

# **Thiophen und Benzodithiophen basierte organische Halbleiter für aus Lösung prozessierbare Feldeffekttransistoren**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**M. Sc. Taybet Bilkay**

geboren in Midyat

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Universität Potsdam

Potsdam, Oktober 2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom  
November 2009 bis Oktober 2012 in der Abteilung *Polymere und Elektronik*  
am *Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung* in Golm  
unter der Betreuung von PD Dr. Silvia Janietz angefertigt.

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:

Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

- 1. Gutachter:** PD Dr. Silvia Janietz
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. Sabine Beuermann
- 3. Gutachter:** PD Dr. Constanze Donner

Eingereicht am 28.10.2012

Verteidigt am 07.03.2013

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6616/>

URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-66164>

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-66164>

*Ji bo malbata me â bi taybeti ji bo dayika min*

# INHALTSVERZEICHNIS

VERÖFFENTLICHUNGEN UND TAGUNGSBEITRÄGE .....	IV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	V
<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ORGANISCHER FELDEFFEKTTRANSISTOR .....</b>	<b>4</b>
2.1 Aufbau und Funktionsweise von OFETs .....	4
2.1.1 Kenngrößen eines OFETs .....	7
2.2 Organische Halbleiter .....	10
2.2.1 Polymere.....	12
2.2.2 Niedermolekulare Verbindungen .....	14
2.3 Synthesemethoden .....	17
2.3.1 Stille-Kupplung .....	18
2.3.2 Suzuki-Miyaura-Kupplung.....	19
2.3.3 McCullough-Methode .....	20
<b>3. ZIELSETZUNG .....</b>	<b>22</b>
<b>4. POLYTHIOPHENE.....</b>	<b>25</b>
4.1 Monomersynthese.....	26
4.2 Polymersynthese und Charakterisierung .....	26
4.3 Strukturelle und Thermische Eigenschaften.....	29
4.4 Optische und Elektrochemische Eigenschaften.....	32
4.5 OFET-Eigenschaften .....	35
4.5.1 Luftstabilität .....	37
<b>5. POLYBENZODITHIOPHENE .....</b>	<b>39</b>
5.1 Alternierende TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere.....	40
5.1.1 Monomersynthese .....	40
5.1.2 Polymersynthese und Charakterisierung .....	41
5.1.3 Optische und Thermische Eigenschaften .....	44
5.1.4 Elektrochemische Eigenschaften.....	45
5.2 Alternierende TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere.....	47
5.2.1 Monomersynthese .....	48
5.2.2 Polymersynthese und Charakterisierung .....	48
5.2.3 Optische Eigenschaften .....	50
5.2.4 Thermische und Elektrochemische Eigenschaften.....	51
5.3 Alternierende TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere.....	53

5.3.1 Monomersynthese .....	54
5.3.2 Polymersynthese und Charakterisierung .....	55
5.3.3 Thermische und Optische Eigenschaften .....	57
5.3.4 Elektrochemische Eigenschaften .....	58
5.4 OFET-Eigenschaften .....	59
5.4.1 Auswirkung des Zinngehalts im Polymer .....	64
5.5 TIPS-BDT in der Seitenkette.....	67
5.5.1 Synthese und Charakterisierung.....	68
5.5.2 Physikalische Eigenschaften .....	69
5.5.3 OFET-Eigenschaften .....	70
<b>6. NIEDERMOLEKULARE TIPS-BDT-DERIVATE .....</b>	<b>72</b>
6.1 Synthese der Ausgangsverbindungen der Arylene.....	72
6.2 Synthese der niedermolekularen Verbindungen und Charakterisierung .....	73
6.3 Thermische Eigenschaften.....	75
6.4 Optische und Elektrochemische Eigenschaften.....	77
6.5 OFET-Eigenschaften .....	80
<b>7. ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>86</b>
<b>8. AUSBLICK .....</b>	<b>90</b>
<b>9. EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>92</b>
9.1 Materialien und Methoden .....	92
9.2 Synthesen.....	96
9.2.1 Monomere .....	97
9.2.2 Polythiophene .....	104
9.2.3 Polybenzodithiophene .....	107
9.2.4 Niedermolekulare TIPS-BDT-Derivate .....	115
<b>10. LITERATUR.....</b>	<b>120</b>
DANKSAGUNG.....	129

## VERÖFFENTLICHUNGEN UND TAGUNGSBEITRÄGE

### Wissenschaftliche Publikationen

*Triisopropylsilylethynyl-functionalized anthradithiophene derivatives for solution processable organic field effect transistors*

K. Schulze, T. Bilkay und S. Janietz, *Applied Physical Letters* **2012**, 101, 043301.

*Copolythiophenes with Hydrophilic and Hydrophobic Side Chains: Synthesis, Characterization, and Performance in Organic Field Effect Transistors*

T. Bilkay, K. Schulze, T. Egorov-Brening, A. Bohn und S. Janietz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213,18,1970.

*Solution processable TIPS-benzodithiophene small molecules with improved semiconducting properties in organic field effect transistors*

T. Bilkay, K. Schulze, T. Egorov-Brening, K. Fink und S. Janietz, *Organic Electronics* **2013**, 14, 1, 344.

*TIPS-Benzodithiophene substituted styrenes for application in OFETs*

T. Bilkay, K. Schulze und S. Janietz, *Manuskript*

### Posterbeiträge

*Novel Solution-Processable Semiconducting Polymers: Design, Synthesis and Performance in Organic Field Effect Transistors*

T. Bilkay, K. Schulze, und S. Janietz, Polydays 2010, 03 – 05. Oktober 2010 in Berlin

*Novel Solution-Processable Semiconducting Thiophencopolymers: Design, Synthesis and Performance in Organic Field Effect Transistors*

T. Bilkay, K. Schulze und S. Janietz, Winter School of Organic Electronics, 9 – 12. Dezember 2010 in Heidelberg

*Novel Soluble Thiophene Polymers and Acene Derivatives for Organic Thin-Film Transistors*

T. Bilkay, K. Schulze und S. Janietz, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011, 04 - 07. September 2011 in Bremen

# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Ar	Arylen
BTD	2,1,3-Benzothiadiazol
BDT	Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen
Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Tetrabutylammoniumtetraflourborat
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CB	Chlorbenzol
CDCl <sub>3</sub>	Deuteriertes Chloroform
CV	Cyclovoltammetrie
Cytop	Poly(perfluorbutenylvinylether)
DOHT	3,6-Dioxaheptylthiophen
DSC	Differential-Scanning-Kalorimetrie
EA	Elementaranalyse
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
E <sub>g</sub> <sup>ec</sup>	Bandlücke - Energie (resultiert aus Cyclovoltammetrie)
E <sub>g</sub> <sup>opt</sup>	Bandlücke - Energie (resultiert aus UV/VIS)
E <sub>ox</sub>	Oxidationspotenzial
E <sub>red</sub>	Reduktionspotenzial
Exp.	experimentell
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital ([engl.] Highest occupied molecular orbital)
Kap.	Kapitel
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ([engl.] Lowest unoccupied molecular orbital)
M <sub>n</sub>	Molmasse im Zahlenmittel ([engl.] number average)
M <sub>w</sub>	Molmasse im Gewichtsmittel ([engl.] weight average)
min	Minute
n	Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer
NBS	N-Bromsuccinimid
NDC	Natriumdiethyldithiocarbamat
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ([engl.] Nuclear Magnetic Resonance)

---

OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Lichtemittierende Dioden
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PA	Polyacetylen
PD	Polydispersität
PET	Polyethylenterephthalat
PFBT	Pentafluorbenzenthiole
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	millionster Teil ([engl.] parts per million)
rpm	Umdrehungen pro Minute ([engl.] revolutions per minute)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
SM	Kleines Molekül ([engl.] Small molecule)
Sdp.	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TCB	Trichlorbenzol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TFT	Dünnschichttransistor ([engl.] Thin film transistor)
Theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilylethynyl
TIPS-BDT	4,8-Bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen
u.a.	unter anderem
UV/VIS	Ultraviolett/Visuell
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung ([engl.] Wide Angle X-Ray Scattering)
z.B.	zum Beispiel
wt%	Gewichtsprozent ([engl.] weight percent)
$\delta$	Chemische Verschiebung
$U_T$	Schwellspannung
$\lambda_{\max}$	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobilität)



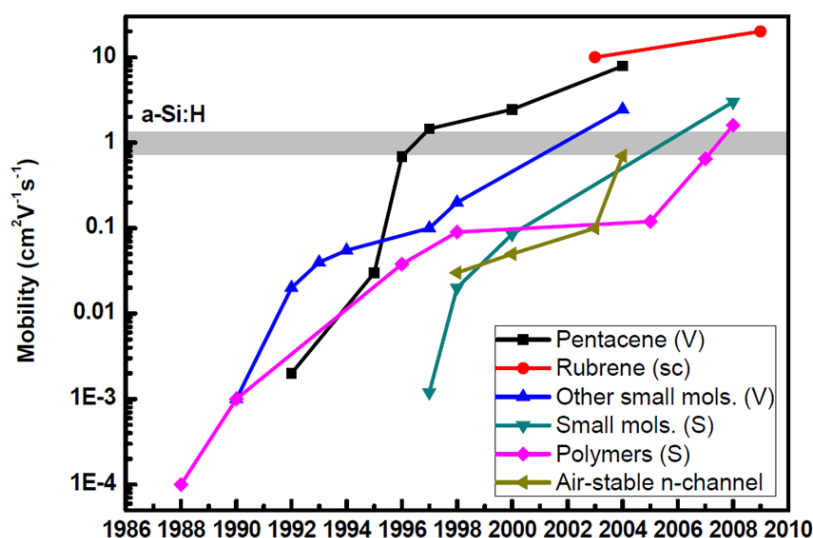
# 1. EINLEITUNG

Kunststoffe sind nahezu in allen Bereichen des täglichen Lebens vertreten. Bis zur Entdeckung der konjugierten Polymere fanden sie hauptsächlich als Isolatoren Anwendung. Die erfolgreiche Polymerisation des ersten  $\pi$ -konjugierten Polyacetylens (PA) gelang im Jahr 1958 durch Natta.<sup>[1]</sup> Erst 20 Jahre später konnten Shirakawa et al. durch die versehentliche Zugabe eines 1000-fachen Ziegler/Natta-Katalysators ein metallisches PA entwickeln.<sup>[2]</sup> Während das reine PA sehr geringe Leitfähigkeit aufweist, wird durch gezieltes Dotieren mit einem Oxidationsmittel (z.B. Iod, Chlor oder Brom) ein Anstieg der Leitfähigkeit des Kunststoffes erzielt. Hierbei werden Leitfähigkeiten von bis zu  $10^5$  S/m erreicht, die ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als von Metallen.<sup>[3]</sup> Für diese hervorragende Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere wurden Alan Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa im Jahre 2000 mit dem Chemienobelpreis ausgezeichnet. Wegen der Instabilität des Polymers gegenüber Feuchte und Luftsauerstoff im dotierten Zustand, erlang dieses Polymer jedoch keine kommerzielle Anwendung.

Dennoch eröffnet sich seit dieser Entdeckung ein neuer Anwendungsbereich der Kunststoffe als leitfähige Polymere. Somit begann die Forschung und Entwicklung von neuen organischen Funktionsmaterialien für elektronische Bauteile basierend auf dem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem des PAs, welches die Voraussetzung für die elektrische Leitfähigkeit darstellt. Insbesondere wurden Polyaromaten wie Poly(p-phenylenvinyl), Polyfluoren und Heteropolyaromaten wie Polythiophen und Polypyrrol entwickelt.<sup>[4]</sup> Anwendung finden die  $\pi$ -konjugierten Polymere aufgrund ihrer äußerst interessanten elektronischen Eigenschaften als Halbleiter in Organischen Lichtemittierenden Dioden (OLED),<sup>[5]</sup> Organischen Feldeffekttransistoren (OFET),<sup>[6, 7]</sup> Organischer Photovoltaik (OPV)<sup>[8-10]</sup> und Sensoren.<sup>[11]</sup> Der erste organische Feldeffekttransistor mit unsubstituiertem Polythiophen wurde im Jahre 1986 vorgestellt, wobei mit Mobilitäten von etwa  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs die Leistung sehr niedrig war.<sup>[12]</sup> Neben der Optimierung der Leistungsfähigkeit dieser Grundmaterialien, besteht die Herausforderung neue Technologien zu entwickeln, die eine kostengünstige Produktion der elektronischen Bauteile in hohen Stückzahlen einfach und schnell ermöglichen. Eine Möglichkeit dafür stellt die Prozessierung der Materialien aus der Flüssigphase z.B. mit Drucktechniken dar. Dazu ist die Löslichkeit der organischen Materialien notwendig. Das

Problem der Unlöslichkeit der Polyaromaten wurde zum Teil durch Modifikationen am Grundgerüst, wie z.B. durch Einführen von Löslichkeitsvermittelnden Resten, gelöst.<sup>[13-15]</sup>

Seitdem wurden eine Fülle von neuen Materialien sowohl im Bereich der Polymere als auch der niedermolekularen Verbindungen entwickelt, mit denen durchaus hohe Mobilitäten erzielt wurden.<sup>[16, 17]</sup> Die Entwicklung der Ladungsträgerbeweglichkeit der organischen Halbleitermaterialien seit 1986 bis heute ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.<sup>[18]</sup>

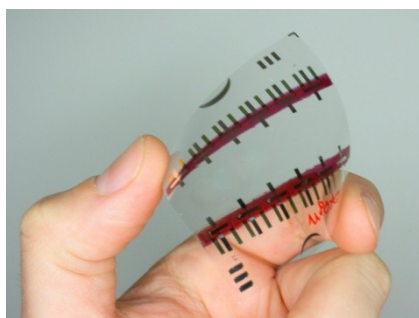


**Abb. 1:** Entwicklung der Ladungsträgerbeweglichkeit von Einkristallen (sc), niedermolekularen Verbindungen (small mols.) und Polymeren, mit der Prozessierung aus Lösung (S) und Vakuum (V) aus [18].

Die höchsten Mobilitäten werden mit Einkristallen erreicht, wie z.B. bei Rubren gezeigt.<sup>[17, 19]</sup> Allerdings ist eine technologische Umsetzung mit Einkristallen nicht realisierbar, da diese mit zeit- und kostenintensiven Prozessen verbunden sind. Eine andere Materialklasse ist Pentacen, mit der auch Mobilitäten erreicht werden, die höher als bei amorphem Silizium (a-Si) liegen. Hierbei handelt es sich um polykristalline Materialien, die in der Anfangszeit aus Vakuum prozessiert wurden (s. Abb. 1 ab 1986-Pentacen (V)). Strukturvariationen an den Grundkörpern wurden im Laufe der Jahre vorgenommen, womit aus Lösung prozessierbare Materialien entwickelt wurden. Eine wichtige Funktionalisierung ist das Einbringen von Triisopropylethynylsilyl (TIPS)-Gruppen an Acenen, insbesondere ist das TIPS-Pentacen<sup>[20-24]</sup> sehr gut untersucht. Auch bei Polymer basierten organischen Halbleitern ist eine rasante Entwicklung hinsichtlich der Leistungssteigerung seit 1988 zu beobachten. Dabei bildet das Poly(3-hexylthiophen)<sup>[12, 14, 25-27]</sup> den wichtigsten Vertreter dieser Materialklasse. Seit 2002

werden mit aus Lösung prozessierten organischen Halbleitern vergleichbare Mobilitäten zu a-Si von ca.  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhalten, die eine kostengünstige Produktion versprechen. Zum Vergleich ist in Abb. 1 auch die Mobilität vom amorphen Silizium grau hinterlegt.

Zusätzlich bieten die organischen Halbleiter die Möglichkeit, sie auf flexible, organische Trägermaterialien aufzubringen und eröffnen damit neue Anwendungsmöglichkeiten in dem Niedrigleistungselektronik-Sektor wie z.B. elektronische Zeitung, RFID-Transponder (radio frequency identification). Erste integrierte Schaltkreise, die vollständig aus Polymeren bestanden, wurden im Jahre 2001 von der Firma Siemens vorgestellt.<sup>[28]</sup> Der Einsatz von aus Lösung zu verarbeitenden organischen Halbleitern in Transistoren ermöglicht eine preisgünstige Herstellung in z.B. Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf flexiblen Trägermaterialien.



**Abb. 2:** Flexible PET-Folie mit 12 Transistoren. Die organischen Schichten wurden durch Druckverfahren appliziert (Fraunhofer IAP).

Auch wenn mit der organischen Elektronik vermutlich nicht die Leistungsfähigkeit der anorganischen Siliziumschaltkreise erreicht werden kann, könnten der Kostenfaktor und die Flexibilität der Materialien für ihren Einsatz im Niedrigleistungselektronik-Sektor entscheidend sein.

Für diese Arbeit werden zusammenfassend folgende Anforderungen an den organischen Halbleiter gestellt: Sie müssen sich gut aus Lösung verarbeiten lassen, eine gute Packungsordnung auf molekularer Ebene zeigen, eine gute Leistung erzielen, hohe thermische Stabilität aufweisen und zusätzlich stabil gegenüber äußeren Einflüssen wie Sauerstoff, Wasser und Licht sein, um damit die Lebensdauer dieser Bauteile zu erhöhen.

Der Inhalt dieser Arbeit besteht in der Entwicklung von neuen organischen Materialien auf Basis von Thiophen und Benzodithiophen, die diesen Anforderungen entsprechen. Besonderes Augenmerk wird auf die Verarbeitung dieser Materialien aus Lösung gesetzt, um sie als aktive organische Schichten in OFETs einzusetzen.

## 2. ORGANISCHER FELDEFFEKTTRANSISTOR

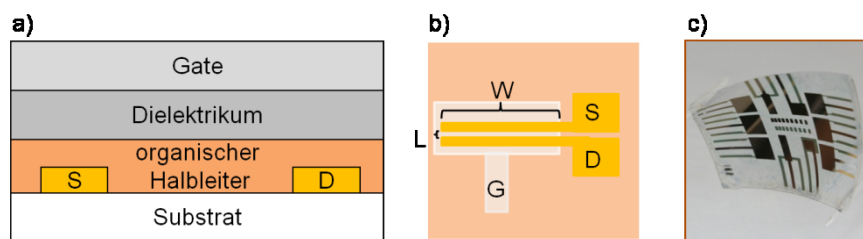
Der Feldeffekttransistor bildet das fundamentalste Bauelement der modernen Elektronik und findet z.B. als elektrisch steuerbarer Schalter und als Basiselement in Verstärkerschaltungen Anwendung. Auch zur Ansteuerung von Bildpixeln in Displays und als Sensoren werden Transistoren eingesetzt. Der erste organische Feldeffekttransistor auf Basis von organischen Halbleitern wurde im Jahre 1986 von Tsumura et al. unter Verwendung von Polythiophen als die aktive organische Halbleiterschicht aufgebaut.<sup>[12]</sup> Durch ein extern angelegtes Feld kann die Leitfähigkeit der dünnen organischen Schicht geregelt werden. Da sie eine kostengünstige Alternative zu Dünnschichttransistoren ([engl.] Thin-film Transistor, TFT) auf Basis von amorphem Silizium darstellen, ist die Forschung auf diesem Gebiet in den letzten Jahren stark gestiegen. In seiner Funktionsweise gleicht der OFET dem TFT und wird im Folgenden näher beschrieben.

### 2.1 Aufbau und Funktionsweise von OFETs

OFETs werden nach dem Prinzip der TFTs aufgebaut, wobei hier als Halbleiter ein organisches Material fungiert. Allgemein erfolgt die Einteilung der Transistoren nach zwei Bauweisen:

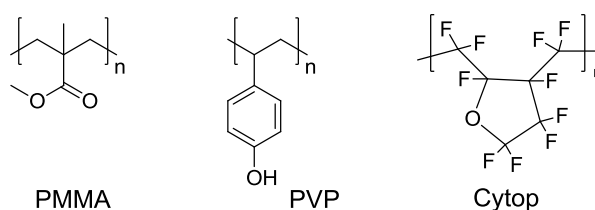
- Top-Gate       $\longleftrightarrow$       Bottom-Gate
- Top-Kontakt       $\longleftrightarrow$       Bottom-Kontakt

Aus diesen Bauweisen ergeben sich folglich je nach Art der Reihenfolge der einzelnen Schichten und Elektroden vier verschiedene Konfigurationen von OFETs.<sup>[29, 30]</sup> In dieser Arbeit wird ausschließlich die Top-Gate/Bottom-Kontakt Konfiguration verwendet, die in Abb. 3 dargestellt ist.



**Abb. 3:** Schematische Querschnittsdarstellung eines OFETs mit Top-Gate/Bottom-Kontakt Aufbau (a), der Leitungschanal im Transistor mit Kanallänge L und Kanalbreite W (b) sowie mehrere Transistoren auf flexiblem Substrat nach der Präparation (c).

In der Top-Gate Konfiguration werden die Source- und Drain-Elektroden auf ein Polyethylenterephthalat (PET)-Trägermaterial aufgebracht. Für Löcher transportierenden Materialien wird Gold als Source- und Drain-Elektroden verwendet. In „All-organic“ OFETs werden auch leitfähige Polymere wie Polyanilin (dotiertes) oder Polyethylen-dioxythiophen/Polystyrolsulfonsäure (PEDOT/PSS) als Elektrodenmaterial eingesetzt.<sup>[16]</sup> Nach dem Aufbringen der Elektroden wird die organische Halbleiterschicht entweder z.B. mittels Rotationsbeschichtung bei organolöslichen Molekülen und Polymeren oder durch Vakuumprozessierung bei schwer löslichen, kleinen Molekülen appliziert. Diese Schicht wird durch eine Isolatorschicht (Dielektrikum) von der Steuerelektrode, der sogenannten Gate-Elektrode, getrennt. Um die Flexibilität der OFETs zu gewährleisten, werden organische Dielektrika, wie Polyvinylphenol (PVP),<sup>[31]</sup> Polymethylmethacrylat (PMMA)<sup>[32]</sup> und Poly(perfluorobutenylvinylether) (Cytop)<sup>[33-35]</sup> verwendet (Abb. 4).

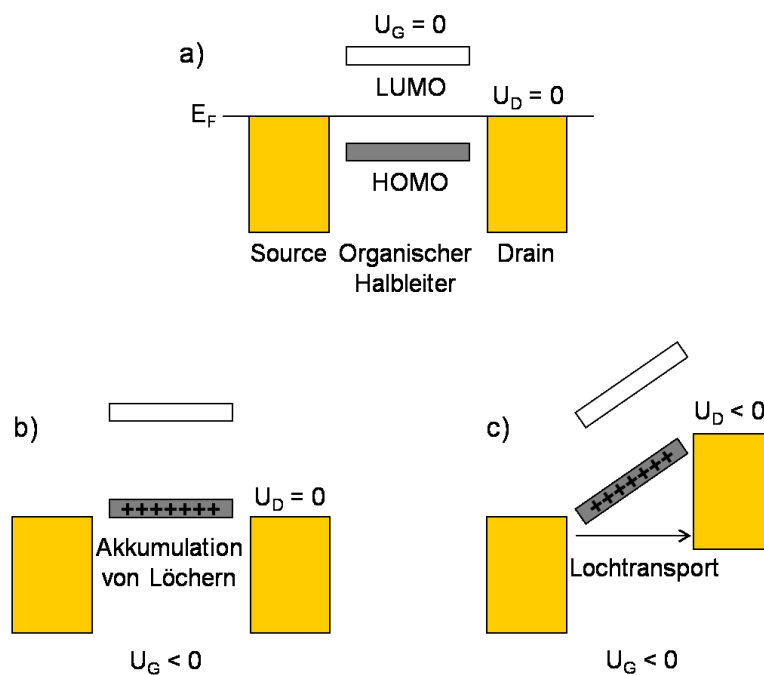


**Abb. 4:** Strukturen von organischen Dielektrika PMM, PVP und Cytop.

Der Strom in dem Halbleiter fließt zwischen der Source- und Drain-Elektrode und wird über die Gate-Elektrode gesteuert. Dabei dient die Source-Elektrode als die Bezugselektrode. Der Leitungschanal bildet folglich den Bereich, der von den drei Elektroden eingeschlossen wird.<sup>[36]</sup> Dabei ist die Kanallänge (L) der Abstand zwischen der Source- und Drain-Elektrode und die Kanalbreite (W) die Länge der Source- und Drain-Elektroden (Abb. 3 b).

Alle drei Elektroden werden meistens durch thermische Verdampfung von Metallen im Vakuum realisiert, wogegen die aktiven organischen Schichten bei den Bauelementen in dieser Arbeit ausschließlich aus Lösung prozessiert werden. Hierbei muss die Orthogonalität der Lösungsmittel berücksichtigt werden, damit z.B. in der Top-Gate Konfiguration das Aufschleudern des Dielektrikums auf die organische Halbleiterschicht nicht zu einer Störung (z.B. Anlösen) des organischen Halbleiters führt.<sup>[30]</sup>

Die Funktionsweise eines OFETs ist für einen p-Halbleiter (Löcherleitung) vereinfacht in Abb. 5 dargestellt.<sup>[37]</sup>



**Abb. 5:** Funktionsprinzip eines OFETs als p-Leiter: a) idealisiertes Energiediagramm mit  $U_G = 0$  und  $U_D = 0$ , b) Anreicherung von Löchern mit  $U_G < 0$  und  $U_D = 0$  und c) Lochtransport mit  $U_G < 0$  und  $U_D < 0$  nach [37].

In diesem Energiediagramm sind die Energielagen des höchsten besetzten Molekülorbitals ([engl.] highest occupied molecular orbital, HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals ([engl.] lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) des organischen Halbleiters relativ zu dem Fermienergielevel  $E_F$  der Source- und Drain-Elektroden veranschaulicht. Im Idealfall sind bei der Gatespannung  $U_G = 0$  keine freien Ladungsträger vorhanden und der Transistor leitet keinen Strom und ist somit aus (Off-Zustand). Wird nun an der Gate-Elektrode eine negative Spannung (bei p-Halbleitern) angelegt, so wird ein elektrisches Feld an der Isolator/Halbleiter-Grenzschicht erzeugt, so dass HOMO und LUMO des organischen

Halbleiters relativ zum  $E_F$  der Source-Drain-Elektroden zu höheren Energien verschoben werden. Ist  $U_G$  groß genug, wird das HOMO auf die Höhe von  $E_F$  verschoben, so dass Elektronen vom HOMO in die Elektrode fließen und positive Ladungsträger hinterlassen, sogenannte Löcher.

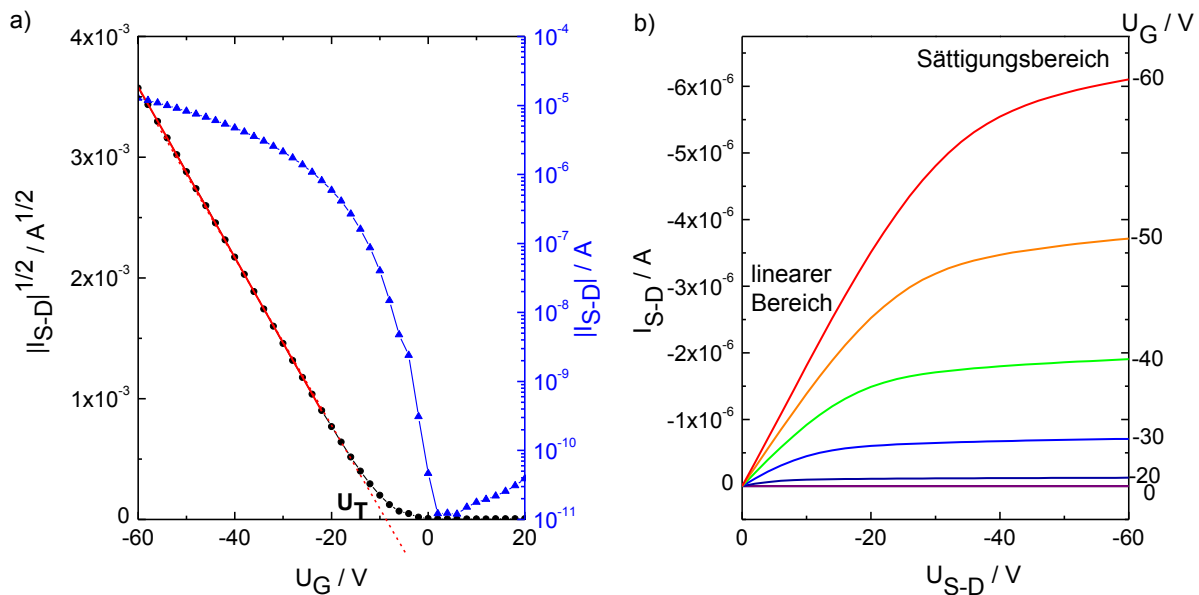
Als Folge kommt es zu einer Anreicherung von positiven Ladungsträgern an der Grenzfläche und beim Anlegen einer Spannung an der Drain-Elektrode  $U_D$  können Löcher zwischen den Drain- und Source-Elektroden transportiert werden. Es kommt zum Stromfluss und der OFET befindet sich dann im On-Zustand. In dieser vereinfachten Beschreibung des OFETs sind Fallenzustände und Dotierungen, die die Lage der HOMO und LUMO beeinflussen können, nicht berücksichtigt. Für eine quantitative Beschreibung müssen diese natürlich mit betrachtet werden. Neben den Lochleitern (p-Leiter) gibt es auch Elektronenleiter (n-Leiter) die durch Anlegen einer positiven Gatespannung ( $U_G > 0$ ) und einer positiven Drainspannung ( $U_D > 0$ ) zu einem Stromfluss führen. Bei n-Leitern bilden die Elektronen die Ladungsträger. Je nachdem bei welchen  $U_G$  die organischen Halbleiter Strom leiten, werden diese in p- und n-Leiter unterteilt. Die Mehrzahl, der in der Literatur beschriebenen Halbleiter zeigen lochleitende Charakteristika und sind somit p-Leiter. In dieser Arbeit werden nur p-Halbleiter untersucht und in OFETs eingesetzt und analysiert.

### 2.1.1 Kenngrößen eines OFETs

Ein OFET wird durch die folgenden charakteristischen Kenngrößen beschrieben:

- Schwellspannung ( $U_T$ ): Spannung  $U_D$ , bei der der Feldeffekt einsetzt
- On/Off-Verhältnis ( $I_{On}/I_{Off}$ ): Verhältnis der Ströme zwischen dem eingeschalteten und ausgeschalteten Zustand des OFETs, idealerweise  $10^4$
- Ladungsträgerbeweglichkeit/Mobilität ( $\mu$ ): Maß für die Beweglichkeit der Ladungsträger

Für die Bestimmung dieser Kenngrößen werden zwei verschiedene Arten von Strom-Spannungskennlinien herangezogen. Eine Auftragung des Source-Drain-Stromes  $I_{S-D}$  über die Drain-Spannung  $U_D$  bei unterschiedlichen Gatespannungen  $U_G$  liefert die Ausgangskennlinien. Wird der Source-Drain-Strom über die Gatespannung bei konstanter Drain-Spannung aufgetragen, so wird die Transferkennlinie erhalten. In Abb. 6 sind die charakteristischen Kennlinien für **SM-4** exemplarisch dargestellt.



**Abb. 6:** Exemplarische Darstellung einer charakteristischen Transferkennlinie (a) und einer Ausgangskennlinie (b) von SM-4. Die rote gestrichelte Linie in (a) entspricht der einen linearen Regression zur Bestimmung von  $\mu$  und  $U_T$ .

Wie in der Abb. 6 ersichtlich, wird bei der Ausgangskennlinie zwischen einem linearen und einem Sättigungsbereich unterschieden. Für  $U_{S-D} \ll U_G - U_T$  und  $U_G > U_T$  arbeitet der Transistor im linearen Bereich und der Source-Drainstrom steigt proportional zur Drainspannung an (Ohmsches Verhalten) (G.1). Hier fungiert die Isolatorschicht als Dielektrikum mit der Kapazität  $C$ , der Gate-Kontakt und der Halbleiter mit den Source-Drain-Elektroden bilden die Kondensatorplatten.<sup>[38, 39]</sup> Beim Anlegen einer Gatespannung wird eine Ladung nach  $Q = C U_G$  an der Dielektrikum/Halbleiter-Grenzfläche induziert. Damit wird die Leitfähigkeit in dieser Grenzschicht moduliert. Nach der Einführung der Kapazität pro Fläche mit  $C_i = C / W L$ , mit der Kanalbreite  $W$  und der Kanallänge  $L$ , kann der Source-Drain-Strom  $I_{S-D}$  wie folgt berechnet werden:

$$I_{S-D} = \frac{WC_i}{2L} \mu^{lin} \left[ (U_G - U_T) U_{S-D} \frac{U_{S-D}^2}{2} \right] \quad (G.1)$$

Im linearen Bereich sind die freien Ladungsträger homogen verteilt, jedoch wird beim zunehmenden Drainstrom die Verteilung im Leitungskanal verändert. Es bildet sich eine Verarmungszone der Ladungsträger aus. Mit zunehmendem Drainstrom werden die Ladungsträger verbraucht und eine Verarmungszone von fehlenden freien Ladungsträgern entsteht. Sobald  $U_{S-D} = U_G - U_T$  erreicht wird, kommt es zu einer Abknickung der Kennlinie. Ab dem sogenannten Abschnürpunkt ([engl.] „pinch off“) geht die Kennlinie in den



Sättigungsbereich über, d.h. eine weitere Erhöhung der Drainspannung führt nicht zu einer weiteren Erhöhung des Drainstromes, weil mit zunehmendem Drainstrom die Verarmungszone größer wird und der Abschnürpunkt weiter wandert, bis schließlich der Sättigungsstrom erreicht ist. Im Sättigungsbereich ist der Drainstrom bei konstanter Drainspannung quadratisch von der Gatespannung abhängig (s. G.2).

$$I_{S-D} = \frac{WC_i}{2L} \mu^{sat} (U_G - U_T)^2 \quad (G.2)$$

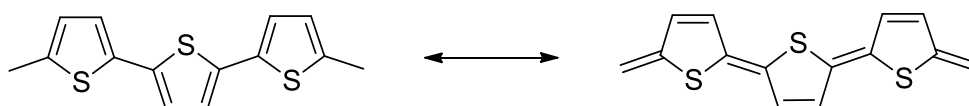
Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann sowohl im linearen Bereich als auch im Sättigungsbereich berechnet werden. Im linearen Bereich wird unter der Annahme, dass  $U_{S-D} \ll (U_G - U_T)$  ist, über die Steigung der Ausgangskennlinie  $\mu$  nach (G.1) aus der Ausgangskennlinie berechnet. In dieser Arbeit wird, wie meist in der Literatur, jedoch die Beweglichkeit im Sättigungsbereich der Transferkennlinie bestimmt. Hierzu wird aus einer Wurzelardarstellung des Drainstromes gegen  $U_G$  (G.2) und einer linearen Regression  $\mu$  bestimmt. Durch eine Extrapolation der erhaltenen Gerade auf dem Wert Null, ermöglicht diese Methode auch die Bestimmung der Schwellspannung  $U_T$  (s. Abb. 6a). Die in dieser Arbeit berechneten Mobilitäten wurden ausschließlich im Sättigungsbereich aus der Transferkennlinie erhalten.

Des Weiteren wird das On/Off-Verhältnis, welches ein wichtiges Maß für die Anwendung des OFETs als Schalter ist, bestimmt. Aus der Ausgangskennlinie wird durch das Verhältnis der Drainströme im eingeschalteten ( $U_G$  und  $U_{S-D}$  sind maximal, meistens -60 V) und im ausgeschalteten ( $U_G = 0$  und  $U_{S-D}$  maximal) Zustand das On/Off-Verhältnis berechnet.

Für ihre kommerzielle Anwendung müssen OFETs eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, idealerweise mit  $\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ein On/Off-Verhältnis größer  $10^4$  und eine geringe Schwellspannung von 0 V besitzen. Als Nachteil haben sich bei bisherigen organischen Halbleitern ihre kurze Lebensdauer, wegen ihrer Instabilität gegenüber Luft und die hohe Schwellspannung gezeigt. Um geringe Schwellspannungen  $U_T$  zu erhalten, ist es wichtig, möglichst reine Materialien darzustellen, die frei von Defekten und Dotierungen sind und ideal auf einander angepasste Dielektrika- und Halbleitermaterialien zu verwenden.

## 2.2 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter stellen eine neue Materialklasse  $\pi$ -konjugierter Oligomere<sup>[40]</sup> oder Polymere<sup>[41]</sup> dar, die einen Ladungstransport ermöglichen. Die Elektronen, die an den  $\pi$ -Bindungen teilnehmen sind bei dieser Materialklasse nicht an einem Atom lokalisiert, sondern im Bereich des gesamten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems delokalisiert und bilden Molekülorbitale aus. Die größere räumliche Ausdehnung der  $\pi$ -Elektronen hat einen geringeren energetischen Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital HOMO und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital LUMO zur Folge. In organischen Festkörpern wechselwirken diese  $\pi$ -Elektronensysteme über schwache Van-der-Waals-Bindungen miteinander. Ein Überschussladungsträger kann eine Polarisation seiner Umgebung verursachen, so dass die Kernpositionen zueinander verschoben werden. Demzufolge findet die Bewegung der Ladungsträger in einem organischen Halbleiter nicht über freie Teilchen statt, sondern wird von einer Polarisationswolke, ein sogenanntes Polaron, begleitet. In organischen Halbleitern wird der Ladungstransport durch Hüpfen ([engl.] hopping) von Ladungsträgern zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen beschrieben. Somit kann die Hopping-Leitung als eine Kaskade von Redoxreaktionen betrachtet werden. Nimmt ein Molekülorbital ein Elektron auf, so wird es reduziert, gibt es ein Elektron ab, so wird es oxidiert.<sup>[42]</sup> Bei kleinen Molekülen oder Oligomeren ist die Delokalisierung auf ein Molekül beschränkt, während bei den Polymeren die räumliche Ausdehnung der  $\pi$ -Orbitale durch Knicke und Verdrillungen oder chemische Fehler begrenzt ist. Neben der aromatischen Form existiert in konjugierten Systemen auch die chinoide Form, die energetisch nicht äquivalent sind (Abb. 7). Während die aromatische Form meistens energetisch stabiler ist, besitzt die chinoide Form eine höhere Energie und somit auch eine niedrigere Bandlücke.<sup>[43]</sup>



**Abb. 7:** Darstellung der beiden mesomeren Grenzformen in konjugierten Polymeren anhand von Polyhexylthiophen (von aromatisch zu chinoid).

Je nach Art der Majoritäts-Ladungsträger werden organische Halbleiter in n- und p-Leiter unterteilt.

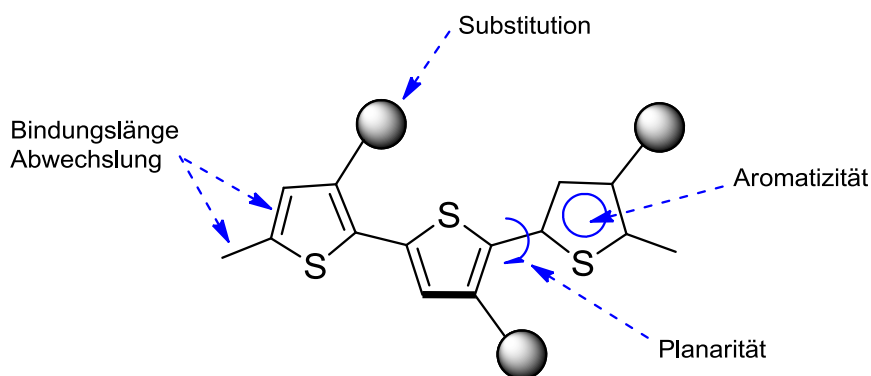
Die Synthese von maßgeschneiderten organischen Halbleitern stellt eine große Herausforderung für den Synthesechemiker dar. Für die jeweilige Endanwendung in der organischen Elektronik z.B. in OFET, OLED und OPV, werden die Strukturen der organischen Materialien gezielt variiert. Bei der Verwendung der Materialien in Transistoren müssen sie hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}} > 10^4$  und Schwellspannungen  $U_T$  von etwa 0 V besitzen. Dabei spielen Reinheit (z.B. Katalysatorreste), Stabilität und Kristallisation der Materialien eine entscheidende Rolle.<sup>[44-47]</sup> Für den Einsatz der organischen Halbleiter in dieser Arbeit ist es jedoch wichtig, dass sie durch Lösungsprozessierung als aktive Schicht aufgebracht werden können. Dieses gelingt durch das Einbringen von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten an den Grundkörpern der Materialien. Die Lösungsprozessierung kann dann mit Rotationsbeschichtung oder mittels Drucktechniken wie z.B. mit Inkjet-Druck<sup>[48]</sup> erfolgen. Insbesondere durch das Drucken, können großflächige Bauteile kostengünstig und schnell hergestellt werden. Zusätzlich kann die Verarbeitung auch bei niedrigen Temperaturen stattfinden, was noch den Vorteil mit sich bringt, dass flexible Substrate verwendet werden können. Somit bieten die organischen Halbleiter neue Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. elektronisches Papier, die mit anorganischen Halbleitern (a-Si) aufgrund ihrer Steifheit nicht möglich sind. Eine rasante Forschung und Entwicklung im Bereich der organischen Halbleiter ist in den letzten Jahren zu beobachten. Zurzeit reicht das Spektrum der organischen Halbleiter von niedermolekularen Verbindungen, den sogenannten „small molecules“, über Oligomere bis hin zu Polymeren. Unabhängig von der Art der organischen Halbleiter müssen Polymere und niedermolekulare Verbindungen die folgenden Anforderungen erfüllen: Löslichkeit (einfache Prozessierung), thermische Stabilität (thermische Nachbehandlung), Oxidationsstabilität (Erhöhung der Lebensdauer), Filmbildungseigenschaften (homogene Schichten sind wichtig für den Ladungstransfer), (Semi)kristallinität (hohe Ordnung im Film verbessert den Ladungstransport).

Beide Materialklassen bringen aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften wie Reinheit und der Verarbeitung im OFET Vor- und Nachteile mit sich. In diesem Kapitel werden die meist untersuchten Polymere, kleine Moleküle und Oligomere kurz vorgestellt.

### 2.2.1 Polymere

Polymere Materialien mit einem ausgedehnten  $\pi$ -Konjugationssystem stellen eine wichtige Klasse der organischen Halbleitermaterialien dar.

Ein großer Vorteil der Polymere ist ihre Verarbeitbarkeit aus Lösung. Als Folge ihrer guten Filmbildungseigenschaften können homogene großflächige Beschichtungen kostengünstig und einfach erfolgen. Zu den meist untersuchten Systemen in OFETs zählen Polythiophene<sup>[49]</sup> und Polyfluorene.<sup>[50, 51]</sup> Die Löslichkeit dieser Polyaromaten wird hauptsächlich durch Einbringen von flexiblen Seitenketten an das Polymer verbessert. Dabei müssen Substitutionsmuster der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten, Torsionswinkel der Untereinheiten und intermolekulare Wechselwirkungen mitberücksichtigt werden (Abb. 8).<sup>[41, 43]</sup>



**Abb. 8:** Einfluss von strukturellen Faktoren auf  $\pi$ -konjugierte Systeme nach [43].

Mit der Synthese von regioregularem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) verbunden mit einer enormen Leistungserhöhung im Bauteil, ist der Durchbruch McCullough et al. im Jahre 1999 gelungen.<sup>[14, 25]</sup> Dieses Polymer zeigt ein ausgezeichnetes elektronisches Verhalten mit Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[15, 30]</sup> Die Leistungsfähigkeit in OFETs ist einerseits stark von der Regioregularität, Reinheit und dem Molekulargewicht der organischen Halbleiter,<sup>[52, 53]</sup> andererseits von den Prozessierungsparametern<sup>[15, 54]</sup> abhängig. Die Regioregularität hat ein enormes Ausmaß auf die Ordnung der Moleküle im Festkörper, z. B. bildet regioreguläres P3HT eine lamellare Struktur mit ausgeprägter  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung und irreguläres P3HT eine weniger ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper als Folge der starken Verdrillungen in der Polymerkette.<sup>[27, 55-58]</sup> Neben der Hexylgruppe in der 3-Position des Thiophens sind weitere Substituenten wie z.B. verzweigte und lineare Alkyl-, Alkoxyketten in dem Polymerrückgrat eingebaut worden. Eine große Anzahl von

Polythiophen basierten Polymeren ist in der Literatur bekannt.<sup>[25, 27, 55, 58-60]</sup> Durch Copolymerisation mit anderen aromatischen Systemen sind zahlreiche P3HT-enthaltende Copolymere beschrieben, mit denen die elektronischen Eigenschaften verbessert wurden.<sup>[56, 61-63]</sup>

Desweiteren besitzen fusionierte (Hetero)Ringsysteme eine ausgezeichnete  $\pi$ -Orbital-Überlappung und sind bekannt für die gute Fläche-zu-Fläche Ausrichtung des  $\pi$ -Systems, die den Ladungstransport begünstigen. Die planare Anordnung der Ringe führt oftmals zu steifen Polymeren, wobei die  $\pi$ -Konjugation dadurch effektiver wird und die Absorption ausweitet. Fluorene,<sup>[10, 51, 64]</sup> Cyclopentadithiophene,<sup>[65, 66]</sup> Benzodithiophene,<sup>[67-69]</sup> um nur einige zu nennen, sind in Polymeren eingefügt und werden in elektronischen Bauteilen eingebaut. Fluoren basierte Homo- und Copolymere finden Anwendung als blaue Emitter in OLEDs und zeichnen sich durch geringe Betriebsspannungen und hohe OLED-Effizienzen aus.<sup>[70, 71]</sup> Besonders ausgeprägte elektronische Eigenschaften werden in letzter Zeit mit Benzodithiophen enthaltenden Copolymeren erzielt, so dass sie für große Aufmerksamkeit gesorgt haben. Mit alternierenden Benzodithiophen/Benzothiadiazol-Copolymeren werden derzeit die höchsten Effizienzen ( $> 7\%$ ) für aus Lösung prozessierte OPVs erzielt.<sup>[72]</sup> Es ist eine große Anzahl von Copolymeren mit verschiedenen löslichkeitsvermittelnden Substituenten des Benzodithiophens in der Literatur beschrieben.<sup>[73-77]</sup>

Weiterhin werden annelierte heterocyclische Ringe mit einem aromatischen System wie z.B. Benzotriazol,<sup>[78]</sup> Benzothiadiazol<sup>[66, 79]</sup> und Chinoxalin<sup>[80, 81]</sup> in der organischen Elektronik eingesetzt. Insbesondere zeigen Benzothiadiazol enthaltende Copolymere wegen ihrer stabilen chinoiden Grenzstruktur, wie bereits an dem Benzodithiophen/Benzothiadiazol-Copolymer<sup>[72]</sup> oben gezeigt, hohe Effizienzen in OPVs.

