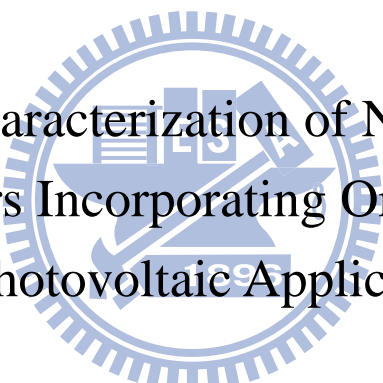


國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

新穎有機染料共軛高分子之合成與鑑定
及其在太陽能電池之應用



Synthesis and Characterization of Novel Conjugated
Polymers Incorporating Organic Dyes
for Photovoltaic Application

研究生：洪隆昌 Lung-Chang Hung

指導教授：許千樹 博士 Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十九年六月

新穎有機染料共軛高分子之合成與鑑定及其在太陽能電池之應用

Synthesis and Characterization of Novel Conjugated Polymers
Incorporating Organic Dyes for Photovoltaic Application

研究生：洪隆昌

Student : Lung-Chang Hung

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

國立交通大學

應用化學研究所



A Thesis Submitted to Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

新穎有機染料共軛高分子之合成與鑑定 及其在太陽能電池之應用

學生：洪隆昌

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學系研究所 碩士班

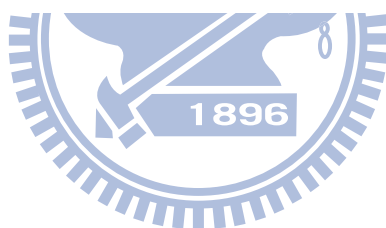
摘要

本研究中，我們合成六個共軛高分子材料 **CPDT-co-TPADCN**、**CPDT-co-TPADTA**、**CPDT-co-TPATCN**、**CPDT-co-FADCN**、**CPDT-co-FADTA** 以及 **CPDT-co-FATCN**。這些共軛高分子以Cyclopentadithiophene (CPDT) 為主體，並在其上導入含有分支的2-乙基己烷鏈，增加共軛高分子的溶解度，再搭配六個不同的以D- π -A結構為主的有機染料，這六個有機染料以兩種donors (D)，相同的 π 共軛系統 (π)，styrylthiophene，以及三種acceptors (A) 組合而成，donors 分別為triphenylamine-based donor (TPA) 以及fluorene-based donor (FA)，acceptors 各別為DCN、DTA以及TCN；而donor的推電子強度為FA大於TPA，acceptor的拉電子強度是TCN最大，DTA次之，DCN最小。利用Stille coupling進行聚合反應得到前驅高分子，之後再以官能基修飾的方式在側鏈上接上acceptos得到這六個交錯型 (alternating) 共軛高分子材料。

在共軛高分子的吸收方面，**CPDT-co-TPATCN**與**CPDT-co-FATCN**的吸收範圍從400到900 nm，其能隙為1.34 eV，其餘共軛高分子的吸收範圍從400到700 nm，能隙在1.69-1.80 eV之間，從吸收的結果發現，隨著acceptor拉電子能力愈強，ICT的吸收就愈紅位移，能隙就愈小。在熱穩定性方面，所有材料的熱裂解溫度在305.3 ~ 425.6 °C之間，因此這些共軛高分子材料熱穩定性都相當好。在材料的

能階位置方面，FA系列共軛高分子的HOMO都比TPA系列共軛高分子來的低，主要是因為fluorene分子比較剛硬 (rigid) 所造成的；而隨著acceptor拉電子強度愈強，共軛高分子的LUMO就愈低。由於TCN的拉電子強度太強，使得以TCN為acceptor的共軛高分子的LUMO太低，與PC₇₁BM的LUMO相當靠近。

我們將這些共軛高分子材料製作成bulk heterojunction (BHJ) 太陽能電池的形式，其元件結構為：ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PC₇₁BM(1:4, w/w)/Ca/Al。其中以CPDT-co-TPATCN以及CPDT-co-FATCN的光電轉換效率最差，其原因主要來自於兩者的LUMO與PC₇₁BM非常接近，使得激子分離不易，造成 J_{sc} 太低，導致效率不好；而CPDT-co-FADTA由於其有機染料之組成是以FA為donor，DTA為acceptor，因此其元件表現最好， V_{oc} 為0.82 V， J_{sc} 為2.78 mA/cm²，fillfactor為0.47,光電轉換效率為1.07%。



Synthesis and Characterization of Novel Conjugated Polymers Incorporating Organic Dyes for Photovoltaic Application

Student: Lung-Chang Hung

Advisers: Dr. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry National Chiao Tung University

Abstract

We have synthesized six conjugated copolymers, **CPDT-co-TPADCN**, **CPDT-co-TPADTA**, **CPDT-co-TPATCN**, **CPDT-co-FADCN**, **CPDT-co-FADTA** and **CPDT-co-FATCN**. Each polymer consists of a 4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene unit and a D- π -A organic dye in an alternating arrangement. Six organic dye monomers were designed and synthesized, triphenylamine-based (TPA) and fluorene-based (FA) units serve as the electron donors, while DCN, DTA, and TCN units are used as the electron acceptors. The electron-donating ability order of the donors is FA > TPA, and the electron-withdrawing ability order of the acceptors is TCN > DTA > DCN. The conjugated precursor polymers were prepared via Stille coupling, followed by post-functionalization to introduce the acceptor groups on the side chains.

The absorption spectra of **CPDT-co-TPATCN** and **CPDT-co-FATCN** cover from 400 to 900 nm, the optical band gaps are the same, 1.34 eV. The absorption spectra of the other polymers cover from 400 to 700 nm, the optical band gaps range from 1.69 to 1.80 eV. As the electron-withdrawing ability of acceptors increases, the

maximum ICT absorbance peak becomes more red-shifted, leading to smaller optical band gap. The decomposition temperatures (T_d) of all conjugated polymers range from 305.3 to 425.6 °C, indicating excellent thermal stabilities. For the energy levels of the polymers, the HOMO of the fluorene-based conjugated polymers are more low-lying than the triphenylamine-based polymers due to the rigidity of fluorene; as the electron-withdrawing ability of acceptors increases, the LUMO of the conjugated polymers becomes lower. However, the strongest acceptor, TCN, is too strong so that the LUMO of the conjugated polymers, **CPDT-co-TPATCN** and **CPDT-co-FATCN**, are too low and too close to the LUMO of PC₇₁BM.

We used these conjugated polymers to fabricate the bulk heterjunction (BHJ) solar cell devices with the configuration of ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PC₇₁BM(1:4, w/w)/Ca/Al. The worst two PCEs results are found for **CPDT-co-TPATCN:PC₇₁BM** and **CPDT-co-FATCN:PC₇₁BM** solar cells, the reason for this results is the relative LUMOs of the conjugated polymers and PC₇₁BM, they are too close so that the exciton dissociation would be hindered, as a result, J_{sc} decrease and the PCEs are influenced. The best PCE of 1.07% was observed for **CPDT-co-FADTA: PC₇₁BM** solar cell with a V_{oc} of 0.82 V, a J_{sc} of 2.78 mA/cm² and a fillfactor of 0.47. As we expected, the organic dye of **CPDT-co-FADTA** is composed of the best donor, fluorene-based donor, and the best acceptor, DTA, as a result, the highest PCE of 1.07% was obtained from **CPDT-co-FADTA: PC₇₁BM** solar cell.

謝誌

本論文在師長們的關懷教導、實驗室學長姐的幫助、同學和學弟妹們的相互砥礪、家人的鼓勵支持，以及自我的堅持期許之下得以順利完成。這段日子的酸甜苦辣與經驗都將繼續陪伴著我前往下一個新的階段，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許千樹老師，對於我從大二暑假開始做專題到碩士班結束這四年來的教誨與指導，更在我碩士班的生涯中，給予我豐富的實驗資源及設備以及在實驗上的指導，都讓我受益匪淺。感謝鄭彥如老師，從我碩士班開始給我就給了我一個很好的題目方向，雖然在中間遇到很多問題，但是在老師的建議之下都順利解決，使得我的論文能夠順利完成。同時也要感謝口試委員謝有容老師以及鄭彥如老師，對於論文內容的提問和指導更正，使得本論文得以更充實完整。

再來，我要感謝實驗室的所有學長姐們。感謝雄哥及碩哥在實驗上大力的幫忙，只要有什麼不會，問你們都可以得到解答。感謝百哥，在我最後聚合的時候，給了我很好的建議，在私底下的生活，也給了我很多鼓勵。感謝晉彥學長，在實驗以及論文寫法上教了我很多，在平常實驗室生活中，學長也是相當逗趣，讓我在實驗室生活中不會感到枯燥乏味。感謝小明哥，從我做專題帶我開始，小明哥可是我的有機實驗師父，能有現在的功力，小明哥功不可沒，在生活中，小明哥也是對我相當好，常常帶我們去外面吃好料的，尤其是紅瓦舍，更是我們的重要聚餐地點，最近也感謝小明哥讓我在你那裡過夜，不然就要睡實驗室了，希望一年後我們可以在台北見面了。感謝大楠哥以及小施哥，跟你們打球還有討論“PL”真的是非常有趣且開心，讓我的實驗生活添加一些色彩，祝你們順利畢業。感謝志宇學長，雖然跟你相處的時間不久，不過你爽朗的笑聲和元件方面的專業知識都讓我相當印象深刻，也希望未來三年可以開開心心，更希望未來我們可以再見面。感謝小毛，在有機太陽能電池領域中替我解答很多，很多的問題我不懂，問你就沒錯了，也謝謝你替我做了一個材料的元件，希望你接下來可以順利畢

業，達成你的目標。感謝群哥，我不會忘記大三暑假你帶我的專題，而且我也是你第一個專提生，算是你開門大弟子吧，碩二這一年也跟你成為室友，真的是很特別，希望你去美國可以順利，回來就可以畢業了，加油啊。感謝秋翔，在實驗上幫助我很多，尤其是聚合，感謝你提供我P(*o*-tolyl)₃讓我無憂無慮的把所有的polymers聚出來，雖然最後我沒有用微波完成我的論文，但是還是感謝你教我使用微波聚合的方法，真的是又快又有用；而在平常的實驗室生活裡，你無厘頭的說笑方式也讓實驗室整個有趣起來，跟你打球也非常開心，希望你可以順利畢業，替實驗室多多發幾篇papers。感謝叡哥，跟你當室友一年真的是蠻有趣的，你嚴謹的做實驗方法真的是令我另眼相看，讓我學到很多，希望你在新奇美的日子能夠順遂。感謝輝哥，實驗室因為有你，變得歡樂很多，常常有不同的活動可以參加，跟你拌嘴的日子也令我印象深刻，讓我的碩一生活過的很愉快，祝你退伍後可以找到好工作。感謝天心，妳爽朗的個性，讓實驗室充滿了愉悅的感覺，祝妳在未來的博士班生涯順利。

再來，我要感謝我的同學及學弟妹們。感謝憲哥跟阿鴻，在這兩年的實驗室生涯裡，還好有你們跟我一起打鬧說笑、一起玩樂，讓我這兩年的生活過的充實，更感謝憲哥大學以及碩士班畢業的兩隻小熊，真是讓我太感動了，希望你們兩個博士班生涯一樣快快樂樂，並且順利畢業。感謝榮哥、小誠、亭芝與佩蓉，這兩年真的跟你們相處的很愉快，尤其是最後穿碩士服拍照更是讓我印象深刻啊，希望你們未來都可以很順利，達成你們的目標。感謝鉸哥跟修哥，雖然我們大學的時候沒有那麼的熟，但這一年我跟你們大大地活絡起來，發現你們也是相當逗趣而且好相處，之後我不在，你們可以跟憲哥還有阿鴻成立新5566，為實驗室締造新的奇蹟，當然，也祝你們東西趕快做出來，可以順順利利畢業。感謝蔡蔡子跟小安，跟你們打球還有做重訓的日子真的很快樂，你們一定要把這個優良的風氣繼續傳承下去，希望你們剩下的一年可以順利畢業，加油。感謝曹格，謝謝你幫我做元件，如果沒有你幫我快速得幫我做好所有的元件，我可能還無法順利畢業，感恩啦，祝你未來一年可以順遂，準時畢業。感謝一美，謝謝妳整天聽我一

直叫妳，妳應該覺得很煩吧，哈哈！希望妳未來的新題目可以很順利的就做出來，準時畢業。感謝小白還有祐勳，你們的個性真的是相當活潑，常常可以聽到你們的嬉鬧聲，繼續保持這樣的心態，一定可以開開心心得過完這一年的，加油。感謝逸芃、育如還有Peggy，從你們進來實驗時的這些日子，也為實驗室增添不少與以往不同的色彩及風氣，讓實驗室變得很特別，希望你們都能夠順順利利的畢業，尤其是逸芃，時間不多了，好好加油！

我要感謝實驗室的助理們。感謝小燕姐，謝謝你幫了我很多的忙，尤其是幫我與老師之間的訊息傳遞，讓我省去很多的時間，真是太感謝妳了。感謝欣怡跟妘婷，不辭辛勞幫我們訂藥、訂solvent，真的是太謝謝妳們了。感謝茹夢，謝謝妳常常幫我們申請測mass還有FAB，讓我的實驗進度可以很順利進行，希望你接下來的生涯規劃可以很順遂。

我還要感謝莊士卿老師實驗室的好朋友們，阿龍、阿國、狸貓、賴立祥、佳玲以及Rajesh，碩一的時候，你們就在我們隔壁而已，大家感情都非常好，每個禮拜打球，常常六日到實驗室做實驗都還看到你們，讓我在碩士班的生活感到特別有趣而且不孤單，希望你們未來可以順順利利的。還有我的室友Andy，希望你不要再這麼累了，畢業後，希望你踏入職場也不要再這樣操自己的肝了，身體還是要顧，加油。最後我還要感謝我的家人們，因為有你們在背後的支持，我才能順利地完成我的碩士學業。

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VIII
合成目錄.....	XI
表目錄.....	XII
圖目錄.....	XIII
附圖目錄.....	XVI
第一章 緒論.....	1
1.1 太陽能電池發展.....	1
1.2 有機高分子太陽能電池的原理.....	2
1.3 有機高分子太陽能電池元件.....	3
1.4 有機高分子太陽能電池之重要參數介紹.....	4
1.4.1 開路電壓 (Open Circuit Voltage, V_{oc}).....	7
1.4.2 短路電流 (Short Circuit Current, I_{sc}).....	8
1.4.3 填充係數 (Fill Factor, FF).....	9
1.5 常用n型材料之介紹.....	9
1.6 有機高分子太陽電池材料 (p型材料) 之設計.....	11
1.6.1 能隙 (band gap) 與HOMO-LUMO能階的影響.....	11
1.6.2 共軛高分子能隙調控的基本概念.....	12
1.6.3 溶解度的問題.....	16
1.6.4 一般共軛高分子的合成途徑.....	17
1.7 非線性光學 (nonlinear optics, NLO).....	19

1.8 染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC).....	21
1.9 近年來有機太陽能電池文獻整理.....	22
1.9.1 近年來p型共軛高分子材料整理.....	22
1.9.1.1 芴 (fluorene) 系列共軛高分子.....	22
1.9.1.2 咔唑 (carbazole) 系列共軛高分子.....	24
1.9.1.3 噻吩 (thiophene) 系列共軛高分子.....	25
1.9.2 有機染料 (organic dye) 小分子.....	27
1.9.3 有機染料結合共軛高分子.....	28
1.10 研究動機.....	30
第二章 結果與討論.....	32
2.1 合成設計與步驟.....	32
2.1.1 Diethyl (2-thienyl)methanephosphonate之合成.....	32
2.1.2 單體M1及M2之合成.....	33
2.1.3 單體M3及M4之合成.....	34
2.1.4 單體M5之合成.....	35
2.1.5 共軛高分子之合成.....	36
2.2 高分子分子量鑑定.....	32
2.3 熱性質.....	41
2.4 光學性質.....	45
2.5 電化學性質.....	49
2.6 元件性質.....	53
2.7 結論.....	60
第三章 實驗部份.....	62
3.1 試藥.....	62

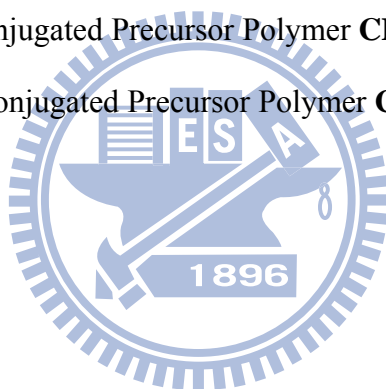


3.2 量測儀器.....	62
3.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	62
3.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC).....	62
3.2.3 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA).....	63
3.2.4 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC).....	63
3.2.5 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer).....	63
3.2.6 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV).....	63
3.2.7 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5).....	64
3.3 元件製作與測量.....	64
3.3.1 有機太陽能電池元件製作.....	64
3.3.2 有機太陽能電池元件量測.....	66
3.4 合成部分.....	67
3.4.1 Diethyl (2-Thienyl)methanephosphonate之合成.....	67
3.4.2 單體M1、M2之合成.....	67
3.4.3 單體M3、M4之合成.....	69
3.4.4 單體M5之合成.....	72
3.4.5 高分子聚合物的合成.....	74
第四章 參考文獻.....	80
附圖.....	84



合成目錄

Scheme 1. Synthesis of Diethyl (2-thienyl)methanephosphonate.....	32
Scheme 2. Synthesis of Monomers M1 and M2	33
Scheme 3. Synthesis of Monomers M3 and M4	34
Scheme 4. Synthesis of Monomer M5	35
Scheme 5. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-TPADCN	37
Scheme 6. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-TPADTA	37
Scheme 7. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-TPATCN	38
Scheme 8. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FADCN	38
Scheme 9. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FADTA	39
Scheme 10. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FATCN	39



表目錄

Table 1. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m ²) at 25 °C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global).....	2
Table 2. Electron absorption and nonlinear optical properties.....	20
Table 3. Chemical Structures and PCE of Fluorene-based Polymers for BHJ Solar Cell.....	23
Table 4. Chemical Structures and PCE of Carbazole-based Polymers for BHJ Solar Cell.....	25
Table 5. Chemical Structures and PCE of Thiophene-based Polymers for BHJ Solar Cell.....	26
Table 6. Chemical Structures and Efficiencies of Organic Dyes for DSSC.....	27
Table 7. Chemical Structures and Efficiencies of Organic-Dye-Based Polymers for BHJ Solar Cell.....	29
Table 8. Molecular Weights of Conjugated Precursor Polymers and Conjugated Polymers.....	41
Table 9. Molecular Weights and Thermal Data of Conjugated Polymers.....	42
Table 10. Optical Properties of Conjugated Polymers.....	46
Table 11. Electrochemical Properties of Conjugated Polymers.....	50
Table 12. Photovoltaic Performance of the Polymers Measured under the Illumination of Simulated AM 1.5 G Conditions (100 mW/cm ²).....	60
Table 13. The Conditions of Fabrication for Conjugated Polymers.....	66

圖目錄

Figure 1. Working mechanism for donor-acceptor heterojunction solar cells.....	3
Figure 2. The device structure of bilayer photovoltaics.....	5
Figure 3. The device structure of BHJ photovoltaics.....	5
Figure 4. <i>I-V</i> curve of solar cell device.....	6
Figure 5. The equation of (a) efficiency (b) fill factor.....	7
Figure 6. V_{oc} of different bulk heterojunction solar cells plotted versus the reduction potential/LUMO position of the acceptor fullerene derivative used in each individual device.....	7
Figure 7. V_{oc} of different bulk heterojunction solar cells plotted versus the oxidation potential/HOMO position of the donor polymer used in each individual device.....	8
Figure 8. Chemical Structures of PCBM and PC ₇₁ BM.....	10
Figure 9. Energy diagram of donor and acceptor HOMO-LUMO levels.....	12
Figure 10. Aromatic and quinoid resonance forms of poly(<i>p</i> -phenylene), poly(<i>p</i> -phenylenevinylene), polythiophene, and polyisothianaphthene. The relative contribution of the mesomeric structures is represented by the size of the colored circles over the arrows.....	13
Figure 11. Chemical structures of rigidified P3 and P4.....	14
Figure 12. Orbital interactions of donor and acceptor units leading to a smaller band gap in a D-A conjugated polymer.....	15
Figure 13. Illustration of band gap engineering strategies of conjugated polymers...16	16
Figure 14. Catalytic cycle of transition-metal-catalyzed reactions.....	17
Figure 15. Schematic representation of a D- π -A organic dye sensitizer.....	21
Figure 16. Chemical structures of 2,7-dibromocarbazole and 3,6-dibromocarbazole.....	24

Figure 17. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPADCN	42
Figure 18. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPADTA	42
Figure 19. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPATCN	43
Figure 20. TGA and DSC plots of CPDT-co-FADCN	43
Figure 21. TGA and DSC plots of CPDT-co-FADTA	43
Figure 22. TGA and DSC plots of CPDT-co-FATCN	44
Figure 23. The electron-withdrawing ability of acceptors.....	44
Figure 24. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPADCN	46
Figure 25. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPADTA	47
Figure 26. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPATCN	47
Figure 27. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FADCN	48
Figure 28. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FADTA	48
Figure 29. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FATCN	49
Figure 30. Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPADCN	50
Figure 31. Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPADTA	51
Figure 32. Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPATCN	51
Figure 33. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FADCN	52
Figure 34. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FADTA	52
Figure 35. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FATCN	53
Figure 36. <i>J-V</i> characteristics of the CPDT-co-TPADCN with the structure of ITO/ PEDOT:PSS/polymer:PC ₇₁ BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....	54
Figure 37. <i>J-V</i> characteristics of the CPDT-co-TPADTA with the structure of ITO/ PEDOT:PSS/polymer:PC ₇₁ BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....	55
Figure 38. <i>J-V</i> characteristics of the CPDT-co-TPATCN with the structure of ITO/ PEDOT:PSS/polymer:PC ₇₁ BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....	56
Figure 39. <i>J-V</i> characteristics of the CPDT-co-FADCN with the structure of ITO/	

PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....57

Figure 40. *J-V* characteristics of the **CPDT-co-FADTA** with the structure of ITO/

PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....58

Figure 41. *J-V* characteristics of the **CPDT-co-FATCN** with the structure of ITO/

PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.....59

Figure 42. Device configuration: ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PC₇₁BM/Ca/Al.....65



附圖目錄

Appendix 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (3)	84
Appendix 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5)	85
Appendix 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (6)	86
Appendix 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M1)	87
Appendix 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M2)	88
Appendix 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8)	89
Appendix 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9)	90
Appendix 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (10)	91
Appendix 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (11)	92
Appendix 10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M3)	93
Appendix 11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M4)	94
Appendix 12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (14)	95
Appendix 13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (15)	96
Appendix 14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (16)	97
Appendix 15. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (17)	98
Appendix 16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (18)	99
Appendix 17. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M5)	100
Appendix 18. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPA	101
Appendix 19. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPACHO	102
Appendix 20. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-FA	103
Appendix 21. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-FACHO	104
Appendix 22. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPADCN	105
Appendix 23. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPADTA	106
Appendix 24. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPATCN	107

Appendix 25. ^1H -NMR spectrum of CPDT-co-FADCN	108
Appendix 26. ^1H -NMR spectrum of CPDT-co-FADTA	109
Appendix 27. ^1H -NMR spectrum of CPDT-co-FATCN	110
Appendix 28. ^{13}C -NMR spectrum of (11)	111
Appendix 29. ^{13}C -NMR spectrum of (M3)	112
Appendix 30. ^{13}C -NMR spectrum of (M4)	113
Appendix 31. Mass spectrum of of (11)	114
Appendix 32. Mass spectrum of of (M3)	115
Appendix 33. Mass spectrum of of (M4)	116



第一章 緒論

1.1 太陽能電池發展

近年來，因為全球暖化以及石油危機，開發新世代能源成為一重要議題，在眾多研究中，太陽能電池 (solar cell) 的前景最被為看好，所以世界各國皆有許多研究人員投入其中。石油危機讓世界各國察覺到能源開發的重要性，而今溫室效應及全球暖化現象日漸嚴重，更讓世界各國紛紛投入在綠色能源的研究。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免產生二氧化碳，進而導致溫室效應的產生，造成地球暖化，因此加速發展太陽能源的應用科技為必然的趨勢，並期望藉由增加太陽能源的利用來減低對石化能源的依賴性及對地球環境的傷害。目前應用在太陽能電池的材料主要是以無機材料為主，如單晶矽、多晶矽、III-V族化合物、CIGS、CdTe等等，這一類的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，但由於其製作過程過於複雜，製作成本太高，不利於大量推廣。

另一大類為有機太陽能電池，包括有染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell)、有機小分子太陽能電池 (organic solar cell)、高分子太陽能電池 (polymeric solar cell, PSC) 等，這類材料則較為新穎，目前尚屬於研究階段。相較於無機太陽能電池，價格低廉、製作簡單、重量輕薄且元件具有可撓曲性，使得以開發有機化合物作為太陽能電池材料的研究極具潛力，世界各國也紛紛投入這個綠能科技。

而在本論文主要著重在於有機高分子太陽能電池之研究，故往後之內容主要也是以有機高分子太陽能電池為主軸。

Table 1. Confirmed terrestrial cell and submodule efficiencies measured under the global AM1.5 spectrum (1000W/m²) at 25 °C (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global)^[1]

Classification ^a	Effic. ^b (%)	Area ^c (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF ^d (%)	Test centre ^e (and date)	Description
Silicon							
Si (crystalline)	25.0 ± 0.5	4.00 (da)	0.706	42.7	82.8	Sandia (3/99) ^f	UNSW PERL [17]
Si (multicrystalline)	20.4 ± 0.5	1.002 (ap)	0.664	38.0	80.9	NREL (5/04) ^f	FhG-ISE [18]
Si (thin film transfer)	16.7 ± 0.4	4.017 (ap)	0.645	33.0	78.2	FhG-ISE (7/01) ^f	U. Stuttgart (45 μm thick) [19]
Si (thin film submodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 ^g	29.7 ^g	72.1	FhG-ISE (8/07) ^f	CSG Solar (1–2 μm on glass; 20 cells) [20]
III–V Cells							
GaAs (thin film)	26.1 ± 0.8	1.001 (ap)	1.045	29.6	84.6	FhG-ISE (7/08) ^f	Radboud U. Nijmegen [21]
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (†)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95) ^f	RTI, Ge substrate [22]
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (†)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90) ^f	Spire, epitaxial [23]
Thin Film Chalcogenide							
CIGS (cell)	19.4 ± 0.6 ^h	0.994 (ap)	0.716	33.7	80.3	NREL (1/08) ^f	NREL, CIGS on glass [24]
CIGS (submodule)	16.7 ± 0.4	16.0 (ap)	0.661 ^g	33.6 ^g	75.1	FhG-ISE (3/00) ^f	U. Uppsala, 4 serial cells [25]
CdTe (cell)	16.7 ± 0.5 ^h	1.032 (ap)	0.845	26.1	75.5	NREL (9/01) ^f	NREL, mesa on glass [26]
Amorphous/Nanocrystalline Si							
Si (amorphous)	9.5 ± 0.3 ⁱ	1.070 (ap)	0.859	17.5	63.0	NREL (4/03) ^f	U. Neuchatel [27]
Si (nanocrystalline)	10.1 ± 0.2 ⁱ	1.199 (ap)	0.539	24.4	76.6	JQA (12/97)	Kaneka (2 μm on glass) [28]
Photochemical							
Dye sensitised	10.4 ± 0.3 ^k	1.004 (ap)	0.729	22.0	65.2	AIST (8/05) ^f	Sharp [29]
Dye sensitised (submodule)	8.5 ± 0.3^k	17.13 (ap)	0.669^g	18.9^g	67.1	AIST (6/09)^f	Sony, 8 serial cells [4]
Organic							
Organic polymer	5.15 ± 0.3 ^k	1.021 (ap)	0.876	9.39	62.5	NREL(12/06) ^f	Konarka [30]
Organic (submodule)	3.5 ± 0.3^k	208.4 (ap)	8.620	0.847	48.3	NREL (7/09)	Solamer [5]
Multijunction Devices							
GaInP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5 ^j	3.989(†)	2.622	14.37	85.0	NREL (1/03)	Spectrolab (monolithic)
GaInP/GaAs	30.3 ^j	4.0 (†)	2.488	14.22	85.6	JQA (4/96)	Japan Energy (monolithic) [31]
GaAs/CIS (thin film)	25.8 ± 1.3 ^j	4.00 (†)	—	—	—	NREL (11/89)	Kopin/Boeing (4 terminal) [32]
a-Si/μc-Si (thin submodule) [†]	11.7 ± 0.4 ^l	14.23 (ap)	5.462	2.99	71.3	AIST (9/04)	Kaneka (thin film) [33]
Organic (2-cell tandem)	6.1 ± 0.2^k	1.989	1.589	6.18	61.9	FhG-ISE (7/09)	Heliatek [6]

1.2 有機高分子太陽能電池的原理^[2]

有機高分子太陽能電池的工作原理主要可以分四個步驟：光激發及激子形成 (photoexcitation and exciton formation)、激子擴散 (exciton diffusion)、激子分離

(exciton dissociation)、電荷傳輸及收集 (charge transport and collection)。

活化層 (active layer) 吸收太陽入射光後，被激發到激發態，產生激子，然後激子擴散 (diffuse) 至活化層與電子受體 (如 PCBM) 的界面 (interface)，之後電子-電洞對分離，然後電子電洞各別往不同的電極傳輸，到達電極，然後收集電荷，經過外部負載，形成一個迴路。

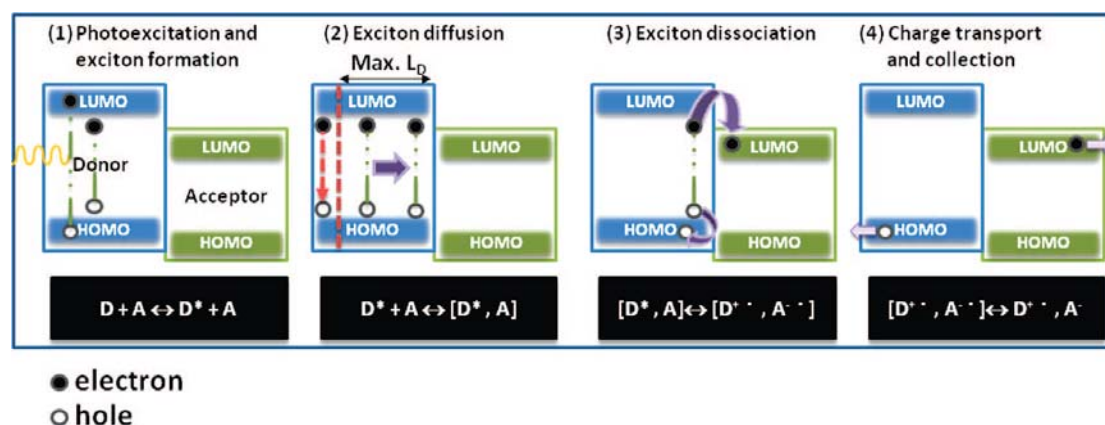


Figure 1. Working mechanism for donor-acceptor heterojunction solar cells.^[2]

有機高分子太陽能電池主要以光誘導的方式形成以庫倫作用力相互吸引的激子 (exciton)，也就是電子-電洞對 (electron-hole pair)，並非直接形成自由電荷，但此激子卻僅有 10% 被分離成自由電荷^[3]，電荷分離的區域主要在於電子施體與電子受體的界面，使其電荷分離的驅動力主要來自於界面處位能差異性所形成的內建電場 ($E = -\text{grad } U$)，吸光產生的激子必須在其生命週期內擴散至界面，否則將返回至基態並以輻射或非輻射形式散失能量，因此，相分離 domain 的長度必須受到限制。電子-電洞對在有機材料的擴散距離約為 5 至 14 nm^[2]。產生的自由電荷必須經由傳輸電荷的材料至電極，此過程藉由位能遞差的方式來傳遞電荷，位能遞差是由施體及受體之間 HOMO 及 LUMO 的差異來決定，利用位能遞差達到傳遞電荷的效果。除藉由位能遞差之外，利用不對稱電極 (一端為低工作函數金屬作為收集電子用途，另一端為高工作函數金屬作為收集電洞用途)

亦可幫助傳遞電荷。此外，電荷濃度差異造成的擴散電流也可以作為電荷傳遞的驅動力。事實上，電荷傳遞的過程必定伴隨著電子與電洞的再結合，特別是當傳遞電子與電洞的介質為相同物質。

1.3 有機高分子太陽能電池元件^[2]

初期的太陽能電池為簡易的單層結構，將活化層以兩種不同功函數的電極夾在中間，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，這樣的元件結構也稱為三明治結構。而電池的效率往往受限於電極與吸光材料之間接面的接合程度，因此效率都不高，可能原因主要是來自於電荷產生的能力不好以及電荷傳遞的不平衡^[4]。若電極與吸光材料之間出現缺陷，則容易導致電子或電洞的再結合或是不必要的漏電流^[5-10]。

而後來由 Tang 所提出的雙層元件結構 (bilayer heterojunction configuration)，讓元件各方面的表現都有所提升，其結構主要是包含一層 p 型材料以及一層 n 型材料 (Figure 2)。在文獻中有相當多種材料及製程方式用於有機太陽能電池雙層元件的製作^[11-15]，一般說來，雙層元件的結構為一層施體層接著在其上層製作一層受體層，此類有機太陽能電池藉由兩種不同材料特性來達到電荷分離的效果，例如：phthalocyanine 為提供電子的材料，亦稱 p 型 (即傳導電洞) 的材料，perylene 為接受電子的材料，亦稱 n 型 (即傳導電子) 的材料^[16]，電子由 p 型材料傳至 n 型材料即為施體-受體 (donor-acceptor) 型，其功能相當類似半導體材料的 p-n 接面。此種元件製作的方式有厚度上的限制，其原因來自於激子的生命週期及擴散距離，與實際吸收光子所產生的激子數目進行比較，僅有少數在擴散距離內所產生的激子可以移動至接面進行電荷分離，如此一來，容易造成元件在效率上相當大的損失。

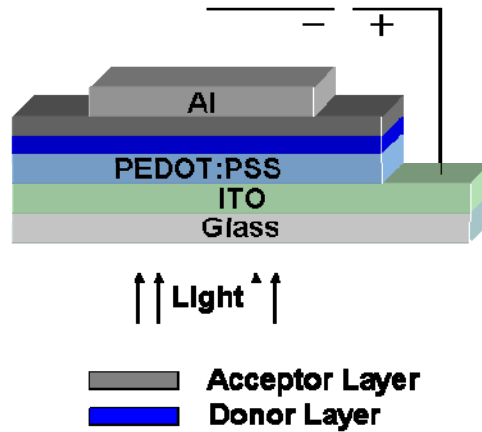


Figure 2. The device structure of bilayer photovoltaics.

為了克服雙層元件結構所遭遇到的問題，Yu 等人提出了 bulk heterojunction (BHJ) 的概念^[17]，其元件結構如 Figure 3 所示。他們將 donor 與 acceptor 均勻混合在一起，形成單層活化層，此活化層由於 donor 與 acceptor 的相分離效應，使其所形成薄膜具有雙連續性且相互交錯的網絡，這樣的形態使激子可以在 donor-acceptor interface 達到有效的激子分離，因此使光電轉換效率能夠有效的提升。

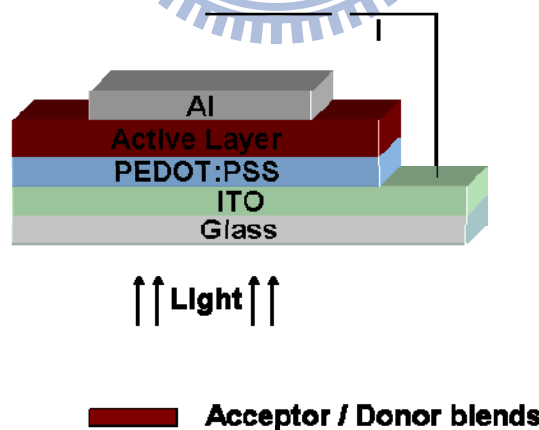


Figure 3. The device structure of BHJ photovoltaics.

由於 BHJ 結構只需要單層的活化層就可以具有 internal D-A heterojunction，因此在製程上利用溶劑製程技術可大大簡化原本繁雜的製程步驟，而且也可以解決 donor 與 acceptor 兩層介面因溶劑互溶性所造成相互侵蝕的問題。

1.4 有機高分子太陽能電池之重要參數介紹^[18]

有機太陽能電池需量測光照射下及黑暗中的電流-電壓曲線 (current-voltage curve) 或稱 $I-V$ 曲線 (Figure 4)，虛線表示為無光源下的暗電流，實線則表示為照光下的光電流，一般來說，在黑暗中幾乎沒有電流的產生，直到正向偏壓大於開路電壓，電流才開始產生。 V_{oc} 為開路電壓 (open circuit voltage)， I_{sc} 為短路電流 (short circuit current)。在實線上，當其電流值與電壓值的乘積為最大值時，此時的元件輸出功率最大，同時，其電壓值為 V_{MPP} ，電流值為 I_{MPP} ，MPP 表示為 maximum power point。

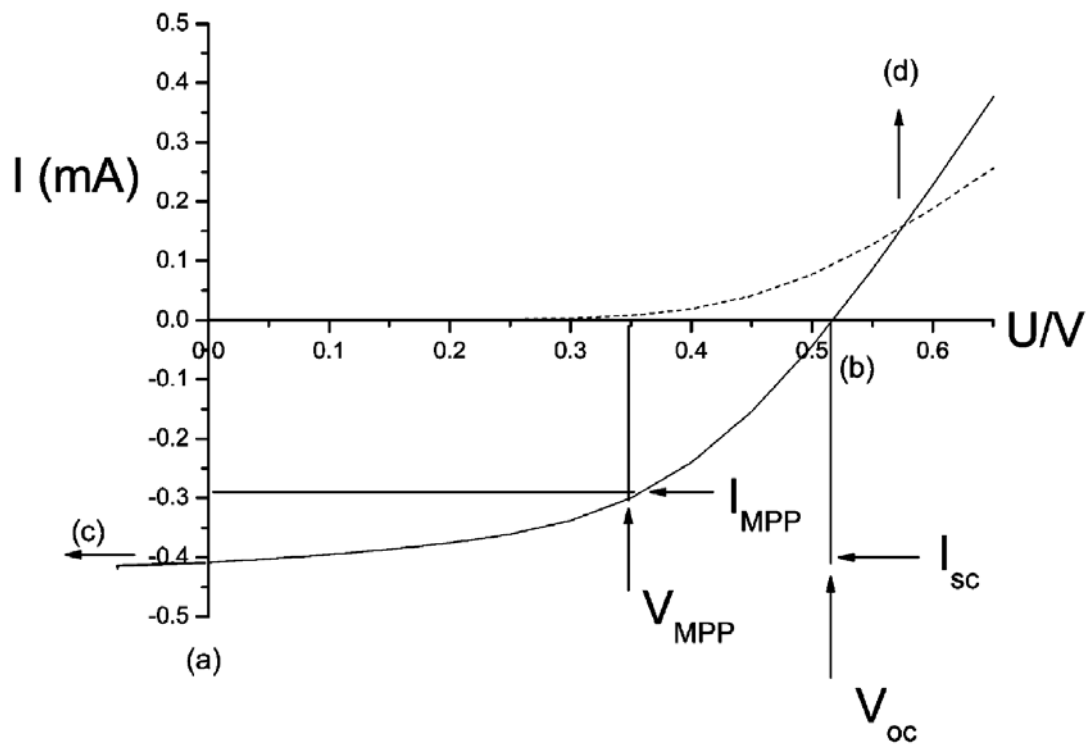


Figure 4. $I-V$ curve of solar cell device.^[18]

太陽能電池光轉換成電流的轉換效率可以 Figure 5 的公式定義(a)： V_{oc} 表示為開路電壓， I_{sc} 表示為短路電流，FF 表示為填充比例 (fillfactor)， P_{in} 表示為入射光功率密度 (incident light power density)。測量用的標準光源為模擬太陽光在地球表面且其入射夾角為 48.2° 的太陽光譜，其強度標準值為 1000 W/m^2 ，稱作

AM 1.5 光譜。

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

$$FF = \frac{I_{mpp} * V_{mpp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (b)$$

Figure 5. The equation of (a) efficiency (b) fill factor.

