

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

交叉型共軛的低能隙高分子合成  
及其在有機太陽能電池之應用

Synthesis of Cross-Conjugated and Low Band-Gap  
Polymers and Their Applications in Organic Solar Cells



研究生：陳亭芝                      Ting-Chih Chen

指導教授：許千樹 博士          Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十九年七月

交叉型共軛的低能隙高分子合成及其在有機太陽能電池之應用

Synthesis of Cross-Conjugated and Low Band-Gap Polymers  
and Their Applications in Organic Solar Cells

研究生：陳亭芝

Student : Ting-Chih Chen

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu



A Thesis

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

中華民國九十九年七月

# 交叉型共軛的低能隙高分子合成及其在有機太陽能電池之應用

學生：陳亭芝

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學研究所 碩士班

## 摘要

有機高分子太陽能電池因製程簡單、成本低廉、具有透光性、可大面積製造以及可與可撓式基板相結合等優點，使得近年來受到國內外矚目。至今，大部分高效率的有機太陽能電池元件均使用混摻異質接面型(BHJ)結構，其由p-型的施體(共軛高分子)材料及n-型的受體(富勒烯衍生物)材料混摻而成，進而創造出最大接觸面積使激子有效的分離。本研究目的在於設計及合成一系列新的p-型共軛高分子，以達到高效率的混摻異質接面型太陽能電池。

本研究發表了六個新穎的交叉型共軛低能隙高分子的合成及性質。合成上利用鈀金屬為催化劑進行Stille coupling的反應，成功結合了三部分的電子施體與電子受體，其化學結構可以(thiophene donor)<sub>m</sub>-(thiophene acceptor)<sub>n</sub>表示，而電子施體除了以 thiophene 為主體的 **D1** 結構外，另一個電子施體結構是以 1,4-Dibromo-2,5- $\{$ bis(4-[*N,N*-(dioctylamino)styryl]) $\}$ -benzene) **D2** 為聚合單體，之後再分別配合 2,1,3-benzothiadiazole **A1** 及 diketopyrrolopyrrole **A2** 二種電子受體結構聚合出二系列(**PCSTBT** 及 **PCSTDPP**) 的共聚高分子。在性質上，六個共聚高分子皆是熱穩定性高的材料，且可溶於一般有機溶劑。此外，因高分子鏈上電子施體及電子受體間具有強大的分子間電荷傳遞(ICT)作用，使其吸收範圍可擴大至近紅外光區，且光學能隙在 1.36 到 1.75 eV。

本實驗所採用的元件結構為ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM(1:2, w/w)/Ca/Al。在元件表現上，共聚高分子PCSTBT系列以PCSTBT<sub>75</sub>表現最佳，其 $V_{oc}$ 值為0.59 V， $I_{sc}$ 值為1.96 mA/cm<sup>2</sup>，FF值為29 %，PCE值為0.44 %；共聚高分子PCSTDPP系列以PCSTDPP<sub>75</sub>表現最佳，其 $V_{oc}$ 值為0.5 V， $I_{sc}$ 值為3.71 mA/cm<sup>2</sup>，FF值為33.4 %，PCE值為0.62 %，而PCSTDPP<sub>75</sub>也是六個共聚高分子中表現最佳的材料，在於其能隙最低，達到1.36 eV。

雖然目前所得的光電轉換效率都不算高，但在元件上進行調整與改善(例如加入添加物或者採用退火處理等等)，使元件性質達到最佳化，是有可能讓光電轉換效率大大突破的。



# Synthesis of Cross-Conjugated and Low Band-Gap Polymers and Their Applications in Organic Solar Cells

Student: Ting-Chih Chen

Advisers: Dr. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry National Chiao Tung University

## Abstract

In recent years, polymer solar cells (PSCs) have been attracting considerable attention for many advantages, such as low cost, light weight, easy fabrication and their potential application in large area flexible devices. Since the discovery of the photovoltaic effect in bulk heterojunction (BHJ) devices, the considerable publications in PSCs have been reported. PSCs based on the concept of bulk heterojunction (BHJ) configuration where an active layer comprises of a p-type donor (conjugated polymer) and an n-type acceptor (fullerene derivative) materials, represents the most useful strategy to maximize the internal donor-acceptor interface area allowing for efficient charge separation. The goal of this research is to design and synthesize a series of new p-type conjugated polymers to achieve highly efficient BHJ solar cells.

Six new cross-conjugated and low bad-gap copolymers have been synthesized and characterized. These of three-component donor-acceptor random copolymers are symbolized as (thiophene donor)<sub>m</sub>-(thiophene acceptor)<sub>n</sub>. The **PCSTBT** series are prepared by Stille coupling polymerization of 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene **D1** with 1,4-dibromo-2,5- $\{$ bis(4-[*N,N*-(dioctylamino)styryl]) $\}$ -benzene) **D2** and 4,7-dibromo-1,2,3-benzothiadiazole **A1**, while **PCSTDPP** series are prepared by Stille coupling polymerization of 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene **D1** with

1,4-dibromo-2,5-{bis(4-[*N,N*-(dioctylamino)styryl])}-benzene) **D2** and 3,6-di(2-bromothien-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione **A2**. The synthesized copolymers are soluble in common organic solvents and possess good thermal stability. The UV-vis absorption spectra of these copolymers contain an intramolecular charge transfer (ICT) transition band, which lead to an absorption extending into near-infrared region and optical band gaps ranging from 1.36 eV to 1.75 eV.

Polymer solar cells of a BHJ were fabricated with the structure of ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM(1:2, w/w)/Ca/Al. The PCE were 0.10 % (**PCSTBT<sub>25</sub>**), 0.18 % (**PCSTBT<sub>50</sub>**), 0.32 % (**PCSTBT<sub>75</sub>**), 0.37 % (**PCSTDPP<sub>25</sub>**), 0.54 % (**PCSTDPP<sub>50</sub>**), 0.62 % (**PCSTDPP<sub>75</sub>**). The higher PCE for **PCSTDPP<sub>75</sub>** copolymer solar cell is attributed to the low band gap of this copolymer compared to others, which increases the numbers of photogenerated excitons and corresponding photocurrent of device. Although their PCE is still relatively low, further improvement on device performance can be achieved through morphology control by thermal annealing and chemical annealing, and carefully device engineering.

## 謝 誌

回想當初懵懵懂懂的進入了有機實驗室，經歷了酸甜苦辣的日子，轉眼間二年也過了，如今能留下的不只是這本論文，更是這段日子所帶給我的許多省思。

碩班二年的日子，我要感謝在我身邊的師長、同學及家人，因為有你們，讓我在這二年不只是在專業上、更是生活上與心靈上有所成長。

首先，我要感謝我的指導教授許千樹老師，讓我擁有頂級的實驗環境、設備及資源，讓我有如在家一樣衣食無缺，可以專心的投入研究，尤其是在最後階段，享受到應有盡有的儀器可就近量測，才有辦法使我能在最後關頭完成論文，最後也謝謝老師百忙抽空幫我修改論文，讓我的論文初稿更完整。

接者我要感謝鄭彥如老師，給我許多的題目研究，儘管過程不盡理想，但最終還是讓我完成了自己的論文，此外也謝謝老師能體諒我能力不足的地方，沒有抹煞掉我所有的努力，以及接受我三不五時的打擾，也沒把我被拒之門外，最後是感謝老師能忍受我口無遮攔的言語，因為希望可以跟老師達到亦師亦友的關係，所以偶爾疏忽了一些細節，但經老師的提醒後，也讓我日後可以更加的注意，以免出社會後才造成遺憾。同時也要感謝我的口試委員黃華宗及何榮銘老師，能百忙抽空前來，對我的論文加以指導修正，使我的論文得以更加完善。

之後我要感謝實驗室的所有工作夥伴，以及畢業的學長姐們。勝雄學長，最有威嚴的學長，把實驗室帶的有條有理，平日緊盯大家做實驗，也教了我一些實驗觀念與技巧，雖然看起來較嚴厲，但事實上很樂意跟大家討論有趣的事，曾經還帶所有學弟妹到他家玩，現在也已是出人頭地的交大教授嚕！小百學長，也是實驗室元老級學長，謝謝您在離開實驗室前給我的一段鼓勵的話。小可學姊，最酷的學姊，籃球唱歌一把罩，常與我分享實驗室秘辛，也不時鼓勵我關心我，還

把最大的位置留給我，感謝妳嚕！大砲學長，超多有色笑話但卻很有想法的學長，常在實驗室無人時，剛好有您跟我一起苦命做實驗，減少幾分苦悶。已畢業的學長還有小P、光輝、承叡學長，大家都有我值得學習的地方，跟你們相處的回憶也很美好。

而未來仍在實驗室的努力的學長姐及學弟妹們，這段日子也謝謝你們的陪伴。小明學長，最和藹可親的元老級學長，只要學弟妹們有困難，絕對會盡他所能的幫忙，這段日子真的謝謝學長的照顧，除了感謝還是感謝，您跟我說的肺腑之言我也會銘記在心，往後的日子我也會盡我所能幫學長找到一個乖巧懂事的有緣人。晉彥學長，傳說中的合成高手，雖然看似不好親近，但事實上也是個好人，在需要幫助時也會伸出援手，也是常熱心當大家司機的學長。大楠學長，實驗室的傳奇人物，有趣的學長，可惜相處的時間不多，不然一定有更多有趣的回憶。小毛學長，活躍各個角落的學長，也是看著一屆一屆畢業生離開而感慨的人，謝謝你幫我做元件，雖然實驗室需要你，但你一定會是下一個畢業生的！！小施學長，情感細膩的學長，謝謝你不時關心我的畢業進展，為我加油打氣，也祝你早日畢業嚕！群哥，實驗室的頭號型男，與他多講幾句話就會讓人害羞起來，謝謝學長在GPC上的幫忙，也祝你出國順利！秋翔學長，超愛哈啦的學長，雖然每次跟你哈啦都容易發生實驗意外，但可以邊實驗邊跟你哈拉真的是實驗生活的精髓啦！而且也很難得遇到讓我越聊越起勁的人，不愧是陳氏天秤中部人，以後回中部再連絡啦！雖然你一直說你在二中的評價是頂級的，但我真的是知道你太多秘密了，所以才讓人不可置信啦！天心學姊，陪伴我二年的唯一一個學姊，也是HSU的一個女博士生，謝謝學姊陪我哈拉二年也不時給我意見，也祝你博班念的順順利利啦！

跟我同期的同學們，祝我們畢業後一帆風順吧！我碩一暑假的佳佑麻吉，雖然你就這樣逃跑了，但真感謝那段日子的患難與共啦！我碩一的急診室土龍先生，雖然你很介意收好人卡，但你真的是大好人

啦！老師說最熱心助人的人，是出社會就有成就的人，這是你最大的優點，你就接受吧！畢業後有什麼好康有趣的事要跟我說喔！我可是認定你為一輩的朋友，有需要幫忙的地方找我就是了。親愛的佩蓉，謝謝妳不斷的支持鼓勵我，當我心情不好時也都耐心的聽我訴苦，總之我們就是同一個鼻孔出氣啦！哈哈！這段日子來我也從妳身上看到我所需學習的東西，而你應該也解開心中許多枷鎖了吧！好在我們有留下許多回憶的照片，讓我想你時就可以透過照片回想起快樂的時光，最後祝福你跟小白可以永遠甜甜蜜蜜啦！昌昌同學，每次想到你的名字，我的耳邊就響起「轟隆隆嗆～轟隆隆嗆～」的聲音，我真的不是故意的，但真的好想問你的名字跟這有關係嗎？拍謝耶！雖然平常交集不多，但我真的還挺想跟你們聊天的，尤其是難得找到可以詢問：「天下父母心今天做到哪的人」。鴻爺同學，謝謝你在那段跟我同組的日子裡，照顧我、忍受我的無知，但也讓我意外發現你許許多多的優點，發現到你這些優點的女生，絕對會把你列為男友名單的!!，但拜託，不要把目標放在我實習的高中學生身上，那真的有點怪。憲哥學長，雖然還是會有點怕你，但還是很期待跟你混熟啦！尤其是聽到你對女生很有一套，更讓我另眼相看。謝謝你畢業給我們的小熊，真是有出乎意料的感動，也祝你可以如期畢業啦！韋誠同學，你的一切我都只能「概括承受」啦！不准抄襲！！

在這給所有的學弟妹加油打氣，祝你們能迅速在實驗上突破瓶頸，順利畢業。美美、逸芄，看你們不時的鬥嘴真的很有趣，但也因為你們有彼此，在低潮時就可以互相鼓勵扶持，也謝謝你們不時對學姊的關心，沒有什麼可以教你們，但我做錯的事就留給你們當借鏡啦！佩璇、育如，二位正妹有個性但又有點傻傻的學妹，你們為實驗室帶來不一樣的生氣，希望可以繼續為女生爭點地位嚕！可愛的佑勳，在學姊的權威下，你都敢怒不敢言吧！謝謝你體諒學姊在趕畢業，害你跟修哥到處寄住別人家的rota。以前太忙沒法關心你，以後

若想找人談談女性話題的話，還是可以找我啦！修哥大人，因為有你的貼紙，讓我多了小丸子陪伴我走過低潮，但是不是會讓你失去心愛女生的懷抱啊！這樣我會愧疚一輩子的。真的很感謝你啦！讓你沒法正常做實驗，還有我沒有不愛笑，我只是剛好在低潮期，而且跟你聊天也挺有趣的，只是你可能要再三解釋以及放大音量啦！大鉸，好像是你謝謝我耶！讓你現在住得舒舒服服的，哈哈！還是謝謝你在實驗時會陪我聊個天，跟你挺合的啦！小白，只想跟你說：「不準讓佩蓉傷心嘿！」但也謝謝可以幫我照顧佩蓉，帶給她快樂。緯撰，打從心底就覺得你是一定是個好男人，雖然一直都沒有時間實際去證實。謝謝你教我GPC如何使用，以及在有問題時幫我解圍，我不會忘記你那閃亮亮的大眼的。曹格，謝謝你幫我做元件喔！你酷酷的外型加黯然的歌聲我也不會忘記的。小安，雖然你小小隻的，但也是超有男子氣概的，生起火來果真不同凡響，以後有緣又在外頭遇到，再一起喝個茶吧！我還要感謝實驗室的博後學長以及茹夢學姊幫我做元件，還有謝謝姍婷與欣怡幫我訂藥，以及謝謝小燕姐幫我們訂便當及傳遞訊息給老師。

除了實驗室之外，我要謝謝聽我訴苦幫我破解詐騙集團以及教我釣魚的碩班室友育芬小妞、于萱小妞及卉萱小妞，有妳們的陪伴讓我覺得在交大多了三個家人，也祝你們畢業後一帆風順。還有在我低潮時關心我給方向的朋友們，妙伶、映竹、菡倩、文菁、祥盈、威良、小孟謝謝你們，還有最關心學生的王忠茂老師謝謝您不厭其煩的指引學生。

最後我要感謝我的爸爸、媽媽、姊姊、弟弟，在我委屈時，你們都會是我的避風港。

# 目 錄

|   |      |
|---|------|
| 中文摘要.....   | I    |
| 英文摘要.....   | III  |
| 目錄.....   | V    |
| 合成目錄.....   | VIII |
| 表目錄.....  | IX   |
| 圖目錄.....  | X    |
| 附錄目錄.....   | XIII |
| <br>  |      |
| 第一章 緒論.....                                       | 1    |
| 1.1 前言.....                                       | 1    |
| 1.2 有機太陽能電池簡介.....                                | 2    |
| 1.3 有機高分子太陽能電池的原理.....                            | 4    |
| 1.4 有機高分子太陽能電池元件結構.....                           | 6    |
| 1.4.1 雙層異質接面型太陽能電池.....                           | 6    |
| 1.4.2 混摻異質接面型太陽能電池.....                           | 8    |
| 1.5 有機太陽能電池元件的物理定義.....                           | 10   |
| 1.5.1 開路電壓(Open Circuit Voltage, $V_{oc}$ ).....  | 13   |
| 1.5.2 短路電流(Short Circuit Current, $I_{sc}$ )..... | 15   |
| 1.5.3 填充係數(Fill Factor, FF).....                  | 15   |
| 1.6 影響有機太陽能電池光電效率的原因及可能改善的方法.....                 | 16   |
| 1.7 低能隙有機太陽能電池材料.....                             | 20   |
| 1.8 研究動機.....                                     | 26   |
| 第二章 結果與討論.....                                    | 28   |
| 2.1 合成設計與步驟.....                                  | 28   |

|   |    |
|---|----|
| 2.1.1 單體合成部分.....   | 28 |
| 2.1.1.1 單體結構鑑定.....                                       | 31 |
| 2.1.1.2 單體結構設計.....                                       | 31 |
| 2.1.2 高分子聚合.....  | 32 |
| 2.1.2.1 共聚高分子結構鑑定.....                                    | 35 |
| 2.1.2.2 共聚高分子結構設計.....                                    | 37 |
| 2.2 熱性質分析.....  | 38 |
| 2.3 電化學性質分析.....  | 44 |
| 2.4 光物理性質分析.....  | 50 |
| 2.4.1 共聚物 PCSTBT 系列的溶液態及薄膜態之 UV-Vis 光譜.....               | 50 |
| 2.4.2 共聚物 PCSTDPP 系列的溶液態及薄膜態之 UV-Vis 光譜.....              | 53 |
| 2.5 元件表現及討論.....  | 57 |
| 2.6 結論.....   | 67 |
| 第三章 實驗部份.....   | 69 |
| 3.1 試藥.....   | 69 |
| 3.2 量測儀器.....   | 69 |
| 3.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....       | 69 |
| 3.2.2 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)..... | 69 |
| 3.2.3 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA).....       | 70 |
| 3.2.4 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC).....    | 70 |
| 3.2.5 紫外線與可見光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer).....           | 70 |
| 3.2.6 循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry, CV).....                | 70 |
| 3.2.7 太陽光模擬元件量測系統(AM1.5).....                             | 71 |
| 3.2.7.1 太陽能電池元件製作流程.....                                  | 71 |
| 3.2.7.2 元件量測設備.....                                       | 72 |
| 3.3 合成部份.....   | 72 |

|               |    |
|---------------|----|
| 第四章 參考文獻..... | 81 |
| 附錄.....       | 88 |



## 合 成 目 錄

|          |                          |    |
|----------|--------------------------|----|
| Scheme 1 | 單體化合物 D2 的合成途徑一.....     | 28 |
| Scheme 2 | 單體化合物 D2 的合成途徑二.....     | 29 |
| Scheme 3 | 單體化合物 D2 的合成途徑三.....     | 30 |
| Scheme 4 | 單體化合物 A2 的合成途徑.....      | 31 |
| Scheme 5 | 共聚高分子 PCSTBT 系列的聚合.....  | 32 |
| Scheme 6 | 共聚高分子 PCSTDPP 系列的聚合..... | 34 |



## 表 目 錄

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 表 1-1  | 目前各類太陽能電池種類、光電轉換效率與價格之比較表.....                         | 1  |
| 表 2-1  | 共聚高分子 PCSTBT 系列的當量比及分子量聚合結果.....                       | 33 |
| 表 2-2  | 共聚高分子 PCSTDPP 系列的當量比及分子量聚合結果.....                      | 34 |
| 表 2-3  | 共聚高分子 PCSTBT 系列的 D2、A1 當量比預估值及當量比實.....                | 36 |
| 表 2-4  | 共聚高分子 PCSTDPP 系列的 D2、A2 當量比預估值及當量比實際<br>值.....         | 37 |
| 表 2-5  | 低能隙共軛高分子的分子量分佈和熱性質.....                                | 44 |
| 表 2-6  | 共聚高分子 PCSTBT 系列與 PCSTDPP 系列的電化學性質.....                 | 48 |
| 表 2-7  | 共聚高分子 PCSTBT 系列的 UV 吸收光譜值.....                         | 50 |
| 表 2-8  | 共聚高分子 PCSTDPP 系列的 UV 吸收光譜值.....                        | 54 |
| 表 2-9  | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....          | 58 |
| 表 2-10 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....          | 59 |
| 表 2-11 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>75</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....          | 60 |
| 表 2-12 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....         | 61 |
| 表 2-13 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....         | 62 |
| 表 2-14 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 的元件製作條件及結果一覽表.....         | 63 |
| 表 2-15 | 共聚高分子 PCSTBT 及 PCSTDPP <sub>75</sub> 系列最佳的元件製作條件及..... | 65 |
| 表 2-16 | 共聚高分子 PCSTBT 及 PCSTDPP 系列相同混摻條件及轉速的元件結果<br>一覽表.....    | 65 |

## 圖目錄

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 圖 1-1  | 使用有機高分子製成的可撓曲式太陽能電池.....                      | 2  |
| 圖 1-2  | CuPc、PTCBI 雙層元件結構及 I-V 曲線圖.....               | 3  |
| 圖 1-3  | 有機高分子太陽能電池原理示意圖.....                          | 4  |
| 圖 1-4  | 有機高分子太陽能電池電荷分離機制.....                         | 5  |
| 圖 1-5  | 元件結構(a)雙層異質接面型(b)混摻異質接面型太陽能電池.....            | 6  |
| 圖 1-6  | 施體與受體雙層結構能階示意圖.....                           | 7  |
| 圖 1-7  | 施體與受體混摻主動層結構.....                             | 8  |
| 圖 1-8  | 利用不同溶劑所製得之 MDMO-PPV[70]-PCBM 混摻薄膜的 AFM 圖..... | 9  |
| 圖 1-9  | 黑暗中的電流-電壓曲線圖.....                             | 10 |
| 圖 1-10 | 光照射下的電流電壓曲線圖.....                             | 10 |
| 圖 1-11 | 太陽光入射地面時的示意圖.....                             | 12 |
| 圖 1-12 | $V_{oc}$ 的能階示意圖.....                          | 13 |
| 圖 1-13 | 不同受體的還原電位與 $V_{oc}$ 的關係圖.....                 | 13 |
| 圖 1-14 | $V_{oc}$ 與不同氧化電位的線性關係.....                    | 14 |
| 圖 1-15 | 電荷分離效率圖解.....                                 | 16 |
| 圖 1-16 | 太陽能電池結構中加入光學薄膜前後的光強度分佈圖.....                  | 18 |
| 圖 1-17 | 施體能隙與施體最低空軌域及相關元件的效率等高線圖.....                 | 19 |
| 圖 1-18 | 太陽放光能量及光子數與波長的關係圖.....                        | 20 |
| 圖 1-19 | Benzo-bis(thiadiazole)的共振結構圖.....             | 21 |
| 圖 1-20 | 藉由施體受體的混成軌域有效降低能隙圖.....                       | 22 |
| 圖 1-21 | 低能隙共軛高分子.....                                 | 22 |
| 圖 1-22 | 太陽光電流與 P3HT、PCPDTBT 吸收光譜的關係圖.....             | 23 |
| 圖 1-23 | 共聚物 PFDTBT 系列.....                            | 23 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 圖 1-24 | 低能隙共軛高分子.....   | 25 |
| 圖 2-1  | DPP 系列的共聚高分子及其能隙值.....                                  | 38 |
| 圖 2-2  | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 之 TGA 圖譜.....                | 40 |
| 圖 2-3  | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 之 TGA 圖譜.....                | 40 |
| 圖 2-4  | 共聚高分子 P PCSTBT <sub>75</sub> 之 TGA 圖譜.....              | 40 |
| 圖 2-5  | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 之 TGA 圖譜.....               | 41 |
| 圖 2-6  | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 之 TGA 圖譜.....               | 41 |
| 圖 2-7  | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 之 TGA 圖譜.....               | 41 |
| 圖 2-8  | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 之 DSC 圖譜.....                | 42 |
| 圖 2-9  | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 之 DSC 圖譜.....                | 42 |
| 圖 2-10 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>75</sub> 之 DSC 圖譜.....                | 42 |
| 圖 2-11 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 之 DSC 圖譜.....               | 43 |
| 圖 2-12 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 之 DSC 圖譜.....               | 43 |
| 圖 2-13 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 之 DSC 圖譜.....               | 43 |
| 圖 2-14 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 的 CV 圖.....                  | 45 |
| 圖 2-15 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 的 CV 圖.....                  | 46 |
| 圖 2-16 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>75</sub> 的 CV 圖.....                  | 46 |
| 圖 2-17 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 的 CV 圖.....                 | 47 |
| 圖 2-18 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 的 CV 圖.....                 | 47 |
| 圖 2-19 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 的 CV 圖.....                 | 48 |
| 圖 2-20 | 共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列與 PCBM 的 HOMO、LUMO<br>能階比較圖..... | 49 |
| 圖 2-21 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....           | 51 |
| 圖 2-22 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....           | 51 |
| 圖 2-23 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>75</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....           | 51 |
| 圖 2-24 | 共聚高分子 PCSTBT 系列溶液態的 UV 圖.....                           | 52 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 圖 2-25 | 共聚高分子 PCSTBT 系列薄膜態的 UV 圖.....                      | 52 |
| 圖 2-26 | 單體 D1、D2、A1 及 PCSTBT <sub>25</sub> 溶液態的 UV 圖.....  | 53 |
| 圖 2-27 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....     | 54 |
| 圖 2-28 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....     | 54 |
| 圖 2-29 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖.....     | 55 |
| 圖 2-30 | 共聚高分子 PCSTDPP 系列溶液態的 UV 圖.....                     | 55 |
| 圖 2-31 | 共聚高分子 PCSTDPP 系列薄膜態的 UV 圖.....                     | 56 |
| 圖 2-32 | 單體 D1、D2、A2 及 PCSTDPP <sub>25</sub> 溶液態的 UV 圖..... | 56 |
| 圖 2-33 | 有機太陽能電池之元件結構.....                                  | 57 |
| 圖 2-34 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>25</sub> 之 I-V 曲線圖.....          | 58 |
| 圖 2-35 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>50</sub> 之 I-V 曲線圖.....          | 59 |
| 圖 2-36 | 共聚高分子 PCSTBT <sub>75</sub> 之 I-V 曲線圖.....          | 60 |
| 圖 2-37 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>25</sub> 之 I-V 曲線圖.....         | 61 |
| 圖 2-38 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>50</sub> 之 I-V 曲線圖.....         | 62 |
| 圖 2-39 | 共聚高分子 PCSTDPP <sub>75</sub> 之 I-V 曲線圖.....         | 63 |
| 圖 2-40 | 共聚高分子 PCSTBT 系列之 I-V 曲線圖.....                      | 64 |
| 圖 2-41 | 共聚高分子 PCSTDPP 系列之 I-V 曲線圖.....                     | 64 |

## 附錄目錄

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 附圖 1  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3.....                      | 88  |
| 附圖 2  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4.....                      | 89  |
| 附圖 3  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 6.....                      | 90  |
| 附圖 4  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 7.....                      | 91  |
| 附圖 5  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of D2.....                     | 92  |
| 附圖 6  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTBT <sub>25</sub> .....  | 93  |
| 附圖 7  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTBT <sub>50</sub> .....  | 94  |
| 附圖 8  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTBT <sub>75</sub> .....  | 95  |
| 附圖 9  | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTDPP <sub>25</sub> ..... | 96  |
| 附圖 10 | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTDPP <sub>50</sub> ..... | 97  |
| 附圖 11 | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCSTDPP <sub>75</sub> ..... | 98  |
| 附圖 12 | $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of D2.....                  | 99  |
| 附圖 13 | Mass spectrum of D2.....                                 | 100 |
| 附圖 14 | Element analysis of D2.....                              | 101 |

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

能源短缺與全球暖化是本世紀眾所矚目且急待解決的兩個議題，目前世界各主要國家正積極尋找清淨的再生能源來取代傳統的石化燃料。這些替代能源包括太陽能、生質能、風力、地熱及海洋能等。其中由於太陽能取之不盡、用之不竭，兼之其發電不會有額外的廢棄物產生且安全性高，故太陽能發電備受大家期待<sup>[1]</sup>。目前太陽能電池根據所使用的材料之不同可分為下面幾類(如表 1-1 所示)，而發展至今，仍以單晶矽與多晶矽太陽能電池為主流。除了矽基太陽能電池外，尚有無機化合物太陽能電池。不過前者的成本太高，而後者則有穩定性差及環保問題之考量。

相對於上述各種無機太陽能電池而言，有機高分子太陽能電池雖尚未進入市場，卻是國內外相繼投入研究的重點方向，主要原因在於其製程簡單、成本低廉，且具有透光性、可大面積製造以及可與可撓式基板相結合的優點，只是這類電池目前光電轉換效率較低，所以有待發展<sup>[2]</sup>。

|            | 類型  | 實驗效率( $\eta$ ) | 商業模組效率( $\eta$ ) | 價格 |
|------------|---|----------------|------------------|----|
| 矽          | 單晶矽(晶圓型)                                  | 15-24%         | 13-18%           | 高  |
|            | 多晶矽(晶圓型、薄膜型)                              | 10-17%         | 10-15%           | 中  |
|            | 非晶矽(薄膜型)                                  | 8-13%          | 5-10%            | 低  |
| 化合物<br>半導體 | GaAs(晶圓型)                                 | 19-32%         | 25-30%           | 最高 |
|            | CdTe(薄膜型)                                 | 10-15%         | 7-10%            | 中  |
|            | CuInSe <sub>2</sub> (薄膜型)                 | 10-12%         | 8-10%            | 中  |
|            | 染料敏化型太陽能電池<br>(dye-sensitized solar cell) | 8-11%          | 8-10%            | 低  |
|            | 有機薄膜太陽能電池                                 | 3-5%           | —                | 低  |

表 1-1. 目前各類太陽能電池種類、光電轉換效率與價格之比較表<sup>[2]</sup>

## 1.2 有機太陽能電池簡介

為了降低矽晶太陽能電池的成本，科學家致力開發有機染料分子及有機高分子為材料的有機太陽能電池。1991 年瑞士聯邦理工學院 Michael Gratzel 的研究團隊所發表的染料敏化型太陽能電池(dye-sensitized solar cell, DSSC)其效率可達~10%，而其成本卻只有矽晶太陽能電池的十分之一；而有機高分子太陽能電池是直接利用有機高分子半導體薄膜(通常厚度約 100 nm)做為吸光和發電的材料，此種技術優於染料敏化型太陽能電池的地方在於染料敏化型太陽能電池吸光範圍不大且須加入電解液，是個很大的問題；而有機高分子太陽能電池都可以避免這些問題，不只不需加入電解液，且薄膜製程也容易(例如可利用噴墨印刷、浸泡塗佈等方式進行之)，也可利用化學合成改變分子結構，以提升效率，此外最獨特的地方是可採用軟性塑膠做為基板材料，因此質輕，且具有高度的可撓性(如圖 1-1 所示)<sup>[2]</sup>。

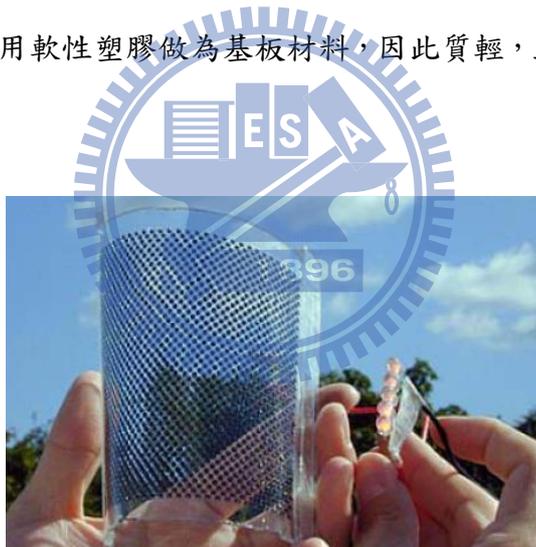
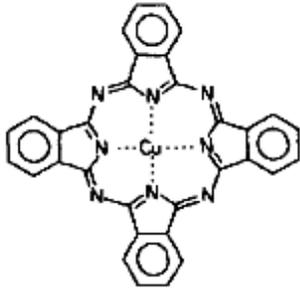
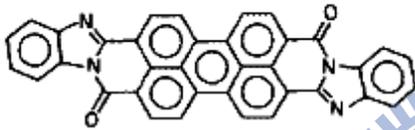
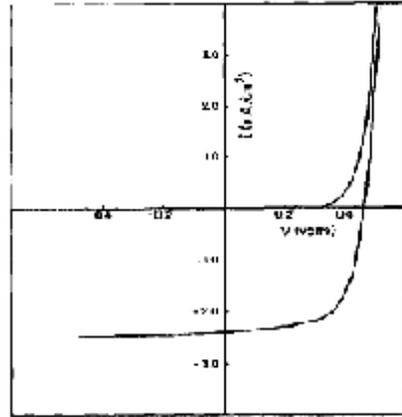


圖 1-1. 使用有機高分子製成的可撓曲式太陽能電池

早期有機太陽能電池的研究多以 chlorophyll 及 phthalocyanine 等衍生物為主<sup>[3,4]</sup>，元件製作方法則相當簡易，僅將有機材料以兩種不同電極夾在中間的單層太陽能電池<sup>[5-7]</sup>，又稱作三明治電池。1986 年美國 Kodak 研究實驗室 C. W. Tang 博士以 CuPc (copper phthalocyanine)及 PTCBI (perylene tetracarboxylic derivative) 兩種有機化合物作為材料，製作出雙層的有機太陽能電池，將其光電轉換效率提升至 1%<sup>[8]</sup>(如圖 1-2 所示)。



**copper phthalocyanine(CuPc)  
as electron donor**



**perylene tetracarboxylic(PTCBI)  
as electron acceptor**

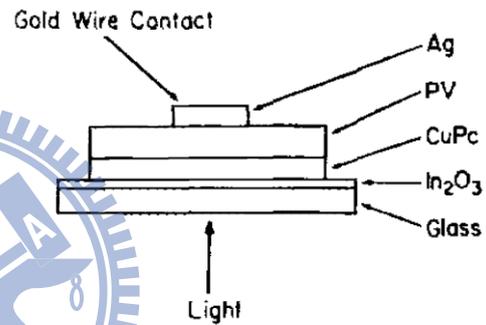
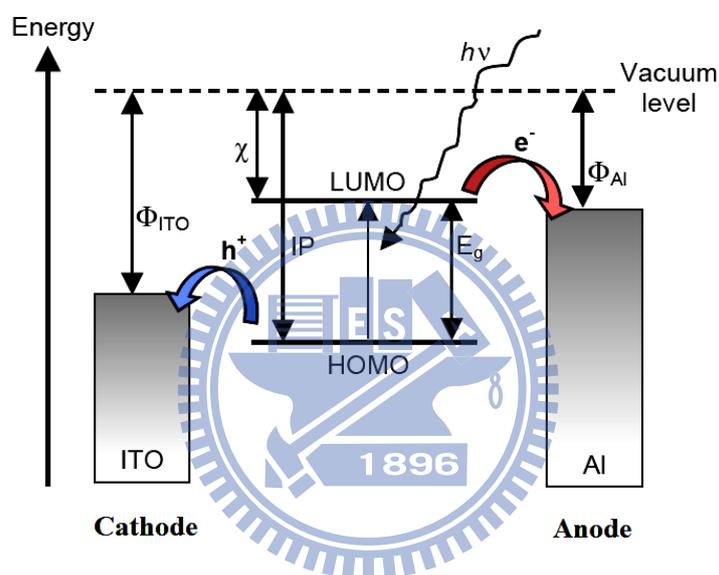


圖 1-2. CuPc、PTCBI 雙層元件結構及 I-V 曲線圖<sup>[8]</sup>

有機高分子太陽能電池發展至今約二十年，其光電轉換效率已可有效達到 5% 以上<sup>[9-11]</sup>。雖然目前文獻上所達到的光電轉換效率還不夠高，然而有鑑於技術的快速發展，美國能源部相信，以有機高分子取代矽晶做為太陽能電池的材料，其在未來十年內的發電成本有機會趨近於傳統發電成本，因此在未來的前景上仍然相當被看好<sup>[2]</sup>。

### 1.3 有機高分子太陽能電池的原理

有機高分子太陽能電池的原理簡單地描述如下：利用有機材料吸收大於其能隙(bandgap,  $E_g$ )的光子，來產生電子-電洞對(electron-hole pair, 亦稱激子, exciton)，透過材料的化學結構之設計與組合，使得電子-電洞對能有效且迅速地在界面處分離(dissociation)，讓電洞往陰極移動，電子往陽極移動，形成外部電流，因而將光能轉為電能(如圖 1-3 所示)。



$\phi$ ：功函數， $\chi$ ：電子親和力，IP：游離能， $E_g$ ：光學能階

圖1-3. 有機高分子太陽能電池原理示意圖<sup>[12]</sup>

根據其原理需求，有機太陽能電池需要較高的激子分離效率和載子遷移率(mobility)，使得電子、電洞能有效分離，並且快速地将電子、電洞分別傳至二邊電極形成外部電流<sup>[12]</sup>。因此，太陽能電池發展至今，目前較常被採用的元件，其電荷分離機制則較複雜，詳細描述為下列四個步驟<sup>[13]</sup>：(如圖 1-4 所示)

- (1) 由電子施體吸收光能後激發，產生許多的電子-電洞對(excitons)。
- (2) 將所產生的電子-電洞對移動至電子施體和電子受體相交的界面。
- (3) 電子-電洞對到達電子施體和電子受體相交的界面後，電子-電洞對會產生電

