

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



以異靛藍衍生物為核心之有機光電材料

設計合成與應用

Design, Synthesis, and Application of Isoindigo
Derivative-based Organic Optoelectronic Materials

廖御婷

Yu-Ting Liao

指導教授：汪根欉 博士

Advisor: Ken-Tsung Wong, Ph.D.

中華民國 111 年 8 月

August, 2022

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

NTU Master Thesis
Oral Defense Approval Form

以異靛藍衍生物為核心之有機光電材料設計合成與應用

Design, Synthesis, and Application of Isoindigo Derivative-based Organic

Optoelectronic Materials

本論文係 廖御婷 君 (學號 R09223101) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 111 年 8 月 4 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student Yu-Ting Liao (student no. R09223101) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 111/8/4 with the approval of all committee members as follows.

口試委員 (Committee Members) :

汪松松

(簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)

謝振良

廖乙平

梁文傑

系主任、所長

(簽章)

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)

謝誌



時間真的過得很快，彷彿才剛踏進這個夢想中的學校，轉眼間就要結束兩年的研究所生涯。這段期間，要謝謝很多人的幫忙、鼓勵與陪伴，才能順利完成碩士論文研究。

首先，最要感謝我的指導老師汪根樞老師，謝謝您讓我在四下的時候就提早進入實驗室，讓我更能適應這個競爭激烈的大環境，也謝謝老師讓我們有豐富的研究資源以及自由的環境，讓我能有更多空間發揮及思考。也謝謝老師很能接納我們的想法，並給予我們建議，帶領我們能更輕鬆找到研究方向。還有謝謝老師在生活及找工作上也給予很多幫忙!也要感謝陳志平老師、劉振良老師以及劉舜維老師們在元件製作、量測及論文上的幫忙，讓我的碩士論文研究更完整。

很榮幸能進入這個大家庭，在這兩年半的日子裡，有快樂也有難過，但謝謝實驗室夥伴們的鼓勵與包容，讓我成長了許多，除了實驗及專業知識上，也學會獨立與堅強。謝謝羅元學長一開始帶著我認識、熟悉實驗，不只教導我實驗技巧、如何做正確的文獻查詢、分子設計，還幫我解決了生活上及專業知識上的不少問題，提供我很多建議及想法。感謝以昇、俊言、鎧華及立珉，除了幫我解答文獻上很多看不懂的知識外，還幫我改論文、練習學位口試以及給予生活上很多幫忙以及陪我聊天讓我有心情的抒發。謝謝士竣總是引領我思考人生的方向，以及對於未來人生規的劃給予很多想法跟建議。也謝謝瑋志、元正、孟儒、奕灃、浩文、振傑、如婷、宇翔、滄淇、雅潔、煜能、家璿、筑翔等學長姊學弟妹給我的很多幫助。謝謝博媛總是在我身邊給我陪伴，教我很多不會的基礎知識，帶我熟悉台大、吃台大周邊美食，還有跟我一起分享很多快樂與難過，一起熬夜讀難到爆的高有。謝謝忠佑跟紹丞，修課的時候一起討論功課、借我筆記以及耐心教我，在我失意的時候拉我一把，讓我有堅持下去的動力，還有邀我一起去吃飯、一起做卡片、辦活動!也謝謝詩閑總是陪我聊天，口試的時候還擔任我的小秘書。謝謝容卉總是給我鼓勵，讓我對自己的報告更有信心，也謝謝口試上的幫忙!也謝謝健閔和奕翔帶給我很多快樂還有



幫我買飯!威廷，也謝謝你讓我有帶人的機會，看到你進步很多，我也很開心，繼續加油，祝畢業順利!瑜玲，謝謝妳幫我跟博媛拍下了不少回憶，未來也加油哦!

再來要感謝炳煌學長、羅靛學長以及亦淳在元件以及論文上的幫忙，謝謝你們不嫌我煩，總是在我需要的時候，幫我快速趕出實驗數據，在我看不懂的時候，還會耐心教我，讓我能快速了解整個實驗，以及能與你們討論如何修改會更讓整個實驗進行更順利!

最後也要特別感謝我最親愛的爸爸、媽媽、姊姊、弟弟，還有身邊的國中、高中及大學朋友們，謝謝你們一路上支持我的決定，做我最堅強的後盾，不但給予我所有資源，謝謝你們在我難過的時候給予陪伴與鼓勵，開心的時候帶我去慶祝，讓我能順順利利完成碩士學位!

總之，要謝謝大家的包容、鼓勵與指導，讓我能有充實、順利的研究生涯!

御婷 2022.08

中文摘要



有機小分子半導體材料因為其成本低廉、可撓曲、易純化、合成再現性高等優點，已被廣泛利用於各種光電材料領域中。近年來，異靛藍 (isoindigo) 與其衍生物由於本身為具有良好的電荷傳輸能力、優異的拉電子特性，且容易製備等優勢，已經在有機光偵測器與有機場效電晶體的應用上，展現出令人驚豔的表現。

本論文的第一部分是以具有拉電子性質的異靛藍為核心，並於兩端修飾上具有強推電子能力的三苯胺衍生物，建構一系列 D-A-D 架構的有機小分子，**ISO-PNT**、**ISO-SNT**、**TISO-PNT**、**TISO-SNT**，並應用於有機半導體元件中。隨著分子置換上噻吩 (thiophene) 的數量增加，一方面使醌型 (quinoid) 性質增加，造成 HOMO LUMO 間的能隙縮小，使分子的最大吸收波長紅移，另一方面也讓分子有更好的共平面性，從而縮短分子之間的距離，有利於電荷傳輸。其中，以 **ISO-PNT** 作為電子予體搭配 **PC₇₁BM** 作為吸光的主動層應用於有機光偵測器上，具有最優異的表現，獲得高達 1.8×10^{13} Jones 的偵測效率 (detectivity);而在做為有機場效電晶體的半導體層中，以 **TISO-PNT** 獲得最好的元件表現，電洞傳輸效率來到 $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

第二部分，我們以第一部分的四個分子為基礎，在受體中間引入噻吩並[3,2-b]噻吩 (thienothiophene)，合成出共軛性質更為提升的四個 **IQTT** 系列分子 (**IQTT-PNT**、**IQTT-SNT**、**ISQTT-PNT**、**ISQTT-SNT**)，使其吸收更為紅移。進行三元光伏電池的應用測試，其中以 **PM6:Y6** 搭配 **IQTT-PNT** (1: 1.2: 0.1) 的元件 J_{sc} 高達 $15.2 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ ，具有做為近紅外光有機光偵測器的潛力。由於分子溶解度不佳，應用於有機場效電晶體，造成元件效率差。我們嘗試增加分子的碳鏈，合成出 **IQTT-nBuPNT**，可以改善溶解度，希望能開發出更高效率的有機小分子場效電晶體材料。

第三部分是以異靛藍衍生物為核心設計出三個非富勒烯受體 (**BTICN-IB**、**BTTICN-EH**、**NSSN-CN**)，使供體能階的搭配不再受到過往富勒烯受體的限制。此外，利用異靛藍衍生物消光係數高的特性，使其可以更有效利用太陽能光子。以非常低 LUMO 能階的 **BTICN-IB** 為受體，並選用高 HOMO 的 **DTA-DTPZ** 為供

體，在基態下製作共混膜，形成能隙非常窄的分子間電荷轉移複合物，使吸收紅移到 989 nm 且消光係數極高 ($4163 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，對於以有機小分子為設計基礎的紅外光有機光偵測器材料提供了新的概念。



關鍵詞：

異靛藍、非富勒烯受體、有機光偵測器、有機場效電晶體、分子間電荷轉移複合物

Abstract



Small-molecule organic semiconductor materials (OSCs) have been widely used in various optoelectronic applications due to their advantages of low cost, flexibility, easy purification, and high synthetic reproducibility. In recent years, 3-(2-hydroxy-1H-indol-3-yl)indol-2-one (isoindigo) and its derivatives have been widely applied to the development of organic photodetectors (OPDs) and organic field-effect transistors (OFETs), demonstrating great performance in charge transportability and electron-withdrawing properties for optoelectronic applications.

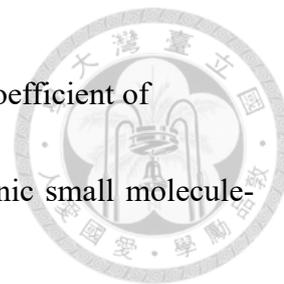
In the first part of this thesis, isoindigo was selected as the core with strong electron-withdrawing ability (A) and was end-capped with triphenylamine derivatives with strong electron-donating properties (D) to construct a series of D-A-D configured small molecules **ISO-PNT**, **ISO-SNT**, **TISO-PNT**, and **TISO-SNT** for organic optoelectronic applications. As the number of thiophenes in the molecules increases, the enhanced quinoid characters reduces the energy gap between the HOMO and LUMO, resulting in a red-shift in the maximum absorption wavelength of the molecules. In addition, the enhancement of coplanarity shortens the distance between molecules, which is conducive to charge transport. Among them, the use of **ISO-PNT** and **PC₇₁BM** blend as the light-absorbing active layer in OPDs displayed the highest detectivity of up to 1.8×10^{13} Jones. For the semiconductor layers of OFETs, **TISO-PNT** achieved the best device

performance, where the hole transporting mobility reached to $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

In the second part, in order to further extend the conjugation, thieno[3,2-b]thiophene was incorporated as the π -bridge in the four molecules reported in the first part to afford four **IQTT**-based molecules, **IQTT-PNT**, **IQTT-SNT**, **ISQTT-PNT**, and **ISQTT-SNT** with bathochromic shift absorptions. When **IQTT-PNT** was incorporated as the third component in the ternary active layer, the device comprising **PM6: Y6: IQTT-PNT** (1: 1.2: 0.1) reached a J_{SC} as high as $15.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, demonstrating the potential in organic photovoltaics (OPVs). Yet, due to the poor solubility of these molecules, the application of OFETs led to unsatisfactory device efficiencies. Therefore, long carbon chains were introduced onto **IQTT-PNT** to afford **IQTT-nBuPNT**, where the solubility of the molecule can be improved, that can be used to develop more efficient OFET device.

The third part is the design and characterization of three new non-fullerene acceptors based on isoindigo derivatives, **BTICN-IB**, **BTTICN-EH**, and **NSSN-CN**, where the restrictions of choice in electron donors can be lifted without the use of fullerene based acceptors. In addition, the high extinction coefficients of isoindigo derivatives can lead to more efficient utilization of solar photons. By using a deep LUMO energy level molecule **BTICN-IB** as the acceptor and a high HOMO energy level molecule **DTA-DTPZ** as the donor, a blended film was fabricated to form an intermolecular charge transfer complex in the ground state with a very narrow energy gap. The red-shifted

maximum absorption of 989 nm and the extremely high extinction coefficient of $4163 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ provided a new design concept for developing organic small molecule-based near-infrared organic photodetector materials.



Key words :

Isoindigo 、 Non-fullerene acceptors 、 Organic photodetector 、

Organic field-effect transistor 、 Intermolecular charge transfer complex

目錄



中文摘要	I
Abstract	III
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XIV
Chemical Structure Index	XVI
第一章 緒論	1
1.1 有機電子發展	1
1.2 有機光偵測器介紹及其運作原理	2
1.2.1 前言	2
1.2.2 有機光偵測器運作原理及性質	3
1.2.3 有機光偵測器相關元件參數	3
1.2.4 小分子材料於有機光伏電池與有機光偵測器之應用	5
1.3 有機場效電晶體介紹及其運作原理	8
1.3.1 前言	8
1.3.2 有機場效電晶體運作原理	9
1.3.3 有機場效電晶體元件架構	10
1.3.4 有機場效電晶體特徵曲線與電性參數	10
1.3.5 以異靛藍 (Isoindigo) 為主體之有機場效電晶體發展	13
第二章 以 D-A-D 為架構設計之有機半導體材料	16
2.1 以異靛藍 (Isoindigo) 為核心結構之對稱 D-A-D 架構分子	16
2.1.1 Isoindigo 系列 D-A-D 分子設計	16
2.1.2 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之合成	19
2.1.3 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之光物理性質	20



2.1.4 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之熱性質.....	22
2.1.5 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之電化學性質.....	23
2.1.6 Isoindigo 系列與 Thienoisindigo 系列分子之比較.....	25
2.1.7 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於有機光電探測器之應用.....	28
2.1.8 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於有機場效電晶體之應用.....	39
2.1.9 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於鈣鈦礦太陽能電池之應用.....	46
2.1.10 Isoindigo 系列 D-A-D 分子結論.....	50
2.2 以 IQTT 為核心結構之對稱 D-A-D 架構分子.....	51
2.2.1 IQTT 系列 D-A-D 分子設計.....	51
2.2.2 IQTT 系列 D-A-D 分子之合成.....	54
2.2.3 IQTT 系列 D-A-D 分子之光物理性質.....	58
2.2.4 IQTT 系列 D-A-D 分子之熱性質.....	59
2.2.5 IQTT 系列 D-A-D 分子之電化學性質.....	60
2.2.6 D-A-D 系列分子之理論計算.....	61
2.2.7 IQTT 系列 D-A-D 分子於有機光伏電池之應用.....	65
2.2.8 IQTT 系列 D-A-D 分子於有機場效電晶體之應用.....	68
2.2.9 IQTT 系列 D-A-D 分子結論.....	72
第三章 非富勒烯受體材料.....	73
3.1 以 BTI (bisthienoisatin) 為核心結構之非富勒烯受體材料.....	73
3.1.1 非富勒烯受體材料之分子設計.....	73
3.1.2 非富勒烯受體材料之合成.....	75
3.1.3 BTICN-IB 之光物理性質.....	82
3.1.4 BTICN-IB 之熱性質.....	83
3.1.5 BTICN-IB 之電化學性質.....	83
3.1.6 BTICN-IB 之理論計算.....	84

3.1.7 BTICN-IB 於有機光伏電池之應用	85
3.1.8 BTICN-IB 於光動力療法之應用	87
3.1.9 BTICN-IB 於分子間電荷轉移複合物之應用	89
3.1.10 分子間電荷轉移複合物於熱電材料之應用	96
3.1.11 非富勒烯受體材料之結論	99
第四章 總結	100
第五章 參考文獻	102
第六章 實驗部分	122
6.1 實驗儀器	122
6.2 實驗步驟	124
6.2.1 Isoindigo type molecules	124
6.2.2 IQTT type molecules	132
6.2.3 BTICN-IB	139
6.2.4 BTTICN-EH	142
6.2.5 NSSN-CN	145
6.2.6 中間體	146
附錄甲 ^1H and ^{13}C Spectra	154
附錄乙 X-ray crystallography Data	188



圖目錄



圖 1-1 各類半導體材料效率進展 ¹	1
圖 1-2 太陽輻射光譜圖 ¹⁶	2
圖 1-3 有機光偵測器的感光原理 ¹⁷	3
圖 1-4 (a) 雙層異質界面 (b) 混摻型異質界面 ¹⁸	4
圖 1-5 有機太陽能電池的電壓-電流關係圖與能源轉換效率關係式 ¹⁷	4
圖 1-6 L2、ZnP-TBO、6TIC、4TIC、B1、BO-4Cl、Y7、ClAIpC 之分子結構..	6
圖 1-7 n 型及 p 型有機場效電晶體運作原理 ⁴³	9
圖 1-8 有機場效電晶體元件架構 ⁴³	10
圖 1-9 (a) 場效電晶體示意圖 (b) 線性區的汲極電流對電壓圖 (c) 線性區和飽和區的交點 (d) 飽和區的汲極電流對電壓圖	11
圖 1-10 (a) 轉移曲線 (b) 輸出特徵曲線 ⁴⁵	12
圖 1-11 A ⁴⁷ , B-D ⁴⁶ , E-H ⁶ , I-J ⁴⁹ , K-L ⁵⁰ 之分子結構及遷移率	14
圖 1-12 M-P ⁵³ , Q-R ⁴⁸ , S-T ⁵⁶ 之分子結構	15
圖 2-1 三種 bisoxindoles 異構物	16
圖 2-2 Isoindigo 衍生物之分子設計概念	17
圖 2-3 四個 D-A-D 架構分子：ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT	18
圖 2-4 ISO-PNT、ISO-SNT 之合成步驟	19
圖 2-5 TISO-PNT、TISO-SNT 之合成步驟	20
圖 2-6 Isoindigo 系列四個分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜	21
圖 2-7 Isoindigo 系列四個分子之熱重分析圖	23
圖 2-8 Isoindigo 系列四個分子之循環伏安圖	24
圖 2-9 ISO-PNT、TISO-PNT 的 HOMO 及 LUMO 的電子雲分布	26
圖 2-10 ISO-PNT、TISO-PNT 的分子內距離及兩面角	26
圖 2-11 ISO-PNT、TISO-PNT (a) 歸一化的純膜態及溶液態的吸收光譜圖 (b) 差	

示掃描量熱法圖 (c) 熱重分析圖.....	27
圖 2-12 (a) 二元元件架構圖 (b) 主動層分子之結構.....	29
圖 2-13 (a) Blend film 和 Neat film 下的吸收光譜圖 (b) 二元元件 $J-V$ 曲線圖 ..	30
圖 2-14 Isoindigo 系列四個分子之高度分布圖及相位圖.....	31
圖 2-15 (a) 暗電流和光電流曲線；0 V 下不同主動層厚度 ISO-PNT : PC ₇₁ BM 的 (b) 外部量子效率光譜 (c) 響應率曲線 (d) 偵測效率曲線.....	33
圖 2-16 (a) ISO-PNT : PC ₇₁ BM 或 TISO-PNT : PC ₇₁ BM 的暗電流和光電流曲線； 0 V 下不同主動層厚度 ISO-PNT : PC ₇₁ BM 或 TISO-PNT : PC ₇₁ BM 的 (b) 外 部量子效率光譜 (c) 響應率曲線 (d) 偵測效率曲線.....	34
圖 2-17 (a) 雜訊電流 (b) LDR (@ LED 530 nm) (c) 元件的上升/下降時間 (d) ISO- PNT : PC ₇₁ BM 在 0 V 偏壓下的 OPD 的截止頻率.....	36
圖 2-18 近十年有機光感測器之暗電流密度及偵測效率比較.....	37
圖 2-19 (a) 底閘極頂接觸元件架構圖 (b) 半導體層有機分子之結構.....	39
圖 2-20 ISO-PNT 及 TISO-PNT 在 (a) POM 及 (b) AFM 下的圖像.....	40
圖 2-21 (a) ISO-PNT 和 (b) TISO-PNT 平行和垂直於剪切方向的入射 X 射線的二 維 GIWAXS 圖.....	41
圖 2-22 ISO-PNT 及 TISO-PNT GIWAXS 在 q_z 方向 (001) 點的一維 XRD 圖 ...	42
圖 2-23 棒狀模型的單晶結構 (a) ISO-PNT 和 (b) TISO-PNT 的俯視圖、前視圖 和側視圖.....	43
圖 2-24 (a) ISO-PNT 和 TISO-PNT 的轉移曲線和 (b) ISO-PNT 和 (c) TISO-PNT 的輸出特徵曲線 (其電荷傳輸與剪切方向平行).....	44
圖 2-25 TISO-PNT 元件效率和過往文獻效率之比較.....	45
圖 2-26 高效矽晶太陽能電池演進 ⁷⁸	46
圖 2-27 鈣鈦礦太陽能電池的元件架構 ⁸⁰	47
圖 2-28 (a) ISO-SNT 和 (b) TISO-SNT 的輸出特徵曲線.....	48

圖 2-29 共軛長度與平面性對能隙影響 ⁸¹	51
圖 2-30 芳香態與醌型態能量分佈 ⁸¹ 與其對能隙的影響 ¹⁷	52
圖 2-31 分子內推拉電子基團之分子軌域示意圖 ⁸²	52
圖 2-32 醌型結構分子設計概念及分子吸收比較 ⁸³	53
圖 2-33 四個 D-A-D 架構分子: IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT、ISQTT-SNT	54
圖 2-34 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 之合成步驟	55
圖 2-35 IQTT 中心結構之兩種合成路徑	56
圖 2-36 IQTT-nBuPNT 之合成步驟	56
圖 2-37 ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT 之合成步驟	57
圖 2-38 IQTT 系列三個分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜	59
圖 2-39 IQTT 系列三個分子之熱重分析圖	60
圖 2-40 IQTT 系列三個分子之循環伏安圖	61
圖 2-41 二元及三元光伏電池元件之示意圖 ⁸⁴	65
圖 2-42 IQTT-PNT 在 CB 下的 POM 圖	69
圖 2-43 IQTT-PNT 在 DCB 下的 POM 圖	69
圖 2-44 IQTT-PNT 的轉移曲線和輸出特徵曲線	70
圖 2-45 IQTT-PNT 及 IQTT-nBuPNT 化學結構	70
圖 2-46 IQTT-nBuPNT 在 CB 下的 POM 圖	71
圖 3-1 IEIC、ITIC、Y5、Y6 及 D18 之化學結構	74
圖 3-2 Bisisatin、BTI 及 BTICN 之分子結構	75
圖 3-3 BTICN-IB、BTTICN-EH 及 NSSN-CN 之化學結構	75
圖 3-4 BTICN-IB 之合成步驟	75
圖 3-5 BTTICN-EH 之合成步驟	77
圖 3-6 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 35	78

圖 3-7 化合物 31 活性位接上保護基.....	79
圖 3-8 NSSN-CN 之合成步驟.....	79
圖 3-9 以 Curtius rearrangement 條件合成化合物 41.....	80
圖 3-10 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 43.....	81
圖 3-11 以 Buchwald reaction 條件合成化合物 42.....	81
圖 3-12 BTICN-IB 分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜.....	82
圖 3-13 BTICN-IB 分子之熱重分析圖.....	83
圖 3-14 BTICN-IB 分子之循環伏安圖.....	84
圖 3-15 共混膜型態 (a) 以 CF 為溶劑塗佈 (b) 以 CB 為溶劑常溫下塗佈 (c) 以 CB 為溶劑 100 °C 下塗佈.....	86
圖 3-16 PTT 與 PDT 的作用機制.....	88
圖 3-17 光動力療法生成 ROS 之兩種路徑.....	88
圖 3-18 單態氧放光測試.....	89
圖 3-19 (a) 供體 D1-D8 之化學結構 (b) D-C ₆₀ 共混後的 CT 吸收圖.....	90
圖 3-20 (a) 供體及受體的能階圖 (b) 供體和受體及其分子間電荷轉移複合物的吸 收光譜圖.....	90
圖 3-21 (a) DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 <i>p</i> -Az / BTICN-IB 分子間電荷轉移能階分佈 圖 (b) 供體 DTA-DTPZ 及 <i>p</i> -Az 之化學結構.....	91
圖 3-22 基態下研磨實驗示意圖.....	92
圖 3-23 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 <i>p</i> -Az / BTICN-IB 做成奈米粒子示意圖.....	93
圖 3-24 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 <i>p</i> -Az / BTICN-IB 做成奈米粒子後的吸收光譜 圖變化.....	94
圖 3-25 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 <i>p</i> -Az / BTICN-IB 自聚集測試之吸收光譜....	95
圖 3-26 DTA-DTPZ / BTICN-IB 溶液態與薄膜態之吸收光譜比較.....	95
圖 3-27 熱電效應 (a) Seebeck effect (b) Peltier effect (c) Thomson effect ¹¹¹	96

圖 3-28 有機熱電材料元件 (a) 元件架構圖 (b) 分子間電荷轉移複合物分子結構 及能階	97
圖 3-29 CTC 熱電材料元件電流對電壓曲線圖	98



表目錄



表 2-1 Isoindigo 系列四個分子之光物理性質及熱性質	22
表 2-2 Isoindigo 系列四個分子之電化學性質	25
表 2-3 ISO-PNT、TISO-PNT 熱及光電性質整理	28
表 2-4 Isoindigo 系列之二元元件數據	30
表 2-5 不同主動層厚度對光伏電池元件效率之影響	32
表 2-6 近十年有機光感測器之元件效率比較	38
表 2-7 ISO-PNT 和 TISO-PNT 在有機場效電晶體中的元件效率	44
表 2-8 電洞傳輸層中摻雜不同濃度的 ISO-PNT 或 TISO-PNT 之鈣鈦礦太陽能電池元件效率	49
表 2-9 電洞傳輸層中修飾 ISO-SNT 或 TISO-SNT 之鈣鈦礦太陽能電池元件效率	49
表 2-10 IQTT 系列三個分子之光物理性質及熱性質	59
表 2-11 IQTT 系列三個分子之電化學性質	61
表 2-12 Isoindigo 系列及 IQTT 系列分子能階之實驗值與理論值比較	62
表 2-13 ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 之 HOMO 和 LUMO 電子雲分布圖	63
表 2-14 IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT 之 HOMO 和 LUMO 電子雲分布圖	63
表 2-15 Isoindigo 系列及 IQTT 系列分子之 S ₀ 至 S ₁ 躍遷貢獻表	64
表 2-16 IQTT-PNT 為電子供體之二元光伏電池元件測試	66
表 2-17 IQTT-SNT 為電子供體之二元光伏電池元件測試	66
表 2-18 IQTT-PNT 為電子受體之二元光伏電池元件測試	67
表 2-19 IQTT-SNT 為電子受體之二元光伏電池元件測試	67
表 2-20 IQTT-PNT 為電子受體之三元光伏電池元件測試	68



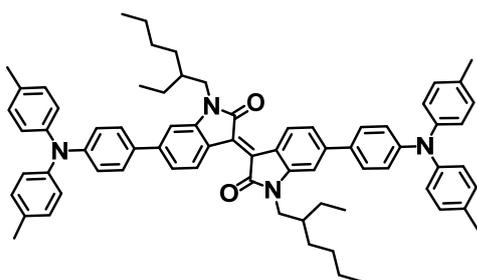
表 2-21 IQTT-SNT 為電子受體之三元光伏電池元件測試.....	68
表 3-1 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 35.....	78
表 3-2 以 Curtius rearrangement 條件合成化合物 41.....	80
表 3-3 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 43.....	81
表 3-4 BTICN-IB 分子之光物理性質及熱性質.....	82
表 3-5 BTICN-IB 分子之電化學性質.....	84
表 3-6 BTICN-IB 之 HOMO 與 LUMO 電子雲分佈圖.....	85
表 3-7 BTICN-IB 之二元元件優化數據.....	86
表 3-8 BTICN-IB 之三元元件優化數據.....	87
表 3-9 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 <i>p</i> -Az / BTICN-IB 基態下研磨實驗.....	92

Chemical Structure Index

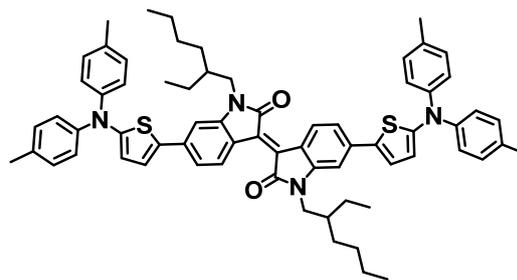
目標分子



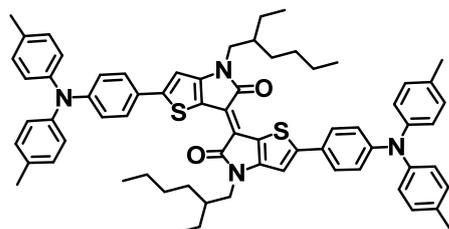
• Isoindigo type molecules :



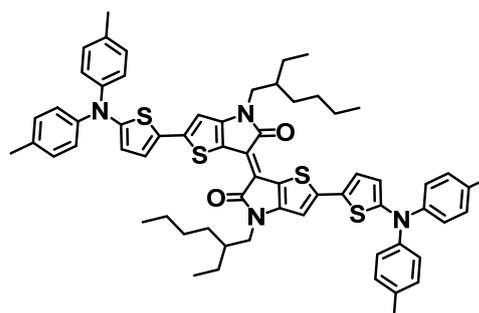
ISO-PNT



ISO-SNT

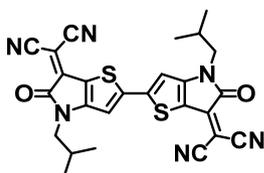


TISO-PNT

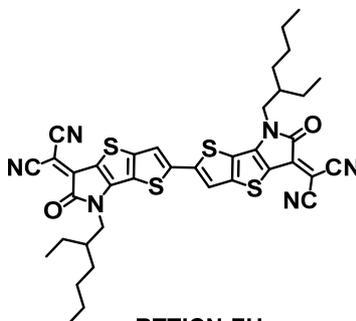


TISO-SNT

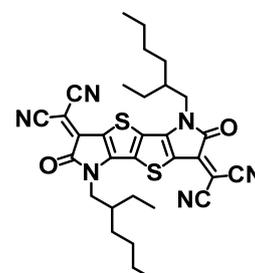
• Non-Fullerene acceptors :



BTICN-IB



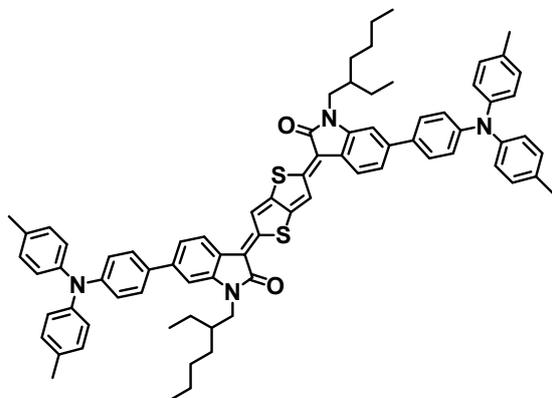
BTTICN-EH



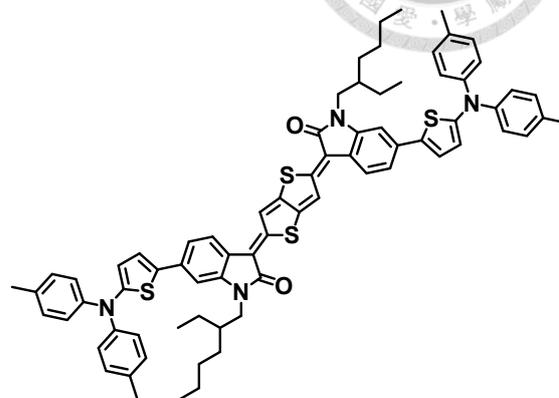
NSSN-CN



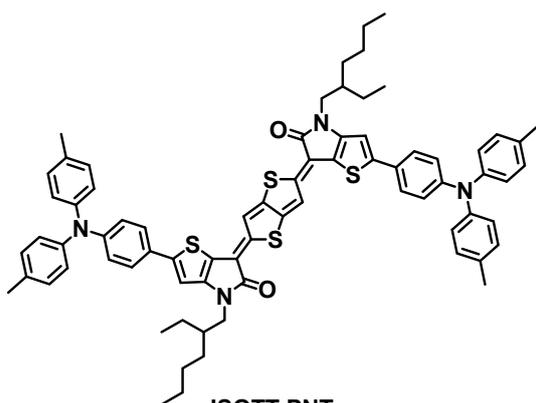
• IQTT type molecules :



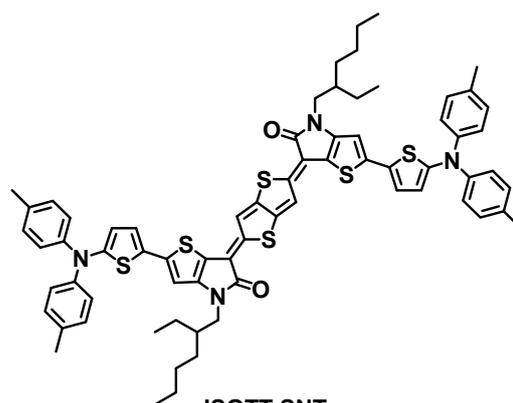
IQTT-PNT



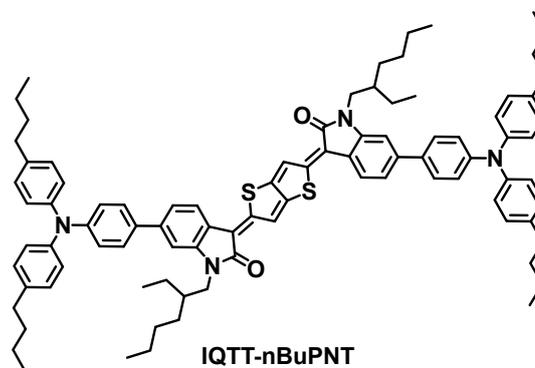
IQTT-SNT



ISQTT-PNT



ISQTT-SNT

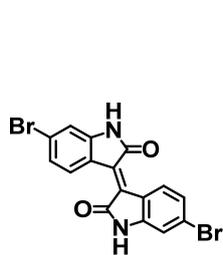


IQTT-nBuPNT

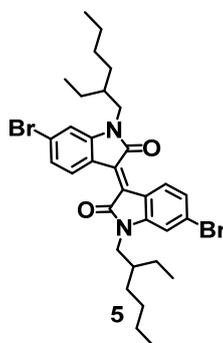
中間體



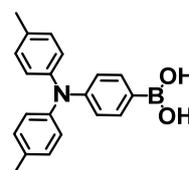
- Isoindigo type molecules :



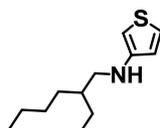
3



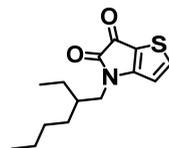
5



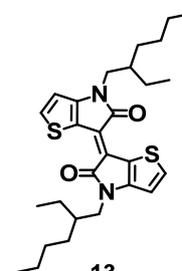
6



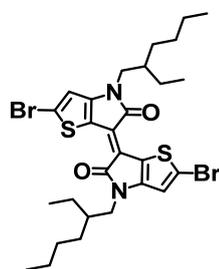
10



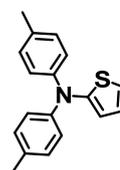
12



13

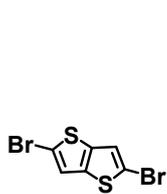
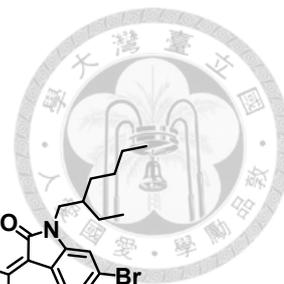


14

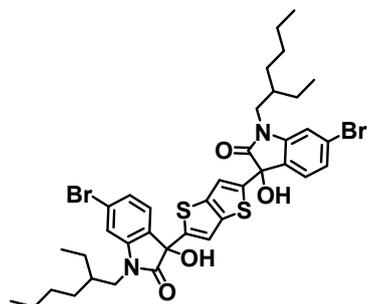


47

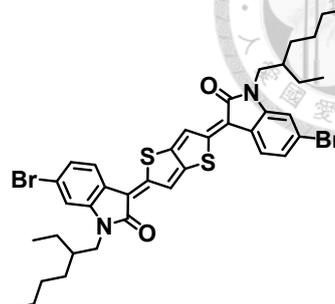
• IQTT type molecules :



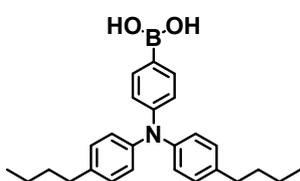
15



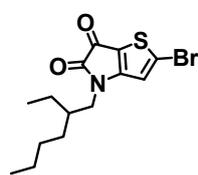
17



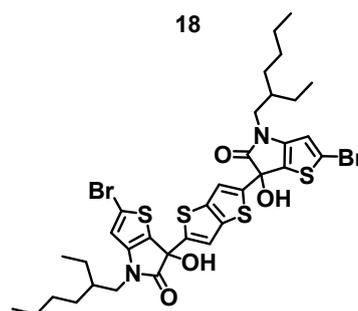
18



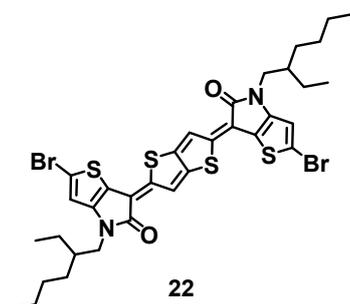
19



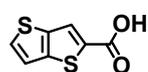
20



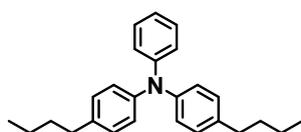
21



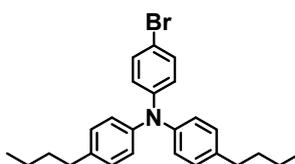
22



27

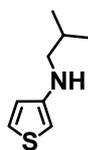


51

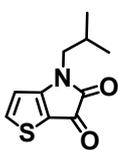


52

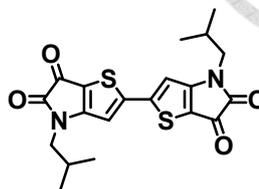
• Non-Fullerene acceptors :



24



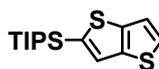
25



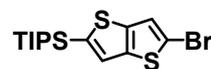
26



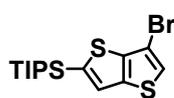
28



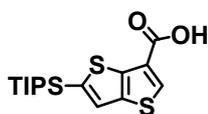
29



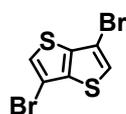
30



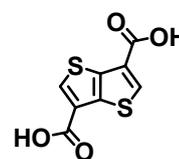
31



32



39



40

第一章 緒論

1.1 有機電子發展



隨著工業發展快速，由於半導體電子元件可藉由調控化學結構，使得材料呈現截然不同光學性質，因此其發展被備受矚目。其中以矽基半導體材料的能源轉換效率較佳¹，如圖 1-1，然而其缺點為製作成本昂貴且加工過程會製造汙染²。以有機分子為骨架的材料因為其重量輕、可曲折，且溶液可加工性，加上低成本，在商業製程上佔有巨大優勢，在過去幾十年來的發展十分迅速³⁻⁶。因此利用有機小分子做為有機半導體材料，更具有易純化、合成再現性高等優勢，並且還可以藉由分子設計調控匹配的能階，進而提升能源轉換效率⁶⁻⁸。此章節主要會以有機半導體材料運用於有機光偵測器及有機場效電晶體兩大領域做介紹。

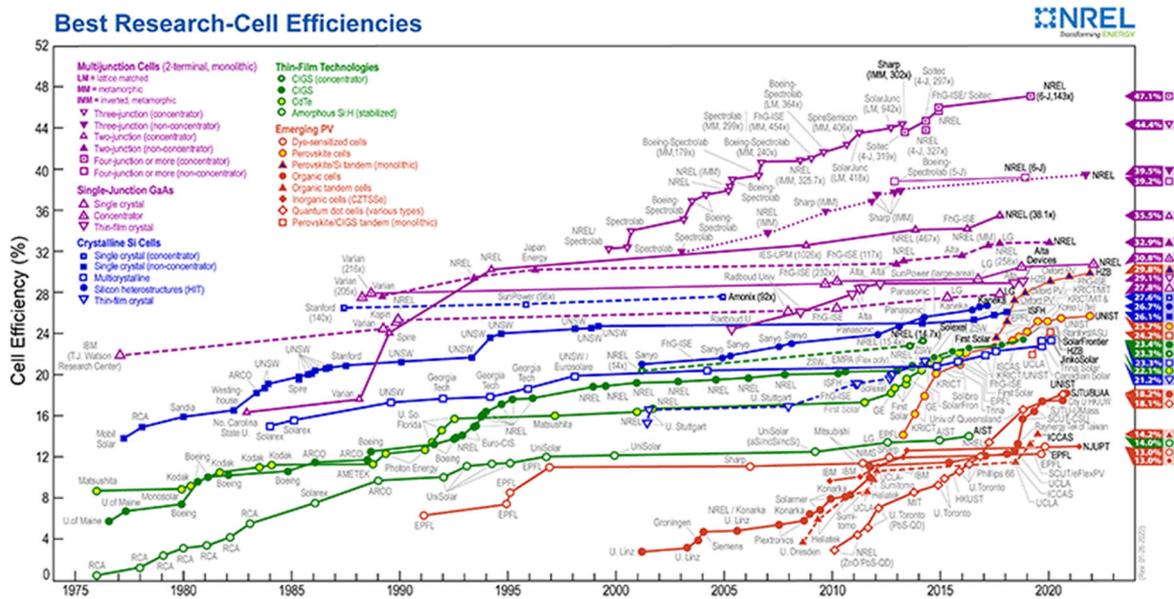


圖 1-1 各類半導體材料效率進展¹



1.2 有機光偵測器介紹及其運作原理

1.2.1 前言

有機半導體因其重量輕、成本低、可曲折和易於加工等優點而受到廣泛關注。目前，已成功應用於電子和光電元件，包括有機場效應晶體 (organic field-effect transistor, OFET)、有機發光二極體 (organic Light-Emitting Diode, OLED)、有機光伏電池 (organic Photovoltaic, OPV) 和有機光偵測器 (organic photodetector, OPD)。近幾年來，由於非富勒烯受體 (non-fullerene acceptor, NFA) 和三元架構 (ternary) 的發展，有機光伏電池的最佳光電轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) 已接近 19%⁹。值得注意的是，有機光伏電池和有機光電二極體類型的有機光偵測器使用相似的元件結構，因此，有機光伏電池效率的快速增長也推動有機光偵測器的發展，使有機光偵測器的效率可與無機光偵測器相媲美^{10,11}。

本文的研究是以異靛藍 (isoindigo) 為主體，設計出 D-A-D (Donor-Acceptor-Donor) 型架構的材料，應用於有機光偵測器元件。在過去的研究指出，isoindigo 為主體的 D-A 分子相較於 indigo 分子，在可見光區表現出強烈而廣泛的吸收¹²，有利於捕捉更多太陽輻射出來的光子，如圖 1-2。此外，D-A-D 型架構的有機材料，與傳統 D-A 系統相比，額外引入一個供體有效改善分子內的電荷轉移¹³⁻¹⁵。

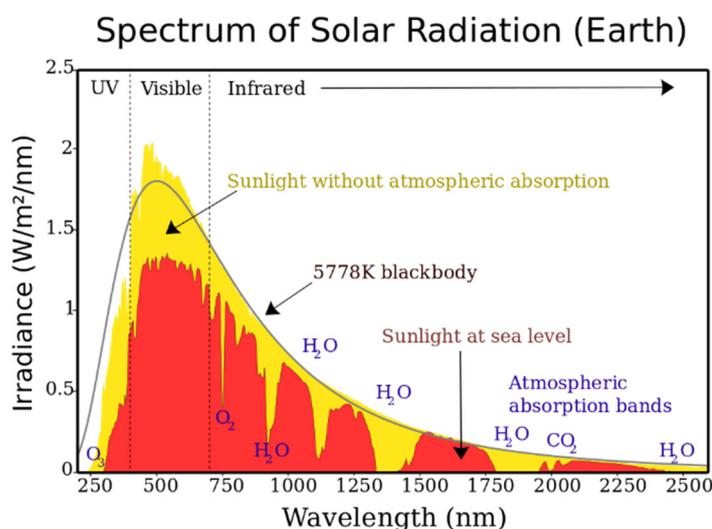


圖 1-2 太陽輻射光譜圖¹⁶



1.2.2 有機光偵測器運作原理及性質

有機光偵測器元件主要是利用主動層中的有機分子吸光產生電位差，再藉由外接電極將電流轉為電訊號。主動層有機分子可以分為電子供體 (donor) 及電子受體 (acceptor) 兩種，其工作原理是利用電子供體吸收光子，使電子從其最高占據分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 躍遷至最低未占分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，在電子供體上形成電子電洞對，即為激子 (exciton) (圖 1-3 (1))。當激子擴散至供體及受體的介面上時 (圖 1-3 (2))，會進行電荷分離，電子傳到能量較低的電子受體的最低未占分子軌域上 (圖 1-3 (3))，而後經由外接電極導出，將電流轉換為訊號，達到感光的目的 (圖 1-3 (4))，如圖 1-3¹⁷。

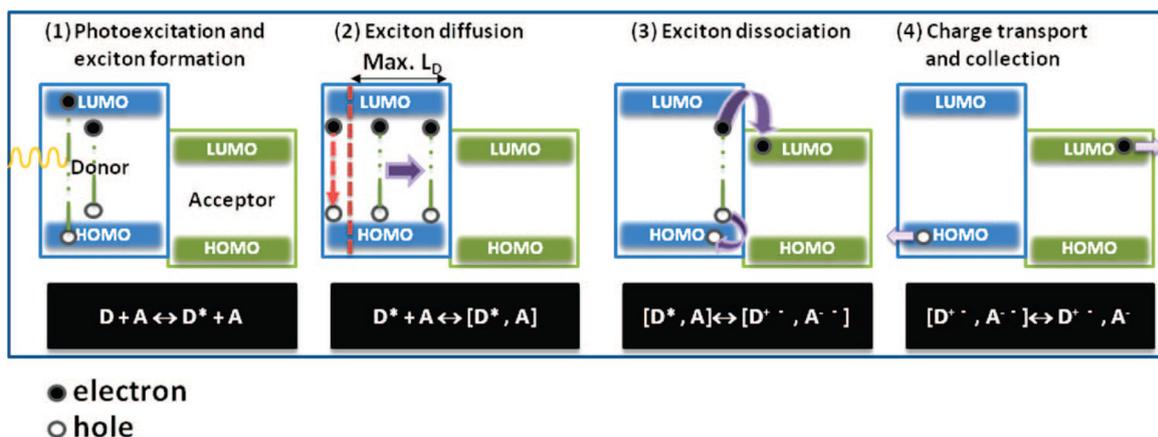


圖 1-3 有機光偵測器的感光原理¹⁷

1.2.3 有機光偵測器相關元件參數

有機光伏電池及有機光偵測器的主動層根據電子供體及電子受體的混合方式，可以分成雙層異質界面 (bilayer heterojunction, BLHJ) 及混摻型異質界面 (bulk heterojunction, BHJ)，如圖 1-4¹⁸。其中的 BHJ 型，因供體及受體的有效接觸面積大，使得電荷分離效率較佳，加上加工容易等優點，被廣泛應用於有機光伏電池及有機光偵測器中。

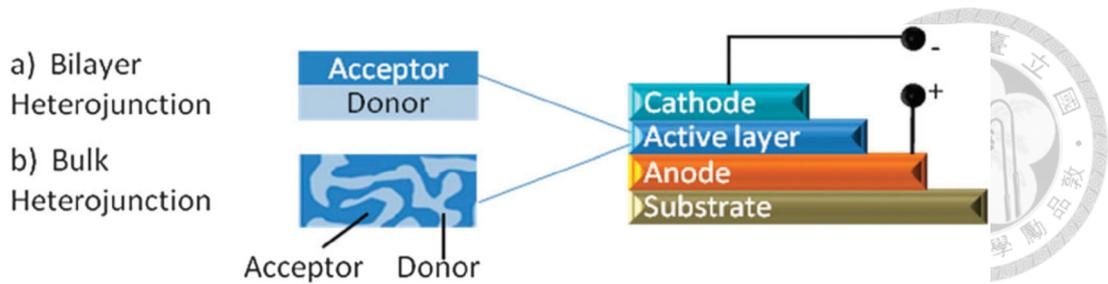


圖 1-4 (a) 雙層異質界面 (b) 混摻型異質界面¹⁸

有機太陽能電池的能源轉換效率，如圖 1-5 所示：在能源轉換效率的公式中， P_{in} 為電池所接收到的太陽光輻射功率， P_{max} 為最大輸出功率。能源轉換效率的大小和開路電壓 (open circuit voltage, V_{oc})、短路電流 (short circuit voltage, J_{sc}) 以及填充因子 (fill factor, FF) 的乘積成正比。開路電壓是指當電流為零時，兩電極間的最大電位差；短路電流是指在短路及電壓為零時，所流通之最大電流，填充因子則被定義為最大輸出功率對開路電壓與短路電流乘積的比值^{1,17}。

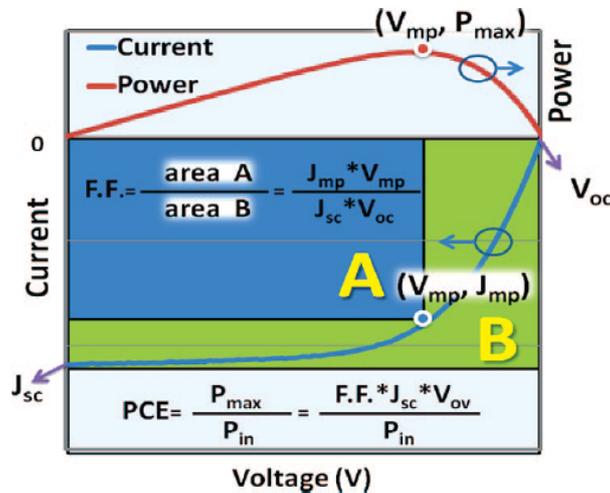


圖 1-5 有機太陽能電池的電壓-電流關係圖與能源轉換效率關係式¹⁷

有機光偵測器的元件表現，除了有機太陽能電池的相關參數外，主要可以下列兩個參數來決定，分別是響應率 (responsivity, R) 和偵測效率 (detectivity, D):

$$R = \frac{(EQE)q}{h\nu} \quad (\text{方程式 1})$$

$$D = \frac{R}{(2qJ_d)} \quad (\text{方程式 2})$$

其中，響應率 (R) 也就是計算所輸入光能量及所得到元件輸出電流的比值，**方程式 1** 中，EQE (External Quantum Efficiency) 為元件本身的外部轉換效率；而 q 為一個電子的基本電荷； J_d 為暗電流的電流密度； h 為普朗克常數； ν 為光子的頻率。**方程式 2** 中的偵測效率 (D) 不只與響應率 (也就是元件本身光電轉換效率) 有關，還與暗電流 (dark current：在施加某偏壓下所量測到經過元件的微小電流) 有關。因此，越低的暗電流能使偵測效率越好¹⁹。

1.2.4 小分子材料於有機光伏電池與有機光偵測器之應用

目前，最出色的有機光伏電池或有機光偵測器是以高分子供體和小分子受體的混合做為主動層元件。雖然高分子元件具有良好的成膜性質，但高分子的批次間分子量變化和純化上的難度，嚴重限制了高分子光電元件的大規模生產和商業化。因此，開發小分子 (All-Small-Molecule, ASM) 為主動層架構的有機光伏電池或有機光偵測器，仍然是大規模生產的關鍵²⁰。在有機小分子光伏元件 (ASM-OPVs) 的開發中，已經發表了一些突破性的成果，2021 年，Lu 教授的團隊合成了新的苯並[1,2-b:4,5-b']二噻吩 (BDT) 為主架構的小分子供體 L2，光電轉換效率高達 15.8%²¹。2020 年，Jen 教授的團隊使用卟啉 (porphyrin-based) 為主架構的小分子 ZnP-TBO 作為供體，搭配非富勒烯小分子 (6TIC 和 4TIC) 作為共受體，得到元件效率具有 15.88% 高光電轉換效率的三元有機光伏電池²²。An 教授的團隊將非富勒烯小分子 (Y7) 作為第三個分子分嵌入 B1:BO-4Cl 為主體的二元有機小分子光伏電池，使元件效率超過 16%²³。與有機光伏電池相比，有機小分子光偵測器 (ASM-OPD) 的發展相對緩慢，目前只有蒸鍍方式的有機小分子光偵測器已被研究具有高的元件性能。2020 年，本實驗室的團隊使用氯鋁酞菁 (ClAlPc) 和富勒烯 (C₇₀)，展現了 $1.15 \times 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$ 的極低暗電流密度 (J_d) 和 74.6% 的外部量子效率 (EQE @ 730 nm) 及 0.439 AW^{-1} 的響應率²⁴。同年，Hong 教授的團隊合成了一系列 D- π -A 型小分子供體並與 C₆₀ 結合，展現出低

的暗電流，數值為 $1.8 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ 和高的偵測效率，數值為 $12.8 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ($530 \text{ nm @ } -3\text{V}$)²⁵。此外，溼式製程的有機小分子光偵測器研究相較於蒸鍍方式更為少見。2018 年，Zhu 教授的團隊以共軛二聚卟啉小分子 (conjugated dimeric porphyrin) 與 PC₇₁BM 搭配，在溼式製程的有機小分子光偵測器的元件表現上，其暗電流為 $4 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ ，外部量子效率為 48 % ($@ 850 \text{ nm}$)，且具有高的檢測率，數值為 $5.73 \times 10^{13} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ ($@ 0\text{V}$)²⁶。上述分子之結構呈現於圖 1-6-1 及圖 1-6-2 中。雖然非富勒烯小分子的出現促進了有機光伏電池和有機光偵測器的發展，但想以濕式製程的方式做出高效率的有機小分子光偵測器，仍需要開發新的小分子材料。

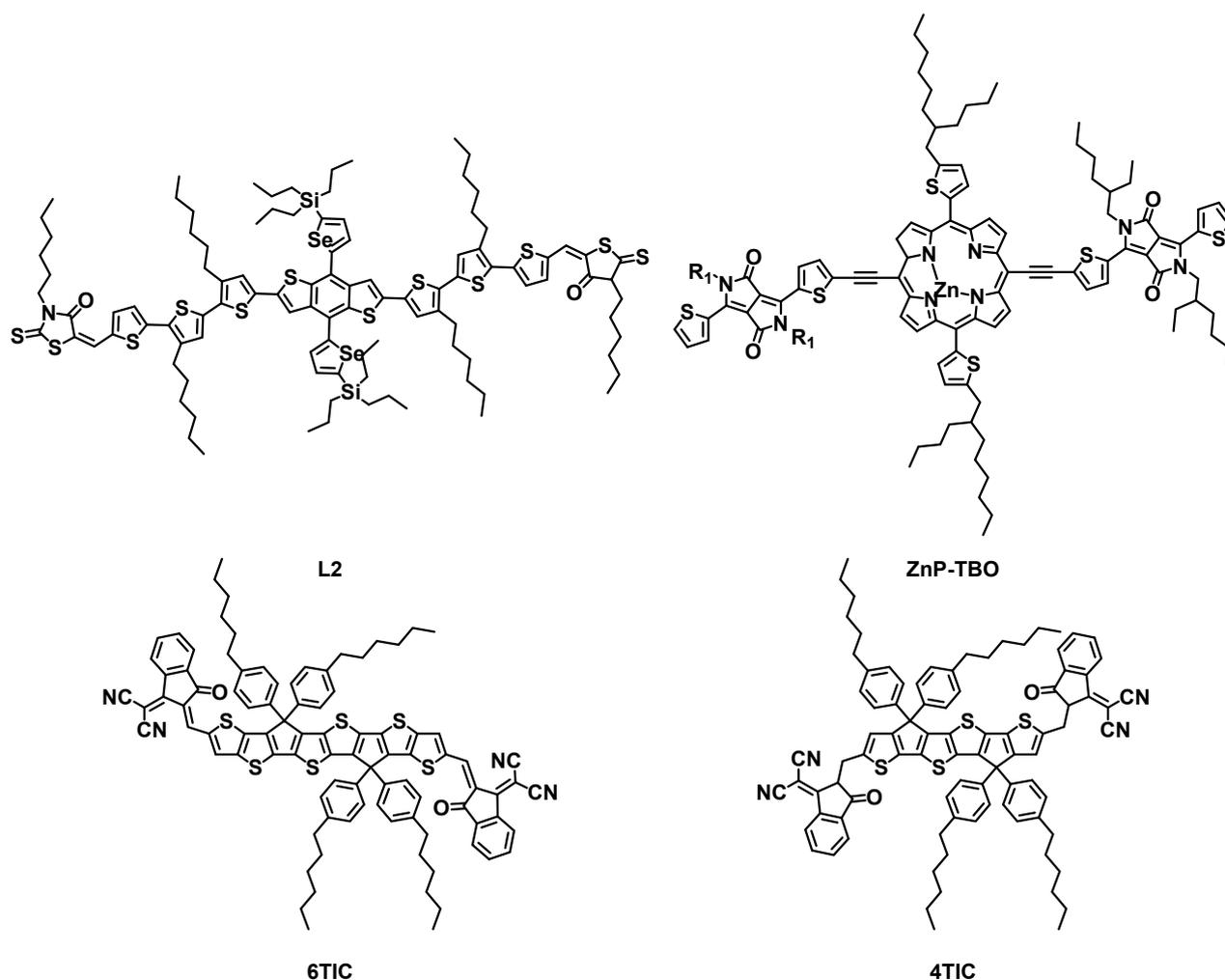


圖 1-6-1 L2、ZnP-TBO、6TIC、4TIC 之分子結構

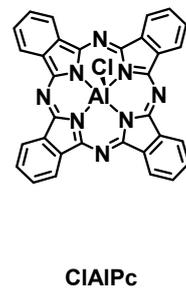
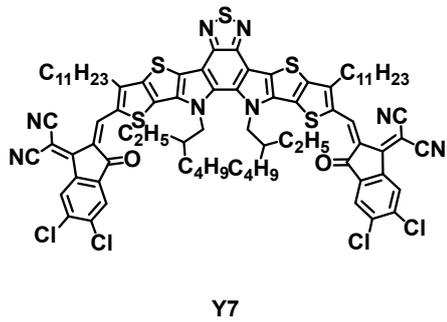
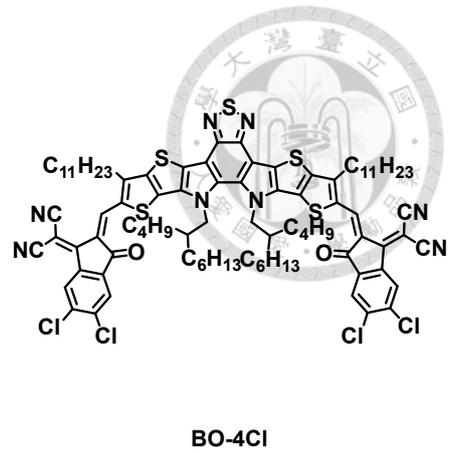
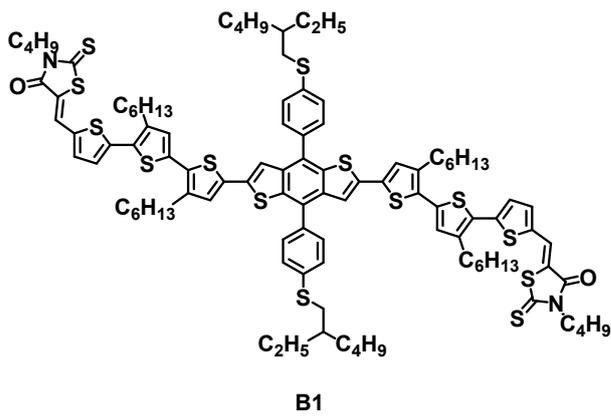


圖 1-6-2 B1、BO-4Cl、Y7、CIAIPc 之分子結構



1.3 有機場效電晶體介紹及其運作原理

1.3.1 前言

隨著科技的進步，電器用品慢慢趨向輕薄且可攜帶，半導體製程的技術也越來越成熟。在工業製程上，有機半導體因為可濕式製程佔有很大的優勢，其中有機場效電晶體因為可低溫、低成本及可大面積製作，大受歡迎，並能夠應用於穿戴式裝置、記憶材料或仿生技術上²⁷⁻²⁹。這些年，共軛聚合物 (conjugated polymers) 因為其易於加工、可調控能階及應用於電荷傳輸效率好，成為有機場效電晶體中常用的材料，但其缺點在於分子量難以調控，造成每批的材料品質不均。有機小分子優點在於有明確的化學結構、合成上較為容易加上其良好的結晶度，不但能解決高分子分子量不一致的問題，還可以透過分子設計，使元件內的分子具有 π - π 堆積作用力，使電荷傳輸更為容易。如今，有機小分子用於有機場效電晶體載子傳輸速率 (mobility) 已經被大幅改善³⁰⁻³⁶。近十年來，以 isoindigo 為核心的有機半導體材料備受矚目。2010 年，Reynolds 的團隊首次提出以 isoindigo 為核心架構，設計出 D-A-D 型小分子應用於濕式製程的有機光伏電池中³⁷。2012 年，Pei 的團隊以 isoindigo 為主架構，透過側鏈的修飾設計出的高分子應用於有機場效電晶體中，展現了 $3.62 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的優異電洞遷移率³⁸。2015 年，Lee 的團隊則是以 isoindigo 為架構，設計出平面性佳以及含有 π 共軛性質的 D-A-D 小分子，使這類型的分子電洞遷移率提升了一個數量級^{6, 39, 40}。

在本章節的研究中，以 D-A-D 型的架構，改變中心的架構為 thienoisindigo，因為與過去文獻指出具有良好電洞傳輸材料潛力的 isoindigo 結構相比，引入噻吩 (thiophene) 結構，可以使醌型性質 (quinoidal) 提升，使其具有良好的平面性，可以促進 π - π 堆積的形成，進而縮短分子之間的距離，促進載子傳輸，希望能進一步提升有機小分子載子的傳輸速率^{7, 41, 42}。



1.3.2 有機場效電晶體運作原理

有機場效應電晶體的運作原理，是利用在閘極 (gate voltage, V_G) 施加偏壓，使介電層產生感應電荷，進而誘導半導體內部載子累積成電荷通道，接著在汲極 (drain voltage, V_D) 施加偏壓，使通道中載子由源極向汲極注入產生電流，如圖 1-7。以 p 型有機場效應電晶體為例，當施加一負偏壓於閘極時，介電層會產生感應正電荷，使半導體與介電層之界面會誘導出正電荷。而隨著施加更大的負偏壓於閘極電極時，有機半導體層內會累積出正電荷通道，接著在汲極施加負偏壓，使通道中正電荷由源極向汲極注入產生電子流。相反的，若施加正偏壓於閘極電極，有機半導體內會誘導出負電荷，隨著施加更大的正偏壓，有機半導體層內會出累積負電荷通道。這些因為誘導並累積成通道之載子，透過施予汲極一定的偏壓，使載子流動，產生汲極電流 (drain current, I_D)。

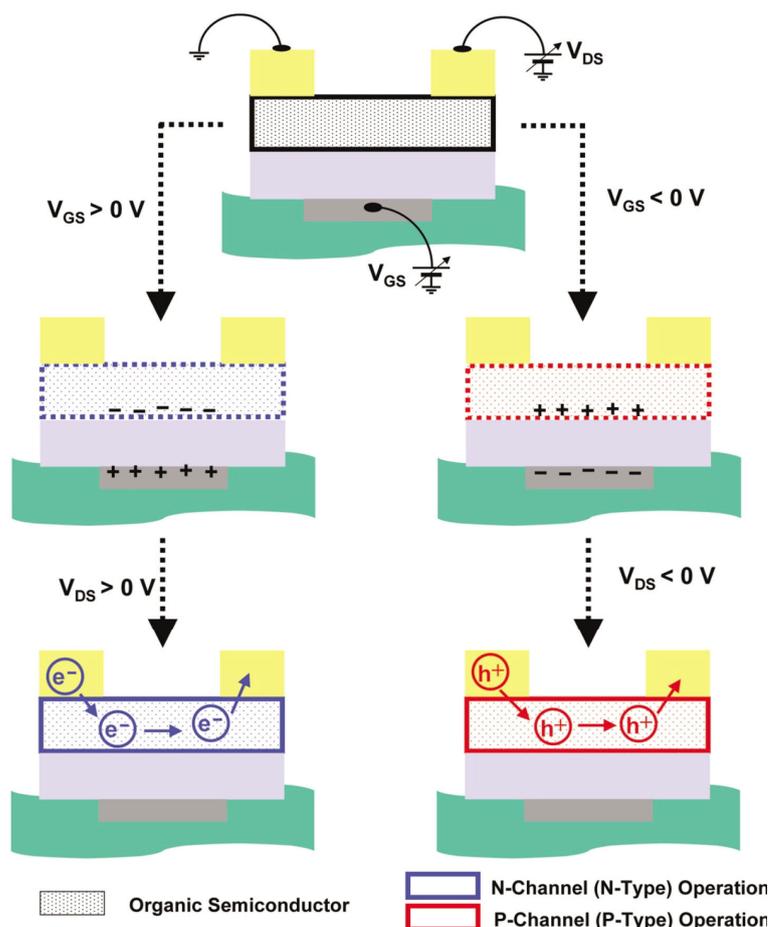


圖 1-7 n 型及 p 型有機場效電晶體運作原理⁴³



1.3.3 有機場效電晶體元件架構

有機場效電晶體架構主要可以分為 5 個部分，分別為基板 (substrate)、閘極 (gate electrode)、介電層 (dielectric layer)、有機半導體層 (organic semiconductor layer)、汲極與源極 (drain and source electrode)。而這 5 個部分依排列方式的不同主要可以分為三個架構，分別為底閘極底接觸 (bottom gate / bottom contact ; BGBC)、底閘極頂接觸 (bottom gate / top contact ; BGTC) 以及頂閘極底接觸 (top gate / bottom contact ; TGBC)⁴³，如圖 1-8。而目前最常見的結構為底閘極頂接觸架構 (BGTC)，是因為頂接觸結構中的電極與半導體接觸的面積大於底接觸結構，使頂接觸結構中的接觸電阻較小，元件的特性相較於底接觸佳。而另一個優勢是頂閘極底接觸的架構，可以利用介電層作為阻絕層，隔絕大氣環境中對半導體層材料可能產生之危害性的物質，例如：氧氣或水氣等會造成副反應使元件表現下降的物質。順帶一提，頂閘極頂接觸 (top gate / top contact ; TGTC) 的架構較為少見，主要是若介電層與半導體層接面的不平整或有雜質造成兩界面之間通道區域無法順利累積電荷，則可能大幅降低元件效率表現。

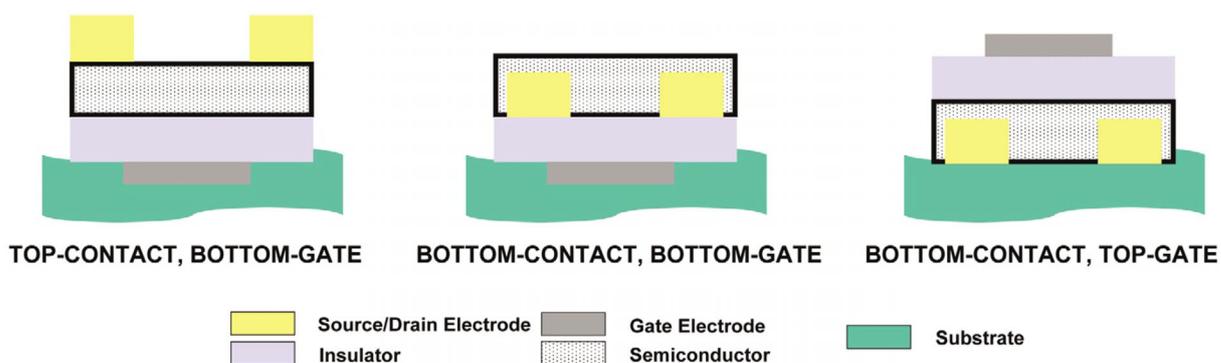


圖 1-8 有機場效電晶體元件架構⁴³

1.3.4 有機場效電晶體特徵曲線與電性參數

在有機場效電晶體中，判斷元件性質好壞可以利用輸出特徵曲線 (Output curve) 及轉移曲線 (Transfer curve) 得到的數值來決定。從輸出特徵曲線可得知，當給予不同數值的閘極電壓時，會感應出不同的電荷密度，因此汲極電流的大小

也會隨閘極電壓數值而改變。當有機半導體內形成載子通道時，源極和汲極間會有電流通過，當汲極電壓與電流呈線性關係時，稱為線性區。當汲極電壓逐漸提升直到汲極電流達到飽和時，此區稱為飽和區^{44,45}，如圖 1-9。而 L 為通道長度、 W 為通道寬度、 V_d 為汲極電壓、 V_g 為閘極電壓、 V_{th} 為閾值電壓、 I_d 為汲極電流。

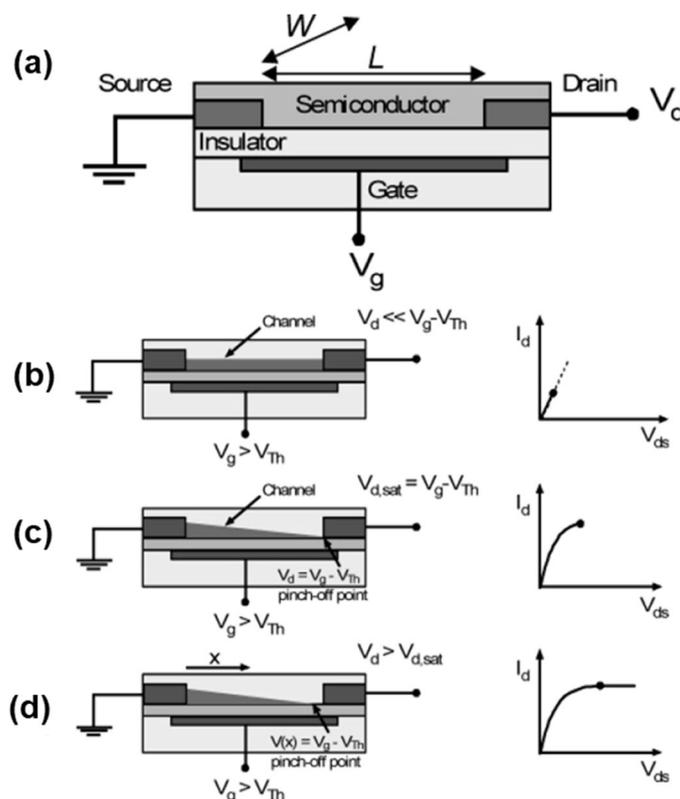


圖 1-9 (a) 場效電晶體示意圖 (b) 線性區的汲極電流對電壓圖 (c) 線性區和飽和區的交點 (d) 飽和區的汲極電流對電壓圖

藉由輸出特徵曲線以及轉移曲線得到以下可簡單判斷有機場效電晶體元件效率的參數，如圖 1-10，分別為：閾值電壓 (threshold voltage, V_{th})、電流開關比 (ON / OFF current ratio, I_{ON} / I_{OFF}) 及載子遷移率 (mobility, μ)。

(a) Transfer characteristic

(b) Output characteristic

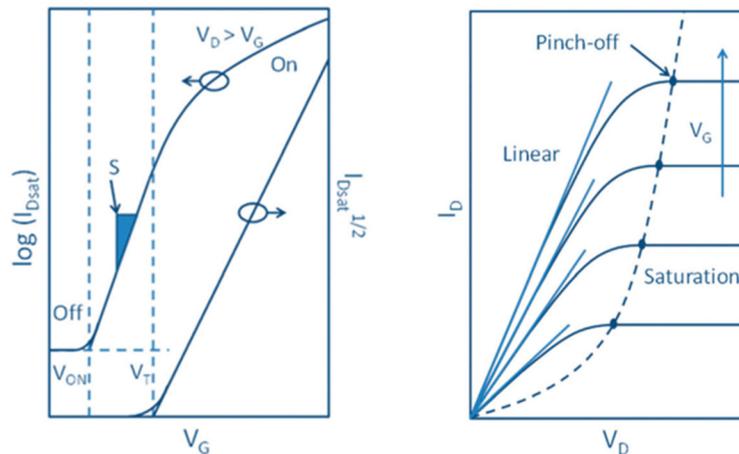


圖 1-10 (a) 轉移曲線 (b) 輸出特徵曲線⁴⁵

將針對這三個參數做詳細探討：

1. 閾值電壓 (V_{th})：

代表啟動電晶體所需的最小閘極電壓。對於需要低電壓啟動電晶體，閾值電壓越低越好，而閾值電壓通常受到介電層、缺陷陷阱密度及源/汲電極接面影響。

2. 電流開關比 (I_{ON}/I_{OFF})：

電流開關比由轉移曲線圖之最大電流除以最小電流所得之，數值越大越好，表示漏電流越小。簡單來說，閾值電壓就是要驅動電晶體電流開始流通所需要的最低閘極電壓。由於半導體層與絕緣層內或其介面間皆存在缺陷，這些缺陷會捕捉電荷 (trap)，使場效電晶體元件需施加電壓來克服這些缺陷的束縛能或填滿缺陷所需電荷才能夠傳遞載子，若所需要的起始電壓越大，表示元件需更大的電壓才能使電流通過。

3. 載子遷移率 (μ)：

載子在電場下運動速度的快慢。載子在電場下運動越快，載子遷移率越大。而遷移率的大小受到多種因素影響，例如：半導體層分子排列及堆疊方式、半導體晶粒大小、晶界多寡、載子濃度、介電層的缺陷及陷阱密度等。我們可以藉由轉移曲線算出載子的遷移率，而飽和區的載子遷移率方程式³⁴⁴：



$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_{th})^2 \quad (\text{方程式 3})$$

再藉由對涉極電流的平方根和閘極電壓作圖得到一斜直線，帶入方程式 4：

$$\mu = \frac{2L}{WC} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (\text{方程式 4})$$

即可得到載子遷移率 (μ)，單位為 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。而公式中 L 為通道長度 (μm)、 W 為通道寬度 (μm)、 C 為電容值 (nFcm^{-2})、 I_D 為涉極電流 (A)、 V_G 為閘極電壓 (V)。

1.3.5 以異靛藍 (Isoindigo) 為主體之有機場效電晶體發展

近幾年來，有機小分子因為低成本、可曲折及可大面積濕式製程的優勢，被大量發展。Isoindigo 的結構因為其強缺電子性質，被認為是提高電洞遷移率非常有潛力的架構。目前，已經很多以 isoindigo 為主體做為 p-通道場效電晶體的小分子已被報導^{6, 8, 46-53}，如圖 1-11-1 及圖 1-11-2。但因為 isoindigo 結構上苯環上的氫以及羥吡啶上的氧存在空間排斥，使結構有些微扭曲，造成載流子遷移率仍不高，位於 $5.8 \times 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 至 $5.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間。

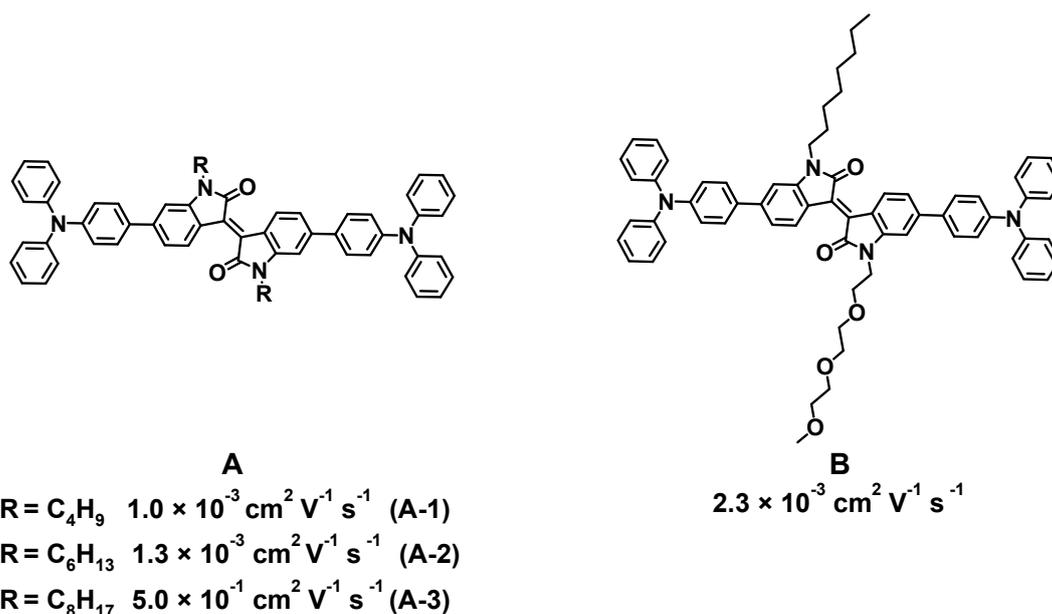


圖 1-11-1 A⁴⁷, B⁴⁶ 之分子結構及遷移率

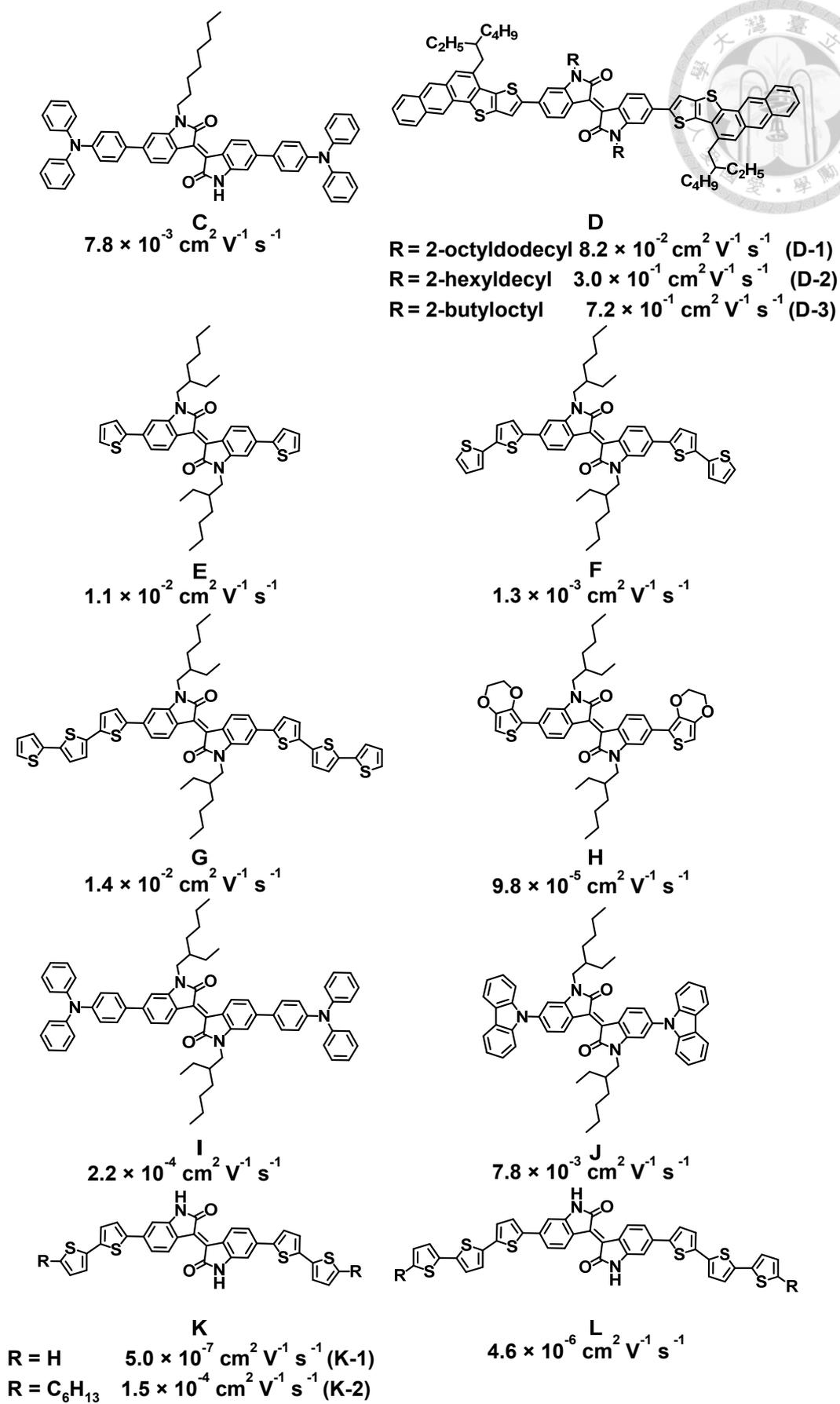


圖 1-11-2 C-D⁴⁶,E-H⁶, I-J⁴⁹,K-L⁵⁰ 之分子結構及遷移率

為了改善 isoindigo 結構上些微扭曲的問題，也有部分文獻將 isoindigo 的苯環改為以噻吩取代作為主體，合成了一系列新的 D-A-D 型小分子，並應用於有機場效電晶體及和有機光伏元件中^{3-5,7,48,52-57}，得到不錯的元件效率。過去這些文獻指出，把 isoindigo 的苯環換成噻吩，可進一步增強沿主鏈的平面性，並進一步有效的延伸共軛長度，可以促進分子間的 π - π 作用力^{3,4,7,48,53}，使其應用於有機場效電晶體中的有機半導體通道，載子傳輸速率可以提升至 $1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