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

在 p-n 接面的系統中，開路電壓值是以 p 型與 n 型材料之間的準費米能階 (quasi Fermi levels) 的概念來決定。對於有機太陽能電池來說，開路電壓是與施體的 HOMO 及受體的 LUMO 呈現線性的關係。Brabec 等人發現，改變不同碳六十的衍生物受體，其 V_{oc} 值與受體第一個還原電位會有線性相關，如 Figure 6 所示。

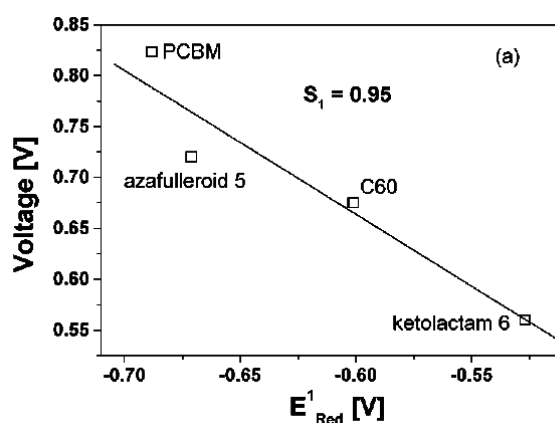


Figure 6. V_{oc} of different bulk heterojunction solar cells plotted versus the reduction potential/LUMO position of the acceptor fullerene derivative used in each individual device.^[18]

Gadisa 等人發現，當施體的第一個氧化電位改變時， V_{oc} 值也會不同。Scharber 等人製作 26 種 BHJ 太陽能電池，他們發現施體氧化電位與 V_{oc} 會有線性關係 (Figure 7)。此外，開路電壓的值受到活化層形態的影響，利用 non-aromatic 及 aromatic 兩類不同的溶劑製作活化層，所測得元件 V_{oc} 有明顯的不同。金屬與有機半導體之間存在的介面效應 (interfacial effect)，如氧化物的生成，此效應會影響金屬電極的功函數，改變 V_{oc} 的大小。

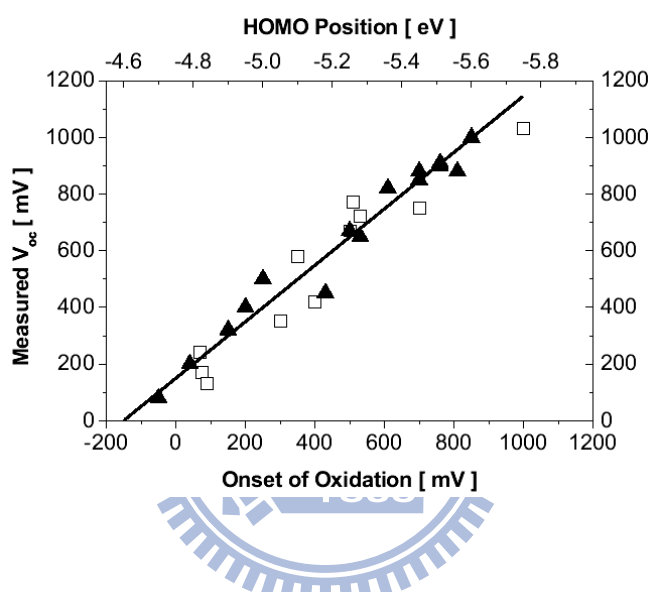


Figure 7. V_{oc} of different bulk heterojunction solar cells plotted versus the oxidation potential/HOMO position of the donor polymer used in each individual device.^[18]

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

在一個理想元件的考量下， I_{sc} 受到光誘導產生的電荷載子濃度及電荷載子遷移率的影響。 I_{sc} 可以下列公式定義：

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

其中 n 為電荷載子的密度， e 為單位電荷 (elementary charge)， μ 為電荷遷移率

(mobility), E 為電場強度, 假設元件效率能夠達到 100%, n 即為每單位體積吸收的光子數。事實上, I_{sc} 的值並非是一個材料參數, 而是元件參數, 也就是說 I_{sc} 的值與元件的製作有關, 其中又以活化層的 morphology 影響最大^[22-26], 而 morphology 又與製作方法有關, 其因素可能為溶劑種類、溶劑的揮發(結晶)時間、熱處理的溫度及蒸鍍的方式皆會影響活化層的 morphology。

EQE (external quantum efficiency) 或稱 IPCE (incident photon to current efficiency) 為在短路下所收集到的電子數除以入射光子數, 以下列公式定義:

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

λ 為入射光波長 (單位為 nm), I_{sc} 為元件的電流大小(單位為 $\mu A/cm^2$), P_{in} 為入射功率。

1.4.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

填充係數容易受到串聯電阻 (series resistance) 的影響, 因此串聯電阻必須愈小愈好, 而串聯電阻主要來自於半導體材料本身或是半導體材料與金屬接觸, 多多少少都會有電阻的產生。而填充係數也會與分流電阻 (shunt resistance) 有關, 分流電阻其主要來自於漏電流, 而漏電流主要來自於兩電極間, 電荷傳遞的過程中, 電荷經過非理想正常的 p-n 二極體通道, 因而產生漏電流, 如電子電洞再結合, 所以說, 分流電阻要愈大愈好。所以說, 串聯電阻小, 分流電阻大, 即可得到很好的填充係數。

1.5 常用 n 型材料之介紹^[2]

BHJ 太陽能電池這個領域可以有如此蓬勃的發展主要來自於 Sariciftci 等人發現在共軛高分子-富勒烯複合物 (conjugated polymer-fullerene composites) 中光

誘導電子轉移 (photoinduced electron transfer) 的效應^[19]。從過去文獻中，碳六十 (C_{60}) 是目前最理想的 n 型材料已是被大家所接受的事實，主要原因如下，第一，它具有相對較低的 LUMO，因此較容易從被激發 p 型材料接受電子^[20]。第二， C_{60} 的 LUMO 具有三重簡併態 (triply degenerate) 的性質，因此使其最多可以接受六個電子，這也就是說 C_{60} 對於接受電子的能力是相當好而且相當穩定。第三，在動力學研究中發現，電子從共軛高分子轉移到 C_{60} 衍生物的誘導電子轉移效應大概需要 45 fs，這比光激發輻射衰退 (radiative decay of photoexcitation) 或是背電子轉移 (back electron transfer) 都要來的快，這就表示，透過如此快速的電子轉移過程，可以立刻將被激發的 p 型材料上的電子轉移到 C_{60} 衍生物上，因此大大提升共軛高分子的光穩定性^[21-22]。第四， C_{60} 衍生物具有很好的電子遷移率 (electron mobility)。然而 C_{60} 本身具有一定的結晶性，而且在一般的有機溶劑中溶解度並不好，不利於一般的溶劑製程，所以後來就有研究關於在 C_{60} 衍生物上導入增加溶解度的官能基。從 BHJ 太陽能電池蓬勃發展至今，大多數人都依舊使用 1995 年由 Wudl 及 Hummelen 所合成出的 [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)，如 Figure 8 所示。但 PCBM 由於其結構上對稱性的問題，使其在低能量躍遷 (low-energy transitions) 受阻，因此其在可見光區域的吸收較差。不過，之後有人開始使用 C_{70} PCBM ($PC_{71}BM$) 取代 C_{60} PCBM，在文獻中可發現，這樣的結構通常會有較佳的光電轉換效率^[23-24]，主要原因是因為相對於 C_{60} PCBM 而言， $PC_{71}BM$ 的結構對稱性較差，因此其能量躍遷的種類也較 C_{60} PCBM 多，也因此 $PC_{71}BM$ 在可見光區域的吸收會優於 PCBM^[25]。

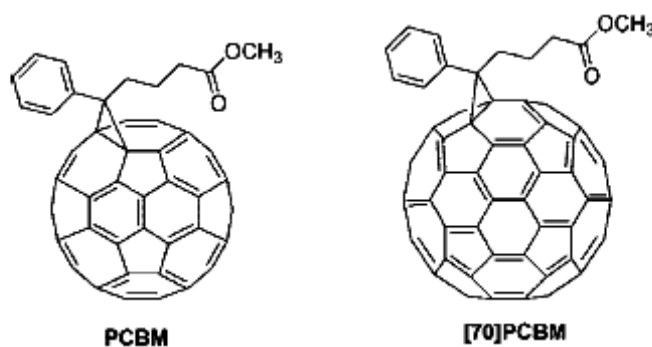


Figure 8. Chemical Structures of PCBM and $PC_{71}BM$.

1.6 有機高分子太陽電池材料 (p 型材料) 之設計^[2]

1.6.1 能隙 (band gap) 與 HOMO-LUMO 能階的影響^[2]

對於一個共軛高分子而言，能隙的大小、HOMO 以及 LUMO 在能階上的位置影響這個共軛高分子的光學及電化學性質甚大，也因此極有可能會大大影響整個元件的表現。在太陽能電池的工作原理中，第一步是活化層的光吸收。從太陽光放射圖譜中可以發現到光通量密度最大的地方大約是在 700 nm，轉換成能量單位約是 1.77 eV，這給了我們一個很大的訊息，一個好的共軛高分子的材料，其吸收圖譜必須能夠包含紅外及近紅外光的區域，如此才能有效吸收太陽光。所以一個能夠有效吸收太陽光的材料，必須為一個具有寬廣吸收且吸收係數 (extinction coefficient) 高的共軛高分子，這是目前大家設計 p 型材料的首要原則。想要得到很寬廣吸收的共軛高分子材料，最直接的方式就是降低能隙，而最直降低共軛高分子能隙的方法就是提高 HOMO 或是降低 LUMO 或是同時使其兩者的能階更接近。

對於設計一個新型 p 型共軛高分子而言，吸收太陽光的能力並不是唯一的考量。在太陽能電池的工作原理中，p 型材料經由光激發後產生激子，這些激子擴散至施體與受體的介面 (D-A interface)，然後電荷分離，而電荷分離的過程需要依靠施體與受體適當的 LUMO 相對位置才能有效達到電荷轉移的效果，因此 n 型材料的性質也是相當重要的。從文獻中可知，當 BHJ 太陽能電池屬於 ohmic contacts 時，其開路電壓與內建電壓 (built-in potential) 有線性相關，內建電壓的定義為施體 HOMO 與受體 LUMO 的差值^[26-28]， $V_{\text{build-in}}$ ，如 Figure 9 所示。當施體的 HOMO 愈低，表示其材料的開路電壓會愈大，然而，為了得到吸收寬廣的共軛高分子材料，必須要降低其能隙，那就可能需要提升其 HOMO 的能階位置，如此一來，可能就會造成開路電壓變小；此外，亦可降低其 LUMO，但 n 型材料的 LUMO 必須高於 p 型材料的 LUMO 至少 0.3 eV，如此才能克服激子的庫倫作用力以及達到有效的電子轉移^[29-31]。如果為了降低共軛高分子的能隙，迫使材

料的 LUMO 降低，最終可能會使 p 型材料的 LUMO 低於 n 型材料的 LUMO，如此則會阻礙激子分離以及電子的轉移，使得元件效率變得不好。所以綜合上述來說，p 型材料的設計，必須在調控能隙以及適當的施體-受體 HOMO-LUMO 能階相對位置中間取得一個平衡。

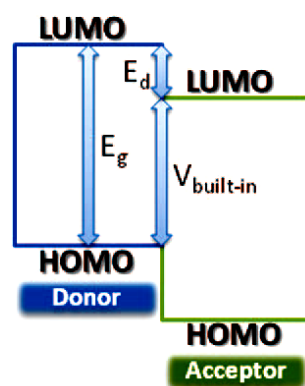


Figure 9. Energy diagram of donor and acceptor HOMO-LUMO levels.^[2]

1.6.2 共軛高分子能隙調控的基本概念^[2]

對於共軛高分子的能隙調控，我們必須了解其基本概念，而其中我們又必須知道一些專有名詞，如 aromatic form、quinoid form、bond length alternation (BLA) 等等，這些專有名詞都與能隙的調控有著密不可分的關係。以下我們就來介紹這些專有名詞的基本概念。

以多芳香環類高分子 (polyaromatic conjugated polymer) 為例，如 polyphenylene， poly(phenylenevinylene)，以及 polythiophene 這些高分子可視為是兩兩碳-碳雙鍵，中間以碳-碳單鍵連結的連續不斷的序列，而這些高分子在基態時，具有兩種可能的共振結構 (resonance structure) 且這兩種結構的能量並不一樣，如 Figure 10 所示。左邊的形式為 aromatic form，所有的芳香環都維持其芳香性 (aromaticity)，當 π 電子做不定域的轉移 (delocalization) 時，碳-碳雙鍵會變成碳-碳單鍵，同時，碳-碳單鍵會變成碳-碳雙鍵，共振成右邊的形式，稱為 quinoid form。相較於 aromatic form 而言，quinoid form 在能量上比較不穩定，也

因此會具有較小的能隙，主要原因是形成 quinoid form 必須破壞掉 aromatic form 的芳香性且損失穩定能量 (stabilization energy)。在多芳香環類共軛高分子的系統中，此兩種共振形式的比例與 bond length alternation (BLA) 有相互關聯，這是一個幾何參數 (geometrical parameter)，其定義為在多烯鏈 (polyene chain) 中，碳-碳單鍵的平均鍵長與碳-碳雙鍵的平均鍵長的差異。在基態 (ground state) 時，當 aromatic form 的比例越多，BLA 值就越大^[32]，相反的，當 quinoid form 的比例越多，碳-碳雙鍵的比例就愈高，所以 BLA 值就愈小。換句話說，能隙的大小與 quinoid form 的比例有關，同時也與 BLA 相關，quinoid form 的比例愈高，BLA 值愈小，能隙就愈小。很明顯地，BLA 值的大小與芳香環的芳香性及共振穩定能量有關，芳香環的芳香性愈差，其共振穩定能量愈小，因此透過共振形成 quinoid form 的比例就會愈高，BLA 值就愈小。例如 thiophene 的芳香性較 benzene 來得差，因此其形成 quinoid form 的比例會比較高，BLA 值就會比較小，所以能隙會比較小，因此在近年來的文獻中，我們在低能隙高分子的設計中，常常可以看到 thiophene 常被應用在低能隙高分子中。

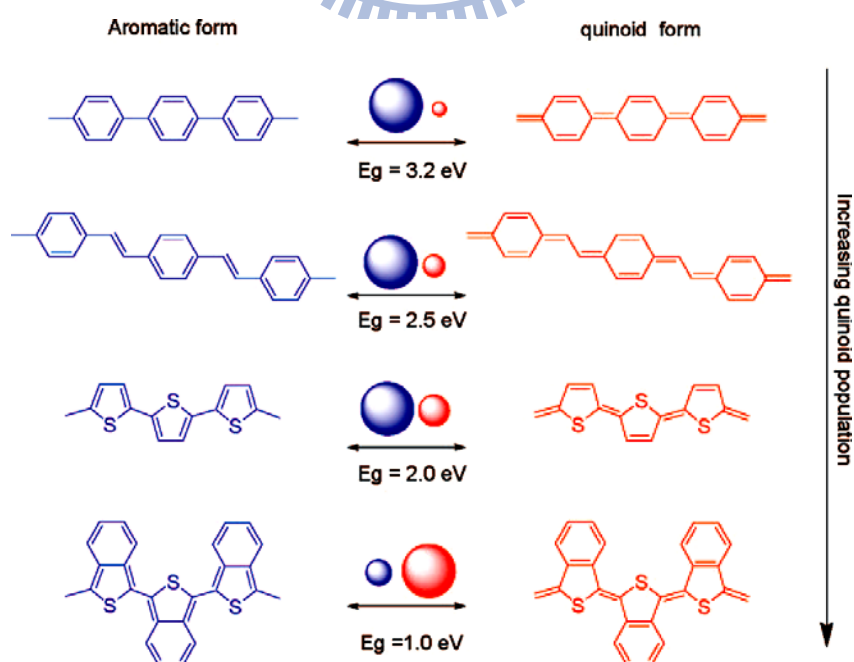


Figure 10. Aromatic and quinoid resonance forms of poly(*p*-phenylene),

poly(*p*-phenylenevinylene), polythiophene, and polyisothianaphthene. The relative contribution of the mesomeric structures is represented by the size of the colored circles over the arrows.^[2]

除此之外，在共軛高分子鏈上做修飾，也是常用的手段之一，利用立體效應 (steric effect) 及電子效應 (electronic effect) 可達到降低能隙的目的。利用立體效應或是電子效應使相鄰兩芳香環平面化 (planarization)，可以讓 p 軌域相互平行，增加其共軛長度，有利於 π 電子做不定域的轉移，換句話說，這樣可以使 quinoid form 增加，BLA 值減小，能隙降低。最有效且直接的方式就是直接將相鄰的芳香環透過共價鍵的形式綁起來。這樣的研究，已被 Roncali 等人研究得相當完整了^[33-35]。如 Figure 11 所示，**P1** 是將 bithiophene 利用一個 ketal 基團，將它們綁在一起，其能隙為 1.2 eV^[33-34]。從 P1 再繼續延伸至 P2，其能隙更低，降到了 1.1 eV^[35]。從以上結果可以發現，當整個共軛高分子鏈愈平面，其共軛長度就愈長，能隙就會愈小。

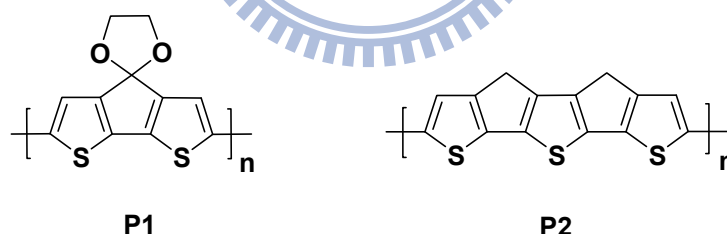


Figure 11. Chemical structures of rigidified P3 and P4.^[2]

在共軛高分子主鏈中的芳香環 unit 上，導入推電子或拉電子基團也是另一種利用誘導效應或是共振效應，達到改變 HOMO-LUMO 能階位置的方法。一般而言，推電子基團可以提升 HOMO 的能階位置，而拉電子基團則可以降低 LUMO 的能階位置，如此可達到降低能隙的目的。

現今設計低能隙共軛高分子材料常用的方法就是以共軛多電子施體 (D) 與共軛缺電子受體 (A) 交錯連接 (alternating) 的方式形成高分子主鏈^[36]。透過推

拉電子的效應，促使電子做不定域化的轉移，形成 quinoid form ($D-A \rightarrow D^+ = A^-$)，使得 BLA 值也因此降低。光誘導分子內電子轉移 (intramolecular charge transfer, ICT) 同樣可以用來解釋能隙降低的現象，利用分子軌域混成的概念可以清楚解釋這個現象。如 Figure 12 所示，根據微擾理論 (perturbation theory)，對於這個 D-A 高分子而言，施體與受體的 HOMO 會交互作用，形成兩個新的 HOMO，同樣地，施體與受體的 LUMO 也會交互作用，形成兩個新的 LUMO，然後所有的電子會重新分配到新的混成軌域，可以發現到，高分子新的 HOMO 會比原本的都要來的高，新的 LUMO 會比原來的都要來的低，因此導致能隙的降低。

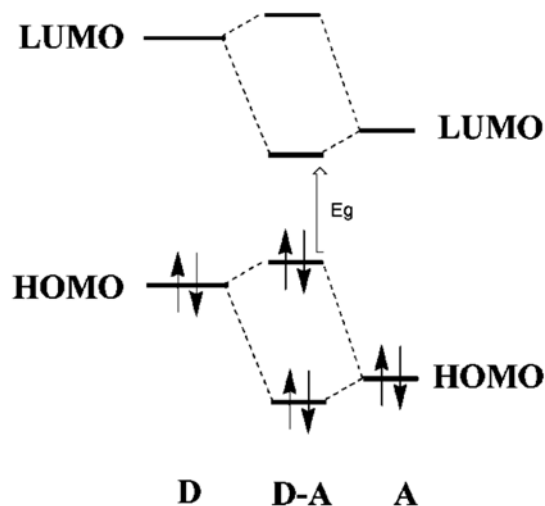


Figure 12. Orbital interactions of donor and acceptor units leading to a smaller band gap in a D-A conjugated polymer.^[2]

除了共軛高分子在溶液態 (solution state) 下的本質固有的性質外，共軛高分子在固態下，可藉由 secondary forces 的分子間交互作用增加高分子鏈與鏈間的電子不定域化轉移，使得能隙變小。一個共軛高分子想具有緊密堆疊以及結晶的特性，必須具有很好的立體規則性且共平面的構形。整理上述所提的各個因素，控制共軛高分子能隙的設計原則可以 Figure 13 表示。

在光吸收及激子分離後，在有機太陽能電池中，最關鍵的因素就是電荷遷移

率 (charge-transport mobility)。而上述調控共軛高分子能隙的設計概念對於電荷遷移率都是有相關的並且有利於增加電荷遷移率^[37-39]。

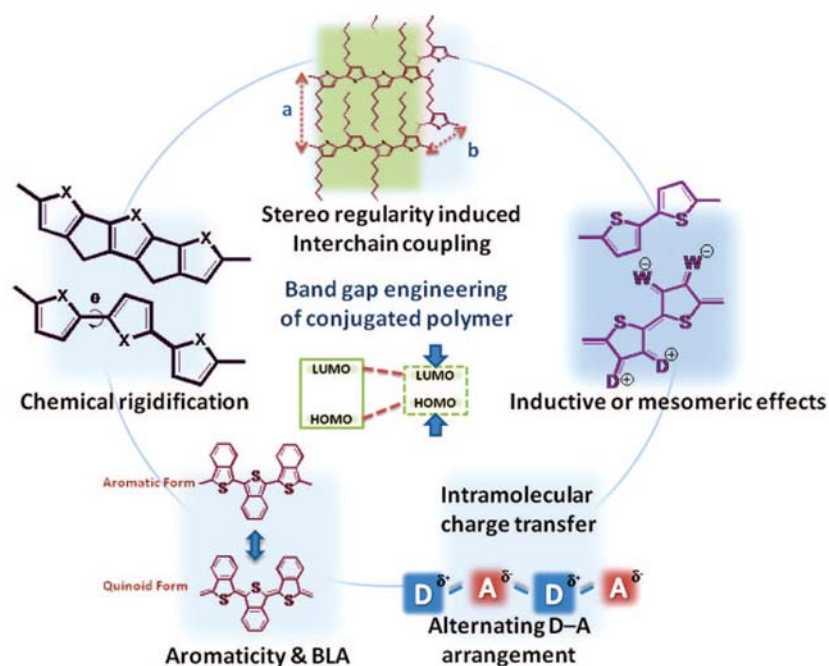


Figure 13. Illustration of band gap engineering strategies of conjugated polymers.^[2]

1.6.3 溶解度的問題^[2]

一個新穎共軛高分子合成完成後，若發現其溶解度非常差或是根本就不溶於任何有機溶劑中，此時，這個就算這個材料的性質再怎麼好，也都是沒有用的。因此，在設計一個共軛高分子時，必須考量溶解度的問題，這樣在做溶劑製程的時候，才不會有問題。一個共軛高分子的溶解度被幾個因素所左右，包括聚合完成後的分子量大小、長碳鏈的長度、高分子鏈上所連接官能基的極性 (polarity) 大小、高分子鏈主架 (backbone) 的剛硬 (rigidity) 程度、高分子的立體規則度 (regioregularity) 以及分子間的交互作用等等。溶解度的問題不僅僅只有影響元件的製程，更會直接影響許多重要的物理參數，如結晶性、相行為 (phase behavior)、微觀形態 (microscopic morphology)、層與層間的接觸程度，這些因素最終都會影響到元件的表現。在多芳香環共軛高分子系統中，常常遇到溶解度不好的問題，主要原因來自於很強的高分子鏈間 π - π 堆疊作用 (interchain π - π

stacking interactions)。因此，為了改善溶解度的問題，導入長碳鏈到共軛高分子主鏈上已經是目前常用的手段了。相對於直鏈而言，具有分支 (branched) 的長碳鏈用來增加溶解度的能力比較好。但是很重要的是，由於相對於整個高分子而言，這些長碳鏈是電荷的絕緣體 (insulator)，阻擋電荷的傳遞，所以如果當它的比例過多時，整個共軛高分子的電荷遷移率就會不好。因此，在設計共軛高分子的結構時，溶解度基團 (solubilizing group) 的含量及結構，對於高分子的性質就很重要，對元件效率也會造成影響。

1.6.4 一般共軛高分子的合成途徑^[2]

一般而言，共軛高分子的形成幾乎都是靠兩芳香環中的未飽和 (unsaturated) 碳形成碳-碳單鍵。而過度金屬催化聚合反應是目前最有用及最常使用的方法，如Figure 14所示，一開始過度金屬先與R-X做氧化加成反應 (oxidative addition reaction)，形成的中間物再與R'-M'做transmetalation，然後形成的中間物經由還原消去 (reductive elimination) 最後碳-碳單鍵形成，R-R'，同時過度金屬可以被再生 (regenerated)，如此循環不息。最常使用的金屬催化劑多半是含鈷 (nickel)

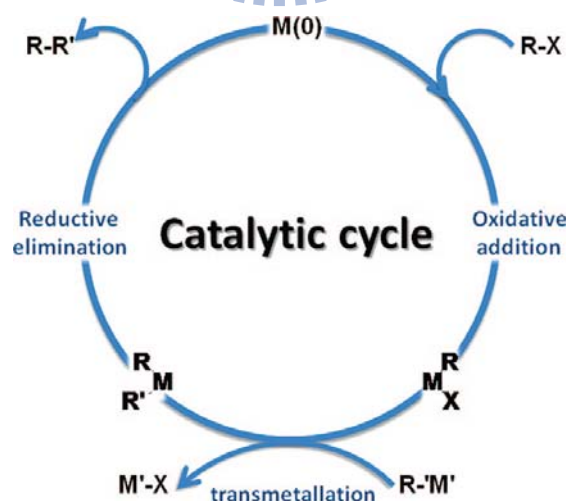


Figure 14. Catalytic cycle of transition-metal-catalyzed reactions.^[2]

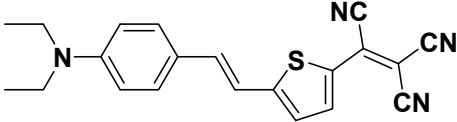
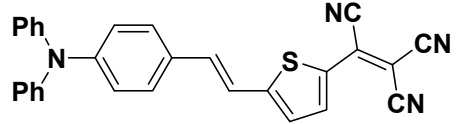
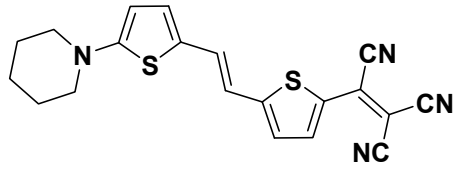
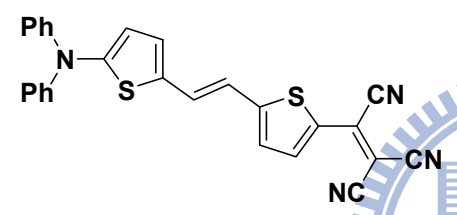
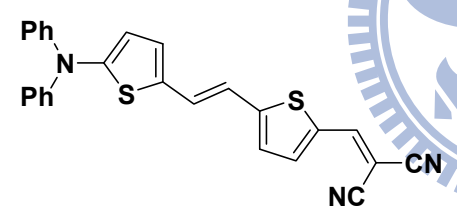
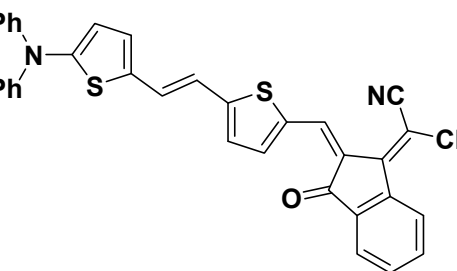
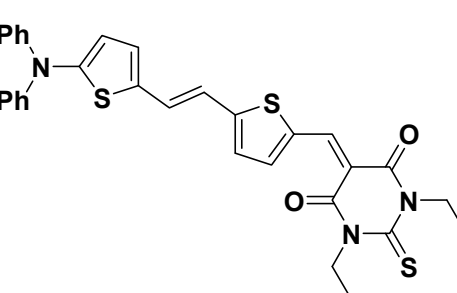
或鈀 (palladium) 的錯合物。R'-M' 可以是 Grignard reagents^[40], stannyl reagents^[41], boron reagents^[42], copper reagents^[43]。當 R'-M' 為 Grignard reagents 時，此反應稱為 Kumada-Corriu reaction；當 R'-M' 為 stannyl reagents 時，此反應稱為 Stille coupling reaction；當 R'-M' 為 boron reagents 時，此反應稱為 Suzuki-Miyaura coupling reaction；當 R'-M' 為 copper reagents 時，此反應稱為 Sonogashira coupling reaction。利用這樣連續不斷的催化循環，可以達到增加共軛長度的目的。利用金屬催化的方法除了可以有效控制共軛高分子的立體規則度之外，另一個優點就是這一類的合成條件通常都還蠻溫和而且可以承受許多官能基的影響，這對於合成高分子材料而言是相當重要的。Suzuki coupling 和 Stille coupling 是目前最常用來合成交錯型 (alternating) 高分子的合成方式，但值得注意的一點，當 Stille coupling 用在以苯環為主的單體上時，其與芳香環鹵化物作用時，反應性會相當不好^[44]。因此，Stille coupling 比較適合應用在以 thiophene 為主的單體上，而 Suzuki coupling 比較常使用在苯環為主的單體上。

除了上述兩種合成共軛高分子的方法外，以鈷為媒介的 Yamamoto dehalogenation coupling reaction 也是一種合成高分子的方式，這個方法是只需要單一個單體即可聚合的方法^[45]。傳統的 Wittig-Horner reaction 或是 Knoevenagel condensation 是透過形成碳-碳雙鍵的形式，用來合成具有 vinylene 為主的共軛高分子非常有用的方法。

1.7 非線性光學 (nonlinear optics, NLO)^[46]

在非線性光學的研究中，以有機及高分子二階非線性光學材料被大家研究最多，這些材料時常應用在electro-optic (E-O) 元件、光學資料儲存以及光學資訊處理等領域。一個好的非線性光學材料必須具有高非線性及高透光性。在眾多文獻中可以發現，傳統有機 NLO chromophores 的化學結構，主要是以 D- π -A 結構為主，也就是電子施體 (electron donor) 與電子受體 (electron acceptor) 以共軛 π 電子系統 (conjugated π system) 連結在一起所形成的分子，如Table 2所示^[59]。在非線性光學的研究中，最重要的參數為 β (second-order nonlinear polarizability) 值。 β 值的大小與施體、受體及共軛 π 電子系統的強度有關，強度越強， β 值越大，分子內電荷轉移 (intramolecular charge transfer) 的能力越好；一般而言， β 值越大，在吸收上會伴隨著紅位移 (bathochromic shift) 的現象發生，但同時也會損失透光度，這對於原本非線性光學材料所應用的領域來說並不是好的現象，但是這對於有機太陽能電池材料是相當有利的，有機太陽能電池的材料吸收愈紅位移愈好，吸光能力愈強愈好，也因為如此，後來就有利用非線性光學概念的有機太陽能電池材料的出現，如染料敏化太陽能電池中的染料，其中以D- π -A結構為主的染料最被大家所研究。

Table 2. Electron absorption and nonlinear optical properties^[47]

Compound	λ_{\max} (nm) in dioxane	$\beta \mu$ (10^{-48} esu) at 1907 nm	$T_d/^\circ\text{C}$
	640	6200	240
	601	3250	315
	718	6900	200
	665	10200	265
	540	1280	325
	641	4130	270
	585	1800	235

1.8 染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC)^[48]

在染料敏化太陽能電池的研究中，開發新穎染料材料目前是最熱門的部份。染料大致上可分為有機金屬錯合物 (organometallic complexes) 染料及有機染料 (organic dyes) 兩種，有機金屬錯合物染料目前在DSSC的研究中，光電轉換效率還是優於有機染料，但兩者目前已經相差不遠，不過有機金屬錯合物染料需要用到重金屬 (如Ru)，這些重金屬比較昂貴、有毒、原料來源有限，而且純化上較有機染料不易，因此有機染料在目前來說，是相當有潛力可以取代傳統有機金屬錯合物染料。到目前為止，開發有機染料的研究相當多，種類包含：coumarines、polyenes、hemicyanines、thiophenes、indolines、heteropolycyclics、xanthenes、perylene、porphyrins、merocyanines、catechols、polymers、squaraines、cyanines、phthalocyanines、D- π -A dyes、NIR dye 等等，其中比較特別的就是 D- π -A dyes，這一類的染料主要是來自於二階非線性光學材料的概念，具有很寬廣吸收且吸收係數很大。D- π -A 染料的光吸收特性主要與分子內電荷轉移 (intramolecular charge transfer, ICT) 有關，電荷由施體轉移到共軛 π 電子系統，再轉移到受體，達到電荷轉移的作用。藉由改變施體、受體的強度及共軛 π 電子系統的長度，可以調控染料的 HOMO 及 LUMO，進而調控能隙 (bandgap) 及其光物理及電化學性質。

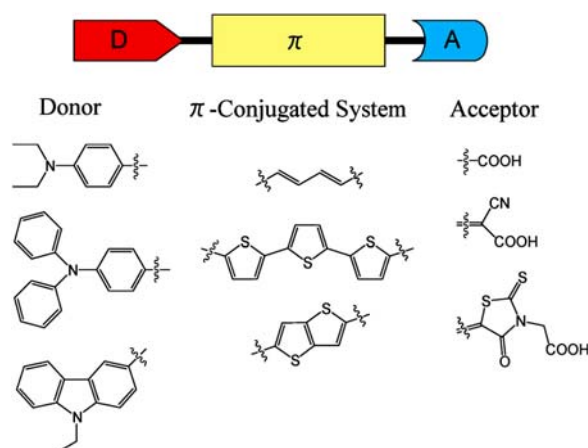


Figure 15. Schematic representation of a D- π -A organic dye sensitizer.^[48]

1.9 近年來有機太陽能電池文獻整理

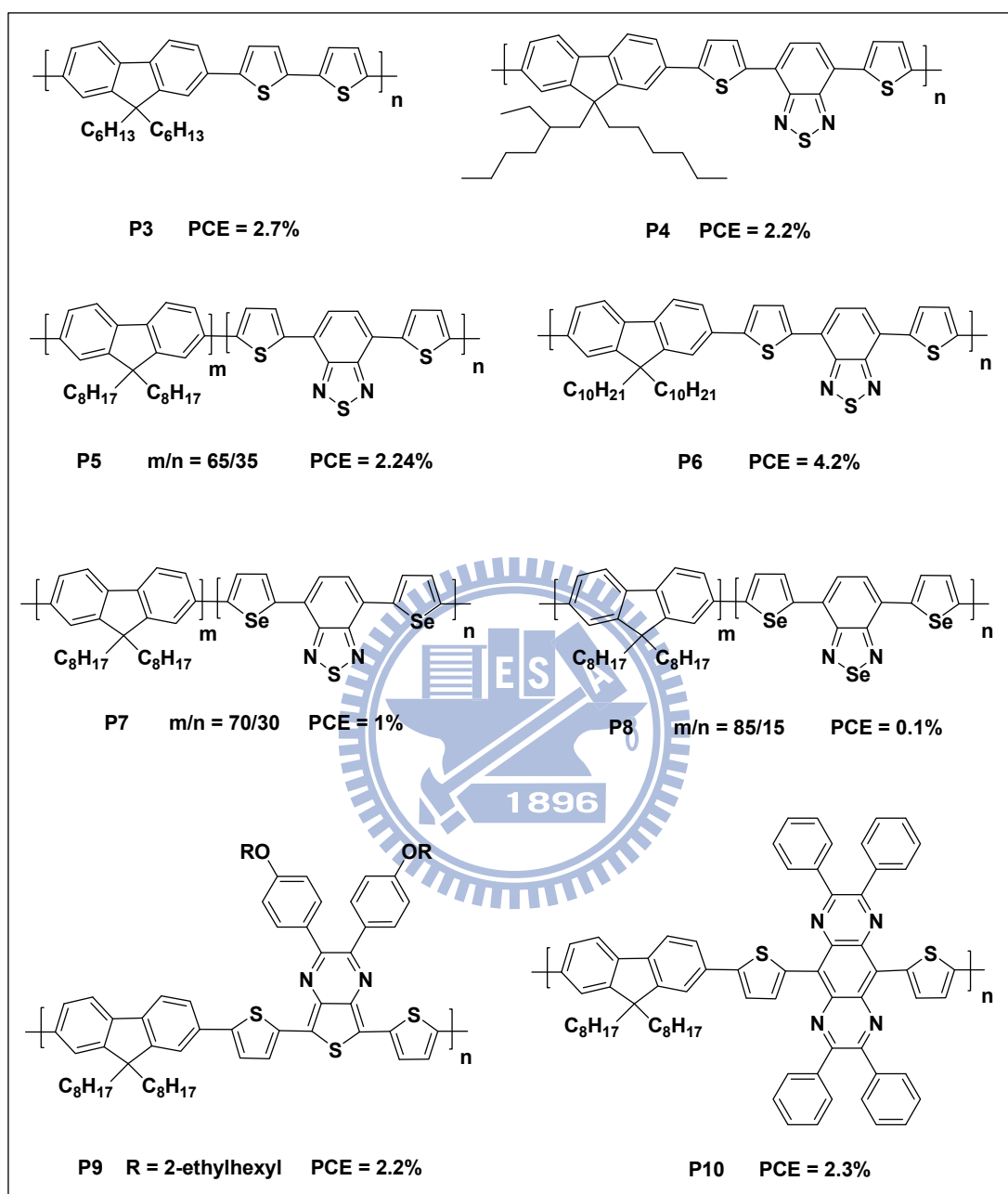
有機太陽能電池發展至今，種類繁雜，以下將會選擇幾類重要的共軛高分子材料做介紹並著重於p型材料以及DSSC中的有機染料材料。

1.9.1 近年來p型共軛高分子材料整理

1.9.1.1 芴 (fluorene) 系列共軛高分子^[2]

近年來許多研究常用到芴作為共軛高分子中的一個部份，原因是：第一，它具有很低的MOMO，也因此芴系列的高分子通常都比較穩定；第二，其分子構形平面、剛硬，因此其熱穩定性也相當不錯；第三，芴分子的9號位置很容易可以進行alkylation反應，因此可以增加其溶解度，而芴分子的2，7號位置很容易可以進行溴化或是碘化反應，因此反應完後的分子可以進行前面所提到的過度金屬催化反應，往下做延伸。芴分子的電荷遷移率很好，不過能隙非常大，一開始廣泛應用在發光二極體 (light-emitting diodes)，若單純應用在有機太陽能電池上可能不太適用，但是若可以搭配適當的acceptors，形成D-A共軛高分子，就可以解決能隙過大的問題，因此近年來，常常看到有關芴系列共軛高分子的p型材料應用在有機高分子太陽能電池上，而且光電轉換效率也非常好，開路電壓很大，主要是來自於芴分子的高電荷遷移率以及低HOMO值。在此我們整理幾個近年來芴系列共軛高分子效率很好或是概念很不錯的材料，如Table 3所示。

Table 3. Chemical Structures and PCE of Fluorene-based Polymers for BHJ Solar Cell^[2]



1.9.1.2 咔唑 (carbazole) 系列共軛高分子^[2]

咔唑系列的共軛高分子近年來也常常在p型材料的文獻中出現。主要原因如下：第一，它的結構與芴相當類似，只不過將芴的9號碳換成氮 (nitrogen)，但是換成氮之後，其特性與芴就有些差異了，如原本常常發生在芴上的ketone defects在咔唑上就不會再發生了；第二，咔唑的氮促使其給予電子的能力更強，變成一個更好的電子施體；第三，咔唑的氮也同時可以做alkylation，增加溶解度；第四，其具有很好的熱穩定性以及不錯的電荷遷移率。基於以上優點，咔唑衍生物的高分子過去以往常應用在聚合物光激發二極體及場效電晶體上，而近年來則可看到許多有關有機太陽能電池應用的文獻出現。

欲將咔唑聚合成共軛高分子衍生物，常用的方式有在其2及7號位置或是3及6號位置接上溴作為聚合官能基之用，如Figure 16所示，但是這兩種所聚合出來的高分子以前者的共軛性最好，雖然其合成方式較後者複雜，但是由於其有效共軛長度比較好，故其在有機太陽能電池中較被常應用，效率也比較好。在此我們整理幾個近年來咔唑系列共軛高分子效率很好或是概念很不錯的材料，如Table 4所示。

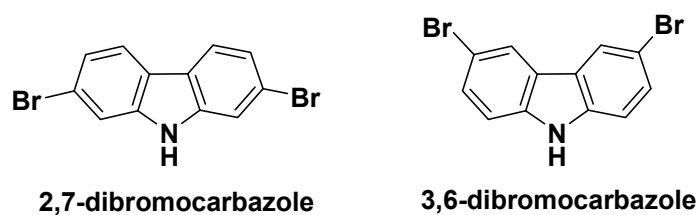
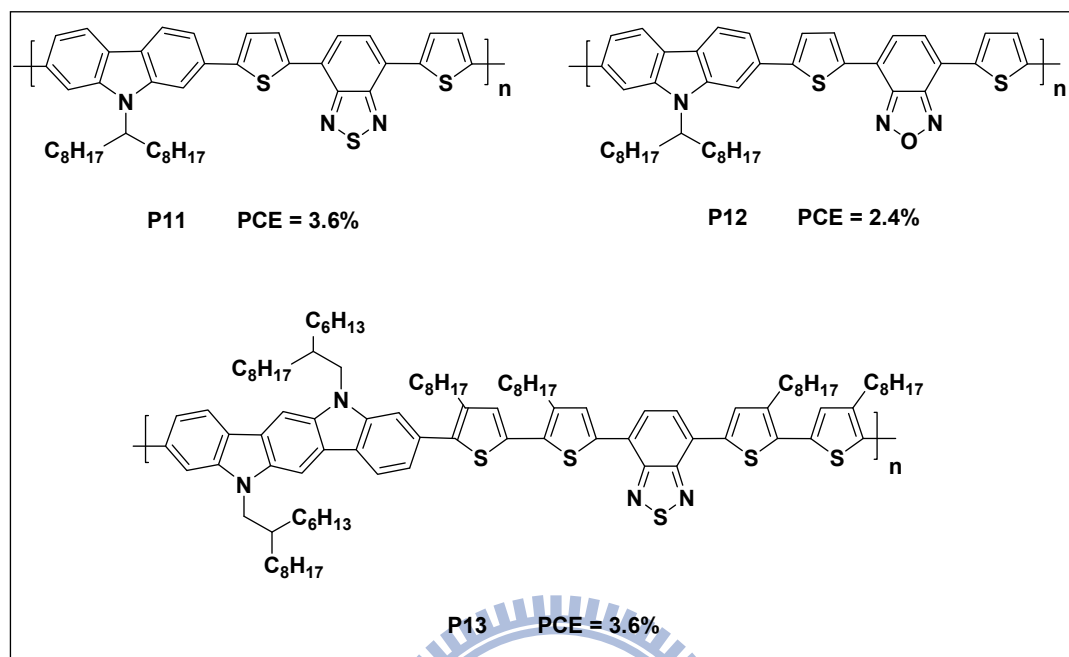


Figure 16. Chemical structures of 2,7-dibromocarbazole and 3,6-dibromocarbazole.

