

國 立 交 通 大 學
應 用 化 學 研 究 所

碩 士 論 文

末端修飾聚三-己烷噻吩高分子之合成、自組裝調
控與其在太陽電池之應用

Synthesis and Controlled Self-Assembly of
End-Capped Modified Poly(3-hexylthiophene) and
Their Application in Organic Solar Cell

研 究 生：吳 昀 鐸

指 導 教 授：許 千 樹 博 士

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月

末端修飾聚三-己烷噻吩高分子之合成、自組裝調
控與其在太陽電池之應用

Synthesis and Controlled Self-Assembly of
End-Capped Modified Poly(3-hexylthiophene) and
Their Application in Organic Solar Cell

研究生：吳 昀 錚

Student: Yun-Chen Wu

指導教授：許 千 樹 博士

Advisor: Dr. Chain-Shu Hsu

國立交通大學

應用化學研究所



Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science

National Chiao-Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Applied Chemistry
June 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十七 年 七 月

末端修飾聚三-己烷噻吩高分子之合成、自組裝調控與其在 太陽電池之應用

學生：吳昀錚

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學系研究所 碩士班

摘要

有機太陽能電池（Organic Photovoltaics，OPV）為以有機化合物作為太陽能電池的材料，符合低價格且製程簡易的優點。本論之研究目的在於合成新穎聚噻吩高分子，利用其高分子之特性製作成元件。

第一部份為聚噻吩鏈段共聚物之合成與光電性質研究，本研究之高分子的構思源自於 Ho, R. M. et al. 將 polystyrene-*block*-poly(*l*-lactide) (PS-PLLA) 的鏈段共聚物製作成具有自組裝現象的高分子薄膜。並經由精確的分子量控制和去除乳酸片段，製作成具有孔洞的高分子材料。在鏈段共聚物的合成部份，以 poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) 取代 PS，並藉由末端修飾的格林納置換聚合反應和配位插入開環聚合反應的合成方法合成出 poly(3-hexylthiophene)-*block*-poly(*l*-lactide) (P3HT-PLLA) 的鏈段聚合物，並利用基質輔助激光解析飛行時間質譜 (MALDI-TOF MS) 做末端官能基的分析並對照¹H NMR 的圖譜來鑑定高分子。此外，針對 P3HT 及 PLLA 片段進行不同分子量的合成。在太陽能電池元件製作部分，將此具有相分離特性的薄膜應用至元件活化層，接著將 PLLA 片段以溫和的方式裂解後，可得到具奈米孔洞結構的 P3HT 活化層。本研究期望能夠結合具吸光性質的太陽能電池材料及特殊的奈米孔洞形態兩項特性，進而增加與電子接受體的接觸面積，有效達到電荷分離效果。

第二部份為結合多面體矽氧烷寡聚物(POSS)，將末端修飾雙鍵的聚噻吩高分子與POSS連接製作成星狀結構之材料。由於矽氧烷具有相當好的熱穩定性，本研究期望藉由此特性改善元件的熱穩定性。此外，由於分子量的增加，可以有效改善高分子的成膜性，使得元件的效率得以提升。



Synthesis and Controlled Self-Assembly of End-Capped Modified Poly(3-hexylthiophene) and Their Application in Organic Solar Cell

Student: Yun-Chen Wu

Advisers: Dr. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry National Chiao Tung University

Abstract

Organic Photovoltaics (OPVs) have several advantages such as flexible, easy fabrication and low cost. The goal of this research is to study the synthesis and application of new poly(3-hexylthiophene) derivatives. The first part of this study is to incorporate poly(3-hexylthiophene) (P3HT) into copolymer structure with poly(*l*-lactide) (PLLA) blocks via a feasible Grignard metathesis method to control the end-capping group, and ring-opening polymerization method to combine the *l*-lactide monomer. Different volume fractions of P3HT-PLLA were prepared with different molecular weight of PLLA. The chemical structure of the copolymers were investigated by ^1H NMR and MALDI-TOF MS. Well-defined and phase-separated microdomains of P3HT-PLLA thin film can be observed by appropriate solvents and post-thermal treatment. The block copolymer films reveal pit-like surface morphology. After degradation of PLLA block, the films with large amounts of porous texture were formed and used as templates for the fabrication of organic solar cells. The OPV devices with P3HT nanoporous film show higher power conversion efficiency than that with pristine P3HT thin film.

The second part of this study, we combined vinyl terminated poly(3-hexylthiophene) with 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)-pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane to synthesized new star-like P3HT

polymer. This star-like polymer shows better film forming property and better device stability than the original vinyl-terminated P3HT.



謝誌

這是我打第二次的謝誌，事實上，我原來寫好的第一篇被我自己不小心剪下然後忘記貼上，所以我要打第二次。一直以來，「不要去想，就不會後悔」是我秉持的信念，用我所有的勇氣與動力，渴望為自己爭取屬於我自己的人生，也感謝許多一路上陪伴在我左右的人。

我很感謝我的指導老師 許千樹教授，謝謝他給我機會成為研究生，也謝謝他提供一個這麼好的實驗環境，讓我不管是在合成或是製程都能夠隨心所欲去嘗試，也謝謝他不厭其煩的指導我，讓我對於作研究有很深刻的認識。此外，也感謝 何榮銘教授對於我研究內容的指教。

謝謝實驗室的大家們，謝謝黃軍浩博士對我的許多叮嚀，感謝他對於我在合成及製程部分的教導，此外，謝謝他陪我玩超多類型的遊戲解悶。謝謝陳奎百博士常常跟我討論許多實驗上的細節及給我很多實驗方向的意見，他更是讓我了解到了“登扔”的厲害。謝謝霹靂毛謝朝翔學長對博愛作出的重大貢獻，使得我論文能有快速的進展，謝謝他在我的實驗進入製程階段與我彼此砥礪、互相切磋，讓我的元件製作有著相當全面的進步。謝謝楊勝雄博士幫我把論文做最後的考核，更謝謝學長把實驗室管理的有條有序，讓大家在安全及整齊的實驗環境下作實驗。謝謝廖永明學長常常在假日陪我作實驗，更讓我對ptt有了更深入的認識，希望你之後能夠一見雙叮、手到擒來。謝謝愛學人買相同鞋子的李智文學長及愛好運動的羅志楠學長常常陪大家一起打球。謝謝宋建宏博士告訴我許多自組裝的作法，也謝謝你常常找我打桌球讓我的球藝大進。謝謝愛亂捏人的龔亮仁博士對我實驗技巧指點，讓我不管做什麼都很順利。謝謝何敏碩學長提供很多作實驗時要注意的小細節，希望你之後的實驗也能夠很順利。謝謝張晉彥學長願意花時間跟我討論旋光性及SEM的小細節。謝謝施宏旻學長陪我看情書，也因為你，實驗室得到了許多歡樂的氣息，希望你趕快找夢中情人。謝謝汪

佩瑄學姐從大一時期對我四年多來的照顧，從你那邊我知道了許許多應化系有趣的人事物。謝謝又加、怡碩、迪迪陪我度過我的碩一生活。謝謝跟我同一屆的同學們，好麻吉吳或群常常陪我買東西吃、開車出去玩，希望你的洋基今年能有榮幸跟紅襪在世界大賽對決，然後被紅襪淘汰。謝謝林芳常常跟我說啥時要考試以及提醒我許多事情。謝謝黃鈺婷跟我分享你看過好看的電影。謝謝湖人隊的林承叡，謝謝女人很多的許光輝，謝謝可愛的李天心，謝謝只有一開始裝禮貌的陳秋翔，謝謝半途插花的吳仁棋，希望你們的實驗也能順順利利。還要特別感謝兩位助理小姐欣怡與小燕姐，因為有了你們的幫助，作起實驗來才特別有勁。謝謝所有從大學就一路相伴的同學們以及到了研究所才認識的同學學弟妹們，陳璟昆、黃偉杰，謝謝你們常常提供儀器讓我使用，陳宏哲、詹鎮瑋，謝謝你們常陪我出去玩，王慧茹、馮蘭英、陳鈺君，謝謝你們常常陪我聊天。

最後我要謝謝我的家人，謝謝你們努力栽培我，謝謝你們不管我做什麼都這麼的支持我，謝謝你們。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
謝誌	v
目錄	vii
圖目錄	xi
表目錄	xiv
附圖目錄	xv

第一部份 聚3-己烷噻吩鏈段聚L型乳酸共聚物之合成、自組裝調控及其在太陽能電池之應用	1
第一章 緒論	2
1-1. 太陽能電池簡介	2
1-1-1. 有機太陽能電池的起源	3
1-1-2. 有機太陽能電池的原理	4
1-2. 有機太陽能電池元件	5
1-2-1. 雙層元件(Bilayer Devices)	6
1-2-2. 異質接面元件(Bulk Heterojunction Devices)	6
1-3. 有機太陽能電池的元件特性	7
1-3-1. 有機太陽能電池的元件特性(Open Circuit Voltage , V_{oc})	8
1-3-2. 有機太陽能電池的元件特性(Short Circuit Current , I_{sc})	10
1-3-3. 有機太陽能電池的元件特性(Fill Factor , FF)	10
1-4. 聚噻吩的簡介	11
1-5. 各式聚噻吩鏈段共聚物	15
1-6. 高分子太陽能電池整理	17
1-7. 研究動機	19
第二章 實驗部份	20
2-1. 試藥	20

2-2. 量測儀器	20
2-2-1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR)	20
2-2-2. 質譜儀 (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight Mass Spectroscopy , MALDI-TOF MS)	20
2-2-3. 微差掃瞄卡計 (Differential Scanning Calorimeter , DSC)	21
2-2-4. 热重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)	21
2-2-5. 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography , GPC)	21
2-2-6. 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	21
2-2-7. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)	21
2-2-8. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope , AFM)	22
2-2-9. 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)	22
2-3. 合成部份	22
2-3-1. 單體的合成	22
2-3-2. 聚合物及其鏈段共聚物之合成	24
2-4. 合成路徑示意圖	27
2-5. 高分子有機太陽能電池元件製程	28
2-5-1. ITO pattern的製作	28
2-5-2. 高分子有機太陽能電池元件製作	29
第三章 結果與討論	31
3-1. 單體結構鑑定	31
3-2. 聚合物P1、P2及鏈段共聚物P3之合成與結構鑑定	31
3-3. 分子量分析	38
3-4. 热性質分析	40
3-5. 紫外光-可見光吸收光譜之光學性質	41
3-6. 薄膜XPS之量測	43
3-7. 元件薄膜形態之觀測	46
3-8. 元件光電性質之量測	48
3-9. 孔洞活化層之熱處理在元件光電性質的效應	50
3-10. 碳六十層之熱處理在元件光電性質的效應	54

3-11. 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析	58
第二部份 以多面體矽氧烷寡聚物為中心的星狀結構之合成及其在太陽能電池之應用	
59	
第四章 緒論	60
4-1. 多面體矽氧烷寡聚物 (POSS) 材料的發展	60
4-2. 研究動機	61
第五章 實驗部份	62
5-1. 試藥	62
5-2. 量測儀器	62
5-2-1. 傳立葉轉換式遠紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy , FTIR)	62
5-2-2. 廣角度X射線繞射儀 (Wide-Angle X-ray Diffraction , WAXD)	20
5-3. 合成部份	62
5-3-1. 聚合物及其鏈段共聚物之合成	62
5-4. 合成路徑示意圖	64
5-5. 高分子有機太陽能電池元件製程	65
5-5-1. ITO pattern的製作	65
5-5-2. 高分子有機太陽能電池元件製作	65
第六章 結果與討論	66
6-1. 星狀聚合物P4之合成與結構鑑定	66
6-2. 分子量分析	69
6-3. 熱性質分析	69
6-4. 紫外光-可見光吸收光譜之光學性質	70
6-5. 元件光電性質之量測	72
6-6. 溶劑揮發效應在元件光電性質之影響	77
第七章 結論	81
第八章 參考文獻	82

圖 目 錄

圖 1-1. Charge transfer through potential gradient	5
圖 1-2. The device structure of (a) bilayer photovoltaics (b) BHJ photovoltaics	5
圖 1-3. I-V curve of solar cell device.....	7
圖 1-4. The equation of (a) efficiency (b) fill factor	8
圖 1-5. Relation between donor and different acceptors.....	9
圖 1-6. Linear correlation between V_{oc} and the different oxidation potential energy	9
圖 1-7. Four regioisomers in the P3AT polymer chain.....	12
圖 1-8. The mechanism of oxidative polymerization.....	12
圖 1-9. The mechanism of oxidative addition to C-Br bond primarily at the 5-poision..	13
圖 1-10. The polymerization of 97-98% HT-HT poly(3-alkylthiophene)	13
圖 1-11. The polymerization of HT-HT poly(3-alkylthiophene) by using LDA/MgBr ₂ OEt ₂	14
圖 1-12. The Grignard metathesis polymerization.....	14
圖 1-13. The end-capped Grignard metathesis polymerization	15
圖 1-14. The ideal structure of BHJ solar cell	18
圖 3-1. Mechanism of hydroboration reaction.....	32
圖 3-2. Mechanism of hydroxylation	32
圖 3-3. Mechanism of Ring-Opening polymerization	34
圖 3-4. MALDI-TOF MS Spectra (a) P1 and (b) P2	35
圖 3-5. ¹ H NMR Spectra of P1	36
圖 3-6. ¹ H NMR Spectra of (a) P2 and (b) P3	37
圖 3-7. UV-Vis absorption spectra of C1 ~ C3.....	42
圖 3-8. XPS spectra of P3HT-PLLA thin film (a) Full scale image for C, O and S atom of the thin films before and after degradation (b) Carefully scanning for C atom of	

the thin films before and after degradation (c) Carefully scanning for O atom of the thin films before and after degradation	45
圖 3-9. Tapping mode AFM height images of (a) P3HT-OH thin film (b) P3HT-PLLA thin film prior to etching (c) P3HT-PLLA thin film after etching.....	47
圖 3-10. Structure of Solar Cell Device	48
圖 3-11. I-V curve of device I and device II	49
圖 3-12. Tapping mode AFM height images of P3HT-PLLA thin film (a) before annealing (b) after annealing	52
圖 3-13. The short-circuit current and power conversion efficiency as function of annealing temperature (b) The open-circuit voltage and fill factor as function of annealing temperature	53
圖 3-14. Tapping mode AFM 3D height images of C ₆₀ layer (a) before annealing (b) after annealing at 130°C (c) after annealing at 150°C (d) after annealing at 170°C.....	56
圖 3-15. (a) The short-circuit current and power conversion efficiency as function of annealing temperature (b) The open-circuit voltage and fill factor as function of annealing temperature	57
圖 3-16. SEM image of P3HT-PLLA	58
圖 4-1. The structure of T ₈	60
圖 6-1. The mechanism of hydrosilylation (Chalk-Harrod's).....	66
圖 6-2. FTIR spectrum of (a) POSS (b) reaction solution(after 1 day) (c) POSS-P3HT	68
圖 6-3. UV-Vis absorption spectrum	71
圖 6-4. Structure of Solar Cell Device	72
圖 6-5. UV-Vis spectrum of device III under different temperature treatment	75
圖 6-6. UV-Vis spectrum of device IV under different temperature treatment	75
圖 6-7. I-V curve of device III	76
圖 6-8. I-V curve of device IV	76
圖 6-9. I-V curve of device under different solvent annealing time	78
圖 6-10. UV-Vis spectrum of device IV under different solvent annealing time	78

圖 6-11. WAXD spectrum of POSS-P3HT:PCBM layer.....	79
圖 6-12. WAXD spectrum of POSS-P3HT:PCBM layer (part).....	80
圖 S1. Synthesis of poly(3-hexylthiophene)- <i>block</i> -poly(<i>l</i> -lactide).....	27
圖 S2. Synthesis of poly(3-hexylthiophene)-POSS	64



表 目 錄

表 1-1	Different types of polythiophene block copolymers	16
表 1-2	Different donor-type solar cell materials and their efficiency	17
表 2-1	Preparation of polymer solution	29
表 3-1	Characterization of P3HT- <i>b</i> -PLLA	39
表 3-2	Thermal analysis of block copolymers	40
表 3-3	UV-Vis absorption	42
表 3-4	XPS Binding Energy Position	43
表 3-5	The performance of polymer solar cells made from different nanomorphology under AM 1.5G illumination (100 mW/cm ²)	49
表 3-6	The performance of device II made from different annealing temperature on P3HT-PLLA thin film under AM 1.5G illumination (100 mW/cm ²)	52
表 3-7	The performance of device II made from different annealing temperature on C ₆₀ layer under AM 1.5G illumination (100 mW/cm ²)	57
表 6-1	Characterization of P3HT-Vinyl and POSS-P3HT	69
表 6-2	Thermal analysis of star-like polythiophene polymers	70
表 6-3	UV-Vis absorption peaks	71
表 6-4	The performance of polymer solar cells made from different thermal treatment under AM 1.5G illumination (100 mW/cm ²)	73

附圖目錄

附圖 1. 3-Hexylthiophene，化合物1的 ¹ H-NMR光譜圖	89
附圖 2. 3-Hexylthiophene，化合物1的 ¹³ C-NMR光譜圖	90
附圖 3. 3-Hexylthiophene，化合物1的質譜圖	91
附圖 4. 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene，化合物2的 ¹ H-NMR光譜圖	92
附圖 5. 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene，化合物2的 ¹³ C-NMR光譜圖	93
附圖 6. 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene，化合物2的質譜圖	94
附圖 7. Vinyl-terminated poly(3-hexylthiophene)，高分子P1的 ¹ H-NMR光譜圖	95
附圖 8. Hydroxy-terminated poly(3-hexylthiophene)，高分子P2的 ¹ H-NMR光譜圖 ..	96
附圖 9. Poly(3-hexylthiophene)-block-poly(<i>l</i> -lactide)，高分子P3的 ¹ H-NMR光譜圖 ..	97



第一部份

聚 3-己烷噻吩鏈段聚L型乳酸共聚物之合成、自組裝調控及其在太陽能電池 之應用

Synthesis and Controlled Self-assembly of Poly(3-hexylthiophene)-
block-poly(*l*-lactide) Copolymers and Their Application in Organic Solar Cell



第一章 緒論

1.1 太陽能電池簡介

由於近年來能源危機及環保意識抬頭，開發太陽光能源的太陽能電池 (Solar cell，又可稱為「太陽能電池」、「光感電池」)，被譽為21世紀最具有發展潛力的光電技術之一。1973年發生了石油危機，讓世界各國察覺到能源開發的重要性，而今溫室效應及全球暖化現象日漸嚴重，更讓世界各國紛紛投入在綠色能源的研究。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免繼續產生二氧化碳的溫室問題，因此加速發展太陽能源的應用科技為必然的趨勢，並期望藉由增加太陽能源的利用來減低對石化能源的依賴性及對地球環境的傷害。目前應用在太陽能電池的主要材料是矽，其主要可分為單晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)、微晶矽(microcrystalline silicon)共四種；化合物半導體 (compound semiconductor)，主要的材料有：CuInSe₂ (CIS)、CuInGaSe₂ (CIGS)、GaAs、GaInP、InGaAs、CdTe等，這幾類無機材料的研究已有相當長久的歷史。以矽及化合物半導體等無機材料製成的太陽能電池，通稱無機太陽能電池，效率高且性能穩定，目前已有量產並被廣泛應用於太空及陸地上，但有製作過程過於複雜、製作成本高等缺點。

single crystal silicon	24.7%
polycrystalline silicon	19.8%
amorphous silicon	14.5%
GaAs	25.7%
CIGS	18.8%
multijunction tandem cell	33.3%

data from www.e-ton-solar.com

另一大類為有機太陽能電池，包括有染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell)、有機小分子太陽能電池(Organic Solar Cell)、高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell)等，這類材料則較為新穎，目前尚屬於研究階段。相較於價格昂貴的無機太陽能電池，價格上則相對低廉且製作較為簡單，使得以開發有機化合物作為太陽能電池材料的研究極具潛力。

1.1.1 有機太陽能電池的起源

光電效應是太陽能電池將光能轉換成電能的機制，此效應在1887年由 Heinrich Hertz 實驗發現的，而在1905年由愛因斯坦使用光子的概念在理論上予以成功的解釋。第一個具功率性的固態太陽能電池在1883年由Charles Fritts 所做出，以硒及金薄膜製作成具有1%轉換效率的接面。1953年貝爾研究實驗室(Bell Laboratories, USA)製作出轉換效率6%的第一個矽太陽能電池。在自然界中，太陽所發出的光為太陽系內各生物體維繫生命之泉源，地球上的植物須經陽光照射才能進行光合作用，其中葉綠素扮演著進行光合作用不可或缺的角色，也因此引起了科學家的重視。1975年四月C. W. Tang 和 A. C. Albrecht 兩位教授在 Nature 期刊上共同發表一篇論文，以 chlorophyll-a(即葉綠素A)作為太陽能電池的材料，為有機太陽能電池跨出了一大步，但其轉換效率仍相當低^[1]。早期有機太陽能電池的研究多以 chlorophyll 及 phthalocyanine 等衍生物為主^[2,3]，元件製作方法則相當簡易，僅將有機材料以兩種不同電極夾在中間的單層太陽能電池^[4-6]，又稱作三明治電池。1986年美國Kodak研究實驗室 C. W. Tang 博士以CuPc(copper phthalocyanine)及PV(perylene tetracarboxylic derivative)兩種有機化合物作為材料，製作出雙層的有機太陽能電池，將其光電轉換效率提升至1%^[7]。有機太陽能電池發展至今約二十年，有機導電高分子太陽能電池的光電轉換效率已可有效達5%以上^[8-10]。

1.1.2 有機太陽能電池的原理

一般來說，大部分有機太陽能電池的材料結構多具備 π 鍵結的電子系統，主要功能在於可吸收光線並且利用共軛 π 電子傳遞電荷。由兩個sp²混成軌域頭對頭(head-to-head)形成的碳-碳單鍵結稱作 σ 鍵結， σ 鍵結為平行平面的方向，而由兩個p²軌域在側邊混成(side-to-side)形成的碳-碳雙鍵結稱作 π 鍵結， π 鍵結為垂直平面的方向，共軛 π 鍵結的電子系統構成填滿電子的最高電子軌域(the highest occupied molecular level, HOMO)及未填滿電子的最低電子軌域(the lowest unoccupied molecular level, LUMO)，HOMO及LUMO用於定義材料的光學能隙值差。適用於有機太陽能電池的材料必須具備低能隙值的條件，能隙值 1.1 eV(1100 nm)的材料根據計算可以有效吸收 77% 的太陽光^[11]，大多數的材料的能隙值約為 1.4 eV至 3 eV之間(絕緣體的能隙值大於 3 eV)，如此高的能隙值可能限制材料對於太陽光的吸收，且在室溫無光線環境下，僅僅只有微乎其微的電荷密度，為了提高電荷密度，通常以摻入一些其他物質的方式使有機材料的導電效應提升^[12]。

初期的太陽能電池為簡易的單層結構，利用不同電極兩端功函數的差異，達到分離電子跟電洞的效果，而電池的效率往往受限於電極與吸光材料之間接面的接合程度，若電極與吸光材料之間出現缺陷，則容易導致電子或電洞的再結合或是不必要的漏電流^[1-6]。

有機材料主要以光誘導的方式形成以庫倫作用力相互吸引的激子，並非直接形成自由電荷，但此激子卻僅有 10 %被分離成自由電荷^[14]，電荷分離的區域主要在於接面處，原因主要來自於接面處位能差異性所形成的內建電場($E = -\text{grad } U$)，吸光產生的激子必須在生命週期內擴散至接面處，否則將返回至基態並以輻射或非輻射形式散失能量，因此，在接面處相分離的長度必須受到限制。電子-電洞對在有機材料的擴散距離約為 10 至 15 nm。產生的自由電荷必須經由傳輸電荷的材料至電極，此過程藉由位能遞

差的方式來傳遞電荷，位能遞差是由施體及受體之間HOMO及LUMO的差異來決定，類似階梯的原理達到傳遞電荷的效果。除藉由位能遞差及漂移電荷之外，利用不對稱電極(一端為低工作函數金屬作為收集電子用途，另一端為高工作函數金屬作為收集電洞用途)在短路下可產生外部電壓。此外，電荷濃度差異造成的擴散電流亦可作為電荷傳遞的驅動力。事實上，電荷傳遞的過程必定伴隨著電子與電洞的再結合，特別是當傳遞電子與電洞的介質為相同物質。

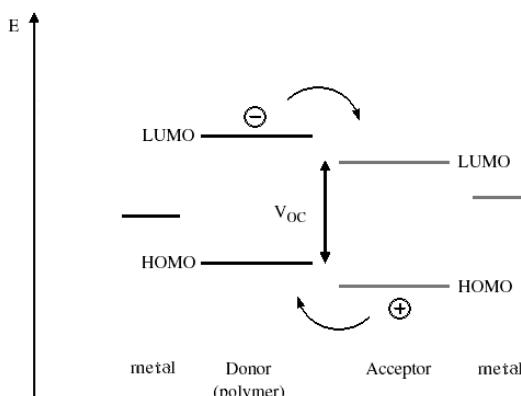


Figure 1-1. Charge transfer through potential gradient

1.2 有機太陽能電池元件

有機太陽能電池的元件製作方式常見有兩類：雙層元件(bilayer photovoltaic)、異質接面元件(bulk heterojunction photovoltaic)。

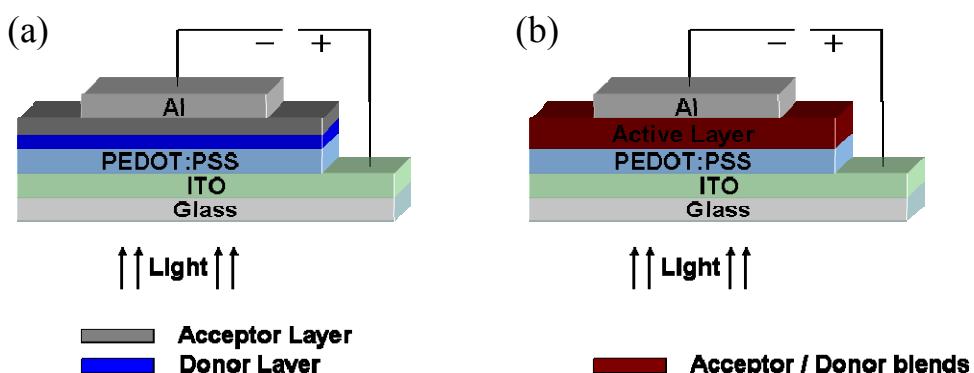


Figure 1-2. The device structure of (a) bilayer photovoltaics (b) BHJ photovoltaics

1.2.1 雙層元件

在文獻中有相當多種材料及製程方式用於有機太陽能電池雙層元件的製作^[15-19]，一般說來，雙層元件的結構為一層施體層接著在其上層製作一層受體層(圖 1-2a)，此類有機太陽能電池藉由兩種不同材料特性來達到電荷分離的效果，例如：phthalocyanine為提供電子的材料，亦稱p型(即傳導電洞)的材料，perylene為接受電子的材料，亦稱n型(即傳導電子)的材料^[7]，電子由一種材料傳至另一種材料即為施體-受體(Donor-Acceptor)型，其功能相當類似半導體材料的p-n接面，施體材料吸收光子之後轉換成較高能量的激發態，即未分離具有高束縛能量的電子-電洞對(electron-hole pair)(亦稱激子)，此庫倫作用力造成的束縛能量約為 0.4 eV，激子藉由擴散的形式到達可以進行電荷分離的區域，即p型材料與n型材料的接面，接著電子與電洞再藉由各自的傳導材料到達電極。

此種元件製作的方式有厚度上的限制，其原因來自於激子的生命週期及擴散距離，與實際吸收光子所產生的激子數目進行比較，僅有少數在擴散距離內所產生的激子可以移動至接面進行電荷分離，如此一來，容易造成元件在效率上相當大的損失。

1.2.2 異質接面元件

異質接面元件的做法與雙層元件不同之處在於將施體及受體兩者均勻混合製作成單層活化層(圖 1-2b)，此類型作法常見於以碳六十衍生物為主要接受電子材料的高分子太陽能電池上，其特色在於施體材料與受體材料並沒有明顯的接面，均勻混合的活化層吸收光子之後產生的激子在分子與分子之間相當微小的相分離處進行電荷分離，因為產生的激子能夠在擴散距離內的接面進行電荷分離，因此能夠有效提升轉換效率^[13]。

雙層元件的的施體與受體可分別與兩端電極相接，在異質接面元件僅

有一均勻混合的活化層，施體與受體無法分別與兩端電極相接。活化層中由於施體與受體的均勻混合，造成無特定方向性的內部電場，因此，所產生的電子與電洞也沒有特定的方向性，自由電荷利用擴散的方式自活化層移動至兩端電極，電荷移動的過程需藉助傳電子與傳電洞的傳導材料。異質接面元件的活化層可利用共蒸鍍或溶液塗佈的方式製作，共蒸鍍的製作方式是將施體與受體的小分子同時蒸鍍製作，溶液塗佈的製作方式則是將施體與受體溶解於溶劑中塗佈製作，可用於高分子與高分子、高分子與小分子的混合作法。