Bei der Anwendung der Polymere als aktive Schicht in der organischen Elektronik mittels Lösungsprozessierung wird, wie bereits erwähnt, eine hohe Reinheit der Materialien vorausgesetzt. Im Gegensatz zu Vakuumprozessierung, wo die Sublimation der niedermolekularen Verbindungen im Vakuum als finaler Reinigungsschritt dienen kann, ist die Aufreinigung der Polymere eher mühselig. Die Polymerreinigung, die Polydispersitäten, und sogar die Auswahl der Seitenketten können sich nachteilig auf die Leistung der Bauteile auswirken. Daher ist es wichtig, bei der Gestaltung der Materialien diese Parameter mit zu berücksichtigen.

### 2.2.2 Niedermolekulare Verbindungen

Im Bereich der niedermolekularen Halbleiter sind Oligothiophene<sup>[82]</sup> und Oligoacene<sup>[19]</sup> die am intensivsten untersuchten Materialien in OFETs.

Oligothiophene dienen als Modellverbindungen für Thiophen basierte Polymere zum besseren Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Im Gegensatz zu Polythiophenen können Oligothiophene über eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung monodispers erhalten werden. Dies ermöglicht eine regelmäßige Anordnung der Moleküle im Festkörper und ist auch einer der Gründe, weswegen die Oligomere eine im Vergleich zu Polymeren erhöhte Mobilität liefern. Jedoch nimmt die Löslichkeit der Oligomere mit steigender Anzahl der Thiophene ab. Auch hier werden löslichkeitsvermittelnde Reste eingebracht. Die Alkylsubstitution in 3-Position (analog zu P3HT) der Thiophene verschlechtert die Ladungsträgerbeweglichkeit, weil die sterische Abstoßung der Alkylketten die Koplanarität der Thiophenringe verhindert. Dagegen führt die Alkylsubstitution in den endständigen  $\alpha$ -Positionen zu einer erhöhten Ordnung im Festkörper, da die Alkylketten nicht direkt am  $\pi$ -System beteiligt sind und die Planarität erhalten bleibt. Zurzeit werden mit Diethyl- bzw. Dihexylsexithiophen die höchsten Mobilitäten von ca.  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhalten, dieser Wert ist somit zehnmal höher als bei P3HT.<sup>[6, 82]</sup> Das gute Transistorverhalten ist neben der erhaltenen Planarität der Moleküle auch auf deren verbesserter Fähigkeit zur senkrechten Anordnung in einer zweidimensionalen Schicht zurückzuführen.<sup>[83]</sup> Fluoren endfunktionalisierte Dithiophene zeigen neben der ähnlichen Strukturierung im Festkörper auch eine verbesserte Oxidationsstabilität durch Herabsetzen von  $E_{\text{HOMO}}$  und es werden Mobilitäten bis zu  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht.<sup>[84, 85]</sup> Das Problem bei diesen Oligomeren ist, dass sie aufgrund ihrer schweren Löslichkeit aus Vakuum prozessiert werden. Aus Lösung prozessierte Filme zeigen im Allgemeinen schlechtere Transistor Kenndaten. In der Literatur wird eine Reihe von Ansätzen für das Löslichkeitsproblem der Oligothiophene durch Einbau von verschiedenen Substituenten beschrieben. Ein Ansatz bildet die Synthese von gewinkelt aufgebauten Molekülen sowie Materialien mit dreidimensionaler Molekülstruktur.<sup>[86]</sup>

Das Interesse an den elektronischen Eigenschaften der Acene bestehend aus linear annelierten Benzolringen ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. Der bekannteste Vertreter dieser Materialklasse ist Pentacen. Für Pentacen werden im polykristallinen Film hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten größer  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhalten.<sup>[17]</sup> Der größte Nachteil dieser Materialien bildet ihre schwere Löslichkeit, folglich müssen diese aus Vakuumprozessierung aufgebracht werden. Hierüber werden nahezu defektfreie organische Schichten erzeugt, die

sich in den hohen Mobilitäten widerspiegeln. Dennoch erfordert dieser Prozess sehr hohe Drücke und Temperaturen, was wiederum mit viel Kosten verbunden ist. Das Löslichkeitsproblem der Acene wird einerseits mit der Precursorstrategie und andererseits mit dem Einführen von löslichkeitsvermittelnden Resten verbessert. Im ersteren Fall werden sogenannte lösliche Vorstufen der Acene entwickelt, die nach der Filmbildung in das Zielmaterial, z.B. Pentacen umgewandelt werden. Auf diese Weise kann über die Lösungsprozessierung ein polykristalliner Film des Pentacens erhalten werden, womit Mobilitäten bis zu  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden.<sup>[87, 88]</sup> Diese Strategie der Solubilisierung ist jedoch mit aufwendigen Syntheseschritten verbunden. Eine Alternative ist der Einbau von löslichkeitsvermittelnden Resten am Pentacengrundgerüst.<sup>[89-91]</sup> Hierbei hat sich die Ethynyltrialkylsilylgruppe als besonders gut erwiesen.<sup>[92-94]</sup> Der Durchbruch kam mit der Entwicklung von löslichen TIPS funktionalisierten Pentacenen an der 6,13-Position von Anthony et al.<sup>[20]</sup> Da die Reste wegen der linearen Ethynylgruppe vom  $\pi$ -System des Grundgerüsts entfernt sind, kommt es nicht zu einer Störung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Pentacen-Einheiten. Auf diese Weise werden sehr gut lösliche Pentacene erzeugt, die im Festkörper eine optimale intermolekulare Wechselwirkung der substituierten Pentacene ermöglichen. Als Folge der Ethynyltrialkylsilyl-Funktionalisierung wird die Fischgräten-Struktur des unsubstituierten Pentacens mit einer Kante-auf-Fläche Anordnung der Moleküle in eine Fläche-auf-Fläche-Stapelanordnung gezwungen. So wird die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den direkten Nachbarn verstärkt. Dabei hat die Größe der Alkylseitengruppen einen Einfluss auf die Strukturierung im Festkörper. Anthony et al. haben gezeigt, dass die optimale Anordnung der Moleküle nur dann gegeben ist, wenn die Substituentengröße ungefähr der halben Länge des Pentacengrundgerüsts entspricht.<sup>[21, 95]</sup> Mit TIPS-Substituenten wird die optimale Packungsordnung erzeugt und aus Lösung prozessierte Transistoren zeigen sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten.<sup>[24]</sup> Da mit TIPS-Pentacen als aktive organische Schicht derzeit die höchsten Mobilitäten von über  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhalten werden, dient TIPS-Pentacen als Vergleichsmaßstab für andere organolösliche Verbindungen. Hinsichtlich der hohen Mobilitäten in OFETs mit TIPS-Pentacen wird diese Einheit auch in Polymeren eingebaut.<sup>[96-98]</sup>

Das zu Pentacen isoelektronische Anthradithiophen bietet zusätzliche Substitutionsmöglichkeiten. Sowohl die Ethynyltrialkylsilyl-Funktionalisierung am mittleren Benzenring als auch das Einbringen von Substituenten an die endständigen Thiophenringe führt zu sehr gut löslichen Bausteinen. Es ist eine Reihe von löslichen Anthradithiophenen in der Literatur beschrieben, die durchaus hohe Mobilitäten liefern.<sup>[99-101]</sup> Im Gegensatz zu Pentacen zeigen

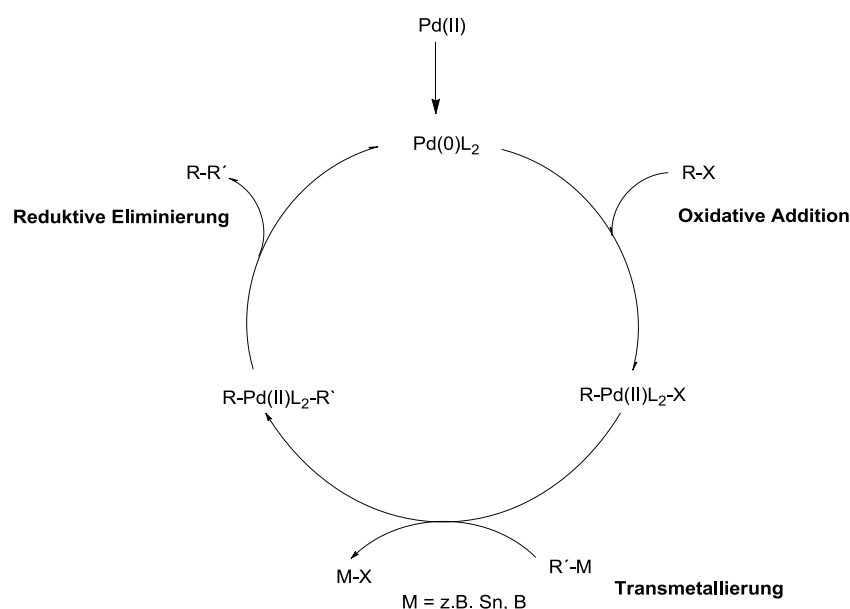
bei Anthradithiophen Triethylethynylsilyl-Substituenten die beste Fläche-zu-Fläche Anordnung im Festkörper, TIPS-Anthradithiophen dagegen eine Fläche-zu-Kante Anordnung. In OFETs werden mit Triethylethynylsilyl-funktionalisierten Anthradithiophen auf Si-Wafern Mobilitäten von ca.  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht,<sup>[22, 102]</sup> während mit TIPS-Anthradithiophen als die aktive halbleitende Schicht die Mobilität um mehrere Potenzen niedriger ausfällt.<sup>[24]</sup> Interessant ist, dass eine kleine Strukturmodifizierung enorme Änderungen in der Packungsordnung im Festkörper bewirken kann. Wie bereits erwähnt, ist die Mobilität nicht nur von der Packungsordnung im Festkörper abhängig, sondern auch von den Prozessierungsparametern beim Aufbau der Transistoren. Vor kurzem konnte am Fraunhofer IAP gezeigt werden, dass das „schlechter“ strukturierte TIPS-Anthradithiophen in einem Transistor auf PET-Folie und mit Cytop als Isolator vergleichbare Mobilitäten wie das beste Triethylethynylsilyl-funktionalisiertes Anthradithiophen liefert.<sup>[103]</sup> Unsymmetrisch aufgebaute Acenthiophene sind ebenfalls erforscht.<sup>[102, 104]</sup> Copolymere von TIPS-Anthradithiophen mit u.a. Dialkylfluorenen sind ebenfalls realisiert.<sup>[105, 106]</sup>

Zusätzlich bilden die niederen Acene wie z.B. Anthracen mit einem ausgedehnten  $\pi$ -System eine interessante Materialklasse. Über eine  $\sigma$ -Bindung werden aromatische Systeme an das Grundgerüst kovalent geknüpft, so dass die  $\pi$ -Konjugationslänge vergrößert wird.<sup>[107, 108]</sup> Nach der etablierten Solubilisierungsstrategie der Acene mit TIPS-Gruppen können diese Materialien aus Lösung aufgebracht werden. Mit der Auswahl der aromatischen Systeme kann die Packungsordnung verbessert werden. Park et al. berichten über Aryl endfunktionalisierte TIPS-Anthracene in den 2,6-Positionen, wobei sie mit diesen Materialien Mobilitäten bis zu  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielen.<sup>[109, 110]</sup> Mit dem Thiophenanaloga, Benzodithiophen ergeben sich viele Möglichkeiten neue Materialien einfach aufzubauen. Ein Übersichtsartikel von Sista et al. zeigt, wie attraktiv dieser Baustein sowohl im Polymer als auch in niedermolekularen Verbindungen bei der Anwendung in der organischen Elektronik sein kann.<sup>[111]</sup> Höchste Mobilitäten werden derzeit mit Arylethynyl funktionalisierten Benzodithiophenen in den 2,6-Positionen erreicht. Wegen der schlechten Löslichkeit werden diese Materialien aus Vakuum prozessiert, wobei Mobilitäten bis zu  $1.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielt werden.<sup>[107]</sup> In den meisten Berichten wird die Löslichkeit durch Einführen von Alkyl-,<sup>[72, 112]</sup> Alkoxy-<sup>[113, 114]</sup> und Phenylethynyl-Gruppen<sup>[67, 75, 115]</sup> an den zentralen Benzenring erreicht.



## 2.3 Synthesemethoden

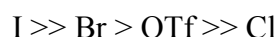
Die metallkatalysierte Knüpfung, auch Kreuzkupplung genannt, von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen gehört zu den wichtigsten Synthesemethoden in der organischen Chemie. Bei der C-C-Knüpfung handelt es sich im Allgemeinen um eine Reaktion von aktivierten Alkenyl- oder Arylverbindungen mit geeigneten Abgangsgruppen wie Halogenide, Triflate (OTf) und einer Organometallverbindung mit negativ polarisiertem Kohlenstoffatom.<sup>[116]</sup> Es werden neben den Organometallverbindungen von z.B. Bor (Suzuki-Miyaura), Zinn (Stille) und Zink (Negishi) auch CH-acide Reagenzien wie terminale Alkine (Sonogashira) zum Einsatz gebracht. Als Katalysatoren haben sich Übergangsmetallkomplexe von insbesondere Nickel und Palladium in den Kreuzkupplungsreaktionen bewährt. Die Kreuzkupplung hat in den letzten Jahren für großes Aufsehen gesorgt. Neben der großen Vielfalt an Katalysatoren gibt es auch eine große Weiterentwicklung der Kreuzkupplung was den Einsatz von Arylchloriden ermöglicht.<sup>[117]</sup> Darüber hinaus können auch mittlerweile Hetero- und Kohlenstoffatome miteinander verknüpft werden. Der Einsatz von Alkylhalogeniden zur C-C-Kupplung ist durch die Weiterentwicklung auch denkbar.<sup>[118]</sup>



**Abb. 9:** Allgemeiner Katalysezyklus für eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung nach [116].

Ein allgemeiner Mechanismus der metallkatalysierten Kreuzkupplungen ist in Abb. 9 vereinfacht dargestellt. Prinzipiell lässt sich der Mechanismus in drei Stufen unterteilen.

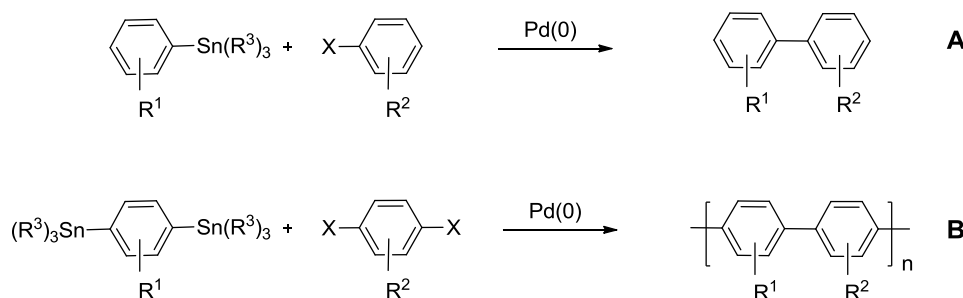
Ausgehend von Pd(0) erfolgt zuerst die oxidative Addition, wobei das Kohlenstoff-Elektrophil mit Pd(0) unter Bildung eines Pd(II)-Komplexes umgesetzt wird. Als nächstes erfolgt die Transmetallierung, bei der ein Austausch der Reste bereits stattgefunden hat. Die generierte Pd(II)-Spezies enthält nun beide zu verknüpfende Reste R und R'. Das Kupplungsprodukt R-R' wird über eine reduktive Eliminierung unter Regeneration des Katalysators erhalten. Häufig ist die oxidative Addition der langsamste Schritt im Katalysezyklus und somit auch geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Reaktivität der Abgangsgruppen der eingesetzten Elektrophile und folgt dieser Reihenfolge:



Es können Pd(II)- und Pd(0)-Komplexe als Katalysatoren eingesetzt werden. Bei den Pd(II)-Komplexen wird die aktive Katalysatorspezies Pd(0) über Ligandenaustausch- und/oder Reduktionsprozesse erhalten.

### 2.3.1 Stille-Kupplung

Die Stille-Kupplung<sup>[119-121]</sup> ist neben der Suzuki- und Heck-Reaktion eine leistungsfähige und weitverbreitete Methode zur C-C-Knüpfung. Allgemein wird bei der Stille-Kupplung eine Organozinnverbindung mit einem Kohlenstoffelektrophil unter Palladiumkatalyse umgesetzt (Abb. 10-A).



**Abb. 10:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Stille-Kupplung.

Eaborn (1976) und Kosugi (1977) führten die ersten palladiumkatalysierten Reaktionen zwischen Organozinnverbindungen und organischen Elektrophilen durch.<sup>[122-125]</sup> 1978 wurde diese Reaktion von Stille et al. aufgegriffen und erlangte wegen den umfangreichen

synthetischen und mechanistischen Studien einen Durchbruch.<sup>[119]</sup> So wurde die nach Stille benannte Reaktion eine Standardmethode der Kreuzkupplung. Die Stille-Reaktion läuft unter milden Bedingungen ab, toleriert eine Vielfalt der funktionellen Gruppen an jedem der Reaktionspartner und stellt damit eine sehr effiziente Methode dar.<sup>[120, 121]</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist die Hydrolyse- und Oxidationsbeständigkeit der eingesetzten Stannane. Die Toxizität der Stannane ist der einzige Nachteil und verhindert den Einsatz der Stille-Kupplung in der Industrie, aufgrund der kostenintensiven Entfernung der Stannylnachrichten und der Nebenprodukte.

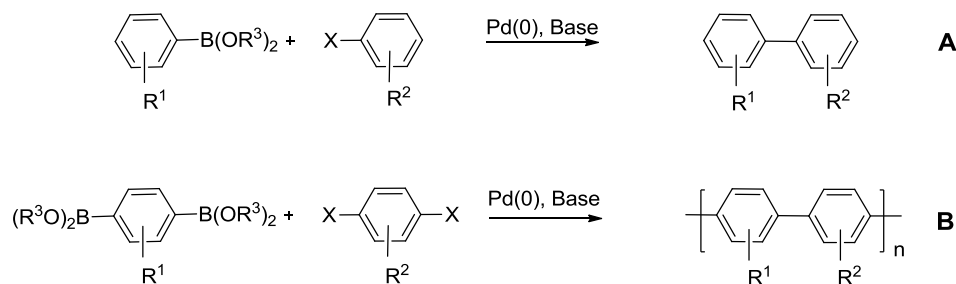
Bao et al. nutzten zum ersten Mal die Stille-Kupplung zur Synthese von Polymeren (Abb. 10-B).<sup>[126, 127]</sup> Demzufolge können sowohl Homopolymere als auch alternierende Copolymere hergestellt werden, je nachdem wie die Monomere gewählt werden. Beim Homopolymer enthält das eingesetzte Monomer die beiden komplementären funktionellen Gruppen, ein Halogen und ein Stannylderivat. Für die alternierenden Copolymere werden mindestens zwei Monomere benötigt, ein Monomer enthält zweimal jeweils die eine der komplementären Funktionalitäten, also z.B. eine Aryldistannylverbindung und ein Aryldihalogenid. Die Polymerisation erfolgt nach dem Mechanismus der Polykondensationsreaktion. Ein großer Vorteil dieser ist die streng alternierende Copolymersynthese. In den letzten Jahren wird die Stille-Polykondensationsreaktion für unterschiedliche Knüpfungen von Copolymeren eingesetzt und hat großes Interesse erweckt.

### 2.3.2 Suzuki-Miyaura-Kupplung

Die von Suzuki und Miyaura<sup>[128-130]</sup> entwickelte Kreuzkupplungsreaktion hat neben der Stille- und der Heck-Reaktion große Bedeutung erlangt. Bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung wird eine Organoborverbindung mit einem Aryl- oder Allylhalogenid in Anwesenheit einer Base unter Palladiumkatalyse umgesetzt (Abb. 11-A).

Als Nucleophile können freie Boronsäuren, ein dialkyl- oder cyclische Boronsäureester eingesetzt werden. Die Abgangsgruppe der verwendeten Elektrophile kann von den Halogeniden bis zu den Triflaten variiert werden. Über eine sogenannte Hydroborierung sind Alkyl- und Alkenylborverbindungen leicht zugänglich, während Arylborverbindungen über Grignard- oder Alkyllithiumverbindungen hergestellt werden. Dabei stellen im Allgemeinen sterisch ungehinderte, elektronenreiche Borane und elektronenarme Alkyl- oder Arylhalogenide bzw. -triflate die reaktivsten Partner in der Suzuki-Miyaura-Kupplung dar.

Der Zusatz einer Base (z.B. NaOH, NaCO<sub>3</sub>, KCO<sub>3</sub>) ist notwendig, da sie vermutlich an mehreren Stellen des Katalysezyklus beteiligt ist, insbesondere im Transmetallierungsschritt. Deshalb ist die richtige Wahl der Base für eine erfolgreiche Umsetzung der C-C-Kupplung besonders wichtig. Unter neutralen Bedingungen kann im Gegensatz zur Stille-Kupplung keine Suzuki-Kupplung durchgeführt werden, was auch den Einsatz dieser Methode einschränkt. Dagegen sind Borane weniger toxisch als die Stannylverbindungen.

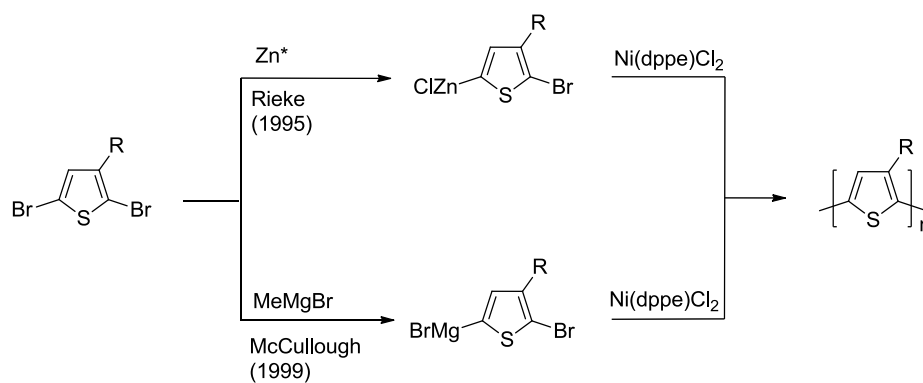


**Abb. 11:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Erstmals wurde die Suzuki-Kupplung zur Polymersynthese von Rehahn und Schlüter 1989 angewendet (Abb. 11-B).<sup>[131]</sup> Mit der Synthese des Homopolymers Poly(*p*-phenylen) wurde eine neue Möglichkeit gewonnen, Polymere herzustellen. Einige Zeit später wurden auch alternierende Copolymere auf Grundlage der Suzuki-Kupplung synthetisiert. Ähnlich wie die Polykondensation nach Stille hat auch die Suzuki-Polykondensation großes Aufsehen erzeugt, weil auch hierüber definierte Copolymere einfach zugänglich sind.

### 2.3.3 McCullough-Methode

Es gibt eine Reihe von Synthesemöglichkeiten wie u.a. die oxidative Polymerisation mit FeCl<sub>3</sub>, Suzuki- und Stille-Polymerisation, Rieke-Zink-Methode und die Grignard-Metathese (GRIM) nach McCullough, um Poly(3-alkylthiophene) (P3AT) erfolgreich darzustellen.<sup>[16]</sup> Von den genannten Methoden haben sich insbesondere die Grignard-Metathese nach McCullough und die Methode nach Rieke et al.<sup>[132, 133]</sup> zum Aufbau von regioregulärem P3ATs in den letzten Jahren bewährt.



**Abb. 12:** Synthese von Poly(3-alkylthiophen) nach Rieke und McCullough.

Allgemein lassen sich beide Methoden der Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Grignard-Reagenzien unter Nickelkatalyse nach Kumada zuordnen (Abb. 12). Die erste regioreguläre Synthese von Poly(3-alkylthiophen) über eine Kumada-Kreuzkupplung wurde von McCullough et al. im Jahre 1992 vorgestellt.<sup>[134]</sup> Eine Verbesserung der Syntheseroute wurde dann 1999 von McCullough et al. veröffentlicht.<sup>[135]</sup>

Sowohl bei der Rieke- als auch bei der McCullough-Methode erfolgt die Polymerisation unter Nickelkatalyse von selektiv erzeugten Mono-Grignard-Intermediaten, die durch reduktive Kupplung von Dibrommonomeren mit einem aktivierten Metall, vorzugsweise Zink, nach Rieke et al. oder über die sogenannte Grignard-Metathese von Dibrommonomeren mit Methylmagnesiumbromid nach McCullough et al. hergestellt werden (Abb. 12). Ein Nachteil der Rieke-Methode stellt die Reaktionstemperaturabhängigkeit der Regioregularität dar, wobei diese mit zunehmender Temperatur sinkt. Dagegen können mit der McCullough-Methode unabhängig von der Reaktionstemperatur hoch regioreguläre P3ATs hergestellt werden. In dieser Arbeit erfolgt die Synthese der P3ATs ausschließlich nach der McCullough-Methode. Zudem wird angenommen, dass die nickelkatalysierte Kreuzkupplung nach Kumada einem Kettenwachstumsmechanismus folgt, der durch einen bevorzugten Transfer der aktiven Metallzentren an dem jeweiligen Kettenende hervorgerufen wird.<sup>[25, 136]</sup>

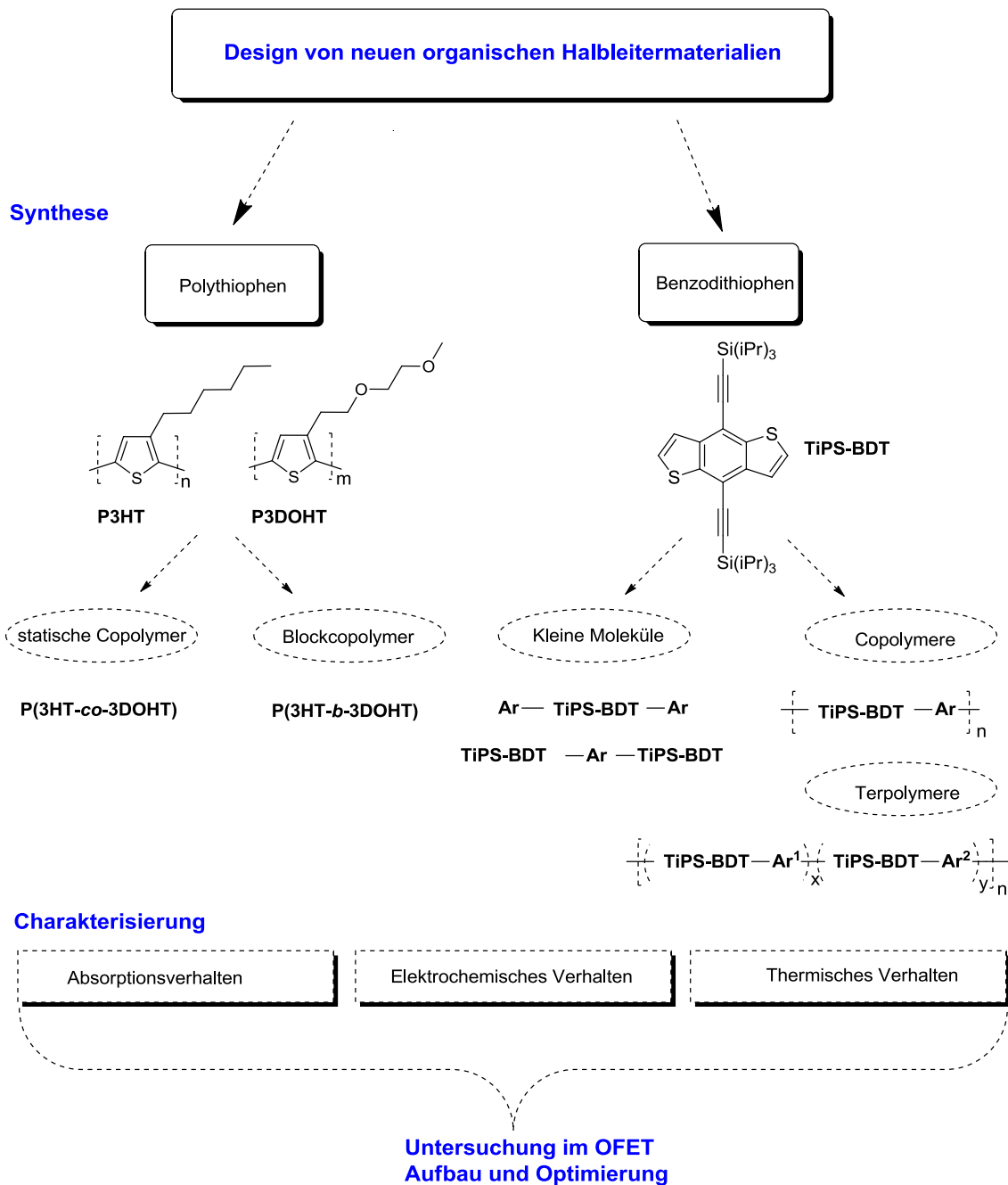
### 3. ZIELSETZUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, organolösliche und neuartige  $\pi$ -konjugierte Materialien auf Basis von Thiophen und Benzodithiophen zu synthetisieren und diese als aktive Materialien in OFETs zu untersuchen.

Zur Modifizierung der elektronischen Eigenschaften von P3HT sollen durch Einführen von 3,6-Dioxaheptyl (DOHT) Seitenketten an der 3-Position des Thiophens, neuartige Copolymere hergestellt werden. Dabei sollen zunächst statistische Copolymere aufgebaut und untersucht werden. Anschließend soll ein Blockcopolymer mit 3,6-Dioxaheptyl- und Hexyl-Gruppen in der 3-Position des Thiophens dargestellt werden. Der Einfluss der hydrophilen DOHT-Seitenkette in den unterschiedlich aufgebauten Copolymeren soll als die aktive Schicht in OFETs untersucht werden.

Des Weiteren soll eine geeignete Syntheseroute für die Darstellung von Benzodithiophen basierten Polymeren entwickelt werden. Als Grundstruktur für die folgenden Synthesen, sowohl für die Polymere als auch für die niedermolekularen Verbindungen, soll die TIPS-Funktionalisierung von Benzodithiophen (TIPS-BDT) erfolgen. Anschließend soll durch Variation der aromatischen Arylene (Ar) deren Einfluss auf die photoelektronischen Eigenschaften gezielt verändert und studiert werden. Als Arylen-Bausteine sollen Fluorene als Donorkomponente und Chinoxaline sowie Benzothiadiazole als Akzeptorkomponenten in das Polymerrückgrat mit eingebaut werden. Das Löslichkeitsverhalten der Polymere wird durch lineare und verzweigte Alkyl- und Alkoxyseitengruppen an den Arylen-Bausteinen gesteuert und deren Einfluss untersucht. Das Einführen von Fluor an den Arylen-Bausteinen soll als eine weitere Steuerungsmöglichkeit der optoelektronischen Eigenschaften dienen. Mit dieser Strukturmodifizierung soll eine Veränderung der HOMO und LUMO Energielagen erzielt werden, die elektrochemisch mit CV beschrieben wird.

Neben den Polymeren sollen auch niedermolekulare Verbindungen des TIPS-BDTs dargestellt werden. Es sollen Arylen endfunktionalisierte TIPS-Benzodithiophene, sowie deren Oligomere synthetisiert werden. Mit dem Einbau von Allyl- und Vinyl-Gruppen an das Grundgerüst sollen thermische Vernetzungsversuche vorgenommen werden. Der Einfluss der Vernetzung auf die Filmeigenschaften der Verbindungen nach dem Tempern soll schließlich untersucht werden.



**Abb. 13:** Schematische Darstellung der Versuchsplanung und der Vorgehensweise.

Eine strukturanalytische Charakterisierung aller Verbindungen soll durch Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgen. Darüber hinaus soll das Absorptionsverhalten mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht werden, wobei zusätzliche Hinweise über die Strukturierung im Festkörper erhalten werden. Mit der Cyclovoltammetrie sollen Aussagen über die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien gewonnen werden. Sowohl die UV/VIS-Spektroskopie als auch die Cyclovoltammetrie sollen dazu dienen, die energetische

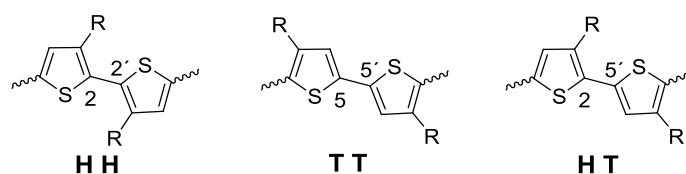
Lage von HOMO und LUMO abzuschätzen. In Abb. 13 ist die Vorgehensweise bzw. die Versuchsplanung dieser Arbeit schematisch dargestellt.

Weiterhin werden geeignete organolösliche Materialien auf ihre Anwendbarkeit in organischen Feldeffekttransistoren überprüft. Das Hauptaugenmerk wird darauf gelegt, dass die organischen Halbleiterschichten aus Lösung mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht werden können. Falls die Materialien einen Halbleitercharakter besitzen, sollen die OFETs so optimiert werden, dass die Leistung der Bauelemente maximiert wird.



## 4. POLYTHIOPHENE

Polythiophene bilden eine wichtige Klasse der halbleitenden Polymere und gehören zu den meist untersuchten  $\pi$ -konjugierten Materialien. Unsubstituierte Polythiophene sind unlöslich und können nicht aus Lösung verarbeitet werden. Die Löslichkeit von Polythiophenen kann durch Einbau von Alkylketten in der 3-Position verbessert werden. Eine Vergleichsstudie von Paloheimo et al.<sup>[137]</sup> hat ergeben, dass mit Zunahme der Alkylkettenlänge von Butyl zu Decyl, ein Abfall der Mobilität zu beobachten ist, was von den isolierenden Eigenschaften der Alkylketten herrührt. Die höchste Mobilität von  $\mu \sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  wurde für Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) erzielt. Das P3HT ist der Prototyp für Polymere in OFET-Anwendungen. P3ATs werden oft nach der GRIM-Methode nach McCullough in einer Eintopf-Synthese hergestellt. Bei der Synthese hat das Ausmaß der Regioregularität einen enormen Einfluss auf die Morphologie und somit auch auf die elektronischen Eigenschaften der Polymere im Festkörper. Während mit hoch regioregulärem P3HT Mobilitäten von bis zu  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in OFETs erreicht werden, liefern OFETs mit irregulärem P3HTs Mobilitäten von  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Aufgrund der Asymmetrie der Alkylthiophene kann die Verknüpfung der Thiophen-Einheiten in der Polymerkette in drei unterschiedliche Verknüpfungsmuster (Abb. 14) erfolgen: 2,2'-Kopf-zu-Kopf- (head-to-head, HH), 2,5'-Kopf-zu-Schwanz- (head-to-tail, HT), und 5,5'-Schwanz-zu-Schwanz- (tail-to-tail, TT) Verknüpfung.



**Abb. 14:** Verknüpfungsmuster in Poly(3-alkylthiophen) aus [16].

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass regioreguläre P3ATs teilkristallin sind und eine lamellare Struktur mit einer vertikalen Anordnung der Thiophenmolekülachse relativ zum Substrat bilden. Dabei ist diese Teilkristallinität bei irregulären P3ATs, mit einer willkürlichen Verteilung der HT-, HH- und TT-Verknüpfungen, aufgrund der Verdrillung der Polymerkette im Festkörper nicht gegeben.<sup>[14, 25]</sup> Ausgehend von diesem Ansatz ist es wichtig, P3ATs zu designen/entwickeln und diese mit durchgehender HT-Verknüpfung herzustellen.

Hierbei werden neben den sehr gut untersuchten P3HTs auch Alkoxyketten in der 3-Position eingebracht. In dieser Arbeit wird die hydrophile 3,6-Dioxaheptylkette in das Polymerückgrat eingebaut. Der Einfluss der hydrophilen 3,6-Dioxaheptylkette und der hydrophoben Hexylkette in der 3-Position der Polythiophen-Kette auf die Grenzfläche zur dielektrischen Schicht in OFETs soll untersucht werden. Dazu werden statistische Copolymere und ein Blockcopolymer hergestellt und charakterisiert.

## 4.1 Monomersynthese

Ausgehend von 3-Ethanolthiophen (**1**) wird über die Williamson-Ethersynthese mit 2-Bromethyl-methylether (**2**) das 3-[3,6-Dioxaheptyl]thiophen (**3**) hergestellt.<sup>[59]</sup> Eine anschließende Bromierung mit N-Bromsuccinimid liefert das gewünschte Monomer 2,5-Dibrom-3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen (**M-1**) in guter Ausbeute (Abb. 15).

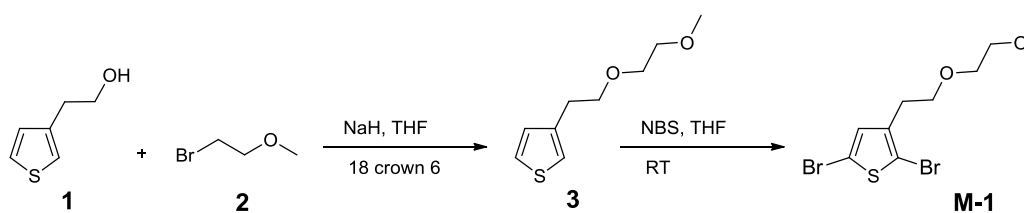


Abb. 15: Syntheseroute von 2,5-Dibrom-3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen (**M-1**).

Das zweite Monomer 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**M-2**) wurde kommerziell bezogen und ohne weitere Aufarbeitung für die Polymerisation eingesetzt.

## 4.2 Polymersynthese

Zunächst werden die regioregulären Homopolymere **P3HT** und **P3DOHT** hergestellt, die als Referenzmaterialien für die Copolymere dienen sollen. Alle hier durchgeführten Polymerisationen erfolgen über eine Kreuzkupplung nach der von McCullough beschriebenen GRIM-Methode und der anschließenden Polykondensation mit dem Nickel-Katalysator. Die Syntheseroute ist in Abb. 16 gezeigt.



Auf diese Weise werden statistische Copolymere P(3HT-*co*-3DOHT) mit unterschiedlichem molarem Anteil von **P3HT** und **P3DOHT** mit 1:1 (**P-1**), 2:1 (**P-2**) und 1:2 (**P-3**) dargestellt. Mit der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) werden die analytischen Daten: das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ), das zahlenmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) und die Polydispersität (PD) aller Copolymere bestimmt. Alle GPC-Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der statistischen Copolymere betragen  $M_n = 25000$  g/mol und die Polydispersitäten sind kleiner als 2 für alle Copolymere und sind vergleichbar mit den Werten aus der Literatur.<sup>[138]</sup>

**Tab. 1:** Zusammensetzung der Polythiophen-Copolymere sowie die Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , Polydispersität PD und Phasenumwandlungen  $T_{peak}$ .

Polymer	3HT	DOHT	$M_w$ ; $M_n$ [g/mol]	PD	DSC $T_{peak}$ [°C] / $\Delta_{peak}$ [J/g]
<b>P3HT</b>		-	36779; 24114	1.5	233 / 16.3
<b>P3DOHT</b>	-		24120; 14669	1.6	183 / 10.9
<b>P-1</b>	1	1	42900; 24900	1.7	212 / 6.5
<b>P-2</b>	2	1	44400; 27000	1.6	224 / 1.9
<b>P-3</b>	1	2	51100; 25500	2.0	206 / 9.9
<b>BP-1</b>	1	2	31100; 16800	1.8	1) 196 / 8.4 2) 232 / 0.8

Des Weiteren erfolgt die Synthese eines Diblockcopolymeren über eine sequentielle Zugabe der jeweiligen Monomere, analog zu beschriebenen Blockcopolymeren in der Literatur.<sup>[136, 139-144]</sup> Mit einer gezielten C-C-Knüpfung der einzelnen Blöcke in einem Diblockcopolymer P(3HT-*b*-3DOHT) soll eine weitere Variation zum statistischen Copolymer dargestellt und diskutiert werden. Yokozawa et al.<sup>[139]</sup> konnten zeigen, dass die Reihenfolge der sequentiellen Zugabe der einzelnen Monomere entscheidend ist für die erfolgreiche Synthese von Diblockcopolymeren. Basierend auf diesem Ergebnis wird zunächst **M-2** analog zur GRIM-Methode nach McCullough vorpolymerisiert (GPC (THF):  $M_n = 8000$  g/mol, PD = 1.62) und durch Zugabe der zuvor aktivierten Grignard-Verbindung des zweiten Monomers **M-1** zum Diblock copolymerisiert (s. Abb. 17). Das Molekulargewicht ( $M_n$ ) von **BP-1** nach der

Polykondensation und der Entfernung der niedermolekularen Verbindungen, beträgt 16800 g/mol mit PD 1.8. Das Diblockcopolymer **BP-1** kann Spuren von „deaktiviertem Prepolymer“ enthalten.<sup>[145]</sup> Sowohl für die statistischen Copolymere als auch für das Blockcopolymer ist der Syntheseweg in Abb. 17 dargestellt. Der Katalysator wird relativ zum Gesamtmonomeranteil 1:100 bei allen Polymerisationen eingesetzt, um die Polymerisationsbedingungen möglichst konstant zu halten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geben Auskunft über die genaue Zusammensetzung der Copolymere. Über die Integrale der Alkylketten sowie der Alkoxyketten ergeben sich folgende Molverhältnisse für **P3HT** und **P3DOHT** im **P-1** 50:50, im **P-2** 68:32, im **P-3** 37:63 und im **BP-1** 25:75. Für **P-1** und **P-2** stimmen die experimentellen Werte sehr gut mit den theoretischen überein, während die Molanteile für **P-3** und das Blockcopolymer **BP-1** leicht von den theoretischen Molanteilen abweichen.

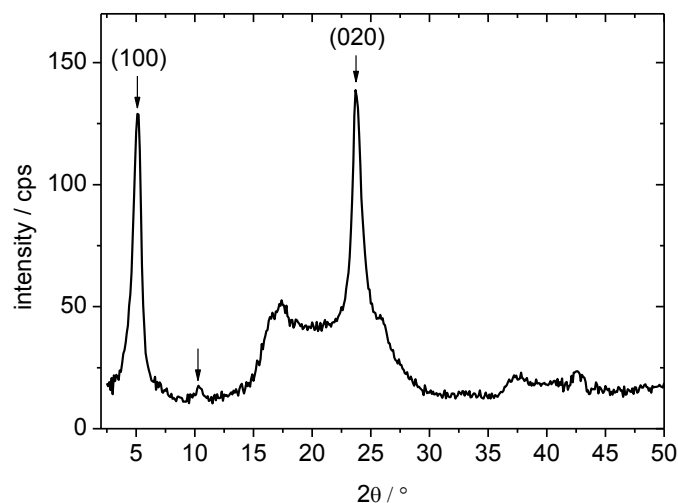
Alle Copolymere sind gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran und Chloroform. Die Polydispersitäten können z.B. durch eine selektive Synthese des 2-Brom-5-Grignard-Intermediats durch den Einsatz von unsymmetrischem 2-Brom-5-iod-Monomer anstatt von Dibromverbindungen, wie sie hier eingesetzt worden sind, kleiner gehalten werden.<sup>[144]</sup>

### 4.3 Strukturelle und Thermische Eigenschaften

Das thermische Verhalten der Copolymere wird mit der Dynamischen Differenzkalometrie ([engl.] Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht. **P3HT** zeigt, wie zu erwarten, einen endothermen Peak bei 233.1 °C und einen dazugehörigen Rekristallisationspeak bei 201.8 °C. Dies rührt von den teilkristallinen Eigenschaften des Polymers her, wie es bereits in der Literatur bekannt ist.<sup>[146]</sup> Die Einführung der 3,6-Dioxaheptylkette in die 3-Position beeinflusst nicht die Kristallinität des Polythiophenrückgrats im Festkörper. Auch für **P3DOHT** wird ein ähnliches thermisches Verhalten wie **P3HT** beobachtet, mit einem exothermen Peak bei 183.4 °C und dem Rekristallisationspeak bei 131.3 °C. Für die statistischen Copolymere liegen die exothermen Peaks bei 212 °C (**P-1**), 224 °C (**P-2**) und 206 °C (**P-3**). Die ermittelten Schmelzpunkte für die P(3HT-co-3DOHT)s liegen in dem Temperaturbereich der Homopolymere. Im Falle von **BP-1** werden zwei exotherme Peaks beobachtet, die einen Hinweis auf eine mögliche Phasenseparation der einzelnen Blöcke darstellen. Der erste Peak bei 196 °C scheint von dem P3DOHT-Block herzurühren und der

zweite Peak bei 232 °C kann dem zweiten P3HT-Block zugeordnet werden, wenn die DSC-Thermogramme aller Polymere betrachtet werden.