Table 4. Chemical Structures and PCE of Carbazole-based Polymers for BHJ Solar Cell^[2]

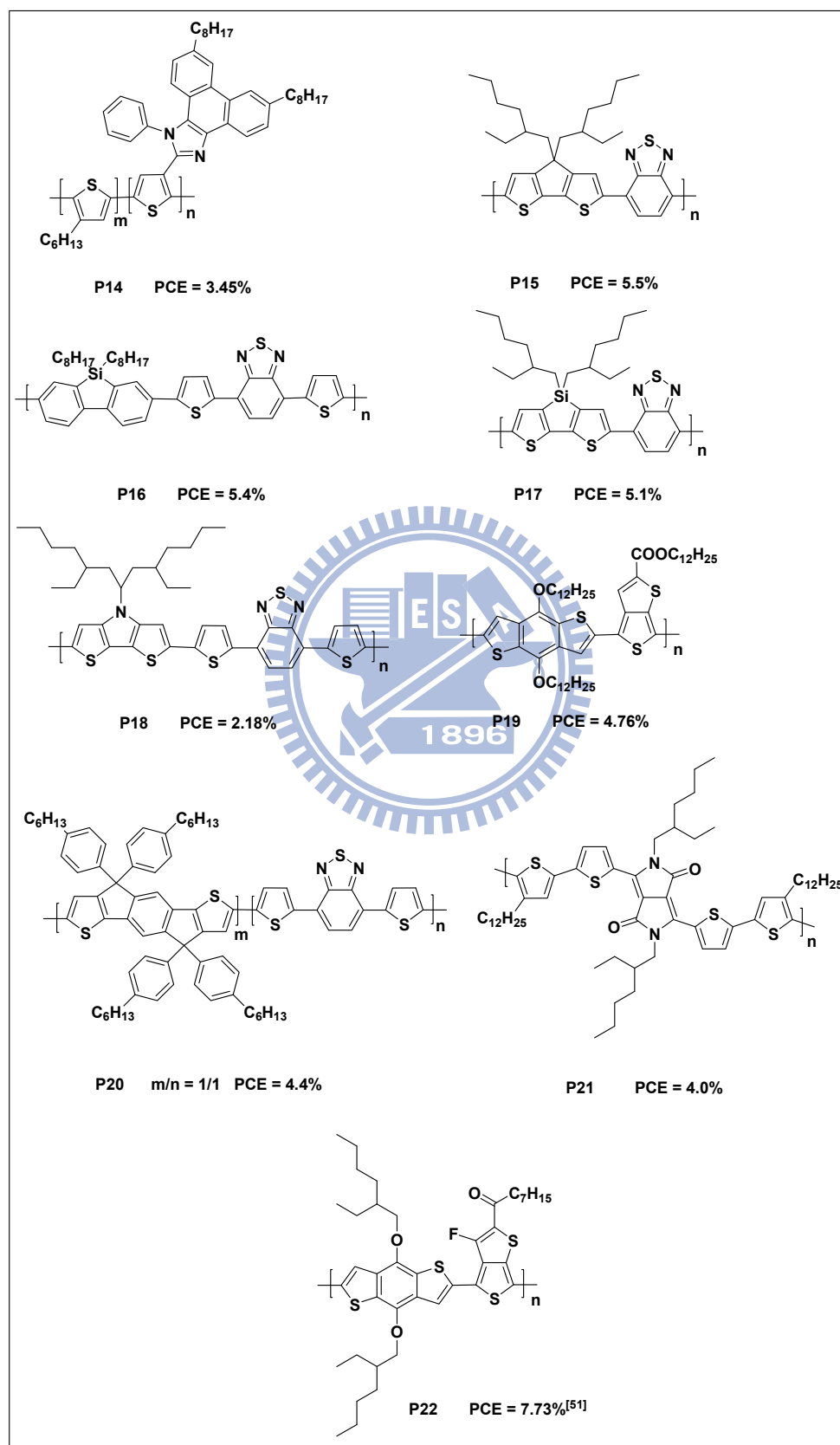


1.9.1.3 噻吩 (thiophene) 系列共軛高分子^[2]

由於噻吩的芳香性相對於苯環來說比較不好，所以其做電子不定域化 (delocalization) 的能力比苯環要來的好，故其形成 quinoid form 的能力也比較好，因此若以噻吩作為共軛高分子的主要組成之一，勢必可以有效降低能隙，這也是為什麼噻吩在近年來常常是大家設計一個 p 型材料的主要元素之一。例如，P3HT 到目前為止仍是主流，許多研究團隊仍然在其製程上下功夫，希望可以將其效率提升，如：Yang 等人用控制溶劑揮發的時間及加熱溫度這兩項重要因素將效率提升至 4.4%，Heeger 等人在活化層與陰極金屬之間引入 TiO_x 作為入射光重分配層，此元件效率可達 5%^[49]，Chen 等人在 PSS:PEDOT 中加入 mannitol，使電洞的傳導效果提升並將效率提升至 5.2%^[50]。

除了 P3HT 外，還有許多研究著重在開發新 p 型材料，並以噻吩為組成的主要元素，以下我們整理一些近年來的以噻吩為主的新型材料如 Table 5 所示。

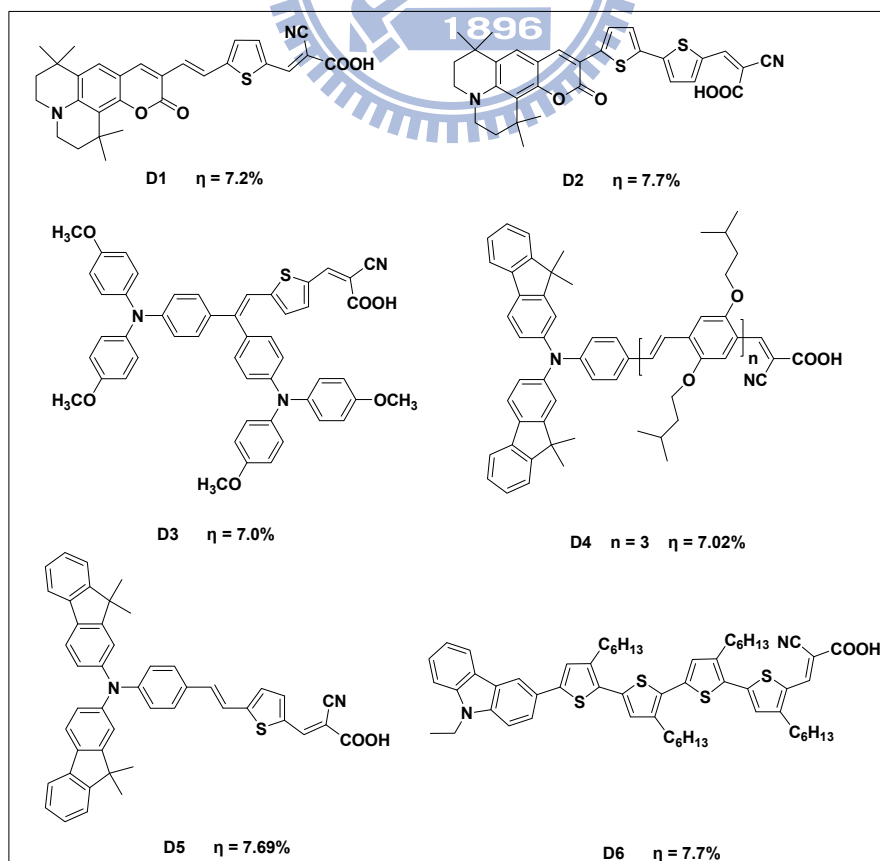
Table 5. Chemical Structures and PCE of Thiophene-based Polymers for BHJ Solar Cell^[2]

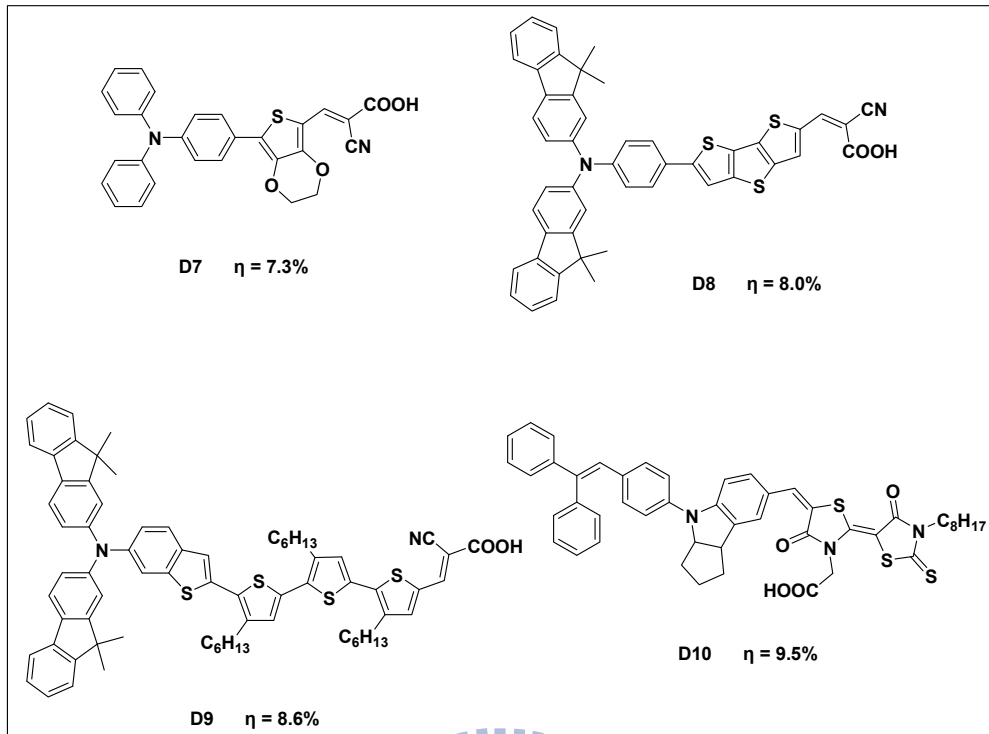


1.9.2 有機染料 (organic dye) 小分子^[48]

在染料敏化太陽能電池 (DSSC) 中，新式染料開發一直是DSSC重點研究之一，由於金屬錯合物染料 (如N3 dye、N719 dye及black dye) 的價格昂貴、純化不易以及重金屬的毒性問題，使得有機染料的研究逐漸抬頭，並且有很好的成果，目前有機染料系列的DSSC，其最高效率可達9.5%以上，已經快可以追上金屬錯合物染料系列的DSSC (最高效率11%以上)，從這裡我們即可看到有機染料的前瞻性。然而有機染料的種類繁雜，而其中讓我們感到有興趣的系列就是以D- π -A結構為主的有機染料，這一類的染料的設計概念主要來自於二階非線性光學材料，它們的吸收光譜具有寬廣且吸收係數大的特性，對於應用在有機太陽能電池上是很有前景的。以下我們整理出一些效率很好的有機D- π -A染料，如Table 6所示。

Table 6. Chemical Structures and Efficiencies of Organic Dyes for DSSC^[48]



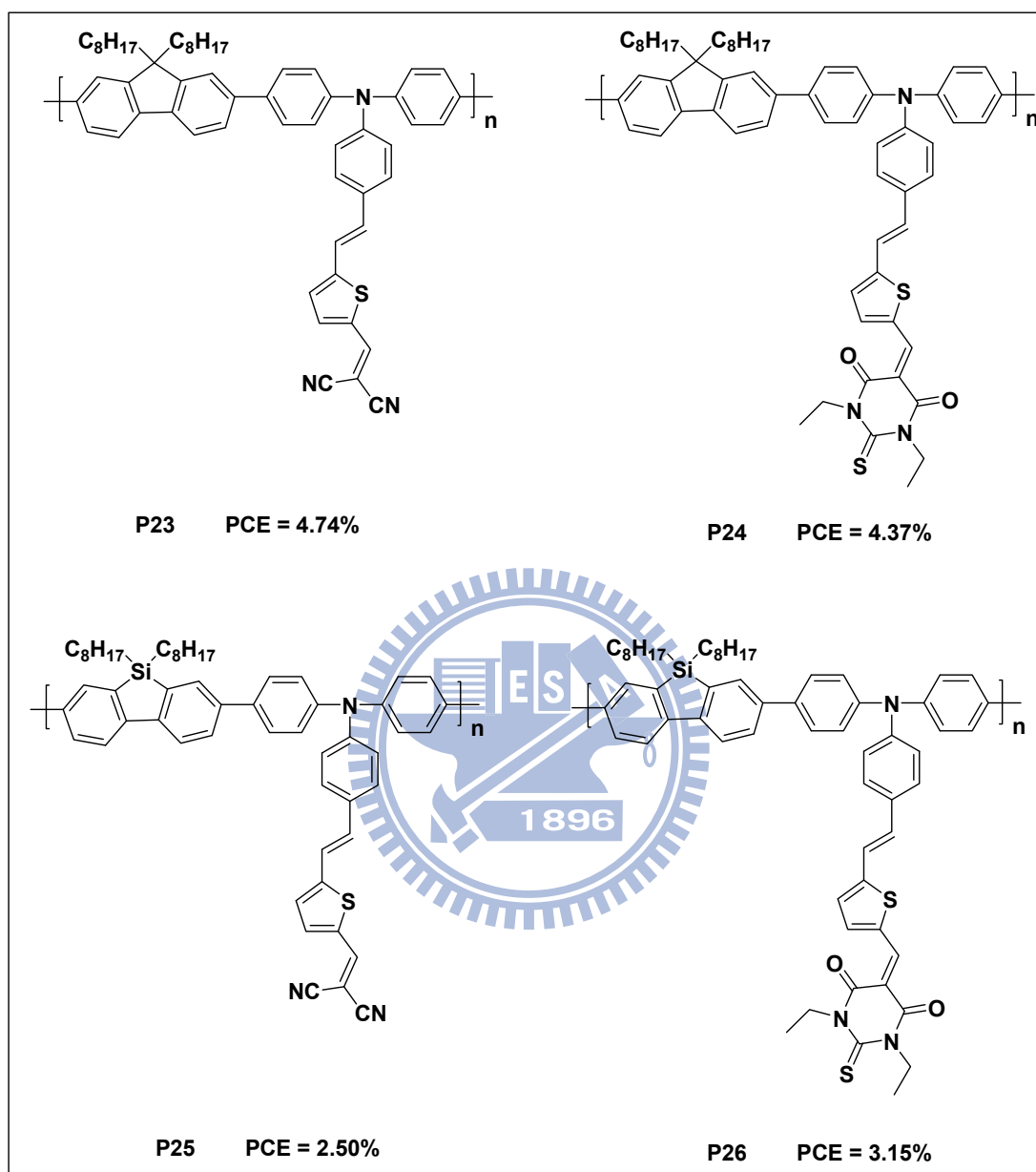


1.9.3 有機染料結合共軛高分子

在2009年，Alex K.-Y. Jen等人在*J. Am. Chem. Soc.*發表了一篇將有機染料的二階非線性光學概念導入共軛高分子主鏈中^[52]。他們合成出兩個共軛高分子P23及P24，其以芴為主體，搭配兩種有機染料，得到交錯型 (alternating) 共軛高分子，如Table 7所示，其光電轉換效率可高達4.74%。

後來在2010年，Yong Cao等人在*Macromolecules*也發表同樣概念的共軛高分子^[53]，兩者 (P25及P26) 的結構非常類似，只是將芴改換成silafluorene，如Table 7所示，結果最高光電轉換效率可達3.15%。

Table 7. Chemical Structures and Efficiencies of Organic-Dye-Based Polymers for BHJ Solar Cell



從以上結果，使我們更加確信，將有機染料導入共軛高分子的主鏈中，確實是一個很好的想法，其效果也印證在其光電轉換效率上。未來可以著重在改變不同 donor 推電子強度、acceptor 拉電子強度或是增加共軛 π 電子系統的共軛長度，進而改變共軛高分子材料的能階位置、吸收以及能隙等等性質，以得到適當的 p 型材料，應用在有機太陽能電池中，期望可以達到良好的光電轉換效率。

1.10 研究動機

由於能源危機以及溫室效應的問題，使得找尋取代石油為新一代新能源的工作愈來愈重要，在這些眾多的研究工作中，太陽能電池是目前最有潛力，未來最有可能取代石油能源的新一代能源。而太陽能電池中，目前效率最好的就是以矽為主要材料的太陽能電池，但這一類的太陽能電池的材料昂貴、製程繁雜、模組厚重且不可撓曲。反觀有機太陽能電池，雖然目前的效率還無法與前者相比，但是由於它的材料便宜、製程簡單、模組輕薄、可撓曲且可大面積化製程，相信有朝一日必能取代石油能源。

目前多數的研究多著重於合成新式低能隙共軛高分子及製程方式的改良，因此，本研究之目的在於希望合成出新穎低能隙共軛高分子，增加其在紅光到紅外光區之光子吸收，以提高光電轉換效率。

近幾年來可以發現到染料敏化太陽能電池在太陽能電池領域中蓬勃發展，且目前以純有機染料為主的染料敏化太陽能電池的元件最高效率可達到 9% 以上，這促使我們想要去探討這一類的太陽能電池，其中我們可以發現到，有機染料的種類很多，其中以 D- π -A 結構為主的有機染料最被大家所研究，這一類分子的設計概念是來自於二階非線性光學材料，從吸收光譜來看，它們具有很強且很寬廣的 π - π^* 躍遷吸收以及 ICT 躍遷吸收，這對於有機高分子太陽能電池材料而言是相當有用的，因此我們想要將有機染料導入共軛高分子中，應用在有機高分子太陽能電池中，希望可以得到吸收強且寬廣的材料，進而使元件工作時幫助吸收光子，使光電轉換效率增加。

從 2009 年到 2010 年，先後分別由 Alex K.-Y. Jen 等人及 Yong Cao 等人發表了關於將有機染料導入共軛高分子主鏈中，並將其應用於 BHJ 太陽能電池中，結果效率都非常的好，這同時也表示這一類的共軛高分子是相當有前瞻性的。

根據上述的種種原因，本論文設計六個共軛高分子，以 cyclopentadithiophene (CPDT) 為施體，搭配六種不同以 D- π -A 結構為主的有機染料，donors (D) 分別

為 triphenylamine-based donor (TPA) 以及 fluorene-based donor (FA), π 共軛系統為 styrylthiophene, acceptors 各別為 DCN、DTA 以及 TCN; 而 donor 的推電子強度為 FA 大於 TPA, acceptor 的拉電子強度是 TCN 最大, DTA 次之, DCN 最小, 利用 Stille coupling 進行聚合反應得到前驅高分子, 之後再以官能基修飾的方式在側鏈上接 acceptos 得到這六個交錯型 (alternating) 共軛高分子材料。希望可以藉由有機染料吸光的特性, 幫助共軛高分子能夠充分吸收太陽光光通量最大之處, 進而達到增加光電轉換效率的目的。此外, 在這六個共軛高分子中, 我們改變有機染料上不同 D 的給予電子強度或是 A 的接受電子強度, 從這裡面我們希望可以比較這些因素對於有機高分子太陽能電池的影響並整理出一個趨勢, 針對這類含有機染料分子的共軛高分子材料歸納出一些設計原則。

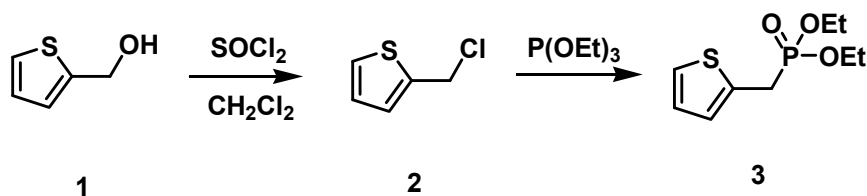


第二章 結果與討論

2.1 合成設計與步驟

本論文一開始的設計是將有機染料單體完整合成出來後，再與以硼酯為聚合官能基的單體以 Suzuki coupling reaction 一般傳統加熱的方式聚合成共軛高分子，後來在聚合時，發現當 potassium carbonate 一加到有機染料的溶液中，以 UV 燈照溶液，發現整個溶液發黃光，後來反應結束後，收到的高分子測其吸收光譜，發現 ICT 波段整個消失，因此判定這一類的有機染料容易被鹼破壞。所以後來我們用 CPDT 與有機染料單體以 Stille coupling reaction 一般傳統加熱的方式做聚合，聚合完後，收集固體，測其吸收光譜，ICT 波段同樣整個消失，表示加熱的方式亦會破壞有機染料上的 acceptor 基團。後來我們有試過用微波的方式，以 Stille coupling 的條件做聚合，結果發現 ICT 波段還存在，但我們無法保證所有的 acceptor 都沒有被破壞掉，而且以 GPC 測其分子量，發現 PDI 非常大。所以最後我們決定改變聚合的途徑，先以有機染料接上 acceptor 之前的分子作為單體，與 CPDT 先聚合成共軛前驅高分子，最後再將其接上 acceptor 得到我們想要的共軛高分子。

2.1.1 Diethyl (2-thienyl)methanephosphonate 之合成^[54]

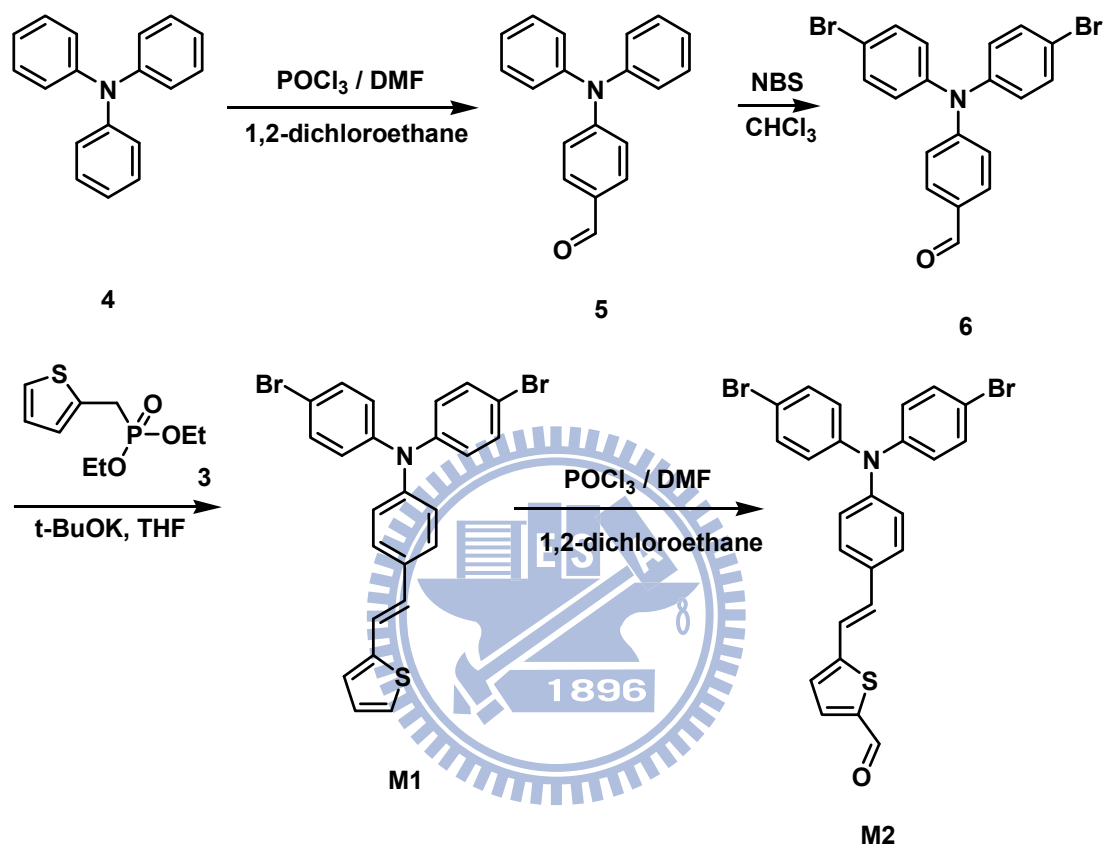


Scheme 1. Synthesis of Diethyl (2-thienyl)methanephosphonate

如 Scheme 1 所示，將 1 與 thionyl chloride 作氯化反應，得化合物 2，再將化

化合物 2 加入 1 當量的 triethyl phosphate 反應，得到化合物 3。

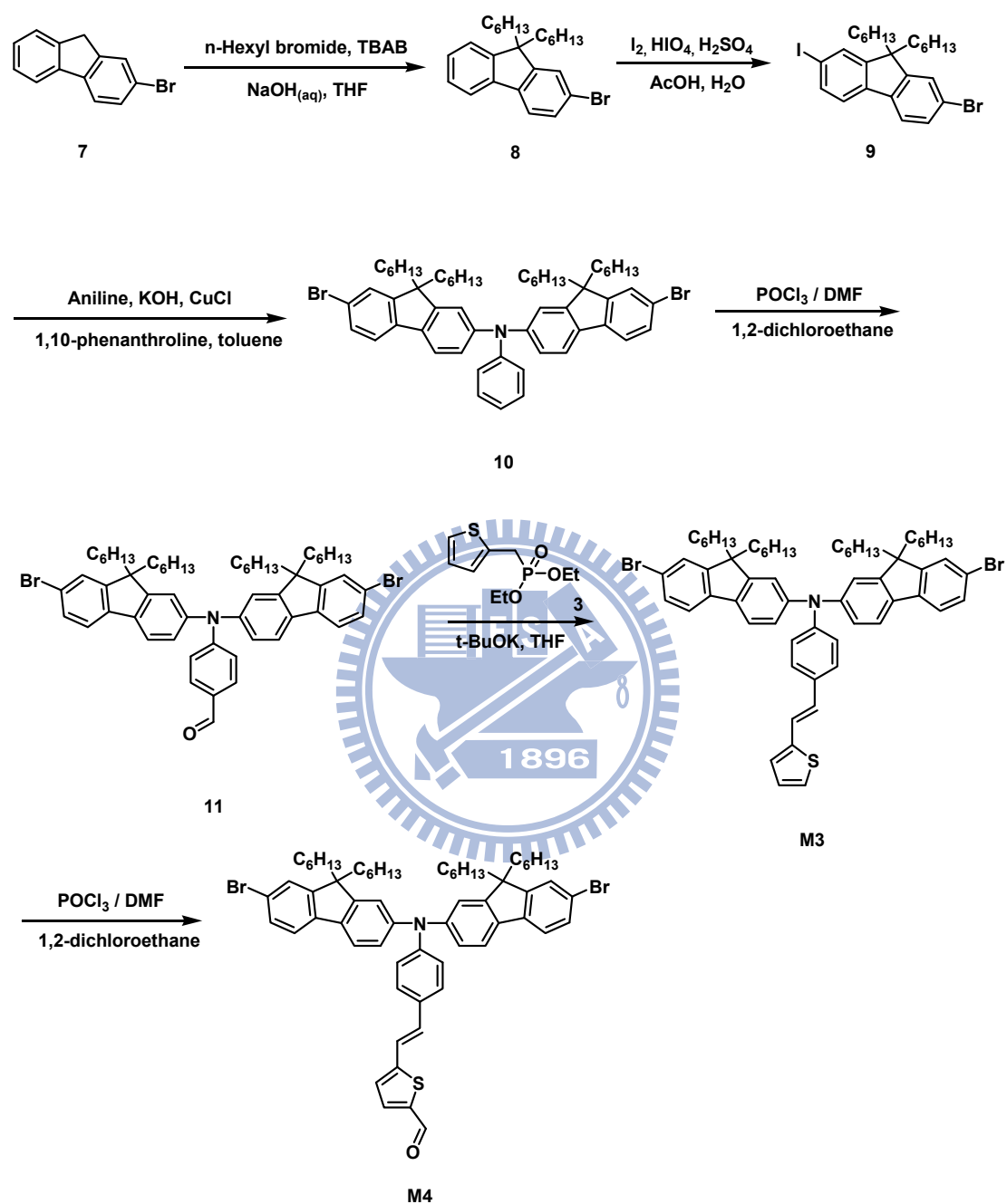
2.1.2 單體 M1 及 M2 之合成^[55-57]



Scheme 2. Synthesis of Monomers M1 and M2

如 Scheme 2 所示，將化合物 4 與 phosphorus oxychloride 及 DMF 反應，所形成的中間物水解後，得到化合物 5。化合物 5 再經由 N-bromosuccinimide (NBS) 進行溴化反應，得到化合物 6。化合物 3 在鹼性條件下，與化合物 6 進行 Wittig-Horner reaction，得到單體 M1。再將單體 M1 與 phosphorus oxychloride 及 DMF 反應，所得的中間物水解後，可得單體 M2。

2.1.3 單體 M3 及 M4 之合成^[57-58]

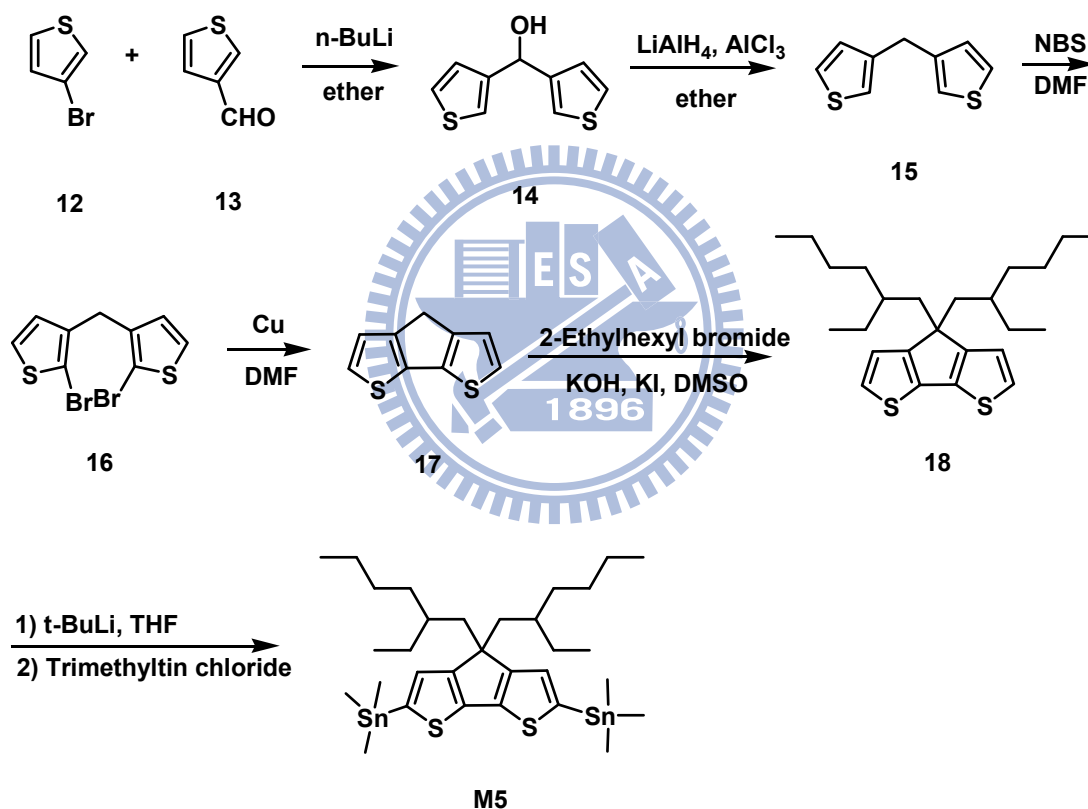


Scheme 3. Synthesis of Monomers **M3** and **M4**

如 Scheme 3 所示，化合物 **7** 在鹼性條件下，與 *n*-hexyl bromide 進行 alkylation 反應，得化合物 **8**。化合物 **8** 與 periodic acid 及 iodine 在醋酸溶液條件及硫酸催化下進行碘化反應，得化合物 **9**。2 當量的化合物 **9** 與 1 當量的 aniline 在 copper(I)

chloride 及 1,10-phenanthroline 催化下進行 Ullmann coupling reaction，得化合物 10。化合物 10 與 phosphorus oxychloride 及 DMF 反應，所形成的中間物水解後，得到化合物 11。化合物 3 在鹼性條件下，與化合物 11 進行 Wittig-Horner reaction，得到單體 M3。再將單體 M1 與 phosphorus oxychloride 及 DMF 反應，所得的中間物水解後，可得單體 M4。

2.1.4 單體 M5 之合成^[2,59]



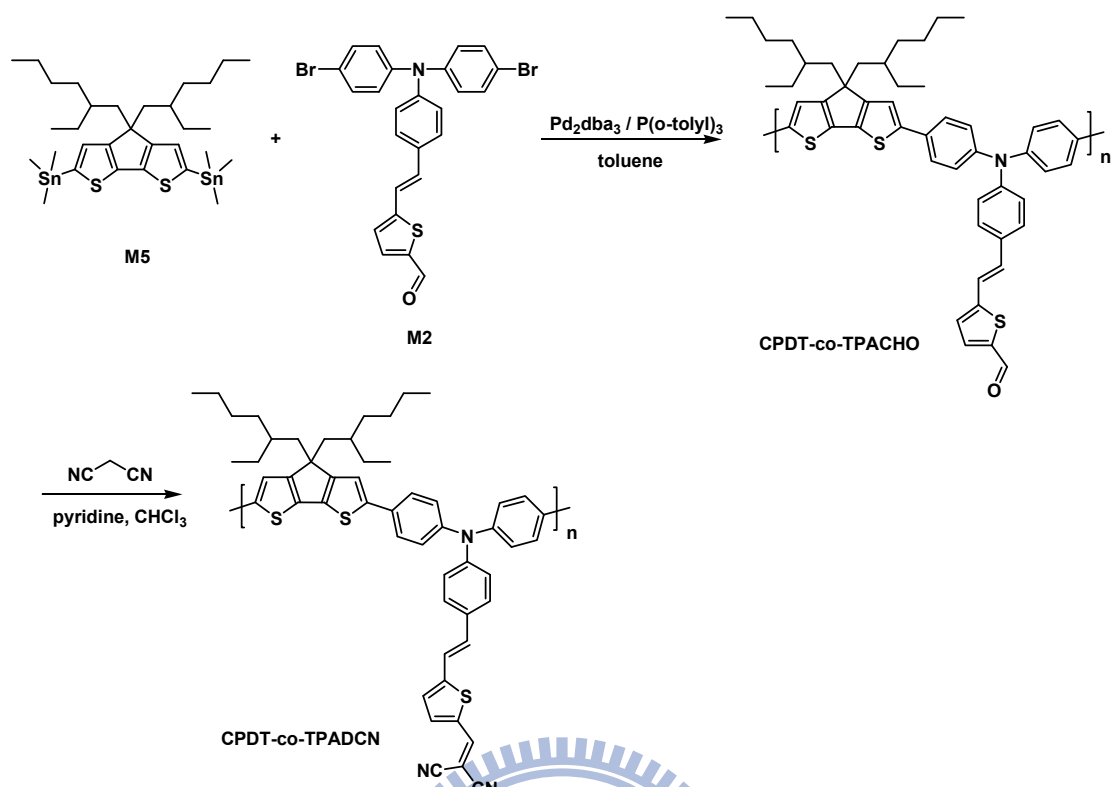
Scheme 4. Synthesis of Monomer M5

如 Scheme 4 所示，將化合物 12 以 n -butyllithium 做 lithiation，中間物再與化合物 13 反應，得化合物 14。再以 lithium aluminium hydride 將化合物 14 還原，得化合物 15。化合物 15 再以 NBS 做溴化反應，得化合物 16。化合物 16 再以銅粉做分子內 Ullmann coupling reaction，得化合物 17。化合物 17 在鹼性條件下，

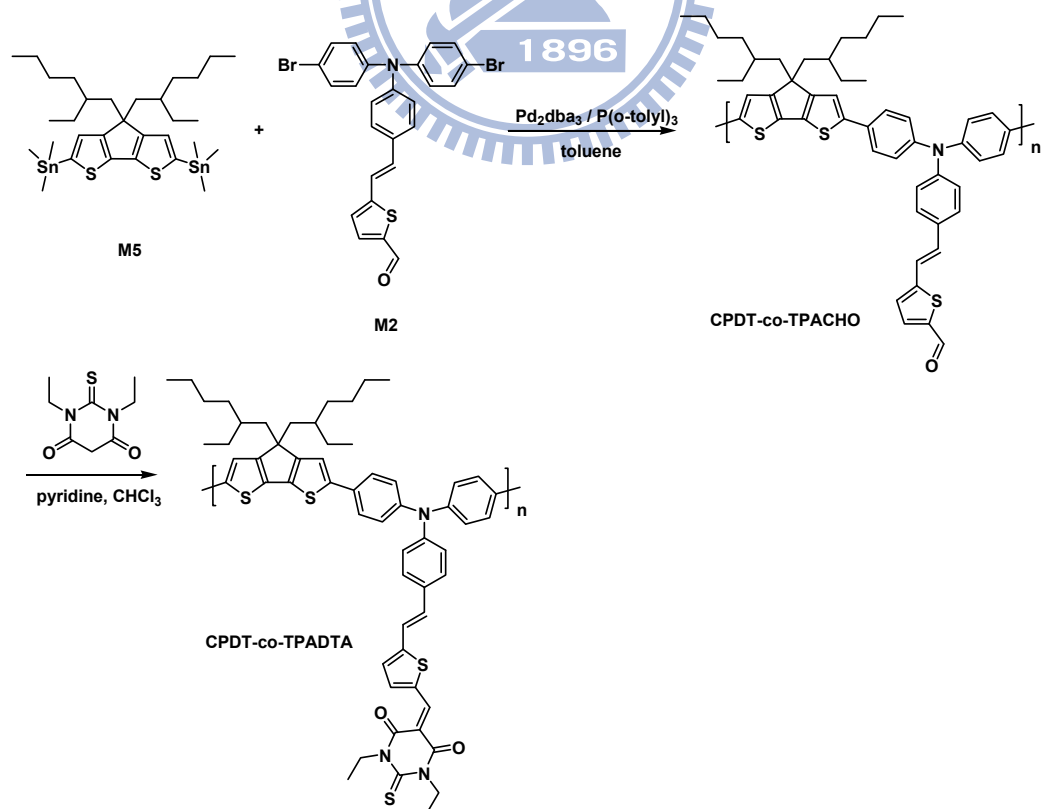
與 2-ethylhexyl bromide 進行 alkylation 反應，得化合物 **18**。化合物 **18** 先與 *tert*-butyllithium 進行 lithiation，中間物再與 trimethyltin chloride 反應，得單體 **M5**。

2.1.5 共軛高分子之合成^[52,60,61]

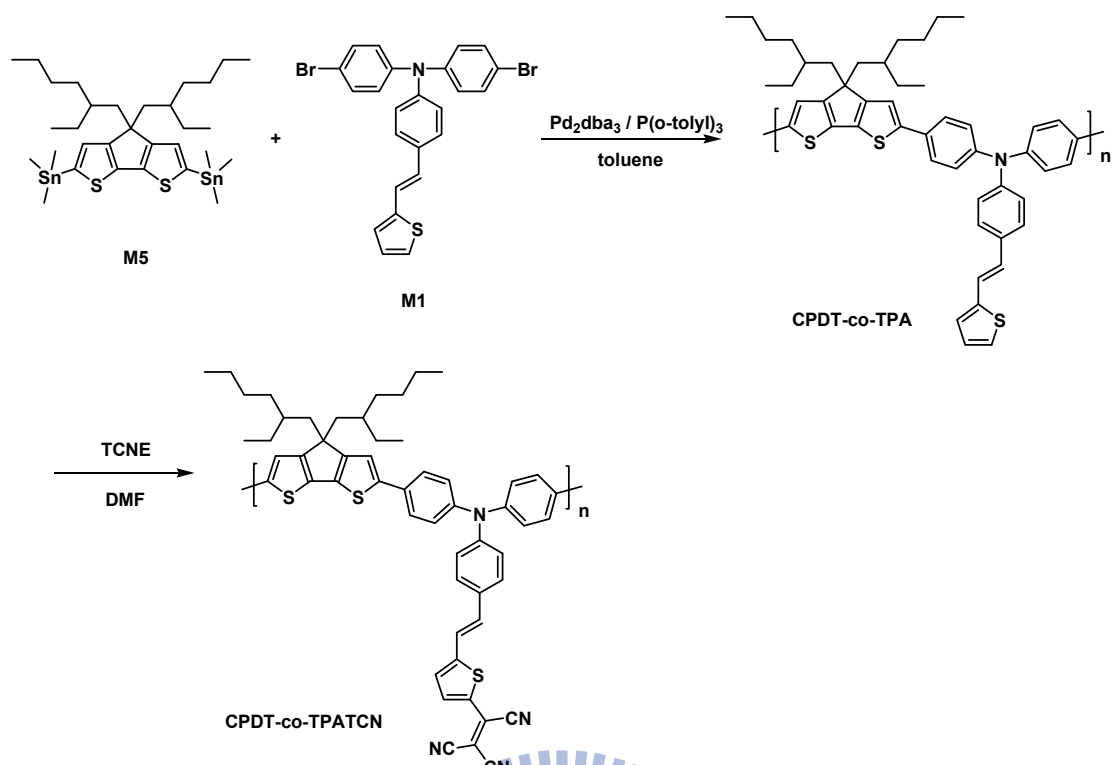
單體 **M5** 各別與 **M1**、**M2**、**M3**、**M4** 在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及 $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ 的催化及加熱的條件下，進行 Stille coupling 反應，得到共軛前驅高分子 **CPDT-co-TPA**、**CPDT-co-TPACHO**、**CPDT-co-FA** 及 **CPDT-co-FACHO**，含有醛基的共軛前驅高分子 **CPDT-co-TPACHO** 及 **CPDT-co-FACHO** 再各別與 malononitrile 及 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid 在 pyridine 的催化下，進行 Knoevenagel condensation，得到共軛高分子 **CPDT-co-TPADCN**、**CPDT-co-TPADTA**、**CPDT-co-FADCN** 以及 **CPDT-co-FADTA**，而 **CPDT-co-TPA** 及 **CPDT-co-FA** 各別與 tetracyanoethylene (TCNE) 反應，得共軛高分子 **CPDT-co-TPATCN** 及 **CPDT-co-FATCN**。其合成途徑如 Scheme 5、Scheme 6、Scheme 7、Scheme 8、Scheme 9、Scheme 10 所示。



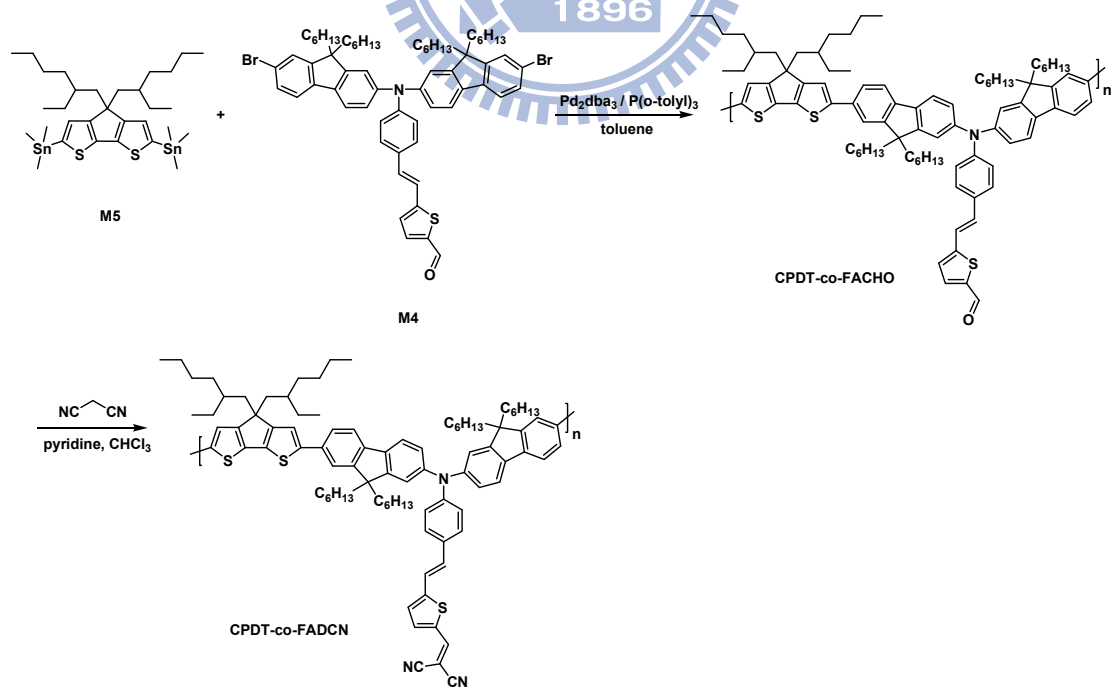
Scheme 5. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer **CPDT-co-TPADCN**



