

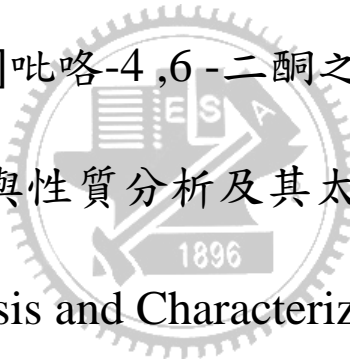
國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

含噻吩并[3,4-*c*]吡咯-4,6-二酮之施體-受體型共軛

高分子的合成與性質分析及其太陽能電池之研究



Synthesis and Characterization of
Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Based Donor–Acceptor
Conjugated Polymers for Bulk Heterojunction Solar Cells

研究生：劉士彬

指導教授：韋光華 教授

中華民國九十九年八月

含噻吩并[3,4-*c*]吡咯-4,6-二酮之施體-受體型高分子的合成與性質分析及其太陽能電池之研究

摘要

本論文中合成了含拉電子基團 thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) 與推電子單元 bi(alkyl)thiophene 之 PBTPD 系列高分子; 並以 TPD 基團分別與共平面性之推電子單元 cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene (CPDT) 及 dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (DTS) 共聚, 合成具低光學能隙之 PCPDTPD 及 PDTSTPD 高分子。

PBTPD 系列高分子具高結晶性、低 HOMO 能階、高熱穩定度等性質。將此系列高分子與 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) 混摻製成塊狀異質介面太陽能電池元件, 皆具不錯之元件特性, 其中 PBTPD1 之元件光電轉換效率可達 4.7 %。而 PDTSTPD 與 PCPDTPD 兩高分子皆具低光學能隙及高熱穩定性等性質, 將此兩高分子分別與 [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) 混摻製成塊狀異質介面太陽能電池元件, 其能量轉換效率分別為 1.0 % 與 1.6 %, 且於加入微量添加劑後可使表面形貌更加均勻, 使其能量轉換效率可分別提升至 3.1 % 與 2.7 %。

Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione Based Donor–Acceptor Conjugated Polymers for Bulk Heterojunction Solar Cells

Abstract

In this thesis, a series of donor-acceptor (D–A) conjugated polymers, PBTTTPDs, containing electron-withdrawing thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) and electron-donating bi(alkyl)thiophene units were synthesized. We also prepared two TPD based low band-gap polymers, PCPDTTTPD and PDTSTPD, containing electron-donating cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene (CPDT) and dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (DTS) units.

The PBTTTPD based polymers exhibit high crystalline characteristics, low-lying HOMO energy level, and excellent thermal properties. Bulk heterojunction (BHJ) photovoltaic devices incorporating these polymers/[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) blend displayed good photovoltaic properties. Especially, the PBTTTPD1 based device displayed a high power conversion efficiency (PCE) of 4.7%. Moreover, both of PCPDTTTPD and PDTSTPD exhibit low band-gap properties (1.74 and 1.69 eV, respectively) and excellent thermal properties. BHJ photovoltaic devices incorporating PCPDTTTPD/[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) and PDTSTPD/PC₇₁BM blends displayed PCEs of 1.0% and 1.6%, respectively. Furthermore, when incorporating small amount of additives into these blends, their PCEs of devices were enhanced to 3.1% and 2.7%, individually, because of their smoother and more homogeneous morphology of the blend.

誌謝

研究所兩年的生活過的真快，沒想到馬上就要畢業踏入職場工作了，不過這都要感謝在我週遭每一個人對我的幫助。首先要感謝我的指導教授韋光華老師對我們的指導及提供充足的實驗資源。同時，也感謝口試委員許千樹教授和林宏洲教授百忙之中費心審查這份論文，並在口試當天給我很多指導和建議。

這兩年來很感謝袁茂川在實驗上的幫助，讓我學習到很多的合成技巧與儀器的操控，讓我在能順利完成此篇論文。感謝陳冠宇與江建銘兩位學長在我遇到實驗上的疑問時也能熱心的給予指導。也感謝陳家閔學長及許昌隆學長在實驗上的協助。在實驗元件部份，感謝邱茂源學長與柏宇學弟在元件上的製作。在實驗量測方面，感謝 NMR 室張小姐及 Mass 室李小姐的幫助。

在實驗室中，旭昇學長面對困境時的堅毅讓我銘記在心，也很高興學長能順利畢業；芝吟學姊在電腦資訊上提供給我們很大的幫助，志明學長在球場上的技巧令人難忘。實驗室的助理靜宜與子珊，感謝你們兩位對於實驗室的打理，讓我們能專心投入於研究中。

這邊也要感謝一路上陪伴著我一起努力過來的學弟妹們。球場上，柏宇學弟的帶球切入行雲流水，曜璿學弟犀利的外線是我們贏球的保證。毓倩學妹與惠妮學妹總是能為休息室中帶來歡樂的氣氛，實驗認真的宇欣學妹與個性幽默的弈任學弟，希望你們能研究順利。

最後要感謝我的家人給予我無比的支持，如果沒有你們，就不會有現在的我。當然，還有很多很多在這段日子幫助過我的人，雖然不能一一詳述，但是我仍然由衷感謝你們大家。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	xi
附圖目錄.....	xii

第一章 緒論

1-1 太陽能電池簡介	1
1-2 高分子太陽能電池	2
1-2-1 操作原理	2
1-2-2 高分子太陽能電池元件設計	4
1-2-3 元件效率與 I—V 曲線定義	6
1-2-4 開路電壓	7
1-2-5 短路電流	8
1-3 分子結構與分子能隙的關係	9
1-4 低能隙高分子	11
1-4-1 低能隙共軛高分子設計原則	11
1-4-2 聯環系統	12
1-4-3 施體—受體共聚高分子	13
1-5 高效率高分子材料	14
1-5-1 MDMO-PPV 與 P3HT 系列之共軛高分子	14
1-5-1-1 聚對苯乙烯[Poly(p-phenylene vinylene)]及其衍生物	14
1-5-1-2 P3AT [Poly(3-alkylthiophene)]及其衍生物	15

1-5-2 側鏈受體主鏈施體系列之共軛高分子	16
1-5-2-1 imidazole-P3HT 衍生物	16
1-5-2-2 Fluorene—triarylamine 衍生物	16
1-5-3 主鏈施體—受體系列之共軛高分子	17
1-5-3-1 PBDTTT 衍生物	17
1-5-3-2 BT 衍生物	18
1-5-3-3 TPD 衍生物	19
1-6 實驗動機	20

第二章 實驗

2-1 試藥	24
2-2 使用儀器與性質測量	
2-2-1 核磁共振光譜儀	25
2-2-2 凝膠滲透層析儀	25
2-2-3 紫外-可見光吸收光譜儀	26
2-2-4 循環伏特安培計	26
2-2-5 微差掃描卡計	26
2-2-6 熱種分析儀	27
2-2-7 旋轉塗佈機	27
2-2-8 模擬光源	27
2-2-9 光強度偵測計	28
2-2-10 電性分析儀	28
2-2-11 原子力顯微鏡	28
2-2-12 探針式表面輪廓儀	28
2-3 合成部份	
2-3-1 單體 M1	28

2-3-2 單體 M2	33
2-3-3 單體 M3	35
2-3-4 單體 M4	38
2-3-5 單體 M5	40
2-3-6 單體 M6	44
2-3-7 高分子 PBTPD1 之聚合	46
2-3-8 高分子 PBTPD2 之聚合	47
2-3-9 高分子 PBTPD3 之聚合	48
2-3-10 高分子 PDTSTPD 之聚合	50
2-3-11 高分子 PCPDTTPD 之聚合	50

第三章 結果與討論

3-1 含 Bithiophene 及 thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD)單元之共軛高分子 PBTPD1、PBTPD2 及 PBTPD3 的合成與研究	52
3-1-1 合成部份	52
3-1-1-1 單體 M1、M2、M3、4 之合成	52
3-1-1-2 高分子 PBTPD1、PBTPD2、BTTPD3 之聚合反應	55
3-1-2 高分子物理性質	56
3-1-2-1 GPC 量測	56
3-1-2-2 DSC 和 TGA 量測	56
3-1-2-3 溶解度測試	59
3-1-2-4 低掠角入射 X-ray 繞射 (GIXD) 分析	59
3-1-3 光學性質	60
3-1-4 電化學性質—氧化與還原電位量測	63
3-1-5 太陽能元件光伏性質	66

3-2 低能隙高分子 PCPDTTPD 與 PDTSTPD 之合成與研究	70
3-2-1 合成部份	70
3-2-1-1 單體 M5、M6 之合成	70
3-2-1-2 高分子 PCPDTTPD 與 PDTSTPD 之聚合反應	72
3-2-2 高分子物理性質	73
3-2-2-1 GPC 量測	73
3-2-2-2 DSC 和 TGA 量測	73
3-2-2-3 溶解度測試	75
3-2-2-4 低掠角入射 X-ray 繞射 (GIXD) 分析	76
3-2-3 光學性質	77
3-2-4 電化學性質—氧化與還原電位量測	80
3-2-5 太陽能元件光伏性質	82
第四章 結論	89
參考文獻	91

圖目錄

圖 1-1：(a) 一般高分子太陽能電池元件結構 (b) PEDOT：PSS 分子結構	2
圖 1-2：高分子太陽能電池操作原理示意圖。(a)吸光形成激子(b)激子擴散至施體—受體 界面(c)激子解離(d)電荷往兩極移動	3
圖 1-3：高分子太陽能電池之雙層結構示意圖	4
圖 1-4：高分子太陽能電池之塊狀異質接面元件結構示意圖	5
圖 1-5：太陽能電池 I—V 曲線圖，實線為照光情況，虛線為非照光情況	7
圖 1-6：不同受體對相同施體間開路電壓的變化關係	7
圖 1-7：開路電壓與不同施體的氧化電位之線性關係	8
圖 1-8：芳香環類共軛高分子的 aromatic form 與 quinoid form	10
圖 1-9：影響分子能隙的結構因子	11
圖 1-10 內建電位示意圖	11
圖 1-11：各種常見的聯環分子	12
圖 1-12：Poly(isothianphthene)低能隙原理示意圖	13
圖 1-13 (a)利用施體與受體共聚以增加共軛長度(b)推電子施體與拉電子受體軌域混成 示意圖	14
圖 1-14：聚合常用的推電子材料	14
圖 1-15：MDMO-PPV 衍生物的分子結構	15
圖 1-16：P3HT 衍生物的分子結構	15
圖 1-17：rr-PHPIT 分子結構	16
圖 1-18 PFDCN 與 PFPDT 的分子結構	17
圖 1-19：PBDTTT 衍生物的分子結構	17
圖 1-20：BT 衍生物的分子結構	18
圖 1-21：TPD 衍生物的分子結構	19
圖 1-22：高分子 PBTTTPD1、PBTTTPD2 與 PBTTTPD3 的分子結構	22

圖 1-23：高分子 PCPDTPD 與 PDTSTPD 的分子結構	23
圖 3-1：高分子 PBTPPD1 之 DSC	58
圖 3-2：高分子 PBTPPD2 之 DSC	58
圖 3-3：高分子 PBTPPD3 之 DSC	58
圖 3-4：高分子 PBTPPD1 之 TGA.....	58
圖 3-5：高分子 PBTPPD2 之 TGA.....	58
圖 3-6：高分子 PBTPPD3 之 TGA.....	58
圖 3-7：高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 之 X-ray 繞射圖	60
圖 3-8：高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 在熱 chloroform 之吸收光譜	62
圖 3-9：高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 在薄膜態之吸收光譜	62
圖 3-10：高分子 PBTPPD1 薄膜態之 CV 圖	64
圖 3-11：高分子 PBTPPD2 薄膜態之 CV 圖.....	65
圖 3-12：高分子 PBTPPD3 薄膜態之 CV 圖	65
圖 3-13：高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 元件之 J-V 曲線圖	67
圖 3-14：PBTPPD1 元件之 EQE 曲線圖	68
圖 3-15：以 chloroform 為溶劑，在 Polymer:PCBM = 1:1.5 (wt/wt)的比例下製備之薄膜 的 AFM 圖，左邊三圖為 height image，右邊三圖為對應的 phase image。(a)與(b) PBTPPD1:PCBM；(c)與(d) PBTPPD2:PCBM；(e)與(f) PBTPPD3:PCBM。	69
圖 3-16：PDTSTPD 之 TGA	74
圖 3-17：PCPDTPD 之 TGA.....	74
圖 3-18：PDTSTPD 之 DSC.....	75
圖 3-19：高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD 之 X-ray 繞射圖	76
圖 3-20：PDTSTPD 在 CHCl ₃ 與薄膜態之吸收光譜	78
圖 3-21：PCPDTPD 在 CHCl ₃ 與薄膜態之吸收光譜	79
圖 3-22：PCPDTPD 在不同濃度下與薄膜態之吸收光譜.....	79
圖 3-23：PDTSTPD 薄膜態之 CV 圖	81

圖 3-24：PCPDTPD 薄膜態之 CV 圖	81
圖 3-25：PDTSTPD 在不同條件下之元件 J-V 曲線圖	84
圖 3-26：以 o-DCB 為溶劑，在不同條件下製備的薄膜之 AFM 圖，左邊三圖為 height image，右邊三圖為對應的 phase image。(a)與(b) PDTSTPD:PC ₇₁ BM = 1:2 (wt/wt), No additive；(c)與(d) PDTSTPD:PC ₇₁ BM= 1:2 (wt/wt), 5 %DIO；(e)與(f) PDTSTPD:PC ₇₁ BM= 1:1 (wt/wt), 5 %DIO。	85
圖 3-27：PCPDTPD 在不同條件下之元件 J-V 曲線	87
圖 3-28：以 o-DCB 為溶劑，在不同條件下製備的薄膜之 AFM 圖，左邊三圖為 height image，右邊三圖為對應的 phase image。(a)與(b) PCPDTPD:PC ₇₁ BM = 1:1 (wt/wt), No additive；(c)與(d) PCPDTPD:PC ₇₁ BM = 1:1(wt/wt), 5 %DIO；(e)與(f) PCPDTPD:PC ₇₁ BM = 1:2(wt/wt), 5 %DIO。	88



表目錄

表 1-1：TPD 衍生物的元件特性表現	20
表 3-1：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 的分子量	56
表 3-2：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 的結晶溫度、熔解溫度與熱解 溫度	57
表 3-3：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之溶解度測試	59
表 3-4：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之吸光性質整理	61
表 3-5：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之電化學分析	64
表 3-6：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件特性表現	67
表 3-7：PDTSTPD 與 PCPDTPD 的分子量	73
表 3-8：PDTSTPD 與 PCPDTPD 的結晶溫度、熔解溫度與熱解溫度	74
表 3-9：PDTSTPD 與 PCPDTPD 之溶解度測試	75
表 3-10：PDTSTPD 與 PCPDTPD 之吸光性質整理	78
表 3-11：PDTSTPD 與 PCPDTPD 之電化學分析	80
表 3-12：PDTSTPD 在不同條件下之元件特性表現	84
表 3-13：PCPDTPD 在不同條件下之元件特性表現	87

附圖目錄

附圖 1. 3,4-dibromothiophene 化合物 A2.的 ^1H NMR 光譜圖	96
附圖 2. 3,4-dicyanothiophene 化合物 A3.的 ^1H NMR 光譜圖	97
附圖 3. thiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A4.的 ^1H NMR 光譜圖	98
附圖 4. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A5.的 ^1H NMR 光譜圖	99
附圖 5. N-(2-hexyldecyl)phthalimide 化合物 A8.的 ^1H NMR 光譜圖	100
附圖 6. 2-hexyldecan-1-amine 化合物 A9.的 ^1H NMR 光譜圖	101
附圖 7. 3-dodecylthiophene 化合物 A10.的 ^1H NMR 光譜圖	102
附圖 8. 4, 4'-didodecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A11.的 ^1H NMR 光譜圖	103
附圖 9. 3-hexadecylthiophene 的 ^1H NMR 光譜圖	104
附圖 10. 4, 4'-dihexadecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A13.的 ^1H NMR 光譜圖	105
附圖 11. 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bithiophene 化合物 A14.的 ^1H NMR 光譜圖	106
附圖 12. 3,3'-dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophene 化合物 A15.的 ^1H NMR 光譜 圖	107
附圖 13. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-bis(trimethylsilyl)-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole 化合物 A16. 的 ^1H NMR 光譜圖	108
附圖 14. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole 化合物 A17.的 ^1H NMR 光譜圖	109
附圖 15. 4H-cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene 化合物 A19.的 ^1H NMR 光譜圖	110
附圖 16. 4,4'-dioctylcyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene 化合物 A20 .的 ^1H NMR 光譜圖	111
附圖 17. 1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M1.的 ^1H NMR 光譜圖	112
附圖 18. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M2.的 ^1H NMR 光譜圖	113
附圖 19. 4,4'-didocecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M3.的 ^1H NMR 光	

譜圖	114
附圖 20. 4,4'-dihexadecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M4.的 ^1H NMR 光譜圖	115
附圖 21. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole 單體 M5.的 ^1H NMR 光譜圖	116
附圖 22. 2,6-bis(trimethylsilyl)-4,4-diethylhexyl-cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]Dithiophene 單體 M6.的 ^1H NMR 光譜圖	117
附圖 23. 高分子 PBTPD1 的 ^1H NMR 光譜圖	118
附圖 24. 高分子 PBTPD2 的 ^1H NMR 光譜圖	119
附圖 25. 高分子 PBTPD3 的 ^1H NMR 光譜圖	120
附圖 26. 高分子 PDTSTPD 的 ^1H NMR 光譜圖	121
附圖 27. 高分子 PCPDTPD 的 ^1H NMR 光譜圖	122
附圖 28. 1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M1. 的 ^{13}C NMR 光譜圖	123
附圖 29. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M2.的 ^{13}C NMR 光譜圖	124
附圖 30. 4,4'-didocecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M3.的 ^{13}C NMR 光譜圖	125
附圖 31. 4,4'-dihexadecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M4.的 ^{13}C NMR 光譜圖	126
附圖 32. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid chloride 化合物 A6.的質譜圖	127
附圖 33. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole 化合物 A17.的質譜圖.	128
附圖 34. 4,4'-dioctylcyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophene 化合物 A20 .的質譜圖	129
附圖 35. 1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M1.的質譜圖	130

附圖 36. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrole-4,6-dione 單體 M2.的質譜圖	131
附圖 37. 4,4'-Bis(<i>n</i> -octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole 單體 M5.的質譜圖 ..	132
附圖 38. 2,6-bis(trimethylsilyl)-4,4-diethylhexyl-cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]Dithiophene 單體 M6.的質譜圖	133



第一章 緒論

1-1 太陽能電池簡介

近年來由於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」），已被譽為 21 世紀最具有發展潛力的光電技術之一。1973 年的石油危機，讓世界各國察覺到能源開發的重要性。因為太陽能是取之不盡，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，也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）等四種；化合物半導體（compound semiconductor），主要材料有：CuInSe₂（CIS）、CuInGaSe₂（CIGS）、GaAs、GaInP、InGaAs、CdTe 等，這幾類無機材料的研究已有相當長的歷史。以矽與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，但有製作過程複雜、製作成本高等缺點，不利於大量推廣。

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-tonsolar.com

另一大類為有機太陽能電池，包括有機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。

1-2 高分子太陽能電池^[1]

1-2-1 操作原理

有機太陽能電池一般常見結構如圖 1-1 所示。底層是透光基板，如玻璃或塑膠。接著上去一層是具導電性的玻璃 ITO (Indium Tin Oxide)，為電池的陽極。接著為一層 30—40 奈米厚之 PEDOT:PSS 薄膜，主要用來傳導電洞與降低 ITO 電極表面之粗糙度。再上一層是主動層 (active layer)，大多是 P 型共軛高分子與 N 型 C₆₀ 衍生物所組成。最上層則是低功函數之金屬電極，如鋁或鈣，作為電池的陰極。

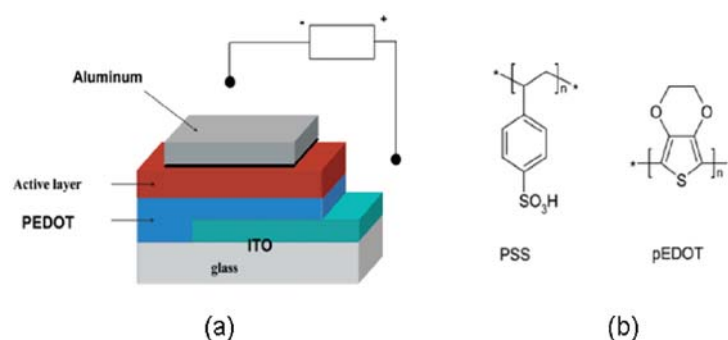


圖 1-1：(a) 一般高分子太陽能電池元件結構

(b) PEDOT:PSS 分子結構

共軛高分子太陽能電池光電轉換過程如圖 1-2 所示。首先高分子在吸光後，產生高能之電子－電洞對，稱為激子(exciton)，接著激子會擴散至施體－受體介面，藉由接面處位能差異性所形成之內建電場 ($E = -\text{grad } U$)，將電子轉移到受體，產生自由的電子與電洞，接著以位能遞差方式分別傳輸至陰極與陽極。位能遞差是由施體及受體間之 HOMO 及 LUMO 差異來決定，類似階梯原理達到電荷傳遞的效果。除藉由位能遞差及漂移電荷之外，利用不對稱電極（一端為低功函數金屬作為收集電子用途，另一端為高功函數電極作為收集電洞用途）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，特別是傳遞電子與電洞的介質為相同材料。

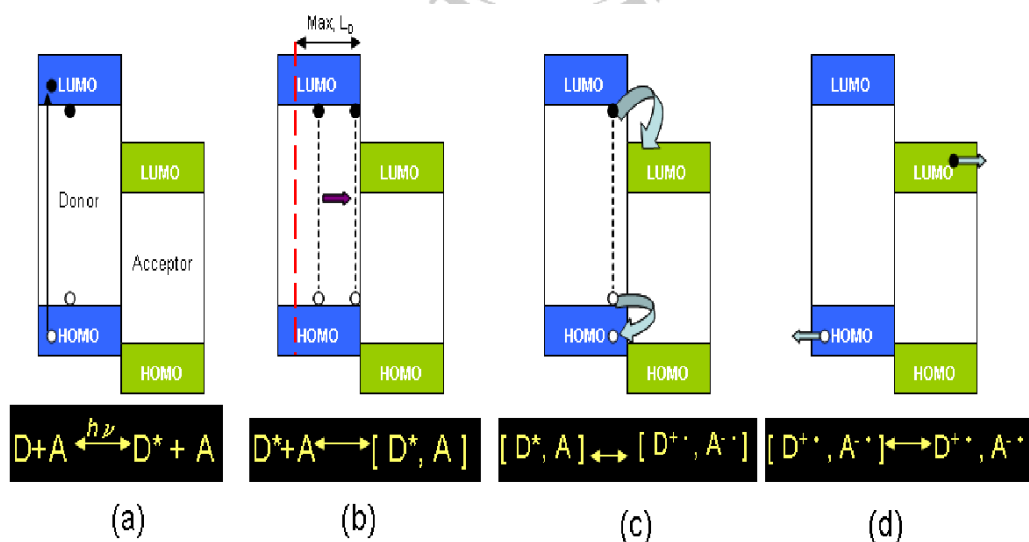


圖 1-2：高分子太陽能電池操作原理示意圖。(a)吸光形成激子

(b)激子擴散至施體－受體界面(c)激子解離(d)電荷往兩極移動

1-2-2 高分子太陽能電池元件設計

電池元件依主動層結構之不同可分為兩種，第一種是雙層結構 (bilayer devices)，第二種是塊狀異質接面 (bulk heterojunction devices)。

雙層結構 (bilayer devices)：

主動層是由一層 P 型材料和一層 N 型材料堆疊而成，如圖 1-3 所示。此結構通常運用於矽薄膜太陽能電池，但運用於有機材料系統效率相對較差^[2]，是因高分子材料之激子擴散長度 (exciton diffusion length) 不夠所致 (10—20 nm^[3])，當高分子吸光後產生激子在擴散 10—20 nm 之後會釋放能量回到基底態，但主動層之厚度通常需 100 nm 才能有效率地吸收光子。所以對雙層結構而言，整個元件只有在離 P—N 介面 10~20 nm 區間產生之激子，才能移動到介面處進行電荷分離而產生自由載子，其他區域產生之激子會以輻射或非輻射方式回到基底態，故元件效率通常較差。早期之有機太陽能電池通常採用此雙層結構，其優點在於載子的傳導和收集上較另一種塊狀異質接面結構佳以及製程也較簡單和容易控制。

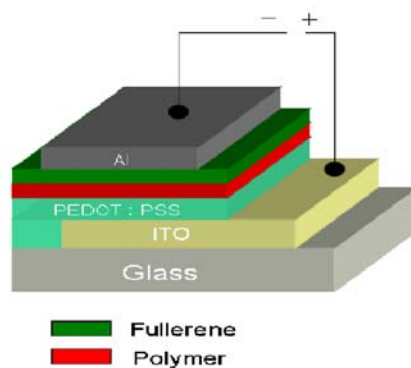


圖 1-3：高分子太陽能電池之雙層結構示意圖

塊狀異質界面 (bulk heterojunction devices) :

主動層是以溶劑將 P 型與 N 型材料均勻混合並旋轉塗佈製成，如圖 1-4 所示。常用於高分子與高分子間或高分子與小分子間之混摻。理想下，主動層中施體－受體間相分離尺度在 10–20 nm 之間，因而形成無數個 P–N 介面，激子在形成後馬上在半生期內移至介面進行電荷分離，產生自由的電子與電洞，兩者依其個別之傳導路徑通往電極，並分別在陰極和陽極被有效地收集，因此理想的塊狀異質界面，除了具奈米尺度相分離，還需雙連續性之交互滲透傳導路徑 (bicontinuous & interpenetrating network)^[4]。但實際上通常兩種材料相互混合，會因奈米形貌的不易控制，使主動層缺乏一個具特定方向且完整的電場梯度，使得載子只能隨著區間電場變化去移動，造成載子在傳遞上容易發生電子與電洞的再結合^[5]，但整體上效率還是高於雙層結構。

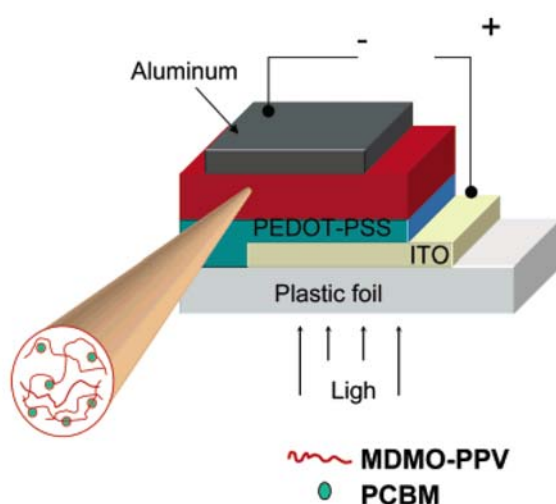


圖 1-4 :高分子太陽能電池之塊狀異質界面元件結構示意圖

1-2-3 元件效率與 I—V 曲線定義

電池元件本質上是一個二極體，當給予電池施加一偏壓時，並測量電流的變化即可得到一條 $I-V$ 曲線圖，圖 1-5 為太陽能電池在照光與不照光下所測之 $I-V$ 曲線圖。在未照光的情況下，其 $I-V$ 曲線圖與一般二極體無異，但在照光下因電池自生產生電流，所以在未加偏壓的情況下，即可測得數值為負的電流，稱為短路電流（short circuit current, I_{SC} ），是為曲線與 Y 軸的交點。隨著偏壓的增加，電流值逐漸減少，直到電流值為零時，稱此時的偏壓為電池的開路電壓（open circuit voltage, V_{OC} ），是為曲線與 X 軸的交點。在第四象限的曲線上可找到一點，此點與 X 軸和 Y 軸可圍出一個曲線內面積最大的矩形，此點稱為最大功率輸出點（maximum power point）。根據上述幾個參數，可以表示出一個電池的發電效率，其公式如下：

$$\eta_e = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mpp} \times I_{mpp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$
$$FF = \frac{V_{mpp} \times I_{mpp}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

其中 P_{in} 表示照光強度，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 $1000W/m^2$ ，稱作 AM1.5 光譜； V_{mpp} 與 I_{mpp} 各別是最大功率輸出點的電壓和電流；FF 稱為填充因子（fill factor），易受到串連電阻（Series Resistance）的影響，串連電阻主要來自材料本身的特性、金屬接面或內部的接合作用力。

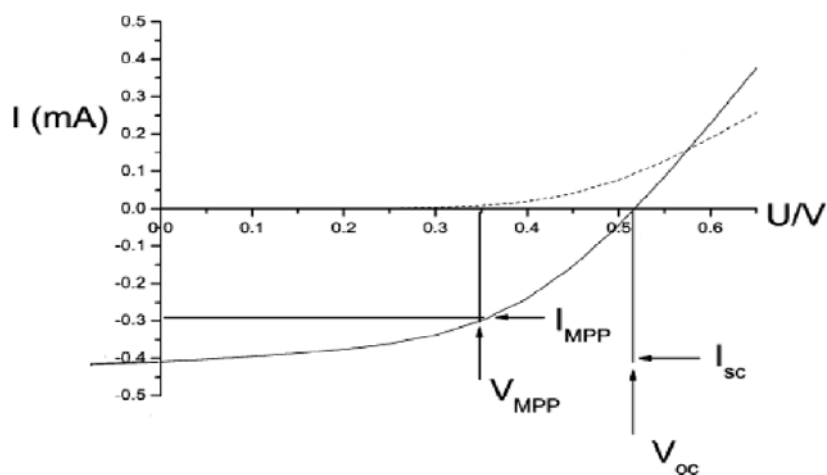


圖 1-5 :太陽能電池 I—V 曲線圖，實線為照光情況，虛線為非照光情況。

1-2-4 開路電壓（Open Circuit Voltage， V_{OC} ）

傳統 MIM 元件（metal-insulator-metal，即在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。對於太陽能電池而言，開路電壓與施體的 HOMO 和受體的 LUMO 呈線性關係^[6]。Brabec 研究團隊藉由改變不同受體（不同 C_{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，見圖 1-6，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^[6]。

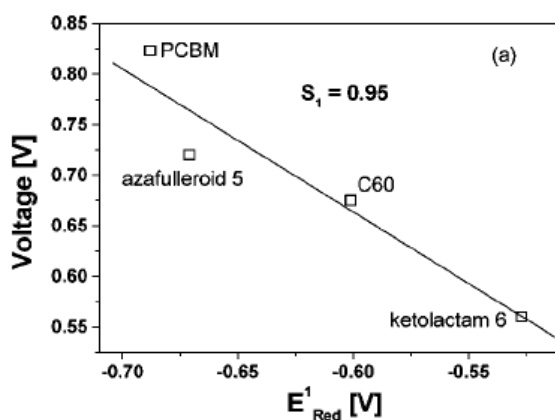


圖 1-6：不同受體對相同施體間開路電壓的變化關係

當施體的第一個氧化電位改變時，Mulliaras 研究團隊測量到 V_{OC} 值亦伴隨著改變^[7]。Scharber 研究團隊利用 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，見圖 1-7，斜線表示線性關係（斜率為 1）。此外開路電壓值也會受到主動層形貌的影響，利用 non-aromatic 與 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^[8]。金屬與有機材料之間接面的改變，如金屬電極表面氧化物的產生會改變金屬電極的功函數，使 V_{OC} 改變^[9]。

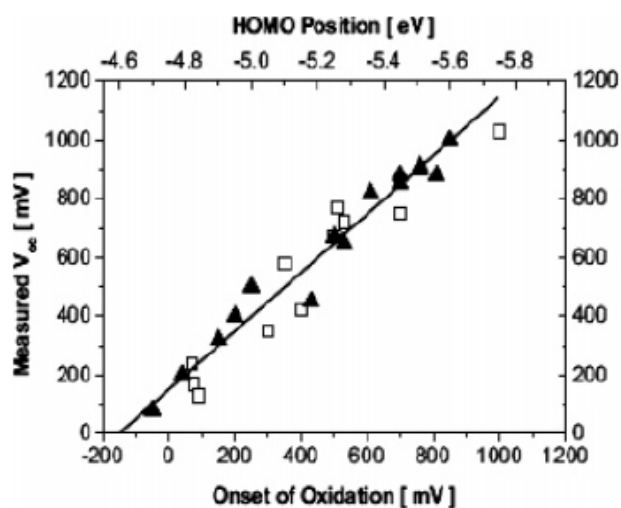


圖 1-7 :開路電壓與不同施體的氧化電位之線性關係

1-2-5 短路電流（Short Circuit Current， I_{SC} ）

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

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

n 表示電荷載子的濃度， e 表示為單位電荷（elementary charge）， μ 表示移動率（mobility）， E 表示電場強度，假設元件的內部量子效率 (Internal

Quantum Efficiency)能達到 100%， n 即為每單位體積吸收的光子數。事實上， J_{sc} 不只受限於材料本身，而取決於元件的製作過程，其中以活化層的形貌影響最大。製作過程中，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方式皆會造成不同的活化層形貌^[10]。

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

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

λ 為入射光波長 (單位為 nm)， J_{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 分子結構與分子能隙的關係^[11]

聚乙炔等線性共軛高分子，因熱穩定性及抗氧化性差，使分子鏈在激態下易裂解斷裂而降低材料的實用性，相對此類材料，以芳香環為主鏈之共軛高分子較無此缺點，如 poly(p-phenylene) ($X = -(CH=CH)-$)^[12]、poly(pyrrole) ($X = -(NH)-$)^[13]、poly(thiophene) ($X = -(SH)-$)^[14]，見圖 1-8。此類高分子於基底態時具兩種不同能量大小之共振結構，第一種相對穩定的結構稱為 aromatic form，其主鏈上之芳香環偏向於保持其芳香性，使 π 電子雲被局限於芳香環內；若主鏈上之芳香環具較大共振穩定能 (resonance energy, E_r) 時，則激底態主要會偏向於 aromatic form。

另一種相對不穩定之結構稱為quinoid form，其主鏈上芳香環的 π 電子會沿著主鏈未定域化（delocalization），使主鏈上之雙鍵變單鍵，同時，單鍵也會變為雙鍵，讓 π 電子雲能沿著主鏈傳導；因必須破壞芳香性之故，故quinoid form較不穩定。

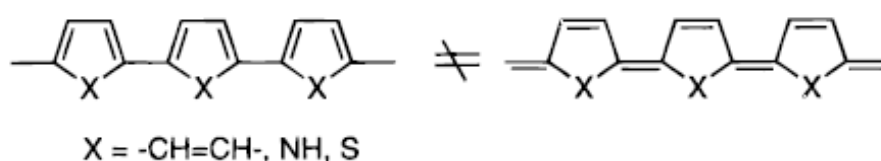


圖1-8：芳香環類共軛高分子的aromatic form與quinoid form

分子的結構對其能隙(E_g)之影響可用下列式子及圖1-9表示

$$E_g = E^{\delta\gamma} + E^{\theta} + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$$

其中 $E^{\delta\gamma}$ 表示於交替的單雙鍵結構中，單鍵與雙鍵兩者鍵長差的平均值，即BLA (Bond Length Alternation)，BLA也可表示為aromatic form與quinoid form之佈居數比，故BLA越大將使aromatic form貢獻之比例與 E_g 增加，在聚乙炔等線性共軛高分子中， $E^{\delta\gamma}$ 是決定 E_g 的主要因素。 E^{θ} 表示主鏈上芳香環間之共平面程度，共平面性越好，環間的 π 電子越易未定域化，因此 E^{θ} 與 E_g 將越低。 E^{Res} 表示共軛主鏈上芳香環其環內之共振程度。 E^{Sub} 表示側鏈取代基對 E_g 的影響，通常推電子基會使HOMO能階提升，拉電子基會使LUMO能階下降。

分子能隙除了受單一分子鏈之結構($E^{\delta\gamma}$ 、 E^{θ} 、與 E^{Sub})影響外，也與分子鏈間之交互作用力有關。 E^{Int} 表示分子鏈間的堆疊程度對能隙的影響，

堆疊性好時，分子鏈間的P軌域重疊性會增加，使 π 電子能在分子鏈間傳導，而增加共軛長度，使得 E^{Int} 與分子能隙下降。在線性共軛高分子中，好的堆疊性也會使分子穩定性提升^[15]。

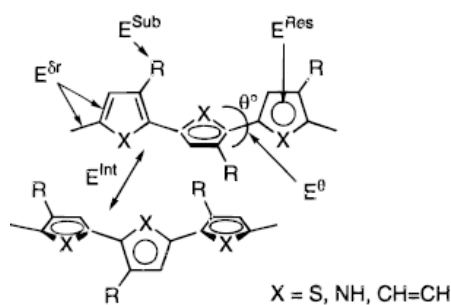


圖1-9：影響分子能隙的結構因子

1-4 低能隙高分子

1-4-1 低能隙共軛高分子設計原則

高分子將光能轉成電能的第一步是高分子吸光，在地球表面之太陽光譜強度分佈，最大光流量密度約在 700nm 附近 (1.77 eV)，因此為了吸收更多的光子，共軛高分子的吸收光譜需要含蓋紅光與近紅外光範圍。故發展具寬廣吸光範圍與高吸收係數 (extinction coefficient) 之低能隙共軛分子已成目前研究主流。

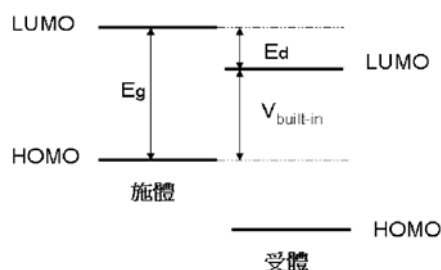


圖 1-10 內建電位示意圖

施體(高分子)與受體(PCBM)介面間，由能階決定的幾個重要參數如圖 1-10 所示。當施體有較低的 HOMO 能階，會使 V_{OC} 提升，但能隙也會隨著增加。另一方面，高分子與 PCBM 的 LUMO 能階差至少需 0.3 eV ($E_d > 0.3$ eV) 才能使激子中的電子電洞產生分離(克服其庫侖引力)。

因此就高分子本身而言，其 HOMO—LUMO 能階位置與低能隙的需求須達到一個適當的平衡點。

1-4-2 聯環系統

相較於 P3HT、MEH-PPV 等能隙相對高之共軛高分子 (2.5 eV~1.8 eV)，以聯環系統類分子作為單體的共軛高分子具有更低能隙之特性，如 Isothianaphthene^[16]、Thieno [3,4-b] pyrazine^[17]、Thieno [3,4-b] thiophene^[18]，見圖 1-11。

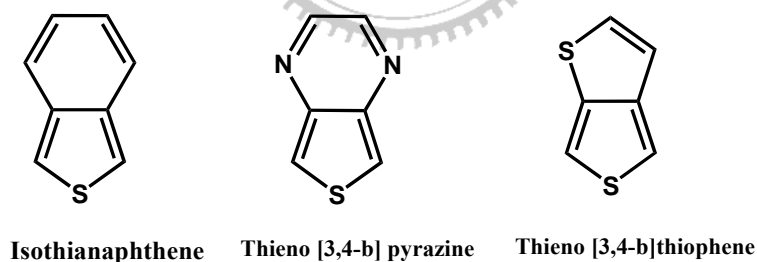


圖 1-11：各種常見的聯環分子

此類聯環系統共軛高分子有著較低能隙的原因是主鏈上聯環有著較高共振穩定能，使得主鏈較易形成 Quinoid form，如圖 1-12 所示，因為 Benzene 具較 Thiophene 高之共振穩定能(E_r)，由實驗測得的超低能隙(1.0 eV—1.2 eV)^[19]可得到佐證。

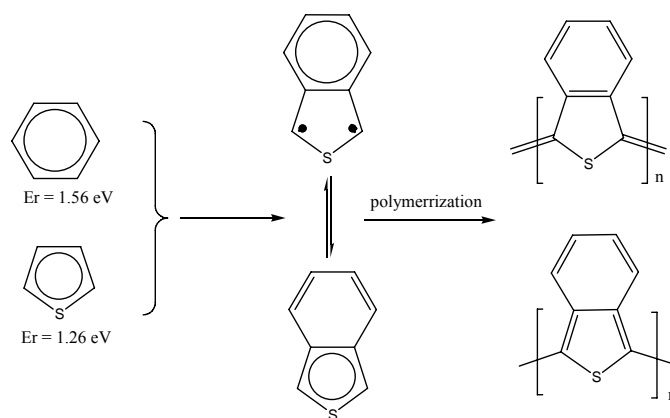
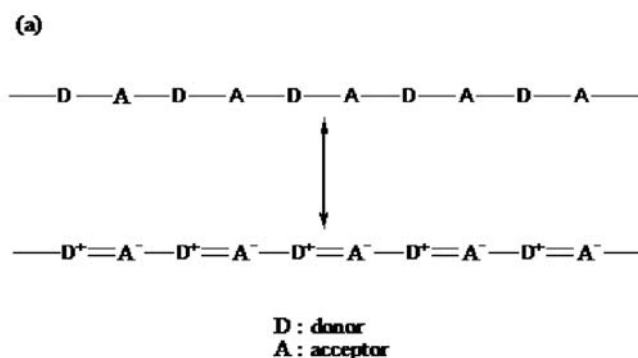


圖 1-12：Poly(isothianaphthalene)低能隙原理示意圖

1-4-3 施體—受體共聚高分子

這是目前低能隙共軛高分子的設計主流，原理是藉由一個推電子基團(施體)與一拉電子基團(受體)去共聚，此一推一拉的特性，使電子易於施體與受體間共振，增加共軛長度，使高分子能隙降低，見圖 1-13(a)。從分子軌域混成的觀點來看，因為具推電子特性的施體有著較高的 HOMO 能階，而拉電子特性的受體有著較低的 LUMO 能階，當施體與受體混成後，會如圖 1-13(b)所示，使混成後的分子具有較原本施體高的 HOMO 能階與較原本受體低的 LUMO 能階，因而降低了最後混成分子的能隙。



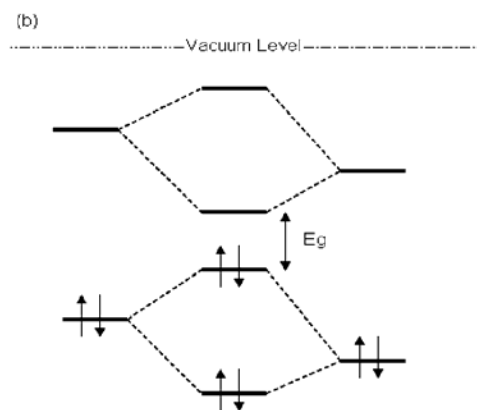


圖 1-13 (a)利用施體與受體共聚以增加共軛長度

(b)推電子施體與拉電子受體軌域混成示意圖

一般常見到的推電子材料有 thiophene、fluorene、carbazole、cyclopentadithiophene 等，見圖 1-14，拉電子材料則如 1-4-2 所介紹的聯環系統為主。

