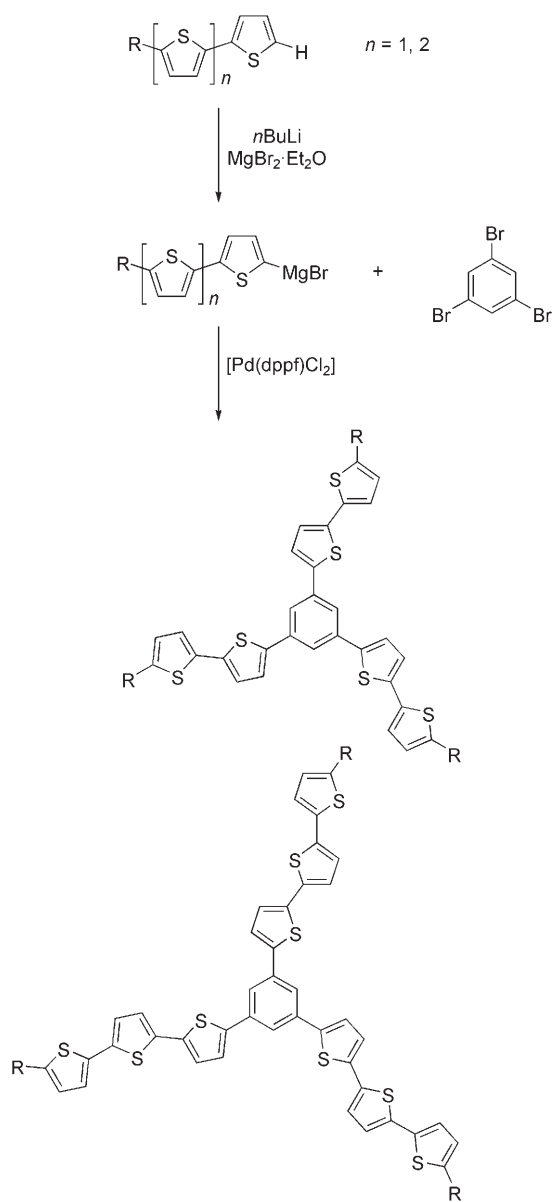
aufgebauten Molekülen sowie von Molekülen mit dreidimensionaler Molekülstruktur ist. Ponomarenko et al. beschrieben sternförmige Oligothiophene, die durch Kumada-Kupplung von 1,3,5-Tribrombenzol mit den ω -Grignard-Verbindungen von α -decylsubstituierten Oligothiophenen hergestellt wurden (Schema 7).^[33] Die Verbindungen sind gut chloroformlöslich und können durch Schleuderbeschichtung verarbeitet werden. In einer Bottom-Gate/Bottom-Contact-Anordnung konnten Ponomarenko et al. maximale Ladungsträgermobilitäten von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für 1,3,5-Tris(5''-decyl-2,2':5',2''-terthien-5-yl)benzol erhalten (An/Aus-Verhältnis 10^2 bei einer Schwellspannung von annähernd 0 V). Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgendiffraktometrie ergaben, dass sich die dreiarmligen Moleküle im Film in lamellaren Schichten anordnen. Es ist anzunehmen, dass innerhalb der Schichten starke π - π -Wechselwirkungen auf-

treten; zwischen den Schichten ist die Wechselwirkung auch wegen der ausgedehnten C_{10} -Alkylsubstituenten gering, in Einklang mit den niedrigen OFET-Ladungsträgermobilitäten.

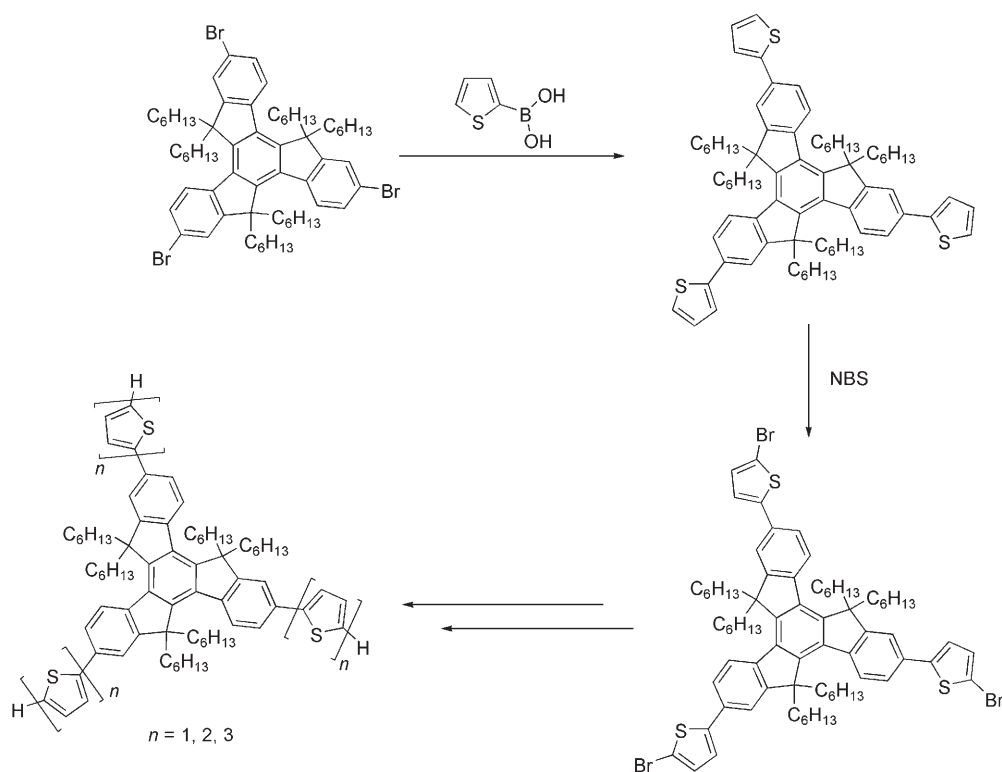
Liu et al. ersetzen in den von ihnen synthetisierten, sternförmigen Oligothiophenen den 1,3,5-substituierten Benzolkern durch Truxen (10,15-Dihydro-5*H*-diindeno[1,2- α ;1',2'-*c*]fluoren), das zur weiteren Löslichkeitssteigerung hexahexyl-substituiert ist. Die Seitenarme bestehen aus einer bis drei Thiopheneinheiten.^[34] Der Aufbau der Oligomere ausgehend von Tribromtruxen erfolgte durch wiederholte Suzuki-Kupplung mit 2-Thiophenboronsäure und anschließende Bromierung der Thiophenseitengruppen in 5-Position mit NBS (Schema 8). Die löslichen Verbindungen konnten durch Schleuderbeschichtung verarbeitet werden und ergaben homogene, polykristalline Filme mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad. Sowohl Röntgenstreuung als auch Rasterelektronenmikroskopie belegten, dass sich die Morphologie der Verbindungen im Festkörper mit zunehmender Zahl der Thiopheneinheiten von polykristallin zu amorph verschiebt. Die höchste OFET-Ladungsträgermobilität im Bottom-Gate/Top-Contact-Aufbau wurde für die höher kristalline Verbindung mit nur einer Thiopheneinheit je Seitenarm gemessen ($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

In einem weiteren Ansatz verfolgten Ponomarenko et al. die Synthese von dreidimensionalen, sternförmigen Oligothiophenen mit flexiblen Alkylabstandhaltern.^[35] Von einem tetragonalen Siliciumzentrum ausgehend brachten sie vier hexylsubstituierte Quaterthiophenarme über flexible Alkylabstandhalter an. Der Syntheseweg ist in Schema 9 dargestellt. Die Tetraallylsilyl-Kerneinheit wird durch Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Allylmagnesiumchlorid erhalten. 5-Undec-10-en-1-yl-2,2'-bithiophen wird in einer Hydrosilylierung mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan endständig dimethylsilyl-funktionalisiert. Diese Si-H-funktionalisierte Verbindung wird in einer weiteren vierfachen Hydrosilylierung an die Doppelbindungen der Kerneinheit addiert. Die erhaltene, tetragonale Verbindung mit endständigen Bithiopheneinheiten wird mit NBS tetrabromiert und mit 5-Hexyl-2,2'-bithiophen-5'-pinacolatoboronat in einer Suzuki-Kupplung zur sternförmigen Zielverbindung umgesetzt. Die kristalline Verbindung ist in Toluol, THF oder Chloroform unter leichter Erwärmung löslich, durch Schleuderbeschichtung können homogene Filme erhalten werden. AFM-Messungen deuten darauf hin, dass sich die vierarmigen Moleküle im Film ähnlich wie α,ω -substituierte Oligothiophene senkrecht zum Substrat in lamellaren Schichten anordnen, in denen jeweils zwei Seitenarme nach oben und zwei nach unten gerichtet sind. In einem OFET-Bauelement in Bottom-Gate/Bottom-Contact-Anordnung wurde für aus Lösung prozessierte Schichten (Schleuderbeschichtung aus Toluol/Tempern bei 70 °C) eine Ladungsträgermobilität von $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10^6 gemessen. Der Wert für die Lochmobilität ist mit dem von Halik et al. für α,ω -Didecylquaterthiophen vergleichbar.

Eine weitere Möglichkeit zum Erhalt löslicher dreidimensional aufgebauter Oligothiophene ist die Synthese von kreuzförmigen Verbindungen mit flexibler Molekülstruktur (swivel-cruciforms), deren Untereinheiten im Unterschied zu

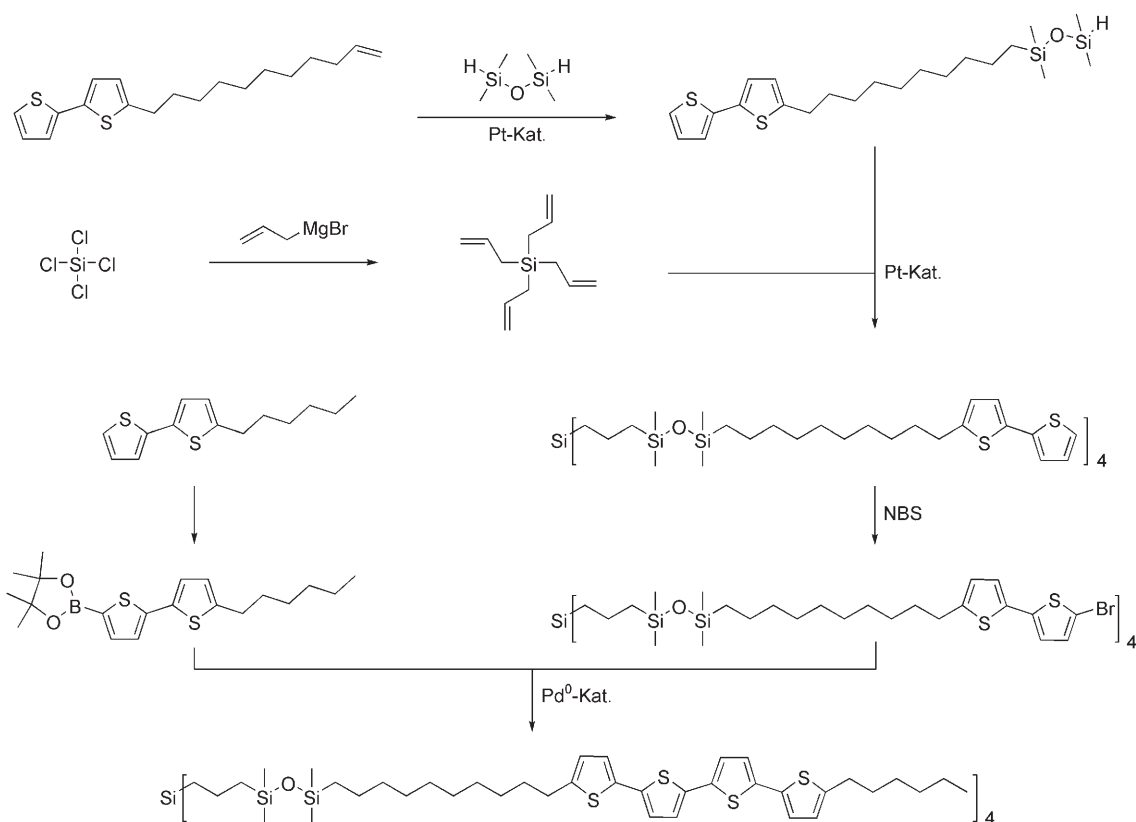


Schema 7. Synthese sternförmiger Oligothiophene mit einem 1,3,5-trisubstituierten Benzolkern.

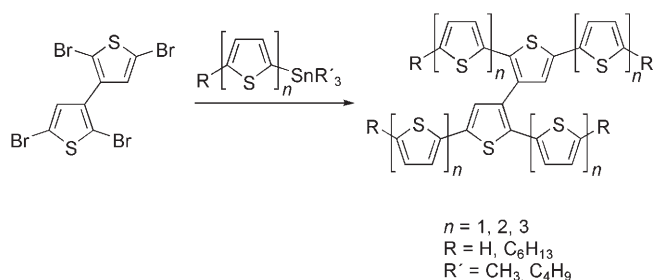


Schema 8. Synthese sternförmiger Oligothiophene mit einem Truxen-Kernsegment.

den vorher beschriebenen sternförmigen Verbindungen mit 1,3,5-trisubstituiertem Benzol oder Truxen als starrem Zentrum um die zentrale Molekülachse drehbar sind. Dies wird durch den Begriff „swivel“ zum Ausdruck gebracht. Farrell, Scherf et al. beschrieben verschiedene Swivel-Cruciform-Oligothiophene mit jeweils drei bis sieben Thiopheneinheiten in einem Molekülarm, teilweise mit zusätzlichem α,ω -Alkylsubstituenten.^[36] Zur Synthese wird 3,3'-Bithiophen als Kernsegment zunächst in 2,2',5,5'-Position tetrabromiert und anschließend durch Stille-Kupplung vierfach mit α -funktionalisierten Oligothiophenen verknüpft (Schema 10). Besonders das α,ω -Dihexylpentathiophendimer ($R = \text{Hexyl}$, $n = 2$) ist sehr gut chloroformlöslich. Röntgenbeugung an durch Schleuderbeschichtung hergestellten Schichten weist darauf hin, dass sich die dimeren Moleküle ähnlich wie ihre linearen Analoga in lamellaren Stapeln senkrecht zum Substrat anordnen. Die OFET-Eigenschaften wurden in



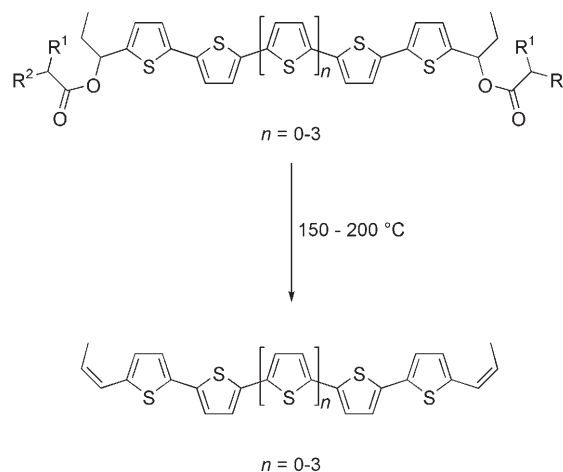
Schema 9. Synthese sternförmiger Oligothiophene mit einem tetragonalen SiR_4 -Kernsegment.

