

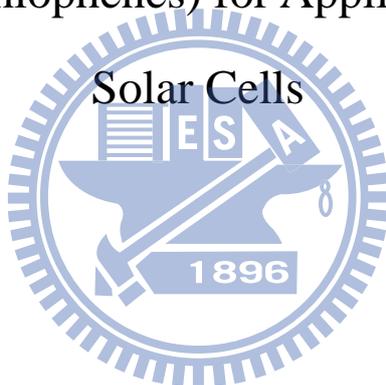
國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

光交聯碳六十衍生物及聚(3-烷基)噻吩之合成與其在
有機太陽能電池之應用

Synthesis of Photo-Crosslinkable Fullerene Derivatives
and Poly(3-alkylthiophenes) for Applications in Organic



研究生：林韋誠

Wei-Cheng Lin

指導教授：鄭彥如 博士

Dr. Yen-Ju Cheng

中華民國九十九年七月

光交聯碳六十衍生物及聚(3-烷基)噻吩之合成與其在有機太陽能電池
之應用

Synthesis of Photo-Crosslinkable Fullerene Derivatives and
Poly(3-alkylthiophenes) for Applications in Organic
Solar Cells

研究生：林韋誠

Student : Wei-Cheng Lin

指導教授：鄭彥如 博士

Advisor : Dr. Yen-Ju Cheng



A Thesis
Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Applied Chemistry
July 2010
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

光交聯碳六十衍生物及聚(3-烷基)噻吩之合成與其在有機太陽能電池的應用

學生：林韋誠

指導教授：鄭彥如 博士

國立交通大學 應用化學系研究所 碩士班

摘要

本論文分為兩部分探討。第一部分是光交聯碳六十衍生物於高效能反結構太陽能電池之應用，第二部分是可交聯聚(3-烷基)噻吩之合成與其在有機太陽能電池的運用。

第一部分：我們成功合成出三個結構新穎的碳六十衍生物，分別為PCBOD、POFOD 及 PAFOD。三個化合物的支鏈末端皆含有oxetane官能基，在含少量光起始劑下照射紫外光作開環交聯聚合。交聯後形成具有抵抗有機溶劑侵蝕能力的3D網狀結構，可運用在濕式製程的多層反式結構有機太陽能電池元件。在元件導入碳六十衍生物之中間層，該層可提升電子擷取能力、扮演電洞阻擋層、與主動層產生額外異質界面進而增加激子拆解能力，並可誘導主動層產生更有效之縱向梯度微相分離型態。評估這些 *n* 型材料所使用的有機太陽能電池元件結構為：ITO/TiO_x/crosslinked fullerene derivatives/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag 這些含有光交聯碳六十衍生物之中間層的元件特性如下：PCBOD ($V_{oc} = 0.60$ V, $J_{sc} = 12.23$ mA/cm², FF = 62 %, PCE = 4.52 %); POFOD ($V_{oc} = 0.60$ V, $J_{sc} = 12.25$ mA/cm², FF = 61 %, PCE = 4.50 %); PAFOD ($V_{oc} = 0.56$ V, $J_{sc} = 3.75$ mA/cm², FF = 44 %, PCE = 0.93 %)。藉由導入C-PCBOD及C-POFOD中間層明顯提升光電轉換效率，有別於對照元件(不含光交聯碳六十衍生物)元件效率從3.5 %提升至4.5 %。我們更進一步地將PCBOD運用在以PCPDTBT : PC₇₁BM為主動層材料之元件(ITO/TiO_x/C-PCBOD/PCPDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag)，其PCE與對照元件(不含

C-PCBOD中間層)相比，從原本的2.61 %大幅提升至3.95 %， J_{sc} 更高達16.36 mA/cm²。然而在PAFOD的案例裡卻非如此，其 J_{sc} 與對照元件相比，從11.64 mA/cm²大幅下降至3.75 mA/cm²，FF從53 %下降至44 %。我們推測pyrazoline的結構扮演一個電子陷阱的角色為整體元件效率降低的主要原因。

第二部分：藉由格林納置換聚合反應，合成出新穎的可交聯聚(3-烷基)噻吩-P3HOT，此材料在長碳鏈末端含有光交聯基團oxetane，目的也在於交聯後可抵抗有機溶劑的侵蝕。我們針對交聯程度對元件的影響有所差異而做出了三種比例 P3HOT-20、P3HOT-10 及 P3HOT-5 (含oxetane官能基之單體為20、10及 5 mol%)。其在元件的作用與第一部分的碳六十衍生物雷同，但運用在正結構上是扮演一個電洞萃取層，提升電洞擷取能力。評估這些 *p* 型材料所使用的有機太陽能電池元件結構為：(ITO/PEDOT:PSS/C-P3HOT/P3HT:PCBM/Ca/Al)。以 P3HOT-10為例，導入C-P3HOT-10中間層之元件表現有別於對照元件(不含C-P3HOT-10中間層)，元件效率從4.13 %下降至2.28 %， J_{sc} 更是從9.86 mA/cm²下降至6.56 mA/cm²。推測是光交聯所需的光起始劑成為一個捕捉電洞的中心，電洞在傳輸的過程中被捕捉態所捕陷造成 J_{sc} 大幅下降，也是造成元件整體表現不如預期的主要原因。

Synthesis of Photo-Crosslinkable Fullerene Derivatives and Poly(3-alkylthiophenes) for Applications in Organic Solar Cells

Student: Wei-Cheng Lin

Advisers: Dr. Yen-Ju Cheng

Department of Applied Chemistry National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is aimed to improve the performance of the polymer solar cell by adding a cross-linked material as an interlayer.

The first part of this study, the novel fullerene derivatives (PCBOD, POFOD and PAFOD) functionalized with a dendron containing two oxetane groups as photo cross-linkers, have been rationally designed and synthesized. In situ cross-linking of these three fullerene derivatives was carried out by UV illumination in the presence of a photoacid to generate a robust, adhesive, and solvent-resistant thin film. This cross-linked network enables a sequential active layer to be successfully deposited on top of this interlayer to overcome the problem of interfacial erosion and realize a multilayer inverted device by all-solution processing. The inverted solar cell devices based on an ITO/TiO_x/C-PCBOD or C-POFOD/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag configuration achieve enhanced device characteristics. The PCE have been improved from 3.5 % to 4.5 % after modification with the PCBOD and POFOD interlayer. On top of that, this promising approach can be applied to another inverted solar cell device modified with the C-PCBOD interlayer, ITO/TiO_x/C-PCBOD/PCPDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag, using PCPDTBT as the *p*-type low-band-gap conjugated polymer. The PCE has been improved from 2.6 % to 4.0 %. This interlayer exerts multiple positive effects on both polymer/C-PCBOD and PCBM/C-PCBOD localized heterojunctions at the interface

of the active layer, including improved exciton dissociation efficiency, reduced charge recombination, decreased interface contact resistance, and induction of vertical phase separation to reduce the bulk resistance of the active layer as well as passivation of the local shunts at the TiO_x interface.

The second part of this study, we synthesized a novel cross-linkable regioregular polythiophene derivative P3HOT via the Grignard metathesis route. The P3HOT was functionalized with oxetane moieties attaching to the polymer backbone via an alkyl spacer. The cross-linkable oxetane groups were polymerized cationically under UV illumination in the presence of a photoacid and the advantages of this cross-linked network were described above. The polymer solar cells were fabricated with the structure of ITO/PEDOT:PSS/C-P3HOT-10/P3HT:PCBM/Ca/Al. For the device with the C-P3HOT-10 interlayer, the results demonstrate substantially declining performance, especially the J_{sc} decreases from 9.86 mA/cm^2 to 6.56 mA/cm^2 . We speculate the decadence of the performance may result from the ionic photoacid which act as a hole trap, therefore the J_{sc} decreases significantly. Further work may be expected along the direction of selecting the non-ionic photoacid to reduce the degree of charge trapping.

謝誌

回想過去兩年的生活，酸甜苦辣無一缺席，一步步都是充實，時間並沒有在眨眼之間消逝。相信這些日子的點點滴滴都會成為我未來生活的美好回憶。

首先要感謝指導教授鄭彥如老師，給了我一個很好的題目及研究的自由度，並且不厭其煩地在論文內容上做更正，使得本論文得以更充實完整。再來要感謝許千樹老師，從大學做專題以來的三年，提供一個這麼舒適且資源豐富的研究環境，讓我不必為了藥品及儀器設備的問題而影響實驗的進度，您平日的教誨也讓學生受益匪淺，學生銘記在心。同時要感謝口試委員蒙國光老師，當您的助教以來就知道您是一個相當nice的老師，在口試時也給了我許多寶貴的意見，解決了論文內容矛盾的地方，真的感謝您。

再來，我要感謝實驗室所有學長姐們。感謝雄哥及碩哥，給了我一些實驗上的建議，祝你們在學術界闖蕩可以一帆風順。感謝百哥，在卡關的時候可以給我一些鼓勵。聽說你換新車了，下次跟你借車絕對不會把電瓶弄到沒電！感謝晉彥學長，實驗上你給我的建議都相當有用，果然是大師！感謝小明哥，一直把“OK 啦”掛在嘴邊，讓我的實驗可以真的很OK，當然也要感謝你在實驗上的幫助，祝你明年的這個時候可以找到一份賺大錢的工作，娶一個正妹回家，然後我退伍找工作就靠你引薦了。感謝幫我做元件的小朱學長，能在百忙之中幫我做出一組 data，還整理得相當完善，非常感謝你！感謝大楠哥，在做專題的時候就教我許多實驗技巧，請容許我叫你一聲“師父”，也祝你可以順利畢業。感謝小毛，身為我們 *n*-type 組的頭頭，就像太陽能燈塔一樣引領著我們，儘管現在 *p*-type 材料當道，我始終記得“*n*-type 不能亡”這一句名言，以後多拉點人增加我們這一組的人口吧！也祝你明年就可以畢業，我會先在軍營裡幫你鋪路的。感謝“為你寫詩”的小施學長，在這些日子可以聽我抱怨東抱怨西，得以讓我消除心中的怨氣。同為天涯淪落人，連我都可以畢業了，你一定可以順利畢業的。感謝群群，雖然

這一年跟你相處的時間不多，但看到你收了這麼多小弟，應該不會計較我重色輕友吧。感謝你在實驗上的幫助，而且常讓我搭便車，還借我兩次皮鞋，要感謝的實在太多，來日再報答，也祝你可以順利從美國學成歸來，並且如期畢業。感謝秋翔，你嘴砲的功力實在深厚，也讓實驗室整個活絡起來，沒有你大家做實驗都會很苦悶吧。聽完你的傳記之後，真是讓我大開眼界，改天教小弟幾招吧！祝你幫實驗室多發幾篇paper，然後順利畢業。感謝叢哥，可以讓我在你的位置下反應，而且每次都有work，祝你在新奇美的日子可以順遂。感謝輝哥，常常在實驗室揪團從事不一樣的非實驗性活動，我敢保證，有你在的實驗室好玩多了，我永遠不會忘記在小間休息室嘴砲的日子，雖然你常常晃點我，但還是祝福你退伍後能找到一份適合你的工作。感謝天心這一位實驗室唯一的學姐！妳爽朗的個性為實驗室注入一股清新的氣息，祝你博士班生涯能夠順順利利。

再來，我要感謝我的好同學及學弟妹們。感謝已經博二的憲哥，可以聽我講不能說的秘密，還可以讓我聽到許多垃圾話。謝師宴的小熊太令人感動了，只差眼淚沒有飆出來。雖然你做實驗做到兩隻腳都廢了，但我相信你再撐兩年就可以畢業了，加油！感謝昌昌，雖然大學時跟你你不熟，但在碩班的兩年發現你是一個非常容易相處的人，認識你這一個朋友真好，祝你在紡研所服役的日子可以順遂。感謝鴻爺，雖然大學時也跟你你不熟，但自從跟你同一間實驗室之後，發現你是一個很妙的人，而且還蠻熱心助人的。有機會介紹正妹給你認識，也祝你博士生涯順利，四年沒有畢業絕對不是你的錯！感謝榮哥，幫我修電腦並且保住裡面的data，你真是一個熱心的人，實驗室大大小小的雜事你都做過，好心有好報，你一定可以度過實驗上的難關並順利畢業。感謝亭芝，在我最低潮的時候可以陪伴我，千言萬語盡在不言中，祝妳在中二中實習的日子順利，我絕對不會在校門口開補習班跟你搶生意的！感謝逸芃這一位破六十組的好學妹，還好有妳增添我們這一組的人氣，不然我一個人做實驗好淒涼。你的努力一定會有成果的，只剩半年了，加油加油加油！感謝修哥，實驗室多了你這一個熟人可以聊天真好，不

然我真的會苦悶到最高點，祝你未來的一年可以屏除所有的衰運，化黑為紅，重拾“手很巧”的美名，並且明年六月準時畢業。感謝鉸哥，你是實驗室少數可以跟我聊棒球的人(除了小施之外)，雖然你是兄弟我是統一，但我不計較兄弟把中職搞爛，在此祝福你這一個鄭老師身邊的大紅人可以實驗順利。感謝蔡緯撰學弟，能在我危急的時刻提供我嗶吩單體，教我測GPC，還借我襪子，這麼甘心的學弟去哪裡找！看在你是周末實驗室的固定班底，我猜你一定是最早畢業的。感謝Gary曹學弟幫我做元件，效率還做到這麼高，果然是元件組的傳人，希望你在TiO_x的領域可以闖出一片天，成為反結構的扛壩子。在此也祝福其他碩一的學弟妹們，未來的一年都可以事事順利，要什麼compound就有什麼compound，要什麼data就有什麼data，加油啦各位！

我要感謝實驗室的助理們。感謝小燕姐從做專題的時候就幫了我許多忙，碩一的時候還常常跟妳要東西吃，真是不好意思。感謝欣怡跟姍婷，事情再怎麼多也不忘幫我們定藥，也感謝茹夢幫我們申請mass及FAB，讓我的實驗可以順利進行。

最後，我要感謝我的家人及實驗室外的朋友，在我沮喪時給予鼓勵，在歡樂時分享我的喜悅，沒有你們的支持也不會有今日的我。要感謝的人實在太多，在此完成學業之際，僅以此獻給所有關心我及幫助我的人。

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VIII
合成目錄.....	XII
圖目錄.....	XIII
表目錄.....	XVI
附圖目錄.....	XVII
第一部分 光交聯碳六十衍生物於高效能反結構太陽能電池之應用.....	1
第一章 緒論.....	2
1.1 前言.....	2
1.1.1 太陽能電池的起源.....	3
1.2 有機太陽能電池元件.....	4
1.2.1 單層元件(single layer device).....	4
1.2.2 雙層異質接面元件(bilayer heterojunction device).....	4
1.2.2.1 有機太陽能電池的運作原理.....	5
1.2.3 混摻異質接面元件(bulk heterojunction device).....	8
1.3 有機太陽能電池參數特性分析.....	11
1.3.1 開路電壓(open circuit voltage, V_{oc}).....	11
1.3.2 短路電流(short circuit current, I_{sc}).....	13
1.3.3 填充係數(fill factor, FF).....	14
1.3.4 能量轉換效率(power conversion efficiency, PCE).....	14
1.3.5 入射光電轉換效率(incident photo to current conversion efficiency, η_{inc}).....	14

IPCE).....	14
1.4 富勒烯衍生物(fullerene/C ₆₀ derivatives)簡介.....	15
1.5 研究動機.....	16
第二章 結果與討論.....	19
2.1 合成設計與步驟.....	19
2.2 熱性質分析.....	24
2.3 紅外線光譜分析.....	26
2.4 光學性質分析.....	28
2.4.1 光交聯程度測試.....	28
2.4.2 薄膜態的UV-vis光譜.....	31
2.5 電化學性質分析.....	32
2.6 元件光電性質之量測.....	34
2.6.1 有機太陽能電池材料.....	34
2.6.2 有機太陽能電池元件製作.....	35
2.6.3 有機太陽能電池元件量測.....	37
2.6.4 碳六十衍生物之元件表現及討論.....	38
2.7 結論.....	43
第二部分 可交聯聚(3-烷基)噻吩之合成與其在有機太陽能電池的運用.....	45
第三章 緒論.....	46
3.1 聚噻吩的簡介.....	46
3.2 研究動機.....	50
第四章 結果與討論.....	52
4.1 合成設計與步驟.....	52
4.1.1 單體M1及M2的合成.....	53

4.1.2 P3HT-Br 之聚合及側鏈轉換反應.....	53
4.2 熱性質分析.....	56
4.3 光學性質分析.....	57
4.3.1 光交聯程度測試.....	57
4.3.2 溶液及薄膜態的 UV-vis 光譜.....	58
4.4 電化學性質分析.....	60
4.5 元件光電性質之量測.....	62
4.5.1 有機太陽能電池材料.....	62
4.5.2 有機太陽能電池元件製作.....	62
4.5.3 有機太陽能電池元件量測.....	64
4.5.4 P3HOT-10 之元件表現及討論.....	64
4.6 結論.....	65
第五章 實驗部份.....	67
5.1 試藥.....	67
5.2 量測儀器.....	67
5.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	67
5.2.2 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA).....	67
5.2.3 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC).....	68
5.2.4 紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)....	68
5.2.5 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC).....	68
5.2.6 紫外線與可見光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer).....	69
5.2.7 循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry, CV).....	69
5.2.8 太陽光模擬元件量測系統(AM 1.5).....	70
5.3 合成部分.....	70
5.3.1 PCBOD、POFOD 及 PAFOD 的合成.....	70

5.3.2 P3HOT 的合成.....	78
第六章 參考文獻.....	83
附圖.....	88



合 成 目 錄

Scheme 1. PCBOD 的合成路徑及 C-PCBOD 的化學結構.....	20
Scheme 2. POFOD 的合成路徑及 C-POFOD 的化學結構.....	21
Scheme 3. PAFOD 的合成路徑及 C-PAFOD 的化學結構.....	23
Scheme 4. 光酸產生質子的反應機構.....	27
Scheme 5. 氧化聚合方法之反應機構.....	48
Scheme 6. 由 McCullough 所提出合成 rr-P3AT 的反應路徑.....	48
Scheme 7. 由 Rieke 所提出合成 rr-P3AT 的反應路徑.....	49
Scheme 8. 由 Grignard metathesis 法及 Kumada-Corriu 偶合反應合成 rr-P3HT.....	49
Scheme 9. 由 Yokozawa 等人提出的活性連鎖聚合反應機構.....	50
Scheme 10. 單體 M1 及 M2 之合成路徑.....	52
Scheme 11. 共聚高分子 P3HT-Br 及其側鏈轉化反應之合成路徑.....	52



圖目錄

圖 1-1. 單層元件結構.....	4
圖 1-2. 雙層元件的結構及其混合材料.....	5
圖 1-3. (a)共軛高分子示意圖 (b)有機半導體高分子能帶圖.....	6
圖 1-4. 共軛高分子太陽能電池的工作原理示意圖.....	8
圖 1-5. 混摻異質界面元件結構 (a)正結構 (b)正結構加入氧化層 (c)反結構....	10
圖 1-6. 混摻異質界面元件之反結構(以三氧化鉬取代 PEDOTP:PSS).....	11
圖 1-7. 不同電子受體的還原電位與開路電壓之關係圖.....	12
圖 1-8. 不同有機高分子之氧化電位與開路電壓之關係圖.....	12
圖 1-9. 太陽能電池的I-V特性曲線圖.....	15
圖 1-10. [6,6]PC ₆₁ BM的結構.....	16
圖 1-11. 在反結構中加入一層自組裝單分子膜藉以修飾氧化層TiO ₂ 之表面型態..	17
圖 1-12. Oxetane 開環交聯反應圖.....	18
圖 1-13. 本研究之元件製程示意圖.....	18
圖 2-1. 具有更低 LUMO 能階的碳六十衍生物,作為中間層可提供漸進式的電子 傳遞路徑.....	23
圖 2-2. PCBOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖.....	25
圖 2-3. POFOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖.....	25
圖 2-4. PAFOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖.....	26
圖 2-5. 光酸分子式.....	27
圖 2-6. 碳六十衍生物光交聯前後之 FT-IR 分析比較圖.....	28
圖 2-7. PCBOD 交聯測試之吸收光譜圖 (a)照光 20 秒 (b)照光 30 秒 (c)照光 40 秒,皆加入 4 wt%起始劑.....	29
圖 2-8. PCBOD 交聯測試之吸收光譜圖 (a)照光 20 秒 (b)照光 30 秒 (c)照光 40	

秒, 皆加入 6 wt% 光起始劑.....	30
圖 2-9. 碳六十衍生物光交聯後之吸收光譜曲線(正方形)及光交聯前後經鄰二氯 苯旋轉塗佈潤洗過之吸收光譜曲線(三角形、圓形).....	32
圖 2-10. 碳六十衍生物之 CV 圖 (a) PCBOD (b) POFOD (c) PAFOD.....	34
圖 2-11. 碳六十衍生物與 P3HT 及 PCBM 之能階關係圖.....	34
圖 2-12. 有機太陽能電池之元件結構.....	35
圖 2-13. 有機太陽能電池之元件結構.....	35
圖 2-14. (a)以溶膠-凝膠法製備 TiO _x 的裝置圖 (b) TiO _x 的反應路徑.....	36
圖 2-15. 元件 A 及元件 B 之結構圖及其各層之能階關係.....	39
圖 2-16. PAFOD 之 pyrazoline 的結構扮演一個電子陷阱的角色.....	40
圖 2-17. 在 AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm ²) 下元件 A-D 之 I-V 曲線.....	42
圖 2-18. 在 AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm ²) 下元件 E 及 F 之 I-V 曲線.....	43
圖 3-1. head to tail 的結構.....	47
圖 3-2. head to head & tail to tail 的結構.....	47
圖 3-3. 四種聚(3-烷基)噻吩的位置異構物.....	47
圖 4-1. P3HT-Br10 之氫譜.....	54
圖 4-2. ¹ H-NMR 光譜 (a)無規則的 P3HT (b)高規則度的 P3HT (HT linkage > 98.5 %).....	55
圖 4-3. P3HOT 系列高分子 DSC 圖之熔點比較.....	56
圖 4-4. P3HOT-10 交聯測試之吸收光譜圖.....	57
圖 4-5. 聚合程度示意趨勢圖.....	58
圖 4-6. UV 吸收光譜 (a) P3HOT-20 (b) P3HOT-10 (c) P3HOT-5.....	60
圖 4-7. P3HOT 之 CV 圖 (a) P3HOT-20 (b) P3HOT-10 (c) P3HOT-5.....	62

圖 4-8. 有機太陽能電池之元件結構.....63

圖 4-9. P3HOT-10 之 I-V 曲線圖.....65



表 目 錄

表 1-1. 目前各類太陽能電池種類、光電轉換效率(η)、價格與信賴度之比較.....	2
表 2-1. 碳六十衍生物之熱性質探討圖表.....	26
表 2-2. PCBOD 光交聯程度測試表.....	31
表 2-3. 碳六十衍生物之電化學性質.....	33
表 2-4. 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm^2)下元件 A-D 的參數表現...	40
表 2-5. 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm^2)下元件 A、B、E 及 F 之元 件性質比較.....	42
表 4-1. P3HT-Br 系列高分子聚合結果一覽表.....	55
表 4-2. P3HOT 系列高分子熱性質探討圖表.....	56
表 4-3. P3HOT 系列高分子的 UV 吸收光譜值.....	59
表 4-4. P3HOT 系列高分子之電化學性質.....	61
表 4-5. 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm^2)下 C-P3HOT-10 為中間層的 元件表現.....	65

附圖目錄

附圖 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (3).....	88
附圖 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5).....	89
附圖 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCBOD.....	90
附圖 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8).....	91
附圖 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9).....	92
附圖 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of POFOD.....	93
附圖 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (13).....	94
附圖 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PAFOD.....	95
附圖 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (19).....	96
附圖 10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (21).....	97
附圖 11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (22).....	98
附圖 12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M1).....	99
附圖 13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br5.....	100
附圖 14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br10.....	101
附圖 15. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br20.....	102
附圖 16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HOT-10.....	103
附圖 17. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HOT-20.....	104
附圖 18. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (3).....	105
附圖 19. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (5).....	106
附圖 20. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of PCBOD.....	107
附圖 21. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (8).....	108
附圖 22. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (9).....	109
附圖 23. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of POFOD.....	110
附圖 24. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (13).....	111

附圖 25. ^{13}C -NMR spectrum of PAFOD.....	112
附圖 26. Mass spectrum of (5).....	113
附圖 27. Mass spectrum of (8).....	114
附圖 28. Mass spectrum of (9).....	115
附圖 29. Mass spectrum of (13).....	116



第一部分

光交聯碳六十衍生物於高效能反結構太陽能電池之應用

Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Photo-Crosslinked Fullerene Material as an Interlayer



第一章 緒論

1.1 前言

近年來由於石化燃料消耗快速且無法探勘到新的產源，其中石油、天然氣日益短缺造成油價上漲，連帶造成以石油提煉之副產品為原料之物價波動，原物料短缺及糧食問題陸續出現，通貨膨脹更使得許多落後國家為了食物而動盪。能源短缺與全球暖化是本世紀眾所矚目且亟待解決的兩個議題，目前世界各主要國家正積極尋找清淨的再生能源來取代傳統石化燃料。這些替代能源包括有太陽能、生質能、風力、地熱及海洋能等，其中太陽能電池因為其安全、方便、無污染且取之不盡、用之不竭，相關領域的研究再度一躍成為最熱門的主角。目前太陽能電池主要由單晶、多晶、微晶矽及化合物半導體，如 CuAs、InGaAs 等無機半導體材料經由摻雜形成 $p-n$ 接面所製成，這幾類無機太陽能電池效率高且性能穩定，目前已有量產並被廣泛應用於太空及陸地上，但有製作過程過於複雜、製作成本過高等缺點，已無機太陽能電池取代傳統石化能源仍言之過早。

表 1-1. 目前各類太陽能電池種類、光電轉換效率(η)、價格與信賴度之比較

種類	種類	半導體材料	Cell效率	Module效率	價格	信賴度
矽	結晶矽	單晶矽 (晶圓型)	15-24%	13-20%	高	高
		多晶矽 (晶圓型、薄膜型)	10-17%	10-15%	中	中
	非晶矽	α -Si、 α -Si 微晶矽(薄膜型)	8-13%	5-10%	低	高
化合物 半導體	二元素	GaAs (晶圓型)	19-32%	25-30	最高	最高
		CdTe (薄膜型)	10-15%	7-10	中	中
	三元素	CuInSe ₂ (薄膜型)	10-12%	8-10	中	中
染料敏化 TiO ₂ (Dye-Sensitized Solar Cells)		染料敏化	8-11%	8-10%	低	中
有機半導體 (有機薄膜太陽能 電池)		有機半導體	3-5%	-	低	低

因為無機太陽能電池的種種缺點，第三代太陽能電池—有機太陽能電池，包括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)等應育而生，這類材料較為新穎，目前尚屬於研究階段，但以其相對便宜的材料及簡單的製程技術，有很大的機會能夠取代無機太陽能電池，成為未來備受注目的新星。

1.1.1 太陽能電池的起源

太陽能電池的發展最早可以追溯到法國物理學家 A.-E. Becquerel 在 1839 年所發現的光生伏特效應(photovoltaic effect)，此效應在 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。1876 年 W. Adams 與 R. Day 在硒(Se)的全固態元件中也觀察到類似的光電流現象。到了 1883 年第一個太陽能電池(硒的光生伏特電池)被美國科學家 C. Fritts 研製出來，以硒及金薄膜製作成具有 1% 轉換效率的接面。太陽能電池的研發於 1954 年有一項重大進展，由貝爾實驗室的 Chapin、Fuller 及 Pearson 共同製作出的第一個單晶矽無機太陽能電池，當時轉換效率已可達 6%^[1]，奠定了實用的光生伏特發電基礎。

無機太陽能電池發展至今技術已成熟，但因為成本問題一直無法普及一般家庭中。1958 年由 Kearns 和 Calvin 使用單晶 MgPh (magnesium phthalocyanines) 製作出第一個有機光伏元件^[2]，1959 年 H. Kallmann 及 M. Pope 發現單晶 anthracene 具有照光後產生電壓的特性^[2]，此後研究學者展開了一連串對於有機導電性材質、光伏特性的研究。早期有機太陽能電池的研究多以 chlorophyll 及 phthalocyanine 等衍生物為主^[3,4]，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^[5-7]，又稱作三明治電池。其重大突破為 1986 年 Tang 提出以 copper phthalocyanine (CuPc) 當電子予體(donor)及 perylene tetracarboxylic derivative (PTCBI, PV) 作為電子受體(acceptor)所構成的雙層異質接面元件結構，將其光電轉換效率提升至 1%^[8]。在 1995 年 Heeger 研究團隊首

次提出以 poly[2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) 當作電子予體及碳六十衍生物 [(6,6)-phenyl-C₆₁-butyricacid methyl ester] (PC₆₁BM) 當電子受體，將兩材料相互摻混，形成混摻異質界面結構(bulk heterojunction)，其光電轉換效率可以達到 1.5 %^[9]，此後開啟一連串其他學者對於混摻異質界面結構的研究。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^[10-12]。

1.2 有機太陽能電池元件

有機太陽能電池元件結構的演進，先從單層而始並走向雙層結構(bilayer heterojunction)，最後至材料混合的bulk heterojunction結構。

1.2.1 單層元件

1978年T. Feng等人提出以光敏性染料-merocyanine為材料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，元件結構如圖1-1所示，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，由於單一種類之小分子所能涵蓋之吸收光波範圍長有限、陰陽極金屬之穿透度不佳，且單層結構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，使其完成之元件在78 mW/cm² (A. M. 1.0) 光源照射下，光電轉換效率只達到0.62 %^[13]。

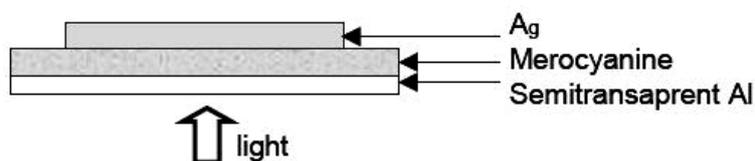


圖 1-1. 單層元件結構

1.2.2 雙層異質界面元件

1986年 C. W. Tang 發表了以 copper phthalocyanine (CuPc)為電子予體及

perylene tetracarboxylic derivative (PTCBI, PV)為電子受體，組成電子予體/受體雙層異質接面的元件結構，如圖 1-2，當時光電轉換效率以可達 0.95 %^[8]。此結果開啟了日後對雙層元件的研究。

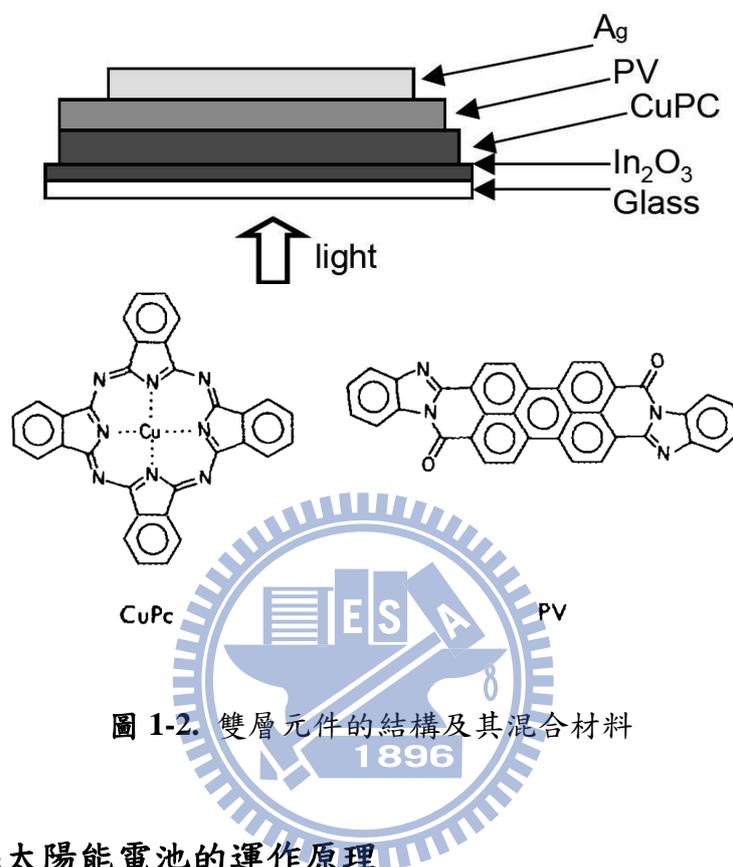


圖 1-2. 雙層元件的結構及其混合材料

1.2.2.1 有機太陽能電池的運作原理

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。有機半導體材料為碳原子間經由 sp^2 混成軌域形成以單鍵、雙鍵交錯而形成共軛結構，如圖 1-3(a)所示，單鍵由 σ 軌域所組成，雙鍵由 σ 軌域及 π 軌域(兩個 P_z 軌域)所組成，其中 σ 鍵上的電子為定域化而 π 鍵上的電子為非定域化，所以 π 鍵上的電子可以在整個共軛分子鏈上自由移動造成導電機制。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 相當於無機半導體之價帶(valance band)，LUMO 相當於導電帶(conduction band)，兩者間之能量差

(HOMO—LUMO)稱為能隙(band gap, E_g)，如圖 1-3(b)所示。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(絕緣體的能隙值大於 3 eV)的材料根據計算可以有效吸收 77 % 的太陽光。

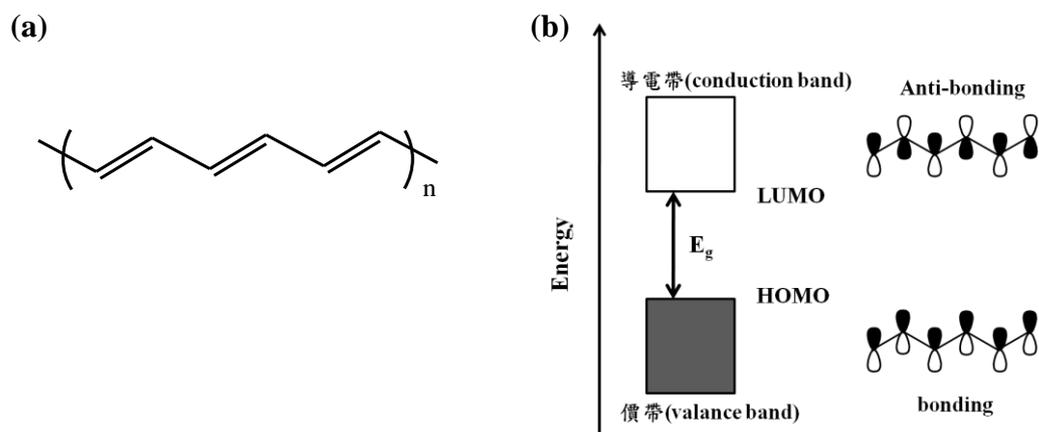


圖 1-3. (a) 共軛高分子示意圖 (b) 有機半導體高分子能帶圖

有機太陽能電池的運作主要可以分為四大部分：(1) 激子產生 (2) 激子擴散 (3) 電子-電洞對分離及 (4) 陰陽極收集電荷，工作原理如圖 1-4 所示。

(1) 激子產生(η_A ， absorption efficiency)

入射光子被電子予體吸收($\eta_A \sim 100\%$)，當入射光能量等於電子予體材料之能隙，即可被吸收，進而將電子予體中基態(ground state)的電子激發至激發態(excited state)，所產生之電子-電洞被庫倫作用力所束縛，形成電子-電洞對，稱為激子(exciton)，這些 excitons 帶有能量但淨電荷為零。

(2) 激子擴散(η_{ED} ， exciton diffusion efficiency)

激子形成後在電子予體材料中以擴散的方式移動，到達可以進行電荷分離的區域，及 p 型材料(電子予體)與 n 型材料(電子受體)的界面。

在雙層結構元件製作的方式上，電子予體及受體材料有厚度上的限制，其原

因就是來自於激子的生命週期及擴散距離。激子在有機高分子層中的有效擴散距離只有約 10 nm，遠小於有機高分子吸光層的厚度(約 100 nm)，因此與實際吸光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界面進行電荷分離。通常 η_{ED} 會因電子-電洞對在擴散過程中發生再結合而小於 1。

(3) 電子-電洞對分離(η_{CS} , carrier separation efficiency)

激子分離通常發生在材料之間的電子親和力(electron affinity, EA)和游離能(ionization potential, IP)差別很大的條件下，電子親和力高的材料充當電子受體，游離能低的材料充當電子予體。當激子擴散到予體/受體介面之後，電子可以從予體的 LUMO 能階注入受體的 LUMO 能階。如果 EA 和 IP 的差別不是很大，激子會跳躍到低能隙的材料上而不是發生電荷分離，最後激子將再結合，對產生光電流沒有貢獻。

雙層結構的建立在於克服激子在單層結構中單一材料內不容易被分離的問題。激子在有機材料內具有 0.2~0.4 eV 的束縛能量(binding energy, E_b)，因此利用兩種材料的能帶差來幫助分離。但此種元件受限於電子電洞分離之處僅在兩主動吸光材料介面附近，容易造成元件在效率上大打折扣，因此才有日後混摻異質界面結構的建立。

(4) 電荷傳遞及被陰、陽極所收集(η_{CC} , carrier collection efficiency)

當電子及電洞被分離後，電子及電洞受到由陰極以及陽極功函數(work function)差異造成之內建電場而分別經由不同相之電子予體及電子受體材料分別傳遞至陰極以及陽極，一旦激子被分離成自由的電子及電洞，其在相對電極被收集的效率則是非常的高 $\eta_{CC} \sim 1$ 。

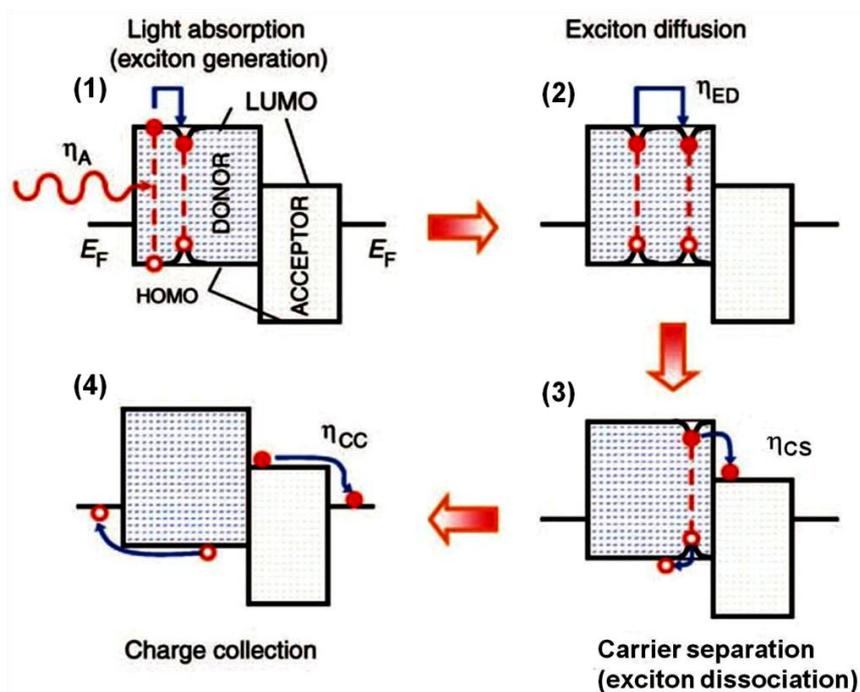


圖 1-4. 共軛高分子太陽能電池的工作原理示意圖

1.2.3 混摻異質界面元件

1992 年 N. S. Sariciftci 及 A. J. Heeger 團隊發現將碳六十摻混於 MEH-PPV 中，能有效將 MEH-PPV 之螢光淬熄，而提出 MEH-PPV 和碳六十間會發生電子轉移現象^[14]，於 1995 年 A. J. Heeger 提出以 MEH-PPV(電子予體)及 PCBM(電子受體)相互摻混，建立混摻異質界面(BHJ; bulk heterojunction)結構^[9]，其與雙層異質界面元件不同之處在於將電子予體及受體以摻混方式製作單層異質界面，特色在於予體材料與受體材料並沒有明顯的界面，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，因為電子予體—受體間之接觸面積較大且產生的激子能夠在擴散距離內的界面進行電荷分離，因此能夠有效提升 PCE。

混摻元件需特別注意電子予體與受體兩種材料的混合相容性及其混合層的型態(morphology)；混合所產生之微相區塊(microphase domain)，其大小不能大於激子的有效傳遞距離(5-10 nm)，否則其所產生的電子電洞對便無法被有效地分離

，而降低元件效率。混合材料的比例、使用的溶劑及一些元件上的後製處理，均會對此微相區塊的型態產生相當大的影響。

2001 年 N. S. Sariciftci 團隊以 MDMO-PPV 摻混 PCBM 為主動層^[15]，由不同溶劑(如 chlorobenzene、o-xylene 和 o-dichlorobenzene)所製得之混摻薄膜，發現使用不同種類溶劑會影響共軛高分子與 PCBM 間的相分離程度以及 PCBM 分子聚集程度，並改變高分子膜之型態，而型態對於載子移動及傳輸有重大影響，進而影響元件之光電轉換效率。在元件的後製上，以退火(annealing)最常被使用，在 P3HT/PCBM 的系統裡，包括加熱使得 P3HT 分子鏈間的作用力增強、熱蒸鍍上陰極金屬後再加熱則由於 polymer/metal 間熱膨脹係數的不同造成金屬對 polymer 產生拉張力，使 polymer 有方向性的排列^[16]等，都可以有效控制相分離區塊(phase segregation region)的大小。

以混摻異質接面元太陽能電池的結構分類上，主要可分為傳統正相結構及反相結構兩種。

(1) 正結構 (regular structure)

在傳統使用的有機太陽能電池結構，如圖 1-5(a)，電子是往金屬電極(Al、LiF/Al 或 Ca/Al)的方向傳遞。而在主動層的另一側，常會加入 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) 電洞傳導層，幫助電子電洞分離。此傳統結構卻有兩個嚴重的缺點影響元件表現：(1) 金屬鋁容易氧化，造成氧氣及水氣會經由薄膜的孔隙或晶界擴散到主動層，造成元件壽命的衰減 (2) 蒸鍍金屬電極的過程中，金屬可能會擴散至主動層與當中的高分子反應進而改變其半導體的性質。為了解決這些問題，新的元件結構如圖 1-5(b)便發展出來^[17]，其在金屬電極與主動層中間加入了金屬氧化物(ZnO、TiO_x)，此氧化物的優點正適合我們的需求：(1) 做為主動層的保護層^[18] (2) 本身為 *n* 型半導體，可做為電子傳導層(電洞阻擋層)之用 (3) 單薄不影響光穿透 (4) 可做為 optical spacer，藉由調整太陽能電池內的光學電場(optical electric field)，使背板

電極的反射光與入射光產生建設性干涉，符合主動層 p 型材料的吸收波段，進而增加此波段的吸收強度^[19]。

(2) 反結構 (inverted structure)

