

第一章 緒論

1.1 太陽能電池簡介

近年來，因為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「光伏打電池」)，被譽為21世紀最具有發展潛力的光電技術之一。1973年發生了石油危機，讓世界各國察覺到能源開發的重要性，而今溫室效應及全球暖化現象日漸嚴重，更讓世界各國紛紛投入在綠色能源的研究。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免繼續產生二氧化碳的溫室問題，因此加速發展太陽能源的應用科技為必然的趨勢，並期望藉由增加太陽能源的利用來減低對石化能源的依賴性及對地球環境的傷害。目前應用在太陽能電池的主要材料是矽，其主要可分為單晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)、微晶矽(microcrystalline silicon)共四種；化合物半導體 (compound semiconductor)，主要的材料有：CuInSe₂ (CIS)、CuInGaSe₂ (CIGS)、GaAs、GaInP、InGaAs、CdTe等，這幾類無機材料的研究已有相當長久的歷史。以矽及化合物半導體等無機材料製成的太陽能電池，通稱無機太陽能電池，效率高且性能穩定，目前已有量產並被廣泛應用於太空及陸地上，但由於其製作過程過於複雜，製作成本太高，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，包括有染料敏化太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cell)、有機小分子太陽能電池(Organic Solar Cell)、高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell)等，這類材料則較為新穎，目前尚屬於研究階段。相較於價格昂貴的無機太陽能電池，價格上則相對低廉且製作較為簡單，使得以開發有機化合物作為太陽能電池材料的研究極具潛力。

1.1.1 有機太陽能電池的起源

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

池，將其光電轉換效率提升至1%^[7]。有機太陽能電池發展至今約二十年，有機導電高分子太陽能電池的光電轉換效率已可有效達5%以上[8-10]。

1.1.2 有機太陽能電池的原理

一般來說，大部分有機太陽能電池的材料結構多具備 π 鍵結的電子系統，主要功能在於可吸收光線並且利用共軛 π 電子傳遞電荷。由兩個 sp^2 混成軌域頭對頭(head-to-head)形成的碳-碳單鍵結稱作 σ 鍵結， σ 鍵結為平行平面的方向，而由兩個 p^z 軌域在側邊混成(side-to-side)形成的碳-碳雙鍵結稱作 π 鍵結， π 鍵結為垂直平面的方向，共軛 π 鍵結的電子系統構成填滿電子的最高電子軌域(the highest occupied molecular level, HOMO)及未填滿電子的最低電子軌域(the lowest unoccupied molecular level, LUMO)，HOMO及LUMO用於定義材料的光學能隙值差。適用於有機太陽能電池的材料必須具備低能隙值的條件，能隙值1.1 eV(1100 nm)的材料根據計算可以有效吸收77%的太陽光^[11]，大多數的材料能隙值約為1.4 eV至3 eV之間(絕緣體的能隙值大於3 eV)，如此高的能隙值可能限制材料對於太陽光的吸收，在室溫無光線環境下，僅僅只有微乎其微的電荷密度，為了提高電荷密度，通常摻入一些其他物質的方式使有機材料的導電效應提升^[12]。

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

有機材料主要以光誘導的方式形成以庫倫作用力相互吸引的激子，並非直接形成自由電荷，但此激子卻僅有10%被分離成自由電

荷^[14]，電荷分離的區域主要在於界面處，原因主要來自於界面處位能差異性所形成的內建電場($E = -\text{grad } U$)，吸光產生的激子必須在生命週期內擴散至界面處，否則將返回至基態並以輻射或非輻射形式散失能量，因此，在界面處相分離的長度必須受到限制。電子-電洞對在有機材料的擴散距離約為 10 至 15 nm。產生的自由電荷必須經由傳輸電荷的材料至電極，此過程藉由位能遞差的方式來傳遞電荷，位能遞差是由施體及受體之間 HOMO 及 LUMO 的差異來決定，類似階梯的原理達到傳遞電荷的效果。除藉由位能遞差及漂移電荷之外，利用不對稱電極(一端為低工作函數金屬作為收集電子用途，另一端為高工作函數金屬作為收集電洞用途)在短路下可產生外部電壓。此外，電荷濃度差異造成的擴散電流亦可作為電荷傳遞的驅動力。事實上，電荷傳遞的過程必定伴隨著電子與電洞的再結合，特別是當傳遞電子與電洞的介質為相同物質。

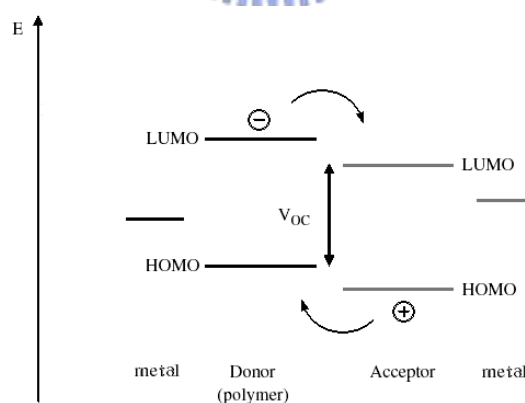


圖 1-1. Charge transfer through potential gradient

1.2 有機太陽能電池元件

有機太陽能電池的元件製作方式常見有兩類：雙層元件(bilayer

photovoltaic) 、異質接面元件(bulk heteroJunction photovoltaic)。

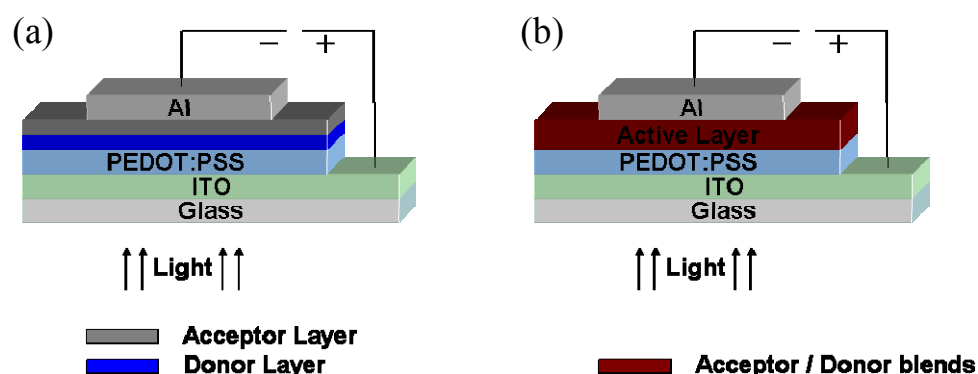


圖 1-2. The device structure of (a) bilayer photovoltaics (b) BHJ photovoltaics

1.2.1 雙層元件

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

此種元件製作的方式有厚度上的限制，其原因來自於激子的生命

週期及擴散距離，與實際吸收光子所產生的激子數目進行比較，僅有少數在擴散距離內所產生的激子可以移動至接面進行電荷分離，如此一來，容易造成元件在效率上相當大的損失。

1.2.2 異質接面元件

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

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

1.3 有機太陽能電池的元件特性

有機太陽能電池需量測光照射下及黑暗中的電流-電壓曲線

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

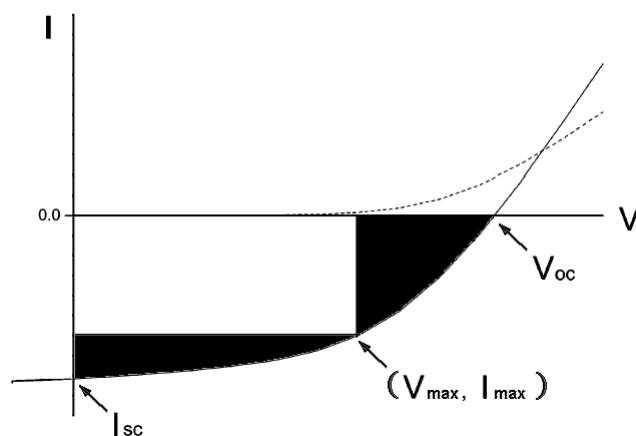


圖 1-3. I-V curve of solar cell device

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

太陽能電池光轉換成電流的轉換效率可以下列公式定義(a)： V_{oc} 表示為開路電壓， I_{sc} 表示為短路電流，FF 表示為填充比例， P_{in} 表示

為注入光子數。測量用的標準光源為採用距地球表面仰角 48.2°的太陽光光譜分佈，其強度標準值為 1000 W/m²，稱作 AM 1.5 光譜。

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

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

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

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

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

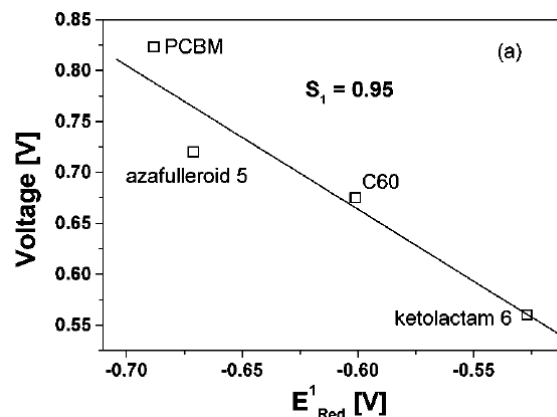


圖 1-5. Relation between donor and different acceptors^[20]

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

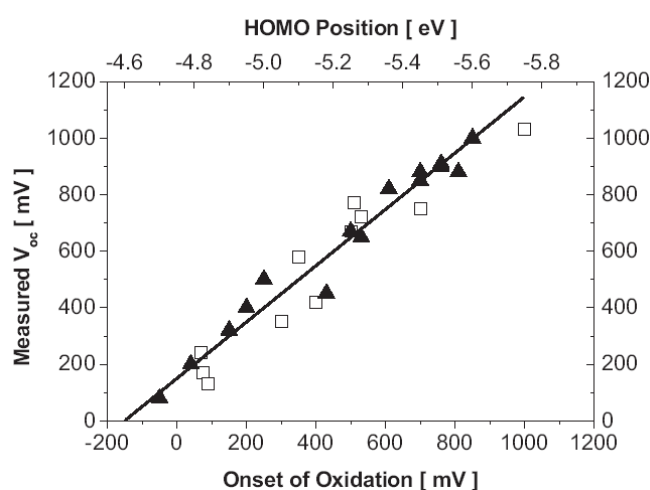


圖 1-6. Linear correlation between V_{oc} and the different oxidation potential energy

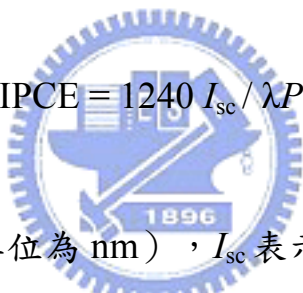
1.3.2 短路電流 (Short Circuit Current, I_{sc})

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

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

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

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


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

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

1.3.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

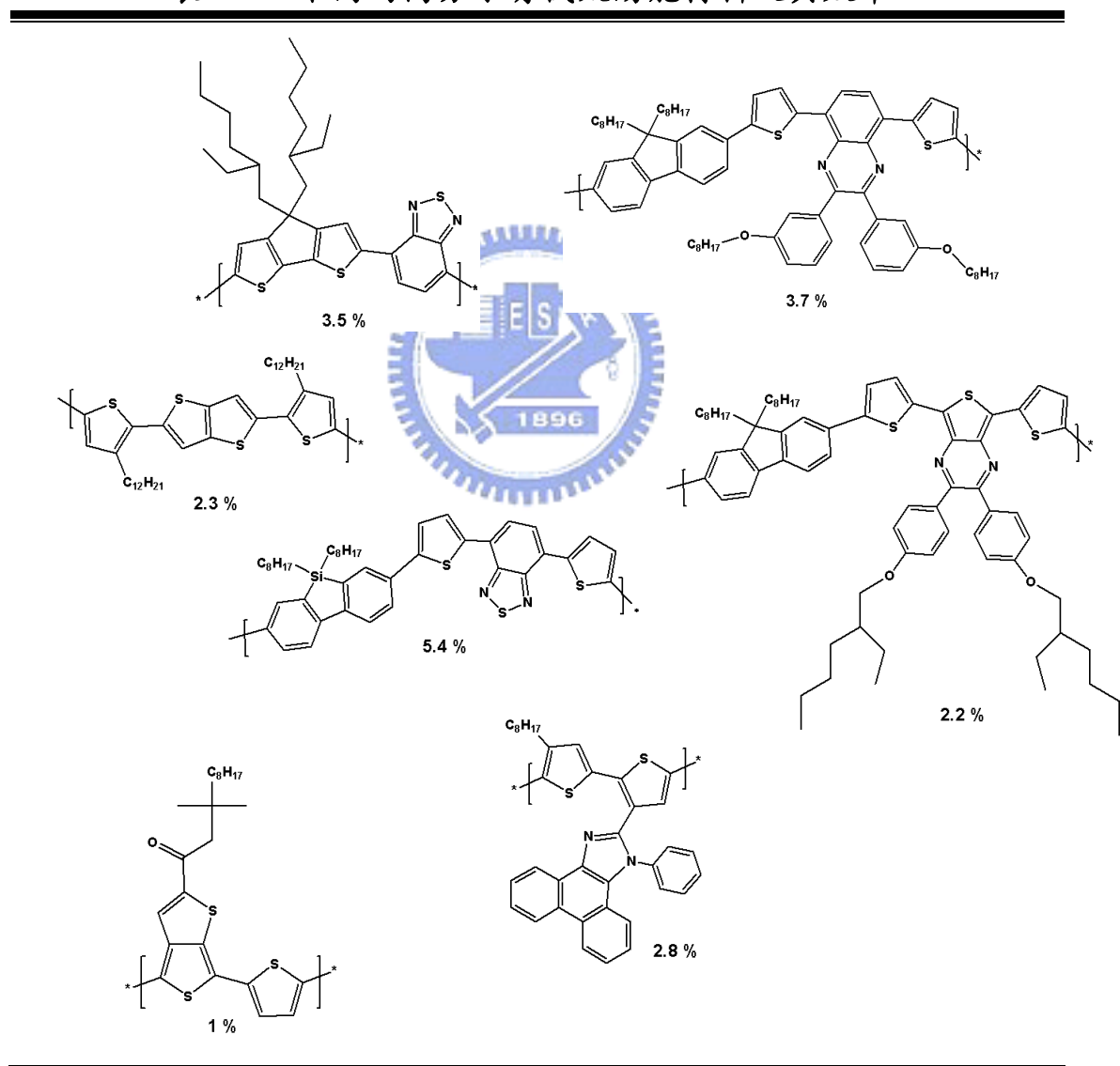
填充係數被定義為電流及電壓同時達到最大值時實際功率的比例值，在 I-V 圖的表示上為總面積內的矩形面積(圖 1-3)，填充係數容易受到串聯電阻(Series Resistance)的影響，串聯電阻主要來自於材料本身的特性、金屬接面或是內部的接合作用力。

1.4 高分子太陽能電池整理

以 P3HT/PCBM ([6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 作為有機太陽能電池的材料仍為目前研究的主流，利用在製程上的改良使

元件的效率能夠獲得改善，如：Yang et al. 用控制溶劑揮發的時間及加熱溫度這兩項重要因素將效率提升至4.4%，Heeger et al. 在活化層與陰極金屬之間引入TiO_x作為入射光重分配層，此元件效率可達5%^[9]，Chen et al. 在PSS:PEDOT中加入mannitol，使電洞的傳導效果提升並將效率提升至5.2%^[10]，而新施體材料(表1-1)的設計也不斷推陳出新。

表 1-1. 不同的高分子有機太陽能材料及其效率



經由新材料的開發，降低施體材料的LUMO能階可以提高V_{oc}

值，提高混合材料中傳遞電子及電洞的速率，Scharber et al. 預估未來有機太陽能電池的效率可能達到10%^[11]。未來的發展可著眼於以下：

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

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

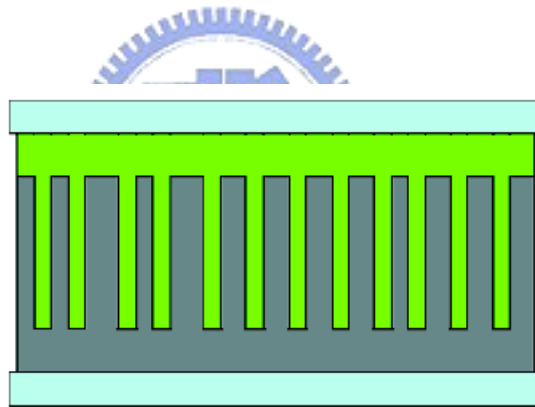


圖1-7. The ideal structure of BHJ solar cell

1.5 研究動機

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

機化合物作為太陽能電池的材料，符合低價格且製程簡易的優點，使有機太陽能電池在未來有機會成為新式的商業太陽能電池。

目前較常見於文獻的元件製作有雙層元件及異質接面元件等兩種作法，雙層元件的限制在於可用於激子作電荷分離的介面太少，以致於產生的激子無法做有效的分離，而異質接面元件雖能夠有效改善介面問題，但兩種材料彼此並無法作最均勻的分佈，也因此元件的效率受限於活化層的形態^[22, 24-28]。目前多數的研究多著重於合成新式低能階共軛高分子及製程方式的改良，因此，本研究之目的在於希望合成出低能係之共軛高分子，增加其在紅光到紅外光區之光子吸收，以提高元件效率。

本研究之高分子的構思源分成四部份：第一部分是將發光團基側接於主鏈上，再以陰離子聚合方式得到聚合物；第二部分則是以超分枝聚合方式得到聚合物；第三部分則是將參鍵導入高分子主鏈當中，以增加高分子之共軛性及堆疊度；第四部分是將電子施體與受體以金屬耦合的方式聚合，進而得到低能隙共軛高分子。

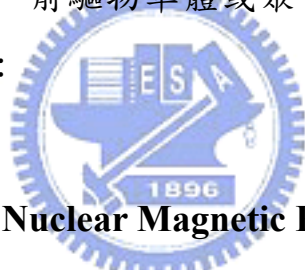
第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Acros、Lancaster、TCI 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 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，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水甲苯(toluene)以氫化鈣除水，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。

2.2 量測儀器

為了鑑定中間產物、前驅物單體或聚合物之化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振光譜儀。其中以 d-chloroform 作為溶劑，化學位移單位為 ppm，氫譜分別以 $\delta = 0.00$ (TMS) or 7.26 (D-CHCl₃) ppm 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm (D-CHCl₃) 作為內部基準。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

2.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 冷卻系統提供低溫環境。實驗所需秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻的掃描速率分別為 20 °C/min，以溫度對熱流作圖，取圖形的最大反曲點

(infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗所需樣品 2 ~ 5 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量為 100 mL/min 下測量其熱裂解情形，並得到其熱裂解溫度 (thermal decomposition temperature, T_d)。

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

使用 Viscotek VE2001GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differentia 及 Viscotek LR125 refractometer。儀器使用三支一組之 American Polymer Column，所填充之 Gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene 標準樣品製作分子量校正曲線。測試時以 THF 為沖提液，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製方式為將秤取好的 4.0 mg 聚合物溶於 2 mL THF 中，將配置溶液超音波震盪 15 分鐘後，以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

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

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

2.2.6 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)

(a) 係使用 Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈成膜於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard

calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)作為對應電極(counter electrode)，0.1 M 的(*n*-Bu)₄NBF₄/ acetonitrile 則做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

(b) 使用 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈成膜於 Pt 上當作工作電極，以 Ag/Ag⁺當作參考電極，鉑(Pt)作為對應電極，0.1 M 的 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) / acetonitrile 則做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

2.2.7 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)

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



2.3 合成部份

2.3.1 單體的合成及陰離子聚合

4,7-dibromo-1,2,3-benzothiadiazole (2) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶，置入 **1** (10g, 73.4 mmol)及 45 % HBr (15 mL)，裝置血清塞、加液漏斗及迴流管，加熱至 95 °C，從加液漏斗加入 Br₂ (11.3 mL, 220 mmol)，迴流 24 小時。加入硫代硫酸鈉水溶液終止反應，使用蒸餾水沖洗固體三次，用 EA 和 MeOH 做再結晶，得到白色針狀固體 **2** (10.76 g)，產率：50 %。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.73 (s, 2H, Ph-H)；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 152.9, 132.3, 113.9。

4,7-Di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (4) 之合成

取 250 mL 雙頸瓶加入 **2** (3 g, 3.4 mmol) 及 100 mL 無水的 THF 攪拌至溶解，加入 **3** (8.1 mL, 8.5 mmol)，將溫度升至 50~60 °C，迅速加入 PdCl₂(PPh₃)₂ (0.3 g)，反應 3 小時。使用旋轉濃縮將 THF 去除，加入適量二氯甲烷溶解，將固體濾掉，收集濾液，將二氯甲烷除去，加入乙醇使產物析出，過濾得紅色固體 **4** (2.32 g)，產率：76 %。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.09 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz, SCH), 7.84 (s, 2H, Ph-H), 7.44 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz, CHCH), 7.19 (dd, 2H, *J* = 3.9, 3.9 Hz, CCH); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 152.6, 139.3, 128.0, 127.5, 126.8, 126.0, 125.8。

4-(5-bromo-2-thienyl)-7-thiophen-2,1,3-benzothiadiazole (5) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶加入 **4** (2.12 g, 7.07 mmol) 及氯仿與醋酸各 200 mL，攪拌至溶解後，將 NBS (1.39 g, 7.77 mmol) 溶解於 50 mL 氯仿，慢慢滴加至雙頸瓶中，在室溫下反應 12 小時。取與溶劑相同之水加入雙頸瓶中，以二氯甲烷萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以正己烷再結晶，得到紅色固體 2.1 g (混合物)。

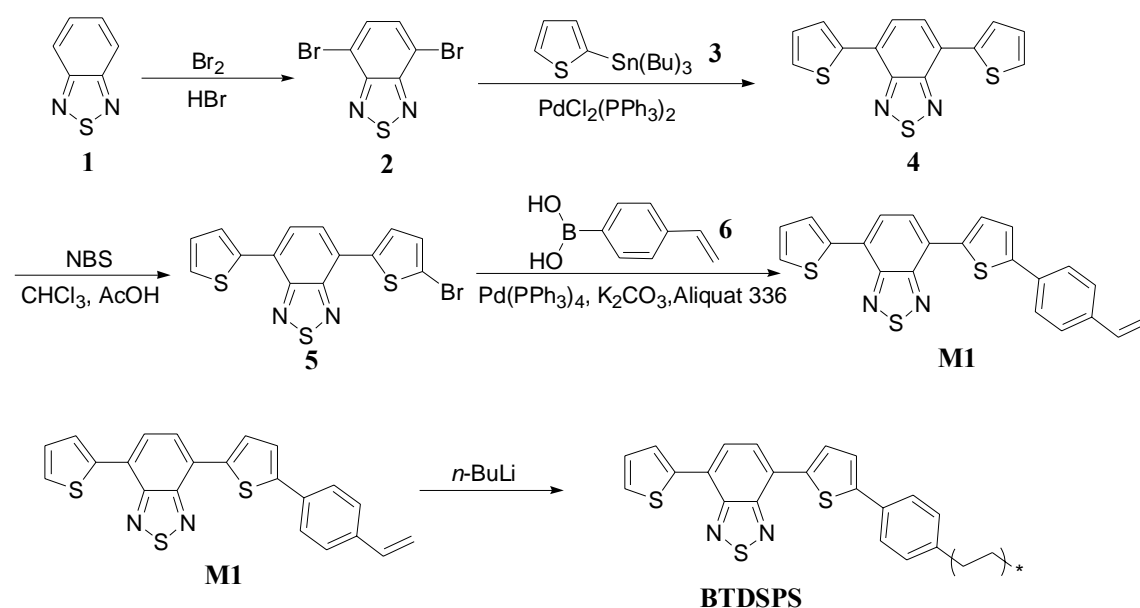
4-Thiophen-2-yl-7-[5-(4-vinyl-phenyl)-thiophen-2-yl]-2,1,3-benzothiadiazole (M1) 之合成

取 100 mL 雙頸瓶，加入 **5** (2 g, 5.29 mmol)、**6** (0.94 g, 6.35 mmol)、 K_2CO_3 (2.49 g, 17.99 mmol)、Aliquant336 (0.5 g, 1.27 mmol)，將雙頸瓶、轉接頭、迴流管及血清塞置入手套箱中，在手套箱中將 $Pd(PPh_3)_4$ (49 mg, 0.0529 mmol) 加入雙頸瓶中，在裡面將迴流裝置加設好再取出。加入 34 mL 甲苯及 9.5 mL 去除氣體的水，升溫至 85 °C，在氮氣下反應 16 小時。以乙酸乙酯和水進行萃取，收集有機層，以 $MgSO_4$ 除水，旋轉濃縮後，以 CH_2Cl_2 再結晶，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 為沖提液進行管柱層析純化，得紅色固體 **M1** (1.62 g)，產率：76 %。MS (EI-MS) m/z ：402。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.12-8.08 (m, 2H, SCH), 7.87-7.85 (m, 2H, Ph-H), 7.65 (dd, 2H, $J = 1.5$, 8.4 Hz, Ph-H), 7.45-7.39 (m, 3H, Ph-H and CCH), 7.23-7.17 (m, 2H, CCH), 6.72 (dd, 1H, $J = 10.8$, 17.7 Hz, CH_2CH), 5.78 (d, 1H, $J = 17.7$ Hz, $CHCH_2$), 5.27 (d, 1H, $J = 10.8$ Hz, $CHCH_2$)； ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 145.3, 139.4, 138.6, 137.1, 136.2, 133.5, 128.6, 128.3, 127.5, 126.8, 125.9, 125.8, 125.3, 124.1, 114.1。

BTDSPS 之聚合反應

將 **M1** (0.1 g, 0.25 mmol) 置於反應瓶中，以火焰真空除水。加入 10 mL 無水 THF，接著進行除氧 (freeze-pump-thaw)，重複三個循環。在 N_2 下加入 0.5 mL n -BuLi solution in hexane (1.25 mmol, 2.5 mol/L)，在室溫下反應 1 小時。將溶液以甲醇作再沉澱，過濾乾燥後，

得聚合物 45 mg，產率：45 %。



Scheme 1 單體化合物 **M1** 的合成及 **BTDSPS** 的聚合途徑

2.3.2 電子受體之單體 **M2** 的合成

2-Bromo-3-hexyl-thiophene (**8**) 之合成^[33]

取一 250 mL 雙頸瓶加入 **7** (10 g, 59.4 mmol) 及 THF 與醋酸各 50 mL，攪拌至溶解。將 NBS (11.63 g, 65.3 mmol) 直接倒入雙頸瓶中，室溫下反應 3 小時。加入 50 mL 碳酸氫鈉飽和水溶液中止反應，以乙醚和水進行萃取，收集有機層，以 MgSO_4 除水，旋轉濃縮後，再以蒸餾純化，得到淡黃色油狀液體 **8** (11.17 g)，產率：76 %。MS (EI-MS) m/z : 247。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.18 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz, 5-H), 6.79 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz, 4-H), 2.56 (t, 2H, $J = 3.9$ Hz, CCH₂), 1.59-1.55 (m, 2H, C6H₁₃), 1.36-1.30 (m, 6H, C6H₁₃), 0.89 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz,

(CH₂)₇-CH₃) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 142.0, 128.2, 125.1, 108.8, 31.6, 29.7, 29.4, 28.9, 22.6, 14.1。

2-(3-Hexyl-thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane (9) **之合成**

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **8** (3.05 g, 12.3 mmol) 置入雙頸瓶中，將加液漏斗及轉接頭架設好，以火焰真空除水。加入 13 mL 乙醚於雙頸瓶中，將溫度降至 -78 °C，將正丁基鋰(7.4 mL, 18.5 mmol) 緩慢滴加到溶液中，反應 1 小時。接著緩慢加入 B(O-*i*Pr)₃ (5.03 mL, 24.7 mmol)，讓溫度慢慢回至室溫，反應 12 小時。加入適量的水及乙酸乙酯將固體溶解萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得到透明油狀液體 **9** (3.31 g)，產率：91 %。MS (EI-MS) *m/z* : 294。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.46 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, 5-H), 6.99 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, 4-H), 2.86 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, CCH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, C₆H₁₃), 1.36-1.27 (m, 18H, -CH₂ and CH₃), 0.86 (t, 3H, *J* = 6.9 Hz, (CH₂)₇-CH₃) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 154.7, 131.3, 130.3, 83.5, 82.5, 31.7, 31.6, 30.1, 28.9, 24.8, 22.6, 14.1。

4,7-Bis-(3-hexyl-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (10) 之合成

取 50 mL 雙頸瓶，加入 **2** (3.5 g, 12.0 mmol)、**9** (7.7 g, 26.0 mmol)、K₂CO₃ (5.6 g, 40.0 mmol)、Aliquant336 (1.12 g, 2.86 mmol)，

將雙頸瓶、轉接頭、迴流管及血清塞置入手套箱中，在手套箱中將 Pd(PPh₃)₄ (122 mg, 1.30 mmol) 加入雙頸瓶中，在裡面將迴流裝置加設好再取出。加入 26 mL 甲苯及 6 mL 去除氣體的水，升溫至 85 °C，在氮氣下反應 12 小時。以乙酸乙酯和水進行萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以二氯甲烷再結晶，再以乙酸乙酯：正己烷=1：10 為沖提液進行管柱層析純化，得橘黃色油狀液體 **10** (5.5 g)，產率：98 %。MS (EI-MS) *m/z*：468。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.64 (s, 1H, , Ph-H), 7.43 (d, 2H, *J* = 5.1 Hz, 5-H), 7.10 (d, 2H, *J* = 5.1 Hz, 4-H), 2.66 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz, CCH₂), 1.64-1.57 (m, 4H, C₆H₁₃), 1.27-1.19 (m, 12H, C₆H₁₃), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz, (CH₂)₇-CH₃)；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 154.3, 141.7, 132.2, 129.9, 129.2, 127.5, 125.8, 31.5, 30.7, 29.3, 29.1, 22.5, 14.0。



4,7-Bis-(5-bromo-3-hexyl-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (11) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶加入 **10** (5.5 g, 11.73 mmol) 及氯仿與醋酸各 100 mL，攪拌至溶解後，將 NBS (4.59 g, 25.8 mmol) 直接倒入雙頸瓶中，在室溫下反應 3 小時。取與溶劑相同之水加入雙頸瓶中，以二氯甲烷萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得橘紅色油狀液體 **11** (4.02 g)，產率：55 %。MS (EI-MS) *m/z*：626。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.60 (s, 2H, Ph-H), 7.06 (s, 2H, 4-H), 2.61 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz, CCH₂), 1.60-1.57 (m, 4H, C₆H₁₃), 1.32-1.10 (m, 12H, C₆H₁₃), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz, (CH₂)₇-CH₃)；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 153.9, 142.4, 133.5, 132.0,

129.7, 126.6, 113.2, 31.5, 30.5, 29.4, 29.0, 22.5, 14.0。

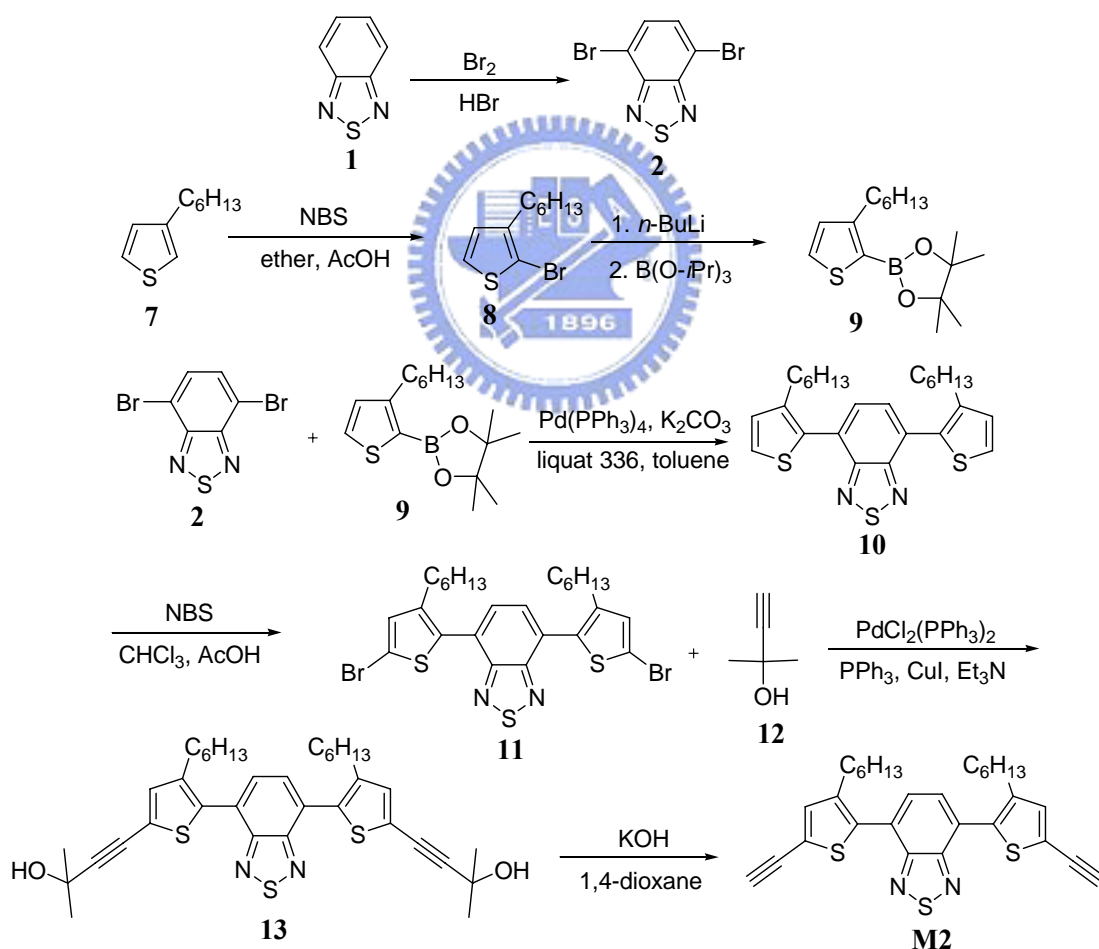
4-(4-Hexyl-5-{7-[3-hexyl-5-(3-hydroxy-3-methyl-but-1-ynyl)-thiophen-2-yl]-benzo[1,2,5]thiadiazol-4-yl}-thiophen-2-yl)-2-methyl-but-3-yn-2-ol
(13) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶，將迴流管及血清塞架設好，加入 **11** (4 g, 6.38 mmol) 及 Et₃N (80 mL) 攪拌至溶解，再加入 PdCl₂(PPh₃)₂ (0.18 g, 0.255 mmol) 及 PPh₃ (0.13 g, 0.511 mmol)，將溫度升至 85 °C，打開血清塞，快速加入碘化亞銅 (0.2 g, 1.02 mmol)，反應 10 分鐘後，逐滴加入 **12** (1.53 mL, 15 mmol)，反應 12 小時。先將碘化銅過濾，再將濾液旋轉濃縮除去溶劑，使用乙酸乙酯及氯化銨水溶液萃取三次，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷=1：5 為沖提液進行管柱層析純化，得到橘紅色油狀液體 **13** (3.39 g)，產率：84 %。MS (EI-MS) *m/z*：632。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.63 (s, 2H, Ph-H), 7.12 (s, 2H, 4-H), 2.61 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz, CCH₂), 2.20-2.10 (m, 2H, COH), 1.66-1.52 (m, 16H, C₆H₁₃ and CCH₃), 1.31-1.12 (m, 12H, C₆H₁₃), 0.81 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz, (CH₂)₇-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 153.8, 141.5, 134.0, 133.5, 129.7, 126.7, 123.0, 98.5, 75.5, 65.7, 31.4, 31.2, 30.4, 29.2, 28.9, 22.4, 14.0。

4,7-Bis-(5-ethynyl-3-hexyl-thiophen-2-yl)-benzo[1,2,5]thiadiazole (M2)
之合成

取一 500 mL 雙頸瓶，加入氫氧化鉀 (1.5 g, 27 mmol) 及 160 mL 的 1,4-dioxane，將溫度升至 120 °C，攪拌 30 分鐘。將 **13** (3.39 g, 5.36 mmol) 以 75 mL 的 1,4-二氧陸圜溶解，倒至雙頸瓶中，反應 1 小時。

將 1,4-二氧陸園旋轉濃縮去除，以乙酸乙酯：正己烷=1：10 為沖提液進行管柱層析純化，得到暗紅色油狀液體 **M2** (2.34 g)，產率：85%。MS (EI-MS) m/z ：516。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.64 (s, 2H, Ph-H), 7.28 (s, 2H, 4-H), 3.41 (s, 2H, CCH), 2.61 (t, 4H, $J = 7.8$ Hz, CCH₂), 1.62-1.54 (m, 4H, C₆H₁₃), 1.29-1.14 (m, 12H, C₆H₁₃), 0.81 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz, (CH₂)₇-CH₃)； ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 154.0, 141.7, 135.2, 134.1, 129.9, 126.8, 122.3, 82.16, 76.9, 31.5, 30.4, 29.3, 29.0, 22.5, 14.0。



Scheme 2 單體化合物 **M2** 的合成途徑

2.3.3 電子施體之單體 **M3** 的合成

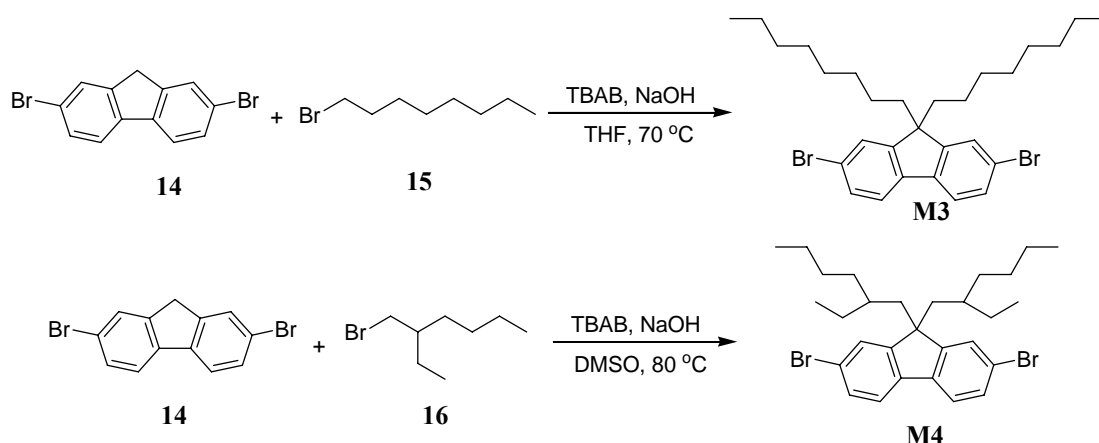
2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (M3) 之合成^[34]

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **14** (3 g, 9.26 mmol) 及 TBAB (0.1 g) 溶於 15 mL 的 THF 中，加入 3 mL 氫氧化鈉水溶液 (50%)，再加入 **15** (3.93 g, 20.36 mmol)，在 80 °C 下反應 2 小時。加入 50 mL 水中止反應，以乙醚萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得到白色固體 **M3** (4.07 g)，產率：89 %。MS (EI-MS) *m/z* : 548。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.50 (d, 2H, *J* = 6.3 Hz, Ph-4H), 7.48 (s, 2H, Ph-1H), 7.43 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Ph-3H), 1.89 (t, 4H, *J* = 3.9 Hz, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 0.79~1.54 (m, 24H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 0.58 (t, 6H, *J* = 3.6 Hz, -(CH₂)₇-CH₃) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 153.0, 139.5, 130.5, 126.6, 121.9, 121.5, 56.1, 40.6, 32.2, 30.3, 29.6, 29.6, 24.0, 23.0, 14.5。

2,7-Dibromo-9,9-bis-(2-ethyl-hexyl)-9H-fluorene (M4) 之合成

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **14** (5 g, 15 mmol) 及 TBAB (1.5 g, 4.6 mmol) 溶於 12 mL 的二甲基亞砜(DMSO)中，加入 5 mL 氫氧化鈉水溶液 (50%)，再加入 **16** (6.6 g, 34 mmol)，在 80 °C 下反應 2 小時。加入 50 mL 水中止反應，以乙醚萃取，收集有機層，以 MgSO₄ 除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得到黃色油狀液體 **M4** (7.2 g)，產率：85 %。MS (EI-MS) *m/z* : 548。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.50 (d, 2H, *J* = 6.3 Hz, Ph-4H), 7.48 (s, 2H, Ph-1H), 7.43 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, Ph-3H), 1.93 (d, 4H, *J* = 5.7 Hz, CCH₂), 0.98-0.62 (m, 24H, -C₆H₁₃), 0.49 (t, 6H, *J* = 5.7 Hz, -(CH₂)₇-CH₃) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 152.4 139.2, 130.1, 127.3, 121.0, 55.3, 44.3, 34.6, 33.6, 28.0,

27.0, 24.0, 22.7, 14.0, 10.3。



Scheme 3 單體化合物 **M3** 及 **M4** 的合成途徑

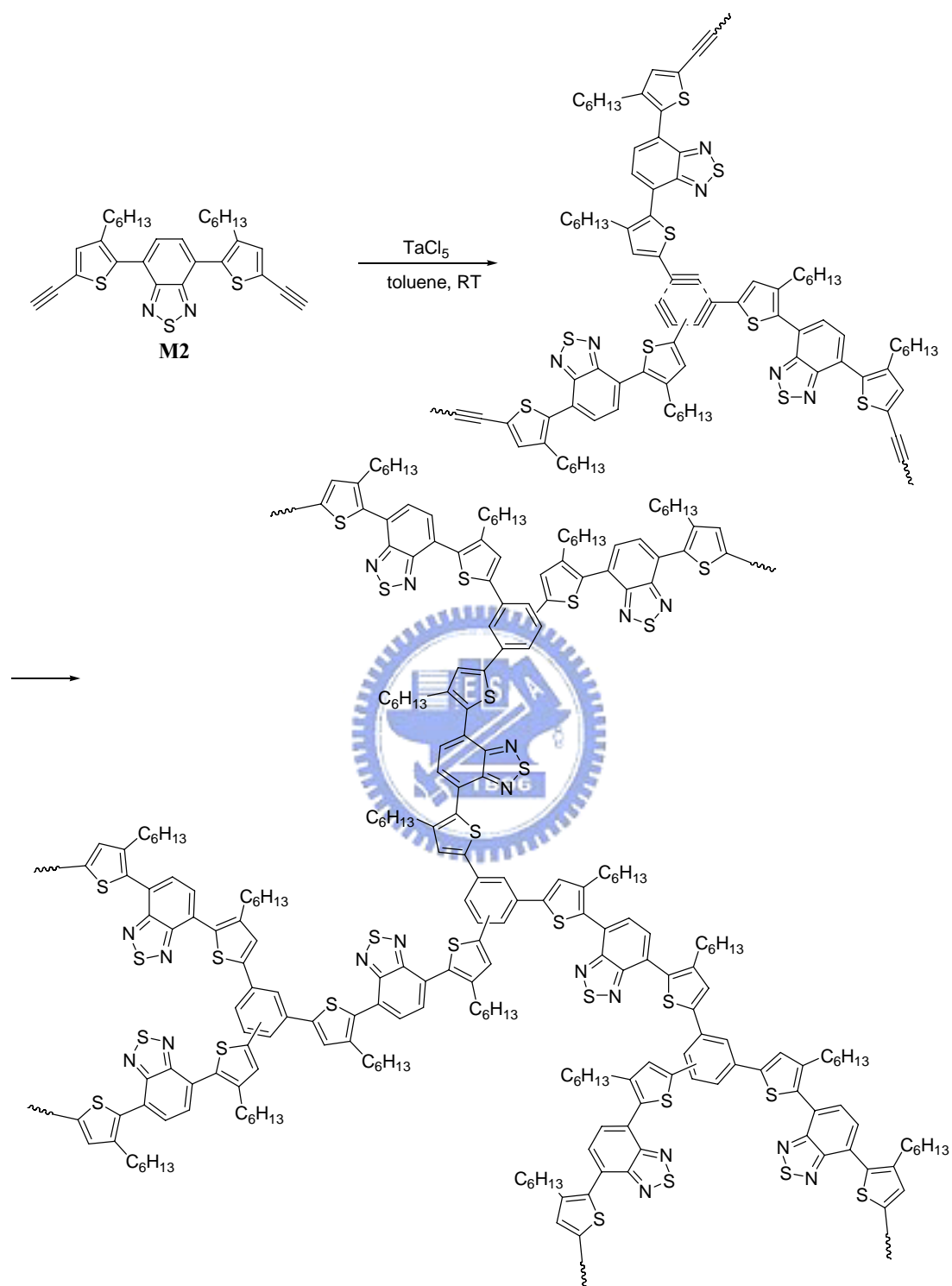
2.3.4 超分枝高分子聚合物的合成^[35-37]

聚合反應的控制條件分別為單體濃度(mM)、催化劑濃度(mM)，設計了 2 個反應條件，以下以 hb-PHBT-1 的反應條件為例：

先取一 50 mL 單頸瓶，在真空下除水、除氧後，置入手套箱內量取 **M2**，以 2 mL 無水甲苯溶解後，再快速加入氯化鉭 (TaCl_5) 的無水甲苯溶液，在室溫及氮氣條件下反應 4 小時。反應結束後，將溶液慢慢滴加到甲醇中攪拌 30 分鐘，作再沉澱。經過真空乾燥後，得到紅色固體粉末。

表 2-1 超枝化聚合物高分子的聚合條件一覽表

polymer	單體濃度 [M ₀]/ (mM)	催化劑濃度 [Cat]/ (mM)	反應時間 Time/ (hour)
hb-PHBT-1	30 mM	3 mM	4
hb-PHBT-2	60 mM	4 mM	4



Scheme 4 以超枝化聚合法合成超分枝 **hb-PHBT**

2.3.5 低能隙高分子聚合物的合成

本反應以 **M2** 為電子受體，分別與 **M3**、**M4** 為電子施體進行 Sonogashira coupling 得到高分子聚合物 **PBT-co-FO1** 及 **PBT-co-FO2**，

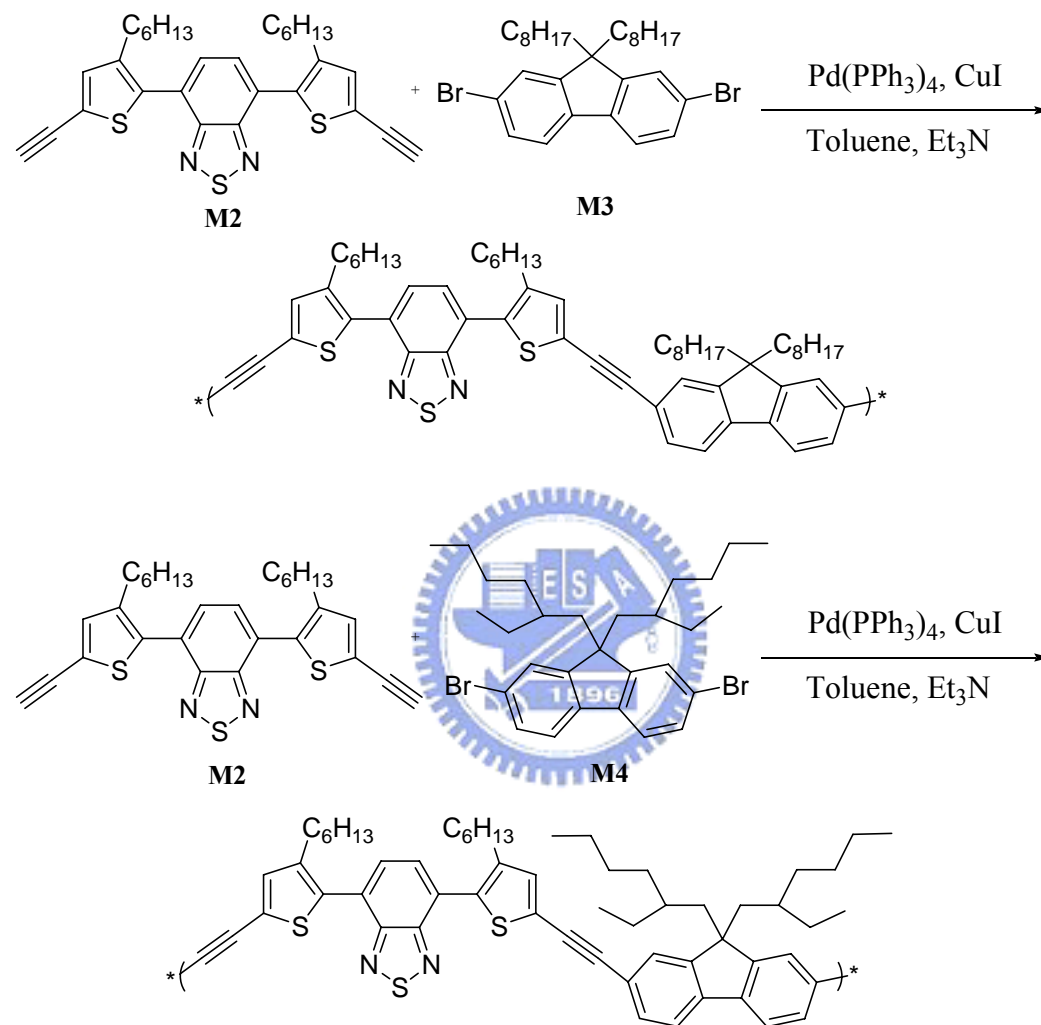
PBT-co-FO1 之聚合反應：^[38]

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **M3** (0.318 g, 0.58 mmol) 及碘化亞銅 (11 mg, 0.058 mmol) 量秤好，在氮氣下加入雙頸瓶中，接著將迴流管、血清塞、轉接頭及雙頸瓶置入手套箱中，加入 Pd(PPh₃)₄ (67 mg, 0.058 mmol)，將裝置架設好後再取出。將 **M2** (0.3 g, 0.58 mmol) 溶於 3 mL 無水甲苯中，在注入雙頸瓶中，最後加入 30 mL 無水甲苯及 22.5 mL 三乙胺，在室溫下攪拌 30 分鐘後，在氮氣條件下及 60 °C 反應 5 小時。反應結束後，將溶液慢慢滴加至甲醇中，作再沉澱。收集固體，乾燥後得紅黑色固體 0.41 g，產率：78 %。

PBT-co-FO2 之聚合反應：^[38]

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **M4** (0.212 g, 0.39 mmol) 及碘化亞銅 (7.4 mg, 0.039 mmol) 量秤好，在氮氣下加入雙頸瓶中，接著將迴流管、血清塞、轉接頭及雙頸瓶置入手套箱中，加入 Pd(PPh₃)₄ (44.7 mg, 0.039 mmol)，將裝置架設好後再取出。將 **M2** (0.2 g, 0.39 mmol) 溶於 2 mL 無水甲苯中，在注入雙頸瓶中，最後加入 20 mL 無水甲苯及 15 mL 三乙胺，在室溫下攪半 30 分鐘後，在氮氣條件下及 60 °C 反應 5

小時。反應結束後，將溶液慢慢滴加至甲醇中，作再沉澱。收集固體，乾燥後得紅黑色固體 0.28 g，產率：80 %。



Scheme 5 以 Sonogashira coupling 反應合成 **PBT-co-FO1** 及 **PBT-co-FO2**

2.3.6 低能隙共軛高分子電子施體單體 M5 的合成

Di-(thiophen-3-yl)methanol (18) 之合成^[39]

取一 250 mL 雙頸瓶，裝置血清塞、加液漏斗及磁石烤瓶 30 min。

置入 40 mL 無水乙醚及 27 mL *n*-BuLi solution in hexane (67.5 mmol, 2.5 mol/L), 並降至 -78 °C。將 **16** (10 g, 61.3 mmol) 慢慢滴入反應瓶中, 反應 30 分鐘。再將 **17** (5.9 mL, 67 mmol) 慢慢滴入反應瓶中, 緩慢回至室溫, 反應 12 小時。加入水終止反應, 使用乙酸乙酯萃取三次, 收集有機層, 用硫酸鎂除水, 旋轉濃縮後, 用正己烷: 乙酸乙酯 = 15:1 進行管柱層析純化, 得到白色粉狀固體 **18** (7.32 g), 產率: 61%。MS (EI-MS) *m/z*: 196。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.39-2.31 (m, 1H, CHOH), 5.93 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz, CHOH), 7.03 (dd, 2H, *J* = 5.1, 1.2 Hz, H-4+4'), 7.22-7.18 (m, 2H, H-2+2'), 7.29 (dd, 2H, *J* = 5.1, 3.0 Hz, H-5+5'); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 69.0, 121.7, 126.2, 126.3, 144.8。

Bis(2-iodothiophen-3-yl)methanol (19)之合成^[40]

取一 250 mL 雙頸瓶, 裝置 **18** (10 g, 50.9 mmol)、血清塞、加液漏斗及磁石烤瓶 30 分鐘。加入 50 mL 無水乙醚溶解, 並降至 -78 °C。將 62.5 mL *n*-BuLi solution in hexane (156.3 mmol, 2.5 mol/L) 慢慢滴入反應瓶中, 反應 30 分鐘。再將碘 (42.7 g, 168.2 mmol) 溶入 300 mL 無水乙醚中, 在慢慢滴入反應瓶中, 緩慢回至室溫, 反應 1 小時。加入硫代硫酸鈉飽和水溶液終止反應, 收集有機層, 用硫酸鎂除水, 旋轉濃縮後, 用正己烷: 乙酸乙酯 = 15:1 進行管柱層析純化, 得到米色晶狀固體 **19** (18.24 g), 產率: 80%。MS (EI-MS) *m/z*: 448。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 2.35 (d, 1H, CHOH), 5.76 (d, 1H, *J* = 3.0 Hz, CHOH), 6.93 (d, 2H, *J* = 5.4 Hz, H-4+4'), 7.43 (d, 2H, *J* = 5.4 Hz, H-5+5'); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 71.7, 75.3, 126.9, 131.4, 146.6。

Bis(2-iodo-3-thienyl) Ketone (20)之合成^[41]

取一 500 mL 雙頸瓶，置入 19 (10.04 g, 22 mmol) 及 230 mL 二氯甲烷攪拌至溶解。再加入 pyridinium chlorochromate (7.25 g, 34 mmol)，在室溫下反應 12 小時。以二氯甲烷萃取三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷：乙酸乙酯=30：1 進行管柱層析純化，得到黃綠色晶體 **20** (9.1 g)，產率：91 %。MS (EI-MS) m/z ：445。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.05 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz, H-4+4'), 7.47 (d, 2H, $J = 5.4$ Hz, H-5+5')；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 81.3, 130.0, 131.6, 143.1, 185.5。

4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one (21)之合成^[41]

取一 100 mL 雙頸瓶裝置迴流管，置入 **20** (9.1 g, 20 mmol)，溶於 62 mL DMF 中攪拌至溶解。在室溫下加入銅粉 (3.9 g, 60 mmol)，加熱至迴流，反應 15 小時。先將銅粉過濾掉，以水將 DMF 萃取出，再用乙醚萃取水層三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷：乙酸乙酯=20：1 進行管柱層析純化，再用正己烷做再結晶，得到紅黑色晶狀固體 **21** (3.74 g)，產率：95 %。MS (EI-MS) m/z ：192。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.99 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz, H-4+4'), 7.04 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz, H-5+5')；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 121.7, 127.1, 142.4, 149.2, 182.7。

4H-Cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (22)之合成^[42]

取一 250 mL 雙頸瓶裝置迴流管，置入 **21** (4.31 g, 22.4 mmol)，在加入 96 mL 的乙二醇。在氮氣下加入 4.31 g 的氫氧化鉀，形成泥漿

狀後，加熱至 180 °C，逐滴加入 8.6 mL 聯胺，反應 8 小時。待溫度降至室溫，加入 120 mL 水終止反應，再用乙醚萃取水層三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到白色晶狀固體 **22** (1.55 g)，產率：39 %。

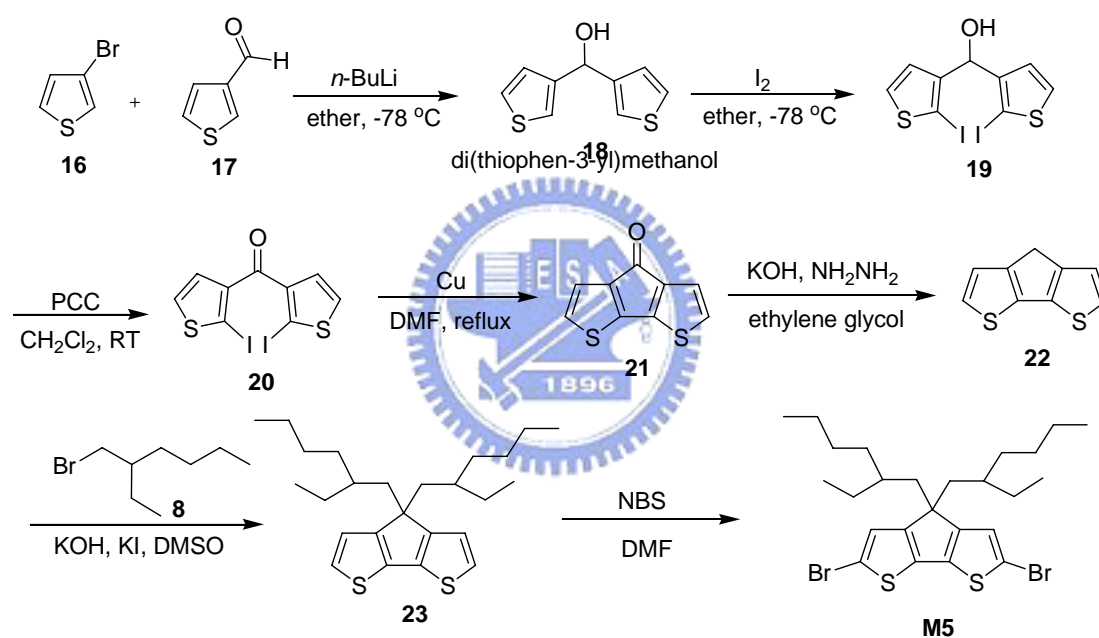
4,4-diethylhexyl-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (23)之合成^[42]

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **22** (1.55 g, 8.7 mmol) 溶於 DMSO 中，再加入 **8** (3.4 g, 17.4 mmol) 及催化量的碘化鉀。將反應降至 0 °C，在氮氣下加入 1.55 g 的氫氧化鉀，回到室溫後，反應 16 小時。加入 50 mL 水終止反應，再用乙醚萃取水層三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到淡黃色油狀液體 **23** (3.0 g)，產率：86 %。MS (EI-MS) m/z : 403。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.58 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz, CHCH₂CH₃), 0.75 (t, 6H, $J = 8.8$ Hz, CH₂CH₃), 1.00-0.78 (m, 18H, C₂H₅C₆H₁₃), 1.78-1.88 (m, 4H, CCH₂CH), 6.91-6.92 (m, 2H, H-4+4'), 7.10 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz, H-5+5')；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 157.6, 136.8, 123.9, 122.3, 53.2, 43.2, 35.0, 34.1, 28.6, 27.2, 22.7, 14.1, 10.6。

2,6-dibromo-4,4-diethylhexyl-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophene (M5)^[42]之合成

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **23** (1.5 g, 3.7 mmol) 溶於 37.5 mL 的 DMF 中，用鋁箔紙將反應瓶包住，將 NBS (1.33 g, 7.45 mmol) 直接倒入，反應 12 小時。加入 50 mL 水終止反應，再用乙醚萃取水層三