荷分離形成正負電荷，此時負電會轉移到電子受體上，正電則留在電子施體上。

(4) 分別將產生的正負電荷往電極的兩端傳遞，藉此達到光電轉換的效果。

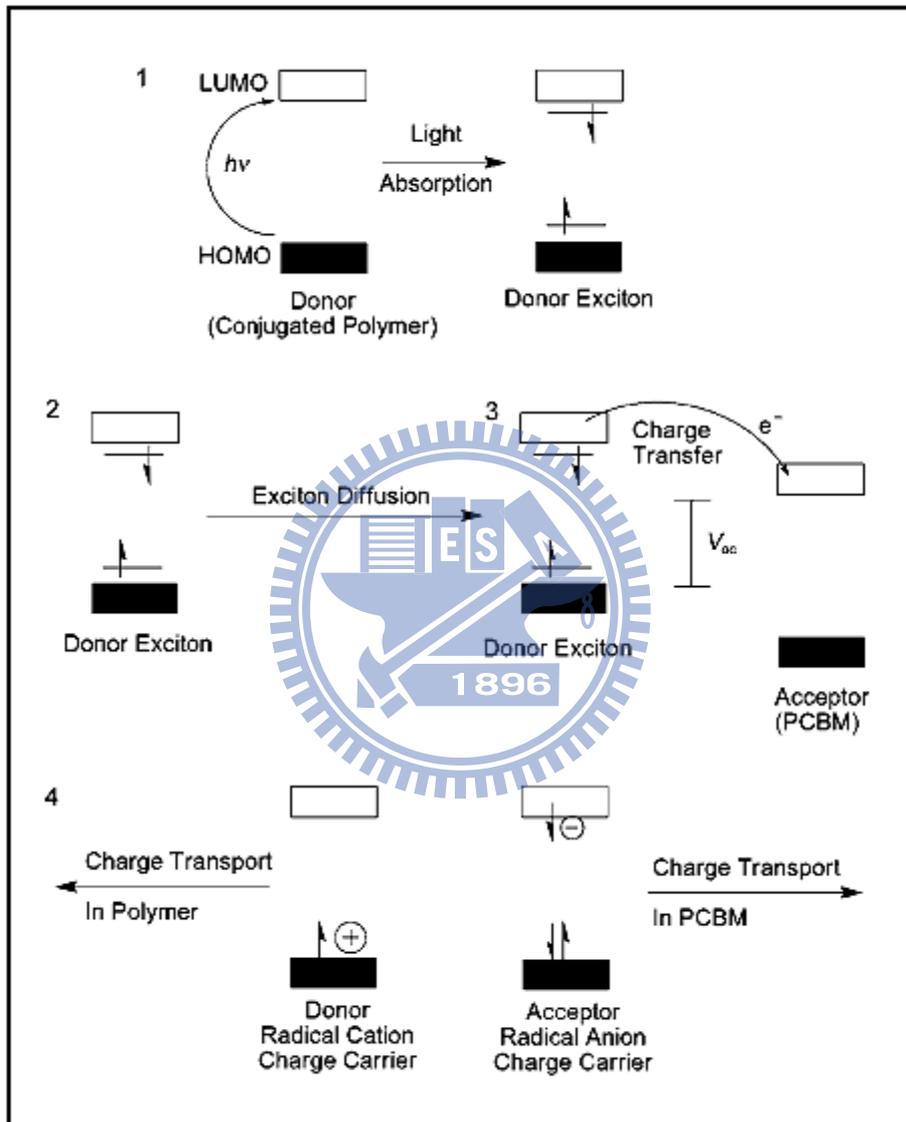


圖1-4. 有機高分子太陽能電池電荷分離機制<sup>[13]</sup>

## 1.4 有機高分子太陽能電池元件結構

目前較常見的兩類有機太陽能電池的元件結構為雙層異質接面型太陽能電池 (bilayer-heterojunction solar cell) 及混摻異質接面型太陽能電池 (Bulk-heterojunction solar cell) (如圖 1-5 所示)。

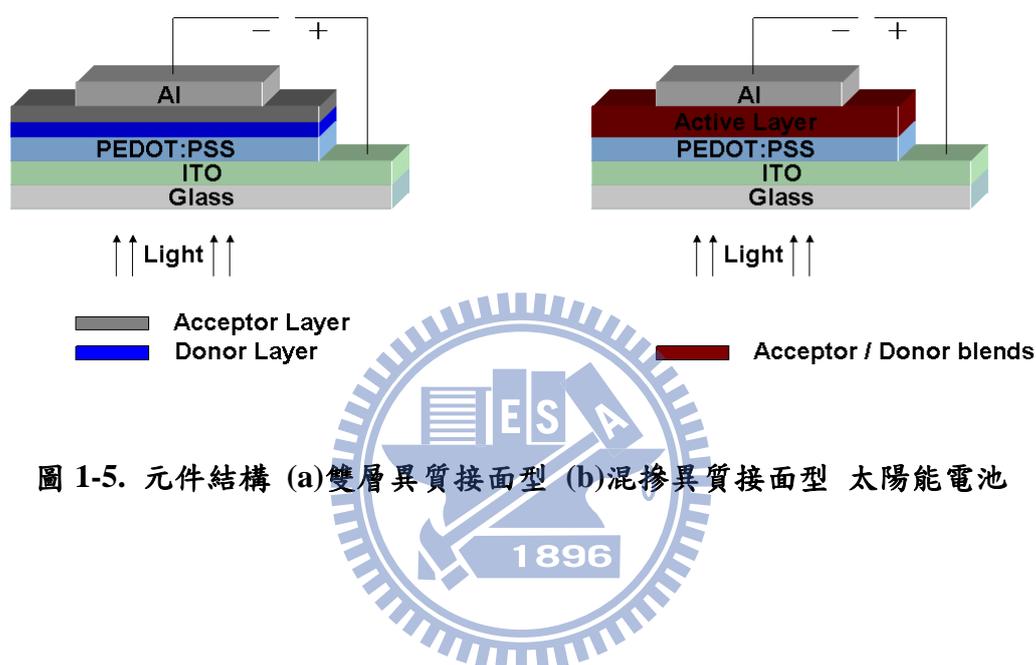


圖 1-5. 元件結構 (a)雙層異質接面型 (b)混摻異質接面型 太陽能電池

### 1.4.1 雙層異質接面型太陽能電池

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<sup>[14-18]</sup>，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 (如圖 1-5a 所示)，此類有機太陽能電池利用電子親和力 (electron affinity) 不同的兩種材料來達到電子、電洞分離的效果。由具有較高電子親和力者 (當作受體；acceptor) 接受光激發後的電子，例如：PTCBI (perylene tetracarboxylic derivative) 為接受電子的材料 (結構如圖 1-2 所示)，亦稱 n 型 (即傳導電子) 的材料<sup>[8]</sup>，並由電子親和力較低者 (做為施體；donor) 保有其光激發後所產生之電洞，例如：CuPc (copper phthalocyanine) 為提供電子的材料 (結構如圖 1-2 所示)，亦稱 p 型 (即傳導電洞) 的材料，電子由一種材料傳至另一種材料即為施體-受體 (donor-acceptor)

型，其功能相當類似半導體材料的 p-n 接面。其機制如圖 1-6 所示，施體材料先吸收光子，將其電子提升至較高能量的激發態，即未分離具有高束縛能量的電子-電洞對(electron-hole pair，亦稱激子，exciton)，此庫倫作用力造成的束縛能量約為 0.4 eV，電子-電洞對藉由擴散的形式到達可以進行電荷分離的區域，即 p 型材料與 n 型材料的接面，再將此激態電子有效且快速地傳給受體材料的最低軌域(LUMO 能階)，並經由受體傳向 Al 電極，剩下的電洞則經由施體通向 ITO 電極。施體與受體接面的內電場大小對電子-電洞對的分離有極大地影響；內電場太小會導致電子-電洞對分離效率降低，太大則會導致電子-電洞對分離速度和開路電壓( $V_{oc}$ )的下降<sup>[2]</sup>。

此種元件製作的方式有厚度上的限制，其原因來自於電子-電洞對的生命週期及電子-電洞對在有機高分子層中的有效擴散距離(diffusion length)，而有效擴散距離的理想值約為 10 nm<sup>[19]</sup>，遠小於有機高分子吸光層的厚度(100 nm)，再加上電荷傳遞速率較低，使得多數分離後的電子及電洞無發成功抵達正、負電極進入外部迴路，而在高分子材料層中進行再結合，因而無法有效轉化成外部電流。這與實際吸收光子所產生的電子-電洞對數目進行比較，僅有少數在擴散距離內所產生的電子-電洞對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。

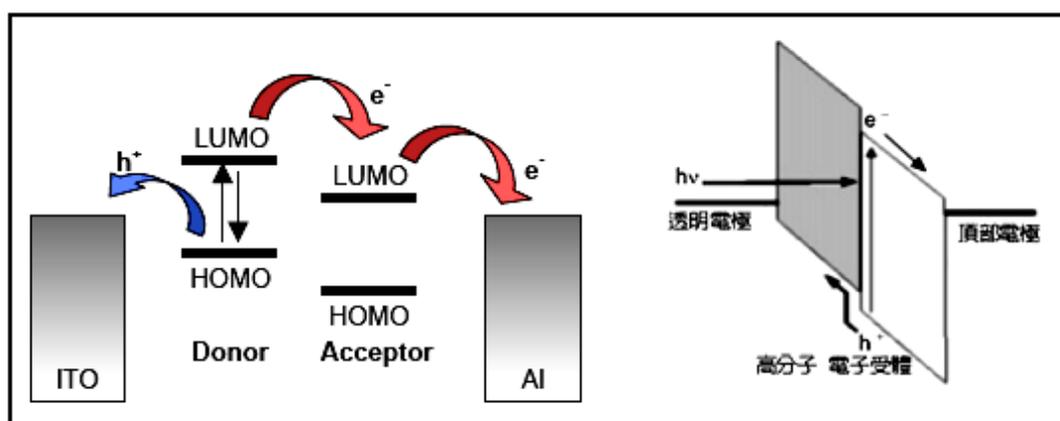


圖 1-6. 施體與受體雙層結構能階示意圖<sup>[12]</sup>

## 1.4.2 混摻異質接面型太陽能電池

混摻異質接面型元件的做法與雙層異質接面型元件不同之處在於將施體及受體兩者均勻混合製作成單層主動層(如圖 1-5b 所示)，此類型作法可分為：(1) 高分子與高分子混摻型，(2) 高分子與 PCBM 混摻型(如圖 1-7 所示)。高分子與高分子混摻型太陽能電池目前光電轉換效率約為 1~2 %<sup>[20]</sup>，而高分子與 PCBM 型混摻太陽能電池效率則可達 3~5 %<sup>[21]</sup>。

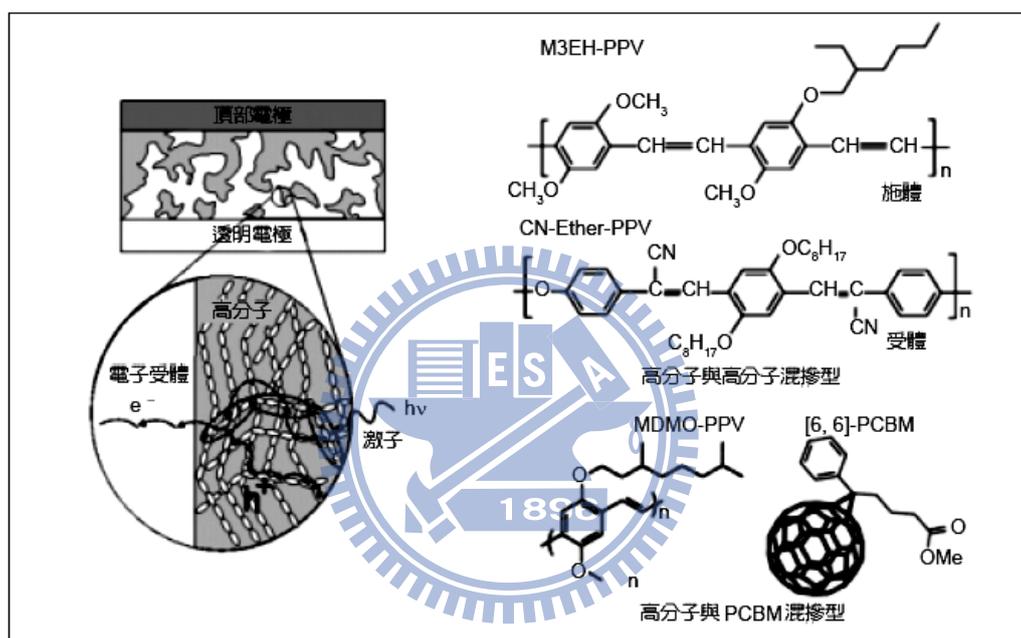


圖 1-7. 施體與受體混摻主動層結構<sup>[2]</sup>

混摻元件須特別注意施體與受體兩種材料的混合相容性及其混合層的堆疊型態(morphology)；混和所產生的微相區塊(microphase domain)，其大小不能大於電子-電洞對的有效傳遞距離，否則其所產生的電子-電洞對便無法被有效的分離，而降低元件效率。混合材料的比例及所使用的溶劑，會對此微相區塊的型態產生相當大的影響，以 MDMO-PPV/[70]-PCBM 為例<sup>[22]</sup>，由不同溶劑系統(例如氯苯、鄰二甲苯和鄰二氯苯)所製得的混摻薄膜，其內之[70]-PCBM 成分會團聚成不同尺寸大小的微相區塊。利用 AFM 量測混合層的表面方均根粗糙度

(root-mean-square roughness), 發現以氯苯為溶劑所製得的薄膜, 其表面方均根粗糙度為 12 nm, 顯示所表現的相分離區塊(phase segregated region)大於電子-電洞對有效傳遞距離, 使得部分電子-電洞對無法被有效分離, 因此其外部量子轉換效率(EQE)只有 20%。而當使用鄰二氯苯為溶劑時, 混摻層的表面方均根粗糙度可以縮小至 1 nm, 因此電子-電洞對分離效率大幅提升使得外部量子效率可以增加至 66% (如圖 1-8 所示)。

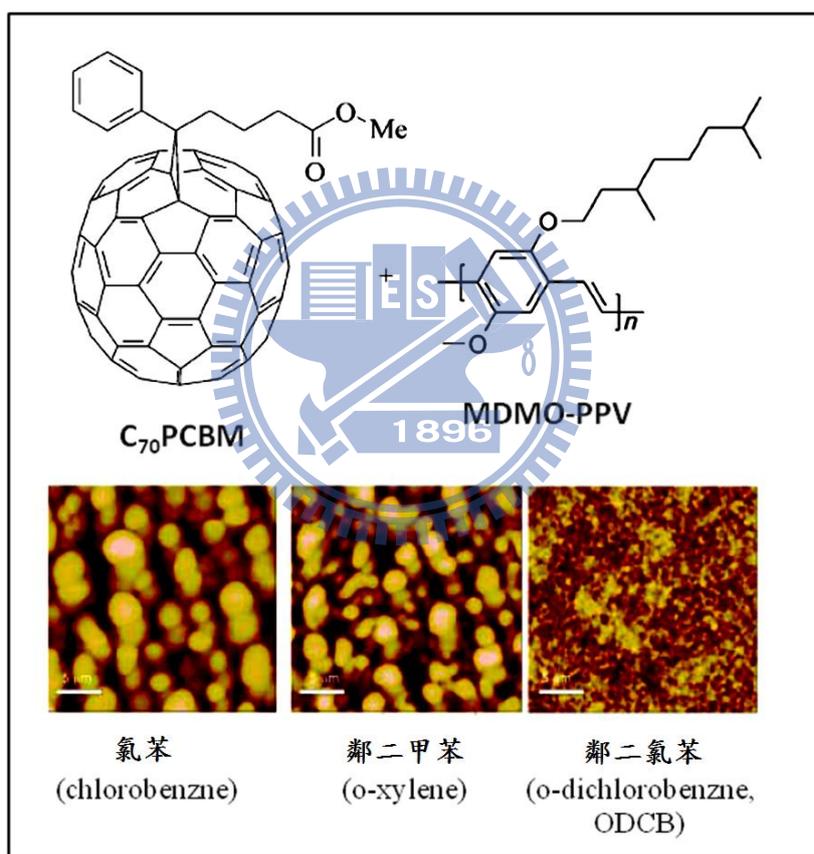


圖 1-8. 利用不同溶劑所製得之 MDMO-PPV[70]-PCBM 混摻薄膜的 AFM 圖<sup>[22]</sup>

## 1.5 有機太陽能電池元件的物理定義

有機太陽能電池需量測黑暗中及光照射下的電流-電壓曲線(current-voltage curve)或稱 I-V 曲線(如圖 1-9、圖 1-10 所示)，圖 1-9 的曲線表示為無光源下的暗電流，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；圖 1-10 的曲線則表示為照光源下的光電流。光電流曲線與 x 軸相交點表示為開路電壓(open-circuit voltage,  $V_{oc}$ )，亦即當電流為零時，所測得的電壓；與 y 軸相交點表示為短路電流(short-circuit current,  $I_{sc}$ )，亦即當電壓為零時所測得的電流；而矩形稱為填充比例區域，與 x 軸相交點表示為填充比例區域的最大輸出電壓值(maximum power output voltage,  $V_{max}$ )，與 y 軸相交點表示為填充比例區域的最大輸出電流值(maximum power output current,  $I_{max}$ )， $V_{max}$  與  $I_{max}$  的乘積為光電流曲線下可獲得的最大面積，亦即最大輸出能量<sup>[12]</sup>。

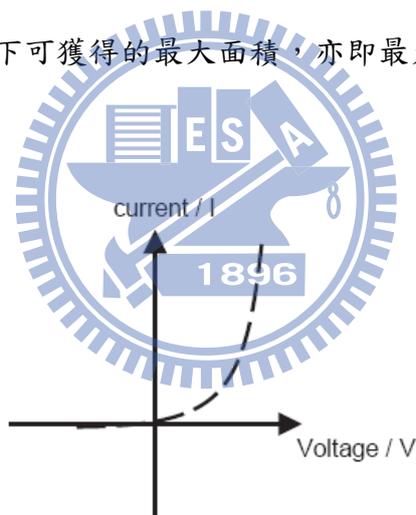


圖 1-9. 黑暗中的電流-電壓曲線圖<sup>[12]</sup>

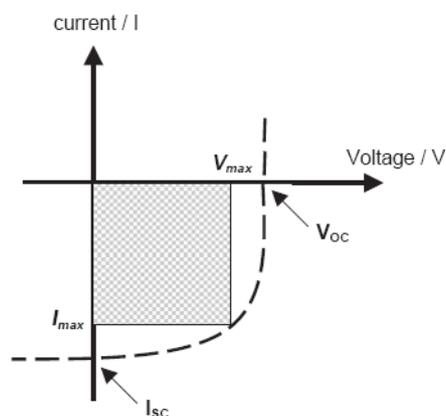


圖 1-10. 光照射下的電流-電壓曲線圖<sup>[12]</sup>

將矩形面積除以總面積(光電流與 x、y 軸構成的面積)可得填充係數(fill factor, FF) (式 1-1)，此填充係數可做為衡量太陽能電池是否能夠作最大轉換程度，最大值為 1，即將光完全轉換成電流。

$$\text{FF} = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}} \quad \text{式 1-1}$$

太陽能電池光轉換成電流的轉換效率為輸出的功率與輸入的功率的比值，可以下列公式(式 1-2)定義： $P_{\text{out}}$  表示為輸出的功率， $P_{\text{in}}$  表示為輸入的功率， $V_{\text{oc}}$  表示為開路電壓， $I_{\text{sc}}$  表示為短路電流，FF 表示為填充比例<sup>[13]</sup>。

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\text{FF} \times I_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}}} \quad \text{式 1-2}$$

另外還有一個重要的參數為外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)或稱入射光轉換電效率(incident photon to current efficiency, IPCE)，此為針對單一波長的光對元件進行照射所產生的電子數目與此入射單一波長的光所提供的光子數目的比值，以下列公式(式 1-3)定義：

$$\begin{aligned} \text{IPCE} &= \frac{\text{number of electron flowing througe external circuit}}{\text{number of monochromic photons incident}} \\ &= \frac{1240(\text{eV nm}) \times I_{\text{sc}}(\text{mA/cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P_{\text{in}}(\text{mW/cm}^2)} \end{aligned}$$

式 1-3

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

最後，在太陽能電池的元件測試中，會考慮到太陽能輻射和吸收的問題。事實上當太陽光照射到地球時，一部分光線被反射或散射，一部分光線被吸收，只有約70%的光線能透過大氣層，以直射光或散射光到達地球表面。到達地球表面的太陽光一部分被表面物體所吸收，另外一部分又被反射回大氣層(如圖1-11所示)。

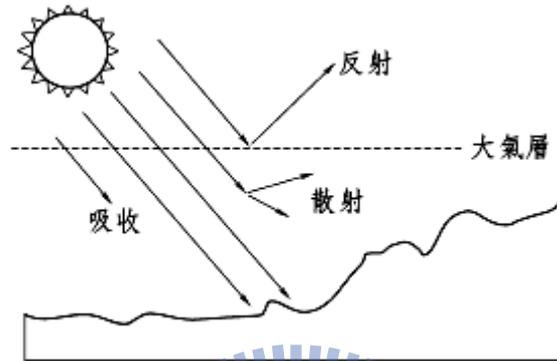


圖 1-11. 太陽光入射地面時的示意圖

而大氣對地球表面接收太陽光的影響程度被定義為大氣質量(air mass)。大氣質量為零的狀態(AM0)，是指在地球外太空間接收太陽光的情況，適用於人造衛星和太空船等應用場合；大氣質量為1的狀態(AM 1)，是指太陽光直接垂直照射到地球表面的情況，其入射光功率為 $925 \text{ W/m}^2$ ，相當於晴朗夏日在海平面上所承受的太陽光。這兩者的區別在於大氣對太陽光的衰減，主要包括臭氧層對紫外線的吸收、水蒸氣對紅外線的吸收以及大氣中塵埃和懸浮物的散射等。在太陽光入射角與地面成夾角 $\theta$ 時，大氣質量以下列公式(式1-4)定義：

$$AM = \frac{1}{\cos\theta}$$

式1-4

當 $\theta=48.2^\circ$ 時，大氣質量為AM 1.5，是指典型晴天時太陽光照射到一般地面的情況，其輻射總量為 $1 \text{ kW/m}^2$ ，常用於太陽能電池和元件效率測試時的標準<sup>[23]</sup>。

### 1.5.1 開路電壓 (Open Circuit Voltage, $V_{oc}$ )

理論上  $V_{oc}$  被定義為施體 HOMO 能階與受體 LUMO 能階的差值，實際上仍由界面產生的內部電場所決定(如圖 1-12 所示)。

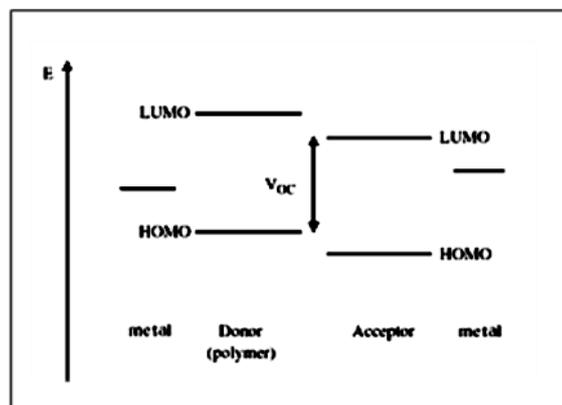


圖 1-12.  $V_{oc}$  的能階示意圖

根據傳統太陽能電池概念，在 MIM 元件(metal-insulator-metal, MIM, 即兩金屬中夾入太陽能電池材料)的開路電壓值是由兩不同金屬電極的功函數差異所決定。在 p-n 接面的系統中，開路電壓皆分別與受體的 LUMO 能階和施體的 HOMO 能階呈現線性的關係。以受體的 LUMO 來說，Brabec et al. 藉由改變不同碳六十衍生物的受體製作成太陽能電池並測量  $V_{oc}$  的值來表示此種線性關係(如圖 1-13 所示)，隨著受體第一個還原電位的改變，元件測得  $V_{oc}$  值亦有明顯的不同<sup>[24]</sup>。

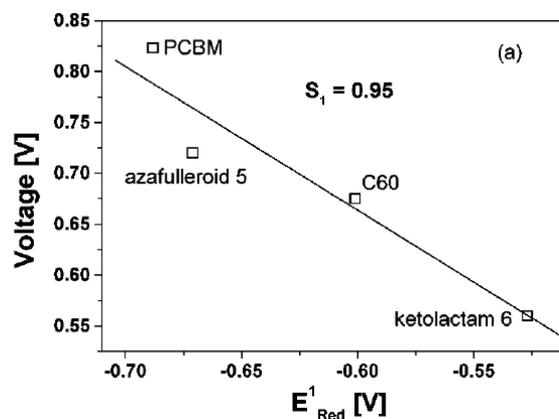


圖 1-13. 不同受體的還原電位與  $V_{oc}$  的關係圖<sup>[24,25]</sup>

接者以施體的 HOMO 能階來說，當施體的第一個氧化電位改變時，Mulliaras et al. 測量到  $V_{oc}$  值亦伴隨產生不同的值<sup>[26]</sup>。Scharber et al. 利用 26 種不同施體材料製作成太陽能電池，討論施體氧化電位與  $V_{oc}$  的線性關係(如圖 1-14 所示)，斜線表示線性關係(斜率為 1)<sup>[25]</sup>。

此外， $V_{oc}$  的值會受到主動層形態(morphology)的影響，利用 non-aromatic 及 aromatic 兩類不同的溶劑製作主動層，所測得元件  $V_{oc}$  有明顯的不同<sup>[27]</sup>。最後金屬與有機材料之間存在的介面效應(Interfacial Effect)也會影響  $V_{oc}$  的值，介面效應可能來自於金屬電極表面氧化物的產生，此效應會影響金屬電極的功函數，而導致  $V_{oc}$  的改變<sup>[28]</sup>。

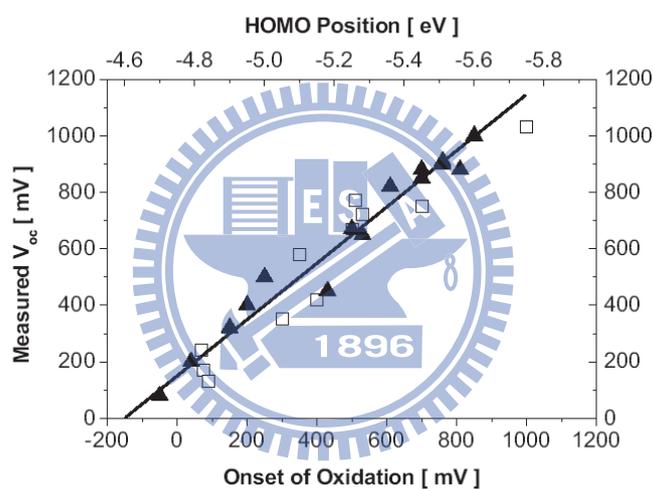


圖 1-14.  $V_{oc}$  與不同氧化電位的線性關係<sup>[25]</sup>

## 1.5.2 短路電流 (Short Circuit Current, $I_{sc}$ )

理想的元件，在各接面無任何缺陷情形下， $I_{sc}$  會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(式 1-5)定義：

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

式 1-5

$n$  表示為電荷載子的濃度， $e$  表示為單位電荷(elementary charge)， $\mu$  表示為遷移率(mobility)， $E$  表示為電場強度，假設元件效率能夠達到 100%， $n$  即為每單位體積吸收的光子數。影響  $I_{sc}$  值的因素，除了與材料本身性質有關外，主動層的形態(morphology)也是關鍵所在<sup>[29-33]</sup>，主動層的形態是經由製作的過程來控制，可以影響的因素如溶劑的選擇、揮發時間的控制、元件熱處理溫度的控制及蒸鍍的方式皆會造成不一樣的主動層形態<sup>[34-37]</sup>。

## 1.5.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

填充係數被定義為電流及電壓同時達到最大值時與實際功率的比例值，在 I-V 圖的表示上為 I-V 曲線與 x、y 軸所構成面積內的最大矩形面積(如圖 1-8 所示)，填充係數容易受到串聯電阻(series resistance)的影響，串聯電阻主要來自於材料本身的特性、金屬接面或是內部的接合作用力。

## 1.6 影響有機太陽能電池光電效率的原因及可能改善的方法

有機太陽能電池在光電轉換時的損失，大體上可分為以下幾點：

- (1) 照射到太陽能電池表面的光線，會有部分光會被反射掉，降低了可吸收的光源。
- (2) 經由光線激發所產生的電子-電洞對，可能會在傳遞時，再度結合而回到基態，因而降低電流。
- (3) 施體與受體的能階不合、主動層的形態(morphology)不佳及電極與有機材料間的介面效應造成  $V_{oc}$  下降，而使光電轉換效率低。
- (4) 主動層的形態(morphology)不佳造成  $I_{sc}$  下降，而使光電轉換效率低。
- (5) 材料本身的特性不好、金屬接面或是內部的接合作用力的問題，造成 FF 因子不夠高，而使光電轉換效率低。

若要更深入了解其轉換效率，就必須再從光電轉換過程中探討內部量子轉換效率。內部量子效率(internal quantum efficiency,  $\eta_{IQE}$ )是由四個階段(如圖 1-15 所示)中的效率參數所構成的(式 1-6)<sup>[38]</sup>。

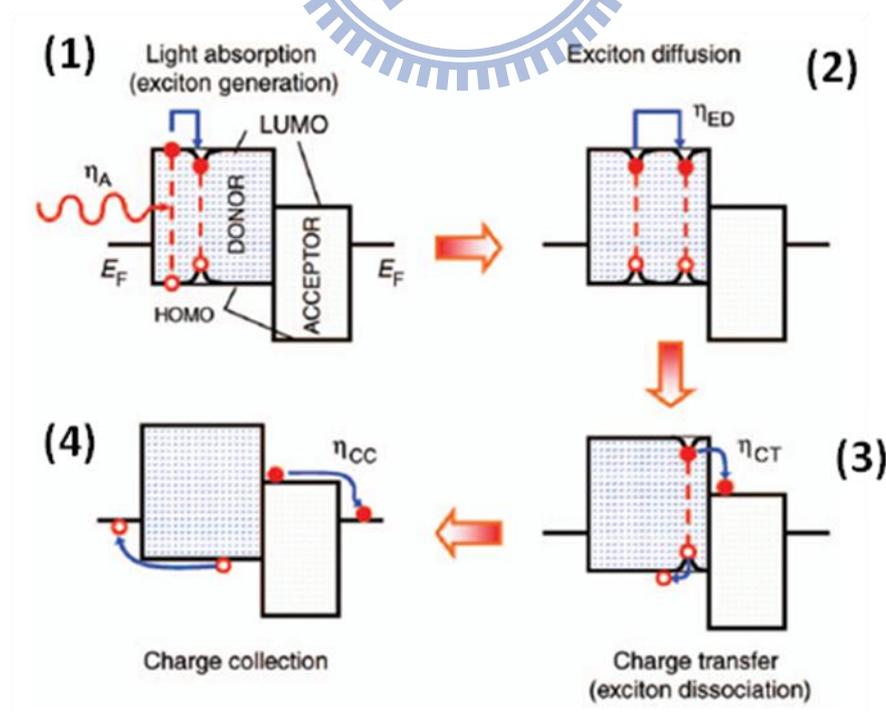


圖 1-15. 電荷分離效率圖解<sup>[38]</sup>

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$$

$$\eta_A = (1 - e^{-\alpha d})$$

$1/\alpha$  : optical absorption length

$d$  : an absorbing organic layer of thickness

$$\eta_{ED} = e^{-d/L_D}$$

$L_D$  : the excitation diffusion length

$$\eta_{EQE} = (1 - R) \eta_{IQE}$$

$R$  : the reflectivity of the substrate-air interface

式 1-6

- (1)  $\eta_A$  : 光吸收效率。為第一階段施體材料吸收光能產生電子-電洞對的效率，其與  $\alpha$  和有機層的厚度( $d$ )有關。
- (2)  $\eta_{ED}$  : 所產生的電子-電洞對能夠擴散到施體和受體接面上的效率。其與有機層的厚度和電子-電洞對的擴散距離有關。
- (3)  $\eta_{CT}$  : 電荷轉移效率。電子-電洞對拆解成自由電子與電洞的效率。
- (4)  $\eta_{CC}$  : 電荷收集效率。電子和電洞移動到電極表面的效率。

另外，考慮到光在材料中被折射掉的部分，因此引進了外部量子效率(external quantum efficiency,  $\eta_{EQE}$ )， $R$  為材料與空氣介面的折射率，而不同結構的元件，對於各項效率的影響都不同，因此也會影響到光電的轉換效率。

為了要使所有效率提高，將採取一些可以改善效率的方法<sup>[2]</sup>：

- (1) 減少陽光的反射量

可在元件外層再加上一層抗反射的塗料，以減少太陽光在元件表面的反射，或者在元件內部加上一層光學薄膜(optical layer，如  $TiO_2$ )<sup>[10]</sup>，使得入射光的強度在主動層達到最大量(如圖 1-16 所示)。

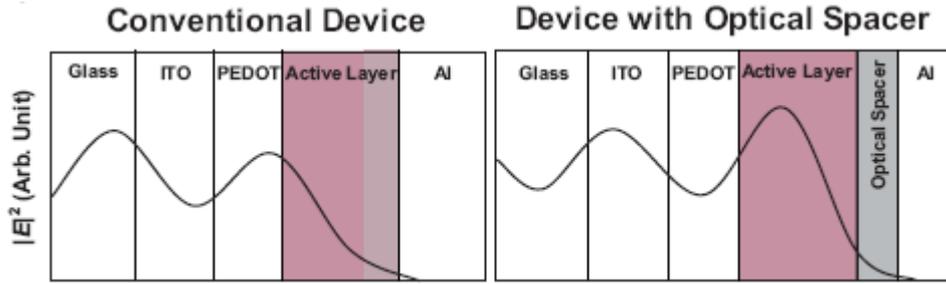


圖 1-16. 太陽能電池結構中加入光學薄膜前後的光強度分佈圖<sup>[10]</sup>

(2) 改善開路電壓

開路電壓的耗損(~0.3V)主要是來自暗電流與材料電阻的因素所造成的，可以藉由找出適當的吸光層厚度以及使用高電荷載子傳導率的材料來減少之。

(3) 設計具有更合適能階組合的有機高分子<sup>[39]</sup>

根據 Scharber 等人對一系列有機共軛高分子與 PCBM 的混摻異質接面型太陽能電池最佳化元件之實驗數據，可以歸納出有機高分子的氧化電位與個別元件的開路電壓( $V_{oc}$ )有明顯線性關係(如圖 1-11 所示)，並將其以下列公式(式 1-7)表示：

$$V_{oc} = (1/e) \left( |E^{\text{Donor}}_{\text{HOMO}}| - |E^{\text{PCBM}}_{\text{LUMO}}| \right) - 0.3V$$

式 1-7

$e$  為基本電荷數。利用此公式可以估算出任何共軛高分子與 PCBM 混摻元件的開路電壓理論值。接者，也進而歸納出施體能隙( $E_g$ , x 軸)和最低空軌域(LUMO 能階, y 軸)的能階關係，做成一等高線圖，每條等高線分別代表各種不同元件的理論效率值(如圖 1-17 所示)。

藉由以上的歸納，我們可以知道若要達到具有 10 % 效率的元件，其所使用的施體能隙需小於 1.74 eV，同時其 LUMO 能階也需低於 -3.93 eV，因此我們可以根據此項原則來設計新的有機高分子材料。

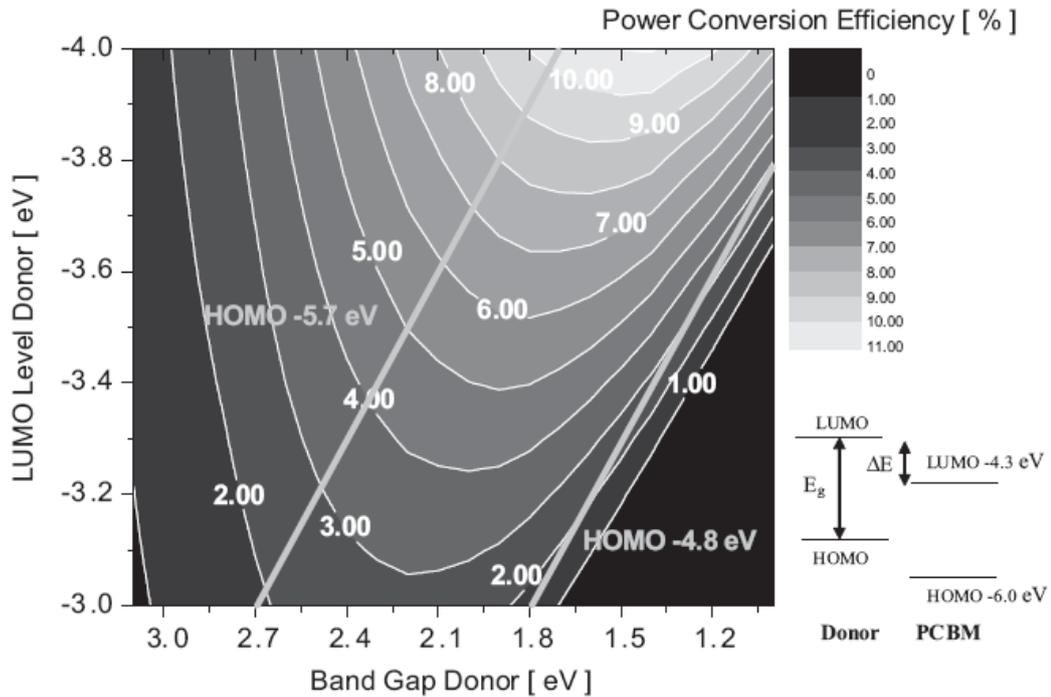


圖 1-17. 施體能隙與施體最低空軌域及相關元件的效率等高線圖<sup>[25,39]</sup>

(4) 充分利用全光譜的太陽光源

為了更能有效利用太陽光，開始研究設計出一些可以吸收近紅外光區光源的有機共軛高分子，也就是低能隙的有機共軛高分子，詳細的探討在第 1.7 章節。

(5) 元件的最佳化

- i. 可採用退火處理(thermal annealing)的方式，增加材料的結晶性，使電荷傳導性提升，串連電阻降低<sup>[40]</sup>。
- ii. 可在混摻時加入添加物(例如 1,8-diiodooctane)，可改善表面型態<sup>[41]</sup>。
- iii. 在元件上多加一層電子注入層(例如 TiO<sub>2</sub>)，可使電子傳遞效率提升<sup>[42]</sup>。