傳統正結構有下列的缺點：(1) 一般使用鋁金屬作為電極，不過由於鋁容易氧化，氧原子會經由薄膜的孔隙或晶界擴散到主動層，造成元件壽命的衰減 (2) 因為 PEDOT:PSS 電洞傳導層為酸性，故會造成透明導電薄膜的劣化 (3) PCBM 的表面能(surface energy) (37.8 J m^{-2})比 P3HT(26.9 J m^{-2})來得高，為了讓整體的自由能(free energy)降到最小，P3HT 傾向在主動層的上方堆疊，PCBM 則相對地在與 PEDOT:PSS 的介面處聚集，這種因表面能的差異造成的自發性垂直相分離(vertical phase separation)，讓傳導電子的 n 型材料 PCBM 於透明導電層(ITO)那一側的濃度較高，不利於電子的傳導^[20]。

基於上述考量，近年來反式結構的研究逐漸興起，其結構如圖 1-5(c)，原先的鋁電極用功函數較高的金或銀金屬來取代，一來金或銀為穩定的金屬，所以不容易氧化，二來可改變 ITO 的電極極性，使其轉變為收集電子的陰極。PEDOT:PSS 電洞傳導層則以 ZnO、TiO_x 等 n 型半導體置換，做為電子傳導層之用^[21]。拆解後的電子經電子傳導層往透明導電電極 ITO 傳，電洞則往金屬電極走。此外，上述的自發性垂直相分離現象讓傳導電子的 PCBM 反而靠近 ITO 陰極，此反式結構比起傳統正結構更利於載子的傳導。目前反式結構的電池效率已相當不錯，而且有利於未來層疊式有機太陽能電池的製作。

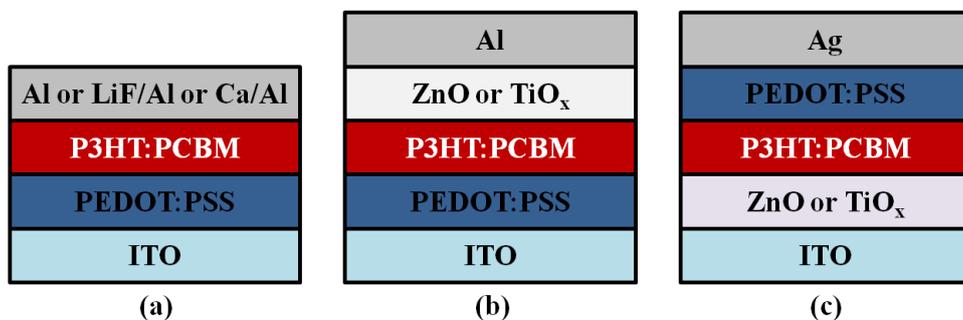


圖 1-5. 混摻異質界面元件結構 (a) 正結構 (b) 正結構加入氧化層 (c) 反結構

由於 PEDOT:PSS 為親水性材料，要直接旋轉塗佈在主動層的疏水性表面有一定的困難度。MoO₃ 有優越的電特性以及光穿透性，在使用上僅需要簡單的熱蒸鍍(thermal evaporation)即可成膜，在 P(O)LED 已行之有年^[22]。因此本研究以三氧化鉬取代 PEDOT:PSS 為幫助電洞注入及阻擋電子的電洞選擇層(hole selective layer)。(元件結構如圖 1-6)



圖 1-6. 混摻異質界面元件之反結構(以三氧化鉬取代 PEDOT:PSS)

1.3 有機太陽能電池參數特性分析

一個有機太陽能電池的好壞主要可以由開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})、短路電流(short circuit current, J_{sc})、填充因子(fill factor, FF)、入射光電轉換效率(incident photo to current conversion efficiency, IPCE)以及元件在A.M.1.5G 模擬太陽光源下測得之光電轉換效率(power conversion efficiency, PCE)所決定。

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，接面空乏區(space charge region)有一內建電場(build-in potential)，當太陽能電池照光後，空乏區會產生電子電洞對， p 型端產生的電子往 n 型擴散，在 n 型區累積額外的電子， n 型端產生的電洞往 p 型擴散，在 p 型區累積額外的電洞。在開路情況下， $p-n$ 兩端建立起光生電位差，這就是所謂的開路電壓 V_{oc} 。以材料的觀點而言，電子予體的 HOMO 能階和電子受體的

LUMO 能階之能階差值對混摻異質界面元件之開路電壓影響最大。

2001 年 Brabec 等人藉由固定電子予體材料(P3HT)，改變不同電子受體材料(碳六十衍生物)製作成混摻異質界面太陽能電池並測量其 V_{oc} 值。由圖 1-7 可知，受體材料的 LUMO 能階(或其還原電位)與 V_{oc} 呈線性關係，其中 V_{oc} 隨著受體材料之 LOMO 能階的提高也隨之變大^[23]。

2006 年 Scharber 等人在固定電子受體材料(PCBM)的條件下，與一系列電子予體(有機共軛高分子)製作成混摻異質界面太陽能電池元件並測量其 V_{oc} 值，歸納出有機高分子的 HOMO 能階(或其氧化電位)與個別元件的 V_{oc} 存在明顯之線性關係(圖 1-8)，且當降低高分子的 HOMO 能階，可以得到最大的開路電壓^[24]。

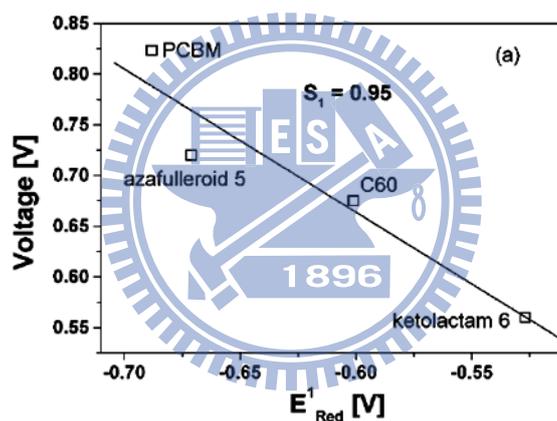


圖 1-7. 不同電子受體的還原電位與開路電壓之關係圖^[23]

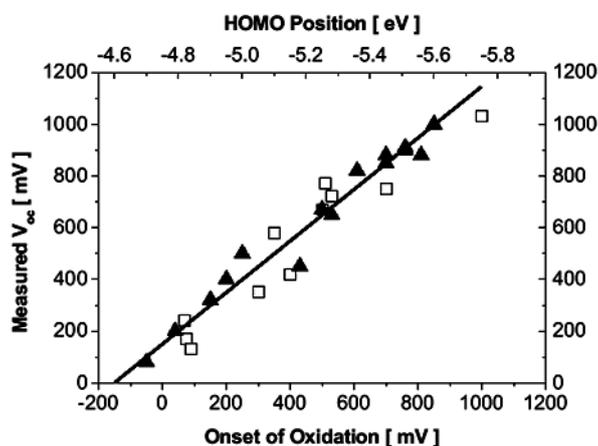


圖 1-8. 不同有機高分子之氧化電位與開路電壓之關係圖^[24]

由以上兩則實驗可以歸納出一個開路電壓與電子予體 HOMO 能階及電子受體 LUMO 能階之間的關係，定義於式 1-1。

$$V_{oc} \approx | \text{LUMO of acceptor} - \text{HOMO of donor} | \quad (1-1)$$

開路電壓的值也受到主動層形態的影響，利用 non-aromatic 及 aromatic 兩類不同的溶劑製作主動層，所測得元件 V_{oc} 也有明顯的不同^[25]。此外，金屬與有機材料之間存在的介面效應(interfacial effect)也會影響開路電壓，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^[26]。

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

有機太陽能電池的短路電流為當元件照光且施加偏壓為零時之光電流，主要受到材料中載子移動率(carrier mobility)、載子生存期(carrier lifetime)以及載子擴散長度(carrier diffusion length)影響。於混摻異質接面有機太陽能電池中，短路電流直接受到材料特性、電子予體-受體材料間相分離程度、高分子薄膜和電極接面的表面型態以及膜厚的影響，而其中膜厚為有機太陽能電池製作過程中非常重要之參數。

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} 可以由式 1-2 定義：

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (1-2)$$

n 表示為電荷載子的濃度(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)， 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。事實上， I_{sc} 的值並非只受限於材料本身，也取決於元件的製作過程，其中以主動層的形態影響最大^[27-31]，主動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主動層形態^[32-35]。

1.3.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

從圖 1-9 中之 I-V 曲線可以看到，第四象限曲線上任意一個工作點上的輸出功率等於該點所對應的矩形面積，其中只有一個特殊工作點 p 點(I_{\max} , V_{\max})是最大輸出功率($P_{\max} = I_{\max} \times V_{\max}$)。有機太陽能電池的填充係數可由式 1-3 所定義，其表示最大輸出功率點對應的矩形面積，在開路電壓 V_{oc} 和短路電流 J_{sc} 所組成的矩形面積中所占的百分比。FF 越大表示入射光能量轉換成電能之效率越好，並且也反應出元件本身串聯電阻(series resistance)、分流電阻(shunt resistance)的特性。填充係數容易受到串聯電阻的影響，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。



$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-3)$$

1.3.4 能量轉換效率 (Power Conversion Efficiency, PCE)

定義元件的 PCE 為最大輸出功率除以入射光功率之值。

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}} \quad (1-4)$$

1.3.5 入射光電轉換效率 (Incident Photo to Current Conversion Efficiency, IPCE)

入射光電轉換效率(IPCE)，也稱為外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)，定義 EQE 為產生電子數與入射光子數的比例。

$$EQE = \frac{Output\ Electron}{Input\ Photon} = \frac{1240 \times I_{sc}}{P_{in} \times \lambda(nm)} \quad (1-5)$$

當入射光源固定時， I_{sc} 的大小與 EQE 有關，在 bulk heterojunction 元件結構中，EQE 可由式 1-6 表示^[36]。

$$\eta_{EQE} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CS} \times \eta_{CC} \quad (1-6)$$

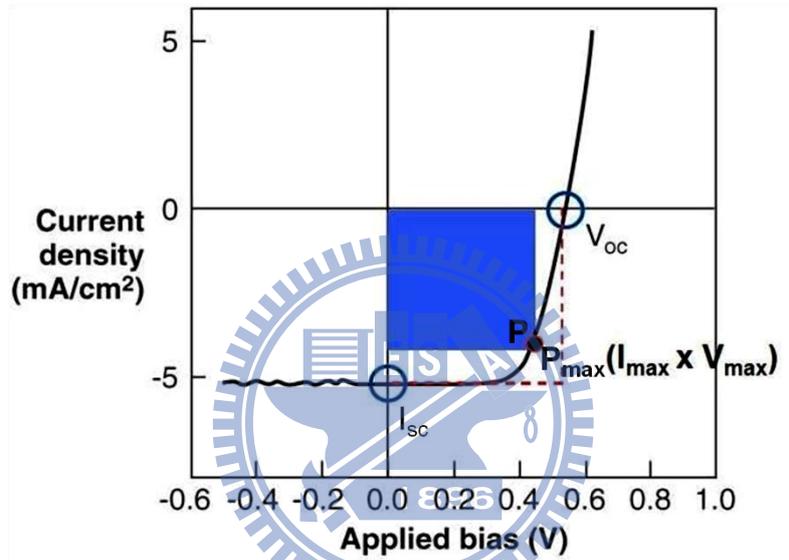


圖 1-9. 太陽能電池的 I-V 特性曲線圖

1.4 富勒烯衍生物(Fullerene/C₆₀ derivatives)簡介

富勒烯衍生物已經被証實為一個理想的 *n* 型半導體材料，且因為許多優點(列舉如下)使其在混摻異質界面太陽能電池上成為一個難以替代的電子受體材料。

- (1) 碳六十的 LUMO 軌道為三重態，且能量較低，在溶液中可逆接受 1~6 個電子，形成穩定的負離子
- (2) 在具有共軛系統的有機化合物中，因擁有特別低的還原電位，熱力學上有利於從激發態電子予體的 LUMO 能階接受電子^[37]
- (3) 在光誘導下，碳六十與共軛高分子之間的電子轉移快達 45 fs，遠大於電子回傳的速度^[38]
- (4) 經由場效電晶體(FET, field-effect transistor)測量，電子移動率可達 1

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ [39]。然而碳六十溶解度很差的性質，使其無法直接運用在價格較低廉的溶液製程(solution processing)技術，所以需要在碳六十上修飾官能基以增加溶解度。

在眾多衍生物中，最引人注目的化合物為[(6,6)-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester] (PC_{61}BM)，結構如圖 1-10，此為 Wudl 及其團隊在 1995 年所發表的結構^[40]，至今 PCBM 在有機太陽能電池領域上還是最常被拿來研究的 n 型材料。目前以高分子 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 摻混 PCBM 製作之異質接面元件能達到高於 5 % 之光電轉換效率，科學家預測配合新材料開發光電轉換效率將可提升至 10 %。

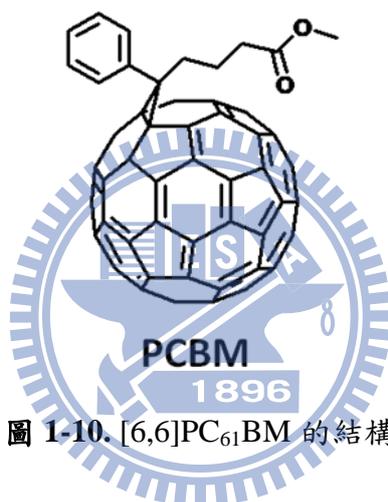


圖 1-10. [6,6] PC_{61}BM 的結構

1.5 研究動機

在反結構當中，元件的表現往往受限於無機層/有機層(metal oxide layer/active layer)介面之間低電性耦合度(electronic coupling)的問題^[41]，導致無法有效從混摻系統中擷取電子。文獻中曾用可自組裝的氟化 PCBM 當作主動層 ($\text{P3HT}/\text{PCBM}$)與金屬電極(Al)之間的緩衝層，其在元件上的表現都有明顯的提升^[42]。因此，在有機主動層與無機氧化層之間導入一層 n 型碳六十衍生物作為有機電子選擇層，提升電子擷取能力，且可以藉由調控上下介面處電子能階與軌域的交互作用達到優化元件表現的目的。

製作一個由 ITO 往金屬電極依序建立的反結構多層元件，全溶液製成(all

solution processing)仍然被認定為最有效率的方法，然而在我們設計的反結構中(如圖1-13)，主動層需要沉積在碳六十衍生物之緩衝層上，所以此層需對主動層的有機溶劑有一定的抵抗力以防止介面的破壞。2008年Jen團隊發表了在金屬氧化層表面塗佈上一層以含有羧酸官能基之碳六十衍生物為材料的自組裝單分子膜(self-assembled monolayer, SAM)，如圖1-11所示，而這一個元件上的設計也成功提高了元件的各個參數^[43]。然而，此自組裝單分子膜可能因為在濕式製程(wet processing)的過程當中脫附(desorption)，造成局部的缺陷。

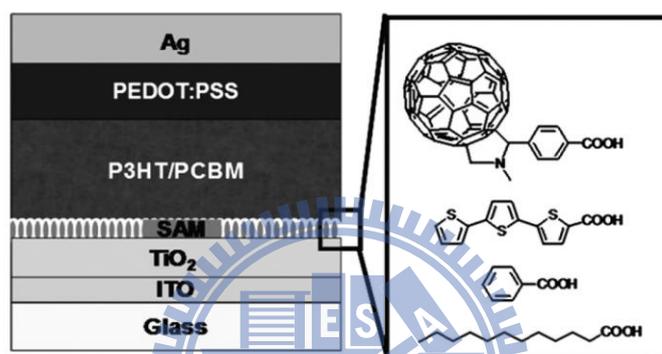


圖1-11. 在反結構中加入一層自組裝單分子膜藉以修飾氧化層TiO₂之表面型態^[43]

我們針對了此問題而提出改善方法，研究主軸是開發具有光交聯(photo-crosslinkable)官能基—oxetane的碳六十衍生物，藉由旋轉塗佈此材料於無機金屬氧化物後照UV光做交聯聚合(oxetane開環交聯反應機制如圖1-12)，提升該層對後續旋轉塗佈溶劑(鄰二氯苯、甲苯等)的抵抗度，達成多層結構之高效率有機太陽能電池。

在金屬氧化物與主動層之間導入一層以碳六十衍生物為材料的緩衝層，此層可以藉由減少無機材料表面缺陷，進而減低元件的串聯電阻及增加無機金屬氧化物(TiO_x)／有機層之電性耦合度。除此之外，此緩衝層與上方主動層之P3HT可產生額外異質界面，增加激子拆解能力，並與主動層的PCBM有更好的相容性，可誘導主動層產生更有效之縱向梯度微相分離(lateral microphase separation)型態

，同時可提升 P3HT 的結晶度，達到控制主動層相分離的目的。(元件製程如圖 1-13 所示)

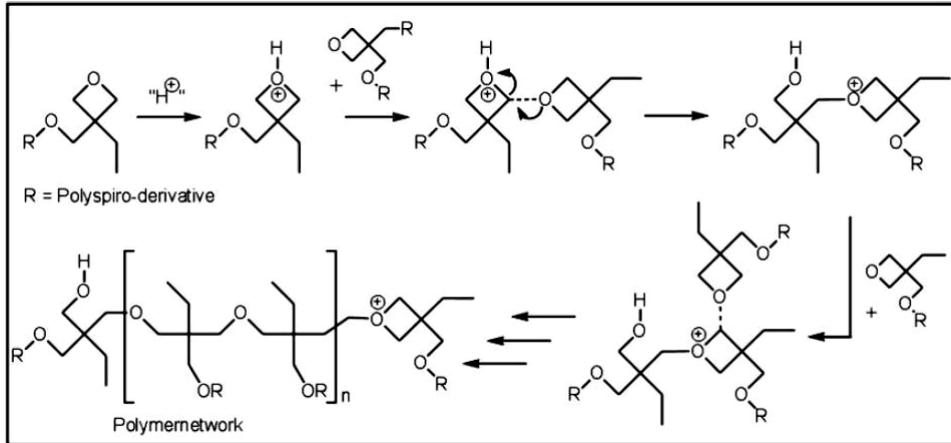


圖 1-12. Oxetane 開環交聯反應圖

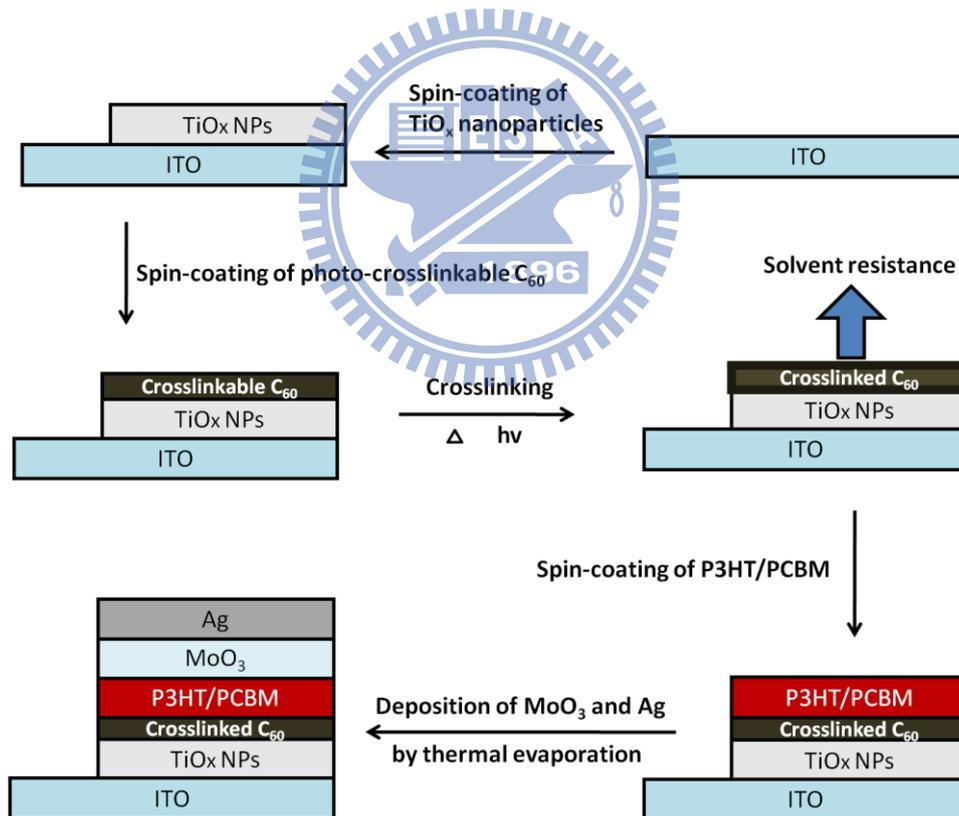
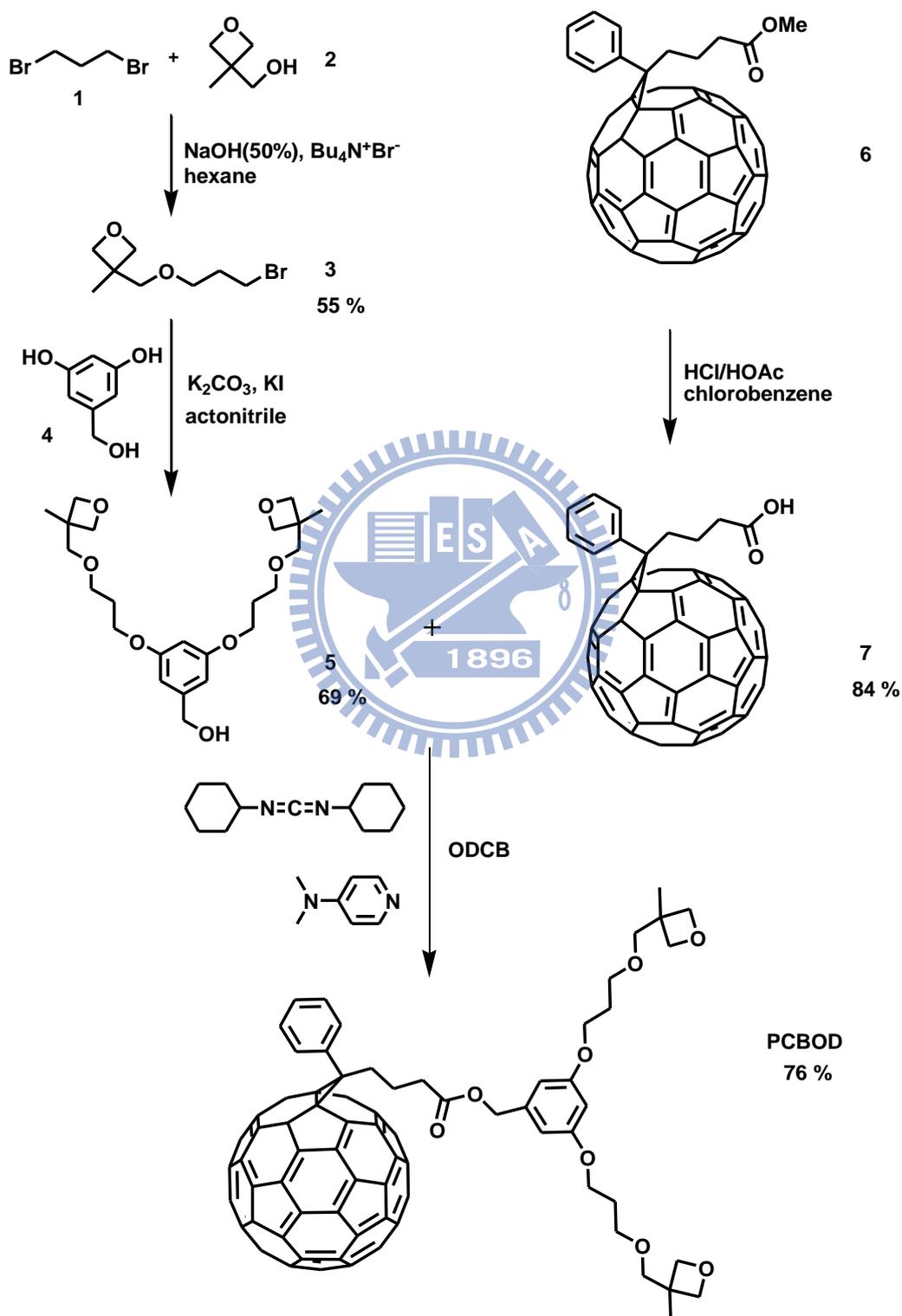


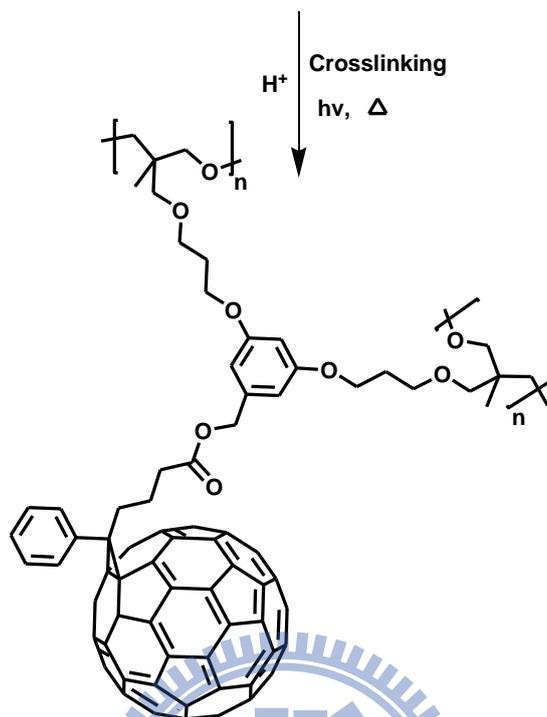
圖 1-13. 本研究之元件製程示意圖

第二章 結果與討論

2.1 合成設計與步驟



PCBOD

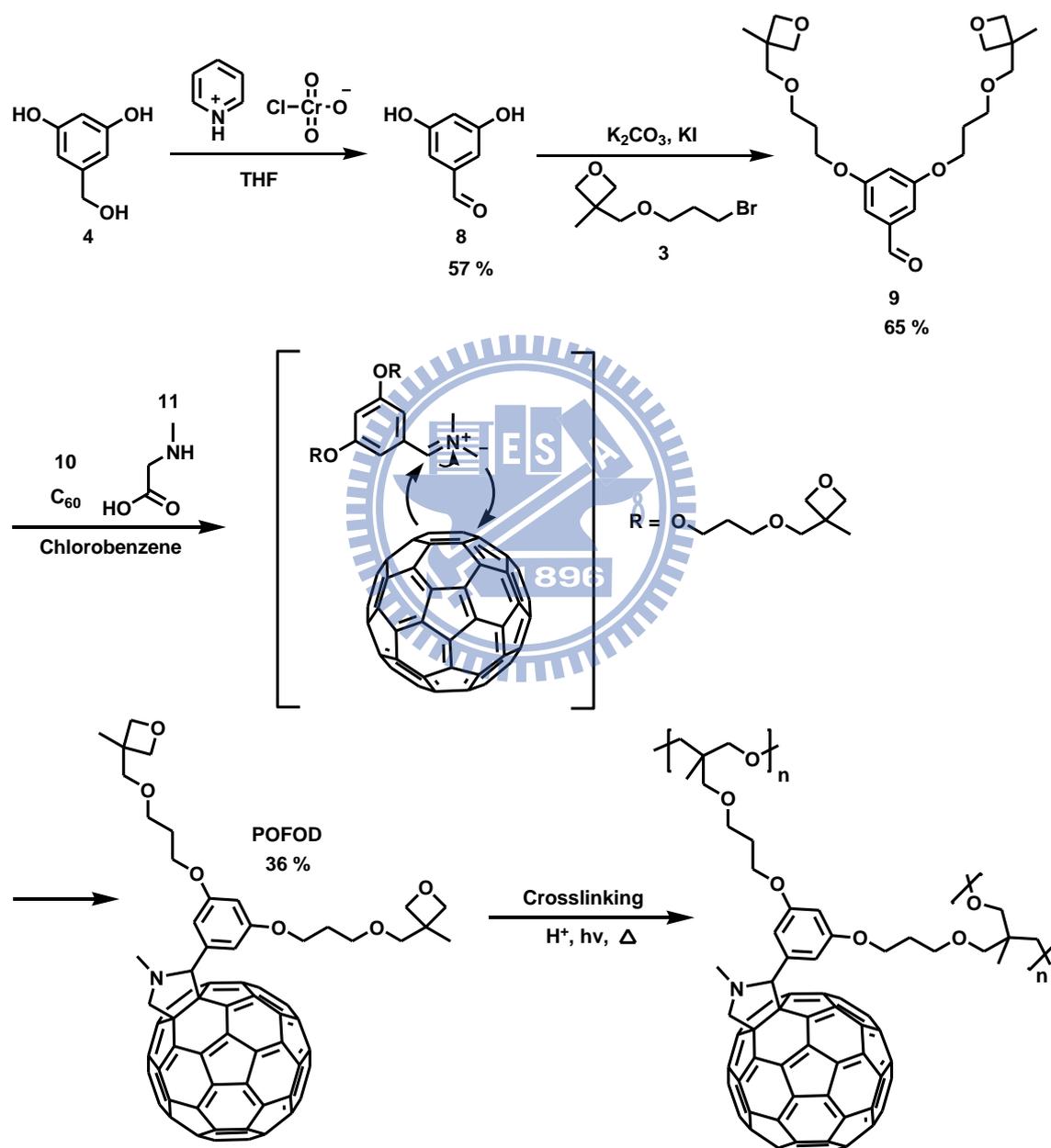


Scheme 1. PCBOD 的合成路徑及 C-PCBOD 的化學結構

PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) 為 Wudl 及其團隊在 1995 年所發表的結構，至今 PCBM 在有機太陽能電池領域上還是最常被拿來研究的 *n* 型材料^[40]。因此我們希望設計一個以 PCBM 結構為主體的分子，在其上修飾光交聯基團，同時擁有 PCBM 的光電特性及達到照 UV 光即可做交聯聚合的目的。

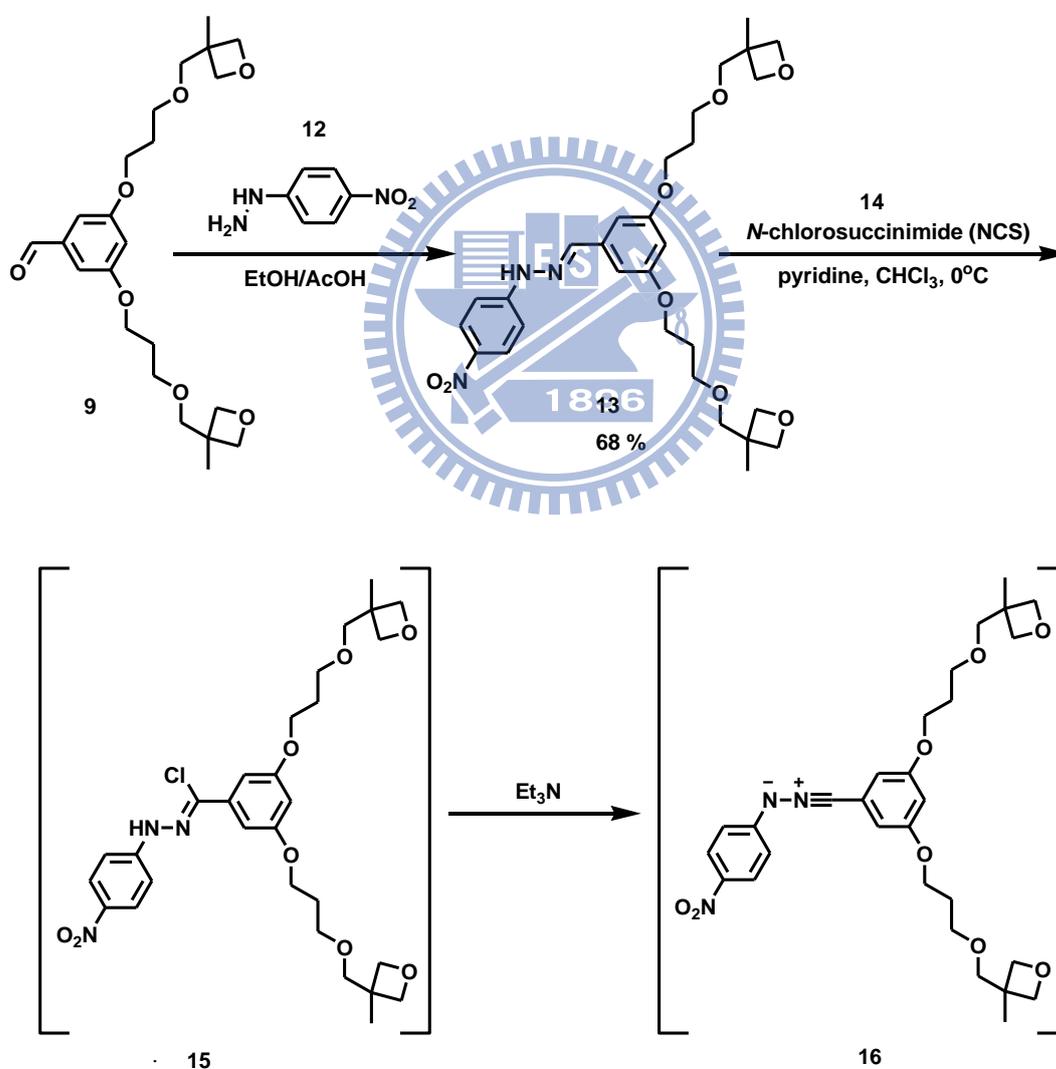
單體[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric oxetane dendron ester (PCBOD)合成流程圖詳列於 **Scheme 1** 中。首先將 1,3-dibromopropane **1** 及 3-methyl-3-oxetanemethanol **2** 以 50 % 氫氧化鈉當鹼進行醚化反應，形成化合物 3-[(3-bromopropoxy)methyl]-3-methyl oxetane **3**，此產物在 K₂CO₃/KI 作用下與 3,5-dihydroxybenzyl alcohol **4** 再進行醚化反應，得化合物 {3,5-bis{3-[(3-methyloxetan-3-yl)methoxy]propoxy}phenyl}methanol **5**。另外將 PCBM **6** 的酯基用鹽酸/醋酸水解成羧酸基，得[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid

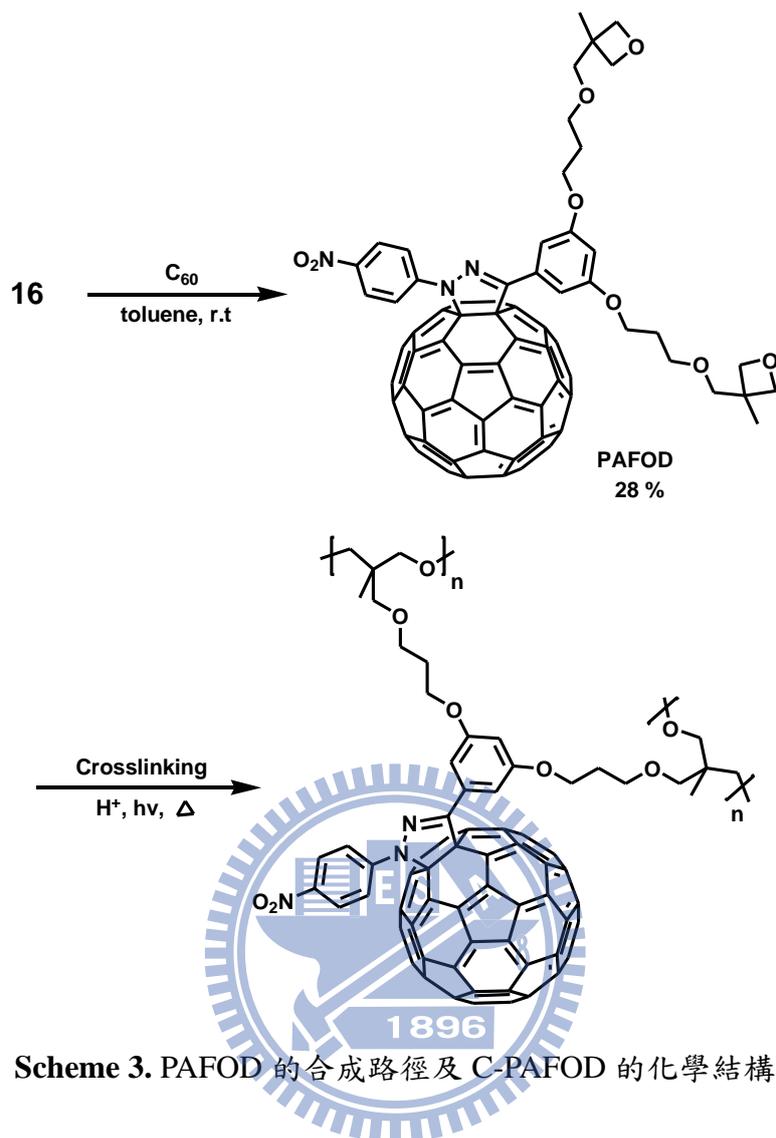
(PCBA) 7。所得化合物 5 與 PCBA 在脫水劑 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 及少量催化劑 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) 存在的環境下進行酯化反應，得單體 PCBOD。PCBOD 在加熱及紫外光的照射下行開環交聯聚合，形成交聯狀態的 PCBOD (crosslinked PCBOD; C-PCBOD)。



Scheme 2. POFOOD 的合成路徑及 C-POFOOD 的化學結構

於 **Scheme 2** 中，先將 3,5-dihydroxybenzyl alcohol 以 pyridiniumchlorochromate (PCC)將醇基氧化行成醛基，得化合物 3,5-Dihydroxybenzaldehyde **8**。接著化合物 **8** 在 K_2CO_3/KI 作用下與化合物 **3** 進行醚化反應，得化合物 3,5-Bis{3-[(3-methyloxetan-3-yl)methoxy]propoxy}benzaldehyde **9**。最後化合物 **9** 的醛基與 *N*-methylglycine **11** 及 C_{60} **10** 進行 Prato 反應(1,3-偶極環加成反應)^[44]，及得最後單體 pyrrolidino fullerene (POFOD)。POFOD 在加熱及紫外光的照射下行開環交聯聚合，形成 crosslinked POFOD (簡稱 C-POFOD)。





Scheme 3. PAFOD 的合成路徑及 C-PAFOD 的化學結構

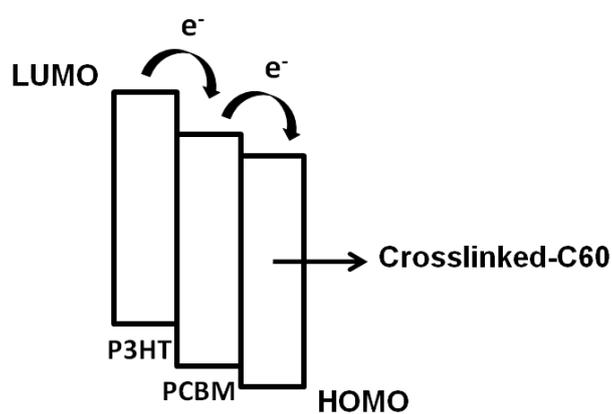


圖 2-1. 具有更低 LUMO 能階的碳六十衍生物，作為中間層可提供漸進式的電子傳遞路徑

我們設計了一個分子上修飾了拉電子基團的碳六十衍生物，預期此材料有更低的 LUMO 能階，可達約 -4.0 eV (PCBM ~ -3.7 eV)。在主動層以 PC₆₀BM 為 *n* 型材料的元件中加入此層可交聯的碳六十衍生物，可以提供一個漸進式的電子傳遞路徑(如圖 2-1 的能階圖所示)，有利於階梯式的電子傳導。

於 Scheme 3 中，將化合物 9 與 4-nitrophenylhydrazine 12 在含醋酸及乙醇當溶劑的環境下反應，醛基被置換成含有雙氮官能基的 hydrazone 化合物 13。最後 hydrazone 與 *N*-chlorosuccinimide (NCS) 14 在吡啶及三氯甲烷當溶劑的作用下形成含有氯的中間物 15，隨後加入三乙胺得到具有偶極的 nitrileimines 中間物 16，此時加入 C₆₀ 進行 1,3-偶極環加成反應^[44a]，即可得最後產物 pyrazolino fullerene (PAFOD)。PAFOD 在加熱及紫外光的照射下行開環交聯聚合，形成 crosslinked PAFOD (簡稱 C-PAFOD)。

2.2 熱性質分析

太陽能電池是藉由吸收太陽光而得到自由電子，然而在長時間照射下，溫度會逐漸提高而破壞元件的特性，因此材料本身化學性的穩定性相當重要，即材料本身的化學結構是否因溫度的變化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。因此，為了獲得太陽能電池材料熱穩定性的指標，最常見的熱性質探討便借重於熱重分析儀(TGA)以及微差掃描卡計(DSC)來獲得這方面的資訊。

首先在熱裂解溫度量測方面，由 TGA 測量之。在加熱的過程中分子的化學鍵會斷裂分解，使得原本的重量於不斷加熱的過程中而逐漸減少。藉由此實驗可得到溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖，當樣品剩餘重量為原本的 95 % 時，此時的溫度即為熱裂解溫度(thermal decomposition temperature, T_d)。

這一系列碳六十衍生物的熱裂解溫度約分佈在 370 ~ 420 °C 之間，具有不錯的熱穩定性。其中 PAFOD 的 T_d 點最低，猜測是因為碳六十上的 pyrazoline 五環

雙氮的結構較不穩定，容易在加熱的條件下被破壞。

至於在玻璃轉移溫度方面，當操作溫度在 T_g 點(玻璃轉移溫度)以下時，分子呈現凍結狀態(玻璃態)，無法進行擾動。而當溫度升高至 T_g 點以上時，此時分子由玻璃態轉變到橡膠態，其分子便開始蠕動，透過相態的改變(phase transition)而產生吸放熱的變化。以溫度對熱流作圖，觀察第一段加熱曲線，取圖形的最大反曲點(inflexion point)為玻璃轉換溫度(glass transition temperature, T_g)。其中 PCBOD 具較長碳鏈，整體結構比起另外兩者偏柔軟，所以其 T_g 點最低，只有 57°C 。