Mit Hilfe der Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen ([engl.] Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS) wird das semikristalline Verhalten der Copolymere genauer untersucht. Dazu wird die Morphologie und die Kristallitgröße exemplarisch an **P-1** (Film durch Rotationsbeschichtung auf eine PET-Folie aufgebracht) untersucht. Um das semikristalline Verhalten nachzuweisen, werden beispielhaft an einem Polymer **P-1** WAXS-Messungen aufgenommen. Das Diffraktogramm (Abb. 18) zeigt zwei intensitätsstarke Reflexe bei  $2\theta = 5.1^\circ$  und  $23.9^\circ$ , die nach der Elementarzelle von Winokur et al.<sup>[147]</sup> als (100) bzw. (020)-Netzebenen indiziert werden können.



**Abb. 18:** Korrigiertes Röntgenstreuendiagramm des statistischen Copolymers P(3HT-co-3DOHT) **P-1**.

Der erste Reflex bei  $5.1^\circ$  folgt aus der Distanz zwischen den einzelnen Ketten, während der zweite Reflex bei  $23.9^\circ$  von der Überlappung der Seitenketten innerhalb des Polymerrückgrats herrührt. Ähnliche Beugungsmuster sind auch von reinem **P3HT** bekannt.<sup>[53]</sup> Die experimentell bestimmte Winkellage  $2\theta$ , Netzebenenabstand  $d_{(hkl)}$  sowie Kristallitgröße  $D_{(hkl)}$  sind in Tab. 2 zusammengefasst.

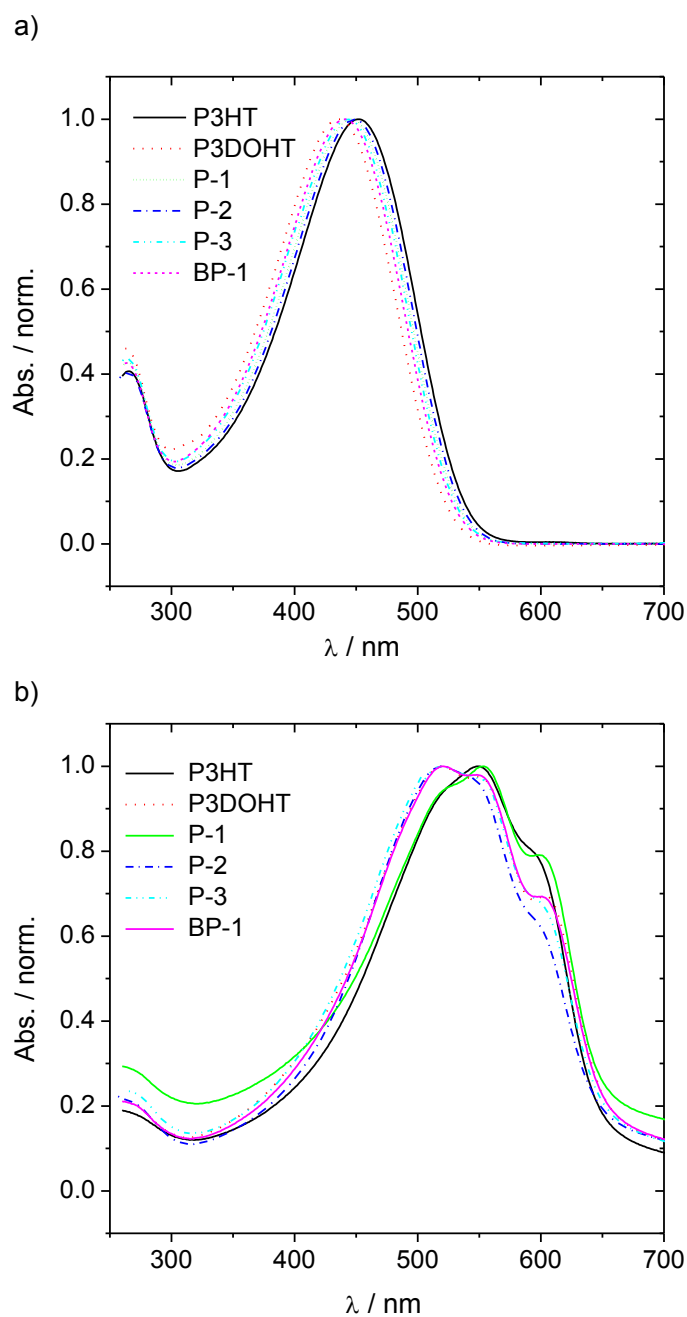
**Tab. 2:** Winkellagen  $2\theta$ , Netzebenenabstände  $d_{(hkl)}$  sowie Kristallitgrößen  $D_{(hkl)}$  des statistischen Copolymers P(3HT-*co*-3DOHT) **P-1**.

<b>(hkl)</b>	<b><math>2\theta</math> [°]</b>	<b><math>d_{(hkl)}</math> [nm]</b>	<b><math>D_{(hkl)}</math> [nm]</b>
(100)	5.14	1.72	10.5
(020)	23.88	0.37	9.3

Hiermit kann gezeigt werden, dass der hydrophile Rest im Polymerrückgrat keinen Einfluss auf die Kristallinität des statischen Copolymers ausübt. Da die Diffraktogramme von **P-1** und reinem **P3HT** gut übereinstimmen, kann angenommen werden, dass die Morphologie im Festkörper trotz des Einbringens des hydrophilen Restes erhalten bleibt.

#### 4.4 Optische und Elektrochemische Eigenschaften

Das Absorptionsverhalten der Polymere wird mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. In Abb. 19 sind die Absorptionsspektren der Polymere sowohl in Lösung als auch im Film dargestellt.



**Abb. 19:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren der Polythiophen-Copolymere und Homopolymere: a) in Lösung und b) im Film.



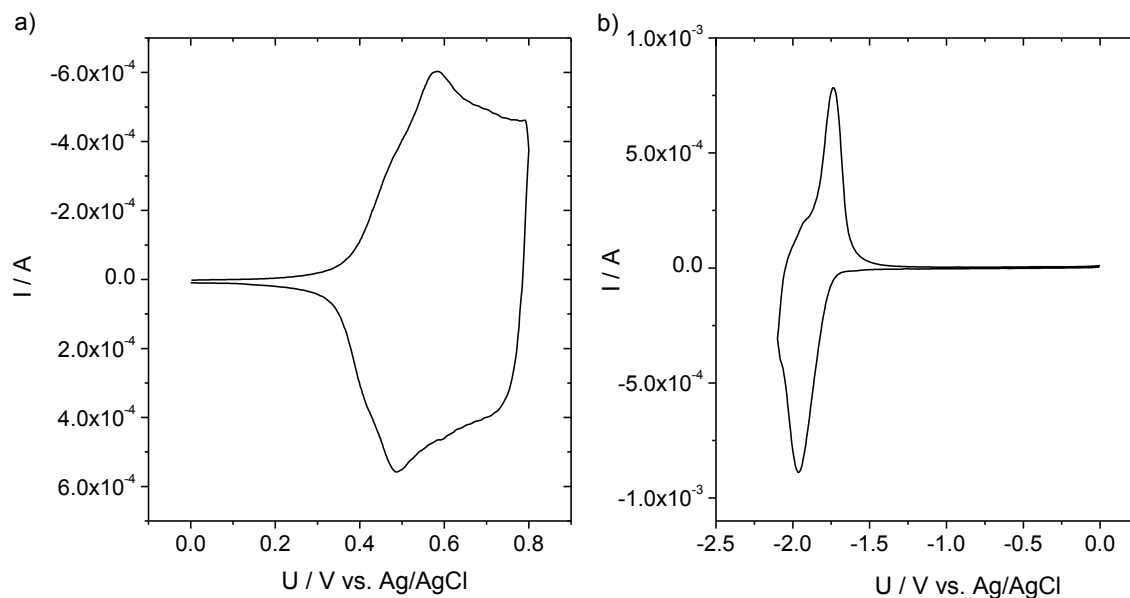
Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass sowohl die Homopolymere als auch die Copolymere in Lösung ein breites Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\max}$ ) besitzen (siehe Tab. 3). Die Lage der Absorptionsbanden für **P3HT** mit  $\lambda_{\max} = 452$  nm und **P3DOHT**  $\lambda_{\max} = 437$  nm stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Werten für hochmolekulare und regioreguläre P3ATs überein.<sup>[53, 139]</sup> Dagegen zeigen die Absorptionsspektren im Film feinstrukturierte Absorptionsmaxima bei ca. 519, 551 und 604 nm. Eine große bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von Lösung zu Film ist zu beobachten, was auf eine geordnete Strukturierung der Polymerketten im Festkörper hinweist. Mit den Absorptionsspektren kann gezeigt werden, dass auch **P3DOHT** eine mit **P3HT** ähnliche lamellare Strukturierung im Festkörper aufweist.<sup>[55]</sup> Die statischen Copolymere und das Blockcopolymer zeigen vergleichbare optische Eigenschaften, dabei wird  $\lambda_{\max}$  zu der Wellenlänge hin verschoben, welche anteilmäßig mehr im Polymer enthalten ist. Die ermittelten  $\lambda_{\max}$  in Lösung und im Film sind in Tab. 3 zusammengefasst.

**Tab. 3:** Maximale Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  in Lösung und im Film, sowie die HOMO Energielage  $E_{\text{HOMO}}$  und die LUMO Energielage  $E_{\text{LUMO}}$  bestimmt mittels CV für die Polythiophene.

Polymer	$\lambda_{\max}$ [nm]		$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$E_g^{\text{ec}}$ [eV]
	Lösung	Film			
<b>P-1</b>	443	522, 553, 599	-5.3	-2.7	2.6
<b>P-2</b>	449	520, 550, 598	-5.3	-2.8	2.5
<b>P-3</b>	443	520, 555, 601	-5.5	-2.8	2.7
<b>BP-1</b>	441	521, 553, 603	-5.5	-2.9	2.6
<b>P3HT</b>	452	518, 548, 596	-5.3 <sup>[148]</sup>	-2.8 <sup>[148]</sup>	2.5
<b>P3DOHT</b>	437	518, 552, 604	-5.2	-2.8	2.4

Mittels der Cyclovoltammetrie (CV) wird das Redoxverhalten der Polymere untersucht. Die Untersuchungen werden in einer Zelle mit Drei-Elektrodenanordnung, dem Lösungsmittel/Elektrolytsystem Acetonitril/ $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , in einer Argonatmosphäre, bei Raumtemperatur und im ruhenden Elektrolyten durchgeführt. Ein Platingitter wird als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M NaCl und gesätt. AgCl) wird als Referenzelektrode verwendet. Als Arbeitselektrode dient eine Glaskohlenstoffelektrode, auf

der die Filme aus einer Chloroform-Lösung aufgebracht werden. Die Cyclovoltammogramme von **P-1** im oxidativen und im reduktiven Bereich sind exemplarisch in Abb. 20 dargestellt.



**Abb. 20:** Cyclovoltammogramme von Filmen des statistischen Copolymers P(3HT-*co*-3DOHT) **P-1** auf Glaskohlenstoffelektrode in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> Acetonitril, mit Scanrate 20 mV/s: a) oxidatives Verhalten und b) reduktives Verhalten.

Der positive Scan (oxidativ) zeigt einen sehr breiten Peak, der Hauptpeak erscheint bei 0.56 V vs. Ag/AgCl mit einer Schulter bei 0.45 V vs. Ag/AgCl. Im negativen Scan (reduktiv) dagegen wird ein scharfer Peak bei -1.96 V vs. Ag/AgCl detektiert, der reversibel ist. Die Oxidation entspricht der Abgabe eines Elektrons vom HOMO (Ionisationspotential) und die Reduktion entspricht der Aufnahme eines Elektrons vom LUMO (Elektronenaffinität) des konjugierten Polymers. So können die energetischen Lagen von  $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  über die Peakpotentiale der Oxidation und Reduktion abgeschätzt werden (genaue Beschreibung im Experimentellen Teil).<sup>[51]</sup> An Stelle der Peakpotentiale werden in der Literatur ganz oft die Onset-Potentiale der Oxidation und Reduktion für die Berechnung der energetischen Lagen herangezogen. Da CV eine sehr sensitive Methode darstellt, ist die Methode der Bestimmung der energetischen Lagen über die Onset-Potentiale weniger aussagekräftig, weil vor allem im reduktiven Bereich die Bildung von Wasserstoff zum Teil im selben Bereich eintritt, in dem die Polymere reduziert werden und somit die Abschätzung des LUMOs erschwert wird. Zusätzlich können die Untergrundströme ebenfalls zu einer Verfälschung der Redoxpotentiale und somit der HOMO und LUMO Energielagen führen.<sup>[149]</sup> Daher werden in dieser Arbeit

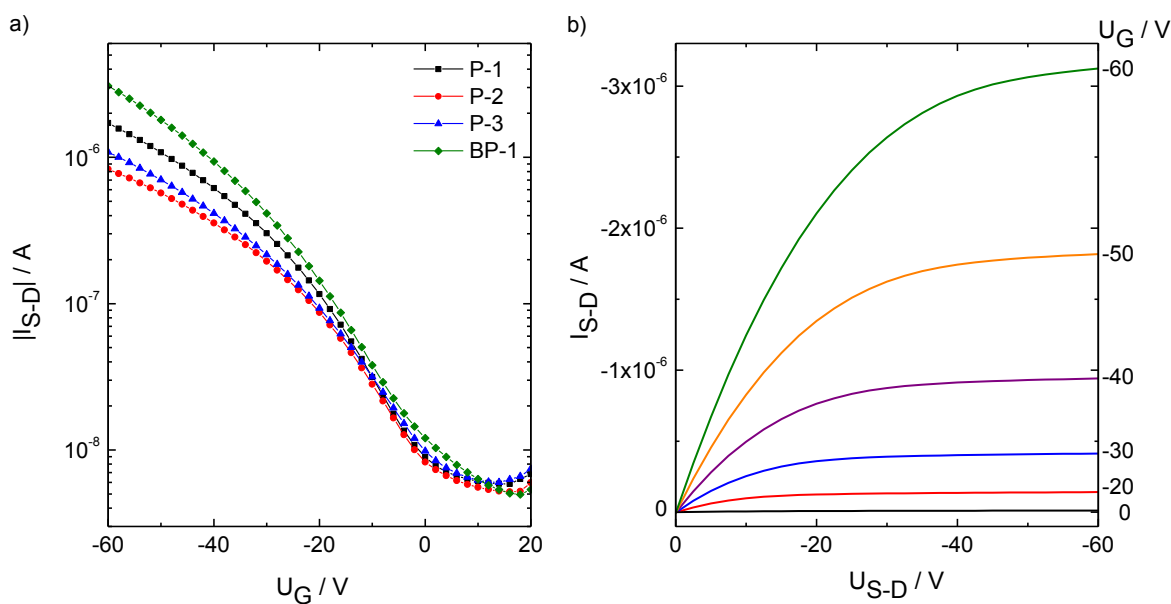
$E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  über die ermittelten Peakpotentiale der Oxidation und Reduktion unter der Annahme des Ag/AgCl-Potentials im Vakuum zu 4.7 eV berechnet (s. Experimentelles).<sup>[10, 51]</sup>

Aufgrund der Breite des oxidativen Peaks kann der Wert von  $E_{\text{HOMO}}$  nur grob abgeschätzt werden. Ähnliche Cyclovoltammogramme sind auch für die anderen Copolymere aufgenommen worden. Es ist keine große Varianz der abgeschätzten Werte von  $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  für die untersuchten Copolymere zu beobachten (s. Tab. 3). Auch hier zeigen die Ergebnisse, dass der hydrophile Rest keinen großen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausübt und die Bandlücke ist vergleichbar sowohl für die Copolymere als auch für die Homopolymere.

#### 4.5 OFET-Eigenschaften

Die Polymere werden bezüglich ihrer leitenden Eigenschaften in organischen Feldeffekttransistoren im Top-Gate/Bottom-Kontakt Aufbau untersucht. Der Top-Gate/Bottom-Kontakt Aufbau wird in dieser Arbeit wegen dem selbst-verkapselnden Effekt des Dielektrikums und der Gate-Elektrode bevorzugt. Mit diesem Aufbau kann der organische Halbleiter zusätzlich gegenüber äußeren Umwelteinflüssen geschützt werden und ist somit stabiler als der häufig verwendeten Bottom-Gate-Aufbau.<sup>[150]</sup> Als Substrat wird eine flexible PET-Folie verwendet, auf der 40 nm dicke Source- und Drain-Elektroden durch thermische Verdampfung von Gold im Vakuum aufgebracht werden. Anschließend wird das Polymer aus einer 1 wt% Chlorbenzol-Lösung aufgeschleudert, gefolgt von der Präparation einer isolierenden Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht (1.3  $\mu\text{m}$ ). Zuletzt wird die Gate-Elektrode, 100 nm Silber ebenfalls durch thermische Verdampfung, appliziert. Die Bauteile werden unter Normalatmosphäre und in inerter Atmosphäre ( $\text{N}_2$ ) präpariert, um den Einfluss von Luft auf die Bauteileigenschaften zu untersuchen.

Alle Polymere zeigen ein typisches Transistorverhalten, in Abb. 21 sind die Transferkennlinien der Polymere sowie die Ausgangskennlinien von **P-1** dargestellt.



**Abb. 21:** Transferkennlinien der OFETs in einer Top-Gate Anordnung mit den Polythiophenen **P-1**, **P-2**, **P-3** und **BP-1** als organische Halbleiter und PMMA als Dielektrikum (a) sowie die Ausgangskennlinien von **P-1** (b). Die Präparation erfolgte in inerter Atmosphäre und die Messung der Transistorkennlinien an Luft.

Eine Zusammenfassung der Transistoreigenschaften ist in Tab. 4 gegeben. Die berechneten Werte bilden den Durchschnitt von vier Transistoren. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird aus der Transferkennlinie im Sättigungsbereich berechnet. Mit den Polymeren werden Mobilitäten von  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und On/Off-Verhältnisse von ca.  $10^2$  erreicht. Die Schwellspannung für alle Polymere bewegt sich in einem Bereich von wenigen Volt (bis auf **P-2** an der Luft präpariert).

**Tab. 4:** Zusammenfassung der OFET-Kennlinien von P(3HT-*co*-3DOHT) **P-1**, **P-2**, **P-3** und P(3HT-*b*-3DOHT) **BP-1** präpariert in Luft und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (inert).

	<b>P-1</b>	<b>P-2</b>	<b>P-3</b>	<b>BP-1</b>
	Luft / inert	Luft / inert	Luft / inert	Luft / inert
$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	0.0031 / 0.023	0.0017 / 0.0047	0.0034 / 0.0064	0.011 / 0.033
$I_{\text{On}}/I_{\text{Off}}$	79 / 418	7 / 111	19 / 106	35 / 251
$U_T$ [V]	-4.3 / -7.4	26.1 / -0.1	-1.5 / -4.5	-6.8 / -14.0

Transistoren, die inert aufgebaut wurden, zeigen ein höheres On/Off-Verhältnis als die in Luft präparierten, wegen der höheren On- und der niedrigen Off-Ströme. Die Sauerstoffdotierung

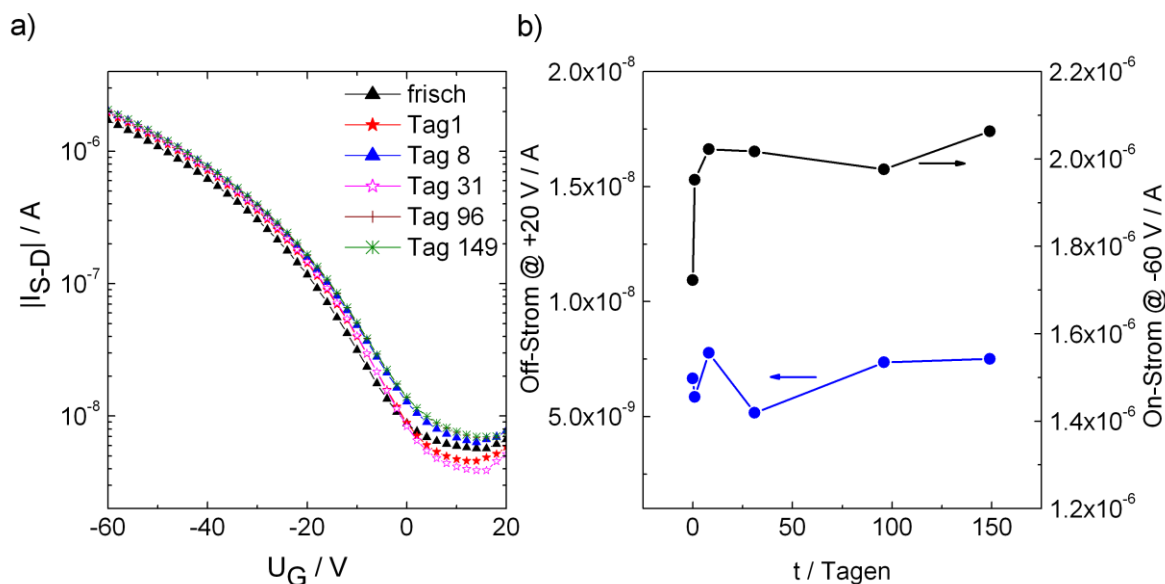
ist bei den inert präparierten Transistoren gehemmt, somit zeigen diese Transistoren ein besseres OFET-Verhalten. Die berechneten Mobilitäten sind im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Daten für **P3HT**, wo  $\text{SiO}_x$  als Gateelektrode verwendet wurde.<sup>[61]</sup>

Der Verlauf der Transferkennlinien für **P-1**, **P-2** und **P-3** ist ähnlich, wobei die von **BP-1** etwas abweicht. Der Grund kann in der Phasenseparation der einzelnen Blöcke liegen, wo der Ladungstransport unterschiedlich erfolgen kann. Ein ähnlicher Effekt ist auch für andere Diblockcopolymerer beschrieben.<sup>[63]</sup> Es ist schwierig zu zeigen, dass die Phasenseparation den Ladungstransport verbessert, auch wenn für **BP-1** etwas höhere Mobilitäten erzielt werden. In unserem Fall können wir nicht davon ausgehen, dass die Blockbildung zu einer Verbesserung der Bauteileigenschaften führt, da für das statische Copolymer **P-1** vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

#### 4.5.1 Luftstabilität

Mit der Einführung der hydrophilen 3,6-Dioxaheptyl-Gruppe im Polymerrückgrat wird die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Halbleiterschicht und Dielektrikum beeinflusst. PMMA wird oft als Dielektrikum verwendet.<sup>[29, 32]</sup> Der Aufbau von Transistoren mit reinem **P3HT** und PMMA als Dielektrikum war am Fraunhofer IAP, wegen der schlechten Benetzung der PMMA-Lösung auf der **P3HT**-Schicht, nicht möglich gewesen. Die Copolymerer dagegen bilden eine homogene Halbleiterschicht, auf die das Dielektrikum PMMA aufgebracht werden konnte. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Benetzung der PMMA-Lösung auf den organischen Halbleitern. Hierzu wurden Kontaktwinkelmessungen von einem 12%igen PMMA im Lösungsmittelgemisch Acetoxyethoxy-ethan/Cyclohexanon (3:2) auf den Halbleitern durchgeführt. Im Falle der Copolymerer P(3HT-co-3DOHT) kommt es zu einer guten Benetzung der Halbleiterschicht durch die PMMA-Lösung und der Kontaktwinkel liegt bei  $21.8^\circ$ . Die schlechte Benetzung der **P3HT**-Schicht durch die PMMA-Lösung ergibt sich auch in dem höheren Kontaktwinkel von  $33.3^\circ$ . Das bedeutet, dass die Hydrophobizität der Oberfläche durch die hydrophilen Reste minimiert wird. Folglich kann eine gut passivierende PMMA-Schicht aufgebracht und somit die Luftstabilität der Transistoren verbessert werden. P3HT-basierte Transistoren sind sehr luftempfindlich, da eine Sauerstoffdotierung des Halbleiters stattfindet.<sup>[151]</sup> OFETs unter Verwendung von P(3HT-co-3DOHT) Copolymerer zeigen dagegen eine erhöhte Luftstabilität in einer Top-Gate Anordnung des Transistors mit PMMA als Dielektrikum und Silber als Gate-Elektrode. Nach

149 Tagen bleiben die Transferkennlinien nahezu unverändert (Abb. 22 a). Die OFETs wurden im Dunklen unter Normalatmosphäre aufbewahrt und nach unterschiedlichen Zeitintervallen an Luft vermessen. Der Off-Strom bei 20 V bleibt in den 149 Tagen konstant und der On-Strom steigt nach einem Tag leicht an und bleibt aber in den folgenden Tagen konstant (Abb. 22 b).



**Abb. 22:** Transferkennlinien der P-1-OFET mit PMMA als Dielektrikum über einen Zeitraum von 149 Tagen (a) und On-Off-Ströme der Transistoren über die Degradationszeit  $t$  (b). Die Transistoren wurden im Dunklen gelagert und an Luft vermessen.

Die Untersuchung der Luftstabilität wird auch im Bottom-Gate Transistoraufbau untersucht, wo als Substrat Silizium/Siliziumoxid verwendet wird. In diesem Aufbau bildet der Halbleiter die letzte Schicht und ist im direkten Kontakt mit Luft. Es wird keine Luftstabilität der Bauteile an Luft beobachtet. Das lässt den Rückschluss zu, dass die Luftstabilität von der Passivierung der PMMA-Schicht und der Silber-Gate-Elektrode in einer Top-Gate Anordnung abhängt. Durch die erzielte Passivierung wird die Absorption von Feuchtigkeit reduziert und damit die Degradation der OFETs unter Normalatmosphäre verhindert.

## 5. POLYBENZODITHIOPHENE

Mit der erfolgreichen Synthese des regioregulären P3HT hat sich P3HT als ein Benchmark etabliert.<sup>[152]</sup> Die Herausforderung für den Wissenschaftler besteht darin, die Vorteile des löslichen P3HTs, z.B. die lamellare Anordnung mit der starken  $\pi$ -Überlappung der Molekülorbitale im Polymerrückgrat und die damit resultierenden photonischen und elektronischen Eigenschaften in neuartigen Bausteinen, zu kombinieren. Fusionierte Ringsysteme der Acene und ihre Thiophenanaloga haben sich aufgrund ihrer exzellenten elektronischen Eigenschaften in z.B. OFETs gut bewährt. Neben den Pentacen- und Antradiithiophen-Derivaten hat sich Benzodithiophen in den letzten Jahren als ein äußerst interessanter Baustein entwickelt. Im Vergleich zu P3HT bietet das planar aufgebaute Benzodithiophen mehrere Substitutionsmöglichkeiten am aromatischen System, welche die photoelektronischen Eigenschaften gezielt verändern. Aufgrund der Symmetrie des Benzodithiophens können stereoselektive Polymere mit diesem Baustein synthetisiert werden. Der zentrale Benzenring eignet sich gut für die Substitution von Löslichkeitsvermittelnden Resten, ohne die Planarität des Benzodithiophens zu beeinflussen. Es ist eine Reihe von Benzodithiophen enthaltenden Copolymeren in der Literatur beschrieben, die als gute Halbleiter in OFETs und in OPVs zur Anwendung kommen.<sup>[153, 154]</sup>

Im Allgemeinen erhöht der Einbau von Alkyl- und Alkoxygruppen direkt am aromatischen System die Löslichkeit der resultierenden Polymere. Dennoch können diese einen negativen Einfluss auf die intermolekulare Wechselwirkung der Polymere ausüben. Um die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Benzodithiophen-Einheiten zu erhöhen, werden TIPS-Gruppen als Löslichkeitsvermittelnde Reste an den Benzenring eingeführt. Ähnlich wie bei TIPS-Pentacen, wird das  $\pi$ -Elektronensystem durch die lineare Dreifachbindung von den sperrigen, Löslichkeitsvermittelnden Resten abgeschirmt, so dass eine verbesserte  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung erreicht wird. Shi et al. haben erstmals ein TIPS-BDT basiertes Copolymer hergestellt, womit Effizienzen von 4.3 % in OPVs erreicht wurden.<sup>[74]</sup> Das TIPS-Benzodithiophen soll mit verschiedenen Comonomeren von Fluoren, Chinoxalin und Benzothiadiazol in das Polymerrückgrat eingebaut und in OFETs auf ihre halbleitenden Eigenschaften untersucht werden.

## 5.1 Alternierende TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere

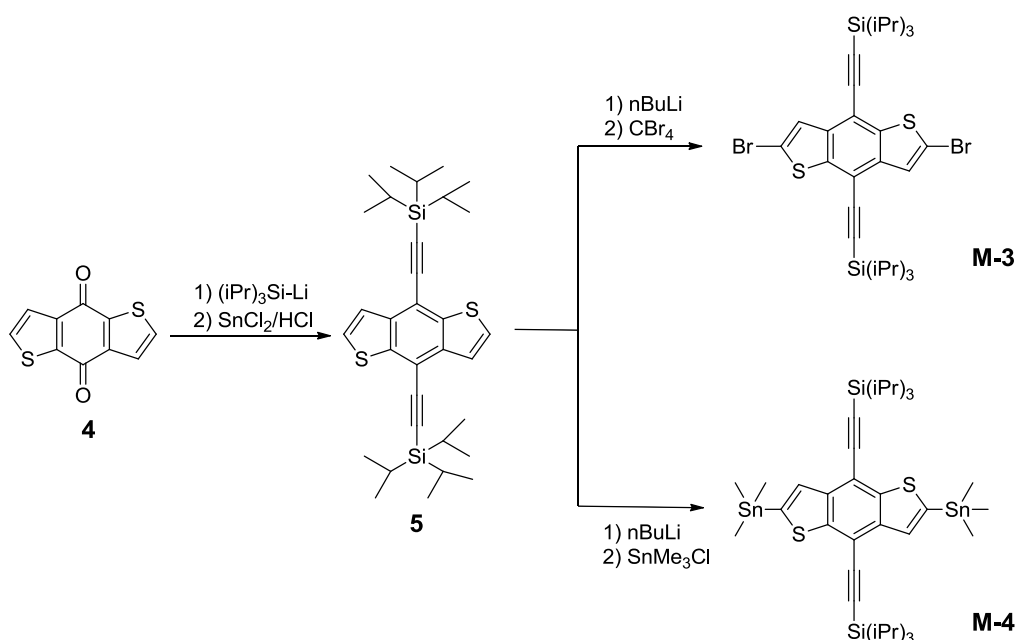
Fluorenverbindungen finden bislang eine breite Anwendung im Bereich der organischen Elektronik, insbesondere in OLEDs als blaue Emittler. Die planare Anordnung der Phenylene durch die CH<sub>2</sub>-Brücke trägt zur Stabilität dieser Polymere bei und ermöglicht eine gute  $\pi$ -Konjugation.<sup>[71, 85]</sup> Neben einer hohen Photo- und Elektrolumineszenzeffizienz zeichnen sich Polyfluorene auch durch thermische Stabilität aus. Durch den Einbau von unterschiedlichen chemischen Bausteinen (meistens Akzeptoren) können neben den optischen auch die elektronischen Eigenschaften verändert werden. Außer den Homopolymeren sind eine Reihe von Copolymeren von Fluorenderivaten mit z.B. Thiophen, Benzothiadiazol und Chinoxalin beschrieben.<sup>[9, 51, 70, 79, 155, 156]</sup> Mit der Alkylierung des Fluorens in der 9,9-Position mit langkettigen oder verzweigten Alkylresten wird meistens die Löslichkeit der Polymere verbessert. Darauf basierend, werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Fluorenbausteine zur Copolymerisation mit TIPS-BDT gebracht. Es werden mit TIPS-BDT und Octyl- und 2-Ethylhexyl-substituierten Fluorenen in den 9,9-Positionen alternierende Copolymere nach der Stille- oder Suzuki-Polykondensation dargestellt. Der Einfluss dieser Alkylreste am Polymerrückgrat auf die optoelektronischen Polymereigenschaften wird untersucht.

### 5.1.1 Monomersynthese

Ausgehend von 3-Thiophencarbonsäure wird das [1,2-b:4,5-b']dithiophen-4,8-dion (**4**), welches die Schlüsselverbindung des Benzodithiophens darstellt, über drei Synthesestufen nach Beimling et al.<sup>[157]</sup> mit einer Gesamtausbeute von 82 % hergestellt. Die Funktionalisierung von **4** mit Triisopropylethynylsilyl erfolgt nach allgemein bekannter Methode zur TIPS-Funktionalisierung von Acenen.<sup>[100]</sup> Hierzu wird das Lithiumreagens des TIPS-acetylens zunächst mit dem Dion **4** versetzt und anschließend durch Zusatz von SnCl<sub>2</sub> in salzsaurem Milieu reduziert und in-situ rearomatisiert. Anschließend wird mit *n*-BuLi das TIPS-BDT lithiiert und über eine elektrophile aromatische Substitution die gewünschten difunktionalisierten Monomere erhalten.<sup>[67]</sup> Dabei wird das Dibrommonomer **M-3** über die Reaktion mit Tetrabrommethan und das Distannylmonomer **M-4** über die Reaktion mit Trimethylstannylchlorid hergestellt. Um die Monomere in reinster Form zu isolieren, wird **M-3** mittels Säulenchromatographie und durch Umkristallisation gereinigt sowie **M-4** durch mehrfaches Umfällen in MeOH. Nach der Aufarbeitung werden die Monomere in analytisch



reinsten Form und in hohen Ausbeuten erhalten. In Abb. 23 ist die Syntheseroute der TIPS-Funktionalisierung sowie der nachfolgenden Monomersynthese dargestellt.

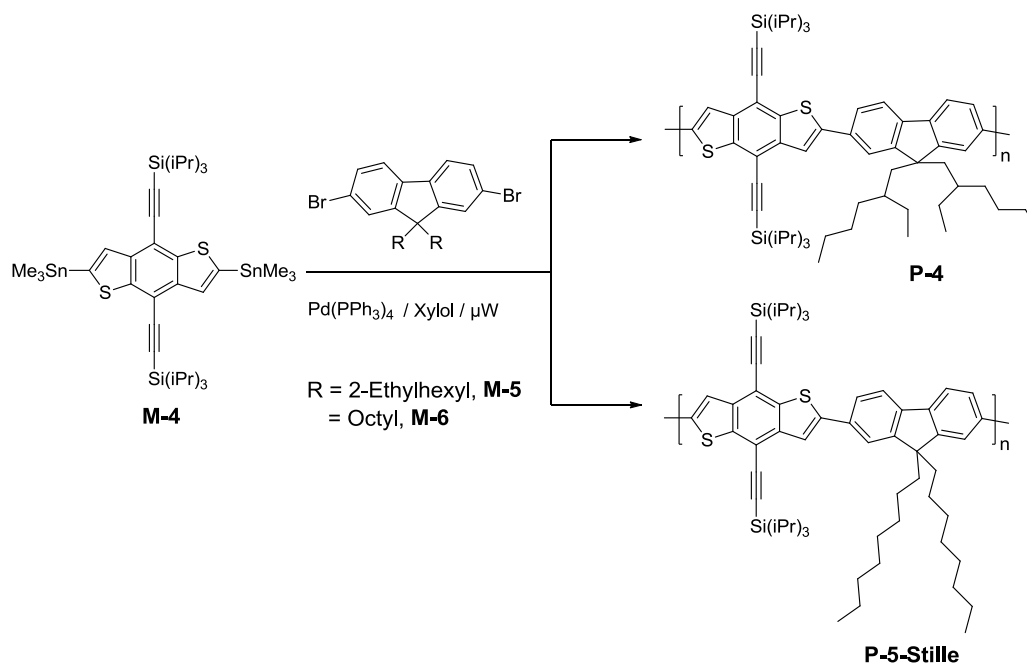


**Abb. 23:** Synthese der Benzodithiophenmonomere: 2,6-Dibrom-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**M-3**) und 2,6-(Trimethylzinn)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**M-4**).

Die Comonomere 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-2,7-dibromfluoren (**M-5**) und 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren (**M-6**) wurden kommerziell bezogen und direkt eingesetzt.

### 5.1.2 Polymersynthese und Charakterisierung

Die Synthese der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere ist schematisch in Abb. 24 gezeigt. Die Polymerisation wird mikrowelleninduziert nach der Stille-Methode<sup>[158]</sup> durch Reaktion von **M-4** mit dem jeweiligen Fluoren-Comonomer **M-5** oder **M-6** in Xylol und in Anwesenheit des Pd(0)-Katalysators durchgeführt. Nach Entfernung der niedermolekularen Verbindungen durch Extraktion mit MeOH gefolgt von *n*-Hexan wird das gewünschte Polymer aus der Chloroformphase durch Ausfällen in MeOH als gelbes Pulver isoliert.



**Abb. 24:** Synthese der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-bis[2-ethylhexyl]-9*H*-fluoren)} (**P4**) und Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren)} (**P5-Stille**).

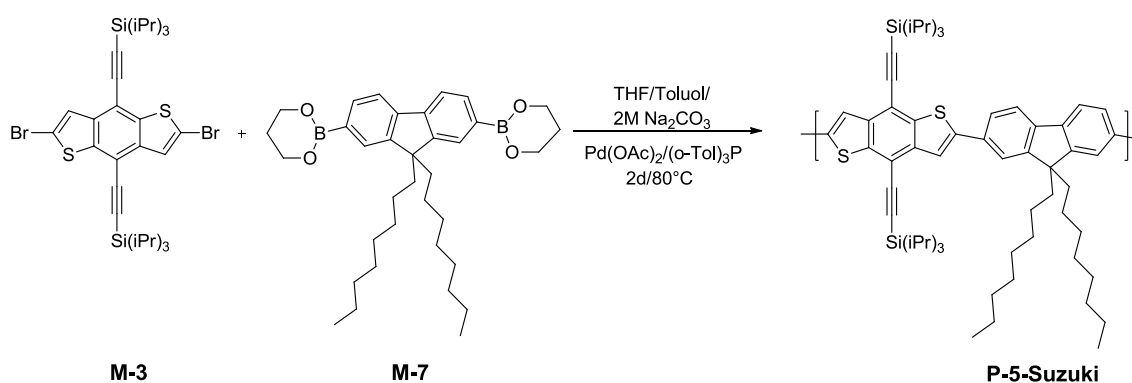
Das alternierende Copolymer mit den Octyl-Resten (**P5-Stille**) zeigt eine erhöhte Löslichkeit in z.B. Chloroform gegenüber dem Copolymer mit den 2-Ethylhexyl-Gruppen (**P4**). Wegen der Verzweigung im **P4**, treten eventuell mehr Verdrillungen der Seitenketten auf, was sich negativ auf die Löslichkeit auswirkt. Die sperrigen bzw. verzweigten Ketten im Polymer führen zu längeren Distanzen zwischen den Polymerketten und somit reduzieren sie auch die Polymerrückgrat-Wechselwirkungen. Ähnliches Phänomen wird auch bei alternierenden TIPS-Anthraddithiophen/Fluoren-Copolymeren von Jiang et al. beschrieben.<sup>[105]</sup> Folglich ist **P4** in Chloroform nur bei erhöhten Temperaturen über 100 °C vollständig löslich, das macht auch die Filmpräparation aus diesem Lösungsmittel (z.B. für UV/VIS-Messungen) schwierig. Wegen der schlechten Löslichkeit werden die GPC-Untersuchungen in Trichlorbenzol (TCB) bei 150 °C für **P4** durchgeführt. Die Molekulargewichte  $M_n$  liegen bei 10600 g/mol für **P4** mit PD = 2.4 und bei 19404 g/mol für **P5-Stille** mit PD = 1.5, wie in Tab. 5 zusammengefasst.

**Tab. 5:** Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , Polydispersitäten PD und die Ausbeuten der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere **P-4**, **P-5-Stille** und **P-5-Suzuki**.

Polymer	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	PD
<b>P-4</b>	41	25800	10600	2.4
<b>P-5-Stille</b>	38	29364	19404	1.5
<b>P-5-Suzuki</b>	21	32142	18497	1.7

[a] nach Soxhlet-Extraktion mit MeOH und *n*-Hexan

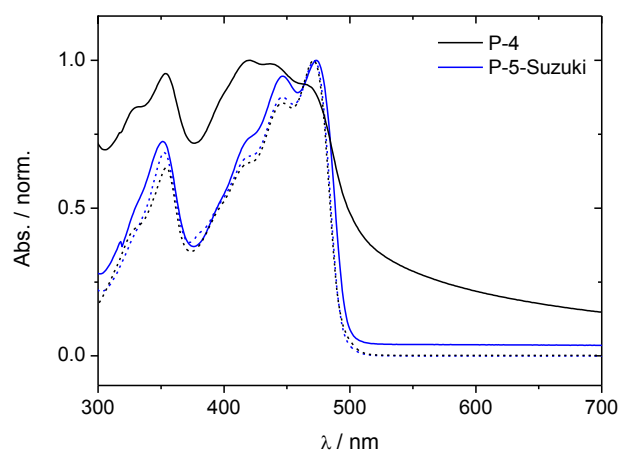
Die Anwendbarkeit der Suzuki-Polykondensation auf unser System wird exemplarisch an einem Copolymer untersucht. Hierzu werden die Monomere **M-3** und das kommerziell erhältliche 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis(trimethylborat) (**M-7**) zunächst in THF gelöst. In Anwesenheit von 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Base sowie dem Pd(II)-Katalysator werden die Monomere durch das konventionelle Heizen über zwei Tage in das gewünschte Polymer überführt (Abb. 25). Nach Soxhlet-Extraktionen mit MeOH und *n*-Hexan wird das Copolymer (**P-5-Suzuki**) mit einer Gesamtausbeute von 21 % als gelbes Pulver aus der Chloroformphase isoliert. Das Polymer ist sehr gut löslich und ist mit  $M_n = 18497$  g/mol hochmolekular. Sowohl die Molekulargewichte als auch die Polydispersitäten beider Methoden sind vergleichbar. Somit kann die erfolgreiche Anwendung der Suzuki-Methode auf das TIPS-BDT-System bestätigt werden.



**Abb. 25:** Syntheseroute des alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymers nach Suzuki: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9H-fluoren)} (**P5-Suzuki**).

### 5.1.3 Optische und Thermische Eigenschaften

Wie anfangs beschrieben, werden für die UV/VIS-Messungen die Filme aus **P-4** aus heißer Chloroform-Lösung aufgebracht, was eine homogene Filmbildung erschwert. Dagegen werden mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroform homogene Filme aus **P-5-Suzuki** bei Raumtemperatur dargestellt. Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere (s. Abb. 26) fällt auf, dass die Polymere sowohl in Lösung als auch im Film ähnliches Absorptionsverhalten aufweisen. Da es zu keiner bathochromen Verschiebung kommt, wird vermutet, dass im Film keine begünstigte intermolekulare Ordnung erzielt wird. Auffällig ist, dass die Absorptionsbanden in Lösung und im Film feinstrukturiert sind, was auf eine weitgehend planare Anordnung der  $\pi$ -konjugierten Hauptkette hinweist. Im Festkörper scheinen die Octyl- und die 2-Ethylhexyl-Substituenten an der Fluoreneinheit die optimale Planarisierung zu erschweren.

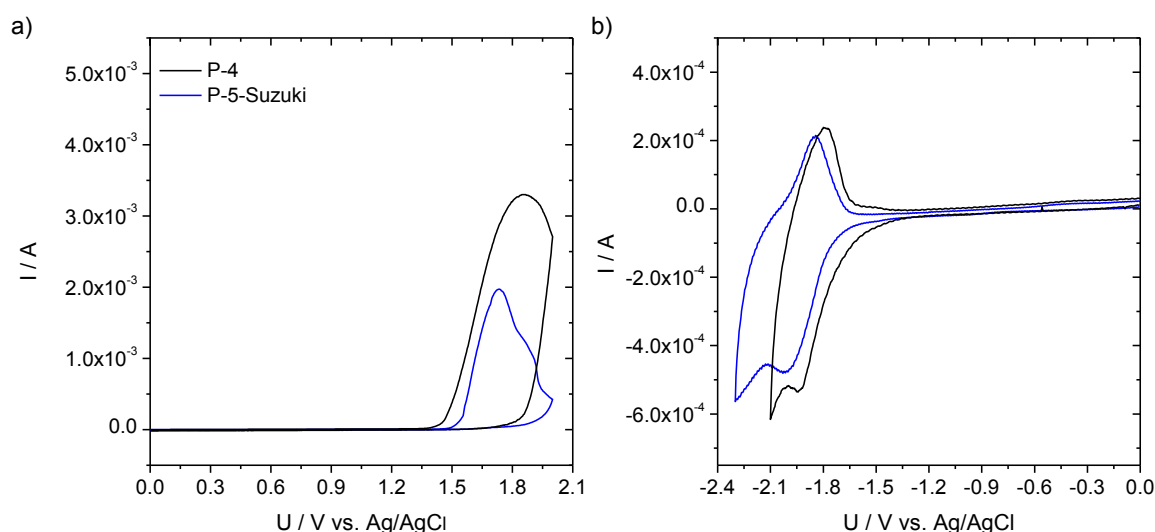


**Abb. 26:** UV/VIS-Absorptionsspektren der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere **P-4** und **P-5-Suzuki** im Film (durchgezogene Linie) und in Lösung (gestrichelte Linie).

Das thermische Verhalten der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere wird mit DSC untersucht. In dem Bereich von 25 – 300 °C werden, weder für **P-4** noch für **P-5-Suzuki** und **P-5-Stille**, keine Phasenumwandlungen beobachtet, was auf die thermische Stabilität der Materialien hinweist. Weiterhin deutet die Abwesenheit von endothermen sowie exothermen Peaks in den DSC-Thermogrammen auf amorphe Copolymere hin.