**Schema 10.** Synthese von Swivel-Cruciform-Oligothiophenen.

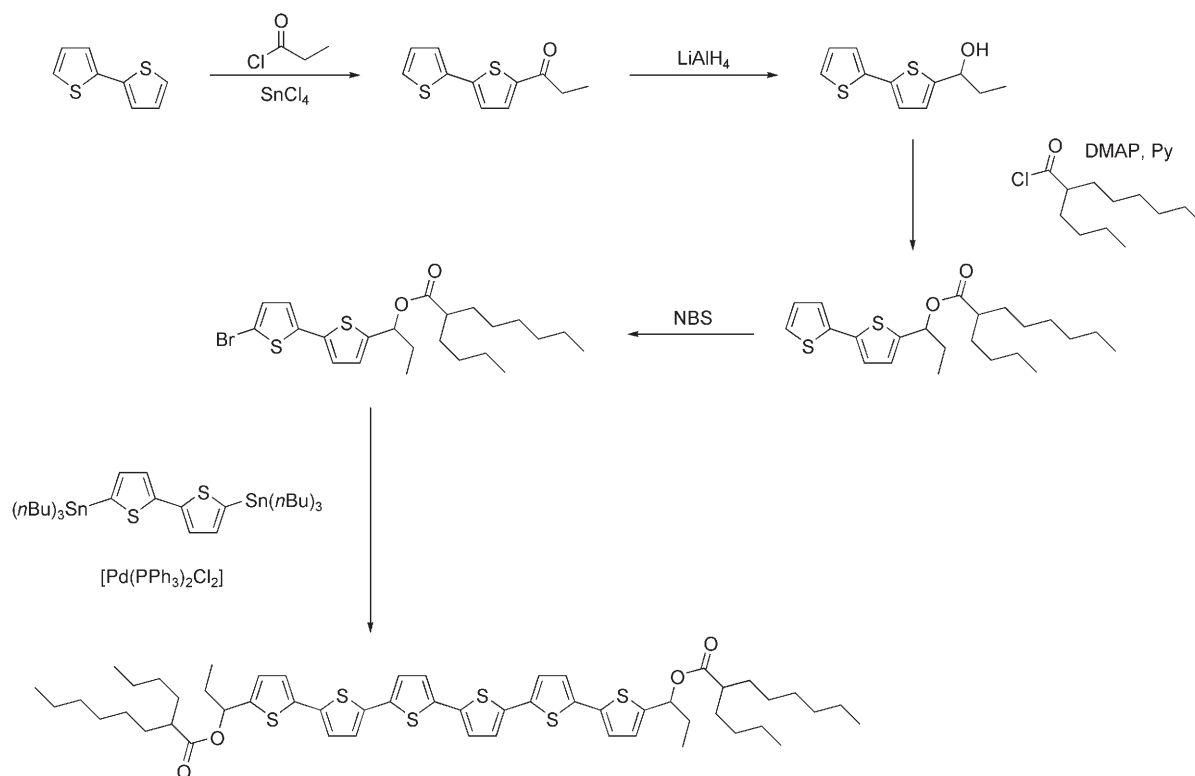
Bauteilen mit Bottom-Gate/Bottom-Contact-Aufbau untersucht. Die Halbleiterschicht wurde durch Schleuderbeschichtung aus Chloroformlösung aufgebracht und zur Nachkristallisation bei 120 °C getempert. Bestimmt wurde eine maximale Ladungsträgermobilität von $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem An/Aus-Verhältnis von $> 10^5$. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie die Ladungsträgermobilität von aufgedampften Schichten aus linearen α, ω -alkylsubstituierten Oligothiophenen. Außer den beschriebenen Swivel-Cruciform-Oligothiophenen wurden als Alternative auch Oligothiophendimere mit einer Spiroverknüpfung am mittleren Ring beschrieben.^[37]

Die Verwendung von löslichen Vorstufenverbindungen haben wir in Abschnitt 3.1.1 für Pentacenderivate ausführlich vorgestellt. Fréchet et al. haben dieses Konzept auf Oligothiophene ausgedehnt.^[38] Sie stellten Oligothiophene mit vier bis sieben Thiopheneinheiten her, die in α, ω -Position mit 1-Carboxypropylgruppen substituiert sind. Diese können ther-

misch abgespalten werden (Esterpyrolyse), wobei unlösliche, α, ω -propenylsubstituierte Oligothiophene entstehen (Schema 11).

**Schema 11.** Thermische Konversion von α, ω -Bis(1-carboxypropyl)-substituierten Oligothiophenen.

Die Synthese dieser Oligothiophene ist in Schema 12 gezeigt. Zunächst wird 2,2'-Bithiophen mit Propionsäurechlorid in einer einfachen Friedel-Crafts-Acylierung umgesetzt. Das erhaltene Keton wird mit LiAlH_4 zum sekundären Alkohol reduziert und mit 2-Butyloctansäurechlorid verestert. Das funktionalisierte Bithiophen wird mit NBS bromiert und zu

**Schema 12.** Synthese α, ω -Bis(1-carboxypropyl)-substituierter Oligothiophene am Beispiel des Sexithiophenderivats. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, Py = Pyridin.

den Zieloligomeren umgesetzt. Die Synthese des Quaterthiophenderivats erfolgt dabei durch Homokupplung des Bithiophens. Das Quinquethiophenderivat und das Sexithiophenderivat erhält man durch Stille-Kupplung des bromierten Bithiophens mit 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen bzw. 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen. Für die Synthese des Heptathiophenderivats wird das bromierte Bithiophen zunächst durch Stille-Kupplung mit 2-Trimethylstannylthiophen um eine Thiopheneinheit verlängert, wiederum in ω -Position bromiert und mit 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen umgesetzt.

Fréchet et al. verfolgten die thermische Abspaltung der Estergruppen im Film und die damit verbundenen Morphologieänderungen mit Near-Edge-X-Ray-Absorption-fine-Structure(NEXAFS)-Spektroskopie und AFM.^[38c] Dazu wurden Filme der Oligomere durch Schleuderbeschichtung aus Chloroform auf SiO₂-Träger aufgebracht und anschließend auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt. Das Quaterthiophenderivat bildete dabei keine homogenen Filme und konnte nicht weiter untersucht werden. Die Quinque- und Sexithiophenderivate bildeten bei Raumtemperatur homogene, amorphe Filme. Die Abspaltung der löslichkeitsvermittelnden Estergruppen beginnt bei ca. 125°C und ist bei 200°C nahezu vollständig. Die thermische Abspaltung der Estergruppen geht mit einer starken Umorganisation der Moleküle im Festkörper einher; im Rahmen der thermischen Umwandlung bilden sich Terrassenstrukturen mit einer Orientierung der Molekülachse senkrecht zum Substrat. Für das Quinquethiophenderivat bleiben die Filme bis ca. 225°C einheitlich, erst bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 250°C werden Risse und ein Entnetzen beobachtet. Die Filme des Sexithiophens zeigen erst oberhalb von 250°C Risse. Anders als bei den kürzeren Oligomeren orientieren sich die Moleküle im Fall des Heptathiophenderivats erst oberhalb 225°C um (Terrassenbildung). Diese Befunde führten die Autoren auf konkurrierende Einflussfaktoren zurück, die die Umorientierung der Moleküle im Film vorantreiben: die intermolekulare π - π -Wechselwirkung zwischen den konjugierten Oligomeren und die Wechselwirkung mit dem Substrat. Bei den für die Abspaltung der Estergruppen notwendigen Temperaturen wird den Molekülen gleichzeitig die für eine Umorientierung notwendige kinetische Energie zugeführt. Für die kleineren Oligomere (Quinque- und Sexithiophenderivate) findet die Umorientierung schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Dies führt zu einer erhöhten kinetischen Energie der Moleküle bei weiter steigender Temperatur, sodass die Wechselwirkungsenergie mit dem Substrat leichter überwunden werden kann. Im Heptathiophenderivat finden Abspaltung und Umorientierung erst oberhalb 300°C statt.

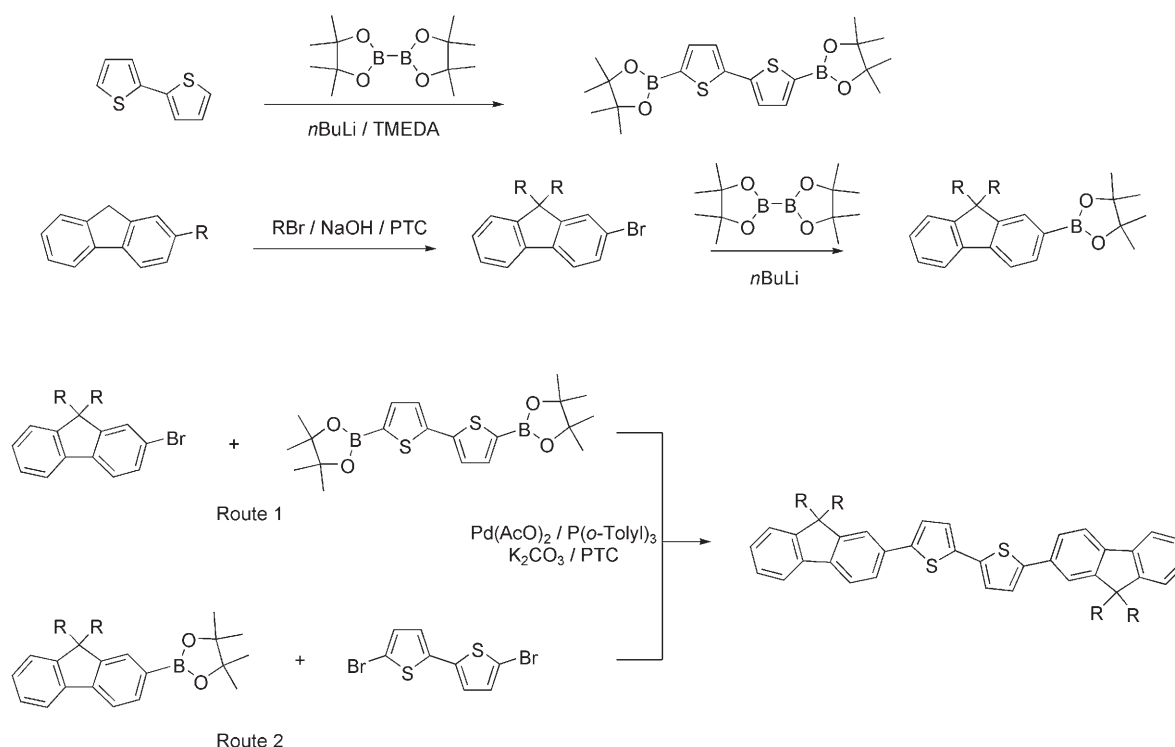
Messungen der OFET-Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit von der Konversionstemperatur im Festkörper zeigen eine gute Korrelation mit der beobachteten Morphologie im Film. Die Messungen erfolgten an OFETs mit Si-Gate, thermischem SiO₂ als Dielektrikum und Gold-Source- sowie Gold-Drain-Elektroden in Top-Contact-Anordnung. Während die Ladungsträgermobilitäten μ_{FET} bei Raumtemperatur in allen Fällen im Bereich von 10^{-5} cm²V⁻¹s⁻¹ lagen, konnten nach der Abspaltung der Estergruppe deutlich

höhere μ_{FET} -Werte gemessen werden, für das Quinquethiophenderivat ein maximaler Wert von 0.02 cm²V⁻¹s⁻¹ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10⁴ (Tempern bei 200°C). Nach einer weiteren Temperatursteigerung auf 225°C sinken die μ_{FET} -Werte hier wieder stark ab. Das Sexithiophenderivat zeigt maximale μ_{FET} -Werte von 0.05 cm²V⁻¹s⁻¹ (Tempern bei 200°C), während für das Heptathiophenderivat eine maximale Ladungsträgermobilität von 0.06 cm²V⁻¹s⁻¹ erst oberhalb von 225°C als Konversionstemperatur erreicht wird.

Speziell für das Sexithiophenderivat testeten Fréchet et al. verschiedene Substrate und Aufbringungsmethoden für die Halbleiterschichten. Weder für silanisierendes SiO₂ (Octadecyltrichlorsilan (OTS) als Silanisierungsreagens) noch für Poly(vinylphenol) (PVP) als polymeres Dielektrikum konnten einheitliche Filme erzeugt werden, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Als Aufbringungsmethoden wurden Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung und Tintenstrahl Druck verglichen. Das beste Ergebnis wurde nach Schleuderbeschichtung aus Chloroformlösung und mit unbehandeltem thermischem SiO₂ als Dielektrikum in Top-Contact-Anordnung erzielt (Ladungsträgermobilität μ_{FET} = 0.07 cm²V⁻¹s⁻¹). Attraktiv für potenzielle Rolle-zu-Rolle-Anwendungen ist die hohe Ladungsträgermobilität von durch Tintenstrahl Druck aus Anisollösung hergestellten OFETs in Bottom-Contact-Anordnung. Mit 0.06 cm²V⁻¹s⁻¹ reicht diese fast an den bei Schleuderbeschichtung erhaltenen Wert heran; damit ist Tintenstrahl Druck hier eine vielversprechende Prozessierungsvariante.

Ein genereller Nachteil von Oligothiophenen ist ihre recht hohe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff. Wie bereits in der Einleitung diskutiert, kann die Oxidationsstabilität der Verbindungen durch Herabsetzung des HOMO-Energieniveaus erhöht werden. Eine Möglichkeit hierfür ist eine Einführung von Fluoreneinheiten als „Kettenbestandteil“. Strohmriegel et al. synthetisierten 5,5'-Bis(9,9'-dialkylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen-Oligomere und bestimmten deren OFET-Ladungsträgermobilitäten.^[39] Sie testeten zwei verschiedene Syntheserouten für die Oligomere mit verschiedenen langen Alkylsubstituenten R (Schema 13): In beiden Fällen handelt es sich um eine Suzuki-Kupplung, bei der in Route 1 der 2-Boronester eines 9,9-Dialkylfluorens mit 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen und in Route 2 2-Brom-9,9-dialkylfluoren mit dem Diboronester des Bithiophens umgesetzt wird. Während die Umsetzung nach Route 1 zu einer Reihe von Nebenprodukten führt (unter anderem Dimere durch Homokupplung), führt die Umsetzung nach Route 2 innerhalb von zwei Stunden zu den Zieloligomeren in einer sehr guten Ausbeute (75%).

Differentialkalorimetrische und polarisationsmikroskopische Untersuchungen belegen, dass die Oligomere mit linearen Alkylseitengruppen (Ethyl, Butyl, Octyl) kristallin, die Verbindungen mit verzweigten Alkylseitengruppen (Methylpropyl, Ethylhexyl) hingegen amorph sind. Einige der Oligomere wurden als Halbleiterschicht in OFETs mit Bottom-Gate/Bottom-Contact-Aufbau getestet. Als Gate-Elektrode wurde hochdotiertes n-Siliciumdioxid als Isolator funktionierte. Darauf wurden zunächst die Gold-Source- und Gold-Drain-Elektroden sowie anschließend die Fluoren-



Schema 13. Syntheserouten zu 5,5'-Bis(9,9'-dialkylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophenen (R = Ethyl, Butyl, Octyl, Methylpropyl, Ethylhexyl). PTC = Phasentransferkatalysator, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

Thiophen-Oligomere in einer 100 nm dicken Schicht aufgebracht. Anschließend wurden die Bauelemente 20 Minuten bei 80 °C getempert. Für R = Methylpropyl wurde eine Ladungsträgermobilität von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10^4 bestimmt. Da diese Verbindung amorph ist und sehr gute Filmbildungseigenschaften aufweist, konnten hier ähnliche Ladungsträgermobilitäten auch für aus Lösung prozessierte OFETs erreicht werden. Die kristallinen Oligomere mit R = Ethyl oder Butyl ermöglichen dagegen keine Prozessierung aus Lösung. Für das butylsubstituierte Oligomer wurde für OFETs mit aufgedampfter Halbleiterschicht eine Ladungsträgermobilität von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 10^4) gemessen. Die höchste Ladungsträgermobilität von $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigt das hochkristalline Tetraethylderivat (An/Aus-Verhältnis von 10^6).