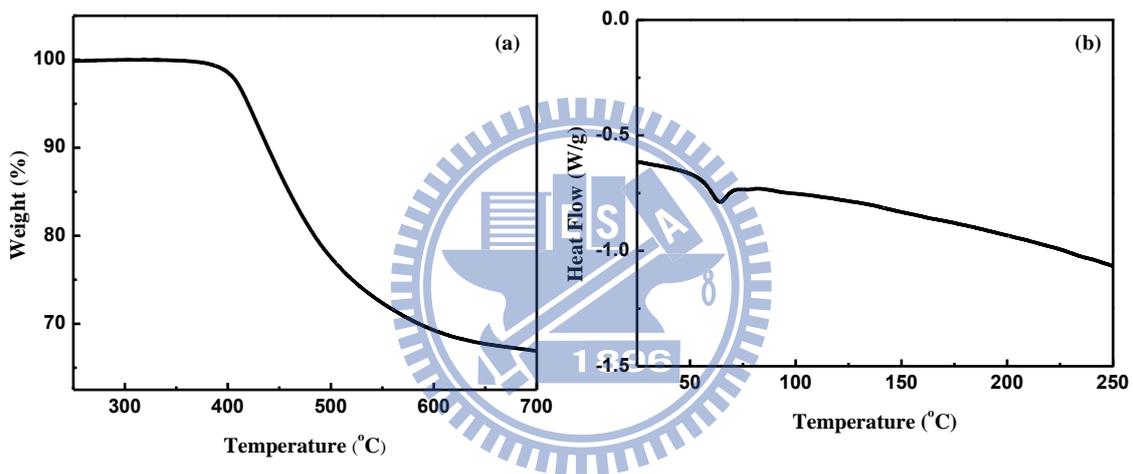


圖 2-2. PCBOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖

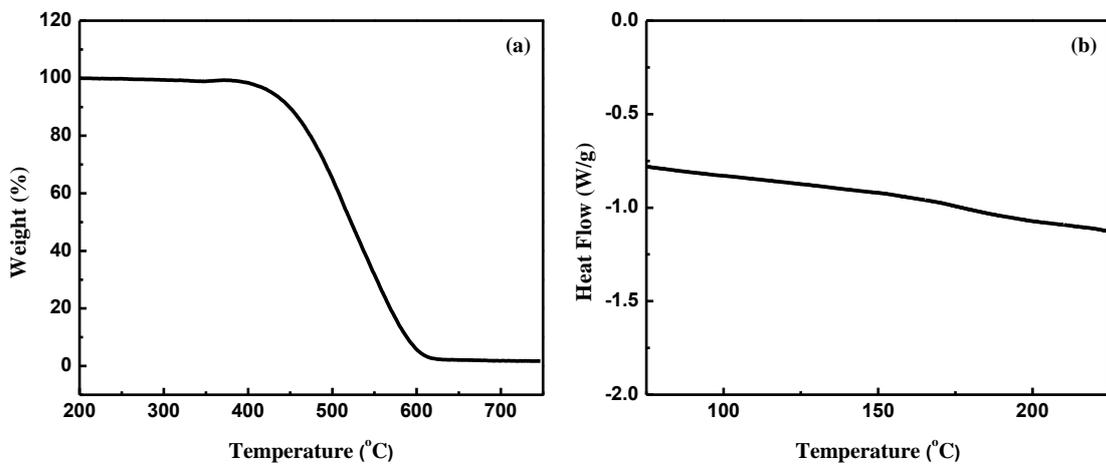


圖 2-3. POFOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖

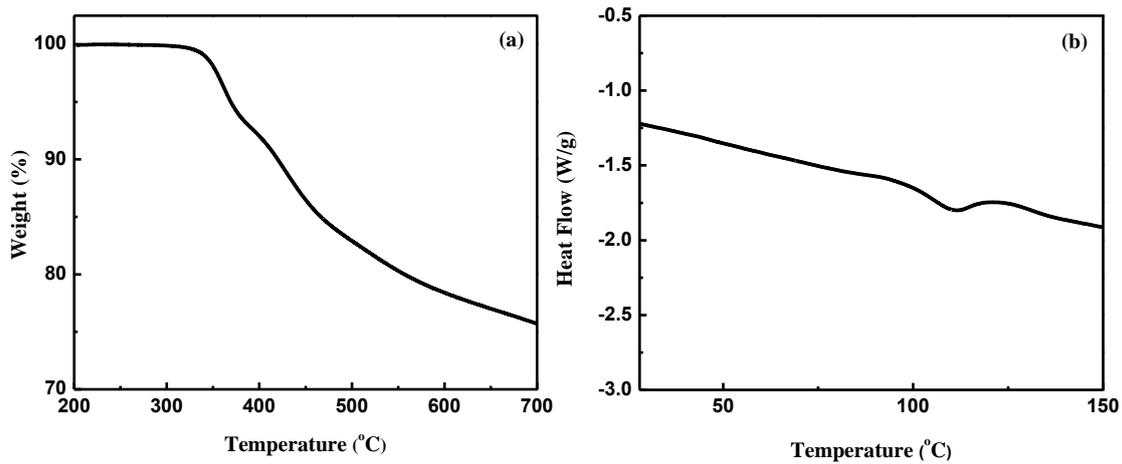


圖 2-4. PAFOD 之熱性質 (a) TGA 圖 (b) DSC 圖

表 2-1. 碳六十衍生物之熱性質探討圖表

Sample	T_d	T_g
PCBOD	420	57
POFOD	417	170
PAFOD	370	102

2.3 紅外線光譜分析

經由 $^1\text{H-NMR}$ 的驗證，可以準確地驗證新型碳六十衍生物之 oxetane 官能基確實存在，接下來必須驗證材料本身在光交聯這一環是否會確實地反應，本論文採用的開環交聯劑為光起始劑，或稱光酸(photoacid generator)–diphenyliodonium hexafluoroarsenate，結構如圖 2-5，光酸於曝光後與供質子物(H-Donor) (一般指溶劑或其他物質)作用產生質子酸(Scheme 4)。事實上，只需一個紫外光光子(適度的光源波長)擊中光起始劑分子，就足以讓產生的質子酸如同觸媒般引發一連串之交聯反應。

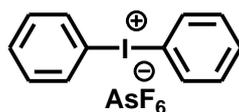
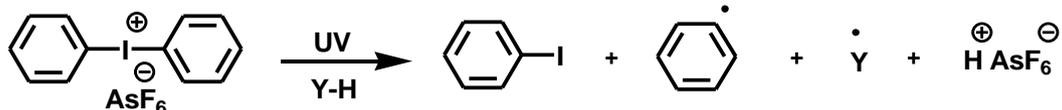


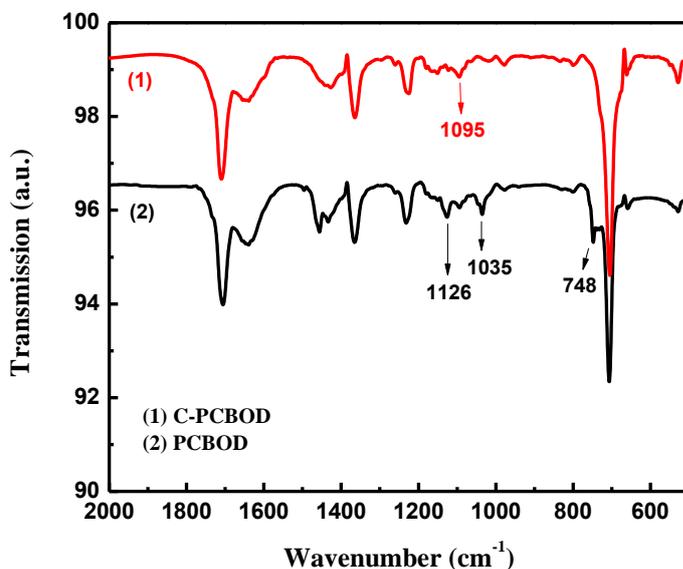
圖 2-5. 光酸分子式



Scheme 4. 光酸產生質子的反應機構

Oxetane 官能基 照 UV 光之下受到質子酸的引發開始一連串之交聯反應，開環反應後會使 oxetane 開環改變成乙醚基(C-O-C)的形態，這樣一個分子式改變可以在紅外線光譜儀下明確的分辨出來。

觀察 FT-IR 光譜圖 2-6，1128 cm^{-1} 左右為脂肪族醚類(aliphatic ethers)的 C-O-C 非對稱伸縮振動吸收，而 oxetane 最大特性吸收是在 1035 cm^{-1} 有 C-O-C 非對稱伸縮振動頻率，以及在 748 cm^{-1} 有 oxetane 環的非對稱吸收(及環內的每一鍵不同時伸長或收縮)，這兩個特徵峰會在交聯過後強度減弱甚至消失，並且在 1100 cm^{-1} 左右會出現新的脂肪族醚類的 C-O-C 非對稱伸縮振動吸收。由此結果可證明，光酸對於 oxetane 可有效地進行開環交聯反應。



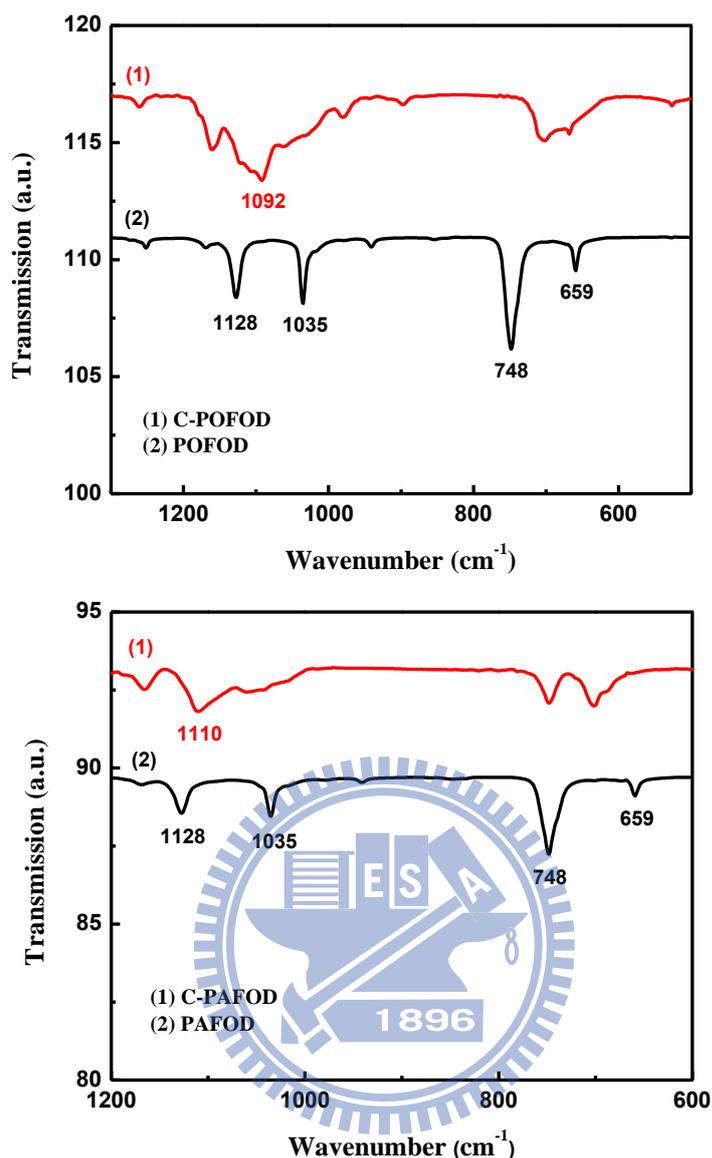


圖 2-6. 碳六十衍生物光交聯前後之 FT-IR 分析比較圖

2.4 光學性質分析

2.4.1 光交聯程度測試

本實驗所合成的高分子均具有可光交聯的基團 oxetane，為了證明其光交聯性質及程度，設計了此實驗方法。

以 PCBOD 為例，在光起始劑—diphenyliodonium hexafluoroarsenate 4 及 6 wt% (相對於 PCBOD) 兩種比例之下，以不同的照光時間做交聯測試。實驗結果得知(表 2-2)，最佳聚合條件是加入 6 wt% 光起始劑，加熱 140 °C，UV 曝光 40 秒。

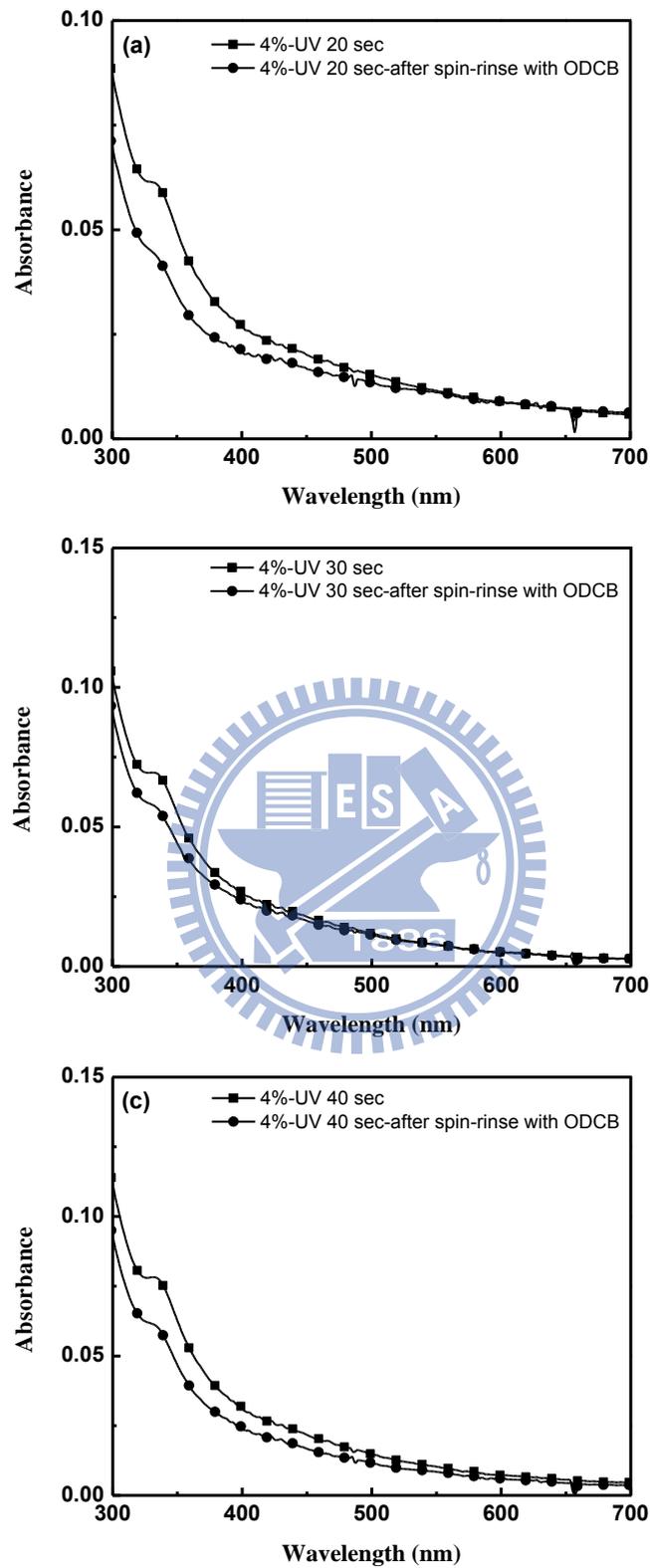


圖 2-7. PCBOD 交聯測試之吸收光譜圖 (a) 照光 20 秒 (b) 照光 30 秒 (c) 照光 40 秒，皆加入 4 wt% 起始劑

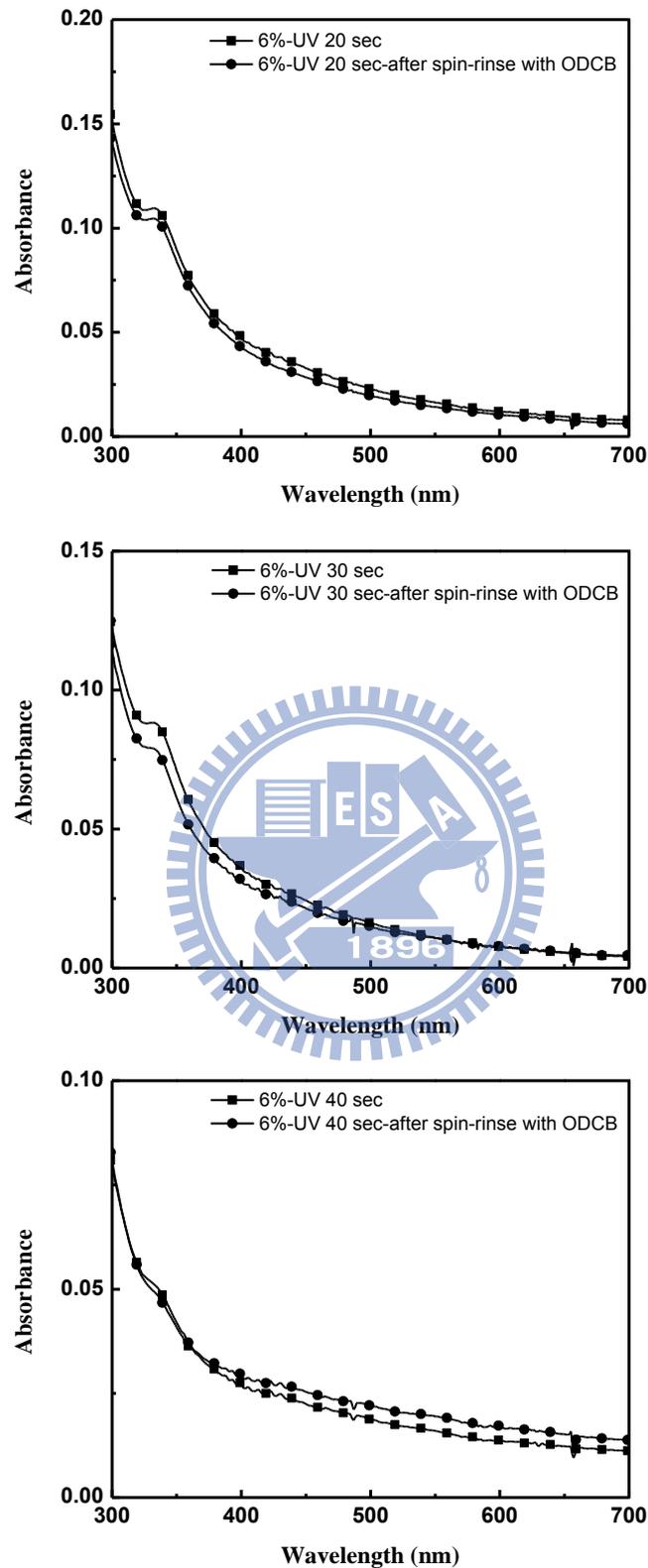


圖 2-8. PCBOD 交聯測試之吸收光譜圖 (a) 照光 20 秒 (b) 照光 30 秒 (c) 照光 40 秒，皆加入 6 wt% 光起始劑

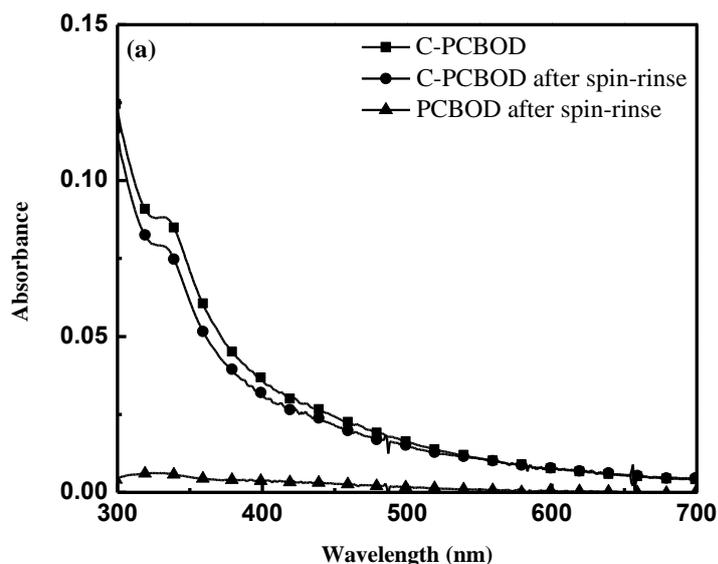
表 2-2. PCBOD 光交聯程度測試表

	UV-20 sec	UV-30 sec	UV-40 sec
PAGs-4 %	72.48 %	82.61 %	77.91 %
PAGs-6 %	95.52 %	89.68 %	96.15 %

2.4.2 薄膜態的 UV-vis 光譜

觀察圖 2-9 之 PAFOD 的吸收光譜，在 425 nm 附近有 pyrazolino fullerene 之 [6,6]-bridged 的特徵吸收峰，與 *p*-nitrophenyl 的吸收($n \rightarrow \pi^*$ transition)相互重疊，是以斜肩(shoulder)吸收峰呈現。

由圖 2-9 可知，照 UV 光的薄膜在鄰二氯苯潤洗前後的吸收曲線並沒有顯著的改變，圖 2-9(b)尤其明顯。反觀未經照光的薄膜在潤洗過後吸收強度卻大幅地減弱。有此可知在照 UV 光後產生交聯反應，形成的網狀結構使得薄膜既堅固且具黏著性，因此具有抵抗有機溶劑侵蝕的能力。



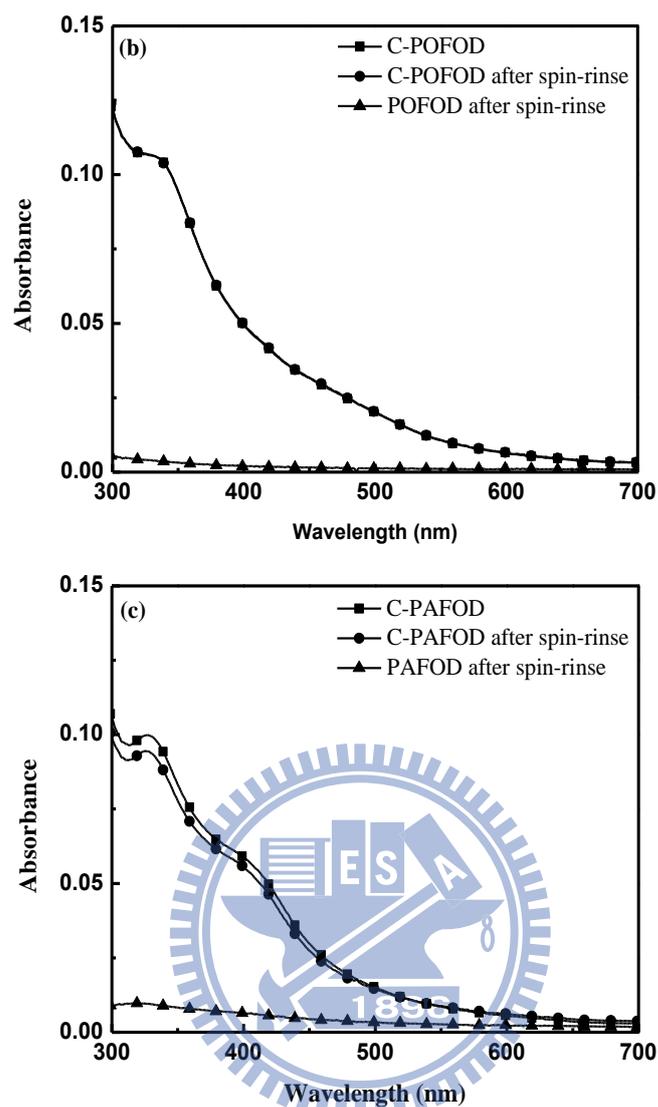


圖 2-9. 碳六十衍生物光交聯後之吸收光譜曲線(正方形)及光交聯前後經鄰二氯苯旋轉塗佈潤洗過之吸收光譜曲線(三角形、圓形)

2.5 電化學性質分析

為了探討有機太陽能材料的能隙與能階的分布情形，乃利用循環伏安計量 (CV) 以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能階分布及其能階差。本研究之碳六十衍生物透過 ferrocene 標準品校正求得還原電位(E_{red})與 LUMO 能階的數據列於表 2-3。

數據上顯示，PCBOD 及 POFOD 與 $PC_{61}BM$ 的 LUMO 能階(約 -3.8 eV) 差異不大，而 PAFOD 有明顯大於 $PC_{61}BM$ 的 LUMO。基於這項結果，証實我們在碳六十衍生物上修飾了拉電子的硝基，使其有更低的 LUMO 能階。在主動層以

PC₆₁BM 為 *n* 型材料的元件中加入 PAFOD 中間層，可以提供一個漸進式的電子傳遞路徑，理論上有利於電子的傳導。

表 2-3 碳六十衍生物之電化學性質

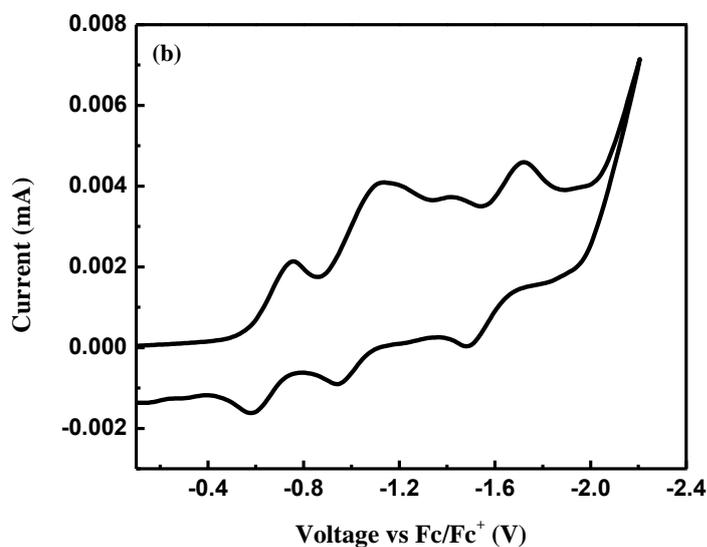
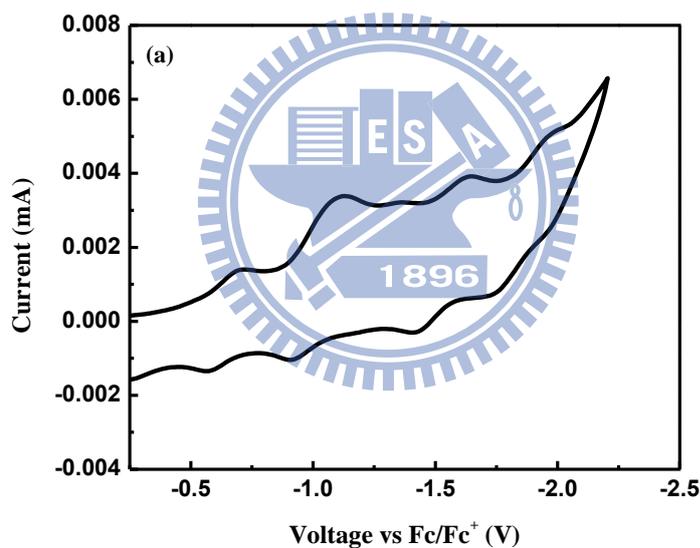
Compound	E_{pc}^1 (a) (V)	E_{pa}^1 (b) (V)	E_{red}^1 (c) (V)	LUMO ^(d) (eV)
PCBOD	-0.529	-0.458	-0.494	-3.806
POFOD	-0.570	-0.440	-0.505	-3.795
PAFOD	-0.432	-0.194	-0.313	-3.987

(a) from the onset of reduction potential

(b) from the onset of oxidation potential

(c) from the equation $E_{red} = 0.5(E_{pc} + E_{pa})$

(d) from the equation $LUMO = -(4.3 + E_{red,onset})$



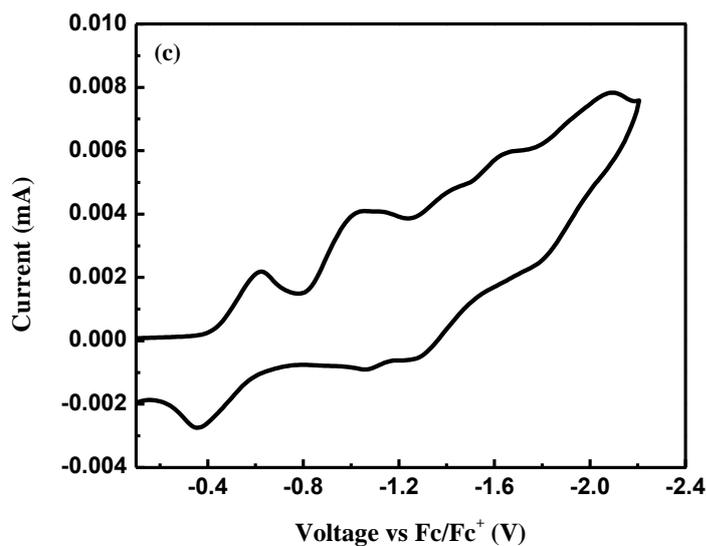


圖 2-10. 碳六十衍生物之 CV 圖 (a) PCBOD (b) POFOD (c) PAFOD

Vacuum Level				
	3.0 eV			
	3.8 eV	3.8 eV	3.8 eV	4.0 eV
P3HT				
	PCBM			
	4.9 eV	PCBOD	POFOD	PAFOD
	6.1 eV	6.1 eV	6.1 eV	6.1 eV

圖 2-11. 碳六十衍生物與 P3HT 及 PCBM 之能階關係圖

2.6 元件光電性質之量測

2.6.1 有機太陽能電池材料

本研究所合成出的三個碳六十衍生物溶解度皆佳，可溶於元件製程上常用的有機溶劑(如氯苯、鄰二氯苯等)，以下分別對三種材料在元件效率表現上作討。

2.6.2 有機太陽能電池元件製作

本研究所使用之反相元件結構參下圖 2-12，由下而上分別為玻璃（Glass）做為基材，銻錫氧化物（ITO）作為陰極，以 TiO_x 為陰極電子注入層，C-PCBOD、C-POFOD 及 C-PAFOD 當作中間層，P3HT 作為主動層之電子予體，PCBM 作為主動層之電子受體，三氧化鉬為陽極電洞注入層，最後以銀金屬作為陽極。

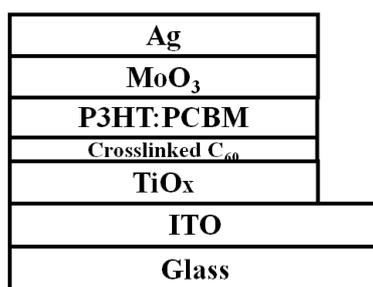


圖 2-12. 有機太陽能電池之元件結構

Glass/ITO/ TiO_x NPs/Crosslinked C_{60} /P3HT:PCBM/ MoO_3 /Ag

我們進一步選用 C-PCBOD 當作中間層來優化以 PCPDTBT:PC₇₁BM 為主動層之有機太陽能電池元件。使用之反相元件結構參下圖 2-13，由下而上分別為玻璃（Glass）做為基材，銻錫氧化物（ITO）作為陰極，以 TiO_x 為陰極電子注入層，PCPDTBT 作為電子予體，PC₇₁BM 作為電子受體，三氧化鉬為陽極電洞注入層，最後以銀金屬作為陽極。

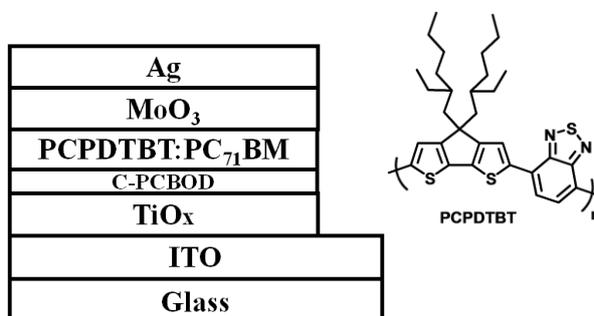


圖 2-13. 有機太陽能電池之元件結構

Glass/ITO/ TiO_x NPs/C-PCBOD/PCPDTBT:PC₇₁BM/ MoO_3 /Ag

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各震盪 10 分鐘。
2. **旋轉塗佈氧化層**：配置 TiO_x 溶膠溶液^[45]：架設反應裝置如圖 2-14(a)，真空下以火焰除水後通以氮氣。將前驅物 titanium(IV) isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich, 99.999 % , 5 毫升)以針筒注入反應瓶，隨後依序注入 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich, 99.9+ % , 20 毫升) 及 ethanolamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich, 99+ % , 2 毫升)。室溫 $\rightarrow 80^\circ\text{C} \rightarrow 120^\circ\text{C}$ 下各反應 1 小時(均以 600-800 rpm 的速度攪拌)，冷卻到室溫，將甲醇(10 毫升)注入反應瓶進行萃取，即可得到利用溶膠-凝膠(sol-gel)法製作出的透明無色之 TiO_x 。為了使其能運用在元件的製程上，須將 TiO_x 以甲醇稀釋 (TiO_x : 甲醇 = 1 : 100, 體積比)。將 TiO_x 溶膠溶液以 2000 rpm 旋轉塗佈於 ITO 玻璃上，置於加熱板上慢慢加熱至攝氏 450 度，過程持續 1 小時，隨後在此溫度下繼續熱烤 2 小時。

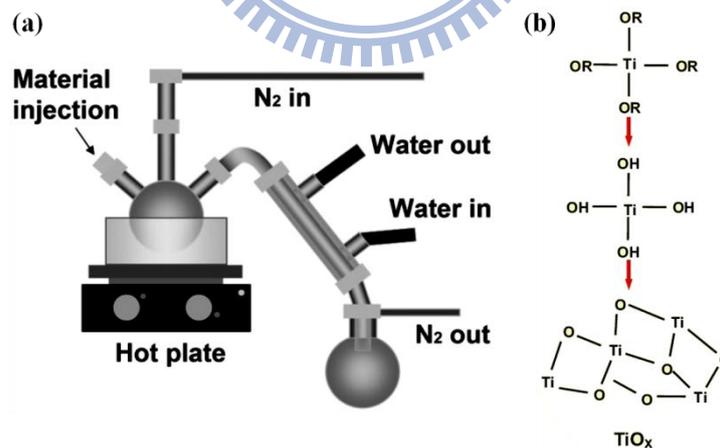


圖2-14. (a) 以溶膠-凝膠法製備 TiO_x 的裝置圖^[45] (b) TiO_x 的反應路徑^[18]

3. **旋轉塗佈緩衝層**：配製碳六十衍生物 1 wt% 溶於鄰二氯苯，加入光起始劑(6 %相對於材料)。以 6000 rpm 旋轉塗佈於 TiO_x 上，置於加熱板加熱 5 分鐘

PCBOD (160 °C)、POFOD (140 °C) 及 PAFOD (120 °C)，隨後置入紫外線曝光機照光 10 秒。

4. **旋轉塗佈主動層**：P3HT : PCBM (1 : 1, w/w) 1.3 wt% 及 PCPDTBT : PC₇₁BM : 1,8-octanedithiol (1 : 2 : 2.5, w/w/w) 1 wt% 溶於鄰二氯苯，加熱攪拌過夜，450 或 1000 rpm 旋轉塗佈於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
5. **溶劑迴火和高溫迴火**：以培養皿覆蓋約 30 分鐘等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 140 度之加熱板加熱 10 分鐘。
6. **真空蒸鍍氧化層**：三氧化鉬無吸水特性，因此能做厚度上的校正，比起其他氧化物都容易使用與蒸鍍。蒸鍍方法為熱蒸鍍法，厚度為 7 nm，維持鍍率為 0.1A/s。結束後待蒸鍍電極。
7. **真空蒸鍍陽極**：選擇高功函數的金屬銀當作陽極，可防止氧化增加元件之效率。厚度 100 nm。
8. **封裝**：蒸鍍完畢後，手套箱內以塗上 UV 交聯膠之玻璃封裝，曝單於 UV 光源下一分鐘確保塗膠交聯，以達到隔絕水、氧的效果。

2.6.3 有機太陽能電池元件量測

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. **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。

2.6.4 碳六十衍生物之元件表現及討論

於太陽能電池元件：ITO/TiO_x/crosslinked fullerene derivatives/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag 中，PCBOD 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.60 V， J_{sc} 值為 12.23 mA/cm²，FF 值為 62%，PCE 值為 4.52%。POFOD 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.60 V， J_{sc} 值為 12.25 mA/cm²，FF 值為 61%，PCE 值為 4.50%。PAFOD 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.56 V， J_{sc} 值為 3.75 mA/cm²，FF 值為 44%，PCE 值為 0.93%。由表 2-4 與對照元件(不含碳六十衍生物之中間層)相比，在氧化層及主動層之間加入以 PCBOD、POFOD 為材料的中間層， J_{sc} 及 FF 皆有明顯的提升。

以含有 C-PCBOD 中間層的元件結構為例，主動層的 P3HT 及 PCBM 皆有可能與下層界面處的 C-PCBOD 形成額外局部性的異質界面，分別為 P3HT/C-PCBOD 及 PCBM/C-PCBOD。從圖 2-15 元件 B 可以看到，C-PCBOD 提供一個額外的 P3HT/C-PCBOD 界面，比起在元件 A 中(無 C-PCBOD 中間層)的 P3HT/TiO_x 界面，激子進行更有效率的拆解。另外 C-PCBOD 的 LUMO 能階(3.8 eV)介於 P3HT 的 LUMO 能階(3.3 eV)與 TiO_x 的傳導帶(4.3 eV)之間，因此 C-PCBOD 提供了一個階梯式的電子傳遞路徑，電子可以更有效地傳遞到 TiO_x。以上兩個原因也解釋了為何 J_{sc} 從 11.6 mA/cm² (元件 A) 提升至 12.2 mA/cm² (元件 B)。

除此之外，P3HT 的 HOMO 能階與 TiO_x 的傳導帶只有 0.8 eV 的能階差(energy offset)，在元件 A 中，電子電洞容易在 P3HT/TiO_x 的界面進行再結合。在元件 B 中，*n* 型的 C-PCBOD 便扮演一個電洞阻擋緩衝層(hole-blocking buffer layer)的角色，其抑制了電子從 TiO_x 回傳至 C-PCBOD 中間層及主動層中的 P3HT。雖然在 P3HT/C-PCBOD 界面處依然存在著電荷再結合的機率，但其能階差達 1.4 eV，與元件 B 中 P3HT/TiO_x 的 0.9 eV 相比，大幅降低了此可能性， V_{oc} 與 FF 也能因此而提升。

我們更進一步地針對元件 B 的 PCBM/C-PCBOD 界面作探討。由 CV 的數據可知，C-PCBOD 的 LUMO 能階與 PCBM 的 LUMO 能階(3.8 eV)相當接近，因此

C-PCBOD 與主動層的 PCBM 形成歐姆接觸(ohmic contact)，即串連電阻可以忽略不計。另外，在元件 A 中 TiO_x 扮演一個無機的電子選擇層，在元件 B 中的 C-PCBOD 則為有機的電子選擇層。由上述可知，元件 B 比起元件 A 有著 PCBM/C-PCBOD 之歐姆接觸及有機-有機介面的優點，其可以減低元件的串聯電阻及增加電性耦合度，進而促進電子在介面處的傳遞。換言之，C-PCBOD 扮演一個電子萃取層，可以有效率地將主動層 PCBM 區塊的電子擷取出來，而不容易因無方向性的電荷傳遞增加電荷再結合的機率。

元件 C (含有 C-POFOD 中間層)各個參數的提升我們也以 C-POFOD 與主動層 P3HT 及 PCBM 產生額外異質介面，增加激子拆解能力，並扮演電洞阻擋層及電子萃取層增加電子擷取能力，進而降低電荷再結合之可能性來解釋。

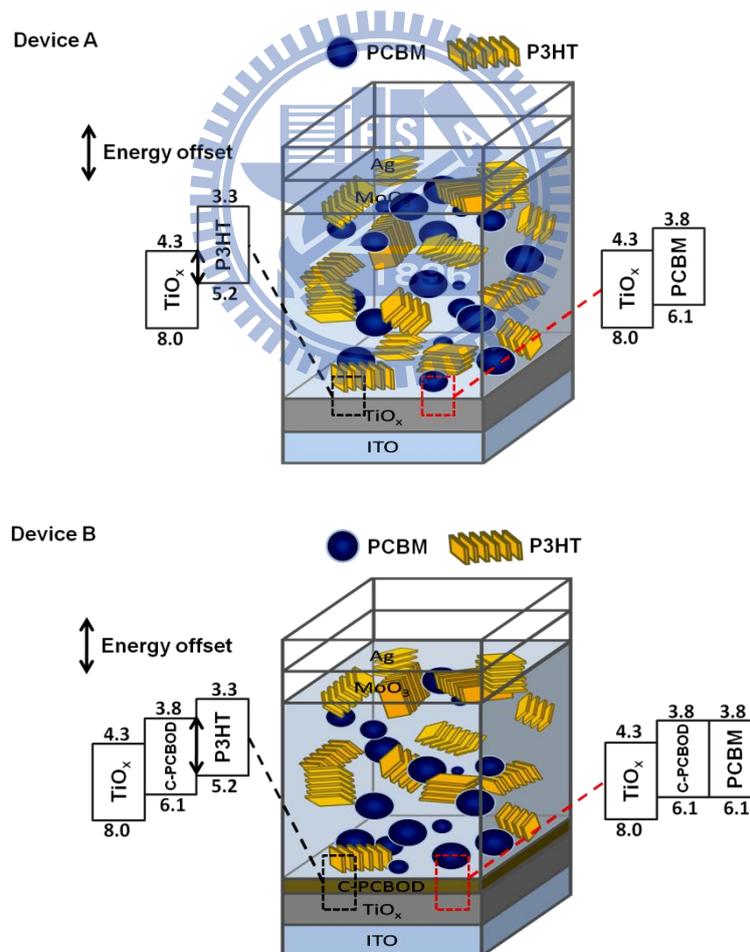


圖 2-15. 元件 A 及元件 B 之結構圖及其各層之能階關係

PAFOD 因其有較低的 LUMO 能階，作為中間層材料可以提供一個漸進式的電子傳遞路徑而備受期待。然而，從元件的表現上卻非如此，其 J_{sc} 與對照元件相比，從 11.64 mA/cm^2 大幅下降至 3.75 mA/cm^2 ，FF 從 53 % 下降至 44 %。猜測 pyrazoline 的結構扮演一個電子陷阱(electron trap)的角色為整體元件效率降低的主要原因^[46]。(圖 2-16)

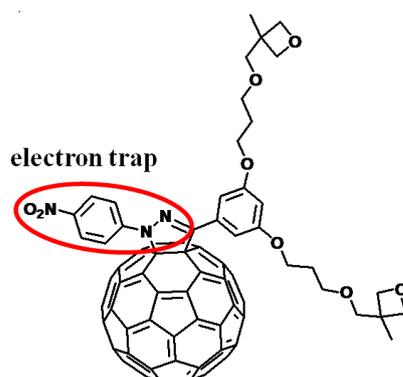


圖 2-16. PAFOD 之 pyrazoline 的結構扮演一個電子陷阱的角色^[46]

三個碳六十衍生物中，以 C-PCBOD 為中間層的元件 B 表現最為突出，PCE 高達 4.52 %。因此，我們將此材料進一步地運用到以 PCPDTBT : PC₇₁BM 為主動層材料的元件。由表 2-5 可知，元件 F (加入 C-PCBOD 中間層)在各個參數的表現比起元件 E (不含 C-PCBOD 中間層)有著明顯的提升，其 PCE 從原本的 2.61 % 大幅提升至 3.95 %， J_{sc} 更高達 16.36 mA/cm^2 。此數據再次凸顯中間層在元件上扮演的角色。