1.3 有機太陽能電池的元件特性

有機太陽能電池需量測光照射下及黑暗中的電流-電壓曲線(current-voltage curve)或稱I-V曲線(圖 1-3)，虛線表示為無光源下的暗電流，實線則表示為照光源下的光電流，實線與x軸相交點表示為開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})，理論上此數值被定義為施體HOMO與受體LUMO的差值，實際上仍由接面產生的內部電場所決定(圖 1-1)。與y軸相交點表示為短路電流(short circuit current, I_{sc})，將矩形面積(白色部分)除以總面積 (白色部分+黑色部分)可得填充係數(fill factor, FF)，此填充係數可做為衡量太陽能電池是否能夠作最大轉換程度，最大值為 1，即將光完全轉換成電流。

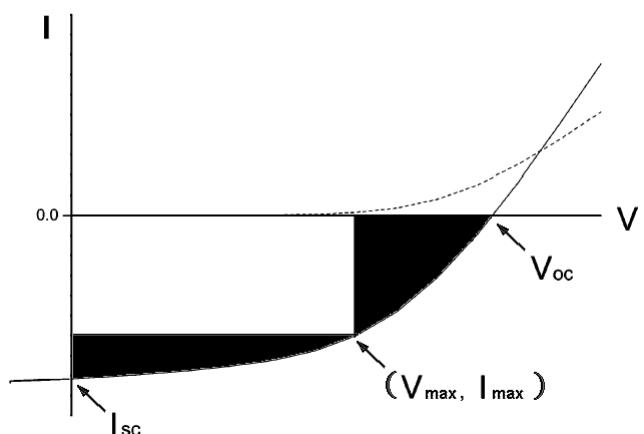


Figure 1-3. I-V curve of solar cell device

矩形與y軸相交點表示為填充比例區域的最大電流值(maximum power output current, I_{max})，矩形與x軸相交點表示為填充比例區域的最大電壓值(maximum power output voltage, V_{max})。一般來說，在黑暗中幾乎沒有電流的產生，直到正向偏壓大於開路電壓，電流才開始產生。

太陽能電池光轉換成電流的轉換效率可以下列公式定義(a)： V_{oc} 表示為開路電壓， I_{sc} 表示為短路電流，FF表示為填充比例， P_{in} 表示為注入光子數。測量用的標準光源為採用距地球表面仰角 48.2° 的太陽光光譜分佈，其強度標準值為 1000 W/m^2 ，稱作AM 1.5 光譜。

$$\eta_e = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (a)$$

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (b)$$

Figure 1-4. The equation of (a) efficiency (b) fill factor



1.3.1 開路電壓 (Open Circuit Voltage, V_{oc})

根據傳統太陽能電池概念，在MIM元件(metal-insulator-metal，MIM，即兩金屬中夾入太陽能電池材料)的開路電壓值是由兩不同金屬電極的功函數差異所決定。在p-n接面的系統中，開路電壓值則需引入p型與n型材料之間的準費米能階的概念來決定，尤以碳 60 的還原電位對異質接面元件的影響甚大^[20]。對於太陽能電池來說，開路電壓是與施體的HOMO與受體的LUMO呈現線性的關係^[20]。Brabec et al. 藉由改變不同受體(不同碳 60 的衍生物)製作成太陽能電池並測量 V_{oc} 的值來表示此種線性關係(圖 1-5)，隨著受體第一個還原電位的改變，元件測得 V_{oc} 值亦有明顯的不同^[20]。

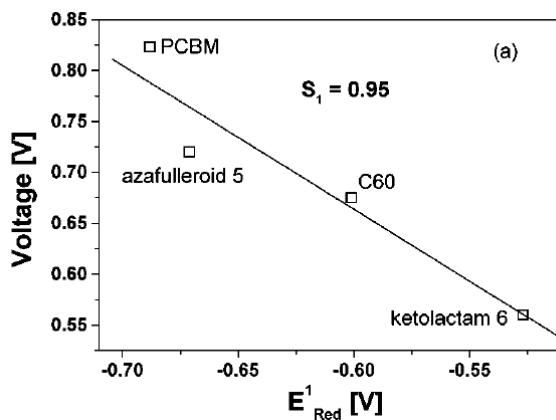


Figure 1-5. Relation between donor and different acceptors^[20]

當施體的第一個氧化電位改變時，Mulliaras et al. 測量到 V_{oc} 值亦伴隨產生不同的值^[21]。Scharber et al. 利用 26 種不同施體材料製作成太陽能電池，討論施體氧化電位與 V_{oc} 的線性關係(圖 1-6)，斜線表示線性關係(斜率為 1)。此外，開路電壓的值受到活化層形態的影響，利用 non-aromatic 及 aromatic 兩類不同的溶劑製作活化層，所測得元件 V_{oc} 有明顯的不同^[22]。金屬與有機材料之間存在的介面效應 (Interfacial Effect)，介面效應可能來自於金屬電極表面氧化物的產生，此效應會影響金屬電極的功函數，而導致 V_{oc} 的改變。^[23]

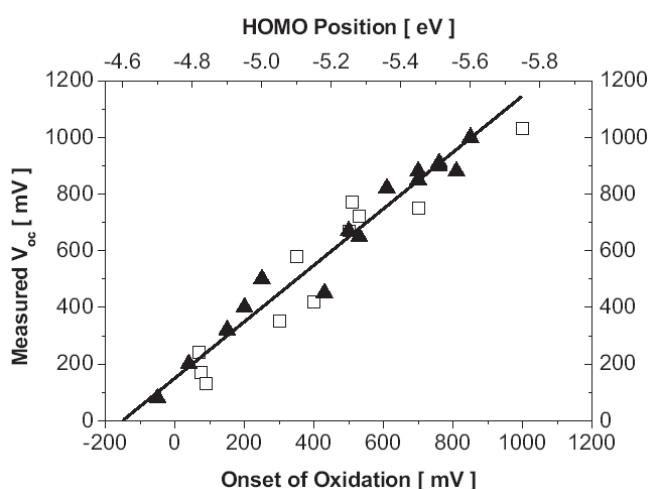


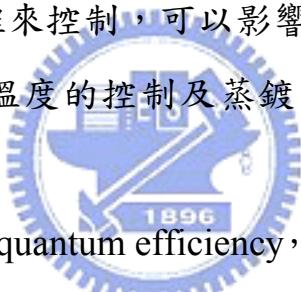
Figure 1-6. Linear correlation between V_{oc} and the different oxidation potential energy

1.3.2 短路電流 (Short Circuit Current, I_{sc})

理想的元件，在各接面無任何缺陷情形下， I_{sc} 受到光誘導產生的電荷載子濃度及電荷載子移動速率的影響。 I_{sc} 可以下列公式定義：

$$I_{sc} = ne\mu E$$

n 表示為電荷載子的濃度， e 表示為單位電荷 (elementary charge)， μ 表示為移動速率(mobility)， E 表示為電場強度，假設元件效率能夠達到 100 %， n 即為每單位體積吸收的光子數。事實上， I_{sc} 的值並非受限於材料本身，而取決於元件的製作過程，其中以活化層的形態影響最大^[24-28]，事實上，活化層的形態是經由製作的過程來控制，可以影響的因素如溶劑的選擇、揮發時間的控制、試片熱處理溫度的控制及蒸鍍的方式皆會造成不一樣的活化層形態^[29-32]。



外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)或稱入射光轉換電效率(incident photon to current efficiency, IPCE)可用來計算個別波長時轉換效率，以下列公式定義：

$$IPCE = 1240 I_{sc} / \lambda P_{in}$$

λ 表示為入射光波長 (單位為nm)， I_{sc} 表示為元件測得電流大小(單位為 $\mu A/cm^2$)， P_{in} 表示為使用的入射功率。

1.3.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

填充係數被定義為電流及電壓同時達到最大值時實際功率的比例值，在 I-V 圖的表示上為總面積內的矩形面積(圖 1-3)，填充係數容易受到串聯

電阻(Series Resistance)的影響，串聯電阻主要來自於材料本身的特性、金屬接面或是內部的接合作用力。

1.4 聚噻吩的簡介

聚噻吩(polythiophene, PTh)的研究始於 80 年代初期，其單體結構由於相當類似吡咯(pyrrole)使得其製備方式亦相當類似^[54]，1980 年，Yamamoto et al. 發表一篇利用化學聚合方法合成聚噻吩高分子^[55]，但由於其溶解度不佳的問題，在聚合的過程中無法得到高分子量的聚合物，為改善此問題，Daoust et al. 在噻吩的三號位置上引入不同的烷基合成聚(3-烷基)噻吩(poly(3-alkylthiophene), P3AT)可以有效地改善其溶解度的問題^[56-58]。引入烷基側鏈對於聚噻吩高分子的物理性質及化學性質有相當顯著的影響，隨著烷基的鏈長增加，其薄膜的氧化還原電位逐漸增加，而使得導電性會下降。引入具分支結構的烷基側鏈可以改善規則度，但由於分支彼此會造成立體阻礙，而使得薄膜的缺陷增加。事實上，較長的側鏈會改變高分子鏈的對稱性、主鏈上環與環之間的共平面性而造成熱穩定性的下降。

聚噻吩的製備方式可分為三大類：電化學聚合方法^[59]、使用氧化劑 FeCl_3 的氧化聚合方法^[60,61]及去鹵基縮合聚合法(dehalogenation polycondensation)^[62,63]。對於合成聚(3-烷基)噻吩而言，(3-烷基)噻吩在形成二聚物後，由於三號位置取代基的關係會產生兩種規則度：頭對尾(head-to-tail)及頭對頭(head-to-head)，接著衍生出四種高分子主鏈上的立體規則結構：HT-HT、HT-HH、TT-HT 及 TT-HH^[64-67] (圖 1-7)，立體規則度高的聚(3-烷基)噻吩高分子有較佳的導電性、光學性質及磁性，無規則的聚(3-烷基)噻吩高分子由於主鏈上的HH結構導致相當大的立體阻礙，導致缺陷增加而破壞材料本身的特性。

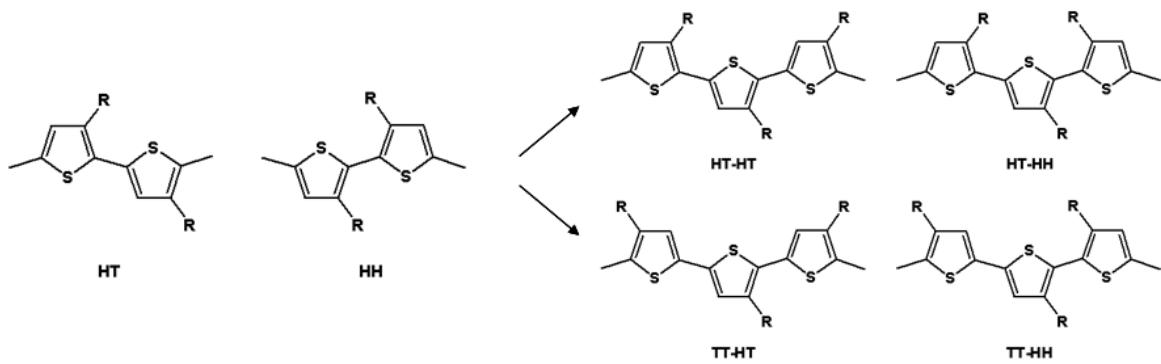


Figure 1-7. Four regioisomers in the P3AT polymer chain

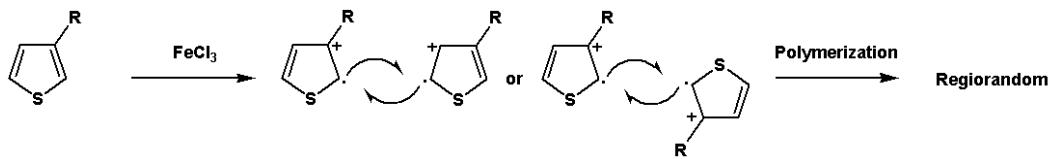


Figure 1-8. The mechanism of oxidative polymerization^[68]

為了要得到立體規則度高的聚(3-烷基)噻吩高分子，並不能使用電化學及氧化聚合方法(圖 1-8)^[68]，因此，必須利用去雙鹵基縮合聚合的方式，使噻吩單體在聚合過程中先形成不對稱的中間產物再進行聚合。文獻上常見的合成方式大多先利用有機金屬起始劑形成不對稱的中間產物，如：Rieke Zinc^[63,69,70]、MgBr₂OEt₂^[71]及CH₃MgBr^[33]，接著加入有機金屬催化劑來進行聚合反應，如Ni(dppe)Cl₂、Ni(dppp)Cl₂^[72,73]等。

金屬起始劑Rieke Zinc先經過氧化加成至C-Br鍵上(圖 1-9)，將反應控制在-78°C時，由於在五號位置上的C-Br鍵有較佳的反應性，因此中間產物大多數(98%)在五號位置的Br上形成C-ZnBr，而二號位置的Br僅有相當少部分(2%)形成C-ZnBr，接著加入有機金屬催化劑Ni(dppe)Cl₂ ([1,3-Bis(diphenylphosphino)ethane]-dichloronickel (II))進行聚合反應，即可得到立體規則度相當高的聚(3-烷基)噻吩高分子(圖 1-10)。

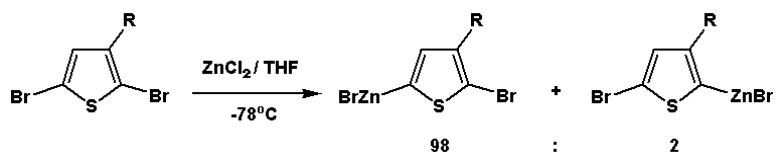


Figure 1-9. The mechanism of oxidative addition to C-Br bond primarily at the 5-position

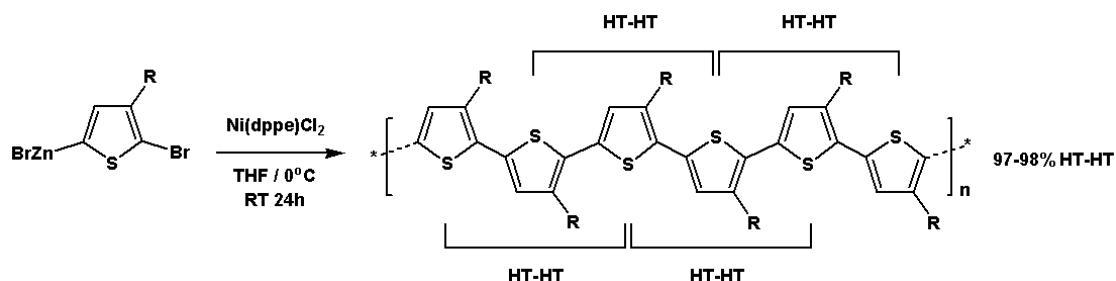


Figure 1-10. The polymerization of 97-98% HT-HT poly(3-alkylthiophene)

另一類作為起始劑的金屬為鎂，常見為 $MgBr_2OEt_2$ 、 CH_3MgBr 及 t -ButylMgBr。以 $MgBr_2OEt_2$ 為例，先將二號位置作單邊溴化的噻吩單體與 LDA(lithium diisopropylamide)反應，接著將 $MgBr_2OEt_2$ 加入可得到不對稱的中間產物，接著加入有機金屬催化劑 $Ni(dppp)Cl_2$ ([1,3-Bis(diphenylphosphino)propane]-dichloronickel (II))進行聚合反應，即可得到立體規則度相當高的聚(3-烷基)噻吩高分子(圖 1-11)。目前來說，最廣為使用的方法是以 CH_3MgBr 及 t -ButylMgBr作為起始劑的格林納置換聚合反應(Grignard metathesis polymerization, GRIM)，此方法在 1999 年由 McCullough et al. 所發表，此方法的步驟簡單且可以有效合成出相當高立體規則性的聚噻吩高分子^[33] (圖 1-12)。

此外，利用 Suzuki Coupling 及 Stille Coupling 先合成不對稱的噻吩單體，接著使用有機金屬催化劑進行聚合反應也可得到立體規則性的聚噻吩高分子，只是此種方法步驟較多且產率較低，所以較少人在使用^[74]。

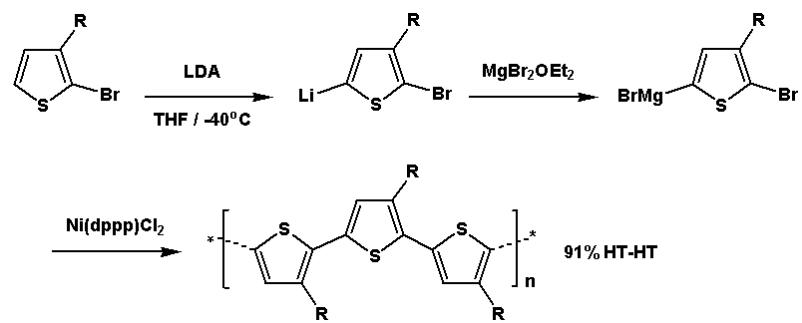


Figure 1-11. The polymerization of HT-HT poly(3-alkylthiophene) by using LDA/MgBr₂OEt₂

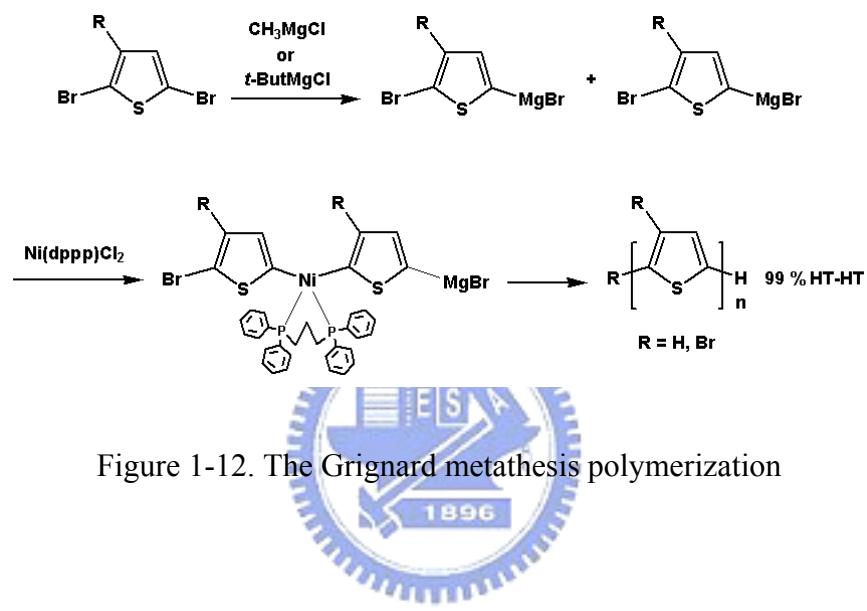


Figure 1-12. The Grignard metathesis polymerization

1.5 各式聚噻吩鏈段共聚物

格林納置換聚合反應經改良被用來合成末端具官能基(end-functionized)的不對稱聚噻吩高分子^[34,35]。此反應機制是在進行中止反應前，加入末端修飾的格林納試劑($R'MgBr$)與高分子的一端相接(圖 1-13)。

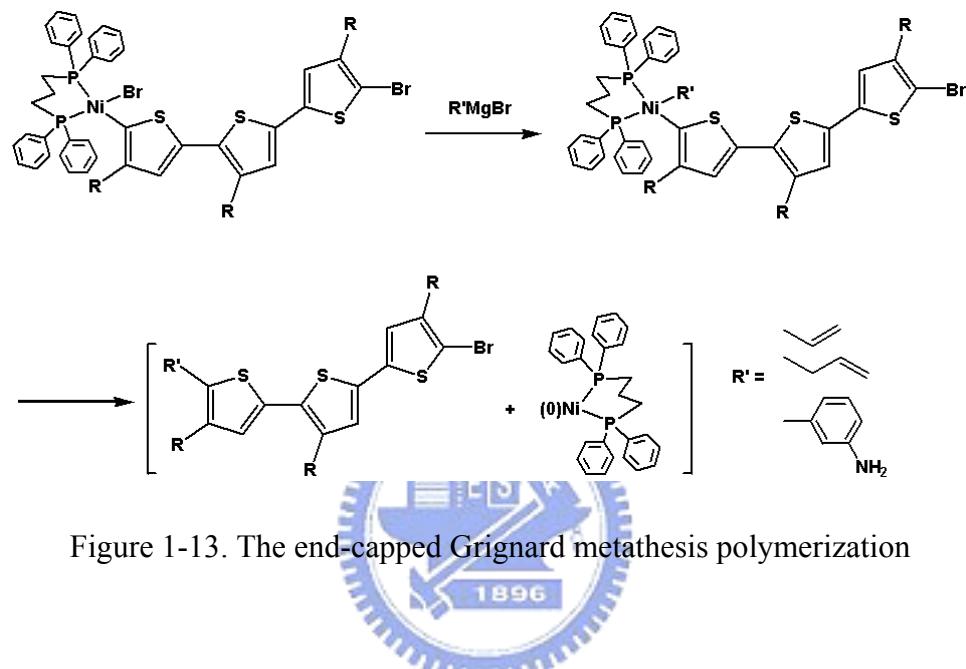
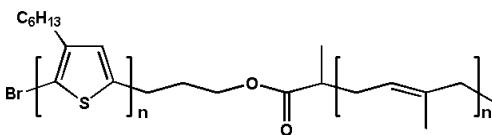
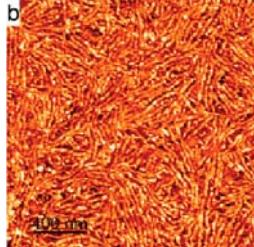
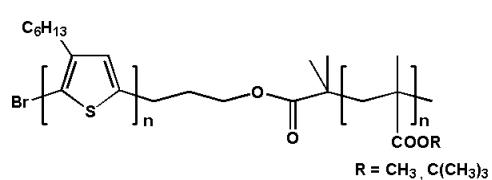
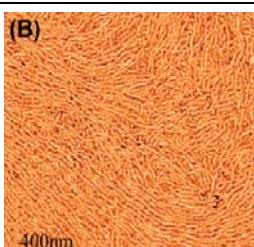
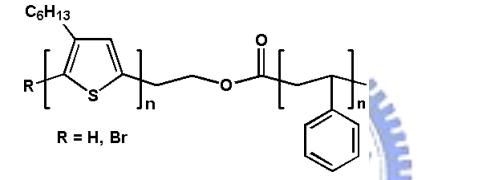
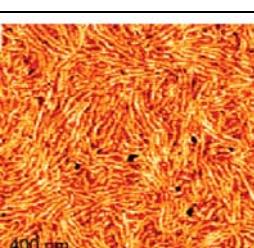
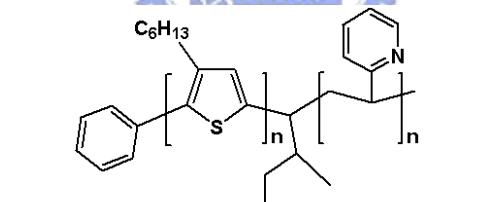
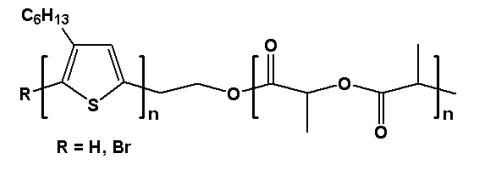
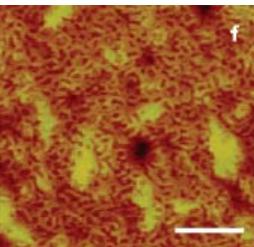


Figure 1-13. The end-capped Grignard metathesis polymerization

末端具官能基的聚噻吩高分子可利用二次聚合的方式，採用的方式如原子轉移自由基聚合反應(atom transfer radical polymerization, ATRP)^[36,37]、陰離子聚合反應^[38]及開環聚合反應(ring-opening polymerization, ROP)^[39]合成出不同的聚噻吩鏈段共聚物，鏈段共聚物本身由於兩鏈段不同的分子特性，在製作成薄膜後在表面產生奈米尺度的相分離現象。此外，隨著製作薄膜的技術進步及有效控制相分離程度，使得有著相分離現象的薄膜能被進一步發展出更多應用價值^[40,41]，目前已被合成的各式聚噻吩鏈段共聚物如表 1-1。

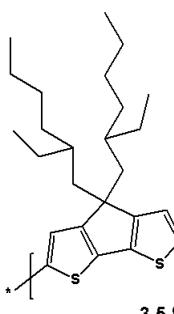
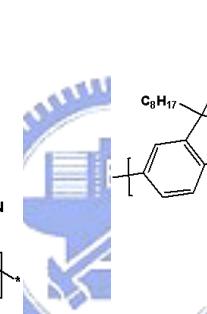
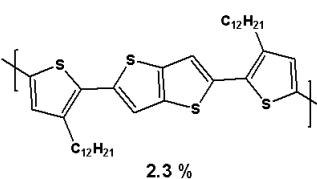
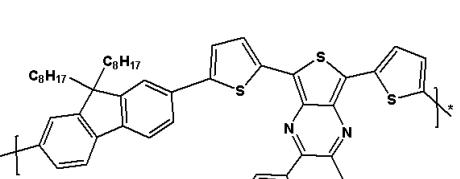
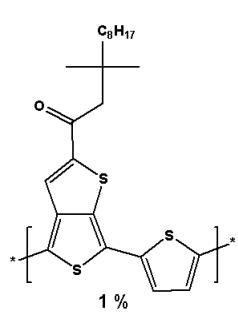
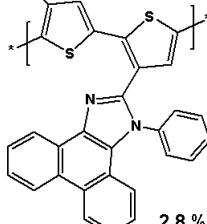
Table 1-1. Different types of polythiophene block copolymers

Polymer	Chemical structure	Morphology
P3HT- <i>b</i> -PI		
P3HT- <i>b</i> -PMA		
P3HT- <i>b</i> -PS		
P3HT- <i>b</i> -P2VP		
P3HT- <i>b</i> -PLA		

1.6 高分子太陽能電池整理

以P3HT/PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)作為有機太陽能電池的材料仍為目前研究的主流，利用在製程上的改良使元件的效率能夠獲得改善，如: Yang et al. 用控制溶劑揮發的時間及加熱溫度這兩項重要因素將效率提升至4.4%^[76]，Heeger et al. 在活化層與陰極金屬之間引入TiO_x作為入射光重分配層，此元件效率可達5%^[9]，Chen et al. 在PSS:PEDOT中加入mannitol，使電洞的傳導效果提升並將效率提升至5.2%^[10]，而新施體材料(表1-2)的設計也不斷推陳出新。

Table 1-2. Different donor-type solar cell materials and their efficiency

Material Structure	Efficiency (%)
	3.5 %
	3.7 %
	2.3 %
	5.4 %
	2.2 %
	1 %
	2.8 %

經由新材料的開發，降低施體材料的LUMO能階可以提高 V_{oc} 值，提高混合材料中傳遞電子及電洞的速率，Scharber et al.預估未來有機太陽能電池的效率可能達到10%^[11]。未來的發展可著眼於以下：

1. 合成新式低能隙高分子
2. 合成新式受體材料
3. 利用不同能隙高分子製作堆疊型電池
4. 減少散射影響
5. 結合無機物的混成材料

理想的異質接面元件結構如下：施體材料及受體材料之間形成垂直的電子及電洞通道，由於傳電子及傳電洞彼此交錯，可以減少電子與電洞再結合的機會，且介面面積增加，激子的電荷分離效率因此提高。

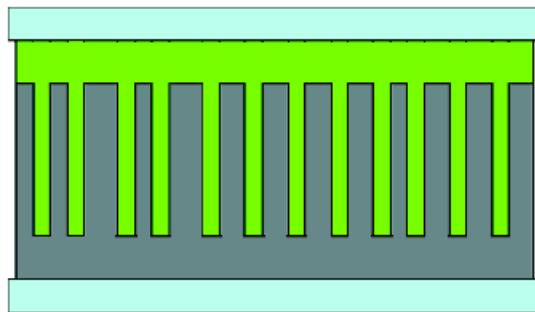


Figure 1-14. The ideal structure of BHJ solar cell

1.7 研究動機

目前太陽能電池是相當熱門的產業之一，由於國際油價的不斷上漲，應用次世代環保新能源更造成太陽能產業的蓬勃發展，使其極具潛力成為明星產品。雖然目前主要作為商業用途的太陽能電池仍以矽做為材料，不過，由於上游供料取得不易且價格昂貴，開發便宜且製程簡易的新式材料即成為此產業的新興目標，有機太陽能電池為以有機化合物作為太陽能電池的材料，符合低價格且製程簡易的優點，使有機太陽能電池在未來有機會成為新式的商業太陽能電池。

目前較常見於文獻的元件製作有雙層元件及異質接面元件等兩種作法，雙層元件的限制在於可用於激子作電荷分離的介面太少，以致於產生的激子無法做有效的分離，而異質接面元件雖能夠有效改善介面問題，但兩種材料彼此並無法作最均勻的分佈，也因此元件的效率受限於活化層的形態^[22,24-28]。目前多數的研究多著重於合成新式低能階共軛高分子及製程方式的改良，然而，本研究之目的在於希望將現有材料做進一步的改良，並且結合薄膜製作的技術，改善雙層元件介面的問題。