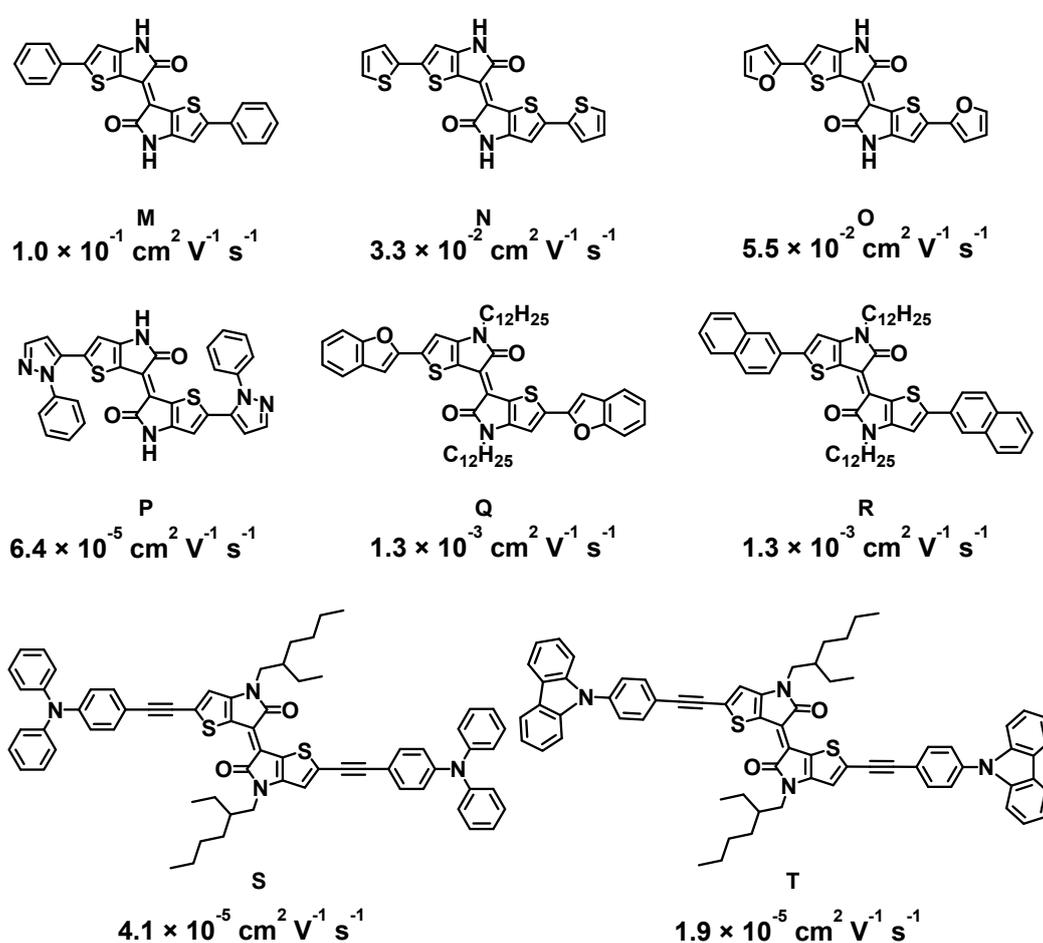


圖 1-12 M-P⁵³, Q-R⁴⁸, S-T⁵⁶ 之分子結構

雖然過往文獻從分子設計使分子平面性上升，有效改善了有機小分子在場效電晶體的載流子遷移率，但作為場效電晶體的主動層元件效率還是有很大的努力空間⁵⁸⁻⁶⁰。因此，想降低成本及達到可工業化無毒且大面積的製程，仍需要開發出更高效率的有機小分子。

第二章 以 D-A-D 為架構設計之有機半導體材料

2.1 以異靛藍 (Isoindigo) 為核心結構之對稱 D-A-D 架構分子

2.1.1 Isoindigo 系列 D-A-D 分子設計

異靛藍源自於靛青 (indigo)，這是早已在公元前 1600 年，就被廣泛應用於有機染料⁶¹，因為分子內的氧和氮原子氫鍵作用力強，使其結構具有高度平面性，最大吸收可以達到 600-610 nm 且消光係數極高^{62,63}。在三種 bisoxindoles 異構物中 (圖 2-1)，isoindigo 因為其本身結構平面性、穩定性、高度共軛及高度缺電子性質，其衍生物在有機光電領域的應用中⁶⁴被認為是極具潛力的材料之一。

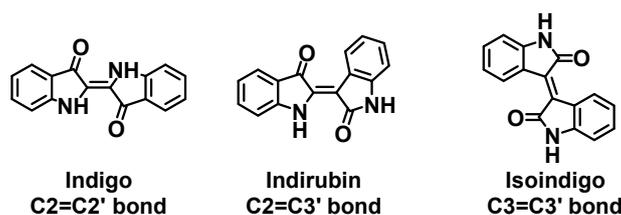


圖 2-1 三種 bisoxindoles 異構物

本章節的研究中，以 isoindigo 為主體設計出 D-A-D 型的架構，應用於有機光偵測器及有機場效應電晶體元件 (圖 2-2)。D-A-D 型的架構，用單鍵連結分子內的兩個供體和一個受體。與傳統 D-A 系統相比，D-A-D 型的架構額外引入一個供體，可以有效改善了分子內電荷轉移能力¹³⁻¹⁵。在過去學者的研究也指出，以 isoindigo 為主體的 D-A 分子，通常在可見光區表現出強且廣的吸收，有利於捕捉更多太陽光子¹²。因此，我們選擇具缺電子性質以及 π 共軛平面性的 isoindigo 作為受體，並在 isoindigo 的兩側接上兩個強推電子性質的三苯胺衍生物 (Triphenylamine)。三苯胺衍生物分子的中心為氮原子，使其有穩定且良好的供電子和電子傳輸能力⁶⁵。因此，D-A-D 架構的有機小分子，除了可以增加分子的共

軛長度，使光譜吸收更為紅移，引入強的推拉電子基，可以改善分子內電荷轉移 (Intramolecular Charge Transfer, ICT)，使電荷分離較為容易，有助於增加光電轉換效率。我們預期這種強推拉電子基的 D-A-D 架構設計，能夠使 isoindigo 衍生物的吸收光譜延伸至接近近紅外光的範圍，使之更有效捕捉太陽光子。此外，在 isoindigo 的外圍接上 2-乙基己基的長碳鏈，可以降低分子間的聚集以增加溶解度。

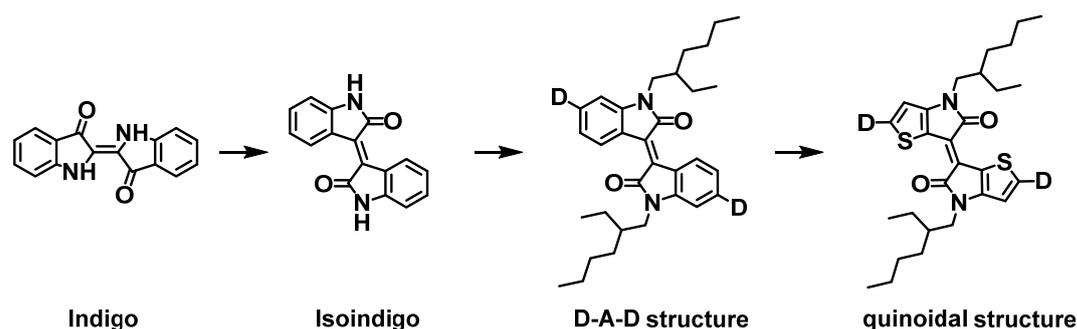


圖 2-2 Isoindigo 衍生物之分子設計概念

另外，文獻上指出 isoindigo 的結構上苯環上的氫和羥吲哚的氧之間存在空間排斥，導致其結構略微扭曲⁶⁶，於是我們嘗試改變中心受體結構，將 isoindigo 改為 thienoisindigo，由於 thienoisindigo 具有具有醌型性質⁶⁷，使其有更好的共面性和更強的電子親和性，以及分子有更低的 LUMO 能階，可以促進 π - π 堆積的形成，進而縮短分子之間的距離，藉此提升電荷傳輸的能力⁴²。

因此，本章節設計出以 isoindigo 及其衍生物為主體的四個 D-A-D 架構分子，分別為以 isoindigo 為中心的 ISO-PNT 及 ISO-SNT，以及以 thienoisindigo 為中心的 TISO-PNT 及 TISO-SNT (圖 2-3)。

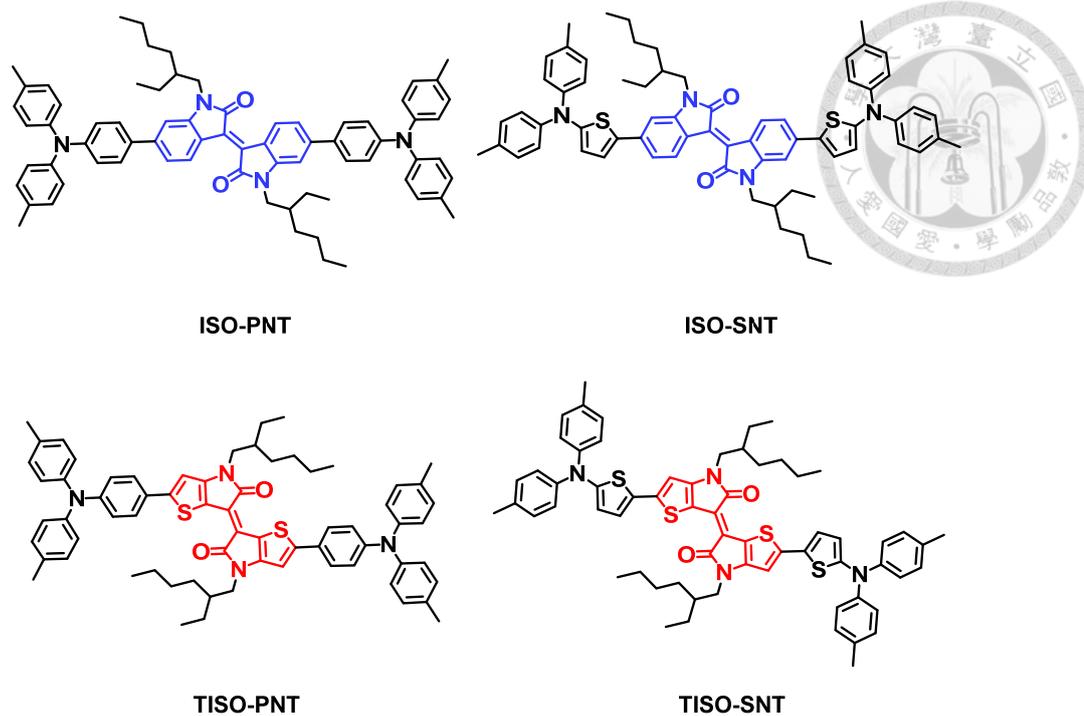


圖 2-3 四個 D-A-D 架構分子：ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT

2.1.2 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之合成

Isoindigo 系列分子合成，如圖 2-4：我們以 6-溴吲哚酮 (化合物 1) 跟 6-溴靛紅 (化合物 2) 進行羥醛縮合反應 (aldol condensation)，得到 isoindigo 的結構 (化合物 3)。以 isoindigo (化合物 3) 做雙分子親核取代反應 (SN2 reaction)，在 isoindigo 兩邊的氮上接 2-乙基己基溴的碳鏈。最後分別利用鈴木偶聯反應 (Suzuki-Miyaura reaction) 以及施蒂勒反應 (Stille reaction)，在 isoindigo 兩端的溴換上預先製備的三苯胺衍生物的供體 (化合物 6 或化合物 7)，成功得到目標分子 ISO-PNT 以及 ISO-SNT。

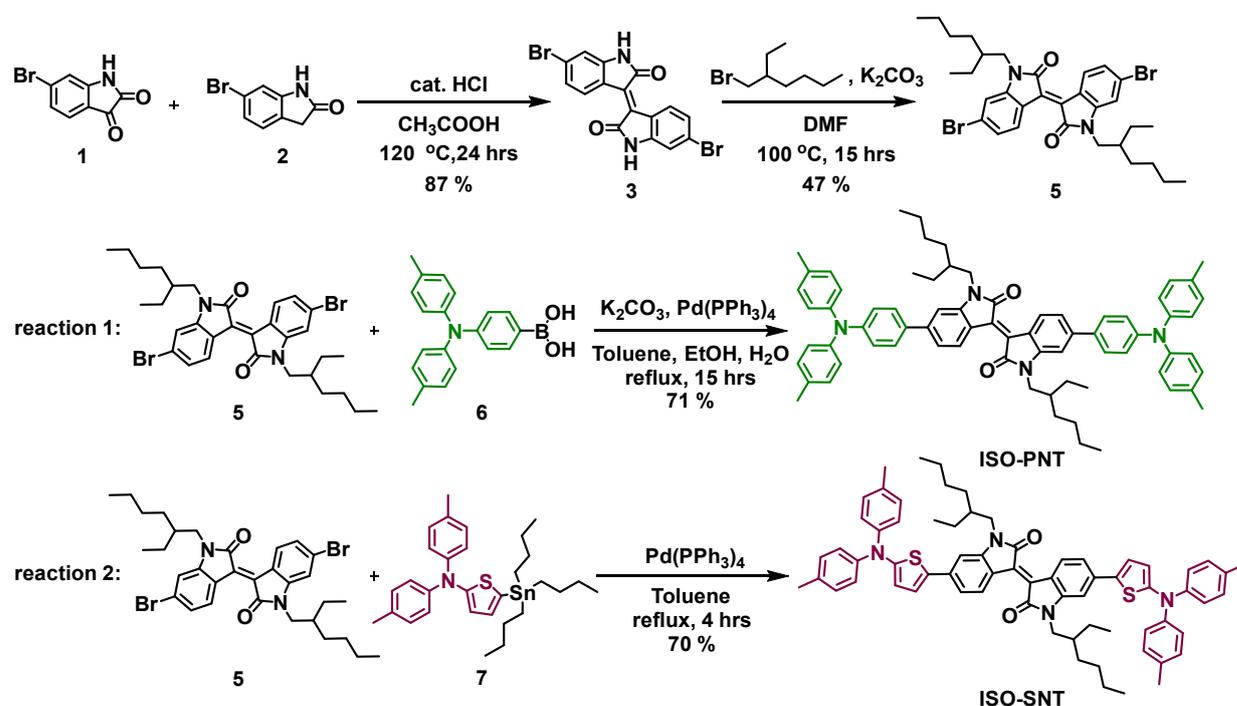


圖 2-4 ISO-PNT、ISO-SNT 之合成步驟

Thienoisindigo 系列分子合成，如圖 2-5：以 3-溴噻吩 (化合物 7) 和 2-乙基己胺 (化合物 8) 進行烏耳曼反應 (Ullmann reaction)，得到化合物 9。再以化合物 9 為起始物和乙二醯氯反應，得到化合物 10。再以化合物 10 利用勞森試劑形成二聚體後，利用 N-溴代丁二醯亞胺將其溴化，成功得到 thienoisindigo 的架

構。最後分別利用鈴木偶聯反應以及施蒂勒反應，在 thienoisindigo 兩端的溴換上預先製備的三苯胺衍生物的供體 (化合物 5 或化合物 6)，成功得到目標分子 TISO-PNT 以及 TISO-SNT。

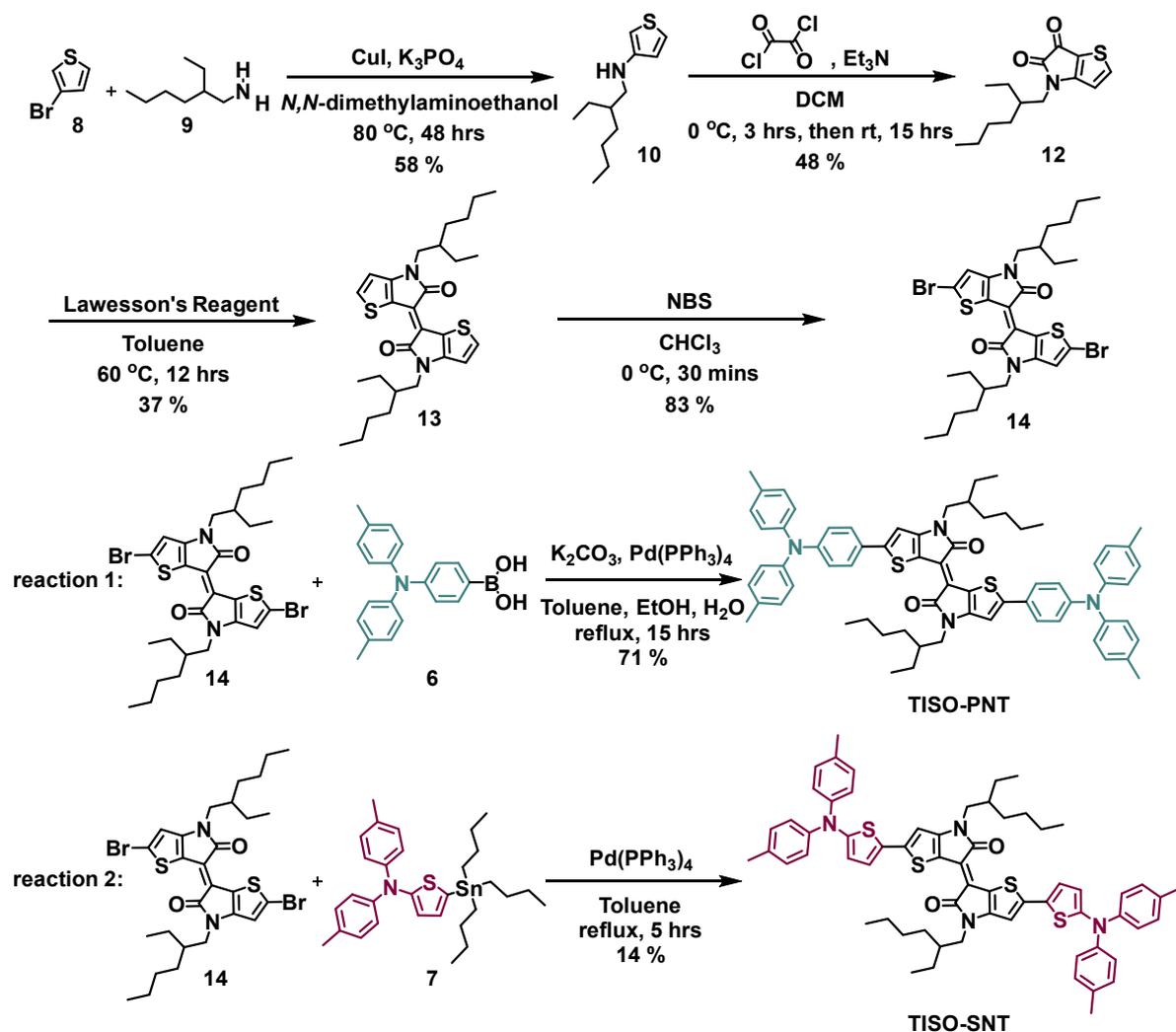


圖 2-5 TISO-PNT、TISO-SNT 之合成步驟

2.1.3 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之光物理性質

比較 isoindigo 系列四個目標分子 ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 的光物理性質。由圖 2-6 可得知，四個分子在二氯甲烷溶液下主要的吸收波段皆是由整體分子共軛延伸產生的 $\pi-\pi^*$ 躍遷及分子內電荷轉移所貢獻，其吸收波長與消光係數的數據整理於表 2-1。

ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 四個分子的最大吸收峰分別位於 581 nm、642 nm、705 nm 與 750 nm，其消光係數則分別為 $34900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $40300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $44700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以及 $44000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，經由量測吸收波長的 onset 測定四個分子的光學能隙，分別為 1.79 eV、1.60 eV、1.60 eV 及 1.46 eV。以 thienoisindigo 為中心架構的分子 (TISO-PNT 及 TISO-SNT) 和 isoindigo (ISO-PNT 及 ISO-SNT) 為中心架構的分子比較，將中心架構的苯環換成噻吩，有效解決 isoindigo 苯環上的氫和羥吲哚的氧之間空間排斥導致其結構略微扭曲的問題，因此，thienoisindigo 為主架構的分子由於整體平面性上升，使醌型性質增加，導致分子的吸收波長紅移。值得一提的是，當 π -架橋的官能基皆為苯環的 ISO-PNT 及 TISO-PNT 置換成噻吩結構的 ISO-SNT、TISO-SNT 比較後，分子吸收較為紅移，且具有硫環的 SNT 供體分子也因為較 PNT 共軛延伸，也使分子吸收波長紅移。由此結果顯示，伴隨著整體共軛長度的延伸，有助於將分子的吸收波長延長至更低能量的區域。

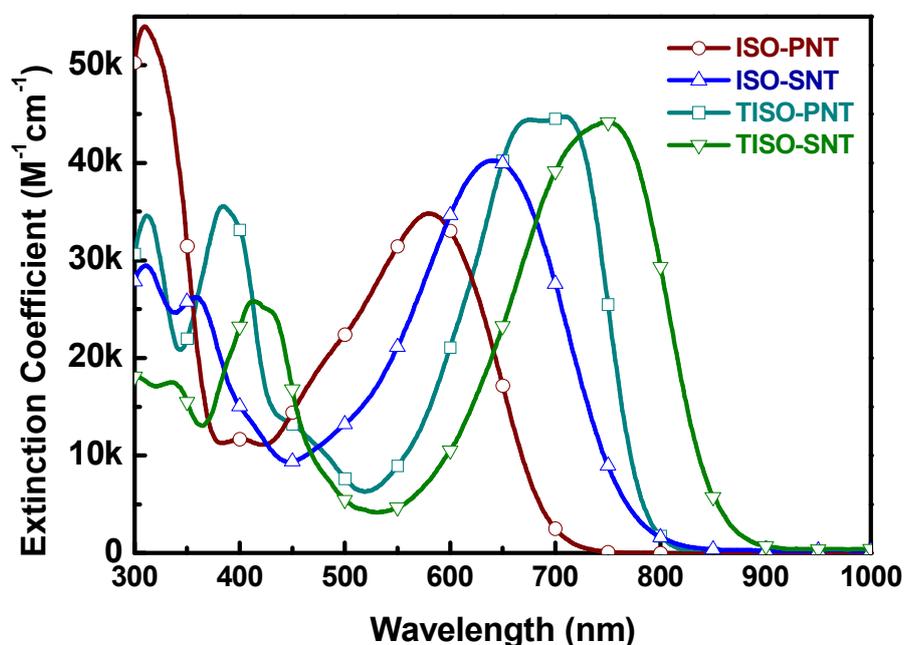


圖 2-6 Isoindigo 系列四個分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜

表 2-1 Isoindigo 系列四個分子之光物理性質及熱性質

Compound	λ_{abs} solution (nm) ^a	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	λ_{onset} solution (nm) ^a	ΔE^{opt} (eV) ^a	T _d (°C) ^b
ISO-PNT	581	34900	696	1.79	343.31
ISO-SNT	642	40300	775	1.60	336.95
TISO-PNT	705	44700	778	1.60	373.47
TISO-SNT	750	44000	853	1.46	355.40

^a Measured in dichloromethane (1×10^{-5} M) and the value was estimated from the onset.

^b Temperature corresponding to 5% weight loss obtained from TGA analysis.

2.1.4 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之熱性質

相較於元件由蒸鍍方式製程而言，濕式製程對於材料的熱穩定性不須特別要求，但由於濕式製程的元件在製作混膜時，通常會利用加熱的方式使電子供體及電子受體兩種材料更均勻混和，透過藉由加入添加劑 (additive)，或是直接對元件進行熱退火 (thermal annealing) 等後處理的方法去調控整體主動層的微結構，因此仍需要具備一定的熱穩定性，以確保元件在製程或運作時不會發生主動層被降解的問題。可以透過熱重分析儀 (thermogravimetric analysis, TGA) 來測量材料的熱裂解溫度 (decomposition temperature, T_d，待測物損失 5 % 重量時之溫度)。

Isoindigo 系列四個分子，ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 皆具有高於 335 °C 的熱裂解溫度，對於濕式製程而言，具有相當優異的熱穩定性，如圖 2-7，其詳細的數據結果整理於表 2-1。

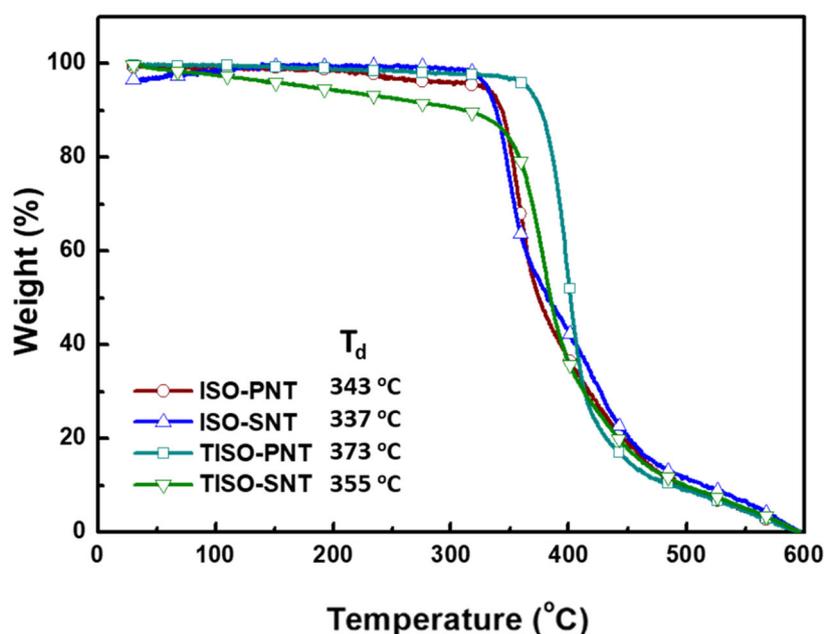


圖 2-7 Isoindigo 系列四個分子之熱重分析圖

2.1.5 Isoindigo 系列 D-A-D 分子之電化學性質

為探討不同電子供體 (PNT 或 SNT) 與不同 isoindigo 衍生物架構 (ISO 或 TISO)，對目標分子電化學性質帶來的影響，我們使用循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 來測量材料的氧化還原趨勢。為了使量測數據能夠進行一致性的比較，所有分子皆以剛開始發生氧化及還原反應時的電位，當作其氧化及還原的電位，並用 ferrocene 的真空電位，透過下面方程式 5 及方程式 6 進行校正，換算成材料的 HOMO 與 LUMO 能階，可以用來判斷不同推電子能力的電子供體及電子受體 isoindigo 和 thienoisindigo 架構不同，對能階造成的影響。

$$\text{HOMO} = -4.8 \text{ eV} - e (E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{\text{Fc}}^{\text{onset}}) \text{ (方程式 5)}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 \text{ eV} - e (E_{\text{red}}^{\text{onset}} - E_{\text{Fc}}^{\text{onset}}) \text{ (方程式 6)}$$

其中， $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ 為分子最早發生氧化的電位， $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ 為分子最早發生還原的電位，而 $E_{\text{Fc}}^{\text{onset}}$ 則是 ferrocene 最早發生氧化的電位，並使用在測量氧化/還原時的溶液系統。

Isoindigo 系列四個分子的電化學數據結果整理於表 2-2 中，並且由圖 2-8 可以觀察到四個分子皆具有可逆的氧化還原訊號，表示具有優異的電化學穩定性。而 ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 的 HOMO 能階分別為-5.18 eV、-4.81 eV、-4.93 eV 及-4.60 eV；LUMO 能階分別為-3.43 eV、-3.45 eV、-3.54 eV 及-3.24 eV。與 isoindigo (ISO) 骨架相比，thienoisindigo (TISO) 為主體的分子因為共面性較佳，讓醜型性質增加，同時也延長了整個分子的共軛長度，使 HOMO 能階有略微提升 0.37 eV 及 0.33 eV。

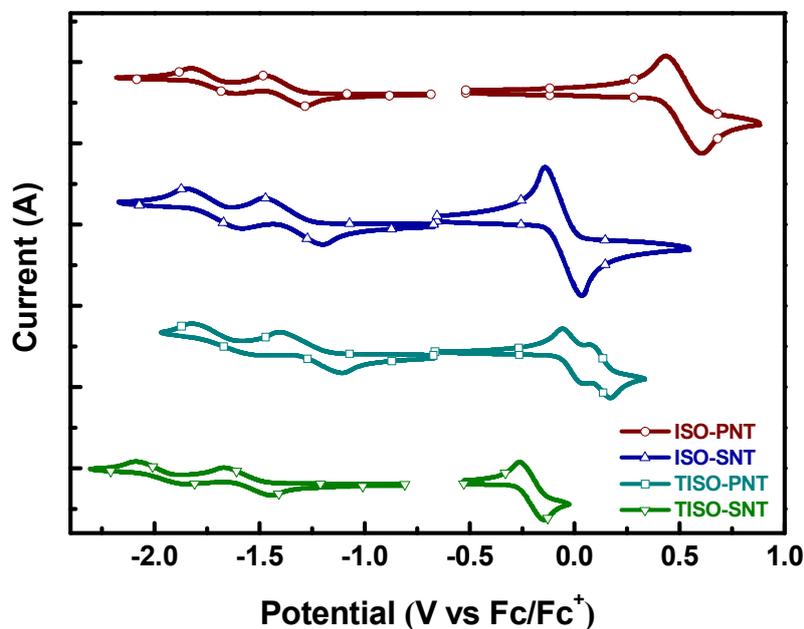


圖 2-8 Isoindigo 系列四個分子之循環伏安圖

表 2-2 Isoindigo 系列四個分子之電化學性質

Compound	λ_{onset} solution (nm) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^b	ΔE^{opt} (eV) ^a	ΔE^{CV} (eV)
ISO-PNT	696	-5.18	-3.43	1.79	1.75
ISO-SNT	775	-4.81	-3.45	1.60	1.37
TISO-PNT	778	-4.93	-3.54	1.60	1.38
TISO-SNT	853	-4.60	-3.24	1.46	1.35

^a Measured in dichloromethane (1×10^{-5} M) and the value was estimated from the onset.

^b Estimated from the HOMO (-4.8 eV) of Fc/ Fc⁺ as reference.

2.1.6 Isoindigo 系列與 Thienoisindigo 系列分子之比較

本章節之理論計算數據由國立台灣大學材料工程系劉振良老師實驗室進行實驗。利用密度泛函理論 (density functional theory, DFT)，經由 Gaussian 09 program 計算，以 B3LYP/ 6-31G(d) 的方式，計算出分子在基態下的最佳構型及電子雲分布，如圖 2-9。ISO-PNT 及 TISO-PNT 的 HOMO 主要都是離域在整個分子骨架上，而兩個分子的 LUMO 的電子雲分佈則是在中間的 isoindigo 或 thienoisindigo 受體上。而由理論計算得知的 HOMO 及 LUMO 數值也與利用循環伏安法量測所得到的趨勢一致，其數值整理於表 2-3。Thienoisindigo (TISO) 為主體的分子因為共面性較佳，讓醜型性質增加，同時也延長了整個分子的共軛長度，使 HOMO 能階有略微提升。

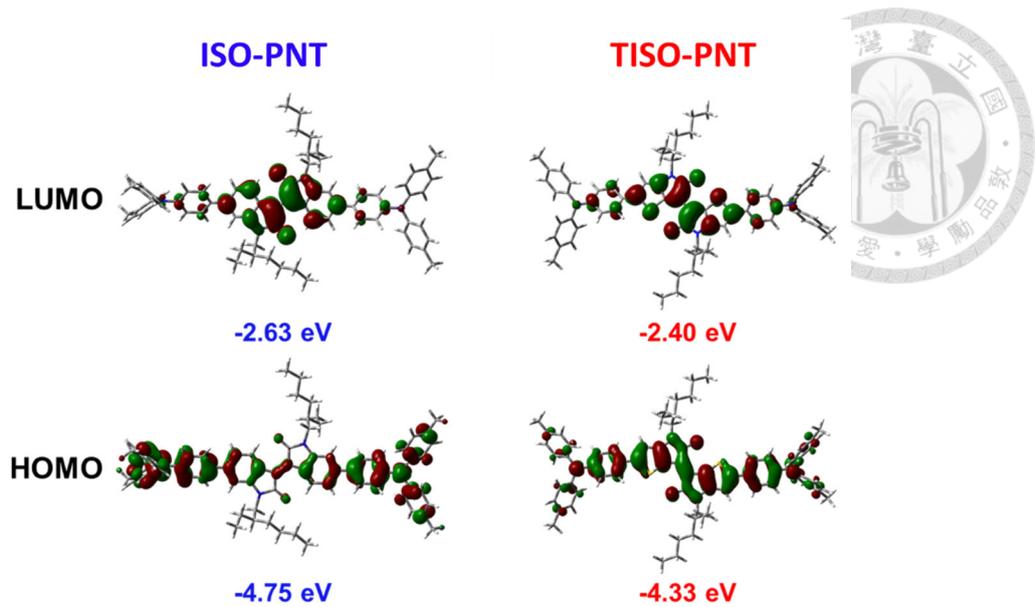


圖 2-9 ISO-PNT、TISO-PNT 的 HOMO 及 LUMO 的電子雲分布

利用密度泛函數理論經由 Gaussian 09 program 計算，以 B3LYP/6-31G(d) 的方式，計算出 ISO-PNT 及 TISO-PNT 的兩面角、兩側鏈之間的距離和分子的長度，如圖 2-10。ISO-PNT 的二面角為 32.8° ，而 TISO-PNT 的二面角為 22.8° ，TISO-PNT 中間 thienoisindigo 核心與外接的供體 (PNT) 分子之間的兩面角較小，使整個分子的平面性較佳，與圖 2-9 計算出的 HOMO 值較高趨勢相符。

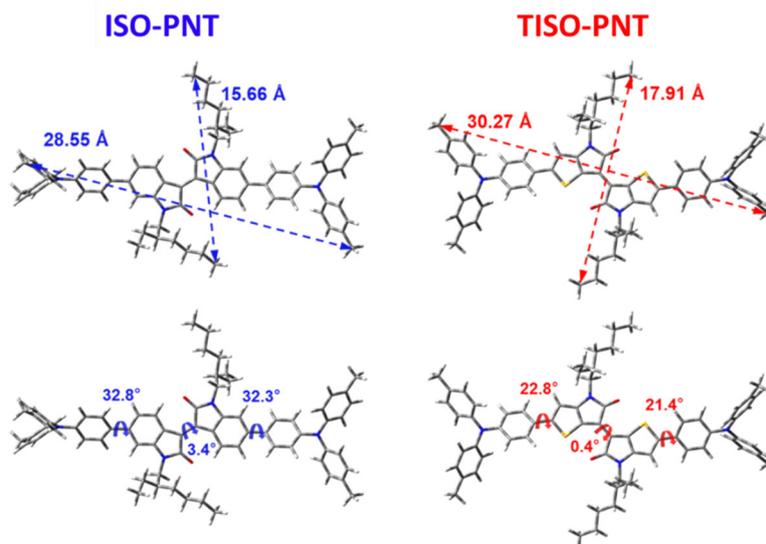


圖 2-10 ISO-PNT、TISO-PNT 的分子內距離及兩面角

圖 2-11 (a) 為歸一化 (normalized) 後的 ISO-PNT、TISO-PNT 分子純膜態

及溶液態吸收光譜圖。可以看到兩個分子的吸收主要分布在兩個區域，300 - 450 nm 及 450 - 850 nm，分別是來自供體 PNT 片段及中心受體結構 (ISO 和 TISO) π - π^* 的電子躍遷。除了 ISO 和 TISO 本身為平面性高的分子使共軛增加外，長波長的吸收還有末端的供體及中間的受體形成分子內電荷轉移所貢獻。與溶液態中的相比，兩個分子 (ISO-PNT 及 TISO-PNT) 在純膜態光譜上的吸收皆有明顯紅移且變寬，表示兩個分子在純膜態會使分子間聚集皆有顯著的增加。與 ISO-PNT 相比，TISO-PNT 在純膜態的主要吸收範圍更廣且最大吸收更為紅移，這是由於 TISO-PNT 分子的平面性較高，使 π - π 作用力增強。圖 2-11 (b) 和圖 2-11 (c) 分別為 ISO-PNT 和 TISO-PNT 差示掃描量熱法 (differential scanning calorimetry, DSC) 及熱重分析的比較，其數值整理於表 2-6。由差示掃描量熱法可以得知，ISO-PNT 和 TISO-PNT 的 T_m (melting temperature) 分別是 228°C 和 264°C。另外，由圖 2-11 (b) 還可以得知 ISO-PNT 的 T_c (crystallization temperature) 為 157°C。而圖 2-11(c) 顯示 ISO-PNT 和 TISO-PNT 都具有良好的熱穩定性， T_d 為 343°C 及 347°C。

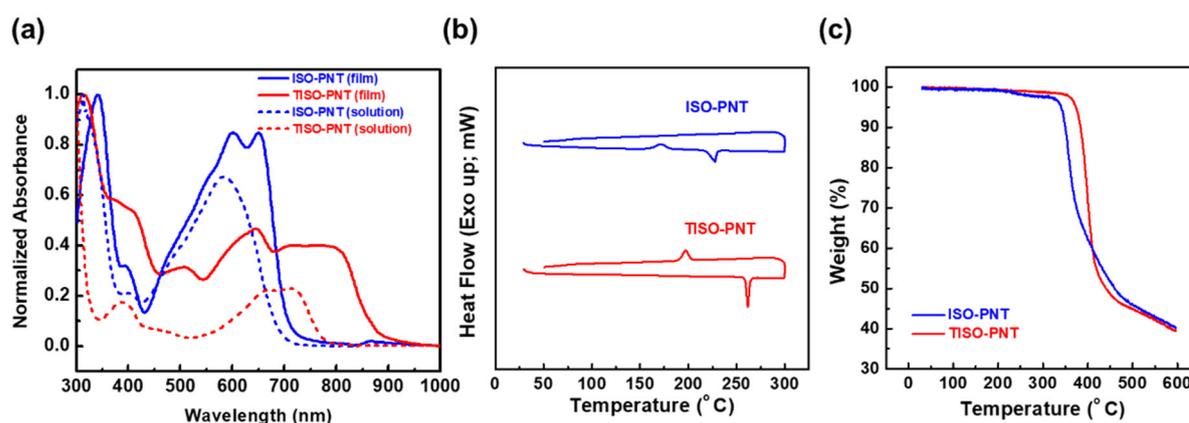


圖 2-11 ISO-PNT、TISO-PNT (a) 歸一化的純膜態及溶液態的吸收光譜圖 (b) 差示掃描量熱法圖 (c) 熱重分析圖

表 2-3 ISO-PNT、TISO-PNT 熱及光電性質整理

Compound	T _d ^a (°C)	T _m ^b (°C)	λ _{max} (sol) ^c (nm)	λ _{max} (film) ^d (nm)	HOMO exp (eV)	LUMO exp (eV)	HOMO calc (eV)	LUMO calc (eV)
ISO-PNT	343	228	580	602	-5.18	-3.43	-4.75	-2.63
TISO-PNT	347	264	705	645	-4.93	-3.54	-4.33	-2.40

^aDecomposition temperature corresponding to 5% weight loss obtained from TGA analysis. ^bMelting temperatures determined from DSC. ^cObtained in diluted solution and ^dfrom solution-sheared film.

2.1.7 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於有機光電探測器之應用

本章節之濕式製程元件由明志科技大學材料工程系陳志平教授實驗室所製作，皆是以 BHJ 的結構形式，分別將 ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 當作主動層中的電子供體，PC₇₁BM 為電子受體，以供體：受體=1：2 的比例進行混摻，透過旋轉塗佈的方式製作成二元 (binary) 的光伏電池元件及有機光電探測器元件，並在 AM 1.5G (100 mWcm⁻²) 的照光強度下進行測試，以探討光伏電池及有機光電探測器元件效率表現。

反結構的二元光伏元件如圖 2-12，元件材層如下：ITO / ZnO / Isoindigo : PC₇₁BM / MoO₃ / Ag，其中氧化鋅 (ZnO) 為電子傳輸層 (electron transport layer, ETL)，三氧化鉬 (MoO₃) 為電動傳輸層 (hole transport layer, HTL)，主動層面積為 0.1 cm²，最佳厚度約為 100 nm。

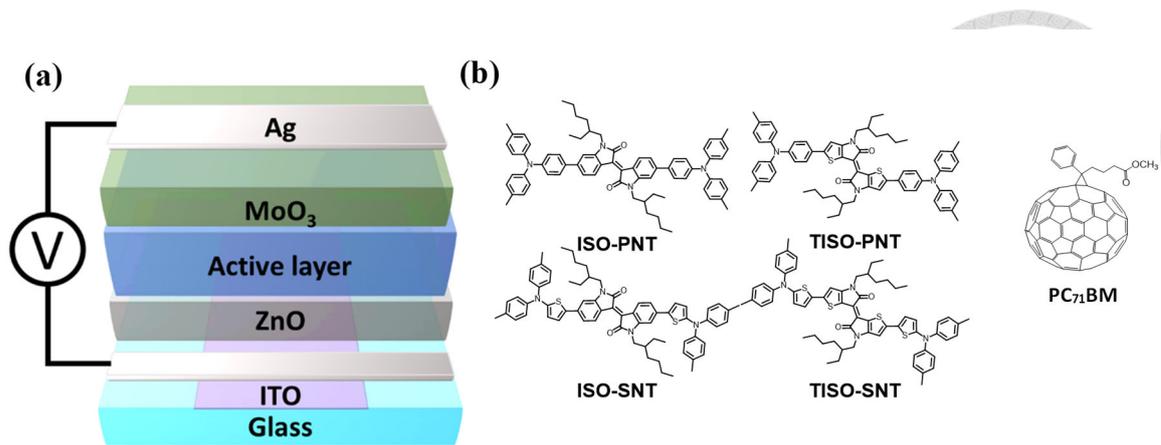


圖 2-12 (a) 二元元件架構圖 (b) 主動層分子之結構

二元光伏元件主動層的電子供體 **ISO-PNT**、**ISO-SNT**、**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT** 和電子受體 **PC₇₁BM** 共混膜 (blend film) 及純膜 (neat film) 下的吸收光譜如圖 2-13 (a)。實驗所測得的最佳二元元件數據整理於表 2-4，*J-V* 曲線圖如圖 2-13 (b) 所示。Thienoisindigo 架構 (**TISO**) 和 isoindigo (**ISO**) 架構的元件效率相比，雖然 thienoisindigo 架構的分子在 blend film 和 neat film 下吸光光譜皆較為紅移，但也因為醜型性質較強，使 HOMO 較淺，導致 *V_{oc}* 下降，thienoisindigo 架構的分子也因為平面性較佳，容易形成 self-aggregation，*J_{sc}* 也較 isoindigo 架構的兩個分子低。Isoindigo 系列的四個分子元件效率相比，以 **ISO-PNT** 為供體的 OPV 元件效率最佳，PCE 數值為 $1.31 \pm 0.07\%$ ，*J_{sc}* 數值為 $4.48 \pm 0.36 \text{ mA/cm}^2$ ，*V_{oc}* 數值為 $0.84 \pm 0.03 \text{ V}$ ，而 FF 數值為 $35.1 \pm 0.86\%$ 。這歸因於 **ISO-PNT** 具有較深的 HOMO 使 *V_{oc}* 提升，而 *J_{sc}* 和 FF 較高，則與元件當中的主動層吸收及表面型態較為相關。

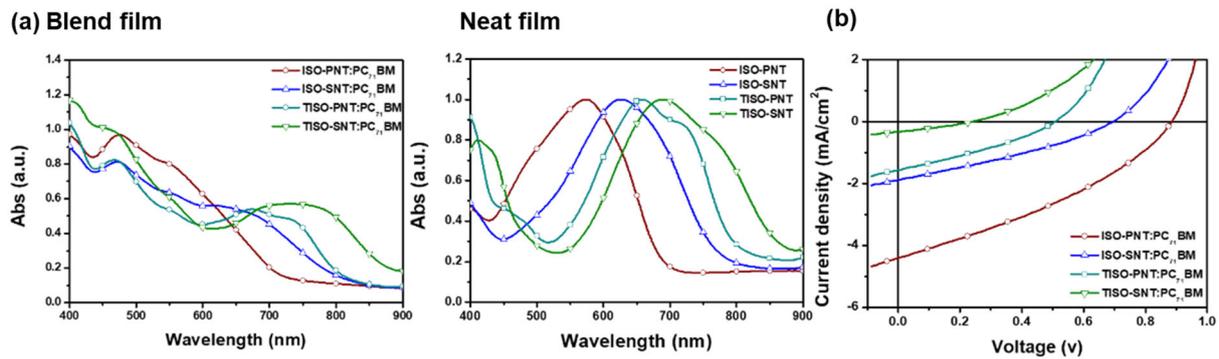


圖 2-13 (a) Blend film 和 Neat film 下的吸收光譜圖 (b) 二元元件 $J-V$ 曲線圖

表 2-4 Isoindigo 系列之二元元件數據

Device (1:2)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	EQE (%)
ISO-PNT : PC ₇₁ BM	4.48 ± 0.36	0.84 ± 0.03	35.1 ± 0.86	1.313 ± 0.07
ISO-SNT : PC ₇₁ BM	1.88 ± 0.19	0.70 ± 0.01	31.8 ± 1.06	0.419 ± 0.04
TISO-PNT : PC ₇₁ BM	1.08 ± 0.42	0.51 ± 0.01	30.9 ± 0.71	0.171 ± 0.07
TISO-SNT : PC ₇₁ BM	0.26 ± 0.01	0.29 ± 0.02	27.0 ± 1.07	0.019 ± 0.01

透過原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy) 分析主動層的膜況，能幫助我們了解混摻電子供體及受體膜上所形成的微結構型態。由原子力顯微鏡對薄膜進行輕拍模式 (tapping mode) 的分析，並利用呈現薄膜的高低差分布，計算出薄膜高度差的方均根 (root mean square, RMS) 來判斷薄膜的粗糙度，如圖 2-14。TISO-PNT 與 TISO-SNT，雖然 RMS 較 Isoindigo 為主體的分子 (ISO) 小，有較平整的表面型態，意味者電子供體與受體混溶性較佳，有利於電荷拆解，但因無法形成有效相分離，限制電荷傳輸能力。ISO-PNT : PC₇₁BM 因為能形成較明確相分離，使得電荷傳輸較為容易，進而在元件上獲得較佳的 PCE。

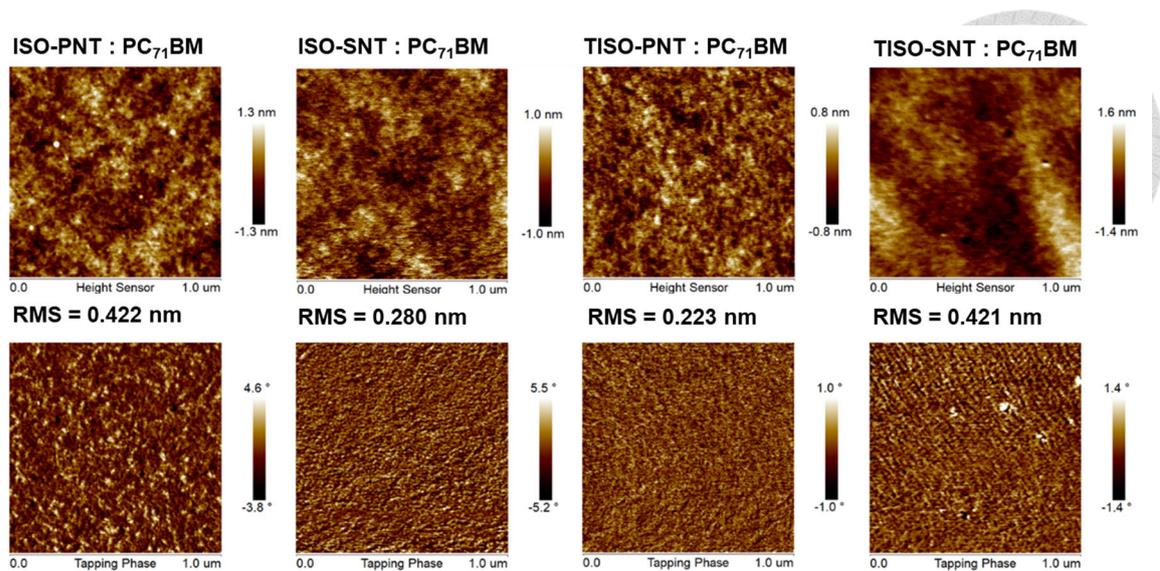


圖 2-14 Isoindigo 系列四個分子之高度分布圖及相位圖

在有機光電探測器的應用部分，如圖 2-15，元件材層與我們使用的二元光伏元件相同。圖 2-15 (a) 及圖 2-15 (b) 記錄了在不同主動層厚度 (100 nm、246 nm、246 nm) 下，元件的光電流和暗電流的 $J-V$ 曲線及外部量子效率。元件主動層厚度為 100 nm 的 OPD 在 0 V 和 -1 V 的偏壓下，暗電流分別為 $2.25 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ 和 $2.47 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 。透過增加主動層的厚度可以用以降低暗電流密度，當主動層的厚度從 100 nm 增加到 246 nm 時，在 0 和 -1 V 的偏壓下，暗電流密度分別有效降低至 $7.46 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$ 和 $3.55 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ 。我們觀察到在 -1 V 的偏壓時的暗電流密度，當主動層厚度從 100 nm 加厚到 246 nm，暗電流密度大約下降了 3 個數量級，而光電流密度僅略微下降，使暗電流和光電流的比值大於 10^5 。進一步增加元件主動層的厚度至大於 500 nm，更降低了 OPD 在反向偏壓下的暗電流密度。主動層厚度為 100、246 和 515 nm 的 OPD 元件，外部量子效率 (EQE) 分別約為 22 %、18 % 和 6 % (圖 2-15 (b))。另外，我們也觀察到不同主動層元件厚度的外部量子效率圖相比，當主動層厚度從 100 nm 增加到 246 和 515 nm 時，EQE 圖的最大響應波長 (cutoff) 從 740 nm 紅移到 743 和 760 nm。我們推測 ISO-PNT 具有強烈的分子間 π - π 堆積，這可能會在較厚的膜中產生更大的聚集效應，使 EQE 圖的截止值紅移。然而，EQE 也進一步影響了 OPD 的響應率 (R)，可以

使用以下方程式 7 計算：

$$R[\lambda] = EQE[\lambda] \times (\lambda/h\nu)[A W^{-1}] \text{ (方程式 7)}$$

其中 λ 是入射光波長， h 是普朗克常數， ν 是光子的頻率，而響應率換算結果整理於圖 2-15(c) 中。厚度為 100、246 和 515nm 的 OPD 元件，在最大吸收波長 (λ_{max}) 的 R 值分別為 0.097、0.088 和 0.043 AW^{-1} 。由於 R 和 EQE 呈正相關，所以在主動層厚度為 100 nm 的 OPV 元件效率最佳 (表 2-5)，在 OPD 元件中的 R 值也最大。

表 2-5 不同主動層厚度對光伏電池元件效率之影響

ISO-PNT : PC ₇₁ BM	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
100 nm	4.48 ± 0.36	0.84 ± 0.03	35.1 ± 0.86	1.313 ± 0.07
246 nm	3.74 ± 0.44	0.91 ± 0.01	31.9 ± 1.16	1.09 ± 0.17
515 nm	1.39 ± 0.13	0.91 ± 0.01	29.1 ± 0.25	0.37 ± 0.03

當以 ISO-PNT 為 OPD 主動層供體材料厚度為 100、246 和 515 nm 時，最大吸收波長分別為 530、615 和 670 nm，也就是隨著主動層厚度的增加，其最大吸收也有紅移的現象，這也是與元件 EQE 圖的結果一致。而偵測效率 (D^*) 是用於判斷在各種雜訊 (noise) 下，可偵測到最弱光信號的能力，其計算公式如方程式 8：

$$D^* = R / (2 q J_d)^{1/2} \text{ (方程式 8)}$$

其中 q 是一個電子的基本電荷， J_d 是僅考慮散粒雜訊 (shot noise) 的暗電流密度 (忽略詹森-奈基斯特雜訊 (Johnson-Nyquist noise) 和閃爍雜訊 (Flicker noise) (1/f))，如圖 2-15(d))。以 ISO-PNT 為 OPD 主動層供體材料厚度分別為 100、246 和 515 nm 在最大吸收波長時的 D^* 值分別為 1.14、1.79 和 1.33×10^{13} Jones。主動層厚度為 246 nm 的元件獲得最佳 D^* ，這歸因於在 R 和 J_d 之間的權衡。而 D^* 與 R 也呈正相關，因此， D^* 的最大吸收波長也隨著主動層厚度增加而紅移。

這一有趣的現象意味著 OPD 的檢測範圍可以通過厚度控制，可同時滿足多種應用。

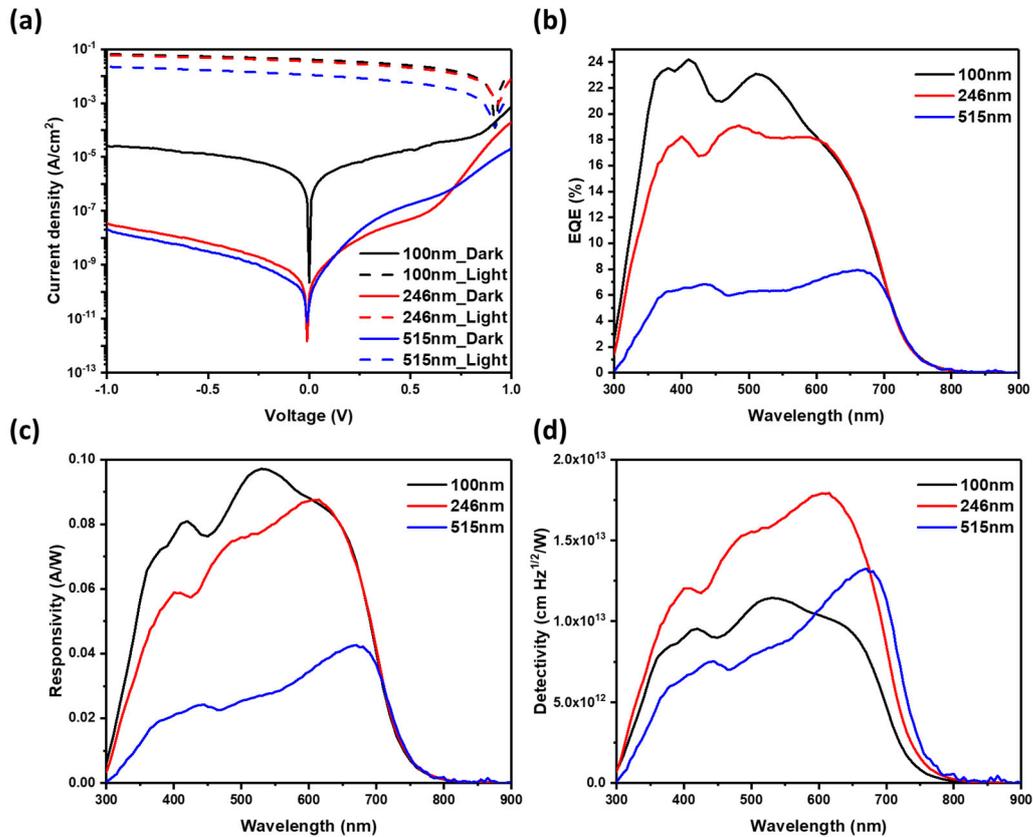


圖 2-15 (a) 暗電流和光電流曲線；0 V 下不同主動層厚度 ISO-PNT:PC₇₁BM 的 (b) 外部量子效率光譜 (c) 響應率曲線 (d) 偵測效率曲線

另外，我們也測試了以 TISO-PNT 作為主動層供體材料於 OPD 元件測試，如圖 2-16。TISO-PNT 於主動層供體材料的 OPD 元件在 0 V 和 -1 V 偏壓下的暗電流密度，分別為 3.38×10^{-11} A/cm² 和 8.67×10^{-8} A/cm²。與 ISO-PNT 於主動層供體材料的 OPD 元件相比，TISO-PNT 於 OPD 中的暗電流密度較低，導致 TISO-PNT 有較低的 R 值，其值為 0.018 A W⁻¹，D* 為 5.61×10^{12} Jones。

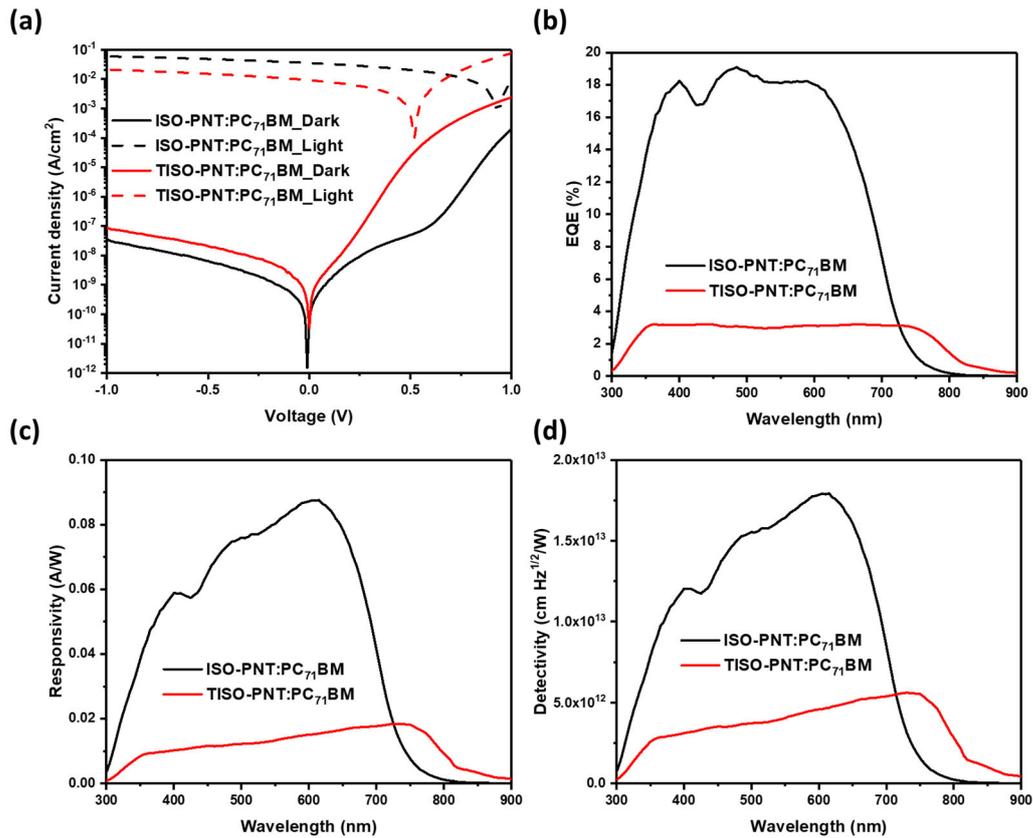


圖 2-16 (a) ISO-PNT : PC₇₁BM 或 TISO-PNT : PC₇₁BM 的暗電流和光電流曲線；
0 V 下不同主動層厚度 ISO-PNT : PC₇₁BM 或 TISO-PNT : PC₇₁BM 的 (b) 外部
量子效率光譜 (c) 響應率曲線 (d) 偵測效率曲線

最終，測量了優化過後主動層厚度為 246 nm 時 ISO-PNT 元件的 OPD 相關特性，例如：雜訊電流 (noise current)、線性動態範圍 (LDR)、上升/下降時間 (rise / fall times) 和截止頻率 (cut-off frequency)，如圖 2-17。在 0 V 時量測的 OPD 的實際雜訊，如圖 2-17 (a)，量測到的數值是包括熱雜訊、詹森-奈基斯特雜訊和閃爍雜訊 (1/f)。從雜訊分析儀來看，背景雜訊大約低於 10⁻¹⁴ A Hz^{-1/2}，經由測量所得到市售的 Si-PD (S1336-44BQ, Hamamatsu) 的雜訊約為 10⁻¹² A Hz^{-1/2}。而測量 ISO-PNT 為主動層供體的 OPD 元件雜訊約為 10⁻¹³ A Hz^{-1/2}，低於市售的 Si-PD，因此可以偵測到更微弱的光訊號。線性動態範圍是指分析儀的最大輸入功率和最小可量測功率之間的差，若要使量測數據有效，則輸入訊號必須在這個線

性範圍內。為了確定元件的 LDR，測量在 0V 時不同光強度下 OPD 所產生的電流密度，再使用以下**方程式 9** 計算出元件的 LDR：

$$LDR [dB] = 20 \times \log (J_{max} / J_{min}) \text{ (方程式 9)}$$

其中 J_{max} 和 J_{min} 分別是當元件在線性區間響應時，在最強光強度和最低光強度下的電流訊號。為了避免高估元件的 LDR，此 LDR 數值沒有考慮雜訊電流。ISO-PNT 為主動層供體的 OPD，在 0V 時的 LDR 為 106 dB。而理想的 OPD 元件需要在短時間或高頻下更快的響應，不能有延遲或反饋信號造成的拖尾曲線。**圖 2-17 (c)** 和 **圖 2-17 (d)** 是使用波長為 530 nm 的發光二極管 (LED) 以 1 ms 方波脈衝 (1-ms square-wave pulse) 的光來量測上升/下降時間和截止頻率。OPD 的上升時間定義為光電流從最大光電流的 10 % 增加到 90 % 所需的時間，而下降時間則相反是從 90 % 減少到 10 % 的所需時間。此元件在 0V 時量測到的上升/下降時間分別為 2.7 / 1.3 μ s。截止頻率 (f_{3dB}) 是指通過在連續照明下偵測器輸出信號強度下降至 -3 dB 的頻率，此元件在 0V 時的截止頻率為 29 kHz。

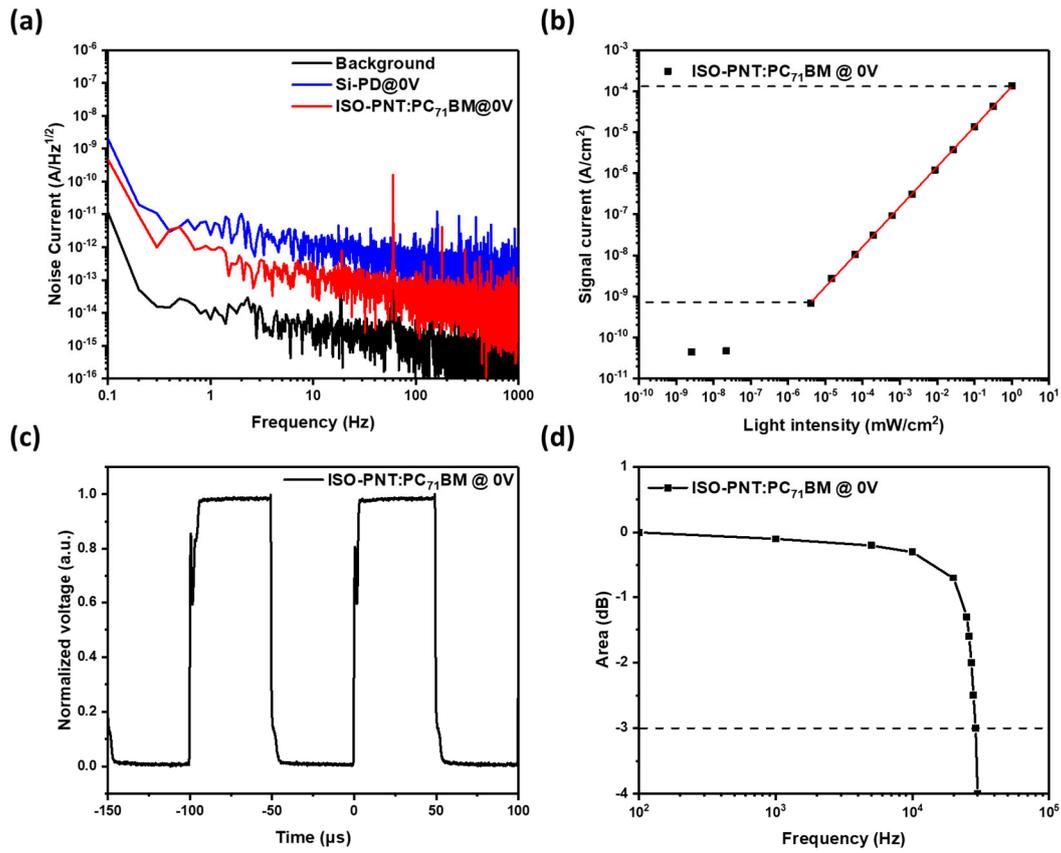


圖 2-17 (a) 雜訊電流 (b) LDR (@ LED 530 nm) (c) 元件的上升/下降時間 (d) ISO-PNT:PC₇₁BM 在 0 V 偏壓下的 OPD 的截止頻率

最後，在本小節做一個小結論，我們成功將有機小分子應用於有機光感測器上，以強拉電子性質的異靛藍為核心 (ISO 及 TISO)，分別在兩端接上強推電子性質的三苯胺結構衍生物 (PNT 及 SNT)，形成 4 個 D-A-D 架構的分子，ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT。D-A-D 架構的分子設計，可以使分子的 ICT 性質增強，有利於電荷拆解。與近十年應用於有機光感測器的有機分子相比 (圖 2-18, 表 2-6)，我們找到了另一個新的有機小分子 ISO-PNT，和 PC₇₁BM 混摻，暗電流密度降低了一個數量級，其數值為 $3.55 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，並獲得 1.8×10^{13} Jones 的高偵測效率，和過往文獻相比也提升了一個數量級。

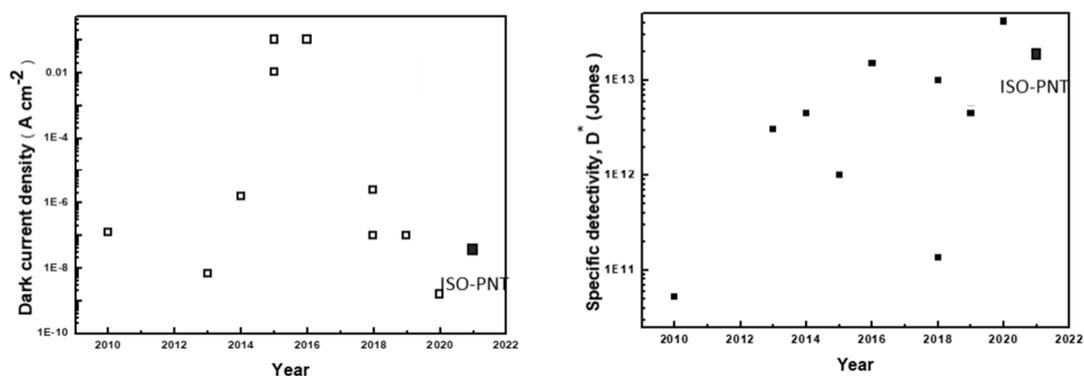


圖 2-18 近十年有機光感測器之暗電流密度及偵測效率比較



表 2-6 近十年有機光感測器之元件效率比較

Year	Materials	Dark Current (A cm ⁻²)	EQE (%)	D* (Jones)	R (A W ⁻¹)	LDR (dB)	Rise Fall Time
	ISO-PNT:PC ₇₁ BM (S)	3.55x10 ⁻⁸ @ -1V	19.1 @ 485 nm	1.8 x10 ¹³ @ -1V	0.088@-1V	106	2.7/1.3 μs
2020	ClAlPc:C ₇₀ (V) ²⁴	1.15x10 ⁻⁹ @ -2V	74.6 @ 730nm -2V	4.14x10 ¹³ @ 0V	0.439@-2V	173.0	2.13/0.77 μs
2019	ClInPc:C ₆₀ (V) ⁶⁸	10 ⁻⁷ @ -1V	80 @ 710nm 0V	4.5x10 ¹² @ 0V		77.2	
2018	PbPc:C ₆₀ (V) ⁶⁹	2.45x10 ⁻⁶ @ -1V	31.1 @ 970nm -3V	1.36x10 ¹¹ @ -3V	0.244@-3V		
2018	CS-DP:PC ₇₁ BM (S) ²⁶	0.1x10 ⁻⁶ @ -2V	48 @ 850nm 0V	10 ¹³ @ 0V	0.33@0V		
2016	AlClPc:C ₆₀ (V) ⁷⁰	10 ⁻¹ @ -40V	26066 @ 450nm 30V	1.5x10 ¹³ @ 30V	94.4@30V		0.24/0.55 ms
2015	NdPc2:C ₆₀ (V) ⁷¹	10 ⁻¹ @ -1V	17 @ -3V	4.46x10 ⁹ @ -3V	0.06@-3V		
2015	PbPc:C ₇₀ (V) ⁷²	10 ⁻² @ -5V	10 @ 400-900nm 0V	10 ¹² @ 0V			
2014	DHTBTEZP:PC ₆₁ BM (S) ⁷³	1.5x10 ⁻⁶ @ -2V	37.24 @ 500nm 0V	4.56x10 ¹² @ 0V			
2013	DMQA:DCV3T (V) ⁷⁴	6.41x10 ⁻⁹ @ -3V	55.2 @ 540nm -3V	3.05x10 ¹² @ -3V	0.225@-3V	87.6	
2010	CuPc:f16CuPc (V) ⁷⁵	12.5x10 ⁻⁶ @ -10V	9.22 @ 808nm -9V	5.2x10 ¹⁰ @ -6V			80/80 ns

(S) : solution process (V) : vacuum process

2.1.8 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於有機場效電晶體之應用

本章節之濕式製程元件由國立台灣大學材料工程系劉振良老師實驗室所製作，皆是以底閘極頂接觸 (Bottom-gate top-contact, BGTC) 的結構形式，分別將 ISO-PNT 及 TISO-PNT 當作半導體層材料，將材料溶於無水氯苯 (CB) 或鄰二氯苯 (DCB) 中，55 °C 下進行溶劑剪切塗覆 (solution-shearing) 於以 2-苯乙基三氯化硅烷 (Phenethyltrichlorosilane, PETS) 修飾的矽 (SiO₂/Si) 基板上，基板面積為 0.9 × 1.1 cm，探討有機場效電晶體元件效率表現。

底閘極頂接觸的有機場效電晶體元件如圖 2-19，元件材層如下: Si / SiO₂ / self-assembly monolayer / isoindigo molecules / Au，其中半導體層為我們的有機小分子 (ISO-PNT 或 TISO-PNT)，依塗覆速度的快慢，半導體層厚度為 100-400 nm 之間。而加入自組裝層 (self-assembly monolayer, SAM)，優點是不僅可以降低介面電荷還能減少介電層跟半導體層的缺陷，讓膜可以較易沉積，提升元件表現。

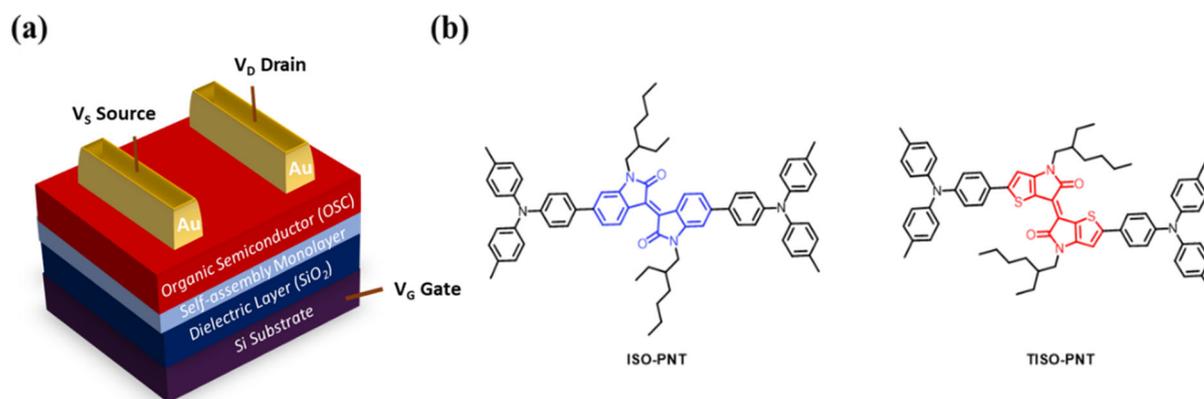


圖 2-19 (a) 底閘極頂接觸元件架構圖 (b) 半導體層有機分子之結構

圖 2-20 是比較 ISO-PNT 和 TISO-PNT 的薄膜在偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM) 和原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 下的圖像。在圖 2-20 (a) 的 POM 圖可以看到 ISO-PNT 及 TISO-PNT 都具有明顯的雙折射的晶體結構，意味著 ISO-PNT 和 TISO-PNT 皆為長程有序的晶體排列。在 ISO-PNT

薄膜中可以看到在垂直於剪切方向有黑線產生，這可能是剪切過程中產生的缺陷，表示 ISO-PNT 無法沿剪切方向形成連續的晶體排列。相較於 ISO-PNT，TISO-PNT 的薄膜具有沿剪切方向的定向且連續的結晶排列。由圖 2-20 (b) 的 AFM 圖可以測得 ISO-PNT 及 TISO-PNT 表面形態的粗糙度差異。ISO-PNT 薄膜可以觀察到明顯的垂直於剪切方向的狹縫，以及剪切方向上的小裂縫，而 TISO-PNT 的 AFM 圖較為平整，只有微小的裂縫產生。與 ISO-PNT (RMS=14.4 nm) 相比，TISO-PNT 的薄膜具有較小的 RMS，RMS 數值為 7.8 nm，意味著 TISO-PNT 有較平整的薄膜表面。由圖 2-20 的薄膜型態結果得知，TISO-PNT 表面較為光滑且有長程有序的晶體排列，因此有利於分子間的電荷傳輸。

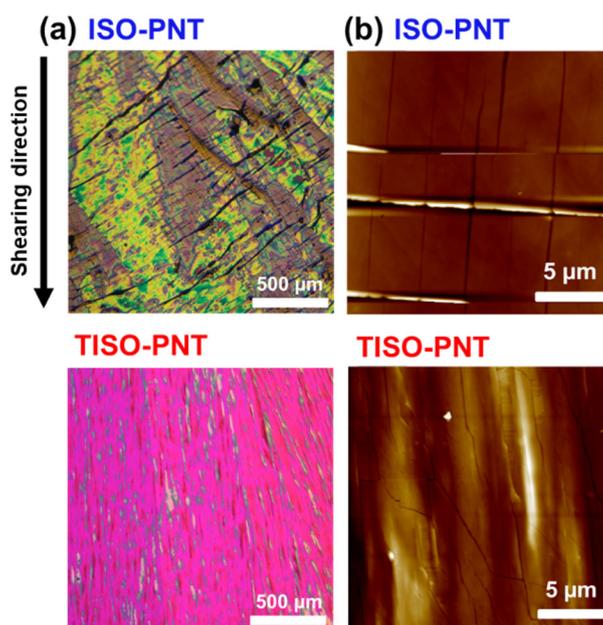


圖 2-20 ISO-PNT 及 TISO-PNT 在 (a) POM 及 (b) AFM 下的圖像

由於半導體層的分子的微結構型態變化會顯著影響有機場效電晶體元件的效率表現，我們進一步利用廣角 X 光散射技術 (Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering, GIWAXS) 來探討 ISO-PNT 及 TISO-PNT 的微結構型態。圖 2-21 為 ISO-PNT 和 TISO-PNT 平行和垂直於剪切方向的入射 X 射線的二維 GIWAXS 圖。ISO-PNT 及 TISO-PNT 的薄膜都表現出明顯的反射點，表示分子具有高度結晶性及有序的排列方式。兩個分子在 q_z 方向都有明顯的 lamellar 堆積 (001) 訊號 (分別

為於 0.50 \AA^{-1} 和 0.39 \AA^{-1})，而在 q_{xy} 方向觀察到 π - π 堆積的訊號 (分別位於 1.66 \AA^{-1} 和 1.74 \AA^{-1})。這代表 D-A-D 小分子 **ISO-PNT** 及 **TISO-PNT**，主要是以 edge-on 的方式沉積在基板上，有利於形成分子間 π - π 相互作用，並促進分子間的電荷傳輸。較特別的是 **TISO-PNT** 在平行剪切方向入射光束時，可以清楚地看到沿主鍊長軸堆積產生的 (011) 峰，而垂直於剪切方向有 π - π 堆積 (101) 峰，分別表現出由剪切力引起的高度各向異性排列。

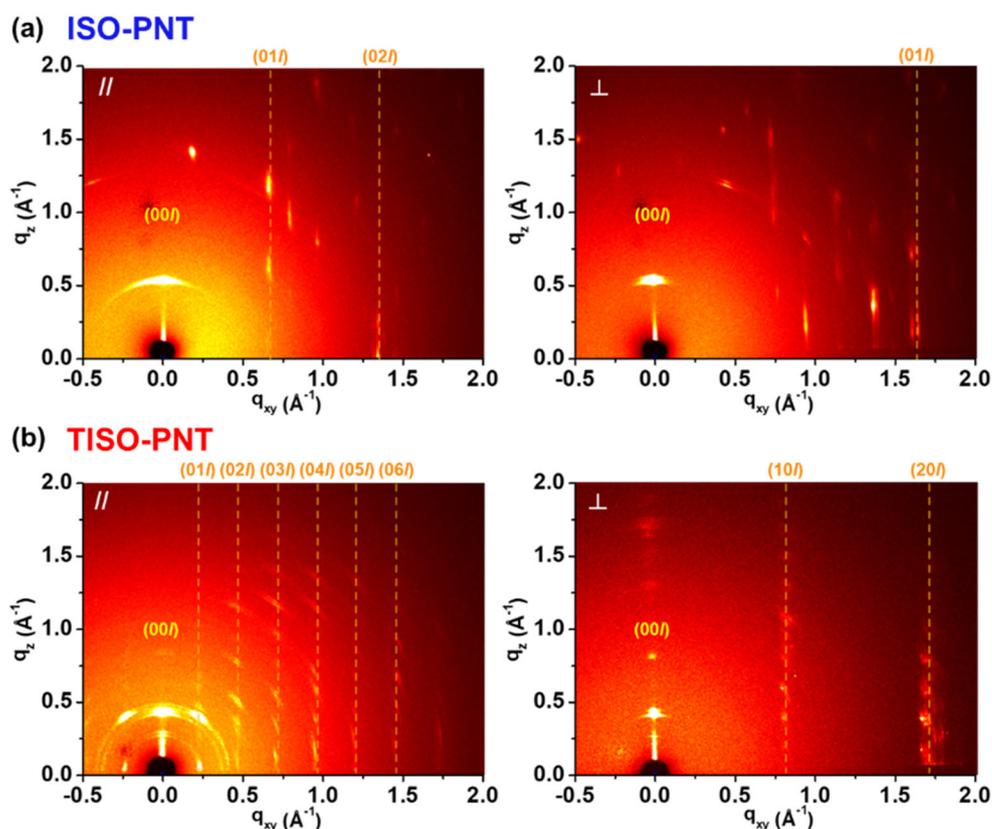


圖 2-21 (a) **ISO-PNT** 和 (b) **TISO-PNT** 平行和垂直於剪切方向的入射 X 射線的二維 GIWAXS 圖

進一步利用以 GIWAXS out-of-plane (q_z) 方向 (001) 點得到的一維 XRD 圖 (圖 2-22)，比較兩個分子 **ISO-PNT** 及 **TISO-PNT** 的相干長度 (crystal coherence length, L_c)。可以利用一維 XRD 圖所得到的半高波寬帶入謝樂公式 (Scherrer equation) $2\pi / \text{FWHM}$ ⁷⁶，即可得 **ISO-PNT** 及 **TISO-PNT** 的相干長度分別為 314.2 \AA 和 448.8 \AA 。和 **ISO-PNT** 相比，**TISO-PNT** 的相干長度較大，表示膜上所形成



的晶粒較大使晶界較少，有利於電荷傳輸。

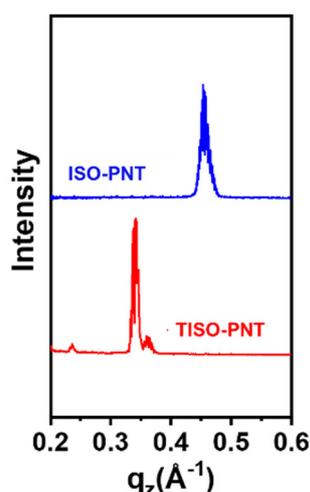


圖 2-22 ISO-PNT 及 TISO-PNT GIWAXS 在 q_z 方向 (001) 點的一維 XRD 圖

為了分析 D-A-D 小分子核心受體結構 isoindigo 或 thienoisindigo 對單分子構型和分子間堆積的影響，我們進行了單晶 X 射線衍射實驗 (X-ray Diffraction, XRD)，如圖 2-23。兩種晶體是由雙層 (bilayer) 溶劑擴散以溶劑慢慢擴散 (diffusion) 的方式養出 (溶劑條件為二氯甲烷/甲醇)。**ISO-PNT** 分子是類似魚骨狀 (herringbone) 的滑移 π 堆疊方式排列 (slipped π -stacking)，而 **TISO-PNT** 為共面滑移的堆疊排列 (cofacial and slipped stacking)。從單晶解析可以得知，中心結構 isoindigo 和 thienoisindigo 皆具有高度的平面性，isoindigo 因為結構上苯環上的氫及羥吡啶會造成空間上的排斥，使結構有些為扭曲。而 thienoisindigo 相對 isoindigo 架構平面性較佳，可能是由於 thienoisindigo 核心結構，本身會有 $S \cdots \pi$ 及 $S \cdots O$ 相互作用。而 **ISO-PNT** 和 **TISO-PNT** 的受體 (ISO 或 TISO) 與供體 (PNT) 之間的二面角分別為 32.90° 和 8.34° ，也顯示 **TISO-PNT** 相對 **ISO-PNT** 整個分子平面性較佳。此外，由最接近的兩層間堆疊距離分別為 3.96 \AA 和 3.61 \AA 可以得知，**TISO-PNT** 的單晶比 **ISO-PNT** 的單晶堆積更緊密，表示 **TISO-PNT** 的單晶中有較強的分子間 π - π 相互作用，這也顯示 **TISO-PNT** 晶體內有更好的電荷傳輸能力。

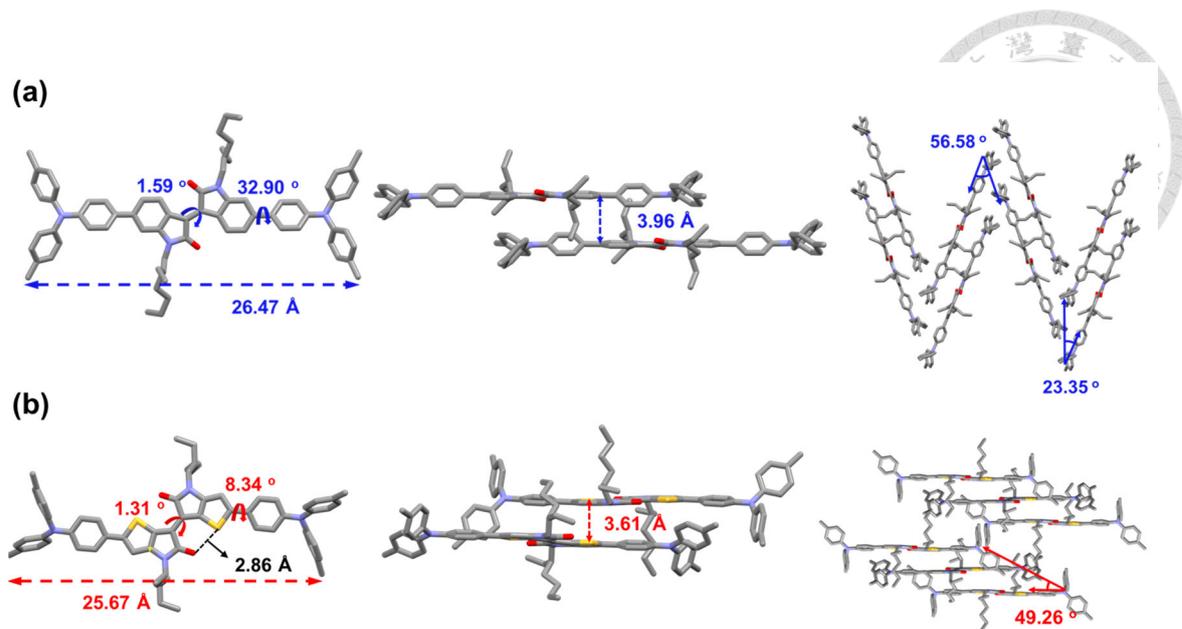


圖 2-23 棒狀模型的單晶結構 (a) ISO-PNT 和 (b) TISO-PNT 的俯視圖、前視圖和側視圖

比較不同核心架構 ISO-PNT 及 TISO-PNT，對於有機場效電晶體元件效率的差異，如圖 2-24。而元件的效率參數換算結果整理於表 2-7，使用飽和區遷移率做為品質因數 (figure of merit) 來比較評估有機場效電晶體元件效率⁷⁷。在 D-A-D 小分子薄膜製備過程中使用剪切 (shearing) 的加工方式，可以使光學和表面形態更有方向性。因此，透過剪切誘導的分子鏈排列，使我們能夠在平行或垂直方向剪切上製備具有特定電荷傳輸方向 (電場) 的有機場效電晶體，並能量測與剪切方向平行 ($\mu_{//}$) 或垂直 (μ_{\perp}) 的載流子遷移率。ISO-PNT 及 TISO-PNT 在兩個通道方向下，有機場效電晶體都屬於 p 型的傳輸行為，TISO-PNT 的電洞遷移率皆高於 ISO-PNT。ISO-PNT 及 TISO-PNT 平行剪切方向的有機場效電晶體元件最大 (平均) 遷移率分別為 $\mu_{\max, //} = 0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\mu_{\text{avg}, //} = 0.08 \pm 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 和 $0.89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($0.66 \pm 0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，而垂直剪切方向的最大 (平均) 遷移率是 $\mu_{\max, \perp} = 0.078 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\mu_{\text{avg}, \perp} = 0.054 \pm 0.002 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 和 $0.083 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($0.043 \pm 0.021 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，兩個分子的 $\mu_{//}$ 都高於 μ_{\perp} ，且具有中等的電流開關比 ($I_{\text{ON}} / I_{\text{OFF}}$)，其值為 10^3 到 10^5 。與 ISO-PNT 相比，TISO-PNT 的 μ_{\max} 提升了 5.2 倍。這是因為 ISO-PNT 在薄膜中，存在較深且多的晶界，不利於電荷傳輸使遷移率降低。

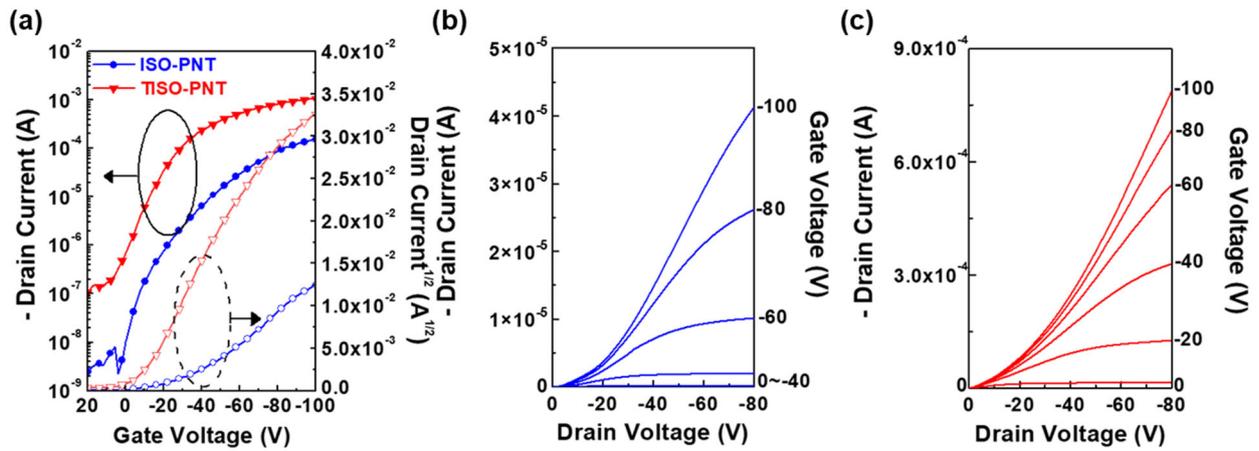


圖 2-24 (a) ISO-PNT 和 TISO-PNT 的轉移曲線和 (b) ISO-PNT 和 (c) TISO-PNT 的輸出特徵曲線 (其電荷傳輸與剪切方向平行)

表 2-7 ISO-PNT 和 TISO-PNT 在有機場效電晶體中的元件效率

Compound	Thin film (//) ^a				Thin film (⊥) ^a			
	μ_{\max}^b ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_{avg}^c ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ (-)	V_{th} (V)	μ_{\max}^b ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	μ_{avg}^c ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ (-)	V_{th} (V)
ISO-PNT	0.17	0.08±0.05	$10^4\sim 10^5$	20.8±11.8	0.078	0.054±0.002	$10^4\sim 10^5$	-14.1±12.1
TISO-PNT	0.89	0.66±0.16	$10^3\sim 10^4$	-1.7±6.0	0.083	0.043±0.021	$10^3\sim 10^4$	2.6±5.5

^aCharge transport direction (source to drain electric field) is symbolized by // (parallel) and ⊥ (perpendicular) to the shearing direction. ^bMaximum mobility. ^cAverage mobility.