### 5.1.4 Elektrochemische Eigenschaften

Das Redoxverhalten der TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere ist in Abb. 27 gezeigt. Beide Copolymere zeigen ein irreversibles Oxidationsverhalten im anodischen Scan, welches die Bestimmung der HOMO Energielagen erschwert. Abgeschätzte Peakpotentiale und die daraus ermittelten Werte für die HOMO Energielagen sind in Tab. 6 zusammengefasst. Für beide Copolymere werden breite Oxidationspeaks aufgezeichnet, wobei das Peakpotential von **P-5-Suzuki** zu niedrigeren Potentialen verschoben ist. Die oxidativen Peakpotentiale für **P-4** und **P-5-Suzuki** werden zu 1.70 V und 1.61 V bestimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Seitengruppeneffekte, die zu einer nichtplanaren Anordnung des Polymerrückgrats führen, als Folge der verringerten Konjugation, die Oxidation erschweren.



**Abb. 27:** Cyclovoltammogramme von Filmen der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere **P-4** und **P-5-Suzuki** auf Glaskohlenstoffelektrode in 0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> Acetonitril, mit Scanrate 20 mV/s: a) oxidatives Verhalten und b) reduktives Verhalten.

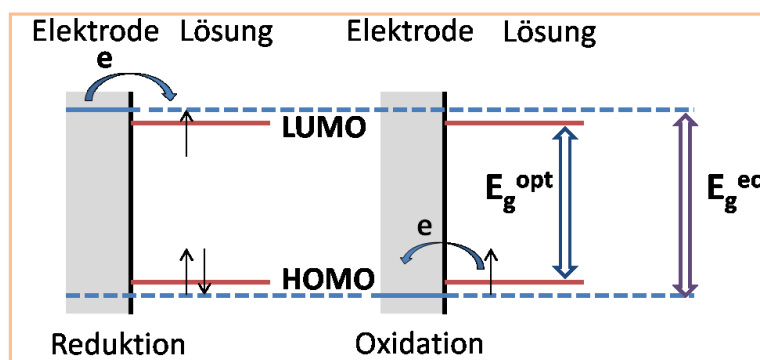
Im reduktiven Scan werden für beide Polymere reversible Peaks beobachtet. Allgemein lassen sich Fluoren basierte Polymere schwer reduzieren und so sind die erhaltenen Reduktionspotentiale für **P-4** mit -1.95 V und für **P-5-Suzuki** mit -2.01 V sehr hoch. Aus den Peakpotentialen im reduktiven Bereich werden die  $E_{LUMO}$  Werte abgeschätzt. Die Differenz von  $E_{HOMO}$  und  $E_{LUMO}$  liefert die elektrochemische Bandlücke. Für beide Polymere wird eine elektrochemische Bandlücke von 3.6 eV bestimmt. Alle über CV ermittelten Daten sind in Tab. 6 zusammengefasst.

**Tab. 6:** Zusammenfassung der CV-Daten der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere **P-4** und **P-5-Suzuki**.

Polymer	$E_{\text{ox}}$ [V] / $E_{\text{HOMO}}$ [eV] <sup>[a]</sup>	$E_{\text{red}}$ [V] / $E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_g^{\text{ec}}$ [eV]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
<b>P-4</b>	1.70 / -6.4	-1.95 / -2.8	3.6	2.4
<b>P-5-Suzuki</b>	1.61 / -6.3	-2.01 / -2.7	3.6	2.5

[a]  $E_{\text{ox}}$  Peakpotential der Oxidation vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.7)$  eV  
[b]  $E_{\text{red}}$  Peakpotential der Reduktion vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.7)$  eV

Zum Vergleich werden die Bandlücken der Polymere über die Absorptionskante im Festkörper bestimmt. Die über die Absorption berechneten optischen Bandlücken  $E_g^{\text{opt}}$  sind 1.0 - 1.2 eV niedriger. Dieser Unterschied der elektrochemischen zur optischen Bandlücke wird zum Teil als die Exziton-Bindungsenergie bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren beschrieben. Dies ist bereits aus der Literatur bekannt und kann sich in einem Bereich von 0.4 – 1.0 eV befinden.<sup>[159]</sup> Eine direkte Korrelation der elektrochemischen und optischen Bandlücken kann nicht gemacht werden. Bei der elektrochemischen Bandlücke müssen die Elektronen bei der Ladungsinjektion die Grenzflächenbarriere zwischen dem Polymer-Film und der Elektrodenoberfläche überwinden. Dagegen wird bei der optischen Bandlücke die Anregung von einem energetischen Zustand in einen anderen betrachtet. Eine schematische Darstellung der Oxidations- und Reduktionsprozesse mit Hilfe eines Energiediagramms verdeutlicht diesen Unterschied.<sup>[160]</sup>

**Abb. 28:** Schematische Darstellung der optischen und elektrochemischen Bandlücke nach [160].

## 5.2 Alternierende TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere

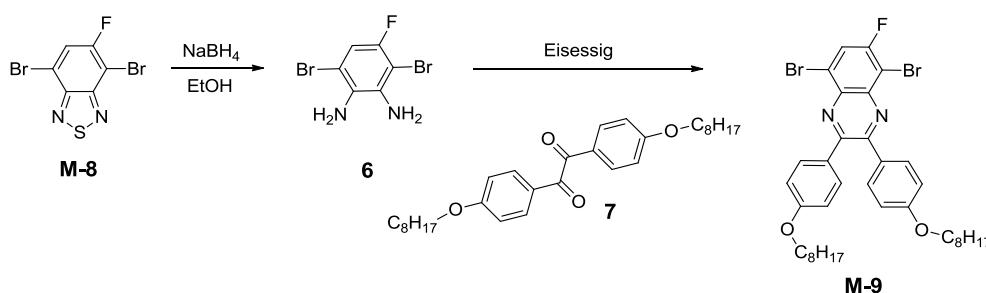
Im Bereich der Heterocyclen haben sich in der letzten Zeit Chinoxalin-Derivate als Akzeptorbausteine gut bewährt. Wegen der ungesättigten symmetrisch angebrachten Stickstoffatome zeichnen sich diese durch eine hohe Elektronenaffinität aus. Außerdem weisen sie eine Stabilisierung des chinoiden Charakters in der Polymerkette auf, der durch die Annelierung des Benzenringes und des Pyrazinringes zusätzlich gegeben ist. Aufgrund ihrer Stabilität und ihrer optoelektronischen Eigenschaften als Folge des planaren Polymerrückgrats wird dieser Baustein in Copolymeren eingebaut. Zusätzlich bietet die Chinoxalin-Einheit viele Substitutionsmöglichkeiten am Benzenring und/oder Pyrazinring, um z.B. löslichkeitsvermittelnde Reste oder auch funktionelle Gruppen einzubringen. Alkyl- und Alkoxy-Gruppen haben sich im Bereich der löslichen halbleitenden Polymere etabliert. Über Alkylierungsreaktionen werden die H-Atome des Benzenringes durch lineare oder verzweigte Alkylketten ersetzt. Neben dem Einführen von Alkylketten haben sich insbesondere Phenylalkyl- bzw. Phenylalkoxygruppen für Polychinoxaline als besonders geeignet erwiesen.<sup>[10, 161]</sup> Damit wird, neben der verbesserten Löslichkeit, auch das  $\pi$ -Elektronensystem vergrößert. In der Literatur sind bereits Copolymere mit Vinyl-<sup>[162]</sup> oder Ethynyl-Einheiten<sup>[163]</sup> beschrieben, die eine verbesserte Oxidationsstabilität aufweisen. Auch Copolymere mit Thiophen, Fluoren oder Phenylen sind bereits untersucht und charakterisiert worden.<sup>[70, 161, 164, 165]</sup>

Inspiziert von den Akzeptor Eigenschaften des Chinoxalins aus bekannten Polymeren in der Literatur, wird dieser Baustein in das Polymerrückgrat von TIPS-BDT eingebaut. Verschiedene Alkoxyphenyl-substituierte Chinoxalin-Derivate werden mit TIPS-BDT zur Copolymerisation gebracht. Nach erfolgreicher Synthese werden die Copolymere auf ihre elektrochemischen und optischen Eigenschaften untersucht und ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehungen diskutiert. Damit die Löslichkeit der Polymere erhalten bleibt, werden Phenyl-Reste mit Octyloxyketten in der meta- und in der para-Stellung eingeführt.

In letzter Zeit wird der Einfluss von elektronenziehenden Fluor-Atomen in den Polymerketten beschrieben.<sup>[72, 78, 166]</sup> Aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen des Fluors mit S- und F-Atomen werden orientierte Packungen des Polymerrückgrats erzeugt, was sich zusätzlich in den elektronischen Eigenschaften bemerkbar macht. Daher wird erstmals ein Fluor funktionalisiertes Chinoxalin-Derivat synthetisiert und in die Polymerkette eingebaut. Ein Vergleich der alternierenden Copolymere mit unterschiedlich funktionalisierten Chinoxalin-Einheiten soll dazu dienen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erhalten.

### 5.2.1 Monomersynthese

Für die Synthese des fluorierten Chinoxalin-Monomers wird zunächst das **M-8** über die Reduktion mit Natriumborhydrid in das Diamin **6** überführt. Mit der anschließenden Kondensationsreaktion mit dem Dion **7**, welcher analog zur Literatur hergestellt wurde,<sup>[165]</sup> wird das gewünschte Monomer **M-9** erhalten (Abb. 29). Die Chinoxalin-Comonomere **M-10** und **M-11** werden nach der literaturbekannten Synthesevorschrift<sup>[70, 165]</sup> hergestellt.



**Abb. 29:** Syntheseroute des fluorierten Chinoxalin-Monomers 5,8-Dibrom-6-fluor-2,3-bis[4-octyloxyphenyl]chinoxalin (**M-9**).

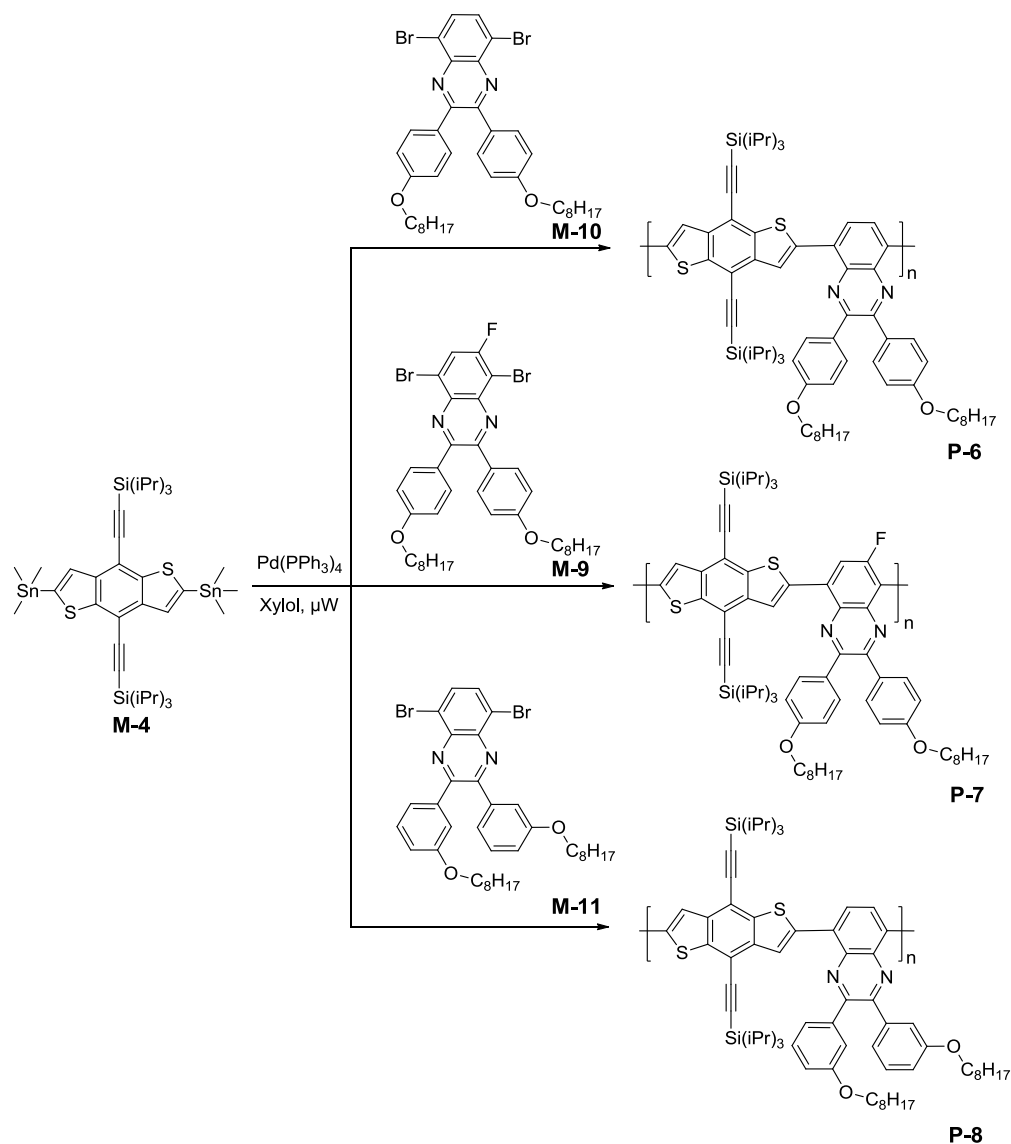
Um hochreine Monomere zu erhalten, werden diese mehrmals aus Isopropanol umkristallisiert. Mit Ausbeuten von über 80 % werden die Comonomere in analytisch reiner Form isoliert. Die Protonenspektren und die Elementaranalysen weisen eindeutig auf die Bildung der Comonomere hin.

### 5.2.2 Polymersynthese und Charakterisierung

Die Dibromverbindungen der Chinoxalin-Derivate und die Distannylverbindung des TIPS-BDTs werden in  $\pi$ -konjugierte alternierende Copolymere mittels der mikrowelleninduzierten Polykondensation nach Stille et al. eingebaut. Dabei werden die jeweiligen Comonomere von Chinoxalin mit der distannylierten Verbindung von TIPS-BDT **M-4** in Xylol gelöst und unter Zugabe des Pd(0)-Katalysators zur Reaktion gebracht (Abb. 30).

Nachdem die niedermolekularen Verbindungen durch Extraktion mit MeOH und *n*-Hexan entfernt werden, werden die Polymere in MeOH ausgefällt und mit Ausbeuten von bis zu 79 % isoliert. Alle Copolymere sind in gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.





**Abb. 30:** Syntheseroute der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4-octyloxyphenyl)-chinoxalin)} (**P-6**), Poly-{(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)-*alt*-5,8-(6-fluor-2,3-bis[4-octyloxyphenyl]chinoxalin)} (**P-7**) und Poly{(2,6-(4,8-bis(tri-sopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-bis[3-octyloxyphenyl]chinoxalin)} (**P-8**).

Die zahlenmittleren Molekulargewichte  $M_n$  der Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8** betragen 14890, 7306 und 17893 g/mol mit PDs von 2.3, 1.6 und 1.6, wie aus Tab. 7 zu entnehmen. Es fällt auf, dass das Molekulargewicht von **P-7** im Vergleich zu den anderen Copolymeren etwas niedriger ausfällt. Es handelt sich um ein Oligomer (Heptamer). Der Grund liegt eventuell in der Einführung von F-Substituenten, welche direkt an das Polymerrückgrat eingebracht sind und die Polymerisation wahrscheinlich erschweren.

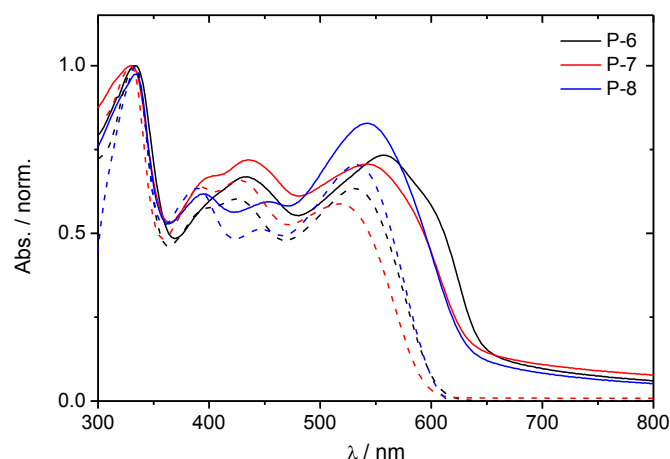
**Tab. 7:** Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , Polydispersitäten PD und die Ausbeuten der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8**.

Polymer	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	PD
<b>P-6</b>	70	33792	14890	2.3
<b>P-7</b>	79	11448	7306	1.6
<b>P-8</b>	73	28695	17893	1.6

[a] nach Soxhlet-Extraktion mit MeOH und *n*-Hexan

### 5.2.3 Optische Eigenschaften

Die UV/VIS-Spektren der alternierenden Copolymere in Lösung und im Film sind in Abb. 31 dargestellt. Allgemein wird eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen von Lösung zum Film beobachtet. Die maximalen Wellenlängen der Absorptionen und die Differenzen dieser von Lösung zum Film sind in Tab. 8 zusammengefasst.



**Abb. 31:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8** im Film (durchgezogene Linie) und in Lösung (gestrichelte Linie).

Die bathochrome Verschiebung von 24 – 25 nm für **P-6** und **P-7** deutet auf eine intermolekulare Wechselwirkung der Moleküle im Film hin, welche die Anordnung im Festkörper begünstigt. Für **P-8** wird dagegen eine um ca. 15 nm geringere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von Lösung zum Film beobachtet. Der Unterschied liegt eventuell in der Octyloxykette, welche im Gegensatz zu **P-6** nicht in der para- sondern in der meta-Stellung angebracht ist. Die räumliche Orientierung im Film scheint durch die

Octyloxykette in der meta-Position eingeschränkt zu sein, so dass sterische Effekte zum Vorschein kommen. Dagegen absorbieren beide Polymere in Lösung ähnlich stark, zwischen 532 und 536 nm.

**Tab. 8:** Absorptionsmaxima der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8** in Lösung (CHCl<sub>3</sub>) und im Film.

Polymer	$\lambda_{\max}$ [nm]		$\Delta\lambda_{\max}$ [a]
	Lösung	Film	
<b>P-6</b>	532	557	25
<b>P-7</b>	523	547	24
<b>P-8</b>	536	543	10

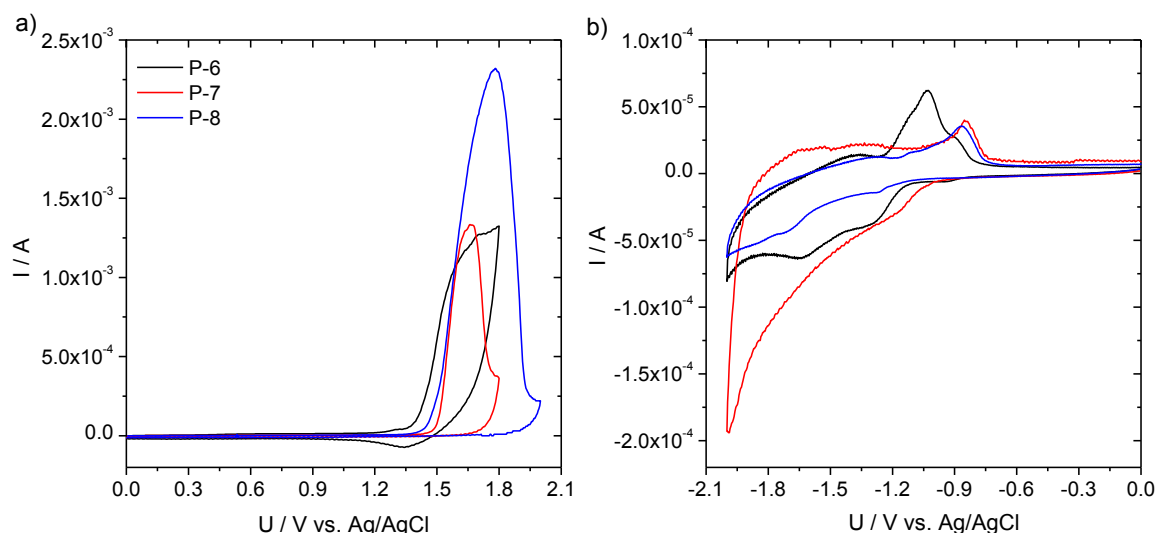
[a] Peakdifferenz zwischen  $\lambda_{\max}$  Lösung und  $\lambda_{\max}$  Film

Eine verbesserte  $\pi$ -Konjugation als Folge der stärker ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkung für das fluorierte Polymer wird nicht beobachtet. Die Absorptionsmaxima für das F-Copolymer **P-7** sind verglichen mit ihrem nicht F-Analogen **P-6**, um 10 nm blauverschoben. Ein Grund kann möglicherweise auch in den niederen Molekulargewichten liegen, die ebenfalls die effektive  $\pi$ -Konjugationslänge beeinflussen. In diesem Fall handelt es sich um ein Oligomer. Je höher die Molekulargewichte, desto größere  $\pi$ -Konjugationslängen sind zu erwarten.

#### 5.2.4 Thermische und Elektrochemische Eigenschaften

Die alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere sind bis 300 °C thermisch stabil. Die DSC-Thermogramme von allen Copolymeren zeigen weder endotherme noch exotherme Peaks im Bereich von 25 – 300 °C. Da keine Phasenumwandlungen zu beobachten sind, wird von amorphen Materialien ausgegangen.

Das Redoxverhalten der Polymere wird mittels CV untersucht. Über die erhaltenen Redoxpotentiale werden die HOMO und LUMO Energielagen abgeschätzt. Im anodischen Scan werden breite Oxidationspeaks verzeichnet, die ein irreversibles Verhalten zeigen. Wegen der Irreversibilität werden die HOMO Energielagen der Polymere über die Peakpotentiale von **P-6**, **P-7** und **P-8** grob abgeschätzt und zu -6.4, -6.4 und -6.5 eV bestimmt.



**Abb. 32:** Cyclovoltammogramme von Filmen der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8** auf Glaskohlenstoffelektrode in 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  Acetonitril, mit Scanrate 20 mV/s: a) oxidatives Verhalten und b) reduktives Verhalten.

Somit sind die ermittelten Werte von  $E_{\text{HOMO}}$  vergleichbar. Entgegen den Erwartungen, wird das Oxidationspotential von **P-7** mit dem elektronenziehenden Fluor nicht zu höheren Potentialen verschoben und somit werden für das fluoridierte und das nicht fluoridierte Polymer gleiche Werte für  $E_{\text{HOMO}}$  ermittelt. Erstaunlicherweise wirkt sich die ungünstige Position der Octylkette in der meta-Stellung in dem höher liegenden Oxidationspotential aus. Damit wird für das **P-8** ein im Vergleich niedrig liegendes  $E_{\text{HOMO}}$  erhalten. Das ist auch in den UV/VIS-Spektren erkennbar und ist auf die Interaktion der Seitenketten der TIPS-BDT und der Chinoxalin-Einheit in der polymeren Hauptkette zurückzuführen.

**Tab. 9:** Zusammenfassung der ermittelten CV-Daten der alternierenden TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere **P-6**, **P-7** und **P-8**.

Polymer	$E_{\text{ox}}$ [V] / $E_{\text{HOMO}}$ [eV] <sup>[a]</sup>	$E_{\text{red}}$ [V] / $E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
<b>P-6</b>	1.70 / -6.4	-1.27 / -3.4	3.0	1.9
<b>P-7</b>	1.67 / -6.4	-1.21 / -3.5	2.9	1.9
<b>P-8</b>	1.78 / -6.5	-1.27 / -3.4	3.1	2.0

[a]  $E_{\text{ox}}$  Peakpotential der Oxidation vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.7)$  eV

[b]  $E_{\text{red}}$  Peakpotential der Reduktion vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.7)$  eV

Durch ihre elektronenziehende Wirkung verringern die Fluor-Atome die Elektronendichte im Polymer und eine Absenkung der Energielagen von LUMO ist demzufolge zu erwarten. Wie wir auch Tab. 9 entnehmen können, liegt  $E_{\text{LUMO}}$  des fluoridierten Copolymers **P-7** mit

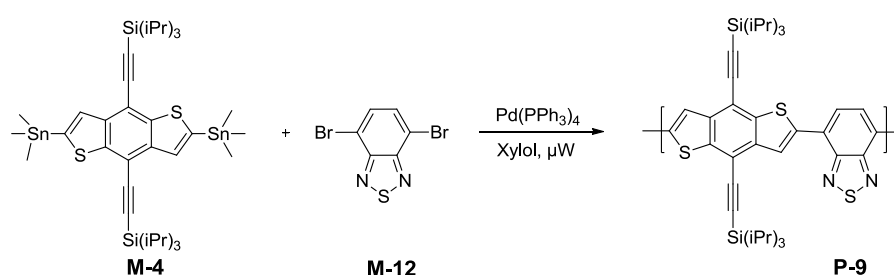
-3.5 eV um 0.1 eV niedriger als ihr nichtfluoriertes Analogon. Dagegen hat die Position des Octyloxy-Restes keinen Einfluss auf die LUMO Energielage und das bestimmte  $E_{\text{LUMO}}$  liegt für beide Polymere **P-6** und **P-8** bei -3.4 eV. Im Gegensatz zu den oxidativen Scans werden im kathodischen quasireversible und breite Reduktionspeaks beobachtet. Aus der Differenz von  $E_{\text{HOMO}}$  und  $E_{\text{LUMO}}$  wird die elektrochemische Bandlücke der Polymere **P-6**, **P-7** und **P-8** zu 3.0, 2.9 und 3.1 eV berechnet. Auch hier sind die elektrochemischen Bandlücken um 1.0 – 1.1 eV größer als die optischen Bandlücken. Die Tendenz, dass die Octyloxykette in der meta-Position stärkeren Einfluss auf die Bandlücke ausübt als z.B. das Fluor-Atom wird bei beiden Methoden beobachtet.

### 5.3 Alternierende TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere

Das elektronenarme 2,1,3-Benzothiadiazol (BTD) wird ebenfalls als typisches Akzeptormonomer in  $\pi$ -konjugierten Hauptkettenpolymeren eingesetzt. Über eine chinoide Grenzstruktur wird das BTD stabilisiert. In der Literatur sind bereits mehrere Homo- und Copolymere von Benzothiadiazol mit z.B. Fluoren, Carbazol und Thiophen beschrieben.<sup>[79, 167]</sup> Alle diese Polymere zeichnen sich durch eine hohe Ordnung im Film aus, als Folge der starken Tendenz zur Ausbildung einer  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. Mit der Auswahl der Comonomer-Einheit können sowohl die optischen als auch die elektronischen Eigenschaften des Polymers beeinflusst werden. Chen et al. beschreiben in einem Übersichtsartikel die bisherigen Einsatzmöglichkeiten von BTD-Verbindungen in organischen Solarzellen.<sup>[168]</sup> Kürzlich konnte am Fraunhofer IAP ein alternierendes Cyclopentadithiophen/Benzothiadiazol-Copolymer synthetisiert werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass der Einbau von F-Atomen an die BTD-Einheit zu einer enormen Erhöhung der Effizienzen in Polymer-PC<sub>70</sub>BM-Blends Solarzellen von 3.6 % zu 6.0 % führt.<sup>[166]</sup> Weiterhin werden derzeit insbesondere mit fluorierten BTDs und u.a. mit Benzodithiophen in den konjugierten Hauptkettencopolymeren die höchsten Effizienzen in Polymer-Fulleren Solarzellen von über 7 % erreicht.<sup>[72]</sup>

Basierend auf diesen vielversprechenden Ergebnissen der Anwendung von BTD in der organischen Elektronik, wird der Versuch unternommen, diese Einheit in  $\pi$ -konjugierte alternierende Copolymere mit dem TIPS-BDT erstmals aufzubauen. Hierzu wird zunächst das Dibrommonomer von BTD (s. Monomersynthese) hergestellt. Die Darstellung des TIPS-Benzodithiophen/Benzothiadiazol-Copolymers erfolgt ebenfalls über die mikrowelleninduzierte Stille-Polykondensation. Für die Synthese wird die Dibromverbindung von

Benzothiadiazol **M-12** und die Distannylverbindung von TIPS-BDT **M-4** in Xylol gelöst und mit dem Pd(0)-Katalysator polymerisiert (Abb. 33). Das resultierende Copolymer ist schwer löslich und mittels der High-Temperature GPC in Trichlorbenzol bei 150 °C konnten  $M_w = 3200$  g/mol,  $M_n = 2800$  g/mol und  $PD = 1.15$  bestimmt werden. Die Molekulargewichte zeigen, dass es sich lediglich um ein Oligomer handelt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte das Copolymer **P-9** nicht eingehender untersucht werden. Die Prozessierung dieses neuartigen Copolymers aus Lösung und die Bauteil-Charakterisierung waren daher ebenfalls nicht möglich.

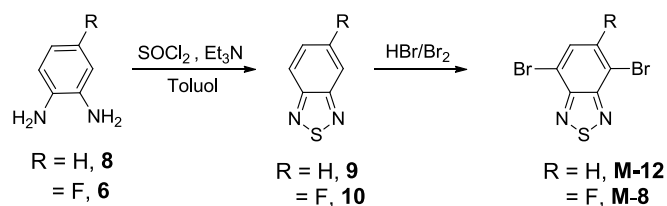


**Abb. 33:** Syntheseroute des alternierenden TIPS-BDT/Benzothiadiazol-Copolymers: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)} (**P-9**).

Um das Problem der Löslichkeit zu umgehen, wurden Terpolymere dargestellt. Als weitere Comonomer-Einheit wurde 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren (**M-6**) ausgewählt, weil mit dem TIPS-BDT und Dioctylfluoren in der Polymerkette gute OFET-Eigenschaften erzielt wurden. Außerdem wird die elektronenziehende Eigenschaft von dem Benzothiadiazol durch das Einführen eines Fluor-Atoms an das kondensierte Ringsystem erhöht und der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften zusätzlich untersucht.

### 5.3.1 Monomersynthese

Über eine einfache Reaktion von *o*-Diaminobenzen mit Thionylchlorid kann Benzothiadiazol hergestellt werden.<sup>[169]</sup> In der 4- und 7-Position des Benzenkerns kann über eine elektrophile Substitution die Benzothiadiazol-Einheit funktionalisiert und somit als wertvoller Baustein für viele Reaktionen eingesetzt werden.<sup>[170]</sup> Die Syntheseroute, wie aus der Literatur bekannt, ist in Abb. 34 dargestellt.



**Abb. 34:** Syntheseroute der Benzothiadiazol-Monomere 4,7-Dibrom-5-fluor-2,1,3-benzothiadiazol (**M-8**) und 4,7-Dibrom-5-fluor-2,1,3-benzothiadiazol (**M-12**).

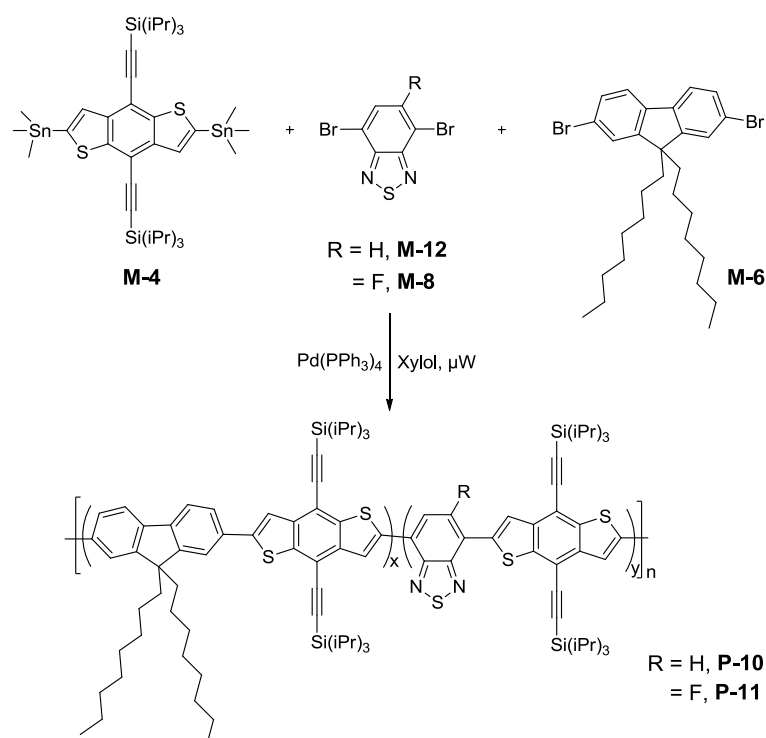
Für die Polymerisation ist es sehr wichtig, die Monomere in höchst reiner Form zu isolieren. Hierzu werden beide Monomere durch mehrfaches Umkristallisieren aus einem Gemisch von MeOH und Toluol (5%) in analytisch reiner Form erhalten.

### 5.3.2 Polymersynthese und Charakterisierung

Terpolymere aus TIPS-BDT, Fluoren und Benzothiadiazol Bausteinen werden ebenfalls nach der mikrowelleninduzierten Stille-Polykondensation hergestellt.

Hierzu werden die Dibromverbindungen von Benzothiadiazol **M-12** oder **M-8** und Fluoren **M-6** sowie die Distanylverbindung von TIPS-BDT **M-4** in Xylol gelöst und mit Pd(0)-Katalysator zur Polymerisation gebracht. Das Molverhältnis der einzelnen Einheiten bei der Synthese des Terpolymers wird so gewählt, dass das resultierende Polymer möglichst löslich bleibt. Mit diesem Hauptaugenmerk werden die Bausteine TIPS-BDT, Fluoren und Benzothiadiazol mit dem Molverhältnis 1: 0.66: 0.33 eingesetzt und polymerisiert.

Nach der Aufarbeitung werden die Terpolymere über eine Soxhlet-Extraktion mit MeOH und *n*-Hexan von den niedermolekularen Verbindungen entfernt. Beide Terpolymere werden aus der Chloroformphase mit Ausbeuten von bis zu 40 % durch Ausfällen in überschüssigem MeOH isoliert. Das Einbringen von Fluor direkt an das aromatische System übt keinen negativen Einfluss auf die Löslichkeit des Terpolymers aus, denn beide Terpolymere sind in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.



**Abb. 35:** Syntheseroute der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymerer: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9H-fluoren)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)} (**P-10**) und Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9H-fluoren)-*alt*-4,7-(5-fluor-2,1,3-benzothiadiazol)} (**P-11**).

Verglichen zu dem alternierenden TIPS-BDT/Benzothiadiazol-Copolymer **P-9** ist der starre Benzothiadiazol-Baustein zu einem Drittel in das Polymerrückgrat eingebaut. Auch das Fluor-enthaltende Terpolymer bleibt gut löslich. Mittels der GPC wird das Molekulargewicht  $M_n$  von **P-10** zu 12597 g/mol und von **P-11** zu 12880 g/mol mit Polydispersitäten von 2.0 – 2.3 bestimmt. Aufgrund der ähnlichen Molmassen für das fluorierte und das nicht fluorierte Terpolymer wird deutlich, dass die Fluor-Atome die Polymerisation in diesem Fall nicht hemmen.

**Tab. 10:** Molekulargewichte  $M_w$  und  $M_n$ , Polydispersitäten PD und die Ausbeuten der TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymerer **P-10** und **P-11**.

Polymer	Ausbeute <sup>[a]</sup> [%]	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	PD
<b>P-10</b>	37	29034	12597	2.3
<b>P-11</b>	41	26408	12880	2.0

[a] nach Soxhlet-Extraktion mit MeOH und *n*-Hexan

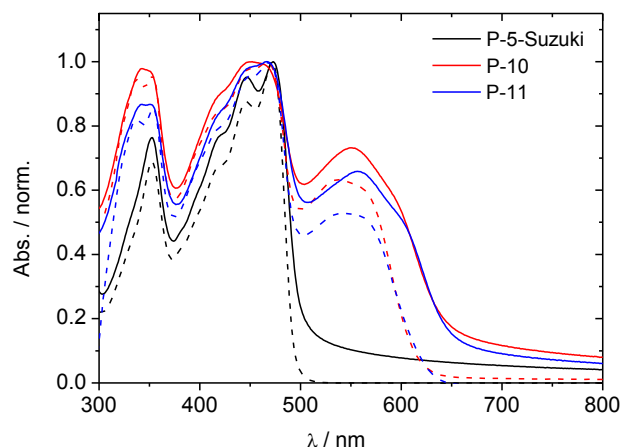


Dünnschichtfilme von den Terpolymeren können aus Lösung erhalten werden. Für beide Terpolymere werden homogene Schichten aus Chlorbenzol mittels Rotationsbeschichtung auf PET-Folien erzeugt.

### 5.3.3 Thermische und Optische Eigenschaften

Die thermische Stabilität der Terpolymere bleibt durch den Einbau von Benzothiadiazol im Polymerrückgrat verglichen mit dem TIPS-BDT/Fluoren-Copolymer unverändert. Folglich werden im Bereich von 25 - 300 °C in den DSC-Thermogrammen keine Phasenumwandlungen beobachtet, die Rückschlüsse auf ein amorphes Verhalten der Polymere geben.

Durch den Einbau der Benzothiadiazol-Einheit wird jedoch das Absorptionsverhalten beeinflusst. Eine neue breite Absorptionsbande im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts zwischen 535 und 565 nm wird beobachtet. Zum Vergleich sind auch die Absorptionsspektren von **P-5-Suzuki** in der Graphik dargestellt (Abb. 36).



**Abb. 36:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere **P-10** und **P-11** sowie von **P-5-Suzuki** im Film (durchgezogene Linie) und in Lösung (gestrichelte Linie). Die Terpolymere zeigen eine große Rotverschiebung von bis zu 41 nm.

Aus den Absorptionsspektren in Abb. 36 geht hervor, dass die zusätzliche Absorptionsbande im langwelligen Bereich von der dritten Comonomer-Einheit, dem Akzeptor Benzothiadiazol, herrührt. Im kurzwelligen Bereich bis zu ca. 500 nm bleibt die Absorption in Lösung und im Film annähernd gleich stark. Hier wird nur eine minimale Verbreiterung der Absorptionsbanden

im Film von wenigen nm beobachtet. Dagegen werden die Absorptionsbanden (mit einer Schulter) im sichtbaren Bereich sehr stark bathochrom von Lösung zum Film verschoben. Die starke Rotverschiebung von über 35 nm weist auf eine verbesserte Strukturierung des Polymerrückgrats im Film hin.

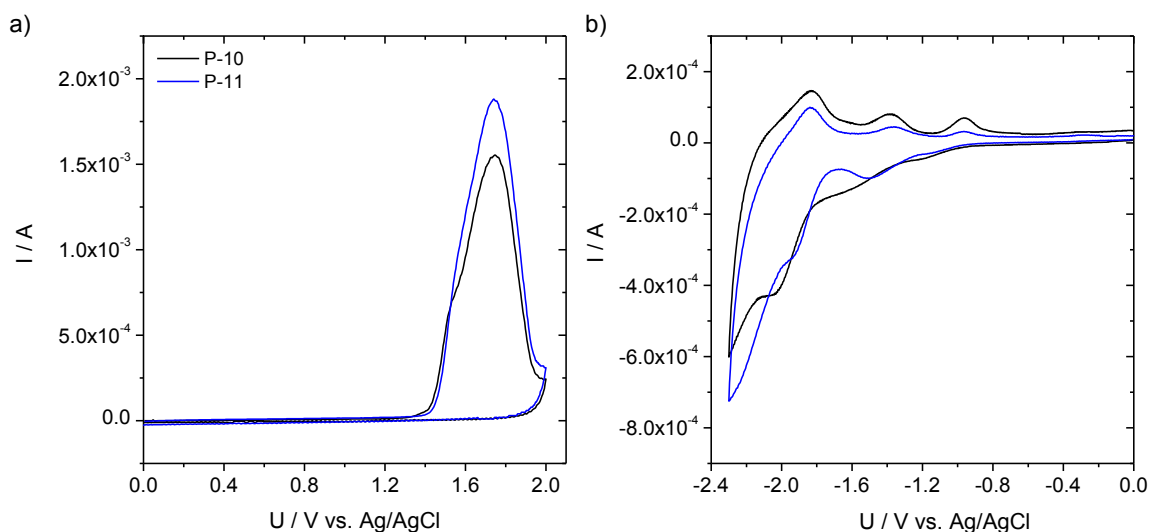
**Tab. 11:** Absorptionsmaxima der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere **P-10** und **P-11** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und in Film.

Polymer	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]		$\Delta\lambda_{\text{max}}$ [a]
	Lösung	Film	
<b>P-10</b>	537, 565	550, 600	35
<b>P-11</b>	542, 564	556, 605	41

[a] Peakdifferenz zwischen  $\lambda_{\text{max}}$  Lösung und  $\lambda_{\text{max}}$  Film

### 5.3.4 Elektrochemische Eigenschaften

Beide Terpolymere zeigen ein irreversibles Oxidationsverhalten, wie in Abb. 37 dargestellt.



**Abb. 37:** Cyclovoltammogramme von Filmen der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere **P-10** und **P-11** auf Glaskohlenstoffelektrode in 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  Acetonitril, Scanrate 20 mV/s: a) oxidatives Verhalten und b) reduktives Verhalten.

Das Einführen des Benzothiadiazol-Akzeptors führt zu einer minimalen Änderung im anodischen Scan, und das Fluor enthaltende Polymer lässt sich im Vergleich bei höheren Potentialen oxidieren.

Daraus resultiert auch für **P-11** das höchste  $E_{\text{HOMO}}$  von -6.4 eV. Im kathodischen Scan dagegen werden die Terpolymere mit der Benzothiadiazol-Einheit im Gegensatz zu dem alternierenden TIPS-BDT/Fluoren-Copolymer um 0.43 V früher reduziert. Das elektronenziehende Fluor in der Polymerkette führt zusätzlich zu einer leichteren Reduktion des Terpolymers und ein reversibles Reduktionsverhalten wird beobachtet. Die höheren Reduktionspotentiale von -1.22 V für **P-10** und -1.14 V für **P-11** führen zu tiefer liegenden LUMO Energielagen für die resultierenden Terpolymere von -3.5 eV und -3.6 eV. Mit dem Einbau der Benzothiadiazol-Einheit wird auch die elektrochemische Bandlücke von 3.6 eV auf 2.8 eV verkleinert. Für beide Terpolymere wird eine elektrochemische Bandlücke von 2.8 eV berechnet, analog dazu liefert die optische Bandlücke 1.9 eV für beide Terpolymere. Damit ist die optische Bandlücke für dieses  $\pi$ -konjugierte System um 0.9 eV niedriger als die über CV bestimmten Werte (Tab. 12).

**Tab. 12:** Zusammenfassung der ermittelten CV-Daten der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere **P-10** und **P-11**.

Polymer	$E_{\text{ox}}$ [V] / $E_{\text{HOMO}}$ [eV] <sup>[a]</sup>	$E_{\text{red}}$ [V] / $E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
<b>P-10</b>	1.55 / -6.3	-1.22 / -3.5	2.8	1.9
<b>P-11</b>	1.72 / -6.4	-1.14 / -3.6	2.8	1.9

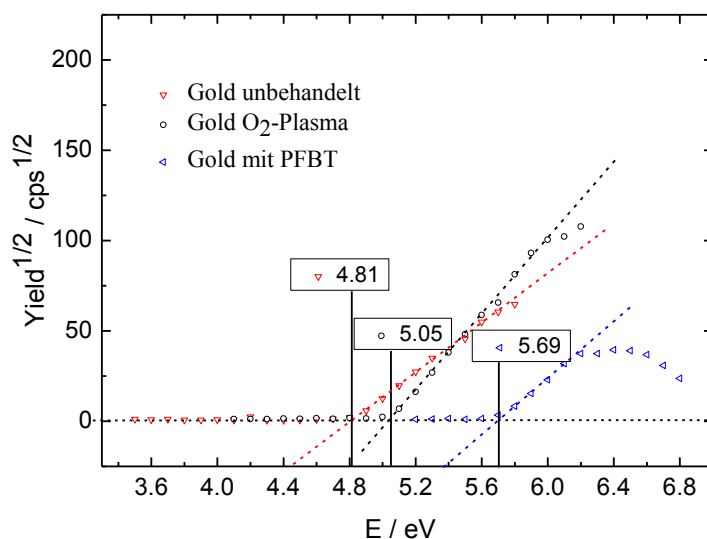
[a]  $E_{\text{ox}}$  Peakpotential der Oxidation vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.7)$  eV

[b]  $E_{\text{red}}$  Peakpotential der Reduktion vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.7)$  eV

## 5.4 OFET-Eigenschaften

Für die Untersuchung der OFET-Eigenschaften, werden alle TIPS-BDT-Copolymere in Top-Gate/Bottom-Kontakt Transistoren auf eine PET-Folie aufgebaut. Zunächst werden die Source-Drain-Goldelektroden durch thermische Verdampfung im Vakuum aufgebracht. Anschließend wird mittels einer Sauerstoffplasmabehandlung von 30 s die Goldoberfläche von organischen Resten befreit, so dass die Pentafluorbenzenthiole (PFBT)-Nachbehandlung durchgeführt wird. Mit diesem Zusatzschritt, bereits bekannt von TIPS-Pentacen Transistoren, bildet sich eine selbstorganisierende Monolage von PFBT an den Goldkontakten.<sup>[171]</sup> Die Adsorption des Organothiols auf Gold erfolgt unter Ausbildung einer kovalenten Bindung. Eine selbstorganisierende Monolage von PFBT auf Gold kann als Folge der starken Affinität der Schwefelgruppe zum Goldsubstrat durch einfaches Eintauchen der Goldelektroden in eine PFBT-enthaltende Lösung erzeugt werden.<sup>[172]</sup> Hierzu werden die Goldelektroden 5 min in

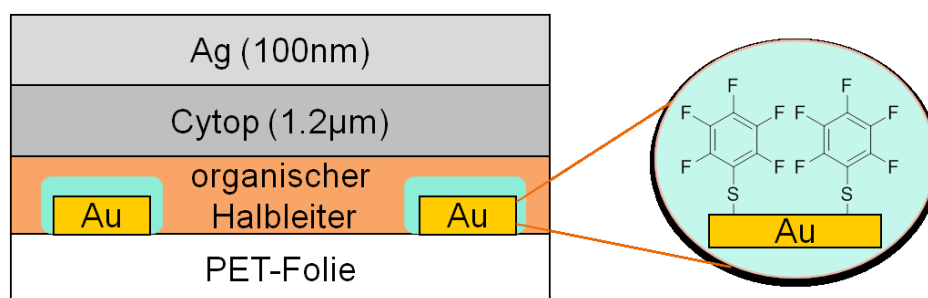
eine PFBT-Isopropanol-Lösung (5 mmol) getaucht. Anschließend werden die Bauteile mit Isopropanol gespült, um die überschüssige PFBT-Reste von der Oberfläche zu entfernen und dann mit Stickstoff getrocknet. Durch die Ausbildung von einer PFBT-Monolage auf den Goldelektroden wird die Austrittsarbeit von Gold erhöht, so dass eine verbesserte Ladungsinjektion von der Elektrode zum Halbleiter ermöglicht wird.



