

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝聚噻吩
衍生物之合成及光電性質研究

Synthesis and Opto-electrical Investigation of
Hyperbranched Polythiophene Derivatives
Containing Tetrachloroperylene Bisimide as
Bridging Moiety

研究生：林子軒

Tz-Shiuan Lin

指導教授：楊勝雄 博士

Dr. Sheng-Hsiung Yang

中華民國一百零二年七月

以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝聚噻吩衍生物之合
成及光電性質研究

Synthesis and Opto-electrical Investigation of
Hyperbranched Polythiophene Derivatives Containing
Tetrachloroperylene Bisimide as Bridging Moiety

研究生：林子軒 Tz-shiuan Lin

指導教授：楊勝雄 博士 Dr. Sheng-Hsiung Yang

國立交通大學
照明與能源光電研究所
碩士論文

A Thesis
Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics
College of Photonics
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Lighting and Energy Photonics

July 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝聚噻吩衍生物之合成 及光電性質研究

學生：林子軒

指導教授：楊勝雄 博士

國立交通大學照明與能源光電研究所

摘要

本研究之目的在合成出以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝聚噻吩衍生物，並探討其光學、電性及電化學性質。這些材料可作為主動層材料以製作高分子太陽能元件。本研究同時製備以柔軟碳鏈為架橋之超分枝高分子以作為對照之用。

利用 Universal GRIM 途徑合成之架橋高分子其立體規則度皆達 97% 以上。所有高分子之數量平均分子量經測定為 $1.69\text{--}3.41 \times 10^4$ g/mol，重量平均分子量則為 $3.16\text{--}6.31 \times 10^4$ g/mol，PDI 皆在 2 以下。引入雙頭架橋單體之聚噻吩分子量皆較 P3HT 為大。所有高分子呈現第一階段熱損失溫度在 300 °C 左右，擁有剛硬四氯駢苯二醯亞胺團基之高分子 P1 經高溫加熱後，相較於 P3HT 熱重損失量較小，確實增強材料的熱穩定性。

所有超分枝高分子薄膜態的最大吸收峰皆與 P3HT 大致相符，且肩峰強度皆較 P3HT 強，顯示引入架橋結構拉近主鏈之間的距離。所有高分子之螢光放射波長差異不大，同時衰減的放射強度顯示這些材料中激子不易經由再結合而放光，若運用於有機元件中載子有更多機會傳遞至兩端電極。電化學分析顯示引入架橋結構致使 LUMO 能階下降，且 HOMO 能階也下降。

將所有高分子應用於元件結構 ITO/PEDOT/polymer:PCBM (1:1 w/w)/LiF/Al 之有機太陽能電池並測量其性質。P3HT:PCBM 元件之光電轉換效率值為 0.96%，超分枝高分子元件效率則介於 0.65–0.90% 之間。本研究最後以 AFM 掃描 P3HT、**P2**、**P3** 與 PCBM 摻混薄膜，確認 P3HT:PCBM 及 **P3**:PCBM 薄膜的塊狀分布均勻，**P2**:PCBM 薄膜則為局部塊狀聚集且分布不均。上述結果可用以闡明元件之效率趨勢。

Synthesis and Opto-electrical Investigation of Hyperbranched Polythiophene Derivatives Containing Tetrachloroperylene Bisimide as Bridging Moiety

Student: Tz-Shiuan Lin

Advisor: Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Lighting and Energy Photonics

National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is to synthesize the hyperbranched polythiophene derivatives containing tetrachloroperylene bisimide as bridging moiety, and to investigate the optical, electrical, and electrochemical properties of those derivatives. Those materials can be used as active layer for fabrication of organic solar cells. The polymers containing soft alkyl spacer as bridging moiety were also synthesized for comparison in this study.

Polymers with high regioregularity $> 97\%$ were synthesized via the Universal Grignard metathesis. The number-average molecular weights of polymers are in the range of $1.69\text{--}3.41 \times 10^4$ g/mol, while their weight-average molecular weights are in the range of $3.16\text{--}6.31 \times 10^4$ g/mol, with PDI values less than 2. The molecular weights of hyperbranched polythiophenes are higher than that of P3HT. All polymers show a first-stage weight loss at about $300\text{ }^\circ\text{C}$; polymer **P1** containing rigid perylene bisimide groups possess less weight loss than P3HT after heating,

indicative of enhanced thermal stabilities.

The maximum UV-vis absorptions of all hyperbranched polymers are similar to that of P3HT in film state, while absorption intensities of their shoulder bands are stronger than that of P3HT, indicating shorter distance between backbones after introduction of bridge architecture. All polymers show insignificant difference in PL emission wavelength. Meanwhile, attenuation of fluorescent intensity of hyperbranched polymers demonstrates that excitons are not easy to recombine to emit light in those materials, implying more opportunity for carriers to transport to both electrodes. Electrochemical analysis shows that introducing hyperbranched structure results in decreasing LUMO levels, and HOMO levels are lowered as well.

All polymers were used for fabrication of organic solar cells with the configuration of ITO/PEDOT/polymer:PCBM(1:1 w/w)/LiF/Al to evaluate their performance. The power conversion efficiency (*PCE*) of the P3HT:PCBM-based device is 0.96%, while devices based on hyperbranched polymers showed *PCE* values in the range of 0.65–0.90%. Finally, thin films of P3HT, **P2**, or **P3** blending with PCBM were scanned by AFM in this research. P3HT:PCBM and **P3**:PCBM thin films were recognized to show homogeneous bulk distribution, while uneven distribution of bulks was observed for **P2**:PCBM thin film. The above results can be used for interpretation of efficiency trend of devices.

誌謝

首要感謝指導老師楊勝雄教授在我的碩士生涯中，於學業與生活上的指導與幫助，使本論文得以完成。同時感謝口試委員蘇海清老師與趙宇強老師對本論文的指導與修正，使其內容更加完善。

感謝老師時常慷慨的請客，讓我們可以吃到不少美食；感謝畢業學長譚憲、國志與佳昇對於當時剛來到這個實驗室的我在實驗上總是不厭其煩地指導；同學國兼與維勝提供我很多論文以及生活上的幫助；感謝學弟家豪、韋齊與保仁，有你們的實驗室總是充滿了歡樂，還有最阿莎力的建威希望你可以早日達成你的目標，希望未來有一天能跟各位在職場中相遇。

最後感謝我的父母及三位姐姐提供一個衣食無憂的環境，並鼓勵我努力取得碩士學位。

目錄

頁次

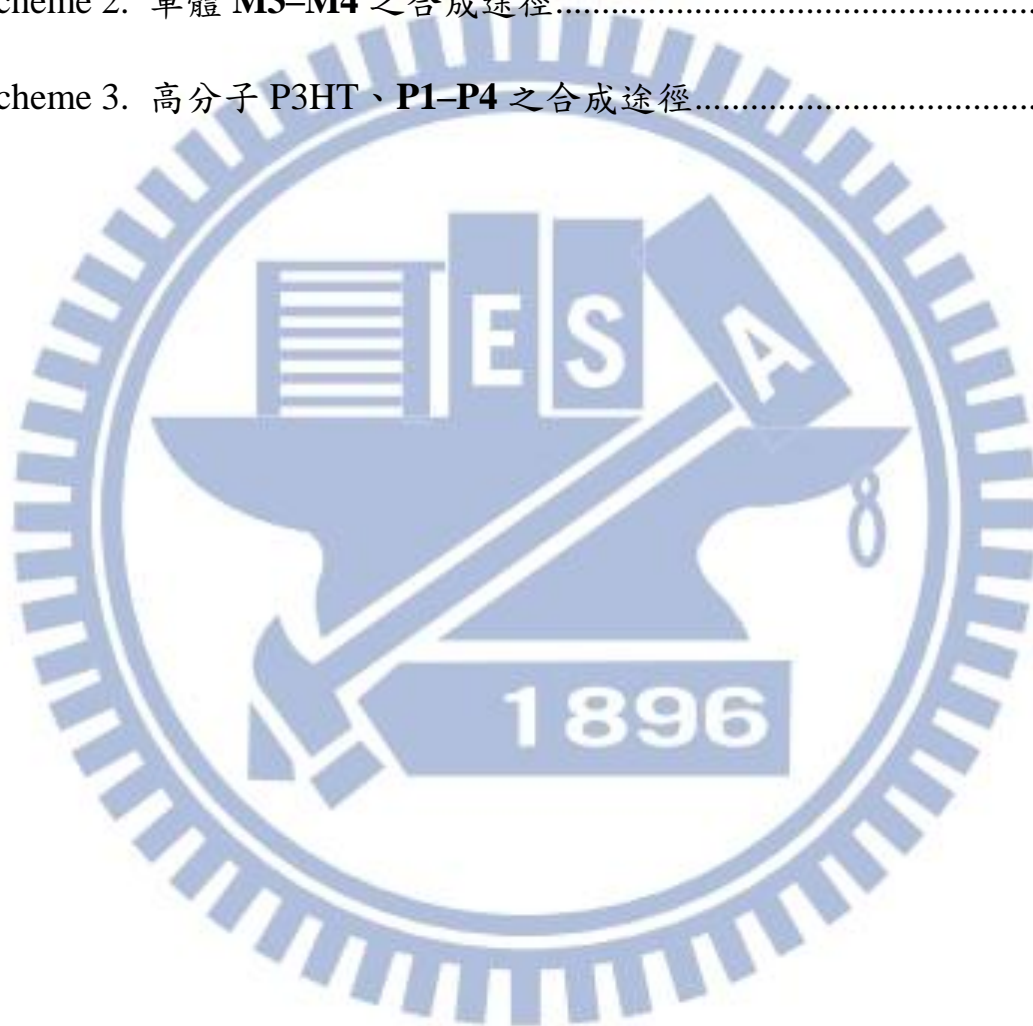
摘要	i
Abstract	iii
誌謝	v
目錄	vi
流程目錄	ix
圖目錄	x
表目錄	xiv
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 有機共軛高分子的導電原理	2
1-3 有機太陽能電池原理	2
1-3-1 工作原理	2
1-3-2 元件設計	4
1-3-3 元件量測	5
1-3-3-1 短路電流 (J_{sc})	5
1-3-3-2 開路電壓 (V_{oc})	6
1-3-3-3 填充因子(Fill Factor, FF)	6

1-3-3-4 光電轉換效率(Power Conversion Efficiency, <i>PCE</i>).	7
1-4 低能隙共軛高分子.....	7
1-5 有機高分子在太陽能電池上的應用	10
1-5-1 聚對苯乙烯 (Poly-(<i>p</i> -phenylenevinylene), PPV)與其衍生物.....	10
1-5-2 聚芴(Polyfluorine, PF)與其衍生物	11
1-5-3 聚噻吩(Polythiophene, PT)與其衍生物.....	12
1-5-4 含 Perylene Bisimide (PBI)之高分子.....	13
1-5-5 超分枝高分子	16
1-6 聚合方法.....	19
1-7 研究動機.....	23
第二章 實驗方法與步驟.....	26
2-1 試藥.....	26
2-2 鑑定儀器.....	26
2-3 元件製作.....	29
2-3-1 ITO 基板清洗步驟.....	29
2-3-2 Hole-Only 元件製作流程	30
2-3-3 有機太陽能電池元件製作流程	30
2-4 單體之合成.....	31

2-5 聚合物之合成.....	41
第三章 結果與討論.....	46
3-1 聚合.....	47
3-2 $^1\text{H-NMR}$ 分析.....	50
3-3 FTIR 分析.....	55
3-4 熱性質分析.....	57
3-4-1 TGA.....	57
3-4-2 DSC.....	59
3-5 光學性質分析.....	60
3-5-1 吸收光譜分析.....	60
3-5-2 螢光光譜分析.....	64
3-6 電化學分析.....	68
3-7 溶解度測試表.....	72
3-8 Hole-Only 元件量測.....	72
3-9 有機太陽能電池元件量測.....	73
第四章 結論.....	77
參考文獻.....	79
附錄.....	84

流程目錄

	頁次
Scheme 1. 單體 M1–M2 之合成途徑.....	43
Scheme 2. 單體 M3–M4 之合成途徑.....	44
Scheme 3. 高分子 P3HT 、 P1–P4 之合成途徑.....	45



圖目錄

頁次

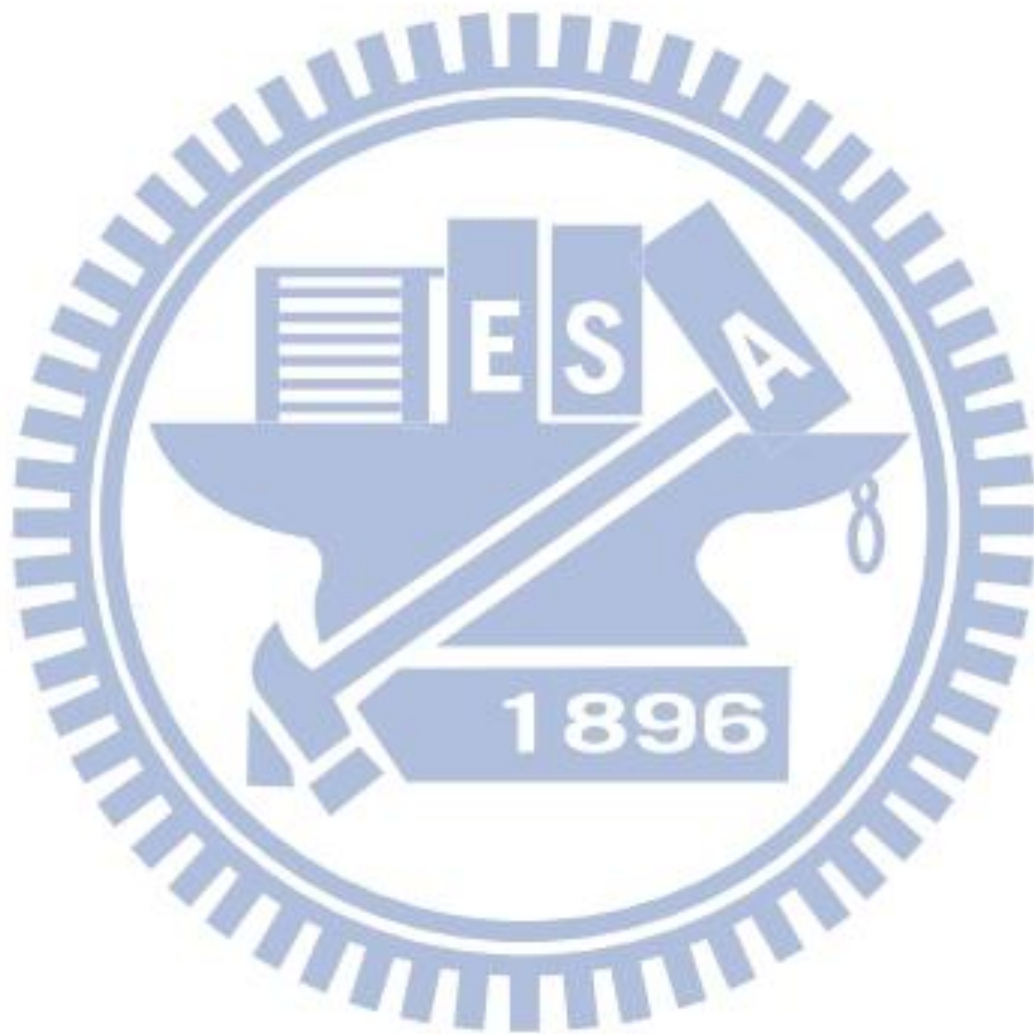
Figure 1-1. Polyacetylene 之共振結構.....	2
Figure 1-2. 常見有機太陽能電池元件結構.....	3
Figure 1-3. 有機太陽能電池操作原理示意圖:(a)高分子吸光形成激子; (b)激子擴散至界面並拆解成電子-電洞;(c)電子進入受體之 LUMO 能階, 而電洞沿著施體之 HOMO 移動;(d)電子、 電洞分別往陰極、陽極移動並收集.....	4
Figure 1-4. (a)單層、(b)雙層及(c)塊狀異質界面結構.....	5
Figure 1-5. 太陽能電池 $J-V$ 曲線圖.....	7
Figure 1-6. 施體與受體的內建能階示意圖.....	8
Figure 1-7. 施體與受體交互作用產生低能隙 E_g	9
Figure 1-8. 施體-受體共聚高分子 PTI 及 P3TI.....	10
Figure 1-9. MDMO-PPV 與 PCBM 之化學結構.....	11
Figure 1-10. 聚芴衍生物(a) PFDTBT 與(b) EI-PFDTBT 之化學結構..	12
Figure 1-11. 以 Grignard 合成法製備具立體規則度之 P3HT.....	12
Figure 1-12. PDPP3T 之化學結構.....	13
Figure 1-13. PBI 之化學結構.....	14

Figure 1-14. 共聚高分子 P 之化學結構.....	14
Figure 1-15. 含 PBI 側取代之聚噻吩衍生物之合成途徑.....	15
Figure 1-16. 樹枝狀高分子的六種構型	16
Figure 1-17. 含架橋之聚噻吩衍生物	17
Figure 1-18. B-P3HT 之化學結構.....	17
Figure 1-19. Poly(aryl-ether-urethane)之超分枝高分子結構	18
Figure 1-20. Phthalocyanine 作為分枝核心之超分枝高分子結構	18
Figure 1-21. 四種不同聚噻吩主鏈結構	19
Figure 1-22. (a)規則排列與(b)非規則排列 P3HT 之化學結構及示意圖	20
Figure 1-23. McCullough 途徑製備 rr-P3AT	21
Figure 1-24. GRIM 之反應機制	22
Figure 1-25. 鋰離子增加格林納試劑活性的機制	22
Figure 1-26. 含 PBI 或長碳鏈架橋之超分枝 PPV 與 PF 衍生物結構..	24
Figure 1-27.本研究之單體 M1-M4 結構.....	25
Figure 3-1. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之化學結構.....	46
Figure 3-2. 高分子 P2 之空間阻礙結構假想圖	49
Figure 3-3. rr-P3HT 結構圖	50
Figure 3-4. 高分子 P3HT 側鏈 α 碳上的 (a) H_b, H_h, H_h' 訊號、(b) H_h, H_h' 放大圖，以及 P1 的(c) H_b, H_h, H_h' 訊號、(d) H_h, H_h' 放大圖	52

Figure 3-5. (a) M1 、P3HT、 P1 與(b) M2 、P3HT、 P2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 比較圖	54
Figure 3-6. (a) P3HT、(b) P1 及(c) P2 高分子之 FTIR 光譜	56
Figure 3-7. (a)單體 M1-M4 與(b)高分子 P3HT, P1-P4 之 TGA 曲線圖	58
Figure 3-8. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之 DSC 曲線圖	59
Figure 3-9. 單體 M1-M4 溶於 <i>o</i> -DCB 之吸收光譜	61
Figure 3-10. 高分子 P3HT 及 P1-P4 溶於(a)(b) <i>o</i> -DCB、(c) THF 與(d) Toluene 中之吸收光譜	63
Figure 3-11. 高分子 P3HT 與 P1-P4 於薄膜態之吸收光譜	63
Figure 3-12. 高分子 P3HT 與 P1-P4 溶於(a) <i>o</i> -DCB、(b) THF、(c) Toluene 中之螢光光譜，以及(d)單體 M1 、 M4 溶於 <i>o</i> -DCB 中之螢 光光譜	65
Figure 3-13. 高分子 P3HT 及 P1-P4 薄膜態之(a)原始與(b)歸一化螢光 光譜	66
Figure 3-14. 高分子 P3HT 及 P1-P4 薄膜於(a)平常狀態與(b)長波長 UV 光照下之照片	67
Figure 3-15. 高分子(a) P3HT、 P1 、 P2 與(b) P3HT、 P3 、 P4 之氧化曲 線	70
Figure 3-16. 元件使用材料之能階示意圖	71

Figure 3–17. 高分子(a) P3HT、(b) P1、(c) P2、(d) P3 及(e) P4 之有機太陽能電池元件 J–V 曲線圖.....75

Figure 3–18. (a)、(c)、(e) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、(b)、(d)、(f) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 之 P3HT、P2、P3:PCBM 薄膜之 AFM 俯視圖76



表目錄

	頁次
Table 3-1. 高分子 P1 及 P2 在不同單體比例下之聚合結果	48
Table 3-2. 高分子 P3HT 及 P1-P4 之聚合結果	50
Table 3-3. 噻吩環上之氫原子在不同鍵結方式下之化學位移	51
Table 3-4. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之氫訊號積分值及立體規則度	53
Table 3-5. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之 FTIR 吸收峰	57
Table 3-6. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之熱性質	60
Table 3-7. 高分子 P3HT 及 P1-P4 之(a)最大吸收峰值、能隙與(b)螢光 放射峰值	68
Table 3-8. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之電化學性質、能隙	71
Table 3-9. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之溶解度比較表	72
Table 3-10. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之有機太陽能電池元件結果	75

第一章 緒論

1-1 前言

由於 1970 年代爆發石油危機，並且隨著氣候變遷加遽和能源安全疑慮，使得世界各國警覺開發新能源的重要性，在兼具環境保護與供給能源的考量下，再生能源如太陽能光電、風力、水力、地熱等開始蓬勃發展，而其中太陽能取之不盡、用之不竭，使其成為未來能源的新主力。太陽能電池種類繁多，目前為止可分為四個世代：第一代基板矽晶 (Silicon) 可分為單晶矽 (Monocrystalline Silicon)、多晶矽 (Polycrystalline Silicon) 與非晶矽 (Amorphous Silicon)；第二代以薄膜製程來製造電池，種類可分為碲化鎘 (Cadmium Telluride, CdTe)、銅銦硒化物 (Copper Indium Selenide, CIS)、銅銦鎳硒化物 (Copper Indium Gallium Selenide, CIGS)、砷化鎵 (Gallium Arsenide, GaAs)；第三代為製程中導入有機物和奈米科技，種類有光化學太陽能電池 (Photochemical Solar Cell)、染料光敏化太陽能電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)、高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell)、奈米結晶太陽能電池 (Nanocrystalline Solar Cell)。而第四代則是針對電池吸收光的薄膜製作多層結構以增進吸光效率。以矽和化合物半導體等無機物製作而成的太陽能電池通稱無機太陽能電池，效率高且性能穩定，但製作過程複雜、製作成本高等缺點，不利於推廣為民生使用。

相較於無機太陽能電池，有機太陽能電池 (Organic Solar Cell, OSC) 具有製程容易、低製作成本、大面積與可撓性等優點，但光電轉換效率較差且性能不穩定，未來若能克服效能問題，可望取代矽基太陽能電池成為市場主力。

1-2 有機共軛高分子的導電原理

就化學結構上來說是具有連續的單鍵—雙鍵結構交互出現，即稱為共軛，例如最簡單的共軛高分子為聚乙炔，其結構及共振式如 Figure 1-1 所示。共軛的系統是由 π 電子軌域所組成，因為 π 電子的鍵結較弱，易形成非定域性 (Delocalization)，也比較容易被激發。所以 π 電子可以在共軛系統中移動 (Hopping)，造成了導電性。



Figure 1-1. Polyacetylene 之共振結構

1-3 有機太陽能電池原理

1-3-1 工作原理

一般常見的有機太陽能電池元件結構如 Figure 1-2 所示，最底層為基板，其上為具導電性的氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO) 作為陽

極，接著旋轉塗佈聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸 (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 作為電洞傳輸層，之後再旋轉塗佈主動層 (Active Layer)，由共軛高分子 (Conjugated Polymer) 與碳六十衍生物 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) 所組成，最後蒸鍍低功函數之金屬電極作為元件陰極，通常為鋁或鈣。

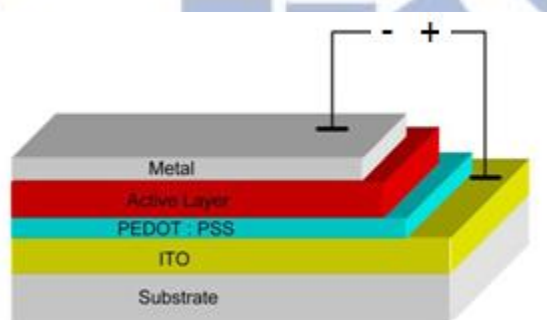


Figure 1-2. 常見有機太陽能電池元件結構

有機太陽能電池操作原理如 Figure 1-3 所示，高分子吸光後產生激子，經擴散而游移至施體 (Donor)-受體 (Acceptor) (D-A) 界面，藉由界面的位能差而拆解成自由電子與電洞，以位能階梯的方式分別傳遞至陰極和陽極，藉此產生外部電壓與擴散電流。激子擴散距離 (Diffusion Length) 平均為 10 nm^[2]，須在該長度內解離成電子電洞對，而電荷傳遞往往伴隨著電子電洞對的再結合 (Recombination)，為了有效形成光電流，必須避免上述情況發生。