在本節的最後做一個小結論，隨著 D-A-D 小分子核心的受體結構 isoindigo 分子的苯環置換成噻吩結構，一方面使醌型性質增加，造成 HOMO 和 LUMO 間的能隙縮小，使分子的最大吸收波長紅移，另一方面也讓分子有更好的共平面性和更強的電子親和性，從而縮短分子之間的距離，有利於電荷傳輸。應用於有機場效電晶體上，相較於 isoindigo 為核心的有機半導體小分子材料，改以 thienoisindigo 為核心，可以提升 5.2 倍的電洞傳輸效率，其數值來到 $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。與過往以 isoindigo 為核心應用於有機場效電晶體的 D-A-D 分子相比⁴⁷，也改善了近 2 倍的電洞傳輸效率。

(a) Previous : Hole mobility = $0.50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (b) This work : Hole mobility = $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

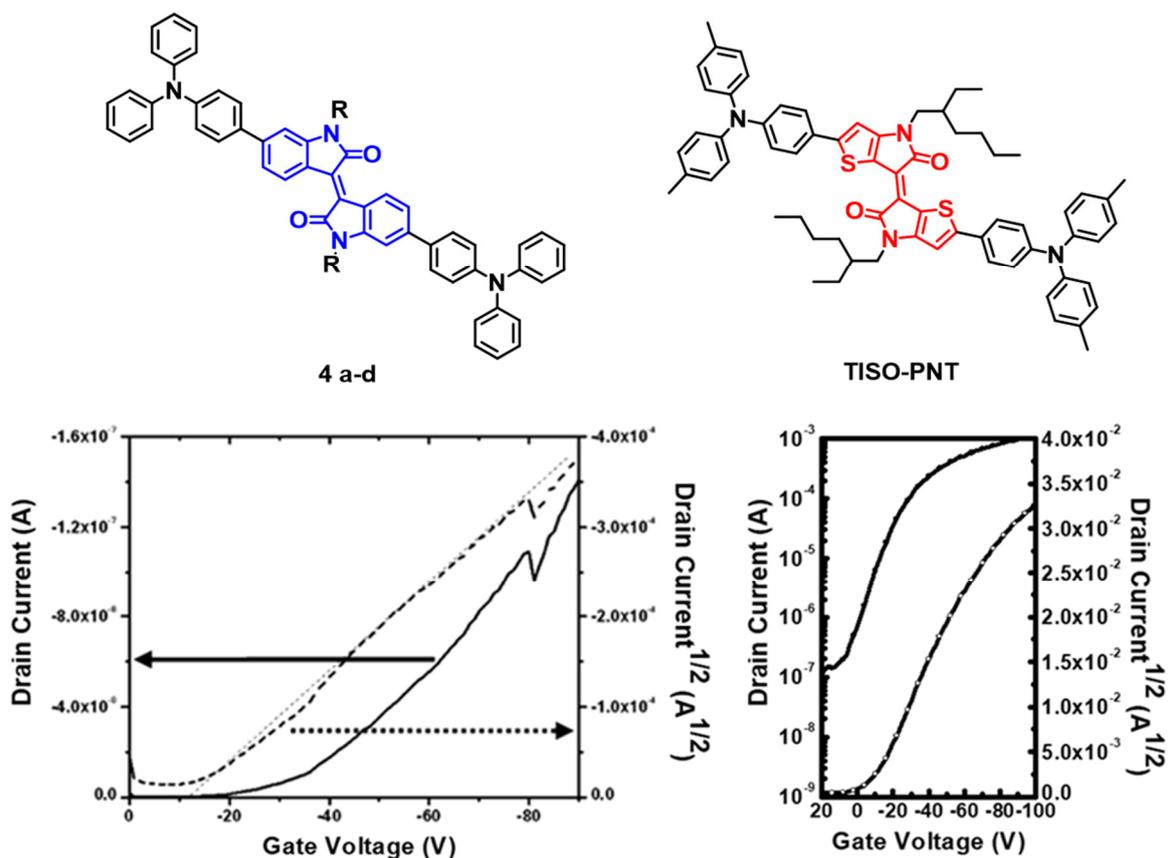


圖 2-25 TISO-PNT 元件效率和過往文獻效率之比較



2.1.9 Isoindigo 系列 D-A-D 分子於鈣鈦礦太陽能電池之應用

目前市面上的太陽能電池多為矽晶太陽能電池為主，這種太陽能電池雖然堅固耐用，且成本也不斷下降，但其體積大，且儘管透過不同加工技術，目前能源轉換效率還是僅達到 25 % 左右⁷⁸，如圖 2-26。在 2009 年，一種特殊的有機金屬鹵化物材料鈣鈦礦 (Perovskite) 引起了科學家的注意⁷⁹。不同於矽晶材料太陽能電池需要經過真空高溫製成，鈣鈦礦太陽能電池僅需簡單的塗佈及烘乾，製程相對容易。透過濕式製程的方式，可以使太陽能電池維持高能量轉換效率的情況下，兼顧低成本、大面積、可撓曲等優點。但目前鈣鈦礦太陽能電池的使用壽命及其效率仍然不及矽晶太陽能電池，如何延長其元件壽命及光電轉換效率是目前鈣鈦礦太陽能電池最大的挑戰。

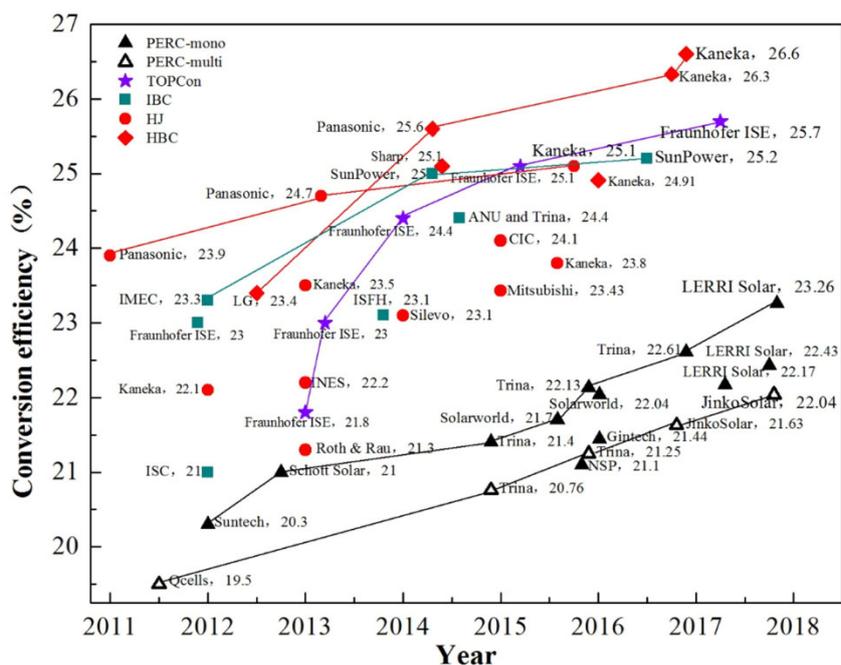


圖 2-26 高效矽晶太陽能電池演進⁷⁸

鈣鈦礦太陽能電池的元件架構如圖 2-27，分別為 ITO、電子傳輸層、鈣鈦礦光敏層、電洞傳輸層和金屬電極。當受到太陽光照射時，鈣鈦礦層吸收光子產生電子電洞對，而這些鈣鈦礦材料因為束縛能的差異，通常具有較低的載子複合機率和較高的載子遷移率，使載子的擴散距離和壽命皆較長。

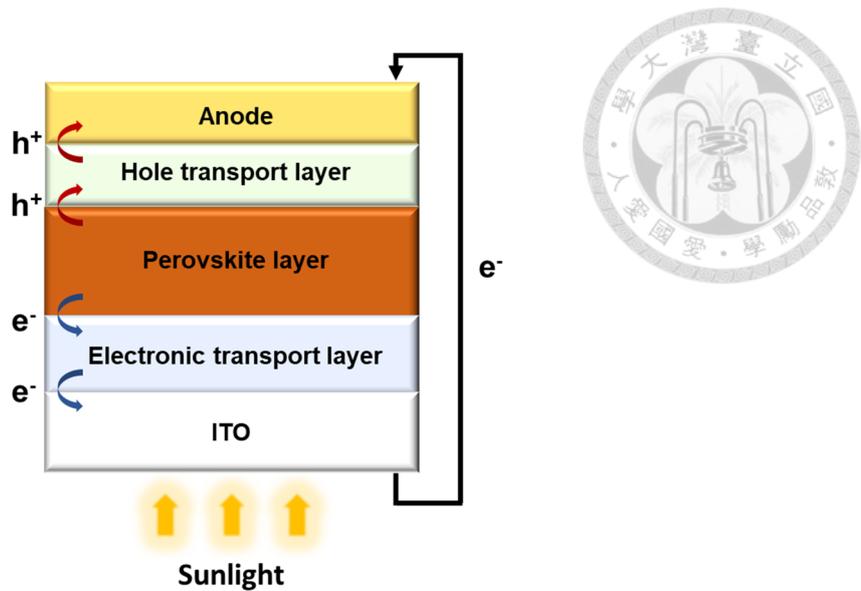


圖 2-27 鈣鈦礦太陽能電池的元件架構⁸⁰

電洞傳輸層在鈣鈦礦太陽能電池中扮演著重要角色，可以促進電子電洞傳輸，防止電子傳到陽極，隔離陽極和鈣鈦礦層，防止元件碰到空氣降解，以及如果 HOMO 能階匹配，可以達到提升 V_{oc} 的效果。NiOx 因為光和熱穩定性佳，被廣泛應用於電洞傳輸層中，但 NiOx 還是有一些問題影響元件效率，像是低導電度，以及 Fermi level 過高，阻礙電洞傳輸。因此，可以利用對 NiOx 進行化學修飾 (modifying) 或是摻雜 (doping) 的方式，像是加入有機分子增加電洞傳輸層結晶性、導電度或是調控能階。

本章節之鈣鈦礦太陽能電池元件由明志科技大學材料工程系陳志平教授實驗室所製作，在電洞傳輸層修飾或摻雜有機小分子 (ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT) 進行測試，以探討鈣鈦礦太陽能電池元件效率表現，整理於表 2-8 及表 2-9。

在 D-A-D 型有機小分子中，供體為含硫的兩個 SNT 分子 (ISO-SNT、TISO-SNT)，因為本身具有導電性 (圖 2-28)，預期其加入電洞傳輸層中，可有效的提升的元件表現。但實驗過程中發現 ISO-SNT 及 TISO-SNT 在鈣鈦礦太陽能電池中不易成膜，且 TISO-SNT 不但會被鈣鈦礦層的前驅液溶解，還不溶於 NiOx 前驅液，

造成元件效率不佳 (表 2-9)。由表 2-8 的兩個供體為 PNT 的分子 (ISO-PNT、TISO-PNT)，在實驗中也觀察到會被鈣鈦礦前驅液溶解無法當修飾層使用，作為添加劑應用時，電流密度隨添加分子的濃度提升而下降，未達到鈣鈦礦太陽能電池元件效率提升的效果。這結果表示，ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 因為分子本身性質，不適合應用於鈣鈦礦太陽能電池的電洞傳輸層中，因此後續不再進行條件優化。

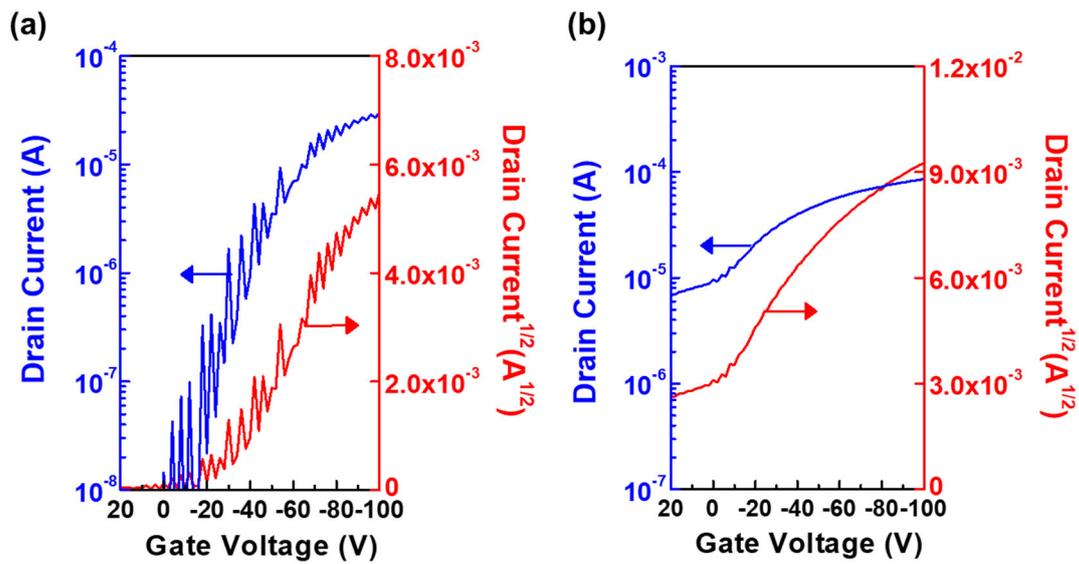


圖 2-28 (a) ISO-SNT 和 (b) TISO-SNT 的輸出特徵曲線

表 2-8 電洞傳輸層中摻雜不同濃度的 ISO-PNT 或 TISO-PNT 之鈣鈦礦太陽能電池元件效率

Entry	Conc. (mg/mL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
NiOx		22.29	1.06	79.1	18.66
NiOx + ISO-PNT	1	21.66	1.07	79.2	18.43
NiOx + ISO-PNT	10	21.57	1.07	78.2	18.00
NiOx + TISO-PNT	1	21.55	1.09	77.5	18.26
NiOx + TISO-PNT	5	20.59	1.09	77.7	17.43
NiOx + TISO-PNT	10	20.21	1.08	78.0	17.09
NiOx + TISO-PNT	20	17.81	1.06	72.9	13.76

Note: ITO / NiOx+ISO-PNT (TISO-PNT) / perovskite / PCBM / BCP / Ag (Dopant)

表 2-9 電洞傳輸層中修飾 ISO-SNT 或 TISO-SNT 之鈣鈦礦太陽能電池元件效率

Entry	Conc. (mg/mL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
NiOx + ISO-SNT	1	20.46	1.10	72.6	16.32
NiOx + TISO-SNT	1	0.25	0.93	65.7	0.15

Note: ITO / NiOx+ISO-SNT (TISO-SNT) / perovskite / PCBM / BCP / Ag (Modifier)



2.1.10 Isoindigo 系列 D-A-D 分子結論

本章節中，我們利用 isoindigo 及 thienoisindigo 為中心的拉電子基團，以三苯胺衍生物為末端的供電子基團，合成出四個分子內強推拉電子性質 D-A-D 型小分子材料，**ISO-PNT**、**ISO-SNT**、**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT**，探討引入不同推拉電子基，其光物理、電化學、熱穩定性及晶體排列等性質的差異。

與 isoindigo 為中心架構的兩個分子 (**ISO-PNT** 及 **ISO-SNT**) 相比，以 thienoisindigo 為中心架構的兩個分子 (**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT**)，將分子內引入 thiophene，使醜型性質提升，平面性較佳，使吸收紅移約 115 nm。能階方面，藉由 CV 去估算各個分子的能階，與 UV 結果相符。以 thienoisindigo 為中心架構的兩個分子 (**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT**)，因為醜型性質提升，使 HOMO 和 LUMO 的能階差變小。而 **ISO-PNT**、**ISO-SNT**、**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT** 皆具有高於 335 °C 的熱裂解溫度，代表四個分子皆展現了不錯的熱穩定性。另外，我們藉由 X 光單晶繞射研究 isoindigo 為中心架構 (**ISO-PNT**) 和以 thienoisindigo 為中心架構 (**TISO-PNT**) 的固體排列方式。**TISO-PNT** 有較好的平面性，且呈現 cofacial and slipped stacking 的排列方式，最接近的兩層間堆疊距離較 **ISO-PNT** 短，顯示排列較為緊密，有利於分子間的電荷傳輸。

應用於有機光測器中，以 **ISO-PNT** 和 **PC₇₁BM** 混摻為主動層材料，展現了低暗電流密度，其數值為 3.55×10^{-8} A/cm²，並獲得 1.8×10^{13} Jones 的高偵測效率。而應用於有機場效電晶體中，**TISO-PNT** 展現了 0.89 cm²/Vs 的電洞傳輸速率，其電流開關比也有維持在 10^3 - 10^4 。



2.2 以 IQTT 為核心結構之對稱 D-A-D 架構分子

2.2.1 IQTT 系列 D-A-D 分子設計

為了設計出吸光在近紅外光的有機分子，以有效利用近紅外光區的太陽光子，縮小能隙 (energy gap, E_g) 對於將吸收延伸至紅外光波段是一種非常有效的策略。若要達到能隙縮小，除了增加共軛長度及提升分子平面性外 (圖 2-29)，通常還有以下兩種方式：

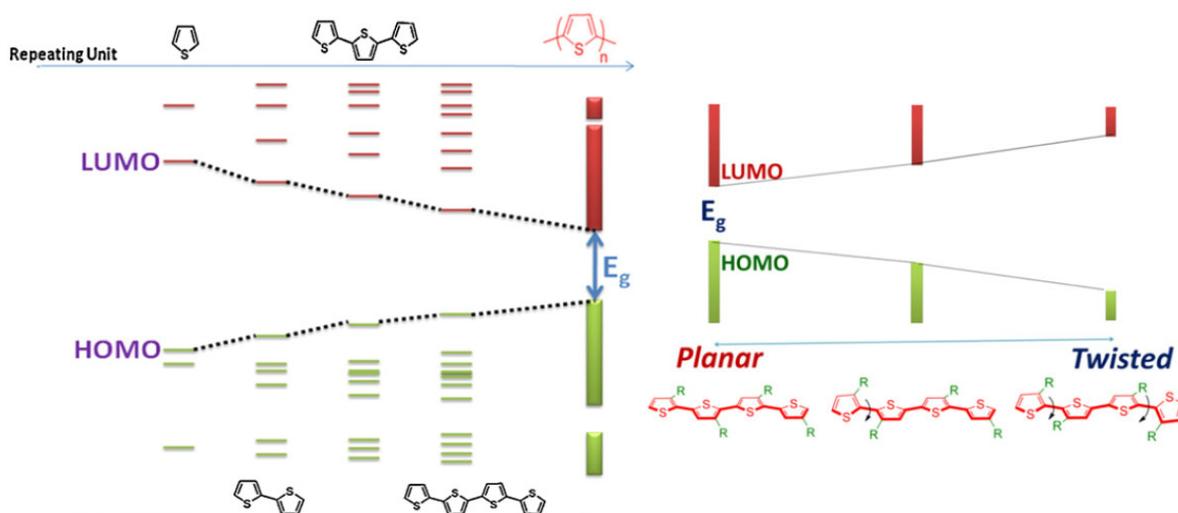


圖 2-29 共軛長度與平面性對能隙影響⁸¹

1. 增加分子本身醜型態性質：

在 π 共軛系統中，共軛鏈上的醜型態性質強弱會影響能隙的大小。有機分子可看成由能量不同的兩種共振結構，分別是芳香型結構 (aromatic form) 與醜型結構 (quinoid form)，而醜型結構由於失去了芳香性，導致基態能量較高。在基態中醜型結構所佔比例越高，醜型態性質越強。因此，在分子骨架中引入此種基團可使 HOMO 升高，LUMO 下降，導致能隙縮小，如圖 2-30。

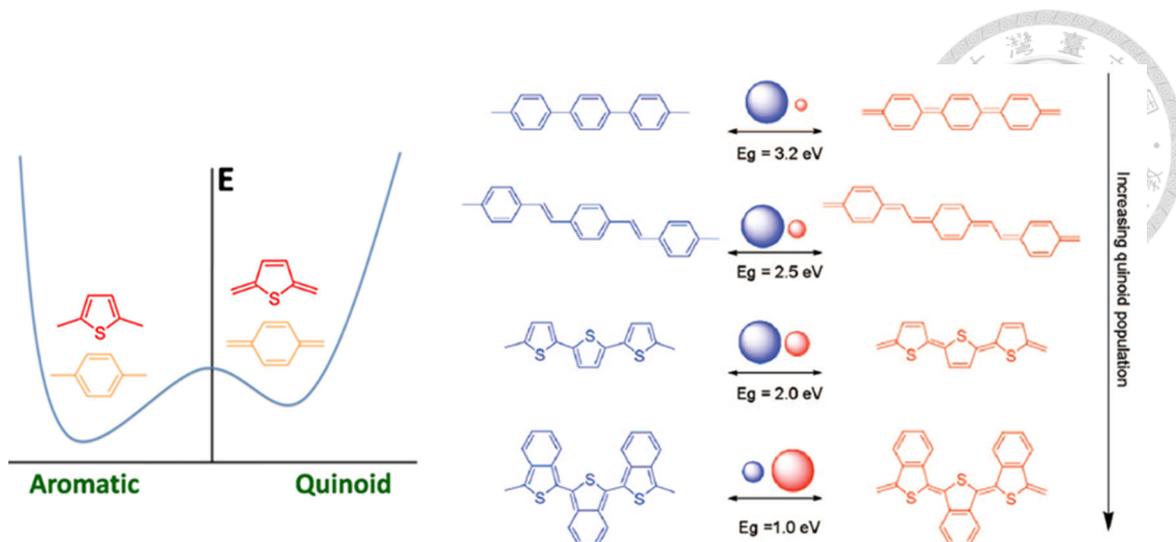


圖 2-30 芳香態與醌型態能量分佈⁸¹與其對能隙的影響¹⁷

2. 增加分子內電荷轉移 (intermolecular charge transfer, ICT) 性質：

若將有機小分子設計成 D-A 系統，同時包含供電子基團 (electron-rich moiety, D) 和拉電子基團 (electron-deficient moiety, A)，會使整個分子的 HOMO 上升，LUMO 下降，產生分子內電子轉移，使吸光更為紅移。若引入的基團拉電子性質較強，則 HOMO 和 LUMO 皆會被拉低，引入供電子性強的物質則反之。其中，在供電子基團中與拉電子基團中引入不同推拉強度基團對能階的影響又有所不同，供電子基團的推電子性增加，則 HOMO 上升的幅度較大；相反的，在拉電子基團中引入強拉電子性的基團，則 LUMO 下降的幅度較大。因此，利用在分子內引入強推電子及強拉電子基團的設計概念，可以使能隙減小，如圖 2-31。

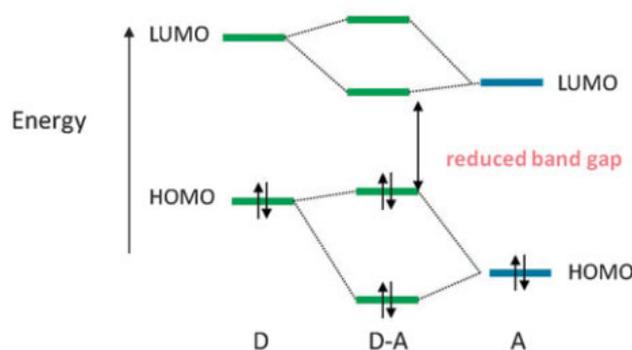


圖 2-31 分子內推拉電子基團之分子軌域示意圖⁸²

在 2019 年，Reichmanis 教授的團隊提出在分子骨架中引入醌型結構分子，可以使分子的吸收紅移⁸³。以圖 2-32 為例，將 isoindigo 中間引入具有醌性質的噻吩並[3,2-b]噻吩 (thienothiophene)，不僅讓共軛延長，也使醌型性質增加，導致 HOMO 與 LUMO 間的能隙縮小，使分子的最大吸收波長紅移至 789 nm。

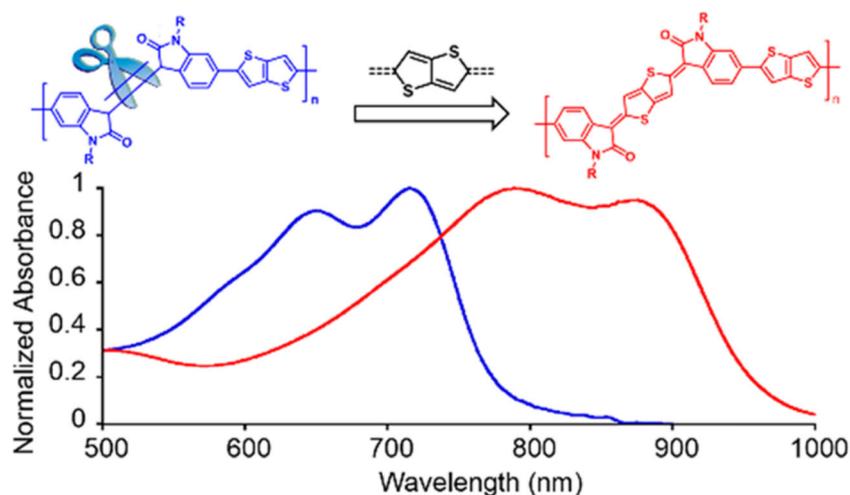


圖 2-32 醌型結構分子設計概念及分子吸收比較⁸³

因此，本章節是以前一章節所設計的四個 D-A-D 型分子 (ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT) 為主架構，加入 Reichmanis 教授的團隊提出的設計概念，引入具有醌性質的噻吩並[3,2-b]噻吩，設計出 IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT (圖 2-33)，希望能使我們 isoindigo 為主體的 D-A-D 分子吸收更為紅移。

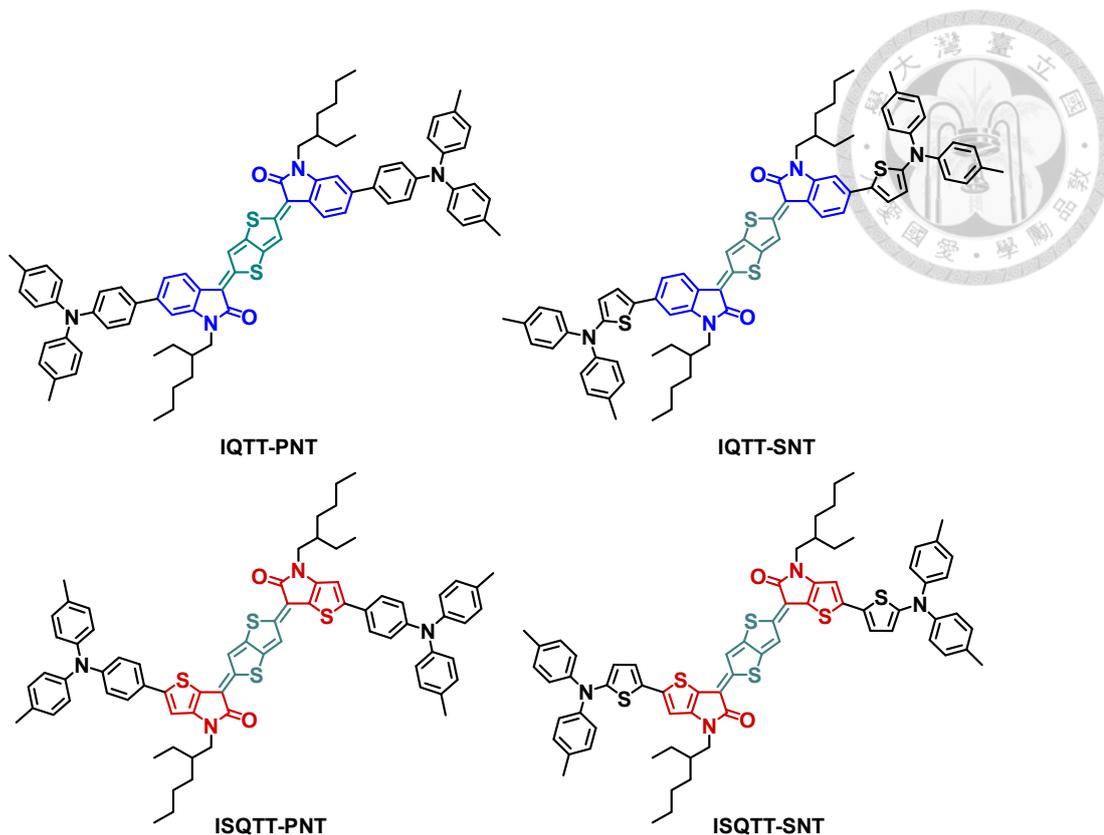


圖 2-33 四個 D-A-D 架構分子: IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT、ISQTT-SNT

2.2.2 IQTT 系列 D-A-D 分子之合成

IQTT 系列分子合成，如圖 2-34：以 6-溴靛紅 (6-bromoisatin) 做雙分子親核取代反應在氮上接 2-乙基己基溴的碳鏈後，以正丁基鋰 ($n\text{BuLi}$) 試劑把化合物 15 和化合物 16 接起來，得化合物 17。再以化合物 17 用氯化亞錫進行還原反應，成功得 IQTT 的主結構。最後分別利用鈴木偶聯反應以及施蒂勒反應，在 IQTT 兩端的溴換上預先製備的三苯胺衍生物的供體 (化合物 6 或化合物 7)，成功得到目標分子 IQTT-PNT 以及 IQTT-SNT。

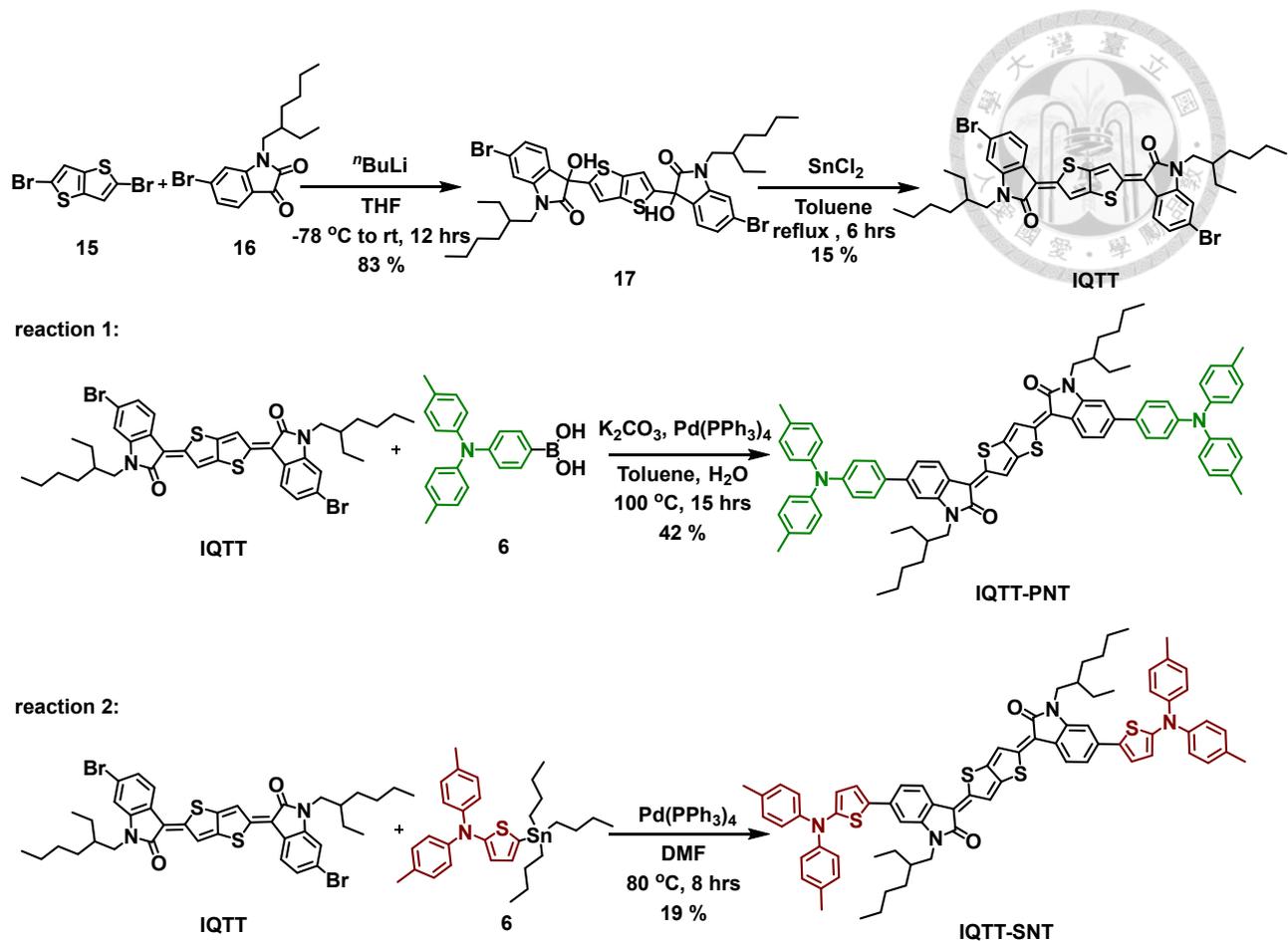


圖 2-34 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 之合成步驟

其中，嘗試合成 IQTT 的主架構時，我們嘗試過兩種不同的條件，如圖 2-35。以 IQTT 為核心架構的分子在過往文獻上只有 Reichmanis 教授的團隊做過⁸³，而醜型性質的分子本身穩定性較差，使合成上可能會面臨很多問題。像是溶劑的選擇、時間的調控以及溫度的控制，在合成上也觀察到反應時間越久，出現在 TLC 片原點的點會變深。從 OH 還原成雙鍵的步驟，類似的文獻有兩種合成路徑，第一種是以兩步進行還原，先酸性條件下還原，再以 DDQ 再進行第二次還原；第二種是以氯化亞錫一步還原。以實驗結果可以看到，兩種方式的總產率是相近，合成的關鍵主要是溫度及反應時間的調控，最後我們選擇一步合成的方式，不但步驟相對簡單、成本花費也較少。

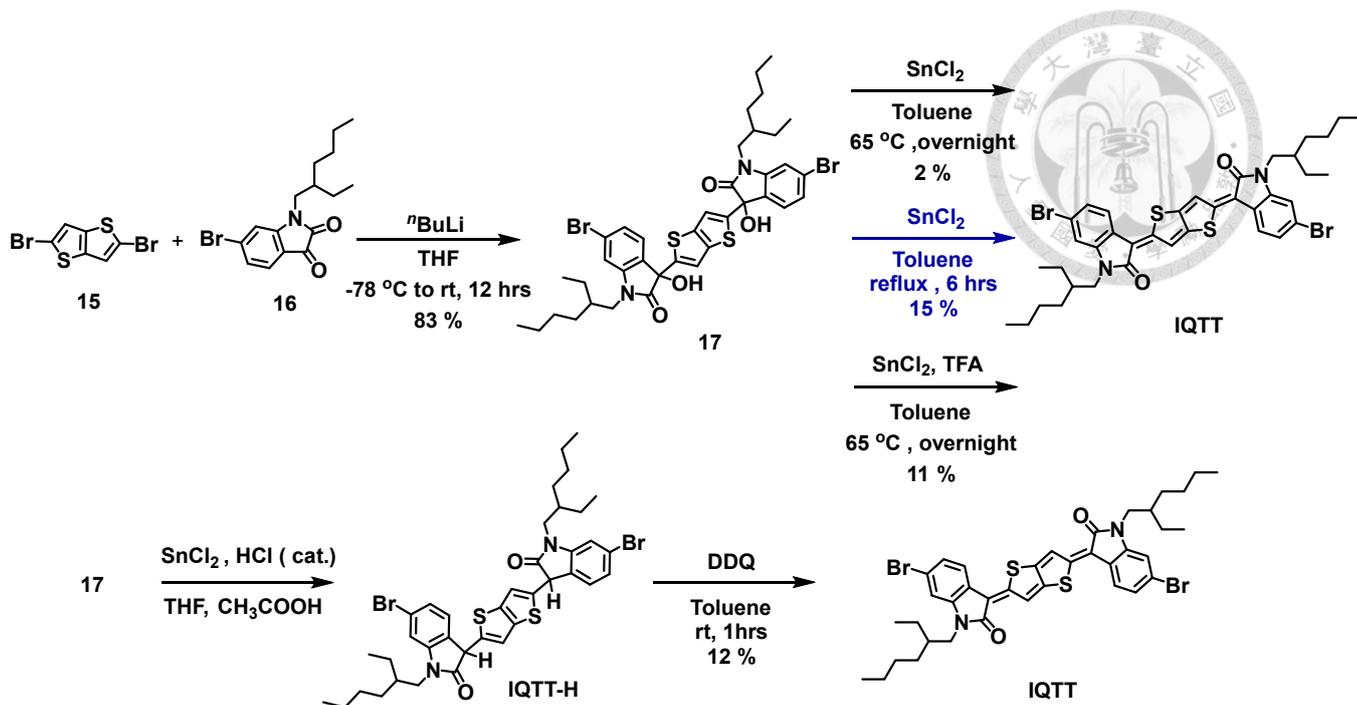


圖 2-35 IQTT 中心結構之兩種合成路徑

另外，為了增加分子的溶解度，有利於後續元件上濕式製程的操作順利，我們也針對 IQTT-PNT 進行分子設計上的優化。在 IQTT 兩端的溴改換上預先製備的帶有長碳鏈的三苯胺衍生物的供體 (化合物 19)，利用鈴木偶聯反應成功得到目標分子 IQTT-nBuPNT (圖 2-36)。

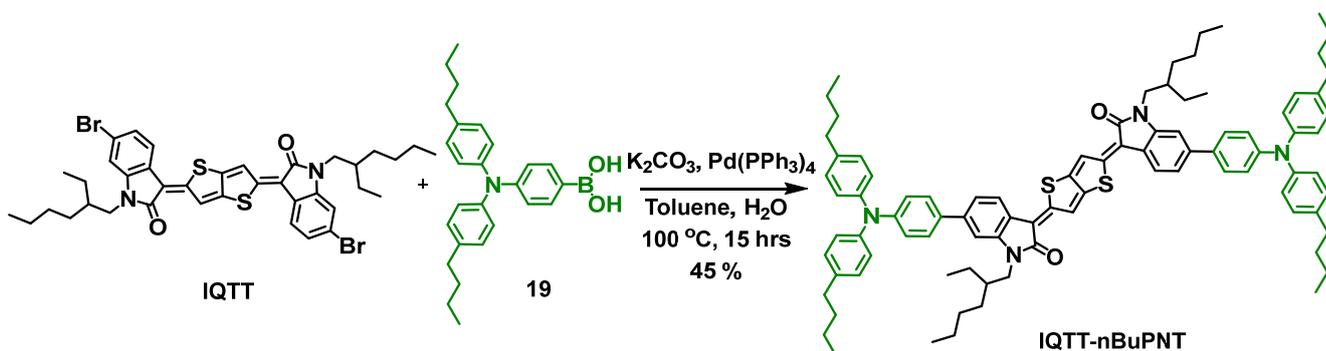


圖 2-36 IQTT-nBuPNT 之合成步驟

ISQTT 系列分子合成，如圖 2-37：以合成 IQTT 相同方式，利用正丁基鋰試

劑把化合物 **15** 和預先合成的化合物 **20** 接起來，得化合物 **21**。再以化合物 **21** 用氯化亞錫進行還原反應，成功得 **ISQTT** 的主架構。利用鈴木偶聯反應在 **ISQTT** 兩端的溴換上預先製備的三苯胺衍生物的供體 (化合物 **6**)，得到目標分子 **ISQTT-PNT**，但產率極低，因此不再嘗試做條件優化。原本預計以施蒂勒反應在 **ISQTT** 兩端的溴換上預先製備的三苯胺衍生物的供體 (化合物 **7**)，希望能得到目標分子 **ISQTT-SNT** 也並未繼續合成，第 2.2.6 節將會以理論計算去探討引入具有醞性質的噻吩並[3,2-b]噻吩對分子吸收紅移的影響。

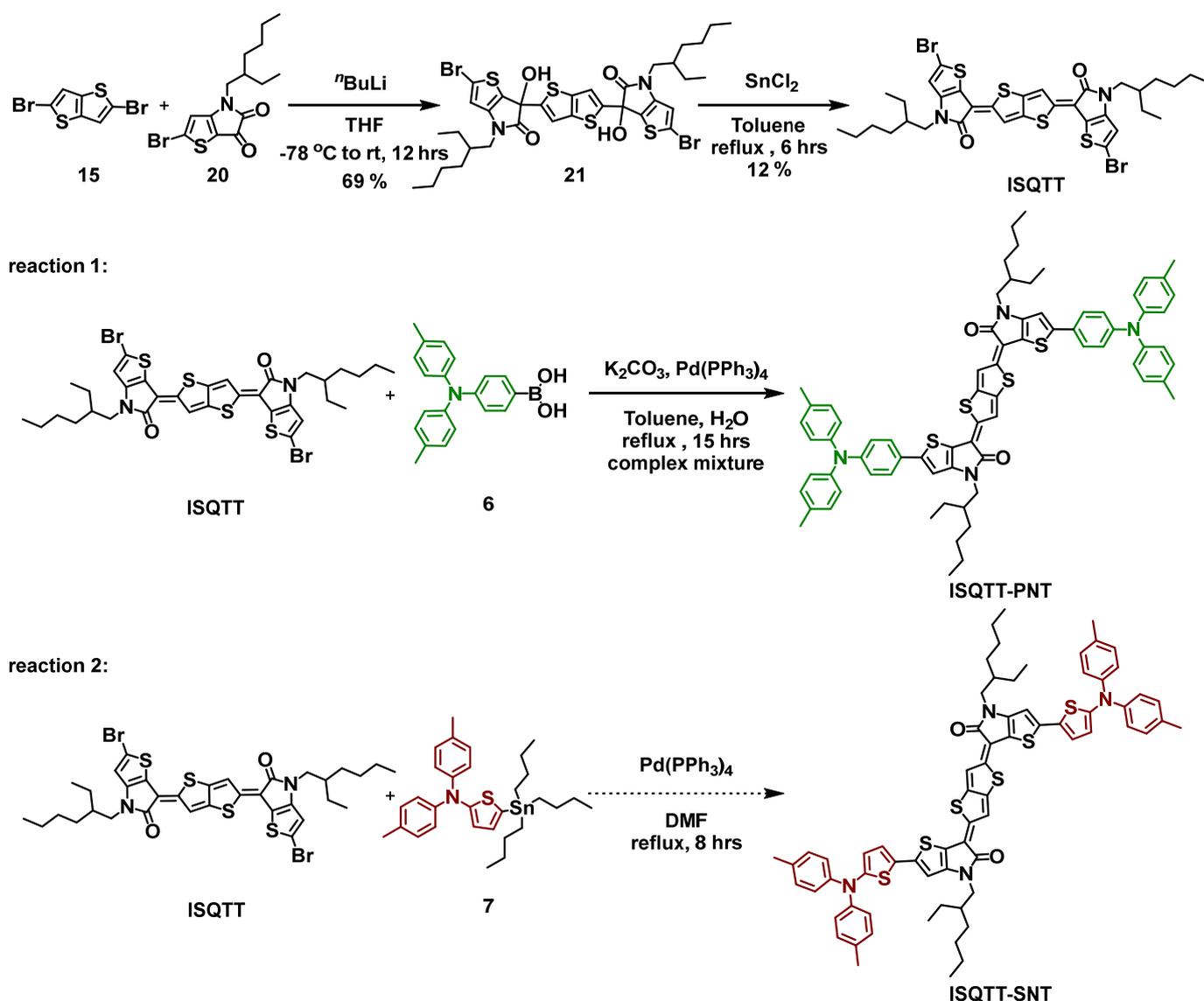


圖 2-37 ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT 之合成步驟



2.2.3 IQTT 系列 D-A-D 分子之光物理性質

比較 IQTT 系列的三個目標分子 IQTT-PNT、IQTT-SNT 及 IQTT-nBuPNT。由圖 2-38 可知，三個分子在溶液下主要的吸收波段皆是由整體分子共軛延伸產生的 π - π^* 躍遷所貢獻，其吸收波長與消光係數的數據整理於表 2-10。

IQTT-PNT、IQTT-SNT 及 IQTT-nBuPNT 三個分子的最大吸收峰分別位於 667 nm、731 nm 與 665 nm，其消光係數則分別為 $78509 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $72964 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、以及 $77710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，經由量測吸收波長的 onset 測定三個分子的光學能隙，分別為 1.52 eV、1.34 eV 及 1.53 eV。兩種不同供體 IQTT-PNT 和 IQTT-SNT 比較，含有硫環的 SNT 供體的分子因為較 PNT 醜式性質高，使共軛延伸，分子吸收較為紅移。

而 IQTT-PNT 和 IQTT-nBuPNT 的吸收波長及消光係數接近，表示碳鏈的長度對能階影響不大。由此結果顯示，除了伴隨著整體共軛長度的延伸，有助於將分子的吸收波長延長至更低能量的區域外，和前一章節的 isoindigo 系列分子相比（最大吸收波長: ISO-PNT = 581 nm / ISO-SNT = 642 nm），在有機小分子中引入具有醜性質的分子，也有利於降低能隙，使整個分子吸收更為紅移（最大吸收波長: IQTT-PNT = 667 nm / IQTT-SNT = 731 nm）。

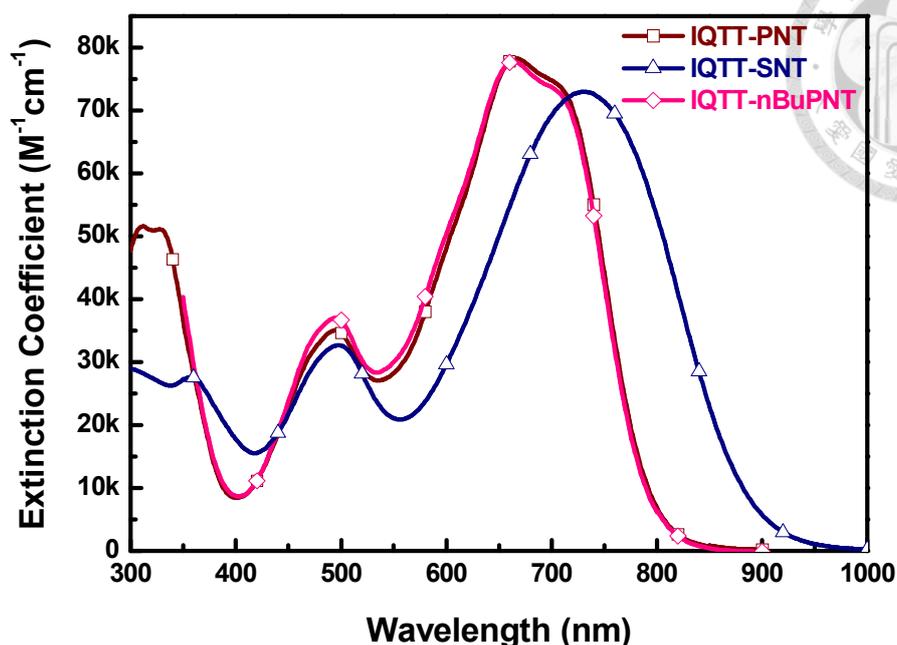


圖 2-38 IQTT 系列三個分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜

表 2-10 IQTT 系列三個分子之光物理性質及熱性質

Compound	λ_{abs} solution (nm) ^a	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	λ_{onset} solution (nm) ^a	ΔE^{opt} (eV) ^a	T_d (°C) ^b
IQTT-PNT	667	78509	814	1.52	360.33
IQTT-SNT	731	72964	921	1.34	345.62
IQTT-nBuPNT	665	77710	810	1.53	371.96

^a Measured in dichloromethane (1×10^{-5} M) and the value was estimated from the onset. ^b

Temperature corresponding to 5% weight loss obtained from TGA analysis.

2.2.4 IQTT 系列 D-A-D 分子之熱性質

透過熱重分析儀來測量材料的熱裂解溫度。IQTT 系列三個分子，IQTT-PNT、IQTT-SNT 及 IQTT-nBuPNT 皆具有高於 345 °C 的熱裂解溫度，具有相當優異的熱穩定性，如圖 2-39，且熱裂解溫度也比 isoindigo 系列高 (335 °C)，其詳細的數據結果整理於表 2-10。

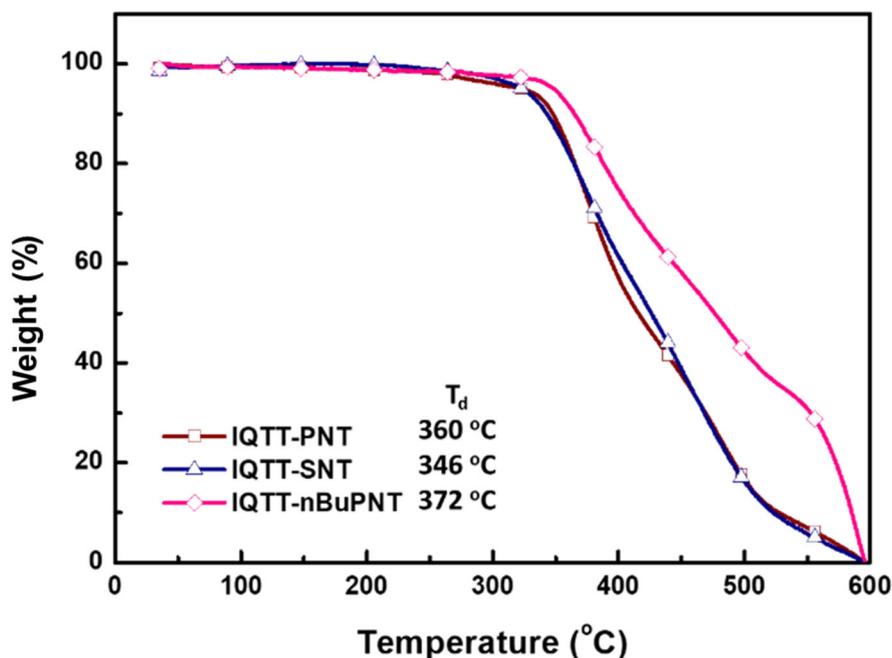


圖 2-39 IQTT 系列三個分子之熱重分析圖

2.2.5 IQTT 系列 D-A-D 分子之電化學性質

IQTT 系列三個分子的電化學數據結果整理於表 2-11 中，並且由圖 2-40 可以觀察到四個分子皆具有可逆的氧化還原訊號，具有優異的電化學穩定性。而 IQTT-PNT、IQTT-SNT 及 IQTT-nBuPNT 的 HOMO 能階分別為 -5.01 eV、-4.80 eV 及 -5.13 eV；LUMO 能階分別為 -3.64 eV、-3.61 eV 及 -3.71 eV。含有噻吩供體的 IQTT-SNT 分子，讓整體架構醜型性質增加，同時也延長了整個分子的共軛長度，使 HOMO 能階有略微提升 0.21 eV。

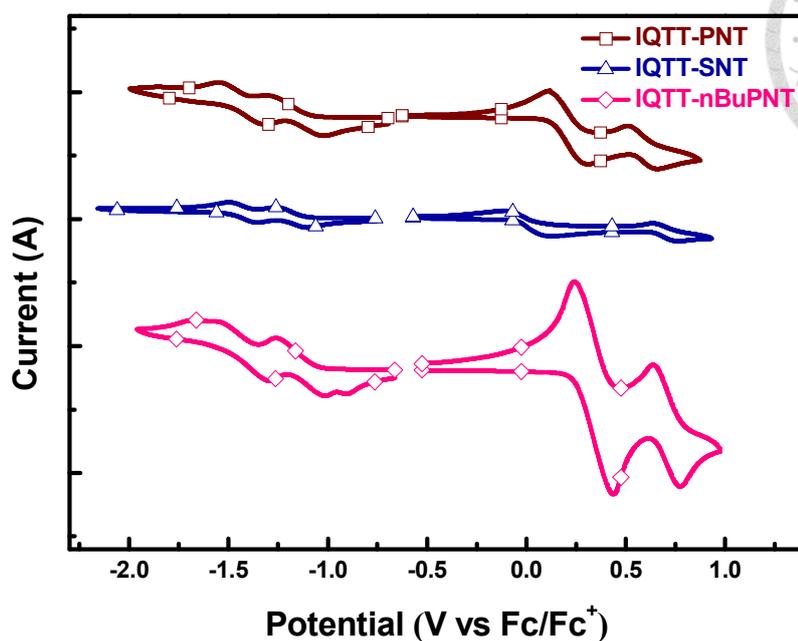
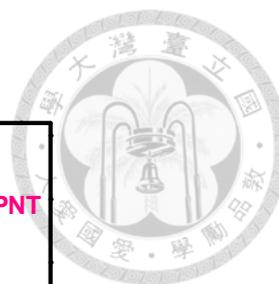


圖 2-40 IQTT 系列三個分子之循環伏安圖

表 2-11 IQTT 系列三個分子之電化學性質

Compound	λ_{onset} solution (nm) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^b	ΔE^{opt} (eV) ^a	ΔE^{CV} (eV)
IQTT-PNT	814	-5.01	-3.64	1.52	1.37
IQTT-SNT	921	-4.80	-3.61	1.34	1.19
IQTT-nBuPNT	810	-5.13	-3.71	1.53	1.41

^a Measured in dichloromethane (1×10^{-5} M) and the value was estimated from the onset.^b

Estimated from the HOMO (-4.8 eV) of Fc/ Fc⁺ as reference.

2.2.6 D-A-D 系列分子之理論計算

本章節之理論計算數據是由本實驗室林俊言學長幫忙進行實驗。從分子基態下的電子雲分布情形 (表 2-13 及表 2-14) 可以觀察到, isoindigo 系列及 IQTT 系列分子的 HOMO 電子雲皆主要離域在整個分子骨架上。而相較於 isoindigo 系列, IQTT 系列分子, 因為中間插入了 thienothiophene, 使其 HOMO 電子雲分布較

廣。此外，經由 DFT 計算可得到在基態下，isoindigo 系列 (ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT) 及 IQTT 系列分子 (IQTT-PNT、IQTT-SNT) 最佳構型的 HOMO 及 LUMO 能階，皆與電化學實驗量測的趨勢相互吻合 (詳細數據整理於表 2-12)，而 IQTT 系列分子的 HOMO 能階都相較於 isoindigo 系列分子高，LUMO 能階都相較於 isoindigo 系列分子低，顯示引入 thienothiophene 可以讓整體架構醜型性質增加，進而達到縮小能隙的效果。

表 2-12 Isoindigo 系列及 IQTT 系列分子能階之實驗值與理論值比較

	HOMO exp (eV) ^a	HOMO calc (eV) ^b	LUMO exp (eV) ^a	LUMO calc (eV) ^b
ISO-PNT	-5.18	-5.00	-3.43	-2.85
ISO-SNT	-4.81	-4.89	-3.45	-2.86
TISO-PNT	-4.93	-4.62	-3.54	-2.70
TISO-SNT	-4.60	-4.51	-3.24	-2.76
IQTT-PNT	-5.01	-4.97	-3.64	-3.26
IQTT-SNT	-4.80	-4.86	-3.61	-3.26
ISQTT-PNT	-	-4.56	-	-3.16
ISQTT-SNT	-	-4.48	-	-3.19

^a Calculated from cyclic voltammetry. ^b Calculated from density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d).

此外，也可以觀察到理論計算出八個分子 (表 2-13 及表 2-14) 在基態下的 HOMO 與 LUMO 電子雲分布具有相當高的重疊性，主要都是離域在整個分子骨架上，因此，八個分子的消光係數皆呈現不錯的表現。

表 2-13 ISO-PNT、ISO-SNT、TISO-PNT 及 TISO-SNT 之 HOMO 和 LUMO 電子雲分布圖

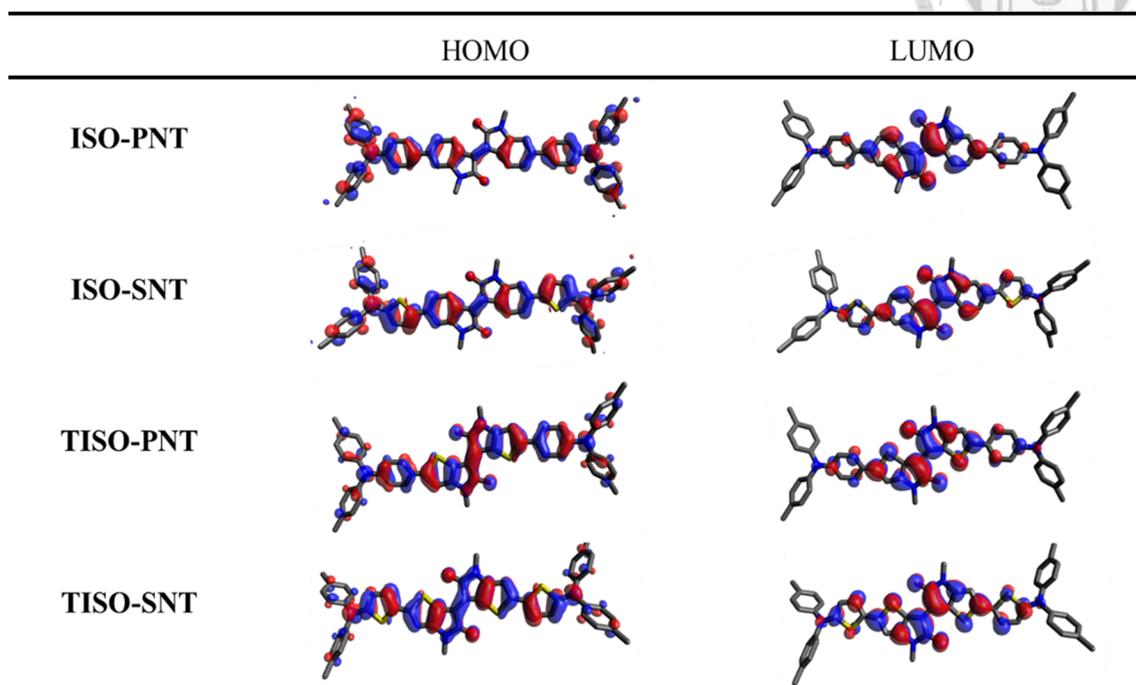
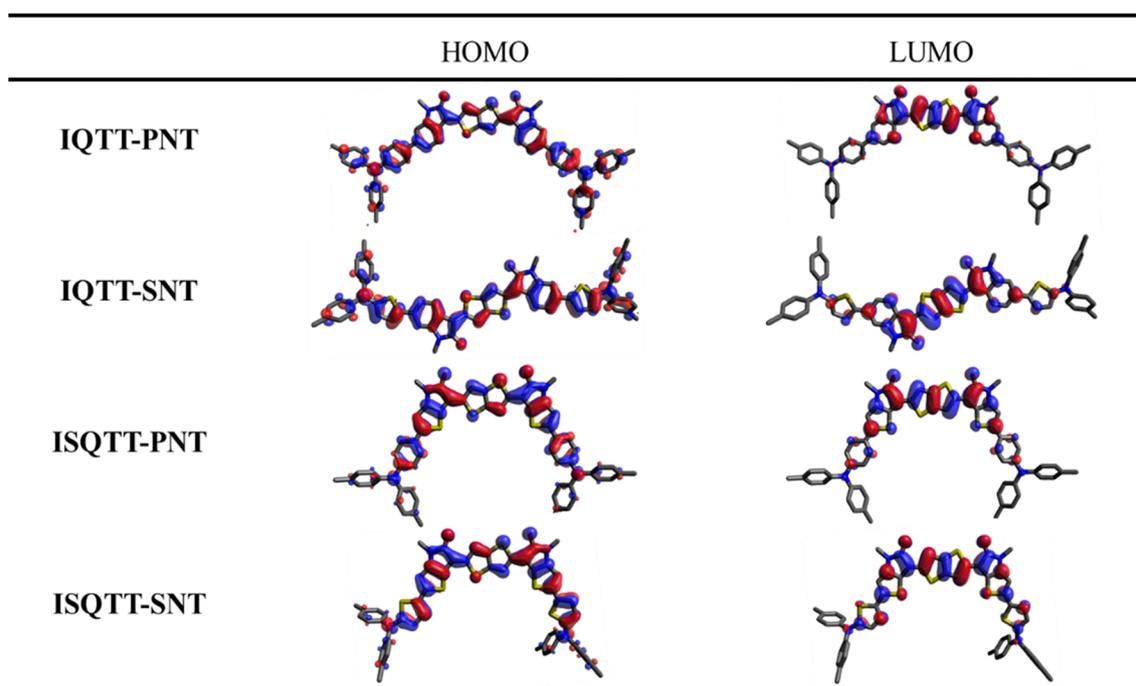


表 2-14 IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT 之 HOMO 和 LUMO 電子雲分布圖



經由 TD-DFT 的計算，整理於表 2-15，可得知 isoindigo 系列分子 (ISO-PNT、

ISO-SNT、TISO-PNT、TISO-SNT) 及 IQTT-PNT、IQTT-SNT S_0 至 S_1 的躍遷主要還是來自 HOMO \rightarrow LUMO 與 HOMO-2 \rightarrow LUMO 所貢獻。而 ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT S_0 至 S_1 的躍遷則主要來自 HOMO \rightarrow LUMO 與 HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 所貢獻。另外，八個分子在三氯甲烷下的最大吸收波長，以及在此吸收波長下的震盪強度，也可以經由 TD-DFT 計算得知，和先前透過光物理的量測結果趨勢一致。與 isoindigo 系列分子相比，IQTT 系列分子震盪強度提升了 1.4 - 2 倍，證實引入 thienothiophene 可以讓整體架構醜型性質增加的概念，確實能使分子的最大吸收紅移。

表 2-15 Isoindigo 系列及 IQTT 系列分子之 S_0 至 S_1 躍遷貢獻表

	$\lambda_{\text{calc}} / \lambda_{\text{exp}}$	Oscillator strength (f)	Composition ($S_0 \rightarrow S_1$)
ISO-PNT	477.47 / 581	1.1405	HOMO \rightarrow LUMO (57.5 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (38.1 %)
ISO-SNT	508.67 / 642	1.4362	HOMO \rightarrow LUMO (75.3 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (18.9 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2.7 %)
TISO-PNT	587.06 / 705	1.1700	HOMO \rightarrow LUMO (90.8 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (6.0 %)
TISO-SNT	634.23 / 750	1.3637	HOMO \rightarrow LUMO (92.9 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (3.3 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2.1 %)
IQTT-PNT	561.48 / 667	2.3657	HOMO \rightarrow LUMO (84.4 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (11.7 %)
IQTT-SNT	592.72 / 731	2.6985	HOMO \rightarrow LUMO (88.1 %) HOMO-2 \rightarrow LUMO (6.9 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2.6 %)
ISQTT-PNT	697.58 / -	1.9296	HOMO \rightarrow LUMO (95.7 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2.5 %)
ISQTT-SNT	744.57 / -	1.9408	HOMO \rightarrow LUMO (95.4 %) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (3.2 %)



2.2.7 IQTT 系列 D-A-D 分子於有機光伏電池之應用

本章節之濕式製程元件是由明志科技大學材料工程系陳志平教授實驗室所製作，皆是以 BHJ 的結構形式，分別 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 當作主動層中的電子供體或受體，透過旋轉塗佈的方式製作成二元以及三元的光伏電池元件，如圖 2-41 所示，並在 AM 1.5G (100 mWcm^{-2}) 的照光強度下進行測試，以探討光伏電池效率表現。

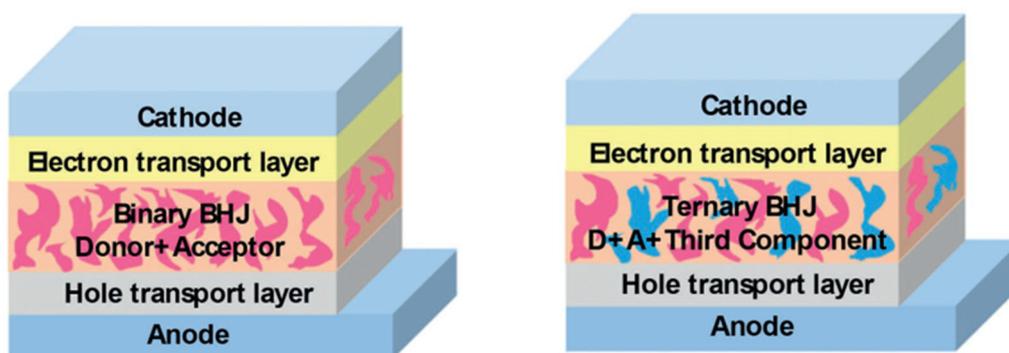


圖 2-41 二元及三元光伏電池元件之示意圖⁸⁴

分別以 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 當作主動層中的電子供體，PC₇₁BM 為受體，供體和受體比例為 1:1.2，做二元光伏電池元件，調控不同溫度及塗佈速度做初步測試，整理於表 2-16 及表 2-17。由優化後的結果得知，因為 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 兩分子本身溶解度差，造成元件效率不佳，雖然提升溫度能改善其效率表現，但在光伏電池元件效率還是非常低。

表 2-16 IQTT-PNT 為電子供體之二元光伏電池元件測試

IQTT-PNT : PC₇₁BM	RPM	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	Note
1 : 1.2	2K	0.400	1.03	27.6	0.113	RT overnight
	3K	0.456	1.28	26.3	0.153	
	4K	0.559	1.34	28.5	0.214	60 °C 1hr
	4K	0.524	1.17	27.5	0.168	
	5K	0.403	2.19	3.3	0.029	

表 2-17 IQTT-SNT 為電子供體之二元光伏電池元件測試

IQTT-SNT : PC₇₁BM	RPM	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	Note
1 : 1.2	2K	0.434	0.64	31.1	0.087	RT overnight
	3K	0.420	0.82	31.8	0.109	
	5K	0.351	0.85	27.3	0.081	60 °C 1hr
	4K	0.416	0.78	31.3	0.101	
	5K	0.410	0.83	32.0	0.108	

再來是分別以 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 當作主動層中的電子受體，PM6 為供體，供體和受體比例為 1 : 1.2，做二元光伏電池元件，調控不同溫度及塗佈速度做初步測試，整理於表 2-18 及表 2-19。但還是受限於 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 溶解度差的問題，使光伏電池元件效率還是不盡理想。

表 2-18 IQTT-PNT 為電子受體之二元光伏電池元件測試

PM6 : IQTT-PNT	RPM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Note
1:1.2	3K	0.026	2.75	27.0	0.019	
	4K	0.209	0.02	28.0	0.001	
	5K	0.165	3.05	19.3	0.015	
	4K	0.031	3.08	22.0	0.021	100°C 5min

表 2-19 IQTT-SNT 為電子受體之二元光伏電池元件測試

PM6 : IQTT-SNT	RPM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Note
1:1.2	3K	0.037	0.02	28.1	0.000	
	5K	0.035	3.63	11.6	0.015	
	4K	0.019	1.45	21.3	0.006	100 °C 5min

在二元有機太陽能電池中，非富勒烯受體分子的表現得到大幅進展的同時，科學家也嘗試在二元元件中，加入第三種材料以製作成三元的元件⁸⁴。透過第三種元件的添加，除了可以增加整體的吸收光譜範圍，還可以優化主動層的微結構型態，有利於激子的拆解及電荷傳輸，達到元件效率提升的目的。

為了改善 IQTT 系列分子溶解度差的問題，我們嘗試將 PM6 : Y6 中少量添加 IQTT-PNT 或 IQTT-SNT，PM6 : Y6 : IQTT 系列分子比例為 1 : 1.2 : 0.1，做成三元光伏電池元件，調控不同溫度及塗佈速度做初步測試，整理於表 2-20 及表 2-21。比較表 2-20 及表 2-21，以添加 IQTT-PNT 為第三種材料的電性較 IQTT-SNT

佳，且其 J_{sc} 值達到 15.2 mA/cm^2 ，有機會應用於有機光電探測器元件上。

表 2-20 IQTT-PNT 為電子受體之三元光伏電池元件測試

PM6 : Y6 : IQTT-PNT	RPM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Note
1 : 1.2 : 0.1	3K	0.740	13.33	41.9	4.130	
	4K	0.723	14.01	45.2	4.575	
	5K	0.740	15.00	41.9	4.643	
	4K	0.711	15.20	43.0	4.645	100 °C 5min

表 2-21 IQTT-SNT 為電子受體之三元光伏電池元件測試

PM6 : Y6 : IQTT-SNT	RPM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Note
1 : 1.2 : 0.1	3K	0.181	2.12	38.6	0.149	
	4K	0.482	2.09	25.9	0.260	
	5K	0.535	2.67	31.2	0.444	
	4K	0.557	2.27	33.2	0.419	100 °C 5min

2.2.8 IQTT 系列 D-A-D 分子於有機場效電晶體之應用

本章節之濕式製程元件由國立台灣大學材料工程系劉振良老師實驗室所製作，皆是以底閘極頂接觸的結構形式，分別將 IQTT-PNT 及 IQTT-nBuPNT 當作半導體層材料，將材料溶於無水氯苯或鄰二氯苯中，進行溶劑剪切塗佈於以 2-苯乙基三氯化硅烷修飾的矽基板上，探討有機場效電晶體元件效率表現。

以 POM (polarized optical microscopy) 觀察以溶劑剪切塗覆後，分子在薄膜上

的結晶及排列情形。以 IQTT-PNT 為材料，無水氯苯為溶劑，進行剪切塗覆。從圖 2-42 可觀察到，當溫度為 70 °C 且塗佈速度為 10 $\mu\text{m/s}$ - 20 $\mu\text{m/s}$ 時，IQTT-PNT 受限於對 CB 溶解度差，在膜上大量析出，使 POM 圖呈現整片黑色不透光。調控溫度至 80 °C - 100 °C 及塗佈速度至 40 $\mu\text{m/s}$ - 60 $\mu\text{m/s}$ 時，雖然改善分子對 CB 的溶解度，但 POM 圖上仍有明顯顆粒。改以鄰二氯苯為溶劑，觀察剪切塗覆後 IQTT-PNT 的膜況。由圖 2-43 可觀察到，IQTT-PNT 還是受限於溶解度差，使膜上有顆粒產生。