次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到淡黃色油狀液體 **M5** (1.7 g)，產率：81 %。MS (EI-MS) m/z : 560。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 0.60 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz, CHCH_2CH_3), 0.78 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz, CH_2CH_3), 0.82-1.09 (m, 18H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{13}$), 1.74-1.86 (m, 4H, CCH_2CH), 6.92-6.94 (m, 2H, $J = 5.1$ Hz, $\text{H}_{-4+4'}$) ; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 155.5, 136.6, 125.2, 110.7, 54.9, 43.0, 35.1, 34.0, 28.5, 27.3, 22.7, 14.0, 10.6。



Scheme 6 單體化合物 **M5** 的合成途徑

2.3.7 低能隙共軛高分子電子受體單體 **M6~M8** 及 **M9** 的合成

5,10-diethyltetradecane-7,8-dione (**24**)之合成^[43]

取一 250 mL 雙頸瓶置入鎂 (3.46 g, 14.2 mmol)，裝置血清塞及磁石烤瓶 30 分鐘，加入 85 mL 無水 THF，再滴入數滴二溴乙烷活化。

將 **16** (25 g, 12.9 mmol) 慢慢滴入反應瓶中，製備葛林納試劑。另取一 500 mL 雙頸瓶，加入溴化亞銅(17.83 g, 12.4 mmol) 烤瓶 30 分鐘，加入 93 mL 無水 THF；另取一 250 mL 雙頸瓶，加入溴化鋰(21.7 g, 250 mmol) 烤瓶 30 分鐘，加入 93 mL 無水 THF；將溴化鋰溶液取出，加入溴化亞銅溶液中，並降至 -100 °C (pentane/ liquid nitrogen bath)。將製備好的葛林納試劑慢慢滴入溴化鋰及溴化亞銅混合液之反應瓶中(溫度不可高於 -75 °C)。在 -70 °C 下將 oxalyl dichloride (6.57 g, 51.8 mmol) 慢慢滴入反應瓶中，降至 -90 °C，反應 1 小時。加入氯化銨飽和水溶液終止反應，使用乙酸乙酯萃取三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到黃色液體 3.1 g。



2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophene (25) 之合成^[43]

取一 250 mL 雙頸瓶，在 0 °C 下加入 35 mL 濃硫酸、53 mL 發煙硫酸及 30 mL 發煙硝酸，將 2,5-dibromothiophene **2** (20 g, 83 mmol) 逐滴慢慢加入，並將溫度維持在 20~30 °C，反應 3 小時。將反應溶液倒入 240 g 的冰塊中，直到冰塊融化。利用抽氣過濾收集固體，用熱甲醇做再結晶，得到淡黃色晶體 **25** (18.3 g)，產率：67 %。MS (EI-MS) m/z : 332。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 113.4, 140.6。

3,4-diaminothiophene (26)之合成^[43]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 **25** (5.5 g, 16.6 mmol)，溶解於 100 mL 濃鹽酸中，並降至 0°C。在 0°C 下慢慢加入錫 (14 g, 118 mmol)，攪拌至錫完全反應完(溫度維持在 25~30 °C)，將反應瓶放入冷凍庫中 overnight。利用抽氣過濾收集固體，用乙醚及乙腈沖洗固體，直到濾液為無色為止。再將固體溶於水中，在冰浴下加入 4N 碳酸鈉，用乙醚萃取，旋轉濃縮後，得到白色結晶固體 **26** (1.09 g)，產率：58 %。

2,3-bis(2-ethylhexyl)thieno[3,4-b]pyrazine (27)之合成^[43]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 **26** (1.09 g, 9.6 mmol) 及 **24** (2.8 g, 9.9 mmol)，溶於 400 mL 乙醇中攪拌，反應 3 小時。將乙醇抽乾，以正己烷：乙酸乙酯=60：1 進行管柱層析純化，得到深綠色黏稠液體 **27** (2.9 g)，產率：84 %。MS (EI-MS) m/z : 360。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.81–1.0 (m, 12H, CHCH₂CH₃ and CH₂CH₂CH₃), 1.20-1.50 (m, 16H, C₂H₅C₆H₁₃), 1.94-2.04 (m, 2H, CH₂CHCH₂), 2.82 (d, 4H, J =7.2 Hz, CCH₂CH), 7.80 (s, 2H, H-2+5) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 156.2, 141.5, 115.7, 40.1, 38.5, 32.7, 28.8, 25.9, 23.0, 14.1, 10.8。

5,7-dibromo-2,3-bis(2-ethylhexyl)thieno[3,4-b]pyrazine (M6)之合成^[44]

取一 100 mL 雙頸瓶，將 **27** (2.9 g, 8.0 mmol) 溶於 50 mL DMF 中攪拌，降至 -10°C，加入 NBS (2.86 g, 16.0 mmol)，反應 30 分鐘後，回到室溫反應 1 小時。加入 100 mL 冷水中止反應，用乙醚萃取

三次，收集有機層，再以大量的水萃取有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以正己烷進行管柱層析純化，得到黑綠色黏稠液體 **M6** (2.1g)，產率：50 %。MS (EI-MS) m/z ：518。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.82–0.96 (m, 12H, CHCH₂CH₃ and CH₂CH₂CH₃), 1.20–1.50 (m, 16H, C₂H₅C₆H₁₃), 1.94–2.05 (m, 2H, CH₂CHCH₂), 2.83 (d, 4H, J =6.9 Hz, CCH₂CH)；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 157.9, 139.1, 103.1, 39.5, 37.9, 32.7, 28.8, 26.0, 23.0, 14.1, 10.9。元素分析(EA)，C₂₂H₃₄Br₂N₂S，理論值：N, 5.4%；C, 50.97%；H, 6.61%。實際值：N, 5.2%；C, 51.08%；H, 7.03%。

3,6-dibromocyclohexa-3,5-diene-1,2-diamine (28)之合成^[45]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **2** (6 g, 20 mmol)，溶解於 240 mL 乙醇中。在 0°C 下加入 NaBH₄ (14.3 g, 380 mmol)，在室溫下反應 20 小時。將乙醇抽乾，用乙醚萃取三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，得到灰白色棉絮固體 **28** (3.68 g)，產率：68 %。MS (EI-MS) m/z ：266。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 3.89 (brs, 4H, CNH₂), 6.85(s, 2H, Ph-H)；¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 133.7, 123.2, 109.7。

5,8-dibromo-2,3-bis(2-ethylhexyl)quinoxaline (M7)之合成^[46]

取一 100 mL 單頸瓶，加入 **28** (1 g, 3.8 mmol)及 **24** (1.6 g, 5.6 mmol)，溶於 50 mL 醋酸中攪拌，反應 10 分鐘。利用減壓蒸餾將醋酸除去，以正己烷：乙酸乙酯=50：1 進行管柱層析純化，得到黃色油狀液體 **M7** (1.3 g)，產率：68 %。MS (EI-MS) m/z ：512。¹H NMR

(CDCl₃, 300 MHz) δ 0.85–0.96 (m, 12H, CHCH₂CH₃ and CH₂CH₂CH₃), 1.20-1.50 (m, 16H, C₂H₅C₆H₁₃), 2.10-2.23 (m, 2H, CH₂CHCH₂), 2.99 (d, 4H, J =6.9 Hz, CCH₂CH), 7.81 (s, 2H, Ph-H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 158.2, 139.0, 131.9, 123.4, 38.8, 38.1, 32.8, 28.9, 26.0, 23.0, 14.1, 10.9。
。元素分析(EA), C₂₄H₃₆Br₂N₂, 理論值: N, 5.47%; C, 56.26%; H, 7.08%。實際值: N, 5.30%; C, 56.84%; H, 7.42%。

1,2-diamino-3,6-dithien-2-ylbenzene (29)之合成^[46]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole (3 g, 10 mmol)及 鋅粉 (13.3 g, 20.3 mmol)溶解於 150 mL 醋酸中。迴流 15 分鐘。將固體過濾掉，加入 5%氫氧化鈉溶液到濾液中攪拌 10 分鐘，用乙酸乙酯萃取三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮，再利用減壓蒸餾將醋酸除去，以正己烷：乙酸乙酯=5：1 進行管柱層析純化，得到紫紅色固體 **29** (2.45 g)，產率：90%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 3.86 (brs, 4H, CNH₂), 6.89 (s, 2H, Ph-H), 7.15 (dd, 2H, J =5.1, 3.6 Hz, H-4+4'), 7.20 (dd, 2H, J =3.3, 0.9 Hz, H-3+3'), 7.38 (dd, 2H, J =5.1, 0.9 Hz, H-5+5') ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 141.0, 132.0, 127.6, 126.0, 125.5, 121.4, 121.1, 。

2,3-bis(2-ethylhexyl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (30)之合成^[46]

取一 100 mL 單頸瓶，加入 **29** (1 g, 3.7 mmol)及 **24** (1.56 g, 5.5

mmol), 溶於 50 mL 醋酸中攪拌, 反應 10 分鐘。利用減壓蒸餾將醋酸除去, 以正己烷: 乙酸乙酯=50:1 進行管柱層析純化, 得到橘色固體 **30** (1.8 g), 產率: 95 %。MS (EI-MS) m/z : 518。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 0.82–0.98 (m, 12H, CHCH_2CH_3 and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20–1.52 (m, 16H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{13}$), 2.20–2.38 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 3.03 (d, 4H, $J=6.9$ Hz, CCH_2CH), 7.17 (dd, 2H, $J=5.1, 3.6$ Hz, $\text{H-4+4}'$), 7.48 (dd, 2H, $J=5.1, 0.9$ Hz, $\text{H-3+3}'$), 7.84 (dd, 2H, $J=3.6, 0.9$ Hz, $\text{H-5+5}'$), 8.06 (s, 2H, Ph-H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 155.6, 139.0, 137.0, 130.9, 128.4, 126.4, 126.0, 125.9, 39.3, 38.5, 32.9, 28.9, 26.0, 23.0, 14.1, 10.9。



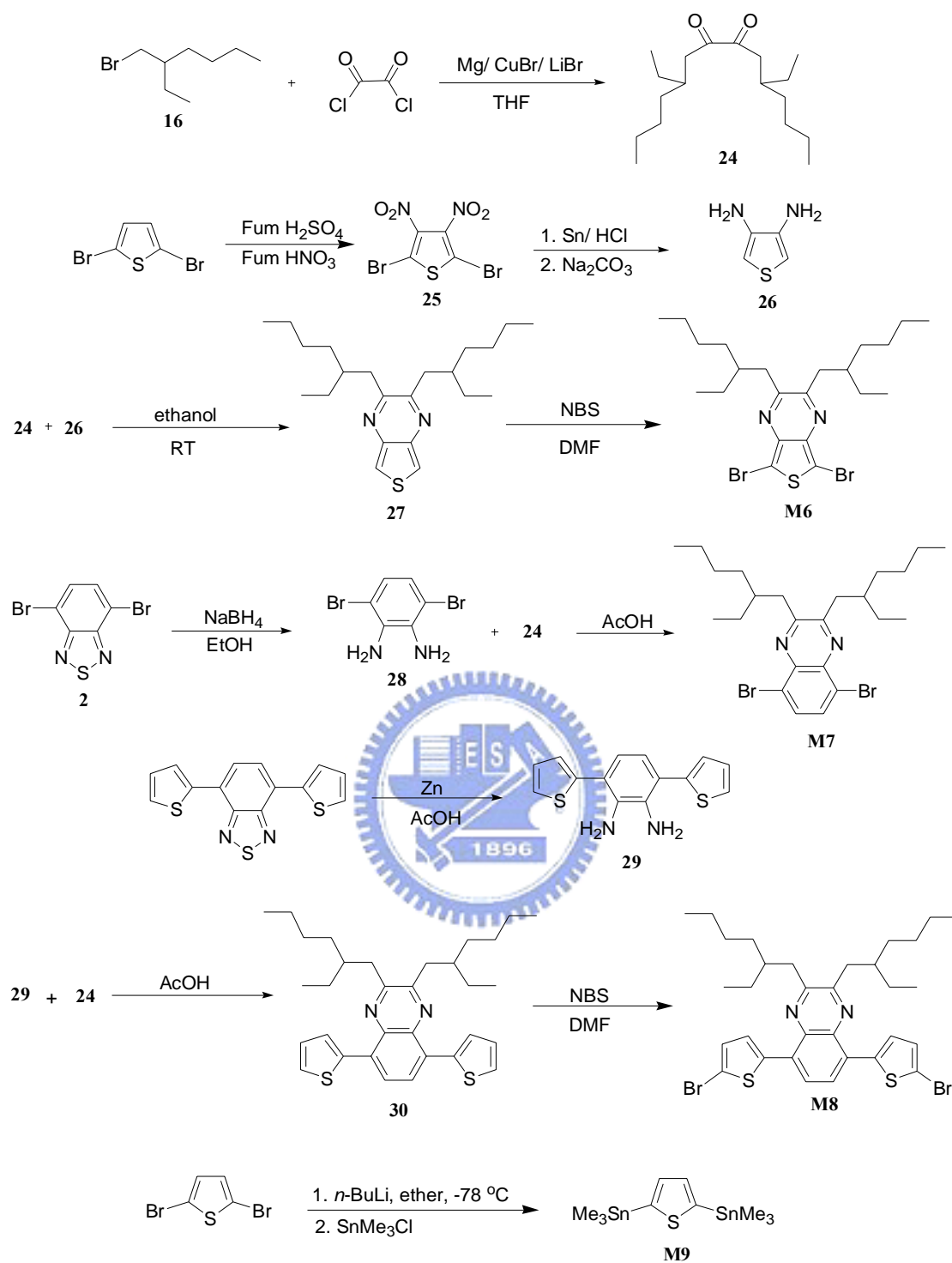
5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(2-ethylhexyl)quinoxaline (M8) ^[44] 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶, 將 **30** (1.8 g, 3.5 mmol) 溶於 200 mL DMF 中, 降至 -10°C , 將 NBS (1.23 g, 6.9 mmol) 直接到入反應 30 分鐘, 接著回到室溫反應 1 小時。加入 100 mL 冷水中止反應, 用乙醚萃取三次, 收集有機層, 再以大量的水淬取有機層, 用硫酸鎂除水, 旋轉濃縮後, 以正己烷進行管柱層析純化, 得到橘色固體 **M8** (2.23 g), 產率: 95 %。MS (EI-MS) m/z : 676。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 0.82–1.00 (m, 12H, CHCH_2CH_3 and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20–1.52 (m, 16H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{13}$), 2.20–2.35 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 3.03 (d, 4H, $J=6.9$ Hz,

CCH₂CH), 7.10 (d, 2H, $J = 3.9$ Hz, $\underline{H-4+4'}$), 7.52 (d, 2H, $J = 3.9$ Hz, $\underline{H-3+3'}$), 8.02 (s, 2H, Ph- \underline{H}) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 156.1, 139.7, 136.4, 130.2, 128.8, 125.0, 124.5, 116.8, 39.2, 38.7, 32.8, 28.9, 26.0, 23.0, 14.2, 10.9。元素分析(EA), C₃₂H₄₀Br₂N₂S₂, 理論值 : N, 4.14% ; C, 56.80% ; H, 5.96%。實際值 : N, 3.92% ; C, 57.02% ; H, 6.50%。

2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene (M9)之合成^[47]

取一 250 mL 雙頸瓶, 裝置血清塞、加液漏斗及磁石烤瓶 30 分鐘。加入 2,5-dibromothiophene (5 g, 21 mmol) 及 75 mL 無水乙醚溶解, 並降至 -78 °C。將 21 ml *n*-BuLi solution in hexane (52.5 mmol, 2.5 mol/L) 溶於 15 mL 無水乙醚慢慢滴入反應瓶中, 反應 1 小時。將 SnMe₃Cl (10.3 g, 52 mmol) 溶入 10 mL 無水乙醚中, 反應 7 小時。加入水終止反應, 以乙醚萃取三次, 收集有機層, 用硫酸鎂除水, 旋轉濃縮後, 得到淡紫色結晶固體 **M9** (4.31 g), 產率 : 51 %。MS (EI-MS) m/z : 409。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 0.38 (s, 18H, Sn(CH₃)₃), 7.39 (s, 2H, $\underline{H-3+4}$) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 143.0, 135.8, -8.2。元素分析 (EA), C₁₀H₂₀SSn₂, 理論值 : C, 29.31% ; H, 4.92%。實際值 : C, 29.48% ; H, 4.92%。



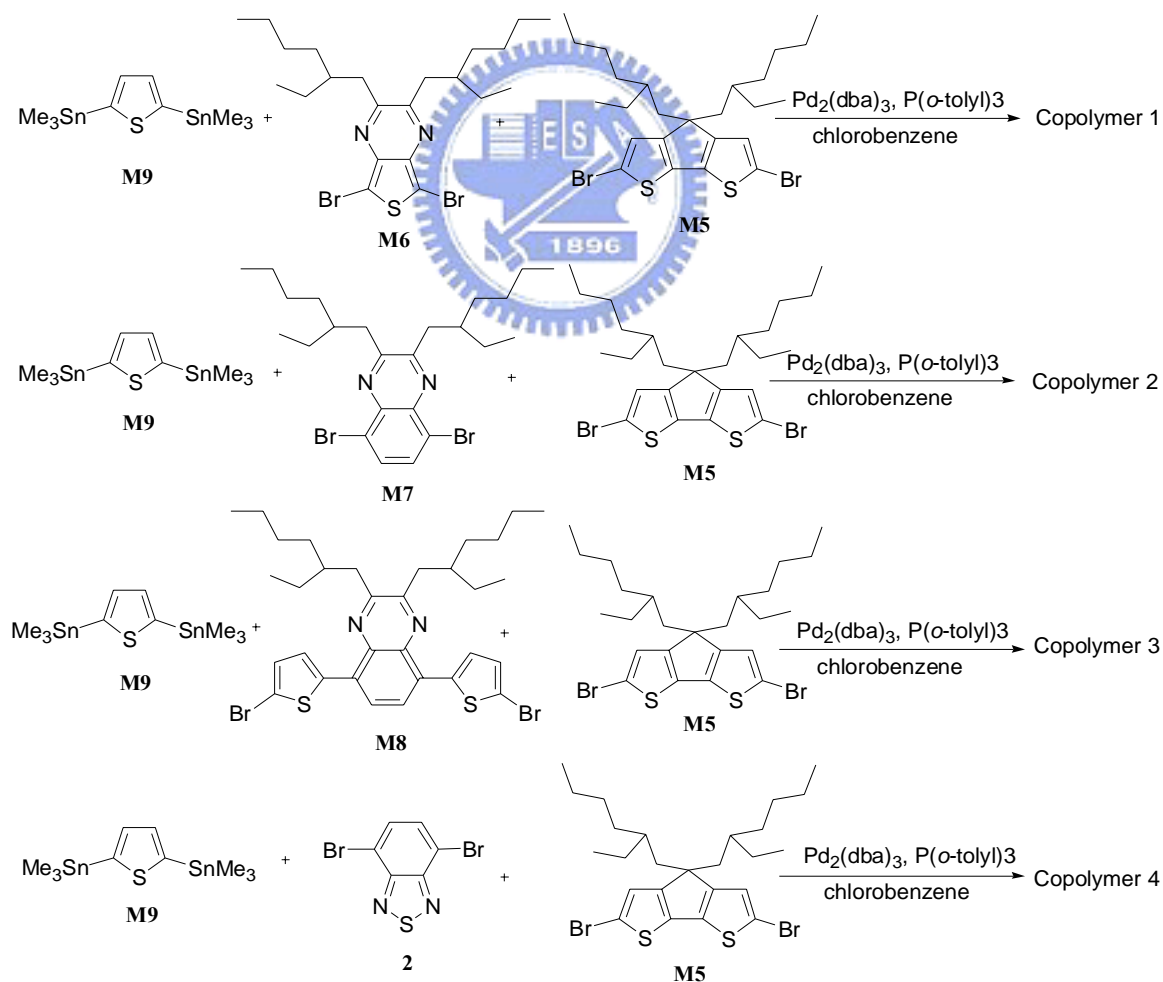
Scheme 7 單體化合物 M6~M9 的合成途徑

2.3.8 低能隙共軛高分子聚合物的合成^[48]

本反應以 M5 為電子受體、M6~M8 及 2 為電子施體與 M9 進行 Stille coupling 得到高分子共聚合物 Copolymer 1~Copolymer 4。以下

以 **Copolymer 1** 為例：

取一 100 mL 單頸瓶加入磁石，將 **M5** (205 mg, 0.37 mmol)、**M6** (190 mg, 0.37 mmol)、**M9** (300 mg, 0.73 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (26.8 mg, 0.029 mmol)及 $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ (71.3 mg, 0.23 mmol)量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 24 mL 氯苯(chlorobenzene)注入單頸瓶中，在室溫下 degas 10 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave)反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束後，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(1L)中作再沉澱。收集固體，乾燥後得黑色固體 0.31g，產率：92%。



Scheme 8 以 Stille coupling 反應合成 **Copolymer 1~Copolymer 4**

第三章 結果與討論

3.1 單體結構鑑定

單體 **M1** 之合成步驟見 Scheme 1，結構鑑定說明如下：**M1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為苯環末端有雙鍵，所以在化學位移 5~6 ppm 之間應有兩組雙二重峰(dd)，而在 6~7 ppm 應有一組雙二重峰(dd)，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 402 亦與理論分子量 402.555 相同；在元素分析上實驗值 N % : 6.52, C % : 65.13, H % : 3.92 亦與理論計算值 N % : 6.96, C % : 65.64, H % : 3.51 趨近相同，由此可知 **M1** 已合成出。

單體 **M2** 之合成步驟見 Scheme 2，結構鑑定說明如下：**M2** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為苯環末端有參鍵，所以在化學位移 3~4 ppm 之間應有單重峰(s)，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照碳譜，在化學位移 80~100 ppm 之間應有參鍵上的碳訊號，而在 82.2 ppm 確實有出現；對照質譜，所得之分子量 516 亦與理論分子量 516.78 相同；在元素分析上實驗值 N % : 5.21, C % : 68.72, H % : 6.54 亦與理論計算值 N % : 5.42, C % : 69.72, H % : 6.24 趨近相同，由此可知 **M2** 已合成出。

單體 **M3** 之合成步驟見 Scheme 3，結構鑑定說明如下：**M3** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為芴中間五環上有接長碳鏈，所以在化學位移 1~2 ppm 之間應有多重峰，且在化學位移 0.5~1 ppm 之間應有長碳鏈上末端碳上的氫訊號---三重峰(t)，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 548 亦與理論分子量 548.44 相同，由此可知 **M3** 已合成出。

單體 **M4** 之合成步驟見 Scheme 3，結構鑑定說明如下：**M4** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為芴中間五環上有接長碳支鏈，所以在化學位移 0~2 ppm 之間應有多重峰，且在化學位移 2 ppm 附近應有長碳支鏈上第一個碳上的氫訊號---二重峰(d)，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 548 亦與理論分子量 548.44 相同，由此可知 **M4** 已合成出。

單體 **M5** 之合成步驟見 Scheme 6，結構鑑定說明如下：**M5** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為含硫雜環僅 3 號位置有氫，所以在化學位移 7 ppm 附近應有一組單重峰(s)；而在長碳枝鏈第一個碳上的氫因鄰近碳為掌性中心(chiral center)，所以 2-3 ppm 原本的雙重峰(d)會形成多重峰(m)的型態，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 560 亦與理論分子量 560.49 相同，由此可知 **M5** 以合成出。

單體 **M6** 之合成步驟見 Scheme 7，結構鑑定說明如下：**M6** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為含硫雜環上皆沒有氫，所以在化學位移 6~8ppm 之間都不會有氫訊號；而長碳枝鏈第一個碳上的氫應為雙重峰(d)，且位置於 3 ppm 左右，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 518 亦與理論分子量 518.39 相同；在元素分析上實驗值 N % : 5.2, C % : 51.08, H % : 7.03 亦與理論計算值 N % : 5.4, C % : 50.97, H % : 6.61 趨近相同，由此可知 **M6** 已合成出。

單體 **M7** 之合成步驟見 Scheme 7，結構鑑定說明如下：**M7** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為苯環上僅有一組氫，故應為單重峰(s)，所以在化學位移 7~8 ppm 之間會有氫訊號；而長碳枝鏈第一個碳上的氫應為雙重峰(d)，且位置於 3 ppm 左右，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 512 亦與理論分子量 512.36 相同；在元素分析上實驗值 N%：5.30，C%：56.84，H%：7.42 亦與理論計算值 N%：5.47，C%：56.26，H%：7.08 趨近相同，由此可知 **M7** 已合成出。

單體 **M8** 之合成步驟見 Scheme 7，結構鑑定說明如下：**M8** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為含硫雜環上有兩組氫，且在鄰近兩個碳上，所以會有兩組雙重峰(d)，而苯環上僅有一組氫，故為單重峰(s)，所以在化學位移 7~8 ppm 之間會有三組氫訊號；而長碳枝鏈第一個碳上的氫應為雙重峰(d)，且位置於 3 ppm 左右，因此在所量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 676 亦與理論分子量 676.61 相同；在元素分析上實驗值 N%：3.92，C%：57.02，H%：6.05 亦與理論計算值 N%：4.14，C%：56.80，H%：5.96 趨近相同，由此可知 **M8** 已合成出。

單體 **M9** 之合成步驟見 Scheme 7，結構鑑定說明如下：**M9** 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜，其特徵為含硫雜環上有兩組氫，但為對稱分子，所以只會有一組單重峰(s)，所以在化學位移 7~8 ppm 之間只會有一組氫訊號；而在錫上接了三個甲基，所以總共有九個氫，為單重峰(s)，位置於 0.3~0.5 ppm 之間，且與含硫雜環上的氫數比為 1：9，因此在所

量測的圖譜中得到之氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 409 亦與理論分子量 409.22 相同；在元素分析上實驗值 C %: 29.48, H %: 4.92 亦與理論計算值 C %: 29.31, H %: 4.92 趨近相同，由此可知 **M9** 已合成出。

3.2 高分子聚合物之合成及結構鑑定

3.2.1 聚合物之合成探討

聚合物 **BTDSPS** 是利用陰離子聚合的方式進行聚合。將單體 **M1** 一當量，溶於無水 THF 中，在經過除氧 (freeze-pump-thaw) 的嚴苛條件後，以正丁基鋰為起始劑，控制其濃度、聚合時間及反應溶劑來調控反應。為了使起始劑在反應過程中保持活性，必須儘可能的使整個反應溶液達到無氧、無水，且正丁基鋰須保持在 -4 °C 下保存。當正丁基鋰注入後，溶液會呈現紅黑色，待反應 1 小時後，滴入數滴甲醇終止反應，即可得到聚合物 **BTDSPS**。

表 3-1 利用陰離子聚合的聚合結果及分子量一覽表

Polymer	<i>n</i> -BuLi (μ L)	Time (h)	M_n	M_w	PDI	Solvent
PS1	50	1	2360	2877	1.22	THF
PS2	100	1	2028	2294	1.13	THF
PS3	100	21	2578	3215	1.25	THF
PS4	500	1	7437	11160	1.50	THF
PS5	300	1	4610	5251	1.13	Toluene
PS6	400	1	2629	3094	1.49	Toluene

由表 3-1 可得知，此反應與反應時間無關，最大的影響因素為起

始劑正丁基鋰的濃度，當達到一定濃度時，會得到較高分子量，而改變溶劑也沒有提升分子量，推測應該是整個結構本身太過剛硬，導致聚合物分子量不高。

聚合物 **hb-PHBT** 是利用金屬催化劑氯化鉭 (TaCl_5) 當催化劑進行[2+2+2]的環三聚聚合反應，三個三鍵最後會形成一個苯環。由於氯化鉭在含有氧氣的情況下就會失去活性，因此整個反應條件須在完全無氧的情況下，因此整個反應皆在手套箱中進行。當氯化鉭溶於無水甲苯後，呈現淡黃色，當滴加至含有單體的溶液後，會瞬間變成黑色，反應即開始進行。待反應 4 小時後，從手套箱取出，以甲醇作再沉澱，即可得到聚合物 **hb-PHBT**。



表 3-2 利用超分枝聚合的聚合結果及分子量一覽表

Polymer	TaCl_5 ([cat]/ mM)	Monomer ([M_0]/ mM)	Time (Hr)	M_n	M_w	PDI
hb-PHBT 1	30	3	4	2261	5666	2.5
hb-PHBT 2	60	4	4	3021	6077	2.0

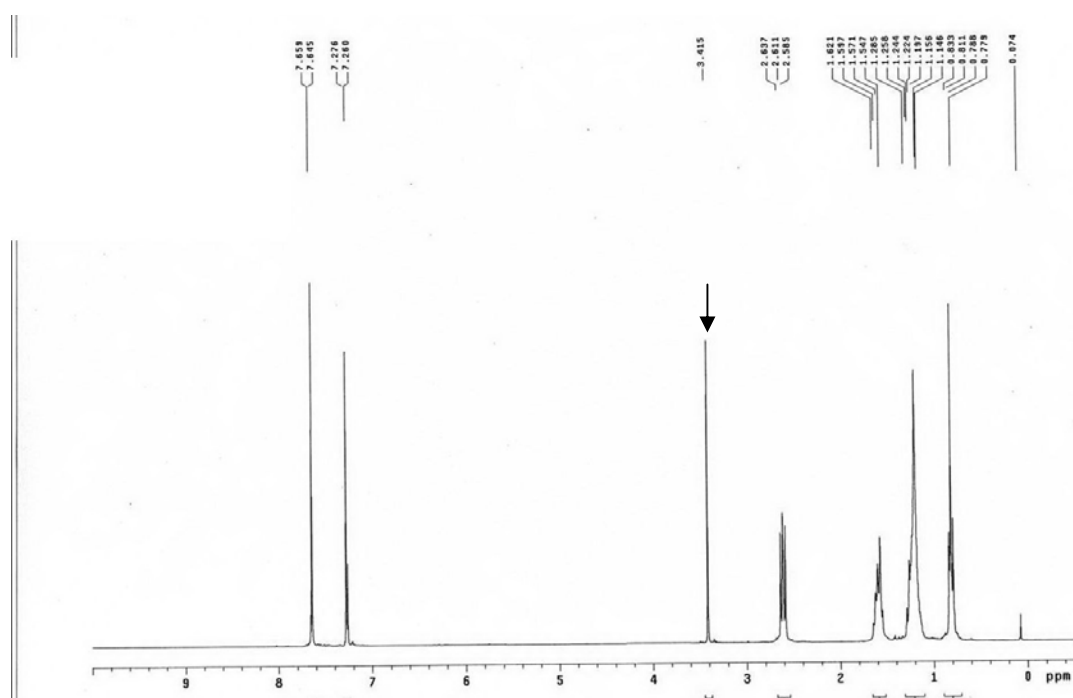
表 3-2 所使用條件選用本實驗室作聚芴反應實驗之最佳條件進行，但因為 **M2** 之參鍵在噻吩上，而單體芴之參鍵在苯環上，因此 **M2** 的反應性較差，所聚合的分子量也遠比聚芴小。

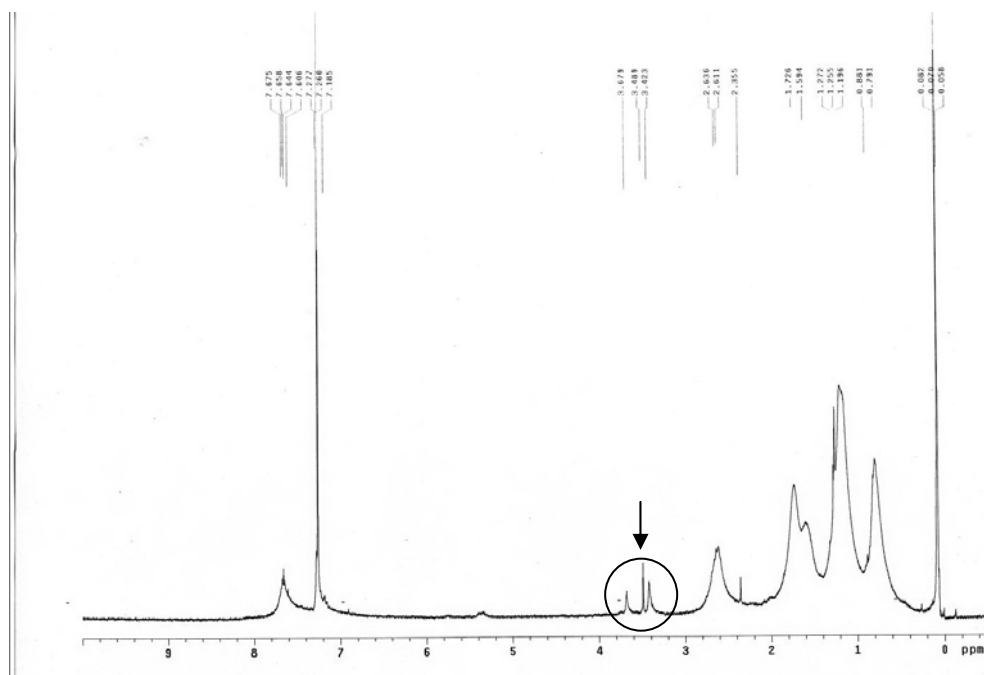
聚合物 **PBT-co-FO** 是以 Sonogashira coupling 方式聚合而成，主要是以金屬催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 進行催化反應。進行此反應時，由於金

屬催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 在含有氧氣的情況下就會失去活性，因此須在在手套箱秤取 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，待反應瓶完全裝置好後再取出；而 **M2** 及 **M3** (或 **M4**) 之當量比要非常準(1:1)，否則分子量會聚不大，因此使用校正過之電子秤，其準確至小數以下四位。當反應進行時，溶液呈現紅黑色，而溫度控制在 60°C 左右，反應 5 小時後，以甲醇作再沉澱，即可得到 **PBT-co-FO**。

3.2.2 聚合物之結構鑑定

聚合物 **hb-PHBT** 的結構鑑定，主要是從 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中發現，單體末端參鍵上的氫訊號 (3.42 ppm) 在聚合物的氫譜中減弱了，由此可說明經過超枝化聚合反應之後，高分子末端的炔氫進行環三聚反應形成苯環，炔氫的訊號因此減弱，由於聚合最終並未加入中止試劑 (terminator)，故仍殘留末端炔氫的訊號。





聚合物 **PBT-co-FO** 的結構鑑定，主要是從 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜中發現，單體末端參鍵上的氫訊號 (3.42 ppm) 在聚合物的氫譜中消失了，因為形成共聚物後，單體末端炔與單體芴上之溴反應後，已沒有炔氫之訊號，推測反應終止後，高分子末端為溴。(見附圖 75 及 76)

3.3 低能隙共軛高分子之單體結構設計

3.3.1 電子施體 M5 的結構探討

早期，一般的低能係共軛高分子之電子施體皆選用芴(flourene)為主，結構上將兩個苯環固定住，以增加其共軛長度。因此，我們發現文獻已經有人合成出 CDT(cyclopentadiene)為主體之結構，主要是以噻吩(thiophene)取代芴，同時將兩個噻吩固定住，以增加其共軛長度，而能量轉換效率也提高至 5.4 %^[42]。而聚合後之高子有溶解度之問題，因此需導入長碳鏈以增加溶解度，但一般的長碳鏈對於溶解度

的增進是有限的，因此我們刻意導入兩條具有分枝長碳鏈，以解決其溶解度之問題。

3.3.2 電子受體 M6~M8 的結構探討

M6~M8 皆已經在之前就被合成出來，而選用這些單體的原因為其共軛性都非常好，每個單體都有兩個具有共軛性的雜環組成，特別是以 M6 的拉電子能力最強，所以其形成高分子後，能隙約在 1.2~1.3 左右，有助於提升補獲太陽光光子能力；化合物 2 也是很常被使用當作電子受體，因為其環上電子都是非定域化(delocalized)，其共軛性佳，且合成容易。其他 M7 與 M8，在其他文獻中也被報導過，也都是相當不錯的電子受體。文獻上所使用的是在含有氮的雜環上接上長碳鏈，但在聚合後，某些例子上仍然有溶解度之問題，因此我們導入具有分枝的長碳鏈，以加強其溶解度。

3.4 低能隙共軛高分子之合成及純化

3.4.1 聚合物之合成探討

聚合物 Copolymer 1~ Copolymer 4 是利用鈀金屬耦合的方式進行聚合。將單體 M5 0.5 當量，M1 0.25 當量，M2 0.25 當量，催化劑 Pd₂(dba)₃ 及 P(*o*-tolyl)₃ 量秤好，溶於氯苯中，在經過 10 分鐘的 degas 後，使用微波反應器反應。為了使催化劑在反應過程中保持活性，必須儘可能的使整個反應溶液達到無氧。當在除氧的過程中，溶液會呈現深黑色，待反應 45 分鐘後，溶液會變成藍黑色，待溫度回至室溫，滴入甲醇中作再沉澱，即可得到聚合物。

純化部份：先以透析膜(分子量 8000)洗三天，再使用 Soxhlet extraction (Acetone, EA, THF)洗三天，接著使用 Si-thiol gel 去除鈹金屬，最後將 gel 去除，以甲醇作再沉澱，收集固體，即為聚合物。

表 3-3 利用鈹金屬耦合的聚合結果及分子量一覽表

Polymer	Time (Hr)	M _w	M _n	PDI	Solvent
Copolymer 1	45 min	77655	35507	2.19	Chlorobenzene
Copolymer 2	45 min	58196	26737	2.18	Chlorobenzene
Copolymer 3	45 min	38086	18743	2.03	Chlorobenzene
Copolymer 4	45 min	64756	26108	2.48	Chlorobenzene

3.5 電化學性質

循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

為了探討有機太陽能材料的能係與能階的分布情形，乃利用循環伏安計量(CV)以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。實驗方式如下所述：

(a) 以 0.1 M 之(*n*-Bu)₄NBF₄ 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe⁺)為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於吸光材料之 HOMO 與 LUMO 數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般吸光材料 HOMO、LUMO 及能隙 (energy gap, E_g)的標準表示法如下所示：

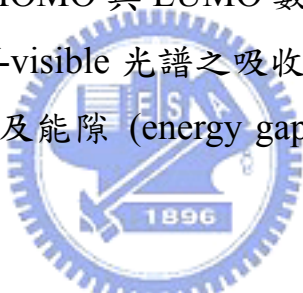
$$\mathbf{HOMO = 4.4 + E_{ox,onset}}$$

$$\mathbf{LUMO = 4.4 + E_{red,onset}}$$

$$\mathbf{E_g = | HOMO - LUMO |}$$

其中常數 4.4 為 ferrocence 相對於真空的能量數值。

(b) 以 0.1 M 之 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，以 Ag/Ag⁺ 為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe⁺) 為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於吸光材料之 HOMO 與 LUMO 數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般吸光材料 HOMO、LUMO 及能隙 (energy gap, E_g) 的標準表示法如下所示：


$$\mathbf{HOMO = 4.8 + E_{ox,onset}}$$

$$\mathbf{LUMO = 4.8 + E_{red,onset}}$$

$$\mathbf{E_g = | HOMO - LUMO |}$$

其中常數 4.8 為 ferrocence 相對於真空的能量數值。

由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線測量時，會因高分子本身經還原後，無法再回到原本穩定之狀態，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中的吸收峰的能量最低起始波長(λ_{onset})來間接的計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV

依據上述(a)方法，分別將四個高分子聚合物透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位($E_{\text{ox,onset}}$)、還原電位($E_{\text{red,onset}}$)、能階差(E_g)、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據列於表 3-4，其個別的 CV 圖則附於圖 3-1 ~ 3-4。

表 3-4 高分子聚合物的電化學性質 [Use (a) CV machine]

Polymer	$E_g^{(a)}$ (eV)	$E_{\text{ox}}^{(b)}$ (V)	HOMO ^(c) (eV)	LUMO (eV)
BTDSPS	2.00	0.90	-5.30	-3.30
hb-PHBT	2.30	1.42	-5.82	-3.52
PBT-co-FO1	2.25	1.38	-5.78	-3.53
PBT-co-FO2	2.25	1.21	-5.61	-3.36

(a) from the edge of UV spectrum in thin film state

(b) from the onset of oxidation potential

(c) from the equation $\text{HOMO} = -4.4 - E_{\text{ox,onset}}$

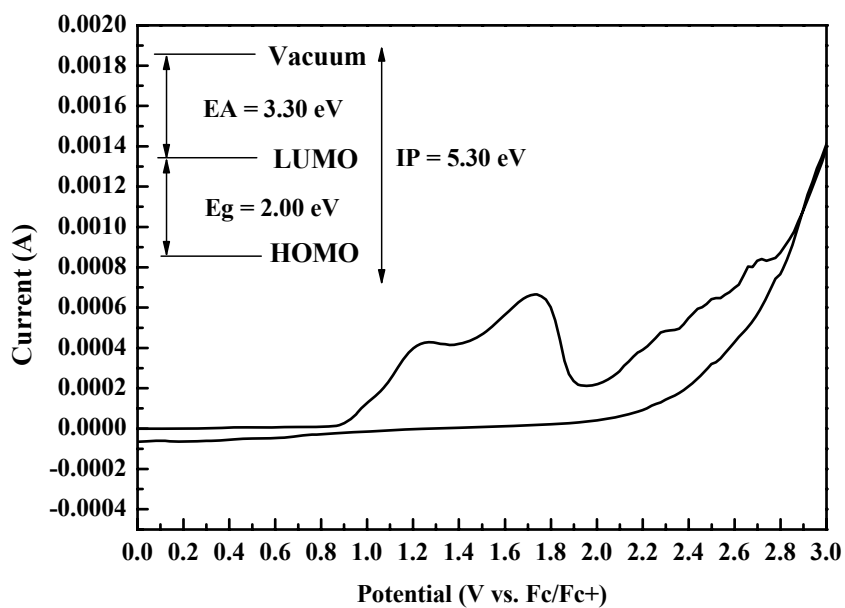


圖 3-1 聚合物 BTDSPS 的 CV 圖

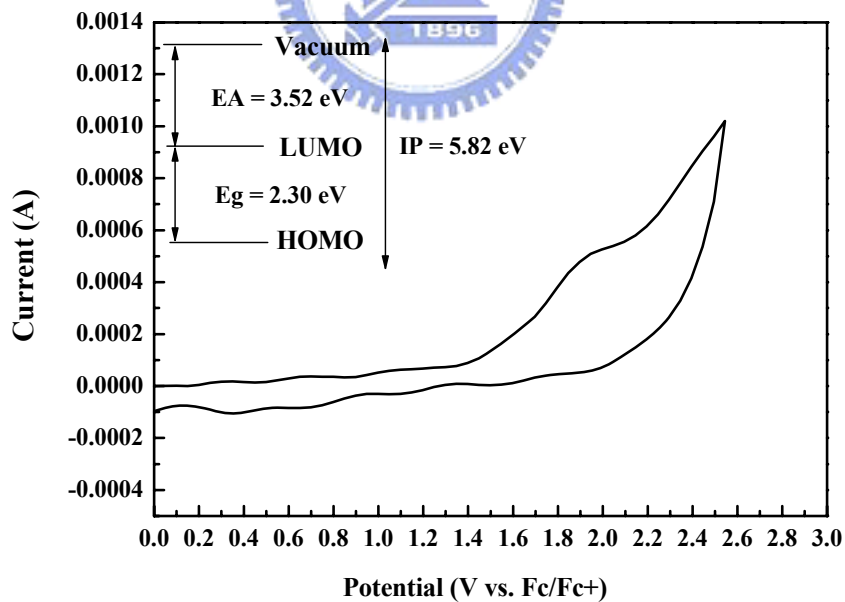


圖 3-2 聚合物 hb-PHBT 的 CV 圖

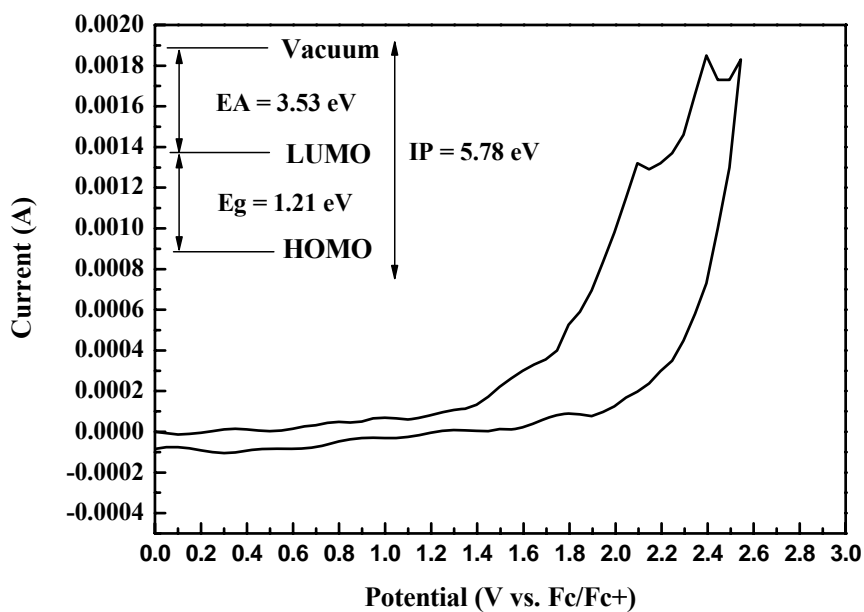


圖 3-3 聚合物 PBT-co-FO1 的 CV 圖

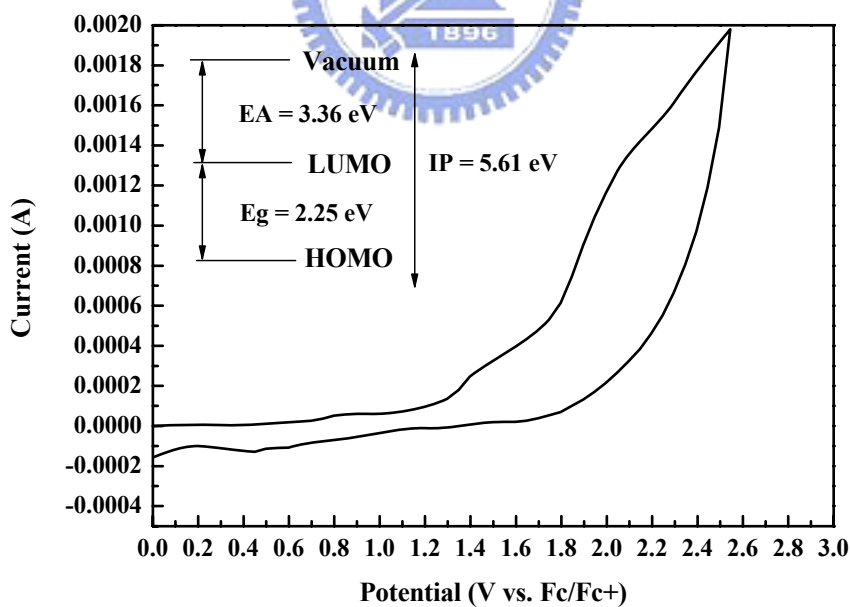


圖 3-4 聚合物 PBT-co-FO2 的 CV 圖

依據上述(b)方法，分別將四個高分子聚合物透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位($E_{\text{ox,onset}}$)、還原電位($E_{\text{red,onset}}$)、能階差(E_g)、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據列於表 3-5，其個別的 CV 圖則附於圖 3-5 ~ 3-8。

影響元件效率的其中一個因素就是高分子的 LUMO 與 PC₆₀BM 的 LUMO 能接差，所以 CV 量測是很重要的一環。比較此四個低能隙共軛高分子的結構，我們發現，隨著電子受體(electron acceptor)單體的的不同，而 LUMO 值有所不同；如 **Copolymer 1** 電子受體的拉電子能力比較強，因此其 LUMO 值最小。所以我們可以藉由改變不同的電子受體，或者再電子受體上加入一些官能基，來達到我們所理想的 LUMO 值。



表 3-5 低能隙共軛高分子聚合物的電化學性質

Polymer	E_g ^(a) (eV)	E_{ox} ^(b) (V)	HOMO ^(c) (eV)	LUMO (eV)
Copolymer 1	1.21	0.22	-5.02	-3.81
Copolymer 2	1.78	0.25	-5.05	-3.27
Copolymer 3	1.82	0.33	-5.13	-3.31
Copolymer 4	1.61	0.37	-5.17	-3.56

(a) from the edge of UV spectrum in thin film state

(b) from the onset of oxidation potential

(c) from the equation $\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{ox,onset}}$

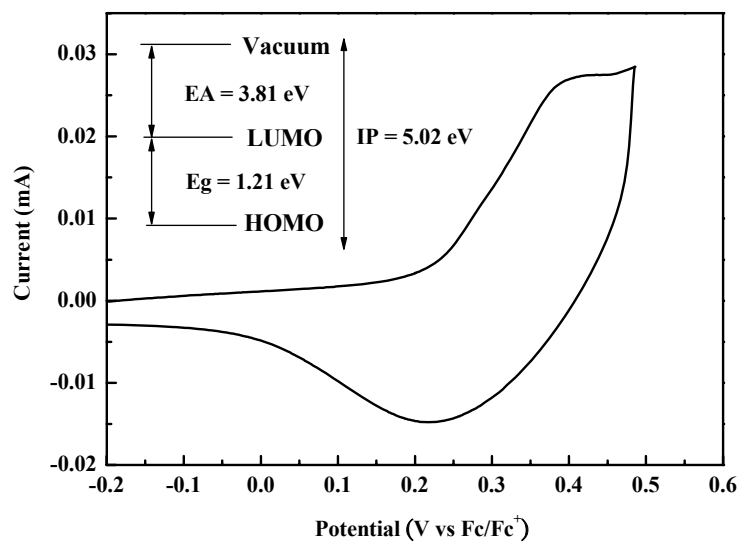


圖 3-5 低能隙共軛高分子(Copolymer 1)的 CV 圖

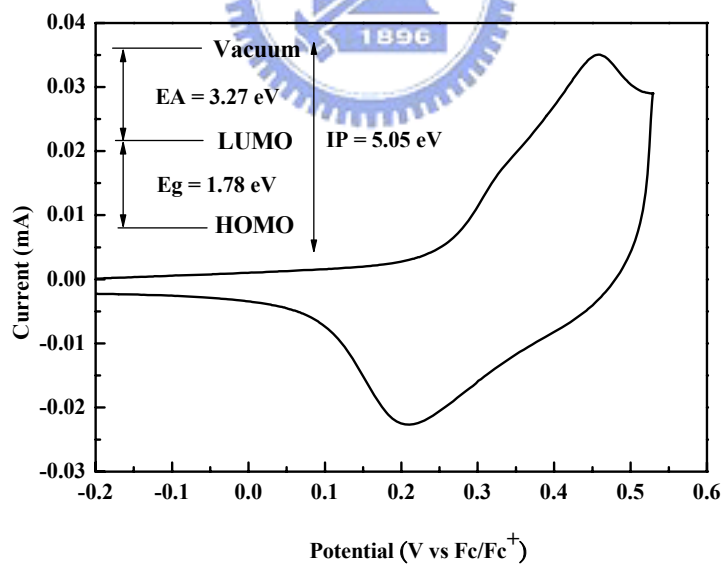


圖 3-6 低能隙共軛高分子(Copolymer 2)的 CV 圖

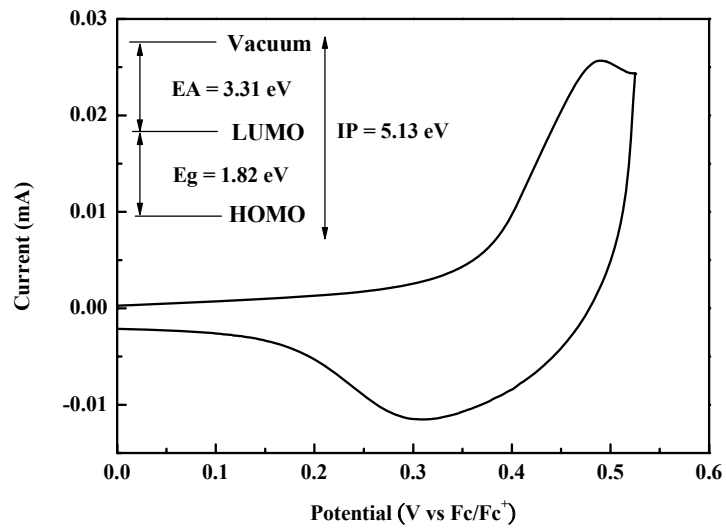


圖 3-7 低能隙共軛高分子(Copolymer 3)的 CV 圖

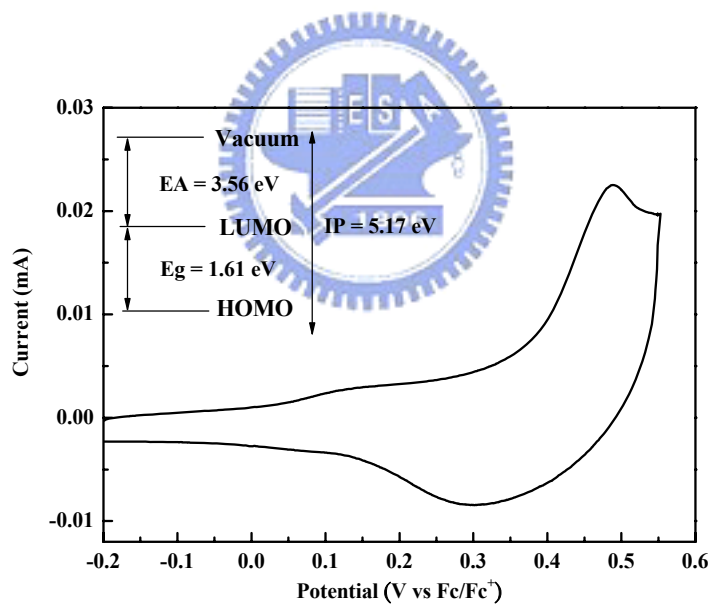


圖 3-8 低能隙共軛高分子(Copolymer 4)的 CV 圖

3.6 光學性質

紫外可見光譜分析

3.6.1 溶劑及薄膜態的 UV-vis 光譜

薄膜態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 2 % (w/v) 為濃度、2000 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨的石英玻璃上，而溶液態的吸收與放射光譜仍是以甲苯或四氫呋喃為溶劑。

表 3-6 聚合物的 UV 吸收光譜值

Polymer	UV Absorption	
	λ_{\max} (nm)	
	Solution	Film
BTDSPS	334, 480 ^(a)	335, 496
hb-PHBT	410 ^(a)	-
PBT-co-FO1	360, 450 ^{(a)(b)}	-
PBT-co-FO2	353, 454 ^(b)	-

(a) in THF

(b) in Toluene



薄膜態所測得的吸收位置較溶液有紅位移的現象產生，主要是因為分子在薄膜狀態時，其分子鏈與分子鏈之間的距離較溶液態來的靠近，因此薄膜時的最大吸收峰位置會產生紅位移的現象。

聚合物 **BTDSPS** 的 onset 大約在 600 nm，其能係約為 2.0 eV，而其吸收大概從 450~650 nm (In film)，所以在可見光區域的吸收有相當不錯的效果。與 P3HT 比較，其能階及吸收最大值都差異不大，但由於分子量太小，且成膜性不佳，因此製作成元件後，無法測得光電流。

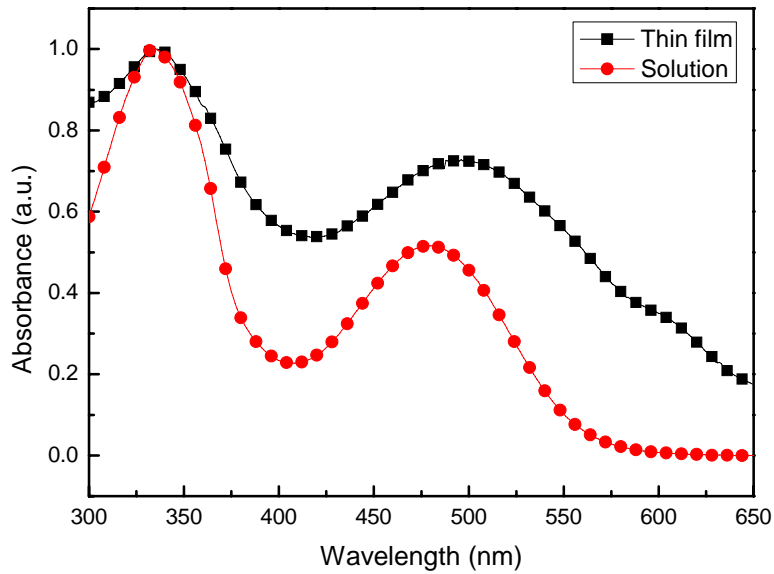


圖 3-9 聚合物 BTDSPS 的 UV 吸收光譜

聚合物 **hb-PHBT** 的 onset 大約在 540 nm，其能係約為 2.3 eV，而其吸收最大值大概在 410 nm (In solution)，吸收範圍從 360~520 nm，所以在可見光區域的吸收效果並不是很理想，而且能階過大，因此在結構設計上還是需要改進。沒有得到薄膜態的 UV 光譜是因為此高分子對於一般的有機溶劑溶解度不是很好，而也因為溶解度不佳，因此無法製作元件。

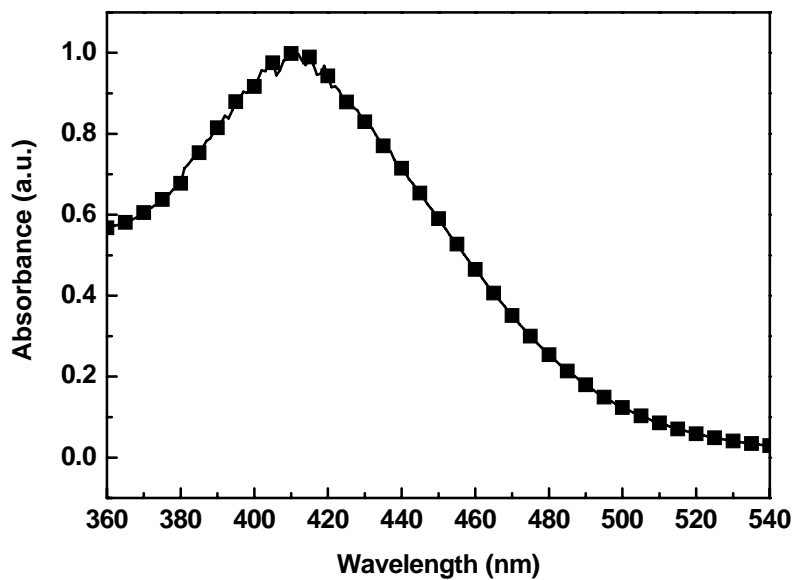


圖 3-10 聚合物 hb-PHBT 在溶液態下的 UV 吸收光譜

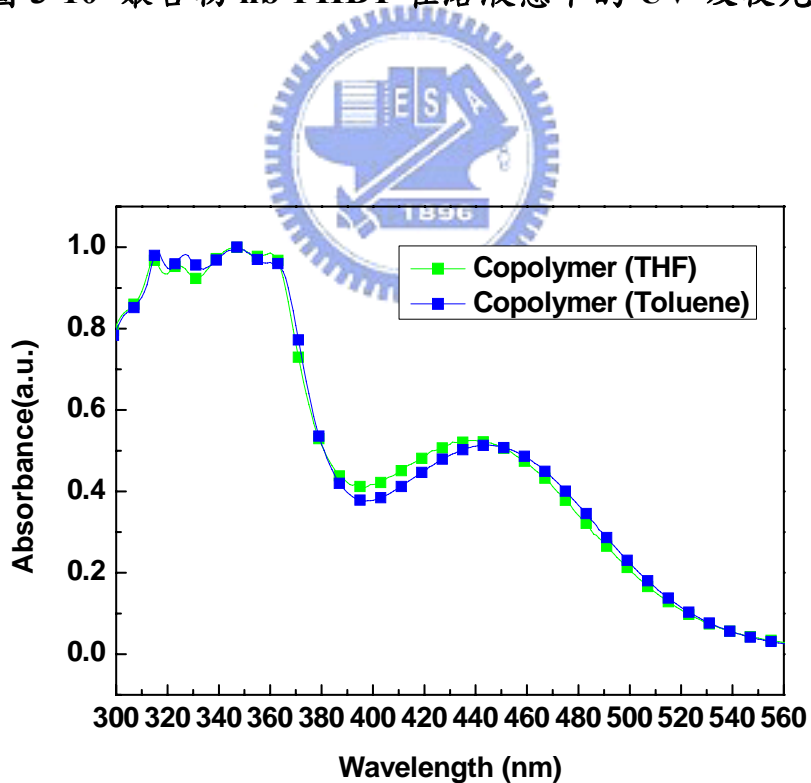


圖 3-11 聚合物 PBT-co-FO1 在溶液態下的 UV 吸收光譜

聚合物 PBT-co-FO1 的 onset 約在 550 nm，其能係約為 2.2 eV，

而其吸收大概從 300~560 nm (In solution)，所以在可見光區的吸收還不錯。與 P3HT 比較，此高分子的能階稍大，而吸收最大值約在 450 nm 左右，比 P3HT 的 550 nm 稍差，而且因為對於一般有機溶劑的溶解度都非常不好，因此也無法製備成元件。於是，我們想辦法在增加其溶解度。