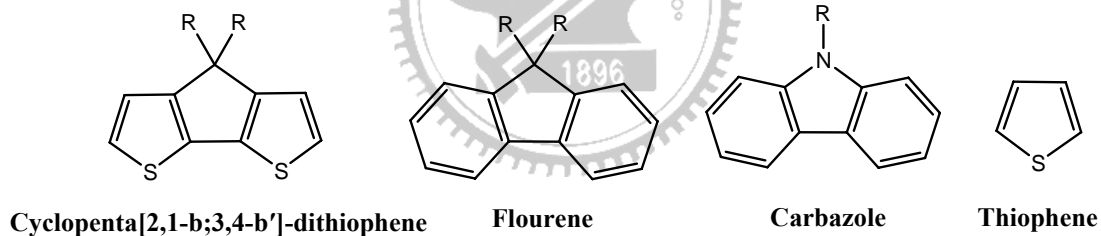


圖 1-14：聚合常用的推電子材料

1-5 高效率高分子材料

1-5-1 MDMO-PPV 與 P3HT 系列之共軛高分子

1-5-1-1 聚對苯乙烯[Poly(p-phenylene vinylene)]及其衍生物^[20]

側鏈含烷氧基之 PPV 具有良好的導電性質、高分子量特性，因單體的未對稱性，所以高分子鏈中單體之位向規則性（regioregularity）增加，有助於結晶性、載子移動率與光電效率提升，如圖 1-15 所示。

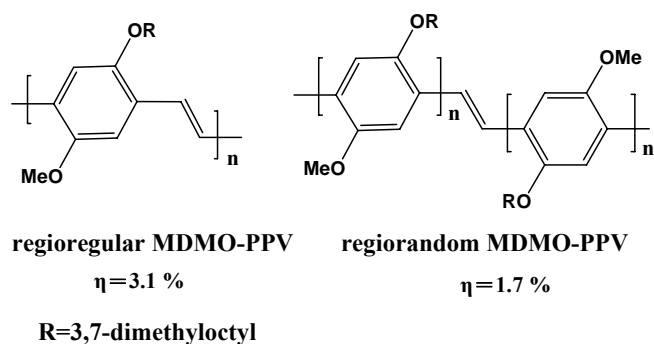


圖 1-15：MDMO-PPV 衍生物的分子結構

1-5-1-2 P3AT [Poly(3-alkylthiophene)]及其衍生物

P3AT 因絕佳的光電性質、熱穩定性、化學穩定性，所以常被運用在發光二極體、場效電晶體和高分子太陽能電池上。McCullough 研究團隊將 P3HT 分子鏈位向規則性提高到 95% 以上^[21]，使其吸收波長產生紅位移、吸收係數、載子移動率提高^[22]，但位向規則性過高的 P3HT 往往在熱退火下與 PCBM 產生過度的相分離，即最適化形貌的熱穩定性較差，因此藉由位向規則性適度的降低，可提高元件之熱穩定性如圖 1-16 所示^[23]。

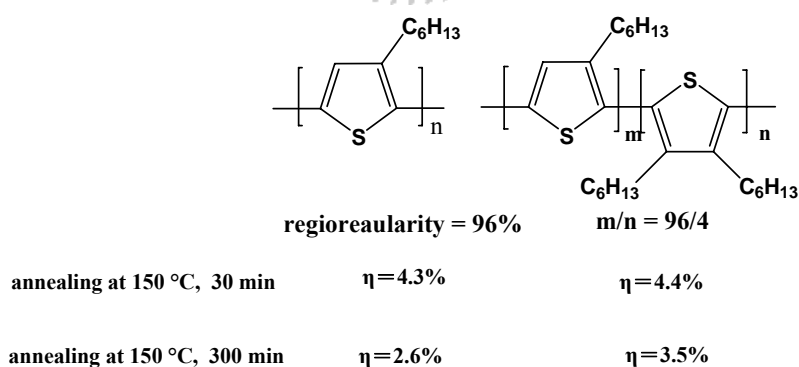


圖 1-16：P3HT 衍生物的分子結構

上述之 P3HT 與 MDMO-PPV 因受限於相對大之分子能隙，故再經過許多元件上的最適化後，效率已無法顯著提高，因此以施體－受體組合之低能隙高分子已成目前分子結構設計的主流。

1-5-2 側鏈受體主鏈施體系列之共軛高分子

1-5-2-1 imidazole-P3HT 衍生物

為了提高吸光強度，在側鏈上導入拉電子基團也是個可行的方式^[24]。最近本實驗室成功地研發出此類新穎共軛高分子，如圖 1-17 所示。

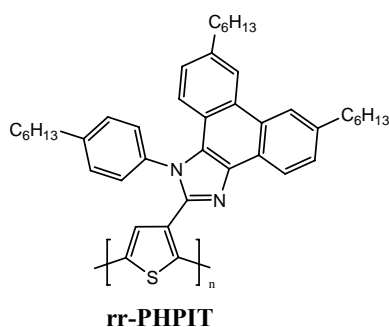


圖 1-17：rr-PHPIT 分子結構

在側鏈導入 Imidazole 拉電子基團，使得主鏈在被光激發後，激子可先藉由分子內的電荷轉移(intramolecular charge transfer)，使電子與電洞先行分離爾後再將電子轉移到 PCBM 上，加強電荷分離；使該元件具相當之電子與電洞移動率及高光電效率（4.1%）^[25]。

1-5-2-2 Fluorene—triarylamine 衍生物^[26]

由於 PFDCN 與 PEPDT 在主鏈導入弱推電子 fluorene—triarylamine 基團，所以皆有低 HOMO 能階，故兩者的 V_{OC} 皆高達 0.99 V。因其皆具有二維的施體—受體共軛結構，所以等向性的載子傳輸使此兩高分子短路電流達 9.6 mA/cm^2 。其光電效率分別為 4.7%與 4.4%，見圖 1-18。

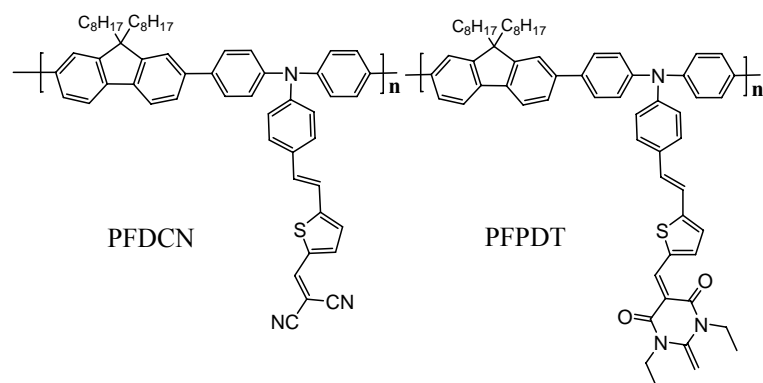


圖 1-18 PFDCN 與 PFPDT 的分子結構

1-5-3 主鏈施體－受體系列之共軛高分子

1-5-3-1 PBDTTT 衍生物^[27]

Benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene (BDT) 是個常用到之推電子基團。當其與 thieno[3,4-b]thiophene(TT)衍生物共聚時，可得一系列高效率之高分子，如圖 1-19 所示。

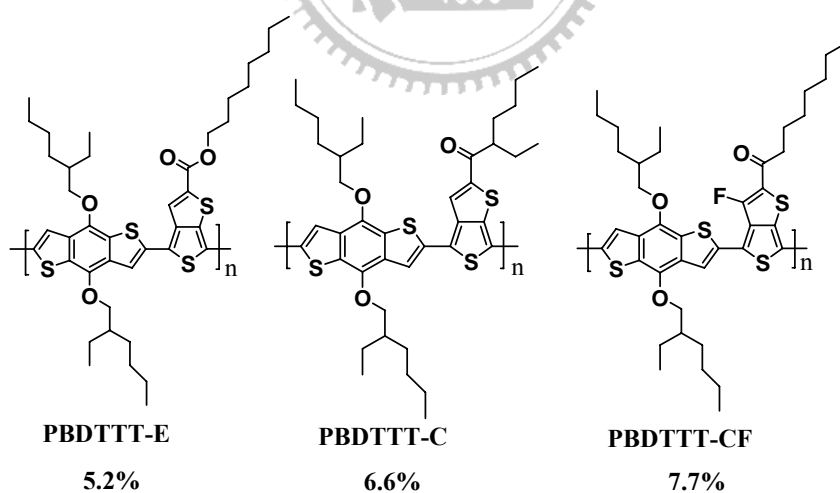


圖 1-19：PBDTTT 衍生物的分子結構

相較於 PBDTTT-E，PBDTTT-C 之 TT 基團上導入較弱之推電子側鏈(酮基)，因此具較低 HOMO 能階與較高 V_{OC} (0.70 V)。當 TT 基團在導入高

陰電性氟原子後，使 PBDTTT-CF 具更低 HOMO 能階，使 V_{OC} 提高至 0.76 V；故此三低能隙高分子中，PBDTTT-CF 具絕佳之光電轉換效率(7.7%)。

1-5-3-2 BT 衍生物

2,1,3-benzothiadiazole (BT) 拉電子基團因具堆疊性佳、強拉電子能力等特性，故共聚合適之施體後，常表現出不錯的吸光特性與光電效率，如圖 1-20 所示。

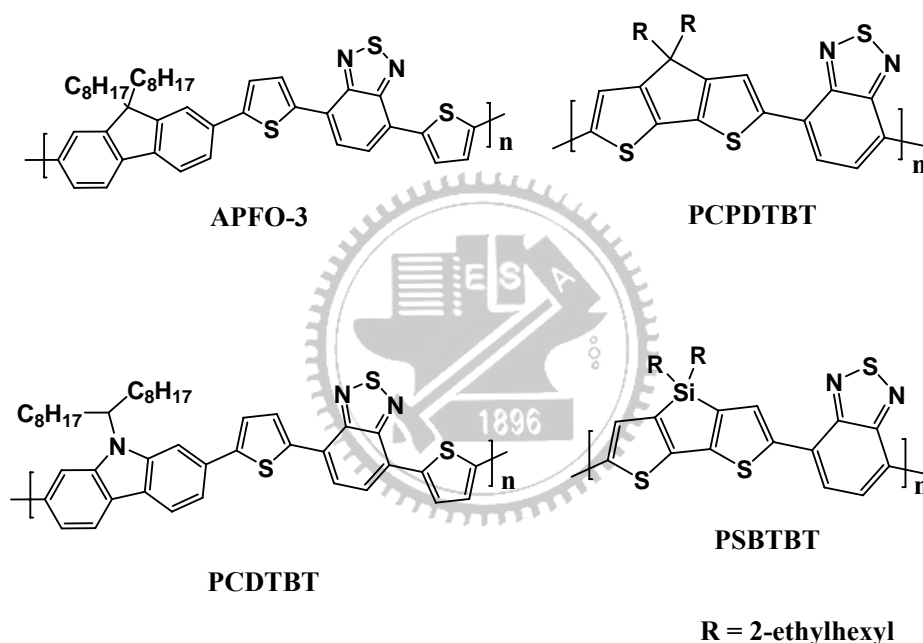


圖 1-20：BT 衍生物的分子結構

APFO-3^[28] 因導入弱推電子 Flourene 基團，故能隙 (1.92eV) 接近 P3HT，而主動層以共溶劑系統 (CHCl_3 : Chlorobenzene = 80 : 1, v/v) 去製作後，可得較佳之主動層形貌，其效率達 2.8%。

PCDTBT^[29] 相較於 APFO-3 具更強之推電子基團 Carbazole，使其具較低之能隙 (1.88eV) 與較佳之電洞移動率，最初的元件效率以達 3.6%，在經

過主動層形貌的調控與利用 optical spacer 增強主動層內的吸光強度後，元件電流大幅增加，效率可提高到 6.1%^[30]。

PCPDTBT 因導入高度共平面推電子基團 Cyclopentadithiophene (CPDT)，故具 380~900 nm 寬廣吸收範圍。此外，其薄膜之吸收峰最大值 (775nm) 相較溶液態紅位移了 70nm，顯示其分子鏈間有強的交互作用力，所以表現出高電洞移動率 ($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) 與高電流特性^[31]。當此高分子與 PC₇₁BM 混摻，並加入微量添加劑 (1,8-diiodooctane, DIO) 後，可得較均勻 (homogeneous) 之主動層型貌，其效率達 5.5%^[32]。

PSBTBT 所導入之推電子基團 dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole (DTS)，其結構類似 CDPT，將 CDPT 的碳-5 取代為矽-5 後，使此高分子具結晶性，加上其寬廣可見光吸收範圍，其效率達 5.1%^[33]

1-5-3-3 TPD 衍生物^[34]

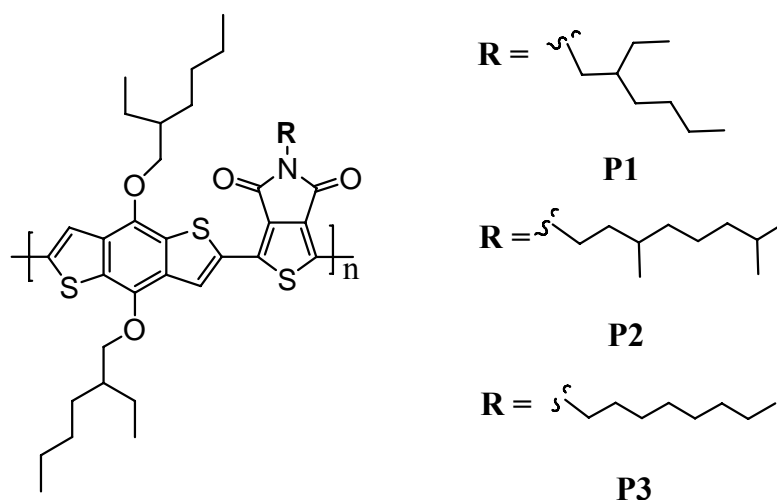


圖 1-21：TPD 衍生物的分子結構

表 1-1：TPD 衍生物的元件特性表現

	P : PC ₆₁ BM (w/w)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P1	1 : 2	0.89	5.5	55	2.7
	1 : 2 DIO ^a	0.87	8.1	56	3.9
P2	1 : 1.5	0.82	7.3	62	3.7
	1 : 1.5 DIO ^b	0.81	9.7	67	5.4
P3	1 : 1.5	0.86	10.6	68	6.3
	1 : 1.5 DIO ^b	0.85	11.5	68	6.6

^a 以 chlorobenzene/1,8-diiodooctane (98/2, v/v) 製備元件活化層

^b 以 chlorobenzene/1,8-diiodooctane (99/1, v/v) 製備元件活化層

拉電子基團 thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) 具高度共平面與強拉電子等特性，故導入高分子主鏈後，能得到較低 HOMO 能階，使 V_{oc} 提高。P1、P2 與 P3 主要差異在於 TPD 上之烷基鏈結構，在未加添加劑(DIO)下，由 P1、P2 到 P3 隨著烷基鏈之立體障礙變小， J_{sc} 與效率有明顯上升之趨勢。此三高分子在經低掠角入射 X 光繞射(GIXS)分析後，顯示其主鏈具 face-on 之結構，故擁有佳的電荷傳導特性；此外 GIXS 也顯示 P2 與 P3 的 $\pi - \pi$ 堆疊距離較 P1 小，故 P2 與 P3 表現出較佳之光電效率。三者再添加 DIO 後，效率上升幅度以 P3 來的最小，主要是其具立體障礙最小之烷基鏈，所以在添加 DIO 前，已達合適的形貌。

1-6 實驗動機

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，但

因為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及成為此產業的新興目標，有機高分子太陽能電池為以有機高分子作為太陽能電池的材料，符合低價格且製程簡易的優點，使有機高分子太陽能電池在未來有機會成為新式的商業太陽能電池。

本研究之構思源自於施體－受體 (Donor-Acceptor) 型共聚高分子，其擁有高吸光強度、電化學能階易調整、雙極電荷傳輸等優點，且已被廣泛應用於塊狀異質接面電池元件^[35]。此類施體－受體型共聚高分子能有效地降低光學能隙，並能保持合適的能階以達大量光子之吸收。

電子受體 thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD)^[36] 具高度共平面雙環、強拉電子能力等特性，使得 TPD 受體在導入高分子主鏈時，能達到分子鏈間及鏈內交互作用力的提升、光學能隙與 HOMO 能階的降低等優點。最近，一個以 TPD 為受體及 benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene(BDT)為施體的低能隙共聚高分子已被報導，其具低 HOMO 能階 ($-5.43 \sim -5.56$ eV) 及高 V_{oc} (0.85 V)，並表現出高光電效率 (4–6%)^{[37] [34]}。在設計新穎施體－受體型共聚高分子時，除了選擇合適的施體與受體以增加吸光範圍外，合適的電子能階亦是重要的考量。此外，許多具有 2,6-bis(3-alkylthiophen-2-yl)片段的 P 型共軛高分子常被運用在有機薄膜電晶體(OTFT)中^[38]，因其具有高的電洞移動率，及良好之結晶性。

結合了上述考量，我們以 TPD 為受體、bi(dodecyl)thiophene 為施體，

並使用 Stille coupling 聚合法合成出新穎之施體－受體型共聚高分子 PBTTTPD1，並預期其具有較高之 V_{OC} 及電洞移動率。

主動層製作時，必須加熱含氯溶劑來提升高分子溶解度，造成製作不便，因此我們將電子施體的烷基鏈由十二個碳加長至十六個碳，或加長受體 TPD 氮原子上的支鏈烷基，由八個碳加長至十六個碳，以期望提高溶解度而方便元件之製作。因此我們也合成出高分子 PBTTTPD2 與 PBTTTPD3。

圖 1-22 為 PBTTTPD1、PBTTTPD2 與 PBTTTPD3 的分子結構。

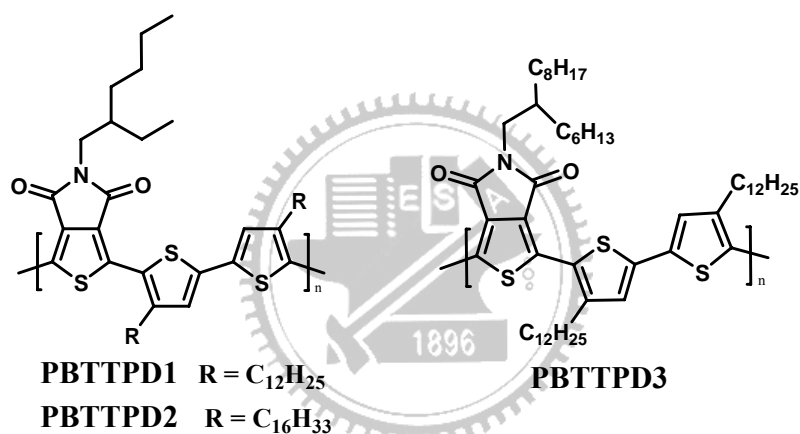


圖 1-22：高分子 PBTTTPD1、PBTTTPD2 與 PBTTTPD3 的分子結構

根據文獻報導^[31]，Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene (CPDT) 推電子基團在導入高分子主鏈後，具有高度共平面、寬廣吸收範圍、高電洞移動率等特性。因此我們以 TPD 為受體、CPDT 為施體，並使用 Stille coupling 聚合法合成出新穎之施體－受體型共聚高分子 PCPDTTPD，並預期其具有較廣之吸光範圍。

許多具有 dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole (DTS) 基團的 P 型共軛高分子常被運用在有機薄膜電晶體(OTFT)中^[58]，因其具有高的電洞移動率，及良好之

結晶性。因此我們以 DTS 為施體、TPD 為受體，並使用 Stille coupling 聚合法合成出新穎之施體－受體型共聚高分子 PDTSTPD，並預期其具有結晶性。

另外，於主動層中加入微量添加劑會使異質界面接觸面積增加而改善其形貌^{[32] [39]}，因此我們也嘗試在分子PCPDTPD與PDTSTPD之元件主動層中添加 1,8-diiodooctane (DIO) 以期望對效率有所提升。圖 1-23 為 PCPDTPD 與 PDTSTPD 的分子結構。

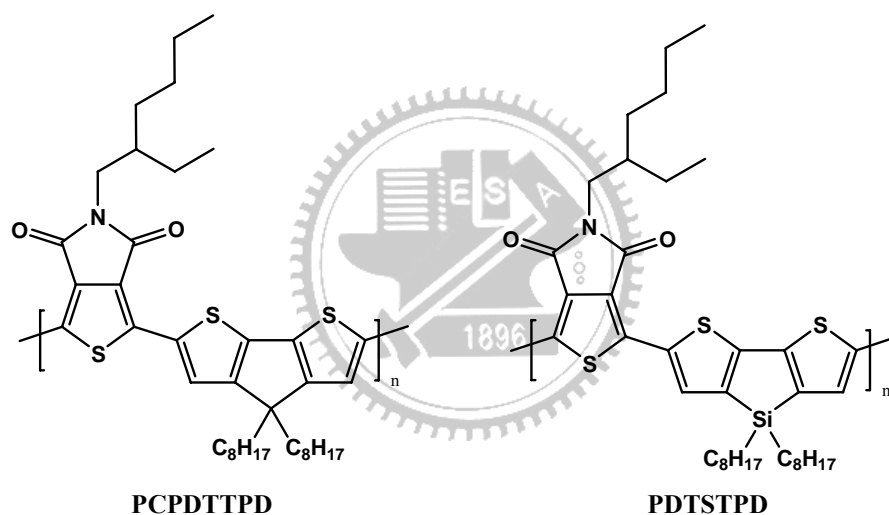


圖 1-23：高分子 PCPDTPD 與 PDTSTPD 的分子結構

第二章 實驗

2-1 試藥

實驗中所用的溶劑皆購自 Merck、Fischer Scientific、Aldrich、Mallickrodt、聯工等公司。無水四氫呋喃 (tetrahydrofuran THF) 及無水乙醚 (ether) 皆以鈉金屬除水，並加入二苯甲酮 (benzophenone) 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用，無水甲苯 (toluene)、氯苯 (chlorobenzene)、鄰二氯苯 (o-dichlorobenzene) 皆以氫化鈣除水，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。

所使用之藥品來源如下：



Thiophene	Aldrich
Trimethyltin chloride	Aldrich
Bromine	Acros
Zinc powder	Fluka
Copper(I) Cyanide	Showa
Potassium hydroxide	Showa
Ethylene glycol	TEDIA
Oxalyl dichloride	Alfa Aesar
2-ethylhexylamine	Alfa Aesar
3-bromothiophene	Acros
1-bromododecane	Acros
1-bromohexadecane	Acros
Magnesium turnings	Scharlau

LDA	Acros
n-BuLi	Chemetall
2,2'-bithiophene	TCI
Chlorotrimethyl silane	Acros
Di-n-octyldichlorosilane	Alfa Aesar
N-bromosuccinimide	Acros
Copper (II) chloride	Showa
tri(o-tolyl)phosphine	TCI
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium	Acros

2-2 使用儀器與性質測量

2-2-1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian Unity-300、500MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑時，氫譜以溶劑訊號 $\delta = 7.26$ ppm 為內標準，碳譜以 $\delta = 77.24$ ppm 為內標準，以 d-DMSO 為溶劑時，氫譜以溶劑訊號 $\delta = 2.49$ ppm 為內標準。光譜資料中：s 符號表示單峰 (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 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Water 410 Differential Refractometer 及 Water 600 Controller (Waters Styragel Column)，以 polystyrene (PS) 標準品製作分子量校正曲線。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 溶於 1.0 mL chloroform (CHCl_3) 中，並以 0.2 μm 的[poly(tetrafluoroethylene), PTFE] filter 過濾。測試時以 CHCl_3 為沖

提液，流速 1 mL/min 並保持於 40°C 的恆溫槽中。

2-2-3 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Absorption Spectrometry)

製造商：HP，型號：Agilent-8453。

Solution: 利用逐步稀釋法配置樣品濃度在各別溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。

Film: 配置樣品濃度在各別溶液中的濃度為 1.0 wt%，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當做基質，以轉速 1000 rpm/30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

2-2-4 循環伏特安培計 (Cyclic Voltammetry, CV)

使用 Autolab 的 AVD 164 型電位儀來紀錄氧化-環原電位。以 Acetonitrile 為溶劑，配置 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 的電解液 10mL，通入氮氣 5 分鐘，將待測的樣品配製為 1mg / 200 μL (溶於 CHCl₃ 中)，塗佈於工作電極上，Ag/Ag⁺ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電極，以碳電極為工作電極，白金絲為輔助電極，掃瞄速率為 100mV/S，範圍 -200~2000 mV 與 -200~-2000mV。

2-2-5 微差掃描式卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Perkins Elmer Pyris DSC1 及水浴系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，取樣品 2—5 mg 的樣品裝入鉑製 cell 中，在通入氮氣流速 20mL/min 的條下，做九階段式升溫 DSC 測試：

1. 恆溫於 40°C 下，固定 5min
2. 升溫速率 20°C/min，範圍為 40°C~ 320°C
3. 恆溫於 320°C 下，固定 5min
4. 升溫速率-40°C/min，範圍為 320°C~ 40°C
5. 恆溫於 40°C 下，固定 5min
6. 升溫速率 20°C/min，範圍為 40°C~ 320°C
7. 恆溫於 320°C 下，固定 5min
8. 升溫速率-40°C/min，範圍為 320°C~ 40°C
9. 恆溫於 40°C 下，固定 5min

2-2-6 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer，TGA)

使用 Du Pont TGA-2950 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2—10 mg 於鉑製 cell 中，在通入氮氣流速為 100 mL/min 的條件下，以 10°C/min 的升溫速度，從 40°C 升溫至 800°C 來觀察裂解情形。

2-2-7 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

製造商：LAURELL，型號：MODEL WS-400B-6NPP/LITE。用以將配置好的高分子溶液，以旋轉塗佈的方式在石英片、ITO 玻璃等基材上製成薄膜。

2-2-8 模擬光源

製造商：New port，型號：6902 Oriel 150W Xenon lamp solar simulator。

自然太陽光會受到各種因素干擾，使用模擬太陽光源可以將實驗參數固定於相同條件下，且不受天氣因素影響。利用氙氣搭配透鏡可以模擬出光源

頻譜強度為 AM1.5 的均勻穩定光源。

2-2-9 光強度偵測計

製造商：OPHIR thermalpie。利用熱感應的方式來測量光的強度，用來搭配模擬太陽光源，可以校正光源的強度來達到所要球的強度與頻譜。

2-2-10 電性分析儀

製造商：Keithley，型號：Model 236。用以量測元件的 I-V 曲線，並計算光電效率。靈敏度 10fA，10 μ V。

2-2-11 原子力顯微鏡

製造商：Nanoscope IIIa。以 tapping mode 的方式掃描樣品的表面形貌(5x5 μm^2)

2-2-12 探針式表面輪廓儀

製造商：Veeco，型號：Dektak 150。用以量測樣品之膜厚。

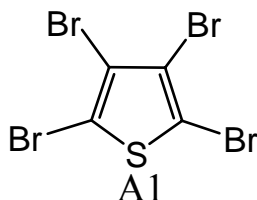
2-3 合成部份

2-3-1 單體 M1

1. 2,3,4,5-tetrabromothiophene 化合物 A1. ^[40]

在氮氣下，將 thiophene (20.00 g, 237.70 mmole)、CHCl₃ 30.0 mL 加入雙頸瓶中。於 0°C 下，再將 Bromine (159.54 g, 998.33 mmole) 緩慢加入，接著於室溫下攪拌一小時，接著恆溫在 60°C~70°C 間，反應 12 小時。冷卻至室溫，將反應液倒入 Na₂S₂O₃ 水溶液中清洗，將白色固體產物過濾，濾液再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，再將白色固體產物加入有機層中以溶

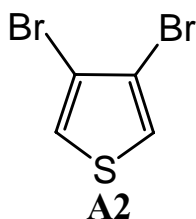
解之，再以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液清洗有機層，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以乙醇作再結晶，得白色針狀固體 71.26 g，產率 75.0%。



2. 3,4-dibromothiophene 化合物 A2.^[40]

將 A1 (50.00 g, 125.08 mmole)、Zn (31.57 g, 482.80 mmole)、glacial acetic acid 80.0 mL、水 160.0 mL 加入雙頸瓶中，於室溫下攪拌一小時，接著恆溫於 120°C 下，反應 3 小時。冷卻至室溫，過濾除去結塊的鋅粉，將 200.0 mL EtOAc 加入濾液，在以 EtOAc 萃取多次，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮，以 n-hexane 進行管柱層析，得到無色液體 22.64 g，產率 74.8%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.30 (s, 2H). (附圖 1)

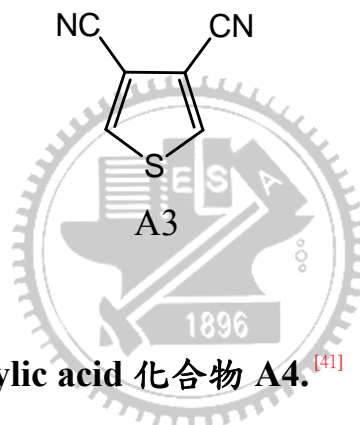


3. 3,4-dicyanothiophene 化合物 A3.^[41]

在氮氣下，將 A2 (18.80 g, 77.71 mmole)、CuCN (25.00 g, 279.14 mmole) 及 anhydrous DMF 30.0 mL 置於雙頸瓶中，並恆溫在 150°C 下，反應 12 小時。冷卻至室溫。在此同時將 FeCl_3 (90.00 g, 554.87 mmole)、 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

(2.0 M, 120.0 mL) 加入錐形瓶中，並恆溫在 60°C~70°C 間攪拌 30 分鐘。接著將反應液倒入 FeCl₃ /2M HCl_(aq) 中並恆溫於 60°C~70°C 間 3 小時。冷卻至室溫，過濾除去多餘 FeCl₃ 黑色固體，濾液再以 CH₂Cl₂ 進行多次萃取，萃取的有機層再以飽合 NaHCO₃ 水溶液清洗，接著食鹽水清洗，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 EtOAc : n-hexane = 1 : 5 進行管柱層析，得到白色固體 4.69 g，產率 45.0%。

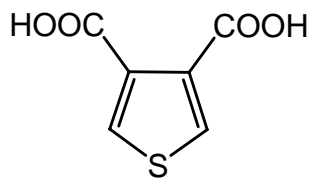
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.06 (s, 2H). (附圖 2)



4. thiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A4. ^[41]

在氮氣下，將 A3 (4.60 g, 34.29 mmole)、KOH (18.30 g, 326.15 mmole) 及 ethylene glycol 70.0 mL 加入雙頸瓶中，於 197°C 下攪拌 12 小時。冷卻至室溫，之後將反應液倒入 HCl_(aq) (5.0 M, 80.0 mL) 中攪拌一小時，接著將粉紅色固體產物過濾，濾液再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，再將粉紅色固體產物加入有機層中以溶解之，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以熱水作再結晶，得到粉色針狀固體 3.60 g，產率 61.0%。

¹H NMR (300 MHz, d-DMSO) : δ 13.64 (br, 2H), 8.14(s, 1H). (附圖 3)

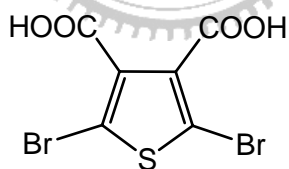


A4

5. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A5.^[42]

在氮氣下，將 A4 (3.00 g, 17.43 mmole)、glacial acetic acid 40.0 mL 加入雙頸瓶中。於室溫下攪拌，再將 Bromine (20.06 g, 125.50 mmole) 緩慢加入，反應 12 小時。將反應液倒入 NaHSO₄ 水溶液中清洗，再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以熱水作再結晶，得到白色固體 3.74 g，產率 65.0%。

¹H NMR (300 MHz, d-DMSO) : δ 13.64 (br, 2H). (附圖 4)



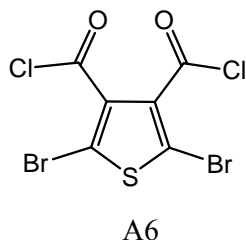
A5

6. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid chloride 化合物 A6.^[42]

在氮氣下，將 A5 (3.70 g, 11.21 mmole)、甲苯 40.0 mL 及一滴 anhydrous DMF 加入雙頸瓶中攪拌，接著緩慢加入 oxalyl chloride (11.38 g, 89.66 mmole)，然後恆溫於 90°C 下，反應一小時。冷卻至室溫，加熱抽真空除去剩餘的 oxalyl chloride、甲苯，再加入 150.0 mL EtOAc，以無水硫酸

鎂除水，濃縮，65°C下抽真空，得到咖啡色固體 3.08 g，產率 75.0%。

MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₆Br₂Cl₂O₂S, 365.7; found, 365. (附圖 32)



7. 1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體 M1. ^[43]

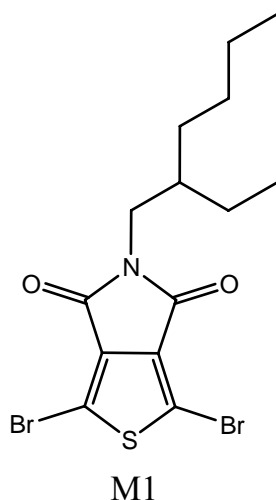
在氮氣下，將 A6 (2.00 g, 5.45 mmole)、2-ethylhexylamine (0.70 g, 5.45 mmole) 加入雙頸瓶中攪拌，並恆溫於 140°C 下，反應 6 小時。冷卻至室溫，以飽和 NaHCO_{3(aq)} 清洗，再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 EtOAc : n-hexane = 1 : 10 進行管柱層析，得到白色固體 1.43 g，產率 62.0 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.87–0.91 (m, 6H), 1.26–1.32 (m, 8H), 1.72–1.80 (m, 1H), 3.47–3.49 (d, J = 7.2 Hz, 2H). (附圖 17)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 10.3, 14.0, 22.9, 23.8, 28.5, 30.5, 38.1, 42.6, 112.9, 134.7, 160.6. (附圖 28)

MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₁₄H₁₇Br₂NO₂S, 422.9; found, 422. (附圖 35)

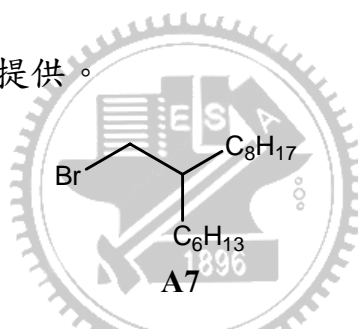
Anal. Calcd: C, 74.20; H, 8.10; N, 2.79. Found: C, 73.57; H, 7.97; N, 2.81.



2-3-2 單體 M2

1. 2-hexyl-1-decylbromide 化合物 A7.

由本實驗室袁茂川學長所提供。

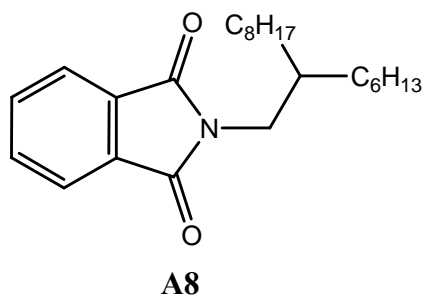


2. N-(2-hexyldecyl)phthalimide 化合物 A8.^[44]

在氮氣下，將 A7 (12.95 g, 42.42 mmole)、potassium phthalimide (8.44 g, 45.59 mmole)、anhydrous DMF 45.0 mL 加入雙頸瓶中攪拌，並恆溫於 90 °C 下，反應 16 小時。冷卻至室溫，之後將反應液倒入水中，並以 CH₂Cl₂ 萃取多次，萃取的有機層再以 KOH_(aq) (0.2 N, 200.0 mL)、水、飽合氯化銨水溶液清洗，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，以 CH₂Cl₂ 進行管柱層析，得到淺黃色液體 14.50 g，產率 92.0%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.83–0.88 (m, 6H), 1.24–1.27 (m, 24H), 1.87 (m,

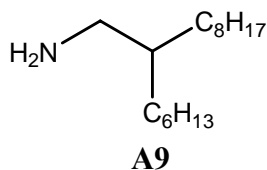
1H), 3.56 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.82 (m, 2H). (附圖 5)



3. 2-hexyldecyl-1-amine 化合物 A9.^[44]

在氮氣下，將 A8 (12.70 g, 34.18 mmole)、hydrazine hydrate (5.53 g, 110.47 mmole)、MeOH 100.0 mL 加入雙頸瓶中攪拌，並恆溫於 95°C 下，反應 16 小時。冷卻至室溫，之後將反應液過濾，濃縮，在加入 150.0 mL CH_2Cl_2 ，接著以 $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ (1.0 N, 100.0 mL) 清洗，再以 CH_2Cl_2 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，得到黃色液體 8.50 g，產率 100.0%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.85–0.89 (m, 6H), 1.18–1.51 (m, 24H), 2.13–2.20 (m, 1H), 2.62–2.74 (m, 1H), 3.02–3.28 (m, 2H), 3.42–3.52 (m, 1H). (附圖 6)



4. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體

M2.^[43]

在氮氣下，將 A6 (0.40 g, 1.09 mmole)、A9 (0.26 g, 1.09 mmole) 加入雙頸瓶中攪拌，並恆溫於 140°C 下，反應 6 小時。冷卻至室溫，以飽和

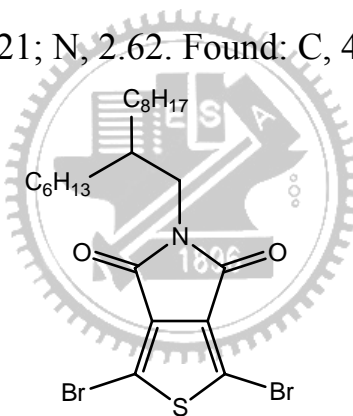
NaHCO_{3(aq)}清洗，再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 EtOAc : n-hexane = 1 : 10 進行管柱層析，得到白色固體 0.41 g，產率 70.0%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.81–0.94 (m, 6H), 1.10–1.40 (m, 24H), 1.75–1.85 (m, 1H), 3.48 (d, J = 7.2 Hz, 2H). (附圖 18)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1, 22.6, 26.2, 29.3, 29.5, 29.9, 31.4, 31.8, 36.8, 43.1, 112.9, 134.7, 160.6. (附圖 29)

MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₂₂H₃₃Br₂NO₂S, 535.1; found, 535. (附圖 36)

Anal. Calcd: C, 49.36; H, 6.21; N, 2.62. Found: C, 49.64; H, 6.16; N, 2.62.



M2

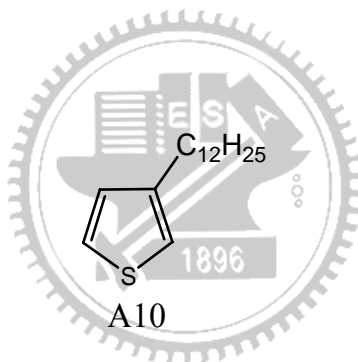
2-3-3 單體 M3 .

1. 3-dodecylthiophene 化合物 A10. ^[45]

在氮氣下，將 3-bromothiophene (6.00 g, 36.8 mmole)、Ni(dppp)Cl₂ (2.00 g, 3.69 mmole) 置於三頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 40.0 mL anhydrous ether；再以相同的方式來配置 Grignard 試劑：將 1-bromododecane (11.00 g, 37.24 mmole)、Mg (1.16 g, 47.72 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，

加入 20.0 mL anhydrous ether，接著恆溫於 30°C 下，反應 2 小時。將先前配置主要三頸瓶反應液降溫至 0°C，將 Grignard 試劑緩緩低入，繼續攪拌一小時，接著恆溫於 30°C 反應 20 小時。冷卻至室溫，將反應液倒入 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (1.0 M, 200.0 mL) 中攪拌，再以 ether 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，以 n-hexane 進行管柱層析，得到無色液體 6.30 g，產率 67.8%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.90 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 1.21–1.34 (m, 18H), 1.61–1.66 (m, 2H), 2.64 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 6.92–6.96 (m, 2H), 7.23–7.26 (m, 1H). (附圖 7)

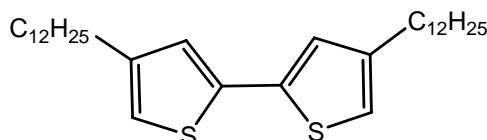


2, 4, 4'-didodecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A11. ^[46]

在氮氣下，將 A10 (5.00 g, 19.80 mmole)、TMEDA (2.53 g, 21.77 mmole) 置於三頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 30.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78°C 將 n-BuLi (8.3 mL, 20.8 mmole, 2.50M in n-hexane) 緩緩低入，接著恆溫於 50°C 下攪拌一小時，再降溫至 -78°C 將 CuCl_2 (3.10 g, 23.05 mmole) 加入，攪拌 40 分鐘，接著慢慢回溫至室溫並反應過夜。將反應液倒入 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (2.0 M, 100.0 mL) 中清洗，再以 EtOAc 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，

濃縮，以 n-hexane 進行管柱層析，再以 Acetone : MeOH = 1 : 1 作再結晶，得到白色固體 2.60 g，產率 52.2%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.19–1.32 (m, 36H), 1.56–1.64 (m, 4H), 2.56 (t, 4H, $J = 7.8$ Hz), 6.76 (s, 2H), 6.98 (s, 2H). (附圖 8)



A11

3. 4,4'-didocecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M3. ^[46]

在氮氣下，將 A11 (2.00 g, 3.98 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 30.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78°C 將 n-BuLi (3.98 mL, 9.94 mmole, 2.50M in n-hexane) 緩緩低入，攪拌約半小時；在慢慢回至室溫攪拌 2 小時；再降溫至 -78°C 加入 SnMe_3Cl (11.9mL, 11.93 mmole, 1.00M in n-hexane)，攪拌約半小時，在慢慢回至室溫反應過夜，以 n-hexane 清洗，濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時；將鹽類固體過濾除去，再濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時，重複上述步驟多次直到沒有鹽類固體產生，濃縮除去 triethylamine，加入 n-hexane，再以食鹽水清洗兩次，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，在以乙醇作再結晶，得到黃色油狀固體 2.14g，產率 65%。

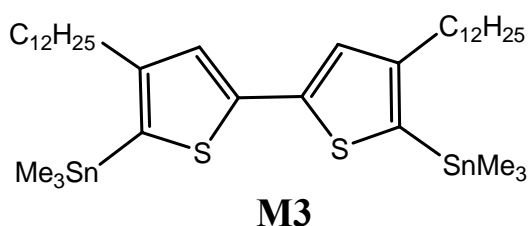
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.37 (s, 18H), 0.85–0.90 (m, 6H), 1.25–1.30 (m,

40H), 2.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.10 (s, 2H). (附圖 19)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ -7.9, 14.1, 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 32.0, 32.9, 126.0, 130.9, 142.7, 151.6. (附圖 30)

MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2$, 772.1; found, 771.

Anal. Calcd: C, 49.76; H, 7.05. Found: C, 49.78; H, 7.14.