## 1.7 低能隙有機太陽能電池材料

近年來為了改善有機太陽能電池的光電轉換效率，在材料結構上做了許多研究。其中為了使主動層材料的吸光範圍符合太陽光的放光波長，設計出了一系列低能隙(low-band gap)的共軛高分子材料，原因在於太陽光最強的放光波長約在 700 nm (如圖 1-18 所示)，因此換算下來的高分子共軛材料能階應低於  $1.8\text{eV}$ <sup>[25,39]</sup>。

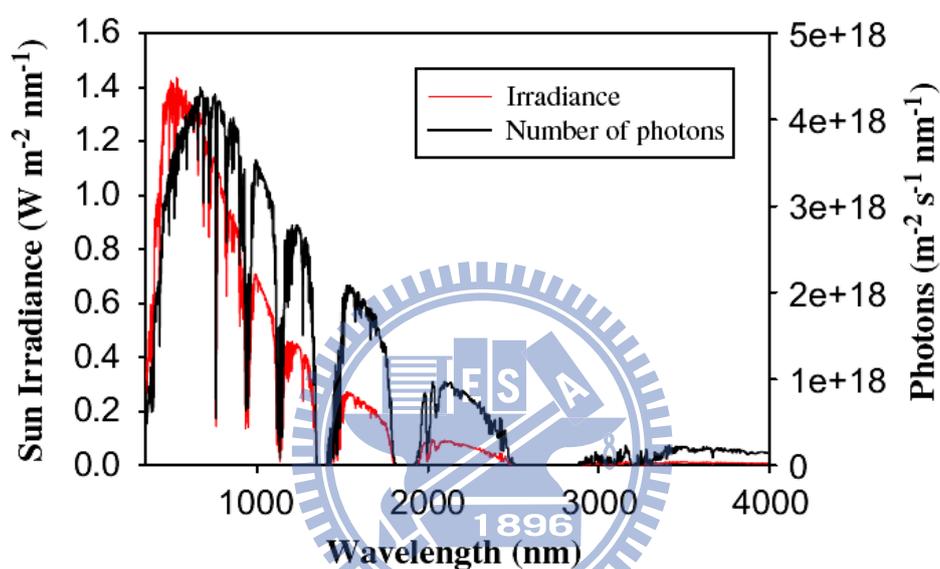


圖 1-18. 太陽放光能量及光子數與波長的關係圖<sup>[23]</sup>

在設計低能隙材料上，有很多影響有機共軛高分子能隙(band gap)的因素要注意，包括以下六點<sup>[23]</sup>：

(1) 經分子與分子間鏈的電荷傳遞(intra-chain charge transfer)

藉由高 HOMO 施體與低 LUMO 受體的組合，可使電荷在施體與受體間傳遞，可降低能隙。

(2) 芳香性(aromaticity)

平面性的芳香環主鏈有高度  $\pi$  電子間的非定域化，可降低能隙。

(3) 取代基的影響(substituents effects)

藉由在施體上加入推電子的官能基(electron donating groups, EDG, 例如：

thiophene, pyrrole)以提高 HOMO 能階，以及在受體上加入拉電子的官能基 (electron withdrawing groups, EWG, 例如: CN, NO<sub>2</sub>, quinoxalines, pyrazins, thiadiazole)降低 LUMO 能階，增強施體與受體的強度，可降低能隙。

(4) 分子間的作用力 (intermolecular interactions)

增強每個重覆單體中施體與受體間的雙鍵特性，形成穩定性較高的 quinoid form (如圖 1-19 所示)，影響分子間作用力，使能隙降低。

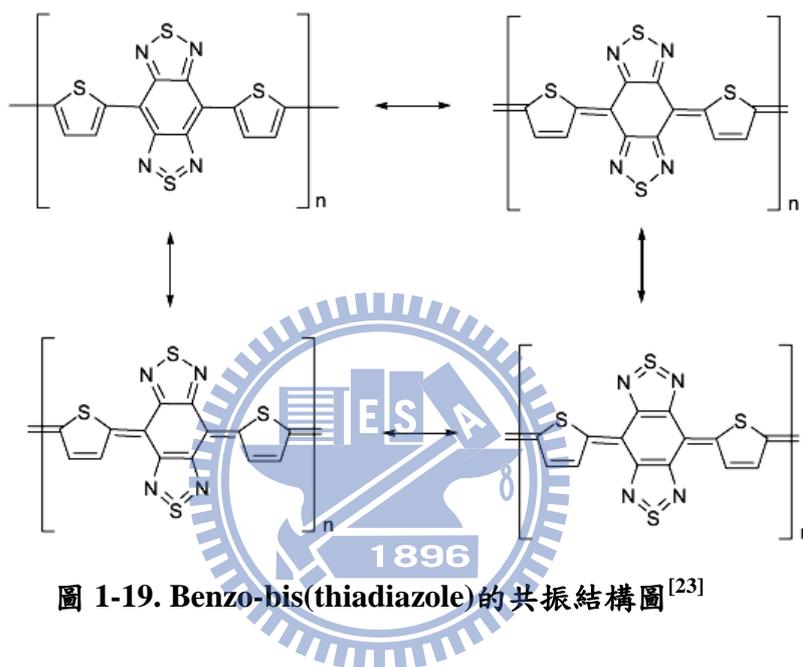


圖 1-19. Benzo-bis(thiadiazole) 的共振結構圖<sup>[23]</sup>

(5)  $\pi$ -共軛長度 ( $\pi$ -conjugation length)

$\pi$ -共軛長度越長能隙會越小。

而目前在設計低能隙材料上，以施體-受體(D-A)共聚的方法最為廣泛<sup>[43-45]</sup>，此種方法主要是以一個電子充足的施體 (electron-rich donor)，具有較高的 HOMO 能階，搭配一個缺電子的受體 (electron-deficient acceptor)，具有較低的 LUMO 能階，在施體與受體之間會有電荷傳遞 (intramolecular charge transfer) 的作用，因此適當地調整施體與受體的能階可以使所聚合的高分子具有低能隙的性質 (如圖 1-20 所示)。

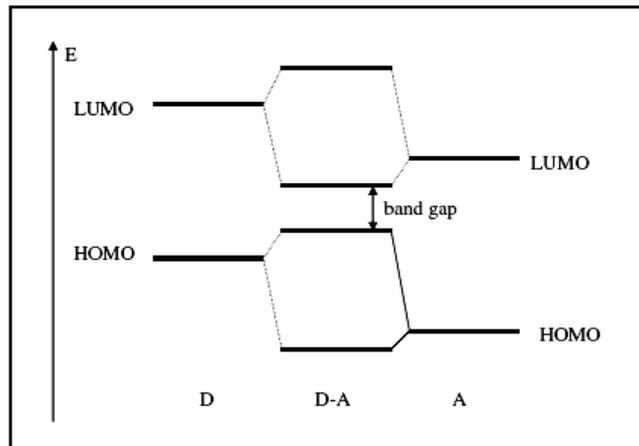


圖 1-20. 藉由施體受體的混成軌域有效降低能隙圖<sup>[23]</sup>

而這類低能隙共聚高分子中，則以 benzothiadiazole 做為受體，fluorene 及相似 fluorene 的衍生物做為施體的結構最為廣泛(結構如圖 1-21 所示)<sup>[46]</sup>。而這些共聚高分子的共同特點就是都有很好的共軛結構。

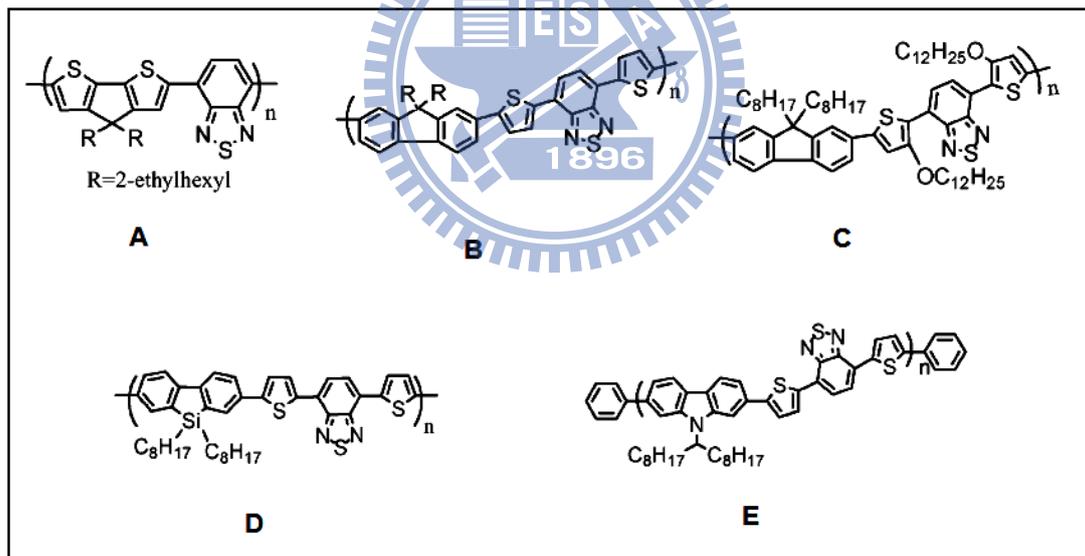


圖 1-21. 低能隙共軛高分子<sup>[46]</sup>

共聚物 A 的全名叫 poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]，簡稱 PCPDTBT。它是以前兩個 thiophene 環起來的 cyclopentadithiophene 的結構做為富有電子(electron-rich)的施體，環起來後的 thiophene 明顯有更長的共軛鏈，能隙可到達 1.46 eV<sup>[43]</sup>，因低能隙使得吸收波長更紅位移，所以可吸收較長波長的太陽光(如圖 1-22 所示)，與

P3HT 做比較共聚物 A 的吸光範圍較符合太陽光的最強放光波長<sup>[47]</sup>。目前光電轉換效率已可做到 5.5 %<sup>[48]</sup>。

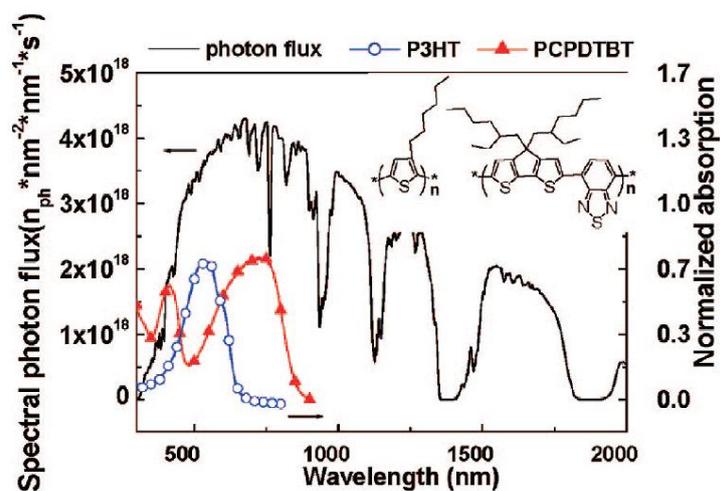


圖 1-22. 太陽光電流與 P3HT、PCPDTBT 吸收光譜的關係圖<sup>[47]</sup>

共聚物 B 系列的簡稱為 PFDTBT，它是以 fluorene 當施體，以 benzothiadiazole 當受體二邊再多加 thiophene 降低立體障礙，結構也是具有平整性及很好的共軛性，此外在 fluorene 上的長碳鏈也做了許多的研究(如圖 1-23 所示)，能隙約為 1.9 eV，最好的光電轉換效率可達 4.5 %<sup>[49-51]</sup>。

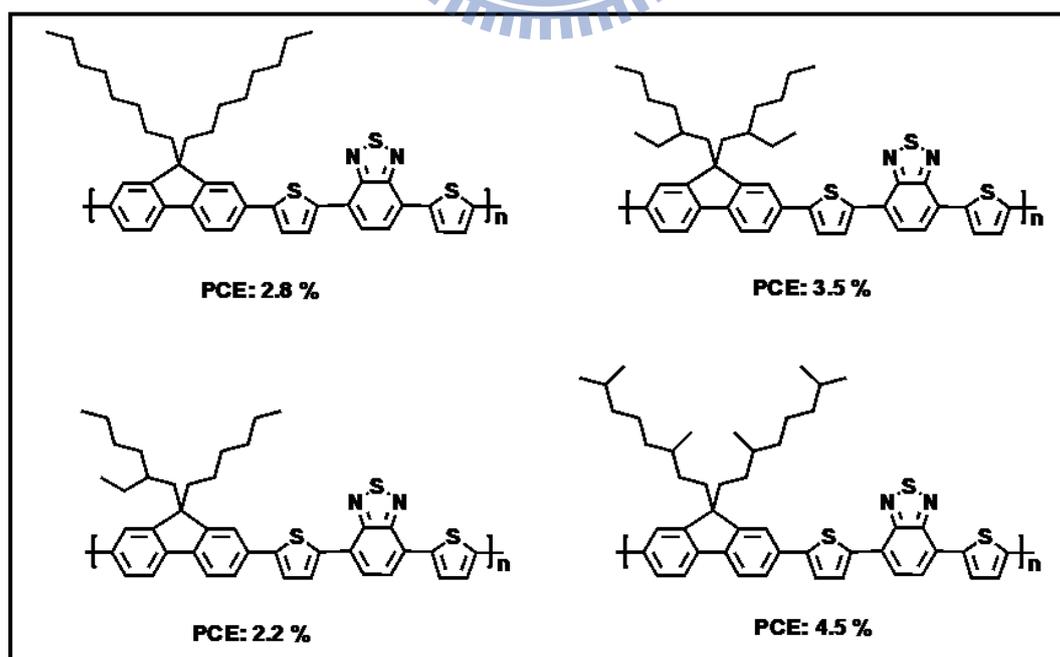


圖 1-23. 共聚高分子 PFDTBT 系列<sup>[49-51]</sup>

共聚物C的全名叫poly{(9,9-dioctylfluorene)-2,7-diyl-alt-[4,7-bis(3-decyloxythien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole]-5',5''-diyl}，簡稱PF-co-DTB。它與共聚物B的差異在於thiophene改成3-alkoxythiophene，更加的富有電子(electron-rich)，使施體受體間的作用力更強，提高HOMO能階，因此能隙較共聚物B來的低，約在1.78eV，光電轉換效率達2.4 %<sup>[52]</sup>。

共聚物D的全名叫poly{(9,9-dioctyl-2,7-dibenzosilole)-co-alt-[5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]}，簡稱PBSDTBT。它與共聚物B不同處是將fluorene九號位置的C改成Si，不只可以使熱溫定性更佳，且可大幅提升 $I_{sc}$ ，以及降低能隙，約在1.82 eV，其光電轉換效率可達5.4 %<sup>[53,54]</sup>。

共聚物E的全名叫poly[*N*-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]，簡稱PCDTBT。它與共聚物B不同之處在於將carbazole取代fluorene的結構，一來可以改善fluorene系列的材料電洞遷移率較低的問題，使電洞傳遞性質較好，二來相較fluorene來說carbazole本身就具有芳香性，因此在化學穩定性與環境穩定性上都較高。能隙約在1.88 eV，光電轉換效率可達6.1 %<sup>[55,56]</sup>。

除了以上幾種常見的低能隙共軛高分子，陸續也都有很好的低能隙結構(如圖 1-24 所示)。

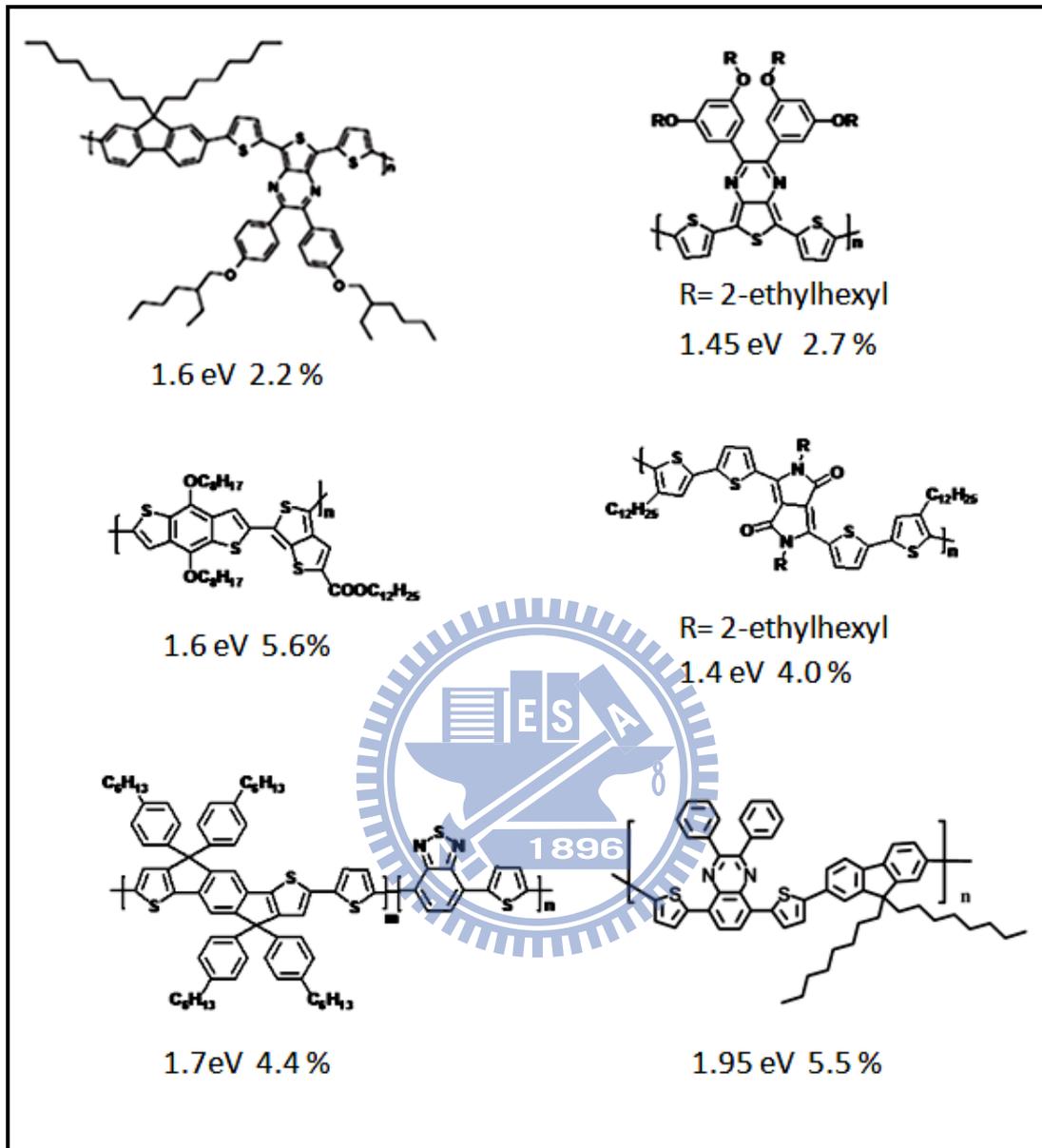


圖 1-24. 低能隙共軛高分子<sup>[57-60]</sup>

## 1.8 研究動機

有機高分子太陽能電池因製程簡單、成本低廉、具有透光性、可大面積製造以及可與可撓式基板相結合等優點，使得近年來受到國內外矚目<sup>[59-63]</sup>。隨著各界的努力與重視，目前已經研究出可使有機高分子太陽能電池元件效率有效提高的好方法，其中就以混摻異質界面(bulk-heterojunction, BHJ)的概念最受矚目，這個概念主要是利用提供電子的共軛高分子材料與接受電子的富勒烯衍生物混摻當做主動層，因混摻的方式可增加接觸面積，所以可以有效的讓光激發的電子由施體傳遞至受體，使電荷分離<sup>[64]</sup>。使用這種結構最具代表性的例子就是以 P3HT 當施體，PCBM 當受體的混摻異質界面型太陽能電池，其光電轉換效率可達 4-5%<sup>[65,66]</sup>。

而一般要使得有機高分子太陽能電池提高效率，可從元件與材料的結構上著手，元件製作上的改良可影響主動層的表面形態(morphology)，使表面阻力降低，加強電荷的傳遞；而材料結構上的改良主要是藉由改變高分子的結構來調整光電性質，使得吸光範圍較為廣泛，增大吸光效率以及電流的遷移率(mobility)。

在此，我們將以改變材料的結構為重點，並採用上述的概念，以混摻異質界面型為元件結構，受體為 PCBM，施體為高分子材料，此施體材料我們將設計為一個吸光範圍較廣的高分子。由文獻可知，要增加吸光範圍最直接的方式就是設計出較低能隙(low-band gap)的高分子。目前最常用在設計低能隙結構的方式，是合成出 D-A 的共聚高分子。D-A 的共聚高分子主要是可藉由施體、受體二者分子內的電荷傳遞(intramolecular charge transfer, ICT)，以及較長的共軛主鏈來達到低能隙的效果<sup>[67,68]</sup>。

本研究主要設計出 **PCSTBT**(P : polymer ; CS : conjugated sidechain ; T : thiophene ; BT : benzothiadiazole)、**PCSTDPP**(P : polymer ; CS : conjugated sidechain ; T : thiophene ; DDP : diketopyrrolopyrrole)二系列的共聚高分子，與一般 D-A 共聚高分子不同之處在於是由二個施體與一個受體所構成的(D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>)(A-D<sub>2</sub>)

結構，主要理念是藉由增長共軛主鏈的長度以增加吸光範圍，如此一來，不只可增加光子數的吸收，也可吸收到近紅外光區的太陽光，使光電轉換效率提升，而詳細的設計理念將在第二章做討論。此外，我們會再進一步調整 **PCSTBT**、**PCSTDPP** 二系列之間的施體、受體共聚含量，優化出一個最佳的結構，並探討不同的施體、受體含量比對光電性質、熱穩定性及最終的光電轉換效率有何關係。

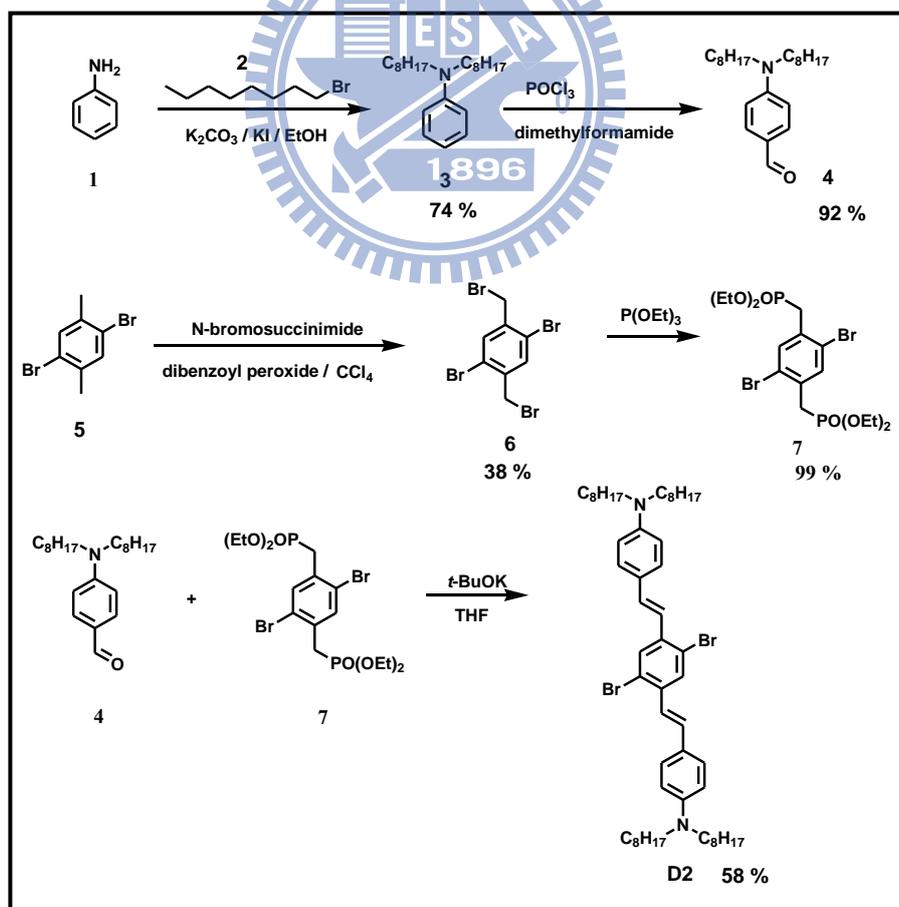


## 第二章 結果與討論

### 2.1 合成設計與步驟

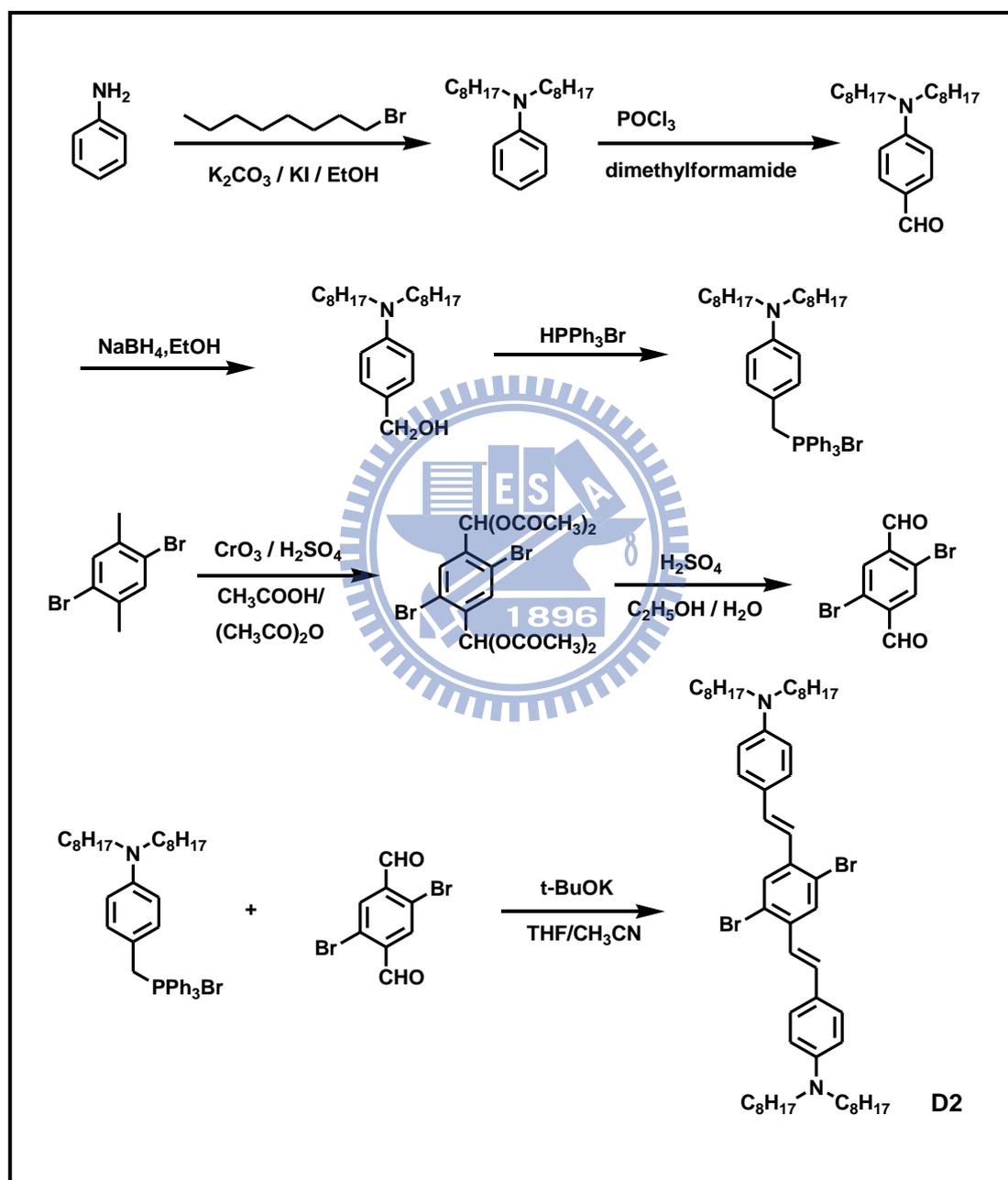
#### 2.1.1 單體合成部分

單體 **D2** (全名: 1,4-dibromo-2,5-[bis(4-[*N,N*-(dioctylamino)styryl])]benzene) 的合成見 scheme 1。首先，以苯胺 **1** 為起始物，在鹼性環境下接上二條八個碳的長碳鏈，接者與  $\text{POCl}_3$  及 DMF 進行 Vilsmeier-Haack reaction，接上醛基 **4**。另一方面則以 **5** 為起始物，加入 NBS 及自由基引發劑(radical initiator) BPO 進行 Wohl-Ziegler reaction 的溴化反應，生成產物為 **6**，接者加入  $\text{P}(\text{OEt})_3$  迴流，生成 **7**。最後將 **4**、**7** 以 *t*-BuOK 當鹼進行 Horner-Wadsworth-Emmons reaction (HWE reaction)，即可得到 **D2**。

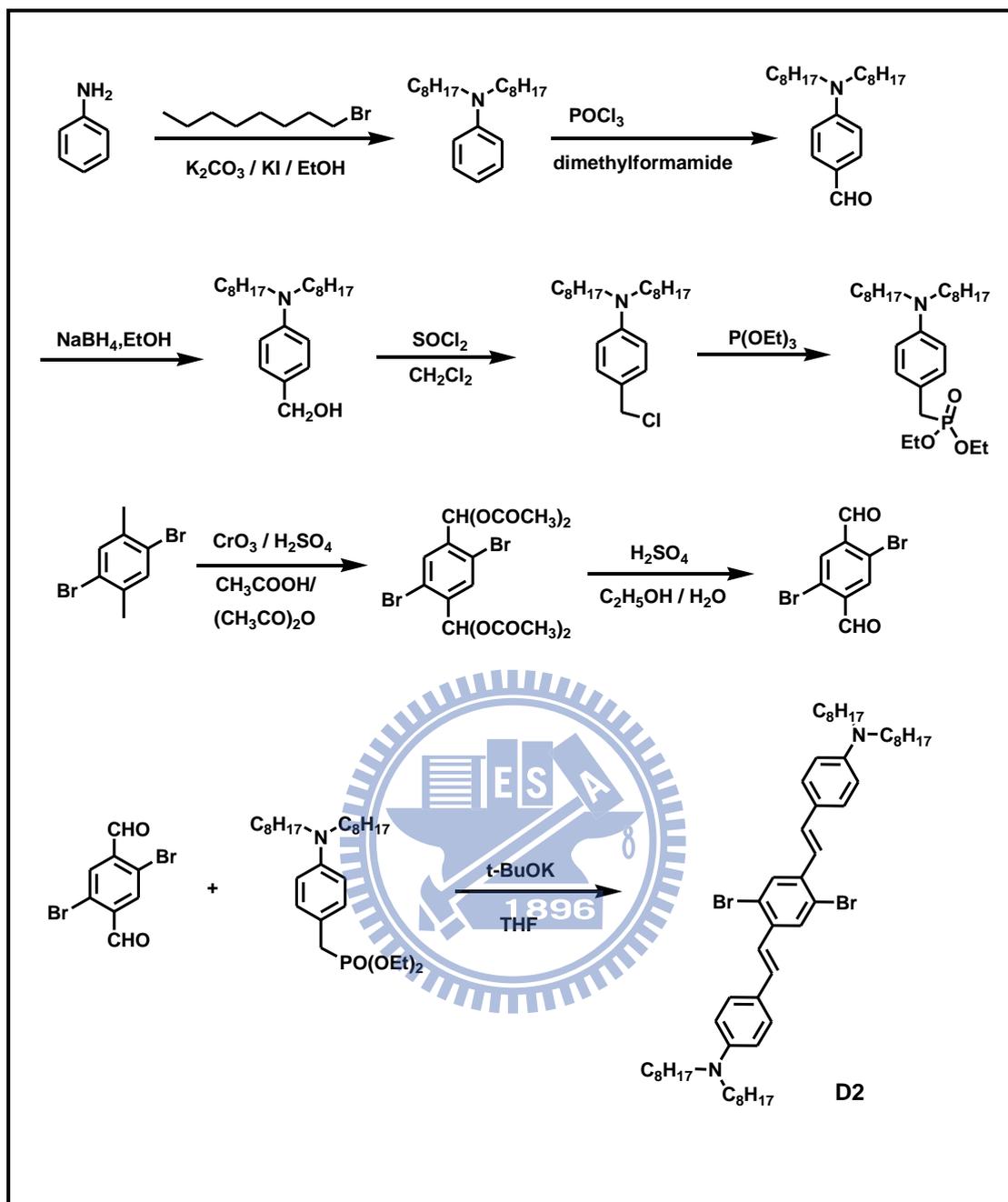


Scheme 1. 單體化合物 **D2** 的合成途徑一

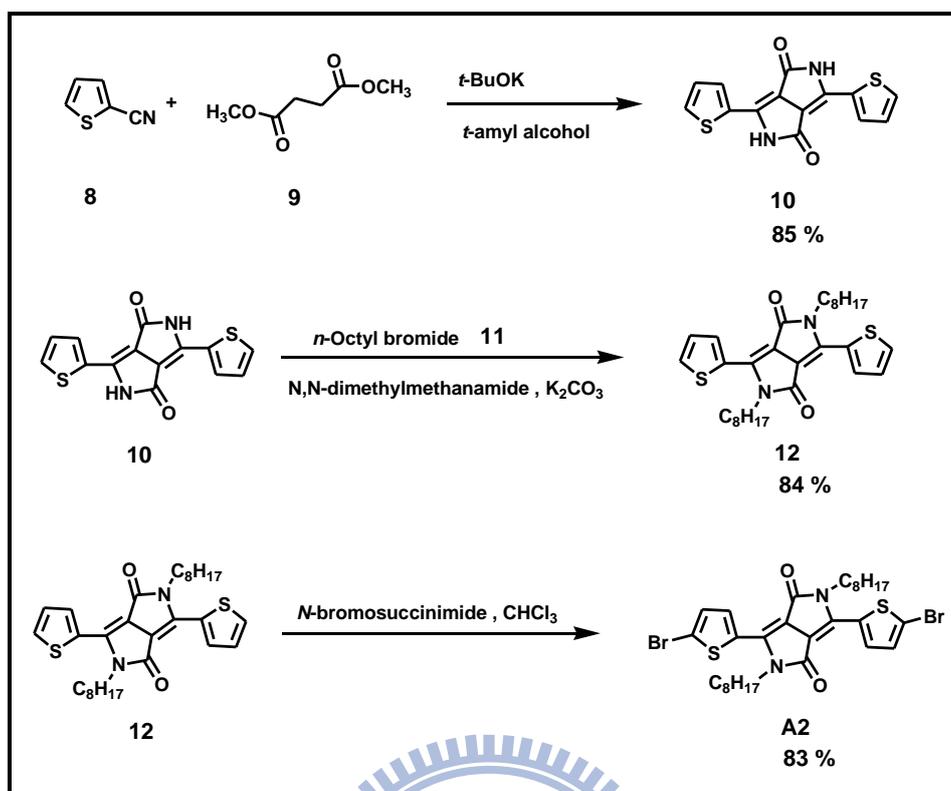
Scheme 2、Scheme 3 為最初單體化合物 **D2** 的合成途徑，但因過程中會有純化或反應性不佳的問題，最後設計出 Scheme 1，減少了反應途徑的複雜度，更能有效的得到 **D2**。



Scheme 2. 單體化合物 **D2** 的合成途徑二



Scheme 3. 單體化合物 D2 的合成途徑三



Scheme 4. 單體化合物 A2 的合成途徑

### 2.1.1.1 單體結構鑑定

單體 **D2** 之合成步驟見 Scheme 1，結構鑑定說明如下：**D2** 的  $^1\text{H-NMR}$  圖譜，其特徵為苯環與苯環間雙鍵上的二組氫，在化學位移 6~7 ppm 之間有兩組二重峰(d)，其 coupling constant 都同為 15.9 Hz，因此在所量測的圖譜中得到的氫訊號確實符合；對照質譜，所得之分子量 919 亦與理論分子量 919.05 相同；在元素分析上實驗值 N % : 2.66, C % : 70.08, H % : 8.71 亦與理論計算值 N % : 3.05, C % : 70.57, H % : 8.99 趨近相同，由此可知 **D2** 已合成出。