因此，我們將單體芴上的長碳鏈(octyl)換成含有枝鏈的長碳鏈(ethylhexyl)，所以合成出聚合物 **PBT-co-FO2**。其 onset 約在 550 nm，其能係約為 2.2 eV，而其吸收大概從 260~540 nm (In solution)，比 PBT-co-FO1 吸收來的廣，但是，其對於一般有機溶劑的溶解度依然不佳，因此還是無法製作成元件。

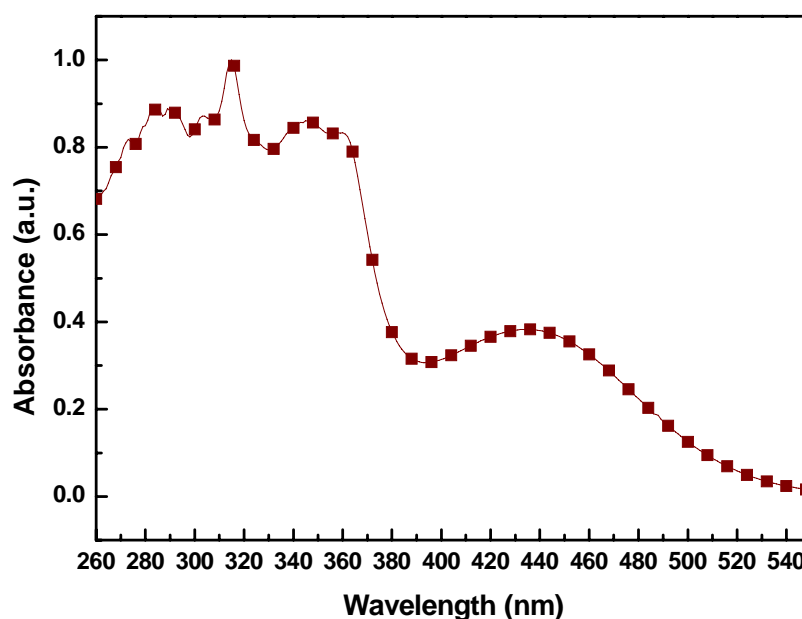


圖 3-12 聚合物 PBT-co-FO2 在溶液態下的 UV 吸收光譜

表 3-7 低能隙共軛高分子聚合物的 UV 吸收光譜值

Polymer	UV Absorption	
	λ_{\max} (nm)	
	Toluene	Film
Copolymer 1	560, 707 nm	569, 736 nm
Copolymer 2	571 nm	608 nm
Copolymer 3	550 nm	576 nm
Copolymer 4	571 nm	608 nm

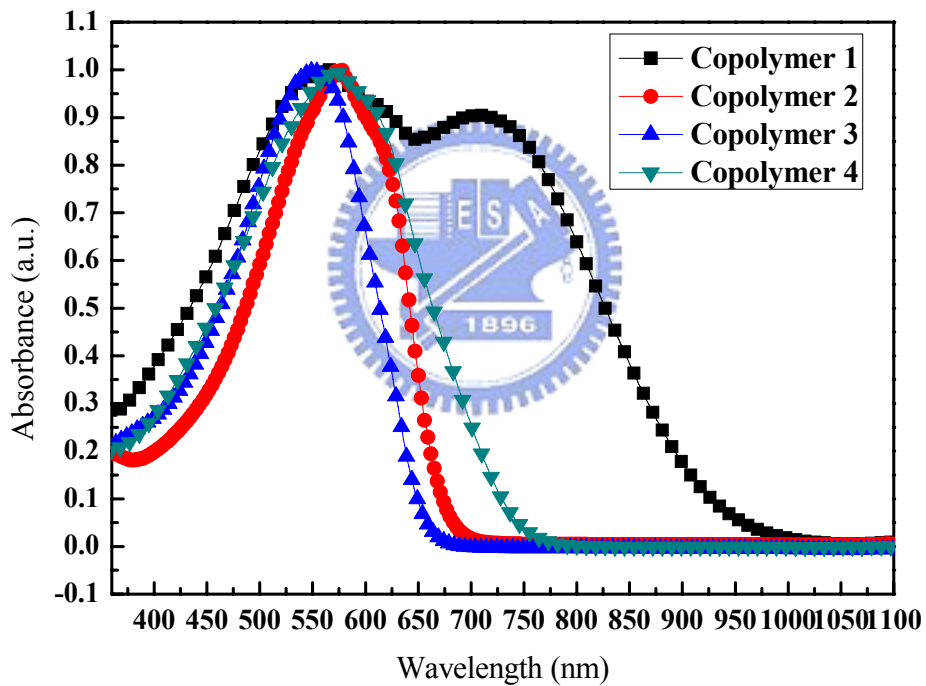


圖 3-13 Copolymer 1~4 於甲苯的 UV 圖

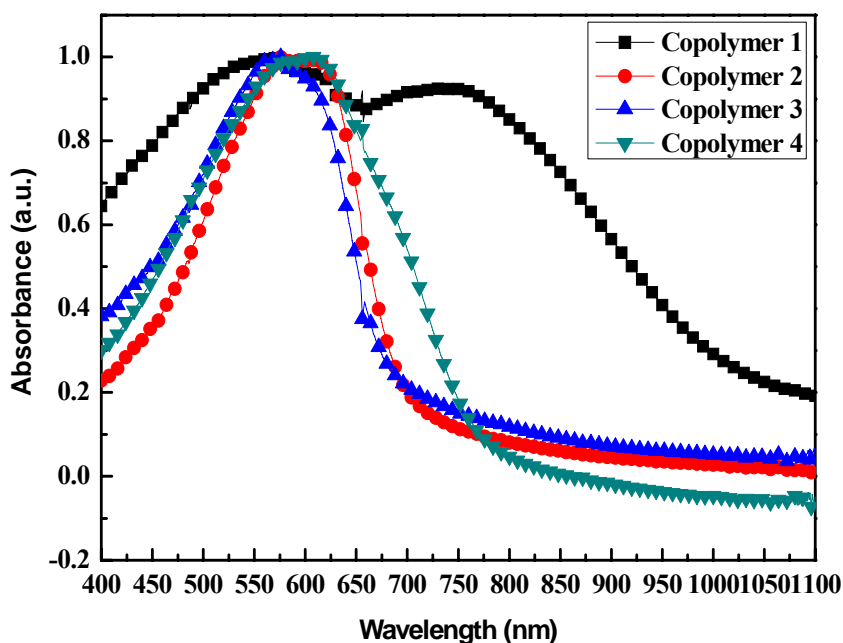


圖 3-14 Copolymer 1~4 於薄膜態的 UV 圖

本研究利用 Stille coupling 鈀金屬耦合法所得的低能隙共軛高分子詳細的 UV-Vis 吸收最大位置如表 3-7 所示。而溶液態及薄膜態的光譜比較圖則列於圖 3-13 與 3-14。

從圖 3-13 與 3-14 中可得知，所有的低能隙共軛高分子吸收的範圍幾乎涵蓋整個可見光。在溶液態下，除了 **Copolymer 1** 吸收範圍為 350 ~ 950 nm 外，其於三個則介於 350 ~ 700 nm；而在薄膜態下，除了 **Copolymer 1** 吸收範圍為 400 ~ 1000 nm 外，其於三個則介於 400 ~ 750 nm，有大約 20 ~ 40 nm 的紅位移(red shift)現象產生，這是因為分子於薄膜態時，容易產生堆疊 (aggregation)所致。

從四個高分子結構上來看，隨著電子受體及分子量的大小不同，其吸收最大值與吸收範圍也會有顯著的差異。**Copolymer 3**的為電子受體的電子密度較高，分子量也較小，因此其影響能隙(band-gap)的能力較微小；而其他三個高分子，其電子受體降低能隙的能力順序為：thieno[3,4-*b*]pyrazine (TP) > 2,1,3-benzothiadiazole(BT) > quinoxaline (QU)^[44,46]，故**Copolymer 1**的能隙最低，其次為**Copolymer 4**，再來是**Copolymer 3**。

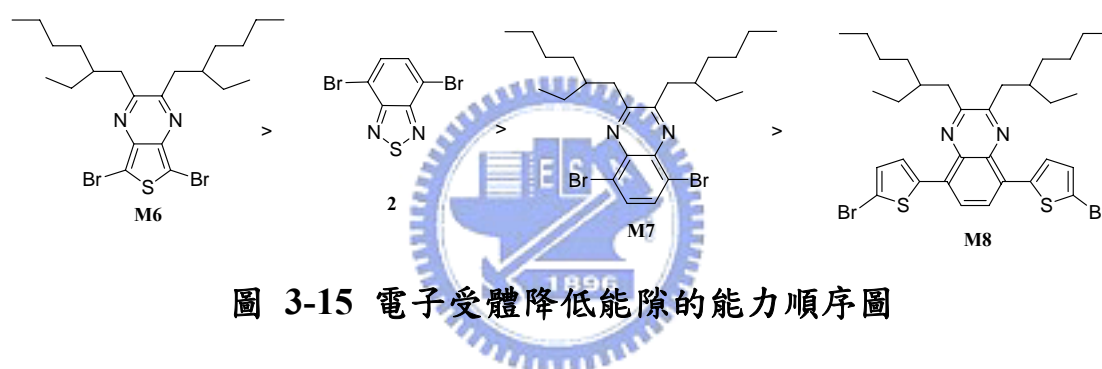


圖 3-15 電子受體降低能隙的能力順序圖

接著，比較**Copolymer 1**與**Copolymer 4**。在電子受體的結構上，TP與BT擁有相同的分子式，且相當類似的結構，但是在吸收光譜上確有相當大的差異，如圖3-13與3-14。最主要的原因是來自於它們quinoid form穩定性上的差異。此兩個電子受體的結構均是由一個五圓環及一個六圓環所組成，但是，當進行聚合反應時，TP進行反應是在五圓環5,7位置，而BT則是在六圓環4,7位置，從quinoid 結構上來看，TP上的六圓環會形成較穩定的aromatic電子結構，而BT的五圓環卻沒有差異，所以TP就quinoid form的結構上會比BT來的穩定，因

此在形成聚合物時，**Copolymer 1**比**Copolymer 4**容易形成quinoid的結構，如圖3-16。由於quinoid form的能隙比aromatic form小，因為**Copolymer 1**會比較傾向形成quinoid form，所以**Copolymer 1**的能隙比**Copolymer 4**小^[46]。

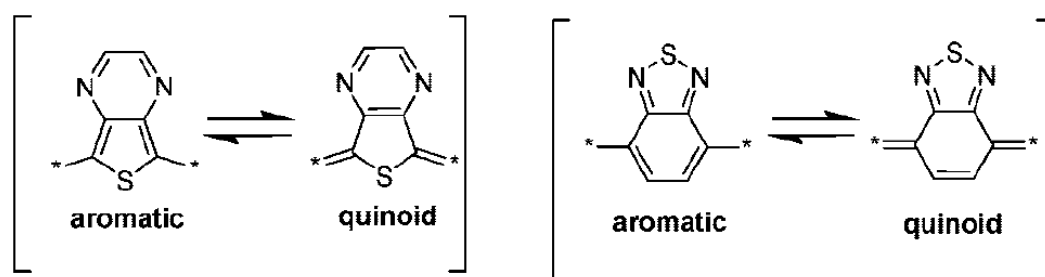


圖 3-16 電子受體 TP 和 BT 的 aromatic 和 quinoid 形式圖

3.7 高分子分子量鑑定

所有高分子的分子量大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC) 加以鑑定。包含數量平均分子量 (number-average molecular weight, \overline{Mn})、重量平均分子量 (weight-average molecular weight, \overline{Mw}) 以及高分子分散係數 (polydispersity index, PDI)。

BTDSPS 的數量平均分子量(\overline{Mn})的大小介於 2028 ~ 7437 之間，重量平均分子量(\overline{Mw})的大小介於 2294 ~ 11160 之間，PDI 值($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)分佈在 1.13 ~ 1.50 之間，如表 3-1；**hb-PHBT** 的數量平均分子量(\overline{Mn})的大小介於 2261 ~ 3021 之間，重量平均分子量(\overline{Mw})的大小介於 5666 ~ 6077 之間，PDI 值($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)分佈在 2.0 ~ 2.5 之間，如表 3-2；低能隙共軛高分子 (low band-gap polymer)的數量平均分子量(\overline{Mn})的大小介於 18700 ~ 35500 之間，重量平均分子量(\overline{Mw})的大小介於 38000 ~

77700 之間，PDI 值($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)分佈在 2.0~2.5 之間，如表 3-8。

BTDSPS 和 **hb-PHBT** 的分子量都不是很大，原因是分子本身的結構比較剛硬(rigid)，而且側鏈團基立體障礙大，導致分子量聚不高；而 **BTDS**PS 分子量不大的原因，也有可能是起始劑濃度太高，導致分子量下降。

PBT-co-FO1 及 **PBT-co-FO2** 無法測得分子亮是因為其完全不溶 THF，因為結構設計上環太多，導致本身結構很剛硬，對於其他一般的有機溶劑溶解度還是很差，因此在電子受體上還要在多導入些長碳鏈來改善溶解度之問題。

四個低能隙共軛高分子均是利用微波反應器進行 Stille coupling 聚合而成，其分子量較一般傳統的 Stille coupling 聚合反應高($\overline{Mn} = 20000$)，且聚合時間只需要 45 分鐘即完成，相較於一般傳統的 Stille coupling 聚合反應(約 1~3 天)時間上節省許多，因此未來的聚合反應，微波反應器將是另一個新的潮流。

3.8 高分子熱性質分析

對於高分子材料而言，最常做為指標性的溫度即為玻璃轉移溫度 (T_g , glass transition temperature)，當操作溫度在 T_g 點以下時，高分子鏈呈現凍結狀態，無法進行擾動而變成硬固體狀態。而當溫度升高至 T_g 點以上時，其高分子主鏈便開始蠕動，此時高分子由玻璃態轉變到橡膠態，如此一來，高分子鏈於高溫的情況之下便顯得容易產生堆疊。

另一方面，太陽能電池是藉由吸收太陽光而得到自由電子，然而在長時間照射下，溫度會逐漸提高而破壞元件的特性，因此材料本身

的穩定性相當重要，穩定性可分為化學性及物理性的穩定。化學性的穩定及材料本身的化學結構是否產生化學鍵的斷裂而影響材料本質，進而造成元件效率降低。物理性的穩定即材料在製作過程可能產生的缺陷，缺陷容易產生局部漏電流或是電荷的再結合，這些現象皆會導致元件效率的降低。

因此，為了獲得太陽能電池材料這兩個熱穩定性指標，最常見的高分子熱性質探討便借重於熱重分析儀以及微差掃描卡計來獲得這方面的資訊，低能隙共軛高分子的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度可見表 3-8。而從表 3-8 可以得知，低能隙共軛高分子的熱裂解溫度(T_d)約分佈在 366~401 °C 右，玻璃轉移溫度 (T_g) 則約為 51~66 °C。各別的低能隙共軛高分子(Copolymer 1~ Copolymer 4)之 TGA 及 DSC 圖可見第六章附圖。

在熱穩定性方面，由 TGA 測量之。量測方式為秤取 2 ~ 3 mg 高分子樣品，先升溫至 110 °C 維持 10 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50 °C，再以加熱速率 10 °C/min 加熱至 750 °C，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖。

以 Copolymer 1 為例(如圖 3-17 所示)，以樣品重量損失 5 % 時之溫度定義為 T_d 點。在 Copolymer 1~ Copolymer 4 當中，Copolymer 3 的分子量較小，但卻有較高的 T_d 值，而分子量最大的 Copolymer 1 和 Copolymer 4，其 T_d 值卻較低。因此可以推斷分子量較小的 Copolymer 3，其單體的結構環較多，單體的分子量也較大，因而具有較高的 T_d 值，故具有較佳的熱穩定性。整體而言，低能隙共軛高分子的熱裂解溫度約在 366~401 °C 左右，對於太陽能電池材料的應用來說，已具備相當優良的熱穩定性。

表 3-8 低能隙共軛高分子的分子量分佈和熱性質

Polymer	\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	T_d (°C)	T_g (°C)
Copolymer 1	77655	35507	2.19	366.9	55.8
Copolymer 2	58196	26737	2.18	389.5	54.2
Copolymer 3	38086	18743	2.03	400.5	51.3
Copolymer 4	64756	26108	2.48	396.4	65.9

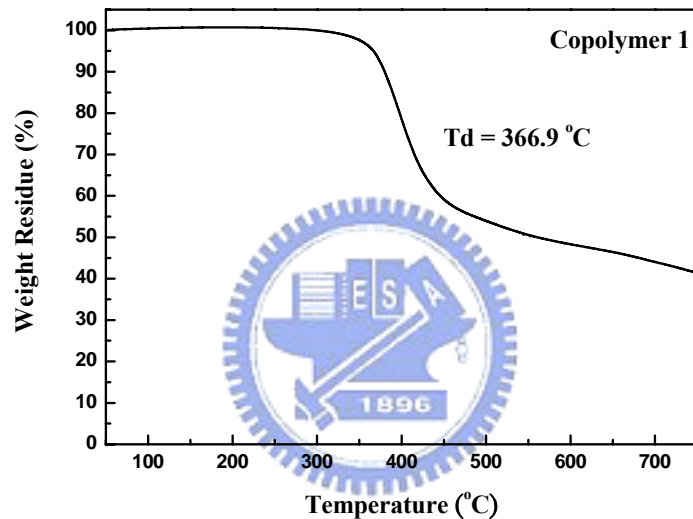


圖 3-17 低能隙共軛高分子(Copolymer 1)的 TGA 圖

玻璃轉移溫度由 DSC 測量之。量測方式為秤取 2~5 mg 高分子樣品，先降溫至 0 °C 平衡後，以加熱速率為 20 °C/ min 加熱至 200 °C，即可得到高分子的 T_g 點。

在 Copolymer 1~ Copolymer 4 當中，Copolymer 4 具有最高的 T_g 值，推斷是因為 Copolymer 4 每一個單體的所含的長碳鏈最少，使得自由體積(free volume)較小，故 T_g 值較高。但 Copolymer 3 則是分子量最小的緣故，高分子鏈之間的作用力較小，故呈現出較低的 T_g

值。而其它的低能隙共軛高分子則因為以上兩種效應(自由體積及分子量)平衡的關係， T_g 點則位於中間值。整體的 T_g 值位於 $51 \sim 66 \text{ }^\circ\text{C}$ 之間，符合太陽能電池元件使用上的需求，且也與 P3HT 的 T_g 值($54 \text{ }^\circ\text{C}$) 差不多。

3.9 元件光電性質之量測

3.9.1 有機太陽能電池材料：

本研究所合成出的八個高分子，因為 **BTDSPS**、**hb-PHBT**、**PBT-co-FO1** 及 **PBT-co-FO2** 的溶解度均不佳，所以無法製備元件；而 Copolymer 1~4 的溶解度極佳，對於一般的有機溶劑皆可溶(如氯苯、鄰二氯苯、THF、甲苯等)，因此元件部份僅討論 **Copolymer 1~Copolymer 4** 的元件效率表現。

3.9.2 有機太陽能電池元件製作：

本研究所使用之元件結構參下圖 3-18，由下而上分別為玻璃 (Glass) 做為基材，銦錫氧化物 (ITO) 作為陽極，PEDOT/PSS 作為電洞傳輸層，**Copolymer 1 ~ Copolymer 4** 作為電子施體，**PC₆₀BM** 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。

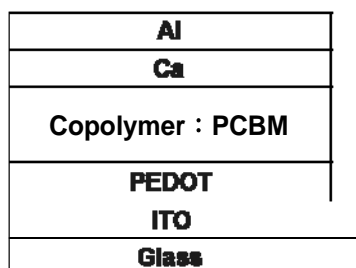


圖 3-18 有機太陽能電池之元件結構

Glass/ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM/Ca/Al

詳細過程如下：

1. **ITO 玻璃基板清洗**：依序浸泡於中性清潔劑、去離子水、丙酮和異丙醇超音波震盪十分鐘。
 2. **旋轉塗佈電洞傳輸層**：旋轉塗佈 PEDOT:PSS (Baytron PVP AI-4083) 40 nm 於圖樣化之 ITO 玻璃，大氣下以攝氏 150 度軟烤 1 小時後退火 (Annealing)，厚度約 30 nm。
 3. **旋轉塗佈主動層**：Copolymer: PC₆₀BM (1:1、1:2 及 1:3) 1.7 wt % 溶於鄰二氯苯，加熱攪拌過夜，以 450 or 1000 rpm 旋轉塗佈於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
 4. **溶劑迴火和高溫迴火**：以培養皿覆蓋約 1 小時等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 140 度之加熱板加熱 15 分鐘。
 5. **真空蒸鍍陰極**：通常選擇低功函數的金屬，有利於電子注入，可以增加元件之效率。通常的方式為主動層上先蒸鍍一層功函數低的鈣金屬 (Ca)，厚度約 35 nm，但因鈣金屬活性高，我們再蒸鍍一層鋁金屬 (Al) 作為保護，厚度約 100 nm。
 6. **封裝**：蒸鍍完畢後，手套箱內以塗上 UV 交聯膠之玻璃封裝，曝曬於 UV 光源下一分鐘確保塗膠交聯，以達到隔絕水、氧的效果。
- Copolymer 1~ Copolymer 4** 的元件製作條件列於表 3-9 ~ 3-12。

表 3-9 Copolymer 1的元件製作條件一覽表

Device number	The wt% ratio of Copolymer and PC ₆₀ BM	Spin coating (rpm)	Thermal annealing temp.(C°)	Thermal annealing time (min.)
1A	1 : 1	450	140	15
1B	1 : 1	450	140	15
1C	1 : 1	1000	140	15
1D	1 : 2	450	140	15
1E	1 : 2	1000	140	15
1F	1 : 3	450	140	15
1G	1 : 3	1000	140	15

表 3-10 Copolymer 2的元件製作條件一覽表

Device number	The wt% ratio of Copolymer and PC ₆₀ BM	Spin coating (rpm)	Thermal annealing temp.(C°)	Thermal annealing time (min.)
2A	1 : 1	450	140	15
2B	1 : 1	1000	140	15

表 3-11 Copolymer 3的元件製作條件一覽表

Device number	The wt% ratio of Copolymer and PC ₆₀ BM	Spin coating (rpm)	Thermal annealing temp.(C°)	Thermal annealing time (min.)
3A	1 : 1	450	140	15
3B	1 : 1	1000	140	15

表 3-12 Copolymer 4的元件製作條件一覽表

Device number	The wt% ratio of Copolymer and PC ₆₀ BM	Spin coating (rpm)	Thermal annealing temp.(C°)	Thermal annealing time (min.)
4A	1 : 1	450	140	15
4B	1 : 1	1000	140	15

3.9.3 有機太陽能電池元件量測：

量測設備：

1. 日光模擬光源 (solar simulator)：採用 1000W Xenon light source，波長範圍 350~1100 nm，波長分布符合 class A 分佈。
2. 電源電表：採用 Keithley 2440 及 USB GPIB 介面卡。

3. 測量項目：IV curve, J_{sc} , IV max, V_{oc} , F.F. 和 Power conversion efficiency。
4. IPCE (太陽能電池量子轉換效率量測系統)：300 W 研究及氙燈作為系統主光源，單光儀可光範圍涵蓋 200~1600 nm，以鎖相放大器(lock-in amplifier)將高頻部份雜訊濾除。先量測參考太陽能電池(reference cell)之頻譜響應(Spectral Response)，接著量測樣品之頻譜響應。經由與參考太陽能電池量子轉換效率比較，求得各樣品電池於特定波長下的量子轉換效率。

3.9.4 Copolymer 1~4 之元件表現及討論：

Copolymer 1 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.46， J_{sc} 值為 0.54 mA/cm²，FF 值為 36%，經由計算得其 PCE 值為 0.09%，與 PCBM 的比例為 1：1。**Copolymer 1** 的優點為其吸收光譜涵蓋整個可見光，甚至延伸到近紅外光(350~950 nm)，因為 700 nm 左右是太陽能光子最多處，因此可以吸收大部份的太陽能光子，有助於激子(exciton)的形成。但是，因為 **Copolymer 1** 的 LUMO(-3.81 eV)比 PC₆₀BM(-3.7 eV)還低，因此在激子形成後，無法經由能階差導入 PCBM 的 LUMO，無法形成載子(carrier)，因此大部分的電子與電洞再結合，導致其 J_{sc} 值很小，FF 值也不高，所以元件效率不好，其 I-V 曲線圖如圖 3-19 所示。

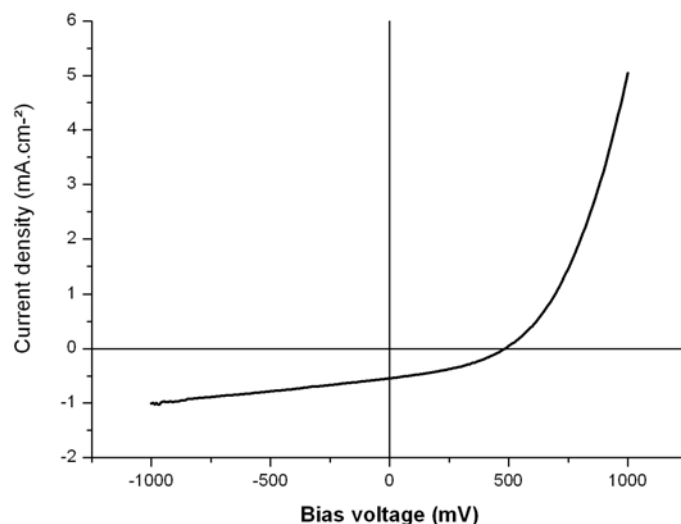


圖 3-19 Copolymer 1 之 I-V 曲線圖

Copolymer 2 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.623， J_{sc} 值為 1.4 mA/cm²，FF 值為 33%，經由計算得其 PCE 值為 0.28%，與 PCBM 的比例為 1:1。**Copolymer 2** 的優點為其 LUMO (-3.27 eV) 與 PC₆₀BM(-3.7 eV) 約高 0.43 eV，可以增加激子的分離效果(一般須大於 0.3 eV)；且吸收光譜也涵蓋整個可見光區域(350~700 nm)，有助於電子與電洞分離，進而產生載子。

但在元件的表現上來看， J_{sc} 值還是非常小，我們推測主要原因是電荷的流動性(charges mobility)太低。因為，當我們以 450 rpm 轉速旋轉塗佈主動層(active layer)時，無法得到 J_{sc} ；但是，轉速提升至 1000 rpm 後，即可得到 J_{sc} 值，表示，當主動層太厚時，電子與電洞無法從主動層擴散(diffusion)出來；而當主動層變薄後，即有電子與電洞從主動層擴散(diffusion)出來，而產生光電流。當我們在以 450 rpm 轉

速旋轉塗佈主動層加大負偏壓時，會有光電流產生，如圖 3-20 所示。

因此我們推測，其次原因有可能是主動層中有某些缺陷(defect)捕捉住電子與電洞，或者是因為微相分離(microphase separation)效果不佳，而導致電荷流動性太低，因此 J_{sc} 值很小，元件效率也不是很好，其

I-V 曲線圖如圖 3-21 所示。

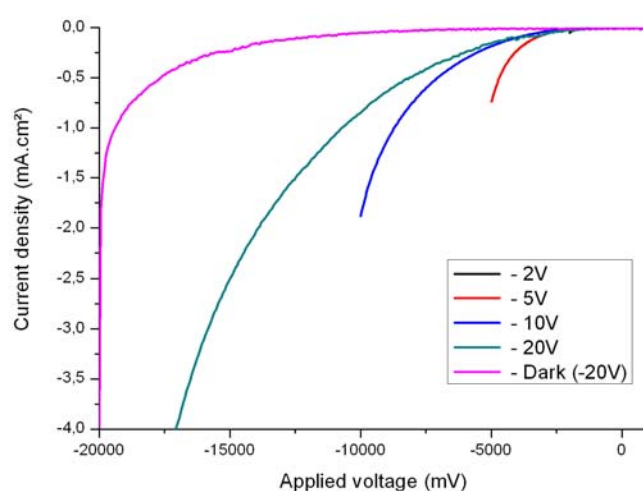


圖 3-20 Copolymer 2 之驅動電壓對光電流曲線圖

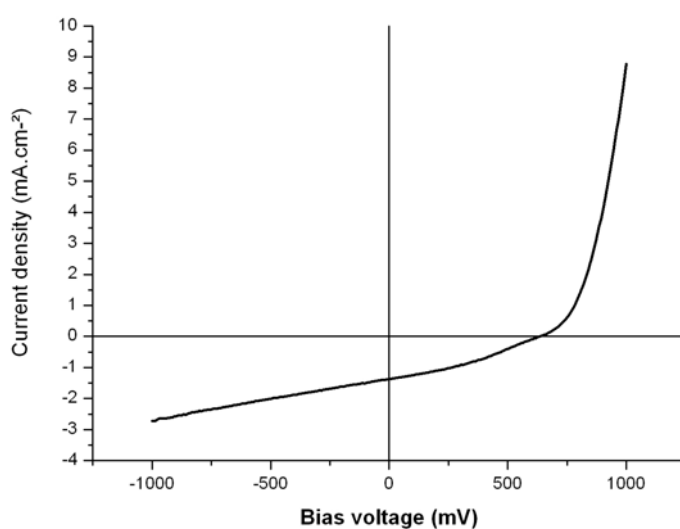


圖 3-21 Copolymer 2 之 I-V 曲線圖

Copolymer 3 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.632， J_{sc} 值為 2.1 mA / cm^2 ，FF 值為 41%，經由計算得其 PCE 值為 0.55%，與 PCBM 的比例為 1：1。**Copolymer 3** 的 LUMO(-3.31 eV)與 **Copolymer 2** 的 LUMO (-3.27 eV)差不多，所以對於增加載子形成也是相當有利，且吸收光譜也涵蓋整個可見光區域(350~700 nm)，有助於電子與電洞分離，進而產生載子。而相較於 **Copolymer 2** 不同的地方是，**Copolymer 3** 的 HOMO(-5.13 eV)相對於 **Copolymer 2** 的 HOMO(-5.05 eV)低，因此其 V_{oc} 較大。但 J_{sc} 值還是不大，其原因與 **Copolymer 2** 一樣。不過比起 **Copolymer 1** 及 **Copolymer 2** 的元件表現，其有較好的 V_{oc} 、 J_{sc} 及 FF，而 PCE 也提升至 0.55%，其 I-V 曲線圖如圖 3-22 所示。

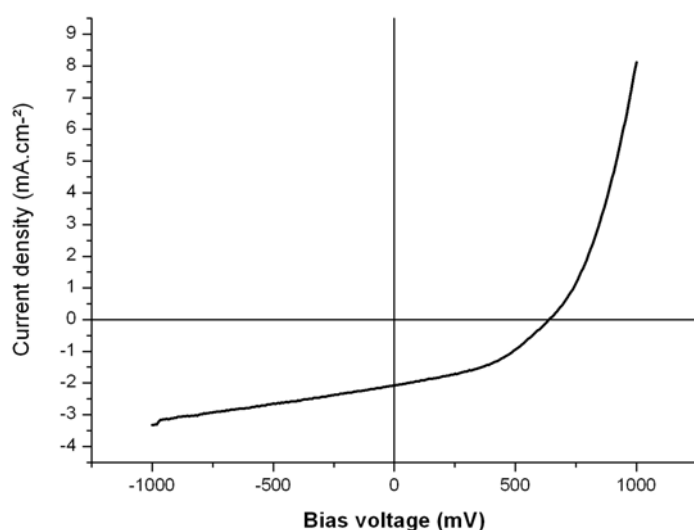


圖 3-22 Copolymer 3 之 I-V 曲線圖

Copolymer 4 的 LUMO(-3.56 eV)比 PC₆₀BM(-3.7 eV)只差 0.14

eV，對於激子分離產生載子的過程不是很有利，但其吸收光譜也涵蓋整個可見光區域(350~700 nm)，因此對於吸收太陽光子是有利的。但在製作元件時發現，主動層在經過一段時間光照後會出現破壞現象，因此沒有得到任何元件表現。這方面，我們實驗室還在持續努力想辦法克服中。

元件量測的結果將具有不同低能隙共軛高分子結構的太陽能電池作比較，元件經由 AM 1.5 的測量結果詳細如表 3-13 所示。

表 3-13 在AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm²)下 Copolymer 1~ Copolymer4的元件結構表現

Device number	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1A	441.8	0.3	29.7	0.03
1B	465	0.2	30.0	0.03
1C	460	0.5	36	0.09
1D	460.3	0.2	25.2	0.02
1E	437.5	0.3	33.9	0.04
1F	423.23	0.4	25.5	0.04
1G	421	0.6	36.1	SHUNT
2A	N/A	N/A	N/A	N/A
2B	623	1.4	33	0.28
3A	N/A	N/A	N/A	N/A
3B	632	2.1	41	0.55

3.9.5 改善 Copolymer 1~4 效率之討論：

Copolymer 1 造成效率低最主要的原因是光電流(J_{sc})太小，因為其 LUMO(-3.81 eV)低於 PC₆₀BM 的 LUMO(-3.7 eV)，導致形成的載子(exciton)無法順利進行電荷分離。因此，未來我們可能選用其他的電子受體(electron acceptor)，如：PC₇₀BM (LUMO：-4.0 eV)，以增加電荷分離的能力。

Copolymer 2 與 Copolymer 3 造成效率不高最主要的原因也是光電流(J_{sc})太小，因為其電荷的流動性(charge mobility)太差，導致電子與電洞無法分離或電子與電洞再結合。因此，未來我們會藉由其他方法來增加其電荷流動性，如：當在 blend PC₆₀BM 時，選用其他溶劑來做退火(annealing)，增加其微相分離效果，來提高 J_{sc} ，進而增加其 PCE。



Copolymer 4 則是因為主動層無法得到好的膜，導致無法量測元件表現。因此我們會以降低濃度的方法，或是選用其他種溶劑來製作主動層，以得到元件的表現。

此外，我們也可會利用 AFM、SEM 及 TEM 去觀察主動層 film 的 morphology，進而去改善溶劑迴火及高溫迴火的條件；而主動層的 thickness、roughness 及 phase segregation 也都是影響元件效率好壞的原因之一。

另外，copolymer 的遷移率(mobility)的大小及是否與 PC₆₀BM(or

PC₇₀BM)的遷移率 balance，都是影響元件效率的一環，因此找出適合的方法去測量 copolymer 的遷移率是很重要的。

最後，copolymer 與 PC₆₀BM(or PC₇₀BM)混摻的比例也是經過多次的試驗，進而達到最佳化；而 copolymer 本身的電子施體及電子受體的比例也可以經由元件的表現結果，去調整比例至最佳化。



第四章 結論

本研究利用陰離子聚合法(anionic polymerization)，成功的得到一個新的高分子聚合物 BTDSPS，並且利用調控起始劑正丁基鋰的濃度及反應時間等條件，找出最佳之合成條件，雖然其成膜性不佳，在元件製作上困難重重，但是在結構上仍有很大的設計空間。

其次，我們也利用金屬催化劑氯化鉭 (TaCl_5)，使用超枝化聚合法(hyperbranched polymerization)成功合成出 hb-PHBT。雖然，因為在分子鏈上長短太過於不一致，PDI 值太大，而成膜性也不佳，不適合用於有機太陽能電池上，但就合成上而言，仍然是一重大的突破。

再來，我們利用金屬催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 進行 Sonogashira coupling，成功合成出 PBT-co-FO。因為其溶解度不佳，在許多有機溶劑中僅僅只有部分溶解，以致於無法進行元件部份的製作及量測。

最後，我們利用鈀金屬耦合進行 Stille coupling，成功得到四個低能隙共軛高分子，其擁有極佳的溶解性，在一般的有機溶劑，如：四氫呋喃(THF)、氯仿(CHCl_3)、甲苯(toluene)等等皆有很好的溶解度，主要是因為我們導入具有分支的長碳鏈，增加其溶解度。

在元件最佳表現上，Copolymer 1 之 V_{oc} 值為 0.46， J_{sc} 值為 0.54 mA / cm^2 ，FF 值為 36 %，PCE 值為 0.09 %；Copolymer 2 之 V_{oc} 值為 0.623， J_{sc} 值為 1.4 mA / cm^2 ，FF 值為 33 %，PCE 值為 0.28 %；Copolymer 3

之 V_{oc} 值為 0.632, J_{sc} 值為 2.1 mA/cm^2 , FF 值為 41 %, PCE 值為 0.55 %; 而 Copolymer 4 則因元件製作遇到一些瓶頸, 導致無法測得元件表現, 上述的主動層皆為 Copolymer blend PC₆₀BM 為 1:1。

由於近十年來低能隙共軛高分子蓬勃發展, 許多效率不錯的材料都陸續問世, 未來希望本實驗室能在材料結構上以及效率上都有突破性的發展。



第五章 參考文獻

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

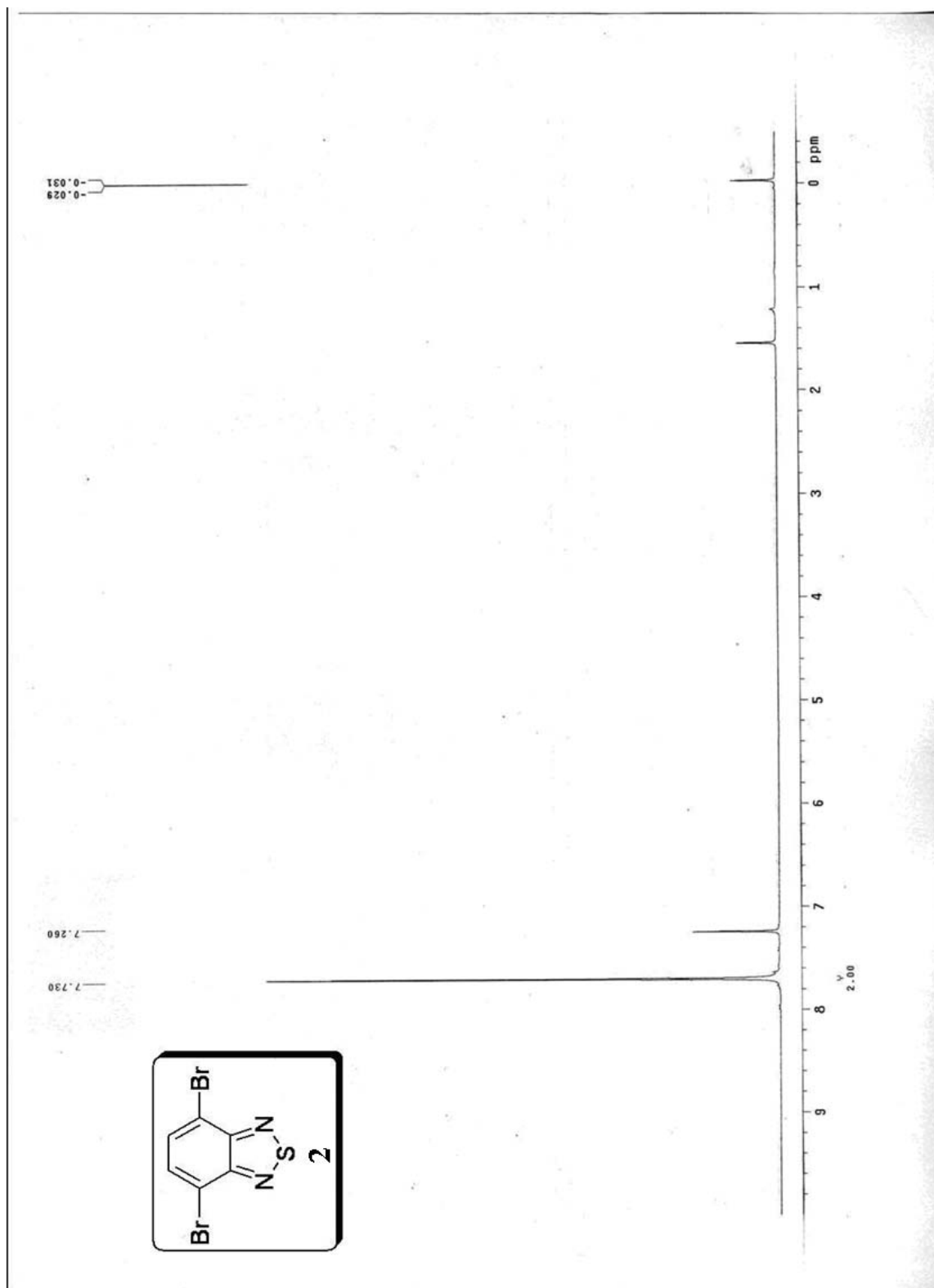
81201.

15. Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2635.
16. Breeze, A. J.; Salomon, A.; Ginley, D. S.; Gregg, B. A.; Tillmann, H.; Hoerhold, H. H. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3085.
17. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
18. Tsuzuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 1.
19. Uchida, J. X.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4218.
20. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Minse, M.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
21. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 1583.
22. Liu, L.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 420.
23. Van Duren, J. K. J.; Loos, J.; Morrissey, F.; Leewis, C. M.; Kivits, K. P.; Vanzendoorn, L. J.; Rispen, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 665.
24. Van Duren, J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425.
25. Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hirsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005
26. Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.;

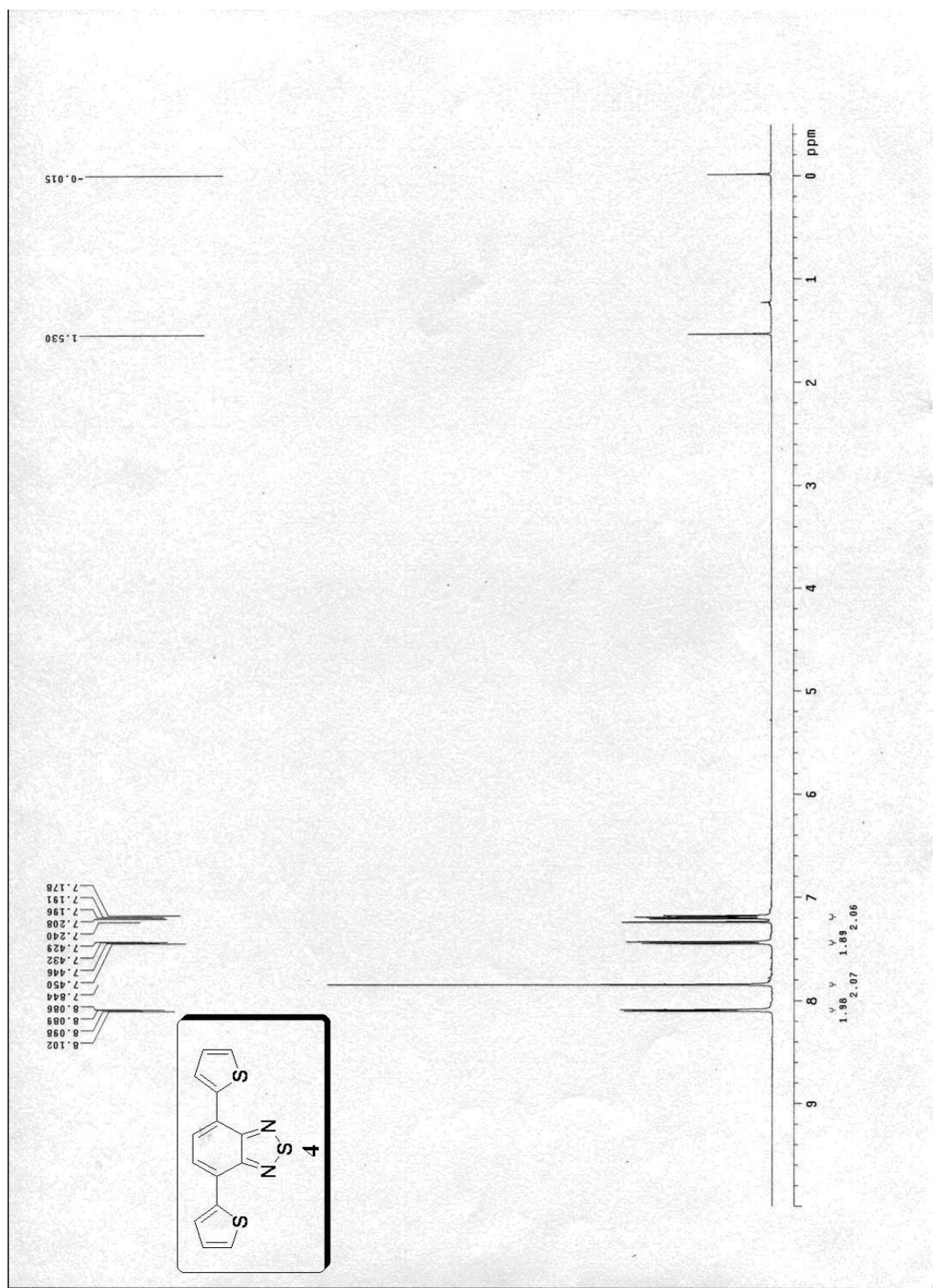
- Hinsch, A.; Lux-Steiner, M.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 587.
27. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1.
28. Martens, T.; Hoen, J. D.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Monca, J.; Oliesloeger, M. D.; Vanderzende, D.; De Schopper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 243.
29. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 1636.
30. Mihailetchi, V. D.; Xie, H.; Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 012107.
31. Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063505.
32. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
33. Richard D. McCullough, Renae D. Lowe, Manikandan Jayaraman, and Deborah L. Anderson *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
34. Woo, E. P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W.; Roof, G. R. International Patent, Wo 97/05184, 1997.
35. Dong, H.; Zheng, R.; Jacky, W. Y. Lam.; Haussler, M.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6382.
36. Zheng, R.; Dong, H.; Peng, H.; Jacky, W. Y. Lam.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5196.
37. Xu, K.; Peng, H.; Sun, Q.; Dong, Y.; Salhi, F.; Luo, J.; Chen, J.;

- Huang, Y.; Zhang, D.; Xu, Z.; Tang, B. *Z. Macromolecules* **2002**, *35*, 5821.
38. Takakazu, Yamamoto; Qiang, Fang; Takashi, Makashi, Morikita *Macromolecules* **2003**, *36*, 4262.
39. Philippe, Lucas; Naima, El, Mehdi; Hoang, Anh, Ho; Daniel, Belanger; Livain, Breau *Synthesis* **2000**, *9*, 1253.
40. Jordens, P.; Rawson, G.; Wynberg, Hans *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, *35*, 273.
41. Brzezinski, Jacek, Z.; Reynolds, John, R. *Synthesis* **2002**, *8*, 1053.
42. Paolo, Coppo; Domenico, C. Cupertino; Stephen G. Yeates; Michael L. Turner *Macromolecules* **2003**, *36*, 2705.
43. Don, D. Kenning; Kari, A. Mitchell; Tessa, R. Calhoun; Melanie, R. Funfar; Daniel, J. Sattler; Seth, C. Rasmussen *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9073.
44. Jianhui, Hou; Mi-Hyae, Park; Shaoqing, Zhang; Yan, Yao; Li-Min, Chen; Juo-Hao, Li; Yang, Yang *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
45. Renqiang, Yang; Renyu, Tian; Jingai, Yan; Yong, Zhang; Jian, Yang; Qiong, Hou; Wei, Yang; Chi, Zhang; Yong, Cao *Macromolecules* **2005**, *38*, 6012.
46. Chitoshi, Kitamura; ShoJi, Tanaka; Yoshiro, Yamashita *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 570.
47. Pham, Chiem, Van; Roger, S. Macomber; Harry, B. Mark Jr.; Hans, Zimmer *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 9073.
48. Shu-Hua, Chan; Chih-Ping, Chen; Teng-Chih, Chao; Ching, Ting; Chin-Sheng, Lin; Bao-Tsan, Ko *Macromolecules* **2008**, *41*, 5519.

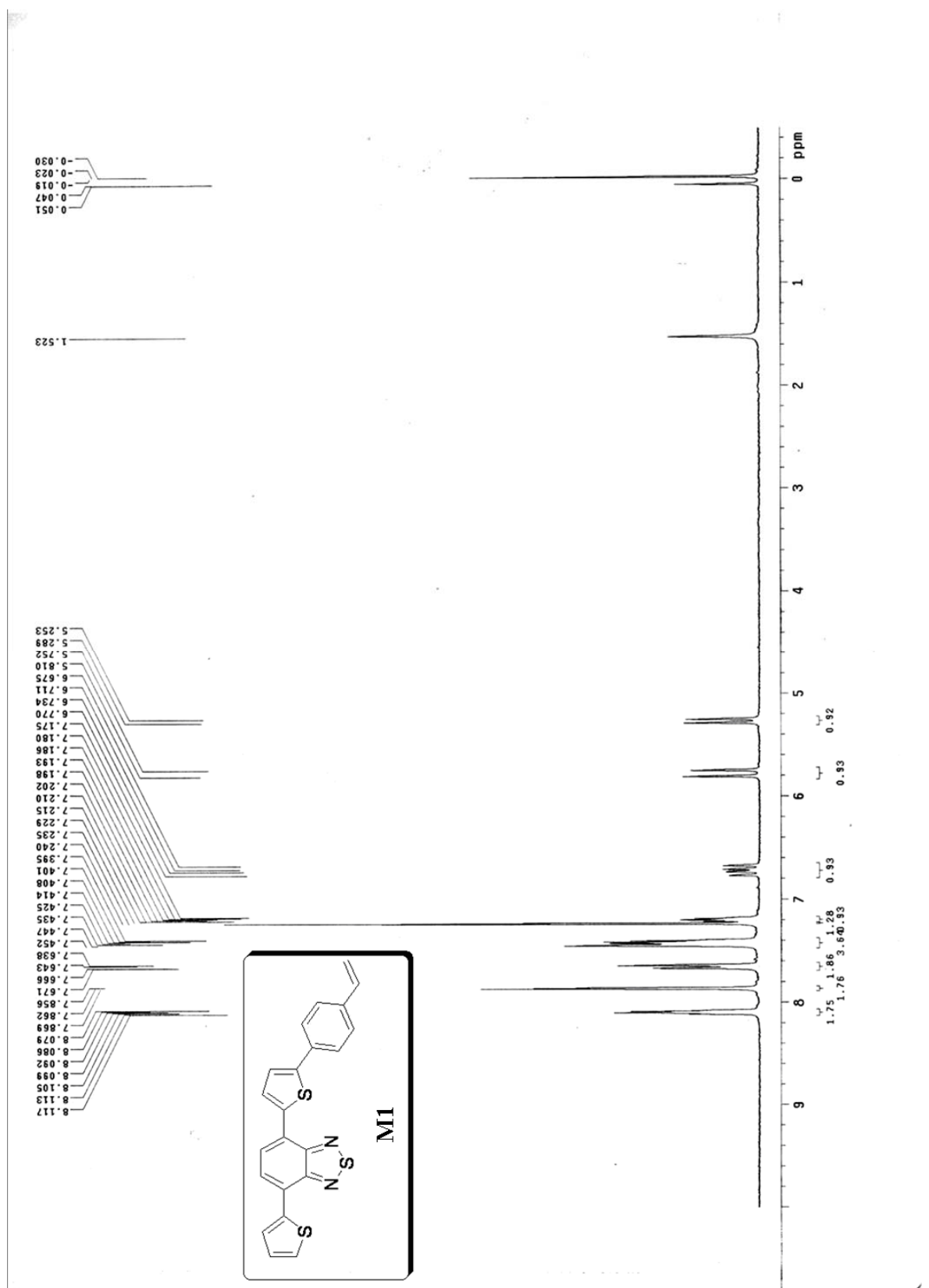
第六章 附圖



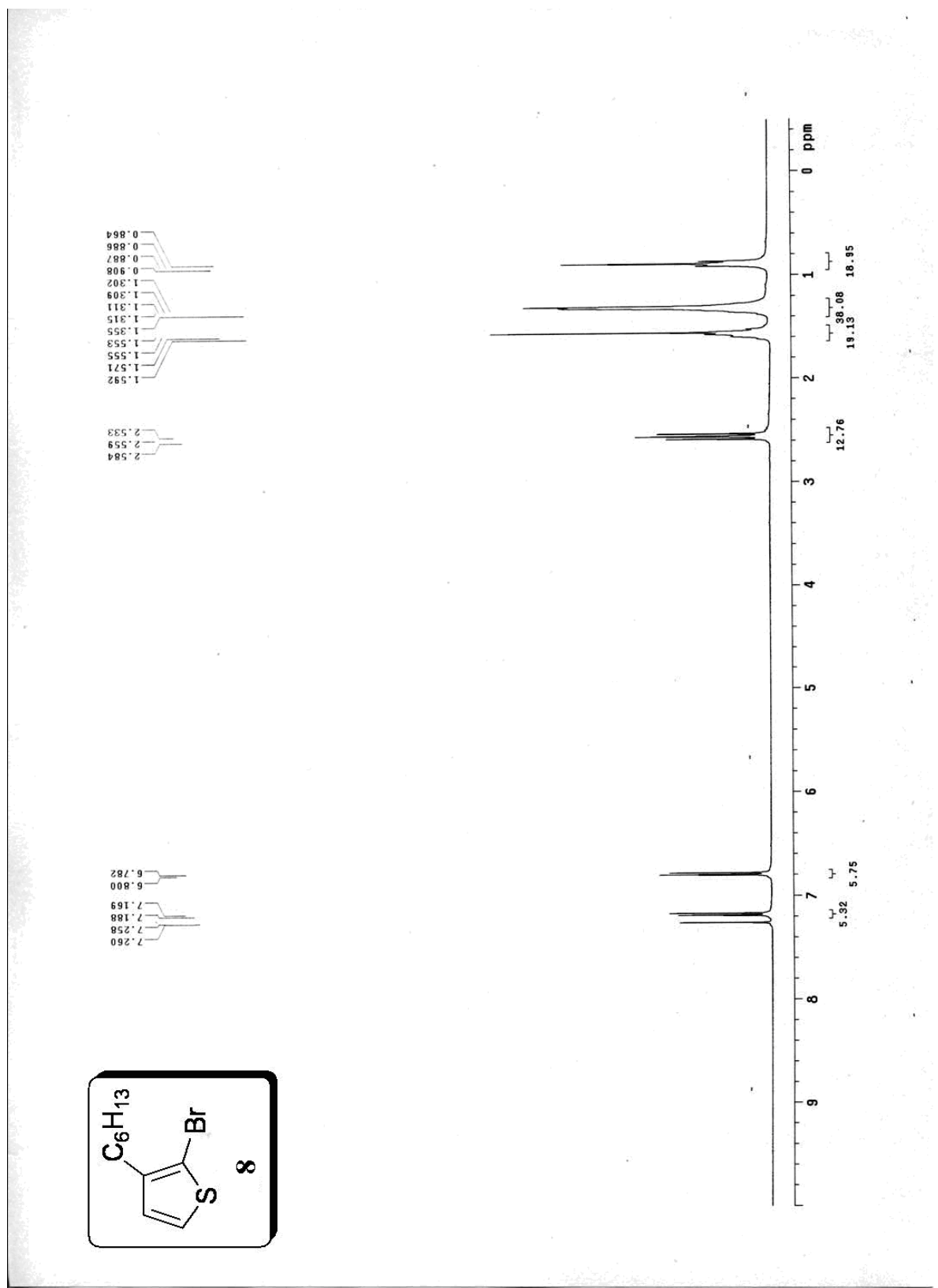
附圖 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (2)



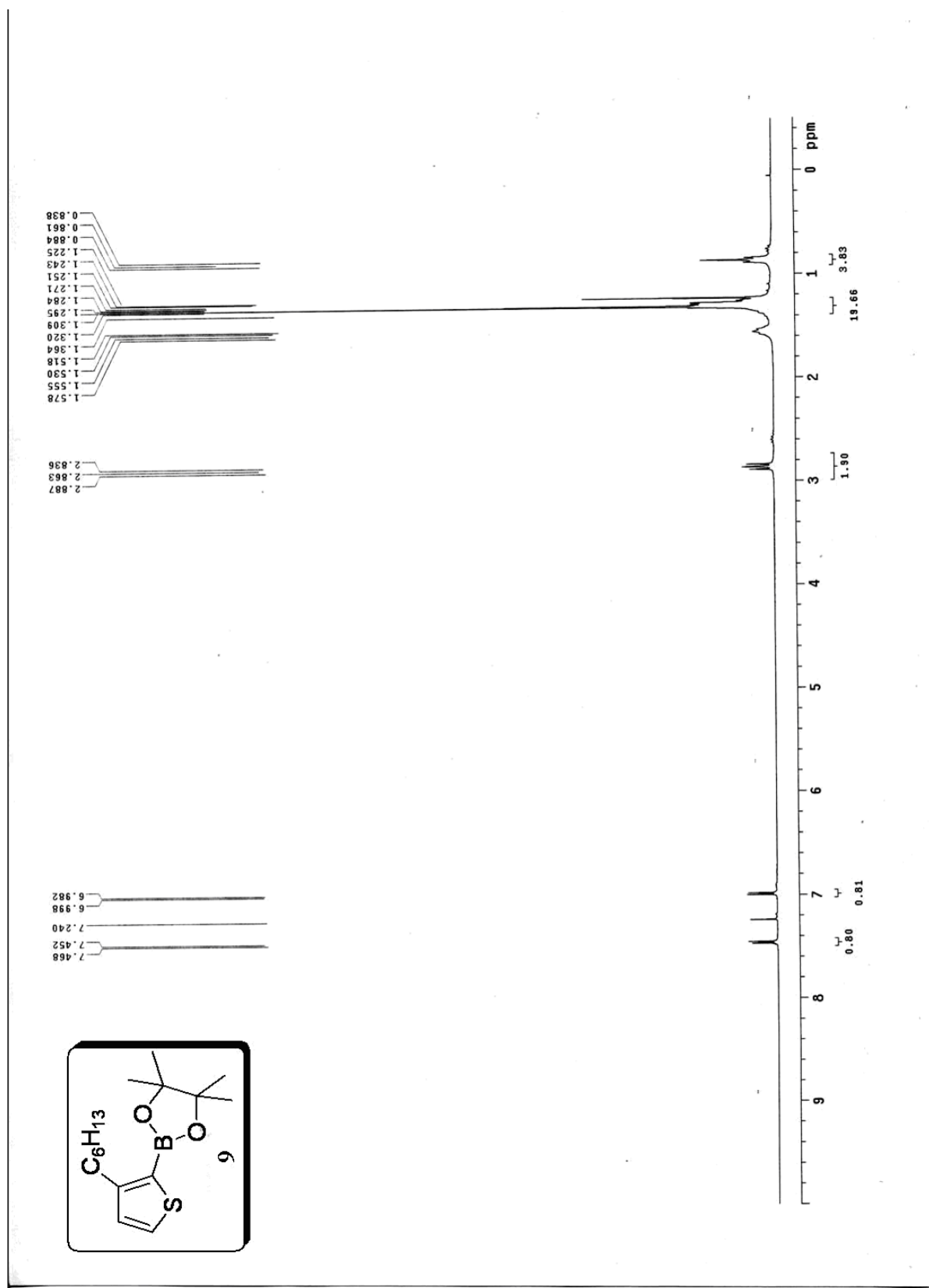
附圖 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (4)