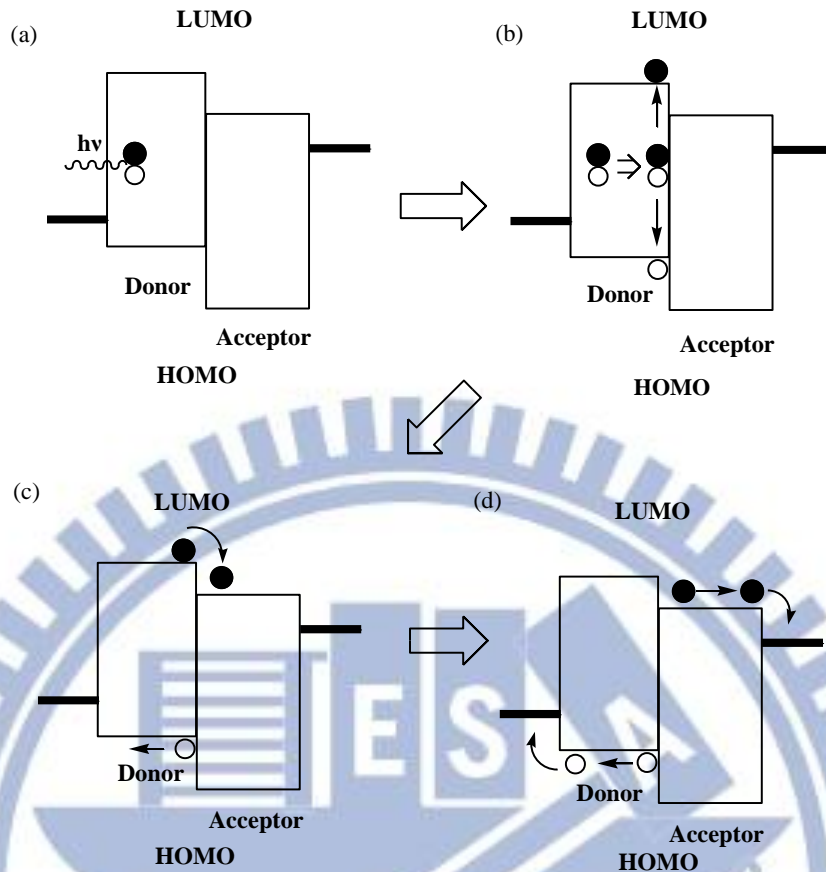


Figure 1-3. 有機太陽能電池操作原理示意圖：(a)高分子吸光形成激子；(b)激子擴散至界面並拆解成電子-電洞；(c)電子進入受體之LUMO 能階，而電洞沿著施體之HOMO 移動；(d)電子、電洞分別往陰極、陽極移動並收集

1-3-2 元件設計

現今常用的有機太陽能電池結構^[3]，如 Figure 1-4 所示。Figure 1-4 (a)為單層結構 (Single Layer Devices) ，由單層材料所構成，激子在材料與電極間的蕭特基能障而分離，且在相同的材料中容易使分離的電子、電洞對產生再結合，因此光電轉換效率不佳。Figure 1-4 (b)

為雙層結構 (Bilayer Devices) ，由單層結構改良，有機層由電子施體與受體構成，其接面的位能差可以有效地使電荷分離，且分離後的電子與電洞分別藉由不同遷移率的材料傳導，可降低再結合的機率，並提高光電轉換效率，但是唯有在接面附近生成的激子才有機會分離成電子-電洞對。Figure 1-4 (c)為塊狀異質接面 (Bulk Heterojunction Devices) ，有機層的電子施體與受體互相摻雜為單一層，具有大面積的異質接面可以更有效地使激子分離成電子與電洞，但是傳輸路徑不定且不明確，載子是否能有效地傳遞至電極仍待釐清與克服。此方法目前被廣泛運用且效率頗高。

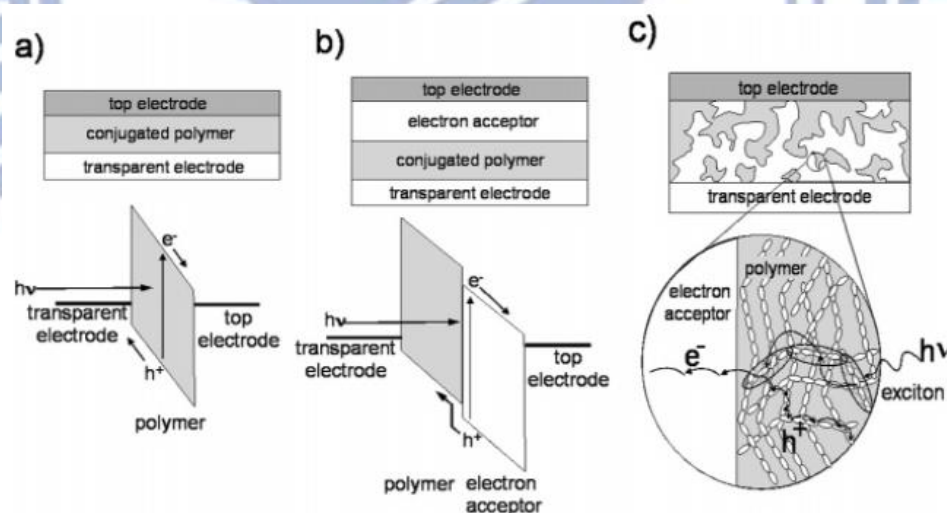


Figure 1-4. (a)單層、(b)雙層及(c)塊狀異質接面結構

1-3-3 元件量測

1-3-3-1 短路電流 (J_{sc})

當太陽能元件照光後不施加外部偏壓，此時的逆向光電流稱為短路電流 (Short-circuit Current, J_{sc})，與光強度成正比關係^[4]，一般受到材料的載子遷移率 (Carrier Mobility)、載子生命週期 (Carrier Lifetime) 和載子擴散長度所影響。

1-3-3-2 開路電壓 (V_{oc})

當太陽能元件經照光後產生逆向光電流，此時外部偏壓逐漸加大，將慢慢抵銷光電流，當整體元件的靜電流為零時，此偏壓稱為開路電壓 (Open-circuit Voltage, V_{oc})，一般由施體的 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 與受體的 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 以及內建電場所決定^[5]。

1-3-3-3 填充因子 (Fill Factor, FF)

照光下的電流密度 - 電壓特性曲線如 Figure 1-5 所示，任一個工作點的輸出功率為該點所對應的電流密度 J 與電壓 V 的乘積，其中一點 ($V_{max}J_{max}$) 可得到最大輸出功率 P_{max} ，其值除以 V_{oc} 與 J_{sc} 的乘積比，稱為填充因子 (Fill Factor, FF)，以式(1)表示，其值越接近 1，表示最大輸出功率 P_{max} 符合 V_{oc} 與 J_{sc} 的乘積，電流密度 - 電壓 ($J-V$) 曲線越呈現矩形。

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

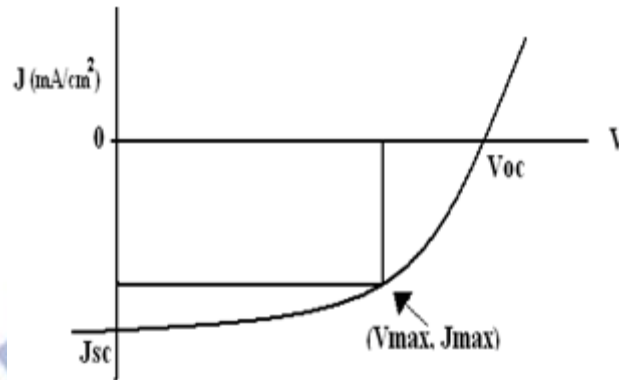


Figure 1-5. 太陽能電池 J - V 曲線圖

1-3-3-4 光電轉換效率 (Power Conversion Efficiency, PCE)

如式(2)所示，根據 V_{oc} 、 J_{sc} 與 FF 可以計算出光電轉換效率，其中 P_{in} 為照光強度，測量標準光源採取距離地球表面仰角 48.2° 的太陽光譜分布，在標準情況下(AM 1.5G)其強度為 1000 W/m^2 。

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

1-4 低能隙共軛高分子

到達地表的太陽光雖為寬廣的可見光譜分佈，然而在 $700\text{--}800 \text{ nm}$ 波段 (能隙約 1.77 eV) 才有最大光流量密度，主動層材料的吸收範圍必須儘可能紅位移至上述波段以涵蓋紅光與遠紅外光區，吸收更多的

太陽能量以進行光電轉換，因此在有機太陽能電池的研究上乃致力發展低能隙共軛高分子，此與有機發光材料的發展方向有所不同。作為施體的共軛高分子要符合低能隙 ($< 2.0 \text{ eV}$) 的要求，且施體與受體兩者的LUMO能階差必須相差 0.3 eV 以上 ($E_d > 0.3 \text{ eV}$) 才可使激子分離成電子 - 電洞對^[6,7]，如Figure 1-6所示。而施體的能隙 (Energy Gap, E_g) 決定其吸光範圍，降低其HOMO雖可提高 V_{oc} ，可由 $V_{\text{built-in}}$ 約略計算^[5]，但相對也提高其 E_g 。因此高分子結構設計上需同時考慮取得低能隙與適當HOMO/LUMO能階之材料。

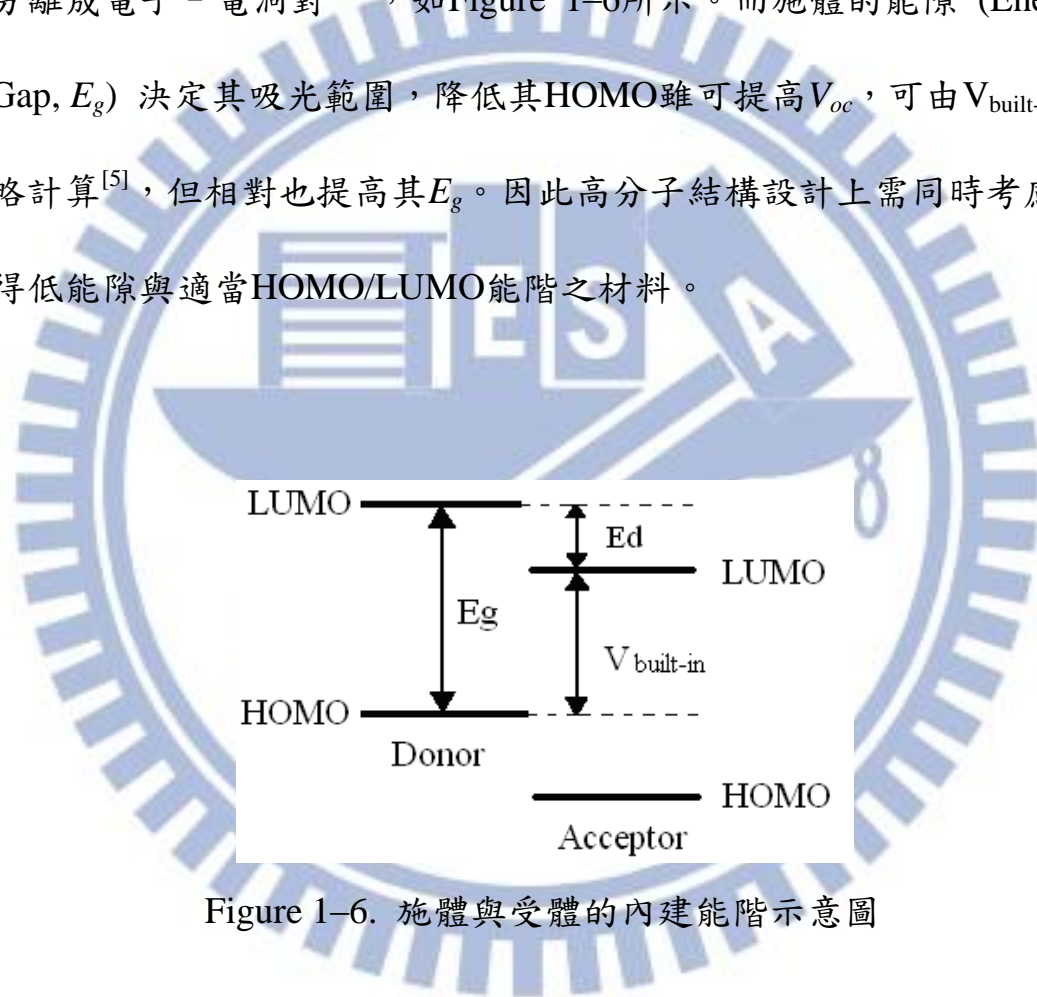


Figure 1-6. 施體與受體的內建能階示意圖

製備低能隙共軛高分子最簡單有效的方法是設計含推電子 (Electron-donating) 與拉電子 (Electron-withdrawing) 團基的共聚物，藉由推拉效應 (Push-pull Effect) 驅使電子更易產生不定域化並產生共振型態 ($D-A \rightarrow D^+=A^-$)，可增加共軛長度，使得高分子能隙降低。如

Figure 1-7 所示，施體與受體兩者的 HOMO 作用產生兩個新的能階，兩者的 LUMO 亦產生兩個新的能階，電子經重新分配後產生新的混成軌域，形成較窄的能隙。

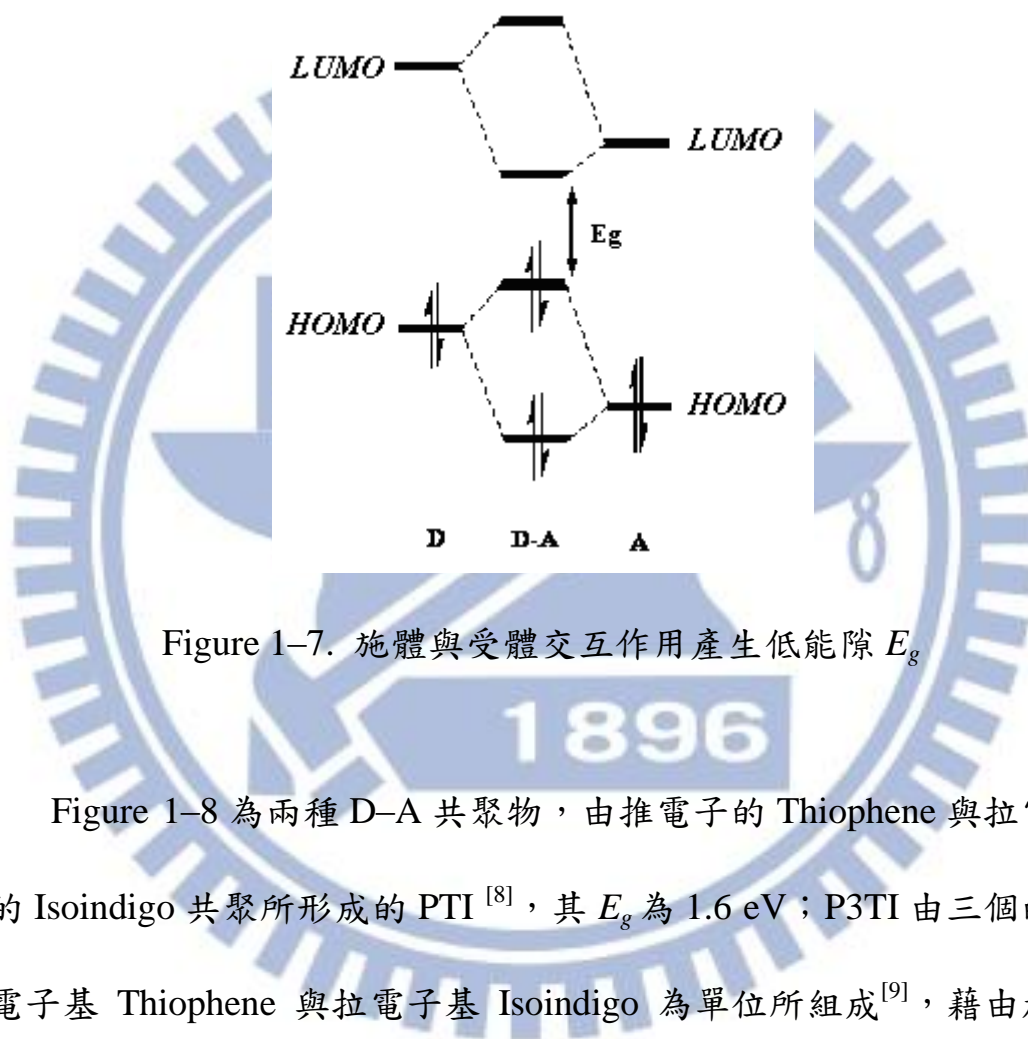


Figure 1-7. 施體與受體交互作用產生低能隙 E_g

Figure 1-8 為兩種 D-A 共聚物，由推電子的 Thiophene 與拉電子的 Isoindigo 共聚所形成的 PTI^[8]，其 E_g 為 1.6 eV；P3TI 由三個的推電子基 Thiophene 與拉電子基 Isoindigo 為單位所組成^[9]，藉由加長 Donor 的共軛長度^[10]，讓推拉效應更顯著，也使得載子傳輸性較為平衡，甚至展現出更小的 E_g (1.5 eV)。

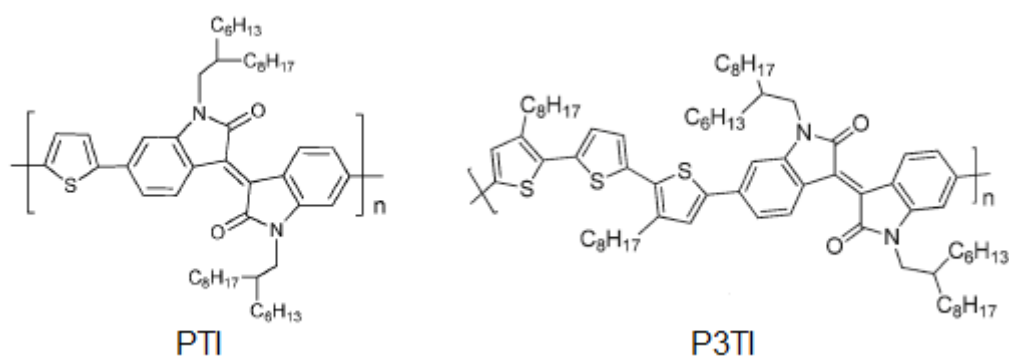


Figure 1-8. 施體-受體共聚高分子 PTI 及 P3TI 之化學結構

1-5 有機高分子在太陽能電池上的應用

1-5-1 聚對苯乙烯(Poly(*p*-phenylenevinylene), PPV)與其衍生物

Shaheen 等人首先將 Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MDMO-PPV):PCBM (1:4, w/w) 作為有機太陽能電池的主動層^[11]，化學結構如 Figure 1-9 所示，以氯苯 (Chlorobenzene, CB) 作為溶劑進行塗佈，可使兩者產生良好的相分離 (Phase Segregation)，並提高電子、電洞的載子遷移率，元件的 J_{sc} 為 5.23 mA/cm^2 ， V_{oc} 達 0.82 V ，而 PCE 值為 2.5% 。Tajima 等人以 Wittig-Hornor 法製備具立體規則度之 MDMO-PPV^[12]，元件效率達 3.1% ($J_{sc} = 6.2 \text{ mA/cm}^2$ ， $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$ ， $FF = 70\%$)，而隨機排列 (Regiorandom) 之 MDMO-PPV 其效率僅 1.7% 。由以上結果可知，增加高分子的立體規則度，可提高材料的排列，有助於提升載子遷移率與元件的 PCE 值。

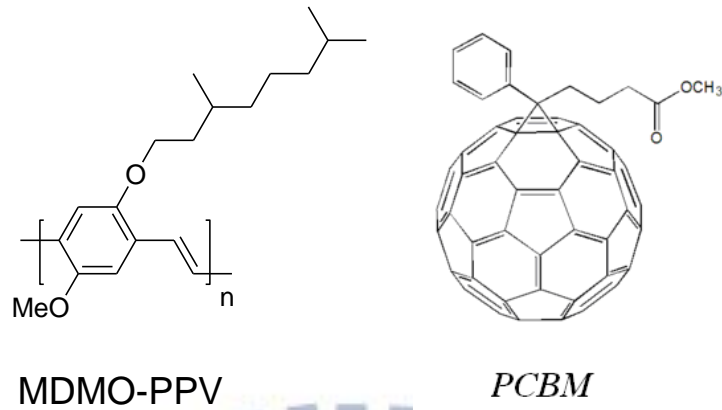


Figure 1-9. MDMO-PPV 與 PCBM 之化學結構

1-5-2 聚芴(Polyfluorene, PF)與其衍生物

聚芴高分子擁有低 HOMO 能階與高電洞遷移率的特性，被期待可以達到高 V_{oc} 與 J_{sc} ，然而因 E_g 過大（約 3.0 eV），無法有效地吸收太陽光子，故常在主鏈上加入拉電子團基形成 D-A 系統以獲得較小的 E_g 。例如聚芴高分子主鏈導入強拉電子、堆疊性佳的 2,1,3-Benzothiadiazole 與推電子的 Thiophene 以改善 E_g 與載子遷移率，化學結構如 Figure 1-10 所示，PFDTBT 的元件效率為 2.84% ($J_{sc} = 6.3$ mA/cm², $V_{oc} = 1.01$ V, $FF = 44\%$)^[13]，將芴環 9 號位置的碳鏈改為雙鍵碳鏈形成共平面高分子 EI-PFDTBT，元件效率最高為 5.07% ($J_{sc} = 11.04$ mA/cm², $V_{oc} = 0.85$ V, $FF = 54\%$)^[14]。

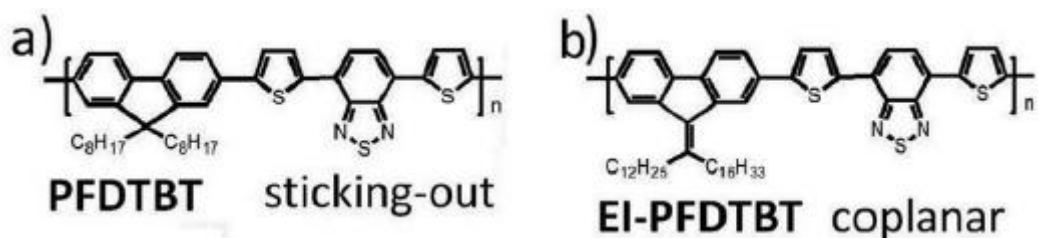


Figure 1-10. 聚芴衍生物(a) PFDTBT 與(b) EI-PFDTBT 之化學結構

1-5-3 聚噻吩(Polythiophene, PT)與其衍生物

聚噻吩擁有良好的光電性質、熱穩定與化學穩定性，常運用在各式有機光電元件上。McCullough 等人合出立體規則度 95% 以上之 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ^[15,16]，其合成途徑如 Figure 1-11 所示，主鏈結構因頭對尾 (Head-to-Tail, H-T) 而具共平面，使其 E_g 降低 (約 2 eV)，且吸收波長產生紅位移，同樣地提高其吸收係數與載子移動率，元件效率為 4.3% ^[17]。

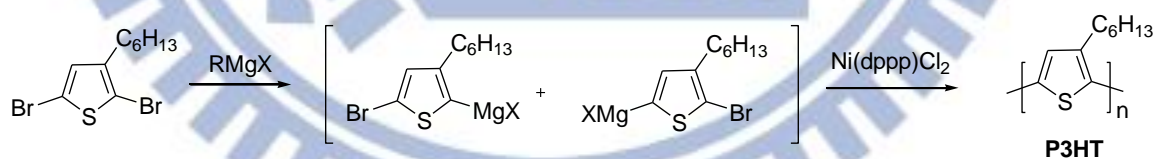


Figure 1-11. 以 Grignard 合成法製備具立體規則度之 P3HT

除了利用高分子與富勒烯 (Fullerene) 衍生物作二元共混 (Binary Blend) 之外，亦有探討三元共混物 (Ternary Blend) 作為主動層，即兩個 Donor 加上一個 Acceptor，或一個 Donor 加上兩個 Acceptor

作不同比例摻雜，期望增加對太陽光的吸收範圍，以獲得更佳之 *PCE* 值，同時避免製程困難的串疊型電池 (Tandem Cell)。

Johan C. Bijleveld 等人設計新的聚噻吩衍生物 PDPP3T 作為 Donor，以 PCBM 作為 Acceptor 進行摻混^[18]，化學結構如 Figure 1-12 所示。且其為 D-A 結構形成低能隙材料， E_g 為 1.30 eV，元件效率為 3.8 %，若將 [60]PCBM 換成 [70]PCBM 以使用，則效率可高達 4.7%。

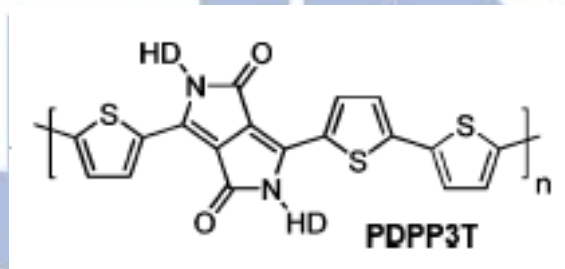


Figure 1-12. PDPP3T 之化學結構

1-5-4 含 Perylene bisimide (PBI) 之高分子

PBI 因為其高度熱穩定性、強烈的吸收以及 *n*-type 傳電子特性而被廣泛的研究。其為一暗紅色固體，因為結構過於對稱、平坦，容易造成堆疊，造成自我淬滅，導致其螢光效率降低。其活性位置在其海灣位 (Bay position) 以及其 bisimide 位置。另外 carboxylic dianhydride 位置十分容易與胺類反應。如果將氯原子引入海灣位，則其螢光效率以及溶解度將會大大增加^[19]。PBI 廣泛的被引入許多有機半導體材料之研究中，例如 DSSC^[20]、OSC^[21]、PLED^[22]、OTFT^[23] 等。另外，因

為其擁有平坦的 π 共軛結構，容易造成 π - π stacking，使 PBI 有強烈的自組裝 (Self-assembly) 傾向^[24]。其化學結構如 Figure 1-13 所示：