Die Stabilität der OFETs mit dem Tetraethyloligomer als Halbleiter wurde durch dreimonatige Lagerung der Bauteile unter Umgebungsbedingungen getestet. In Abbildung 10 werden die Eigenschaften der OFET-Bauelemente direkt nach der Herstellung und nach dreimonatiger Lagerung unter Umgebungsbedingungen verglichen. Sowohl Ladungsträgermobilität als auch An/Aus-Verhältnis blieben nahezu unverändert. Die Schwellenspannung war nach der Lagerung von -15 V für das „frisch“ hergestellte Bauteil auf nur noch -5 V verschoben.

Materialien der gleichen Substanzklasse, jedoch ohne Alkylketten an den 9,9'-Positionen der Fluoreinheiten, zeigen Ladungsträgermobilitäten im Bereich von $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wenn man sie mittels Vakuumsublimation auf ein getempertes Substrat aufbringt und anstatt des Bottom-

Gate- einen Top-Gate-OFET-Aufbau wählt.^[40] Bei einer Prozessierung aus Lösung durch Schleuderbeschichtung verlieren diese schwer löslichen Materialien in ihrer Ladungsträgermobilität ca. zwei Größenordnungen, da es dann sehr schwierig ist, homogene, mikrokristalline Filme herzustellen.

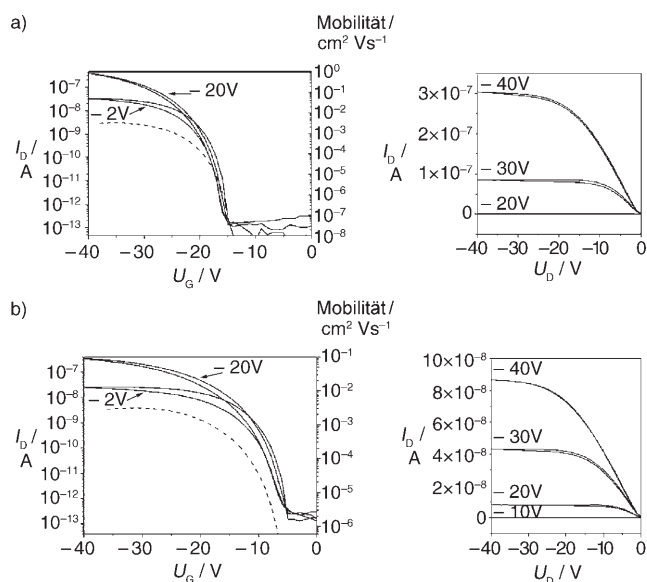


Abbildung 10. OFET-Kennlinien für Bottom-Gate/Top-Contact-Bauelemente mit 5,5'-Bis(9,9'-diethylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen als oligomere Halbleiter: a) frisch hergestelltes Bauelement; b) nach dreimonatiger Lagerung unter Umgebungsbedingungen. Linke Diagramme: —: Transferkennlinie; - - - - -: Ladungsträgerbeweglichkeit für $U_D = -2 \text{ V}$.

3.1.3. Flüssigkristalle

Die bisher vorgestellten Arbeiten zur Anwendung von niedermolekularen OFET-Materialien zeigen deutlich, dass die makroskopische Orientierung der Moleküle im Film die entscheidende Rolle für die erzielbare Ladungsträgermobilität spielt. Deshalb lag es nahe, eine hohe Ordnung auch durch die Verwendung von flüssigkristallinen Verbindungen zu erreichen. Erste Time-of-Flight(TOF)-Messungen der Ladungsträgermobilität in diskotischen (scheibenförmigen) Flüssigkristallen wurden bereits 1994 von Ringsdorf et al. beschrieben; die dabei untersuchten 2,3,6,7,10,11-Hexa(hexylthio)triphenylene zeigten TOF-Ladungsträgermobilitäten bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass OFET-Ladungsträgermobilitäten generell geringer ausfallen.^[41]

Garnier et al. und Amundson et al. führten später Experimente an flüssigkristallinen, α,ω -dialkylsubstituierten Oligothiophenen durch.^[42] Bei den Oligothiophenen handelt es sich im Unterschied zu den von Ringsdorf et al. untersuchten diskotischen Verbindungen um calamitische (stäbchenförmige) Flüssigkristalle. Die bei Raumtemperatur kristallinen Verbindungen bilden eine oder mehrere thermotrop flüssigkristalline Phasen (LC-Phasen). Eine supramolekulare Organisation der Moleküle im Festkörper kann vorteilhaft aus nematischen oder smektischen LC-Phasen mit oder ohne Verwendung einer zusätzlichen Orientierungsschicht realisiert werden. McCulloch et al. testeten die Eignung von flüssigkristallinen α,ω -substituierten Oligothiophenen mit vernetzbaren α,ω -Substituenten auf ihre Eignung als Halbleiter in OFETs.^[43] Die Idee hinter diesem Ansatz ist eine Orientierung der unvernetzten Verbindungen im LC-Zustand, gefolgt von einer abschließenden strukturellen Fixierung des geordneten Zustands durch photochemische Vernetzung. Dazu wurden die in Abbildung 11 dargestellten Quaterthiophenderivate verwendet. Für die Quaterthiophene wurden im vernetzten Zustand maximale Ladungsträgermobilitäten zwischen 1×10^{-4} und $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen.

Für die Messung der Ladungsträgermobilitäten wurden OFETs im Bottom-Gate/Bottom-Contact-Aufbau mit thermischem Siliciumdioxid als Gate-Dielektrikum und Source- und Drain-Elektroden aus Gold verwendet. Um eine senkrechte Orientierung der Molekülachse in der smektischen LC-Phase relativ zum Substrat zu gewährleisten, wurde die SiO_2 -Oberfläche mit Hexamethyldisilazan (HMDS) silan-

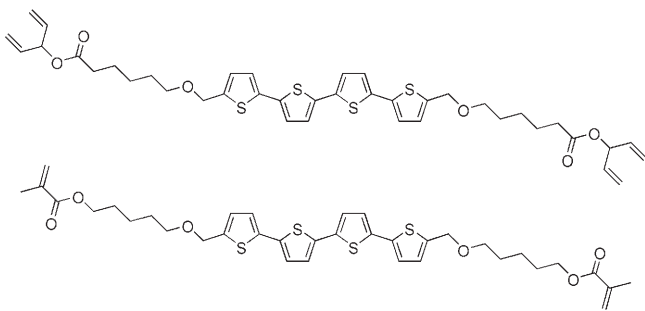


Abbildung 11. Vernetzbare, flüssigkristalline Oligothiophene.

siert. Für die Orientierung wurden die Halbleiterschichten bis auf einige Grad oberhalb der Klärtemperatur erhitzt und anschließend langsam in die LC-Phase abgekühlt. Durch UV-Bestrahlung wurden die Schichten abschließend photochemisch vernetzt. Die Ladungsträgermobilitäten wurden vor und nach der Orientierung sowie nach der Vernetzung gemessen. Die Werte für die Ladungsträgermobilitäten sind nach dem Tempern (Orientierung) etwas besser als die Werte davor, fallen jedoch nach der Vernetzung wieder ab. Die geringen Orientierungseffekte führten McCulloch et al. auf die hohe Viskosität im Film zurück, die eine optimale Ausrichtung der Moleküle erschwert.

Außer den Quaterthiophenderivaten wurden auch flüssigkristalline Bis(thienylethynyl)-substituierte Terthiophenderivate untersucht (Abbildung 12).^[44] Bei dieser Molekülklasse wurden Mobilitäten von bis zu $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Diese Oligothiophene sind sehr gut löslich in gängigen Lösungsmitteln und zudem sehr stabil gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die hohen Mobilitäten werden durch die Bildung ausgedehnter flüssigkristalliner Domänen in der Halbleiterschicht erklärt.

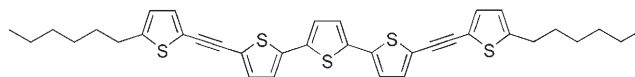
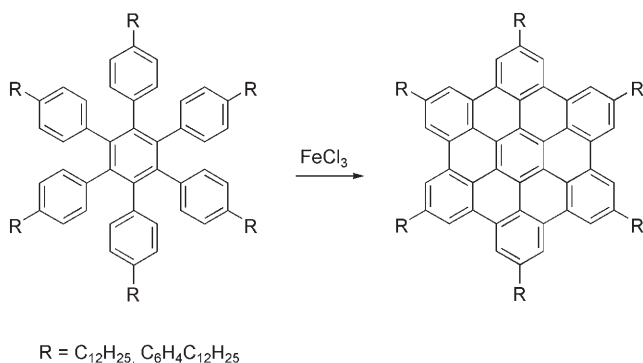


Abbildung 12. Struktur eines flüssigkristallinen 5,5''-Bis(5-hexyl-2-thienylethynyl)-2,2':5',2''-terthiophens.

Eine sehr interessante Gruppe von organischen Halbleitermaterialien sind lösliche, diskotisch flüssigkristalline Verbindungen. Das Interesse geht auf die schon erwähnten Arbeiten von Ringsdorf et al. zurück. Müllen et al. realisierten darauf aufbauend durch eine Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Kolonnen höhere Ordnungsgrade und Ladungsträgermobilitäten, z.B. über die Verwendung ausgedehnter π -Elektronensysteme als Kernsegment der diskotischen Moleküle. Besonders erfolgreich war diese Strategie für Hexa-*peri*-benzocoronene (HBCs), die an der Peripherie löslichkeitsvermittelnde Seitenketten tragen. Für deren Herstellung arbeiteten Müllen et al. eine einfache und sehr effiziente Syntheseroute aus. Dabei werden entsprechend substituierte Hexaphenylbenzole als HBC-Vorstufen oxidativ cyclodehydriert (z.B. mit FeCl_3 oder AlCl_3/Cu -Salz; Schema 14).^[45]

Entsprechend substituierte HBCs bilden thermotrop flüssigkristalline Phasen, in denen sich die Moleküle zu kolonnenaren Überstrukturen anordnen, die wiederum zweidimensionale Gitter bilden können. In der Mesophase überlappen die ausgedehnten π -Orbitale benachbarter Moleküle optimal, sodass in Mikrowellenleitfähigkeits-Experimenten sehr hohe mikroskopische (interkolonnare) Ladungsträgermobilitäten von bis zu $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (für HBC- PhC_{12}) entlang der Kolonnenachse bestimmt werden konnten.^[46] Für eine wirkungsvolle Anwendung in OFETs müssen die HBC-Molekülscheiben heterotrop, d.h. senkrecht zum Substrat, ausgerichtet werden, da der Ladungstransport durch die Kolonnen erfolgen soll. Zur Realisierung einer solchen Morphologie wurden zwei Methoden entwickelt: Schleuderbe-



Schema 14. Synthese von Hexa-*peri*-benzocoronenen durch oxidative Cyclodehydrierung.

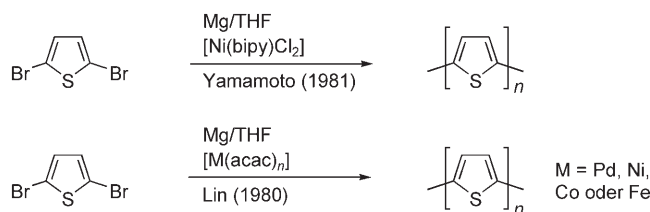
schichtung auf silanisierte (hydrophobisierte) oxidische Substrate oder so genanntes Zone-Casting.^[47] Beim zweiten Verfahren wird eine Lösung des Halbleiters durch eine Düse auf ein sich bewegendes Substrat aufgebracht, wobei die Temperatur von Düse und Substrat genau kontrolliert werden können. In Bottom-Gate-OFETs wurden für durch Zone-Casting aufgebrachte HBC-Schichten ($R = C_{12}H_{25}$) Ladungsträgermobilitäten von bis zu $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen (An/Aus-Verhältnis 10^4).^[48]

3.2. Polymere Materialien

3.2.1. Polythiophene

Argumente für eine Verwendung löslicher, halbleitender Polymere in mikroelektronischen Bauteilen (inklusive OFETs) sind ihre einfache Prozessierung, meist sehr guten Filmbildungseigenschaften sowie die hohe Flexibilität der Filme im Vergleich zu vielen Filmen aus niedermolekularen Verbindungen. So genannte „kleine Moleküle“ können sowohl über die Gasphase wie auch aus Lösung prozessiert werden, wie in Abschnitt 3.1 ausführlich dargestellt wurde. Die resultierenden polykristallinen Filme sind aber oft recht anfällig gegen mechanische Beanspruchung. Beim Blick auf polymere Halbleiter verbinden nun gerade Polythiophene attraktive Halbleitereigenschaften (sehr geringe „Aus“-Leitfähigkeit, hohe feldinduzierte Ladungsträgermobilität im „An“-Zustand) mit den typischen Polymereigenschaften wie Flexibilität und geringem spezifischem Gewicht. Polythiophene sind wegen ihrer einfachen Synthese heute eine der am meisten untersuchten und in OFET-Bauelementen verwendeten Materialklassen π -konjugierter Polymere.

Bei der Synthese erster, unsubstituierter Polythiophene kamen chemische und elektrochemische Prozesse zur Anwendung. Chemische Synthesen wurden zuerst von den Gruppen um Yamamoto und Lin Anfang der 1980er veröffentlicht (Schema 15).^[49] Der geringe lösliche Anteil der erhaltenen Produkte hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n < 3000 \text{ g mol}^{-1}$, was einer Verknüpfung von ca. 36 Thiophenringen entspricht. Der überwiegende Anteil (ca. 80 %) ist jedoch unlöslich. Feldeffekttransistoren mit unsubstituiertem Polythiophen als Halbleitermaterial wurden erstmals von Ando und Mitarbeitern 1986 beschrieben. Für einen



Schema 15. Erste chemische Synthesen von unsubstituierten Polythiophenen. Bipy = 2,2'-Bipyridyl, acac = Acetylacetonat.