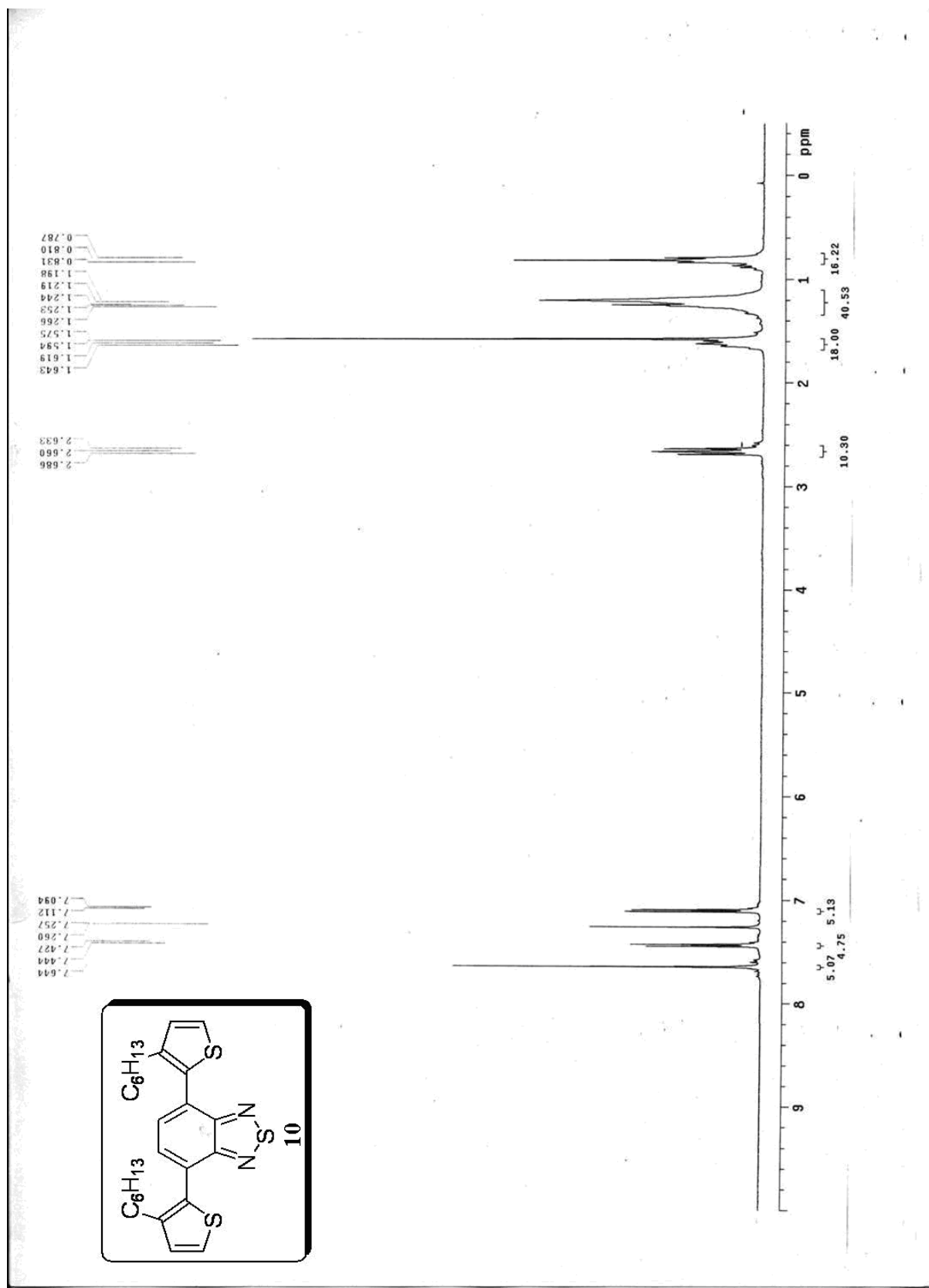
附圖 3 ¹H-NMR spectrum of (M1)



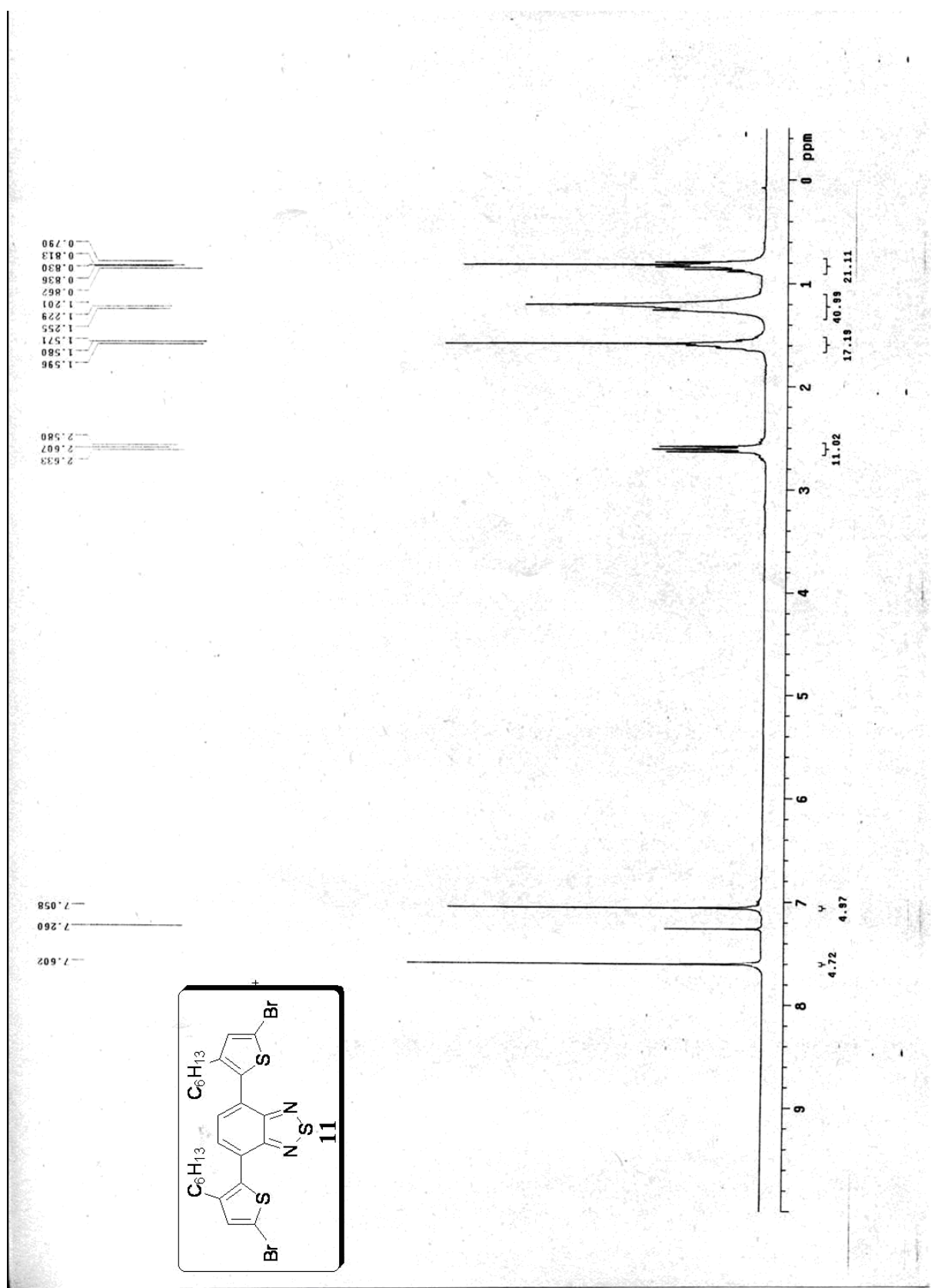
附圖 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8)



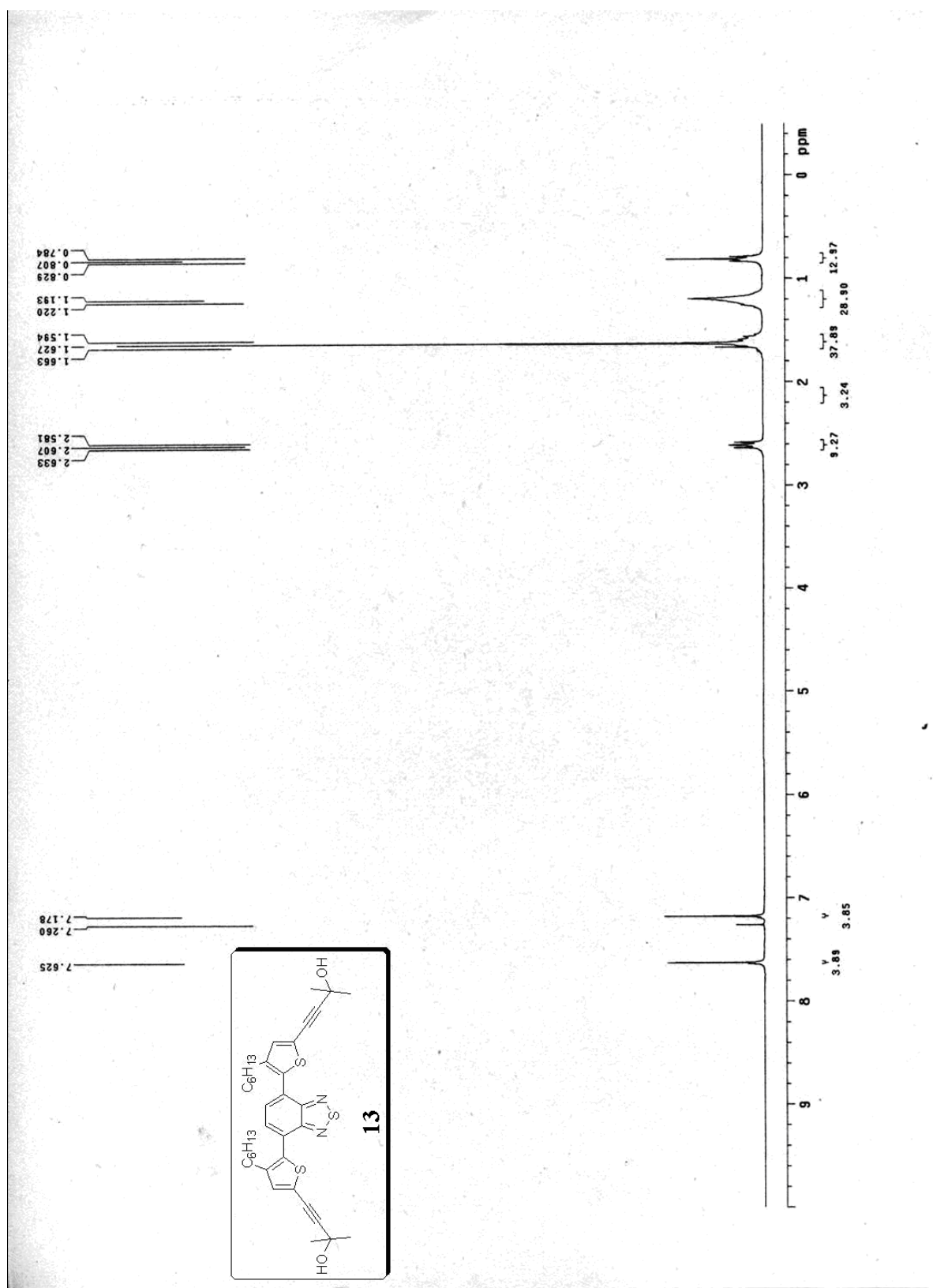
附圖 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9)



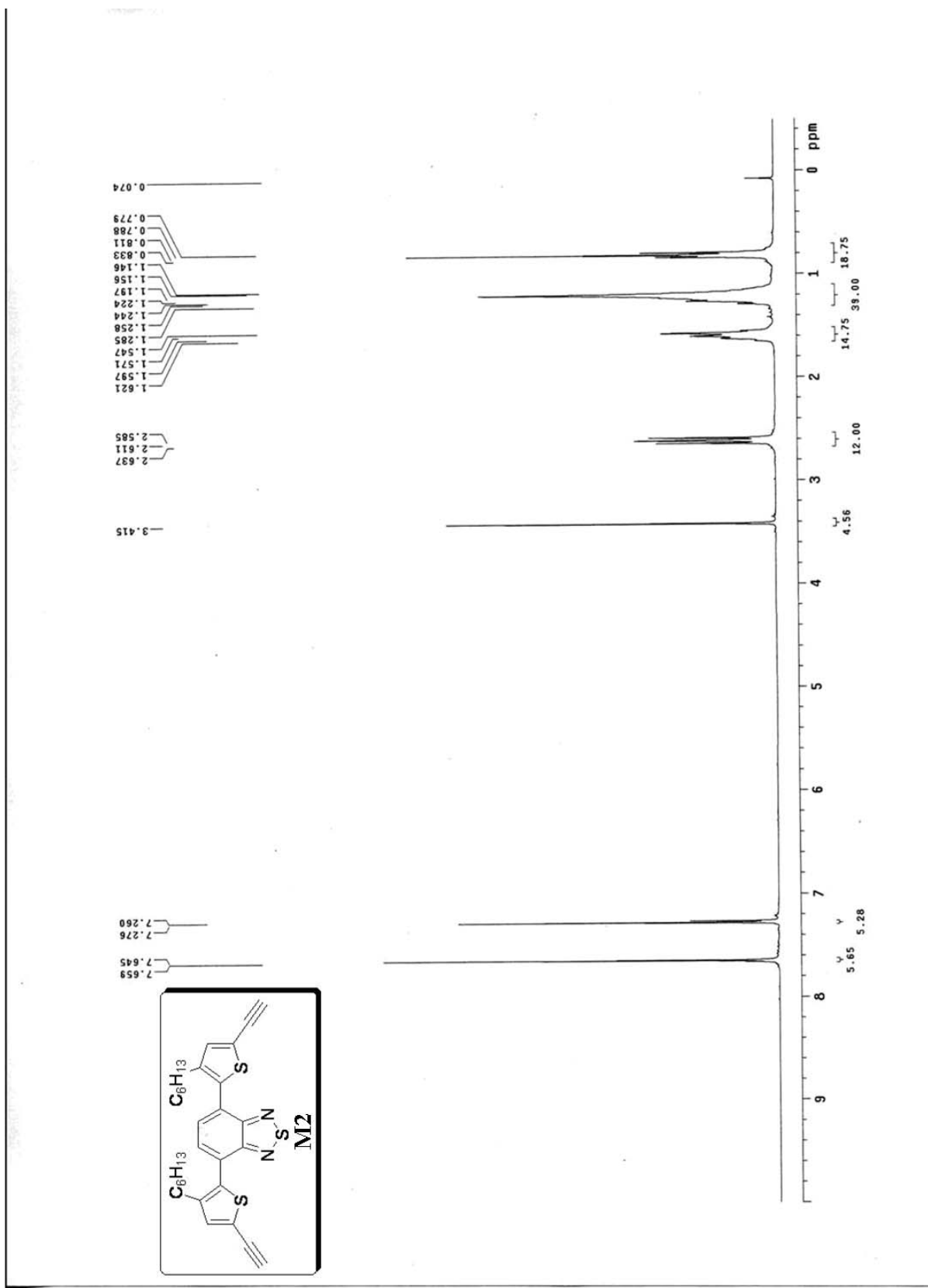
附圖 6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (10)



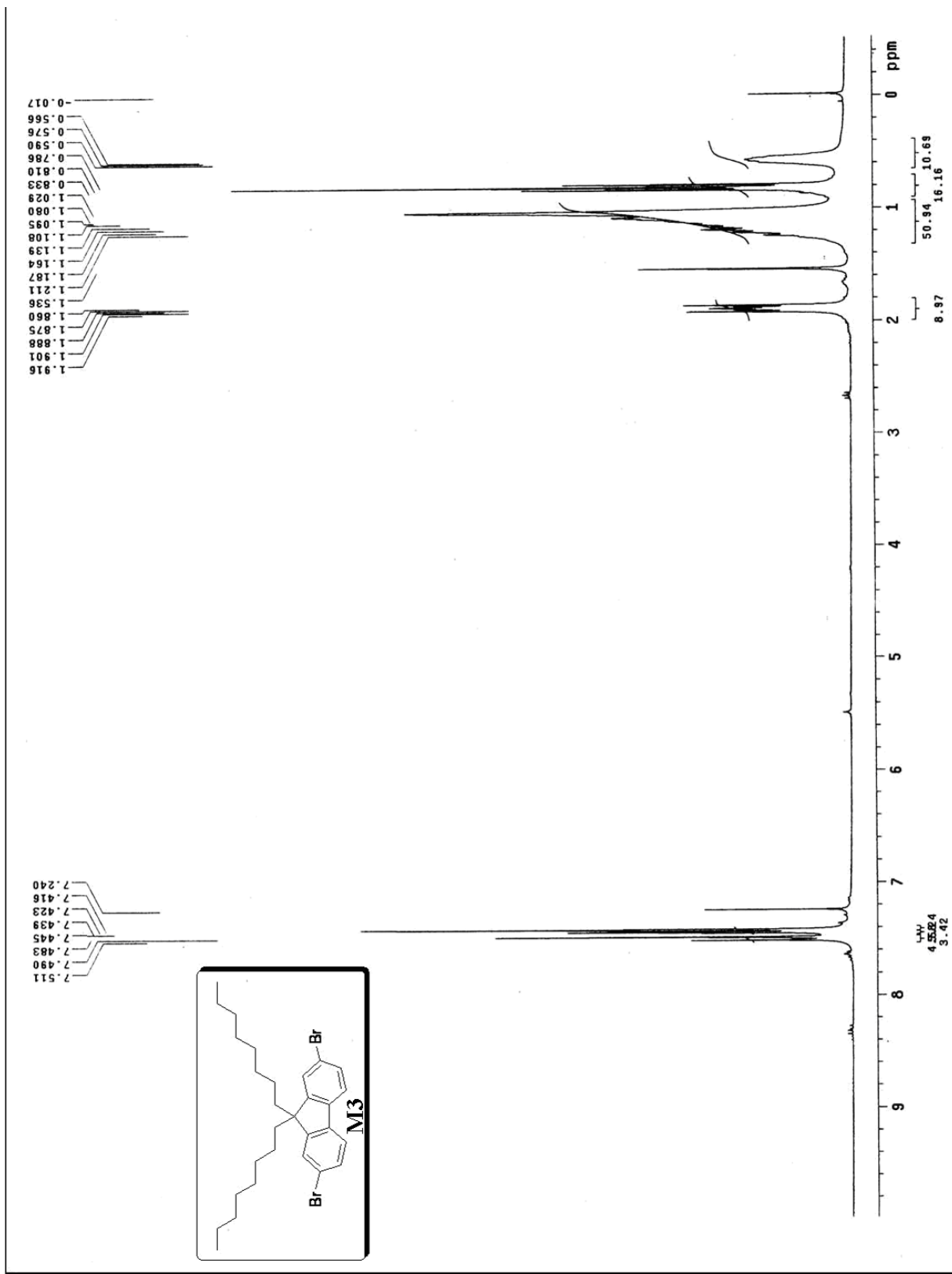
附圖 7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (11)



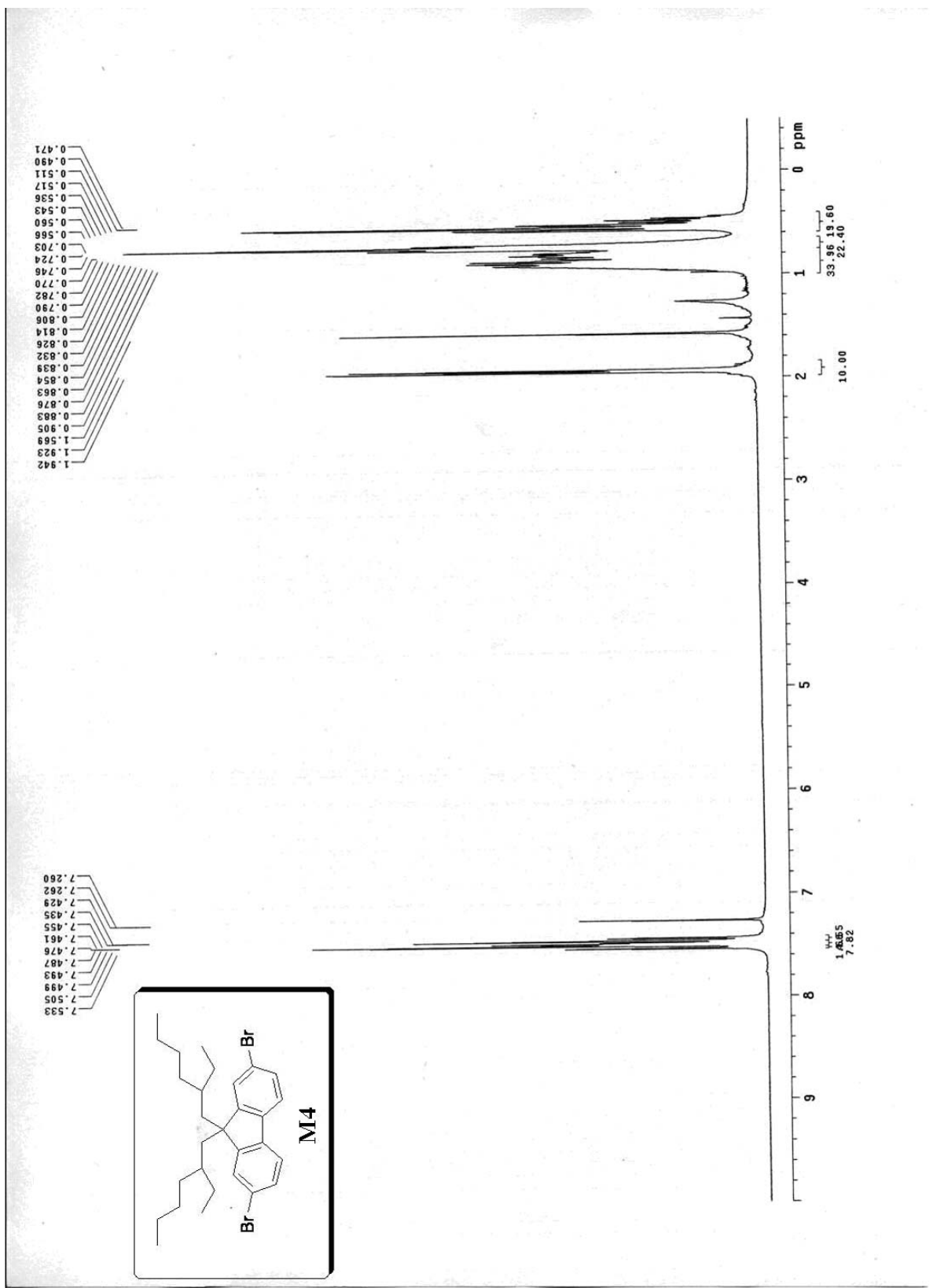
附圖 8 ¹H-NMR spectrum of (13)



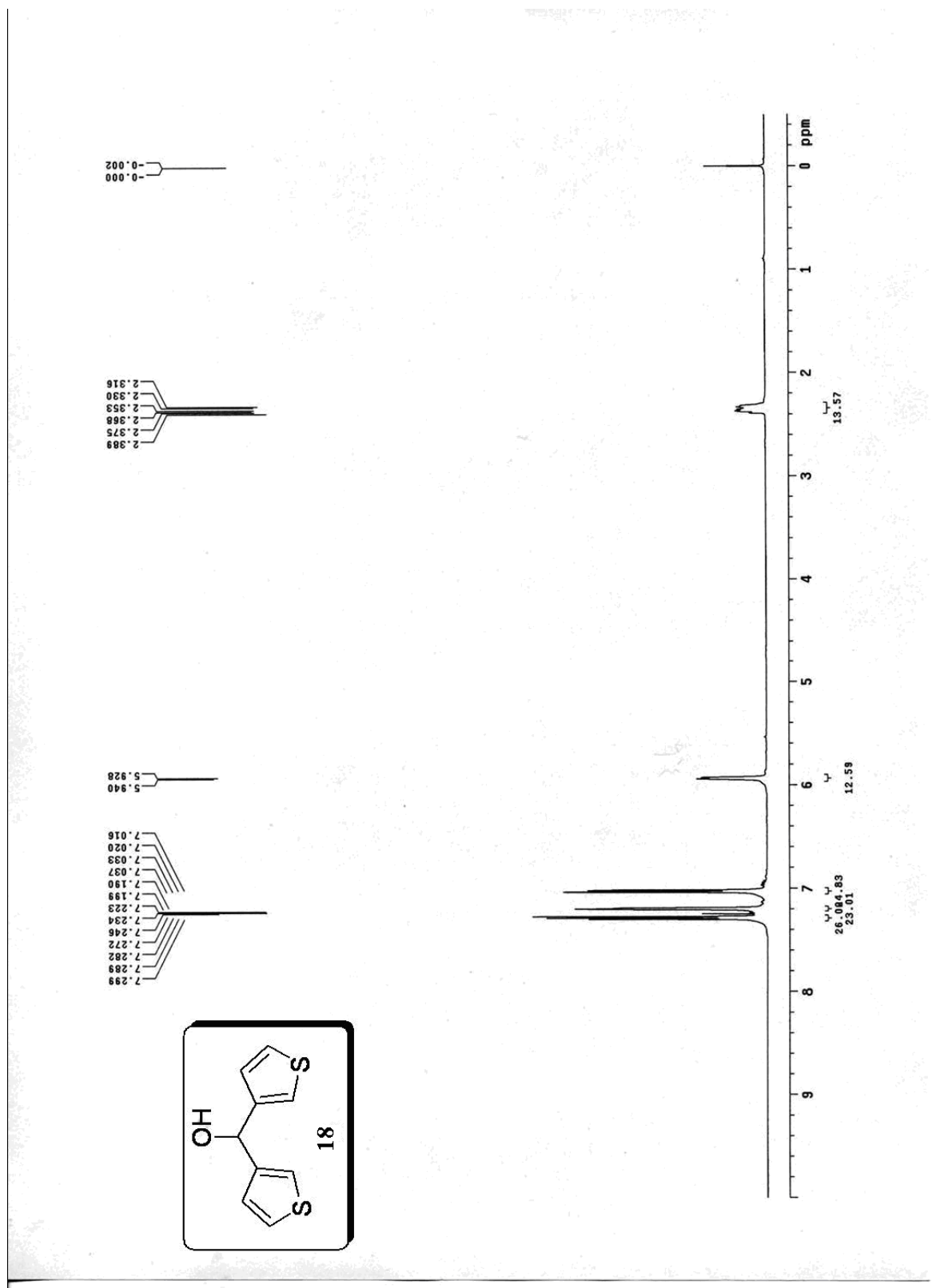
附圖 9 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M2)



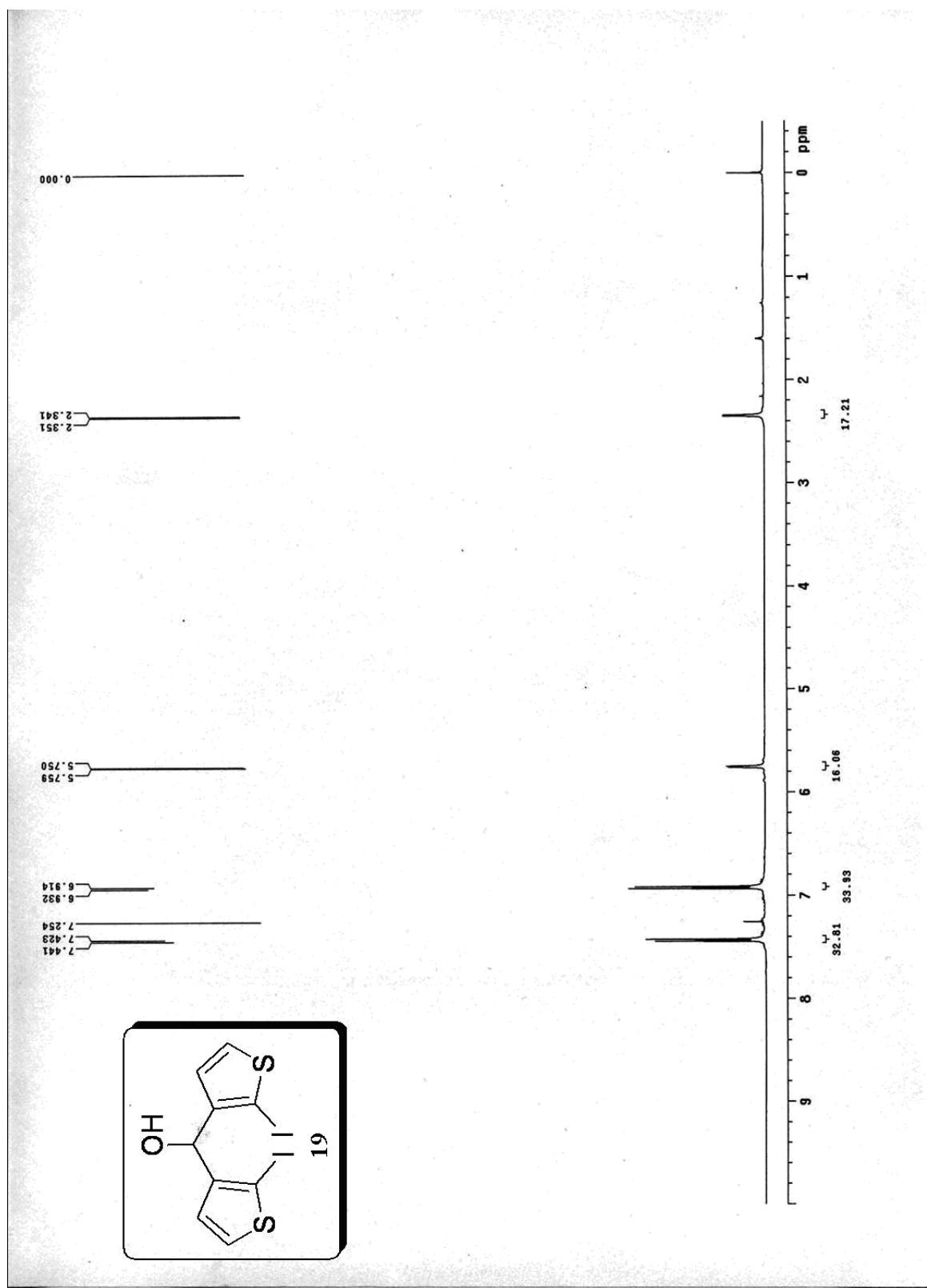
附圖 10 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M3)



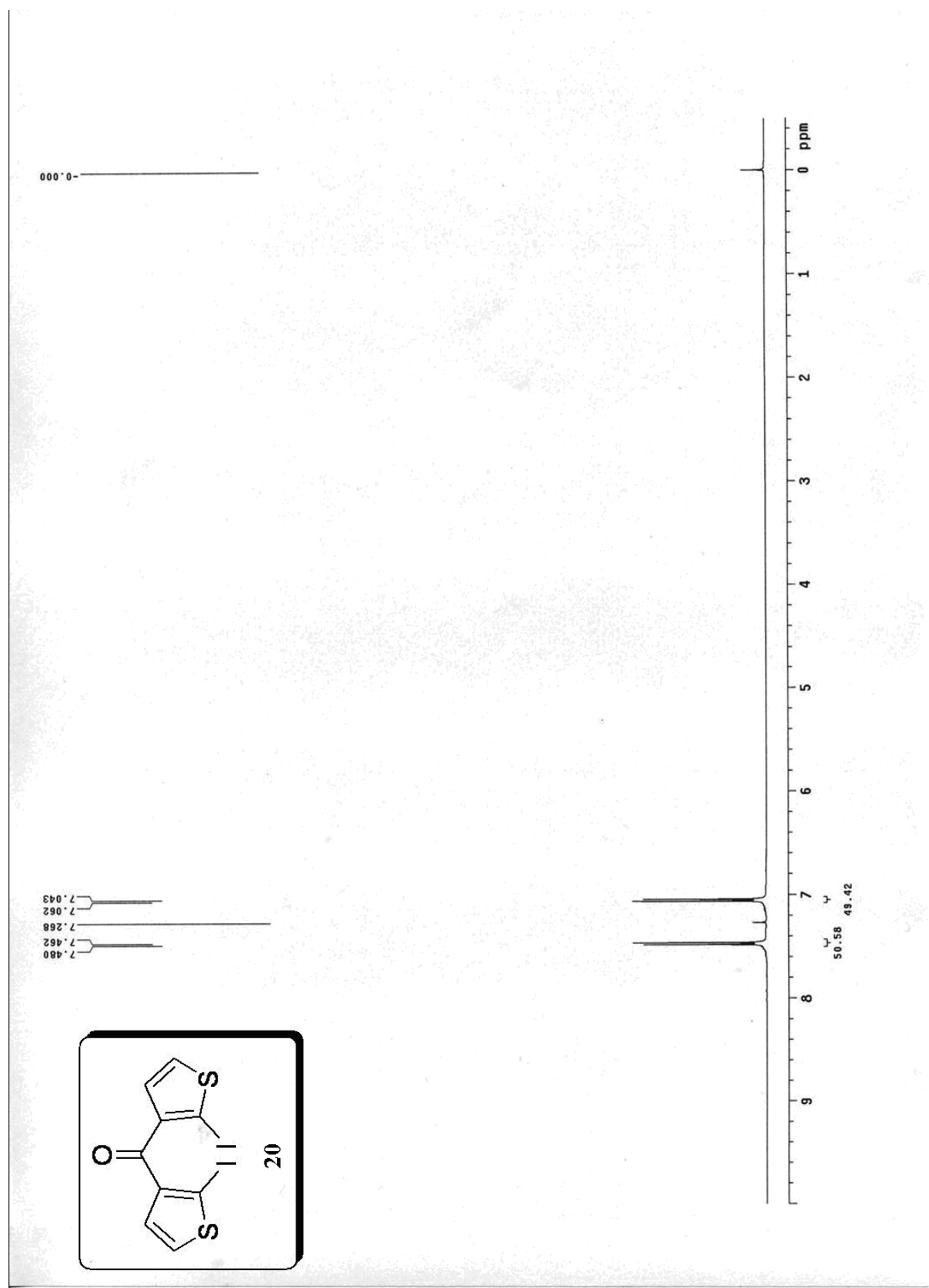
附圖 11 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M4)



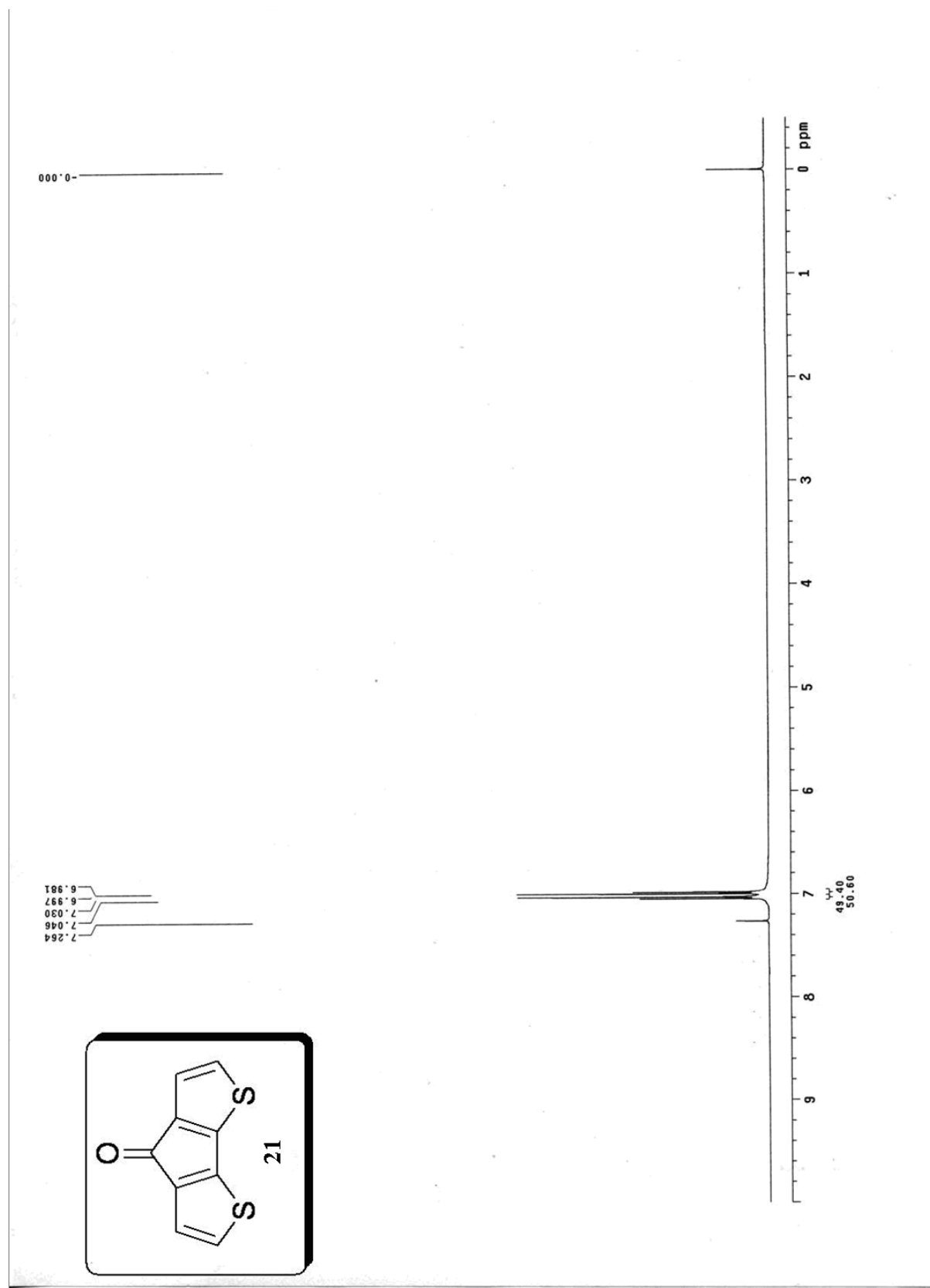
附圖 12 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (18)



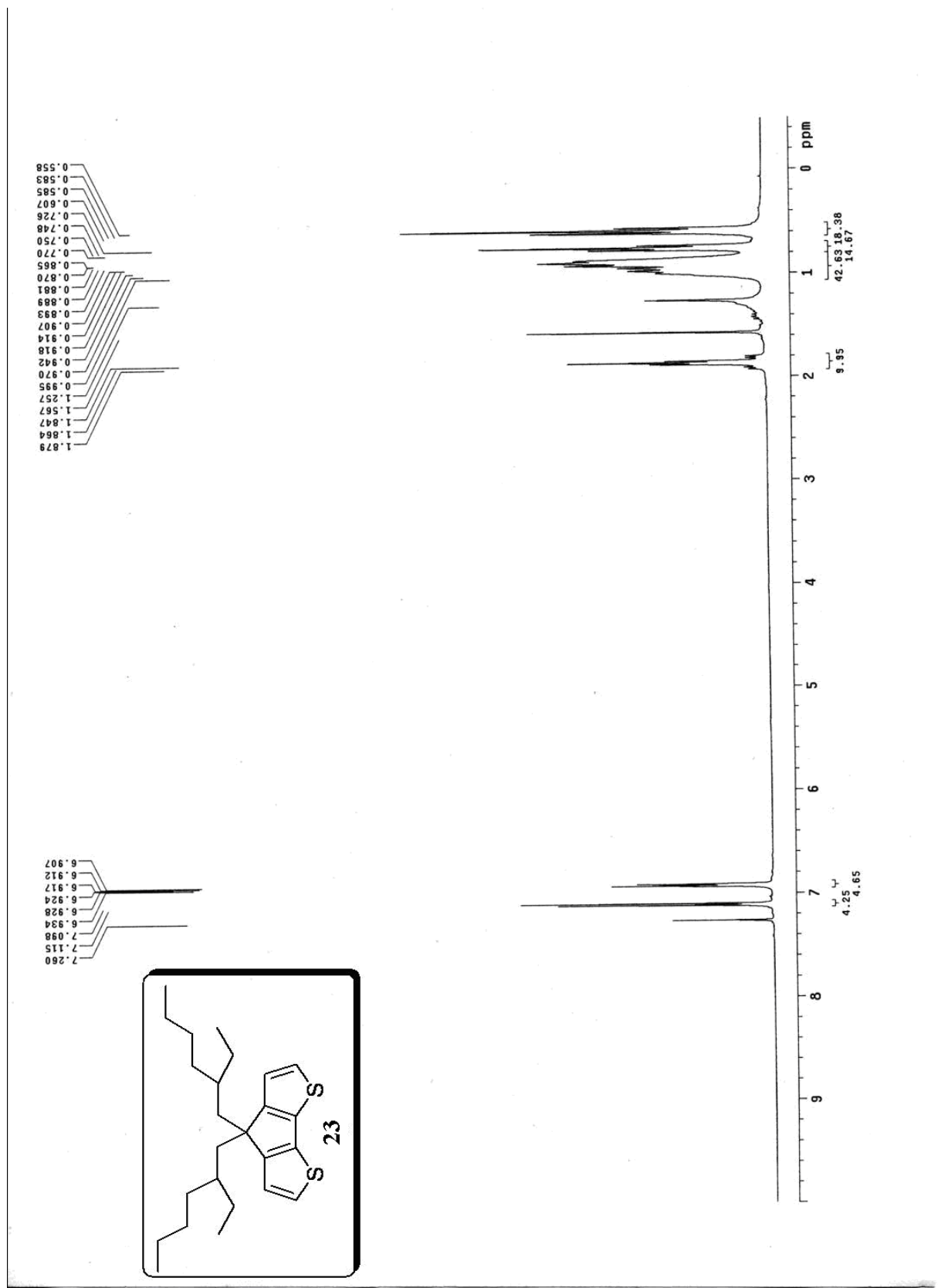
附圖 13 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (19)



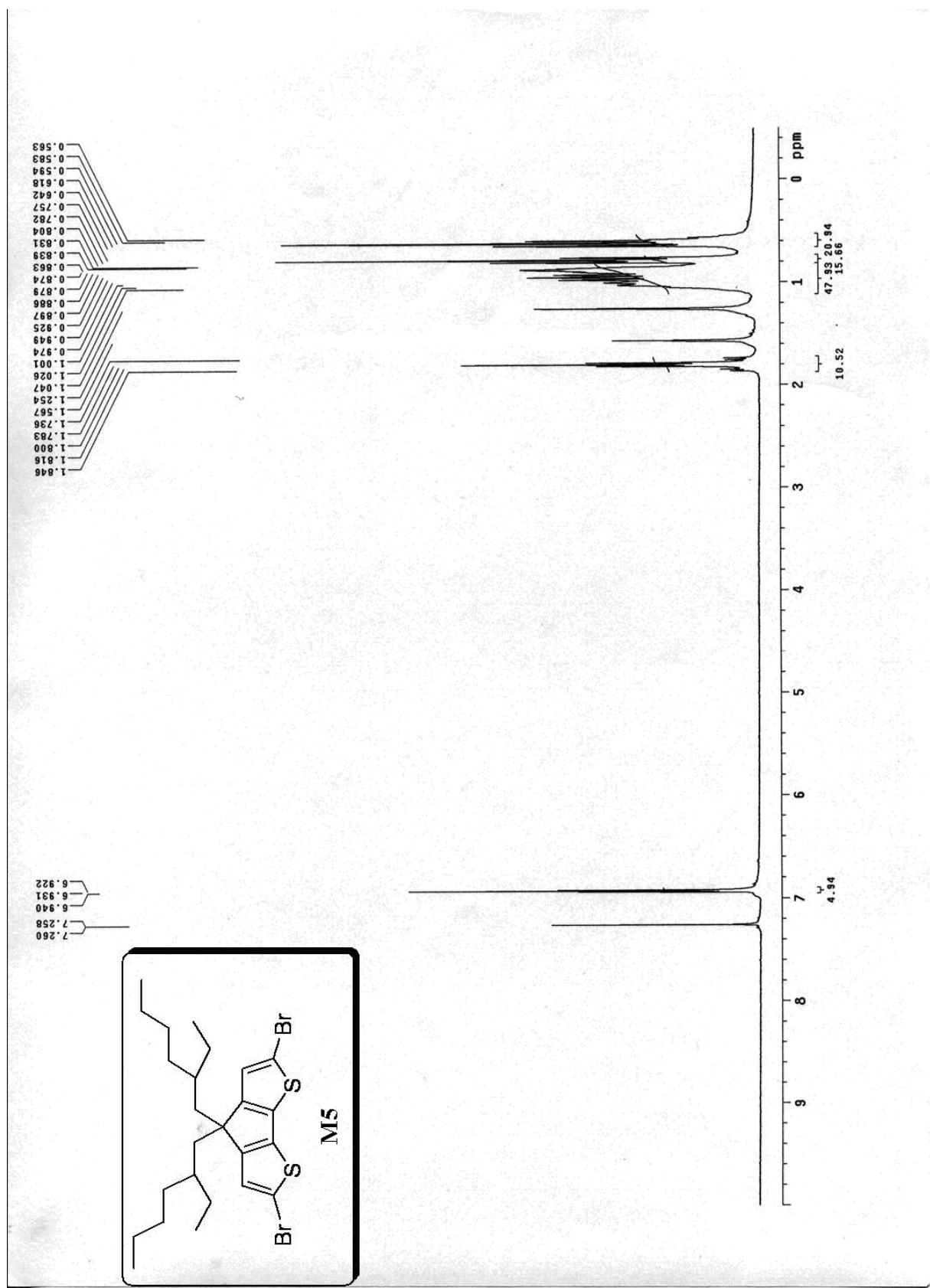
附圖 14 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (20)



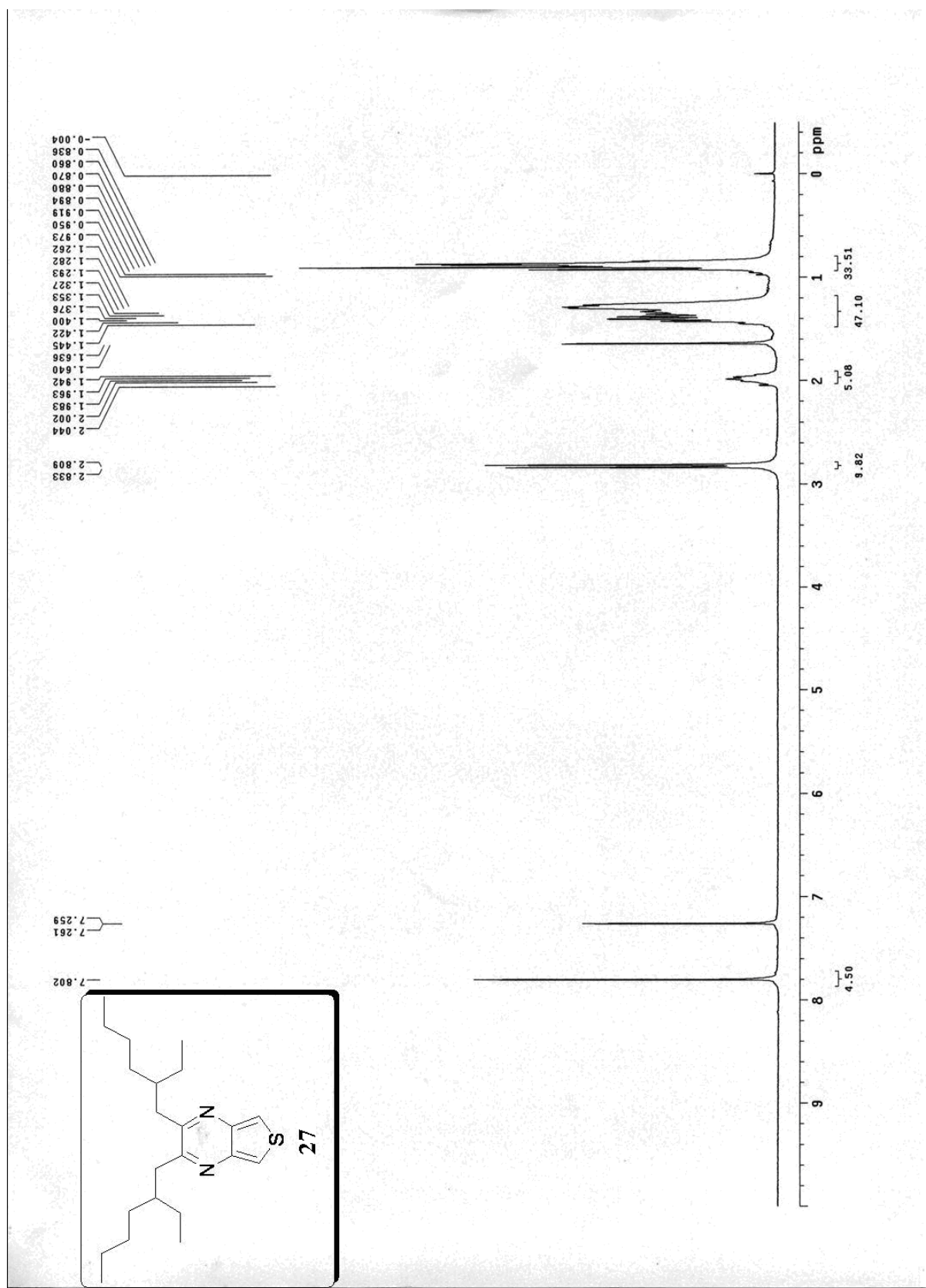
附圖 15 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (21)



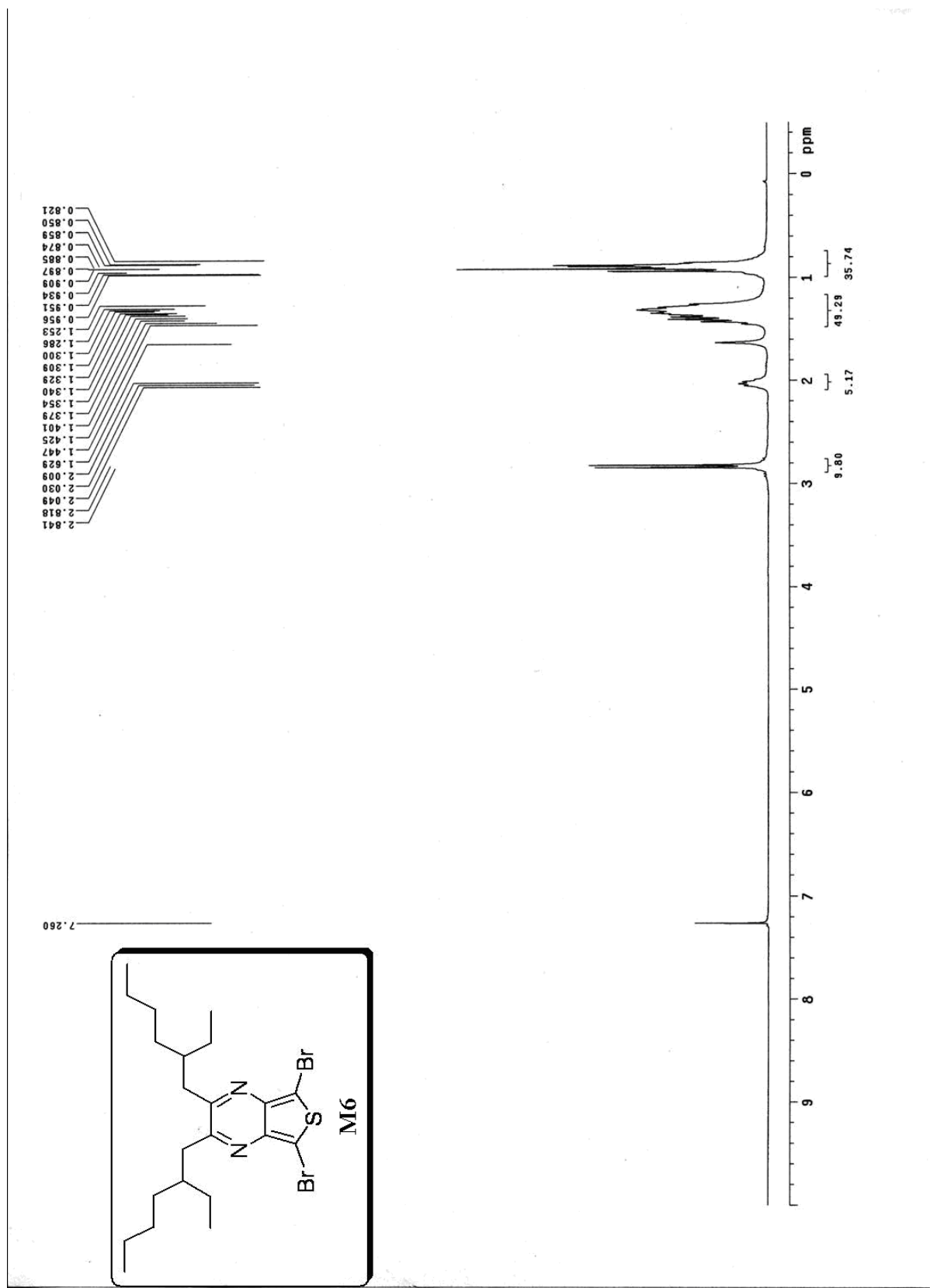
附圖 16 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (23)



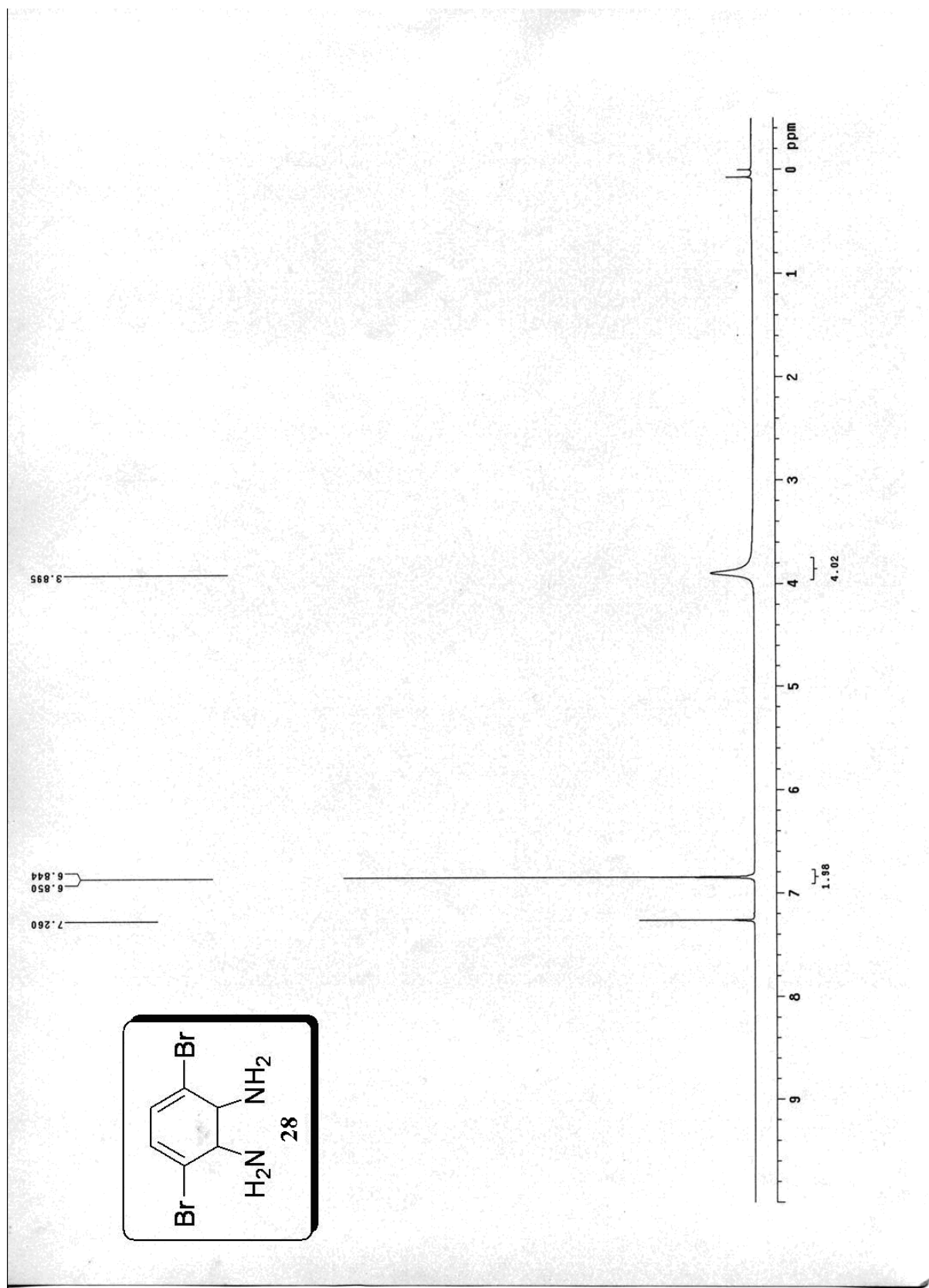
附圖 17 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M5)



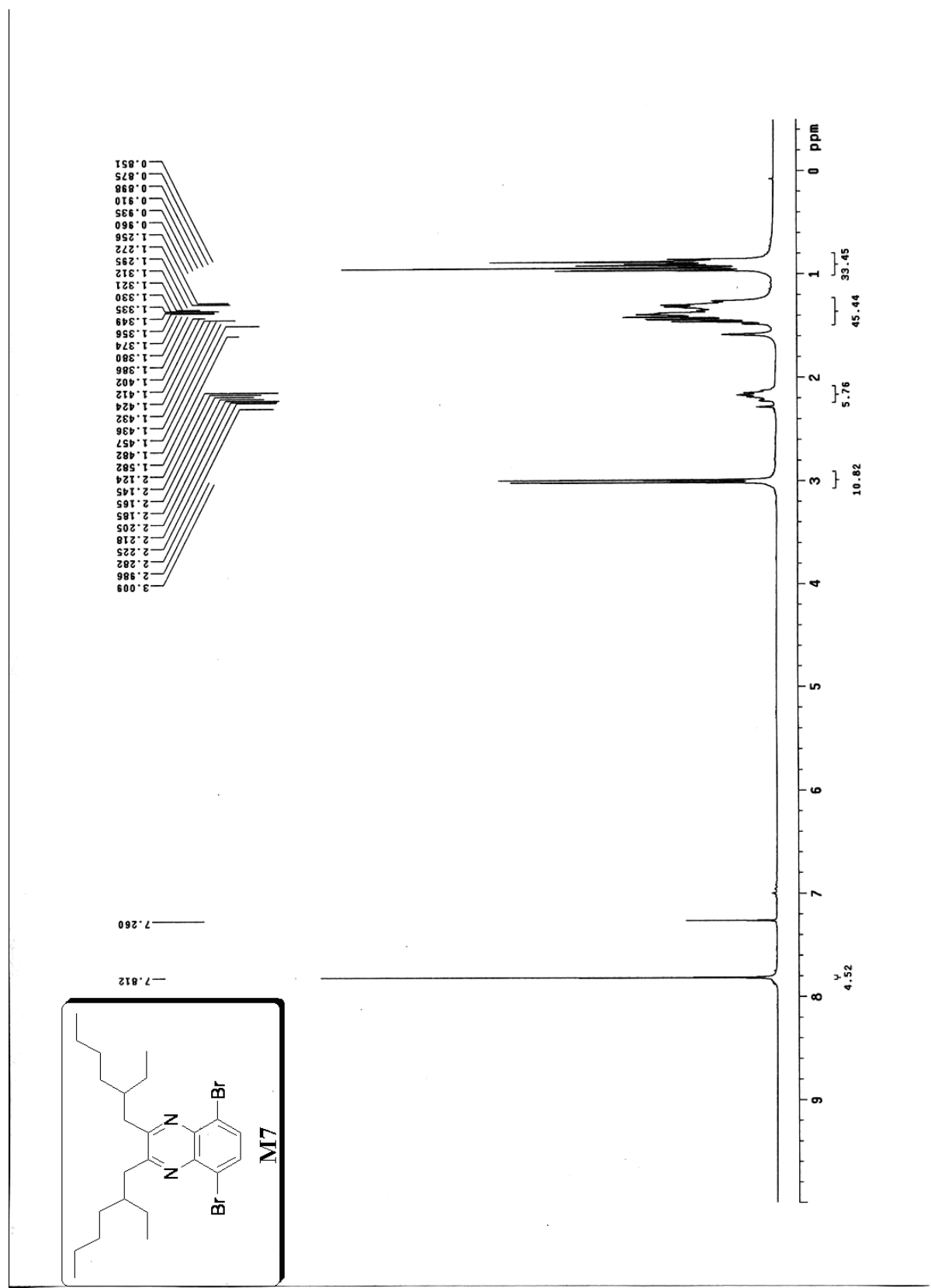
附圖 18 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (27)