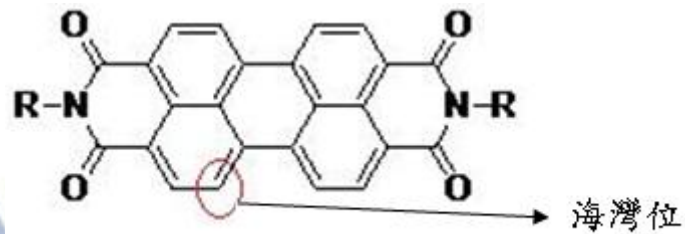


Figure 1-13. PBI 之化學結構

2009 年 John A. Mikroyannidis 等人將 PBI 引入 Poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 高分子的主鏈^[21]，結構如 Figure 1-14 所示，其電子遷移率為 $8.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，較一般共軛高分子為高。其作為傳電子材料與 P3HT 摻混以應用在 OSCs 中，效率為 2.32%。

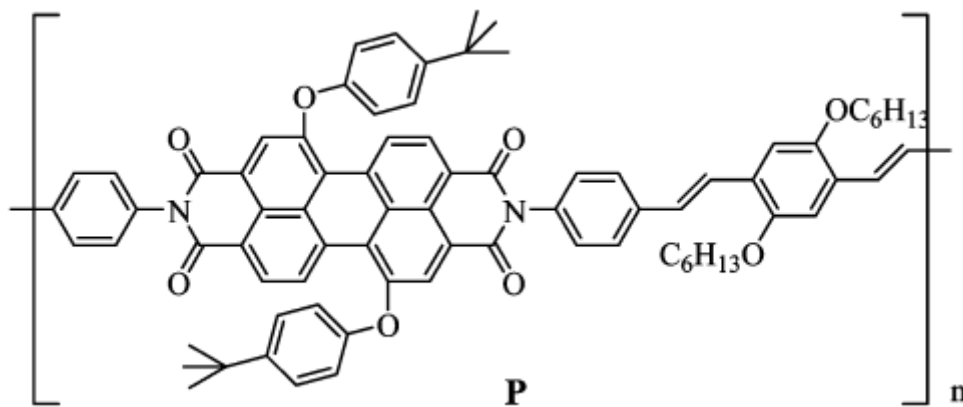


Figure 1-14. 共聚高分子 P 之化學結構

2009 年 T. Emrick 等人將 PBI 引入 Regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) 的側鏈^[25]，發現其 PL 發光效率下降，表示高分子的堆疊程度增加。將此高分子作成有機高分子太陽能電池元件後，然而轉換效率僅為 0.49%。其高分子合成途徑如 Figure 1-15 所示。

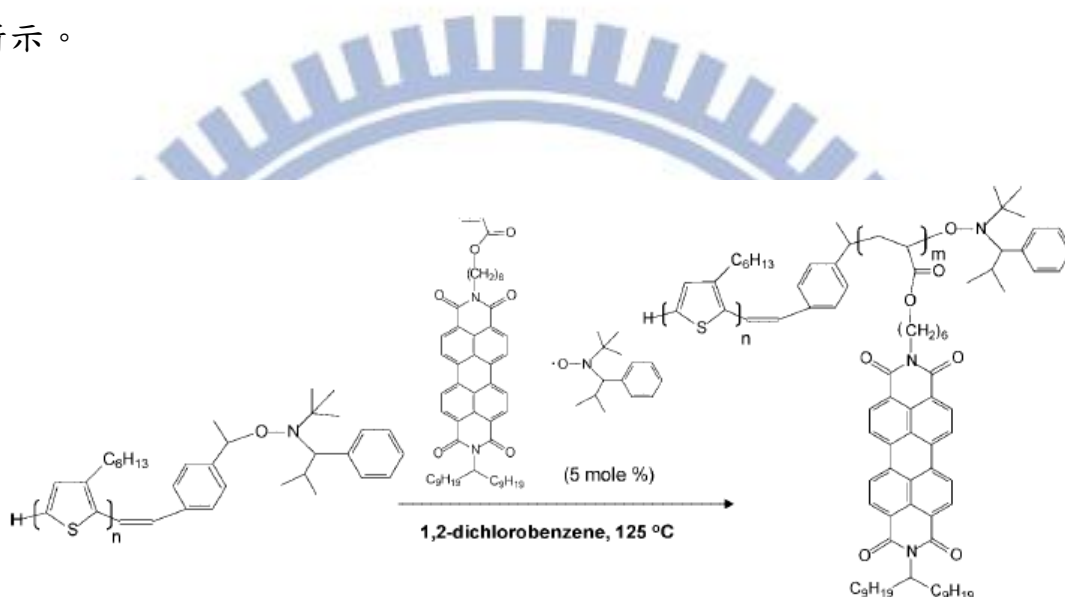


Figure 1-15. 含 PBI 側取代之聚噻吩衍生物之合成途徑

1-5-5 超分枝高分子

超分枝高分子是一具有高度分岔且具有三維結構的高分子構型。傳統的高分子構型有線性 (Linear)、交聯 (Cross Linked)、分岔 (Branched)、樹枝狀 (Dendritic)。樹枝狀高分子又分為六種結構，分別為：樹枝狀 (Dendrimer)、線性樹枝混合型 (Linear-dendritic)、梳狀樹枝側鏈型 (Dendrigrafted)、超分枝型 (Hyperbranched)、星型

(Muliti-arms Star) 、梳狀超分枝側鏈型 (Hypergrafted) 。其構型如

Figure 1-16 所示 [26] 。

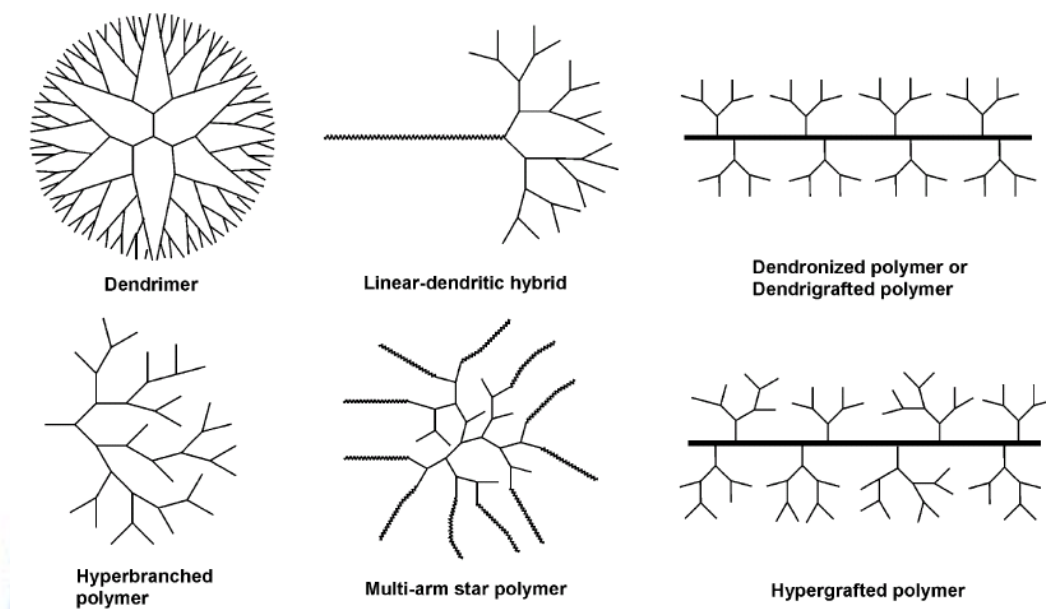


Figure 1-16. 樹枝狀高分子的六種構型

2007 年 Li 等人設計新的聚噻吩衍生物 PT-VTThV，由雙鍵與三噻吩環組成共軛架橋以延長共軛^[27]，化學結構如 Figure 1-17 所示，載子傳遞路徑不僅侷限於主鏈，亦可經架橋而傳遞至另一條共軛主鏈，經由增加分子量與控制架橋比例以維持立體規則度，可增加電洞遷移率，其元件效率為 1.72%。

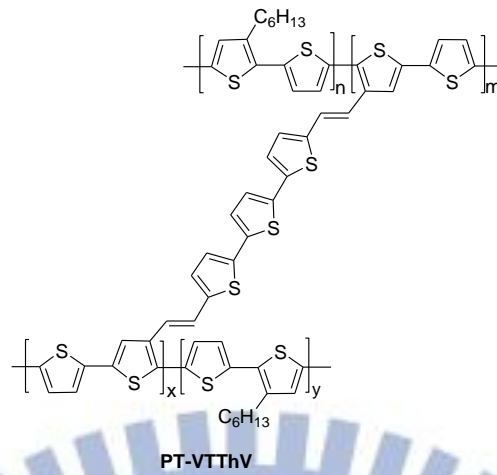


Figure 1-17. 含架橋之聚噻吩衍生物

Tu 等人設計新的聚噻吩衍生物 B-P3HT，由兩個噻吩環 3 號位直接鍵結組成共軛架橋^[28]，化學結構如 Figure 1-18 所示，經由架橋連接後，反而降低電洞遷移率，其元件效率為 0.13–2%。

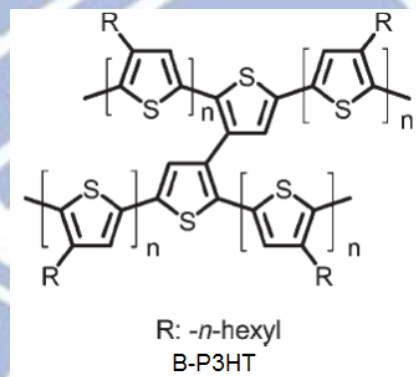


Figure 1-18. B-P3HT 之化學結構

2010 年 Muthuraaman 等人將超分枝高分子與共軛電解質做結合^[29]，其結構如 Figure 1-19 所示，並將其引入雙層 DSSC 結構中作為電解質，其效率達到 4.1%。

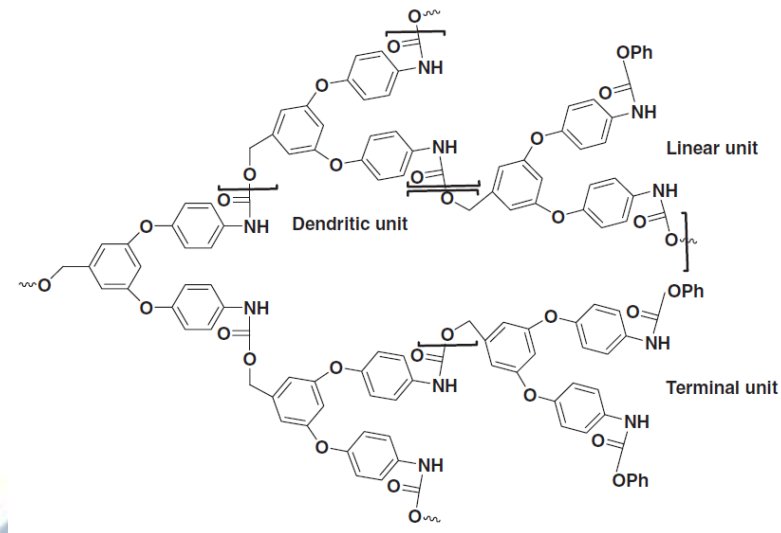


Figure 1-19. Poly(arylether-urethane)之超分枝高分子結構

2010年Li等人利用Phthalocyanine作為超分枝高分子的分枝核心^[30]，其結構如Figure 1-20所示。並將其引入DSSC中作為吸收層，其效率達到0.03–0.23%。

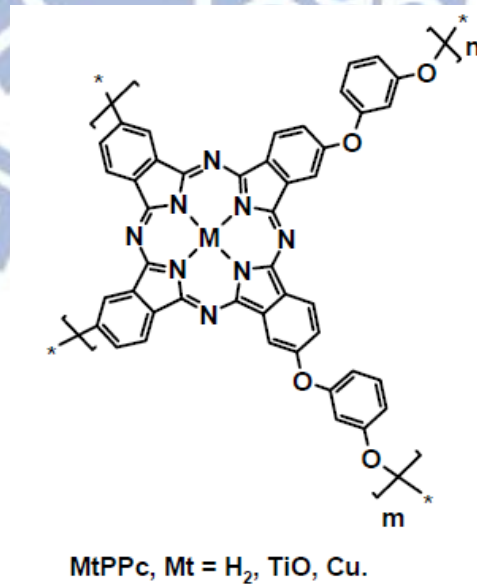


Figure 1-20. Phthalocyanine 作為分枝核心之超分枝高分子結構

1-6 聚合方法

早期PT的合成以電化學聚合、氯化鐵聚合法為主，其缺點為分子量分布廣且結構不具立體規則度，使得光電性質不佳。四種基本聚噻吩主鏈結構如Figure 1-21所示。

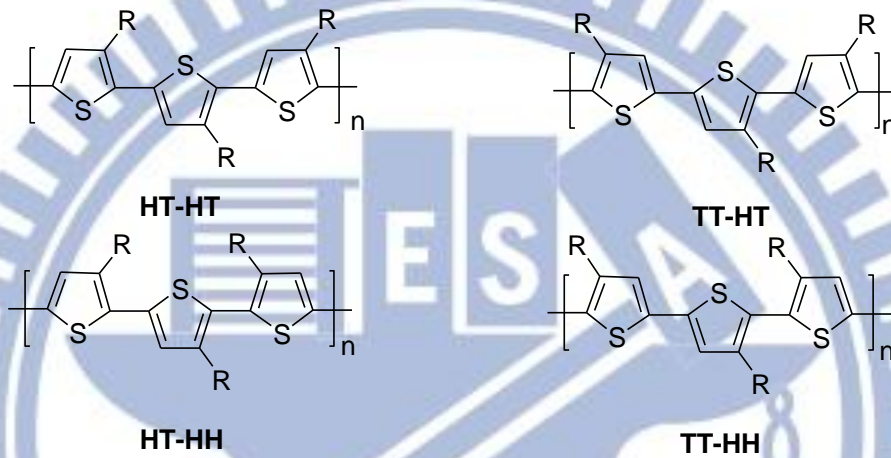


Figure 1-21. 四種不同聚噻吩主鏈結構

立體規則度高之 PT 能堆疊自組裝成三維結構，使得高分子鏈間或單條高分子鏈內皆能有電子傳導路徑，進而提升導電度並降低能隙，如 Figure 1-22 (a)所示；反之，結構上不規則的高分子稱為非規則排列的(irregioregular)，此種高分子會造成環扭曲，使環和環間不共平面、 π 軌域電子無法重疊，導致共軛長度減短，並使得能隙增加、影響光學性質^[31,32]，如 Figure 1-22 (b)所示。

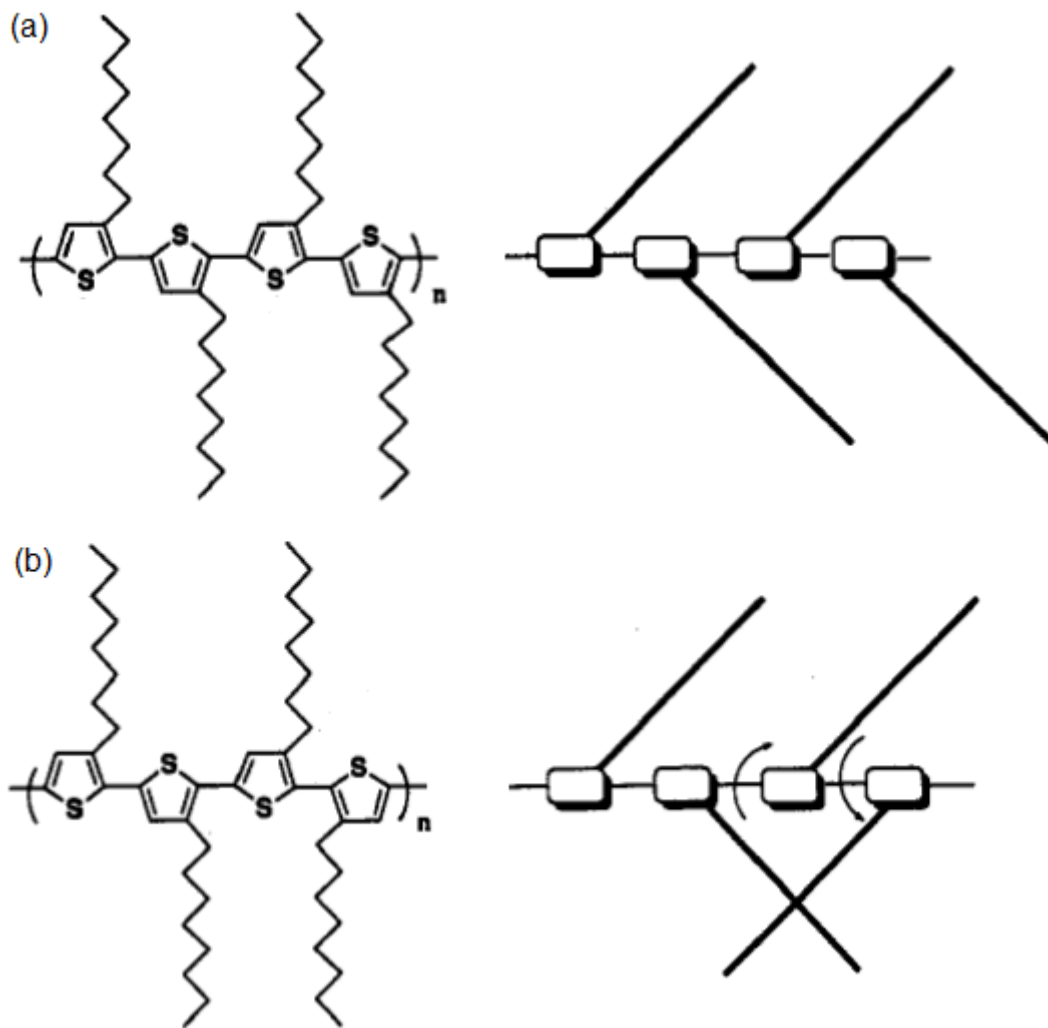


Figure 1-22. (a)規則排列與(b)非規則排列P3HT之化學結構及示意圖

1992年 McCullough 等人合成出立體規則度可達 90% 以上之碳鏈取代聚噻吩，反應流程如 Figure 1-23 所示。其於 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以有機鋰化合物 Lithium Diisopropylamide (LDA)、2-Bromo-3-alkylthiophene 與 MgBr_2 進行金屬置換反應 (Transmetalation)^[33]，再以催化劑 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 進行聚合反應。

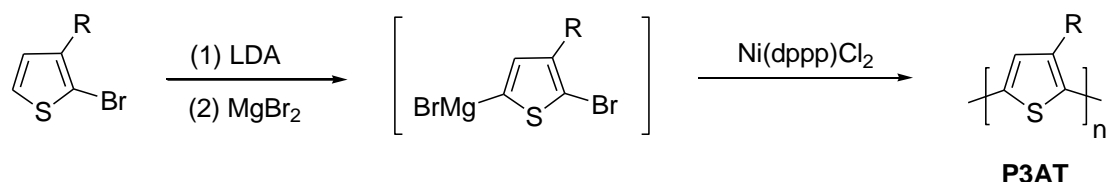


Figure 1-23. McCullough 途徑製備 rr-P3AT

1999 年 McCullough 等人發展出可商業化生產之 GRIM (Grignard metathesis) 途徑^[15,16]，去除低溫反應與高活性金屬需求，將 2,5-Dibromo-3-alkylthiophene 與格林納試劑反應產生金屬置換之中間物，其比例由反應時間、溫度與使用之格林納試劑所決定，再加入催化劑 Ni(dppp)Cl₂ 進行聚合反應，此方法產生的高分子其立體規則度可達 95% 以上。反應機制說明如下：噻吩先進行鹵鎂置換反應 (Magnesium-halogen Exchange Reaction)，如 Figure 1-24 所示，於 2 號或 5 號位置產生取代，因為 5 號位置的立體障礙較小，其產物較多，而且僅 5 號位置取代的噻吩能繼續與觸媒反應^[16]；之後脫去溴化鎂，接著進行還原反應以形成雙聚物 (Dimer) 與觸媒共存之中間物，再進行氧化加成與還原消去反應，形成三聚物 (Trimer) 與觸媒之中間物；如此重複下去形成高分子產物。

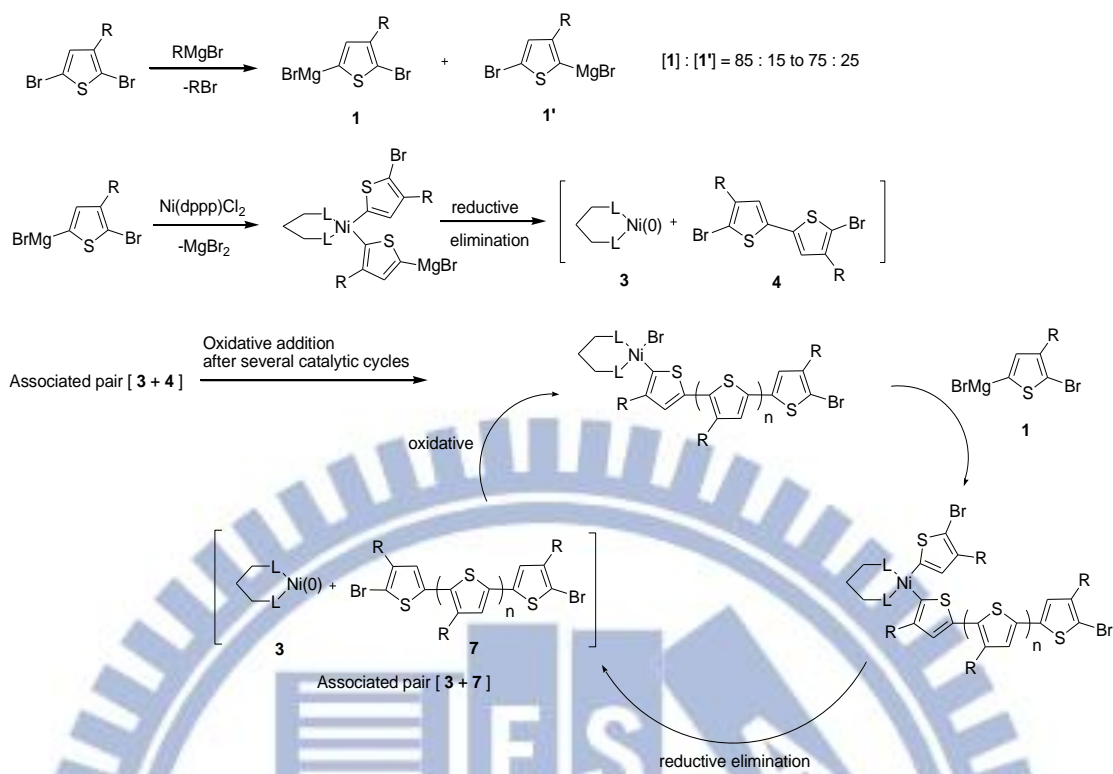


Figure 1-24. GRIM 之反應機制

2009年McCullough團隊提出更為一般性的方法Universal GRIM^[34]來進行聚合反應。與GRIM法差別在於利用鋰離子以增加格林納試劑的活性，因為聚集的格林納試劑會被鋰離子介入而分開，故可增加活性^[35]，反應途徑如Figure 1-25所示。

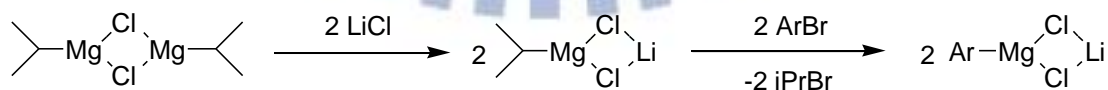


Figure 1-25. 鋰離子增加格林納試劑活性的機制

1-7 研究動機

相較於線性高分子，超分枝高分子具有以下數個優點：(1) 可調整的光電性質：超分枝高分子可以引入不同的單體，以調整其光電特性^[36]；(2) 可溶性：超分枝高分子相較於線性高分子有更多的側鏈，更容易溶在有機溶劑中^[37]；(3) 超分枝高分子的三維結構可以防止分子間堆疊，並擾亂分子間的電荷及能量的傳輸，同時也增益了高分子材料的成膜性^[38,39]；(4) 比起規則的樹枝狀高分子更容易合成^[40,41]。

超分枝高分子在發光元件應用上甚多，也曾用於 DSSC 上，但是運用在聚合物太陽能電池上則相當罕見^[27,28]。本研究旨在合成含 PBI 或柔軟長碳鏈為架橋之超分枝聚噻吩衍生物，並探討其光學、電化學性質及太陽能元件應用。

本實驗室過去曾合成出以四氯駢苯二醯亞胺或長碳鏈作為架橋之超分枝 PPV 及 PF 衍生物，所合成之高分子材料如 Figure 1-26 所示，聚合結果顯示所有超分枝高分子之分子量及熱穩定性皆有所成長。將四氯駢苯二醯亞胺引入高分子中，視結構的不同能改變材料之氧化或還原電位，對載子的傳輸性有所幫助。各超分枝高分子化學結構如下所示：