本研究之高分子的構思源自於 Ho, R. M. et al. 將polyisoprene-*b*-poly(*l*-lactide) (PI-PLLA)的鏈段共聚物製作成具有自組裝現象的高分子薄膜，並經由精確的分子量控制和去除乳酸片段，製作成具有孔洞的高分子材料。在鏈段共聚物的合成部份，以poly(3-hexylthiophene) (P3HT)取代PI，並藉由不對稱的合成方法合成出poly(3-hexylthiophene)-*b*-poly(*l*-lactide) (P3HT-PLLA)，此外，針對P3HT及PLLA片段進行不同分子量的合成。在太陽能電池元件製作部分，將此具有奈米孔洞結構薄膜應用至元件活化層，接著將PLLA片段以溫和的方式裂解而製作成具孔洞的聚噻吩薄膜，希望能夠藉由高分子本身作為吸光材料之外，此奈米孔洞形態能夠增加與電子接受體的接觸面積，進而更有效達到電荷分離效果。

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 及無水 ether 皆以鈉金屬除水，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以氯化鈣除水，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。

2.2 量測儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或鏈段共聚物之化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振光譜儀。其中以 CDCl_3 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為 $\delta = 0.00$ ppm 為內部標準，碳譜則以 77.24 ppm 為內部標準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰 (singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰 (triplet)，q 表示四重峰 (quartet)，m 表示多重峰 (multiplet)。

2.2.2 質譜儀 (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight Mass Spectroscopy, MALDI-TOF MS)

使用 MALDI-TOF 質譜儀型號 Bruker Daltonics Briflex III (Leipzig, Germany)。首先，將基質 2,5-dihydroxybenzoic acid 溶於 acetonitrile 共溶液 ($\text{ACN} / \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$) 配製基質溶液，接著將待測高分子溶於氯仿，先將基質溶液滴在承載鋼板上，待溶劑自然揮發後，再滴待測物溶液，接著將鋼板置入質譜儀，以雷射游離待測高分子並藉由飛行時間儀分析各不同分子量。

大小的高分子。

2.2.3 微差掃瞄卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Perkin Elmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 5 ~ 10 mg，加熱及冷卻速率分別為 10°C/min 及 50°C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫度則取相變化曲線現之反曲點。

2.2.4 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 5 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度取兩趨勢切線之相交點。

2.2.5 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Viscotek VE2001GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 LR125 Laser refractometer Refractive Index。儀器使用三支一組之 American Polymer Column，所填充之 Gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene 標準樣品製作分子量校正曲線。測試時以 THF 為沖提液，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製方式為將秤取好的 2.0 mg 聚合物溶於 1 mL THF 中並加一滴 Toluene 作為內標準品，將配置溶液超音波震盪 15 分鐘後，以 0.45 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.6 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後，旋轉塗佈成膜於 ITO 玻璃表面量測。Film 的製備：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 1.7 wt%，以 $3 \times 3 \times 0.15$ cm³ 的 ITO 玻璃當作基材，個別試片以不同轉速旋轉 30 秒塗佈於 ITO 玻璃上。

2.2.7 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

使用 JEOL JSM-7401F 型電子顯微鏡，加速電壓 0.5-3 kV，首先，將聚噻吩鏈段共聚物溶於 THF 中，濃度為 1 mg / mL，再以超音波震盪使其完全溶

解後，以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的 Telfon 過濾篩進行過濾，接著將水逐滴滴入配置好的溶液中，直到少許沉澱物析出後再靜置一小時，以塑膠滴管取澄清溶液滴於玻璃上，蓋上培養皿讓溶劑慢慢揮發，接著抽真空一小時讓剩餘溶劑完全揮發，接著置入機台觀測。

2.2.8 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

使用 VEECO Bioscope 型號 SZ 004-994-000 原子力顯微鏡，首先，將聚噻吩鏈段共聚物溶於 CHCl_3 中，濃度為 17 mg / mL ，製作成薄膜後觀測。

2.2.9 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)

使用 YAMASHITA DENSO 型號 YSS-50A 太陽光模擬元件量測系統測量元件的電流及電壓值。

2.3 合成部份

2.3.1 單體的合成

單體之合成流程圖見 2.4 之圖 S1。



Grignard 試劑之製備

於 250 mL 雙頸瓶內置入鎂粉 (6.56 g , 0.269 ml)，裝置迴流管及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣，以乾燥的針筒取除過水 ether 100 mL 注入，冰浴下以針筒取 1-bromohexane (29.7 g , 0.18 ml) 紓緩加入，劇烈反應並有氣泡產生，冰浴下反應 2 小時至室溫，溶液由透明無色變為鐵灰色，確認無大量鎂粉殘存即為反應完全。

3-Hexylthiophene (1) 之合成

於 250 mL 雙頸瓶內置入 3-bromothiophene (25 g , 0.15 ml) 及 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (0.48 g , 0.88 mmol)，裝置迴流管及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣，

以乾燥的針筒取除過水的ether 100 mL注入，將製備好的Grignard試劑以乾燥的針筒取至加液漏斗內並緩緩加入，劇烈反應並有氣泡產生，室溫下反應 24 小時。以去離子水中止反應，用ether/H₂O作萃取，收集有機層，再用MgSO₄乾燥後濃縮。以hexane為沖提液做管柱層析純化，得黃色液體狀混合物，最終於 90 °C作減壓蒸餾得透明無色液體 22 g，產率 86%。

¹H-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 0.96 (t, 3H, -CH₃)、1.38 (m, 6H, -CH₂-)、1.72 (m, 2H, -CH₂-)、2.8 (t, 2H, -CH₂-)、6.94 (m, 2H, aromatic protons)、7.25 (m, 1H, aromatic protons)。¹³C-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 13.66、22.17、28.57、29.83、30.08、31.24、119.30、124.58、127.85、142.83。MS(EI, m/z) : 168.10。Element Anal. : calculated for C₁₀H₁₆S : C, 71.37；H, 9.58；S, 19.05；found : C, 70.98；H, 9.62；S, 19.4。



2,5-Dibromo-3-hexylthiophene (2) 之合成

於 250 mL雙頸瓶內置入 3-hexylthiophene (10 g, 59.48 mmol)及NBS (23.2 g, 65.4 mmol)，裝置迴流管及血清塞，以針筒取CHCl₃ 60 mL及acetic acid 60 mL注入至雙頸瓶內，室溫下反應 12 小時，溶液顏色由透明黃色變為深褐色，並且有固體沉澱析出。以等體積去離子水稀釋，接著將水層移除，配製稀釋KOH水溶液再次洗CHCl₃層，接著將水層移除，再以等體積去離子水洗CHCl₃層，收集有機層並用MgSO₄乾燥後濃縮。以hexane為沖提液做管柱層析純化，得黃色液體狀混合物。最終於 110 °C作減壓蒸餾得透明微黃色液體 15 g，產率 79%。

¹H-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 0.96 (t, 3H, -CH₃)、1.38 (m, 6H, -CH₂-)、1.72 (m, 2H, -CH₂-)、2.8 (t, 2H, -CH₂-)、6.8 (s, 1H, aromatic protons)。¹³C-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 14.05、22.54、28.76、

29.46、29.53、31.54、107.90、110.27、130.94、143.99。MS(EI, m/z) : 326。Element Anal. : calculated for $C_{10}H_{14}SBr_2$: C, 36.83 ; H, 4.33 ; S, 9.83 ; Br, 49.01 ; found : C, 36.75 ; H, 4.21 ; S, 9.24 ; Br, 49.8。

2.3.2 聚合物及其鏈段共聚物之合成

聚合物及鏈段共聚物之合成路徑如 Scheme 1 所示。其所合成之聚合物及鏈段共聚物命名如下。

Synthesis of P1 (Vinyl-terminated poly(3-hexylthiophene))

於 250 mL 三頸瓶內置入 2,5-dibromo-3-hexylthiophene (10 g, 61.3 mmol)，固體加料瓶內置入金屬催化劑 $Ni(dppp)Cl_2$ (0.065 g, 0.6 mmol)，裝置迴流管及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣，以乾燥的針筒取除過水的 THF 100 mL 注入，待單體溶解均勻後，以乾燥的針筒取 *t*-butyl magnesium chloride 30.67 mL (1M 溶於 THF) 至加液漏斗中並緩慢滴入，水浴下加熱至 60°C 反應 90 分鐘，溶液由透明無色變為黃色，待反應降至室溫，將 $Ni(dppp)Cl_2$ 加入，室溫下反應 15 分鐘後，溶液瞬間由黃色變為深紅色，以乾燥的針筒取 vinyl magnesium bromide 7.67 mL (1M 溶於 THF) 加入，室溫下反應 10 分鐘後，將溶液逐滴滴入 methanol 中作再沉澱，抽氣過濾收集沉澱固體，置入 60°C 烘箱烘乾後，將固體收集置入 thimble filter 作 Soxhlet Extraction (methanol \rightarrow hexane \rightarrow $CHCl_3$) 以浸洗聚合物，收集 chloroform 濃縮，得金屬光澤顆粒狀固體聚合物 2 g，產率 0.54%。

1H -NMR (300 Mz, $CDCl_3$, TMS, ppm) δ : 0.96 (t, $-CH_3$)、1.38 (m, $-CH_2-$)、1.72 (m, $-CH_2-$)、2.8 (t, $-CH_2-$)、5.1 (d, $=CH_2$)、5.5 (d, $=CH_2$)、6.85 (m, $-CH=$)、6.94 (m, aromatic protons)。

Synthesis of P2 (Hydroxy-terminated poly(3-hexylthiophene))

於 250 雙頸瓶內置入P1 (1g)，裝置cork及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣，以乾燥的針筒取除過水的THF 100 mL注入，待P1 溶解均勻後，溶液呈現橘紅色，以乾燥的針筒取 9-borabicyclononane 2 mL (0.5 M 溶於THF)，油浴下加熱至 45°C，反應 24 小時後，以針筒取NaOH水溶液 1 mL (6M) 注入，油浴下維持 45°C繼續反應 15 分鐘，待反應降至室溫，以針筒取 33% 過氧化氫水溶液 1 mL緩慢滴入，白色固體析出，油浴下維持 45°C 再反應 24 小時，溶液由混濁變為澄清橘紅色。將溶液逐滴滴入methanol-H₂O 共溶液(v/v = 25 : 1)中作再沉澱，抽氣過濾收集沉澱固體，用methanol-H₂O 共溶液及acetone潤洗數次，置入 60°C烘箱烘乾後，將固體收集置入thimble filter作Soxhlet Extraction (acetone) 浸洗聚合物一天，收集thimble filter內固體，得黑色粉末狀固體聚合物 0.92 g，產率 92%。

¹H-NMR (300 Mz, CDCl₃, TMS, ppm) δ: 0.96 (t, -CH₃)、1.38 (m, -CH₂-)、1.72 (m, -CH₂-)、2.8 (t, -CH₂-)、3.02 (t, -CH₂-)、3.86 (t, -CH₂-)、6.94 (m, aromatic protons)。

Synthesis of P3 (poly(3-hexylthiophene)-*b*-poly(*l*-lactide))

將 25 mL高壓反應試管、P2、除過水的toluene、(3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (*l*-lactide)及金屬催化劑triethyl aluminum (1M 溶於toluene)置入手套箱內，將P2 (0.1g)置入高壓反應瓶內並以乾燥的針筒取toluene 1.2 mL注入，加熱至 40°C至P2 完全溶解，以乾燥的針筒取triethyl aluminium (0.017 mL, 0.017 mmol)注入，將高壓反應試管封閉，加熱至 70°C反應 4 小時後，將*l*-lactide (0.2 g, 1.38 mmol)置入高壓反應試管，將高壓反應試管封閉，加熱至 110°C反應 48 小時，以乾燥的針筒取不同聚合時間的溶液，將溶液逐滴滴入methanol中作再沉澱，抽氣過濾收集沉澱固體，置入 60°C

烘箱烘乾後，將固體收集置入thimble filter作Soxhlet Extraction (acetone) 浸洗鏈段聚物一天，收集thimble filter內固體，將固體收集得黑色粉末狀固體鏈段共聚物 87 mg。

$^1\text{H-NMR}$ (300 Mz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 0.96(t, - CH_3)、1.38(m, - CH_2 -)、1.72(m, - CH_2 -)、2.8(t, - CH_2 -)、3.08(t, - CH_2 -)、4.36(t, - CH_2 -)、5.2 (q, - CH)、6.94(m, aromatic protons)。



2.4 合成路徑示意圖

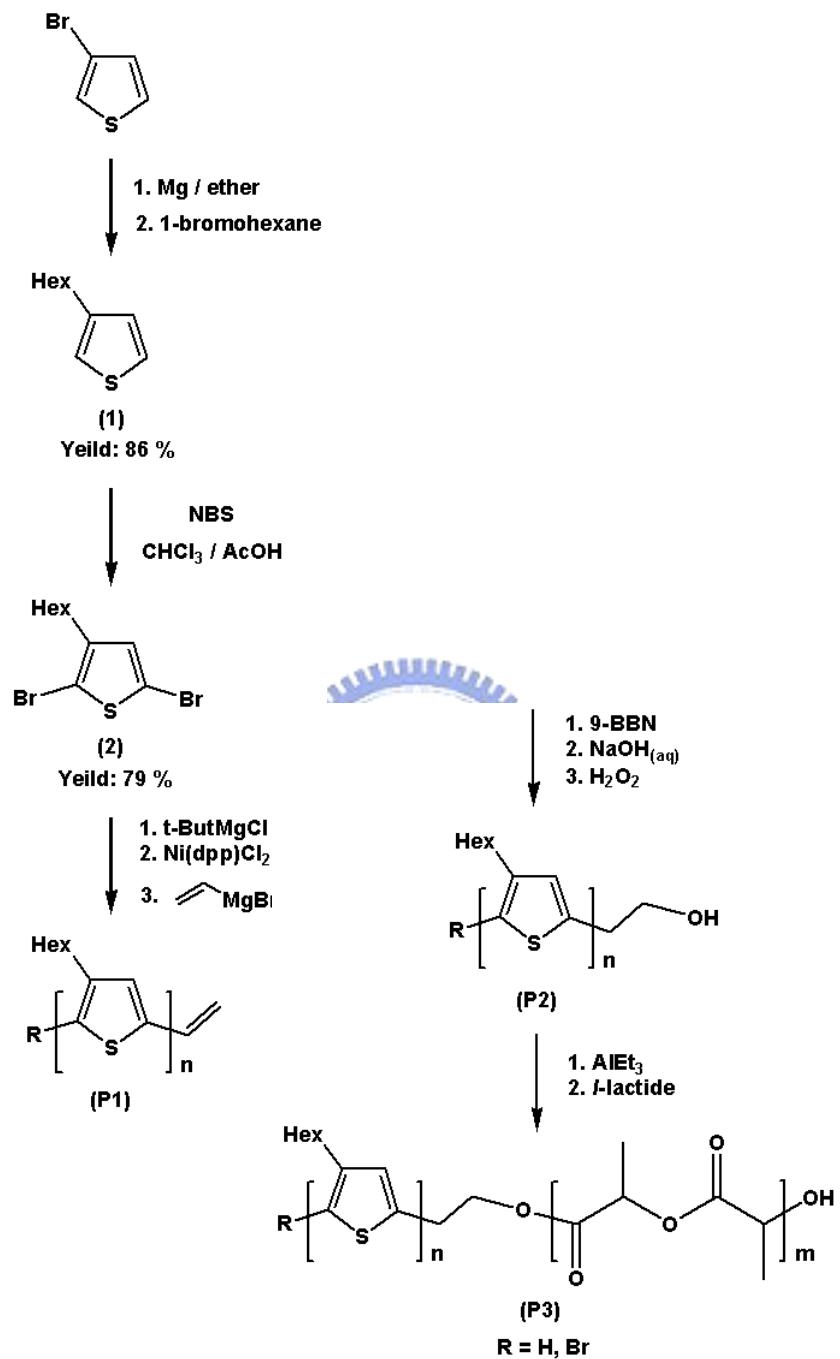


Figure S1. Synthesis of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(*l*-lactide)

2.5 高分子有機太陽能電池元件製程

2.5.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司所生產的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，其規格為 $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 大小，電阻值為 $20\Omega/\text{square}$ ，使用時切割為 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 的正方形試片。接著製作元件的圖形 (pattern)，參照以下所列步驟：

(1) 上光阻：

使用長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 之乾式光阻，將 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ 的正方形試片置於加熱器上加熱至 150°C 十分鐘後，將光阻貼上。

(2) 曝光：

將貼好光阻的試片置於圖形 (pattern) 上方，在 $300\text{~}400\text{ nm}$ 波長紫外光曝光 55 秒。



(3) 顯影：

以 $1\% \sim 2\%$ 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。

(4) 蝕刻：

將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 30 秒。

(5) 去光阻：

以 $1\% \sim 3\%$ 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

(6) 清理：

- a. Detergent 超音波震盪 10 min
- b. H_2O 超音波震盪 10 min
- c. $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 超音波震盪 10 min
- d. D.I. water 超音波震盪 10 min
- e. Acetone 超音波震盪 10 min

f. IPA 超音波震盪 10 min，氮氣下吹乾

g. Oven 150°C 12 hr

2.5.2 高分子有機太陽能電池元件製作

本研究合成了一系列不同比例的鏈段共聚物，利用其具有相分離的現象來製作具孔洞的吸光材料，接著將此薄膜應用至元件，為了了解此孔洞材料的光電特性，因此製作太陽能電池多層元件。其元件結構為ITO / PEDOT:PSS / Electron Donor Layer / Electron Acceptor Layer / Ca / Al，其中 poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT:PSS Baytron® P) 作為電洞傳輸層，其具有高導電度以及良好的熱穩定性，在製作多層元件時溶解於水中，在塗佈時不會與有機層產生互溶的問題。在元件的製作上，將圖形化的ITO 玻璃切割成適合製作元件的大小 30 mm × 30 mm，在經過清洗後使用。在溶液配置的部份，將聚噻吩高分子溶於氯仿(20 mg / mL) (R1)，聚噻吩鏈段共聚物溶於氯仿(17 mg / mL) (R2)，再以超音波震盪使其完全溶解後，以 0.45 μ m 的 Telfon 過濾篩進行過濾。

Table 2-1. Preparation of polymer solution

Sample	Weight	Solvent
R1 P3HT	20 mg	CHCl ₃
R2 P3HT-PLLA (A3)	17 mg	CHCl ₃

元件中每一層高分子材料均以旋轉塗佈的方式製作，首先將電洞傳輸材料PEDOT:PSS以 3000 rpm 旋轉塗佈 30 秒後，於 140°C 下烘烤一小時。將塗佈好PEDOT:PSS之元件置入手套箱內，將配置好的R1 溶液以 3000 rpm 旋

轉塗佈，將未乾的R1層置入培養皿中讓溶劑慢慢揮發，接著以 60°C 烤 5 分鐘讓剩餘溶劑完全揮發，接著滴入 1,2-propylene 作為緩衝層以 6000 rpm 旋轉塗佈，以避免製備 R2 層時與 R1 層產生互溶的情形，接著將配置好的 R2 溶液以 3000 rpm 旋轉塗佈，接著在真空下以 190°C 加熱 5 分鐘讓剩餘有機溶劑完全揮發，並將元件靜置冷卻。將製作好的元件置於 0.2 N NaOH 溶液中 (methanol / H₂O = 20 / 80) 進行裂解聚乳酸片段。裂解過程完成後，以乾淨甲醇潤洗，並將元件置於真空中抽去有機溶劑。接著將元件送入金屬蒸鍍機之腔體內進行蒸鍍，先將碳六十 (20 nm) 蒸鍍至高分子孔洞材料上，接著蒸鍍陰極金屬鈣 (30 nm) 及鋁 (100 nm)。



第三章 結果與討論

3.1 單體結構鑑定

單體(化合物 2)之合成步驟見Scheme 1，結構鑑定如下說明。化合物 2 的¹H-NMR圖譜，其結構特徵為噻吩環上長碳側鏈旁有一組單重峰訊號($\delta = 6.94$ ppm)，單體的長碳鏈上碳上的氫分為四群，分別為三重峰訊號($\delta = 0.96$ ppm)、多重峰訊號($\delta = 1.38$ & 1.72 ppm)、三重峰訊號($\delta = 2.8$ ppm)，因此，所有測量得到的氫訊號皆符合預期。對照其MASS的圖譜，其所顯示的分子量位置於 326 亦與理論分子量 326.091 相同，由此可知化合物 2 被合成出來。

3.2 聚合物 P1、P2 及鏈段共聚物 P3 之合成與結構鑑定

聚合物P1 是利用格林納置換法進行聚合^[33,37]。將單體(化合物 2)一當量，加入等當量莫耳數之起始劑*t*-ButMgCl及 0.02 莫耳比的金屬催化劑 Ni(dPPP)Cl₂進行聚合反應，利用改變聚合的時間來控制聚合條件，因此精準控制起始劑及催化劑的反應時間是必要的條件。為了使起始劑及催化劑在聚合過程能夠保持活性，必須將反應溶液盡量除水氣及氧氣，且起始反應在 45°C下加熱進行一至二小時，以確保單體皆能夠與起始劑完全反應，接著加入金屬催化劑Ni(dPPP)Cl₂進行聚合反應，待反應進行五分鐘後即可加入終止反應的格林納試劑，根據加入的格林納試劑可以得到不同的末端雙鍵的不對稱高分子^[34,35]。

聚合物 P2 首先是利用氫硼化反應(hydroboration reaction)將氫化硼的硼-氫鍵加成至烯烴之碳-碳雙鍵上，氫硼化反應的機制如圖 3-1 所示，硼元素有一親電性的 2p 空軌域可以讓烯烴雙鍵的 π 電子對進入其空軌域形成 π 錯合體(π complex)，此時屬於三中心二電子(three-center two-electron bond)

的鍵結，最後硼上的一個氫轉移至雙鍵另一碳上形成四中心的中間態。

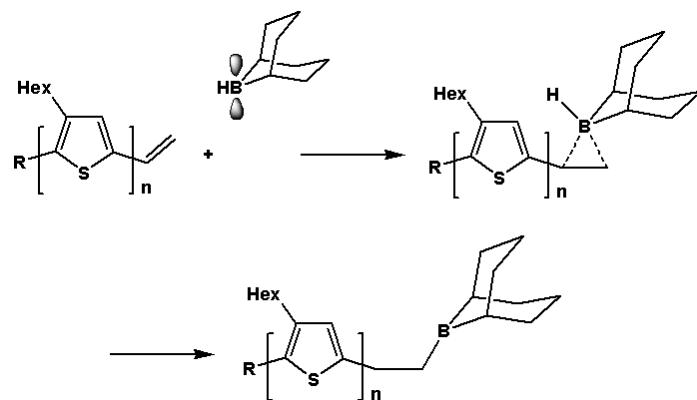


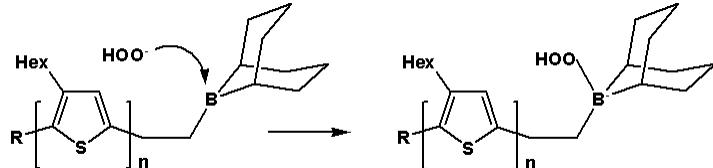
Figure 3-1. Mechanism of hydroboration reaction

接著反應會加入雙氧水及氫氧化鈉，目的是將硼氫官能基轉換成氫氧官能基，如圖 3-2 所示。雙氧水及氫氧化鈉會先反應產生過氧化氫陰離子 (step 1)，此陰離子會攻擊與高分子形成不穩定中間體的硼鍵結 (step 2)，進而和硼鍵結的碳會轉移攻擊氧，轉化成較穩定的中間態，此中間態再與水反應形成含氫氧官能基的高分子 (step 3)。

Step 1 :



Step 2 :



Step 3 :

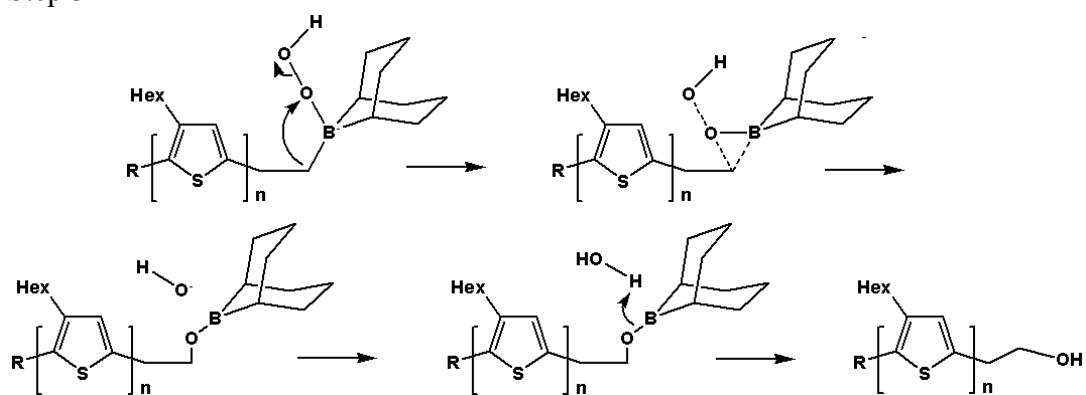


Figure 3-2. Mechanism of hydroxylation

鏈段共聚物P3 是利用配位插入開環聚合反應進行聚合。將聚合物P2 一當量，加入等當量莫耳數之催化劑triethyl aluminum進行聚合反應，利用改變聚合的時間來控制聚合條件，因此精準控制起始劑的起始反應時間及乳酸的開環反應時間是必要的條件。為了使起始劑在聚合過程能夠保持活性，必須將反應溶液盡量除水氣及氧氣，少數的水氣可能造成反應的高分子鏈引發終止而使得反應難以得到有效控制和聚合，所以整個反應過程在手套箱內進行以利控制水氣及氧氣的含量。起始反應使用等當量莫耳數的 triethyl aluminum在 70°C下加熱進行，反應過程產生乙烷，反應需進行四小時以確保P2 與起始劑完全反應成為高分子起始劑(macroinitiator)，催化劑的量須謹慎控制，使用量過少則活性點數目少，不足以引發所有單體的聚合，使用量過多則活性點太多，能夠增長的單體數目變少。乳酸的開環聚合反應需加熱至 110°C，以確保與高分子起始劑能夠進行配位插入開環反應，此外，聚合時間對聚乳酸的分子量也有一定影響，聚合時間短，聚合反應沒有進行完全，所得到的聚乳酸分子量較低，聚合時間過長，所得到聚乳酸又受到一定程度的熱降解，且此狀況在聚合反應溫度較高時更為嚴重。

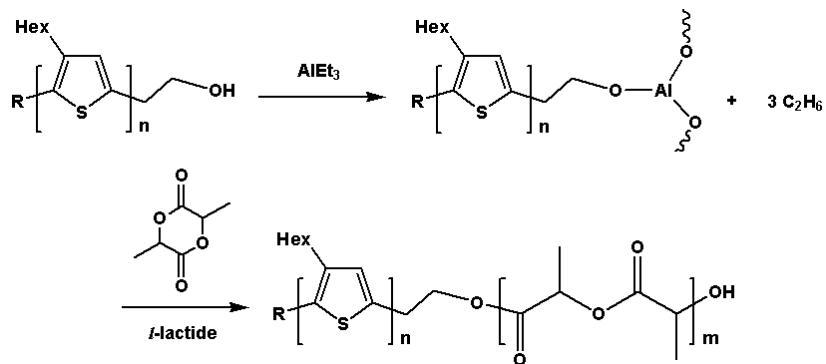


Figure 3-3. Mechanism of Ring-Opening polymerization

有關配位插入開環聚合反應的反應機制，如圖 3-3 所示，催化劑一般為有機金屬化合物，如烷基金屬和烷氧基金屬化合物。這類反應一般認為單體上氧原子與催化劑金屬的空軌道配位絡合，乳酸單體在金屬-碳鍵或金屬-烷氧鍵上進行插入、增長。

將合成得到的不對稱的聚噻吩高分子P1及P2用基質輔助激光解析飛行時間質譜(MALDI-TOF MS)做末端官能基的分析^[35,43]，如圖 3-4 所示。經由 MALDI-TOF MS 可得知 P1 及 P2 的分子量分佈及精確的分子量，每一峰值間的差值約為 166，即聚噻吩高分子單體 3-己烷噻吩的分子量，每一根鋒值可由下列計算式得到末端官能基的分子量。

$$Mw_{\text{高分子}} = Mw_{\text{單體}} \times n + Mw_{\text{末端官能基}}$$

*n 表示相連接的單體數目

以鋒值 3599.8 為例， $3599.8 = 166 \times 21 + 113.8$ ，113.8 為 Br / vinyl 末端官能基的分子量總和，由此可推知不對稱的聚噻吩高分子 P1 被合成出來，此高分子的兩邊末端一邊為 Br 一邊為 vinyl 末端官能基，此外，在圖 3-4a 中，另兩支峰值分別來自於 H / H 及 H / vinyl 末端官能基的高分子。利用圖 3-4b