**Abb. 38:** Bestimmung der Austrittsarbeit der behandelten und unbehandelten Goldelektroden mittels Photoelektronenspektroskopie. Erhöhung dieser von bis zu 0.9 eV durch die PFBT-Monolage.

Die Änderung der Austrittsarbeit wird mittels Photoelektronenspektroskopie (AC-2-Photoelektronen-Spektrometer von Riken Keiti) untersucht. So wurden die Austrittsarbeiten der unbehandelten und mit PFBT oder Sauerstoffplasma behandelten Gold-Elektroden bestimmt. Wie der Abb. 38 zu entnehmen ist, wird durch die Nachbehandlungen die Austrittsarbeit von Gold größer, wobei der Effekt mit der PFBT-Monolage stärker ausfällt. Nach der PFBT-Behandlung wird die Gold-Austrittsarbeit um ca. 0.9 eV erhöht und zu 5.7 eV bestimmt.

Gundlach et al.<sup>[173]</sup> berichten auch über ein verbessertes Kristallisationsverhalten des organischen Halbleiters auf PFBT-behandelten Gold-Elektroden. Der Transistoraufbau ist schematisch in Abb. 39 gezeigt.



**Abb. 39:** Schematischer Top-Gate/Bottom-Kontakt Transistor-Aufbau: die Vergrößerung stellt die Behandlung der Gold-Elektroden mit einer Monolage von PFBT.

Nach der PFBT-Behandlung wird der organische Halbleiter aus einer 1 wt% Chlorbenzol-Lösung (oder aus Chloroform) mittels Rotationsbeschichtung appliziert. Die Halbleiterschicht wird dann bei 100 °C für 30 min getempert. Darauf wird das Dielektrikum aus einer 9 %igen Cytop-Lösung aufgebracht und bei 120 °C für 30 min geheizt, so dass eine 1.2 µm dicke Cytop-Schicht erhalten wird. Abschließend wird eine Silber Gate-Elektrode durch thermische Verdampfung, als die oberste Schicht abgeschieden. Die Präparation aller Schichten im Bauteil, bis auf die PFBT-Behandlung, erfolgt unter inerter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

**Tab. 13:** OFETs Kenndaten der alternierenden TIPS-BDT-Copolymere als organische Halbleiterschicht und der gemessene Zinngehalt im Polymer.

Polymer	Sn [%] <sup>[a]</sup>	LM <sup>[b]</sup>	μ [cm <sup>2</sup> /Vs]	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>	U <sub>T</sub> [V]
P-4	n.b.	CB	1 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>	-26
P-5-Stille	2.0	CB	5 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>	-28
P-5-Stille gerein.	0.8	CB	6 x 10 <sup>-4</sup> – 0.003	10 <sup>4</sup>	-19 - -32
P-5-Suzuki	0	CB	0.017	10 <sup>5</sup>	-30
P-6	0.6	CB	2 x 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup>	-24
		CHCl <sub>3</sub>	3 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>3</sup>	-30
P-7	2.1	CB	6 x 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>2</sup>	-33
P-8	0.9	CB	3 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>4</sup>	-14
P-10	0.9	CB	2 x 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup>	-24
P-11	1.9	CB	2 x 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup>	-31

[a] Zinngehalt-Bestimmung mittels ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissionsspektrometrie)

[b] Präparationsparameter bei der Rotationsbeschichtung: 30 s @ 1200 rpm aus Chlorbenzol (CB) oder Chloroform (CHCl<sub>3</sub>)

n.b nicht bestimmt, Lösungsmittel (LM)

Für alle Polymere wird ein charakteristisches Transistorverhalten im Bauteil beobachtet. Die erhaltenen Transistorkennndaten sind in Tab. 13 zusammengefasst. Mit Ausnahme von **P-5-Suzuki** sind alle Polymere nach der Stille-Polymerisation dargestellt. Daher wird zunächst das Transistorverhalten aller nach Stille et al. synthetisierten TIPS-BDT-Copolymere diskutiert. Die Copolymere verhalten sich mit Ausnahme von **P-6** aus Chlorbenzol und **P-7** ähnlich im Bauteil und es werden Mobilitäten bis zu  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erhalten. Mit **P-5-Stille** als die aktive Schicht im Bauteil wird die höchste Mobilität von  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielt.

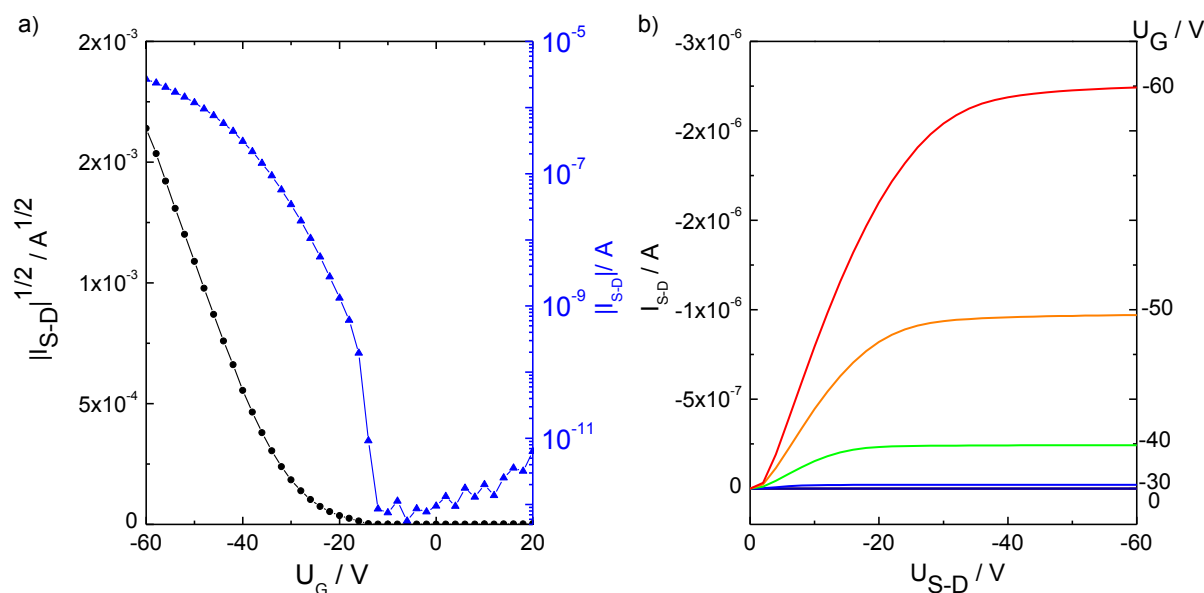
Die Schwellspannung ist für alle Copolymere hoch und befindet sich zwischen -14 und -33 V. Das bedeutet, dass hohe Gatespannungen notwendig sind, um einen möglichen Ladungsfluss im Kanal zu erzeugen. Ein anderes Dielektrikum kann eventuell zu einer Verbesserung der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche führen und somit die Ausbildung eines Ladungsträgerkanals unterstützen. Trotz der allgemein niedrig ausfallenden Mobilitäten sind die On/Off-Verhältnisse mit  $10^3 - 10^4$  recht hoch, weil die Off-Ströme mit  $10^{-11} - 10^{-10} \text{ A}$  sehr klein sind. Das zeigt, dass die aktiven Schichten der organischen Materialien weder Wasser noch Sauerstoff dotiert sind.

Wie aus Tab. 13 zu entnehmen, zeigt **P-7** mit  $\mu = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  das schlechteste Transistorverhalten im Bauteil. Ein Grund dafür kann der sehr hohe Zinngehalt sein, was später anhand von **P-5-Stille** genauer untersucht wird. Außerdem kann die geringe Molmasse von **P-7** ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten haben, wie es z.B. bei Polythiophenen der Fall ist. Je niedriger die Molmasse des Polymers, umso kleiner die  $\pi$ -Konjugationslänge und umso schlechter der Ladungstransport.

Die Qualität der Halbleiterfilme ist unter anderem von drei verschiedenen Faktoren abhängig: Der chemischen Struktur, der Reinheit und deren Prozessierung. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele bekannt, die darstellen, dass das Transistorverhalten gleicher Materialien stark von der Prozessierung (Vakuum, Aufschleudern, Inkjet) abhängig ist. Bei der Lösungsprozessierung kann mit der Auswahl des Lösungsmittels sowie der Parameter bei der Rotationsbeschichtung die Kristallisation bzw. die Filmbildungseigenschaft der Halbleiter beeinflusst werden. Eine Verbesserung der aktiven Schicht von **P-6** auf PET wird aus Chloroform erzielt. Obwohl Chloroform einen niederen Siedepunkt besitzt als Chlorbenzol, weisen die Filme aus Chloroform ein besseres Transistorverhalten auf. So zeigen die durchgeführten Untersuchungen am Fraunhofer IAP, dass die OFETs mit aus Chloroform

hergestellten Schichten von **P-6** eine um eine Größenordnung höhere Mobilität und ein höheres On/Off-Verhältnis als aus Chlorbenzol erreichen (s. Tab. 13).

Entgegen den Erwartungen führt das Einbringen von Benzothiadiazol mit einem Anteil von 0.33 in die Polymerkette der TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere nicht zu einer Verbesserung des Ladungstransportes im Bauteil. Es werden für die Terpolymere im Vergleich zu den Copolymeren ohne Benzothiadiazol-Anteil um ca. eine Größenordnung schlechtere Mobilitäten erhalten. Ebenfalls wird kein Unterschied zwischen dem Transistorverhalten von **P-10** ohne Fluor und **P-11** mit Fluor festgestellt. In diesen Terpolymeren führt weder die Anwesenheit von Fluor noch von Benzothiadiazol zu einer Erhöhung der Mobilität und des On/Off-Verhältnisses, obwohl in den UV/VIS-Spektren eine im Vergleich zu **P-5-Suzuki** höhere Rotverschiebung von Lösung zu Film (Zeichen für eine hohe Ordnung der Moleküle im Festkörper) zu beobachten war. In den meisten Fällen führt Fluor, wegen der verstärkten intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Molekülen in Form von F-F, F-S Wechselwirkung, zu einer hohen Ordnung der Materialien im Festkörper.<sup>[78, 166, 174]</sup> Folglich werden die elektronischen Eigenschaften positiv beeinflusst. Nicht immer wird dieser positive Effekt des Fluors beobachtet. In einigen Polymeren ändert das Einbringen von Fluor in die Polymerkette nicht signifikant die elektronischen Bauteileigenschaften.<sup>[154, 175, 176]</sup>



**Abb. 40:** OFET-Kennlinien für **P-5-Suzuki**: a) Transferkennlinie und b) Ausgangskennlinie.

Weiterhin zeigen die OFET-Ergebnisse, dass mit dem TIPS-BDT/Fluoren-Copolymer nach Suzuki et al. die beste Transistorleistung erreicht wird. Mit diesem Halbleiter **P-5-Suzuki** als die aktive organische Halbleiterschicht im OFET, wird eine deutlich größere Mobilität von  $0.017 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ein hohes On/Off-Verhältnis von  $10^5$  erzielt (Abb. 40). Das Ergebnis liefert im Vergleich zu dem von Jiang et al. publizierten TIPS-Anthradithiophen basierten Copolymer (Herstellung ebenfalls über Suzuki) mit OFETs auf Si-Wafern um ca. eine Größenordnung verbesserte Mobilität auf flexiblem PET-Substrat mit Cytop als Dielektrikum.<sup>[105]</sup> Damit kann festgehalten werden, dass auch mit amorphen organischen Halbleitermaterialien verglichen mit (semi)kristallinen Materialien ebenfalls gute Transistoreigenschaften möglich sind. Die erhaltene Mobilität ist somit in der Größenordnung für das best untersuchte Polymer P3HT mit einem um drei Größenordnungen höheren On/Off-Verhältnis in dieser Arbeit. Desweiteren sollte dieses neuartige Polymer eine durchaus verbesserte Oxidationsstabilität durch den tieferliegenden  $E_{\text{HOMO}}$  gegenüber äußeren Umwelteinflüssen wie Wasser und Sauerstoff aufweisen.

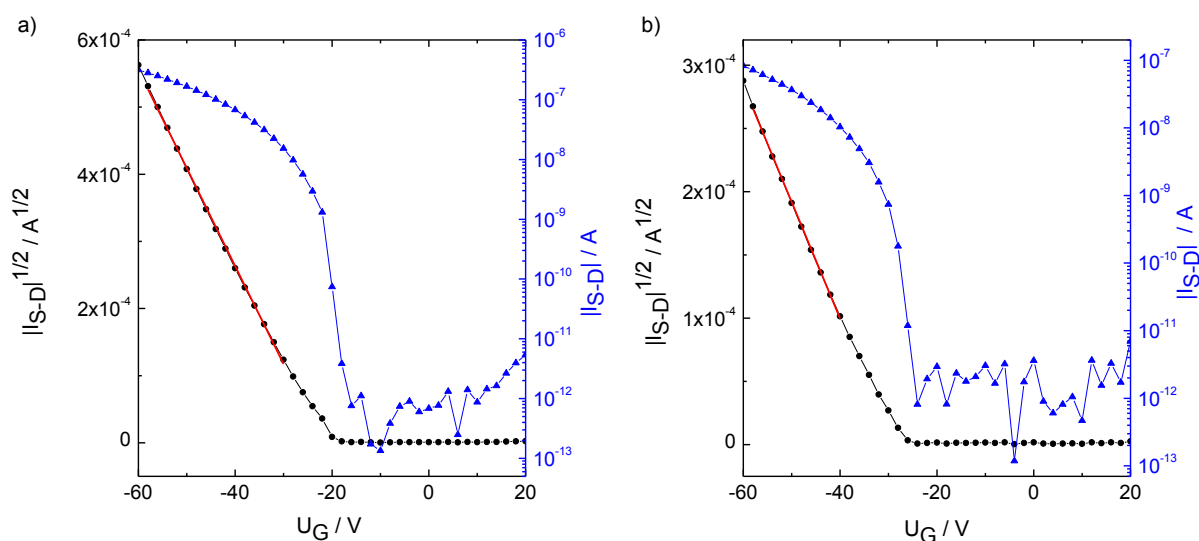
Trotz der mangelnden Kristallisation der Polymere im Film können mit diesen Copolymeren Mobilitäten bis zu  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht werden. Normalerweise wird für amorphe Materialien als Folge der undefinierten Strukturierung im Festkörper eine im Vergleich zu (semi)kristallinen Materialien schlechtere Transistorleistung erwartet. Dieses unerwartete positive Transistorverhalten der amorphen Benzodithiophen basierten Materialien wurde auch für andere Copolymere beschrieben, wobei die Ursache der guten Leistung noch nicht vollständig geklärt ist. Insbesondere zeigen amorphe Polytriarylamin-Derivate gute Transistoreigenschaften.<sup>[30]</sup> Amorphe polymere p-Halbleiter wurden von Zhang et al. ebenfalls mit sehr hohen Mobilitäten in dem Bereich von  $0.8 - 1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  vorgestellt.<sup>[177]</sup>

#### 5.4.1 Auswirkung des Zinngehalts im Polymer

Die Synthese von hochreinen organischen Materialien ist besonders wichtig für ihren Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren. Übergangsmetall-Katalysator Reste sowie die funktionellen Endgruppen in den Polymerketten können als Fallenzustände beim Ladungstransport wirken und somit die Beweglichkeit der Ladungsträger einschränken und schließlich zu kleinen Mobilitäten führen. Der negative Einfluss dieser „Unreinheiten“ ist bereits aus der Literatur bekannt.<sup>[45, 178]</sup>



Es sind sehr aufwendige Aufarbeitungsschritte im Anschluss der Synthesen erforderlich, um hochreine Materialien zu erhalten. Während die aus der Literatur bekannte Nachbehandlung der Polymere mit Natriumdiethyldithiocarbamat (NDC),<sup>[164]</sup> welches ein gutes Reagenz zum Binden von Pd- und Sn-Resten in den Polymeren ist, die Pd-Reste nahezu vollständig komplexiert, erwies sich die Nachbehandlung nicht sehr erfolgreich für die Sn-Reste. Diese befinden sich sogar nach der Aufarbeitung mit NDC zwischen 0.6 und 2.1 %, was einen sehr hohen Zinngehalt darstellt. Die TIPS-BDT/Fluoren-Copolymere nach Stille- und Suzuki-Kupplung zeigen trotz der vergleichbaren Molgewichtsverteilung unterschiedliche Transistor Kenndaten im Bauteil. Auffallend ist, dass nur das Copolymer, welches nach der Suzuki-Kupplung dargestellt ist (kein Zinn enthaltend) die besten Bauteileigenschaften liefert. Dies lässt die Vermutung zu, dass die funktionellen Endgruppen bei den restlichen Polymeren als Folge der Stille-Bedingungen einen Anteil an Zinn enthalten, welcher den Ladungstransport vermutlich stört. Somit wird mit **P-5-Stille** mit einem Zinngehalt von 2.0 % als die aktive Schicht im Bauteil eine um zwei Größenordnungen schlechtere Mobilität erreicht, als mit dem Copolymer **P-5-Suzuki** (Zinngehalt 0%).



**Abb. 41:** Vergleich der Transferkennlinien von a) **P-5-Stille gereinigt** (Zinngehalt = 0.8 %) und b) **P-5-Stille** (Zinngehalt = 2.0 %).

Eine Reihe von Ansätzen ist in der Literatur beschrieben, die zum Abfangen der Zinn-Reste in den Polymeren dienen sollen.<sup>[51, 179-181]</sup> Ein Ansatz ist die Aufarbeitung der Polymere mit KF.<sup>[182]</sup> Die chromatographische Aufreinigung des Polymers **P-5-Stille** mit KF-Silicagel (10 % KF) als die stationäre Phase führt zu einer Erniedrigung des Zinngehaltes von

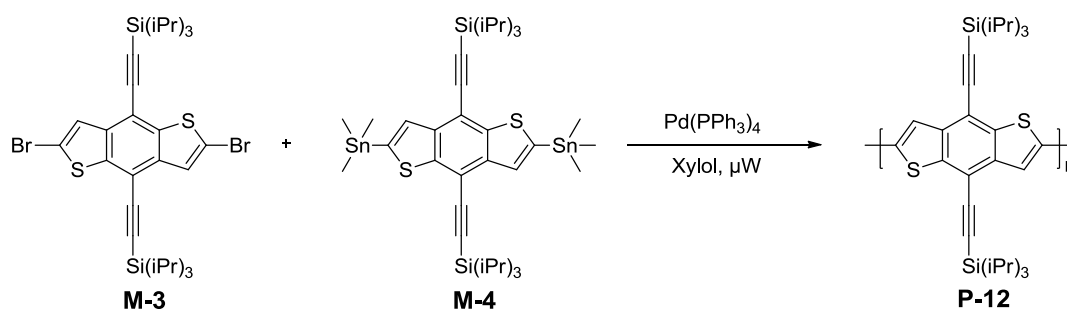
2.0 zu 0.8 %. Der resultierende geringere Zinngehalt führt im Bauteil ebenfalls zu einer Mobilitätsverbesserung von  $5 \times 10^{-4}$  zu  $0.003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Abb. 41).

Gemäß den Erwartungen sind die hohen Reinheitsgrade der Materialien unabdingbar für gute Transistorleistungen. Leider ist eine vollständige Entfernung der Zinn-Reste im Polymer, trotz mehrfacher Säulen und Ausfällen etc. nicht möglich gewesen. So kann keine Auskunft darüber gemacht werden, ob allein Zinn als Fallenzustände im Bauteil dienen oder noch andere Parameter den Ladungstransport negativ beeinflussen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Stille-Reaktion wegen den endständigen  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen ( $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei ca. 0.48 ppm) in der Polymerkette, bereits mit einem Zinngehalt  $> 0.6 \%$ , den Ladungstransport entlang der Polymerkette negativ beeinflussen. Wegen der schwierigen Aufarbeitung und der Entfernung dieser „aktiven“ Endgruppen, ist es wichtig andere Polymerisationsmethoden heranzuziehen. So können mit Ausnahme der Chinoxalin-Copolymere alle anderen Copolymere über die Suzuki-Polykondensation erhalten werden. Die Suzuki-Reaktion ist für die Synthese der TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere ungeeignet, weil die starke Base zu einer hydrolytischen Etherspaltung führen würde.

## 5.5 TIPS-BDT in der Seitenkette

Eine Alternative zu den vollständig  $\pi$ -konjugierten Hauptkettenpolymeren bilden die nichtkonjugierten Seitenkettenpolymere. Das Homopolymer von TIPS-BDT wird aus den Monomeren **M-3** und **M-4** nach der Stille-Polykondensation synthetisiert (Abb. 42). Aufgrund der Steifigkeit der TIPS-BDT-Einheit, führte die Polymerisation lediglich zu schwer löslichen Oligomeren.

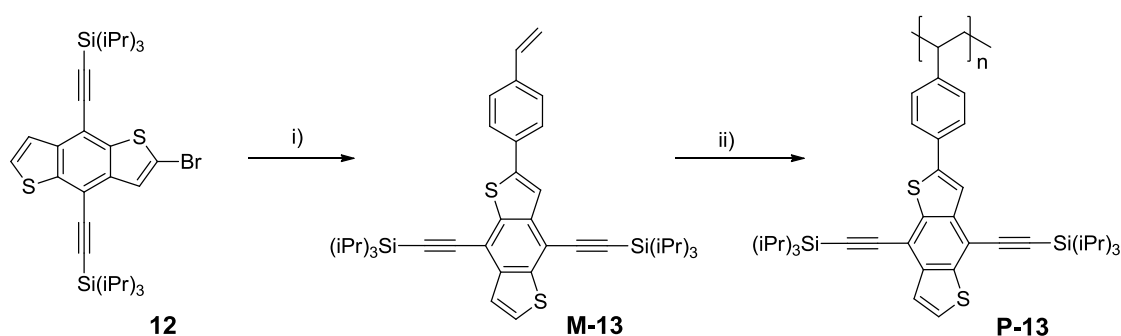


**Abb. 42:** Synthese des TIPS-BDT-Homopolymers: Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzodithiophen)} (**P-12**).

Um die Vorteile der planaren TIPS-BDT-Einheit zu nutzen, wird in diesem Abschnitt der Versuch unternommen, sie als Seitenkettenpolymer aufzubauen. Als Trägermaterial wird Styrol gewählt, welches ein inertes Verhalten aufweist und z.B. im Bereich der Lochleiter für OLEDs insbesondere für Triarylamine eingesetzt wird. Über eine freie radikalische Reaktion des Styrol-basierten Monomers, kann das gewünschte Polymer synthetisiert werden. Ein Vorteil dieser Polymerisation gegenüber der Suzuki- und Stille-Polymerisation ist die Abwesenheit von Metallkatalysatoren, für deren Entfernung aus dem Polymer enorme Aufarbeitungsprozesse erforderlich sind. Desweiteren werden keine „Endcapper“ benutzt, um mögliche funktionelle End-Gruppen an den Polymerketten abzufangen, da diese zum Teil den Ladungstransport stören. Um die TIPS-BDT-Einheit als Seitenkettenpolymer an Styrol zu realisieren, wird zunächst diese Einheit gezielt funktionalisiert. Dazu wird die TIPS-BDT-Einheit über eine Kreuzkupplung mit dem funktionellen Styrol geknüpft. Neben der Darstellung des Styrol-funktionalisierten TIPS-BDTs als Monomer soll über eine freie radikalische Reaktion das Monomer in der Seitenkette polymerisiert und auf seine Eigenschaften im Bauteil untersucht werden.

### 5.5.1 Synthese und Charakterisierung

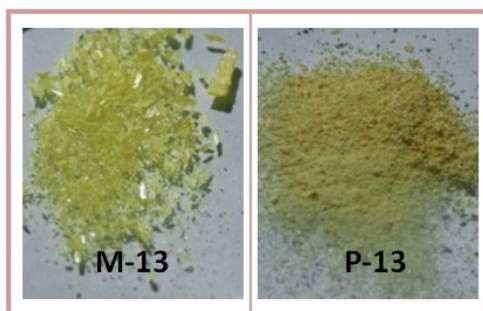
Eine selektive Monobromierung von TIPS-BDT wird durchgeführt. Die Darstellung erfolgt analog zu Dibromierung über eine elektrophile Substitution mit Tetrabrommethan, wobei hier die Reaktion in der Kälte zwischen  $-78 - (-60) \text{ } ^\circ\text{C}$  stattfindet. Nebenprodukte wie das Dibromderivat werden mittels Flash-Chromatographie getrennt und das Monobromderivat des TIPS-BDT **12** wird mit einer Ausbeute von 41 % als weißes Pulver erhalten.



**Abb. 43:** Syntheseroute des Styrol basierten Monomers 2-(4-Vinylphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl-ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**M-13**) und Polymers Poly{4-(2-(4,8-bis(triisopropylsilyl-ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)styrol)} (**P-13**) mit i) *p*-Vinylbenzenboronsäure, THF/Toluol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 24 h bei 80 °C, ii) THF, 2 mol% AIBN, 60 h bei 50 °C.

Mit der Suzuki-Kupplung von *p*-Vinylbenzenboronsäure und Monobrom TIPS-BDT **12** wird das Monomer **M-13** als hochkristalline gelbe Substanz hergestellt. Anschließend wird es über die freie radikalische Reaktion mit AIBN (2 mol%) als Initiator in THF polymerisiert. Nach der Polymerisation wird das Polymer durch mehrfaches Ausfällen in MeOH und anschließender Soxhlet-Extraktion mit Aceton entmonomerisiert bzw. vom Rest-Initiator befreit und mit einer Ausbeute von 88 % als gelbliches Pulver erhalten.

Das Molekulargewicht des Seitenkettenpolymers **P-13** wird zu  $M_n = 12457 \text{ g/mol}$  mit  $PD = 2.37$  bestimmt und ist vergleichbar mit den Styrol basierten Polymeren.<sup>[183]</sup> Die Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Polymerisation des Monomers zum gewünschten Seitenkettenpolymer. Wie in den fotografischen Aufnahmen in Abb. 44 verdeutlicht, wird ein kristallines Monomer durch die Polymerisation in eine amorphe Substanz überführt.



**Abb. 44:** Fotografische Aufnahmen von Styrol-basierten TIPS-BDT Monomer **M-13** und Polymer **P-13**.

Beide Materialien sind gute Filmbildner und können aus Lösung im OFET als aktive halbleitende Schichten aufgebracht und miteinander verglichen werden.

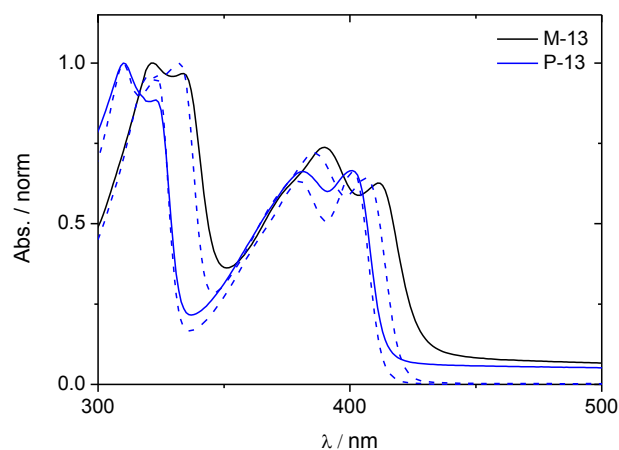
### 5.5.2 Physikalische Eigenschaften

In der Literatur ist bekannt, dass funktionalisierte Styrolmonomere, thermisch induziert über eine sogenannte Autopolymerisation in das gewünschte Polymer überführt werden können.<sup>[184, 185]</sup> Um diese Eigenschaft für das Monomer zu untersuchen, werden DSC-Messungen durchgeführt. Den Erwartungen entsprechend, wird für das Monomer nach einem intensiven endothermen Peak ein breiter exothermer Peak verzeichnet. Das Monomer wird nach dem Schmelzvorgang autopolymerisiert, was bei ca. 200 °C anfängt und bis ca. 250 °C andauert. Mittels GPC-Untersuchungen konnte die Autopolymerisation bestätigt werden. Für den löslichen Anteil wurden vergleichbare Molgewichte ( $M_w = 31719$  g/mol) wie für **P-13** erhalten, wobei die Uneinheitlichkeit nach der Autopolymerisation deutlich größer ausfiel. Für das Polymer **P-13** werden keine Phasenumwandlungen zwischen 0 – 300 °C beobachtet, was für ein amorphes Verhalten des Polymers spricht. Ein Glasübergang in diesem Bereich wird ebenfalls nicht beobachtet.

Die Polymerisation kann durch eine einfache thermische Nachbehandlung ohne Zusatz von Initiatoren erfolgen. Der Vorteil der Autopolymerisation gegenüber der freien radikalischen Polymerisation liegt darin, dass keine Initiator-Reste im Film vorhanden sind, die den Ladungstransport auf irgendeine Weise stören könnten.

Das Polymer absorbiert in Lösung und im Film gleich stark. Es ist keine Verschiebung der Absorptionsmaxima von Lösung zum Film zu erkennen. Für das Monomer wird eine geringe bathochrome Verschiebung von nur 5 nm ermittelt. Allgemein wird aber aus den Absorptionsspektren deutlich, dass die Absorption des Monomers verglichen mit dem

Polymer um 11 nm bathochrom verschoben ist. Die Rotverschiebung ist zwar nicht sehr groß, dennoch deutet sie auf eine bessere Anordnung des Monomers im Vergleich zu dem Seitenkettenpolymer im Festkörper hin. Das kann auch damit begründet sein, dass das Monomer kristallin ist, während das Polymer amorphe Eigenschaften aufweist.



**Abb. 45:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren von **M-13** und **P-13** im Film (durchgezogene Linie) und in Lösung (gestrichelte Linie).

### 5.5.3 OFET-Eigenschaften

Sowohl das Monomer als auch das Seitenkettenpolymer werden im OFET auf ihre Halbleitereigenschaften als Lochleiter untersucht. Dazu werden sie aus einer 1 wt% Chlorbenzol-Lösung mittels Rotationsbeschichtung auf das flexible PET-Substrat als Dünnschichtfilme aufgebracht und die OFETs analog zu Kap. 5.4 präpariert.

**Tab. 14:** OFETs Kenndaten des Styrol basierten TIPS-BDT Monomers **M-13** und Polymers **P-13**.

SM/Polymer	LM <sup>[a]</sup>	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	I <sub>On</sub> /I <sub>Off</sub>	U <sub>T</sub> [V]
<b>M-13</b>	CB	$3 \times 10^{-3}$	$10^3$	-43
<b>P-13</b>	CB	$6 \times 10^{-5}$	8	-50

[a] Präparationsparameter bei der Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol (CB): 30 s @ 1200 rpm

Die organischen Halbleiterfilme sind für beide Materialien homogen und es wird für beide Materialien ein charakteristisches Transistorverhalten als aktive Halbleiterschichten im OFET

festgestellt. Transistoren aus dem Monomer weisen im Vergleich höhere Lochmobilitäten als aus dem Polymer auf. Die höchste Mobilität für das Monomer wird zu  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für das Polymer zu  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berechnet. Mit dem Anbringen der TIPS-BDT Einheit im Seitenkettenpolymer wird keine Verbesserung der Packungsordnung der Polymerketten erzielt, wobei die berechnete Mobilität für das Polymer in der gleichen Größenordnung liegt wie die Mobilität von Styrol-basierten Lochleitern.<sup>[5, 186]</sup>

Basierend auf diesen Ergebnissen können natürlich durch Strukturmodifizierungen wie z.B. der Copolymerisation mit anderen Styroleinheiten und/oder der Optimierung in der Bauteil-Prozessierung das Transistorverhalten verbessert werden.

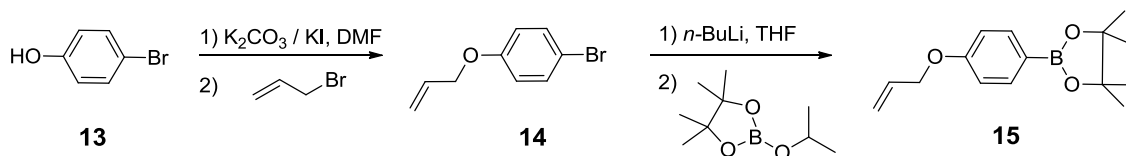
## 6. NIEDERMOLEKULARE TIPS-BDT-DERIVATE

Niedermolekulare organische Verbindungen mit einem ausgeprägten  $\pi$ -Elektronensystem, sogenannte „small molecules“ (SM), finden wegen ihrer Monodispersität und ihrer hohen Reinheit ebenfalls Anwendungen in der Organoelektronik. Um die genannten Vorteile zu nutzen, sollen neben den Polymeren auch solche organolösliche kleine Moleküle basierend auf die TIPS-BDT Einheit hergestellt und in OFETs untersucht werden. Wegen der kurzen  $\pi$ -Konjugationslänge des Drei-Ringsystems werden im Bauteil mit reinem TIPS-BDT keine charakteristischen OFET-Kennlinien gemessen. Daher werden über  $\sigma$ -Bindungen verschiedene Arylene wie z.B. Thiophen, Benzen und Fluoren als Endgruppen an das TIPS-BDT in der 2,6-Position geknüpft. Somit wird einerseits die  $\pi$ -Konjugationslänge vergrößert und andererseits die Packungsordnung der kleinen Moleküle auf molekularer Ebene verändert. Verschieden funktionalisierte Arylene werden über Suzuki- oder Stille-Reaktion an das TIPS-BDT geknüpft. Die Aryl Endfunktionalisierung soll anhand der Aromaten Thiophen und Benzen zunächst über eine einfache  $\sigma$ -Bindungen erfolgen. Zudem werden die Arylene mit thermisch aktiven Gruppen wie Allyl bzw. Vinyl funktionalisiert, die bei der Nachbehandlung der Bauteile durch Tempern Vernetzungsreaktionen eingehen sollen. Mit diesem Zusatzschritt wird eine stabile Halbleiterschicht aufgebaut, die möglicherweise den Ladungstransport positiv beeinflusst. Desweiteren soll der Einfluss eines endständigen Fluor-Atoms in diesem System untersucht werden. Eine zusätzliche Verlängerung der Konjugationslänge wird über das fusionierte Ringsystem Fluoren einerseits und mit dem 4-Thienyl-benzen andererseits erreicht. Mit den gezielten Strukturmodifizierungen soll der Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften untersucht und diskutiert werden.

### 6.1 Synthese der Ausgangsverbindungen der Arylene

Das *p*-Allyloxyphenylborolan (**15**) wird über zwei Stufen dargestellt (Abb. 46). Zuerst wird das *p*-Bromphenol (**13**) über eine Williamson-Ethersynthese in das *p*-Allyloxybrombenzol (**13**) überführt und nach Lithiierung mit *n*-BuLi durch eine elektrophile Substitution mit Isopropoxytetramethyldioxaborolan zum gewünschten Borolan **15** umgesetzt.



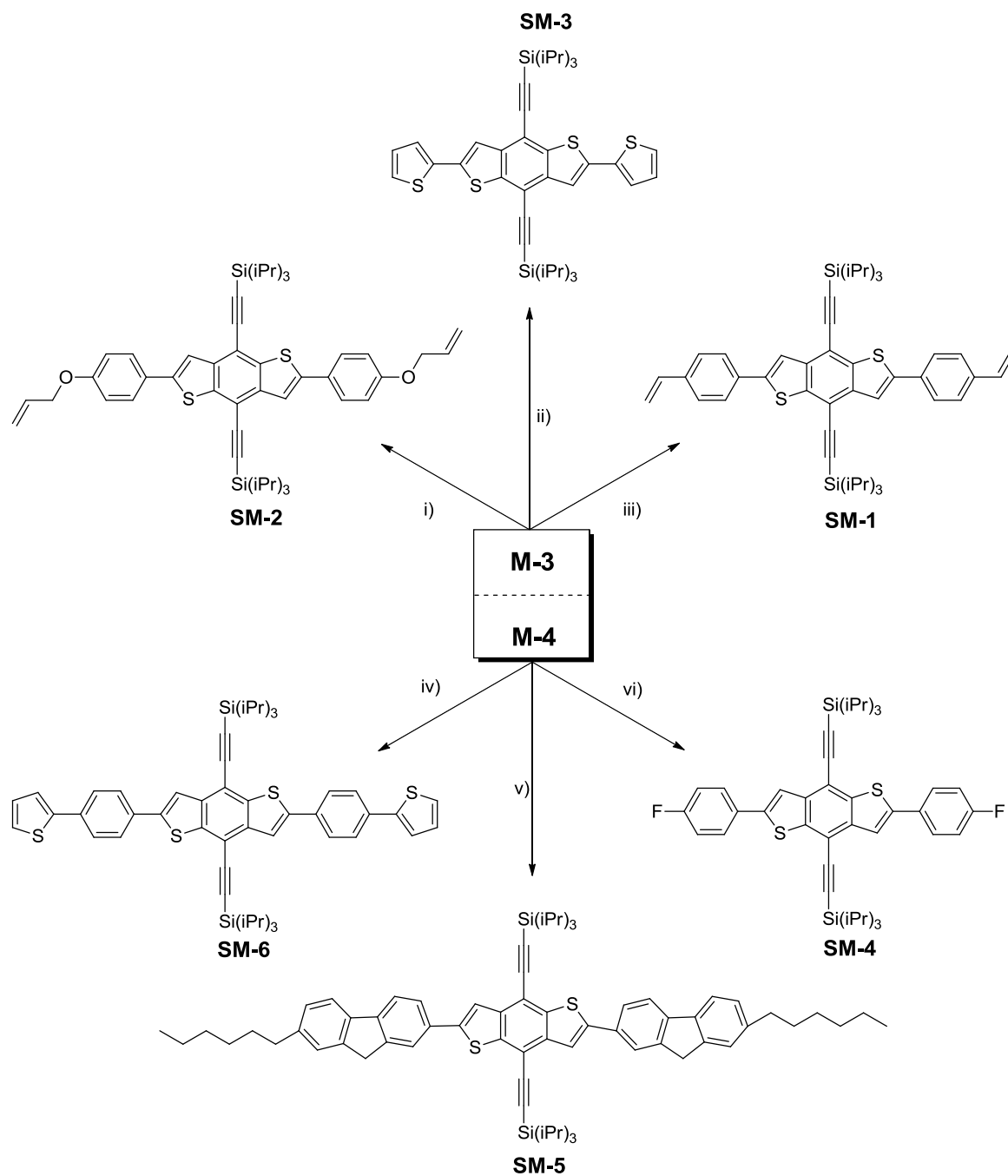


**Abb. 46:** Synthese von *p*-Allyloxyphenylborolan (**15**).

Alle anderen Arylenbausteine wurden kommerziell bezogen und ohne weitere Aufarbeitung direkt zur Reaktion gebracht.

## 6.2 Synthese der niedermolekularen Verbindungen und Charakterisierung

Während die Verbindungen **SM-1**, **SM-2** und **SM-3** nach der konventionellen Suzuki-Methode hergestellt werden, werden **SM-4**, **SM-5** und **SM-6** über die mikrowelleninduzierte Stille-Methode erhalten. Die Aufarbeitung der kleinen Moleküle erfolgt mittels Säulenchromatographie und/oder durch mehrfache Umkristallisation (s. Experimentelles). Sowohl die Elementaranalysen als auch die  $^1H$ -NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Synthese der gewünschten Verbindungen mit Ausbeuten von 31 bis 88 % in analytisch reiner Form. **SM-1**, **SM-2**, **SM-3** und **SM-4** sind bereits bei Raumtemperatur in Chloroform gut löslich, dagegen sind **SM-5** und **SM-6** erst bei erhöhten Temperaturen vollständig löslich. Die Ursache der erschwerten Löslichkeit bei den letzteren Verbindungen liegt vermutlich in der vergrößerten  $\pi$ -Konjugationslänge. Diese wird im **SM-6** durch den Einbau von 4-Thienylbenzenen und im **SM-5** durch Hexyl substituierten Fluoren in den 2,6-Positionen von TIPS-BDTs erreicht.

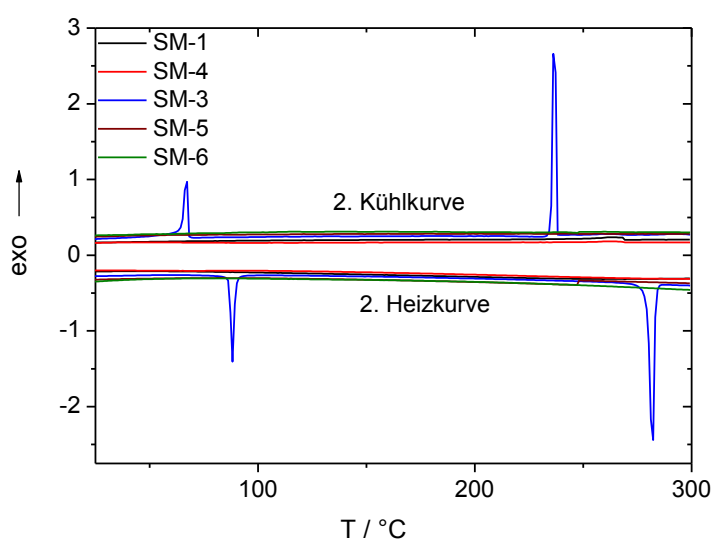


**Abb. 47:** Synthese der niedermolekularen Benzodithiophene: 2,6-Bis(4-vinylphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-1**), 2,6-Bis(4-allyloxyphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-2**), 2,6-Bis(thiophen-2-yl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-3**), 2,6-Bis(4-fluorophenyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-4**), 2,6-Bis(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-5**) und 2,6-Bis(4-thiophen-2-yl-phenyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (**SM-6**)

mit i) *p*-Allyloxyphenylborolan, THF/Toluol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 24 h bei 80 °C, ii) 2-Tributylstannyllthiophen, Xylol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, μW, iii) *p*-Vinylbenzenboronsäure, THF/Toluol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 24 h bei 80 °C, iv) 2-(4-Bromphenyl)thiophen, Xylol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, μW, v) 2-Brom-7-hexylfluoren, Xylol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, μW, vi) 1-Brom-4-fluorbenzol, Xylol, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, μW.

### 6.3 Thermische Eigenschaften

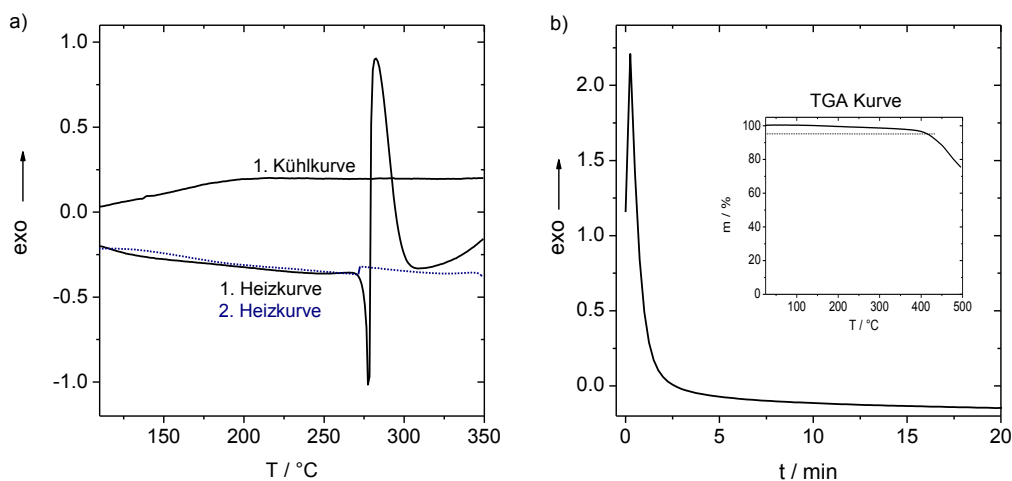
DSC-Thermogramme der niedermolekularen Verbindungen werden aufgenommen, um ihr thermisches Verhalten zu charakterisieren. Die kleinen Moleküle **SM-1**, **SM-2** und **SM-4** haben das gleiche Grundgerüst und können miteinander verglichen werden. Sie unterscheiden sich durch die Substituenten an dem endständigen Phenylring, wobei **SM-1** mit Vinyl-, **SM-2** mit Allyloxy- und **SM-4** mit Fluor-Gruppen funktionalisiert sind. **SM-1** und **SM-4** zeigen ähnliches thermisches Verhalten und es werden keine Phasenumwandlungen bis zu 300 °C beobachtet (Abb. 48).