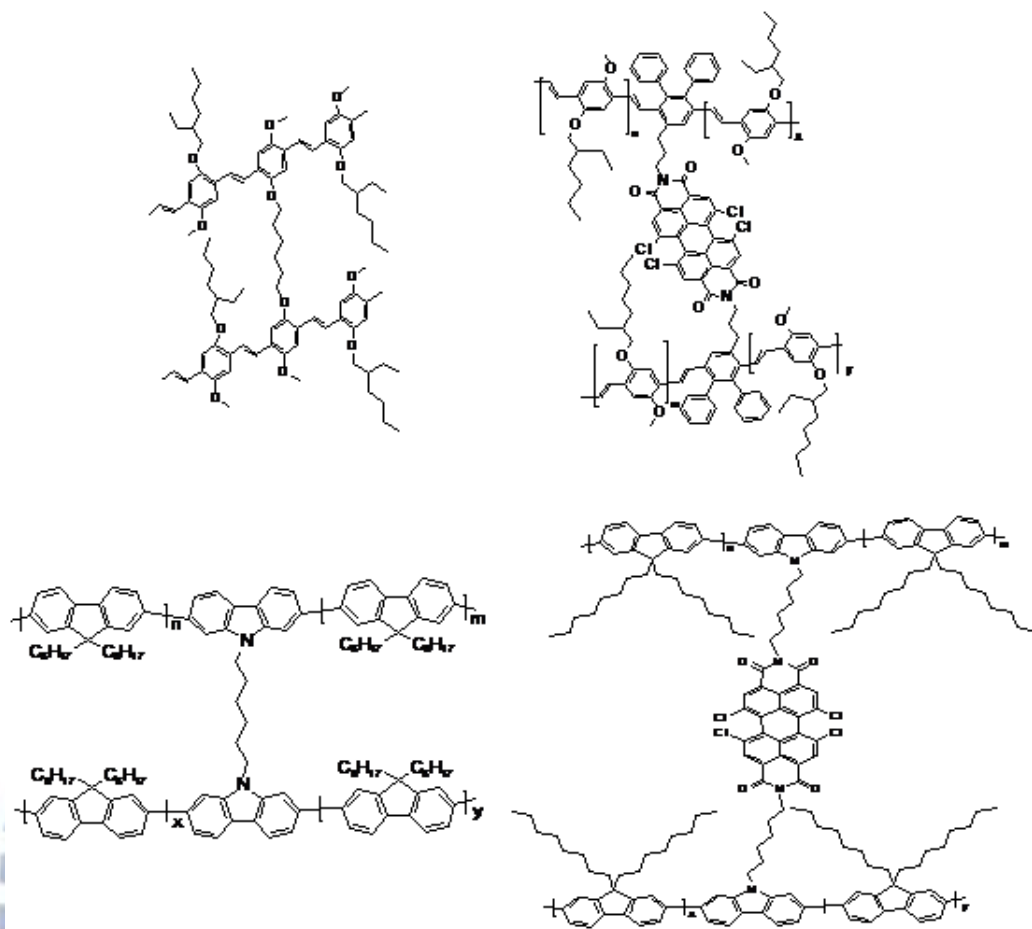
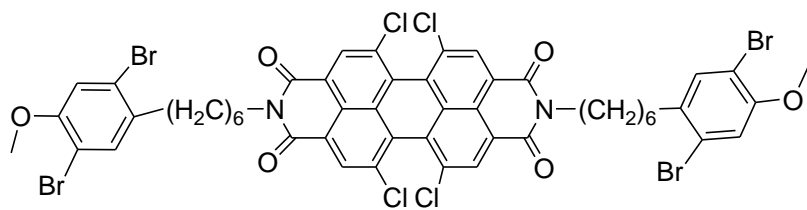
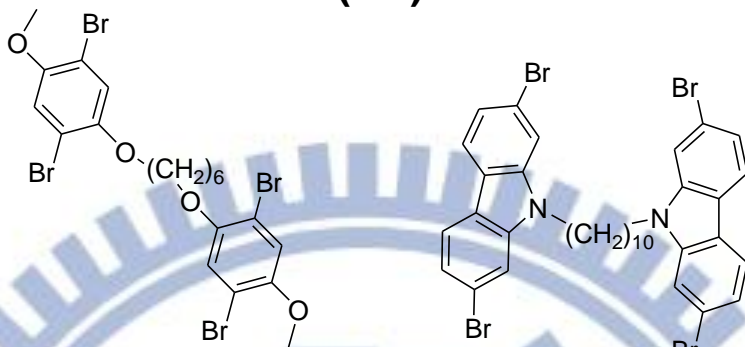


Figure 1-26. 含 PBI 或長碳鏈架橋之超分枝 PPV 與 PF 衍生物結構

本論文承襲之前的研究方向，以含 PBI 架橋之單體與噻吩進行共聚，期望能合成出超分枝聚噻吩衍生物，增加其分子量及熱穩定性；本研究另合成含柔軟長碳鏈為架橋之聚合單體，以作為對照組，各架橋單體化學結構如 Figure 1-27 所示。

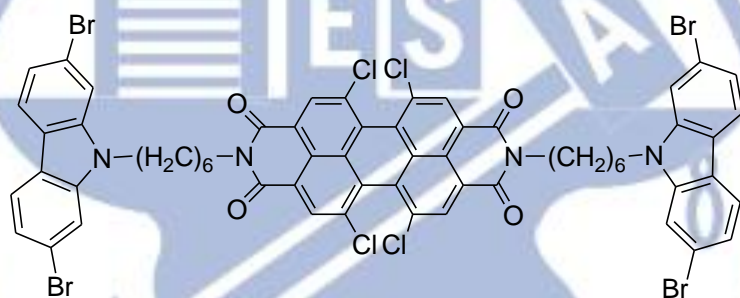


(M1)



(M2)

(M3)



(M4)

Figure 1-27. 本研究之單體 M1-M4 結構

第二章 實驗方法與步驟

2-1 試藥

本實驗試藥及溶劑皆自聯工、Merck、Aldrich 與 Alfa Aesar 購入，不經純化直接使用。反應用之無水 Tetrahydrofuran (THF) 是在氮氣環境下加入 Sodium 除水，並加入 Benzophenone 作為指示劑，經除水 2 天後蒸出使用。

2-2 鑑定儀器

1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

係使用 BRUKER AVANCE 600 MHz NMR 型，並使用 *d*-Dimethyl Sulfoxide (*d*-DMSO) 與 *d*-Chloroform (CDCl_3) 作為溶劑，Tetramethylsilane 作為標定基準點。在光譜中 s 代表單峰 (Singlet)，d 代表雙重峰 (Doublet)，t 代表三重峰 (Triplet)，dd 代表二重峰 (Doublet of Doublet)，m 代表多重峰 (Multiplet)，光譜單位為 ppm。

2. 示差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

係使用 SII DSC 6200 型及液態氮冷卻系統，測量樣品之相轉移溫度及其焓熱值，熔點 (Melting Point, T_m) 取其極值，玻璃轉移溫度 (Glass Transition Temperature, T_g) 則取其反曲點。溫度以 Indium 及 Tin 作校正。秤取樣品 5–10 mg，於氮氣流量 100 mL/min 下加熱量測，溫

度範圍為-30 – 260 °C，升溫速率為10 °C/min。

3. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

係使用SII TG/DTA 7200型。實驗時取樣品5–10 mg，於氮氣流量100 mL/min下測量其熱裂解溫度 (Decomposition Temperature, T_d)，溫度範圍為100 – 600 °C，加熱速率為10 °C/min。

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

係使用 Viscotek VE3580 GPC 型。使用 Polystyrene 標準品製作分子量檢量線，THF 為沖提液，流速為 1 mL/min，管柱保持在 32 °C 之恆溫槽內。樣品溶液配置濃度為 4 mg/2 mL。

5. 紫外–可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet–visible Absorption Spectrometer) 與螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer)

此兩種光譜儀皆採用 Princeton Instruments Acton 2150 型。薄膜樣品的製備步驟：將高分子以 20 mg/mL 之濃度配製溶液，再以旋轉塗佈法成膜於已清洗之玻璃基板上。溶液樣品的製備：將高分子以 1 mg/50 mL 之濃度分別溶於 *o*-Dichlorobenzene (*o*-DCB)、Toluene、THF，再將溶液滴入石英槽中進行量測，光譜單位為 nm。

6. 循環伏安計量法 (Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 AUTOLAB PGSTAT30 型。配製 0.1 M *n*-Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate/Acetonitrile 之電解液，參考電極為 Ag/AgCl，另準備兩片面積相同之 ITO 基板作為工作電極與對應電極。將待測高分子溶液以滴乾成膜法 (Drop Casting) 塗佈於 ITO 工作電極上，測量範圍從 1.5 V 到 -3.0 V。

7. 氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography–Mass Spectrometer, GC–MS)

係使用 Micromass TRIO–2000 GC–MS 型。係將樣品氣化後導入質譜儀以獲得分子量或結構之資訊。

8. 傅立葉紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

係使用 Thermo Scientific Nicolet iS–10 型。利用干涉波照射至樣品後，經由傅立葉轉換得到化合物之紅外線光譜。樣品製備以滴乾成膜法將樣品溶液均勻地分佈於空白 KBr 錠上，於氮氣環境下自然乾燥成膜，或將待測樣品與 KBr 以 1:100 重量比研磨均勻，再加壓成錠後量測，光譜單位為 cm^{-1} 。

9. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

使用 Bruker Innova AFM 型。固定一振幅使用敲擊模式 (Tapping mode)，藉由雷射聚焦於探針上緣，當探針針尖與待測物表面產生交互作用力(主要為凡德瓦爾力)而改變探針高度，由反射之雷射訊號換算，得到待測物之表面形貌。亦可使用手術刀將薄膜表面製作出階高以量測薄膜厚度。樣品大小為 $1.5 \times 1.5 \text{ cm} \times \text{cm}$ 。

10. Hole-Only 元件量測

半導體參數分析儀使用 Agilent 4155C 型，量測解析度約可達 10^{-14} A 及 10^{-7} V，利用探針分別連接元件之陰極與陽極，量測元件的電壓與電流特性。

2-3 元件製作

2-3-1 ITO 基板清洗步驟

- 1.將 ITO 基板切割為 $1.7 \text{ cm} \times 1.7 \text{ cm}$ 。
- 2.配置 Detergent 與去離子水(體積比 1:5)的溶液。
- 3.以牙刷沾上述溶液清潔 ITO 玻璃基板。
- 4.將 ITO 基板置入 Detergent 溶液中施以超音波震洗 30 分鐘。
- 5.取出 ITO 基板置入去離子水以超音波震洗 30 分鐘。
- 6.依此類推，將溶液依序換為丙酮與 Isopropyl alcohol 震洗。

7.取出 ITO 基板置入真空烘箱以 90 °C 烘烤 30 分鐘。

8.待其冷卻後施以 UV-ozone 照射 30 分鐘。

2-3-2 Hole-Only 元件製作流程

1.首先將電洞傳輸材料 PEDOT 塗佈於 ITO 基板上。參數設定如下：配置溶液 (PEDOT Aldrich 408395:IPA:Triton X-100 = 1.95:0.1:0.05 重量比)並以 5000 rpm/30 sec 塗佈於 ITO 基板上，再放入真空烘箱中以 120 °C 烘烤 30 分鐘。

2.將樣品溶液(20 mg/mL 溶於 *o*-DCB 中)以 600 rpm/50 sec 的參數設定塗佈於 PEDOT/ITO 上，再放入真空烘箱中以 110 °C 烘烤 10 分鐘。

3.以熱蒸鍍方式蒸鍍金電極(腔體壓力為 8.0×10^{-6} torr)。

2-3-3 有機太陽能電池元件製作

此部分與中原大學物理系趙宇強實驗室合作，並由其實驗室製作與測試。

2-4 單體之合成

各中間物及單體 **M1–M4** 之合成流程如 Schemes 1 & 2 所示。單體 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene (**M5**) 之合成參照文獻^[42]。

1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (1)

取化合物 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (3.30 g, 8.41 mmol)、Iodine (0.56 g, 2.20 mmol)及 Chlorosulfonic acid (20 mL, 300 mmol) 加入 100 mL 雙頸瓶中，加熱至 65 °C 攪拌反應 30 小時。降溫後將反應混合物緩慢滴入 500 mL 之冰塊與水混合溶液並攪拌一小時，過濾收集固體並烘乾，得紅色粉末狀固體 4.14 g，產率 92%。

$^1\text{H-NMR}$ (*d*-DMSO, ppm): 8.75 (s, 4H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (*d*-DMSO, ppm): 119.75, 125.29, 129.5, 134.88, 136.22, 158.16, 168.53. Mass (EI): *m/z* 532.

1-(6'-Bromohexyloxy)-4-methoxybenzene (2)

取 4-Methoxyphenol (10.0 g, 85.58 mmol)、1,6-Dibromohexane (60.0 g, 245.9 mmol)、Potassium hydroxide (6.0 g, 106.95 mmol)及 DMSO (100 mL)，於室溫下攪拌反應 6 小時。反應完成後以 Dichloromethane (DCM)及水萃取，取有機層以無水 Magnesium sulfate (MgSO_4)除水後再濃縮去除溶劑，粗產物再使用凝膠管柱層析純化 (DCM:Hexane = 2:1 體積比為沖提液)，得白色固體 15.0 g，產率 65%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.46–1.51 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.76–1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.87–1.91 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.40–3.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 3.77 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.90–3.93 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.83 (s, 4H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25.32, 27.94, 29.21, 32.70, 33.78, 55.75, 68.41,

114.65, 115.46, 153.22, 153.75. MASS (EI): m/z 287.

1-(6'-Bromohexyloxy)-2,5-dibromo-4-methoxybenzene (3)

取化合物(2) (5.0 g, 17.41 mmol)、少量Iron粉末及Chloroform (CHCl₃) (240 mL)加入250 mL雙頸瓶中並攪拌使其溶解。再於冰浴下加入Bromine (8.0 g, 50.0 mmol) 並攪拌反應12小時。反應完成後以純水進行萃取，有機層以無水MgSO₄除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化(Ethyl acetate (EA):Hexane = 1:14 體積比為沖提液)，得白色固體5.0 g，產率65%。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.52–1.54 (t, J = 3.5 Hz, 4H, –OCH₂–CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂Br), 1.79–1.85 (m, 2H, –CH₂CH₂Br), 1.88–1.93 (m, 2H, –OCH₂CH₂–), 3.41–3.44 (t, J = 6.7 Hz, 2H, –CH₂Br), 3.84 (s, 3H, –OCH₃), 3.94–3.97 (t, J = 6.3 Hz, 2H, –OCH₂–), 7.09 (s, 2H, aromatic protons). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 25.19, 27.81, 28.92, 32.64, 33.74, 56.99, 70.06, 110.41, 111.27, 117.01, 118.65, 150.04, 150.55. MASS (EI): m/z 445.

N-[6-(2,5-Dibromo-4-methoxyphenyl)hexyl]phthalimide (4)

取化合物(3) (2.0 g, 4.49 mmol)、Potassium phthalimide (1.10 g, 5.94 mmol)及DMSO (30 mL)置於雙頸瓶中，於70 °C下反應16小時。反應完成後以DCM及水萃取，有機層以無水MgSO₄除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化(DCM 為沖提液)，得白色固體

1.50 g, 產率 65%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.40–1.46 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 1.51–1.57 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 1.69–1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 1.77–1.83 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.68–3.71 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}-$), 3.83 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.92–3.95 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.07 (s, 2H, aromatic protons), 7.69–7.71 (dd, $J_1 = 5.3$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.82–7.84 (dd, $J_1 = 5.3$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25.58, 26.51, 28.50, 28.94, 37.88, 56.98, 70.10, 110.36, 111.24, 117.01, 118.57, 123.15, 132.14, 133.83, 150.07, 150.47, 168.44. MASS (EI): m/z 511.

***N*-(6-Aminohexyl)-2,5-dibromo-4-methoxybenzene (5)**

取化合物(4) (2.0 g, 3.91 mmol)·Hydrazine (2.40 g, 31.30 mmol) 、Ethanol (20 mL)及 THF (20 mL)置於雙頸瓶中,於 70 °C 下反應 4 小時。反應完成後以 EA 及水萃取,有機層以無水 MgSO_4 除水再濃縮去除溶劑,粗產物以凝膠管柱層析純化(Methanol 為沖提液),得黃色黏稠狀液體 1.10 g, 產率 74%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.39–1.44 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.48–1.55 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.76 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 1.79–1.84 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2.71–2.74 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.84 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.94–3.97 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.09 (s, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25.82, 26.53, 29.08, 33.34, 41.99, 57.00, 70.23, 110.43, 111.28, 117.06, 118.68, 150.13, 150.54. MASS (EI): m/z 381.

***N,N'*-Bis[6-(2,5-dibromo-4-methoxyphenyl)hexyl]-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimide (M1)**

取化合物(1) (0.39 g, 7.33 mmol)、化合物(5) (1.10 g, 29.32 mmol)、Acetic acid (11 mL)及 *N,N*-Dimethylformamide (DMF) (55 mL)置於雙頸瓶中，於 80 °C 下反應 18 小時。反應完成後將反應混合物滴入水中，收集固體並以凝膠管柱層析純化(DCM 為沖提液)，所得固體以 DCM (20 mL)溶解後再滴入 Hexane (50 mL)進行再沉澱，並重複一次，得紅色固體 0.59 g，產率 65%。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.50–1.63 (m, 8H, –OCH₂CH₂–CH₂CH₂CH₂CH₂–perylene), 1.77–1.87 (m, 8H, –OCH₂CH₂CH₂CH₂–CH₂CH₂–perylene), 3.83 (s, 6H, –OCH₃), 3.95–3.98 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H, –OCH₂–), 4.22–4.25 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, –CH₂–perylene), 7.07 (s, 2H, aromatic protons), 7.09 (s, 2H, aromatic protons), 8.68 (s, 4H, aromatic protons). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 25.71, 26.71, 27.98, 28.96, 29.68, 40.78, 56.98, 70.13, 110.39, 111.24, 117.00, 118.58, 123.21, 123.26, 128.59, 131.94, 132.94, 135.36, 150.07, 150.48, 162.24. MASS (FAB): *m/z* 1258.

1-[6-(4-Methoxyphenoxy)hexyloxy]-4-methoxybenzene (6)

取 4-Methoxyphenol (9.0 g, 72.5 mmol)、1,6-Dibromohexane (8.1 g, 33.2 mmol)、Potassium hydroxide (5.40 g, 96.3 mmol)、少量 Tetrabutylammonium bromide 及 THF (105 mL)，於 70 °C 進行迴流反

應 12 小時。反應完成後把反應混合物滴入水中，過濾所得之粗產物以 EA 及 Hexane 沖洗，得一白色鱗片狀固體 6.0 g，產率 83.6%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.59–1.58 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.88–1.84 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.77 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.93–3.91 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 6.83 (s, 8H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25.88, 29.33, 55.74, 68.51, 114.63, 115.45, 153.27, 153.71. Mass (EI): m/z 330.

1-[6-(2,5-Dibromo-4-methoxyphenyl)hexyloxy]-2,5-dibromo-4-methoxybenzene (M2)

取化合物(6) (4.0 g, 12.11 mmol)、少量 Iron 粉末及 CHCl_3 (240 mL) 置入 250 mL 雙頸瓶中並攪拌使其溶解。再於冰浴下加入 Bromine (9.0 g, 56.25 mmol) 並攪拌反應 12 小時。反應完成後以純水萃取，有機層以無水 MgSO_4 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化 ($\text{DCM}:\text{Hexane} = 3:2$ 體積比為沖提液)，得白色固體 0.80 g，產率 10%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.57–1.60 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.82–1.86 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.84 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.96–3.99 (t, 4H, $J = 6.0$ Hz, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$), 7.08 (s, 2H, aromatic protons), 7.09 (s, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25.43, 28.94, 55.96, 69.97, 110.37, 111.23, 116.96, 118.56, 150.06, 150.47. Mass (EI): m/z 646.

4,4'-Dibromo-2-nitrobiphenyl (7)

將 4,4'-Dibromobiphenyl (5.0 g, 16.03 mmol)、Nitric acid (30 mL) 及 Acetic acid (75 mL) 置於雙頸瓶中，於 100 °C 下攪拌反應 12 小時。反應完成後加入大量的純水，收集之固體以 EA 及水萃取，有機層以無水 MgSO₄ 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化 (EA:Hexane = 1:10 體積比為沖提液)，得淡黃色固體產物 5.03 g，產率 88%。

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, aromatic proton), 7.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, aromatic proton), 7.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, aromatic proton), 7.74 (dd, *J*₁ = 8.0 Hz, *J*₂ = 2.0 Hz, 1H, aromatic proton), 8.02 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, aromatic proton). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 121.78, 123.01, 127.21, 128.43, 128.46, 129.37, 131.97, 132.98, 134.08, 135.25, 135.52, 149.20. MASS (EI): *m/z* 357.

2,7-Dibromocarbazole (8)

將化合物(7) (4.0 g, 11.21 mmol)、Triphenylphosphine (7.20 g, 27.45 mmol) 及 Chlorobenzene (45 mL) 置於雙頸瓶中，於 120 °C 下反應 16 小時。反應完成後以 EA 及水萃取，有機層以無水 MgSO₄ 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化 (DCM:Hexane = 1:2 體積比為沖提液)，得白色固體產物 1.86 g，產率 51%。

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.35–7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, aromatic protons), 7.58 (s, 2H, aromatic protons), 7.86–7.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, aromatic

protons), 8.10 (s, 1H, -NH). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm): 113.83, 119.73, 121.45, 121.79, 132.29, 140.29. MASS (EI): m/z 325.

***N*-[10-(2,7-Dibromocarbazolyl)decyl]-2,7-dibromocarbazole (M3)**

取化合物(8) (1.0 g, 3.06 mmol)、1,10-Dibromodecane (0.46 g, 1.53 mmol)、Potassium hydroxide (0.8 g, 14.29 mmol)、少量 Tetrabutylammonium bromide 及 DMF (20 mL)於雙頸瓶中，於室溫下反應 24 小時。之後將反應混合物滴入水中，過濾所得之粗產物以 EA 及 Hexane 沖洗，得白色固體 0.62 g，產率 52%。

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm): 1.22–1.35 (m, 12H, $\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N-}$), 1.78–1.84 (m, 4H, $\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{-}$), 4.15–4.18 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, $\text{-NCH}_2\text{-}$), 7.31–7.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.48 (s, 4H, aromatic protons), 7.86–7.88 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, aromatic protons). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm): 27.04, 28.68, 29.18, 29.23, 43.16, 112.00, 119.68, 121.27, 121.47, 122.52, 141.35. MASS (EI): m/z 788.

***N*-(6-Bromohexyl)-2,7-dibromocarbazole (9)**

取化合物(8) (2.0 g, 6.16 mmol)、1,6-Dibromohexane (3.0 g, 12.30 mmol)、Potassium hydroxide (0.40 g, 7.13 mmol)及 DMF (40 mL)置於雙頸瓶中，於室溫下反應 24 小時。反應完成後先以減壓蒸餾去除多餘 1,6-Dibromohexane，反應混合物再以 EA 及水萃取，有機層以無水 MgSO_4 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化

(DCM:Hexane = 1:5 體積比為沖提液)，得白色固體產物 0.93 g，產率 30%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.36–1.41 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.47–1.52 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.81–1.88 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.36–3.39 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4.16–4.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 7.33–7.35 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.51 (s, 2H, aromatic protons), 7.86–7.88 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 26.34, 27.84, 28.61, 32.50, 33.56, 43.12, 111.92, 119.72, 121.28, 121.49, 122.60, 141.29. MASS (EI): m/z 486.

***N*-[6-(2,7-Dibromocarbazolyl)hexyl]phthalimide (10)**

取化合物(9) (0.1 g, 0.21 mmol)、Potassium phthalimide (0.042 g, 0.23 mmol)及 DMF (5 mL)置於雙頸瓶中，於 70 °C 下反應 16 小時。降溫後反應混合物以 EA 及水萃取，有機層以無水 MgSO_4 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化(DCM 為沖提液)，得白色固體 0.08 g，產率 71%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.37–1.45 (m, 4H, carbazole- $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 1.65–1.70 (m, 2H, carbazole- CH_2CH_2-), 1.82–1.87 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 3.66–3.69 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, carbazole- CH_2-), 4.18–4.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}-$), 7.32–7.34 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 1.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.51 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.69–7.71 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, aromatic

protons), 7.82–7.84 (dd, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.87–7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, aromatic protons). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm): 26.75, 28.43, 28.70, 29.69, 37.75, 43.26, 111.97, 119.72, 121.30, 121.48, 122.58, 123.19, 132.13, 133.87, 141.32, 168.41. MASS (EI): m/z 553.

***N*-(6-Aminoethyl)-2,7-dibromocarbazole (11)**

取化合物(10) (0.1 g, 0.18 mmol)、Hydrazine (0.01 g, 0.56 mmol)及 Ethanol (5 mL)置於雙頸瓶中，於 70°C 下反應 4 小時。之後反應混合物以 EA 及水萃取，有機層以無水 MgSO_4 除水再濃縮去除溶劑，粗產物以凝膠管柱層析純化(Methanol 為沖提液)，得棕色黏稠狀液體 0.02 g，產率 27%。

^1H -NMR (CDCl_3 , ppm): 1.37 (m, 6H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 1.84 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1.95 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.71 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 4.16–4.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 7.32–7.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.51 (s, 2H, aromatic protons), 7.87–7.88 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, aromatic protons). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ppm): 26.55, 26.96, 28.73, 29.67, 43.22, 111.95, 119.68, 121.26, 121.48, 122.54, 141.32. MASS (EI): m/z 424.

***N,N'*-Bis[6-(2,7-dibromocarbazoly)hexyl]-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimide (M4)**

取化合物(1) (0.10 g, 0.19 mmol)、(11) (0.32 g, 0.75 mmol)、Acetic

acid (1 mL)及 DMF (10 mL)置於雙頸瓶中，於 80 °C 下反應 18 小時。之後將反應混合物滴入水中，收集固體並以凝膠管柱層析純化 (DCM:Hexane = 1:2 體積比為沖提液)，所得固體以 DCM (20 mL)溶解後再滴入 Hexane (50 mL)進行再沉澱，並重複一次，得紫紅色固體 0.015 g，產率 6%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1.48 (m, 8H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-perylene}$), 1.73 (m, 4H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1.87 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-perylene}$), 4.15–4.22 (m, 8H, $-\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{-perylene}$), 7.28–7.31 (m, 4H, aromatic protons), 7.51 (s, 4H, aromatic protons), 7.83–7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, aromatic protons), 8.65 (s, 4H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 26.61, 26.79, 27.80, 28.57, 29.70, 43.42, 112.00, 114.23, 119.72, 121.31, 121.49, 122.58, 123.18, 123.28, 128.62, 132.99, 135.39, 141.34, 162.23. MASS (FAB): m/z 1344.