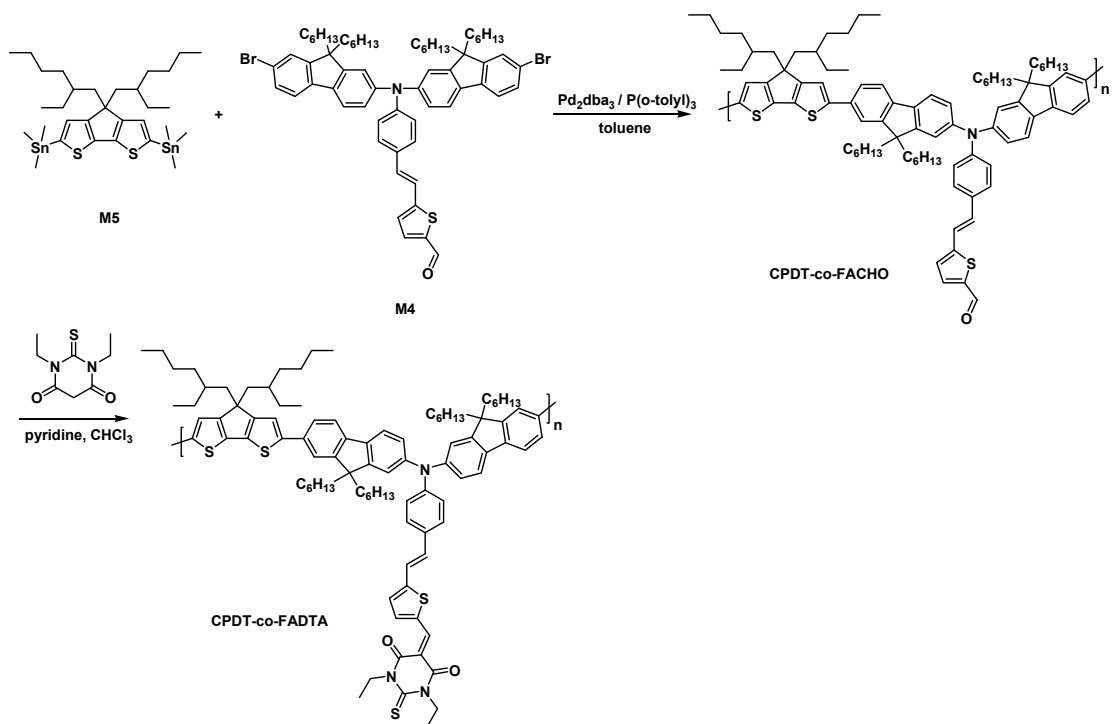
Scheme 6. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer **CPDT-co-TPADTA**



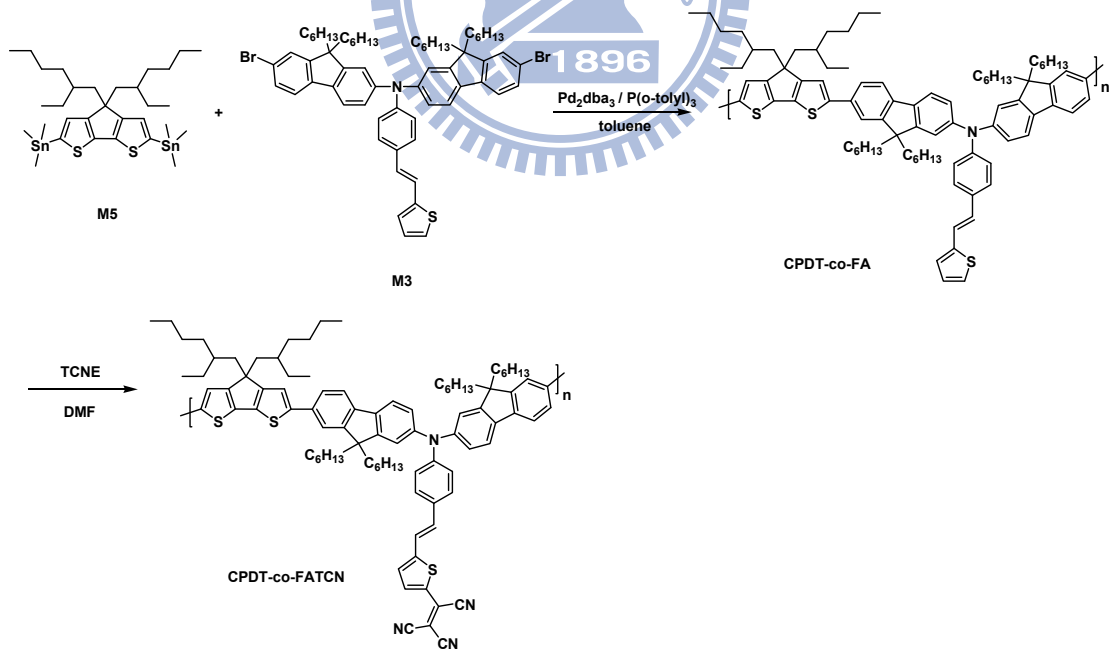
Scheme 7. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-TPATCN



Scheme 8. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FADCN



Scheme 9. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FADTA



Scheme 10. Synthesis of Conjugated Precursor Polymer CPDT-co-FATCN

2.2 高分子分子量鑑定

所有高分子的分子量大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC) 加以鑑定。包含數量平均分子量 (number-average molecular weight, M_n)、重量平均分子量 (weight-average molecular weight, M_w) 以及聚合分佈指數 (polydispersity index, PDI)。

在測量共軛前驅高分子與共軛高分子的分子量時，我們發現共軛前驅高分子的分子量與共軛高分子的分子量有著非常顯著的差別，而且同一個共軛高分子，每次測量出來的結果都不一樣。由於這些高分子分子量的測量都是以 GPC 來量測，而 GPC 測量分子量的原理主要是根據高分子的尺寸大小的不同，通過 column 的時間不同，進而達到分離的效果，再以 polystyrene 作為參考，藉由分子量的校正曲線推算出該高分子的分子量。然而，由於這六個共軛高分子的側鏈 (side chain) 都具有偶極 (dipole)，因而使它們容易產生聚集 (packing) 的現象。這個現象同時在測量 GPC 的過程中也會發生，由於聚集程度的不同，高分子通過 column 的時間不一，導致所測量到共軛前驅高分子與共軛高分子的 M_w 、 M_n 及 PDI 差異很大。由於合成共軛高分子的方式是將共軛前驅高分子再接上 acceptors 的基團，所以在分子量的部份，若前述合成視為百分之百反應完全，即可推算出合理的分子量，所以我們決定以前驅高分子的分子量當作一個基準，作為往後性質討論的依據。

如 Table 8 所示，所有共軛前驅高分子的 M_w 大概在 14,837 ~ 24,939 之間， M_n 大概在 7,359 ~ 11,115 之間，PDI 大概在 1.75 ~ 2.71 之間。這些共軛高分子普遍分子量都不算大，可能的原因是單體分子本身比較剛硬，加上側鏈的立體障礙影響，因此導致分子量不大。

Table 8. Molecular Weights of Conjugated Precursor Polymers and Conjugated Polymers

Polymer	Conjugated Precursor Polymer			Conjugated Polymer		
	M_w	M_n	PDI	M_w	M_n	PDI
	(g/mol)	(g/mol)	(M_w/M_n)	(g/mol)	(g/mol)	(M_w/M_n)
CPDT-co-TPADCN	17,308	7,973	2.17	79,725	9,547	8.35
CPDT-co-TPADTA	16,937	7,412	2.29	43,933	6,396	6.87
CPDT-co-TPATCN	14,837	8,487	1.75	11,520	6,947	1.66
CPDT-co-FADCN	24,939	11,115	2.24	32,879	11,260	2.92
CPDT-co-FADTA	25,318	9,331	2.71	9,970	4,409	2.26
CPDT-co-FATCN	16,411	7,359	2.23	15,639	6,807	2.30

2.3 熱性質

在熱性質方面，我們藉由熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) 測量共軛高分子的熱裂解溫度 (T_d) 以及微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 測量其玻璃轉移溫度 (T_g)。其測量方法可見第三章實驗部份。

所有共軛高分子的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度整理成 Table 9，且所有共軛高分子之 TGA 及 DSC 圖如下所示。熱裂解溫度 (T_d) 以樣品重量損失 5% 時之溫度定義之，在熱穩定性方面，所有共軛高分子的熱裂解溫度在 305.3 ~ 425.6 °C 之間，對於一個太陽能電池的工作溫度來說，這些材料的熱穩定性相當不錯。

Table 9. Molecular Weights and Thermal Data of Conjugated Polymers

Polymer	Conjugated Precursor Polymer			T_d (°C)	T_g (°C)
	M_w	M_n	PDI		
	(g/mol)	(g/mol)	(M_w/M_n)		
CPDT-co-TPADCN	17,308	7,973	2.17	425.6	44.7, 188.6
CPDT-co-TPADTA	16,937	7,412	2.29	305.3	53.1, 202.9
CPDT-co-TPATCN	14,837	8,487	1.75	385.8	54.7
CPDT-co-FADCN	24,939	11,115	2.24	422.4	53.2, 145.4
CPDT-co-FADTA	25,318	9,331	2.71	308.5	56.7, 149.8
CPDT-co-FATCN	16,411	7,359	2.23	418	55.6, 161.5

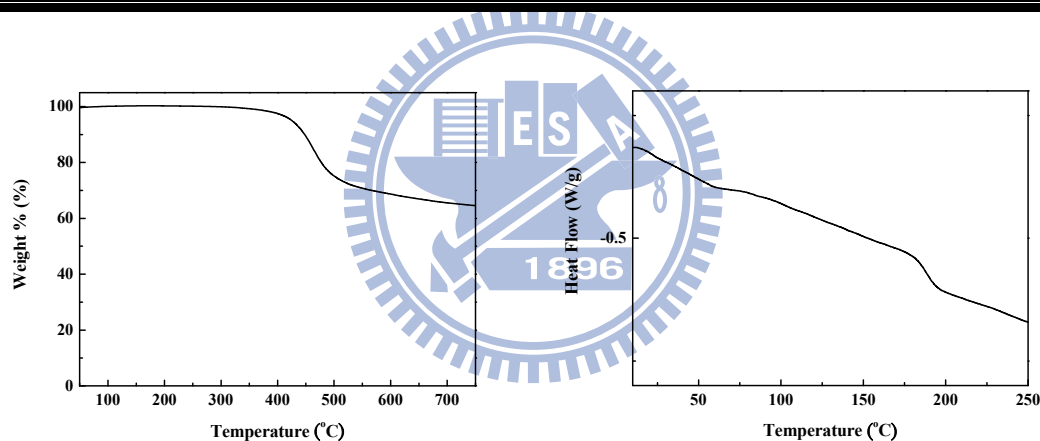


Figure 17. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPADCN.

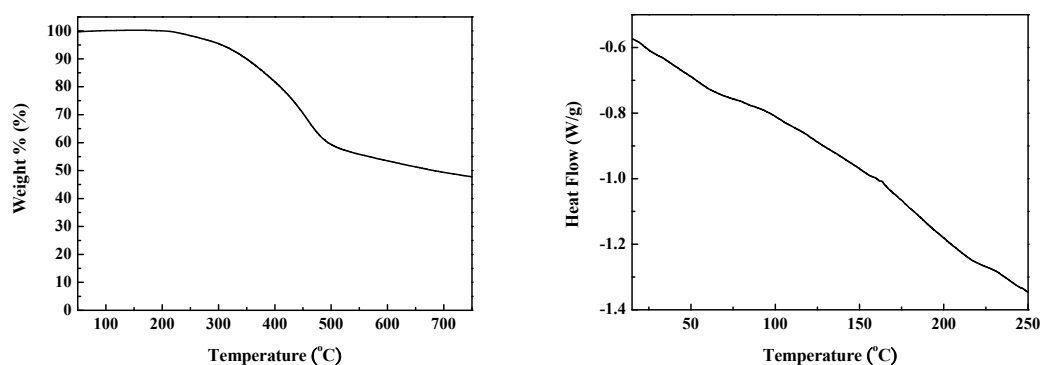


Figure 18. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPADTA.

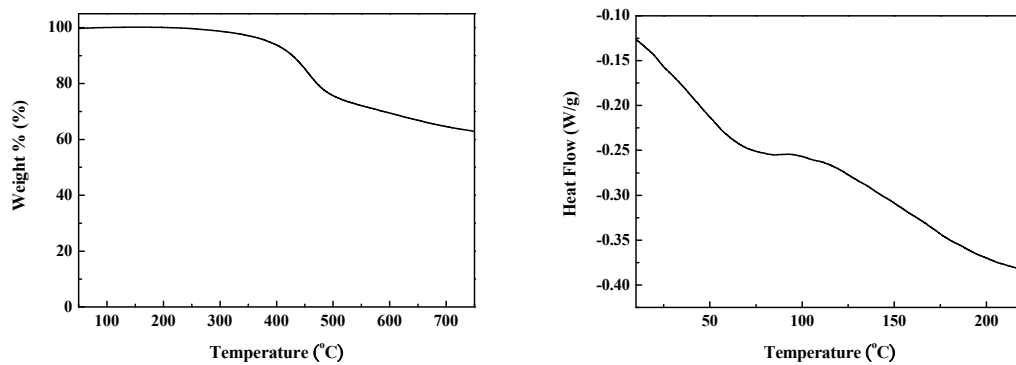


Figure 19. TGA and DSC plots of CPDT-co-TPATCN.

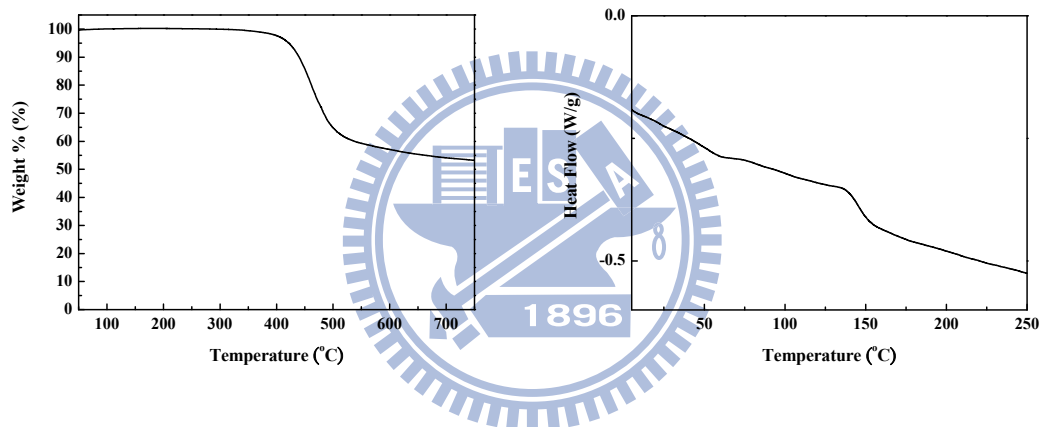


Figure 20. TGA and DSC plots of CPDT-co-FADCN.

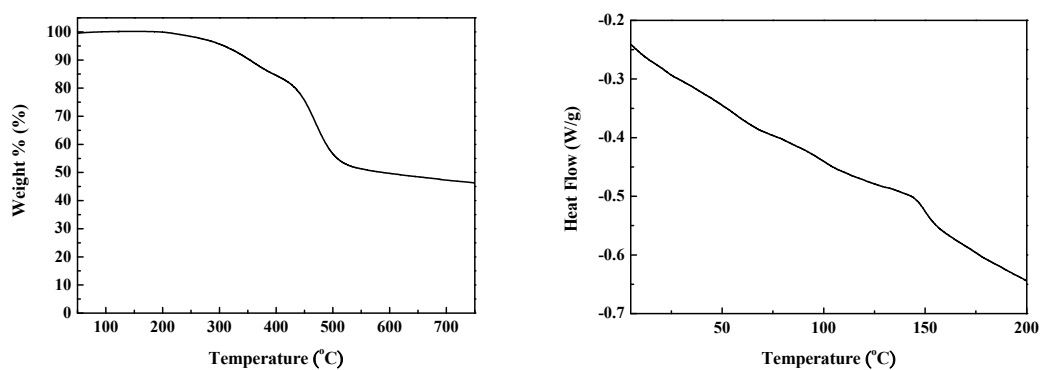


Figure 21. TGA and DSC plots of CPDT-co-FADTA.

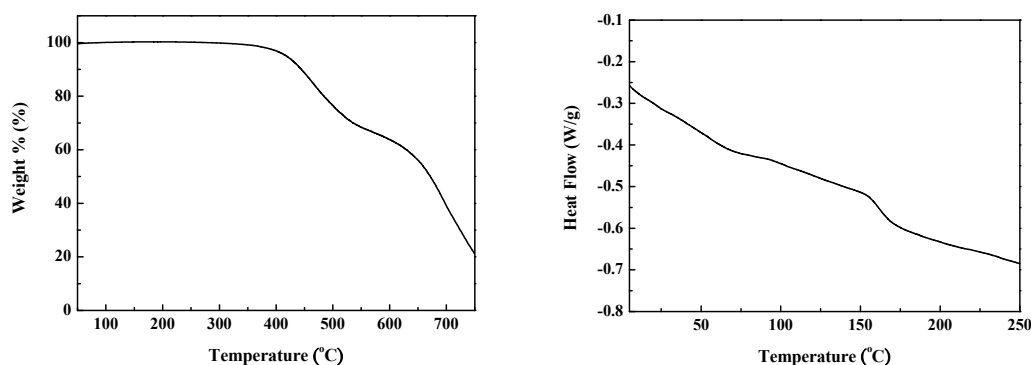


Figure 22. TGA and DSC plots of CPDT-co-FATCN.

在玻璃轉移溫度方面，從 Table 4 中可以發現幾乎所有共軛高分子都具有兩個玻璃轉移溫度，我們推測第一個玻璃轉移溫度是主鏈擾動所導致的，而第二個玻璃轉移溫度是側鏈擾動所導致的。基本上來說，所有共軛高分子的第一個玻璃轉移溫度都差不多，介於 44.7 ~ 56.7 °C 之間，而第二個玻璃轉移溫度會隨著側鏈上 acceptor 的拉電子強度增加 (如 Figure 23 所示)，溫度有上升的趨勢，這是因為側鏈為一個具有偶極的結構，因此造成它們彼此之間會有聚集的現象，所以當 acceptor 的拉電子效應愈大，側鏈與側鏈聚集的效應也就愈大，因此要使其擾動就需要愈高的溫度。而 CPDT-co-TPATCN 在 DSC 的測量中，我們並沒有發現因側鏈擾動所造成的玻璃轉移溫度。我們推測由於在 DSC 的測量中，高分子處於一個塊狀 (bulk) 的狀態，不同形成固體的方式，使高分子的排列有所不同，因而導致其在測量 DSC 時，高分子的排列方式使其不容易擾動，因此不容易測量到玻璃轉移溫度。

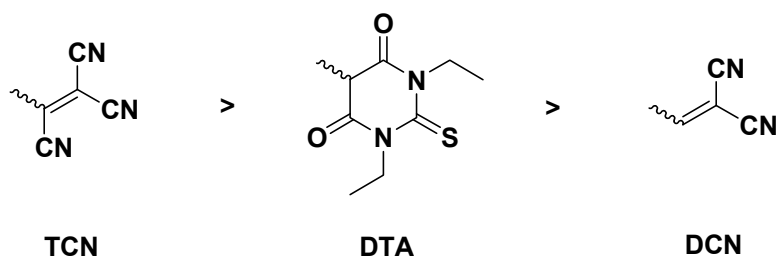


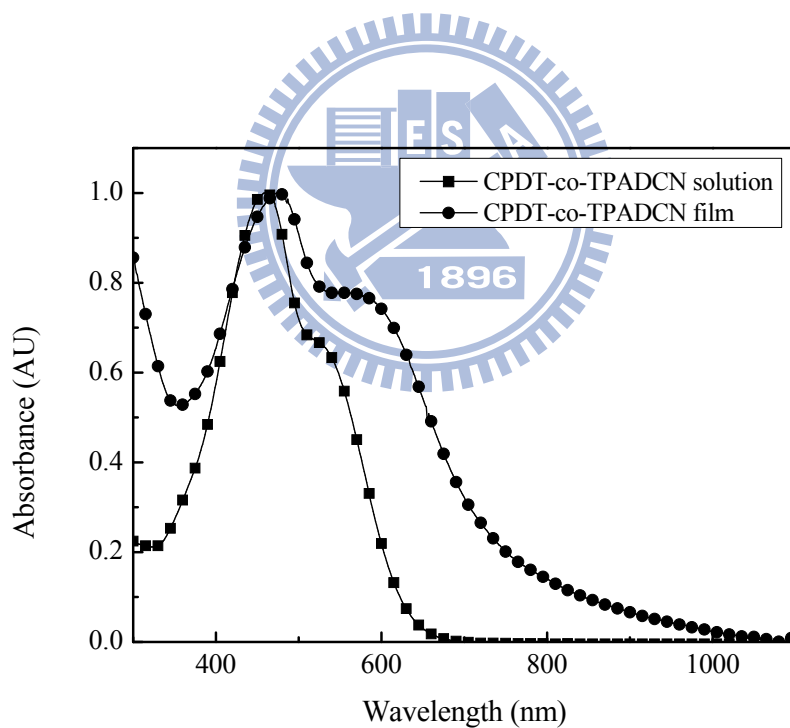
Figure 23. The electron-withdrawing ability of acceptors.

2.4 光學性質

所有吸收圖譜如下所示，並所有數據整理成 Table 10。從吸收光譜可以看到大部分共軛高分子都具有明顯的兩個最大吸收峰，靠近短波長的吸收峰為共軛高分子主鏈骨架 π - π^* transition 的吸收，而靠近長波長的吸收峰為共軛高分子主鏈與側鏈 acceptor 之間的分內電荷轉移 (intramolecular charge transfer, ICT) 交互作用所造成的^[53]。整體而言，在溶液態下，短波長吸收大概在 446 ~ 458 nm 之間，長波長吸收大概在 546 ~ 651 nm 之間，然而，CPDT-co-TPADCN 及 CPDT-co-FADCN 在吸收圖譜上看的出來 ICT 波段有吸收，但並沒有一個完整的波峰，以至於無法找到一個吸收波長最大值，主要原因應是主鏈 π - π^* transition 的吸收波峰最大值相當靠近 ICT 波峰的最大值，且其吸收強度相較於 ICT 波峰要來的強，因此造成這樣的現象。在薄膜態下，所有共軛高分子的吸收由於堆疊的效應，造成明顯紅位移的現象，因此兩個波峰的最大值都是可以看得到，短波長吸收大概在 445 ~ 476 nm 之間，長波長吸收大概在 556 ~ 798 nm 之間。而從吸收圖譜上可看出共軛高分子在薄膜態時，相較於在溶液態下，會有紅位移的現象，這也表示分子間交互作用在薄膜態的存在，不過其紅位移的程度並不像一般 D-A 高分子那麼明顯，其原因可能來自於側鏈比較 bulky，以至於在薄膜態堆疊的程度並沒有那麼好^[53]。另外，從吸收圖譜亦可看出，當側鏈上 acceptor 的拉電子強度愈強，ICT 的吸收波峰就愈紅移。在能隙方面，所有共軛高分子的能隙都在 1.34 ~ 1.80 eV 之間，都符合低能隙的要求。另外，從能隙的變化可以看出，當側鏈 acceptor 的拉電子強度愈強，吸收的 onset 就會愈紅移，所以能隙就會愈小。因此，從這些結果可以斷定，利用改變側鏈 acceptor 強度，可以非常容易地調控共軛高分子的光物理及能隙的性質。

Table 10. Optical Properties of Conjugated Polymers

Polymer	λ_{\max} (nm)		E_g^{opt} (eV)
	Solution (in THF)	Film	
CPDT-co-TPADCN	458	476, 558	1.70
CPDT-co-TPADTA	451, 566	445, 594	1.69
CPDT-co-TPATCN	446, 632	447, 687	1.34
CPDT-co-FADCN	461	452, 557	1.80
CPDT-co-FADTA	453, 546	450, 556	1.69
CPDT-co-FATCN	453, 651	452, 708	1.34

**Figure 24.** UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPADCN.

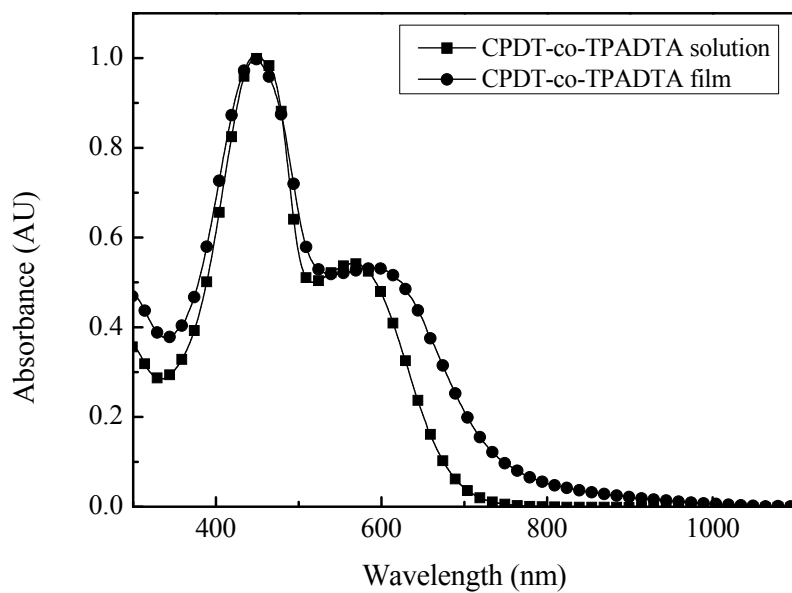


Figure 25. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPADTA.

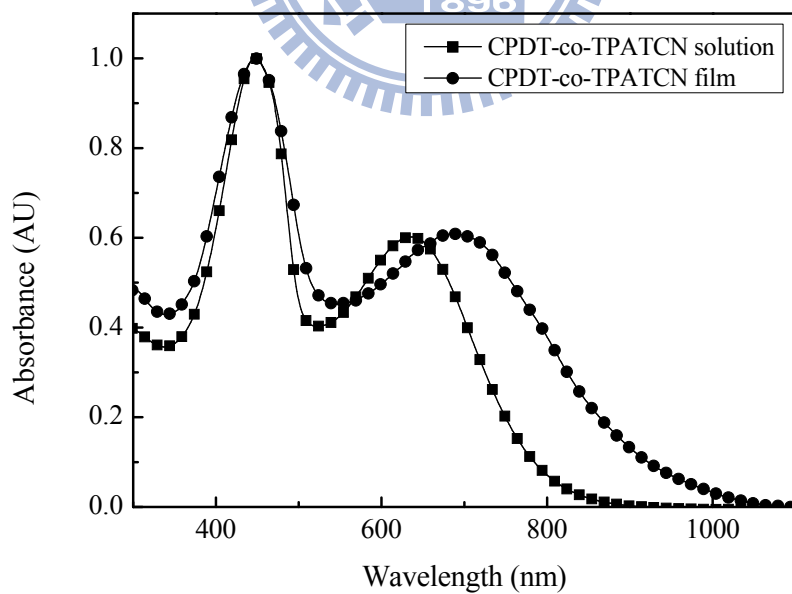


Figure 26. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-TPATCN.

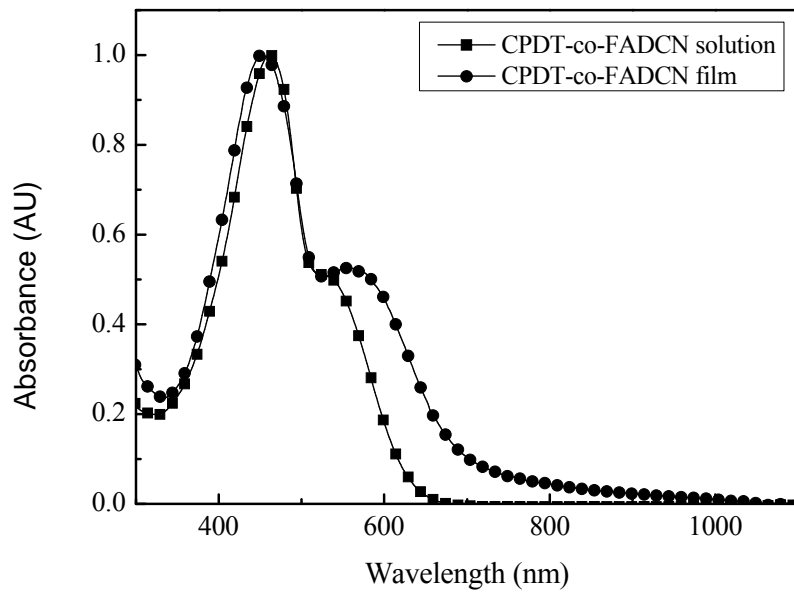


Figure 27. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FADCN.

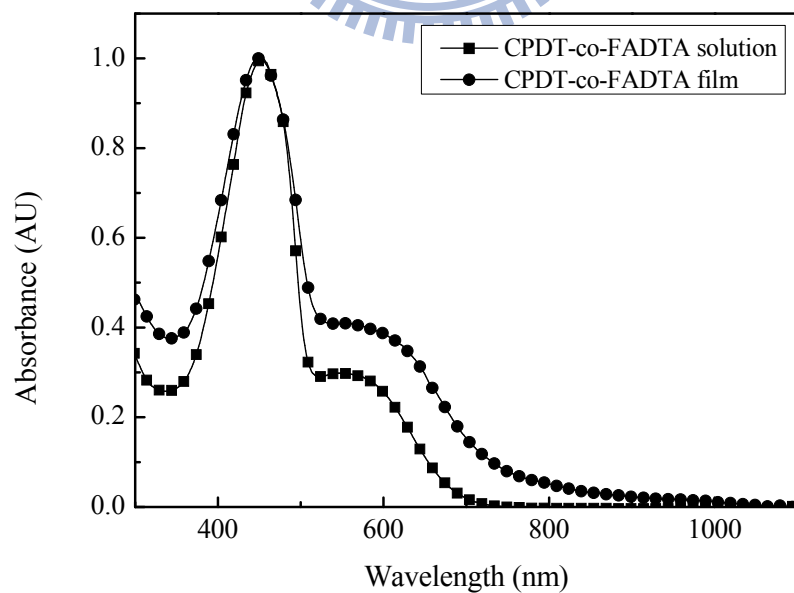


Figure 28. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FADTA.

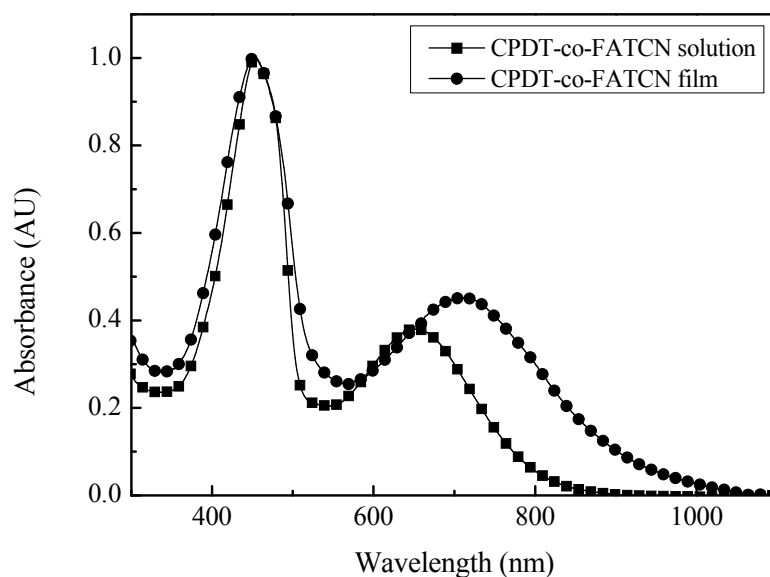


Figure 29. UV-vis absorption spectra of CPDT-co-FATCN.

2.5 電化學性質

氧化電位 ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$)、能隙 ($E_{\text{g}}^{\text{opt}}$)、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據整理成 Table 11，其個別的 CV 圖如下所示，此部分的量測請見第三章。

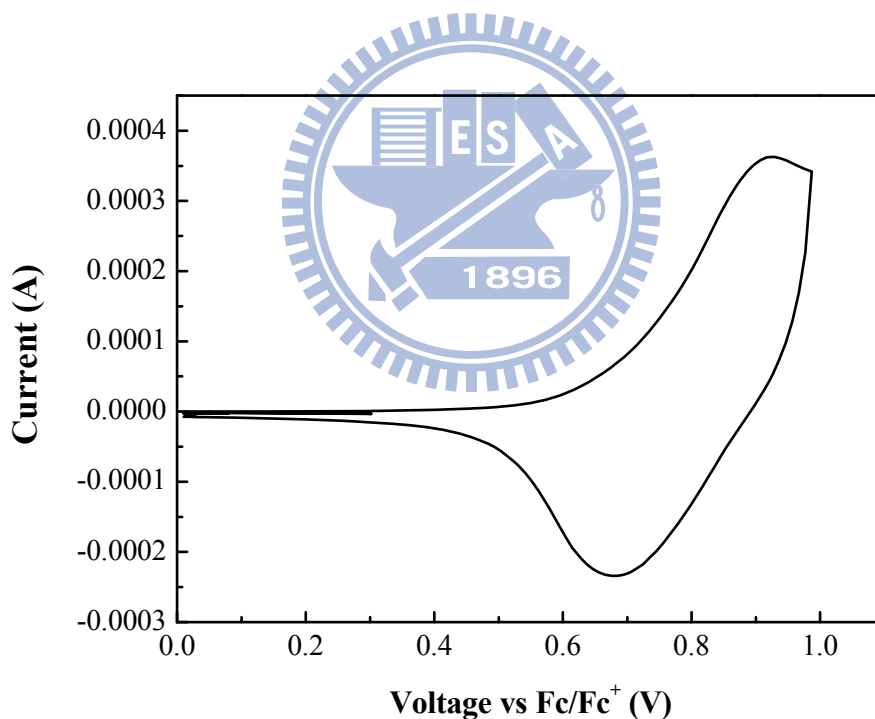
從 Table 11 可以看出，共軛高分子的 HOMO 與主鏈的組成有關，所有 triphenylamine (TPA) 系列的共軛高分子，其 HOMO 值都差不多，約在 -5.06 ~ -5.08 eV 之間。所有芴 (fluorene) 系列的共軛高分子，其 HOMO 值也都差不多，約在 -5.17 ~ -5.21 eV 之間，一般來說，含芴的共軛高分子通常都具有較低的 HOMO，這個關係也與文獻報導一致^[52]。而從 Table 11 也可看出，當 acceptor 的拉電子強度愈強，LUMO 的位置愈低，這與我們當初所預期是符合的。CPDT-co-TPATCN 以及 CPDT-co-FATCN 的側鏈所連接的 acceptor 是 TCN，故其 LUMO 最低，但是它們的 LUMO 與 PC₇₁BM 的 LUMO (-3.8 eV) 的差值都小於 0.3 eV，不利於激子分離，若做成元件，活化層吸收太陽光後產生激子，在激子分離的步驟可能會因為這個原因受阻。

Table 11. Electrochemical Properties of Conjugated Polymers

Polymer	E_g^{opt} (eV)	E_{ox}^{onset} (V)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)
CPDT-co-TPADCN	1.70	0.68	-5.08	-3.38
CPDT-co-TPADTA	1.69	0.66	-5.06	-3.37
CPDT-co-TPATCN	1.34	0.65	-5.06	-3.72
CPDT-co-FADCN	1.80	0.80	-5.20	-3.40
CPDT-co-FADTA	1.69	0.80	-5.21	-3.52
CPDT-co-FATCN	1.34	0.76	-5.17	-3.83

^a The HOMO energy levels were obtained from the equation $HOMO = -(4.8 + E_{ox}^{onset})$.

^b The LUMO levels were calculated from the equation $LUMO = HOMO + E_g^{opt}$.

**Figure 30.** Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPADCN.

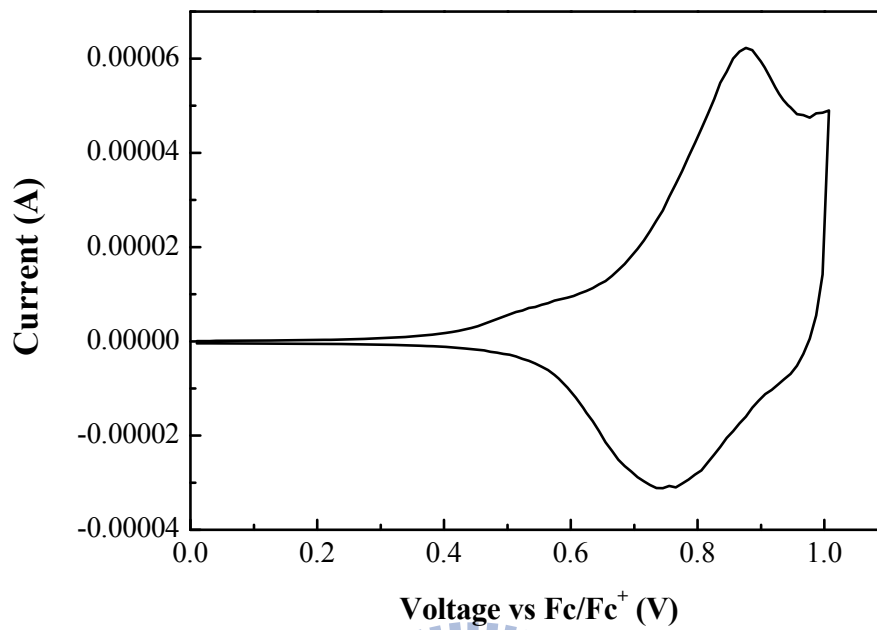


Figure 31. Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPADTA.

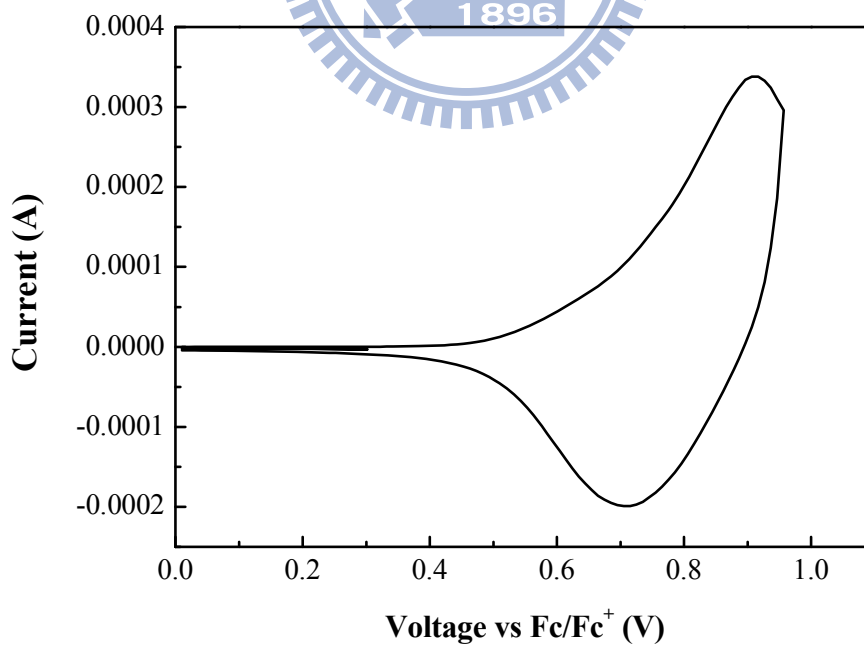


Figure 32. Cyclic voltammogram of CPDT-co-TPATCN.

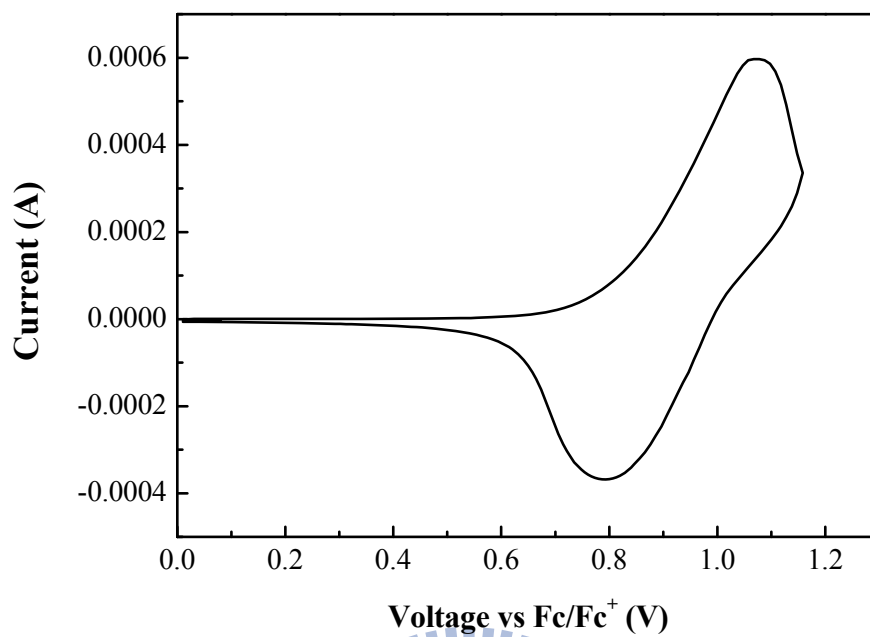


Figure 33. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FADCN.