**Abb. 48:** DSC-Thermogramme niedermolekularer Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1**, **SM-3**, **SM-4**, **SM-5** und **SM-6**.

Im Gegensatz zu **SM-1** zeigt **SM-2** einen großen endothermen Peak bei 278 °C gefolgt von einem stark exothermen Peak bei 281 °C. Diese Phasenumwandlung ist charakteristisch für eine thermisch induzierte Vernetzungsreaktion.<sup>[184]</sup> Hierbei werden die Allyloxy-Gruppen unmittelbar nach dem Schmelzvorgang thermisch vernetzt, so dass in der zweiten Heizkurve beide Peaks verschwinden. Eine Isotherme von **SM-2** wird bei 290 °C aufgenommen, um die Zeitabhängigkeit der Vernetzungsreaktion zu untersuchen. Wie aus der Isotherme in Abb. 49 ersichtlich, setzt die Vernetzung bereits nach kurzer Zeit (5 min) vollständig ein. Zusätzlich wird mit der thermogravimetrischen Analyse der  $T_{d5}$ -Wert (Massenverlust von 5 %) zu 410 °C bestimmt. Dieses Ergebnis bestätigt, dass bei 290 °C eine Vernetzung stattfindet und keine Zersetzung von **SM-2** auftritt. Obwohl **SM-1** ebenso eine vernetzbare Vinyl-Gruppe enthält, werden bei dieser Verbindung keine Vernetzungseigenschaften beobachtet. Der

Grund liegt vermutlich darin, dass die endständige Vinyl-Gruppe direkt an das aromatische System geknüpft ist.



**Abb. 49:** DSC-Thermogramme der niedermolekularen Verbindung von TIPS-BDT **SM-2** (a) und ihre Isotherme bei 290 °C sowie die TGA-Kurve (b).

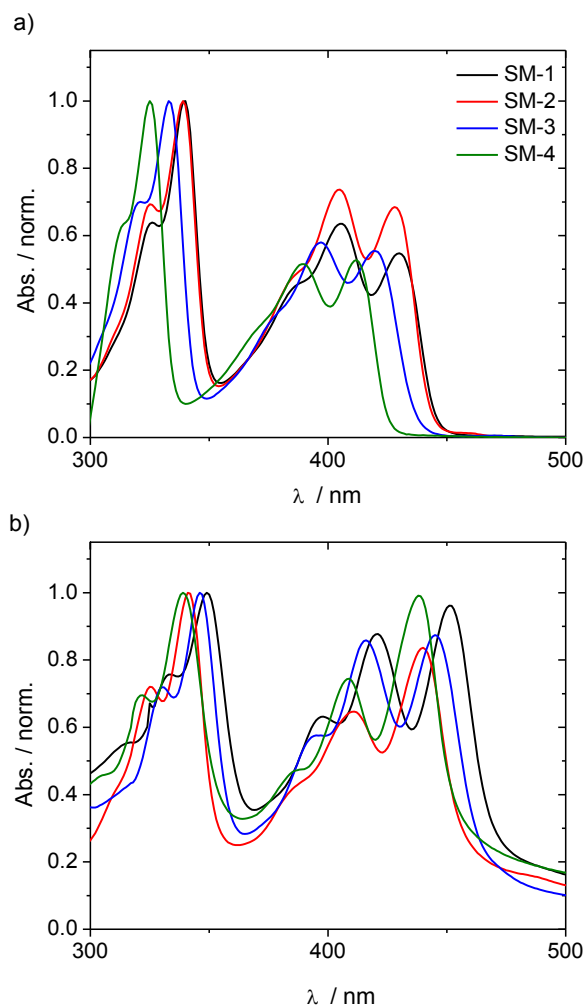
Für **SM-2** kann das Vernetzungsverhalten von Vorteil in Transistoren sein, wodurch eventuell bessere Filmeigenschaften nach dem Tempern erzielt werden können.

In **SM-3** ist die TIPS-BDT Einheit mit einem einfachen Thiophenring gekuppelt. In den DSC-Thermogrammen werden für **SM-3** zwei endotherme Peaks bei 88 °C und 282 °C (s. 2. Heizkurve in Abb. 48 ) und die dazu gehörigen exothermen Rekristallisationspeaks bei 237 °C und 67 °C (s. 2. Kühlkurve in Abb. 48) beobachtet. Bezüglich des thermischen Verhaltens kann angenommen werden, dass **SM-3** hoch kristallin ist. Darüber hinaus deuten die detektierten Phasenumwandlungen in den DSC-Thermogrammen auf flüssigkristalline Eigenschaften von **SM-3** hin. Ein ähnliches Verhalten wird auch für das Thiophenendfunktionalisierte TIPS-Anthracen beobachtet (s. TIPS-AnfT in Abb. 54).<sup>[110]</sup>

Die Konjugationslänge bei **SM-5** und **SM-6** ist durch die Kupplung von zwei Aromaten bzw. durch das kondensierte Ringsystem (Fluoren) vergrößert. Beide Verbindungen sind thermisch stabil und zeigen weder ein endo- noch ein exothermes Verhalten in der DSC in dem Temperaturbereich von 25 - 300 °C (Abb. 48).

## 6.4 Optische und Elektrochemische Eigenschaften

In Abb. 50 sind die UV/VIS-Spektren von **SM-1**, **SM-2**, **SM-3** und **SM-4** sowohl im Film als auch in Lösung dargestellt. Wie aus den Spektren ersichtlich, zeigen alle vier Verbindungen in Lösung und im Film Absorptionsbanden mit einer ausgeprägten Schulter in dem Bereich von 300 und 500 nm.



**Abb. 50:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1**, **SM-2**, **SM-3** und **SM-4** in Lösung (a) und im Film (b).

Die Größe einer bathochromen Verschiebung ist in folgender Reihenfolge zu beobachten: **SM-4** < **SM-2** < **SM-1** / **SM-3**. Die Rotverschiebung ist für **SM-1**, **SM-2** und **SM-4** in Lösung und im Film vergleichbar. **SM-3** zeigt dagegen die niedrigste bathochrome Verschiebung. Mit der Rotverschiebung von ca. 20 nm weisen die Verbindungen **SM-1**, **SM-2** und **SM-4** auf eine verstärkte intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper und der daraus resultierenden hohen Anordnung der Moleküle im Film hin.

**Tab. 15:** Absorptionsbanden der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1** bis **SM-6** in Lösung (CHCl<sub>3</sub>) und im Film.

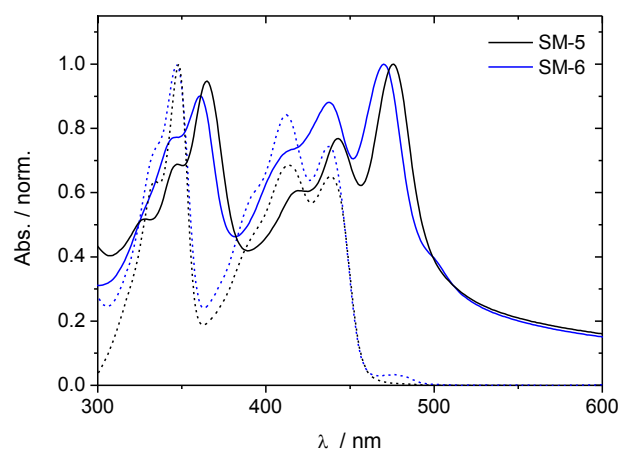
SM	$\lambda_{\max}$ [nm]	
	Lösung	Film
<b>SM-1</b>	340, 405, 430	349 ( $\Delta$ 9 <sup>[a]</sup> ), 421 ( $\Delta$ 16 <sup>[b]</sup> ), 451 ( $\Delta$ 21 <sup>[c]</sup> )
<b>SM-2</b>	333, 397, 420	341 ( $\Delta$ 8), 410 ( $\Delta$ 13), 440 ( $\Delta$ 20)
<b>SM-3</b>	339, 405, 429	346 ( $\Delta$ 7), 416 ( $\Delta$ 11), 445 ( $\Delta$ 16)
<b>SM-4</b>	325, 389, 412	339 ( $\Delta$ 14), 408 ( $\Delta$ 19), 431 ( $\Delta$ 19)
<b>SM-5</b>	348, 414, 438	365 ( $\Delta$ 17), 443 ( $\Delta$ 29), 476 ( $\Delta$ 38)
<b>SM-6</b>	347, 412, 438	361 ( $\Delta$ 14), 438 ( $\Delta$ 26), 470 ( $\Delta$ 32)

[a] Rotverschiebung vom ersten  $\lambda_{\max}$  von Lösung zum Film

[b] Rotverschiebung vom zweiten  $\lambda_{\max}$  von Lösung zum Film

[c] Rotverschiebung vom dritten  $\lambda_{\max}$  von Lösung zum Film

Die Länge des  $\pi$ -Konjugationssystems wirkt sich auch auf die Absorption der Verbindungen aus. Für die Fluoren und 4-Thienyl-benzen substituierten TIPS-BDTs, **SM-5** und **SM-6**, wird im Vergleich zu den kleinen Molekülen **SM-1** bis **SM-4** eine Rotverschiebung von ca. 40 nm im Film beobachtet. Die Absorptionsmaxima für **SM-5** und **SM-6** liegen bei 470 nm und 476 nm. Weiterhin wird bei beiden Materialien eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima bis zu 38 nm von Lösung zum Film beobachtet. Aufgrund der hohen Rotverschiebung wird eine geordnete Strukturierung dieser Materialien im Festkörper erwartet.

**Abb. 51:** Normierte UV/VIS-Absorptionsspektren der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-5** und **SM-6** im Film (durchgezogene Linie) und in Lösung (gestrichelte Linie).

Die Bestimmung der HOMO und LUMO Energielagen erfolgt über CV und ist in Tab. 16 zusammengefasst. Ein Vergleich der strukturähnlichen Verbindungen **SM-1**, **SM-2** und **SM-4** und ihr oxidatives Verhalten zeigt, dass die Allyloxy-Gruppe im Gegensatz zu der Vinyl-Gruppe zu kleineren Oxidationspotentialen führt. Die Verschiebung von 0.06 V ist minimal, so dass keine Auskunft darüber gemacht werden kann, ob der elektronenschiebende Effekt der Allylkoxy-Gruppe (größer als ihr Vinyl Analogon) einen Einfluss hat. Für **SM-1** und **SM-2** werden  $E_{\text{HOMO}}$  von -6.2 eV bestimmt. Der Effekt fällt für das fluorierte kleine Molekül **SM-4** größer aus, hier verschiebt sich das Oxidationspotential von ca. 1.5 zu 1.74 V. Daraus resultiert auch das tieferliegende  $E_{\text{HOMO}}$  für **SM-4** von -6.5 eV. Ein vergleichbares  $E_{\text{HOMO}}$  wird durch das Anbringen der Thiophene an das TIPS-BDT Gerüst für **SM-3** erhalten. Die Endfunktionalisierung mit Fluoren führt zu sehr hoch liegenden  $E_{\text{HOMO}}$  und damit zu sehr oxidationsstabilen Verbindungen, dagegen ist die HOMO Energielage von **SM-6** vergleichbar mit den Verbindungen mit einer Aryleinheit als „Endcapper“.

**Tab. 16:** Zusammenfassung der ermittelten CV-Daten der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1** bis **SM-6**.

SM	$E_{\text{ox}}$ [V] / $E_{\text{HOMO}}$ [eV] <sup>[a]</sup>	$E_{\text{red}}$ [V] / $E_{\text{LUMO}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
<b>SM-1</b>	1.52 / -6.2	-1.71 / -3.0	3.2	2.6
<b>SM-2</b>	1.46 / -6.2	-1.81 / -2.9	3.3	2.7
<b>SM-3</b>	1.74 / -6.4	-1.66 / -3.0	3.4	2.7
<b>SM-4</b>	1.78 / -6.5	-1.70 / -3.0	3.5	2.7
<b>SM-5</b>	1.36 / -6.1	-1.97 / -2.7	3.4	2.5
<b>SM-6</b>	1.66 / -6.4	-1.76 / -2.9	3.5	2.5

[a]  $E_{\text{ox}}$  Peakpotential der Oxidation vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.7)$  eV

[b]  $E_{\text{red}}$  Peakpotential der Reduktion vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.7)$  eV

Im kathodischen Bereich wird ein reversibles Reduktionsverhalten für alle Verbindungen beobachtet. Aus Tab. 16 wird ersichtlich, dass die Endfunktionalisierung mit einer Aryleinheit zu ähnlich liegenden LUMO Energielagen von ca. 3.0 eV führt. Das Reduktionspotential wird durch das elektronenziehende Fluor in **SM-4** im Vergleich zu **SM-1** nicht verschoben. Eine Verschiebung wird jedoch durch elektronenschiebende Allyloxyreste im **SM-2** zu niederen Potentialen erzielt, die zu tiefer liegenden  $E_{\text{LUMO}}$  führt. Auch im reduktiven Bereich verhält sich **SM-5** am stabilsten, denn diese lassen sich erst bei -1.97 V reduzieren. Die elektrochemische Bandlücke der niedermolekularen TIPS-BDTs befindet sich im Bereich von 3.2 – 3.5 eV. Zum Vergleich sind die optischen Bandlücken auch in Tab. 16 wiedergegeben.

Die Differenz der elektrochemischen zur optischen Bandlücke liegt für die niedermolekularen TIPS-BDT-Derivate zwischen 0.6 – 1.0 eV.

## 6.5 OFET-Eigenschaften

Alle niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDTs werden bezüglich ihrer lochleitenden Eigenschaften in OFETs untersucht. Die OFETs werden auf flexiblen PET-Folien aufgebaut und als Dielektrikum wird Cytop benutzt. Alle Bauteile werden analog zu Kap. 5.4 präpariert. Die ermittelten Kenndaten für alle Materialien sind in Tab. 17 zusammengefasst. Da die Mobilität und die On/Off-Verhältnisse stark schwanken, wird ein Wertebereich angegeben. Die ermittelte Schwellspannung ist aus dem Mittelwert der gemessenen Transistoren berechnet.

**Tab. 17:** Zusammenfassung der OFET-Kenndaten der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT von SM-1 bis SM-6.

SM	LM <sup>[a]</sup>	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	I <sub>On</sub> /I <sub>Off</sub>	U <sub>T</sub> [V]
SM-1	Tetralin	10 <sup>-4</sup> – 0.004	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>4</sup>	-24
	CB	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>3</sup>	-33
SM-2	Tetralin	10 <sup>-4</sup> – 0.003	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>4</sup>	-28
	CB	10 <sup>-4</sup> – 0.001	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>4</sup>	-30
SM-3	Tetralin	10 <sup>-5</sup> – 0.001	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>3</sup>	-32
	CB	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>2</sup>	-30
SM-4	Tetralin	0.01 – 0.03	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	-33
	CB	0.02 – 0.09	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>6</sup>	-23
SM-5	Tetralin	0.003	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>4</sup>	-3
	CB	6 x 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>5</sup>	-6
SM-6	Tetralin <sup>[b]</sup>	6 x 10 <sup>-4</sup>	5 x 10 <sup>3</sup>	-31
	CB <sup>[b]</sup>	0.002	3 x 10 <sup>4</sup>	-28

[a] Präparationsparameter bei der Rotationsbeschichtung: 30 s @ 500 rpm aus Tetralin; 30 s @ 2000 rpm aus Chlorobenzol (CB).

[b] der organische Halbleiter wird aus heißer Lösung (ca. 100 °C) appliziert

Für das Aufschleudern der organischen Filme mittels Rotationsbeschichtung werden Tetralin und Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, um eine Abhängigkeit der Leistung der Bauteile von der Prozessierung aufzuzeigen. Die beiden gewählten Lösungsmittel haben unterschiedliche Siedepunkte. Der Siedepunkt für Chlorbenzol (Sdp.: 132 °C) ist deutlich niedriger als der von Tetralin (Sdp.: 208 °C). Wegen der unterschiedlichen Verdampfung der



Lösungsmittel beim Tempern der Bauteile, kann die Kristallisation der Materialien beeinflusst werden.

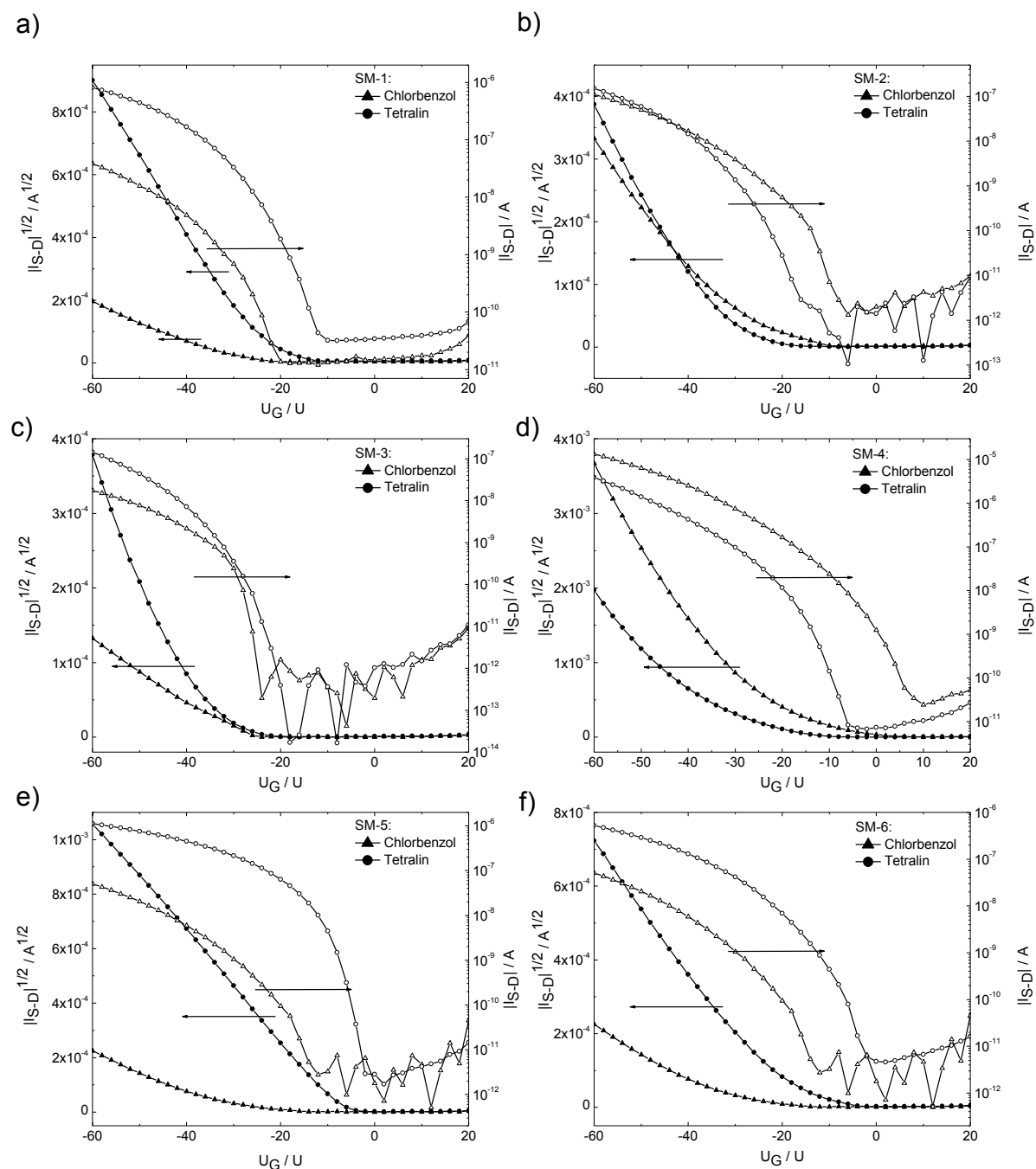
Eine Abhängigkeit der Kristallisation der kleinen Moleküle vom angewendeten Lösungsmittel wird bei allen niedermolekularen TIPS-BDTs beobachtet. Bei manchen OFETs hat die Kristallisationsänderung auch Auswirkung auf die Mobilitäten im Bauteil. Eine geringe Verbesserung der Mobilitäten aus Tetralin-Filmen im Gegensatz zu den Chlorbenzol-Filmen zeigen **SM-1**, **SM-2**, **SM-3** und **SM-5**. Für **SM-4** werden aus beiden Lösungsmitteln vergleichbare Mobilitäten erhalten. Dagegen ergeben sich für **SM-6** etwas höhere Mobilitäten aus den Chlorbenzol-Filmen. Wegen der schweren Löslichkeit erfolgt die Präparation der organischen Halbleiterschichten von **SM-6** aus heißer Chlorbenzol- oder Tetralin-Lösung (ca. 100 °C).

Ein Vergleich der OFET-Kenndaten zeigt, dass mit **SM-4** die höchste Mobilität von  $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mit einem On/Off-Verhältnis von  $10^5 - 10^6$  erreicht wird. Diese Mobilität ist somit um eine Größenordnung geringer, als das derzeit bestuntersuchte und aus Lösung prozessierte TIPS-Pentacen, welches eine Mobilität von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufzeigt. Alle anderen niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT besitzen ebenso einen p-leitenden Charakter und die berechneten Mobilitäten liegen im Durchschnitt bei  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Leider sind die Schwellspannungen mit Ausnahme von **SM-5** mit bis zu -33 V sehr hoch. Das bedeutet, dass für das Schalten der Transistoren hohe Gatespannungen notwendig sind, um einen Ladungstransport im organischen Halbleiter zu ermöglichen. Dieser Effekt kann gegebenenfalls mit einem anderen Material für das Dielektrikum oder durch die Optimierung der Prozessierungsparameter reduziert werden. Letzteres wurde z.B. durch Kalb et al.<sup>[187]</sup> untersucht. In Referenz [187] wird eine Differenz von 14 V in den On-Spannungen erhalten, wenn Einkristalle von Pentacen oder thermisch aufgedampfte Pentacen-Schichten mit Cytop als Dielektrikum verwendet werden. Dieser Unterschied resultiert somit aus der unterschiedlichen Prozessierung.

Wichtig bei den hier gezeigten OFETs ist, dass die Off-Ströme aller Transistoren in einem Bereich von  $10^{-12} - 10^{-10} \text{ A}$  liegen, so dass die Aussage getroffen werden kann, dass die Materialien höchstrein und nicht dotiert sind.

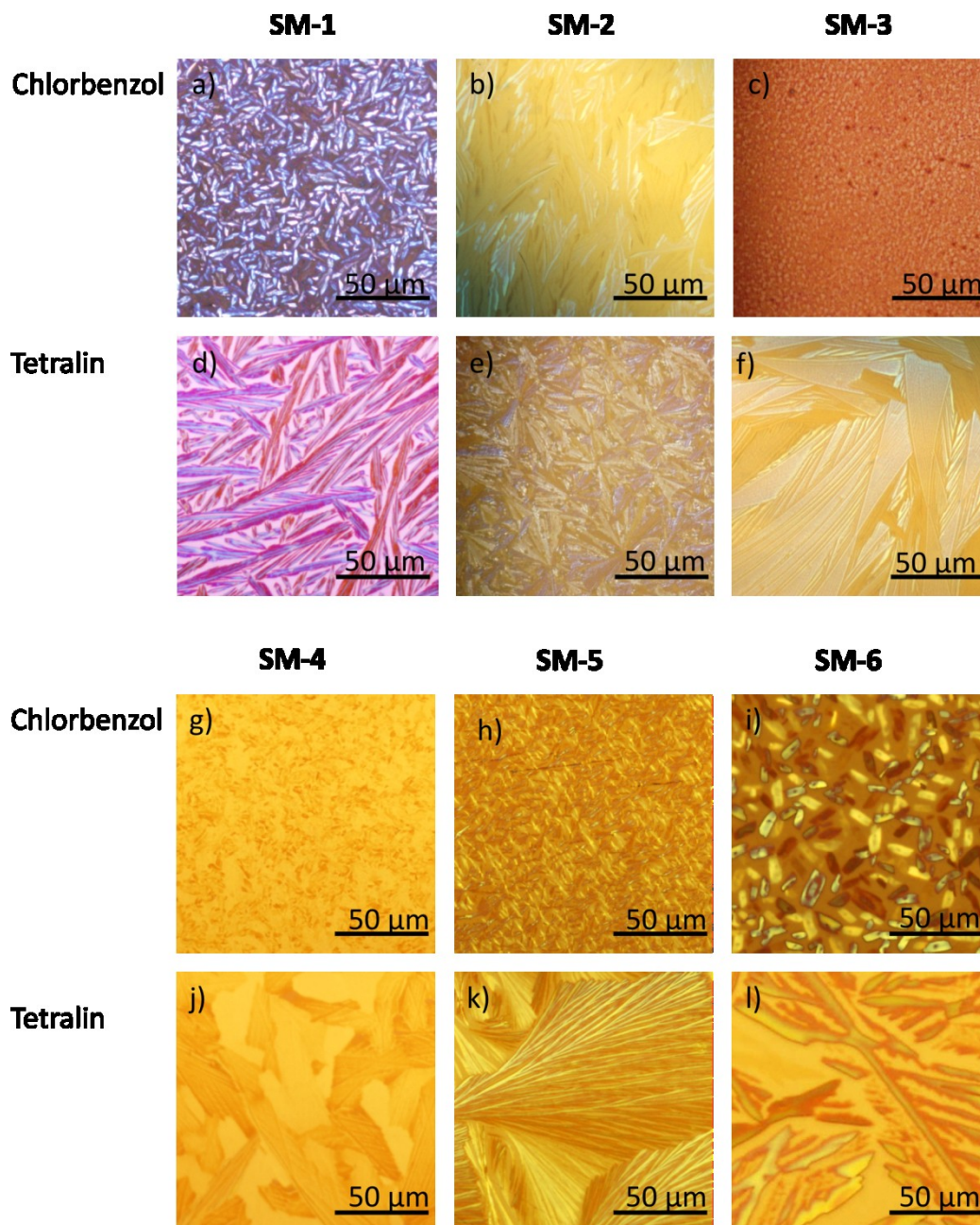
Die Transferkennlinien von **SM-1** bis **SM-6** (aufgebracht aus Tetralin und Chlorbenzol) im OFET sind in Abb. 52 dargestellt. Es ist keine Änderung in dem Verlauf der Transfercharakteristik von **SM-2** in den unterschiedlichen Lösungsmitteln zu beobachten. Zusätzlich sind die On- und die Schwellspannung für dieses halbleitende Material in den

analysierten Transistoren vergleichbar. Für **SM-3** wird ähnliches Verhalten beobachtet. Dagegen unterscheidet sich die On-Spannung der **SM-1**-OFETs um ungefähr 10 V für aus Tetralin oder Chlorbenzol präparierte organische Halbleiterschichten. Folglich wirkt sich diese Änderung auch auf die Schwellspannung aus und es werden für die aus Chlorbenzol präparierten Transistoren höhere Schwellspannungen erhalten.



**Abb. 52:** Transferkennlinien von OFETs mit den niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1** bis **SM-6** als Halbleiternmaterialien. Als Lösungsmittel werden für die Präparation der organischen Halbleiterschichten Chlorbenzol oder Tetralin verwendet.

Vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Änderungen in den On-Spannungen und Schwellspannungen werden auch für die OFETs von **SM-4** erreicht. Die Kristallisation aller Verbindungen in Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel wird mit Lichtmikroskop unter polarisiertem Licht untersucht. In Abb. 53 sind die optischen Polarisations-Lichtmikroskopaufnahmen der PFBT-behandelten Gold-Elektroden mit den organischen Filmen von **SM-1** bis **SM-6** appliziert aus Chlorbenzol oder Tetralin dargestellt.



**Abb. 53:** Optische Polarisations-Lichtmikroskopaufnahmen der niedermolekularen Verbindungen von TIPS-BDT **SM-1** bis **SM-6** auf PFBT-behandelten Goldelektroden aufgebracht aus Chlorbenzol (a-c und g-i) und Tetralin (d-f und j-l) Lösungen.

Allgemein wird eine höhere Kristallisation und größere Kristallite aus Tetralin (Abb. 53 d-f, j-l) als aus Chlorbenzol (Abb. 53 a-c, g-i) erzeugt.

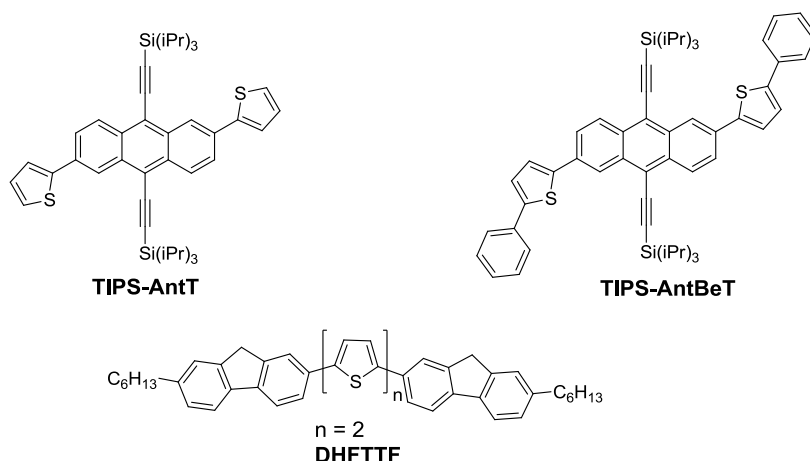
Das unterschiedliche Kristallisationsverhalten wird beispielhaft anhand von **SM-4**, welches das beste Transistorverhalten im OFET zeigt, beschrieben. Wegen den unterschiedlichen Siedepunkten von Chlorbenzol (132 °C) und Tetralin (208 °C) und den Rotationsgeschwindigkeiten bildet **SM-4** bei der Rotationsbeschichtung verschiedene Kristallitgrößen. Aus Chlorbenzol sind die Kristalle kleiner als aus Tetralin, weil durch den höher liegenden Siedepunkt und der kleineren Rotationsgeschwindigkeit die Kristalle in Tetralin mehr Zeit haben sich zu orientieren bzw. zu wachsen. Aufgrund der Morphologie der aktiven organischen Halbleiterschicht wird auch die Halbleiter/Dielektrikum-Grenzfläche beeinflusst, so dass verschiedene Schwellspannungen resultieren. Bis auf **SM-4** und **SM-6** wird mit den größeren Kristallen eine Verbesserung in der Mobilität festgestellt. Für **SM-4** und **SM-6** werden dagegen aus Chlorbenzol-Filmen vergleichsweise ähnliche bzw. höhere Mobilitäten erhalten, die auf gut geknüpfte und definierte Kristallite im Film zurückzuführen sind.

Mit den OFET-Ergebnissen kann gezeigt werden, dass bereits eine kleine Änderung der Struktur der organischen Halbleiter zu enormen Verbesserungen im Bauteil führen kann. Hierbei wird mit der Einführung von Fluor in das Molekülgrundgerüst eine Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu  $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mit einem hohen On/Off-Verhältnis bis zu  $10^6$  erreicht. Die intermolekularen Wechselwirkungen von F-F und F-S, scheinen in diesem Fall zu verbesserter Anordnung im Festkörper zu führen. Der positive Einfluss von Fluor und die daraus resultierende Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit ist auch für andere kleine Moleküle beschrieben.<sup>[101]</sup> Es gibt jedoch auch Beispiele von kleinen Molekülen, wo der Einbau von Fluor in das Molekülgerüst, nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Mobilität im OFET führt.<sup>[103]</sup>

Entgegen den Erwartungen zeigt **SM-3** die niedrigste Mobilität (s. Tab. 17). Ein Grund kann in der Nachbehandlung durch Tempern der Schicht nach der Rotationsbeschichtung von Cytop bei 120 °C liegen. Die DSC-Thermogramme geben Hinweise auf ein thermotropisches flüssigkristallines Verhalten von **SM-3**, wobei der Temperaturbereich unterhalb von 120 °C liegt.

Im Vergleich zu dem Oligofluoren-Thiophen Derivat (s. Abb. 54, DHFTTF), die von Meng et al.<sup>[85]</sup> beschrieben wurde, zeichnet sich **SM-5** durch ein höher liegendes Oxidationspotential aus, während beide Verbindungen thermisch stabil sind. Die Mobilität von **SM-5** ist mit  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sehr hoch und die Schwellspannung von -3 V sehr niedrig,

was besonders nennenswert im Hinblick auf die technische Anwendung dieses Materials ist. Mit aus der Literatur bekannten DHFTTF werden bei aus Lösung prozessierten OFETs Mobilitäten bis zu  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht. Dagegen wird durch die Applikation der organischen Schicht aus Vakuum mit anschließendem Tempern das Transistorverhalten um zwei Größenordnungen verbessert. Dieses Ergebnis verdeutlicht, wie wichtig die Parameter bei der Prozessierung sind.



**Abb. 54:** Andere in der Literatur bekannte kleine Moleküle mit einem ähnlichen Aufbau, der in dieser Arbeit dargestellten niedermolekularen TIPS-BDT-Derivate: TIPS-AntT und TIPS-AntBeT<sup>[110]</sup> sowie DHFTTF.<sup>[85]</sup>

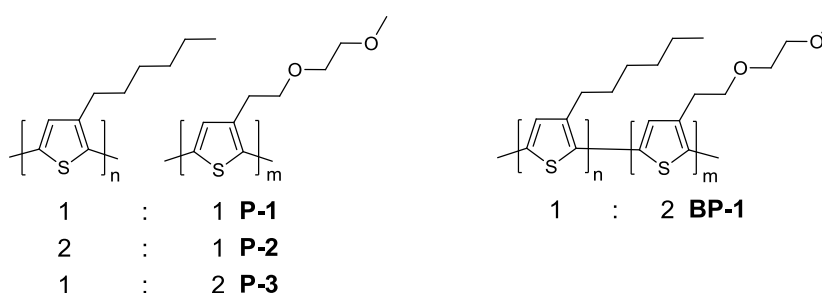
Das Einbringen von weiteren aromatischen Strukturen wie Thiophenringe an das Dibenzyl-TIPS-BDT durch  $\sigma$ -Bindungen (s. **SM-6**) führt nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Mobilität im OFET. Im Gegensatz hierzu wird mit dem TIPS-Anthracen (s. TIPS-AntBeT) und den 2-Phenylthiophen-Einheiten in den 2,6-Positionen die beste Transistorleistung ( $\mu = 0.063 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) in der Reihe der TIPS-Anthracene, die u.a. mit Thiophen und Benzothiophen-Einheiten über  $\sigma$ -Bindungen geknüpft sind, erhalten.<sup>[110]</sup>

Wie anfangs beschrieben, sollte die thermische Vernetzung der Allyloxy-Gruppe im **SM-2** zu einer Strukturierung im Film nach dem Tempern führen. Für die Vernetzung sind hohe Temperaturen von  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig, da der Schmelzpunkt von PET bei ca.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt, ist dieses als Substrat hier ungeeignet. Die Vernetzung wurde deswegen zusätzlich auf den Substraten Glas und Silizium durchgeführt. Beide Oberflächen erwiesen sich als ungeeignet, weil keine homogenen organischen Halbleiterfilme auf sie aufgebracht werden konnten. Die Ursache liegt hierbei in der schlechteren Benetzung der organischen Halbleiterlösungen auf diesen Substratoberflächen, vermutlich bedingt durch die veränderten Oberflächenenergien.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

Während sich P3HT im Bereich der halbleitenden polymeren Materialien besonders gut bewährt hat, werden mit TIPS-Pentacen derzeit die höchsten Mobilitäten für aus Lösung prozessierte OFETs erreicht. Das Ziel dieser Arbeit war es, neue aus Lösung prozessierbare organische Materialien auf Basis von Thiophen und Benzodithiophen-Bausteinen erstmalig zu synthetisieren und ihre Anwendung als aktive lochleitende Halbleiterschichten in organischen Feldeffekttransistoren zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wird durch eine gezielte Modifikation des Thiophengrundgerüsts eine neue Comonomer-Einheit für die Synthese von Polythiophen basierten Copolymeren erfolgreich dargestellt. Die hydrophoben Hexylgruppen in der 3-Position des Thiophens wurden teilweise durch hydrophile 3,6-Dioxaheptylgruppen ersetzt. Über die Grignard-Metathese nach McCullough werden statistische Copolymere mit unterschiedlichen molaren Anteilen vom hydrophoben Hexyl- und hydrophilen 3,6-Dioxaheptylgruppen 1:1 (**P-1**), 1:2 (**P-2**) und 2:1 (**P-3**) erfolgreich hergestellt. Auch die Synthese eines definierten Blockcopolymeres **BP-1** durch sequentielle Addition der Comonomere konnte realisiert werden (Abb. 55).

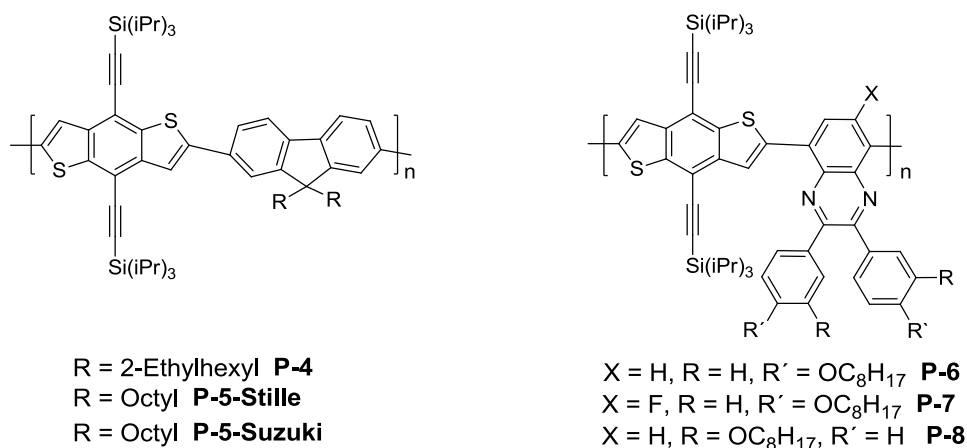


**Abb. 55:** Struktur der statistischen Copolythiophene P(3HT-*co*-3DOHT) und des Blockcopolymeres P(3HT-*b*-3DOHT).

Die Einführung der hydrophilen Seitenkette in das Polymerrückgrat stört die Mikrostrukturierung von reinem P3HT nicht und es werden mit diesen Seitenketten ebenso semikristalline Polymere erhalten. Optische und elektrochemische Eigenschaften der neuartigen Copolymere sind vergleichbar mit P3HT. Mit allen Copolymeren wird ein charakteristisches Transistorverhalten in einem Top-Gate/Bottom-Kontakt Aufbau erhalten.

Dabei werden mit **P-1** als die aktive Halbleiterschicht im Bauteil, PMMA als Dielektrikum und Silber als Gate-Elektrode Mobilitäten von bis zu  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  erzielt. Als Folge der optimierten Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter wird eine Verbesserung der Luftstabilität der Transistoren über mehrere Monate festgestellt.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Benzodithiophen basierte organische Materialien hergestellt. Auf Basis des derzeit meist untersuchten TIPS-Pentacens mit der höchsten Leistung in OFETs für aus Lösung prozessierte Bauteile, wird in dieser Arbeit das kondensierte Ringsystem des Grundkörpers verkleinert. Die Reduzierung des kondensierten Ringsystems diente dazu, diese neue Grundeinheit in Polymere einzubauen sowie über  $\sigma$ -Bindungen mit anderen aromatischen Systemen zu verknüpfen. Damit konnten organolösliche Materialien erhalten werden. Für die Synthese der neuartigen Benzodithiophen-Derivate wird die Schlüsselverbindung TIPS-BDT in guter Ausbeute dargestellt. Die Difunktionalisierung von TIPS-BDT in den 2,6-Positionen ist über eine elektrophile Substitution zugänglich. Auf diesem Weg werden sowohl die Dibrom- als auch die Distannyl-Monomere von TIPS-BDT in guten Ausbeuten und in analytisch reinsten Form isoliert. Zunächst werden mit der Stille-Reaktion alternierende Copolymere mit alkylierten Fluoren- und Chinoxalin-Einheiten realisiert (Abb. 56).



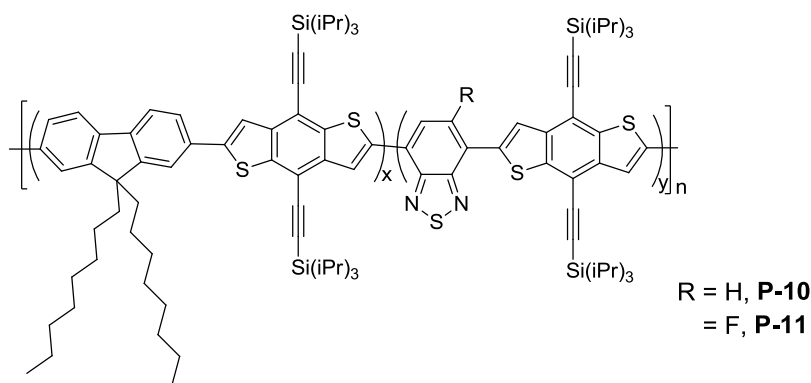
**Abb. 56:** Struktur der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren- sowie der TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere.

Alle neuartigen Copolymere zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, hohe thermische Stabilität und durch gute Filmbildungseigenschaften aus. Desweiteren sind alle Copolymere mit HOMO Energielagen höher als  $-6.3$  eV, verglichen mit den Thiophen basierten Copolymeren (**P-1** bis **P-3**) sehr

oxidationsstabil. Eine vollständige Entfernung des Rest-Zinngehaltes aus den Copolymeren, die über die Stille-Kupplung dargestellt worden sind, war nicht möglich.

Diese Copolymere zeigen amorphes Verhalten in den Halbleiterschichten in OFETs auf und es werden Mobilitäten bis zu  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht. Eine Abhängigkeit der Bauteil-Leistung von dem Zinngehalt-Rest im Polymer konnte nachgewiesen werden. Ein Zinngehalt von über 0.6 % kann enormen Einfluss auf die Mobilität ausüben, da die funktionellen  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen als Fallenzustände wirken können. Alternativ wird das alternierende TIPS-BDT/Fluoren-Copolymer **P-5-Stille** nach der Suzuki-Methode hergestellt. Mit **P-5-Suzuki** als die aktive organische Halbleiterschicht im OFET wird die höchste Mobilität von  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erzielt. Diese Mobilität ist somit um zwei Größenordnungen höher als bei **P-5-Stille**, da die Fallenzustände in diesem Fall minimiert werden und folglich der Ladungstransport verbessert wird.

Sowohl das Homopolymer **P-12** als auch das Copolymer mit dem aromatischen Akzeptor Benzothiadiazol **P-9** führen zu schwer löslichen Polymeren. Aus diesem Grund wurden einerseits Terpolymere aus TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Einheiten **P-10** und **P-11** aufgebaut (s. Abb. 57) und andererseits wurde versucht die TIPS-BDT-Einheit in die Seitenkette des Styrols einzubringen.



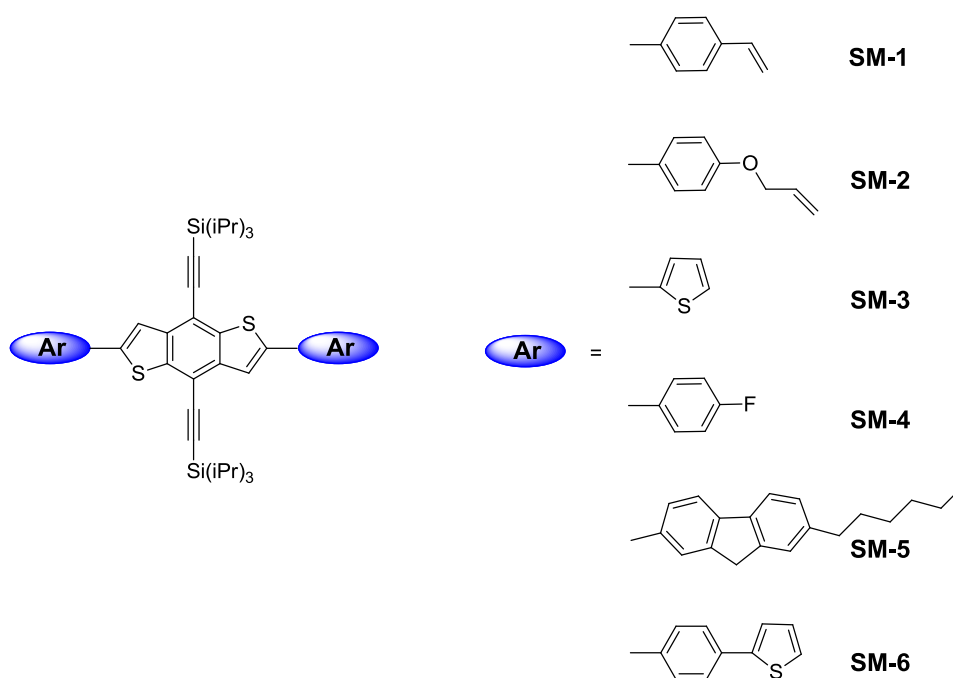
**Abb. 57:** Struktur der alternierenden TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere.