### 2.1.1.2 單體結構設計

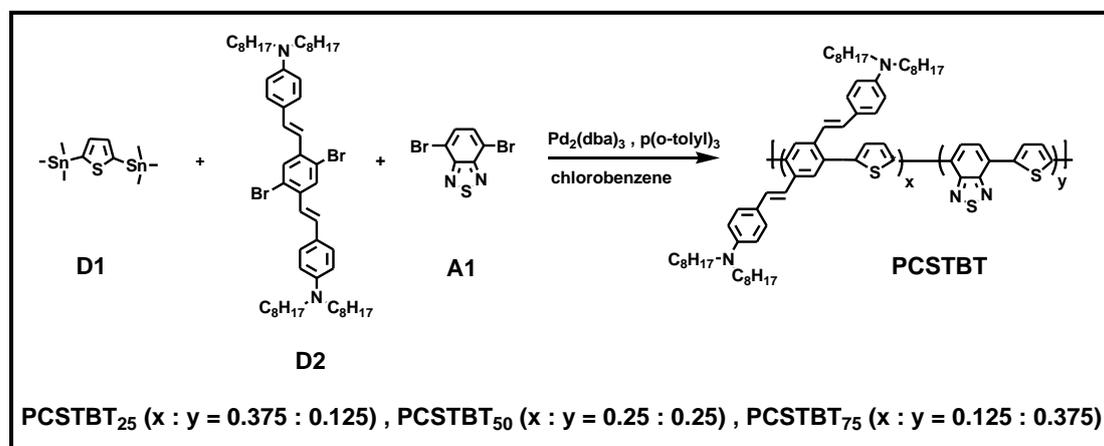
單體 **D2** 是扮演共聚高分子中電子施體的角色，它是以苯環為主體，雙邊側鏈上以共軛雙鍵為橋樑個別接上帶有二條八個碳長碳鏈的苯胺。這個結構的靈感是來自於 PPV (poly(*p*-phenylene vinylene)的簡稱)，由文獻上可知 PPV 及其衍生物已經廣泛運用在有機太陽能電池上，以 MDMO-PPV 與 PCBM 混摻的太陽能

電池，其光電轉換效率可達 2.5%<sup>[69]</sup>。PPV 的結構特色在於具有雙鍵的共軛主鏈，其所聚合成的共軛高分子可有效的傳遞電子，達到電子高度的非定域化(efficient electron delocalization)。之後又有研究團隊為了改善 PPV 的電洞遷移率(mobility)小於電子遷移率所造成電荷不平衡，使其電子電洞再結合(recombination)機率變大及光電轉換效率下降的問題，而在 PPV 的側鏈上加上 TPA (triphenylamine)的結構。TPA 最早被廣泛用在有機發光二極體(LED)，當做電洞注入/傳輸(hole-injection/transporting)層的材料<sup>[70-72]</sup>，可使電洞遷移率提升，且具有三維(3D)共軛的結構，因此有三維 $\pi$ - $\pi$ 堆疊的效果，此外本身結構富有電子充足(electron-rich)的特點，所以扮演著電子施體的角色<sup>[73,74]</sup>。

綜合以上的特點，我們將 PPV 的雙鍵共軛結構設計在雙邊側鏈上再個別加上 TPA 的三維共軛結構，形成 donor- $\pi$ -bridge-donor(D- $\pi$ -D)的電子施體(electron donor)結構，之後為了使共聚後的高分子具有較佳的溶解度，所以將 TPA 的二個苯環改成八個碳的長碳鏈以增加溶解度，使共聚高分子最後構成了一個不只主鏈具有共軛性連側鏈也可有效傳遞電荷的交叉型共軛(cross-conjugated)高分子<sup>[75]</sup>。

## 2.1.2 高分子聚合

共聚高分子 PCSTBT 系列：



Scheme 5. 共聚高分子 PCSTBT 系列的聚合

共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> (D2 : A1 = 75 % : 25 %)、PCSTBT<sub>50</sub> (D2 : A1 = 50 % : 50 %)、PCSTBT<sub>75</sub> (D2 : A1 = 25 % : 75 %)是以 D1、D2 為電子施體，A1 為電子受體，利用鈀金屬為催化劑進行 Stille coupling 聚合，而共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub>、PCSTBT<sub>50</sub>、PCSTBT<sub>75</sub> 不同的地方在於調整 D2 與 A1 之間的比例。聚合步驟以 PCSTBT<sub>25</sub> 為例，是將單體 D1 取 0.5 當量，D2 取 0.375 當量，A1 取 0.125 當量，催化劑 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 及 p(*o*-tolyl)<sub>3</sub> 量秤好，溶於氯苯中，經過 10 分鐘的 degas 後，使用微波反應器反應。為了使催化劑在反應過程中保持活性，必須盡可能的使整個反應溶液達到無氧狀態。待反應 45 分鐘後，溫度回至室溫，滴入甲醇中進行再沉澱，即可得到共聚高分子。PCSTBT<sub>25</sub>、PCSTBT<sub>50</sub> 與 PCSTBT<sub>75</sub> 的當量比、分子量結果如下表(表 2-1)：

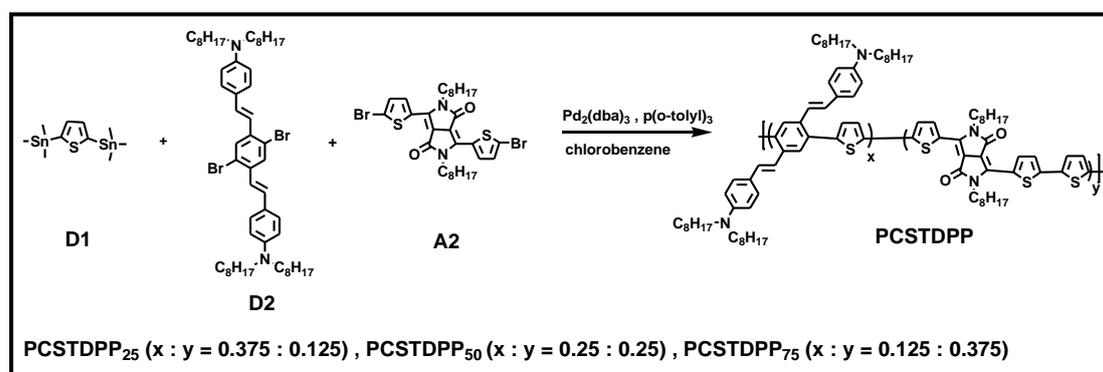
表 2-1. 共聚高分子 PCSTBT 系列的當量比及分子量聚合結果

| Copolymer            | D1 : D2 : A1 (%) | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | PDI |
|----------------------|------------------|----------------|----------------|-----|
| PCSTBT <sub>25</sub> | 50 : 37.5 : 12.5 | 5,370          | 12,506         | 2.3 |
| PCSTBT <sub>50</sub> | 50 : 25 : 25     | 16,409         | 40,488         | 2.5 |
| PCSTBT <sub>75</sub> | 50 : 12.5 : 37.5 | 8,672          | 23,345         | 2.7 |

由表 2-1 可知，分子量的大小沒有明確的規則性，猜測可能原因有三：(1) 可能在於 PCSTBT 系列的共聚高分子其單位分子量都沒有很大，結構也較簡單，所以溶解度對分子量的影響相對比 PCSTDPP 系列的共聚高分子小很多，因此無法明顯看出受溶解度影響所成的規則性；(2) 在聚合過程中，發現共聚高分子 PCSTBT 系列的反應性明顯比 PCSTDPP 來的差，而又以 PCSTBT<sub>25</sub> 最差，因為 PCSTBT<sub>25</sub> 在經過再沉澱時會有難以拿到固體產物的現象，所以可能是造成 PCSTBT<sub>25</sub> 的分子量沒有如預期為三者分子量最大的原因；(3) 此反應是 D1 與 D2 或 A1 進行耦合反應，因此當 D2 與 A1 是等比例時，會使排列較有規則性，反應性較好的可能性，所以等比例的 PCSTBT<sub>50</sub> 分子量才較大。或許就是有許多可

能的原因相互影響，才會導致共聚高分子 PCSTBT 系列沒有在不同比例間形成規則性。

共聚高分子 PCSTDPP 系列：



Scheme 6. 共聚高分子 PCSTDPP 系列的聚合

共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub> (D2 : A2 = 75 % : 25 %)、PCSTDPP<sub>50</sub> (D2 : A2 = 50 % : 50 %)、PCSTDPP<sub>75</sub> (D2 : A2 = 25 % : 75 %)是以 D1、D2 為電子施體，A2 為電子受體，利用鈀金屬為催化劑進行 Stille coupling 聚合，而共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub>、PCSTDPP<sub>50</sub>、PCSTDPP<sub>75</sub> 不同的地方在於調整 D2 與 A2 之間的比例。聚合步驟以 PCSTDPP<sub>25</sub> 為例，是將單體 D1 取 0.5 當量，D2 取 0.375 當量，A2 取 0.125 當量，催化劑 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 及 p(o-tolyl)<sub>3</sub> 量秤好，溶於氯苯中，經過 10 分鐘的 degas 後，使用微波反應器反應。為了使催化劑在反應過程中保持活性，必須盡可能的使整個反應溶液達到無氧狀態。待反應 45 分鐘後，溫度回至室溫，滴入甲醇中進行再沉澱，即可得到共聚高分子。PCSTDPP<sub>25</sub>、PCSTDPP<sub>50</sub> 與 PCSTDPP<sub>75</sub> 的當量比、分子量結果如下表(表 2-2)：

表 2-2. 共聚高分子 PCSTDPP 系列的當量比及分子量聚合結果

| Copolymer             | D1 : D2 : A2 (%) | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | PDI |
|-----------------------|------------------|----------------|----------------|-----|
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 50 : 37.5 : 12.5 | 14,966         | 34,334         | 2.3 |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 50 : 25 : 25     | 9,504          | 15,110         | 1.6 |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 50 : 12.5 : 37.5 | 4,692          | 6,104          | 1.3 |

由表 2-2 可知，分子量的大小順序為  $\text{PCSTDPP}_{25} > \text{PCSTDPP}_{50} > \text{PCSTDPP}_{75}$ ，猜測可能原因在於溶解度的關係，因 **D2** 具有四條長碳鏈的結構可增加溶解度，而以  $\text{PCSTDPP}_{25}$  中 **D2** 的含量最大，所以  $\text{PCSTDPP}_{25}$  的分子量最大；反之，**D2** 含量最少的  $\text{PCSTDPP}_{75}$ ，所聚合出的分子量則最小。

### 2.1.2.1 共聚高分子結構鑑定

共聚高分子 PCSTBT 系列：

共聚高分子 PCSTBT 系列的合成步驟見 Scheme 4，結構鑑定說明如下：共聚物 PCSTBT 系列的  $^1\text{H-NMR}$  圖譜主要鋒的位置大致相同，而對不同比例的分析，主要是看 3.3 ppm 位置 **D2** 結構上  $-\text{N-CH}_2-$  的氫和 6.91-8.22 ppm 位置苯環區的氫之積分比。以  $\text{PCSTBT}_{25}$  來說，**D2** 與 **A1** 的當量比為 3 比 1，因此 **D2** 結構上  $-\text{N-CH}_2-$  有 24 個氫，其積分值為 8.18，換算一個 **D2** 氫的積分值為 1.02，而苯環區有 28 個氫，其積分值為 16.9，換算一個 **A1** 氫的積分值為 0.6，二者的比例為 1 : 0.6 (如附圖 1-6)；而以  $\text{PCSTBT}_{50}$  來說，**D2** 與 **A1** 的當量比為 1 比 1，因此 **D2** 結構上  $-\text{N-CH}_2-$  有 8 個氫，其積分值為 6.77，換算一個 **D2** 氫的積分值為 0.84，而苯環區有 12 個氫，其積分值為 24.16，換算一個 **A1** 氫的積分值為 2.01，二者的比例為 1 : 2.4 (如附圖 1-7)；最後  $\text{PCSTBT}_{75}$  的 **D2** 與 **A1** 的當量比為 3 比 1，因此 **D2** 結構上  $-\text{N-CH}_2-$  有 8 個氫，其積分值為 7.71，換算一個 **D2** 氫的積分值為 0.96，而苯環區有 20 個氫，其積分值為 22.86，換算一個 **A1** 氫的積分值為 3.43，二者的比例為 1 : 3.6 (如附圖 1-8)。由以上的比值可看出 **D2**、**A1** 含量的趨勢， $\text{PCSTBT}_{50}$  的含量比確實介於  $\text{PCSTBT}_{25}$  及  $\text{PCSTBT}_{75}$  之間，之所以無法確切的符合真實當量比，在於  $\text{CDCl}_3$  的峰包含在苯環區內，會影響積分值，此外高分子的峰也較難準確的積分，因此只能從趨勢上得證(如表 2-3 所示)。

表 2-3. 共聚高分子 PCSTBT 系列的 D2、A1 當量比預估值及當量比實際值

| Copolymer            | D2 : A1<br>(進料比) | D2 : A1<br>(實際比) |
|----------------------|------------------|------------------|
| PCSTBT <sub>25</sub> | 3 : 1            | 1 : 0.6          |
| PCSTBT <sub>50</sub> | 1 : 1            | 1 : 2.4          |
| PCSTBT <sub>75</sub> | 1 : 3            | 1 : 3.6          |

共聚高分子 PCSTDPP 系列：

共聚高分子 PCSTDPP 系列的合成步驟見 Scheme 5，結構鑑定說明如下：  
 共聚高分子 PCSTDPP 系列的 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜主要鋒的位置大致相同，而對不同比例的分析，主要是看 3.3 ppm 位置 **D2** 結構上 N-CH<sub>2</sub>-的氫和 8.94 ppm 位置 **A2** 結構上 thiophene 內側的氫或 4.12 ppm 位置 **A2** 結構上 -N-CH<sub>2</sub>-的氫之積分比。以 PCSTDPP<sub>25</sub> 來說，**D2** 與 **A2** 的當量比為 3 比 1，因此在 **D2** 結構上 -N-CH<sub>2</sub>- 有 24 個氫，其積分值為 6.4，換算一個 **D2** 氫的積分值為 0.8，而 **A2** 結構上的 -N-CH<sub>2</sub>- 有 4 個氫，其積分值為 1.21，換算一個 **A2** 氫的積分值為 0.3，二者的比例為 2.7 : 1 (如附圖 1-9)；而以 PCSTDPP<sub>50</sub> 來說，**D2** 與 **A2** 的當量比為 1 比 1，因此 **D2** 結構上 -N-CH<sub>2</sub>- 有 8 個氫，其積分值為 4.36，換算一個 **D2** 氫的積分值為 0.55，而 **A2** 結構上 thiophene 內側有 2 個氫，其積分值為 1.14，換算一個 **A2** 氫的積分值為 0.57，二者的比例為 1 : 1 (如附圖 1-10)；最後 PCSTDPP<sub>75</sub> 的 **D2** 與 **A2** 的當量比為 1 比 3，因此在 **D2** 結構上 -N-CH<sub>2</sub>- 有 8 個氫，其積分值為 3.76，換算一個 **D2** 氫的積分值為 0.47，而 **A2** 結構上 thiophene 內側有 6 個氫，其積分值為 2.76，換算一個 **A2** 氫的積分值為 1.38，二者的比例為 1 : 2.9 (如附圖 1-11)。由以上的比值算是符合起始物的當量比，之所以無法確切的符合真實當量比，在於高分子的峰較難準確的積分(如表 2-4 所示)。

表 2-4. 共聚高分子 PCSTDPP 系列的 D2、A2 當量比預估值及當量比實際值

| Copolymer             | D2 : A2<br>(進料比) | D2 : A2<br>(實際比) |
|-----------------------|------------------|------------------|
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 3 : 1            | 2.7 : 1          |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 1 : 1            | 1 : 1            |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 1 : 3            | 1 : 2.9          |

### 2.1.2.2 共聚高分子結構設計

PCSTBT 系列的共聚高分子是以 **D1**、**D2** 做為施體，**A1** 做為受體，見 scheme 4。**D1** 是以 thiophene 為主體接上 trimethylstannyl ( $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) 的官能基以進行聚合，**A2** 是以 benzothiadiazole 為主體接上雙邊溴進行聚合，由文獻上可知 **D1**、**A1** 是一般低能隙共軛高分子常用的施體與受體，其優點除了環上電子都是非定域化(delocalized)，共軛性較佳外，在合成上也較於容易，此外單純以 **D1**、**A1** 共聚的高分子就可使能隙達到 2.05 eV<sup>[75]</sup>，因此我們挑選他們來共聚。

PCSTDPP 系列的共聚高分子是以 **D1**、**D2** 做為施體，**A2** 做為受體，見 scheme 5。**A2** 是一個以 DPP (diketopyrrolopyrrole) 為主體，雙邊各加上一個 thiophene 的結構，之後溴化後就可聚合。DPP 是近年來常用在低能隙共軛高分子中一個很好的受體，它有二個環的平面共軛性雜環結構以及醯胺拉電子的官能基，具有良好的電子電洞遷移率，所共聚的高分子可以吸收近紅外光範圍的可見光，也配合了各種的施體 (carbazole<sup>[76]</sup>、fluorene<sup>[77]</sup>、dibenzosilole<sup>[78]</sup>、thiophene<sup>[79]</sup>、dithienosilole<sup>[80]</sup>) 做了一系列得探討(如圖 2-1 所示)，其中可知與 thiophene 共聚的高分子會有 1.2 eV 的低能隙，但會有溶解度不佳導致分子量不大的問題<sup>[81]</sup>，因此預計加入四條長碳鏈的 **D2** 可改善溶解度的問題。此外，由文獻可知，在 DPP 雙邊加上 thiophene (如 **A2** 結構) 可縮小立體障礙，更降低能階<sup>[81]</sup>。基於上述原因本研究將受體改為 **A2**，進行聚合反應。

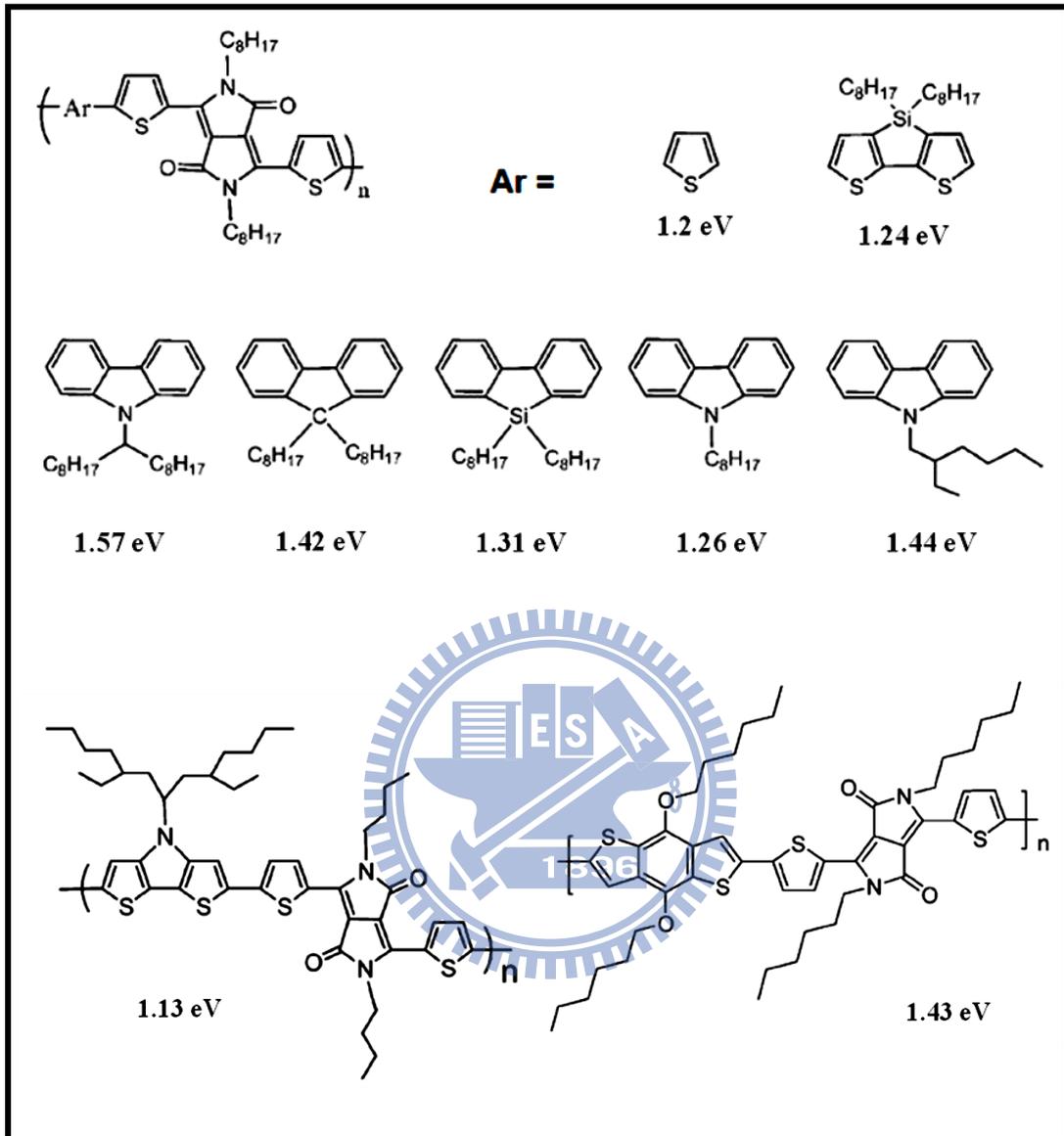


圖 2-1. DPP 系列的共聚高分子及其能隙值<sup>[81-83]</sup>

## 2.2 熱性質分析

太陽能電池是藉由吸收太陽光而得到自由電子，然而在長時間照射下，溫度會逐漸提高而破壞元件的特性，因此材料本身的穩定性相當重要，穩定性可分為化學性穩定及物理性穩定。化學性穩定是與材料本身的化學結構是否產生化學鍵

的斷裂有關，當化學性穩定不佳時會影響材料本質，進而造成元件效率降低。物理性穩定是與材料的製作過程有關，當製作過程中產生了缺陷，會造成局部漏電流或是電荷的再結合，這些現象皆會導致元件效率的降低。

因此，我們必須對材料進行熱穩定性的探討。對於高分子材料而言，最常見的熱性質分析是藉由熱重分析儀以及微差掃描卡計。熱重分析儀(簡稱 TGA)是測得當溫度逐漸升高時，樣品的重量變化情形，而以樣品的剩餘重量為原本的 95% 時的溫度稱為熱裂解溫度(簡稱  $T_d$ )；微差掃描卡計(簡稱 DSC)則是獲得玻璃轉移溫度(簡稱  $T_g$ )，當操作溫度在  $T_g$  點以下時，高分子鏈呈現凍結狀態，無法進行擾動而變成硬固體狀態；而當溫度升高至  $T_g$  點以上時，其高分子主鏈即開始蠕動，此時高分子由玻璃態轉變到橡膠態，如此一來，高分子鏈於高溫的情況之下更容易產生堆疊。

圖 2-2~圖 2-7 為共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的 TGA 圖譜，圖 2-8~圖 2-13 為共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的 DSC 圖譜，其  $T_d$ 、 $T_g$  的數據圖表可見表 2-5。由共聚高分子 PCSTBT 系列的三張圖譜中可觀察到二個現象：(1)熱裂解溫度( $T_d$ )為  $PCSTBT_{25} > PCSTBT_{50} > PCSTBT_{75}$ ；(2)當樣品從快速裂解到達 500 °C 左右平緩時，共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 的剩餘重量約 45 %、共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 的剩餘重量約 65 %、共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 的剩餘重量約 80 %。由以上二點可以猜測 A1 因結構上較 D2 為剛硬，所以是 D2 先行裂解，而又以 PCSTBT<sub>25</sub> 的 D2 比例最高，且單位分子量最大，所以所需的裂解溫度就相對較高，最後所剩餘的重量也較少，此外當 A1 比例逐漸增加時，熱裂解的困難度也隨之增加。而共聚高分子 PCSTDPP 系列的圖譜則沒有明顯的差異，猜測原因可能是 D2、A1 皆有長碳鏈所以結構相似度大以及其單位分子量差異不大的關係。

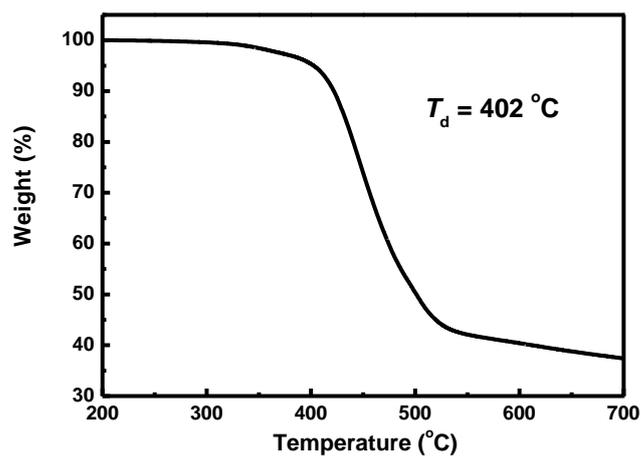


圖 2-2. 共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 之 TGA 圖譜

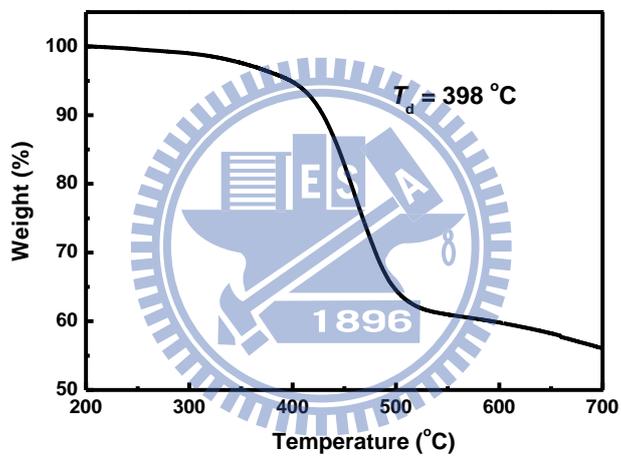


圖 2-3. 共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 之 TGA 圖譜

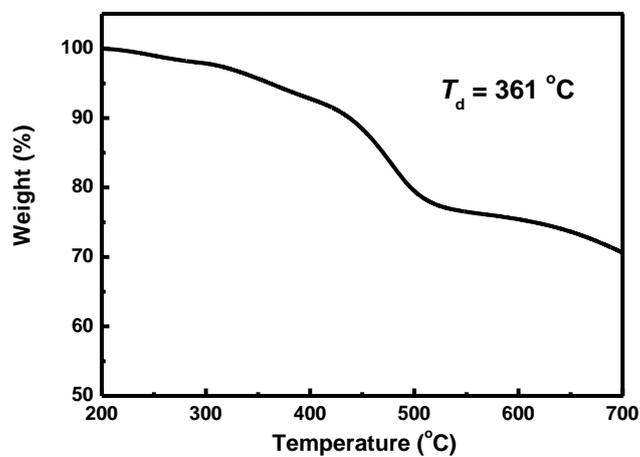


圖 2-4. 共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 之 TGA 圖譜

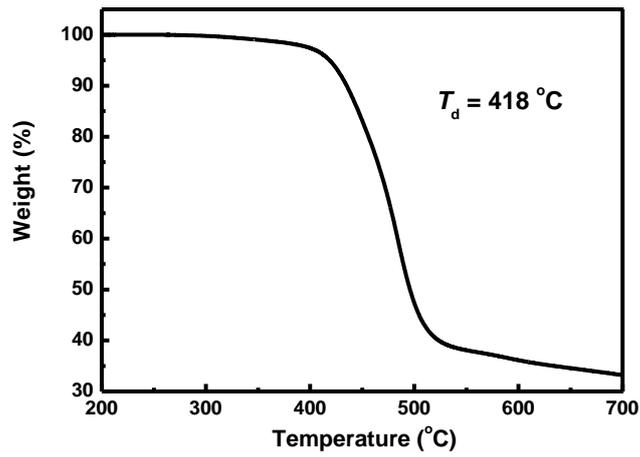


圖 2-5. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub> 之 TGA 圖譜

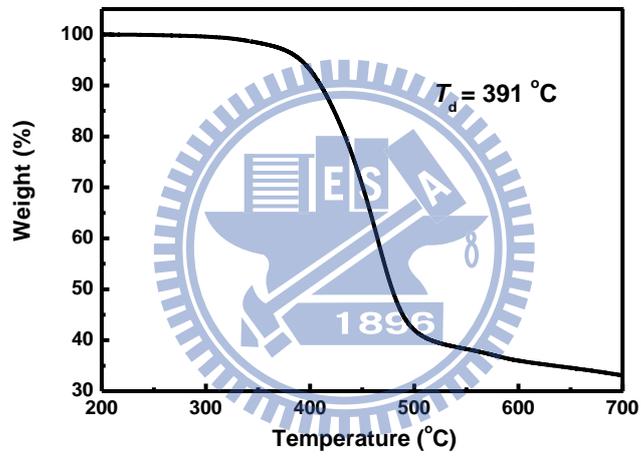


圖 2-6. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>50</sub> 之 TGA 圖譜

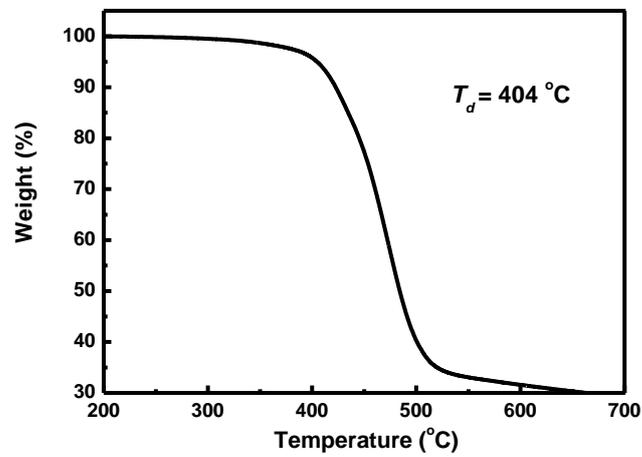


圖 2-7. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>75</sub> 之 TGA 圖譜

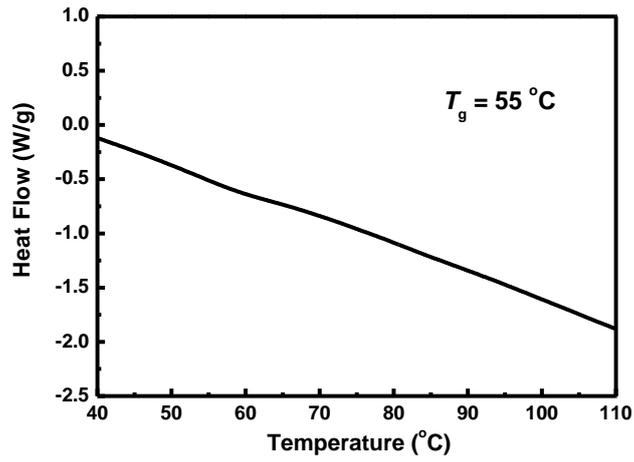


圖 2-8. 共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 之 DSC 圖譜

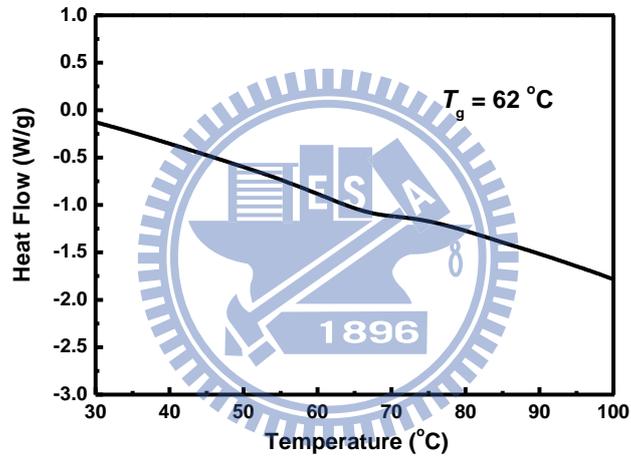


圖 2-9. 共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 之 DSC 圖譜

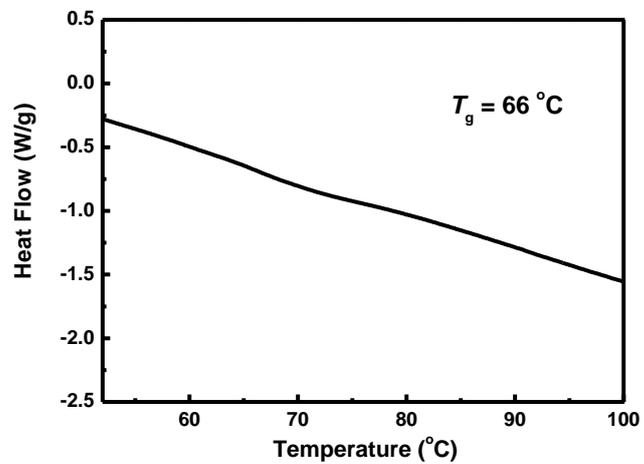


圖 2-10. 共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 之 DSC 圖譜

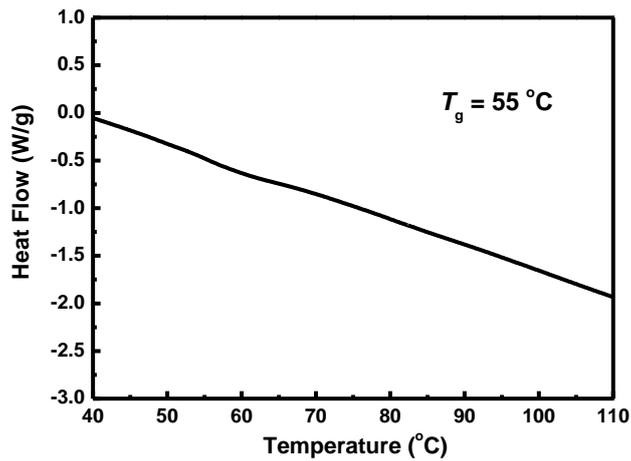


圖 2-11. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub> 之 DSC 圖譜

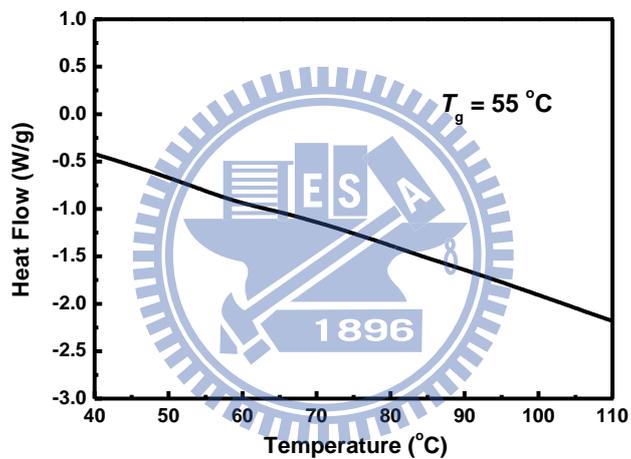


圖 2-12. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>50</sub> 之 DSC 圖譜

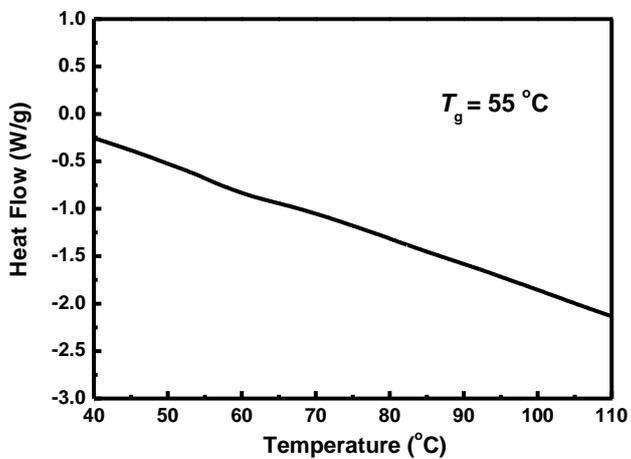


圖 2-13. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>75</sub> 之 DSC 圖譜

表 2-5. 低能隙共軛高分子的分子量分佈和熱性質

| Copolymer             | $T_d$ (°C) | $T_g$ (°C) |
|-----------------------|------------|------------|
| PCSTBT <sub>25</sub>  | 402        | 55         |
| PCSTBT <sub>50</sub>  | 398        | 62         |
| PCSTBT <sub>75</sub>  | 361        | 66         |
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 418        | 55         |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 391        | 55         |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 404        | 55         |

由表 2-5 可知，共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的熱裂解溫度約在 361 ~ 418 °C 左右，對於太陽能電池材料的應用來說，已具備相當優良的熱穩定性。

$T_g$  在共聚高分子 PCSTBT 系列有規則性 PCSTBT<sub>25</sub> < P1-2 < P1-3，原因在於 A1 的結構較 D2 剛硬，且無長碳鏈結構，使得自由體積(free volume)較小，故當 A1 比例增大時， $T_g$  也隨之變大；而共聚高分子 PCSTDPP 系列的  $T_g$  則相同，原因為三者的單位分子量差異不大且 D2 與 A2 皆有長碳鏈結構，因此 D2 與 A2 之間的比例差異對  $T_g$  無明顯影響。總結共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的  $T_g$  值皆位於 55 ~ 66 °C 之間，算符合太陽能電池元件使用上的需求。

### 2.3 電化學性質分析

為了探討有機太陽能材料能隙與能階的情形，乃利用循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)去分析材料的氧化電位，經轉換可得材料的 HOMO 能階，之後藉由 UV-visible 光譜的吸收波長得到光學能隙，再推算出 LUMO 能階。一般吸光材料的 HOMO、LUMO 能階及能隙的標準表示法如下(如式 2-1 所示)：