2-5 聚合物之合成

聚合物 P3HT 及 **P1–P4** 合成之詳細流程如 Scheme 3 & 4 所示。所有高分子皆使用 Universal GRIM 途徑進行聚合，單體 **M1–M4** 與 **M5** (P3HT 單體)加入共聚之當量比為 0.025:1，Isopropylmagnesium chloride lithium chloride ($i\text{-PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$)與單體總量之當量比則為 1.4:1。詳細聚合步驟以高分子 **P1** 為例，說明如下：

取 **M1** (0.096 g, 0.076 mmol) 與 **M5** (1.00 g, 3.07 mmol) 置入 100 mL 雙頸瓶中，於氮氣環境下依序注入無水 THF (35 mL) 及 3M *i*-PrMgCl·LiCl (3.40 mL, 4.30 mmol)，再加熱至 80 °C 攪拌 2 小時。另取 1,2-Bis(diphenylphosphinoethane)nickel(II) chloride (Ni(dppp)Cl₂) (9.0 mg, 1.66×10⁻² mmol) 均勻分散於無水 THF (25 mL)，再注入反應之雙頸瓶中，持續於 80 °C 下迴流反應 3 小時。待聚合結束後，將反應混合物緩慢滴入 Methanol (150 mL) 中攪拌 1 小時，過濾收集固體再置入 Hexane (150 mL) 攪拌清洗 12 小時，得紫黑色固體 0.206 g，產率 40 %。

P3HT: 取 **M5** (1.0 g, 3.07 mmol)、*i*-PrMgCl·LiCl (3.40 mL, 4.30 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ (9.0 mg, 1.66×10⁻² mmol)，得紫黑色固體 0.21 g，產率 41 %。

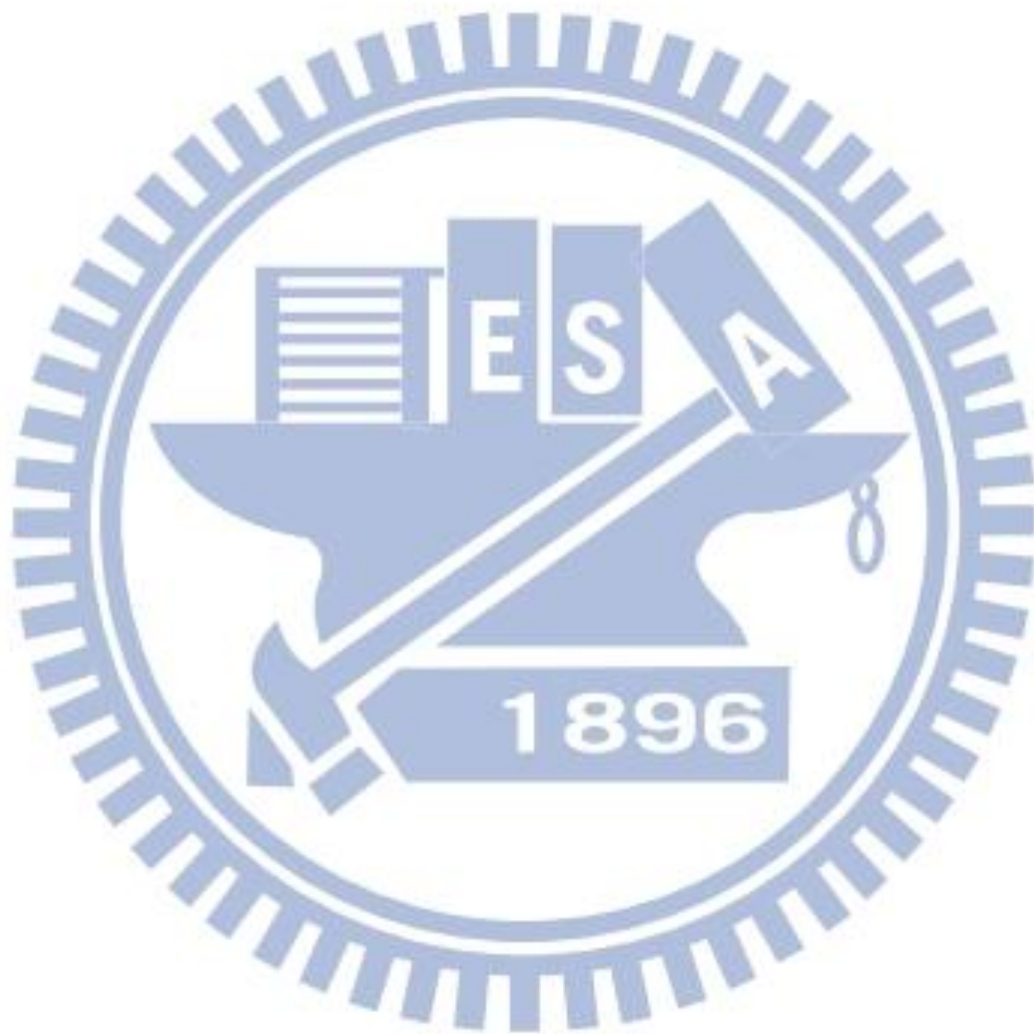
P2: 取 **M2** (0.05 g, 0.076 mmol)、**M5** (1.0 g, 3.07 mmol)、*i*-PrMgCl·LiCl (3.40 mL, 4.30 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ (9.0 mg, 1.66×10⁻² mmol)，得紫黑色固體 0.205 g，產率 40 %。

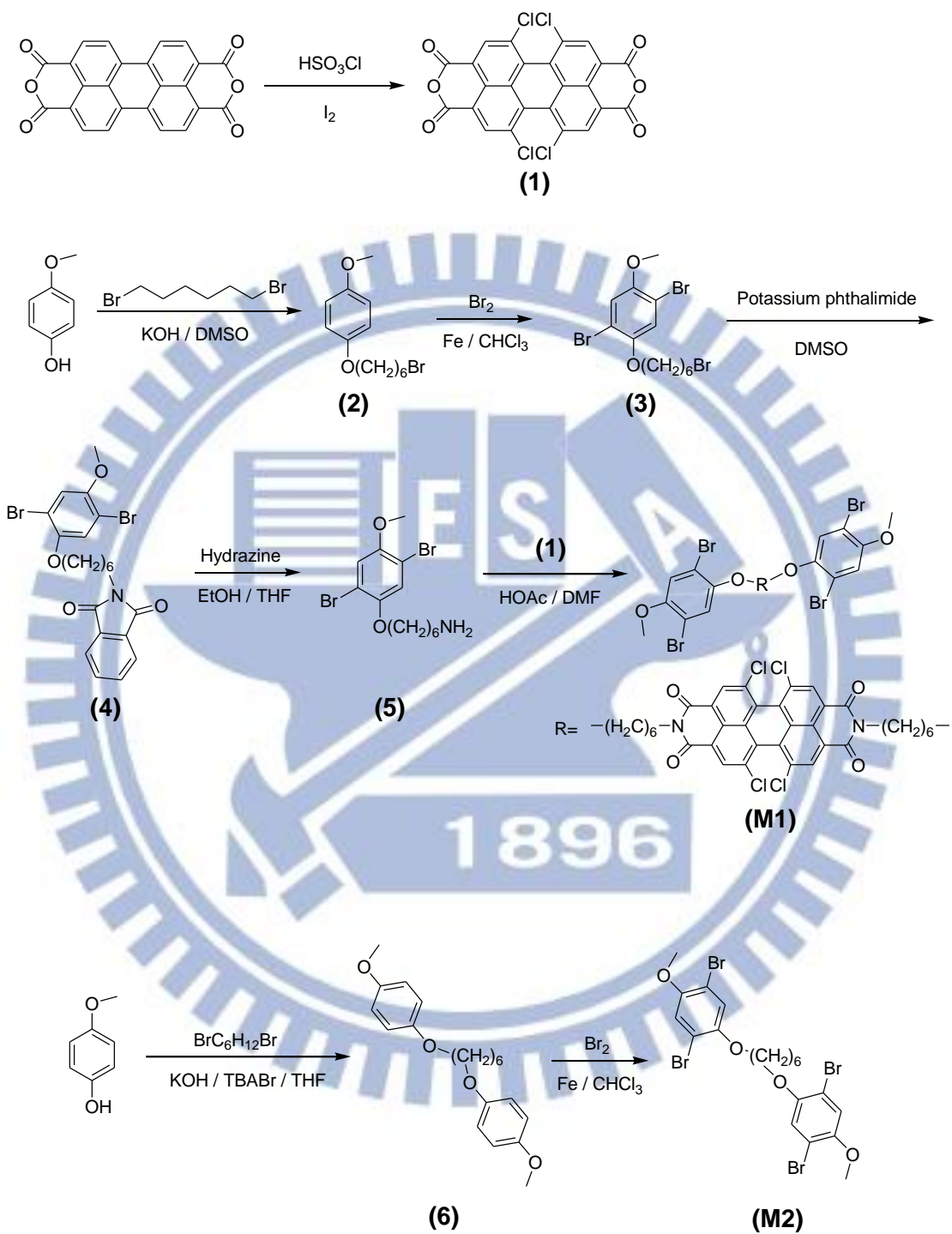
P3: 取 **M3** (0.06 g, 0.076 mmol)、**M5** (1.0 g, 3.68 mmol)、*i*-PrMgCl·LiCl (3.40 mL, 4.30 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ (9.0 mg, 1.66×10⁻² mmol)，得紫黑色固體 0.213 g，產率 41 %。

P4: 取 **M4** (0.10 g, 0.076 mmol)、**M5** (1.0 g, 3.68 mmol)、*i*-PrMgCl·LiCl

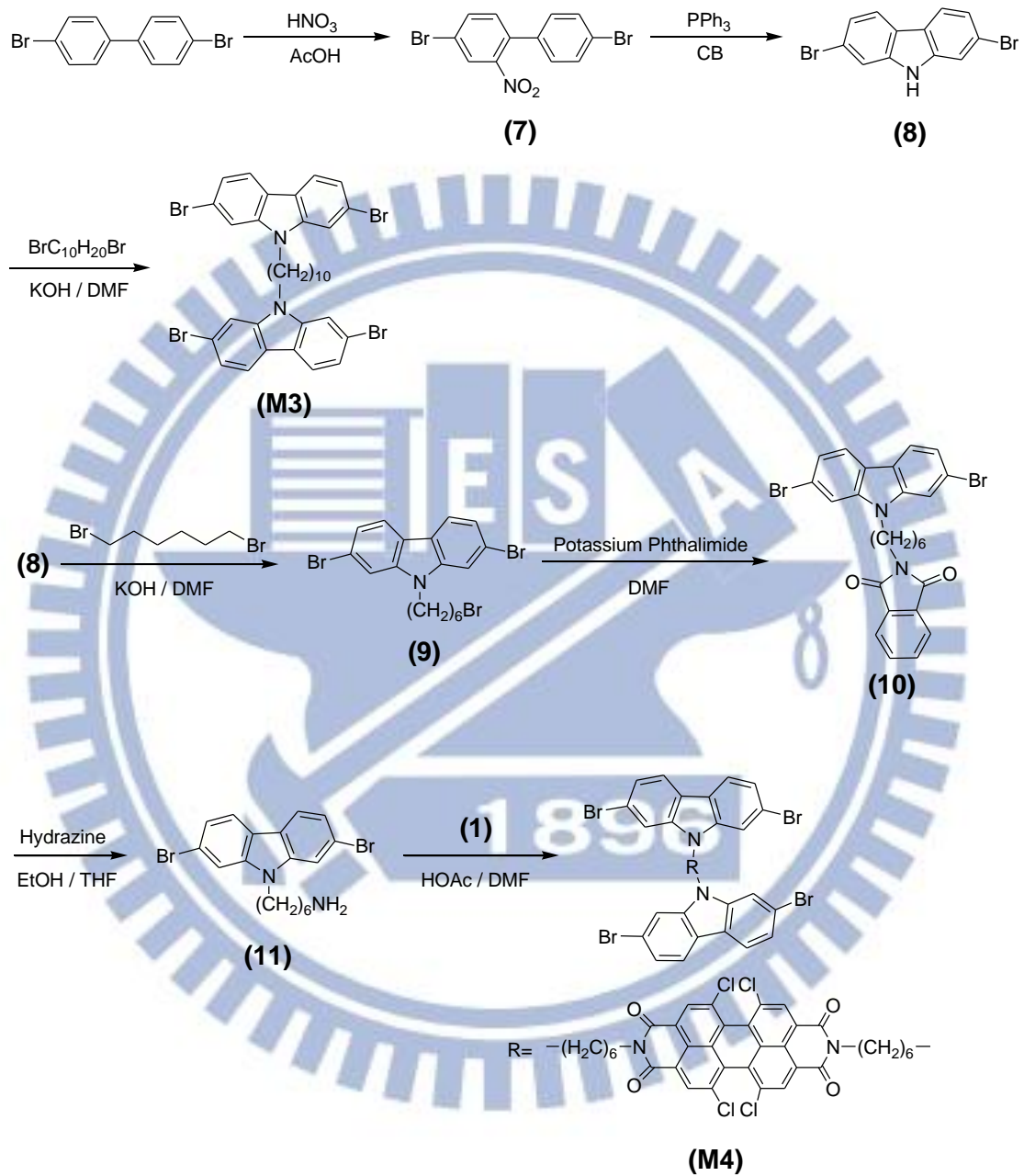
(3.40 mL, 4.30 mmol)、Ni(dppp)Cl₂ (9.0 mg, 1.66×10⁻² mmol)，得

紫黑色固體 0.215 g，產率 41 %。

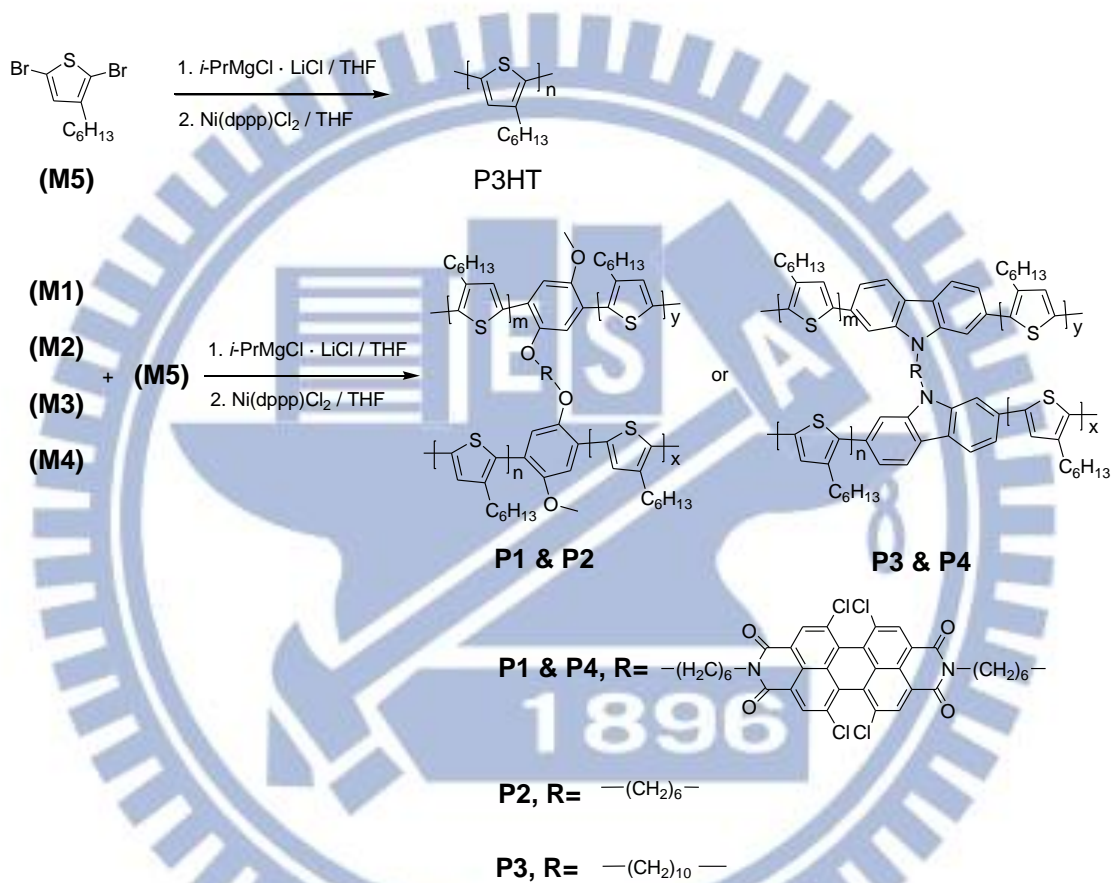




Scheme 1. 單體 M1 與 M2 之合成途徑



Scheme 2. 單體 M3 與 M4 之合成途徑



Scheme 3. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之合成途徑

第三章 結果與討論

本研究旨在探討 PBI 作為架橋之超分枝聚噻吩衍生物之光電與電化學性質，預期其分子量能夠大於 P3HT 單聚物之分子量，並藉以增強或改變 P3HT 主鏈之性質，所有合成之高分子如 Figure 3-1 所示：

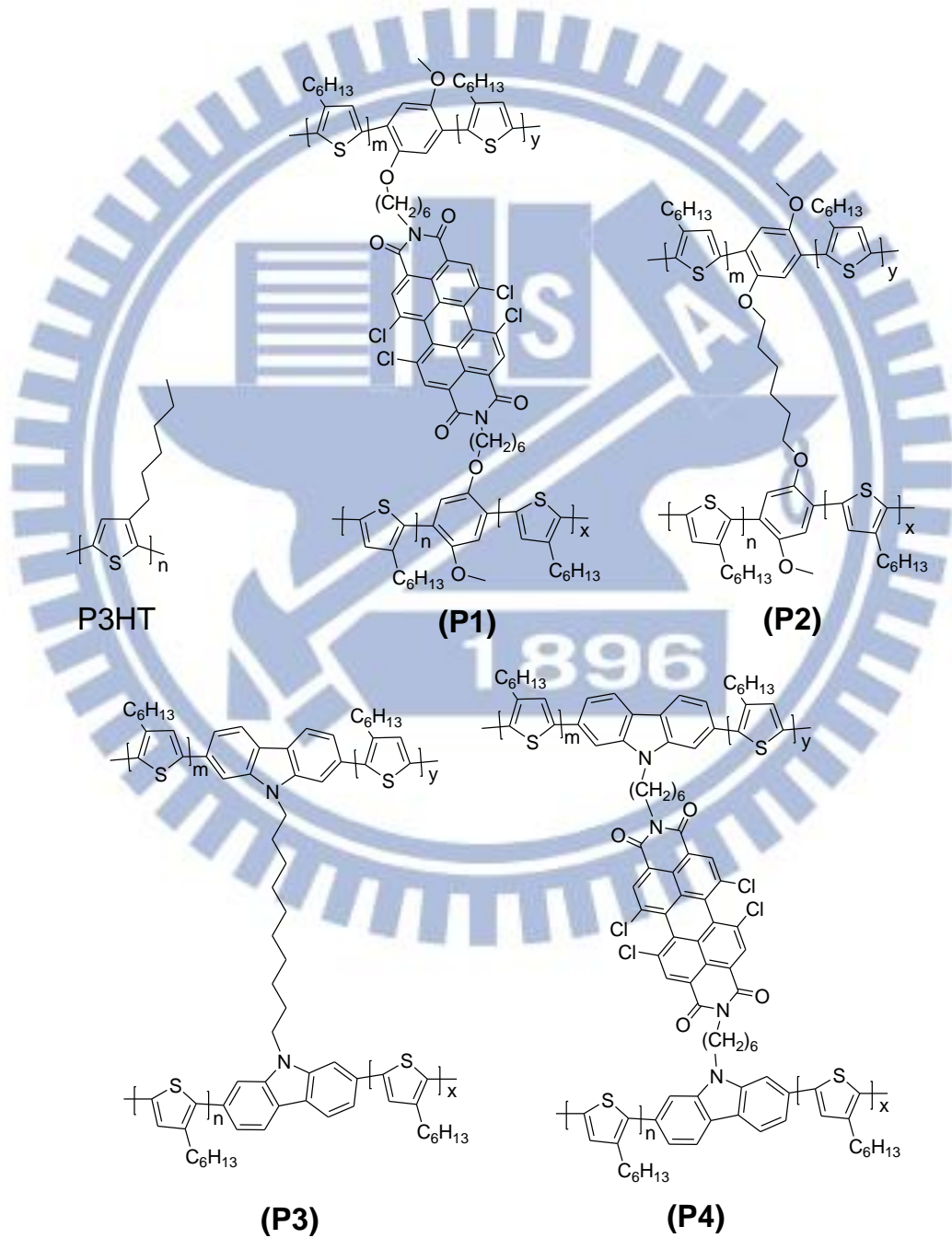


Figure 3-1. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之化學結構

其中 **P2** 與 **P3** 為柔軟長碳鏈架橋之超分枝高分子，**P1** 與 **P4** 則為引入 PBI 架橋之超分枝高分子，兩者互為對照組，探討引入架橋後對分子量、電化學及光電性質的影響。

3-1 聚合

本研究從 **P1** 及 **P2** 聚合著手，探討雙頭單體加入比例與高分子分子量之關係，再依此比例製備其餘超分枝高分子。

由聚合經驗得知，影響 Universal GRIM 聚合結果有：(1) 雙頭單體加入比例；(2) *i*-PrMgCl·LiCl 的當量比：為了防止 *i*-PrMgCl·LiCl 注入反應瓶的過程中，因夾雜空氣導致部分試劑與水反應而失效，須控制好比例；(3) 反應時間與溫度：本研究發現 *i*-PrMgCl·LiCl 加入後溫度需維持於 80 °C，且需於 1.5 – 2 小時後立即加入觸媒 Ni(dppp)Cl₂ 才可成功聚合，於常溫下攪拌並無聚合效果；(3) Ni(dppp)Cl₂ 的當量比：文獻指出該觸媒的角色類似於一般陰離子聚合反應用之起始劑^[43]，反應的聚合度 (Degree of Polymerization) 正比於單體消耗量與觸媒的比值，因此可藉由調控單體與觸媒的當量比，以合成各種分子量之高分子產物。

將雙頭單體 **M1** (或 **M2**) 與己基噻吩單體 **M5** 加入當量比控制在 0.25:1、0.1:1 及 0.025:1，共聚結果如 Table 3-1 所示，其中以比例為

0.025:1 共聚反應結果最佳，**P1** 與 **P2** 之數量平均分子量 (Number-average Molecular Weight, \overline{M}_n) 分別達到 34.1k 與 29.2k g/mol，兩者之重量平均分子量 (Weight-average Molecular Weight, \overline{M}_w) 分別達到 63.1k 與 54.2k g/mol，均較 P3HT 明顯增加，而分子量分佈 (Polydispersity Index, PDI) 相較之下則無明顯差異。

Table 3-1. 高分子 **P1** 及 **P2** 於不同單體比例下之聚合結果

Polymer	Monomer ratio M1 or M2:M5	$\overline{M}_n \times 10^3$ (g/mol)	$\overline{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	PDI
P1 ^a	0.25:1	11.7	15.4	1.32
	0.1:1	10.9	21.5	1.97
	0.025:1	34.1	63.1	1.85
P2 ^b	0.25:1	X	X	X
	0.1:1	1.4	5.2	3.71
	0.025:1	29.2	54.2	1.86
P3HT ^c	X	16.9	31.6	1.87

^a 由 **M1** 與 **M5** 共聚而成

^b 由 **M2** 與 **M5** 共聚而成

^c 由 **M5** 聚合而成

由上表結果可知，當雙頭單體比例太高時，生成的高分子之分子量反而下降，推測原因在於雙頭單體引入導致空間阻礙，限制了其聚合的自由度，無法與尋常直鏈式聚合的自由度比擬。**P1** 及 **P2** 情況又有所不同，在於其雙頭結構之間的架橋長度不同，**M2** 僅以長碳鏈作

為架橋連接，比 PBI 架橋距離要短，以 **P2** 為例，其想像圖如 Figure 3-2 所示，造成嚴重的空間阻礙，使得聚合不易。

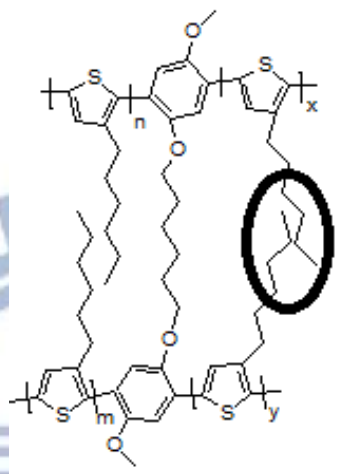


Figure 3-2. 高分子 **P2** 之空間阻礙結構示意圖

綜觀上述結果，當雙頭單體與己基噻吩單體比例為 0.025:1 時，不管是長碳鏈架橋或 PBI 架橋，其分子量都能有效提升。因此本研究接下來之超分枝高分子聚合皆依照此比例進行聚合反應，其聚合結果如 Table 3-2 所示，可見高分子之分子量均有所成長，PDI 值仍能控制在 2.0 以下。