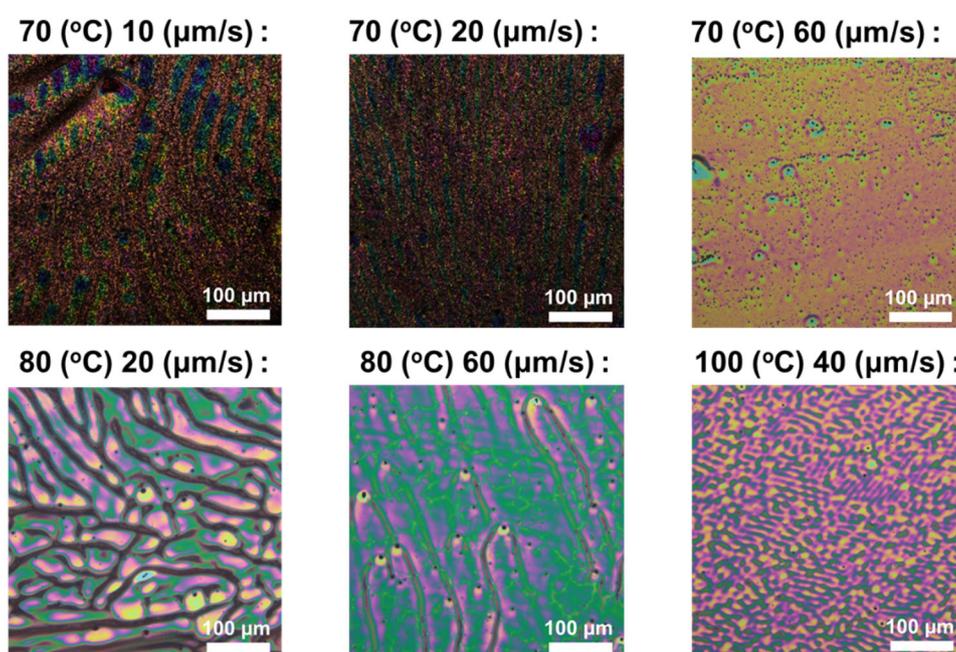


圖 2-42 IQTT-PNT 在 CB 下的 POM 圖

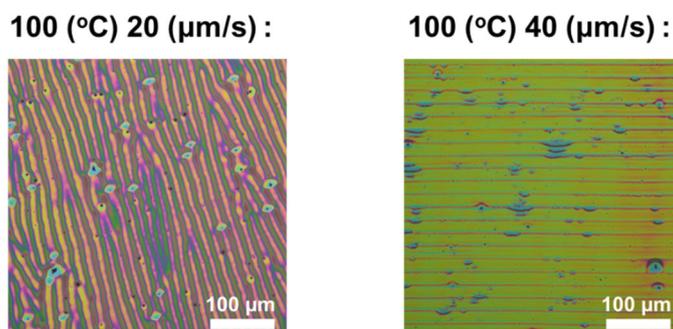


圖 2-43 IQTT-PNT 在 DCB 下的 POM 圖

IQTT-PNT 在有機場效電晶體元件效率的表現，如圖 2-44。使用飽和區遷移

率做為品質因數來評估有機場效電晶體元件效率。以 IQTT-PNT 為材料做初步測試，當溫度為 70 °C 且塗佈速度為 60 $\mu\text{m/s}$ 時，有機場效電晶體元件最大遷移率為 $\mu_{\text{max}} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，電流開關比 ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$) 為 2.38×10^2 。由於 IQTT-PNT 本身溶解度不佳，導致有機場效電晶體元件效率差，無法做進一步優化。

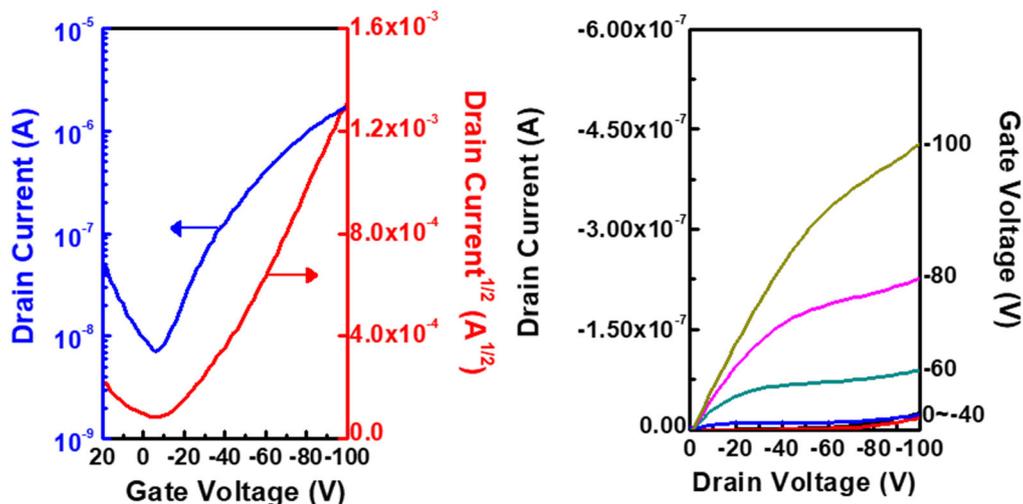


圖 2-44 IQTT-PNT 的轉移曲線和輸出特徵曲線

為了改善 IQTT-PNT 溶解度較差的問題，我們透過合成將 IQTT-PNT 分子末端的甲基改為長碳鏈的丁基後得到 IQTT-nBuPNT，進行有機場效電晶體的測試 (圖 2-45)。

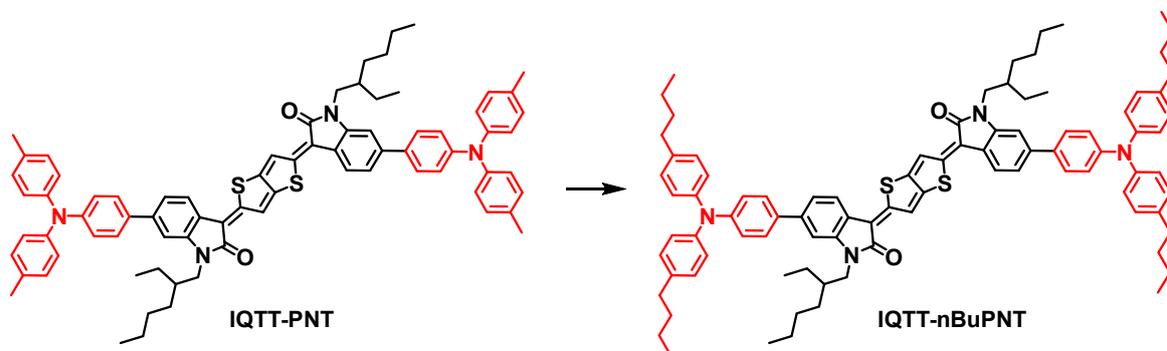


圖 2-45 IQTT-PNT 及 IQTT-nBuPNT 化學結構

以 IQTT-nBuPNT 為材料，無水氯苯為溶劑，進行剪切塗佈，如圖 2-46。由



POM 圖可以看到，相較於 IQTT-PNT 分子，IQTT-nBuPNT 的溶解度大幅改善，但薄膜上仍出現大塊顆粒，需要找尋沸點較高及溶解度較佳的合適溶劑，再進行有機場效電晶體元件的測試。

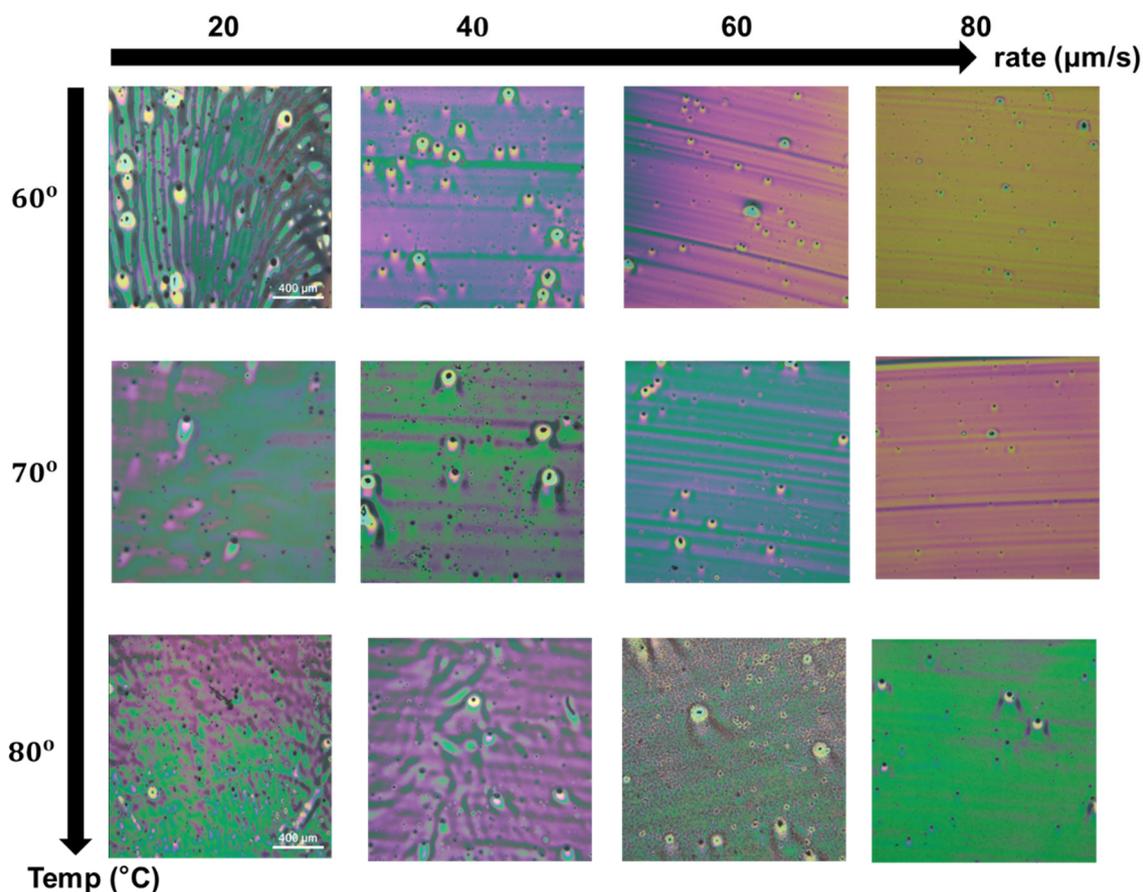


圖 2-46 IQTT-nBuPNT 在 CB 下的 POM 圖



2.2.9 IQTT 系列 D-A-D 分子結論

本章節中，我們以 2.1 章所設計的 isoindigo 及 thienoisindigo 為中心主架構的拉電子基團，加上三苯胺衍生物為末端的供電子基團，在中心架構 isoindigo 及 thienoisindigo 中引入 thienothiophene，以提升醜型性質。設計出四個分子內強推拉電子性質 D-A-D 型小分子材料，IQTT-PNT、IQTT-SNT、ISQTT-PNT 及 ISQTT-SNT，探討引入 thienothiophene 使醜型性質提升，其光物理、電化學及熱穩定性等性質的差異。

和 isoindigo 為中心架構的兩個分子 (ISO-PNT 及 ISO-SNT) 相比，以 IQTT 為中心架構的兩個分子 (IQTT-PNT 及 IQTT-SNT)，將中心分子 isoindigo 內引入 thienothiophene，使醜型性質有效提升，導致共軛延伸，吸收紅移約 90 nm，吸收波長的 onset 更延伸至 921 nm。能階方面，藉由 CV 量測估算各個分子的能階，與 UV 結果相符，且皆有可逆的氧化還原峰。以 IQTT 為中心架構的兩個分子 (IQTT-PNT 及 IQTT-SNT)，因為醜型性質提升，使 HOMO 和 LUMO 的能階差變小。而 IQTT-PNT 及 IQTT-SNT 皆具有高於 345 °C 的熱裂解溫度，代表兩個分子皆展現了不錯的熱穩定性。

應用於三元光伏電池，以 IQTT-PNT 搭配 PM6 : Y6 的元件 J_{sc} 高達 15.2 (mA/cm^2)，具有做為近紅外光有機光偵測器的潛力。應用於有機小分子場效電晶體，由於 IQTT-PNT 分子溶解度不佳，造成元件效率差。我們嘗試增加分子的碳鏈，合成出 IQTT-nBuPNT 以改善溶解度，希望能開發出更高效率的有機小分子場效電晶體材料。



第三章 非富勒烯受體材料

3.1 以 BTI (bisthienoisatin) 為核心結構之非富勒烯受體材料

3.1.1 非富勒烯受體材料之分子設計

相對於供體 (p 型) 材料的蓬勃發展，非富勒烯受體的研究相對較少。在過去的幾十年裡，科學家仍然致力於非富勒烯受體的開發 (圖 3-1)，以調整 LUMO 能階和吸收範圍^{85,86}。2014 年，Zhan 教授的團隊報導了一種新型非富勒烯受體 **IEIC**⁸⁷，再搭配聚合物的電子供體後，應用於 OPV 的主動層，PCE 高達 6.31%，而 **ITIC**⁸⁸ 的 PCE 高達 7.52%，其出色的元件效率歸因於非富勒烯受體具有廣的吸收光譜、共面性佳、有序的分佈堆積以及低的 LUMO 能階。2014 年後，一系列非富勒烯受體 **ITIC** 的衍生物引起很多科學家關注，並被大量研究⁸⁹⁻⁹¹。2019 年，Li 教授的團隊報導了一種以氮稠環的苯並噻二唑為核心結構 (nitrogen-fused benzothiadiazole) 的新型非富勒烯受體 **Y5**⁹²，展現了 14.1% 的 PCE。同年，另一種 NFA 材料 **Y6** (**Y5** 的類似物) 被發表，更表現出極高的元件效率，PCE 為 15.7%⁹³。最近，以合適的供體材料 (**D18**) 加上元件製程的改善，元件的 PCE 更提升至 18%⁹⁴。這些研究結果揭示了設計新型 NFA 分子對 OPV 元件效率提升的重要性。

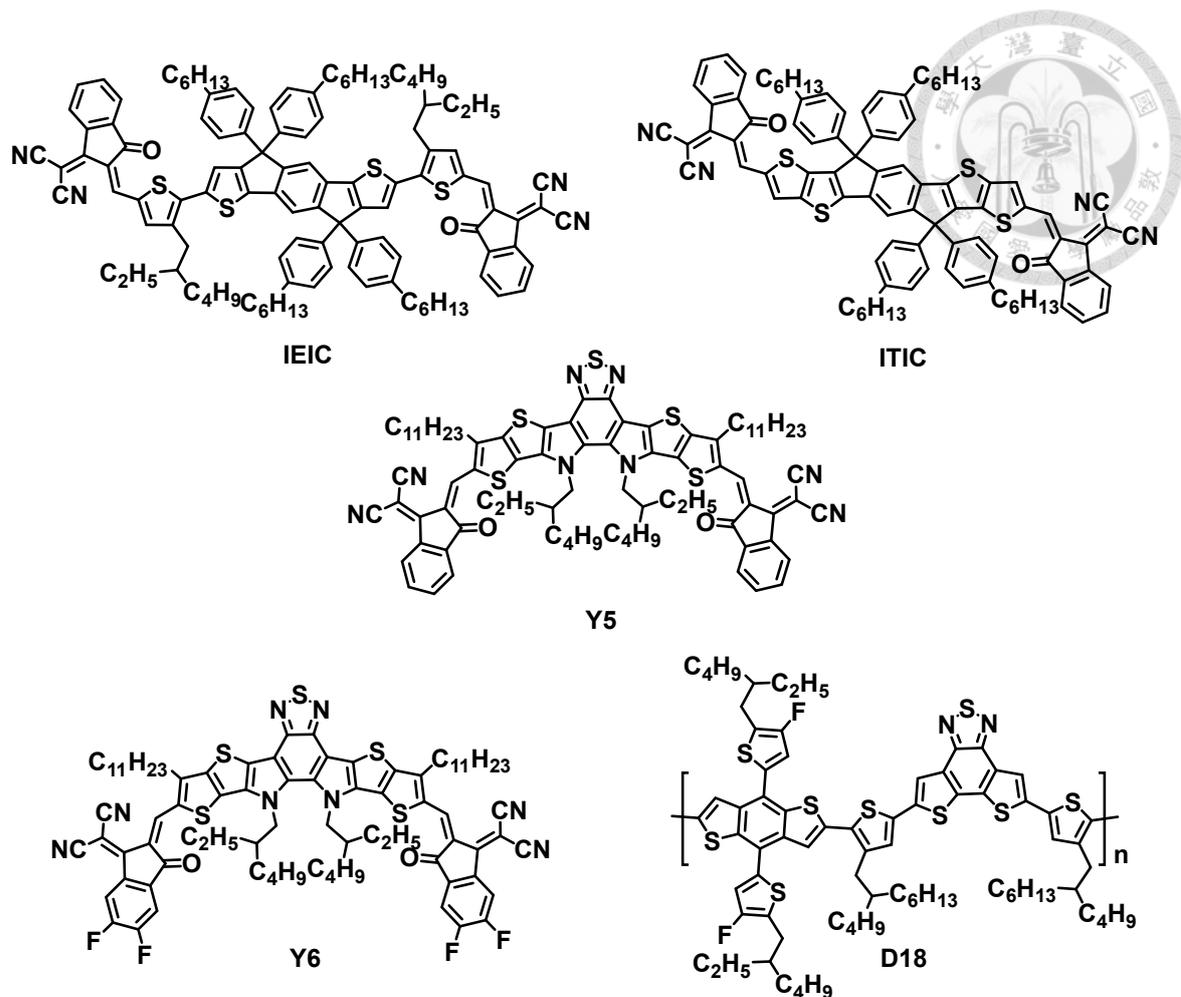


圖 3-1 IEIC、ITIC、Y5、Y6 及 D18 之化學結構

Bisindigo 的前驅物是 Bisisatin，如圖 3-2，其具有四個拉電子羰基的平面骨架，在 n 型有機半導體材料的應用上是非常有潛力的缺電子單元⁹⁵。而 Bisisatin，Bisindigo 衍生的分子 BTI 和 BTICN 具有分子間 S···O 和 S···S 的相互作用，應用於有機半導體元件中，可達到提升電荷傳輸的效果⁵²。此外，若是將 Bisindigo β 位羰基 (carbonyl group) 修飾上二氰亞甲基 (dicyanomethylene group)，更可以降低 HOMO 及 LUMO 能階，進一步提升材料在空氣中的穩定性⁹⁶⁻⁹⁸。藉此，本章節中，我們以 Bisindigo 為主架構，設計出了三個非富勒烯受體 BTICN-IB、BTTICN-EH 及 NSSN-CN，希望能作為非富勒烯受體，於光伏領域中的發展提供新的設計概念，如圖 3-3。

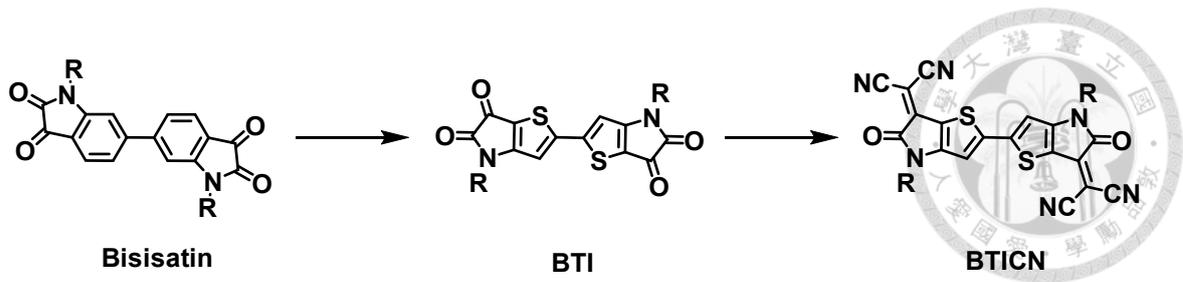


圖 3-2 Bisisatin、BTI 及 BTICN 之分子結構

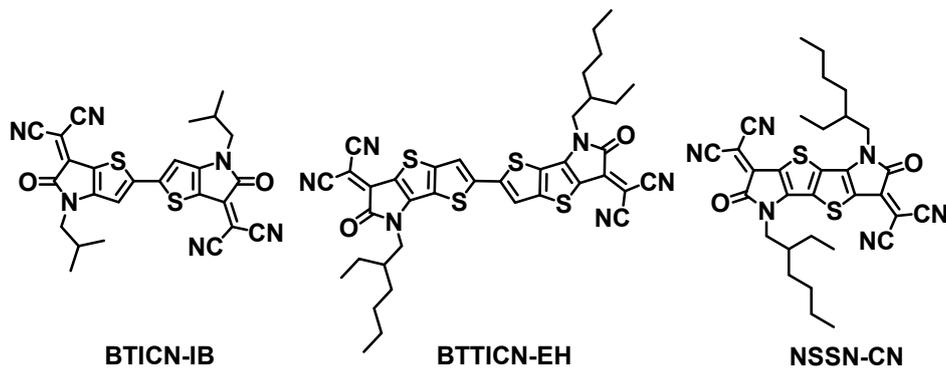


圖 3-3 BTICN-IB、BTTICN-EH 及 NSSN-CN 之化學結構

3.1.2 非富勒烯受體材料之合成

BTICN-IB 的合成，如圖 3-4：以 3-溴噻吩（化合物 8）和異丁胺進行烏耳曼反應 (Ullmann reaction)，得到化合物 24。再以化合物 24 為起始物和乙二醯氯反應，得到化合物 25。然後做 Homo coupling 得到化合物 26 後，進行克腦文蓋爾縮合反應 (Knoevenagel condensation)，得到目標分子 BTICN-IB。

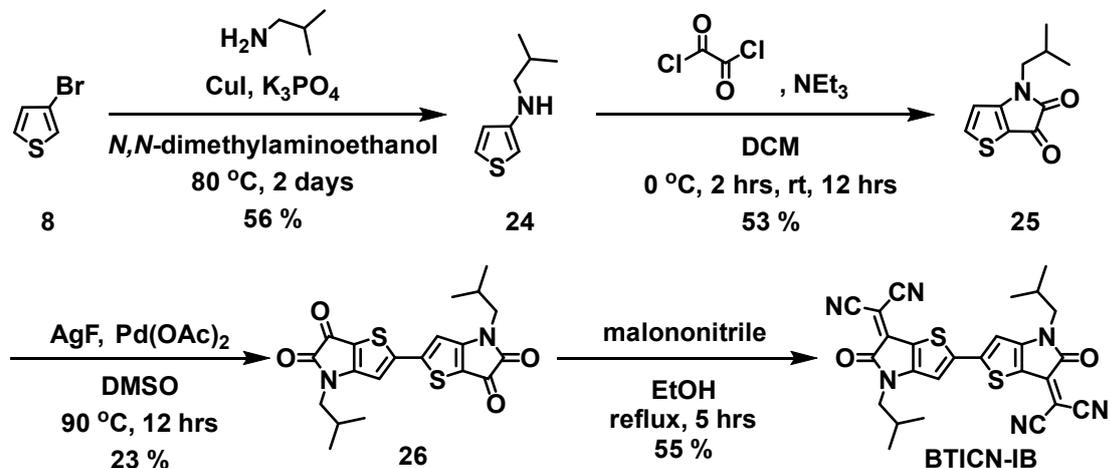


圖 3-4 BTICN-IB 之合成步驟



BTTICN-EH 的合成，如圖 3-5:將預先合成的化合物 **27** 脫羧後，得到化合物 **28**。在化合物 **28** 的二號位上保護基，得到化合物 **29**。再以 N-溴代丁二醯亞胺進行溴化反應，得到化合物 **30**。以化合物 **30** 進行鹵素重排反應 (Halogen dance rearrangement) 後，得到化合物 **31**。再以化合物 **31** 為起始物，利用二氧化碳上兩個羧酸後，做柯提斯重排反應 (Curtius rearrangement)，可以成功得到化合物 **33**。但欲以化合物 **33** 接上碳鏈，經過不同條件嘗試皆失敗 (圖 3-6、圖 3-7 及表 3-1)，因此無法成功合成所設計的分**子 BTTICN-EH**。

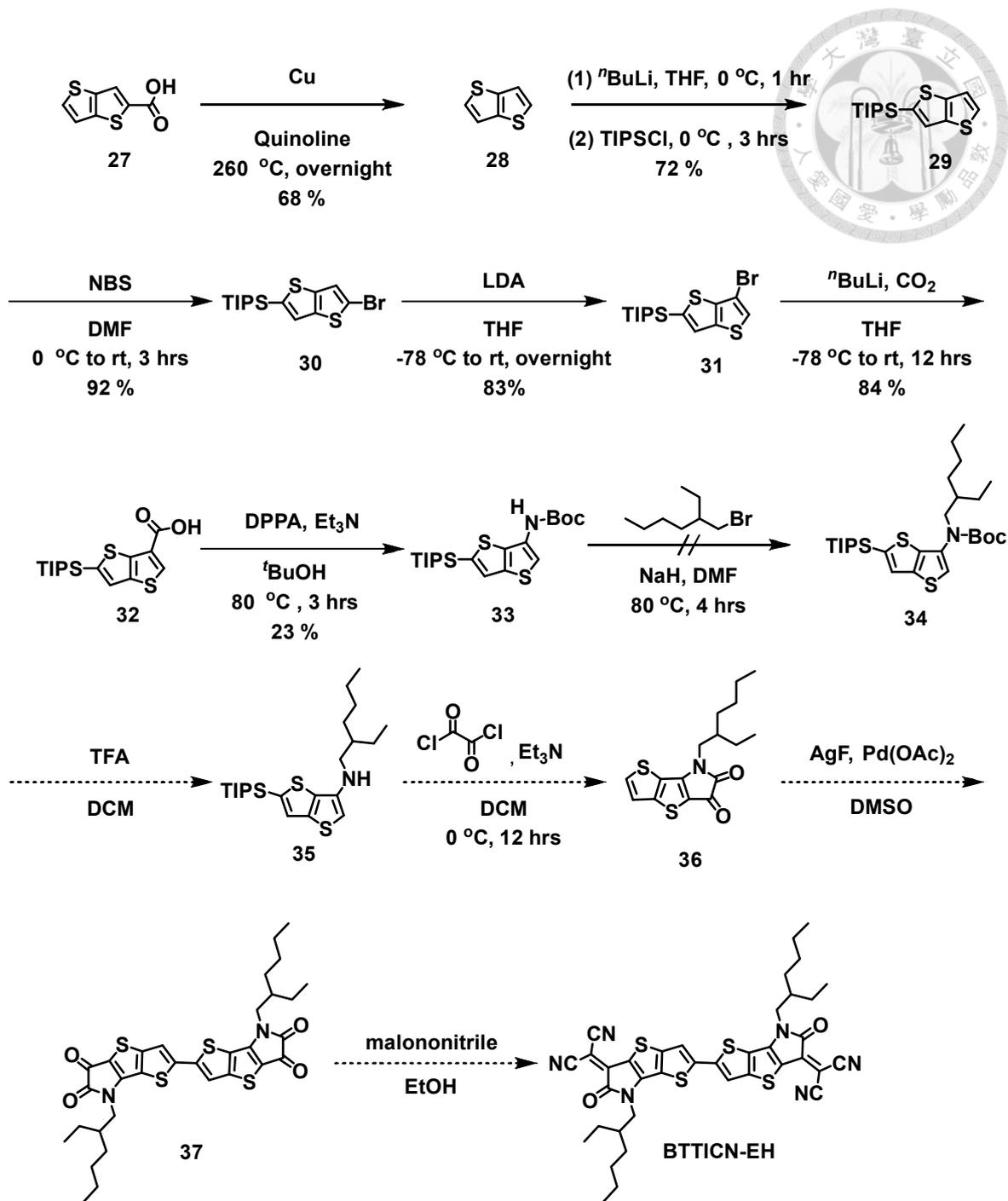


圖 3-5 BTTICN-EH 之合成步驟

嘗試以 Ullmann coupling 的方式將化合物 31 上碳鏈：

試著先以 Ullmann coupling 的方式，如圖 3-6 及表 3-1。調整不同價數的銅、鹼、配位基、溶劑的種類及反應溫度，實驗結果並未改善反應性。由表 3-1 觀察到，以 Ullmann coupling 的方式大部分的條件，反應還是會進行，觀察反應中 TLC 片

的變化，推測可能是因為活性較高的 thienothiophene 的二號位未保護而形成副反應，影響反應進行，因此我們嘗試將化合物 **31** 的 thienothiophene 的二號位接上保護基。

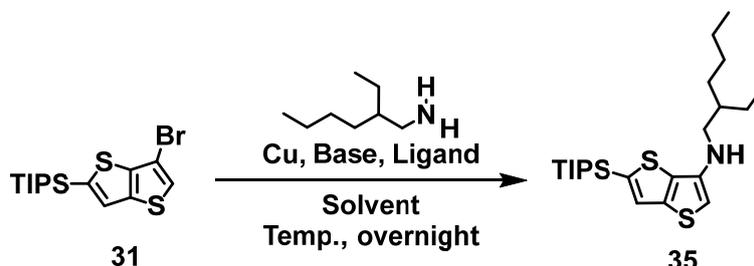


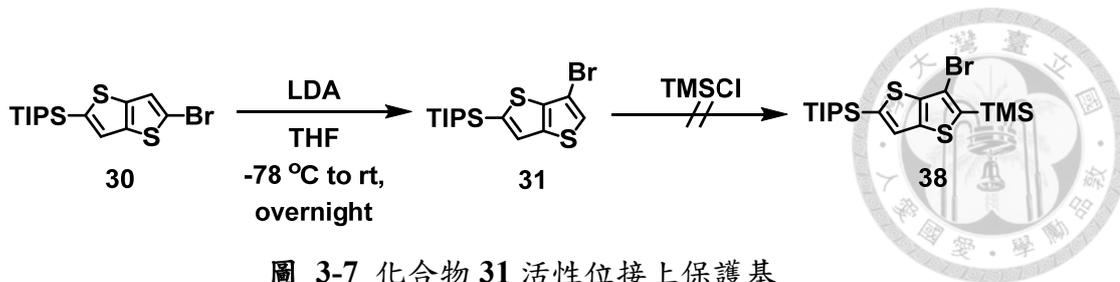
圖 3-6 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 **35**

表 3-1 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 **35**

Entry	Cu	Base	Ligand	Solvent	Temperature	Yield
1	CuI	K ₃ PO ₄	DPPF	N,N-dimethylaminoethanol	80 °C	Complex mixture
2	CuO	K ₂ CO ₃	-	neat	169 °C	Complex mixture
3	CuO	K ₂ CO ₃	-	neat	80 °C	No reaction
4	CuO	K ₂ CO ₃	DPPF	DMF	80 °C	Complex mixture
5	CuO	K ₂ CO ₃	DMEDA	neat	120 °C	Complex mixture
6	Cu ₂ O	K ₃ PO ₄	-	neat	80 °C	No reaction
7	Cu/CuI	Cs ₂ CO ₃	Rac-BINOL	DMF	110 °C	Complex mixture

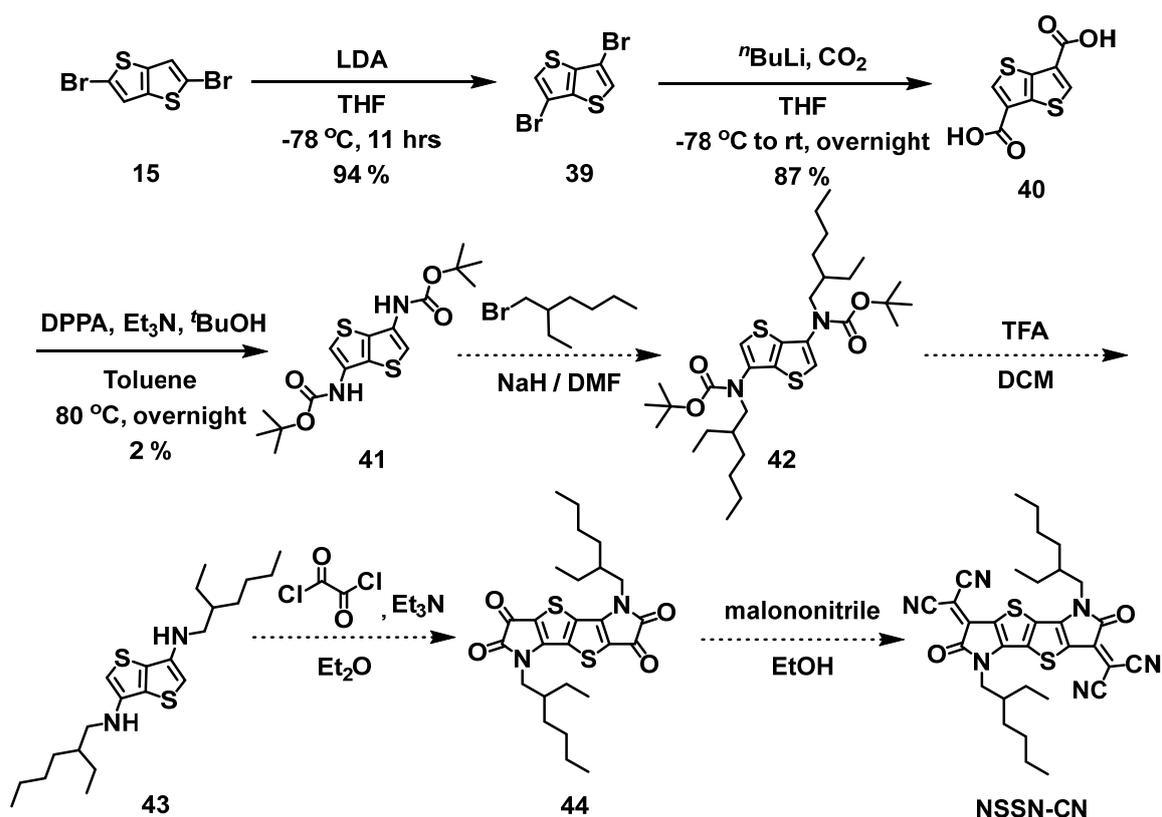
嘗試將化合物 **31** 活性位接上保護基，如圖 3-7：

以和圖 3-5 合成化合物 **30** 至化合物 **31** 相同的反應條件，以 LDA 拔氫後，做鹵素重排反應，讓反應攪拌隔夜後，接著直接在反應瓶中打入預先除水的三甲基氯矽烷 (Trimethylsilyl chloride, TMSCl)，但並未成功得到上保護的化合物 **38**，因此此反應暫時先不再進行優化。



NSSN-CN 的合成，如圖 3-8：

首先，以預先合成的化合物 15 後，進行鹵素重排反應，得到化合物 39。再以化合物 39 為起始物，利用二氧化碳上兩個羧酸後，做柯提斯重排反應，可以成功得到化合物 41。但因為這步產率太低，經過多次條件優化方式（圖 3-9、圖 3-10、圖 3-11 及表 3-2、表 3-3），並未得到改善，因此不再往下合成。





嘗試以不同合成路徑改善化合物 **40** 合成至化合物 **41**：

1. 柯提斯重排反應：

嘗試進行柯提斯重排反應條件優化，如圖 3-9 及表 3-2，參考文獻條件⁹⁹，只得到 2% 的產率 (Entry 1)。試著將反應溫度提升，以提升反應性，並未得到改善 (Entry 2)。因為反應所用到的試劑第三丁醇 (^tBuOH) 混溶於水，猜測是否是因為部分產物在萃取時溶於水層造成損失，我們嘗試改變收反應的方式，但產率並未得到顯著提升 (Entry 3)。改以第三丁醇為反應試劑兼溶劑 (Entry 5) 或是以二甲基甲醯胺 (DMF) 為溶劑，並未得到改善，表示化合物 **40** 可能不適合以柯提斯重排反應進行合成至化合物 **41**。因此我們以成本較低的烏耳曼反應 (Ullmann coupling) 條件進行嘗試。

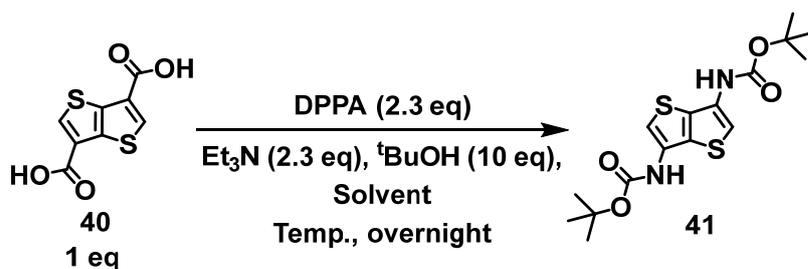


圖 3-9 以 Curtius rearrangement 條件合成化合物 **41**

表 3-2 以 Curtius rearrangement 條件合成化合物 **41**

Entry	Solvent	Temperature	Yield
1 ^{a b}	toluene	80 °C	2 %
2 ^b	toluene	110 °C	2 %
3 ^c	toluene	80 °C	8 %
4	toluene	80 °C	2 %
5	neat	80 °C	trace
6 ^d	DMF	80 °C	trace

Note: ^a Condition from reference ^b Add ^tBuOH after 2 hrs ^c No extraction after reaction ^d

Add DIPEA



2. 烏耳曼反應：

試著以 Ullmann coupling 的方式，如圖 3-10 及表 3-3。調整不同價數的銅、鹼、配位基、溶劑的種類及反應溫度，實驗結果並未得到反應性的改善。

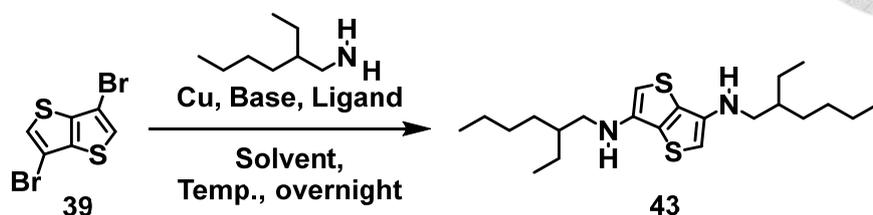


圖 3-10 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 43

表 3-3 以 Ullmann coupling 條件合成化合物 43

Entry	Cu	Base	Ligand	Solvent	Temperature	Yield
1	CuI	K ₃ PO ₄	DPPF	N,N-dimethylaminoethanol	80 °C	6 %
2	CuO	K ₂ CO ₃	-	neat	169 °C	Complex mixture
3	CuO	K ₂ CO ₃	-	neat	80 °C	No reaction
4	CuO	K ₂ CO ₃	DPPF	DMF	80 °C	Complex mixture
5	Cu/CuI	Cs ₂ CO ₃	Rac-BINOL	DMF	110 °C	8 %

3. 布赫瓦爾德-哈特維希偶聯反應 (Buchwald reaction)：

除了 Ullmann coupling 外，Buchwald reaction 也是常見的 C-N 鍵結的方式，如圖 3-11。我們嘗試以 Buchwald reaction 的方式嘗試得到目標產物化合物 42，但由實驗結果得知並未得到目標產物，因此這部份不再進行優化。

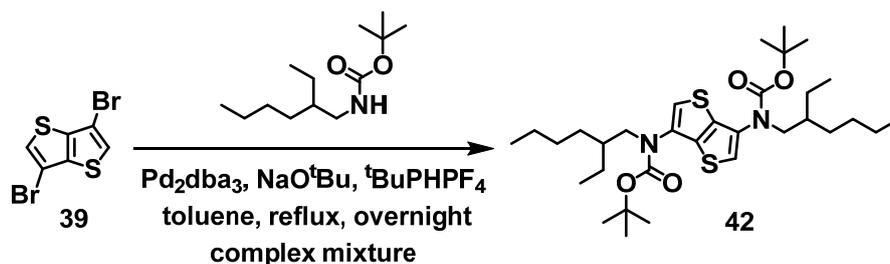


圖 3-11 以 Buchwald reaction 條件合成化合物 42



3.1.3 BTICN-IB 之光物理性質

由圖 3-12 可得知，BTICN-IB 的吸收主要分布在兩個區域，350-450 nm 及 550-750 nm，其吸收波長與消光係數的數據整理於表 3-4。BTICN-IB 的最大吸收峰位於 656 nm，消光係數則為 $24978 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。經由量測吸收波長的 onset 測定 BTICN-IB 的光學能隙為 1.66 eV。

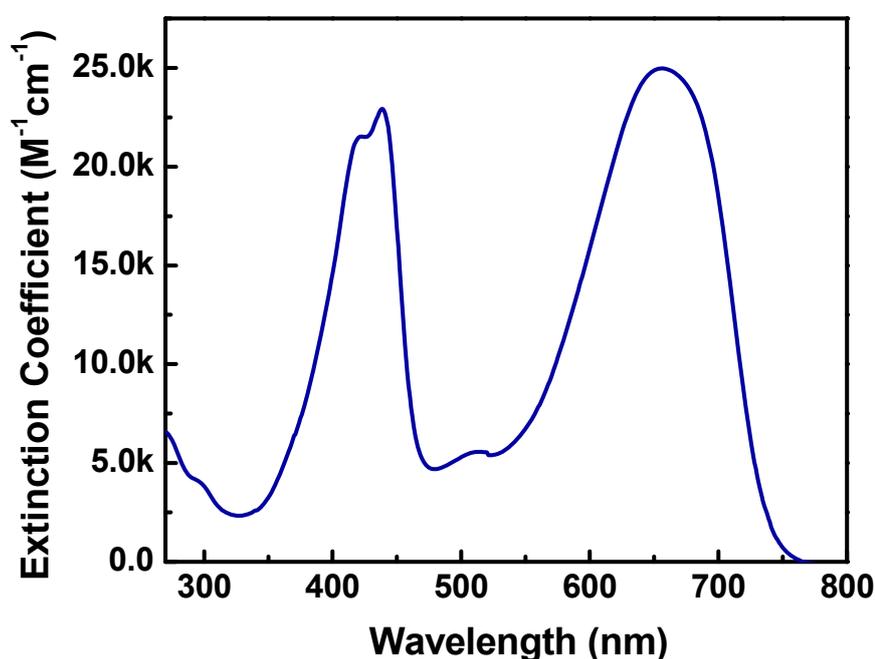


圖 3-12 BTICN-IB 分子溶液態之紫外光-可見光吸收光譜

表 3-4 BTICN-IB 分子之光物理性質及熱性質

Compound	λ_{abs} solution (nm) ^a	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ^a	λ_{onset} solution (nm) ^a	ΔE^{opt} (eV) ^a	T_d ($^{\circ}\text{C}$) ^b
BTICN-IB	656	24978	750	1.66	355.40

^a Measured in dichloromethane ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) and the value was estimated from the onset. ^b

Temperature corresponding to 5% weight loss obtained from TGA analysis.



3.1.4 BTICN-IB 之熱性質

可以透過熱重分析儀來測量材料的熱裂解溫度，**BTICN-IB** 具有 347 °C 的高熱裂解溫度，對於濕式製程而言，具有相當優異的熱穩定性，如圖 3-13，其詳細的數據結果整理於表 3-4。

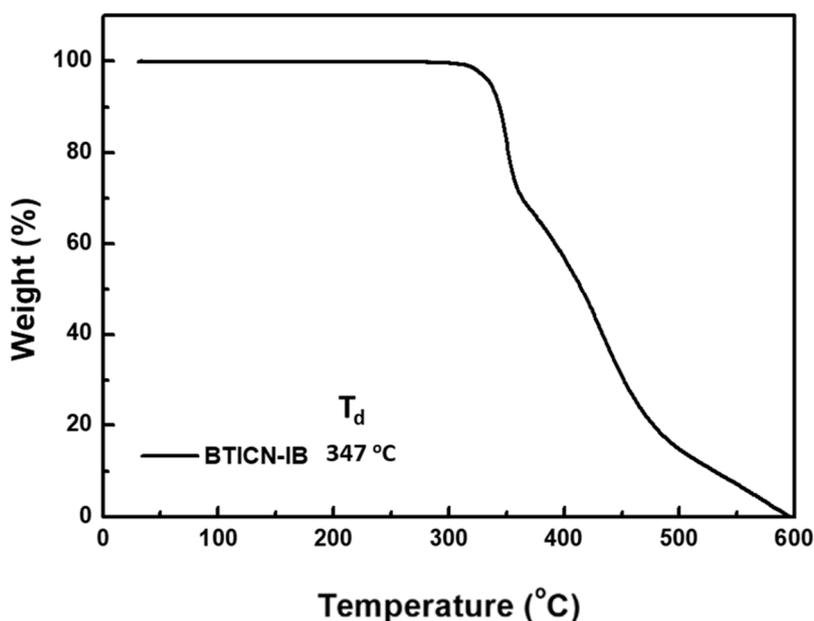


圖 3-13 BTICN-IB 分子之熱重分析圖

3.1.5 BTICN-IB 之電化學性質

為了探討目標分子 **BTICN-IB** 的電化學性質，我們使用循環伏安法來測量材料的氧化還原趨勢。為了使量測數據能夠進行一致性的比較，我們以剛開始發生氧化及還原反應時的電位，當作其氧化及還原的電位，並以 ferrocene 的真空電位，換算成材料的 HOMO 與 LUMO 能階。**BTICN-IB** 的電化學數據結果整理於表 3-5 中，並且由圖 3-14 可以觀察到其具有可逆的氧化還原訊號，表示其具有優異的電化學穩定性。而 **BTICN-IB** 的 HOMO 能階為 -6.07 eV；LUMO 能階為 -4.20 eV。我們成功合成具有非常低 LUMO 能階的非富勒烯受體分子。

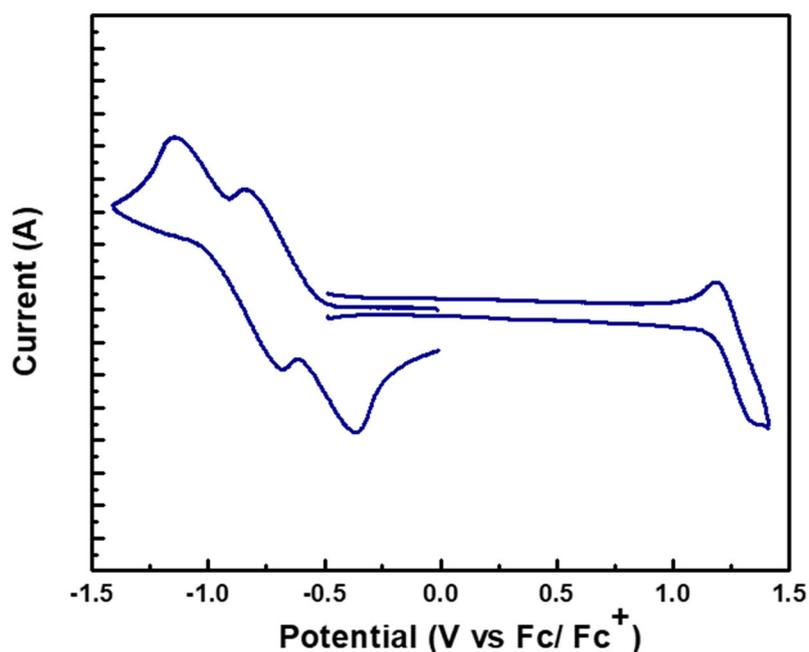


圖 3-14 BTICN-IB 分子之循環伏安圖

表 3-5 BTICN-IB 分子之電化學性質

Compound	λ_{onset} solution (nm) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^b	ΔE^{opt} (eV) ^a	ΔE^{CV} (eV)
BTICN-IB	750	-6.07	-4.20	1.66	1.87

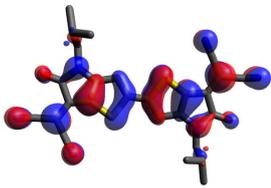
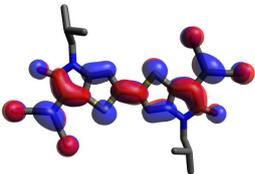
^a Measured in dichloromethane (1×10^{-5} M) and the value was estimated from the onset. ^b

Estimated from the HOMO (-4.8 eV) of Fc/ Fc⁺ as reference.

3.1.6 BTICN-IB 之理論計算

本章節之理論計算數據是由本實驗室陳以昇學長幫忙進行實驗。BTICN-IB 在基態下的 HOMO 與 LUMO 電子雲分佈情形，如表 3-6，電子雲主要是離域在整個分子骨架上，且呈現相當高度的重疊性，因此反應出不錯的消光係數。

表 3-6 BTICN-IB 之 HOMO 與 LUMO 電子雲分佈圖

	HOMO	LUMO
BTICN-IB	 -6.525 eV	 -4.538 eV

3.1.7 BTICN-IB 於有機光伏電池之應用

本章節之濕式製程元件由明志科技大學材料工程系陳志平教授實驗室所製作，皆是以 BHJ 的結構形式，將 PM6 當作主動層中的電子供體，BTICN-IB 為電子受體進行混摻，透過旋轉塗佈的方式製作成二元及三元的光伏電池元件，並在 AM 1.5G (100 mWcm⁻²) 的照光強度下進行測試，以探討光伏電池及有機光電探測器元件效率表現。

將供體 PM6 和受體 BTICN-IB 利用 CF (chloroform) 溶解且均勻混和後，以不同的旋轉速度 (RPM) 進行塗佈，藉此來調控主動層的厚度，測試了 2K、3K 以及 4K 的轉速，也嘗試把溫度提升或換不同的溶劑 CB (chlorobenzene)，實驗結果如表 3-7。在共混膜中觀察可以看到，在以 CF 溶解後塗佈的共混膜上出現大量析出的細小顆粒 (圖 3-15 (a))，推測可能是 BTICN-IB 結晶性太強或是 BTICN-IB 對 CF 的溶解度太差所致。將溶劑改為 CB 溶解後常溫下塗佈的共混膜 (圖 3-15 (b))，則觀察到巨觀結晶行為造成霧面的薄膜。嘗試將溶液預熱 100°C，100°C 下塗佈主動層，仍觀察到嚴重結晶行為 (圖 3-15 (c))，表示 BTICN-IB 結晶性太強，導致膜況不佳，使二元光伏電池元件效率下降。

表 3-7 BTICN-IB 之二元元件優化數據

D/A	Solvent	RPM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1:1.5	CF for donor	2K	3.38	0.022	21	0.02
		3K	3.51	0.021	21.2	0.02
		4K	3.81	0.023	20.9	0.02
		3K ^a	0.57	0.039	22	0.01
		2K ^b	0.17	0.190	27	0.01
		3K ^b	12.43	0.027	19.5	0.07
	10 mg/ml CB for donor	3K ^c	0.22	0.146	22	0.01
		3K ^d	8.45	0.049	10.8	0.04
		2K	5.32	0.033	19.8	0.03
		3K	3.37	0.029	22.7	0.02
		5K	1.83	0.032	23.3	0.01
		3K ^e	0.40	0.078	18.3	0.01

^a Heating to 60 °C and cooling down for 5 mins ^b Heating to 60 °C and cooling down for 30 mins ^c Both substrate and solution Heating to 60 °C and cooling down for 30 mins ^d Both substrate and solution Heating to 60 °C ^e Both substrate and solution Heating to 100 °C

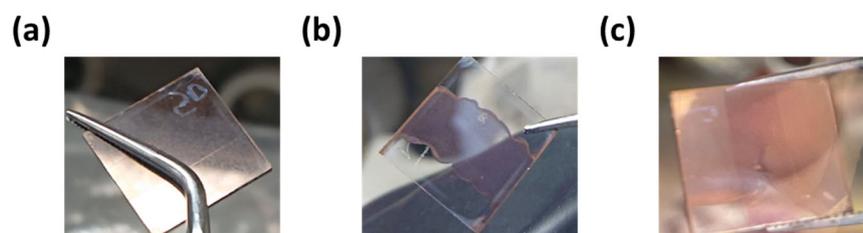


圖 3-15 共混膜型態 (a) 以 CF 為溶劑塗佈 (b) 以 CB 為溶劑常溫下塗佈 (c) 以 CB 為溶劑 100 °C 下塗佈

除了做為二元光伏元件的主動層之外，也嘗試將 **BTICN-IB** 以少量添加的方式，和已知具有優異元件表現的 **PM6:Y6** 系統進行混摻，製作成反結構的三元光伏元件 (**PM6:Y6:BTICN-IB = 1:1.2:0.05**)，並加入 0.5 % 的添加劑 chloronaphthalene (CN)¹⁰⁰，透過和原先電子供體或受體產生分子間交互作用力，改善整體的結晶性，進一步調控主動層整體的微結構，希望能達到提升元件優化的數據，如表 3-8。由實驗結果發現，所製備的共混膜雖然皆非常平整，但 PCE 卻非常的低，測試了 3K、4K 以及 5K 的轉速，以及在高溫下塗佈，也未得到效率改善，因此暫時不會繼續測試。

表 3-8 **BTICN-IB** 之三元元件優化數據

PM6:Y6: BTICN- IB	Solvent	Additive- CN (%)	TA	RPM	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1:1.2:0.05	7.3 mg/ml CF for donor	0.5 %	-	3K	5.48	0.558	54.7	1.67
				4K	9.33	0.701	39.2	2.56
				5K	8.85	0.344	37.1	1.13
				100°C 5mins	3K	7.01	0.679	41.8

3.1.8 **BTICN-IB** 於光動力療法之應用

隨著科技及醫療進步，針對癌症治療方式除了傳統手術、放射及化療，光照治療 (phototherapy) 的技術，因為對人體副作用相對低，近年來也被受重視¹⁰¹。光照治療包含了光熱療法 (photothermal therapy, PTT) 及光動力療法 (photodynamic therapy, PDT)，也就是將光敏感物質 (photosensitizer, PS) 透過光激發形成較不穩定的激發態後，把光能轉為對細胞有殺傷能力的活性氧或熱能，達到殺死癌細胞的目的，如圖 3-16¹⁰²。

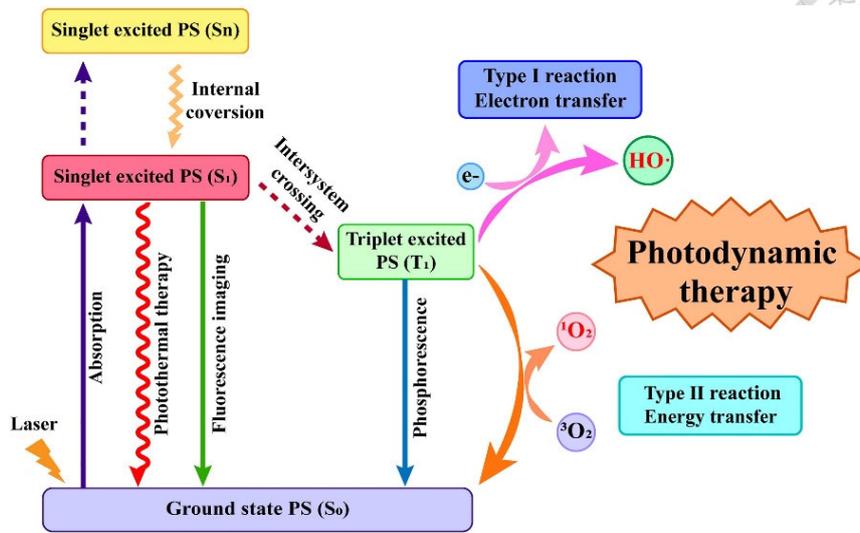


圖 3-16 PTT 與 PDT 的作用機制

其中，光動力療法可以依據生成活性氧物質 (Reactive oxygen species, ROS) 的路徑不同分成兩種，如圖 3-17¹⁰³。第一種 (type I) 是透過電子轉移讓氧氣生成過氧自由基 ($O_2^{\cdot-}$) 或氫氧自由基 ($\cdot OH$)，利用對細胞蛋白具有強氧化能力，使組織壞死。而第二種 (type II) 則是透過能量轉移，使氧氣轉換為高活性的單態氧 (1O_2)，進而氧化細胞，導致細胞凋亡。

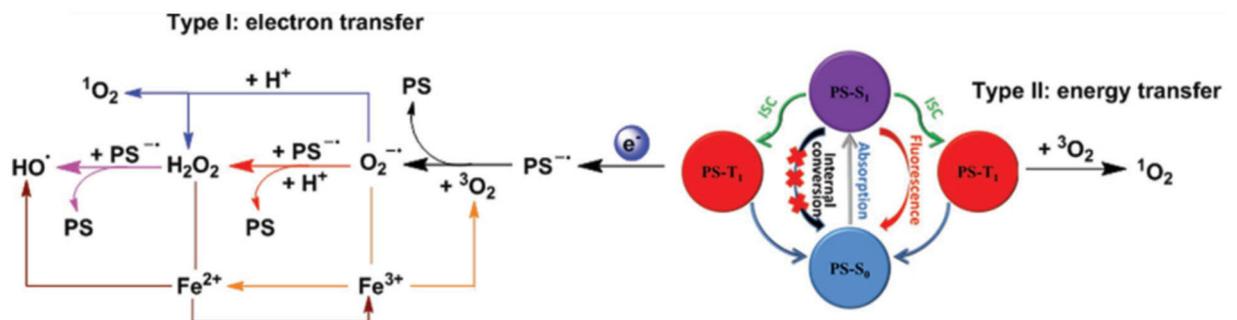


圖 3-17 光動力療法生成 ROS 之兩種路徑

因為由理論計算得知，BTICN-IB 的三重態能階 (T_1) 位於 0.9778 eV (1268 nm)，接近敏化單氧需要的三重態能階 1276 nm，因此我們嘗試做了單態氧放光的實驗 (圖 3-18)。與對照組相比，BTICN-IB 做為光敏劑時，並未成功得到單態氧放光的光譜，推測可能是因為 BTICN-IB 不放光或沒有成功將能量傳給氧氣。

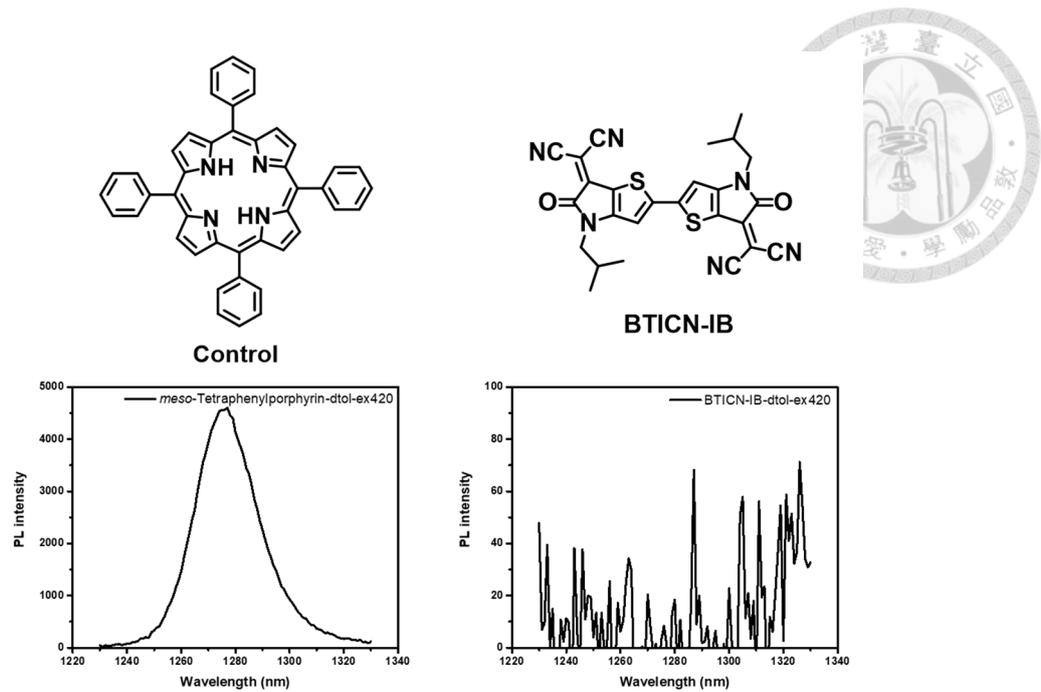


圖 3-18 單態氧放光測試

3.1.9 BTICN-IB 於分子間電荷轉移複合物之應用

在電子供體和電子受體分子的界面處進行電子轉移，形成的電荷轉移狀態 (Charge-transfer, CT)，常被應用於有機電子元件中。電荷轉移狀態能量 (ECT) 是指 DA 架構材料的有效光學能隙。我們可以透過分子設計調整電子供體或電子受體的能階，以調整電荷轉移狀態能量。應用於有機太陽能電池中，選擇能階差大的供體及受體，可得到較高的開路電壓^{104,105}。而應用於近紅外光有機光偵測器中，也可以透過供體及受體的選擇，調控供體的 HOMO 及受體 LUMO 能階，達到所需要的吸收波長¹⁰⁶。

分子間電荷轉移複合物 (intermolecular charge transfer complex) 是將供體及受體在基態下進行研磨，使供體及受體的接觸面形成電荷轉移¹⁰⁷。2019 年，Vandewal 教授的團隊，以 D1-D8 為供體和 C₆₀ 為受體，做成分子間電荷轉移複合物，最大吸收可以延伸至超過 1600 nm，如圖 3-19¹⁰⁷。我們希望透過在基態下製作共混的策略，形成能隙非常窄，使吸光紅移至進紅外光區的分間電荷轉移複合物。

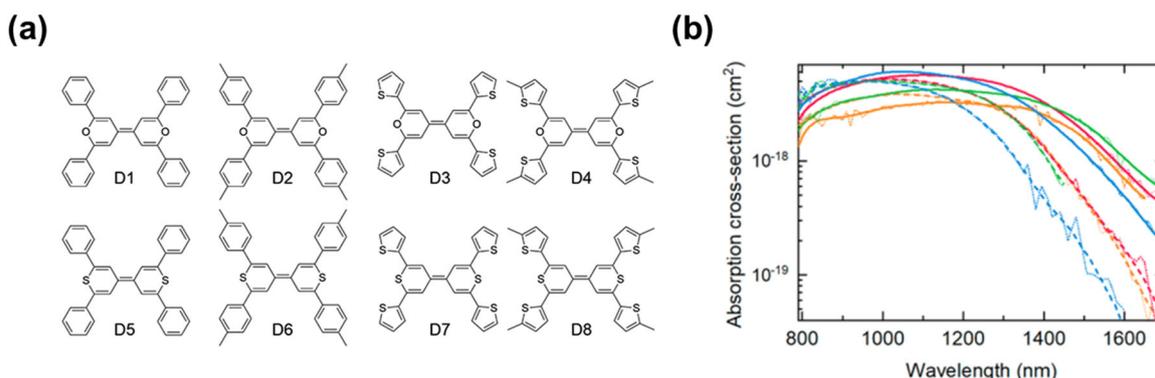


圖 3-19 (a) 供體 D1-D8 之化學結構 (b) D-C₆₀ 共混後的 CT 吸收圖

為了找到合適的供體能階與受體 BTICN-IB 混和形成分子間電荷轉移複合物，我們參考 Lee 教授的團隊，在 2021 年發表的一系列近紅外光分子間電荷轉移複合物¹⁰⁸ (圖 3-20)。經過供體 HOMO 減受體 LUMO 的計算可以得知，兩個吸收在可見光區的分子能階差只要小於 1.41 eV，有機會成功達到分子間的電荷轉移，形成分子間電荷轉移複合物，使分子的吸收紅移至近紅外光區。

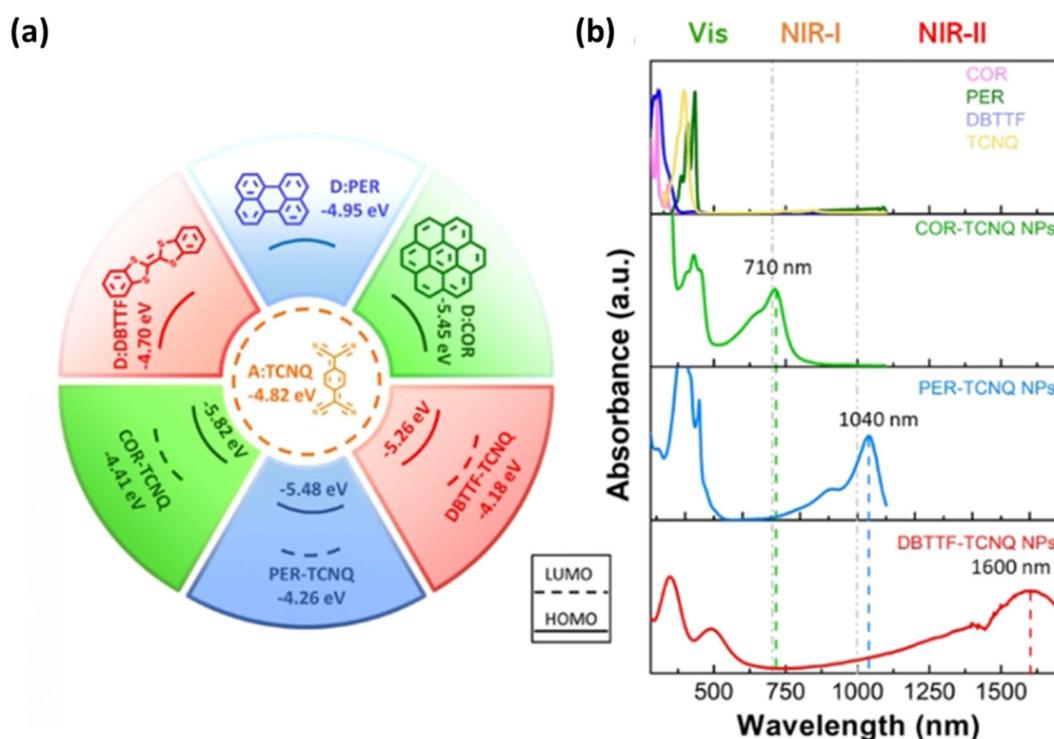


圖 3-20 (a) 供體及受體的能階圖 (b) 供體和受體及其分子間電荷轉移複合物的吸收光譜圖

選擇具有高 HOMO 能階的 **DTA-DTPZ** (-4.36 eV) 及 *p*-Az (-4.80 eV) 為電子供體，與 LUMO 能階為 -4.20 eV 的電子受體 **BTICN-IB** 搭配，期望的分子間電荷轉移的方式如圖 3-21，希望能成功得到分子吸收在近紅外光區的電荷轉移複合物。

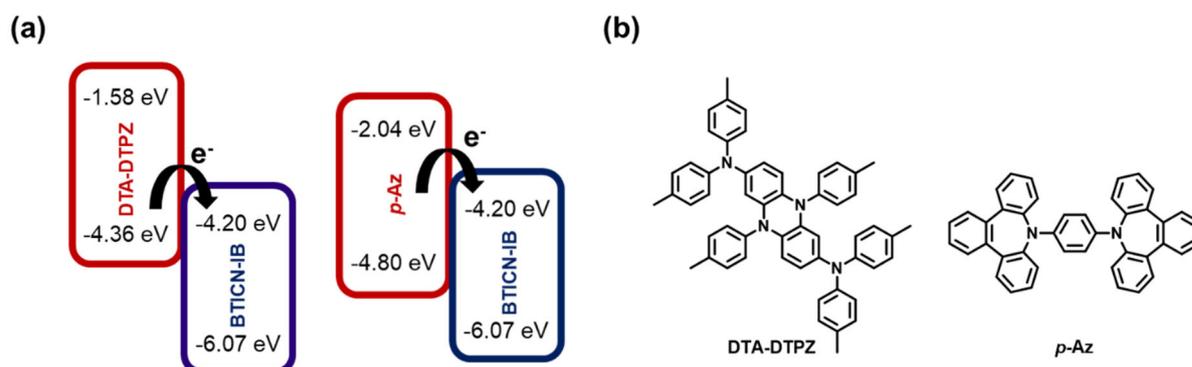


圖 3-21 (a) **DTA-DTPZ** / **BTICN-IB** 及 *p*-Az / **BTICN-IB** 分子間電荷轉移能階分佈
圖 (b) 供體 **DTA-DTPZ** 及 *p*-Az 之化學結構

為了簡單判別 **DTA-DTPZ** / **BTICN-IB** 及 *p*-Az / **BTICN-IB** 在基態下有無相互作用，我們進行兩分子 (D : A) 1:1 的莫爾比例在基態下研磨，如圖 3-22，實驗方式如下：

首先，將預先秤好的 **DTA-DTPZ** (28.2 mg, 0.0375 mmol) 及 **BTICN-IB** (19.2 mg, 0.0375 mmol) 放入研鉢中。以研磨棒混和 3 分鐘後，以紫外線燈 (254 nm) 照之觀察，可看到 **DTA-DTPZ** 分子本身的放光。接著放入烘箱 (80 °C) 中進行加熱退火 (thermal annealing) 30 分鐘後，在室溫下研磨 10 分鐘。可發現經過加熱退火及研磨後，以紫外線燈照觀察之，研鉢中的分子不再放光，推測 **DTA-DTPZ** 及 **BTICN-IB** 兩分子間有相互作用力 (表 3-9 左圖)。

秤 *p*-Az (21.0 mg, 0.0375 mmol) 及 **BTICN-IB** (19.2 mg, 0.0375 mmol) 基態下有無相互作用的初步測試與前面步驟相同，以研磨棒混和 3 分鐘後，放入烘箱 (80 °C) 中進行加熱退火 30 分鐘後，研磨 10 分鐘。亦可以發現，兩分子從加工前可看到 *p*-Az 分子本身的放光至加工後不放光，推測兩分子間有相互作用力 (表 3-

9 右圖)。

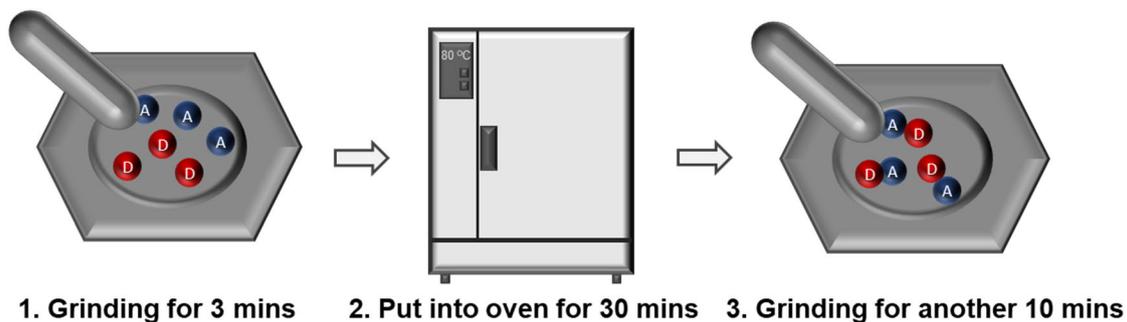
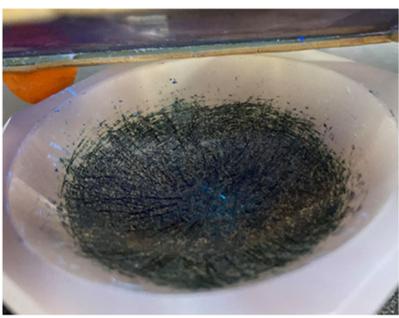


圖 3-22 基態下研磨實驗示意圖

表 3-9 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 *p*-Az / BTICN-IB 基態下研磨實驗

	BTICN-IB / DTA-DTPZ	BTICN-IB / <i>p</i> -Az
Before grinding		
After grinding		

參考 Lee 教授的團隊製做奈米粒子的方式¹⁰⁸，我們將 **DTA-DTPZ / BTICN-IB** 及 ***p*-Az / BTICN-IB** 製做成奈米粒子，測量及觀察其在溶液下的吸收變化，如圖 3-23，實驗方式如下：

首先，秤取 **DTA-DTPZ** (9.4 mg, 0.0125 mmol) 及 **BTICN-IB** (6.4 mg, 0.0125

mmol) 放入雙頸瓶中，抽真空，並通入氫氣。接著，加入除氧過後的四氫呋喃 (THF) 10 mL，以震盪機震盪 30 秒。以紫外線燈照，確認兩者完全溶解後，以針滴入除氧過後的蒸餾水 100 mL 中，並快速攪拌 12 小時。完成奈米粒子製做後，抽 5 mL 的溶液測吸收光譜圖，即可得到圖 3-24 (a) 的藍線。圖 3-24 (a) 的黑線跟紅線分別代表 DTA-DTPZ 及 BTICN-IB 在二氯甲烷溶劑濃度 10^{-5} M 下的吸收光譜圖。與兩個分子各自的吸收光譜圖相比，做成奈米粒子後的吸收光譜圖 (圖 3-24 (a) 藍線) 在 983 nm 的位置多出一個訊號，推測為 DTA-DTPZ 及 BTICN-IB 所形成的分子間電荷轉移複合物的吸收訊號。

以同樣方式製作 *p*-Az 及 BTICN-IB 的奈米粒子。秤取 *p*-Az (7.0 mg, 0.0125 mmol) 及 BTICN-IB (6.4 mg, 0.0125 mmol) 放入雙頸瓶中，抽真空，並通入氫氣。接著，加入除氧過後的二氯甲烷 (DCM) 10 mL，以震盪機震盪 30 秒。以紫外線燈照，確認兩者完全溶解後，以針滴入除氧過後的己烷 (Hexane) 100 mL 中，並快速攪拌 12 小時。完成奈米粒子製做後，抽 5 mL 的溶液測吸收光譜圖，即可得到圖 3-24 (b) 的藍線。圖 3-24 (b) 的黑線跟紅線分別代表 *p*-Az 及 BTICN-IB 在二氯甲烷溶劑濃度 10^{-5} M 下的吸收光譜圖。與兩個分子各自的吸收光譜圖相比，做成奈米粒子後的吸收光譜圖 (圖 3-24 (b) 藍線) 只有在 BTICN-IB 原始吸收訊號紅移約 50 nm 的位置多出一個訊號，推測可能是 BTICN-IB 分子自聚集作用 (self-aggregation) 所產生。

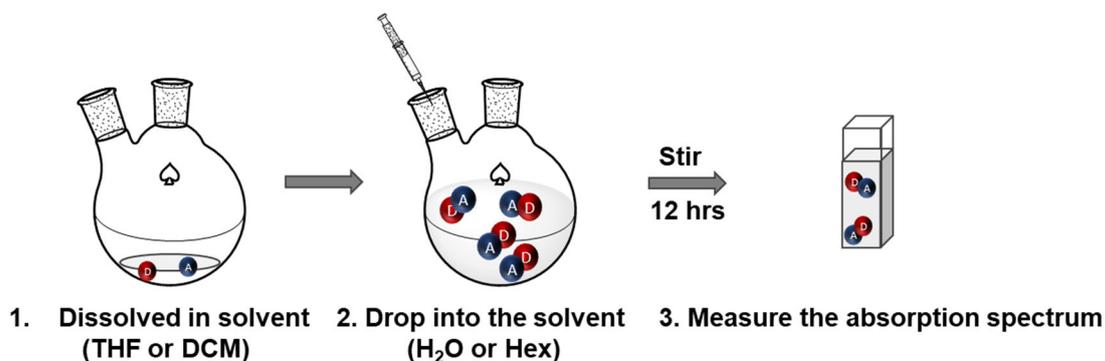
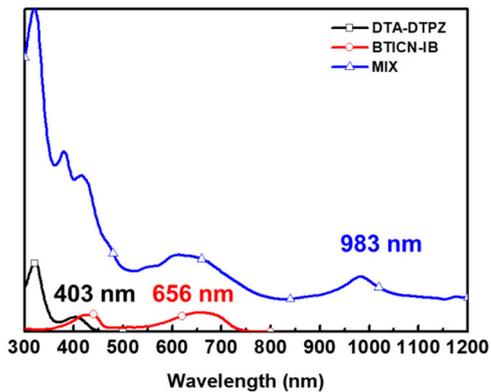


圖 3-23 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 *p*-Az / BTICN-IB 做成奈米粒子示意圖

(a) BTICN-IB / DTA-DTPZ



(b) BTICN-IB / *p*-Az

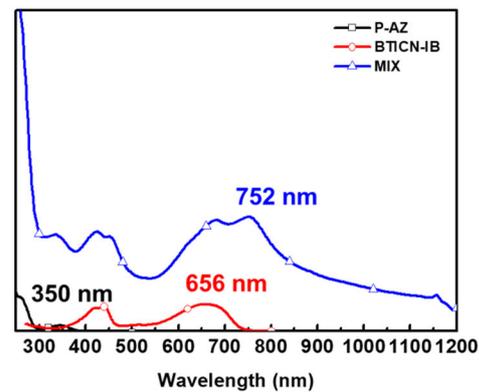
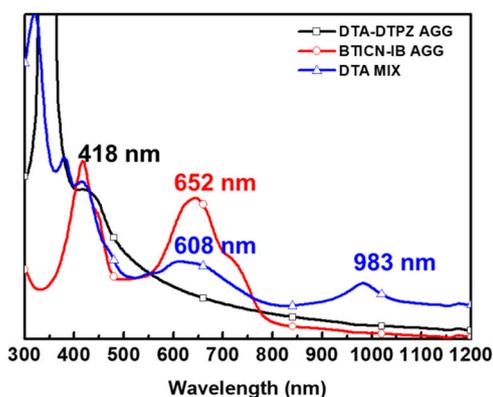


圖 3-24 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 *p*-Az / BTICN-IB 做成奈米粒子後的吸收光譜圖變化

為了確認相較於原本供體及受體訊號，製做成奈米粒子後多出的訊號是否為自聚集作用所產生，我們將 DTA-DTPZ、*p*-Az 及 BTICN-IB 分別以與圖 3-23 作法做成奈米粒子後，測量及觀察其吸收光譜圖，如圖 3-25。由圖 3-25 (b) 實驗結果得知，以 *p*-Az 為電子供體 BTICN-IB 為電子受體所形成的奈米粒子訊號 (圖 3-25 (b) 藍線)，與 BTICN-IB 形成自聚集作用的光譜完全相符 (圖 3-25 (b) 紅線)，表示在 DCM / Hexane 的溶劑系統中，BTICN-IB 容易形成自聚集作用，無法順利得到分子間電荷轉移複合物。而以 DTA-DTPZ 為電子供體 BTICN-IB 為電子受體所形成的奈米粒子訊號 (圖 3-25 (a) 藍線)，在 983 nm 所產生的訊號，並不是 DTA-DTPZ 或 BTICN-IB 形成自聚集的訊號，表示我們成功得到吸收在近紅外光區的分

(a) BTICN-IB / DTA-DTPZ



(b) BTICN-IB / p-Az

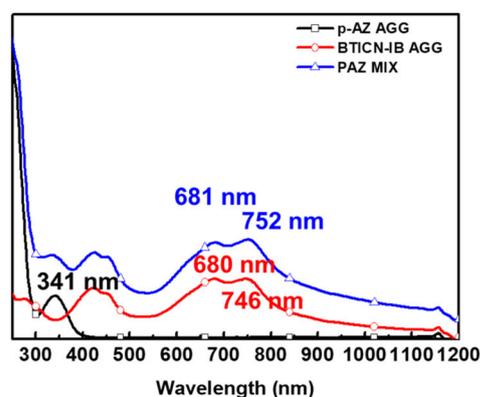
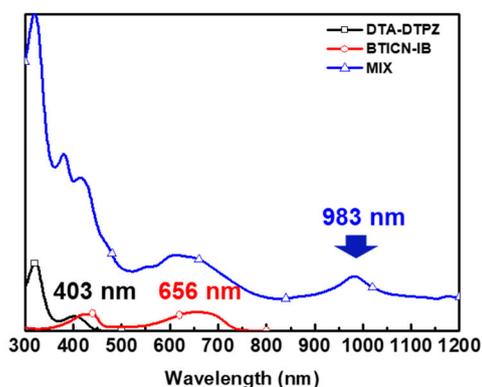


圖 3-25 DTA-DTPZ / BTICN-IB 及 *p*-Az / BTICN-IB 自聚集測試之吸收光譜

我們將 DTA-DTPZ 及 BTICN-IB 兩個分子 1:1 混和後鍍成膜，如圖 3-26 (b)。和溶液態下的藍線相比，因為聚集的效應，造成在薄膜態的藍線三個吸收峰都有些微紅移，在薄膜態下也可以看到一個新的最大吸收峰位於 989 nm，而且消光係數極高，以 BTICN-IB 的消光係數為基準，等比例換算後得知分子間電荷轉移複合物的消光係數為 $4163 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，且進一步證實我們成功得到吸收在近紅外光區的分子間電荷轉移複合物。