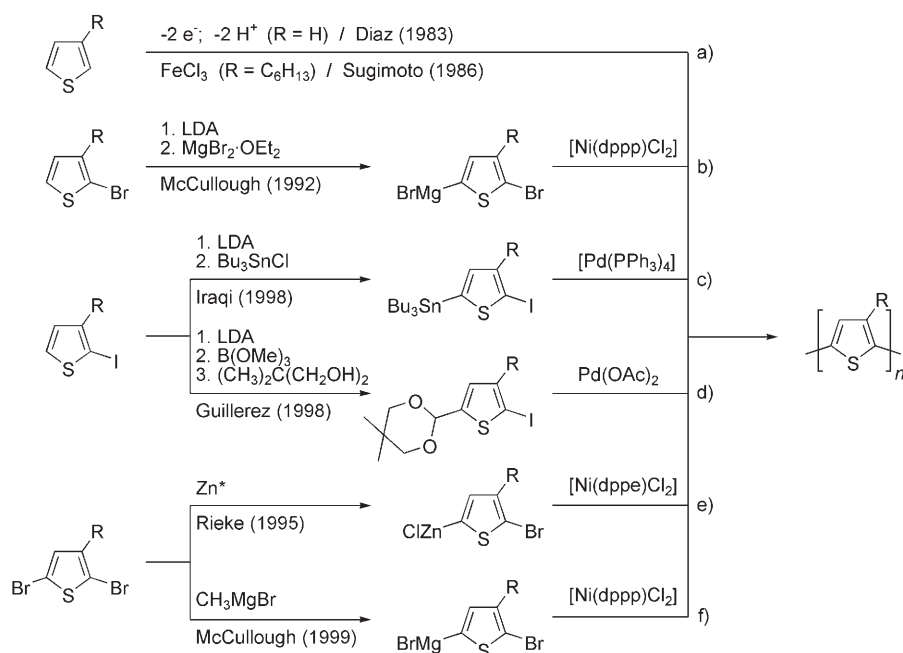
Bottom-Gate-Transistor wurde eine Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von ca. $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem An/Aus-Verhältnis von 100–1000 gefunden.^[50] Probleme bereitet dabei die geringe Löslichkeit der unsubstituierten Polythiophene. Um länger-kettige, besser lösliche und vor allem morphologisch einheitlichere Polythiophenschichten zu erhalten, wurden in 3-Position der Thiophenmonomere Alkylketten eingeführt. 1985 wurde erstmals von löslichen Poly(alkylthiophenen) berichtet. Dabei wurde nachgewiesen, dass die Alkylseitenketten mindestens vier Kohlenstoffatome enthalten müssen, wenn ausreichend lösliche Polythiophene erhalten werden sollen. Die ersten Poly(alkylthiophene) wurden über eine metallkatalysierte Kreuzkupplung nach Kumada hergestellt. Die erreichten Molekulargewichte waren mit $M_n = 3000\text{--}8000 \text{ g mol}^{-1}$ noch relativ klein.^[51] Poly(hexylthiophen) (PHT) wurde von Sugimoto et al.^[52] über eine oxidative Polymerisation von 3-Hexylthiophen mit FeCl_3 synthetisiert (siehe auch Schema 16a). Die aus einer Chloroformlösung aufgetragenen Polymerfilme haben eine geringe OFET-Ladungsträgermobilität von $10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[53]

Da 3-Alkylthiophene keine spiegelsymmetrischen Monomere sind, ergeben sich drei mögliche Verknüpfungsmuster dimerer Untereinheiten in der Polymerkette, wenn man die Thiophenbausteine ausschließlich in den 2- und 5-Positionen verbindet (Abbildung 13). Dies sind eine 2,5'- oder Kopf-Schwanz-Verknüpfung (als „HT“ bezeichnet), eine 2,2'- oder Kopf-Kopf-Verknüpfung („HH“) und eine 5,5'- oder Schwanz-Schwanz-Verknüpfung („TT“).

Irregulär aufgebaute Poly(3-alkylthiophene) (P3ATs) haben eine mehr oder weniger willkürliche Verteilung von HT-, HH- und TT-Verknüpfungen. Wegen der starken Verdrillung der Polymerketten in den sterisch anspruchsvollen HH-Verknüpfungen sind die intramolekulare elektronische Konjugation in der Kette sowie die Möglichkeit zur intermolekularen Wechselwirkung im Festkörper eingeschränkt. Deshalb war es eine anspruchsvolle Aufgabe, Syntheserouten für regioreguläre Poly(3-alkylthiophene) mit durchgängiger HT-Verknüpfung der Alkylthiophen-Bausteine zu entwickeln. Schema 16 skizziert die in den letzten Jahren entwickelten Routen zur Herstellung von regioregulären P3ATs (Schema 16b–f).

3.2.2. Regioreguläre Poly(3-alkylthiophene)

Für die Synthese von hoch regioregulären P3ATs (Regioregularität $\geq 98\%$) mit hohem Molekulargewicht ($M_n \geq 20000 \text{ g mol}^{-1}$) haben sich in den letzten Jahren zwei Routen herauskristallisiert: Die reduktive Kupplung von Dibrom-



Schema 16. Strategien zur Synthese von regioirregulären (a) und regioregulären Poly(alkylthiophenen) (b–f); für die Routen (e) und (f) ist jeweils nur ein metallorganisches Intermediat abgebildet.^[52]

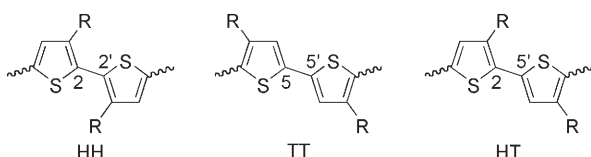


Abbildung 13. Regioisomere Verknüpfungsmuster in Poly(alkylthiophenen).

monomeren nach Rieke et al. mithilfe speziell aktivierter Metalle, vorzugsweise Zink (Schema 16e), und die „Grignard-Metathese“ nach McCullough et al. (GRIM) durch Umsetzung von Dibrommonomerem mit Methylmagnesiumbromid und anschließende Nickel-katalysierte Kupplung der resultierenden Mono-Grignard-Intermediate (Schema 16f). Hauptvorteil beider Methoden gegenüber den anderen Reaktionen in Schema 16b–d ist die einfache Herstellung des verwendeten Thiophenmonomers 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen. Gegenüber der GRIM-Methode hat die Reaktion nach Rieke et al. den Nachteil, dass die Regioregularität etwas von der gewählten Reaktionstemperatur abhängt. Interessant ist dabei, dass besonders die GRIM-Methode einem Kettenwachstumsmechanismus zu folgen scheint, bedingt durch einen bevorzugten Transfer der aktiven Metallzentren an das jeweilige Kettenende.^[54]

Die in Schema 16b–f aufgelisteten Methoden ergeben P3ATs mit generell hohen Regioregularitäten. Gerade das Ausmaß der Regioregularität hat einen enormen Einfluss auf die Morphologie und die physikalischen Eigenschaften der Polymere im Festkörper. Ladungsträgermobilitäten von bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[55] wurden für hoch regioreguläres Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) in aus Chloroformlösung prozessierten OFETs beschrieben (zum Vergleich: aus regioirregulärem

P3HT hergestellte OFETs zeigen eine sehr geringe Ladungsträgermobilität von 10^{-5} – $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Ladungsträgermobilität von P3HT hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab (Unterschiede von bis zu zwei Größenordnungen), wobei unter Verwendung von Chloroform die besten Ergebnisse erzielt wurden.^[56] Heute gilt als experimentell abgesichert, dass regioreguläre P3ATs teilkristallin sind und in lamellaren Schichtendomänen kristallisieren, wobei die Schichten aus „Fläche-auf-Fläche“-gestapelten Polythiophen-„Hauptketten“ durch Lagen isolierender Alkylseitenketten voneinander getrennt sind. Hoch regioreguläres P3AT bildet dabei meist eine lamellare Struktur mit einer vertikalen Anordnung der Thiophenmolekülachse relativ zum Substrat (die π - π -Stapelrichtung ist parallel zum Substrat, siehe Abbildung 14).^[57] In einer Vergleichsstudie von Kuivalainen et al. wurde gezeigt, dass Poly(3-alkylthiophene) mit unterschiedlich langen Alkylseitenketten einen Abfall der Ladungsträgermobilität μ_{FET} mit Zunahme der Alkylkettenlänge von Butyl zu Decyl aufweisen, was auf die isolierenden Eigenschaften der Alkylseitenketten zurückzuführen ist. Die OFET-Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von frisch präparierten P3AT-Filmen (Schleuderbeschichtung aus Chloroformlösung) sinken von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Poly(3-butylthiophen) auf $\mu_{\text{FE,sat}} = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Poly(3-decylthiophen).^[58] Die höchsten Ladungsträgermobilitäten wurden jedoch für thermisch nachbehandeltes Poly(3-hexylthiophen) gemessen (bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Poly(3-butylthiophen) ist wegen seiner hohen Glasübergangstemperatur weitgehend resistent gegen eine thermische Nachbehandlung. Der beste Kompromiss zwischen optimierter Löslichkeit und Prozessierbarkeit (möglichst lange Alkylseitenketten) und maximaler Ladungsträgermobilität (möglichst dünne Schicht

lierenden Eigenschaften der Alkylseitenketten zurückzuführen ist. Die OFET-Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von frisch präparierten P3AT-Filmen (Schleuderbeschichtung aus Chloroformlösung) sinken von $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Poly(3-butylthiophen) auf $\mu_{\text{FE,sat}} = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Poly(3-decylthiophen).^[58] Die höchsten Ladungsträgermobilitäten wurden jedoch für thermisch nachbehandeltes Poly(3-hexylthiophen) gemessen (bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Poly(3-butylthiophen) ist wegen seiner hohen Glasübergangstemperatur weitgehend resistent gegen eine thermische Nachbehandlung. Der beste Kompromiss zwischen optimierter Löslichkeit und Prozessierbarkeit (möglichst lange Alkylseitenketten) und maximaler Ladungsträgermobilität (möglichst dünne Schicht

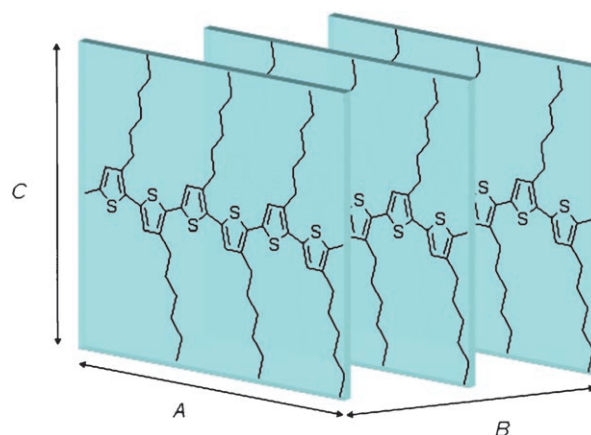


Abbildung 14. Modell für die Packung von Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) im Festkörper (A: Orientierungsrichtung der Molekülachsen; B: intermolekulare Stapelrichtung; C: Orientierungsrichtung der Alkylseitengruppen).

der isolierenden Alkyl-Lamellen im Festkörper) ist für eine Seitenkettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen in P3HT gegeben.

Untersuchungen zum Einfluss des Molekulargewichts von P3HT auf die OFET-Ladungsträgermobilität führten Zen et al. durch;^[59] sie stellten anhand von verschiedenen Polymerfraktionen eine drastische Zunahme der Ladungsträgermobilität mit zunehmendem P3HT-Molekulargewicht fest ($M_n = 2200$ – 19000 g mol^{-1} ; Ladungsträgermobilitäten steigen von 5.5×10^{-7} für die niedermolekulare P3HT-Fraktion 4 auf $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die hochmolekulare P3HT-Fraktion 1; siehe Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2: Molekulargewichte der untersuchten Poly(3-hexylthiophen)- (P3HT)-Fraktionen (nach Zen et al.^[59]).

Fraktion	$M_n [\text{g mol}^{-1}]$	$M_w [\text{g mol}^{-1}]$	PD ^[a]	DP ^[b]
1	19000	25650	1.35	114
2	13800	20400	1.48	83
3	5600	6600	1.18	33
4	2200	3100	1.43	13

[a] PD = Polydispersität. [b] DP = Polymerisationsgrad (aus M_n berechnet).

Tabelle 3: OFET-Ladungsträgermobilitäten (top gate) im Sättigungsbe-
reich sowie An/Aus-Verhältnisse für die P3HT-Fraktionen 1–4 (unmittelbar nach Präparation oder nach Temperung (150°C pro 5 min; nach Zen et al.^[59]).

Fraktion	Ladungsträgermobilität [$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	An/Aus-Verhältnis
1	2.6×10^{-3}	38000
1, getempert	4.2×10^{-3}	80000
2	1.3×10^{-3}	19000
2, getempert	4.7×10^{-4}	8100
3	1.6×10^{-5}	270
3, getempert	4.3×10^{-5}	1100
4	5.5×10^{-7}	12
4, getempert	2.5×10^{-6}	35

Ähnliche Beobachtungen wurden zeitgleich auch von McGehee et al. veröffentlicht.^[60] Beide Gruppen berichten übereinstimmend, dass die Schichten aus niedermolekularem P3HT zunächst kristalliner erscheinen; einzelne, ausgedehnte Kristallite können in AFM-Messungen der dünnen Filme eindeutig identifiziert werden. Zusätzlich belegen Beugungsexperimente eine sehr hohe Ordnung der Ketten innerhalb dieser Kristallite. Dagegen sind die Filme aus den hochmolekularen Polymeren ungeordnet, und es konnten keine einzelnen Kristallite nachgewiesen werden. Daraus folgerten McGehee et al., dass die geringe Ladungsträgermobilität in den niedermolekularen Fraktionen auf Ladungsträgerfallen an den Korngrenzen der Kristallite zurückzuführen ist, während in den hoch geordneten, kristallinen Domänen durchaus hohe Ladungsträgermobilitäten vorhanden sein sollen. Dieser Befund wird auch durch Untersuchungen von Sirringhaus et al. gestützt.^[61] Neher et al. argumentieren, dass die Ladungsträgermobilität von der mittleren Kristallinität des P3HT abhängt und nicht von der perfekten Packung einzelner Kristallite.^[62] Sie fanden anhand

deutierter P3HT-Proben heraus, dass die P3HT-Kristallite generell in eine amorphe Matrix eingebettet sind. Beide Ansichten stehen in keinem Gegensatz zueinander und beschreiben Teilaspekte der beobachteten Effekte.

In hochmolekularem P3HT sollten die geordneten Bereiche dank des Vorhandenseins langer Polymerketten elektronisch wirksam verbunden sein, während in niedermolekularem P3HT diese elektronischen Verbindungen fehlen. Eine elektronische Isolierung der Kristallite wäre somit die Ursache für den signifikanten Abfall der Ladungsträgermobilität in niedermolekularem P3HT. Ein leicht sichtbarer Indikator für die steigende mittlere Ordnung der P3HT-Filme mit steigendem Molekulargewicht ist eine Farbvertiefung der Filme von Orange nach Violett, wie sie in Abbildung 15 zu sehen ist.

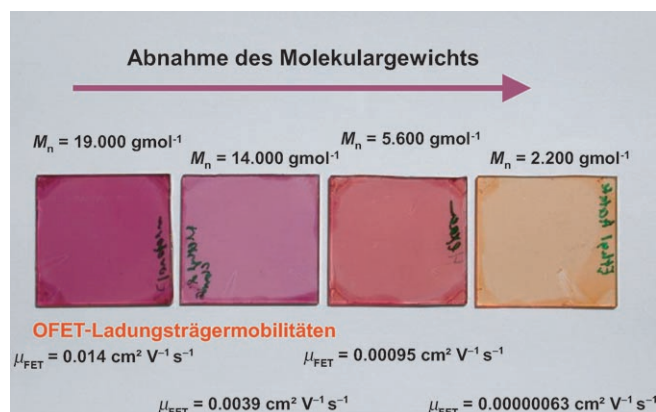


Abbildung 15. Photographien dünner P3HT-Filme mit unterschiedlichen Molekulargewichten (für die Molekulargewichte der Fraktionen siehe Tabelle 2).