表 2-4. 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm^2)下元件 A-D 的參數表現

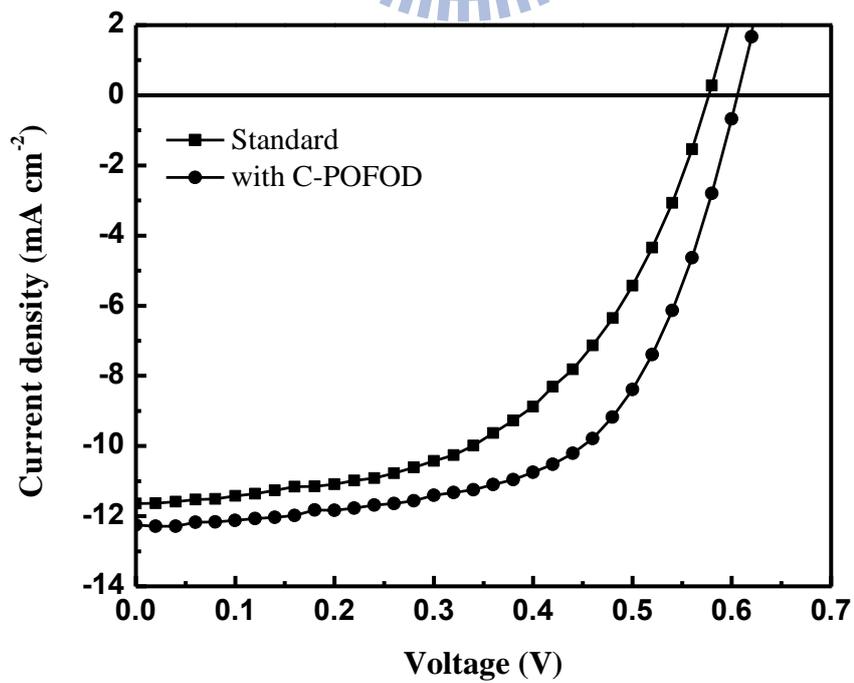
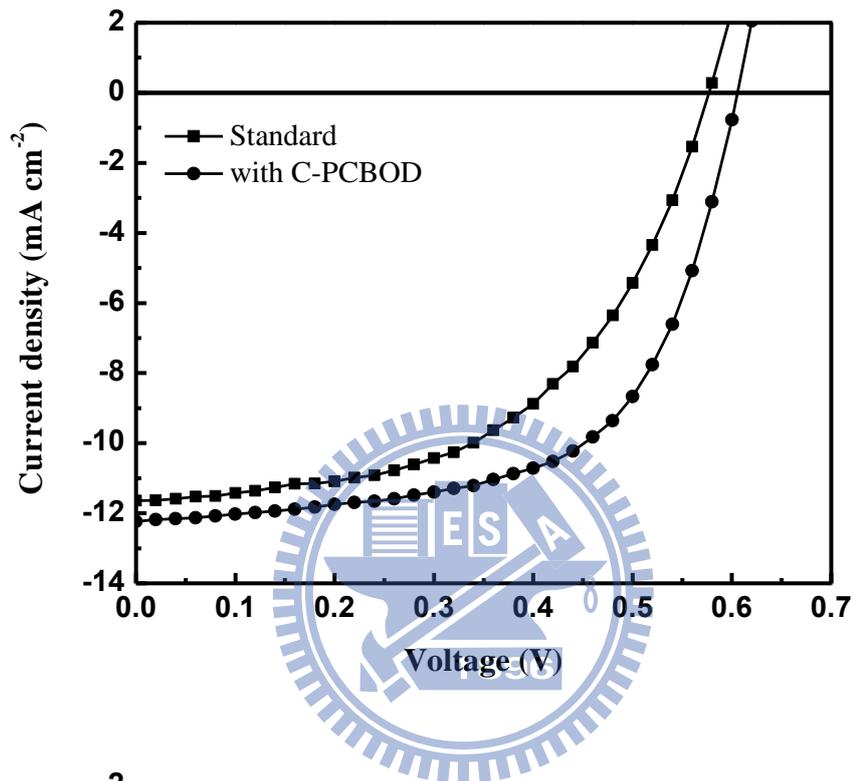
Compound	Device	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF(%)
Standard	A	0.58	11.64	3.55	52.59
PCBOD	B	0.60	12.23	4.52	61.55
POFOD	C	0.60	12.25	4.50	61.26
PAFOD	D	0.56	3.75	0.93	44.30

device A, ITO/TiO_x/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag

device B, ITO/TiO_x/C-PCBOD/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag

device C, ITO/TiO_x/C-POFOD/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag

device D, ITO/TiO_x/C-PAFOD/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag



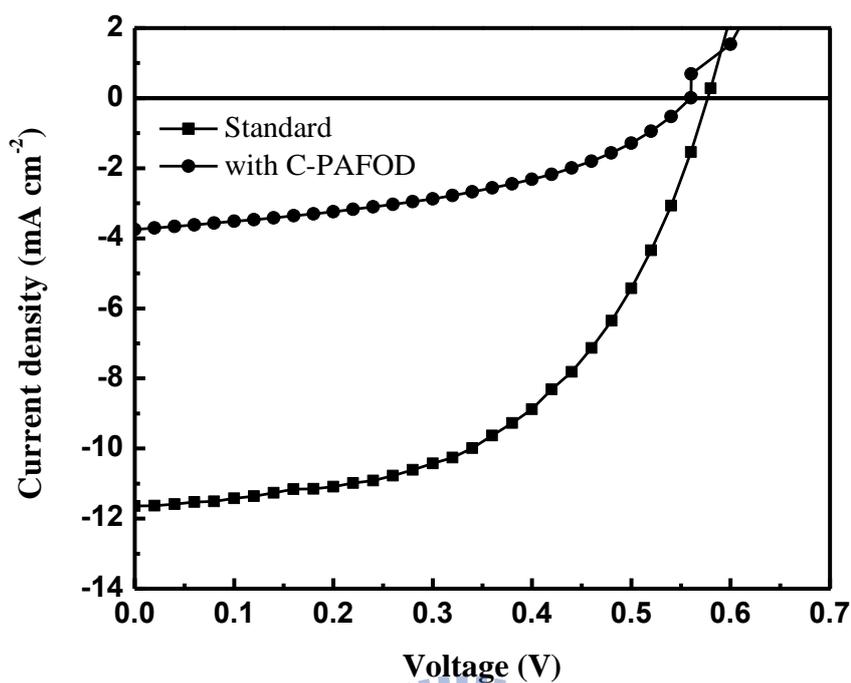


圖 2-17. 在 AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm^2)下元件 A-D 之 I-V 曲線圖

表 2-5. 在 AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm^2)下元件 A、B、E 及 F 之元件性質比較

Device	V_{oc}	J_{sc}	PCE	FF(%)
A	0.58	11.64	3.55	52.59
B	0.60	12.23	4.52	61.55
E	0.50	14.29	2.61	36.50
F	0.62	16.36	3.95	38.95

device A, ITO/TiO_x/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag

device B, ITO/TiO_x/C-PCBOD/P3HT:PCBM (1:1, w/w)/MoO₃/Ag

device E, ITO/TiO_x/PCPDTBT:PC₇₁BM (1:2, w/w)/MoO₃/Ag

device F, ITO/TiO_x/C-PCBOD/PCPDTBT:PC₇₁BM (1:2, w/w)/MoO₃/Ag

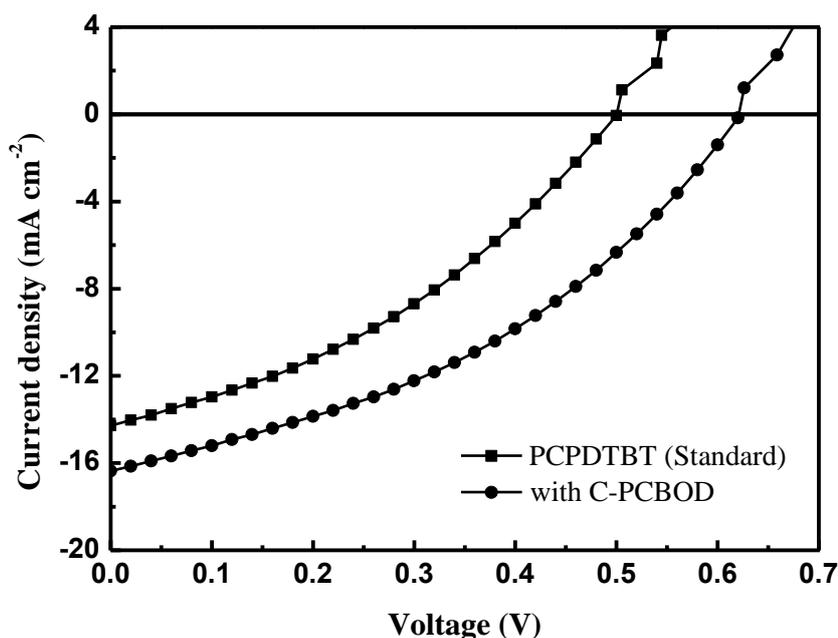


圖 2-18. 在 AM 1.5G illumination spectra (100 mW/cm^2) 下元件 E 及 F 之 I-V 曲線

2.7 結論

本研究成功合成出三個支鏈末端含有 oxetane 官能基的碳六十衍生物，此 oxetane 為光交聯的基團，可藉由相對於熱交聯較低的溫度加熱後照 UV 光作開環交聯聚合。交聯後形成的網狀結構使得薄膜既堅固且具黏著性，具有抵抗有機溶劑侵蝕的能力，因此可以運用在濕式製程的多層反式結構有機太陽能電池元件。太陽能電池元件 (ITO/TiO_x/Crosslinked C₆₀/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag)，藉由導入 C-PCBOD 及 C-POFOD 中間層明顯提升光電轉換效率，有別於對照元件 (不含碳六十衍生物之中間層)，元件效率從 3.5 % 提升至 4.5 %。然而，在 PAFOD 的案例裡卻非如此，其 J_{sc} 與對照元件相比，從 11.64 mA/cm^2 大幅下降至 3.75 mA/cm^2 ，FF 從 53 % 下降至 44 %。我們推測 pyrazoline 的結構扮演一個電子陷阱的角色為整體元件效率降低的主要原因。

我們進一步地將 PCBOD 運用在以 PCPDTBT:PC₇₁BM 為主動層材料之元件 (ITO/TiO_x/C-PCBOD/PCPDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag)，其 PCE 與對照元件 (不含

C-PCBOD 中間層)相比，從原本的 2.61 % 大幅提升至 3.95 %， J_{sc} 更高達 16.36 mA/cm²。依據實驗結果顯示，導入該中間層的確可以有效抑制漏電流、增加整流比，繼而提升元件填充係數、開路電壓；另外，藉以形成額外的異質界面，誘導主動層產生縱向梯度之微相分離型態，排除混摻系統內建電場紊亂的缺點，進而有效增加元件的短路電流。

此一系列材料保有多重優點，我們深信導入光交聯碳六十衍生物之中間層未來將成為製作高穩定暨高效率反式太陽能電池之標準製程。



第二部分

可交聯聚(3-烷基)噻吩之合成與其在有機太陽能電池的運用

Synthesis of Crosslinkable Poly(3-alkylthiophenes) and
Their Applications in Organic Solar Cells



第三章 緒論

3.1 聚噻吩的簡介

當聚噻吩(polythiophene)被發現經由參雜後具有高導電度，於近年來，導電高分子自成一門科學之時，聚噻吩及其衍生物也慢慢的被進行研究。聚噻吩的研究始於 80 年代初期，其單體結構由於相當類似吡咯(pyrrole)使得其製備方式亦相當類似^[47]，1980 年，Yamamoto 等人便發表一篇利用化學聚合方法合成聚噻吩高分子^[48]。因其具有極優的熱穩定性質與在空氣中穩定性極佳的特性以及容易合成的優點^[49]，但因對有機溶劑溶解度差，因此造成加工不易，應用性大大降低。為改善此問題，1986 年，Elsenbaumer 等人在噻吩的三號位置上引入不同的烷基合成聚(3-烷基)噻吩(poly(3-alkylthiophene)，P3AT)，將原本高結晶的結構因為長碳鏈的加入形成鬆散的結構，來降低聚噻吩的結晶，有效地改善其溶解度的問題^[50-52]。聚(3-烷基)噻吩可以保有聚噻吩經摻雜後所展現出來的導電性和特殊的光學性質，最重要的是聚(3-烷基)噻吩具有優良的環境穩定性，並能經由簡單的合成技巧來變換其取代基，接上不同的取代基所展現出來的導電度、光學性、皆不同，帶給了研究者無限的希望。所以在往後的 20 幾年，相關的研究不曾中斷過。

聚噻吩的製備方式可分為三大類：(1) 電化學聚合方法^[53] (2) 使用氧化劑 FeCl_3 的氧化聚合方法^[54,55] (3) 過度金屬催化聚合法(transition-metal catalyzed polymerization)^[56,57]。對於合成聚(3-烷基)噻吩而言，(3-烷基)噻吩在形成二聚物後，由於三號位置取代基的關係會產生兩種規則度：頭對尾(head-to-tail)及頭對頭(head-to-head)。

(1) 頭對尾(head to tail)

這類型的結構主要是相鄰兩個環上的三取代長碳鏈在同一方向(圖 3-1)，因其結構較為整齊，因此分子間的立體障礙小，分子鏈與分子鏈間的排列較為整齊。

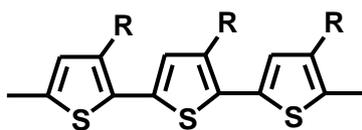


圖 3-1. head to tail 的結構

(2) 頭對頭或尾對尾(head to head 或 tail to tail)

這類型的結構主要是相鄰兩個環上的三取代長碳鏈在反方向(圖 3-2)，也就是每一個重覆單元有 C_2 的對稱性，因為立體障礙的影響，分子鏈與分子鏈間的排列較為混亂。

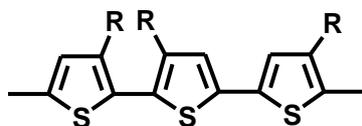


圖 3-2. head to head & tail to tail 的結構

接著衍生出四種高分子主鏈上的立體規則結構：HT-HT、HT-HH、TT-HT 及 TT-HH^[58-60](圖 3-3)。而其中除了 HT 方式的耦合外，其他的耦合方式如 HH、TT 結構導致相當大的立體阻礙，均會造成噻吩環上烷基間的立體扭曲，而失去共軛性質，導致缺陷增加而破壞材料本身的特性。立體規則度高的 HT-HT 結構則有較佳的導電性、光學性質及磁性。我們將此種以 HT 耦合方式排列的聚(3-烷基)噻吩稱之為立體規則性聚(3-烷基)噻吩(regioregular poly(3-alkylthiophene); rr-P3AT)。

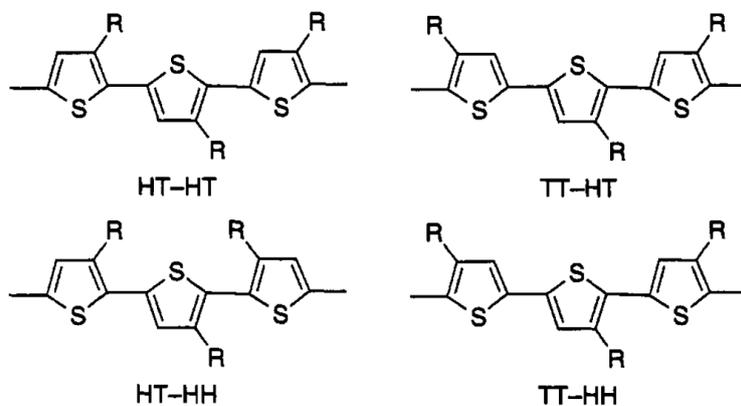
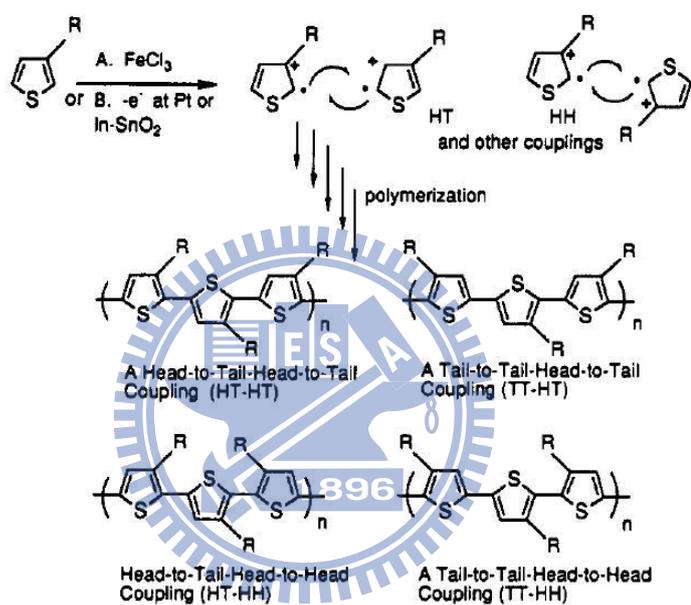
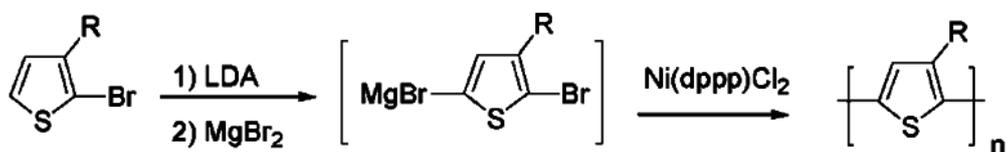


圖 3-3. 四種聚(3-烷基)噻吩的位置異構物

為了要得到立體規則度高的 rr-P3AT，並不能使用電化學及氧化聚合方法^[61](Scheme 5)，因此，必須利用去雙鹵基縮合聚合的方式，使噻吩單體在聚合過程中先形成不對稱的中間產物再進行聚合。1992 年，McCullough 等人所發表之合成 rr-P3AT 方法^[62](如 Scheme 6 所示)，其反應是將二號位置作單邊溴化的噻吩單體與 lithium diisopropylamine (LDA) 反應，接著將 MgBr₂ 加入可得到不對稱的中間產物，最後加入 Ni(dppp)Cl₂ 作為催化劑，進行 Kumada-Corriu 偶合反應，聚合出立體規則度大於 90 % 的 rr-P3AT。



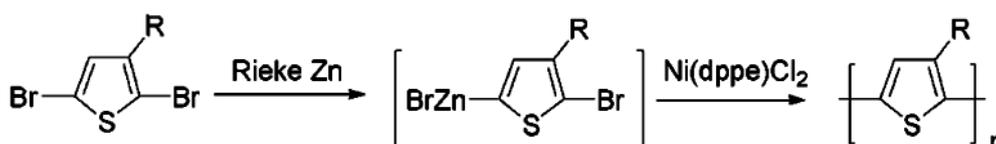
Scheme 5. 氧化聚合方法之反應機構^[61]



Scheme 6. 由 McCullough 所提出合成 rr-P3AT 的反應路徑^[62]

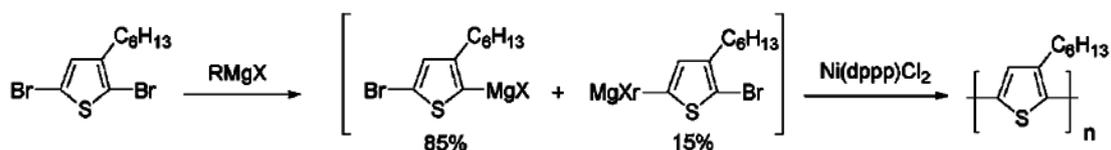
同樣在 1992 年，Rieke 等人提出另一合成 rr-P3AT 之方法^[63,64](如 Scheme 7 所示)。其反應是將二及五號位置作雙邊溴化的噻吩單體，由金屬起始劑 Rieke

Zinc (Zn^* , $ZnCl_2$)先經過選擇性的氧化加成至 C-Br 鍵上，將反應控制在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 時，由於在五號位置上的 C-Br 鍵有較佳的反應性，因此中間產物大多生成 2-bromo-3-alkyl-5-(bromozincio)thiophene (98%)，最後加入有機金屬催化劑 $Ni(dppe)Cl_2$ 進行 Kumada-Corriu 偶合反應，得到立體規則度高達 98.5 % 以上之 rr-P3AT，且此法之產率可達 80 %，遠高於同年 McCullough 所提出的方法。



Scheme 7. 由 Rieke 所提出合成 rr-P3AT 的反應路徑^[63]

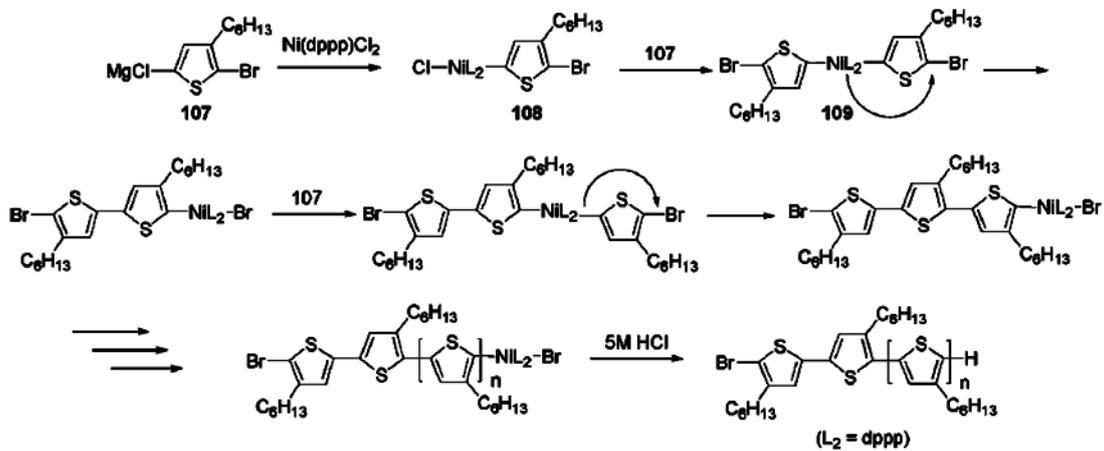
目前來說，最廣為使用的方法是以 CH_3MgBr 及 $t-BuMgBr$ 作為試劑的格林納置換聚合反應(Grignard metathesis polymerization, GRIM)，在 1999 年由 McCullough 及 Loewe 所發表^[65,66]。此方法顛覆了以往認為必須在低溫下才可規則聚合出高位置規則度的觀念，可利用加熱迴流或在室溫下聚合高立體規則度之 rr-P3HT，同時步驟較先前之方法簡便許多，如 **Scheme 8** 所示



Scheme 8. 由 Grignard metathesis 法及 Kumada-Corriu 偶合反應合成 rr-P3HT^[65]

除此之外，McCullough 與 Yokozawa 各自證明了 Grignard metathesis 法為一個活性連鎖聚合反應(living chain growth polymerization)，取代傳統逐步聚縮合反應(step growth polycondensation)的觀念，所以用此方法聚合出的 rr-P3AT 具有窄

的分子量分布(大約 1.2 ~ 1.3) , 且可以藉由調控單體與含鎳之金屬催化劑的比例明確地控制分子量^[67-70]。(反應機構如 **Scheme 9** 所示)



Scheme 9. 由 Yokozawa 等人提出的活性連鎖聚合反應機構

3.2 研究動機

立體規則性之聚(3-烷基)噻吩具有低能階、高共軛性、溶解度佳、優異的穩定性與載子傳輸能力等優點，因此擁有的可變性及學術價值，廣泛地應用於高分子電子元件，如場效電晶體、太陽能電池等。然而其結晶性常受製程、溶劑與混摻物質的影響，尤其在旋轉塗佈的過程中，乾燥時間極為短暫，導致P3HT無法形成規則性排列，進而降低其傳導電洞能力及電子元件之效能。

在聚(3-烷基)噻吩的架構下開發出新型可交聯性共軛導電高分子材料，藉由交聯的能力可以有效控制堆疊型態及增加抵抗溶劑侵蝕的能力。在設計上導入了 oxetane 官能基，此一官能基在有效光起始劑及照 UV 光下行開環交聯反應，有效的交聯反應可提升該層對後續旋轉塗佈溶劑(鄰二氯苯、甲苯等)的抵抗度。

正結構有機太陽能電池元件中，於 PEDOT:PSS 電洞傳輸層與主動層之間導入一層以光交聯聚(3-烷基)噻吩為材料的中間層(圖 3-4)。藉由第一部分實驗結果證實的理論，該層能做為電洞萃取層及電子阻擋層，更有效擷取主動層 P3HT 區

塊的電洞，並阻擋電子而降低暗電流。此外該層與上方主動層之 P3HT 及 PCBM 皆有可能產生額外異質介面既而增加激子拆解效率，並與 P3HT 有更好的相容性，誘導主動層產生更有效之縱向梯度微相分離型態，達到控制主動層相分離的目的。

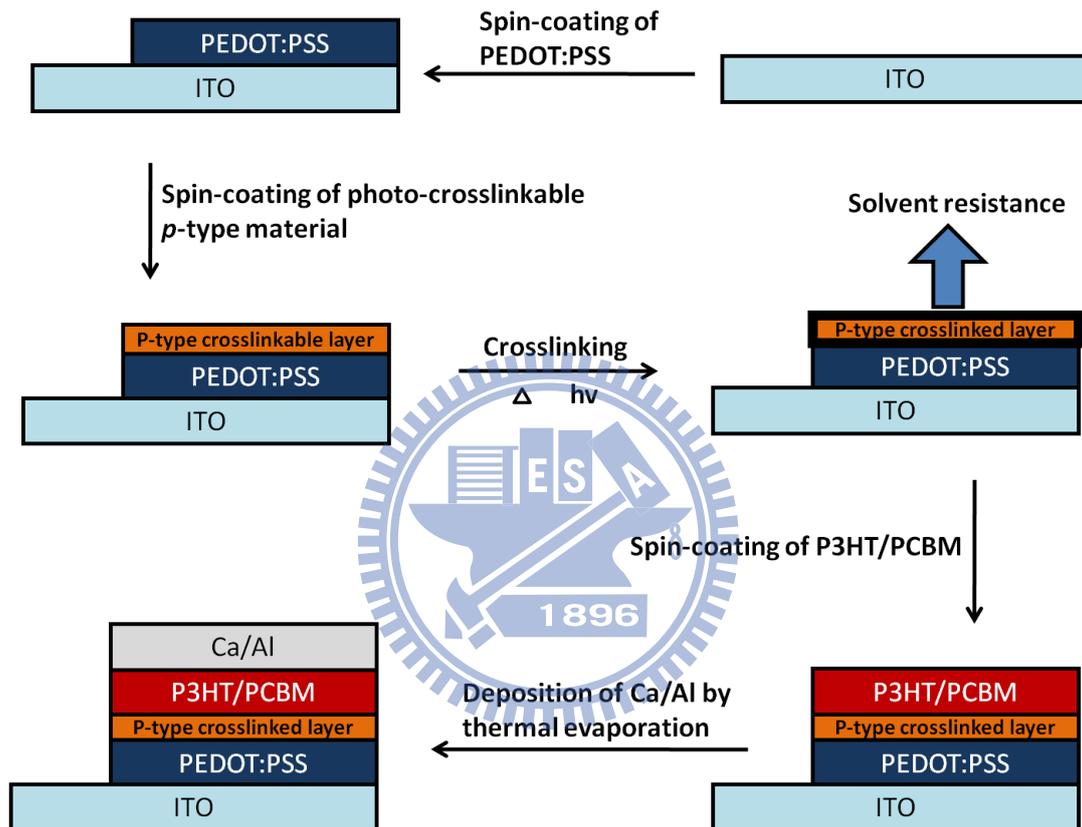
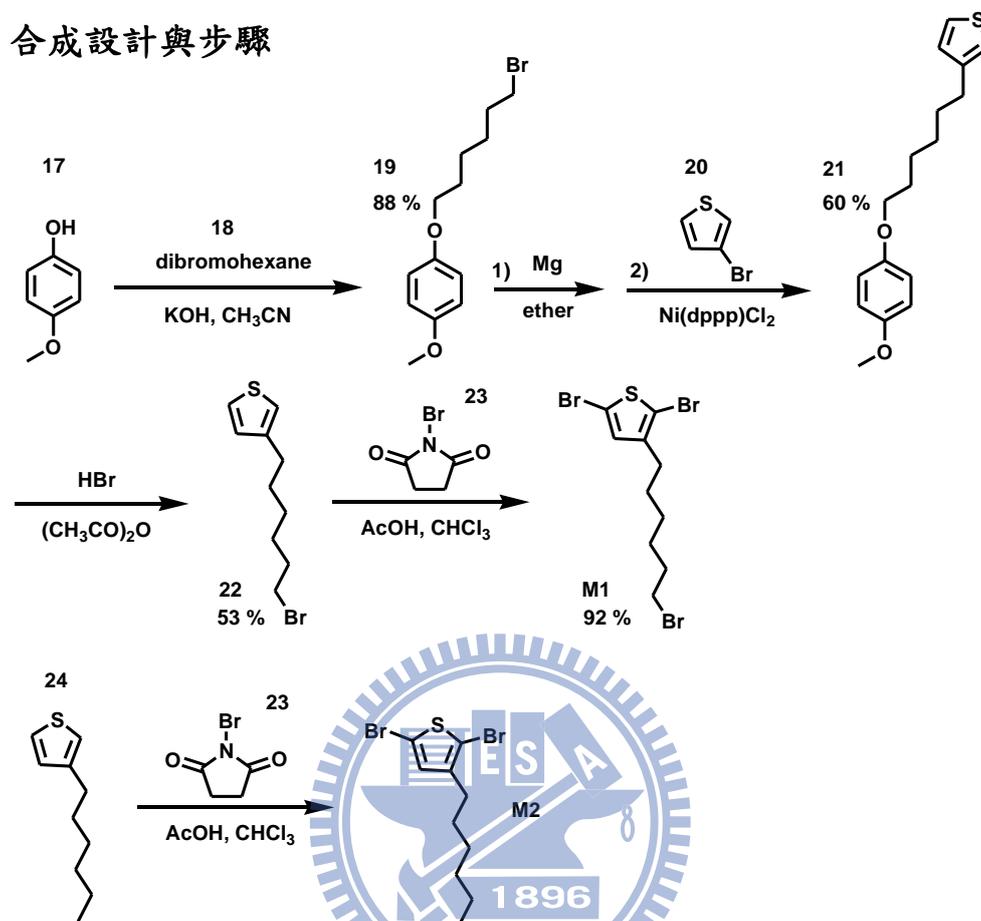


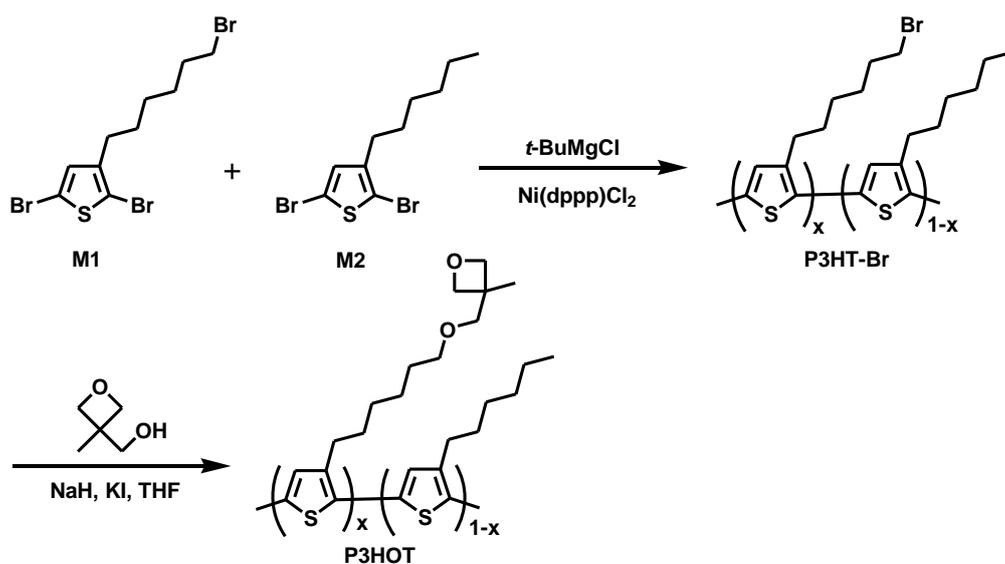
圖 3-4. 正結構元件中加入可交聯共軛導電高分子材料之中間層

第四章 結果與討論

4.1 合成設計與步驟



Scheme 10. 單體 M1 及 M2 之合成路徑



Scheme 11. 共聚高分子 P3HT-Br 及其側鏈轉化反應之合成路徑

4.1.1 單體 M1 及 M2 的合成

P3HT-Br 之單體的反應路徑如 **Scheme 10**。首先將 4-methoxyphenol **17** 及 1,6-dibromohexane **18** 作 Williamson 醚化反應，得 1-[(6-bromohexyl)oxy]-4-methoxybenzene **19**。注意剩餘未反應的 1,6-dibromohexane 須以減壓蒸餾去除乾淨，否則其會在下一個步驟參與反應得到不純的物質。3-[6-(4-methoxyphenoxy)hexyl]thiophene **21** 可由化合物 **19** 與鎂粉製備的格林納試劑與 3-bromothiophene **20** 在催化劑 Ni(dppp)Cl₂ 下作 Kumada-Tamao-Corriu 偶聯反應 (nickel-catalyzed Kumada-Tamao-Corriu coupling)^[71]。接下來化合物 **21** 在溴化氫反應下得 3-(6-bromohexyl)thiophene **22**。最後，再將化合物 **22** 以 *N*-bromosuccinimide (NBS) **23** 進行溴化反應即可得最後單體 **M1**。單體 **M2** 由 3-hexylthiophene **24** 經由 NBS 溴化得到。

McCullough 等人在 2003 年 *Macromolecules* 期刊裡提出由 3-bromothiophene 及 1,6-dibromohexane 作一步反應即可得化合物 **21**^[72]。然而在我們實驗過程中，難以藉由減壓蒸餾及凝膠管柱層析去除副產物 (可能是 2-(6-bromo-hexyl)thiophene)。因此，我們採用 Heid 等人提出的合成路徑成功地解決了純化上的問題^[73]。

4.1.2 P3HT-Br 之聚合及側鏈轉換反應

我們合成出一系列含有溴官能基的 poly(3-hexylthiophene) 共聚高分子 (P3HT-Br)。共聚高分子 P3HT-Br 是以 *t*-BuMgBr 作為試劑的格林納置換聚合反應 (Grignard metathesis polymerization, GRIM)，此方法在 1999 年由 McCullough 等人所發表^[65]，步驟簡單且可以有效合成出相當高立體規則性的聚噻吩高分子。在單體比例的選擇上，我們採用 **M1** 單體為 5、10 及 20 mol% (X = 0.05, 0.1, 0.2) 三種比例，而實際在共聚高分子中 **M1** 單體的莫耳分率須由 ¹H-NMR 光譜鑑定，藉由光譜分析固定位置的氫數目積分比來求得兩種單體在此一高分子中所佔的

比例。以 P3HT-Br10 之氫譜為例(圖 4-1)，光譜中 3.42 ppm (c)為溴原子鄰邊碳上的氫之訊號，積分值為 X；2.80 ppm (d)為長碳鏈靠近噻吩第一個碳上的氫之訊號，積分值為 Y。假設有 m 個 M1 與 n 個 M2 聚合而成 P3HT-Br10 材料，則 $m : m + n = X : Y$ 。經由計算就可得知 m : n 的比值。共聚高分子中 M1 單體的莫耳分率列於表 4-1。

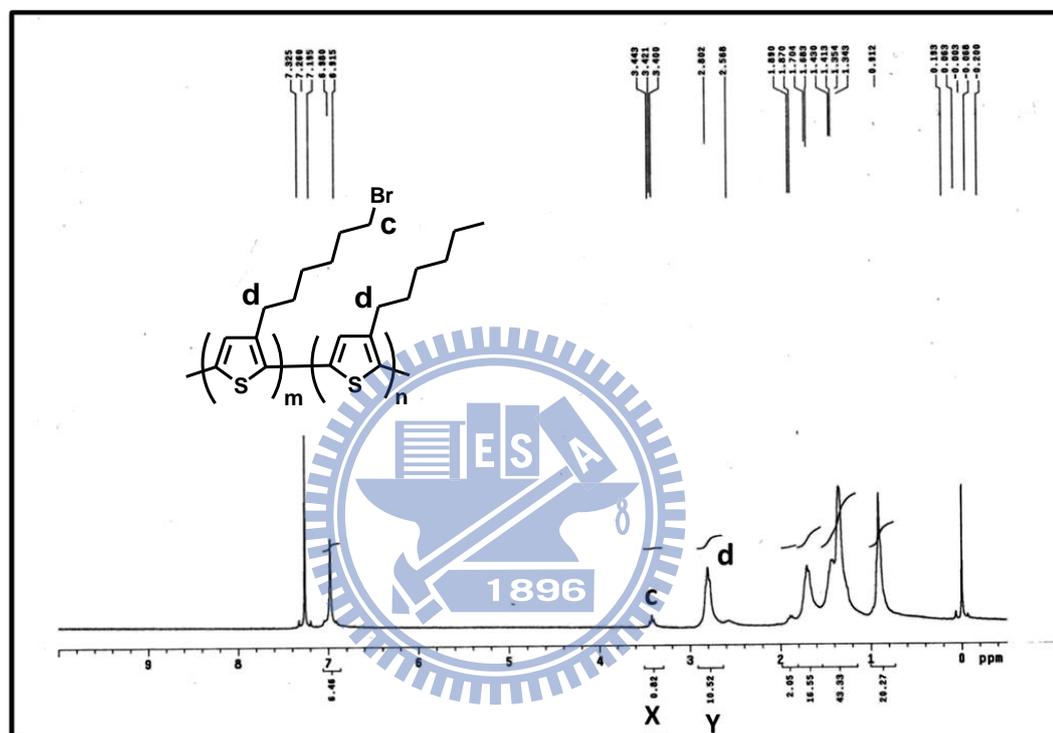


圖 4-1. P3HT-Br10 之氫譜

數量平均分子量(M_n)及分子量分佈(M_w/M_n , PDI)，由 GPC 測得(表 4-1)。立體規則度由 $^1\text{H-NMR}$ 噻吩上的氫之積分值判斷，由圖 4-2(a)可知，無規則的 P3HT 在 δ 7.00 左右有四個峰，分別是 HT-HT: δ 6.98、TT-HT: δ 7.00、HT-HH: δ 7.02 及 TT-HH: δ 7.05，圖 4-2(b)為立體規則度高的 P3HT，只在 δ 6.98 處有一個訊號，幾乎全為 HT-HT 的結構。由我們所測得的 NMR 氫譜判斷，三個高分子只在 δ 6.98 處有訊號，立體規則度皆大於 99 %。

在系列高分子 P3HT-Br 經再沉澱及連續萃取純化之後，其側鏈上溴原子在

氫化鈉當鹼的條件下與 3-methyl-3-oxetanemethanol **2** 進行醚化反應，即可得最終產物 P3HOT。

表 4-1. P3HT-Br 系列高分子聚合結果一覽表

Polymer	Br-unit in feed (mol%)	Br-unit in copolymer (mol%)	M_n (g mol ⁻¹)	PDI
P3HT-Br5	5	4	19250	1.77
P3HT-Br10	10	8	17844	1.88
P3HT-Br20	20	21	19249	1.90

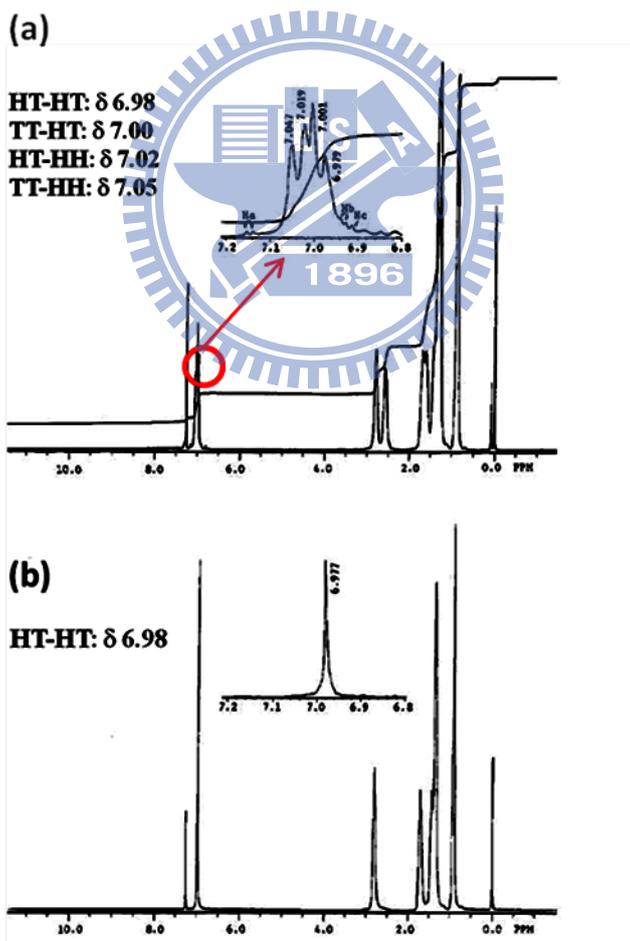


圖 4-2. ¹H-NMR 光譜 (a) 無規則的 P3HT (b) 高規則度的 P3HT (HT linkage >98.5%)^[64]

4.2 熱性質分析

首先在熱裂解溫度量測方面，由 TGA 測量之。這一系列 P3HOT 高分子的熱裂解溫度約分佈在 400 ~ 420 °C 之間，具有不錯的熱穩定性。

熔點(T_m)則利用 DSC 測量。rr-P3HT 的熔點約在 230 °C，由圖 4-3 可以得知 P3HOT 的熔點皆小於 230 °C，且當 oxetane 含量增加時，熔點有下降的趨勢。此結果證明 oxetane 會影響高分子鏈跟鏈之間的排列，一旦高分子無法形成規則排列，結晶性會跟著下降，熔點也隨之降低。

表 4-2. P3HOT 系列高分子熱性質探討圖表

Sample	T_d	T_m
P3HOT-20	405	201
P3HOT-10	421	208
P3HOT-5	398	220

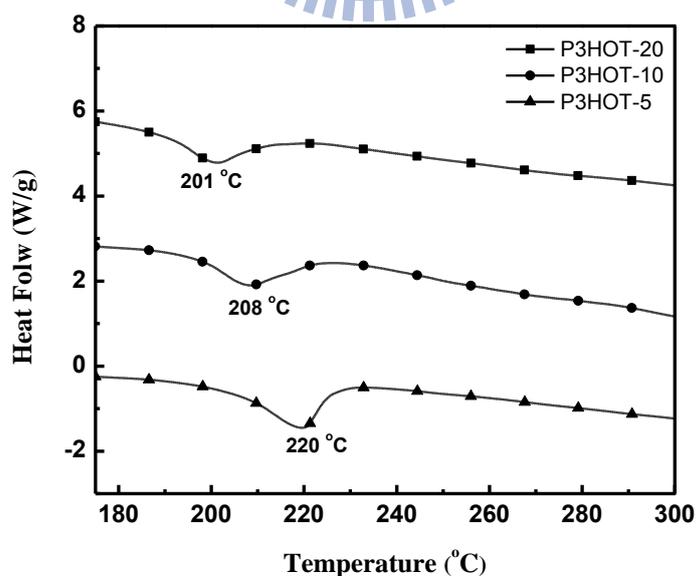


圖 4-3. P3HOT 系列高分子 DSC 圖之熔點比較

4.3 光學性質分析

4.3.1 光交聯程度測試

本實驗所合成的高分子均具有可光交聯的基團 oxetane，為了證明其光交聯性質及程度，設計了此實驗方法。

以 P3HOT-10 為例，加入光起始劑—diphenyliodonium hexafluoroarsenate 6 wt% (相對於 PCBOD)兩種比例之下，以不同的照光時間做交聯測試。實驗結果得知(圖 4-4、圖 4-5)，最佳聚合條件是加熱 100 °C，UV 曝光 40 秒。