(a) Solution



(b) Film

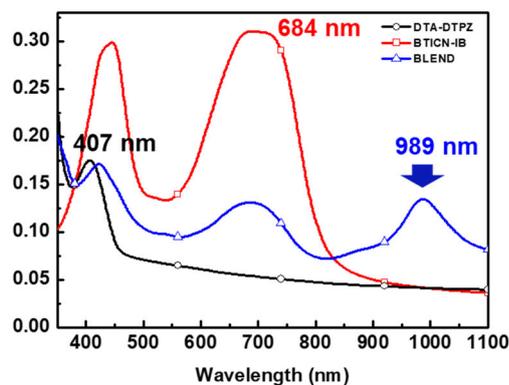


圖 3-26 DTA-DTPZ / BTICN-IB 溶液態與薄膜態之吸收光譜比較



3.1.10 分子間電荷轉移複合物於熱電材料之應用

熱電材料 (Thermoelectric material) 是將其溫度差及電位差相互轉換的材料，其可以回收利用各種工業行為產生的廢熱 (如：工廠之廢氣)，使廢熱再度轉換為電能，達到能量循環利用的目的^{109, 110}。而理想的熱電材料是提高材料的電導率，並且降低熱傳導能力以提高溫差。而大部分材料的電導率和熱導率皆會同時上升，因此要找到效率高的熱電材料是一大挑戰。因為半導體材料同時擁有導體的良好導電效果，以及絕緣體的低熱導性質，其熱電性質較適合用以熱電材料。

1821 年，德國物理學家 Thomas Johann Seebeck 將兩種不同金屬或半導體連接而成的閉合迴路中，發現若在兩結點給予溫度差，在迴路中會產生電流，稱之賽貝克效應 (Seebeck Effect)。賽貝克效應的逆效應稱為帕爾帖效應 (Peltier effect)，也就是於 1823 年，法國物理學家 Jean Charles Peltier 發現在兩種不同金屬間的線路上通電後，其中一個接點會放熱而另一個接點會吸熱。1854 年，愛爾蘭數學物理學家 William Thomson 則是結合前面兩者，發現當單一導體或半導體在兩端有溫差以及有電流通過時，會在此導體或半導體上產生吸熱或放熱的現象，此即為湯姆森效應 (Thomson effect)¹¹¹。

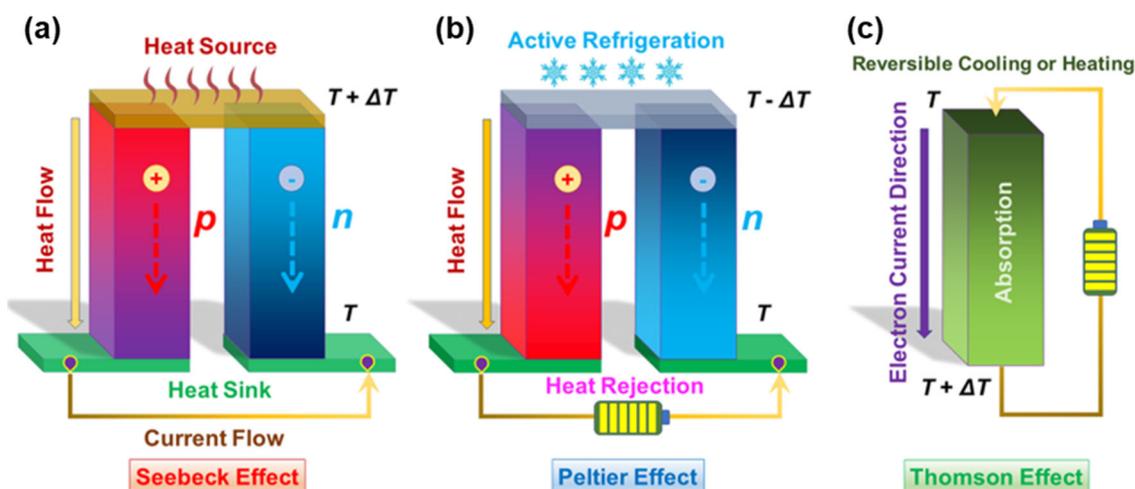


圖 3-27 熱電效應 (a) Seebeck effect (b) Peltier effect (c) Thomson effect¹¹¹



我們通常會以熱電優值 ZT (thermoelectric figure of merit) 來判斷熱電材料的優劣¹¹²：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{方程式 10})$$

其中 Z 為熱電轉換率、 T 為絕對溫度、 S 是 Seebeck 係數(即不同半導體所產生 Seebeck effect 不同大小)、 σ 為材料電導率 (electrical conductivity)，而 κ 為熱傳導係數 (thermal conductivity)。

在有機熱電材料中，對有機分子進行適當濃度的摻雜，是提升元件導電度的傳統方法¹¹³⁻¹¹⁵。但，若在元件中摻雜的濃度過高，反而會造成分子間自聚集現象，元件膜況不佳及穩定性下降^{116, 117}。因此，近幾年來科學家致力於尋找不以摻雜的加工方式，提升元件的導電度。而分子間電荷轉移複合物優點在於可同時產生電子及電洞，不但同時形成了兩種載流子，也解決了摻雜濃度過高造成的問題，對於提升有機熱電材料的導電度是一個非常有潛力手法¹¹⁸。

本章節之蒸鍍製程有機熱電材料元件由明志科技大學電子工程系劉舜維教授實驗室所製作，元件架構如圖 3-28 所示，並且由國立台灣大學材料工程系劉振良老師實驗室進行熱電材料性質量測。

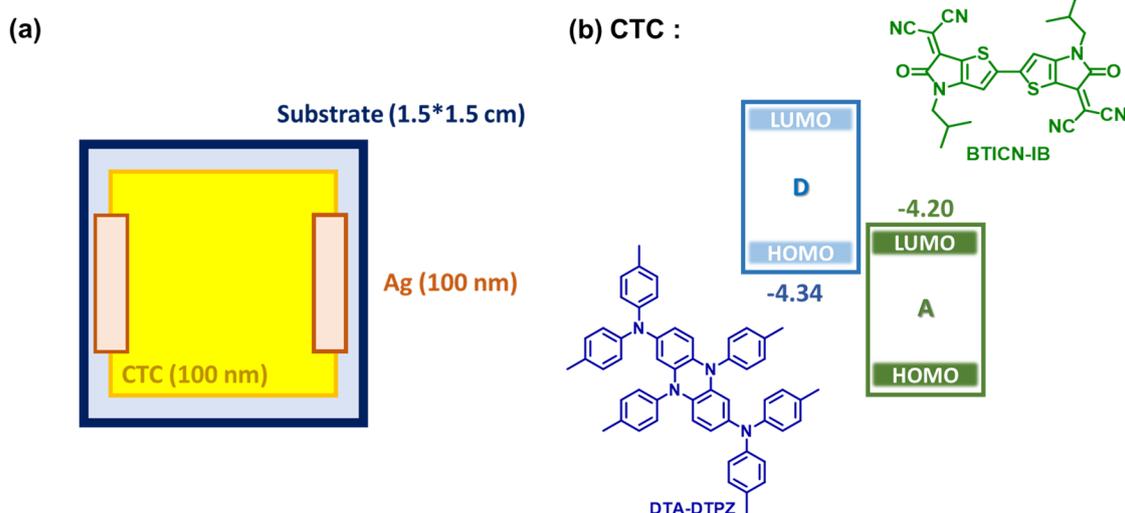


圖 3-28 有機熱電材料元件 (a) 元件架構圖 (b) 分子間電荷轉移複合物分子結構及能階

對元件施加一特定電流，量測其對電壓之關係，進一步得知該熱電材料元件的電阻值。我們對蒸鍍厚度為 100 nm 的 CTC 熱電元件做初步測試，在室溫下進行量測的結果如圖 3-29，電流對電壓曲線圖雖呈現性關係，但從儀器所得知的電阻值偏大，其值為 $4.44 \times 10^8 \text{ ohm}$ ，而對於熱電材料而言，若電阻太大可能會影響元件的電性表現。有機熱電材料元件部分，後續會進行元件優化，希望能降低元件的電阻值。

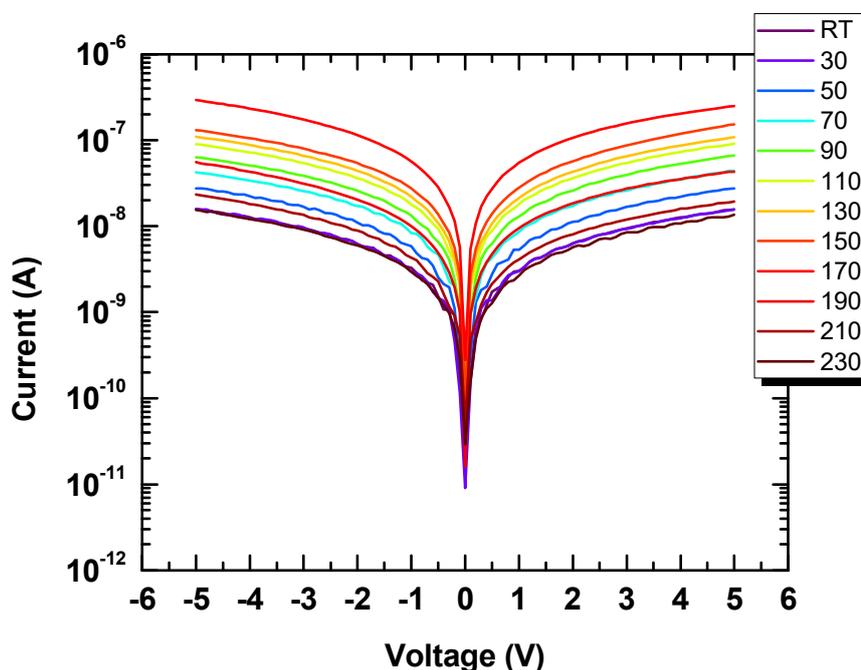


圖 3-29 CTC 熱電材料元件電流對電壓曲線圖



3.1.11 非富勒烯受體材料之結論

本章節中，我們以 Bisisoindigo 為中心的拉電子基團，將 Bisisoindigo β 位的 carbonyl group 修飾上 dicyanomethylene group，提升材料在空氣中的穩定性，合成出非富勒烯小分子受體材料 **BTICN-IB**，其探討光物理、電化學、熱穩定性等性質以及搭配不同供體材料 (**DTA-DTPZ** 或 *p-Az*) 的差異。

BTICN-IB 的最大吸收位於 656 nm，具有不錯的消光係數，數值為 $24978 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。能階方面，藉由 CV 去估算各個分子的能階，具有非常低的 LUMO 能階，位於 -4.20 eV，且有可逆的氧化還原峰。而 **BTICN-IB** 具有 347°C 的熱裂解溫度，代表展現了相當不錯的熱穩定性，加上其分子量小，在元件製程上也不再受限於濕式製程，可以蒸鍍的方式製程，除了不需要使用溶劑外，還可以使薄膜上的分子純度提升。

嘗試選用高 HOMO 的 **DTA-DTPZ** 為供體 (-4.36 eV)，在基態下製作共混膜，形成能隙非常窄的分子間電荷轉移複合物，使吸收紅移到 989 nm，且消光係數極高 ($4163 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，為有機小分子紅外光有機光偵測器材料提供了新的設計概念。



第四章 總結

在本論文中，我們總共合成了 8 個分子，並且嘗試應用於 OPV、OPD 及 OFET 中。

第一部分合成出 isoindigo 為核心的吸收較富勒希受體材料紅移的 4 個分子，**ISO-PNT**、**ISO-SNT**、**TISO-PNT** 及 **TISO-SNT**，補足富勒希受體材料在可見光區吸光較弱的缺點，能使太陽光子能更有效被利用。將四個分子應用於 OPV 元件作為供體和 **PC₇₁BM** 搭配，以 **ISO-PNT** 元件效率最佳，其 PCE 為 1.313 %。雖然不及過往文獻的效率，但發現 **ISO-PNT** 於 -1 V 的操作偏壓下，有 $3.55 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ 的低電流表現。嘗試應用於 OPD 中，以 **ISO-PNT** 作為供體和 **PC₇₁BM** 搭配，得到不錯的元件效率，在 -1 V 的操作偏壓下，偵測效率可以提升至 $1.8 \times 10^{13} \text{ Jones}$ 。在過往文獻也指出，isoindigo 為主體的 OFET 元件，具有不錯的電洞遷移率，我們試著將 **ISO-PNT** 及 **TISO-PNT** 應用於 OFET 的主動層中進行比較。因為 **TISO-PNT** 優異的結晶性有利於提升元件電洞傳輸效率，有效提升以 isoindigo 為主體 OFET 元件的電洞傳輸效率，數值為 $0.89 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

第二部分則是我們將 isoindigo 中間插入 TT，分子醜型性質增加，使吸收較 isoindigo 系列分子更為紅移，以 **IQTT** 為核心的 3 個分子，**IQTT-PNT**、**IQTT-SNT** 及 **IQTT-nBuPNT**。將 **IQTT-PNT** 及 **IQTT-SNT** 分子嘗試應用於二元及三元 OPV 元件中，搭配上 **PM6**、**Y6** 或是 **PC₇₁BM**，因其能階差距過大，使元件效率皆不盡理想。嘗試將 **IQTT-PNT** 及 **IQTT-nBuPNT** 分子應用於 OFET 中，因為 2 個分子溶解度差，接上長碳鏈的 **IQTT-nBuPNT**，雖溶解度有略微提升，但在元件製作上仍不易成膜。雖然在 OPV 及 OFET 上元件效率不佳，但其優異的光物理性質，有機會應用於生醫領域的光熱療法作為光敏劑。

第三部分合成出一個非富勒希受體材料，**BTICN-IB**，具有非常低的 LUMO 能階，嘗試應用於 OPV 以及搭配 HOMO 高的電子供體材料製作成分子間電荷轉移複合物。將其應用於 OPV 中，因為 **BTICN-IB** 的結晶性太強，不論是二元或三元



的 OPV 元件都無法得到優異的效率表現。應用於分子間電荷轉移複合物搭配 **DTA-DTPZ**，成功得到分子間電荷轉移複合物，具有非常紅移的吸收。將分子間電荷轉移複合物鍍成膜，量測其 IV 曲線，發現其呈現左右對稱且無暗電流的曲線，適合作為導體材料。但將其應用於熱電材料做初步測試，雖然有電荷產生，但其過大的電阻值，無法進行熱電材料性質量測。而 **BTICN-IB** 具有非常低的 LUMO 能階，若將其改為長碳鏈的 **BTICN-EH**，不但可以改善其溶解度問題，有機會做為鈣鈦礦太陽能電池的電子傳輸層使用。

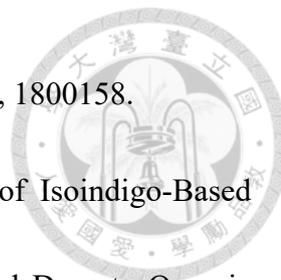
第五章 參考文獻



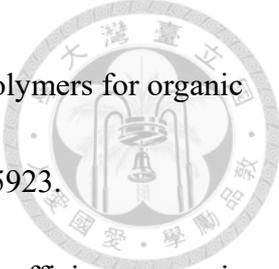
1. Rand, B. P.; Genoe, J.; Heremans, P.; Poortmans, J., Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2007**, *15* (8), 659-676.
2. Lee, S.-H.; Lee, C.; Yoon, S. C.; Noh, Y.-Y., Toward color-selective printed organic photodetectors for high-resolution image sensors: From fundamentals to potential commercialization. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2022**, *147*, 100660.
3. Hasegawa, T.; Ashizawa, M.; Matsumoto, H., Design and structure–property relationship of benzothienoisindigo in organic field effect transistors. *RSC Advances* **2015**, *5* (75), 61035-61043.
4. Jia, X.-B.; Wei, H.-L.; Shi, Y.-T.; Shi, Y.-R.; Liu, Y.-F., Theoretical studies on the effect of benzene and thiophene groups on the charge transport properties of Isoindigo and its derivatives. *The European Physical Journal D* **2017**, *71* (12).
5. Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T., The impact of molecular planarity on electronic devices in thienoisindigo-based organic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (48), 10455-10467.
6. Park, Y. J.; Seo, J. H.; Elsayy, W.; Walker, B.; Cho, S.; Lee, J.-S., Enhanced performance in isoindigo based organic small molecule field-effect transistors

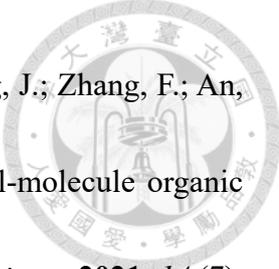


- through solvent additives. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (23), 5951-5957.
7. Kang, H.; An, S. Y.; Walker, B.; Song, S.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Yang, C., Thienoisindigo (TIIG)-based small molecules for the understanding of structure–property–device performance correlations. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (18), 9899-9908.
 8. Shao, J.; Zhang, X.; Tian, H.; Geng, Y.; Wang, F., Donor–acceptor–donor conjugated oligomers based on isoindigo and anthra[1,2-b]thieno[2,3-d]thiophene for organic thin-film transistors: the effect of the alkyl side chain length on semiconducting properties. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (29), 7567-7574.
 9. Bi, P.; Zhang, S.; Chen, Z.; Xu, Y.; Cui, Y.; Zhang, T.; Ren, J.; Qin, J.; Hong, L.; Hao, X., Reduced non-radiative charge recombination enables organic photovoltaic cell approaching 19% efficiency. *Joule* **2021**, *5* (9), 2408-2419.
 10. Jang, W.; Rasool, S.; Kim, B. G.; Kim, J.; Yoon, J.; Manzhos, S.; Lee, H. K.; Jeon, I.; Wang, D. H., Superior Noise Suppression, Response Time, and Device Stability of Non-Fullerene System over Fullerene Counterpart in Organic Photodiode. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (45), 2001402.
 11. Biele, M.; Montenegro Benavides, C.; Hürdler, J.; Tedde, S. F.; Brabec, C. J.; Schmidt, O., Spray-coated organic photodetectors and image sensors with silicon-

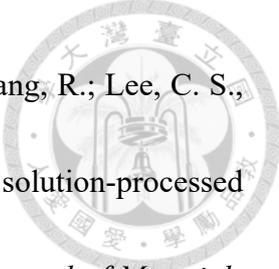


- like performance. *Advanced Materials Technologies* **2019**, 4 (1), 1800158.
12. Li, J. L.; Cao, J. J.; Duan, L. L.; Zhang, H. L., Evolution of Isoindigo-Based Electron-Deficient Units for Organic Electronics: From Natural Dyes to Organic Semiconductors. *Asian Journal of Organic Chemistry* **2018**, 7 (11), 2147-2160.
13. Patrizi, B.; Cozza, C.; Pietropaolo, A.; Foggi, P.; Siciliani de Cumis, M., Synergistic approach of ultrafast spectroscopy and molecular simulations in the characterization of intramolecular charge transfer in push-pull molecules. *Molecules* **2020**, 25 (2), 430.
14. Pazini, A.; Maqueira, L.; da Silveira Santos, F.; Barreto, A. R. J.; dos Santos Carvalho, R.; Valente, F. M.; Back, D.; Aucelio, R. Q.; Cremona, M.; Rodembusch, F. S., Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission. *Dyes and Pigments* **2020**, 178, 108377.
15. Biswas, S.; Pramanik, A.; Ahmed, T.; Sahoo, S. K.; Sarkar, P., Superiority of D–A–D over D–A type of organic dyes for the application in dye-sensitized solar cell. *Chemical Physics Letters* **2016**, 649, 23-28.
16. Romijn, J.; Vollebregt, S.; May, A.; Erlbacher, T.; van Zeijl, H. W.; Leijtens, J.; Zhang, G.; Sarro, P. M. In *Visible Blind Quadrant Sun Position Sensor in a Silicon Carbide Technology*, 2022 IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS), IEEE: 2022; pp 535-538.

- 
17. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S., Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (11), 5868-5923.
18. Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X., Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (11), 4245-4272.
19. Wang, T.; Hu, Y.; Deng, Z.; Wang, Y.; Lv, L.; Zhu, L.; Lou, Z.; Hou, Y.; Teng, F., High sensitivity, fast response and low operating voltage organic photodetectors by incorporating a water/alcohol soluble conjugated polymer anode buffer layer. *RSC Advances* **2017**, *7* (3), 1743-1748.
20. Ye, W.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Zhu, Y.; Ye, L.; Miao, C.; Lin, Y.; Zhang, S., Nonfullerene All-Small-Molecule Organic Solar Cells: Prospect and Limitation. *Solar Rrl* **2020**, *4* (11), 2000258.
21. Xu, T.; Lv, J.; Yang, K.; He, Y.; Yang, Q.; Chen, H.; Chen, Q.; Liao, Z.; Kan, Z.; Duan, T., 15.8% efficiency binary all-small-molecule organic solar cells enabled by a selenophene substituted smatic liquid crystalline donor. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14* (10), 5366-5376.
22. Nian, L.; Kan, Y.; Gao, K.; Zhang, M.; Li, N.; Zhou, G.; Jo, S. B.; Shi, X.; Lin, F.; Rong, Q., Approaching 16% efficiency in all-small-molecule organic solar cells based on ternary strategy with a highly crystalline acceptor. *Joule* **2020**, *4* (10), 2223-2236.

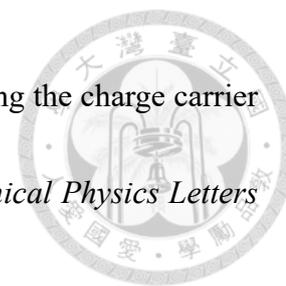
- 
23. Jiang, M.; Bai, H.; Zhi, H.; Yan, L.; Woo, H. Y.; Tong, L.; Wang, J.; Zhang, F.; An, Q., Rational compatibility in a ternary matrix enables all-small-molecule organic solar cells with over 16% efficiency. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14* (7), 3945-3953.
24. Lee, C. C.; Estrada, R.; Li, Y. Z.; Biring, S.; Amin, N. R. A.; Li, M. Z.; Liu, S. W.; Wong, K. T., Vacuum-Processed Small Molecule Organic Photodetectors with Low Dark Current Density and Strong Response to Near-Infrared Wavelength. *Advanced Optical Materials* **2020**, *8* (17), 2000519.
25. Lim, H. C.; Choi, M.-S.; Chae, S.; Kim, H. J.; Kim, J.-J.; Hong, J.-I., Effect of a π -linker of push-pull D- π -A donor molecules on the performance of organic photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (32), 11145-11152.
26. Xiao, L.; Chen, S.; Chen, X.; Peng, X.; Cao, Y.; Zhu, X., High-detectivity panchromatic photodetectors for the near infrared region based on a dimeric porphyrin small molecule. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (13), 3341-3345.
27. Muccini, M., A bright future for organic field-effect transistors. *Nature Materials* **2006**, *5* (8), 605-613.
28. Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R., Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel

- 
- organic semiconductors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4436-4451.
29. Oh, J. Y.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y.-C.; Chortos, A.; Lissel, F.; Wang, G.-J. N.; Schroeder, B. C.; Kurosawa, T.; Lopez, J.; Katsumata, T., Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors. *Nature* **2016**, *539* (7629), 411-415.
30. Yu, L.; Li, X.; Smith, J.; Tierney, S.; Sweeney, R.; Kjellander, B. C.; Gelinck, G. H.; Anthopoulos, T. D.; Stingelin, N., Solution-processed small molecule transistors with low operating voltages and high grain-boundary anisotropy. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (19), 9458-9461.
31. Diao, Y.; Tee, B.; Giri, G.; Xu, J., H. Kim do, HA Becerril, RM Stoltenberg, TH Lee, G. Xue, SC Mannsfeld and Z. Bao. *Nature Materials* **2013**, *12*, 665-671.
32. Chou, K. W.; Khan, H. U.; Niazi, M. R.; Yan, B.; Li, R.; Payne, M. M.; Anthony, J. E.; Smilgies, D.-M.; Amassian, A., Late stage crystallization and healing during spin-coating enhance carrier transport in small-molecule organic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (28), 5681-5689.
33. Sun, J.-P.; Hendsbee, A. D.; Ala'a, F. E.; Macaulay, C.; Rutledge, L. R.; Welch, G. C.; Hill, I. G., Phthalimide–thiophene-based conjugated organic small molecules with high electron mobility. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (14), 2612-2621.

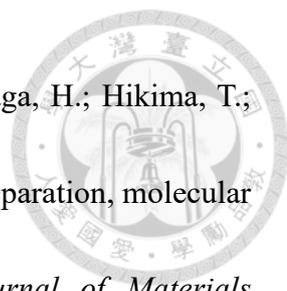
- 
34. Chen, Y.; Yan, Y.; Du, Z.; Bao, X.; Liu, Q.; Roy, V.; Sun, M.; Yang, R.; Lee, C. S., Two-dimensional benzodithiophene and benzothiadiazole based solution-processed small molecular organic field-effect transistors & solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (20), 3921-3927.
35. Liu, D.; Xiao, M.; Du, Z.; Yan, Y.; Han, L.; Roy, V.; Sun, M.; Zhu, W.; Lee, C. S.; Yang, R., Solution-processed, indacenodithiophene-based, small-molecule organic field-effect transistors and solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (36), 7523-7530.
36. Van Der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C., Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells. *Advanced Materials* **2012**, *24* (27), 3646-3649.
37. Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R., Synthesis of isoindigo-based oligothiophenes for molecular bulk heterojunction solar cells. *Organic Letters* **2010**, *12* (4), 660-663.
38. Lei, T.; Dou, J. H.; Pei, J., Influence of alkyl chain branching positions on the hole mobilities of polymer thin-film transistors. *Advanced Materials* **2012**, *24* (48), 6457-6461.
39. Wang, T.; Chen, Y.; Bao, X.; Du, Z.; Guo, J.; Wang, N.; Sun, M.; Yang, R., A new isoindigo-based molecule with ideal energy levels for solution-processable organic



- solar cells. *Dyes and Pigments* **2013**, 98 (1), 11-16.
40. Kim, G.; Han, A.-R.; Lee, H. R.; Lee, J.; Oh, J. H.; Yang, C., Acceptor–acceptor type isoindigo-based copolymers for high-performance n-channel field-effect transistors. *Chemical Communications* **2014**, 50 (17), 2180-2183.
41. Kim, G.; Kim, H.; Jang, M.; Jung, Y. K.; Oh, J. H.; Yang, C., Ultra-narrow-bandgap thienoisindigo polymers: Structure–property correlations in field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4 (40), 9554-9560.
42. Zhang, Y.; Kong, L.; Zhang, Y.; Du, H.; Zhao, J.; Chen, S.; Xie, Y.; Wang, Y., Ultra-low-band gap thienoisindigo-based ambipolar type neutral green copolymers with ProDOT and thiophene units as NIR electrochromic materials. *Organic Electronics* **2020**, 81, 105685.
43. Facchetti, A., Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **2007**, 10 (3), 28-37.
44. Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (4), 1296-1323.
45. Thomas, S. R.; Pattanasattayavong, P.; Anthopoulos, T. D., Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor applications. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (16), 6910-6923.
46. Dharmapurikar, S. S.; Arul Kashmir, A.; Kumari, T.; Kalalawe, V.; Kanetkar, M.;



- Chini, M. K., Significance of secondary forces toward improving the charge carrier mobility of Isoindigo based conjugated small molecules. *Chemical Physics Letters* **2021**, 774.
47. Dharmapurikar, S. S.; Arulkashmir, A.; Das, C.; Muddellu, P.; Krishnamoorthy, K., Enhanced hole carrier transport due to increased intermolecular contacts in small molecule based field effect transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, 5 (15), 7086-93.
48. Han, P.; Gong, X.; Lin, B.; Jia, Z.; Ye, S.; Sun, Y.; Yang, H., Solution processable low bandgap thienoisindigo-based small molecules for organic electronic devices. *RSC Advances* **2015**, 5 (62), 50098-50104.
49. Patil, H.; Chang, J.; Gupta, A.; Bilic, A.; Wu, J.; Sonar, P.; Bhosale, S. V., Isoindigo-Based Small Molecules with Varied Donor Components for Solution-Processable Organic Field Effect Transistor Devices. *Molecules* **2015**, 20 (9), 17362-77.
50. Shaker, M.; Park, B.; Lee, S.; Lee, K., Face-on oriented thermolabile Boc-isindigo/thiophenes small molecules: From synthesis to OFET performance. *Dyes and Pigments* **2020**, 172.
51. Wang, E.; Mammo, W.; Andersson, M. R., 25th anniversary article: isoindigo-based polymers and small molecules for bulk heterojunction solar cells and field effect transistors. *Advanced Materials* **2014**, 26 (12), 1801-26.

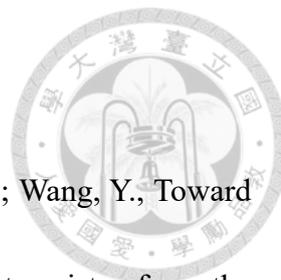
- 
52. Yoo, D.; Hasegawa, T.; Ashizawa, M.; Kawamoto, T.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Matsumoto, H.; Mori, T., N-Unsubstituted thienoisindigos: preparation, molecular packing and ambipolar organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5 (10), 2509-2512.
53. Yoo, D.; Hasegawa, T.; Kohara, A.; Sugiyama, H.; Ashizawa, M.; Kawamoto, T.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Ohta, N.; Uekusa, H.; Matsumoto, H.; Mori, T., Ambipolar organic field-effect transistors based on N-Unsubstituted thienoisindigo derivatives. *Dyes and Pigments* **2020**, 180.
54. Chen, Y.; Du, Z.; Chen, W.; Han, L.; Liu, Q.; Sun, M.; Yang, R., Near-infrared response thienoisindigo-based small molecule for solution-processed bulk-heterojunction solar cells. *Synthetic Metals* **2014**, 187, 24-29.
55. Nketia-Yawson, B.; Kang, H.; Shin, E.-Y.; Xu, Y.; Yang, C.; Noh, Y.-Y., Effect of electron-donating unit on crystallinity and charge transport in organic field-effect transistors with thienoisindigo-based small molecules. *Organic Electronics* **2015**, 26, 151-157.
56. Vybornyi, O.; Jiang, Y.; Baert, F.; Demeter, D.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C., Solution-processable thienoisindigo-based molecular donors for organic solar cells with high open-circuit voltage. *Dyes and Pigments* **2015**, 115, 17-22.
57. Yoo, D.; Luo, X.; Hasegawa, T.; Ashizawa, M.; Kawamoto, T.; Masunaga, H.; Ohta,



- N.; Matsumoto, H.; Mei, J.; Mori, T., n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Bisthienoisatin Derivatives. *ACS Applied Electronic Materials* **2019**, *1* (5), 764-771.
58. Lee, Y. J.; Han, J. S.; Lee, D. E.; Lee, T. H.; Kim, J. Y.; Suh, J. M.; Lee, J. H.; Im, I. H.; Kim, S. J.; Kwak, K. J., High Hole Mobility Inorganic Halide Perovskite Field-Effect Transistors with Enhanced Phase Stability and Interfacial Defect Tolerance. *Advanced Electronic Materials* **2022**, *8* (1), 2100624.
59. Ridley, B. A.; Nivi, B.; Jacobson, J. M., All-inorganic field effect transistors fabricated by printing. *Science* **1999**, *286* (5440), 746-749.
60. Häusermann, R.; Willa, K.; Blülle, B.; Morf, T.; Facchetti, A.; Chen, Z.; Lee, J.; Batlogg, B., Device performance and density of trap states of organic and inorganic field-effect transistors. *Organic Electronics* **2016**, *28*, 306-313.
61. Guo, C.; Sun, B.; Quinn, J.; Yan, Z.; Li, Y., Synthesis and properties of indigo based donor–acceptor conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (21), 4289-4296.
62. Yasarawan, N.; van Duijneveldt, J. S., Dichroism in dye-doped colloidal liquid crystals. *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7184-7192.
63. Sousa, M. M.; Miguel, C.; Rodrigues, I.; Parola, A. J.; Pina, F.; Seixas de Melo, J. S.; Melo, M. J., A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to



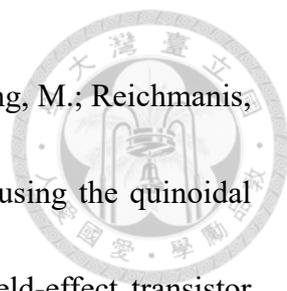
- ancient Andean textiles. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, 7 (11), 1353-1359.
64. Bogdanov, A. V.; Mironov, V. F., Recent advances in the application of isoindigo derivatives in materials chemistry. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2021**, 17 (1), 1533-1564.
65. Ning, Z.; Tian, H., Triarylamine: a promising core unit for efficient photovoltaic materials. *Chemical Communications* **2009**, (37), 5483-5495.
66. Deng, P.; Zhang, Q., Recent developments on isoindigo-based conjugated polymers. *Polymer Chemistry* **2014**, 5 (10), 3298-3305.
67. Lu, C.; Chen, H.-C.; Chuang, W.-T.; Hsu, Y.-H.; Chen, W.-C.; Chou, P.-T., Interplay of molecular orientation, film formation, and optoelectronic properties on isoindigo- and thienoisindigo-based copolymers for organic field effect transistor and organic photovoltaic applications. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (19), 6837-6847.
68. Joo, C. W.; Kim, J.; Moon, J.; Lee, K. M.; Pi, J.-E.; Kang, S.-Y.; Ahn, S.-D.; Park, Y.-S.; Chung, D. S., High-performance fab-compatible processed near-infrared organic thin-film photodiode with 3.3×10^{12} Jones detectivity and 80% external quantum efficiency. *Organic Electronics* **2019**, 70, 101-106.
69. Choi, M.-S.; Chae, S.; Kim, H. J.; Kim, J.-J., Control of crystallinity in PbPc: C60 blend film and application for inverted near-infrared organic photodetector. *ACS*

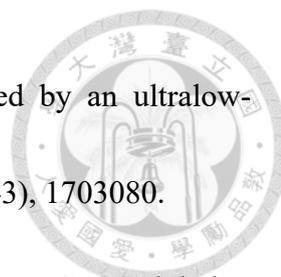


Applied Materials & Interfaces **2018**, *10* (30), 25614-25620.

70. Du, L.; Luo, X.; Zhao, F.; Lv, W.; Zhang, J.; Peng, Y.; Tang, Y.; Wang, Y., Toward facile broadband high photoresponse of fullerene based phototransistor from the ultraviolet to the near-infrared region. *Carbon* **2016**, *96*, 685-694.
71. Lv, W.; Peng, Y.; Zhong, J.; Luo, X.; Li, Y.; Zheng, T.; Tang, Y.; Du, L.; Peng, L., Near infrared sensitive organic photodiode utilizing exciplex absorption in NdPc 2/C60 heterojunction. *IEEE Photonics Technology Letters* **2015**, *27* (19), 2043-2046.
72. Su, Z.; Hou, F.; Wang, X.; Gao, Y.; Jin, F.; Zhang, G.; Li, Y.; Zhang, L.; Chu, B.; Li, W., High-performance organic small-molecule panchromatic photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (4), 2529-2534.
73. Li, L.; Huang, Y.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X., Highly responsive organic near-infrared photodetectors based on a porphyrin small molecule. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (8), 1372-1375.
74. Leem, D.-S.; Lee, K.-H.; Park, K.-B.; Lim, S.-J.; Kim, K.-S.; Wan Jin, Y.; Lee, S., Low dark current small molecule organic photodetectors with selective response to green light. *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (4), 1321.
75. Higashi, Y.; Kim, K.-S.; Jeon, H.-G.; Ichikawa, M., Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108* (3), 034502.

- 
76. Smilgies, D.-M., Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42* (6), 1030-1034.
77. Torsi, L.; Magliulo, M.; Manoli, K.; Palazzo, G., Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (22), 8612-8628.
78. Liu, J.; Yao, Y.; Xiao, S.; Gu, X., Review of status developments of high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2018**, *51* (12), 123001.
79. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (17), 6050-6051.
80. Zhou, Y.; Hu, J.; Wu, Y.; Qing, R.; Zhang, C.; Xu, X.; Jiang, M., Review on methods for improving the thermal and ambient stability of perovskite solar cells. *Journal of Photonics for Energy* **2019**, *9* (4), 040901.
81. Chochos, C. L.; Choulis, S. A., How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (10), 1326-1414.
82. Brabec, C. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Nelson, J., Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (3), 1185-1199.

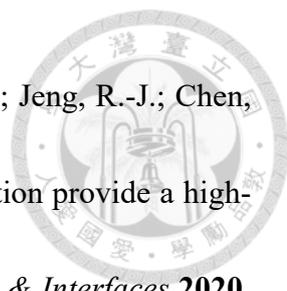
- 
83. Huang, J.; Lu, S.; Chen, P.-A.; Wang, K.; Hu, Y.; Liang, Y.; Wang, M.; Reichmanis, E., Rational design of a narrow-bandgap conjugated polymer using the quinoidal thieno [3, 2-b] thiophene-based building block for organic field-effect transistor applications. *Macromolecules* **2019**, *52* (12), 4749-4756.
84. Yu, R.; Yao, H.; Hou, J., Recent progress in ternary organic solar cells based on nonfullerene acceptors. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (28), 1702814.
85. Lin, Y.; Zhan, X., Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon. *Materials Horizons* **2014**, *1* (5), 470-488.
86. Kim, H. U.; Kim, J.-H.; Suh, H.; Kwak, J.; Kim, D.; Grimsdale, A. C.; Yoon, S. C.; Hwang, D.-H., High open circuit voltage organic photovoltaic cells fabricated using 9, 9'-bifluorenylidene as a non-fullerene type electron acceptor. *Chemical Communications* **2013**, *49* (93), 10950-10952.
87. Lin, Y.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Wang, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., High-performance fullerene-free polymer solar cells with 6.31% efficiency. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (2), 610-616.
88. Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Advanced Materials* **2015**, *27* (7), 1170-1174.
89. Cui, Y.; Yang, C.; Yao, H.; Zhu, J.; Wang, Y.; Jia, G.; Gao, F.; Hou, J., Efficient

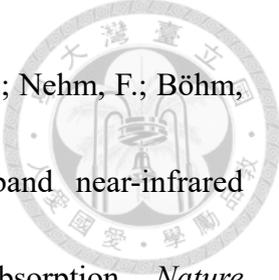


- semitransparent organic solar cells with tunable color enabled by an ultralow-bandgap nonfullerene acceptor. *Advanced Materials* **2017**, *29* (43), 1703080.
90. Chen, S.; Cho, H. J.; Lee, J.; Yang, Y.; Zhang, Z. G.; Li, Y.; Yang, C., Modulating the molecular packing and nanophase blending via a random terpolymerization strategy toward 11% efficiency nonfullerene polymer solar cells. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (21), 1701125.
91. Cui, Y.; Yao, H.; Gao, B.; Qin, Y.; Zhang, S.; Yang, B.; He, C.; Xu, B.; Hou, J., Fine-tuned photoactive and interconnection layers for achieving over 13% efficiency in a fullerene-free tandem organic solar cell. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (21), 7302-7309.
92. Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, C.; Lau, T. K.; Zhang, G.; Lu, X.; Yip, H. L.; So, S. K.; Beaupré, S., Fused benzothiadiazole: a building block for n-type organic acceptor to achieve high-performance organic solar cells. *Advanced Materials* **2019**, *31* (17), 1807577.
93. Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A., Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core. *Joule* **2019**, *3* (4), 1140-1151.
94. Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Yang, S.; Zhang, X.; Ding, L., 18% Efficiency organic solar cells. *Science Bulletin*



- 2020**, *65* (4), 272-275.
95. Randell, N. M.; Boutin, P. C.; Kelly, T. L., Bisisoindigo: using a ring-fusion approach to extend the conjugation length of isoindigo. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (18), 6940-6945.
96. Dhondge, A. P.; Tsai, P.-C.; Nien, C.-Y.; Xu, W.-Y.; Chen, P.-M.; Hsu, Y.-H.; Li, K.-W.; Yen, F.-M.; Tseng, S.-L.; Chang, Y.-C., Angular-Shaped Naphthalene Bis (1, 5-diamide-2, 6-diyldene) malononitrile for High-Performance, Air-Stable N-Type Organic Field-Effect Transistors. *Organic Letters* **2018**, *20* (9), 2538-2542.
97. Dhondge, A. P.; Chen, J.-Y.; Lin, T.; Yen, F.-M.; Li, K.-W.; Hsieh, H.-C.; Kuo, M.-Y., Di-2-(2-oxindolin-3-ylidene) malononitrile Derivatives for N-Type Air-Stable Organic Field-Effect Transistors. *Organic Letters* **2018**, *20* (1), 40-43.
98. Dasari, R. R.; Dindar, A.; Lo, C. K.; Wang, C.-Y.; Quinton, C.; Singh, S.; Barlow, S.; Fuentes-Hernandez, C.; Reynolds, J. R.; Kippelen, B., Tetracyano isoindigo small molecules and their use in n-channel organic field-effect transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (36), 19345-19350.
99. Onwubiko, A.; Yue, W.; Jellett, C.; Xiao, M.; Chen, H.-Y.; Ravva, M. K.; Hanifi, D. A.; Knall, A.-C.; Purushothaman, B.; Nikolka, M., Fused electron deficient semiconducting polymers for air stable electron transport. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 1-9.

- 
100. Jiang, B.-H.; Wang, Y.-P.; Liao, C.-Y.; Chang, Y.-M.; Su, Y.-W.; Jeng, R.-J.; Chen, C.-P., Improved blend film morphology and free carrier generation provide a high-performance ternary polymer solar cell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *13* (1), 1076-1085.
101. Dai, H.; Shen, Q.; Shao, J.; Wang, W.; Gao, F.; Dong, X., Small molecular NIR-II fluorophores for cancer phototheranostics. *The Innovation* **2021**, *2* (1), 100082.
102. Hua, J.; Wu, P.; Gan, L.; Zhang, Z.; He, J.; Zhong, L.; Zhao, Y.; Huang, Y., Current Strategies for Tumor Photodynamic Therapy Combined With Immunotherapy. *Frontiers in Oncology* **2021**, *11*.
103. Wan, Q.; Zhang, R.; Zhuang, Z.; Li, Y.; Huang, Y.; Wang, Z.; Zhang, W.; Hou, J.; Tang, B. Z., Molecular engineering to boost AIE-active free radical photogenerators and enable high-performance photodynamic therapy under hypoxia. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (39), 2002057.
104. Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V., On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials* **2009**, *8* (11), 904-909.
105. Vandewal, K.; Benduhn, J.; Nikolis, V., How to determine optical gaps and voltage losses in organic photovoltaic materials. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2* (3), 538-544.

- 
106. Siegmund, B.; Mischok, A.; Benduhn, J.; Zeika, O.; Ullbrich, S.; Nehm, F.; Böhm, M.; Spoltore, D.; Fröb, H.; Körner, C., Organic narrowband near-infrared photodetectors based on intermolecular charge-transfer absorption. *Nature Communications* **2017**, *8* (1), 1-6.
107. Kaiser, C.; Schellhammer, K. S.; Benduhn, J.; Siegmund, B.; Tropiano, M.; Kublitski, J.; Spoltore, D.; Panhans, M.; Zeika, O.; Ortmann, F., Manipulating the charge transfer absorption for narrowband light detection in the near-infrared. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (22), 9325-9330.
108. Tian, S.; Bai, H.; Li, S.; Xiao, Y.; Cui, X.; Li, X.; Tan, J.; Huang, Z.; Shen, D.; Liu, W., Water-Soluble Organic Nanoparticles with Programable Intermolecular Charge Transfer for NIR-II Photothermal Anti-Bacterial Therapy. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (21), 11758-11762.
109. Tan, G.; Zhao, L.-D.; Kanatzidis, M. G., Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (19), 12123-12149.
110. Shi, X.; Chen, L., Thermoelectric materials step up. *Nature Materials* **2016**, *15* (7), 691-692.
111. Shi, X.-L.; Zou, J.; Chen, Z.-G., Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (15), 7399-7515.
112. DiSalvo, F. J., Thermoelectric cooling and power generation. *Science* **1999**, 285

- 
- (5428), 703-706.
113. Reineke, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K., White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics* **2013**, 85 (3), 1245.
114. Lussem, B.; Keum, C.-M.; Kasemann, D.; Naab, B.; Bao, Z.; Leo, K., Doped organic transistors. *Chemical Reviews* **2016**, 116 (22), 13714-13751.
115. Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K., Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chemical Reviews* **2007**, 107 (4), 1233-1271.
116. Odom, S. A.; Caruso, M. M.; Finke, A. D.; Prokup, A. M.; Ritchey, J. A.; Leonard, J. H.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Moore, J. S., Restoration of conductivity with TTF-TCNQ charge-transfer salts. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20 (11), 1721-1727.
117. Hiraoka, M.; Hasegawa, T.; Yamada, T.; Takahashi, Y.; Horiuchi, S.; Tokura, Y., On-Substrate Synthesis of Molecular Conductor Films and Circuits. *Advanced Materials* **2007**, 19 (20), 3248-3251.
118. Xu, K.; Sun, H.; Ruoko, T.-P.; Wang, G.; Kroon, R.; Kolhe, N. B.; Puttisong, Y.; Liu, X.; Fazzi, D.; Shibata, K., Ground-state electron transfer in all-polymer donor-acceptor heterojunctions. *Nature Materials* **2020**, 19 (7), 738-744.



第六章 實驗部分

6.1 實驗儀器

^1H NMR、 ^{13}C NMR 核磁共振光譜 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)

^1H NMR 由 Bruker 400 MHz NMR 及 Varian 400 MHz NMR 儀器所測定，標準品以氘代氯仿 (CDCl_3 ，其化學位移為 $\delta = 7.26$)、氘代二甲基亞砜 (DMSO-d_6 ，其化學位移為 $\delta = 2.50$) 或氘代丙酮 (Acetone-d_6 ，其化學位移為 $\delta = 2.05$) 為溶劑，化學位移 (chemical shift) 以 ppm 為單位。其分裂形式 (splitting pattern) 定義如下：s, 單重峰 (singlet)；d, 雙重峰 (doublet)；t, 三重峰 (triplet)；q, 四重峰 (quartet)；qn, 五重峰 (quintet)；sex, 六重峰 (sextet)；m, 多重峰 (multiplet)。耦合常數 (coupling constant) 以 J 表示，單位為 Hz，光譜數據紀錄順序為：化學位移 (分裂形式，耦合常數，氘數)。 ^{13}C NMR 是以同型儀器 Bruker 400 MHz NMR 及 Varian 400 MHz NMR 儀器所測定，化學位移以 ppm 為單位，內標準品以氘代氯仿 (CDCl_3 ，其化學位移為 $\delta = 77.00$) 或氘代二甲基亞砜 (DMSO-d_6 ，其化學位移為 $\delta = 39.52$) 為溶劑。

質譜儀 (Mass Spectroscopy, MS)

MALDI-TOF/TOF MS：委託本系質譜室以 Bruker Daltonics autoflex speed 質譜儀測定；ESI-TOF MS：委託本系質譜室以 Bruker micrOTOF-Q II 質譜儀測定。

試藥與反應儀器

所有溶劑和試劑皆為試藥級。四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 及乙醚 (diethyl ether) 為經由分子篩乾燥除水。甲苯 (toluene) 以及二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM) 是以 P_2O_5 以蒸餾的方式乾燥除水。所有反應均使用攪拌子攪拌，加熱迴流反應均於氬氣系統下進行。



薄層層析 (thin-layer chromatography, TLC)

使用 Merck (TLC Silica gel 60 F₂₅₄) 矽膠薄片，將溶液態的樣品以毛細管點在矽膠薄片上，以適當極性的展開液，將混和物樣品展開後，再以紫外線燈檢視之。

管柱層析 (column chromatography)

採用 Merck (0.063-0.2 mm) 矽膠粉。沖提液 (eluent) 若為兩種溶劑系統，則是以體積比配置，記錄方式為溶劑 A 之體積與溶劑 B 之體積比。

紫外光/可見光吸收光譜 (ultraviolet-visible spectroscopy)

吸收光譜使用 JASCO V-670 spectrophotometer 進行測量，使用一公分光鏡之石英液槽，先將裝有相同溶劑 (DCM) 的兩個石英槽同時至於參考光鏡和樣品光鏡上進行吸收光譜的基線校正後，再以預先配置完成 (10^{-5} M) 之樣品溶液取代樣品光鏡上的溶劑，測量樣品的吸收光譜。

循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)

循環伏安法之氧化電位量測是將待測化合物以 10^{-3} M 的濃度溶於二氯甲烷中，並以 10^{-1} M 之四丁基六氟磷酸胺 (tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate, TBAPF₆) 做為電解質，進行循環伏安法測試。循環伏安法之還原電位量測是將待測化合物以 10^{-3} M 的濃度溶於四氫呋喃中，並以 10^{-1} M 之四丁基過氯酸胺 (tetra-n-butylammonium perchlorate, [CH₃(CH₂)₃]₄NClO₄) 做為電解質，以氮氣除氧，進行循環伏安法測試。電極系統：相對電極 (counter electrode) 為鉑絲；參考電極 (reference electrode) 為銀/氯化銀電極；工作電極為玻璃電極 (glassy carbon electrode, GCE)。每一次的氧化還原電位測量皆使用二茂鐵 (ferrocene, Fc) 進行校正。

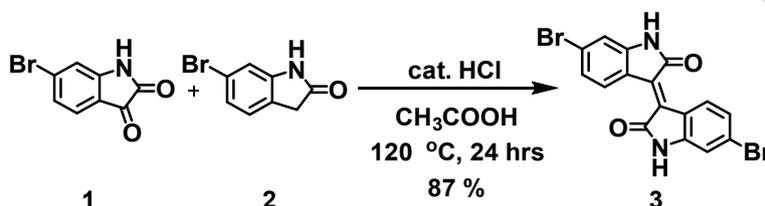
熱重分析 (thermogravimetric analysis, TGA)

此部分之量測，將待測物分子委託國立台灣大學貴重儀器中心的熱重分析儀 (Dynamic Q500) 進行量測。



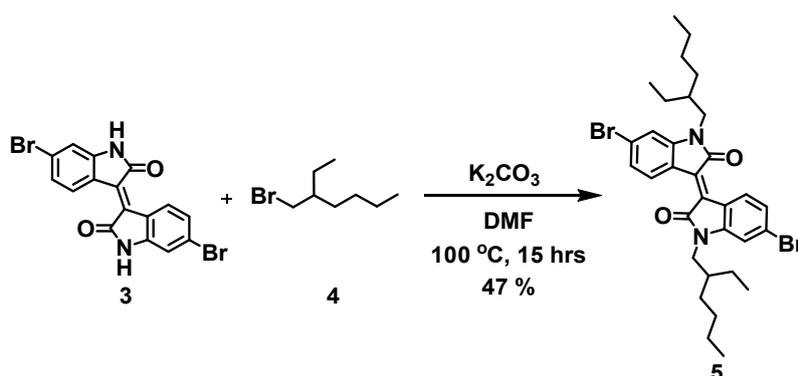
6.2 實驗步驟

6.2.1 Isoindigo type molecules



(*E*)-6,6'-dibromo-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (3)

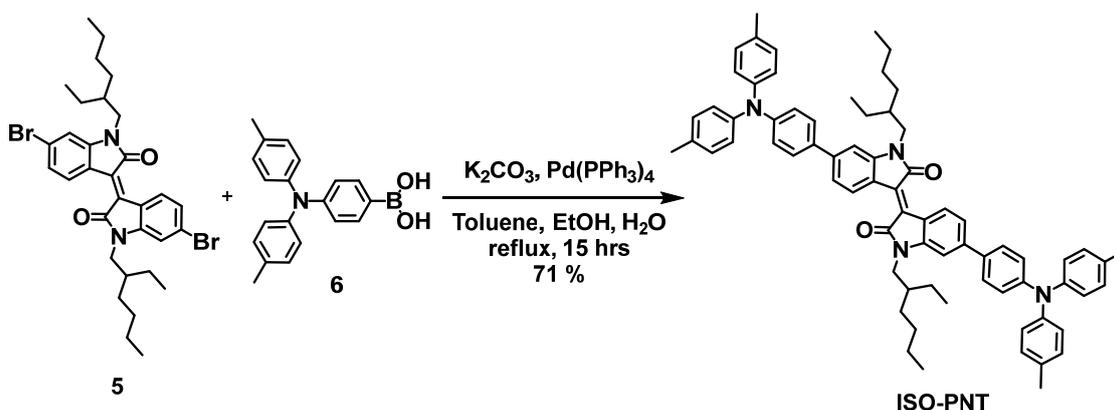
取一雙頸瓶，秤 6-溴靛紅 (6-bromoisatin, 5.3 g, 23.4 mmol) 及 6-溴吲哚酮 (6-Bromo-2-oxindole, 5.0 g, 23.6 mmol) 後，加入乙酸 (CH₃COOH) 150 mL 及濃鹽酸 (HCl) 1.0 mL，架迴流管，加熱迴流 24 小時。反應完成後，降溫後抽氣過濾，以水、乙醇 (Ethanol) 及乙酸乙酯 (EA) 重複洗固體 3 次後，以正己烷 (Hexane) 洗固體一次，即可得紅褐色固體，化合物 3 (8.6 g, 產率 87%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 11.07 (s, 2H), 8.99 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.18 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 6.99 (s, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 168.87, 145.53, 132.68, 131.16, 125.73, 120.77, 112.30.



(*E*)-6,6'-dibromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (5)

取一雙頸瓶，架迴流裝置，秤化合物 3 (4.2 g, 10 mmol) 及碳酸鉀 (K₂CO₃, 8.2 g, 60 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，加入 200 mL 的二甲基甲醯胺 (DMF)，室溫攪拌 30 分鐘。30 分鐘後，加入 2-乙基己基溴 (2-ethylhexyl

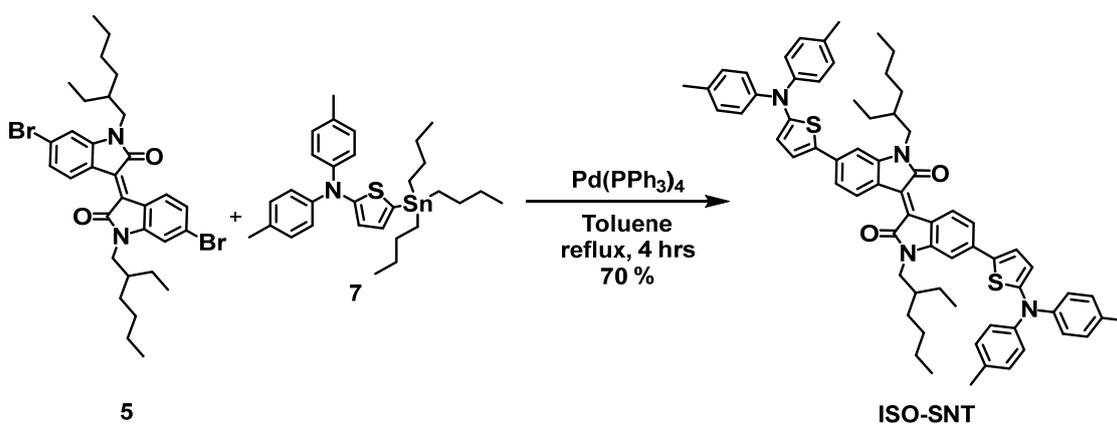
bromide, 3.9 mL, 22 mmol), 升溫至 100 °C 並反應 15 小時。反應結束後, 倒入水中, 以二氯甲烷 (DCM)、水及氯化鈉水溶液萃取, 取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮, 以濕填方式進行管柱層析 (DCM / Hexane = 1:2 v / v), 即可得紫黑色固體, 化合物 **5** (3.0 g, 產率 47%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.03 (s, 2H), 7.20-7.13 (m, 2H), 6.90 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 3.71-3.54 (m, 4H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.45 -1.26 (m, 16H), 0.97-0.85 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.14, 146.21, 132.61, 131.01, 126.68, 125.14, 120.41, 111.57, 44.40, 37.45, 30.60, 28.57, 24.01, 23.04, 14.03, 10.63.



(E)-6,6'-bis(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolylidene]-2,2'-dione (ISO-PNT)

取一雙頸瓶, 秤碳酸鉀 (K₂CO₃, 325 mg, 2.3 mmol)、化合物 **6** (373 mg, 1.2 mmol)、化合物 **5** (300 mg, 0.5 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh₃)₄, 28 mg, 0.03 mmol), 利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後, 打入無水甲苯 4.7 mL、乙醇 1.4 mL 及水 1.4 mL, 架迴流裝置, 加熱迴流 15 小時。反應結束後, 以三氯甲烷 (Chloroform) 及水萃取, 取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮, 以濕填方式進行管柱層析 (Chloroform/Hexane = 3:2 v/v), 即可得紫黑色固體, **ISO-PNT** (364 mg, 產率 71%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.21-9.14 (m, 2H), 7.52-7.45 (m, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.26-7.22 (m, 2H), 7.14 -7.02 (m, 18H), 6.96 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 3.73 (t, *J*

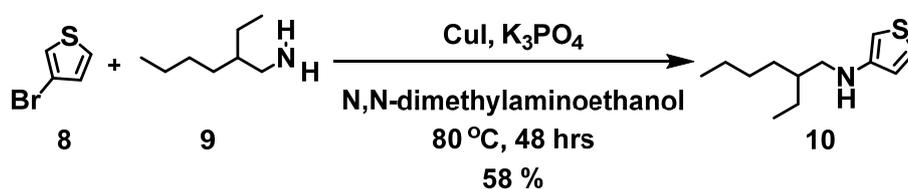
= 7.2 Hz, 4H), 2.33 (s, 12H), 1.91 (s, 2H), 1.38 (m, 16H), 0.91 (dt, $J = 24.1, 7.2$ Hz, 12H).
 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.90, 148.52, 145.70, 144.90, 144.37, 133.12, 132.92, 132.01, 130.00, 129.93, 127.49, 125.08, 121.91, 120.42, 120.00, 105.80, 44.21, 37.73, 30.79, 28.79, 24.15, 23.08, 20.85, 14.07, 10.80. HRMS (m/z , ESI, $[\text{M}+\text{H}]^+$) Calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_2$ 1029.6041, found: 1029.6061.



(*E*)-6,6'-bis(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolylidene]-2,2'-dione (ISO-SNT)

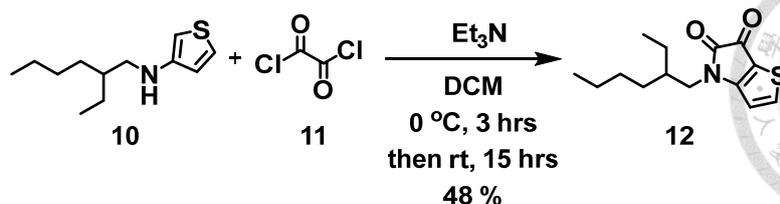
取一雙頸瓶，秤入中間體 **47** (302 mg, 1.1 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入 13 mL 的無水四氫呋喃 (THF)，於 -78°C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰 ($n\text{BuLi}$) 試劑 (1.6 M, 0.8 mL, 1.3 mmol) 並攪拌 15 分鐘，接著回到室溫攪拌 15 分鐘後，再降溫至 -78°C 攪拌 15 分鐘。 -78°C 下緩慢加入三丁基氯化錫 (Tri-*n*-butyltin chloride, 0.4 mL, 1.4 mmol)，回到室溫反應 2 小時。反應結束後，利用乙醚及氯化鈉水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，即可得含錫中間體 **7**。接著將含錫中間體轉至雙頸瓶中，加入化合物 **5** (300 mg, 0.5 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 28 mg, 0.03 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入無水甲苯 8 mL，架迴流裝置，加熱迴流 4 小時。反應結束後，以三氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Chloroform/Hexane = 3:2 v/v)，即可得紫黑色固體，**ISO-SNT**

(343 mg, 產率 70%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.18 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.11 (m, 16H), 6.83 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 6.53 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 3.66 (m, 4H), 2.33 (s, 12H), 1.84 (m, 2H), 1.48-1.22 (m, 16H), 0.89 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.90, 153.91, 145.52, 145.15, 137.97, 135.04, 133.42, 131.22, 129.91, 129.84, 123.43, 120.41, 118.50, 118.11, 103.89, 44.05, 37.74, 30.76, 28.87, 24.25, 23.03, 20.83, 14.04, 10.80. HRMS (*m/z*, ESI, [M+H]⁺) Calcd for C₇₂H₇₇N₄O₂ 1041.5169, found: 1041.5156.



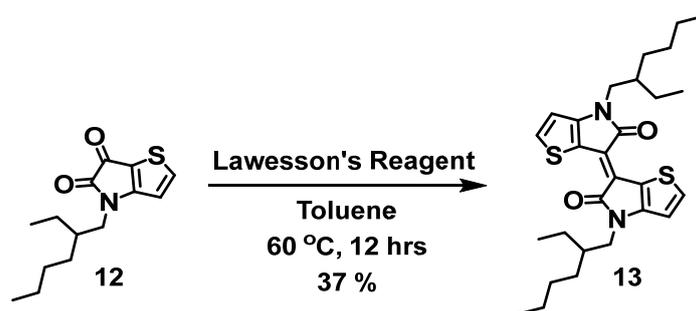
N-(2-ethylhexyl)thiophen-3-amine (**10**)

取一雙頸瓶，秤碘化亞銅 (CuI, 922.7 mg, 0.1 mmol) 及磷酸鉀 (K₃PO₄, 20.6 g, 96.9 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入 48mL 的二甲基乙醇胺 (DMAE)。接著加入 3-溴噻吩 (3-bromothiophene, 4.6 mL, 48.4 mmol) 及 2-乙基己胺 (2-ethylhexylamine, 9.6 mL, 58.1 mmol)，架迴流管，80 °C 反應 48 小時。反應結束後，以正己烷及氯化銨水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Hexane / EA = 1:0 v/v – Hexane / EA = 10:1 v/v)，即可得黃棕色油狀液體，化合物 **10** (5.9 g, 產率 58%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (dd, *J* = 5.2, 3.0 Hz, 1H), 6.62 (dd, *J* = 5.1, 1.4 Hz, 1H), 5.93 (dd, *J* = 3.1, 1.5 Hz, 1H), 3.57 (s, 1H), 2.99 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 1.59 -1.52 (m, 1H), 1.41 (m, 3H), 1.35 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 1.33 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 4H), 1.31-1.27 (m, 1H), 0.92 (m, 7H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 149.13, 124.97, 119.92, 94.81, 49.48, 39.24, 31.41, 29.04, 24.57, 23.07, 14.06, 10.95.



4-(2-ethylhexyl)-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5,6-dione (**12**)

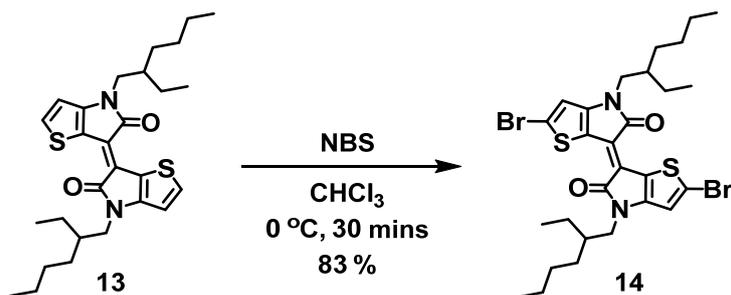
取一雙頸瓶，接上加藥漏斗後，利用高真空系統抽去瓶內空氣，烤瓶並通入氫氣。取 3.6 mL 的乙二醯氯 (Oxalyl chloride) 以及 35 mL 的二氯甲烷加入反應瓶中，降溫至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 後，再逐滴加入化合物 **10** (5.2 g, 24.6 mmol) 以及 35 mL 的二氯甲烷的混合液， $0\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 2 小時。反應 2 小時後，在冰浴下緩慢滴入三乙胺 (Et_3N) 及 35 mL 的二氯甲烷的混合液，回室溫繼續攪拌 12 小時。反應結束後，進行減壓濃縮，再以二氯甲烷進行管柱層析，即可得紅棕色油狀液體，化合物 **12** (3.6 g, 產率 48%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (dd, $J = 5.2, 3.0$ Hz, 1H), 6.62 (dd, $J = 5.1, 1.4$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J = 3.1, 1.5$ Hz, 1H), 3.57 (s, 1H), 2.99 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 1.59-1.52 (m, 1H), 1.41 (m, 3H), 1.35 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 1.33 (dd, $J = 5.6, 3.0$ Hz, 4H), 1.31-1.27 (m, 1H), 0.92 (m, 7H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.13, 124.97, 119.92, 94.81, 49.48, 39.24, 31.41, 29.04, 24.57, 23.07, 14.06, 10.95.



(*E*)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]pyrrolylidene]-5,5'-(4*H*,4'*H*)-dione (**13**)

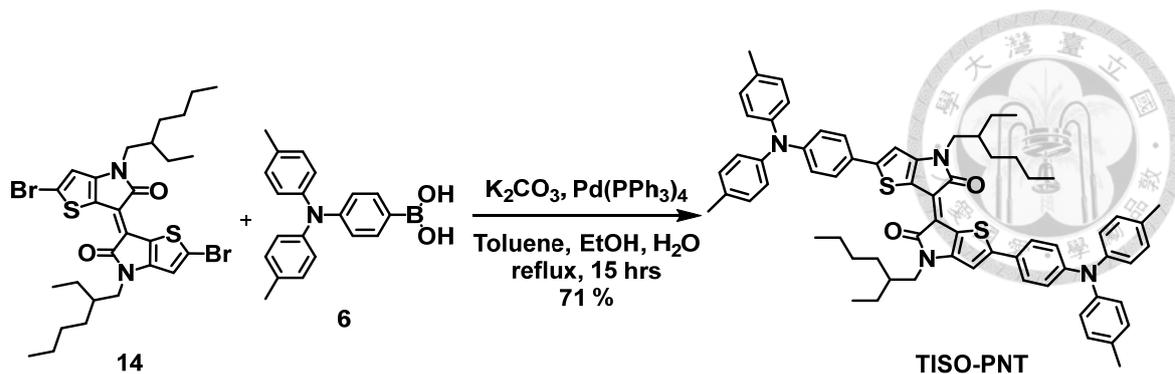
取一雙頸瓶，架迴流裝置，秤入勞森試劑 (Lawesson's reagent, 2.2 g, 5.3 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣通入氫氣，並打入無水甲苯 50 mL。將預先溶於 55 mL 無水甲苯的化合物 **12** (2.8 g, 10.5 mmol) 轉移入雙頸瓶中，升溫至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，反應

12 小時。反應結束後，進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析(Hexane/ DCM = 1:2 v / v - Hexane / DCM =1:4 v / v)，即可得紫黑色固體，化合物 **13** (912 mg, 產率 37%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 6.79 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.71-3.68 (m, 4H), 1.85 -1.83 (m, 2H), 1.40-1.28 (m, 16H), 0.95-0.86 (m, 12H).



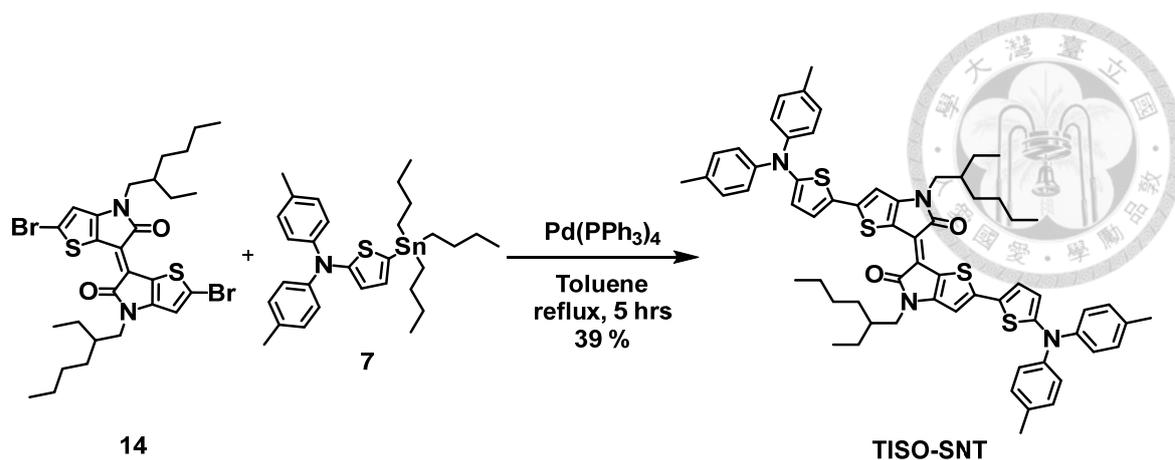
(*E*)-2,2'-dibromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]pyrrolylidene]-5,5'(4*H*,4'*H*)-dione (14**)**

取一單頸瓶，秤入化合物 **13** (912 mg, 1.8 mmol)，並加入三氯甲烷 (Chloroform) 67.5 mL，於 0 °C 下攪拌 5 分鐘後，加入 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS, 684 mg, 3.8 mmol)，回室溫攪拌 1 小時。反應結束後，以三氯甲烷及水萃取，將有機層進行減壓濃縮，並以濕填方式進行管柱層析 (Hexane / Chloroform = 4:1 v / v - Hexane / Chloroform = 2:1 v / v)，即可得紫黑色固體，化合物 **14** (983 mg, 產率 83%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.82 (s, 2H), 3.64-3.59 (m, 4H), 1.83-1.78 (m, 2H), 1.53-1.28 (m, 16H), 0.94-0.87 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.42, 150.18, 123.16, 119.73, 114.98, 114.68, 45.85, 38.51, 30.48, 28.59, 23.87, 23.02, 14.03, 10.58. HRMS (m/z, MALDI, [M]⁺) Calcd for C₂₈H₃₆Br₂N₂O₂S₂ 654.0584, found: 654.0376.



(E)-2,2'-bis(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]pyrrolylidene]-5,5'(4*H*,4'*H*)-dione (TISO-PNT)

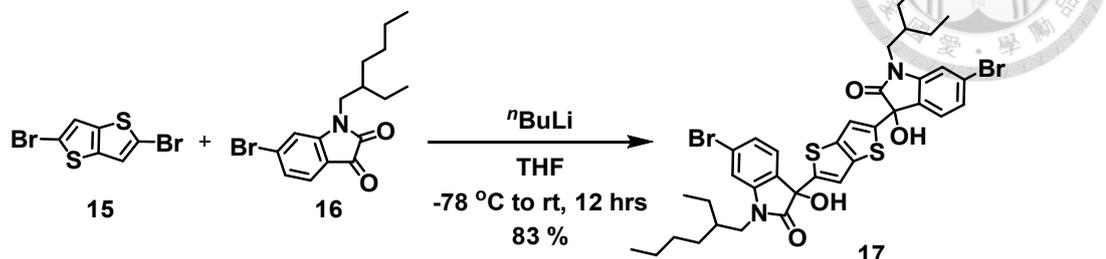
取一雙頸瓶，秤入化合物 **14** (464 mg, 0.7 mmol)、化合物 **6** (565 mg, 1.8 mmol)、碳酸鉀 (K₂CO₃, 492 mg, 3.6 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh₃)₄, 42 mg, 0.04 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入無水甲苯 7.0 mL、乙醇 2.3 mL 及水 2.3 mL，架迴流裝置，加熱迴流 15 小時。反應結束後，以二氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM / Hexane = 1:2 v / v- DCM / Hexane = 2:1 v / v)，即可得紫黑色固體，**TISO-PNT** (517 mg, 產率 71%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.15-6.98 (m, 20H), 6.90 (s, 2H), 3.71 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H), 2.34 (s, 12H), 1.88 (m, 2H), 1.33 (m, 16H), 0.94-0.83 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 172.68, 149.34, 143.77, 133.35, 130.02, 127.26, 125.18, 121.52, 45.74, 38.54, 30.51, 28.64, 23.92, 23.05, 20.86, 14.07, 10.68. HRMS (*m/z*, ESI, [M+H]⁺) Calcd for C₆₈H₇₃N₄O₂S₂ 1041.5169, found: 1041.5148.



(E)-2,2'-bis(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-4'-(2-methylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]pyrrolylidene]-5,5'(4*H*,4'*H*)-dione (TISO-SNT)

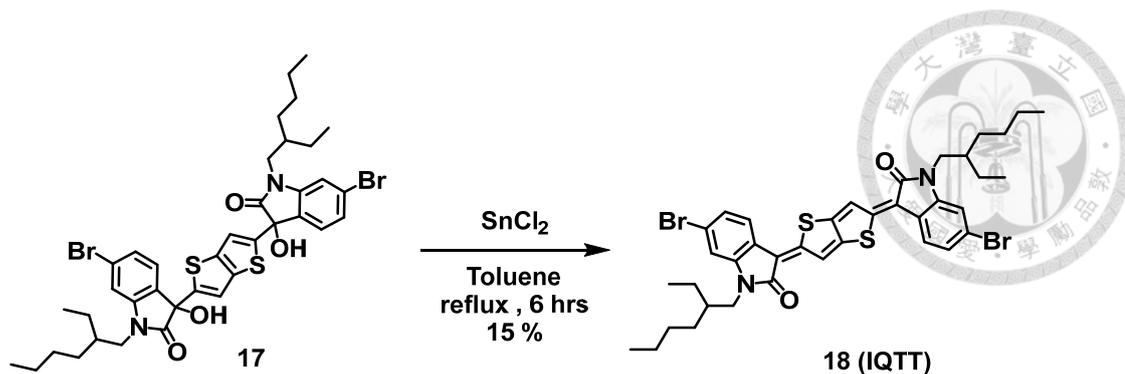
取一雙頸瓶，秤入中間體 **47** (291 mg, 1.04 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入 12.6 mL 的無水四氫呋喃，於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 0.9 mL, 1.35 mmol) 並攪拌 15 分鐘，接著回到室溫攪拌 15 分鐘後，再降溫至 -78 °C 攪拌 15 分鐘。-78 °C 下緩慢加入三丁基氯化錫 (Tri-*n*-butyltin chloride, 0.4 mL, 1.46 mmol)，回到室溫反應 2 小時。反應結束後，利用乙醚及氯化鈉水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，即可得含錫中間體 **7**。接著將含錫中間體轉至雙頸瓶中，加入化合物 **14** (294 mg, 0.5 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh₃)₄, 26 mg, 0.02 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入無水甲苯 7.8 mL，架迴流裝置，加熱迴流 5 小時。反應結束後，以二氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM / Hexane = 1:2 v / v- DCM / Hexane = 1:1 v / v)，即可得墨綠色固體，**TISO-SNT** (184 mg, 產率 39%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.11 (m, 18H), 6.63 (s, 2H), 6.43 (s, 2H), 3.63 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 2.33 (s, 12H), 1.83 (m, 2H), 1.28 (m, 16H), 0.89 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 175.00, 156.51, 146.35, 133.85, 129.95, 123.84, 45.76, 38.42, 30.42, 28.54, 23.82, 23.08, 20.85, 14.05, 10.61. HRMS (*m/z*, ESI, [M+H]⁺) Calcd for C₆₄H₆₉N₄O₂S₄ 1053.4298, found: 1053.4263.

6.2.2 IQTT type molecules



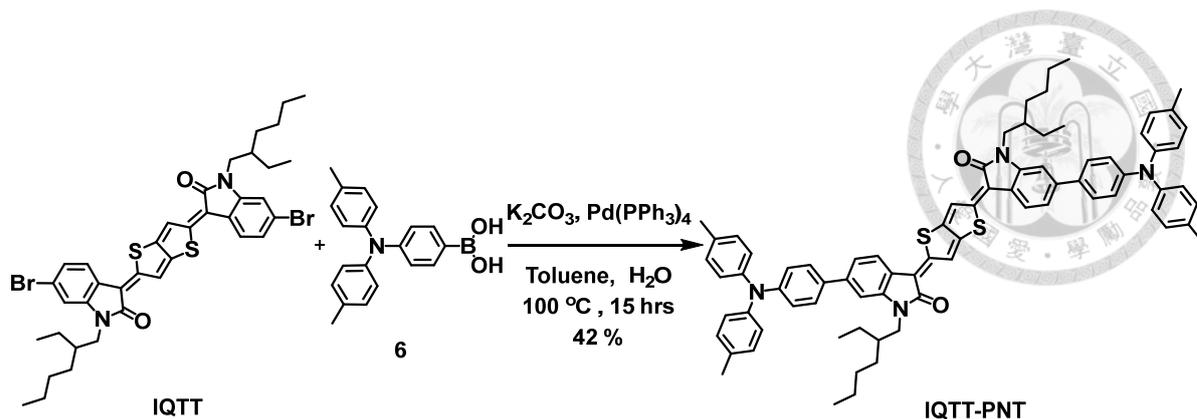
3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diyl)bis(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)-3-hydroxyindolin-2-one) (**17**)

取一雙頸瓶，秤化合物 **15** (317 mg, 1.1 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入無水四氫呋喃 3.3 mL， $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌 5 分鐘。於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 1.4 mL, 2.3 mmol) 並攪拌 10 分鐘，接著回到室溫攪拌 10 分鐘後，再降溫至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌 10 分鐘。將化合物 **16** (757 mg, 2.3 mmol) 溶於無水四氫呋喃 4.8 mL，緩慢加入雙頸瓶中， $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌 5 分鐘後，回室溫反應 12 小時。反應結束後，以二氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM/MeOH = 1:0 v/v – DCM/MeOH = 5:1 v/v)，即可得黃棕色發泡固體，化合物 **17** (723 mg, 產率 83%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 (m, 2H), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.10-7.02 (m, 2H), 7.00 (s, 2H), 5.74 (s, 2H), 3.76-3.63 (m, 2H), 3.41 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 1.46-1.09 (m, 16H), 1.05-0.69 (m, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 176.37, 176.33, 145.61, 145.55, 143.88, 143.82, 138.69, 138.63, 129.59, 126.34, 126.05, 123.61, 118.14, 118.08, 112.64, 75.66, 75.58, 44.41, 37.14, 36.98, 30.33, 28.40, 28.09, 23.93, 23.58, 22.89, 13.93, 13.75, 10.58, 10.14.



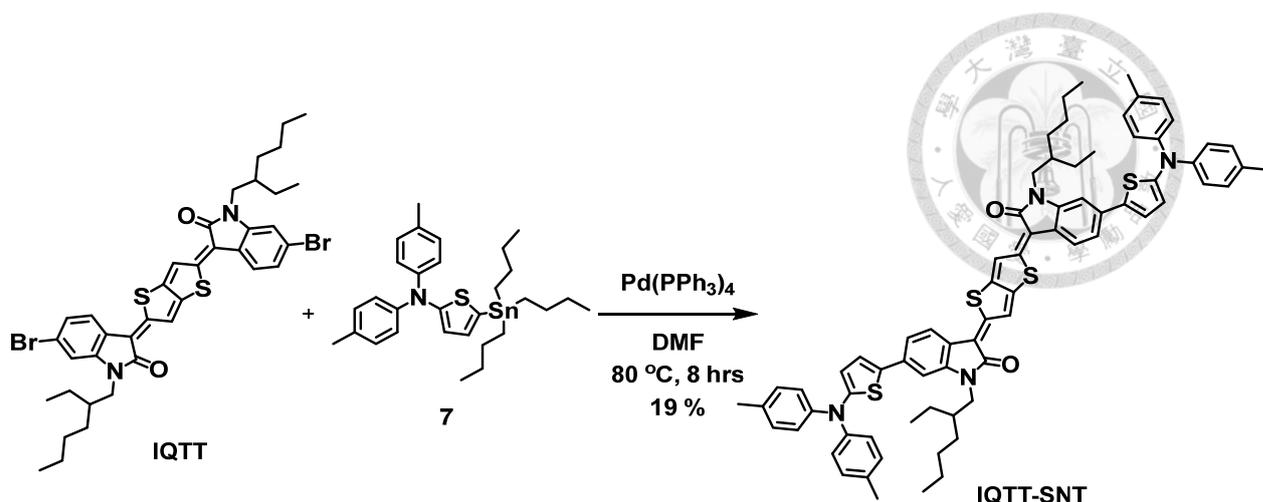
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (18) (IQTT)

取一雙頸瓶，秤入化合物 **17** (627 mg, 0.8 mmol) 及氯化亞錫 (SnCl_2 , 585 mg, 3.1 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入無水甲苯 34 mL，迴流反應 6 小時。反應結束後，進行減壓濃縮除去甲苯後，進行管柱層析 (Hexane / DCM = 1:1 v/v – Hexane / DCM = 0:1 v/v)，即可得深紫色固體，化合物 **18** (91 mg, 產率 15%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (s, 2H), 7.13-6.93 (m, 4H), 6.66 (d, J = 10.6 Hz, 2H), 3.39 (m, 4H), 1.68 (m, 2H), 1.36-1.21 (m, 16H), 0.95-0.81 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 165.27, 153.79, 152.27, 143.43, 124.28, 123.52, 122.70, 121.82, 121.05, 116.85, 111.47, 43.85, 37.63, 30.58, 29.65, 28.59, 23.99, 23.03, 14.04, 10.56. HRMS (m/z , MALDI, $[\text{M}]^+$) Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 780.1054, found: 780.0935.



