

第一章 緒論

1.1 太陽能電池簡介

近年來，因為能源危機及環保意識抬頭，開發太陽光能源的太陽能電池(Solar cell，又可稱為「光伏打電池」)，被譽為21世紀最具有發展潛力的光電技術之一。1973年發生了石油危機，讓世界各國察覺到能源開發的重要性。由於太陽光是取之不盡，用之不竭的天然能源，除了沒有能源耗盡的疑慮之外，也可以避免能源被壟斷的問題，因此各國也積極地發展太陽能源的應用科技，期望由增加太陽能源的利用來減低對化石能源的依賴性。而且今溫室效應及全球暖化現象日漸嚴重，以太陽光為能源，也可以避免繼續產生二氧化碳的溫室問題，並降低石化能源對地球環境的傷害。目前在市面上被廣泛應用的太陽能電池，屬於無機太陽能電池，以矽及化合物半導體等無機材料製成。以種類來區分，矽的部分主要可分為單晶矽(single crystal silicon)、多晶矽(polycrystalline silicon)、非晶矽(amorphous silicon)、微晶矽(microcrystalline silicon)共四種；而化合物半導體 (compound semiconductor)，主要的材料有： CuInSe_2 (CIS)、 CuInGaSe_2 (CIGS)、GaAs、GaInP、InGaAs、CdTe等，這幾類無機材料的研究已有相當長久的歷史。無機太陽能電池安全可靠、無噪音、不受地形限制、不需消耗燃料、效率高且性能穩定，目前已有量產並被廣泛應用於太空及陸地上，但由於其製作過程過於複雜，製作成本太高，很難大量生產使其普及化。

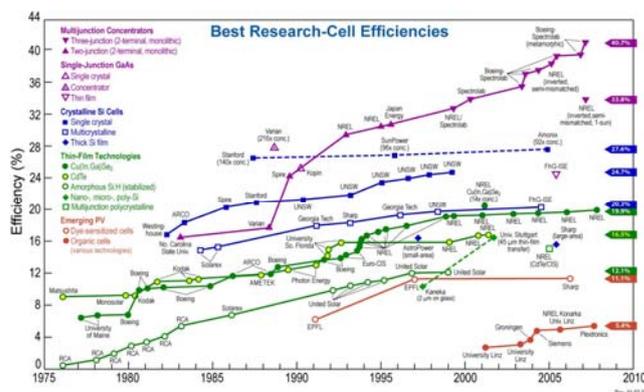


圖 1-1. 各類太陽能電池效率圖

相較於上述的無機太陽能電池，由有機半導體材料所製作的有機太陽能電池，具有製造成本低、材料重量輕、加工性能好、具可設計性的化合物結構，還有便於大面積製造和製程簡單等優點；但也遇到功率轉換能力低、載子遷移率低、高電阻及耐久性差等問題。有機太陽能電池較為新穎，目前尚屬於研究階段。其種類簡易可區分為染料敏化太陽能電池(Dye- Sensitized Solar Cell)、有機小分子太陽能電池(Organic Solar Cell)、高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell)等。

光電效應是太陽能電池將光能轉換成電能的機制，此效應在1887年由Heinrich Hertz 實驗發現的，而在1905年由愛因斯坦使用光子的概念在理論上予以成功的解釋。第一個具功率性的固態太陽能電池在1883年由Charles Fritts 所做出，以硒及金薄膜製作成具有1%轉換效率的介面。1953年貝爾研究實驗室(Bell Laboratories, USA)製作出轉換效率6%的第一個矽太陽能電池。在自然界中，太陽所發出的光為太陽系內各生物體維繫生命之泉源，地球上的植物須經陽光照射才能進行光合作用，其中葉綠素扮演著進行光合作用不可或缺的角色，也因此引起了科學家的重視。1975年四月C. W. Tang 和A. C. Albrecht 兩位教授在 Nature 期刊上共同發表一篇論文，以chlorophyll-a(即葉綠素A) 作為太陽能電池的材料，為有機太陽能電池跨出了一大步，但其轉換效率仍相當低¹。早期有機太陽能電池的研究多以chlorophyll及phthalocyanine等衍生物為主²，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³，又稱作三明治電池。1986年美國Kodak研究實驗室 C. W. Tang 博士以CuPc(copper phthalocyanine)及PV(perylene tetracarboxylic derivative)兩種有機化合物作為材料，製作出雙層有機太陽能電池，將其光電轉換效率提升至1%⁴。有機太陽能電池發展至今約二十年，有機導電高分子太陽能電池的光電轉換效率已可有效達5%以上⁵。

1.2 有機太陽能電池的原理及元件演變

大部分有機半導體材料的能階位於 1.5 到 3 eV 之間(絕緣體的能隙值大於 3 eV)，使他們適用於太陽能電池的研究上。這些材料結構多具備 π 鍵結的電子系統，主要功能在於可吸收光線並且利用共軛 π 電子傳遞電荷。由兩個 sp^2 混成軌域頭對頭(head-to-head)形成的碳-碳單鍵結稱作 σ 鍵結， σ 鍵結為平行平面的方向，而由兩個 p^z 軌域在側邊混成(side-to-side)形成的碳-碳雙鍵結稱作 π 鍵結， π 鍵結為垂直平面的方向，共軛 π 鍵結的電子系統構成填滿電子的最高電子軌域(the highest occupied molecular level, HOMO)，相當於半導體的共價帶(valence band)及未填滿電子的最低電子軌域(the lowest unoccupied molecular level, LUMO)，也就是相當於半導體的傳導帶(conduction band)，HOMO 及 LUMO 間的能隙就形成決定此材料光學性質的能階。當有機半導體受到外界光能量激發時，電子和電洞便沿著主鏈上之共軛鍵跳躍，在 HOMO 及 LUMO 兩個能帶中傳遞，此反應即為有機半導體導電之原理。

1978 年 T. Feng 等人提出以光敏性染料，製作出一單層結構之小分子有機太陽能電池，元件結構如圖 1-2 所示。單層太陽能電池 (single layer device)是在兩

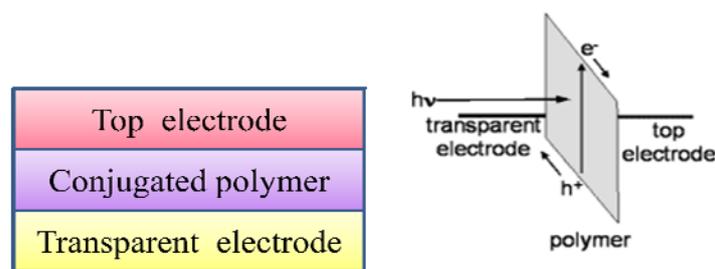


圖 1-2. 單層結構元件示意圖

層金屬電極中間，夾入一層共軛高分子材料所建構而成，太陽光照射到此高分子後，產生電子與電洞，並在此材料中，將電子與電洞分別傳到兩極。但是單一材料所能涵蓋之吸收光波長範圍有限，而且單一材料亦無法有效的將電子電洞分離，

再者因為沒有材料能夠同時傳遞電子與電洞，所以單層結構元件的光電轉換始終不佳，不到 1 %。有機太陽能電池在 1986 年時有了重大的突破，C. W Tang 首次提出以 CuPC 為電子施體及 perlene 為電子受體所構成的雙層異質接面的元件結構 (biplayer heterojunction device)，如圖 1-3 所示。和單層結構不同的是，雙

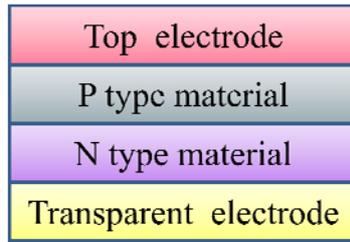


圖 1-3. 雙層異質接面元件示意圖

層異質接面元件在兩金屬極中間，引入 p 型和 n 型的高分子材料，其中 p 型材料做為電子施體並傳遞電洞，而 n 型材料做為電子受體並傳遞電子。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，使太陽能電池的光電轉換效率由單層結構的 0.62% 提升至 0.95%。

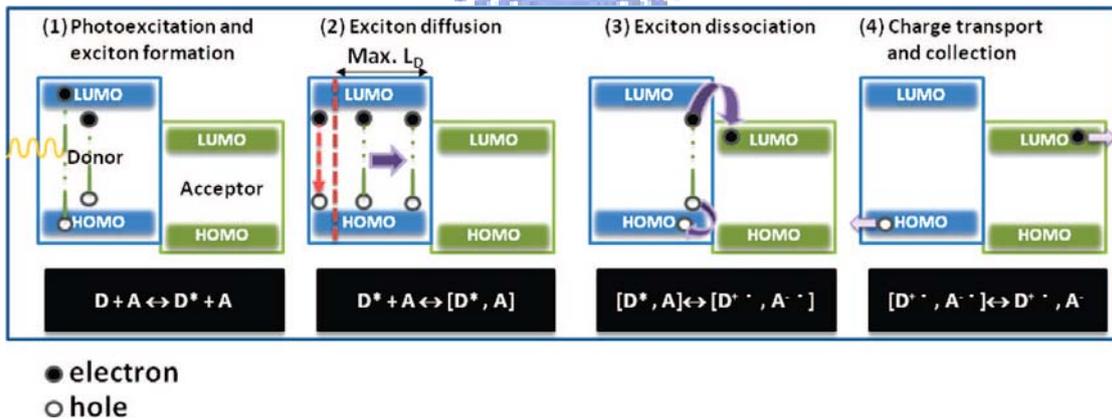


圖 1-4. 太陽能電池之光電轉換原理

接下來先來介紹太陽能電池的光電轉換原理，如圖 1-4 所示。其主要分為四個步驟，分別是光子的吸收和激子 (exciton) 的形成，激子擴散，電荷分離，電荷傳

輸和電荷收集。

- (1) 光子吸收：在大部分的有機電池元件中，僅能吸收少部分的入射光，其原因有(a)有機半導體之能隙偏高。對於能階為 1.1 eV 的物質，它約能吸收 77% 之入射光。然而大部分的有機半導體材料之能隙都高於 2.0 eV，因此約只能吸收 30% 的能量。好消息是有機材料的吸收係數遠比矽半導體來的高，因此有機層的厚度僅需約 100 nm，即可有 60~90% 左右的吸收效率。(b)有機層太薄。有機太陽能電池通常有低電荷載子與低激子遷移率等問題，導致有機層厚度不能太厚，通常在 100 nm 以內。(c)反射影響。反射損失也是重要因素，如果增加抗反射層可以減少反射損失。
- (2) 激子擴散：有機材料主要以光誘導的方式形成以庫倫作用力相互吸引的激子，並非直接形成自由電荷，但此激子卻僅有 10% 被分離成自由電荷⁶，電荷分離的區域主要在於界面處，原因主要來自於界面處位能差異性所形成的內建電場($E = -\text{grad } U$)，吸光產生的激子必須在生命週期內擴散至界面處，否則將返回至基態並以輻射或非輻射形式散失能量，因此，限制了在界面處相分離的長度，進一步限制了施體材料的厚度。電子-電洞對在有機材料的生命週期只允許其擴散約為 10 至 15 nm 的距離。
- (3) 電荷分離：有機半導體材料受光激發後，所產生的激子，在材料中以成對的方式移動，經由擴散到界面處進行分離。其中最簡單的界面是在有機半導體/金屬電極之間。不幸的是，電子電洞對在有機半導體和金屬電極及分離的效率不佳。為了提升電子電洞對的分離效率，所以太陽能電池的主動層之元件結構，才從單層結構 (single layer photovoltaic device) 走向雙層結構 (bilayer photovoltaic device)。
- (4) 電荷傳輸：元件中的電子電洞對經分離後。可分別在電子受體與電子施體中傳遞，最後再由兩端的電極所收集。不過在電荷傳輸到電極期間，會受到再

結合的影響，尤其是在同一個有機材料上進行電子與電洞傳送時，很容易產生再結合損失。同時，原子與電荷間的互相影響，可能減緩傳送速度，而限制了電流。

(5) 電荷收集：在開迴路狀態下，電洞被高功函數的電極(ITO)所接收，而電子被低功函數的電極(Al)所接收。

雙層結構元件製作的方式有厚度上的限制，其原因來自於激子的生命週期及擴散距離，與實際吸收光子所產生的激子數目進行比較，僅有少數在擴散距離內所產生的激子可以移動至界面進行電荷分離，如此一來，容易造成元件在效率上相當大的損失，而且雙層結構所提供的異質界面有限，進一步限制了激子拆解成電子與電洞的成效。為了改善雙層結構的缺點，並增加增加激子拆解的有效效率，在 1995 年時，Heeger 實驗室的 Yu 博士提出塊材異質界面結構元件(bulk heterojunction photovoltaic device)，如圖 1-5。

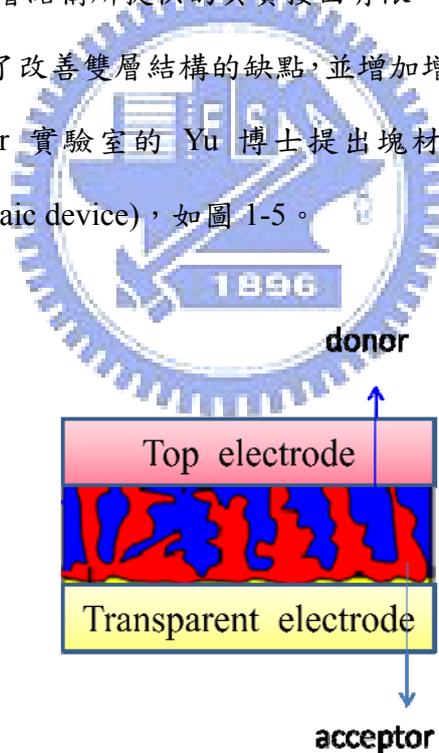


圖 1-5. 塊材異質界面元件示意圖

塊材異質界面元件的做法與雙層元件不同之處在於將施體及受體兩者混摻製作成單層主動層，其特色在於施體材料與受體材料的界面大大的增加，幾乎在主動

層的任何一處都可找到施體與受體的異質界面，均勻混合的主動層吸收光子之後產生的激子，就會在這些異質界面處進行電荷分離，有效的提升電子和電洞拆解的效率。再者因為異質界面遍佈在主動層中，使得激子能夠在生命週期的擴散距離內，到達異質界面進行電荷分離，因此能夠有效提升轉換效率⁷。而且在主動層中，連續的施體/受體材料所形成的區塊，能夠幫助電洞和電子更有效的傳遞到兩極，最後被兩極收集。

1.3 有機太陽能電池的基本參數

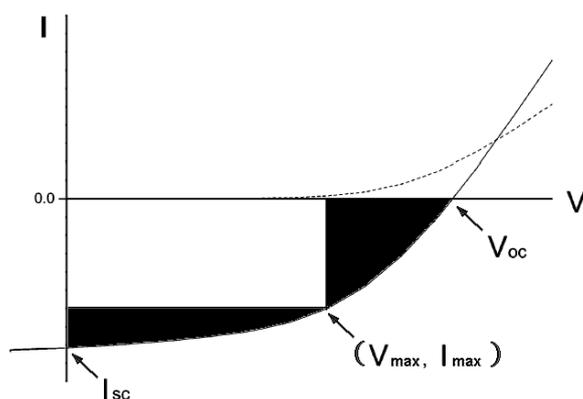
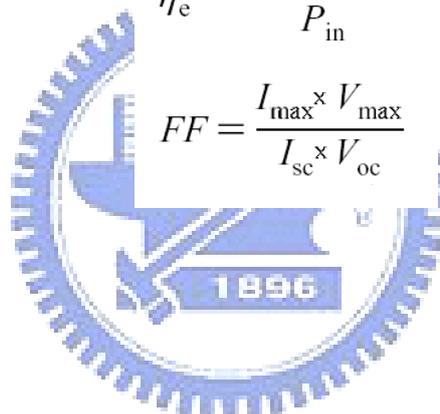


圖 1-6. 太陽能電池的電流-電壓曲線

有機太陽能電池需量測光照射下及黑暗中的電流-電壓曲線(current- voltage curve)或稱 I-V 曲線(圖 1-6)，虛線表示為無光源下的暗電流，實線則表示為照光源下的光電流，實線與 x 軸相交點表示為開路電壓(open circuit voltage, V_{oc})，理論上此數值被定義為施體 HOMO 與受體 LUMO 的差值，實際上仍由界面產生的內部電場所決定(圖)。與 y 軸相交點表示為短路電流(short circuit current, I_{sc})，將矩形面積(白色部分)除以總面積 (白色部分+黑色部分)可得填充係數(fill factor, FF)，此填充係數可做為衡量太陽能電池是否能夠作最大轉換程度，最大值為 1，即將光完全轉換成電流。

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

太陽能電池光轉換成電流的轉換效率可以下列公式定義(a)： V_{oc} 表示為開路電壓， I_{sc} 表示為短路電流，FF 表示為填充比例， P_{in} 表示為注入光子數。測量用的標準光源為採用距地球表面仰角 48.2° 的太陽光光譜分佈，其強度標準值為 1000 W/m^2 ，稱作 AM 1.5 光譜。



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

$$FF = \frac{I_{\max} \times V_{\max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

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

根據傳統太陽能電池概念，在 MIM 元件(metal-insulator-metal, MIM, 即兩金屬中夾入太陽能電池材料)的開路電壓值是由兩不同金屬電極的功函數差異所決定。在 p-n 接面的系統中，施體的 HOMO 與受體的 LUMO 間的能階差，會影響開路電壓的值，且與開路電壓呈現線性關係。

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

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

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

n 表示為電荷載子的濃度，e 表示為單位電荷 (elementary charge)，μ 表示為移動速率(mobility)，E 表示為電場強度，假設元件效率能夠達到 100%，n 即為每單位體積吸收的光子數。事實上， I_{sc} 的值並非受限於材料本身，而取決於元件的製作過程，其中以主動層的形態影響最大⁸，事實上，主動層的形態是經由製作的過程來控制，可以影響的因素如溶劑的選擇、揮發時間的控制、試片熱處理溫度的控制及蒸鍍的方式皆會造成不一樣的活化層形態⁹。

1.3.3 填充係數 (Fill Factor, FF)

填充係數被定義為電流及電壓同時達到最大值時實際功率的比例值，在 I-V 圖的表示上為總面積內的矩形面積(圖 1-3)。

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_{\max}V_{\max}}{I_{sc}V_{oc}}$$

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。

1.3.4 入射光轉換電效率 (incident photon to current efficiency, IPCE)

針對單一波長的光對元件進行照射，所測得的光電轉換效率，簡單的來說

$$IPCE = \frac{\text{number of electron flowing through the external circuit}}{\text{number of monochromic photons incident}} \\ = 1240 I_{sc} / \lambda P_{in}$$

將元件照光後所產生的電子數目和此入射單一波長的光所提供的光子數目的比值，特別的是將此 IPCE 對其波長所做的圖形會接近其元件的紫外-可見光吸收光譜，也可從中得知其元件對於各個單一波長的轉換效率。式子中 λ 表示為入射光波長 (單位為 nm)， I_{sc} 表示為元件測得電流大小(單位為 $\mu A/cm^2$)， P_{in} 表示為使用的入射功率。

1.3.5 能量轉換效率 (power conversion efficiency, PCE)

最大輸出功率除以入射光功率之值，計算上最大輸出功率可以 I_{sc} 、 V_{oc} 、FF 來表示。

$$PCE = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}}$$

1.4 碳六十衍生物之簡介

1985 年，H. W. Kroto 等人首先發現了富勒烯的碳簇化合物後¹⁰，碳簇化合物就已被學者們廣泛的研究，因此關於碳簇化合物的反應也不少，在此主要針對碳六十做簡單的介紹。碳六十本身是由六十個碳原子組成，其中包含了二十個六角形和十二個五角形，如同一顆足球般，具有正十二面體的高度對稱，是目前已知對稱性最高的球狀分子，也是除了石墨 (graphite) 及金剛石 (diamond) 以外，第三個被發現的碳同素異形體 (allotrope)，碳六十具有類似石墨的 sp^2 混成軌域，每個碳原子僅與相鄰的三個碳原子鍵結，具有三個 δ 鍵和一個 π 鍵。其碳—碳鍵有兩種長度，分別為 1.38 埃和 1.45 埃；兩個相鄰六角形所共用的碳—碳鍵較短，接近雙鍵的性質，而六角環和五角環共用的鍵較長，接近單鍵的性質。而碳六十的衍生物已經被證明，是個理想的 n 型半導體材料，且對現今的太陽能電池來說，亦是個不可取代的受體。因為碳六十具有下列幾項優點：(1) 較低能階的 LUMO，熱力學穩定，喜歡從被激發且 LUMO 較高的 p 型材料上得到電子；(2) 對負電荷有獨特的穩定性，因其三重退化的 LUMO 可接收六個電子還原；(3) 在動力學上，經光誘導產生的電子，在碳六十和共軛高分子間的傳遞約為 45 飛秒，速度較電子逆轉快很多；(4) 在場效電晶體中，碳六十具有 $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 的高電子遷移率¹¹。然而，碳六十對有機溶劑的溶解度不佳，無法直接應用於太陽能電池製程中低成本的濕式製程，除非在碳六十上修飾可增加溶解度的基團。從眾多文獻中發現，截至目前為止，以 [6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)

作為有機電子的材料的濕式製程仍為研究的主流。近年來有學者發現，以碳七十 PCBM 取代碳六十 PCBM 作為主動層中的受體，使得太陽能電池的效率增加。此結果歸因於，碳七十在可見光的吸光範圍較碳六十廣，尤其是在五百奈米附近的太陽光¹²。

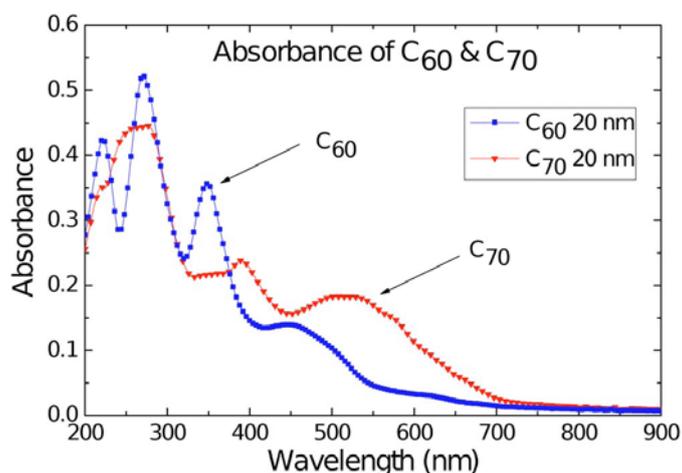


圖 1-7. 碳六十和碳七十吸光光譜

1.5 正反結構有機太陽能電池

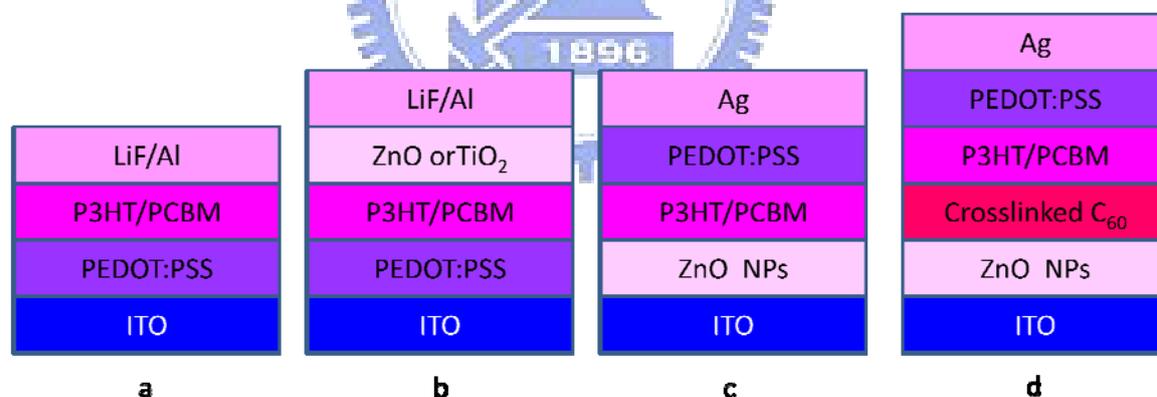


圖 1-8. (a)正結構元件 (b) 正結構元件加入氧化金屬層 (c) 反結構元件 (d) 反結構元件加入交聯碳六十衍生物之中間層。

1.5.1 正結構有機太陽能電池

現在製作有機高分子太陽能電池最普遍的作法是，以PCBM混摻可吸光且傳輸電洞的共軛高分子，做成一塊材異質界面結構的元件，如圖1-8 (a)，稱其為正結構有機太陽能電池。以具有的高透光率(~85%)與高導電率的ITO (氧化錫銦)

當作陽極，收集電洞。PEDOT : PSS (poly(3,4-ethylenedioxyethiophene):poly(styrenesulfonic acid))當作電洞傳輸層，可使分離的電洞能有效流至ITO陽極，並且阻絕電子流至陽極，進而提升電池的效能。另外還具有降低ITO表面粗糙度的功用，進而提升其表面形態，且有效降低元件短路的效應，減少漏電流產生，提升電池之開路電壓表現。P3HT/PCBM為元件的主動層，由施體P3HT與受體PCBM兩種材料的混摻而成，此層即為產生激子的有機層，並提供了使激子分離的異質界面與提供電洞電子傳輸路徑。最後鍍上低功函數的金屬作為收集電子的陰極。

在追求高效率元件的同時，也必須考慮元件的穩定度問題。延長未封裝的正結構元件暴露在空氣中時間，會造成元件效率快速降低。因為氧原子和水氣會經由薄膜的孔隙或晶界擴散到主動層，降低有機材料的活性；或是因鋁電極和主動層直接接觸，造成鋁容易擴散入主動層，進而發生化學反應或改變半導體本身的性質。為了解決這些問題，在鋁電極和主動層間加入氧化鈦及氧化鋅之類的金屬氧化物，作為電洞和氧原子的阻擋層以增加元件的穩定度¹³，此元件結構見圖1-8 (b)。在此元件製作模型下，以PPV (poly(phenylene vinylene))和PCBM混摻作為主動層材料，能量轉換效率可達 2~3 %¹⁴，而以P3HT (poly(3-hexylthiophene))和PCBM混摻之能量轉換效率可高達 4~5 %¹⁵。

1.5.2 反結構有機太陽能電池

學者們普遍認為PEDOT:PSS緩衝層和低功函數的金屬陰極，使元件的壽命減少。因為PEDOT:PSS為酸性，會侵蝕ITO表面，不但使PEDOT:PSS緩衝層和ITO的介面不穩定，也會讓鈦擴散到主動層；而鈣、鋁之類的低功函數金屬，很容易被氧化，增加金屬和主動層間的串連電阻，導致元件得效率降低。在2006年6月Yang Yang的實驗室於Appl. Phys. Lett.發表了以bulk heterojunction(BHJ)為系統，以P3HT混摻PCBM為主動層的反結構太陽能電池¹⁶。反結構太陽能電池如圖1-8 (c)，是因傳統有機太陽能電池元件穩定性不佳，進而發展出以金屬氧化物ITO為

收集電子的陰極，以銀或金之高功函數金屬為收集電洞的陽極，此陽極的抗氧化力好且具有高穩定性。氧化鋅(ZnO)或氧化鈦(TiO_x)做為電子選擇層，電子在氧化鋅中移動率高約0.066 cm²V⁻¹s⁻¹，因此在氧化鋅與PCBM的介面並不會有累積現象，電子能快速的經由氧化鋅到達ITO¹⁷。而氧化鋅的優勢在於其LUMO為-4.4 eV，較PCBM的LUMO -4.3 eV低，因此電子得以從PCBM直接注入氧化鋅緩衝層，再者氧化鋅的HOMO為-7.5 eV，所以能有效的阻擋電洞。氧化鋅和氧化鈦亦可作為光學薄膜 (optical layer)，就由調整此層膜厚，使得入射光的強度在施體與受體混摻的複合層內達到最大量，進而增加電池的電流密度。M. Andersen的實驗室於2007發現，用於反結構元件時，PEDOT:PSS除了具有極佳的電子阻擋能力外，與其接觸的氧化銀功函數亦會增加到-5.0 eV¹⁸。

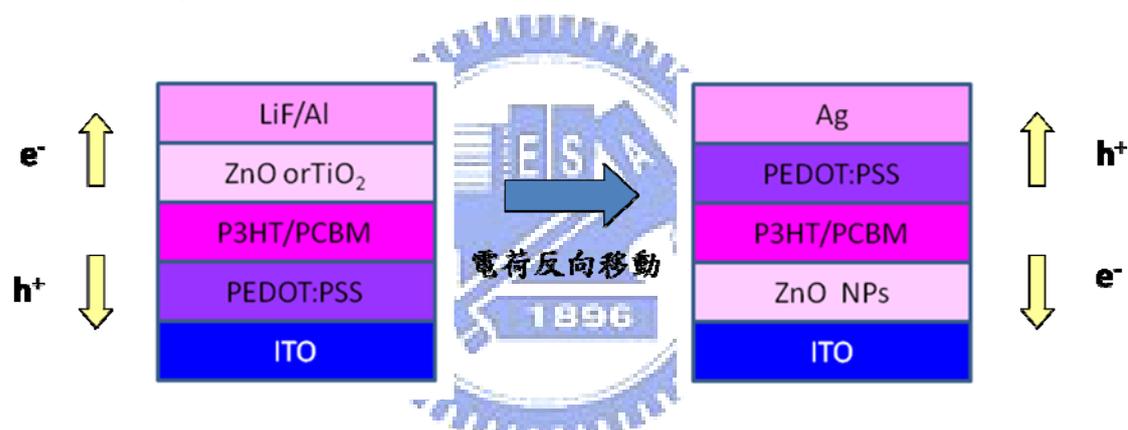


圖 1-9. 正反結構電荷移動示意圖

正結構元件的電子電洞在主動層 P3HT/PCBM 產生後，電洞往下層 ITO 陽極移動，電子往上移動到陰極鋁。而反結構元件的 ITO 作為陰極，金屬銀當作陽極，使電子電洞的移動方向和正結構相反，反結構元件的電洞往上層陽極移動，電子往下層陰極移動。和正結構元件相比，反結構元件的效率較低，推測應為氧化鋅無機薄膜，和高分子有機主動層間的低電性耦合度(electronic coupling)，導致電子無法有效從系統中傳出。而且主動層中的施體，例如 P3HT，雖然跟氧化鋅金屬層有電荷轉移，但容易發生電子電洞再結合，電荷轉移的效率較碳六十衍生物差。所以在 2008 年，Alex Jen 實驗室在無機氧化鋅層和主動層間，導入自組裝單層碳六十衍生物，發現此自組裝中間層帶有酸基，和氧化鋅層產生交互作

用力，提升有機和無機介面間的吸附力，亦可增加有機和無機層介面的電性耦合度和電荷轉移的能力。此外，加入此層可以提供混摻主動層的電子受體(即碳六十衍生物)成核點，誘導主動層產生更有效之縱向梯度微相分離(lateral microphase separation)型態，也提升生電子施體結晶度。導入此自組裝碳六十衍生物中間層後的元件效率，從 2.8 提升到 3.8 %。

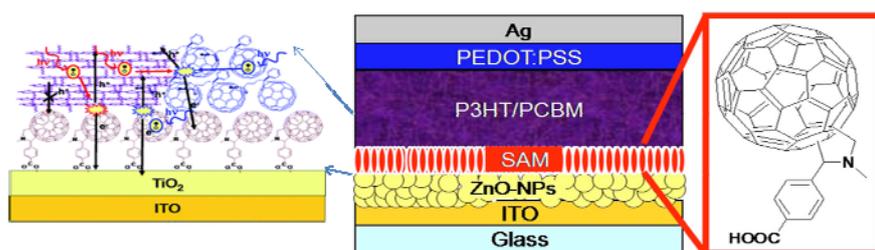


圖 1-10. 導入自組裝中間層之反結構元件

1.6 研究動機

單層自組裝結構未能完整覆蓋該氧化金屬層，以及在後續製程上存在著去吸附(desorption)的隱憂。有鑑於加入中間層可改善有機主動層和無機氧化鋅層間的低電性耦合度，但又考慮到自組裝層之去吸附問題，為了避免此問題，研發可以溶於溶劑再沈積到基版上，亦可經由化學方式交聯成一結實不流動中間層的材料，看起來是個理想的解決方案。而且增加此中間層，可避免主動層和金屬氧化層直接接觸而產生的擴散。故本研究設計導入可交聯碳六十衍生物之中間層，希望此交聯之中間層具有抗溶劑溶蝕力，亦可改善有機主動層和無機金屬氧化層介面的問題，此外，該層之碳六十衍生物可誘導主動層中的受體PCBM，分佈在主動層的底部，並幫助表面能(surface energy)較小的P3HT分佈在主動層之上層，進而增加P3HT的結晶度。在元件的設計上，請參照圖1-11. 首先在ITO玻璃上，旋轉塗佈上氧化鋅奈米粒子，之後旋轉塗佈上我們設計之可交聯碳六十衍生物之中間層，經過加熱交聯後，此層即具有抗溶劑溶蝕能力，不會在其後主動層的製程時，被主動層的溶劑侵蝕掉。接著旋轉塗佈主動層和PEDOT:PSS層，最後蒸鍍上金屬

銀陰極，及完成反結構太陽能電池的元件製作。

圖 1-11. 導入可交聯碳六十衍生物之中間層的反結構元件流程圖



第二章 結果與討論

2.1 合成設計與步驟

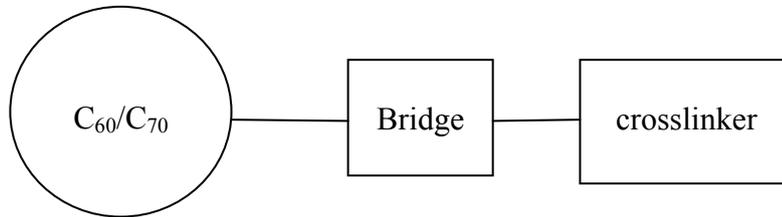


圖 2-1. Scheme 設計概念

碳六十/碳七十主體

本研究欲設計可交聯之碳六十/碳七十衍生物，其結構見圖 2-1，以碳六十/碳七十為主體，用三環或五環結構與碳六十/碳七十相接做為橋樑，在末端接上可交聯之官能基團，並在橋樑與苯乙烯間，修飾上碳鏈或苯環增加溶解度。碳六十具有卓越的電子接受能力，由理論計算來解釋，是因其具有三重退化態且能階較低之 LUMO。眾所皆知通常碳六十衍生物接受電子的能力較碳六十差，因為碳六十上的碳皆為雙鍵結構之 sp^2 混成軌域，擁有很好的共軛性，而單取代碳六十衍生物含有一飽和單鍵，降低碳六十的共軛性，造成 LUMO 能階提升。由此可知，雙取代的碳六十衍生物，LUMO 提升更多，故本研究僅設計單取代之碳六十衍生物。