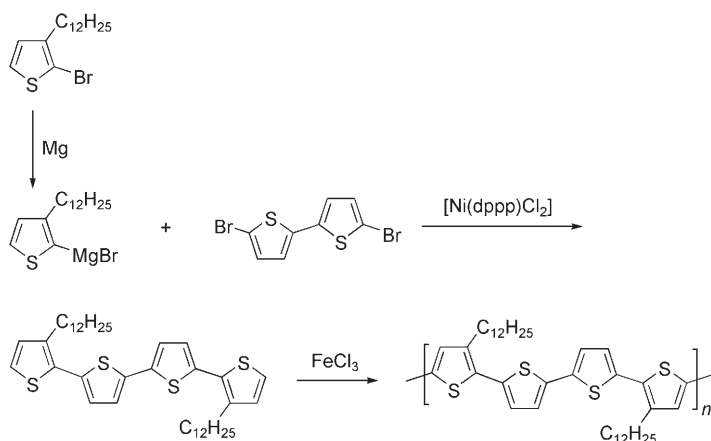
p-Halbleitermaterialien mit niedrigem Ionisationspotential (typischerweise kleiner als 4.9–5.0 eV), z. B. auch regio-reguläres P3HT, sind oxidationsempfindlich und tendieren zu ungewollten Verschiebungen der Schwellspannung U_T beim Lagern oder Betrieb der OFET-Bauelemente. Begründet wird dies mit der primären Bildung lockerer, reversibler Charge-Transfer(CT)-Komplexe mit Sauerstoff (Doping). Ficker et al. konnten in der Tat dokumentieren, dass P3HT eine sehr geringe photooxidative Stabilität aufweist.^[63] Sie setzten unverkapselte Transistorbauteile mit P3HT als Halbleiter UV-Licht in Gegenwart von Sauerstoff aus und wiesen dann IR-spektroskopisch die irreversible Bildung von Carbonyldefektstellen im Polymerrückgrat nach. Diese bilden sich in einer Reaktionsfolge, deren erste Stufe aus einer Diels-Alder-Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit dem Diensystem des Thiophenrings besteht. Mit der Bildung derartiger Defektstellen ist eine Unterbrechung der Konjugation, die Bildung von Fallenzuständen für Ladungsträger und damit eine Minderung der Ladungsträgermobilität verbunden.

Die Oxidationsstabilität von Polythiophenen kann durch eine Erhöhung des Ionisationspotentials verbessert werden, z. B. durch eine Störung der coplanaren Hauptkettenkonformation (Änderung des Substitutionsmusters der Seitenketten) oder durch den Einbau von nichtkonjugierten Como-

monerbausteinen in die Hauptkette.^[64] Die resultierenden Materialien bilden bei geringfügigem Anteil von nichtplanaren oder nichtkonjugierten Comonomerbausteinen nach wie vor lamellare Festkörperstrukturen und zeigen P3HT-ähnliche Feldeffekt-Ladungsträgermobilitäten, und dies bei signifikant erhöhten Lagerungs- und Betriebsstabilitäten.

3.2.3. Poly(quarterthiophene)

2004 publizierten Ong et al. eine abgeleitete Klasse von aus Lösung prozessierbaren, regioregulären Polythiophenen: Poly(3,3'''-dialkylquaterthiophene) (PQTs), die hervorragende OFET-Eigenschaften zeigen.^[65] Deren Verarbeitung kann unter Normalbedingungen erfolgen (kein Licht-, Sauerstoff-, und Luftfeuchtheitsausschluss erforderlich), was auf ein leicht erhöhtes Ionisationspotential zurückgeführt wird (Differenz zu P3HT 0.1–0.2 eV). Die PQTs enthalten längere Alkylseitenketten (C_{12}), jedoch nur an jedem zweiten Thiophenring. Zur Synthese wird das Monomer 3,3'''-Dialkylquaterthiophen oxidativ mit $FeCl_3$ gekuppelt (Schema 17).



Schema 17. Synthese von Poly(3,3'''-bis(dodecyl)quaterthiophen) (PQT).

Die Trennung von konjugierter Hauptkette und Alkylseitenketten führt wie bei P3HT zur Bildung dreidimensionaler, lamellarer Festkörperstrukturen. Die resultierenden OFET-Ladungsträgermobilitäten $\mu_{FET,sat}$ wurden zu $0.02\text{--}0.05\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ bestimmt (An/Aus-Verhältnis ca. 10^6). Nach Tempern bei $120\text{--}140^\circ\text{C}$ liegt $\mu_{FET,sat}$ nahezu unverändert bei $0.014\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 10^7). Ein Transistor aus PQT-Nanopartikeln zeigte nach dem Tempern eine etwas erhöhte Ladungsträgermobilität von $0.06\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Die aus PQT-Halbleitern hergestellten OFET-Bauteile weisen eine hohe Lagerungsstabilität auf: Die OFET-Kennzahlen ändern sich nur unwesentlich, wenn man die Bauelemente unter Normalbedingungen einen Monat im Dunklen lagert.

Ong et al. berichteten ein Jahr später auch über die Synthese von Poly(3,3'''-dialkylterthiophenen) (PTT; Abbildung 16) und deren Verwendung als Halbleiter in OFETs.^[66] Das Monomer 3,3'''-Dialkylterthiophen wird über eine Suzuki-Kupplung dargestellt und ebenfalls oxidativ mit $FeCl_3$ gekuppelt.

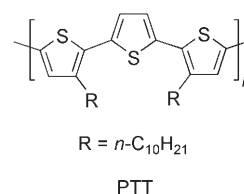


Abbildung 16. Struktur von Poly(3,3'''-dialkylterthiophen) (PTT).

Die erreichten Molekulargewichte liegen bei $M_n \approx 16000\text{ g mol}^{-1}$. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an aus Chloroform prozessierten Filmen zeigen eine leichte Verdrillung der Thienylenbausteine entlang der Hauptkette. Dadurch sinkt die Packungsdichte in den lamellaren PTT-Schichten, das Ionisationspotential steigt aber leicht an. Die gemessenen OFET-Ladungsträgermobilitäten liegen bei $0.015\text{--}0.022\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, das An/Aus-Verhältnis beträgt $10^5\text{--}10^6$. Stabilitätsuntersuchungen nach einer 30-tägigen Lagerung unter Atmosphärenbedingungen ergaben ein nur leicht verringertes An/Aus-Verhältnis (10^5). Dagegen zeigt P3HT unter vergleichbaren Bedingungen einen starken Abfall des An/Aus-Verhältnisses von 10^5 auf 10^2 .^[67] 2005 synthetisierten McCulloch et al. auch unsymmetrisch substituierte Terthiophene (Abbildung 17) und setzten sie als Halbleiter in OFETs

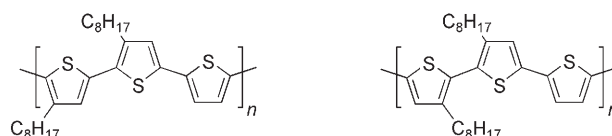


Abbildung 17. Strukturen unsymmetrisch substituierter Poly(terthiophene).

ein.^[68] Diese zeigen zwar wiederum eine höhere Oxidationsstabilität als P3HT, aber nur geringe Ladungsträgermobilitäten von $10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 10^3) und sind somit eher ungeeignet für eine Verwendung als polymerer Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren.

2006 berichteten McCulloch et al. über Poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] (PBTTT) mit den Alkylsubstituenten $R = C_{10}$, C_{12} und C_{14} als polymere Halbleitermaterialien für OFET-Bauelemente (Abbildung 18).^[69] Die Dibromthieno[3,2-b]thiophen-Monomere wurden mit entsprechenden distannylierten 4,4'-Bisalkylbithiophen-Comonomeren in einer Stille-Kreuzkupplung umgesetzt. Die dabei erzielten Molekulargewichte betrugen $M_n \approx 30000\text{ g mol}^{-1}$.

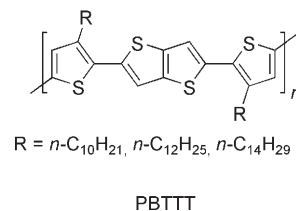


Abbildung 18. Struktur von Poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen] (PBTTT).

Sehr hohe maximale Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ wurden in Top-Gate-OFETs (Kanallänge: 20 μm ; Kanalbreite: 10 μm) erreicht: Sie lagen bei ca. $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($R = C_{14}$; An/Aus-Verhältnis $> 10^7$), wenn der Gate-Isolator (thermisches SiO_2) silanisiert wurde. Ohne diesen Schritt wurden bei gleichem OFET-Aufbau Ladungsträgermobilitäten von nur ca. $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Stabilitätsuntersuchungen zeigen nach 20 Tagen Lagerung unter Umweltbedingungen (4% Luftfeuchtigkeit) eine Ladungsträgermobilität von noch beachtlichen $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem An/Aus-Verhältnis von 8×10^7 .

Unlängst stellten Ong et al. auch ein Poly[4,8-dihexyl-2,6-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen] (Abbildung 19) vor.^[70] Die Molekulargewichte liegen hier bei $M_n \approx 16300 \text{ g mol}^{-1}$. Das Polymer mit den kondensierten

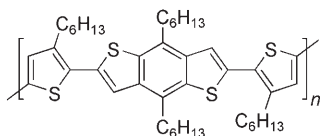


Abbildung 19. Struktur von Poly[4,8-dihexyl-2,6-bis(3-hexylthiophen-2-yl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen].

Benzodithiophen-Bausteinen hat eine sehr hohe Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $0.15\text{--}0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis $10^5\text{--}10^6$) in den untersuchten Top-Gate-OFETs, die ohne thermische Nachbehandlung (!) erzielt wurde. Über 30 Tage durchgeführte Langzeitstabilitätsuntersuchungen (Lagerungsstabilität) zeigten keine signifikanten Veränderungen der Transistorkennwerten. Dieses konjugierte Polymer ist somit ein sehr aussichtsreicher Kandidat für einen Rolle-zu-Rolle-Massenfabrikationsprozess von TFT-Schaltungen.

3.2.4. Polyfluorene und Fluorencopolymere

Homo- und Copolymere auf Fluorenbasis sind seit längerem als blaue Emittermaterialien für organische Leuchtdioden (OLEDs) im Gespräch. Die OLED-Bauelemente zeichnen sich unter anderem durch geringe Betriebsspannungen und hohe OLED-Effizienzen aus. Raumtemperatur-TOF-Messungen an Filmen aus Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) mit einer Schichtdicke von 2–3 μm zeigen eine maximale Lochmobilität μ_{TOF} von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wenn das nematisch flüssigkristalline PFO auf einer geriebenen Polyimidschicht ausgerichtet wurde, gegenüber einer Ladungsträgermobilität von nur $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für den isotropen Polymerfilm.^[71] Babel und Jenekhe berichteten über OFETs aus binären Blends von regioregulärem P3HT und PFO in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.^[72] In AFM-Aufnahmen der Blends sieht man sphärische Cluster, die auf ein phasengetreuntes System schließen lassen. Die aus diesen Blends hergestellten Transistoren sind luftstabil und zeigen p-Halbleiterverhalten. Die Ladungsträgermobilitäten betragen $2 \times 10^{-4}\text{--}1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Abhängigkeit vom P3HT/PFO-Mischungsverhältnis mit einem maximalen An/Aus-Verhältnis von 700.

OFETs mit Oligofluorenen als Halbleiterschicht wurden von Tsutsui, Chen et al. beschrieben.^[73] Sie untersuchten Hepta- und Dodecafluorene mit verschiedenen verzweigten Alkylseitenketten in 9,9-Position der Fluoreneinheiten (Abbildung 20) in einem Top-Gate-Aufbau und verglichen die

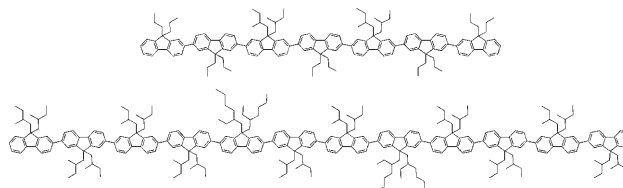
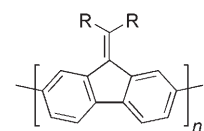


Abbildung 20. Strukturen der Hepta- und Dodecafluorene.

Daten mit PFO als polymerem Halbleiter. Die OFETs wurden auf geriebenen und nicht geriebenen Polyimidschichten aufgebaut, die Filme der Oligomere und Polymere aus Chloroformlösung aufgeschleudert (Schleuderbeschichtung). Dabei wurden die geriebenen Polyimid-Substrate zur Erzeugung orientierter Halbleiterschichten der durchweg nematisch flüssigkristallinen Oligo- und Polyfluorene verwendet. Die erreichten Lochmobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ stiegen für das Fluorendodecamer beim Übergang von der amorphen zur glasartig nematischen Phase von $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um das ca. 800-fache auf $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem maximalen An/Aus-Verhältnis von 10^4 .

Die Ladungsträgermobilität in Poly(9,9-dialkylfluorenen) wird durch die Out-of-Plane-Anordnung der Seitenketten limitiert, da die Polymere im Festkörper nur eingeschränkt zweidimensionale, lamellare Strukturen bilden können (die so genannte β -Phase von PFO). So wird der intermolekulare Transport der Ladungsträger behindert, was die Ladungsträgermobilität begrenzt. Um diese Einschränkung zu umgehen, wurden von Heeney et al. Poly(alkylidenfluorene) mit In-Plane-Alkylsubstituenten hergestellt und charakterisiert (Abbildung 21).^[74]

Diese enthalten ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom in 9-Position, und die Alkylseitenketten der Alkylidengruppe sind somit coplanar (in plane) zum Polymerrückgrat angeordnet. So wird eine cofaciale Aggregation erleichtert, die zu verkleinerten intermolekularen Abständen ($< 4 \text{ \AA}$) der Polymerketten führt. Die Molekulargewichte der Polymere betrugen $M_n = 4000\text{--}14000 \text{ g mol}^{-1}$. In OFETs wurden Ladungsträgermobilitäten von bis zu $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von 10^6 gemessen. Ein Tempern der Transistoren auf 170°C (30 min) – etwas oberhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere (ca. 150°C) – verbesserte die Ladungsträgermobilitäten nicht wesentlich.^[75]

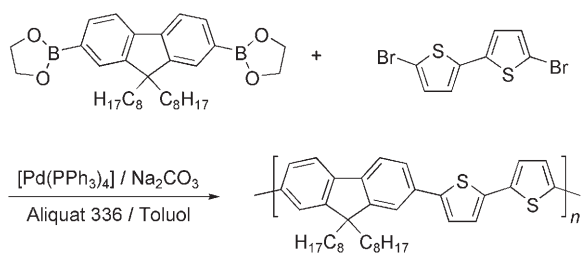


$R = \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_{14}\text{H}_{29}$

Abbildung 21. Struktur von Poly(alkylidenfluoren).

3.2.5. Alternierende Thiophencopolymere

Alternierende 9,9-Dioctylfluoren/Bithiophen-Copolymere (F8T2) wurden erstmals von Sirringhaus et al. in OFETs verwendet. F8T2 bildet oberhalb 265 °C eine thermotrop nematische LC-Phase und kann auf einer geriebenen Polyimidschicht ausgerichtet werden. Zur Synthese von F8T2 wird 2,7-Bis(1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren mit 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen in einer Aryl-Aryl-Kreuzkuppelung nach Suzuki umgesetzt (Schema 18).^[76]



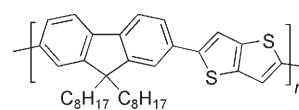
Schema 18. Synthese von alternierenden 9,9-Dioctylfluoren/Bithiophen-Copolymeren (F8T2).