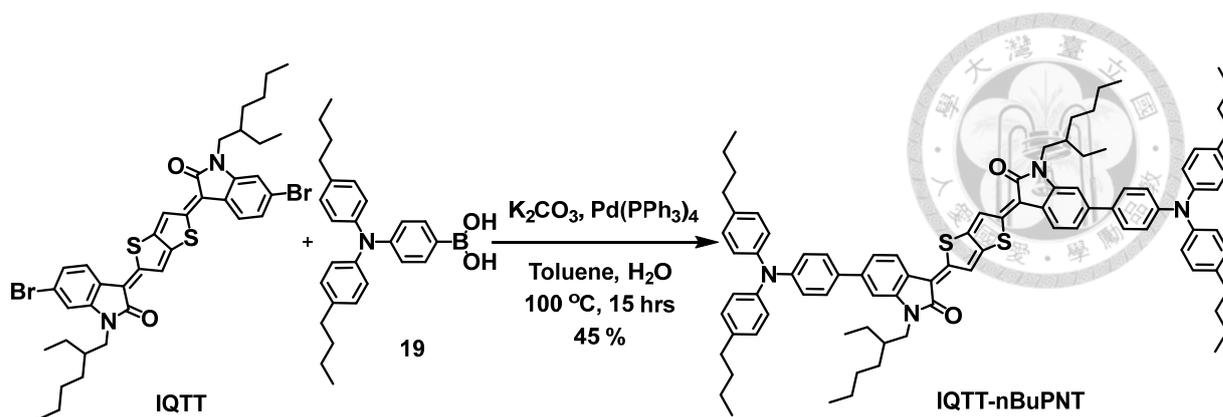
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-PNT)

取一雙頸瓶，秤入化合物 **IQTT** (214 mg, 0.27 mmol)、化合物 **6** (243 mg, 0.76 mmol)、碳酸鉀 (K_2CO_3 , 211 mg, 1.53 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 18 mg, 0.02 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入無水甲苯 4.0 mL、及水 3.0 mL，架迴流裝置，加熱 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 15 小時。反應結束後，以三氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Chloroform / Hexane = 1:2 v / v - Chloroform / Hexane = 2:1 v / v)，即可得紫黑色固體，**IQTT-PNT** (135 mg, 產率 42%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.64-8.55 (m, 2H), 7.69-7.42 (m, 6H), 7.29 (m, 4H), 7.16-7.04 (m, 18H), 6.97 (m, 2H), 3.66 (m, 4H), 2.37 (s, 9H), 1.89 (d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 2H), 1.36 (m, 13H), 1.04-0.81 (m, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166.43, 152.81, 152.09, 148.24, 144.92, 143.14, 133.04, 129.99, 127.34, 125.00, 124.98, 122.03, 120.03, 117.71, 106.51, 106.31, 44.27, 43.94, 37.89, 30.73, 28.78, 24.09, 23.05, 20.85, 14.07, 10.71. HRMS (m/z , MALDI, $[\text{M}]^+$) Calcd for $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ 1167.6119, found: 1167.5520.



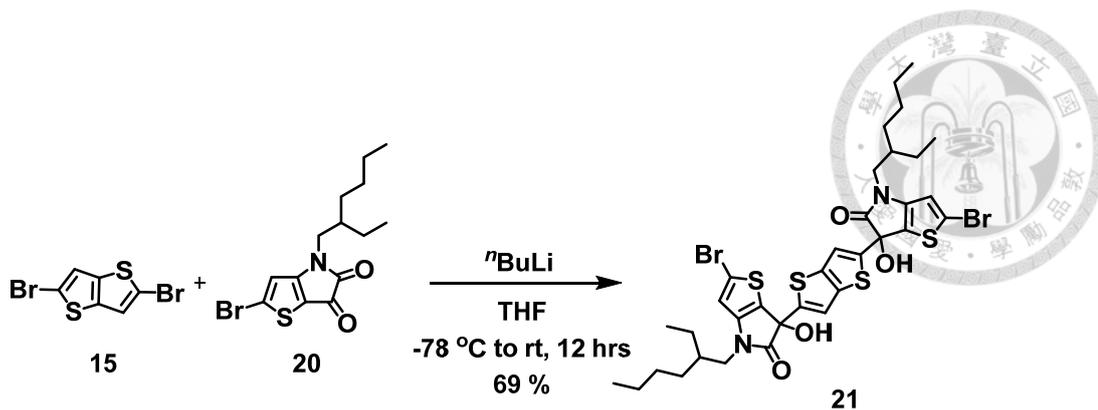
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-SNT)

取一雙頸瓶，秤入中間體 **47** (90 mg, 0.32 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入 5 mL 的無水四氫呋喃，於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 0.3 mL, 0.39 mmol) 並攪拌 15 分鐘，接著回到室溫攪拌 15 分鐘後，再降溫至 -78 °C 攪拌 15 分鐘。-78 °C 下緩慢加入三丁基氯化錫 (Tri-*n*-butyltin chloride, 0.11 mL, 0.4 mmol)，回到室溫反應 2 小時。反應結束後，利用乙醚及氯化鈉水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，即可得含錫中間體 **7**。接著將含錫中間體轉至雙頸瓶中，加入化合物 **IQTT** (103 mg, 0.14 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh₃)₄, 18 mg, 0.02 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入無水二甲基甲醯胺 (DMF) 4 mL，架迴流裝置，加熱 80 °C 反應 8 小時。反應結束後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Chloroform/ Hexane = 1:1 v / v - Chloroform/ Hexane = 1:0 v / v)，即可得紫黑色固體，**IQTT-SNT** (32 mg, 產率 19%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.52 (m, 2H), 7.47-7.35 (m, 2H), 7.11 (m, 20H), 6.84-6.73 (m, 2H), 6.56-6.47 (m, 2H), 3.62-3.45 (m, 4H), 2.32 (s, 12H), 1.77 (m, 2H), 1.29 (m, 16H), 0.94-0.79 (m, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.34, 166.74, 153.53, 145.18, 143.57, 135.32, 134.78, 133.40, 129.90, 123.38, 122.76, 118.75, 118.27, 104.10, 42.85, 37.89, 30.71, 28.84, 24.21, 23.00, 20.83, 14.06, 10.72. HRMS (m/z, MALDI, [M]⁺) Calcd for C₇₄H₇₄N₄O₂S₄ 1179.6668, found: 1179.4743.



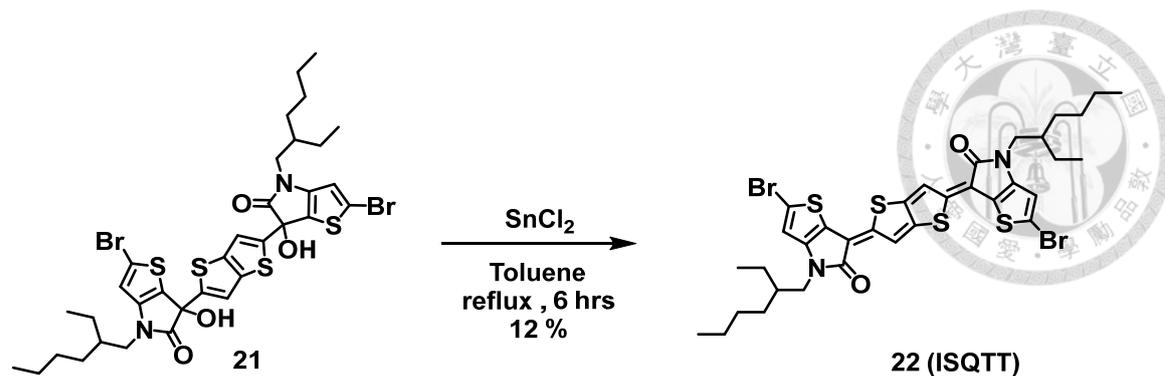
(3E,3'E)-3,3'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyldiene)bis(6-(4-(bis(4-butylphenyl)amino)phenyl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-nBuPNT)

取一雙頸瓶，秤入化合物 **IQTT** (30 mg, 0.04 mmol)、化合物 **19** (62 mg, 0.15 mmol)、碳酸鉀 (K_2CO_3 , 30 mg, 0.21 mmol) 及四(三苯基膦)鈀 ($Pd(PPh_3)_4$, 5 mg, 0.004 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入無水甲苯 1.0 mL、及水 0.6 mL，架迴流裝置，加熱 100 °C 反應 15 小時。反應結束後，以三氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Chloroform/Hexane = 1:2 v/v - Chloroform/Hexane = 2:1 v/v)，即可得藍紫色固體，**IQTT-nBuPNT** (24 mg, 產率 45%)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.57 (s, 2H), 7.59 (dd, $J = 28.6, 8.1$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.07 (q, $J = 8.2$ Hz, 20H), 6.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.57-3.68 (m, 4H), 2.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 8H), 1.86 (s, 2H), 1.60-1.65 (m, 8H), 1.42-1.23 (m, 22H), 0.99-0.82 (m, 24H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 166.18, 152.73, 151.97, 148.16, 144.99, 143.44, 141.11, 138.08, 132.86, 129.23, 127.24, 124.86, 123.30, 122.04, 121.02, 119.77, 117.47, 105.96, 43.80, 37.83, 35.07, 33.66, 30.70, 29.68, 28.75, 24.07, 23.04, 22.43, 14.05, 10.67. HRMS (m/z , MALDI, $[M]^+$) Calcd for $C_{90}H_{102}N_4O_2S_2$ 1335.9314, found: 1335.7409.



6,6'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-6-hydroxy-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one) (21)

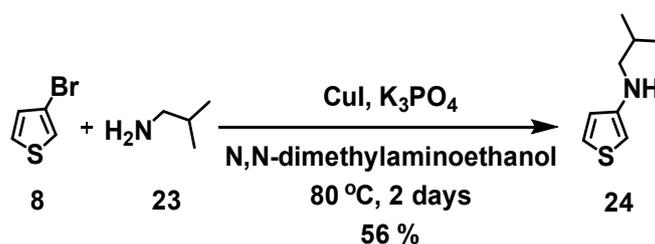
取一雙頸瓶，秤化合物 **15** (529 mg, 1.8 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入 5.5 mL 無水四氫呋喃，-78 °C 攪拌 5 分鐘。於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 2.4 mL, 3.8 mmol) 並攪拌 10 分鐘，接著回到室溫攪拌 10 分鐘後，再降溫至 -78 °C 攪拌 10 分鐘。將化合物 **20** (1290 mg, 3.8 mmol) 溶於 8.0 mL 無水四氫呋喃，緩慢加入雙頸瓶中，-78 °C 攪拌 5 分鐘後，回室溫反應 12 小時。反應結束後，以二氯甲烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM / MeOH = 1:0 v / v – DCM / MeOH = 5:1 v / v)，即可得紅棕色發泡固體，化合物 **21** (1021 mg, 產率 69%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H), 6.79 (3, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.42 (m, 2H), 1.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.40-1.14 (m, 16H), 0.95-0.76 (m, 12H).



(6*Z*,6'*Z*)-6,6'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-one) (22) (ISQTT)

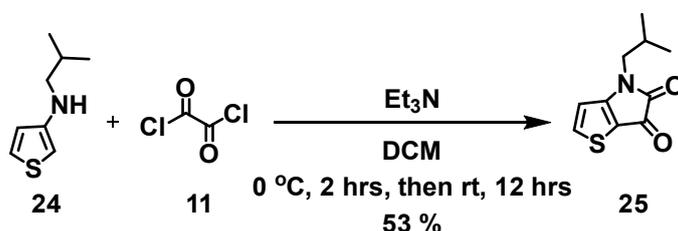
取一雙頸瓶，秤入化合物 **21** (720 mg, 0.87 mmol) 及氯化亞錫 (SnCl_2 , 662 mg, 3.48 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入無水甲苯 38 mL，迴流反應 6 小時。反應結束後，進行減壓濃縮除去甲苯後，進行管柱層析 (Hexane / DCM = 1:1 v / v – Hexane / DCM = 0:1 v / v)，即可得深紫色固體，化合物 **22** (83 mg, 產率 12%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.90 (s, 2H), 5.55 (s, 2H), 3.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.44-1.23 (m, 16H), 0.92 (m, 12H).

6.2.3 BTICN-IB



N-isobutylthiophen-3-amine (**24**)

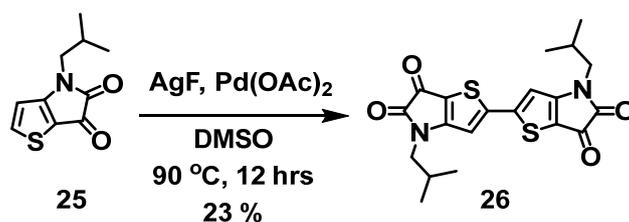
取一雙頸瓶，秤碘化亞銅 (CuI , 1.9 g, 9.9 mmol) 及磷酸鉀 (K_3PO_4 , 43.0 g, 20.2 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入 100 mL 的二甲基乙醇胺 (DMEA)。接著加入 3-溴噻吩 (3-bromothiophene, 9.4 mL, 100.3 mmol) 及異丁胺 (isobutylamine, 12.0 mL, 119.7 mmol)，架迴流管， $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 48 小時。反應結束後，以正己烷及氯化銨水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Hexane / EA = 1:0 v / v – Hexane / EA = 10:1 v / v)，即可得黃棕色油狀液體，化合物 **24** (8.5 g, 產率 56%)。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (dd, $J = 5.2, 3.0$ Hz, 1H), 6.62 (m, 1H), 5.92 (m, 1H), 3.65 (s, 1H), 2.90 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.89 (m, 1H), 0.99 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 148.92, 125.02, 119.89, 95.00, 54.23, 28.08, 20.51.



4-isobutyl-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5,6-dione (**25**)

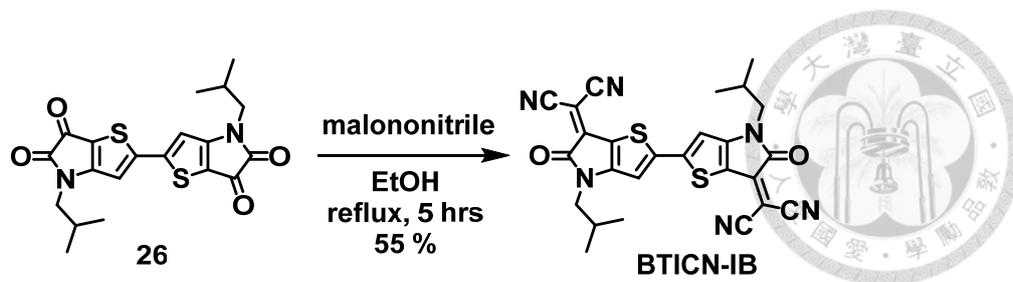
取一雙頸瓶，接上加藥漏斗後，利用高真空系統抽去瓶內空氣，烤瓶並通入氬氣。取 7.5 mL 的乙二醯氯 (Oxalyl chloride) 以及 69 mL 的二氯甲烷加入反應瓶中，降溫至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 後，再逐滴加入化合物 **24** (8.5 g, 55.0 mmol) 以及 69 mL 的二氯甲烷的混合液， $0\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 2 小時。反應 2 小時後，在冰浴下緩慢滴入三乙胺 (Et_3N) 及

31 mL 的二氯甲烷的混合液，回室溫繼續攪拌 12 小時。反應結束後，進行減壓濃縮，再以二氯甲烷進行管柱層析，即可得紅棕色油狀液體，化合物 **25** (6.1 g, 產率 53%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 3.02 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.62 (m, 1H), 0.50 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 172.52, 165.39, 161.45, 144.24, 113.27, 110.32, 49.13, 27.37, 19.65, 19.32.



4,4'-diisobutyl-4*H*,4'*H*-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]pyrrole]-5,5',6,6'-tetraone (**26**)

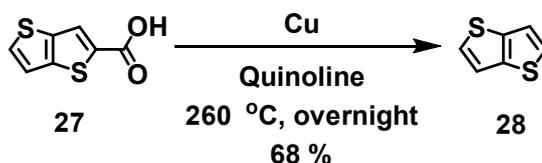
取一雙頸瓶，秤化合物 **25** (5.0 g, 23.9 mmol)、氟化銀 (AgF, 5.8 g, 45.7 mmol) 及乙酸鈣 (Pd(OAc)₂, 459 mg, 2.0 mmol)，架迴流管，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣。接著打入 166 mL 的二甲基亞砜 (DMSO) 後，90 °C 反應 12 小時。反應結束後，降溫並倒入水中攪拌 30 分鐘後，以布氏漏斗過濾，蒐集固體。將固體以少量三氯甲烷溶解後，滴入甲醇 (MeOH) 再沉澱，即可得紅紫色固體，化合物 **26** (1.2 g, 產率 23%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.98 (s, 2H), 3.52 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 2.14-1.99 (m, 2H), 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 110.96, 49.80, 30.88, 29.69, 27.84, 20.08.



2,2'-(4,4'-diisobutyl-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-6*H*,6'*H*-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]pyrrole]-6,6'-diylidene)dimalononitrile (BTICN-IB)

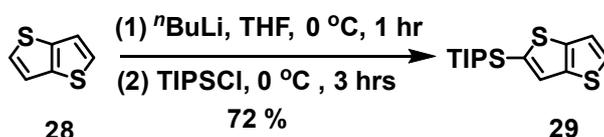
取一雙頸瓶，秤化合物 **26** (200 mg, 0.48 mmol) 及丙二腈 (malononitrile, 107.85 mg, 1.64 mmol) ，架迴流管，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣。接著打入 30 mL 的乙醇後，加熱迴流反應 5 小時。反應結束後，降溫並倒入甲醇中攪拌 30 分鐘後，以兩截式濾杯過濾，得紫黑色固體，化合物 **BTICN-IB** (135 mg, 產率 55%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.01 (s, 1H), 3.54 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.10 (m, 1H), 1.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 164.43, 158.06, 150.98, 144.43, 115.24, 113.55, 110.60, 110.07, 49.91, 27.93, 20.05. HRMS (*m/z*, MALDI, [M]⁺) Calcd for C₂₆H₂₁N₆O₂S₂ 512.6065, found:512.1813.

6.2.4 BTTICN-EH



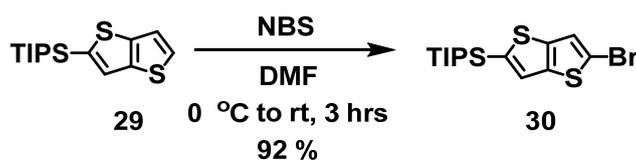
thieno[3,2-b]thiophene (**28**)

取一單頸瓶，秤化合物 **27** (2.0 g, 10.87 mmol) 及銅 (Cu, 346 mg, 5.45 mmol)，加入 18 mL 的喹啉 (quinoline) 後，架迴流管 260 °C 砂浴反應 12 小時。反應結束後，降溫後以正己烷及 10% 鹽酸水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以正己烷濕填方式進行管柱層析，即可得透明油狀液體，化合物 **28** (1.04 g, 產率 68%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.67 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H).



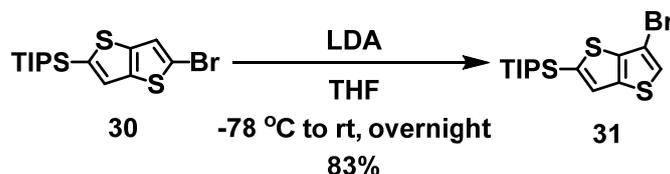
triisopropyl(thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)silane (**29**)

取一雙頸瓶，秤化合物 **28** (1.75 g, 12.48 mmol)，架上加藥漏斗，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣，打入 83 mL 的四氫呋喃，冰鹽浴下降溫 20 分鐘。接著緩緩滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 7.9 mL, 12.48 mmol)，於冰鹽浴下攪拌 1 小時。反應 1 小時後，緩慢滴入 3.1 mL 的三甲基氯硅烷 (TIPSCl, 14.35 mmol) 冰鹽浴下反應 3 小時。反應完成後，以正己烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以正己烷濕填方式進行管柱層析，即可得透明油狀液體，化合物 **29** (2.66 g, 產率 72%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.34-7.27 (m, 1H), 7.20-7.14 (m, 2H), 1.33-1.23 (m, 3H), 1.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 18H).



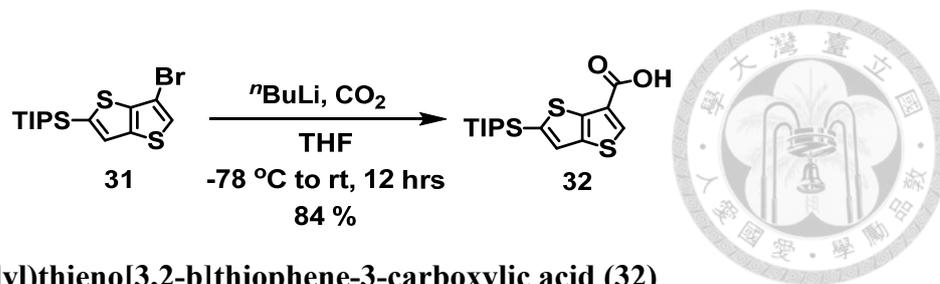
(5-bromothieno[3,2-b]thiophen-2-yl)triisopropylsilane (30)

取一單頸瓶，秤化合物 **29** (2.04 g, 6.88 mmol)，加入 5 mL 的二甲基甲醯胺，冰浴下攪拌 20 分鐘。接著接著把 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS, 1.35 g, 7.58 mmol) 溶於 9 mL 的二甲基甲醯胺後，打入反應瓶中，回室溫反應 3 小時。反應完成後，以乙醚及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以正己烷濕填方式進行管柱層析，即可得透明油狀液體，化合物 **31** (2.36 g, 產率 92%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.66 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 1.40-1.28 (m, 3H), 1.08 (dd, *J* = 7.4, 4.2 Hz, 18H).



(6-bromothieno[3,2-b]thiophen-2-yl)triisopropylsilane (31)

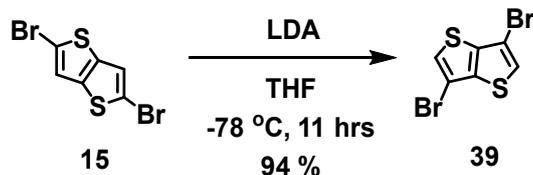
取一雙頸瓶，秤化合物 **30** (785 mg, 2.1 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣，打入 5 mL 的四氫呋喃，-78 °C 下降溫 15 分鐘。緩緩加入預先製備的二異丙基氨基鋰 (LDA, 2.7 mmol)，-78 °C 下攪拌 2 小時後回室溫攪拌隔夜。反應完成後，以己烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以正己烷濕填方式進行管柱層析，即可得透明油狀液體，化合物 **31** (652 mg, 產率 83%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.39 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 1.45-1.30 (m, 3H), 1.14 (dd, *J* = 7.4, 2.1 Hz, 18H).



5-(triisopropylsilyl)thieno[3,2-b]thiophene-3-carboxylic acid (32)

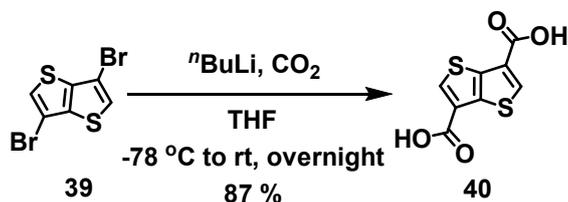
取一雙頸瓶，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣，打入 3 mL 的四氫呋喃，並於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 0.4 mL, 0.63 mmol)，-78 °C 下攪拌 5 分鐘後，加入溶於 2 mL 的四氫呋喃的化合物 **31** (194 mg, 0.52 mmol) 並於 -78 °C 的環境下攪拌 2 小時。接著通入 CO₂，並換上 CO₂ 氣球，回室溫攪拌 12 小時。反應完成後，加入甲醇攪拌 5 分鐘後進行減壓濃縮將溶劑移除。加入 100 mL 的水攪拌，此時 PH 值為 11，再加入稀鹽酸至 PH=3 後，過濾，蒐集固體，即可得淡棕色固體，化合物 **32** (148 mg, 產率 83%)。¹H NMR (400 MHz, Acetone-d₆) δ 8.41 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 1.45-1.41 (m, 3H), 1.17-1.15 (m, 18H).

6.2.5 NSSN-CN



3,6-dibromothiopheno[3,2-b]thiophene (**39**)

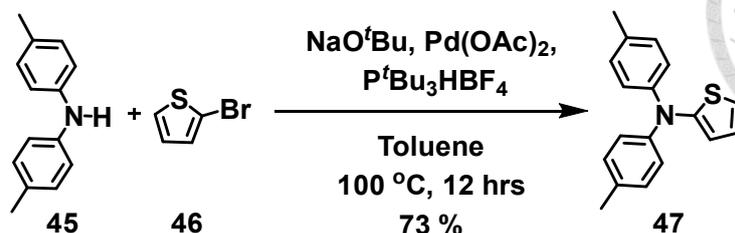
取一雙頸瓶，秤化合物 **15** (1 g, 3.36 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣，打入 11 mL 的四氫呋喃，-78 °C 下降溫 15 分鐘。緩緩加入預先製備的二異丙基氨基鋰 (8.4 mmol)，-78 °C 下攪拌 2 小時後回室溫攪拌隔夜。反應完成後，以己烷及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以己烷濕填方式進行管柱層析，即可得白色固體，化合物 **39** (941 mg, 產率 94%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.95 (s, 2H).



thieno[3,2-b]thiophene-3,6-dicarboxylic acid (**40**)

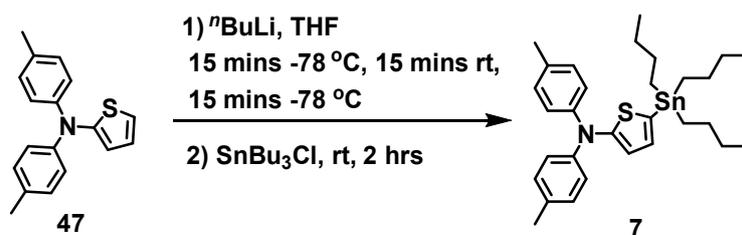
取一雙頸瓶，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣，打入 16 mL 的四氫呋喃，並於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 4.7 mL, 7.37 mmol)，-78 °C 下攪拌 5 分鐘後，加入溶於 10 mL 的四氫呋喃的化合物 **39** (954 mg, 3.2 mmol) 並於 -78 °C 的環境下攪拌 2 小時。接著通入 CO₂，並換上 CO₂ 氣球，回室溫攪拌 12 小時。反應完成後，加入甲醇攪拌 5 分鐘後進行減壓濃縮將溶劑移除。加入 200 mL 的水攪拌，此時 PH 值為 11，再加入稀鹽酸至 PH=3 後，過濾，蒐集固體，即可得淡棕色固體，化合物 **40** (635 mg, 產率 87%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 13.29 (s, 2H), 8.47 (s, 2H).

6.2.6 中間體



N,N-di-p-tolylthiophen-2-amine (**47**)

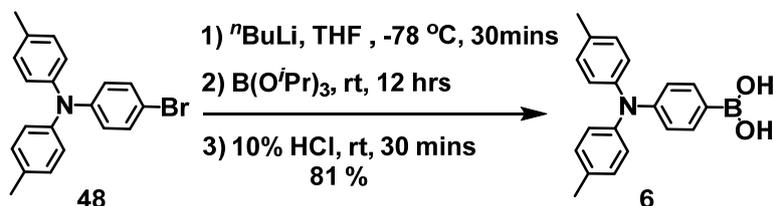
取一雙頸瓶，秤化合物 **45** (1.97 g, 10 mmol)、叔丁醇鈉 (NaO^tBu , 2.88 g, 29.9 mmol)、四氟硼酸三叔丁基磷 ($\text{P}^t\text{Bu}_3\text{HBF}_4$, 116 mg, 0.4 mmol) 及乙酸鈣 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 45 mg, 0.2 mmol)，架迴流管，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣，加入化合物 **46** (0.97 mL, 10 mmol) 及 100 mL 的無水甲苯， $100\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌 12 小時。反應完成後，直接將溶液過短三明治，以戊烷沖洗後進行減壓濃縮將溶劑移除。以濕填方式進行管柱層析 (Hexane)，即可得白色固體，化合物 **47** (2.04 g, 產率 73%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07-6.99 (m, 8H), 6.91(d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 6.85 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 6.63(d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 2.30 (s, 6H).



N,N-di-p-tolyl-5-(tributylstannyl)thiophen-2-amine (**7**)

取一雙頸瓶，秤入中間體 **47** (90 mg, 0.32 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入 5 mL 的無水四氫呋喃，於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 0.3 mL, 0.39 mmol) 並攪拌 15 分鐘，接著回到室溫攪拌 15 分鐘後，再降溫至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 攪拌 15 分鐘。 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下緩慢加入三丁基氯化錫 (Tri-*n*-butyltin chloride, 0.11 mL, 0.4 mmol)，回到室溫反應 2 小時。反應結束後，利用乙醚及氯化鈉水溶液萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，即可得含錫中間體 **7**。

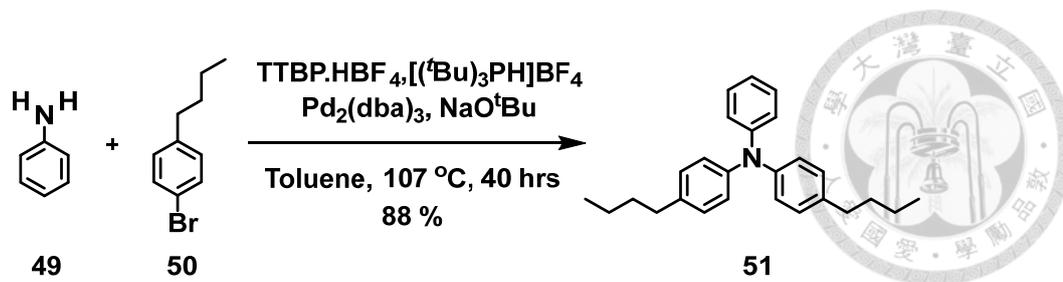
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.06-7.00 (m, 8H), 6.88 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.29 (s, 6H), 1.68-1.13(m, 18H), 0.78-0.96 (m, 9H).



(4-(di-p-tolylamino)phenyl)boronic acid (6)

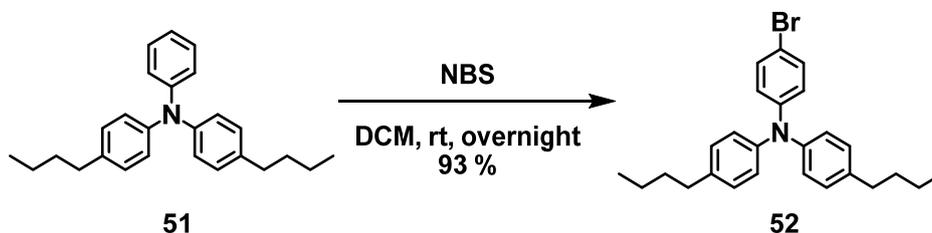
取一雙頸瓶，秤入中間體 **48** (2.1 g, 6 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入 80 mL 的無水四氫呋喃後，降溫至 -78°C 攪拌 20 分鐘。於 -78°C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 4.5 mL, 7.2 mmol) 並攪拌 20 分鐘。接著，打入三異丙基硼酸酯 ($\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$, 1.6 mL, 2.8 mmol) 回室溫攪拌隔夜。反應結束後，加入稀鹽酸至 $\text{PH}=3$ ，以乙酸乙酯及水萃，取有機層以進行減壓濃縮，以二氯甲烷及正戊烷再沉澱後過濾，得白色微綠片狀固體，化合物 **6** (1.55 g, 產率 81%)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.12 – 6.94 (m, 10H), 2.33 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.91, 148.24, 145.42, 144.60, 136.58, 134.47, 133.50, 132.27, 130.01, 129.80, 128.99, 125.60, 125.41, 124.43, 122.92, 121.67, 120.27, 119.79, 20.78.



4-butyl-N-(4-butylphenyl)-N-phenylaniline (51)

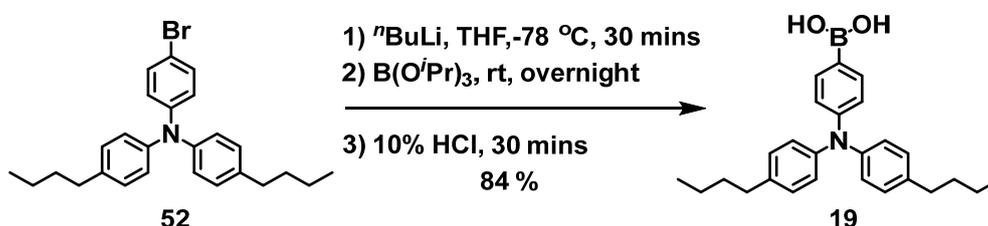
取一雙頸瓶，秤四氟硼酸三叔丁基膦 (TTBP • HBF₄[(^tBu)₃PH]BF₄, 230 mg, 0.79 mmol)及三(二亞苺基丙酮)二鈦 (Pd₂(dba)₃, 360 mg, 0.39 mmol)，架迴流裝置，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入 30 mL 的無水甲苯，室溫下攪拌 5 分鐘。接著將溶於 70 mL 的無水甲苯的化合物 49 (1.65mL, 18.1 mmol) 及化合物 50 (7.0mL, 39.7 mmol)緩緩打入反應瓶中，攪拌 30 分鐘後，加入叔丁醇鈉 (NaO^tBu, 5.22 g, 54.3 mmol)，107 °C 攪拌 40 小時。反應結束後，過三明治，蒐集濾液，以稀鹽酸、水及飽和食鹽水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (Hexane / DCM = 1:0 v / v – Hexane / DCM = 5:1 v / v)，即可得鵝黃色固體，化合物 51 (5.69 g, 產率 88%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.25-7.16 (m, 2H), 7.10-7.03 (m, 6H), 7.01-6.98 (m, 4H), 6.96-6.92 (m, 1H), 2.58-2.54 (m, 4H), 1.66-1.54 (m, 4H), 1.46-1.31 (m, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) 148.32, 145.57, 137.35, 129.08, 128.99, 124.31, 123.10, 121.71, 35.03, 33.66, 22.41, 13.96.



4-bromo-N,N-bis(4-butylphenyl)aniline (52)

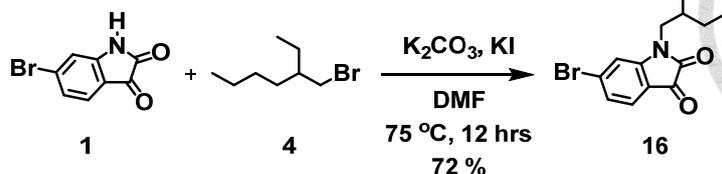
取一雙頸瓶，秤化合物 51 (5.69 g, 15.9 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣，通入氫氣後，打入 70 mL 二氯甲烷，降溫至 0 °C 攪拌 15 分鐘。接著把 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS, 4.4 g, 24.8 mmol)溶於 75 mL 二氯甲烷後，打入反應瓶中，

回室溫反應隔夜。反應結束後，過三明治，蒐集濾液，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析(Hexane / DCM = 1:0 v / v – Hexane / DCM = 5:1 v / v)，即可得微白透明液體，化合物 **52** (6.43 g, 產率 93%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29-7.27(m, 2H), 7.14-7.02 (m, 4H), 6.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 6.92-6.86 (m, 2H), 2.62-2.51 (m, 4H), 1.67-1.51 (m, 4H), 1.32-1.42 (m, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 147.46, 145.04, 137.98, 131.90, 129.25, 124.54, 124.03, 113.62, 35.03, 33.63, 22.40, 13.95.



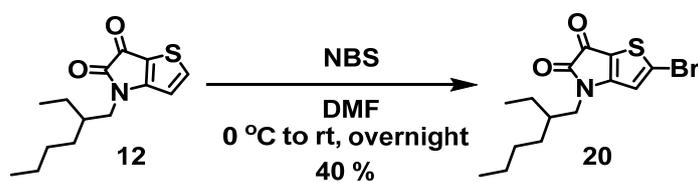
(4-(bis(4-butylphenyl)amino)phenyl)boronic acid (**19**)

取一雙頸瓶，秤入中間體 **52** (1 g, 2.3 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氫氣後，打入 34 mL 的無水四氫呋喃後，降溫至 -78 °C 攪拌 20 分鐘。於 -78 °C 的環境下緩慢滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 2.0 mL, 2.8 mmol) 並攪拌 20 分鐘。接著，打入三異丙基硼酸酯 (B(OⁱPr)₃, 0.7 mL, 2.8 mmol) 回室溫攪拌隔夜。反應結束後，加入稀鹽酸至 PH=3，以乙酸乙酯及水萃取，取有機層以進行減壓濃縮，以三明治 (Hexane / Acetone = 1:0 v / v – Hexane / Acetone = 3:1 v / v) 純化，即可得微綠膠狀固體，化合物 **19** (776 mg, 產率 84%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.78 (s, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.49 (s, 2H), 2.55-2.54 (m, 4H), 1.59-1.49 (m, 4H), 1.37-1.24 (m, 4H), 0.95-0.86 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 149.31, 144.66, 137.47, 136.96, 135.31, 129.32, 124.62, 124.10, 122.49, 121.89, 120.04, 116.22, 34.13, 33.15, 21.81, 13.90.



6-bromo-1-(2-ethylhexyl)indoline-2,3-dione (**16**)

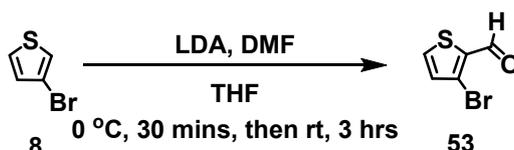
取一雙頸瓶，秤 6-溴靛紅 (6-bromoisatin, 660 mg, 2.9 mmol)、碳酸鉀 (K_2CO_3 , 1.2 g, 8.8 mmol) 及碘化鉀 (KI, 243 mg, 1.5 mmol)，架上迴流管，利用高真空系統抽去瓶內空氣並通入氬氣後，打入二甲基甲醯胺 (DMF, 60 mL) 及 2-乙基己基溴 (2-ethylhexyl bromide, 0.6 mL, 3.3 mmol)，75 °C 反應 12 小時。反應結束後，以乙酸乙酯及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM/Hexane = 1:2 v/v – DCM/Hexane = 1:1 v/v)，即可得橘紅色油狀液體，化合物 **16** (704 mg, 產率 72%)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.30-7.22 (m, 1H), 7.03 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 3.65 -3.51 (m, 2H), 1.79 (m, 1H), 1.43 -1.22 (m, 8H), 0.98- 0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 182.29, 158.31, 152.28, 133.46, 126.78, 126.31, 116.29, 113.97, 44.57, 37.25, 30.49, 28.45, 23.90, 22.97, 13.97, 10.46.



2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (**20**)

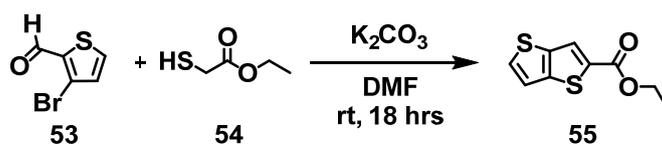
取一雙頸瓶，利用高真空系統抽去瓶內空氣，通入氬氣後，加入化合物 **12** (3.6 g, 9.9 mmol) 並打入 15 mL 二甲基甲醯胺，降溫至 0 °C 攪拌 15 分鐘。接著把 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS, 4.4 g, 24.8 mmol) 溶於 15 mL 二甲基甲醯胺後，打入反應瓶中，回室溫反應隔夜。反應結束後，以乙酸乙酯及水萃取，取有機層以無水硫酸鎂除水後進行減壓濃縮，以濕填方式進行管柱層析 (DCM/Hexane = 1:1 v/v)，即

可得橘紅色油狀液體，化合物 **20** (1.4 g, 產率 40%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.82 (s, 1H), 3.50 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.70 (m, 1H), 1.32 (m, 8H), 0.91 (m, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.14, 164.29, 160.56, 135.12, 116.75, 111.02, 46.03, 38.15, 30.25, 28.35, 23.65, 22.83, 13.86, 10.33.



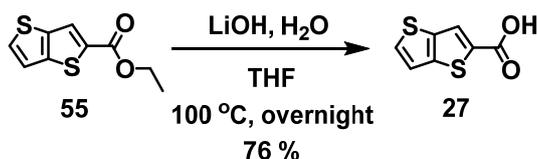
3-bromothiophene-2-carbaldehyde (**53**)

取一雙頸瓶，架上加藥漏斗後，利用高真空系統抽去瓶內空氣，烤瓶後通入氬氣。在冰浴下加入預先除水的二異丙胺 (Diisopropylamine, 16.7 g, 23.1 mL, 165 mmol) 並打入 270 mL 的無水四氫呋喃，接著緩緩滴入正丁基鋰試劑 (1.6 M, 2.0 mL, 2.8 mmol) 並於 0 °C 攪拌 30 分鐘，再回室溫攪拌 30 分鐘後，於 0 °C 攪拌 20 分鐘。製備完成二異丙基氨基鋰後，將 3-溴噻吩 (3-Bromothiophene, 24.45 g, 14.1 mL, 150 mmol) 緩緩滴入反應瓶中，並於 0 °C 攪拌 30 分鐘，加入無水二甲基甲醯胺 (DMF, 10.96 g, 11.6 mL, 150 mmol) 後，於室溫攪拌 3 小時。反應完成後，以乙酸乙酯 (EA) 及飽和氯化銨水溶液萃取三次後，收有機層，再以稀鹽酸萃取一次，將有機層進行減壓濃縮，得微黃色液體，化合物 **53**，接著直接往下一步進行。



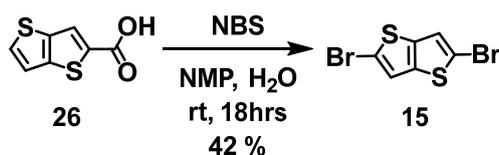
ethyl thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylate (**55**)

取一單頸瓶，加入化合物 **53** (150 mmol) 及 225 mL 二甲基甲醯胺後，分三次緩慢加入碳酸鉀 (K_2CO_3 , 29 g, 210 mmol) 及化合物 **54** (Ethyl 2-mercaptoacetate, 16.4 mL, 18 g, 150 mmol)，接上氮氣球，室溫下攪拌 18 小時。反應完成後，加入 650 mL 的水，以乙醚萃取三次後，有機層再以飽和食鹽水萃取一次，將有機層進行減壓濃縮，得微紅棕液體，化合物 **55** (18.7 g, 兩步產率 59%)，接著直接往下一步進行。



thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (**27**)

取一單頸，配氫氧化鋰 (LiOH, 7.5 g, 177 mmol) 及 177 mL 的水，加入溶於 177 mL 四氫呋喃的化合物 **55** (18.7 g, 88 mmol) 後，架迴流管，100 °C 攪拌隔夜。反應完成後，將反應瓶抽乾，冰浴下滴入 225 mL 稀鹽酸，攪拌 20 分鐘。以布氏漏斗抽氣過濾，己烷沖洗固體數次，得米白色固體，化合物 **27** (12.3 g, 產率 76%)。
 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.11 (s, 1H), 7.92 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 163.40, 143.24, 138.58, 135.65, 132.96, 126.10, 120.30.



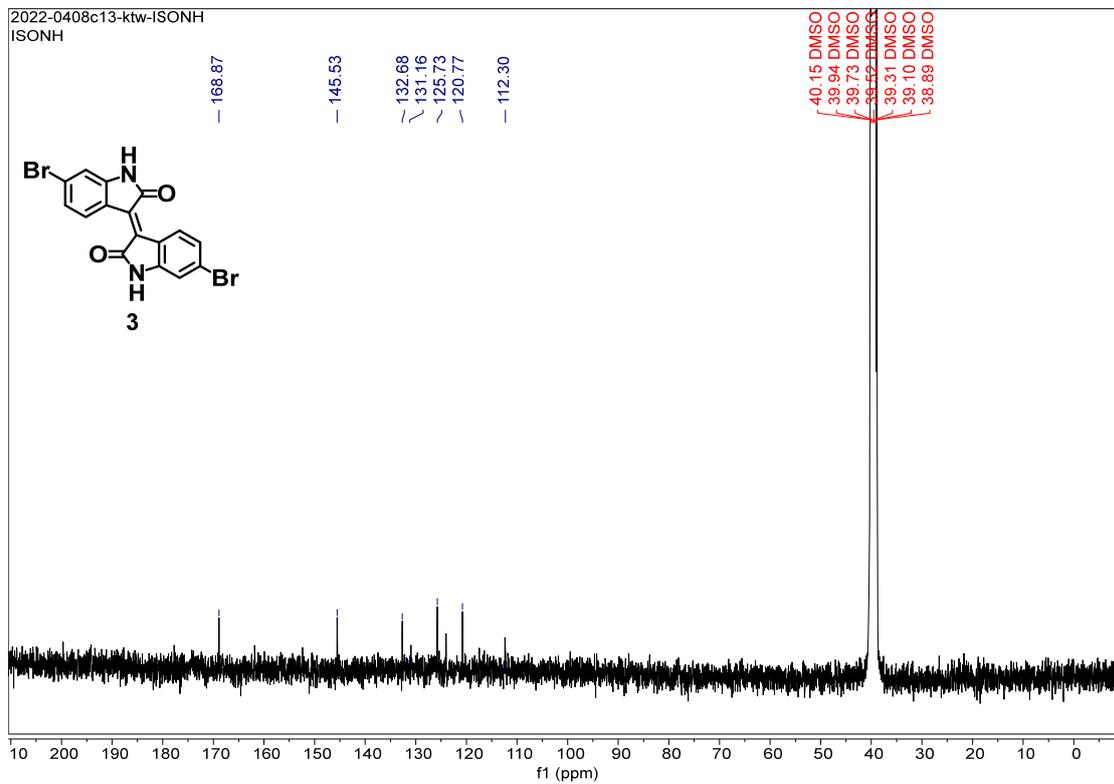
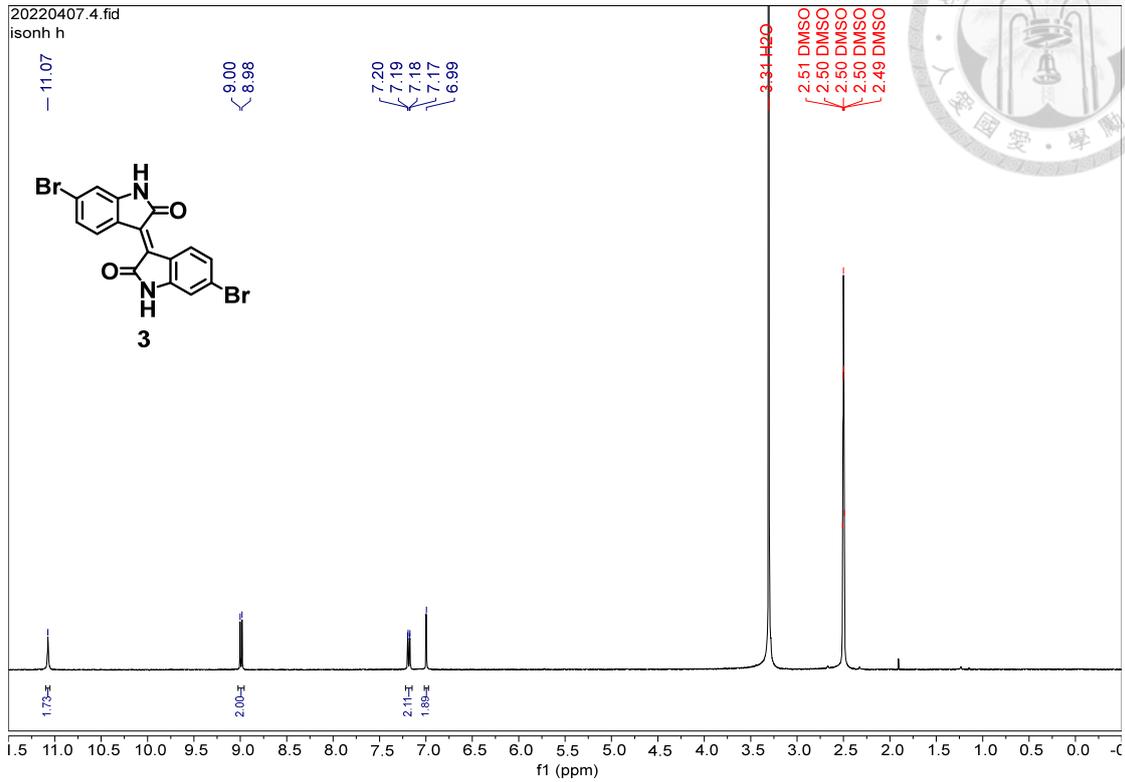
2,5-dibromothieno[3,2-*b*]thiophene (15)

取一雙頸瓶，秤入化合物 **26** (500 mg, 2.8 mmol)，利用高真空系統抽去瓶內空氣，通入氫氣後，加入 20 mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)。接著，冰浴下緩緩加入溶於 10 mL N-甲基吡咯烷酮的 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS, 1.15 g, 6.4 mmol) 及 3 mL 的去離子水，回室溫反應 18 小時。反應完成後，倒入水中，過濾蒐集固體。將固體以二氯甲烷溶之，以水萃取，有機層進行減壓將溶劑移除。以己烷濕填方式進行管柱層析，即可得白色固體，化合物 **15** (341 mg, 產率 42%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (s, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 138.24, 121.69, 113.61.

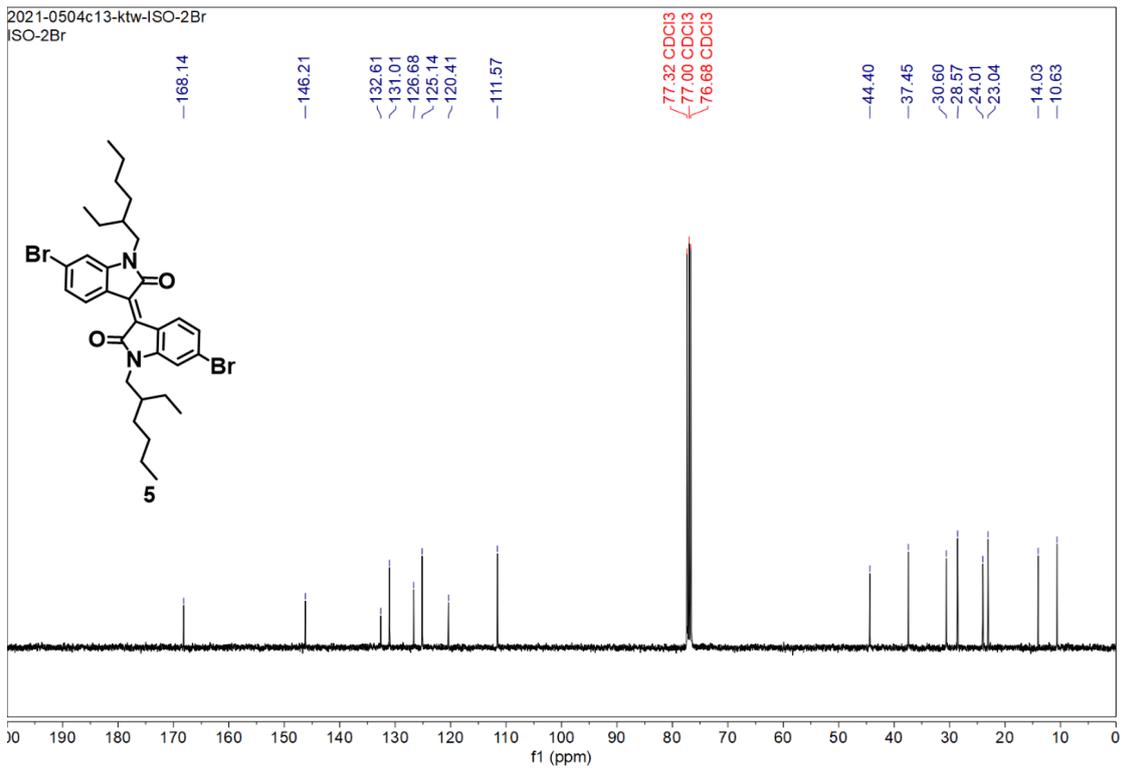
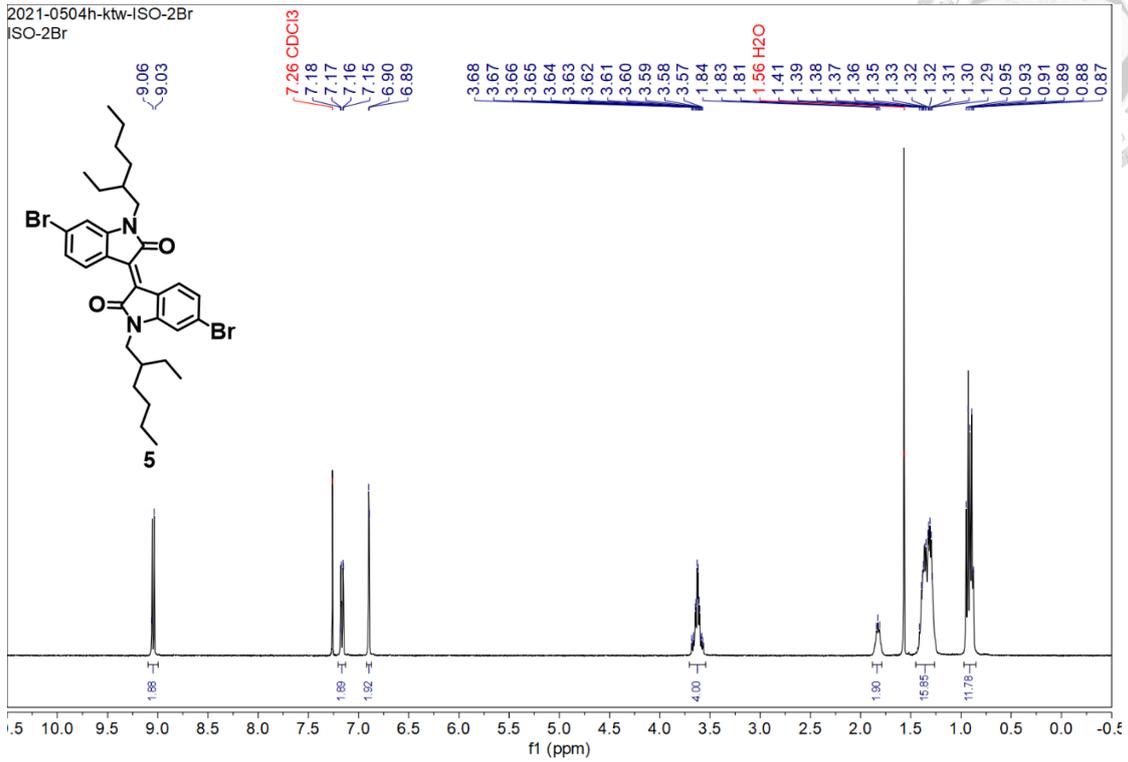


附錄甲 ^1H and ^{13}C Spectra

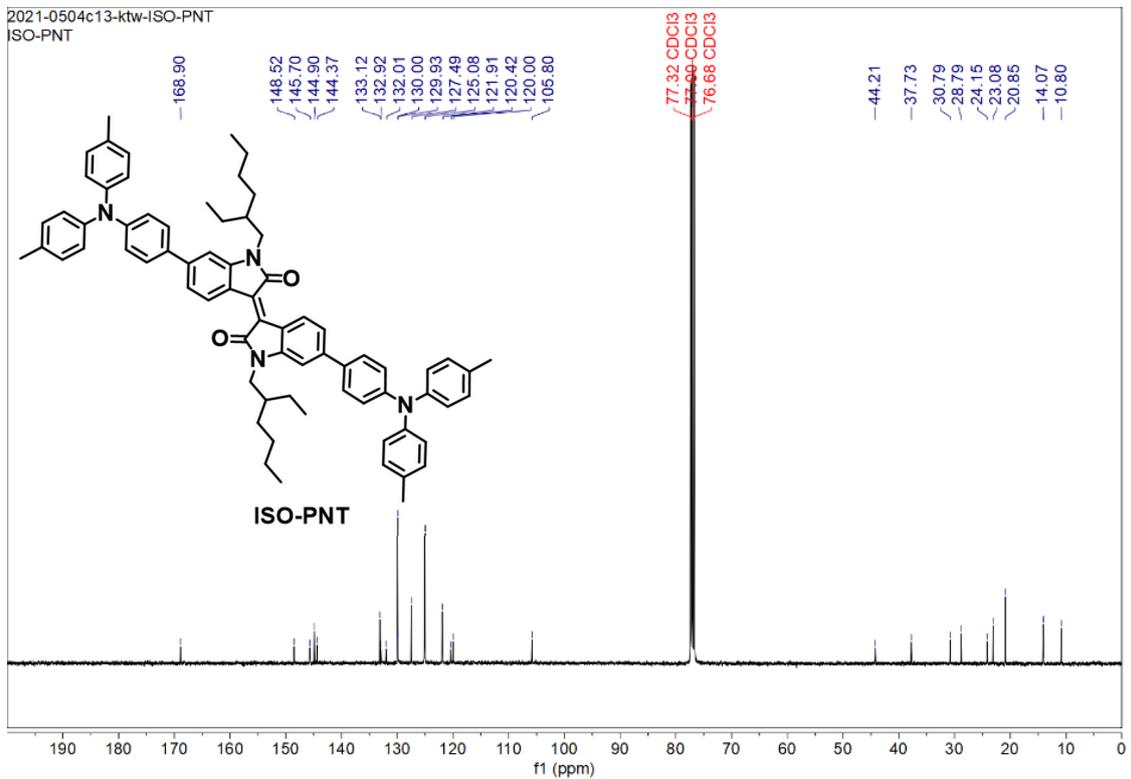
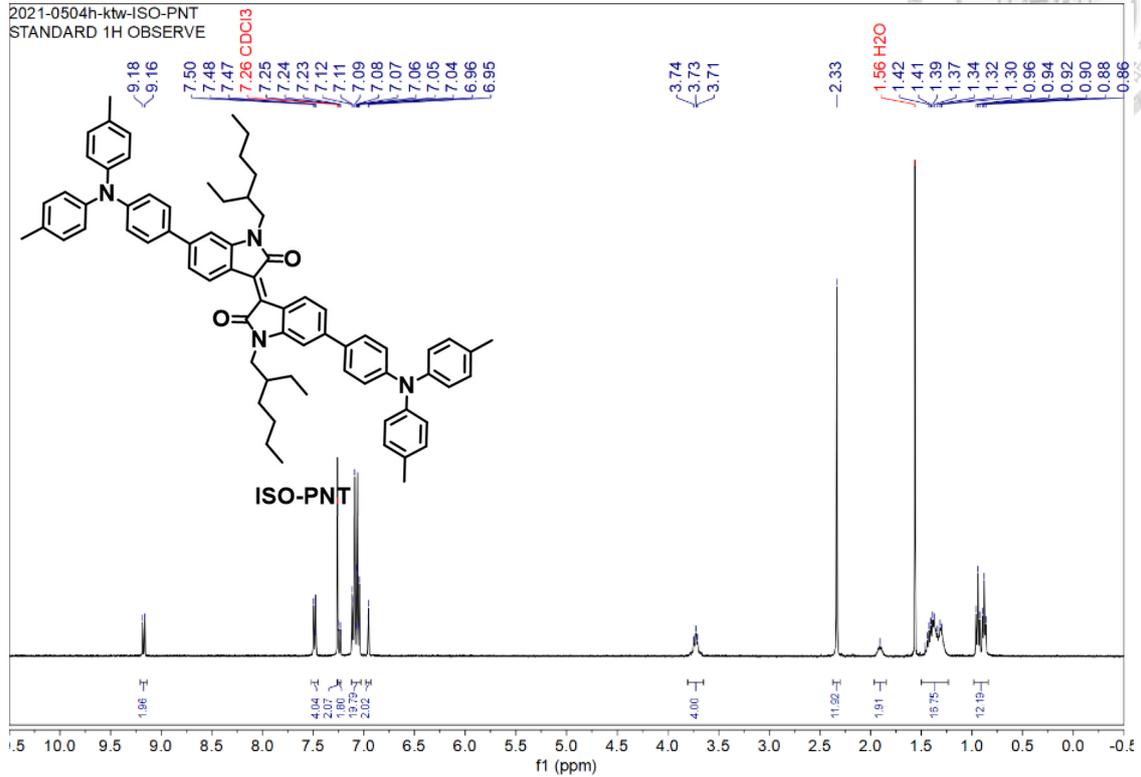
(E)-6,6'-dibromo-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (3)



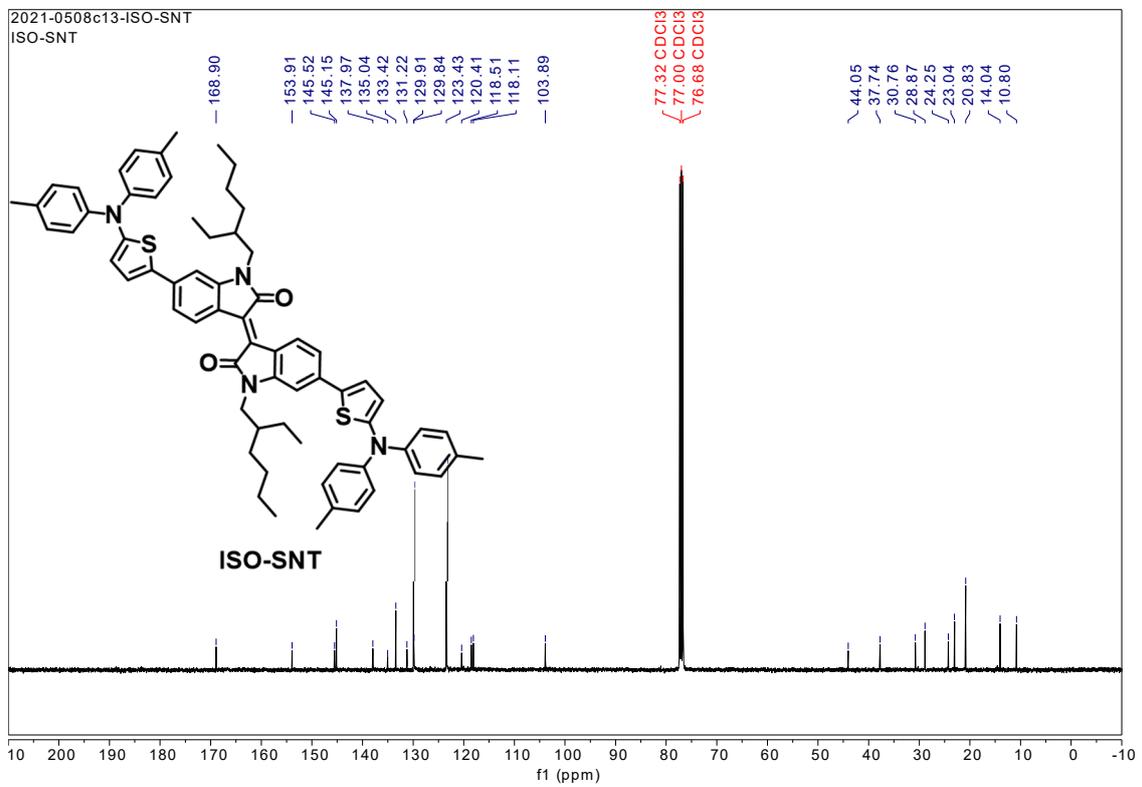
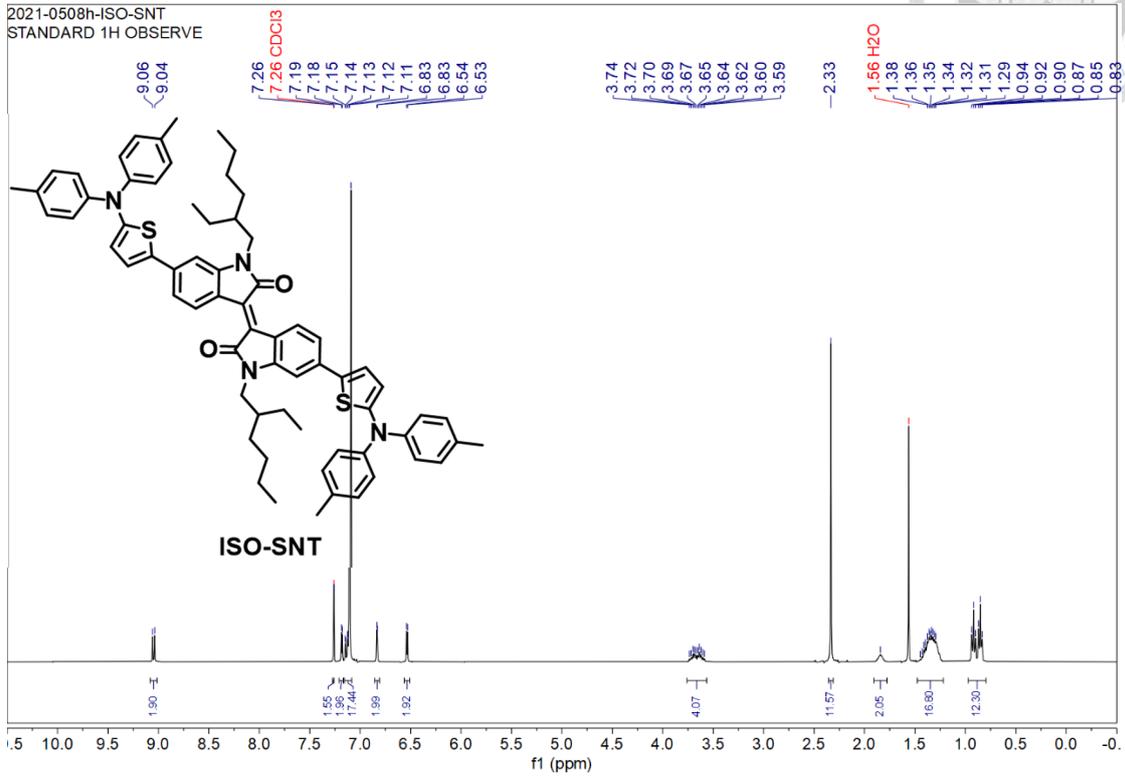
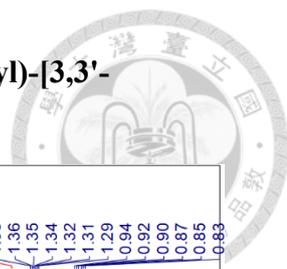
(E)-6,6'-dibromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (5)



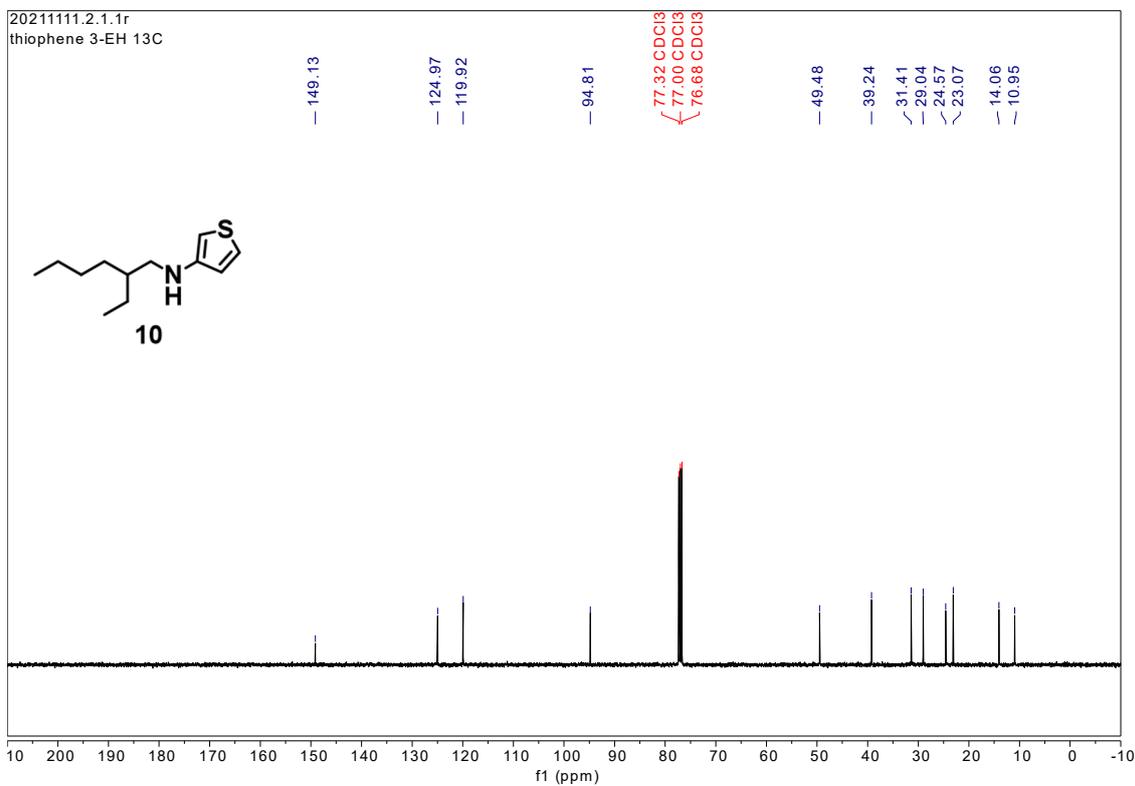
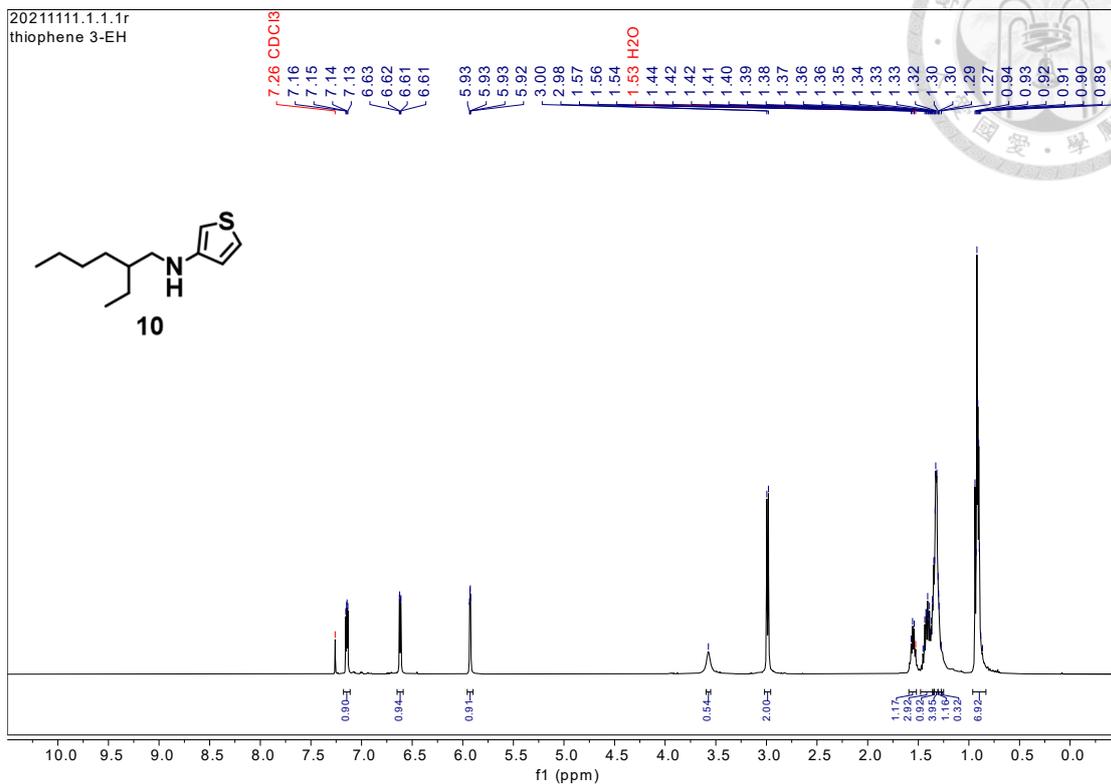
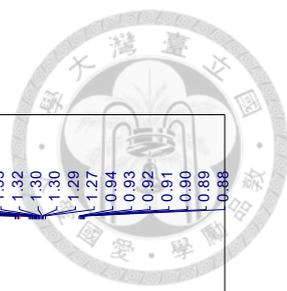
(E)-6,6'-bis(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (ISO-PNT)



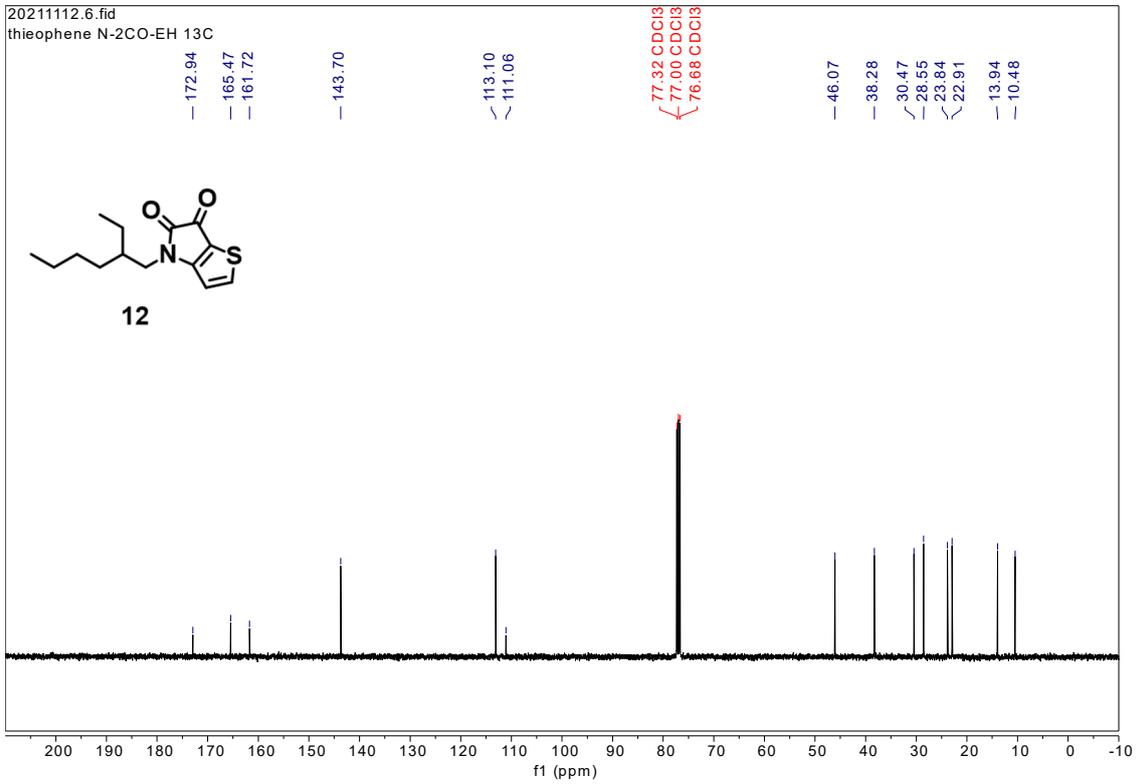
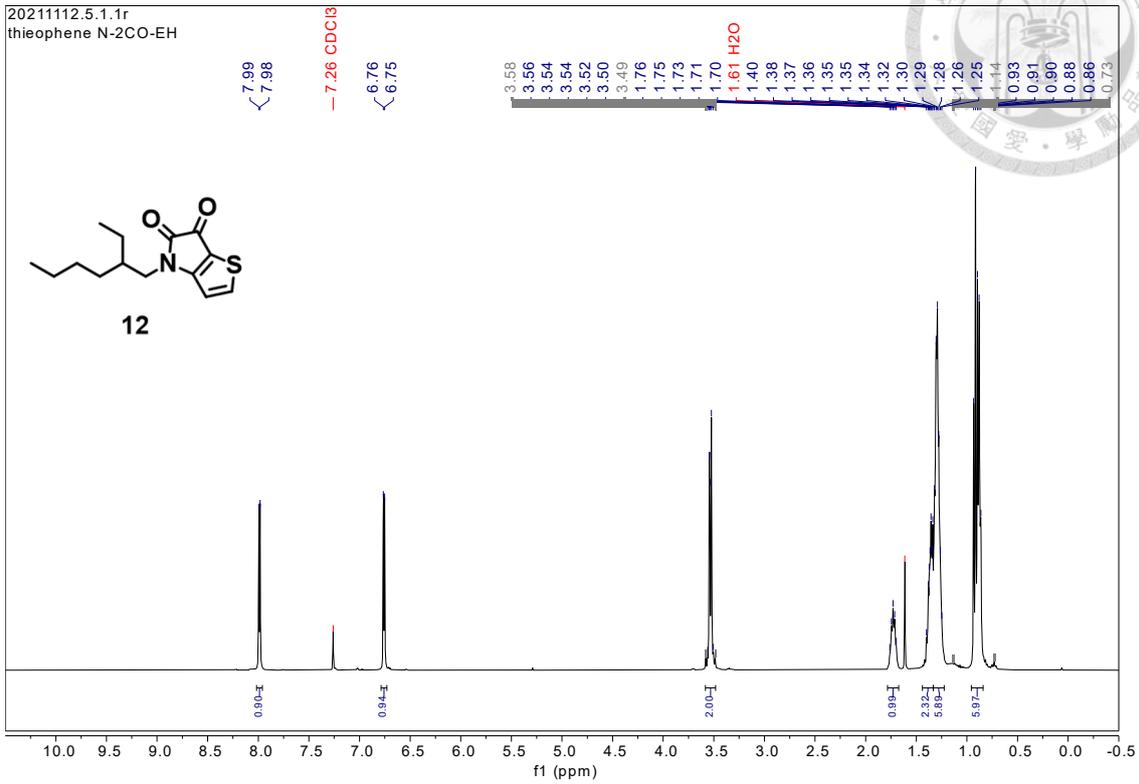
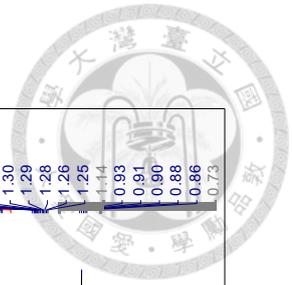
(E)-6,6'-bis(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolylidene]-2,2'-dione (ISO-SNT)