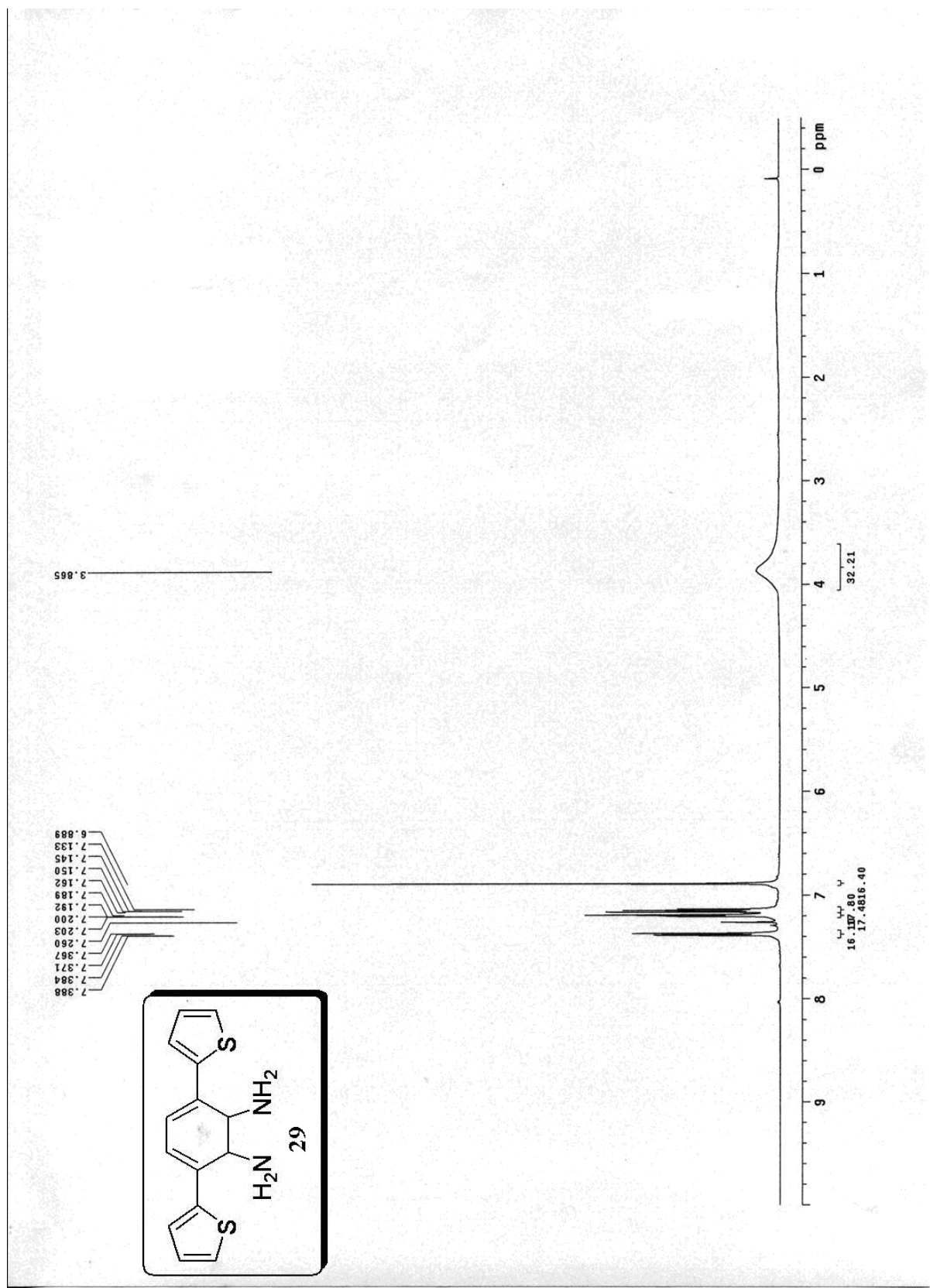
附圖 19 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M6)



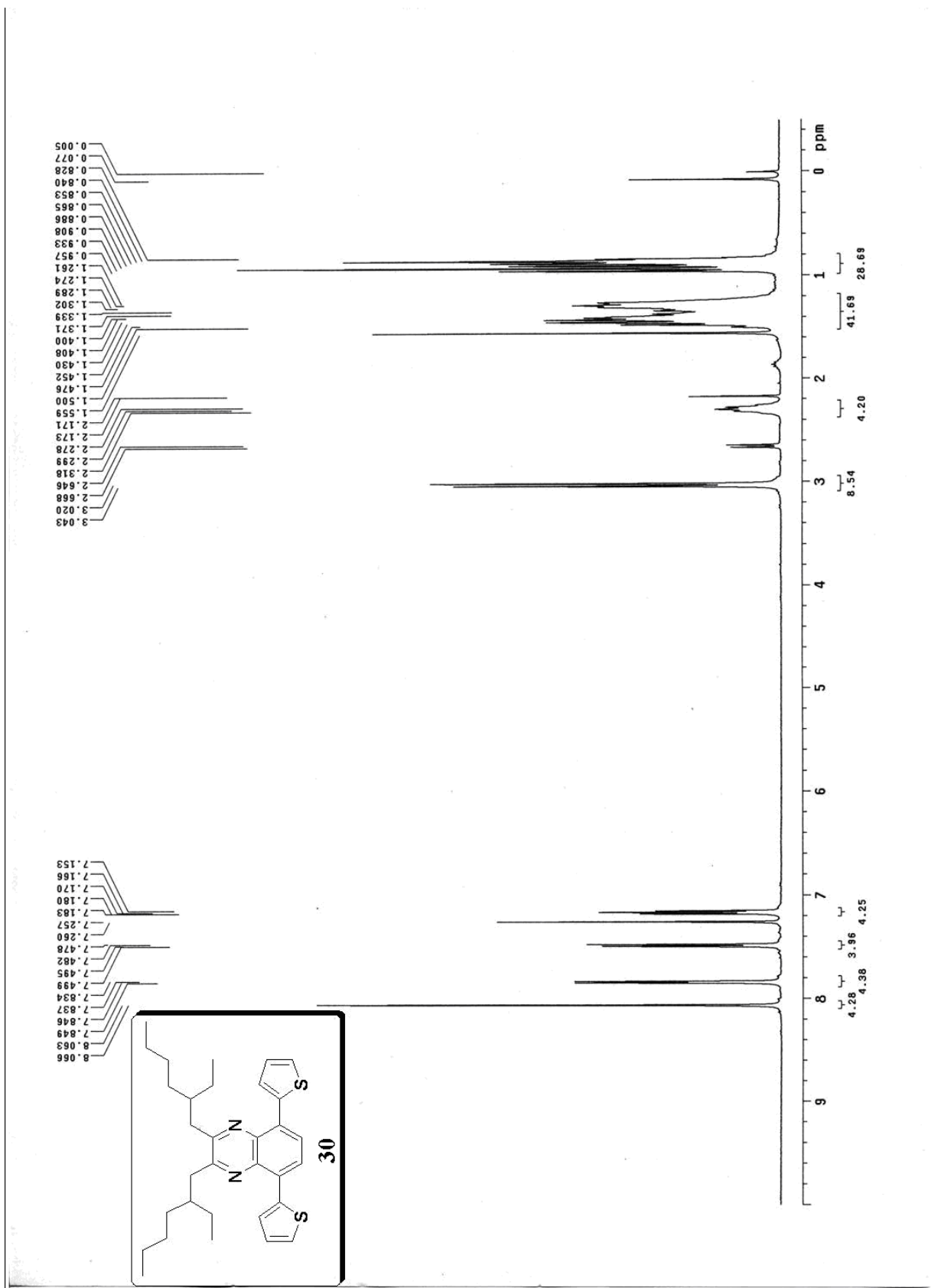
附圖 20 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (28)



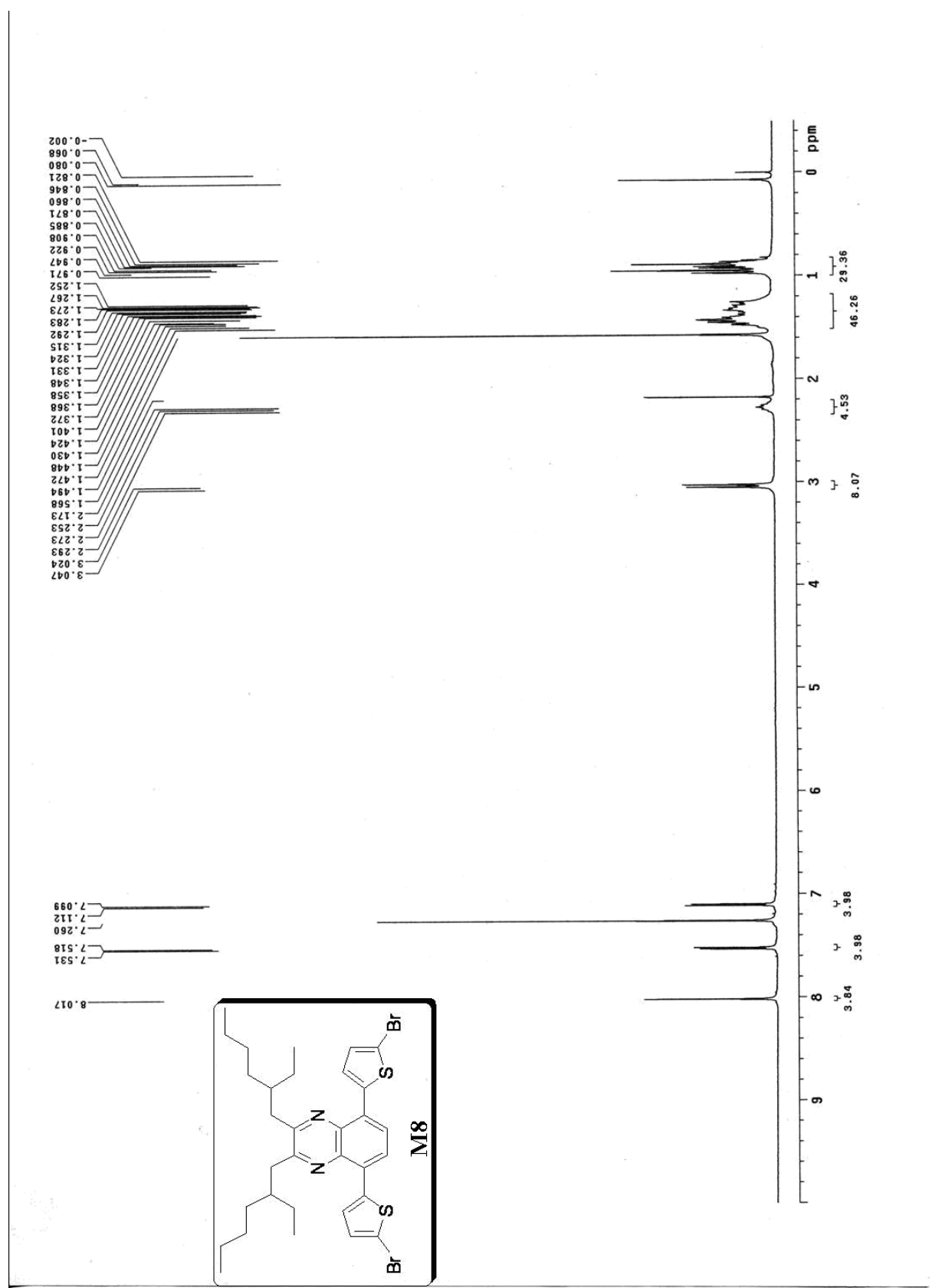
附圖 21 ¹H-NMR spectrum of (M7)



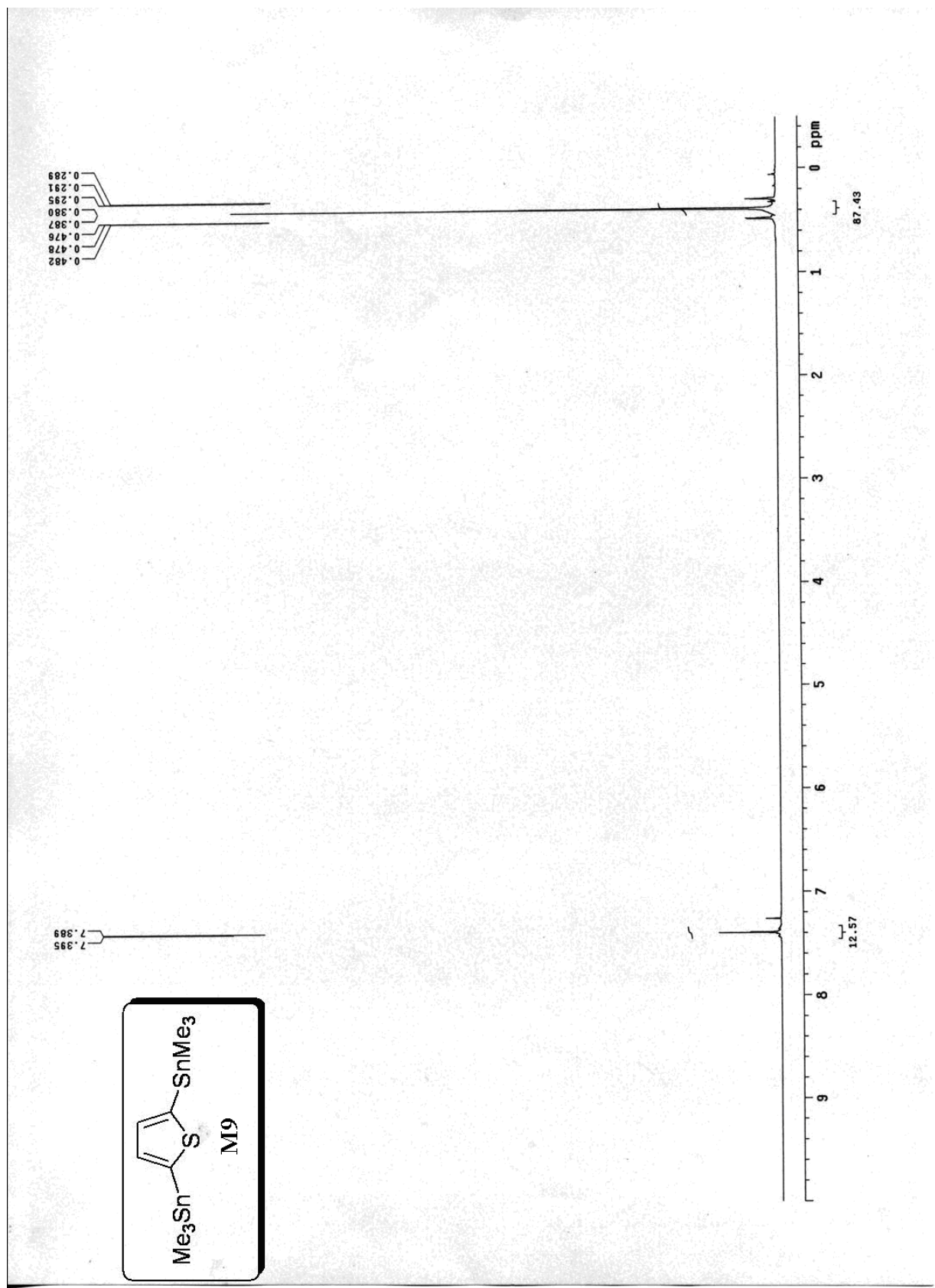
附圖 22 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (29)



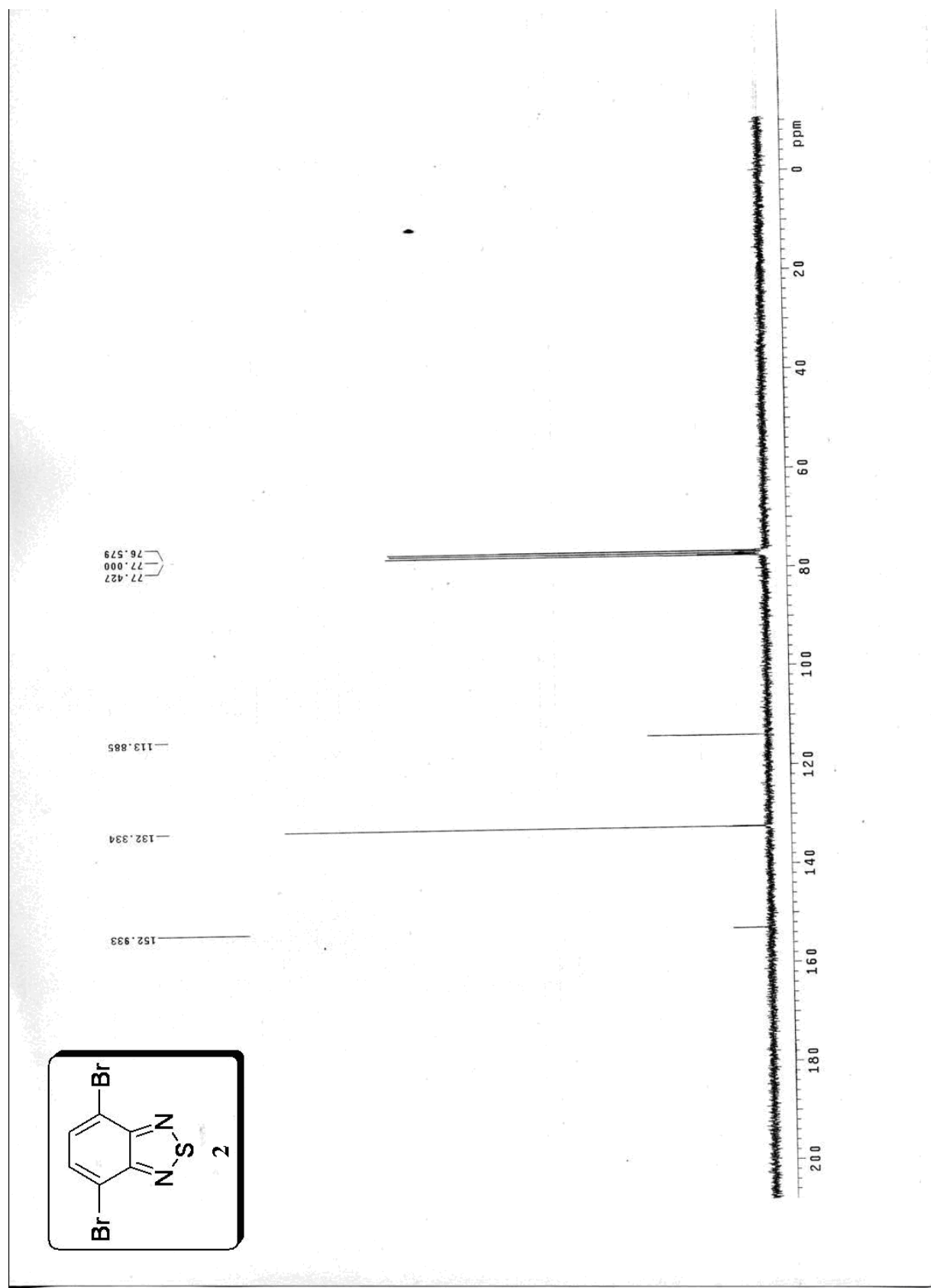
附圖 23 ¹H-NMR spectrum of (30)



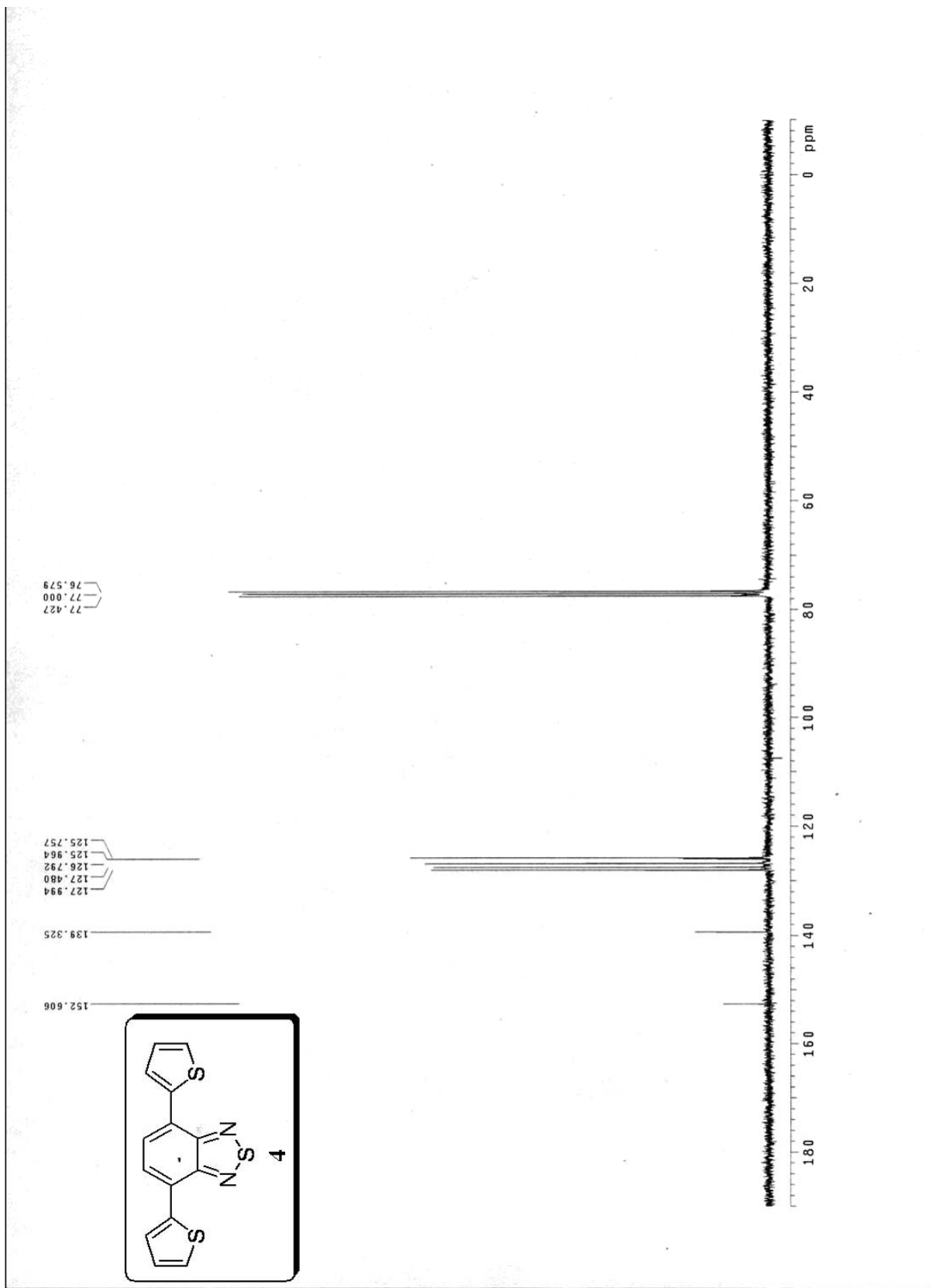
附圖 24 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M8)



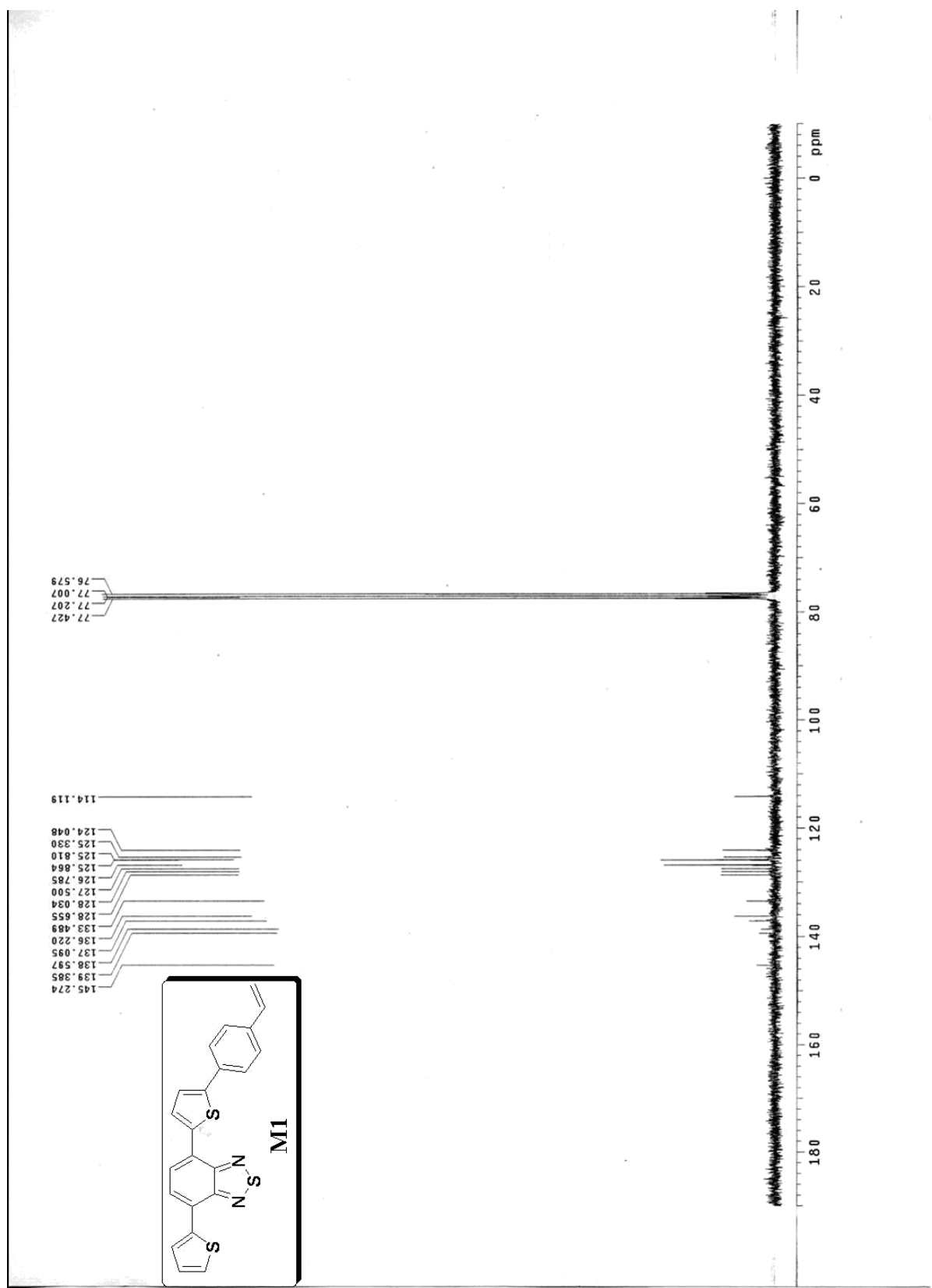
附圖 25 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (**M9**)



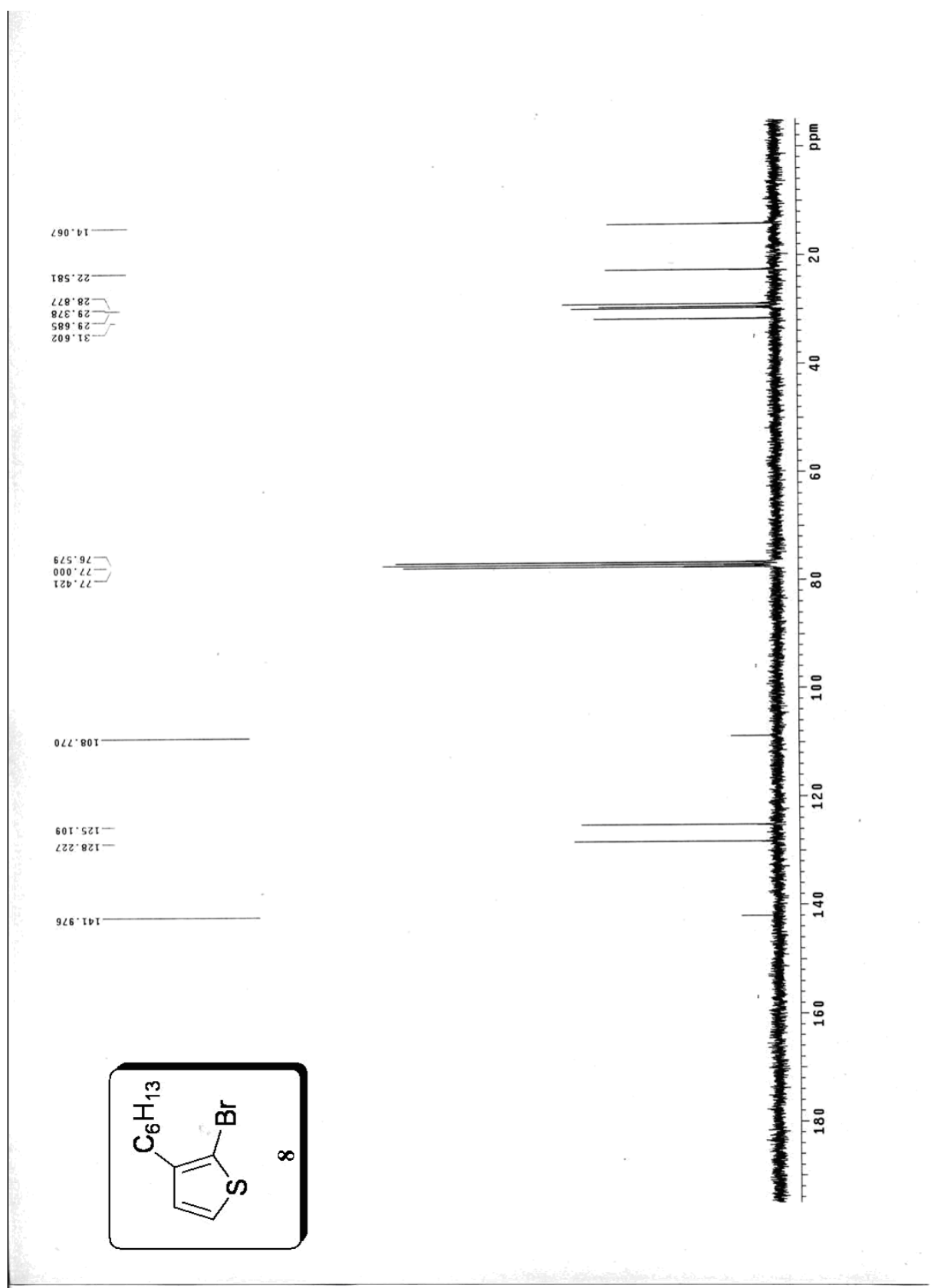
附圖 26 ^{13}C -NMR spectrum of (2)



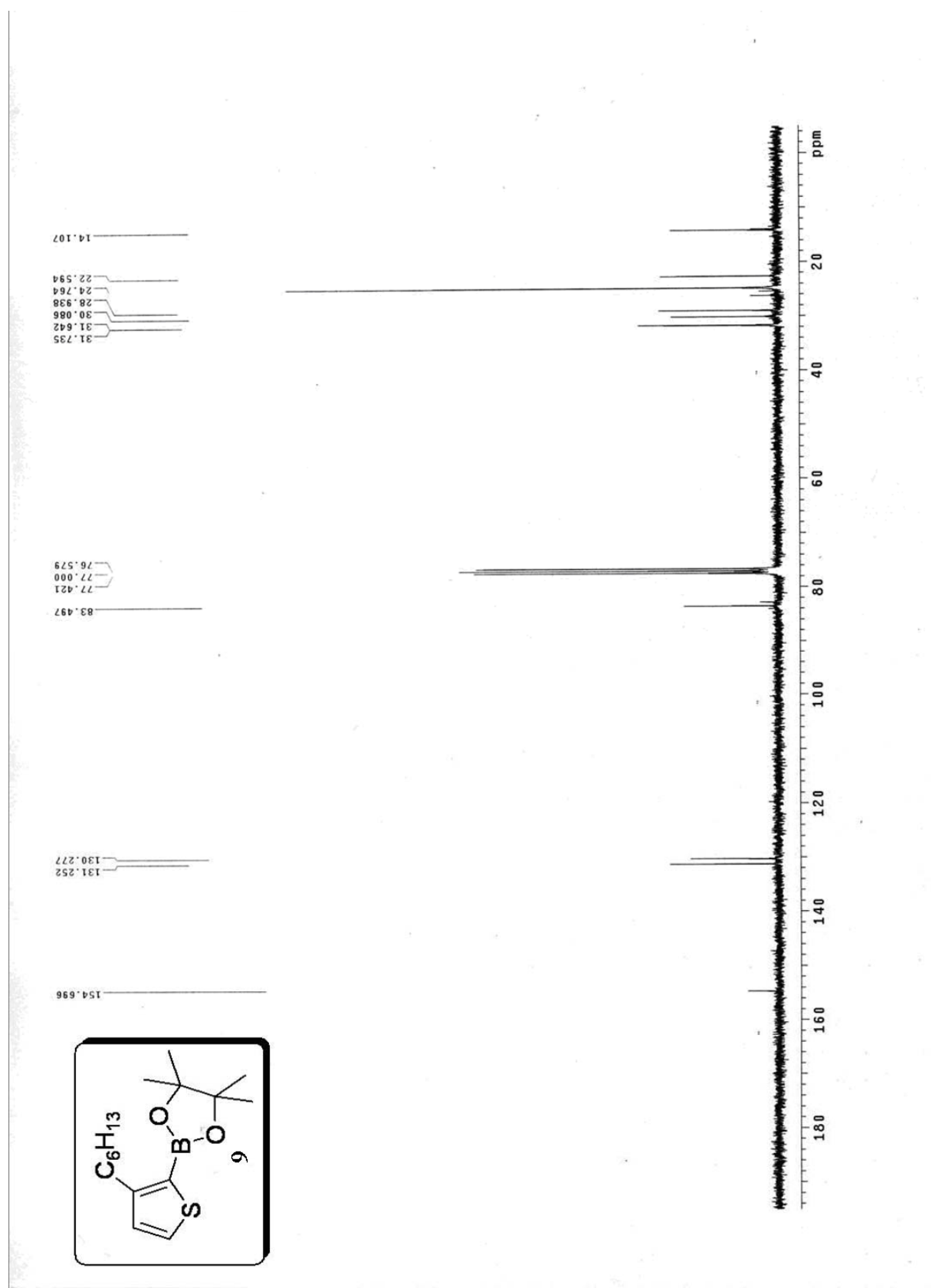
附圖 27 ^{13}C -NMR spectrum of (4)



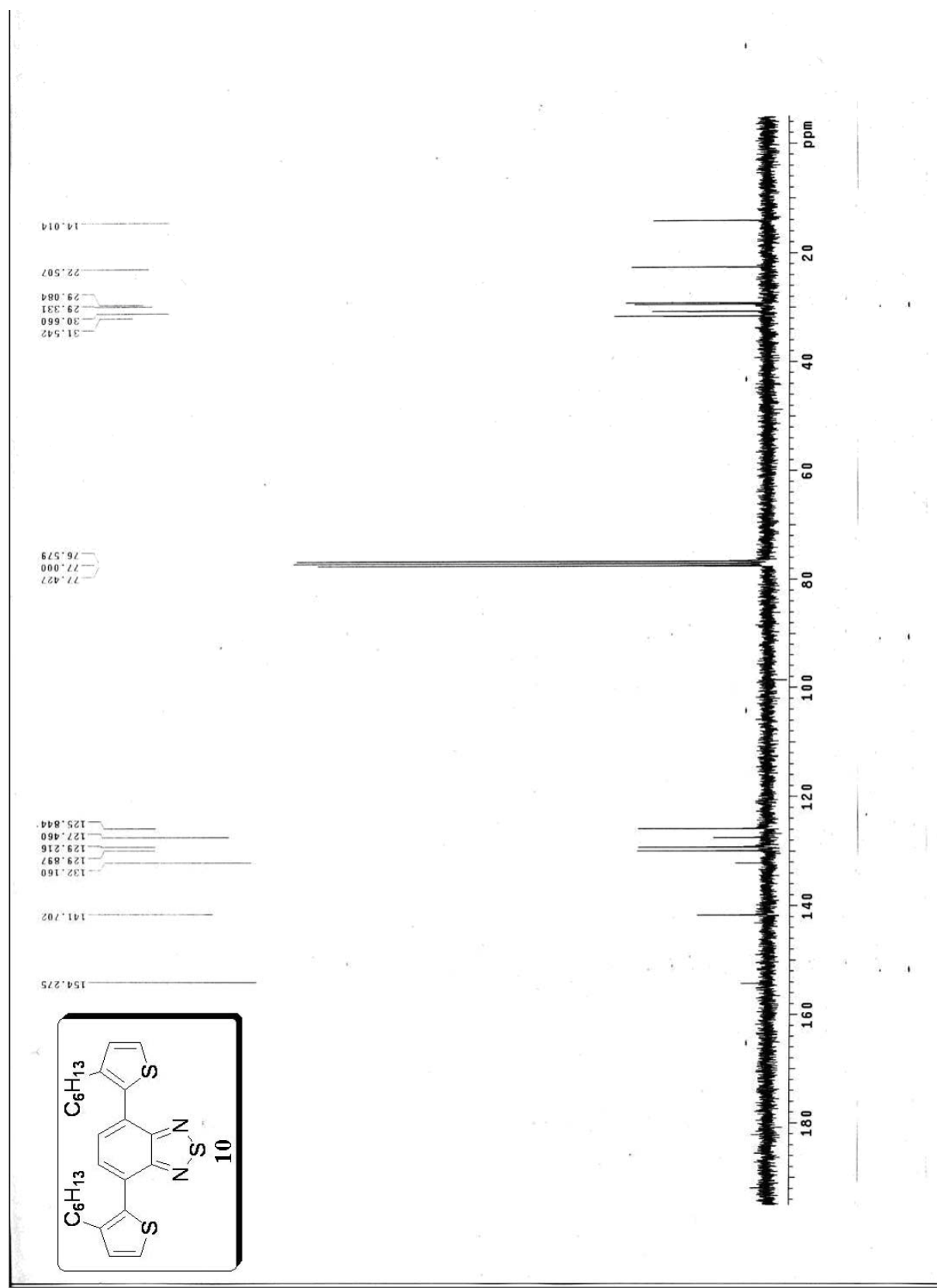
附圖 28 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (M1)



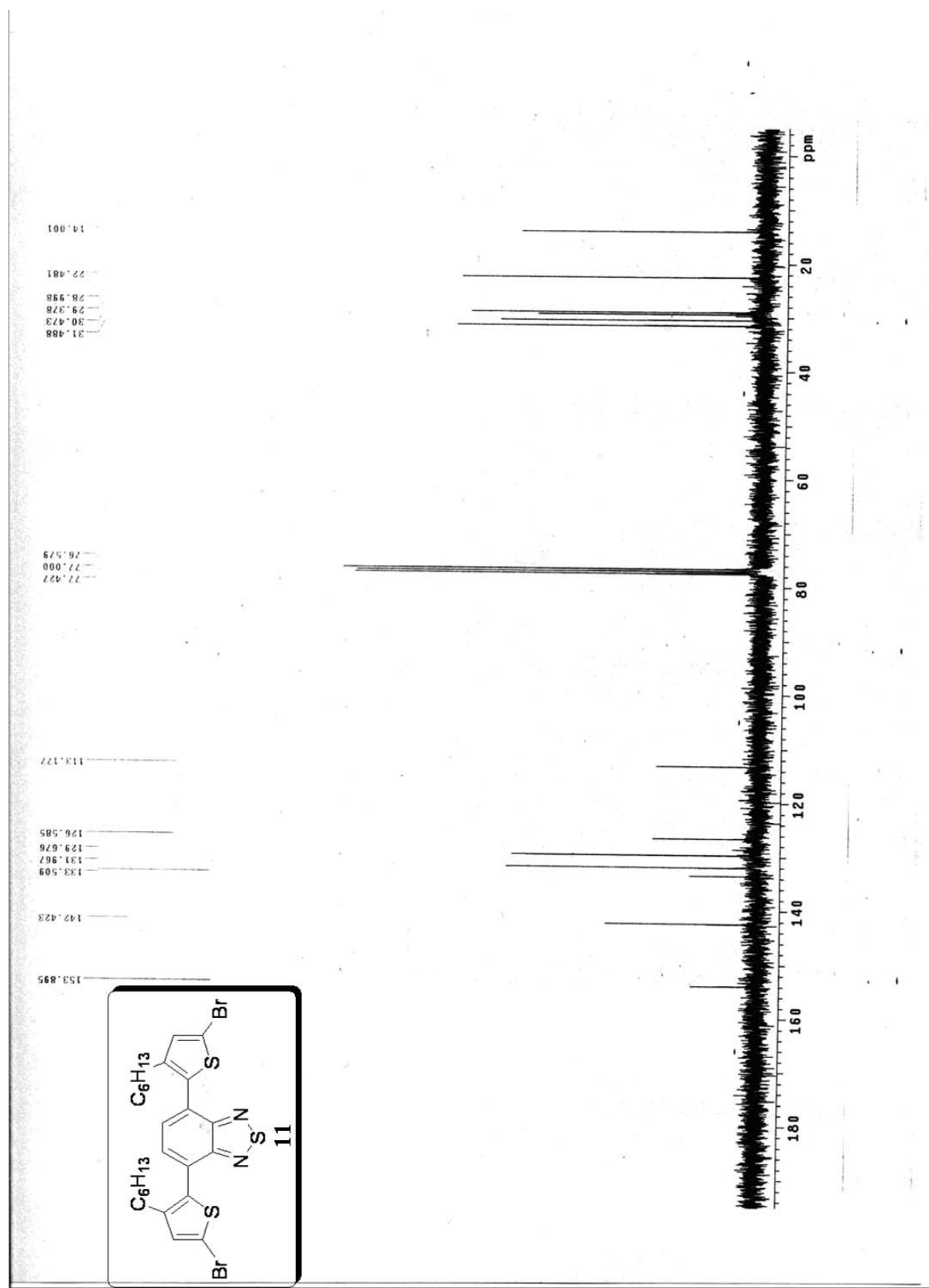
附圖 29 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (8)



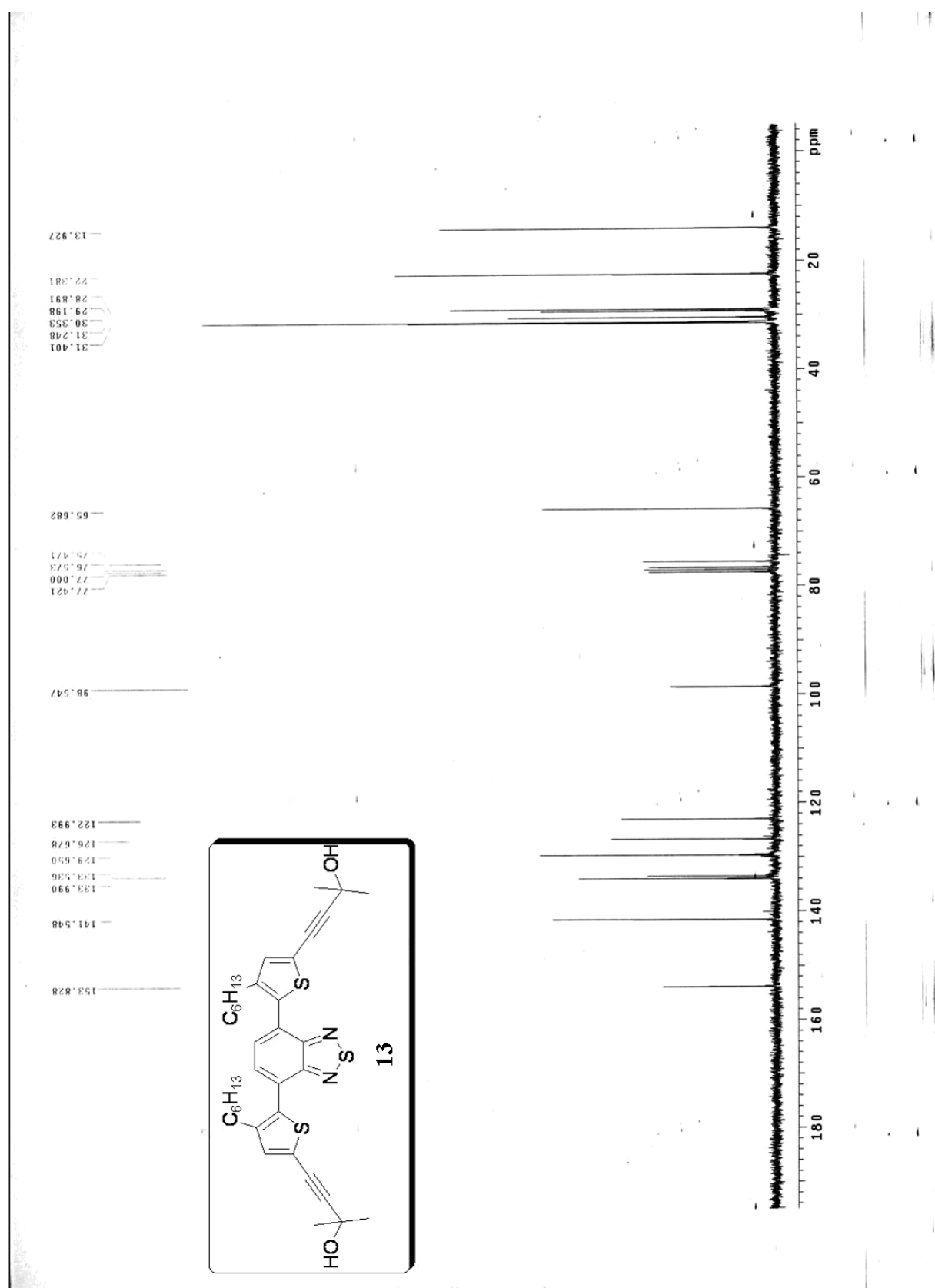
附圖 30 ^{13}C -NMR spectrum of (9)



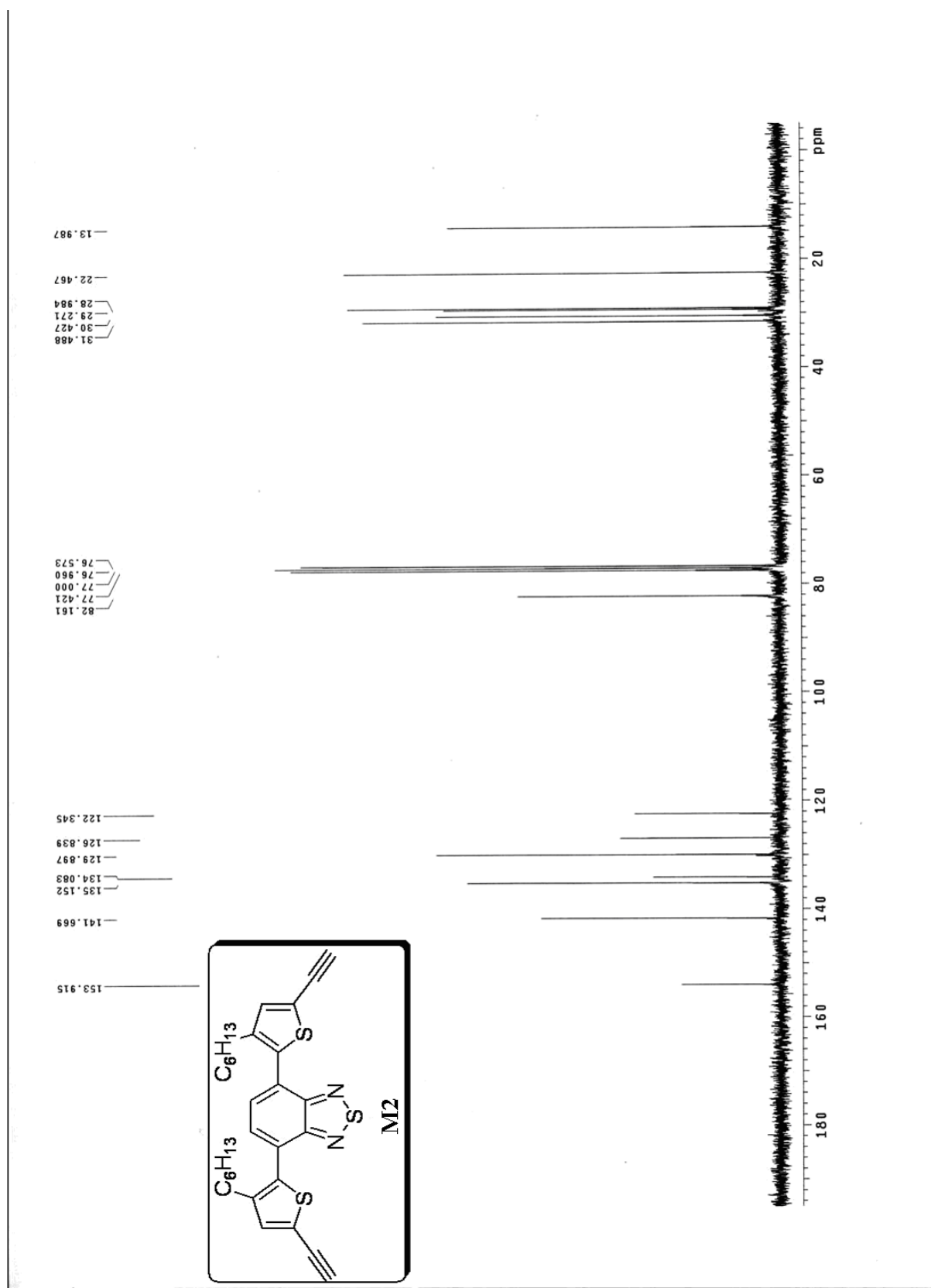
附圖 31 ^{13}C -NMR spectrum of (10)



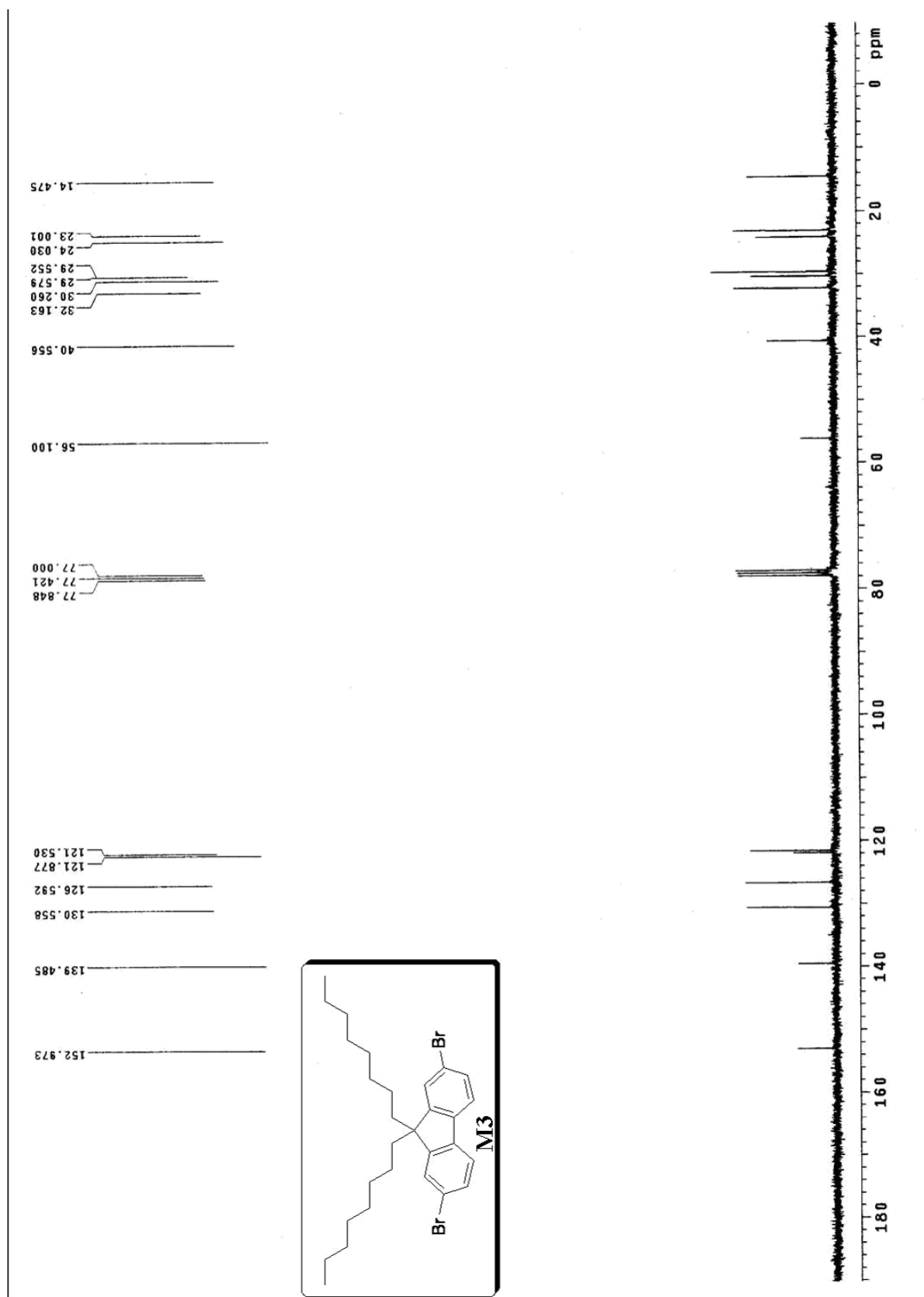
附圖 32 ^{13}C -NMR spectrum of (11)



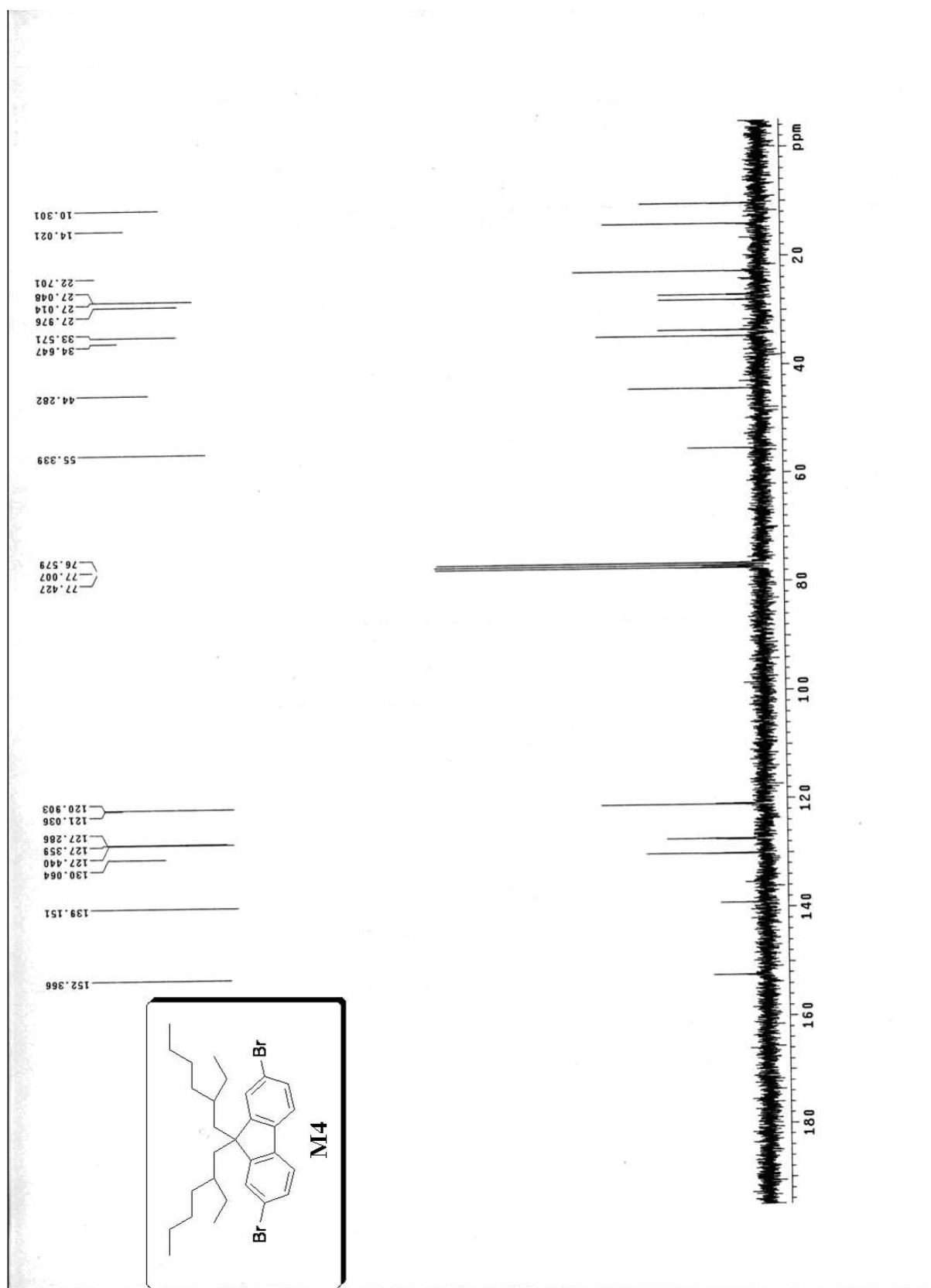
附圖 33 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (13)