交聯基團

可產生熱交聯之官能基很多，而苯乙烯具有下列幾項優點：(1) 低聚合溫度，(2) 容易取得且合成簡單，(3) 分子中如含兩個苯乙烯基團，即可產生三度空間之交聯網絡，(4) 不需加入起始劑，只要加熱便可進行交聯。故我們選用苯乙烯 (styrene) 來作為本研究之交聯基團 (crosslinker)，只要加熱，分子上的兩苯乙烯間便可進行 Diels-Alder reaction，中間經過氫自由基轉移，產生兩個 radical 後聚合，其反應機制如圖 2-2¹⁹。

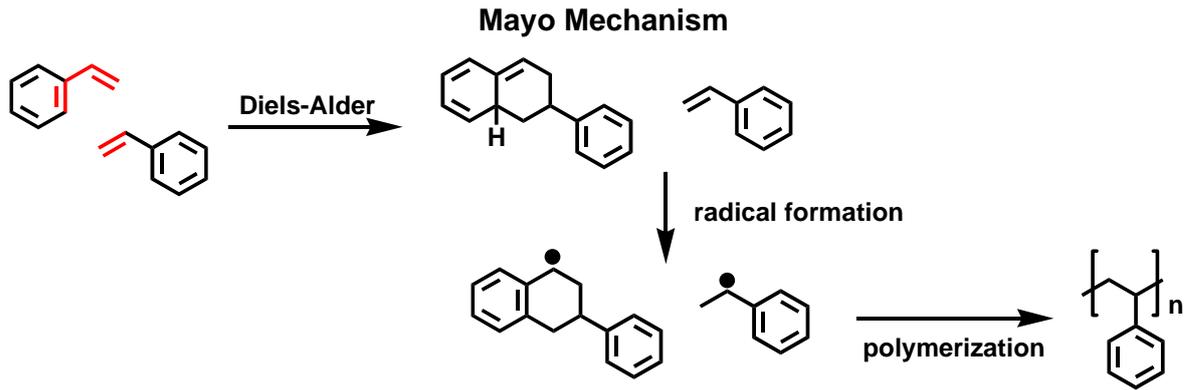


圖 2-2. 苯乙烯聚合之反應機制

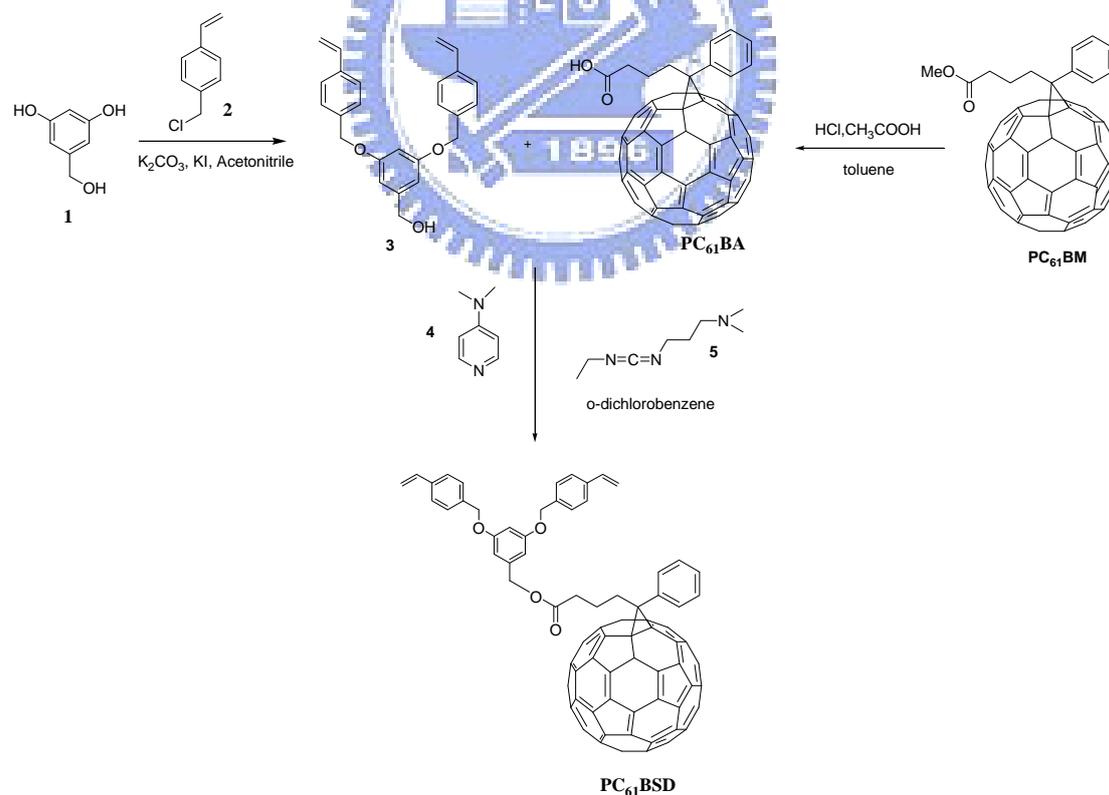
分子中修飾上一個苯乙烯，則分子間的苯乙烯可以線性方式聚合，若分子上修飾兩個苯乙烯，這些分子可相互交聯形成一個三度空間的網絡。在苯乙烯與橋樑結構間，加入樹枝狀的碳鏈或苯環結構，除了使此分子更柔軟(flexible)，在固態薄膜上較易進行交聯外，亦可增加其溶解度。

連接橋樑

從文獻中得知，不同的橋樑結構會影響碳六十衍生物的 LUMO 能階，有下列幾種方法，可使碳六十衍生物接受電子的能力提升：(1)在連接碳六十的橋樑中，加入電負度大之原子，使此橋樑含有異原子結構。(2)在與碳六十相接的橋樑上，接上拉電子官能基。(3)在橋樑附近引入可共軛結構，這些共軛結構的 Pz 軌域，會和碳六十中靠近橋樑結構的碳原子之 Pz 軌域共軛，使共軛結構與碳六十產生鄰近共軛效應(periconjugative effect)²⁰。與碳六十/碳七十主體相接的橋樑結構有許多種，例如 p-benzoquinone fullerene 以碳碳單鍵六環結構與碳六十相接；pyrrolidino fullerene 和 isoxazolo fullerene 等材料，以異原子五環結構作為與碳六十相接的橋樑；或是像 methanofullerene 之 PC₆₁BM 以環丙烷結構，與碳六十相接。因為 PCBM 橋樑的立體障礙較小，且三環上接四個碳原子鏈，使分子較柔軟可以較緊密的方式排列，所以設計第一類以 PCBM 為主體之材料結構，希望

這些材料可以承接 PCBM 的優點。另外我們想要調控材料的 LUMO 能階，所以首先設計導入電負度大之原子，以形成異原子的橋樑結構，接下來也設計在異原子的橋樑結構上，加入拉電子基團-對硝基苯，而且硝基苯含有苯環，可和碳六十主體產生鄰近共軛效應。修飾上不同取代基之碳六十/碳七十衍生物，因橋樑結構不同，可能導致分子的立體障礙不同，或是柔軟度上的差異，我們可以觀察這些結構上的差異，對最終的材料結果有無影響。所以基於這些想法，本研究設計了六種碳六十衍生物，其分別為[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric styryl dendron ester (PC₆₁BSD)、[6,6]-phenyl-C₇₁-butyric styryl dendron ester (PC₇₁BSD)、[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric styrene (PC₆₁BS)、Pyrrolidino styryl Dendron fullerene (POSDF)、isoxazolo styryl dendron fullerene (ISDF)和 pyrazolo styryl dendron fullerene (PASDF)。

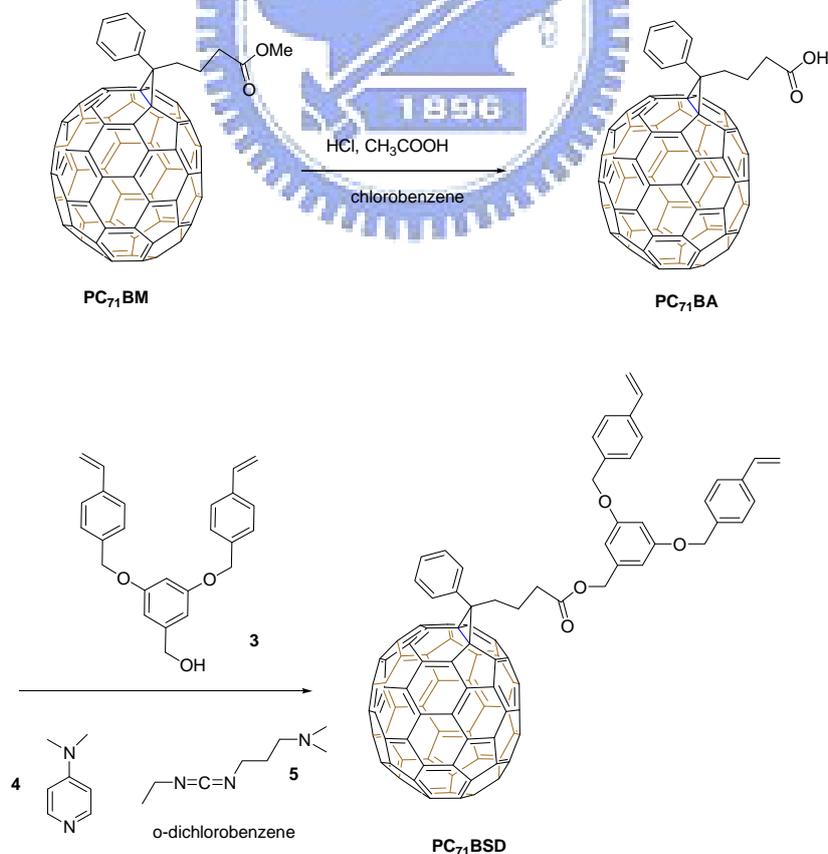
2.1.1 [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric styryl dendron ester(PC₆₁BSD) 之合成途徑介紹



Scheme 1. PC₆₁BSD 之合成

PCBM 是目前最廣泛應用的碳六十衍生物，其和 P3HT 混摻作為主動層所製成之元件，效率可高達 4~5 %。PCBM 的溶解度佳，可溶於不少有機溶劑，例如氯仿、氯苯和鄰二氯苯等等；同時亦具有高電子移動率和高電子親和力等優點。本研究以 PCBM 為主體，修飾上可交聯之官能基團，以含苯乙烯(Styrene)之官能基團，先修飾在苯環上後，再取代原 PCBM 之甲基(methyl)。合成方法見 Scheme 1，由 3,5-二羥基苯甲醇 **1** 和對氯甲基苯乙烯 **2** 在碳酸鉀提供的鹼性環境下，加入碘化鉀當催化劑，進行兩次醚化反應，形成具有小型樹枝狀結構之化合物 **3**，將 PC₆₁BM 的酯基，在鹽酸和醋酸提供的酸性環境下水解成酸基，得到 [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid (PC₆₁BA)²¹。以 PC₆₁BA 與化合物 **3** 進行酯化反應，其中以 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) **5** 作為脫水劑，4-Dimethylaminopyridine (DAMP) **4** 做為催化劑，應得到 PC₆₁BSD。

2.1.2 [6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric styryl dendron ester(PC₇₁BSD) 之合成途徑介紹

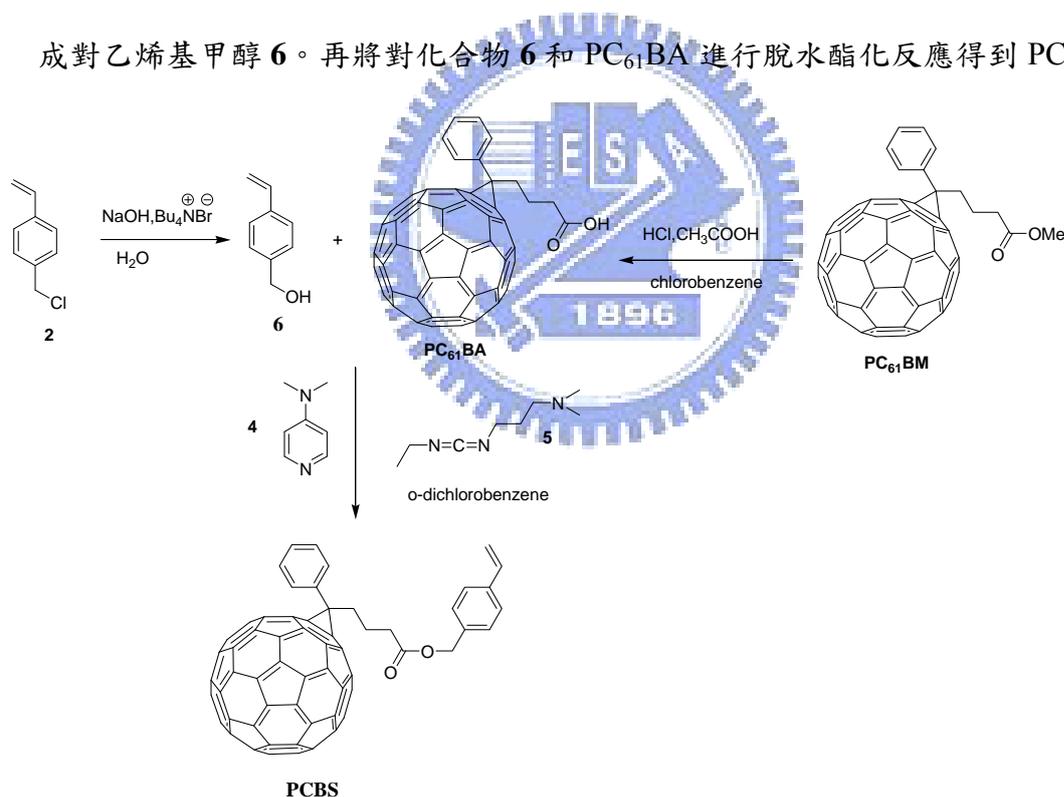


Scheme 2. PC₇₁BSD之合成

本研究以PC₆₁BSD做為中間層應用到元件上，得到不錯的效率，設計碳PC₇₁BSD，除了可承接PC₆₁BSD的優勢之外，亦可藉由碳七十增加分子在可見光的吸光範圍。合成方式如同PC₆₁BSD，將PC₇₁BM在酸性環境下水解，得到PC₇₁BA。再將PC₇₁BA與化合物3進行脫水酯化反應，以形成PC₇₁BSD。

2.1.3 [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric styrene(PCBS)之合成途徑介紹

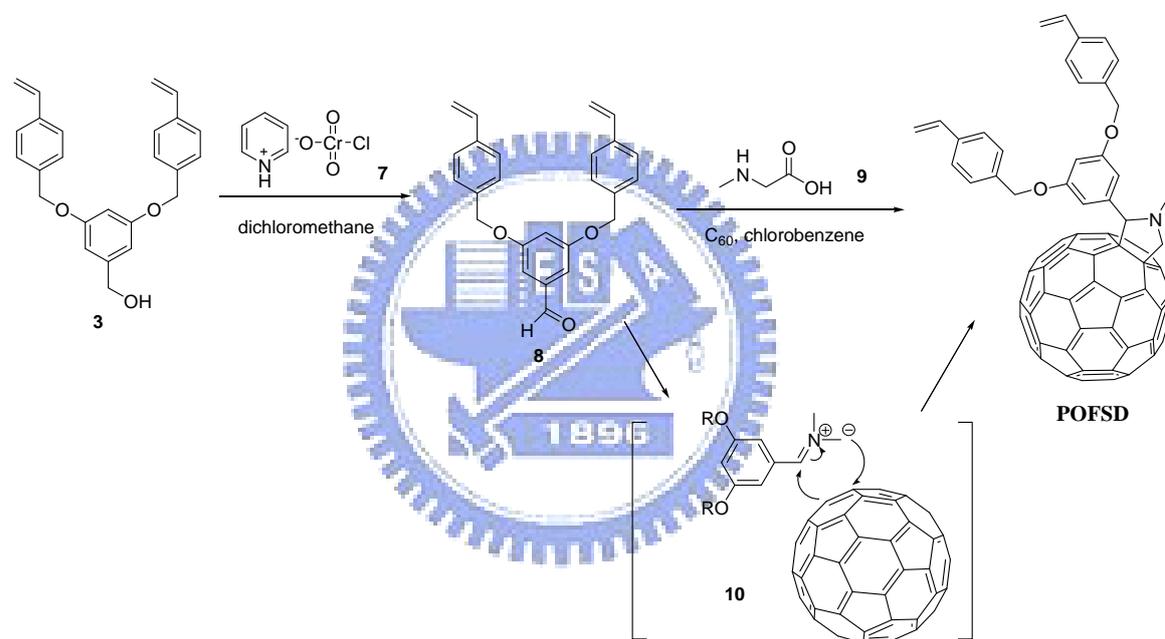
之前提及分子材料中如只含一個苯乙烯，此材料將以線性方式聚合，異於含兩苯乙烯之分子，以三度空間方向交聯。設計只含一交聯基團的線性材料，可作為對照組，與含兩個交聯基團的PC₆₁BSD做比較。合成方式如Scheme 3，首先將化合物2在氫氧化鈉水溶液，和相轉移試劑Bu₄NBr作用下進行取代反應，生成對乙烯基甲醇6。再將對化合物6和PC₆₁BA進行脫水酯化反應得到PCBS。



Scheme 3. PCBS 之合成

2.1.4 Pyrrolidine styryl dendron fullerene (POSDF)之合成途徑介紹

以含一個電負度大之氮原子的五環結構，與碳六十主體相接，在五環上接上具可交聯之苯乙烯官能基，和含苯環之碳鏈，除了希望這些碳鏈可使整個分子的溶解度增加外，亦希望苯環可與碳六十產生鄰近共軛效應。在合成方面，如 Scheme 4，將化合物 **3** 中之醇基用 Pyridinium chlorochromate (PCC) **7** 氧化成醛基形成化合物 **8**。接下來與 2-(Methylamino)acetic acid (sacrocin) **9** 反應形成中間體 **10**，再與碳六十進行 Prato 環加成反應，得到 POSDF²²。

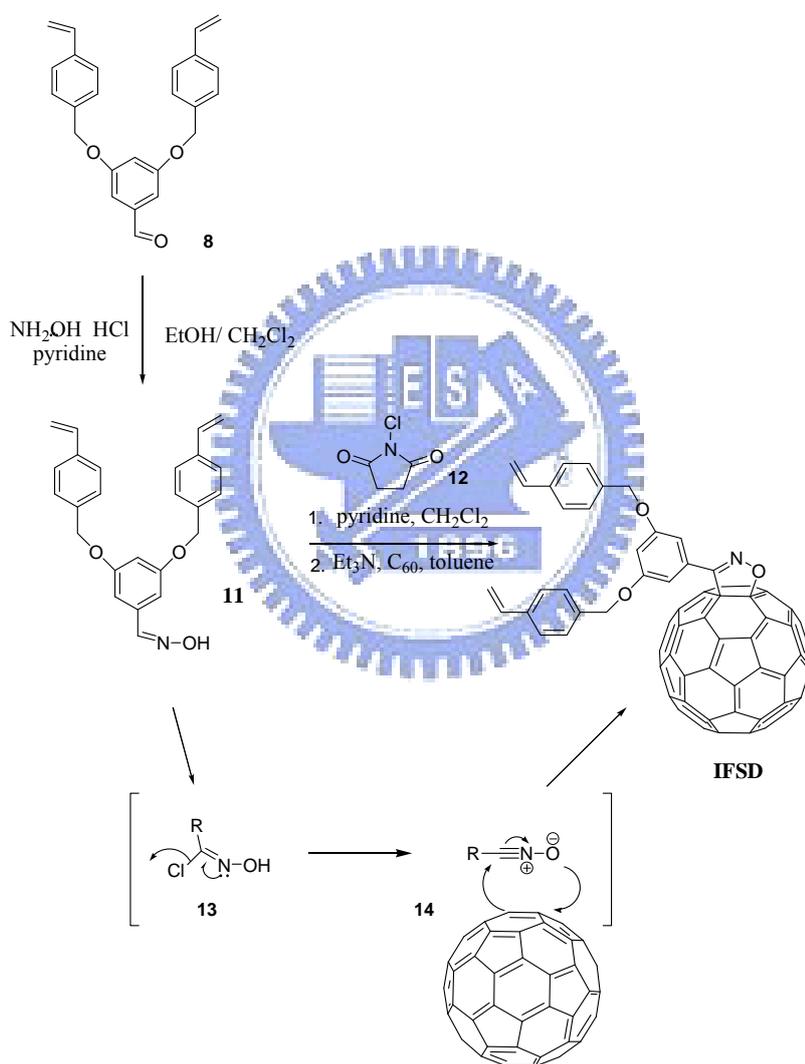


Scheme 4. POSDF 之合成

2.1.5 Isoxazolo styryl dendron fullerene (ISDF)之合成途徑介紹²³

以含一個氮的五環飽和結構和碳六十相接的 POFSDF，電子親和力較碳六十低，造成其 LUMO 較高。從文獻中發現，以電負度較大的氧原子和碳原子形成含一雙鍵之五環異原子結構，與碳六十主體相接，氧的電負度較大，會產生誘導作用，使整個碳六十衍生物接受電子的能力，和碳六十並駕齊驅，甚至更好。合

成設計圖見 Scheme 5：將化合物 **8** 與 hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶於乙醇和二氯甲烷混合溶劑中，加入吡啶提加熱迴流進行脫水反應，以形成肟類化合物(oximes) **11**，再用 *N*-chlorosuccinimide (NCS) **12** 進行氯化取代反應，形成中間體 **13**。再利用 Triethylamine (Et_3N)為有機鹼，脫去中間體上之 HCl 形成 nitrile oxide 之中間體 **14**，最後以 **14** 和碳六十之碳碳雙鍵進行 1,3-偶極環加成反應得到 ISDF。



Scheme 5. ISDF 之合成

2.1.6 Pyrazolo styryl dendron fullerene (PASDF)之合成途徑介紹²⁴

設計此結構的想法與 isoxazolo fullerene 相似，以一電負度大之氮原子和碳原子形成含一雙鍵之五環異原子結構，與碳六十主體相接，產生誘導作用，增加此分子接受電子的能力。從文獻中發現，在異原子五環中 sp^3 混成軌域的氮原子上，連接一拉電子基，例如對硝基苯，可再次提升此分子接受電子的能力，降低分子的 LUMO 能階。若此分子之 LUMO 能階低於 $PC_{61}BM$ ，便可在反式太陽能電池元件中，作為主動層 $PCBM$ 之 LUMO 能階和氧化鋅層能階的中間層，使電子可以經由階梯狀的能階向下傳遞，如圖 2-3 所示。

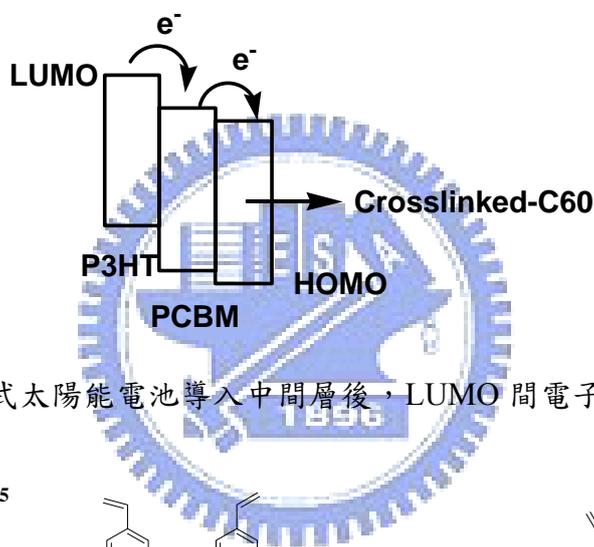
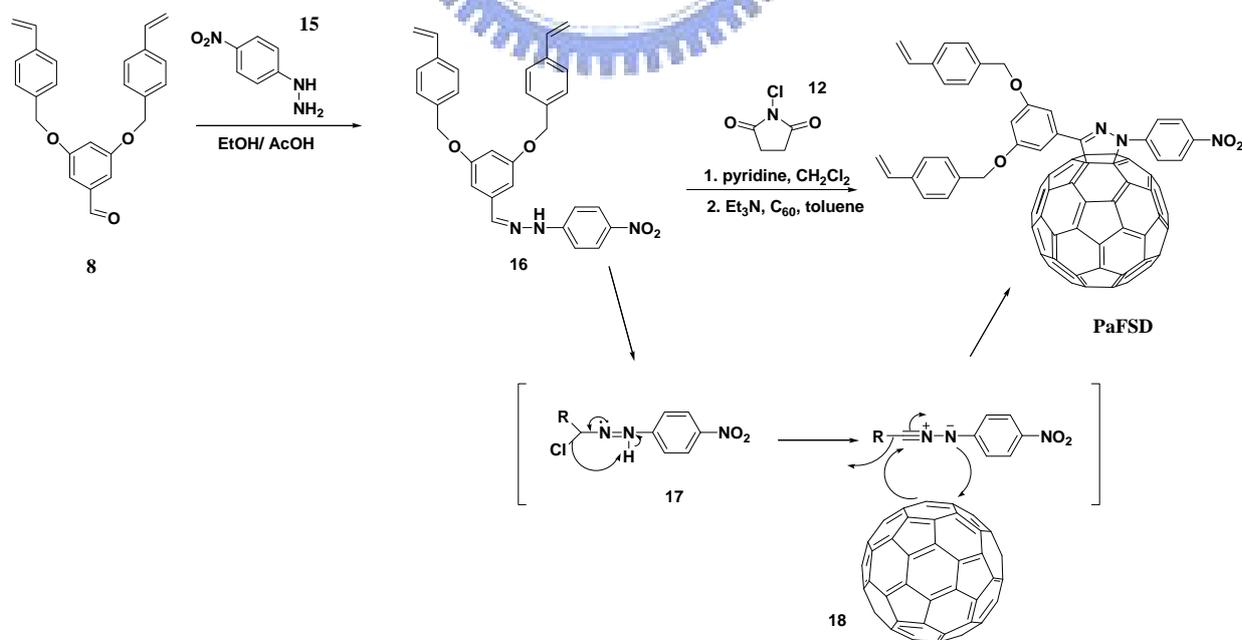


圖 2-3. 反式太陽能電池導入中間層後，LUMO 間電子轉移示意圖



Scheme 6. PASDF 之合成

合成設計如 Scheme 6，將化合物 **8** 與 4-硝基苯肼 **15** 在乙醇和醋酸混合溶液中加熱迴流反應，形成肟類化合物(hydrazone) **16**，再用 *N*-chlorosuccinimide (NCS) **12** 進行氯化取代反應，形成中間體 **17**。利用 Triethylamine (Et₃N) 為有機鹼，脫去中間體上之 HCl 形成 nitrilimine 之中間體 **18**，再利用 **18** 和碳六十的碳碳雙鍵，進行 1,3-偶極環加成反應，得到 PASDF。

2.2 熱性質

一個好的材料本身的結構穩定性也要有相當的程度，而此穩定性基本上可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂。通常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，若材料在未達此溫度之前就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本身便產生結構上先天性的缺陷，進而造成元件壽命減短，並不適合應用在商業化的產品之中。為了瞭解材料的熱性質，首先借重於熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)測量材料的熱裂解溫度(T_d , thermal decompose temperature)，由 Table 1 中可看到，六個材料的熱裂解溫度，約分佈在 400~500°C 之間。而個別材料之 TGA 圖，請見圖 2-4 到圖 2-9。

Table 1. 材料之裂解溫度

| | POSDF | ISDF | PASDF | PC ₆₁ BSD | PC ₇₁ BSD | PCBS |
|------|----------|----------|----------|----------------------|----------------------|---------|
| 裂解溫度 | 436.37°C | 454.53°C | 466.13°C | 426.77°C | 359 °C | 438.2°C |

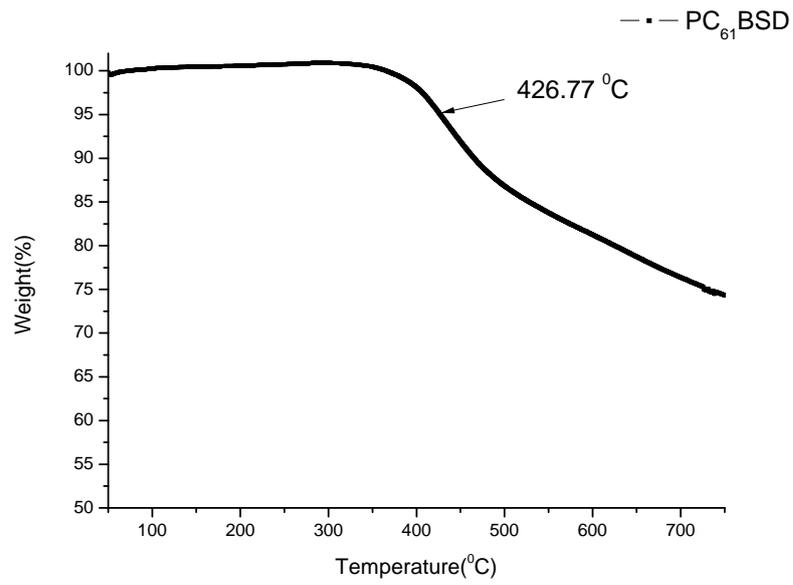


圖 2-4 PC₆₁BSD 之 TGA 圖

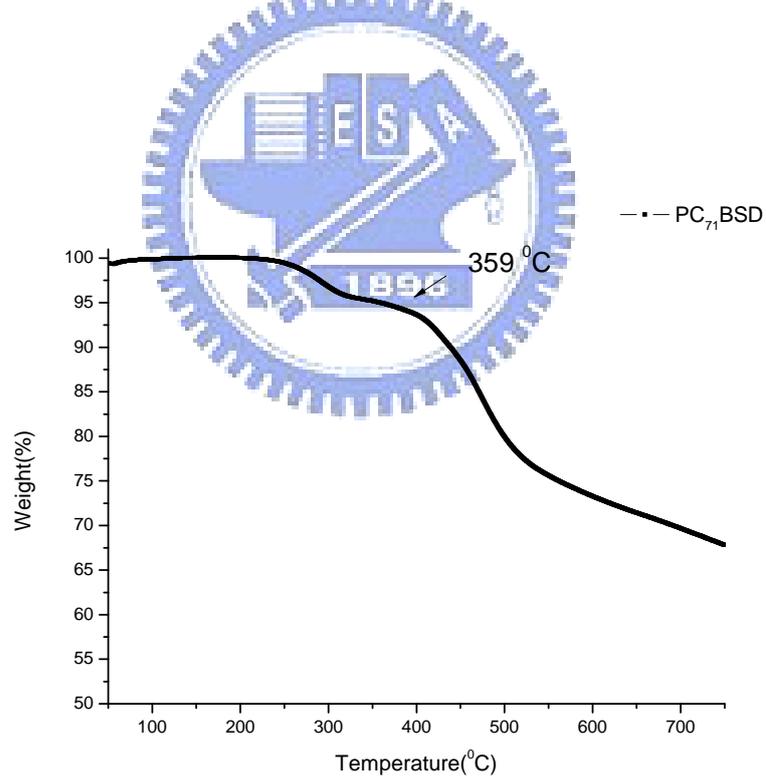


圖 2-5 PC₇₁BSD 之 TGA 圖

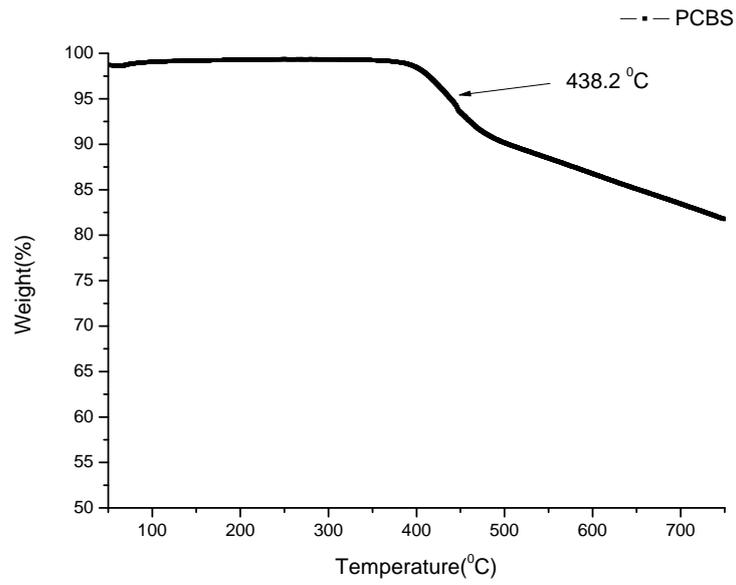


圖 2-6 PCBS 之 TGA 圖

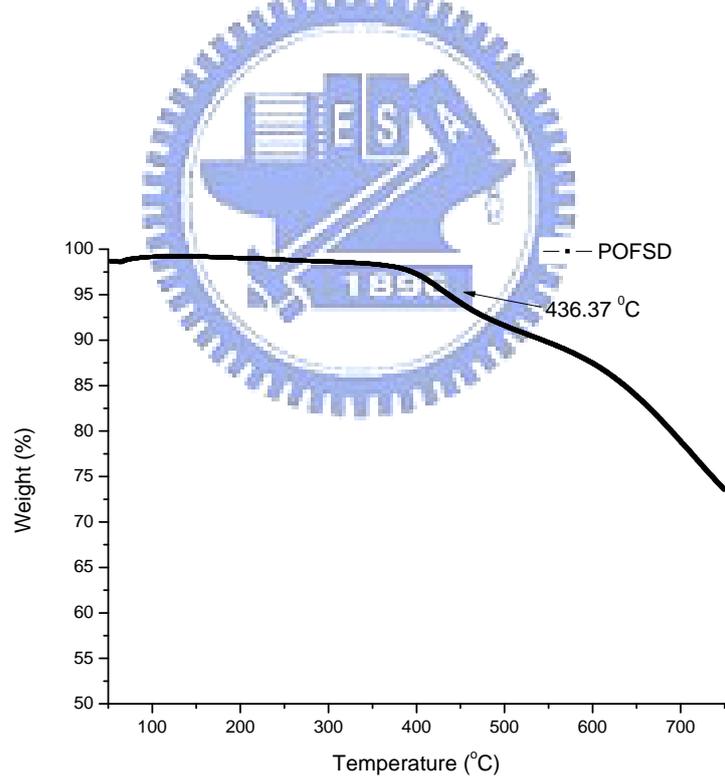


圖 2-7 POSDF 之 TGA 圖

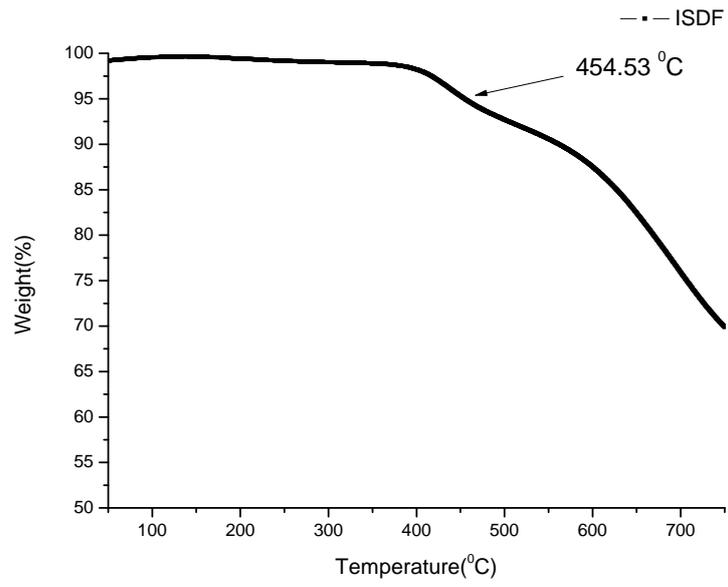


圖 2-8 ISDF 之 TGA 圖

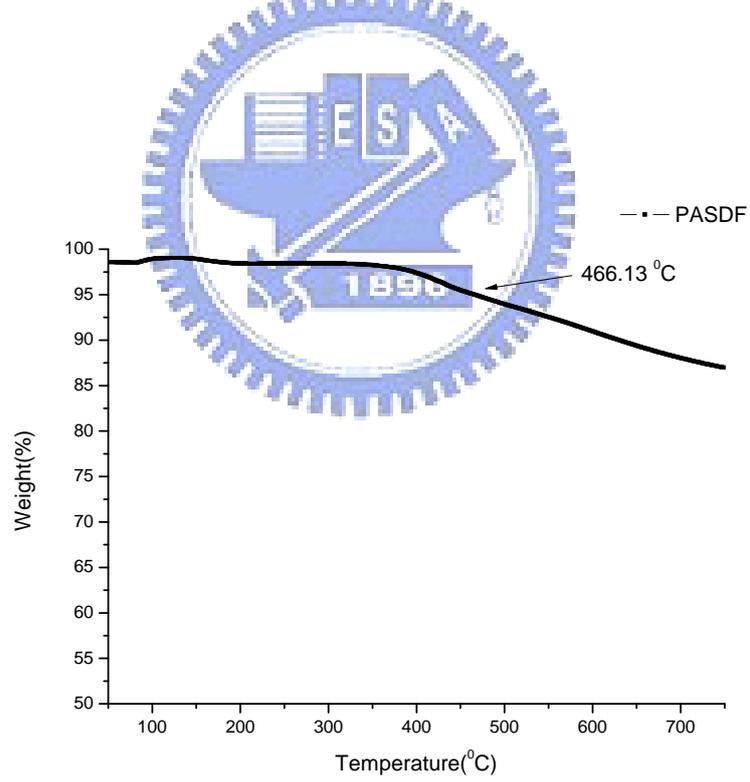


圖 2-9 PASDF 之 TGA 圖

對熱交聯材料而言，最重要的莫過於交聯溫度。而交聯溫度跟材料本身的熔點(melting point)或玻璃轉移溫度(T_g , glass transition temperature)有高度關連性，當操作溫度在 T_m 或是 T_g 點以下時，分子鏈呈現凍結狀態，無法進行擾動而變成硬固體狀態(rigid state)。而當溫度升高至 T_m 或是 T_g 點以上時，其分子鏈便開始蠕動，此時分子變成熔融態或是較柔軟的橡膠態，有足夠的移動速率發生大範圍的化學反應。為了瞭解材料的熱交聯性質，便使用微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)來做量測，除了可知材料的玻璃轉移溫度外，更可以知道材料的交聯溫度。在本研究中，微差掃描卡計需升溫和降溫量測兩個循環，第一回合量測，可得到分子的 T_g 點和交聯溫度。之後再進行第二次量測，除了可確定交聯基團已完全交聯外，有時可看到已交聯材料分子的玻璃轉移溫度。