$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= -(4.8 + E_{\text{ox,onset}}) \text{ (eV)} \\ \text{LUMO} &= -(4.8 + E_{\text{red,onset}}) \text{ (eV)} \\ E_g &= | \text{HOMO} - \text{LUMO} | \end{aligned}$$

式 2-1

式 2-1 中的常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階的數值。由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因高分子本身經還原後無法再回到原本穩定的狀態，而導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到還原電位值。因此，對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中吸收峰的能量最低起始波長( $\lambda_{\text{onset}}$ )來間接計算(如式 2-2 所示)：

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

式 2-2

式 2-2 中的  $\lambda_{\text{onset}}$  單位為 nm，所得  $E_g$  的單位為 eV。根據式 2-1、式 2-2，分別將共聚高分子 PCSTBT 系列及共聚高分子 PCSTDPP 系列透過 ferrocene 標準品校正求得個別的 HOMO、LUMO 能階以及氧化電位( $E_{\text{ox,onset}}$ )與能階差( $E_g$ )數據將列於表 2-6。圖 2-14 ~ 2-19 為共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的 CV 圖。

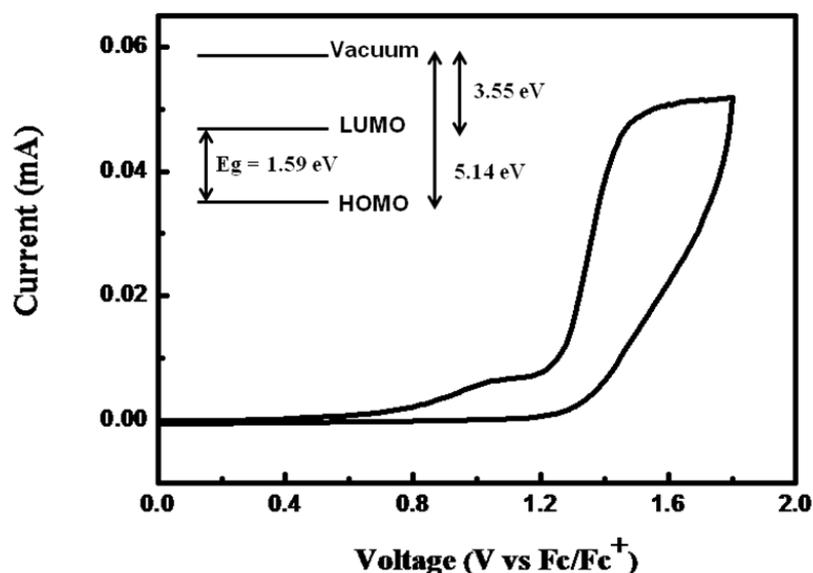


圖 2-14. 共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 的 CV 圖

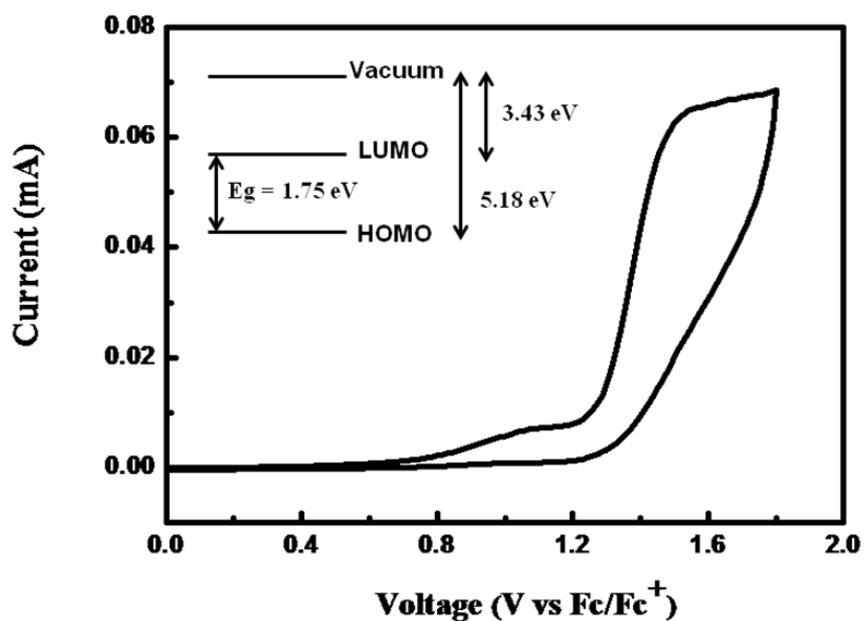


圖 2-15. 共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 的 CV 圖

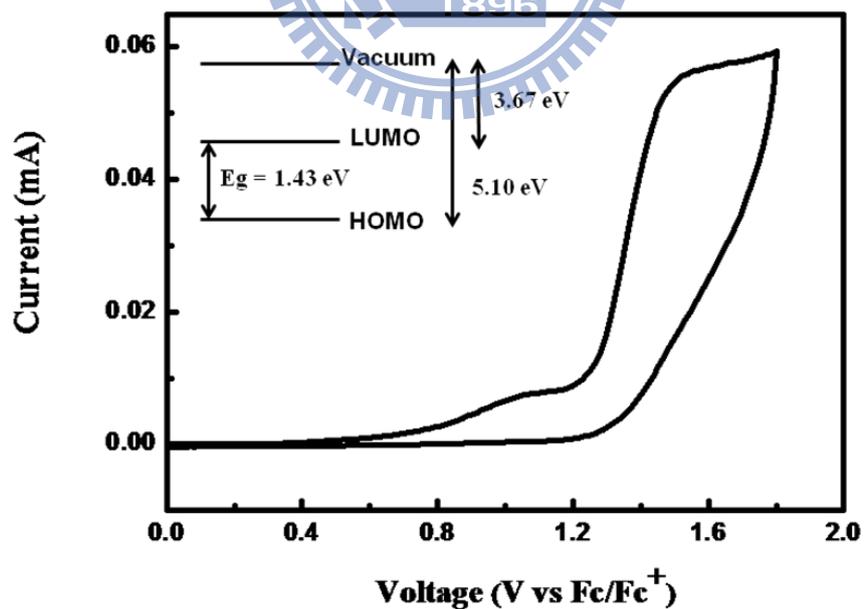


圖 2-16. 共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 的 CV 圖

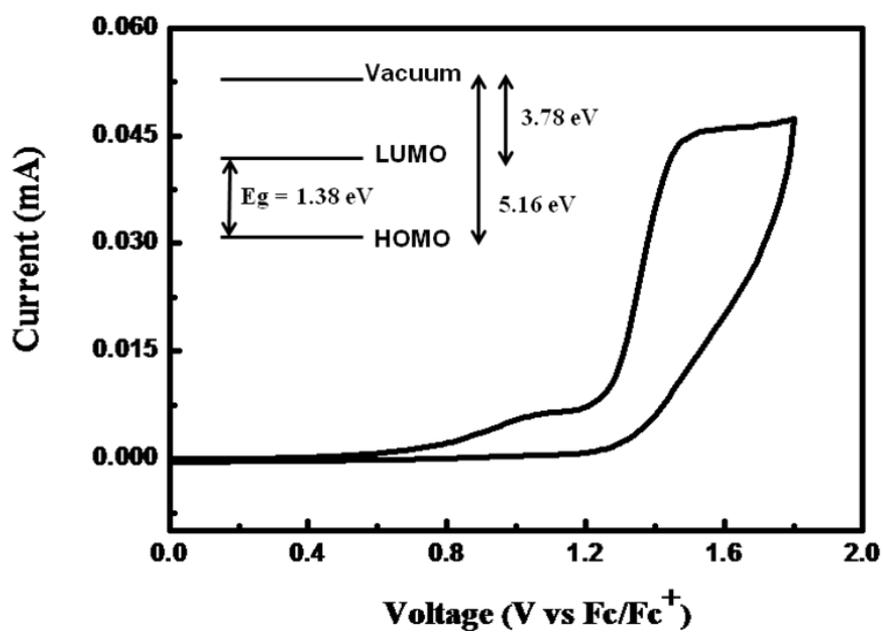


圖 2-17. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub> 的 CV 圖

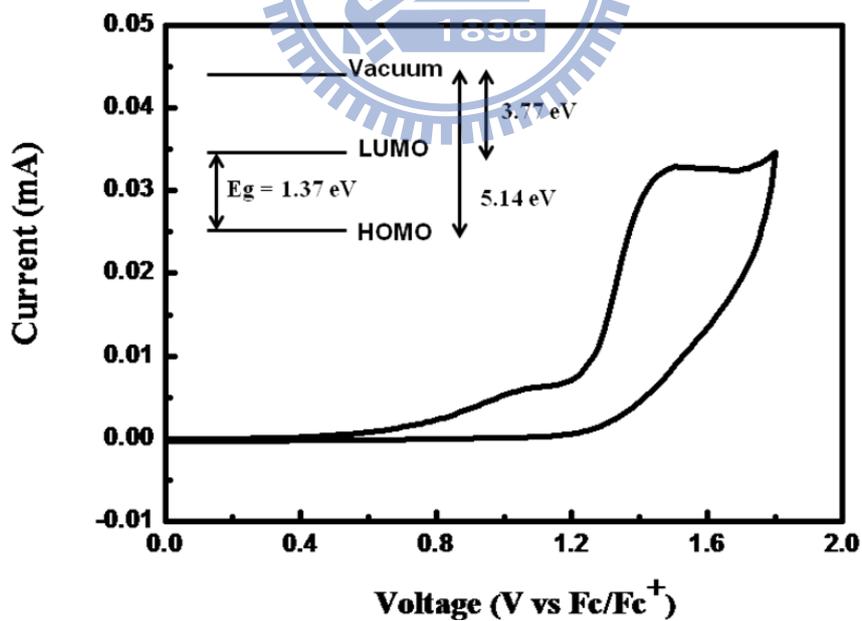


圖 2-18. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>50</sub> 的 CV 圖

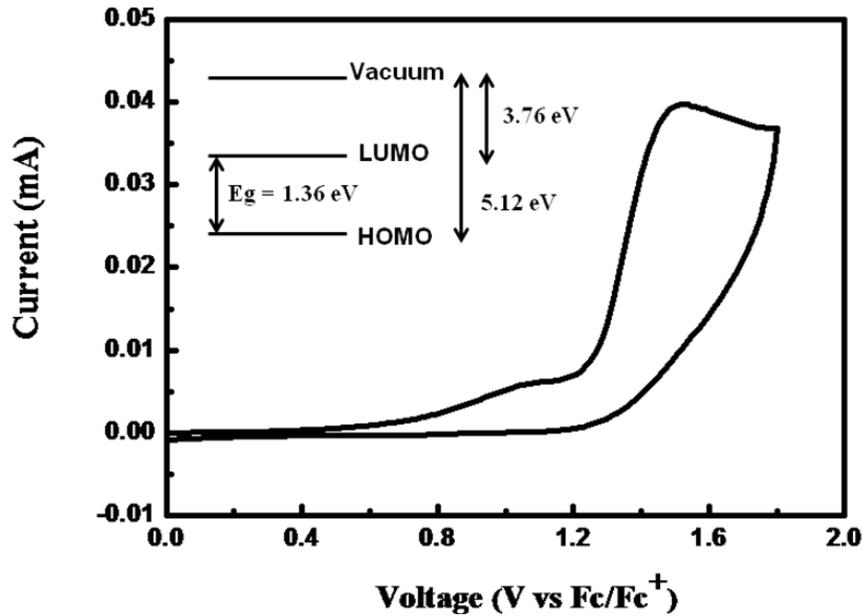


圖 2-19. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>75</sub> 的 CV 圖

表 2-6. 共聚高分子 PCSTBT 系列與 PCSTDPP 系列的電化學性質

| Copolymer             | $E_g^{(a)}$<br>(eV) | $E_{ox}^{(b)}$<br>(V) | HOMO <sup>(c)</sup><br>(eV) | LUMO <sup>(d)</sup><br>(eV) |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| PCSTBT <sub>25</sub>  | 1.75                | 0.78                  | -5.18                       | -3.43                       |
| PCSTBT <sub>50</sub>  | 1.59                | 0.74                  | -5.14                       | -3.55                       |
| PCSTBT <sub>75</sub>  | 1.43                | 0.70                  | -5.10                       | -3.69                       |
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 1.38                | 0.76                  | -5.16                       | -3.78                       |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 1.37                | 0.74                  | -5.14                       | -3.77                       |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 1.36                | 0.72                  | -5.12                       | -3.76                       |

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

(b) from the onset of oxidation potential

(c) from the equation  $HOMO = -(4.8 + E_{ox,onset} - E_{fc})(eV)$ ;  $E_{fc} = 0.4 (V)$

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

由表 2-6 所知，共聚高分子 PCSTBT 與 PCSTDPP 確實都達到我們所期待的低能隙高分子材料，其能隙都符合低能隙高分子的要求(1.8 eV 以下)。接者我們將探討共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列的 HOMO、LUMO 能階與 PCBM 的 HOMO、LUMO 能階彼此間的關係(如圖 2-20 所示)。

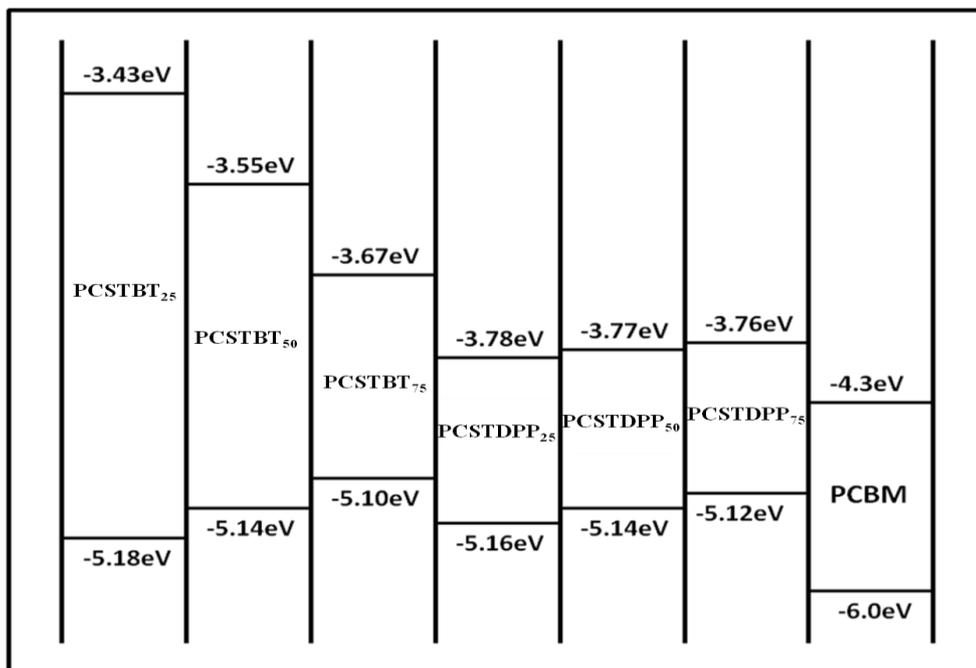


圖 2-20. 共聚高分子 PCSTBT、PCSTDPP 系列與 PCBM 的 HOMO、LUMO 能階比較圖

對於與 PCBM 混摻的元件，高分子的 HOMO、LUMO 能階已歸納出一個理想範圍值。一個理想的能階必須考慮三個要點<sup>[84]</sup>：(1)為了避免材料受到氧化的破壞，HOMO 能階必須約低於 -5.27 eV，此外，HOMO 能階越低， $V_{oc}$  值也越大，越有機會使效率提升；(2)為了使電子有效的從施體傳到受體 PCBM，LUMO 能階須高於 PCBM 的 LUMO 能階 0.2 ~ 0.3 eV；(3)為了要達到低能隙的材料，理想能隙約在 1.2 ~ 1.9 eV。由以上三點總結，一個理想的 HOMO 能階約在 -5.2 ~ -5.8eV，理想的 LUMO 能階約在 -3.7 ~ -4.0 eV。因此，對共聚高分子 PCSTBT 系列的能階來說，HOMO、LUMO 能階都稍微偏高，而以差值來算 PCSTBT<sub>75</sub> 最接近理想範圍；對共聚高分子 PCSTDPP 系列的能階來說，HOMO 能階都稍微偏高， $V_{oc}$  值會因此偏小，而 LUMO 能階則皆在理想範圍內。

除此之外，我們也可從結構上去探討能階的趨勢。以共聚高分子 PCSTBT 系列來說，可以看出共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 的能隙明顯大於共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub>，由此可知 A1 受體比例較高時可以使共聚高分子 PCSTBT 系列的能

隙縮小；以共聚高分子 PCSTDPP 系列來說，D2 與 A2 之間不同的含量比，在能隙的表現上雖然仍有趨勢，但似乎影響不大。

最後，可以從共聚高分子 PCSTBT 及 PCSTDPP 系列去比較，首先，因為二者的施體相同，所以 HOMO 能階差異較小，但也發現 D2 的含量多寡在 HOMO 能階上會有趨勢的表現，以共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 與 PCSTDPP<sub>50</sub> 的 HOMO 能階剛好相同，當 D2 含量減少時 HOMO 能階會上升，如共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 與 PCSTDPP<sub>75</sub>，反之，當 D2 含量增加時 HOMO 能階則會下降，如共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 與 PCSTDPP<sub>25</sub>。接者，從不同的受體上來看，A2 受體的拉電子能力比較強，所以使共聚高分子 PCSTDPP 系列的 LUMO 能階都較低，反之，A1 受體的拉電子能力較弱，所以使共聚高分子 PCSTBT 系列的 LUMO 能階較 PCSTDPP 系列來的高，其中又以 A1 含量最少的 PCSTBT<sub>25</sub> 最高。

## 2.4 光物理性質分析

### 2.4.1 共聚高分子 PCSTBT 系列的溶液態及薄膜態之 UV-Vis 光譜

我們將純化好的 PCSTBT 系列共聚高分子溶解在四氫呋喃(THF)中，分別測溶液態及薄膜態的 UV-Vis 光譜，之後再從各類圖譜中做分析。主要的分析圖譜有個別共聚物的溶液態與薄膜態比較圖(如圖 2-21 ~ 圖 2-23 所示)、PCSTBT 系列的溶液態光譜比較圖及薄膜態光譜比較圖(如圖 2-24、2-25 所示)，也對最大吸收峰做了數據總整理(如表 2-7 所示)。

表 2-7. 共聚高分子 PCSTBT 系列的 UV 吸收光譜值

| Copolymer            | UV absorption         |            |
|----------------------|-----------------------|------------|
|                      | $\lambda_{\max}$ (nm) |            |
|                      | Solution (THF)        | Film (THF) |
| PCSTBT <sub>25</sub> | 407, 529              | 412, 567   |
| PCSTBT <sub>50</sub> | 389, 573              | 434, 599   |
| PCSTBT <sub>75</sub> | 378, 576              | 460, 670   |

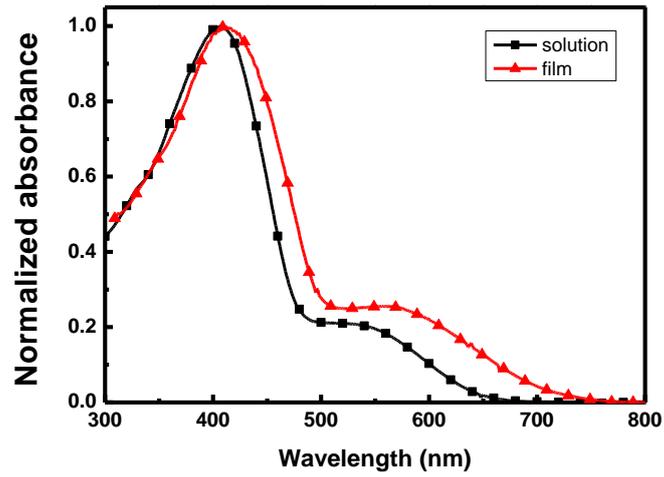


圖 2-21. 共聚高分子 PCSTBT<sub>25</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

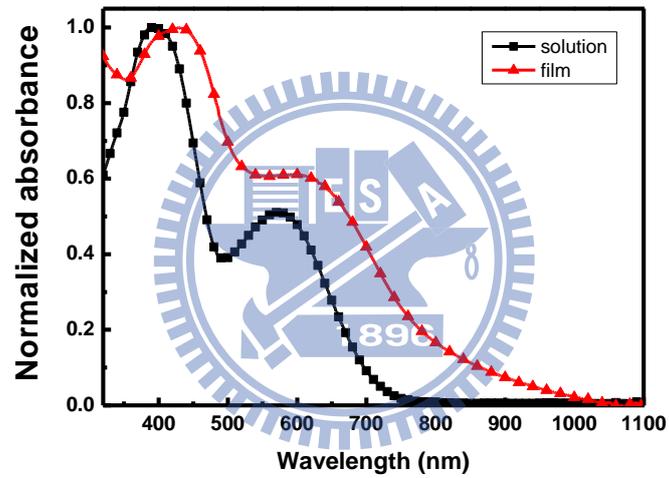


圖 2-22. 共聚高分子 PCSTBT<sub>50</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

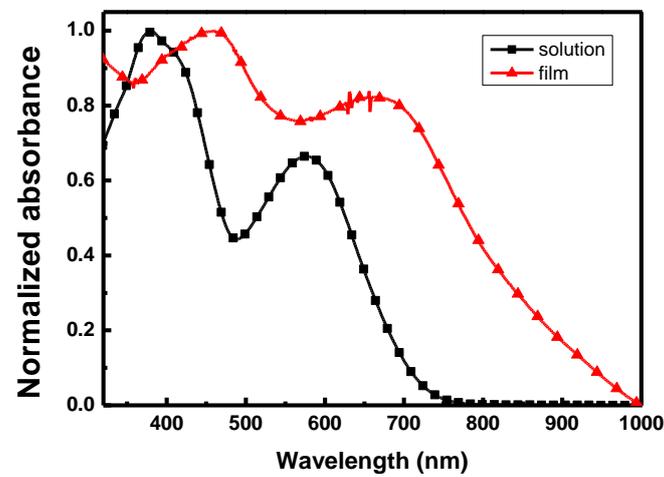


圖 2-23. 共聚高分子 PCSTBT<sub>75</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

由圖 2-21、2-22、2-23 可知，薄膜態所測得的吸收波長相較溶液態有更紅位移(red-shift)的現象，主要是因為分子在薄膜狀態時，有 $\pi$ - $\pi$ 堆疊( $\pi$ - $\pi$  stacking)的作用，其分子鏈與分子鏈之間的距離較溶液態來的靠近，因此薄膜時的最大吸收峰位置會產生紅位移的現象。

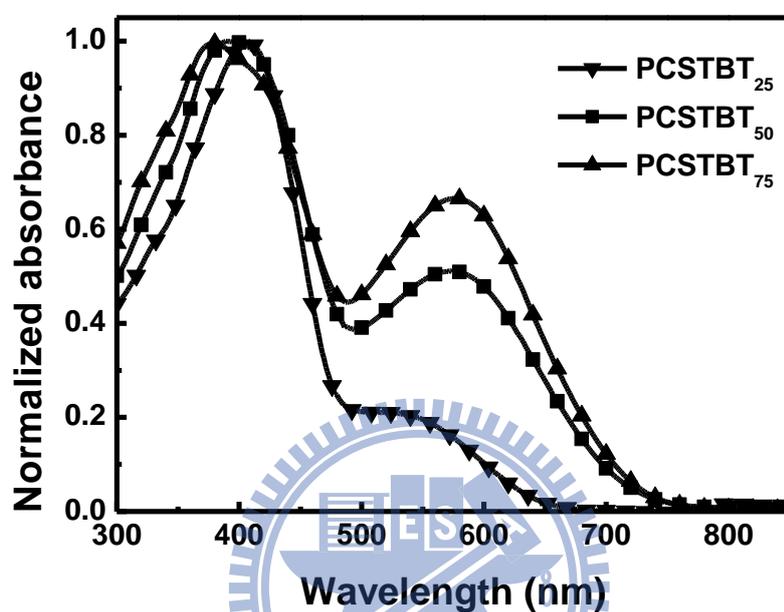


圖 2-24. 共聚高分子 PCSTBT 系列溶液態的 UV 圖

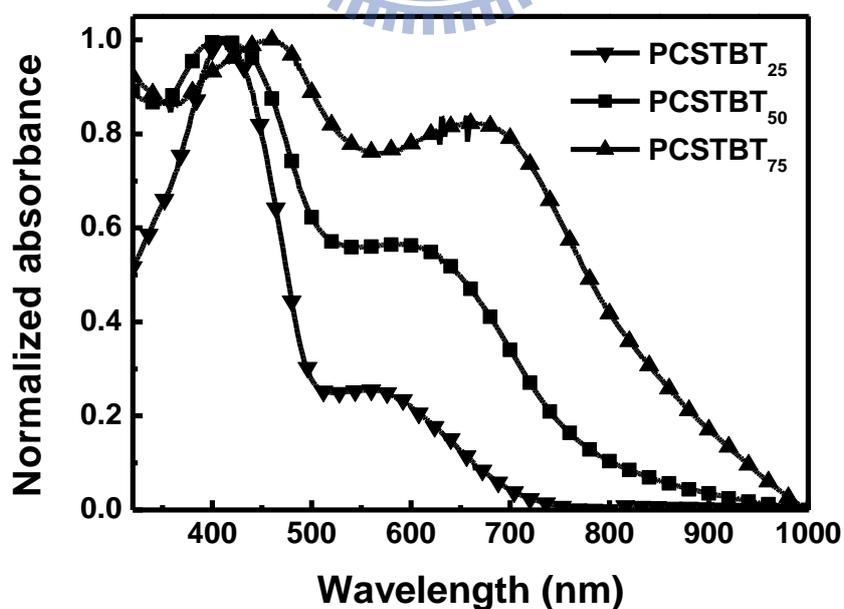


圖 2-25. 共聚高分子 PCSTBT 系列薄膜態的 UV 圖

由圖 2-24、2-25 可知，吸收範圍大約由 350 nm ~ 1000 nm，所以在可見光區域的吸收有相當不錯的效果。此外也可看出主要的吸收峰有二個，我們由圖 2-26 判斷，在 400 nm 的峰是 **D2** 側鏈的共軛吸收以及主鏈上的  $\pi-\pi^*$  過渡 ( $\pi-\pi^*$  transition) 吸收，而 650 nm 左右的峰則是分子間的電荷轉移 (intramolecular charge transfer, ICT) 吸收，隨者 **A1** 量的增加，此吸收峰強度隨之變大，也有向長波長位移的現象。

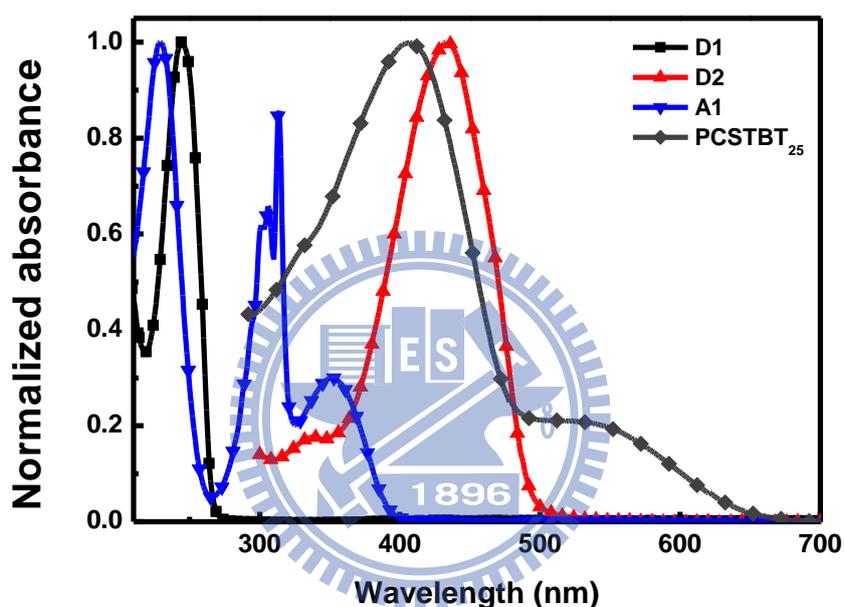


圖 2-26. 單體 D1、D2、A1 及 PCSTBT<sub>25</sub> 溶液態的 UV 圖

#### 2.4.2 共聚高分子 PCSTDPP 系列的溶液態及薄膜態之 UV-Vis 光譜

同樣地我們也將純化好的 PCSTDPP 系列共聚高分子溶解在四氫呋喃(THF)中，分別測溶液態及薄膜態的 UV-Vis 光譜，之後再從各類圖譜中做分析。主要的分析圖譜有個別共聚物的溶液態與薄膜態比較圖(如圖 2-27 ~ 圖 2-29 所示)、PCSTDPP 系列的溶液態光譜比較圖及薄膜態光譜比較圖(如圖 2-30、2-31 所示)，也對最大吸收峰做了數據總整理(如表 2-8 所示)。

表 2-8. 共聚高分子 PCSTDPP 系列的 UV 吸收光譜值

| Copolymer             | UV absorption         |            |
|-----------------------|-----------------------|------------|
|                       | $\lambda_{\max}$ (nm) |            |
|                       | Solution (THF)        | Film (THF) |
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 410, 668              | 472, 689   |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 407, 697              | 420, 710   |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 406, 668              | 416, 714   |

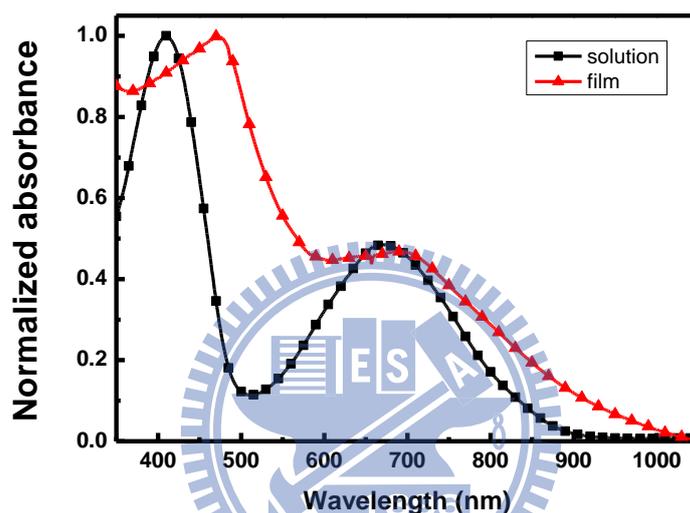


圖 2-27. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>25</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

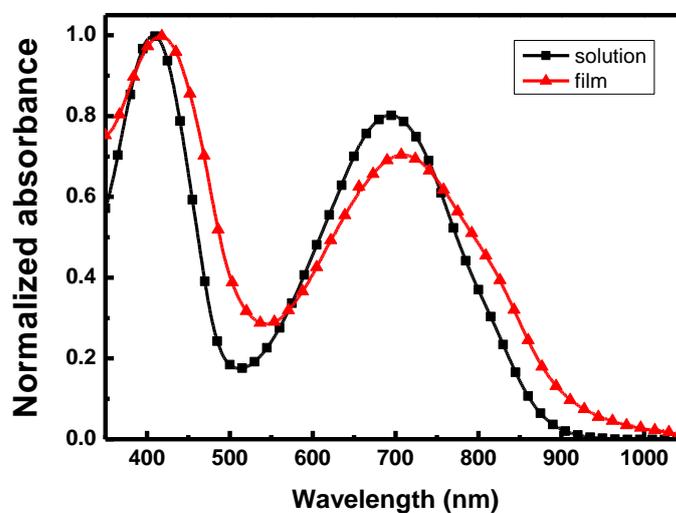


圖 2-28. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>50</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

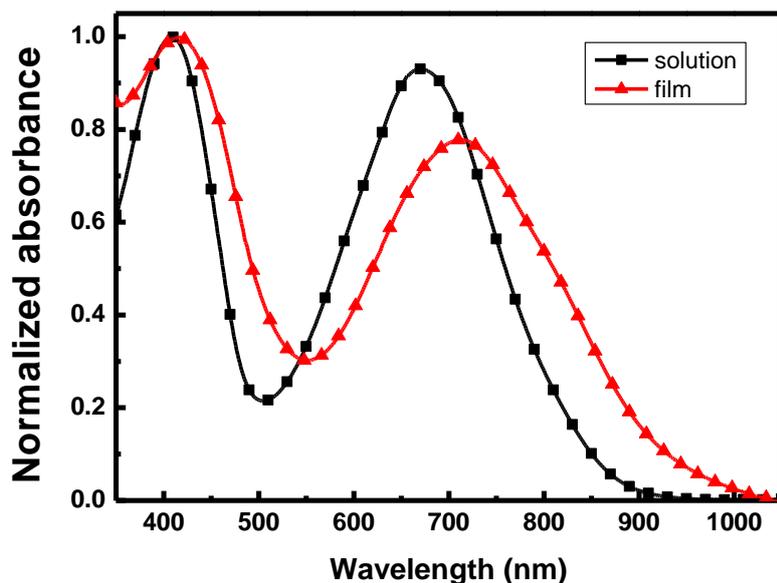


圖 2-29. 共聚高分子 PCSTDPP<sub>75</sub> 溶液態及薄膜態的 UV 圖

由圖 2-27、2-28、2-29 可知，薄膜態所測得的吸收波長相較溶液態有更紅位移(red-shift)的現象，主要是因為分子在薄膜狀態時，有 $\pi$ - $\pi$ 堆疊( $\pi$ - $\pi$  stacking)的作用，其分子鏈與分子鏈之間的距離較溶液態來的靠近，因此薄膜時的最大吸收峰位置會產生紅位移的現象。

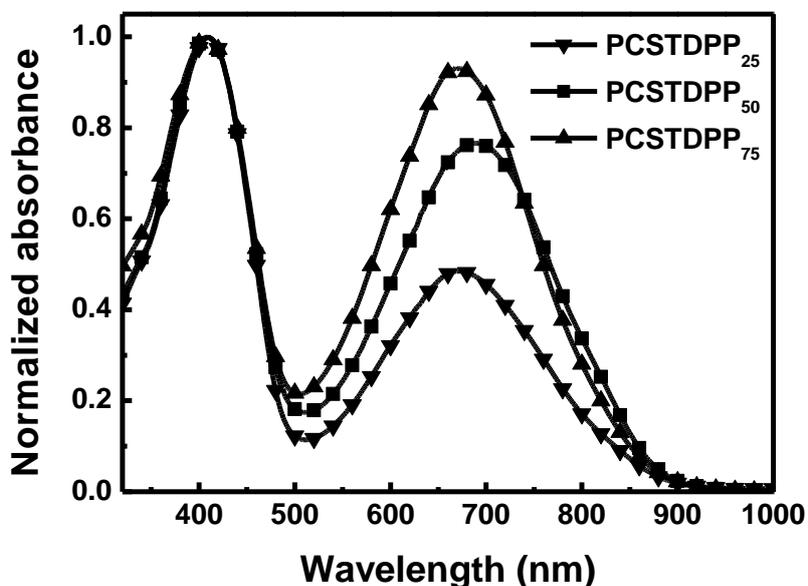


圖 2-30. 共聚高分子 PCSTDPP 系列溶液態的 UV 圖

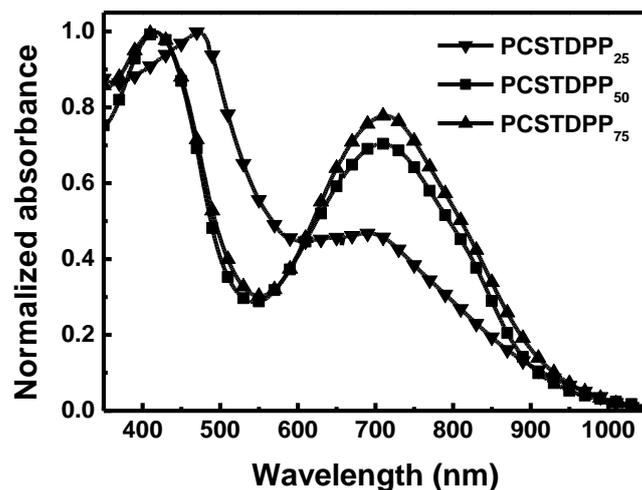


圖 2-31. 共聚高分子 PCSTDPP 系列薄膜態的 UV 圖

從圖 2-30 與 2-31 中可得知，所有的共聚高分子 PCSTDPP 系列吸收的範圍幾乎涵蓋整個可見光。此外也可看出主要的吸收峰有二個，我們由圖 2-32 判斷，在 400 nm 的峰是 D2 側鏈的共軛吸收以及主鏈上的 $\pi-\pi^*$ 過渡( $\pi-\pi^*$  transition)吸收，而 700 nm 左右的峰則是分子間的電荷轉移(intramolecular charge transfer, ICT)吸收，隨著 A2 量的增加，此吸收峰有向長波長位移的現象。而 PCSTDPP<sub>25</sub> 在 400 nm 位置的峰有明顯紅位移的現象，猜測是因為所聚合的分子量較大，其影響 $\pi-\pi^*$ 過渡( $\pi-\pi^*$  transition)吸收的能力較大，所以紅位移的現象較 PCSTDPP<sub>50</sub>、PCSTDPP<sub>75</sub> 來的明顯。