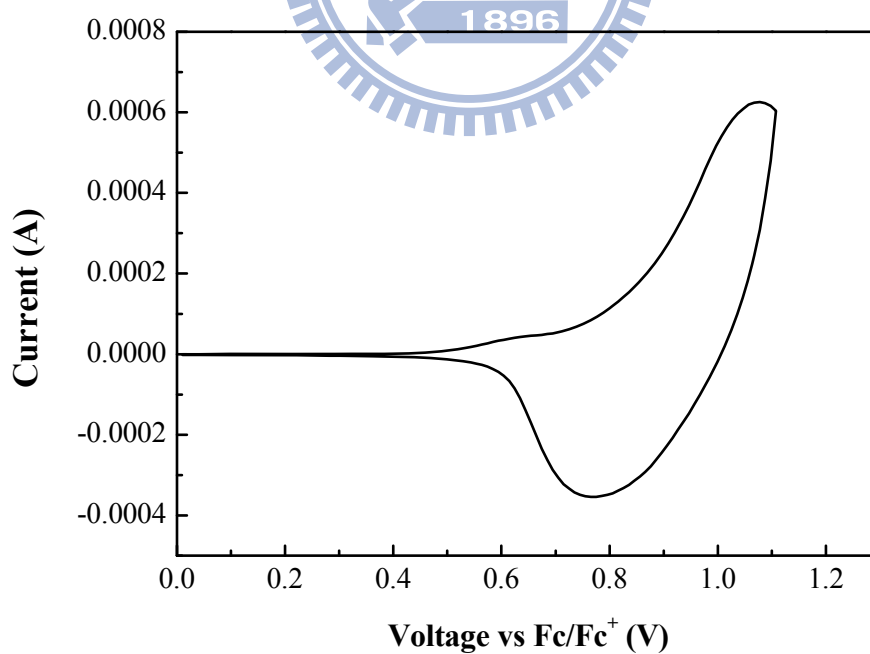


Figure 34. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FADTA.

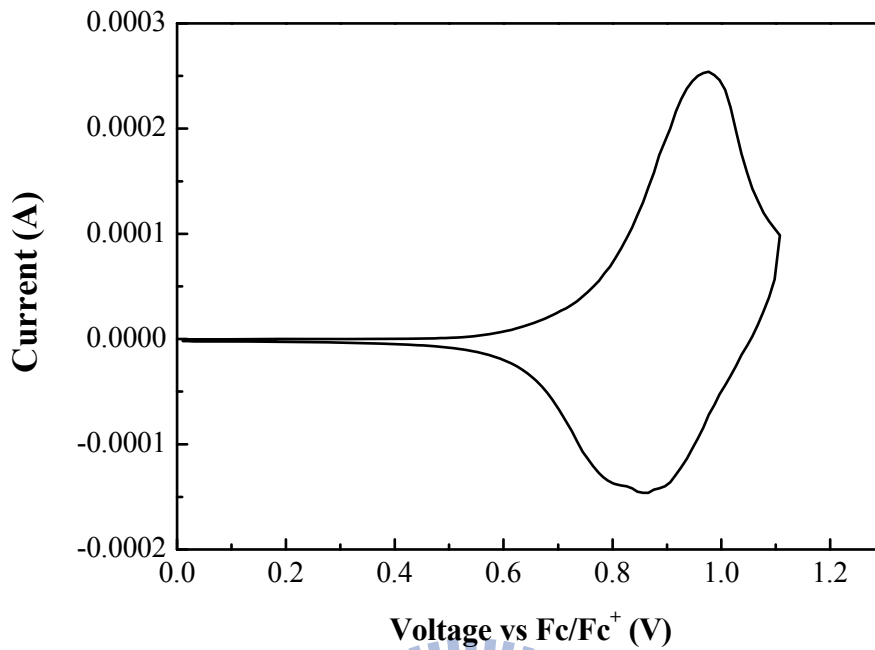
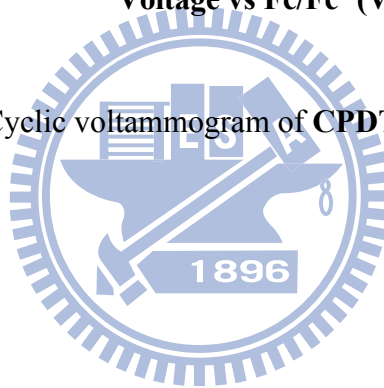


Figure 35. Cyclic voltammogram of CPDT-co-FATCN.



2.6 元件性質

CPDT-co-TPADCN 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.68 \text{ V}$, $J_{sc} = 3.25 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.43$, $PCE = 0.95\%$ ，其 $J-V$ 曲線如 Figure 36 所示。此材料的吸收範圍涵蓋可見光，對於吸收太陽光產生激子是很有利的，而且 CPDT-co-TPADCN 的 LUMO 位置高於 PC₇₁BM (-3.8 eV) 的 LUMO 位置大於 0.3 eV，因此有利於激子分離及電荷轉移，這一點從 J_{sc} 值就可以看得到。

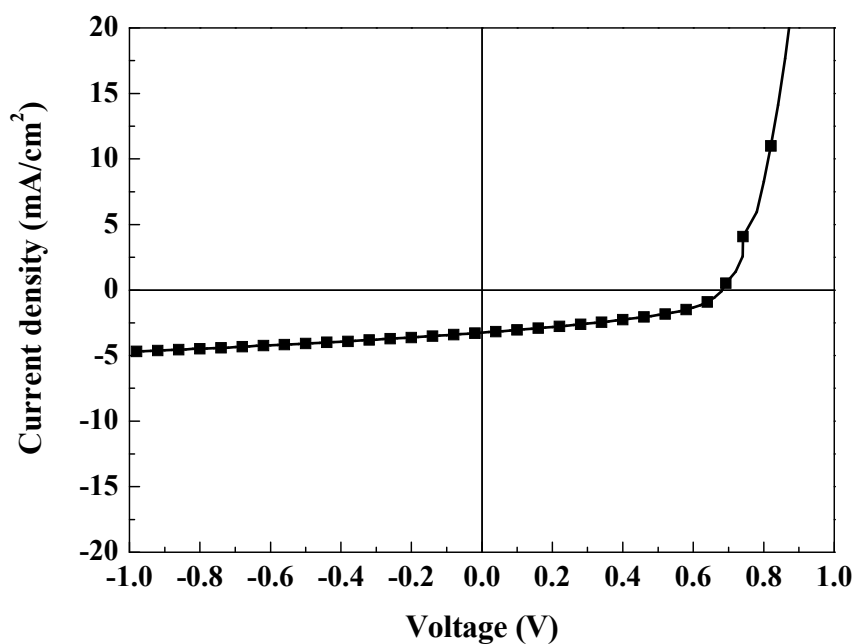


Figure 36. *J-V* characteristics of the CPDT-co-TPADCN with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

CPDT-co-TPADTA 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.7$ V, $J_{sc} = 3.07$ mA/cm², FF = 0.33, PCE = 0.84%，其 *J-V* 曲線如 Figure 37 所示。此材料的吸收範圍涵蓋可見光，對於吸收太陽光產生激子是很有利的，而且 CPDT-co-TPADTA 的 LUMO 位置高於 PC₇₁BM LUMO 的位置大於 0.3 eV，因此有利於激子分離，不過在 J_{sc} 及 PCE 方面就不及 CPDT-co-TPADCN，這一點有可能是在 morphology 或是膜厚等等方面的問題，因而導致 J_{sc} 較小，造成 PCE 比較差。

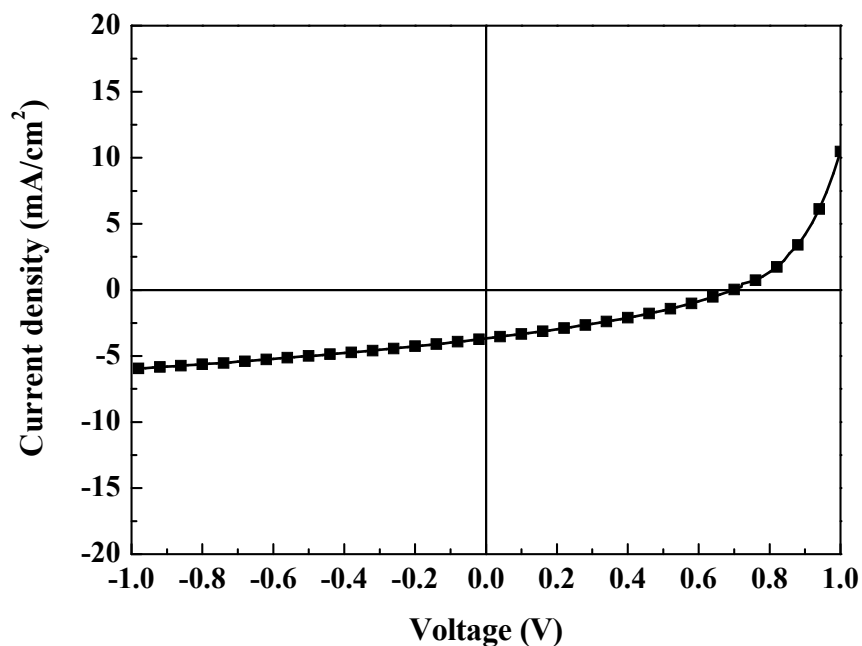


Figure 37. J - V characteristics of the CPDT-co-TPADTA with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

CPDT-co-TPADTA 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.58$ V, $J_{sc} = 1.26$ mA/cm², FF = 0.32, PCE = 0.22%，其 J - V 曲線如 Figure 38 所示。雖然此材料的吸收範圍涵蓋可見光甚至接近近紅外光部分，但是 CPDT-co-TPADTA 的 LUMO 位置高於 PC₇₁BM LUMO 的位置不到 0.3 eV，大約 0.08 eV，而且相當接近，因此非常不利於激子分離，所以即使此材料的吸光能力很好，可以產生很多激子，但無法有效使激子分離產生載子，使得 J_{sc} 值很小，因此此材料的 PCE 才會如此低。

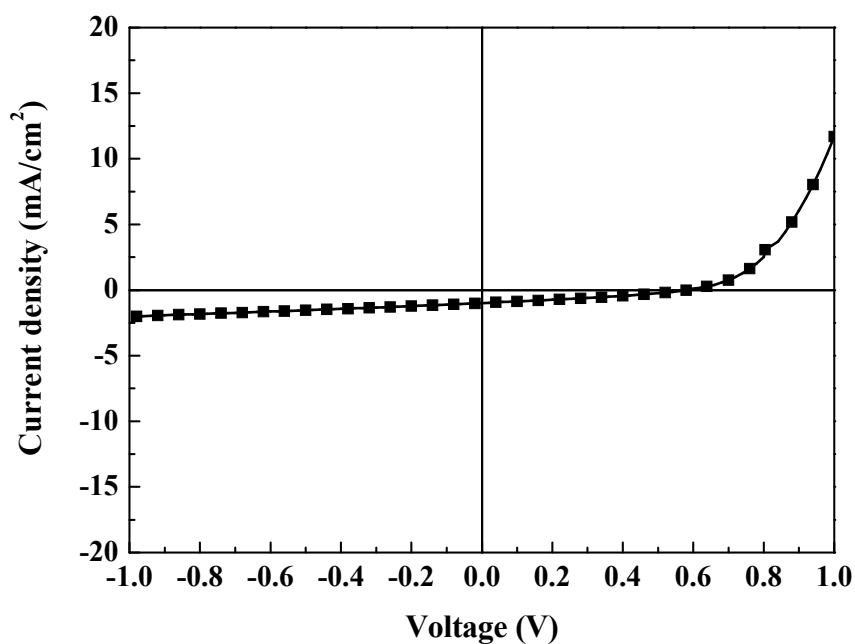


Figure 38. J - V characteristics of the CPDT-co-TPATCN with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

CPDT-co-FADCN 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.8$ V, $J_{sc} = 2.3$ mA/cm², FF = 0.42, PCE = 0.78%，其 J - V 曲線如 Figure 39 所示。此材料的吸收範圍涵蓋可見光，對於吸收太陽光產生激子是很有利的，而且 CPDT-co-FADCN 的 LUMO 位置高於 PC₇₁BM LUMO 的位置大於 0.3 eV，因此有利於激子分離，但其 J_{sc} 及 PCE 方面就不及 CPDT-co-TPADCN，這一點有可能是在 morphology 或是膜厚方面等等的問題，因而導致 J_{sc} 較小，造成 PCE 比較差。

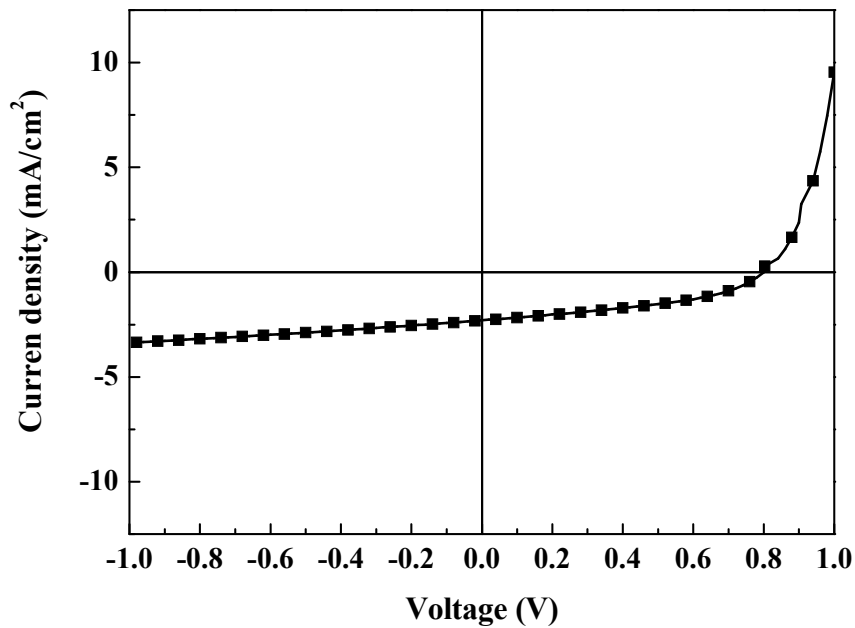


Figure 39. J - V characteristics of the CPDT-co-FADCN with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

CPDT-co-FADTA 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.82$ V, $J_{sc} = 2.78$ mA/cm², FF = 0.47, PCE = 1.07%，其 J - V 曲線如 Figure 40 所示。此材料的吸收範圍涵蓋可見光，對於吸收太陽光產生激子是很有利的，雖然 CPDT-co-FADTA 的 LUMO 位置高於 PC₇₁BM LUMO 位置不到 0.3 eV，大約 0.28 eV，但相差不多，因此還是有利於激子分離。除此之外，雖然其 J_{sc} 值不及 CPDT-co-TPADCN，但由於 V_{oc} 值及 FF 比 CPDT-co-TPADCN 要來的好，因此其 PCE 值較好。

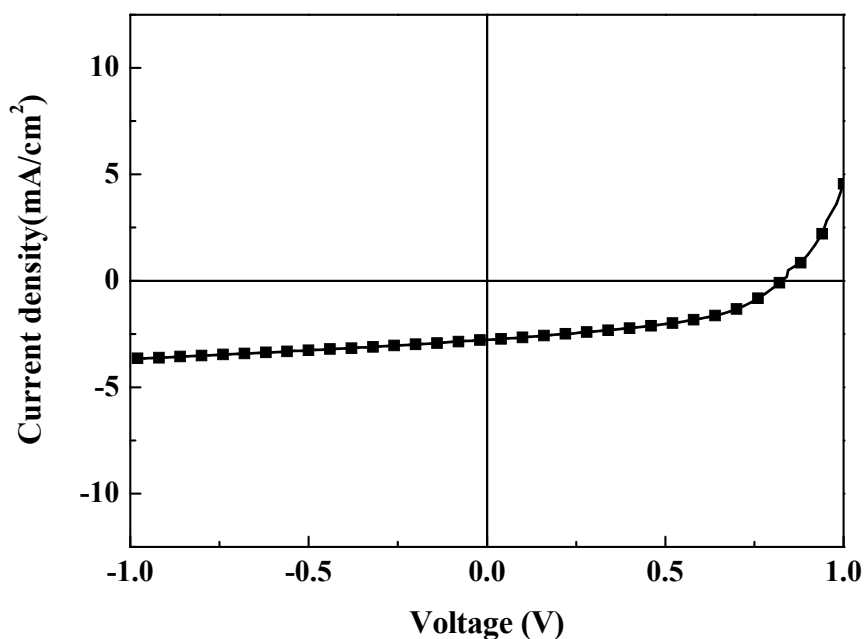


Figure 40. J - V characteristics of the CPDT-co-FADTA with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

CPDT-co-FATCN 所做出來的元件最佳表現為： $V_{oc} = 0.7$ V, $J_{sc} = 1.17$ mA/cm², FF = 0.38, PCE = 0.31%，其 J - V 曲線如 Figure 41 所示。CPDT-co-FATCN 的 PCE 這麼低，其原因與 CPDT-co-TPATCN 相同。雖然此材料的吸收範圍涵蓋可見光甚至接近近紅外光部分，但是 CPDT-co-FADTA 的 LUMO 與 PC₇₁BM (-3.8 eV) LUMO 的差值小於 0.3 eV，而且相當接近，甚至低於 PC₇₁BM 的 LUMO，因此非常不利於激子分離，所以即使此材料的吸光能力很好，可以產生很多激子，但無法有效使激子分離產生載子，使得 J_{sc} 值很小，所以此材料的 PCE 才會如此低。

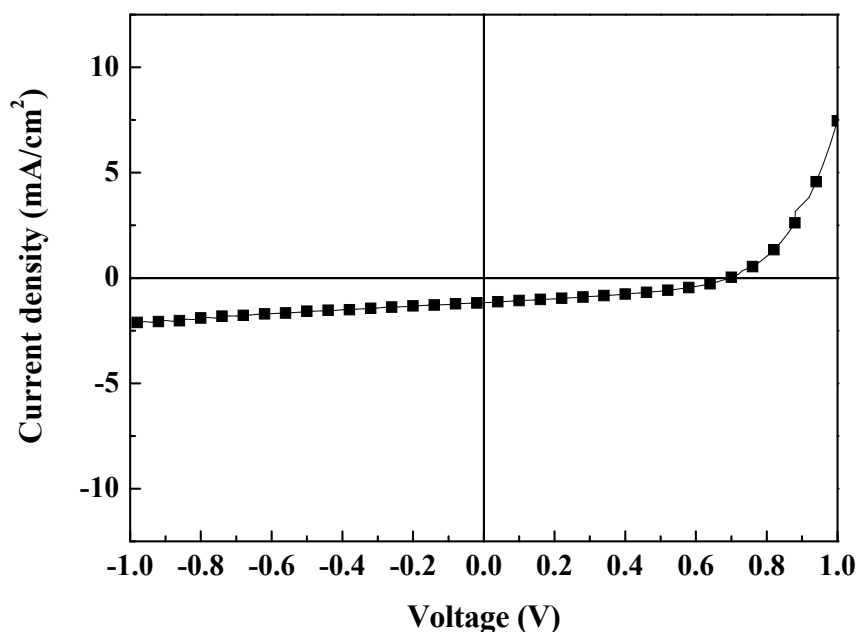


Figure 41. J - V characteristics of the CPDT-co-FATCN with the structure of ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₇₁BM (1:4, w/w)/Ca/Al.

所有元件最佳表現性質整理成 Table 12 所示，從表中，我們可以看出來，在 V_{oc} 方面，fluorene 系列共軛高分子比起 TPA 系列共軛高分子都要來的大，這與文獻報導的結果是一致的^[52]，也與我們當初所預期的是一樣的；在 PCE 方面，CPDT-co-TPADCN 與 CPDT-co-FADCN 之外，fluorene 系列的共軛高分子材料都比 TPA 系列共軛高分子要來的好，這可能是 fluorene 系列 donor 的推電子能力比較好，有利於電子轉移，而 CPDT-co-TPADCN 與 CPDT-co-FADCN 卻出現相反的結果，這可能是來自於其 morphology 或是膜厚等等方面的影響，同樣地，這樣的情形也發生在 CPDT-co-TPADCN 以及 CPDT-co-TPADTA 上，DTA 的拉電子能力要優於 DCN，但是在效率方面卻看不到我們所預期的結果，這可能也是來自上述的原因。

從所有結果看來，我們得到以下結論：共軛高分子側鏈上 acceptor 的拉電子強度並不是愈強愈好，當拉電子強度太強的時候，可能造成激子無法有效分離，

然後導致電子無法轉移至 n 型材料上，因此即使共軛高分子材料的吸收有多好，能隙有多低，若無法達到有效的激子分離及電荷轉移，也都是沒有用，元件效率也都不會太好。

Table 12. Photovoltaic Performance of the Polymers Measured under the Illumination of Simulated AM 1.5 G Conditions (100 mW/cm²)

Polymer	Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Thickness (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
CPDT-co-TPADCN	3.78 × 10 ⁻⁷	58	0.68	3.25	0.43	0.95
CPDT-co-TPADTA	2.18 × 10 ⁻⁶	56	0.7	3.07	0.33	0.84
CPDT-co-TPATCN	8.3 × 10 ⁻⁶	61	0.58	1.26	0.32	0.22
CPDT-co-FADCN	6.65 × 10 ⁻⁷	67	0.8	2.3	0.42	0.78
CPDT-co-FADTA	3.71 × 10 ⁻⁷	169	0.82	2.78	0.47	1.07
CPDT-co-FATCN	2 × 10 ⁻⁷	59	0.7	1.17	0.38	0.31

2.7 結論

在本研究中，我們利用 Stille coupling 得到前驅共軛高分子，再利用官能基修飾的方式，成功合成出六個含有有機染料分子的共軛高分子材料。由於在主鏈上的芳香環我們導入了碳鏈，所以這些材料在一般的有機溶劑中都具有不錯的溶解度，加上這些材料都具有很好的熱穩定性，對於 BHJ 太陽能電池元件的製程是很不錯的。

在分子量方面，所有前驅共軛高分子的 M_n 大概在 7,359 ~ 11,115 之間，並沒有很大，其主要原因可能是來自於單體分子比較剛硬，加上側鏈的立體障礙影

響，因此導致分子量不大。

從吸收光譜看來，藉由改變側鏈上 acceptor 的拉電子強度，我們可以很容易地調控共軛高分子的能階位置、吸收性質以及能隙。在材料的能階位置方面，FA 系列共軛高分子的 HOMO 都比 TPA 系列共軛高分子來的低，主要是因為 fluorene 分子比較剛硬 (rigid) 所造成的；而隨著 acceptor 拉電子強度愈強，共軛高分子的 LUMO 就愈低，由於 TCN 的拉電子強度太強，使得以 TCN 為 acceptor 的共軛高分子的 LUMO 太低，與 PC₇₁BM 的 LUMO 相當靠近，以致於激子的分離受阻，元件表現亦會因此受到影響，如 CPDT-co-TPATCN 以及 CPDT-co-FATCN 與 PC₇₁BM 之間的 LUMO 能階相對位置。

我們將這些 p 型材料與 n 型材料 (PC₇₁BM) 混摻，製作成 BHJ 太陽能電池，其元件結構為：ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PC₇₁BM(1:4, w/w)/Ca/Al，元件表現如下：CPDT-co-TPADCN ($V_{oc} = 0.68$ V, $J_{sc} = 3.25$ mA/cm², FF = 0.43, PCE = 0.95%); CPDT-co-TPADTA ($V_{oc} = 0.7$ V, $J_{sc} = 3.07$ mA/cm², FF = 0.33, PCE = 0.84%); CPDT-co-TPATCN ($V_{oc} = 0.58$ V, $J_{sc} = 1.26$ mA/cm², FF = 0.32, PCE = 0.22%); CPDT-co-FADCN ($V_{oc} = 0.8$ V, $J_{sc} = 2.3$ mA/cm², FF = 0.42, PCE = 0.78%); CPDT-co-FADTA ($V_{oc} = 0.82$ V, $J_{sc} = 2.78$ mA/cm², FF = 0.47, PCE = 1.07%); CPDT-co-FATCN ($V_{oc} = 0.7$ V, $J_{sc} = 1.17$ mA/cm², FF = 0.38, PCE = 0.31%)。從元件的光電轉換效率我們可以發現，除 CPDT-co-TPATCN 以及 CPDT-co-FATCN 之外，所有的材料的光電轉換效率都有還不錯的表現。由於 CPDT-co-TPATCN 以及 CPDT-co-FATCN 的 LUMO 與 PC₇₁BM 的 LUMO (-3.8 eV) 之間的差值太小，使得激子無法有效分離，因而導致光電轉換效率非常不好。

從上述結果我們可以知道，只要選擇適當拉電子基強度的 acceptor 銜接在側鏈有機染料分子上，並且選擇適當的 donor 作為高分子主鏈骨架，利用這樣的概念，我們就可以得到具有適當吸收光譜、能階位置以及能隙的共軛高分子，並且可以得到高效率的太陽能電池，所以這種具有有機染料分子的新型共軛高分子材料是相當有潛力成為高效能太陽能電池的 p 型材料。

第三章 實驗部份

3.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Acros、Lancaster、TCI 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran THF)及無水乙醚(ether)皆以鈉金屬除水，並加入二苯甲酮(benzophenone)為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水甲苯(toluene)以氫化鈣除水，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。

3.2 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：

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

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

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

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 冷卻系統提供低溫環境。實驗所需稱取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻的掃描速率分別為 20 °C/min，以溫度對熱流作圖，取圖形的最大反曲點(infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。

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

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

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

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

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

使用 HP 8453 型 UV-visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，所有共軛高分子的溶液吸收光譜都以 THF 作為溶劑所測得，薄膜態吸收光譜都是將共軛高分子以 THF 溶解，再旋轉塗佈在載玻片上所測得。Film 的製備：配置固定樣品濃度 0.5 wt%，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15$ cm³ 的載玻片當作基材，個別試片以不同轉速旋轉 30 秒塗佈於載玻片上。

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

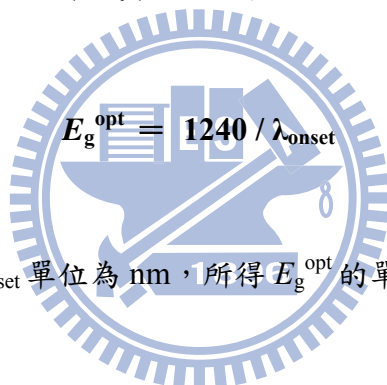
使用 Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位。以 0.1 M 之 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於碳玻璃工作電極上，以飽和甘汞電極 (standard calomel electrode, SCE) 為參考電極，

ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe^+) 為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。吸光材料之 HOMO 與 LUMO 數據的取得是藉由 CV 獲得 onset 氧化電位 ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) 進而得到 HOMO，再利用由 UV-visible 光譜之 onset 吸收波長數據所得到的光學能隙 (optical band gap, $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$) 計算出 LUMO。其表示法如下所示：

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

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$$

其中常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空的能量數值，HOMO 與 LUMO 的單位為 eV



其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ 的單位為 eV

3.2.7 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)

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

3.3 元件製作與測量

3.3.1 有機太陽能電池元件製作：

本研究所使用之元件結構如 Figure 42 所示，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，共軛高分子作為電子施體， PC_{71}BM 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。

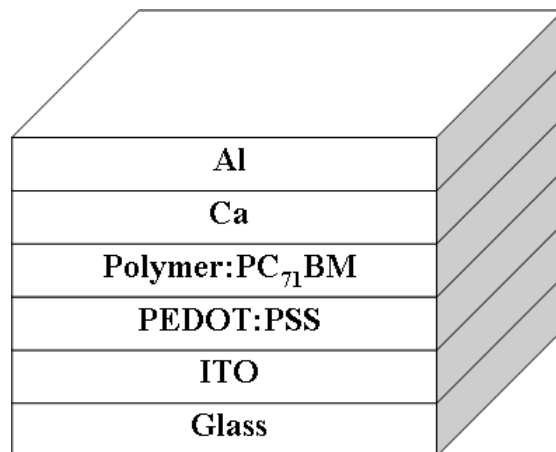


Figure 42. Device configuration: ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PC₇₁BM/Ca/Al.

詳細過程如下：

1. **ITO 玻璃基板清洗：**依序浸泡於中性清潔劑、去離子水、丙酮和異丙醇超音波震盪十分鐘。
2. **旋轉塗佈電洞傳輸層：**旋轉塗佈 PEDOT:PSS (Baytron PVP AI-4083) 40 nm 於圖樣化之 ITO 玻璃，大氣下以攝氏 150 度軟烤 1 小時後退火(Annealing)，厚度約 25 nm。
3. **旋轉塗佈主動層：**2 mg 的 polymer 與 PC₇₁BM 混摻 (1:4, w/w) 溶於 1 ml 的 chloroform/chlorobenzene (1:1, v/v)，加熱攪拌過夜，以 1000 或 1500 rpm 旋轉塗佈於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
4. **溶劑迴火和高溫迴火：**以培養皿覆蓋約 1 小時等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 190 °C 之加熱板退火或是不做退火的動作。
5. **真空蒸鍍陰極：**通常選擇低功函數的金屬，有利於電子注入，可以增加元件之效率。通常的方式為主動層上先蒸鍍一層功函數低的鈣金屬(Ca)，厚度約 35 nm，但因鈣金屬活性高，我們再蒸鍍一層鋁金屬(Al)作為保護，厚度約 100 nm。

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

所有最佳元件製作條件如 Table 13 所示。

Table 13. The Conditions of Fabrication for Conjugated Polymers

Polymer	Ratio of polymer to PC ₇₁ BM	Spin Coating (rpm)	Thermal annealing (°C)
CPDT-co-TPADCN	1:4	1000	-
CPDT-co-TPADTA	1:4	1000	-
CPDT-co-TPATCN	1:4	1000	190
CPDT-co-FADCN	1:4	1000	-
CPDT-co-FADTA	1:4	1500	-
CPDT-co-FATCN	1:4	1000	-

3.3.2 有機太陽能電池元件量測：

量測設備：

1. **日光模擬光源 (solar simulator)**：採用 1000W Xenon light source，波長範圍 350~1100 nm，波長分布符合 class A 分佈。
2. **電源電表**：採用 Keithley 2440 及 USB GPIB 介面卡。
3. **測量項目**：IV curve, Jsc, IV max, Voc, F.F. 和 Power conversion efficiency。
4. **IPCE (太陽能電池量子轉換效率量測系統)**：300 W 研究及氬燈作為系統主光源，單光儀可光範圍涵蓋 200~1600 nm，以鎖相放大器(lock-in amplifier)將高頻部份雜訊濾除。先量測參考太陽能電池(reference cell)之頻譜響應(Spectral Response)，接著量測樣品之頻譜響應。經由與參考太陽能電池量子轉換效率比較，求得各樣品電池於特定波長下的量子轉換效率。

3.4 合成部份

3.4.1 Diethyl (2-Thienyl)methanephosphonate 之合成^[54]

2-(Chloromethyl)thiophene (2) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 thionyl chloride (15.8 mL, 217 mmol) 及二氯甲烷 (100mL)，裝置加液漏斗及兩個單向閥，單向閥外接一氫氧化鈉水溶液，另一接在加液漏斗的單向閥通氮氣。在水浴下，緩慢滴入 **1** (15 g, 131 mmol)，再卸下水浴，升溫至 32 °C，反應 4 小時。緩慢加入水溶液終止反應，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，不需要純化，直接往下進行反應。

Diethyl (2-Thienyl)methanephosphonate (3) 之合成

取一 100 mL 單頸瓶，加入 **2** (11.8 g, 89.2 mmol) 及 triethyl phosphate (14.8 g, 89.2mmol)，在氮氣下，迴流攪拌 7 小時。做減壓蒸餾，在 160 °C，會先將反應物蒸出，再升溫至 180 °C，收集微黃色透明液體 **3** (13.8 g)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (dt, *J* = 1.5, 5.1 Hz, 1H), 6.99-6.95 (m, 2H), 4.08 (dq, *J* = 7.1, ³*J*_{POCH} = 7.8 Hz, 4H), 3.38 (d, ²*J*_{PCH} = 20 Hz, 2H), 1.28 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)。

3.4.2 單體 M1、M2 之合成

4-(Diphenylamino)benzaldehyde (5) 之合成^[55]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 DMF (6.56 g, 89.7 mmol)，裝置血清塞、迴流管及單向閥，在 0 °C 下，緩慢滴入 phosphorus oxychloride (13.8 g, 89.7 mmol)，攪拌 1 小時。將 **4** (20 g, 81.5 mmol) 以 1,2-dichloroethane 溶解，再注入前述反應中，升溫至 90 °C，反應 2 小時。冷卻後，將反應溶液倒入冰水中，攪拌 30 分鐘，加入碳酸氫鈉水溶液中中和。以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙醇再結晶，得到黃色固體 **5** (12.8 g)。產率：

57%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.81 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.19-7.17 (m, 6H), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H)。

4-[*N,N*-Di(4-bromophenyl)amino]benzaldehyde (6) 之合成^[53]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 **5** (12 g, 43.9 mmol) 及 chloroform (110 mL)，裝置血清塞、迴流管及單向閥。在冰浴下，分次加入 NBS (17.2 g, 96.6 mmol)，反應 1 小時。卸下冰浴，升溫至迴流，反應 16 小時。加入硫代硫酸鈉水溶液終止反應，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以甲醇再結晶，得黃色固體 **6** (15.6 g)。產率：82%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.84 (s, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.46-7.43 (m, 4H), 7.06-7.00 (m, 6H)。

2-[2-[4-[*N,N*-Di(4-bromophenyl)amino]phenyl] ethenyl]thiophene (M1) 之合成^[57]

取一 100 mL 雙頸瓶，加入 potassium *tert*-butoxide (0.68 g, 6.03 mmol)，裝置血清塞及單向閥，再加入無水 THF (15 mL)，在冰浴下，加入 **3** (1.41 g, 6.03 mmol)，反應 1 小時。將 **6** (2 g, 4.64 mmol) 以無水 THF 溶解，再注入前述反應中，緩慢回溫至室溫，反應 12 小時。加入 5% 鹽酸水溶液，除去 THF，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 為沖提液進行管柱層析，所得黃色固體再以二氯甲烷 / 正己烷再結晶，得黃色針狀固體 M1 (0.96 g)。產率：41%。MS (EI-MS) *m/z*：511。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37-7.34 (m, 6H), 7.19-7.11 (m, 2H), 7.05-6.94 (m, 8H), 6.89-6.84 (m, 1H)；¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 146.2, 143.0, 132.4, 132.2, 130.1, 127.6, 127.5, 127.4, 125.8, 125.7, 124.1, 123.9, 120.9, 115.8。Anal. Calcd. for C₂₄H₁₇Br₂NS：C, 56.38；H, 3.35；N, 2.74。Found：C, 56.26；H, 3.76；N, 2.83。

2-[2-[4-[*N,N*-Di(4-bromophenyl)amino]phenyl] ethenyl]thien-5-yl (M2) 之合成^[57]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 DMF (1.07 g, 14.7 mmol)，裝置血清塞、迴流管及單向閥，在 0 °C 下，緩慢滴入 phosphorus oxychloride (2.25 g, 14.7 mmol)，攪拌 1 小時。將 **M1** (3 g, 5.87 mmol) 以 1,2-dichloroethane 溶解，再注入前述反應中，升溫至 90 °C，反應 12 小時。冷卻後，將反應溶液倒入冰水中，攪拌 30 分鐘，加入碳酸氫鈉水溶液中中和。以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 為沖提液進行管柱層析純化，得土黃色固體 **M2** (3.01 g)。產率：95%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H), 7.13-6.96 (m, 9H)。Anal. Calcd. for C₂₅H₁₇Br₂NOS: C, 55.68; H, 3.18; N, 2.6。Found: C, 55.22; H, 3.58; N, 2.59。

3.4.3 單體 M3、M4 之合成

9,9-Dihexyl-2-bromofluorene (**8**) 之合成^[58]

取一 250 mL 雙頸瓶，將 **7** (10 g, 40.8 mmol) 及 TBAB (0.1 g) 溶於 60 mL 的 THF 中，加入 60 mL 氫氧化鈉水溶液 (50%)，再加入 *n*-hexyl bromide (15.5 g, 93.8 mmol)，在 80 °C 下反應 12 小時。以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得到淡黃色液體 **8** (16.6 g)，產率：89%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67-7.64 (m, 1H), 7.56-7.53 (m, 1H), 7.45-7.42 (m, 2H), 7.32-7.30 (m, 3H), 1.93 (m, 4H), 1.12-1.04 (m, 12H), 0.79-0.74 (m, 6H), 0.59 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H)。

9,9-Dihexyl-2-bromo-7-iodofluorene (**9**) 之合成^[58]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 **8** (3 g, 7.26 mmol)、iodine (1.11 g, 4.35 mmol)、

periodic acid (0.99 g, 4.35 mmol) 及 30 mL 醋酸，裝置迴流管、血清塞、加液漏斗及單向閥，外接一硫代硫酸鈉水溶液，再緩慢加入硫酸 (1mL)，升溫至 80 °C，反應 12 小時。冷卻後，加入硫代硫酸鈉水溶液終止反應，以乙酸乙酯及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得到淡黃色液體 **9** (3.16 g)，產率：81%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65-7.63 (m, 2H), 7.52-7.50 (m, 1H), 7.45-7.38 (m, 3H), 1.93-1.87 (m, 4H), 1.15-1.03 (m, 12H), 0.80-0.75 (m, 6H), 0.60-0.53 (m, 4H)。

***N,N*-Di(7-bromo-9,9-dihexyl-2-fluorenyl)-*N*-phenylamine (10) 之合成^[58]**

取 250 mL 單頸瓶，加入 **9** (8.4 g, 15.6 mmol)、aniline (0.66 g, 7.08 mmol)、copper(I) chloride (0.18 g, 1.77 mmol)、potassium hydroxide (3.18 g, 56.6 mmol)、1,10-phenanthroline (0.32 g, 1.77 mmol) 及甲苯 (120 mL)，升溫至 125 °C，反應 12 小時。冷卻後，抽氣過濾，以乙酸乙酯和飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以正己烷為沖提液進行管柱層析純化，得淡黃色固體 **10** (3.1 g)，產率：48%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.32 (m, 8H), 7.20-7.15 (m, 2H), 7.06-7.04 (m, 4H), 6.97-6.92 (m, 3H), 1.76 (t, *J* = 5.9 Hz, 8H), 1.09-1.04 (m, 24H), 0.78-0.70 (m, 12H), 0.56 (m, 8H)。

4-[Bis(2-bromo-9,9-dihexyl-7-fluorenyl)amino]benzaldehyde (11) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 DMF (0.76 g, 10.4 mmol)，裝置血清塞、迴流管及單向閥，在 0 °C 下，緩慢滴入 phosphorus oxychloride (1.59 g, 10.4 mmol)，攪拌 1 小時。將 **M1** (0.95 g, 1.04 mmol) 以 1,2-dichloroethane 溶解，再注入前述反應中，升溫至 90 °C，反應 12 小時。冷卻後，將反應溶液倒入冰水中，攪拌 30 分鐘，加入碳酸氫鈉水溶液中中和。以乙酸乙酯及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：20 為沖提液進行管柱層析純化，得黃綠色液體 **11** (0.77 g)。產率：79%。MS (FAB) *m/z*：944。¹H NMR

(300 MHz, CDCl₃): δ 9.84 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.52-7.43 (m, 6H), 7.20 (m, 2H), 7.12-7.08 (m, 4H), 1.90-1.85 (m, 8H), 1.81-1.06 (m, 24H), 0.84-0.76 (m, 12H), 0.66 (m, 8H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 190.3, 153.3, 153.0, 152.1, 145.6, 139.4, 137.2, 131.3, 130.1, 129.2, 126.1, 125.1, 120.9, 120.8, 120.7, 119.4。

7-Bromo-*N*-(2-bromo-9,9-dihexyl-7-fluorenyl)-9,9-dihexyl-*N*-[4-[2-(thio-phen-2-yl)vinyl]phenyl]fluoren-2-amine (M3) 之合成

取一 100 mL 雙頸瓶，加入 potassium *tert*-butoxide (0.045 g, 0.4 mmol)，裝置血清塞及單向閥，再加入無水 THF (15 mL)，在冰浴下，加入 **3** (0.09 g, 0.39 mmol)，反應 1 小時。將 **11** (0.3 g, 0.32 mmol) 以無水 THF 溶解，再注入前述反應中，緩慢回溫至室溫，反應 12 小時。加入 5% 鹽酸水溶液，除去 THF，以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：20 為沖提液進行管柱層析純化，得黃色固體 M3 (0.26 g)。產率：80%。MS (FAB) *m/z*：1024。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.54-7.51 (m, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.45-7.41 (m, 5H), 7.36-7.33 (m, 2H), 7.17-7.15 (m, 3H), 7.11-6.97 (m, 7H), 6.92-6.87 (m, 1H), 1.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H), 1.18-1.07 (m, 25H), 0.84-0.78 (m, 11H), 0.66 (m, 8H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.8, 151.8, 147.3, 147.0, 143.2, 139.8, 135.4, 131.1, 129.9, 127.7, 127.6, 127.1, 126.0, 125.6, 123.9, 123.5, 123.2, 120.5, 120.4, 120.3, 119.0。Anal. Calcd. for C₆₂H₇₃Br₂NS: C, 72.71; H, 7.18; N, 1.37。Found: C, 72.87; H, 7.32; N, 1.31。

5-[4-[Bis(2-bromo-9,9-dihexyl-7-fluorenyl)amino]styryl]thiophene-2-carbaldehyde (M4) 之合成

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 DMF (0.3 g, 4.08 mmol)，裝置血清塞、迴流管及單向閥，在 0 °C 下，緩慢滴入 phosphorus oxychloride (0.63 g, 4.08 mmol)，攪拌

1 小時。將 **M3** (1.67 g, 1.63 mmol) 以 1,2-dichloroethane 溶解，再注入前述反應中，升溫至 90 °C，反應 12 小時。冷卻後，將反應溶液倒入冰水中，攪拌 30 分鐘，加入碳酸氫鈉水溶液中中和。以二氯甲烷及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1：20 為沖提液進行管柱層析純化，得橘色固體 **M4** (2.73 g)。產率：89%。MS (FAB) m/z ：1052。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 1H), 7.66 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.56-7.53 (m, 2H), 7.50-7.42 (m, 6H), 7.38-7.35 (m, 2H), 7.15-7.03 (m, 9H), 1.87-1.83 (m, 8H), 1.17-1.07 (m, 24H), 0.86-0.79 (m, 11H), 0.66 (m, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 182.2, 152.9, 152.7, 151.8, 148.4, 146.5, 140.9, 139.6, 137.3, 135.7, 132.3, 129.9, 129.4, 127.8, 125.9, 123.8, 122.4, 120.5, 120.4, 119.3, 118.7, 55.2, 40.0, 31.4, 29.5, 23.7, 22.5, 14.0。Anal. Calcd. for C₆₃H₇₃Br₂NOS: C, 71.92; H, 6.99; N, 1.33。Found: C, 71.86; H, 7.27; N, 1.36。