Table 2. 材料之交聯溫度

| | POSDF | ISDF | PASDF | PC ₆₁ BSD | PC ₇₁ BSD | PCBS |
|------|-------|-------|-------|----------------------|----------------------|-------|
| 交聯溫度 | 150°C | 147°C | 183°C | 148°C | 163°C | 111°C |
| (°C) | 281°C | | | | | 201°C |

由 Table 2 可知，這些碳六十衍生物之交聯溫度，分佈在 100~200°C 之間，個別材料之 DSC 圖，請見圖 2-10 到圖 2-15，其中 pyrrolidine(見圖 2-13)和 PCBS(見圖 2-12)有兩個交聯溫度，隨著 DSC 的溫度增加，分子的擾動程度亦隨之增加，可能在較低溫時部分的分子進行交聯形成網絡，限制了其餘分子的擾動，使剩餘未交聯的分子需要吸收更多的動能，始能在較高的溫度繼續進行交聯。以下為各材料的 DSC 圖：

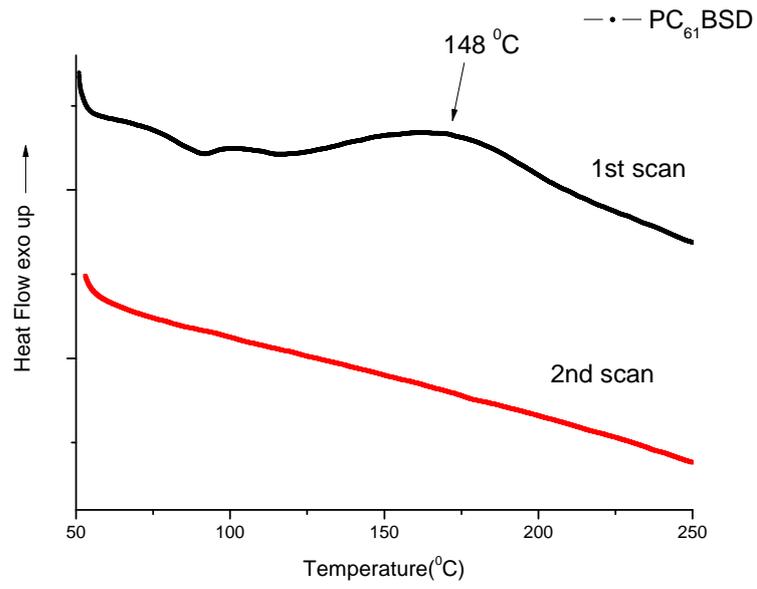


圖 2-10. PC₆₁BSD 之 DSC 圖

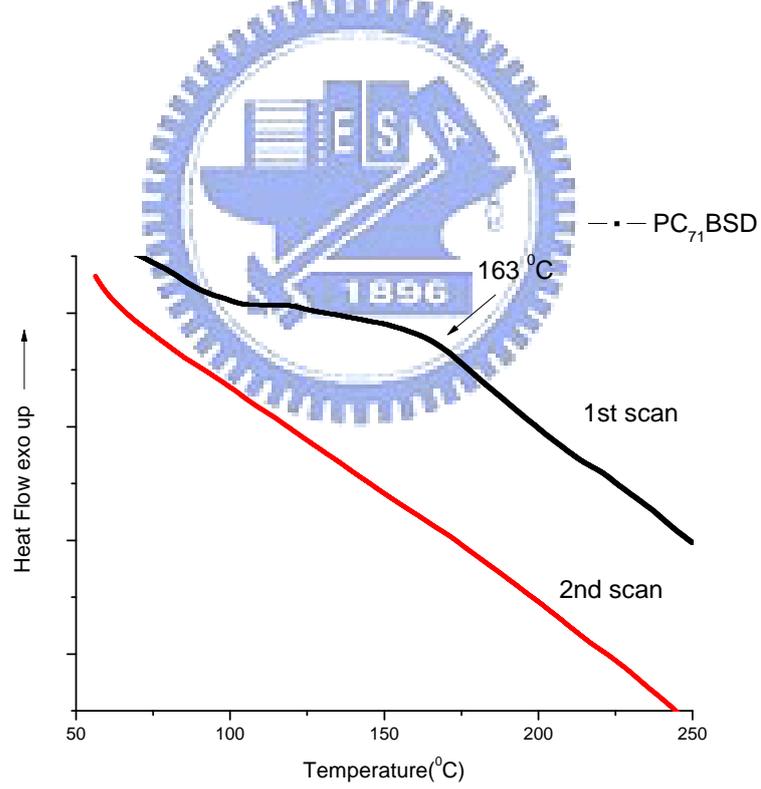


圖 2-11. PC₇₁BSD 之 DSC 圖

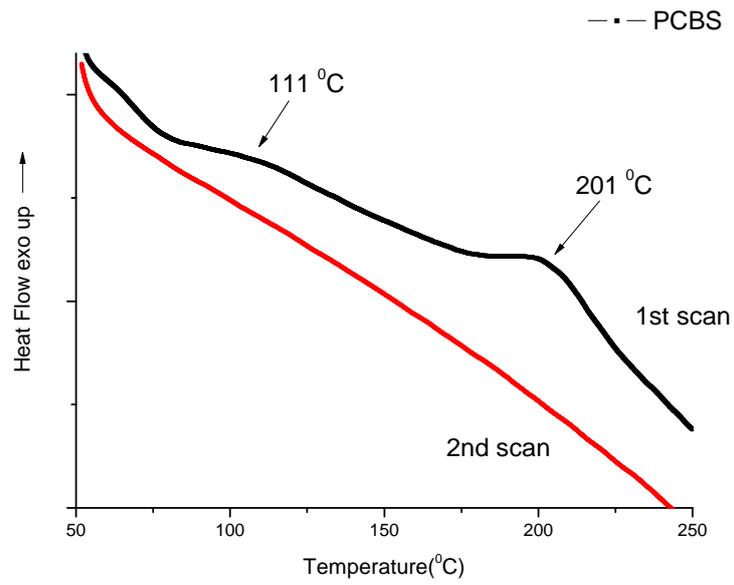


圖 2-12. PCBS 之 DSC 圖

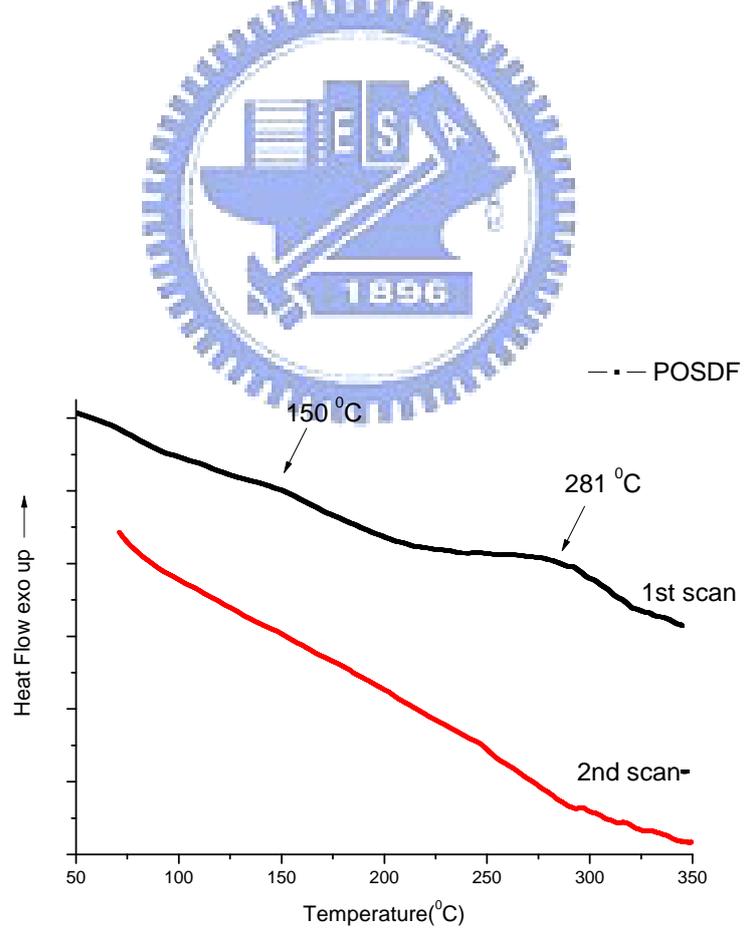


圖 2-13. POSDF 之 DSC 圖

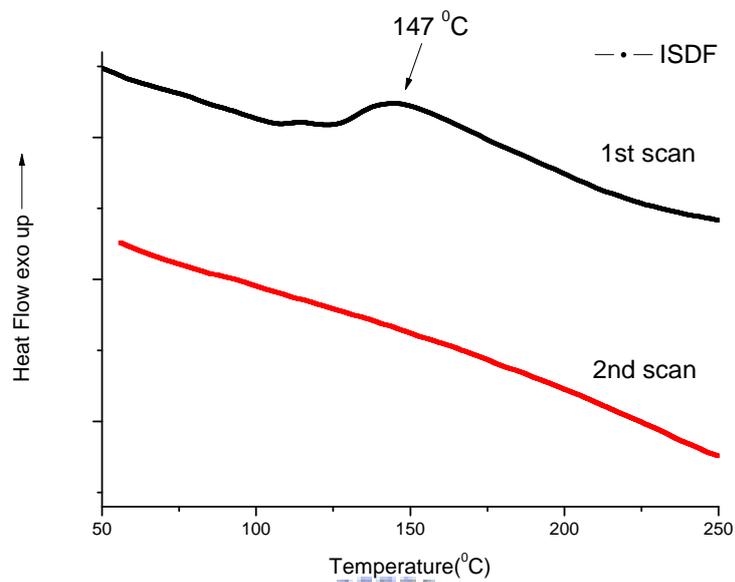


圖 2-14. ISDF 之 DSC 圖

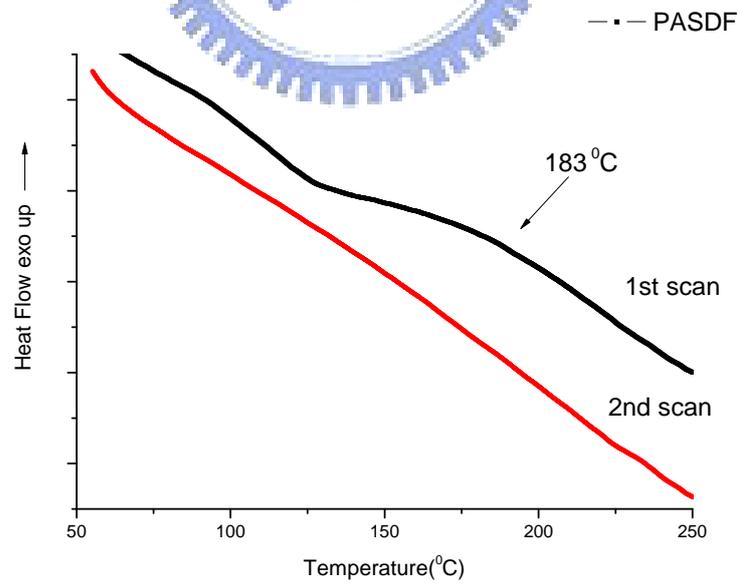
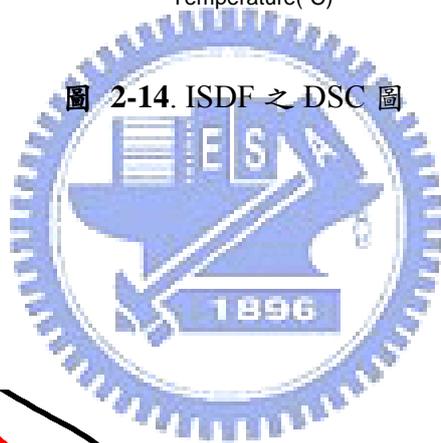


圖 2-15. PASDF 之 DSC 圖

2.3 電化學性質

循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)

對於不同之分析物，其分子軌域與能階變化均不太相同。伏安法主要是藉由對分析物施加一電位後，觀察其電流之變化，再藉由電位與電流的關係圖，可以得到電化學相關的資訊。電流的產生，主要是由於電子轉移所造成的，因此對於不同的分析物而言，由於其分子軌域能階的不同，發生反應的電位也有所不同。而循環伏安法之原理，乃是以控制電極電位，以三角形電波之電位輸入待測物中，待電位線性增加至某一設定值後，再反向操作至原電位，電位改變期間若有氧化或還原反應發生，則會有電流產生，而可得一電流對電位之關係。為了探討有機太陽能材料的能隙與能階的分布情形，可利用循環伏安計量(CV)以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。

本研究合成之碳六十衍生物，在元件中的主要做為電子選擇層，不需考慮其吸光能力，且碳六十衍生物不論修飾何種基團，其 HOMO 仍為 6.1 eV 上下，故在此只針對 LUMO 作討論。分別將六個碳六十衍生物透過 ferrocene 標準品校正求得還原電位(E_{red})以及 LUMO 電位的數據列於表，還原電位由 $E_{\text{red}} = 0.5(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})$ 計算而得，其中 E_{pc} 為還原峰，而 E_{pa} 則為氧化峰。

Table 3. 材料之 LUMO 能階

| compound | E_{pc}^1 (V) | E_{pa}^1 (V) | E_{red}^1 (V) | LUMO (eV) |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
| PC ₆₁ BM | -1.178 | -0.885 | -1.031 | 3.77 |
| PC ₆₁ BSD | -1.108 | -0.972 | -1.040 | 3.76 |
| PC ₇₁ BM | -1.140 | -0.981 | -1.060 | 3.74 |
| PC ₇₁ BSD | -1.150 | -0.933 | -1.041 | 3.76 |
| PCBS | -1.082 | -0.831 | -0.956 | 3.83 |
| POSDF | -1.149 | -0.780 | -0.965 | 3.84 |
| ISDF | -1.008 | -0.859 | -0.934 | 3.87 |
| PASDF | -0.961 | -0.768 | -0.860 | 3.94 |

各材料氧化還原電位及計算之 LUMO 能階的數據列於 Table 3，個別的 CV 圖見圖 2-16 到 2-21。每個材料皆先還原再氧化，可看到至少三個還原氧化峰，在此取第一個還原氧化峰之最高點與最低點，來計算 LUMO 的電位。從 Table 3 中可看到 PC₆₁BM 的 LUMO 在 3.77 附近，與文獻記載之值 3.8 相近。PC₆₁BSD 是修飾 PC₆₁BM 而得，故其 LUMO 和 PC₆₁BM 相仿，只差 10 毫伏；而同理可知 PC₇₁BSD 的 LUMO 值，亦和 PC₇₁BM 相近。PC₆₁BSD、PC₇₁BSD 和 PCBS 皆是在 PCBM 修飾上一個或兩個熱交聯官能基而得，所以這三個材料的 LUMO 值相近，在 3.74-3.83 之間。POSDF、ISDF 和 PASDF 的 LUMO 值皆較 PC₆₁BM 低，POSDF 比 PC₆₁BM 低 70 毫伏，ISDF 在五環中多了一個電負度大的氧原子，LUMO 值比 PC₆₁BM 低了 100 毫伏，而 PASDF 除了在五環中多一個電負度大的氮原子外，還多加了一個拉電子基，使其 LUMO 值最低，比 PC₆₁BM 低 170 毫伏，這樣的結果與我們設計這些材料的預期吻合。

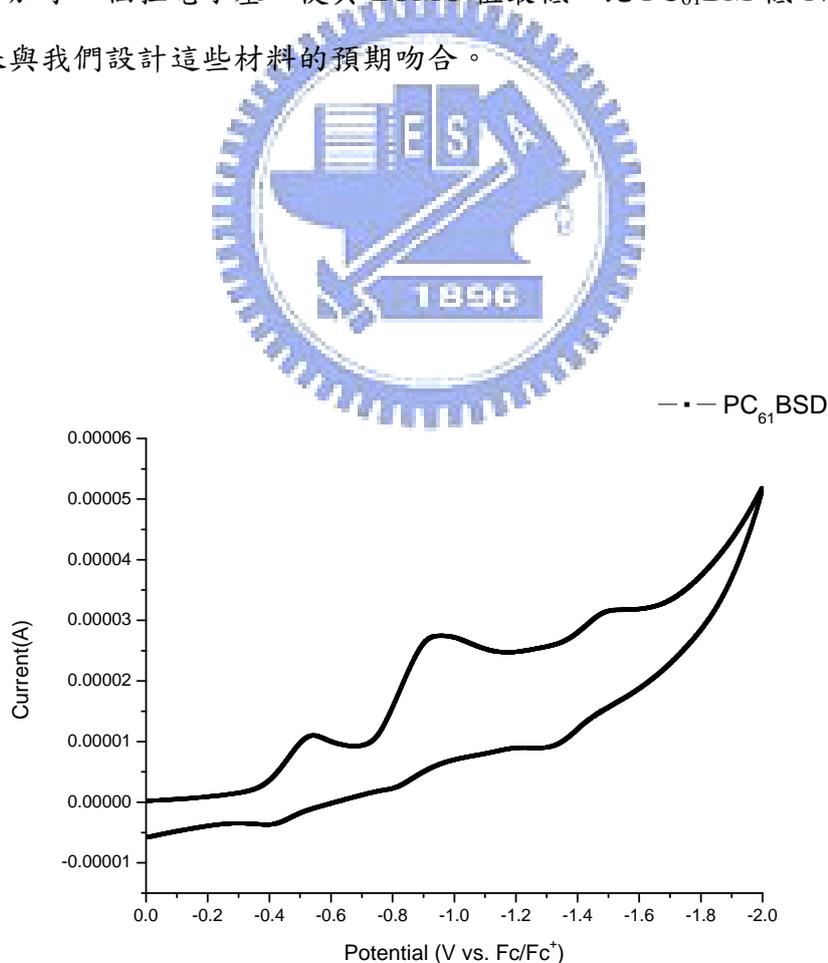


圖 2-16. PC₆₁BSD 之 CV 圖

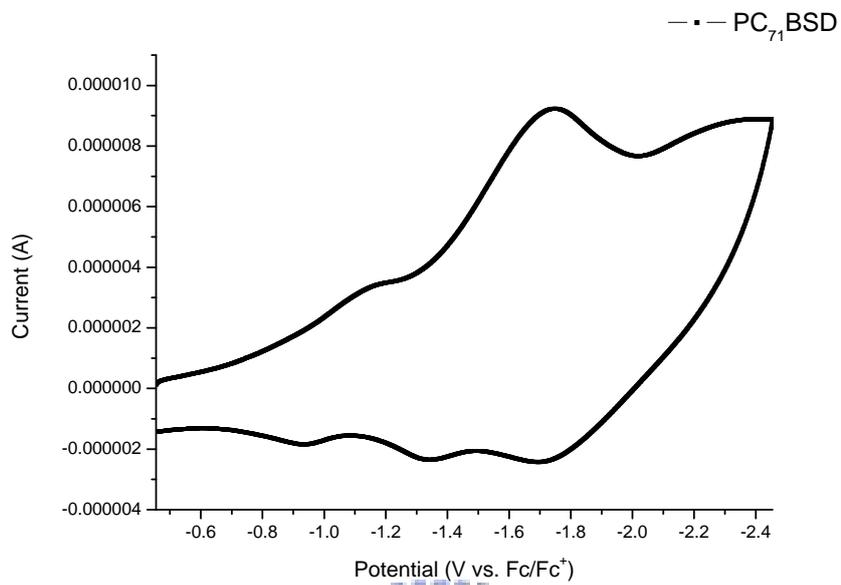


圖 2-17. PC₇₁BSD 之 CV 圖

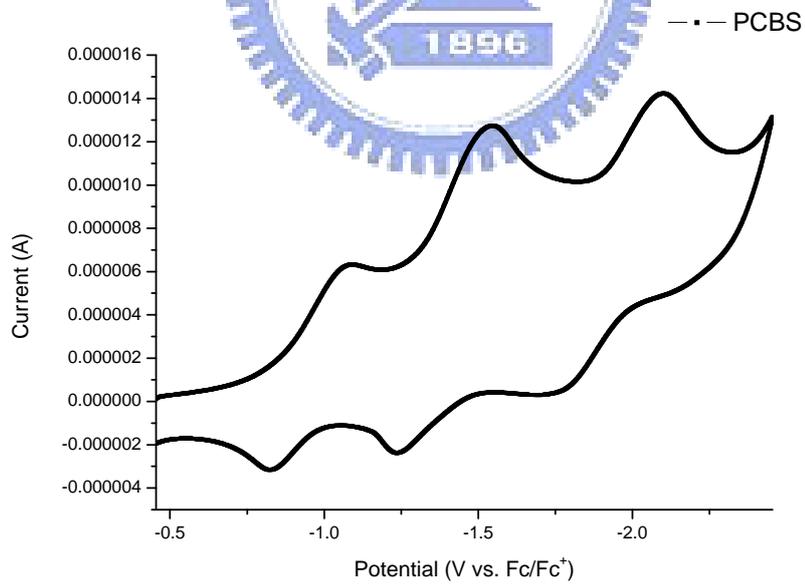


圖 2-18. PCBS 之 CV 圖

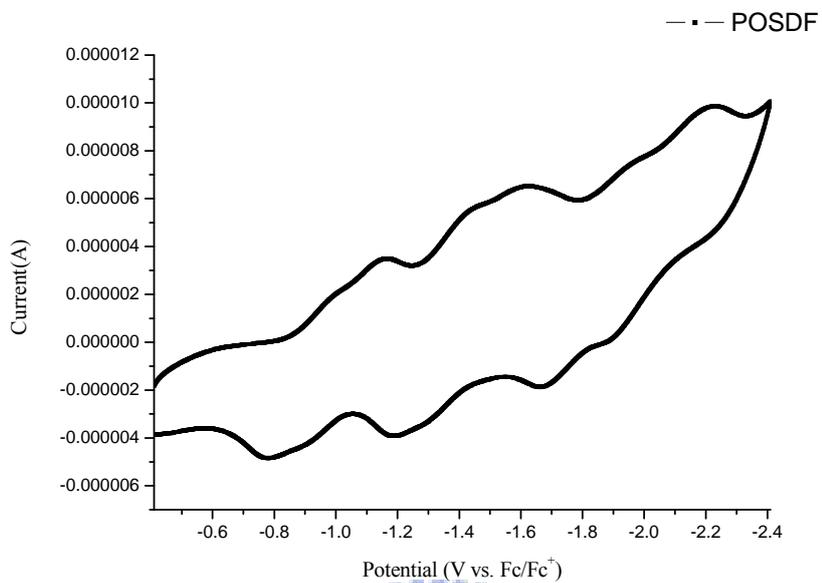


圖 2-19. POSDF 之 CV 圖

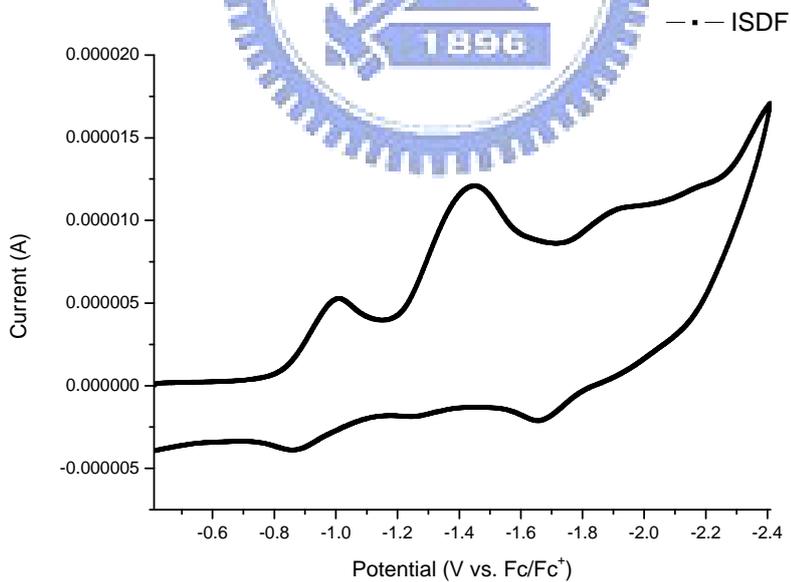


圖 2-20. ISDF 之 CV 圖

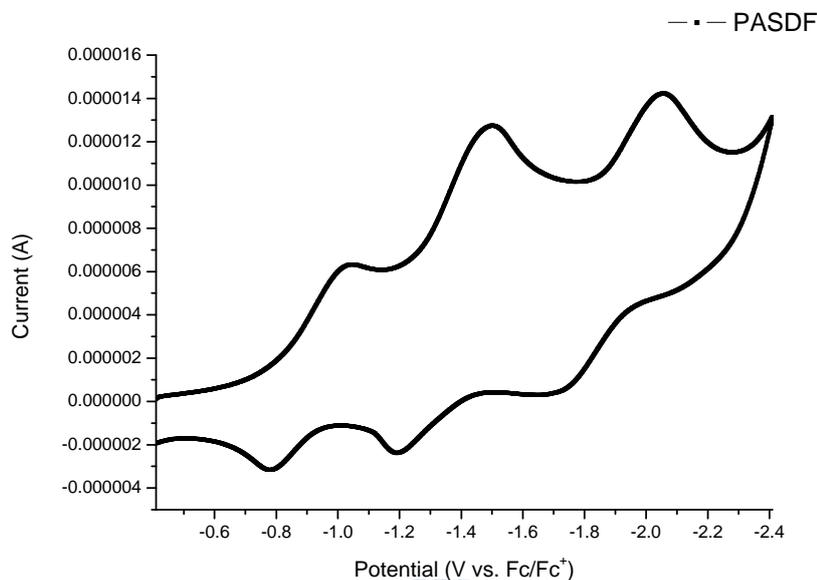


圖 2-21. PASDF 之 CV 圖

2.4 光物理性質

紫外可見光譜分析

一般對應用於有機太陽能電池的材料來說，紫外線與可見光光譜儀(UV-Vis spectrophotometer)主要用來量測材料的吸光範圍，但在此我們利用其測量交聯碳六十衍生物的交聯程度，和已交聯之碳六十衍生物對鄰二氯苯有無抵抗力。首先分別將碳六十衍生物溶於無水鄰二氯苯中，配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 1.0 wt%，以 $3 \times 3 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的 ITO 玻璃當作基材，個別將試片以不同轉速旋轉 60 秒塗佈於 ITO 玻璃上，再以 1000 rpm 之轉速旋轉 30 秒，甩掉 ITO 玻璃上未附著的樣品溶液，此時先量測第一次 UV。之後在手套箱中，以高於交聯溫度 20 度之溫度加熱 1 小時，量測第二次。最後再以鄰二氯苯滴在含已交聯樣品的 ITO 玻璃上，以 1000 rpm 之轉速旋轉塗佈 2 分鐘，待溶劑揮發後，量測第三次。比較旋轉清洗(spin rinse)前後的吸收最大值，來計算溶解比例，看有多少比例的材料被洗掉。

Table 4. 材料之溶解比例

| Compound | PC ₆₁ BSD | PC ₇₁ BSD | PCBS | POSDF | ISDF | PASDF |
|----------|----------------------|----------------------|-------|--------|-------|--------|
| 溶解比例 | 5.76% | 16.5% | 37.5% | 92.6 % | 3.13% | 13.12% |
| 交聯溫度 | 170°C | 190°C | 200°C | 170°C | 170°C | 200°C |

UV-Vis 主要是測試材料交聯後形成薄膜之溶解度，理論上來說材料加熱交聯後前可溶於鄰二氯苯，而經加熱交聯後，則不會溶解在鄰二氯苯中。我們把以熱交聯之材料用鄰二氯苯旋轉清洗(spin rinse)，若仍附著在玻璃表面，不隨著溶劑被帶走，這代表此材料交聯後，具有良好的抗溶劑溶蝕(solvent resistance)能力，反之，若材料經加熱交聯後，仍可溶於鄰二氯苯，則代表此材料並未完全交聯。我們可以比較，鄰二氯苯旋轉清洗前後材料的光吸收度，多少比例的材料分子交聯，如果材料分子交聯的程度越高，溶解比例小，則代表其越不容易溶於鄰二氯苯，具有越好的抗溶劑溶蝕能力。Table 3 中可看出，POFSD 幾乎完全被洗掉，溶解比例高達 92%，這樣的結果，從 DSC 圖(圖 2-13)便可窺知一二。POFSD 有兩個一大一小的放熱交聯峰，小放熱峰在 150 °C 附近，而大放熱峰則位於 281 °C 之處，為了避免造成其他多層結構的破壞，我們選擇以較低溫之交聯溫度 150 °C 來製作元件。但因在 150 °C 時，POFSD 僅部分交聯，故從 UV-Vis 圖(圖 2-25)可看出，大部分未交聯的 POFSD 經鄰二氯苯旋轉清洗後，被帶離玻璃表面。IFSD、PAFSD、PC₆₁BSD 和 PC₇₁BSD 之 UV-Vis 圖的結果與預期相當，材料經交聯後產生固著且抗溶劑溶蝕之薄膜，經鄰二氯苯旋轉清洗，僅少量未交聯材料被帶走；而未經交聯的材料，經鄰二氯苯旋轉清洗後，幾乎完全被帶走，沒有材料殘留在玻璃表面。PCBS 的溶解比例較其他材料高了 10%(見圖 2-24)，可能因 PCBS 只有一個交聯基團，聚合只能產生線狀結構，不似其他具兩個交聯基團的材料可形成二度空間的網絡，故 PCBS 交聯產生之薄膜，其固著力及抗溶劑溶蝕的能力較其他材料差。而且使 PCBS 完全聚合，需使用 200 °C 或更高的溫度來進行加熱，

為避免多層元件被破壞，製作元件時僅以 200 °C 為上限，但如此一來，可能造成 PCBS 聚合不完全，由此證明，需要兩個交聯基團，才能產生足夠之抗溶劑溶蝕能力。各材料之交聯程度數據可見 Table 3，其他 UV-Vis 圖則附於圖 2-22 到圖 2-27。