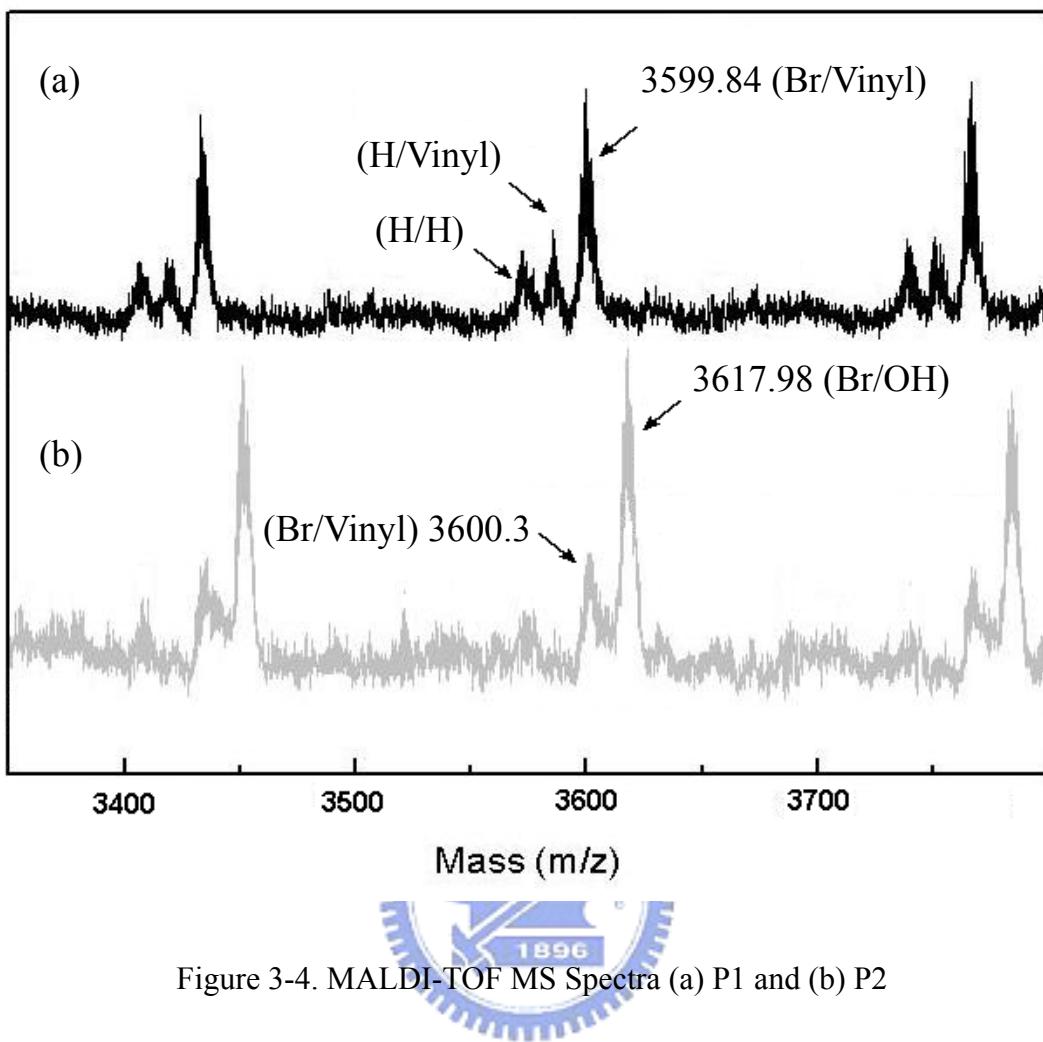


Figure 3-4. MALDI-TOF MS Spectra (a) P1 and (b) P2

可以比較P1 經氧化反應前後分子量的差異，峰值 3617.98 為接上 -OH官能基的聚噻吩高分子， $3617.98 - 3600.3 \sim 18$ 為兩個H一個O的分子量總和，即雙鍵經過氧化接上 -H及 -OH，此高分子的兩邊末端一邊為Br一邊為OH官能基，由此可推知不對稱的聚噻吩高分子P2 被合成出來。

將合成得到的P1～P3 用核磁共振儀測高分子上氫的訊號來分析末端的官能基，如圖 3-5 所示，在 $\delta = 5.109$ 、 5.146 及 5.484 、 5.541 ppm兩處分別為末端vinyl官能基的其中一組雙重峰氫訊號(i)，另一組氫訊號為 $\delta = 6.85$ ppm的多重峰氫訊號(h)，此外，聚噻吩高分子P1 的氫訊號與單體(化合物 2)相似，其結構特徵為噻吩環上長碳側鏈旁有一組單重峰訊號($\delta = 6.94$ ppm)，單體的長碳鏈上碳上的氫分為四群，分別為三重峰訊號($\delta = 0.96$

ppm)、多重峰訊號($\delta = 1.38, 1.72$ ppm)、三重峰訊號($\delta = 2.8$ ppm)，由此可推知具有vinyl官能基的聚噻吩高分子(P1)被合成出來。

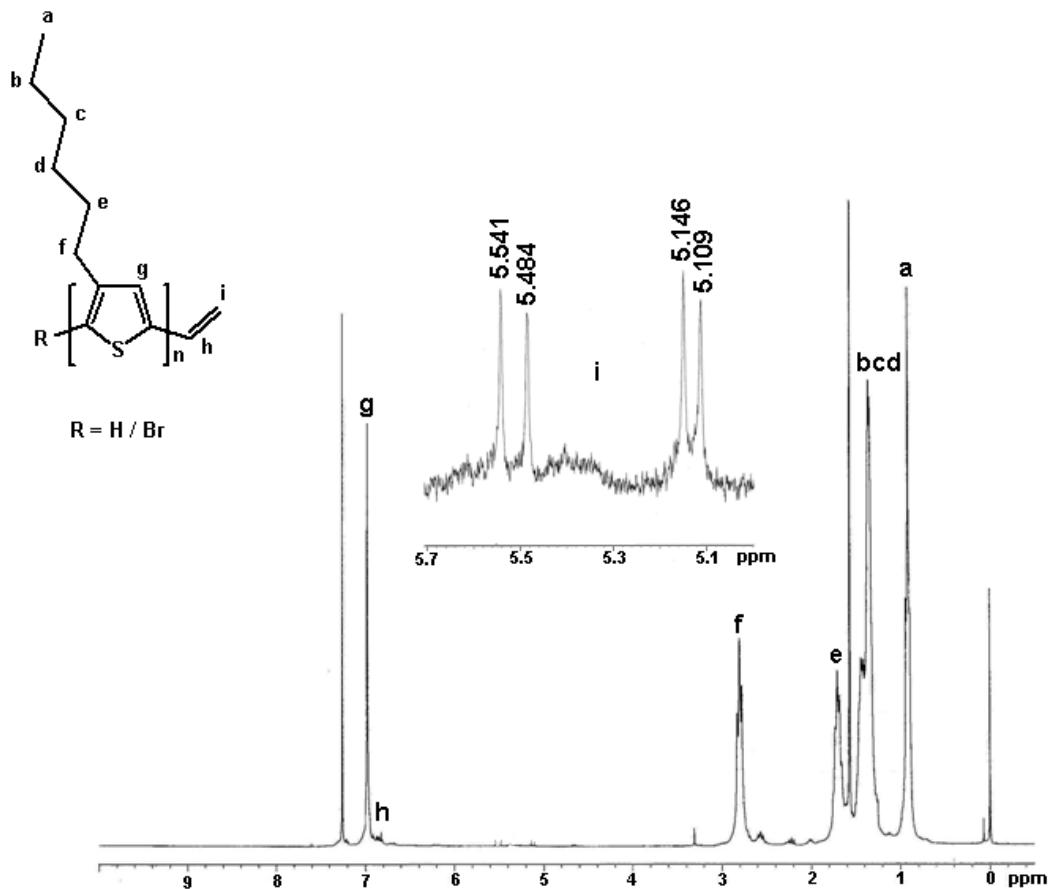


Figure 3-5. ^1H NMR Spectra of P1

利用相同方式測量P2 及P3 聚噻吩高分子，如圖 3-6a所示，在 $\delta = 3.86$ ppm處為末端 -OH官能基相鄰 - CH_2 - 上的三重鋒氫訊號(k)，在 $\delta = 3.02$ ppm處為末端 - $\text{CH}_2\text{-OH}$ 官能基相鄰 - CH_2 - 上的三重鋒氫訊號(j)，此外，在圖 4-6 中兩處 $\delta = 5.109, 5.146$ 及 $5.484, 5.541$ ppm並無vinyl官能基上氫的訊號，由此可推知末端的雙鍵皆轉變成OH官能基，此外，聚噻吩高分子P2 的氫訊號與P1 相似，其結構特徵為噻吩環上長碳側鏈旁有一組單重峰訊號($\delta = 6.94$ ppm)，單體的長碳鏈上碳上的氫分為四群，分別為三重峰訊號($\delta = 0.96$ ppm)、多重峰訊號($\delta = 1.38, 1.72$ ppm)、三重峰訊號($\delta = 2.8$ ppm)。

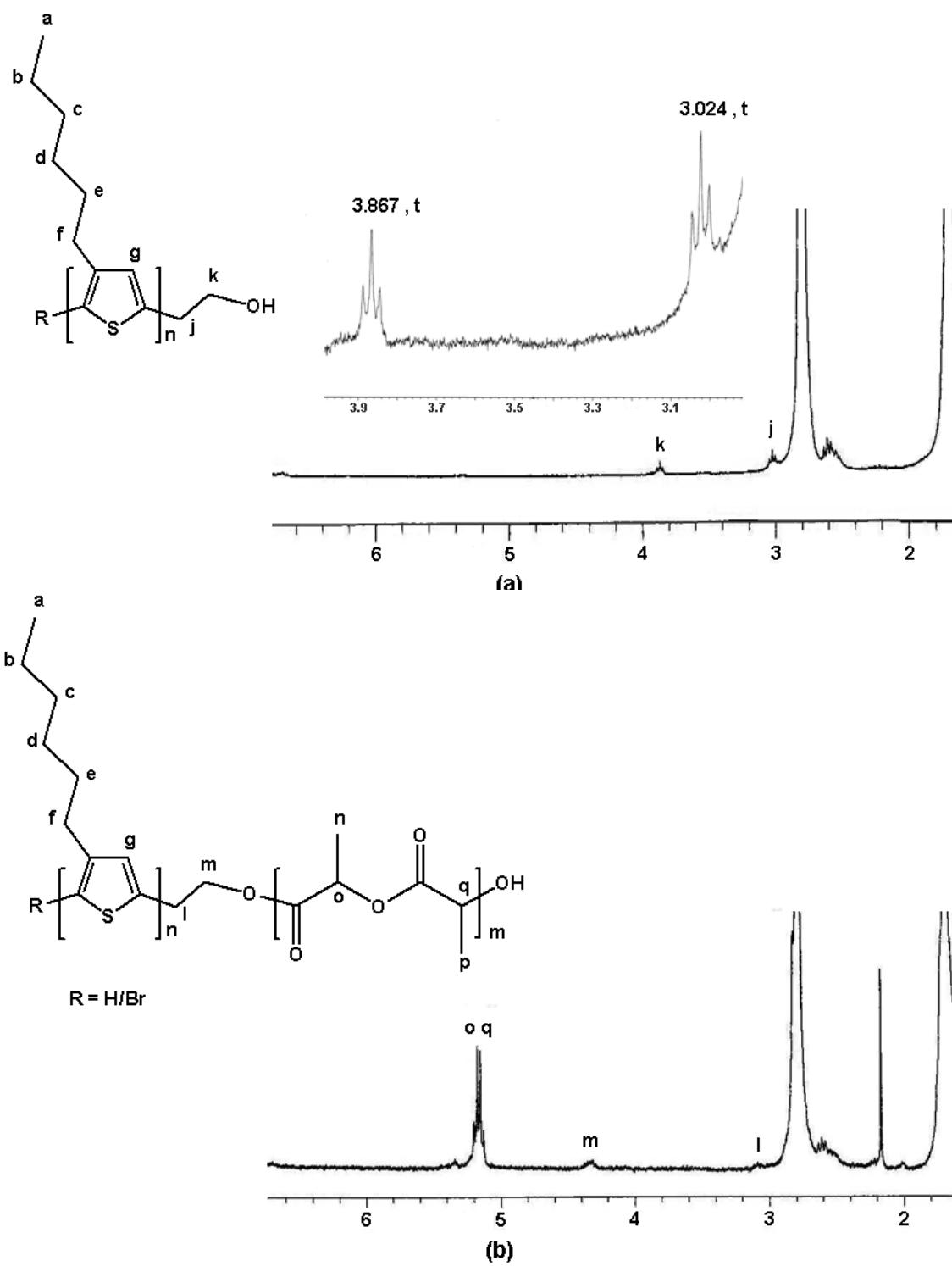


Figure 3-6. ^1H NMR Spectra of (a) P2 and (b) P3

ppm)。由噻吩環結構上的氫訊號皆無產生變化來得知，經由硼氫化反應再經由過氧化氫與氫氧化鈉的氫氧化的反應，並不會破壞噻吩環上的雙鍵結構。如圖 3-6b為鏈段共聚物(P3)的圖譜，在 $\delta = 5.2$ ppm處為聚乳酸 -CH官能基上四重峰氫訊號(o、q)，在圖 3-6a 中 $\delta = 3.86$ ppm處的 -CH₂- 上的三重峰氫訊號(k)，由於進行配位插入開環聚合，高分子末端的醇基反應形成酯基官能基，在圖 3-6b 中的化學位移改變至 $\delta = 4.36$ ppm(m)。

在圖 3-6a 中 $\delta = 3.02$ ppm處的 -CH₂- 上的三重峰氫訊號(j)，由於化學位移環境並無太大改變，在圖 3-6b 中 $\delta = 4.36$ ppm處可以偵測到三重鋒的氫訊號(l)，最後，其它來自於聚噻吩的氫訊號與P1 及P2 相似，其結構特徵為噻吩環上長碳側鏈旁有一組單重峰訊號($\delta = 6.94$ ppm)，單體的長碳鏈上碳上的氫分為四群，分別為三重峰訊號($\delta = 0.96$ ppm)、多重峰訊號($\delta = 1.38$ 、 1.72 ppm)、三重峰訊號($\delta = 2.8$ ppm)。藉由比較P2 及P3 的¹H NMR 訊號，可得知聚噻吩鏈段共聚物被合成出來。

3.3 分子量分析

本研究目的是為了合成出具有自組裝相分離現象之有機太陽能電池材料，聚噻吩衍生物為目前最被廣泛利用作為研究有機太陽能電池的材料，聚噻吩高分子可作為吸收太陽光的材料產生激子，因此本研究選擇聚噻吩作為鏈段共聚物的主體，利用合成方法結合聚乳酸高分子。在許多文獻上，可以利用不同實驗的方式來調控鏈段共聚物製作成薄膜後的型態，鏈段共聚物可利用自組裝的方式形成各種型態規則排列的奈米結構。

由於聚噻吩鏈段共聚物之比例會影響自組裝的型態，且必須考量製作成的薄膜需為聚噻吩作為基體(matrix)亦稱模板(template)，在聚乳酸的片段需為分子量較小的部份，而聚噻吩的片段為分子量較大的部份。聚合物A1 及B1 為聚噻吩高分子，其末端經由合成方法修飾 -OH官能基(結構參考圖

S1 之P2)來作為配位插入開環聚合反應中乳酸單體的開環起始劑。高分子(A1 ~ A3 及B1 ~ B2)的分子量是利用凝膠滲透層析儀來測量，如表 3-1 所示，A1 分子量為 6662，PDI值為 1.15，B1 分子量為 9530，PDI值為 1.42。經由配位插入開環聚合反應可以成功合成出聚噻吩鏈段共聚物(A2、A3 及B2)，而聚噻吩高分子與聚乳酸高分子之相對應分子量比例(number average molecular weight ratio)可以經由計算得聚乳酸的重量比(w_{PLLA})來得知，分別為 0.17 及 0.25，換算比例為一比五及一比三。

Table 3-1. Characterization of P3HT-*b*-PLLA

		M _n (g/mol)	M _n (g/mol)	M _n (g/mol)		
	Sample	P3HT	PLLA	total	M _w / M _n	w_{PLLA}
A1	P3HT-OH	6662	1385	6662	1.15	
A2	P3HT-PLLA(1)	6662	2277	8047	1.23	0.17
A3	P3HT-PLLA(2)	6662	2277	8939	1.37	0.25
B1	P3HT-OH	9530		9530	1.41	
B2	P3HT-PLLA(1)	9530	1415	10946	1.85	0.13

$$w_{PLLA} = M_n(PLLA) / [M_n(PLLA) + M_n(P3HT)]$$

聚噻吩片段及聚乳酸片段之分子量控制是經由合成時間控制，較長的反應時間可得到較大分子量的高分子，利用格林納置換法聚合反應合成的聚噻吩僅需要五分鐘時間即可得到分子量 6662 的高分子，反應時間相當快速，而合成聚乳酸片段則需相對較長的反應時間，才能合成出適合的分子量大小。

3.4 热性质分析

太陽能電池是藉由吸收太陽光而得到自由電子，然而在長時間照射下，溫度會逐漸提高而破壞元件的特性，因此材料本身的穩定性相當重要，穩定性可分為化學性及物理性的穩定。化學性的穩定及材料本身的化學結構是否產生化學鍵的斷裂而影響材料本質，進而造成元件效率降低。物理性的穩定即材料在製作過程可能產生的缺陷，缺陷容易產生局部漏電流或是電荷的再結合，這些現象皆會導致元件效率的降低。為了得到高分子材料對於熱的穩定性，藉由TGA及DSC來獲得這方面資訊。聚合物A1～A3及B1～B2 之TGA及DSC得到的裂解溫度、 T_d 及 T_g 值列於下表 3-2 中。

Table 3-2. Thermal analysis of block copolymers

Sample	TGA		DSC
	T_d (°C)	T_g (°C)	
A1 P3HT-OH	350	5.1	
A2 P3HT-PLLA(1)	255	5, 43.4	
A3 P3HT-PLLA(2)	243	5.1, 47.5	
B1 P3HT-OH	352	5.9	
B2 P3HT-PLLA(1)	258	5.4, 44.2	

由 TGA 的溫度來判斷，含有乳酸片段的共聚物裂解溫度較低，約為 243 ~ 258 °C，且含有較大分子量乳酸片段裂解溫度更低，其原因可能來自於聚乳酸片段較易裂解。

經由DSC的測量得知含有poly(*l*-lactide)的共聚物P2、P3 及P5 的 T_g 約為 43 ~ 47 °C，此玻璃轉移溫度來自於poly(*l*-lactide)，而另一個玻璃轉移溫度

來自於poly(3-hexylthiophene)約為 5.1 ~ 5.9 °C，不含有poly(*l*-lactide)的聚噻吩高分子無另外一個玻璃轉移溫度。

3.5 紫外光-可見光吸收光譜之光學性質

本研究中所合成之鏈段共聚物主要是以聚噻吩作為比例較多的部份，其紫外光-可見光之吸收光譜主要在可見光範圍(350 ~ 650 nm)，如圖 3-7 所示，測量試片C1 ~ C3 之紫外光-可見光光譜最大特徵峰列於下表 3-3。在薄膜製作上首先須配製待測物溶液，將高分子P3HT-OH(A1)及P3HT-PLLA(2)(A3)溶於氯仿中，濃度為 17 mg / mL，再以超音波震盪使其完全溶解後，加熱至 45°C 約十五分鐘，以 0.45 μm 的 Telfon 過濾篩進行過濾，以 3000 rpm 旋轉塗佈於石英基板上，接著在 190 °C 烤 10 ~ 15 分鐘讓剩餘有機溶劑完全揮發。

C1 為聚噻吩高分子製作成的薄膜，所測得之吸收位置較溶液態有紅位移的現象，最大吸收的特徵峰由 450 nm 移至 510 nm，此紅位移現象的產生，是由於分子在薄膜狀態時，其分子鏈與分子鏈之間的距離較溶液態來的靠近，其中彼此的堆疊造成高分子鏈的能階形成簡併態 (Degenerency)，因此薄膜時的最大吸收峰位置會產生紅位移的現象。薄膜態的紫外光-可見光之吸收範圍相當寬廣，從 350 ~ 650 nm 皆有吸收訊號，在 599 nm 位置為聚噻吩高分子鏈共振的吸收，在溶液態則無此峰值被偵測到。C2 使用聚噻吩鏈段共聚物，由於聚乳酸片段在可見光範圍並無吸收訊號，所以吸收光譜的分佈相當相似於 C1，在吸收強度大小則較 C1 小，由於 C2 為聚噻吩鏈段共聚物所製作的薄膜，在試片的吸收面積分佈上含有聚乳酸高分子，因而影響到薄膜的吸收強度。C3 利用與 C2 相同的方式來製作薄膜，接著經由裂解方式除去聚乳酸片段，其吸收光譜的分佈與吸收強度大小皆與 C2 相似，未進行裂解之前，試片上的吸收面積分佈著許多聚乳酸片段，經由

Table 3-3. UV-Vis absorption

Sample	UV-Vis (nm)	UV-Vis (nm)
	Film	Solution
C1 P3HT-OH	510 , 599	450
C2 P3HT-PLLA(2)	510 , 595	450
C3 P3HT-PLLA(2) after degradation	510 , 596	

*C2 及 C3 為利用 P3HT-PLLA(2) (A3)來製作薄膜

裂解去除聚乳酸片段之後，薄膜表面因而產生許多孔洞，這些孔洞的產生來自於原先聚乳酸片段在薄膜上所佔據的體積，由於孔洞無任何的吸收訊號，因此，對於吸收光譜的分佈與吸收強度無任何顯著影響。

由於聚噻吩鏈段共聚物所含聚噻吩比例較聚噻吩高分子少，因此在製作成薄膜後的吸收強度降低，可能導致在製作元件後由於吸收強度變弱而影響的光電流產生。

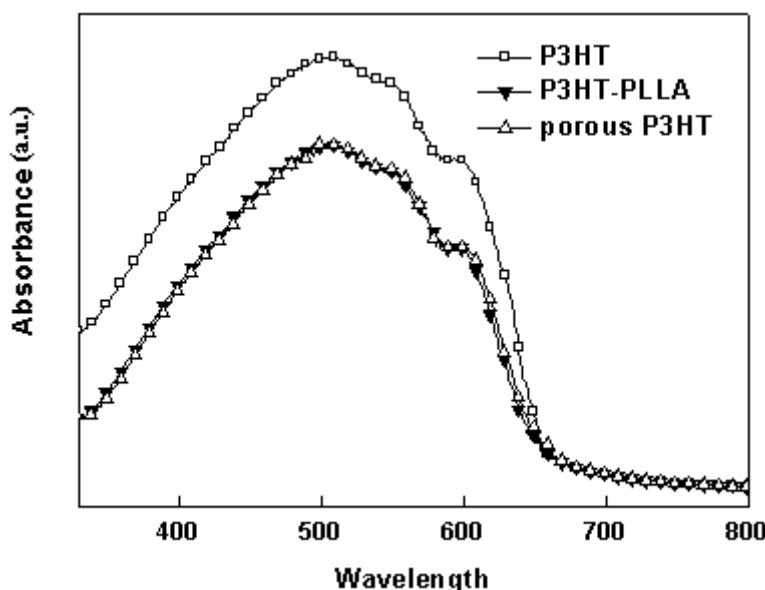


Figure 3-7. UV-Vis absorption spectrum of C1 ~ C3

3.6 薄膜 XPS 之量測

本研究利用高解析 X 射線光電子能譜儀 (High Resolution X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS) 鑑定高分子 P3HT-PLLA(2) (A3) 所製作成之薄膜，測量試片 D1 及 D2 之 X 射線光電子能譜圖最大特徵峰列於下表 4-5。在薄膜製作上首先須配製待測物溶液，將高分子 P3HT-PLLA(2) (A3) 溶於氯仿中，濃度為 17 mg / mL，再以超音波震盪使其完全溶解後，加熱至 45°C 約十五分鐘，以 0.45 μm 的 Telfon 過濾篩進行過濾，以 3000 rpm 旋轉塗佈於玻璃上，接著在 190°C 烤 10~15 分鐘讓剩餘有機溶劑完全揮發。接著將試片 D2 置於事先配置的裂解溶液中進行裂解聚乳酸片段，裂解過程完成後，以乾淨甲醇清洗試片，並將試片置於真空中抽去有機溶劑。

Table 3-4. XPS Binding Energy Position

Sample	C	O	S
D1 P3HT-PLLA(2)	290.6	538.4	159
D2 P3HT-PLLA(2) after degradation	290.4	538.2	159

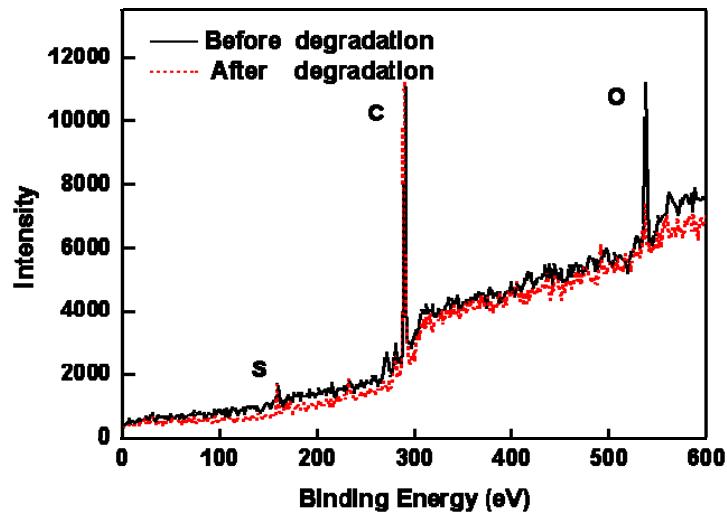
*各原子的鍵能能單位為 eV

由圖 3-8a 可以得知薄膜的元素組成，在裂解前後碳原子 (290 eV)、氧原子 (538 eV) 及硫原子 (159 eV) 的鍵結能位置並無明顯改變，此結果說明在裂解的過程中，鹼性的環境並不會對於高分子薄膜的各元素成分性質造成太大影響。圖 3-8b 為碳原子的 X 射線光電子能譜圖，由於碳元素為主要聚噻吩鏈段共聚物的組成元素，在 290 eV 的位置上可以觀察到相當明顯的峰值，當試片經過裂解後，可以觀察到碳原子的鍵結能強度有些微的減少，其原因來自於試片裂解後減少的碳原子數量，而原先來自於聚乳酸片段的

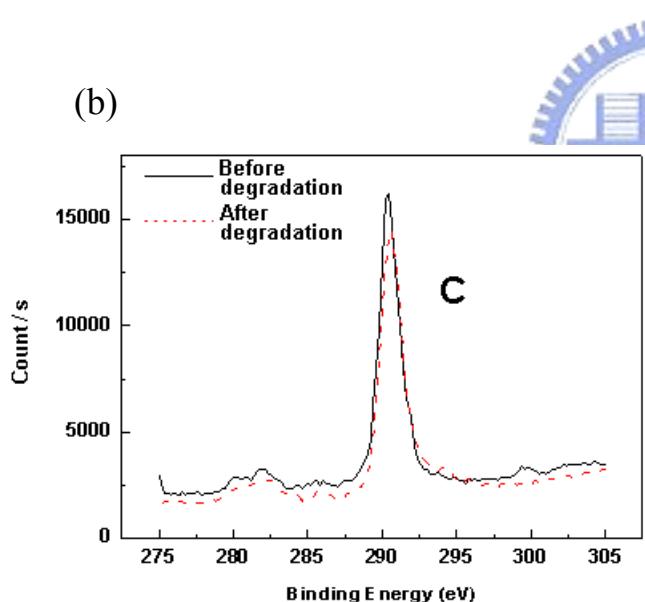
碳元素減少造成了強度的些微不同。圖 3-8c為氧原子的X射線光電子能譜圖，氧元素為聚塞吩鍵段共聚物中僅存在於聚乳酸中的組成元素，在 538 eV 的位置上可以觀察到相當明顯的鋒值，觀察此位置上氧原子的鍵結能強度有明顯的減少，再透過比較裂解前後氧原子鍵結能的改變，可以推測試片在經過裂解的處理後，僅存在於聚乳酸中的氧原子確實減少，而透過氧元素減少造成了強度的改變，間接來證實聚乳酸的裂解。



(a)



(b)



(c)

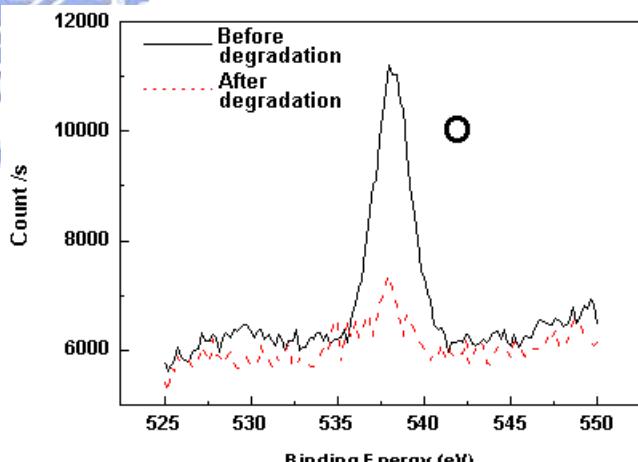


Figure 3-8. XPS spectra of P3HT-PLLA thin film (a) Full scale image for C, O and S atoms of the thin films before and after degradation (b) Carefully scanning for C atom of the thin films before and after degradation (c) Carefully scanning for O atom of the thin films before and after degradation