Table 3-2. 高分子 P3HT 及 P1-P4 之聚合結果

Polymer	$\overline{Mn} \times 10^4$ (g/mol)	$\overline{Mw} \times 10^4$ (g/mol)	PDI
P3HT	1.69	3.16	1.87
P1	3.41	6.31	1.85
P2	2.92	5.42	1.86
P3	3.24	5.32	1.64
P4	2.81	5.62	2.0

3-2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

噻吩環上 4 號碳上之氫原子與側鏈 α 碳上的氫原子光譜訊號位置及積分值，可用以判斷聚噻吩的立體規則度 (Regioregularity, % HT) [44,45]，如 Figure 3-3 所示。

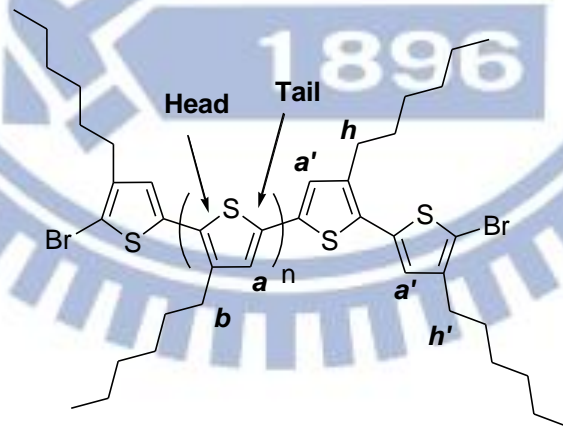


Figure 3-3. rr-P3HT 結構圖

具有立體規則度的 rr-P3HT 於 $\delta = 6.98$ ppm (H_a) 與 $\delta = 2.8$ ppm (H_b) 訊號峰強度，相較於 $\delta = 7.05$ ppm ($H_{a'}$) 與 $\delta = 2.6$ ppm (H_h 及 $H_{h'}$)

皆屬於非規則排列 P3HT) 的訊號峰強度明顯許多；噻吩環上之氫原子在不同位置鍵結方式下之化學位移整理於 Table 3-3 中。藉由各訊號峰之積分值可推算出高分子的立體規則度，計算方法如式(3)所示：

$$\% \text{ HT} = \frac{\mathbf{b} + \mathbf{h}}{\mathbf{b} + \mathbf{h} + \mathbf{h}'} \times 100 \% \quad (3)$$

Table 3-3. 噻吩環上之氫原子在不同鍵結方式下之化學位移

Configuration	Chemical shift δ (ppm)
HT - HT	6.98
TT - HT	7.00
HT - HH	7.02
TT - HH	7.05

茲以高分子 P3HT 為例，其氫譜如 Figure 3-4 (a)所示，側鏈 α 碳上的 H_b 位於 $\delta = 2.807$ ppm，為具有立體規則且訊號為標準三重峰分裂，符合(N+1)規則； H_h 、 H_h' 代表不規則排列之側鏈 α 碳上的氫訊號，分別位於 $\delta = 2.55-2.57$ 、 $2.50-2.52$ ppm，放大圖如 Figure 3-4 (b)所示。針對 H_b 、 H_h 、 H_h' 訊號作積分，其積分值分別為 1.9008、0.2001、0.0773，根據式(3)計算得其立體規則度為 96.4%。根據以上原則，計算所有高分子 **P1-P4** 之立體規則度分別為 97.7 及 97.8% (後三者皆同)，其

結果整理於 Table 3-4 中。歸納以上結果，本研究所合成之高分子均能形成規則排列結構，立體規則度達 95% 以上。即使高分子 **P1-P4** 有引入架橋團基，但比例甚低，故其立體阻礙沒有影響到高分子主鏈的排列規則度。

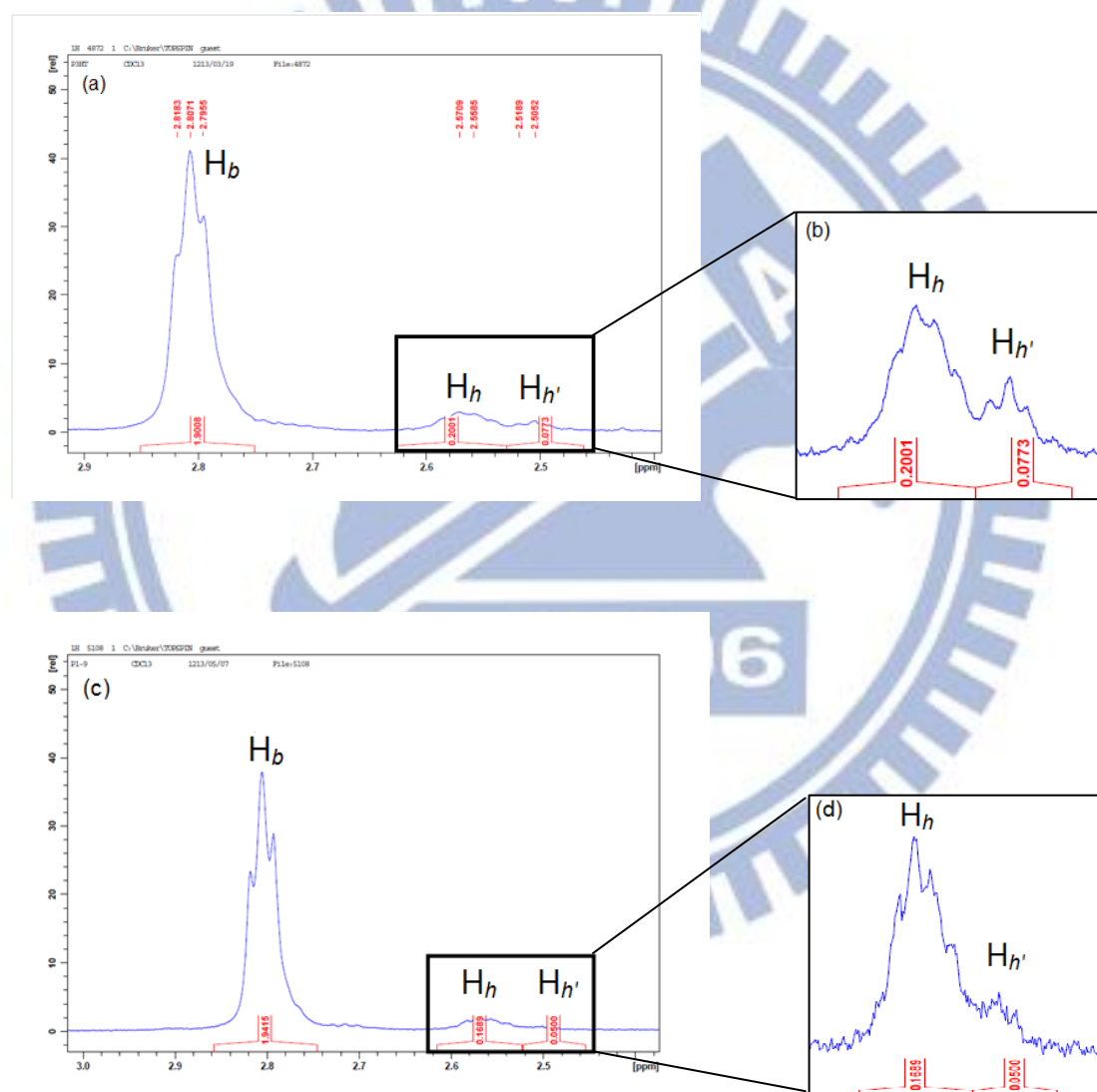


Figure 3-4. 高分子 P3HT 側鏈 α 碳上的 (a) H_b , H_h , $H_{h'}$ 訊號、(b) H_h , $H_{h'}$ 放大圖，以及 **P1** 的 (c) H_b , H_h , $H_{h'}$ 訊號、(d) H_h , $H_{h'}$ 放大圖

Table 3-4. 高分子 P3HT 與 **P1-P4** 之氫訊號積分值及立體規則度

Polymer	Integral H_b	Integral H_h	Integral $H_{h'}$	% HT
P3HT	1.9008	0.2001	0.0773	96.4
P1	1.9415	0.1689	0.050	97.7
P2	1.8885	0.1678	0.0463	97.8
P3	1.9704	0.1728	0.0474	97.8
P4	1.9458	0.1681	0.0477	97.8

為檢驗架橋是否成功引入高分子主鏈中，本研究將單體 P3HT 及架橋高分子之氫譜一起比較，以 **P1** 及 **P2** 為例，其氫譜比較圖如 Figure 3-5 所示，圖中顯示 P3HT、**P1** 及 **P2** 均在 $\delta = 6.97$ ppm 出現立體規則的噻吩環 4 號碳上氫原子訊號，且此訊號強度頗高，表示所合成之聚噻吩具有高度立體規則度。如 Figure 3-5 (a) 所示，**P1** 在 $\delta = 8.67$ ppm 出現 perylene-H 訊號，且在 $\delta = 3.8-4.2$ ppm 之間也出現 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 與 imide-H 訊號，上述訊號均與單體相同或接近，顯示 PBI 架橋有確實導入高分子結構中；而 Figure 3-5 (b) 所示，**P2** 在 $\delta = 3.7$ ppm 出現三重峰訊號，與 **M2** 的 $-\text{OCH}_2-$ 訊號接近 ($\delta = 3.95$ ppm)，化學位移的差異來自於高分子主鏈的牽絆，使其往高磁場 (Up Filed) 方向移動；**P3** 與 **P4** 均觀察到類似的現象。

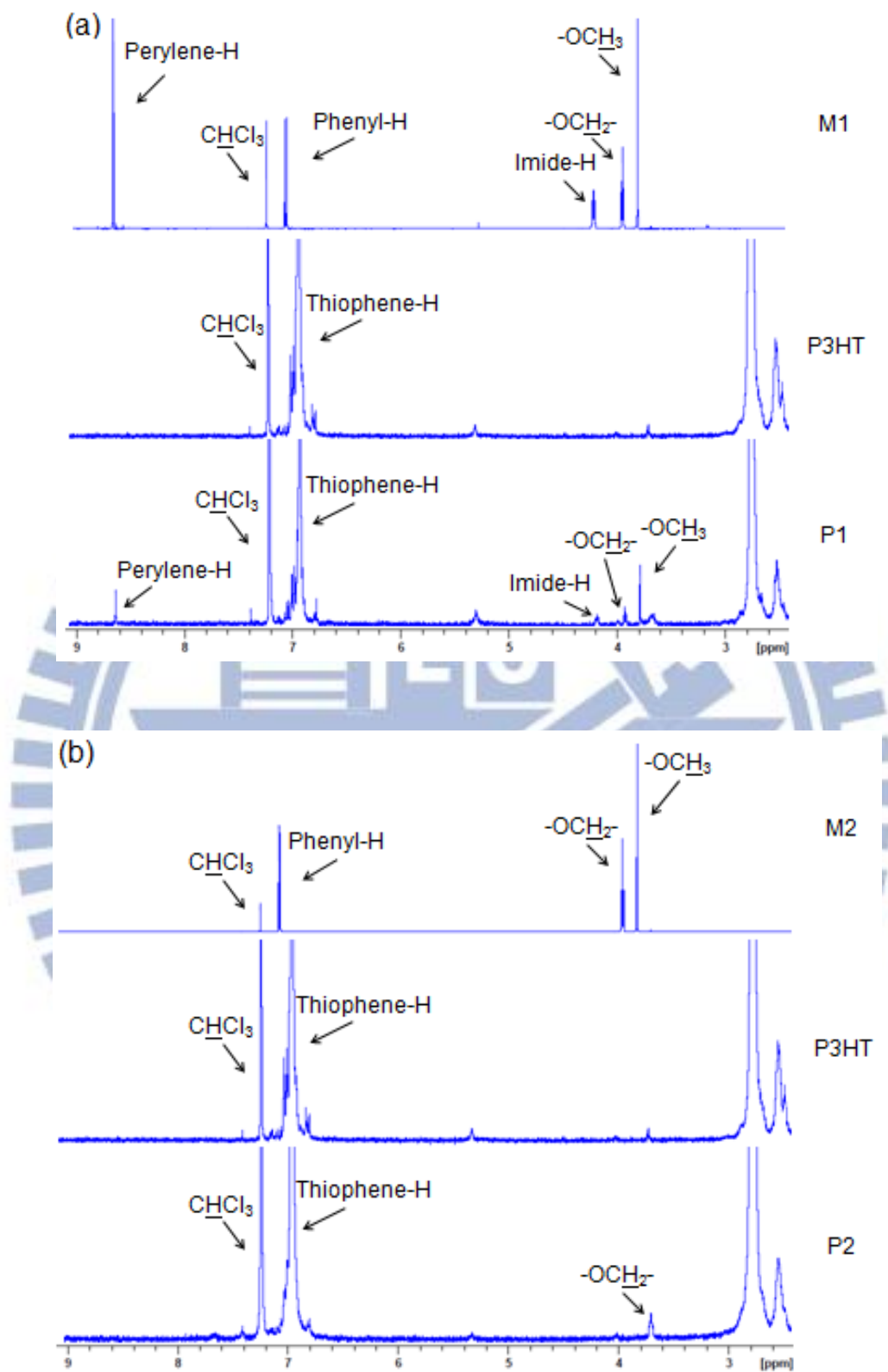


Figure 3-5. (a) M1、P3HT、P1 與(b) M2、P3HT、P2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜比較圖

3-3 FTIR 分析

本研究利用 FTIR 光譜分析所合成之高分子化學鍵結，以 P3HT、**P1** 與 **P2** 為例，其 FTIR 光譜如 Figure 3-6 所示，所有高分子之芳香環上 C-H 吸收峰位於 $3055\text{--}3056\text{ cm}^{-1}$ ，長碳鏈上 C-H 吸收峰則位於 $2853\text{--}2955\text{ cm}^{-1}$ ，噻吩環上之 C=C 吸收峰位於 $1454\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ [46,47]，芳香環平面外(out-of-plane)之 C-H 吸收峰位於 $819\text{--}821\text{ cm}^{-1}$ 。此外，**P1** 結構中內含 PBI 架橋，可觀察到醯亞胺上 C=O 吸收峰出現於 1702 、 1664 cm^{-1} [48,49]，如 Figure 3-6 (b) 所示；**P2** 之 FTIR 光譜與 P3HT 一致，如 Figure 3-6 (c) 所示；**P3** 與 **P4** 亦顯現出類似的 FTIR 光譜及化學鍵吸收訊號。所有高分子之 FTIR 訊號值列表於 Table 3-4 中。

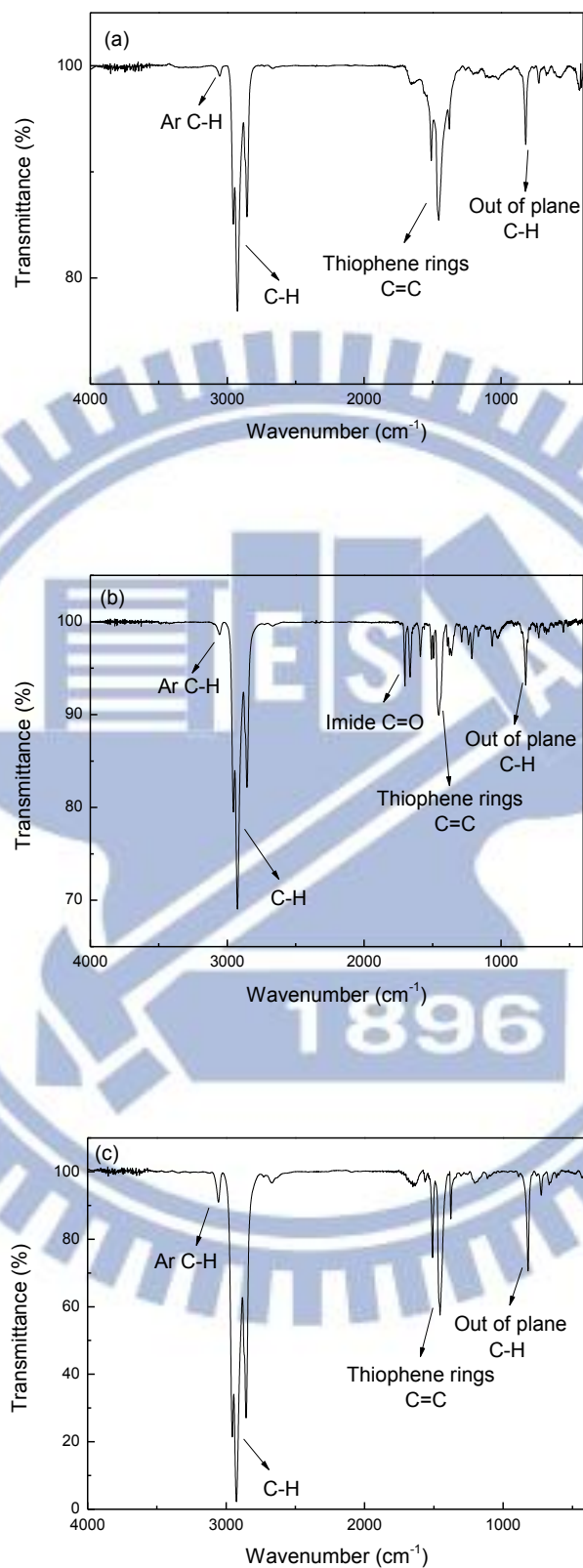


Figure 3-6. (a) P3HT、(b) P1 及(c) P2 高分子之 FTIR 光譜

Table 3-5. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之 FTIR 吸收峰

Polymer	Ar C-H	Aliphatic C-H	Thiophene rings C=C	out-of-plane C-H	Imide C=O
P3HT	3055	2954, 2925, 2855	1510, 1455	819	N/A
P1	3056	2954, 2925, 2855	1508, 1454	820	1702, 1664
P2	3055	2955, 2922, 2853	1509, 1455	819	N/A
P3	3055	2957, 2922, 2852	1510, 1455	820	N/A
P4	3056	2955, 2925, 2855	1508, 1445	821	1702, 1664

3-4 熱性質分析

3-4-1 TGA

Figure 3-7 (a)為單體 M1-M4 之 TGA 曲線圖，取重量損失前後曲線之切線交點定義為 T_d ，M1-M4 的 T_d 分別為 388、343、384 及 391 °C，其中 M2 之 T_d 最低，長碳鏈鍵結最容易受熱而斷裂並減輕重量，殘餘量由高至低依序是 M4 > M1 > M3 > M2；Figure 3-7 (b)為高分子 P3HT、P1-P4 之 TGA 曲線圖，所有高分子於加熱超過 300 °C 後顯現第一段重量損失，P2 與 P3 在此溫度下率先損失重量，而 P1 及 P4 約在 330 °C 後才開始呈現重量損失的現象，P1 損失的幅度甚至比 P3HT 小。升溫至 440 °C 之後高分子主鏈開始斷裂，分析圖譜得知該段熱重損失 T_d 皆在 445-446 °C，與文獻大致相符^[50]，P1 仍保有最不易受熱而損失重量的特點。由上述單體殘餘量以及高分子熱重損失曲線，可歸納出以下兩點結論：(一)在架橋的部分中，長碳鏈架橋的熱

穩定性較差，起源於化學鍵結較弱，而擁有剛硬 Perylene 的 PBI 架橋顯示其有助於提升熱穩定性；(二)高分子 **P1** 的熱穩定性最佳，甚至超越 P3HT，除了剛硬的 PBI 架橋以外，其最高的分子量(見 Table 3-2)也是 T_d 提高的原因之一。至於高分子 **P4** 雖然也有 PBI 架橋，唯其分子量與 **P2** 接近，其主鏈起始斷裂點(約 420 °C)也較為相近，不若 **P1** 來得高。

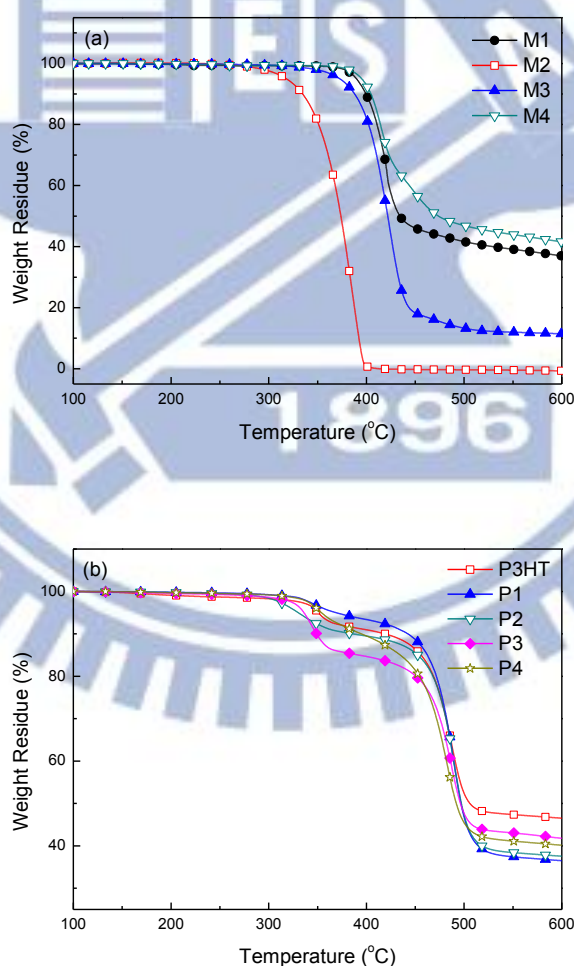


Figure 3-7. (a)單體 **M1-M4** 與(b)高分子 P3HT, **P1-P4** 之 TGA 曲線圖

3-4-2 DSC

Figure 3-8 為高分子 P3HT 與 **P1-P4** 之 DSC 曲線圖，結果顯示本研究自行合成之 P3HT 其 T_g 與 T_m 分別為 67、213 °C，參考文獻得知 P3HT 之 T_g 與 T_m 一般為 110、230 °C 左右^[51]，可知本研究合成之 P3HT 熱轉換溫度相較於文獻之值為低，應該是分子量較小之關係；高分子 **P1-P4** 其 T_g 介於 80-114 °C 之間， T_m 介於 215-228 °C 之間，在相同的合成條件下其 T_g 與 T_m 皆大於自行合成之 P3HT，顯示架橋的引入可提升熱穩定性。各材料之熱性質整理列表於 Table 3-6 中。

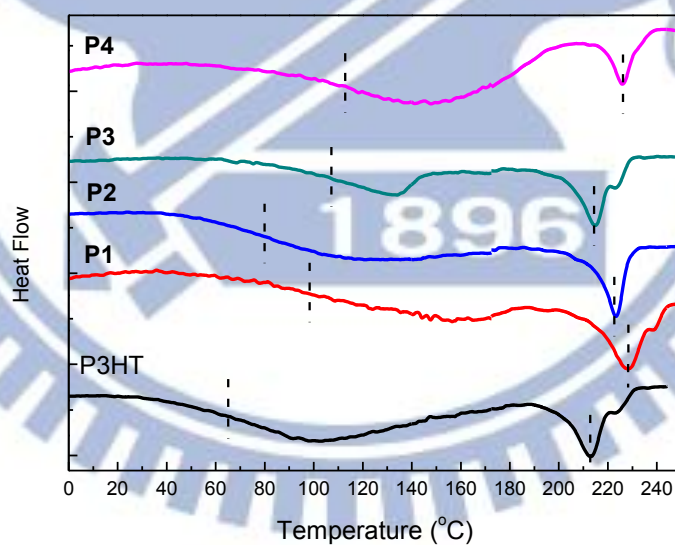


Figure 3-8. 高分子 P3HT 與 **P1-P4** 之 DSC 曲線圖

Table 3-6. 高分子 P3HT 與 **P1-P4** 之熱性質

Polymers	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$	$T_g(^{\circ}\text{C})^b$	$T_m(^{\circ}\text{C})^b$
P3HT	446	67	213
P1	446	98	228
P2	445	80	223
P3	445	106	215
P4	446	114	226

^a 數據來自 TGA

^b 數據來自 DSC

3-5 光學性質分析

3-5-1 吸收光譜分析

Figure 3-9 為單體 **M1-M4** 之溶液態吸收光譜，溶劑為 *o*-DCB，可觀察到三組吸收峰，**2,5-dibromo-4-methoxybenzene** 團基之吸收峰位於 293 nm，其藉由推電子基甲氧基及溴原子加強了苯環的共軛，使得苯環之吸收峰(255 nm)紅位移甚多，此吸收峰為 **M1** 及 **M2** 所有；**咪唑** 團基之吸收峰位於 297 nm^[52]，此吸收峰來自於單體 **M3** 及 **M4**；**M1** 及 **M4** 具有 perylene 團基，其特有之吸收峰位於 431、495 及 524 nm^[53]。