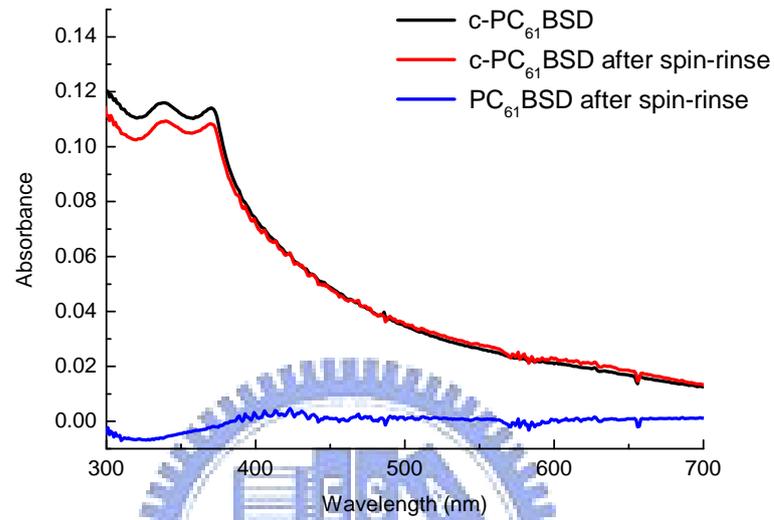


圖 2-22. PC₆₁BSD 之 UV-Vis 圖

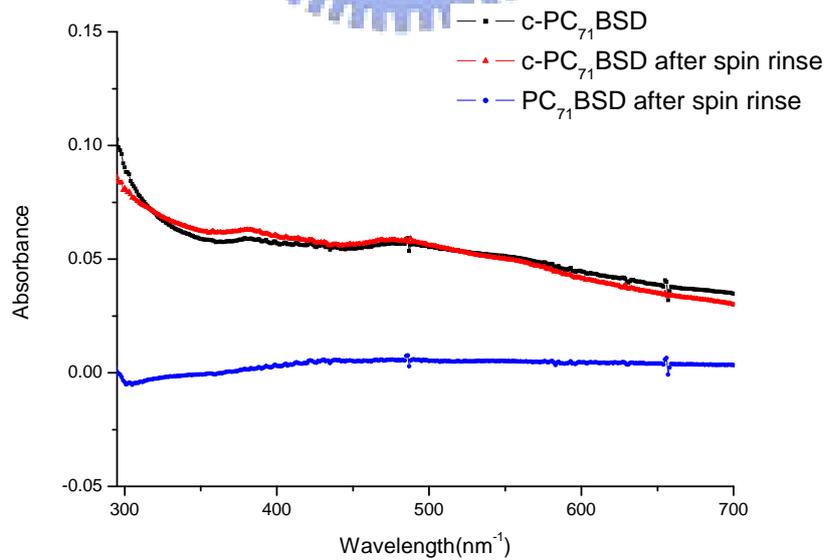


圖 2-23. PC₇₁BSD 之 UV-Vis 圖

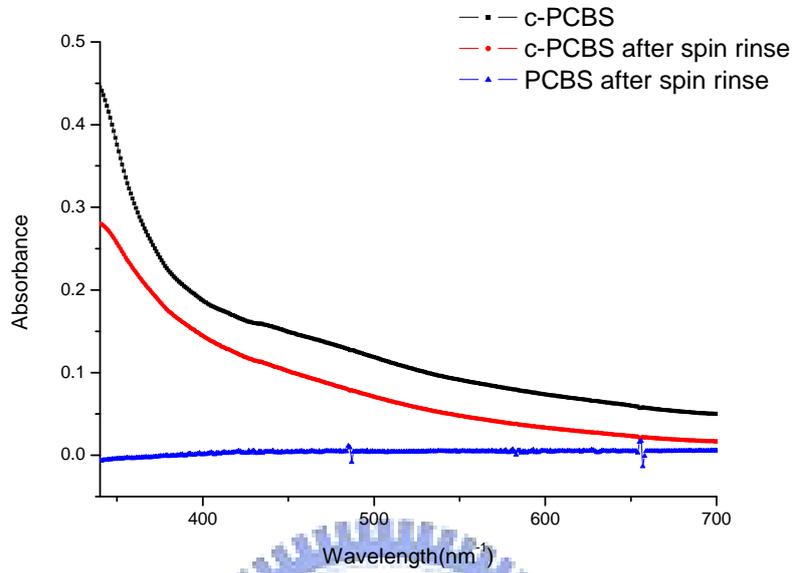


圖 2-24. PCBS 之 UV-Vis 圖

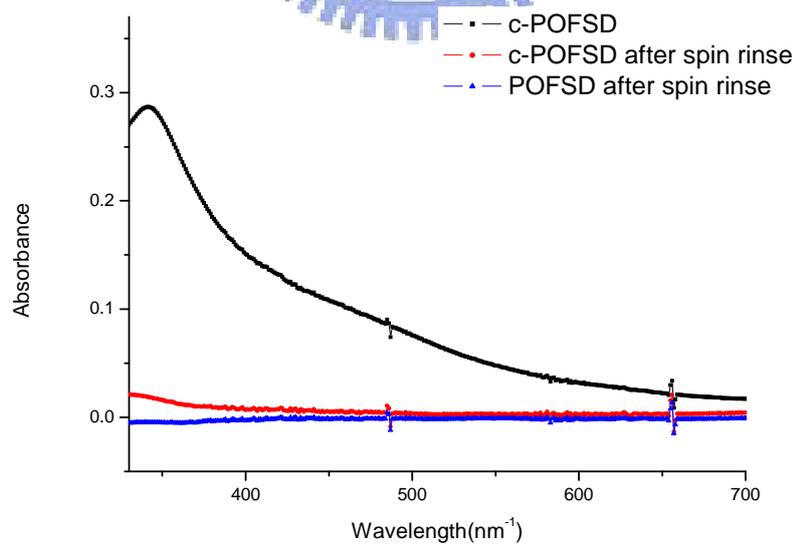


圖 2-25. POSDF 之 UV-Vis 圖

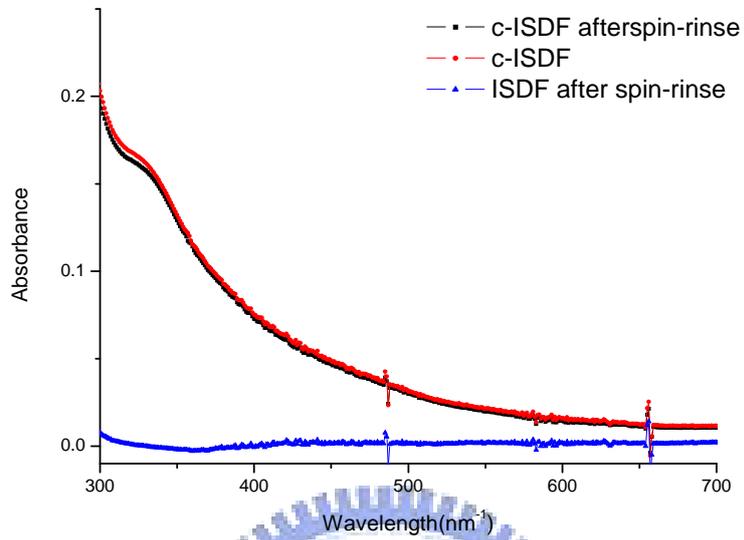


圖 2-26. ISDF 之 UV-Vis 圖

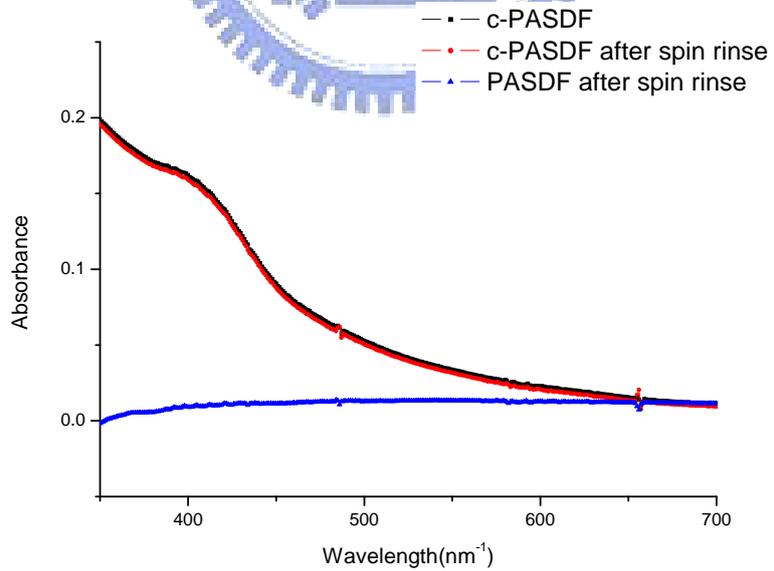


圖 2-27. PASDF 之 UV-Vis 圖

紅外光譜分析

主要應用於有機化合物官能基的辨認。有機化合物分子中，各原子間發生震動，就可能對紅外線產生共振吸收。有機分子含某一特性官能基時，通常會吸收一特殊波長的紅外線，如此由紅外光譜便可推知具有哪些官能基，進而可鑑定其分子結構。測量紅外光吸收光譜，將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀鹽片上，以 450 rpm 之轉速，旋轉 60 秒，再以 1000 rpm 之轉速旋轉 30 秒，甩掉多餘的樣品溶液，待溶劑揮發後即可掃瞄第一次光譜。之後將塗有樣品的溴化鉀鹽片，放置於手套箱中，以高於樣品交聯溫度 20 度之溫度加熱 1 小時，然後再進行第二次光譜掃瞄。對紅外光譜來說，烯類的訊號會出現在 $1610 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ 之間，經交聯後烯類的訊號會消失，故可確定材料已完全交聯，見圖 2-28 到圖 2-32。在此未做 POFSD 的交聯測試，因其需在 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高溫始可完全交聯，但不可能使用這樣的溫度來製做元件，且從 UV-Vis 圖(圖 2-25.)可看出，以 170°C 加熱一小時，大部分的乙烯雙鍵仍未交聯。

Table 5. 材料之交聯測試

| Compound | PC ₆₁ BSD | PC ₇₁ BSD | PCBS | POSDF | ISDF | PASDF |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|------------------------|
| 烯類訊號 | 1622 cm^{-1} | 1630 cm^{-1} | 1622 cm^{-1} | × | 1629 cm^{-1} | 1629 cm^{-1} |
| 交聯溫度 | 170°C | 190°C | 200°C | | 170°C | 200°C |

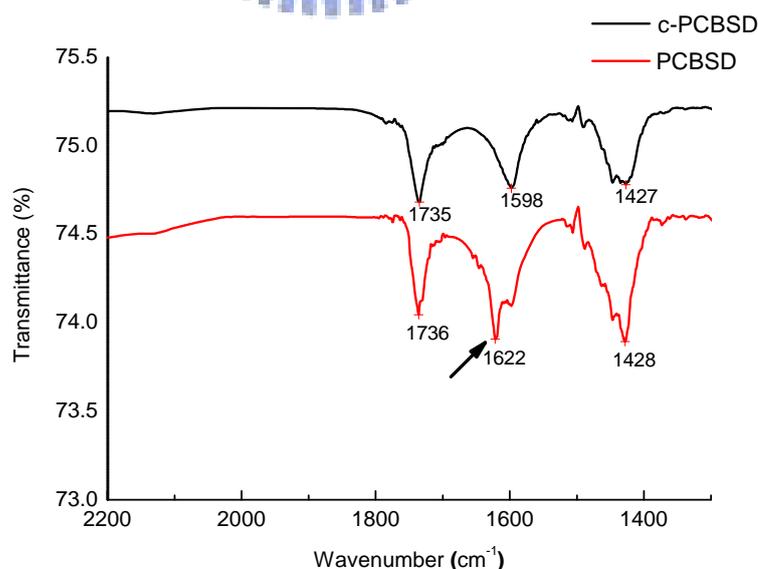


圖 2-28. PC₆₁BSD 之 IR 圖

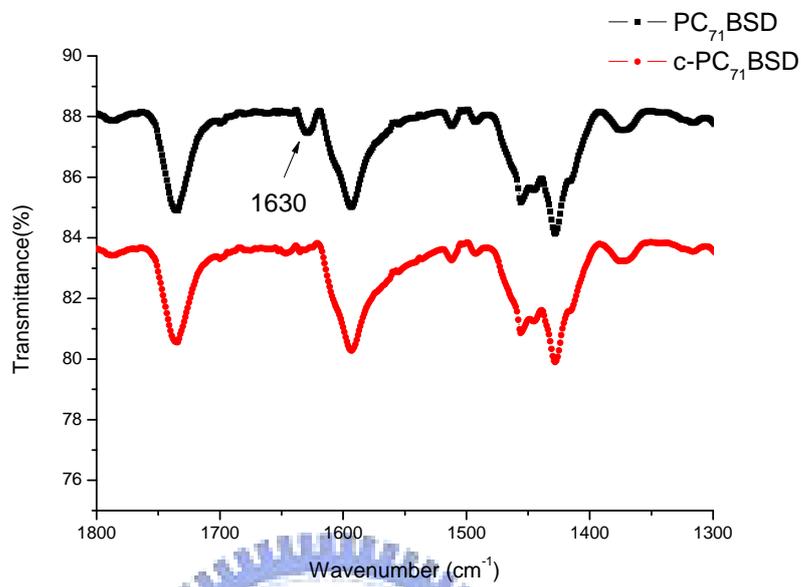


圖 2-29. PC₇₁BSD 之 IR 圖

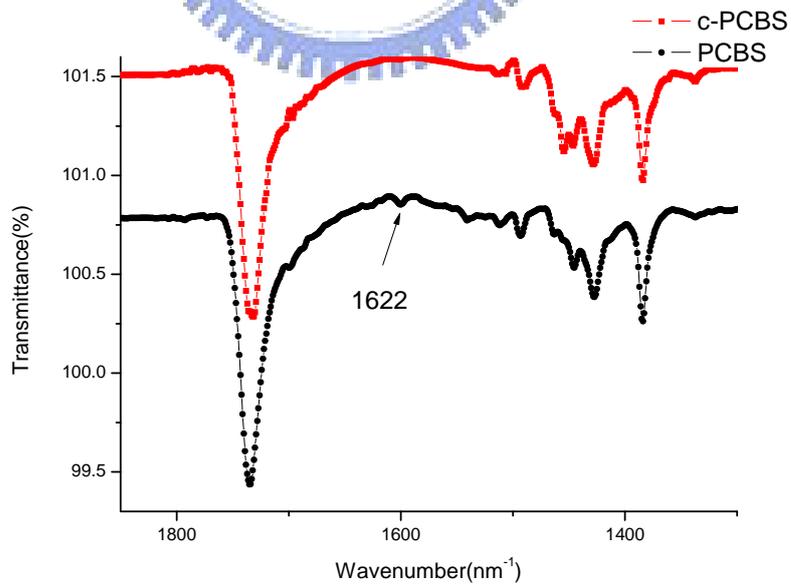


圖 2-30. PCBS 之 IR 圖

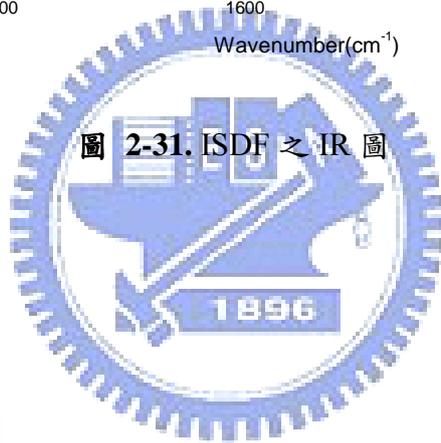
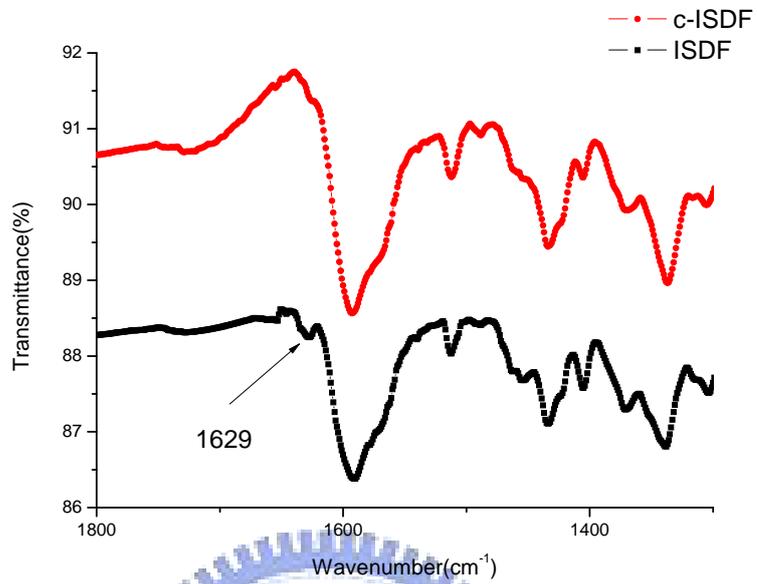


圖 2-31. ISDF 之 IR 圖

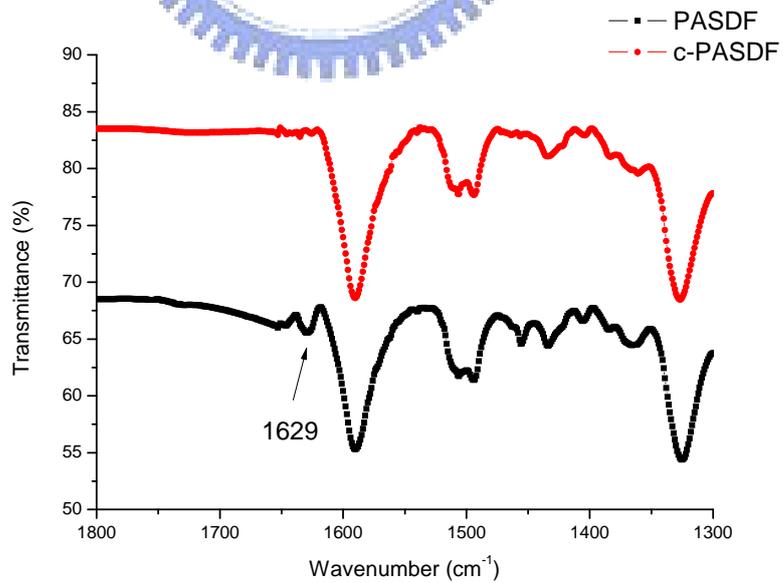


圖 2-32. PASDF 之 IR 圖

2.5 反式太陽能電池製作與性質

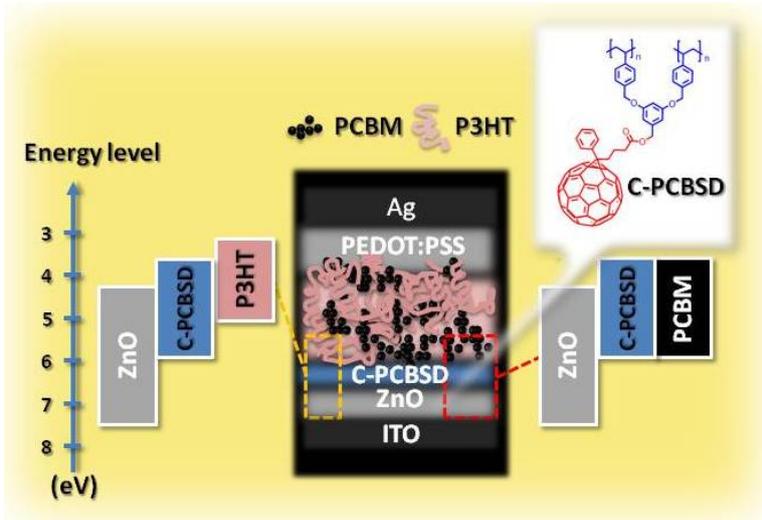


圖 2-33. 加入中間層之反結構元件圖

高溫鍛燒氧化鋅薄膜於 ITO 表面做為陰極，旋轉塗佈可低溫交聯之碳六十衍生物做為中間層，隨即進行熱交聯，接著旋轉塗佈上主動層和 PEDOT:PSS 層，最後熱真空蒸鍍銀電極，完成該反式多層結構有機太陽能電池元件 (ITO/ZnO/Crosslinked-materials /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag)，如圖 2-33。在同製作條件下，以不含碳六十衍生物中間層之反結構元 (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag)作為對照。

PC₆₁BSD 之元件效率：

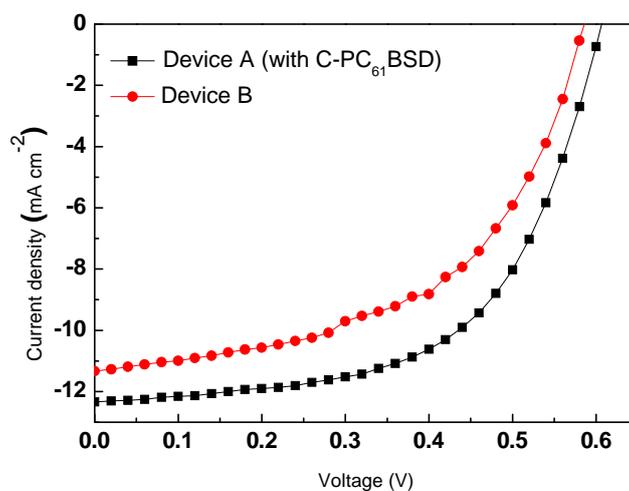


圖 2-34. PC₆₁BSD 之 $I-V$ 曲線圖

在此將導入 **C-PC₆₁BSD** 之元件以元件 A 代稱，而將未導入此中間層之元件稱做元件 B，本文皆以元件 B 之效率為標準，接下來探討導入不同材料的中間層之元件效率，都將與元件 B 做比較，判斷效率提升抑或減少。

Table 6. PC₆₁BSD 之元件效率結果

| Device | V_{oc} (V) | I_{sc} (mA cm ⁻²) | FF (%) | PCE (%) |
|--------|--------------|---------------------------------|--------|------------|
| A | 0.60 | 12.8 | 58 | 4.4(±0.12) |
| B | 0.58 | 11.6 | 52 | 3.5(±0.18) |

A, ITO/ZnO/C-PCBSD/P3HT:PCBM(1:1,w/w)/PEDOT:PSS/Ag; device

B, ITO/ZnO/P3HT:PCBM(1:1, w/w)/PEDOT:PSS/Ag

從Table 6中可知，導入熱交聯碳六十衍生物之中間層後，元件效率從3.5%提升到4.4%，且從*I-V* 圖中可看出 V_{oc} 由0.58增加到0.60 V， I_{sc} 由11.6增加到12.8 mA和FF由52增加到58%，*I-V* 圖如圖2-34。

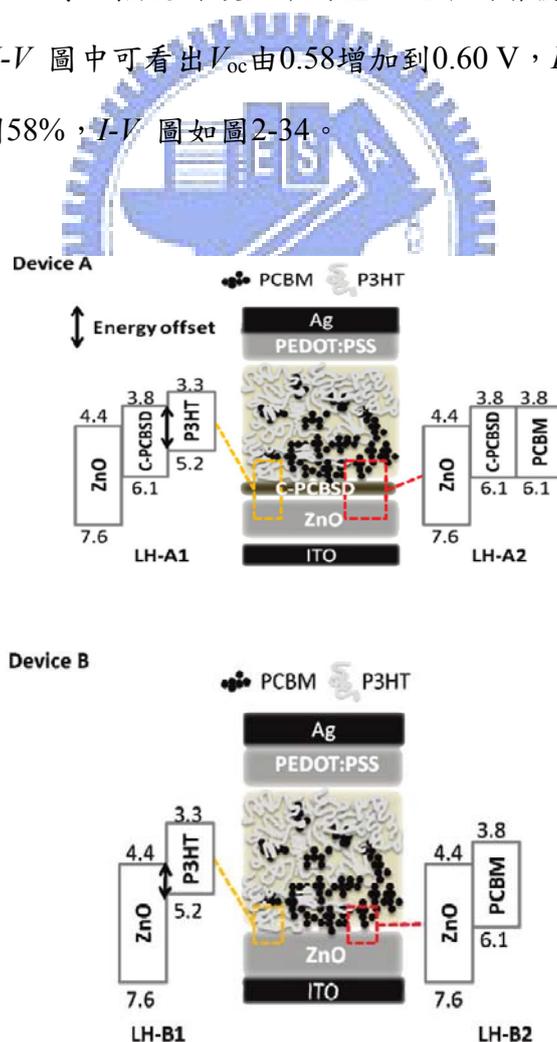


圖 2-35. 元件A和B中，主動層和底層之四種局部異質介面圖。

在元件的主動層中，包含p型材料P3HT和n型材料PCBM，這兩種材料皆會和下一層的材料接觸，產生兩種型態的局部異質界面(localized heterojunction)，如圖 2-35。因此在元件A中，在主動層和中間層的介面，有P3HT/C-PC₆₁BSD(以LH-A1表示)和PCBM/C-PC₆₁BSD(以LH-A2表示)兩種局部異質界面，而在元件B中，主動層和氧化鋅層，則是P3HT/ZnO(以LH-B1表示)和PCBM/ZnO(以LH-B2表示)兩種局部異質界面。為了仔細分析元件A和元件B不同的特性，我們首先考慮主動層中P3HT和底層接觸之介面，LH-A1和LH-B1。跟元件b中P3HT/ZnO介面相比，元件A中之C-PC₆₁BSD提供額外的P3HT/C-PC₆₁BSD異質界面，能使激子更有效的分離。其次考慮到，交聯後PC₆₁BSD的LUMO值(3.8 eV)介於P3HT(3.3 eV)和氧化鋅(4.4 eV)之間，可作為電子層層向下傳遞的中間能階，讓電子可以更有效的被傳遞，使得 I_{sc} 從元件b的11.6 mA提升到元件a的12.8 mA。接下來考慮到P3HT的HOMO為5.2 eV，和氧化鋅傳導能帶(conduction band)間的能階差僅0.8 eV，使得元件B中的激子即使在P3HT/ZnO的介面拆解，也很容易發生電子電洞再結合。在元件A中交聯中間層C-PC₆₁BSD可作為電洞阻擋層，抑制電子由氧化鋅層回傳到C-PC₆₁BSD中間層甚至是主動層，使得元件之 V_{oc} 和FF皆增加。雖然在元件A中，P3HT和C-PC₆₁BSD的介面間亦可能發生電子電洞再結合，但P3HT和C-PC₆₁BSD介面間的能階差值為1.4 eV，比P3HT和氧化鋅介面間的能階差大，較不會發生電子電洞在結合的情況。接下來，我們討論主動層中PCBM和底層之介面LH-A2和LH-B2。

在元件A中之PCBM/C-PC₆₁BSD介面LH-A2，因C-PC₆₁BSD中間層和PCBM皆為有機材料，兩者LUMO能階幾乎相等，可將LH-A2視為歐姆界面，電子可以自由容易的在PC₆₁BSD和PCBM間傳遞，除了增加介面的電性耦合度(electronic coupling)外，亦可減少兩介面間所產生之電阻。而元件B中之LH-B2介面，則會出現無機金屬層和有機分子主動層間電性耦合度低的問題。

Table 7為六個材料的元件效率和結果，接下來將分別對導入PC₇₁BSD、PCBS、POSDF、ISDF和PASDF等材料做為中間層之元件結果作探討。

Table 7 六個材料之元件效率結果

| Interlayer | V_{oc} (V) | I_{sc} (mAcm ⁻²) | PCE (%) | FF (%) |
|----------------------|--------------|--------------------------------|---------|--------|
| PC ₆₁ BSD | 0.60 | 12.8 | 4.40 | 58 |
| PC ₇₁ BSD | 0.59 | 11.86 | 3.61 | 52 |
| PCBS | 0.55 | 10.78 | 3.27 | 55 |
| POSDF | 0.51 | 9.52 | 2.33 | 48 |
| ISDF | 0.54 | 9.79 | 3.02 | 57 |
| PASDF | 0.52 | 9.17 | 2.67 | 56 |
| None | 0.58 | 11.6 | 3.5 | 52 |

PC₇₁BSD 之元件效率：

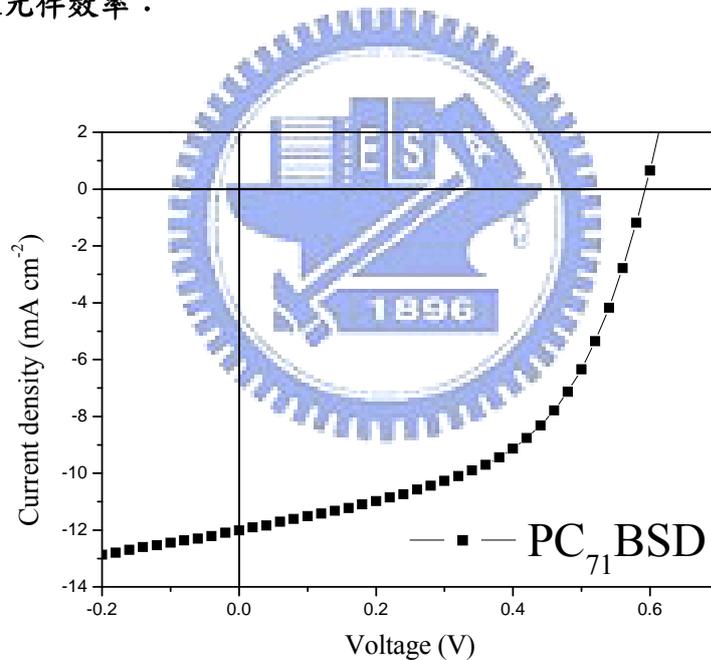


圖 2-36. PC₇₁BSD 之 $I-V$ 曲線圖

本來設計此結構的目的，是希望其可承接 PC₆₁BSD 之優點，又可以增加對 400 – 600 奈米之可見光的吸收。從 $I-V$ 圖(圖 2-36.)中可看出 V_{oc} 由標準元件之 0.58 增加到 0.59 V， I_{sc} 由 11.6 增加到 11.86 mA，FF 不變和標準元件同為 52%，而最終的元件效率從 3.5% 提升到 3.61%，但提升的程度不若 PC₆₁BSD。從此結

果可知，導入 **C-PC₇₁BSD** 中間層對元件的吸光增強並無影響。推測碳七十的結構不完全對稱，不似碳六十是個完全對稱的球體，兩者混和排列的緊密度較全為碳六十結構的排列度差，所以 **C-PC₇₁BSD** 無法提供 PC₆₁BM 混摻之主動層良好的成核性，不能進一步誘導主動層產生更有效的縱向梯度微相分離型態，和提升電子施體 P3HT 的結晶度。另外，PC₇₁BSD 的純度較差，裡面的不純物可能形成此 **C-PC₇₁BSD** 中間層的缺陷，影響電子的連續傳遞，也可能擴散到主動層中，影響激子的拆解或電荷的傳遞。

PCBS 之元件效率：

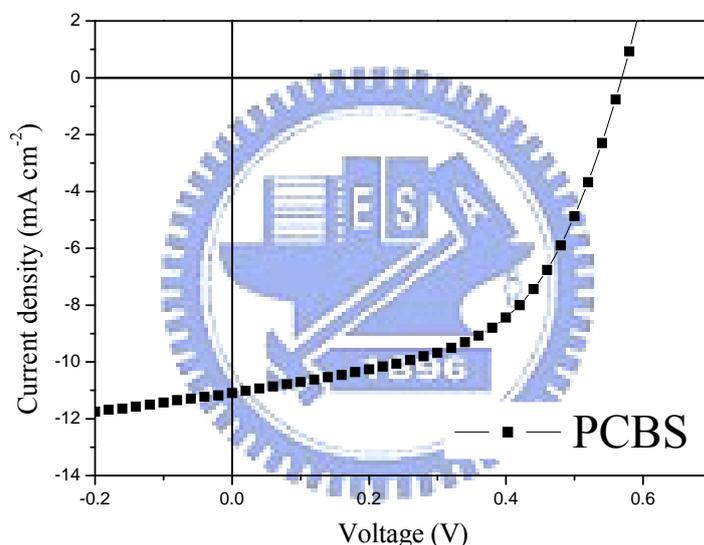


圖 2-37. PCBS 之 $I-V$ 曲線圖

因 PCBS 只有一個交聯基團，交聯後只能形成線狀結構，抵抗溶劑溶蝕能力較含兩個交聯基團之 PC₆₁BSD 差，此想法可從其 UV-Vis 圖(圖 2-24.)得到驗證。導入 **C-PCBS** 中間層之元件，其 V_{oc} 、 I_{sc} 和效率都比標準元件差。從 $I-V$ 圖(圖 2-37.)中可看出 V_{oc} 由標準元件之 0.58 減少到 0.55 V， I_{sc} 由 11.6 降低到 10.78 mA，雖然 FF 略微提高，從標準元件之 52% 提升到 55%，但最終的元件效率仍比標準元件差，其值為 3.27 %。這樣的結果，可能是因為 **C-PCBS** 中間層抗溶劑溶蝕的

能力較差，在其後主動層的製程中被侵蝕產生缺陷，使 **C-PCBS** 中間層無法完全覆蓋氧化鋅層，導致主動層中的 P3HT 和氧化鋅層接觸，進而增加電子電洞再結合的機率。而且 C-PCBS 可能擴散到主動層中，影響 P3HT 和 PCBM 區塊的分離，或影響 P3HT 的結晶度，亦有可能影響電荷在 P3HT 或 PCBM 區塊中的傳遞。從 C-PC₆₁BSD 和 **C-PCBS** 的元件結果看來，兩個熱交聯基團交聯後，所產生的三度空間網絡，才能達到有效的抗溶劑溶蝕能力，保護中間層不被上層溶劑侵蝕，所以設計含有兩個交聯基團的碳六十/碳七十衍生物有其必要性。

ISDF 之元件效率：

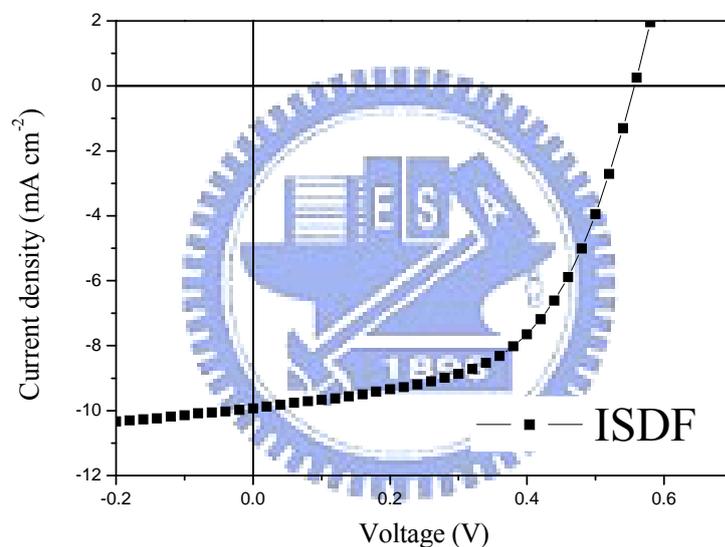


圖 2-38. ISDF 之 $I-V$ 曲線圖

原先設計此材料的目的是，是希望可借其較 PCBM 低的 LUMO，達成電子經由階梯狀的 LUMO 能階，順利的向下傳遞，最後被 ITO 陰極收集。從元件結果看來(圖 2-38.)，導入 **C-ISDF** 中間層後，效率不如預期般提高，其 V_{oc} 、 I_{sc} 和效率都比標準元件差。 V_{oc} 由標準元件之 0.58 減少到 0.54 V， I_{sc} 由 11.6 降低到 9.79 mA，雖然 FF 略微提高，從標準元件之 52% 提升到 57%，但最終的元件效率為 3.02%。造成此元件效率降低的原因，主要分三部分來探討：首先可能跟結構有