Mit der Einführung von Benzothiadiazol in die Hauptpolymerkette werden insbesondere die Absorptions- und die elektrochemischen Eigenschaften beeinflusst. Im Vergleich zu dem TIPS-BDT/Fluoren-Copolymer reicht die Absorption als Folge der Rotverschiebung bis in den sichtbaren Bereich und die Energielage von LUMO wird zu niederen Werten verschoben. Eine Verbesserung der Leistung in den Bauteilen wird jedoch nicht festgestellt. Die



erstmalige Synthese von TIPS-BDT als Seitenkettenpolymer an Styrol **P-13** war erfolgreich und führte zu einem löslichen und amorphen Polymer mit vergleichbaren Mobilitäten von Styrol basierten Polymeren ( $\mu = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) im OFET.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese von niedermolekularen organolöslichen Benzodithiophen-Derivaten. Über Suzuki- und Stille-Reaktionen war es erstmals möglich, verschiedenartige aromatische Systeme über eine  $\sigma$ -Bindung an TIPS-BDT in den 2,6-Positionen zu knüpfen (Abb. 58). Die UV/VIS-Untersuchungen ergaben, dass die Absorption durch die Verlängerung der  $\pi$ -Konjugationslänge bathochrom verschoben wurde. Darüber hinaus war es möglich, thermisch vernetzbare Gruppen wie Allyloxy in das Molekülgerüst einzubauen. Der Einbau von F-Atomen in das Molekülgerüst führte zu einer verstärkten Packungsordnung in dem Fluorbenzen funktionalisierten TIPS-BDT (**SM-4**) im Festkörper mit sehr guten elektronischen Eigenschaften im OFET, wobei Mobilitäten bis zu  $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht wurden.



**Abb. 58:** Struktur der niedermolekularen TIPS-BDT-Derivate.

Mit dieser Arbeit wird somit eine neue Materialklasse auf Basis von Benzodithiophen mit halbleitenden Eigenschaften zur Anwendung in OFETs vorgestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen als Grundlage für die weitere Optimierung dieser Materialklasse dienen.

## 8. AUSBLICK

Im Hinblick auf die erfolgreiche Synthese von neuen organischen Halbleitermaterialien ist das „molecular design“ sehr wichtig. Insbesondere muss die Auswahl der löslichkeitsvermittelnden Gruppen so gewählt werden, dass das resultierende Material, ob Polymer oder kleines Molekül, aus Lösung prozessiert werden kann. Desweiteren können funktionelle Gruppen wie F-Atome ebenfalls die Packung der Materialien auf molekularer Ebene verbessern. Weiterführend zu den erhaltenen Ergebnissen in dieser Arbeit werden im Folgenden mögliche neue Materialien vorgestellt, die interessant in ihrer Anwendung als die aktive Schicht in OFETs sein könnten:

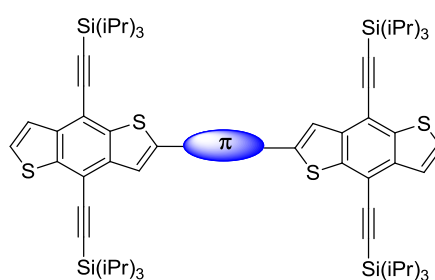
1) Um das Problem der funktionellen Endgruppen, speziell der  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen in den Polymeren, die einen negativen Einfluss auf die Bauteil-Leistung ausüben, zu umgehen, können über die „Direkte“ Aryl-Aryl-Verknüpfung<sup>[188]</sup> mittels Übergangsmetall katalysierte Polykondensation alternierende Copolymere synthetisiert werden. Diese neue Methode ermöglicht einfache Synthesen von Polymeren, ohne aufwendige Monomere herzustellen. Auf diese Weise könnten die TIPS-BDT/Chinoxalin-Copolymere mit 0 % Zinngehalt hergestellt werden. Ein Vergleich der Transistorcharakteristika würde eventuell Rückschlüsse darauf geben, inwiefern der Zinngehalt die Transistor-Leistung tatsächlich einschränkt.

2) Eine weitere Zusammensetzung der TIPS-BDT/Fluoren/Benzothiadiazol-Terpolymere **P-10** und **P-11** könnte ebenfalls zu besseren Bauteileigenschaften führen, z.B. könnte der Akzeptoranteil von Benzothiadiazol erhöht werden.

3) Das Styrol basierte Polymer mit TIPS-BDT an der Seitenkette **P-13** kann eventuell durch den Einbau von langen Spacergruppen zwischen der Styrol- und der lochleitenden TIPS-BDT-Einheit zu einer verbesserten Überlappung der Grenzorbitale führen und somit die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen verstärken. Als Folge der optimierten Strukturierung kann eine Erhöhung der Transistoreigenschaften resultieren. Außerdem kann das Monomer mit anderen Comonomer-Einheiten über die freie radikalische Reaktion copolymerisiert werden. Auch darüber können neue Erkenntnisse der organischen halbleitenden Materialien gewonnen werden. Eine Überlegung wäre es außerdem, dieses Seitenkettenpolymer als lochleitendes Material in OLEDs einzusetzen.

4) Aufbauend an das beste Material **SM-4** im Bereich der niedermolekularen Verbindungen, kann der Einbau von weiteren F-Atomen am endständigen Benzenring zur verstärkten intermolekularen Wechselwirkung führen. Da das kleine Molekül **SM-5** vergleichsweise die geringste Schwellspannung zeigt, kann insbesondere eine Optimierung der Prozessierungsparameter der aktiven **SM-5**-Schicht zu einer Verbesserung der Transistor-Leistung im Allgemeinen führen.

5) Weiterhin kann das Monobromderivat von TIPS-BDT **M-13** zum Aufbau von Oligomeren dienen. Durch die Auswahl der  $\pi$ -konjugierten Einheit können verschiedenartige Oligomere über Suzuki- oder Stille-Kupplung dargestellt werden. Im einfachsten Fall kann die Knüpfung der beiden TIPS-BDT-Einheiten über eine Vinyl-Gruppe erfolgen. Darüber hinaus können Arylene wie z.B. Benzen und Fluoren mit eingebaut werden. Damit kann einerseits der Abstand zwischen den TIPS-BDT-Einheiten und andererseits die  $\pi$ -Konjugationslänge des aromatischen Systems variiert werden. Der Einfluss des eingeführten  $\pi$ -konjugierten Systems zwischen den TIPS-BDT-Einheiten auf die optoelektronischen Eigenschaften kann untersucht werden. Beispielsweise kann mit einem perfluorierten Benzenring das elektronische Verhalten möglicherweise als Folge der verstärkten F-F und F-S Wechselwirkungen im Film positiv beeinflusst werden.



**Abb. 59:** Struktur der TIPS-BDT-Oligomere.

## 9. EXPERIMENTELLES

Im experimentellen Teil wird neben der Synthese der Monomere und Polymere auch auf die verwendeten Chemikalien, Messgeräte und Messbedingungen eingegangen.

### 9.1 Materialien und Methoden

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Fluka, Acros und ABCR in p.A. Qualität bezogen und sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Alle angegebenen Mischungsverhältnisse beziehen sich auf v/v.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz)-Spektren wurden mit dem UNITY INOVA 500 Spektrometer von Varian bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mittels eines Thermo Scientific Flash EA 1112 CHNS/O Gerätes durchgeführt.

Gel-Permeations-Chromatographie Untersuchungen wurden, falls nicht anders erwähnt, aus Polymerlösungen (ca. 2 g/L) in THF bei 25 °C durchgeführt. Dazu wurden neben der Vorsäule drei weitere Säulen von Walters (Styragel, HR3 7.8 mm I.D. x 300 mm, 500 - 30000, HR4 7.8 mm I.D. x 300 mm, 5000 - 600000, HR5 7.8 mm I.D. x 300 mm, 50000 - 4000000), gefüllt mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol 5 µm, genutzt. Die Polystyrol-Standards wurden von Varian bezogen. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte über die Empower Software von Waters.

Dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen wurden mit dem Gerät Netzsch DSC 204 unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Kühl- und Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Weitwinkelröntgenstreuungsanalysen fanden an einem zwei-Zirkel X-ray Diffraktometer (D5000, Bruker-AXS) mit Ge(111)-Monochromator und CuK $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 0.154$  nm) bei 40 kV und 30 mA statt. Die Intensitäten wurden in dem 2 $\theta$ -Bereich 2.5° zu 50° (2 $\theta$ -step: 0.1°) mit 50 s pro Stufe vermessen. Dazu wurden Filme aus einer 1 wt%

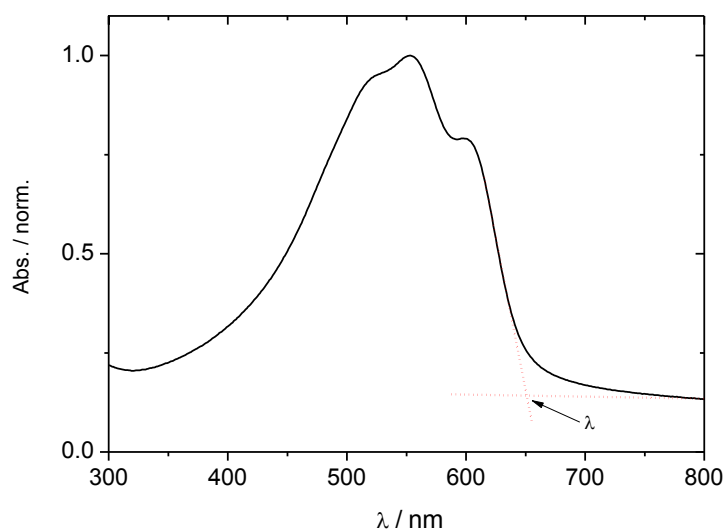
Chlorbenzol-Lösung auf einer PET-Folie mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht. Die Probe wurde um die Normale der Probe mit 15 rpm rotiert.

Alle mikrowelleninduzierten Reaktionen wurden mit dem Mikrowellensystem CEM Discover durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Polytherm A-Heiztisch Mikroskop-Gerät vermessen.

### UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Carry 5000 UV/VIS-Spektrometer aufgenommen. Die Vermessung der Absorptionsspektren erfolgte bei RT aus einer 0.01 wt% Chloroform-Lösung. Die Filme wurden aus einer 0.5 wt% Chloroform-Lösung des kleinen Moleküls oder des Polymers auf Quarzglas mittels Rotationsbeschichtung appliziert und vermessen.



**Abb. 60:** Bestimmung der optischen Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  über das UV/VIS-Festkörperabsorptionsspektrum anhand von **P-1** mit  $E_g^{\text{opt}} = 1.91 \text{ eV}$  ( $\lambda = 640.56 \text{ nm}$ ).

Die optische Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  wurde aus dem Festkörperabsorptionsspektrum erhalten. Dazu wurde die Wellenlänge durch den Schnittpunkt der Tangente an der Absorptionskante mit der linearen Regression der Basislinie bei der Nullabsorption bestimmt (siehe Abb. 60).<sup>[189]</sup> Mit der erhaltenen Wellenlänge konnte  $E_g^{\text{opt}}$  über die de Broglie Gleichung berechnet werden:

$$E_g^{\text{opt}} (J) = \frac{h c}{\lambda (nm)} \quad (\text{G.3})$$

Mit der Planck-Konstante  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js, Lichtgeschwindigkeit  $c = 2,998 \times 10^8$  m/s und mit  $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}$  J kann die obige Gleichung vereinfacht werden zu:

$$E_g^{\text{opt}} (eV) = \frac{1243.125}{\lambda (nm)} \quad (\text{G.4})$$

### Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem EG und G Parc model 273 Potentiostaten aufgenommen. Es wurde eine Drei-Elektrodenzelle bestehend aus einem Platingitter als Gegenelektrode, Ag/AgCl (3 M NaCl und gesätt. AgCl) als Referenzelektrode und einer Glaskohlenstoffelektrode (Fläche:  $0.5 \text{ cm}^2$ ) als Arbeitselektrode, verwendet. Das Referenzsystem wird über einen Stromschlüssel mit einem Diaphragma vom Elektrolytsystem getrennt. Als Leitelektrolyt wurde Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat  $[\text{Bu}_4\text{NBF}_4]$  (0.1 M) in Acetonitril verwendet und vor jeder Messung die Zelle mit Stickstoff durchspült. Die Beschichtung der Glaskohlenstoffelektrode erfolgte mit  $5 \mu\text{L}$  einer 1 wt% Chloroform-Lösung der zu vermessenden Substanz, gefolgt von einer Nachtrocknung im Vakuum bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h. Die Kalibrierung erfolgte über einen Ferrocen-Standard, das Halbstenpotential von Ferrocen wurde in diesem System zu 435 mV bestimmt.<sup>[10]</sup> Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale beziehen sich auf eine Ag/AgCl-Elektrode bei einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/s

Die Bestimmung der energetischen Lagen von HOMO und LUMO erfolgte in dieser Arbeit über die Peakpotentiale. Für die Bestimmung von  $E_{\text{HOMO}}$  diente das Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}}$ ), welches dem Ionisationspotential entspricht. Das Reduktionspotential ( $E_{\text{red}}$ ), welches der Elektronenaffinität entspricht, wurde für die Bestimmung von  $E_{\text{LUMO}}$  herangezogen. Die Umrechnung der erhaltenen Redoxpotentiale zu den energetischen Lagen wurde unter Annahme des Vakuumniveaus der Normalwasserstoffelektrode (NHE) zu  $4.5 \text{ eV}$ <sup>[160]</sup> und der Ag/AgCl-Elektrode relativ zu NHE zu  $0.213 \text{ eV}$  gemäß folgenden Gleichungen<sup>[51]</sup> bestimmt:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{ox}} + 4.7) \text{ eV} \quad (\text{G.5})$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{red}} + 4.7) \text{ eV} \quad (\text{G.6})$$

Über die absoluten Werte für HOMO und LUMO Energielagen kann die elektrochemische Bandlücke  $E_g^{ec}$  wie folgt bestimmt werden:

$$E_g^{ec} = |E_{HOMO}| - |E_{LUMO}| \quad (G.7)$$

### Organische Feldeffekttransistoren

Ein Top-Gate/Bottom-Kontakt Transistor-Aufbau wurde für alle Materialien benutzt. 40 nm dicke Gold Source- und Drain-Elektroden wurden thermisch auf eine PET-Folie als Substrat aufgedampft. Bei allen Benzodithiophen basierten Transistoren wurden die Goldelektroden vor dem Aufbringen der organischen Halbleiterschicht zusätzlich mit einer PFBT-Lösung vorbehandelt. Dazu wurden die Goldelektroden 5 min in eine PFBT-Lösung (5 mmol) in Isopropanol getaucht, anschließend mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Bei den Polythiophenen wurde die organische Halbleiterschicht aus einer 1 wt% Chlorbenzol-Lösung der Polymere bei 1200 rpm für 30 s aufgeschleudert und für 30 min bei 80 °C erhitzt. Für die Präparation der Isolatorschicht wurde PMMA in einem Acetoxyethoxyethan/Cyclohexanon-Gemisch (3:2) gelöst und bei 1200 rpm für 30 s mittels Rotationsbeschichtung appliziert. Nach der Nachbehandlung bei 100 °C für 30 min wurde eine 1.3 µm dicke PMMA-Schicht als die oberste Schicht erhalten.

Für Polybenzodithiophene erfolgte die Präparation der organischen Halbleiterschicht ebenso aus einer 1 wt% Chlorbenzol-Lösung oder einer 1 wt% Chloroform-Lösung der Polymere durch Rotationsbeschichtung bei 1200 rpm für 30 s. Anschließend wurden die Transistoren 30 min bei 100 °C geheizt. Als Dielektrikum wurde für diese Transistoren Cytop gewählt. Die Präparation der Isolatorschicht erfolgt aus einer 9 %igen Lösung bei 2000 rpm für 30 s und wird für 30 min bei 120 °C geheizt. Damit wurde eine Cytop-Schicht mit einer Dicke von 1.2 µm als die oberste Schicht im Bauteil erhalten.

Für die niedermolekularen Verbindungen von Benzodithiophen erfolgte die Präparation aus 0.5 wt% Chlorbenzol-, Chloroform- oder Tetralin-Lösungen mittels Rotationsbeschichtung bei 1200 rpm für 30 s (Chlorbenzol und Chloroform) oder bei 500 rpm für 30 s (Tetralin). Hier wurde die Cytop-Dielektrikumsschicht analog zu den Benzodithiophen basierten Polymeren hergestellt.

Als Gate-Elektrode wurde für alle Transistoren eine 100 nm dicke Silberschicht thermisch aufgedampft.

Die Schichtdicken der organischen Schichten wurden mit Veeco Dektak 150 vermessen.

Alle berechneten Mobilitäten wurden aus den Transferkennlinien im Sättigungsbereich über die folgende Gleichung bestimmt:

$$I_{S-D} = \frac{WC_i}{2L} \mu^{sat} (U_G - U_T)^2 \quad (\text{G.8})$$

Mit der Kanalbreite  $W$ , Kanallänge  $L$ , Kapazität des Dielektrikums  $C_i$ , der Gatespannung  $U_G$  und der Schwellspannung  $U_T$ , wobei die flächenbezogene Kapazität des Dielektrikums  $C_i$  wie folgt berechnet wurde:

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (\text{G.9})$$

Mit der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  As/Vm und der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ . Für Cytop beträgt  $\epsilon_r = 2.2$  und für PMMA ist  $\epsilon_r = 2.8$ .

Die Kanallänge betrug bei allen Transistoren, mit Ausnahme der Polythiophen basierten  $L = 130 \mu\text{m}$  und  $W = 26400 \mu\text{m}$ . Für die Polythiophen-Transistoren betrug  $L = 100 \mu\text{m}$  und  $W = 4950 \mu\text{m}$ .

## 9.2 Synthesen

Glasgeräte wurden vor jedem Experiment dreimal ausgeheizt und evakuiert. Sämtliche Versuche wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden in p.A. Qualität kommerziell bezogen und falls nicht anders genannt, direkt eingesetzt. Chemikalien, die hier nicht beschrieben sind, wurden in reinsten Form kommerziell erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

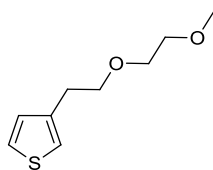


### 9.2.1 Monomere

Ausgehend von 3-Thiophensäurechlorid wird die Schlüsselverbindung [1,2-b:4,5-b']dithiophen-4,8-dion (**4**) über drei Stufen nach Referenz [157] hergestellt.

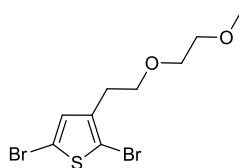
Folgende Monomere wurden kommerziell bezogen und falls nicht anders genannt, ohne weitere Aufarbeitung zur Reaktion gebracht: 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**M-2**), 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-2,7-dibromfluoren (**M-5**), 9,9-Dioctyl-2,7-dibromfluoren (**M-6**), 9,9-Dioctylfluoren-2,7-bis(trimethylenborat) (**M-7**).

#### 3-(3,6-Dioxaheptyl)-thiophen (**3**)



Zu einer Suspension von 100 mg 18-C6-Kronenether in 100 mL THF werden 12.8 g 3-Thiophenethanol (11.0 mL, 0.1 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird zuerst portionsweise mit NaH (2.4 g, 0.1 mol) und anschließend mit 2-Bromethyl-methylether (27.8 g, 0.2 mol) versetzt. Dann wird die Mischung über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung wird die Suspension mit ca. 150 mL einer wässrigen 1 M HCl-Lösung versetzt und mit Diethylether (2 x je 40 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung des braunen Rohproduktes an Kieselgel mit *n*-Hexan und Ethylacetat (3:1) als Eluenten, wird das Produkt als ein leicht gelbes Öl erhalten (39 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.26 (dd, 1H, Ar-H), 7.01 (dd, 1H, Ar-H), 6.97 (dd, 1H, Ar-H), 3.71 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (t, 3H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (t, 3H, CH<sub>2</sub>). EA für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S: Theo. C, 58.03; H, 7.58; S, 17.21. Exp. C, 57.91; H, 7.57; S, 17.01.

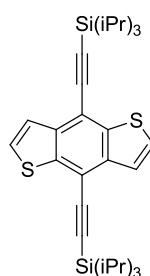
#### 2,5-Dibrom-3-(3,6-dioxaheptyl)thiophen (**M-1**)



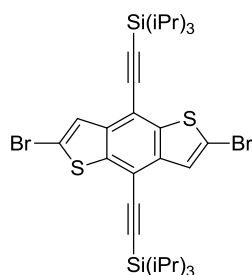
Zuerst wird 3-(3,6-Dioxaheptyl)thiophen (**3**) (1.5 g, 8.1 mmol) in 21.47 mL THF vorgelegt und mit N-Bromsuccinimid (2.9 g, 16.4 mmol) versetzt. Anschließend wird die Mischung bei

RT für 4.5 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, um die unlöslichen Rückstände zu trennen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Ethylacetat (4:1) als Eluenten. Es wird eine klare, farblose Lösung mit einer Ausbeute von 75 % erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.89 (s, 1H, Ar-H), 3.63 - 3.53 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (t, 3H, CH<sub>2</sub>).

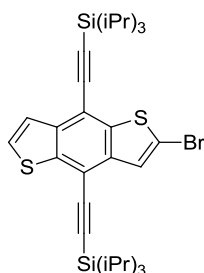
#### 4,8-Bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (5)



Die TIPS-Funktionalisierung von Benzodithiophendiketon **4** erfolgt nach der beschriebenen Prozedur für die Synthese von TIPS-Pentacen.<sup>[100]</sup> Hierzu wird Ethynyl(triisopropyl)silan (1.6 g, 2.0 mL, 9.0 mmol) in 26 mL THF vorgelegt und bei -78 °C mit *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 5.6 mL, 9.0 mmol) vorsichtig versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei -78 °C für 1 h gerührt und anschließend mit THF (24 mL) gefolgt vom [1,2-b:4,5-b']dithiophen-4,8-dion (**4**) (0.4 g, 2.0 mmol) versetzt. Bei 60 °C wird die Mischung über Nacht gerührt. Zur Beendigung der Reaktion werden nach dem Abkühlen 0.6 mL Wasser zugegeben. Die Reduktion erfolgt schließlich über die Zugabe von SnCl<sub>2</sub> (0.8 g, 4.4 mmol), gelöst in 2.2 mL HCl (10 %ig). Nach 3 h Erhitzen bei 60 °C wird die Mischung mit wenig Magnesiumsulfat versetzt und eine Säulenfiltration an Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent durchgeführt. Das Rohprodukt wird abschließend über Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt. Das gewünschte Produkt wird als weißes Pulver in einer Ausbeute von 68 % erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.62 (d, 2H, Ar-H), 7.56 (d, 2H, Ar-H), 1.23 (br, 42H). EA für C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Theo. C, 69.75; H, 8.41; S, 11.64. Exp. C, 70.49; H, 8.42; S, 11.39. Smp.: 220 °C.

**2,6-Dibrom-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (M-3)**

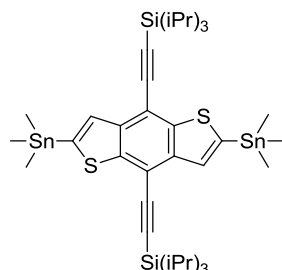
Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Prozedur von Hundt et al.<sup>[67]</sup> Zu einer Lösung von **5** (0.6 g, 1.1 mmol) in 75 mL THF werden 1.5 mL einer *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 2.4 mmol) bei -78 °C tropfenweise zugefügt und die Lösung wird bei dieser Temperatur für 1 h gerührt. Tetrabrommethan (1.0 g, 2.9 mmol), gelöst in THF wird bei -78 °C zugefügt und die Temperatur wird für weitere 30 min gehalten. Das Kühlbad wird entfernt und die Mischung wird noch für weitere 2 h bei RT gerührt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Das Produkt wird mittels Flash-Chromatographie mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt und als weißes Pulver erhalten (80 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.52 (s, 2H, Ar-H), 1.21 (br, 42H). EA für C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Theo. C, 54.22; H, 6.26; S, 9.05. Exp. C, 54.78; H, 6.28; S, 8.84. Smp.: 120 °C.

**2-Brom-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (12)**

Zu einer Lösung von **5** (0.6 g, 1.1 mmol) in 44 mL THF werden 1.0 mL einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (1.2 mmol) bei -78 °C tropfenweise zugefügt und die Lösung wird bei dieser Temperatur für 1 h gerührt. Tetrabrommethan (0.4 g, 1.2 mmol), gelöst in THF (5 mL) wird bei -78 °C dazugegeben. Bei einer Temperatur von -78 °C bis -60 °C wird die Reaktionsmischung 4 h gerührt. Dann wird die organische Phase mit Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wird mittels Flash-Chromatographie mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt und als weißes Pulver erhalten (47 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.57 (s, 1H, Ar-H),

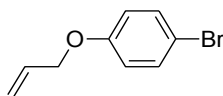
7.56 (d, 2H, Ar-H), 1.21 (m, 42H). EA für  $C_{32}H_{45}BrS_2Si_2$ : Theo. C, 61.02; H, 7.20; S, 10.18. Exp. C, 61.37; H, 7.35; S, 10.27.

**2,6-(Trimethylzinn)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (M-4)**

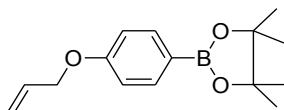


Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Prozedur von Hundt et al.<sup>[67]</sup> Zu einer Lösung von **5** (661.2 mg, 1.2 mmol) in 20 mL THF werden 2.0 mL einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (3.1 mmol) bei -78 °C tropfenweise zugefügt und 20 min bei -78 °C gerührt. Nach der Zugabe von 4.1 mL einer 1 M Trimethylzinnchloridlösung bei -78 °C wird das Kühlbad entfernt und auf RT erwärmt. Die Lösung wird bei RT für weitere 2 h gerührt. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird in wenig THF gelöst und in Methanol ausgefällt. Dies wird drei Mal wiederholt, so dass das reine Produkt als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 67 % gewonnen wird.  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (s, 2H, Ar-H), 1.21 (br, 42H). EA für  $C_{38}H_{62}S_2Si_2Sn_2$ : Theo. C, 52.06; H, 7.13; S, 7.32. Exp. C, 52.38; H, 7.26; S, 7.39. Smp.: 210 °C.

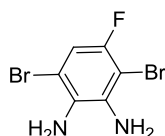
**1-Allyloxy-4-brom-benzen (14)**



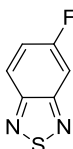
4-Bromphenol (**13**) (10.0 g, 57.8 mmol),  $K_2CO_3$  (13.2 g 95.5 mL) und eine katalytische Menge KI werden in 120 mL trockenem DMF vorgelegt und 1 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Allylbromid (7.0 g, 5.0 mL, 57.8 mmol) wird die resultierende Lösung bei 100 °C über Nacht gerührt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und die Salze abfiltriert. Anschließend wird das Produkt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Essigester (5:1) als Eluenten gereinigt und als ein leicht gelbes Öl erhalten (83 %).  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.78 (d, 2H, Ar-H), 7.35 (d, 4H, Ar-H), 6.03 (dd, 1H, CH), 5.40 (d, 1H,  $CH_2$ ), 5.28 (d, 1H,  $CH_2$ ), 4.48 (d, 2H,  $CH_2$ ).

**2-(4-Allyloxy-phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (15)**

1-Allyloxy-4-brom-benzen (**14**) (1.1 g, 5.0 mmol) wird in trockenem THF (20 mL) gelöst und die Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann wird die Lösung mit 1.5 mL *n*-BuLi (1.6 M, 2.4 mmol) vorsichtig versetzt und für weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Isopropoxytetramethylborolan (1.4 g, 1.5 mL, 7.5 mmol) wird dazugegeben. Die resultierende Lösung wird bei RT über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, getrocknet, filtriert und eingengt. Ein gelbes viskoses Öl wird als Produkt erhalten. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung weiter eingesetzt (**SM-2**).

**3,6-Dibrom-4-fluorbenzol-1,2-diamin (6)**

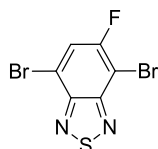
4,7-Dibrom-5-fluor-2,1,3-benzothiadiazol (**M-8**) (0.5 g, 1.6 mmol) wird in 20 mL Ethanol gelöst und auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann wird  $\text{NaBH}_4$  (0.9 g, 22.9 mmol) dazu gegeben und die Mischung wird langsam auf RT gebracht und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst, mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Das Produkt wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan als gelbes Pulver isoliert (59 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.81 (dd, 1H, Ar-H), 3.62 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.18 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ). EA für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{FN}_2$ : Theo. C, 25.38; H, 1.78; N, 9.87. Exp. C, 25.57; H, 1.94; N, 9.78.

**5-Fluor-2,1,3-benzothiadiazol (11)**

In einem Kolben werden 4-Fluorbenzol-1,2-diamin (**9**) (10.0 g, 79.3 mmol) und Triethylamin (46.0 mL, 327.6 mmol) in 100 mL Toluol vorgelegt. Die Mischung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, vorsichtig mit Thionylchlorid (12.0 mL, 163.9 mmol) versetzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Mischung in ein Eiswasser/Toluol-Gemisch gegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, getrocknet,

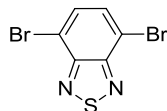
filtriert und eingengt. Die Aufarbeitung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1) als Eluenten und das Produkt wird mit einer Ausbeute von 43 % isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.00 (dd, 1H, Ar-H), 7.60 (d, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, 1H, Ar-H). EA für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{SF}$ : Theo. C, 46.74; H, 1.96; N, 18.18; S, 20.80. Exp. C, 46.00; H, 1.85; N, 18.14; S, 20.84.

#### 4,7-Dibrom-5-fluor-2,1,3-benzothiadiazol (M-8)

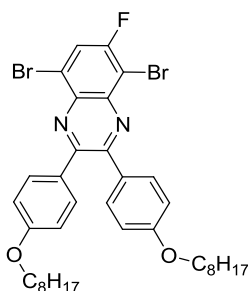


5-Fluor-2,1,3-benzothiadiazol (**11**) (10.4 g, 67.5 mmol) und 45.8 mL HBr werden in einem Kolben vorgelegt und tropfenweise mit 11.1 mL Brom versetzt. Die resultierende Mischung wird für 2 d bei 95 °C und weitere 2 d bei RT gerührt. Die Mischung wird dann in Wasser gegeben und die Rohsubstanz mittels Filtration abgetrennt. Eine anschließende Rekrystallisation aus Methanol/Toluol (5 %) liefert das gewünschte Produkt (33 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.80 (d, 1H, Ar-H). EA für  $\text{C}_6\text{H}_1\text{Br}_2\text{FN}_2\text{S}$ : Theo. C, 23.1; H, 0.32; N, 8.98; S, 10.28. Exp. C, 22.77; H, 0.31; N, 8.64; S, 10.61.

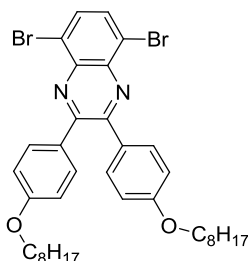
#### 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (M-12)



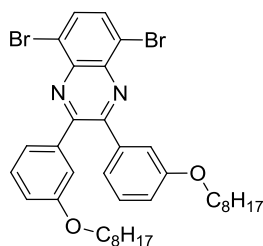
Ausgehend von 2,1,3-benzothiadiazol (**9**) erfolgt die Bromierung und Aufarbeitung ähnlich zu **M-8** nach der Synthesevorschrift von Lang et al.<sup>[170]</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.81 (s, 2H, Ar-H). EA für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ : Theo. C, 24.51; H, 0.69; N, 9.53; S, 10.91. Exp. C, 24.65; H, 0.99; N, 9.53; S, 11.1.

**5,8-Dibrom-6-fluor-2,3-bis[4-octyloxyphenyl]chinoxalin (M-9)**

3,6-Dibrom-4-fluorbenzol-1,2-diamin (**6**) (0.7 g, 2.6 mmol) und 1,2-bis(4-(octyloxy)-phenyl)ethan-1,2-dion (**7**) (1.8 g, 3.8 mmol) werden in 45 mL Essigsäure (100 %ig) zur Reaktion gebracht. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt, dann wird der Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Schließlich wird durch zweifache Umkristallisation aus Isopropanol das Monomer erhalten (65%).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.87 (d, 1H, Ar-H), 7.64 (m, 4H, Ar-H), 6.87 (d, 4H, Ar-H), 4.00 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 - 1.25 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{F}_1\text{N}_2\text{O}_2$ : Theo. C, 60.51; H, 6.07; N, 3.92. Exp. C, 60.82; H, 6.42; N, 3.85.

**5,8-Dibrom-2,3-bis[4-octyloxyphenyl]chinoxalin (M-10)**

Die Darstellung erfolgt nach der Synthesevorschrift von Gadisa et al.<sup>[70]</sup>, ausgehend vom 3,6-Dibrom-benzol-1,2-diamin:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.84 (s, 2H, Ar-H), 7.65 (d, 4H, Ar-H), 6.87 (d, 4H, Ar-H), 3.99 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 - 1.27 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ : Theo. C, 62.07; H, 6.37; N, 4.02. Exp. C, 62.80; H, 6.54; N, 3.95.

**5,8-Dibrom-2,3-bis[3-octyloxyphenyl]chinoxalin (M-11)**

Die Darstellung erfolgt nach der Synthesevorschrift von Yamamoto et al.<sup>[165]</sup>, ausgehend vom 3,6-Dibrom-benzol-1,2-diamin und 1,2-bis(3-(octyloxy)phenyl)ethan-1,2-dion: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.92 (s, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 6H, Ar-H), 6.93 (d, 2H, Ar-H), 3.86 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.34 - 1.27 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>). EA für C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Theo. C, 62.07; H, 6.37; N, 4.02. Exp. C, 62.57; H, 6.53; N, 3.96.

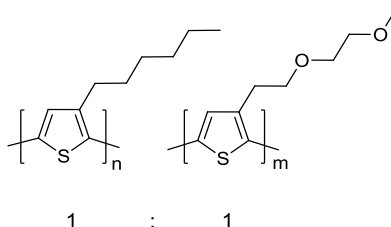
**9.2.2 Polythiophene****Statistische Copolymerisation:**

In einem Zweihalskolben werden 6 mmol der zu polymerisierenden Monomere in 45 mL THF vorgelegt. Mittels einer Spritze wird Methylmagnesiumbromid (3 M in Diethylether) (2.1 mL, 6.2 mmol) zur Reaktionsmischung zugefügt und für 1 h im Rückfluss unter Lichtausschluss gerührt. Der Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>-Katalysator wird zuerst in 5 mL THF suspendiert und dann tropfenweise in das Reaktionsgefäß überführt. Die Mischung wird 24 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Zum Endcappen wird Thienylzinkbromid (0.5 M in THF, 0.4 mL, 0.2 mmol) und 1 µg Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> (1.95 µmol) zugegeben. Anschließend wird die Mischung über Nacht unter Rückfluss gerührt. Dann wird die auf RT abgekühlte Reaktionsmischung bis auf wenige mL eingengt. Anschließend wird das Polymer in einer Methanol/2 M HCl-Lösung (300 mL / 100 mL) unter starkem Rühren gefällt, filtriert, mit Methanol neutralisiert, gewaschen und über Nacht unter Vakuum getrocknet. Um überschüssigen Ni-Katalysator zu entfernen, wird das Polymer in 100 mL Chloroform aufgenommen und mit 100 mL einer 0.1 M EDTA-Lösung versetzt und über Nacht bei RT ausgerührt. Die EDTA-Lösung wird ausgewechselt und der Ansatz nochmals über Nacht bei RT gerührt. Schließlich wird die organische Phase getrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bis auf wenige mL eingengt. Das resultierende Polymer wird erneut aus Methanol gefällt und isoliert. Abschließend wird zur Trennung der niedermolekularen Verbindungen eine Soxhlet-



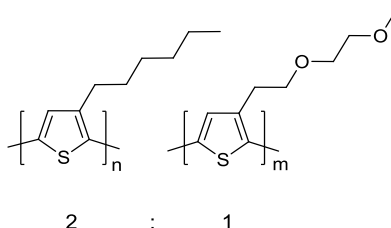
Extraktion mit Methanol, *n*-Hexan und Chloroform durchgeführt. Die Extraktion aus Chloroform liefert das gewünschte Polymer.

**Poly{(3-hexylthiophen)-*co*-(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen)}(1:1) (P-1)**



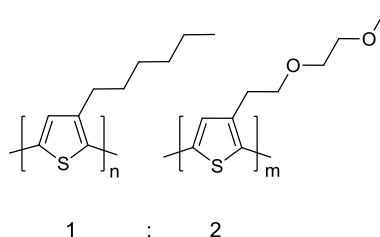
Monomer **M-1** (10.7 g, 40.0 mmol) und **M-2** (10.1 g, 40.0 mmol) werden für die Synthese von P(3HT-*co*-3DOHT) **P-1** eingesetzt. Das Polymer wird aus der Chloroformphase als metallisch grünes Pulver mit einer Ausbeute von 53 % isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.95 - 7.10 (s, 1H, Ar-H), 3.80 (t, 2H), 3.65 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.15 (t, 2H), 2.78 (t, 2H), 1.71(m, 2H), 1.48 - 1.18 (m, 6H), 0.91 (t, 3H). EA für  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ : C, 65.10; H, 7.48; S, 18.29. Exp. C, 64.31; H, 7.54; S 17.86. GPC (THF):  $M_w = 42900$  g/mol,  $M_n = 24200$  g/mol, PD = 1.72.

**Poly{(3-hexylthiophen)-*co*-(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen)} (2:1) (P-2)**



Monomer **M-1** (0.7 g, 2.0 mmol) und **M-2** (1.3 g, 4.0 mmol) werden für die Synthese von P(3HT-*co*-3DOHT) **P-2** eingesetzt. Das Polymer wird aus der Chloroformphase als metallisch grünes Pulver mit einer Ausbeute von 52 % isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.98 - 7.08 (s, 1H, Ar-H), 3.78 (t, 2H), 3.67 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.14 (t, 2H), 2.80 (t, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.44 - 1.14 (m, 6H), 0.91 (t, 3H). EA für  $\text{C}_{14.5}\text{H}_{20}\text{O}_1\text{S}_{1.5}$ : Theo. C, 67.39; H, 7.8; S, 18.61. Exp. C, 67.14; H, 8.06; S, 18.78. GPC (THF):  $M_w = 44400$  g/mol,  $M_n = 27000$  g/mol, PD = 1.63.

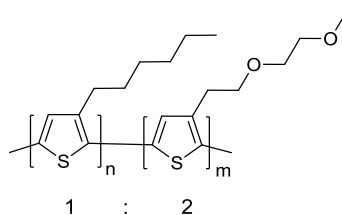
### Poly{(3-hexylthiophen)-*co*-(3-[3,6-dioxaheptyl]thiophen)} (1:2) (P-3)



Monomer **M-1** (0.7 g, 2.0 mmol) und **M-2** (0.3 g, 1.0 mmol) werden für die Synthese von P(3HT-*co*-3DOHT) **P-3** eingesetzt. Das Polymer wird aus der Chloroformphase als metallisch grünes Pulver mit einer Ausbeute von 37 % isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 7.08 - 6.99 (s, 1H, Ar-H), 3.78 (t, 2H), 3.67 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.14 (t, 2H), 2.80 (t, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.58 - 1.25 (m, 6H), 0.91 (t, 3H). EA für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_{1.5}$ : Theo. C, 62.88; H, 7.16; S, 17.98. Exp. C, 62.95; H, 7.17; S 17.78. GPC (THF):  $M_w = 51100$  g/mol,  $M_n = 25500$  g/mol, PD = 1.98.

#### Blockcopolymerisation:

### Poly{(3-hexylthiophen)-*block*-(3-[3,6-dioxaheptyl]-thiophen)} (BP-1)



Das Diblockcopolymer P(3HT-*b*-3DOHT) mit einem molaren Verhältnis von 1:2 wird nach der folgenden Synthesemethode nach McCullough hergestellt: 2-5-Dibrom-3-hexylthiophen (**M-2**) (327.0 mg, 1.0 mmol) wird unter Argonatmosphäre vorgelegt mit 11.5 mL THF und Methylmagnesiumbromid (3 M in Diethylether, 0.4 mL, 1.1 mmol) versetzt und 1 h zum Rückfluss gerührt (*Lösung 1*). *Lösung 1* wird mit einer Suspension des Katalysators  $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$  (15.84 mg, 0.03 mmol) in 5 mL THF versetzt und bei 50 °C für 8 min gerührt. In einem separaten Ansatz wird **M-1** (688.0 mg, 2.0 mmol) mit Methylmagnesiumbromid (3M in Diethylether, 0.7 mL, 2.1 mmol) in 12 mL THF unter Rückfluss 1 h zur Reaktion gebracht (*Lösung 2*). *Lösung 2* wird langsam in *Lösung 1* überführt und die resultierende Mischung über Nacht bei 80 °C gerührt. Das erhaltene Polymer wird, wie die statistischen Copolymere isoliert und aufgearbeitet. Das Blockcopolymer wird als metallisch grünes Pulver mit einer Ausbeute von 57 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm)= 6.98 – 7.08 (s, 1H, Ar-H), 3.78 (t, 2H), 3.67 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.13 (t, 2H), 2.80 (t, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.62 - 1.34 (m, 6H), 0.92 (m, 3H). EA für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_{1.5}$ : Theo. C, 62.88;

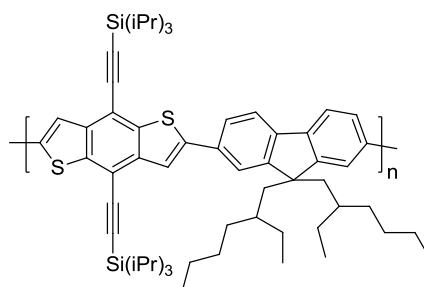
H, 7.16; S, 17.98. Exp. C, 61.05; H, 7.40; S, 17.80. GPC (THF):  $M_w = 31100$  g/mol,  $M_n = 16800$  g/mol, PD = 1.83.

### 9.2.3 Polybenzodithiophene

#### Copolymerisation nach der Stille-Methode:

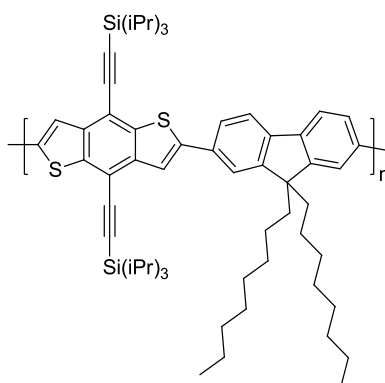
Das Distannyl-Monomer (0.55 mmol), das entsprechende Dibrom-Monomer (0.50 mmol) und der Katalysator  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.012 mmol) werden in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und in eine Glove Box eingeschleust. Trockenes Xylol (4 mL) wird dazugegeben und die Lösung wird in der Glove Box für mindestens 30 min gerührt: Bei 150 W wird die Lösung für 5 min bei 120 °C, 5 min bei 140 °C und 30 min bei 170 °C erhitzt. Nach der Mikrowellenbehandlung wird das Reaktionsgemisch in 300 mL MeOH ausgefällt und das Rohprodukt abfiltriert. Um überschüssige Katalysatorreste zu entfernen, wird die Substanz in Chloroform (50 mL) gelöst und mit Ammoniak über Nacht bei RT gerührt. Durch Rühren der organischen Phase mit einer 0.5 M KF-Lösung bei RT über Nacht, können Stannylreste entfernt werden. Alternativ kann die organische Phase auch mit einer 10 %igen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbamat versetzt werden und über Nacht bei 80 °C gerührt werden, um überschüssigen Katalysator- und Stannylreste gleichzeitig zu entfernen. Schließlich wird die organische Phase nach der Nachbehandlung isoliert, gewaschen, getrocknet, filtriert und auf wenige mL eingeeengt. Das Rohpolymer wird in MeOH ausgefällt und durch eine Soxhlet-Extraktion mit MeOH, *n*-Hexan und Chloroform von niedermolekularen Anteilen getrennt. Die Chloroformphase wird auf wenige mL eingeeengt und in MeOH ausgefällt, das gewünschte Polymer wird isoliert. Bei schwerlöslichen Polymeren wird die Soxhlet-Extraktion mit MeOH, Chloroform und Chlorbenzol (CB) durchgeführt.

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-bis[2-ethylhexyl]-9*H*-fluoren)}** (P-4)



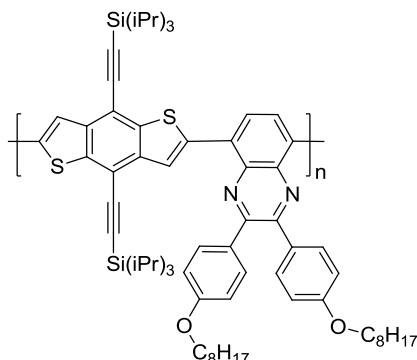
Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.34 g, 0.44 mmol) und **M-5** (0.22 g, 0.4 mmol). Das Polymer wird mit einer Ausbeute von 67 % als gelbes Pulver isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Tetrachlorethan,  $\text{d}_2$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.04 – 7.45 (m, 8H, Ar-H), 2.10 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 - 0.58 (m, 72H). GPC (TCB, 150 °C):  $M_w = 25850$  g/mol,  $M_n = 10600$  g/mol, PD = 2.43.

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilyl)ethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren)}** (P-5-Stille)



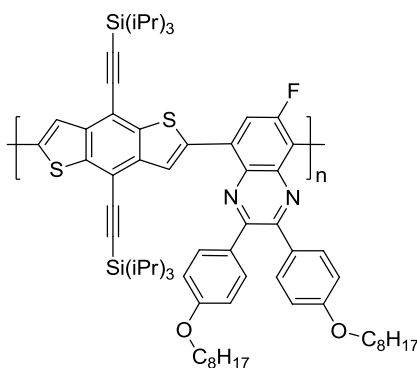
Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.48 g, 0.55 mmol) und **M-6** (0.27 g, 0.50 mmol). Das Polymer wird als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 38 % erhalten:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.95 – 7.71 (m, 8H, Ar-H), 2.08 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 - 1.01 (m, 66H), 0.78 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{61}\text{H}_{84}\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 78.14; H, 9.03; S, 6.84. Exp. C, 77.31; H, 9.10; S, 6.55. GPC (THF):  $M_w = 29364$  g/mol,  $M_n = 19404$  g/mol, PD = 1.51.