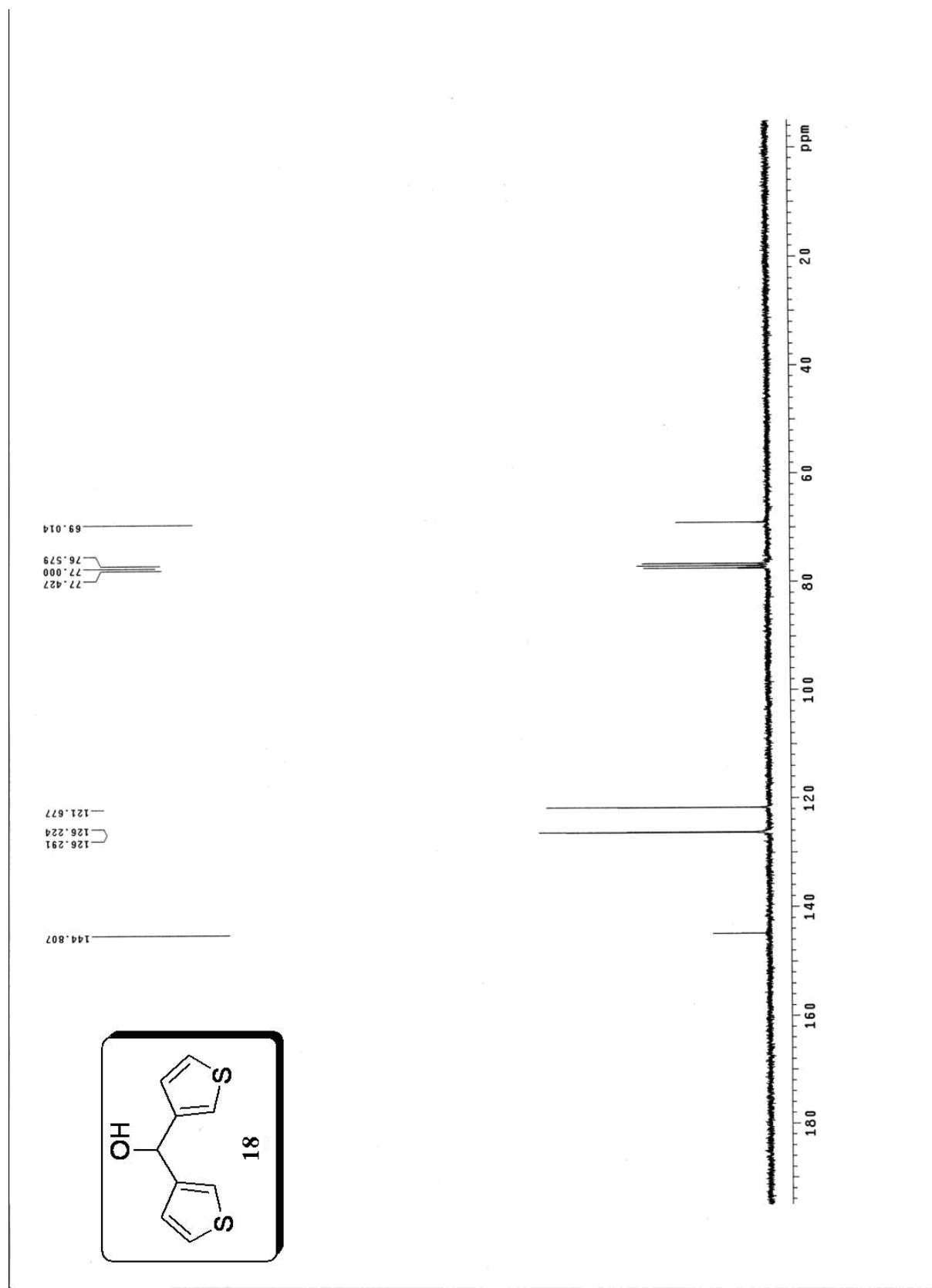
附圖 34 ^{13}C -NMR spectrum of (M2)



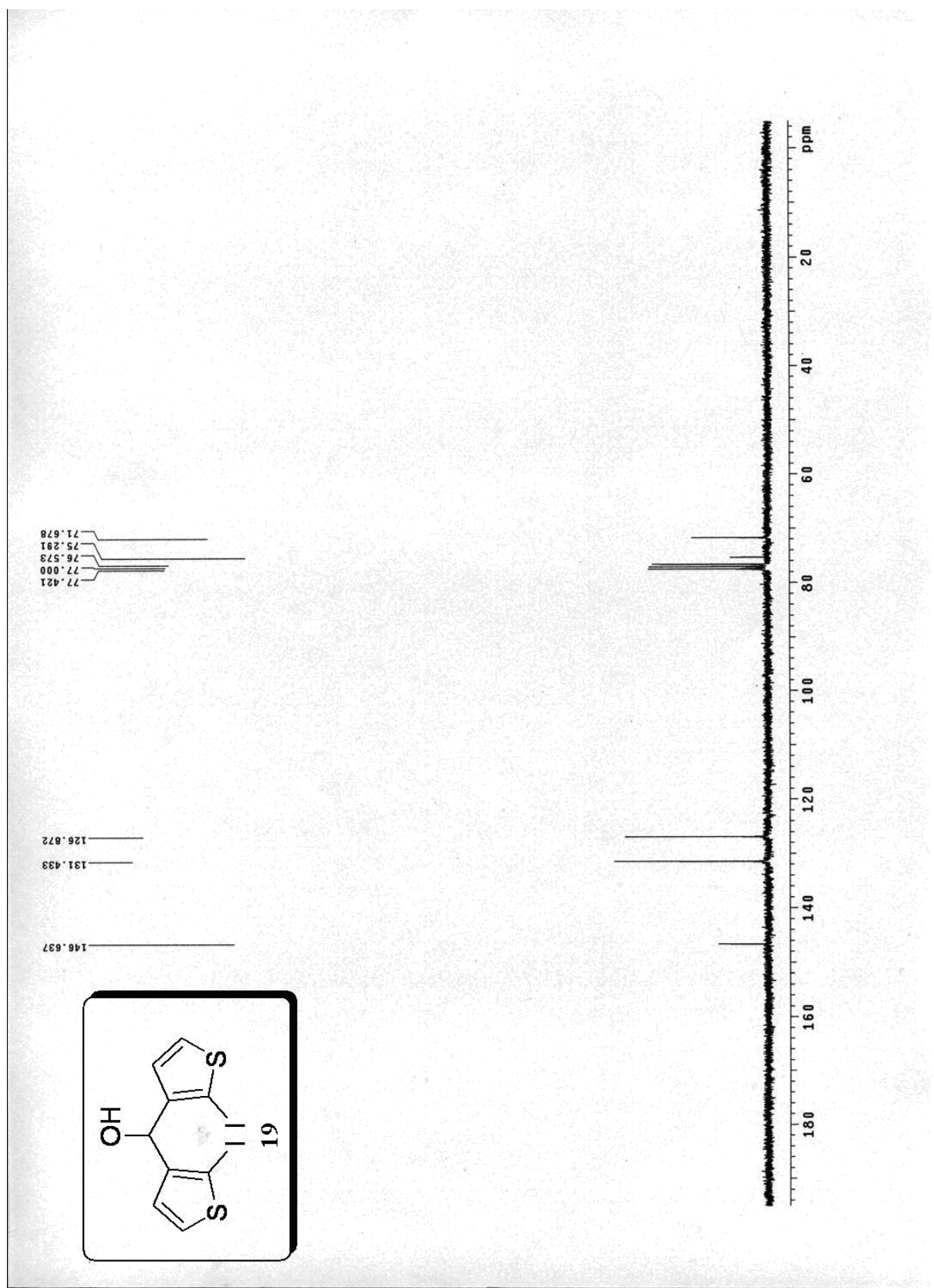
附圖 35 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (M3)



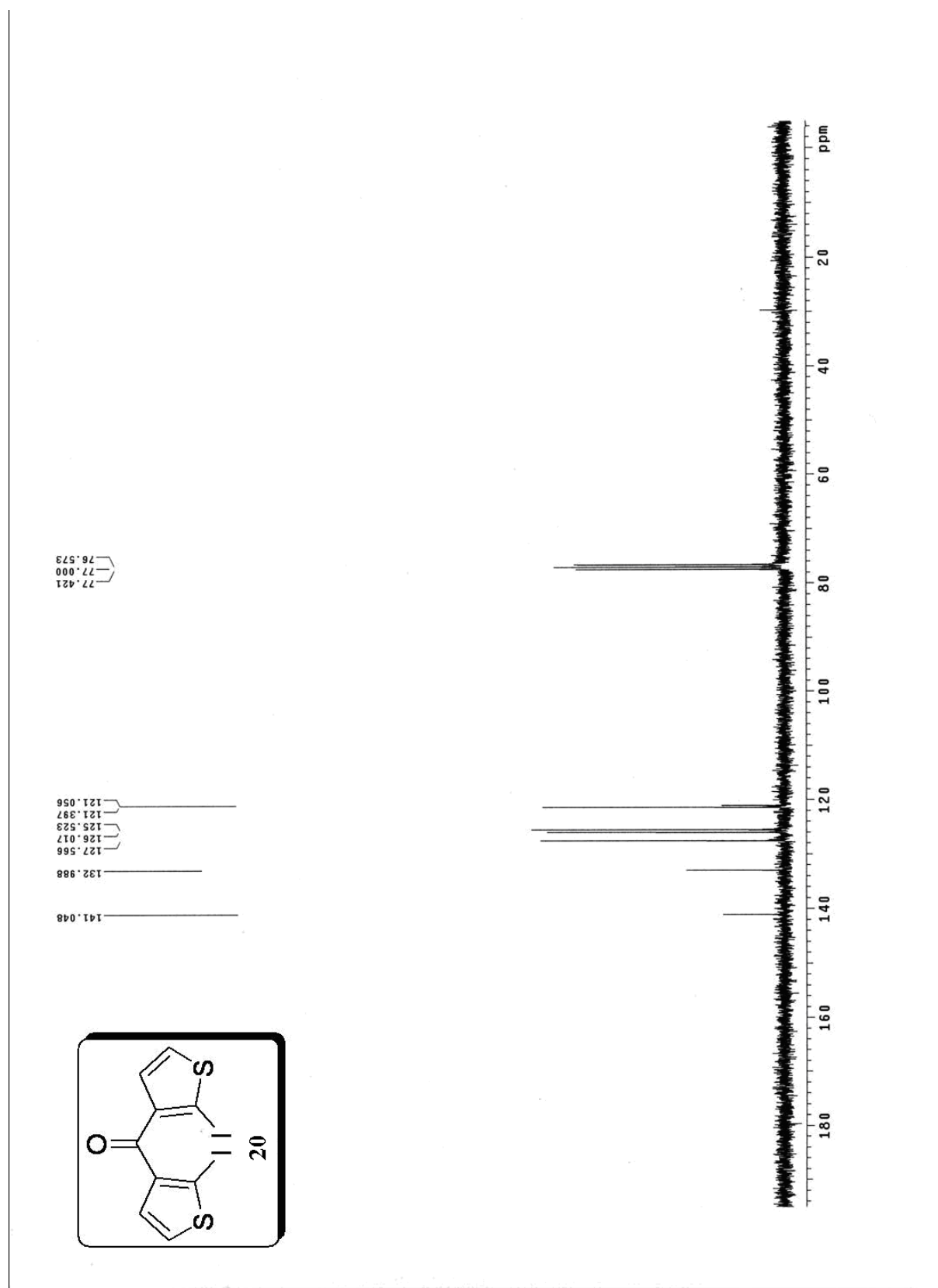
附圖 36 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (M4)



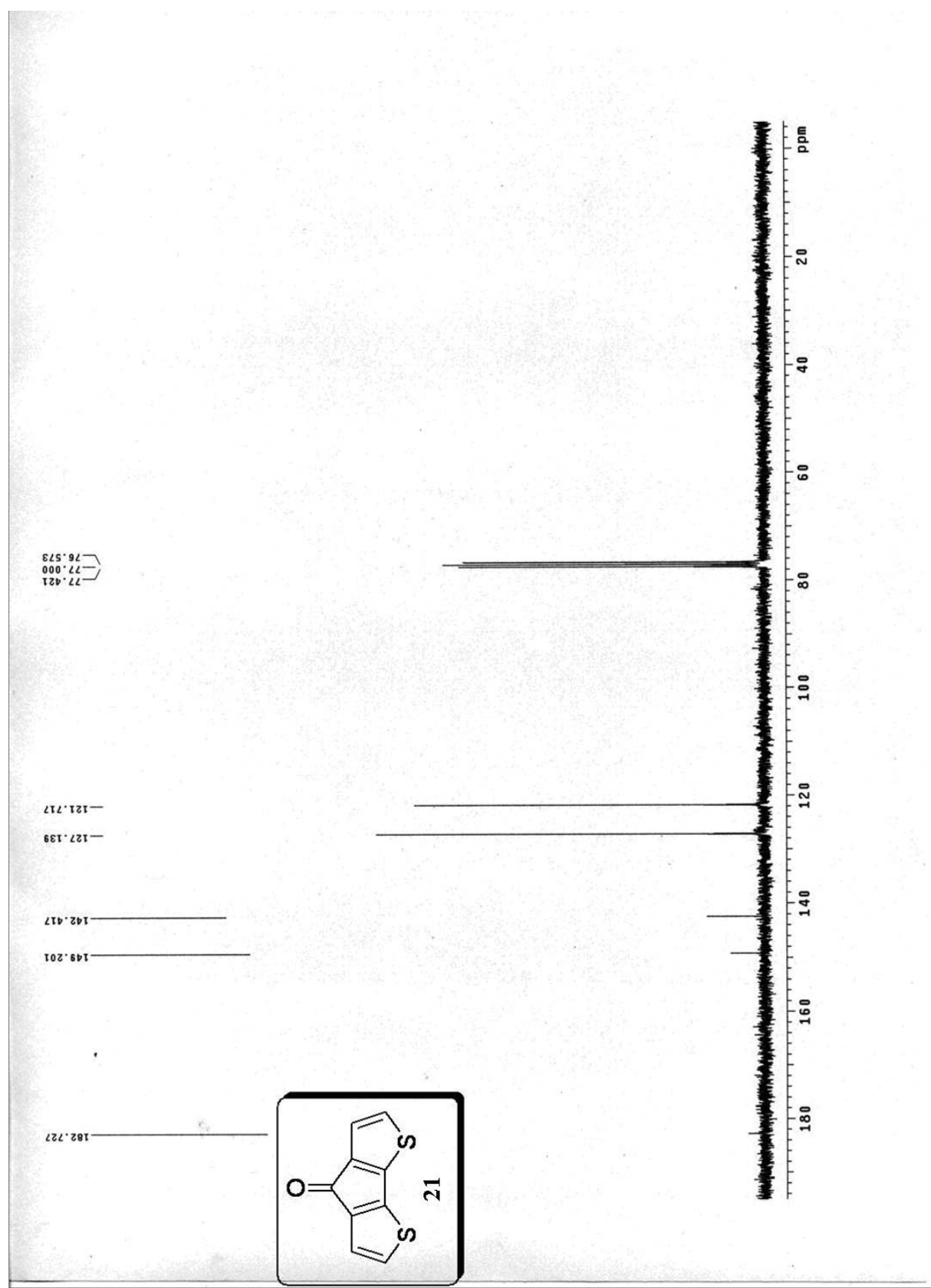
附圖 37 ^{13}C -NMR spectrum of (18)



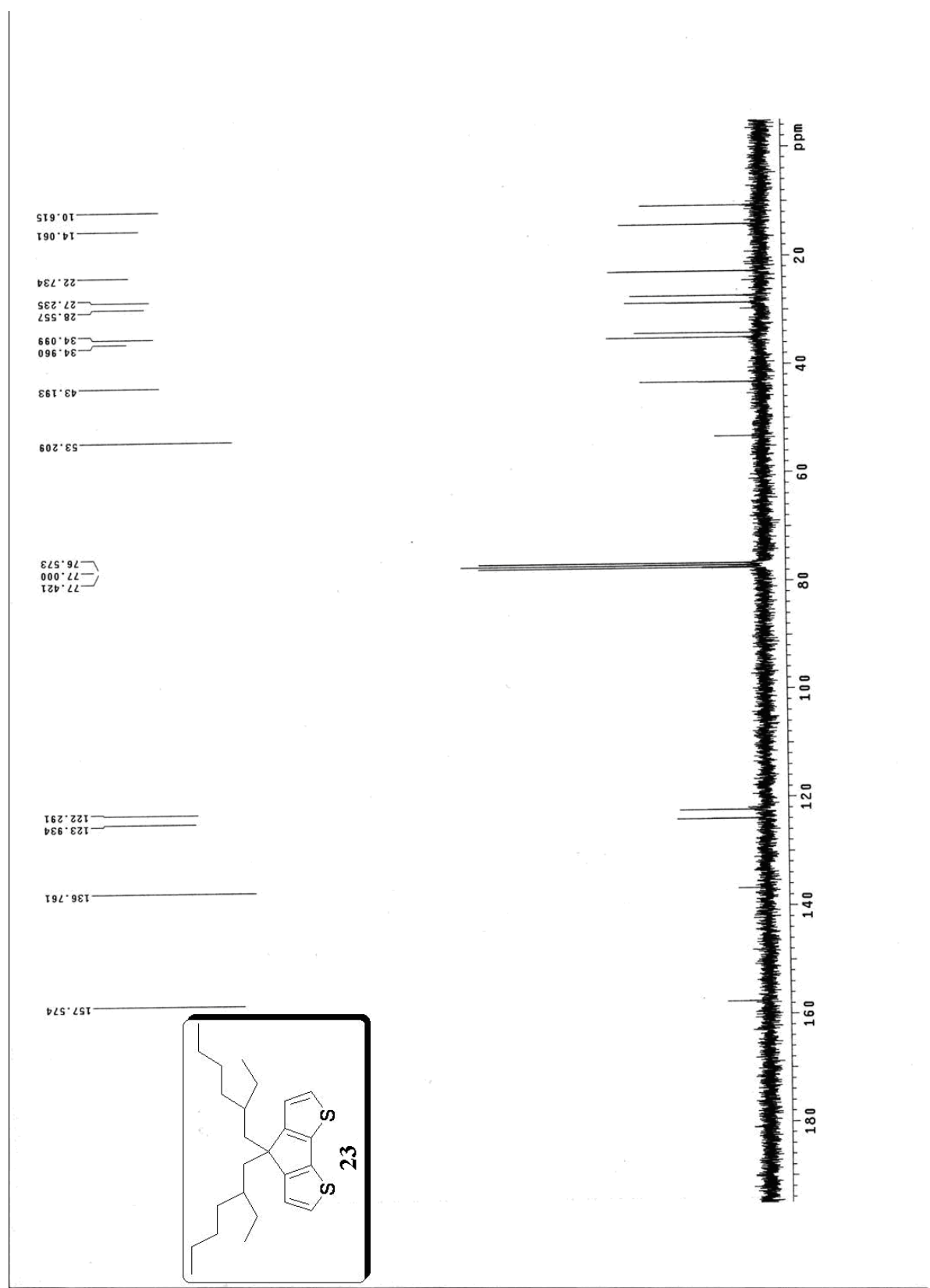
附圖 38 ^{13}C -NMR spectrum of (19)



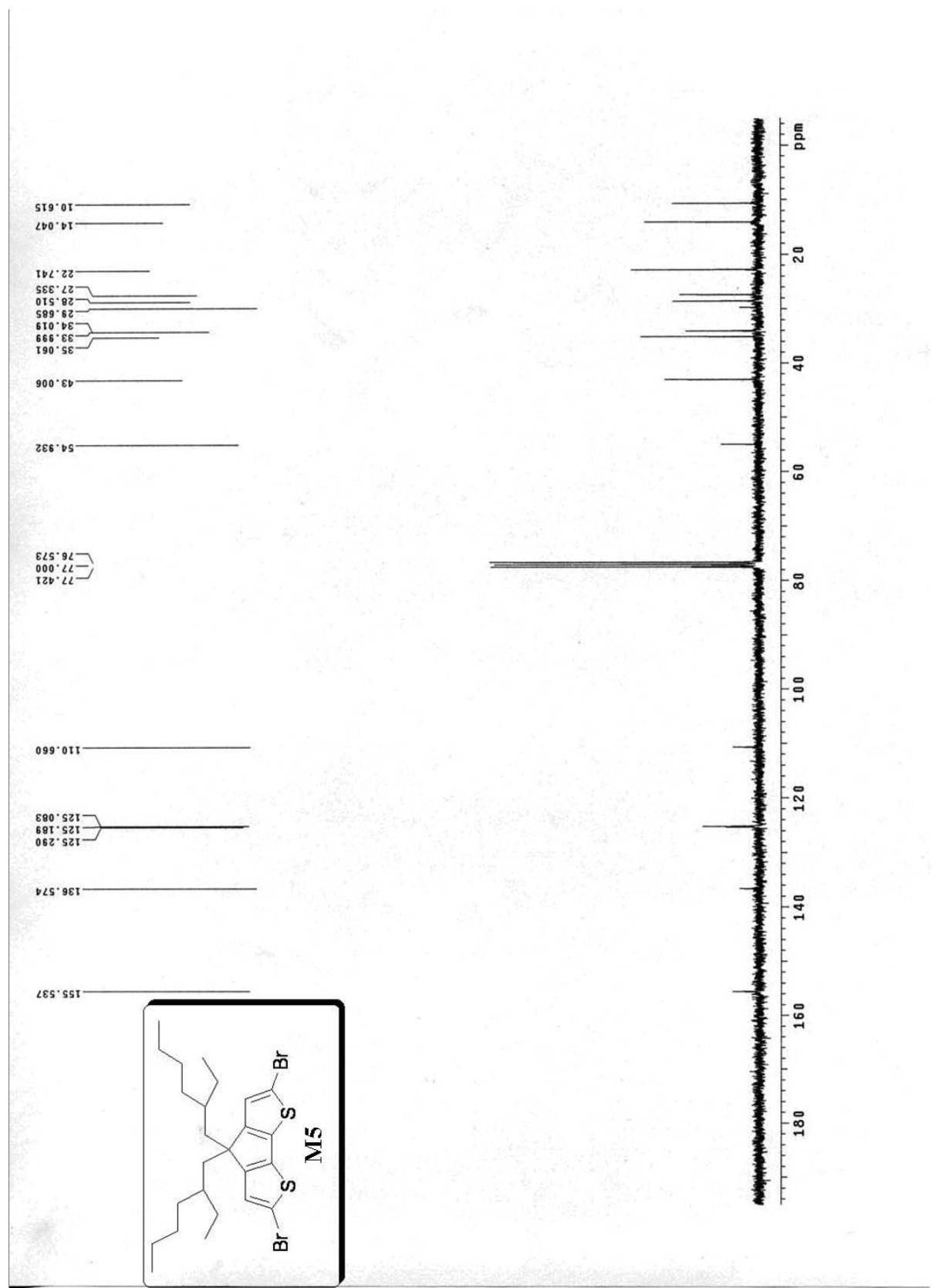
附圖 39 ^{13}C -NMR spectrum of (20)



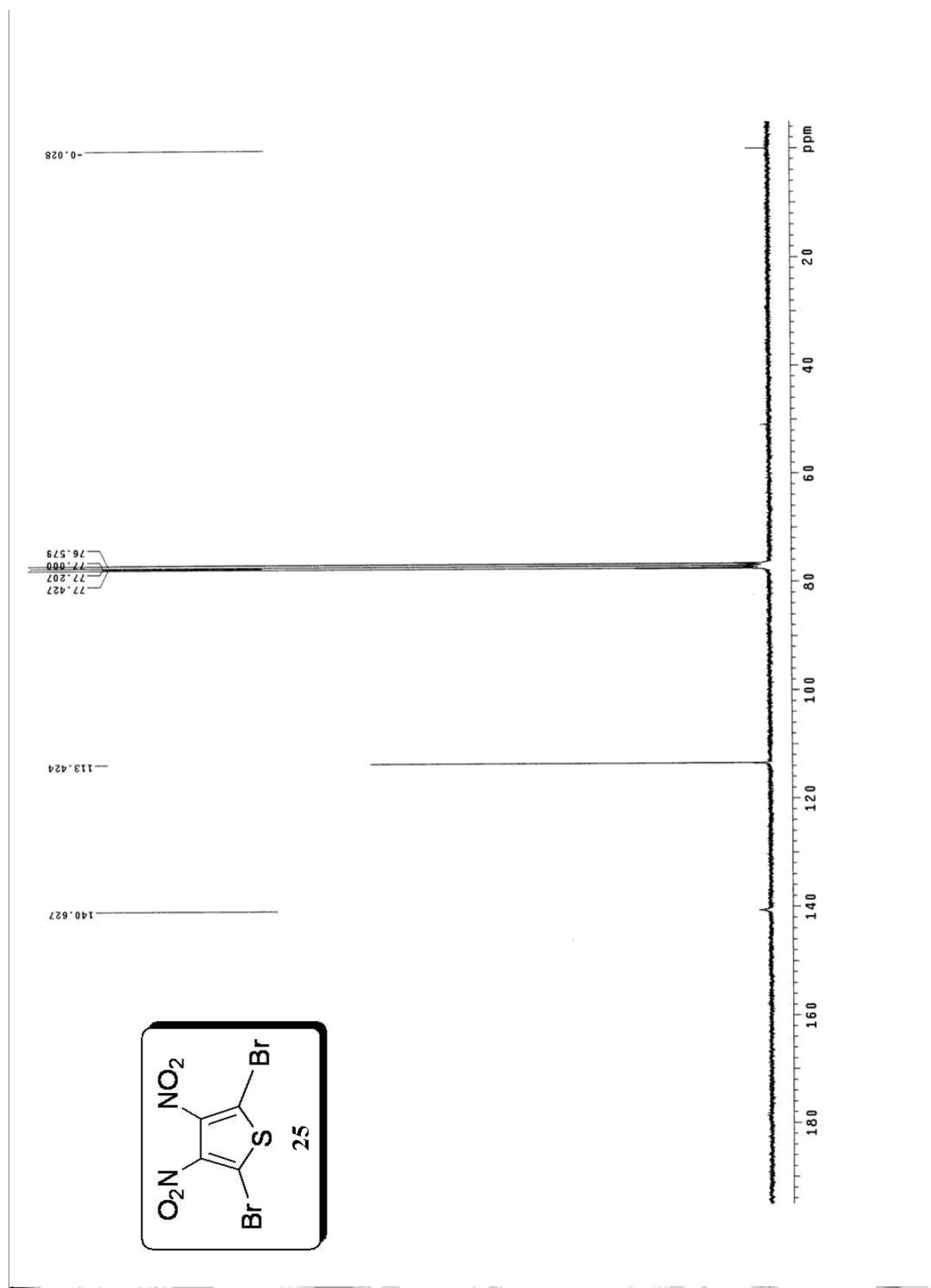
附圖 40 ^{13}C -NMR spectrum of (21)



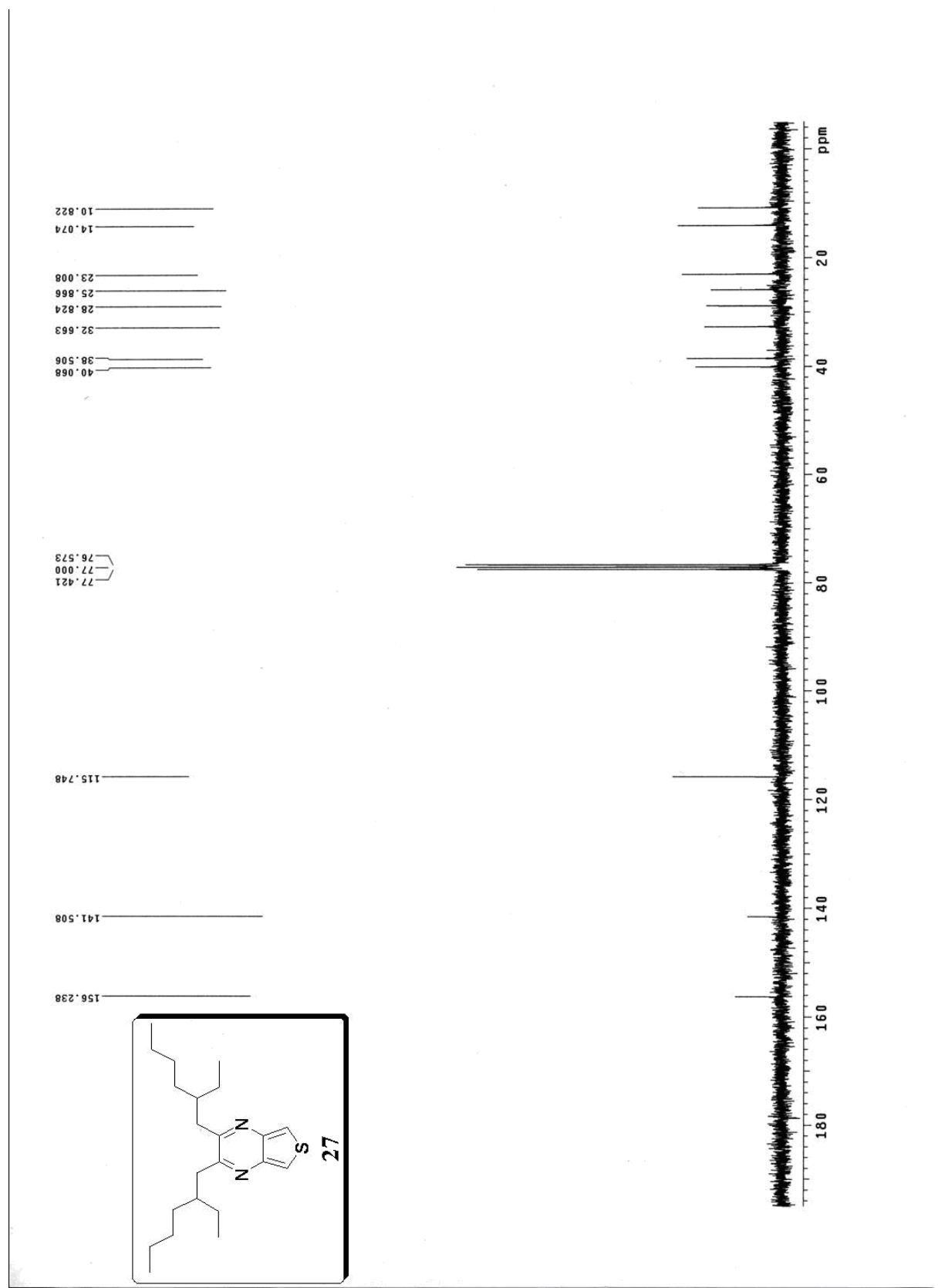
附圖 41 ^{13}C -NMR spectrum of (23)



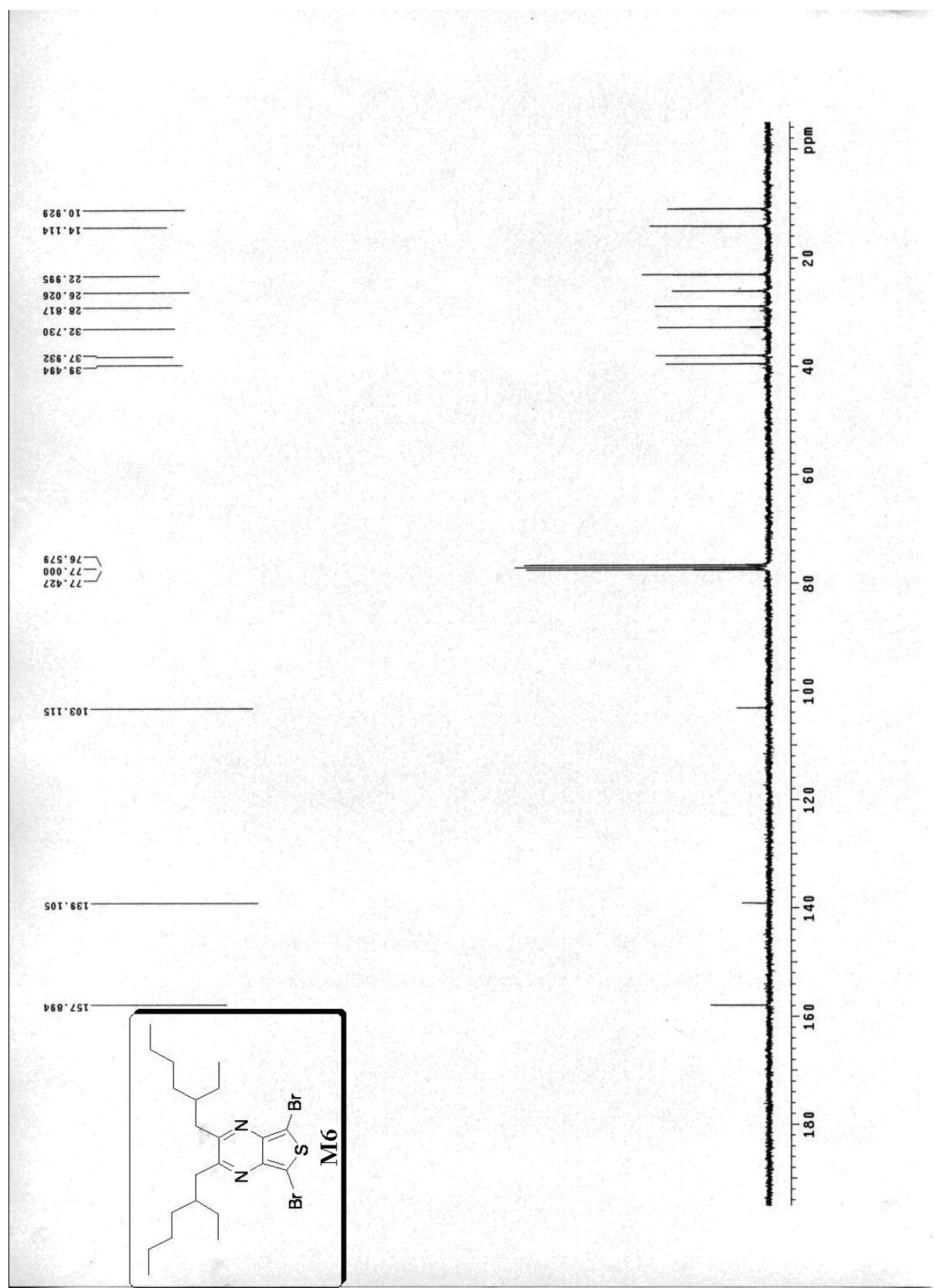
附圖 42 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (M5)



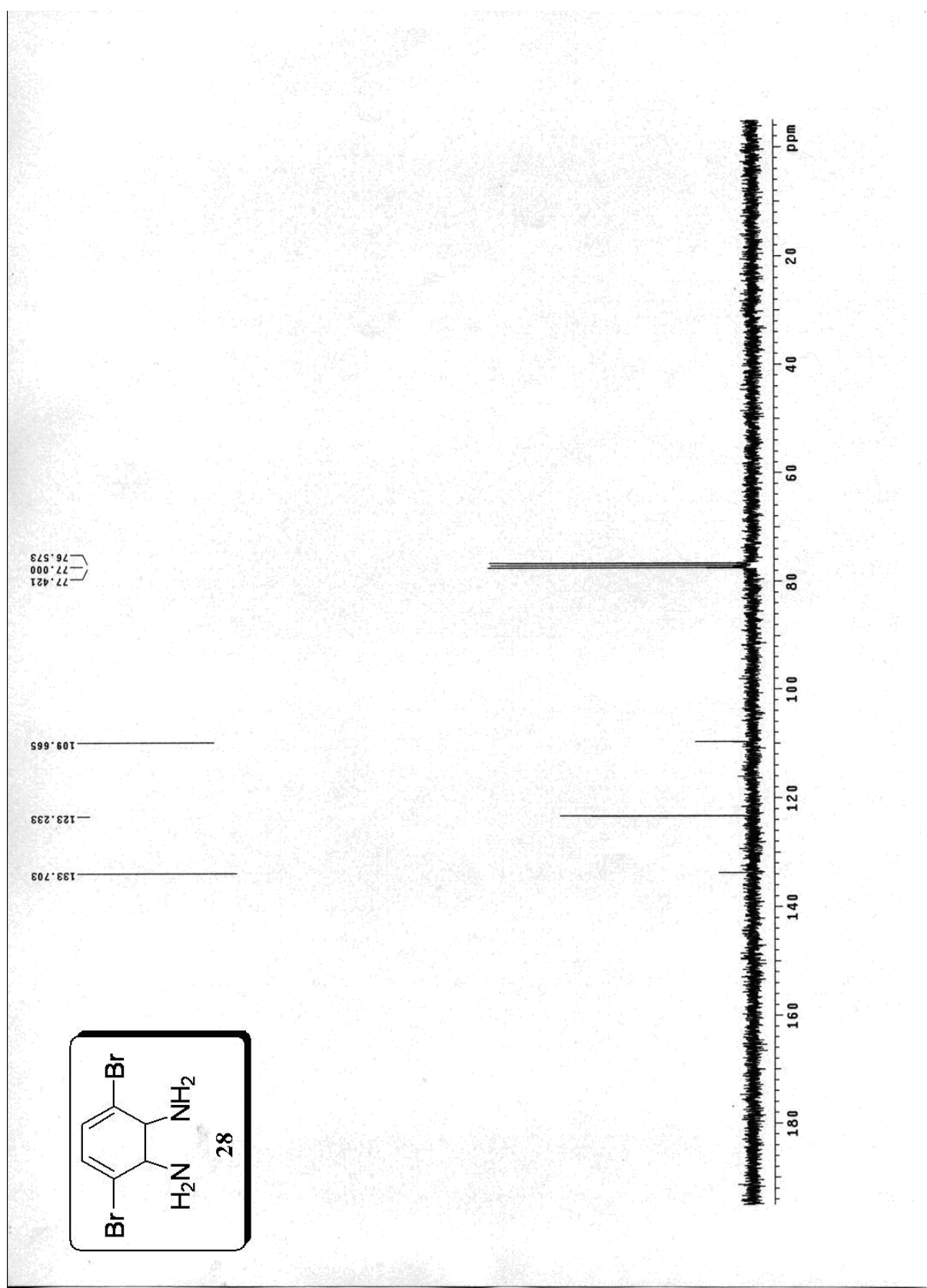
附圖 43 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (25)



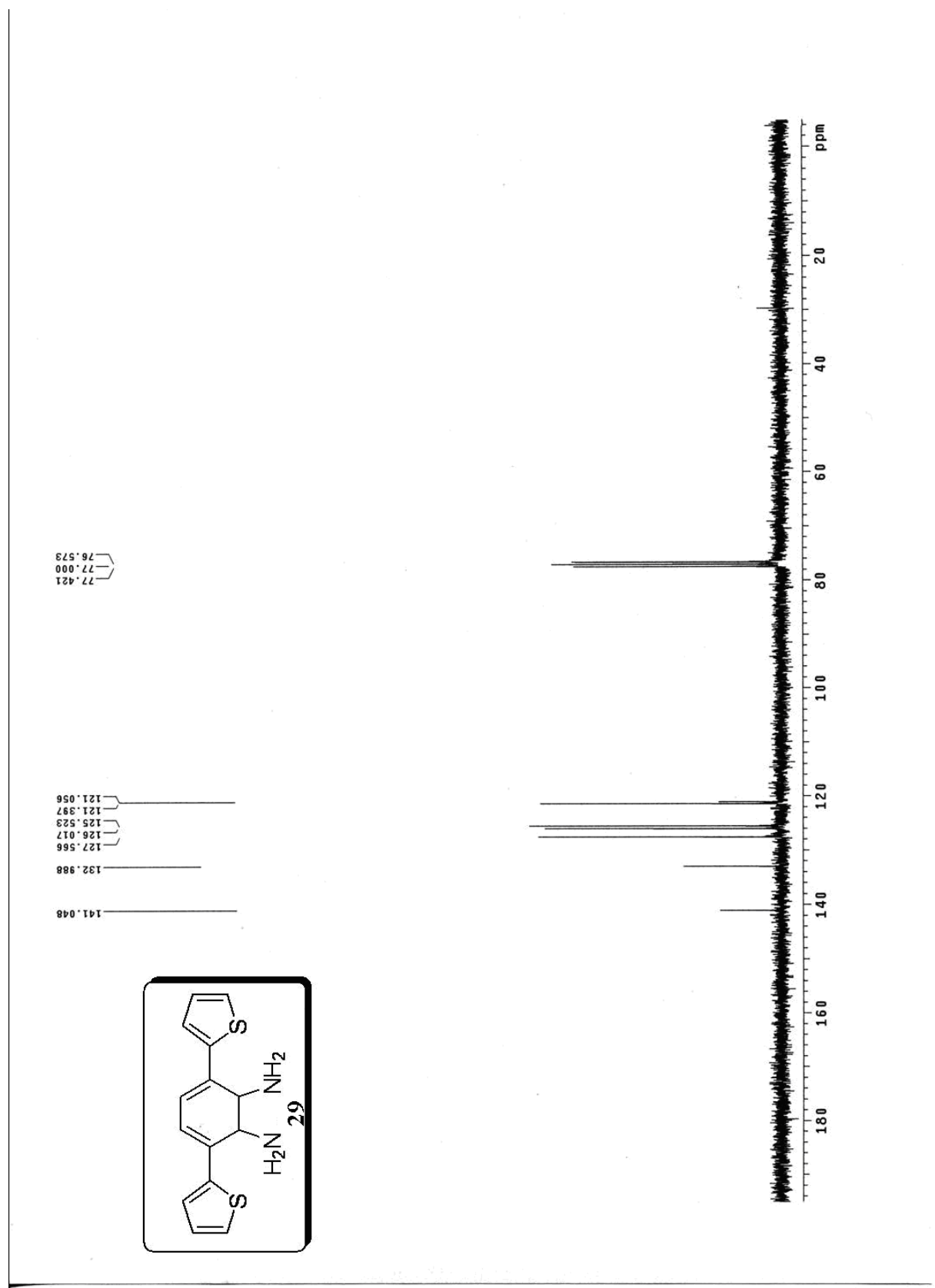
附圖 44 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (27)



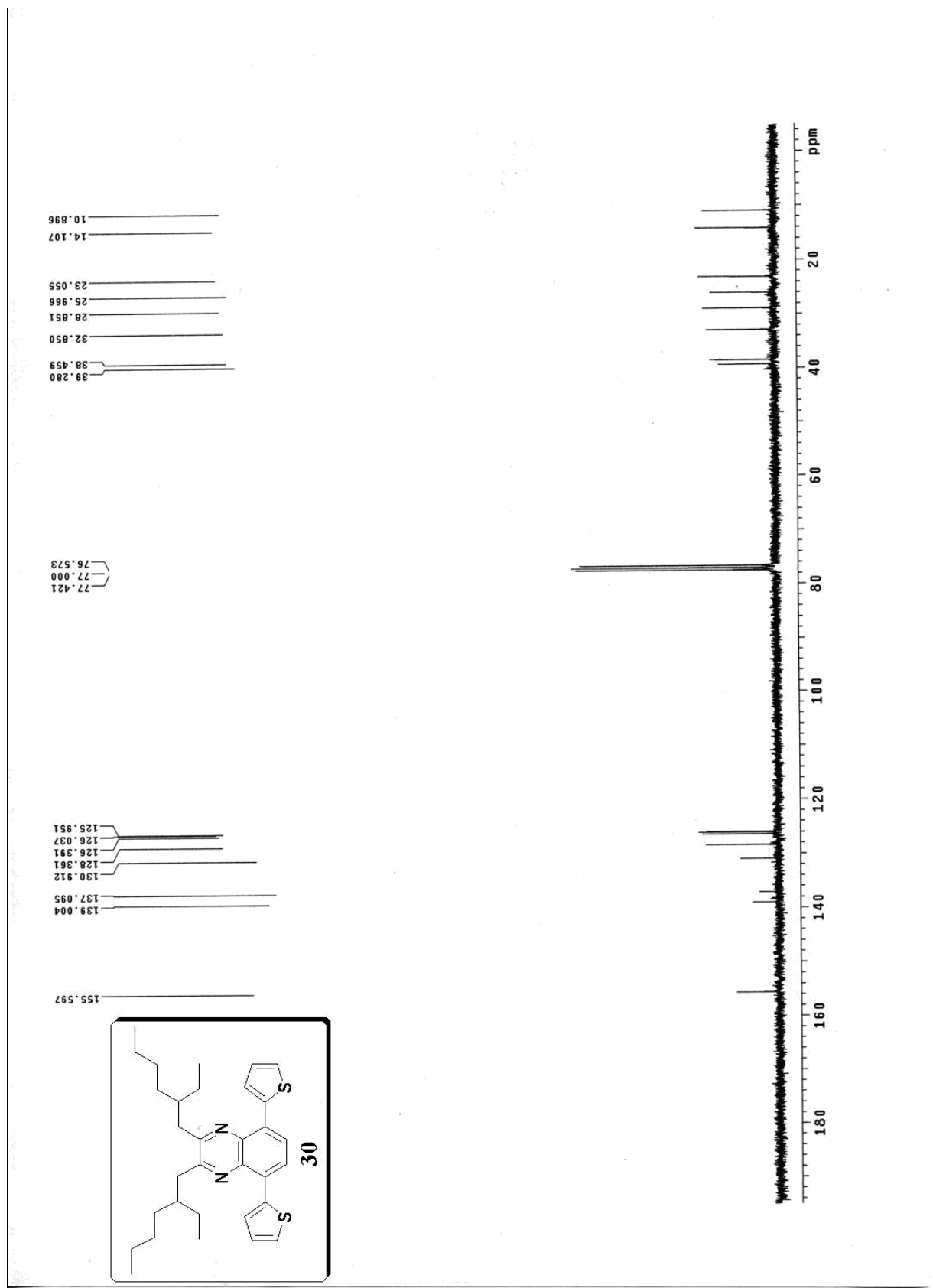
附圖 45 ^{13}C -NMR spectrum of (M6)



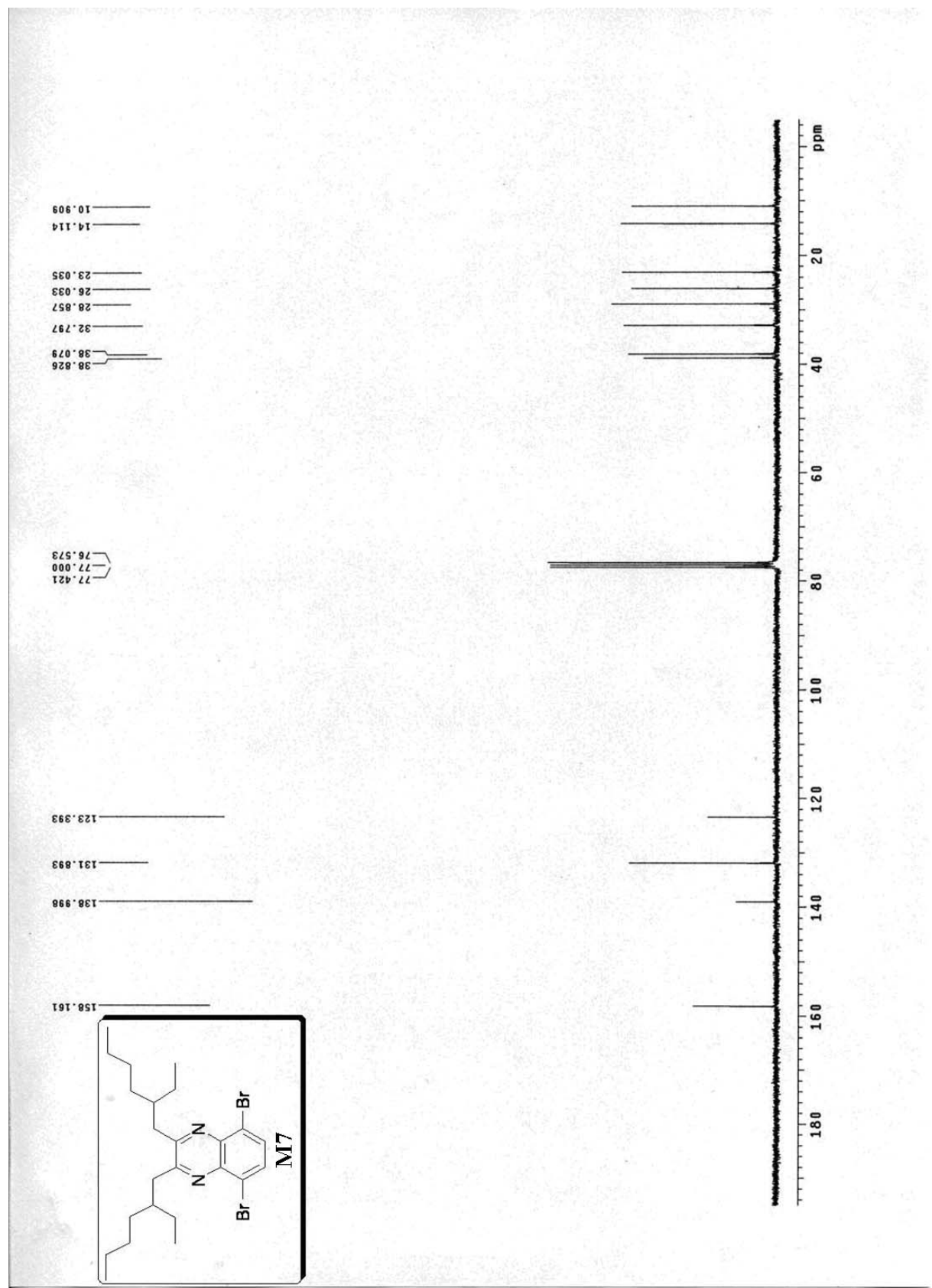
附圖 46 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (28)



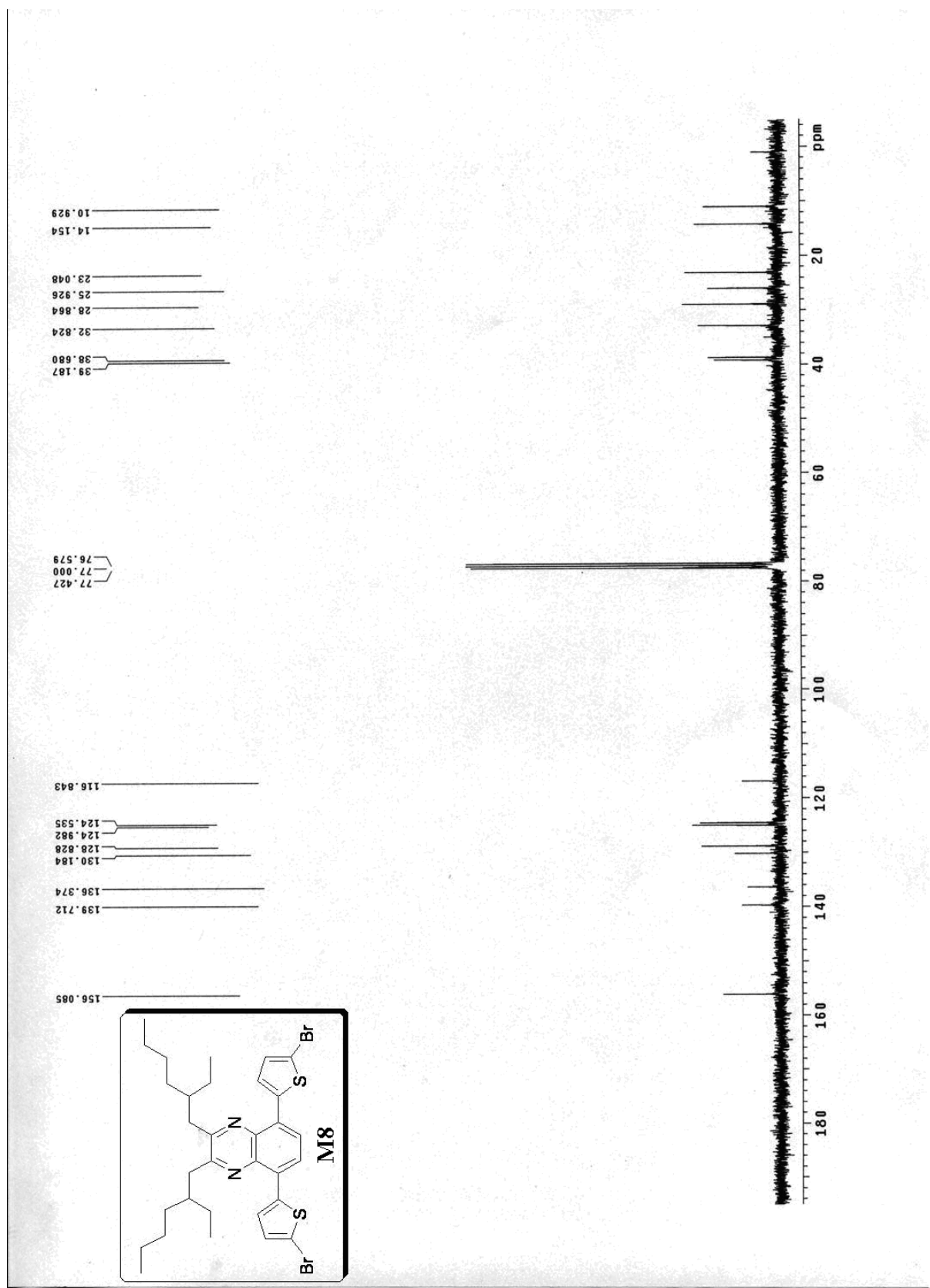
附圖 47 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (29)



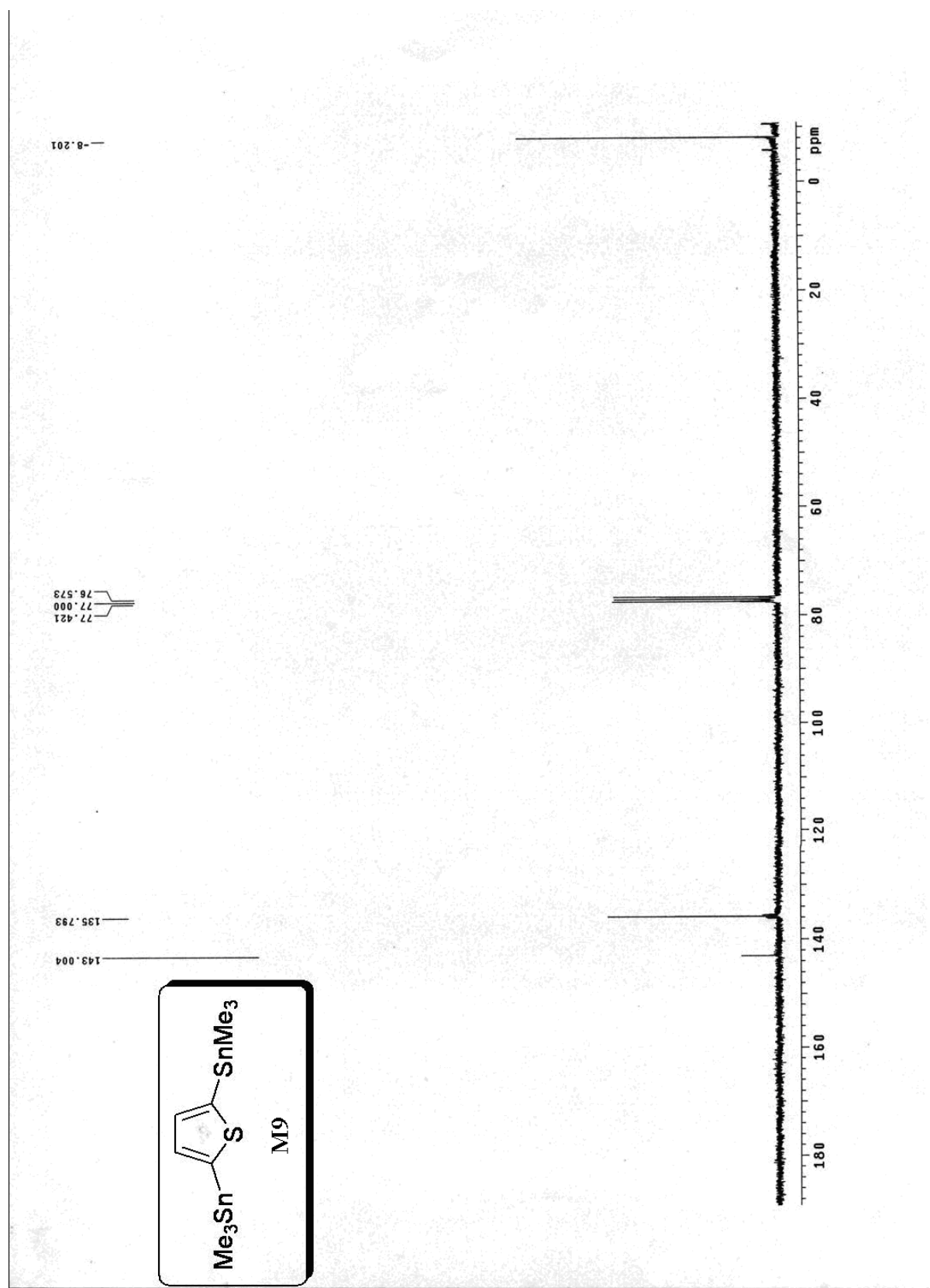
附圖 48 ^{13}C -NMR spectrum of (30)



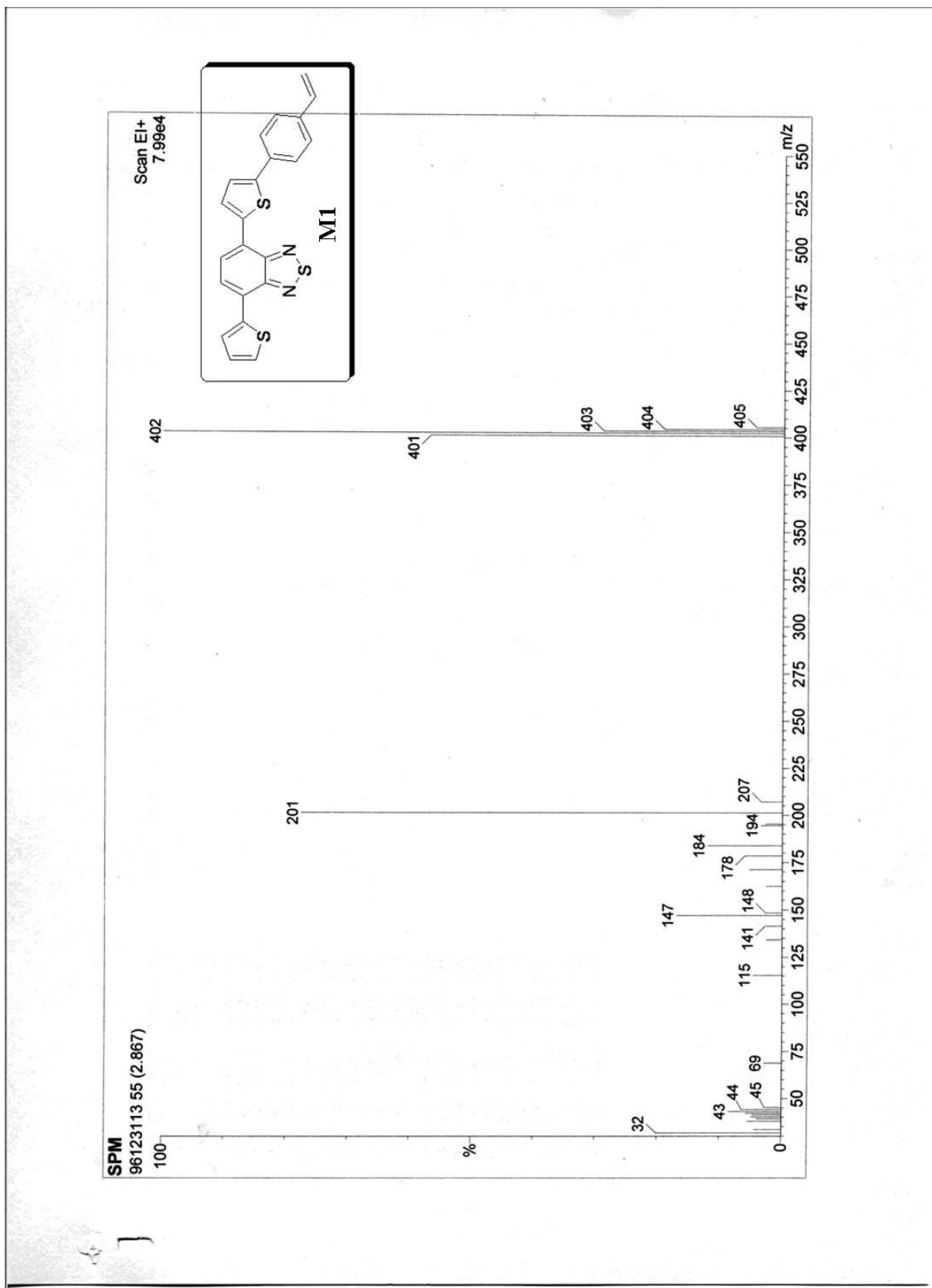
附圖 49 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (M7)