關，與碳六十相接的五環異原子結構較剛硬，不像 PCBM 衍生物在碳六十和交聯交團間，多了可增加柔軟度的碳鏈，而且五環結構的立體障礙，也比 PCBM 衍生物的環丙烷大，所以 **C-ISDF** 排列的緊密度較 PCBM 衍生物差，進一步影響電子在 **C-ISDF** 之中間層中的傳遞，也有可能因 **C-ISDF** 和主動層之 PCBM 介面間的排列問題，使得 **C-ISDF** 不能像 PC₆₁BSD 般提供良好的核點，誘導主動層產生更有效的縱向梯度微相分離型態。再來可能跟電子效應有關，ISDF 的 LUMO 能階比 PCBM 低，電子親和力較大，較易接受電子，但可能也因為電子親和力大，使其接受電子後，不易把電子傳遞出去，造成電子被困在 **C-ISDF** 中間層，無法傳遞到氧化鋅層和 ITO 陰極，導致元件之 I_{sc} 下降。此外，激子可能在主動層之 P3HT 和 **C-ISDF** 構成的局部異質介面間進行拆解，但因 ISDF 的 LUMO 較 PCBM 低，使得 P3HT 的 HOMO 和 **C-ISDF** 之 LUMO 間的能階差比 P3HT/PCBM 間的能階差小，造成元件之 V_{oc} 下降。

PASDF 之元件效率：

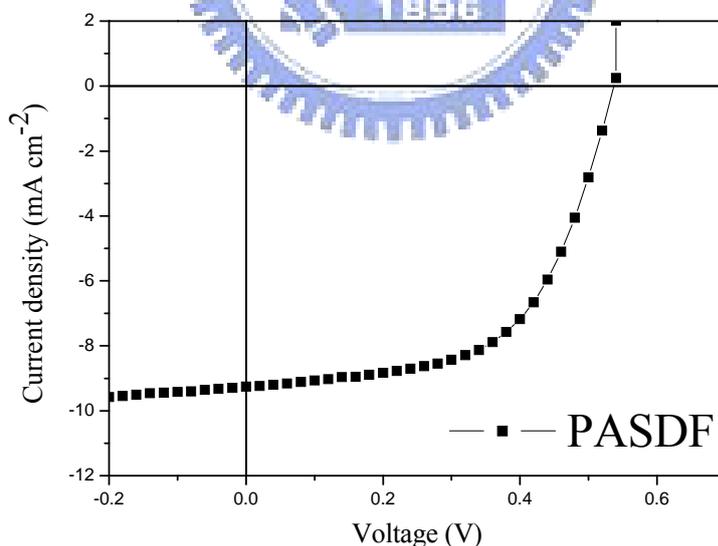


圖 2-39. PASDF 之 $I-V$ 曲線圖

設計 PASDF 的想法跟目的皆與 ISDF 一樣，希望藉由較 PCBM 的 LUMO，讓電子可以經由層層向下傳遞的途徑，更順利的達到陰極。而且 PASDF 的五環結構上多了一拉電子基團，使整個分子更具電子親和力，從 CV 圖(圖 2-21.)上可見其 LUMO 能階又比 ISDF 更低。導入 **C-PASDF** 中間層的元件結果，如同 **C-ISDF** 的結果般不如預期且劣於標準元件，此外 PASDF 之元件效率亦較 ISDF 之元件差。從 $I-V$ 圖(圖 2-39.)中可看出 V_{oc} 由標準元件之 0.58 減少到 0.52 V, I_{sc} 由 11.6 降低到 9.17 mA, 雖然 FF 略微提高, 從標準元件之 52% 提升到 56%, 最終的元件效率為 2.67%。我們推測應用在元件時, PASDF 和 ISDF 一樣, 皆遇到結構和電子效應的問題。從結構來說, 因 PASDF 的立體障礙比 ISDF 還大, 除了使 **C-PASDF** 中間層排列的緊密度較 **C-ISDF** 鬆散外, 在 **C-PASDF/PCBM** 的介面, **C-PASDF** 亦無法提供良好的成核點。至於電子效應方面, PASDF 的電子親和力比 ISDF 更大, 從 CV 圖(圖 2-21)中可見, PASDF 的 LUMO 比 ISDF 低了 70 mV, 且非常接近 4.0 V, 是六個材料中 LUMO 最低的一個。所以電子到 **C-PASDF** 中間層後, 比 **C-ISDF** 更不容易傳出去, 故其 I_{sc} 值比 ISDF 之元件小。元件的 V_{oc} 是受到施體的 HOMO 能階和受體的 LUMO 所影響, 而因 PASDF 的 LUMO 低, 所以由施體 P3HT 和受體 **C-PASDF** 形成的局部異質介面, 因 P3HT/**C-PASDF** 的能階差較小, 造成 V_{oc} 的數值減少。

POSDF 之元件效率：

從 DSC 圖(圖 2-13.)可知, POSDF 有兩個交聯溫度, 一個為 150 °C, 另一個則是 280 °C, 因太高的溫度可能會對多層元件造成破壞, 所以我們選用 150 °C 為製作元件的交聯溫度。從 UV-Vis(圖 2-25)量測中可以得知, 在 150 °C 時產生交聯的材料很少, 故其抗溶劑溶蝕能力很差, **C-POSDF** 被鄰二氯苯洗掉的比例高達 92%。由此推測, 導入 **C-POSDF** 之中間層後, 元件效率應該不會太好。從 $I-V$ 圖(圖 2-40.)中可看出 V_{oc} 由標準元件之 0.58 減少到 0.51 V, I_{sc} 由 11.6 降低到 9.52 mA, FF 也從標準元件之 52% 下降到 48%, 元件效率為 2.33%, 為六個

材料中效率最差的。因為 **C-POSDF** 中間層幾乎都被侵蝕，無法覆蓋氧化鋅層，導致 P3HT 和氧化鋅層接觸之外，殘留的 **C-POSDF** 因為 LUMO 較 PCBM 低，使得經過此層的電子不易傳出，而且殘留的 **C-POSDF** 可能擴散到主動層，成為主動層中的不純物，進而影響主動層中 P3HT 和 PCBM 的區塊分布，及降低 P3HT 的結晶度。

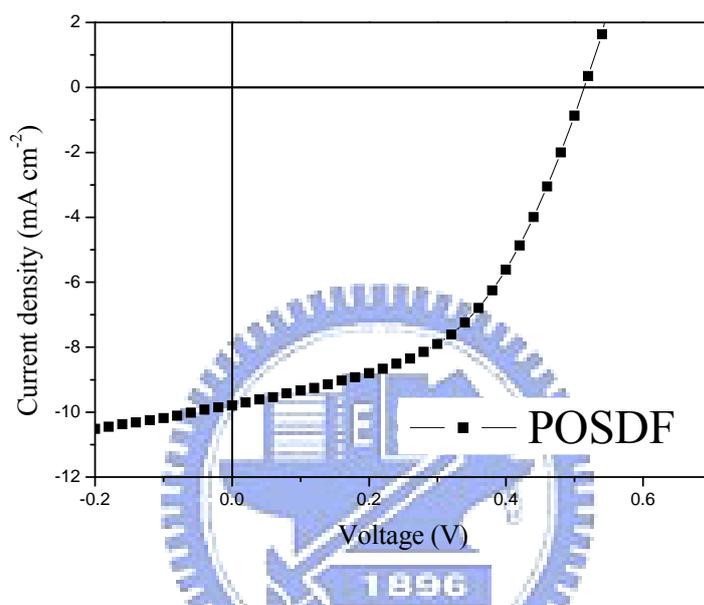


圖 2-40. POSDF 之 $I-V$ 曲線圖

導入六個可交聯材料之中間層的元素結果整理在 Table 11 中，我們發現 PCBM 衍生物的效率持平或提升，其中以 PC₆₁BSD 的 4.4% 最佳，而五環異原子結構之碳六十衍生物的效率皆下降。

PC₆₁BSD 之元件壽命測試：

導入交聯中間層的用意，除了希望增加效率外，也希望延長元件的壽命，所以我們拿效率最好的 PC₆₁BSD 之元件來做測試，觀察其是否擁有長期穩定性。我們將未封裝的 **C-PC₆₁BSD** 之元件(元件A)和反結構標準元件(元件B)，暴露在一般環境下，連續量測 35 天，觀察兩元件的效率變化。從圖 2-41 中可看到，經過 35 天後，元件 B 的效率還保持在最初測量效率的 80%，但正結構元件暴露在一般環境二天後，效率會大幅下降。從元件 B 即可證明，反結構元件的穩定度較正結構元

件佳。從圖2-41中亦可看到，導入C-PC₆₁BSD之元件A長時間穩定度更優於元件B，元件A的效率以 $4.1 \times 10^{-3}/\text{day}$ 的速率衰退，而元件B則是以 $6.6 \times 10^{-3}/\text{day}$ 的速率衰退。此結果證明，導入C-PC₆₁BSD確實可以延長元件的壽命，其壽命約為未導入C-PC₆₁BSD中間層的1.5倍。

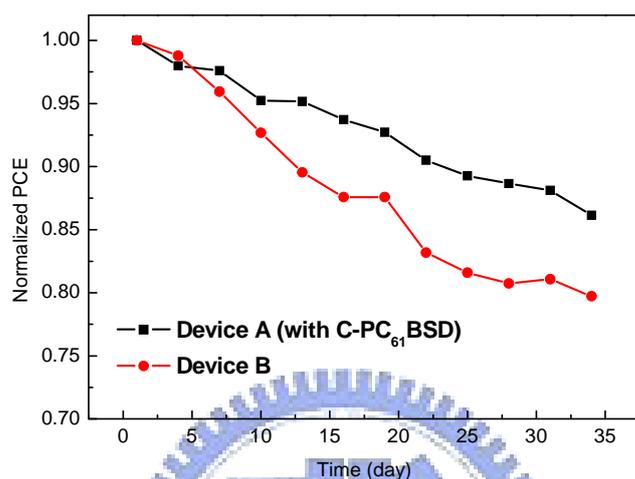


圖2-41. 暴露在一般環境35天之元件效率變化

2.6. 結論

本研究設計的六個可熱交聯之碳六十/碳七十衍生物，其合成簡單，而且以 $160-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低溫加熱三十分鐘，即可完成交聯，產生一堅固可附著並具抗溶劑溶蝕力之薄膜，使反結構太陽能電池元件，可以使用低成本之濕式製程製作。這六個材料以不同的取代基修飾在碳六十/碳七十球體上，擁有不同的立體障礙和電子效應，進而影響其做為中間層，應用在元件中的效率。以三種PCBM衍生物的材料，做為中間層的元件效率持平或增加，尤其是PC₆₁BSD，讓元件的效率從3.5%增加到4.4%。依據實驗結果顯示，導入C-PC₆₁BSD之中間層，可以提供額外異質界面，增加激子拆解的效率、抑制漏電流、降低主動層和氧化鋅層介面間的電阻、提升電子擷取能力和為主動層提供成核點，誘導主動層產生更有效的縱

向梯度微相分離型態，並提升電子施體P3HT的結晶度，還有避免電洞從氧化鋅層內的晶界，傳遞到ITO陰極。而另外三個以五環異原子結構與碳六十相連之材料，做為中間層的元件效率皆下降，推測因為立體障礙較大，影響分子間的緊密排列度，還有他們的電子親和力亦較大，雖易於接受電子，卻也讓電子不易傳出，造成元件之 I_{sc} 下降，也可能因這些材料的LUMO較低，導致元件之 V_{oc} 下降。此外，我們以效率最好的C-PC₆₁BSD之元件做穩定度的測試，發現導入此中間層後，元件在一般環境下的長期穩定度增加，故導入可熱交聯之中間層，可作為往後製作高效率且高穩定之反式太陽能電池的標準程序。



第三章 實驗部份

3.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Acros、Lancaster、TCI 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran THF)、無水甲苯(toluene)和無水二氯甲烷(dichloromethane)，是將四氫呋喃、甲苯和二氯甲烷經亞翁公司之 SD-300 solvent purification system 除水而得。

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 $\delta = 0.00$ (Tetramethylsilane, TMS) or 7.26 (D-CHCl₃) ppm 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm (D-CHCl₃) 作為內部基準。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰 (triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

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

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 冷卻系統提供低溫環境。實驗所需秤取樣品 2~5 mg，加熱的掃描速率為 5 °C/min，而冷卻的掃描速率為 10 °C/min，以加熱後再冷卻為一個循環，共測兩個循環。以溫度對熱流作圖，取圖形的最大反曲點(infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。在一百多度附近，有寬廣明顯的放熱峰，其最大值即為交聯溫度。第一個循環是觀察其交聯溫度，第二個循環的作用是再次確定材料已交聯。量測時先降溫至 0 °C 平衡後，以加熱速率為 5 °C/min 加熱至 300~350 °C，此為第一回合量

測，可得到分子的 T_g 點和交聯溫度。之後以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫冷卻到 50°C ，靜待平衡後，再次以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加熱速率加熱到 $300\sim 350^\circ\text{C}$ ，此為第二次量測，除了可確定交聯基團已完全交聯外，亦可看出已交聯材料分子的玻璃轉移溫度。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。熱重分析儀主要用於探討分子材料的熱穩定性，其量測方式為秤取 $2\sim 3\text{ mg}$ 的分子樣品，範圍從 $50^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ ，並在氮氣流量為 $100\text{ mL}/\text{min}$ 下測量其熱裂解情形，並得到其熱裂解溫度(Thermal decomposition temperature, T_d)。先升溫至 110°C 維持 10 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50°C ，再以加熱速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱至 750°C ，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖，以樣品重量損失 5 % 時之溫度定義為裂解溫度 T_d 。

3.2.4 傅立業紅外光光譜儀鑑定 (Infrared Spectrometer, IR)

使用 Perkin Elmer Instruments Spectrum One 光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；或者將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀鹽片上，以 450 rpm 之轉速，旋轉塗佈 60 秒，再以 1000 rpm 之轉速旋轉塗佈 30 秒，甩掉多餘的樣品溶液，待溶劑揮發後即可掃描第一次光譜。之後將塗有樣品的溴化鉀鹽片，放置於手套箱中，以高於樣品交聯溫度 20 度之溫度加熱 1 小時，然後再進行第二次光譜掃描。

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 ITO 玻璃表面量測。Film 的製備：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 $1.0\text{ wt}\%$ ，以 $3\times 3\times 0.15\text{ cm}^3$ 的 ITO 玻璃當作基材，個別試片以不同轉速旋轉 60 秒塗佈於 ITO 玻璃上，此時先量測第一次 UV。之後在手套箱中，以高於交聯溫度 20 度之溫度加熱 1 小時，量測第二次。最後再以鄰

二氯苯滴在含已交聯樣品的 ITO 玻璃上，以 1000 rpm 之轉速旋轉塗佈 2 分鐘，待溶劑揮發後，量測第三次，觀察材料對鄰二氯苯有無抵抗力及其抵抗程度。

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

使用 CH instrument, Inc. (Austin, TX, USA) 所生產的 model 8021B Electrochemical Detector來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈成膜於Pt上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)作為對應電極(counter electrode)，0.1 M的TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate)/ o-dichlorobenzene則做為電解液，掃描速率為50 mV/sec。由CV 圖可以得到氧化還原電位，並且以ferrocence 作為內標，由樣品與內標的電位差求得樣品之氧化還原電位。而ferrocence 的Ip 為4.8 eV (ferrocence 在真空條件下其Ip 為4.8 eV。)，將此值加或減氧化還原電位，即可求得HOMO或LUMO。

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

$$\text{LUMO} = - (E_{\text{red}} - E_{\text{ferrocene}} + 4.8) \text{ V}$$

$$\text{Bandgap } (E_g) = | \text{HOMO} - \text{LUMO} |$$

3.2.7 太陽光模擬元件量測系統 (AM 1.5)

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

3.3 有機太陽能電池元件製作

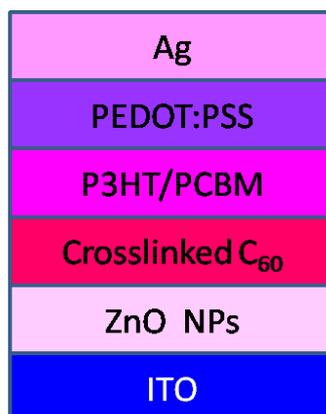


圖 3-1. 本研究之元件結構圖

本研究使用之元件結構如上圖，由下而上以銦錫氧化物(ITO)為透光電極，由溶膠凝膠法和後續高溫鍛燒(sintering)形成可見光高透光度二氧化鈦或氧化鋅薄膜於 ITO 表面，作為元件陰極。接續以旋轉塗佈此可熱交聯碳六十衍生物薄膜於二氧化鈦或氧化鋅奈米粒子表面，藉由加熱（140~200 °C）進行交聯，完成有機電子選擇層。接續旋轉塗佈以 P3HT 和 PCBM 混摻之主動層，PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層，最後再熱真空蒸鍍銀電極完成該反式多層結構有機太陽能電池元件：ITO/ 二氧化鈦或氧化鋅 / 熱交聯碳六十衍生物之中間層 / P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag。氧化鋅溶膠以溶膠－凝膠法(sol-gel process)製備：將醋酸鋅($C_4H_6O_4Zn \cdot 2(H_2O)$, 99.9 %, 2 g)和 2-氨基乙醇($HOCH_2CH_2NH_2$, 99 %, 0.28 g)，溶於無水甲醇(CH_3OH , > 99.8 %, 9.1 ml)中，劇烈攪拌 12 小時進行水解反應。而後元件的詳細製作過程如下：

1. ITO 玻璃基板清洗：依序浸泡於中性清潔劑、去離子水、丙酮和異丙醇超音波震盪十分鐘，避免有粉塵或是有機物的沾附干擾，再放入烘箱中乾燥至少十二小時。

2. 旋轉塗佈電子傳輸層：在 ITO 基板上，以 4000 rpm 旋轉塗佈奈米等級的氧化鋅溶膠-凝膠前驅溶液，其厚度約 50 奈米。之後在氮氣環境中以 200°C 加熱 5 分鐘，在空氣中以 450°C 鍛燒 1 小時，在此過程中，此前驅溶液漸漸轉變成固

態的氧化鋅，形成透明之奈米氧化鋅粒子薄膜。

3. 旋轉塗佈熱交聯碳六十衍生物之中間層：先將碳六十衍生物溶於鄰二氯苯中，旋轉塗佈在氧化鋅層上，形成一層厚度約 10 奈米的中間層。接著將其放入手套箱中，以高於交聯溫度 10°C 之溫度加熱 30 分鐘，使材料進行熱交聯。

4. 旋轉塗佈主動層

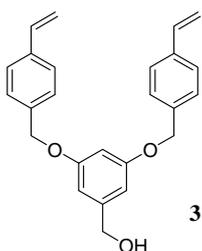
5. 高溫退火(annealing)：在手套箱中，以培養皿覆蓋約 1 小時等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 140 度之加熱板加熱 10 分鐘。

6. 旋轉塗佈 PEDOT:PSS 層：因主動層為強疏水性，為提升 PEDOT:PSS 水溶液塗佈在主動層上之成膜性，本研究在購得之 PEDOT:PSS 水溶液中添加 Triton X-100 (0.5~5.0 wt %)，來提升旋轉塗佈該層在主動層上之可行性。旋轉塗佈 PEDOT:PSS 使之形成約 50 奈米厚的薄膜，而後在手套箱中以 120°C 軟烤。

7. 真空蒸鍍銀電極：最後的上層電極，使用熱蒸鍍(thermal evaporation deposition)，在低於壓力 10^{-6} torr 下，蒸鍍上約 100 奈米厚的銀電極。

3.4 合成部分

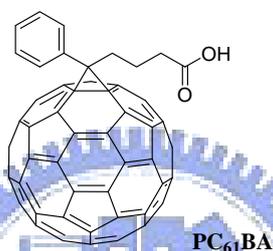
(3,5-Bis(4-vinylbenzyloxy)phenyl)methanol (3) 之合成



取 100 mL 雙頸瓶裝置迴流管，將 3,5-二羥基苯甲醇 **1** (1 g, 7.14 mmol)，碳酸鉀 (2.96 g, 21.42 mmol)，碘化鉀 (1 g, 6.02 mmol) 和乙腈 (45 mL) 放入，在氮氣下加熱至迴流，反應 2 小時。再將對氯甲基苯乙烯 **2** (2.4 g, 15.7 mmol) 一次加入，迴流反應 12 小時。將固體過濾掉，旋轉濃縮除去乙腈，用乙酸以酯和氯化銨水溶液萃取三次，收集有機層，用硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用乙酸乙酯和正

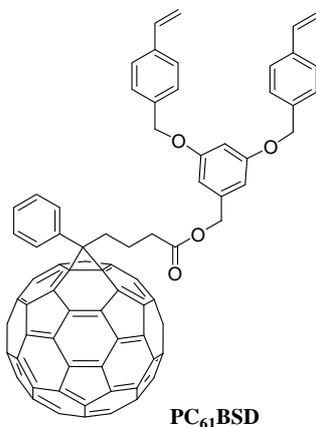
己烷進行管柱層析純化，沖提液的比例由乙酸乙酯和正己烷 (1:10, v/v)到 (1:8, v/v)最後到 (1:6, v/v)，可得白色固體 **3** (0.9 g, 33.9%); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.48 (s, 1 H), 4.63 (d, $J = 6$ Hz, 2 H), 5.02 (s, 4 H), 5.26 (d, $J = 10.8$, 2 H), 5.76 (d, $J = 16.8$, 2 H), 6.53 (s, 1 H), 6.61 (s, 2 H), 6.67-6.77 (m, 2 H), 7.35-7.43 (m, 8 H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 75 MHz): δ 64.8, 69.3, 100.8, 105.3, 113.6, 125.9, 127.2, 135.9, 135.98, 136.9, 142.9, 159.6; MS (EI,): calcd, 372.46; found, 372.

[6,6]-Phenyl- C_{61} -butyric acid (PC_{61}BA) 之合成



取一 100 mL 雙頸瓶裝置迴流管，將 PC_{61}BM (50 mg)溶在氯苯(20 mL)中，在氮氣下加熱到迴流，再一次加入鹽酸 (12 M, 2 mL)醋酸 (5 mL)，迴流反應 12 小時。旋轉濃縮除去氯苯，用少量甲苯溶解產物，再緩慢滴入甲醇中做再沈澱，過濾收集再沈澱之固體，得到咖啡色固體 PC_{61}BA (80 mg, 82%)。

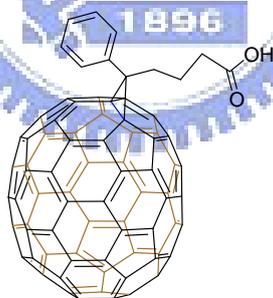
[6,6]-Phenyl- C_{61} -butyric styryl dendron ester (PC_{61}BSD)之合成



取一 100mL 單頸瓶，將 PC_{61}BA (35.5 mg, 0.04 mmol), **3** (14.7 mg, 0.04 mmol) 和 4-二甲氨基吡啶(5.8 mg, 0.048 mmol)溶在鄰二氯苯 (15 mL)中，在 0 °C 下一

次加入 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (9.8 mg, 0.048 mmol), 室溫氮氣下反應 12 小時。減壓蒸餾除去鄰二氯苯, 用甲苯進行管柱層析純化, 旋轉濃縮除去大部分的甲苯, 再將剩餘少量的甲苯溶液, 緩慢滴入大量甲醇中做再沈澱, 收集固體, 並以正己烷沖洗固體, 最後得到咖啡色固體 PC₆₁BSD (34.6 mg, 69 %); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.19 (m, 2 H), 2.56 (m, 2 H), 2.91 (m, 2 H), 5.00 (s, 4 H), 5.05 (s, 2 H), 5.26 (d, *J* = 10.8, 2 H), 5.76 (d, *J* = 17.7, 2 H), 6.54 (s, 1 H), 6.57 (s, 2 H), 6.67-6.77 (m, 2 H), 7.34-7.43 (m, 8 H), 7.47-7.55 (m, 4 H), 7.91 (d, *J* = 7.5, 2 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 22.3, 33.5, 34.0, 51.8, 66.1, 69.9, 79.8, 101.6, 107.1, 114.1, 126.3, 127.6, 127.8, 128.1, 126.3, 128.5, 132.1, 136.1, 136.4, 136.7, 137.4, 137.5, 138.0, 138.1, 140.7, 140.9, 142.12, 142.16, 142.2, 142.9, 143.0, 143.73, 143.75, 144, 144.3, 144.4, 144.6, 144.7, 145.03, 145.06, 145.12, 145.18, 145.7, 147.7, 148.7, 160.0, 172.8

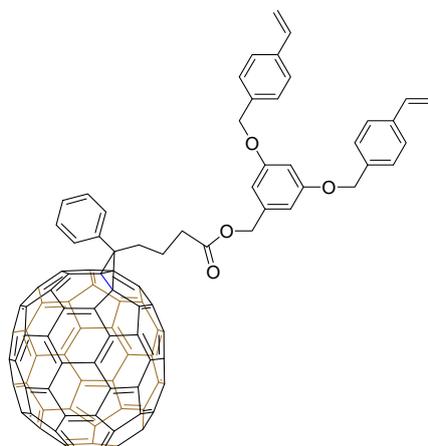
[6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid (PC₇₁BA) 之合成



PC₇₁BA

取一 100 mL 雙頸瓶裝置迴流管, 將 PC₇₁BM (50 mg) 溶在氯苯 (12 mL) 中, 在氮氣下加熱到迴流, 再一次加入鹽酸 (12 M, 1.8 mL) 和醋酸 (4.4 mL), 迴流反應 12 小時。旋轉濃縮除去氯苯, 用少量甲苯溶解產物, 再緩慢滴入大量甲醇中做再沈澱, 收集在沈澱沈出之固體, 得到咖啡色固體 PC₇₁BA (80 mg, 82 %)。

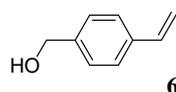
[6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric styryl ester (PC₇₁BSD) 之合成



PC₇₁BSD

取一 100 mL 單頸瓶，將 PC₇₁BA 16 (49 mg, 0.05 mmol), **3** (20 mg, 0.05 mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (7 mg, 0.057 mmol) 溶在鄰二氯苯 (15 mL) 中，在 0 °C 下一次加入 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (12 mg, 0.057 mmol)，室溫氮氣下反應 12 小時。減壓蒸餾除去鄰二氯苯，用甲苯進行管柱層析純化，再用少量甲苯溶解產物，再緩慢滴入大量甲醇中做再沈澱，收集固體，並以乙醚和正己烷沖洗，得到咖啡色固體 PC₇₁BSD (12.5 mg, 18%)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.02-2.22 (m, 3 H), 2.36 - 2.56 (m, 3 H), 5.00 (s, 4 H), 5.04 (s, 2 H), 5.26 (d, *J* = 10.8, 2 H), 5.76 (d, *J* = 17.4, 2 H), 6.53 (s, 1 H), 6.56 (s, 2 H), 6.67-6.77 (m, 2 H), 7.32-7.43 (m, 8 H), 7.48-7.60 (m, 4 H), 7.90 (m, 2 H)

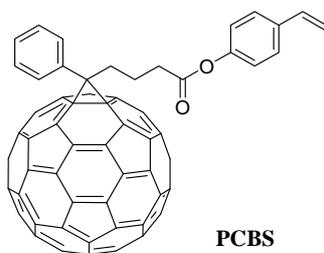
4-Vinylbenzyl Alcohol (**6**) 之合成



取 150 mL 單頸瓶架設迴流裝置，將氫氧化鈉 (0.13g, 3.28 mmol) 和四丁基溴化銨 (10.56 g, 32.76 mmol) 溶於 160 ml 的水中，再加入對氯甲基苯乙烯 **2** (5 g, 32.76 mmol)，在氮氣系統下加熱到 125 度，反應 1 小時後移除熱源，自然降溫到室溫，再用乙酸乙酯 (50 ml×3) 萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用乙酸乙酯和正己烷 (1:4, v/v) 進行管柱層析純化，得到白色液體

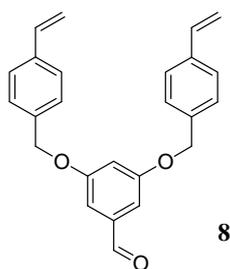
(3 g, 68.26%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.67 (s, 1 H), 5.25 (d, *J* = 10.2 Hz, 1 H), 5.75 (d, *J* = 17.1 Hz, 1 H), 6.72 (m, 1 H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 19.2 Hz, 4 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 65.0, 113.9, 126.4, 127.2, 136.4, 137.0, 140.4.

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric styryl ester (PCBS)之合成



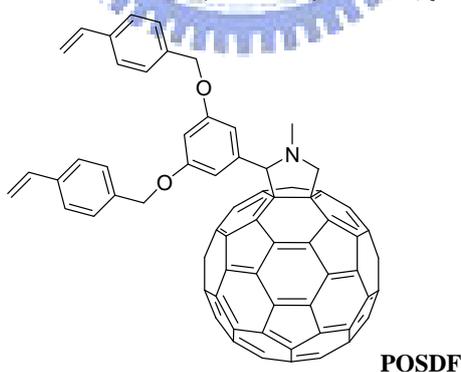
取一 100mL 單頸瓶，將 **PC₆₁BA**(26 mg, 0.03 mmol)，**6** (3.9 mg, 0.03 mmol) 和 4-二甲氨基吡啶 (4.25 mg, 0.035 mmol) 溶在鄰二氯苯 (20 mL) 中，在 0 °C 下一次加入 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (5.4 mg, 0.035 mmol)，室溫氮氣下反應 4 小時。減壓蒸餾除去鄰二氯苯，用甲苯進行管柱層析純化，再用少量甲苯溶掉產物，再緩慢滴入大量甲醇中做再沈澱，收集在沈澱沈出之固體，並以正己烷沖洗，得到咖啡色固體 PCBS (34.6 mg, 69 %) ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2.17-2.2 (m, 2 H), 2.5-2.59 (m, 2 H), 2.88-2.93 (m, 2 H), 5.1 (s, 2 H), 5.26 (d, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 5.75 (d, *J* = 17.7 Hz, 1 H), 6.66-6.76 (m, 1 H) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 22.4, 33.6, 34.1, 51.8, 66.1, 79.8, 114.4, 126.4, 128.2, 128.4, 128.5, 132.1, 135.3, 136.3, 136.7, 137.6, 138.0, 140.7, 140.9, 142.12, 142.17, 142.2, 142.92, 142.98, 143.0, 143.1, 143.8, 144.0, 144.4, 144.5, 144.7, 145.03, 145.07, 145.13, 145.18, 145.8, 147.8, 148.8, 172.9.

3,5-Bis(4-vinylbenzyloxy)benzaldehyde (8) 之合成



取一 100 mL 單頸瓶，將 **3** (0.5 g, 1.34 mmol)，氯鉻酸吡啶(0.35 g, 1.61 mmol)和二氯甲烷(40 mL)加入，在室溫氮氣下反應 12 小時。過濾掉咖啡色的固體，旋轉濃縮除去二氯甲烷，用乙酸乙酯和水萃取，收集有機層，硫酸鎂除水，旋轉濃縮後，用乙酸乙酯和正己烷管柱層析純化，沖提液比例由乙酸乙酯和正己烷 (1:10, v/v)到 (1:8, v/v)，得白色固體 **4** (0.45 g, 91%); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.08 (s, 4 H), 5.27 (d, $J = 11.1$, 2 H), 5.77 (d, $J = 17.1$, 2 H), 6.68-6.78 (m, 2 H), 6.85 (s, 1 H), 7.10 (s, 2 H), 7.37-7.45 (m, 8 H), 9.9 (s, 1 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 70.1, 108.3, 108.6, 114.3, 126.4, 127.7, 135.6, 136.3, 137.5, 138.3, 160.3; MS (EI,): calcd, 370.44; found, 370.

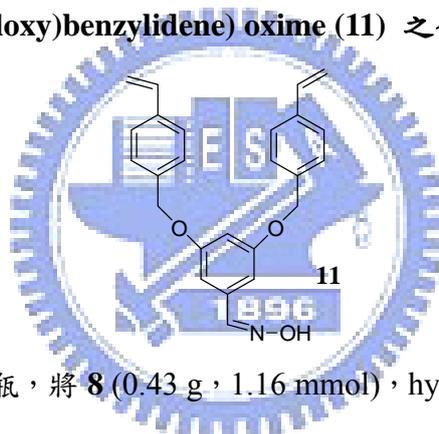
Pyrrolidine styryl dendron fullerene (POSDF) 之合成



取一 100 mL 雙頸瓶，將 **8** (0.32 g, 0.9 mmol)，sacrocine (0.241 g, 2.7 mmol)，碳六十 (0.649 g, 0.9 mmol)和氯苯 (25 mL)加入，加熱至迴流，反應 12 小時。旋轉濃縮除去氯苯，出現咖啡色固體，加微量甲苯將其溶解後，用甲苯和正己烷進行管柱層析純化，沖提液比例由甲苯和正己烷 (1:4, v/v)到 (1:3, v/v)最後到

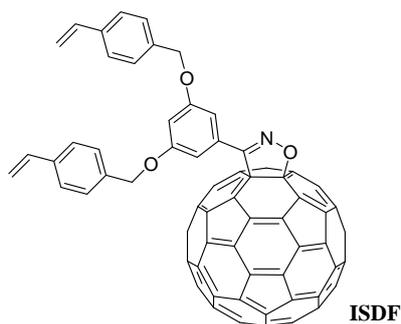
(1:2, v/v), 可得咖啡色固體。再以少量甲苯溶解後, 緩慢滴入甲醇中做再沈澱, 過濾收集再沈澱沈出的固體, 過濾後再用正己烷 (2 mL) 沖洗, 得到咖啡色固體 **POSDF** (70 mg, 7%); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 2.81 (s, 3 H), 4.22 (d, $J = 9.3$, 1 H), 4.81 (s, 1 H), 4.95 (d, $J = 9.6$, 1 H), 5.06 (s, 4 H), 5.22 (d, $J = 10.8$, 2 H), 5.72 (d, $J = 17.7$, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 6.63-6.73 (m, 2 H), 7.31-7.38 (m, 10 H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 29.7, 30.9, 40.0, 69.0, 69.8, 83.5, 102.7, 114.1, 126.4, 127.5, 135.6, 136.3, 137.3, 139.4, 139.8, 140.1, 141.62, 141.65, 141.9, 142.0, 142.13, 142.17, 142.2, 142.5, 142.6, 143.1, 144.3, 144.6, 145.1, 145.24, 145.26, 145.5, 145.7, 145.9, 146.1, 146.2, 146.4, 153.3

1-(3,5-Bis(4-vinylbenzyloxy)benzylidene) oxime (**11**) 之合成



取一 100 mL 雙頸瓶, 將 **8** (0.43 g, 1.16 mmol), hydroxylamine hydrochloride (0.645 g, 9.29 mmol) 和吡啶 (0.01 mL) 溶於乙醇 (200 mL) 氮氣下加熱至迴流反應 2 小時。自然回溫到室溫, 再放入冰箱中冰 12 小時。過濾收集固體, 再用乙醇做再結晶, 得到白色固體 (0.2 g, 45 %); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.03 (s, 4 H), 5.26 (d, $J = 11.1$, 2 H), 5.76 (d, $J = 17.4$, 2 H), 6.63 (t, 1 H), 6.68-6.77 (m, 2 H), 6.82 (d, $J = 2.1$ Hz, 2 H), 7.40 (dd, $J = 8.1, 17.4$ Hz, 8 H), 8.04 (s, 1 H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 75 MHz): δ 69.9, 104.0, 106.0, 114.1, 122.7, 126.4, 127.7, 133.9, 136.0, 136.3, 137.4, 150.3, 160.0; MS (EI,): calcd, 385.46; found, 385.