3.7 元件薄膜形態之觀測

本研究利用原子力顯微鏡觀測高分子P3HT-OH、P3HT-PLLA(2) (A3) 的表面形態及P3HT薄膜上孔洞的形態，在製作薄膜的方式與元件相同，首先觀察 3-9a，可得知P3HT-OH的表面並無任何明顯微觀的相分離現象，在薄膜表面有結晶的區塊，由熱性質分析得知，聚噻吩為相當容易結晶的高分子，可以由此觀察印證，此外薄膜並無顯著的高低落差($\sim 10\text{ nm}$)，圖 3-9b 為聚噻吩鏈段共聚物未經過裂解過程處理所製作成的薄膜，由原子力顯微鏡可以觀察到相當數量不規則的相分離區塊，產生相分離的區塊為聚乳酸片段所形成的，區塊的大小約為 $10\sim 20\text{ nm}$ ，其顏色與周圍聚噻吩片段所形成的基質比較起來較淺，由圖中可以明顯比較出其不同，由於使用鏈段共聚物製作薄膜，聚噻吩高分子的結晶受到聚乳酸的影響變得較不明顯。圖 3-9c為聚噻吩鏈段共聚物經過裂解過程處理後的薄膜，由於*l*-lactide的酯基可經由與鹼作用裂解並溶到溶液中而去除，而聚噻吩與鹼並不會產生任何作用而留下，被去除的聚乳酸片段在薄膜上形成大量的奈米孔洞，大小約為 $10\sim 20\text{ nm}$ ，深度約為 $5\sim 8\text{ nm}$ ，與 4-10b作比較，原先由聚乳酸片段所形成淺白色的相分離區塊轉變成深褐色的孔洞，兩者皆有相當類似的分佈特徵，在孔洞大小上亦相當接近。

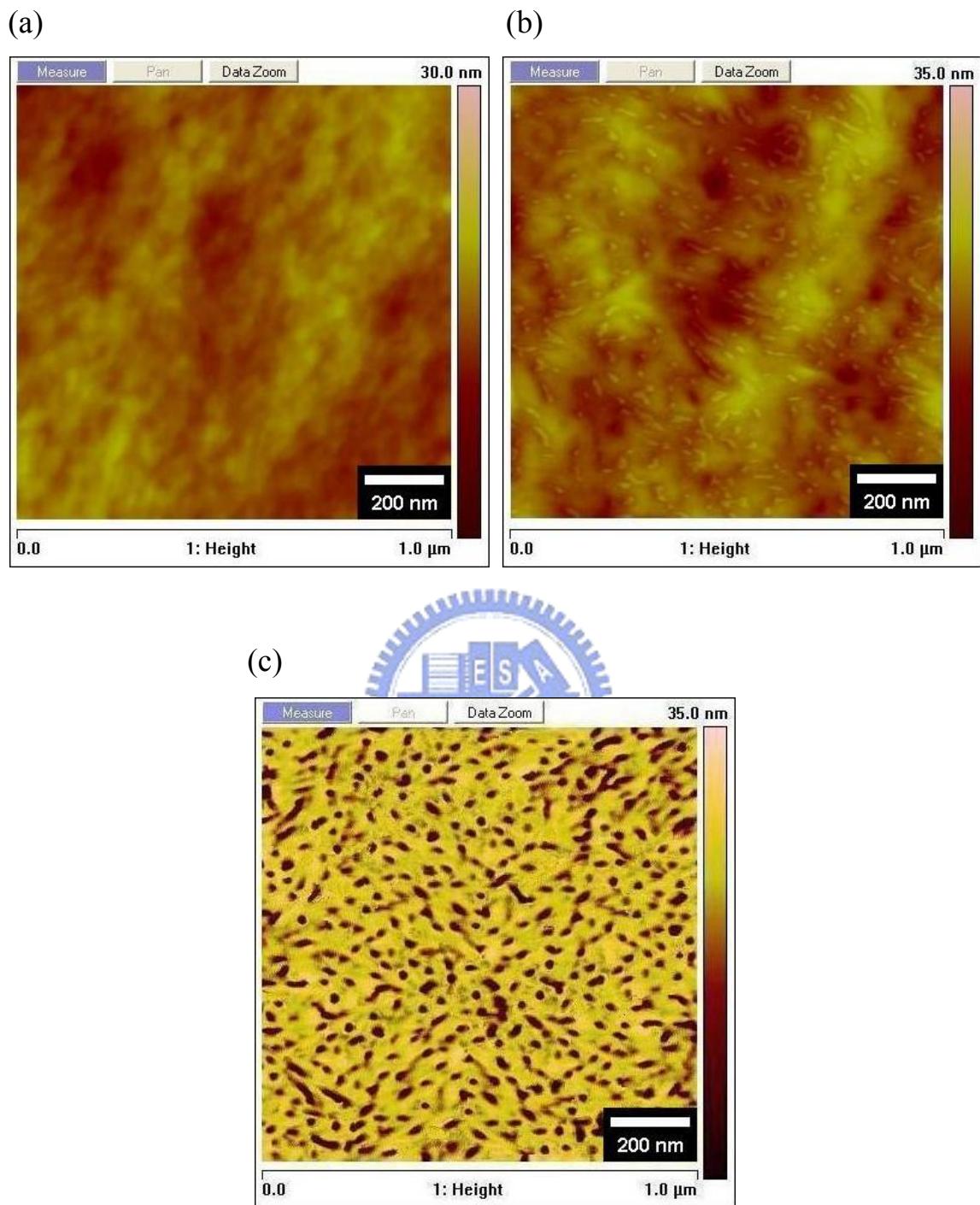
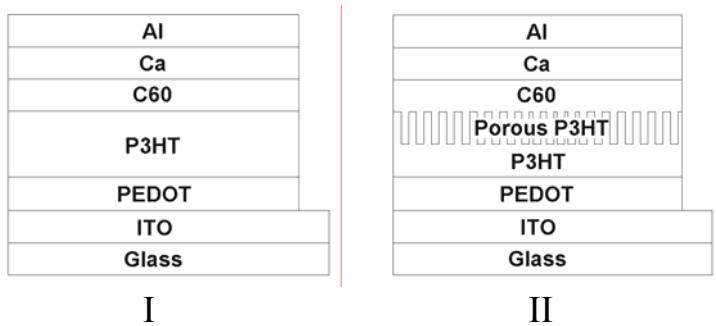


Figure 3-9. Tapping mode AFM height images of (a) P3HT-OH thin film (b) P3HT-PLLA thin film prior to etching (c) P3HT-PLLA thin film after etching.

3.8 元件光電性質之量測

本研究所使用之元件結構參照下圖 3-10，由下而上分別為玻璃 (Glass) 做為基材，銦錫氧化物 (ITO) 作為陽極，PEDOT作為電洞傳輸層，聚噻吩高分子及聚噻吩鏈段共聚物(A3)作為電子施體，碳六十作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。



II. Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀/Ca/Al

II. Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT/porous P3HT/C₆₀/Ca/Al

*porous P3HT 為利用 P3HT-PLLA(2) (A3)來製作

Figure 3-10. Structure of Solar Cell Device

在元件製作部份，共製作兩種元件分別為圖 3-10 之I及II，元件I為在已塗佈PEDOT:PSS的ITO玻璃上，接著塗佈沒有製作孔洞結構的聚噻吩薄膜，然後蒸鍍上碳六十及鈣、鋁作為陰極；元件II為在已塗佈PEDOT:PSS的ITO玻璃上，接著製作具孔洞結構的聚噻吩薄膜，然後蒸鍍上碳六十及鈣、鋁作為陰極。元件量測的結果將具有不同活化層薄膜結構的太陽能電池作比較，經由AM 1.5G的測量結果得知，具有孔洞結構的聚噻吩薄膜在光電流及效率上略顯提升。使用元件I結構所製作的太陽能電池元件，類似雙層的元件結構，其主要吸光層為聚噻吩薄膜，當吸收光子能量後產生的激子在與碳六十的接面處進行電荷分離，受限於吸光層厚度（約 25 nm）的限制及有限的施體-受體接面面積，元件的效率並未達到 1 %，其V_{oc}值為 0.61，I_{sc}值

為 3.93 mA/cm^2 ，FF值為 32%，經由計算得其PCE值為 0.76%。使用元件 II結構所製作的太陽能電池元件，具有奈米孔洞的聚噻吩薄膜（圖 3-9c），此活化層所製作的元件，雖仍有受限於吸光層的厚度，不過，在利用孔洞面積增加與碳六十的接觸面積，將原先較少的施體-受體接面面積增加，提高激子分離成自由電荷的效果， I_{sc} 值提升 4.78 mA/cm^2 且PCE值亦提升至 0.82%，較低的 V_{oc} 值可能為活化層型態改變所致，詳細元件數據列於下表 4-6。

Table 3-5. The performance of polymer solar cells made from different nanomorphology under AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm^2)

Device	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Morphology
Device I	0.61	3.93	32	0.76	Fig. 3-8a
Device II	0.56	4.78	31	0.82	Fig. 3-8c

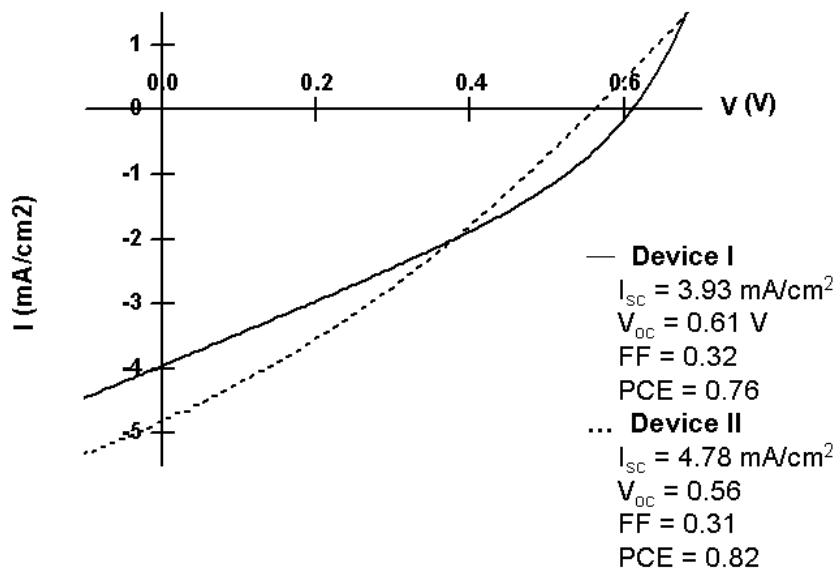


Figure 3-11. I-V curve of device I and device II

3.9 孔洞活化層之熱處理在元件光電性質的效應

本研究所探討之元件結構參照圖 3-10 之元件結構II，在元件製作部份，各層高分子材料均以旋轉塗佈的方式製作，將製作好的活化層加熱處理五分鐘，隨著溫度自 110°C 提升至 190°C ，具有孔洞結構的聚噻吩薄膜在光電流及效率略顯提升，而當溫度提升至 210°C 後，元件的光電流及效率上隨即下降。將經過熱處理的薄膜利用原子力顯微鏡來觀察共聚物薄膜的表面形態，並探討聚噻吩鏈段共聚物所製作成的薄膜，在加熱處理前後之表面形態的差異，比較不同試片加熱與否及不同溫度的差異。

圖 3-12a 為聚噻吩鏈段共聚物所製作成的薄膜，在加熱處理前利用原子力顯微鏡來觀察薄膜的表面形態，可看到較不明顯的微觀相分離區塊，產生相分離的區塊為聚乳酸片段所形成的，區塊的大小約為 $10 \sim 20 \text{ nm}$ ，其顏色與周圍聚噻吩片段所形成的基質比較起來較淺，圖 3-12b 為經過加熱處理後觀察到的薄膜表面形態，可看到明顯的微觀相分離區塊，產生相分離的區塊亦為聚乳酸片段所形成的，區塊的大小並無太大的改變。事實上，經過加熱後可能造成兩項顯著性的影響，其一影響為層與層之間的接合更為緊密，當利用緩衝層製作聚噻吩鏈段共聚物層於聚噻吩高分子層上時，層與層之間可能存在著些許空隙，此空隙的產生皆可能會導致元件在光電流及效率上的降低，在經過加熱處理後的薄膜，層與層之間的接合更加緊密，使得元件的效率能夠得到提升，其二影響為自組裝的排列更為規則，未經過加熱處理的薄膜，在表面的相分離的現象並不明顯，此現象進而會對裂解產生的孔洞結構造成影響，最後導致元件在光電流及效率上的降低。經過適當溫度熱處理後的薄膜，層與層之間不但能夠接合更緊密，相分離的效果亦更加明顯，因而能使得元件在光電流及效率上略顯提升。經過 110°C 加熱處理過的薄膜，其元件的 V_{oc} 值為 0.56V ， I_{sc} 值為 3.75 mA/cm^2 ，FF 值為 31% ，經由計算得其 PCE 值為 0.65% ，而利用 190°C 加熱處理過的薄膜，其

元件的 I_{sc} 值提升至 4.78 mA/cm^2 ，經由計算其PCE值亦提升至 0.82 %。然而，若熱處理的溫度升至 210°C ，元件在光電流及效率上的表現反而降低許多，其原因可能為當達到聚噻吩鏈段共聚物的熔點溫度時，相分離的現象受到影響，而導致孔洞結構被破壞。

在表 3-6 中列出不同熱處理溫度的元件性質。圖 3-13a為 I_{sc} 值與PCE值之間的相對應關係，隨著不同的熱處理溫度， I_{sc} 值的提升伴隨著PCE值的相對提升，圖 3-13b為 V_{oc} 值與FF值之間的相對應關係，兩項元件性質對於不同處理溫度並無明顯的變化。



Figure 3-12. Tapping mode AFM height images of P3HT-PLLA thin film (a) before annealing (b) after annealing

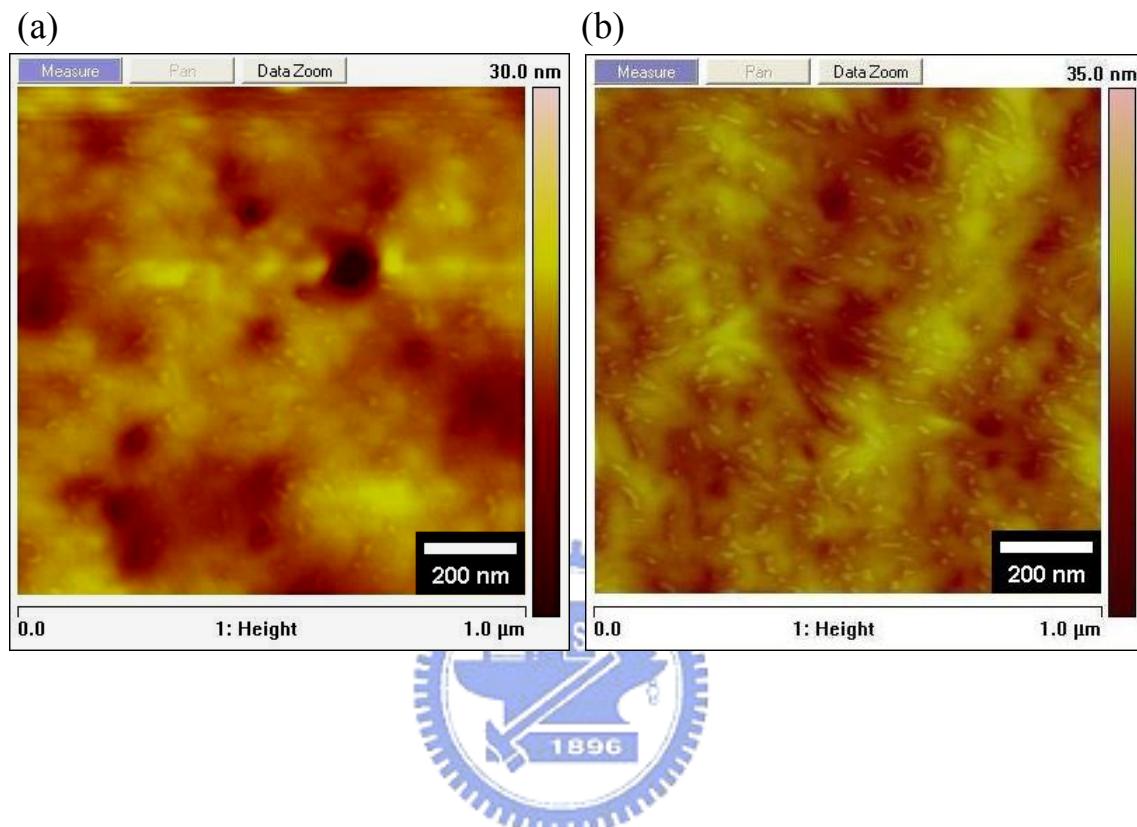


Table 3-6. The performance of device II made from different annealing temperature on P3HT-PLLA thin film under AM 1.5G illumination (100 mW/cm²)

Device	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Temperature (°C)
S1	0.5599	3.75	31	0.65	110
S2	0.5556	4.45	31.2	0.77	150
S3	0.5601	4.78	30.8	0.82	190
S4	0.5621	4.12	30.7	0.71	210

*S 系列為利用 P3HT-PLLA(2) (A3)來製作元件

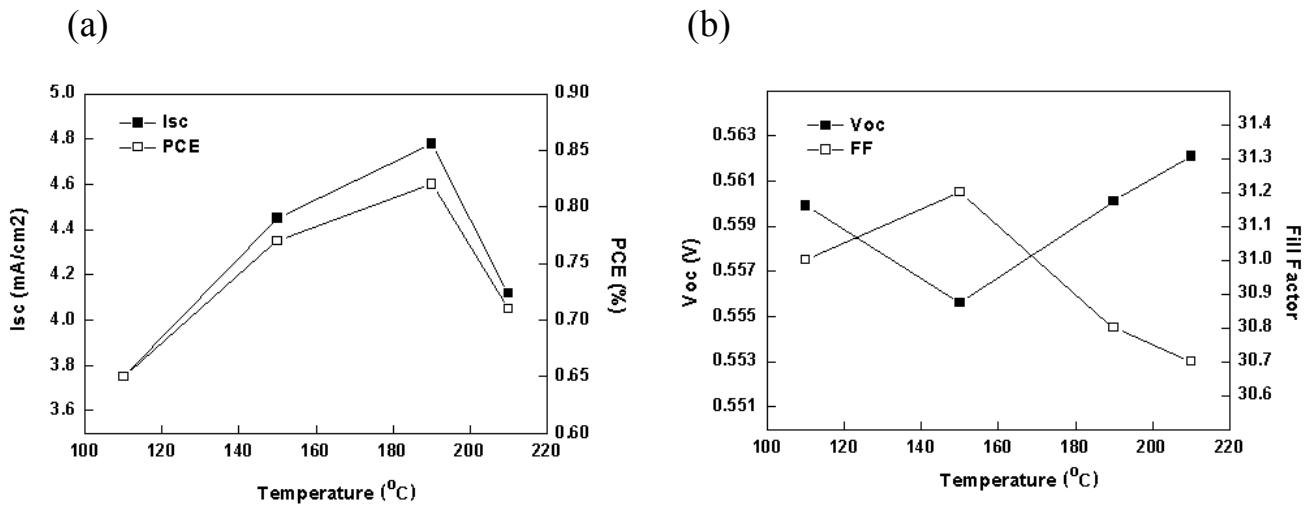


Figure 3-13. (a) The short-circuit current and power conversion efficiency as function of annealing temperature (b) The open-circuit voltage and fill factor as function of annealing temperature



3.10 碳六十層之熱處理在元件光電性質的效應

本研究所探討之元件結構參照圖 3-10 之元件結構II，在元件製作部份，各層高分子材料均以旋轉塗佈的方式製作，將蒸鍍好碳六十的試片在手套箱內進行熱處理五分鐘，溫度自 110°C 提升至 210°C ，其元件在 150°C 時有較佳的光電流及效率。利用原子力顯微鏡觀察薄膜表面，圖 3-14a 為加熱處理前的碳六十表面，可以觀察到相當平整的表面形態，表面有不明顯的結晶態，由於碳六十為相當小的小分子（約 1 nm ），可以利用蒸鍍的方式順利的將它填入孔洞（ $10\sim20\text{ nm}$ ）的聚噻吩薄膜中，因此僅觀察到平整的表面形態而非孔洞的結構。圖 3-14b 為加熱 130°C 處理過的碳六十表面形態，其表面出現較大的高低起伏，並且有明顯的結晶態產生。圖 3-14c 為加熱 150°C 處理過的碳六十表面形態，其表面出現更大的高低起伏，並且有較大的結晶區塊，高低起伏的改變可能來自於孔洞材料與碳六十層之間的形態改變，由於在蒸鍍的過程，碳六十可能由於結晶核的產生而使得碳六十聚集堆疊，此結果會產生孔洞與碳六十之間的空隙，使得孔洞材料與碳六十兩層無法接合緊密，因此，加熱處理可使得層與層之間接合更緊密而導致高低起伏的改變。圖 3-14d 為加熱 170°C 處理過的碳六十表面形態，其表面形態與 150°C 處理過的表面形態類似，皆有大的高低起伏及較大的結晶區塊。

在經過不同熱處理的溫度後，元件的性質有些許的不同，首先，經過 110°C 加熱處理過的薄膜，其元件的 V_{oc} 值為 0.59V ， I_{sc} 值為 4.3 mA/cm^2 ，FF 值為 31% ，經由計算得其 PCE 值為 0.78% ，PCE 值與沒有加熱處理過的元件類似，而經過 150°C 加熱處理過的薄膜，其元件的 I_{sc} 值提升至 6.32 mA/cm^2 ，經由計算其 PCE 值提升至 1.28% 。將試片加熱處理可使得孔洞材料與碳六十層之間的接合更為緊密，使得層與層之間可能存在的空隙減少，降低了因空隙的產生導致元件在光電流及效率上降低的可能性，使得元件的效率能

夠得到提升，此外，未經過加熱處理的薄膜，碳六十表面的高低起伏並不明顯，而在經過適當溫度加熱處理過後，碳六十表面的高低起伏變的較為明顯且有明顯的結晶態產生，因而能使得元件在光電流及效率上有所提升。



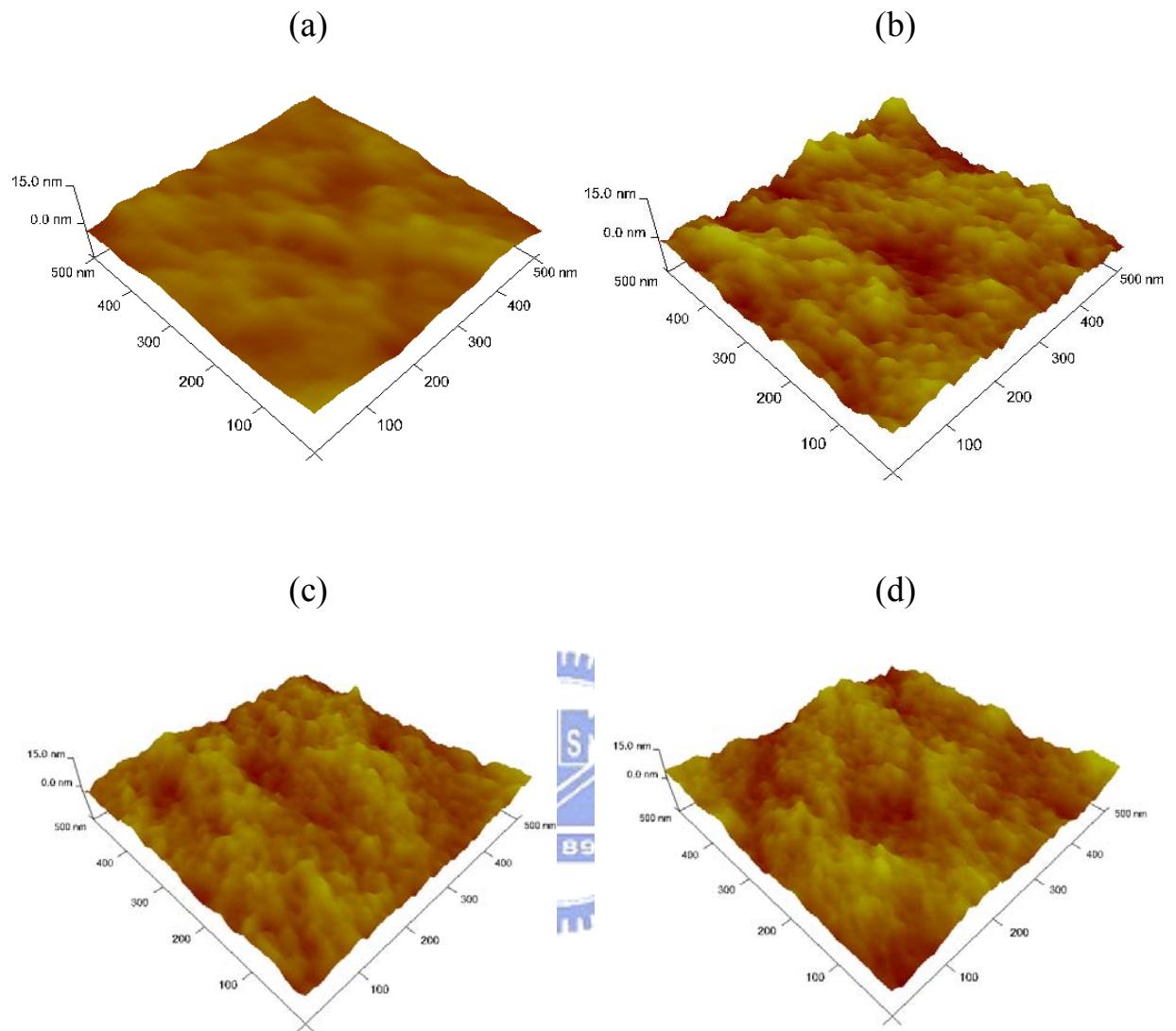


Figure 3-14. Tapping mode AFM 3D height images of C_{60} layer (a) before annealing (b) after annealing at 130°C (c) after annealing at 150°C (d) after annealing at 170°C

Table 3-7. The performance of device II made from different annealing temperature on C_{60} layer under AM 1.5G illumination (100 mW/cm^2)

Device	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm 2)	FF (%)	PCE (%)	Temperature (°C)
T1	0.59	4.3	31	0.78	110
T2	0.596	4.9	32	0.92	130
T3	0.578	6.32	35	1.28	150
T4	0.578	5.92	31	1.06	170
T5	0.575	4.6	32	0.84	190
T6	0.569	2.4	33	0.45	210

*T 系列為利用 P3HT-PLLA(2) (A3) 來製作元件

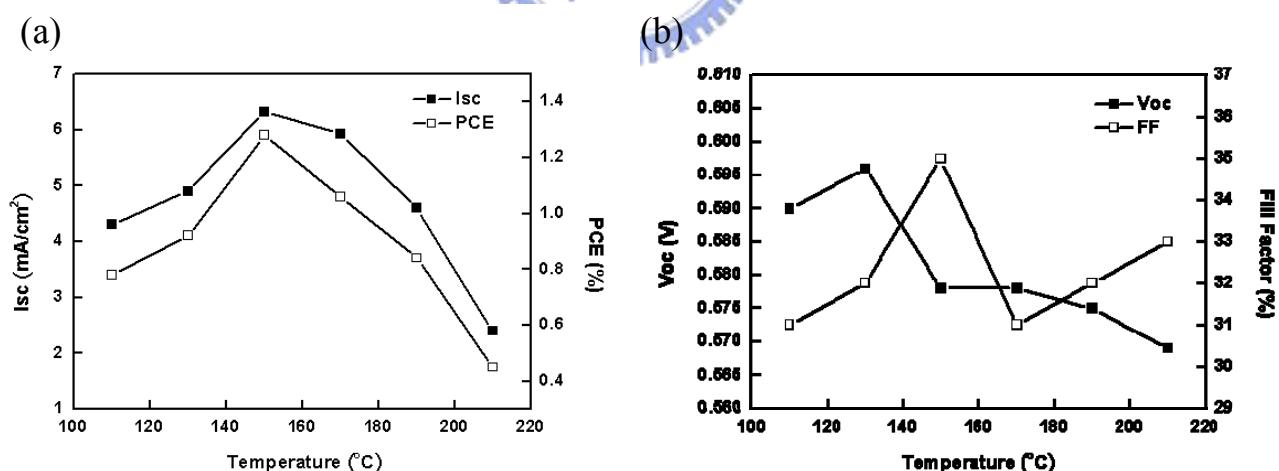


Figure 3-15. (a) The short-circuit current and power conversion efficiency as function of annealing temperature (b) The open-circuit voltage and fill factor as function of annealing temperature



第二部份

以多面體矽氧烷寡聚物為中心的星狀結構之合成及光電性質

Synthesis and Photovoltaic Properties of the Star-like Structure Based on a
Silsesquioxane (POSS) as the Center Core

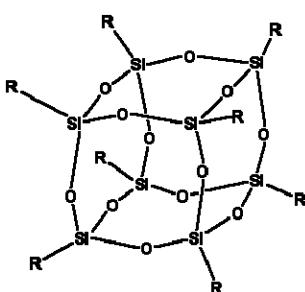


第四章 緒論

4.1 多面體矽氧烷寡聚物 (POSS) 材料的發展

最早在1900時期，Kipping^[43]利用水解矽烷化合物的方式縮合得到聚矽氧烷(Silsesquioxanes)，不過，一直到1960年時才由Brown與Vogt^[44,45]才建立起完整的合成方法。其應用範圍相當廣泛，例如以POSS提升PMMA高分子原先的熱穩定性，並應用至太空材料上。