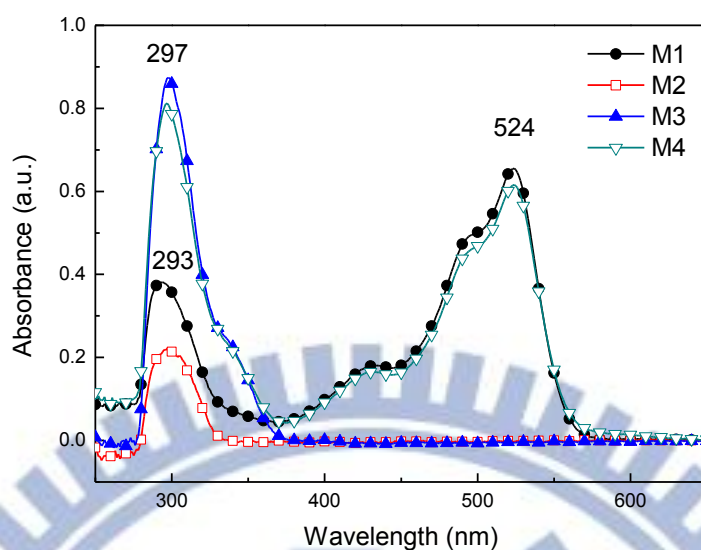


Figure 3-9. 單體 M1-M4 溶於 *o*-DCB 之吸收光譜

Figure 3-10 為高分子 P3HT、P1-P4 溶液態之吸收光譜，Figure 3-10 (a) 溶劑為 *o*-DCB，最大吸收峰位於 464–468 nm，此外 P1 及 P4 似乎具有一側吸收峰，經放大顯示於 Figure 3-10 (b) 觀察到位於 521 nm，對照 Figure 3-9 可知其屬於 perylene 團基，顯示雙頭單體確實導入高分子中；Figure 3-10 (c) 溶劑為 THF，最大吸收峰位於 446–450 nm；Figure 3-10 (d) 溶劑為 Toluene，最大吸收峰位於 451–455 nm。在三種不同溶劑下所有高分子最大吸收峰皆無明顯之位移，但 P1 及 P4 皆顯現出 perylene 團基之吸收峰。

Figure 3-11 為高分子 P3HT、P1-P4 薄膜態之吸收光譜，P3HT 的最大吸收峰位於 552 nm，為高分子主鏈之 π - π^* transition，而肩峰 603

nm 則為高分子鏈之間的堆疊所產生^[54]。高分子 **P1-P4** 的最大吸收峰以及肩峰位置皆與 P3HT 相似，然而肩峰強度皆有所增強，表示引入雙頭單體對主鏈共軛並無太大影響，還可增加鏈與鏈之堆疊，主鏈立體規則度越高，此肩峰的形狀與強度越明顯，此推論與 3-2 節立體規則度計算結果相符合。

本研究同時由薄膜態吸收譜線右端之起始值，計算出高分子之 E_g ，其計算方式如式(4)所示：

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}} (\text{nm})} \quad (4)$$

經計算得 P3HT、**P1-P4** 之 E_g 分別為 1.91、1.89 eV (後三者皆同)，視為低能隙共軛高分子(<2.0 eV)。

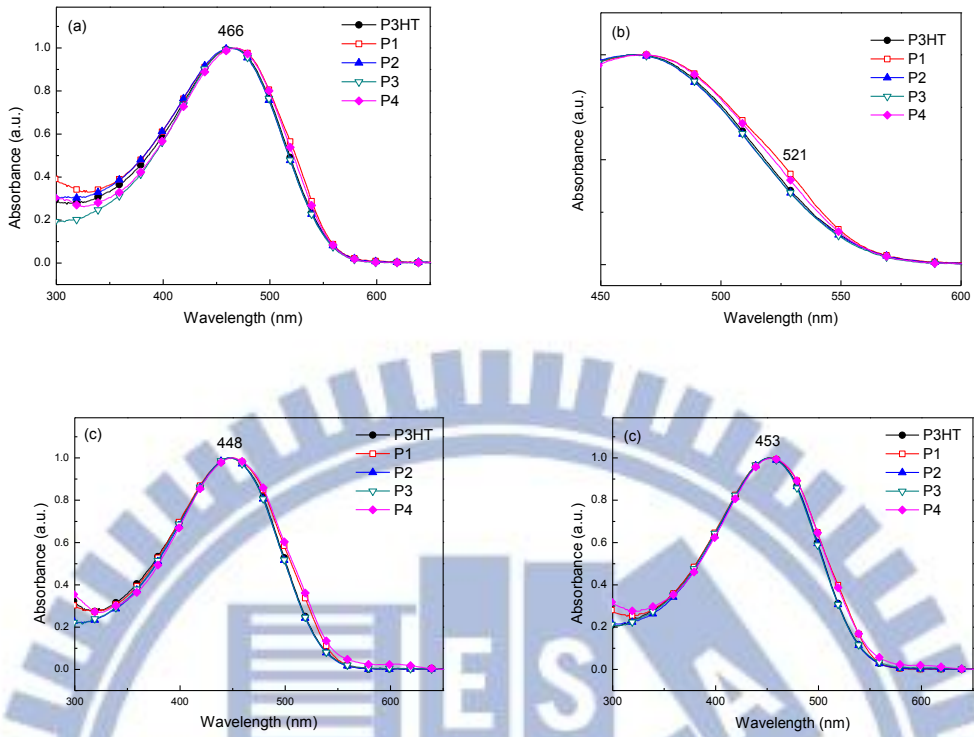


Figure 3-10. 高分子 P3HT 及 P1-P4 溶於(a)(b) *o*-DCB、(c) THF 與(d) Toluene 中之吸收光譜

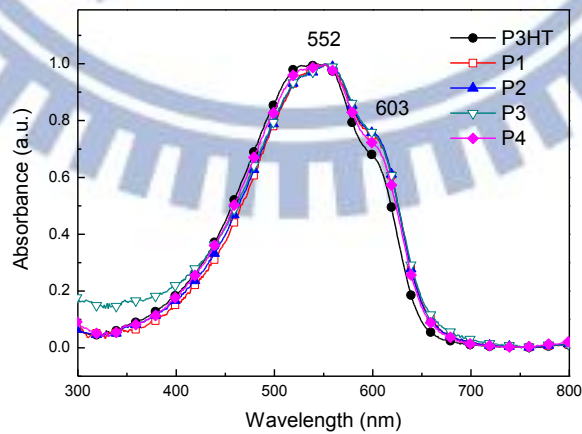


Figure 3-11. 高分子 P3HT 與 P1-P4 於薄膜態之吸收光譜

3-5-2 螢光光譜分析

Figure 3-12 為高分子 P3HT、**P1-P4** 溶液態之螢光放射光譜，Figure 3-12 (a) 溶劑為 *o*-DCB，利用 460 nm 之 UV 入射光激發樣品，最大放射峰位於 588–591 nm；Figure 3-12 (b) 溶劑為 THF，利用 430 nm 之 UV 入射光激發樣品，最大放射峰位於 574–580 nm；Figure 3-12 (c) 溶劑為 Toluene，利用 440 nm 之 UV 入射光激發樣品，最大吸收峰位於 577–580 nm。至於 perylene 團基雖也有放光行為如 Figure 3-12 (d) 所示，然其與高分子放光範圍重疊，放射強度又低，對整體螢光放射光譜並無太大影響。

Figure 3-13 為高分子 P3HT、**P1-P4** 薄膜態之螢光放射光譜，利用 550 nm 之 UV 入射光激發樣品，由 Figure 3-13 (a) 可知 P3HT 具有兩個螢光放射峰，位於 650 及 700 nm，分別代表單一主鏈與高分子鏈之間 π - π stacking 的放光行為；在相同的薄膜製備條件下，高分子 **P1-P4** 之螢光放射峰位置與 P3HT 差異不大，但螢光放射強度明顯減弱，推測為主鏈立體規則度的上升，鏈與鏈之間堆疊變好，從而減少放光強度。吾人亦可預測，這些高分子經吸收太陽光將激子解離成電子-電洞對後，產生再結合而放光的機率將會減小，有助於載子更有機會游移至兩端電極，增加元件的 *PCE* 值；而從 Figure 3-13 (b) 可知，**P3** 與 **P4** 之 700 nm 螢光放射峰強度明顯較弱，可解釋為咪唑雙頭單

體導入高分子主鏈上，呋唑與噻吩環之間的扭轉角較大，減少相鄰兩芳香環的平面性，連帶使得高分子鏈與鏈之堆疊相對其他高分子較差。

Figure 3-14 為高分子膜之實拍照片，一般情況下均顯現紫色薄膜狀，於長波 UV 光照射下則顯現程度不一的放光現象，其中 **P1** 與 **P4** 放光較不明顯，與 Figure 3-13 之螢光放射光譜量測結果相符。所有高分子之吸收峰、 E_g ，及螢光放射峰值整理於 Tables 3-7 中。

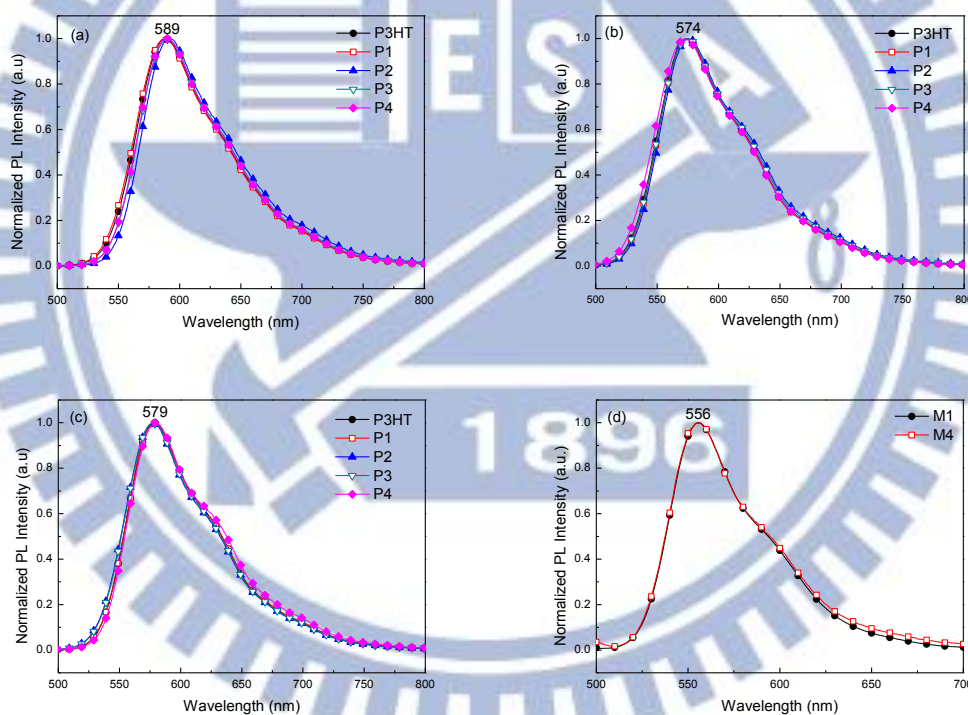


Figure 3-12 高分子 P3HT 與 **P1-P4** 溶於(a) *o*-DCB、(b) THF、(c) Toluene 中之螢光光譜，以及(d)單體 **M1**、**M4** 溶於 *o*-DCB 中之螢光光譜

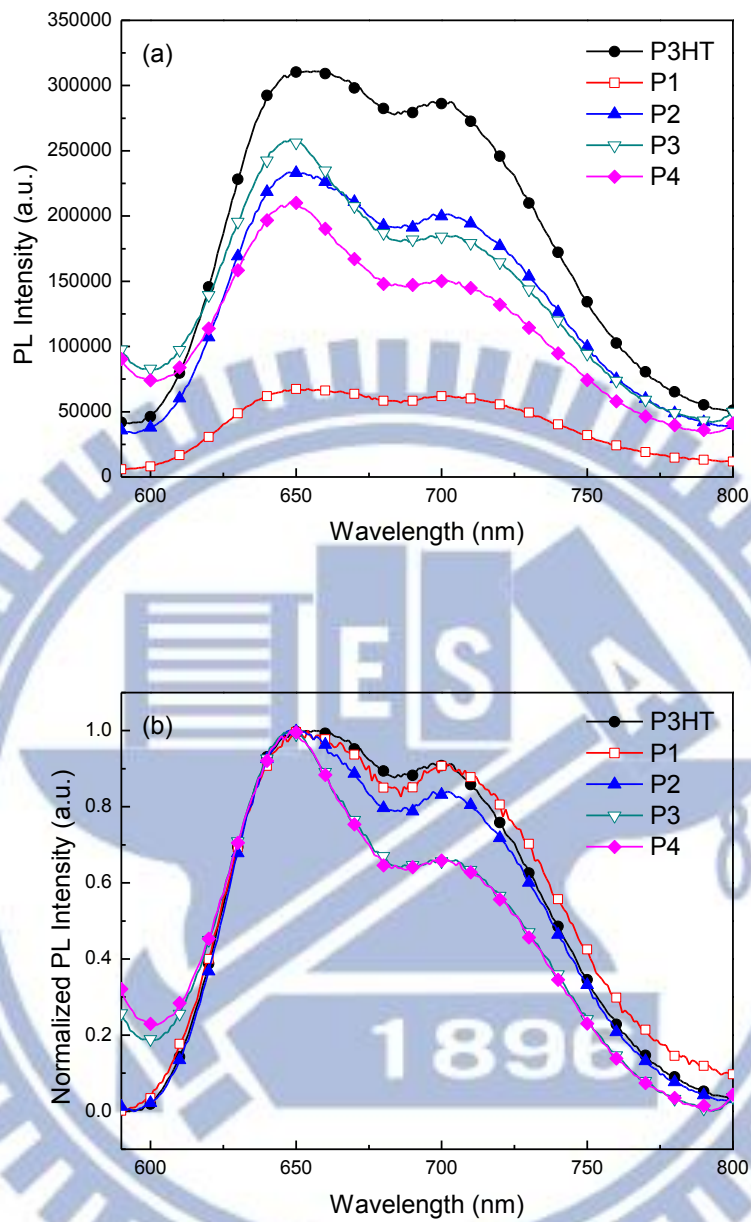


Figure 3-13. 高分子 P3HT 及 P1-P4 薄膜態之(a)原始與(b)歸一化螢光光譜

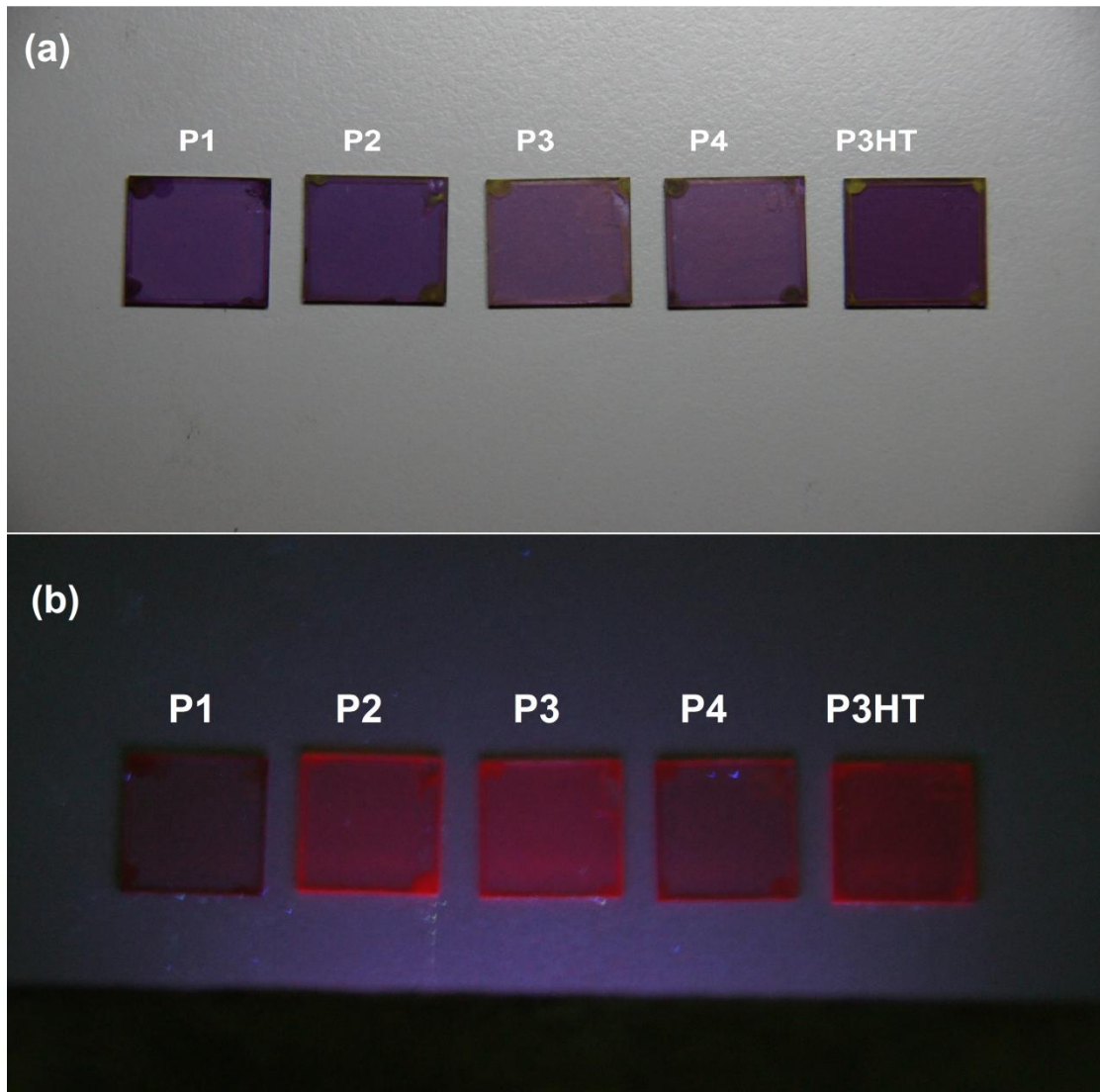


Figure 3-14. 高分子 P3HT 及 P1-P4 薄膜於(a)平常狀態與(b)長波長 UV 光照下之照片

Table 3-7. 高分子 P3HT 及 **P1-P4** 之(a)最大吸收峰值、能隙與(b)螢光放射峰值

(a)	λ_{\max} (nm)				λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
	<i>o</i> -DCB	THF	Toluene	Film		
P3HT	466	448	453	552 (603)	650	1.91
P1	467 (521)	449 (507)	455 (519)	553 (603)	657	1.89
P2	464	446	452	549 (603)	656	1.89
P3	465	447	451	550 (603)	657	1.89
P4	468 (524)	450 (508)	455 (519)	551 (603)	656	1.89

(b)	λ_{\max} (nm)			
	<i>o</i> -DCB	THF	Toluene	Film
P3HT	588	574 (630)	579 (622)	655 (699)
P1	588	574 (630)	579 (622)	653 (702)
P2	591	576 (630)	577 (622)	651 (702)
P3	590	575 (630)	577 (622)	649 (700)
P4	589	580 (631)	580 (622)	649 (700)

3-6 電化學分析

本研究利用 CV 決定材料之 HOMO 能階，搭配薄膜態吸收光譜所得之 E_g 數值(見 Table 3-7)，可推得材料之 LUMO 能階。計算原則如下：

$$\text{HOMO} = - | E_{\text{ox}} + 4.4 | \quad (5)$$

$$\text{LUMO} = E_g + \text{HOMO} \quad (6)$$

其中 E_{ox} 表示氧化起始電位。

高分子 P3HT 及 **P1-P4** 之氧化曲線如 Figure 3-15 所示，P3HT 之 $E_{ox} = 0.78 \text{ V}$ ，其 HOMO 及 E_g 分別為 -5.18 和 1.91 eV ，與文獻結果相近 (-5.2 eV 與 1.9 eV)^[55]；而高分子 **P1-P4** 之 E_{ox} 為 $0.80-0.91 \text{ V}$ ，HOMO 能階分別為 -5.20 、 -5.21 、 -5.31 、 -5.30 eV 。由式(6)推得 **P1-P4** 的 LUMO 的能階分別為 -3.31 、 -3.32 、 -3.42 、 -3.41 eV ，其與 PCBM 之 LUMO 能階 (-4.3 eV) 差值均大於 0.3 eV ，足以促使激子在 D-A 介面分離。本研究亦有量測高分子之還原曲線，但還原量測方向會因水氣或不純物所干擾，無法得到正確的數值。高分子 P3HT、**P1-P4** 及元件使用材料之能階圖如 Figure 3-16 所示，由圖可知引入架橋單體之高分子 LUMO 皆下降。所有高分子之電化學性質及 E_g 整理於 Table 3-8 中。

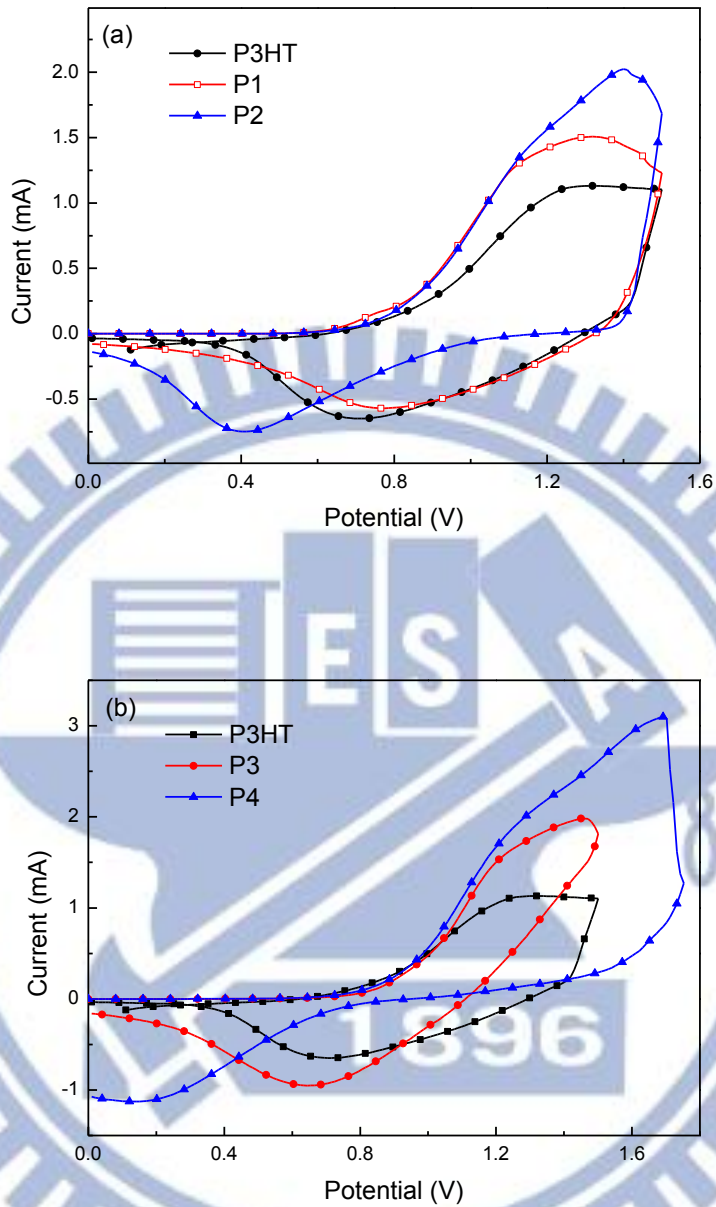


Figure 3-15. 高分子(a) P3HT、P1、P2 與(b) P3HT、P3、P4 之氧化曲

線

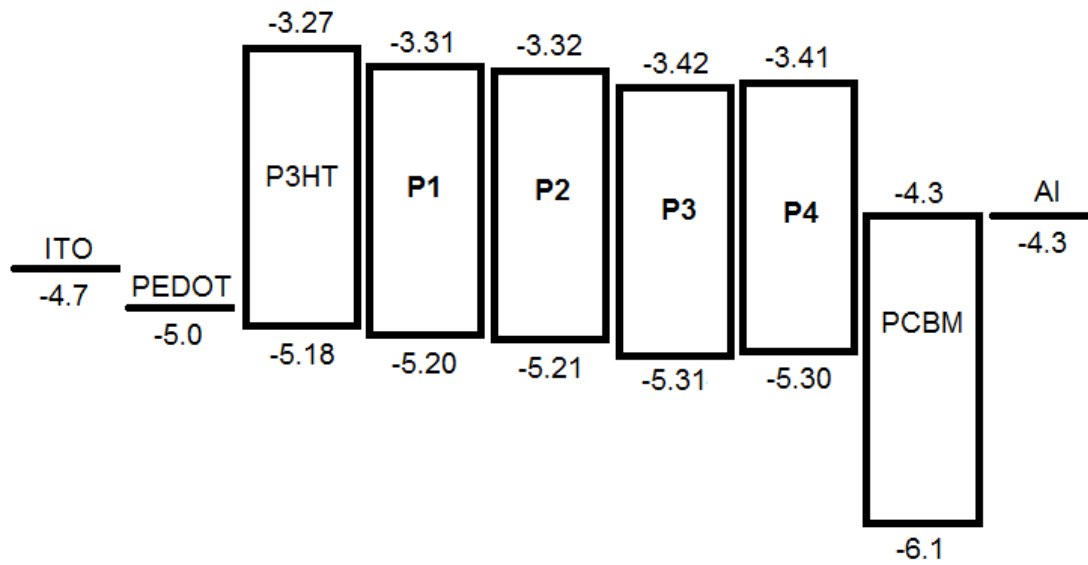


Figure 3-16. 元件使用材料之能階示意圖

Table 3-8. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之電化學性質、能隙

Polymer	E_{ox} (V) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g (eV) ^d
P3HT	0.78	-5.18	-3.27	1.91
P1	0.80	-5.20	-3.31	1.89
P2	0.81	-5.21	-3.32	1.89
P3	0.91	-5.31	-3.42	1.89
P4	0.90	-5.30	-3.41	1.89

^a 數據來自 CV

^b HOMO = $-|E_{ox}+4.4|$

^c LUMO = HOMO + E_g

^d 由薄膜態吸收譜線右端之起始值計算推得

3-7 溶解度測試表

由於後續製程之溶液配製濃度為 15 mg/mL，故以該濃度為測試條件，各高分子於不同溶劑中之溶解度比較整理於 Table 3-9 中。

Table 3-9. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之溶解度比較表

Polymer	<i>o</i> -DCB	CHCl ₃	CB	DCM	Toluene	THF	MeOH	Hexane
P3HT	○	○	○	△	△	△	X	X
P1	○	○	○	△	△	△	X	X
P2	○	○	○	△	△	△	X	X
P3	○	○	○	△	△	△	X	X
P4	○	○	○	△	△	△	X	X