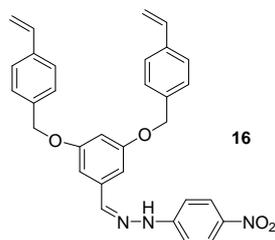
Isoxazolo styryl dendron fullerene (ISDF)之合成



取一 250 mL 雙頸瓶架設迴流管，加入 **10** (0.05 g, 0.13 mmol)抽真空烤瓶，針打入吡啶 (13 μ L)和無水三氯甲烷 (25 mL)，再一次加入 *N*-chlorosuccinimide (0.042 g, 0.31 mmol)，在 0 $^{\circ}$ C 下反應 30 分鐘，和室溫下反應 60 分鐘。另取一 250 mL 雙頸瓶，加入碳六十 (0.11 g, 0.15 mmol)和無水甲苯 (120 mL)，先用針抽出甲苯溶液，再打入反應瓶中，之後加入三乙胺 (0.054 mL, 0.39 mmol)，在 50 $^{\circ}$ C 氮氣下反應 20 小時。旋轉濃縮除去溶劑後出現咖啡色固體，再加一點甲苯溶解後，用甲苯和正己烷進行管柱層析純化，調整沖提液的比例從甲苯和正己烷 (1:5, v/v)、(1:4, v/v)、(1:3, v/v)、(1:2, v/v)最後到 (1:1, v/v)。旋轉濃縮除去溶劑，以少量甲苯溶掉產物，再緩慢滴入大量甲醇中做再沈澱，收集再沈澱沈出之固體，用乙醚 (1mL)和正己烷 (1 mL)沖洗固體，得咖啡色固體 ISDF (39.4 mg, 34.8%)。

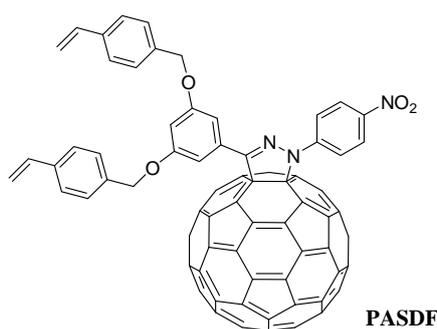
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 5.08 (s, 4 H), 5.26 (d, J = 10.8 Hz, 2 H), 5.75 (d, J = 18.3, 4 H), 6.66-6.78 (m, 3 H), 7.33-7.43 (m, 8 H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 75 MHz): δ 29.6, 70.1, 105.0, 108.1, 114.2, 126.5, 127.5, 130.5, 135.8, 136.3, 136.7, 136.9, 137.4, 140.2, 140.3, 141.6, 142.0, 142.2, 142.3, 142.4, 142.8, 142.9, 144.10, 144.18, 144.3, 144.4, 144.7, 145.1, 145.2, 145.3, 145.6, 145.9, 146.0, 146.2, 146.3, 146.4, 147.2, 147.8, 153.8, 160.2.

1-(3,5-Bis(4-vinylbenzyloxy)benzylidene)-2-(4-nitrophenyl)hydrazone (16) 之合成



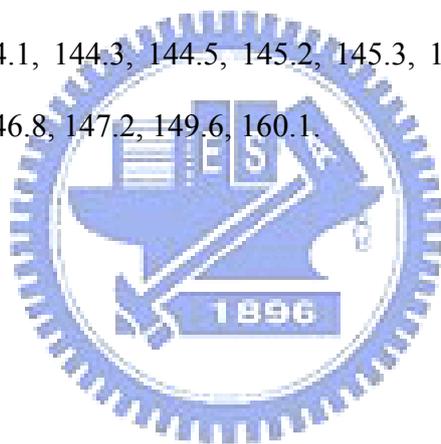
取一 100 mL 單頸瓶裝置迴流管，將 **8** (0.5 g, 1.35 mmol), 4-硝基苯肼(0.21 g, 1.35 mmol)，乙醇(200 mL)和 3 滴醋酸加入，在氮氣下加熱到迴流反應 1 小時。自然冷卻到室溫，放到冰箱內冷卻 12 小時待固體析出。重力過濾收集固體，用乙醇再結晶，得橘色粉末固體 **13** (0.326 g, 48%)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.08 (s, 4 H), 5.27 (d, $J = 9.9$, 2 H), 5.77 (d, $J = 16.8$, 2 H), 6.63 (s, 1 H), 6.69-6.78 (m, 3 H), 6.91 (s, 2 H), 7.1 (d, $J = 9.3$, 2 H), 7.42 (m, 8 H), 7.69 (s, 1 H), 8.04 (s, 1 H), 8.19 (d, $J = 9$, 2 H); ¹³C NMR(CDCl₃, 75 MHz): δ 70.0, 103.4, 105.9, 111.7, 115.0, 122.7, 126.4, 127.7, 136.0, 136.3, 137.4, 140.4, 140.9, 149.2, 160.1; MS (EI,):calcd, 505.56; found, 505.

Pyrazolo styryl dendron fullerene (PASDF) 之合成



取一 250 mL 雙頸瓶架設迴流管，加入 **13** (0.05 g, mmol)抽真空烤瓶，針打入吡啶 (13 μ L)和無水三氯甲烷 (25 mL)，再一次加入 *N*-chlorosuccinimide (0.042 g, 0.2mmol)，在室溫氮氣下反應 1.5 小時。另取一 250 mL 雙頸瓶，加入碳六十 (0.11 g,0.098mmol)和無水甲苯 (120 mL)，先用針抽出甲苯溶液，再打入

反應瓶中，之後加入三乙胺 (0.054 mL, 0.25 mmol)，在 50°C 氮氣下反應 20 小時。旋轉濃縮除去甲苯後出現咖啡色固體，再加一點甲苯溶解後之，用甲苯和正己烷進行管柱層析純化，逐步改變沖提液比例從甲苯和正己烷 (1:5, v/v)、(1:4, v/v)、(1:3, v/v)到 (1:2, v/v) 最後到 (1:1, v/v)。以少量甲苯溶掉管柱層析所得之產物，在緩慢將甲苯溶液滴入大量中甲醇做再沈澱，收集固體，用乙醚 (1mL) 和正己烷 (1 mL)沖洗固體，得咖啡色固體 PASDF (0.45 g, 9.1%); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 5.09 (s, 4 H), 5.27 (d, *J* = 11.1 Hz, 2 H), 5.76 (d, *J* = 17.7 Hz, 2 H), 6.67-6.78 (m, 3 H), 7.33-7.43 (m, 10 H), 8.28 (dd, *J* = 9.6, 29.7 Hz, 4 H); ¹³C NMR(CDCl₃, 75 MHz): δ 70.1, 104.3, 108.7, 114.3, 119.4, 125.4, 126.5, 127.5, 127.7, 133.1, 135.9, 136.0, 136.3, 137.0, 137.5, 139.4, 140.4, 141.9, 142.1, 142.4, 142.8, 142.9, 143.2, 144.1, 144.3, 144.5, 145.2, 145.3, 145.4, 145.5, 145.6, 146.0, 146.1, 146.41, 146.45, 146.8, 147.2, 149.6, 160.1.

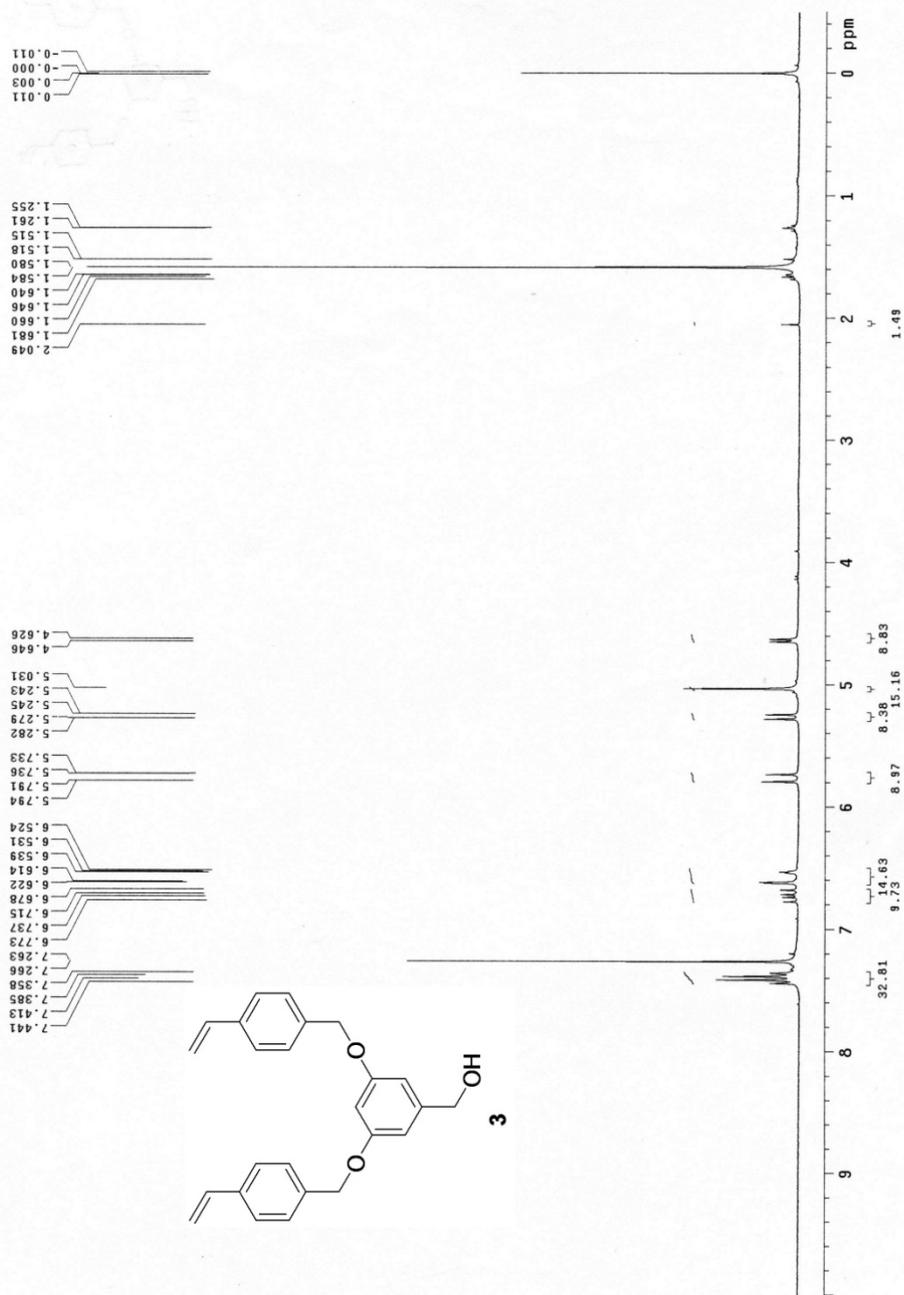


第四章 參考資料

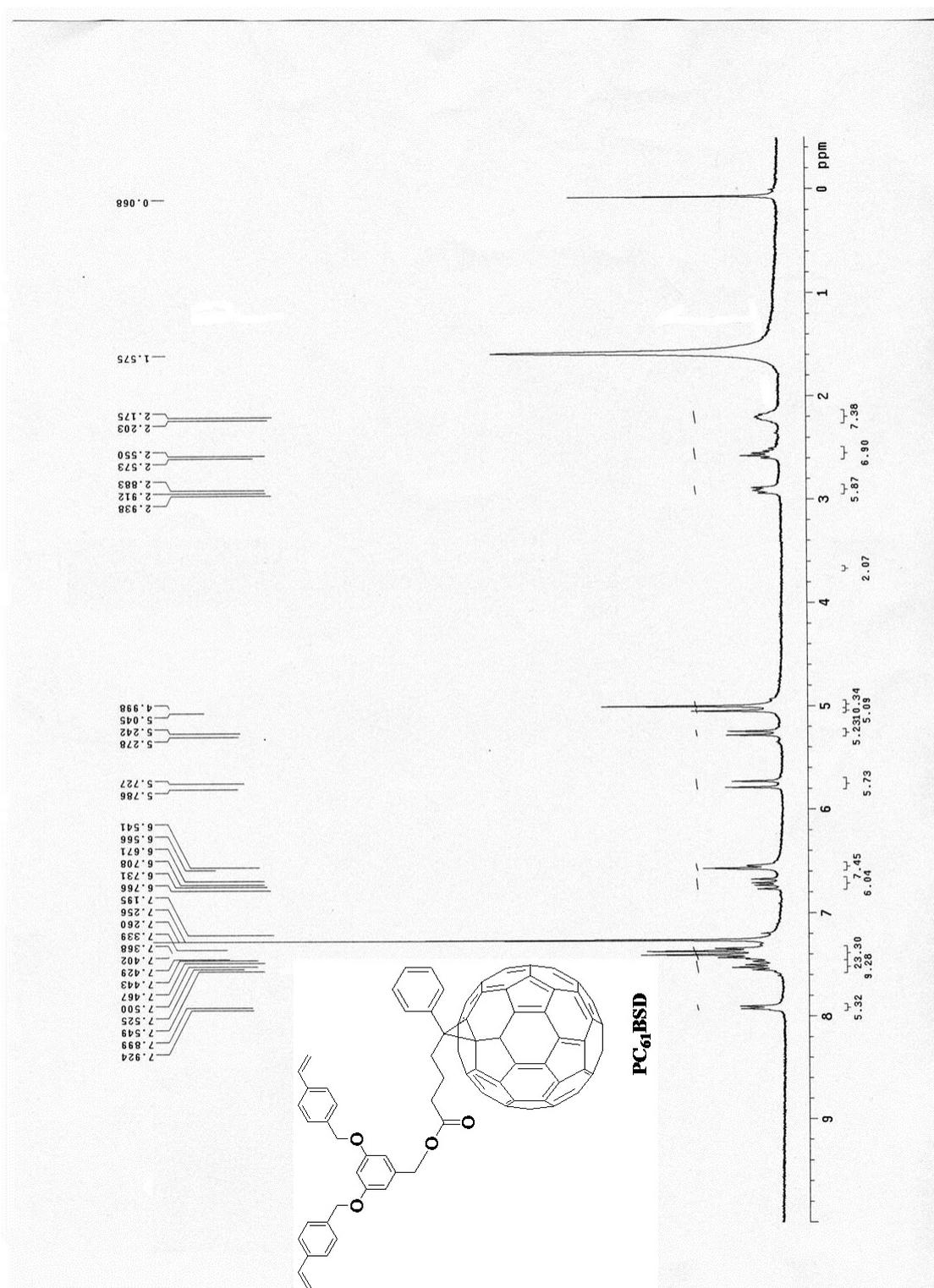
1. Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *Nature (Lond.)* **1975**, 254, 507.
2. (a) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 2139. (b) Ghosh, A.; Morel D.; Feng T.; Shaw R.; Rowe Jr. C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 230.
3. (a) Merritt, V. Y.; Hovel H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 414. (b) Fan, F. R.; Faulkner, L. R. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3341.
4. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
5. (a) Reyes, R. R.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506. (b) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572. (c) Ko, C. J.; Lin Y. K.; Chen, F. C.; Chu, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 063509.
6. Forrest, S. R. *MRS Bull.* **2005**, 30, 28–32.
7. Miranda, P. B.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 81201.
8. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
9. Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4533 .
10. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science*, **1992**, 258, 1474.
11. (a) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005. (b) Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **2006**, 512, 587. (c) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci N. S. *Synth. Met.* **2001**, 118, 1. (d) 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.
12. (a) Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. *Adv. Func. Mater.* **2007**, 17, 1636. (b) Mihaietchi, V. D.; Xie, H.; Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 012107. (c) Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 063505. (d) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
13. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*

- 1985**, 318, 162–163.
14. Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Gunes, S.; Sariciftci, N. S.; Montaigne Ramil, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwodiauer, R.; Bauer, S. *Org. Electron.* **2005**, 6, 105.
 15. Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo K. *Appl. Phys. Lett.* 2009, **94**, 223307
 16. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science*, **2007**, 317, 222.
 17. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N.C.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841
 18. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
 19. Li, G.; Chu, C. W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 253503.
 20. White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 143517.
 21. Andersen, M.; Carle, J. E.; Cruys-Bagger, N.; Lilliedal, M. R.; Hammond, M. A.; Winther-jensn, B.; Kerbs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, 91, 539.
 22. Illescas, B. M.; Martin, N. *C. R. Chimie* **2006**, 9, 1038.
 23. Cheng, Y.-J.; Liu, M. S.; Zhang, Y.; Niu, Y.; Huang, F.; Ka, J.-W.; Yip, H.-L.; Tian, Y.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 413.
 24. Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2211.
 25. Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798.
 26. Perez, L.; El-Khouly, M. E.; Cruz, P. D. L.; Araki, Y.; Ito, O.; Langa, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2175
 27. Langa, F.; Oswald, F. *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 1058

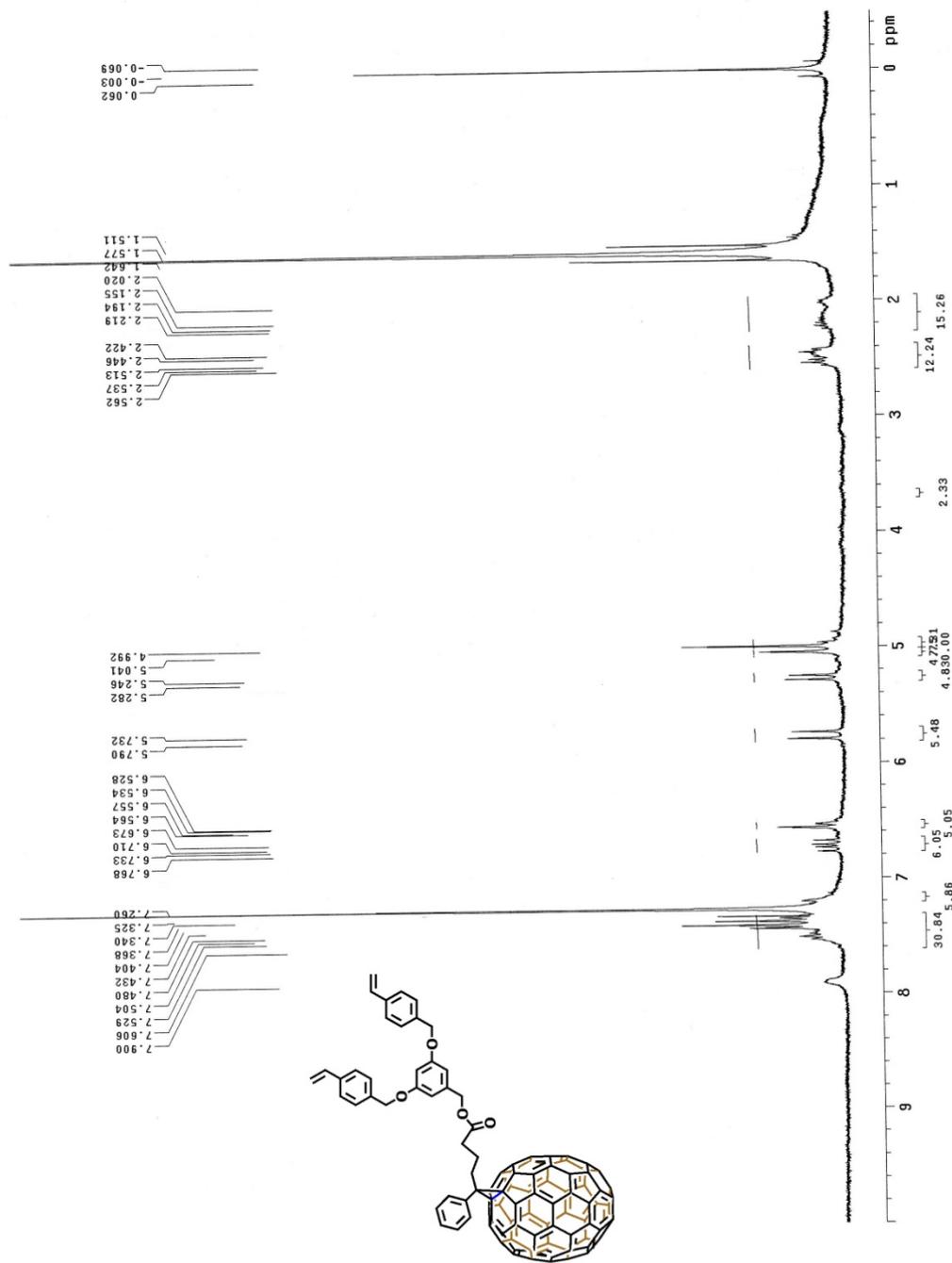
附 錄



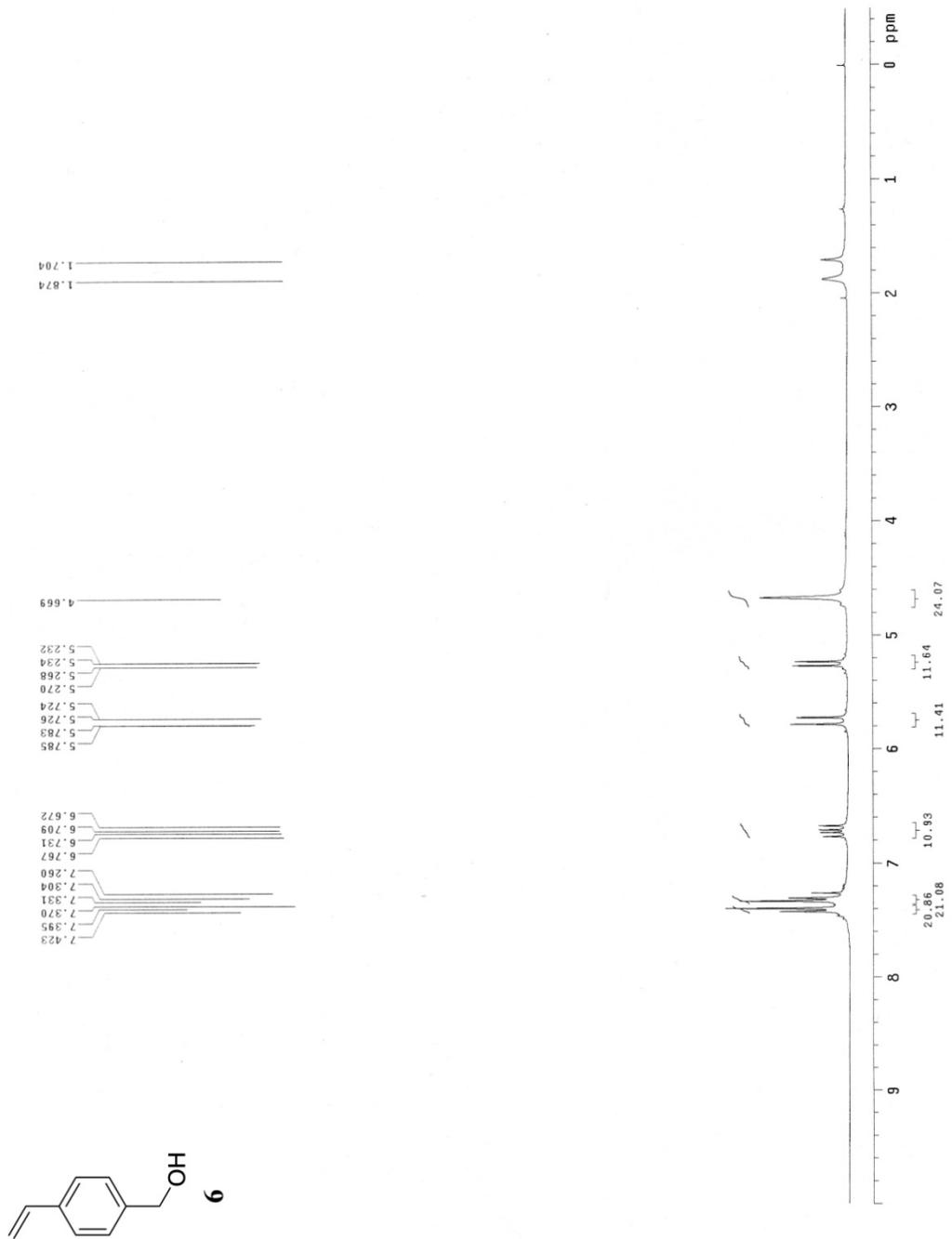
附圖 1. ¹H-NMR spectrum of (3)



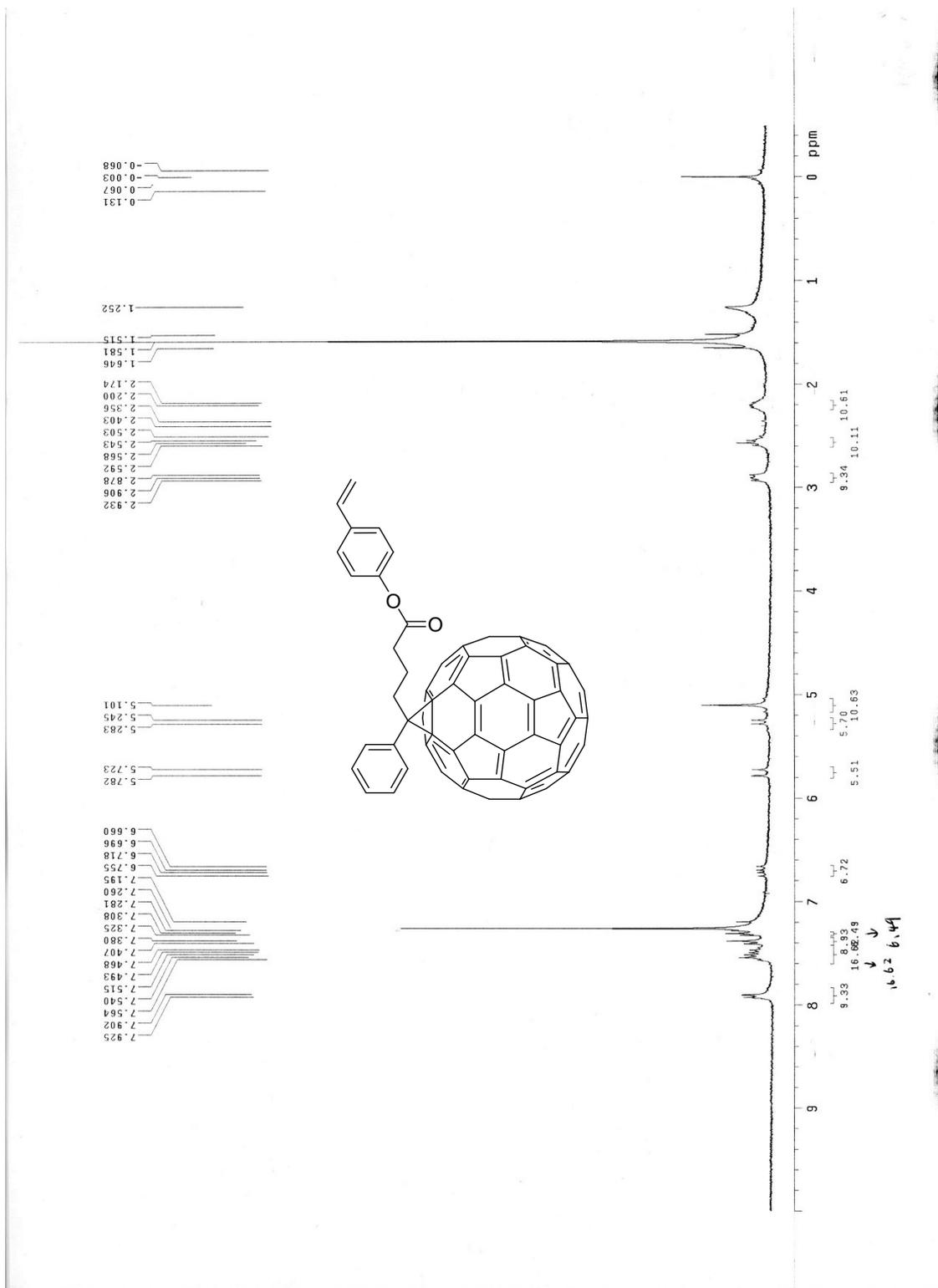
附圖 2. ¹H-NMR spectrum of (PC₆₁BSD)



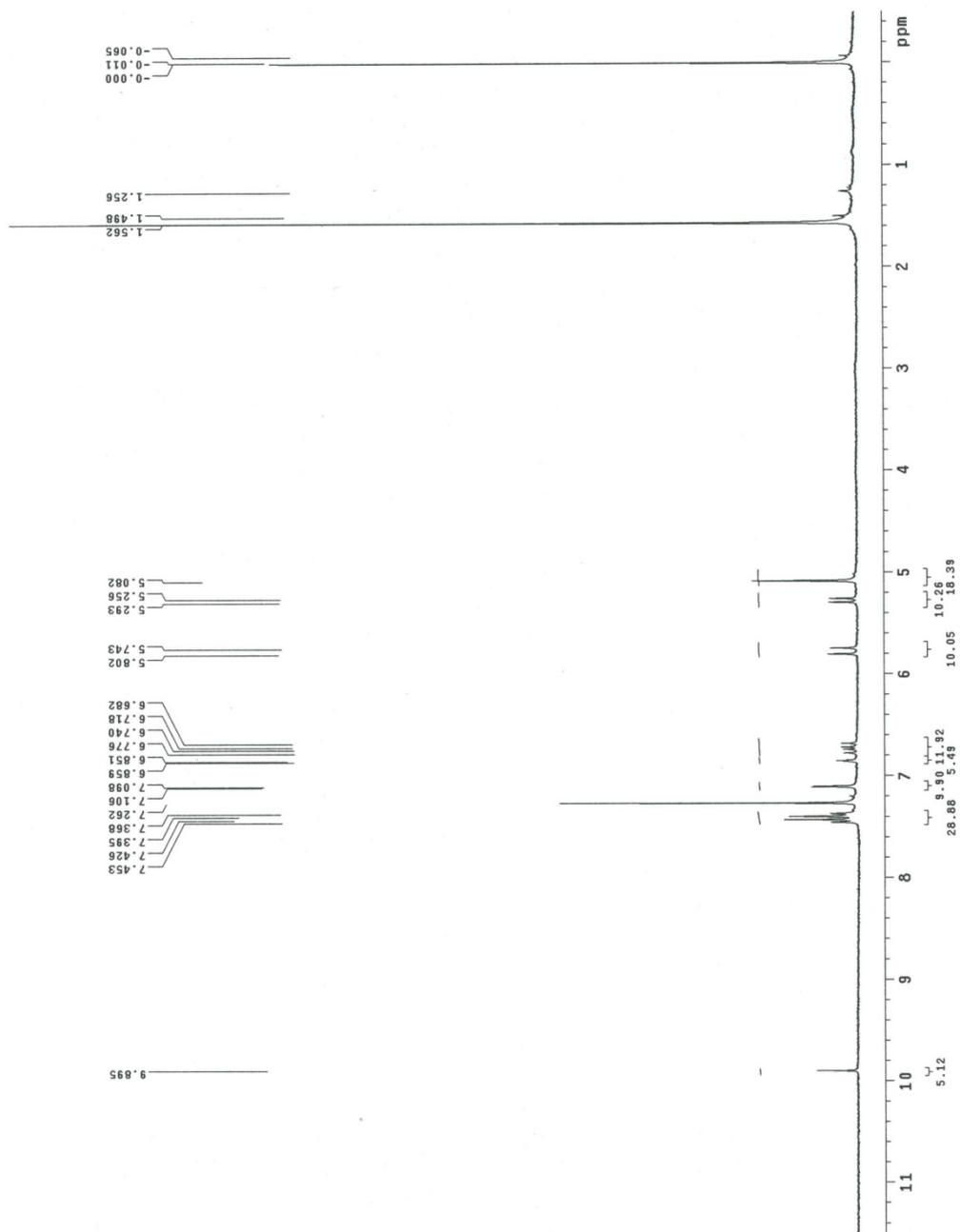
附圖 3. ¹H-NMR spectrum of (PC₆₁BSD)