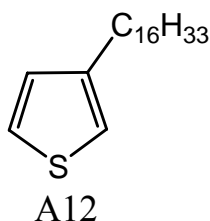


2-3-4 單體 M4

1. 3-hexadecylthiophene 化合物 A12.^[45]

合成與純化方式同化合物 A10。使用的藥品為 3-bromothiophene (5.06 g, 31.02 mmole)、 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (1.69 g, 3.12 mmole)、35.0 mL anhydrous ether；Grignard 試劑：1-bromohexadecane (11.37 g, 37.24 mmole)、Mg (0.98 g, 47.72 mmole)、20.0 mL anhydrous ether，最後收到白色油狀液體 6.7 g，產率 70.0%。

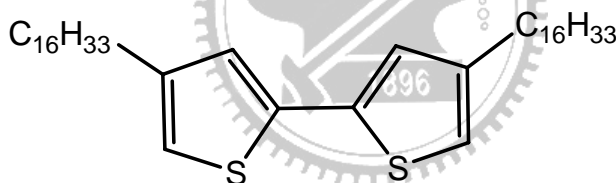
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 1.19–1.32 (m, 26H), 1.56–1.64 (m, 2H), 2.59–2.64 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 6.91–6.95 (m, 2H), 7.22–7.25 (m, 1H). (附圖 9)



2. 4, 4'-dihexadecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A13. ^[46]

合成與純化方式同化合物 A11。使用的藥品為 A12 (5.00 g, 16.20 mmole)、TMEDA (2.07 g, 17.82 mmole)、30.0 mL anhydrous THF、n-BuLi (6.8 mL, 17.01 mmole, 2.50M in n-hexane)、CuCl₂ (2.53 g, 18.79 mmole)，最後收到白色針狀固體 5.48 g，產率 55.0%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz), 1.19–1.32 (m, 52H), 1.54–1.64 (m, 4H), 2.56 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 6.77 (s, 2H), 6.97 (s, 2H). (附圖 10)



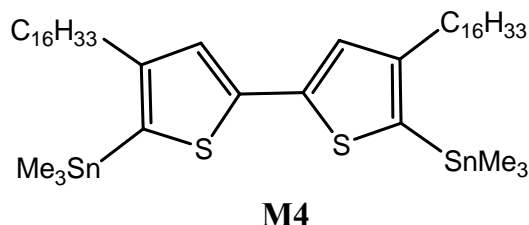
3. 4,4'-dihexadecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M4. ^[46]

合成與純化方式同單體 M3。使用的藥品為 A13 (3.00 g, 4.88 mmole)、30.0 mL anhydrous THF、n-BuLi (4.9 mL, 12.25 mmole, 2.50M in n-hexane)、SnMe₃Cl (14.6 mL, 14.6 mmole, 1.00M in n-hexane) 得到黃色固體 3.21g，產率 70.0%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.37 (s, 18H), 0.85–0.90 (m, 6H), 1.19–1.32 (m, 52H), 1.55–1.62 (m, 4H), 2.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.11 (s, 2H). (附圖 20)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ -7.9, 14.1, 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 32.0, 32.9, 126.0, 130.9, 142.7, 151.6.

Anal. Calcd: C, 58.73; H, 9.21. Found: C, 59.85; H, 9.38. (附圖 31)

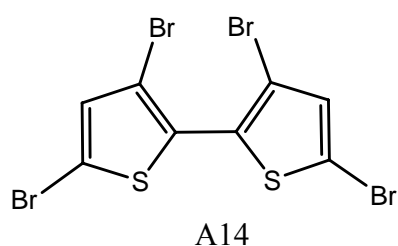


2-3-5 單體 M5

1. 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bithiophene 化合物 A14.^[47]

在氮氣下，將 2,2'-bithiophene (4.00 g, 24.06 mmole)、 CHCl_3 20.0 mL、glacial acetic acid 8.0 mL 加入雙頸瓶中。於 0°C 下攪拌，再將 Bromine (15.76 g, 98.64 mmole) 緩慢加入，再於室溫下反應 5 小時，接著於 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 下反應過夜。將反應液倒入 KOH (10%, 50.0 mL) 水溶液中清洗，再以 CHCl_3 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，最後再以乙醇作再結晶，得到白色固體 8.12 g，產率 70.0%。

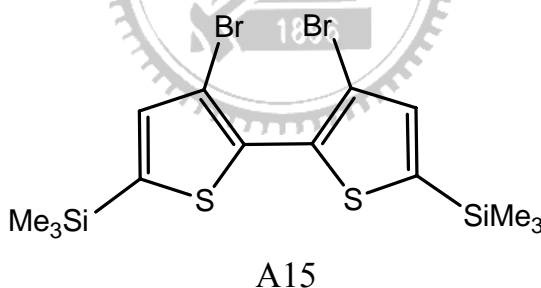
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.05 (s, 2H). (附圖 11)



2. 3,3'-dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophene 化合物 A15.^[48]

在氮氣下，將 A14 (5.00 g, 10.38 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 150.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -90°C ，將 n-BuLi (8.3 mL, 20.80 mmole, 2.50 M in n-hexane) 緩緩低入，於 -90°C 下繼續攪拌 15 分鐘，接著加入 chlorotrimethylsilane (2.82 g, 25.94 mmole)，接著慢慢回溫至室溫並反應過夜。將反應液倒入水中清洗，再以 ethyl ether 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，最後再以乙醇作再結晶，得到白色固體 3.16 g，產率 65.0%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.33 (s, 18H), 7.15 (s, 2H). (附圖 12)

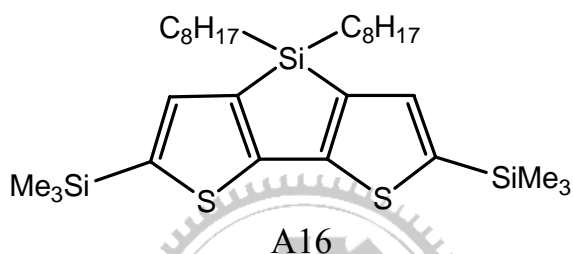


3. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-bis(trimethylsilyl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 化合物 A16.^[48]

在氮氣下，將 A15 (3.00 g, 6.40 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 50.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78°C ，將 n-BuLi (5.4 mL, 13.45 mmole, 2.50 M in n-hexane) 緩緩低入，於 -78°C 下繼續攪拌 40 分鐘，接著加入 dichlorodi(n-octyl)silane (2.50 g, 7.69 mmole)，接著慢慢回溫至室

溫並反應 2 小時。將反應液倒入水中清洗，再以 ethyl ether 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，得到無色液體 2.52 g，產率 70.0 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.33 (s, 18H), 0.84–0.90 (m, 10H), 1.23–1.41 (m, 24H), 7.12 (s, 2H). (附圖 13)

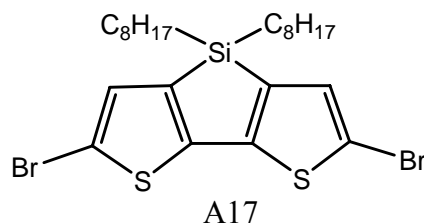


4. 4,4'-Bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole 化合物 A17. ^[49]

在氮氣下，將 A16 (2.00 g, 3.55 mmole)、NBS (1.26 g, 7.08 mmole)、 CHCl_3 40.0 mL、glacial acetic acid 40.0 mL 加入雙頸瓶中，並於室溫下反應過夜。將反應液倒入食鹽水中清洗，再以 CHCl_3 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，得到淺黃色液體 1.22 g，產率 60.0%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.85–0.89 (m, 10H), 1.22–1.30 (m, 24H), 6.99 (s, 2H). (附圖 14)

MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{S}_2\text{Si}$, 576.0; found, 576. (附圖 33)

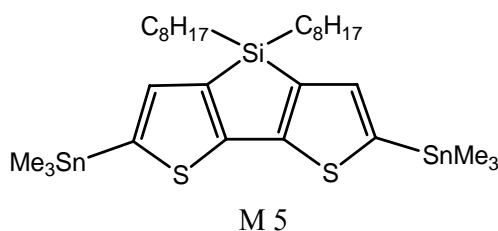


5. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 單體 M5. ^[48]

在氮氣下，將 A17 (1.00 g, 1.73 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 20.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78°C 將 n-BuLi (1.7 mL, 4.25 mmole, 2.50M in n-hexane) 緩緩低入，攪拌約半小時；一樣於 -78°C 加入 SnMe_3Cl (4.7mL, 4.70 mmole, 1.00M in n-hexane)，攪拌約半小時，在慢慢回至室溫並反應過夜。以 n-hexane 清洗，濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時；將鹽類固體過濾除去，再濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時，重複上述步驟多次直到沒有鹽類固體產生，濃縮除去 triethylamine，加入 n-hexane，再以食鹽水清洗兩次，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，得到淺綠色油狀液體 1.16 g，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.38 (s, 18H), 0.84–0.90 (m, 6H), 1.17–1.44 (m, 28H), 7.08 (s, 2H). (附圖 21)

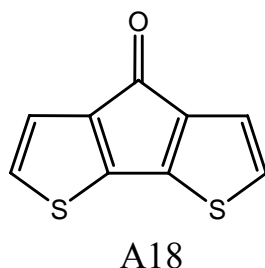
MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{SiSn}_2$, 744.1; found, 744. (附圖 37)



2-3-6 單體 M6

1. 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one 化合物 A18.

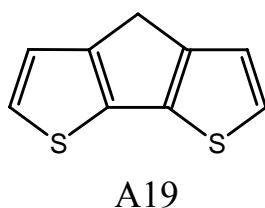
由本實驗室袁茂川學長所提供。



2. 4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene 化合物 A19.^[49]

在氮氣下，將 A18 (4.20 g, 21.85 mmole)、potassium hydroxide (4.20 g, 74.85 mmole)、ethylene glycol 80.0 mL 加入雙頸瓶中，升溫至 180℃ 後並緩緩滴入 hydrazine monohydrate (8.4 mL, 173.17 mmole) 攪拌反應過夜。降至室溫，將反應液倒入水中清洗，再以 ethyl ether 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，最後得到白色固體 2.45 g，產率 63.0%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 3.54 (s, 1H), 7.09 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H). (附圖 15)



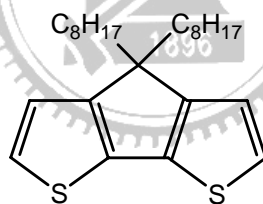
3. 4,4-Dioctylcyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene 化合物 A20.^[49]

在氮氣下，將 A19 (2.3 g, 12.9 mmole)、1-bromooctane (4.98 g, 25.79

mmole)、potassium iodide (30 mg, 0.18 mmole)、anhydrous DMSO 50.0 mL 加入雙頸瓶中，降溫至 0°C 下並加入 potassium hydroxide (2.29 g, 40.81 mmole)，接著於室溫下，反應 16 小時。將反應液倒入水中清洗，再以 ethyl ether 萃取多次，收集有機層，萃取的有機層再以食鹽水清洗，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，再以 n-hexane 進行管柱層析，最後得到淡黃色液體 4.16 g，產率 80.0%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.56–0.63 (m, 6H), 0.73–0.77 (m, 6H), 0.87–1.02 (m, 18H), 1.80–1.93 (m, 4H), 6.92 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 4.8 Hz, 2H). (附圖 16)

MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{S}_2$, 402.2; found, 402. (附圖 34)



A20

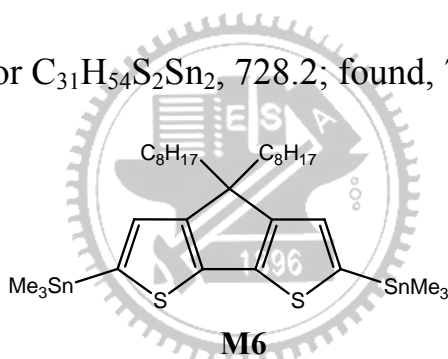
4. 2,6-bis(trimethylsilyl)-4,4-diethylhexyl-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*] dithiophene 單體 M6.^[50]

在氮氣下，將 A20 (2.00 g, 4.97 mmole) 置於雙頸瓶中，加熱抽真空三次，加入 30.0 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78°C 將 n-BuLi (4.97 mL, 12.42 mmole, 2.50 M in n-hexane) 緩緩低入，攪拌約半小時；在慢慢回至室溫攪拌 2 小時；再降溫至 -78°C 加入 SnMe_3Cl (14.9 mL, 14.90 mmole, 1.00 M in n-hexane)，攪拌約半小時，在慢慢回至室溫反應過夜，以 n-hexane

清洗，濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時；將鹽類固體過濾除去，再濃縮，再加入 n-hexane，將鹽類固體過濾除去，再濃縮，以 triethylamine 清洗 2 小時，重複上述步驟多次直到沒有鹽類固體產生，濃縮除去 triethylamine，加入 n-hexane，再以食鹽水清洗兩次，收集有機層，接著以無水硫酸鎂除水，濃縮，得到深黃色油狀液體 2.53g，產率 70.0%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.38 (s, 18H), 0.82–0.87 (m, 6H), 1.00–1.26 (m, 18H), 1.75–1.80 (m, 4H), 6.94 (s, 2H). (附圖 22)

MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{Sn}_2$, 728.2; found, 728. (附圖 38)



2-3-7 高分子 PBTTPD1 之聚合

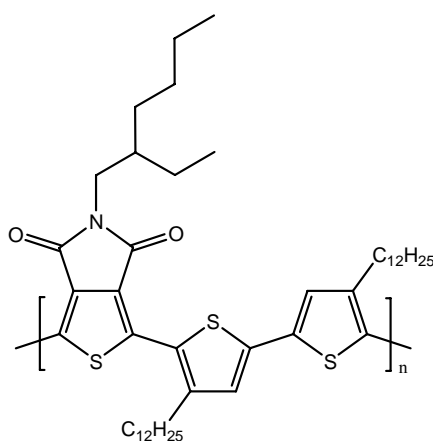
在氮氣下，將單體 M1 (100.3 mg, 0.237 mmole)、單體 M3 (196.4 mg, 0.237 mmole)、tri(o-tolyl)phosphine (11.3 mg, 16.0 mol%)、無水 chlorobenzene 10.0 mL 加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣 10 分鐘。60°C 下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.3 mg, 2.0 mol%)，並再次進行除氧充氮氣 10 分鐘。將反應升溫至 135°C，攪拌 48 小時。加入 2-tributylstannyl thiophene (0.15 mL, 0.474 mmole) 攪拌 8 小時，

再加入 2-bromothiophene (0.05 mL, 0.474 mmole) 攪拌 8 小時進 end-capping 反應。冷卻至室溫，滴入甲醇做再沉澱，抽氣過濾收到的沉澱固體再以熱的三氯甲烷溶解之，並以 0.5 μ PTFE filter 過濾，並再次滴入甲醇中進行再沉澱，再將抽氣過濾收到的沉澱固體，置於 60°C 真空烘箱烘乾後，將固體置入 thimble filter 作 Soxhlet Extraction (丙酮清洗兩天→正己烷清洗兩天→三氯甲烷)，收集到的高分子三氯甲烷溶液在經過濃縮後，再次滴入甲醇中進行再沉澱。最後將抽氣過濾收到的沉澱固體置於 60°C 真空烘箱烘乾並收到 PBTTPD1 140 mg，產率 77%。(Mn=9.7 KDa, PDI=1.40)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.75–0.91 (m, 12H), 1.08–1.42 (m, 44H), 1.55–1.65 (m, 4H), 1.80 (br, 1H), 2.73–2.76 (m, 4H), 3.49 (br, 2H), 7.09 (s, 2H).

(附圖 23)

Anal. Calcd: C, 72.29; H, 9.10; N, 1.83. Found: C, 71.46; H, 8.59; N, 1.73.



PBTTPD1

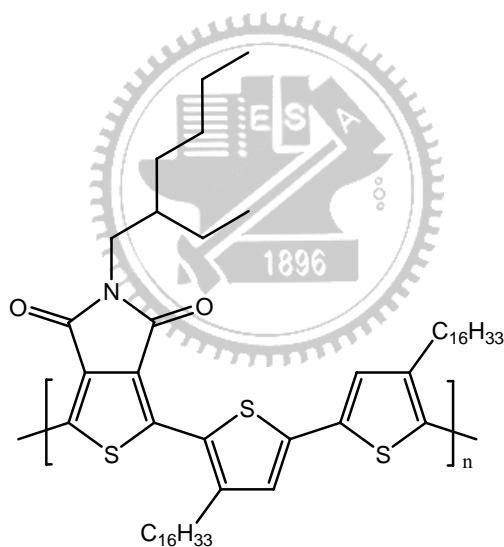
2-3-8 高分子 PBTTPD2 之聚合

合成與純化方式同高分子 PBTTPD1。使用的藥品為單體 M1 (101.3 mg,

0.239 mmole)、單體 M4 (225.0 mg, 0.239 mmole)、tri(o-tolyl)phosphine (11.7 mg, 16.0 mol%)、Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.4 mg, 2.0 mol%)、無水 chlorobenzene 6.0 mL、2-tributylstannyl thiophene (0.15 mL, 0.478 mmole)、2-bromothiophene (0.05 mL, 0.478 mmole)，最後收到 PBTTPD2 152.9 mg，產率 73%。(Mn=12.1 KDa, PDI=1.35)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.86–0.96 (m, 12H), 1.26–1.40 (m, 56H), 1.48–1.54 (m, 4H), 1.70–1.73 (m, 4H), 1.86–1.92 (br, 1H), 2.78–2.90 (m, 4H), 3.54–3.62 (br, 2H), 7.17 (s, 1H). (附圖 24)

Anal. Calcd: C, 74.00; H, 9.78; N, 1.60. Found: C, 72.84; H, 9.69; N, 2.14.



PBTTPD2

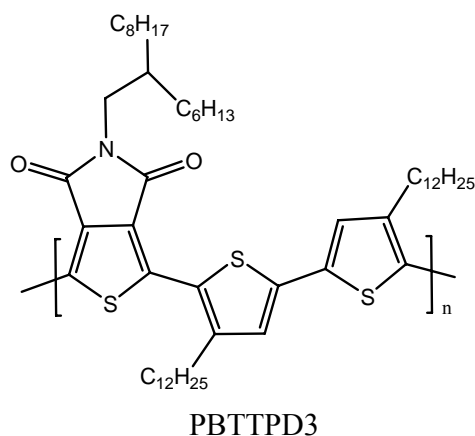
2-3-9 高分子 PBTTPD3 之聚合

合成方式同高分子 PBTTPD1。使用的藥品為單體 M2 (131.3 mg, 0.245 mmole)、單體 M3 (203.2 mg, 0.245 mmole)、tri(o-tolyl)phosphine (11.9 mg, 16.0 mol%)、Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.5 mg, 2.0 mol%)、無水 chlorobenzene 7.0 mL、2-tributylstannyl thiophene (0.15 mL, 0.490 mmole)、

2-bromothiophene (0.05 mL, 0.490 mmole)。反應完後，冷卻至室溫，滴入甲醇做再沉澱，抽氣過濾收到的沉澱固體再以熱的三氯甲烷溶解之，並以 0.5 μ PTFE filter 過濾，並再次滴入甲醇中進行再沉澱，再將抽氣過濾收到的沉澱固體，置於 60°C 真空烘箱烘乾後，將固體置入 thimble filter 作 Soxhlet Extraction (丙酮清洗兩天→甲醇清洗兩天→三氯甲烷)，收集到的高分子三氯甲烷溶液在經過濃縮後，再次滴入甲醇中進行再沉澱。最後將抽氣過濾收到的沉澱固體置於 60°C 真空烘箱烘乾並收到 PBTTPD3 171.8 mg，產率 80%。(Mn=9.1 KDa, PDI=1.44)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.82–0.86 (m, 12H), 1.22–1.42 (m, 56H), 1.46–1.56 (m, 4H), 1.67–1.76 (m, 4H), 1.86–1.96 (br, 1H), 2.72–2.90 (m, 4H), 3.50–3.60 (br, 2H), 7.17 (s, 1H). (附圖 25)

Anal. Calcd: C, 74.00; H, 9.78; N, 1.60. Found: C, 72.64; H, 9.97; N, 0.99.



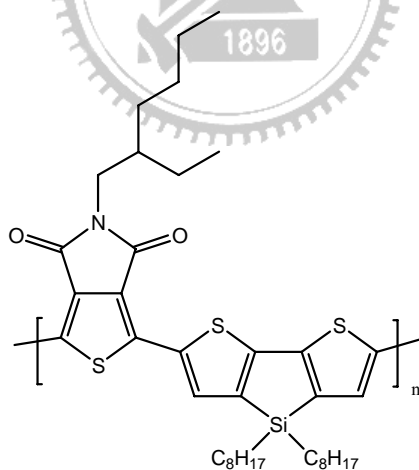
2-3-10 高分子 PDTSTPD 之聚合

合成與純化方式同高分子 PBTTPD1。用的藥品為單體 M1 (108.7 mg, 0.257 mmole)、單體 M5 (191.3 mg, 0.257 mmole)、tri(o-tolyl)phosphine (12.5 mg, 16.0 mol%)、Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.8 mg, 2.0 mol%)、無水 chlorobenzene 2.7 mL、2-tributylstannyl thiophene (0.17 mL, 0.550 mmole)、2-bromothiophene (0.05 mL, 0.550 mmole)，最後收到 PDTSTPD 120.6 mg，產率 69%。(Mn=16.0 KDa, PDI=2.27)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.87–1.18 (m, 15H), 1.18–1.80 (m, 32H), 1.80–2.07 (m, 2H), 3.53–3.70 (br, 2H), 7.09–7.45 (m, 1H), 7.90–8.10 (m, 1H).

(附圖 26)

Anal. Calcd: C, 67.11; H, 7.85; N, 2.06. Found: C, 71.80; H, 7.93; N, 1.73.



PDTSTPD

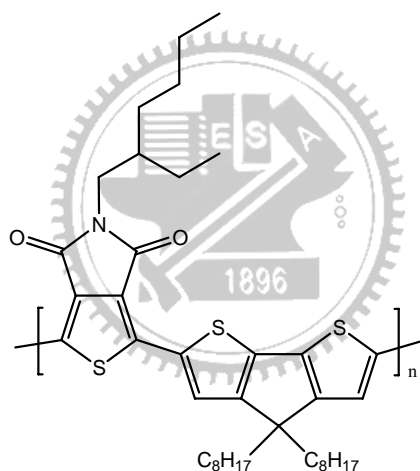
2-3-11 高分子 PCPDTPD 之聚合

合成與純化方式同高分子 PBTTPD3。用的藥品為單體 M1 (90.9 mg, 0.215 mmole)、單體 M6 (156.5 mg, 0.215 mmole)、tri(o-tolyl)phosphine (10.5

mg, 16.0 mol%)、Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (3.9 mg, 2.0 mol%)、
無水 chlorobenzene 2.3 mL、2-tributylstannyl thiophene (0.14 mL, 0.430
mmole)、2-bromothiophene (0.04 mL, 0.430 mmole)，最後收到 PCPDTPD
92.7 mg，產率 65%。(Mn=11.2, PDI=1.66)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.80–1.48 (m, 40H), 1.48–1.61 (m, 2H),
1.61–1.79 (m, 2H), 1.81–2.10 (m, 4H), 2.20–2.35 (m, 1H), 3.54–3.80 (m, 2H),
7.01 (s, 1H), 0.78–0.82 (m, 1H). (附圖 27)

Anal. Calcd: C, 70.54; H, 8.04; N, 2.11. Found: C, 70.21; H, 8.53; N, 2.67.



PCPDTPD

第三章 結果與討論

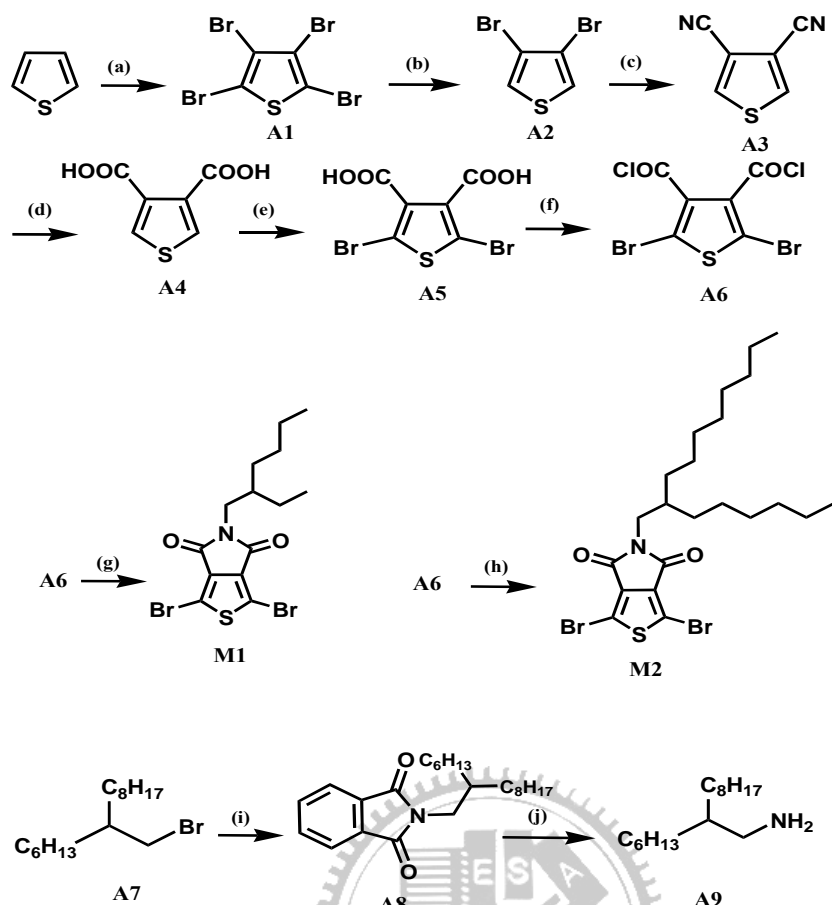
3-1 含 Bithiophene 及 thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD)單元之 共軛高分子 PBTPD1、PBTPD2 及 PBTPD3 的合成與研究

3-1-1 合成部份

3-1-1-1 單體 M1、M2、M3 與 M4 之合成

單體 M1 與單體 M2 的反應流程如 Scheme 3-1 所示，首先以溴水將 thiophene 進行溴化得到化合物 A1。接著以 Zn 粉還原化合物 A1 得到化合物 A2。將化合物 A2 與 cuprous cyanide 進行 SN2 取代反應得到化合物 A3。於強鹼條件下將化合物 A3 水解，再進行質子化得到化合物 A4。再將化合物 A4 以溴水溴化得到化合物 A5。以 oxalyl dichloride 與化合物 A5 反應得到化合物 A6。最後將 2-ethylhexylamine 與化合物 A6 進行環化反應得到單體 M1。

單體 M2 的前驅物化合物 A9 是以 Gabriel 合成法^[51]去製備：首先將 potassium phthalimide 與化合物 A7 進行 SN2 取代反應得到化合物 A8。再將化合物 A8 與 hydrazine hydrate 反應得到化合物 A9。最後再將化合物 A9 與化合物 A6 進行環化反應得到單體 M2。



Scheme 3-1：單體 M1 與單體 M2 的合成步驟

反應藥品與條件：

(a) Br_2 , CHCl_3 , reflux 16hr **(b)** (i) Zn , $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$, rt, 1hr (ii) 120°C , 3hr

(c) (i) CuCN , DMF, 150°C , 12hr (ii) FeCl_3 , 2M HCl , $60\sim 70^\circ\text{C}$, 3hr

(d) (i) KOH , ethylene glycol, 197°C , 12hr (ii) 2M HCl

(e) Br_2 , AcOH , rt, 12hr **(f)** ClCOCOCl , 1dDMF/Toluene, 90°C , 1hr

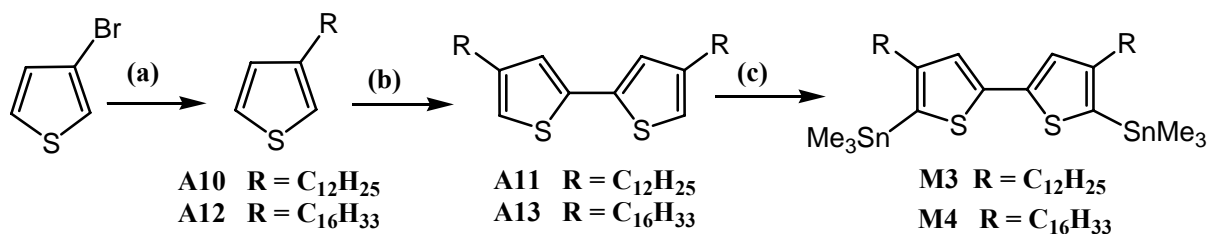
(g) 2-ethylhexylamine, 140°C , 6hr **(h)** A9, 140°C , 6hr

(i) potassium phthalimide, DMF, 90°C , 16hr

(j) hydrazine hydrate, MeOH , 95°C , 16hr

單體 M3 與單體 M4 的反應流程相同，如 Scheme 3-2 所示。首先將 3-bromothiophene 各別與 1-bromododecane 及 1-bromohexadecane 進行 Grignard 反應得到化合物 A10 與化合物 A12。接著以 $n\text{-BuLi}$ 各別與化合物 A10 及化合物 A12 進行 SN1 取代反應，接著加入 copper(II) chloride 反應得到化合物 A11 與化合物 A13。最後以 $n\text{-BuLi}$ 各別與化合物 A11 及化合物

A13 進行 SN1 取代反應，接著加入 chlorotrimethylstannane 反應得到單體 M3 與單體 M4。



Scheme 3-2：單體 M3 與單體 M4 的合成步驟

反應藥品與條件：

(a) (i) $Ni(dppp)Cl_2$, ether, $30^{\circ}C$, 2hr (ii) RBr , Mg , ether, $0^{\circ}C$, 1hr (iii) $30^{\circ}C$, 20hr

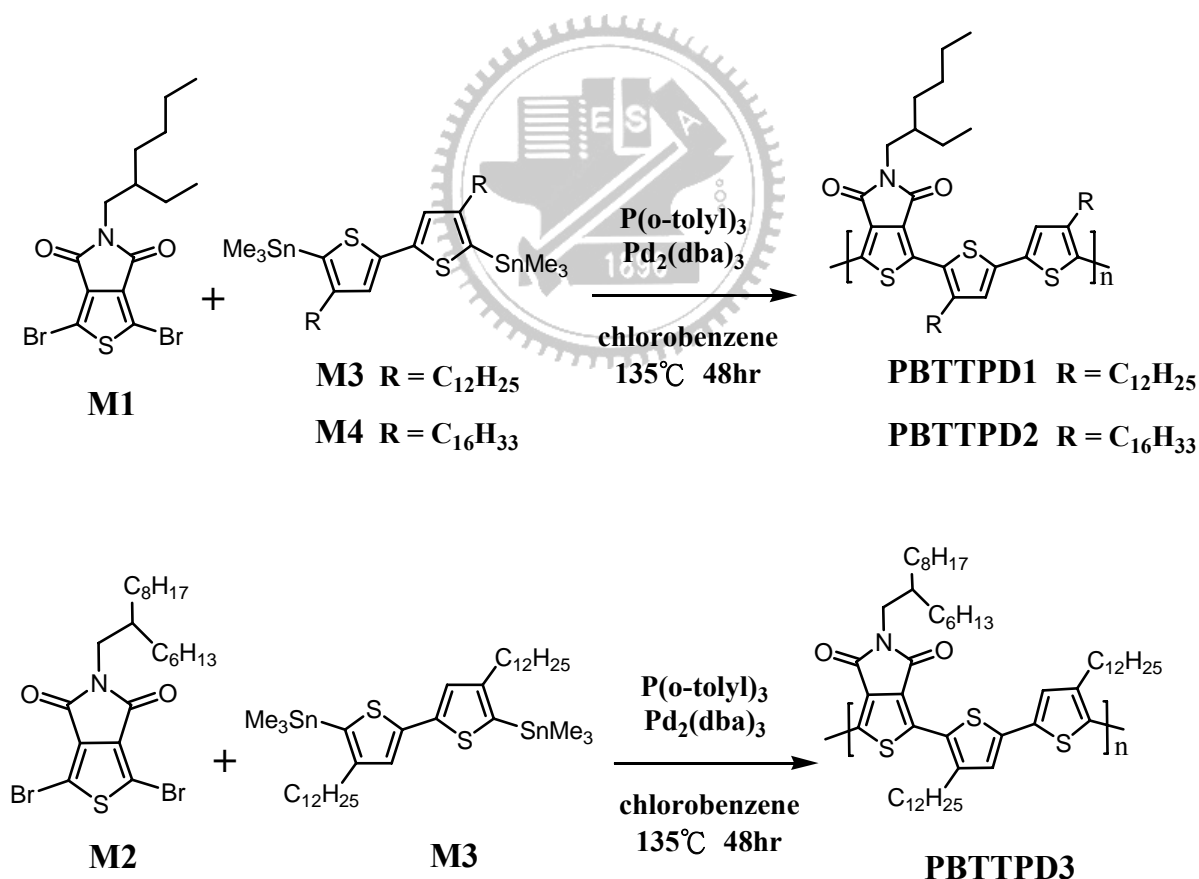
(b) (i) $TMEDA$, $n-BuLi$, THF, $-78^{\circ}C$ (ii) $50^{\circ}C$, 1hr (iii) $CuCl_2$, $-78^{\circ}C$, 40min

(c) (i) $n-BuLi$, THF, $-78^{\circ}C$, 30min (ii) rt, 2hr (iii) $SnMe_3Cl$, $-78^{\circ}C$



3-1-1-2 高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 之聚合反應

高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 及 PBTPPD3 的合成，如 Scheme 3-3 所示，在 tri(o-tolyl)phosphine 及 Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium 的催化下進行 Stille Coupling 反應，並於反應結束前，分別加入 2-tributylstannyl thiophene 與 2-bromothiophene 以消去末端尚未反應之官能基。反完後，經過甲醇兩次再沉澱後，置入 Soxhlet extraction 裝置，分別以熱丙酮、正己烷連續清洗，最後以三氯甲烷溶解產物，並於甲醇中進行再沉澱得到高分子 P1、P2 與 P3。



Scheme 3-3：高分子 PBTPPD1、PBTPPD2 與 PBTPPD3 的聚合反應

3-1-2 高分子物理性質

3-1-2-1 GPC 量測

分子量的大小與高分子的物理性質息息相關，故藉由 GPC 的測量可得到一個相對於標準品的相對分子量。在此使用的標準品是 polystyrene，沖提液為 CHCl_3 ，流速為 1mL/min ，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 3-1 所示。

表 3-1：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 的分子量

	M_n (KDa)	M_w (KDa)	PDI
PBTPD1	9.7	13.6	1.40
PBTPD2	12.1	16.2	1.35
PBTPD3	9.1	13.1	1.44
M_n ：數目平均分子量 M_w ：重量平均分子量 M_w/M_n (polydispersity)：用以表示分子量分佈的寬度。			

3-1-2-2 DSC 和 TGA 量測

DSC 和 TGA 主要用來觀察分析物的熱性質，DSC 可測量玻璃轉移溫度、熔解溫度和結晶溫度；TGA 可測量重量隨溫度變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察高分子的熱穩定性。熱穩定性對元件或高分子的穩定性相當的重要，因為有機電子元件的穩定性目前較差，尚有改善的空間。

我們可藉由 TGA 和 DSC 來觀察高分子的熱性質，結果如表 3-2 及圖 3-1~3-6 所示。從 TGA 之量測顯示，PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 其

5 % 的重量損失溫度皆高於 400°C，顯示此系列高分子皆具良好之熱穩定性。在 DSC 的測量中，觀察到 PBTTTPD1、PBTTTPD2 與 PBTTTPD3 皆有結晶溫度(T_c)與熔解溫度(T_m)，其 T_c 依序為 266°C、256°C 與 184°C， T_m 依序為 299°C、282°C 與 214°C。顯示此系列高分子皆具有結晶的特性。此三高分子的 T_c 與 T_m 隨著烷基鏈的增長與加大，皆有明顯下降趨勢，在 P3AT[Poly(3-alkylthiophene)]中也有此現象^[52]。

表 3-2：高分子 PBTTTPD1、PBTTTPD2 與 PBTTTPD3 的結晶溫度、

熔解溫度與熱解溫度

	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (-5%) (°C)
PBTTTPD1	266	299	433
PBTTTPD2	256	282	474
PBTTTPD3	184	214	472
T_c ：結晶溫度 T_m ：熔解溫度 T_d (-5%)：5%重量損失溫度			

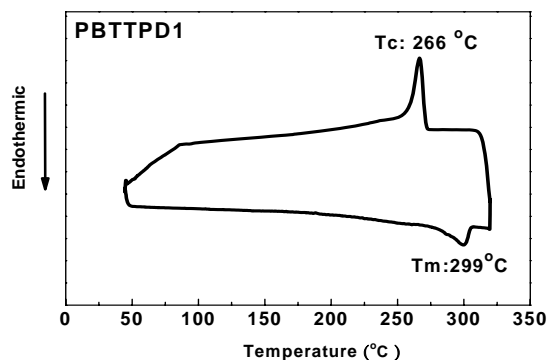


圖 3-1：高分子 PBTPD1 之 DSC

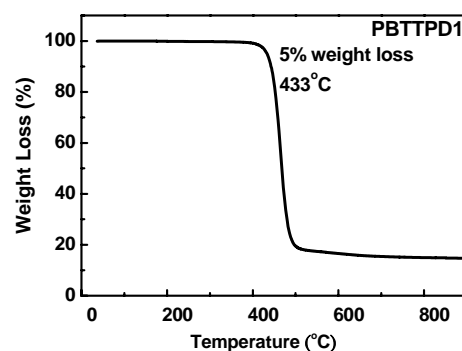


圖 3-4：高分子 PBTPD1 之 TGA

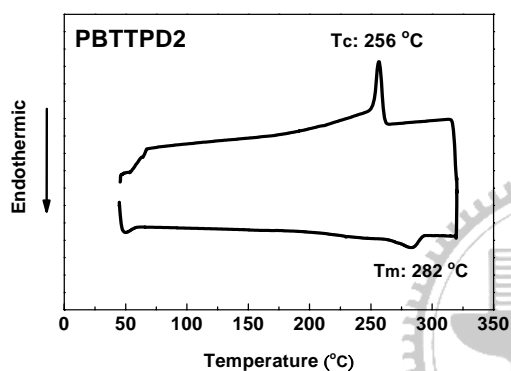


圖 3-2：高分子 PBTPD2 之 DSC

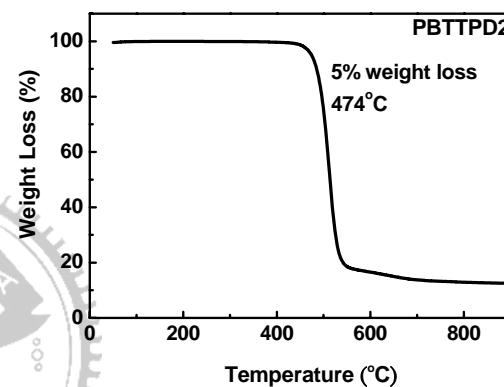


圖 3-5：高分子 PBTPD2 之 TGA

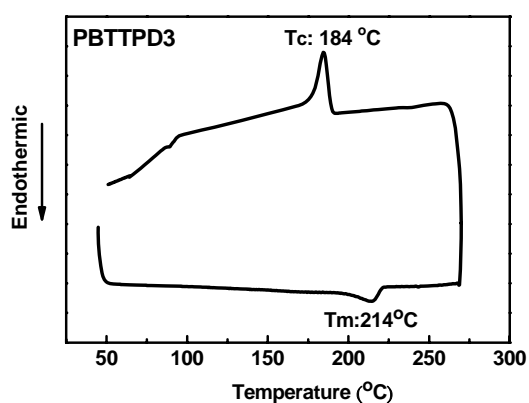


圖 3-3：高分子 PBTPD3 之 DSC

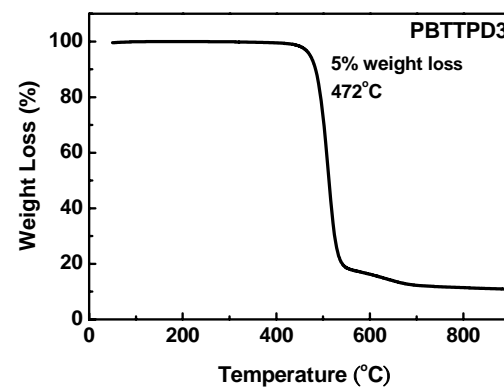


圖 3-6：高分子 PBTPD3 之 TGA

3-1-2-3 溶解度測試

在分子太陽電池元件製程中，通常是利用旋轉塗佈的方式來製備分子薄膜，因此分子在有機溶劑中的溶解度也是影響製程難易的一大要素。表 3-3 列出分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 對常見有機溶劑之溶解度測試。在加熱下，PBTPD1 與 PBTPD2 對大部分含氯溶劑都有良好的溶解度，而 PBTPD3 因具有更長的支鏈烷基，所以在室溫下對含氯的溶劑即可達到好的溶解度。

表 3-3：分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之溶解度測試

	Toluene	Chlorobenzene	Chloroform	o-DCB	THF
PBTPD1	--	+-	+-	+-	--
PBTPD2	--	+-	+-	+-	+-
PBTPD3	+-	+-	++	++	+-
o-DCB：o-dichlorobenzene ++：溶解；+-：加熱溶解；--：加熱微溶					

3-1-2-4 低掠角入射 X-ray 繞射 (GIXD) 分析

經由 GIXD 分析此三分子之 X-ray 繞射圖如圖 3-7 所示，其中 PBTPD1 之(100)、(200)、(300)與(010) 繞射峰分別於 3.4° 、 6.8° 、 10.2° 與 24.6° ；PBTPD2 之(100)與(200) 繞射峰分別於 2.9° 與 5.8° ；PBTPD3 之(100)、(200) 與(010) 繞射峰分別於 3.3° 、 6.6° 與 24.2° ，經推算，PBTPD1 之 d_{100} 與 d_{010} 分別為 26 \AA 與 3.6 \AA ；PBTPD2 之 d_{100} 為 30 \AA ；PBTPD3 之 d_{100} 與 d_{010}

分別為 26 Å 與 3.7 Å，而 d_{100} 可視為分子鏈間距離， d_{010} 可視為 $\pi - \pi$ 堆疊距離。故此三高分子皆具高結晶的特性而有助於電荷傳導。

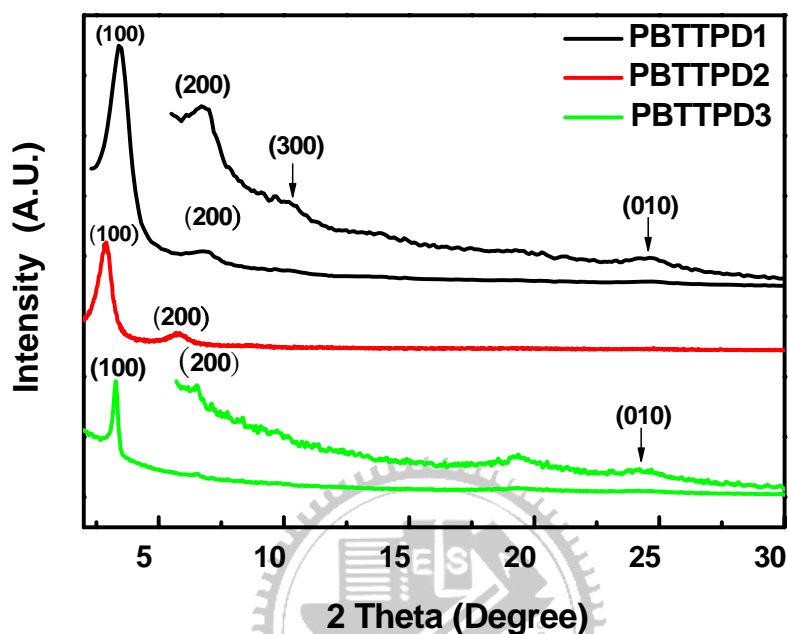


圖 3-7：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 的 X-ray 繞射圖

3-1-3 光學性質

圖 3-8 與圖 3-9 各別為高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之 CHCl_3 溶液態與薄膜態之吸收光譜，其光譜的性質總結於表 3-4。PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 三者在溶液態具有相似之吸收光譜，其吸收峰最大值皆約於 470 nm，是來自於 TPD 與雙噻吩間的分子內電荷轉移（intramolecular charge transfer, ICT）效應^[36a]。在薄膜態，PBTPD1 與 PBTPD2 具有相同最大吸收峰於 570 nm，相較於其溶液態之最大吸收峰，紅位移約 100 nm，顯示此兩高分子在薄膜態時存在著相當強的分子間作用