3.4.4 單體 **M5** 之合成^[59-60]

Di-3-thienylmethanol (**14**) 之合成^[59]

取一 250 mL 雙頸瓶，裝置血清塞、加液漏斗及磁石烤瓶 30 min。置入 40 mL 無水乙醚及 27 mL *n*-butyllithium solution in hexane (67.5 mmol, 2.5 mol/L)，並降至 -78 °C。將 **12** (10 g, 61.3 mmol) 慢慢滴入反應瓶中，反應 30 分鐘。再將 **13** (5.9 mL, 67 mmol) 慢慢滴入反應瓶中，緩慢回至室溫，反應 12 小時。加入水終止反應，使用乙酸乙酯及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 進行管柱層析純化，得到白色粉狀固體 **18** (7.32 g)，產率：61%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.30-7.28 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.04-7.02 (m, 2H), 5.94 (s, 1H), 2.37 (s, 1H)。

Di-3-thienylmethane (15) 之合成^[59]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 lithium aluminium hydride (2.9 g, 76.4 mmol)，裝置迴流管、血清塞及單向閥，在 0 °C 下，加入無水乙醚，再加入 aluminium chloride (10.2 g, 76.4 mmol)，反應 10 分鐘。將 14 (10 g, 51.0 mmol) 以無水乙醚溶解，再以針緩慢注入前述反應中。卸下冰浴，升溫至迴流，反應 12 小時。冷卻後，在冰浴下，緩慢加入 5% 鹽酸水溶液，以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，再加入 5% 氫氧化鈉水溶液萃取三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，再以正己烷進行管柱層析純化，得到透明無色液體 **15** (8.31 g)。產率：91%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.27-7.25 (m, 2H), 6.95-6.93 (m, 4H), 3.99 (s, 2H)。

Bis(2-bromothien-3-yl)methane (16) 之合成^[59]

取一 250 mL 雙頸瓶，加入 **15** (8.31 g, 46.1 mmol) 及 DMF (120 mL) 攪拌均勻。在冰浴下，分次加入 NBS (16.7 g, 93.6 mmol)，回溫至室溫，反應 12 小時。加水終止反應。以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到透明無色液體 **16** (12.4 g)，產率：80%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 6.74 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 3.86 (s, 2H)。

4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (17) 之合成^[59]

取一 250 mL 單頸瓶，加入 **16** (12.4 g, 36.8 mmol)，溶於 120 mL DMF 中攪拌均勻。在室溫下加入銅粉 (23.4 g, 368 mmol)，裝置迴流管及單向閥，加熱至迴流，反應 15 小時。先將銅粉過濾掉，以水將 DMF 萃取出，再用乙醚萃取水層三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到微黃色液體 **17** (4.36 g)，產率：67%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.53 (s, 2H)。

4,4-Di(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**18**) 之合成^[59]

取一 100 mL 雙頸瓶，加入 **17** (1.28 g, 7.18 mmol)、2-ethylhexyl bromide (2.77 g, 14.4 mmol) 及催化量 potassium iodide，再加入 40 mL DMSO，裝置血清塞及單向閥，在冰浴下，加入 potassium hydroxide (1.28 g)，回溫至室溫，反應 16 小時。加入水終止反應，再以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用正己烷進行管柱層析純化，得到黃色液體 **18** (2.05 g)，產率：71%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.11 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 6.93-6.91 (m, 2H), 1.88-1.84 (m, 4H), 1.01-0.87 (m, 18H), 0.77-0.75 (m, 6H), 0.58 (t, J = 7.5 Hz, 6H)。

4,4-bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannanyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (**M5**) 之合成^[2]

取一 100 mL 雙頸瓶，加入 **18** (2.07 g, 5.14 mmol)，裝置加液漏斗、血清塞及單向閥，烤瓶三次。加入無水 THF 攪拌均勻，在 0 °C 下，緩慢滴入 12.9 mL *tert*-butyllithium in pentane (20.56 mmol, 1.6M)，反應 1 小時。在 0 °C 下，緩慢滴入 25.7 mL trimethyltin chloride in THF (25.7 mmol, 1M)，緩慢回溫至室溫，反應 12 小時。加入水終止反應，以用乙醚及飽和食鹽水萃取三次，收集有機層，用無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，將 crude product 以少量正己烷溶解，再加入 3 滴三乙基胺，將其快速通過 celite，將濾液旋轉濃縮後，抽真空 1 天，得黃褐色液體 **M5** (3.6 g)，產率：96%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.95-6.93 (m, 2H), 1.86-1.82 (m, 4H), 1.00-0.85 (m, 18H), 0.74 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 0.58 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.43-0.25 (m, 18H)。

3.4.5 高分子聚合物的合成

CPDT-co-TPA 之合成^[60]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、**M5** (659 mg, 0.905 mmol)、**M1** (463 mg, 0.905

mmol)、Pd₂(dba)₃ (33.2 mg, 0.036 mmol)及 P(*o*-tolyl)₃ (88.2 mg, 0.29 mmol), 架好迴流管及血清塞, 快速抽真空, 然後通氮氣。取 30 mL 無水甲苯注入雙頸瓶中, 在室溫下以氮氣球除空氣 30 分鐘後, 升溫至 120 °C, 在氮氣下反應 3 天。反應結束後, 待溶液回至室溫後, 慢慢滴至甲醇中再沉澱。收集固體, 然後做 Soxhlet extraction, 以甲醇洗一天, 再用丙酮洗一天, 最後用 THF 全部洗下來, 最後得到的液體加入 Si-Thiol gel 除去殘留的金屬催化劑, 過濾後, 將濾液減壓濃縮, 以最少量的 THF 將固體溶解, 然後以甲醇再沉澱, 收集固體, 乾燥後得橘色固體 0.34 g, 產率: 50%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.51-7.49 (m, 4H), 7.40-7.36 (m, 2H), 7.20-7.13 (m, 9H), 7.06-7.05 (m, 2H), 7.02-7.00 (m, 1H), 6.93-6.87 (m, 1H), 1.91 (m, 4H), 1.00-0.98 (m, 16H), 0.74 (m, 8H), 0.65 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H)。GPC (THF, polystyrene standard) Mn = 8.49 × 10³ g/mol, Mw = 1.48 × 10⁴ g/mol, PDI = 1.75。

CPDT-co-TPACHO 之合成^[60]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、M5 (333.5 mg, 0.458 mmol)、M2 (246.9 mg, 0.458 mmol)、Pd₂(dba)₃ (16.8 mg, 0.018 mmol)及 P(*o*-tolyl)₃ (44.6 mg, 0.147 mmol), 架好迴流管及血清塞, 快速抽真空, 然後通氮氣。取 15 mL 無水甲苯注入雙頸瓶中, 在室溫下以氮氣球除空氣 30 分鐘後, 升溫至 120 °C, 在氮氣下反應 3 天。反應結束後, 待溶液回溫至室溫後, 慢慢滴至甲醇中再沉澱。收集固體, 然後做 Soxhlet extraction, 以甲醇洗一天, 再用丙酮洗一天, 最後用 THF 全部洗下來, 最後得到的液體加入 Si-Thiol gel 除去殘留的金屬催化劑, 過濾後, 將濾液減壓濃縮, 以最少量的 THF 將固體溶解, 然後以甲醇再沉澱, 收集固體, 乾燥後得橘黃色固體 0.31 g, 產率: 86%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 1H), 7.67-7.66 (m, 1H), 7.53-7.50 (m, 4H), 7.43-7.40 (m, 2H), 7.14-7.12 (m, 11H), 1.91 (m, 4H), 1.01-0.99 (m, 16H), 0.74 (m, 7H), 0.68-0.63 (m, 7H)。GPC (THF, polystyrene standard) Mn = 7.97 × 10³ g/mol, Mw = 1.73 × 10⁴ g/mol, PDI = 2.17。

CPDT-co-FA 之合成^[60]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、**M5** (287 mg, 0.394 mmol)、**M3** (404 mg, 0.394 mmol)、Pd₂(dba)₃ (14.4 mg, 0.016 mmol)及 P(*o*-tolyl)₃ (38.4 mg, 0.126 mmol)，架好迴流管及血清塞，快速抽真空，然後通氮氣。取 13 mL 無水甲苯注入雙頸瓶中，在室溫下以氮氣球除空氣 30 分鐘後，升溫至 120 °C，在氮氣下反應 3 天。反應結束後，待溶液回溫至室溫後，慢慢滴至甲醇中再沉澱。收集固體，然後做 Soxhlet extraction，以甲醇洗一天，再用丙酮洗一天，最後用 THF 全部洗下來，最後得到的液體加入 Si-Thiol gel 除去殘留的金屬催化劑，過濾後，將濾液減壓濃縮，以最少量的 THF 將固體溶解，然後以甲醇再沉澱，收集固體，乾燥後得橘黃色固體 0.261 g，產率：52%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.61-7.59 (m, 4H), 7.51 (m, 2H), 7.33 (m, 3H), 7.20 (m, 4H), 7.12-6.88 (m, 10H), 1.95 (m, 12H), 1.11 (m, 40H), 0.82-0.80 (m, 14H), 0.71-0.69 (m, 20H)。GPC (THF, polystyrene standard) Mn = 7.36 × 10³ g/mol, Mw = 1.64 × 10⁴ g/mol, PDI = 2.23。

CPDT-co-FACHO 之合成^[60]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、**M5** (240 mg, 0.33 mmol)、**M4** (347 mg, 0.33 mmol)、Pd₂(dba)₃ (12.1 mg, 0.013 mmol)及 P(*o*-tolyl)₃ (32.1 mg, 0.106 mmol)，架好迴流管及血清塞，快速抽真空，然後通氮氣。取 11 mL 無水甲苯注入雙頸瓶中，在室溫下以氮氣球除空氣 30 分鐘後，升溫至 120 °C，在氮氣下反應 3 天。反應結束後，待溶液回溫至室溫後，慢慢滴至甲醇中再沉澱。收集固體，然後做 Soxhlet extraction，以甲醇洗一天，再用丙酮洗一天，最後用 THF 全部洗下來，最後得到的液體加入 Si-Thiol gel 除去殘留的金屬催化劑，過濾後，將濾液減壓濃縮，以最少量的 THF 將固體溶解，然後以甲醇再沉澱，收集固體，乾燥後得橘紅色固體 0.282 g，產率：66%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 1H), 7.67-7.66 (m, 1H), 7.61-7.58 (m, 6H), 7.51 (m, 2H), 7.40-7.37 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.07 (m, 9H), 1.97 (m, 12H), 1.22-1.05 (m, 44H), 0.85-0.80 (m, 17H), 0.71-0.67 (m, 13H)。GPC

(THF, polystyrene standard) $M_n = 1.11 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 2.49 \times 10^4$ g/mol, PDI = 2.24。

CPDT-co-TPADCN 之合成^[52]

取一 100 mL 單頸瓶加入磁石、CPDT-co-TPACHO (89.7 mg, 0.115 mmol)、malononitrile (0.27 g, 4.01 mmol)。加入 10 mL chloroform，待均勻溶解後，再加入 0.5 mL pyridine，在室溫及氮氣下反應 16 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得黑褐色固體 74.6 mg，產率：78%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.74 (s, 1H), 7.61-7.60 (m, 1H), 7.54-7.52 (m, 4H), 7.44-7.41 (m, 2H), 7.20-7.15 (m, 10H), 1.93 (m, 4H), 1.01-0.99 (m, 16H), 0.75 (m, 8H), 0.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H)。

CPDT-co-TPAPDT 之合成^[52]

取一 100 mL 單頸瓶加入磁石、CPDT-co-TPACHO (170 mg, 0.217 mmol)、1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid (1.52 g, 7.61 mmol)。加入 10 mL chloroform，待均勻溶解後，再加入 0.5 mL pyridine，在室溫及氮氣下反應 16 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得黑綠色固體 198 mg，產率：94%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.63 (s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.61-7.37 (m, 7H), 7.20-7.16 (m, 10H), 4.60 (m, 4H), 1.92 (m, 4H), 1.36-1.20 (m, 6H), 1.01 (m, 16H), 0.75 (m, 8H), 0.66 (m, 6H)。

CPDT-co-TPATCN 之合成^[61]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、CPDT-co-TPA (0.15 g, 0.199 mmol)，裝置單向閥及血清塞，在手套箱中加入 tetracyanoethylene (0.13 g, 0.994 mmol)，然後將反應瓶送出手套箱，通氮氣，以針筒注入 10 mL DMF，待均勻溶解後，升溫至 85 °C 反應 24 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以

甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得墨綠色固體 58.5 mg，產率：34%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (m, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.46-7.43 (m, 3H), 7.24-7.23 (m, 2H), 7.16 (m, 7H), 1.93 (m, 4H), 1.01 (m, 15H), 0.74 (m, 7H), 0.68-0.66 (m, 8H)。

CPDT-co-FADCN 之合成^[52]

取一 100 mL 單頸瓶加入磁石、CPDT-co-FACHO (156 mg, 0.12 mmol)、malononitrile (0.28 g, 4.21 mmol)。加入 10 mL chloroform，待均勻溶解後，再加入 0.5 mL pyridine，在室溫及氮氣下反應 16 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得黑褐色固體 141 mg，產率：87%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.74 (s, 1H), 7.61-60 (m, 8H), 7.52 (m, 3H), 7.41-7.39 (m, 3H), 7.21-7.19 (m, 3H), 7.13-7.08 (m, 5H), 1.97 (s, 12H), 1.11-1.05 (m, 42H), 0.84-0.80 (m, 17H), 0.71-0.67 (m, 15H)。

CPDT-co-FAPDT 之合成^[52]

取一 100 mL 單頸瓶加入磁石、CPDT-co-FACHO (177 mg, 0.137 mmol)、1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid (0.96 g, 4.79 mmol)。加入 10 mL chloroform，待均勻溶解後，再加入 0.5 mL pyridine，在室溫及氮氣下反應 16 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得黑綠色固體 180 mg，產率：89%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.63 (s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.61-7.59 (m, 7H), 7.51 (m, 3H), 7.44-7.41 (m, 3H), 7.22-7.08 (m, 8H), 4.61 (m, 4H), 1.96 (m, 12H), 1.36-1.22 (m, 12H), 1.11 (m, 40H), 0.82-0.80 (m, 16H), 0.71-0.69 (m, 12H)。

CPDT-co-FATCN 之合成^[61]

取一 25 mL 雙頸瓶加入磁石、CPDT-co-FA (0.247 g, 0.195 mmol)，裝置單向閥及血清塞，在手套箱中加入 tetracyanoethylene (0.1 g, 0.78 mmol)，然後將反

應瓶送出手套箱，通氮氣，以針筒注入 10 mL DMF，待均勻溶解後，升溫至 85 °C 反應 24 小時。反應結束後，慢慢滴至甲醇中再沉澱，收集固體，固體再以甲醇及蒸餾水沖洗，抽真空乾燥後得墨綠色固體 115 mg，產率：43%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.97 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 7.63-7.61 (m, 6H), 7.52 (m, 2H), 7.44-7.41 (m, 3H), 7.33 (m, 1H), 7.21-7.20 (m, 3H), 7.15-7.10 (m, 6H), 1.97 (m, 12H), 1.11 (m, 41H), 0.84-0.79 (m, 17H), 0.71-0.69 (m, 16H)。



第四章 參考文獻

- (1) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovoltaics* **2010**, *18*, 144.
- (2) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- (3) Miranda, P. B.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 81201.
- (4) Wöhrle, D.; Meissner, D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- (5) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature (Lond.)* **1975**, *254*, 507.
- (6) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139 ; *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 953.
- (7) Ghosh, A.; Morel D.; Feng T.; Shaw R.; Rowe Jr. C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230.
- (8) Merritt, V. Y.; Hovel H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414.
- (9) 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.
- (10) Fan, F. R.; Faulkner, L. R. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3341.
- (11) Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2635.
- (12) Breeze, A. J.; Salomon, A.; Ginley, D. S.; Gregg, B. A.; Tillmann. H.; Hoerhold, H. H. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3085.
- (13) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger A. J.; Stucky, G.; Wudl. F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585.
- (14) Tsuzuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 1.
- (15) Uchida, J. X.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4218.
- (16) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- (17) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*,

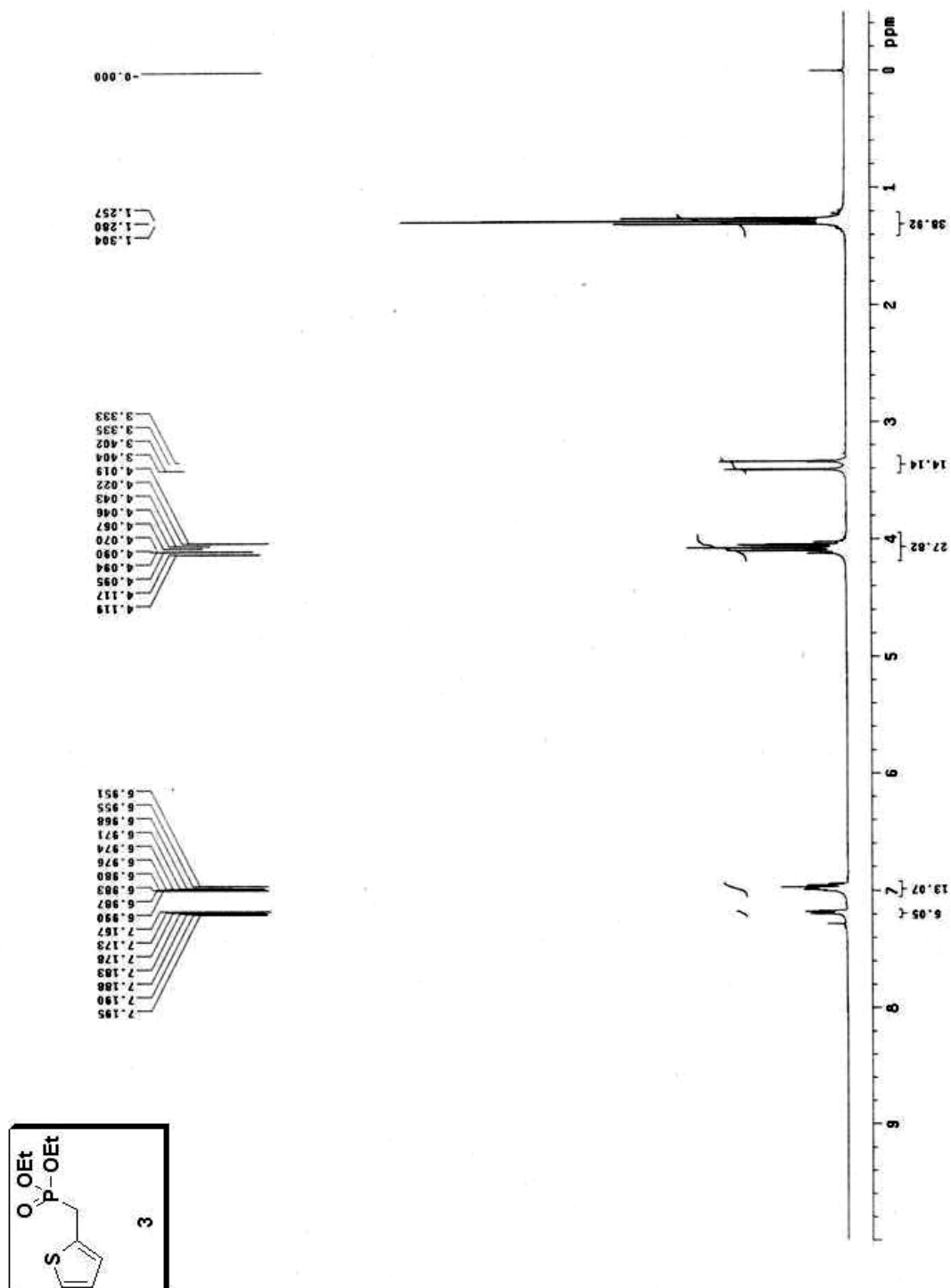
1789.

- (18) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- (19) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474.
- (20) Allemond, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050.
- (21) Neugebauer, H.; Brabec, C. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1002.
- (22) Neugebauer, H.; Brabec, C. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 35.
- (23) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371.
- (24) Yao, Y.; Shi, C.; Li, G.; Shrotriya, V.; Pei, Z.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 153507.
- (25) Arbogast, J. W.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8886.
- (26) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
- (27) Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2116.
- (28) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenberg, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 551.
- (29) Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511.
- (30) Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- (31) Halls, J. J. M.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Hwang, D.-H.; Holmes, A. B.; Brédas, J. L.; Friend, R. H. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5721.

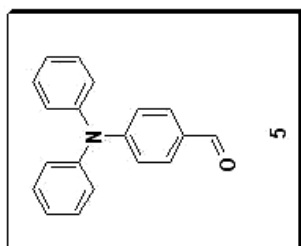
- (32) Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- (33) Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1305.
- (34) Orti, E.; Sanchis, M. J.; Viruela, P. M.; Vituela, R. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 602.
- (35) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846.
- (36) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570.
- (37) Pivrikas, A.; Sariciftci, N. S.; Juška, G.; Österbacka, R. *Prog. Photovoltaics* **2007**, *15*, 677.
- (38) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28.
- (39) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- (40) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- (41) Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- (42) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- (43) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
- (44) Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426.
- (45) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.-H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- (46) Wu, D.-L.; Jia, Z.-L.; Shi, J.-P.; Shi, Z.-W.; Lu, G.-Y. *Chin. J. Chem.*, **2008**, *26*, 571.
- (47) Jen, A. K.-Y.; Cai, Y.; Bedworth, P. V.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **1991**, *9*, 132.
- (48) Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903.
- (49) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572.
- (50) Ko, C. J.; Lin, Y. K.; Chen, F. C.; Chu, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 063509.
- (51) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.;

- Li, G. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 649.
- (52) Huang, F.; Chen, K.-S.; Yip, H.-L.; Hau, S. K.; Acton, O.; Zhang, Y.; Luo, J.; Jen, A. K.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13886.
- (53) Duan, C.; Cai, W.; Huang, F.; Zhang, J.; Wang, M.; Yang, T.; Zhong, C.; Gong, X.; Cao, Y. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5262.
- (54) Davis, M. C. *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 2079.
- (55) Lee, T. H.; Tong, K. L.; So, S. K.; Leung, L. M. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 116.
- (56) Lee, S. K.; Hwang, D.-H.; Jung, B.-J.; Cho, N. S.; Lee, J.; Lee, J.-D.; Shim, H.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1647.
- (57) Zhang, W.; Fang, Z.; Su, M.; Saeys, M.; Liu, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1533.
- (58) 羅志楠，「新型含芴共聚物之合成及其在分子電激發光二極體之應用」，國立交通大學，碩士論文，民國 92 年。
- (59) Bijleveld, J. C.; Shahid, M.; Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3262.
- (60) Chan, S.-H.; Chen, C.-P.; Chao, T.-C.; Ting, C.; Lin, C.-S.; Ko, B.-T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5519.
- (61) Woo, H. Y.; Shim, H.-K.; Lee, K.-S. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 136.

附圖

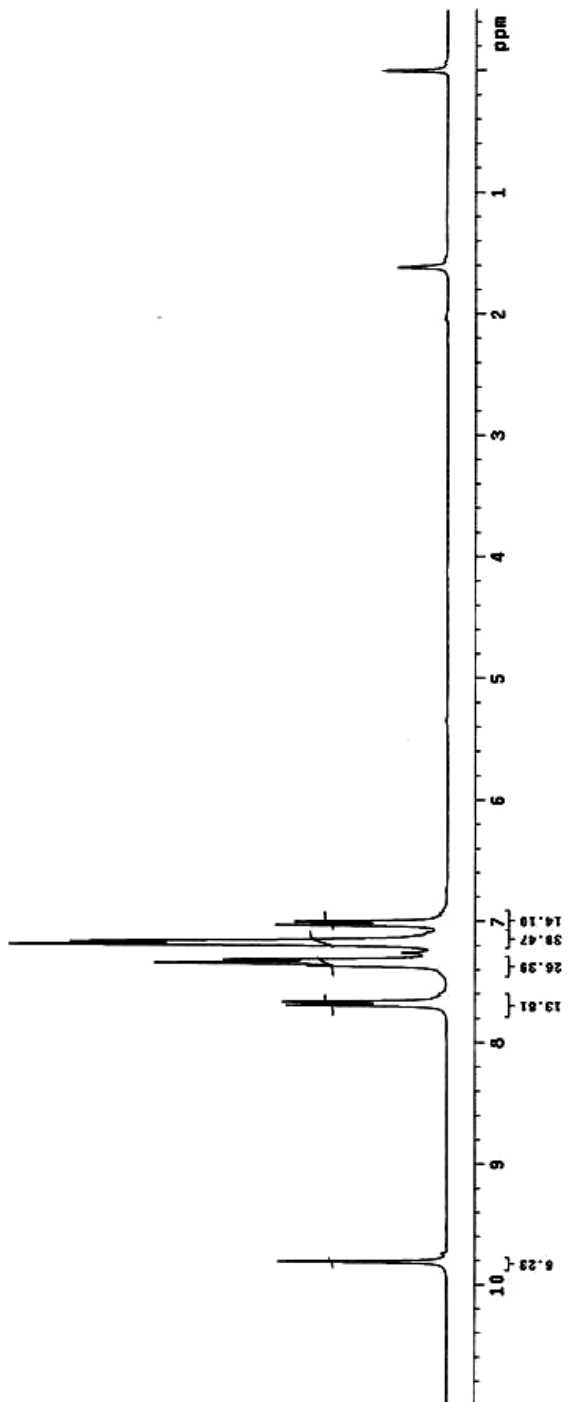


Appendix 1. ¹H-NMR spectrum of (3)

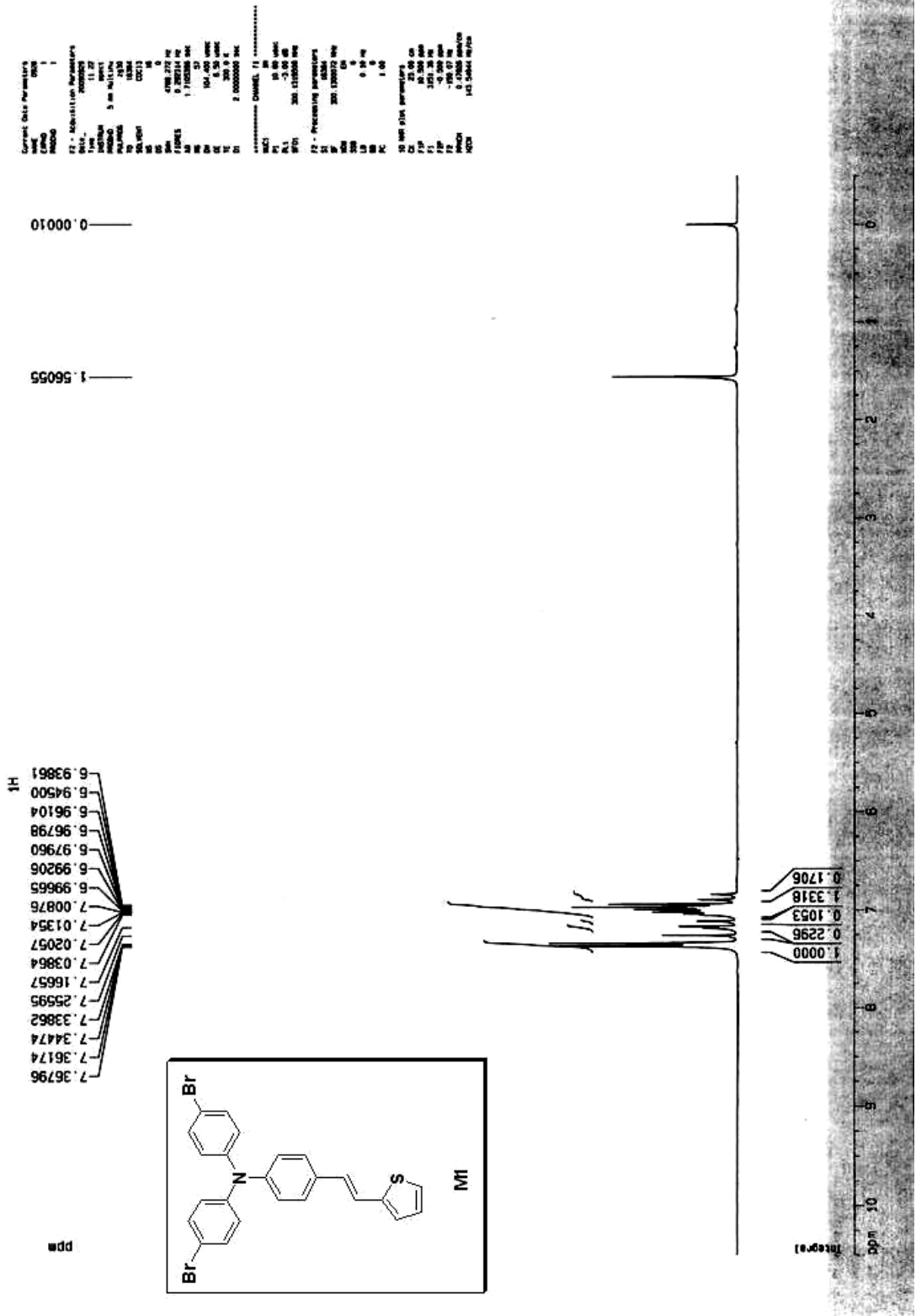


7.691
7.683
7.386
7.341
7.318
7.168
7.168
7.090
7.002

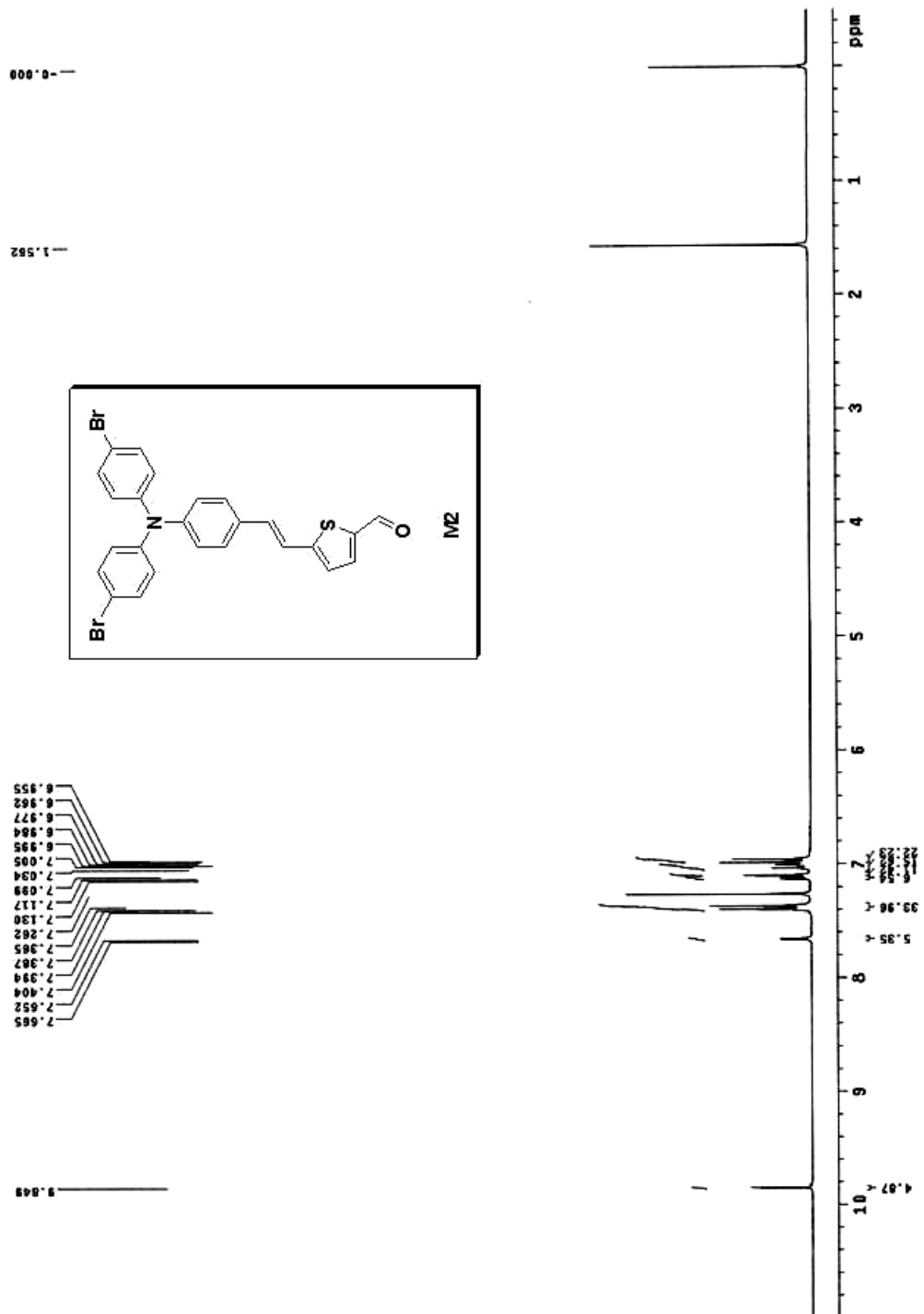
9.807



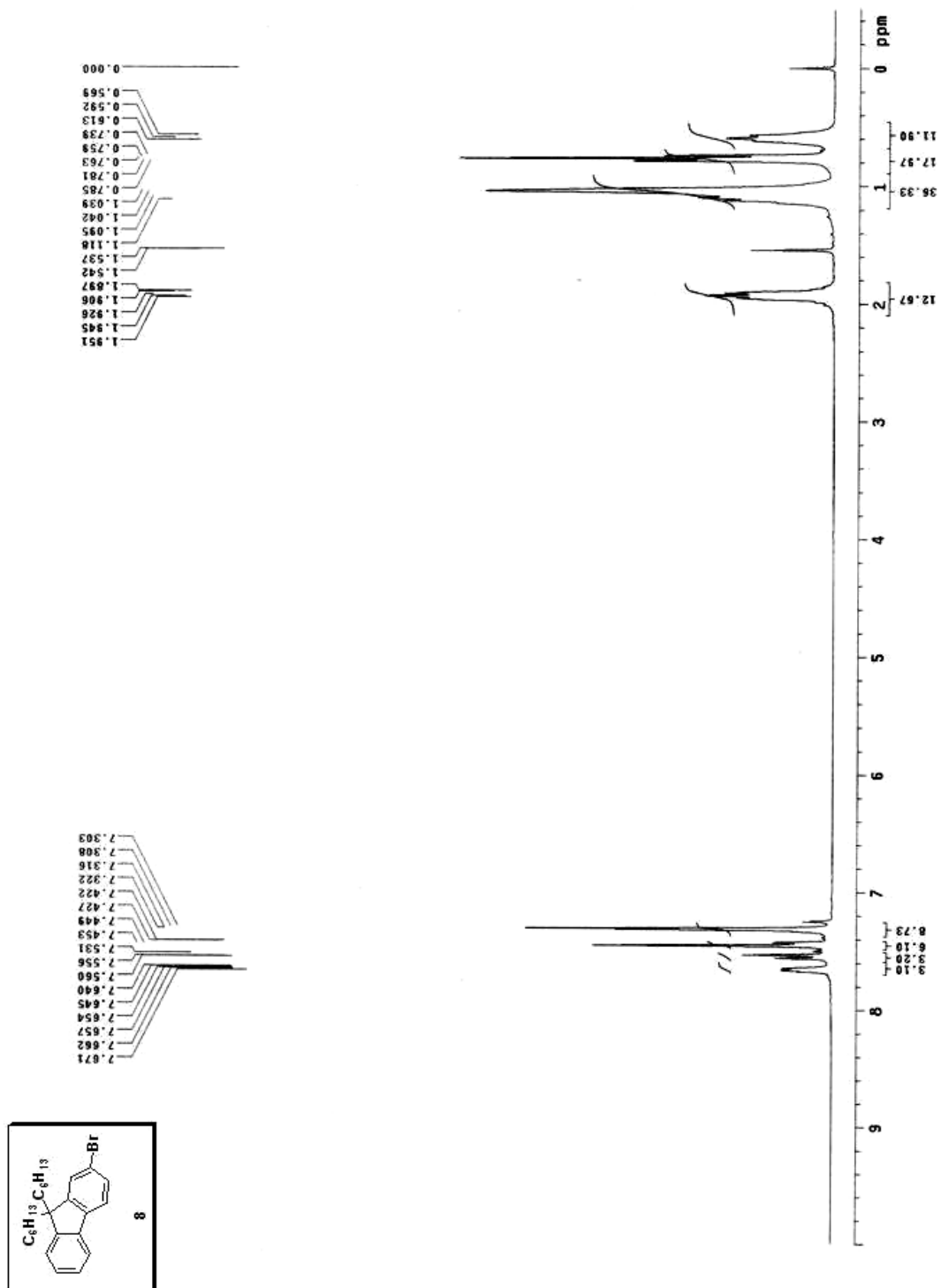
Appendix 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5)



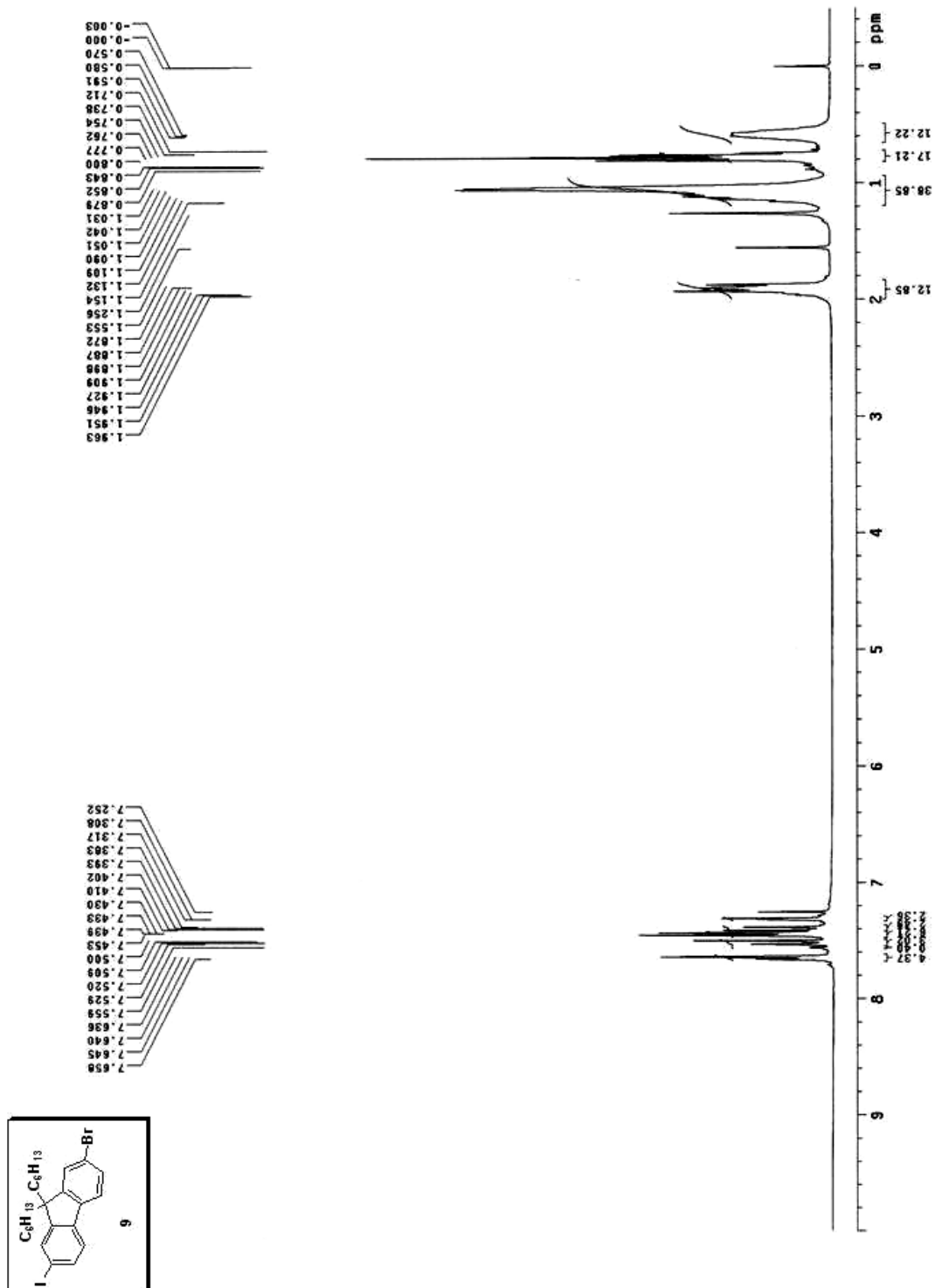
Appendix 4. ¹H-NMR spectrum of (M1)