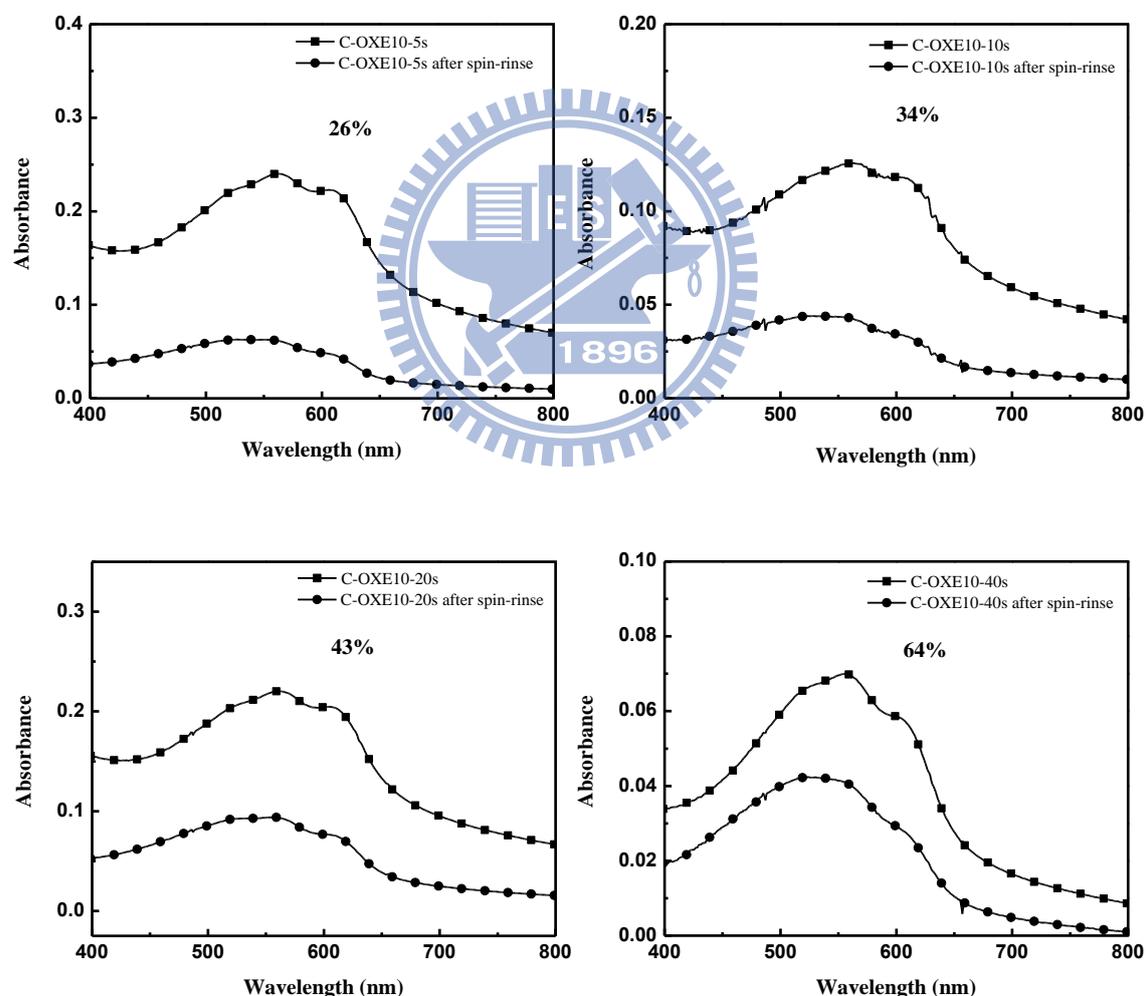


圖 4-4. P3HOT-10 交聯測試之吸收光譜圖

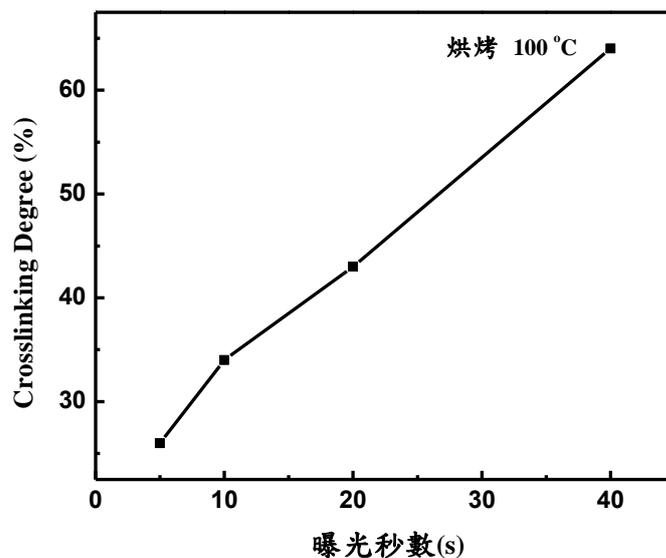


圖 4-5. 聚合程度示意趨勢圖

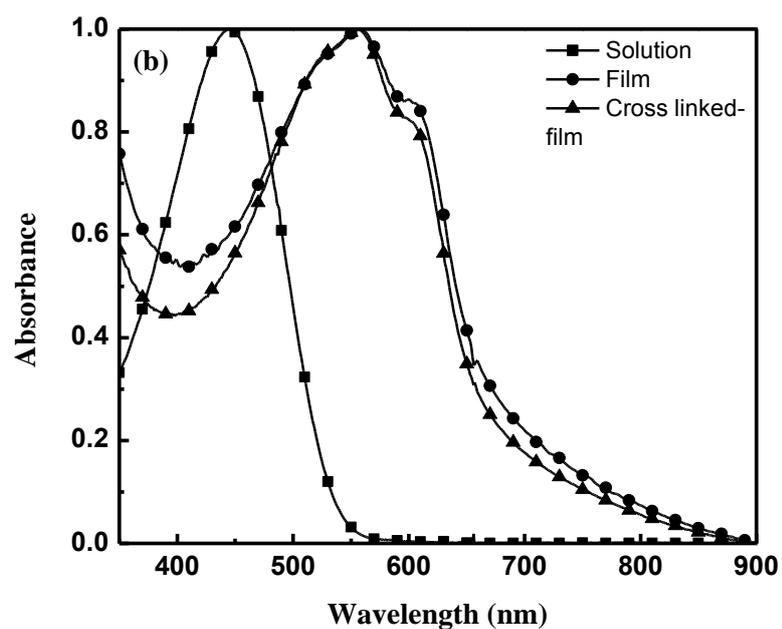
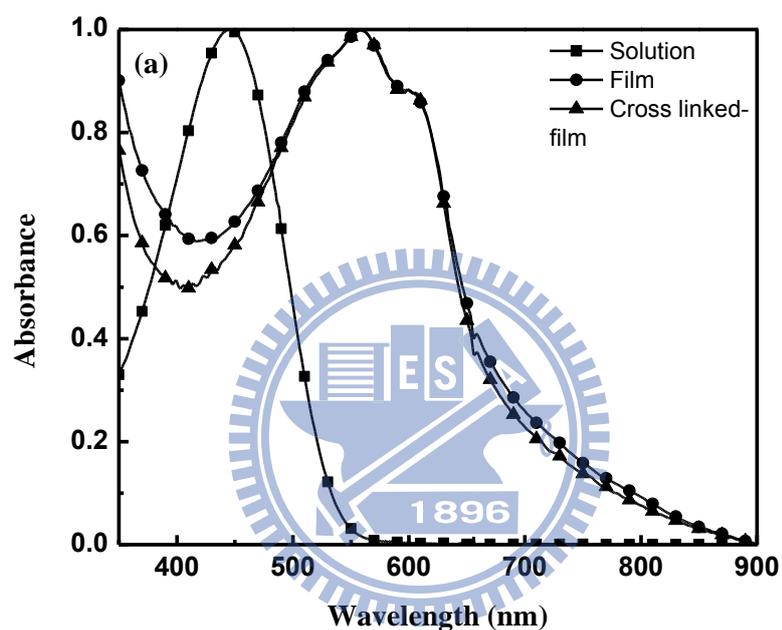
4.3.2 溶液及薄膜態的 UV-vis 光譜

以光交聯程度測試得到的最佳聚合條件是加熱 100 °C，UV 曝光 40 秒。以此條件作交聯前後吸收光譜的比較分析。

由圖 4-6 可知，P3HOT 系列高分子溶液態皆在 445 nm 左右有最大吸收，而薄膜態在 555 nm 左右有最大吸收。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，並有較強的交互作用，因此薄膜時的最大吸收峰位置會產生紅位移的現象。從溶液態到薄膜態的最大吸收紅位移約 110 nm，與 rr-P3HT 的紅位移相差不遠，沒有較低的現象。在先前的熔點分析推論 oxetane 官能基的導入影響高分子鏈在固態時的堆疊，但從本節紅位移的狀況來看， π - π 共軛的情況並沒有明顯地改變，研判 oxetane 雖然造成結構上的彎曲，但影響堆疊的程度並不大。至於交聯後的吸收位置與交聯前差異不大，沒有明顯藍位移的現象，推測交聯的結構並沒有破壞主鏈而造成共軛長度變短。

表 4-3. P3HOT 系列高分子的 UV 吸收光谱值

Polymer	UV Absorption λ (nm)		
	Solution	Film	Cross-linked film
P3HOT-20	446	558	558
P3HOT-10	444	558	556
P3HOT-5	446	555	554



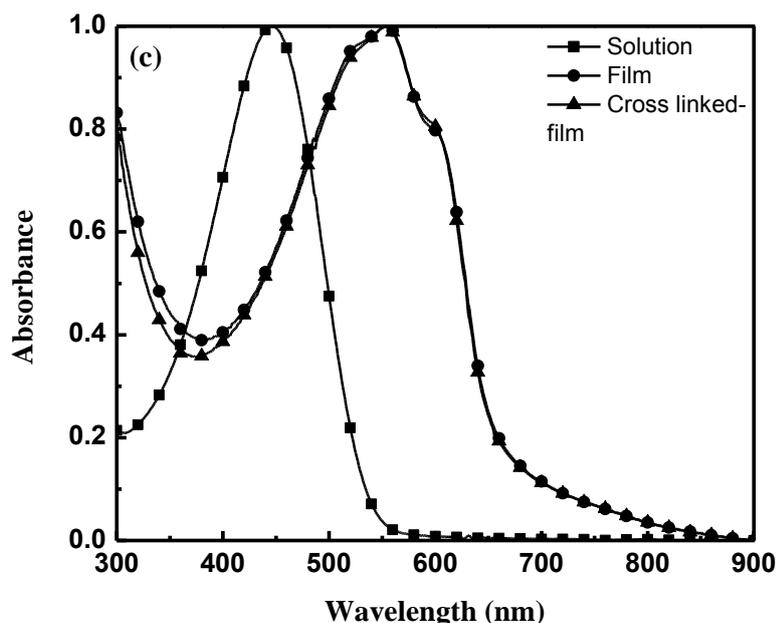


圖 4-6. UV 吸收光譜 (a) P3HOT-20 (b) P3HOT-10 (c) P3HOT-5

4.4 電化學性質分析

為了探討有機太陽能材料的能隙與能階的分布情形，乃利用循環伏安計量 (CV) 以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能階分布及其能階差。

高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線，會因高分子本身經氧化後，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，因而無法直接從還原端的 onset 得到 E_{red} ，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中吸收峰能量最低的起始波長(λ_{onset})來間接計算：

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

(其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV)

$$LUMO = E_g + HOMO$$

由表 4-4 可知，P3HOT 系列高分子在電化學上的性質彼此差異不大，能隙約在 1.9 eV，HOMO 皆在 4.9 eV 左右。而 P3HOT 的 HOMO 能階比 rr-P3HT (4.8 eV) 稍大一點，可能是 P3HOT 高分子鏈的堆疊比起 rr-P3HT 較為不緊密造成的 [74,75]。

表 4-4. P3HOT 系列高分子之電化學性質

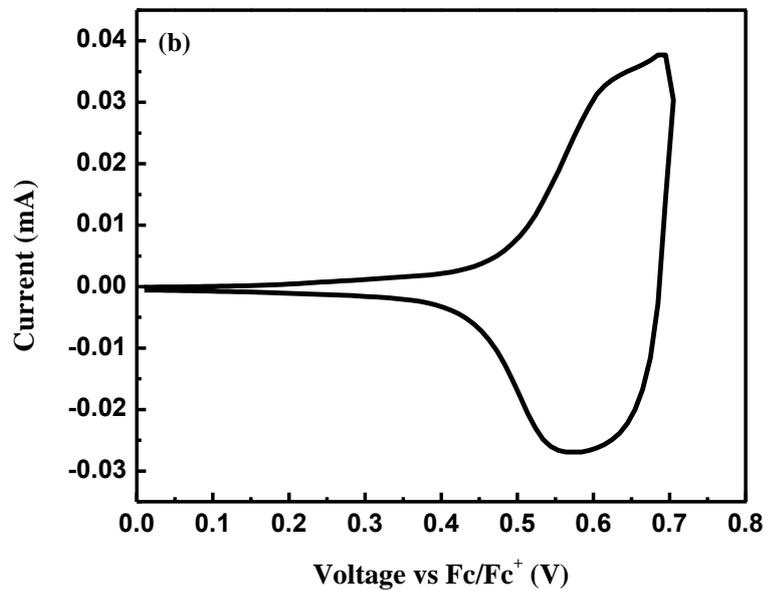
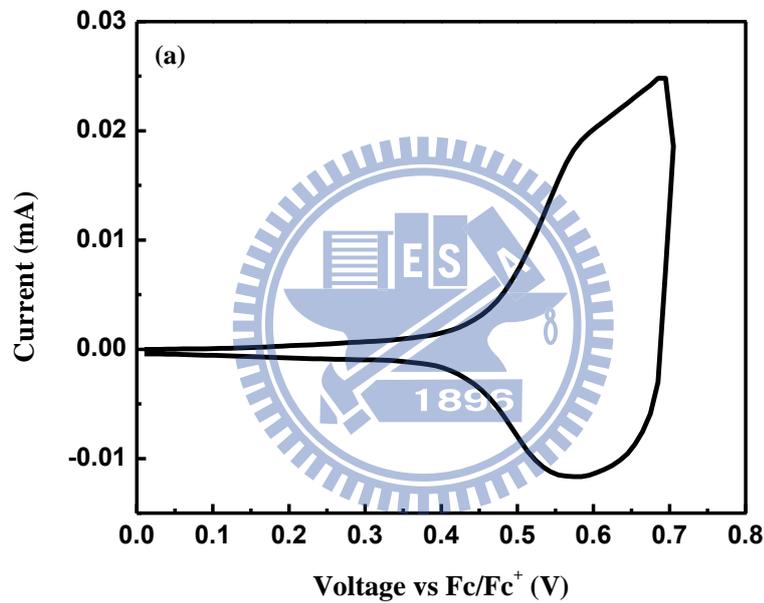
Polymer	$E_g^{(a)}$ (eV)	$E_{ox}^{(b)}$ (V)	HOMO ^(c) (eV)	LUMO ^(d) (eV)
P3HOT-20	1.88	0.46	-4.87	-2.99
P3HOT-10	1.89	0.49	-4.89	-3.00
P3HOT-5	1.90	0.56	-4.91	-3.01

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

(b) from the onset of oxidation potential

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

(d) from the equation $LUMO = E_g + HOMO$



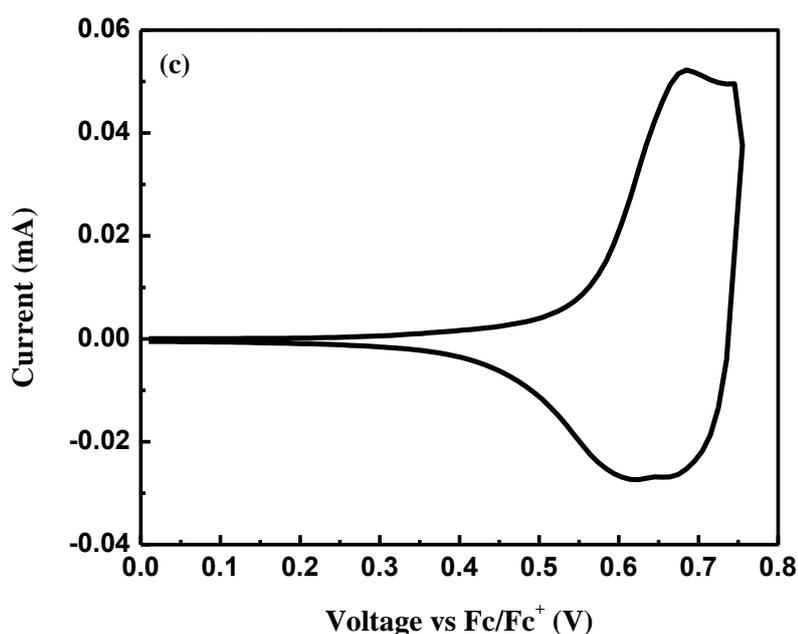


圖 4-7. P3HOT 之 CV 圖 (a) P3HOT-20 (b) P3HOT-10 (c) P3HOT-5

4.5 元件光電性質之量測

4.5.1 有機太陽能電池材料

本研究所合成出的三個 P3HOT 系列高分子溶解度皆佳，可溶於元件製程上常用的有機溶劑(如氯苯、鄰二氯苯等)，但三個高分子無論在熱性質、光學及電化學性質的表現上都相當接近，所以我們選擇其中的 P3HOT-10 在元件效率的表現上加以探討。

4.5.2 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 4-8，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，Crosslinked P3HOT-10 (C-P3HOT-10) 為中間層，P3HT 作為電子予體，PCBM 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。



圖 4-8. 有機太陽能電池之元件結構

Glass/ITO/PEDOT:PSS/C-P3HOT-10/P3HT:PCBM/Ca/Al

詳細過程如下：

9. **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。
10. **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。
11. **旋轉塗佈光交聯緩衝層**：配製 P3HOT-10，1 wt% 溶於鄰二氯苯，加入光起始劑(6 wt% 相對於 P3HOT-10)。以 3000 rpm 旋轉塗佈 40 秒於 PEDOT 上，置於攝氏 100 度之加熱板加熱 15 分鐘，隨後置入紫外線曝光機照光 40 秒。
12. **旋轉塗佈主動層**：P3HT:PCBM (1:1)，2 wt % 溶於鄰二氯苯，加熱攪拌過夜，以 1000 rpm 旋轉塗佈 70 秒於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
13. **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。
14. **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 10 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。

15. 封裝：蒸鍍完畢後，手套箱內以塗上 UV 交聯膠之玻璃封裝，曝罩於 UV 光源下一分鐘確保塗膠交聯，以達到隔絕水、氧的效果。

4.5.3 有機太陽能電池元件量測

量測設備：

4. 日光模擬光源 (solar simulator)：採用 1000 W Xenon light source，波長範圍 350~1100 nm，波長分布符合 class A 分佈。
5. 電源電表：採用 Keithley 2440 及 USB GPIB 介面卡。
6. 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。

4.5.4 P3HOT-10 之元件表現及討論

導入 C-P3HOT-10 中間層主要是希望該層能做為電洞萃取層及電子阻擋層，更有效擷取主動層 P3HT 區塊的電洞，並阻擋電子而降低暗電流。此外該層與主動層能產生額外異質界面既而增加激子拆解效率，並與 P3HT 有更好的相容性，誘導主動層產生更有效之縱向梯度微相分離型態，達到控制主動層相分離的目的。然而，由圖 4-9 的 I-V 曲線可知，導入中間層的元件整體表現不如預期，其 J_{sc} 更是大幅下降至 6.56 mA cm^{-2} 。此結果難以解釋上述的優點是否存在，但與本論文第一部分的實驗結果比較可以大膽猜測，緩衝層中的光起始劑成為一種會捕捉電洞的電洞陷阱(hole trap)，因而導致 J_{sc} 大幅下降。

表 4-5. 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm²)下 C-P3HOT-10 為中間層的元件表現

Device	V _{oc}	J _{sc}	PCE	FF(%)
Standard	0.58	9.86	4.13	72.30
with P3HOT-10	0.56	6.56	2.28	61.91

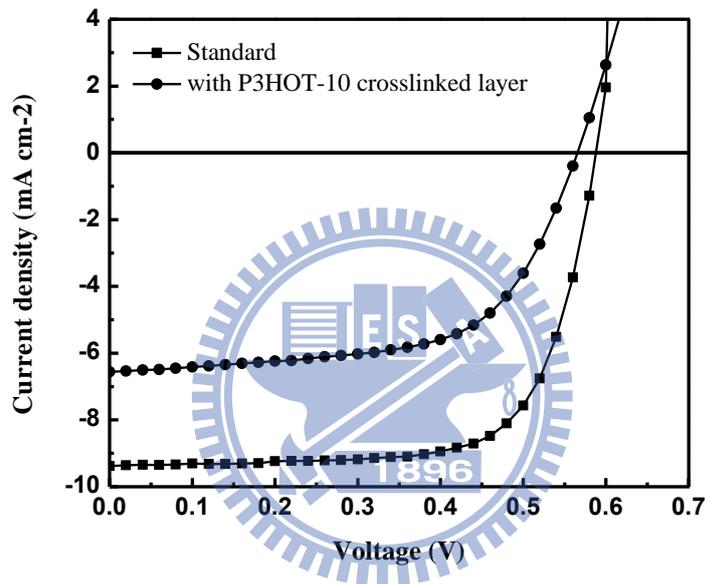


圖 4-9. P3HOT-10 之 I-V 曲線圖

4.6 結論

本研究藉由簡單的路徑合成出新穎的可交聯聚(3-烷基)噻吩-P3HOT，此材料在長碳鏈末端含有光交聯基團 oxetane，在含有少量的光起始劑下可經由照 UV 光作開環交聯聚合。交聯後形成的網狀結構使得薄膜既堅固且具黏著性，具有抵抗有機溶劑侵蝕的能力，因此可以運用在濕式製程的多層有機太陽能電池元件。太陽能電池元件 (ITO/PEDOT:PSS/C-P3HOT-10/P3HT:PCBM/Ca/Al)，導入 C-P3HOT-10 中間層之元件表現有別於對照元件(不含 C-P3HOT-10 中間層)，元

件效率從 4.13 % 下降至 2.28 %，其中影響最大的就是 J_{sc} (9.86 mA cm^{-2} 下降至 6.56 mA cm^{-2}) 及 FF (72 % 下降至 62 %)。由此結果可以推測，離子性光酸 (ionic-photoacid generator) 成為一個捕捉電洞的中心，電洞在傳輸的過程中可能被捕捉態 (trap state) 所捕陷而降低效率。未來可從元件製作的過程加以改善，如利用特定溶劑將反應完後的光酸清洗去除，也可考慮選用非離子性光酸 (non-ionic photoacid generator)，減少離子態的分子捕捉電子電洞的可能性，並藉此讓中間層扮演電洞萃取層及電子阻擋層的優點可以凸顯。

未來也可將 P3HOT 運用在主動層裡。當 P3HT 與 PCBM 混摻製作元件時，由於 P3HT 因加熱烘烤會產生晶格排列，此晶格重整後會影響 P3HT 與 PCBM 間的混摻表現。藉由 P3HOT 的交聯能力可以有效控制主動層之型態，不因熱的因素而產生相分離的現象，藉此可以提升元件穩定性與壽命，更希望在光電轉換效率上有顯著的提升。



第五章 實驗部份

5.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、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) 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。無水甲苯及二氯甲烷皆由亞翁企業有限公司的 SD-300 無水溶劑純化系統除水。

5.2 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：

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

使用 Varian Unity-300 及 Varian UI-500 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。以 d-DMSO 作為溶劑，氫譜則以 2.54 ppm (D₆-DMSO) 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 40.45$ ppm (D₆-DMSO) 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)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。秤取 2 ~ 5 mg 樣品，在氮氣流量為 100 mL/min 下先升溫至 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，待溫度恆定後，再以 10 °C/min 的升溫速率加熱至 750 °C，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖。

5.2.3 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。秤取樣品 2 ~ 5 mg，先降溫至 0 °C 待其平衡後，加熱至小於樣品熱裂解溫度 50 度之溫度，並重複此步驟兩次，其中加熱及冷卻的掃描速率分別為 10 °C/min 及 30 °C/min。最後以溫度對熱流作圖。

5.2.4 紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

使用 Perkin Elmer Instruments Spectrum One 光譜儀。解析度：4 波數(cm^{-1})，範圍 400 ~ 4000 波數(cm^{-1})。溶液的配製：以鄰二氯苯為溶劑，0.5 wt% 為濃度，並加入光酸(photoacid generator) — diphenyliodonium hexafluoroarsenate (6 wt% 相對於材料)。首先在溴化鉀鹽片上將材料以 500 rpm 的速度旋轉塗佈 30 秒，再以 1000 rpm 旋轉塗佈 2 秒，即可進行掃描。隨後將此鹽片以高於材料玻璃轉換溫度 10 度的溫度加熱 30 分鐘，使分子產生擾動後，放入紫外光曝光機照光 40 秒鐘，再進行光交聯後的掃描。

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

使用 Viscotek VE2001GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 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\AA ，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。

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

使用 HP 8453 型 UV-visible 光譜儀，用以偵測樣品之吸收光譜。樣品以溶劑溶解後，即可進行溶液態的實驗。薄膜的製備：配置樣品濃度在為 1 wt%，以 $3 \times 3 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基材，將個別試片以不同轉速旋轉塗佈於玻璃上，即可進行薄膜態的實驗。

碳六十衍生物之交聯程度測試：以 PCBOD 為例，溶液的配製為 1 wt% 溶於鄰二氯苯中，加入光起始劑—diphenyliodonium hexafluoroarsenate (4 及 6 wt% 相對於 PCBOD) 兩種比例。以 1000 rpm 旋轉塗佈至石英玻璃上，於 140°C 加熱 30 分鐘後，放入紫外光曝光機中以不同的時間曝光。交聯完成後去測其 UV 吸收光譜得一最大吸收波長之強度(A1)，再將之以鄰二氯苯旋轉塗佈潤洗 30 秒後測其 UV 吸收光譜得一最大吸收波長之強度(A2)，以 $(A2/A1) \times 100\%$ 即可得其聚合程度。

P3HOT 高分子之交聯程度測試：以 P3HOT-10 為例，溶液的配製為 1 wt% 溶於四氫呋喃中，加入光起始劑—diphenyliodonium hexafluoroarsenate (6 wt% 相對於 P3HOT-10)。以 1000 rpm 旋轉塗佈至石英玻璃上，於 100°C 加熱 10 分鐘後，放入紫外光曝光機中以不同的時間曝光，隨後的實驗如同上述。

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

使用 Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位。

碳六十衍生物：以 0.1 M 之 Bu_4NPF_6 (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的鄰二氯苯溶液為電解液，將 3 毫克待測物溶在電解液內(約 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$)，以 Ag/AgCl 為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，玻璃碳(glassy carbon)作為工作電極，白金絲為對應電極。量測時以 30 mV/sec 的速率掃描記錄其還原曲線。

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{red}} - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} + 4.8)$$

其中 $E_{\text{Fc/Fc}^+} = 0.5$

公式經 ferrocene 標準品校正過後，改寫為

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{red}} + 4.3)$$

P3HOT 高分子：以 0.1 M 之 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 的乙腈溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於玻璃碳(glassy carbon)工作電極表面，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+)為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 30 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化曲線

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc/Fc}^+} + 4.8)$$

其中 $E_{\text{Fc/Fc}^+} = 0.4$

公式經 ferrocene 標準品校正過後，改寫為


$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{ox}} + 4.4)$$

(其中常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階(vacuum level)的能量數值)

5.2.8 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)

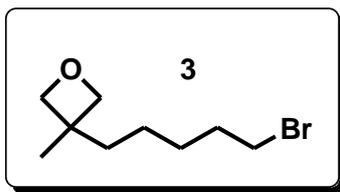
使用 YAMASHITA DENSO 型號 YSS-50A 太陽光模擬元件量測系統測量元件的電流及電壓值。

5.3 合成部分

PCBOD、POFOD 及 PAFOD 的合成流程見 **Scheme 1-3**。P3HOT 的合成流程見 **Scheme 10-11**。

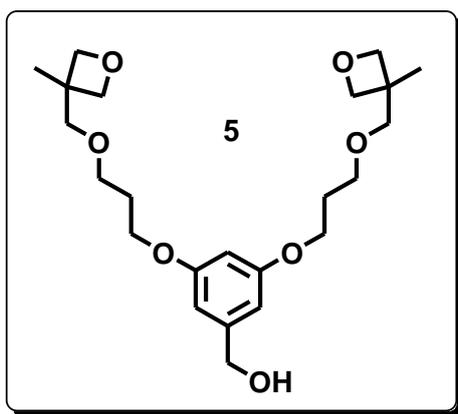
5.3.1 PCBOD、POFOD 及 PAFOD 的合成

3-[(3-Bromopropoxy)methyl]-3-methyloxetane (3)



將氫氧化鈉(65.0 克，1.625 莫耳)溶於 100 毫升的水中，並於室溫下加入正己烷(100 毫升)、3-methyl-3-oxetanemethanol **2** (10 克，0.098 莫耳)、1,3-dibromopropane **1** (59.3 克，0.294 莫耳) 和相轉移催化劑 tetrabutylammonium bromide (TBAB；0.5 克)，將此混合物在室溫下快速攪拌 24 小時，然後加熱迴流半小時，等溶液冷卻到室溫再加入 100 毫升的水，並以正己烷萃取三次，所得有機層再以水洗二次，無水硫酸鎂乾燥、過濾、濃縮，所得產物以減壓蒸餾純化(0.18 torr, 80 °C)，得 12 克無色液體產物，產率 55 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.50 (d, 2 H, *J* = 5.7 Hz), 4.34 (d, 2 H, *J* = 5.7 Hz), 3.59 (t, 2 H, *J* = 6 Hz), 3.51 (t, 2 H, *J* = 6 Hz), 3.46 (s, 2 H), 2.15-2.07 (m, 2 H), 1.30 (s, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 80.1, 80.0, 76.2, 68.6, 39.9, 32.6, 30.6, 21.3.

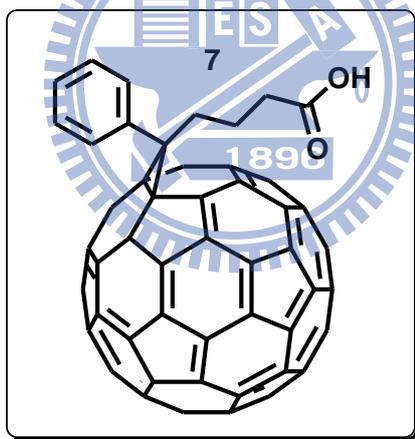
{3,5-Bis{3-[(3-methyloxetan-3-yl)methoxy]propoxy}phenyl}methanol (**5**)



於 50 毫升雙頸瓶中置入 3,5-dihydroxybenzyl alcohol **4** (0.2 克，1.43 毫莫耳)、碳酸鉀(1.18 克，8.54 毫莫耳)及 25 毫升氘甲烷，加熱迴流一小時後，再加

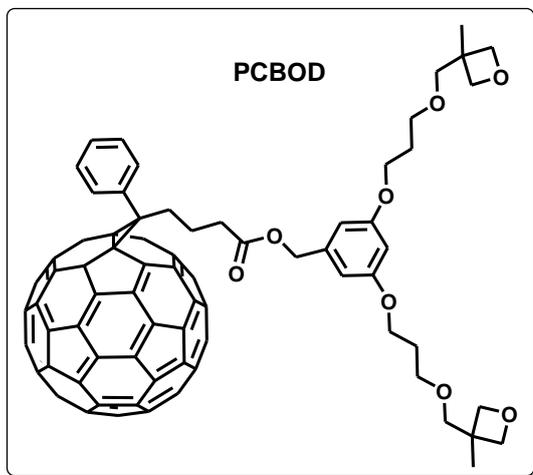
化合物 **3** (0.7 克, 3.14 毫莫耳)、少量碘化鉀於反應瓶內, 加熱迴流 24 小時。冷卻到室溫, 過濾掉白色固體, 將濾液以乙酸乙酯萃取。將有機層濃縮, 所得黏稠液體再以凝膠管柱層析 (正己烷/乙酸乙酯=2/1, 體積比) 來純化, 得淡褐色黏稠液體 0.42 克, 產率 69 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.51 (s, 2 H), 6.37 (s, 1 H), 4.59 (s, 2 H), 4.50 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.33 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.09 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.73 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.47 (s, 4 H), 2.26 (s, 1 H), 2.26-2.00 (m, 4 H), 1.28 (s, 6 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160.3, 143.5, 105.1, 100.6, 80.1, 76.0, 67.8, 65.2, 64.8, 39.8, 29.5, 21.3. MS (EI): calcd, 424.53; found, 424.

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid (PCBA) (**7**)



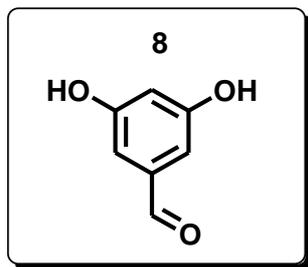
於 500 毫升雙頸瓶置入 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester **6** (PCBM; 0.4 克, 0.44 毫莫耳), 用 160 毫升氯苯溶解之, 隨後加入鹽酸 (12 M, 16 毫升) 及醋酸 (40 毫升), 加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫, 濃縮去除氯苯, 所得固體用少許 toluene 溶掉, 將溶液緩慢滴入 500 毫升甲醇中進行再沉澱純化, 得咖啡色固體 0.33 克, 產率 84 %。

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric oxetane dendron ester (PCBOD)



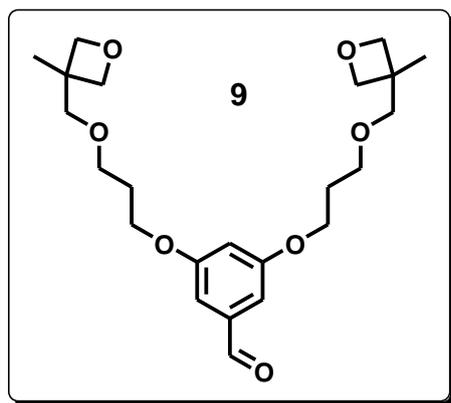
於 100 毫升雙頸瓶中置入 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid **7** (PCBA; 0.1 克, 0.11 毫莫耳), 用 40 毫升 1,2-二氯苯溶解之, 並加入化合物 **5** (0.043 克, 0.1 毫莫耳)、4-dimethyl aminopyridine (DMAP; 0.014 克, 0.11 毫莫耳)。反應降至 0 °C, 隨後加入 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC; 0.023 克, 0.11 毫莫耳), 室溫下反應 24 小時。濃縮除去大部分 1,2-dichlorobenzene, 以凝膠管柱層析(甲苯/乙酸乙酯=10/1, 體積比)來純化, 所得固體再以少量甲苯溶掉, 將溶液緩慢滴入 250 毫升甲醇中進行再沉澱進一步純化, 得咖啡色固體 0.1 克, 產率 76%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.92 (d, 2 H, *J* = 9 Hz), 7.56-7.47 (m, 3 H), 6.47 (s, 2 H), 6.39 (s, 1 H), 5.03 (s, 2 H), 4.50 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.34 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.03 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.64 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.49 (s, 4 H), 2.92 (t, 2 H, *J* = 8.3 Hz), 2.58 (t, 2 H, *J* = 7.4 Hz), 2.17-2.23 (m, 2 H), 2.09-2.00 (m, 4 H), 1.30 (s, 1 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 172.8, 160.3, 148.8, 147.8, 145.8, 145.2, 145.1, 145.1, 145.0, 144.8, 144.7, 144.7, 144.5, 144.4, 144.0, 143.8, 143.7, 143.0, 143.0, 143.0, 142.9, 142.9, 142.2, 142.2, 142.1, 142.1, 141.0, 140.7, 138.1, 138.0, 137.6, 136.7, 132.1, 128.4, 128.3, 106.6, 101.0, 80.1, 79.9, 76.2, 67.9, 66.3, 64.9, 51.8, 39.9, 34.0, 33.6, 29.7, 29.6, 22.3, 21.4.

3,5-Dihydroxybenzaldehyde (**8**)



將 3,5-dihydroxybenzyl alcohol **4** (5 克, 0.036 莫耳) 置入 250 毫升雙頸瓶, 用 100 毫升無水四氫呋喃溶解之, 隨後加入 pyridinium chlorochromate (PCC; 11.5 克, 0.053 莫耳), 室溫下反應 24 小時。過濾掉黑色固體, 濾液以乙酸乙酯萃取。將有機層濃縮, 所得黏稠液體再以凝膠管柱層析(正己烷/乙酸乙酯=1/1, 體積比) 來純化, 得白色固體 2.8 克, 產率 57%。¹H-NMR (300 MHz, d₆-DMSO, δ ppm): 6.49 (s, 1 H), 6.71 (s, 2 H), 9.76 (s, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, d₆-DMSO, δ ppm): 194.0, 160.0, 130.2, 109.5, 108.2.

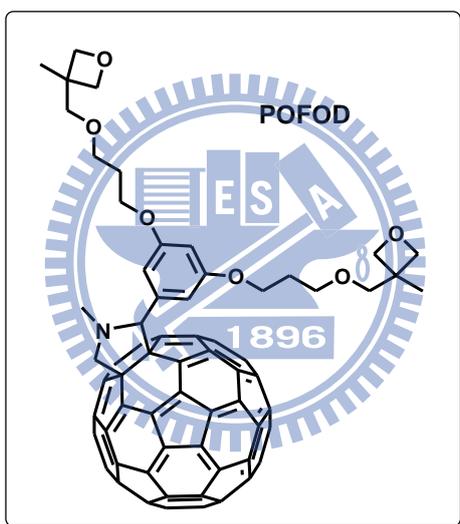
3,5-Bis{3-[(3-methyloxetan-3-yl)methoxy]propoxy}benzaldehyde (**9**)



於 50 毫升雙頸瓶中置入 3,5-dihydroxybenzaldehyde **8** (0.2 克, 1.45 毫莫耳)、碳酸鉀(1.2 克, 8.68 毫莫耳)、25 毫升氘甲烷, 加熱迴流一小時後, 再加化合物 **3** (0.71 克, 3.18 毫莫耳)、少量碘化鉀於反應瓶內, 加熱迴流 24 小時。冷卻到

室溫，過濾掉白色固體，將濾液以乙酸乙酯萃取。將有機層濃縮，所得黏稠液體再以凝膠管柱層析(正己烷/乙酸乙酯=2/1，體積比)來純化，得淡褐色黏稠液體 0.4 克，產率 65 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 9.88 (s, 1 H), 6.99 (s, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 4.50 (d, 4 H, *J* = 6 Hz), 4.34 (d, 4 H, *J* = 6 Hz), 4.10 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.65 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.49 (s, 4 H), 2.09-2.04 (m, 4 H), 1.29 (s, 6 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 191.8, 160.4, 138.2, 107.8, 107.5, 79.9, 76.0, 67.5, 65.0, 39.7, 29.3, 21.2. MS (EI): calcd, 422.51; found, 422.

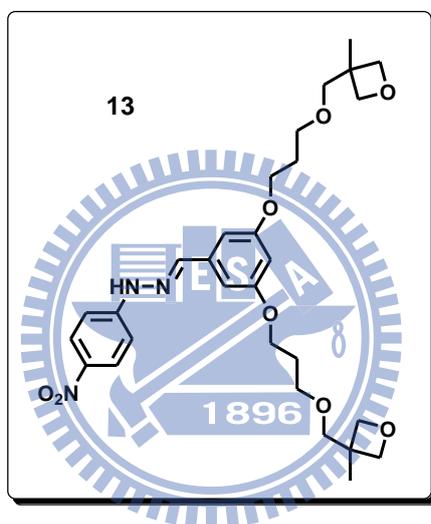
Pyrrolidino[60]fullerene (POFOD)



於 100 毫升雙頸瓶加入碳六十 **10** (0.68 克，0.94 毫莫耳)，用 50 毫升的氯苯溶解之，隨後加入化合物 **9** (0.4 克，0.95 毫莫耳)及 *N*-methylglycine **11** (0.26 克，2.92 毫莫耳)，95 °C 下反應 20 小時。冷卻至室溫，濃縮去除大部分氯苯，以凝膠管柱層析(甲苯/乙酸乙酯=2/1，體積比)來純化，所得固體再以少量甲苯溶掉，將溶液緩慢滴入 250 毫升甲醇中進行再沉澱進一步純化，得咖啡色固體 0.4 克，產率 36 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.92 (s, 2 H), 6.42 (s, 1 H), 4.96 (d, 1 H, *J* = 9 Hz), 4.82 (s, 1 H), 4.49 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.32 (d, 4 H, *J* = 5.7 Hz), 4.24 (d, 1 H, *J* = 9 Hz), 4.06 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.62 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.41 (s, 4 H), 2.82 (s, 1 H), 2.04-1.98 (m, 4 H), 1.27 (s, 6 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 156.1,

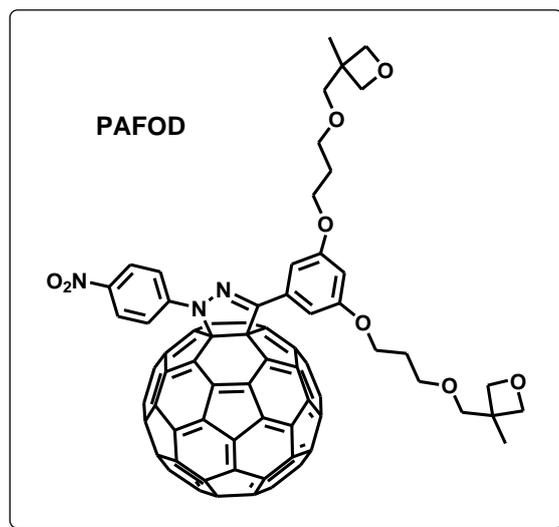
154.1, 153.7, 153.4, 147.3, 147.3, 147.0, 146.4, 146.3, 146.3, 146.2, 146.2, 146.1, 146.1, 146.0, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 144.7, 144.6, 144.4, 143.2, 143.1, 143.0, 142.7, 142.6, 142.2, 142.1, 142.0, 141.9, 141.8, 141.7, 141.6, 140.2, 140.1, 139.8, 139.6, 139.3, 136.5, 136.4, 135.8, 135.7, 130.5, 127.7, 101.9, 83.7, 80.1, 76.2, 70.0, 69.1, 67.9, 65.0, 40.1, 39.9, 29.7, 29.4, 21.4.