力，此外，此兩高分子約於 627 nm 皆具有振盪波肩(vibronic shoulder)之特徵峰，顯示其分子鏈間具有規則的 $\pi - \pi$ 堆疊特性，此特性類似於 P3HT^[22]。

PBTTPD3 在薄膜態的最大吸收峰及波肩分別於 542 nm 及 620 nm，相較於其溶液態，最大吸收峰紅位移 72 nm，其紅位移的程度與波肩特徵相較於 PBTTPD1 與 PBTTPD2 明顯的降低，可能是由於 PBTTPD3 具有立體障礙較大的支鏈烷基，增長了分子鏈間距離，並減弱了分子鏈間的作用力而影響了分子鏈間之 $\pi - \pi$ 堆疊。

PBTTPD1、PBTTPD2 與 PBTTPD3 在薄膜態之光學能隙各別為 1.82 eV、1.82 eV 與 1.83 eV，由於拉電子 TPD 基團之導入，使其光學能隙較 P3HT (1.91 eV) 低，因此我們預期這些高分子能吸收更多低能隙之光子。

表 3-4：高分子 PBTTPD1、PBTTPD2 與 PBTTPD3 之吸光性質
整理

	UV-vis λ_{\max} (nm)			
	In o-DCB	Film	λ_{onset}^a	E_g^{opt} (eV)
PBTTPD1	471	570, 626 ^b	680	1.82
PBTTPD2	472	570, 628 ^b	678	1.82
PBTTPD3	470	542, 620 ^b	677	1.83
^a 由 Film 之吸收光譜取其 onset 之波長				
^b 振盪波肩之波長				

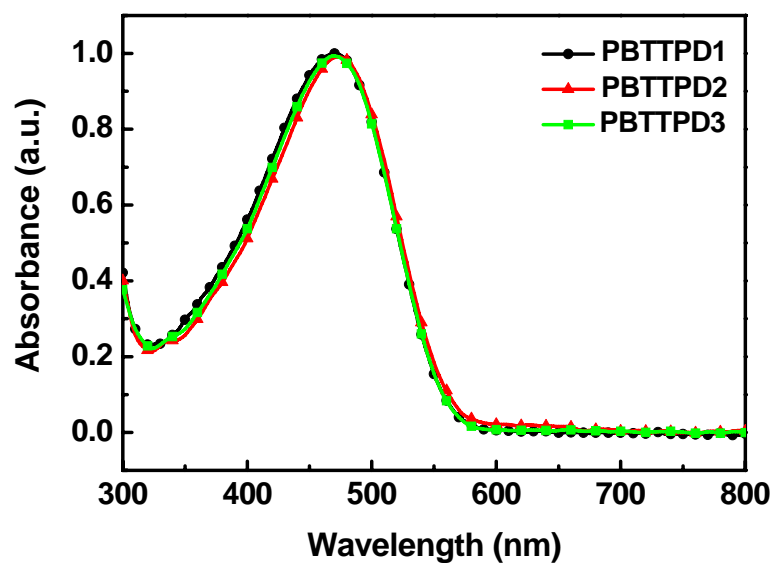


圖 3-8：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 在熱 chloroform 之吸收光譜

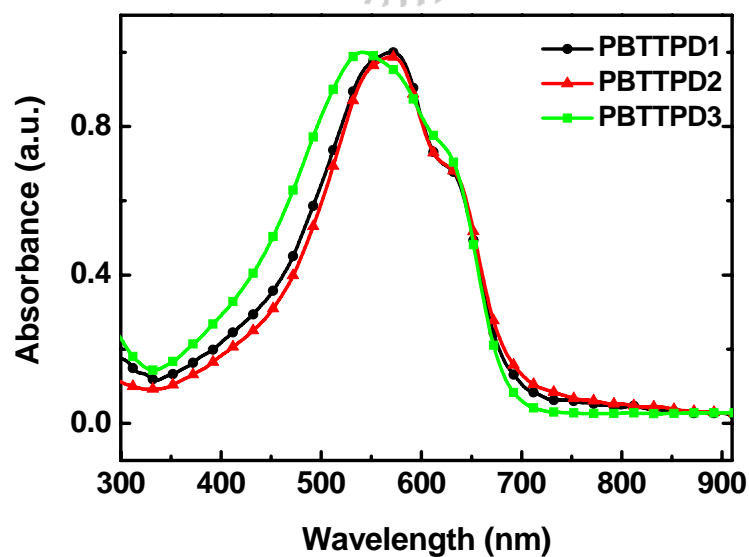


圖 3-9：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 在薄膜態之吸收光譜

3-1-4 電化學性質—氧化與還原電位量測

為了探討應用於元件的有機材料，我們先建立能階圖，用以得知我們選用的材料特性，預測電子與電洞分離的位置及電子轉移的效果。在此使用循環伏安法(cyclic voltammetry，簡稱 CV)，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而改變。而電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率，且電極表面的反應已趨完全時，此時電流即衰減下來。而電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率，且電極表面的反應已趨完全時，此時電流即衰減下來。我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空狀態時之能階。

$$HOMO = -4.8 - E_{onset}^{ox}$$

$$LUMO = -4.8 - E_{onset}^{red}$$

圖 3-10、圖 3-11 與圖 3-12 各別為 PBTTPD1、PBTTPD2 與 PBTTPD3 之 CV 量測圖，其結果整理於表 3-5。此三高分子皆具有可逆之氧化行為，其氧化電位分別為 0.76 V、0.66 V 與 0.77 V，而推算之 HOMO 能階分別為 -5.56 eV、-5.46 eV 與 -5.57 eV，明顯的呈現由於強拉電子 TPD 基團之導入，

使得此三高分子皆具有相當低的 HOMO 能階，且遠低於-5.2 eV 顯示這些高分子在大氣下具有良好的抗氧化能力^[54]。另外，此三高分子皆具有半可逆之還原行為，其還原電位分別為-1.70 V、-1.79 V 與-1.80 V，而推算之 LUMO 能階分別為-3.10 eV、-3.01 eV 與-2.57 eV，因此各別的電化學能隙 (E_g^{el}) 分別為 2.46 eV、2.45 eV 與 2.58 eV。此三高分子之電化學能隙較大於其相對之光學能隙(E_g^{opt})，可能是因電極界面存在著電荷注入所需克服的能障所致^[53,55b]，此現象類似於一些文獻中所報導之施體－受體型共聚高分子^[55]。

表 3-5：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之電化學分析

	E_{onset}^{red} (V) ^a	E_{onset}^{ox} (V) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g^{el} (eV) ^d
PBTPD1	-1.70	0.76	-5.56	-3.10	2.46
PBTPD2	-1.79	0.66	-5.46	-3.01	2.45
PBTPD3	-1.81	0.77	-5.57	-2.99	2.58

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.
^bHOMO determined from onset oxidation.
^cLUMO determined from onset reduction.
^dElectrochemical bandgap $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

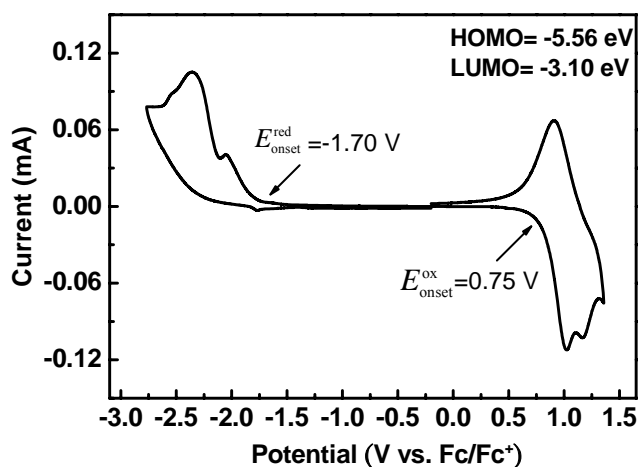


圖 3-10：高分子 PBTPD1 薄膜態之 CV 圖

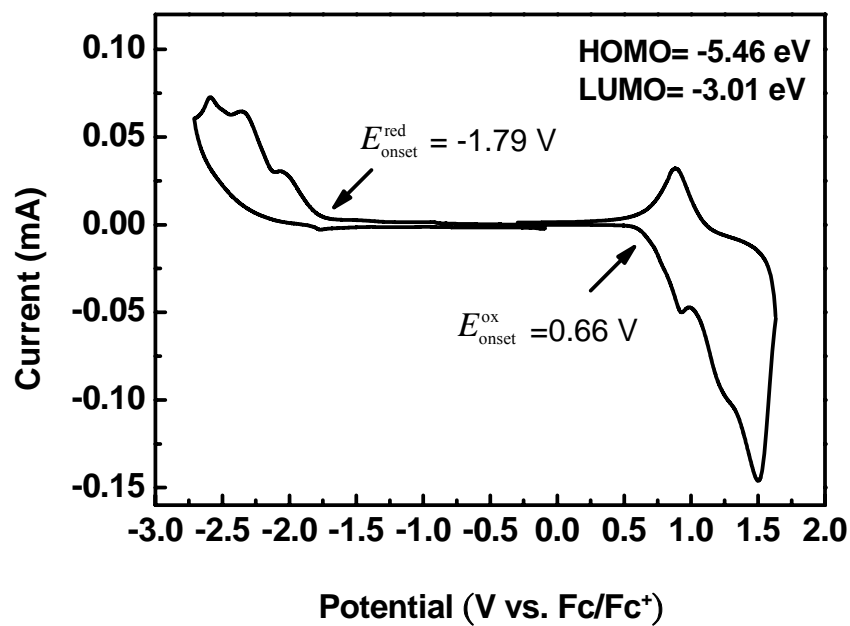


圖 3-11：高分子 PBTTPD2 薄膜態之 CV 圖

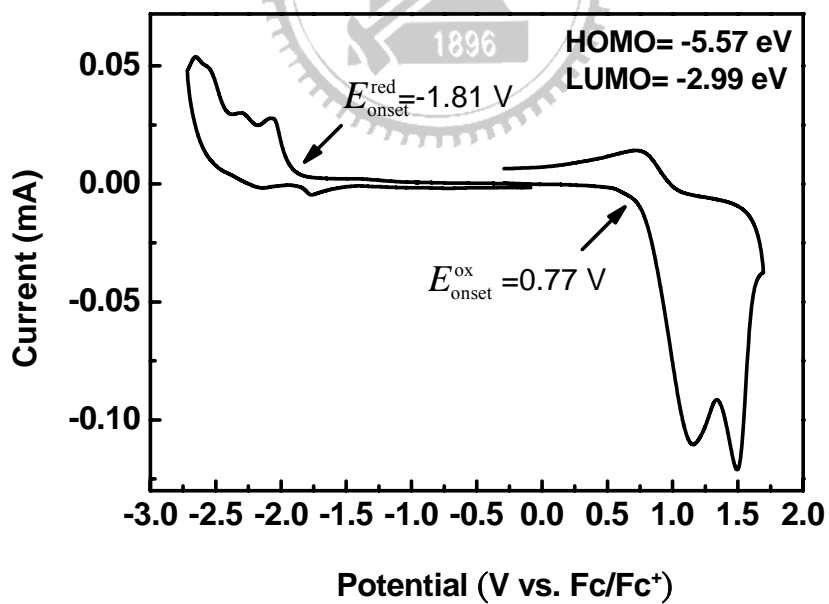


圖 3-12：高分子 PBTTPD3 薄膜態之 CV 圖

3-1-5 太陽能元件光伏性質

為了探討本實驗所合成之高分子光伏性質，我們製作了高分子太陽能電池元件，其結構為 ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/ polymer:PCBM (1:1.5,w/w) /Al (80nm)。將 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 此三高分子與 PCBM 以 1: 1.5 之重量比溶於 CHCl_3 ，並於 50°C 下攪拌 12 小時，再旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 上(1000 rpm)，置於室溫下 30 分鐘後，於 90°C 下烘烤 20 分鐘，利用蒸鍍機鍍上鋁電極(1×10^{-6} torr)。PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件主動層膜厚分別為 90 nm、95 nm 與 85 nm。

以 AM 1.5G， 100 mWcm^{-2} 的光源照射元件，得到元件的 $J-V$ 曲線如圖 3-13 所示，其元件特性整理於表 3-6。PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件皆具有高的開路電壓 (V_{oc})，分別為 0.95 V、0.86 V 與 0.94 V，主要由於此三高分子皆具有相當低之 HOMO 能階(-5.57~-5.46 eV)，而 PBTPD2 之元件有較低的 V_{oc} (0.86 V)，是因其具有稍高之 HOMO (-5.46 eV) 能階。

PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件其短路電流(J_{sc}) 分別為 8.02 mAcm^{-2} 、 5.71 mAcm^{-2} 與 4.56 mAcm^{-2} ，顯示增加烷基鏈之長度或大小，使得 J_{sc} 有明顯的降低，或許是因為隨著烷基鏈立體障礙的增大，分子鏈間距離會增長而減弱了分子鏈間的作用力。

此三高分子元件之主動層所量測到的原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)圖如圖 3-15 所示，PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之

表面粗糙度(RMS)分別為 2.5 nm、3.5 nm 與 7.7 nm，顯示隨著烷基鏈增長或加大，其 RMS 與相分離(Phase separation)程度也隨之增加，所以使得 J_{sc} 降低。而 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件皆具有不錯之填充因子(Fill Factor, FF)，分別為 0.62、0.60 與 0.61。在此系列之高分子中，PBTPD1 之元件具最好之光伏性質及最高之能量轉換效率(4.7 %)。圖 3-14 為 PBTPD1 元件之外部量子效率轉換圖 (external quantum efficiency, EQE)，其具有從 400 nm 至 700 nm 的寬廣回應，於 560 nm 有 50% 的最大值。

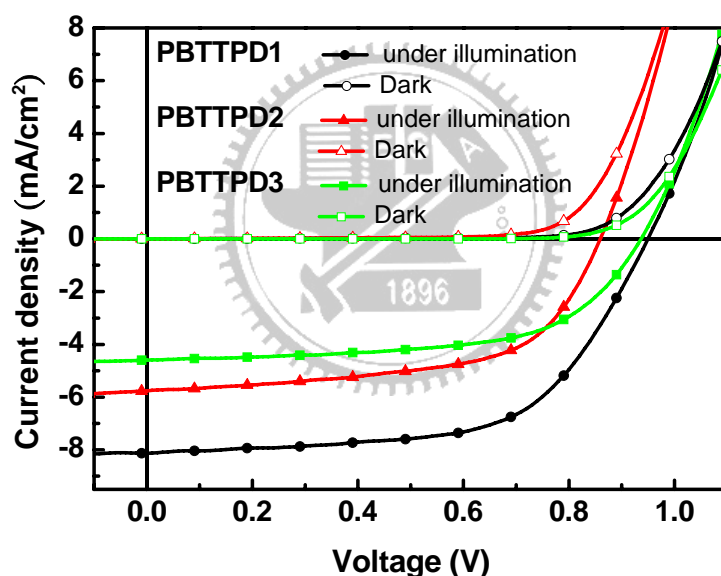


圖 3-13：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 元件之 J-V 曲線圖

表 3-6：高分子 PBTPD1、PBTPD2 與 PBTPD3 之元件特性表現

Polymer:PCBM=1:1.5 (w/w)	Thickness(nm)	Voc (V)	J_{sc} (mA /cm ²)	FF	PCE(%)
PBTPD1	90	0.95	8.02	0.62	4.7
PBTPD2	95	0.86	5.71	0.60	2.9
PBTPD3	85	0.94	4.56	0.61	2.6

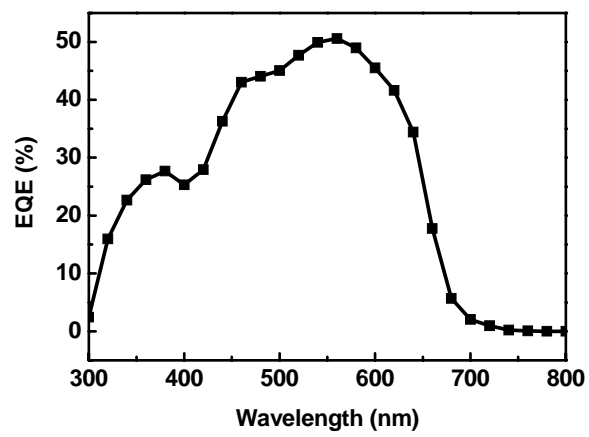


圖 3-14：PBTTPD1 元件之 EQE 曲線圖



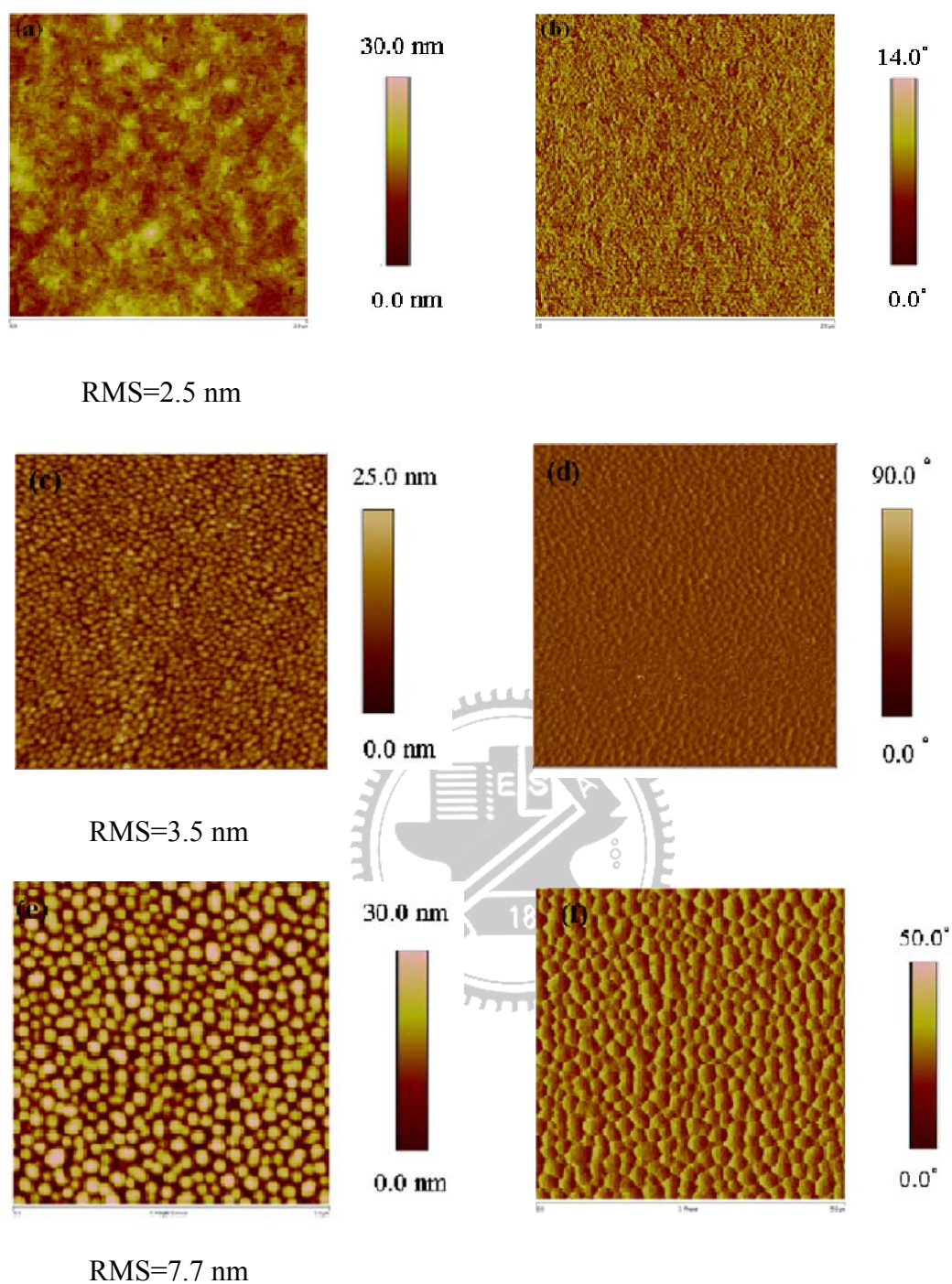


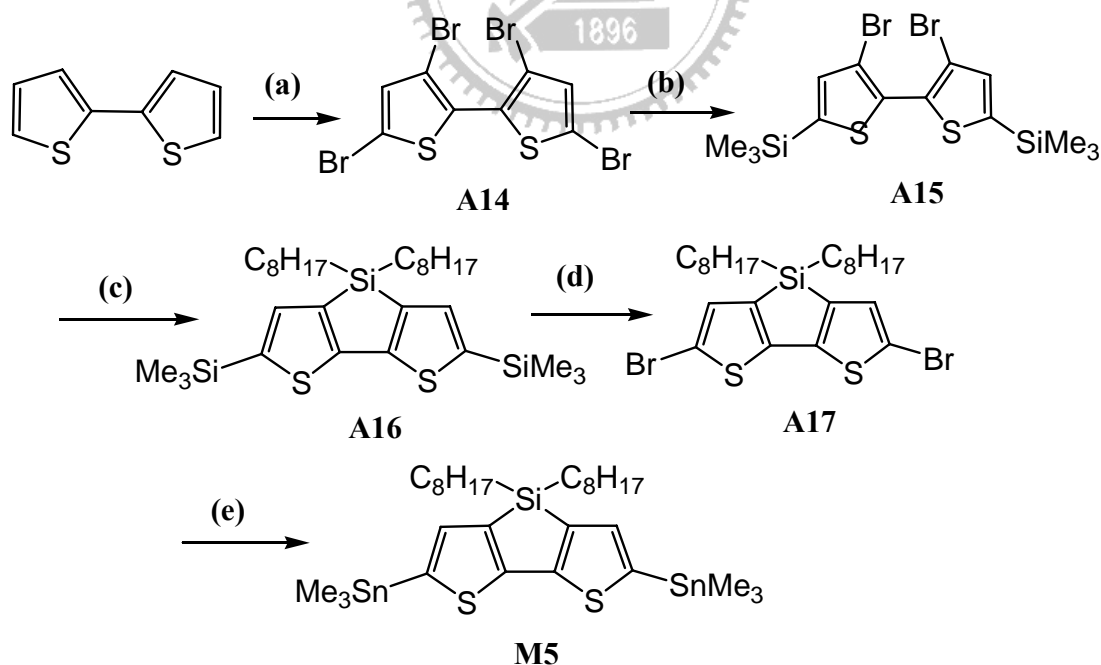
圖 3-15：以 chloroform 為溶劑，在 Polymer:PCBM = 1:1.5 (w/w) 的比例下製備之薄膜的 AFM 圖，左邊三圖為 height image，右邊三圖為對應的 phase image。 (a)與(b) PBTPD1:PCBM；(c)與(d) PBTPD2:PCBM；(e)與(f) PBTPD3:PCBM。

3-2 低能隙高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD 之合成與研究

3-2-1 合成部份

3-2-1-1 單體 M5 與單體 M6 之合成

單體 M5 的反應流程如 Scheme 3-4 所示，首先將 2,2'-bithiophene 以溴水進行溴化反應得到化合物 A14。再以 n-BuLi 與化合物 A14 進行 SN1 取代反應，接著加入 chlorotrimethylsilane 反應得到化合物 A15。以 n-BuLi 與化合物 A15 進行 SN1 取代反應，再加入 dichlorodioctylsilane 反應得到化合物 A16。將化合物 A16 與 NBS 進行溴化反應得到化合物 A17。最後以 n-BuLi 與化合物 A17 進行 SN1 取代反應，接著加入 chlorotrimethylstannane 反應得到單體 M5。

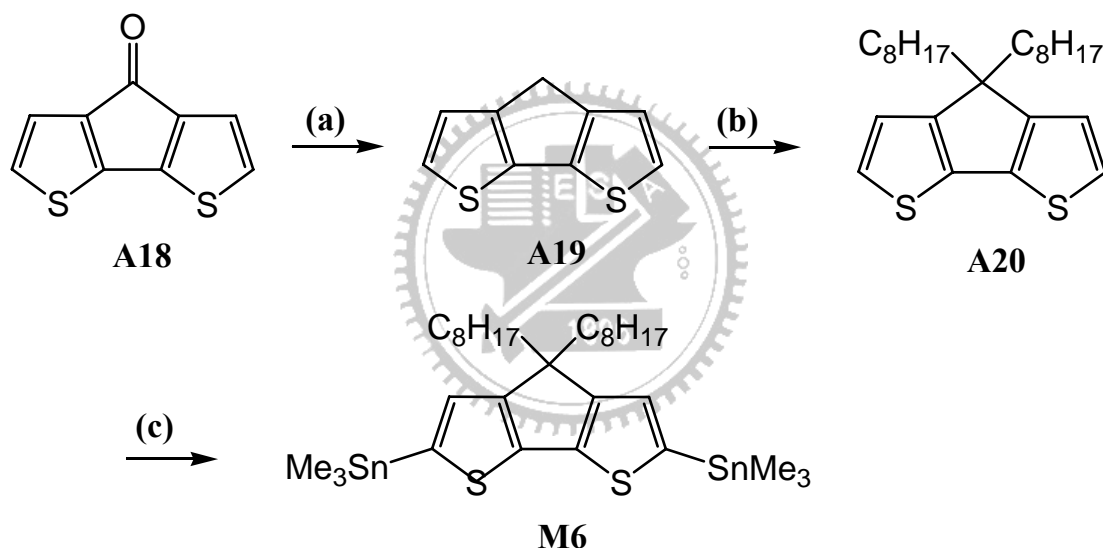


Scheme 3-4：單體 M5 的合成步驟

反應藥品與條件：

- (a) (i) Br_2 , $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, 0°C (ii) rt, 5hr (iii) $60\sim 70^\circ\text{C}$, 12hr
(b) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, -90°C , 15min (ii) SiMe_3Cl , -90°C (iii) rt, 12hr
(c) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 40min (ii) $\text{SiCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, -78°C (iii) rt, 2hr
(d) NBS, $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, rt, 12hr
(e) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 30min (ii) SnMe_3Cl , -78°C

單體 M6 的反應流程如 Scheme 3-5 所示，首先利用 Wolff-Kishner 反應^[59]，將化合物 A18 還原得到化合物 A19。再將化合物 A19 與 1-bromooctane 進 SN2 反應得到化合物 A20。最後以 $n\text{-BuLi}$ 與化合物 A20 進行 SN1 取代反應，接著加入 chlorotrimethylstannane 反應得到單體 M6。



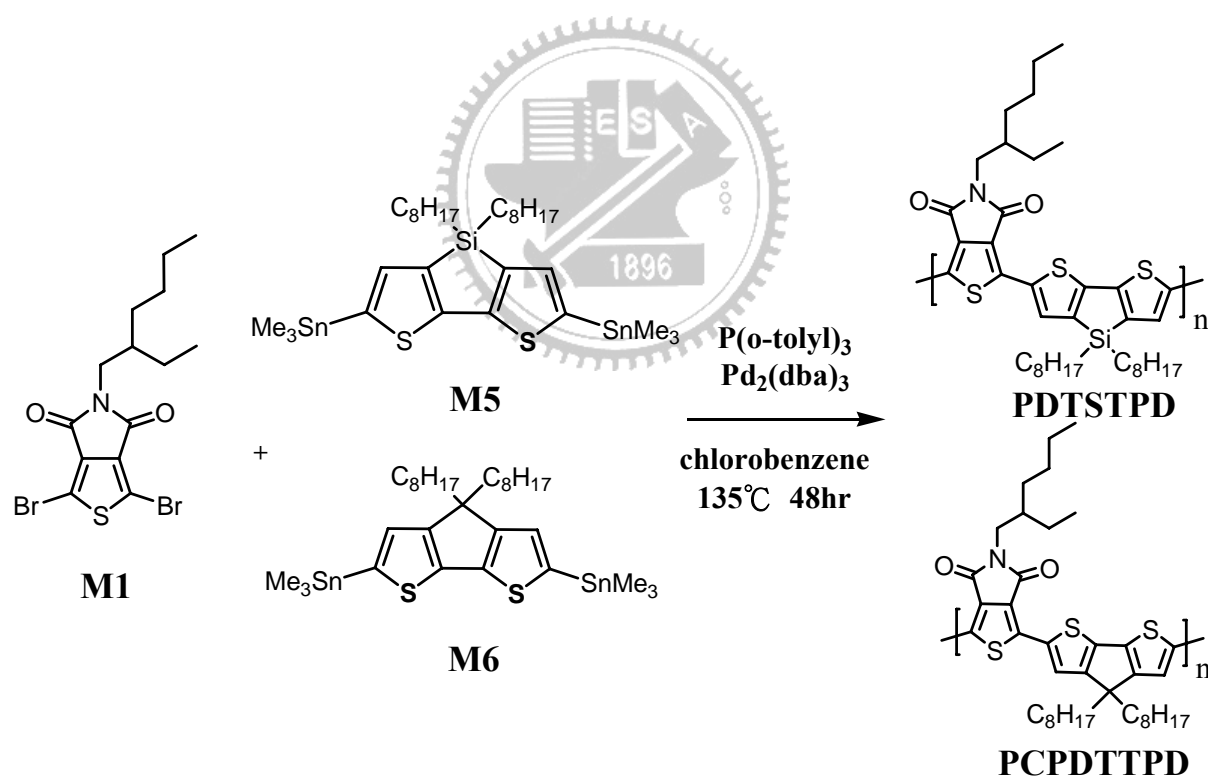
Scheme 3-5：單體 M6 的合成步驟

反應藥品與條件：

- (a) KOH, ethylene glycol, hydrazine monohydrate, 180°C , 12hr
(b) (i) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$, KI, DMSO, KOH, 0°C , 30min (ii) rt, 16hr
(c) (i) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 30min (ii) rt, 2hr (iii) SnMe_3Cl , -78°C

3-2-1-2 高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD 之聚合反應

高分子 PDTSTPD 及 PCPDTPD 的合成，如 Scheme 3-6 所示，在 tri(o-tolyl)phosphine 及 Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium 的催化下進行 Stille Coupling 反應，並於反應結束前，分別加入 2-tributylstannyl thiophene 與 2-bromothiophene 以消去末端尚未反應之官能基。反應完後，在經過甲醇兩次再沉澱後，置入 Soxhlet extraction 裝置，分別以熱丙酮、甲醇連續清洗，最後以三氯甲烷溶解產物，並於甲醇中進行再沉澱得到高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD。



Scheme 3-6：PDTSTPD 與 PCPDTPD 的聚合反應

3-2-2 高分子物理性質

3-2-2-1 GPC 量測

在此所使用的標準品是 polystyrene，沖提液為 THF，流速 1mL/min，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 3-7 所示。

表 3-7：PDTSTPD 與 PCPDTPD 的分子量

	M_n (KDa)	M_w (KDa)	PDI
PDTSTPD	16.0	36.3	2.27
PCPDTPD	11.2	18.6	1.66
M_n ：數目平均分子量 M_w ：重量平均分子量 M_w/M_n (polydispersity)：用以表示分子量分佈的寬度。			

3-2-2-2 DSC 和 TGA 量測

藉由 TGA 和 DSC 所觀察到高分子的熱性質，其結果如表 3-8 及圖 3-16~3-18 所示。從 TGA 測量可知，PDTSTPD 與 PCPDTPD 在 5 % 的重量損失溫度分別為 465°C 與 466°C，顯示此兩高分子皆具有好的熱穩定性。在 DSC 的測量中，觀察到 PDTSTPD 具結晶溫度(T_c)與熔解溫度(T_m)，分別為 307°C 與 335°C，顯示此高分子具結晶特性。而 PCPDTPD 則觀察不到任何溫度轉化點(transition temperature)。

表 3-8：PDTSTPD 與 PCPDTPD 的結晶溫度、溶解溫度與熱解溫度

	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$T_d (-5\%) (^{\circ}\text{C})$
PDTSTPD	335	307	465
PCPDTPD	-	-	466

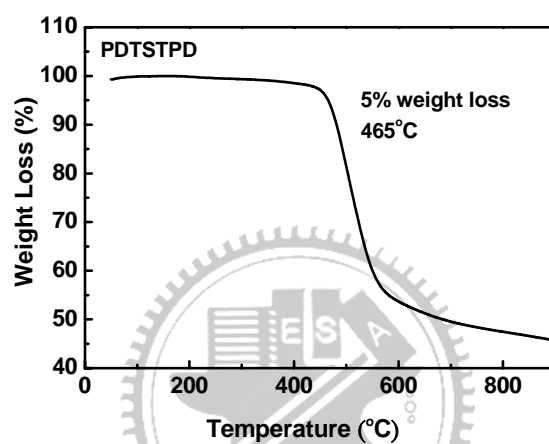


圖 3-16：PDTSTPD 之 TGA

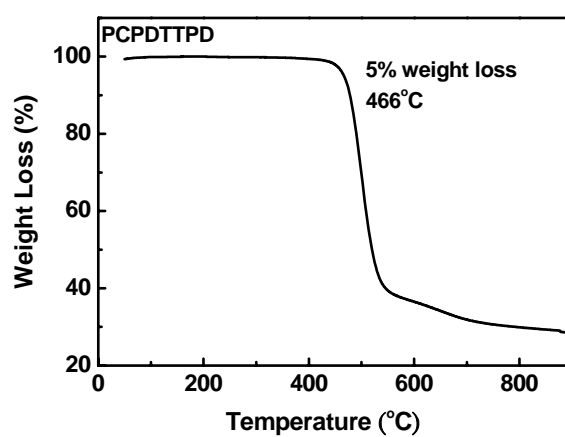


圖 3-17：PCPDTPD 之 TGA

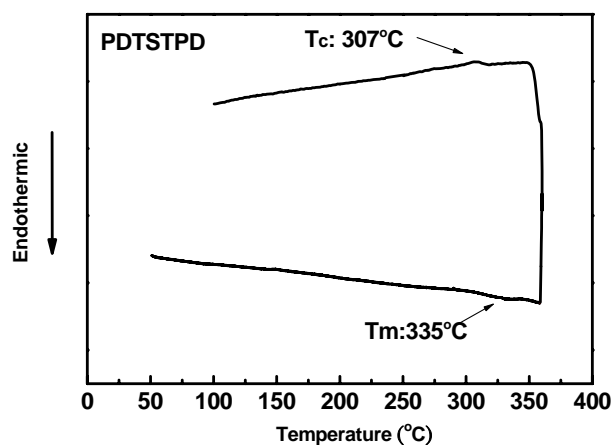


圖 3-18：PDTSTPD 之 DSC

3-2-2-3 溶解度測試

表 3-9列出高分子PDTSTPD與PCPDTPD對常見溶劑之溶解度。由於在DTS與CPDT基團的碳-5與矽-5位置上導入了長碳鏈，故此兩高分子對大部份溶劑均具有不錯的溶解度，易應用於濕式製程，如旋轉塗佈等。

表 3-9：PDTSTPD 與 PCPDTPD 之溶解度測試

	Toluene	Chlorobenzene	Chloroform	o-DCB	THF
PDTSTPD	+-	++	++	++	++
PCPDTPD	+-	++	++	++	++
o-DCB：o-dichlorobenzene ++：溶解；+-：加熱溶解；--：加熱微溶					

3-2-2-4 低掠角入射 X-ray 繞射 (GIXD) 分析

為了更近一觀察將高分子 PCPDTTPD 施體上的碳-5 置換為矽-5 後，結晶性是否有提升，我們以 GIXD(grazing Incident X-ray Diffraction)分析其結果，如圖 3-19 所示。PDTSTPD 於 3.4° 與 6.8° 有明顯的(100)與(200)結晶面繞射峰，PCPDTTPD 則觀察不到，因此將施體上的碳原子置換為矽原子可使高分子的結晶性上升，而有助於電荷之傳導

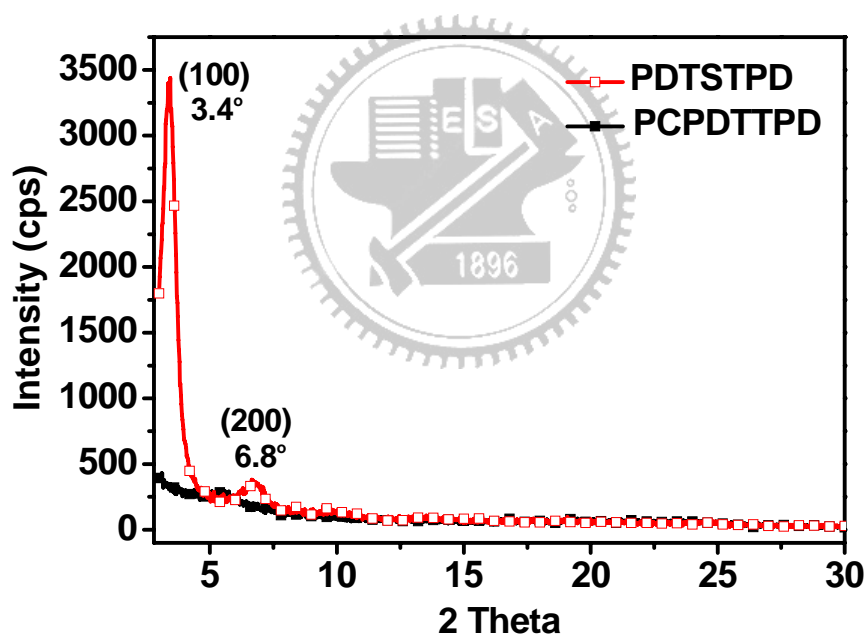


圖 3-19：高分子 PDTSTPD 與 PCPDTTPD 之 X-ray 繞射圖

3-2-3 光學性質

圖 3-20 與圖 3-21 各別為高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD 在 CHCl_3 溶液態與薄膜態之吸收光譜，其光譜的性質總結於表 3-10。PDTSTPD 在溶液態的吸收峰最大值於 608 nm，是來自於 TPD 與 DTS 間的分子內電荷轉移 (internal charge transfer, ICT) 效應，此外，其約於 662 nm 具有震盪波肩 (vibronic shoulder) 的特性，顯示此高分子於溶液態時已有些微的聚集現象；其在薄膜態的最大吸收峰及波肩分別於 615 及 667 nm，相較於其溶液態，最大吸收峰與波肩分別紅位移了 7 nm 與 5 nm，顯示此高分子在薄膜態時存在著分子間作用力；圖 3-22 為此高分子在不同濃度之濃液態與薄膜態之吸收光譜，觀察到隨著濃度的增加，其震盪波肩之特徵峰強度明顯提升，或許是因為分子鏈間具有規則的 $\pi-\pi$ 堆疊特性，此特性類似於 Y. Yang 研究團隊所報導之高分子 PSBTBT^[56]。

PCPDTPD 在溶液態有兩個強度接近的吸收峰分別於 632 nm 與 688 nm。而在薄膜態的最大吸收峰分別於 625 nm 與 683 nm，相較於溶液態，此兩吸收峰有些許的藍位移，而兩態具有相似之吸收光譜，或許是因在溶液態下高分子已有堆疊發生^[37b]。

PDTSTPD 與 PCPDTPD 在薄膜態具有從 450 nm 至 750 nm 的寬廣吸收，其光學能隙分別為 1.74 與 1.69 eV，由於高度共平面之推電子 DTS 與 CPDT 基團的之導入，使其光學能隙較 P3HT 低，因此我們預期此兩高分子能吸收更多

低能隙之光子。

表 3-10：PDTSTPD 與 PCPDTPD 之吸光性質整理

	UV-vis λ_{\max} (nm)			
	In CHCl_3	Film	λ_{onset}^a	E_g^{opt} (eV)
PDTSTPD	608, 662 ^b	615, 667 ^b	713	1.74
PCPDTPD	632, 688	625, 683	734	1.69

^a 由 Film 之吸收光譜取其 onset 之波長
^b 振盪波肩之波長

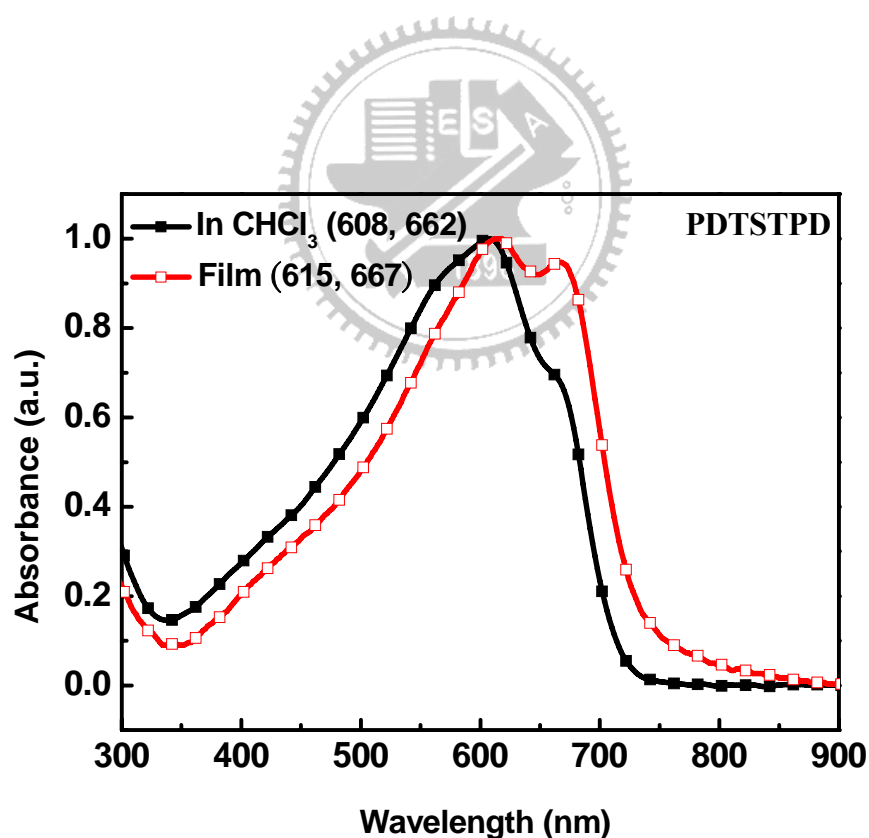


圖 3-20：PDTSTPD 在 CHCl_3 與薄膜態之吸收光譜

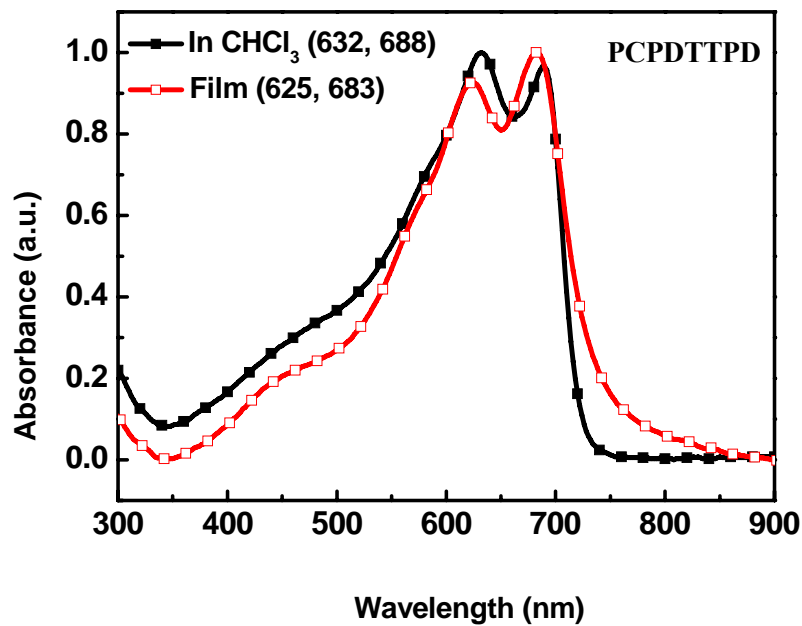


圖 3-21：PCPDTTPD 在 CHCl_3 與薄膜態之吸收光譜

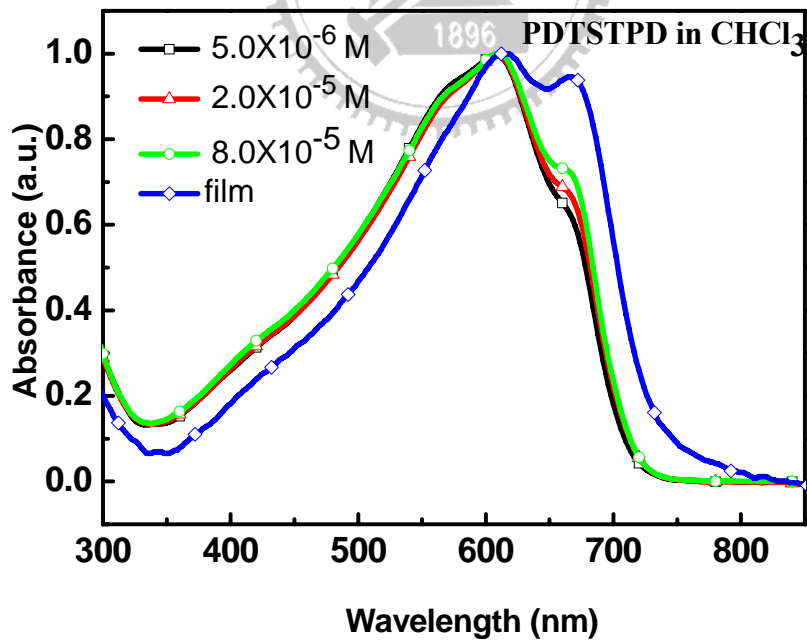


圖 3-22：PCPDTTPD 在不同濃度下與薄膜態之吸收光譜

(■: $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ▲: $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ●: $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ◆: film)

3-2-4 電化學性質—氧化與還原電位量測

圖 3-23 與圖 3-24 分別為 PDTSTPD 與 PCPDTTPD 之 CV 量測圖，其結果整理於表 3-11。此兩高分子皆具有可逆之氧化行為，其氧化電位分別為 0.67 V 與 0.58 V，而推算之 HOMO 能階分別為 -5.47 eV 與 -5.38 eV，明顯的呈現由於強拉電子 TPD 基團之導入，使得此兩高分子皆具有相當低的 HOMO 能階，且皆低於 -5.2 eV 顯示這些高分子在大氣下具有好的抗氧化能力^[38]；另外，此兩高分子皆具有半可逆之還原行為，其還原電位分別為 -1.65 V 與 -1.66 V，而推算之 LUMO 能階分別為 -3.15 eV 與 -3.14 eV，因此各別的電化學能隙 (E_g^{el}) 分別為 2.32 eV 與 2.24 eV。此兩高分子之電化學能隙較大於其相對之光學能隙 (E_g^{opt})，可能是因為電極界面存在著電荷注入所需克服的能障所致^[53,55b]，此現象類似於一些文獻中所報導之施體—受體型共聚高分子^[55]

表 3-11：PDTSTPD 與 PCPDTTPD 之電化學分析

	E_{onset}^{red} (V) ^a	E_{onset}^{ox} (V) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g^{el} (eV) ^d
PDTSTPD	-1.65	0.67	-5.47	-3.15	2.32
PCPDTTPD	-1.66	0.58	-5.38	-3.14	2.24
^a Potential values are versus Fc/Fc ⁺ . ^b HOMO determined from onset oxidation. ^c LUMO determined from onset reduction. ^d Electrochemical bandgap $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.					