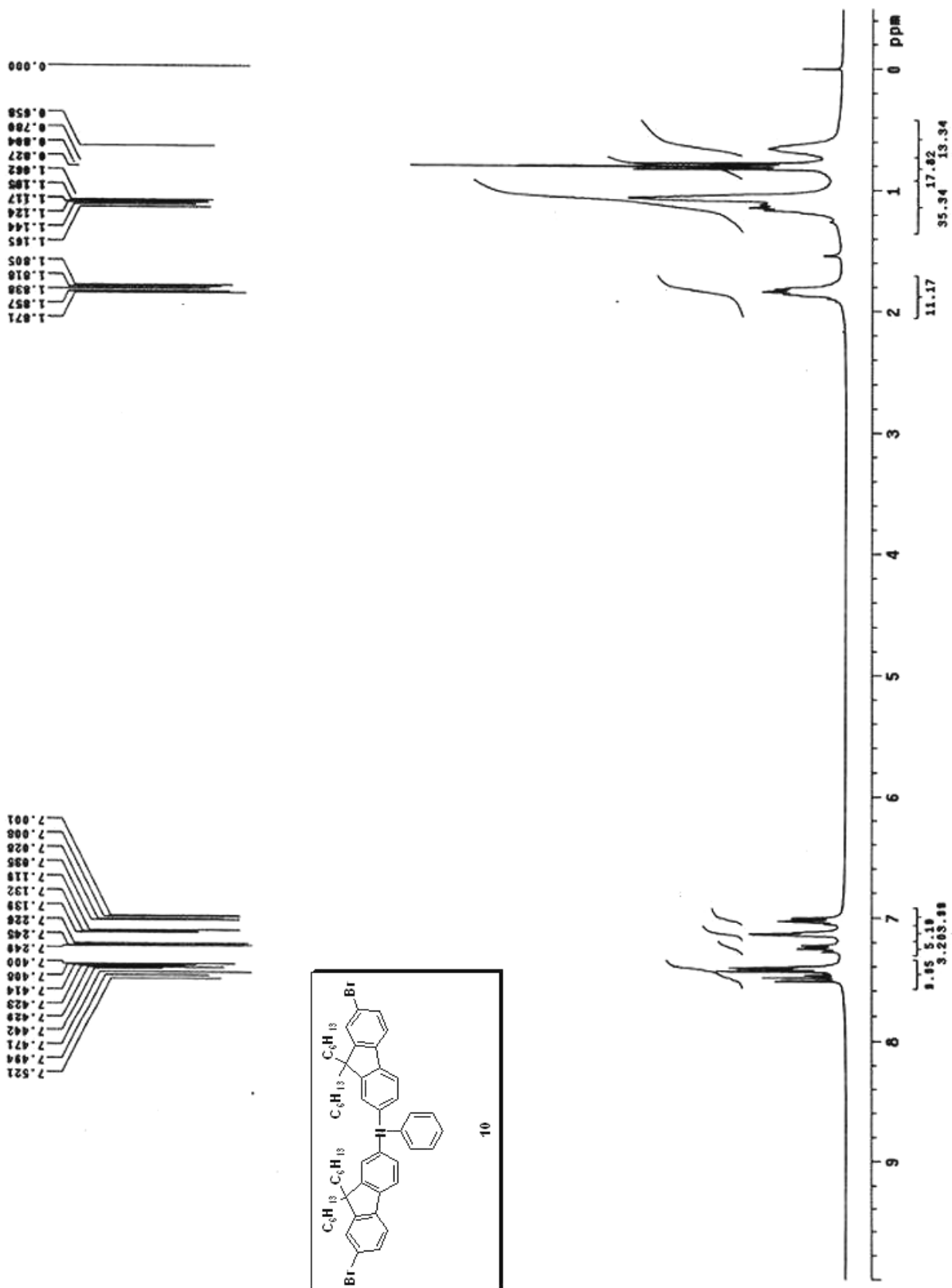
Appendix 5. ¹H-NMR spectrum of (M2)



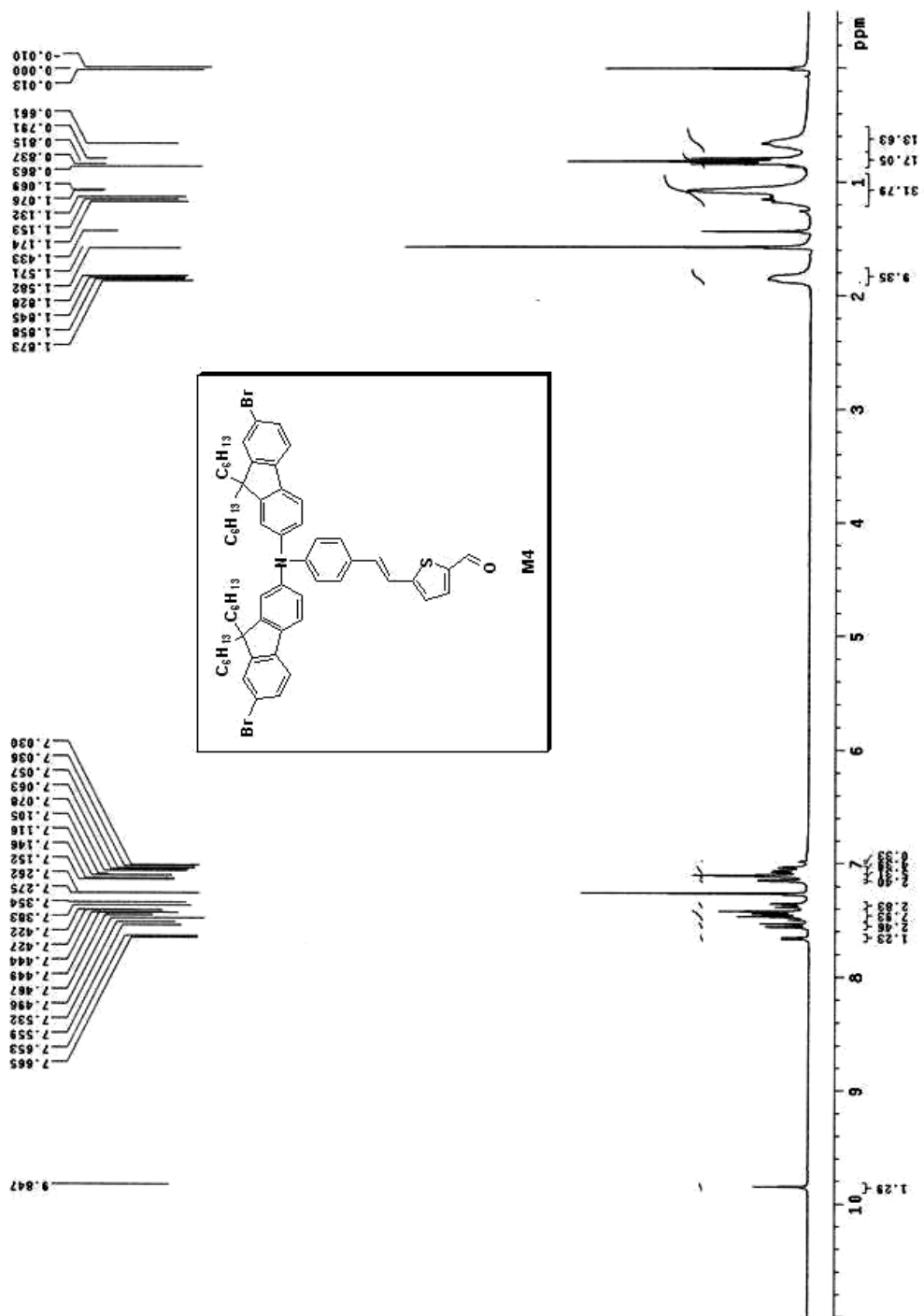
Appendix 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8)



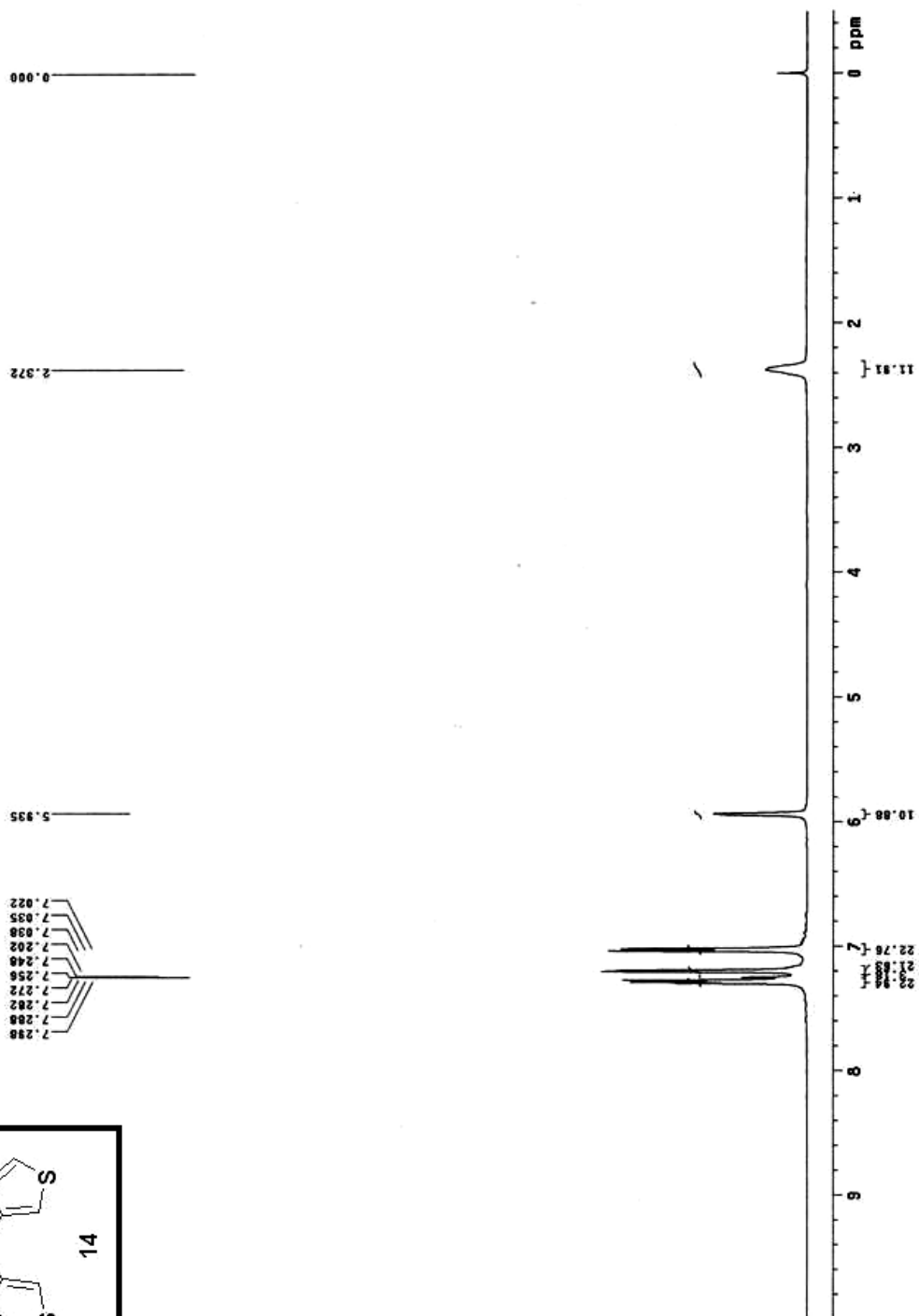
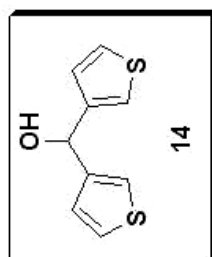
Appendix 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9)



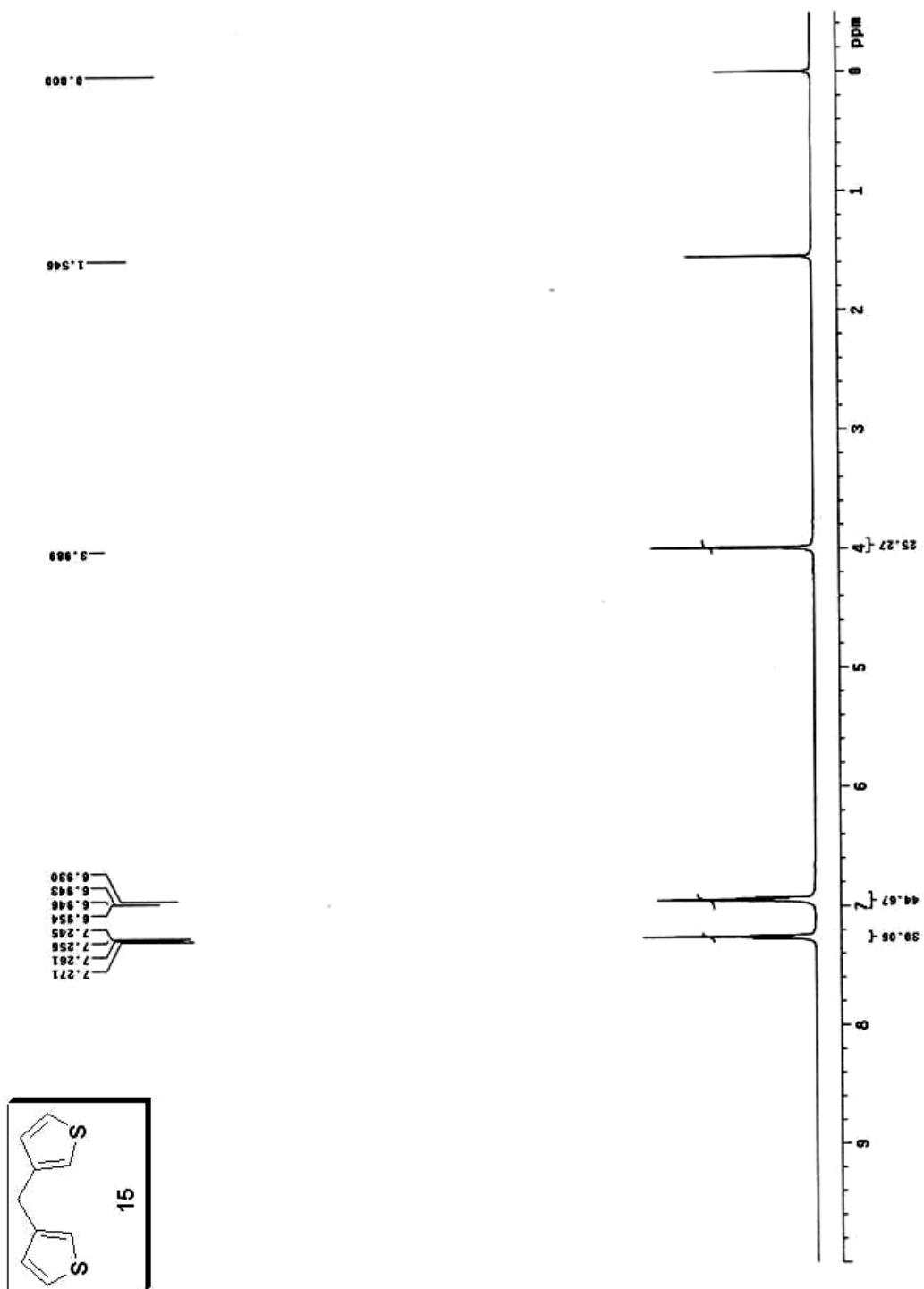
Appendix 8. ¹H-NMR spectrum of (10)



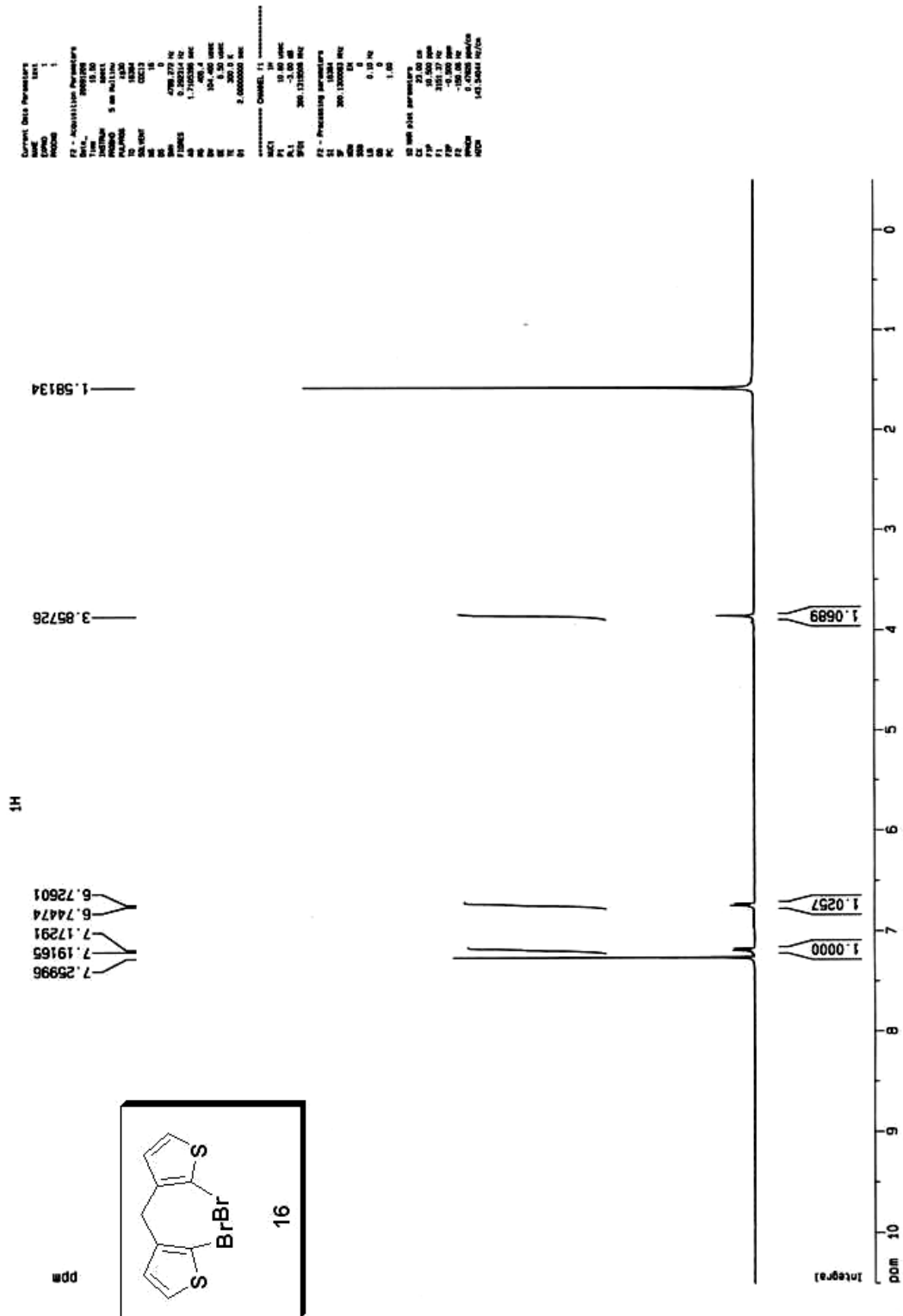
Appendix 11. ¹H-NMR spectrum of (M4)



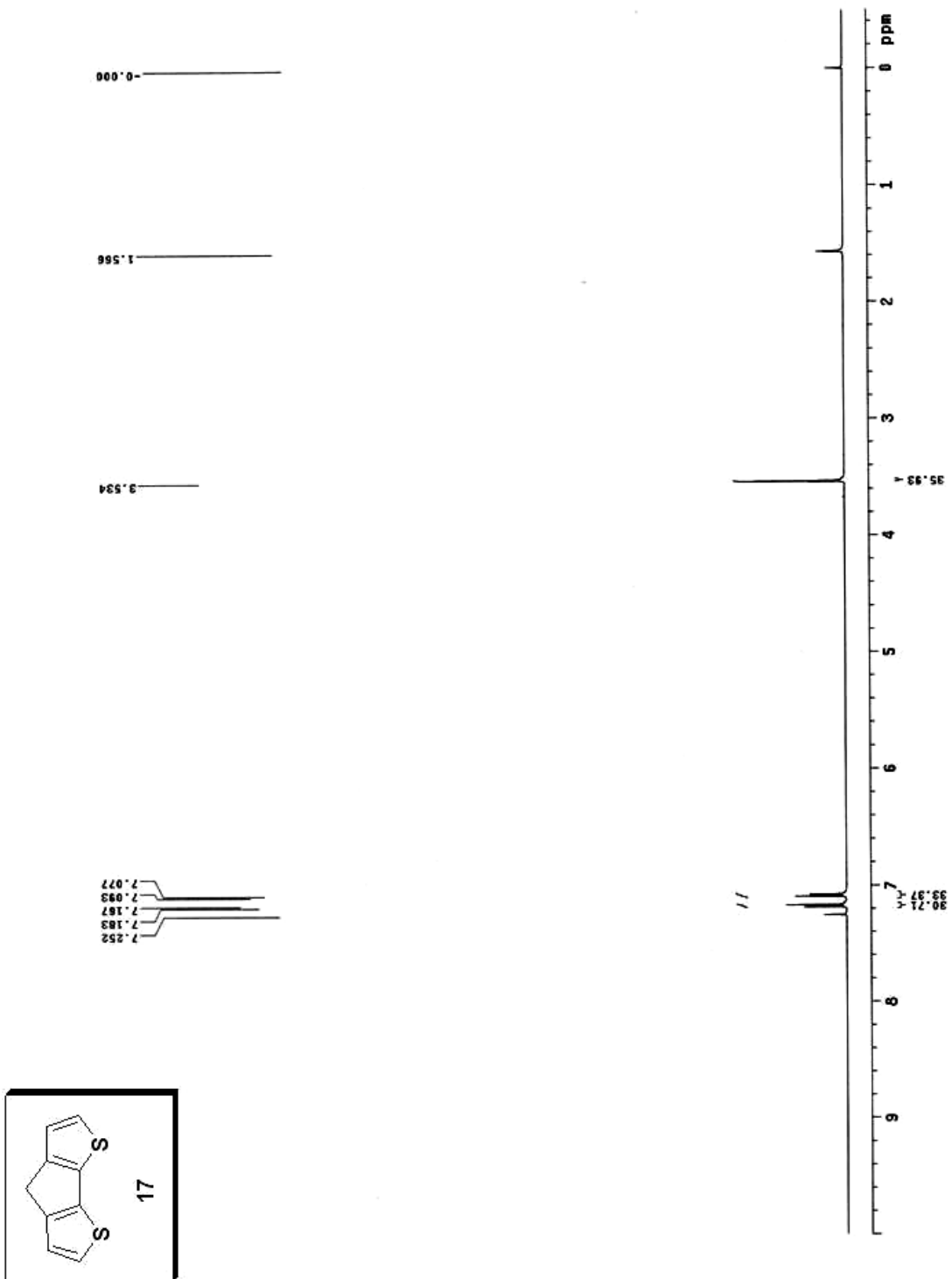
Appendix 12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (14)



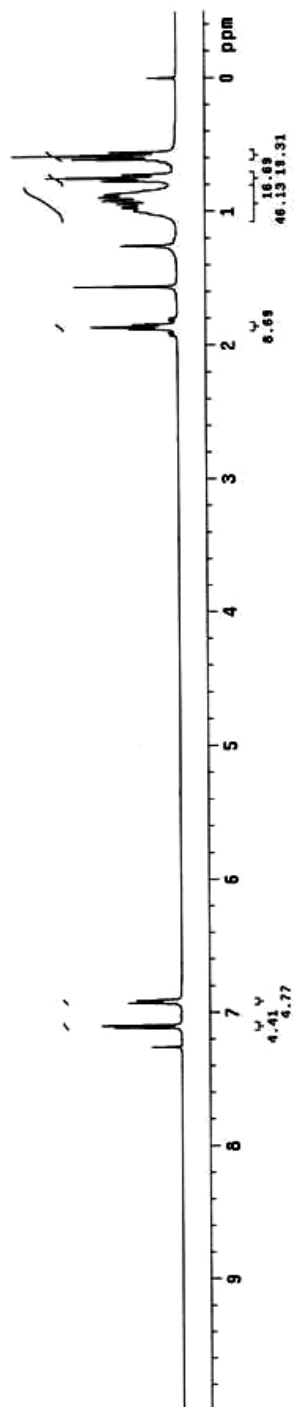
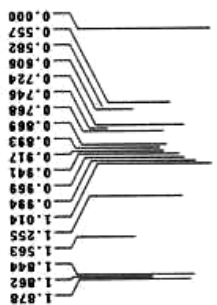
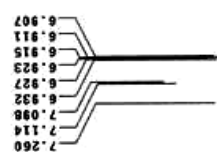
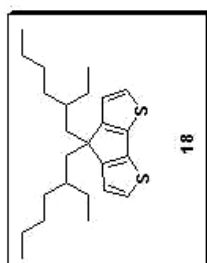
Appendix 13. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (**15**)



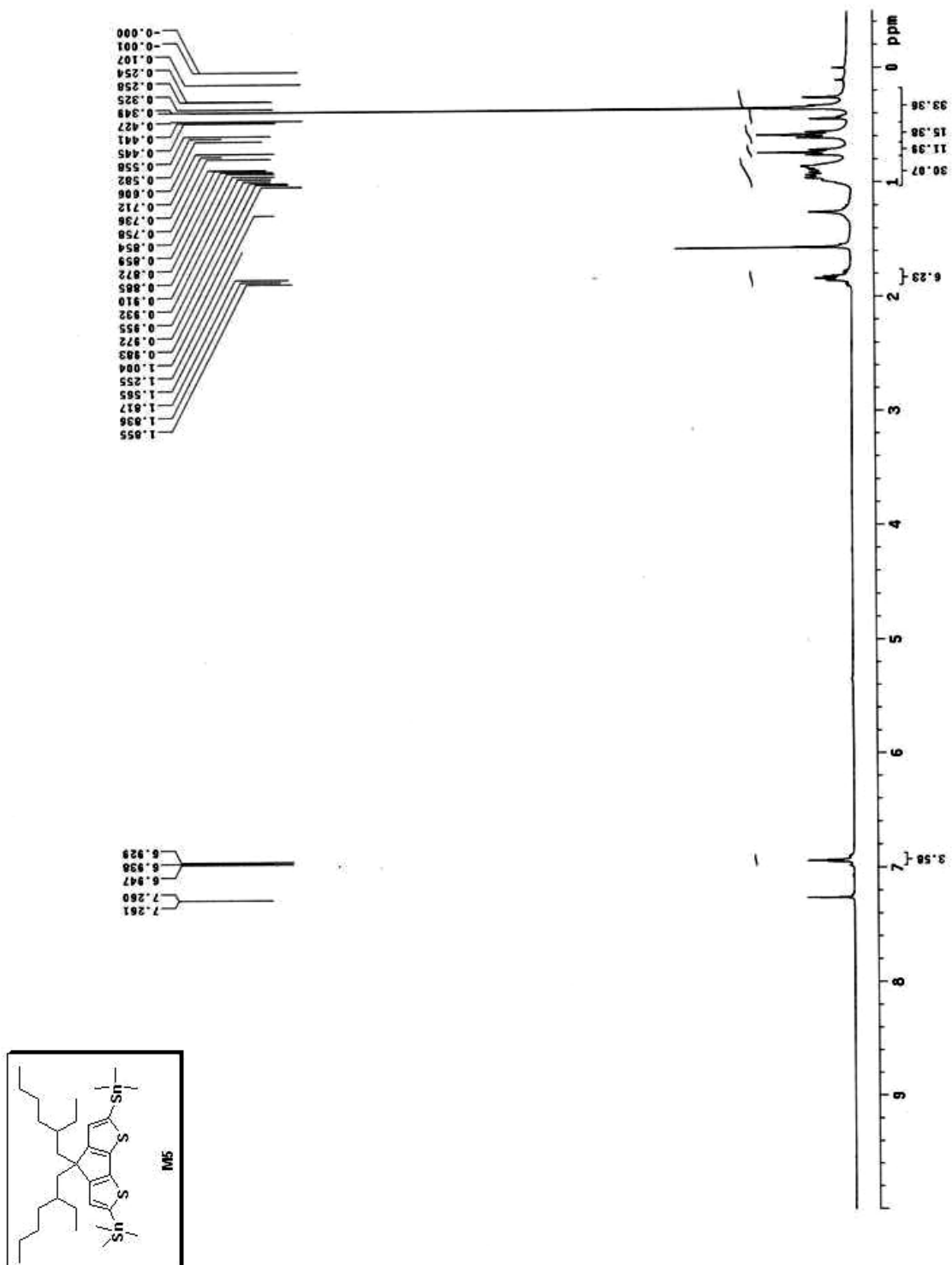
Appendix 14. ¹H-NMR spectrum of (**16**)



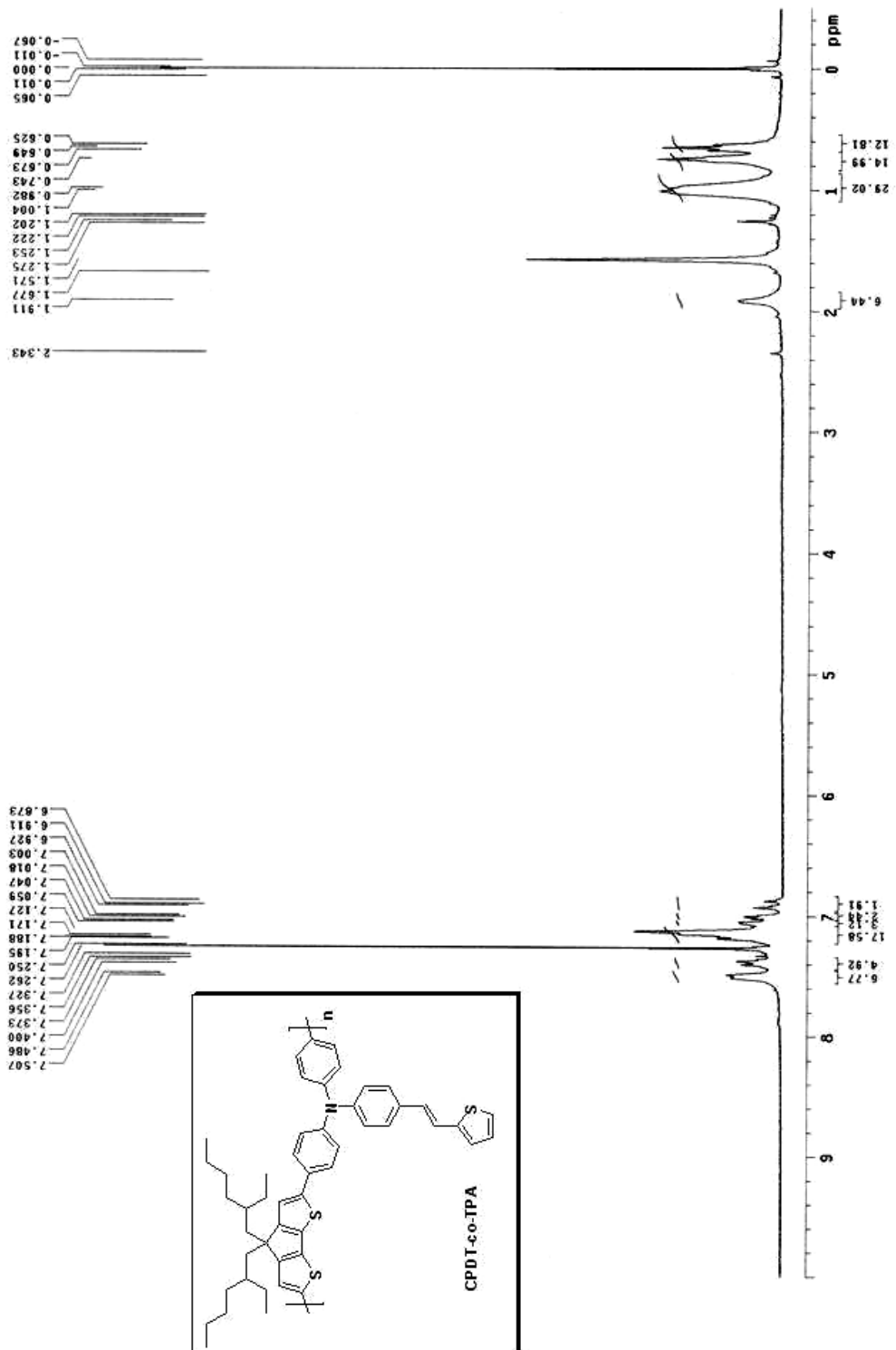
Appendix 15. ¹H-NMR spectrum of (**17**)



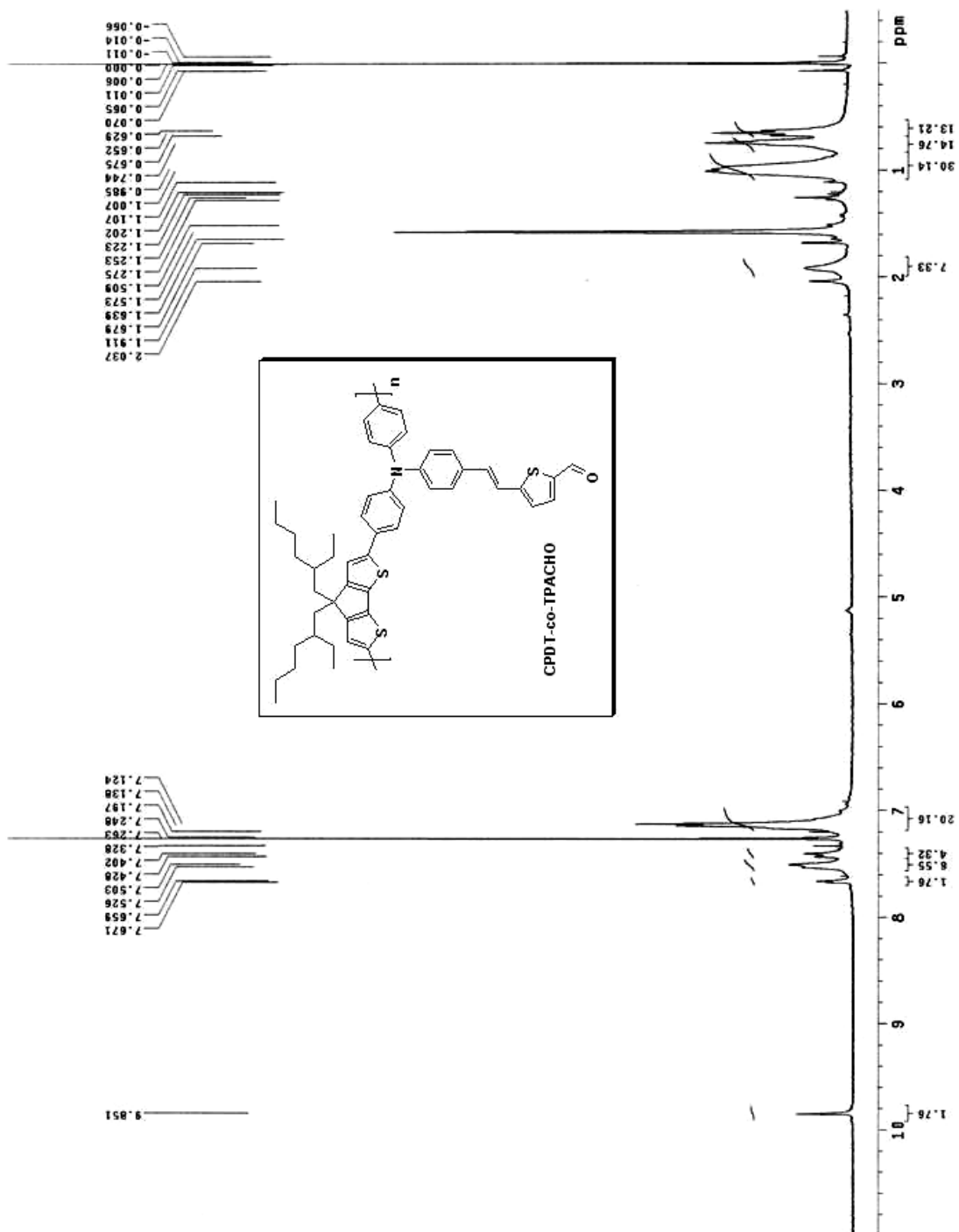
Appendix 16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (**18**)



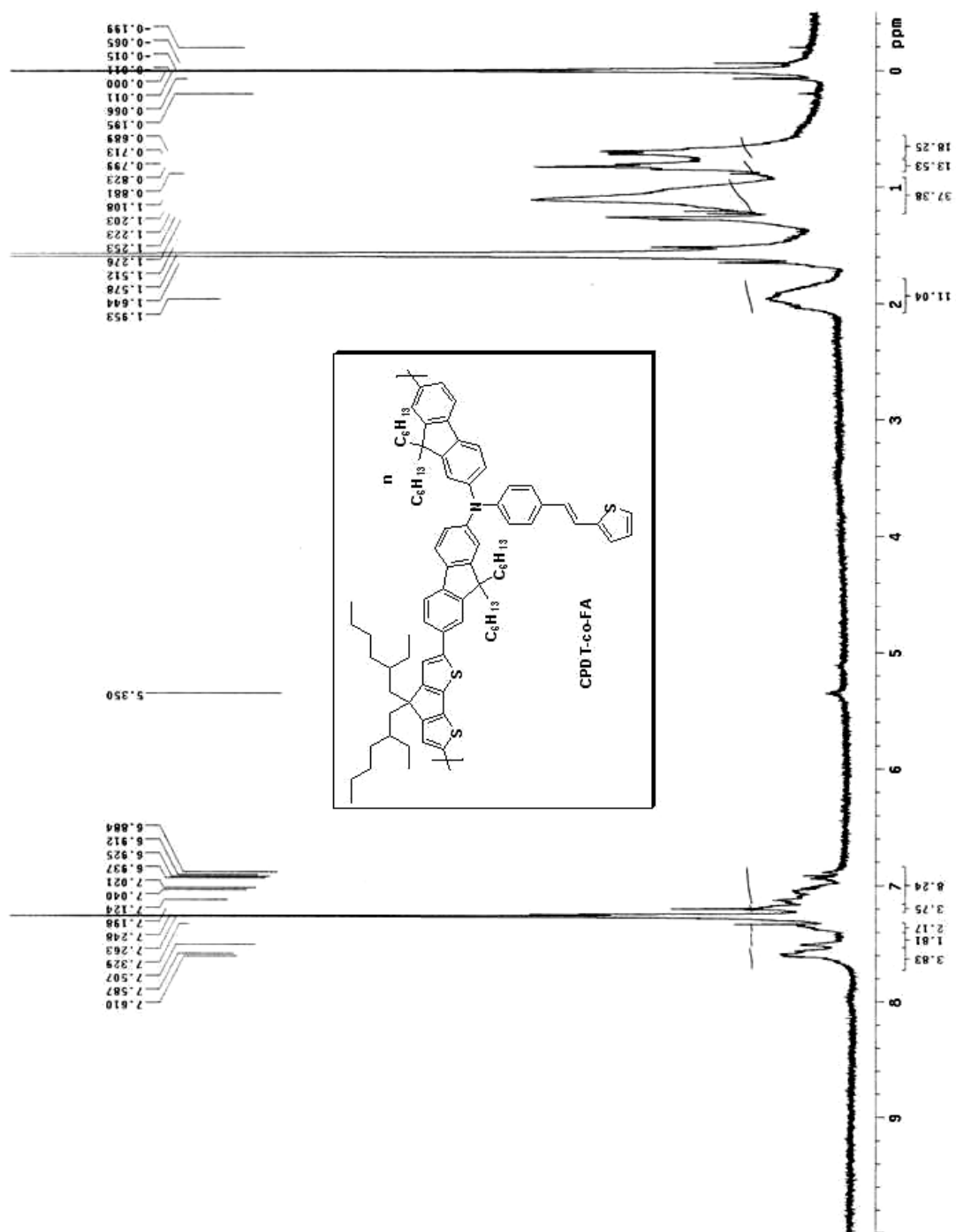
Appendix 17. ¹H-NMR spectrum of (M5)



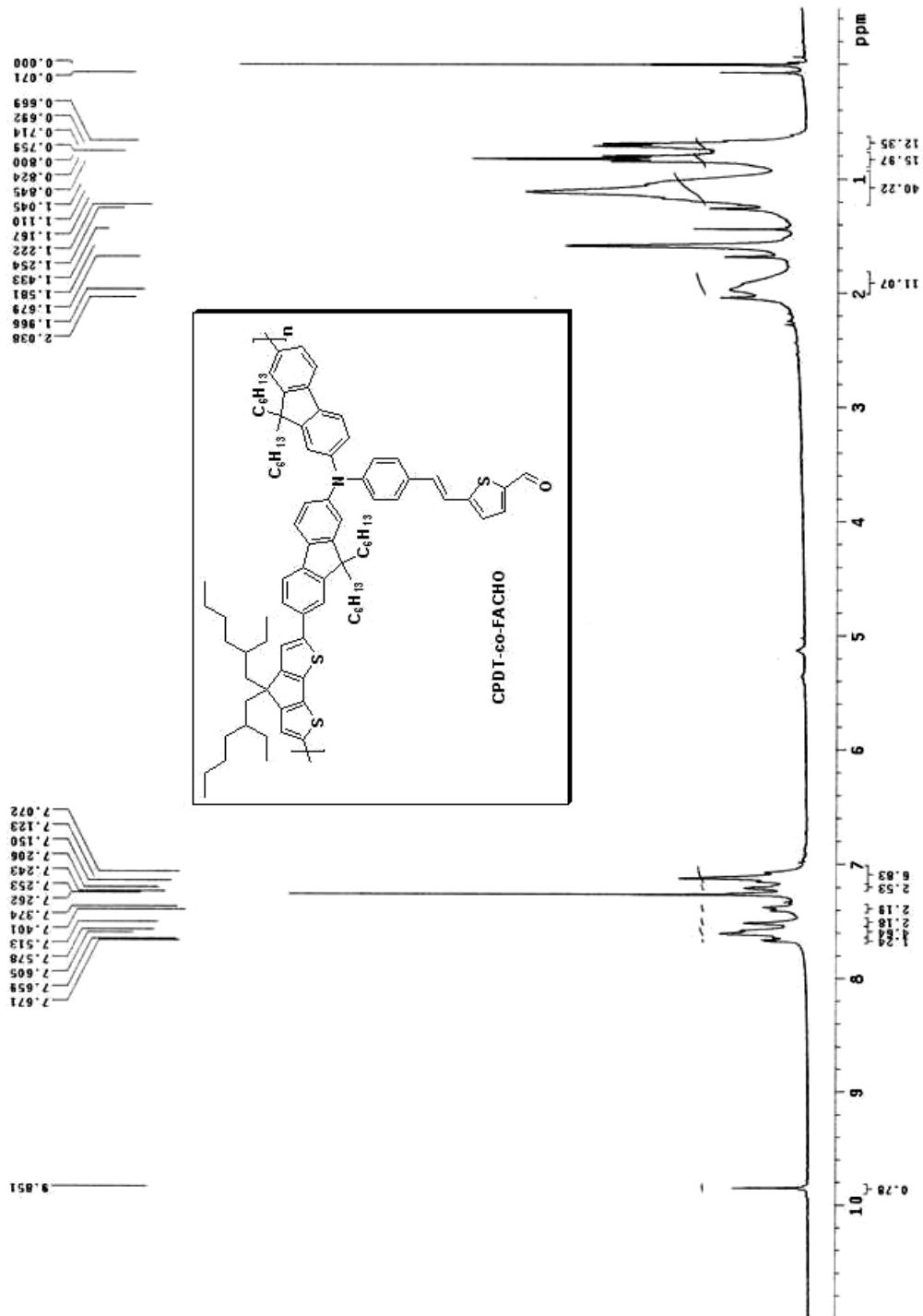
Appendix 18. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPA