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-bis(4-octyloxy-phenyl)chinoxalin))} (P-6)**



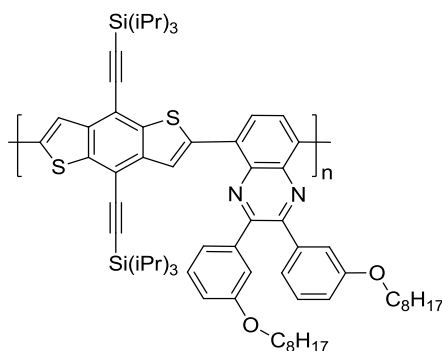
Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.29 g, 0.33 mmol) und **M-10** (0.21 g, 0.30 mmol). Das Polymer wird als roter Feststoffe mit einer Ausbeute von 70 % aus der Chloroformphase erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.26 (m, 4H, Ar-H), 7.78 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (m, 4H, Ar-H), 4.00 (br, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.83 (m, 56H), 0.90 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 75.22; H, 8.17; N, 2.58; S, 5.91. Exp. C, 73.85; H, 8.16; N, 2.60; S, 5.95. GPC (THF):  $M_w = 33792$  g/mol,  $M_n = 14890$  g/mol, PD = 2.27.

**Poly{(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl)-*alt*-5,8-(6-fluor-2,3-bis[4-octyloxyphenyl]chinoxalin))} (P-7)**



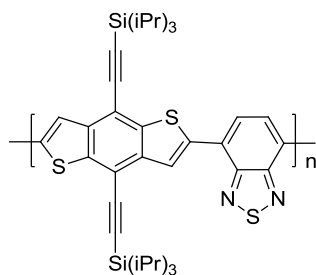
Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.29 g, 0.33 mmol) und **M-9** (0.21 g, 0.30 mmol) und wird mit einer Ausbeute von 79 % als rotes Pulver isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.43 - 8.21 (m, 2H, Ar-H), 7.76 (m, 1H, Ar-H), 6.91 (m, 4H, Ar-H), 3.99 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.82 (m, 4H), 1.61 - 1.17 (m, 4H), 0.90 (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{68}\text{H}_{87}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 74.00; H, 7.94; N, 2.54; S, 5.81. Exp. C, 71.69; H, 7.90; N, 2.41; S, 5.91. GPC (THF):  $M_w = 11448$  g/mol,  $M_n = 7291$  g/mol, PD = 1.57.

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-bis[3-octyloxy-phenyl]chinoxalin))} (P-8)**



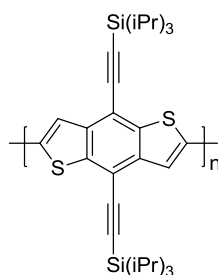
Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.29 g, 0.33 mmol) und **M-11** (0.21 g, 0.30 mmol). Das Polymer wird als roter Feststoffe mit einer Ausbeute von 73 % aus der Chloroformphase erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.28 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (m, 2H, Ar-H), 6.95 (m, 2H, Ar-H), 3.77 (b, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (m, 62H), 0.83 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 75.22; H, 8.17; N, 2.58; S, 5.91. Exp. C, 74.22; H, 8.18; N, 2.49; S, 5.95. GPC (THF):  $M_w = 26895$  g/mol,  $M_n = 17893$  g/mol, PD = 1.60.

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol))} (P-9)**



Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.48 g, 0.55 mmol) und **M-12** (0.15 g, 0.50 mmol). Mit einer Ausbeute von 88 % wird das schwer lösliche Rohpolymer erhalten. CB-Phase 15 %. GPC (TCB, 150 °C):  $M_w = 3200$  g/mol,  $M_n = 2800$  g/mol, PD = 1.15.

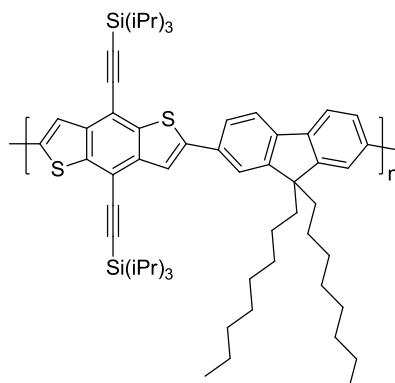
**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen))} (P-12)**



Die Polymerisation erfolgt unter der Verwendung der Monomere **M-4** (0.29 g, 0.33 mmol) und **M-3** (0.21 g, 0.30 mmol). Das Homopolymer wird mit einer Ausbeute von 93 % als schwer lösliches oranges Pulver isoliert. CB-Phase 15 %. GPC (TCB, 150 °C):  $M_w = 3300$  g/mol,  $M_n = 2800$ g/mol, PD = 1.18.

**Copolymerisation nach der Suzuki-Methode:**

**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9H-fluoren))} (P-5-Suzuki)**



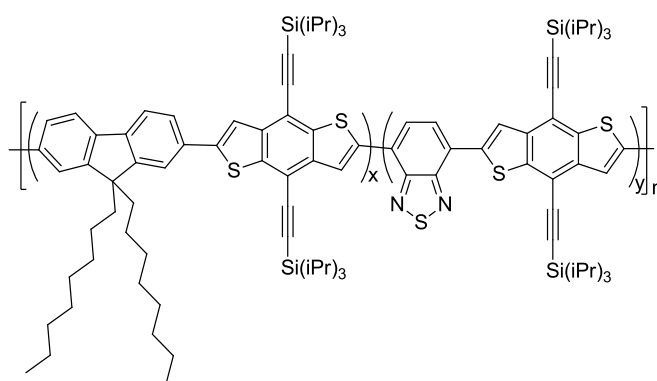
Die Monomere **M-7** (0.2 g, 0.4 mmol) und **M-3** (0.9 g, 0.4 mmol) werden in einem THF/Toluol-Gemisch (7.2 mL / 0.8 mL) gelöst und mit 10 mL einer 1 M Natriumbicarbonatlösung versetzt. Anschließend wird 0.4 mL der Katalysatorstammlösung bestehend aus Pd(II)-acetat (5.60 mg, 0.025 mmol) Tri-(*o*-tolyl)phosphin (45.60 mg, 0.15 mmol), suspendiert in 1.3 mL EtOH und 3.7 mL THF mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt. Die Mischung wird dann bei 80 °C für 2 d gerührt. Zum Endcappen wird zunächst Brombenzol (62.9 mg, 0.4 mmol) und 1/10 der Katalysatorstammlösung zur Reaktionsmischung gegeben und 4 h bei 80 °C gerührt. Danach wird Phenylboronsäure (0.1 g, 0.4 mmol) hinzugegeben und die Mischung für weitere 4 h gekocht. Das Polymer wird aus einer MeOH/2 M HCl-Mischung (300 mL / 100 mL) ausgefällt und abfiltriert, in 100 mL Chloroform gelöst und mit 100 mL Ammoniak (25 %ig) für zwei Tage bei RT

gerührt. Die organische Phase wird getrennt, mit Wasser neutralisiert, getrocknet, filtriert, auf wenige mL eingengt und aus MeOH ausgefällt. Über eine Soxhlet-Extraktion mit MeOH, *n*-Hexan und Chloroform wird das Polymer von niedermolekularen Anteilen getrennt. Das Polymer wird als gelbes Pulver aus der Chloroformphase mit einer Ausbeute von 21 % isoliert (Hexanphase 48 %). GPC (THF):  $M_w = 41453$  g/mol,  $M_n = 20758$  g/mol, PD = 2.00.

### Benzodithiophen Terpolymere

Die Synthese der Terpolymere erfolgt nach der Synthesemethode „*Copolymerisation nach der Stille-Methode*“ auf Seite 107.

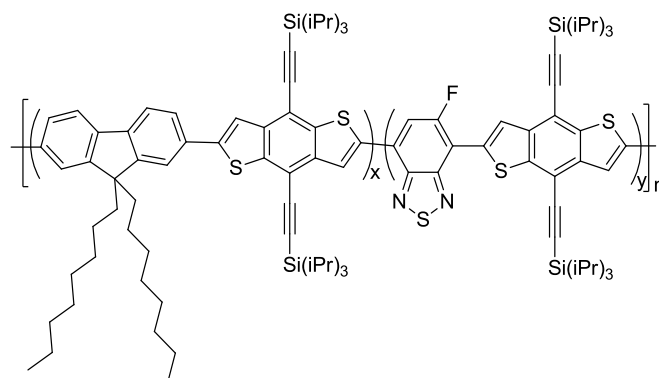
#### Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9H-fluoren)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazol)} (P-10)



Für die Polymerisation werden die Monomere **M-4** (0.39 g, 0.44 mmol), **M-12** (39.20 mg, 0.13 mmol) und **M-6** (0.15 g, 0.27 mmol) zur Reaktion gebracht. Das Polymer wird aus der Chloroformphase als dunkel rotes Pulver mit einer Ausbeute von 37 % isoliert (Hexanphase 48 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.11 (br, 2H, Ar-H), 7.76 (br, 8H, Ar-H), 2.09 (br, 4H), 1.32 (br, 66H), 0.78 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{53.33}\text{H}_{71.33}\text{N}_{0.67}\text{S}_{2.33}\text{Si}_2$ : Theo. C, 75.11; H, 8.43; N, 1.10; S, 8.76. Exp. C, 72.73; H, 8.22; N, 1.45; S, 9.18. GPC (THF):  $M_w = 29034$  g/mol,  $M_n = 12597$  g/mol, PD = 2.30.



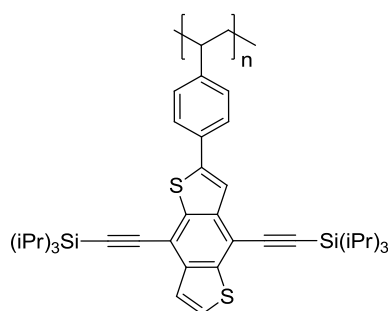
**Poly{(2,6-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren)-*alt*-4,7-(5-fluoro-2,1,3-benzothiadiazol))} (P-11)**



Für die Polymerisation werden die Monomere **M-4** (0.39 g, 0.44 mmol), **M-8** (40.55 mg, 0.13 mmol) und **M-6** (0.15 g, 0.27 mmol) zur Reaktion gebracht. Das Polymer wird aus der Chloroformphase als dunkel rotes Pulver mit einer Ausbeute von 41 % isoliert (Hexanphase 46 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.11 (br, 1H, Ar-H), 7.73 (br, 8H, Ar-H), 2.11 (br, 4H), 1.31 (br, 66H), 0.77 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ). EA für  $\text{C}_{53.33}\text{H}_{71}\text{F}_{0.33}\text{N}_{0.67}\text{S}_{2.33}\text{Si}_2$ : Theo. C, 74.58; H, 8.33; N, 1.09; S, 8.69. Exp. C, 73.90; H, 8.45; N, 0.73; S, 7.83. GPC (THF):  $M_w = 26408$  g/mol,  $M_n = 12880$  g/mol, PD = 2.05.

**TIPS-BDT in der Seitenkette:**

**Poly{4-(2-(4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen)styrol)} (P-13)**



Vor der Reaktion wird THF unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre destilliert und das AIBN wird aus MeOH umkristallisiert. In einem 5 mL Schlenkcolben werden **M-13** (0.25 g, 0.38 mmol) und 2 mol% AIBN vorgelegt. Dann wird frisch destilliertes THF (2 mL) dazugegeben. Der Schlenkcolben wird verschlossen und in ein Ölbad überführt. Die Mischung wird dann bei 60 °C für 3 d gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung in ca. 150 mL MeOH ausgefällt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, in wenig Chloroform gelöst und in ca. 300 mL MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch (2:1) erneut ausgefällt (2x). Der Feststoff wird nun abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Das Polymer ist ein leicht gelber Feststoff und

wird mit einer Ausbeute von 88 % isoliert.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.84 – 6.40 (br, 7H, Ar-H), 1.21 – 0.63 (br, 45H). EA für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 73.56; H, 8.02; S, 8.60. Exp. C, 73.79; H, 8.14; S, 9.65. GPC (THF):  $M_w = 29557$  g/mol,  $M_n = 12457$  g/mol, PD = 2.37.

### 9.2.4 Niedermolekulare TIPS-BDT-Derivate

#### Synthesemethode I über die Suzuki-Kupplung:

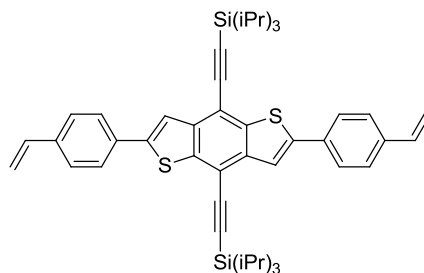
Das Dibrom Monomer **M-3** (0.43 g, 0.60 mmol) und die gewünschte Monoboronsäure (1.50 mmol) werden in einer THF/Toluol-Mischung (8 mL /1 mL) gelöst und mit 5.3 mL einer 1 M Natriumbicarbonatlösung versetzt. Dann wird der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (13.87 mg, 0.012 mmol) hinzugegeben und das Gemisch wird unter Rückfluss über Nacht gerührt. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert, mit 1 M NaOH-Lösung ausgeschüttelt und zuletzt mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das gewünschte kleine Molekül wird dann säulenchromatographisch und durch Ausfällen in Methanol bzw. durch Umkristallisation gereinigt.

#### Synthesemethode IIa über die Stille-Kupplung:

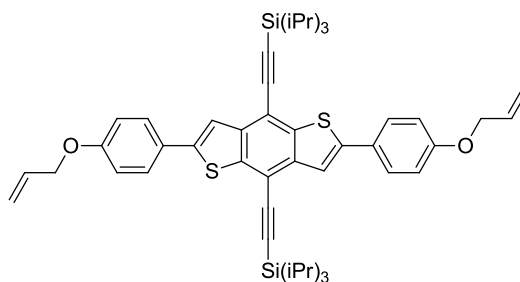
Das Distannyl Monomer **M-4** (0.44 g, 0.5 mmol), die entsprechende Monobrom Verbindung (1.1 mmol), der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (11.56 mg, 0.01 mmol) werden in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und in eine Glove Box eingeschleust. Trockenes Xylol (4mL) wird dazugegeben und die Lösung wird in der Glove Box für mindestens 30 min gerührt: Bei 150 W für 5 min bei 120 °C, 5 min bei 140 °C und 30 min bei 170 °C wird die Lösung erhitzt. Nach der Mikrowellenbehandlung wird das Gemisch in MeOH ausgefällt und das Rohprodukt abfiltriert. Um überschüssige Katalysatorreste zu entfernen, wird die Substanz in Chloroform (50 mL) gelöst und mit Ammoniak (50 mL) über Nacht bei RT gerührt. Durch Rühren der organischen Phase mit einer 0.5 M KF-Lösung bei RT über Nacht können Stannylreste entfernt werden. Alternativ kann die organische Phase auch mit einer 10 %igen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbamat versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt werden, um überschüssigen Katalysator- und Stannylreste gleichzeitig zu entfernen. Schließlich wird die organische Phase nach der Nachbehandlung getrennt, gewaschen, getrocknet, filtriert und auf wenige mL eingeeengt. Das gewünschte Produkt wird durch Ausfällen in MeOH erhalten.

#### Synthesemethode IIb über die Stille-Kupplung:

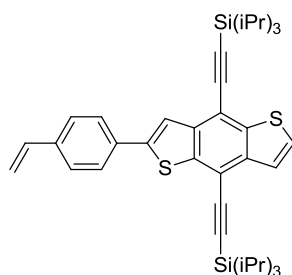
Das Dibrom Monomer **M-3** (0.35 g, 0.50 mmol), die entsprechende Monostannyl Verbindung (1.10 mmol), der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (11.56 mg, 0.01 mmol) werden in einem 10 mL Mikrowellengefäß vorgelegt und in eine Glove Box eingeschleust. Die Mikrowellenbehandlung sowie die Aufarbeitung erfolgen analog zur Synthesemethode IIa.

**2,6-Bis(4-vinylphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (SM-1)**

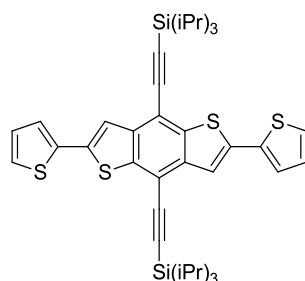
Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode I**, mit den Monomeren **M-3** (0.43 g, 0.60 mmol) und *p*-Vinylbenzenboronsäure (0.22 g, 1.50 mmol): Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (5:1) als Eluenten. Der erhaltene Feststoff wird in Chloroform gelöst und mit Ammoniak in einem Verhältnis von 1:1 gerührt, um den überschüssigen Katalysator zu entfernen. Die organische Phase wird dann getrennt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Produkt wird in wenig Chloroform gelöst und durch Ausfällen in Methanol als gelbes Pulver gewonnen (55 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.79 (s, 2H, Ar-H), 7.72 (d, 4H, Ar-H), 7.51 (d, 4H, Ar-H), 6.76 (dd, 2H, CH), 5.83 (d, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.31 (d, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (br, 42H). EA für C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Theo. C, 76.33; H, 7.74; S, 8.49. Exp. C, 76.81; H, 7.90; S, 8.55.

**2,6-Bis(4-allyloxyphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (SM-2)**

Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode I**, mit den Monomeren **M-3** (0.29 g, 0.42 mmol) und **15** (0.27 g, 1.05 mmol): Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (5:1) als Eluenten. Das Produkt wird in wenig Chloroform gelöst und durch Ausfällen in Methanol in höchster Reinheit als gelbes Pulver erhalten (88 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.67 (s, 2H, Ar-H), 7.68 (d, 4H, Ar-H), 7.04 (d, 4H, Ar-H), 6.09 (m, 2H, CH), 5.45 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.61 (d, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 42H). EA für C<sub>50</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Theo. C, 73.66; H, 7.66; S, 7.87. Exp. C, 73.34; H, 7.75; S, 7.81. Smp.: 285 - 292 °C.

**2-(4-Vinylphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (M-13)**

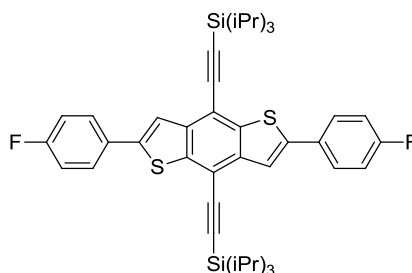
Das Monobrom **12** (0.63 g, 1.0 mmol) und *p*-Vinylbenzenboronsäure (0.16 g, 1.1 mmol) werden in einer Mischung aus THF/Toluol (10 mL / 2 mL) gelöst und mit 8.8 mL einer 1 M Natriumbicarbonatlösung versetzt. Dann wird der Katalysator Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (23.11 mg, 0.02 mmol) hinzugegeben und das Gemisch wird über Nacht zum Rückfluss gebracht. Die organische Phase wird mit Chloroform extrahiert, mit 1 M NaOH-Lösung ausgeschüttelt und zuletzt mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in Chloroform gelöst und mit Ammoniak in einem Verhältnis von 1:1 gerührt, um den überschüssigen Katalysator zu entfernen. Die organische Phase wird dann getrennt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Die Rohsubstanz wird zunächst mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (5:1) als Eluenten gereinigt und durch anschließende Umkristallisation aus Essigester, wird das reine Produkt als gelbe, große Kristalle isoliert (52 %). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.82 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (d, 1H, Ar-H), 7.61 (d, 1H, Ar-H), 7.55 (d, 2H, Ar-H), 7.51 (d, 2H, Ar-H), 6.76 (dd, 1H, CH), 5.83 (d, 1H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (d, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 42H). C<sub>40</sub>H<sub>52</sub> S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Theo. C, 73.56; H, 8.02; S, 9.82. Exp. C, 73.65; H, 8.15; S, 9.82. Smp.: 153 °C

**2,6-Bis(thiophen-2-yl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (SM-3)**

Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode IIb**, mit dem Monomer **M-3** (0.35 g, 0.5 mmol) und 2-Tributylstannylthiophen (0.41 g, 1.1 mmol): Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (15:1) als Eluenten. Das Produkt wird in wenig Chloroform gelöst und durch Ausfällen in Methanol in reinster Form,

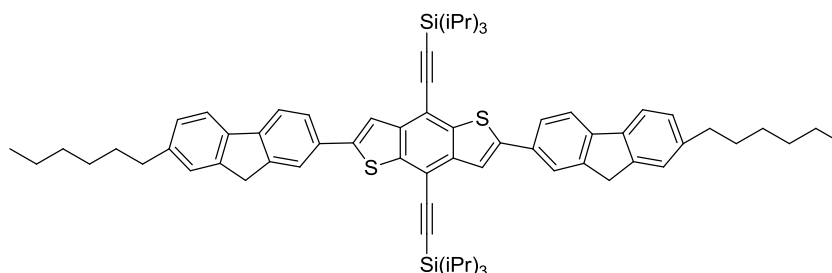
als gelbes Pulver erhalten (80 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.63 (s, 2H, Ar-H), 7.35 (d, 4H, Ar-H), 7.03 (d, 2H, Ar-H), 1.25 (br, 42H). EA für  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 67.17; H, 7.05; S, 17.93. Exp. C, 67.88; H, 7.20; S, 18.01. Smp.: 278 - 290 °C.

**2,6-Bis(4-fluorphenyl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (SM-4)**



Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode IIa**, mit dem Monomer **M-4** (0.44 g, 0.5 mmol) und 1-Brom-4-fluorbenzol (0.19 g, 1.1 mmol): Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (15:1) als Eluenten. Das Produkt wird in wenig Chloroform gelöst und durch Ausfällen in Methanol als gelbes Pulver erhalten (43 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.72 (m, 6H, Ar-H), 7.17 (d, 4H, Ar-H), 1.26 (br, 42H). EA für  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{F}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ : Theo. C, 71.49; H, 7.09; S, 8.68. Exp. C, 72.32; H, 7.28; S, 8.65.

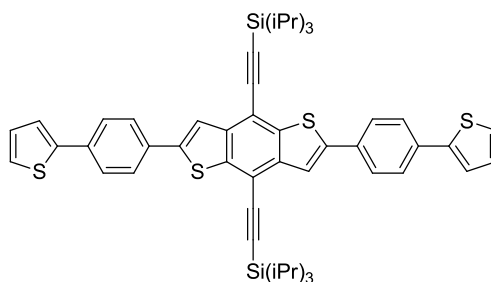
**2,6-Bis-(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (SM-5)**



Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode IIa**, mit dem Monomer **M-4** (0.44 g, 0.5 mmol) und 2-Brom-7-hexyl-9H-fluoren (0.36 g, 1.1 mmol): Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (5:1) als Eluenten. Das Produkt wird aus Chloroform umkristallisiert und als orange feine Kristalle erhalten (31 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.93 (s, 2H, Ar-H), 7.89 (s, 2H, Ar-H), 7.86 (d, 2H, Ar-H), 7.78 (d, 2H, Ar-H), 7.73 (d, 2H, Ar-H), 7.40 (s, 2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H,

Ar-H), 3.96 (s, 4H), 2.68 (t,  $J = 7.81$  Hz, 4H), 1.70 – 1.63 (m, 6H), 1.41 – 1.33 (m, 48H), 0.89 (t, 6H). EA für  $C_{70}H_{86}S_2Si_2$ : Theo. C, 80.24; H, 8.27; S, 6.12. Exp. C, 79.62; H, 8.33; S, 6.11.

**2,6-Bis-(4-thiophen-2-yl-phenyl)-4,8-bis(triisopropylsilylethynyl)-benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophen (SM-6)**



Die Herstellung erfolgt über **Synthesemethode IIa**, mit dem Monomer **M-4** (0.26 g, 0.3 mmol) und 2-(4-Bromphenyl)thiophen (0.16 g, 0.66 mmol): Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan und Chloroform (5:1) als Eluenten. Das Produkt wird in wenig Chloroform bei Hitze gelöst und durch Ausfällen in Methanol als oranges Pulver erhalten (31 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.82 (s, 2H, Ar-H), 7.76 (d, 4H, Ar-H), 7.71 (d, 4H, Ar-H), 7.39 (dd, 2H, Ar-H), 7.33 (dd, 2H, Ar-H), 7.12 (dd, 2H, Ar-H), 1.27 (m, 42H).

## 10. LITERATUR

- [1] M. Rehahn, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 18.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1977**, 578.
- [3] N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou, *Nature* **1987**, 327, 403.
- [4] J. R. R. Terje A. Skotheim, *Handbook of Conducting polymers-Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, 3 ed., Taylor & Francis Group United States of America, **2006**.
- [5] M. Debeaux, M. W. Thesen, D. Schneidenbach, H. Hopf, S. Janietz, H. Krueger, A. Wedel, W. Kowalsky, H.-H. Johannes, *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 399.
- [6] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 8716.
- [7] R. D. Champion, K. F. Cheng, C. L. Pai, W. C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, 1835.
- [8] Y. Zou, G. Sang, W. Wu, Y. Liu, Y. Li, *Synthetic Metals* **2009**, 159, 182.
- [9] L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellstrom, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganas, M. R. Andersson, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 3491.
- [10] W. Mammo, S. Admassie, A. Gadisa, F. Zhang, O. Inganas, M. R. Andersson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1010.
- [11] M. C. Gallazzi, L. Tassoni, C. Bertarelli, G. Pioggia, F. Di Francesco, E. Montoneri, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, 88, 178.
- [12] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Applied Physics Letters* **1986**, 49, 1210.
- [13] D. M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganas, M. R. Andersson, *Macromolecules* **2000**, 33, 2525.
- [14] R. D. McCullough, *Advanced Materials* **1998**, 10, 93.
- [15] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Applied Physics Letters* **1996**, 69, 4108.
- [16] Allard S., Forster M., Souharce B., Thiem H., S. U., *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2.
- [17] J. E. Anthony, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 452.
- [18] P. Gao, *Doktorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2009**.
- [19] J. E. Anthony, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 5028.
- [20] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 9482.
- [21] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Organic Letters* **2002**, 4, 15.
- [22] J. E. Anthony, S. Subramanian, S. R. Parkin, S. K. Park, T. N. Jackson, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 7984.



- [23] S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, D. A. Mourey, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*.
- [24] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. C. Kuo, T. N. Jackson, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4986.
- [25] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. S. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
- [26] P. T. Nguyen, U. Rammelt, W. Plieth, S. Richter, M. Plotner, W. J. Fischer, N. Kiriy, K. P. Kamloth, H. J. Adler, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 1757.
- [27] J. Roncali, P. Marque, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1347.
- [28] H. Runge, *Pressemitteilung: Siemens -IPC-Presse-Mai* **2001**.
- [29] A. Facchetti, M. H. Yoon, T. J. Marks, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1705.
- [30] H. Sirringhaus, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2411.
- [31] X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou, F. Garnier, *Applied Physics Letters* **1990**, *57*, 2013.
- [32] Y. Yun, C. Pearson, M. C. Petty, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 034508.
- [33] X. Cheng, M. Caironi, Y.-Y. Noh, J. Wang, C. Newman, H. Yan, A. Facchetti, H. Sirringhaus, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1559.
- [34] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4543.
- [35] M. P. Walser, W. L. Kalb, T. Mathis, B. Batlogg, *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 233301.
- [36] G. Hadziioannou, P. F. v. Hutten, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [37] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J. L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4436.
- [38] A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synthetic Metals* **1997**, *88*, 37.
- [39] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 401.
- [40] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 2060.
- [41] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. De Boer, *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 531.
- [42] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [43] J. Roncali, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1761.
- [44] H. E. Katz, L. Torsi, A. Dodabalapur, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2235.
- [45] K. T. Nielsen, K. Bechgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
- [46] J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 2638.
- [47] J. Ficker, H. von Seggern, H. Rost, W. Fix, W. Clemens, I. McCulloch, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 1377.

- [48] A. Lange, M. Wegener, C. Boeffel, B. Fischer, A. Wedel, D. Neher, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 1816.
- [49] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [50] F. L. Zhang, K. G. Jespersen, C. Bjorstrom, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundstrom, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganas, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 667.
- [51] S. Admassie, O. Inganas, W. Mammo, E. Perzon, M. R. Andersson, *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 614.
- [52] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. S. Liu, J. M. J. Frechet, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519.
- [53] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162.
- [54] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 757.
- [55] Q. Bricaud, A. Cravino, P. Leriche, J. Roncali, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 1624.
- [56] B. Lim, K.-J. Baeg, H.-G. Jeong, J. Jo, H. Kim, J.-W. Park, Y.-Y. Noh, D. Vak, J.-H. Park, J.-W. Park, D.-Y. Kim, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2808.
- [57] 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. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [58] G. Zotti, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, S. V. Meille, *Synthetic Metals* **1995**, *73*, 217.
- [59] M. Lemaire, R. Garreau, J. Roncali, D. Delabouglise, H. K. Youssoufi, F. Garnier, *New Journal of Chemistry* **1989**, *13*, 863.
- [60] J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1989**, 679.
- [61] D. Sainova, S. Janietz, U. Asawapirom, L. Romaner, E. Zojer, N. Koch, A. Vollmer, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1472.
- [62] I. McCulloch, M. Heeney, M. L. Chabinyc, D. DeLongchamp, R. J. Kline, M. Coelle, W. Duffy, D. Fischer, D. Gundlach, B. Hamadani, R. Hamilton, L. Richter, A. Salleo, M. Shkunov, D. Sporrowe, S. Tierney, W. Zhong, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1091.
- [63] S. Wu, L. Bu, L. Huang, X. Yu, Y. Han, Y. Geng, F. Wang, *Polymer* **2009**, *50*, 6245.
- [64] P. Prins, F. C. Grozema, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Physical Review B* **2006**, *74*, 113203.
- [65] C.-H. Chen, C.-H. Hsieh, M. Dubosc, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Macromolecules* **2009**, *43*, 697.
- [66] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3472.
- [67] N. Hundt, K. Palaniappan, J. Servello, D. K. Dei, M. C. Stefan, M. C. Biewer, *Organic Letters* **2009**, *11*, 4422.

- [68] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 36.
- [69] H. Pan, Y. Wu, Y. Li, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, G. Xu, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3574.
- [70] A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3836.
- [71] D. Neher, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1366.
- [72] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 2995.
- [73] Z. Li, Y. Zhang, S.-W. Tsang, X. Du, J. Zhou, Y. Tao, J. Ding, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 18002.
- [74] Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9173.
- [75] P. Sista, H. Nguyen, J. W. Murphy, J. Hao, D. K. Dei, K. Palaniappan, J. Servello, R. S. Kularatne, B. E. Gnade, B. Xue, P. C. Dastoor, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8063.
- [76] Q. Peng, X. Liu, D. Su, G. Fu, J. Xu, L. Dai, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4554.
- [77] Z. Zhang, B. Peng, B. Liu, C. Pan, Y. Li, Y. He, K. Zhou, Y. Zou, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1441.
- [78] S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 4625.
- [79] Z. Chen, J. Fang, F. Gao, T. J. K. Brenner, K. K. Banger, X. Wang, W. T. S. Huck, H. Sirringhaus, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 461.
- [80] L. Huo, Z. a. Tan, X. Wang, Y. Zhou, M. Han, Y. Li, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4038.
- [81] S. Janietz, H. Krueger, H.-F. Schleiermacher, U. Wuerfel, M. Niggemann, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1493.
- [82] A. Facchetti, Y. Deng, A. C. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 4547.
- [83] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 917.
- [84] J. Locklin, D. Li, S. C. B. Mannsfeld, E.-J. Borkent, H. Meng, R. Advincula, Z. Bao, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3366.
- [85] H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B.-C. Wang, P. G. Van Patten, Z. Bao, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1778.
- [86] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B. H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 591.
- [87] A. R. Brown, A. Pomp, D. M. deLeeuw, D. B. M. Klaassen, E. E. Havinga, P. Herwig, K. Mullen, *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 2136.
- [88] P. T. Herwig, K. Müllen, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 480.
- [89] K. Kobayashi, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka, K. Yamaguchi, *Organic Letters* **2006**, *8*, 2385.

- [90] N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, *Synlett* **2005**, 217.
- [91] Y. Li, Y. Wu, P. Liu, Z. Prostran, S. Gardner, B. S. Ong, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 418.
- [92] Y.-F. Lim, Y. Shu, S. R. Parkin, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3049.
- [93] L. C. Palilis, P. A. Lane, G. P. Kushto, B. Purushothaman, J. E. Anthony, Z. H. Kafafi, *Organic Electronics* **2008**, *9*, 747.
- [94] C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2009.
- [95] J. Chen, S. Subramanian, S. R. Parkin, M. Siegler, K. Gallup, C. Haughn, D. C. Martin, J. E. Anthony, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 1961.
- [96] D. Lehnherr, R. R. Tykwinski, *Organic Letters* **2007**, *9*, 4583.
- [97] T. Okamoto, Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10308.
- [98] Y. Jiang, S. Hong, J. H. Oh, R. Mondal, T. Okamoto, E. Verploegen, M. F. Toney, M. D. McGehee, Z. Bao, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 4356.
- [99] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9144.
- [100] M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Organic Letters* **2004**, *6*, 3325.
- [101] S. Subramanian, S. K. Park, S. R. Parkin, V. Podzorov, T. N. Jackson, J. E. Anthony, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2706.
- [102] M. L. Tang, A. D. Reichardt, T. Siegrist, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4669.
- [103] K. Schulze, T. Bilkay, S. Janietz, *Applied Physics Letters* **2012**, *101*.
- [104] S. Arulmozhiraja, T. Ohno, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16561.
- [105] Y. Jiang, T. Okamoto, H. A. Becerril, S. Hong, M. L. Tang, A. C. Mayer, J. E. Parmer, M. D. McGehee, Z. Bao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6361.
- [106] T. Okamoto, Y. Jiang, F. Qu, A. C. Mayer, J. E. Parmer, M. D. McGehee, Z. Bao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6977.
- [107] Q. Meng, L. Jiang, Z. Wei, C. Wang, H. Zhao, H. Li, W. Xu, W. Hu, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10931.
- [108] M. A. M. Leenen, F. Cucinotta, L. Viani, A. Mavrinskiy, W. Pisula, J. Gierschner, J. Cornil, A. Prodi-Schwab, H. Thiem, K. Mullen, L. De Cola, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 14614.
- [109] J. H. Park, D. S. Chung, J. W. Park, T. Ahn, H. Kong, Y. K. Jung, J. Lee, M. H. Yi, C. E. Park, S. K. Kwon, H. K. Shim, *Organic Letters* **2007**, *9*, 2573.
- [110] J. H. Park, D. H. Lee, H. Kong, M. J. Park, I. H. Jung, C. E. Park, H. K. Shim, *Organic Electronics* **2010**, *11*, 820.
- [111] P. Sista, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 9.

- [112] H. L. Pan, Y. N. Li, Y. L. Wu, P. Liu, B. S. Ong, S. P. Zhu, G. Xu, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3237.
- [113] P. Ding, C. Zhong, Y. Zou, C. Pan, H. Wu, Y. Cao, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 16211.
- [114] L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, J. Hou, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 9697.
- [115] P. Sista, M. P. Bhatt, A. R. McCary, H. Nguyen, J. Hao, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 2292.
- [116] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*, Teubner, Wiesbaden, **2004**.
- [117] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angewandte Chemie* **1999**, *111*, 2568.
- [118] A. C. Frisch, M. Beller, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 680.
- [119] D. Milstein, J. K. Stille, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 3636.
- [120] W. J. Scott, J. K. Stille, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 3033.
- [121] J. K. Stille, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1986**, *25*, 508.
- [122] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chemistry Letters* **1977**, 301.
- [123] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chemistry Letters* **1977**, 1423.
- [124] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, *129*, C36.
- [125] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *117*, C55.
- [126] Z. N. Bao, W. K. Chan, L. P. Yu, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 2.
- [127] Z. N. Bao, W. K. Chan, L. P. Yu, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 12426.
- [128] N. Miyaura, A. Suzuki, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1979**, 866.
- [129] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457.
- [130] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437.
- [131] M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [132] T. A. Chen, X. M. Wu, R. D. Rieke, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 233.
- [133] X. M. Wu, T. A. Chen, R. D. Rieke, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2101.
- [134] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 70.
- [135] R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Polymer Preprints* **1999**, 852.
- [136] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- [137] J. Paloheimo, H. Stubb, P. Yli-Lahti, P. Kuivalainen, *Synthetic Metals* **1991**, *41*, 563.
- [138] Y. Zhang, K. Tajima, K. Hirota, K. Hashimoto, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7812.

- [139] T. Yokozawa, I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, *High Performance Polymers* **2007**, *19*, 684.
- [140] Y. Zhang, K. Tajima, K. Hashimoto, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7008.
- [141] R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16012.
- [142] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 1022.
- [143] K. Ohshimizu, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5289.
- [144] P.-T. Wu, G. Ren, C. Li, R. Mezzenga, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2317.
- [145] P. T. Wu, G. Q. Ren, C. X. Li, R. Mezzenga, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2317.
- [146] A. Zen, *Doktorarbeit*, Universität Potsdam (Potsdam), **2006**.
- [147] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364.
- [148] J. S. Kim, Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim, K. Cho, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1355.
- [149] S. Hellstrom, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Dalton Transactions* **2009**, 10032.
- [150] H. Usta, C. Newman, Z. Chen, A. Facchetti, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3678.
- [151] D. M. Taylor, H. L. Gomes, A. E. Underhill, S. Edge, P. I. Clemenson, *Journal of Physics D-Applied Physics* **1991**, *24*, 2032.
- [152] A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti, L. Vaccaro, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8457.
- [153] S. C. Price, A. C. Stuart, W. You, *Macromolecules* **2010**, *43*, 797.
- [154] H. J. Son, W. Wang, T. Xu, Y. Liang, Y. Wu, G. Li, L. Yu, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 1885.
- [155] K. Esashika, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 2184.
- [156] M.-H. Lai, C.-C. Chueh, W.-C. Chen, J.-L. Wu, F.-C. Chen, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 973.
- [157] P. Beimling, G. Kossmehl, *Chemische Berichte-Recueil* **1986**, *119*, 3198.
- [158] R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G. C. Bazan, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 657.
- [159] P.-T. Wu, F. S. Kim, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7021.
- [160] A. J. Bard, L. F. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 ed., Wiley-VCH & Sons Inc., USA, **2001**.
- [161] O. Inganäs, F. L. Zhang, K. Tvingstedt, L. M. Andersson, S. Hellstrom, M. R. Andersson, *Advanced Materials* **2010**, *22*, E100.
- [162] M. Jonforsen, T. Johansson, L. Spjuth, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Synthetic Metals* **2002**, *131*, 53.

- [163] K. B. Woody, E. M. Henry, S. Jagtap, D. M. Collard, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9118.
- [164] E. G. Wang, L. T. Hou, Z. Q. Wang, S. Hellstrom, F. L. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5240.
- [165] T. Yamamoto, B.-L. Lee, H. Kokubo, H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 440.
- [166] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14932.
- [167] Y. Zou, M. Wan, G. Sang, M. Ye, Y. Li, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2724.
- [168] J. Chen, Y. Cao, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1709.
- [169] B. A. DaSilveira Neto, A. S. A. Lopes, G. Ebeling, R. S. Gonçalves, V. E. U. Costa, F. H. Quina, J. Dupont, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.
- [170] A. Lange, H. Krueger, B. Ecker, A. V. Tunc, E. von Hauff, M. Morana, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 1622.
- [171] R. Hamilton, J. Smith, S. Ogier, M. Heeney, J. E. Anthony, I. McCulloch, J. Veres, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1166.
- [172] T. Bilkay, *Masterarbeit*, Freie Universität (Berlin), **2009**.
- [173] D. J. Gundlach, J. E. Royer, S. K. Park, S. Subramanian, O. D. Jurchescu, B. H. Hamadani, A. J. Moad, R. J. Kline, L. C. Teague, O. Kirillov, C. A. Richter, J. G. Kushmerick, L. J. Richter, S. R. Parkin, T. N. Jackson, J. E. Anthony, *Nature Materials* **2008**, *7*, 216.
- [174] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7792.
- [175] Z. Li, J. Lu, S.-C. Tse, J. Zhou, X. Du, Y. Tao, J. Ding, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3226.
- [176] Q. Peng, X. Liu, D. Su, G. Fu, J. Xu, L. Dai, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4554.
- [177] W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11437.
- [178] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 3334.
- [179] C.-H. Chen, Y.-J. Cheng, C.-Y. Chang, C.-S. Hsu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8415.
- [180] P. Renaud, E. Lacote, L. Quaranta, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 2123.
- [181] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Muehlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981.
- [182] D. C. Harrowven, I. L. Guy, *Chemical Communications* **2004**, 1968.
- [183] N. B. McKeown, S. Badriya, M. Helliwell, M. Shkunov, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 2088.
- [184] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 658.
- [185] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 326.

- 
- [186] M. W. Thesen, B. Hofer, M. Debeaux, S. Janietz, A. Wedel, A. Kohler, H. H. Johannes, H. Krueger, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 3417.
- [187] W. L. Kalb, T. Mathis, S. Haas, A. F. Stassen, B. Batlogg, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*.
- [188] A. Facchetti, L. Vaccaro, A. Marrocchi, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 3520.
- [189] A. Tsami, *Doktorarbeit*, Bergische Universität Wuppertal (Wuppertal), **2008**.



## DANKSAGUNG

Für die Überlassung des hoch interessanten Themas und der Freiheit bei der Materialentwicklung während der gesamten Promotionszeit möchte ich mich bei meiner Betreuerin *PD Dr. S. Janietz* herzlichst bedanken. Ohne ihre wertvolle Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen und der kritischen Durchsicht der experimentellen Ergebnisse, wäre es nicht möglich gewesen, diese Arbeit so anzufertigen. Gerade zu Beginn der Promotionszeit, wäre ohne ihr offenes Ohr, der Einstieg in das neue Themengebiet nicht so einfach gewesen.

*Prof. Dr. S. Beuermann, Prof. Dr. S. Ludwigs* und *PD Dr. C. Donner* danke ich für ihre Bereitschaft zur Übernahme der weiteren Gutachten.

Für das angenehme Arbeitsklima und für die große Hilfsbereitschaft danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Polymere und Elektronik, insbesondere *Dr. W. Meyer, Dr. H. Krüger, B. Gruber, F. Wieland* und *D. Mang*.

Ein ganz großes Dankeschön geht an *Dr. K. Schulze* für die sehr gute Einführung in die Physik der Materialien und der sehr guten Zusammenarbeit. Besonders danke ich für ihre Unterstützung beim Zusammenschreiben und das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit. Nicht zu vergessen sind die amüsanten Kaffeerunden an den Nachmittagen mit *Wolli*.

Ein großer Dank gilt ebenso *Kathrin Fink* und *Tatjana Egorov-Brening* für die unzähligen Untersuchungen der Materialien in OFETs. *Tatjana* danke ich besonders für ihre stetige Aufmunterungen und für ihre Bereitschaft die OFETs Performance soweit zu optimieren wie es möglich war, auch wenn die Ergebnisse manchmal frustrierend waren.

Für die gute Einführung in das Syntheselabor und für das Kochen von Monomeren danke ich *Lica Pabel* und *Eileen Katholing*. *Lica* danke ich ganz besonders für das mehrmalige Nachziehen von dem „kleinen Vogel mit den TIPS-Gruppen“. Nur mit eurer Unterstützung war es möglich, viele Materialien überhaupt zu realisieren.

Den Doktoranden *Björn, Dorian* und *Beatrice* danke ich für die angenehme Bürozeit. *Björn* danke ich sehr für die lustigen Mensabesuche und für jeden kurzen Blick auf meinem Bildschirm, der jedes Word-Problem verschwinden lies.

Ein ganz liebes Dankeschön geht auch an den Jungs vom Einkauf *Matthias* und *Martin* für die reibungslose Bestellung und Lieferung der Chemikalien, sogar aus China.

Für die Aufnahme und die fachliche Diskussion der NMR-Spektren danke ich *Dr. A. Ebert*. Weiterhin möchte ich mich herzlich bei *Jens Erdmann* und *Markus Koch* für die sehr gelungene Ablenkung bei stressigen Zeiten danken. Die regelmäßigen Eis und Kaffee/Kuchen Runden mit *Wolfgang* sowie das spontane Vorbeischauen bei den Discgolf-Turnieren werde ich bestimmt schnell vermissen.

Ferner danke ich *Adela* herzlich für das Korrekturlesen, auch wenn eine chemische Arbeit für eine Maschinenbauerin nicht einfach zu lesen ist. Ich bin stolz auf dich.

*Avni, Gülcan* und *Ibrahim* danke ich ganz herzlich für ihr offenes Ohr über den gesamten Zeitraum und für die aufmunternden Worte.

Zu guter Letzt geht das größte Dankeschön an *meine Familie* für ihre Liebe und den Glauben an mich. Meinen Eltern *Emine* und *Ibrahim* sowie meinen Geschwistern *Dilber, Alattin, Seybet, Yildiz, Rezan* und *Devran* danke ich sehr, dass sie mich auf meinem Weg stets gestärkt und unterstützt haben. Und das süßeste Dankeschön geht natürlich an meinen kleinen Nichten *Islim, Şinda* und *Yekbun*, die am liebsten rund um die Uhr mit mir spielen wollten, wenn ich daheim war und mich immer zum Lachen gebracht haben, egal welche Sorgen ich hatte.