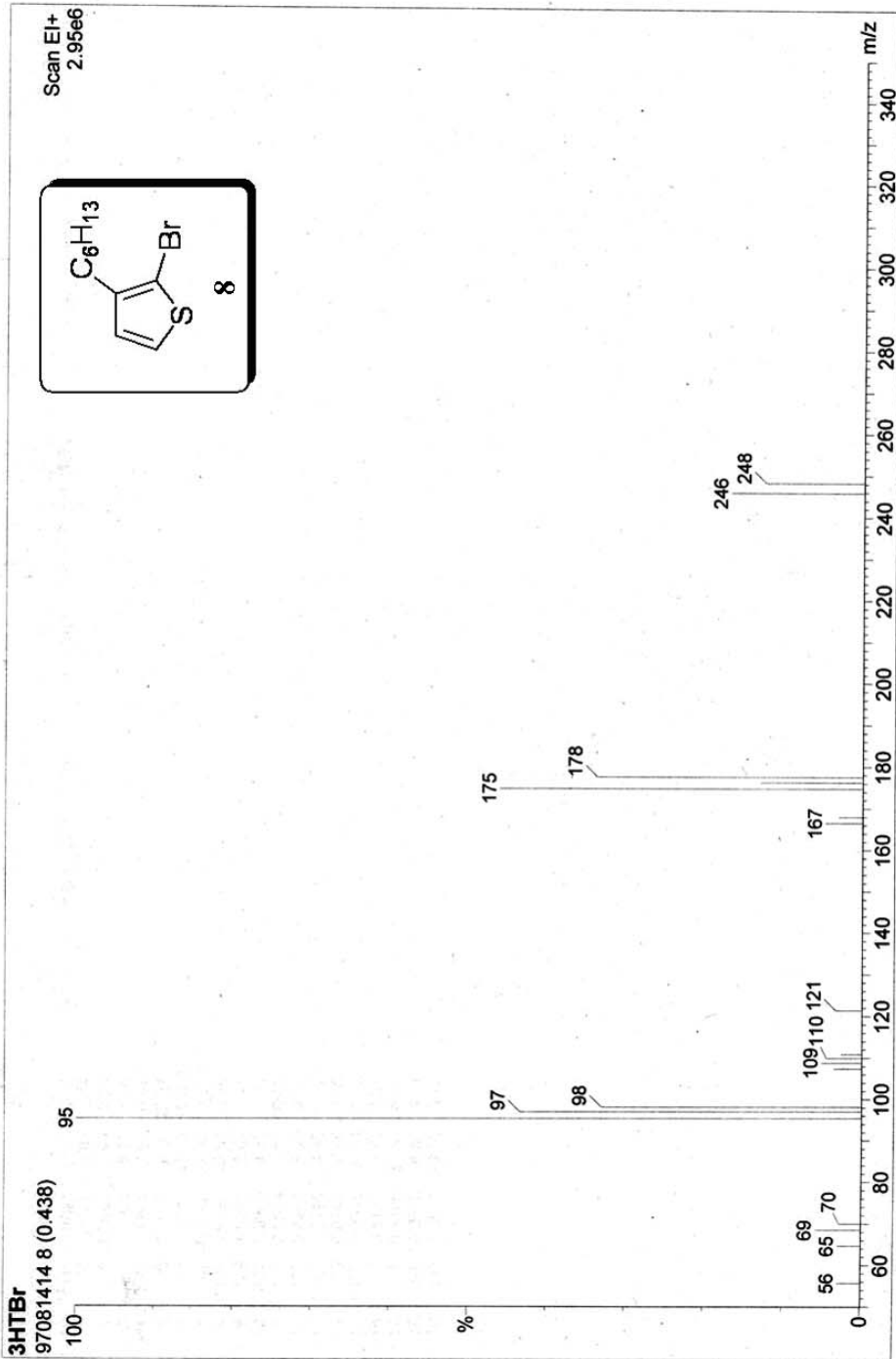
附圖 50 ^{13}C -NMR spectrum of (M8)



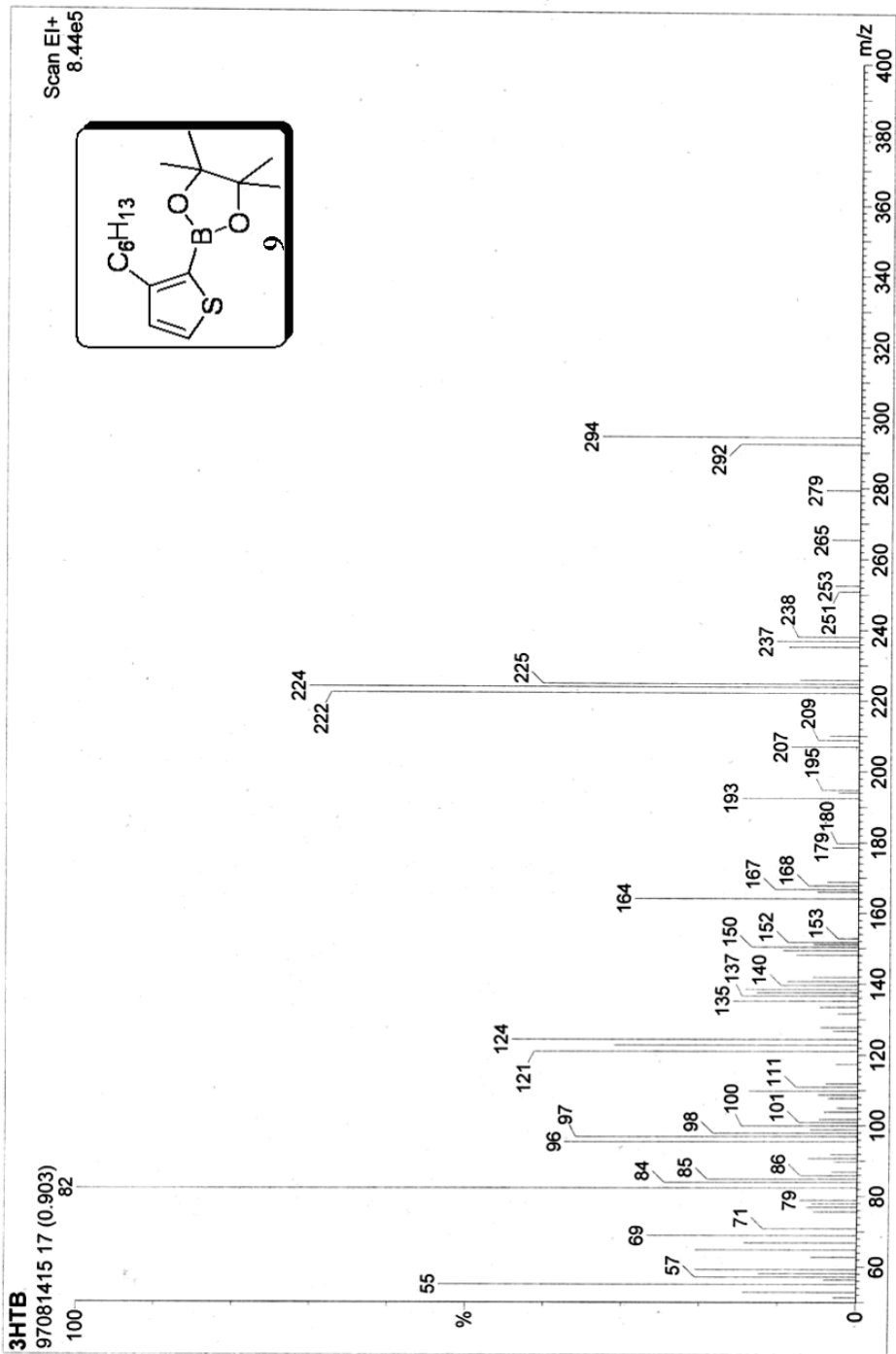
附圖 51 ^{13}C -NMR spectrum of (**M9**)



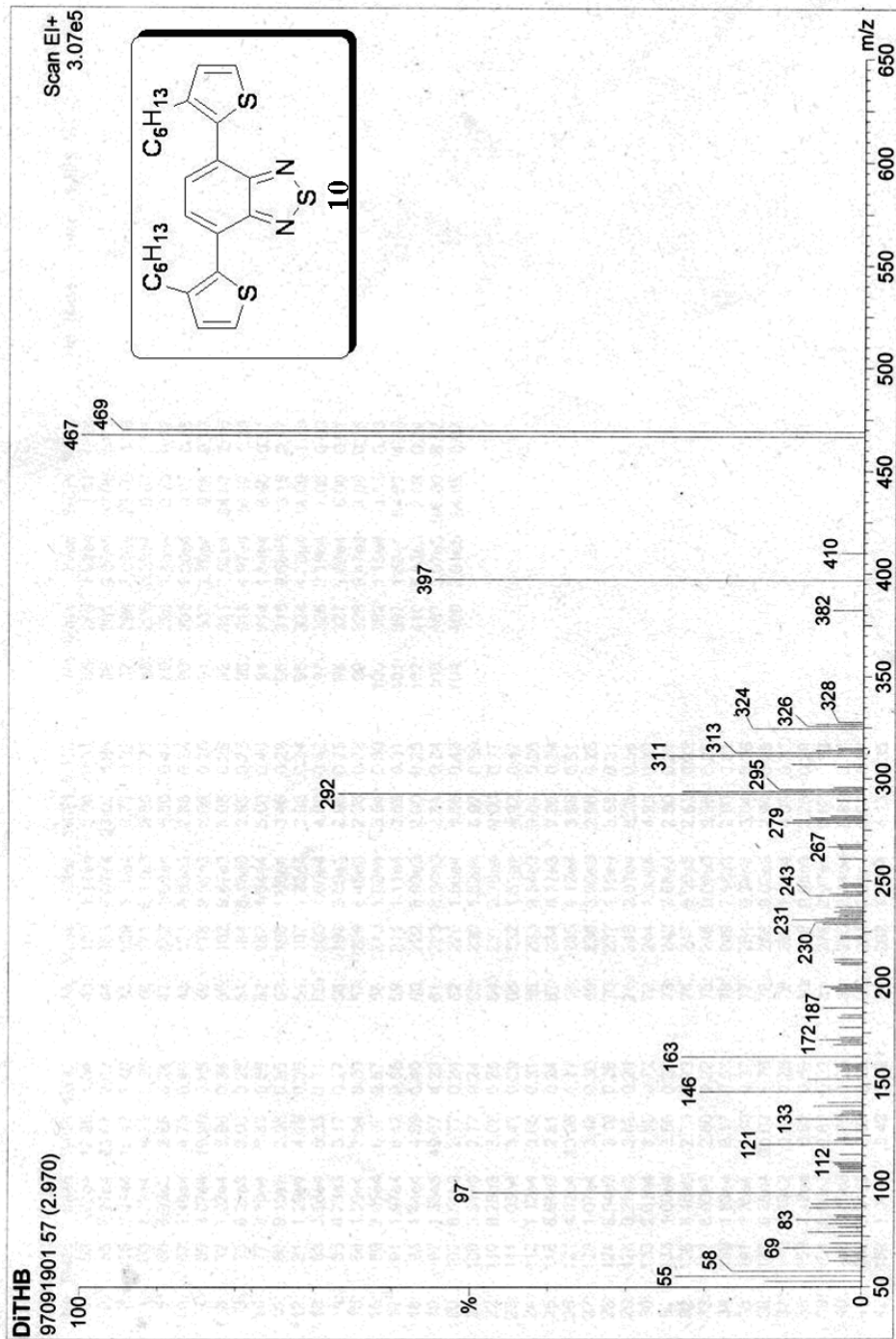
附圖 52 Mass spectrum of (M1)



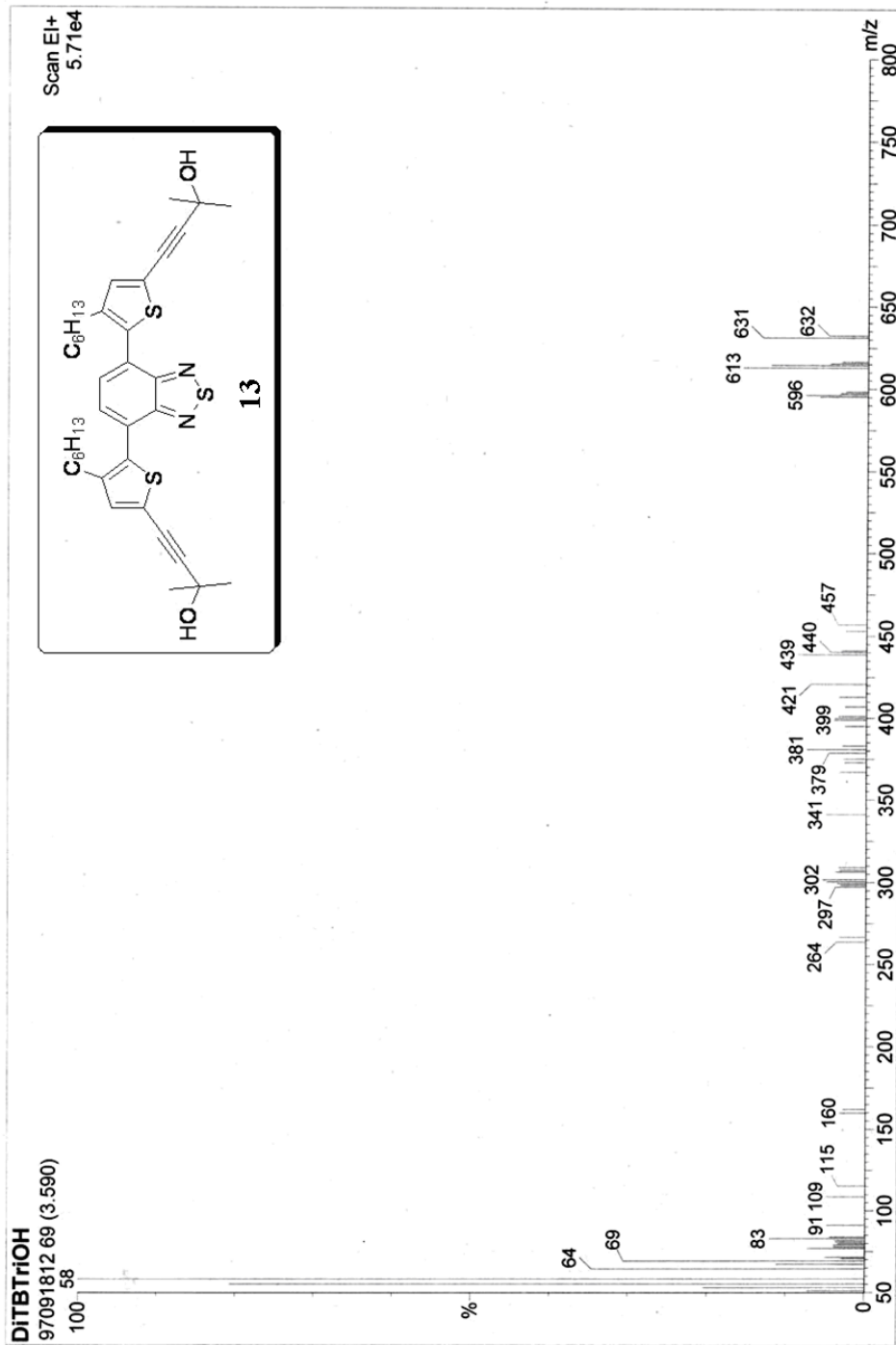
附圖 53 Mass spectrum of (8)



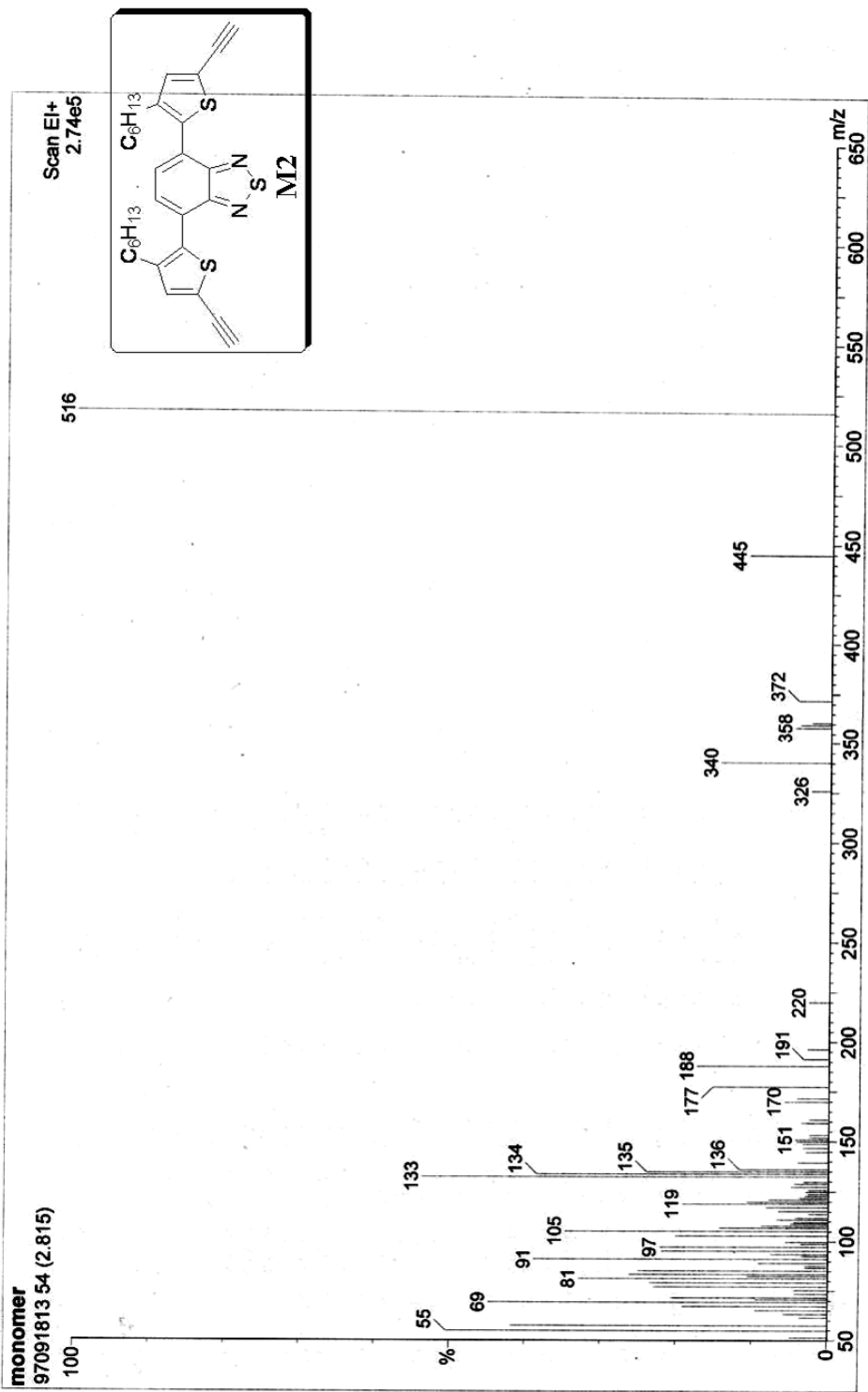
附圖 54 Mass spectrum of (9)



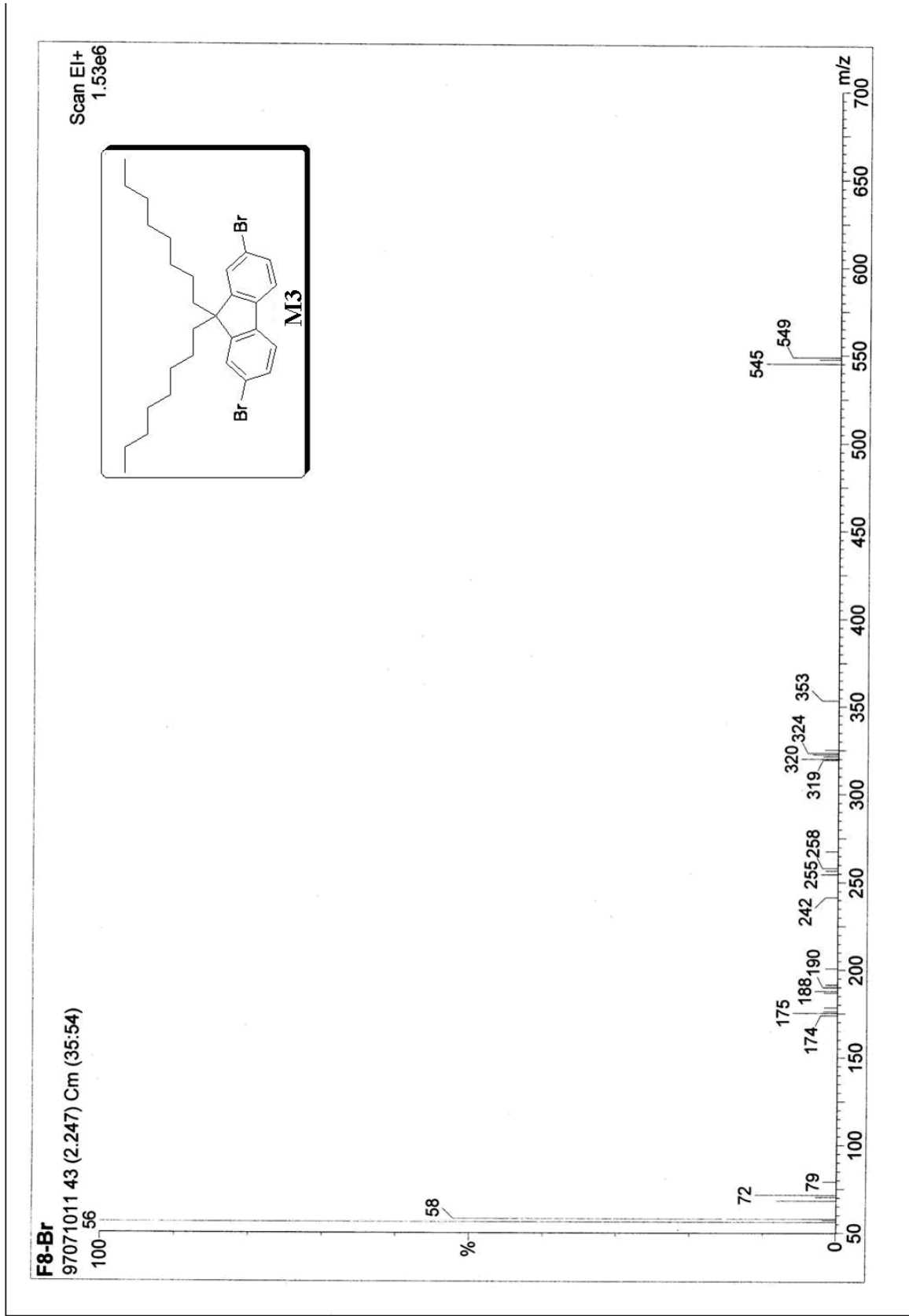
附圖 55 Mass spectrum of (10)



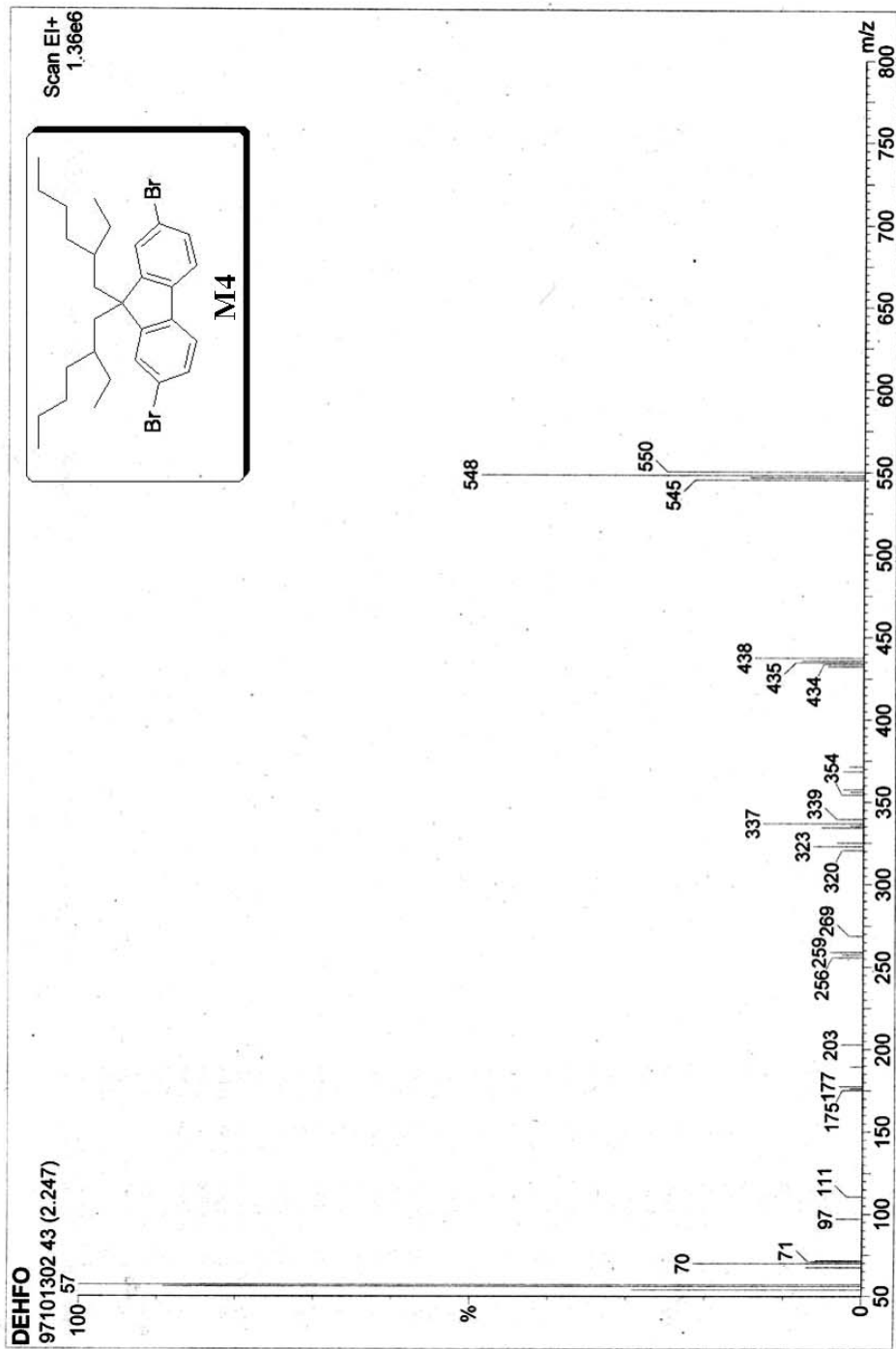
附圖 57 Mass spectrum of (13)



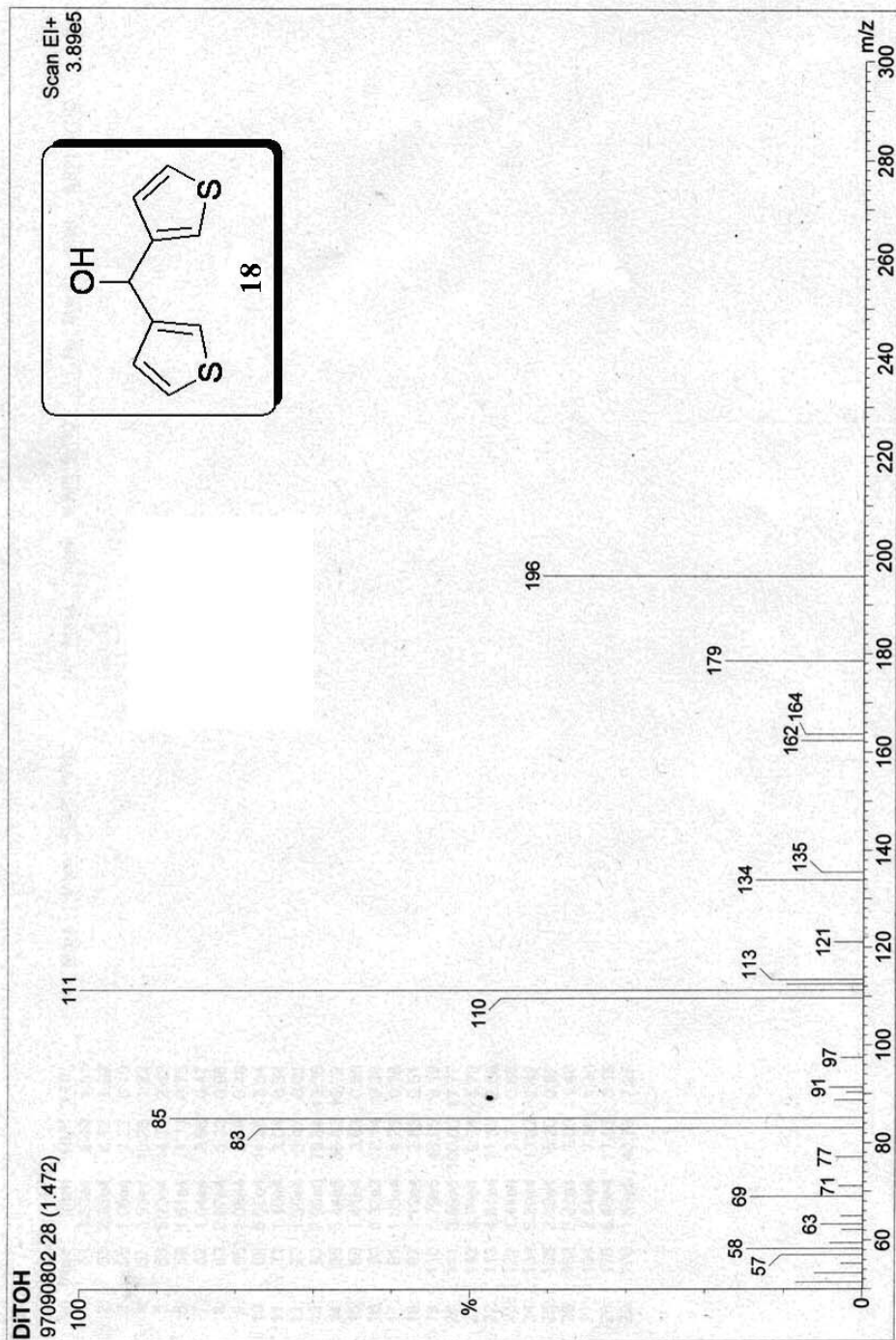
附圖 58 Mass spectrum of (M2)



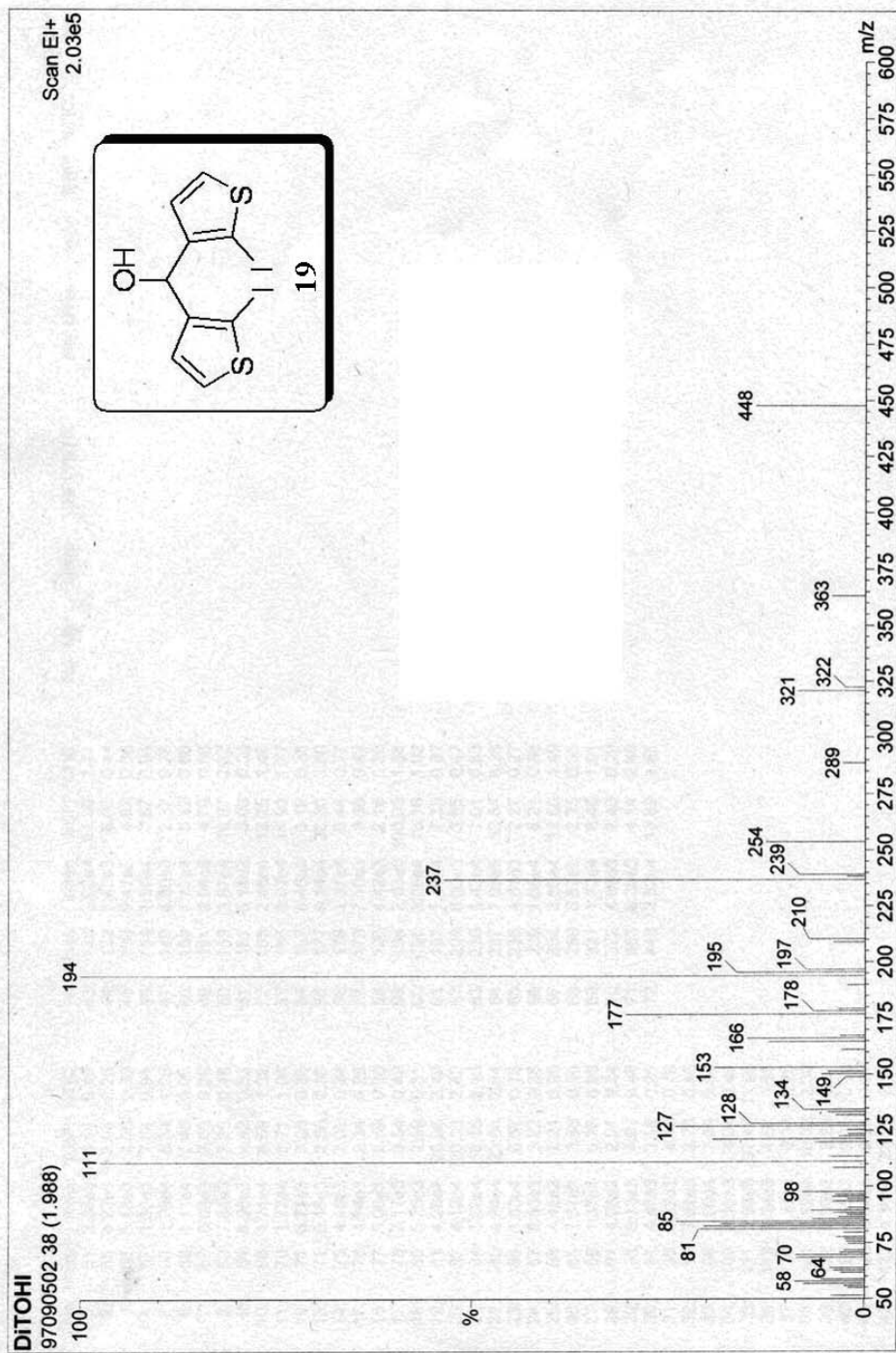
附圖 59 Mass spectrum of (M3)



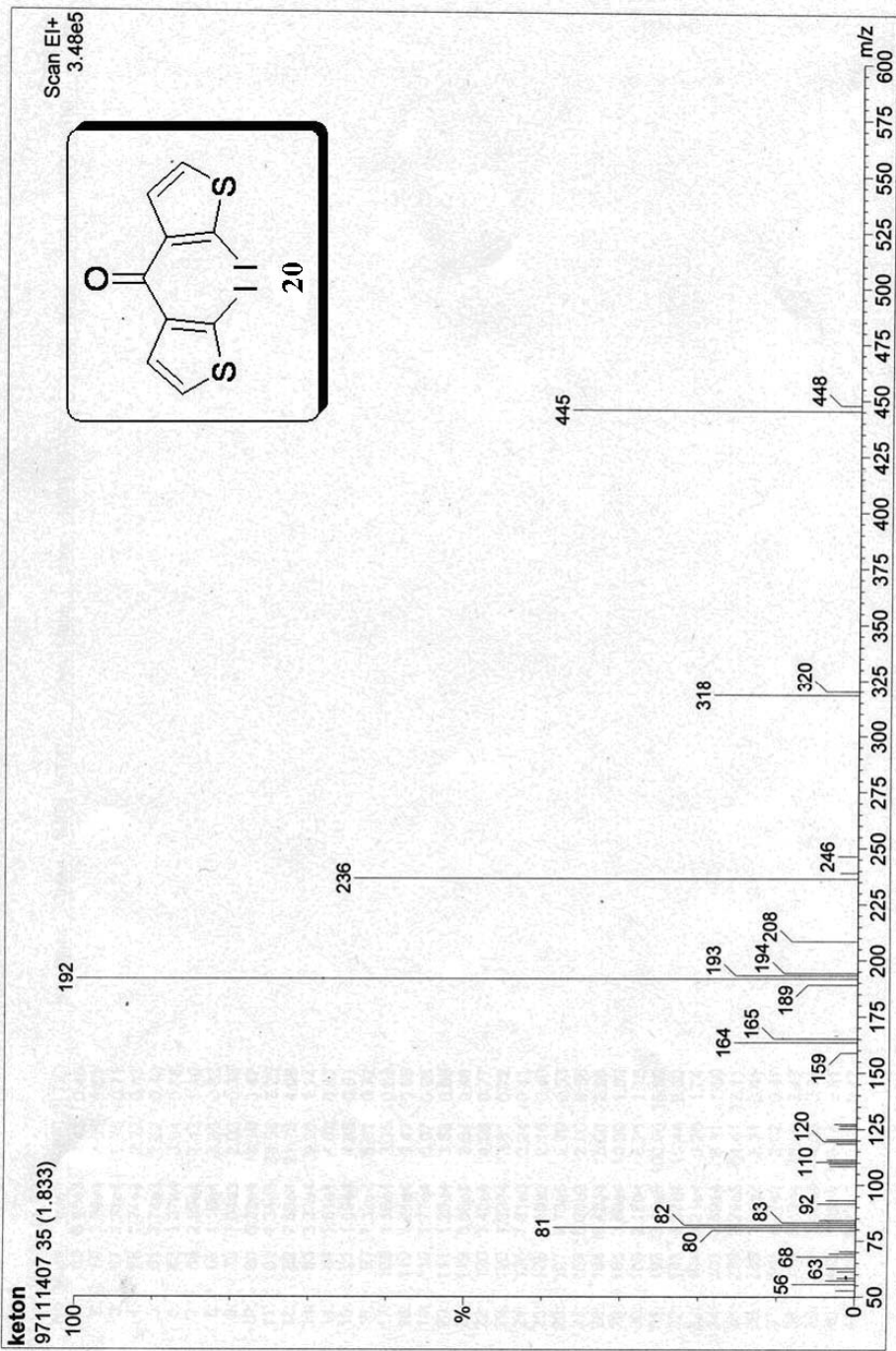
附圖 60 Mass spectrum of (M4)



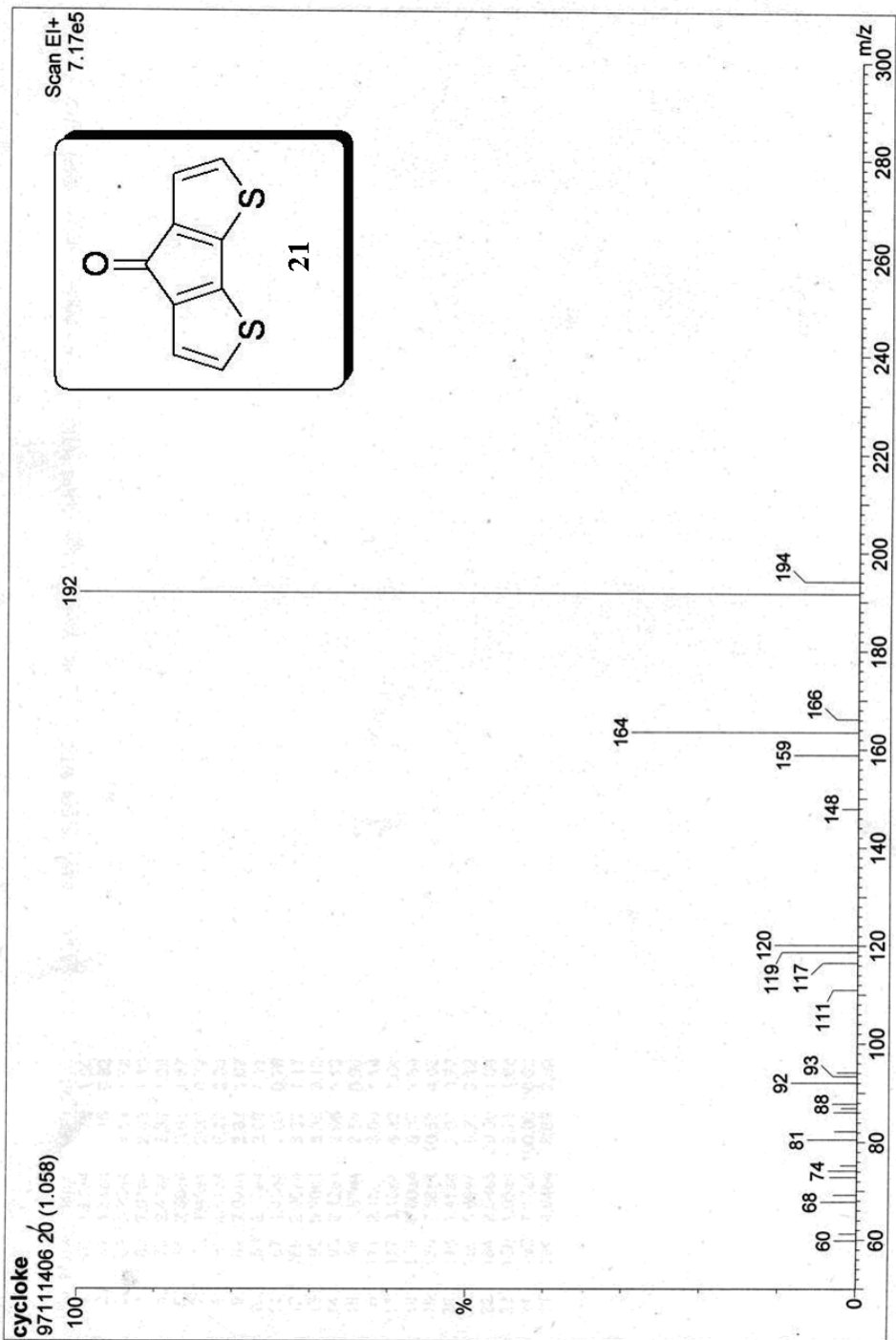
附圖 61 Mass spectrum of (18)



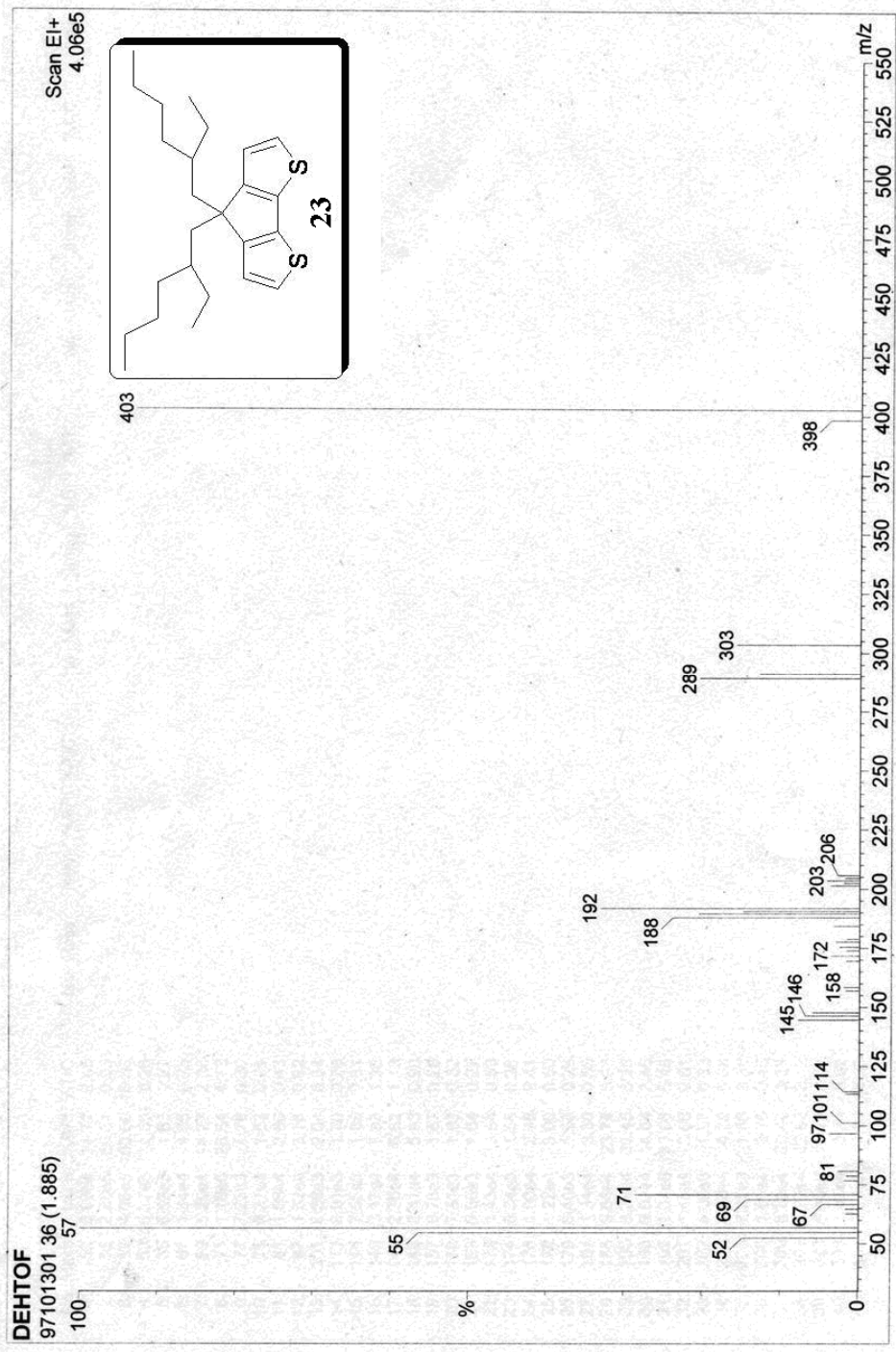
附圖 62 Mass spectrum of (19)



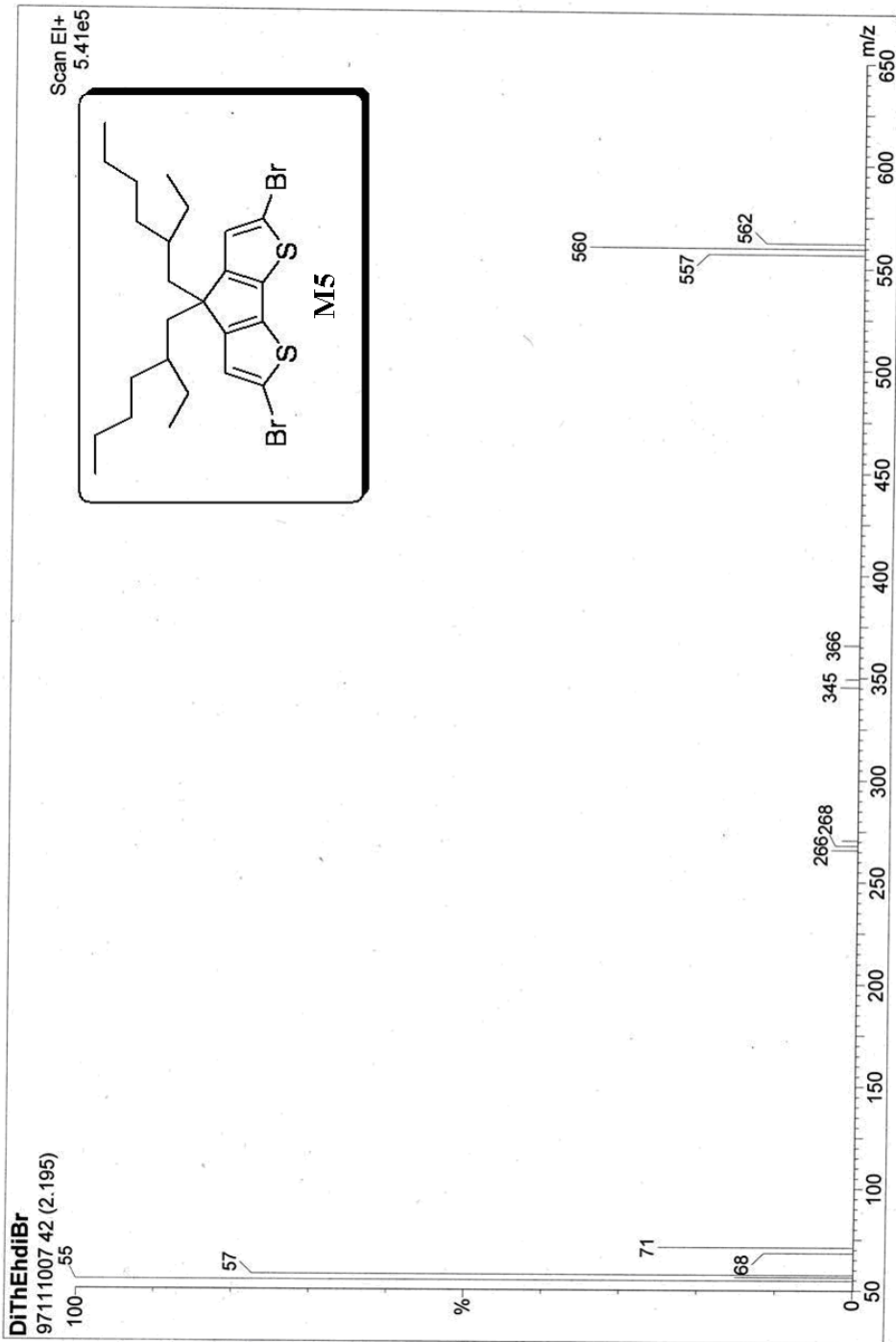
附圖 63 Mass spectrum of (20)



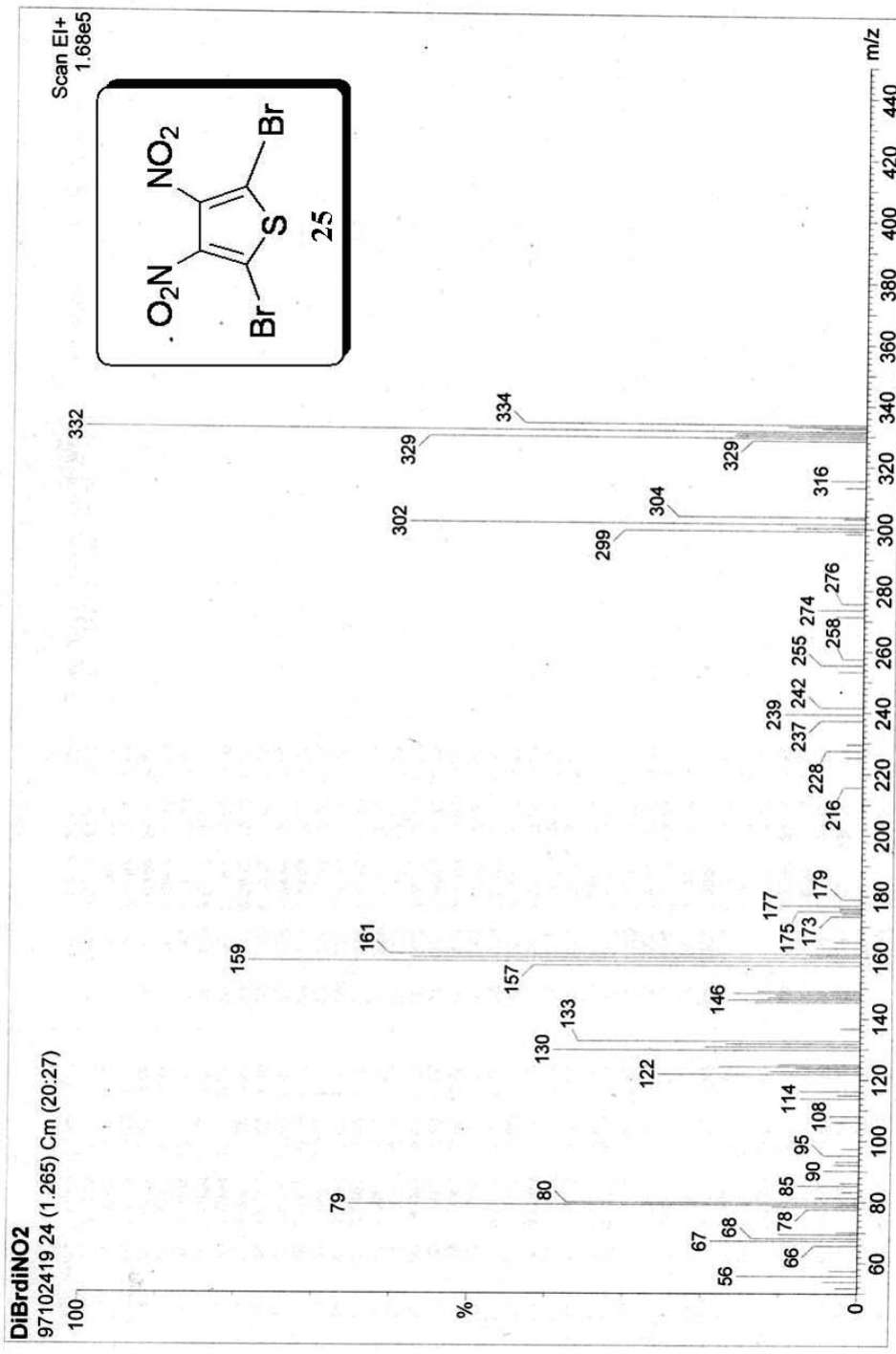
附圖 64 Mass spectrum of (21)



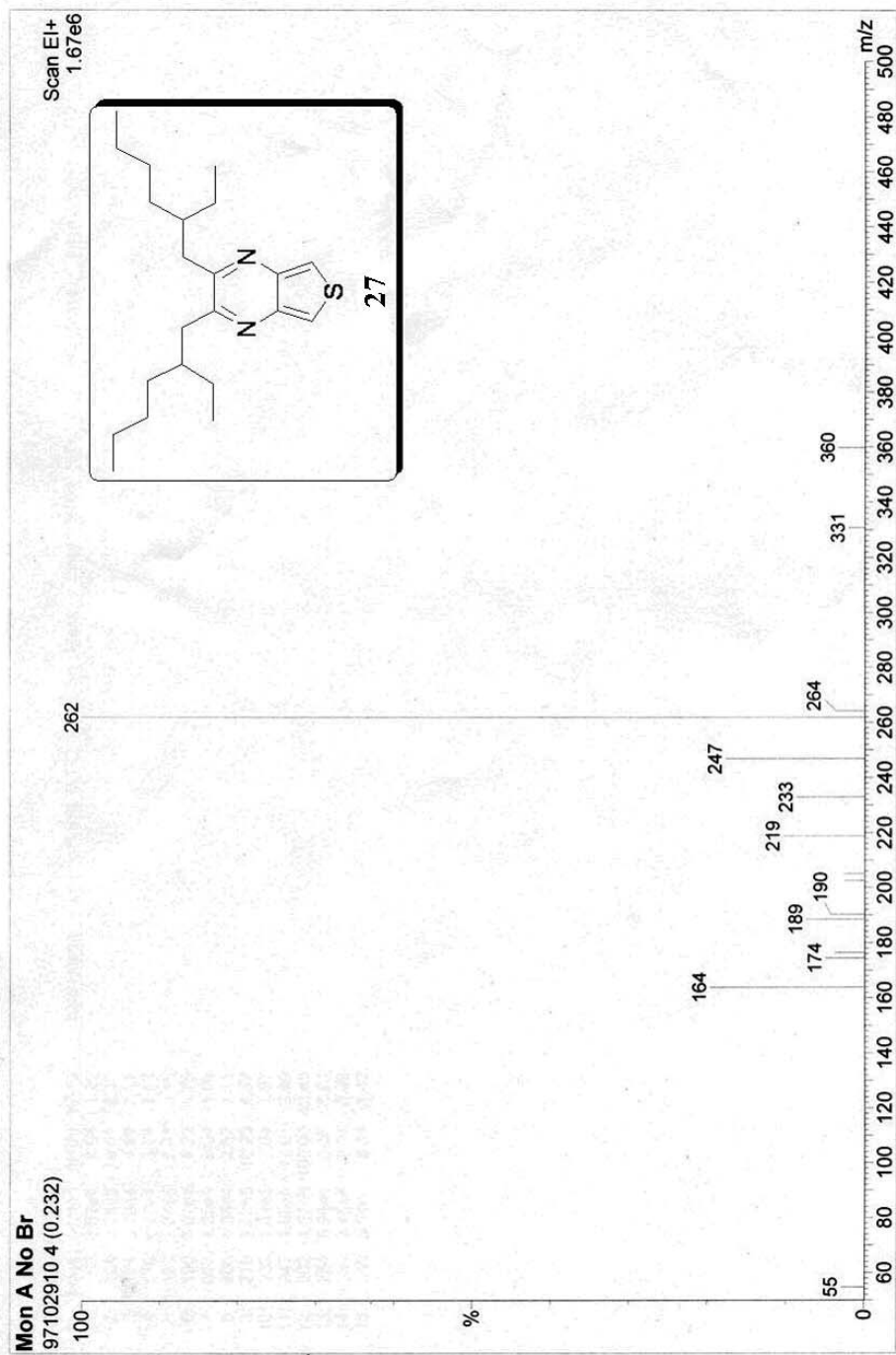
附圖 65 Mass spectrum of (23)



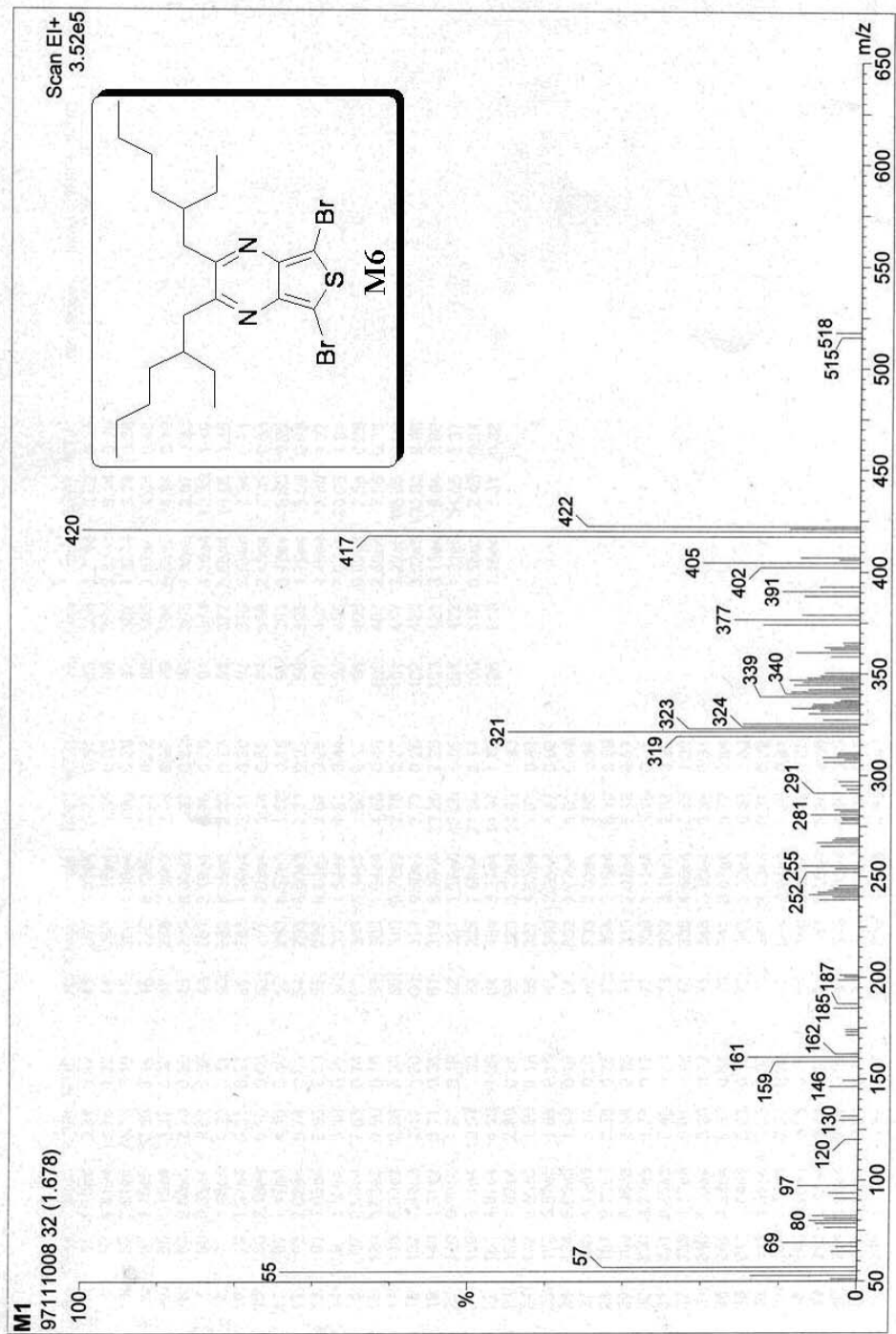
附圖 66 Mass spectrum of (M5)