3,5-Bis{3-[(3-methyloxetan-3-yl)methoxy]propoxy}benzaldehyde *p*-nitrophenyl hydrazone (13)



於 50 毫升雙頸瓶置入化合物 **9** (2 克, 4.73 毫莫耳) 及 4-nitrophenylhydrazine **12** (0.72 克, 4.7 毫莫耳), 用 22 毫升乙醇溶解後加入醋酸(0.12 毫升), 加熱至迴流溫度反應 30 分鐘。冷卻至室溫, 過濾後所得固體再以乙醇作再結晶, 得淡黃色固體 1.8 克, 產率 68 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.25 (s, 1 H), 8.18 (d, 2 H, *J* = 9 Hz), 7.71 (s, 1 H), 7.11 (d, 2 H, *J* = 9 Hz), 6.82 (s, 2 H), 6.48 (s, 1 H), 4.54 (d, 4 H, *J* = 6 Hz), 4.36 (d, 4 H, *J* = 6 Hz), 4.10 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.67 (t, 4 H, *J* = 6 Hz), 3.50 (s, 4 H); 2.13-2.05 (m, 4 H); 1.31 (s, 6 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160.4, 149.4, 141.3, 140.3, 136.0, 126.2, 111.7, 105.2, 102.8, 80.0, 76.1, 67.8, 64.9, 39.9, 29.5, 21.4. MS (EI): calcd, 557.64; found, 557.

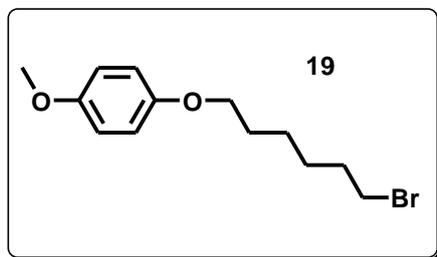
Pyrazolino[60]fullerene (PAFOD)



於 500 毫升雙頸瓶內置入化合物 **13** (0.2 克, 0.36 毫莫耳), 真空下以火焰除水後通以氮氣。以針筒取 48 毫升無水三氯甲烷注入反應瓶, 並將反應瓶以冰塊降至 0°C, 隨後加入 *N*-chlorosuccinimide **14** (NCS; 0.1 克, 0.75 毫莫耳) 及除水吡啶 (48 μ L), 回到室溫反應一小時。將三乙胺 (0.2 毫升) 以針筒注入反應瓶, 待溶液由淡黃色轉為橘黃色後, 加入事先以除水甲苯溶掉的 C₆₀ 溶液, 室溫下反應 24 小時。濃縮去除大部分甲苯, 以凝膠管柱層析 (甲苯/乙酸乙酯=10/1, 體積比) 來純化, 所得固體再以少量甲苯溶掉, 將溶液緩慢滴入 250 毫升甲醇中進行再沉澱進一步純化, 得褐色固體 0.13 克, 產率 28%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.32 (d, 2 H, J = 12), 8.25 (d, 2 H, J = 12), 7.29 (s, 2 H), 6.61 (s, 1 H), 4.50 (d, 4 H, J = 6 Hz), 4.33 (d, 4 H, J = 6 Hz), 4.09 (t, 4 H, J = 6 Hz), 3.64 (t, 4 H, J = 6 Hz), 3.49 (s, 4 H), 2.11-2.03 (m, 4 H), 1.29 (s, 6 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160.4, 149.7, 147.7, 147.2, 147.0, 146.5, 146.4, 146.1, 146.1, 146.0, 145.7, 145.7, 145.4, 145.3, 144.6, 144.4, 144.2, 143.2, 143.1, 143.0, 142.5, 142.4, 142.4, 142.2, 142.1, 142.0, 141.9, 140.4, 139.5, 137.0, 136.1, 133.0, 125.4, 119.4, 108.1, 103.3, 80.1, 76.2, 67.8, 65.1, 39.9, 29.5, 21.4.

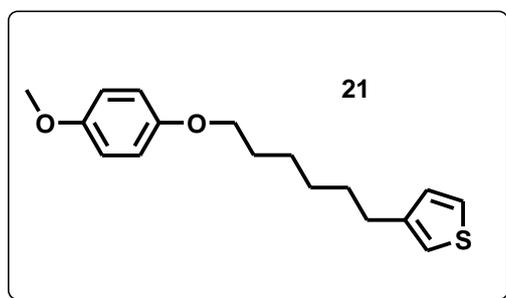
5.3.2 P3HOT 的合成

1-(6-Bromohexyl)-4-methoxybenzene (19)



於 250 毫升雙頸瓶中置入 4-methoxyphenol **17** (5 克, 0.04 莫耳)、碳酸鉀 (16.7 克, 0.12 莫耳)、100 毫升氯甲烷, 加熱迴流一小時後, 再加 1,6-dibromohexane **18** (58.96 克, 0.24 莫耳)、少量碘化鉀於反應瓶內, 加熱迴流 24 小時。冷卻到室溫, 過濾掉白色固體, 將濾液以乙酸乙酯萃取。將有機層濃縮, 所得液體以減壓濃縮去除多餘 1,6-dibromohexane, 隨後再以凝膠管柱層析(正己烷/醋酸乙酯=4/1, 體積比) 來純化, 得純白色固體 10.15 克, 產率 88%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.83 (s, 4 H), 3.91 (t, 2 H, J = 6.3), 3.77 (s, 3 H), 3.42 (t, 2 H, J = 6.9), 1.89 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H), 1.49 (m, 4 H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 153.7, 153.2, 115.4, 114.6, 68.3, 55.8, 33.9, 33.7, 32.7, 32.5, 29.2, 27.9, 27.3, 25.3.

3-(6-(4-Methoxyphenoxy)hexyl)thiophene (21)

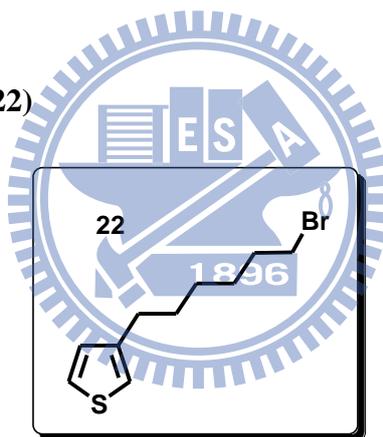


Grignard 試劑之準備：於 100 毫升雙頸瓶內置入鎂粉(0.5 克, 0.02 莫耳), 裝置迴流管、加液漏斗及血清塞, 真空下以火焰除水後通以氮氣。以針筒取除

水乙醚 5 毫升注入反應瓶，加入 0.2 毫升起始劑 1,2-dibromoethane，待其冒泡後由加液漏斗逐滴加入化合物 **18** (5 克，0.017 莫耳)，加熱迴流 5 小時。

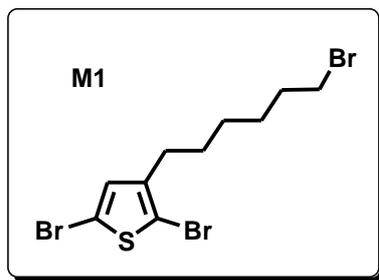
於另一 100 毫升雙頸瓶內置入 Ni(dppp)Cl₂ (9.85 毫克，0.018 毫莫耳)，裝置迴流管及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣。以針筒取 3-bromothiophene **20** (2.42 克，1.38 毫升，0.015 莫耳) 注入反應瓶。用雙頭針將製備好的 Grignard 試劑轉移到此雙頸瓶，加熱迴流 12 小時。以稀鹽酸終止反應，用乙醚及水作萃取，收集有機層，再用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，隨後以凝膠管柱層析(正己烷)純化，得淡黃色固體 3 克，產率 60 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.23 (m, 1 H), 6.92 (m, 2 H), 6.82(s, 4 H), 3.9 (t, 2 H, *J* = 6.5 Hz), 3.76 (s, 3 H), 2.64 (t, 2 H, *J* = 7.7 Hz), 1.71 (m, 2 H), 1.63 (m, 2 H), 1.53-1.35 (m, 4 H).

3-Bromohexylthiophene (**22**)



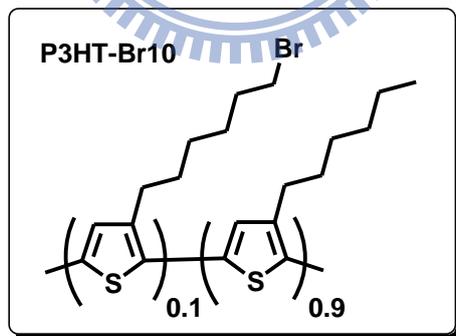
於 100 毫升雙頸瓶中置入化合物 **21** (2 克，6.89 毫莫耳)，冰浴下加入溴化氫 (48 %，6.96 克，0.041 毫莫耳) 及醋酸酐 (7.03 克，0.069 毫莫耳)，加熱至 100 °C 反應 20 小時。等溶液冷卻到室溫，以碳酸氫鈉終止反應，用乙醚及水作萃取，收集有機層，再用無水硫酸鎂乾燥後濃縮，隨後以凝膠管柱層析(正己烷)純化，得無色液體 0.9 克，產率 53 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.24 (m, 1 H), 6.93 (m, 2 H), 6.82(s, 4 H), 3.41 (t, 2 H, *J* = 6.9 Hz), 2.64 (t, 2 H, *J* = 7.7 Hz), 1.86 (m, 2 H), 1.62 (m, 2 H), 1.52-1.33 (m, 4 H).

2,5-Dibromo-3-bromohexylthiophene (M1)



於 100 毫升雙頸瓶內置入 3-bromohexylthiophene **22** (0.9 克, 3.64 毫莫耳)及 *N*-bromosuccinimide **23** (NBS; 1.43 克, 8.03 毫莫耳), 隨後加入三氯甲烷及醋酸各 13 毫升, 室溫下反應 2 小時。用二氯甲烷及水作萃取, 收集有機層, 再用無水硫酸鎂乾燥後濃縮, 隨後以凝膠管柱層析(正己烷)純化, 得無色液體 1.36 克, 產率 92 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.77 (s, 1 H), 3.40 (t, 2 H, *J* = 6.9 Hz), 2.52 (t, 2 H, *J* = 7.5), 1.88 (m, 2 H), 1.59-1.34 (m, 6 H).

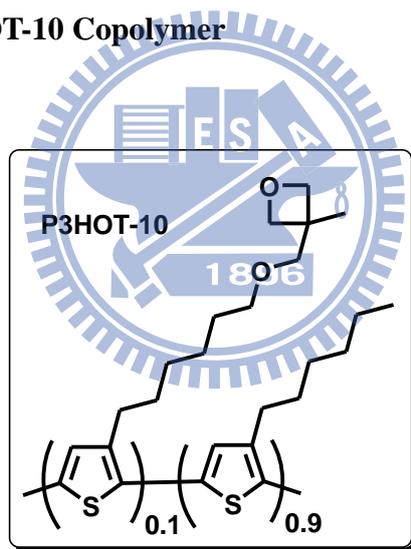
Preparation of the P3HT-Br10 Copolymer



取 50 毫升雙頸瓶, 裝置迴流管及血清塞, 真空下以火焰除水後通以氮氣。另取一 25 毫升雙頸瓶, 真空下以火焰除水後通以氮氣, 隨後快速加入 2,5-dibromo-3-bromohexylthiophene (0.14 克, 0.34 毫莫耳) 及 2,5-dibromo-3-hexylthiophene (1 克, 3.06 毫莫耳), 再上真空通以氮氣。以乾燥的針筒取無水四氫呋喃 10 毫升注入, 待單體溶解均勻後, 再以針筒取出後加入原

先烤瓶過後的 50 毫升雙頸瓶，並再加入無水四氫呋喃 17 毫升及 *t*-BuMgBr (3.4 毫升，1 M 溶於四氫呋喃)。將反應瓶用鋁箔紙包住，加熱迴流 90 分鐘，溶液由透明無色變為黃色。移除加熱，將 Ni(dppp)Cl₂ 快速加入，溶液瞬間由黃色變為深紅色，隨後加熱迴流繼續反應 2 小時。待溶液冷卻至室溫，將溶液逐滴滴入 400 毫升甲醇中作再沉澱，重力過濾收集沉澱固體，將濾紙至入 thimble filter 先後以甲醇及正己烷為溶劑，作連續萃取(S Soxhlet Extraction)以浸洗聚合物，得金屬光澤顆粒狀固體聚合物 0.2 克，產率 15 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.98 (s, ArH), 3.42 (t, Br-CH₂), 2.80 (t, Ar-CH₂), 1.88 (m, BrCH₂-CH₂), 1.69 (m, CH₃CH₂-CH₂), 1.43-1.34 (m, CH₂), 0.91 (s, CH₃).

Preparation of the P3HOT-10 Copolymer



取 50 毫升三頸瓶，裝置迴流管、加液漏斗及血清塞，真空下以火焰除水後通以氮氣。隨後加入氫化鈉 (60 % ; 0.027 克，0.68 毫莫耳)、3-methyl-3-oxetanemethanol 2 (0.038 克，0.37 毫莫耳)及無水四氫呋喃 15 毫升，加熱迴流 60 分鐘後，將 P3HT-Br10 (0.2 克)的四氫呋喃溶液 10 毫升以加液漏斗逐滴加入反應瓶，並加入少量碘化鉀，加熱迴流 24 小時。待反應冷卻至室溫，將溶液滴入 400 毫升正己烷中作再沉澱，重力過濾收集沉澱固體，並以甲醇及乙

酸乙酯反覆沖洗，得金屬光澤顆粒狀固體聚合物 0.18 克，產率 90 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 6.98 (s, ArH), 4.49 (d, oxetane-CH₂), 4.34 (d, oxetane-CH₂), 3.46 (t, CH₂-O-CH₂), 2.79 (t, Ar-CH₂), 2.17-2.12 (m, OCH₂-CH₂), 1.70 (m, CH₃CH₂-CH₂), 1.43-1.29 (m, CH₂), 0.91 (s, CH₃).



第六章

1. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
2. Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2004**, 83, 125.
3. Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature (Lond.)* **1975**, 254, 507.
4. Ghosh, A.; Morel D.; Feng T.; Shaw R.; Rowe Jr. C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 230.
5. Merritt, V. Y.; Hovel H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 414.
6. 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.
7. Fan, F. R.; Faulkner, L. R. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3341.
8. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
9. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 270, 1789.
10. Reyes, R. R.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.
11. Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572.
12. Ko, C. J.; Lin Y. K.; Chen, F. C.; Chu, C. W. *Appl. Phys Lett.* **2007**, 90, 063509.
13. Ghosh, A. K.; Feng, T. *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982.
14. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474 .
15. Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 232.
16. Li, G.; Shortriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 043704.
17. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, 317, 222.
18. Lee, K.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Kim, S. H.; Cho, S.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2445.

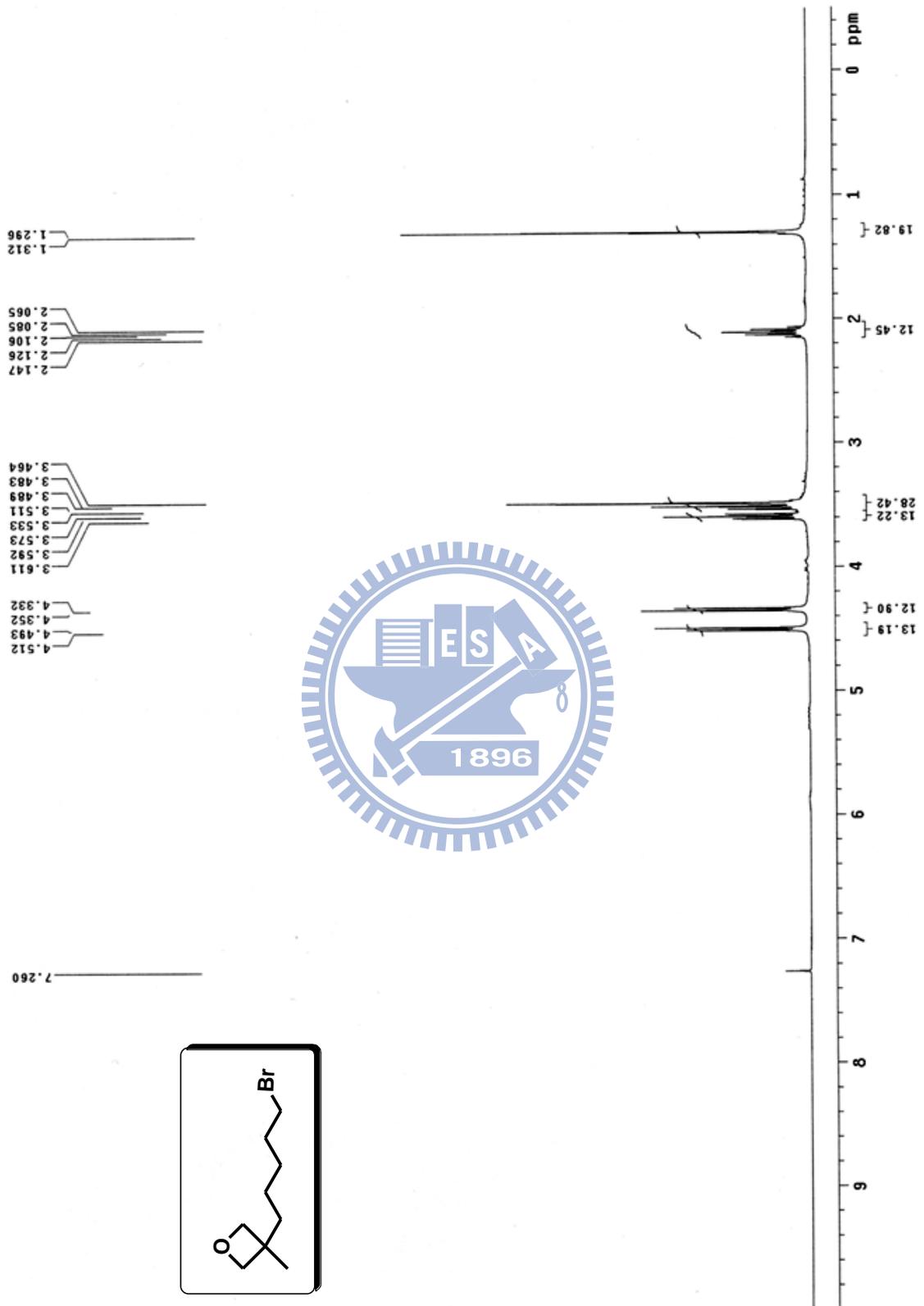
19. (a) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H.-H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572. (b) Gilot, J.; Barbu, I.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 113520.
20. (a) Yao, Y.; Hou, J.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1783. (b) Xu, Z.; Chen, L.-M.; Yang, G.; Huang, C.-H.; Hou, J.; Wu, Y.; Li, G.; Hsu, C.-S.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1227. (c) Germack, D. S.; Chan, C. K.; Hamadani, B. H.; Richter, L. J.; Fischer, D. A.; Gundlach, D. J.; DeLongchamp, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233303.
21. Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Baek, N. S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A. K.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 253301.
22. (a) Bolink, H. J.; Coronado, E.; Repetto, D.; Sessolo, M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 223501. (b) Lee, T. W.; Noh, T.; Choi, B. K.; Kim, M. S.; Shin, D. W.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 043301.
23. 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.
24. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 1583.
25. Liu, L.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 420.
26. Van Duren, J. K. J.; Loos, J.; Morrissey, F.; Leewis, C. M.; Kivits, K. P.; Vanzendoom, L. J.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 665.
27. Van Duren, J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425.
28. Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005.
29. Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **2006**, *587*, 511.

30. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badd, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1.
31. 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.
32. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 1636.
33. Mihailetschi, V. D.; Xie, H.; Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 012107.
34. Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 063505.
35. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864.
36. Forrest, S. R. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 28.
37. Allemand, P.-M.; Koch, A.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050.
38. Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
39. Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Gunes, S.; Sariciftci, N. S.; Montaigne Ramil, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwodiauer, R.; Bauer, S. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 105.
40. Hummelen, J. C.; Knight, B.W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
41. (a) Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 152111. (b) White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 143517. (c) Yu, B.-Y.; Tsai, A.; Tsai, S.-P.; Wong, K.-T.; Yang, Y.; Chu, C.-W.; Shyue, J.-J. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 255202. (d) Steim, R.; Choulis, S. A.; Schilinsky, P.; Brabec, C. J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 093303.

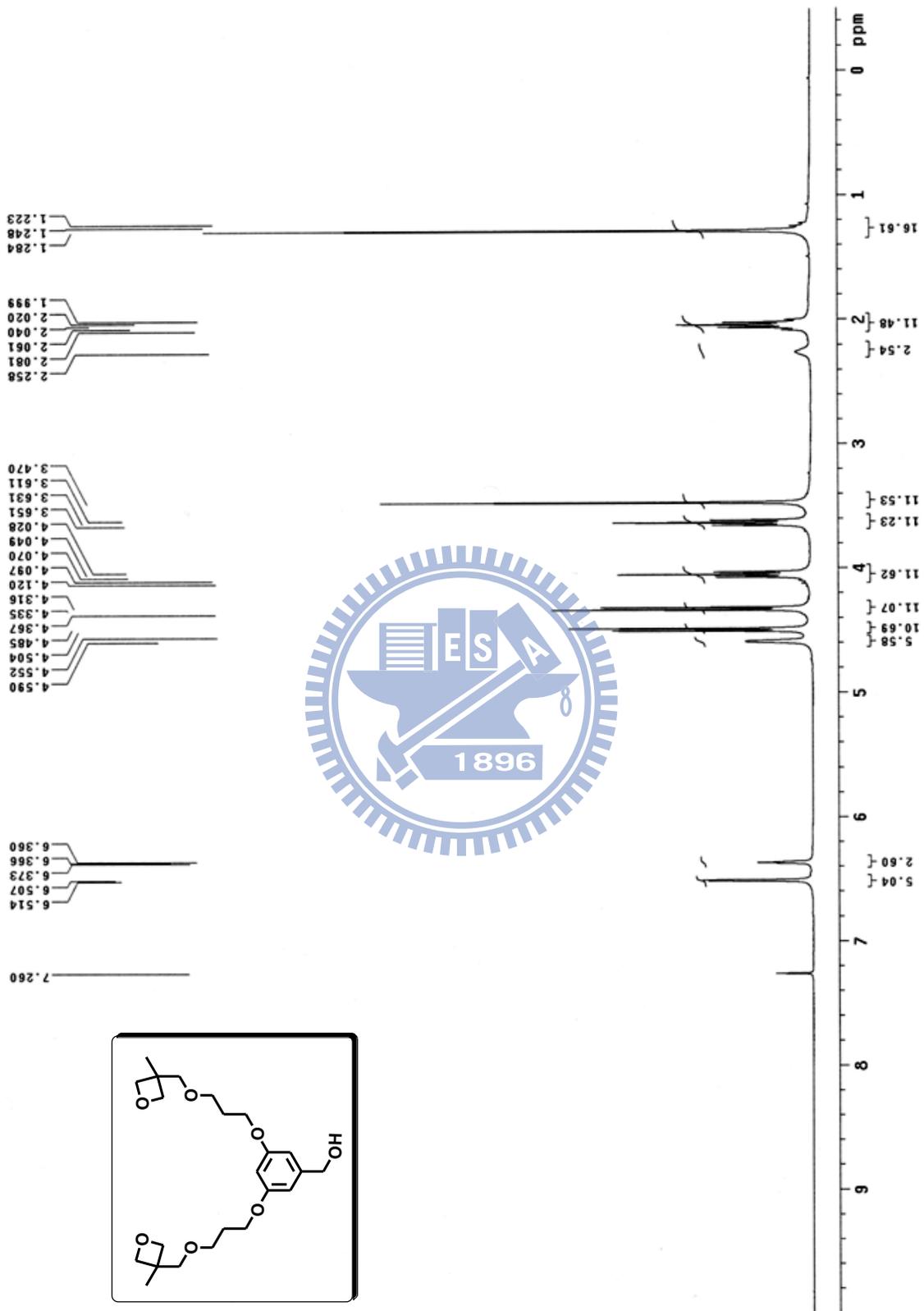
42. Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2211.
43. Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Baek, N. S.; Ma, H.; Jen, A. K.-Y. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5113.
44. (a) Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633. (b) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798.
45. Cho, S.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1.
46. Armaroli, N.; Accorsi, G.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Krasnikov, V.; Tsamouras, D.; Hadziioannou, G.; Gomez-Escalonilla, M. J.; Langa, F.; Eckert, J. F.; Nierengarten, J. F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2077.
47. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
48. Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Morita, A.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 9.
49. Granstrom, M.; Inganas, O. *Synth. Met.* **1992**, *48*, 21.
50. Lin, J. W.-P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2869.
51. Jen, K.-Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1986**, *17*, 1346.
52. Elsenbaumer, D. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169.
53. Sato, M.-A.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 873.
54. Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. *Synth. Met.* **1989**, *28*, C349.
55. Osterholm, J.-E.; Laakso, J.; Nyholm, P.; Isotalo, H.; Stubb, H.; Inganäs, O.; Salaneck, W. R. *Synth. Met.* **1989**, *28*, C435.
56. Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nalamura, Y.; Kanbara, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
57. Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
58. Mao, H.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 554.

59. Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1163.
60. Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4457.
61. McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
62. McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
63. Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087.
64. Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
65. Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, *3*, 250.
66. Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
67. Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526.
68. Iovu, M. C.; Sheina, E.; Gil, R. R.; Laird, D. W.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
69. Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169.
70. Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542.
71. (a) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374. (b) Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
72. Zhai, L.; Pilston, R. L.; Zaiger, K. L.; Stokes, K. K.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 61.
73. Bauerle, P.; Wurthner, F.; Heid, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 419.
74. Lu, K.; Di, C.; Xi, H.; Liu, Y.; Yu, G.; Qiu, W.; Zhang, H.; Gao, X.; Liu, Y.; Qi, T.; Du, C.; Zhu, D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3426.
75. Lu, K.; Guo, Y.; Liu, Y.; Di, C.; Li, T.; Wei, Z.; Yu, G.; Du, C.; Ye, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3222.

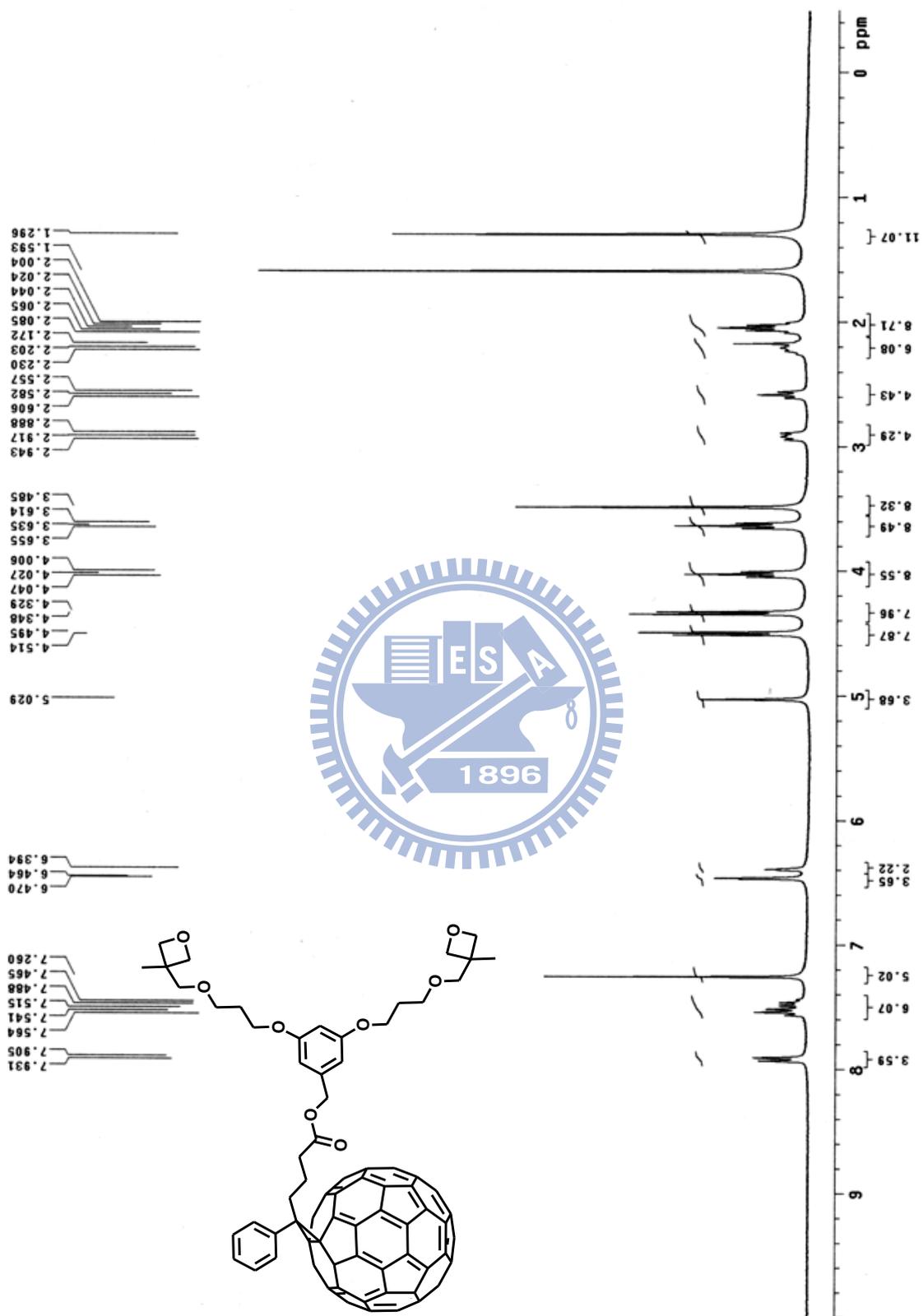
附圖



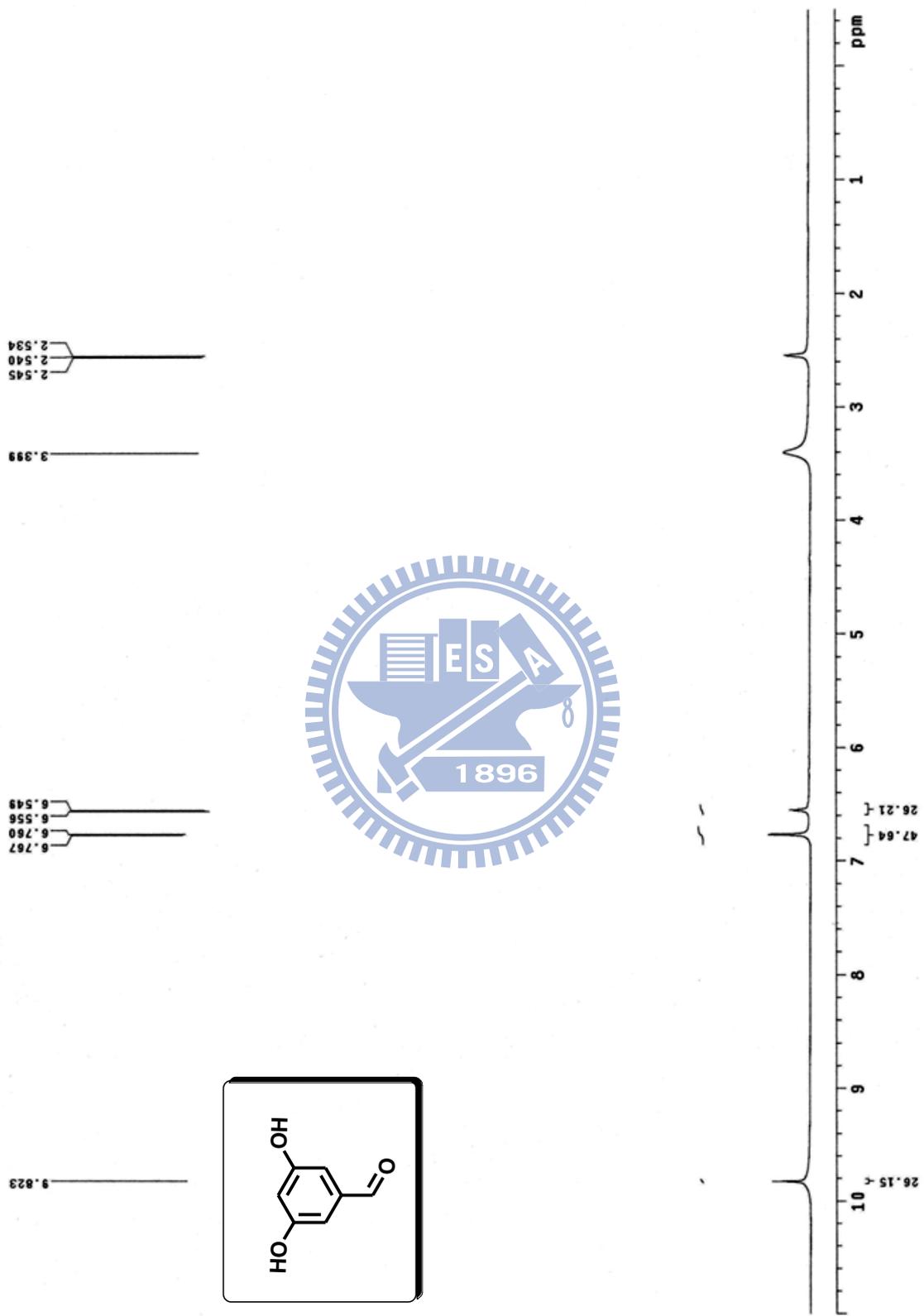
附圖 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (3)



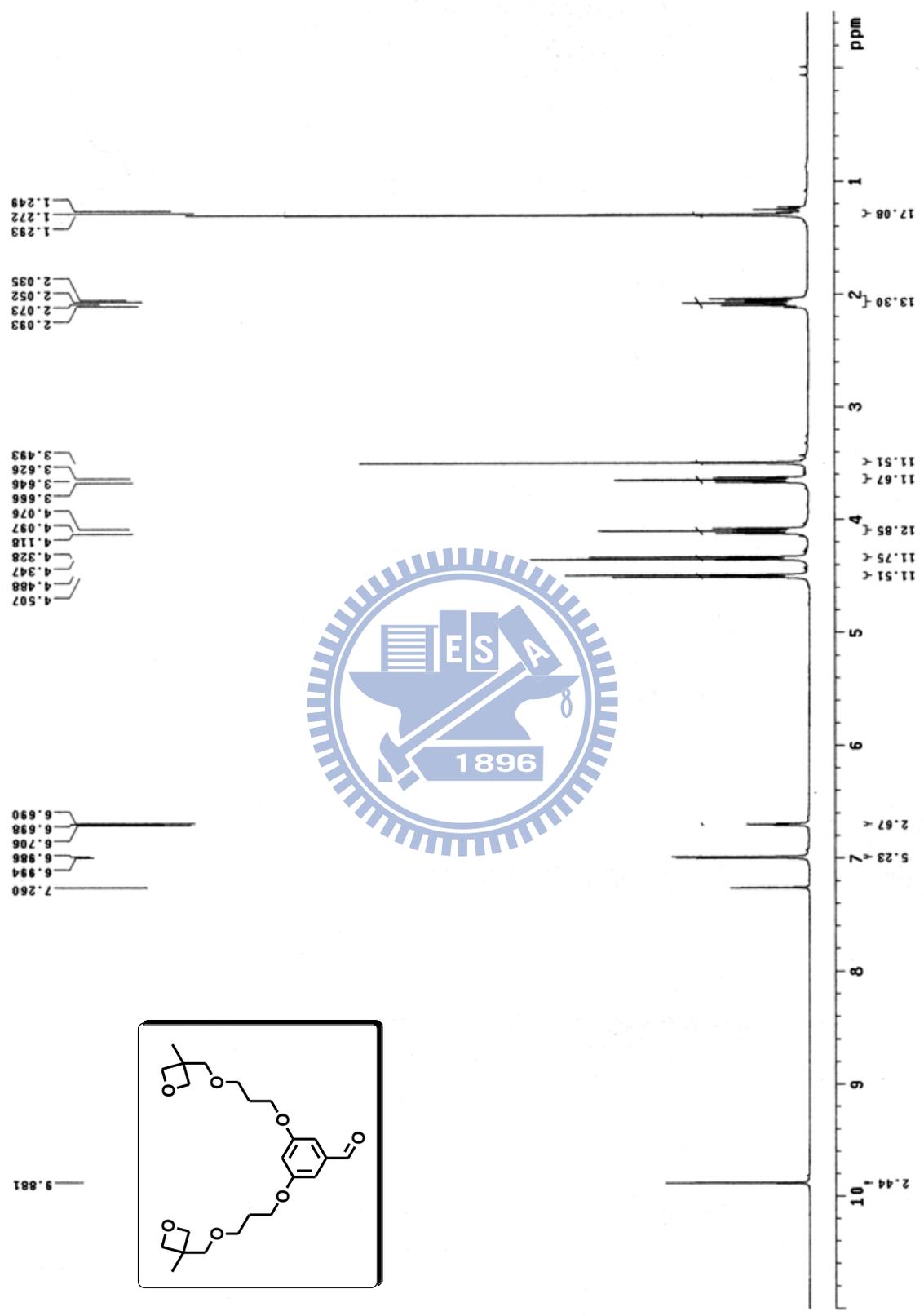
附圖 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5)



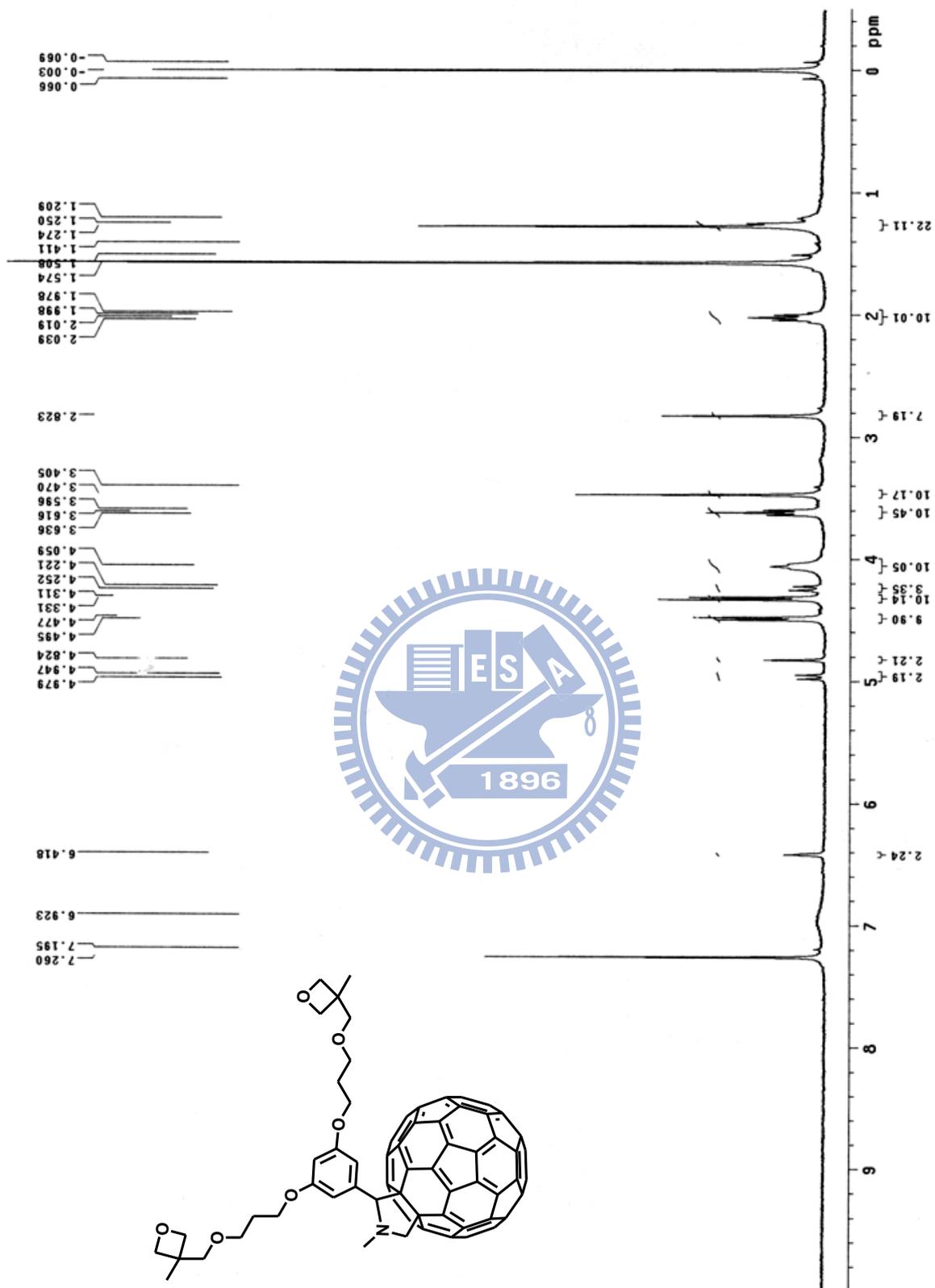
附圖 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCBOD



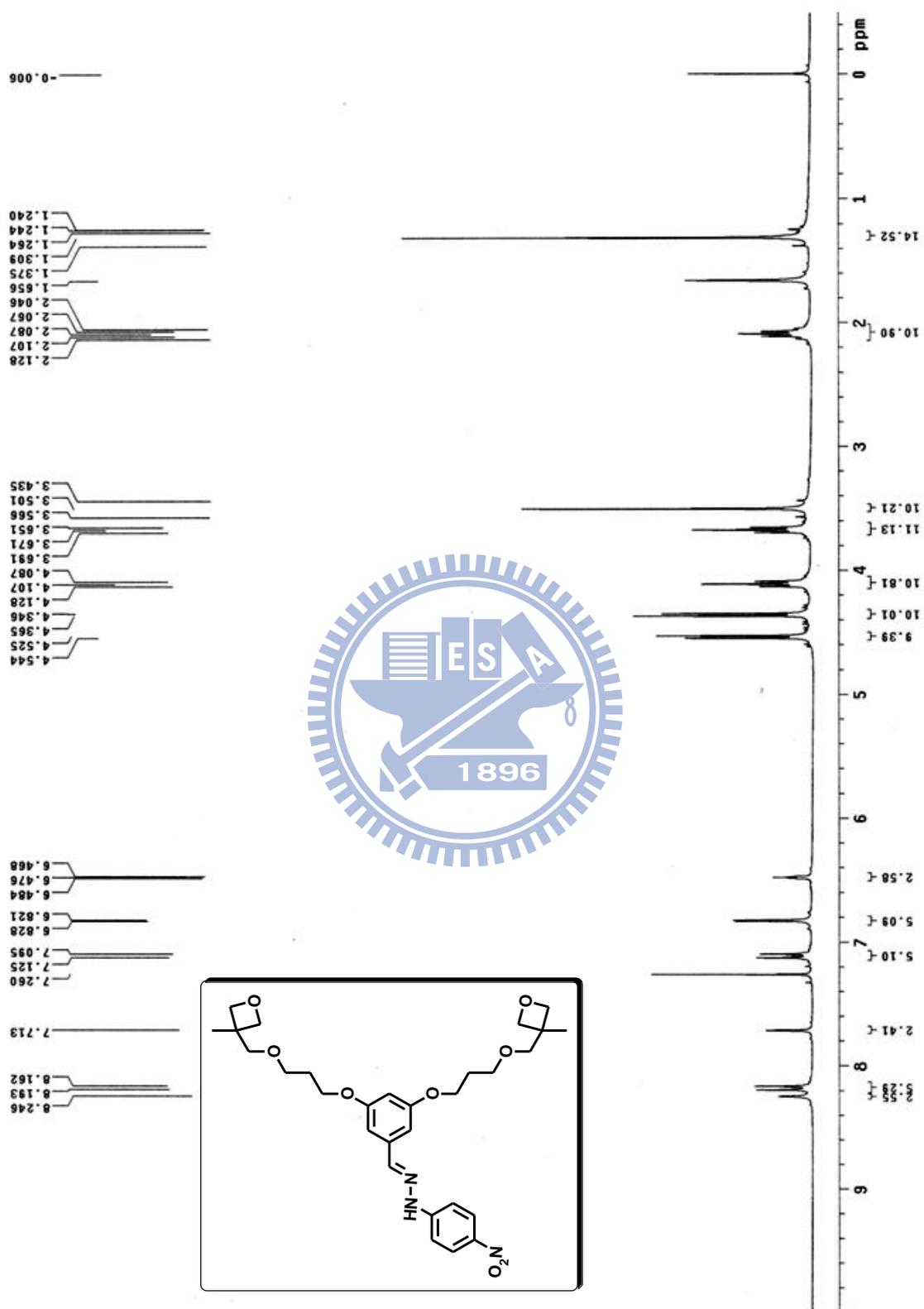
附圖 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8)



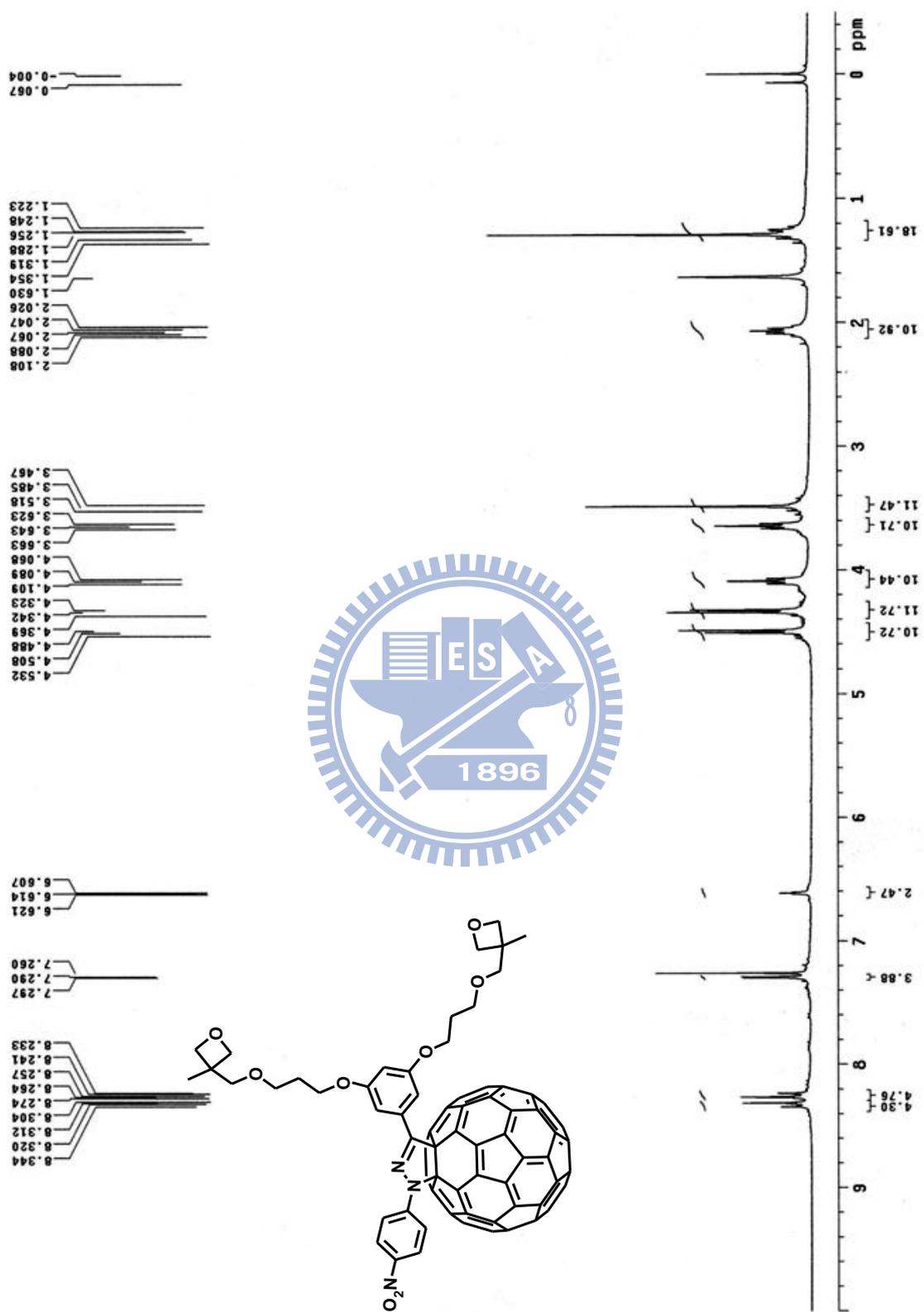
附圖 5 ¹H-NMR spectrum of (9)



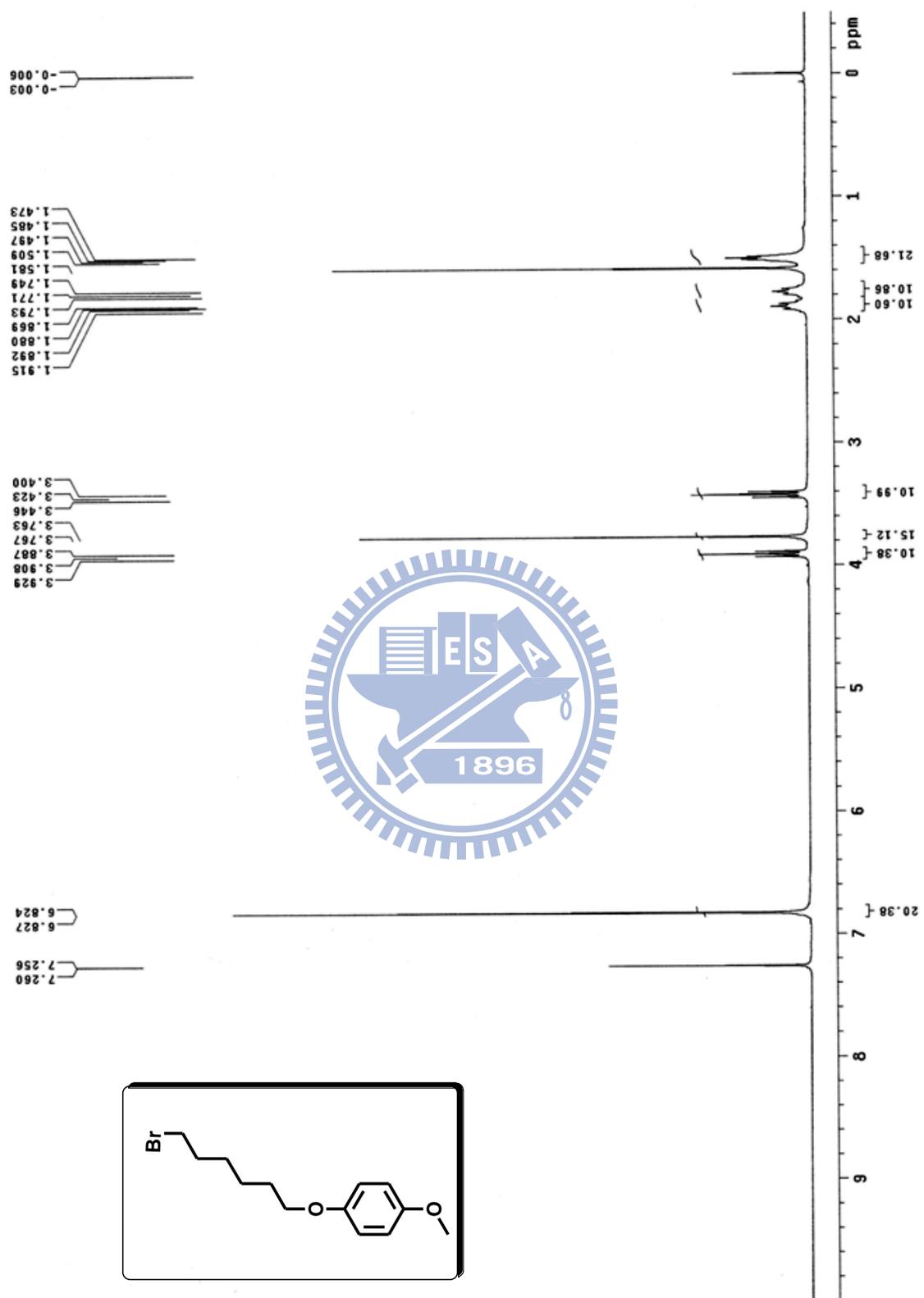
附圖 6 ¹H-NMR spectrum of POFOD



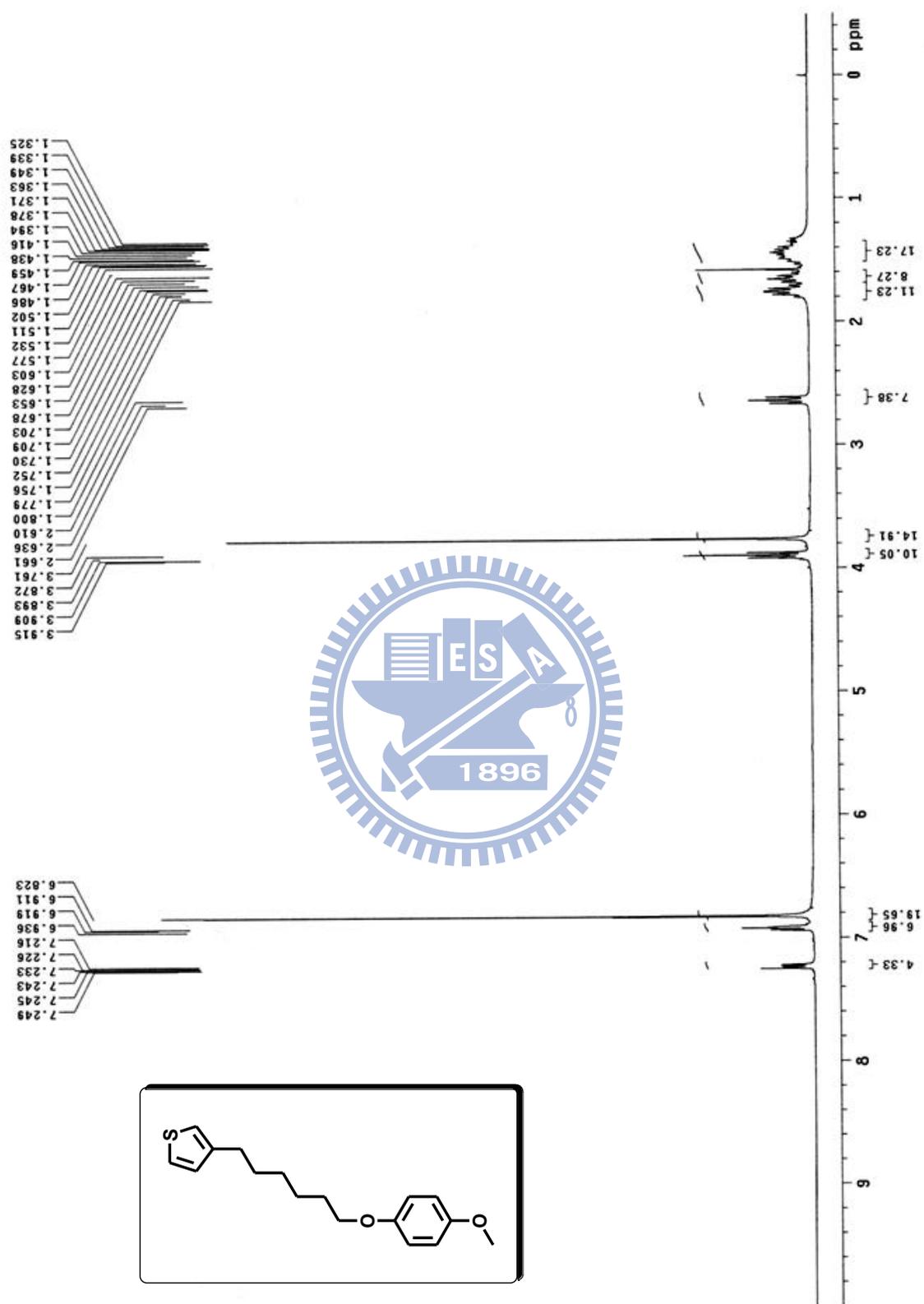
附圖 7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (13)



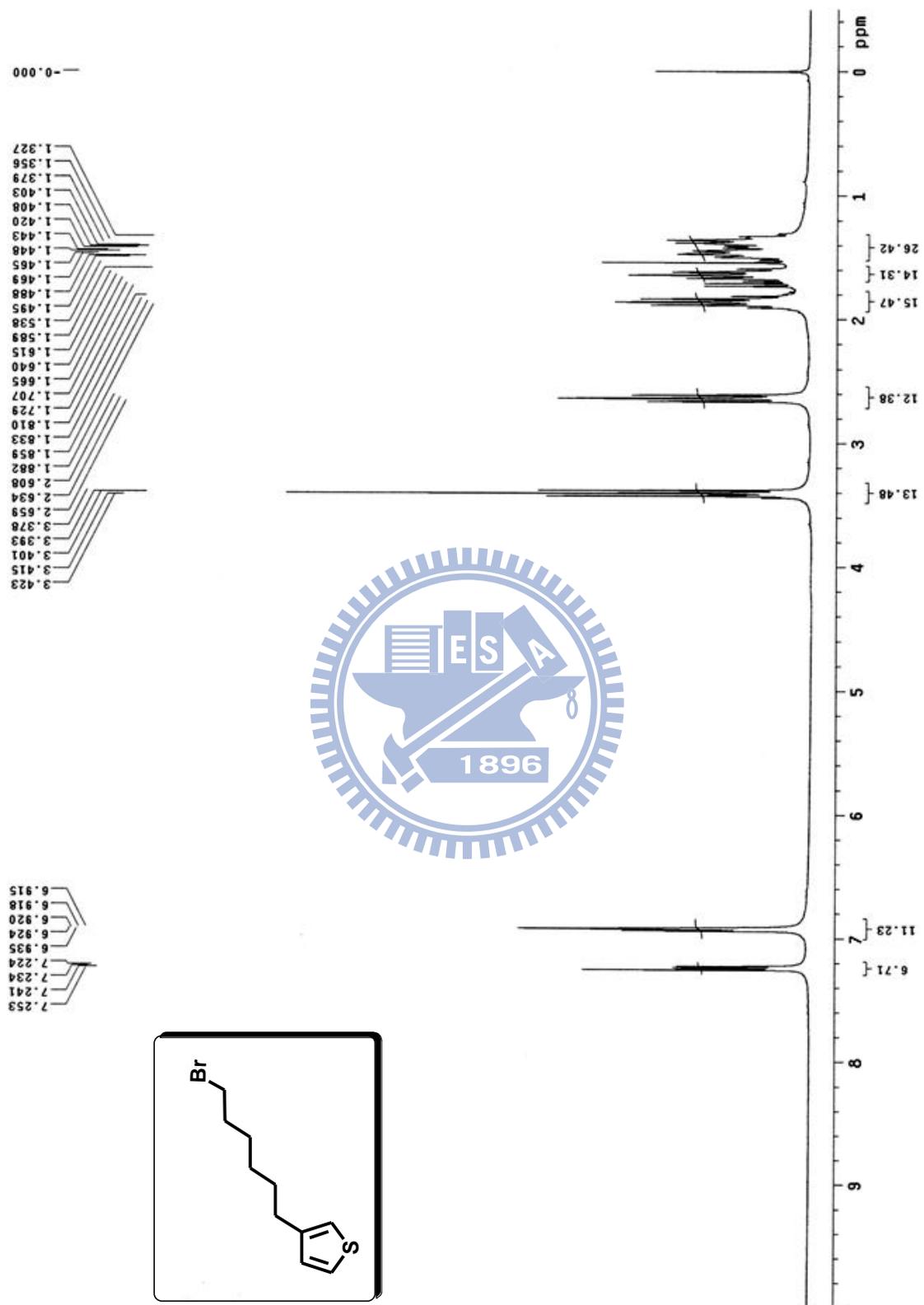
附圖 8 ¹H-NMR spectrum of PAFOD



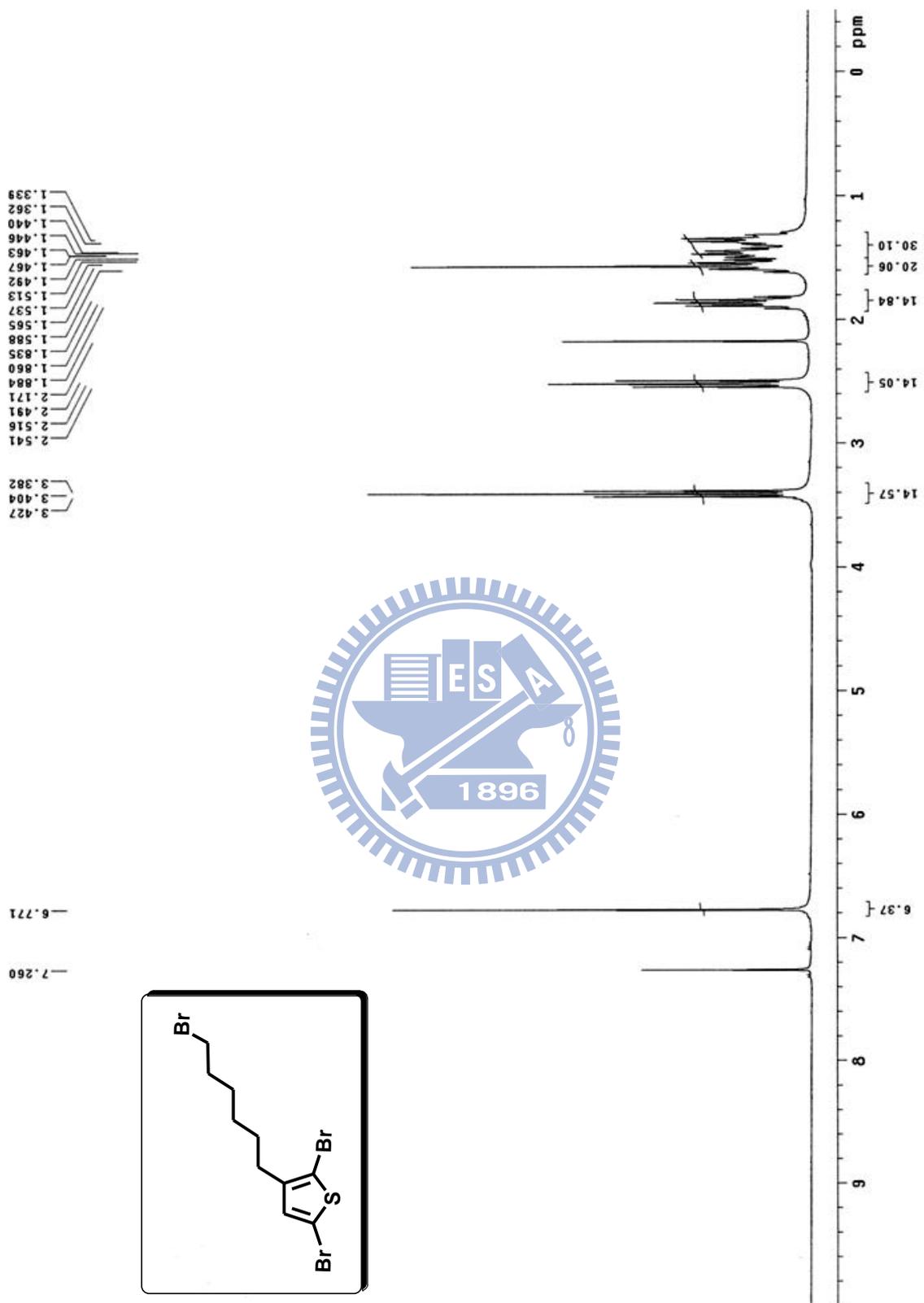
附圖 9 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (19)



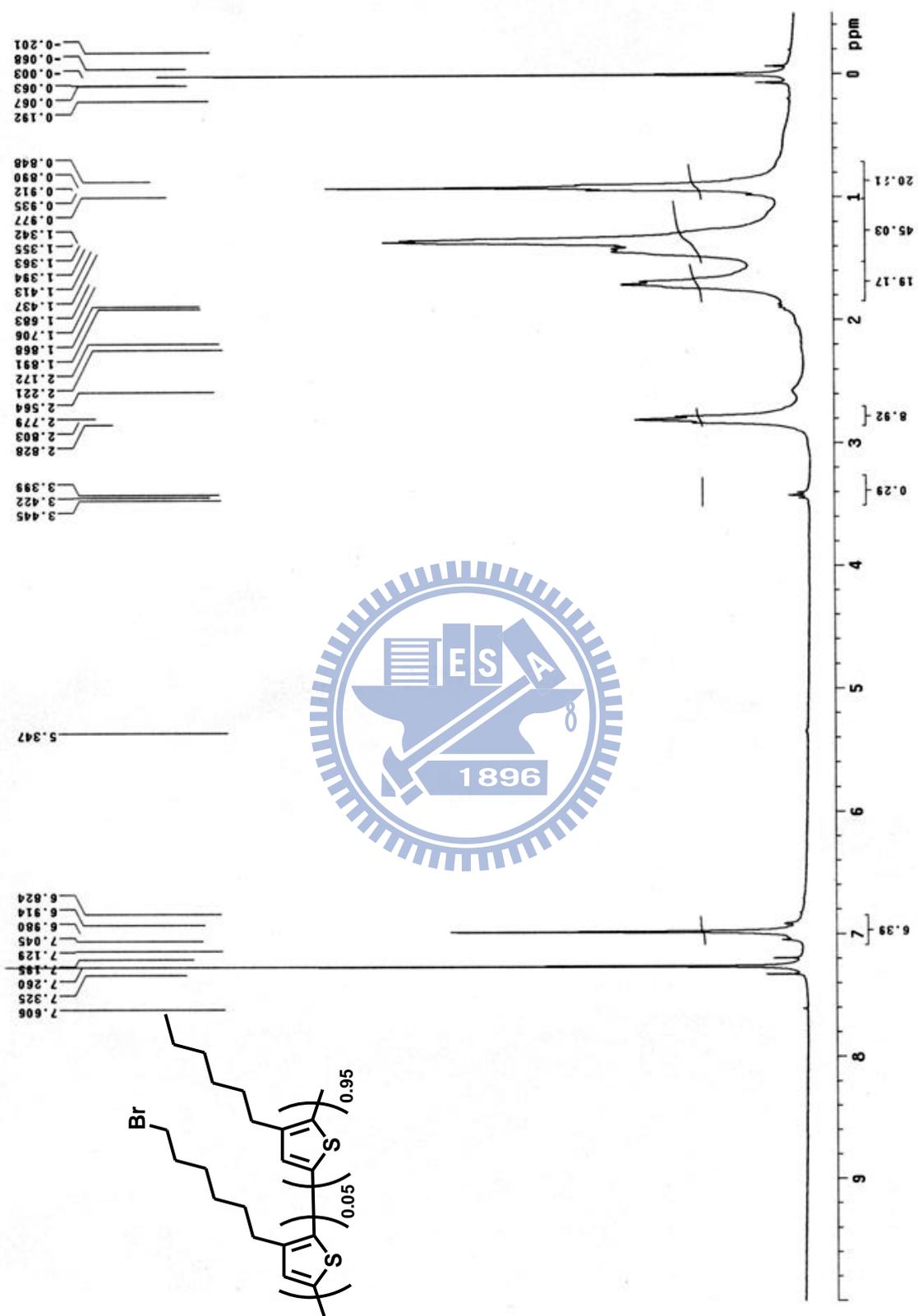
附圖 10 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (21)



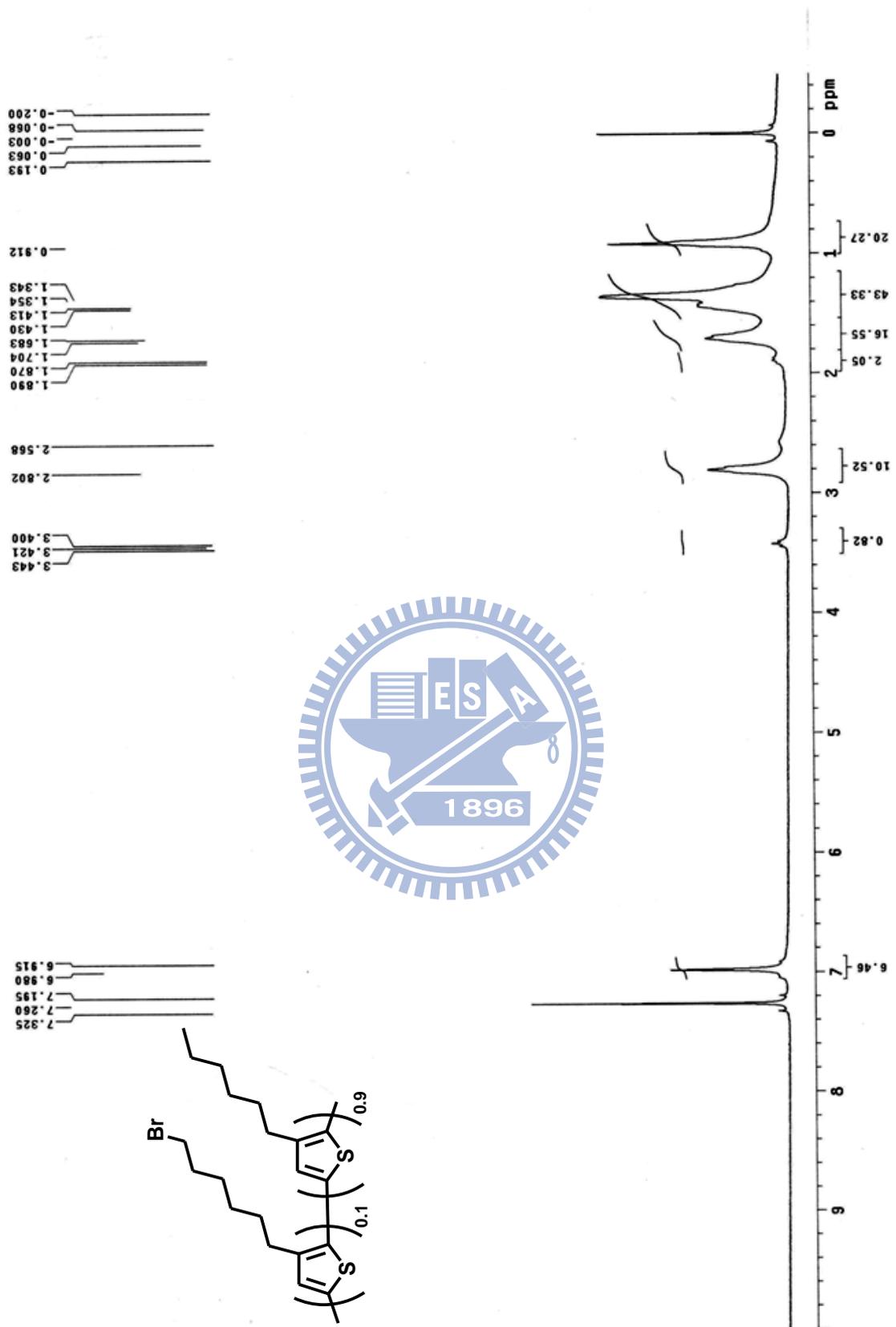
附圖 11 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (22)



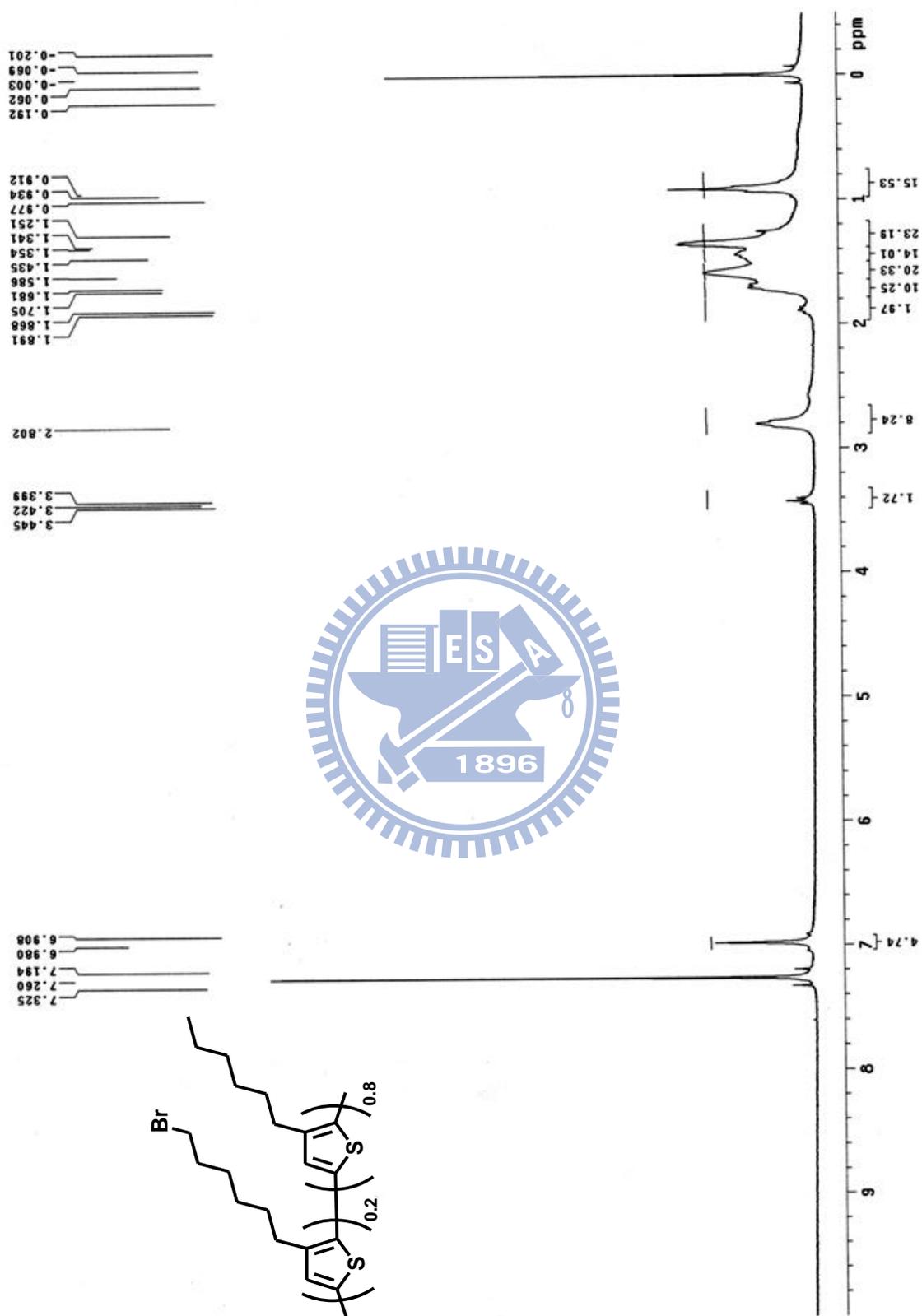
附圖 12 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M1)



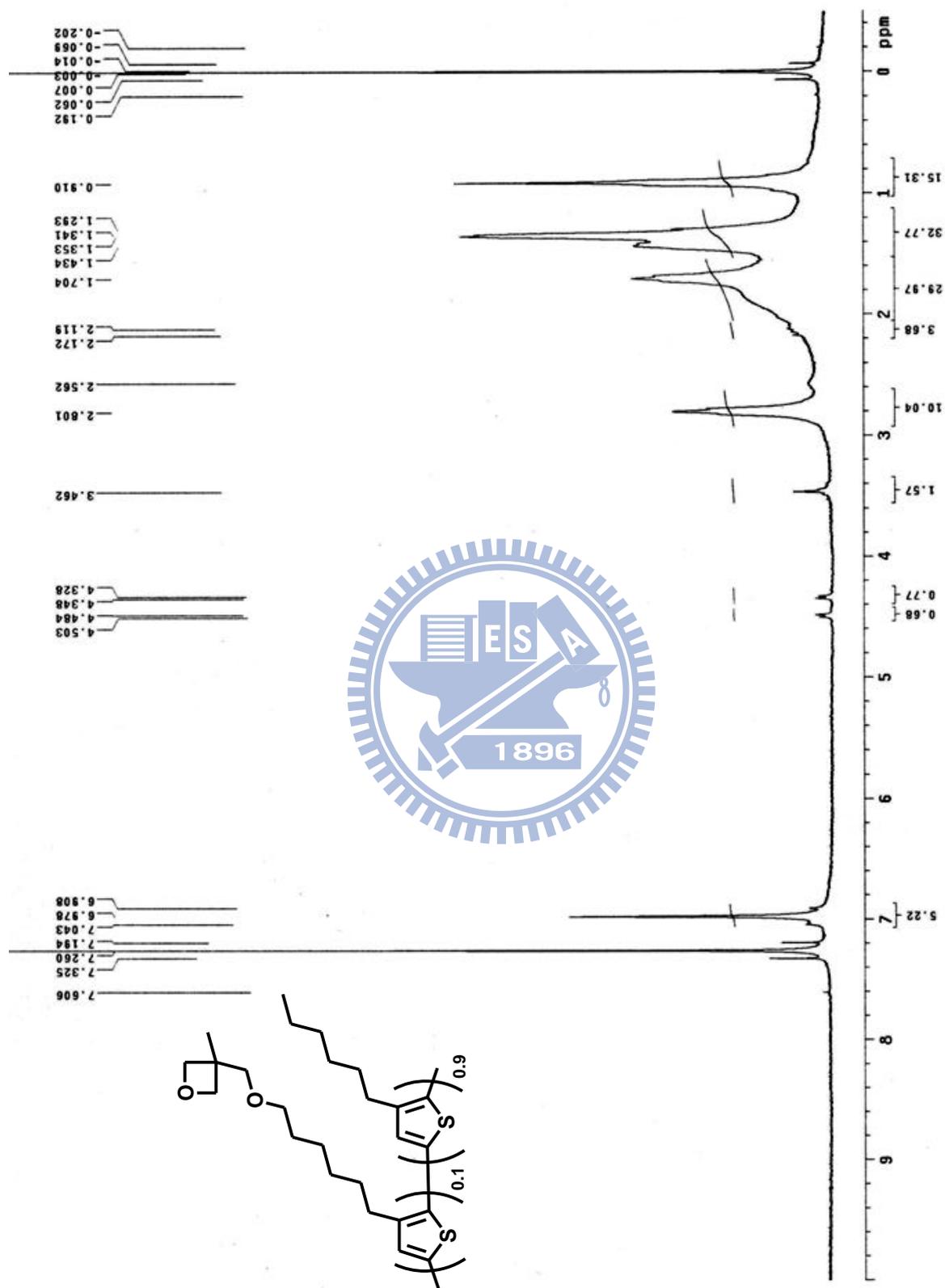
附圖 13 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br5



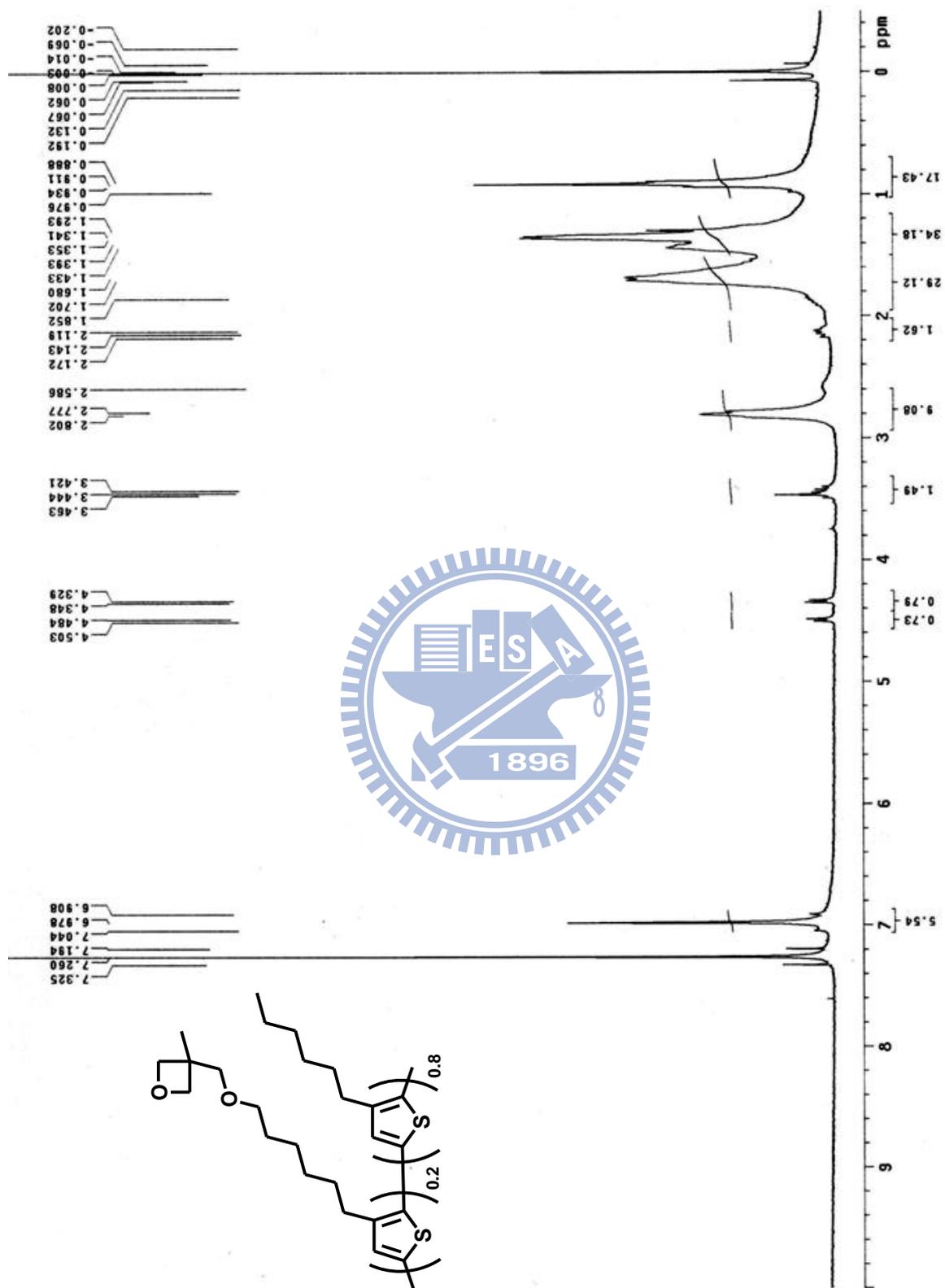
附圖 14 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br10



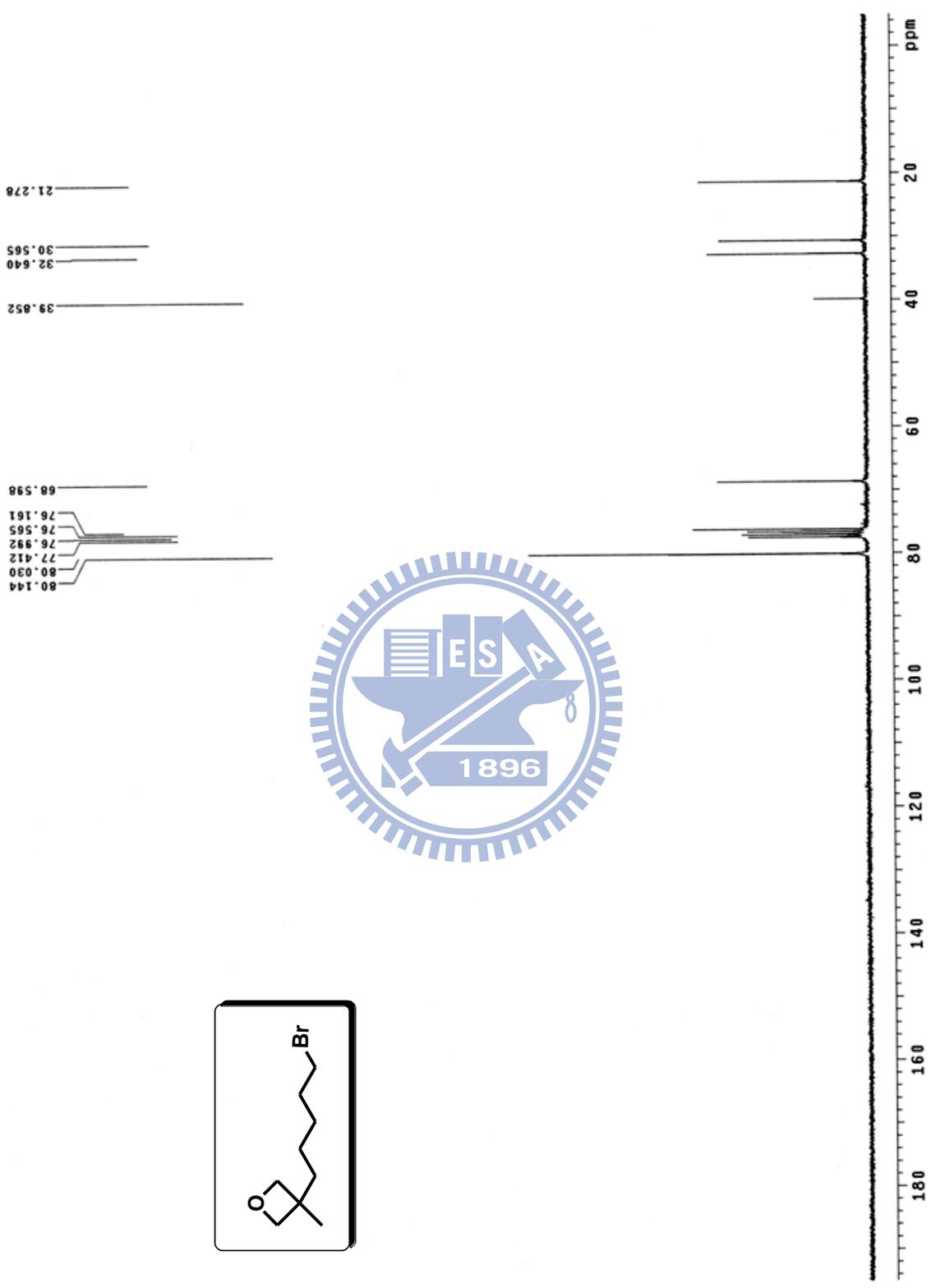
附圖 15 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-Br20