矽氧烷為一個Si原子結合三個O原子，亦稱作T樹脂，化學式的表示方式為 $\text{SiO}_{1.5}$ 。其結構可大致分為梯形(ladder)與多面體形(polyhedron，其中這類型包含cage及partial cage兩種)^[46]，多面體矽氧烷寡聚物為單一分子結晶體，為相當對稱的分子結構，其大小約為0.7 nm 至 2 nm，且對許多有機溶劑有良好的溶解度，適合用來製備有機-無機奈米複合材料的無基氧化物寡聚物。目前含有六面體籠狀結構的矽氧烷($\text{RSiO}_{1.5}$)₈ (T_8) 為最廣為研究的矽氧烷寡聚物。圖4-1^[47]為 T_8 的化學結構表示式，大小約為1.5 nm 的六面體結晶體(rhombohedral crystal structure)^[48]，其中心為剛硬結構的六面體二氧化矽，8個有機取代基接在矽原子上所組成。其中有機取代基可分為兩大類，分別為沒有反應性的有機取代基，可用來增加POSS的對溶劑的溶解性，而單一或是多個反應性的取代基，可與有機分子形成共價鍵，反應性取代基則有很多種：雙鍵、氫鍵、氫氧官能基和氯苯官能基等。



$\text{R} = \text{nonreactive group or reactive functional group}$

Figure 4-1. The structure of T_8

4.2 研究動機

聚噻吩(poly(3-hexylthiophene)，P3HT)高分子為近年來在有機太陽能電池領域最被廣為研究的材料之一，此高分子具有相當寬廣的太陽光吸收範圍(350 ~ 650 nm)及良好的電洞傳輸性質，主要是作為電子施體的部份，常見於與電子受體碳六十衍生物 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)混合製作成活化層，在元件製程的部份，利用溶劑揮發速率的控制^[29-31]、熱處理溫度的控制^[50,51]等製程的方式，將元件效率提升至 4.4%^[32]。然而，元件是否能在操作時有良好的穩定性，成為材料在應用上關鍵的因素之一。一般造成有機太陽能電池衰退的原因，除了副反應(side reaction)及不純物的存在外，在溫度高的操作環境過程中，活化層中高分子鏈之間的排列容易受到擾動而導致高分子材料的堆疊(aggregation)；此外，高分子鏈與碳六十衍生物之間所產生相分離(phase separation)的情形亦容易伴隨產生，這些皆為可能造成高分子元件穩定性不佳的因素之一。

本研究利用具八個官能基的矽氧烷基團，以矽氧烷為中心核，並在周圍連接聚噻吩高分子，合成新穎的星狀(star-like)結構太陽能電池材料，並且製作成太陽能電池。其作法為將末端具有雙鍵官能基的聚噻吩高分子與多面體矽氧烷寡聚物(POSS)進行結合，利用矽氧烷成份可以提高高分子的熱穩定性之特性，期望能夠改善太陽能電池在元件的熱穩定性質。在元件的製作過程中，由於聚噻吩高分子的玻璃轉移溫度(T_g)較低，活化層的薄膜形態容易受到不同熱處理溫度的影響，因此，導致高分子鏈過度的堆疊以及嚴重相分離現象的產生，根據文獻記載，在高分子末端導入多面體矽氧烷寡聚物可降低堆疊的現象^[52]，所以，本研究期望利用有機和無機材料的混成，改善活化層的薄膜形態，期望能夠進一步增加元件的穩定性。

第五章 實驗部份

5.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 及無水 ether 皆以納金屬除水，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以氫化鈣除水，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。

5.2 量測儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或鏈段共聚物之化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



5.2.1 傅立葉轉換式遠紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

使用 Perkin Elmer Spectrum One 紅外線光譜儀。首先，將固體樣品溶於 toluene 後，滴在 KBr 鹽片上。光譜單位為 cm^{-1} 。

5.2.2 廣角度 X 射線繞射儀 (Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD)

使用 BRUKER AXS D8 Advance Leipzig 廣角度 X 射線繞射儀測量 0° 至 30° ，並使用 EVA 軟體處理圖譜。

5.3 合成部份

5.3.1 聚合物及其鏈段共聚物之合成

聚合物之合成路徑如 Scheme 2 所示。其所合成之聚合物命名如下。

Synthesis of P4 (Poly(3-hexylthiophene)-POSS)

於 10 mL反應試管置入P1 (0.1 g)及 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxpentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (1.197 mg)，真空下以火焰除水後通以氮氣，以乾燥的針筒取除過水的toluene (3 mL)注入，以乾燥的針筒取催化劑Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (2% 溶於xylene)三滴至反應試管中，油浴下加熱至 50°C反應一天，溶液由橘紅色變為深紅色。待反應降至室溫，將溶液逐滴滴入methanol中作再沉澱，重力過濾收集沉澱固體，置入 60°C烘箱烘乾後，將固體收集置入thimble filter作Soxhlet Extraction (methanol → acetone) 以浸洗聚合物，收集 thimble filter 內固體，得黑色顆粒狀固體聚合物 0.09 g。



5.4 合成路徑示意圖

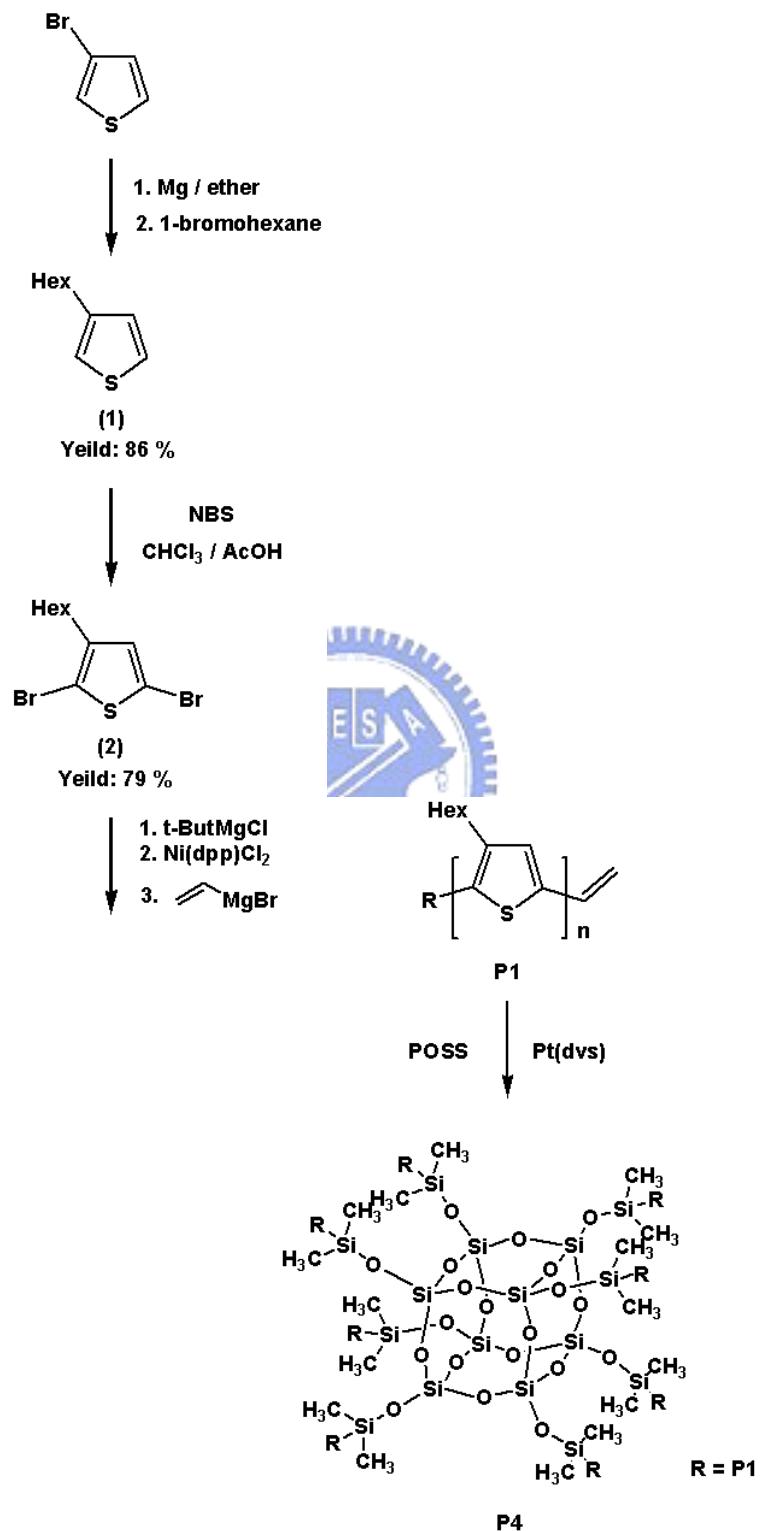


Figure S2. Synthesis of Poly(3-hexylthiophene)-POSS

5.5 高分子有機太陽能電池元件製作與光電性質之量測

5.5.1 ITO pattern 的製作

ITO pattern 之製作同 2.5.1 所示。

5.5.2 高分子有機太陽能電池元件製作

本研究合成了星狀聚噻吩聚合物，應用其具有良好熱穩定的性質來製作元件的吸光層，為了了解此材料的光電特性，因此製作太陽能電池異質接面元件。其元件結構為 ITO / PEDOT:PSS / POSS-P3HT : PCBM / Ca / Al，其中 PEDOT:PSS (Baytron P VP.AI 4083) 作為電洞傳輸層，其具有高導電度以及良好的熱穩定性，在製作多層元件時溶解於水中，在塗佈時不會與有機層產生互溶的問題。在元件的製作上，將圖形化的 ITO 玻璃切割成適合製作元件的大小 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ ，在經過清洗後使用。在溶液配置的部份，將 P3HT-Vinyl 與 PCBM 及 POSS-P3HT 與 PCBM 溶於鄰-二氯苯中，濃度為 17 mg/mL ，再以超音波震盪使其完全溶解後，加熱至 50°C 約十五分鐘，以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的 Telfon 過濾篩進行過濾。

元件中每一層高分子材料均以旋轉塗佈的方式製作，首先將電洞傳輸材料 PEDOT:PSS 以 2000 rpm 旋轉塗佈 30 秒後，於 140°C 下烘烤一小時。將塗佈好 PEDOT:PSS 之元件置入手套箱內，將配置好的 P1:PCBM 及 POSS-P3HT:PCBM 溶液以 450 rpm 旋轉塗佈，將未乾的活化層置入培養皿中讓溶劑慢慢揮發，以不同溫度加熱處理五分鐘，接著將元件送入金屬蒸鍍機之腔體內，於真空度 $4.5 \times 10^{-7}\text{ torr}$ 下，蒸鍍陰極金屬鈣 (30 nm) 及鋁 (100 nm)。

第六章 結果與討論

6.1 星狀聚合物P4 之合成與結構鑑定^[47]

由於POSS本身為具有 8 個Si-H官能基的矽氧烷寡聚物，因此所合成出的聚噻吩高分子皆具有雙鍵末端官能基，以便進行矽氫化(Hydrosilylation)反應。其反應機構如圖 6-1 所示^[53]。此反應機構中的olefins官能基與過渡金屬形成錯合物，接著氫原子遷移至olefins官能基上氫化其雙鍵，此時過渡金屬將會脫去，生成新的矽化合物。矽氫化反應最常使用的催化劑為platinum di-vinyl-tetra-methyl disiloxane [Pt(dvs)]，其反應所得之產物不純物較少。

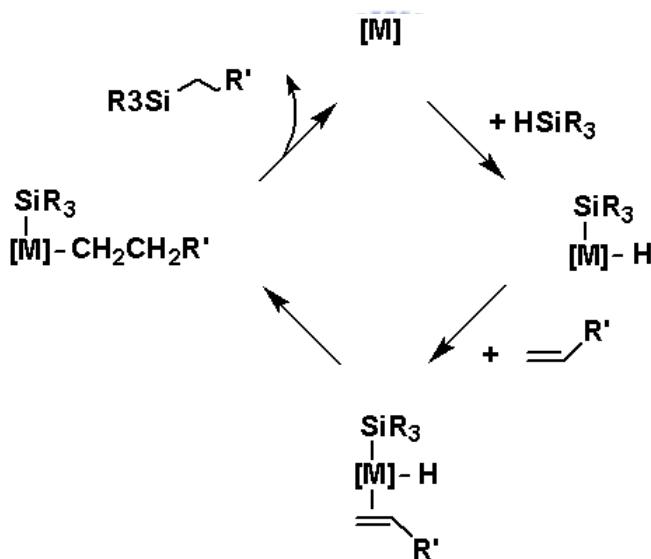


Figure 6-1. The mechanism of hydrosilylation (Chalk-Harrod's)

將POSS-SiH、經過一天時間反應的反應溶液及POSS-P3HT溶於toluene 中，接著滴一滴在KBr壓片上，利用傅立葉轉換式紅外線光譜儀進行測量，圖 6-2a為POSS-SiH的FTIR光譜，POSS-SiH的主要特徵峰為 2250 cm⁻¹ (Si-H stretching)，1256 cm⁻¹ (Si-CH₃ stretching)及 1120 cm⁻¹ (Si-O-Si stretching)。圖 6-2b為經過一天時間反應的反應溶液的FTIR光譜，經由光譜觀察 2250 cm⁻¹

的特徵峰，可藉特徵峰的消失來說明與高分子末端雙鍵反應的Si-H已經反應完全。圖 6-2c為經純化後星狀高分子的FTIR光譜，在 1256 及 1120 cm^{-1} 兩特徵峰位置來自於 POSS，可說明聚噻吩高分子與 POSS 已成功的反應結合。

將合成得到的P4 用核磁共振儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 測氫的訊號來分析POSS-P3HT，首先，取少量待測物溶於d-chloroform後置入測量試管中，接著放入儀器內掃圖譜。經過儀器測量得知POSS-SiH有一個Si-H的氫訊號在 $\delta = 4.71\text{ ppm}$ 位置，另一組氫訊號為矽上 CH_3 -官能基 $\delta = 0.23\text{ ppm}$ 的單重鋒氫訊號。測量POSS-P3HT的訊號，在 $\delta = 4.71\text{ ppm}$ 位置並無訊號，且在 0.13 ppm 附近有矽上 CH_3 -官能基，因此，可以推論POSS-P3HT 化合物中含有POSS結構，且可與聚噻吩高分子末端雙鍵進行反應的Si-H已反應完全，其他特徵峰大多為原聚噻吩高分子之特徵峰。



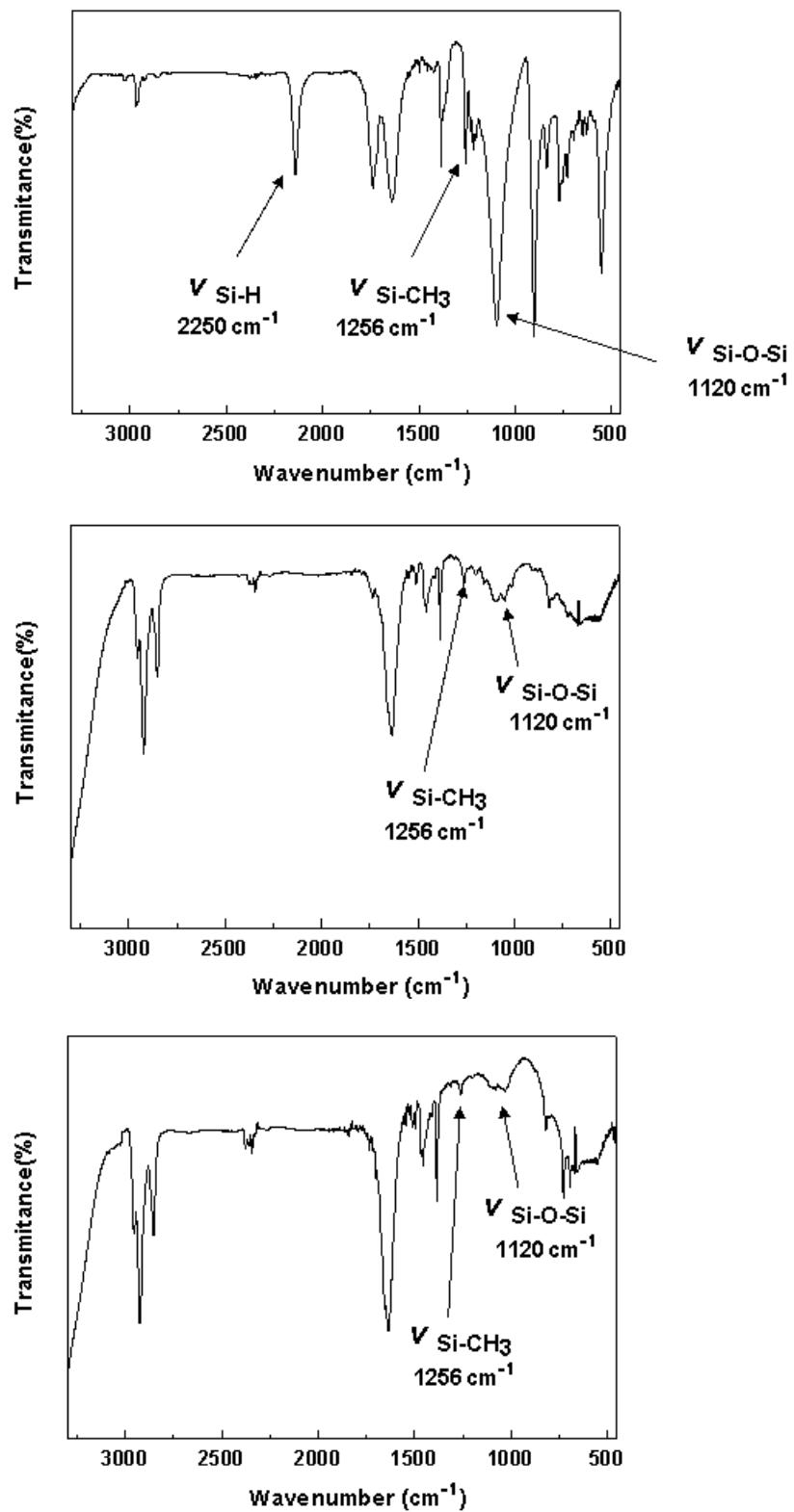


Figure 6-2. FTIR spectra of (a) POSS (b) reaction solution (after 1 day) (c) POSS-P3HT

6.2 分子量分析

本研究目的是為了合成出具有新穎星狀結構之有機太陽能電池材料，聚噻吩高分子為目前最被廣泛利用作為研究有機太陽能電池的材料，此高分子可作為吸收太陽光的材料產生激子，因此本研究選擇聚噻吩作為星狀聚合物的主體，利用合成方法結合多面體矽氧烷寡聚物(POSS)。

將合成的星狀聚合物 POSS-P3HT 利用凝膠滲透層析儀來測量得知其分子量大小及分佈並與 P1 作比較。, 如表 6-1 所示，P1 分子量為 6719，PDI 值為 1.19，P4 分子量為 39972，PDI 值為 1.44。由凝膠滲透層析儀的結果得知，經由矽氫化反應可以成功合成出星狀聚合物 POSS-P3HT (P4)。

Table 6-1. Characterization of P3HT-Vinyl and POSS-P3HT

Sample	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Number of Arms
P1 P3HT-Vinyl	6719	7094	1.19	
P4 POSS-P3HT	39972	57937	1.44	5.7

6.3 热性质分析

為了得到高分子材料對於熱的穩定性，藉由TGA及DSC來獲得這方面資訊。聚合物P1 及P2 之TGA及DSC得到的裂解溫度 T_d 及玻璃轉移溫度 T_g 值列於下表 6-2 中。由TGA的溫度來判斷，含有多面體矽氧烷寡聚物的星狀聚合物裂解溫度較高，約為 372 °C，且其玻璃轉移溫度亦提升了 35.9°C，此顯示出中心荷的POSS可抑制高分子鏈的擾動，且因為其三維立體結構的特性，可以降低高分子的過度堆疊。

Table 6-2. Thermal analysis of star-like polythiophene polymers

Sample	TGA		DSC
	T _d (°C)	T _g (°C)	
P1 P3HT-V	345	5.1	
P4 POSS-P3HT	372	41	

6.4 紫外光-可見光吸收光譜之光學性質

本研究中所合成之星狀聚合物POSS-P3HT主要是以聚噻吩作為主要的吸光材料，其紫外光-可見光之吸收光譜主要在可見光範圍（350 ~ 650 nm），如圖 6-3 所示，測量試片E1 及E2 之紫外光-可見光光譜最大特徵峰列於下表 6-3。在薄膜製作上首先須配製待測物溶液，將高分子P3HT-Vinyl (P1)及POSS-P3HT(P4)與PCBM溶於鄰-二氯苯中，濃度為 17 mg / mL，再以超音波震盪使其完全溶解後，加熱至 50°C 約十五分鐘，以 0.45 μm的Telfon 過濾篩進行過濾，以 450 rpm 旋轉塗佈於玻璃上，接著置於培養皿讓溶劑慢慢揮發，接著抽真空一小時讓剩餘有機溶劑完全揮發。

E1 及 E2 所測得之特徵峰位置並無特大差異，在 510 nm 位置為高分子主鏈的吸收，550 nm 及 600 nm 兩位置上的吸收來自於高分子鏈與鏈之間規則排列的共振態吸收，此外，POSS-P3HT 有較大的吸收強度，其原因為單一分子中吸光的高分子數量較多的關係。在 340 nm 位置的吸收來自於PCBM，其吸收位置及強度並無太大的差異性。

Table 6-3. UV-Vis absorption peaks

	Sample	UV-Vis (nm)	UV-Vis (nm)
		Film	Solution
E1	P3HT-V:PCBM	510 , 550 , 600	450
E2	POSS-P3HT:PCBM	510 , 550 , 600	450

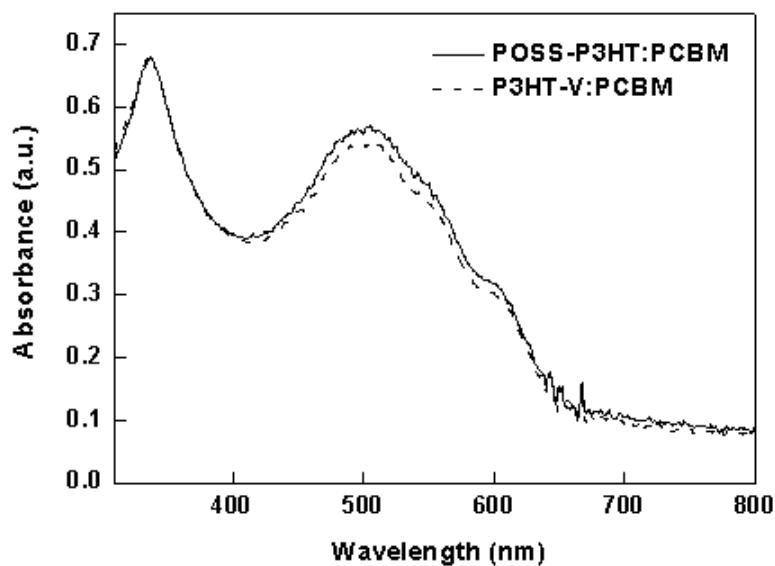
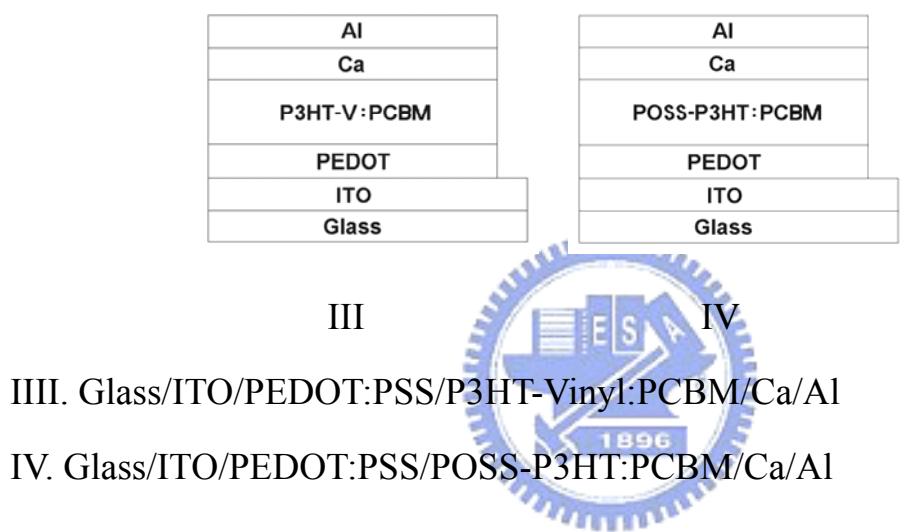


Figure 6-3. UV-Vis absorption spectrum

6.5 元件光電性質之量測

本研究所使用之元件結構參下圖 6-4，由下而上分別為玻璃 (Glass) 做為基材，銦錫氧化物 (ITO) 作為陽極，PEDOT 作為電洞傳輸層，P3HT-Vinyl 及 POSS-P3HT 作為電子施體，PCBM 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。

Figure 6-4. Structure of Solar Cell Device



在元件製作部份，共製作兩種元件分別為圖 6-4 之 III 及 IV，元件 III 為在已塗佈 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上，接著塗佈上沒有摻入多面體矽氧烷寡聚物的聚噻吩高分子與碳六十衍生物 PCBM (比例為 1:1)，並蒸鍍鈣、鋁作為陰極，元件 IV 為在已塗佈 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃上，接著塗佈具有立體結構的星狀聚噻吩聚合物與碳六十衍生物 PCBM (比例為 1:1)，並蒸鍍鈣、鋁作為陰極。元件量測的結果將具有不同聚噻吩高分子結構的太陽能電池作比較，元件經由 AM 1.5 的測量結果得知，具有立體結構的星狀聚噻吩聚合物在元件的光電流及效率上略顯提升。使用元件 III 結構所製作的太陽能電池元件，元件為異質接面的製作方式，吸收光子能量後產生的激子在高分子與 PCBM 的接面處進行電荷分離，活化層使用末端修飾雙鍵官能基的聚噻吩

高分子(P1)，此高分子所製作之活化層顏色偏黃，其元件之 V_{oc} 值為 0.62， I_{sc} 值為 3.78 mA/cm^2 ，FF值為 42 %，經由計算得其PCE值為 0.98 %。使用元件IV結構所製作的太陽能電池元件，使用星狀聚噻吩聚合物作為活化層，星狀聚噻吩聚合物(P4)之分子量較聚噻吩高分子(P1)增加許多，在製作成活化層後，可以觀察到活化層的顏色較深且成膜性亦較佳。 I_{sc} 值提升至 3.93 mA/cm^2 且PCE值亦提升至 1.1%，詳細元件數據列於下表 6-4。

Table 6-4. The performance of polymer solar cells made from different thermal treatment under AM 1.5G illumination (100 mW/cm^2)

Device	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
III	0.62	3.78	42	0.98	110
	0.65	3.48	41	0.93	130
	0.63	3.38	43	0.92	150
	0.65	3.31	39	0.83	190
IV	0.62	3.93	45	1.10	110
	0.62	3.9	45	1.08	130
	0.65	3.62	46	1.08	150
	0.65	3.37	46	1.01	190

在元件製作過程中，利用不同熱處理溫度所得到元件的效率亦有顯著的不同，使用末端修飾雙鍵官能基的聚噻吩高分子(P1)作為活化層的元件，

其效率隨著溫度的提高而有明顯降低的趨勢，此結果可能為高分子末端雙鍵之不穩定性所造成，反之，使用星狀聚噻吩聚合物作為活化層的元件，其效率並無太大的差異性。圖 6-5 為元件III的紫外光-可見光範圍之吸收強度，隨著加熱溫度的提高，元件的吸收強度漸漸變弱，在位置 500 nm處的吸收有藍位移(blue-shift)的現象，此現象表示聚噻吩高分子主鏈的排列受到改變，且可能產生嚴重的堆疊，此外，可以觀察到在位置 550 nm及 600 nm兩處來自振動(vibrotional)的吸收減弱許多，此現象表示高分子側鏈受到溫度的影響而破壞原來高分子側鏈的規則排列。事實上，當溫度低於高分子材料的玻璃轉移溫度(T_g)時，高分子被凍結無法再運動而變成硬固體(rigid)，當溫度升高至 T_g 以上時，其高分子主鏈便開始蠕動，也就是由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(Rubbery State)，如此一來，高分子鏈便有機會做更規則的排列，不過，當高分子具有較不穩定的官能基時，在加熱過程可能會導致缺陷的產生而影響到元件的效率，此外，分子量較小的高分子鏈較易受到溫度而導致的擾動而影響原先的排列方式。當聚噻吩高分子連接多面體矽氧烷寡聚物後，沒有不穩定的末端官能基，且受到 T_g 提高的影響，高分子鏈較不容易受到溫度的影響而擾動，由於其立體的結構，高分子鏈較不易因加熱而導致更進一步的堆疊或是產生相分離的現象，而使元件的效率明顯下降，由圖 6-6 可以觀察元件IV的紫外光-可見光範圍之吸收強度，當加熱溫度提高至 190°C，元件的吸收強度僅產生些許改變。此外，也可以觀察到在位置 500 nm處有藍位移現象的產生，此現象表示星狀聚噻吩聚合物在經過加熱後，高分子主鏈的排列受到些許影響，但由於高分子鏈與矽氧烷寡聚物的連接而避免嚴重的堆疊現象發生。