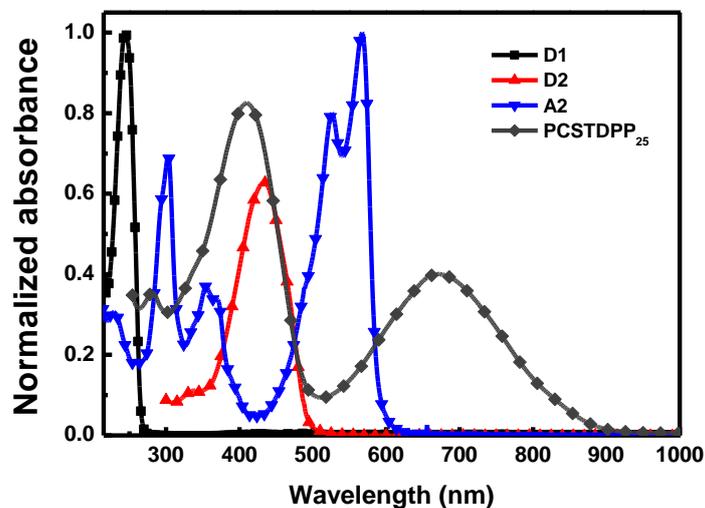


圖 2-32. 單體 D1、D2、A2 及 PCSTDPP<sub>25</sub> 溶液態的 UV 圖

## 2.5 元件表現及討論

本研究所合成出的共聚高分子 **PCSTBT** 及 **PCSTDPP** 系列共六個高分子，其溶解度極佳，對於一般的有機溶劑(如氯苯、鄰二氯苯、四氫呋喃、甲苯等)皆可溶，因此可進一步在元件效率的表現上做討論。而所使用之元件結構，由下到上分別為玻璃(glass)做為基材，氧化銦錫(ITO)作為陽極，PEDOT/PSS 作為電洞傳輸層，共聚高分子 **PCSTBT** 或 **PCSTDPP** 系列材料作為電子施體，PC<sub>61</sub>BM 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極，簡寫為 Glass/ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM/Ca/Al (如圖 2-33 所示)。最後，共聚高分子 **PCSTBT** 及 **PCSTDPP** 系列個別的元件製作條件及結果數據如表 2-9 ~ 2-14 所示，其個別最佳條件的 I-V 曲線圖如圖 2-34 ~ 2-39 所示。共聚高分子 **PCSTBT** 及 **PCSTDPP** 系列最佳條件的綜合比較表為表 2-15 所示，其最佳條件的綜合 I-V 曲線圖如圖 2-40、2-41 所示。



|                         |
|-------------------------|
| <b>Al</b>               |
| <b>Ca</b>               |
| <b>Copolymer : PCBM</b> |
| <b>PEDOT</b>            |
| <b>ITO</b>              |
| <b>Glass</b>            |

圖 2-33. 有機太陽能電池之元件結構

表2-9. 共聚高分子PCSTBT<sub>25</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTBT <sub>25</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|---|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                     | 600                     | 0.41                | 1.78                                  | 25        | 0.03        |
| B             | 1 : 1                                     | 1000                    | 0.42                | 0.26                                  | 26        | 0.04        |
| C             | 1 : 1                                     | 2000                    | 0.37                | 0.35                                  | 29        | 0.04        |
| D             | 1 : 2                                     | 600                     | 0.37                | 0.40                                  | 22        | 0.02        |
| E             | 1 : 2                                     | 1000                    | 0.39                | 0.27                                  | 21        | 0.03        |
| <b>F</b>      | <b>1 : 2</b>                              | <b>2000</b>             | <b>0.45</b>         | <b>0.38</b>                           | <b>27</b> | <b>0.10</b> |
| G             | 1 : 3                                     | 600                     | 0.40                | 0.82                                  | 22        | 0.04        |
| H             | 1 : 3                                     | 1000                    | 0.43                | 0.40                                  | 23        | 0.04        |
| I             | 1 : 3                                     | 2000                    | 0.47                | 0.75                                  | 23        | 0.08        |

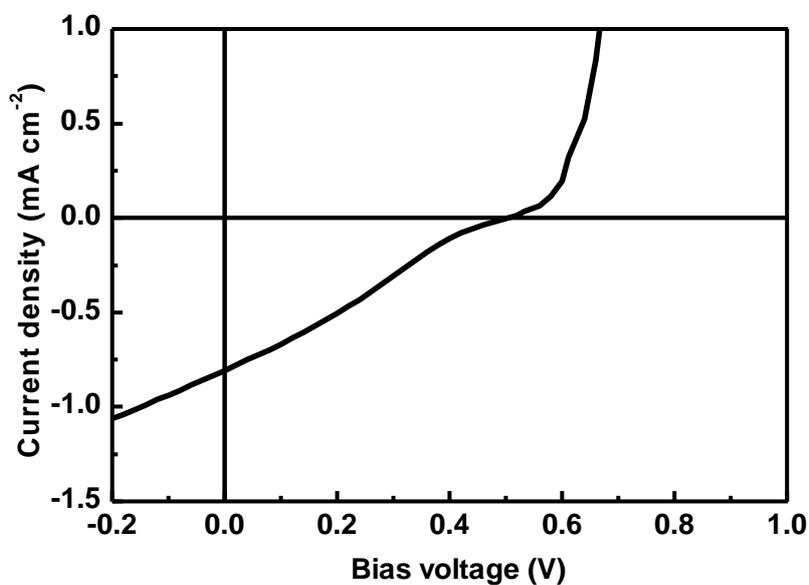


圖2-34. 共聚高分子PCSTBT<sub>25</sub>元件F之I-V曲線圖

表2-10. 共聚高分子PCSTBT<sub>50</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTBT <sub>50</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|---|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                     | 600                     | 0.3                 | 0.83                                  | 30        | 0.07        |
| B             | 1 : 1                                     | 1000                    | 0.3                 | 0.86                                  | 31        | 0.08        |
| C             | 1 : 1                                     | 2000                    | 0.07                | 0.37                                  | 26        | 0.01        |
| D             | 1 : 2                                     | 600                     | 0.24                | 1.38                                  | 30        | 0.13        |
| <b>E</b>      | <b>1 : 2</b>                              | <b>1000</b>             | <b>0.35</b>         | <b>1.56</b>                           | <b>33</b> | <b>0.18</b> |
| F             | 1 : 2                                     | 2000                    | 0.34                | 1.42                                  | 32        | 0.16        |

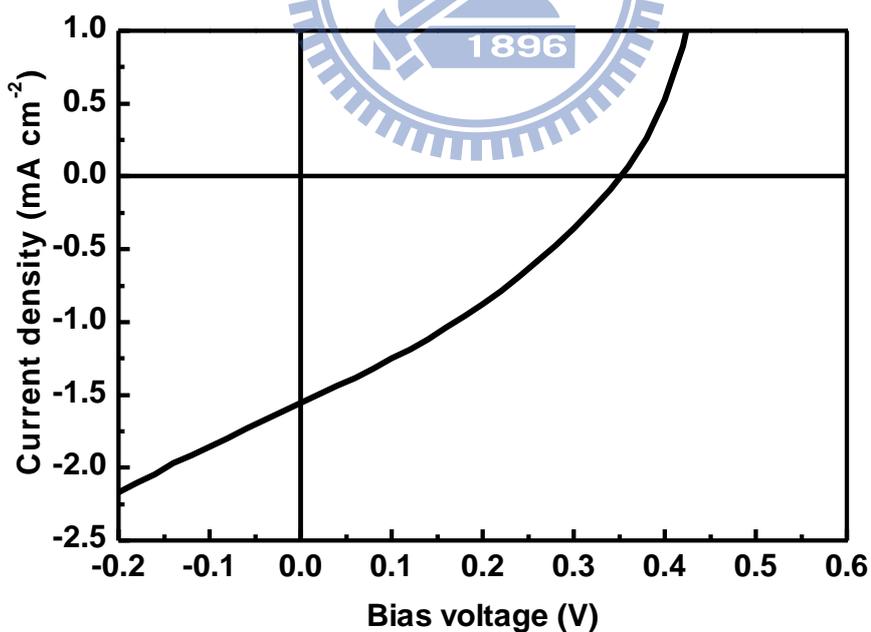


圖2-35. 共聚高分子P PCSTBT<sub>50</sub>元件E之I-V曲線圖

表2-11. 共聚高分子PCSTBT<sub>75</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTBT <sub>75</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|---|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                     | 600                     | 0.56                | 1.12                                  | 26        | 0.26        |
| B             | 1 : 1                                     | 1000                    | 0.54                | 2.24                                  | 28        | 0.32        |
| C             | 1 : 1                                     | 2000                    | 0.58                | 2.24                                  | 30        | 0.31        |
| D             | 1 : 2                                     | 600                     | 0.54                | 1.15                                  | 24        | 0.24        |
| E             | 1 : 2                                     | 1000                    | 0.56                | 1.59                                  | 27        | 0.37        |
| <b>F</b>      | <b>1 : 2</b>                              | <b>2000</b>             | <b>0.59</b>         | <b>1.96</b>                           | <b>29</b> | <b>0.32</b> |
| G             | 1 : 3                                     | 600                     | 0.55                | 1.0                                   | 24        | 0.17        |
| H             | 1 : 3                                     | 1000                    | 0.56                | 1.26                                  | 24        | 0.26        |
| I             | 1 : 3                                     | 2000                    | 0.59                | 2.0                                   | 27        | 0.24        |

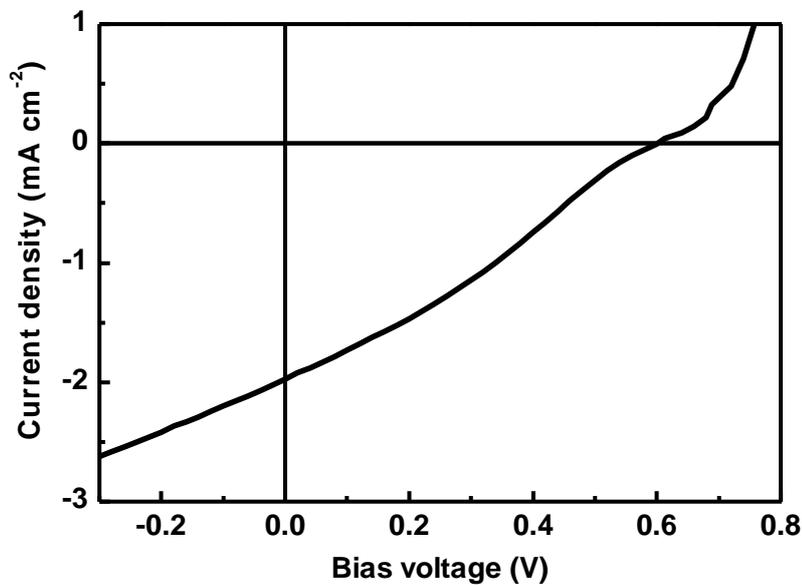


圖2-36. 共聚高分子PCSTBT<sub>75</sub>元件F之I-V曲線圖

表2-12. 共聚高分子PCSTDPP<sub>25</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTDPP <sub>25</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|--|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                      | 600                     | 0.53                | 1.78                                  | 25        | 0.26        |
| B             | 1 : 1                                      | 1000                    | 0.53                | 2.38                                  | 25        | 0.32        |
| C             | 1 : 1                                      | 2000                    | 0.54                | 2.27                                  | 25        | 0.31        |
| D             | 1 : 2                                      | 600                     | 0.54                | 1.58                                  | 28        | 0.24        |
| <b>E</b>      | <b>1 : 2</b>                               | <b>1000</b>             | <b>0.56</b>         | <b>2.33</b>                           | <b>29</b> | <b>0.37</b> |
| F             | 1 : 2                                      | 2000                    | 0.56                | 2.01                                  | 28        | 0.32        |
| G             | 1 : 3                                      | 600                     | 0.54                | 1.14                                  | 27        | 0.17        |
| H             | 1 : 3                                      | 1000                    | 0.57                | 1.65                                  | 28        | 0.26        |
| I             | 1 : 3                                      | 2000                    | 0.55                | 1.57                                  | 28        | 0.24        |

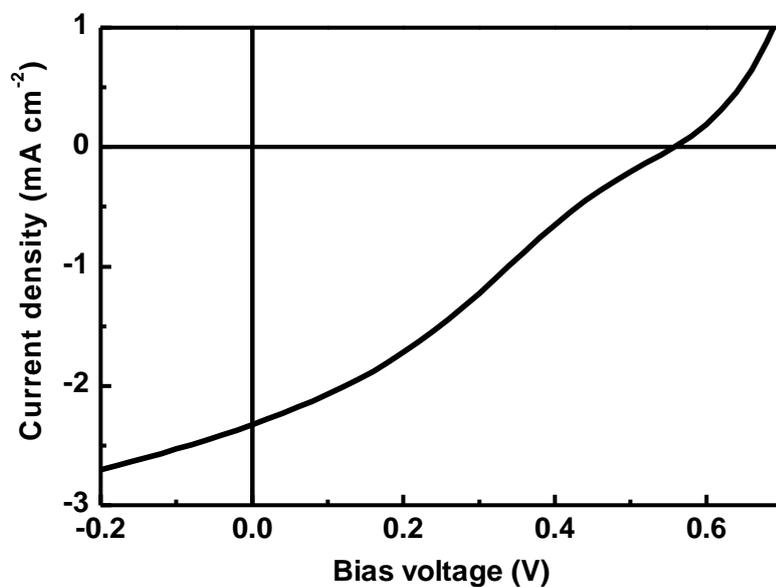


圖2-37. 共聚高分子PCSTDPP<sub>25</sub>元件E之I-V曲線圖

表2-13. 共聚高分子PCSTDPP<sub>50</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTDPP <sub>50</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|--|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                      | 600                     | 0.53                | 1.40                                  | 25        | 0.18        |
| B             | 1 : 1                                      | 1000                    | 0.56                | 1.97                                  | 28        | 0.30        |
| C             | 1 : 1                                      | 2000                    | 0.54                | 1.83                                  | 28        | 0.28        |
| D             | 1 : 2                                      | 600                     | 0.56                | 1.64                                  | 26        | 0.24        |
| <b>E</b>      | <b>1 : 2</b>                               | <b>1000</b>             | <b>0.63</b>         | <b>2.78</b>                           | <b>31</b> | <b>0.54</b> |
| F             | 1 : 2                                      | 2000                    | 0.62                | 2.52                                  | 29        | 0.46        |
| G             | 1 : 3                                      | 600                     | 0.56                | 1.86                                  | 23        | 0.24        |
| H             | 1 : 3                                      | 1000                    | 0.54                | 1.81                                  | 22        | 0.22        |
| I             | 1 : 3                                      | 2000                    | 0.54                | 1.46                                  | 21        | 0.17        |

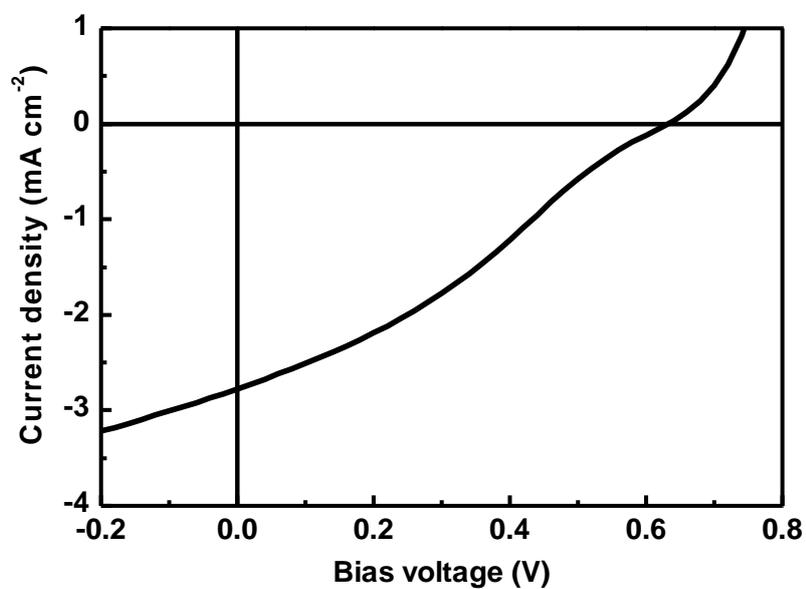


圖2-38. 共聚高分子PCSTDPP<sub>50</sub>元件E之I-V曲線圖

表2-14. 共聚物PCSTDPP<sub>75</sub>的元件製作條件及結果一覽表

| Device number | PCSTDPP <sub>75</sub> :PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%)    | PCE (%)     |
|---------------|--|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------|-------------|
| A             | 1 : 1                                      | 600                     | 0.50                | 4.07                                  | 29        | 0.59        |
| B             | 1 : 1                                      | 1000                    | 0.48                | 3.59                                  | 32        | 0.55        |
| C             | 1 : 1                                      | 2000                    | 0.48                | 2.57                                  | 36        | 0.44        |
| D             | 1 : 2                                      | 600                     | 0.46                | 2.46                                  | 29        | 0.33        |
| E             | 1 : 2                                      | 1000                    | 0.46                | 3.20                                  | 30        | 0.44        |
| <b>F</b>      | <b>1 : 2</b>                               | <b>2000</b>             | <b>0.50</b>         | <b>3.71</b>                           | <b>33</b> | <b>0.62</b> |
| G             | 1 : 3                                      | 600                     | 0.46                | 1.62                                  | 29        | 0.22        |
| H             | 1 : 3                                      | 1000                    | 0.46                | 1.81                                  | 30        | 0.25        |
| I             | 1 : 3                                      | 2000                    | 0.50                | 2.98                                  | 32        | 0.48        |

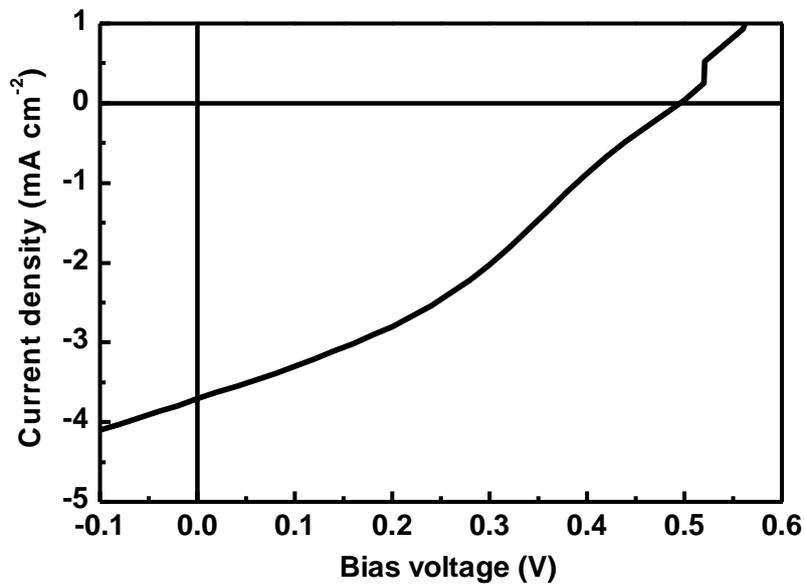


圖2-39. 共聚高分子PCSTDPP<sub>75</sub>元件F之I-V曲線圖

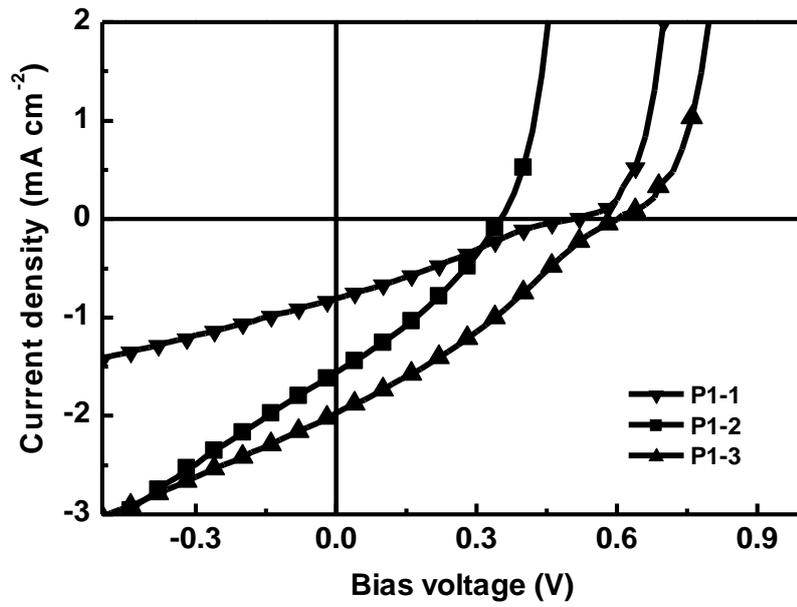


圖2-40. 共聚高分子PCSTBT系列之I-V曲線圖

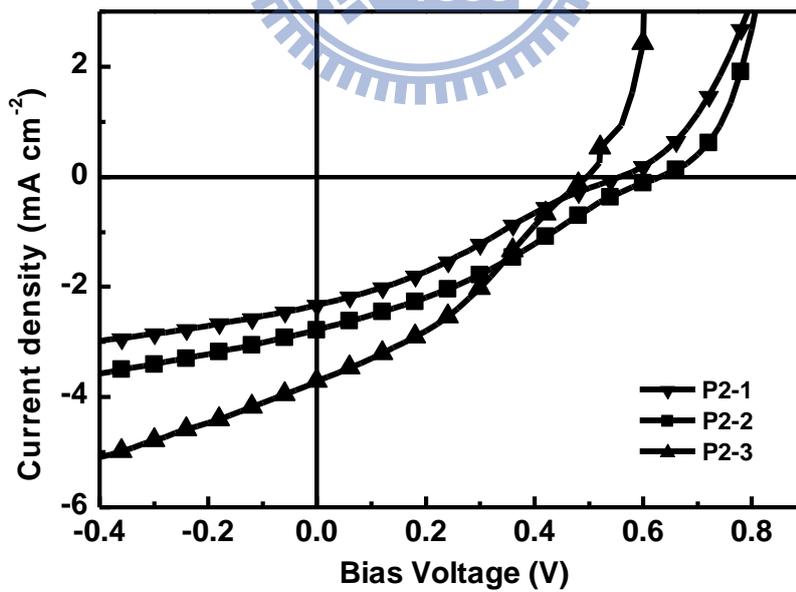


圖2-41. 共聚高分子PCSTDPP系列之I-V曲線圖

表2-15. 共聚高分子PCSTBT及PCSTDPP系列最佳的元件製作條件及結果一覽表

| Copolymer             | Polymer:PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | PCE (%) |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------|---------|
| PCSTBT <sub>25</sub>  | 1 : 2                       | 2000                    | 0.45                | 0.38                                  | 27     | 0.10    |
| PCSTBT <sub>50</sub>  | 1 : 2                       | 1000                    | 0.35                | 1.56                                  | 33     | 0.18    |
| PCSTBT <sub>75</sub>  | 1 : 2                       | 2000                    | 0.59                | 1.96                                  | 29     | 0.32    |
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 1 : 2                       | 1000                    | 0.56                | 2.33                                  | 29     | 0.37    |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 1 : 2                       | 1000                    | 0.63                | 2.78                                  | 31     | 0.54    |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 1 : 2                       | 2000                    | 0.50                | 3.71                                  | 33     | 0.62    |

表2-16. 共聚高分子PCSTBT及PCSTDPP系列相同混摻條件及轉速的元件結果一覽表

| Copolymer             | Polymer:PC <sub>61</sub> BM | Spin coating rate (rpm) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | PCE (%) |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|--------|---------|
| PCSTBT <sub>25</sub>  | 1 : 2                       | 2000                    | 0.45                | 0.38                                  | 27     | 0.10    |
| PCSTBT <sub>50</sub>  | 1 : 2                       | 2000                    | 0.34                | 1.42                                  | 32     | 0.16    |
| PCSTBT <sub>75</sub>  | 1 : 2                       | 2000                    | 0.59                | 1.96                                  | 29     | 0.32    |
| PCSTDPP <sub>25</sub> | 1 : 2                       | 2000                    | 0.56                | 2.01                                  | 28     | 0.32    |
| PCSTDPP <sub>50</sub> | 1 : 2                       | 2000                    | 0.62                | 2.52                                  | 29     | 0.46    |
| PCSTDPP <sub>75</sub> | 1 : 2                       | 2000                    | 0.50                | 3.71                                  | 33     | 0.62    |

由表2-15可知，共聚高分子與PCBM最佳的混摻比是1：2，當PCBM太多會使相分離的情況更嚴重<sup>[85]</sup>，太少電子傳遞效率又會下降<sup>[42]</sup>。而旋轉塗佈的轉速則偏向高轉速較佳，原因在於當低轉速時會使主動層太厚，電子與電洞很難從主動層順利擴散(diffusion)出來，使光電流較小；而當高轉速使主動層變薄後，電子與電洞則可有效的擴散，使光電流增強。

由表2-16可知，共聚高分子PCSTBT及PCSTDPP系列所偵測出來的 $V_{oc}$ 值都遠比從能階計算上的值(施體的HOMO能階與受體的LUMO能階差)小很多，其可能原因是高分子與電極的交接面上會有漏電流的現象<sup>[86]</sup>，此外， $V_{oc}$ 值沒有規則性存在，影響因素可能為所聚合的分子量大小以及型態(morphology)。而 $I_{sc}$ 值則有明顯的趨勢在(PCSTBT<sub>25</sub> < PCSTBT<sub>50</sub> < PCSTBT<sub>75</sub>；PCSTDPP<sub>25</sub> < PCSTDPP<sub>50</sub> < PCSTDPP<sub>75</sub>)，可以看到隨者A1、A2比例的增加，其 $I_{sc}$ 值會變大，原因在於吸光強度會隨者A1、A2比例的增加而變大，而吸收的光子數較大時， $I_{sc}$ 值則較大。

共聚高分子PCSTBT及PCSTDPP系列的光電轉換效率不佳的原因，一來在於材料本身性質不夠好，PCSTBT及PCSTDPP系列的HOMO能階都高於-5.27 V，材料有受到氧化破壞的可能；二來在於元件製作上沒有達到最佳化，因此 $I_{sc}$ 與FF值都表現不理想。不過從趨勢上來看，還是符合預計的結果，以PCSTBT系列來說，能隙最小的PCSTBT<sub>75</sub>確實可吸收較多的光子數，是三者之中光電轉換效率最高的；PCSTDPP系列的能隙因為都比PCSTBT系列來的低，吸收波長都在近紅外光區，因此光電轉換效率皆大於PCSTBT系列，此外六個高分子中能隙最低的PCSTDPP<sub>75</sub>確實也是六個共聚高分子中擁有最高的光電轉換效率者，可達0.62 eV。

由於共聚高分子 PCSTBT 及 PCSTDPP 系列從吸收光譜及能階上來看都不算太差，因此還是可以再進一步的優化使光電轉換效率提升。而可以進行的改善

方法有下列幾點：

- (1) 量測載子遷移率(mobility)，了解是否是因遷移率太低導致電子電荷容易再結合，而降低光電流，若是因遷移率太低，則須調整材料的化學結構。
- (2) 藉由原子力顯微鏡(AFM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察主動層的表面型態(morphology)，再進一步去調整溶劑的選擇，提高材料混合後的相容性<sup>[22]</sup>。
- (3) 可選用其他的電子受體(例如 C<sub>71</sub>PCBM)<sup>[87]</sup>。
- (4) 可採用退火處理(thermal annealing)的方式，增加材料的結晶性，使電荷傳導性提升，串連電阻降低<sup>[40]</sup>。
- (5) 可在元件外層再加上一層抗反射的塗料，以減少太陽光在元件表面的反射，或者在元件內部加上一層光學薄膜(optical layer，如TiO<sub>2</sub>)<sup>[10]</sup>，使得入射光的強度在主動層達到最大量(如圖1-16所示)。
- (6) 可在混摻時加入添加物(例如1,8-diiodooctane)，可改善表面型態<sup>[41]</sup>。
- (7) 在元件上多加一層電子注入層(例如 TiO<sub>2</sub>)，可使電子傳遞效率提升<sup>[42]</sup>。

## 2.6 結論

本研究成功合成出一個新穎的施體材料 **D2** (全名：1,4-dibromo-2,5-{bis(4-[N,N-(dioctylamino)styryl])}benzene)，並與另一施體 2,5-bis(trimethylstannyl)thiophene **D1** 及受體 4,7-dibromo-1,2,3-benzothiadiazole **A1** 或受體 3,6-di(2-bromothien-5-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione **A2**，利用鈀金屬進行 Stille coupling 的聚合，成功得到六個新的共聚高分子 **PCSTBT** 及 **PCSTDPP** 系列。六個共聚高分子皆是熱穩定性高的材料，熱裂解溫度( $T_d$ )皆在 360°C 以上，且擁有極佳的溶解性，對於一般的有機溶劑(如氯苯、鄰二氯苯、四氫呋喃、甲苯等)皆可溶，主要是因為我們在 **D2** 結構上導入四條具有八個碳的長碳鏈，增加其溶解度。而在光電性質上有很好的表現，因高分子鏈上電子施體及電子受體間具有強大的分子間電荷傳遞(ICT)作用，使其吸收範圍可擴大至近紅

外光區，且光學能隙在 1.36 eV 到 1.75 eV，符合低能隙共軛高分子的要求。

本實驗所採用的元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM(1:2, w/w)/Ca/Al。在元件表現上，共聚高分子 **PCSTBT** 系列的  $V_{oc}$  值分別為 0.45 V (**PCSTBT<sub>25</sub>**)、0.35 V (**PCSTBT<sub>50</sub>**)、0.59 V (**PCSTBT<sub>75</sub>**)， $I_{sc}$  值分別為 0.38 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTBT<sub>25</sub>**)、1.56 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTBT<sub>50</sub>**)、1.96 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTBT<sub>75</sub>**)，FF 值分別為 27 % (**PCSTBT<sub>25</sub>**)、32 % (**PCSTBT<sub>50</sub>**)、29 % (**PCSTBT<sub>75</sub>**)，PCE 值分別為 0.098 % (**PCSTBT<sub>25</sub>**)、0.18 % (**PCSTBT<sub>50</sub>**)、0.32 % (**PCSTBT<sub>75</sub>**)，其中以 **PCSTBT<sub>75</sub>** 表現最佳；共聚高分子 **PCSTDPP** 系列的  $V_{oc}$  值分別為 0.56 V (**PCSTDPP<sub>25</sub>**)、0.63 V (**PCSTDPP<sub>50</sub>**)、0.50 V (**PCSTDPP<sub>75</sub>**)， $I_{sc}$  值分別為 2.33 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTDPP<sub>25</sub>**)、2.78 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTDPP<sub>50</sub>**)、3.71 mA/cm<sup>2</sup> (**PCSTDPP<sub>75</sub>**)，FF 值分別為 29 % (**PCSTDPP<sub>25</sub>**)、31 % (**PCSTDPP<sub>50</sub>**)、33 % (**PCSTDPP<sub>75</sub>**)，PCE 值分別為 0.37 % (**PCSTDPP<sub>25</sub>**)、0.54 % (**PCSTDPP<sub>50</sub>**)、0.62 % (**PCSTDPP<sub>75</sub>**)，其中以 **PCSTDPP<sub>75</sub>** 表現最佳，而 **PCSTDPP<sub>75</sub>** 也是六個共聚高分子中表現最佳的材料，在於其吸收波長最長，能隙最低，達到 1.36 eV。

雖然這六個共聚高分子目前所得的光電轉換效率都不算高，但在元件上進行調整與改善(例如加入添加物或者採用退火處理等等)，使元件性質達到最佳化，是有可能讓光電轉換效率大大突破的。

## 第三章 實驗部分

### 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) 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。

### 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) 或  $7.26$  (D-CHCl<sub>3</sub>) ppm 作為內部基準，碳譜則以  $\delta = 77.00$  ppm (D-CHCl<sub>3</sub>) 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)，br 則表示寬峰 (broad)。

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

使用 TA Instruments。秤取樣品 2~5 毫克，先降溫至 0°C 待其平衡後，加熱至小於樣品熱裂解溫度 50°C 之溫度，並重複此步驟兩次，其中加熱及冷卻的掃描速率分別為 10 °C/min 及 30 °C/min。以溫度對熱流作圖，觀察第一段加熱曲線，取圖形的最大反曲點 (inflection point) 為玻璃轉換溫度 (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。秤取 2~5 毫克樣品，在氮氣流量為 100 mL/min 下先升溫至 110 °C 維持 10 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50 °C，待溫度恆定後，再以 10 °C/min 的升溫速率加熱至 750 °C，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖，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  $10^3\text{\AA}$ ，並使用 polystyrene 標準樣品製作分子量校正曲線。測試時以四氫呋喃為沖提液，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 毫克聚合物溶於 2 毫升四氫呋喃中，將配置溶液超音波震盪 15 分鐘後，以 0.2  $\mu\text{m}$  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，量測時樣品以溶劑溶解後，旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。Film 的製備：配置樣品濃度在為 1 wt%，以  $3\times 3\times 0.15\text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基材，個別試片以不同轉速旋轉 50 秒塗佈於玻璃上。

### 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 Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Tetra-1-butylammonium hexafluorophosphate) 的鄰二氯苯溶液為電解液，將待測

物溶在電解液內，以 Ag/AgCl 為參考電極 (reference electrode)，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) 為內參考電位，玻璃碳電極 (glassy carbon electrode) 作為工作電極 (work electrode)，白金絲為對應電極 (counter electrode)。量測時以 30 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

### 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。

#### 3.2.7.1 太陽能電池元件製作流程

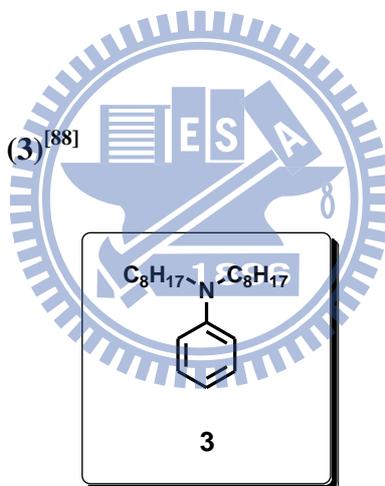
1. ITO 玻璃基板清洗：依序浸泡於中性清潔劑、去離子水、丙酮和異丙醇超音波震盪十分鐘。
2. 旋轉塗佈電洞傳輸層：旋轉塗佈 PEDOT:PSS (Baytron PVP AI-4083) 40 nm 於圖樣化之 ITO 玻璃，大氣下以攝氏 150 度軟烤 1 小時後退火 (Annealing)，厚度約 30 nm。
3. 旋轉塗佈主動層：Copolymer: PC<sub>61</sub>BM (1:1、1:2 及 1:3) 1.7 wt % 溶於鄰二氯苯，加熱攪拌過夜，以 600、1000 及 2000 rpm 旋轉塗佈於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
4. 溶劑迴火和高溫迴火：以培養皿覆蓋約 1 小時等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 140 度之加熱板加熱 15 分鐘。
5. 真空蒸鍍陰極：通常選擇低功函數的金屬，有利於電子注入，可以增加元件之效率。通常的方式為主動層上先蒸鍍一層功函數低的鈣金屬 (Ca)，厚度約 35 nm，但因鈣金屬活性高，我們再蒸鍍一層鋁金屬 (Al) 作為保護，厚度約 100 nm。
6. 封裝：蒸鍍完畢後，手套箱內以塗上 UV 交聯膠之玻璃封裝，曝照於 UV 光源下一分鐘確保塗膠交聯，以達到隔絕水、氧的效果。

### 3.2.7.2 元件量測設備

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. 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。

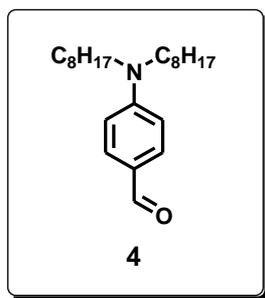
### 3.3 合成部份

N,N-dioctylaminobenzene (**3**)<sup>[88]</sup>



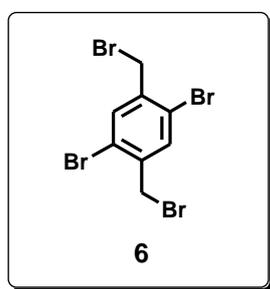
取一個 500 毫升的雙頸瓶，加入苯胺 **1** (20 克，0.21 莫耳)、**2** (87.1 克，0.45 莫耳)、一半量的碳酸鉀(31.17 克，0.22 莫耳)、碘化鉀(3 克)、乙醇(200 毫升)，升溫至迴流，反應半小時後，再將另一半的碳酸鉀(31.17 克，0.22 莫耳)加入，繼續攪動反應。反應 18 小時後，冷卻至室溫，先將鹽類過濾掉，再用旋轉濃縮機將乙醇除去，接者用減壓蒸餾除去 **2**，最後用管柱層析(正己烷當沖提液)純化之，得到 **3** (49.3 克，產率 74 %)。MS (EI-MS)  $m/z$ : 317。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): 7.18 (t,  $J = 5.20$  Hz, 2 H), 6.67 (m, 3 H), 3.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4 H), 1.7 (m, 4 H), 1.35 (m, 20 H), 0.9 (t,  $J = 6.1$  Hz, 6 H)。

### N,N-dioctylaminobenzaldehyde (**4**)<sup>[88]</sup>



取一個 500 毫升的雙頸瓶，加入 **3** (10 克，31.49 毫莫耳)、1,2-二氯乙烷(150 毫升)，在室溫下攪拌溶解。接者加入二甲基甲醯胺(DMF, 3.06 毫升)、三氯氧磷( $\text{POCl}_3$ , 3.62 毫升)，升溫至迴流，反應 1 天。反應完成後回至室溫，加入醋酸鈉水溶液(2M, 16.4 克)，攪拌 2 小時。之後將溶劑濃縮除去後，再用二氯甲烷、水萃取，最後用管柱層析(乙酸乙酯：正己烷=1：10)純化，得到 **4** (14.68 克，產率 92%)。MS (EI-MS)  $m/z$ : 345。 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 9.69 (s, 1 H), 7.70 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2 H), 6.63 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2 H), 3.33 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 1.62 (m, 4 H), 1.31 (m, 20 H), 0.89 (t,  $J = 6.3$  Hz, 6 H)。

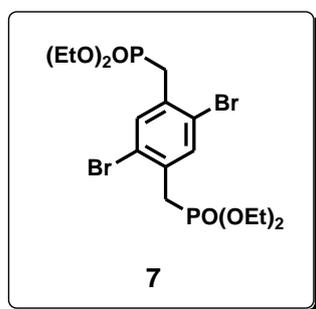
### 1,4-dibromo-2,5-bis(bromomethyl)benzene (**6**)<sup>[89]</sup>



取一個 250 毫升的雙頸瓶，加入 **5** (2 克，7.58 毫莫耳)、苯(38 毫升)，攪拌溶解後，再加入 *N*-bromosuccinimide (2.78 克，15.61 毫莫耳)、benzoperoxide (0.4 克，1.65 毫莫耳)，升溫至迴流。反應 8 小時後，先過濾再用正己烷沖洗，所得濾液用迴旋濃縮除去溶劑，最後用乙醇做再結晶，得到 **6** (1.22 克，產率 38%)

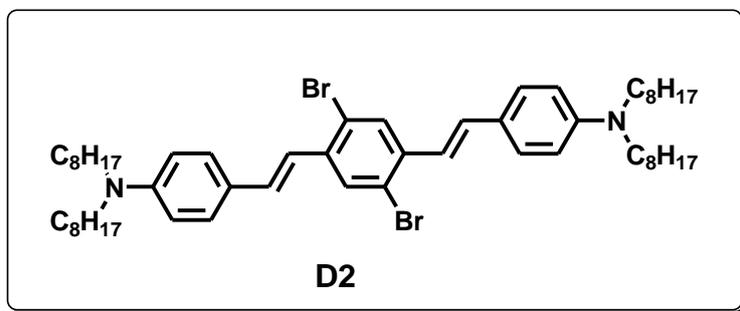
MS (EI-MS)  $m/z$  : 421 .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.66 (s, 2 H), 4.51 (s, 4 H) .