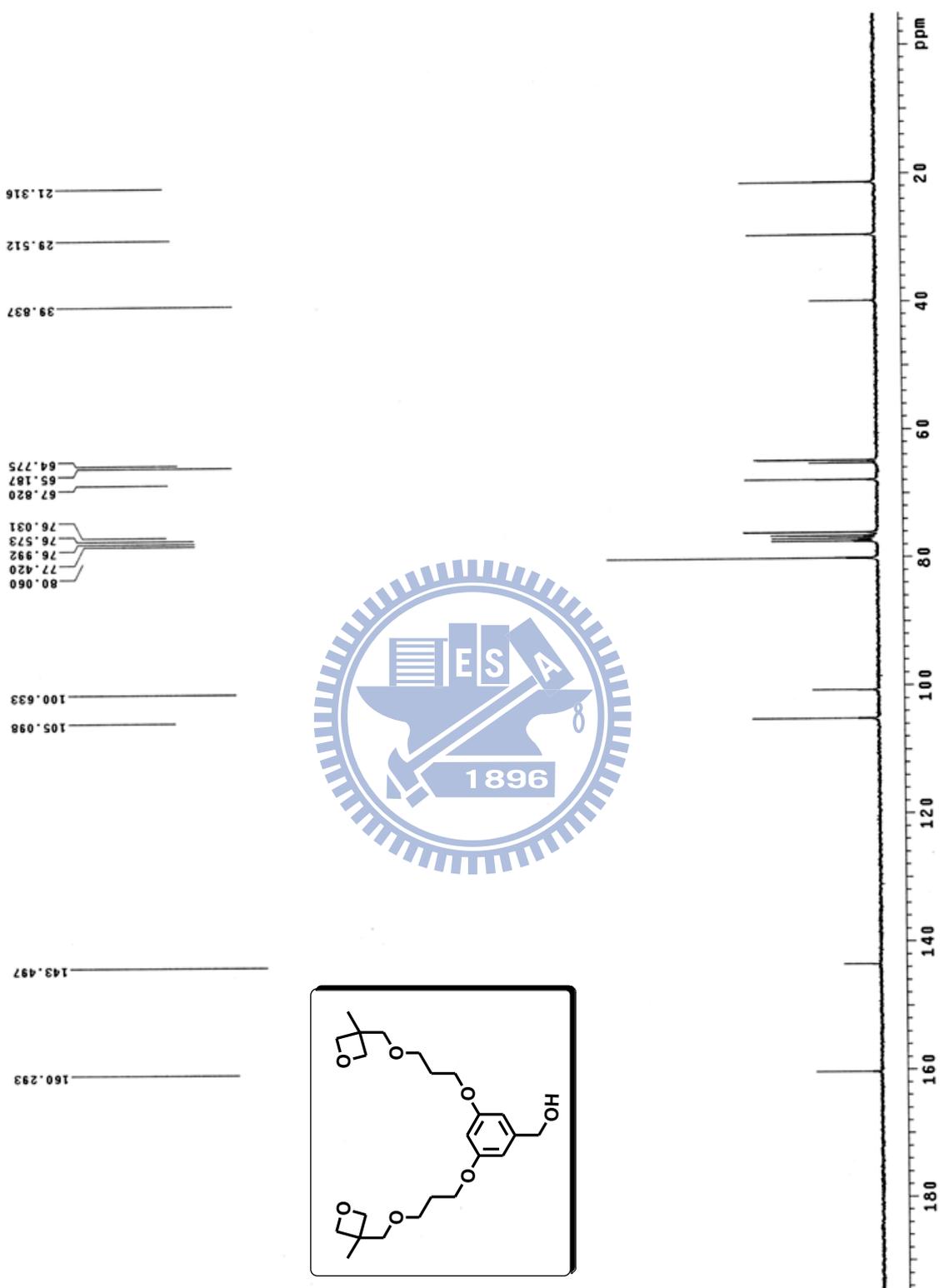
附圖 16 ¹H-NMR spectrum of P3HOT-10



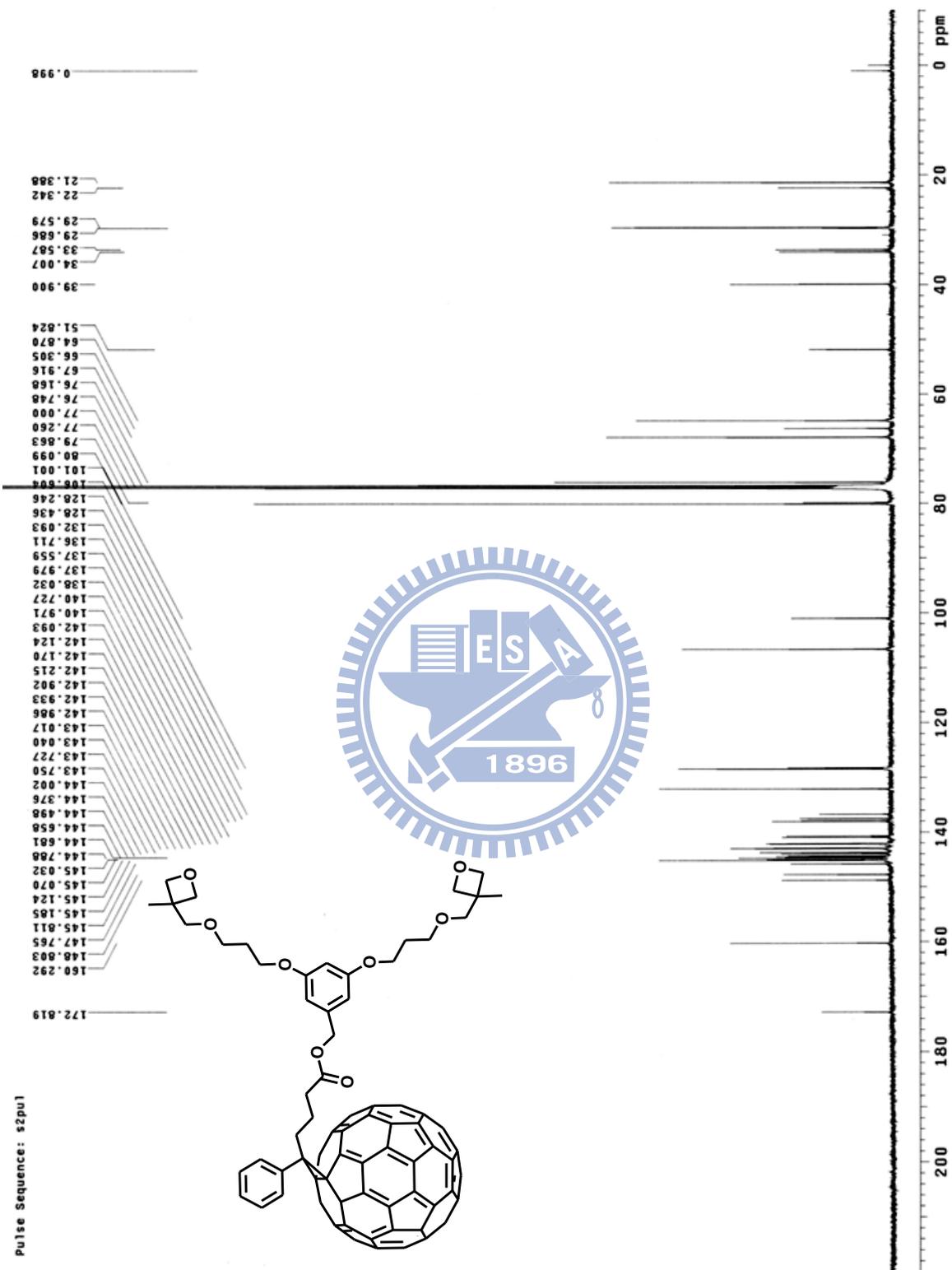
附圖 17 ¹H-NMR spectrum of P3HOT-20



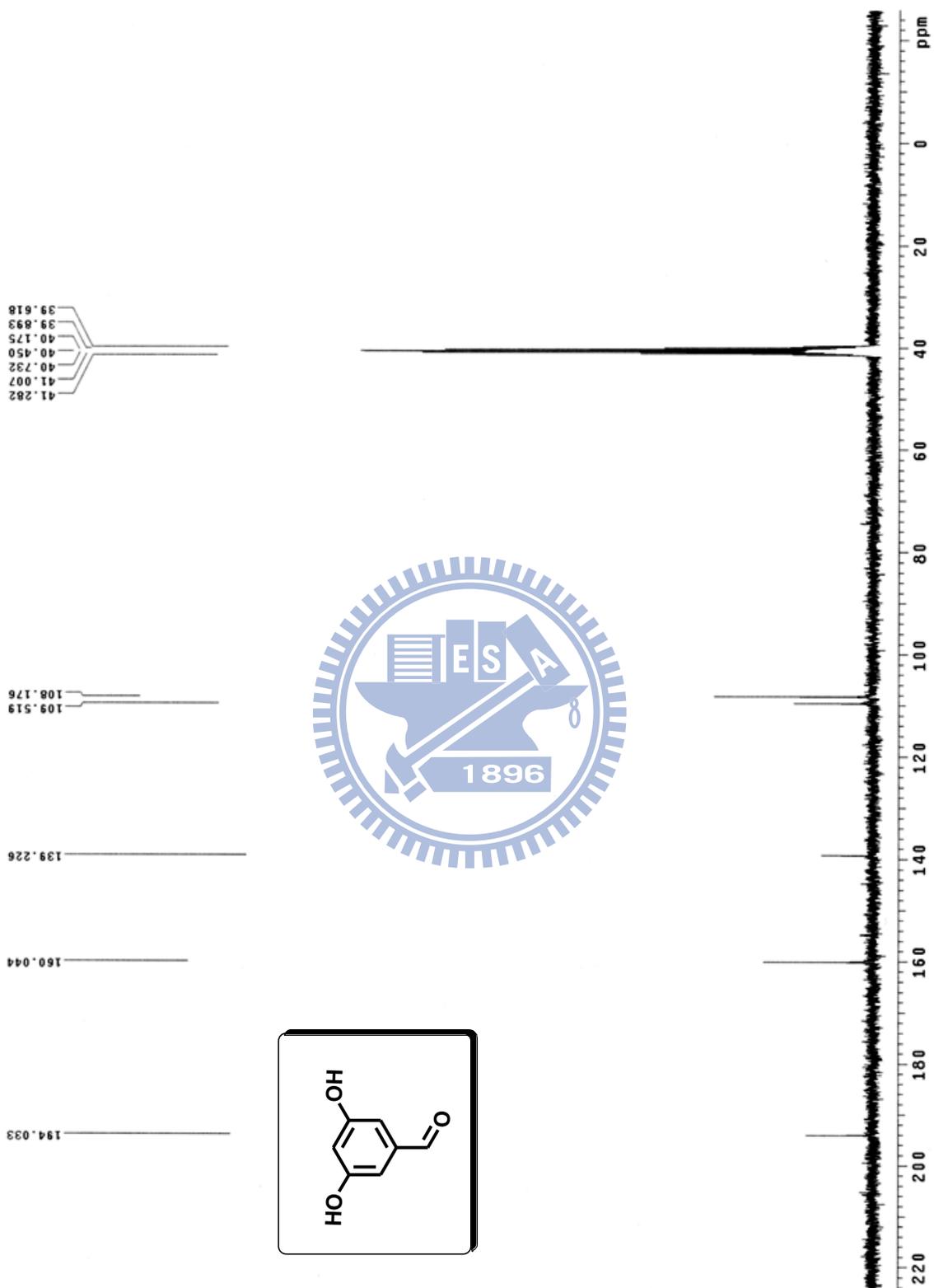
附圖 18 ^{13}C -NMR spectrum of (3)



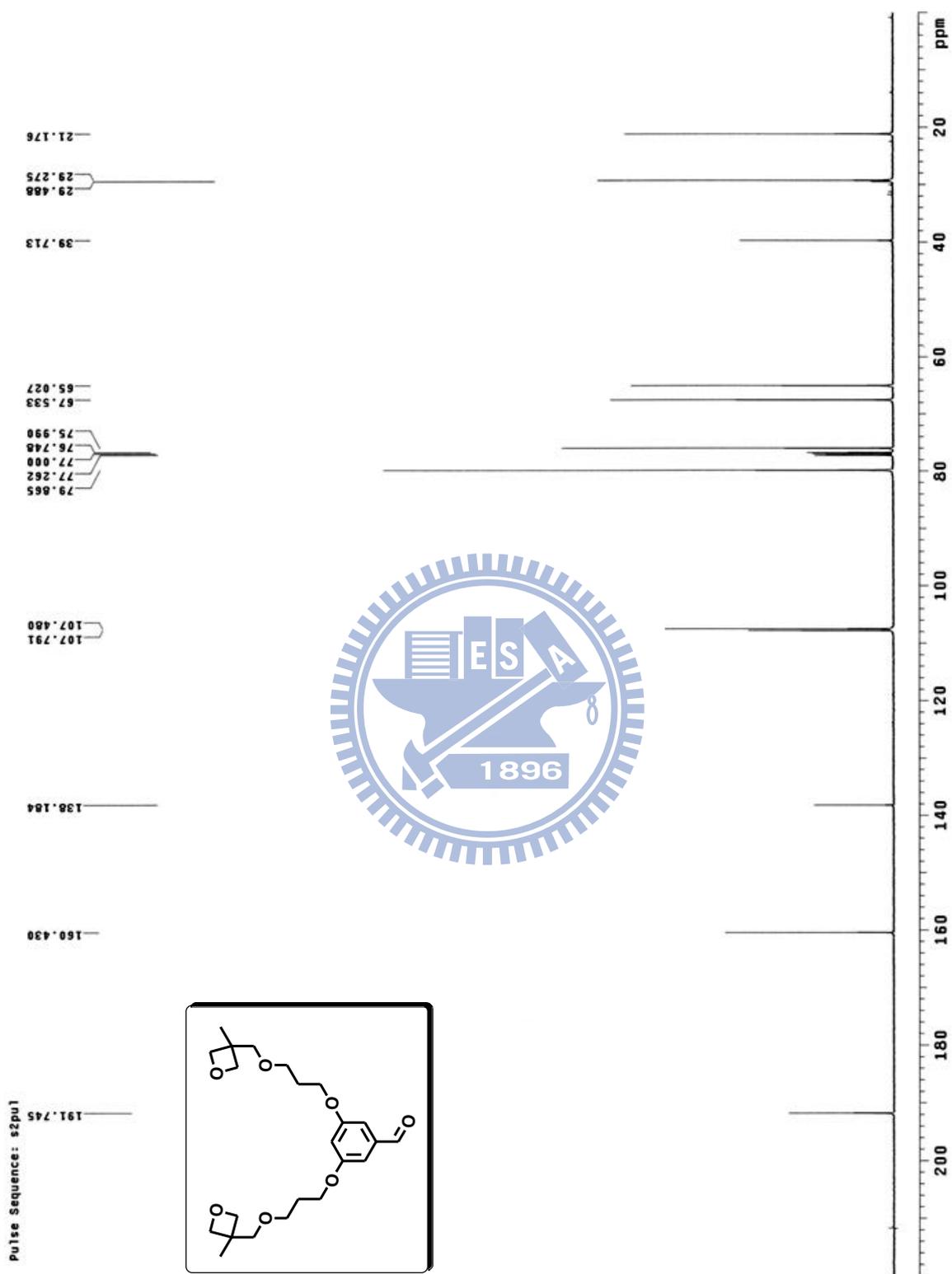
附圖 19 ^{13}C -NMR spectrum of (5)



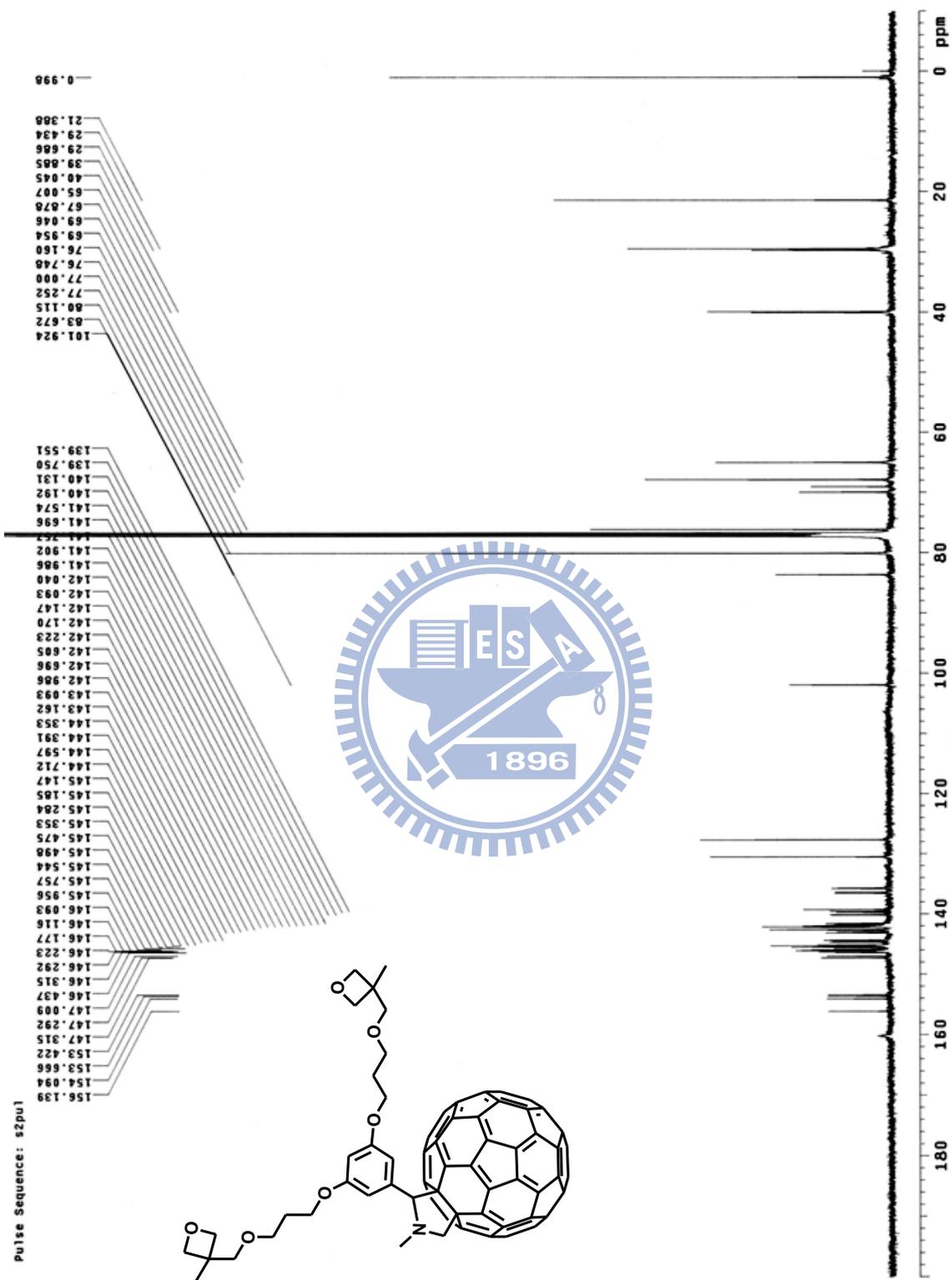
附圖 20 ^{13}C -NMR spectrum of PCBOD



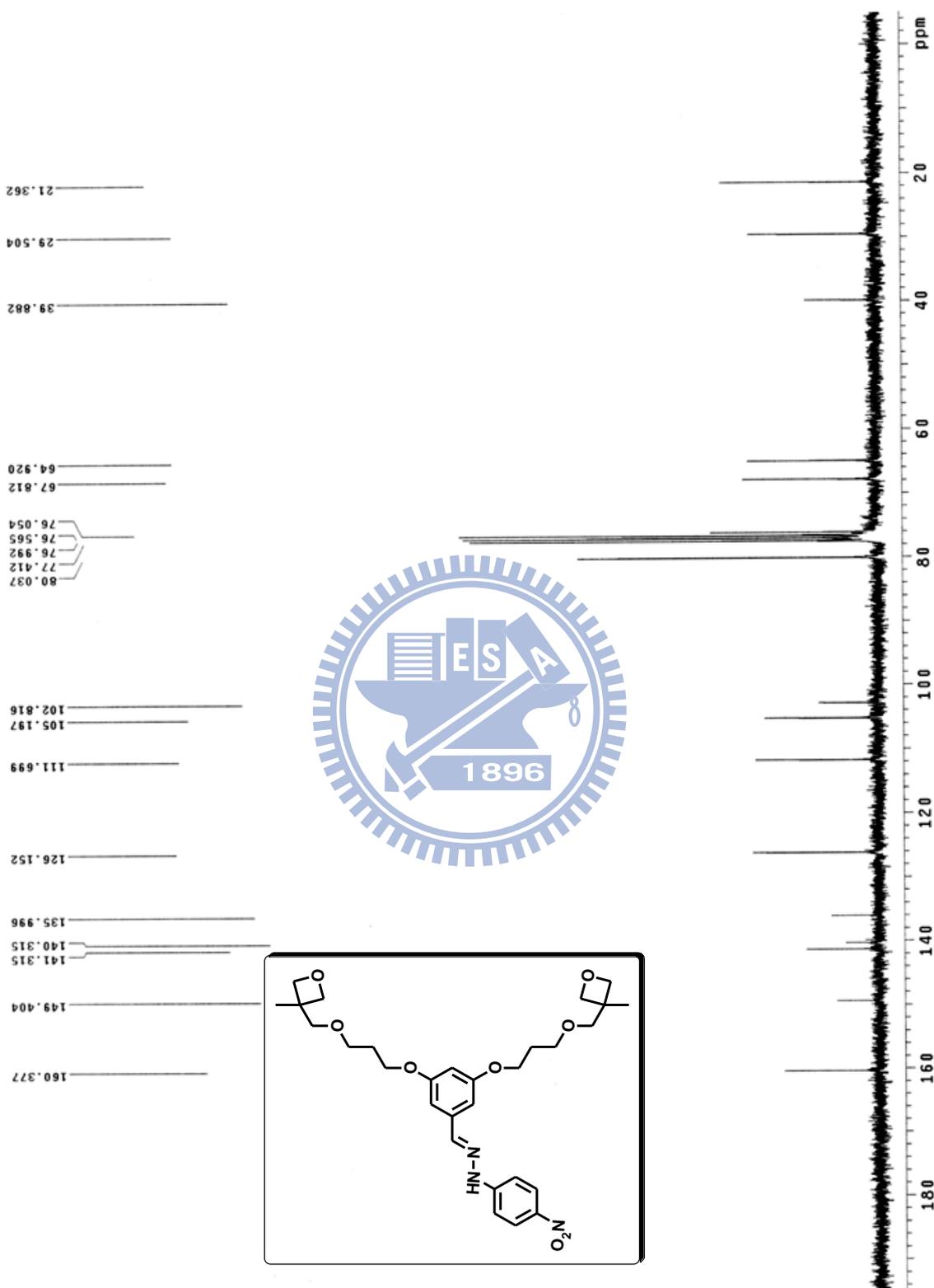
附圖 21 ^{13}C -NMR spectrum of (8)



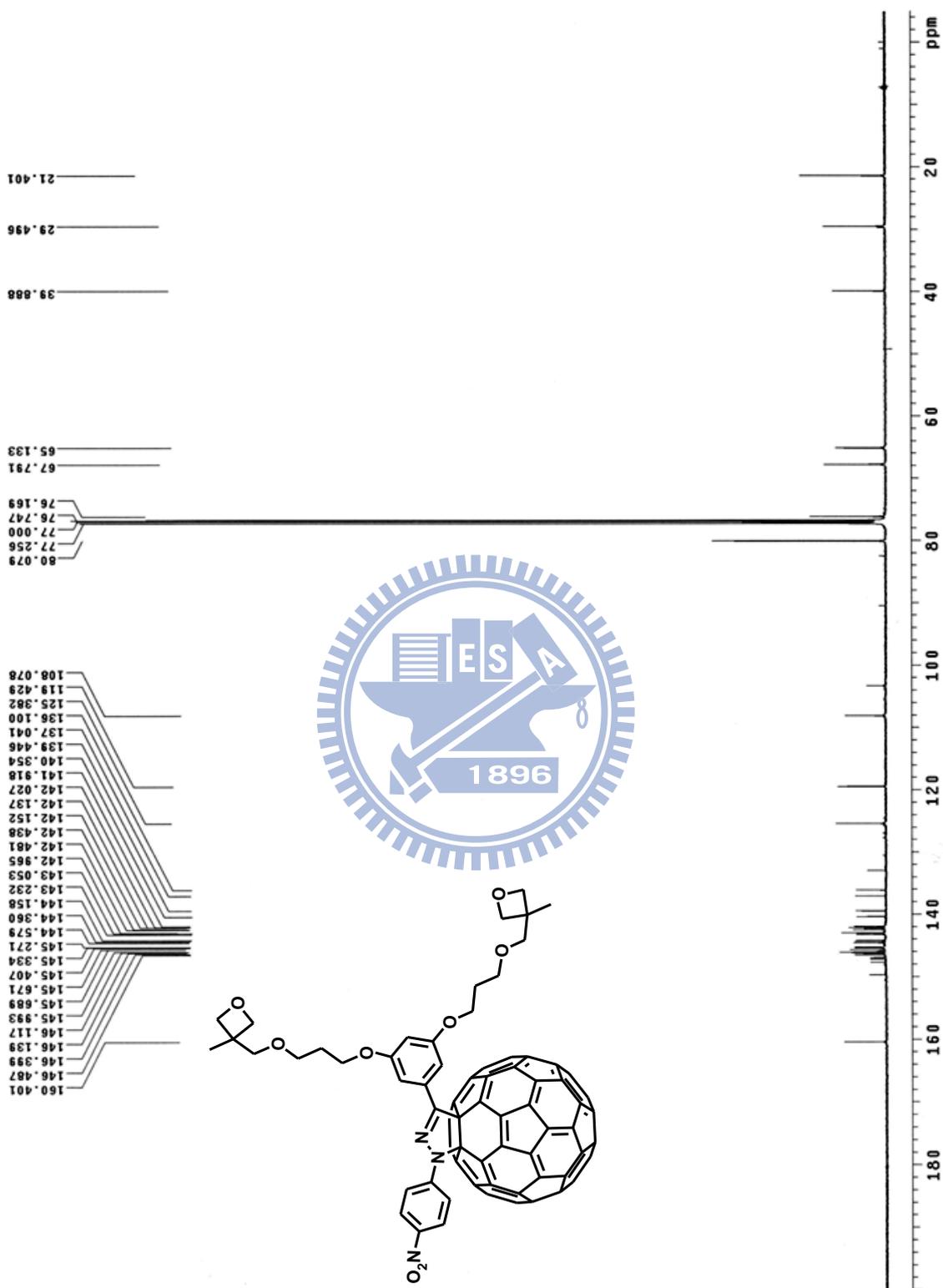
附圖 22 ^{13}C -NMR spectrum of (9)



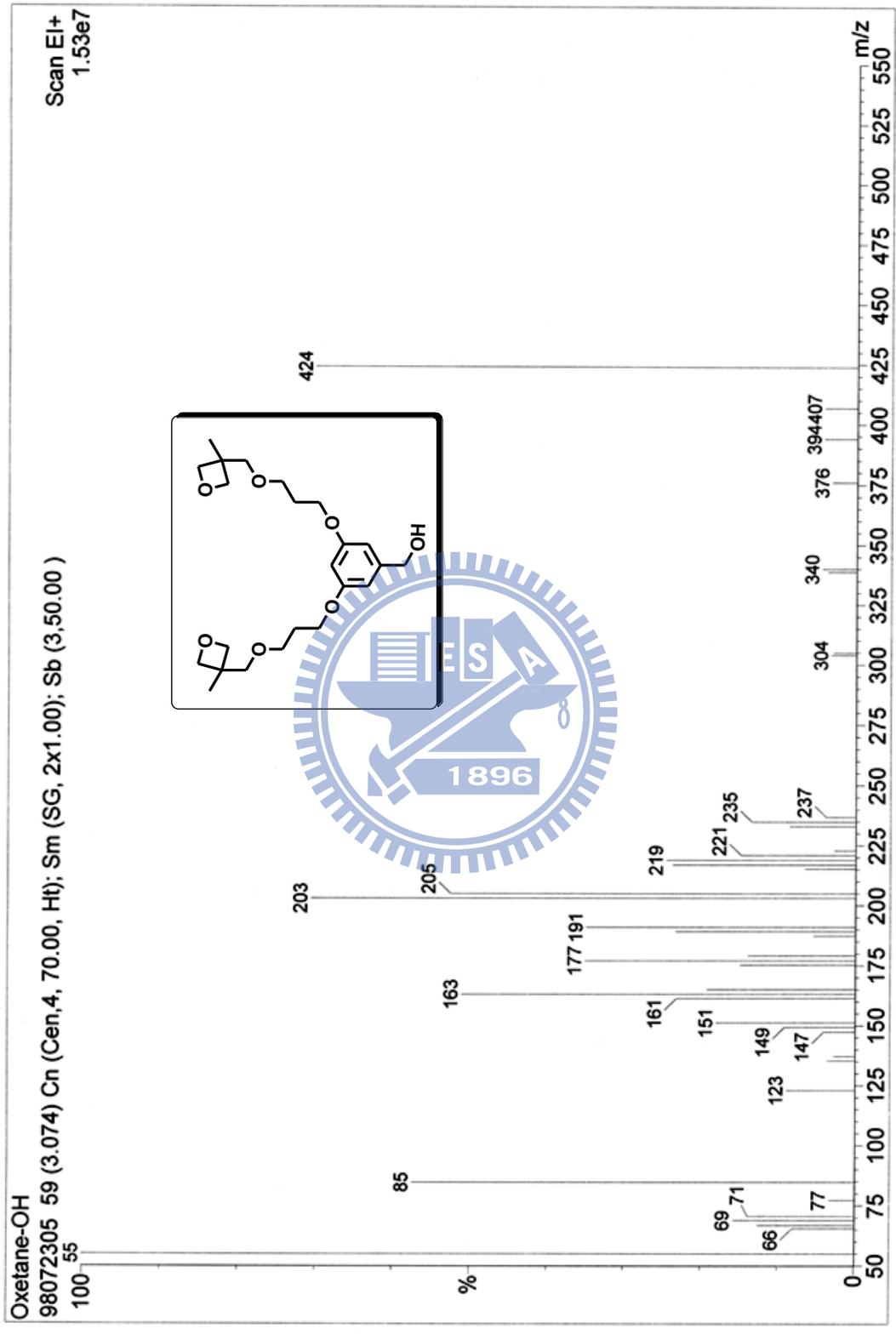
附圖 23 ^{13}C -NMR spectrum of POFOOD



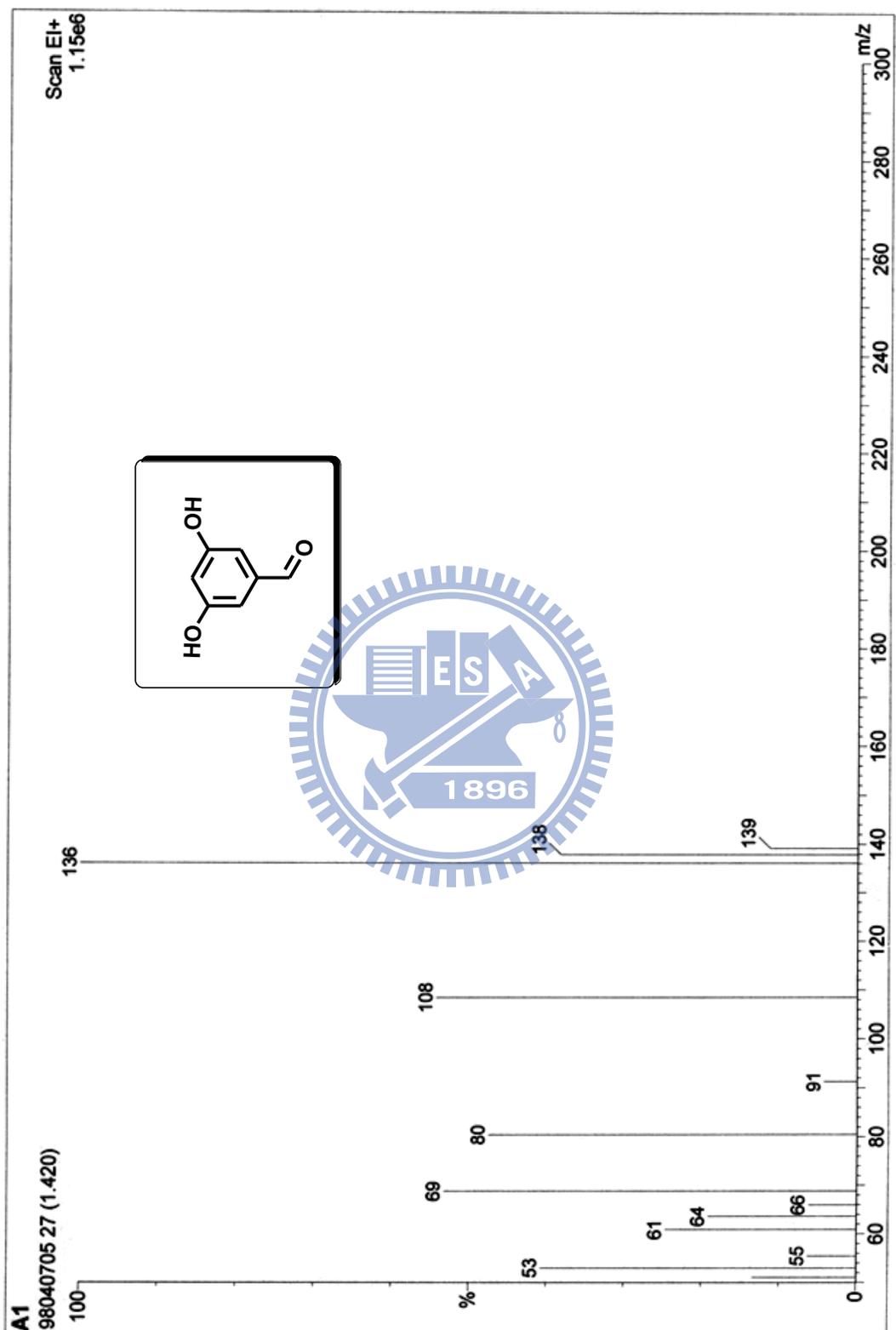
附圖 24 ^{13}C -NMR spectrum of (13)



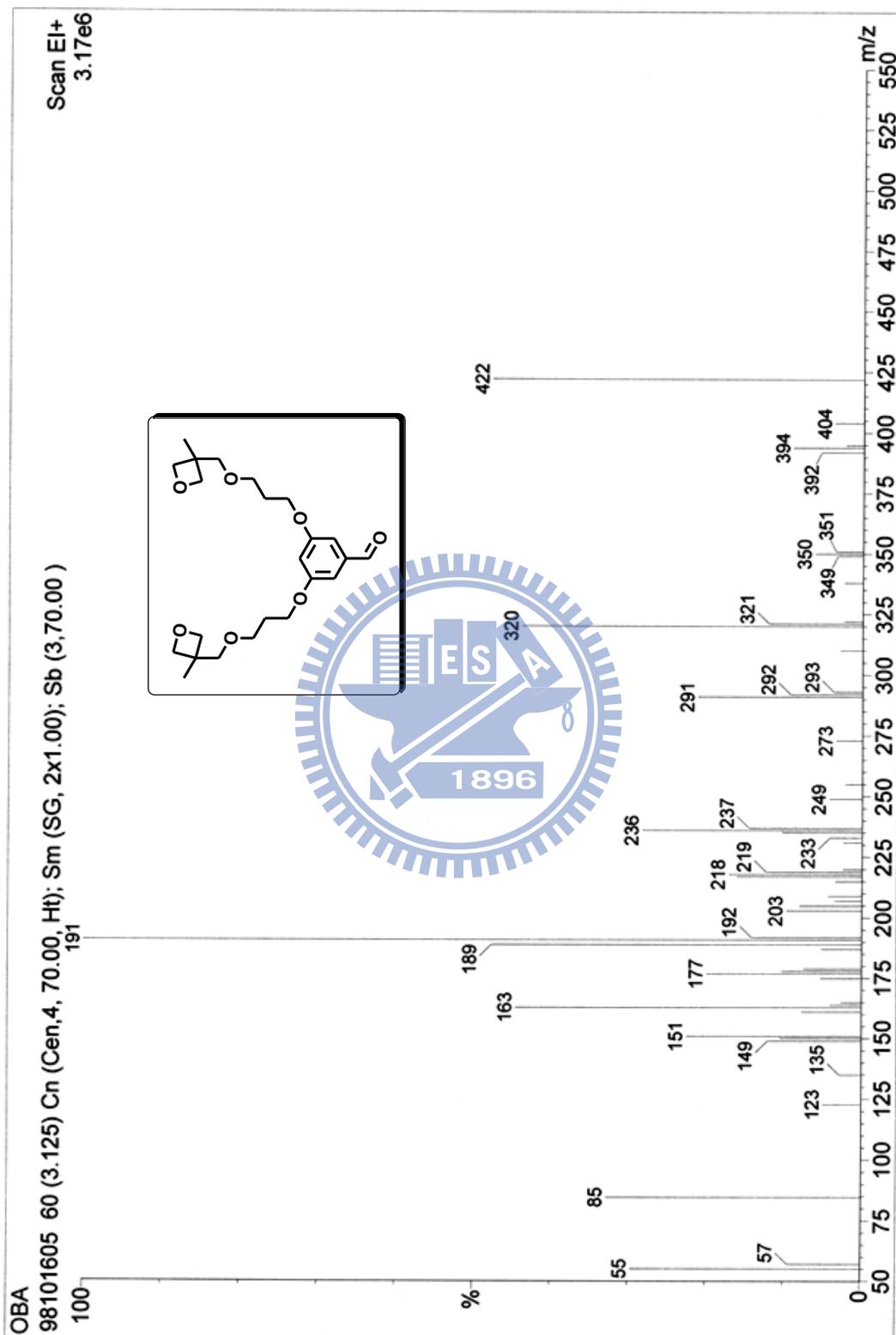
附圖 25 ^{13}C -NMR spectrum of PAFOD



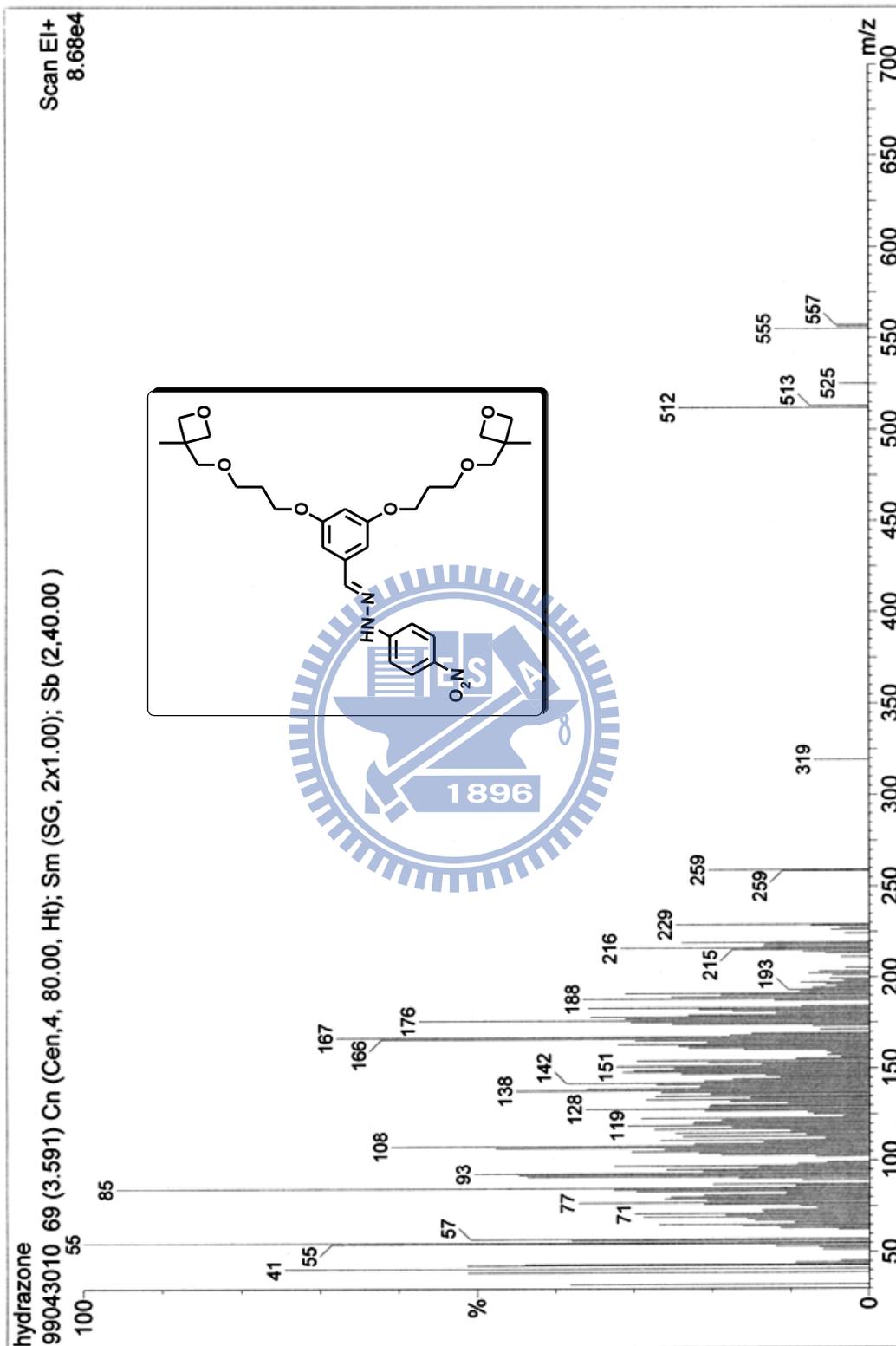
附圖 26 Mass spectrum of (5)



附圖 27 Mass spectrum of (8)



附圖 28 Mass spectrum of (9)



附圖 29 Mass spectrum of (13)