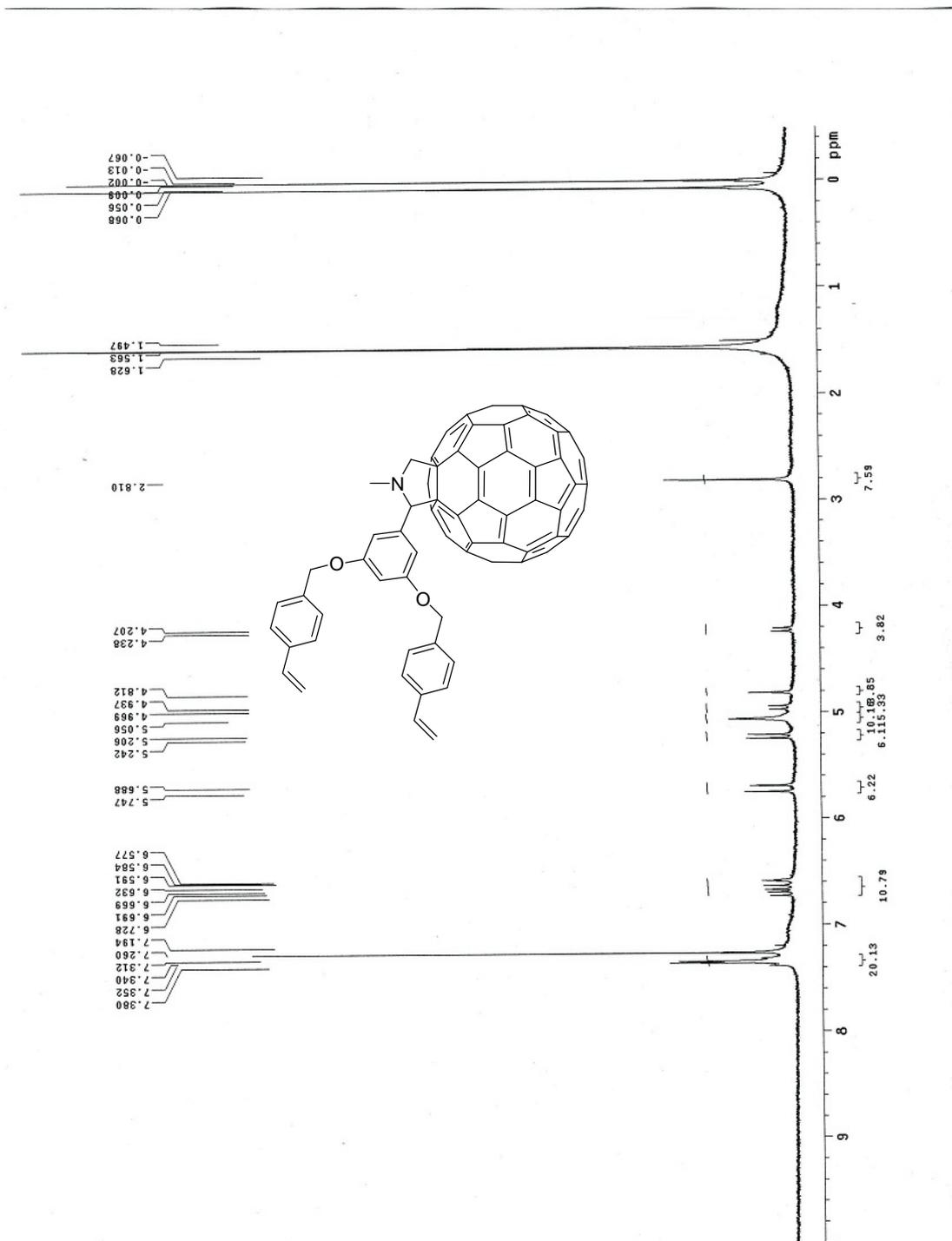
附圖 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (6)



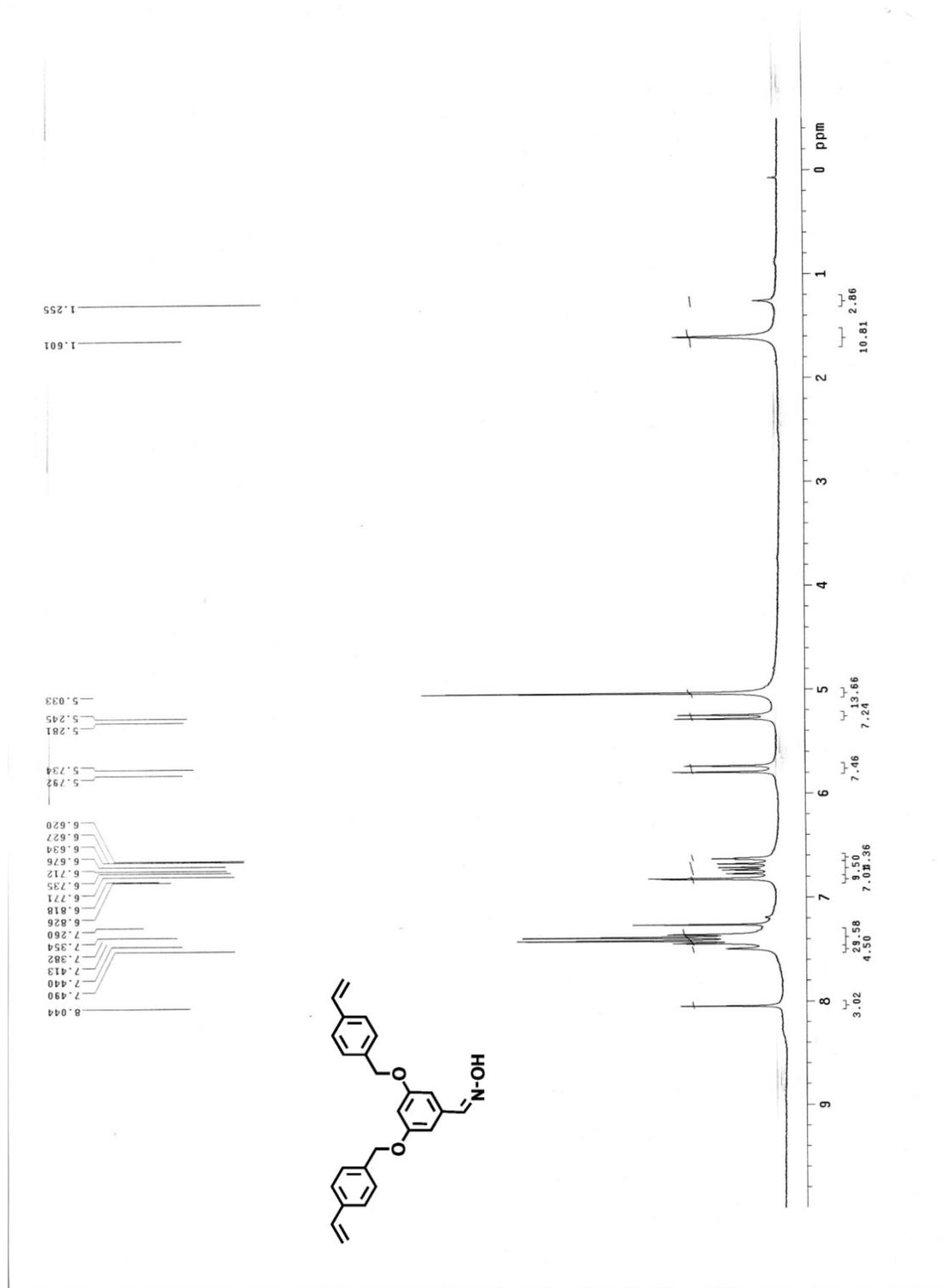
附圖 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (PCBS)



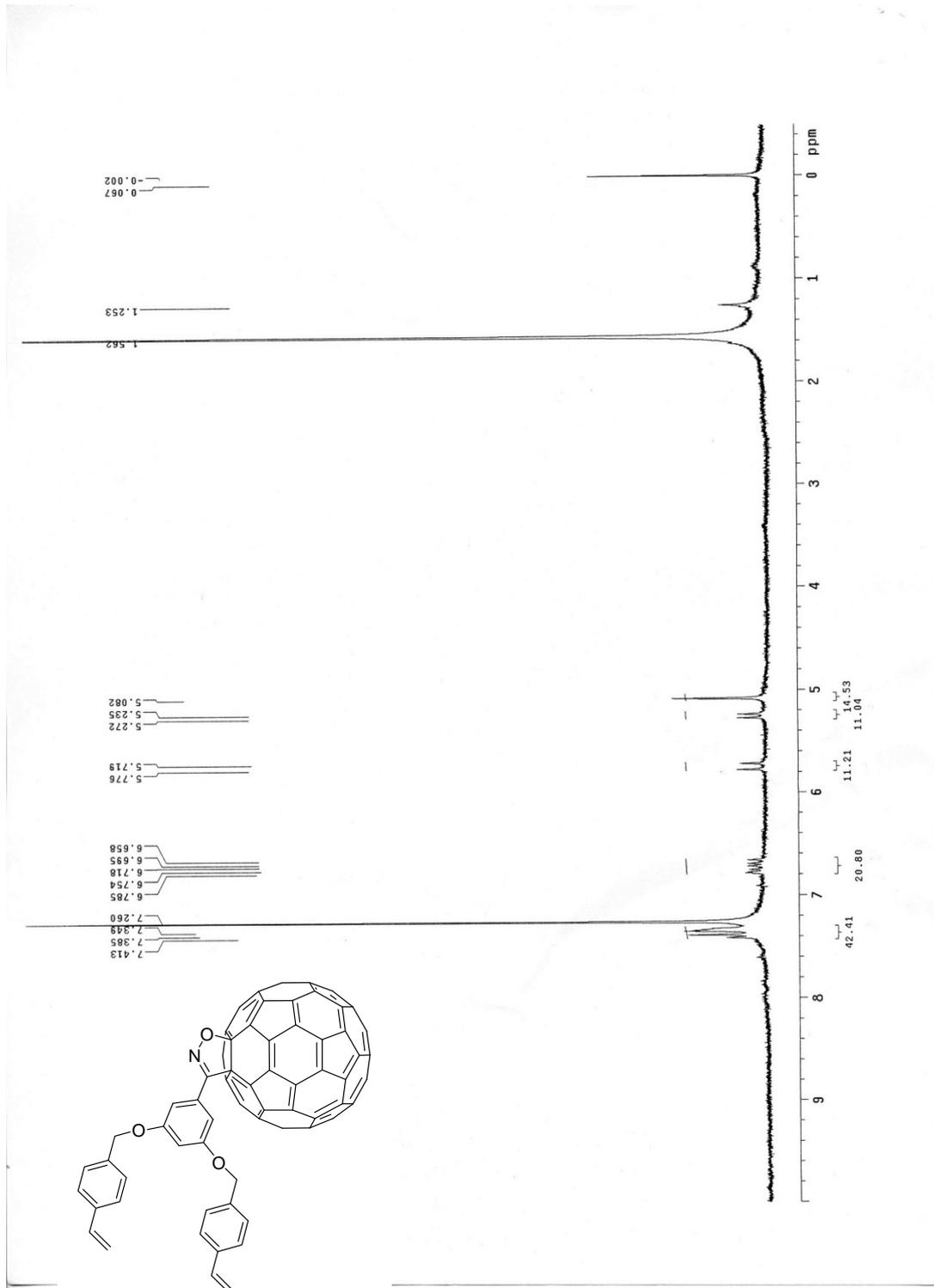
附圖 6. ¹H-NMR spectrum of (8)



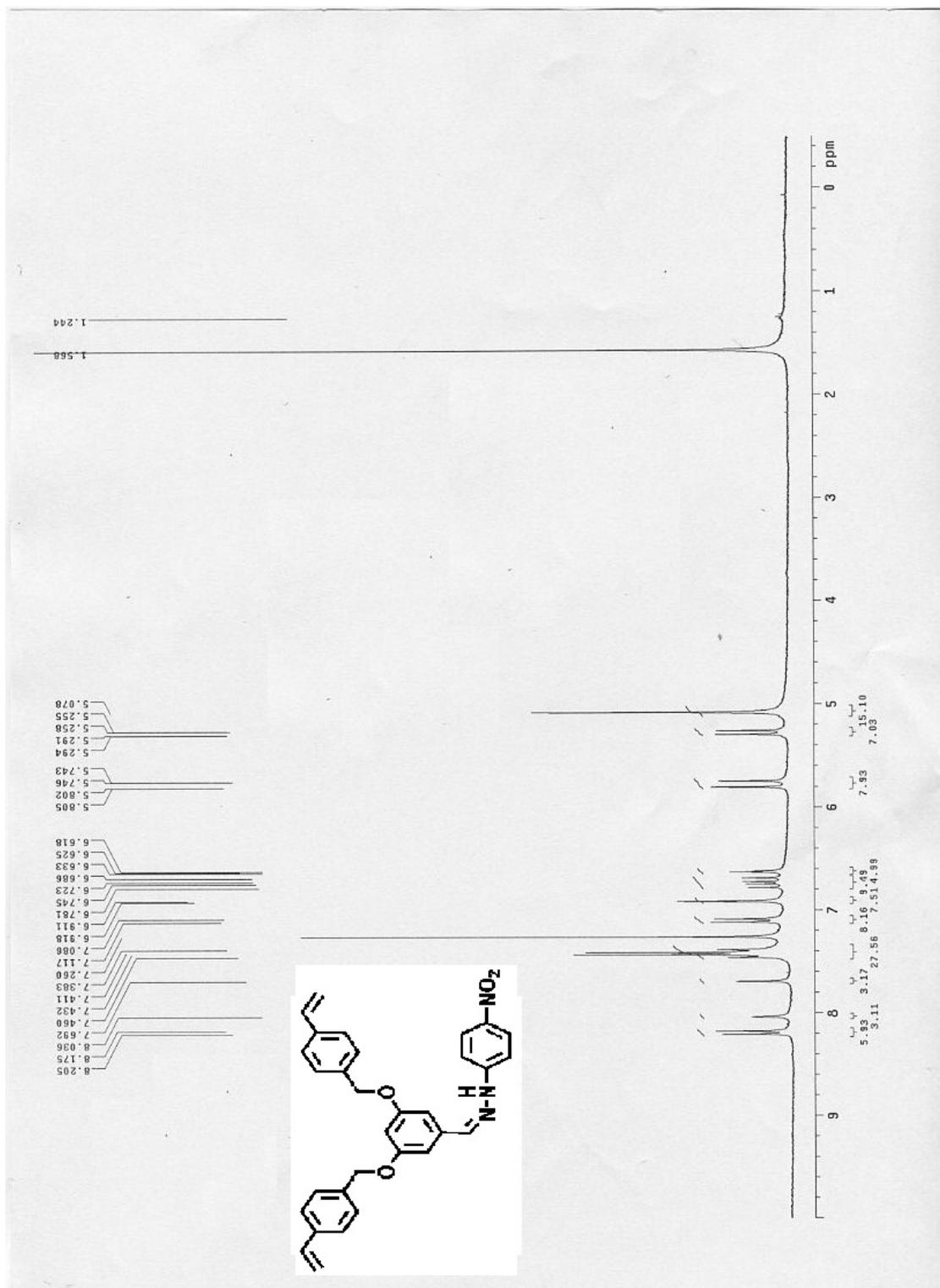
附圖 7. ¹H-NMR spectrum of (POSDF)



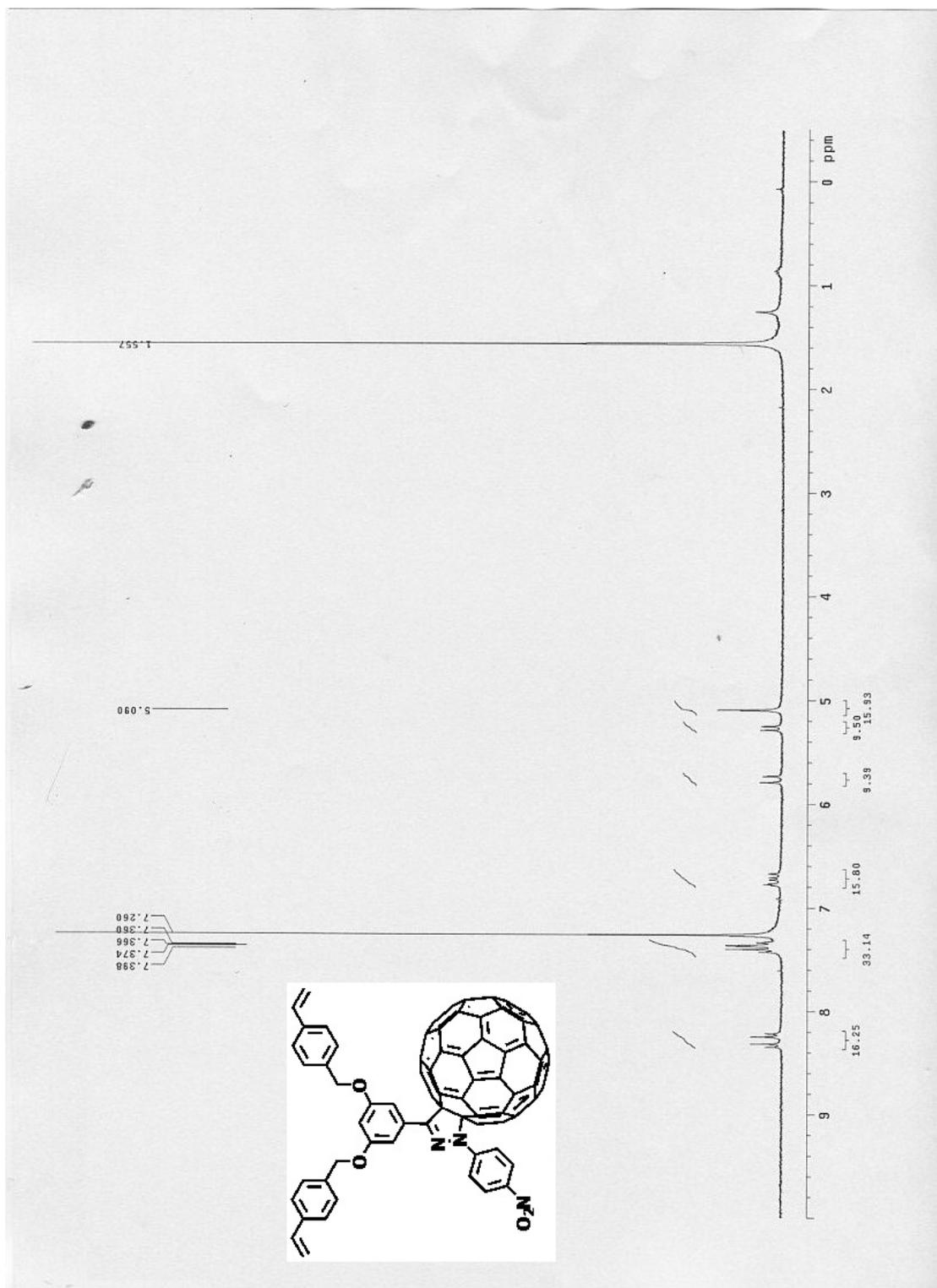
附圖 8. ¹H-NMR spectrum of (11)



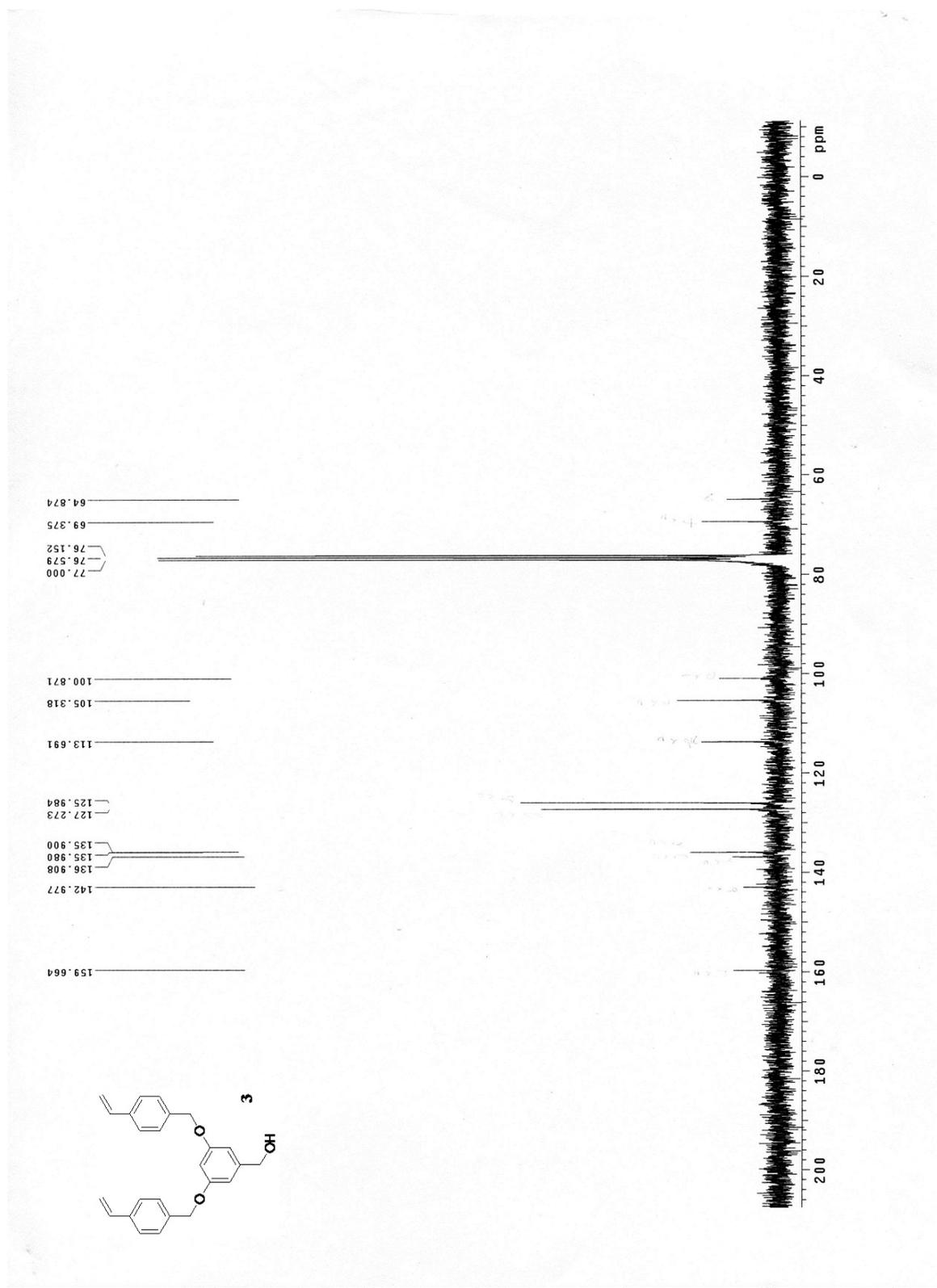
附圖 9. ¹H-NMR spectrum of (ISDF)



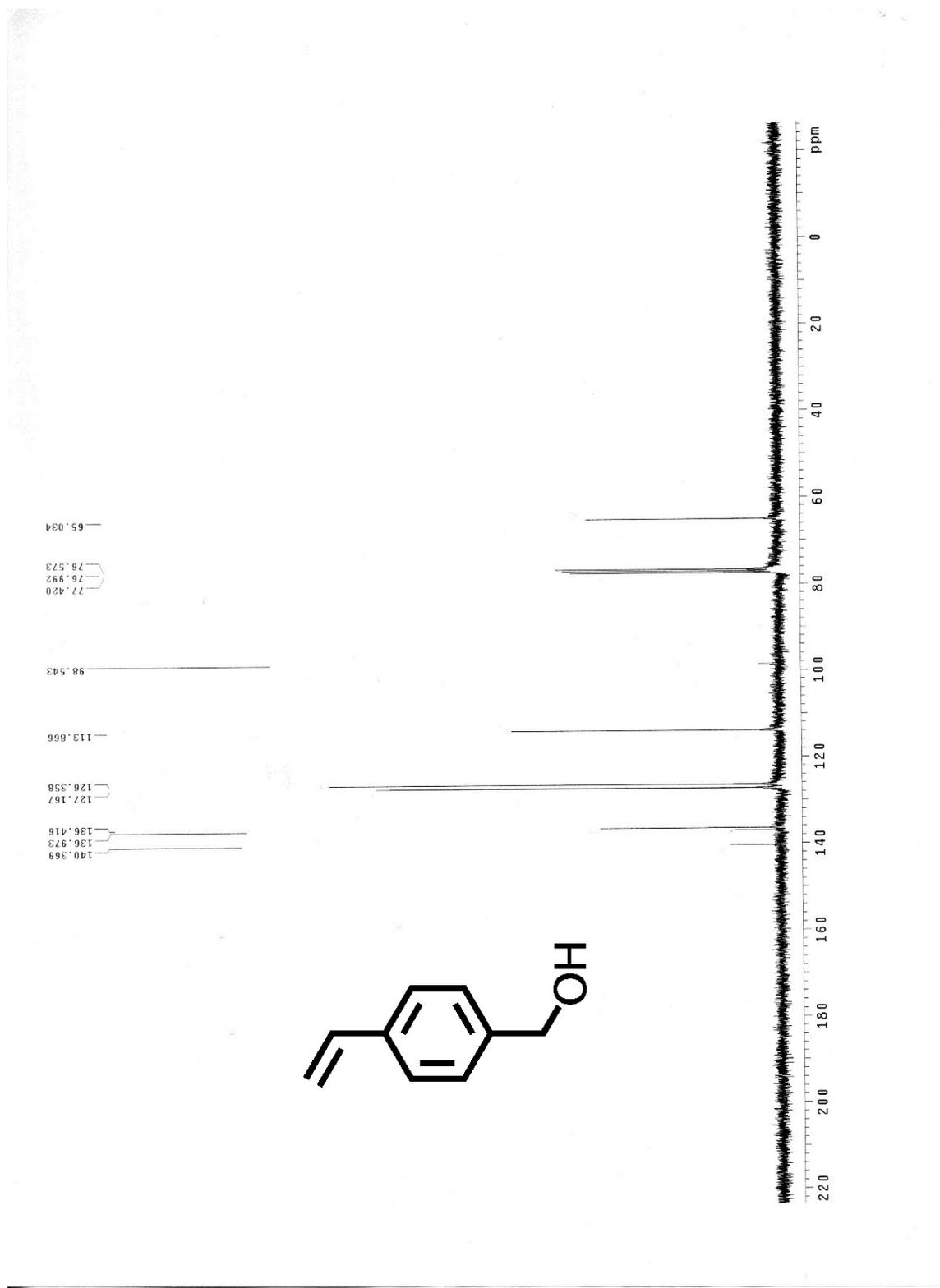
附圖 10. ¹H-NMR spectrum of (16)



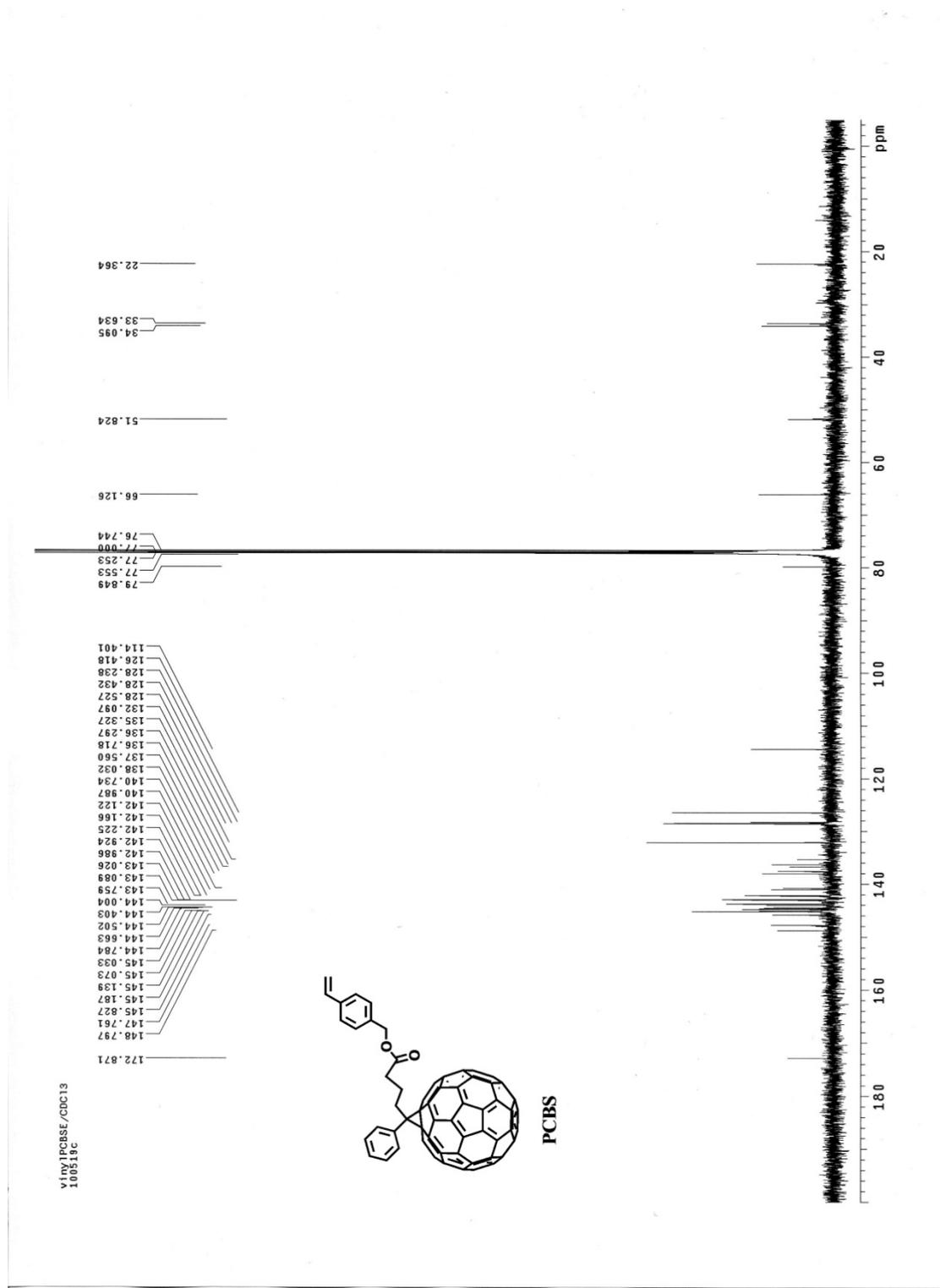
附圖 11. ¹H-NMR spectrum of (PASDF)



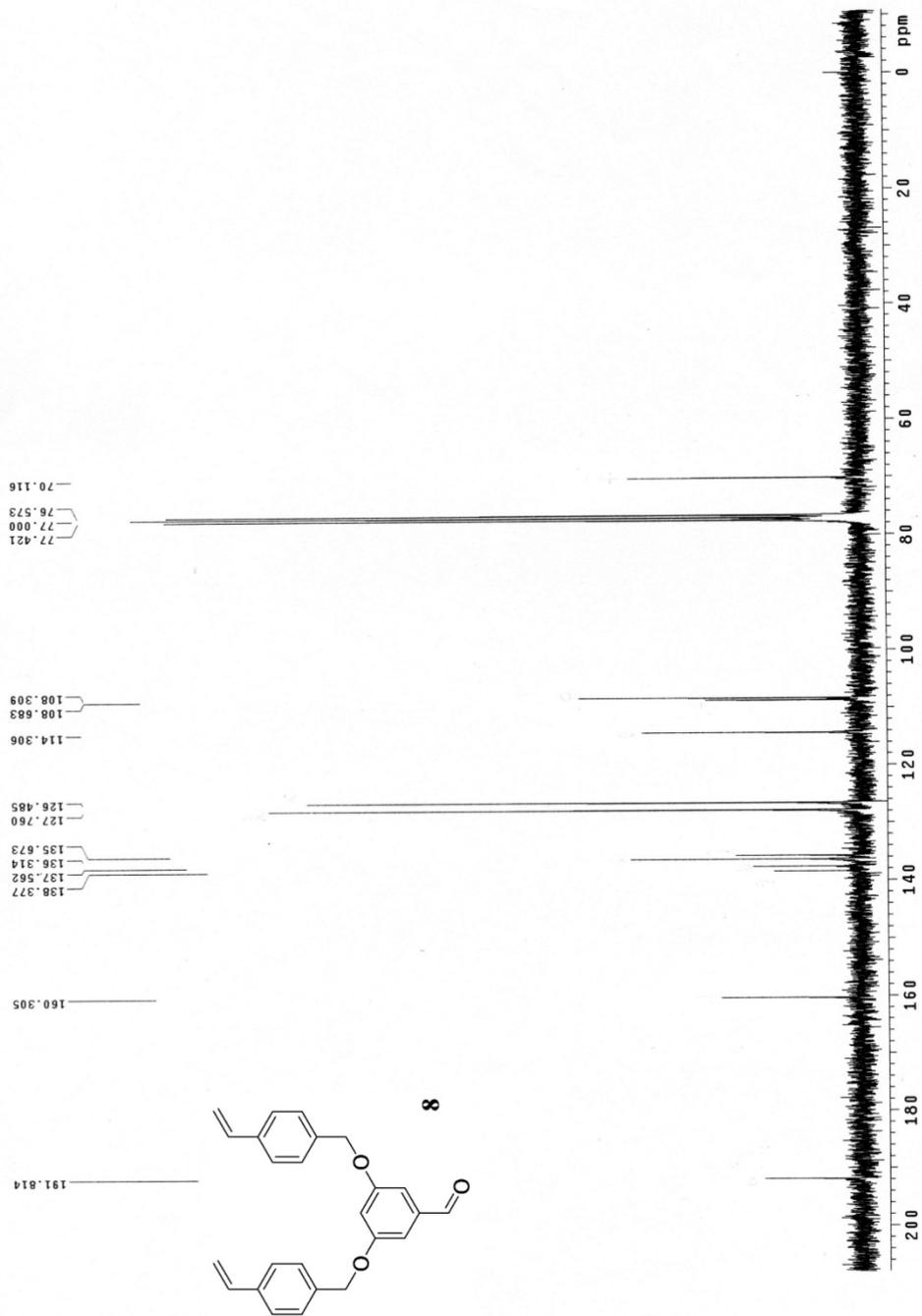
附圖 12. ^{13}C -NMR spectrum of (3)



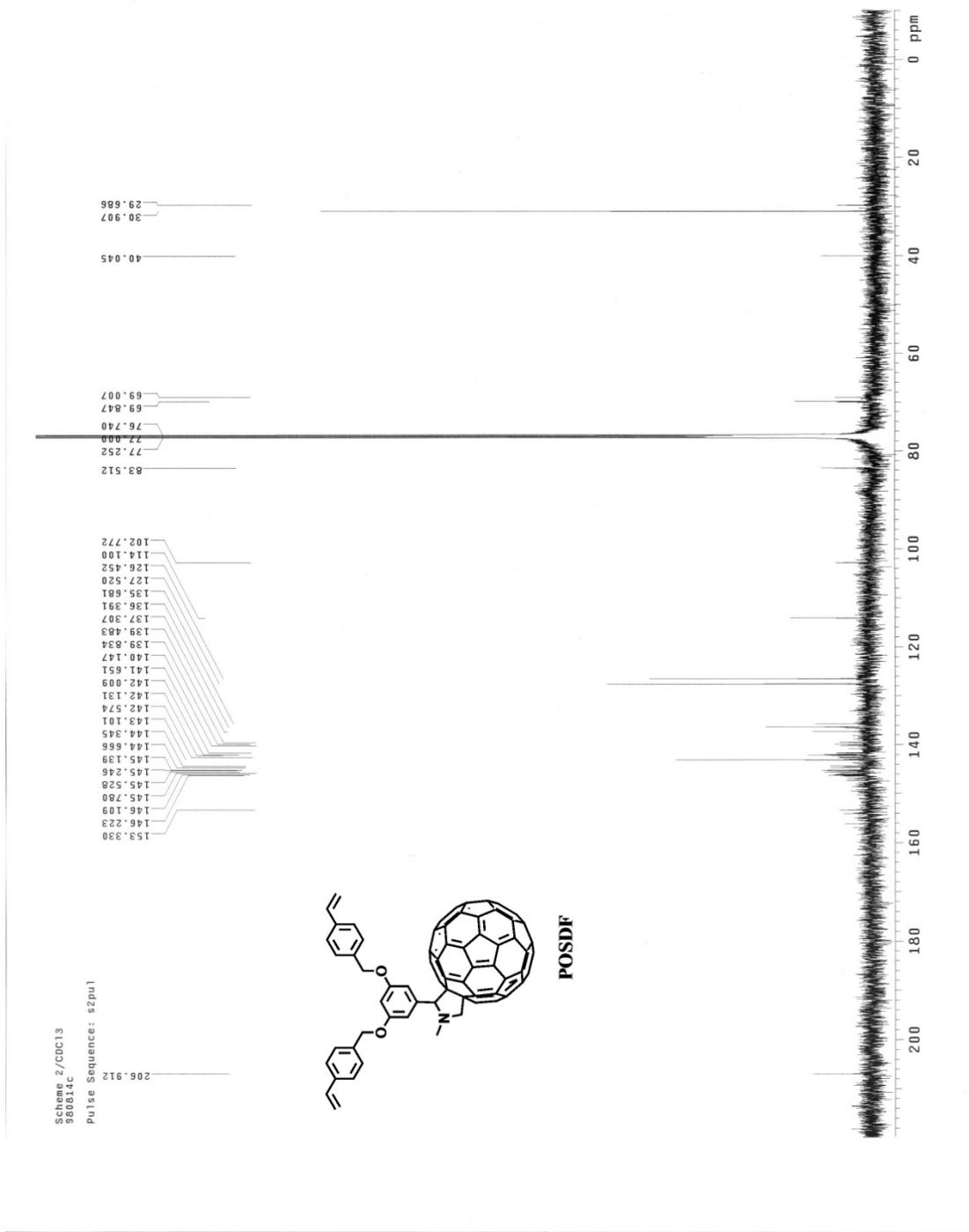
附圖 14. ^{13}C -NMR spectrum of (6)