### 2,5-bis(diethylphosphonomethyl)-1,4-dibromobenzene (7)<sup>[90]</sup>



取一個 15 毫升的雙頸瓶，加入 **6** (0.2 克，0.47 毫莫耳)、磷酸三乙酯 (1.56 克，9.43 毫莫耳)，升溫至  $120^\circ\text{C}$  迴流。反應 6 小時後，冷卻至室溫，過濾後得到的白色固體再用冰的乙醚與正己烷沖洗，得到 **7** (0.25 克，產率 99 %)。MS (EI-MS)  $m/z$  : 536 .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.65 (s, 2 H), 4.08 (q,  $J = 7.1$  Hz, 8 H), 3.33 (d,  $J = 20.7$  Hz, 4 H), 1.29 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12 H) .

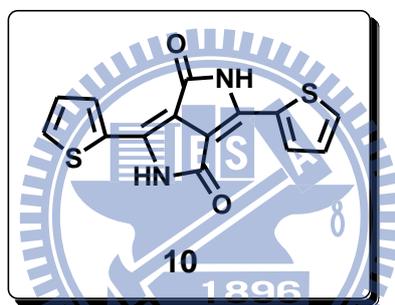
### 單體化合物 D2<sup>[91]</sup>



取一個 150 毫升的雙頸瓶，加入 **4** (2 克，5.79 毫莫耳)、**7** (1.55 克，2.89 毫莫耳)及無水四氫呋喃(80 毫升)，在室溫下反應攪拌。接者再加 t-BuOK(1M，6.44 毫升，6.44 毫莫耳)，反應約 2 小時。反應完後加入水停止反應，再用二氯甲烷

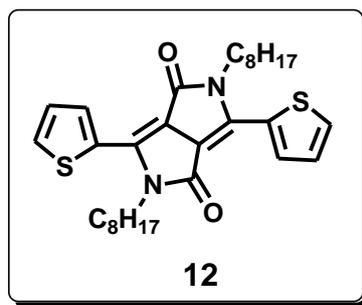
及水萃取，隨後加入硫酸鎂除水過濾濃縮，最後用管柱層析(乙酸乙酯：正己烷 = 1：10)純化，得到 **D2** (3.08 克，產率 58%)。MS (EI-MS)  $m/z$ : 919。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.82 (s, 2 H), 7.42 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4 H), 7.13 (d,  $J = 15.9$  Hz, 2 H), 6.96 (d,  $J = 15.9$  Hz, 2 H), 6.63 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4 H), 3.30 (t,  $J = 7.2$  Hz, 8 H), 1.61 (m, 8H), 1.44 (m, 40 H), 0.86 (m, 12 H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 148.2, 137.0, 131.7, 129.4, 128.3, 123.8, 122.5, 120.6, 111.5, 51.0, 31.8, 29.4, 29.3, 27.3, 27.1, 22.6, 14.0。

### 3,6-dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (**10**)<sup>[92]</sup>



取一個250毫升的雙頸瓶，加入叔丁醇鉀( $t\text{-BuOK}$ ，4克，35.7毫莫耳)，保持在氮氣環境下，再用針筒一次加入二甲基乙基甲醇(25毫升)、**8** (3.27克，30毫升)，接者升溫至 $100^\circ\text{C}$ 。另外將**9** (1.46克，10毫升)溶在二甲基乙基甲醇(8毫升)再慢慢滴入反應瓶中一小時。之後將溫度控制在 $100^\circ\text{C}$ 反應一小時，接者將副產物甲醇蒸餾除去，再反應二小時。冷卻至 $65^\circ\text{C}$ ，用甲醇(50毫升)稀釋，接者用醋酸中和，再加熱至沸騰十分鐘。固體過濾出來，再用熱甲醇及水沖洗二遍，不進一步純化，直接進行下一步驟，得到產物 **10** (2.55克，產率85%)。  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$  ppm): 8.15 (dd, 1 H), 7.92 (dd, 1 H), 7.24 (t, 1 H)。

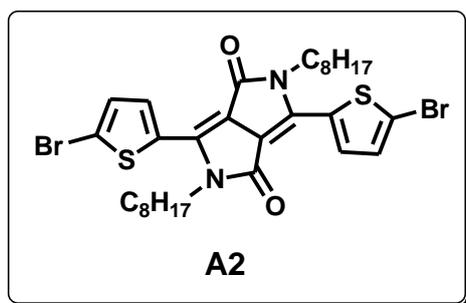
## 2,5-di-*n*-octyl-3,6-dithiophen-2-yl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (12)<sup>[93]</sup>



取一個 500 毫升的三頸瓶，加入化合物 **10** (9 克，30 毫莫耳)、無水碳酸鉀 (12.45 克，90 毫莫耳) 及無水除氣過的 *N,N*-dimethylmethanamide (DMF; 300 毫升)，隨後再以氮氣除氣三次。加熱至 120 °C 反應 1 小時，隨後以針筒逐滴加入 **11** (*n*-Octyl bromide, 13 毫升，75 毫莫耳)，在 130 °C 下繼續反應 24 小時。冷卻到室溫，加入 400 毫升蒸餾水攪拌 30 分鐘，並以三氯甲烷進行萃取 (3 × 300 毫升)，收集有機層，以無水硫酸鎂乾燥後濃縮。所得固體以蒸餾水及甲醇交替沖洗後，再以凝膠管柱層析 (三氯甲烷為沖提液) 作進一步純化，得紫褐色固體 13.2 克，產率 84 %。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.93 (d, *J* = 3 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J* = 4.76 Hz, 2 H), 7.29 (t, *J* = 4.28, 2 H), 4.09 (t, *J* = 7.8, 4 H), 1.76 (t, *J* = 7.52, 4 H), 1.43 - 1.26 (m, *J* = 6.96, 20 H), 0.89 (t, *J* = 6.16, 6 H)。

## 3,6-Bis-(5-bromo-thiophen-2-yl)-2,5-di-*n*-octyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione

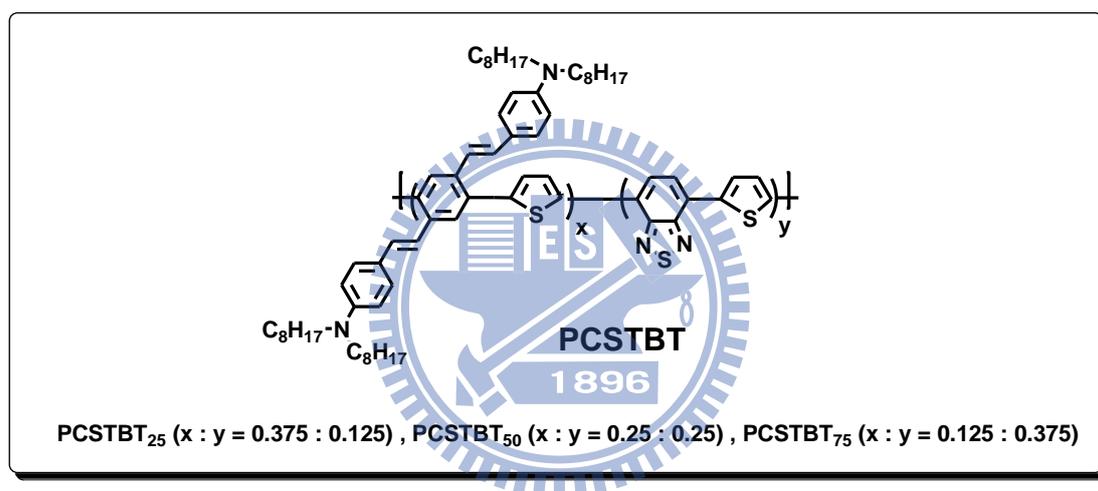
(A2)<sup>[93]</sup>



於 250 毫升雙頸瓶中，加入化合物 **12** (2.62 克，5 毫莫耳)，並以三氯甲烷 (150 毫升) 溶解之，隨後加入 *N*-bromosuccinimide (1.98 克，11 毫莫耳)，在室溫下反

應 48 小時。將反應後的混合物倒入 400 毫升蒸餾水中，並以三氯甲烷萃取三次，收集有機層，以無水硫酸鎂乾燥後濃縮。所得固體以熱的蒸餾水及甲醇交替沖洗後，再以凝膠管柱層析(三氯甲烷/正己烷=5/3 及 7/3，體積比)作進一步純化，得紫褐色固體 2.82 克，產率 83 %。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.69 (d, *J* = 4 Hz, 2 H), 7.25 (d, *J* = 4.16 Hz, 2 H), 4.0 (t, *J* = 7.78 Hz, 4 H), 1.72 (m, *J* = 7.32 Hz, 4 H), 1.42 - 1.27 (m, 20 H), 0.89 (t, *J* = 6 Hz, 6 H)。

### 高分子聚合物 PCSTBT 系列 (PCSTBT<sub>25</sub>、PCSTBT<sub>50</sub>、PCSTBT<sub>75</sub>)



#### PCSTBT<sub>25</sub>

取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (220 毫克，0.24 毫莫耳)、**A1** (24 毫克，0.08 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳) 及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳) 量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene) 注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave) 反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升) 中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取下來，迴旋濃縮後再用甲醇進

行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTBT<sub>25</sub>** (64 毫克，產率 29%)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.23-6.91 (br, 28 H), 6.60 (br, 12 H), 3.24 (br, 8 H), 1.59-0.87 (m, 180 H)。

### **PCSTBT<sub>50</sub>**

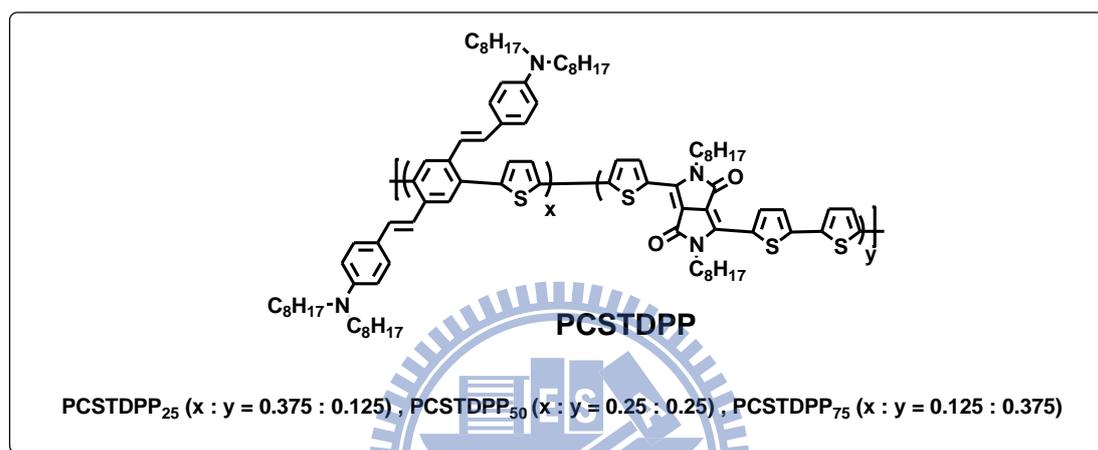
取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (150 毫克，0.16 毫莫耳)、**A1** (47 毫克，0.16 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳) 及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳) 量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene) 注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave) 反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升) 中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取下來，迴旋濃縮後再用甲醇進行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTBT<sub>50</sub>** (24 毫克，產率 14%)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.90-6.91 (br, 12 H), 6.59 (br, 4 H), 3.30 (br, 8 H), 1.57-0.87 (m, 60 H)。

### **PCSTBT<sub>75</sub>**

取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (74 毫克，0.08 毫莫耳)、**A1** (70 毫克，0.24 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳) 及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳) 量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene) 注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave) 反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升) 中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己

烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取下來，迴旋濃縮後再用甲醇進行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTBT**<sub>75</sub> (85 毫克，產率 71%)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7.71-6.80 (br, 20 H), 6.61 (br, 4 H), 3.26 (br, 8H), 1.57-0.88 (m, 60 H)。

### 高分子聚合物 PCSTDPP 系列 (PCSTDPP<sub>25</sub>、PCSTDPP<sub>50</sub>、PCSTDPP<sub>75</sub>)



#### PCSTDPP<sub>25</sub>

取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (220 毫克，0.24 毫莫耳)、**A1** (55 毫克，0.08 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳) 及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳) 量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene)注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave)反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升)中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取下來，迴旋濃縮後再用甲醇進行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTDPP**<sub>25</sub> (85 毫克，產率 25%)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.98 (br, 2 H), 7.90-6.91 (br, 28 H), 6.59 (br, 12 H), 4.11 (br, 4 H), 3.23 (br, 24 H), 1.64-0.86 (m, 210 H)。

### PCSTDPP<sub>50</sub>

取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (150 毫克，0.16 毫莫耳)、**A1** (109 毫克，0.16 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳)及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳)量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene)注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave)反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升)中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取出來，迴旋濃縮後再用甲醇進行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTDPP<sub>50</sub>** (104 毫克，產率 23 %)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.93 (br, 2 H), 7.81-6.91 (br, 12 H), 6.59 (br, 4 H), 4.11 (br, 4 H), 3.25 (br, 8 H), 1.65-0.88 (m, 90 H)。

### PCSTDPP<sub>75</sub>

取一 100 毫升單頸瓶加入磁石，將 **D1** (130 毫克，0.32 毫莫耳)、**D2** (74 毫克，0.08 毫莫耳)、**A1** (164 毫克，0.24 毫莫耳)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (12 毫克，0.013 毫莫耳)及 P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> (31 毫克，0.1 毫莫耳)量秤好，置入單頸瓶中，蓋上血清塞。取 10.5 毫升氯苯(chlorobenzene)注入單頸瓶中，在室溫下 degas 15 分鐘後，在氮氣條件下使用微波反應器(Microwave)反應 45 分鐘，功率為 270 W。反應結束，待溶液回至室溫後，慢慢滴至甲醇(500 毫升)中進行再沉澱，所得的固體再繼續純化之。純化部份：使用連續萃取(Soxhlet extraction)，溶劑先用丙酮洗至澄清，再用正己烷，將小分子除去，最後用三氯甲烷將大分子萃取出來，迴旋濃縮後再用甲醇進行一次再沉澱，收集固體，得到 **PCSTDPP<sub>75</sub>** (120 毫克，產率 21 %)。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8.94 (br, 6 H), 7.61-6.91 (br, 20 H), 6.60 (br, 4 H), 4.10 (br, 12 H), 3.27 (br, 8 H), 1.64-0.88 (m, 150 H)。

## 第四章 參考文獻

1. 蔡孟諺 (2009) 「有機薄膜太陽能電池簡介」, 儀科中心簡訊, 第 95 期
2. 李怡萱、韓建中 (2007) 「有機共軛高分子太陽能電池的研究與發展」, 化工技術, 第 15 卷, 第六期, 104
3. Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139
4. Ghosh, A.; Morel D.; Feng T.; Shaw R.; Rowe Jr. C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230
5. Merritt, V. Y.; Hovel H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414
6. Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R.F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495
7. Fan, F. R.; Faulkner, L. R. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3341
8. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183
9. Reyes, R. R.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 83506
10. Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572
11. Ko, C. J.; Lin Y. K.; Chen, F. C.; Chu, C. W. *Appl. Phys Lett.* **2007**, *90*, 63509
12. Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, *83*, 125
13. Barry, C. T.; Jean, M. J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58
14. Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2635
15. Breeze, A. J.; Salomon, A.; Ginley, D. S.; Gregg, B. A.; Tillmann. H.; Hoerhold, H. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3085
16. Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger A. J.; Stucky, G.; Wudl. F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585
17. Tsuzuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *61*, 1

18. Uchida, J. X.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4218
19. Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120
20. Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Koetse, M. M.; Sweelssen, J.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Schoo, H. F. M.; Yang, X.; Alexeev, A.; Loos, J.; Schubert, U. S.; Wienk, M. M.; *Chem.mater.* **2004**, *16*, 2503
21. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carrolla, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 83506
22. Wienk, M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Krol, J.; Hummelen, J. C.; Van Haal, P.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371
23. Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, *91*, 954
24. Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Minse, M.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374
25. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324
26. Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 1583
27. Liu, L.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 420
28. Van Duren J. K. J.; Loos, J.; Morrissey, F.; Lewis, C. M.; Kivits, K. P.; Vanzendoorn, L. J.; Rispen, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 665
29. Van Duren J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425
30. Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1005
31. Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **2006**, *587*, 511
32. Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 1

33. Martens, T.; Hoen, J. D.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Monca, J.; Oliesloeger, M. D.; Vanderzende, D.; De Schopper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 243
34. Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 1636
35. Mihailetchi, V. D.; Xie, H.; Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 12107
36. Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 63505
37. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864
38. Forrest, S. R. *Mrs Bulletin* **2005**, *30*, 28
39. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789
40. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617
41. Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619
42. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297
43. Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z. G.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884
44. Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganas, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988
45. Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295
46. Li, Y. F.; Zou, Y. P. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2952
47. Hou, J.; Park, M. H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L. M.; Li, J. H.; Yang, Y.

*Macromolecules* **2008**, *41*, 6012

48. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G.C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497
49. Zhang, F.; Jespersen, K. G.; Bjorstrom, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundstrom, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganas, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667
50. Chen, M. H.; Hou, J.; Hong, Z.; Yang, G.; Sista, S.; Chen, L.-M.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4238
51. Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganas, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988
52. Yao, Y.; Shi, C.; Li, G.; Shrotriya, V.; Pei, Q.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 153507
53. Chi, C. Y.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2176
54. Wang, E. G.; Wang, L.; Lan, L. F.; Luo, C.; Zhuang, W. L.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307
55. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, s.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297
56. Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295
57. Kitazawa, D.; Watanabe, N.; Yamamoto, S.; Tsukamoto, J. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 053701
58. Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58
59. Liang, Y. Y.; Wu, Y.; Feng, D. Q.; Tsai, S. T.; Son, H. J.; Li, G.; Yu, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56
60. Chen, C. P.; Chan, S. H.; Chao, T. C.; Ting, C.; Ko, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12828

61. Chang, Y. T.; Hsu, S. L.; Chen, G. Y.; Su, M. H.; Singh, T. A.; Diau, E. W. G.; Wei, K. H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2356
62. Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Plesu, R. N.; Bellette, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732
63. Yu, G.; Gao, J.; Hemmelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science*. **1995**, *270*, 1789
64. Sacriciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474
65. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617
66. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864
67. van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng. R* **2001**, *32*, 1
68. Tsai, F. C.; Chang, C. C.; Liu, C. L.; Chen, W. C.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1958
69. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841
70. Cravino, A.; Roquet, S.; Aleveque, O.; Leriche, P.; Frere, P.; Roncali, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584
71. Shu, C. F.; Dodda, R.; Wu, F. I.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698
72. Lin, X. Q.; Chen, B. J.; Zhang, X. H.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 456
73. Shen, P.; Sang, G. Y.; Lu, J. J.; Zhao, B.; Wan, M. X.; Zou, Y. P.; Li, Y. F.; Tan, S. T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5716

74. Wan, M.; Sang, G.; Zou, Y.; Tan, S.; Li, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 1415
75. Salzner, U.; Karalti, O.; Durdagi, S. *J. Mol. Model.* **2006**, *12*, 687
76. Blouin, N.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1110
77. Leclerc, M. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *44*, 2867
78. Chen, J.W.; Cao, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1714
79. Zou, Y. P.; Sang, G. Y.; Zhou, E. J.; Li, Y. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 431
80. Lu, G.; Usta, H.; Risko, C.; Wang, L.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7670
81. Zou, Y.; Gendron, D.; Neagu-Plesu, R.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361
82. Zhou, E.; Wei, Q.; Yamakawa, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 821
83. Kanimozhi, C.; Balraju, P.; Sharma, G.D.; Patil, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3095
84. Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732
85. Peng, Q.; Park, K.; Lin, T.; Durstock, M.; Dai, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2801
86. Park, Y. D.; Cho, J. H.; Kim, D. H.; Jang, Y.; Lee, H. S.; Ihm, K.; Kang, T. H.; Cho, K. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, G317
87. Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
88. Raimundo, J.-M.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Ledoux-Rak, I.; Hierle, R.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205
89. Shrestha, S.; Bhattarai, B. R.; Kafle, B.; Lee, K.-H.; Cho, H. *Bioorg. Med. Chem.*

**2008**, *16*, 8643

90. Niazimbetova, Z.I.; Menon, A.; Galvin, M.E.; Evans, D.H. *J. Electroanal. Chem.*

**2002**, *529*, 43

91. Huang, F.; Tian, Y.; Ching-Yi, C.; Young, C. A.; Jen, A. K. *J. Phys. Chem. C* **2007**,

*111*, 10673

92. Huo, L. ; Hou, J. ; Chen, H.-Y. ; Zhang, S. ; Jiang, Y. ; Chen, T. L. ; Yang, Y.

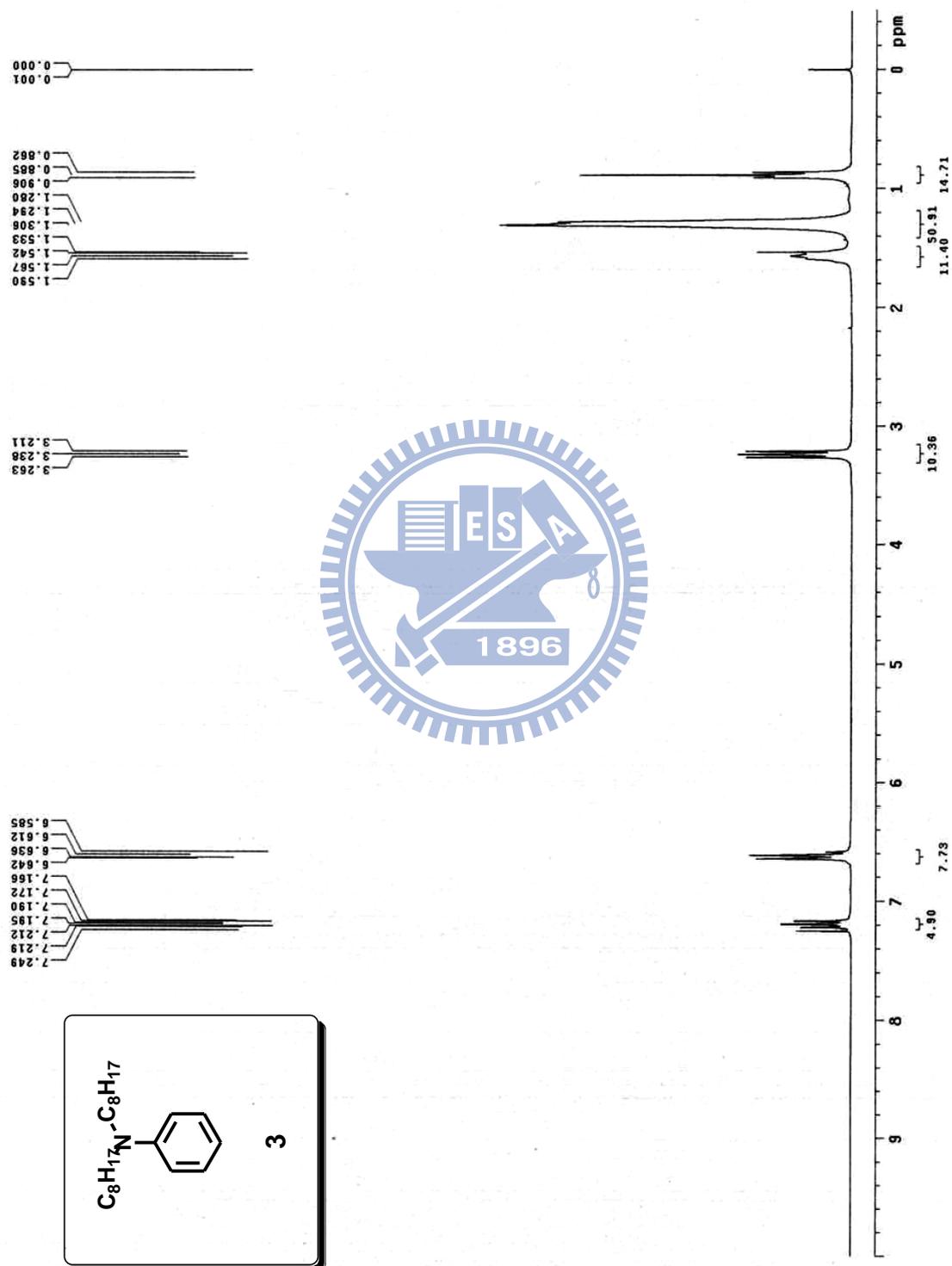
*Macromolecules* **2009**, *42*, 6564

93. Zou, Y. P. ; Gendron, D. ; A ch, R. B. ; Najari, A. ; Tao, Y. ; Leclerc, M.

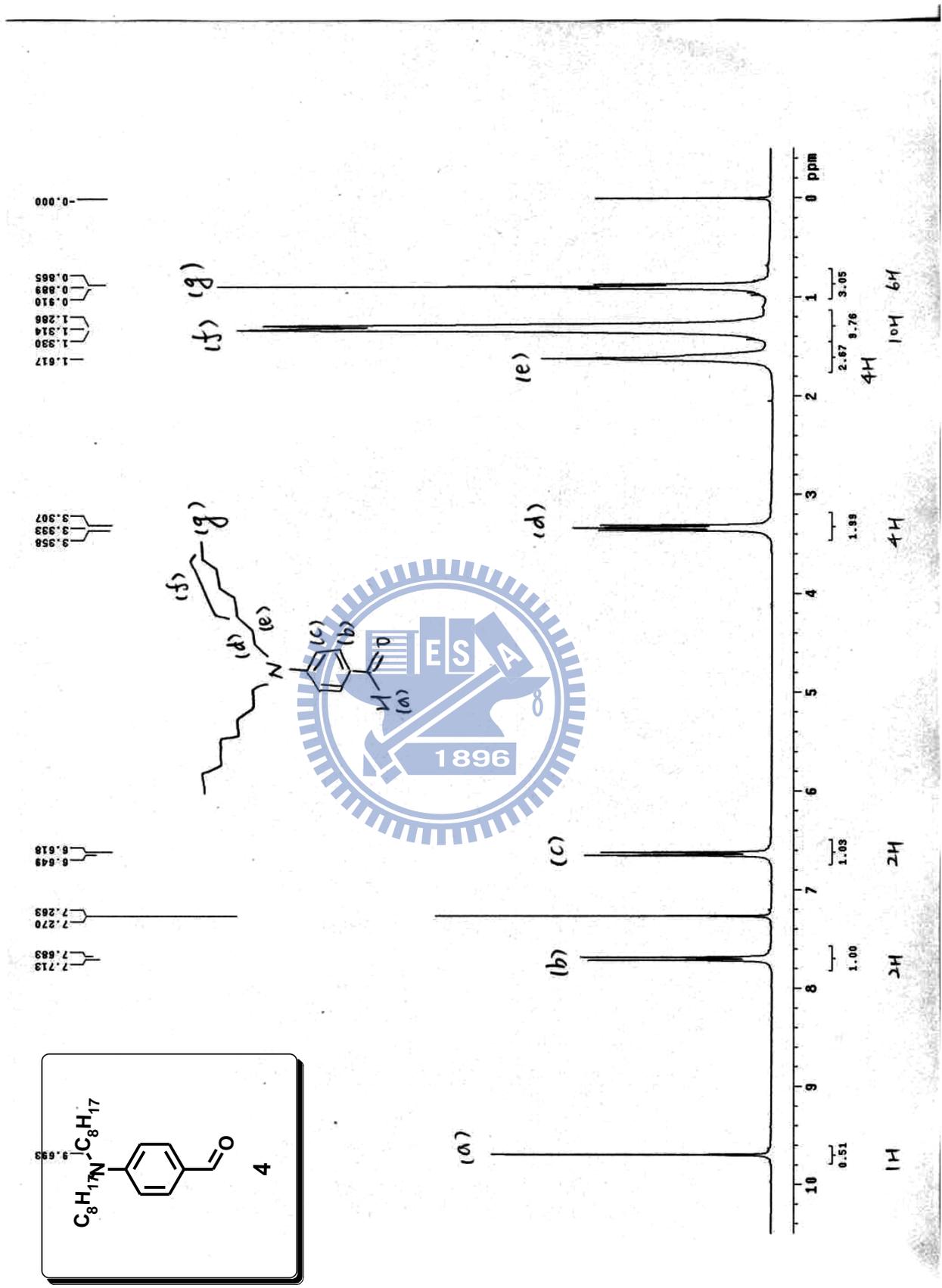
*Macromolecules* **2009**, *42*, 2891



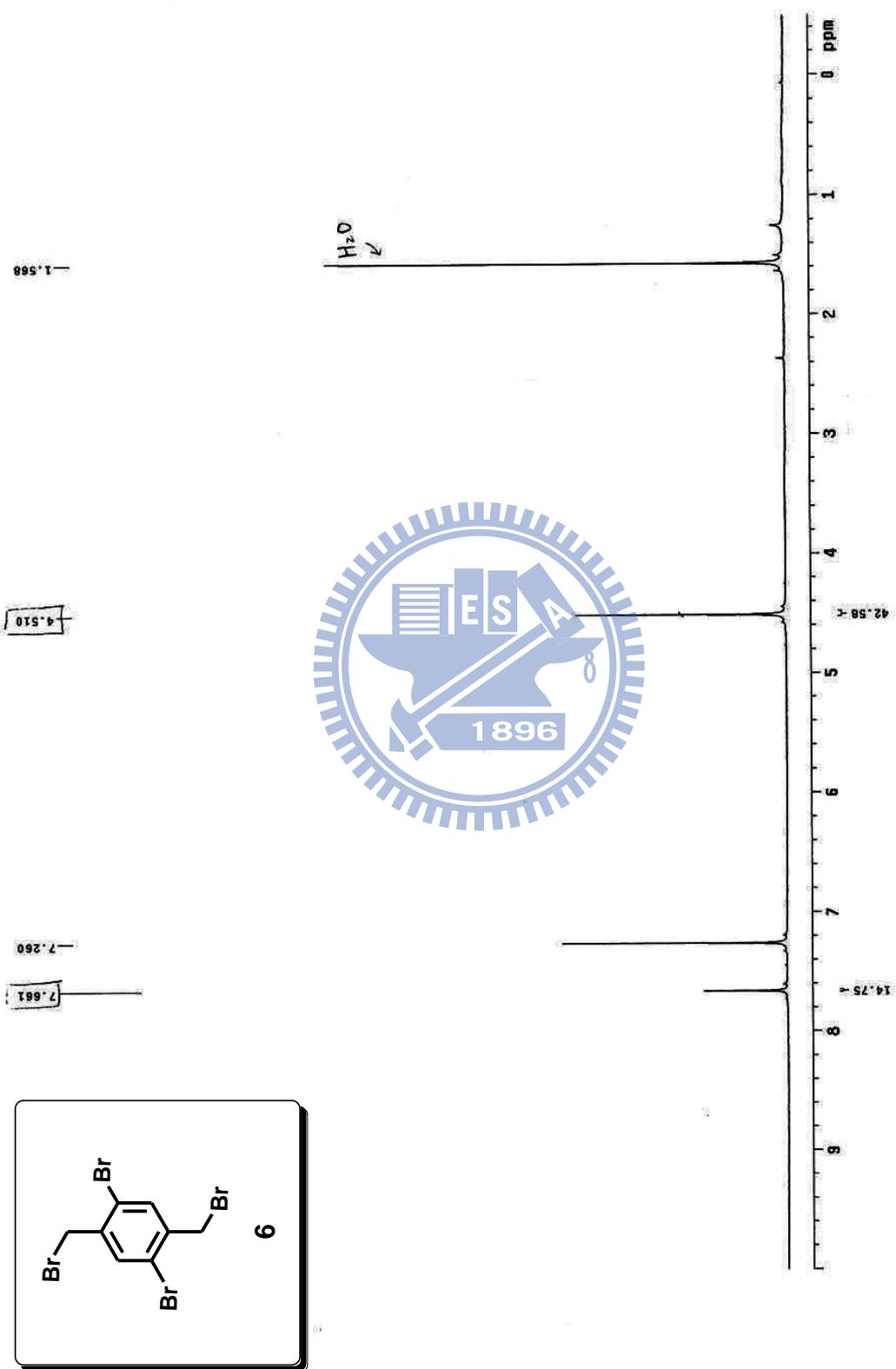
# 附錄



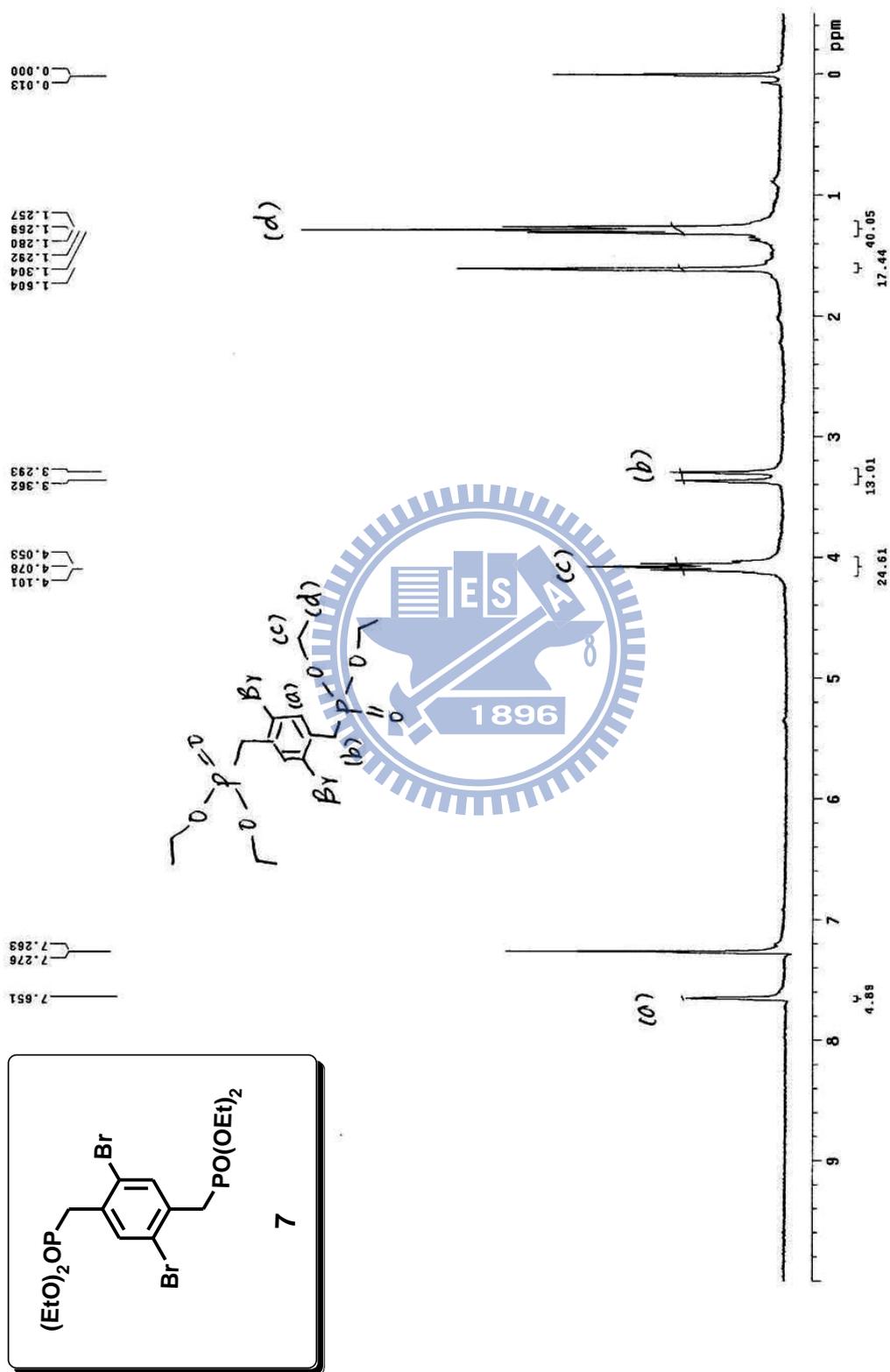
附圖 1.  $^1H$ -NMR spectrum of 3



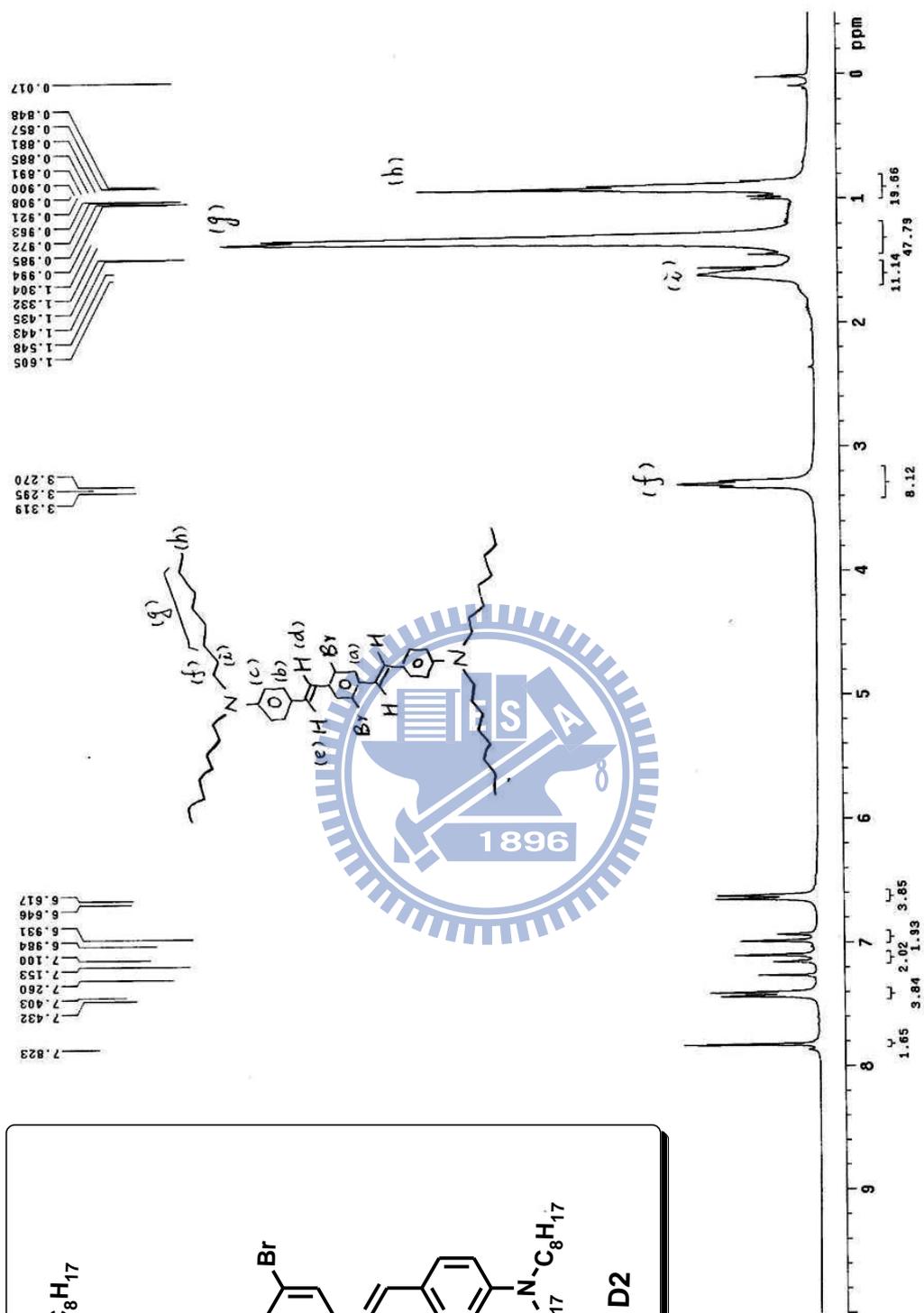
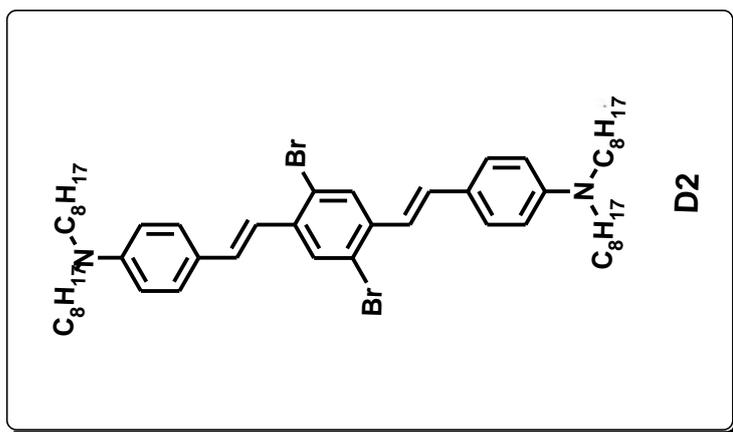
附圖 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4