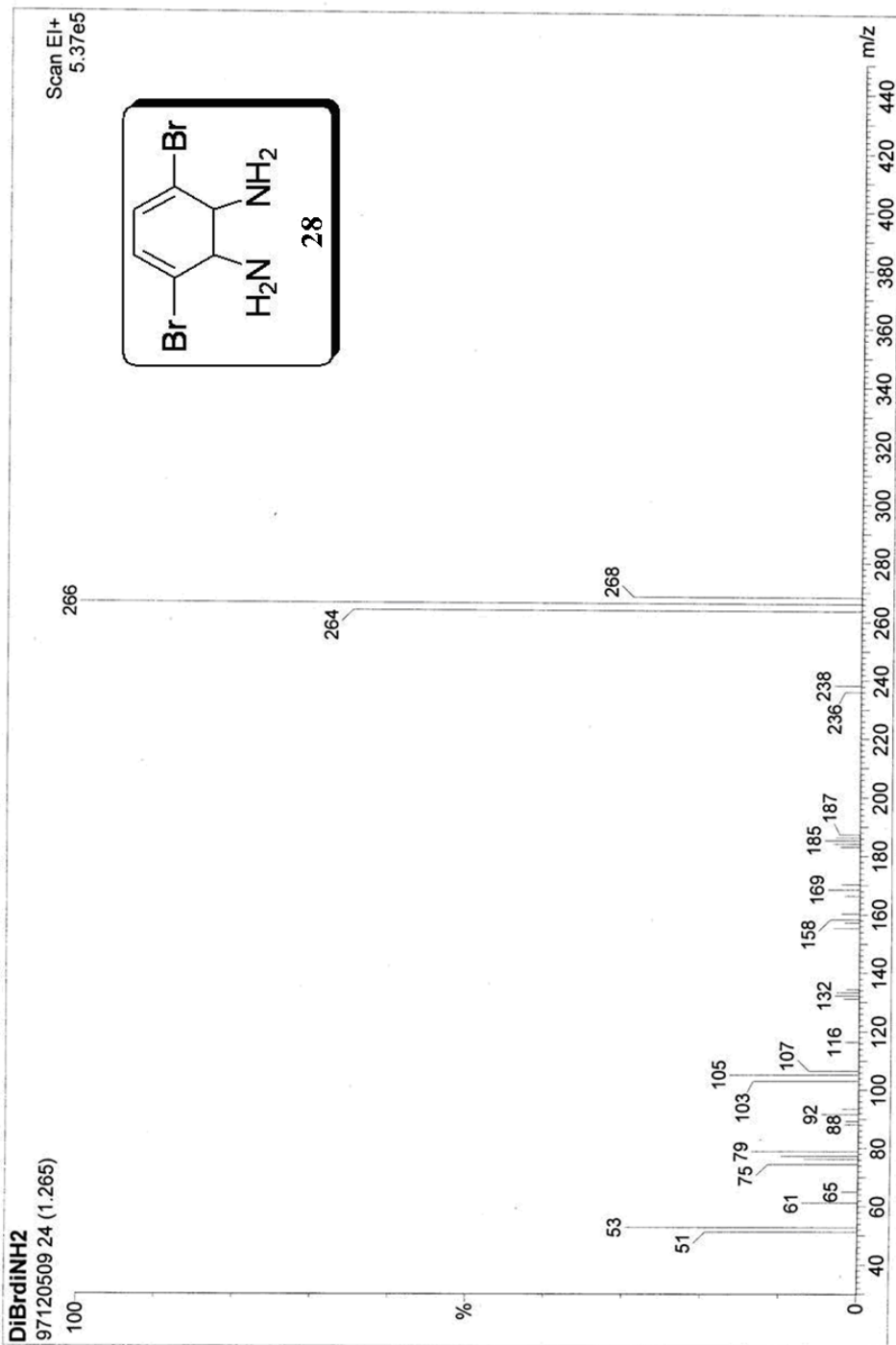
附圖 67 Mass spectrum of (25)



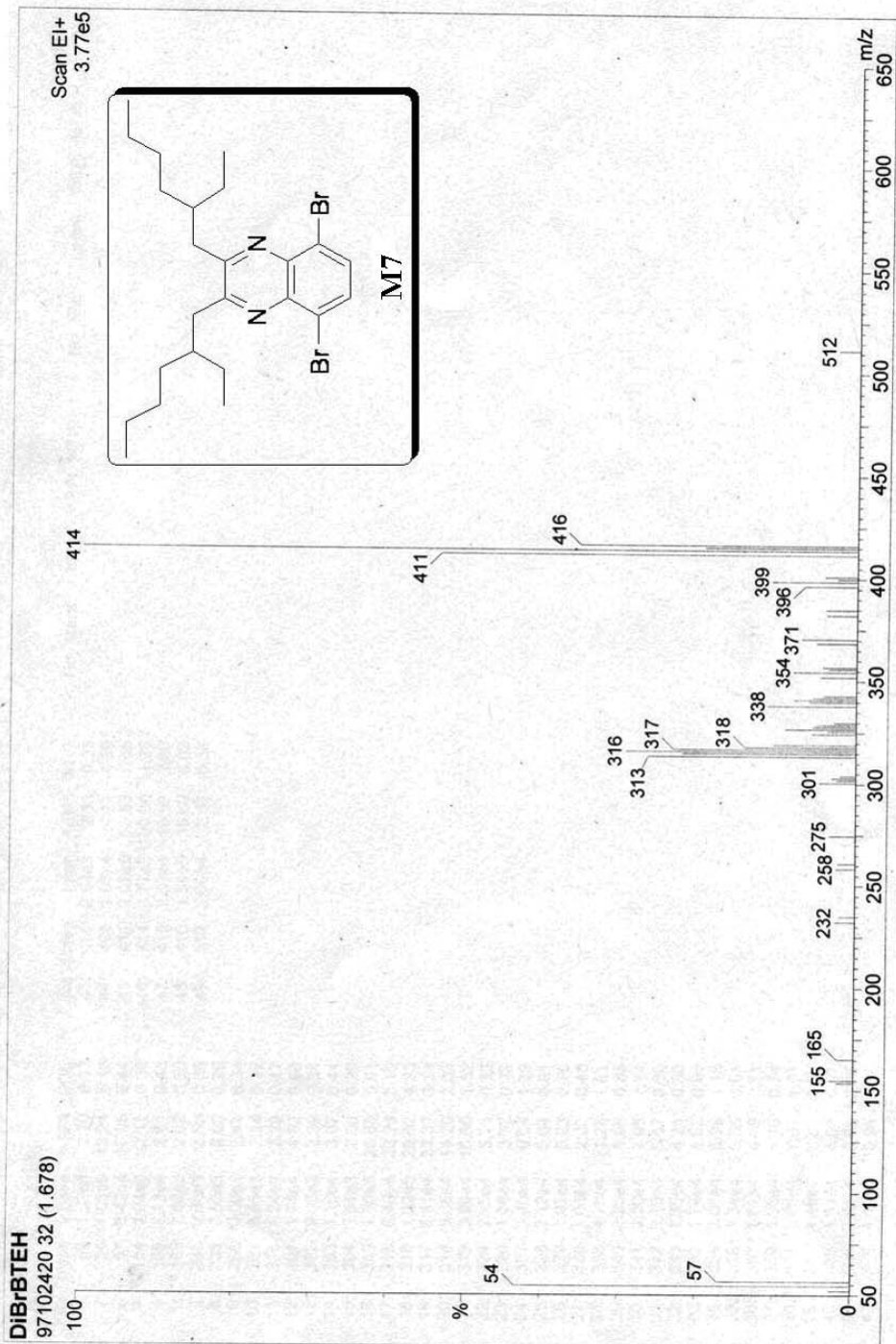
附圖 68 Mass spectrum of (27)



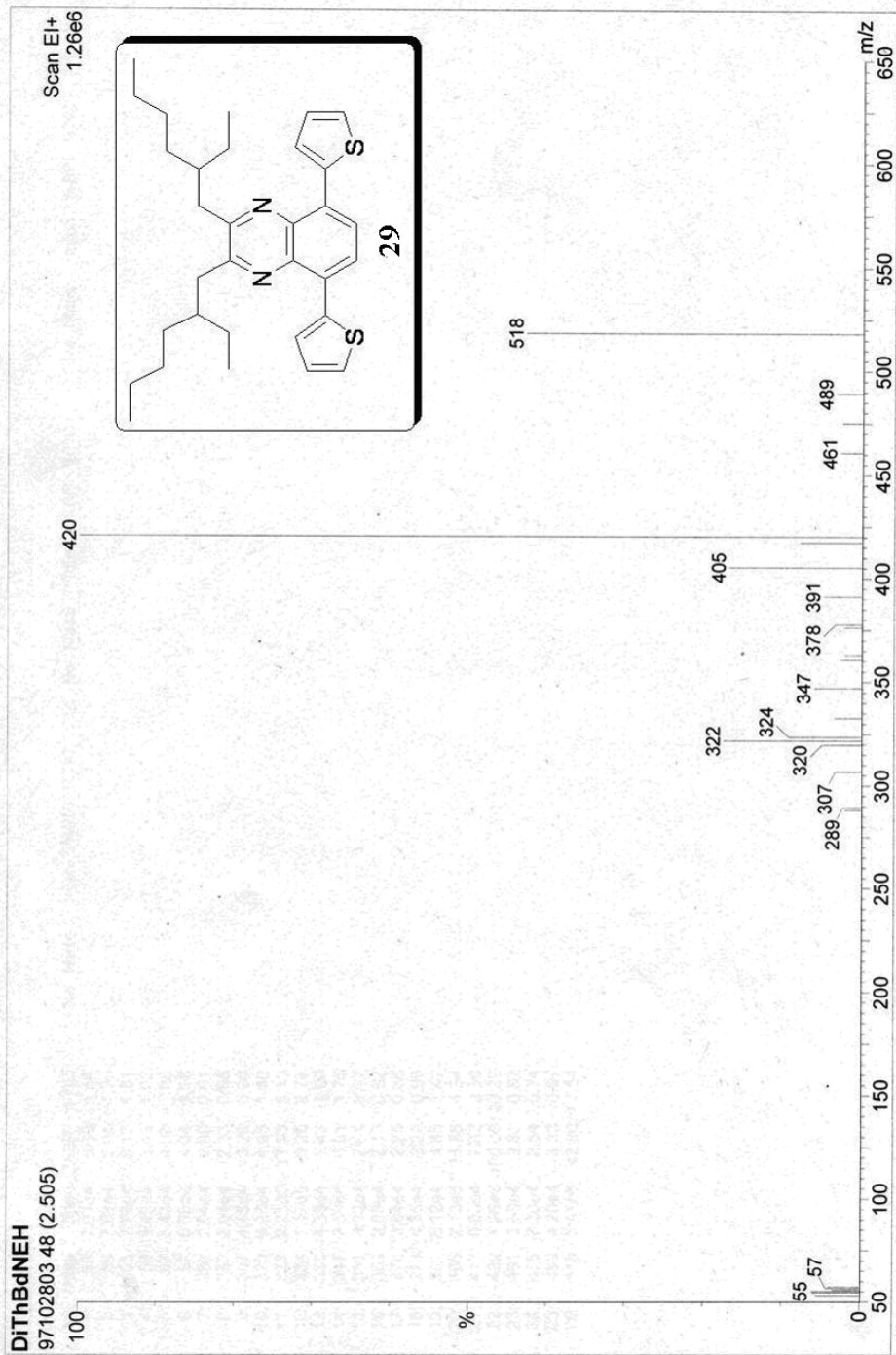
附圖 69 Mass spectrum of (M6)



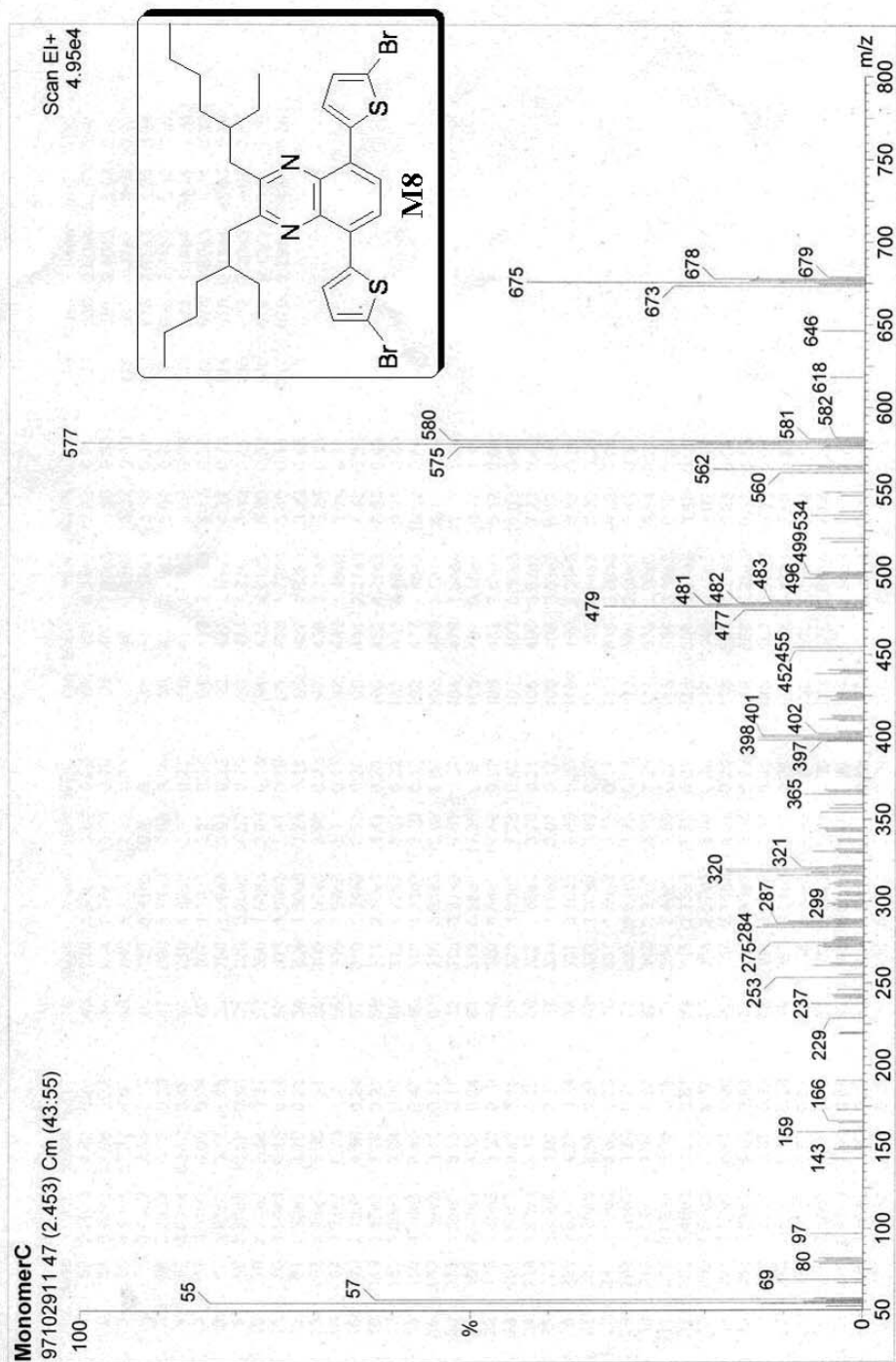
附圖 70 Mass spectrum of (28)



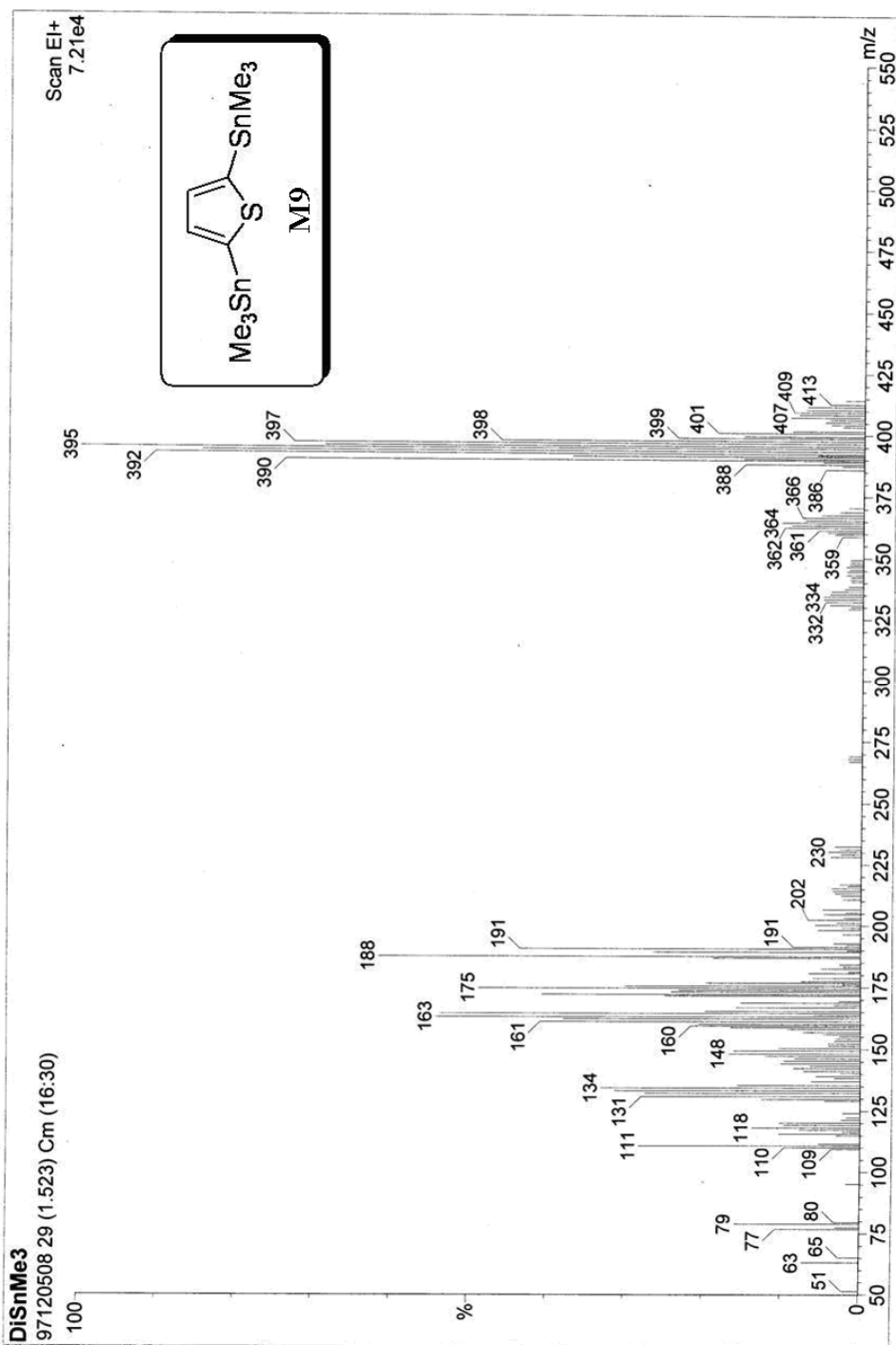
附圖 71 Mass spectrum of (M7)



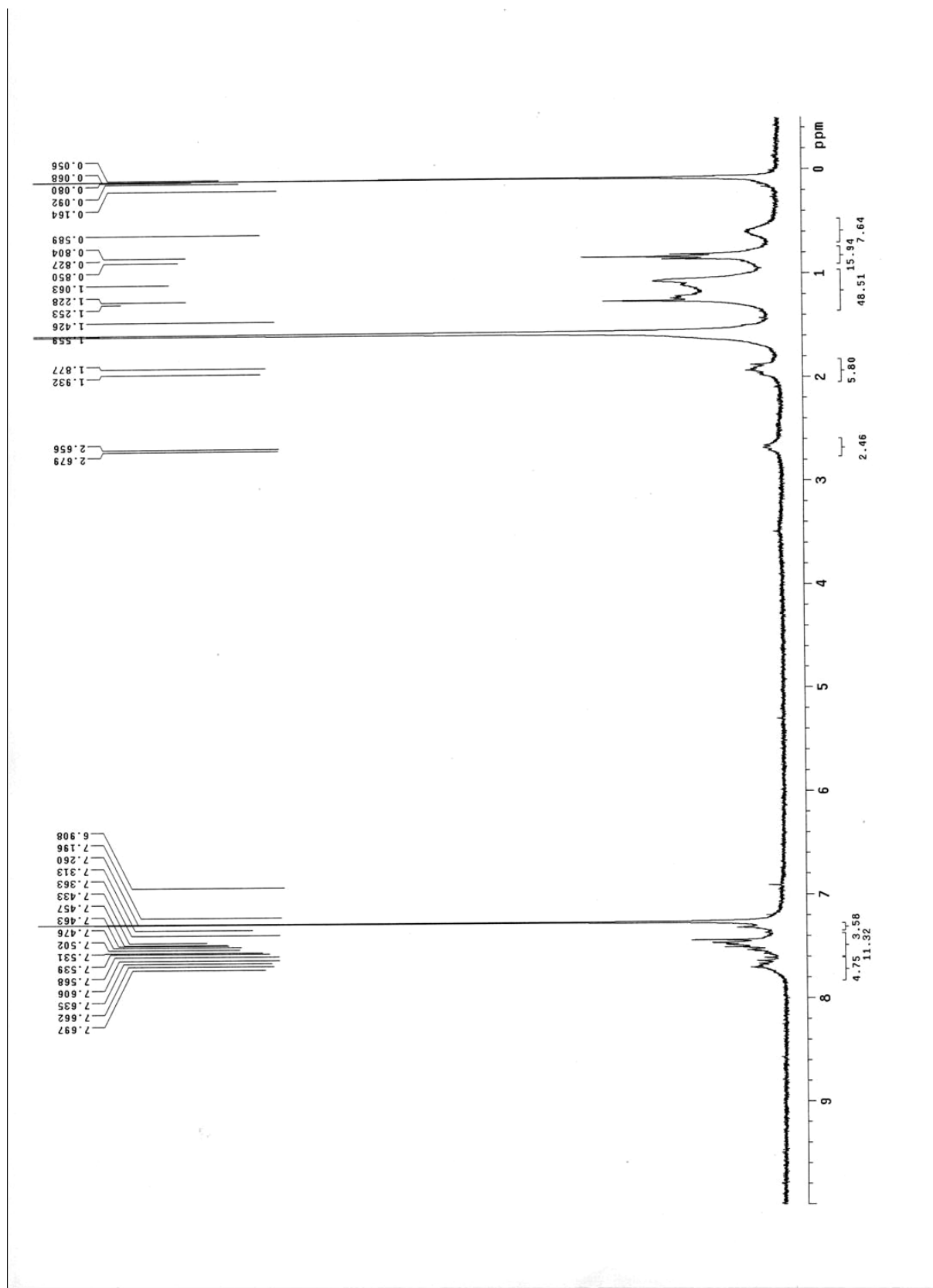
附圖 72 Mass spectrum of (29)



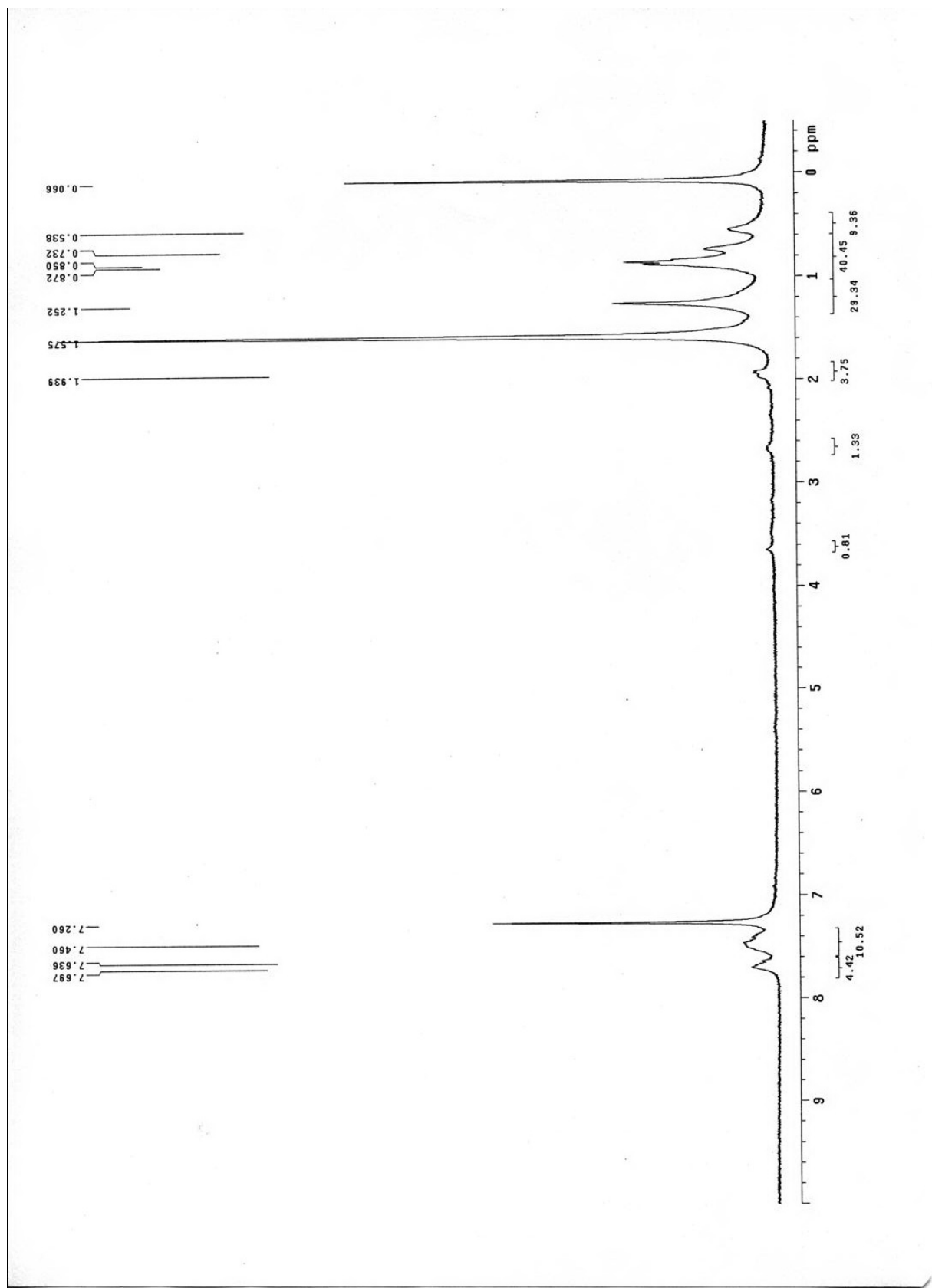
附圖 73 Mass spectrum of (M8)



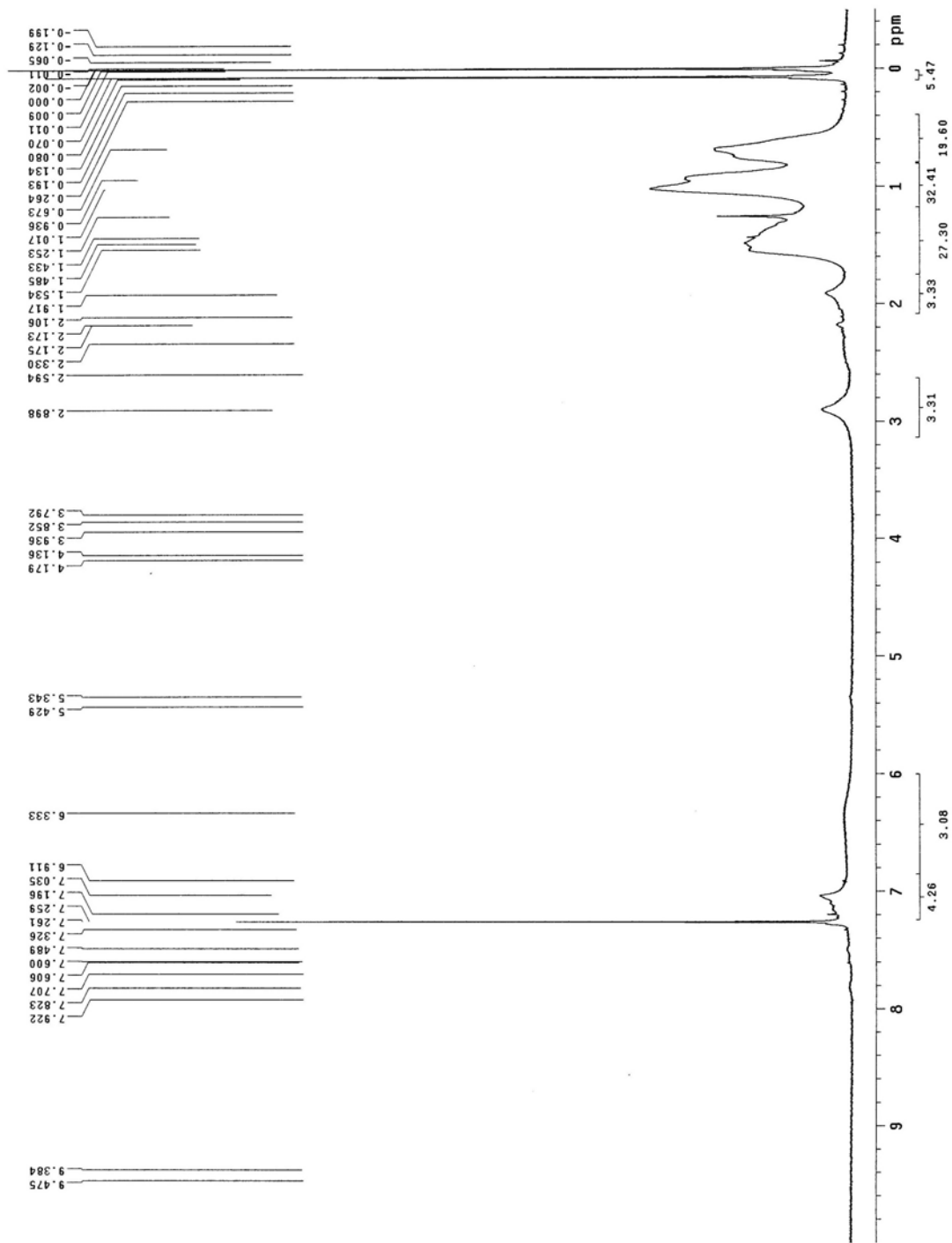
附圖 74 Mass spectrum of (M9)



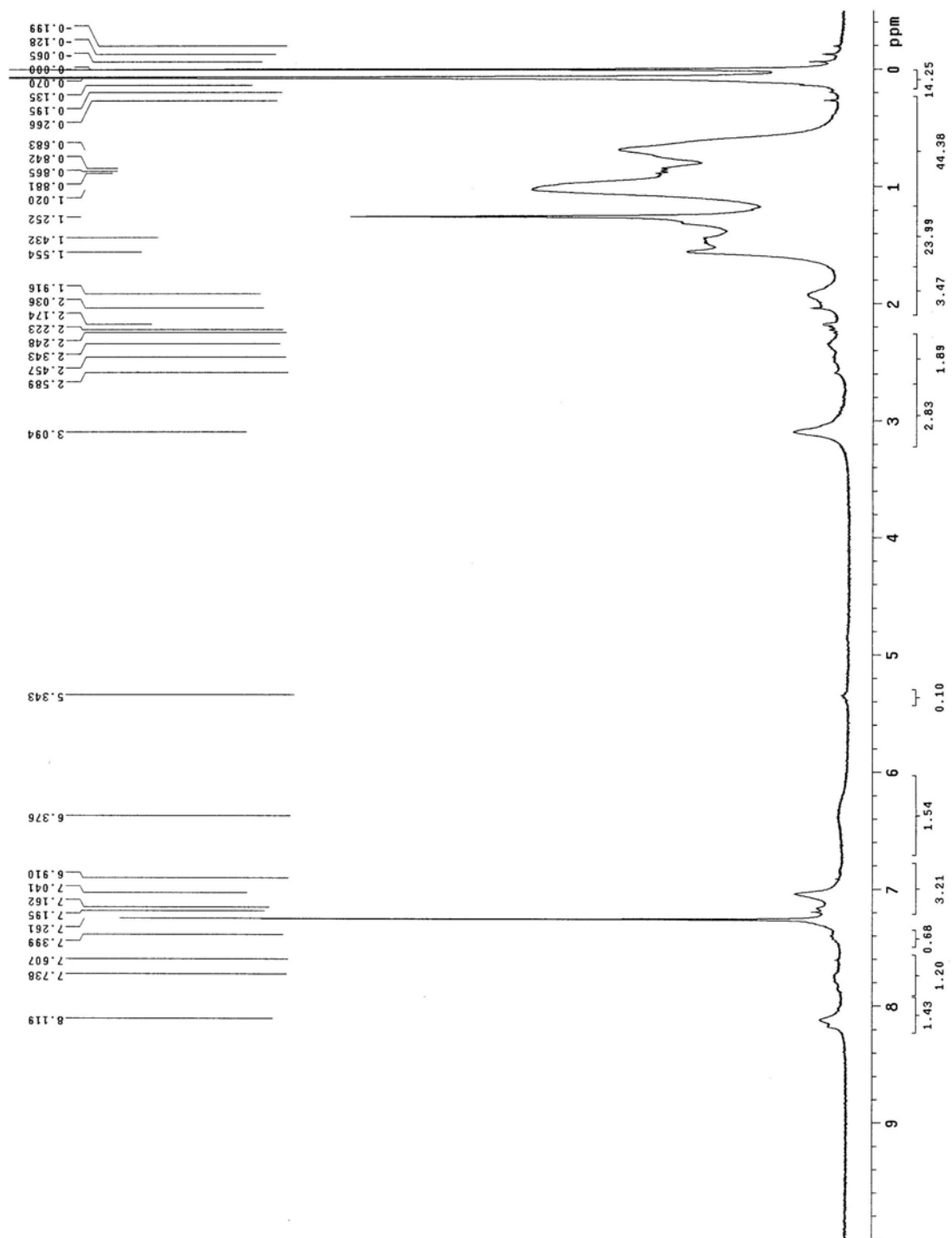
附圖 75 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBT-co-FO1



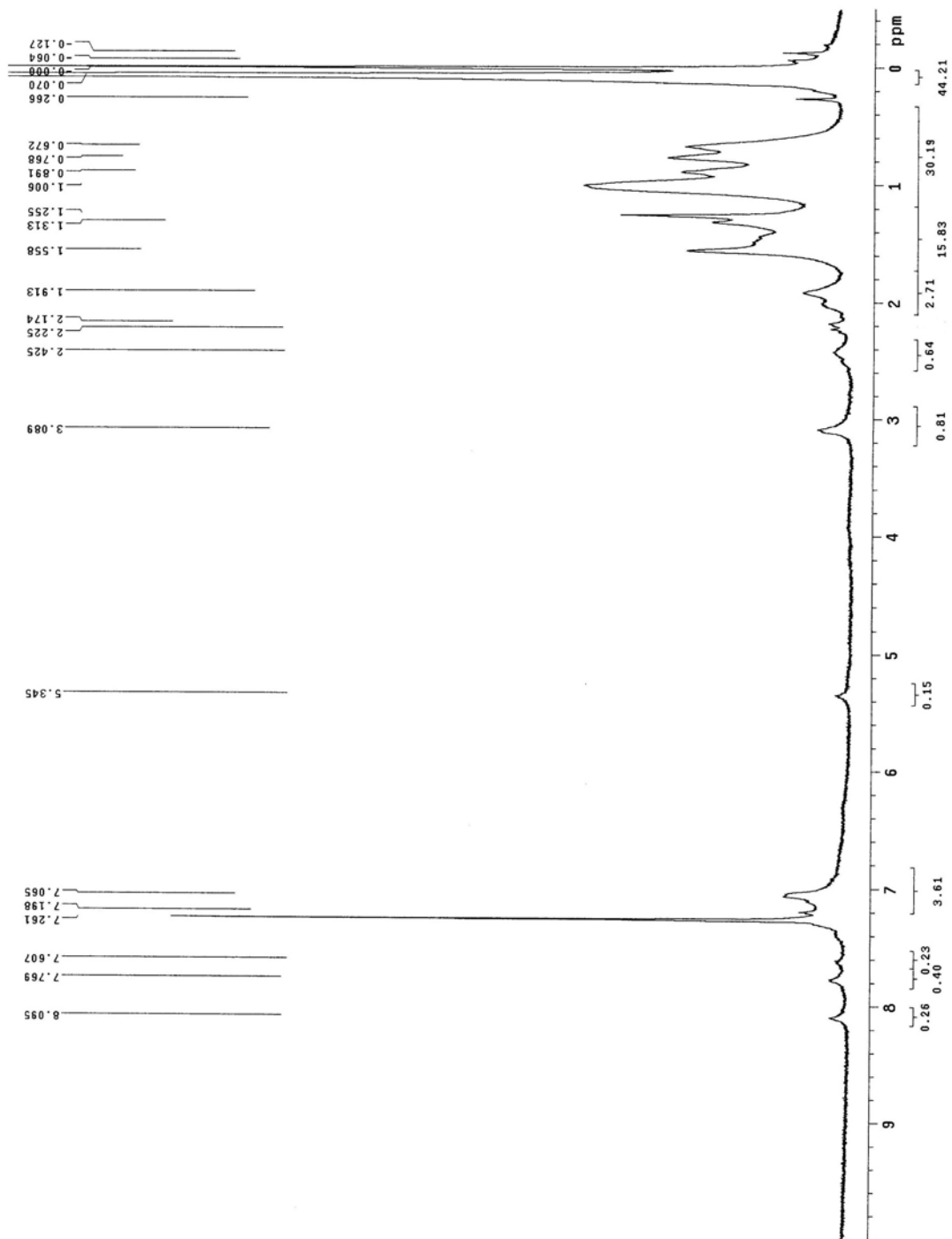
附圖 76 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBT-co-FO2



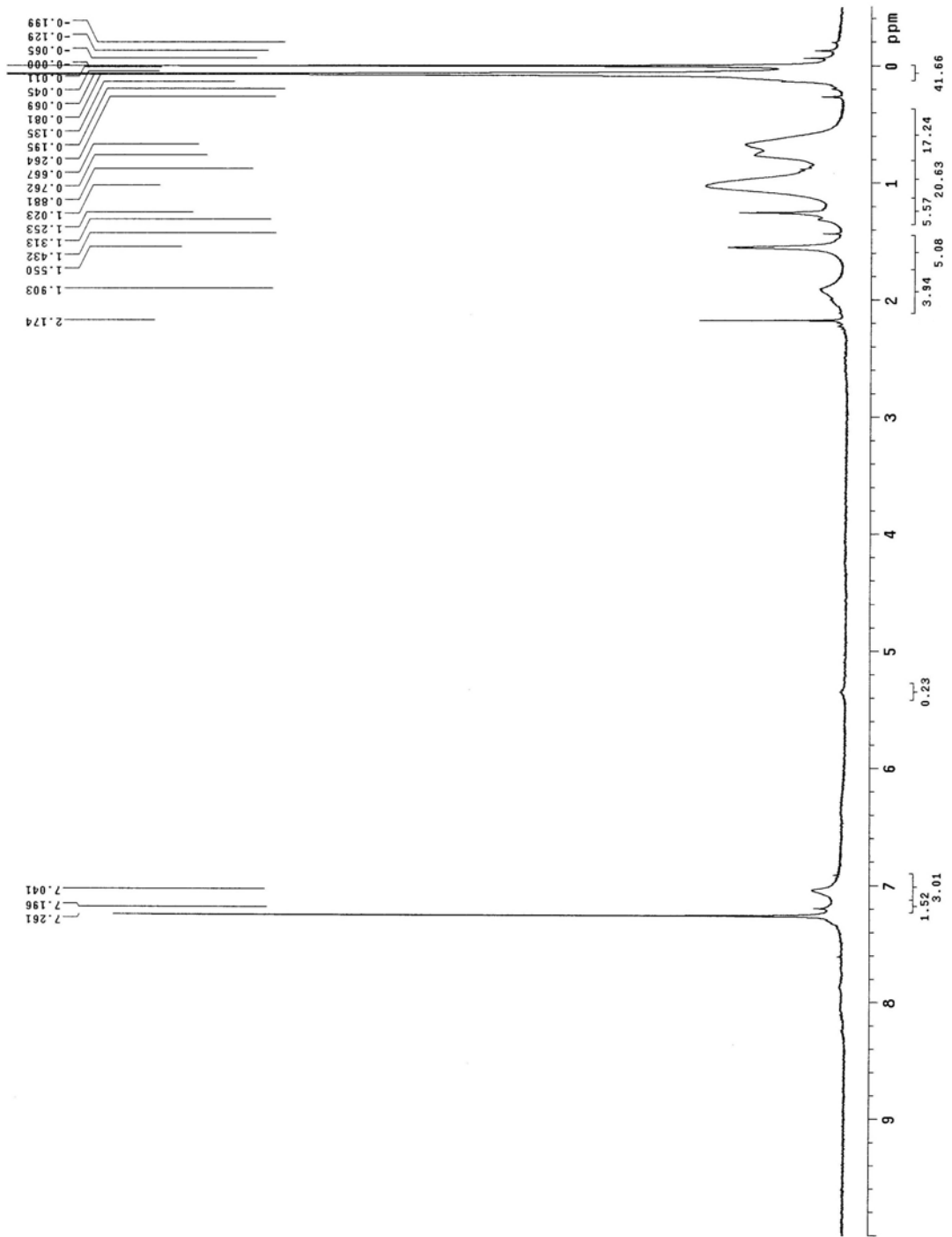
附圖 77 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 1



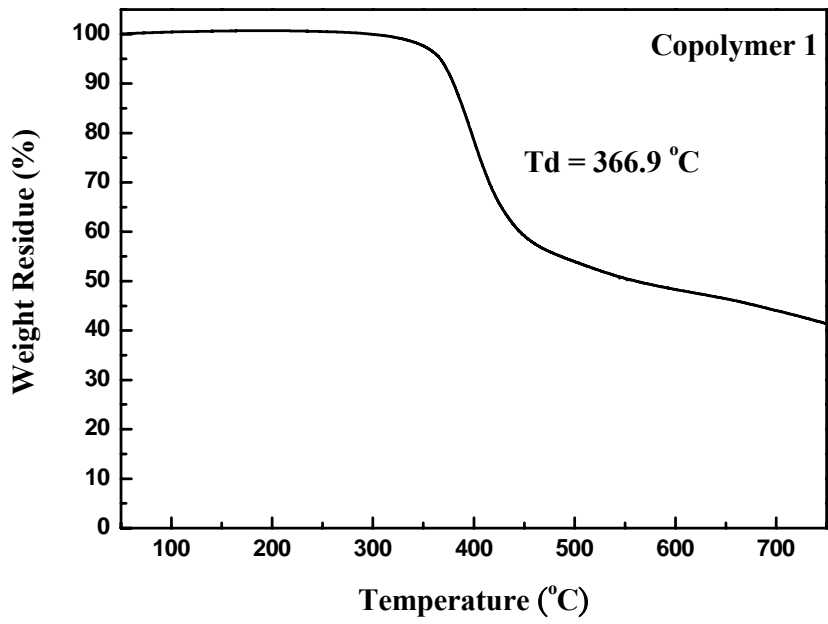
附圖 78 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 2



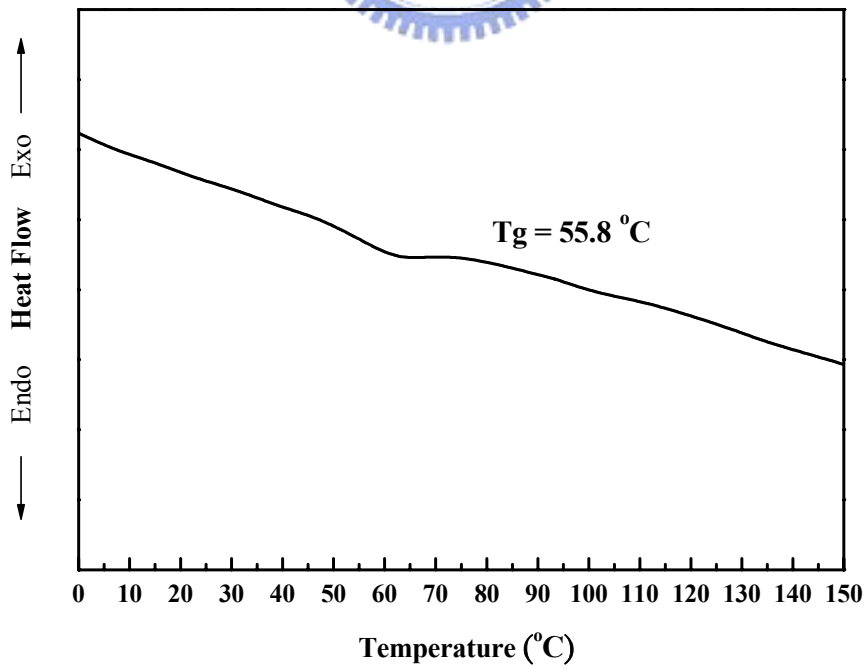
附圖 79 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 3



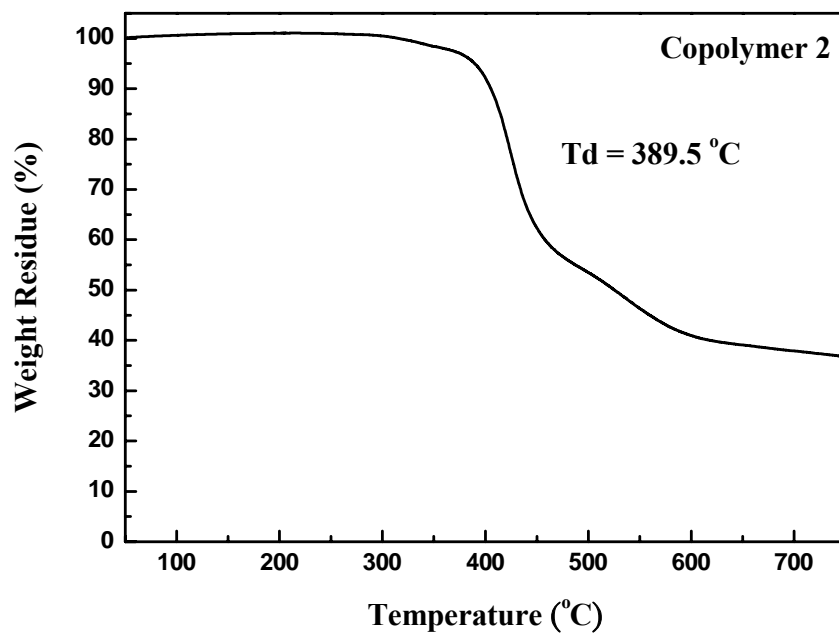
附圖 80 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 4



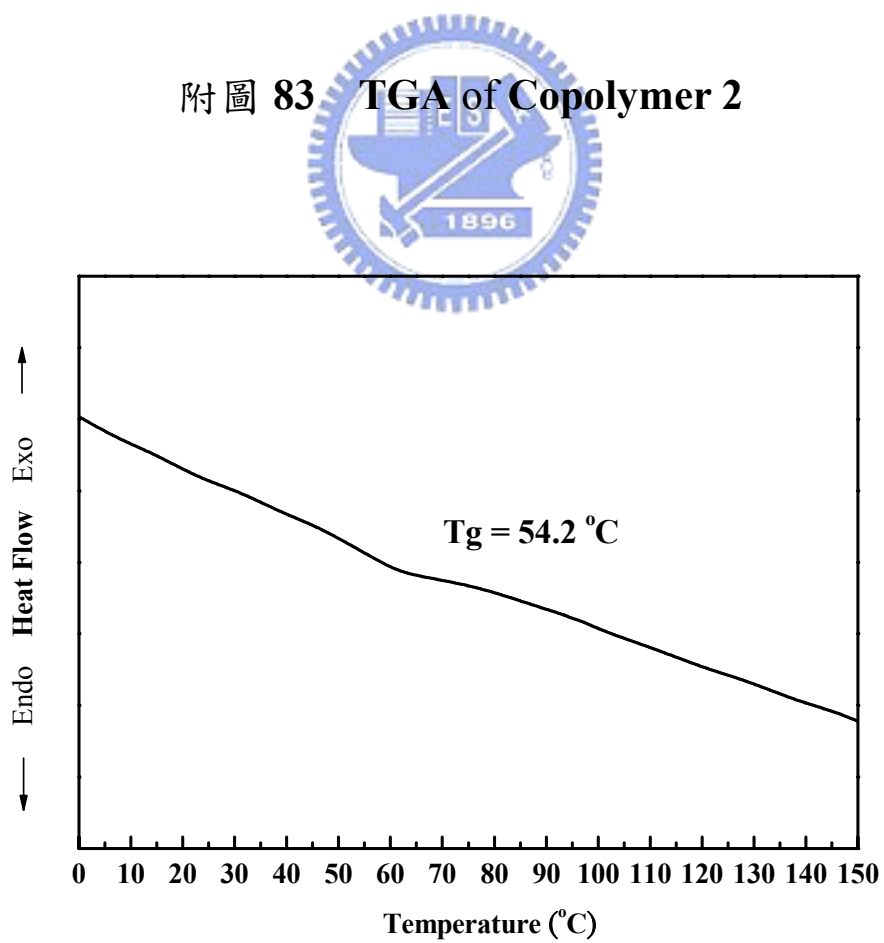
附圖 81 TGA of Copolymer 1



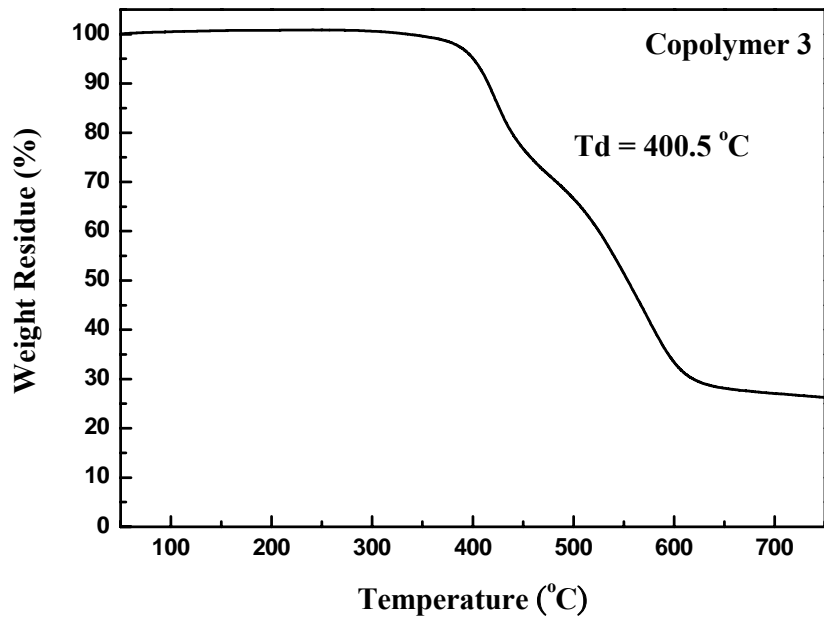
附圖 82 DSC of Copolymer 1



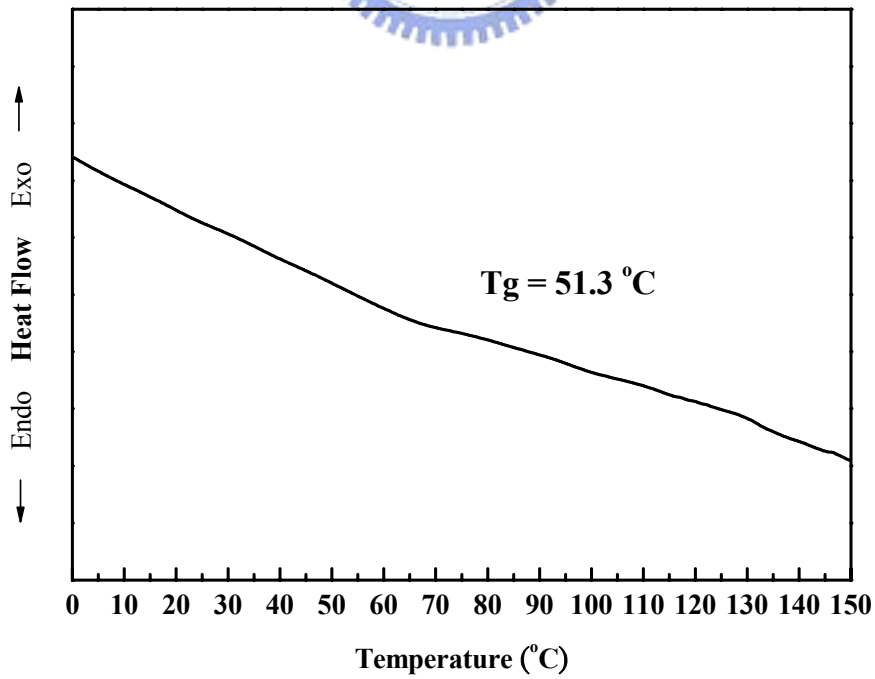
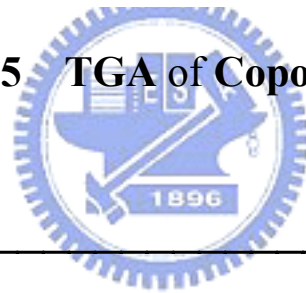
附圖 83 TGA of Copolymer 2



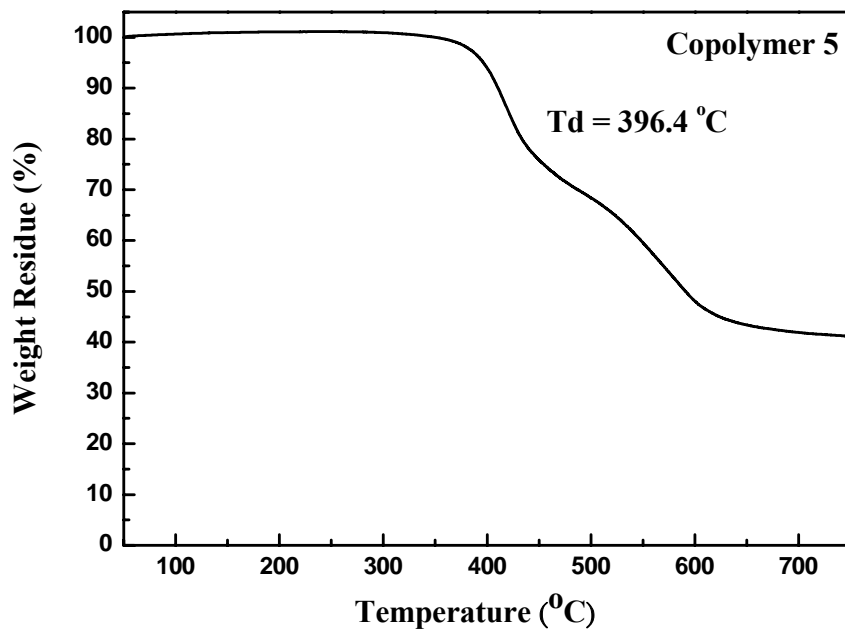
附圖 84 DSC of Copolymer 2



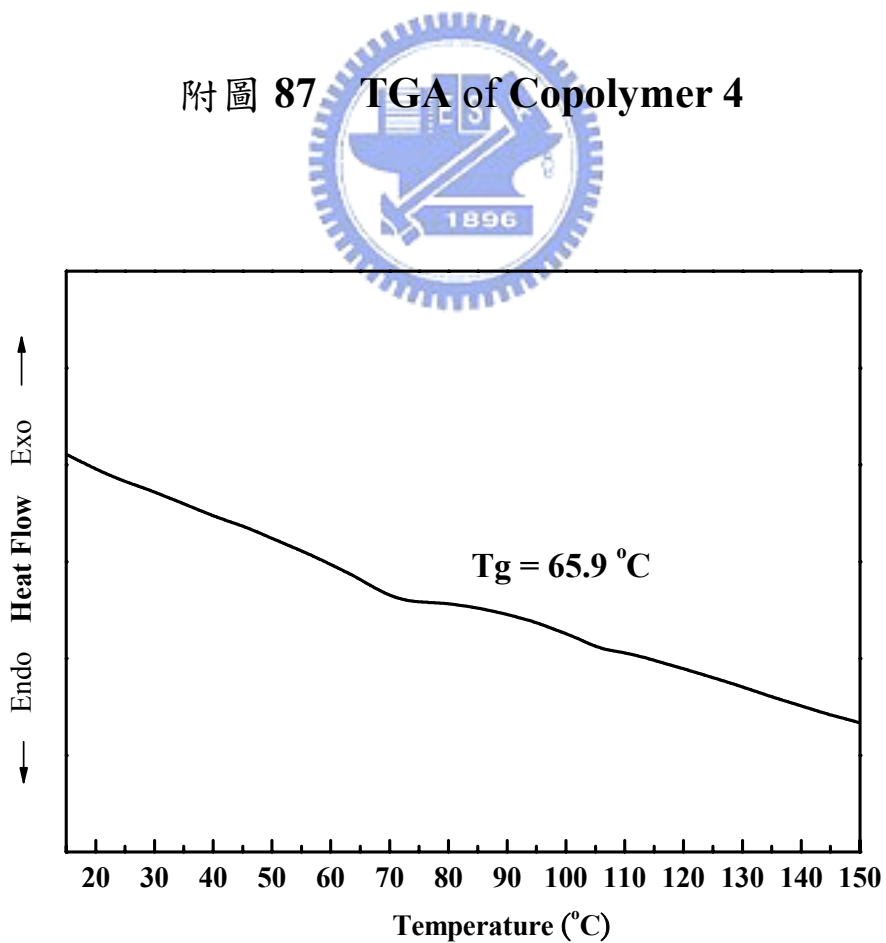
附圖 85 TGA of Copolymer 3



附圖 86 DSC of Copolymer 3



附圖 87 TGA of Copolymer 4



附圖 88 DSC of Copolymer 4