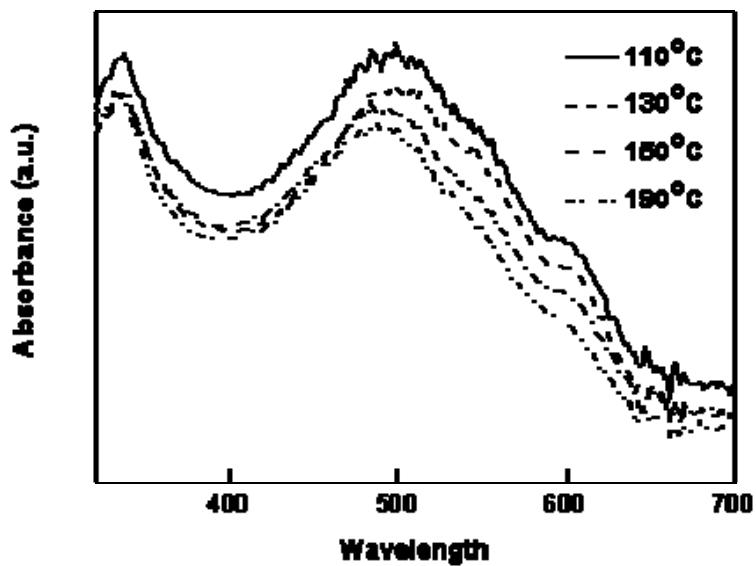


Figure 6-5. UV-Vis spectrum of device III under different temperature treatment

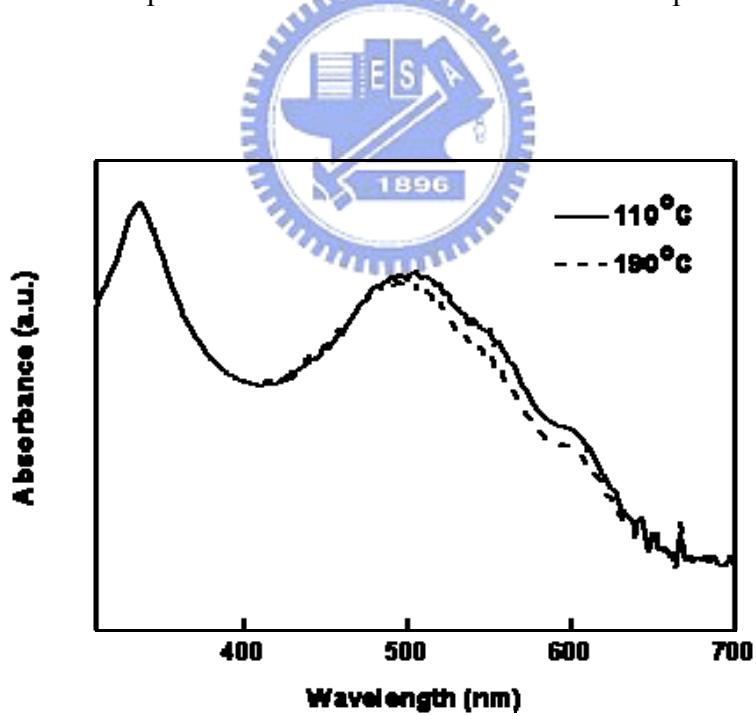


Figure 6-6. UV-Vis spectrum of device IV under different temperature treatment

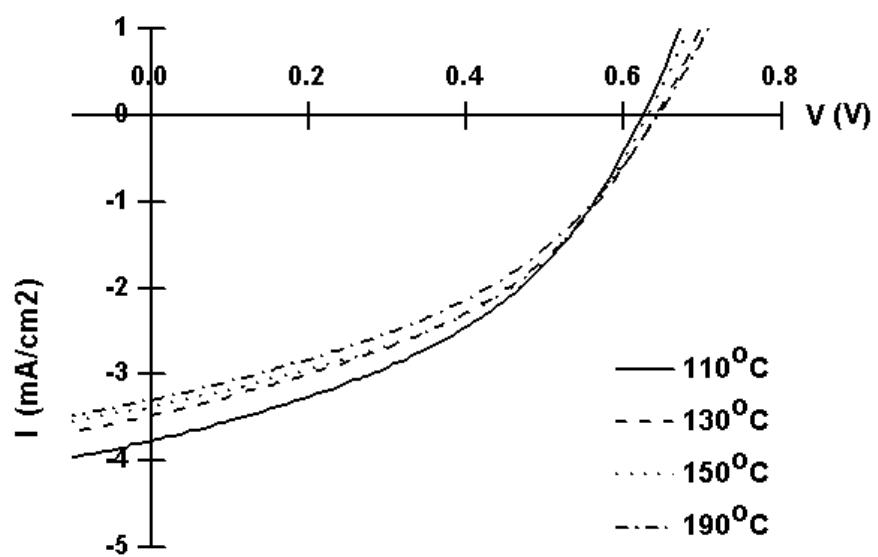


Figure 6-7. I-V curves of device III

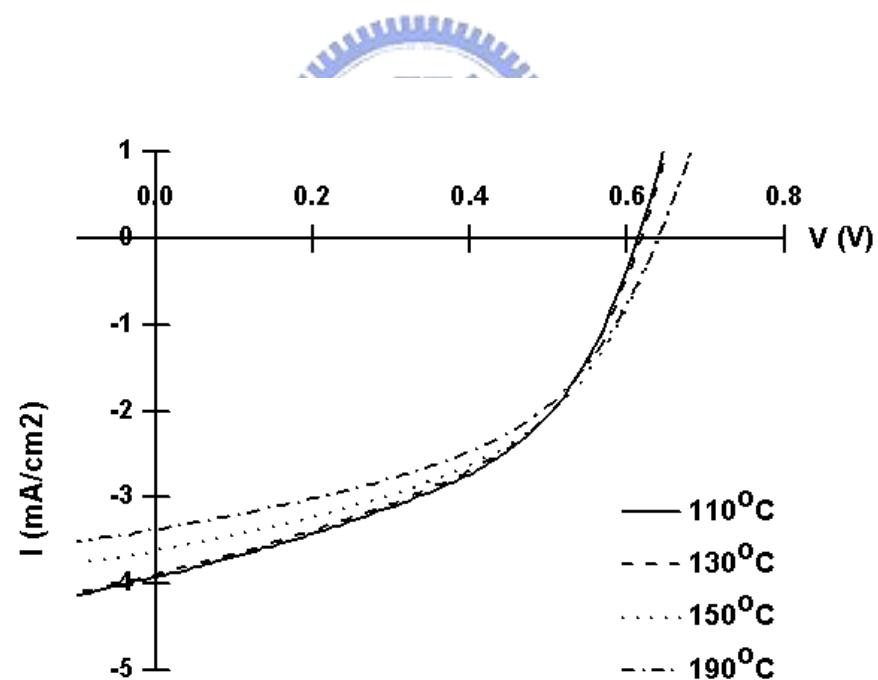


Figure 6-8. I-V curves of device IV

6.6 溶劑揮發效應在元件光電性質之影響

本研究所使用之元件結構參圖 6-4 之元件結構IV，元件中每一層高分子材料均以旋轉塗佈的方式製作，將配置好的POSS-P3HT:PCBM溶液以 450 rpm 旋轉塗佈，將未乾的活化層置入培養皿中控制溶劑的揮發速率，分別為十分鐘及一小時，以 110°C 加熱處理五分鐘後，接著將元件送入金屬蒸鍍機之腔體內，於真空度 4.5×10^{-7} torr 下，蒸鍍陰極金屬鈣 (30 nm) 及鋁 (100 nm)。在元件量測方面，利用 AM 1.5 測量元件之 I-V 性質，並藉由圖表比較分別經過不同揮發速率的元件之光電性質。

圖 6-9 為不同溶劑揮發速率的 I-V 曲線，可以明顯的發現在各項數值皆有很明顯的不同，此結果說明當經由溶劑的慢慢的揮發，元件的效率能夠有更好的表現，由圖 6-10 觀察吸收光譜可以發現，在短暫的溶劑揮發時間內所形成的聚噻吩活化層薄膜，其由於高分子鏈沒有足夠的時間進行更規則的排列，使得其吸收強度較小，反之，在較長溶劑揮發時間內所形成的活化層薄膜，有著更規則的排列使得其吸收強度較大，且在高分子主鏈在 500 nm 位置的吸收還有紅位移 (red-shift) 的現象，此現象說明在緩慢的溶劑揮發下，高分子鏈能夠有更好的規則排列。

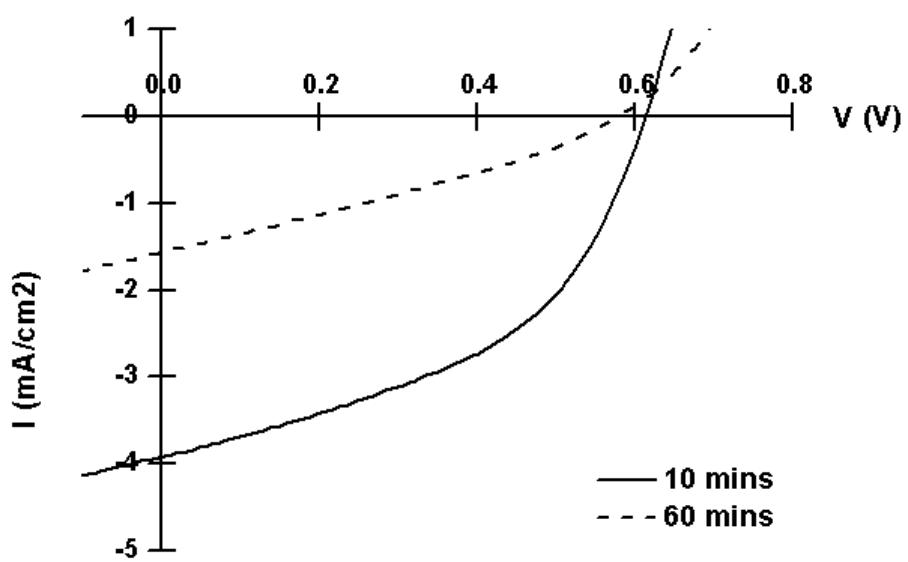


Figure 6-9. I-V curves of device under different solvent annealing time

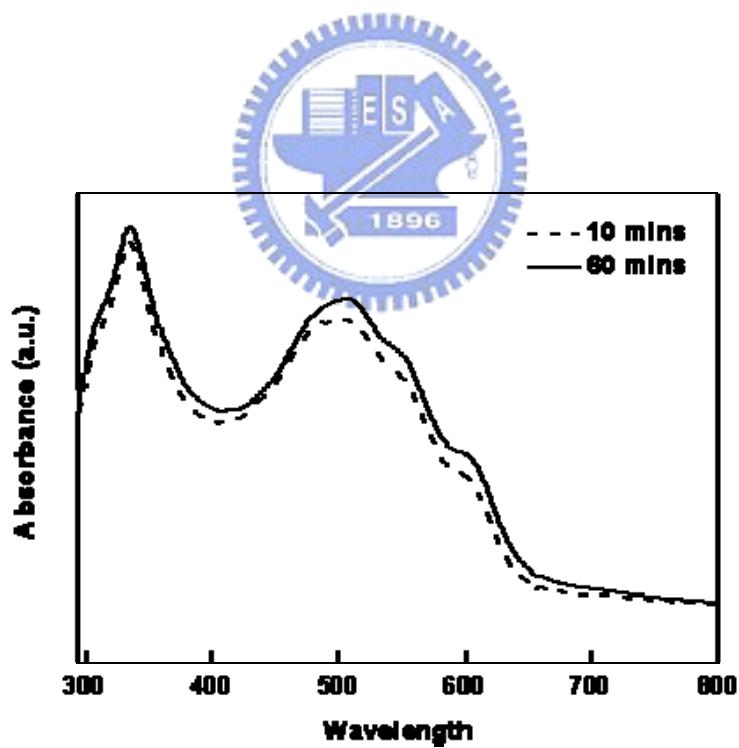


Figure 6-10. UV-Vis spectra of device IV under different solvent annealing time

將不同揮發速率所製作成的薄膜，利用廣角X射線繞射儀(Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD)來測量其表面的結晶性，並探討星狀聚噻吩聚合物所製作的活化層，在經過不同揮發速率的控制下表面結晶度之差異性，由圖 6-11 可以看到三組訊號，第一組訊號在 2θ 為 5° 位置，此訊號來自於聚噻吩高分子鏈之間的排列所造成之結晶度，亦即聚噻吩高分子側邊長碳鏈的排列所造成，第二組訊號在 2θ 為 13° 位置，此訊號來自於電動傳輸層 PEDOT:PSS，第三組訊號在 2θ 為 $15\sim30^\circ$ 位置，此訊號為聚噻吩高分子鏈上噻吩環之間的 π - π 堆積所造成之結晶性。圖 6-12 為局部放大的圖譜，可以觀察到在緩慢揮發速率下，聚噻吩高分子鏈之間的排列較規則而導致結晶度提高，因此，在元件效率亦有較好的表現。

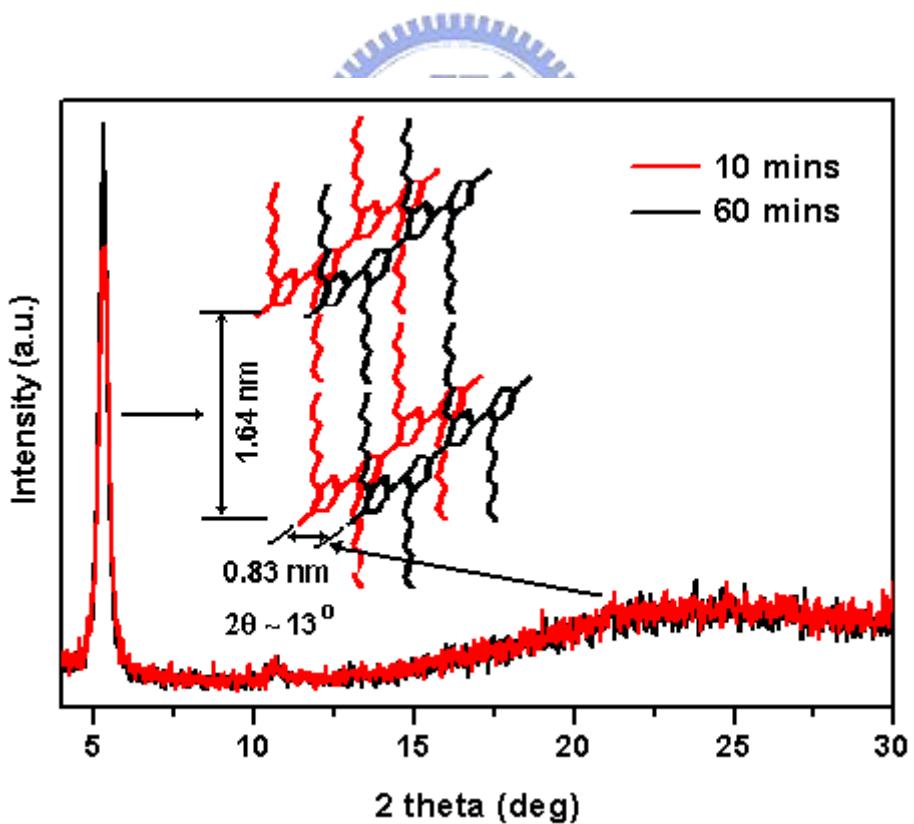


Figure 6-11. WAXD spectra of POSS-P3HT:PCBM layer

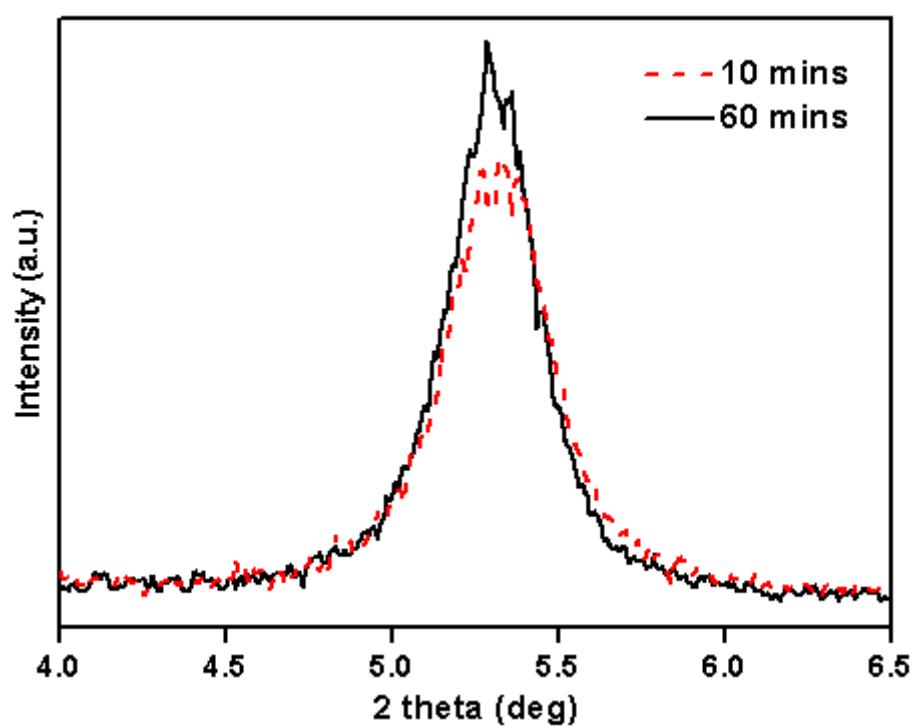
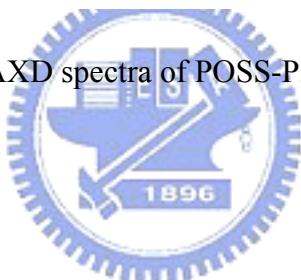


Figure 6-12. WAXD spectra of POSS-P3HT:PCBM layer



第七章 結論

第一部份

本研究利用格林納置換反應 (Grignard Metathesis) 成功合成出立體規則性 (regioregular) 的聚噻吩高分子，並且在末端修飾-OH官能基，接著利用配位插入開環聚合反應 (Ring-Opening Polymerization, ROP) 接上聚乳酸片段。

聚噻吩鏈段共聚物本身由於兩鏈段不同的分子特性，在製作成薄膜後在表面產生奈米尺度的相分離現象，薄膜表面的形態利用AFM來觀察，接著將乳酸進行裂解製作成孔洞的薄膜材料，並利用XPS鑑定聚乳酸片段裂解的程度。最後，將孔洞材料應用在太陽能電池元件之活化層，由於孔洞的結構能夠增加電荷分離的面積，使得元件效率在PCE值及 I_{sc} 值有顯著的提升。



第二部份

本研究利用矽氫化反應(Hydrosilylation)將多面體矽氧烷寡聚物(POSS)與聚噻吩高分子作結合，成功的製作星狀結構的太陽能電池材料。

將星狀聚噻吩聚合物與PCBM摻混製作成元件活化層，相較於沒有POSS的聚噻吩高分子，具有相當好的熱穩定性質，且能使元件效率有所提升。



第八章 參考文獻

1. Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature (Lond.)* **254**, 507 (1975)
2. Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **62**, 2139 (1975) ; *J. Chem. Phys.* **63**, 953 (1975)
3. Ghosh, A.; Morel D.; Feng T.; Shaw R.; Rowe Jr. C. A. *J. Appl. Phys.* **45**, 230 (1974)
4. Merritt, V. Y.; Hovel H. J. *Appl. Phys. Lett.* **29**, 414 (1976)
5. Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R.F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **32**, 495 (1978)
6. Fan, F. R.; Faulkner, L. R. *J. Chem. Phys.* **69**, 3341 (1978)
7. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986)
8. Reyes, R. R.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083506 (2005)
9. Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **18**, 572 (2006)
10. Ko, C. J.; Lin Y. K.; Chen, F. C.; Chu, C. W. *Appl. Phys Lett.* **90**, 063509 (2007)
11. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec C. J. *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006)
12. *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1997; Vols. 1-4
13. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science*, **258**, 1474 (1992)
14. Miranda, P. B.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B*, **64**, 81201 (2001)
15. Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2635 (2000)
16. Breeze, A. J.; Salomon, A.; Ginley, D. S.; Gregg, B. A.; Tillmann. H.;

- Hoerhold, H. H. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3085 (2002)
17. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger A. J.; Stucky, G.; Wudl. F. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993)
18. Tsuzuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **61**, 1 (2000)
19. Uchida, J. X.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4218 (2004)
20. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Minse, M.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374 (2001)
21. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **84**, 1583 (1998)
22. Liu, L.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 420 (2001)
23. Van Duren J. K. J.; Loos, J.; Morrissey, F.; Leewis, C. M.; Kivits, K. P.; Vanzendoom, L. J.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **12**, 665 (2002)
24. Van Duren J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; *Adv. Funct. Mater.* **14**, 425 (2004)
25. Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 1005 (2004)
26. Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **511-512**, 587 (2006)
27. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci N. S. *Synth. Met.* **118**, 1 (2001)
28. Martens, T.; Hoen, J. D.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Monca, J.; Oliesloeger, M. D.; Vanderzende, D.; De Schopper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met.* **138**, 243 (2003)

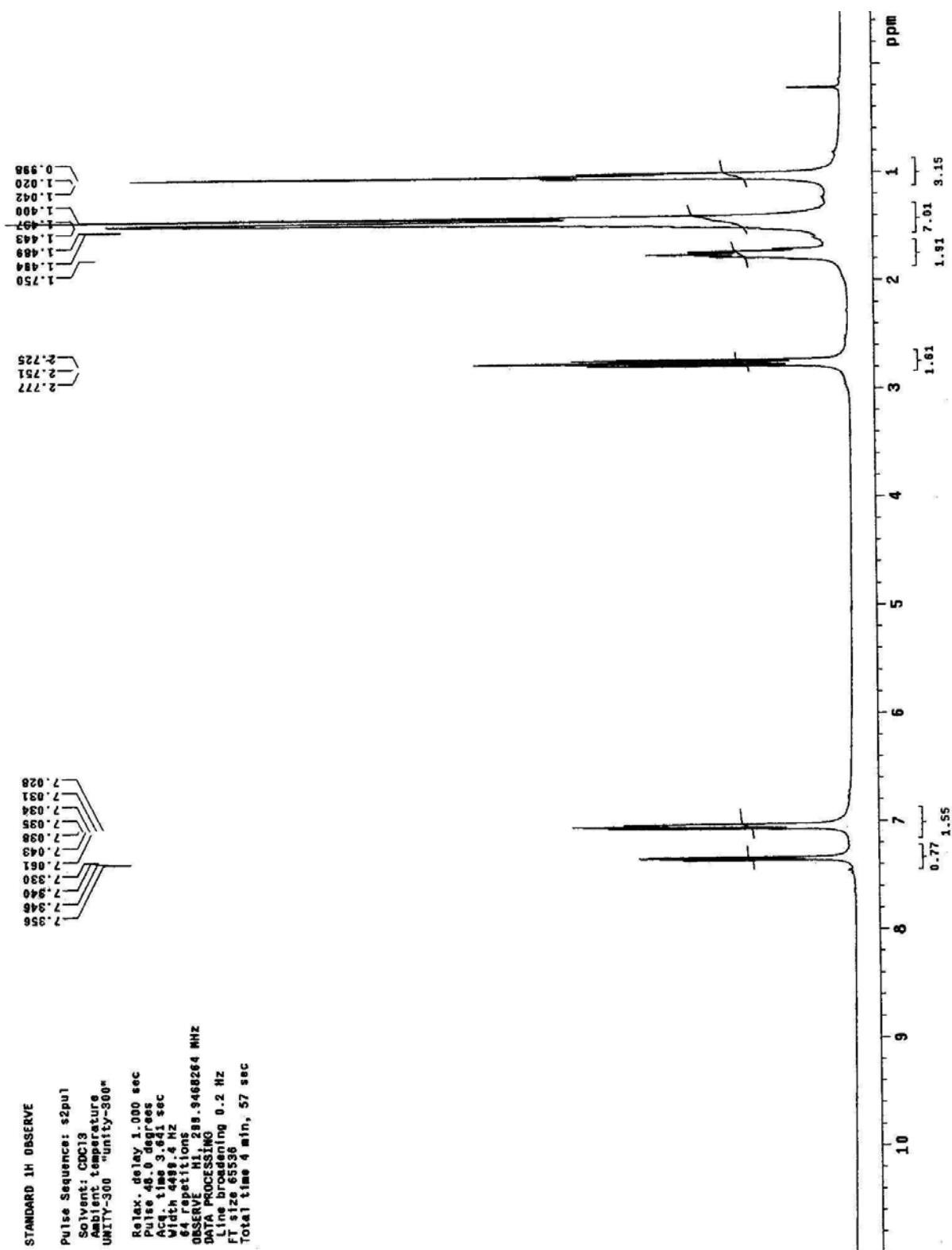
29. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. *Adv. Func. Mater.* **17**, 1636 (2007)
30. Mihailetschi, V. D.; Xie, H.; Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012107 (2006)
31. Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063505 (2006)
32. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005)
33. Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **11**, 250 (1999)
34. Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **16**, 1017 (2004)
35. Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **38**, 10346 (2005)
36. Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 329 (2002)
37. Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sheina, E. E.; Cooper, J. R.; McCullough, R. D. *Polymer* **46**, 8582 (2005)
38. Dai, C. A.; Yen, W. C.; Lee, Y. H.; Ho, C. C.; Su, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11036 (2007)
39. Boudouris, B. W.; Frisbie, C. D.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **41**, 67 (2008)
40. Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kästle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **290**, 2126 (2000)
41. Zschech, D.; Kim, D. H.; Milenin, A. P.; Scholz, R.; Hillebrand, R.; Hawker, C. J.; Russell, T. P.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nano Lett.* **7**, 1516 (2007)

42. Li, B.; Sauvé, G.; C. Iovu, M.; Jeffries-EL, M.; Zhang, R.; Cooper, J.; Santhanam, S.; Schultz, L.; Revelli, J. C.; Kusne, A. G.; Kowalewski, T.; Snyder, J. L.; Weiss, L. E.; Fedder, G. K.; McCullough, R. D.; Lambeth, D. N. *Nano Lett.* **6**, 1598 (2006)
43. Herron, J. A. ads; Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **107**, 459 (1915)
44. Brown, J. F.; Vogt, L. H. *J. Am. Chem. Phys.* **87**, 4313 (1965)
45. Brown, J. F. *J. Am. Chem. Phys.* **87**, 4317 (1965)
46. Baney, R. H. *Chem. Rev.* **95**, 1409 (1995)
47. Zhang, C. F.; Babonneau, C.; Bonhomme, R. M.; Laine, C. L.; Soles, H.; Hristov, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8380 (1998)
48. Qheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **35**, 2375 (2002)
49. Pardinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85 (2003)
50. Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y. *J. Appl. Phys.* **98**, 043704 (2005)
51. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005)
52. Xiao, S.; Nguyen, M.; Gong, X.; Cao, Y.; Wu, H.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 25 (2003)
53. LaPointe, A. M.; Rix, F. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 906 (1997)
54. Roncali, J. *Chem. Rev.* **92**, 711 (1992)
55. Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **18**, 9 (1980)
56. Lin, J. W.-P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 2869 (1980)