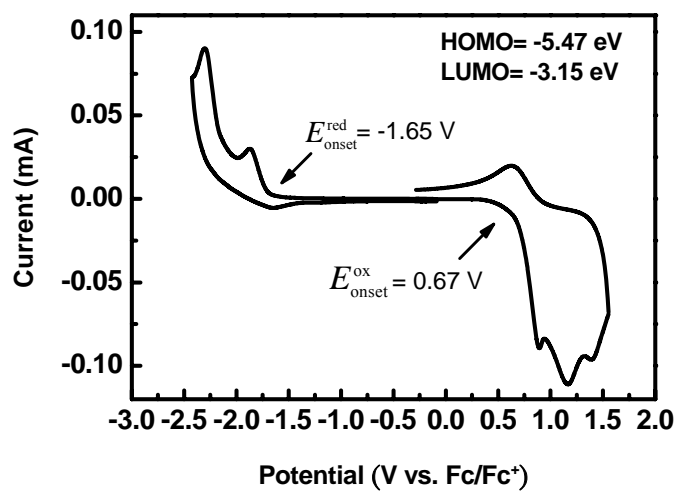


圖 3-23 : PDTSTPD 薄膜態之 CV 圖

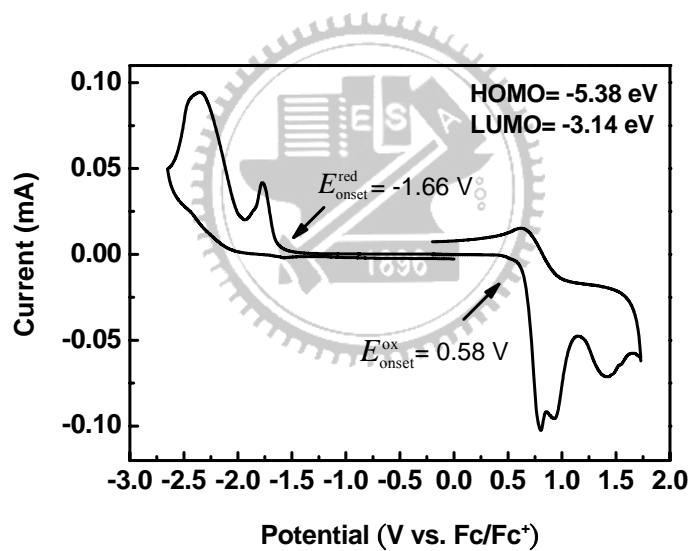


圖 3-24 : PCPDTPD 薄膜態之 CV 圖

3-2-5 太陽能元件光伏性質

為了研究高分子 PDTSTPD 與 PCPDTPD 之太陽能電池特性，我們將其製作了太陽能電池元件，其元件結構如下：

ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/PDTSTPD:PC₇₁BM (1:2, w/w)/Al (80 nm)

ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/PDTSTPD:PC₇₁BM (1:1 or 1:2, w/w, with 5% DIO)/Al (80 nm)

ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/PCPDTPD:PC₇₁BM (1:1 or 1:2, w/w)/Al (80 nm)

ITO/PEDOT:PSS(20 nm)/PCPDTPD:PC₇₁BM (1:1 or 1:2, w/w, with 5% DIO)/Al (80 nm)

元件製備：將高分子 PDTSTPD 或 PCPDTPD 與 PC₇₁BM 以 1:1 或 1:2 之重量比摻混且溶於 *o*-DCB，另外選擇加入 5 % (v/v %) 之添加劑 diiodooctane (DIO)，將高分子溶液於約 50°C 下攪拌 12 小時，並旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 上 (1000 rpm)，最後鍍上鋁電極 ($< 1 \times 10^{-6}$ torr)

以 AM 1.5G, 100 mWcm⁻² 的光源照射 PDTSTPD:PC₇₁BM 為主動層之元件，測得 $J-V$ 曲線如圖 3-25 所示，其元件特性整理於表 3-12. PDTSTPD:PC₇₁BM (1:2, w/w) 之元件其開路電壓 (V_{oc}) 為 0.86 V，短路電流 (J_{sc}) 為 2.17 mAcm⁻²，填充因子為 53%，能量轉換效率為 1.0%，其高開路電壓是由於此高分子具有低的 HOMO 能階 (-5.47 eV)。於此摻混比例 (1:2) 下加入 5% DIO 添加劑後，其元件之 V_{oc} 有稍微降低至 0.82 V，此現象

類似於一些已報導之文獻^[57]，然而其 J_{sc} 可提升至 6.81 mAcm^{-2} ，並使能量轉換效率可提升為 2.9%，顯示加入添加劑後，可使元件特性明顯改善。此外，我們也製作 PDTSTPD:PC₇₁BM (1:1, w/w) 並加入 5% DIO 之元件，其 V_{oc} 為 0.82 V，短路電流 (J_{sc}) 為 8.94 mAcm^{-2} ，填充因子為 42%，能量轉換效率為 3.1%。

我們利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 觀測 PDTSTPD 元件之主動層表面形貌，如圖 3-26 所示。PDTSTPD:PC₇₁BM (1:2, w/w) 之表面粗糙 (RMS=5.9 nm) 且有些許程度相分離，如圖 3-26 (a, b)；而加入添加劑後，其 RMS 降低至 1.8 nm，相分離程度減少且表面也更加均勻，如圖 3-26 (c, d)，顯示添加劑之加入有助於表面形貌的改善，而提升其 J_{sc} 並獲得較高之能量轉換效率。圖 3-26 (e, f) 為 PDTSTPD:PC₇₁BM (1:1, w/w) 且加入 5% DIO 之表面形貌圖，相較於 1:2 之摻混比例，雖具有較為粗糙之表面 (RMS=4.2 nm) 且形貌較不均勻，但仍具有較高之電流 (8.94 mAcm^{-2}) 及較低之 FF (42%)，此現象也常見於一些文獻中^[57]。

PDTSTPD 為主動層之元件呈現當加入添加劑後，可使其表面形貌改善而提升 J_{sc} ，並提升 PCE，其中 PDTSTPD:PC₇₁BM 為 1:1 (w/w) 摻混且加入 5% DIO 添加劑，其元件之 PCE 可達 3.1%。

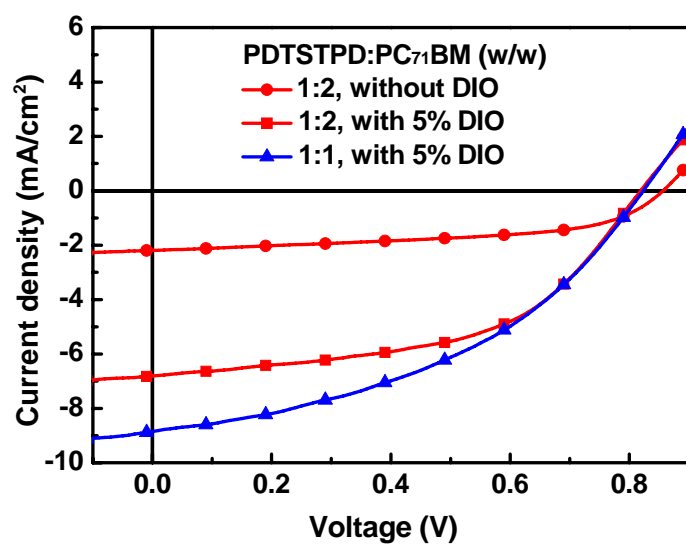


圖 3-25：PDTSTPD 在不同條件下之元件 J-V 曲線圖

表 3-12：PDTSTPD 在不同條件下之元件特性表現

PDTSTPD:PC ₇₁ BM (wt:wt)	DIO	Thickness (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA /cm ²)	FF	PCE(%)
1:2	No	75	0.86	2.17	0.53	1.0
1:2	5%	79	0.82	6.81	0.52	2.9
1:1	5%	72	0.82	8.94	0.42	3.1

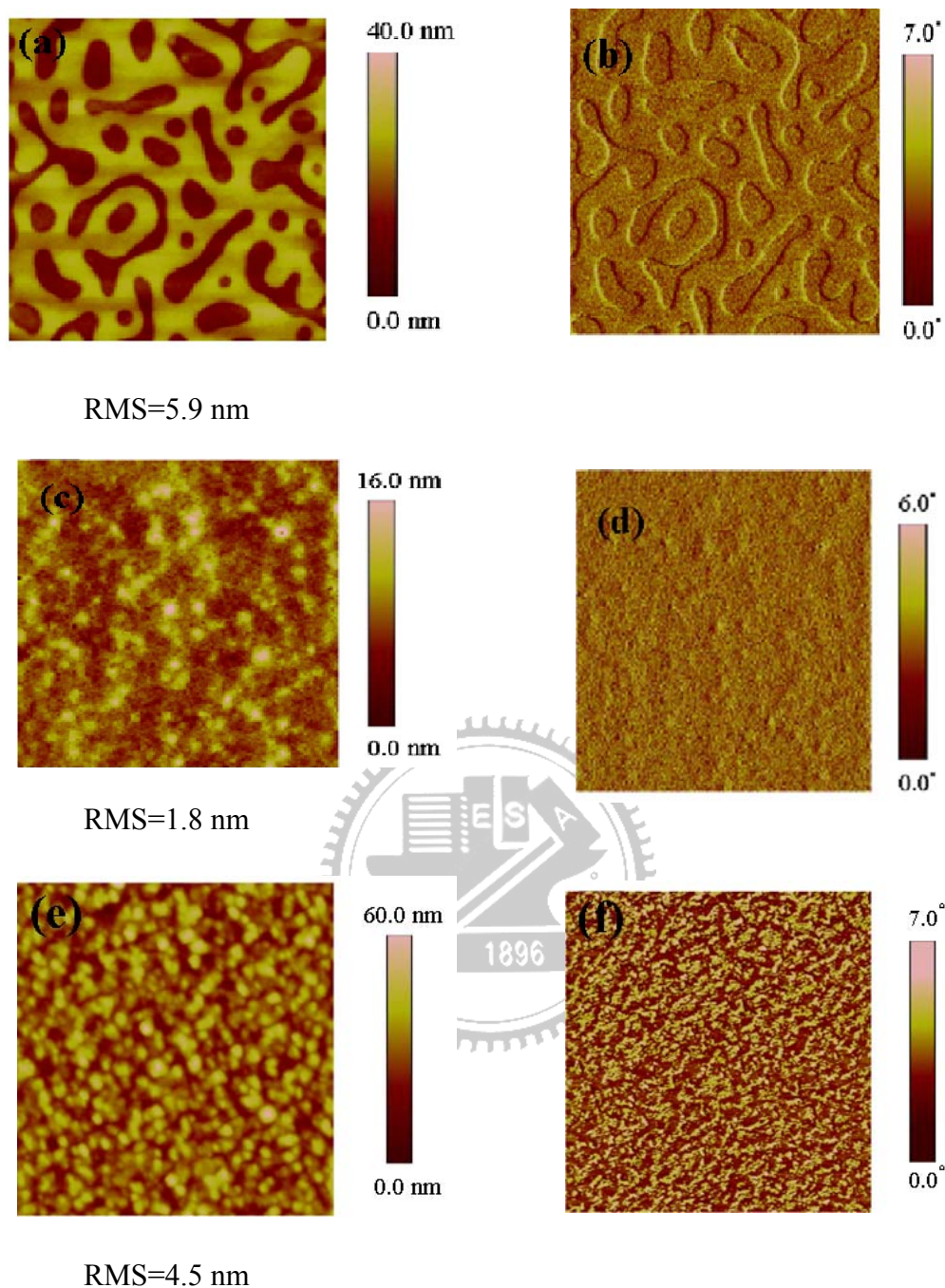


圖 3-26：以 o-DCB 為溶劑，在 PDTSTPD:PC₇₁BM = 1:2 的比例下製備薄膜的 AFM 圖，左邊兩圖為 height image，右邊兩圖為對應的 phase image。 (a)與(b): without addative；(c)與(d): with 5% DIO; (e)與(f): PDTSTPD:PC₇₁BM = 1:1, with 5% DIO。

另外，以 AM 1.5G , 100 mWcm⁻² 的光源照射 PCPDTPD:PC₇₁BM 為主動層之元件，量測得 $J-V$ 曲線如圖 3-27 所示，其元件特性整理於表 3-13。PCPDTPD:PC₇₁BM 以摻混比例為 1:1 製備元件，其開路電壓 (V_{oc})，短路電流 (J_{sc})，填充因子(FF)分別為 0.79 V，5.76 mAcm⁻²，35%，能量轉換效率 (PCE) 為 1.6%；而當其摻混比例為 1:2 時，則分別為 0.79 V，3.66 mAcm⁻²，35%，能量轉換效率為 1.0%。顯示當摻混比例為 1:1 時，元件具較高之電流與效率，而 PCPDTPD 元件之 V_{oc} 較 PDTSTPD 之元件略低，是由於 PCPDTPD 具稍高 (high-lying) 之 HOMO 能階 (-5.38 eV)。

PCPDTPD:PC₇₁BM 以 1:1 摻混並加入 5% DIO 添加劑，其元件之 J_{sc} 提
升至 6.80 mAcm⁻²，FF 提升至 51%及 PCE 也明顯增加至 2.7%；而當摻混比
例為 1:2 下，其元件之 J_{sc} ，FF 與 PCE 也有明顯提升至 4.73 mAcm⁻²，50%
與 1.8%，呈現當加入添加劑後，不同比例之元件性質皆有顯著的提升。

進一步我們利用 AFM 觀測 PCPDTPD:PC₇₁BM 摻混之主動層表面形貌，如
圖 3-28 所示。PCPDTPD:PC₇₁BM (1:1, w/w) 其表面略為粗糙，其 RMS 為
4.6 nm，而於此摻混比例下加入添加劑後，其 RMS 可減低至 0.8 nm，表面
也較為平整且均勻，如圖 3-28 (a,b) 所示。另外，PCPDTPD:PC₇₁BM (1:2, w/w)
於加入添加劑後其 RMS 為 1.4 nm。

PCPDTPD:PC₇₁BM 為主動層之元件呈現，當加入添加劑後，具較佳之元
件特性，其中以 PCPDTPD:PC₇₁BM 為 1:1 之比例摻混且加入 5% DIO 添加

劑，其 PCE 可達 2.7 %。

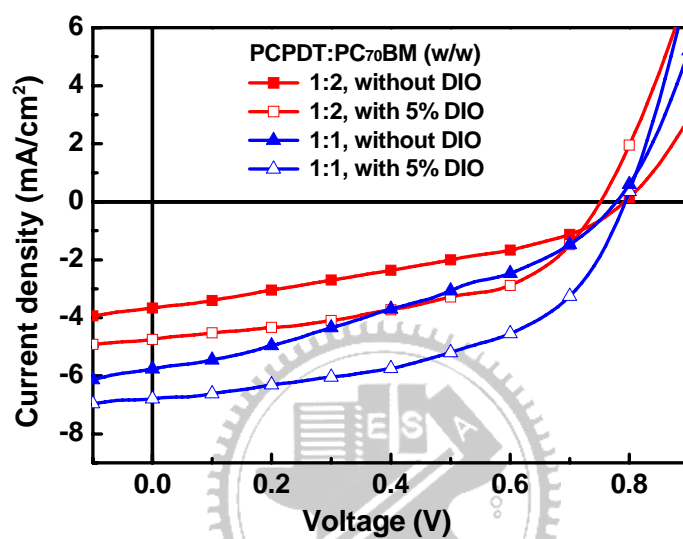


圖 3-27：PCPDTTPD 在不同條件下之元件 J - V 曲線

表 3-13：PCPDTTPD 在不同條件下之元件特性表現

PCPDTTPD:PC ₇₁ BM (wt:wt)	DIO	Thickness (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE(%)
1:2	No	72	0.79	3.66	0.35	1.0
1:2	5%	75	0.78	4.73	0.50	1.8
1:1	No	70	0.79	5.76	0.35	1.6
1:1	5%	74	0.79	6.80	0.51	2.7

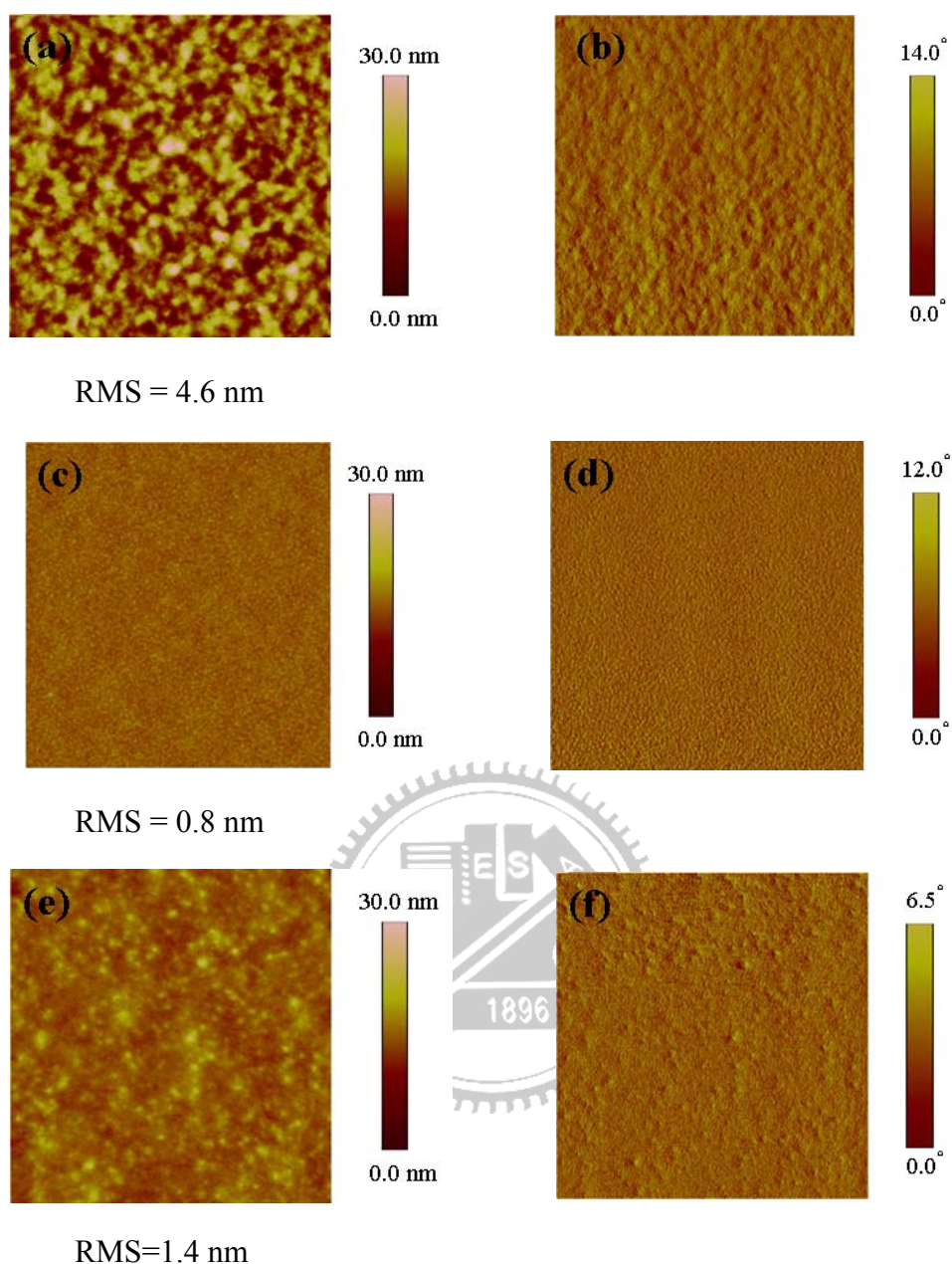


圖 3-28：以o-DCB為溶劑，在不同條件下製備的薄膜之AFM圖，左邊三圖為 height image，右邊三圖為對應的 phase image。 (a) 與 (b) PCPDTTPD:PC₇₁BM = 1:1 (w/w), without additive； (c) 與 (d) PCPDTTPD:PC₇₁BM = 1:1 (w/w), with 5 %DIO； (e) 與 (f) PCPDTTPD:PC₇₁BM = 1:2 (w/w), with 5 %DIO。

第四章 結論

1. 我們成功利用 thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD) 為施體與一系列之受體—bi(alkyl)thiophene(BT)、cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene (CPDT)、dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole (DTS)，以 Stille coupling 聚合法合成出一系列施體—受體 (Donor—Acceptor) 型共聚高分子。
2. PBTPD 此系列高分子，皆具有結晶性、低 HOMO 能階(高 V_{OC})、高熱穩定性等特性。
3. PBTPD 此系列高分子，隨著烷基鏈之縮短，其主動層之表面形貌粗糙度與相分離程度有下降之趨勢。
4. 將 PBTPD 系列高分子與 PCBM 以 1:1.5 (wt/wt) 之比例混合製成高分子太陽能電池，皆具不錯之光伏性質，其中 PBTPD1 之能量轉換效率(PCE) 達 4.7%。
5. PDTSPD 與 PCPDTPD 此兩高分子，皆具有低光學能隙、高熱穩定性等特性。
6. 加入微量添加劑(1,8-diiodooctane)於 PDTSPD 與 PC₇₁BM 混摻液及 PCPDTPD 與 PC₇₁BM 混摻液，可有效使主動層表面形貌更加平整，增加異質界面。
7. 將 PDTSPD 與 PC₇₁BM 以 1: 2 (wt/wt) 之比例混合製成高分子太陽能電池，其能量轉換效率為 1.0 %，再加入微量添加劑後，其效率提升至 2.9%；

將 PCPDTTPD 與 PC₇₁BM 以 1: 1 (wt/wt) 之比例混合製成高分子太陽能池，其能量轉換效率為 1.6 %，再加入微量添加劑後，其效率提升至 2.7%。



參考文獻

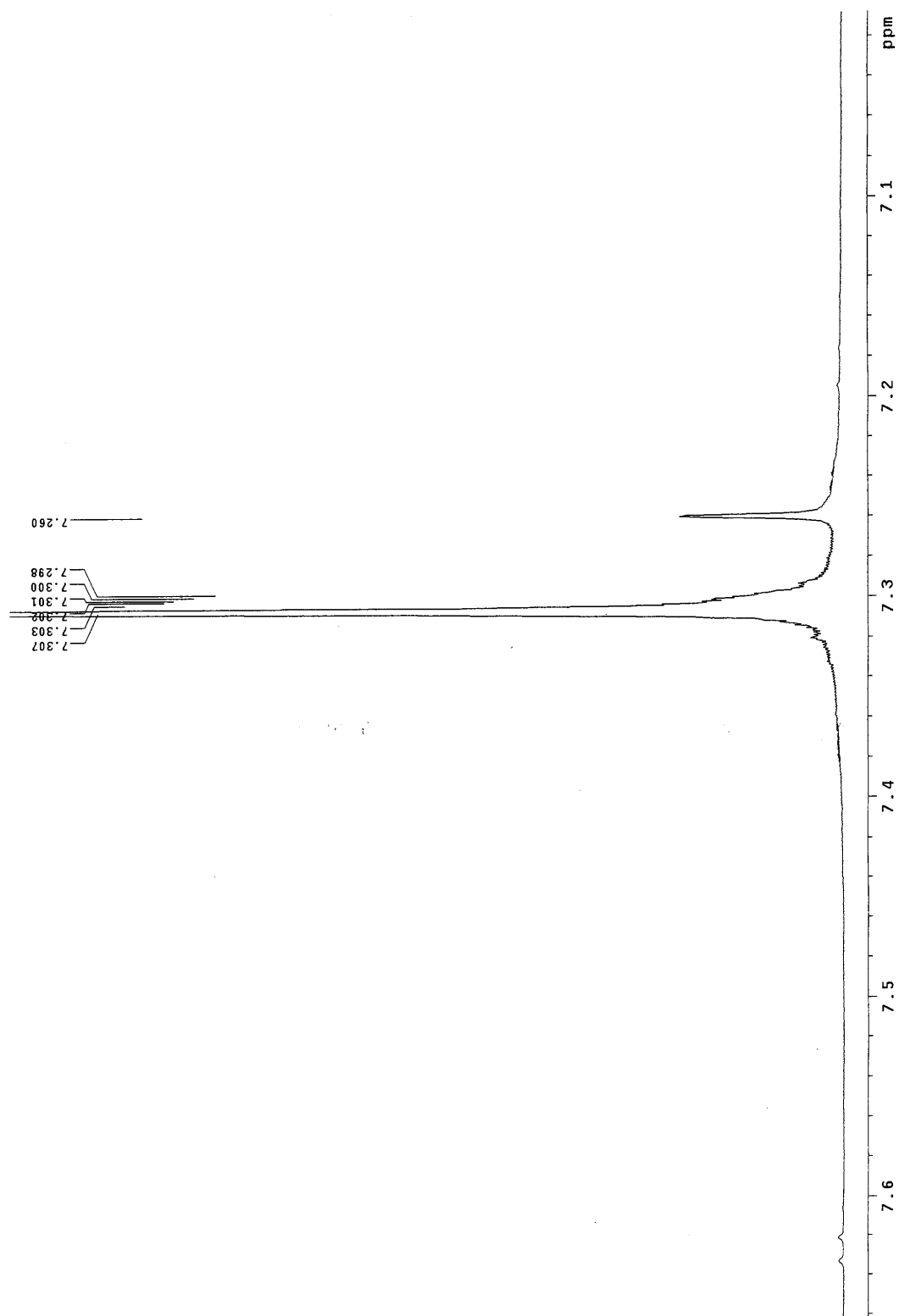
- [1] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- [2] T. T. Tsuzuki, J. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, 61, 1.
- [3] J. M. Nunzi, *C. R. Physique.* **2002**, 3, 523.
- [4] J. Hoppe, *Ph.D. Thesis, Linz*, **2004**.
- [5] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, 19, 1924.
- [6] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Func. Mater.* **2001**, 11, 374.
- [7] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scotta, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 1583.
- [8] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang, *Adv. Func. Mater.* **2001**, 11, 420.
- [9] K. J. van Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis, K. P. H. Kivits, L. J. van IJzendoorn, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 665.
- [10] (a) G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1636.
- (b) V. D. Mihailescu, H. Xie, B. Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, L. J. A. Koster, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 012107.
- (c) V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 063505.
- (d) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [11] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [12] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357.
- [13] (a) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.* **1979**, 635.
- (b) A. F. Diaz, J. C. Lacroix, *New J. Chem.* **1988**, 12, 171.
- [14] (a) A. F. Diaz, *Chem. Scr.* **1981**, 17, 142.
- (b) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- [15] P. M. Grant, I. P. Batra, *Solid State Commun.* **1979**, 29, 225.
- [16] (a) F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3382.
- (b) N. Colaneri, M. Kobayashi, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* **1986**, 14, 45.
- (c) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5717.
- [17] H. Pomerantz, B. C. Gill, L. O. Harding, J. J. Tseng, W. J. Pomerantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1672.
- [18] (a) H. Wynberg, D. J. Zwaneneburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 761.
- (b) S. Y. Hong, D. S. Marynick, *Macromolecules.* **1992**, 25, 4652.
- [19] J. March, *Advanced Organic Chemistry; Wiley: New york*, **1985**.
- [20] K. Tajima, Y. Suzuki, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 8507.
- [21] (a) R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv Mater.* **1999**, 3, 250.
- (b) R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules.* **2001**, 34, 4324.
- [22] Y. K. Kim, , S. Cook S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.S. Ha, M. Ree, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 197.
- [23] K. Sivula, C. K. Luscombe, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13988.

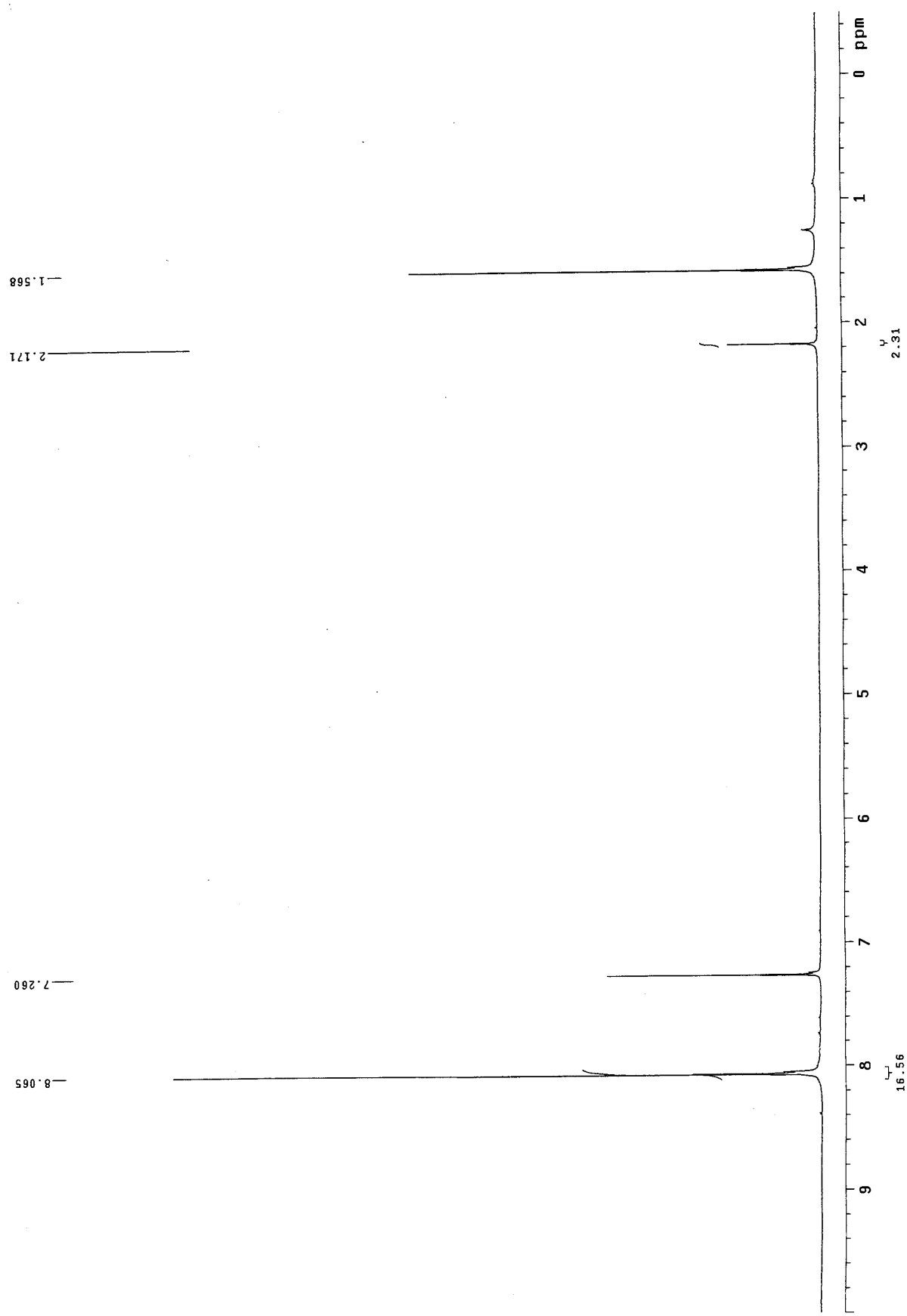
- [24] Y. T. Chang, S. L. Hsu, M. H. Su, K. H. Wei, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2093.
- [25] Y. T. Chang, S. L. Hsu, G. Y. Chen, M. H. Su, T. A. Singh, E. W. G. Diau, K. H. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2356.
- [26] F. Huang, K. S. Chen, H. L. Yip, S. K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, A. K. Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13886.
- [27] H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics.* **2009**, 3, 649.
- [28] (a) F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 667.
- (b) S. Admassie, O. Inganäs, W. Mammo, E. Perzon, M. R. Andersson, *Syn. Met.* **2006**, 156, 614.
- [29] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- [30] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. A. Moses, M. Leclerc, K. Lee, Alan J. Heeger, *Nat. Photonics.* **2009**, 3, 297.
- [31] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2884.
- [32] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. A. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nature Materials*, **2007**, 6, 497.
- [34] C. Piliego, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7595.
- [35] M. Zagórska, B. Krische, *Polymer*, **1990**, 31, 1379.
- [36] (a) Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5355.
- (b) M. Pomerantz, A. S. Amarasekara, *Synth. Met.* **2003**, 135–136, 257.
- (c) C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3381.

- [37] (a) Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5330.
- (b) Y. Zhang, S. K. Hau, H. L. Yip, Y. Sun, O. Acton, A. K.Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2696.
- [38] (a) J. Li, Fang. Qin, C. M. Li, Q. Bao, M. B. Chan-Park, W. Zhang, J. Qin, B. S. Ong, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2057.
- (b) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabiny, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328
- (c) I. Osaka, R. Zhang, G. Sauve, D. M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2521
- (d) R. Rieger, D. Beckmann, W. Pisula, W. Steffen, M. Kastler, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 83.
- [39] C. V. Hoven, X. D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan *Adv. Mater.* **2010**, 22, E63.
- [40] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3381.
- [41] D. W. H. Macdowell, J. Wisowaty, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1712.
- [42] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9624.
- [43] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5355.
- [44] X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5333.
- [45] K. Tamao, S. Kodama, S. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, A. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347.
- [46] H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8580.
- [47] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J.

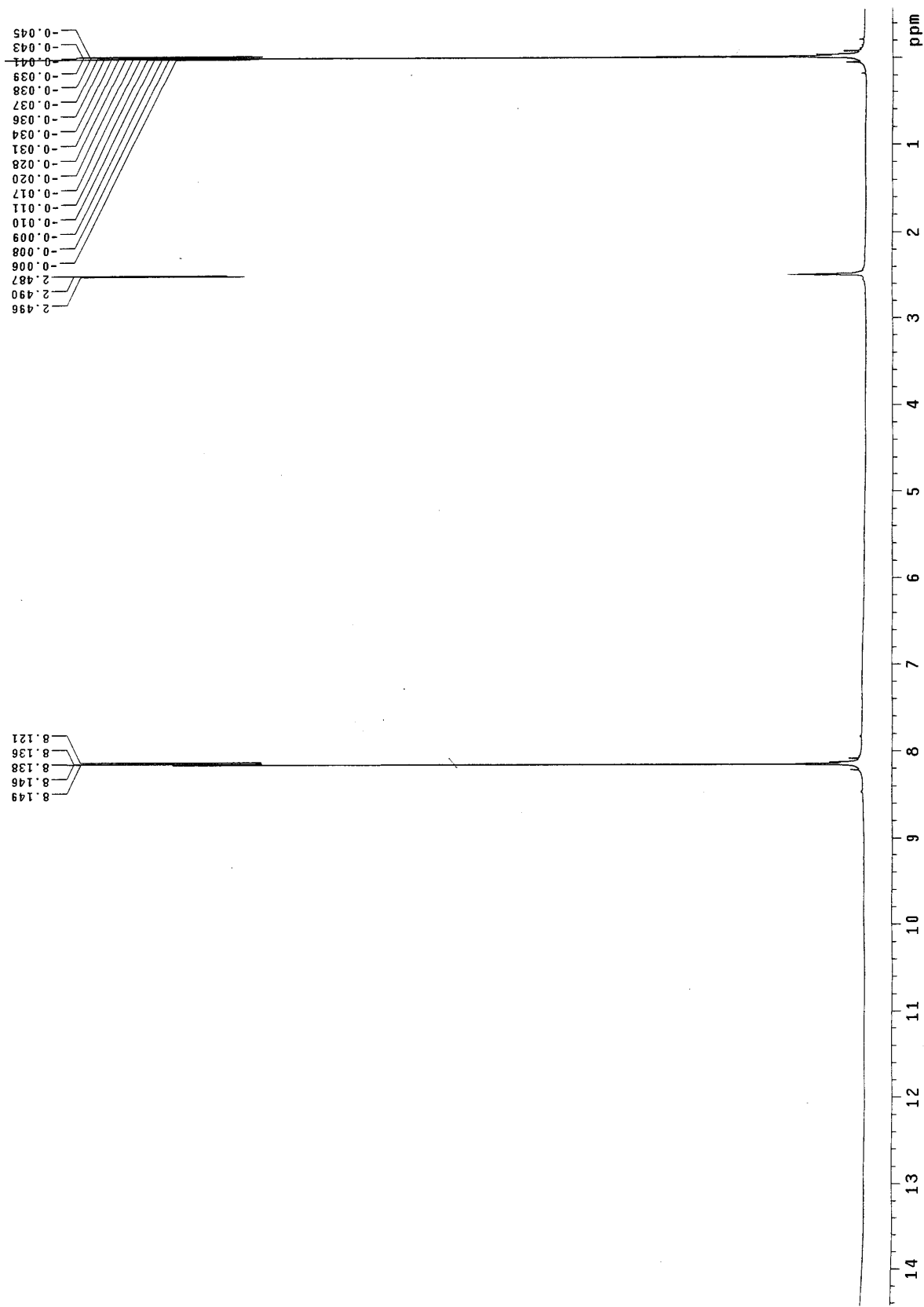
- Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679.
- [48] J. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16144.
- [49] C. H. Chen, C. H. Hsieh, M. Dubosc, Y. J. Cheng, C. S. Hsu, *Macromolecules* **2010**, 43, 697.
- [50] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Muhlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [51] B. P. Mundy, M. G. Eller, *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1988**, pp92-93.
- [52] L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1071.
- [53] Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B. J. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9015.
- [54] (a) W. Ma, C. Yong, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- (b) A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18711.
- (c) T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1193.
- [55] (a) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16144
- (b) P.-T. Wu, F. S. Kim, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2008**, 41, 7021
- [56] H.-Y. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1
- [57] C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, E63.
- [58] G. Lu, H. Usta, C. Risko, L. Wang, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7670.
- [59] (a) Kishner, N.J. *Russ. Phys. Chem. Soc.* **1991**, 43, 582. (b) Wolff, L. *Annalen*, **1912**, 394, 86.