附圖 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 6

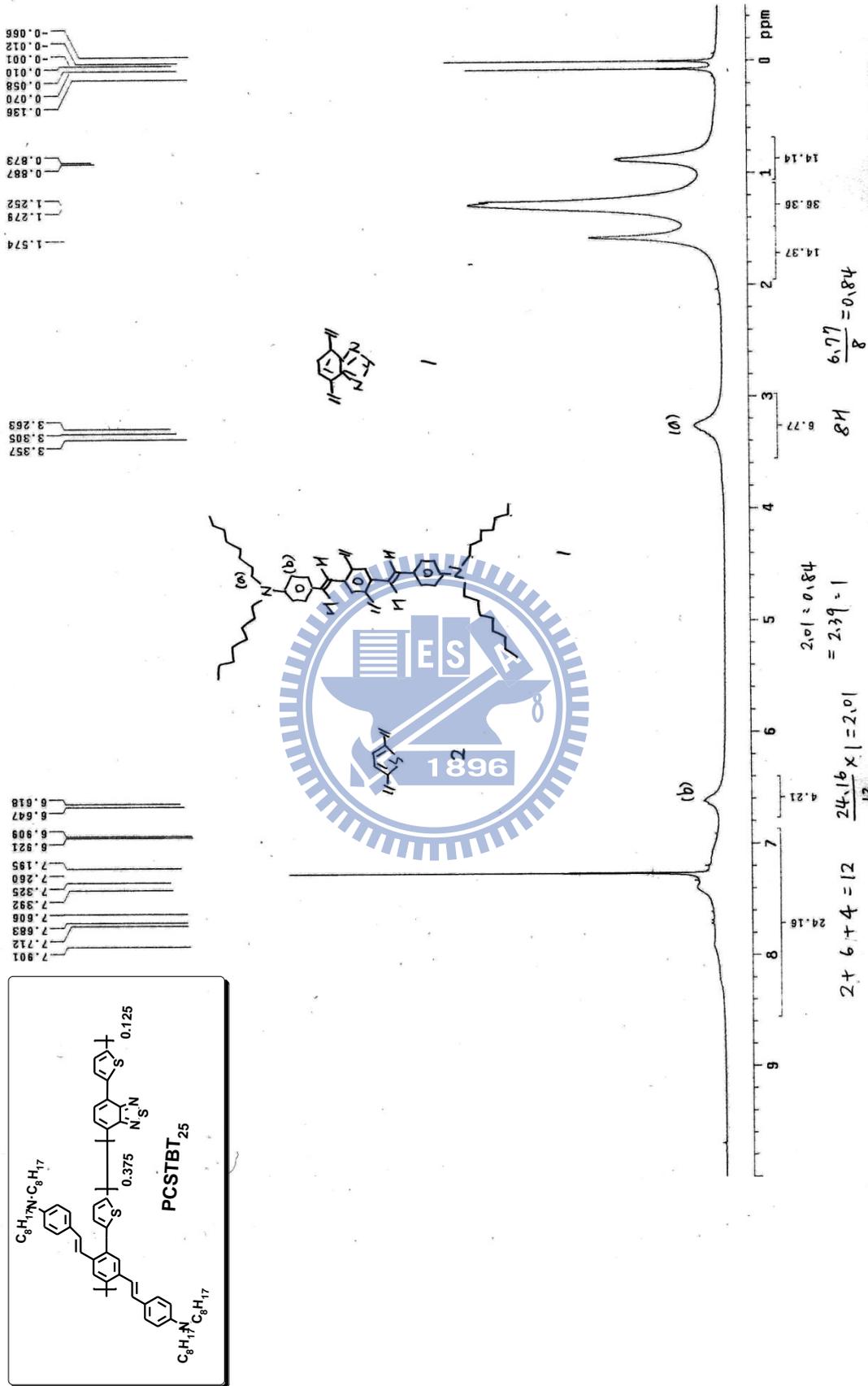


附圖 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 7



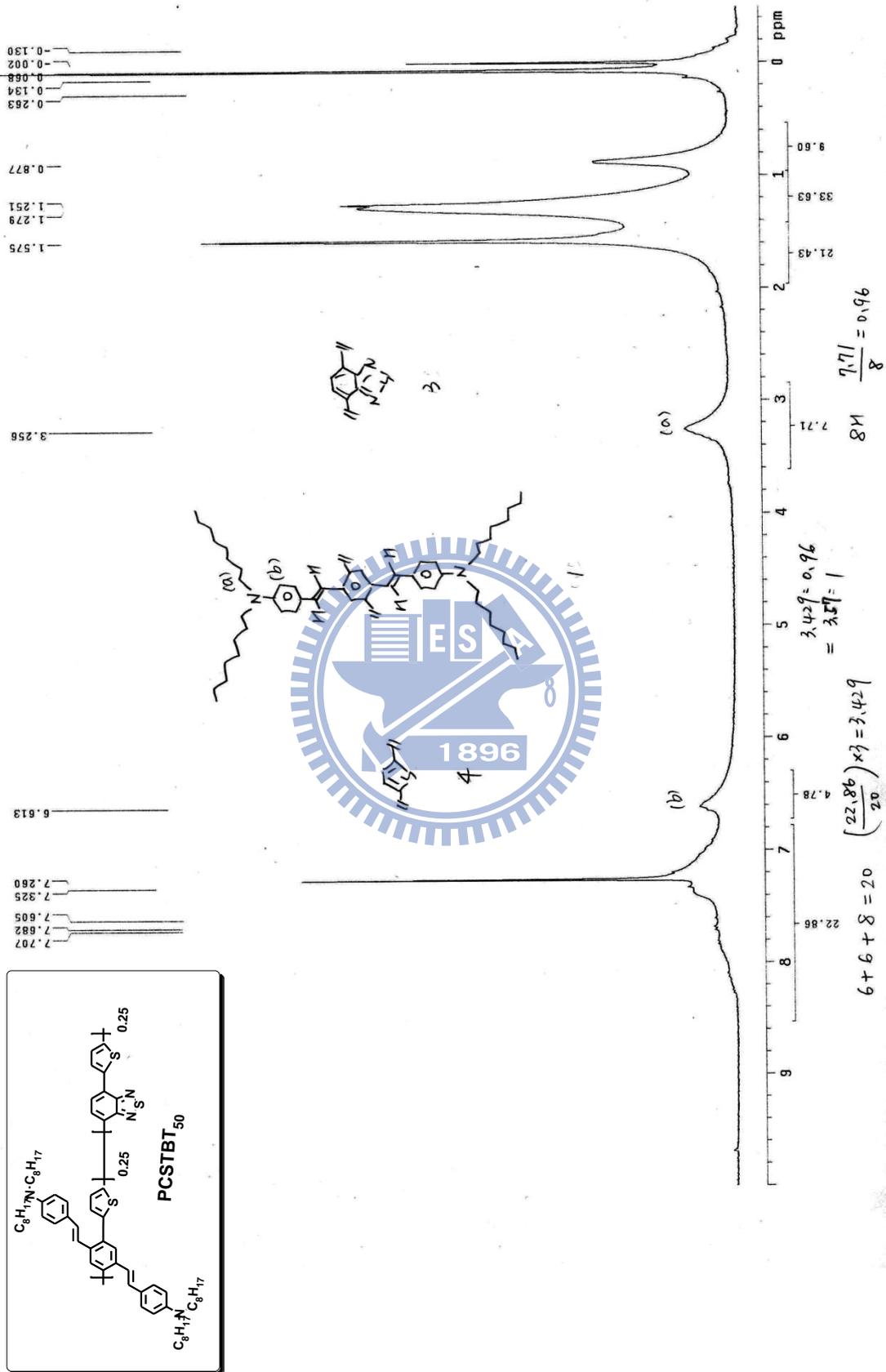
附圖 5.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of D2

PI-1

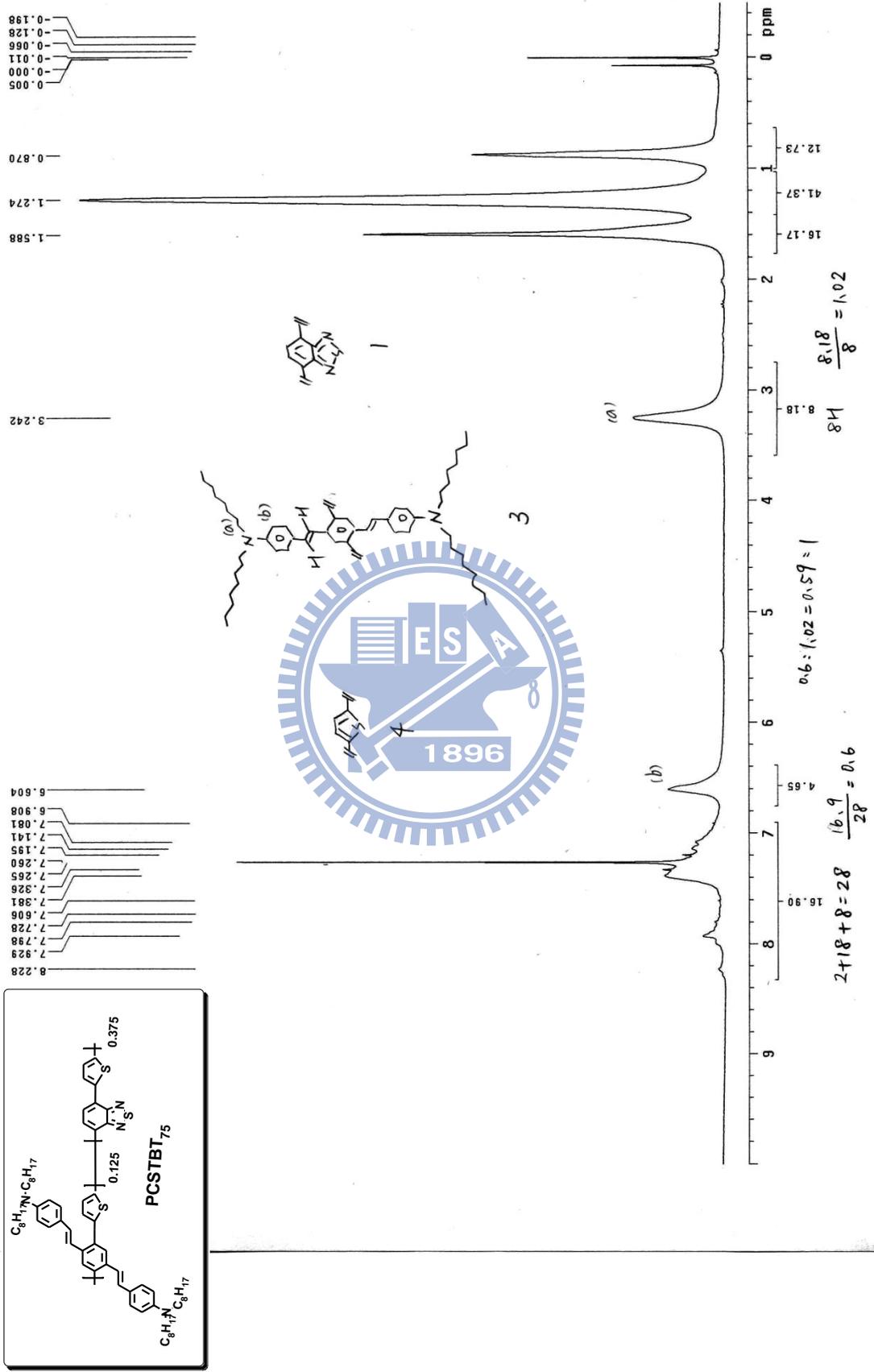


附圖 6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTBT<sub>25</sub>

P1-2

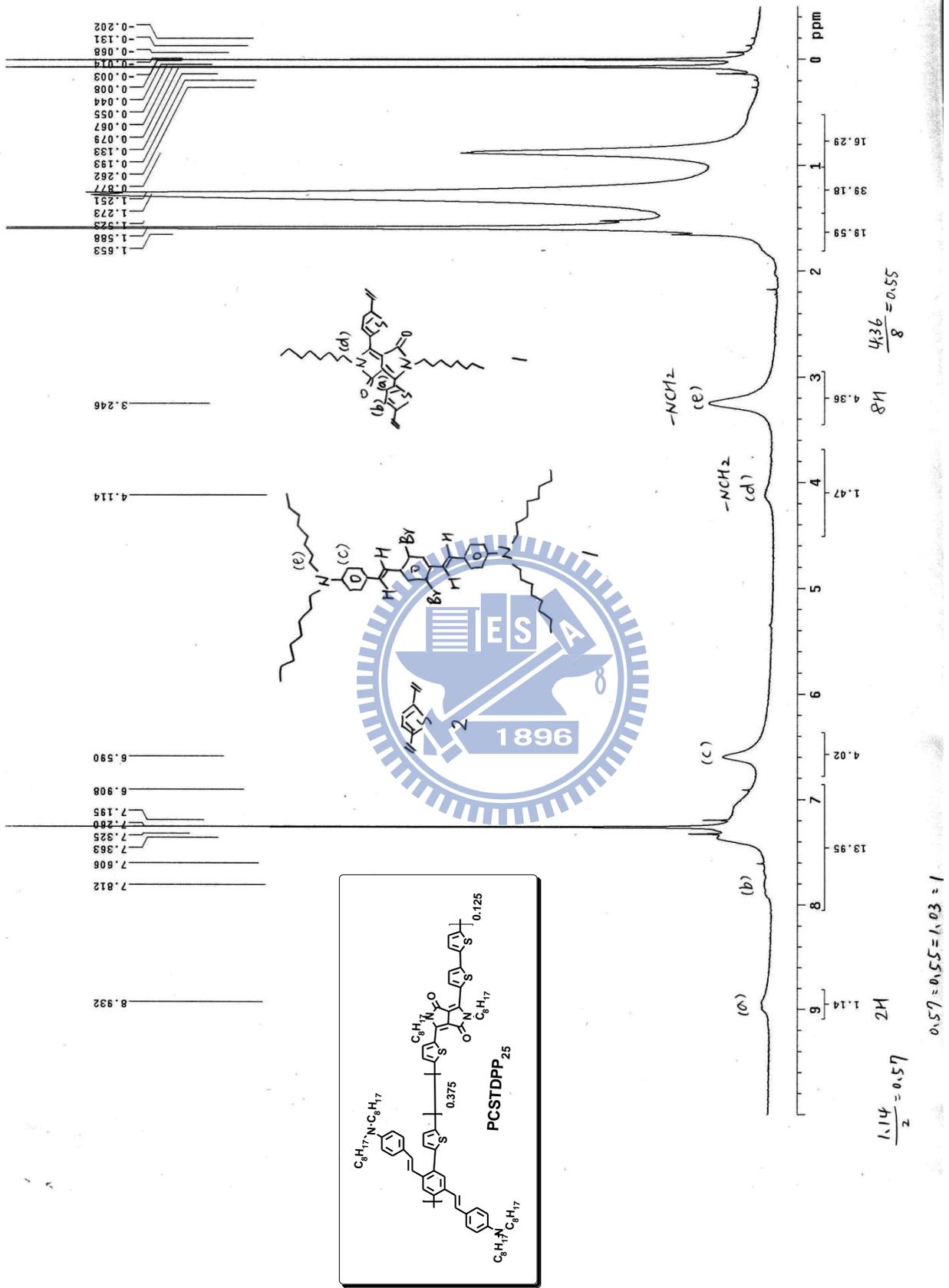


附圖 7. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTBT<sub>50</sub>



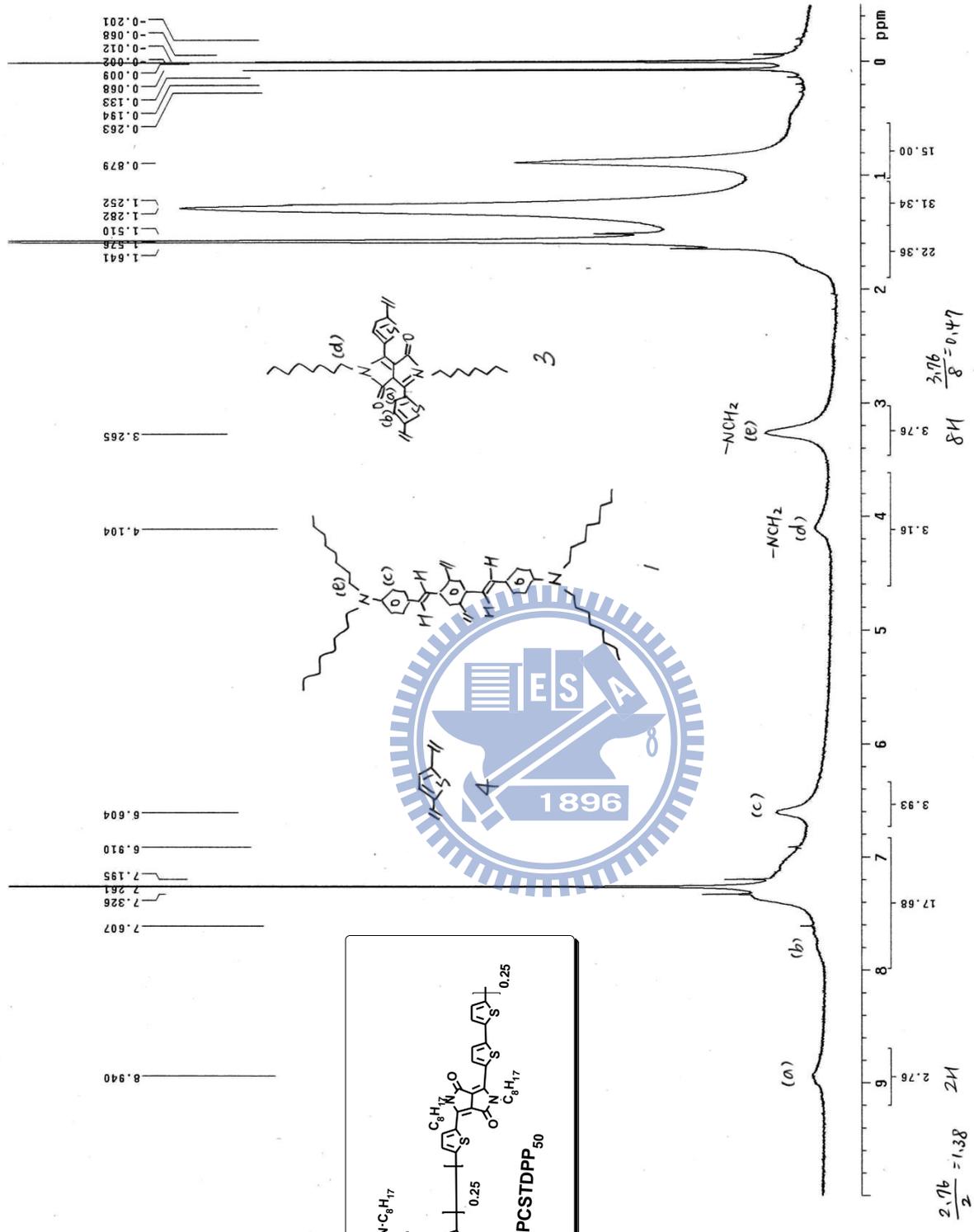
附圖 8. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTBT<sub>75</sub>

P2-1



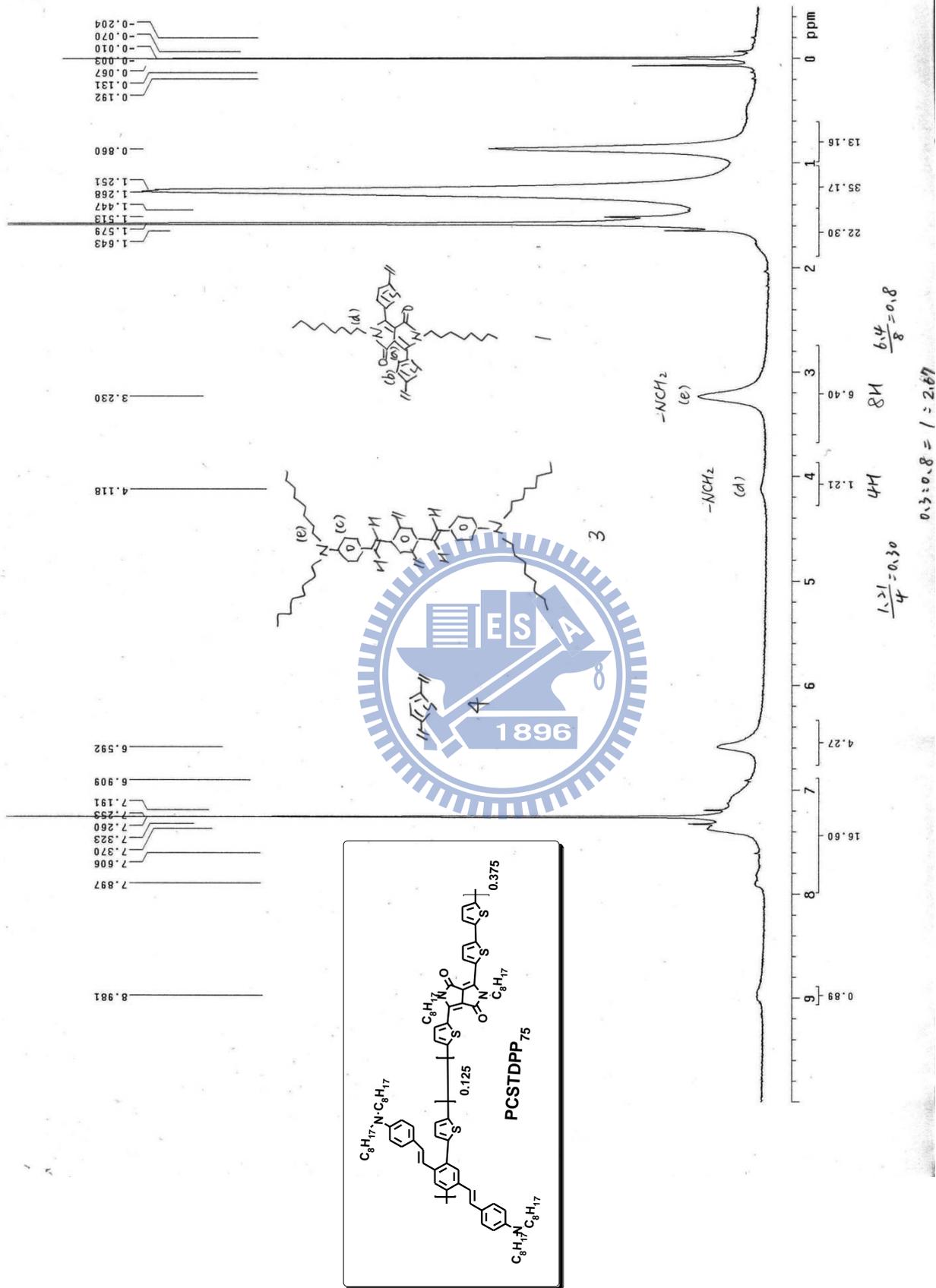
附圖 9. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTDPP<sub>25</sub>

p2-2

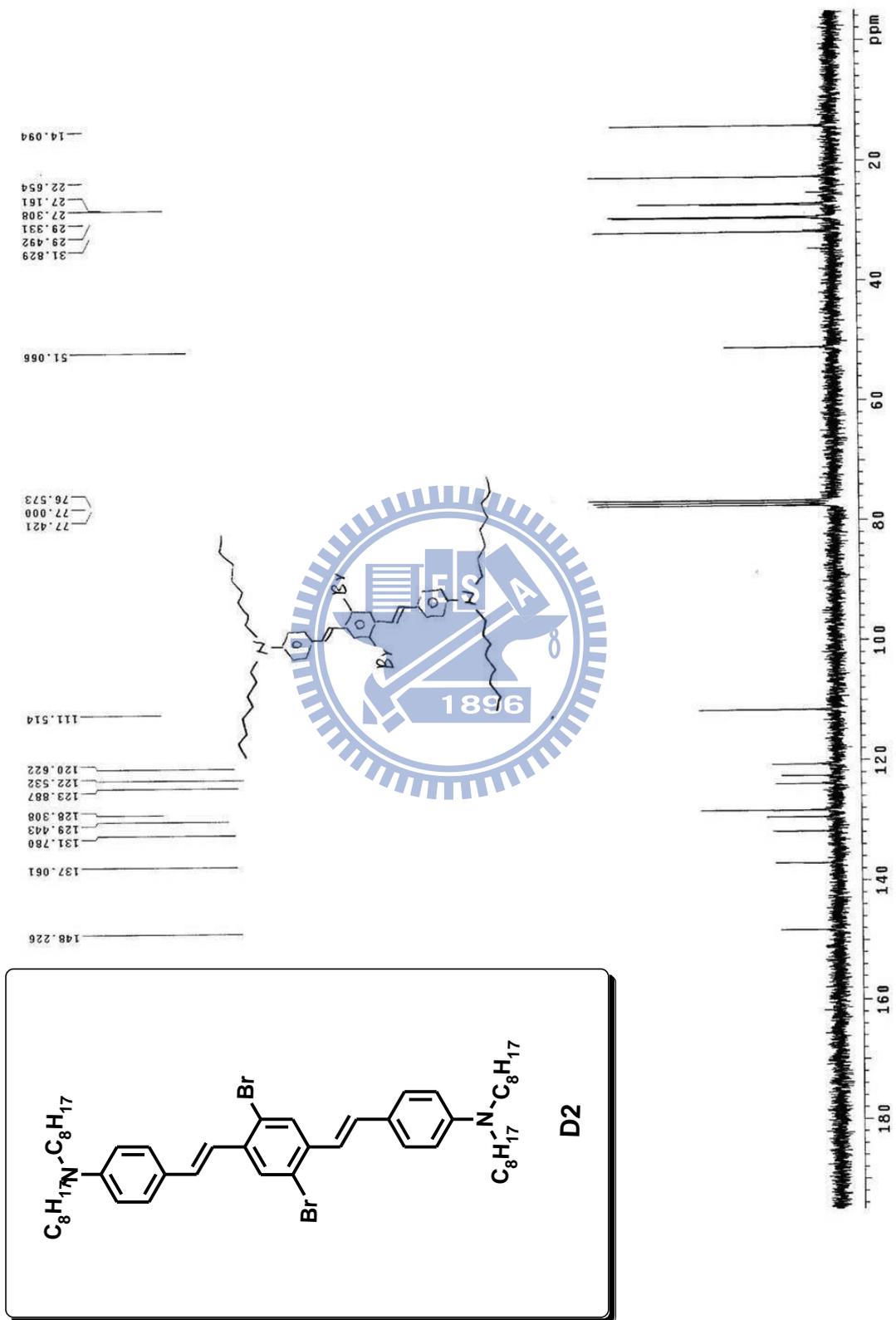


附圖 10. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTDPP<sub>50</sub>

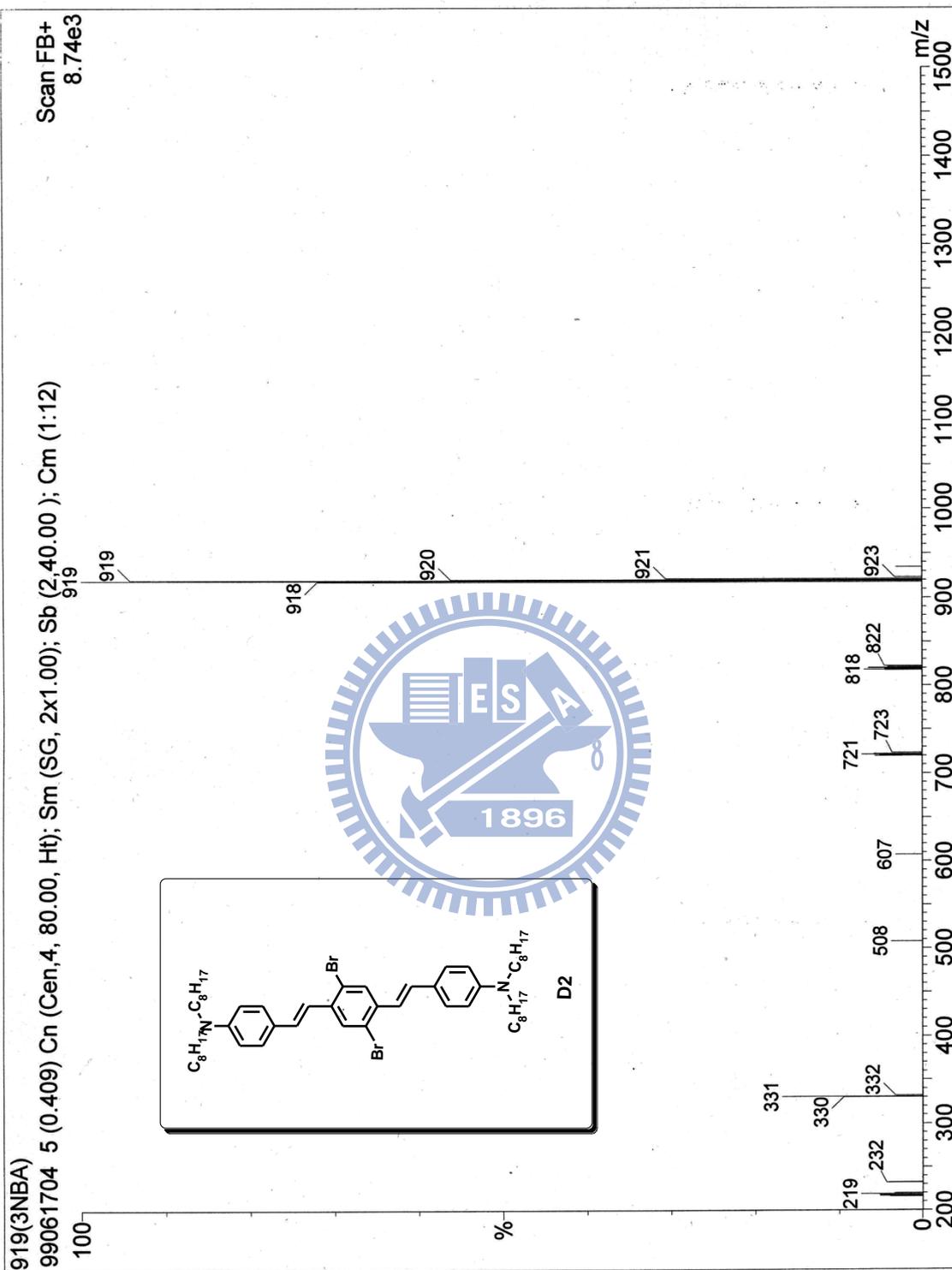
P2-3



附圖 11. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PCSTDPP<sub>75</sub>



附圖 12.  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of D2



附圖 13. Mass spectrum of D2

# 國立交通大學應用化學系

## 元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

|                                       |              |           |      |
|---------------------------------------|--------------|-----------|------|
| 使用者姓名：陳亭芝                             | 中心編號：9905143 |           |      |
| 服務單位：交大應化 許千樹實驗室 樣品名稱或代號：M1           |              |           |      |
| 收件日期：99 年 5 月 25 日 完成日期：99 年 5 月 28 日 |              |           |      |
| 分析結果：                                 |              |           |      |
| 實驗值：                                  | N%           | C%        | H%   |
| 1.                                    | 2.65         | 69.87     | 8.68 |
| 2.                                    | 2.66         | 70.08     | 8.71 |
| 3.                                    |              |           |      |
| 4.                                    |              |           |      |
| 推測值：                                  | 3.05         | 70.57     | 8.99 |
| 本日所使用之 Standard：A                     |              |           |      |
| (A)Acetanilide                        | (B)Atropin   | ©N-Anilin |      |
|                                       | N%           | C%        | H%   |
| 理論值：                                  | 10.36        | 71.09     | 6.71 |
| 測出值：                                  | 10.44        | 71.11     | 6.62 |
| 建議：                                   |              |           |      |
| 費用核算：NCH：800 元                        |              |           |      |
| 報告日期：99 年 5 月 31 日                    |              |           |      |

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李蘊明

附圖 14. Element analysis of D2