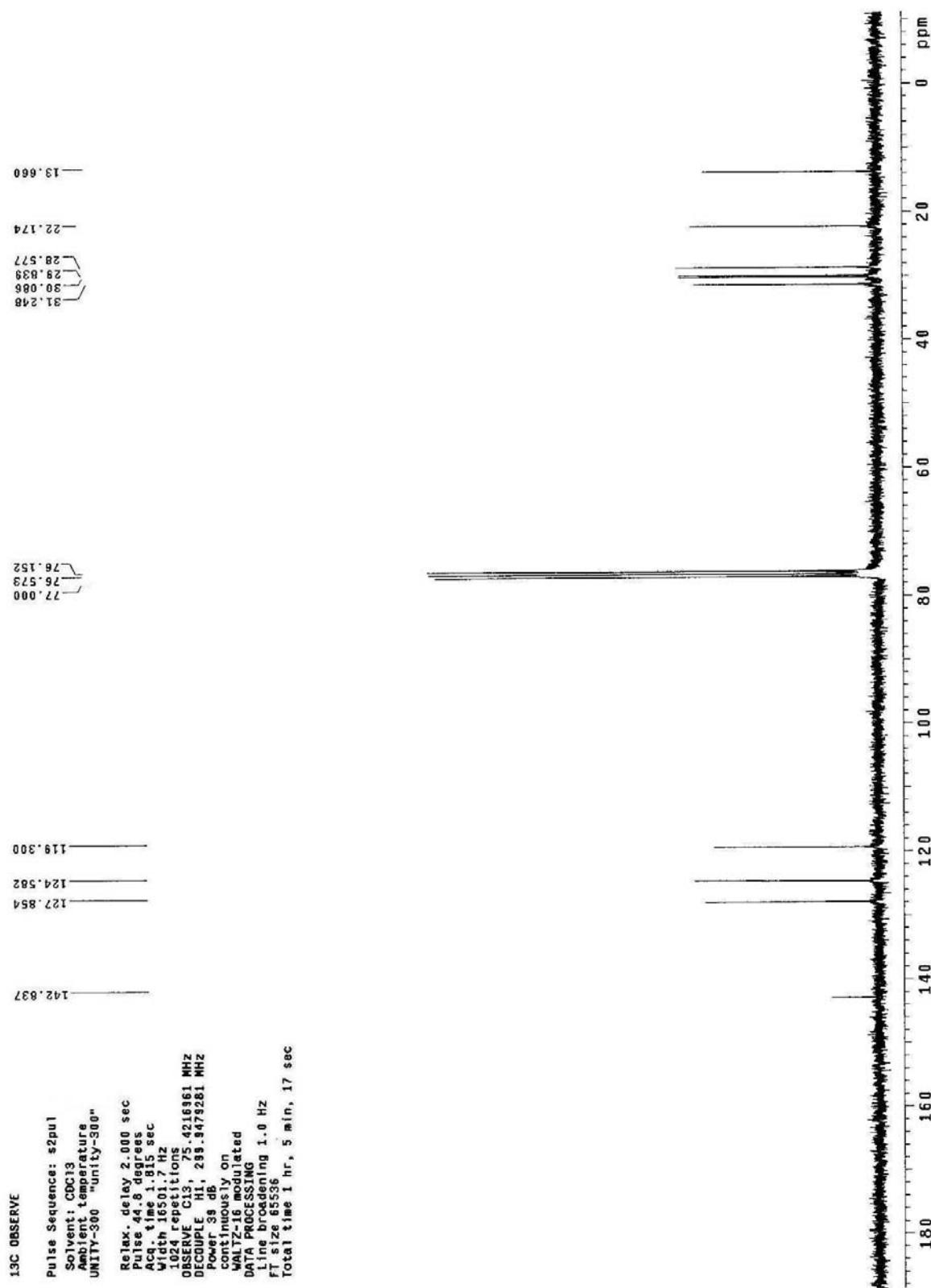
57. Jen, K.-Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1346 (1986)
58. Elsenbaumer, R. L.; Jen, K.-Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **15**, 169 (1986)
59. Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 873 (1986)
60. Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. *Synrh. Met.* **28**, C349 (1989)
61. Osterholm, J. E.; Laakso, J.; Nyholm, P.; Isotalo, H.; Stubb, H.; Inganb, O.; Salaneck, W. R. *Synth. Met.* **28**, C435 (1989)
62. Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.-h.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **25**, 1214 (1992)
63. Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233 (1995)
64. Mao, H.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **25**, 554 (1992)
65. Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **26**, 1163 (1993)
66. Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **26**, 4457 (1993)
67. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1992)
68. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **58**, 904 (1993)
69. Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10087 (1992)
70. Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *Synth. Met.* **60**, 175 (1993)
71. McCullough, R. D.; Lowe, R. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 70 (1992)
72. McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910 (1993)
73. McCullough, R. D.; Williams, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11608 (1993)

74. McCullough, R. D.; Ewbank, P. C. *Synth. Met.* **84** 311 (1997)
75. Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Huang, J.; Yang, Y. *J. Mater. Chem.* **17**, 3126 (2007)

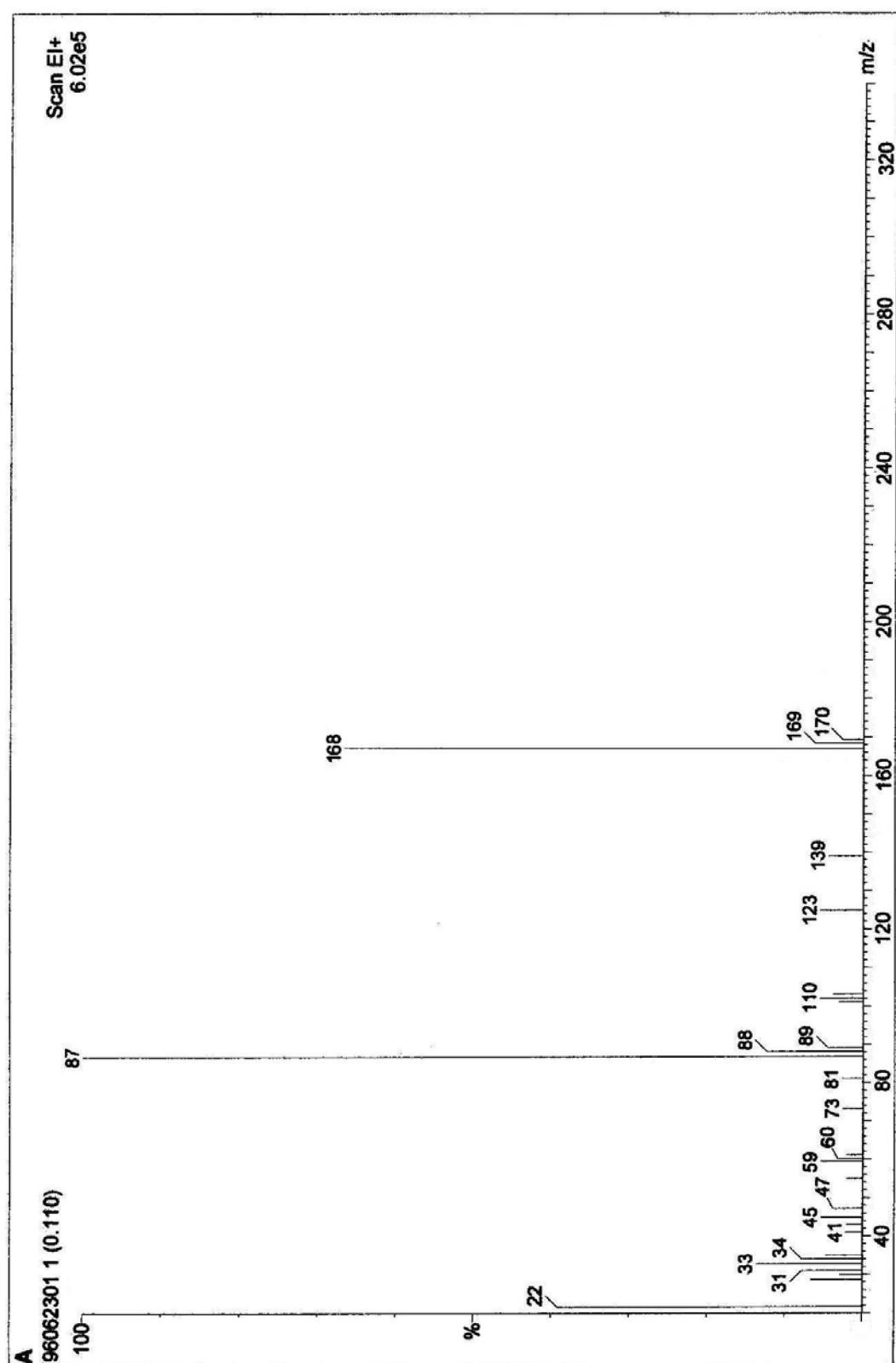




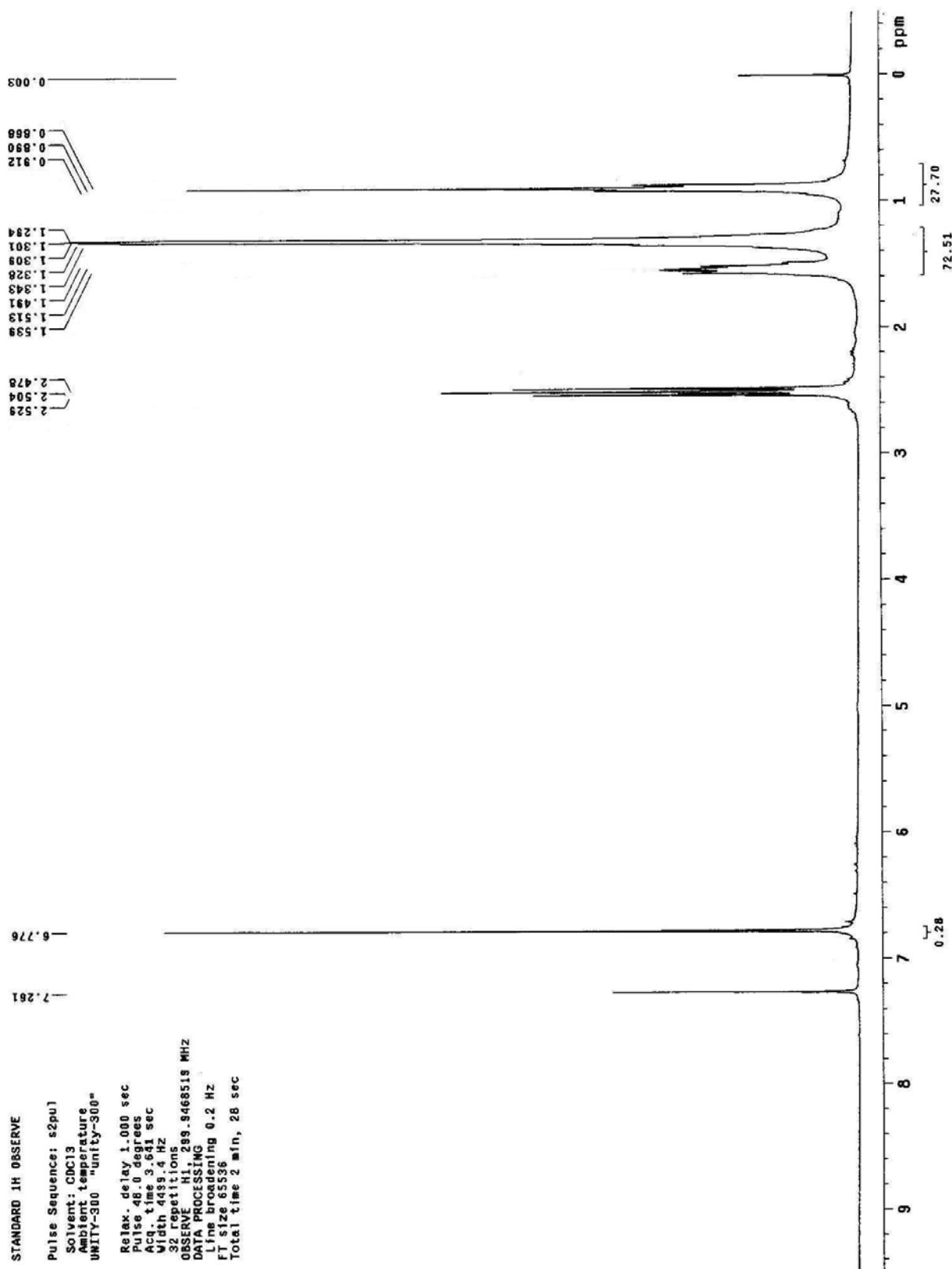
附圖 1. ¹H NMR of 化合物 1



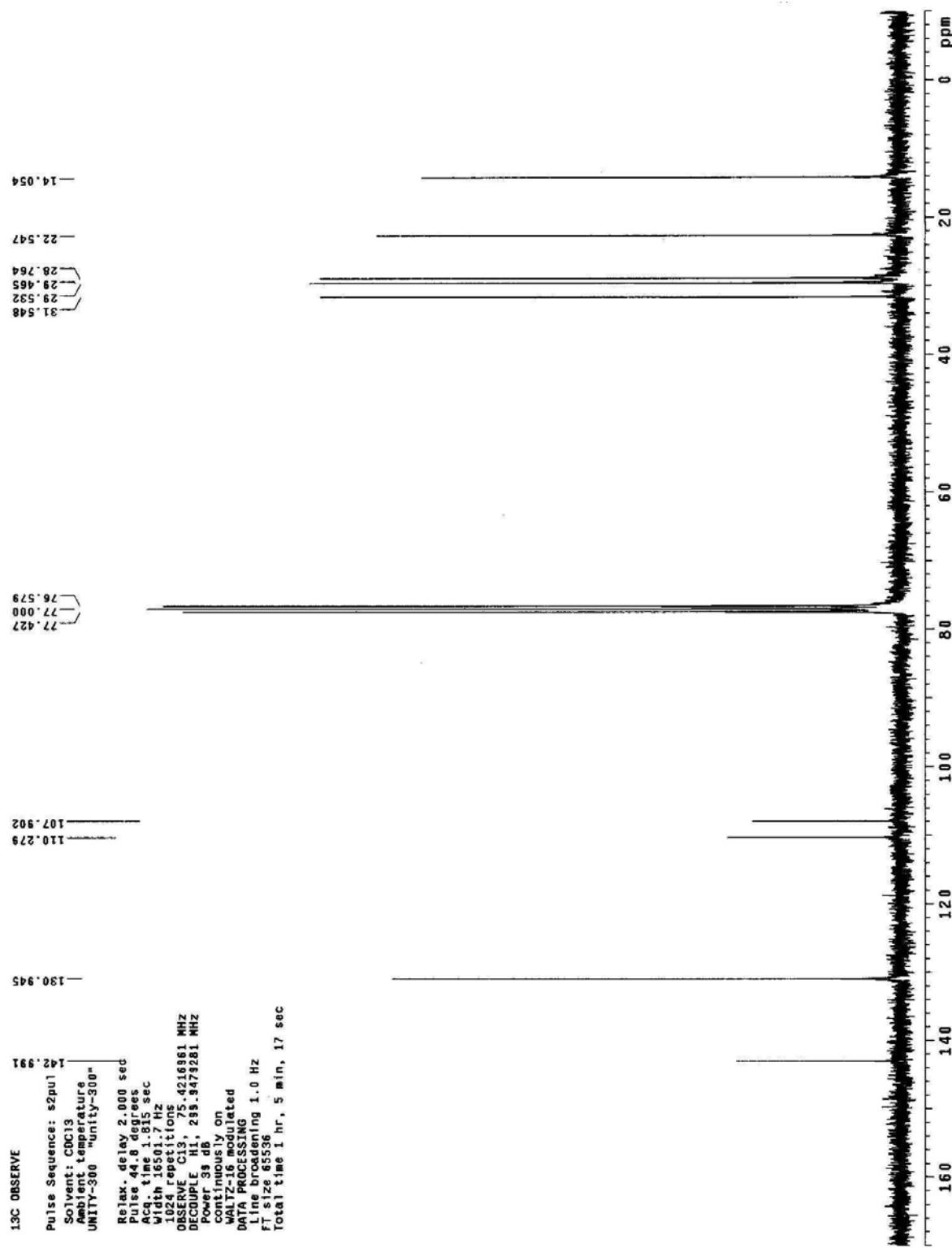
附圖 2. ¹³C NMR of 化合物 1



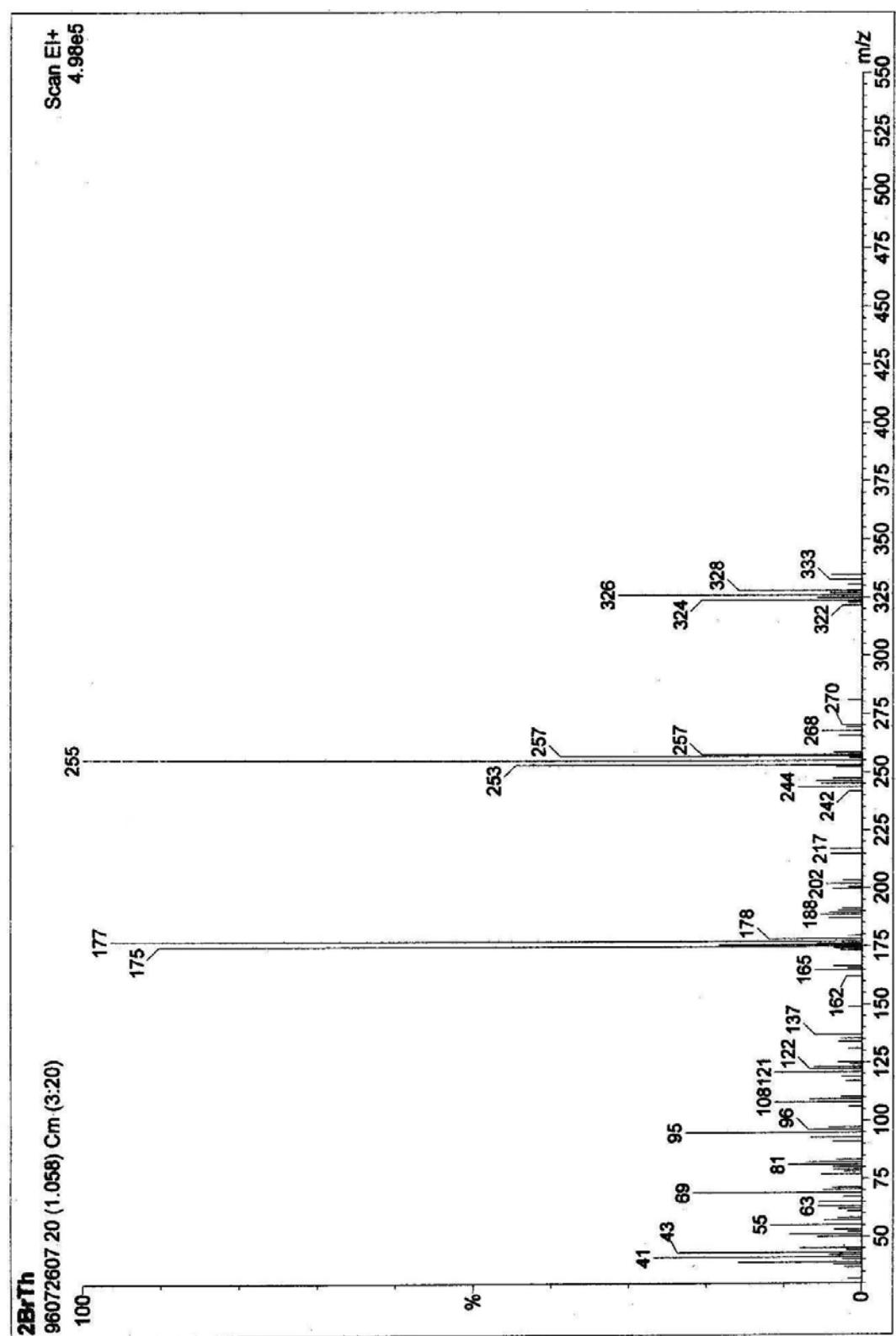
附圖 3. Mass Spectrum of 化合物 1



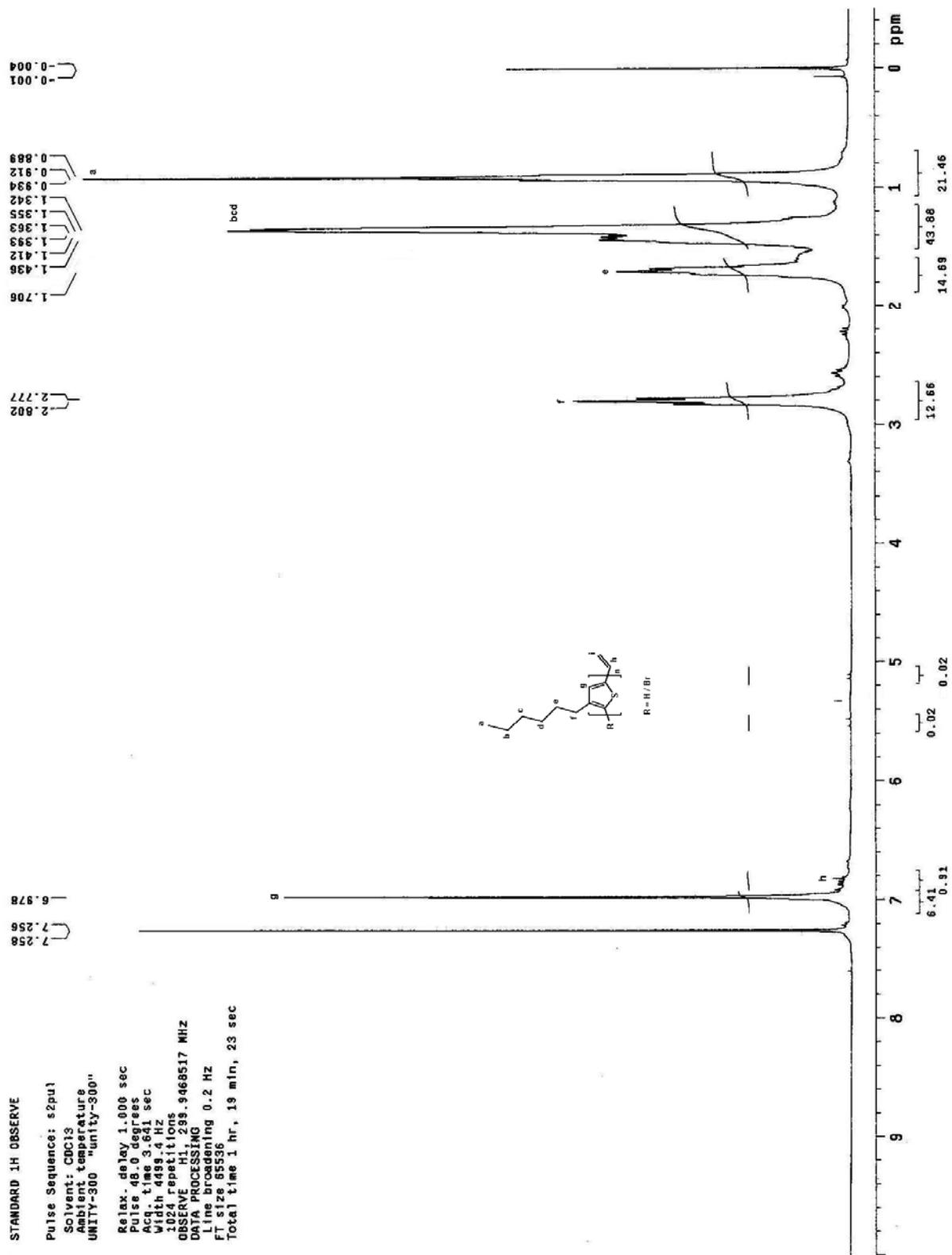
附圖 4. ^1H NMR of 化合物 2



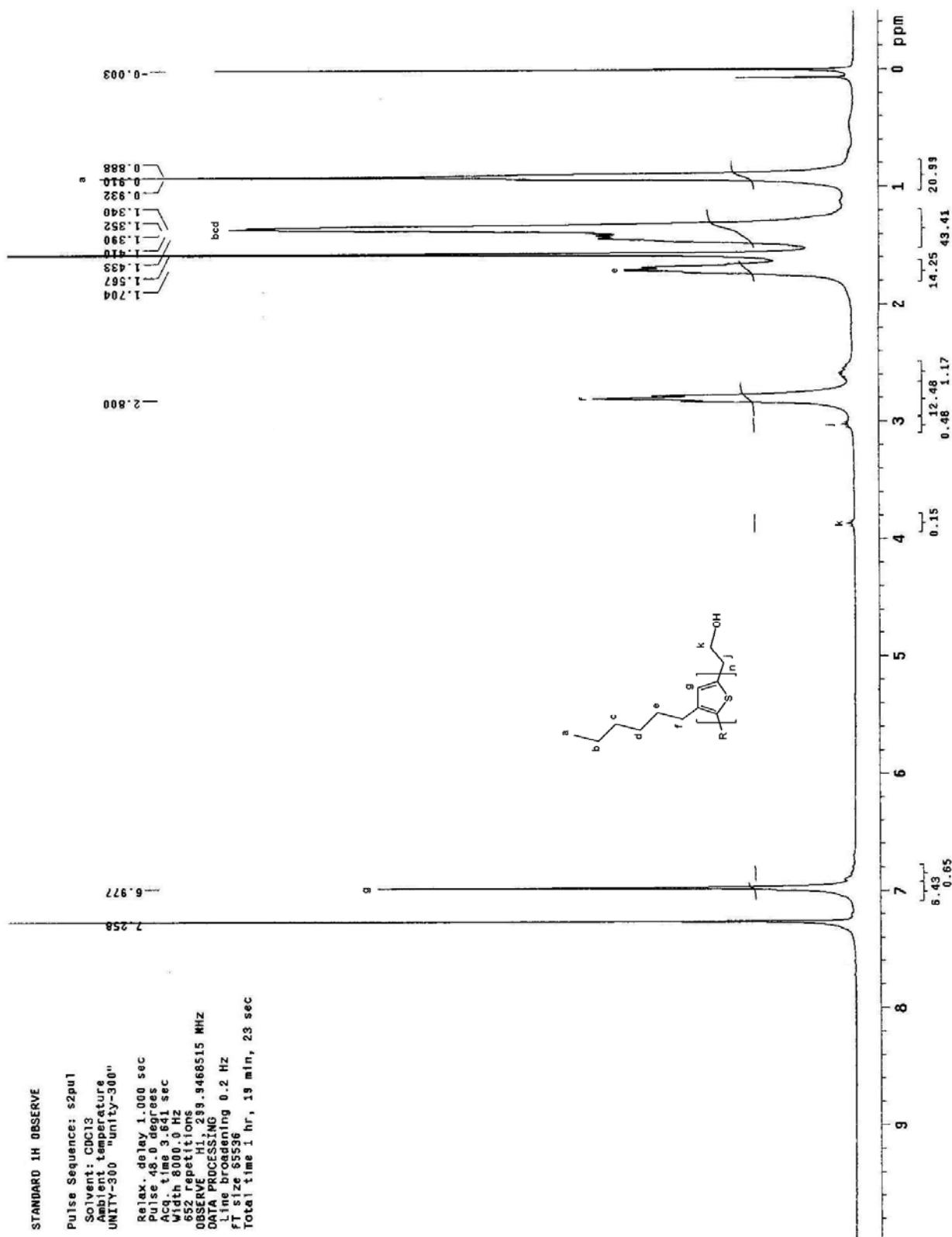
附圖 5. ¹³C NMR of 化合物 2

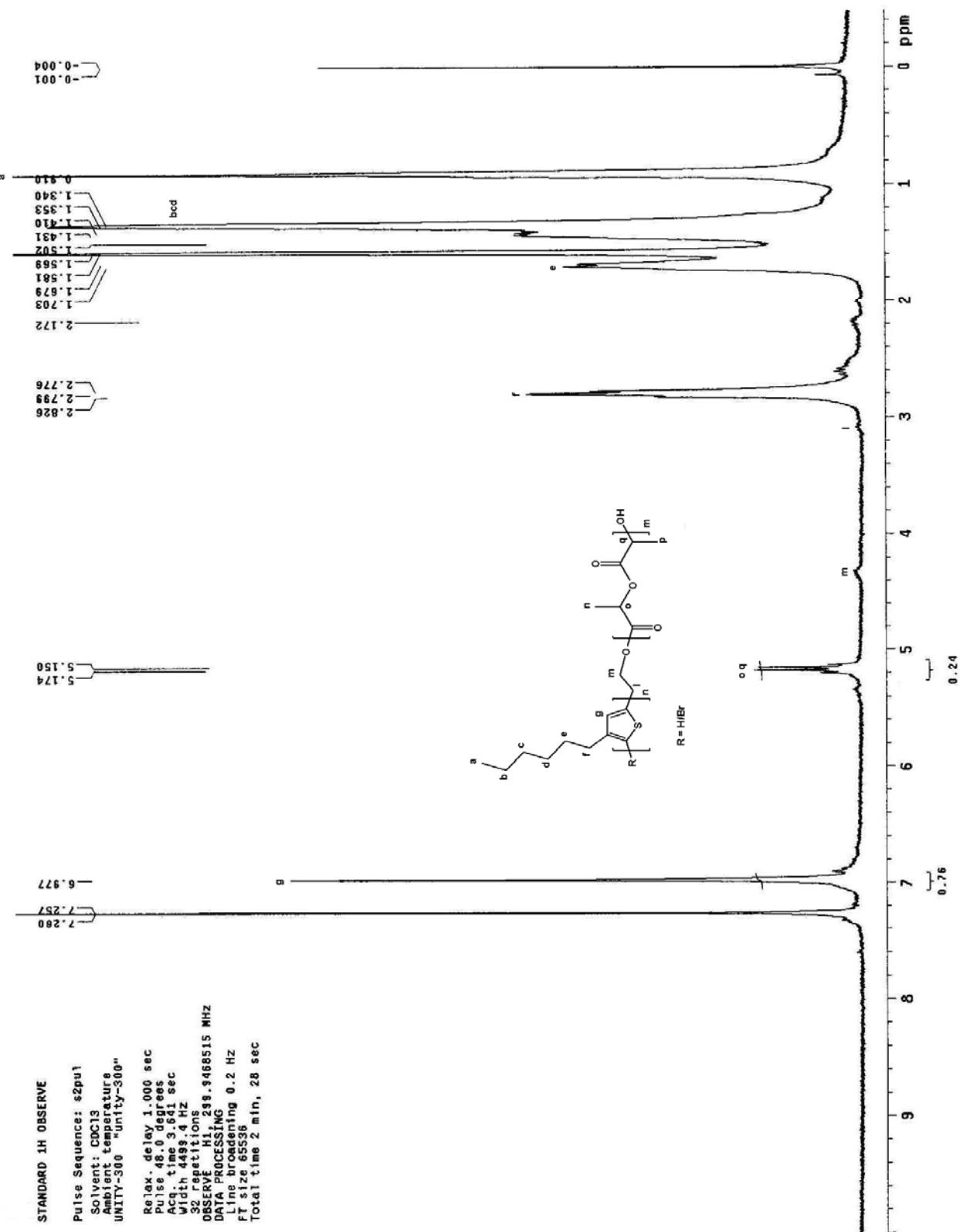


附圖 6. Mass Spectrum of 化合物 2



附圖 7. ¹H NMR of 高分子P1





附圖 9. ¹H NMR of 高分子P3