Die erhaltenen Molekulargewichte von F8T2 betrugen $M_n \approx 60000 \text{ g mol}^{-1}$. Zur Herstellung der Transistoren wird zuerst eine Polyimidschicht auf ein geeignetes Substrat aufgetragen, die anschließend mechanisch gerieben wird. Darauf werden photolithographisch die Gold-Source- und Gold-Drain-Elektroden aufgebracht. Der F8T2-Polymerfilm wird aus einer Xyloallösung aufgeschleudert (Schleuderbeschichtung). Danach werden die F8T2-Ketten parallel zur Reibrichtung durch 15-minütiges Tempern in die LC-Phase bei 285 °C ausgerichtet. Die erhaltene F8T2-Schicht zeigt im Top-Gate-Aufbau eine maximale Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $0.009\text{--}0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei paralleler Ausrichtung der Polymerketten relativ zu den Kammelektroden. Die Schwellspannungen sind mit 1–10 V recht gering und anders als jene von P3HT weitgehend unabhängig von der Gate-Spannung.^[77] Sirringhaus et al. berichteten 2001 über einen durch Tintenstrahldruck hergestellten All-Polymer-Transistor mit F8T2 als halbleitendem Material.^[78] Dabei wurden die Source- und Drain-Elektroden aus PEDOT/PSS zuerst auf ein mit Polyimid beschichtetes Substrat gedruckt. Anschließend wurde der Halbleiter aufgeschleudert und bei erhöhter Temperatur ausgerichtet. Nach dem Isolator Poly(vinylphenol) (PVP) wurde abschließend die Gate-Elektrode (ebenfalls aus PEDOT/PSS), wiederum im Tintenstrahldruck, aufgebracht. Die so erhaltenen Top-Gate-Transistoren haben im Sättigungsbereich Ladungsträgermobilitäten von $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem An/Aus-Verhältnis von 10^5 .

Ein alternativer Ansatz zum Aufbringen des polymeren Halbleiters F8T2 über die so genannte Reibungstransfer-technik wurde von Epson entwickelt.^[79] Hier wird das aufzubringende Polymermaterial zu einem Block gegossen, der unter Druckbelastung über ein heißes Substrat gezogen wird und dabei das (ausgerichtete) Material abgibt. Der Vorteil dieser Methode ist die Filmpräparation ohne Verwendung

von Lösungsmitteln. F8T2 wird nach dieser Methode bei 230 °C in Form ausgerichteter Nanodrähte abgeschieden. Ein nach dieser Methode hergestellter Top-Gate-Transistor mit Goldelektroden, einer 400 nm dicken F8T2-, einer 1500 nm dicken, nicht näher spezifizierten Isolatorschicht und einer aufgeschleuderten PEDOT/PSS-Gate-Elektrode zeigte eine Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 10^6), wenn die Nanodrähte parallel zum Source-Drain-Kanal ausgerichtet sind.

Shim et al. strebten durch den Einbau kondensierter Ringverbindungen wie Pentacen, Benzodithiophen, Thienothiophen und Dithienothiophen in die Polymerkette eine Verbesserung der Transistorkennzahlen an.^[80] Alternierende Fluoren/Thieno[3,2-*b*]thiophen-Copolymere (F8TT; Abbildung 22) zeigen maximale OFET-Ladungsträgermobilitäten



F8TT

Abbildung 22. Struktur von Poly[9,9'-dioctylfluorene-*alt*-thieno[3,2-*b*]thiophen] (F8TT).

von $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Vergleichstransistor mit F8T2 als Halbleiter ergab unter ähnlichen Bedingungen eine Mobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $0.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die erhöhte Mobilität führten Shim et al. auf eine höher geordnete F8TT-Festkörperstruktur zurück. Bei Tempern auf 285 °C sinkt jedoch die Ladungsträgermobilität für F8TT auf $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was mit einer partiellen Rekristallisation im F8TT-Film und der daraus resultierenden Bildung von Ladungsträgerfallen an den Korngrenzen begründet wird.

Asawapirom et al. veröffentlichten 2002 eine Reihe von alternierenden Copolymeren aus Fluoren- und Oligothiophenbausteinen als mögliche OFET-Halbleitermaterialien. Diese wurden über eine Stille-Kupplung aus 9,9-dialkyliertem Dibromfluoren und bisstannylierten Oligothiophenen hergestellt (M_n bis zu 19000 g mol^{-1} ; Abbildung 23).

Einige der Fluoren/Oligothiophen-Copolymere bilden zwischen 219 und 233 °C stabile, nematische LC-Phasen, die maximalen Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ betragen $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[81] Müllen et al. berichteten unlängst über die Verwendung von alternierenden Benzothiadiazol/Cyclopentadithiophen-Copolymeren (Abbildung 24) als Halbleiterschicht in Bottom-Gate/Bottom-Contact-OFETs.^[82a] Nach dem Tempern der tropfbeschichteten Substrate (Lösungsmittel 1,2,4-Trichlorbenzol; Substrattemperatur: 100 °C) bei 200 °C über zwei Stunden wurden ungewöhnlich hohe Lochmobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von bis zu $0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beobachtet.

Der Einbau der Benzothiadiazol-Akzeptoreinheiten lässt auch eine erheblich gesteigerte Lagerungsstabilität erwarten. Ähnliche Copolymere mit veränderten Alkylseitengruppen (Ethylhexyl anstelle von Hexadecyl) wurden von Brabec et al. in hocheffizienten organischen Solarzellen vom Bulk-Heterojunction-Typ eingesetzt.^[82b]

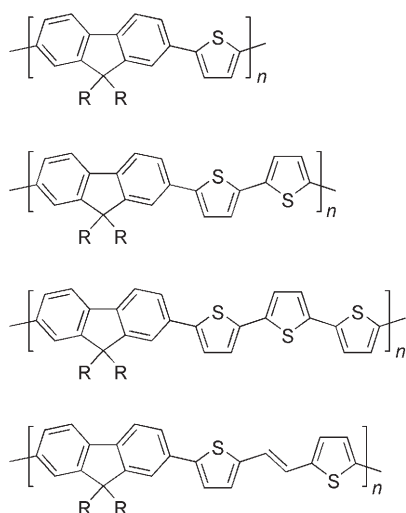


Abbildung 23. Alternierende Fluoren/Oligothiophen-Copolymere.

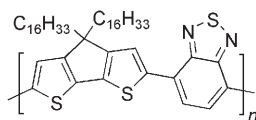


Abbildung 24. Struktur eines alternierenden Benzothiadiazol/Cyclopentadithiophen-Copolymers.

3.2.6. Poly(2,5-thienylenvinylene)

Eine weitere Polymerklasse, die als Halbleitermaterial für aus Lösung prozessierte, organische Transistoren interessant ist, sind Poly(2,5-thienylenvinylene) (PTVs; Abbildung 25).

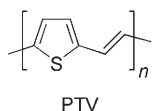


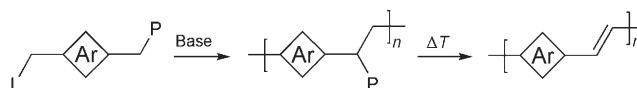
Abbildung 25. Struktur von Poly(2,5-thienylenvinylene) (PTV).

Fuchigami et al. beschrieben 1993 als erste den Einsatz von unsubstituiertem PTV in OFETs. Da PTV in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde ein lösliches Vorstufenpolymer – Poly[2,5-thienylen(1'-methoxy)ethylen] – nach Saito und Murase synthetisiert, das nach der Filmbildung (Schleuderbeschichtung) auf eine Chrom-Gate-Elektrode durch Erhitzen auf 200 °C (5 min unter Stickstoff/HCl-Gas) unter Abspaltung von Methanol in das halbleitende PTV umgewandelt wird.^[83]

In Bottom-Gate-Transistoren mit PTV als aktiver Schicht wurden sehr hohe Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von bis zu $0.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen.^[84] 1998 wurden von Philips integrierte Schaltungen im All-Polymer-Aufbau mit PTV als aktiver Halbleiterschicht vorgestellt. Die Elektroden der untersuchten Top-Gate-Transistoren wurden dabei aus dotiertem Polyanilin hergestellt; zwischen Halbleiterschicht und Gate-Elektrode wurde ein Dielektrikum aus Polyvinylpyrrolidon aufgeschleudert. Die OFET-Mobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ lagen bei einer Kanalbreite von 1 mm und einer Kanallänge von $2 \mu\text{m}$ bei $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[85]

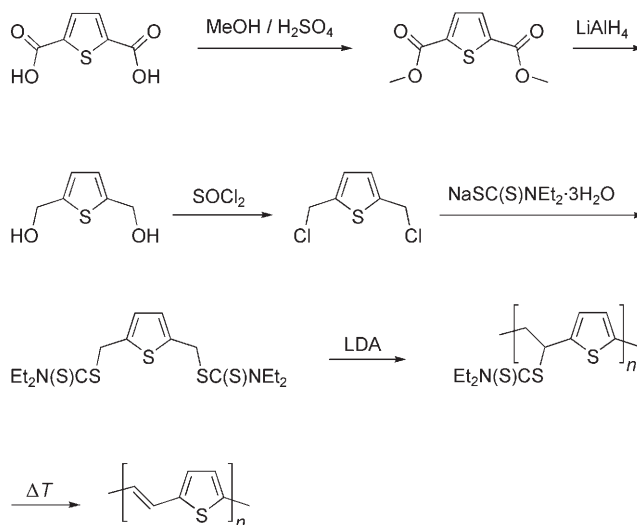
Angetrieben von den vielversprechenden OFET-Ergebnissen wurde die Suche nach einer möglichst einfachen Syn-

theseroute für PTV mit hohem Molekulargewicht intensiviert. Die bisher verwendeten Vorstufenpolymere für Poly(thienylenvinylene) wurden aus Bissulfonium-Monomeren über die Wessling-Zimmerman-Route, die Dehalogenierungsrouten von Bishalogenmonomeren nach Gilch oder die Xanthat- oder Sulfinyroute nach Vanderzande et al. hergestellt, die alle zur Synthese von Poly(phenylenvinylene) (PPV) entwickelt worden waren (Schema 19).^[86] Die Routen



Schema 19. Routen zu Poly(arylenvinylene): Wessling-Zimmerman: $L = P = \text{SR}_2$; Gilch: $L = P = \text{Cl}$; Xanthat: $L = P = \text{SC(S)OR}$; Sulfiny: $L = \text{Cl}$, $P = \text{S(O)R}$ ($\text{Ar} = \text{Aryl}$, $L = \text{Abgangsgruppe}$, $P = \text{polarisierende Gruppe}$).

unterscheiden sich in der Wahl der Abgangsgruppe, der polarisierenden Gruppe und den Polymerisationsbedingungen. 2004 wurde von Vanderzande et al. eine neue, speziell für PTV entwickelte Syntheseroute veröffentlicht. Sie führt über ein Dithiocarbamat-substituiertes Vorstufenpolymer (Schema 20) zu PTV in hoher Ausbeute, mit hohen gewichtsmittleren Molekulargewichten (M_w) bis zu 94000 g mol^{-1} und geringen Defektkonzentrationen.



Schema 20. Synthese von PTV über die Dithiocarbamat-Route.

Das lösliche Vorstufenpolymer wird dabei durch Umsetzung des Dithiocarbamatmonomers mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) im einleitenden Deprotonierungsschritt generiert. Die polymeranaloge Umwandlung zum PTV geschieht durch langsames Erhitzen der primär gebildeten, gesättigten Vorstufenpolymere im Festkörper auf bis zu 350 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 2 K min^{-1} . Die Transistoreigenschaften wurden in einem Top-Gate-OFET mit PTV als aktiver Halbleiterschicht (Kanallänge: $75 \mu\text{m}$; Kanalbreite: 2 mm) getestet. Source- und Drain-Elektroden bestanden aus Gold, die Gate-Elektrode war aus Aluminium. Zur Konver-

sion des Vorstufenpolymers wurde das gesamte Bauteil langsam auf 185 °C erhitzt. Die Ladungsträgermobilitäten betrugen $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einem An/Aus-Verhältnis von ca. 10^4 .^[87] Unklar bleibt, ob die recht geringe Konversionstemperatur von 185 °C für eine vollständige Bildung des konjugierten Systems ausreicht.

2005 wurde von TNO Industrial Technology ein lösliches PTV beschrieben, das am Thiophenring solubilisierende Seitenketten trägt ($M_n = 26000 \text{ g mol}^{-1}$). In OFET-Bauelementen wurden jedoch nur geringe Lochmobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt, was auf die Präsenz von Ladungsträgerfallen zurückgeführt wurde.^[88]

3.2.7. Polytriphenylamine

In den letzten Jahren sind neben schwefelhaltigen Polythiophenen und entsprechenden Copolymeren auch stickstoffhaltige aromatische Polymere – Polytriarylamine (PTAAs) – auf Interesse im Zusammenhang mit OFET-Anwendungen gestoßen. Hintergrund des Interesses ist insbesondere die vollständig amorphe Festkörperstruktur der PTAAs, die eine einfache und reproduzierbare Verarbeitung zu dünnen Filmen oder Schichten verspricht.

Niedermolekulare oder oligomere TAAs sind schon lange als Lochleitermaterialien für die aktive Schicht von Kopiergeräten, OLEDs und organischen Solarzellen bekannt. Zusätzlich zu ihren vorteilhaften Eigenschaften wie ausreichend hohen Ladungsträgermobilitäten und Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit zeigen die PTAAs und entsprechende Oligomere eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Trotz ihrer im Vergleich zu P3HT etwas geringeren Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FE,sat}}$ von 10^{-3} – $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sind PTAAs vielversprechende Kandidaten für aus Lösung prozessierbare OFETs.^[89]

Die erste Synthese von TAA-Dimeren und -Oligomeren erfolgte durch elektrochemische Oxidation von entsprechenden TAA-Monomeren.^[90] 2000 beschrieben Petr et al. eine elektrochemische Synthese von Polytriphenylaminen aus Triphenylamin in einer Acetonitril/Toluol-Mischung und Bu_4NPF_6 als Elektrolyt. Die stark vernetzte Struktur der resultierenden, unlöslichen Polymere wurde in FTIR-Untersuchungen der auf der Elektrode abgeschiedenen Polymerfilme nachgewiesen. 2003 berichteten Lambert et al. über die elektrochemische Synthese eines linearen Polymers ausgehend von einem Monomer aus zwei über eine Acetylen- oder Diacetylenbrücke verbundenen Triphenylamin-Einheiten (Abbildung 26). Der lineare Aufbau des Polymers wird wahrscheinlich durch die höhere Stabilität der intermediär gebildeten Radikalkationen am wachsenden Kettenende bewirkt.^[91]

Funktionalisierte TAA-Monomere können über eine Palladium-katalysierte Aminierung von Arylhalogeniden hergestellt werden. Buchwald et al. und Hartwig et al. entwickelten unabhängig voneinander eine Methode für die effiziente Synthese tertiärer aromatischer Amine aus primären oder sekundären Aminen und Arylhalogeniden (Schema 21).^[92] Die Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Palladium-Katalysators (z.B.: $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), kombiniert mit Posphanliganden [z.B. (+/-)-

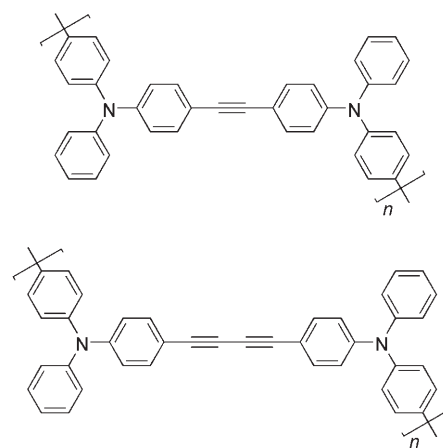
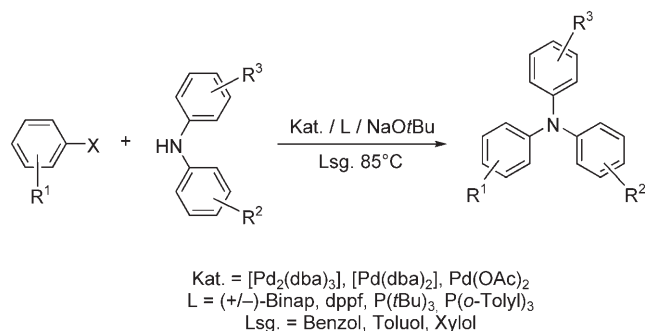


Abbildung 26. Poly(triarylamine) mit Acetylen- und Diacetylenbrücken.