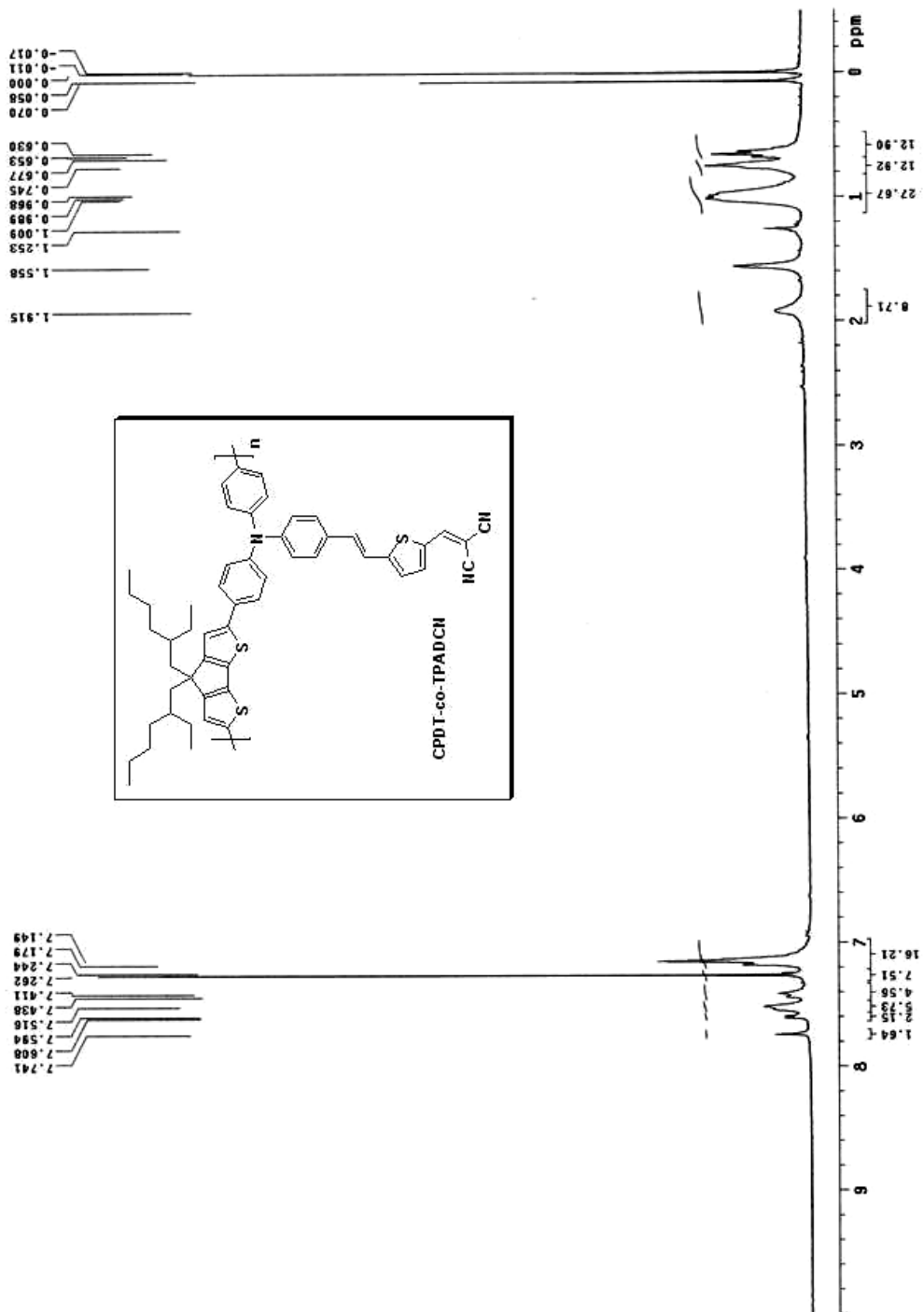
Appendix 19. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPACHO



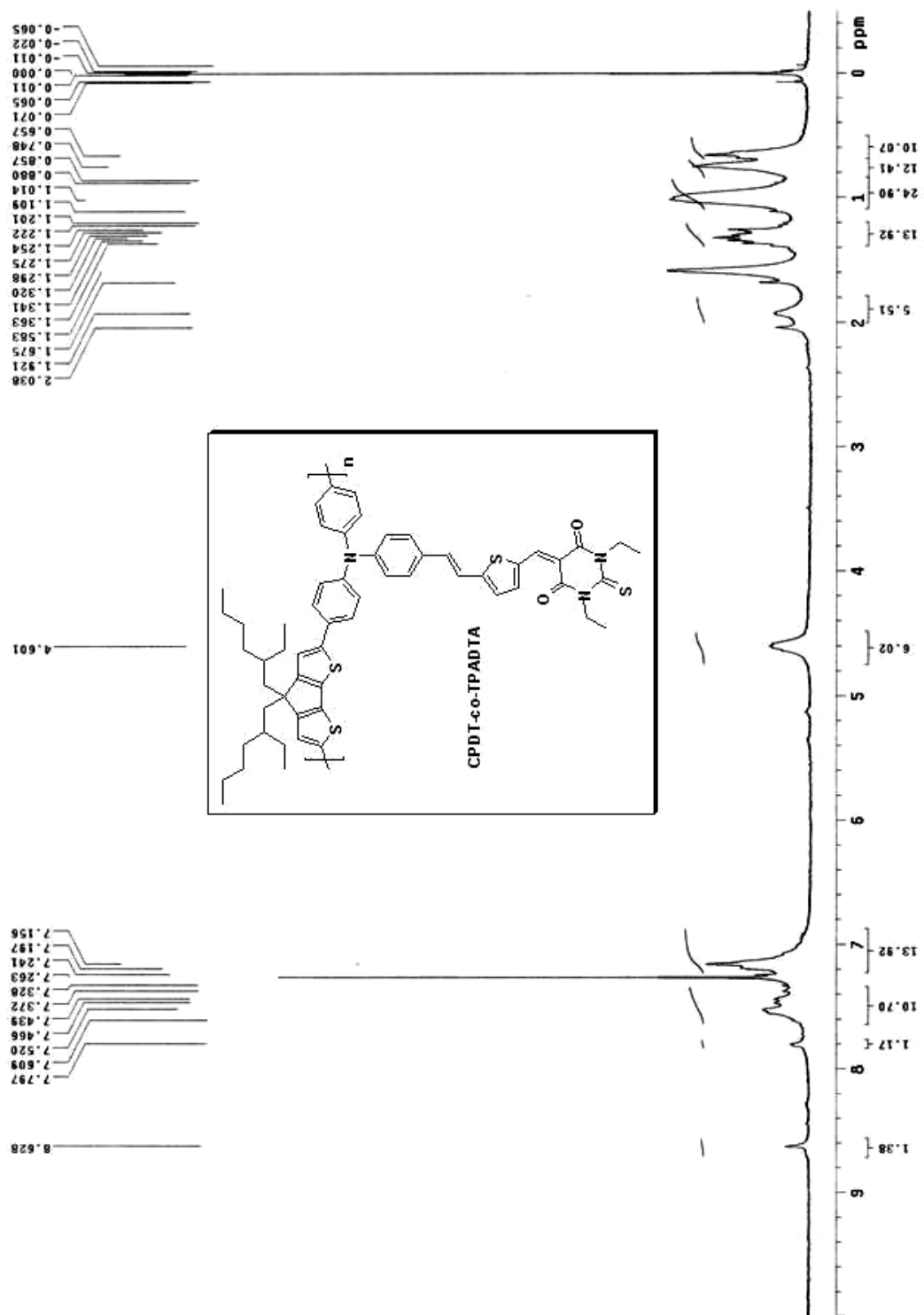
Appendix 20. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-FA



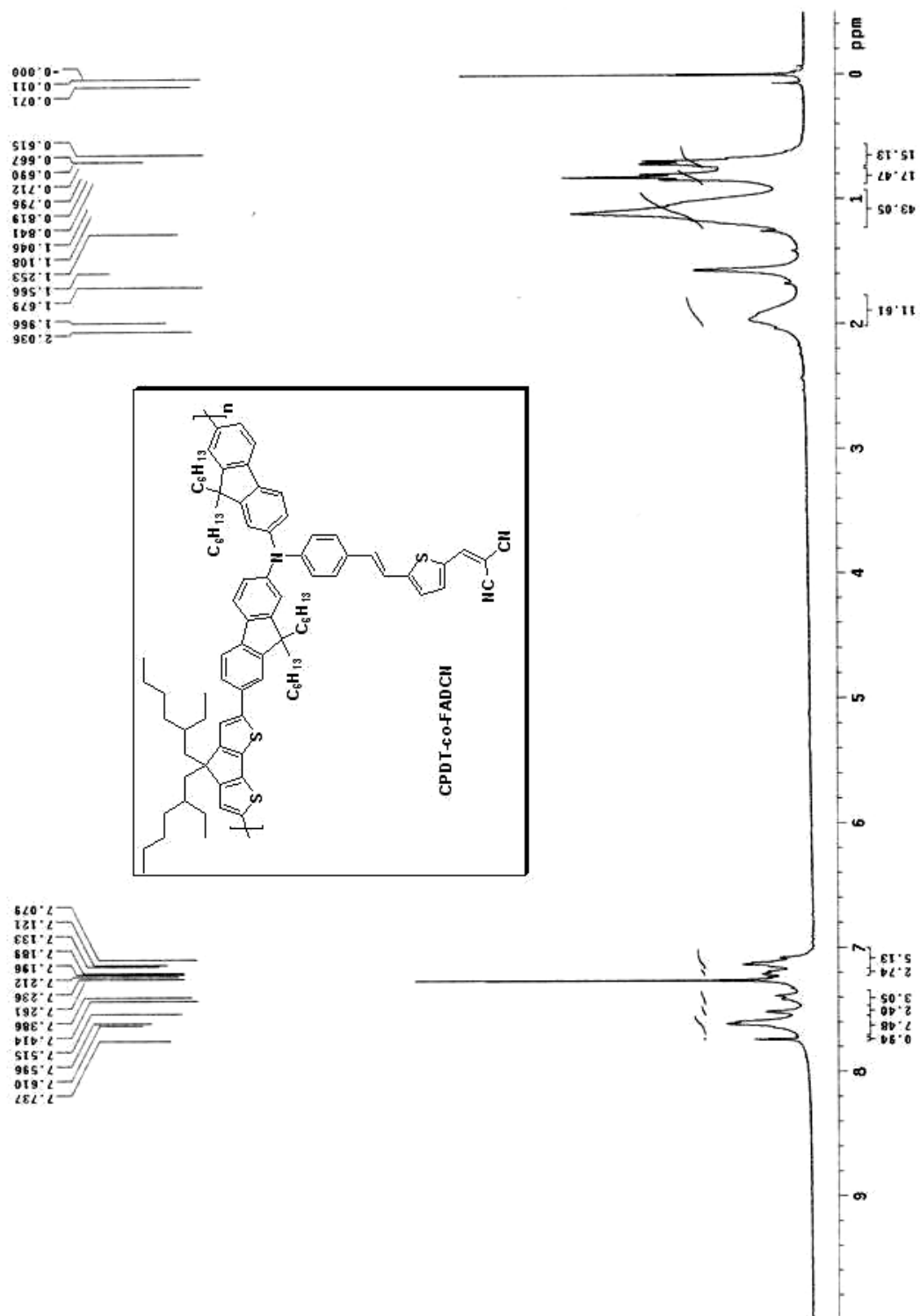
Appendix 21. ¹H-NMR spectrum of CPDT-co-FACHO



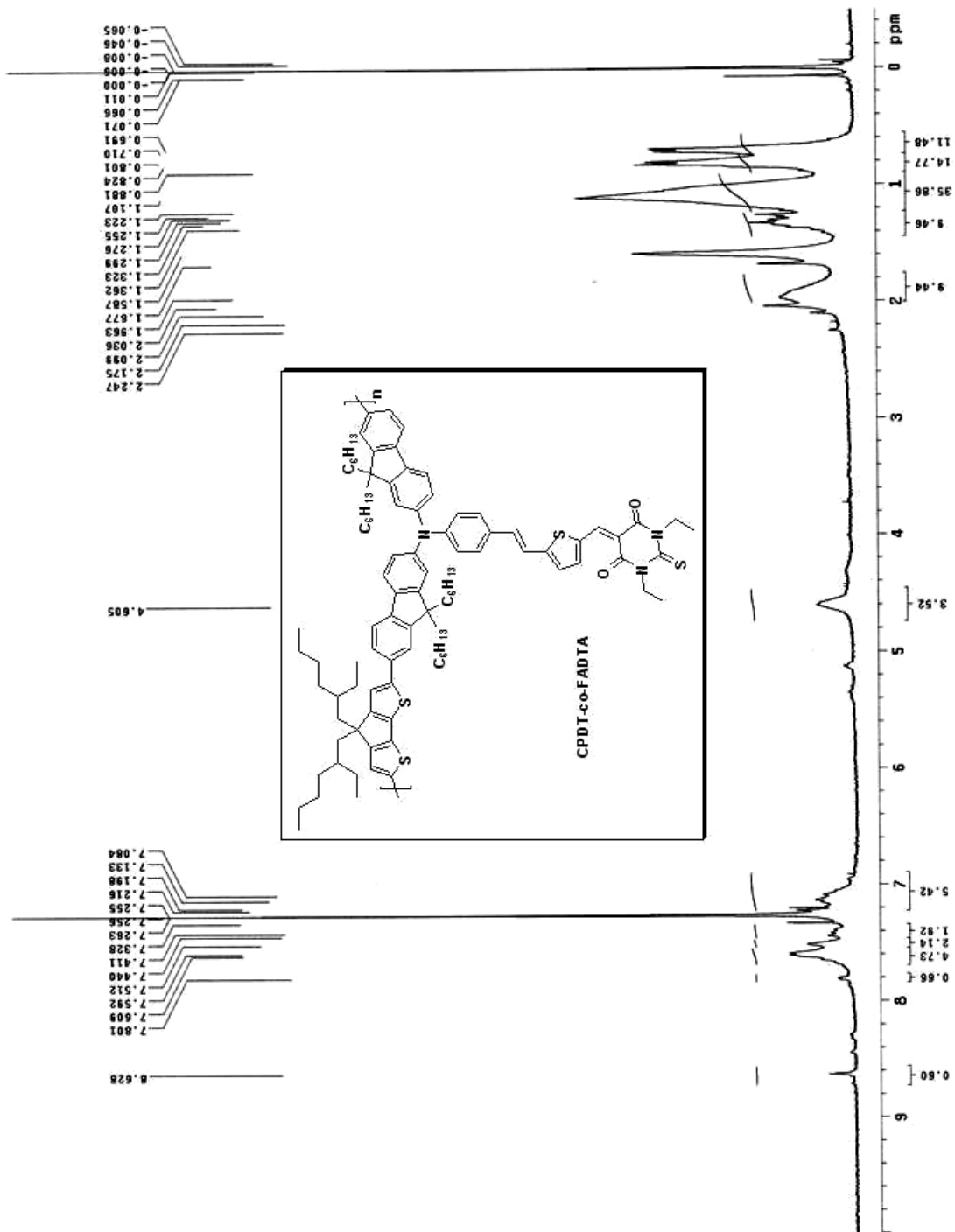
Appendix 22. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPADCN



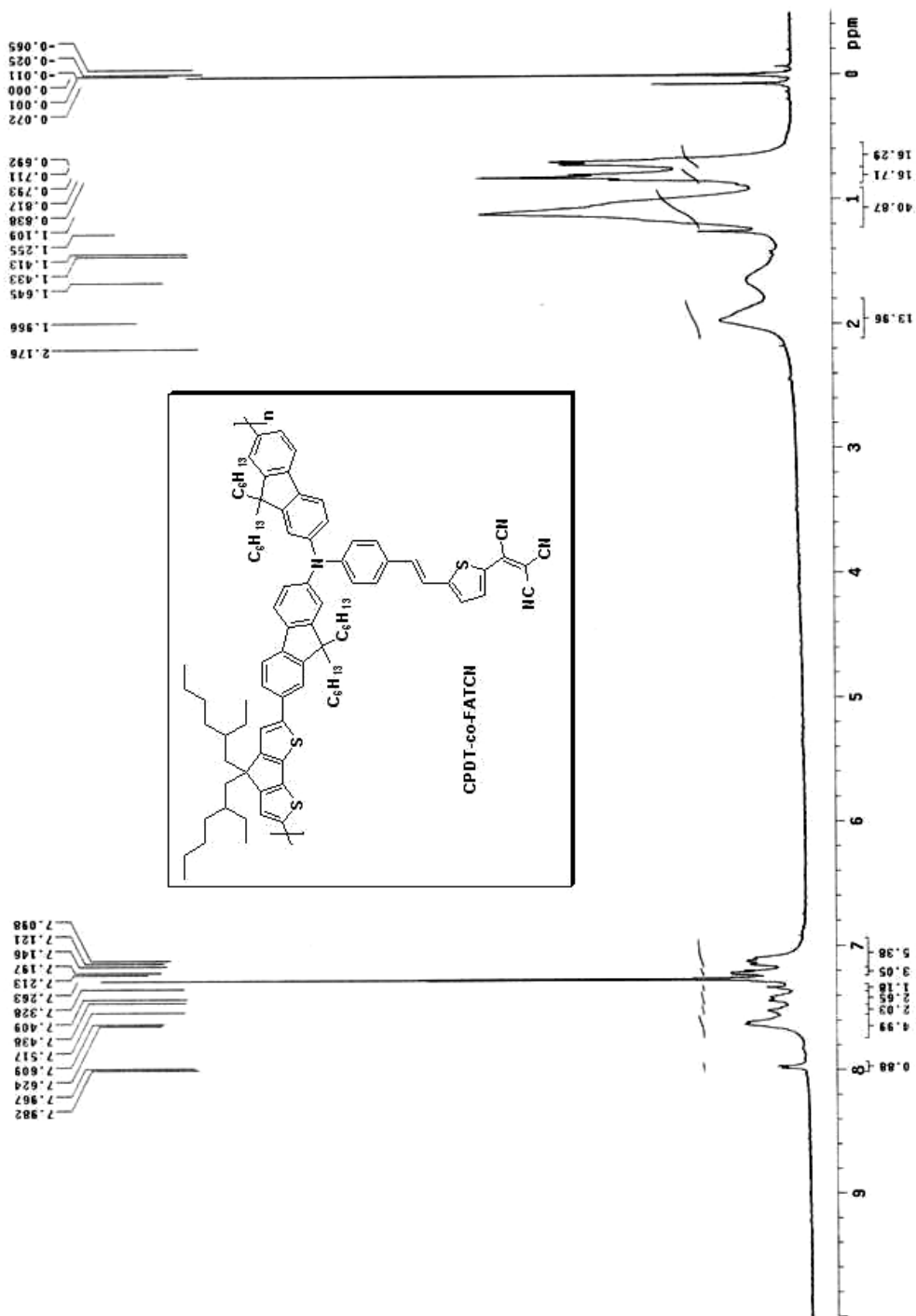
Appendix 23. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-TPADTA



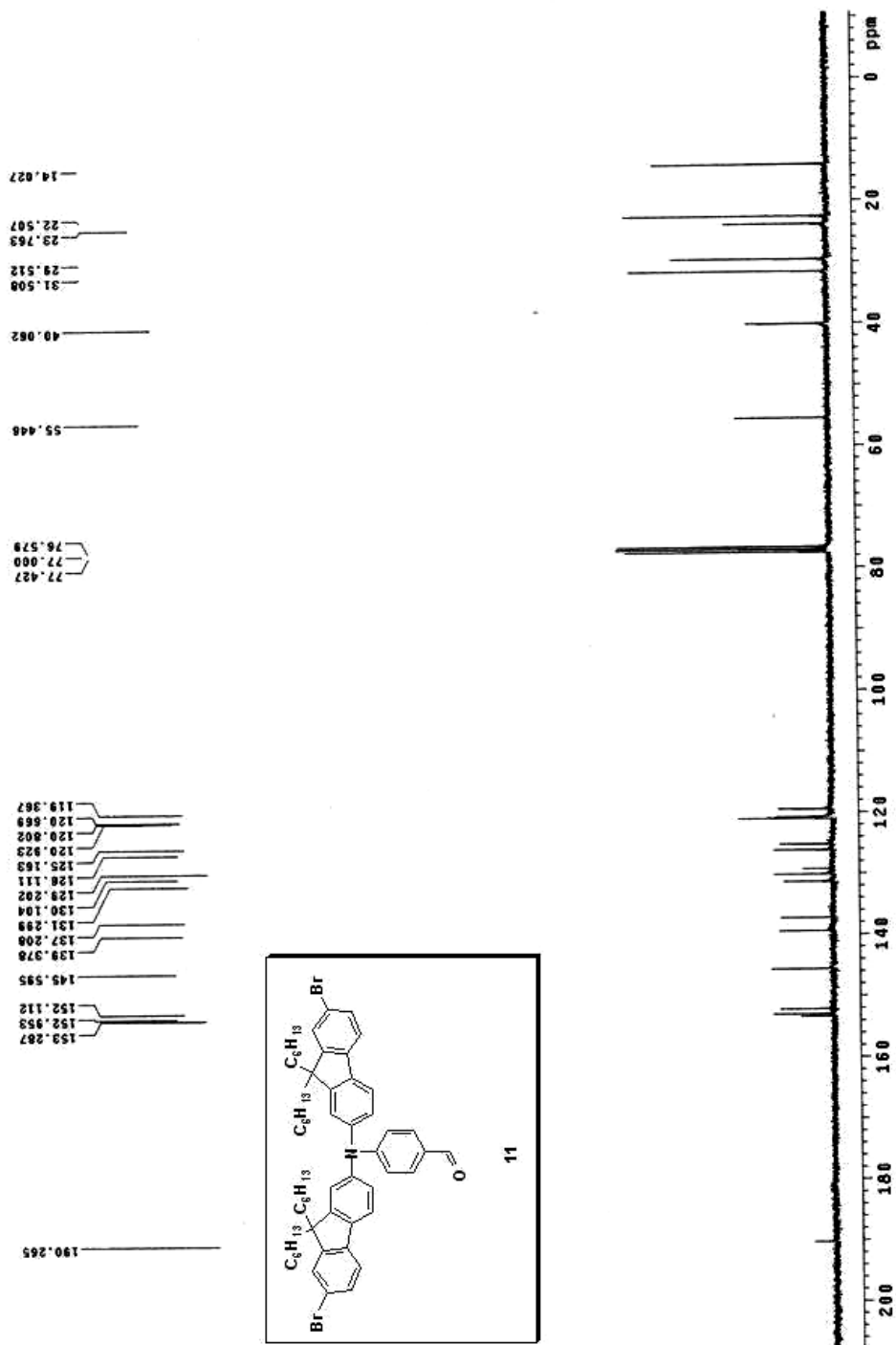
Appendix 25. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CPDT-co-FADCN



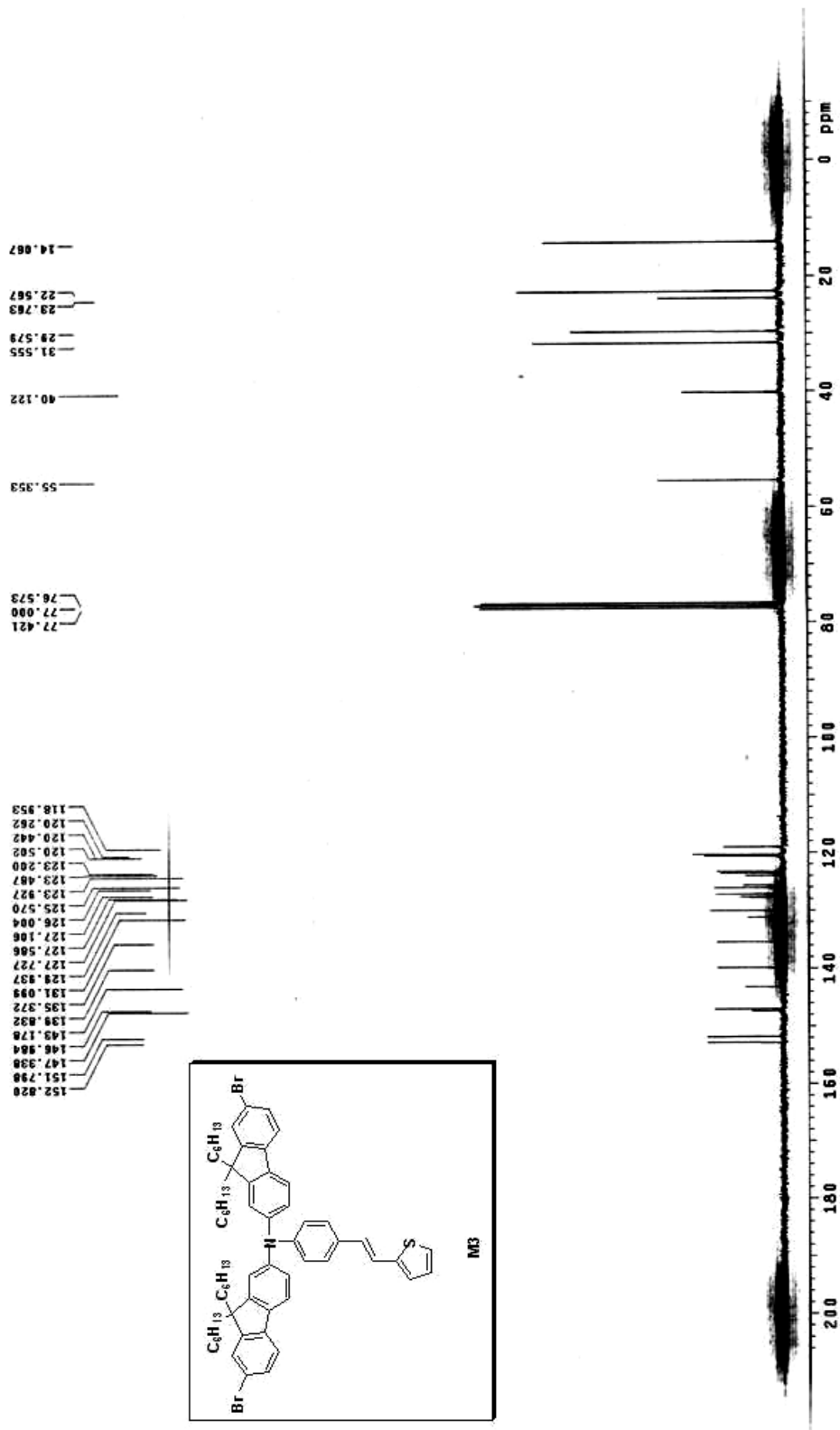
Appendix 26. 1H -NMR spectrum of CPDT-co-FADTA



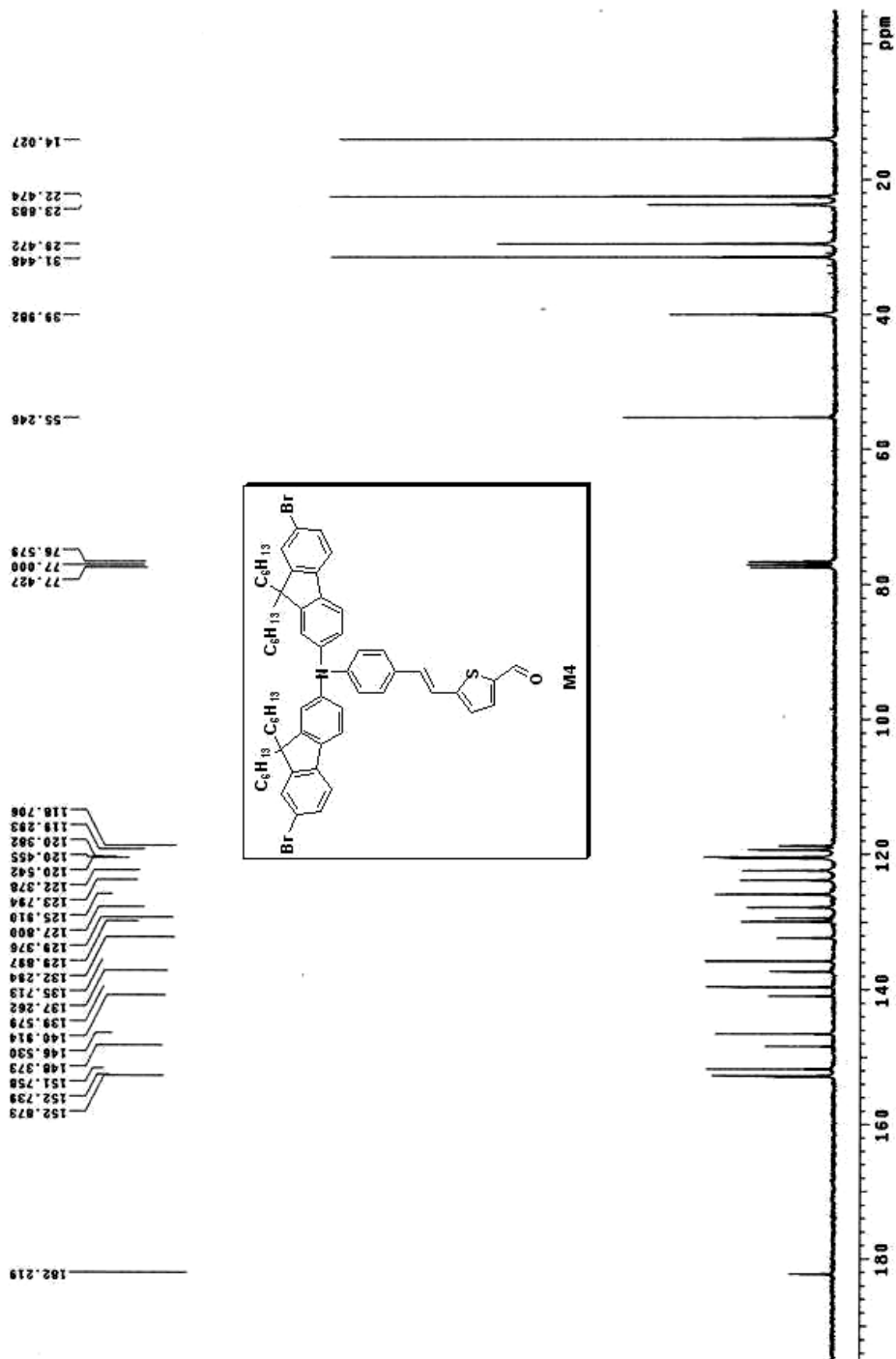
Appendix 27. ¹H-NMR spectrum of CPDT-co-FATCN



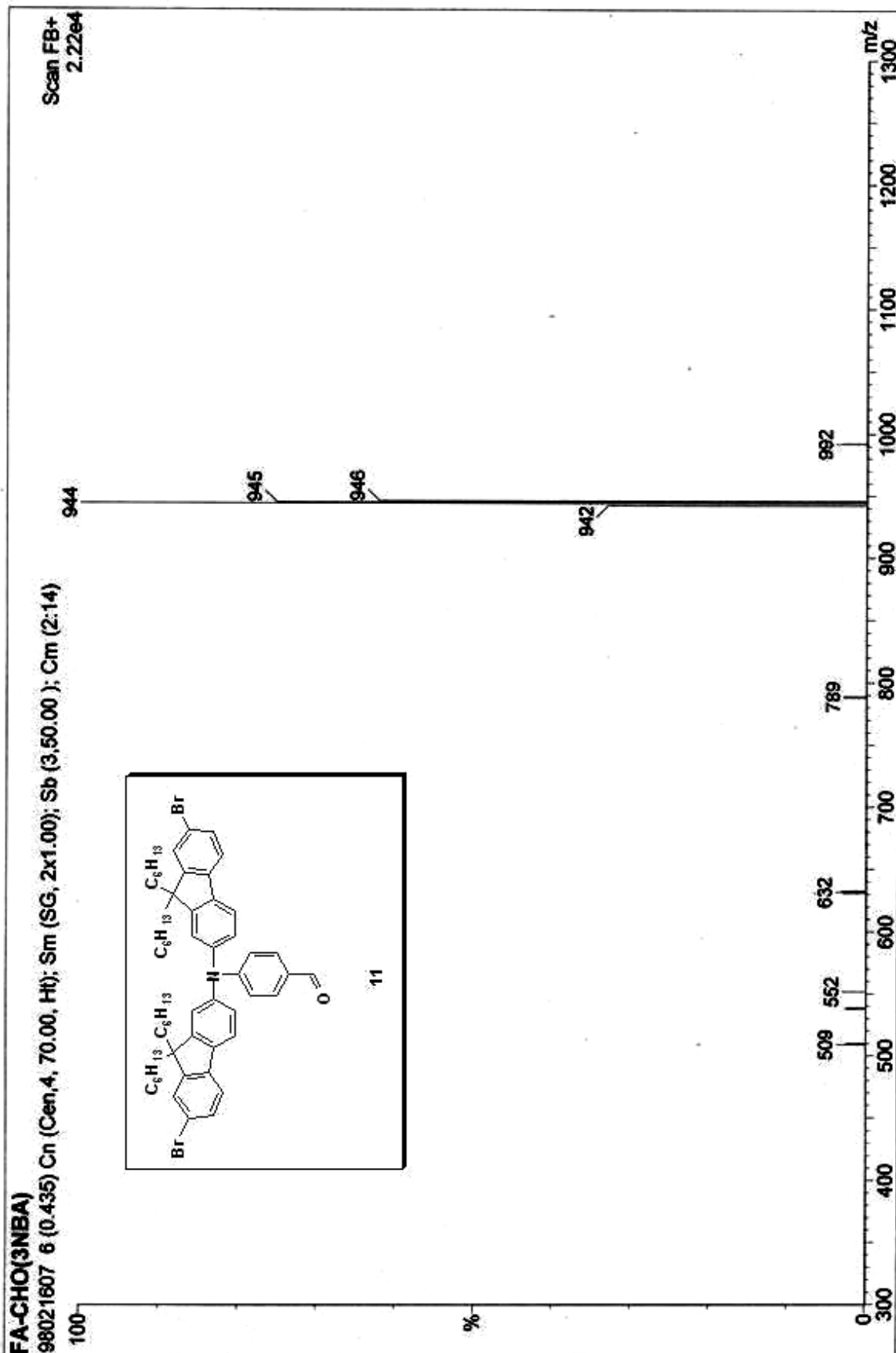
Appendix 28. ^{13}C -NMR spectrum of (11)



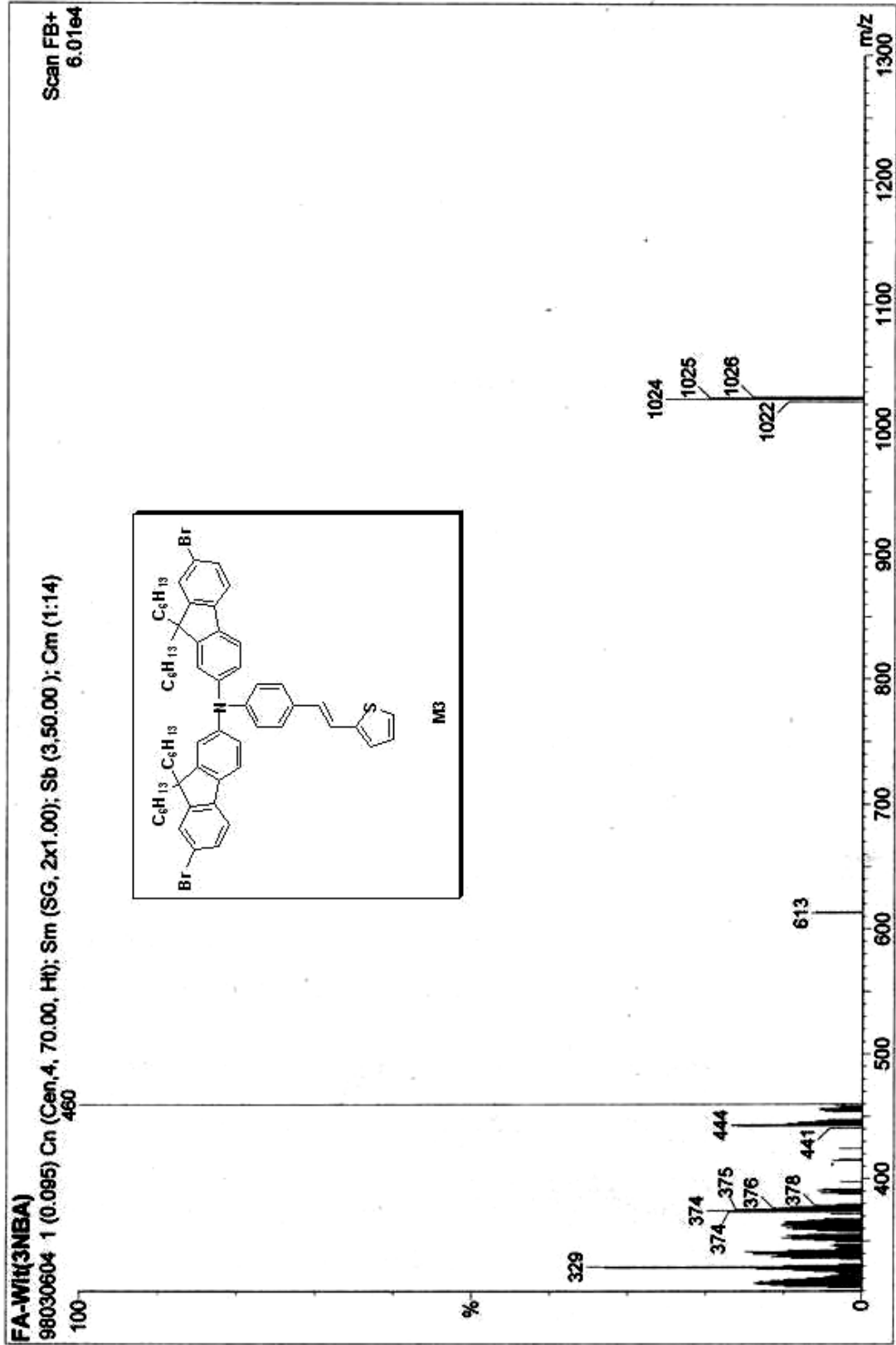
Appendix 29. ¹³C-NMR spectrum of (M3)



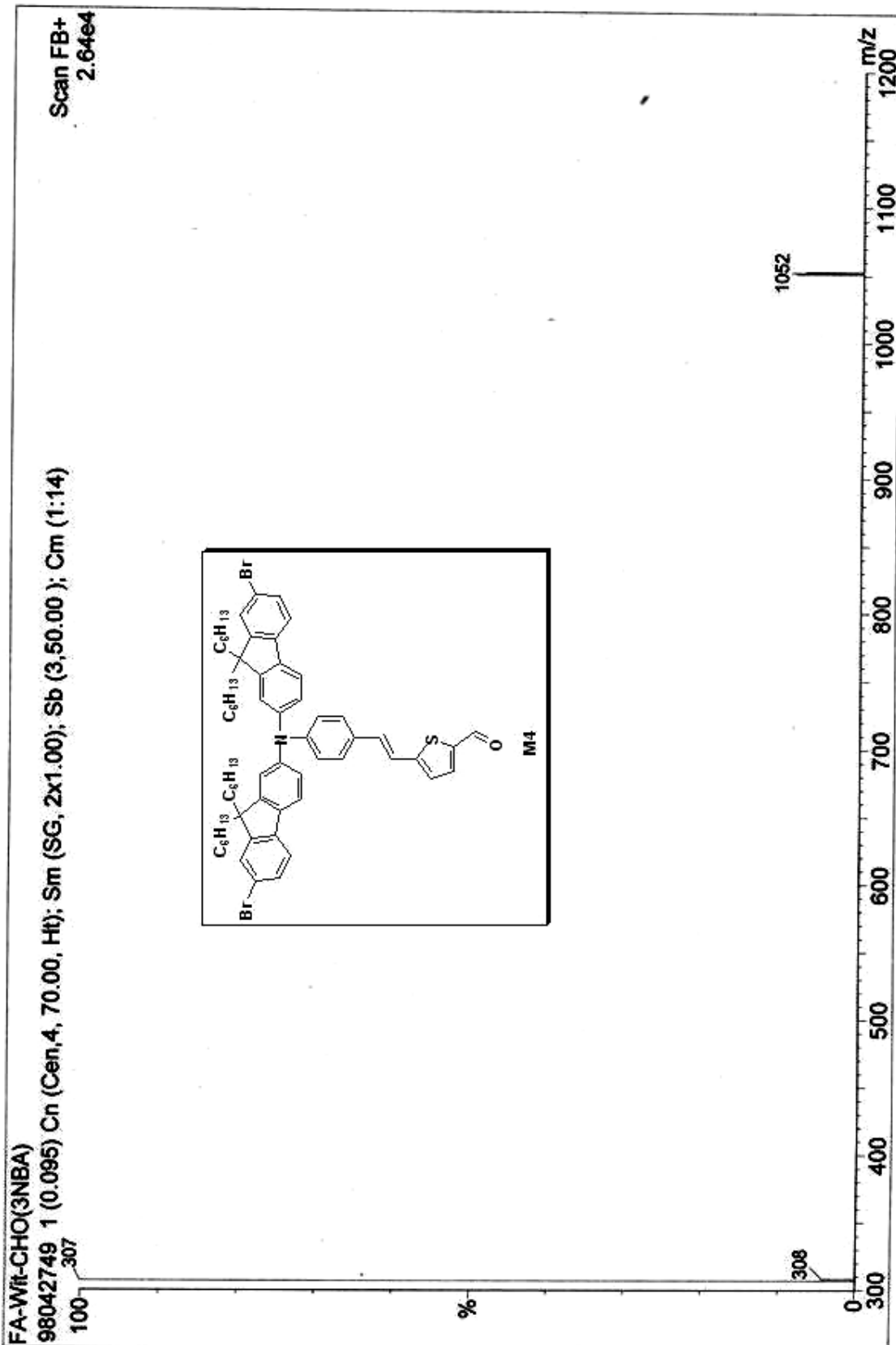
Appendix 30. ^{13}C -NMR spectrum of (M4)



Appendix 31. Mass spectrum of of (11)



Appendix 32. Mass spectrum of of (M3)



Appendix 33. Mass spectrum of of (M4)