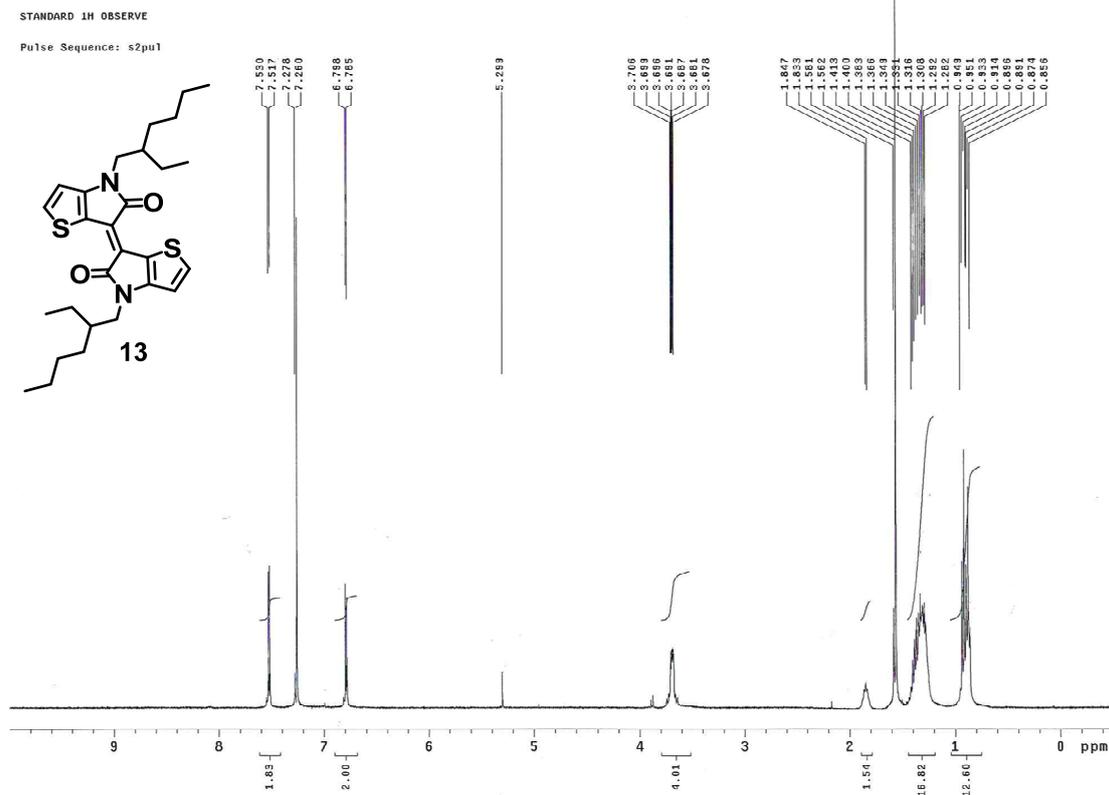
N-(2-ethylhexyl)thiophen-3-amine (10)



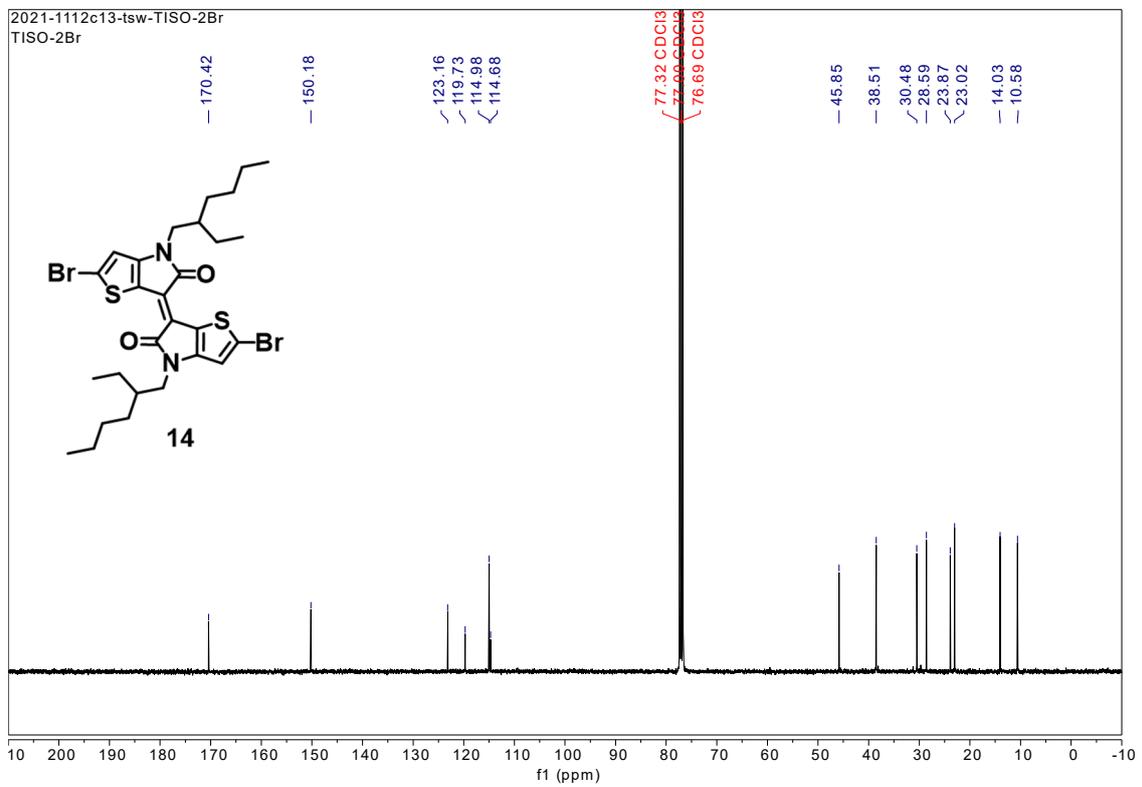
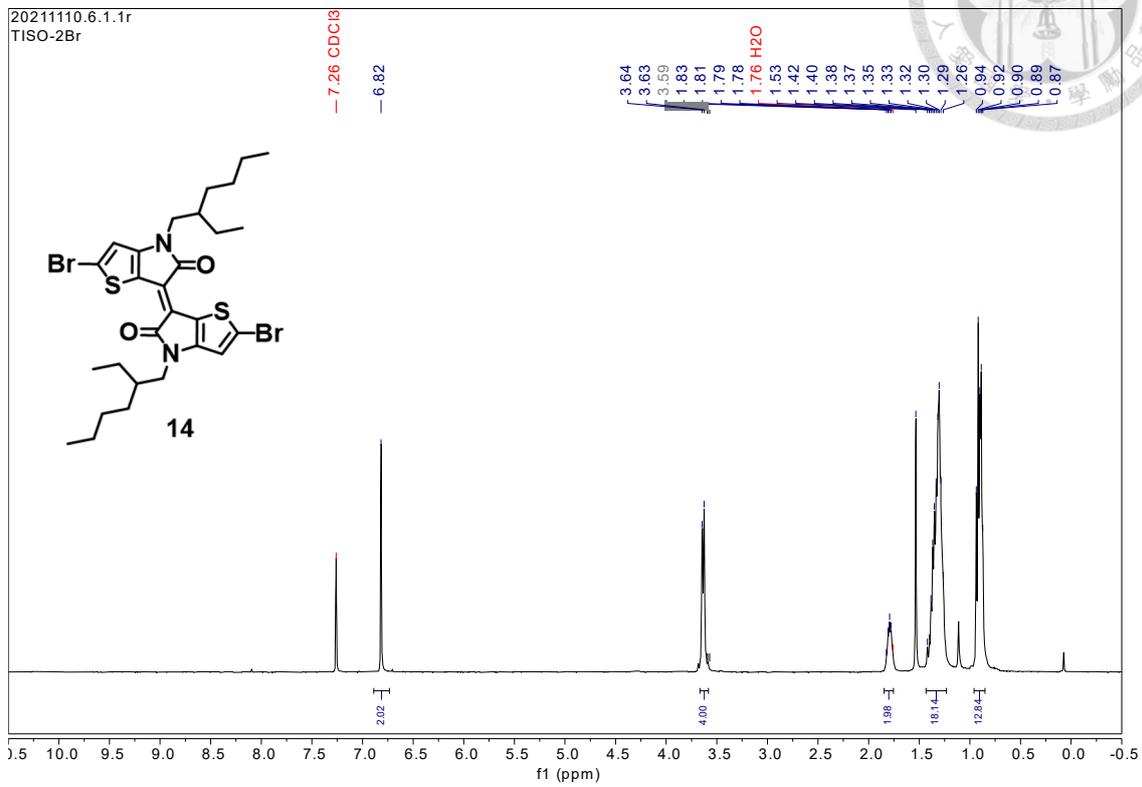
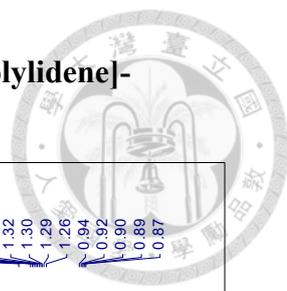
4-(2-ethylhexyl)-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5,6-dione (12)



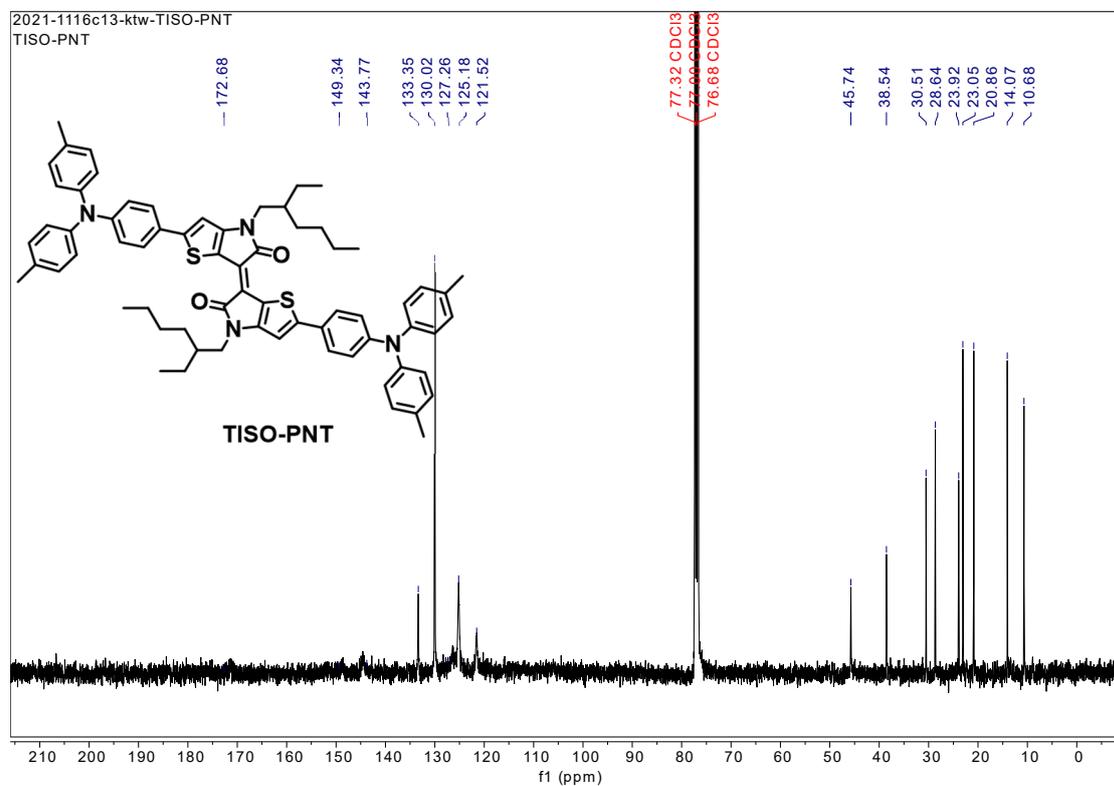
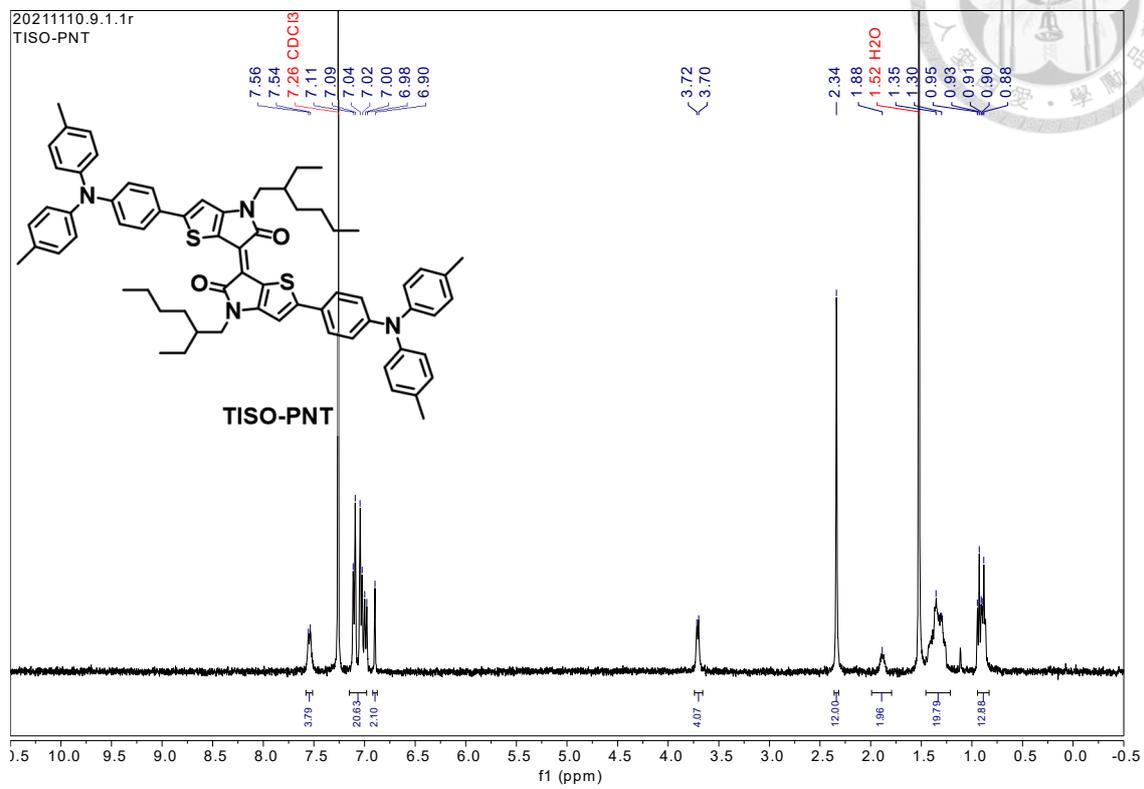
(E)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-5,5'(4*H*,4'*H*)-dione (13)



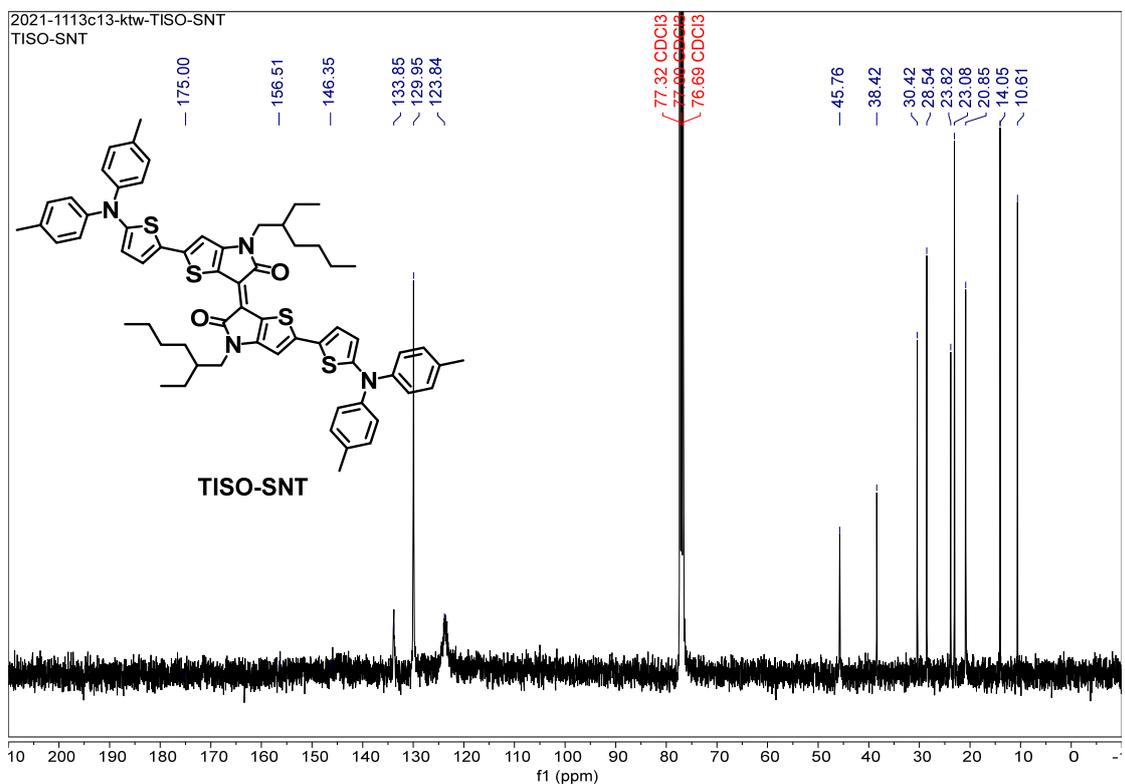
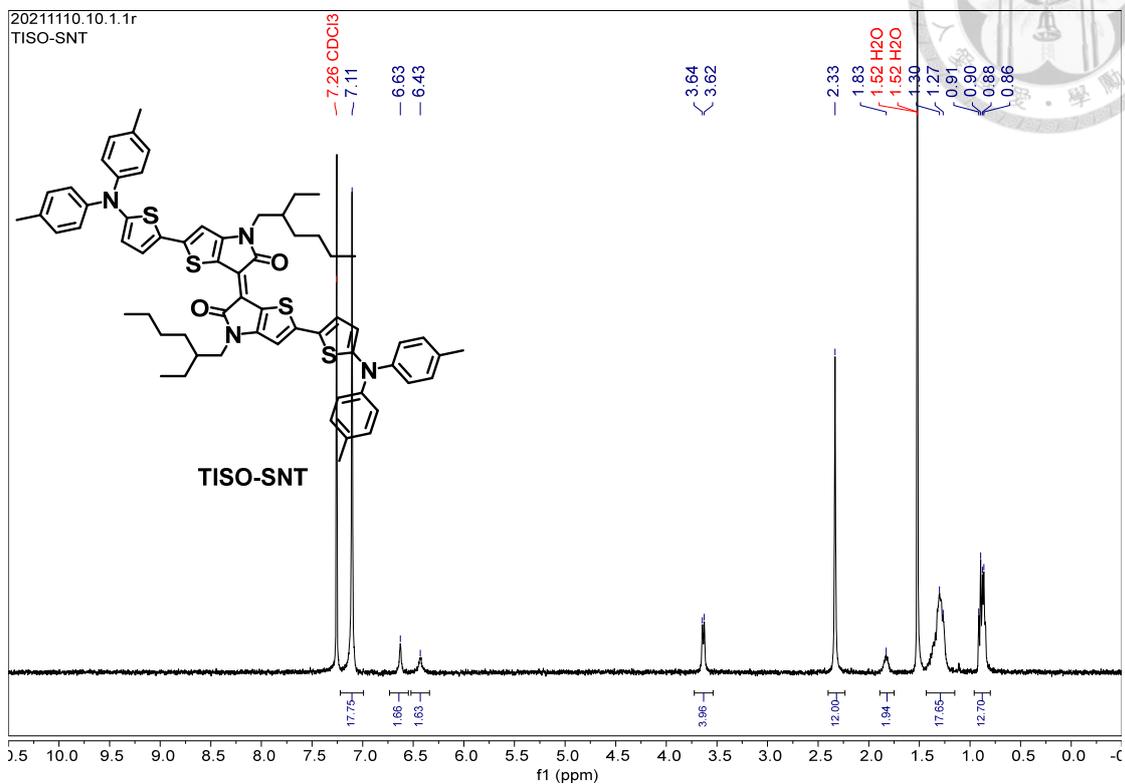
(E)-2,2'-dibromo-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]-pyrrolylidene]-5,5'-(4*H*,4'*H*)-dione (14)



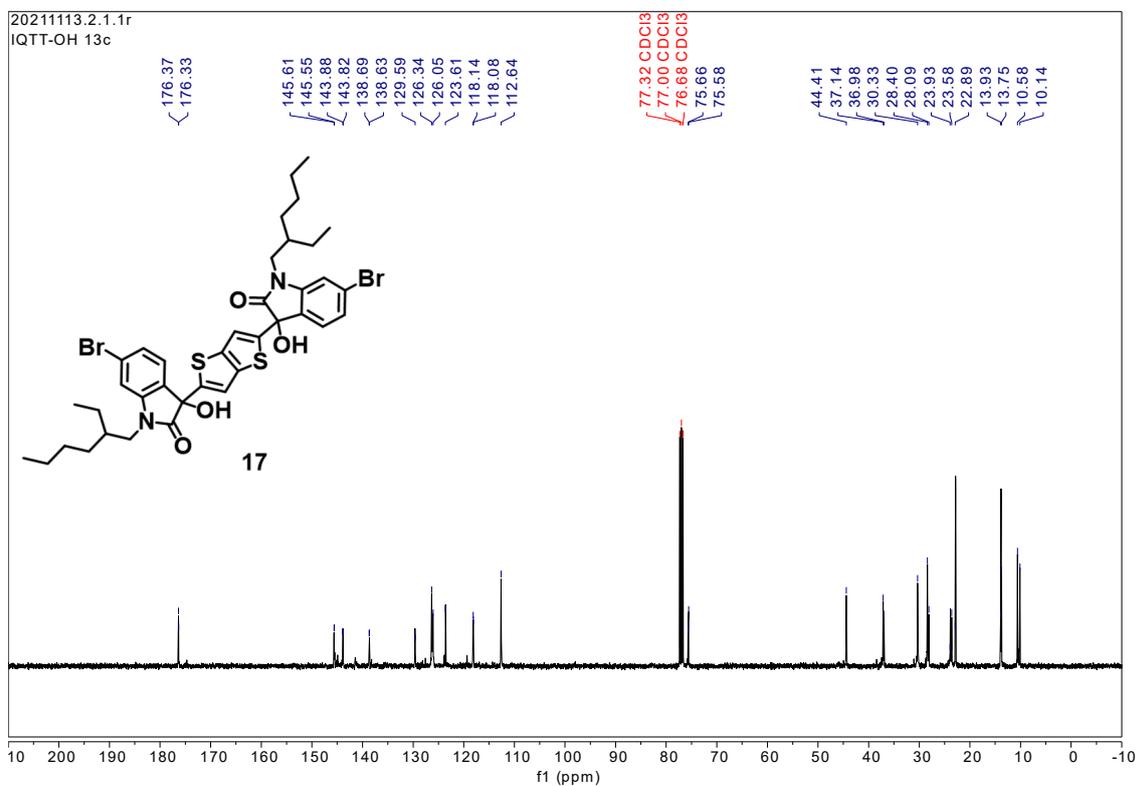
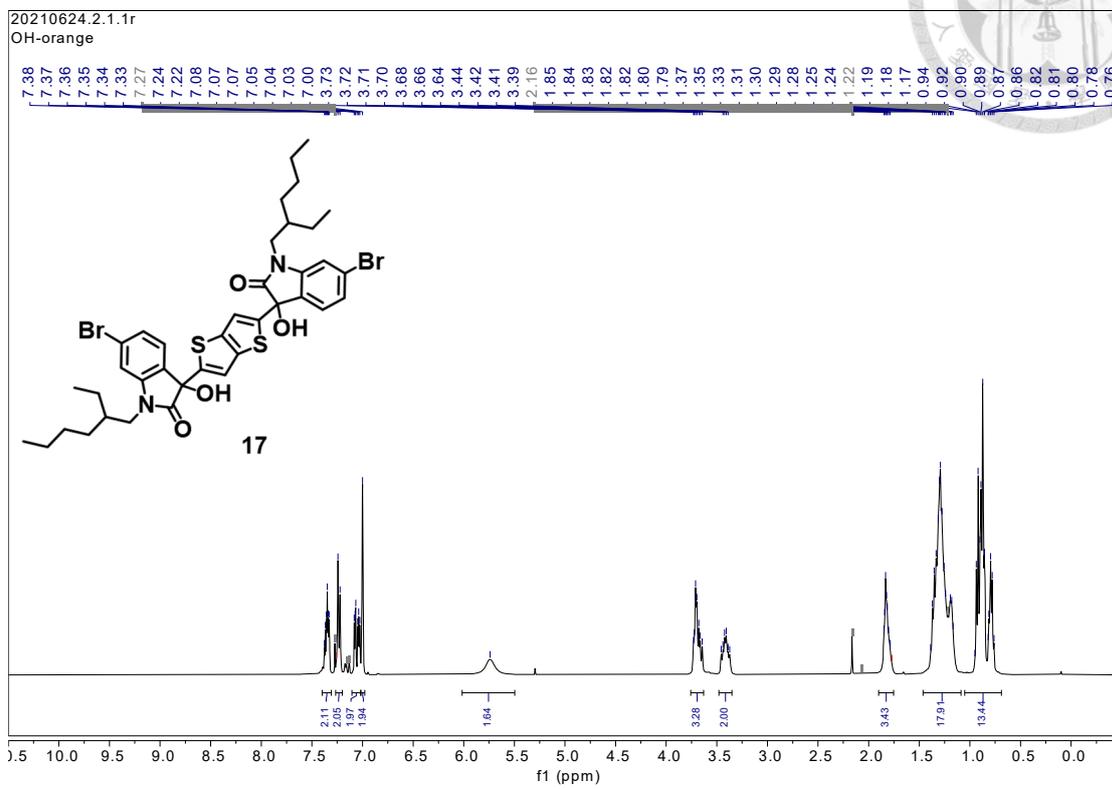
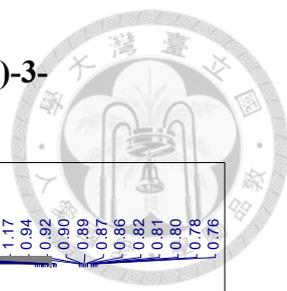
(E)-2,2'-bis(4-(di-p-tolylamino)phenyl)-4,4'-bis(2-ethylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-b]pyrrolylidene]-5,5'(4H,4'H)-dione (TISO-PNT)



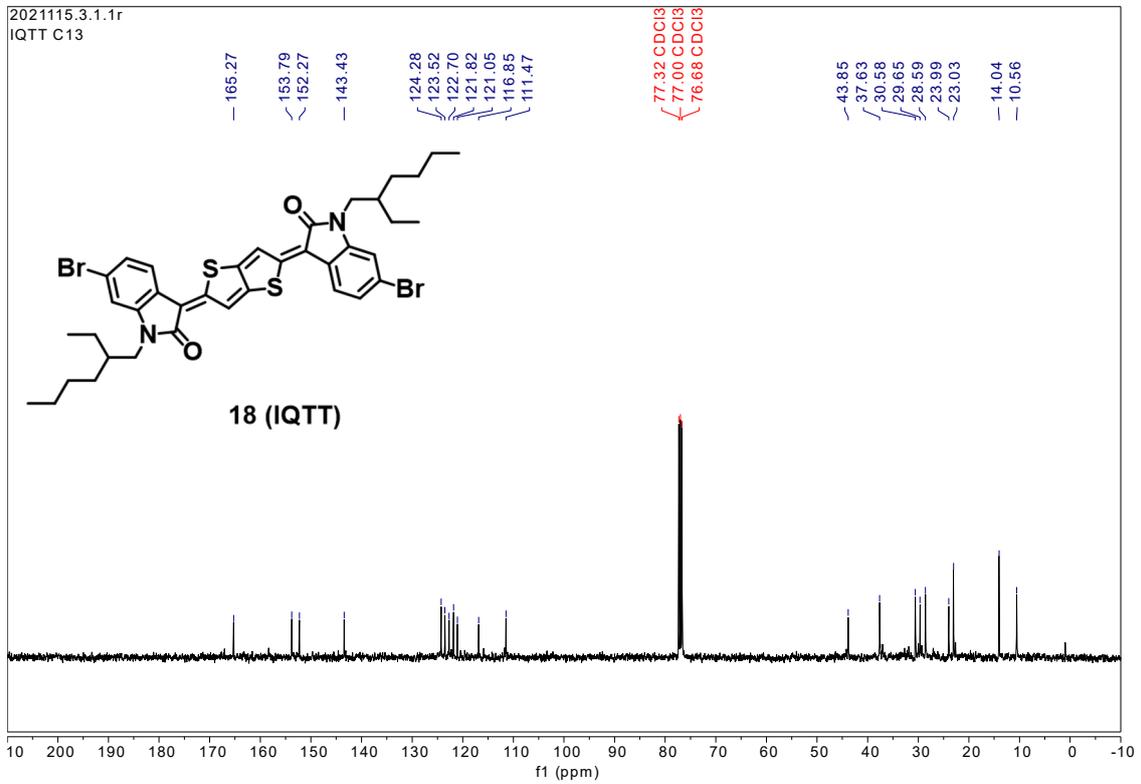
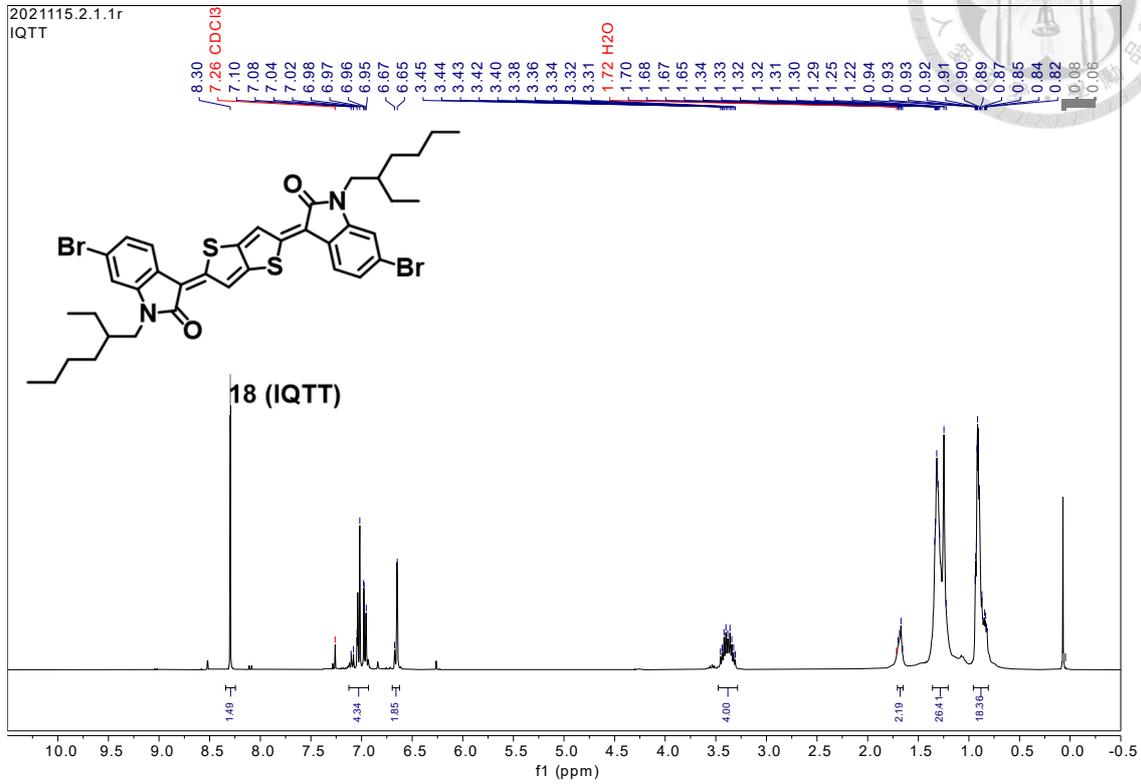
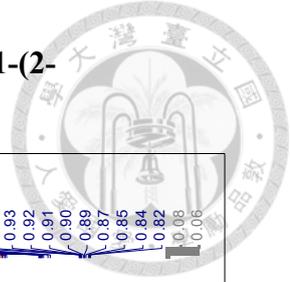
(E)-2,2'-bis(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-4-(2-ethylhexyl)-4'-(2-methylhexyl)-[6,6'-bithieno[3,2-*b*]pyrrolylidene]-5,5'(4*H*,4'*H*)-dione (TISO-SNT)



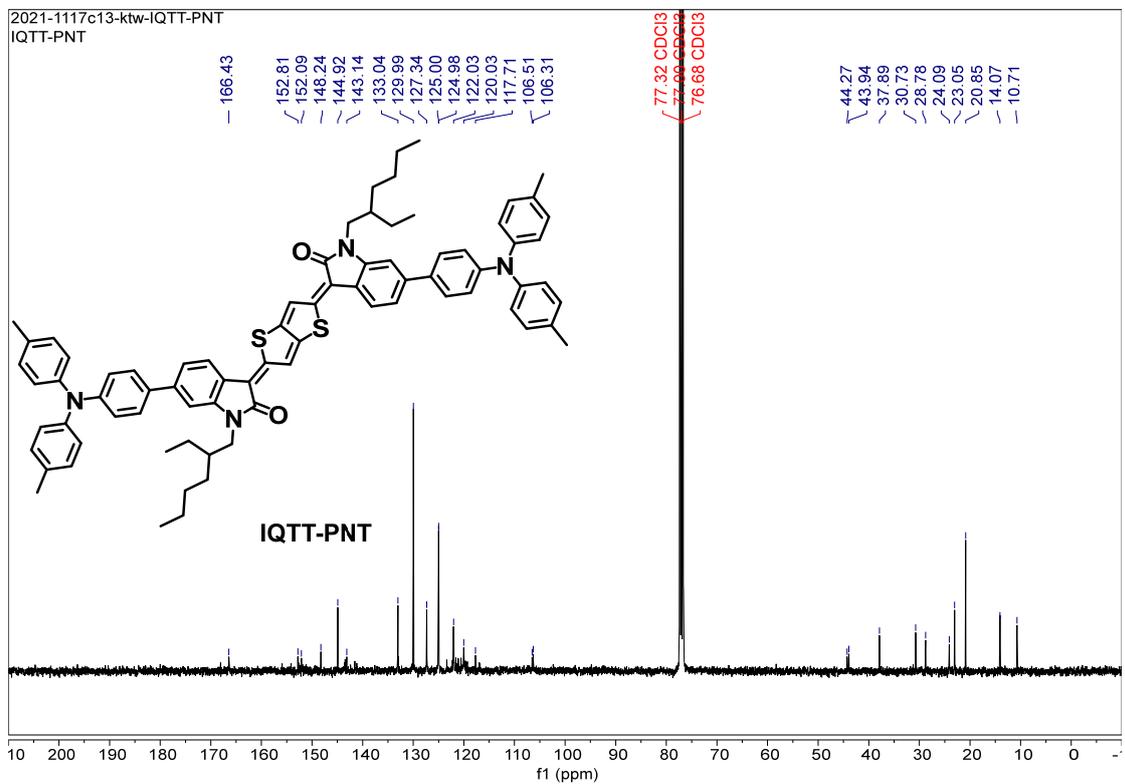
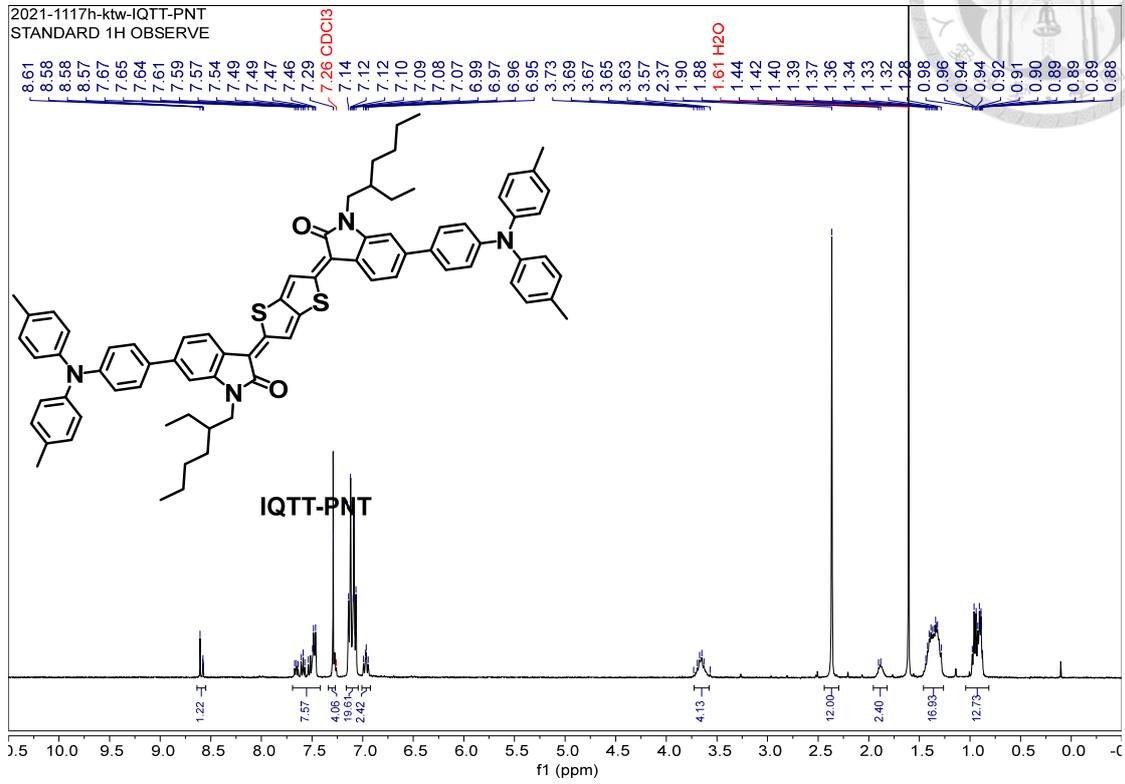
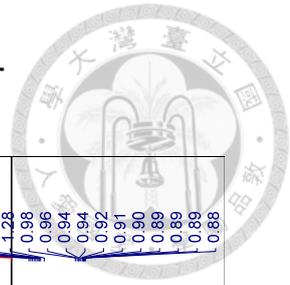
3,3'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)-3-hydroxyindolin-2-one) (17)



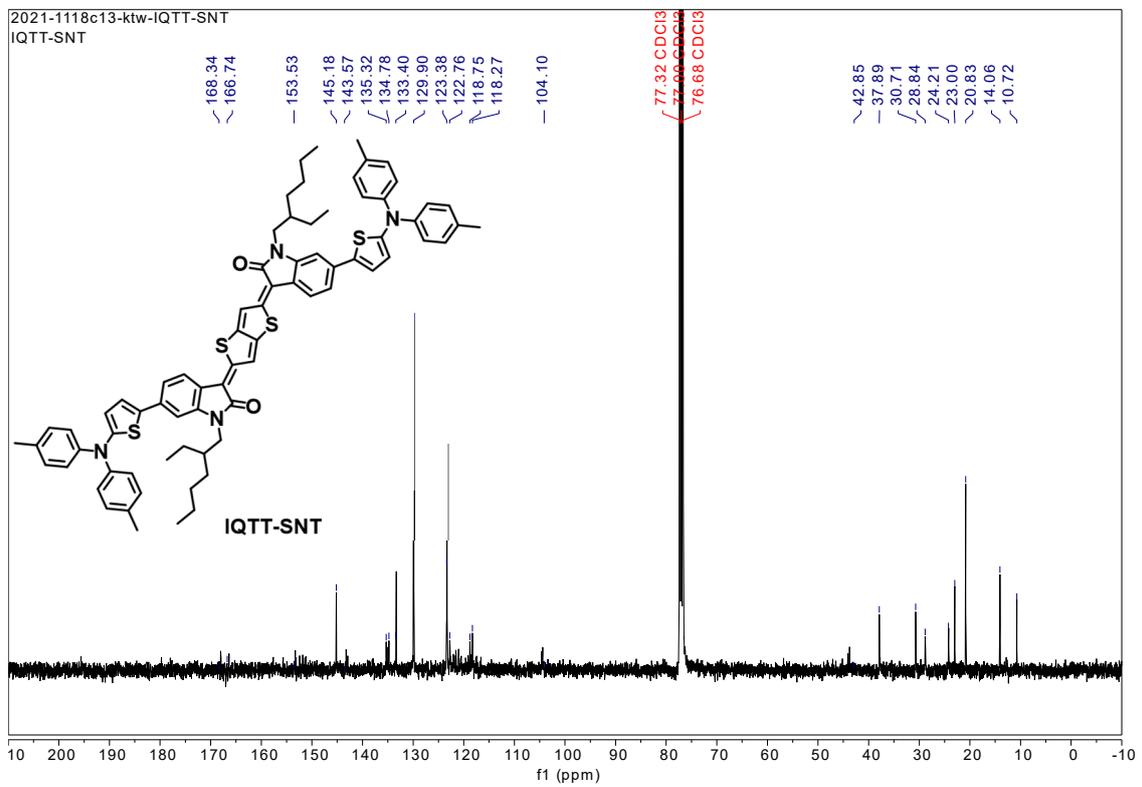
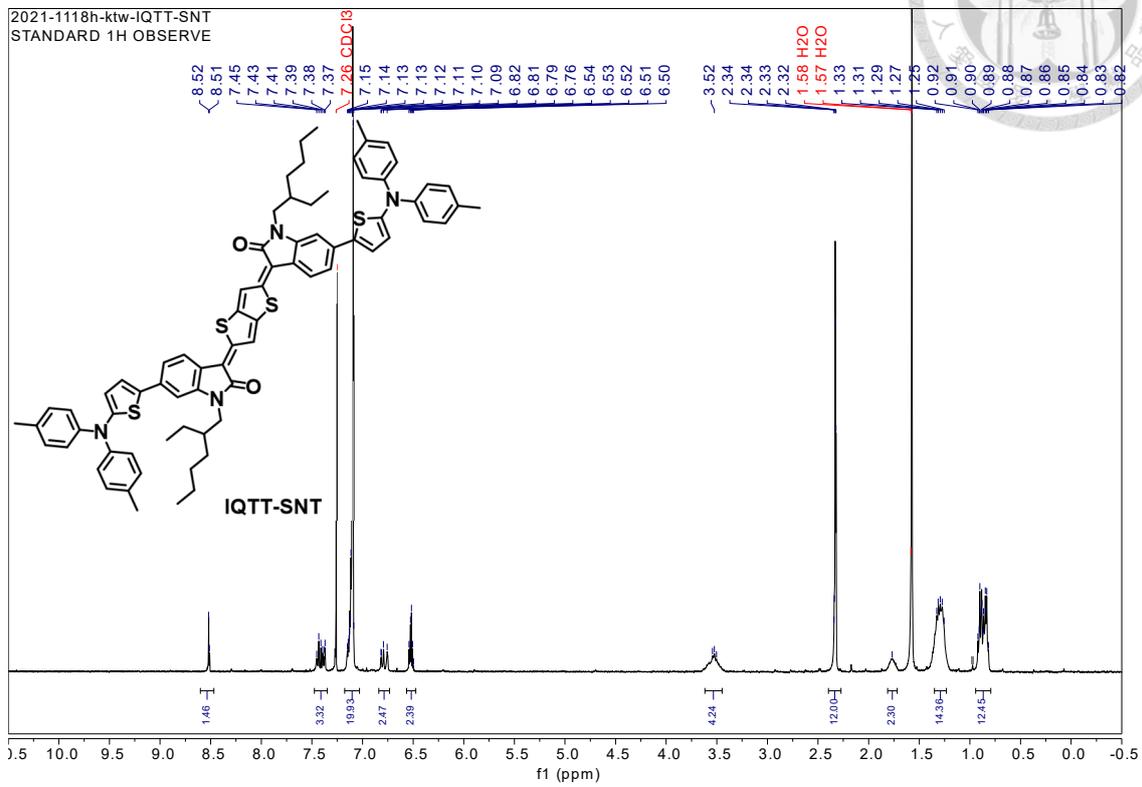
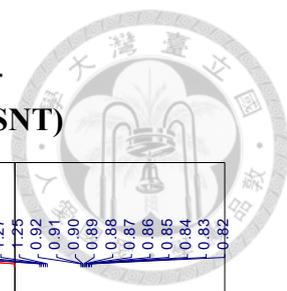
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-bromo-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (18) (IQT)



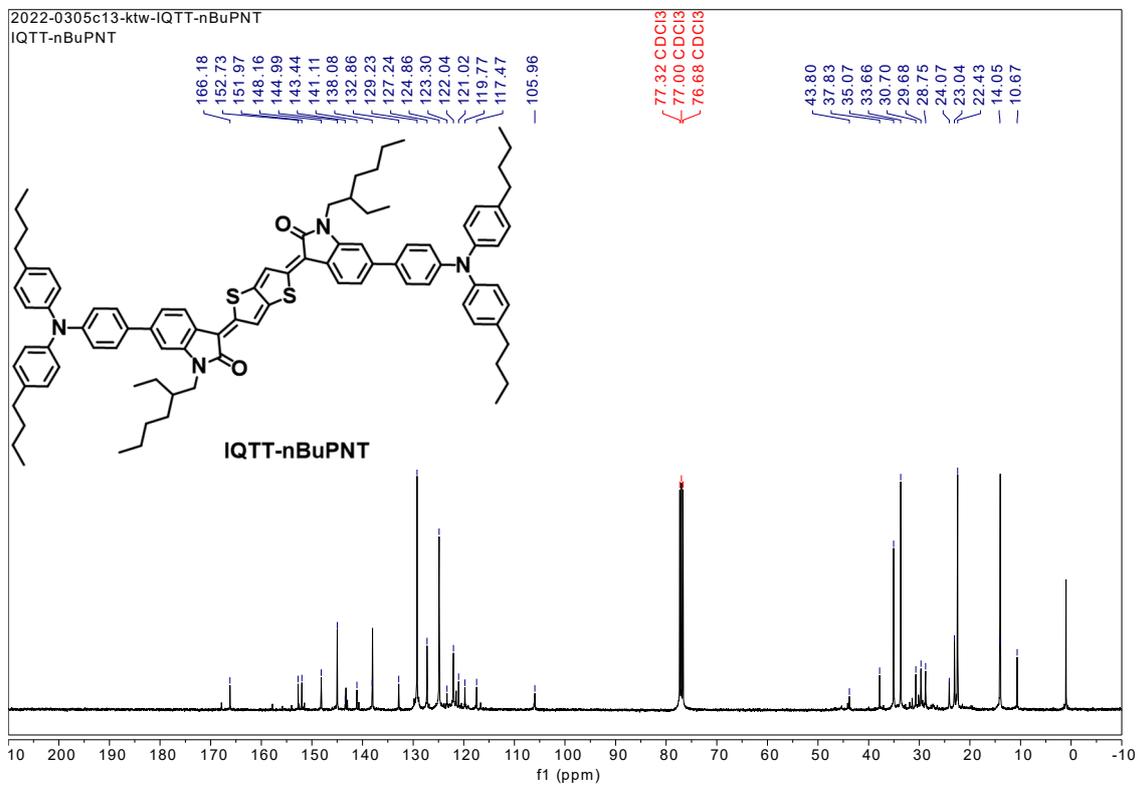
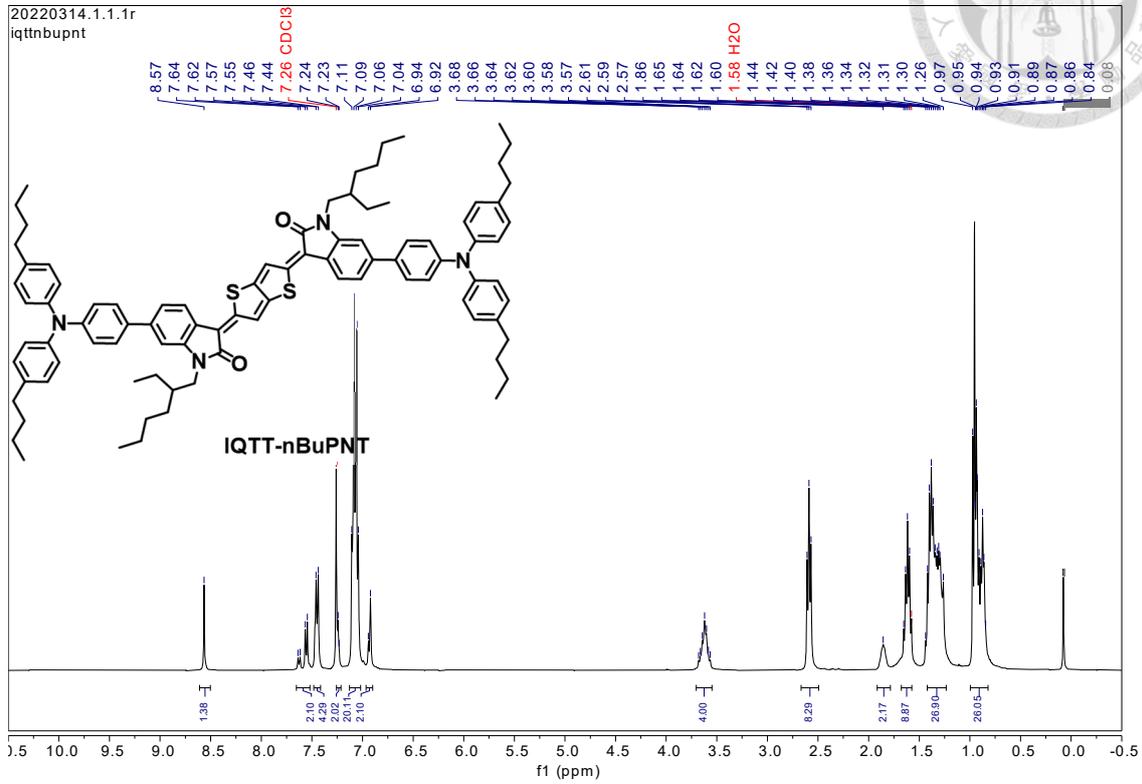
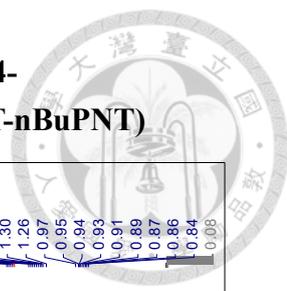
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-PNT)



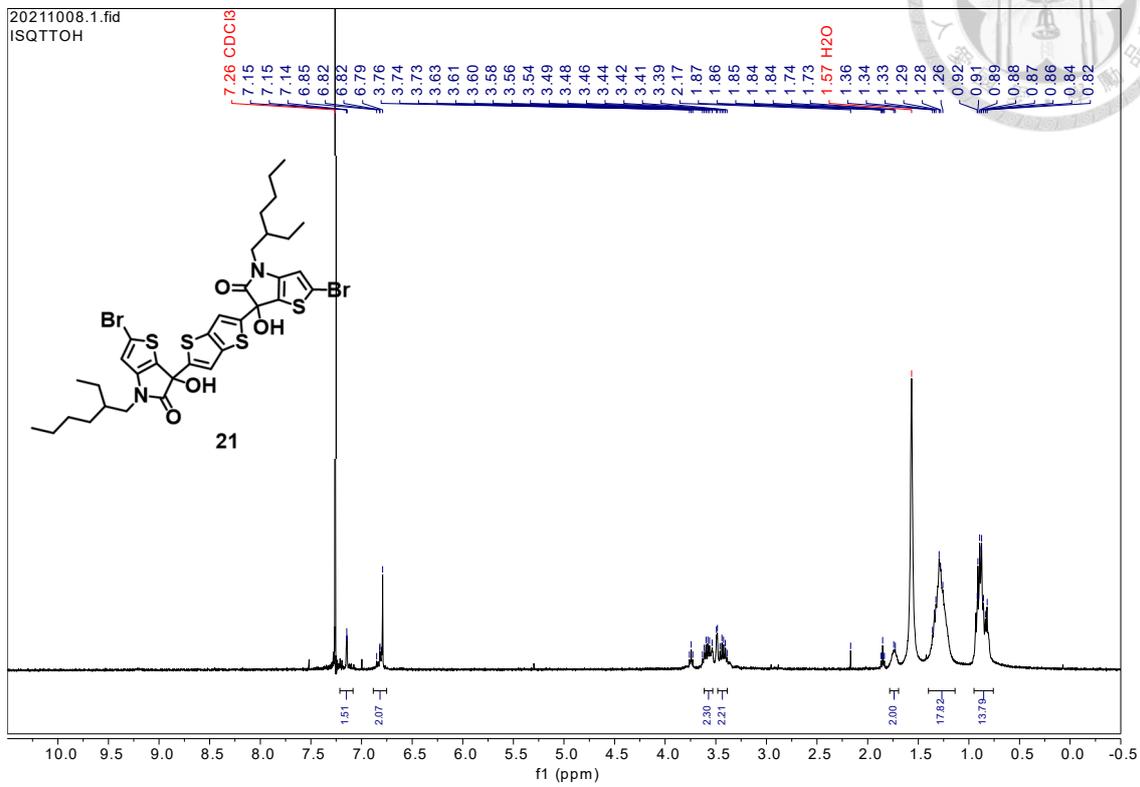
(3*E*,3'*E*)-3,3'-(thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-(5-(di-*p*-tolylamino)thiophen-2-yl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-SNT)



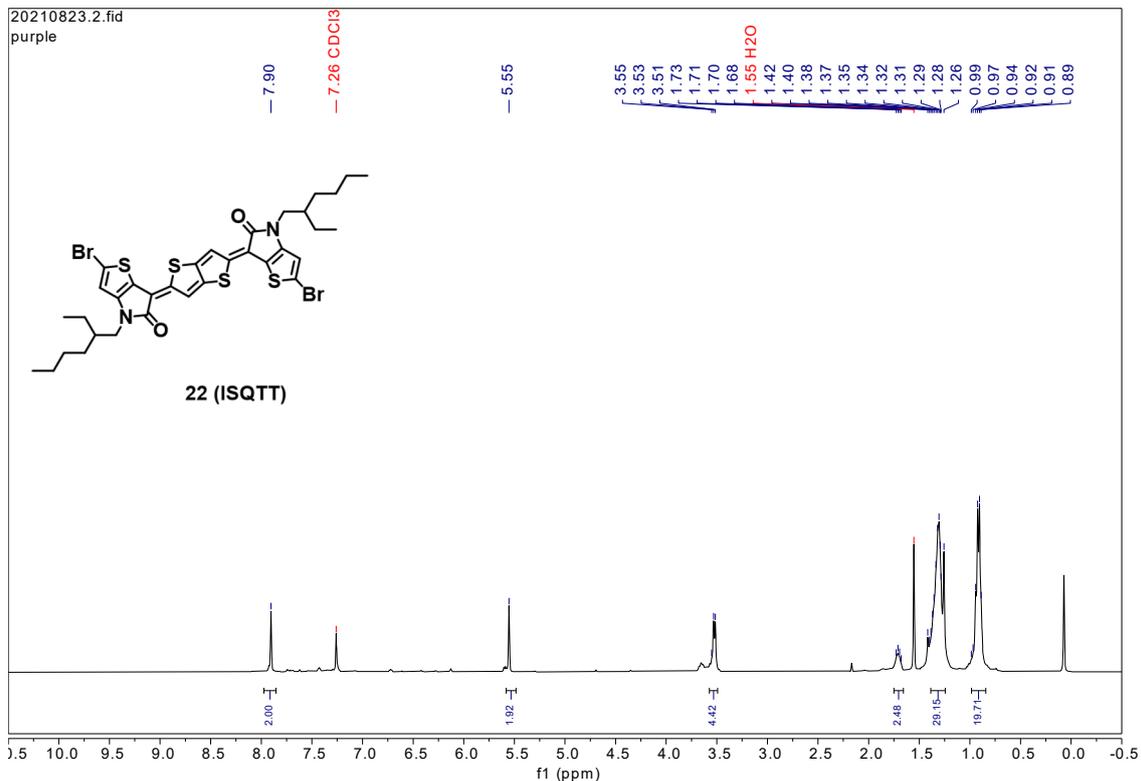
(3E,3'E)-3,3'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diylidene)bis(6-(4-(bis(4-butylphenyl)amino)phenyl)-1-(2-ethylhexyl)indolin-2-one) (IQTT-nBuPNT)



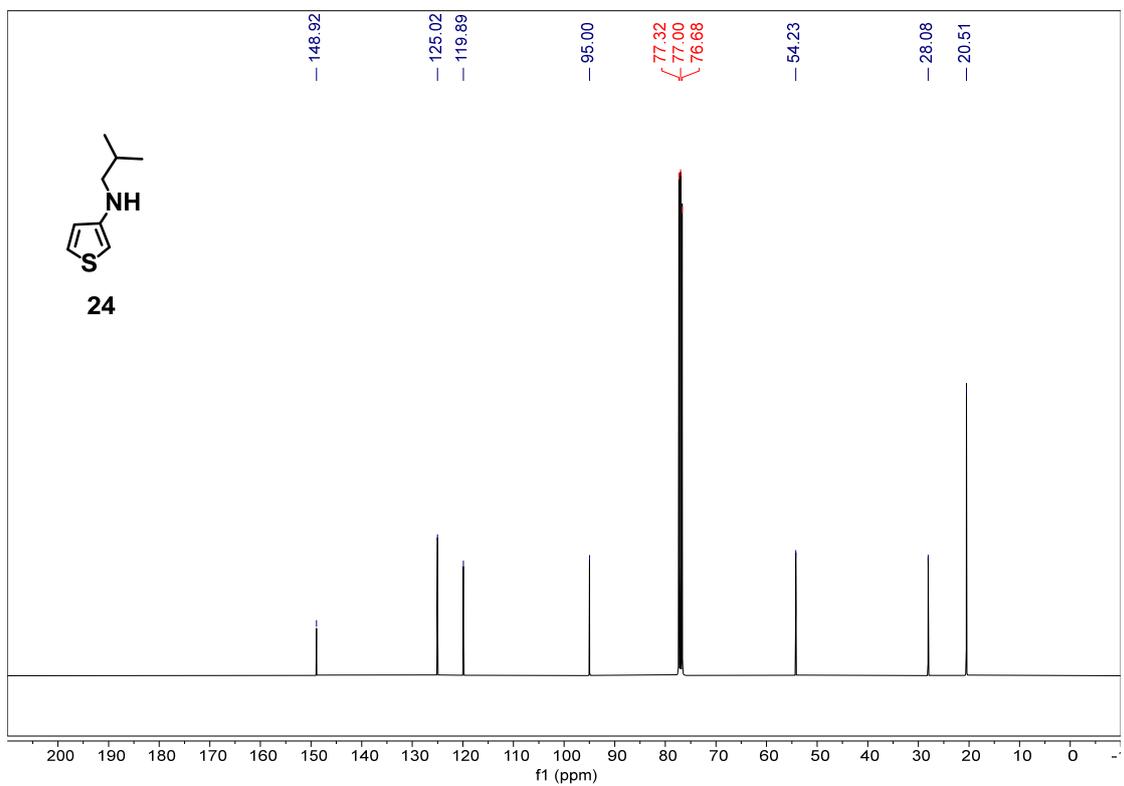
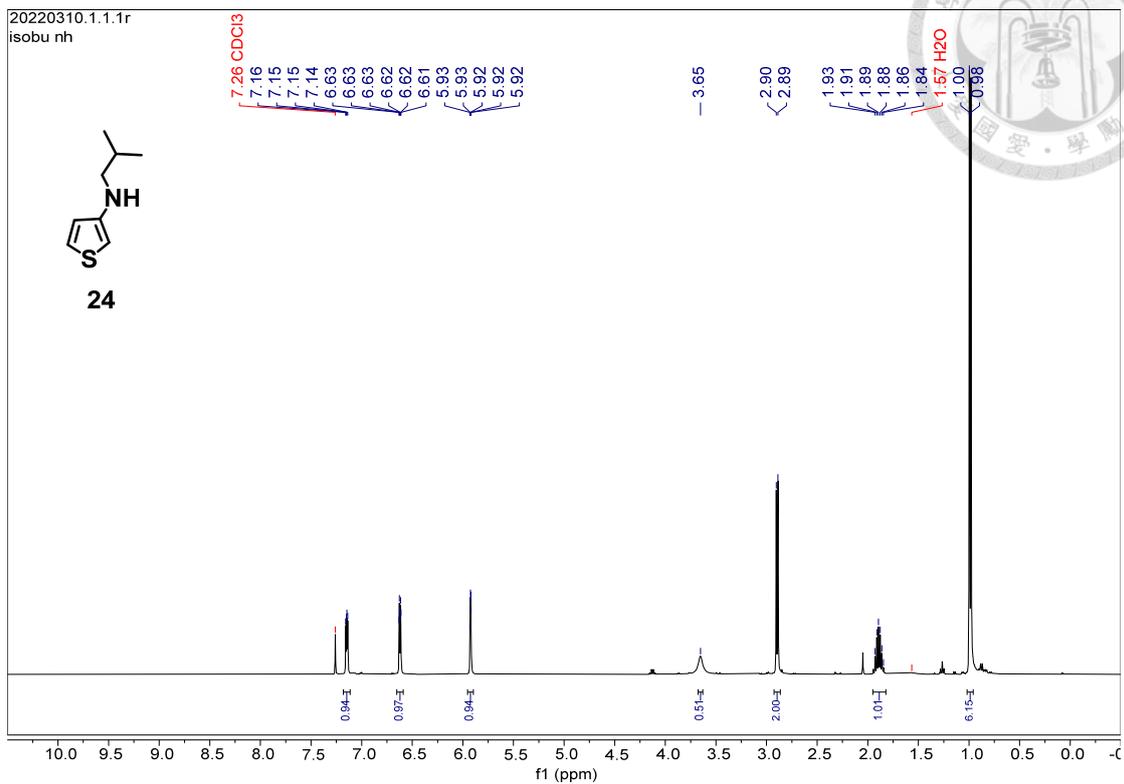
6,6'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diyl)bis(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-6-hydroxy-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one) (21)



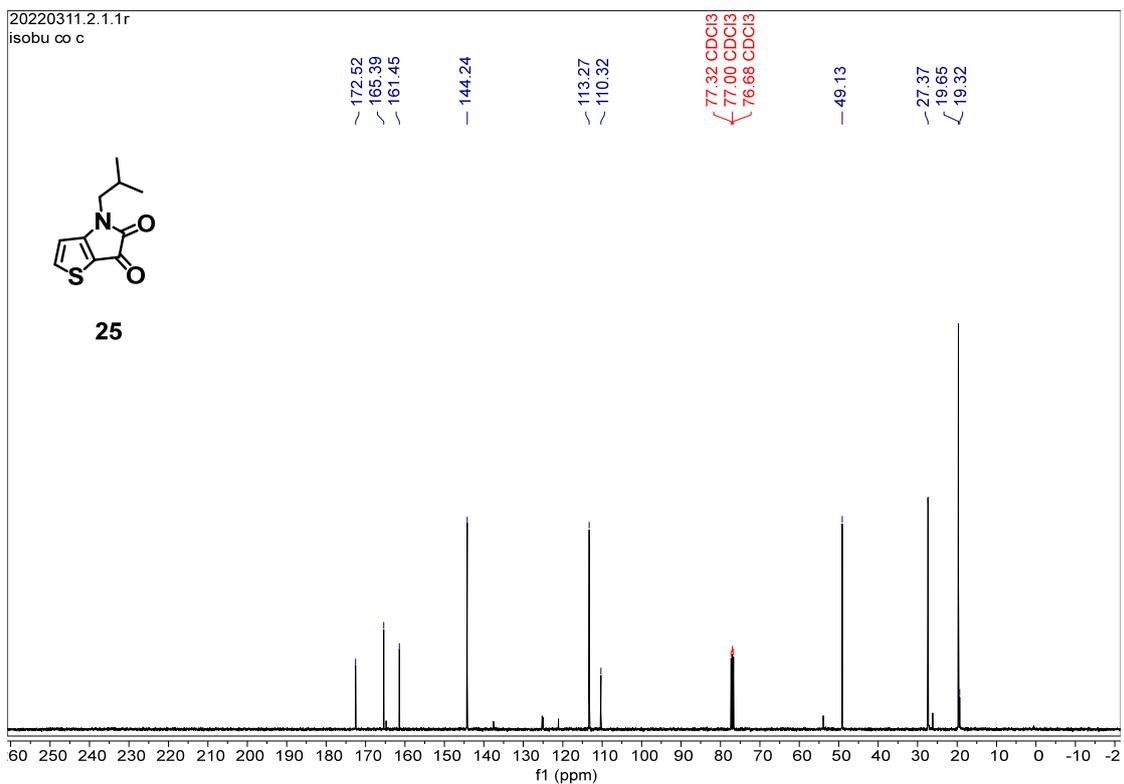
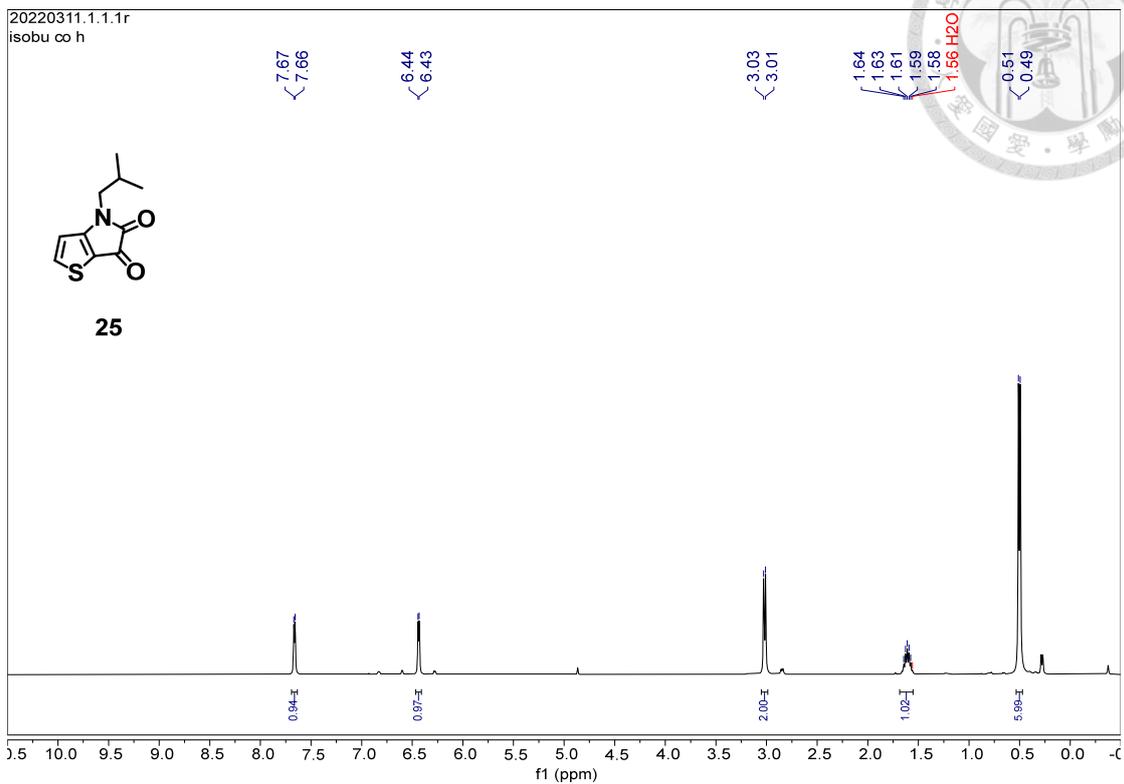
(6Z,6'Z)-6,6'-(thieno[3,2-b]thiophene-2,5-diylidene)bis(2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-4,6-dihydro-5H-thieno[3,2-b]pyrrol-5-one) (22) (ISQTT)



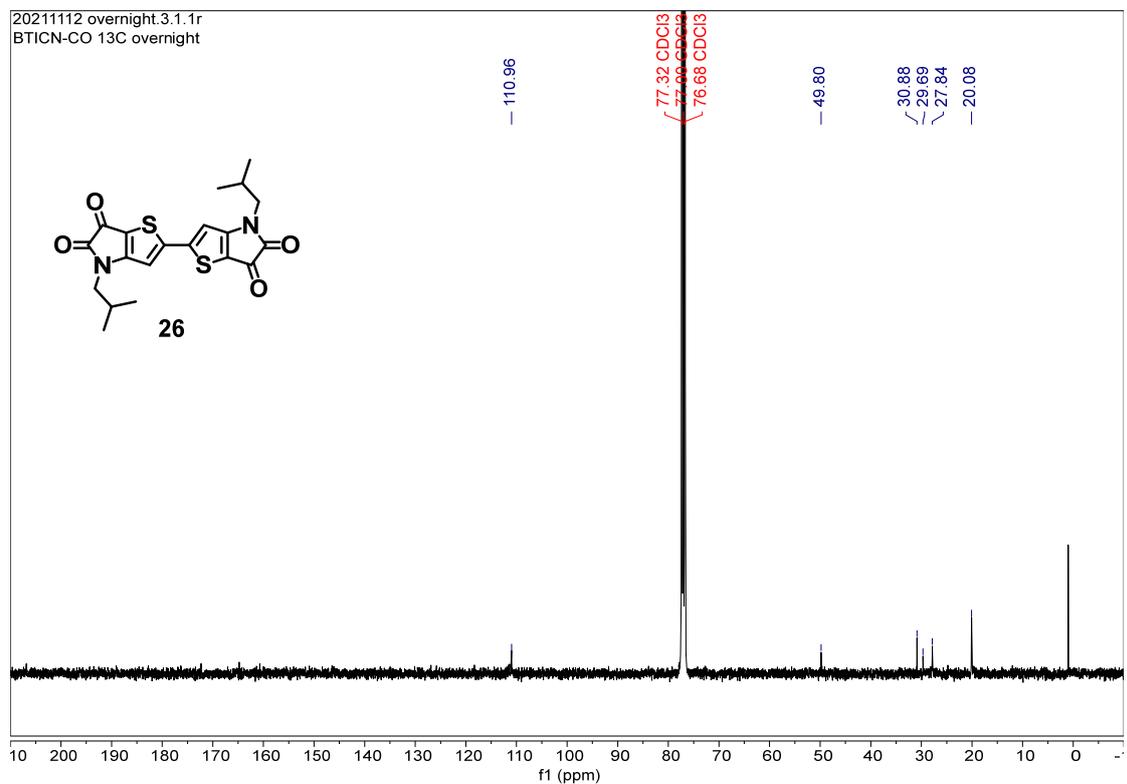
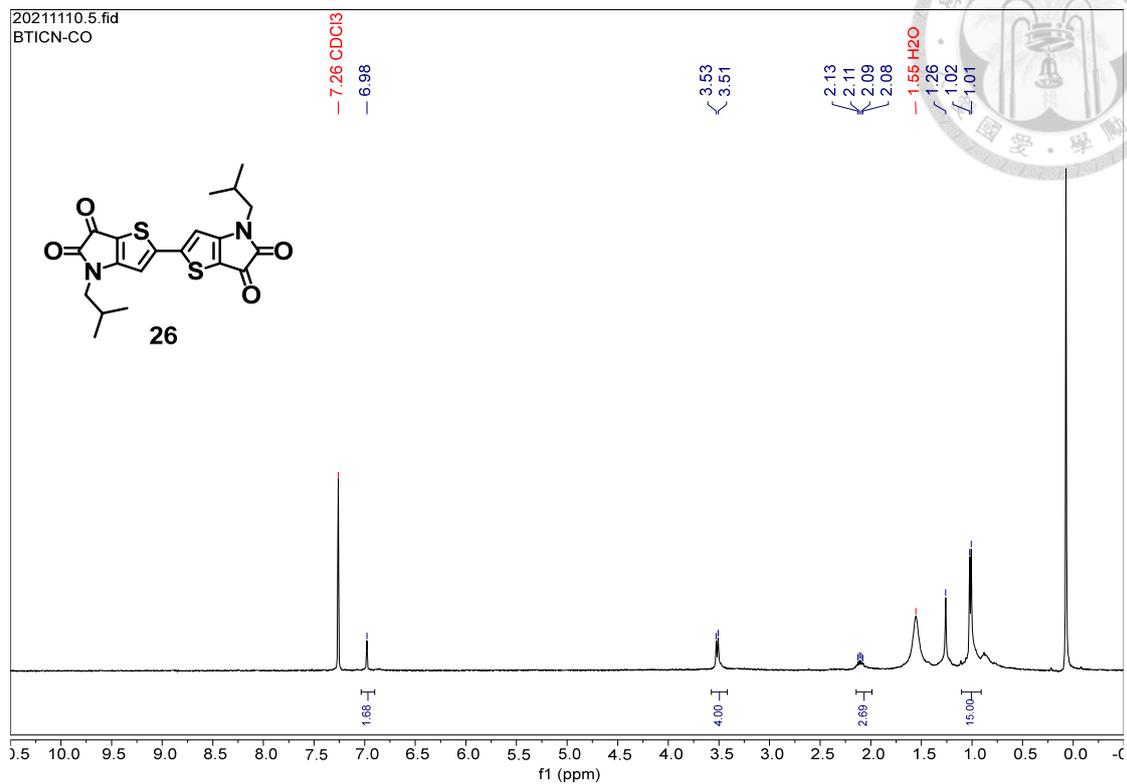
N-isobutylthiophen-3-amine (24)



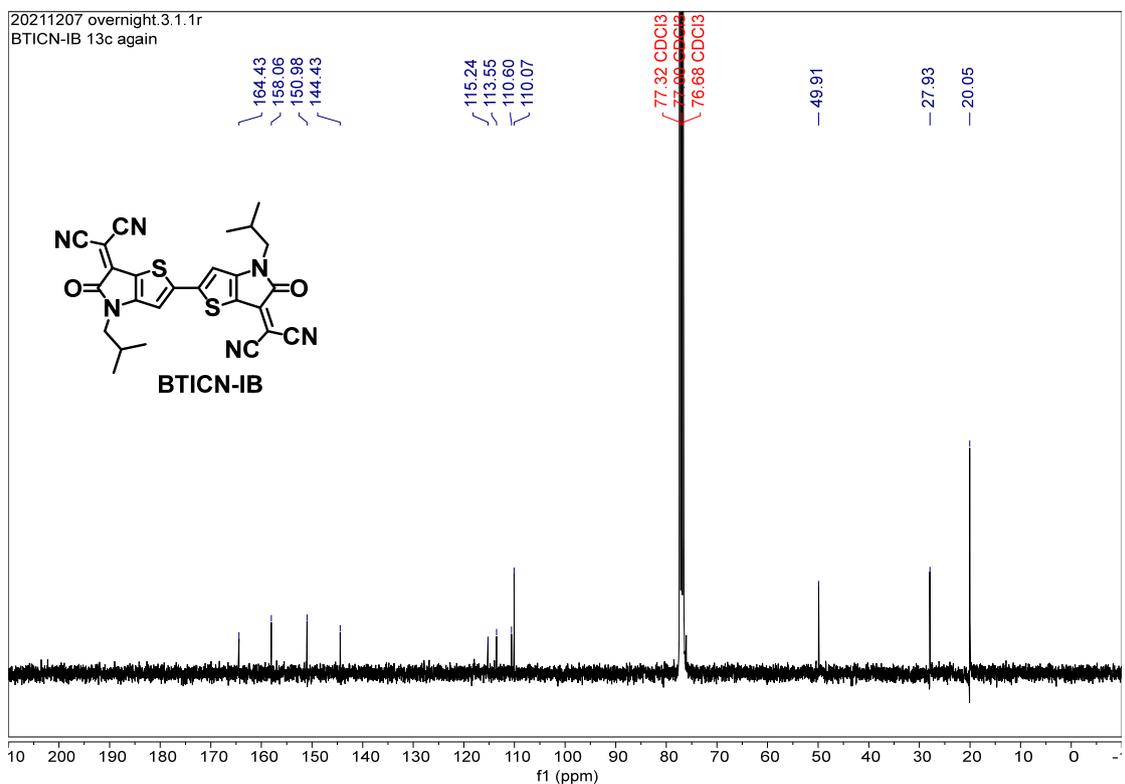
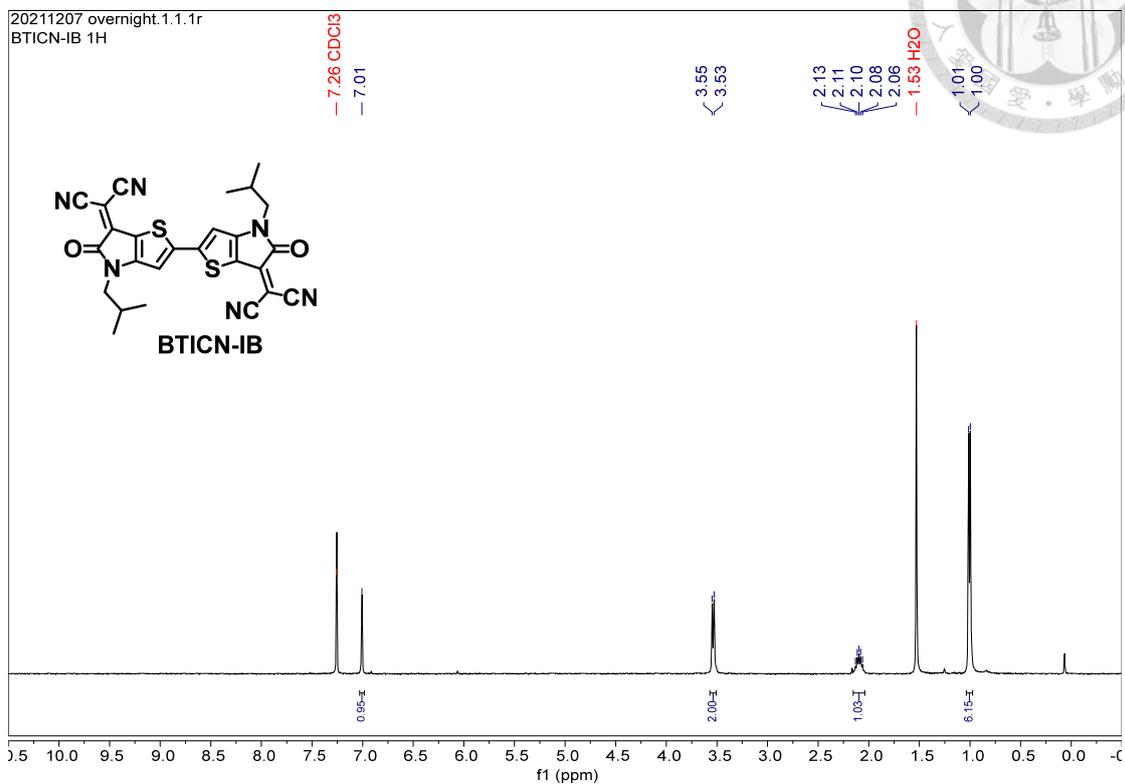
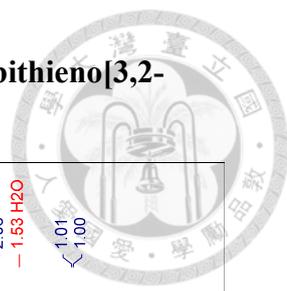
4-isobutyl-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (25)