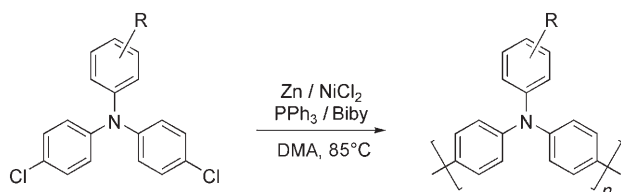


Schema 21. Synthese von TAA-Monomeren nach der Buchwald-Hartwig-Kupplungsmethode. R^1 – $\text{R}^3 = \text{H}$, Alkyl. Lsg. = Lösungsmittel, Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone.

Binap, dppf, $\text{P}(o\text{-Tolyl})_3$ oder $\text{P}(t\text{Bu})_3$] in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Xylol unter stark alkalischen Bedingungen. Bei der direkten Übertragung dieser C-N-Bindungsknüpfungsmethode zur Herstellung von Polymeren (PTAAs) unter Verwendung von difunktionellen Monomeren ergaben sich mehrere Probleme, wie der Einbau von Phosphoratomen aus den Phosphanliganden in die Hauptkette oder die Bildung von cyclischen Oligomeren. 1999 überwand Hartwig et al. diese Probleme durch eine spezielle Anpassung der Phosphanliganden und durch die Verwendung von funktionellen Oligomeren als Ausgangskomponenten.^[93]

Veres et al. berichteten 2002 erstmals über PTAAs als aus Lösung prozessierbare, organische Materialien für OFETs.^[94] Sie nutzten zur Polymerbildung eine reduktive Aryl-Aryl-Kupplung von Dihalogentriarylammonomeren nach Yamamoto. Die Synthese der Dihalogentriarylamine erfolgte durch Kupplung von 1-Chlor-4-iodbenzol mit substituierten Anilinderivaten in einer Ullmann-Reaktion unter Nutzung der Chlor-Iod-Selektivität. Die Poly(triarylamine) (PTPAs) als Zielmoleküle wurden über eine metallkatalysierte Aryl-Aryl-Homokupplung der Dichloromomere in Gegenwart von Nickelchlorid/Zink hergestellt (Schema 22).

Die Molekulargewichte der PTPAs lagen bei $M_n \approx 3000 \text{ g mol}^{-1}$ mit einer Polydispersität (PD) von 1.5 bis 1.9.



Schema 22. Synthese von Poly(triphenylaminen) (PTPA). R = H, Alkyl.

Um endständige Chloratome zu vermeiden, wurde als Endcapping-Reagens monofunktionelles *p*-Chlortoluol zugesetzt. TOF-Untersuchungen der Polymere zeigen Lochmobilitäten $\mu_{\text{FET,sat}}$ von ca. $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eingesetzt als aktive Halbleiterschicht in OFET-Bauelementen in Bottom-Gate-Geometrie fand man Ladungsträgermobilitäten $\mu_{\text{FE,sat}}$ von $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem An/Aus-Verhältnis von 2.3×10^5 .

In den folgenden Jahren konzentrierten sich Veres et al. auf die Optimierung der OFET-Bauelemente.^[95] Es wurde festgestellt, dass der Aufbau des Transistors (top gate oder bottom gate), der Gate-Isolator und die Struktur der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche eine entscheidende Rolle für die Bauelement-Charakteristik spielen. Es wurde demonstriert, dass in Bottom-Gate-Konfiguration die resultierende Morphologie des Halbleitermaterials an der Grenzfläche stark vom Dielektrikum beeinflusst wird. Eine erhöhte Grenzflächenrauigkeit kann zu morphologischen oder topologischen Fallenzuständen führen, die als Ladungsträgerfallen fungieren und die Ladungsträgermobilität herabsetzen. Eine Oberflächenbehandlung der Dielektrika ist vorteilhaft, aber bei Bauelementen in Top-Gate-Konfiguration nicht ohne weiteres möglich. Deshalb werden hier organische Dielektrika wie PMMA oder PVP bevorzugt. Der Einsatz von polymeren Gate-Isolatoren mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante ermöglicht eine weitere Erhöhung der Ladungsträgermobilität. Mit unpolaren Harzen wie CYTOP als Gate-Isolator anstelle der zuerst verwendeten PMMA- und PVP-Schichten wurden maximale Ladungsträgermobilitäten für PTPA als Halbleitermaterial von ca. $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Top-Gate-OFETs erreicht (Tabelle 4).

2005 publizierten Hübler et al. die ersten gedruckten, auf PTPA-Materialien basierenden organischen Feldeffekttransistoren.^[96] Dabei wurde auch ein PTPA (PTPA3, Abbildung 27) mit bedeutend höherer Löslichkeit und höherem Molekulargewicht eingesetzt. Die Löslichkeitssteigerung wird dabei über eine erhöhte Substituentendichte von Methylgruppen am nichtkettenbildenden Phenylring erreicht. Die OFETs zeigten eine Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (An/Aus-Verhältnis 2×10^5). Bei einer Untersuchung der Oxidationsstabilität zeigten PTPA-basierte gedruckte OFET-Bauelemente eine signifikant höhere Lagerungs- und Luftstabilität als Fluoren/Bithiophen-Copolymer(F8T2)-Transistoren. Die PTPA-OFETs waren ein Jahr lang an der Luft lagerbar, ohne dass die OFET-Eigenschaften wesentlich verändert waren. Die PTPA-Bauelemente zeigten nur geringfügig niedrigere Ladungsträgermobilitäten (vorher: $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; nachher: $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Im Vergleich dazu wiesen Transistoren mit F8T2 als aktiver Schicht (anfängliche Ladungsträgermobilität: $\mu_{\text{FET,sat}} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nach ca. 2000 Stunden Lagerung kein OFET-

Tabelle 4: Maximale OFET-Ladungsträgermobilitäten für Poly(triphenylamin)-Halbleiter mit verschiedenen Gate-Isolatoren in verschiedenen OFET-Geometrien (nach Veres et al.^[94]).

Gate-Isolator	$k^{[a]}$	PTPA	Transistor-geometrie	$\mu_{\text{FET}} [\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
CYTOP	2.1	PTPA2	top gate	5×10^{-3}
CYTOP	2.1	PTPA2	top gate	2×10^{-3}
Poly(propylen-co-buten)	2.3	PTPA1	top gate	2.6×10^{-3}
Poly(propylen-co-buten)	2.3	PTPA1	bottom gate	2×10^{-3}
PVP	4.5	PTPA1	top gate	5.2×10^{-4}
PMMA	3.5	PTPA1	top gate	4.9×10^{-4}
PMMA	3.5	PTPA2	top gate	5.5×10^{-4}
PVP-co-PMMA	3.5–4	PTPA1	top gate	4.6×10^{-4}

[a] Dielektrizitätskonstante des Gate-Isolatoren.

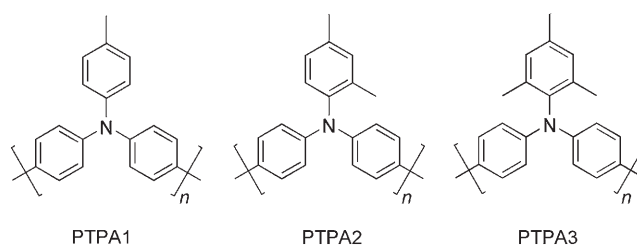


Abbildung 27. Struktur von Poly(triphenylamin) (PTPA) mit verschiedenen Substitutionsmustern am Seitenketten-Phenylsubstituenten.

Verhalten mehr auf. Auch eine 15-minütige UV-Bestrahlung der F8T2-OFETs bewirkte einen vollständigen Verlust der Transistoreigenschaften des Halbleiters, während die Ladungsträgermobilität von PTPA-Transistoren nach einer 60-minütigen UV-Bestrahlung nur um 20 % von den Ausgangswerten abwich. Bei einer längeren Bestrahlung sanken die Ladungsträgermobilitäten jedoch signifikant, was auf einen Abbau der polymeren Halbleiterschicht schließen lässt.

2005 präsentierten Ong et al. Polyindolo[3,2-*b*]carbazole (Abbildung 28) als p-halbleitende Polymere für aus Lösung prozessierte OFETs ($M_n = 11.200 \text{ g mol}^{-1}$). Nach Optimierung der Seitenketten R und des Dielektrikums konnte mit R = *n*-Octyl und Polystyrol als Dielektrikum eine maximale Lochmobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ von $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Bottom-Gate-OFETs erreicht werden.^[97]

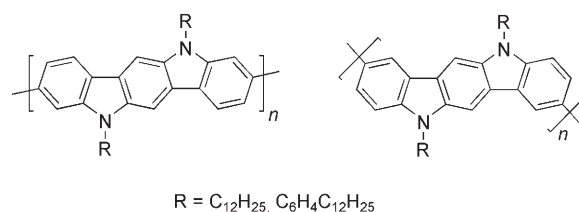


Abbildung 28. Struktur von Poly(indolocarbazonen).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der vorliegende Aufsatz versucht, vom Blickwinkel der Synthesechemie aus einen Überblick über neue Halbleitermaterialien für aus Lösung prozessierte, organische Feldeffekttransistoren zu geben. Gerade die Nutzung von Lö-

sungsverarbeitungstechniken, z.B. Schleuderbeschichtung, Siebdruck und Tintenstrahldruck, oder auch von konventionellen Druckverfahren zur Herstellung elektronischer Bauelemente verspricht das Erschließen neuer Anwendungsfelder, die mit Schlagwörtern wie „kostengünstige Massenfertigung“ („Rolle-zu-Rolle“) oder „großflächige, elektronische Schaltungen auf flexiblen Substraten“ verbunden sind. Hier haben lösliche, organische Halbleiter entscheidende Vorteile, und das betrifft sowohl niedermolekulare und oligomere als auch polymere Materialien.

Die bis vor einigen Jahren noch strikte Trennung zwischen Polymeren und „kleinen Molekülen“ ist heute fast vollständig aufgehoben – entscheidend ist nunmehr allein das Vermögen der Materialien, aus Lösung zu topologisch und morphologisch homogenen Filmen verarbeitet werden zu können. Das schließt zunächst eine ausreichende Löslichkeit der Materialien in organischen Lösungsmitteln ein; hierzu wurden mehrere Strategien ausgearbeitet, darunter die so genannten Vorstufenrouten (precursor routes) unter Verwendung löslicher Vorstufenverbindungen der eigentlichen, unlöslichen Materialien sowie die Einführung solubilisierender Substituenten. Beim Einführen von solubilisierenden Seitenketten ist vor allem darauf zu achten, dass die Substituenten die Bildung einer geordneten Festkörperstruktur mit optimalen intermolekularen Wechselwirkungen nicht oder nur unwesentlich stören, da dies entscheidend für den Ladungsträgertransport im elektronischen Bauelement ist; zudem sind optimale Filmbildungseigenschaften entscheidend. Während dies bei amorphen, glasartigen Materialien meist kein Problem darstellt, müssen auch kristalline Verbindungen zu homogenen, mikro- oder nanokristallinen Schichten geringer Rauigkeit verarbeitbar sein. Vorteilhaft ist dabei oft die zusätzliche Möglichkeit, in einem nachgelagerten, thermischen Weiterverarbeitungsschritt eine nochmalige Erhöhung der strukturellen Fernordnung zu erzielen.

In diesem Spannungsfeld ist in den letzten Jahren eine Vielzahl aus Lösung prozessierbarer Halbleitermaterialien für organische Feldeffekttransistoren entwickelt worden, die in den daraus hergestellten aktiven Halbleiterschichten vielversprechende elektronische Eigenschaften wie hohe Ladungsträgermobilitäten bis zu $1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, hohe An/Aus-Verhältnisse von $>10^5$ und eine gute Stabilität der elektronischen Bauelemente unter Atmosphärenbedingungen zeigen. Die nächsten zwei bis drei Jahre werden erweisen, ob ausgereifte elektronische Schaltungen auf der Basis von aus Lösung prozessierten OFETs in erste markttaugliche Produkte Eingang finden. Kandidaten dafür sind unter anderem eine neue Generation elektronischer Warenkennzeichnungen (radio frequency identification tags – RFID tags) für Logistik- und Sicherheitsanwendungen oder flexible Aktiv-Matrix-Displays mit einer Steuerungselektronik auf OFET-Basis für elektronische Bücher, Werbeanwendungen etc. Weltweit hat sich eine Vielzahl von Firmen dieser Entwicklungsarbeit angenommen.

Unsere eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1121 „Organische Feldeffekttransistoren: Strukturelle und Dynamische Eigenschaften“) und dem BMBF (Förderschwerpunkt Polymerelektronik) finanzi-

ell unterstützt. H.T. dankt für die Projektförderung durch das Land Nordrhein-Westfalen und die Europäische Union. Wir bedanken uns bei Prof. Dieter Neher und seinen Mitarbeitern (Universität Potsdam) für die kontinuierliche Unterstützung und Beratung. Dem Institut für Print- und Medientechnik der TU Chemnitz möchten wir für die freundliche Überlassung des Bildmaterials für den Vortitel danken.

Eingegangen am 2. Mai 2007

Online veröffentlicht am 19. März 2008

- [1] a) M. Madru, G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, C. Clarisse, M. Le Contellec, J.-J. André, J. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 103–105; b) H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699–704; c) C. J. Drury, C. M. J. Mustaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. D. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108–110; d) G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1487–1489; e) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359–369.
- [2] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411–2425.
- [3] Beispiele für OFET-Anwendungen, in denen der Halbleiter durch Sublimation aufgebracht wurde: a) C. D. Sheraw, J. A. Nichols, D. J. Gundlach, J. R. Huang, C. C. Kuo, H. Klauk, T. N. Jackson, M. G. Kane, J. Campi, F. P. Cuomo, B. K. Greening, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **2000**, 619–622; b) B. Crone, A. Dodabalapur, Y.-Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz, W. Li, *Nature* **2000**, *403*, 521–523; c) C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, B. K. Greening, J. Francl, J. West, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1088–1090; d) J. A. Rogers, Z. Bao, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 3327–3334; Anwendungen, in denen der Halbleiter aus Lösung aufgebracht wurde: e) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 539–543; f) H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M. van Breemen, D. M. de Leeuw, *Nature* **2001**, *414*, 599; g) S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Sirringhaus, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *28*, 829–834; h) Z. Bao, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 137–138; i) V. Subramanian, J. M. J. Fréchet, P. C. Chang, D. C. Huang, J. B. Lee, S. E. Moles, A. R. Murphy, D. R. Redinger, S. K. Volkman, *Proc. IEEE* **2005**, *93*, 1330–1338; j) J. Z. Wang, J. Gu, F. Zenhausern, H. Sirringhaus, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 133502; Einkristall-OFETs: A. J. Briseno, R. J. Tseng, M.-M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2320–2324.
- [4] a) G. Horowitz in *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: G. Hadziioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 463–514; b) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117; c) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543–4555; d) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53–65; e) A. Facchetti, M.-Y. Yoon, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705–1725.
- [5] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699–704.
- [6] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4456–4463.
- [7] a) H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1500–1502; b) S. Hotta, K. Waragai, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 835–842; c) G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, A. Yassar, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 435–445.
- [8] a) T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101–8108; b) M. Lor, J. Thielemans, L. Viaene, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M.

- Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918–9925; c) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75–93; d) A. Petrella, J. Cremer, L. De Cola, P. Bäuerle, R. M. Williams, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11687–11695; e) X.-M. Liu, T. Lin, X.-T. Hao, K. S. Ong, C. He, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4157–4168; f) „Cruciform π -conjugated oligomers“: F. Galbrecht, T. Bünnagel, A. Bilge, U. Scherf, T. Farrell in *Functional Organic Materials* (Hrsg.: T. Müller, U. H. F. Bunz), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 83–118; g) X. Sun, Y. Liu, S. Chen, W. Qiu, G. Yu, Y. Ma, T. Qi, H. Zang, X. Xu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 917–925; h) T. P. I. Saragi, R. Pudzych, T. Fuhrmann, J. Salbeck, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, *725*, 85–92; i) T. P. I. Saragi, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 966–974.
- [9] a) M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518–4524; b) E. J. Meijer, C. Detcheverry, P. J. Baesjou, E. van Veenendaal, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4831–4835; c) B. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378–3379; d) H. Kempa, K. Reuter, M. Bartzsch, U. Hahn, A. C. Huebler, D. Zielke, M. Forster, U. Scherf, *Proc. IEEE Polytroic Conference* **2005**, Artikelnr. 1596489, 67–71.
- [10] H. J. Spencer, P. J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4783–4792.
- [11] a) V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086602; b) E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2097; c) T. W. Kelley, D. V. Muires, P. F. Baude, T. P. Smith, T. D. Jones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *771*, 169–179.
- [12] a) A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, D. B. M. Klaasen, E. E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2136–2137; b) P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480–483.
- [13] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812–8813.
- [14] S. K. Volkman, S. Moles, B. Mattis, P. C. Chang, V. Subramanian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *769*, 369–374.
- [15] K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12740–12741.
- [16] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2066–2069.
- [17] a) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483; b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048; Synthese der alkinylsubstituierten Pentacene: c) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18; d) C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009–2011; e) C. F. H. Allen, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253–1260.
- [18] a) F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 793–797.
- [19] a) G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664–672; b) H. E. Katz, W. Li, A. J. Lovinger, J. Laquindanum, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 897–899.
- [20] a) M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3325–3328; b) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, T. N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4986–4987.
- [21] Y. Nicolas, P. Blanchard, J. Roncalli, M. Allain, N. Mercier, A.-L. Deman, J. Tardy, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3513–3516.
- [22] a) D. Fichou, G. G. Horowitz, F. Garnier, Eur. Pat. App. EP 402,269, **1990**; b) V. M. Niemi, P. Knuuttila, J.-E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* **1992**, *33*, 1559–1562; c) M. S. A. Abdou, X. Lu, Z. W. Xie, F. Orfino, M. J. Deen, S. Holdcroft, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 631–641; d) G. Engelmann, W. Jugelt, G. Kossmehl, H.-P. Welzel, P. Tschuncky, J. Heinze, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3370–3375.
- [23] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321–325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 291–305; b) J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles* **1983**, *20*, 1937–1940; c) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. W. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716–8721; d) M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12214–12215?
- [24] a) T. Yamamoto, K. Sanechita, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1497–1502; b) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376; c) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669–679; d) K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347–3354; e) P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberger, *Synthesis* **1993**, 1099–1103.
- [25] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636; b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524; c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803–815; d) V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73.78; e) R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 557–561.
- [26] a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; b) N. Miyaoura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11–59.
- [27] F. Garnier, F. Deloffre, G. Horowitz, R. Hajlaoui, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4747–4754.
- [28] a) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, Simone Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716–8721; b) C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Fuhrman, T. Graham, S. Hedge, S. Purushothaman, *Synth. Met.* **1998**, *92*, 47–52.
- [29] a) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 2977–2981; b) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917–922.
- [30] a) F. Garnier, R. Hajlaoui, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3334–3339; b) S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 197–202.
- [31] K. R. Amundson, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 140–149.
- [32] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Laquindanum, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 897–899.
- [33] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B.-H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 591–596.
- [34] a) Y. Sun, K. Xiao, Y. Liu, J. Wang, J. Pei, G. Yu, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 818–822; b) J. Pei, J.-L. Wang, X.-Y. Cao, X.-H. Zhou, W.-B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9944–9945; c) J. Pei, J. Ni, X.-H. Zhou, X.-Y. Cao, Y.-H. Lai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924–4936.
- [35] S. A. Ponomarenko, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A. Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4101–4108.
- [36] a) B. S. Nehls, F. Galbrecht, A. Bilge, U. Scherf, T. Farrell, *Macromol. Symp.* **2006**, *239*, 21–29; b) A. Zen, A. Bilge, F. Galbrecht, R. Alle, K. Meerholz, J. Grenzer, D. Neher, U. Scherf, T. Farrell, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3914–3915; c) A. Bilge, A. Zen, M. Forster, H. Li, F. Galbrecht, B. S. Nehls, T. Farrell, D. Neher, U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3177–3182.
- [37] R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906–6921.
- [38] a) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1596–1597; b) P. C. Chang, J. Lee, D. Huang, V. Subramanian, A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4783–4789; c) A. R. Murphy, P. C. Chang, P. VanDyke, J. Liu, J. M. J. Fréchet, V. Subramanian, D. M. DeLongchamp, S. Sambasivan, D. A. Fischer, E. K. Lin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6033–6041; d) D. M. DeLongchamp, S. Sambasivan, D. A. Fischer, E. K. Lin, P. Chang, A. R. Murphy,

- J. M. J. Fréchet, V. Subramanian, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2340–2344.
- [39] H. Thiem, P. Stroehriegel, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Synth. Met.* **2006**, *156*, 582–589.
- [40] a) H. Meng, Z. Bao, A. J. Lovinger, B. C. Wang, A. M. Muijsce, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214–9215; b) H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B. C. Wang, P. G. van Patten, Z. Bao, A. M. Muijsce, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778–1787.
- [41] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143.
- [42] a) Lit. [30a]; b) Lit. [31].
- [43] I. McCulloch, W. Zhang, C. Bailey, M. Giles, D. Graham, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2436–2444.
- [44] A. J. J. M. van Breemen, P. T. Herwig, C. H. T. Chlon, J. Sweelssen, H. F. M. Schoo, S. Setayesh, W. M. Hardemann, C. A. Martin, D. M. de Leeuw, J. J. P. Valetton, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, A. R. Popa-Merticaru, S. C. J. Meskers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2336–2345.
- [45] a) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611; b) P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
- [46] M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641–4645.
- [47] a) P. Miskiewicz, A. Ryback, J. Jung, I. Glowacki, J. Ulanski, Y. Geerts, M. Watson, K. Müllen, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 905–906; b) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684–689.
- [48] a) A. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732–5772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592–5629; b) W. Pisula, Z. Tomovic, M. Stepputat, U. Kolb, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2641–2647; c) I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Z. Tomovic, J. Wu, K. Müllen, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16233–16237.
- [49] a) T. Yamamoto, K. Sanekchika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1981**, *13*, 255–261; b) J. W. P. Lin, L. P. Dudeck, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2869–2875.
- [50] a) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210–1212; b) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Synth. Met.* **1988**, *25*, 11–23.
- [51] K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, *53*, 79–83; R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169–174; G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 873–875.
- [52] a) R. J. Waldman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459–1463; b) R. I. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, *11*, 635–638; c) R. D. McCullough, R. D. Loewe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *1*, 70–72; d) A. Iraqi, G. W. Barker, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25–29; e) S. Gulierez, G. Bidan, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123–126; f) X. Wu, T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2101–2102; g) R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Polymer preprints* **1999**, *40*, 852–853.
- [53] a) A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 195–197; b) A. Tsumura, H. Fuchigami, H. Koezuka, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1181–1184.
- [54] a) T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233–244; b) R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324–4333; c) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542–17547.
- [55] a) Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108–4110; b) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. T. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [56] Wie [54a].
- [57] a) T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364–4372; b) A. Tsumura, A. Fuchigami, H. Koezuka, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1181–1183; c) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. J. Janssen, E. W. Meijer, P. T. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- [58] a) J. Paloheimo, H. Strubb, P. Yli-Lathi, P. Kuivalainen, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 563–566; b) C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 11–27.
- [59] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, R. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757–764.
- [60] a) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312–3319; b) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519–1522.
- [61] J. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776.
- [62] a) A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, U. Scherf, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162–2171; b) A. Zen, D. Neher, K. Silmy, A. Holländer, U. Asawapirom, U. Scherf, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, *44*, 3721–3727.
- [63] a) J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2638–2641; b) J. Ficker, H. von Seggern, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, I. McCulloch, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1377–1379; c) M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518–4524.
- [64] a) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411–2425; b) B. S. Ong, Y. L. Wu, P. Liu, S. Gardener, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378–3379; c) M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1078–1079.
- [65] a) B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378–3379; b) N. Zhao, G. A. Botton, S. Zhu, A. Duft, B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8307–8312; c) B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardener, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1141–1144.
- [66] Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, B. S. Ong, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 221–223.
- [67] a) B. S. Ong, Y. Wu, L. Jiang, P. Liu, K. Murti, *Synth. Met.* **2004**, *142*, 49–52; b) R. Pokrop, J.-M. Verilhac, A. Gasoir, I. Wielgus, M. Zagorska, J.-P. Travers, A. Prom, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3099–3106.
- [68] I. McCulloch, C. Bailey, M. Giles, M. Heeney, I. Love, M. Shkunov, D. Sparrow, S. Tierney, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1381–1385.
- [69] a) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 328–333; b) M. L. Chabinyc, M. F. Toney, R. J. Kline, I. McCulloch, M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3226–3237; c) D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, E. K. Lin, D. A. Fischer, L. J. Richter, L. A. Lucas, M. Heeney, I. McCulloch, J. E. Northrup, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 833–837.
- [70] H. Pan, Y. Li, Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, G. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4112–4113.
- [71] a) M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujukowski, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2000**, *11*, 111–116; b) M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys.*

- Lett.* **1999**, 74, 1400–1402; c) M. Grell, M. Redecker, K. S. Whitehead, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. Wu, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 1403–1407; d) D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1119–1122.
- [72] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, 36, 7759–7764.
- [73] a) T. Yasuda, K. Fujita, T. Tsutsui, Y. Geng, S. W. Culligan, S. H. Chen, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 264–268; b) A. Bolognesi, A. Dicarlo, P. Lugli, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4646–4648; c) M. Grell, D. D. C. Bradley, X. Long, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, 49, 439–444.
- [74] M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang, I. McCulloch, *Macromolecules* **2004**, 37, 5250–5256.
- [75] a) M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang, I. McCulloch, *Macromolecules* **2004**, 37, 5250–5256; b) T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2047–2058.
- [76] a) M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, US Patent, WO 5.777.070, **1998**; b) M. Grell, D. D. C. Bradley, X. Long, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, 49, 439–444; c) L. Kinder, J. Kanicki, P. Petroff, *Synth. Met.* **2004**, 146, 181–185.
- [77] a) H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. C. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 406–408; b) H. Sirringhaus, N. Tessler, D. S. Thomas, P. J. Brown, R. H. Friend in *Advances in Solid State Physics*, Vol. 39 (Hrsg.: B. Kramer), Vieweg, Braunschweig, **1999**, S. 101; c) D. J. Brennan, P. H. Townend, D. M. Welsh, M. G. Dibbs, J. M. Shaw, J. L. Miklovich, R. B. Boeke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, 771, L6.1.1–L6.1.6; d) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, 290, 2123–2126.
- [78] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, *MRS Bull.* **2001**, 539–543.
- [79] S. P. Li, C. J. Newsome, D. M. Russell, T. Kugler, M. Ishida, T. Shimoda, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 06210.
- [80] a) E. Lim, B.-J. Jung, J. Lee, H.-K. Shim, J.-I. Lee, Y. S. Yang, L.-M. Do, *Macromolecules* **2005**, 38, 4531–4535; b) C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, M. J. Shaw, *Science* **1998**, 283, 822–824; c) J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 664–667.
- [81] a) U. Asawapirom, R. Güntner, M. Forster, T. Farrell, U. Scherf, *Synthesis* **2002**, 1136–1142; b) B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 352–356; c) U. Asawapirom, *Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis*, Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, **2003**.
- [82] a) M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3472–3473; b) D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2884–2889.
- [83] a) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1448–1449; b) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Polym. Commun.* **1987**, 28, 229–230.
- [84] H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 1372–1374.
- [85] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. De Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 108–110.
- [86] a) H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.* **1966**, 4, 1137–1349; b) R. A. Wessling, R. G. Zimmerman, U.S. Patent No 3401152, **1968**; c) R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Part C* **1985**, 72, 55–66; d) S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Science* **1995**, 269, 376–378; e) F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1992**, 52, 125–130; f) F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1995**, 69, 509–510; g) F. Louwet, D. Vanderzande, J. Gelan, J. Mullens, *Macromolecules* **1995**, 28, 1330–1331.
- [87] a) A. Henckens, L. Lutsen, D. Vanderzande, M. Knipper, J. Manca, T. Aernouts, J. Poortsmans, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, 5464, 52–59; b) S. Gillissen, A. Henckens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **2003**, 135–136, 255–256.
- [88] P. Prins, L. P. Candeias, A. J. J. M. van Breemen, J. Sweelssen, P. T. Herwig, H. F. M. Schoo, L. D. A. Siebels, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 718–723.
- [89] a) R. Kisselev, M. Thelakktat, *Macromolecules* **2004**, 37, 8951–8958; b) J. Ostraukaite, M. Thelakktat, M. Heim, R. Bilke, D. Haarer, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1573–1574; c) C. Jäger, R. Bilke, M. Heim, D. Haarer, K. R. Haridas, M. Thelakktat, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1543–1544; d) M. Thelakktat, J. Hagen, D. Haarer, H. W. Schmidt, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1125–1128; e) M. Thelakktat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 442–461; f) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 75–93; g) P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5447–5454.
- [90] a) E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498–3503; b) R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3925–3930.
- [91] a) C. Kvarnström, A. Petr, P. Damlin, T. Lindfors, A. Ivaska, L. Dunsch, *J. Solid State Electrochem.* **2002**, 6, 505–512; b) A. Petr, C. Kvarnström, L. Dunsch, A. Ivaska, *Synth. Met.* **2000**, 108, 245–247; c) C. Lambert, G. Nöll, *Synth. Met.* **2003**, 139, 57–62.
- [92] a) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609–3612; b) J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329–340; c) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046–2067; d) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456–1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1348–1350; e) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1133–1135; f) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 125–146.
- [93] F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7527–7539.
- [94] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, B. Brown, D. C. Cupertino, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 708, BB8.7.1–BB8.7.8.
- [95] a) L. A. Majewski, M. Grell, S. D. Ogier, J. Veres, *Org. Electron.* **2003**, 4, 27–32; b) J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 199–204; c) J. Veres, S. D. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4543–4555.
- [96] a) Lit. [9d]; b) D. Zielke, A. C. Hübler, U. Hahn, N. Brandt, M. Bartzsch, U. Fügmann, T. Fischer, J. Veres, S. D. Ogier, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 123508.
- [97] a) Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 614–618; b) Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, B. S. Ong, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 849–853; c) Y. Wu, Y. Li, S. Gardner, B. S. Ong, *Macromolecules* **2006**, 39, 6521–6527.