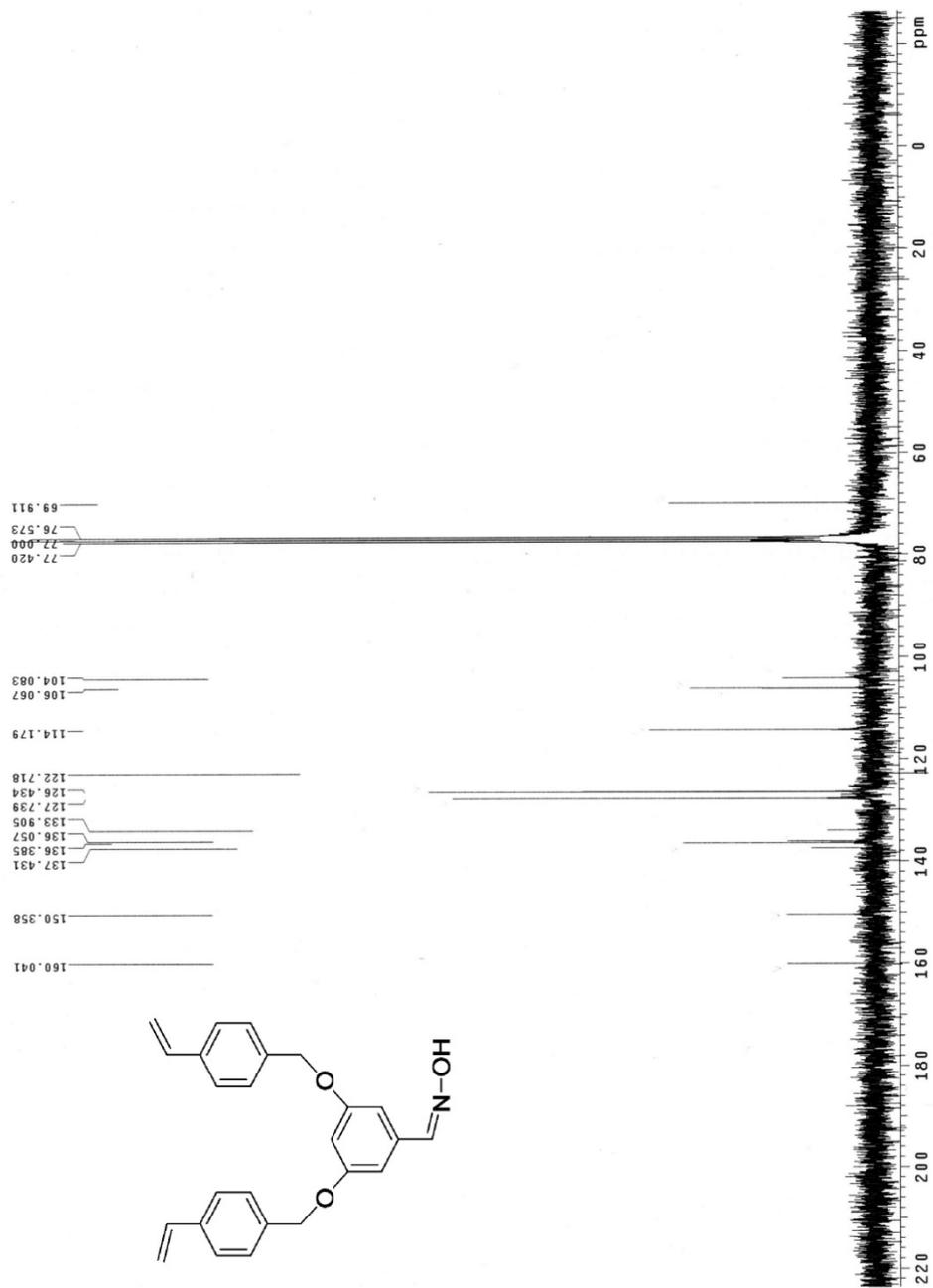
附圖 15. ^{13}C -NMR spectrum of (PCBS)



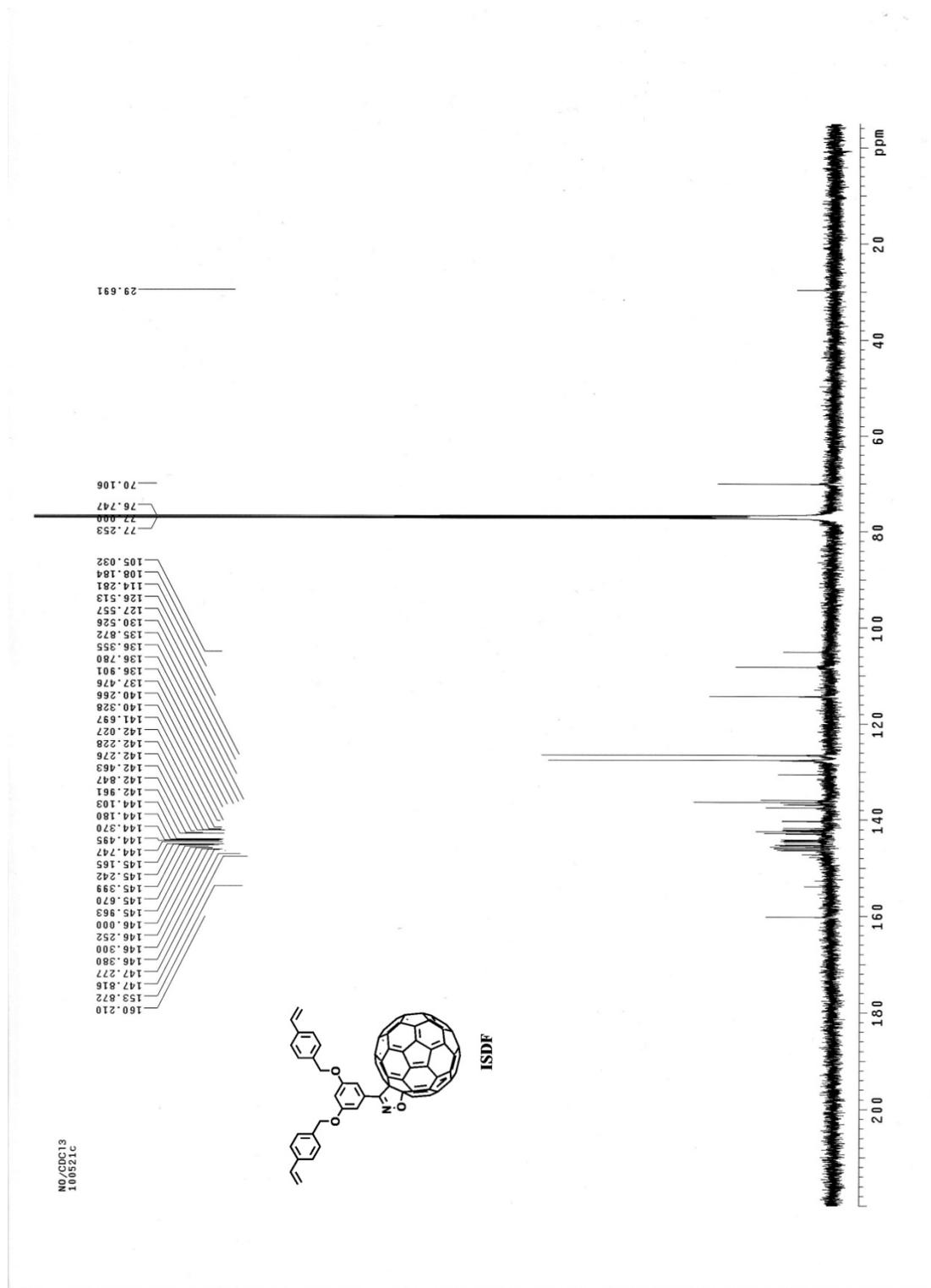
附圖 16. ^{13}C -NMR spectrum of (8)



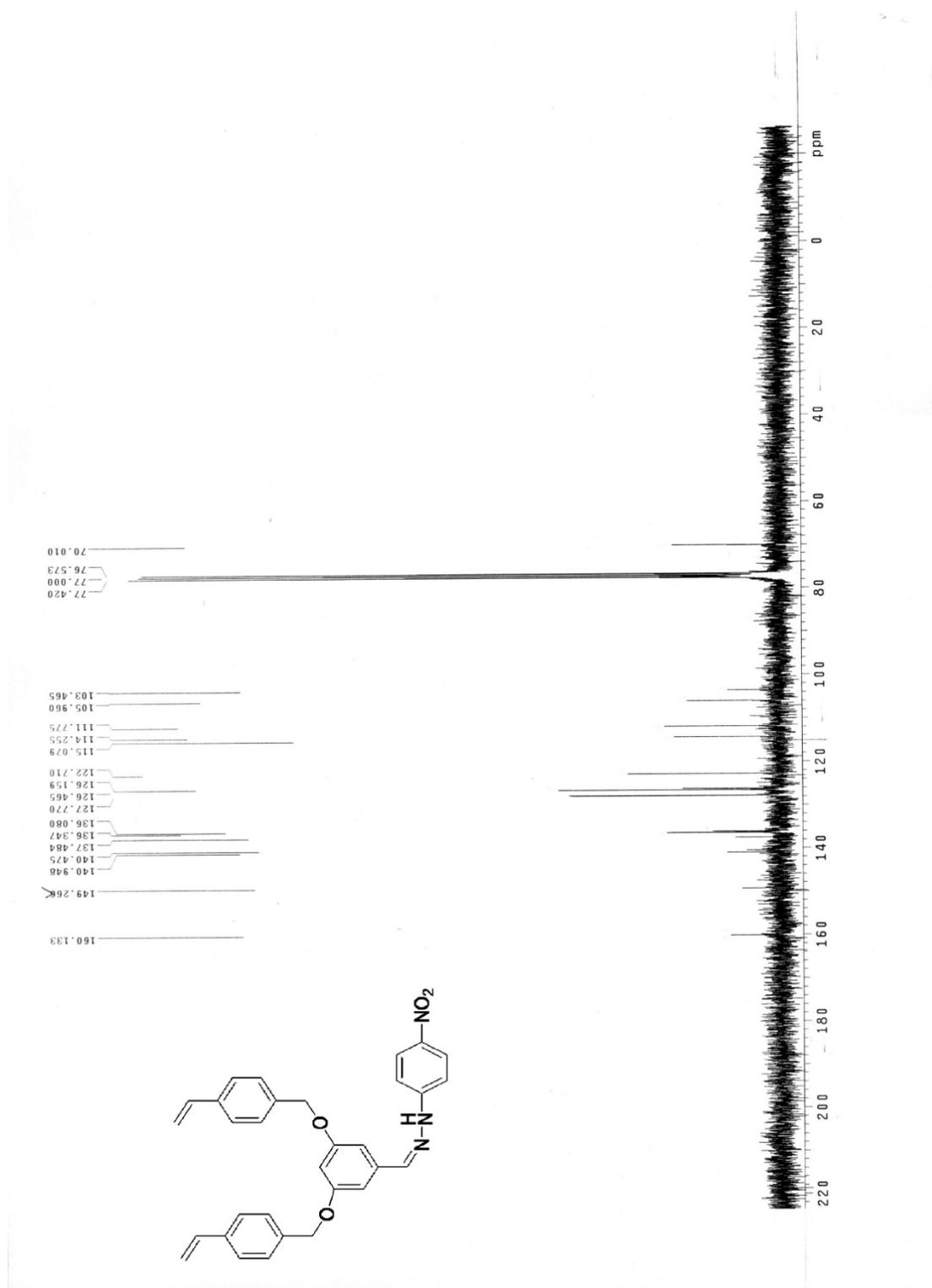
附圖 17. ¹³C-NMR spectrum of (POSDF)



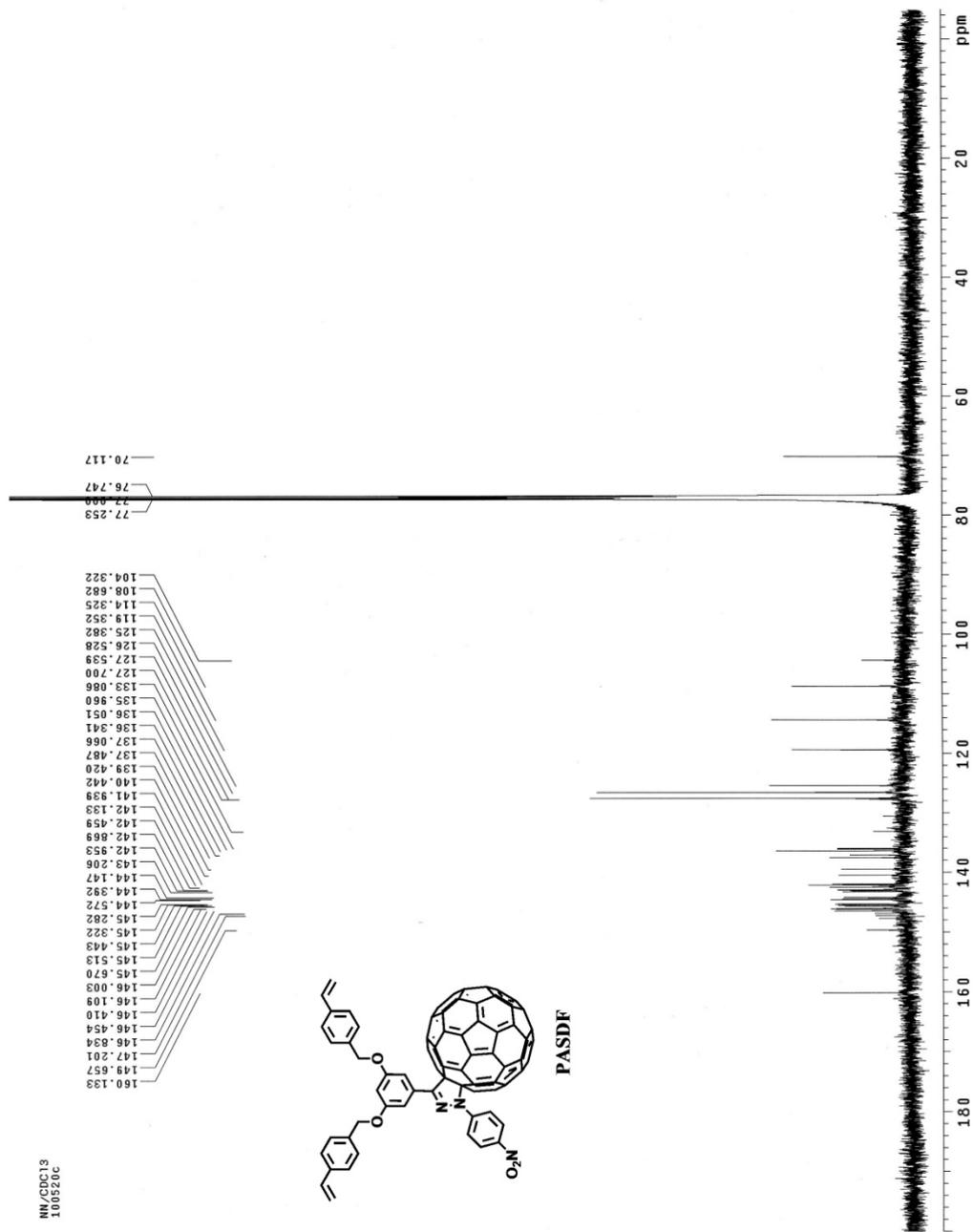
附圖 18. ^{13}C -NMR spectrum of (11)



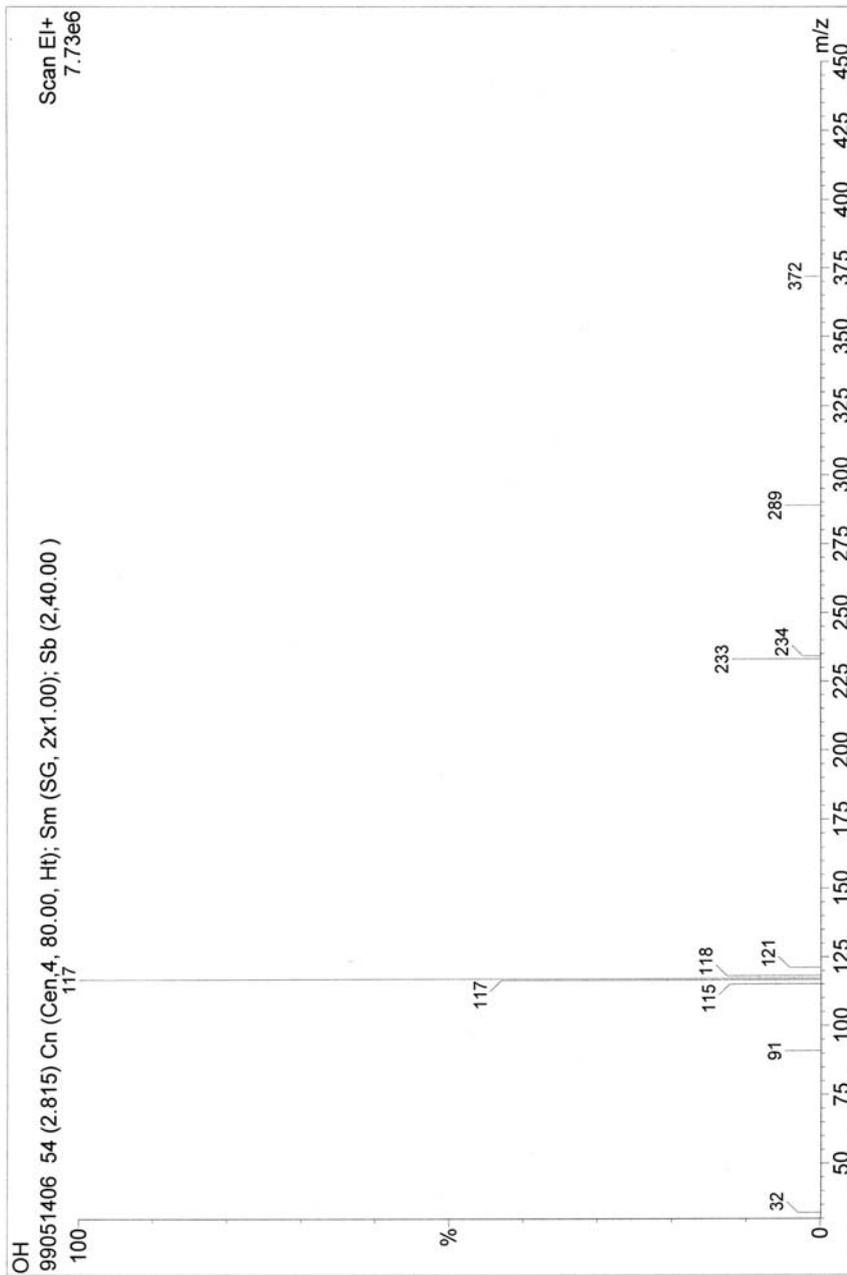
附圖 19. ^{13}C -NMR spectrum of (ISDF)



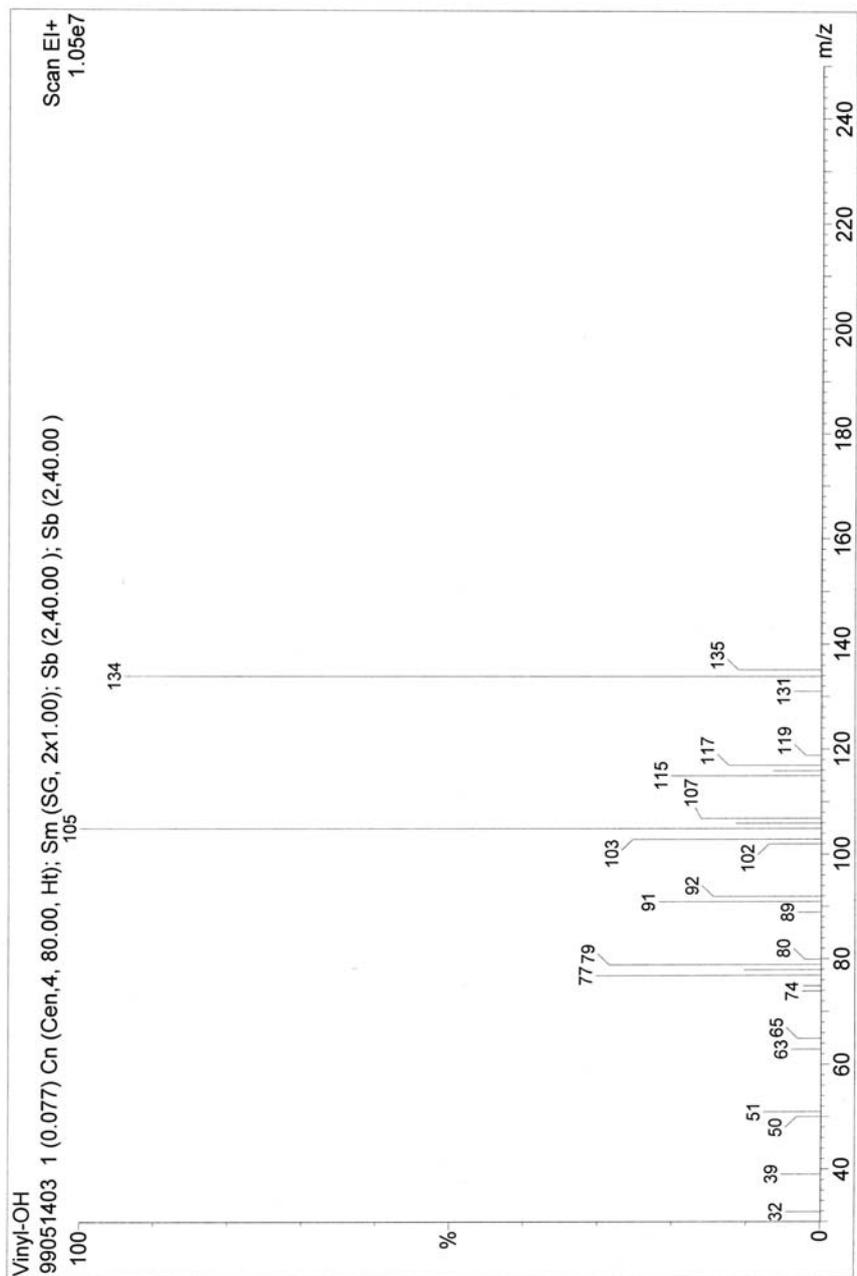
附圖 20. ^{13}C -NMR spectrum of (13)



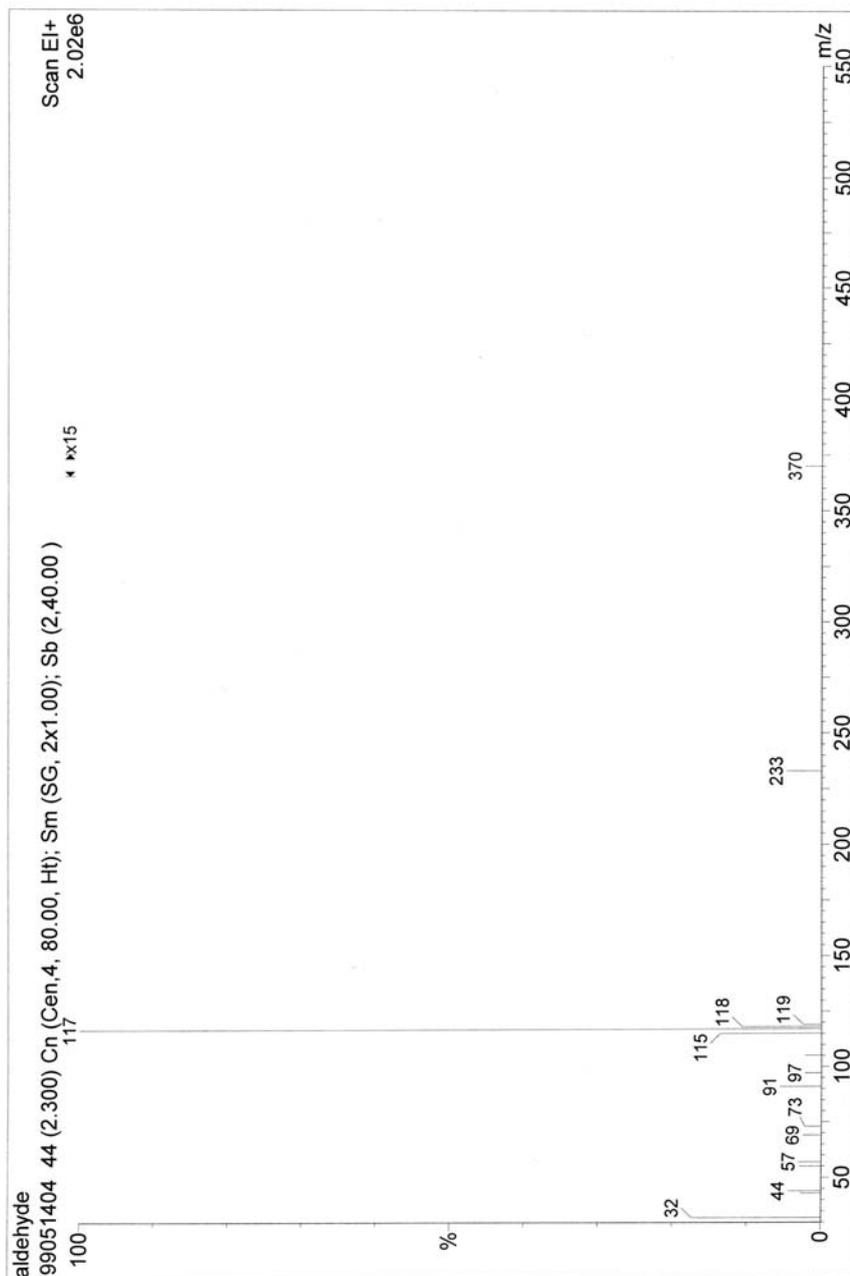
附圖 21. ^{13}C -NMR spectrum of (PASDF)



附圖 22. Mass spectrum of (3)

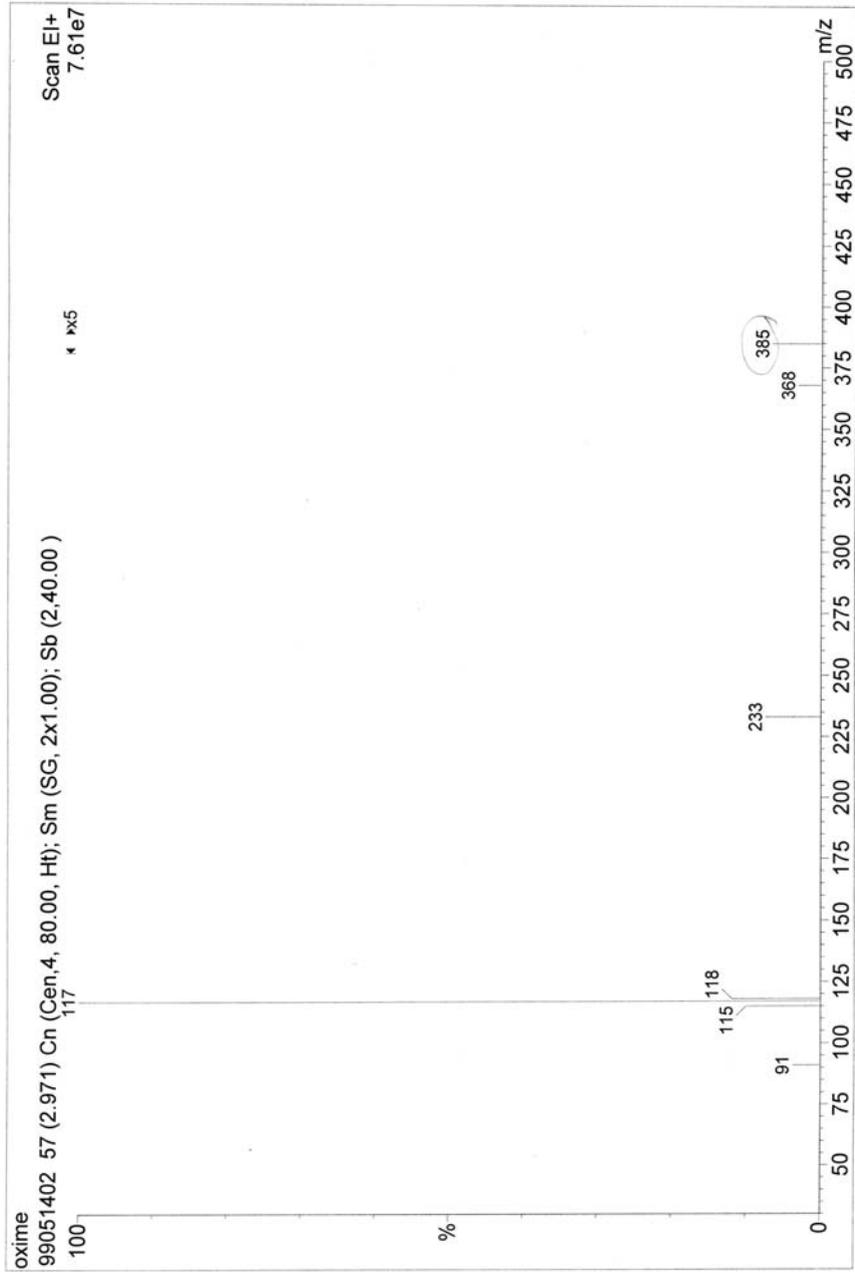


附圖 23. Mass spectrum of (6)

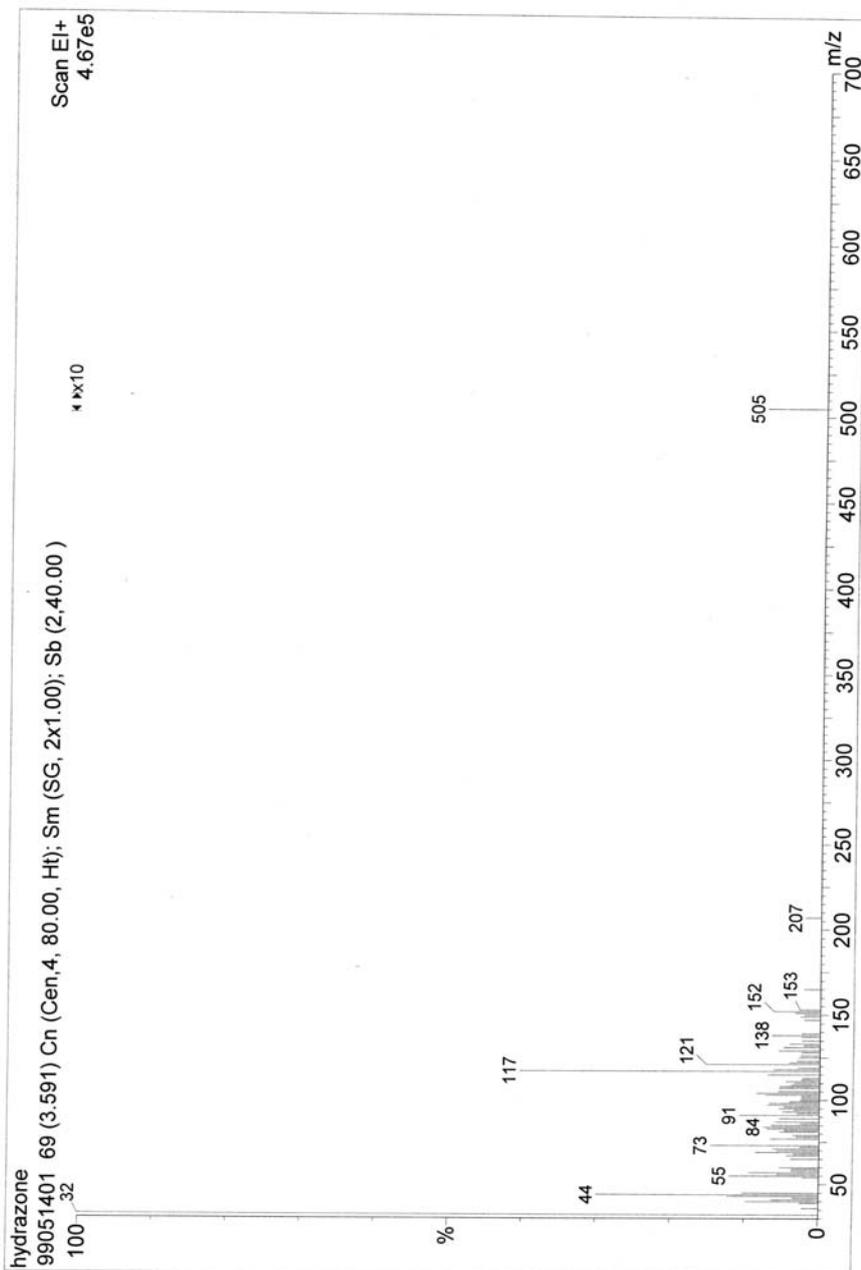


附圖 24. Mass spectrum of (8)

李佩蓉



附圖 25. Mass spectrum of (11)



附圖 26. Mass spectrum of (16)