附圖 1.3,4-dibromothiophene 化合物 A2.的 ^1H NMR 光譜圖

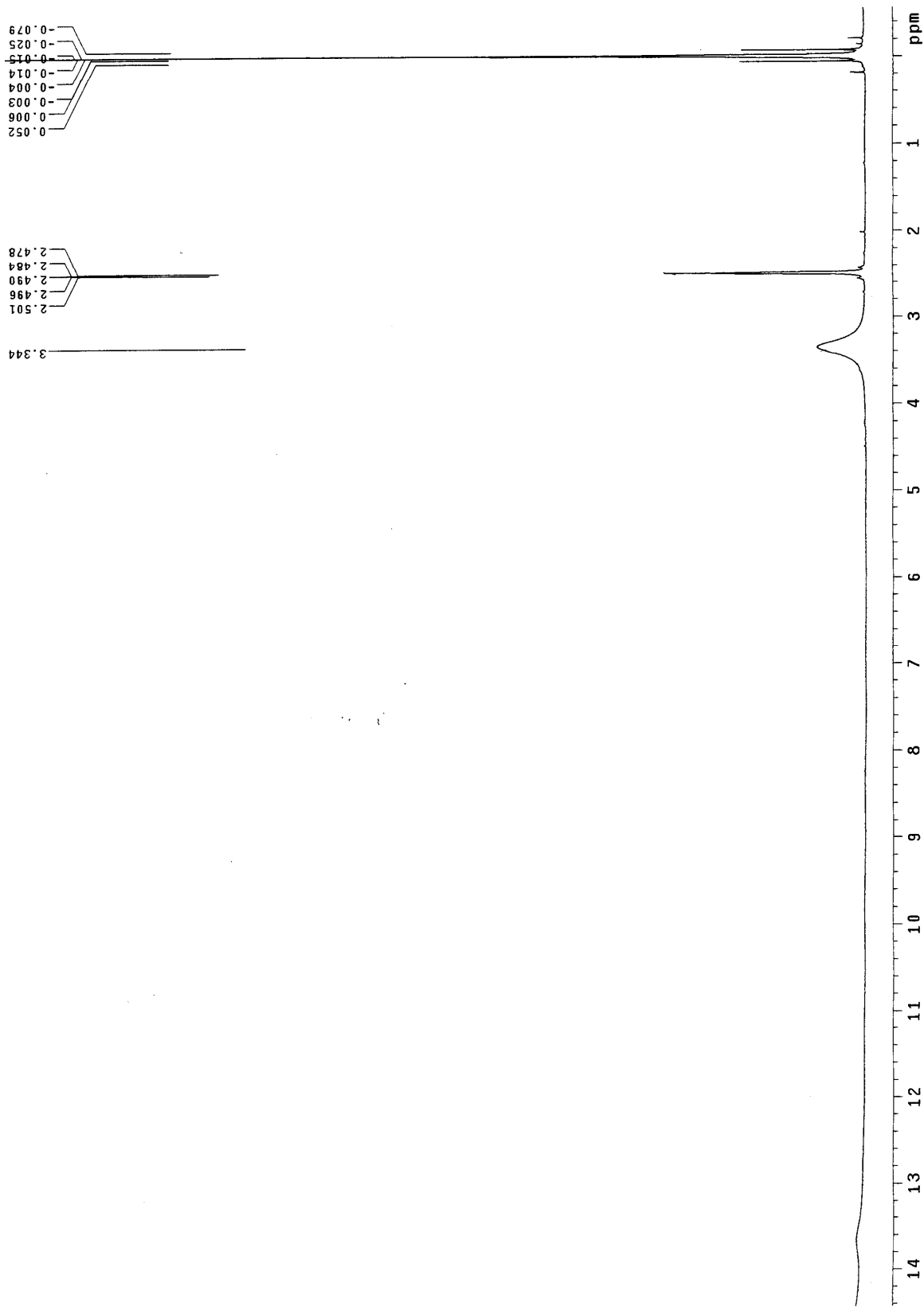


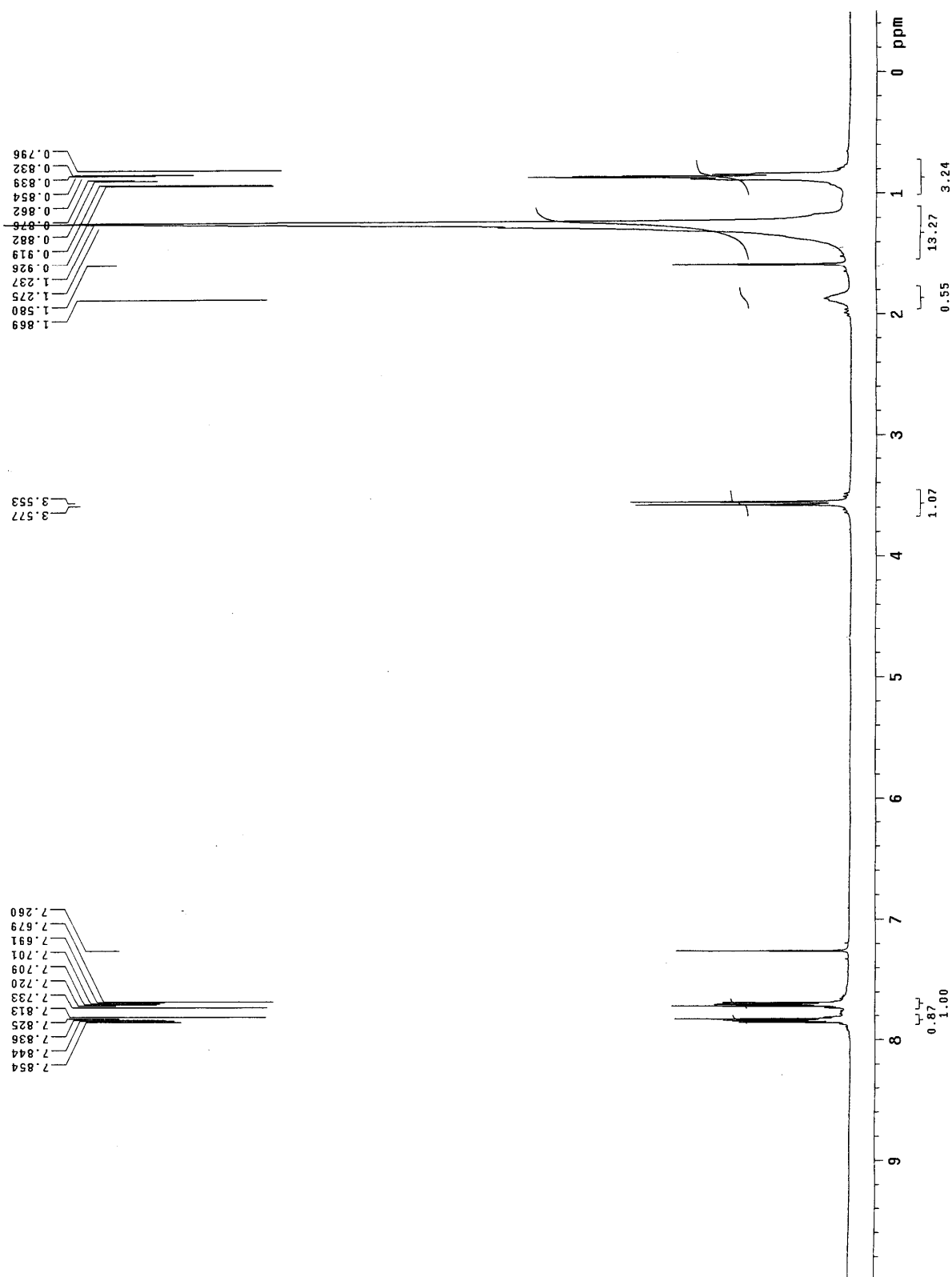
附圖 2.3,4-dicyanothiophene 化合物 A3.的 ^1H NMR 光譜圖



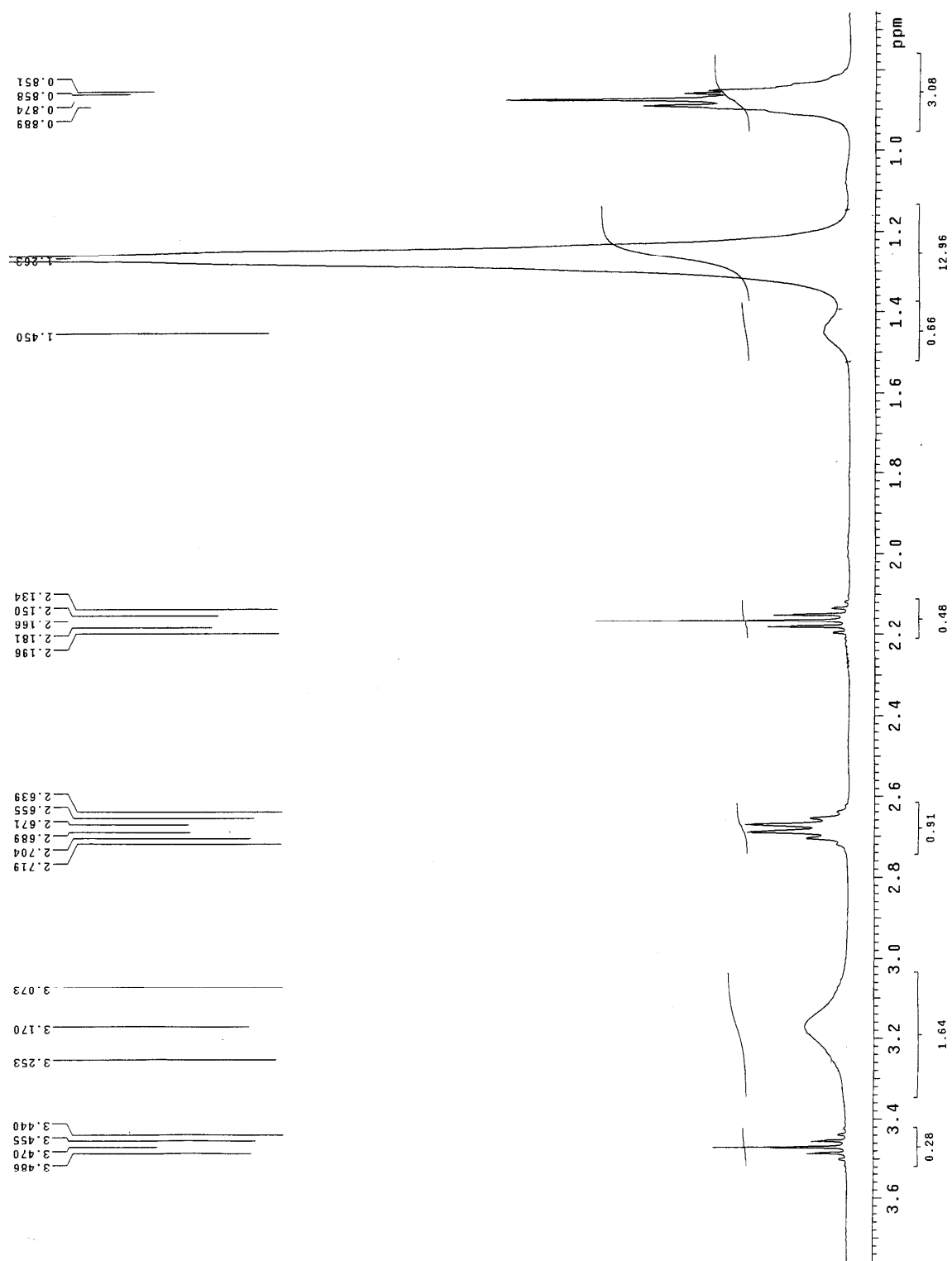
附圖 3. thiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A4. 的 ^1H NMR 光譜圖

附附圖 4. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid 化合物 A5.的 ^1H NMR 光譜圖

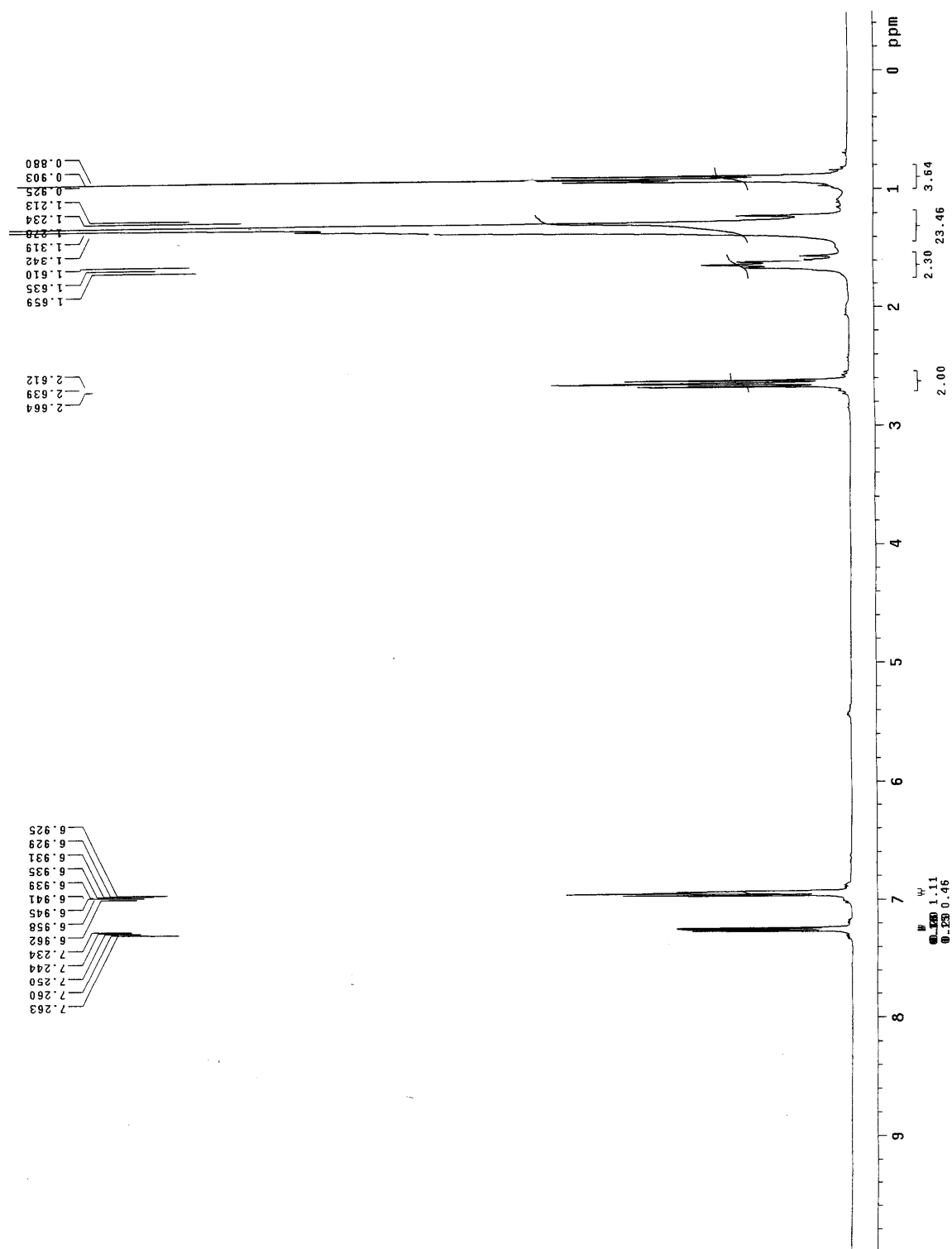




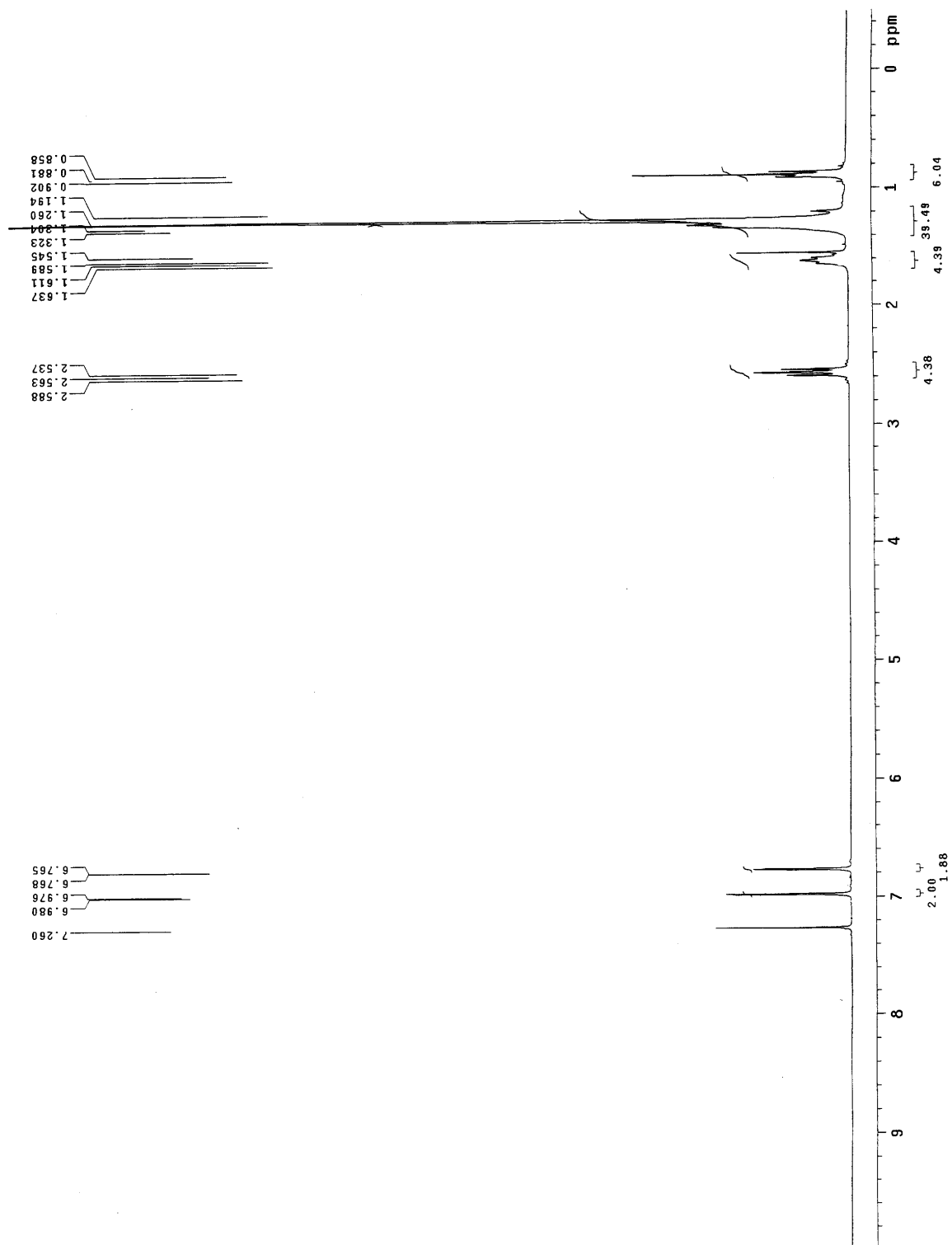
附圖 5. N-(2-hexyldecyl)phthalimide 化合物 A8 的 ^1H NMR 光譜圖



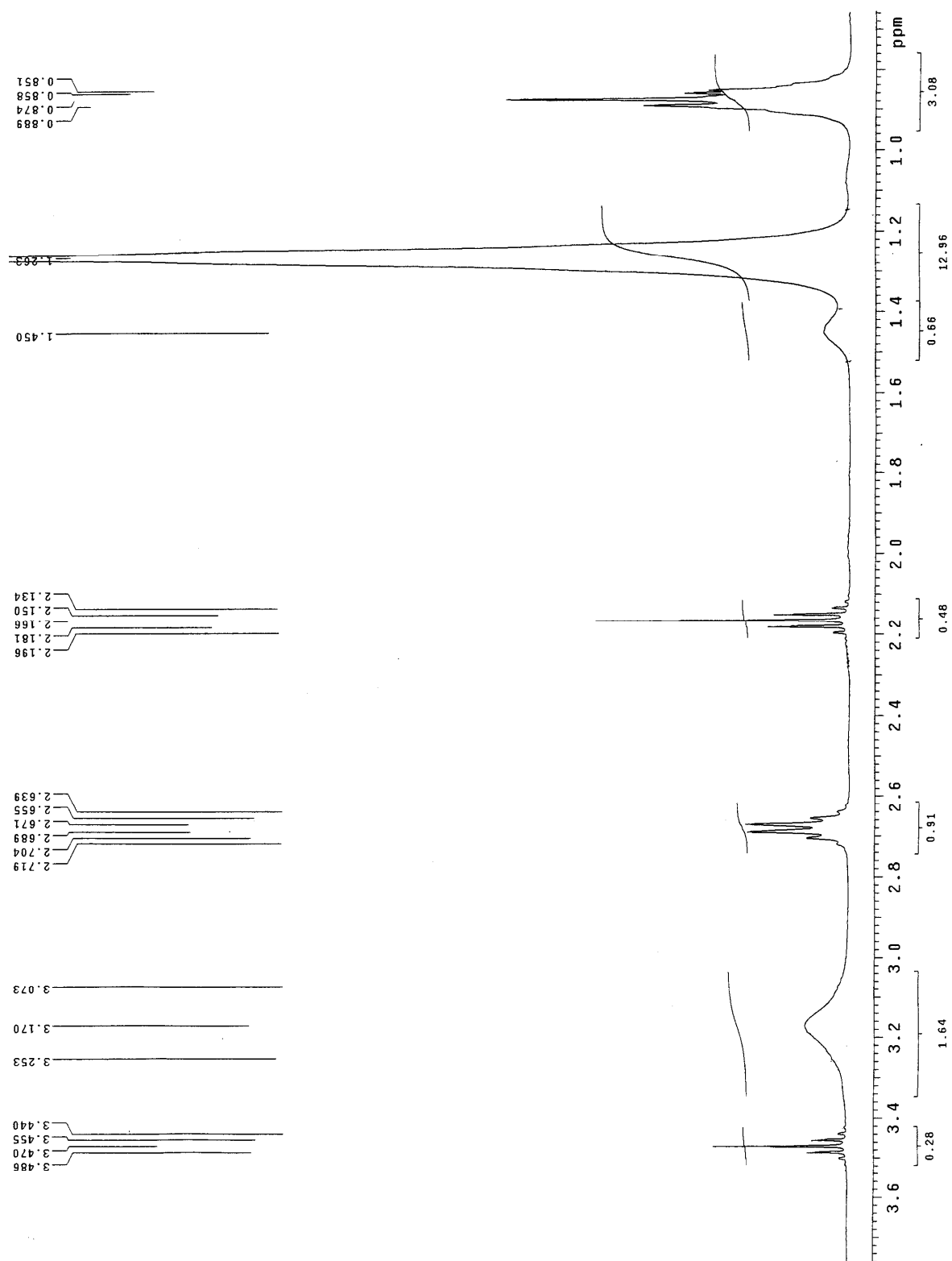
附圖 6. 2-hexyldecan-1-amine 化合物 A9.的 ^1H NMR 光譜圖



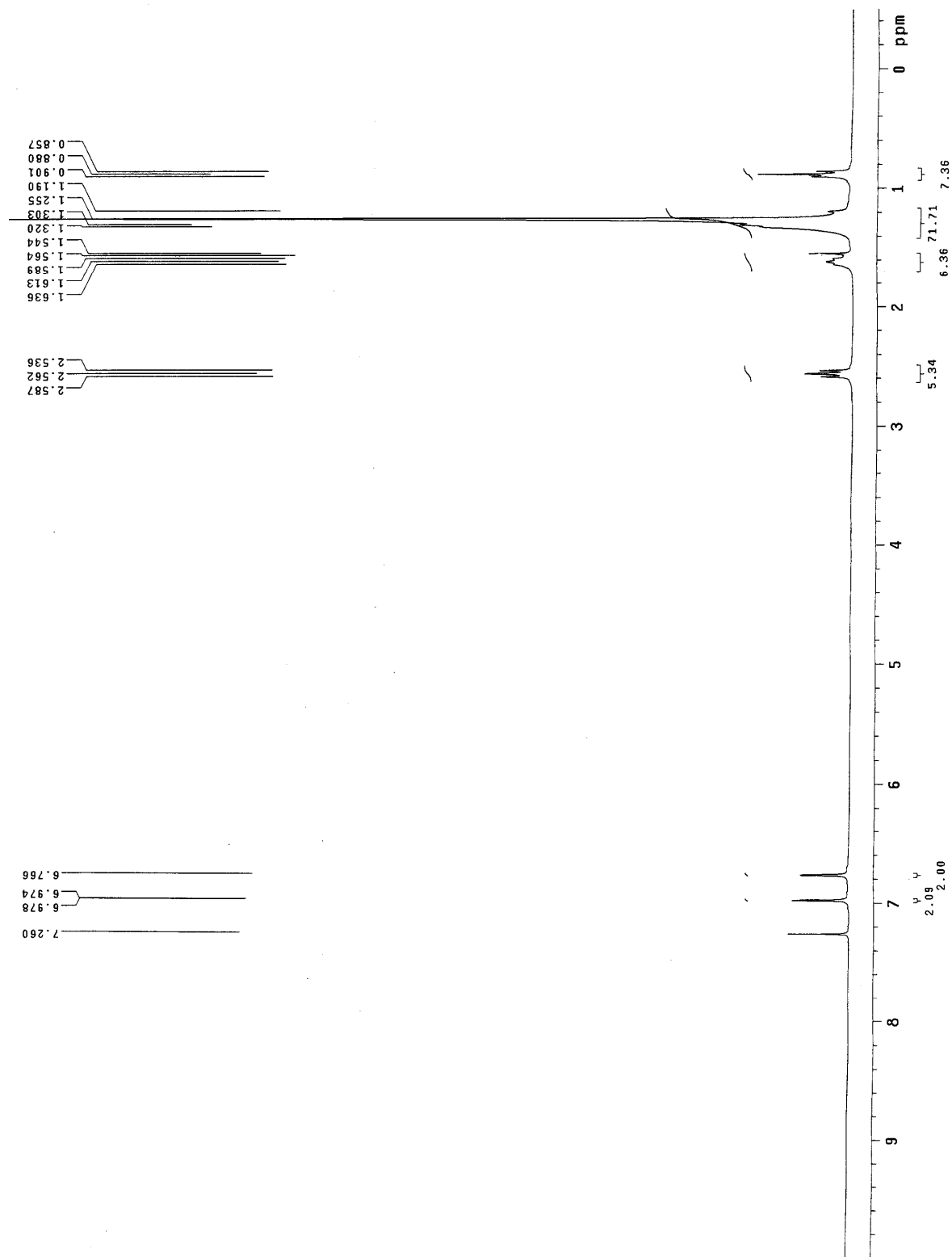
附圖 7. 3-dodecylthiophene 化合物 A10.的 ^1H NMR 光譜圖



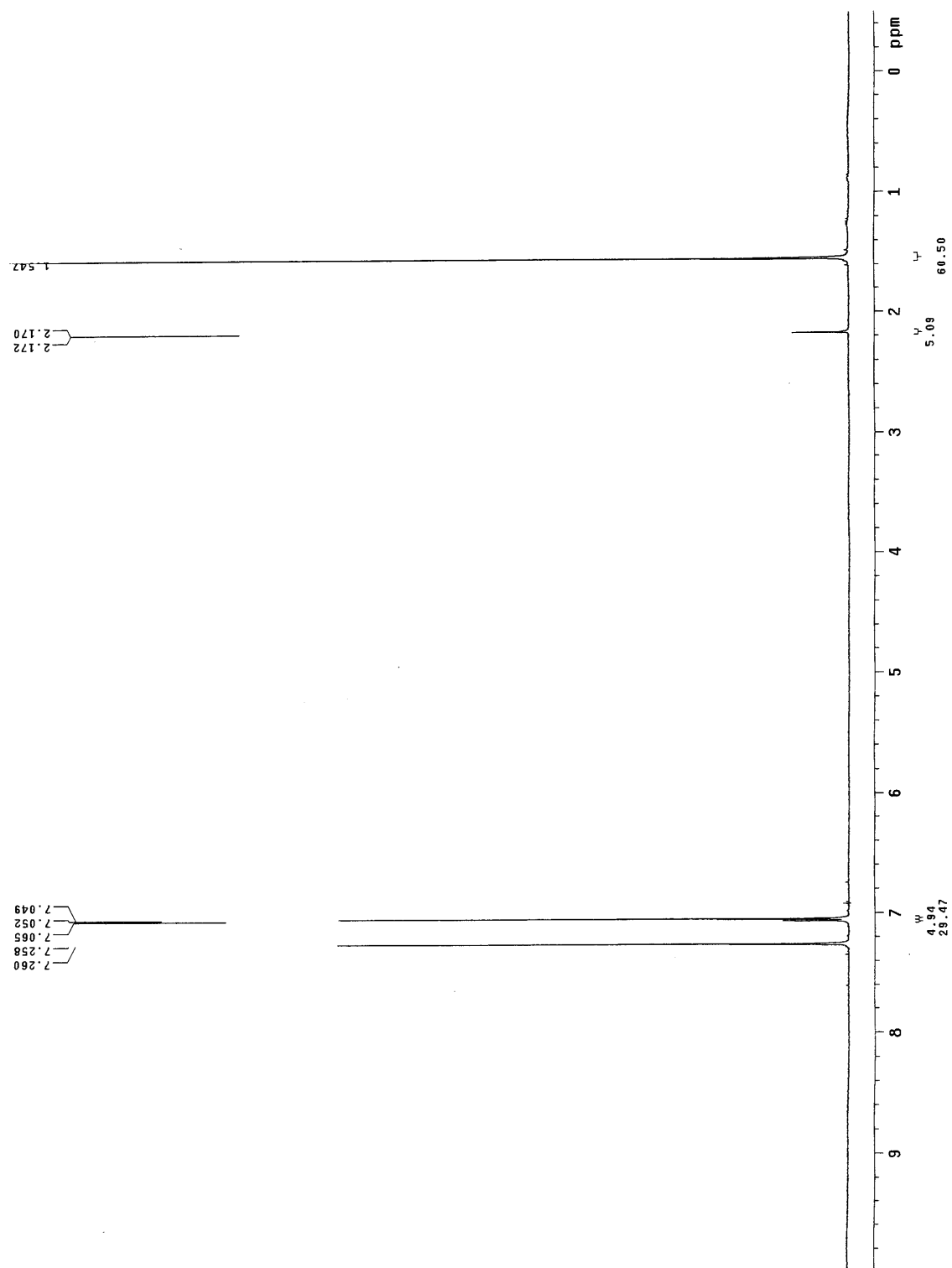
附圖 8. 4, 4'-didodecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A11.的 ^1H NMR 光譜圖



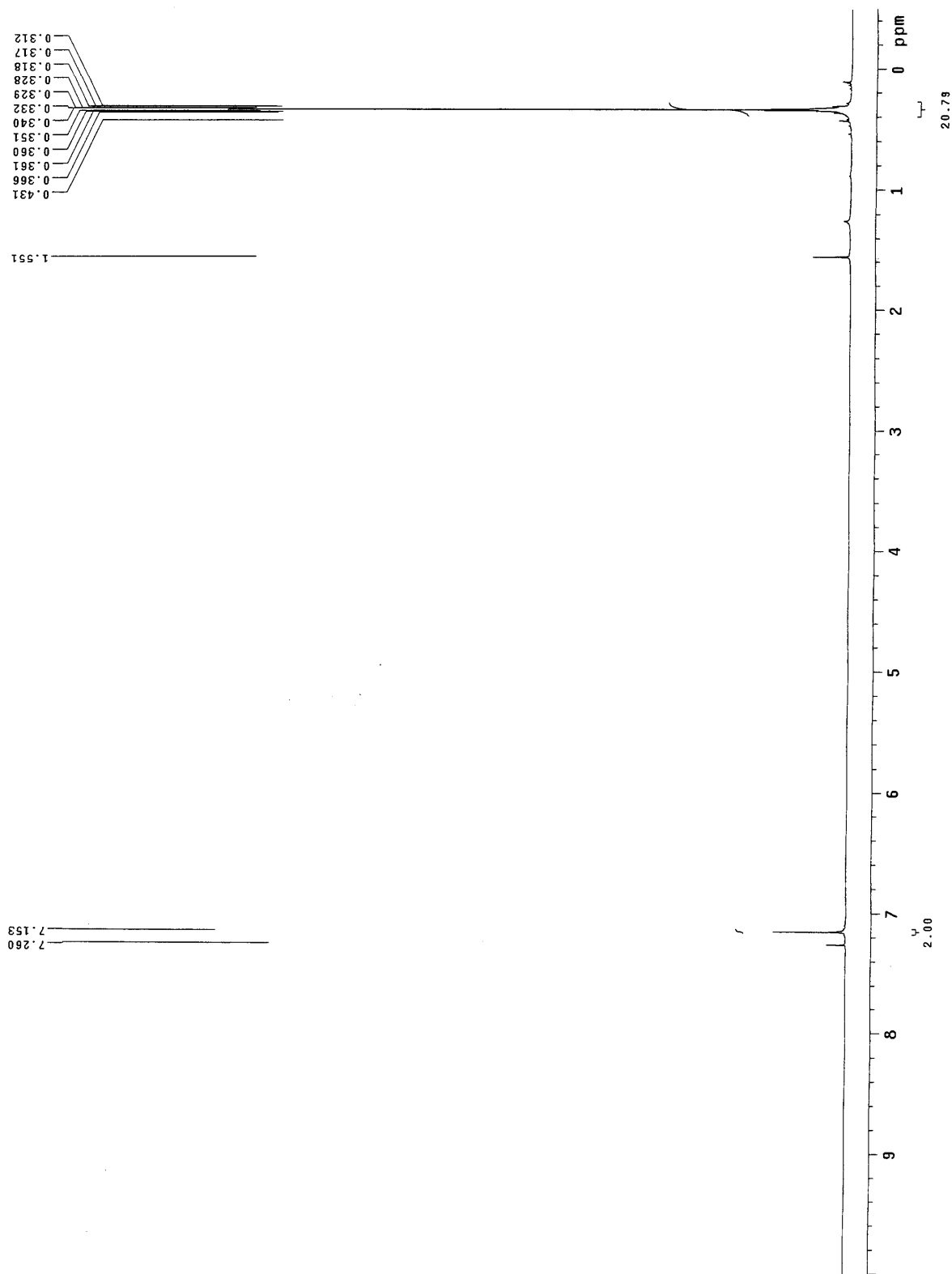
附圖 9.3-hexadecylthiophene 的 ^1H NMR 光譜圖



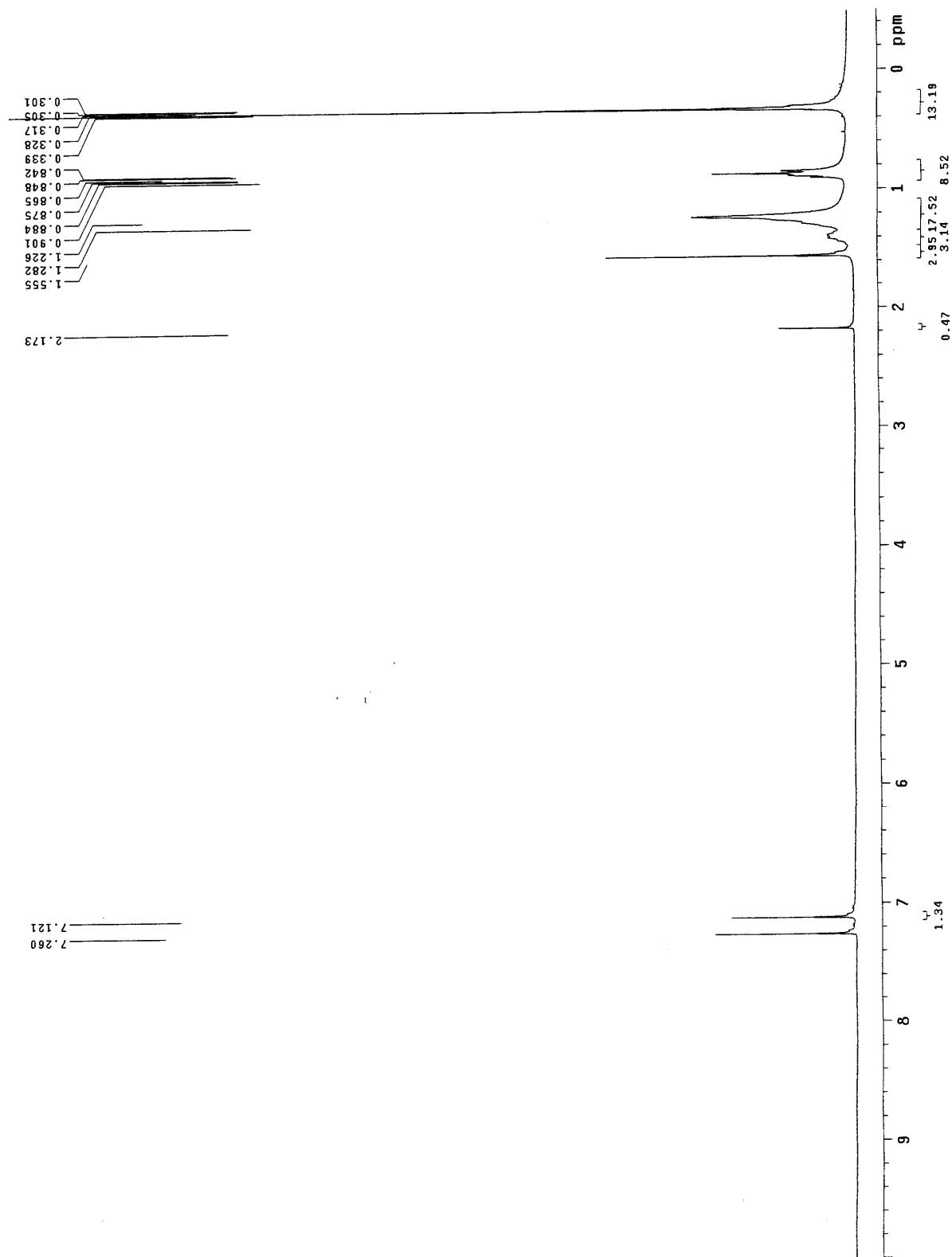
附圖 10.4, 4'-dihexadecyl-2,2'-bithiophene 化合物 A13.的 ^1H NMR 光譜圖



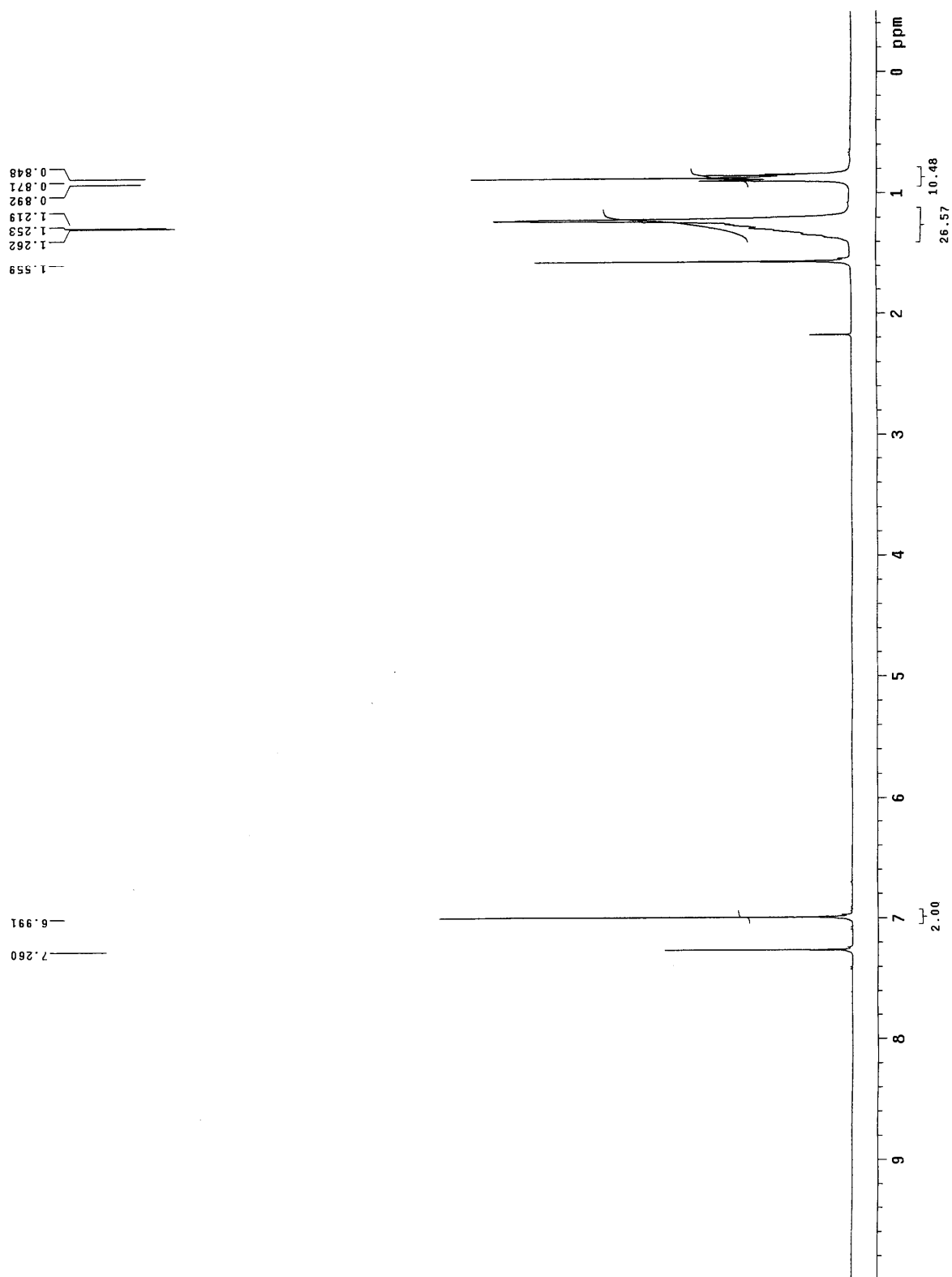
附圖 11. 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bithiophene 化合物 A14.的 ¹H NMR 光譜圖



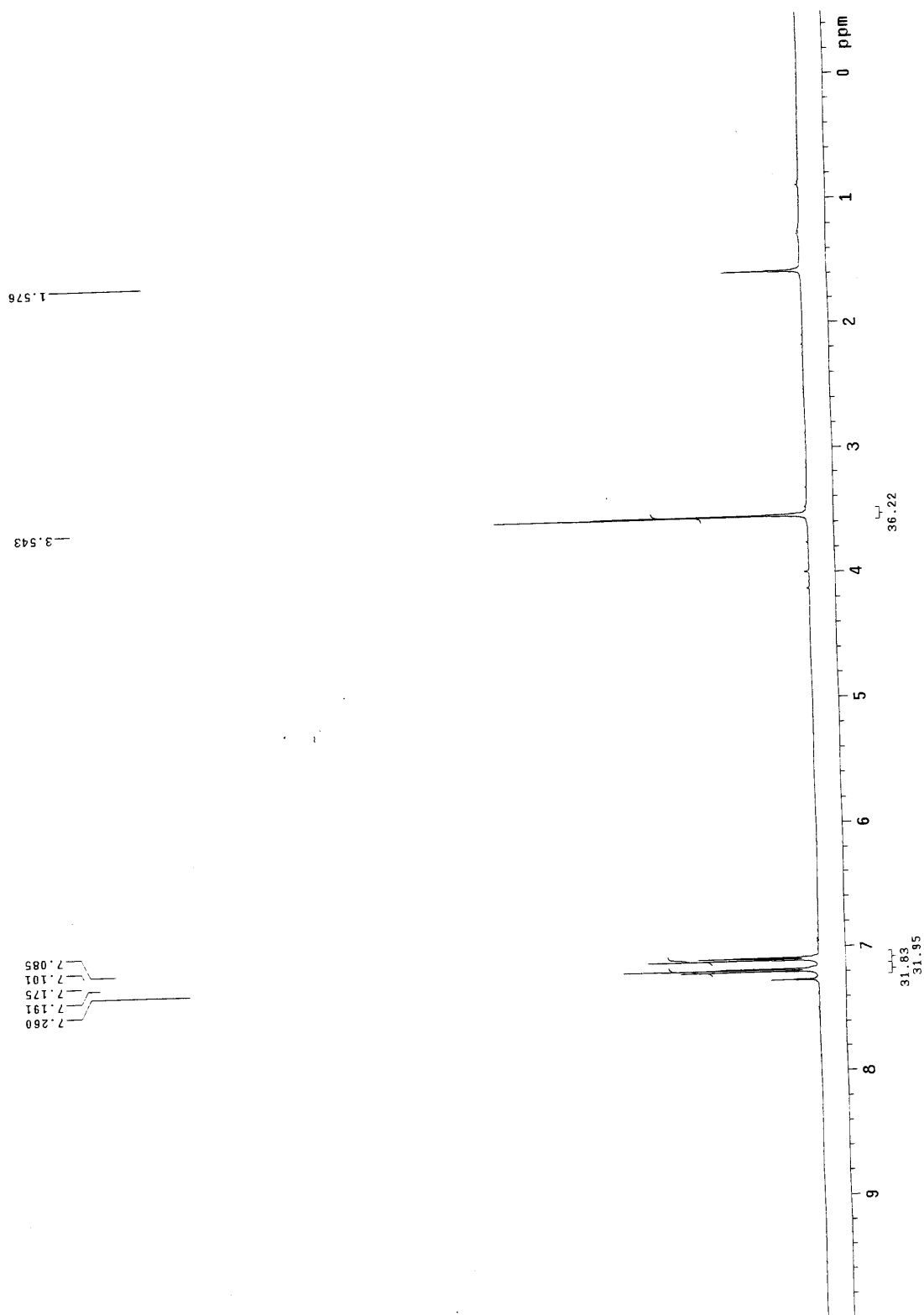
附圖 12.3,3'-dibromo-5,5'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bithiophene 化合物 A15 的 ¹H NMR 光譜圖