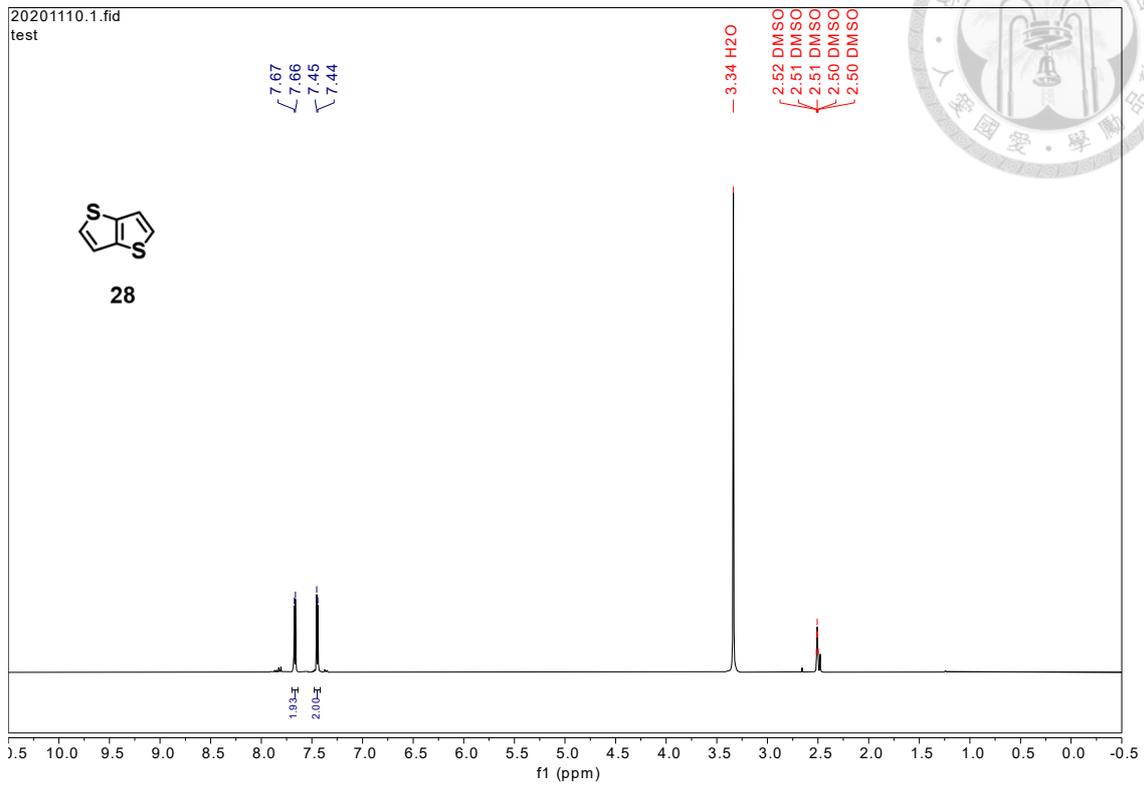
4,4'-diisobutyl-4*H*,4'*H*-[2,2'-bithieno[3,2-*b*]pyrrole]-5,5',6,6'-tetraone (26)



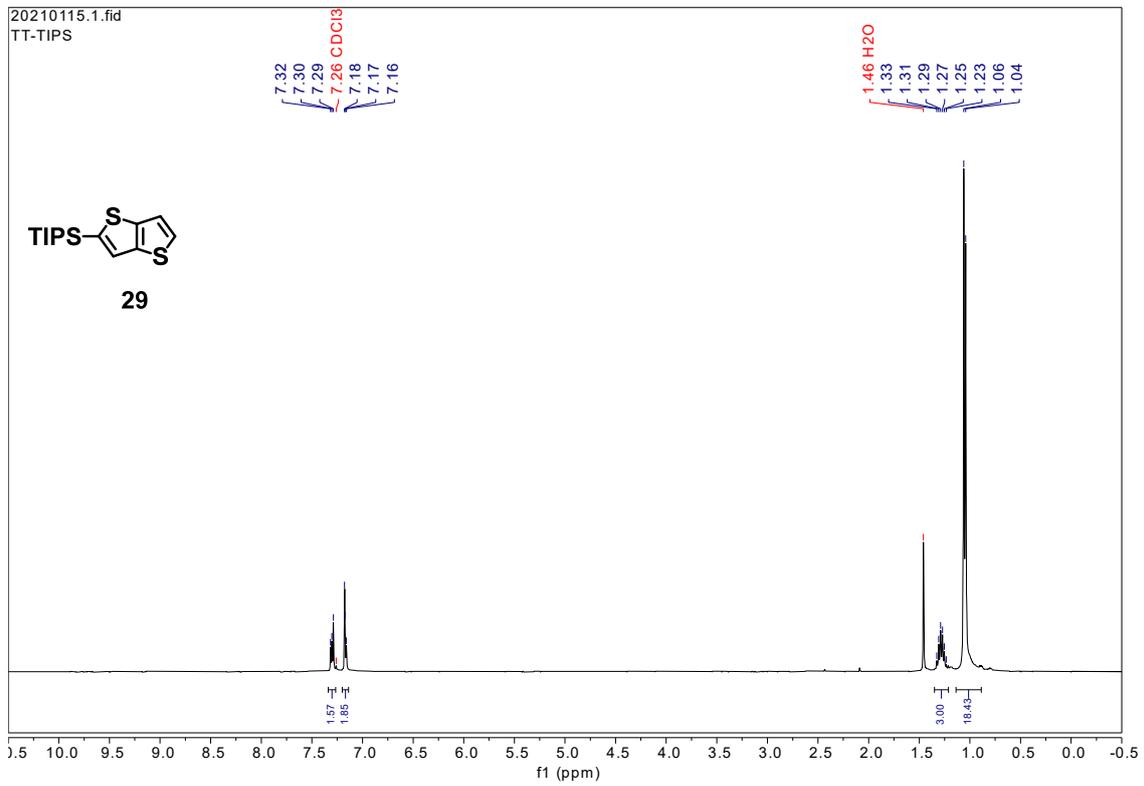
2,2'-(4,4'-diisobutyl-5,5'-dioxo-4,4',5,5'-tetrahydro-6H,6'H-[2,2'-bithieno[3,2-b]pyrrole]-6,6'-diylidene)dimalononitrile (BTICN-IB)



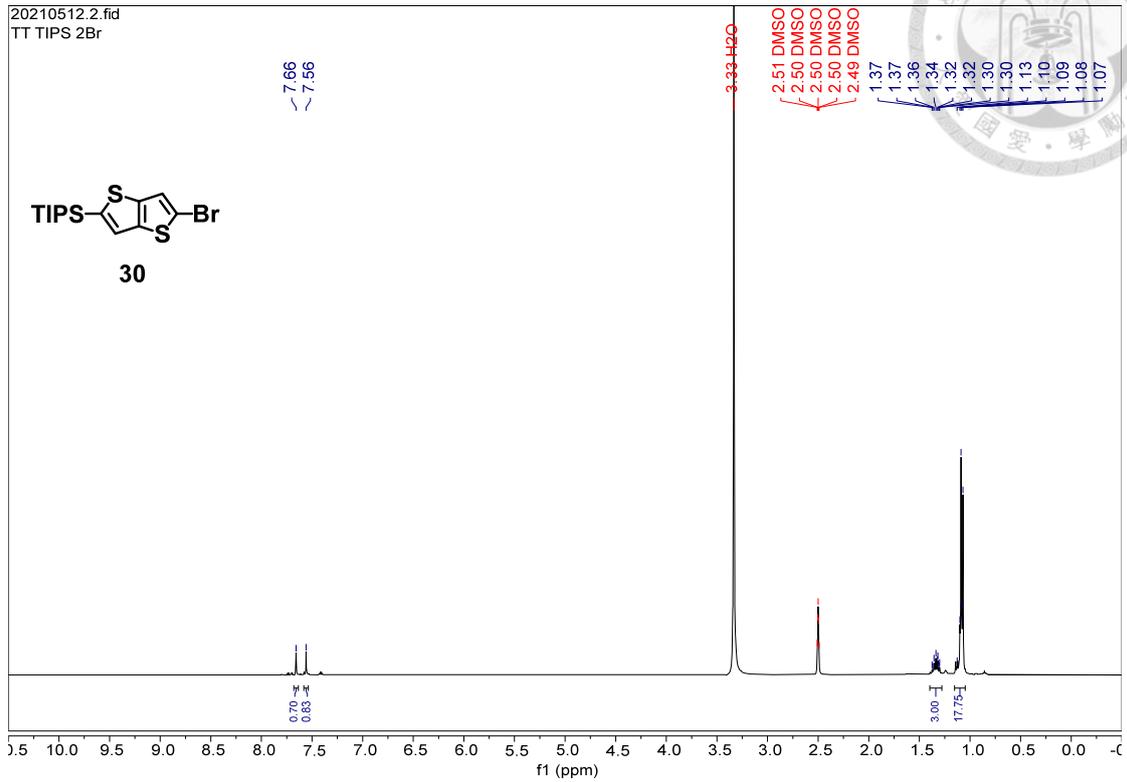
thieno[3,2-b]thiophene (28)



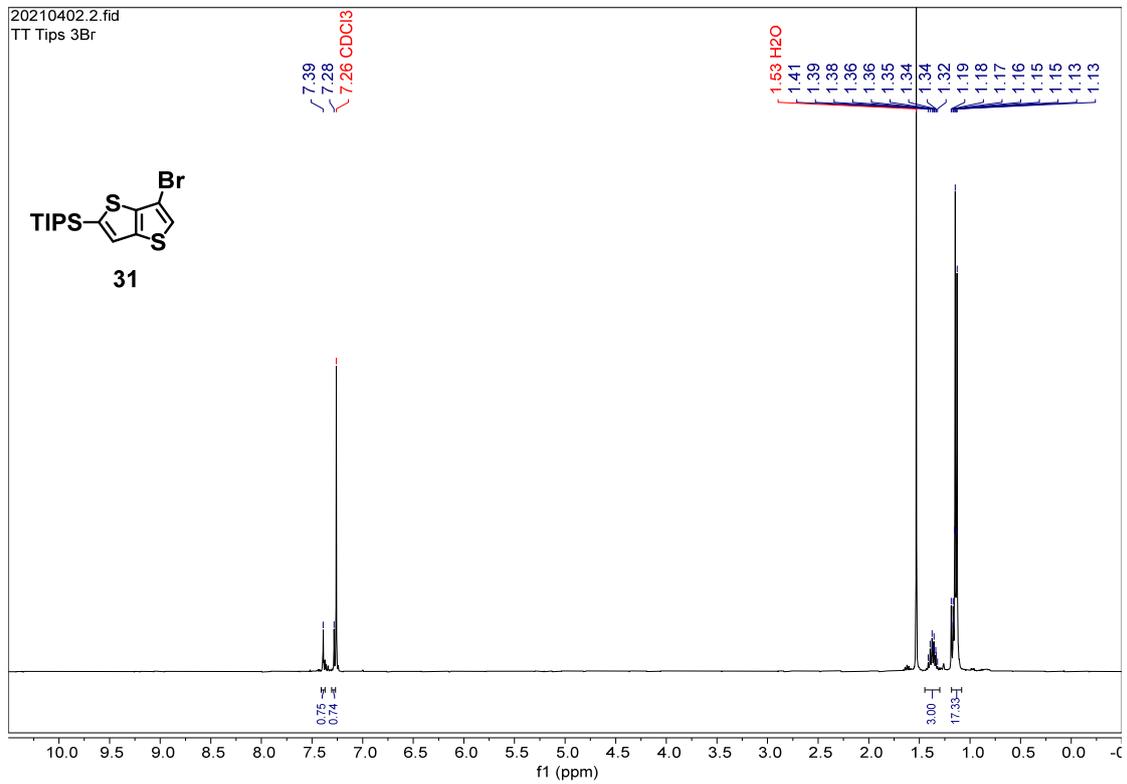
triisopropyl(thieno[3,2-b]thiophen-2-yl)silane (29)



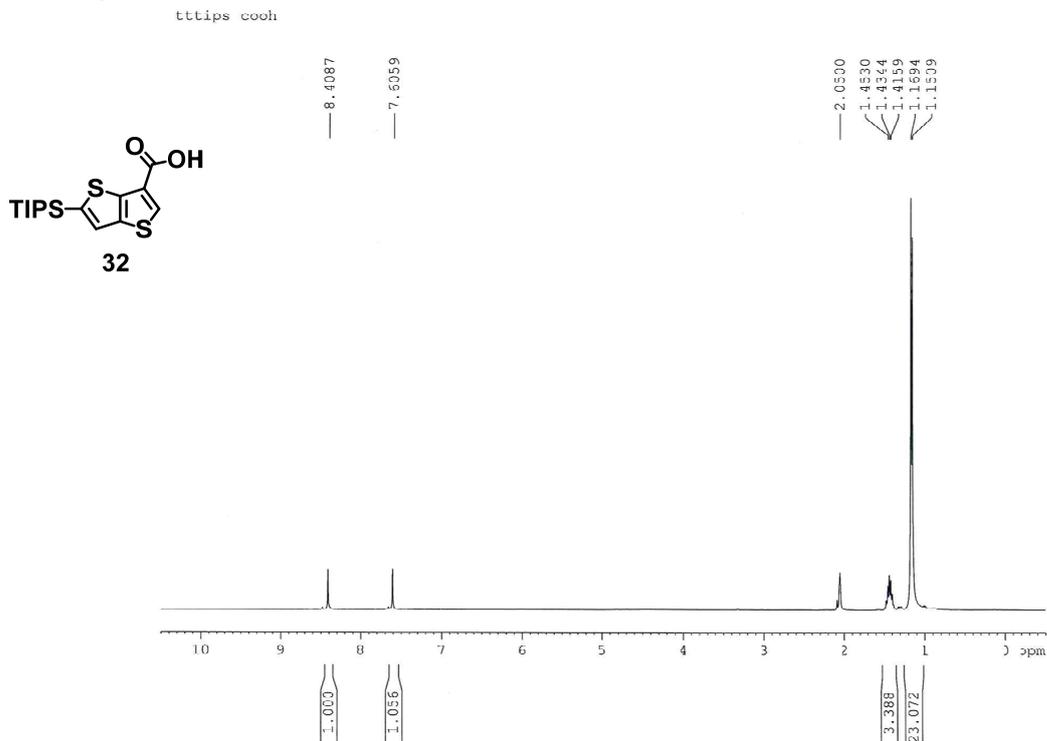
(5-bromothieno[3,2-b]thiophen-2-yl)triisopropylsilane (30)



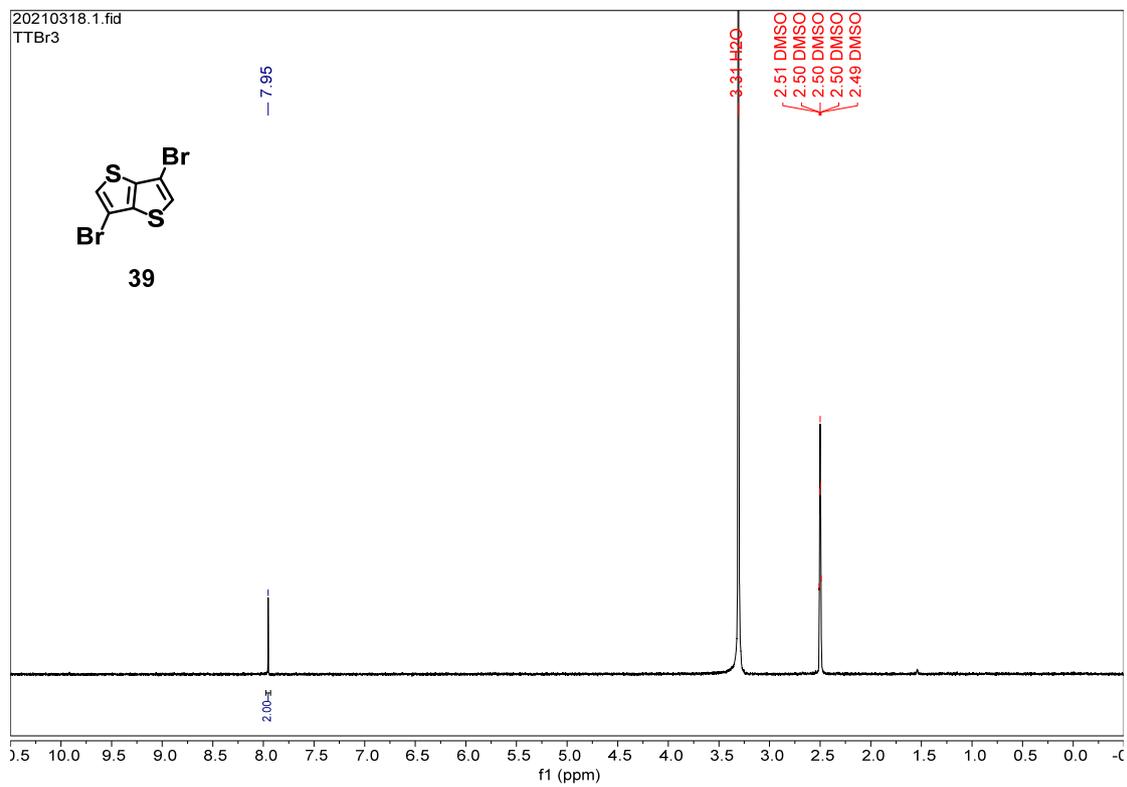
(6-bromothieno[3,2-b]thiophen-2-yl)triisopropylsilane (31)



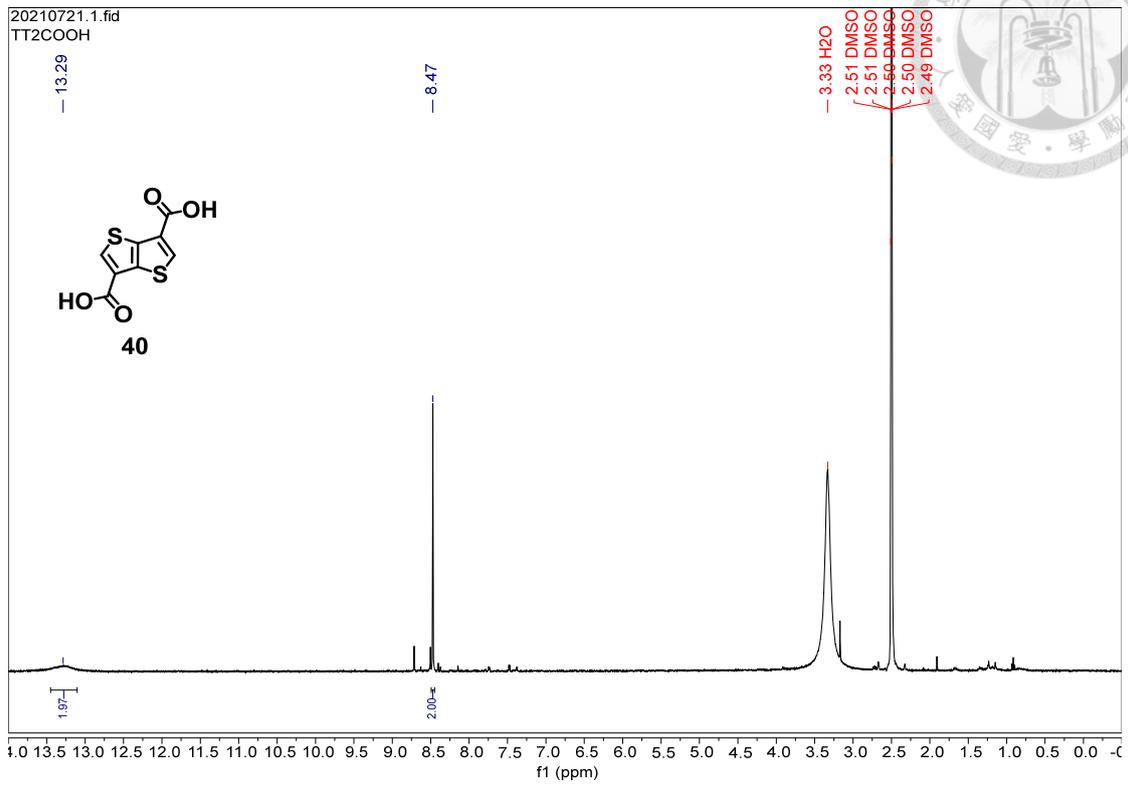
5-(triisopropylsilyl)thieno[3,2-b]thiophene-3-carboxylic acid (32)



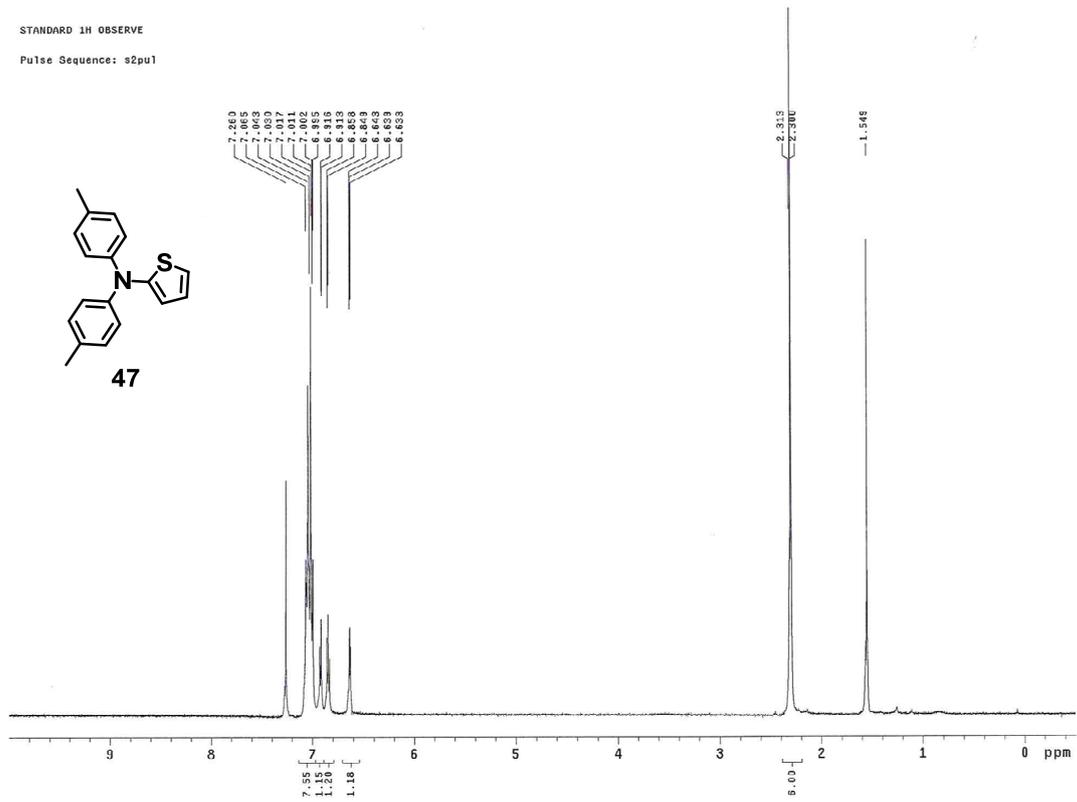
3,6-dibromothieno[3,2-b]thiophene (39)



thieno[3,2-b]thiophene-3,6-dicarboxylic acid (40)

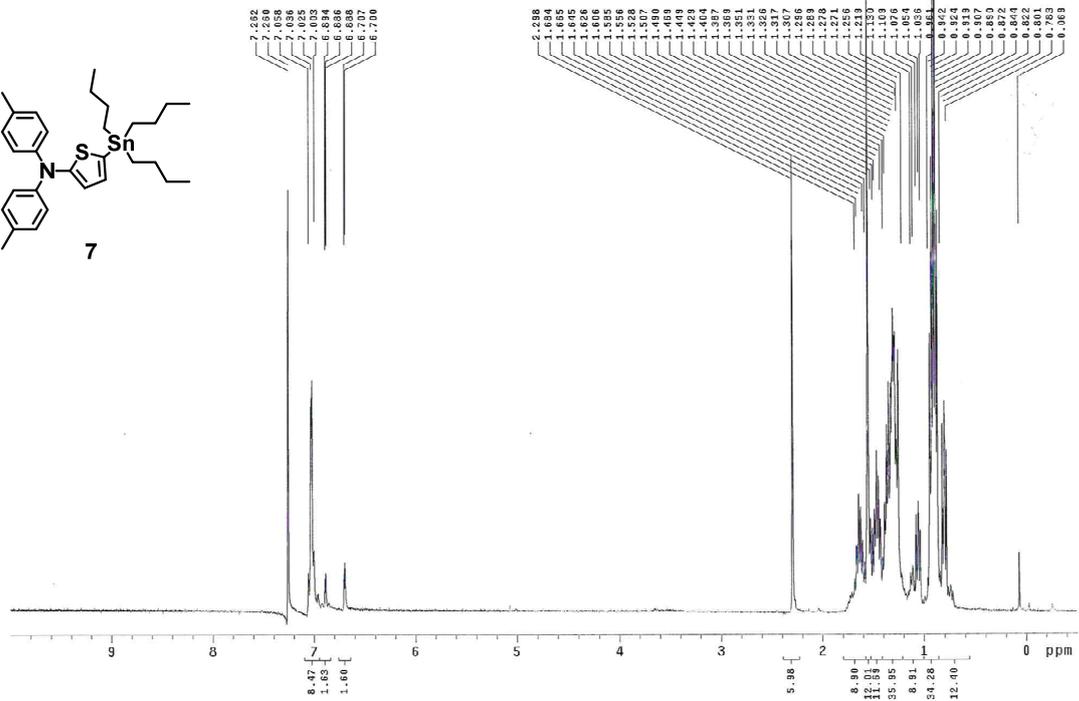
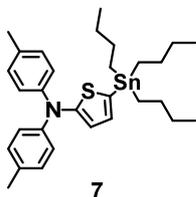


N,N-di-p-tolylthiophen-2-amine (47)

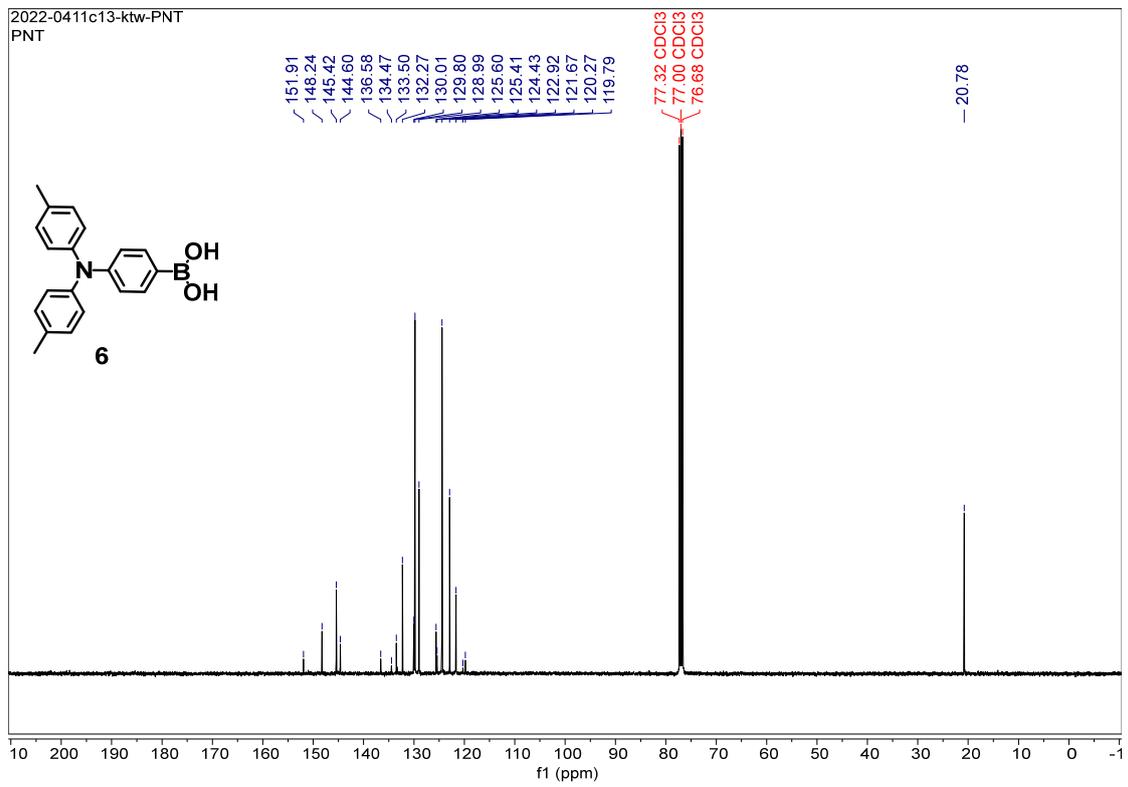
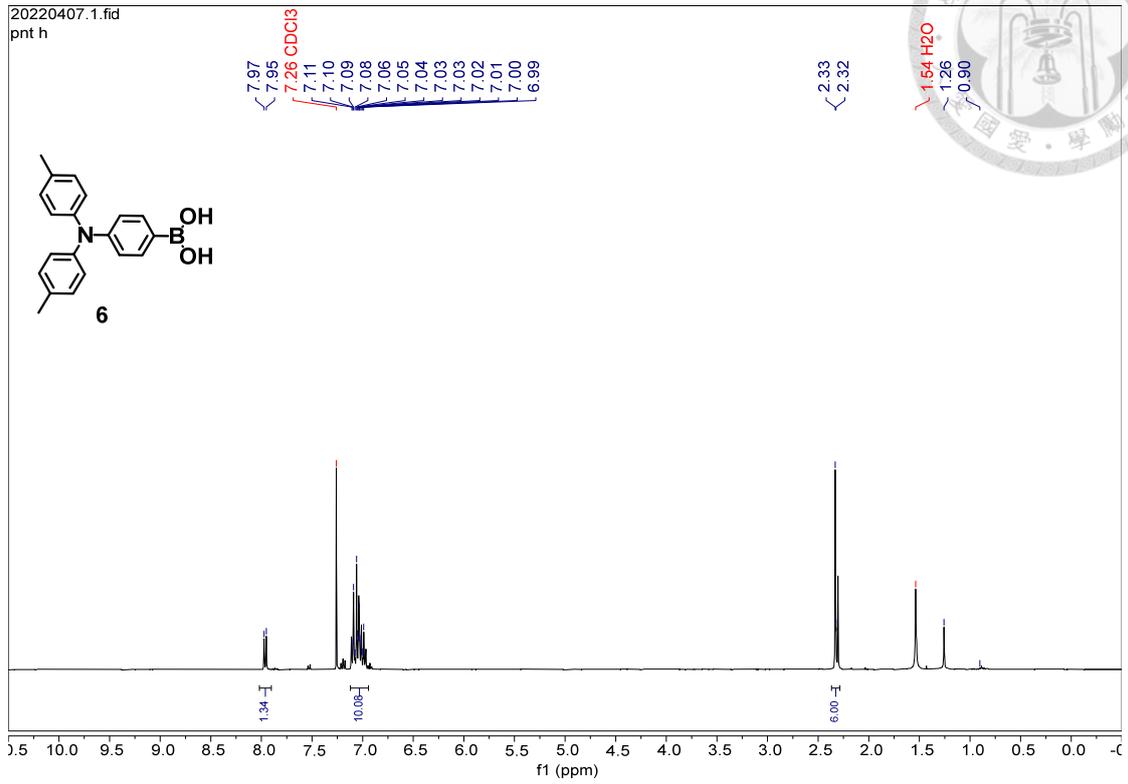
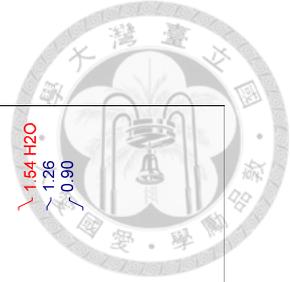


N,N-di-p-tolyl-5-(tributylstannyl)thiophen-2-amine (7)

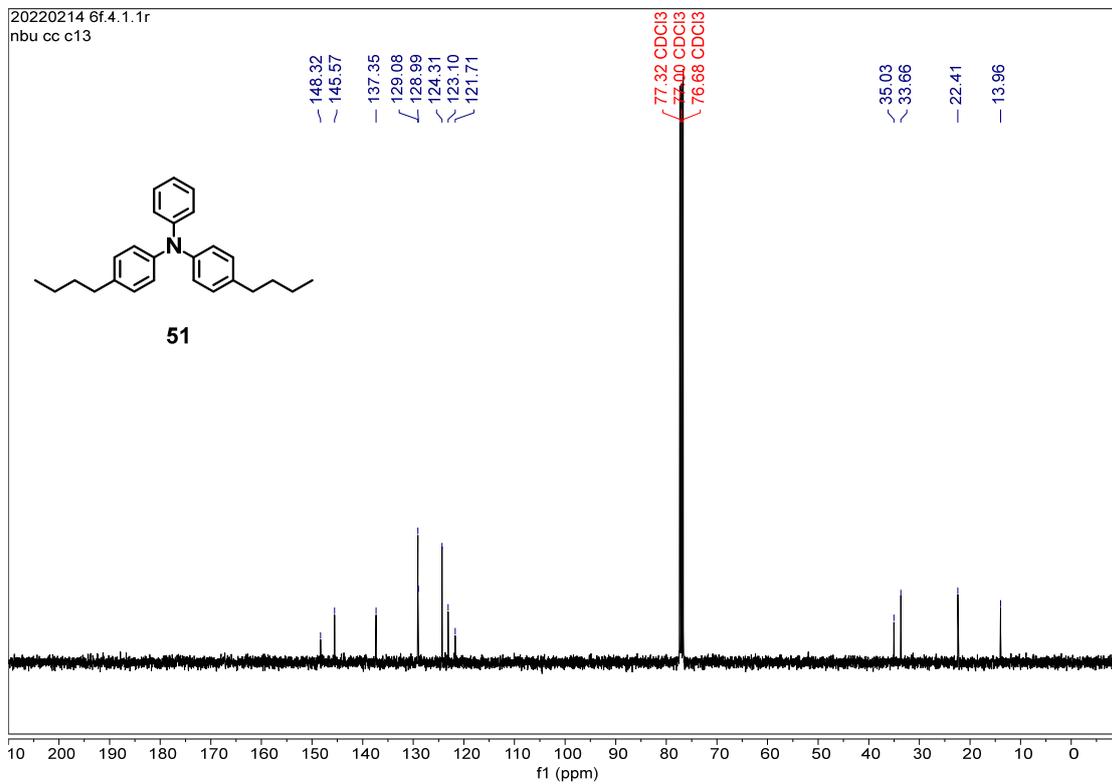
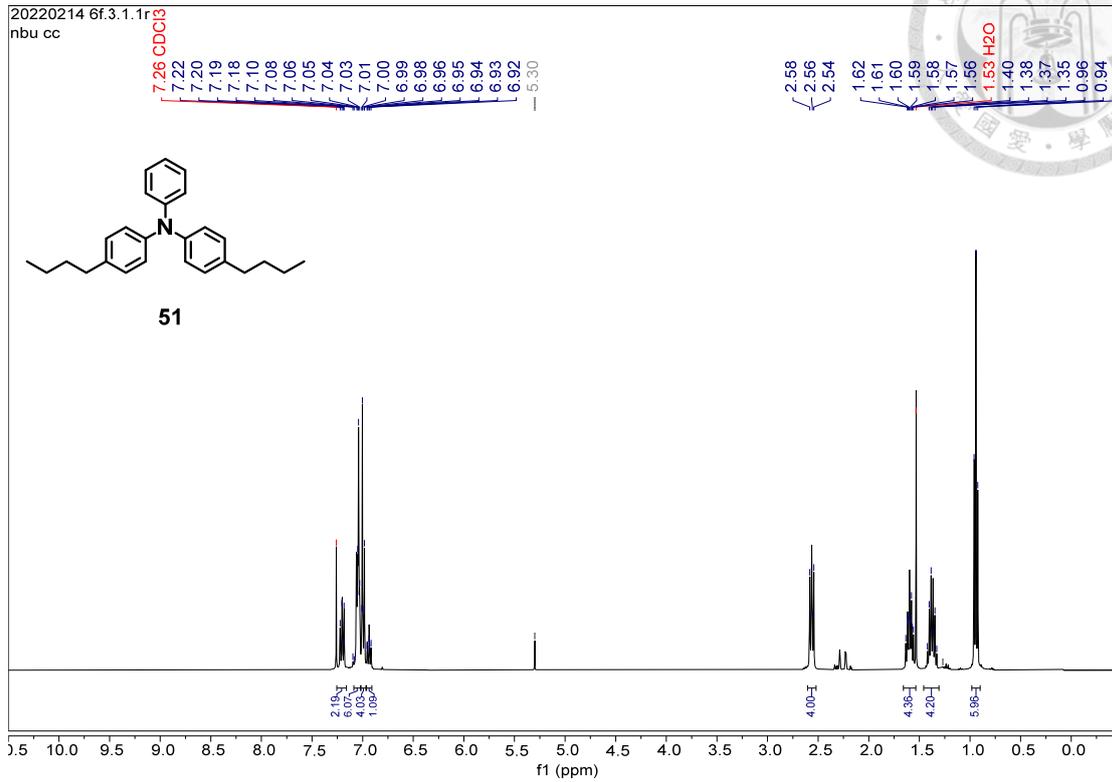
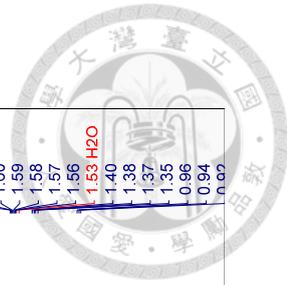
STANDARD 1H OBSERVE
Pulse Sequence: s2pu1



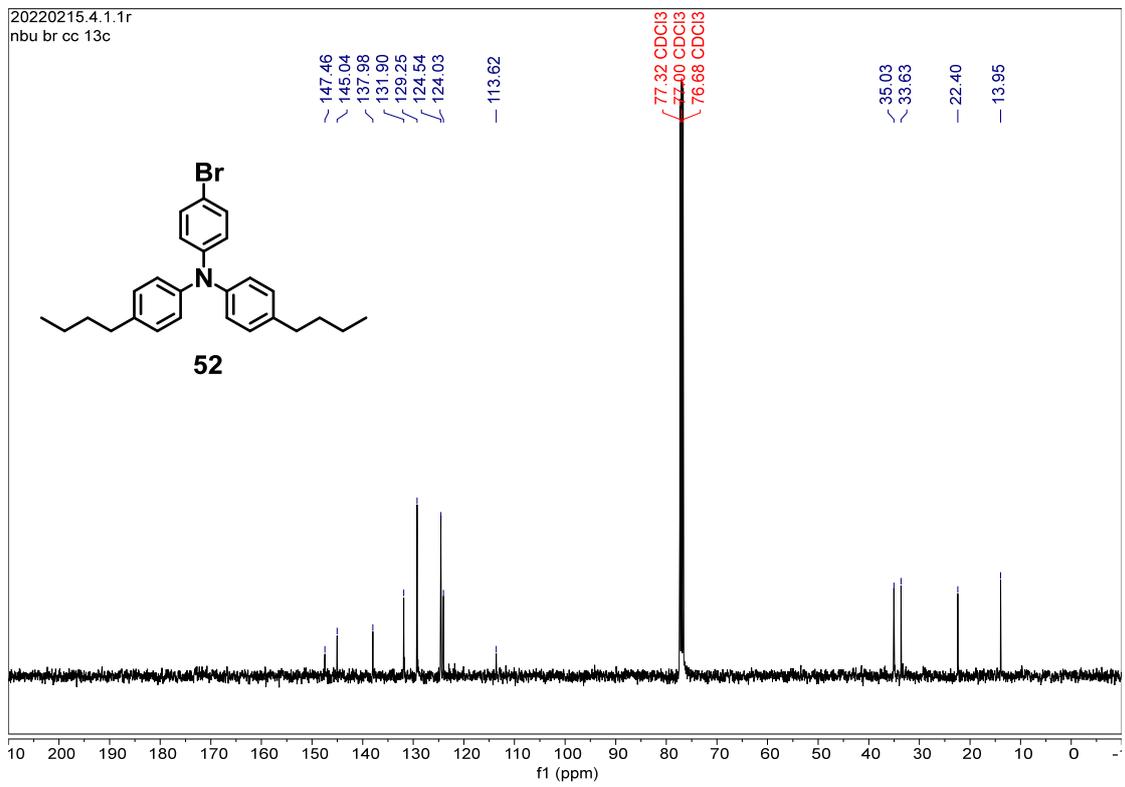
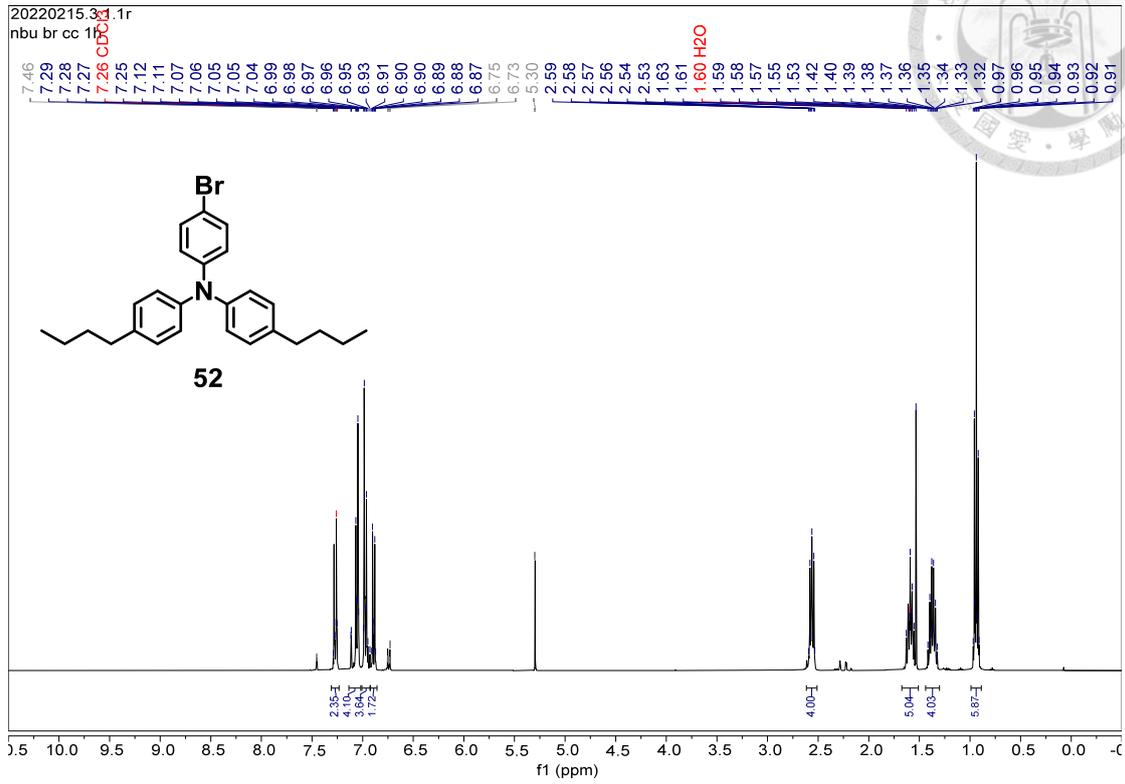
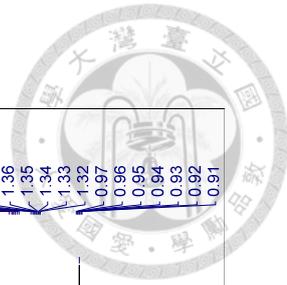
(4-(di-p-tolylamino)phenyl)boronic acid (6)



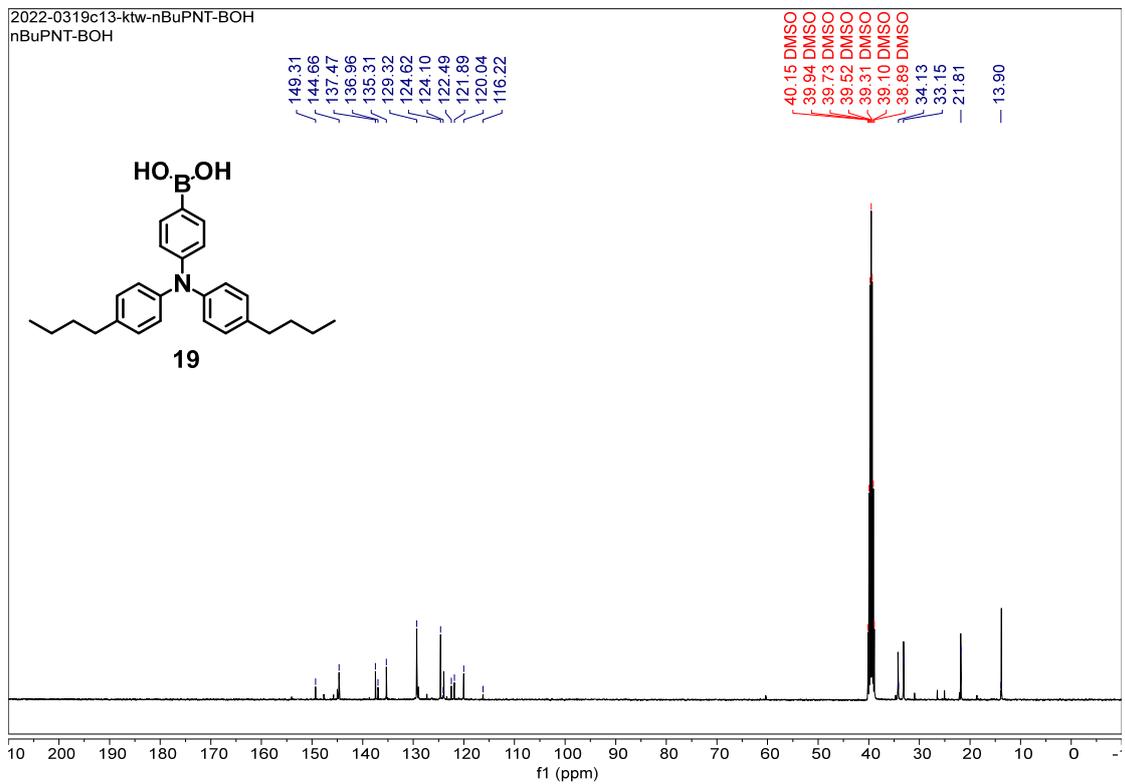
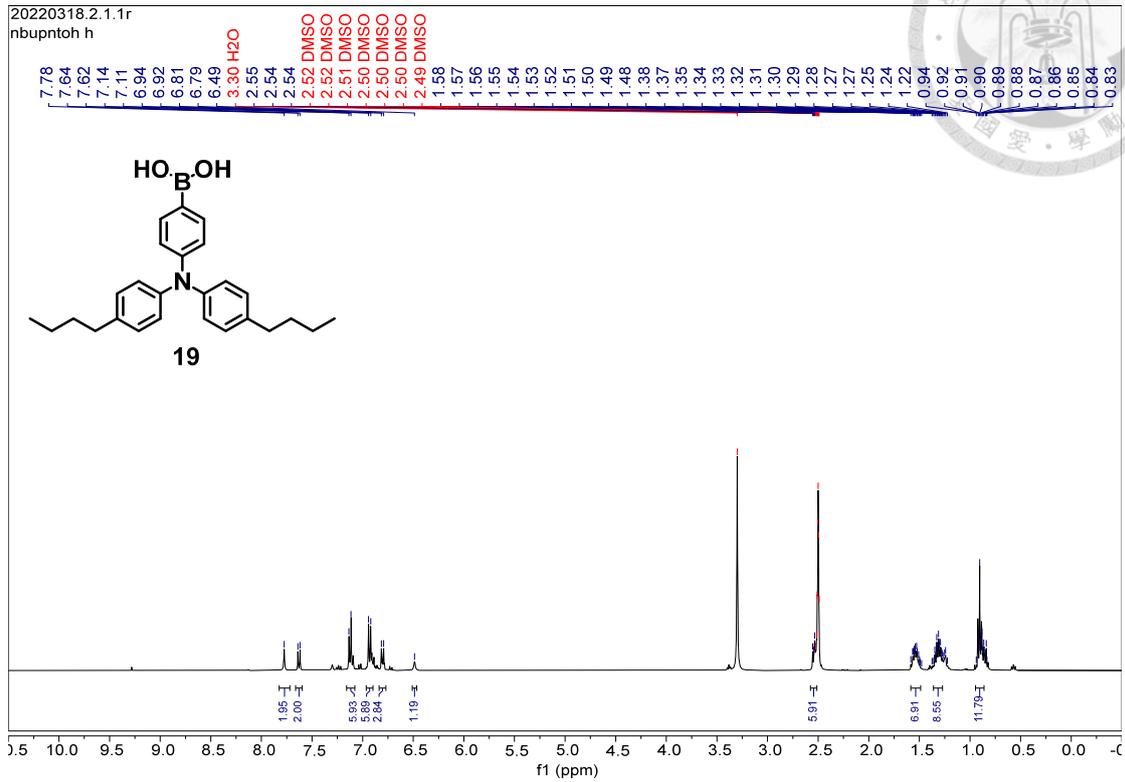
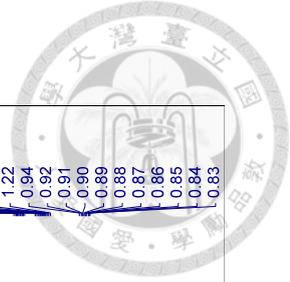
4-butyl-N-(4-butylphenyl)-N-phenylaniline (51)



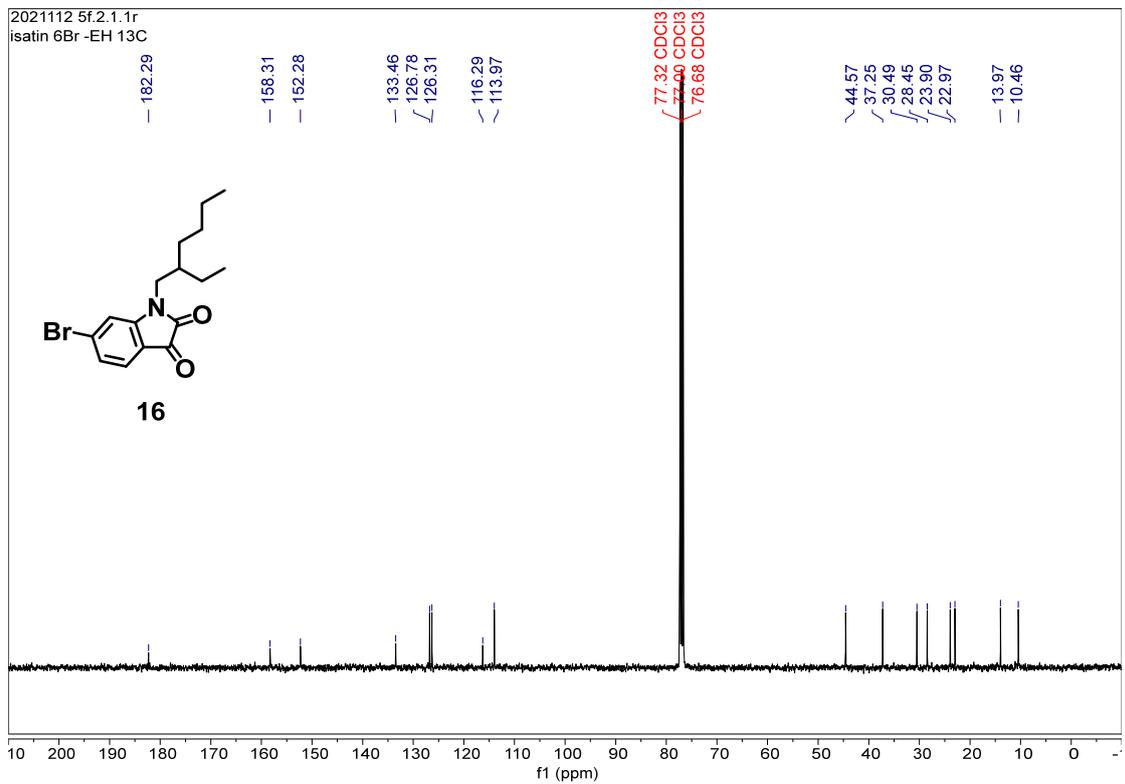
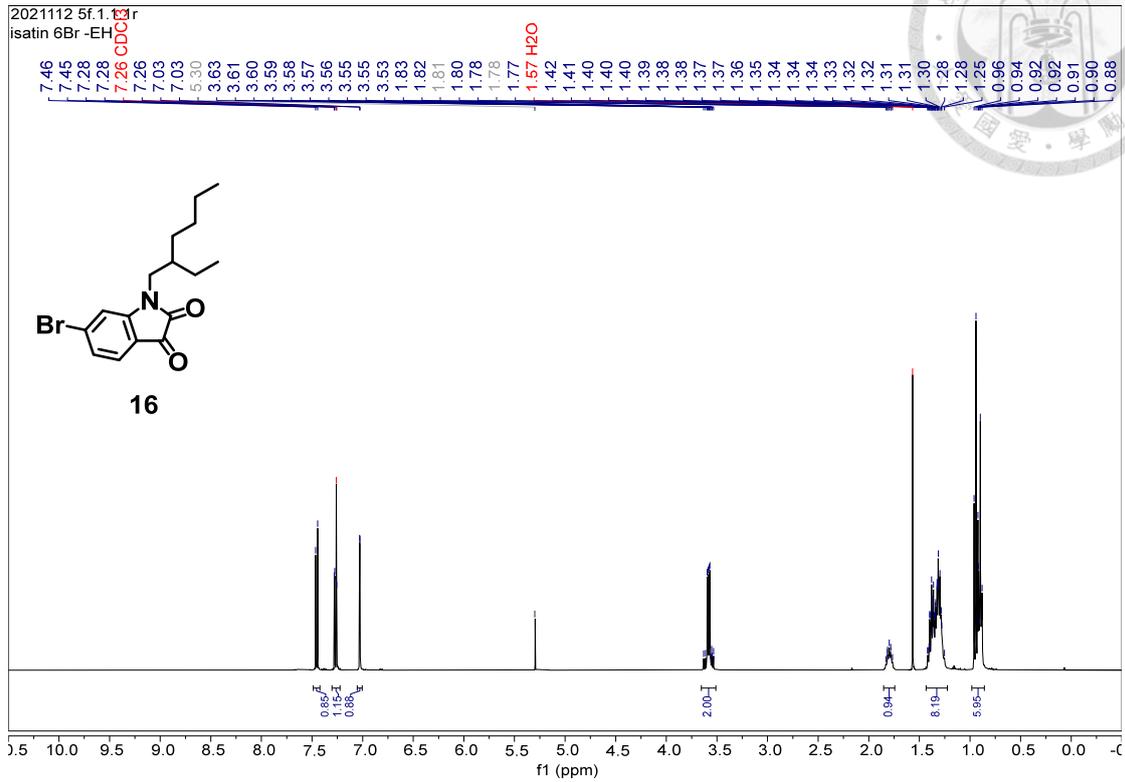
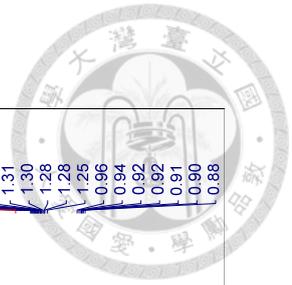
4-bromo-N,N-bis(4-butylphenyl)aniline (52)



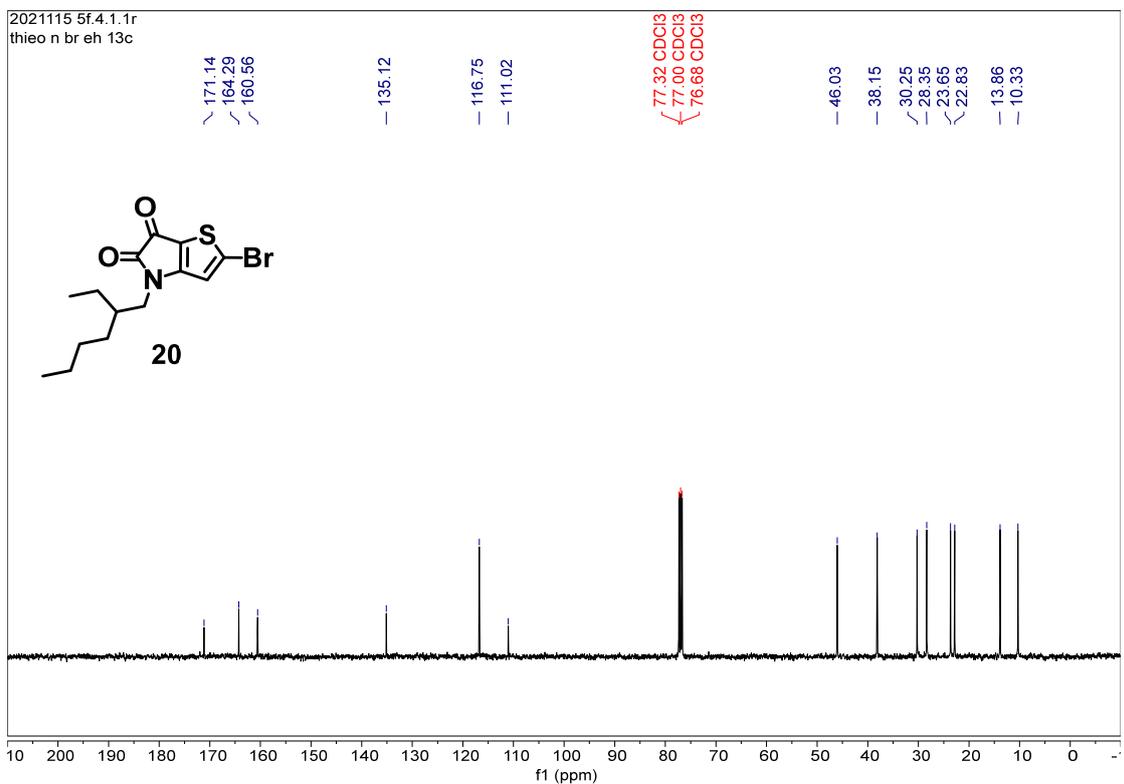
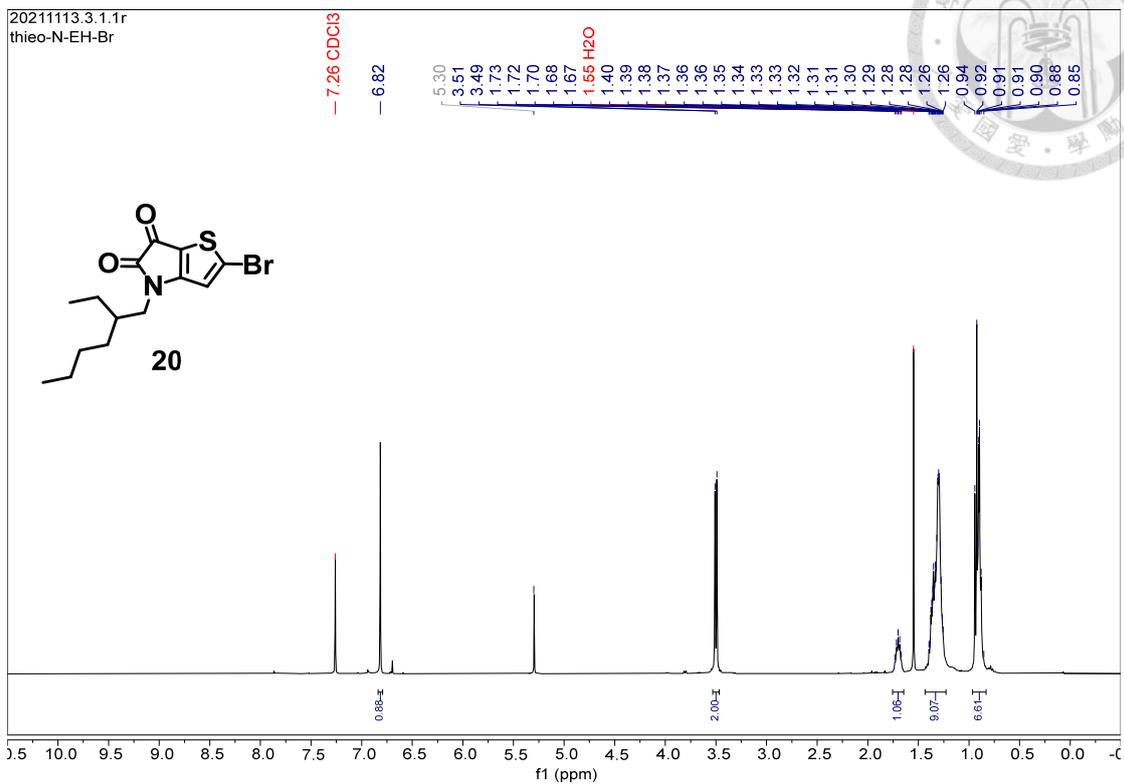
(4-(bis(4-butylphenyl)amino)phenyl)boronic acid (19)



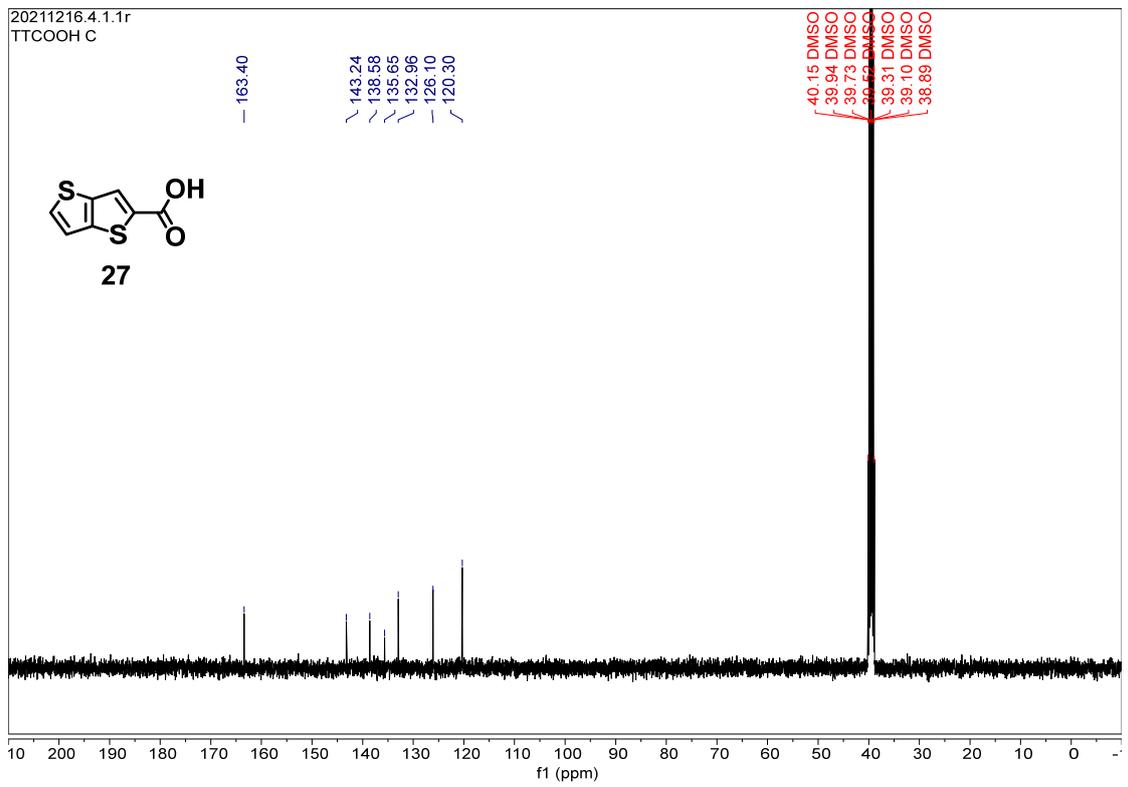
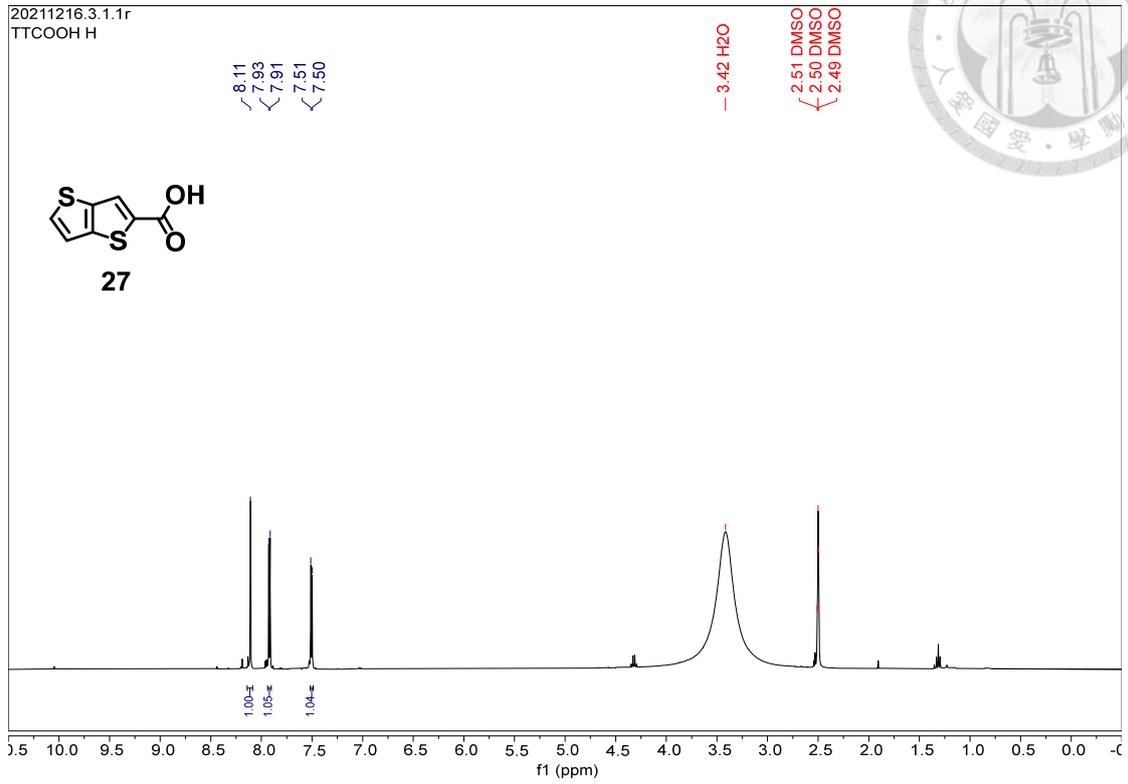
6-bromo-1-(2-ethylhexyl)indoline-2,3-dione (16)



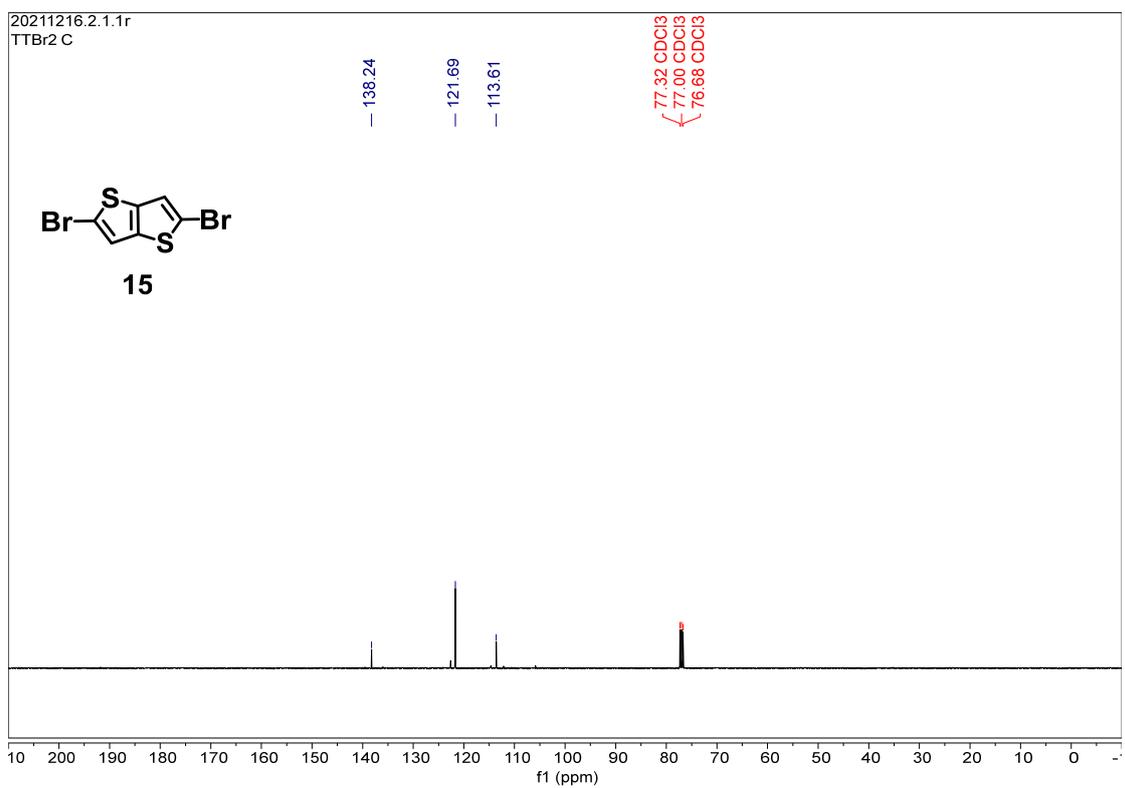
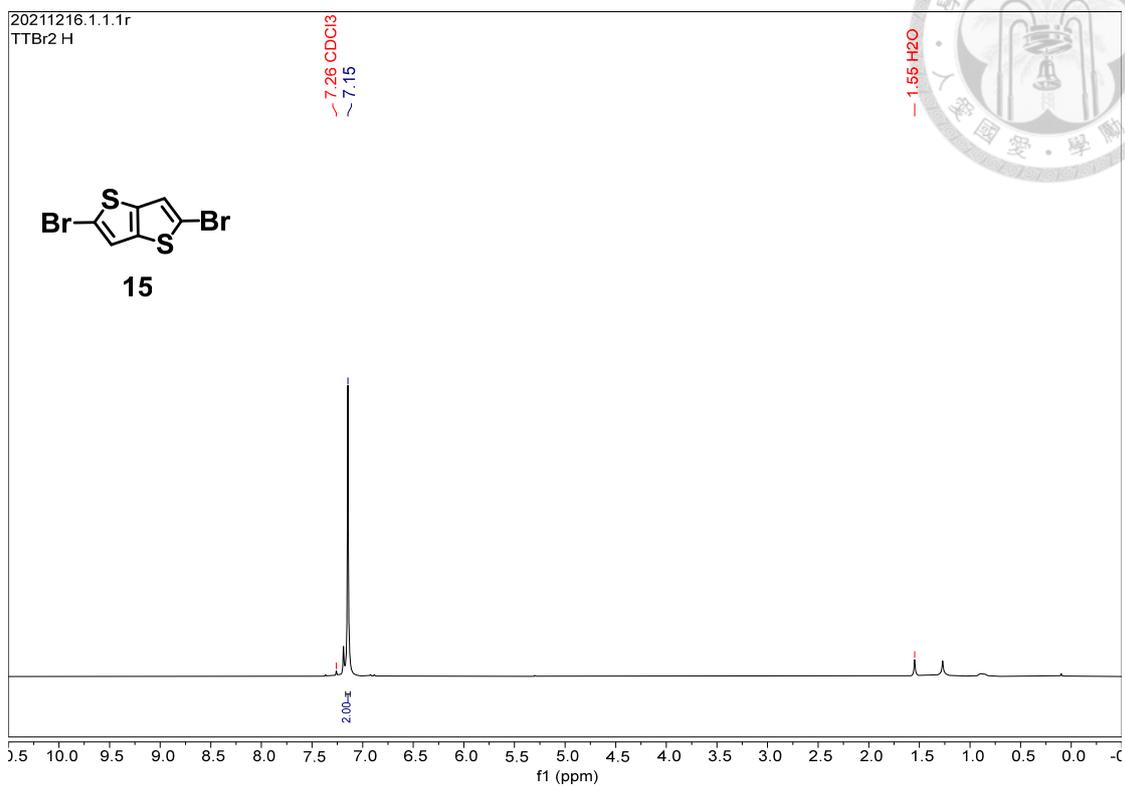
2-bromo-4-(2-ethylhexyl)-4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5,6-dione (20)



thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carboxylic acid (27)



2,5-dibromothieno[3,2-*b*]thiophene (15)





附錄乙 X-ray crystallography Data



IC20874 in $P2_1/c$

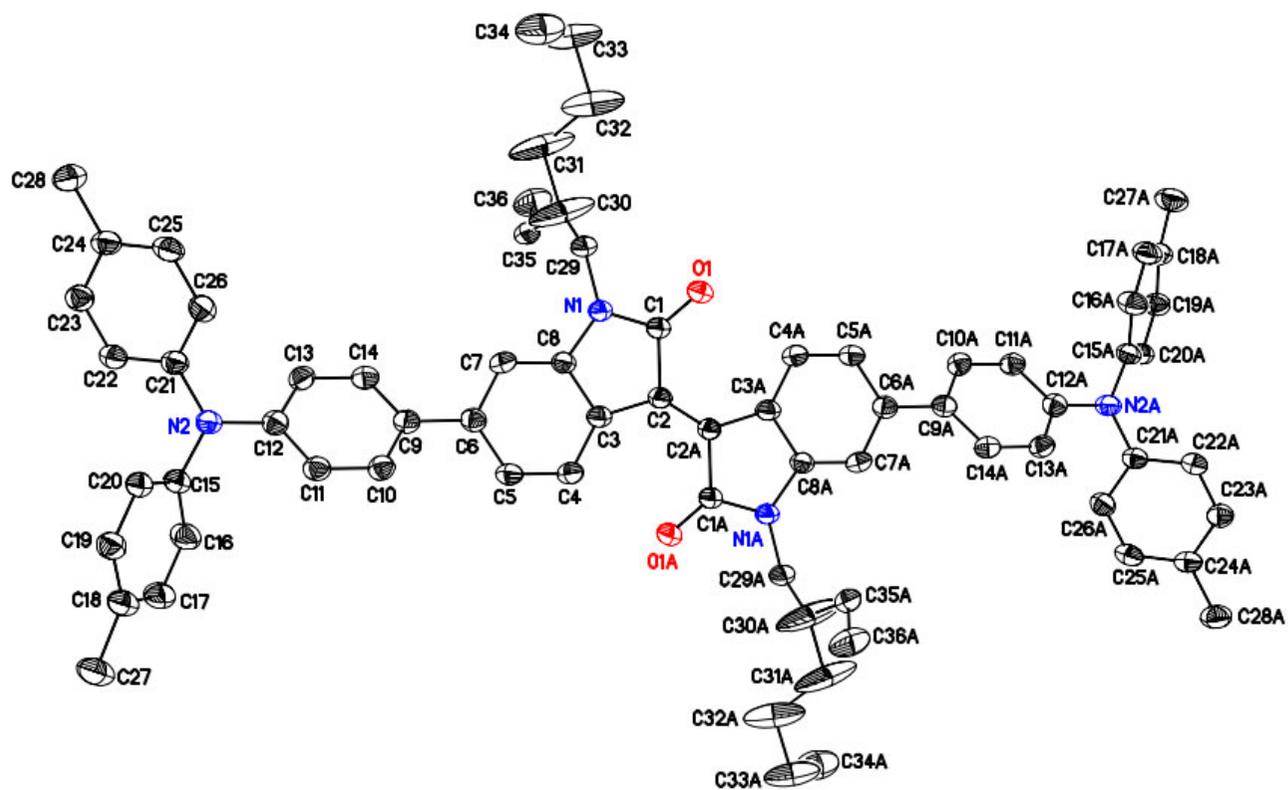


Table S1. Crystal data and structure refinement for ISO-PNT.

Crystal data	ic20874
Empirical formula	C74 H80 Cl4 N4 O2
Formula weight	1199.22
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 13.2682(10) Å
	b = 10.5911(12) Å
	c = 23.061(3) Å
Volume	3231.3(6) Å ³
Z	2
F(000)	1272
Density (calculated)	1.233 Mg/m ³
Wavelength	0.71073 Å
Cell parameters reflections used	5312
Theta range for Cell parameters	3.1520 to 29.8090°.
Absorption coefficient	0.232 mm ⁻¹
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm ³
Data collection	
Diffractometer	Xcalibur, Atlas, Gemini
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.77388
No. of measured reflections	20411
No. of independent reflections	7408 [R(int) = 0.0505]
No. of observed [I > 2 σ (I)]	4751
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Theta range for data collection	2.965 to 27.499°.
Refinement	
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1734
R indices (all data)	R1 = 0.1161, wR2 = 0.2177
Goodness-of-fit on F ²	1.045
No. of reflections	7408

Crystallographic data (excluding structure factors) of ISO-PNT have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 2165174.



IC21037 in P-1

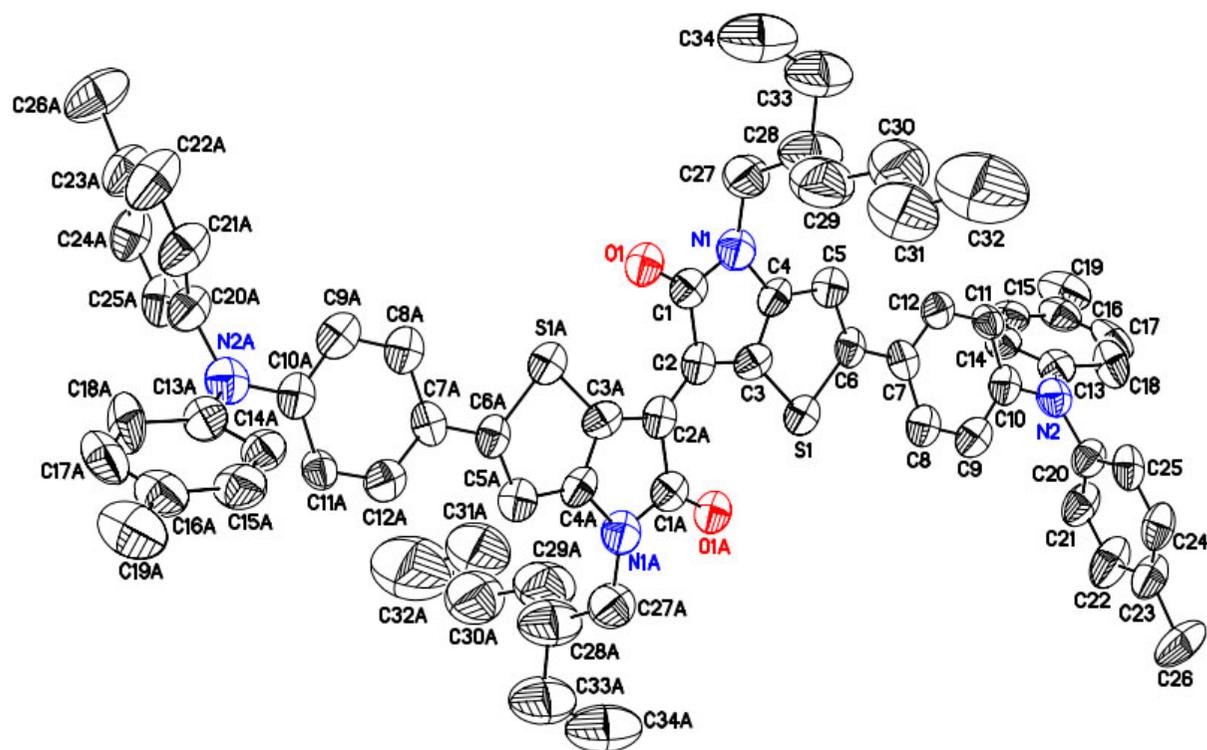


Table S2. Crystal data and structure refinement for TISO-PNT.

Crystal data	ic21037
Empirical formula	C68.50 H73.50 Cl1.50 N4 O2 S2
Formula weight	1102.10
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 14.872(3) Å
	b = 15.067(3) Å
	c = 15.493(4) Å
Volume	3015.5(13) Å ³
Z	2
F(000)	1172
Density (calculated)	1.214 Mg/m ³
Wavelength	0.71073 Å
Cell parameters reflections used	1486
Theta range for Cell parameters	3.0980 to 21.2900°.
Absorption coefficient	0.203 mm ⁻¹
Temperature	100(2) K
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.02 mm ³
Data collection	
Diffractometer	Xcalibur, Atlas, Gemini
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.45650
No. of measured reflections	18176
No. of independent reflections	10490 [R(int) = 0.1218]
No. of observed [I>2 σ (I)]	3529
Completeness to theta = 24.998°	98.8 %
Theta range for data collection	2.996 to 24.998°.
Refinement	
Final R indices [I>2 σ (I)]	R1 = 0.1539, wR2 = 0.3481
R indices (all data)	R1 = 0.3053, wR2 = 0.4210
Goodness-of-fit on F ²	1.358
No. of reflections	10490

Note: Alert B cause by crystals were relatively small and weakly-diffracting, hence overall poor diffraction quality of the crystal.

Crystallographic data (excluding structure factors) of **TISO-PNT** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 2165175.