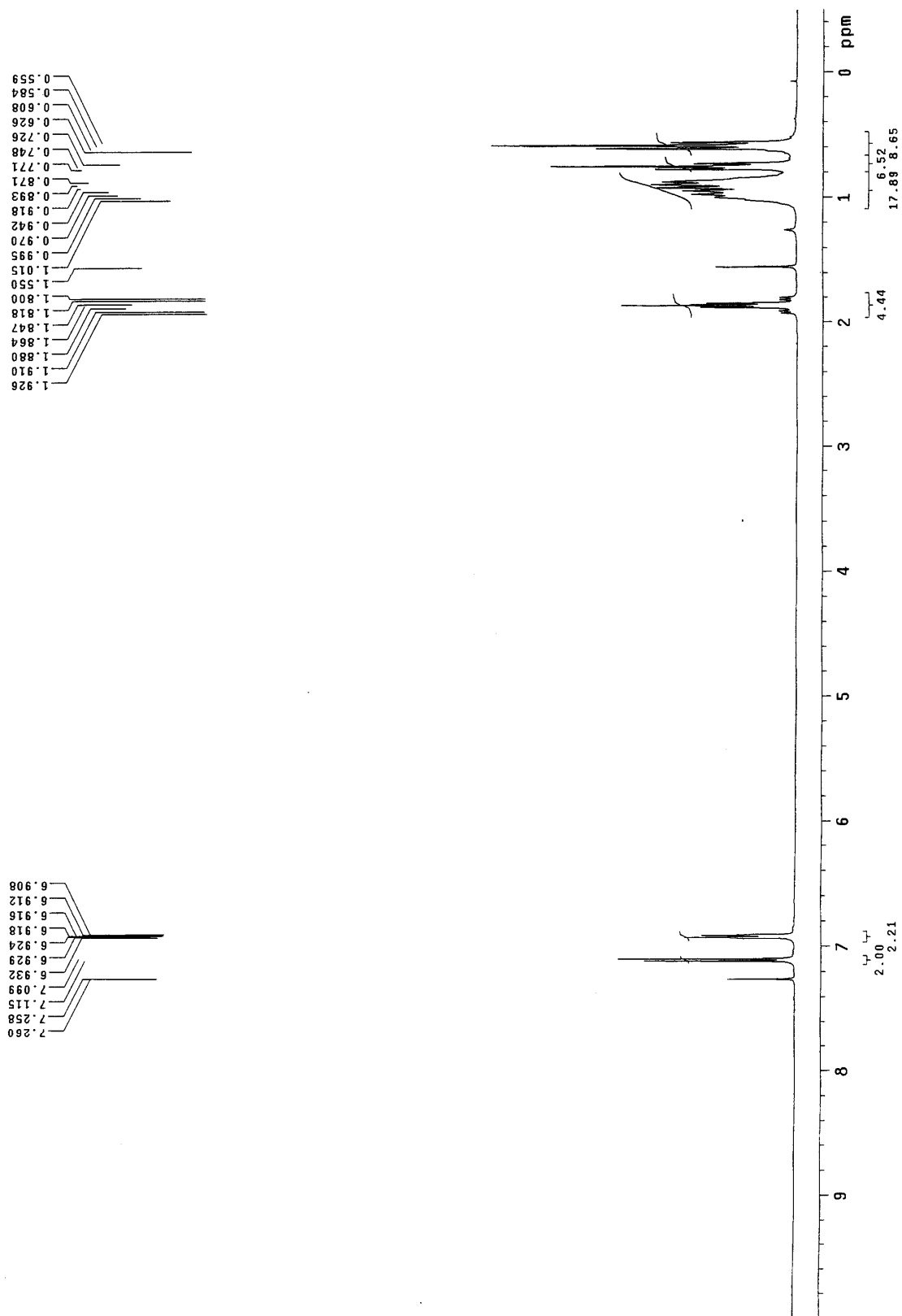
附圖 13. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-bis(trimethylsilyl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 化合物 A16. 的 ^1H NMR 光譜圖



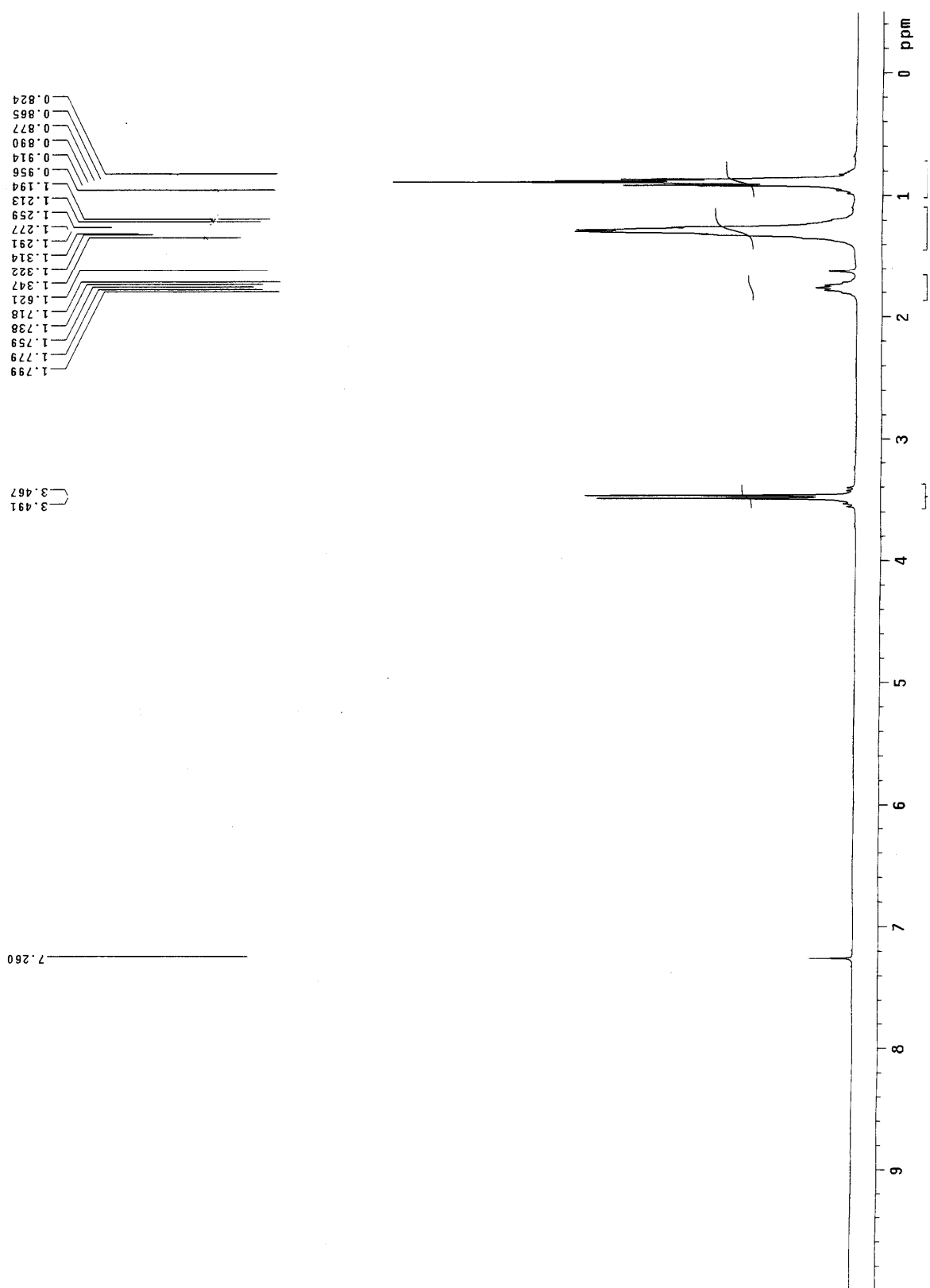
附圖 14. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 化合物 A17.的 ¹H NMR 光譜圖



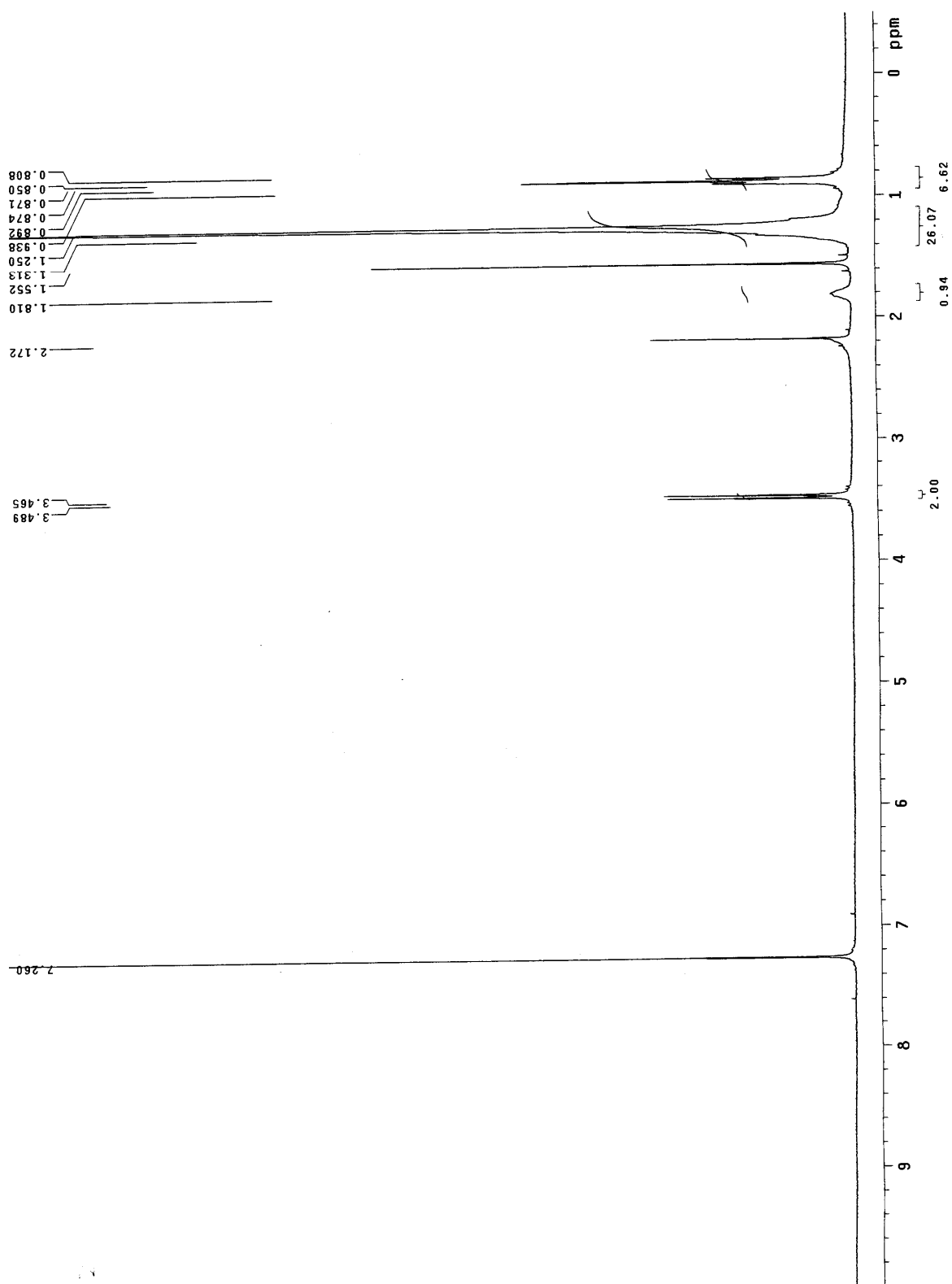
附圖 15.4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene 化合物 A19.的 ¹H NMR 光譜圖



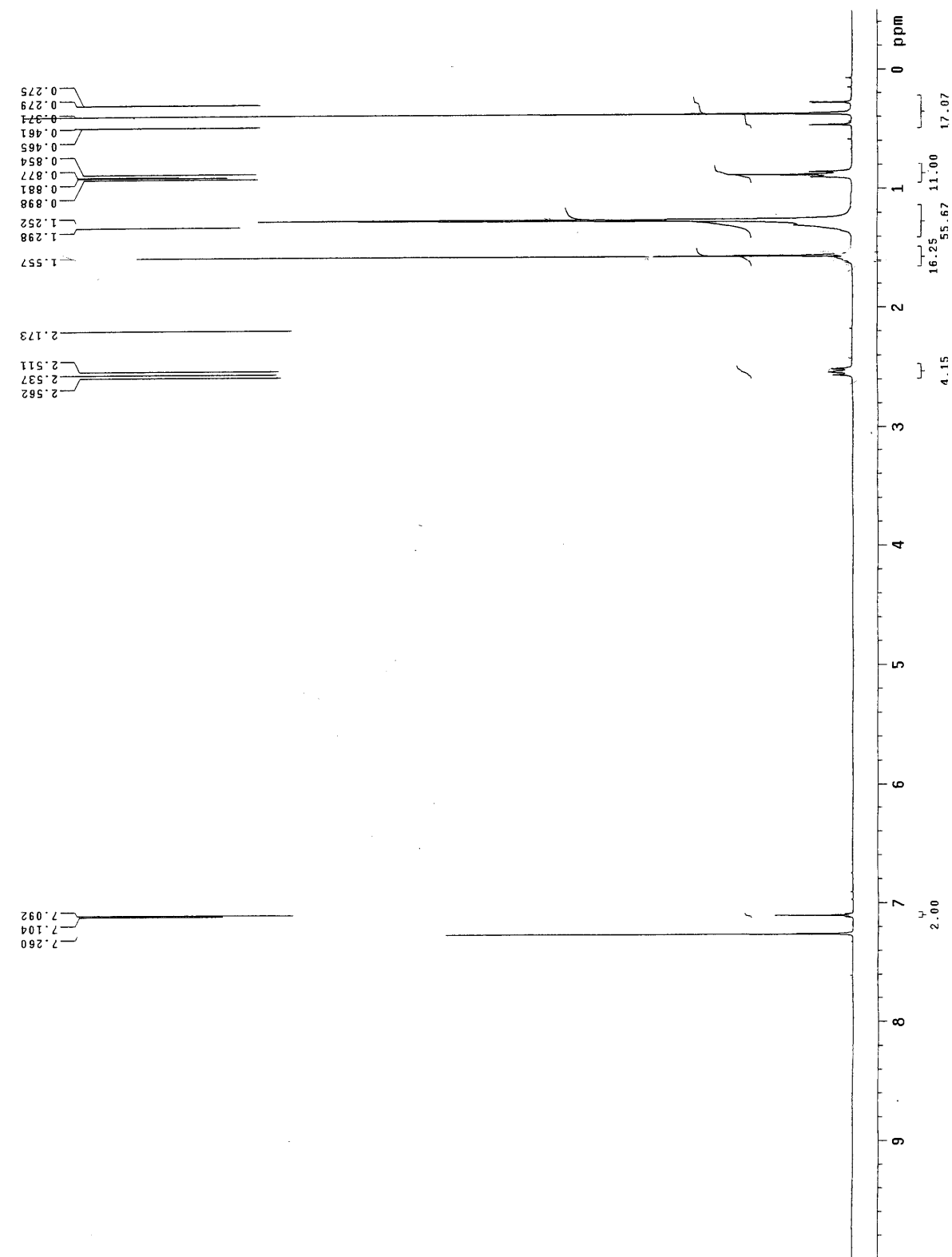
附圖 16. 4,4'-di(4-octylthiophenyl)-2,2'-bithiophene 化合物 A20 的 ¹H NMR 光譜圖



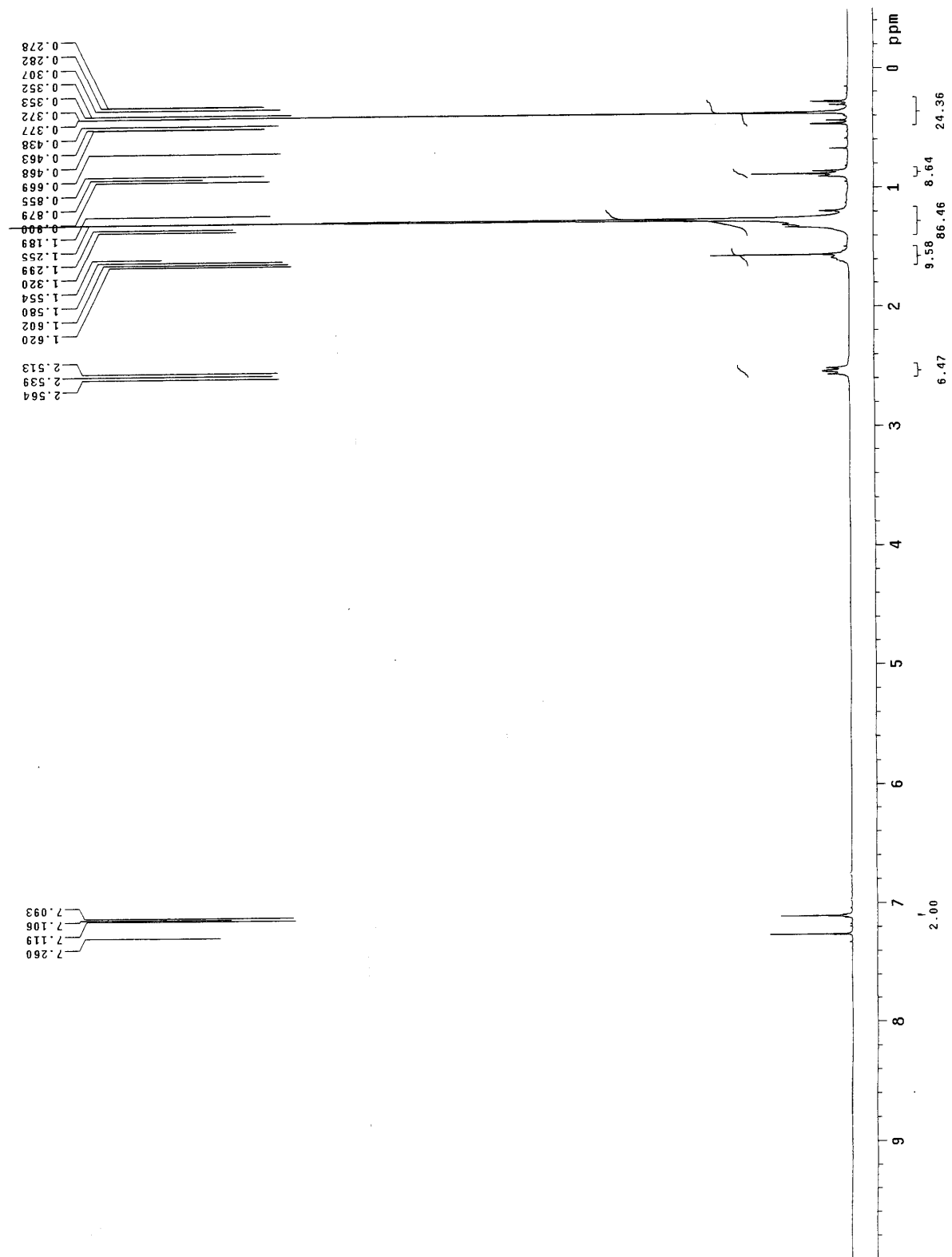
附圖 17. 1,3-二溴-5-(2-乙基己基)-5H-噻吩[3,4-c]吡咯-4,6-二酮單體 M1. 的 ^1H NMR



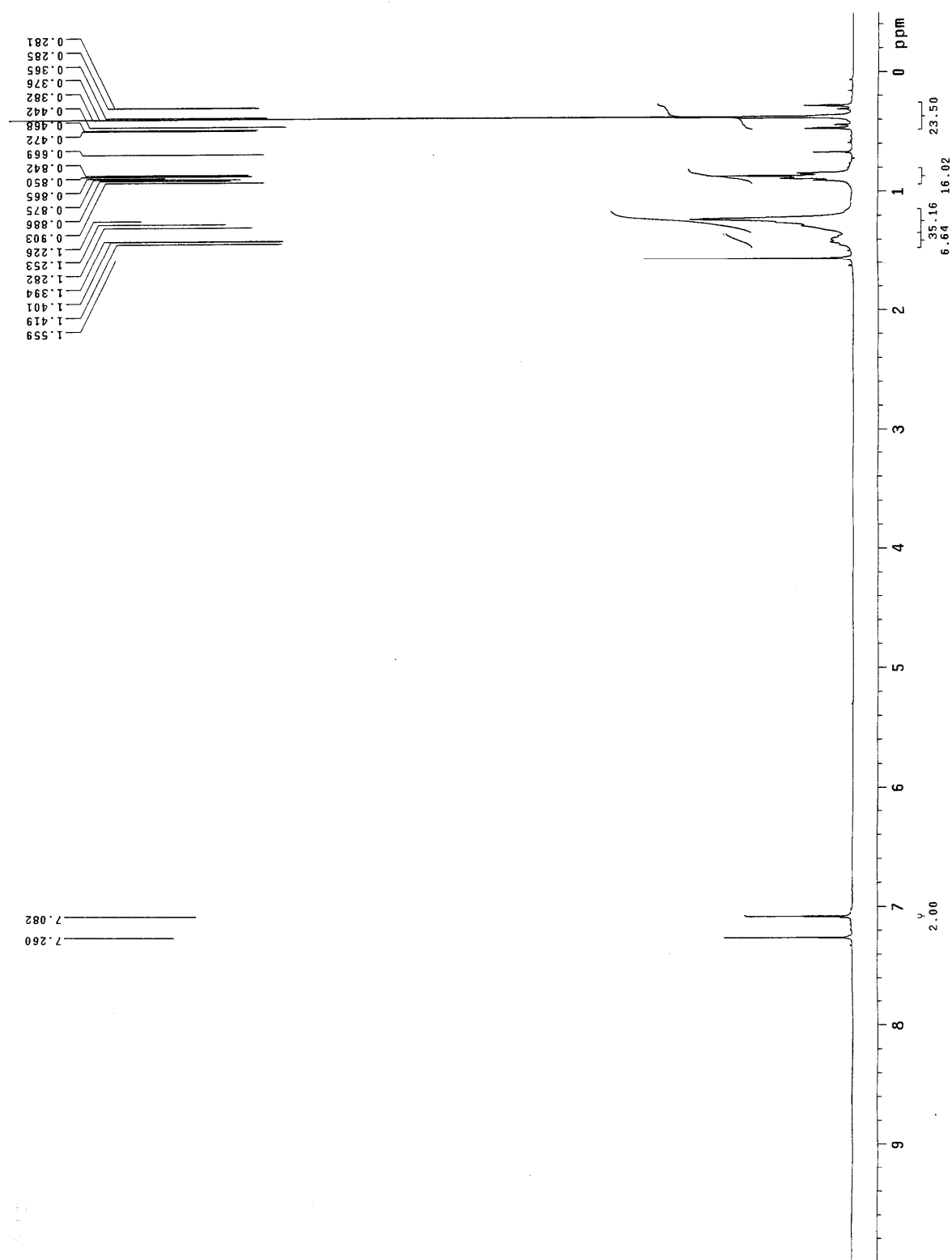
附圖 18. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體 M2. 的 ^1H NMR 光譜圖



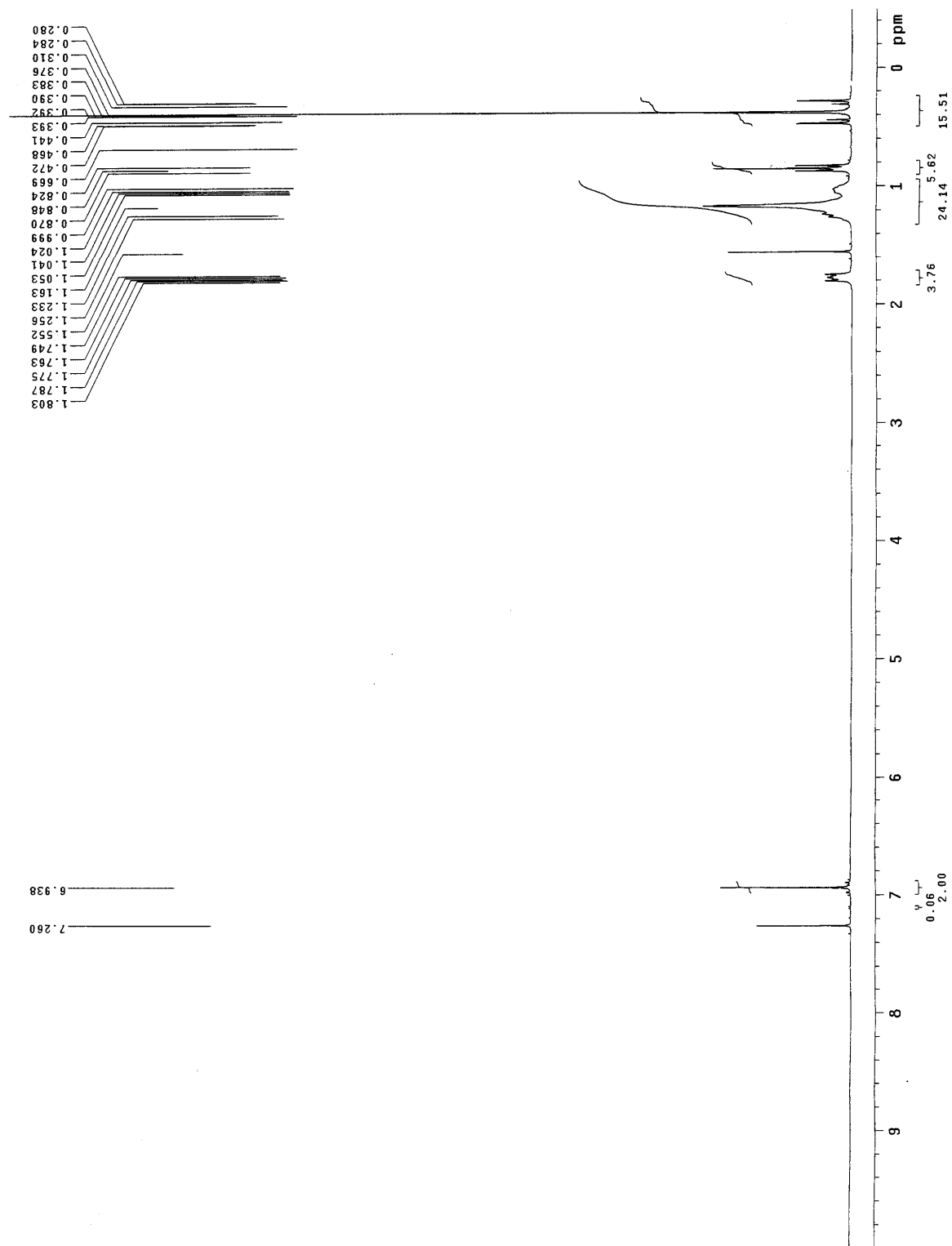
附圖 19. 4,4'-didoceyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M3 的 ^1H NMR 光譜圖



附圖 20. 4,4'-dihexadecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M4.的 ¹H NMR 光譜圖

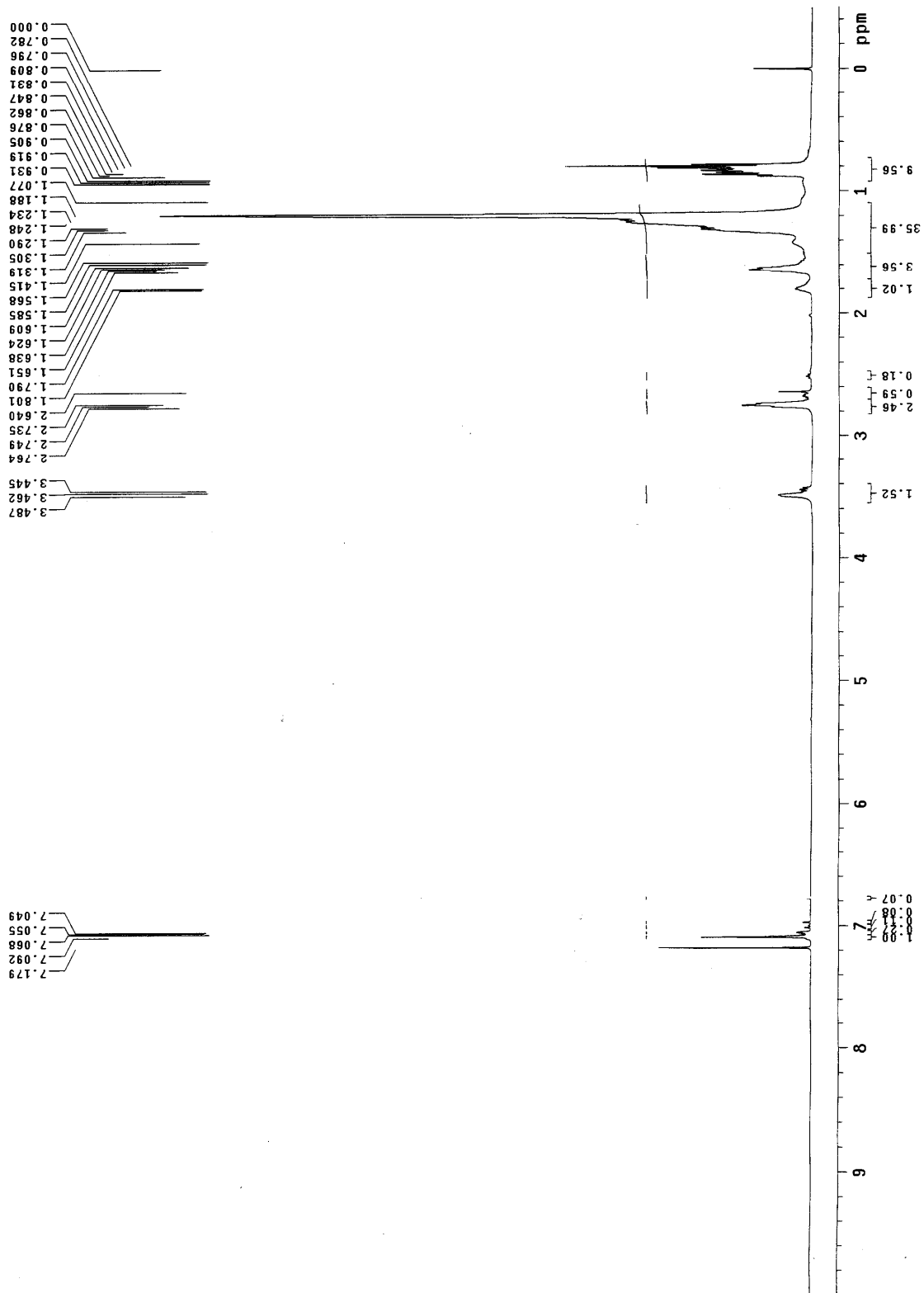


附圖 21. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 單體 M5.的 ¹H NMR 光譜圖



附圖 22. 2,2,6,6-bis(trimethylsilyl)-4,4-diethylhexyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']Dithiophene 單體 M6.的 ^1H NMR 光譜圖

100420VT50



附圖 23. 高分子 PBTPD1 的 ^1H NMR 光譜圖

附圖 24. 高分子 PBTPPD2 的 ^1H NMR 光譜圖

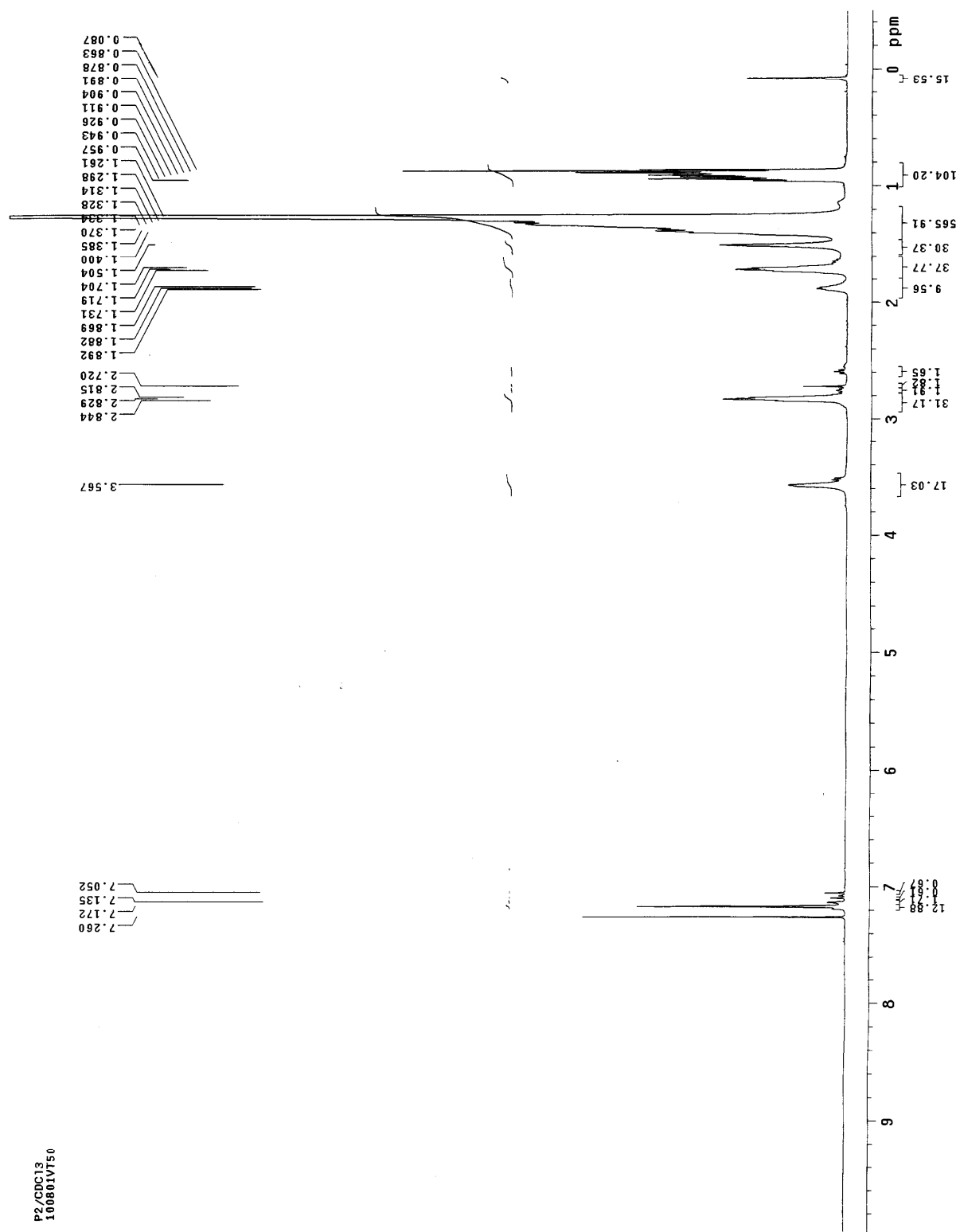
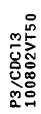
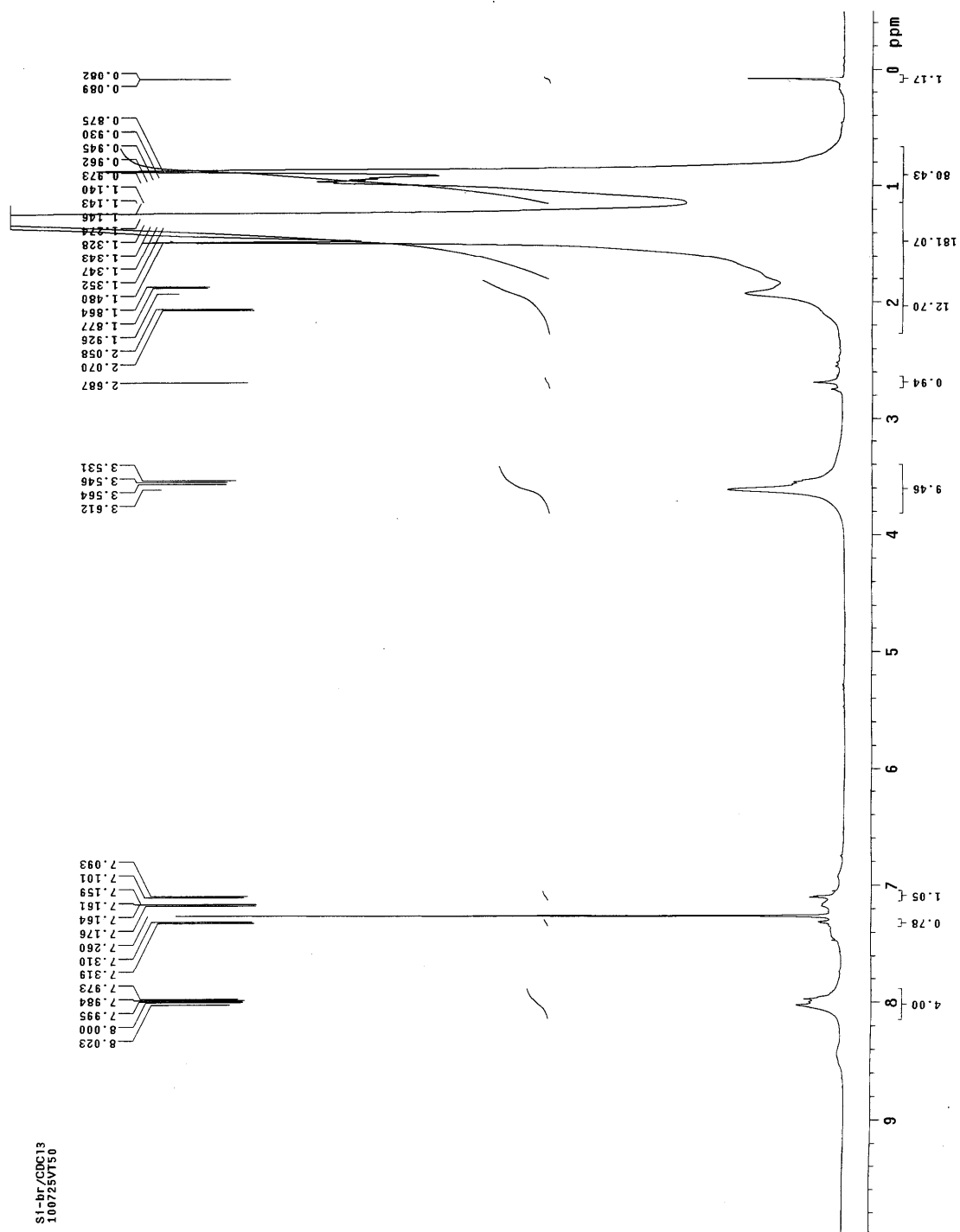


圖 25. 高分子 PBTPD3 的 ^1H NMR 光譜圖

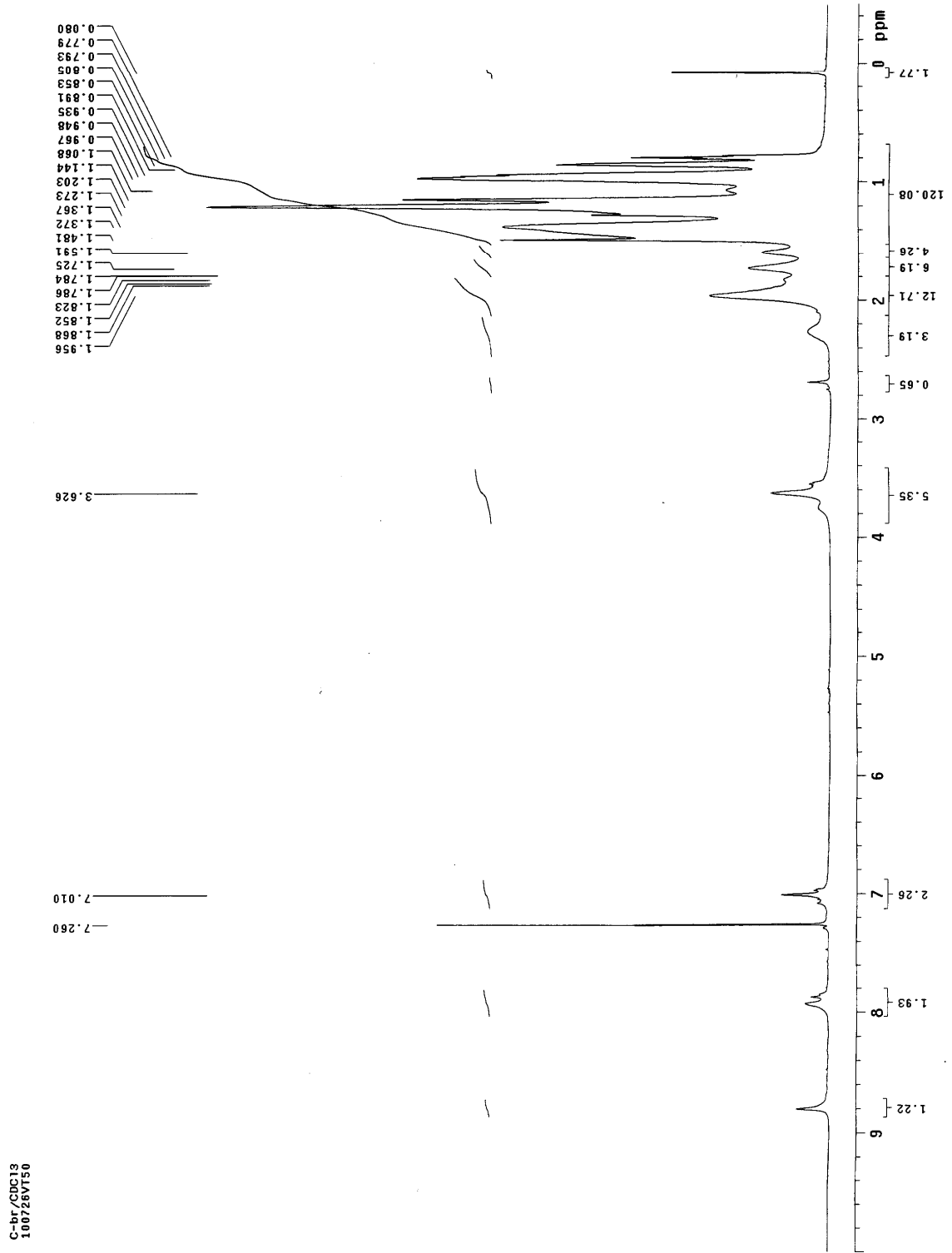


附圖 26. 高分子 PDTSTPD 的 ^1H NMR 光譜圖

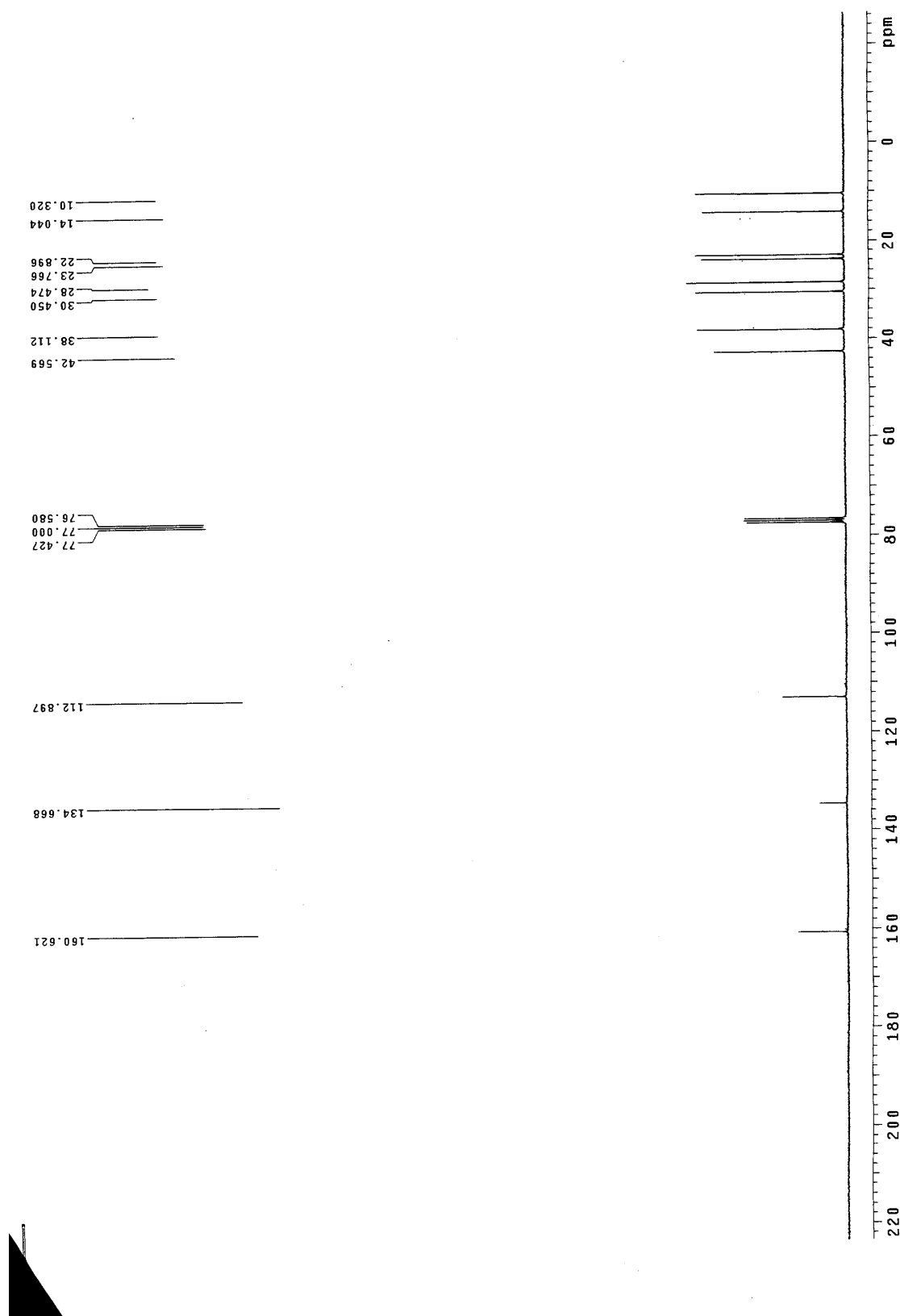


S1-br/CDC13
100725VT50

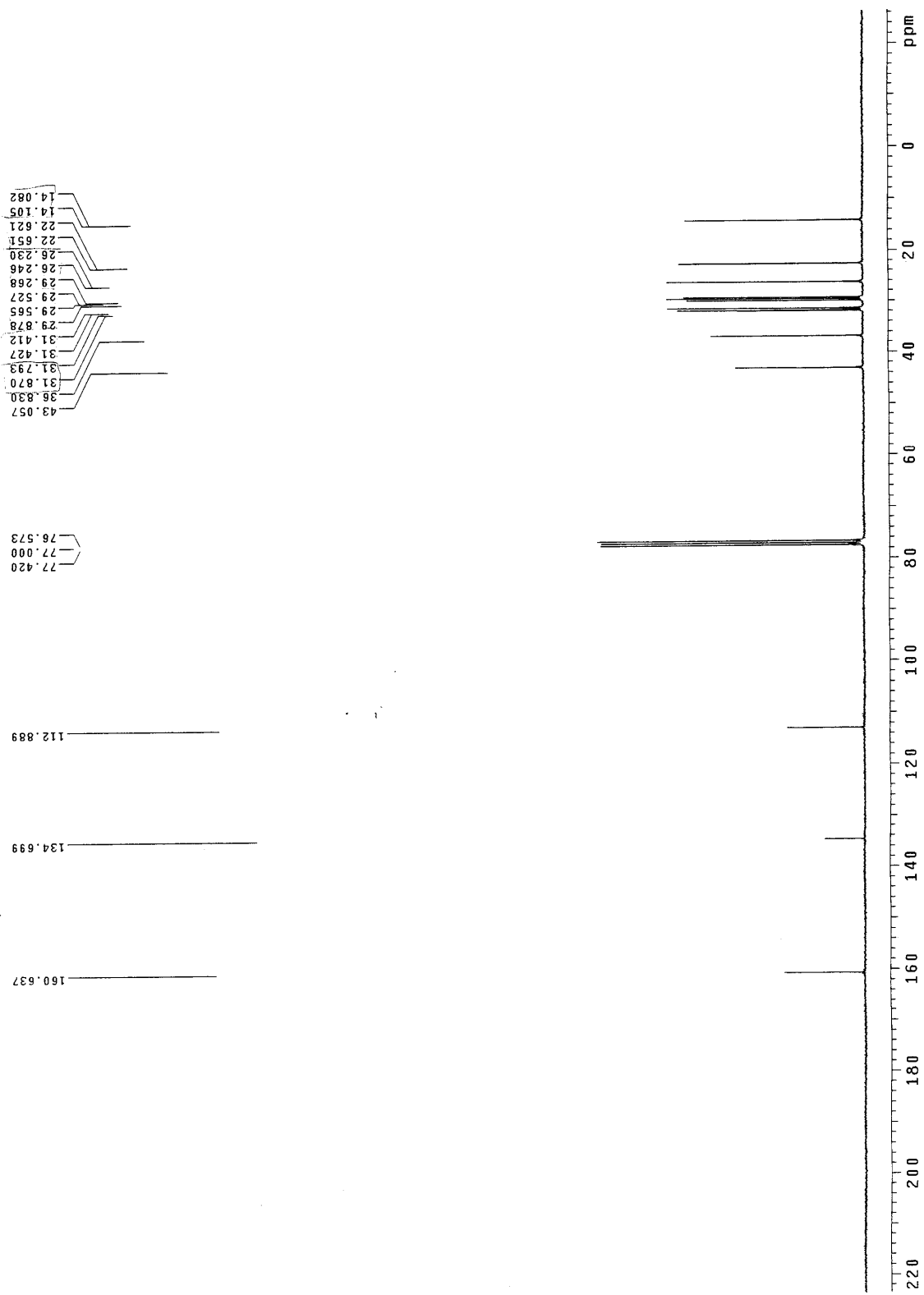
附圖 27. 高分子 PCPDTPD 的 ^1H NMR 光譜圖



C-br/CDC13
100726VT50

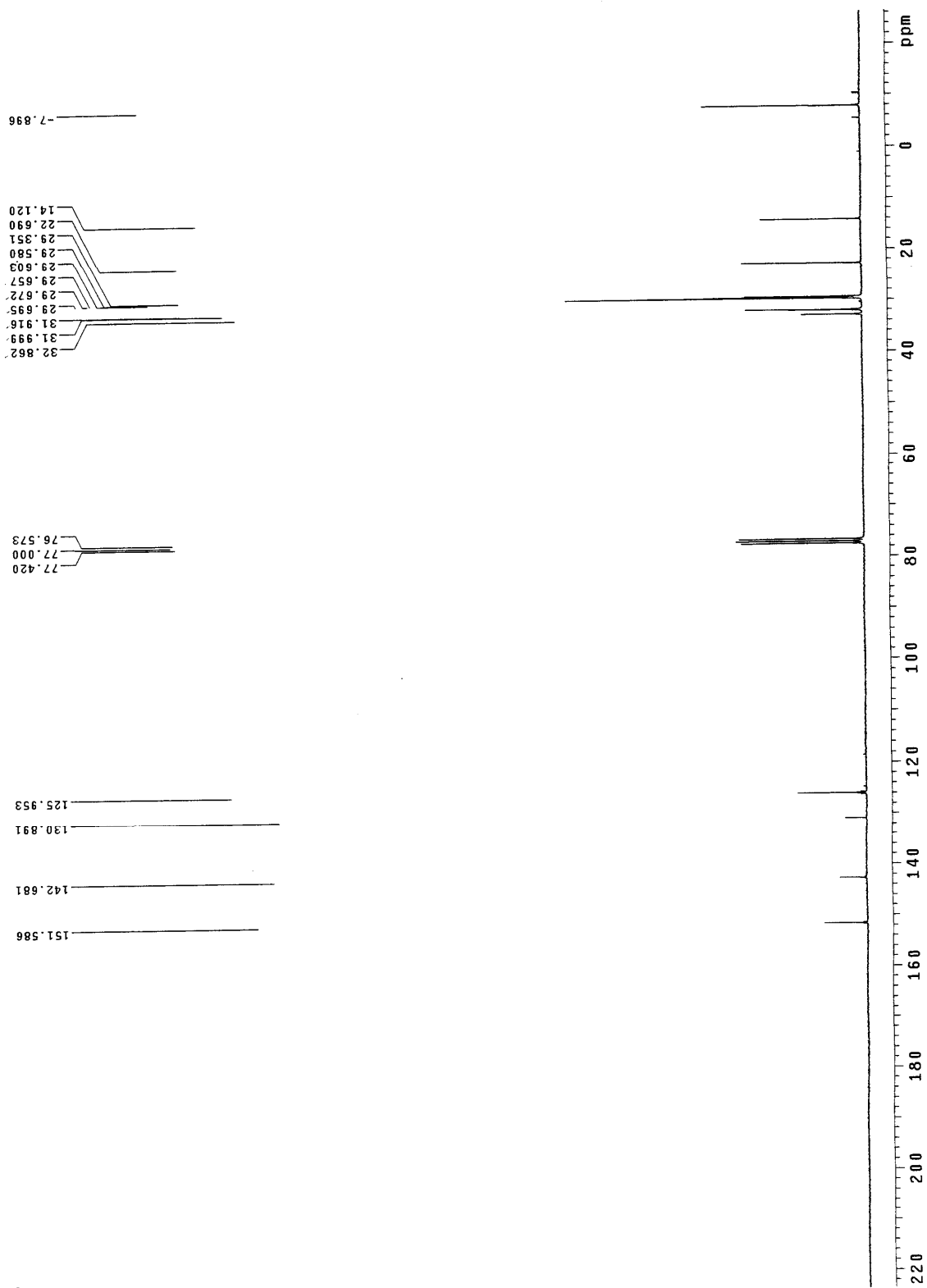


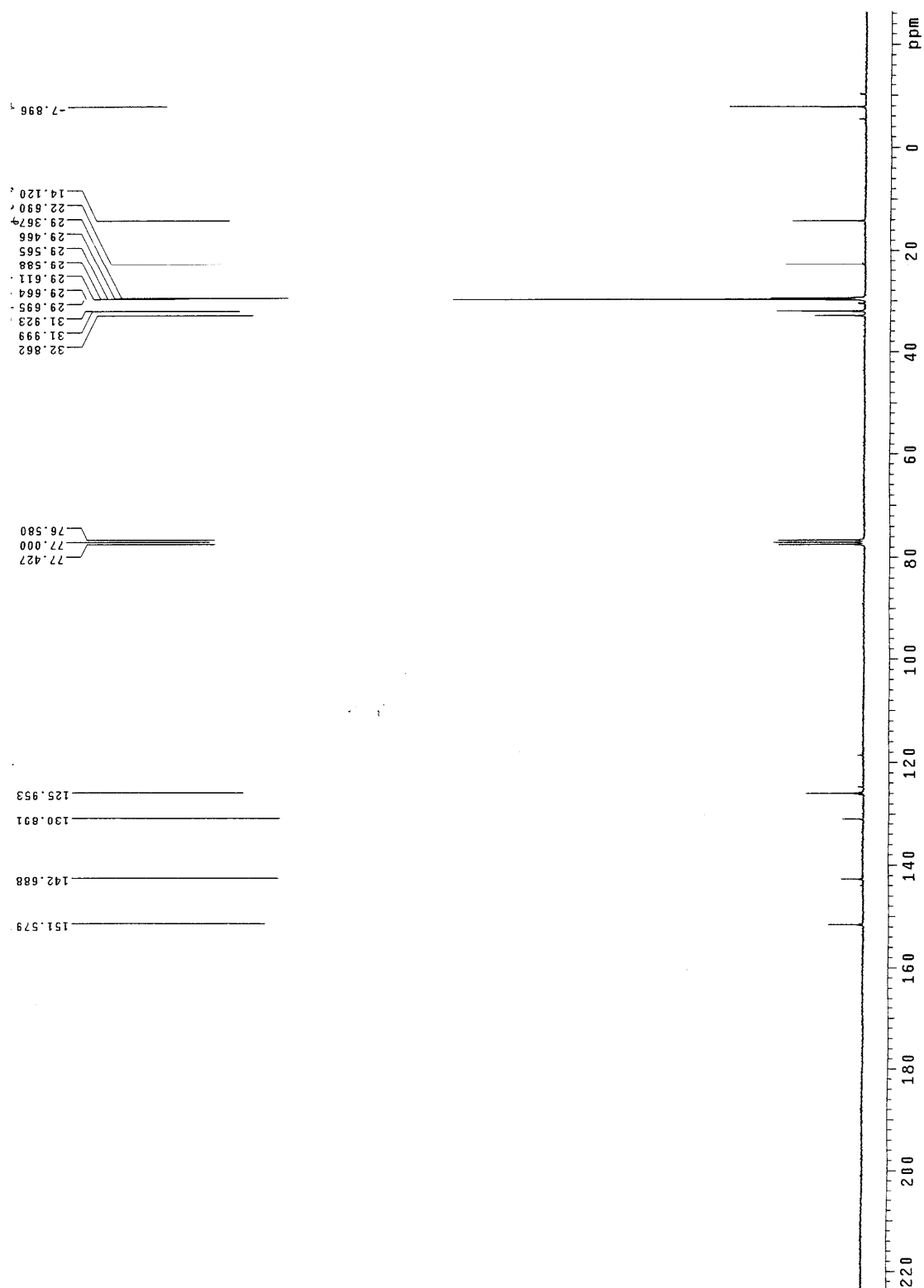
附圖 28. 1,3-二溴-5-(2-乙基己基)-5H-噻吩[3,4-c]吡咯-4,6-二酮 單體 M1. 的 ^{13}C NMR 光譜圖



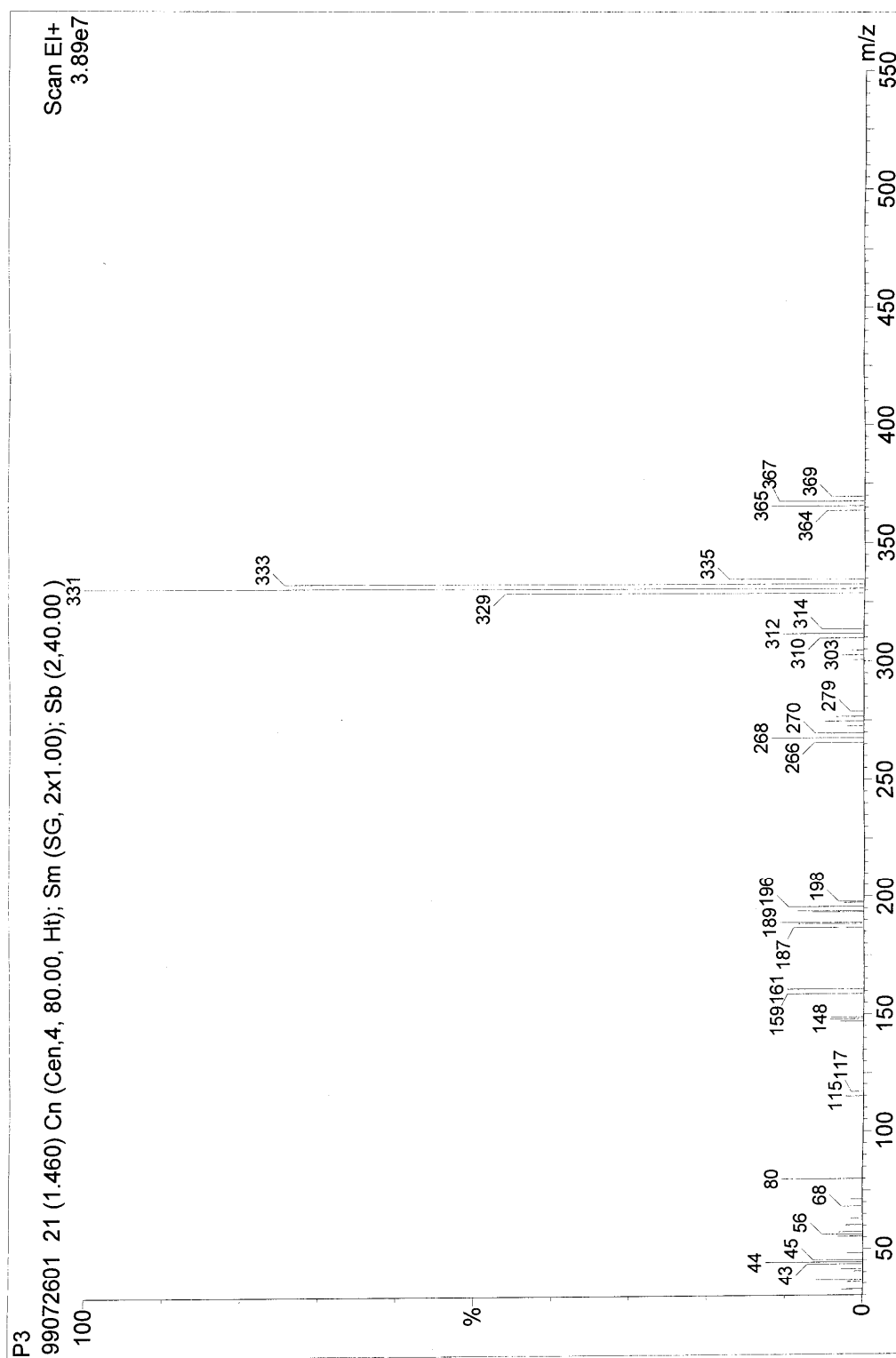
附圖 29. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體 M2. 的 ^{13}C NMR 光譜圖

附圖 30. 4,4'-didoceyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M3. 的 ^{13}C NMR 光譜圖

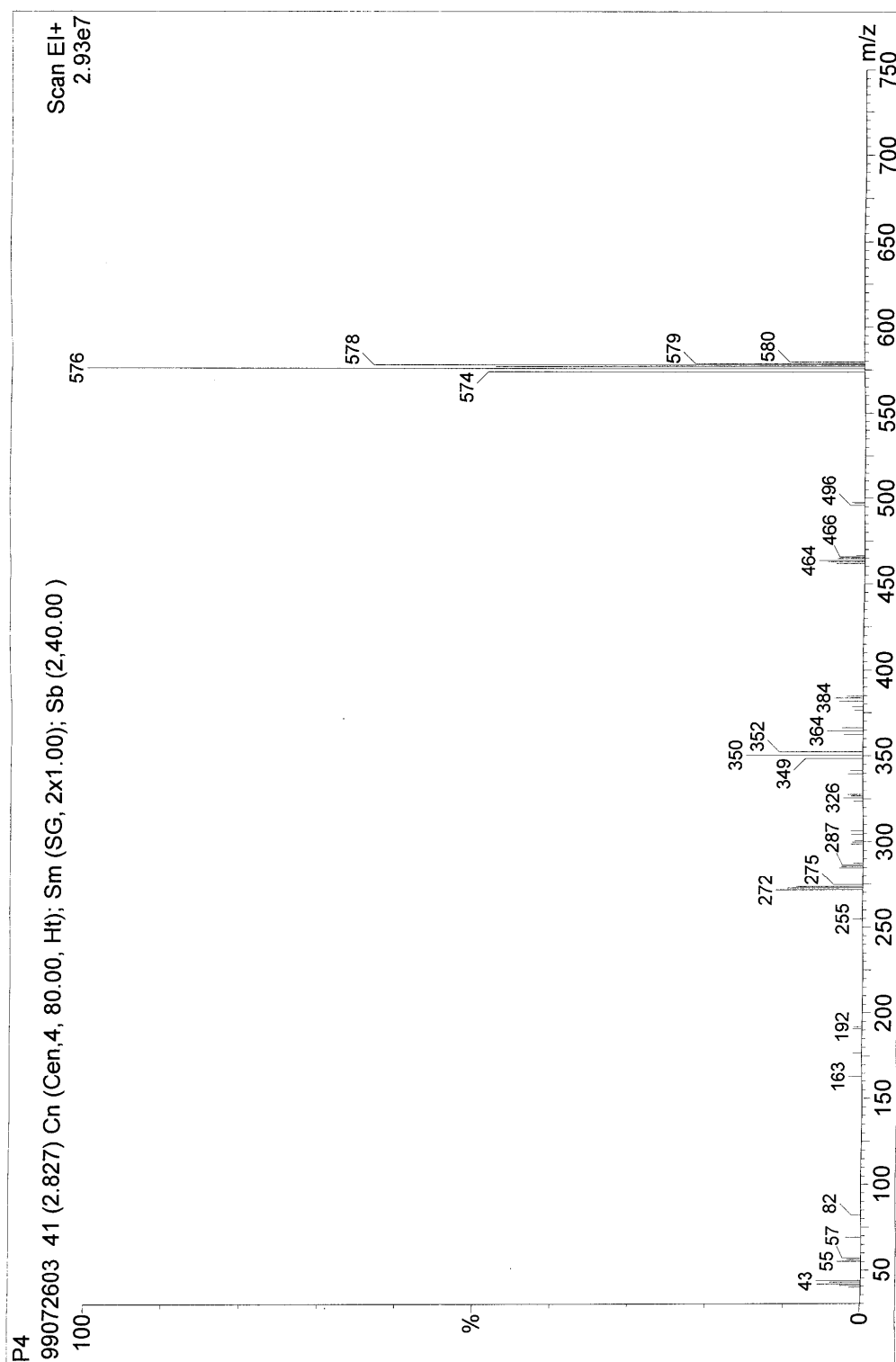




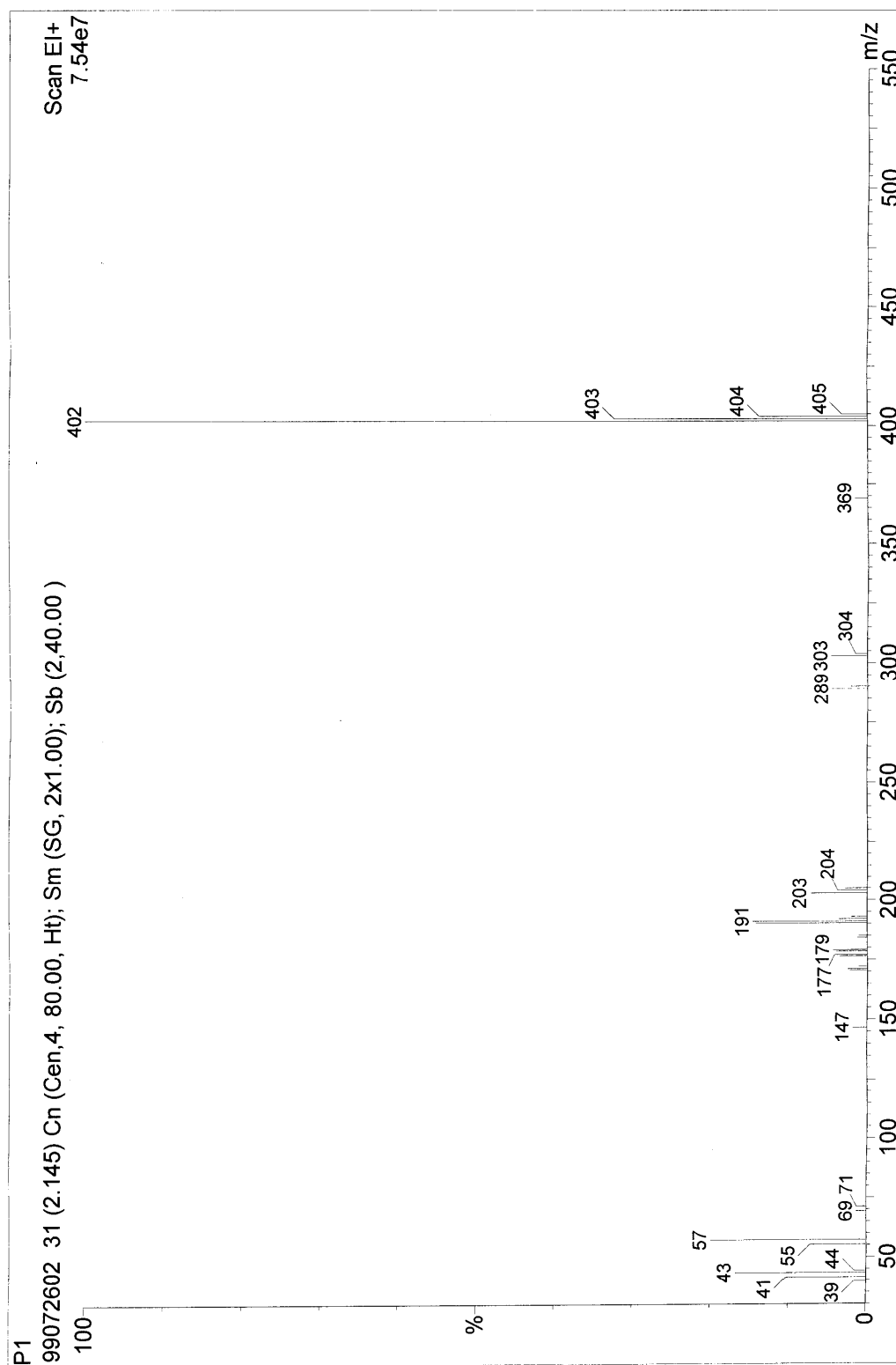
附圖 31. 4,4'-dihexadecyl-5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene 單體 M4 的 ^{13}C NMR 光譜圖



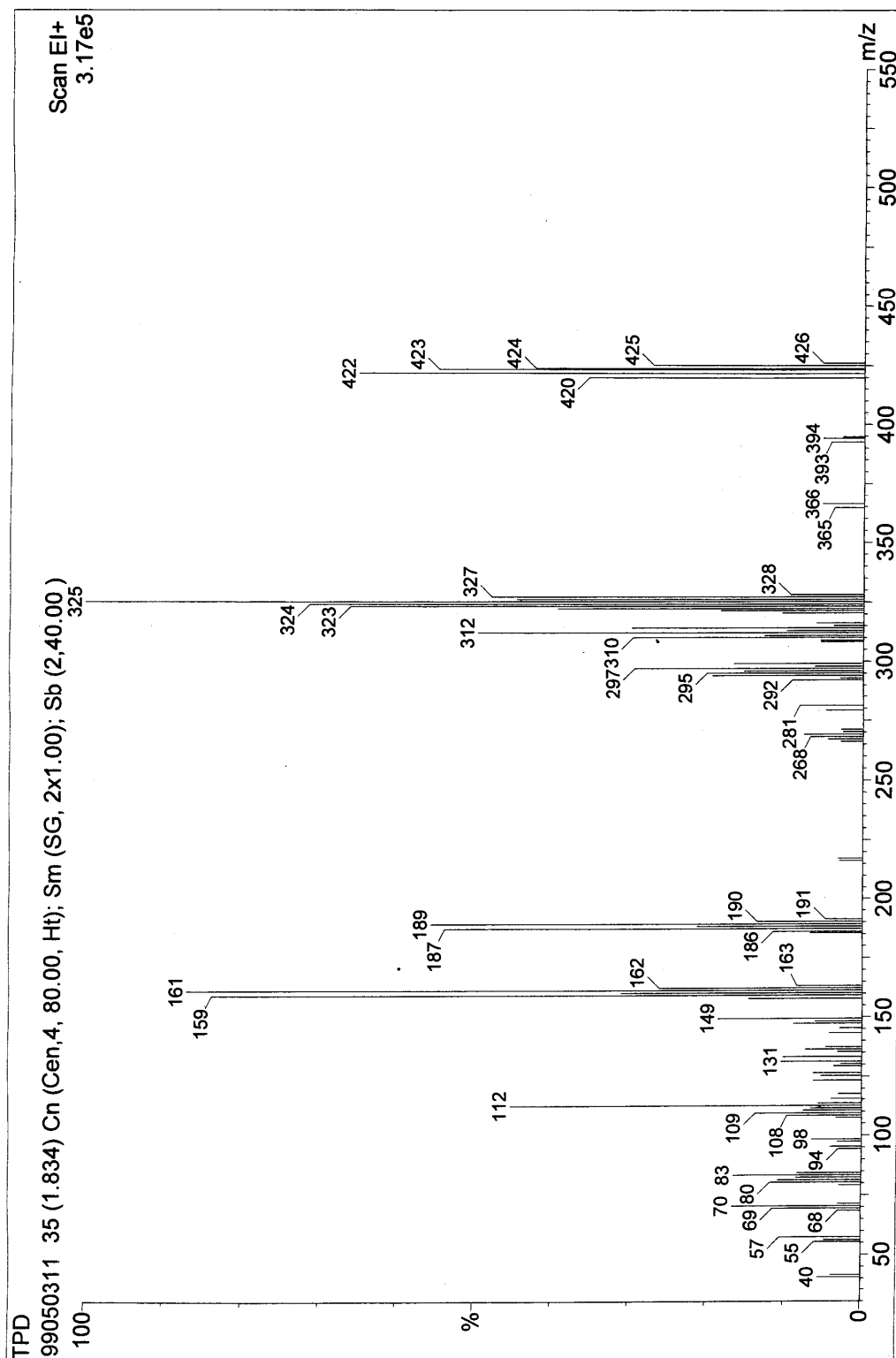
附圖 32. 2,5-dibromothiophene-3,4-dicarboxylic acid chloride 化合物 A6.的質譜圖



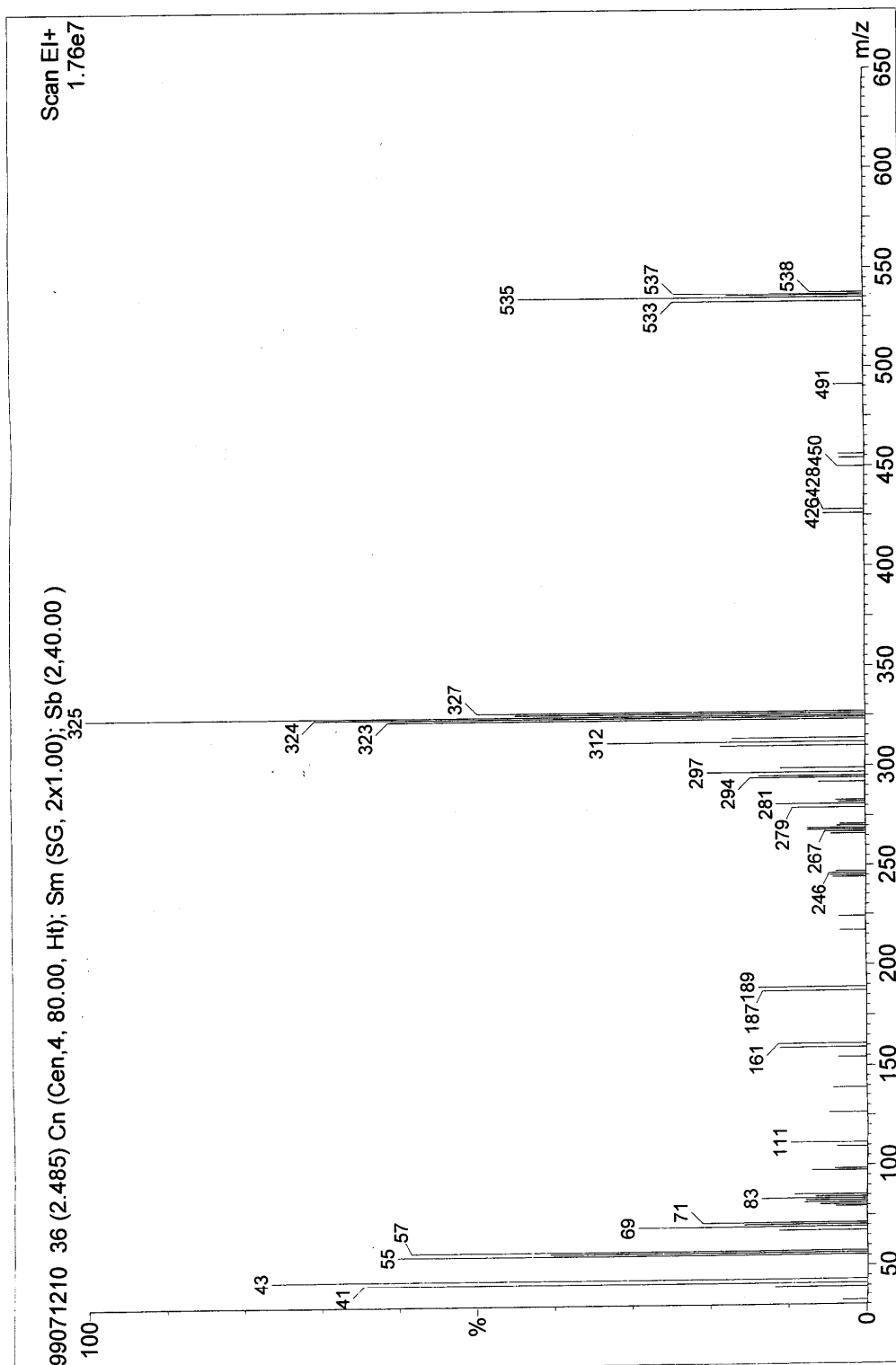
附圖 33. 4,4'-bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 化合物 A17.的質譜圖.



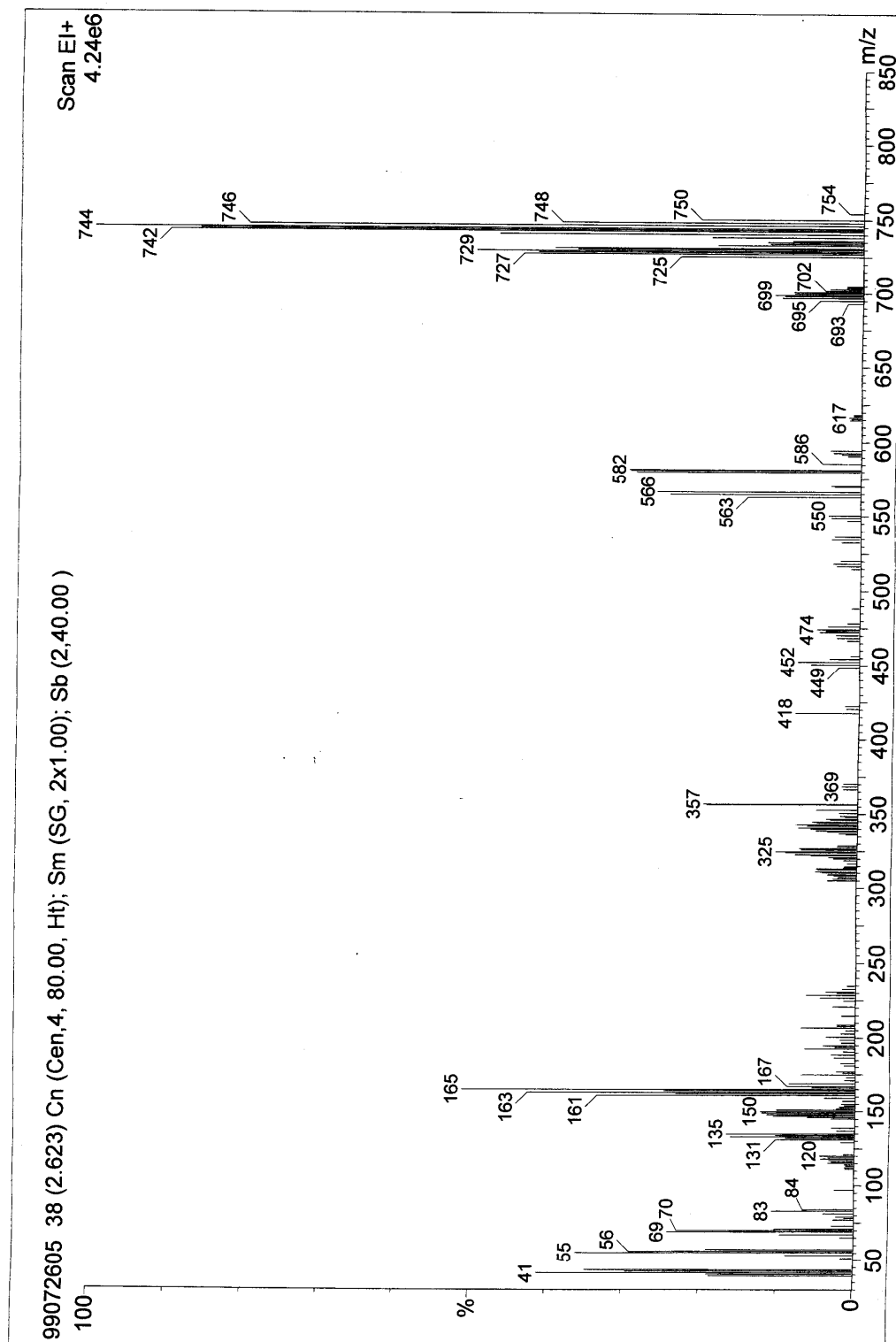
附圖 34. 4,4-dioctylcyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene 化合物 A20 .的質譜圖



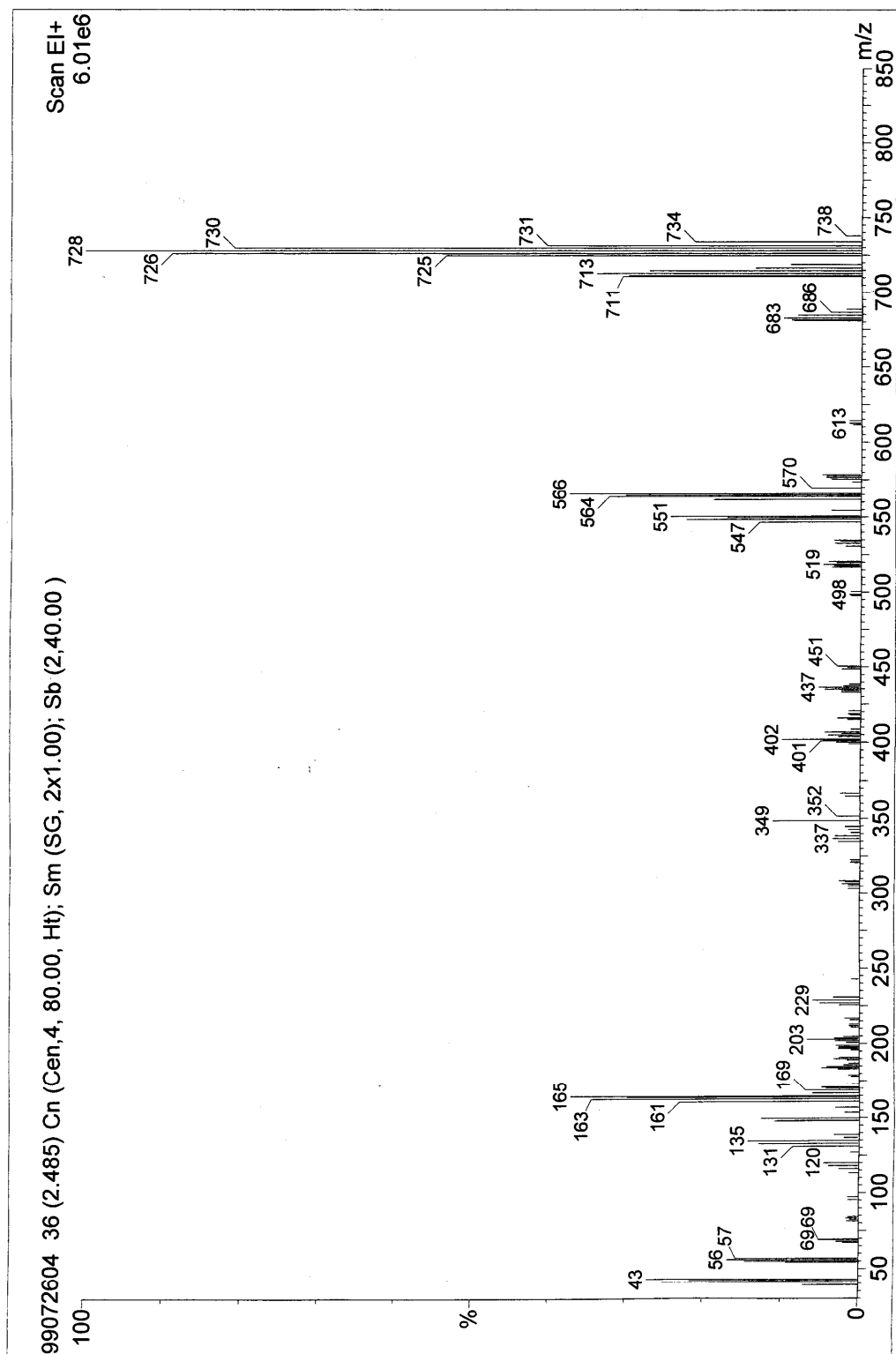
附圖 35. 1,3-dibromo-5-(2-ethylhexyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體 M1. 的質譜圖



附圖 36. 1,3-dibromo-5-(2-hexyldecyl)-5H-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione 單體 M2. 的質譜圖



附圖 37. 4,4'-Bis(n-octyl)-5,5'-dibromo-dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole 單體 M5. 的質譜圖



附圖 38. 2,6-bis(trimethylsilyl)-4,4-diethylhexyl-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']Dithiophene 單體 M6. 的質譜圖