○ 溶解度佳；△ 部份溶解；X 溶解度差

3-8 單載子電洞(Hole-Only)元件量測

此部分元件結構為ITO/PEDOT/polymer/Au。根據空間電荷限制電流(Space-Charge-Limited Current, SCLC)理論可推算有機材料之載子遷移率，公式如下：

$$J = (8/9)\epsilon_r\epsilon_0\mu(V^2/L^3) \quad (7)$$

J 為電流密度、 ϵ_r 為介電係數、 ϵ_0 為真空下的介電常數、 μ 為等效載子

遷移率、 V 為外加電壓、 L 為薄膜厚度。由Hole-Only元件測得之 I - V 曲線可得到 J 及 V ，共軛高分子之標準 ϵ_r 為3， L 平均皆為160 nm，計算得高分子P3HT、**P1**、**P2**、**P3**與**P4**之電洞遷移率分別為 9.89×10^{-6} 、 1.35×10^{-5} 、 1.38×10^{-5} 、 1.02×10^{-5} 與 $1.94 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ，而文獻之P3HT電洞遷移率為 $3.30 \pm 0.73 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [56]，本研究合成之所有高分子之電洞遷移率皆小於文獻之值，但是架橋高分子相較於P3HT皆有所提升，顯示引入架橋使得鏈與鏈之間的距離拉近，造成載子的傳遞較佳。

3-9 有機太陽能電池元件量測

此部分與中原大學物理所趙宇強實驗室合作，其元件結構為ITO/PEDOT/polymer:PCBM (1:1 w/w)/LiF/Al。P3HT 元件之 J - V 曲線圖如 Figure 3-17 (a)所示， J_{sc} 為 -5.81 mA/cm^2 ， V_{oc} 為 0.55 V， FF 為 30.1%， PCE 為 0.96%；**P1** 元件之 J - V 曲線圖如 Figure 3-17 (b)所示， J_{sc} 為 -4.64 mA/cm^2 ， V_{oc} 為 0.54 V， FF 為 32.23%， PCE 為 0.80%；**P2** 元件之 J - V 曲線圖如 Figure 3-17 (c)所示， J_{sc} 為 -5.35 mA/cm^2 ， V_{oc} 為 0.45 V， FF 為 26.78%， PCE 為 0.65%；**P3** 元件之 J - V 曲線圖如 Figure 3-17 (d)所示， J_{sc} 為 -5.26 mA/cm^2 ， V_{oc} 為 0.53 V， FF 為 32.03%， PCE 為 0.90%；**P4** 元件之 J - V 曲線圖如 Figure 3-17 (e)所示， J_{sc} 為 -5.11 mA/cm^2 ， V_{oc} 為 0.45 V， FF 為 34.18%， PCE 為 0.79%。所有元件結果整理於 Table 3-10 中。元件效率高低可從 UV 吸收光譜及 AFM 俯

視圖來分析，而本研究之高分子材料 UV 吸收光譜並無明顯變化(見 Figure 3-11)，在此以 AFM 俯視圖來分析元件效率之差異，若薄膜呈現均勻塊狀分布則載子能順利的傳遞，元件效率亦有所增益。Figure 3-18 (a)、(c)、(e)分別為 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 之 P3HT、**P2**、**P3** 與 PCBM 摻混薄膜之 AFM 俯視圖，可明顯看出 P3HT:PCBM 有適當的聚集且均勻分布；**P2**:PCBM 僅有零星的聚集現象且分布不均，絕大部分的掃描區域仍表現平坦且無塊狀分布；**P3**:PCBM 則為均勻的局部分布，惟其塊狀聚集比 P3HT:PCBM 小的多，可能減少載子的傳遞路徑並產生再結合；而 Figure 3-18 (b)、(d)、(f)分別為 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 之 P3HT、**P2**、**P3** 與 PCBM 摻混薄膜之 AFM 俯視圖，更能從其中看出分布之明顯差異，對照上述元件效率之高低($\text{P3HT} > \text{P3} > \text{P2}$)，亦與 AFM 俯視圖之觀察結果相符。所有架橋高分子 *PCE* 值皆低於 P3HT 元件，但是相較於過去文獻之超分枝聚噻吩高分子之 *PCE* 值(0.58–0.61%)為高^[57]，可見本研究導入之四氯駢苯二醯亞胺或長碳鏈作為架橋，比起僅以 2,3,5-thiophene 為超分枝中心帶來更好的元件效益。

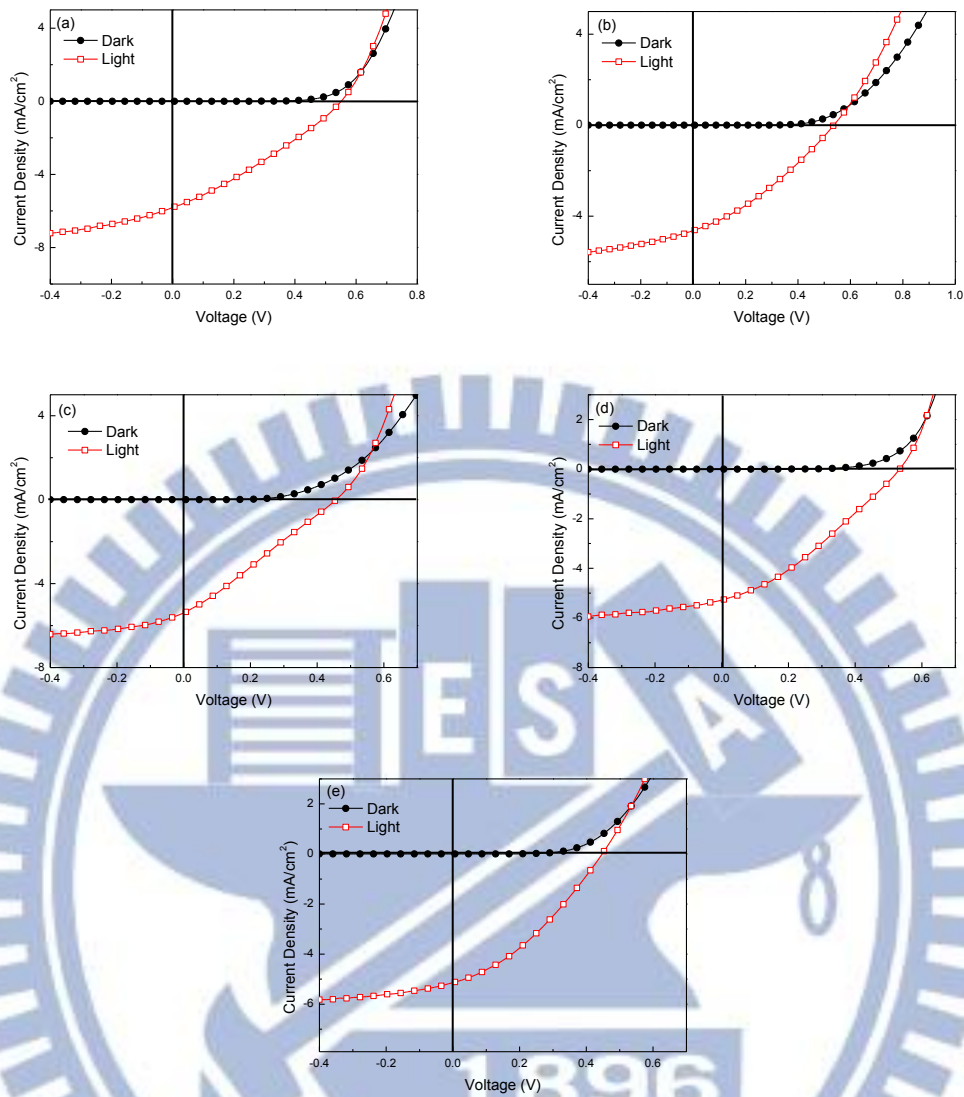


Figure 3-17. 高分子(a) P3HT、(b) P1、(c) P2、(d) P3 及(e) P4 之有機太陽能電池元件 J - V 曲線圖

Table 3-10. 高分子 P3HT 與 P1-P4 之有機太陽能電池元件結果

Polymer/轉速	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P3HT/500rpm	-5.81	0.55	30.10	0.96
P1/600rpm	-4.64	0.54	32.23	0.80
P2/500rpm	-5.35	0.45	26.78	0.65
P3/500rpm	-5.26	0.53	32.03	0.90
P4/500rpm	-5.11	0.45	34.18	0.79

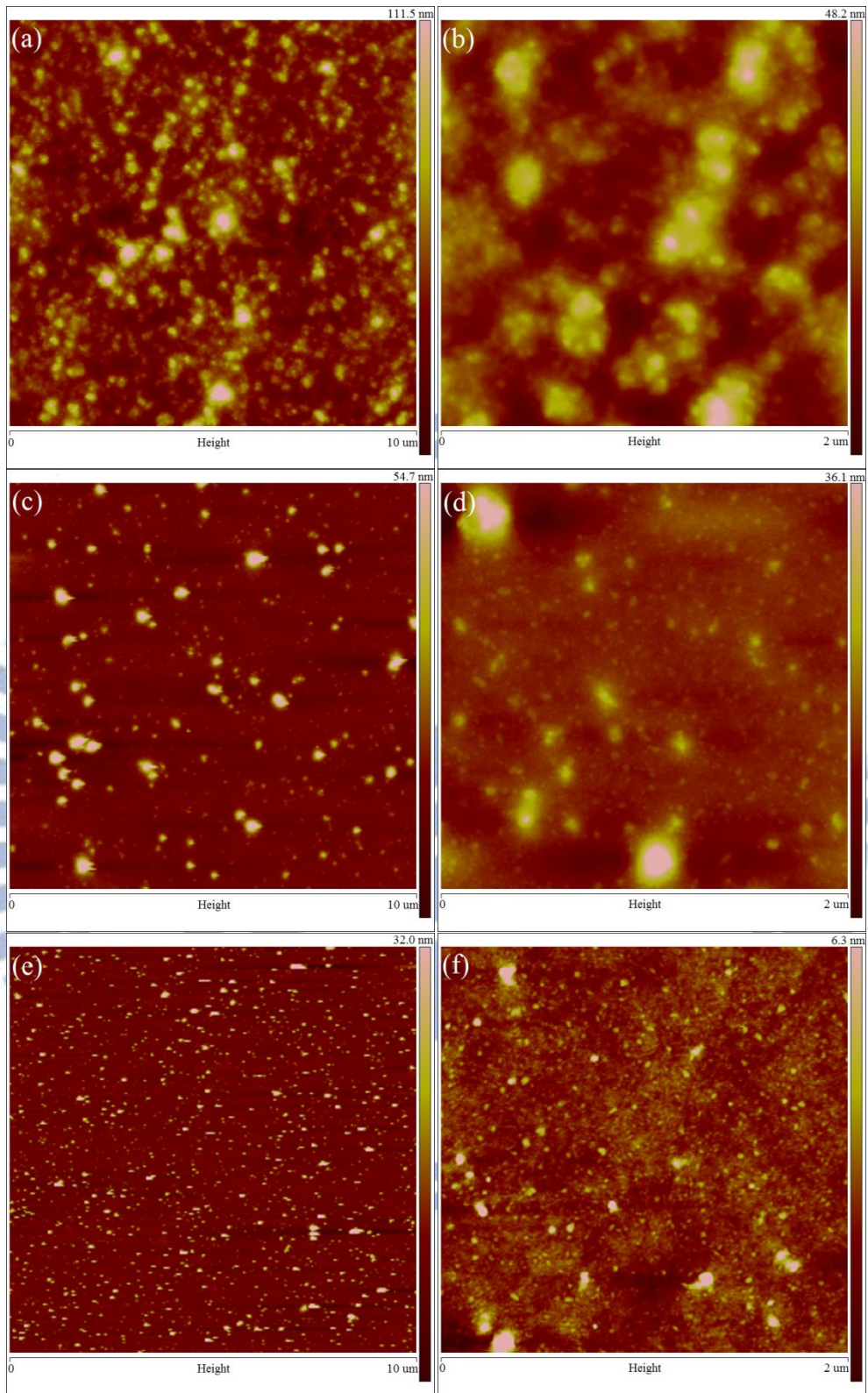


Figure 3–18. (a) (b) P3HT:PCBM 、(c) (d) P2:PCBM 、(e) (f) P3:PCBM

薄膜之 AFM 俯視圖

第四章 結論

本研究利用 Universal GRIM 途徑成功合成出以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝聚噻吩衍生物，其立體規則度皆在 97% 以上。架橋單體與己基噻吩單體以當量比 0.025:1 之比例聚合時，其分子量相較於 P3HT 成長 1.7–2.0 倍。當雙頭單體比例太高時， \overline{M}_n 與 \overline{M}_w 數據均下降。所有高分子均可溶解於 *o*-DCB、THF 及 Toluene，並藉以配製溶液進行量測。

所有高分子經高溫加熱後第一階段的熱重損失在 300 °C 左右，**P1** 重量損失幅度小於 P3HT，顯示引入剛硬 perylene 團基確實可增強材料的熱穩定性。所有架橋高分子之 T_g 與 T_m 相較於 P3HT 皆較高，原因為架橋的引入提升其熱穩定性。

高分子 **P1–P4** 薄膜態的最大吸收峰皆位於 552 nm，與 P3HT 大致相符，但肩峰強度皆較 P3HT 強，表示引入雙頭單體因而拉近主鏈之間的距離。所有架橋高分子的螢光放射峰位置與 P3HT 差異不大，但螢光放射強度明顯減弱，顯示激子不易經由再結合而放光。CV 結果說明引入架橋團基使 LUMO 能階下降，且 HOMO 能階也下降。

將所有高分子做成 Hole-Only 元件並測量其性質後，架橋高分子 **P1–P4** 之電洞遷移率相較於 P3HT 皆有所提升，顯示引入架橋使得鏈與鏈之間的距離拉近，造成載子的傳遞較佳。以上述材料製作有機太

陽能電池元件，元件結構為 ITO/PEDOT/polymer:PCBM (1:1 w/w)/LiF/Al，其光電轉換效率介於 0.65–0.96% 之間，其中仍以 P3HT 表現最佳，架橋高分子中以 P3 之元件效率最佳。本研究最後由 AFM 俯視圖觀察 P3HT、P3、P2 與 PCBM 摻混薄膜之表面型態，P3HT 與 P3 型態呈現均勻分布，P3 塊狀分布尺度較小，P2 為局部聚集且分布不均，與元件效率變化趨勢相符。



參考文獻

- [1] Van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *32*, 1.
- [2] Nunzi, J. M. *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523.
- [3] Coakley K. M.; McGehee M. D.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.
- [4] Antoniadis, H.; Hsieh, B. R.; Abkowitz, M. A.; Jenekhe, S. A.; Stolka, M. *Synth. Met.* **1994**, *62*, 265.
- [5] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374.
- [6] Halls, J. J. M.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Hwang, D. H.; Holmes, A. B.; Brédas, J. L.; Friend, R. H. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5721.
- [7] Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhannabalan, A.; Hal, P. A. V.; Janssen, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 709.
- [8] Yamamoto, T.; Zhou, Z. H.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B. L.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K.; Sasaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10389.
- [9] Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **1996**, 2163.
- [10] Helgesen, M.; Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C.; Janssen, R. A. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4669.
- [11] Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.;

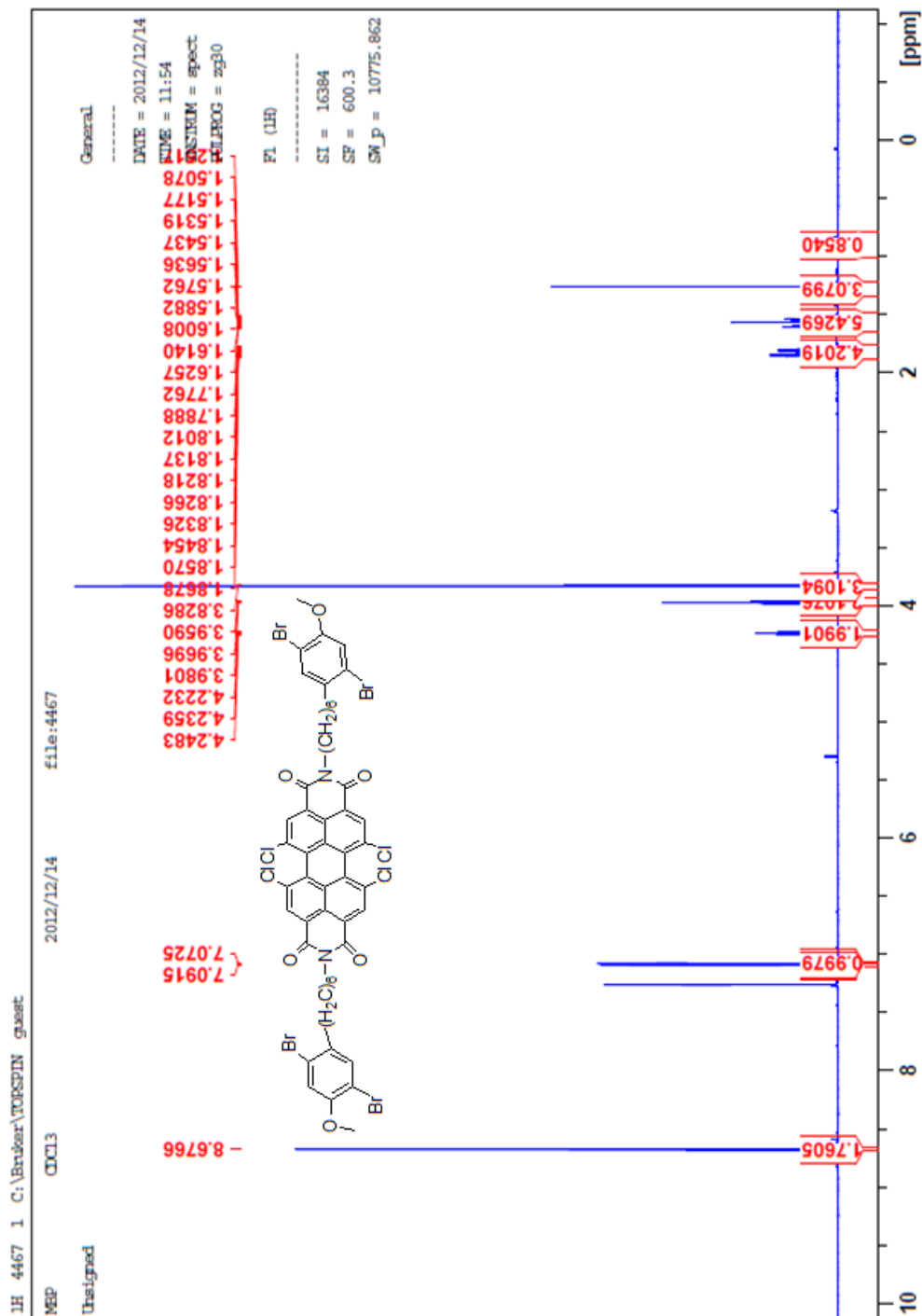
- Fromherz, T.; Hunnelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841.
- [12] Tajima, K.; Suzuki, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8507.
- [13] Zhang, F.; Jespersen, K. G.; Bjorstrom, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundstrom, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganas, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667.
- [14] Liu, J.; Choi, H.; Kim, J. Y.; Bailey, C.; Durstock, M.; Dai, L.; *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 538.
- [15] Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv Mater.* **1999**, *3*, 250.
- [16] Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324.
- [17] Kim, Y. K.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197.
- [18] Bijleveld, J. C.; Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Wienk, M. M.; Turbiez, M.; De Leeuw, D. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.
- [19] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y. S.; Deppisch, M.; Krause, A. M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Kemmann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.
- [20] Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.
- [21] Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Sharma, G. D.; Balraju, P.; Roy, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7904.
- [22] Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.

- Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- [23] Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.daSilva Filho, D. A.; Bre´das, J. L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- [24] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *193*, 1119.
- [25] Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079.
- [26] Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
- [27] Zhou, E.; Tan, Z.; Yang, Y.; Huo, L.; Zou, Y.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1831.
- [28] Tu, G.; Bilge, A.; Adamczyk, S.; Forster, M.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Muhlbacher, D.; Morana, M.; Koppe, M.; C. Scharber, M.; A. Choulis, S.; J. Brabec, C.; Scherf, U. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1781.
- [29] Muthuraaman, B.; Shanmugam, T.; Maruthamuthu, P.; Sultan Nasar, A. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **2010**, *47*, 965.
- [30] Li, Y.; Dhakal, R.; Xu, T.; Galipeau, D.; Yan, X. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE* **2010**, DOI: 10.1109/PVSC.2010.5616498.
- [31] McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- [32] McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904.
- [33] McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70.

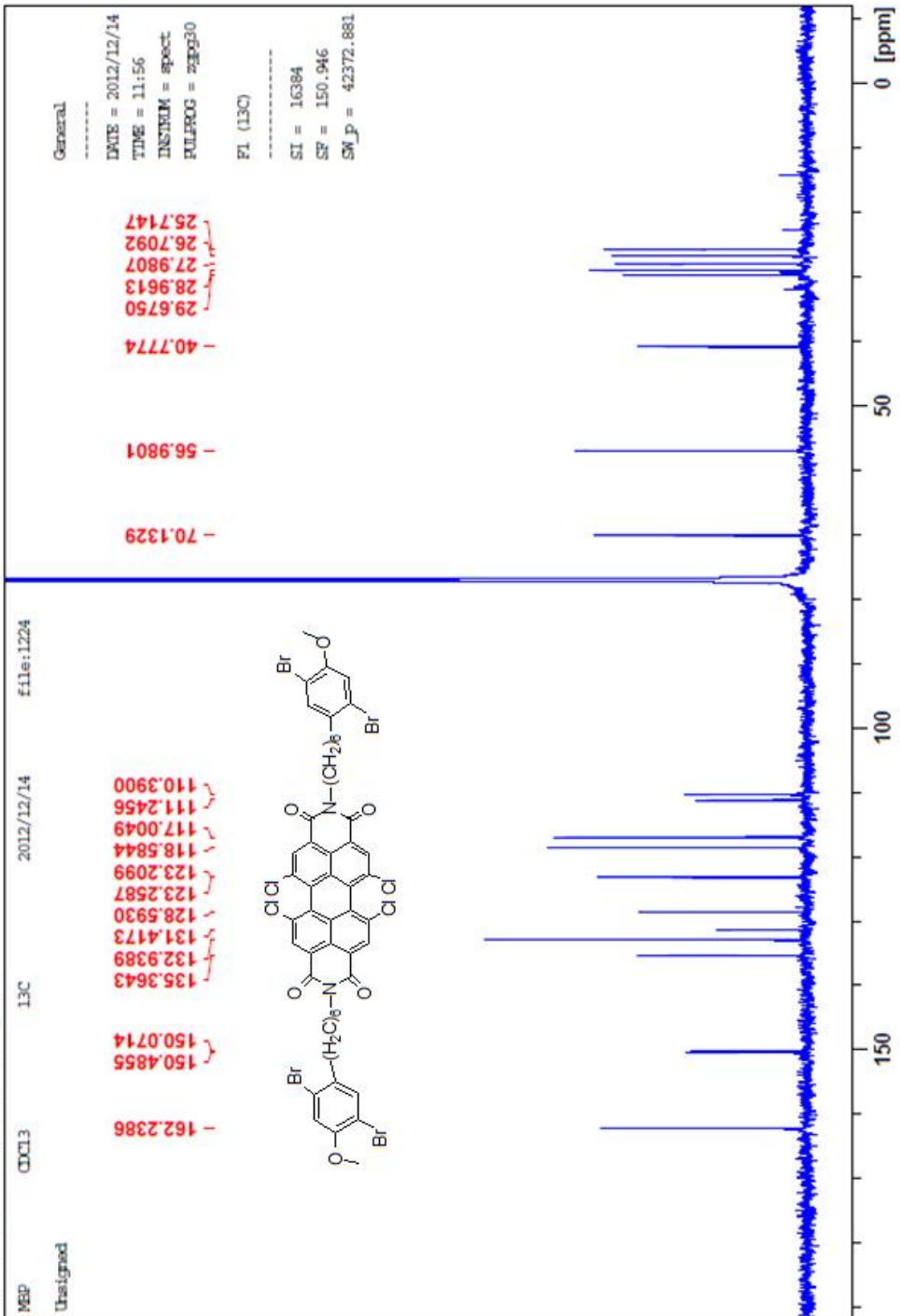
- [34] C. Stefan, M.; E. Javier, A.; Osaka, I.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 30.
- [35] 趙崇翔，“含3-hexylthiophene與2,3-diethylthieno[3,4-*b*]pyrazine之低能隙共聚高分子開發與研究”，國立臺灣大學工學院材料科學與工程研究所碩士論文，九十九年一月。
- [36] Peng, H. ;Cheng, L.; Luo, J. D.; Xu, K. T.; Sun, Q. H.; Dong, Y. P.; Salhi, F.; Lee, P. P. S.; Chen, J. W.; Tang , B. Z. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5349.
- [37] Hawker, C. J.; Chu, F. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4370.
- [38] Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- [39] Xin, Y.; Wen, G. A.; Zeng, W. J.; Zhao, L.; Zhu, X. R.; Fan, Q. L. Feng, J. C.; Wang, L. H.;Bo, W. W.; Cao, P. Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6755.
- [40] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.
- [41] Voit, B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2679.
- [42] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [43] Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- [44] Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1943.
- [45] Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5051.
- [46] Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.

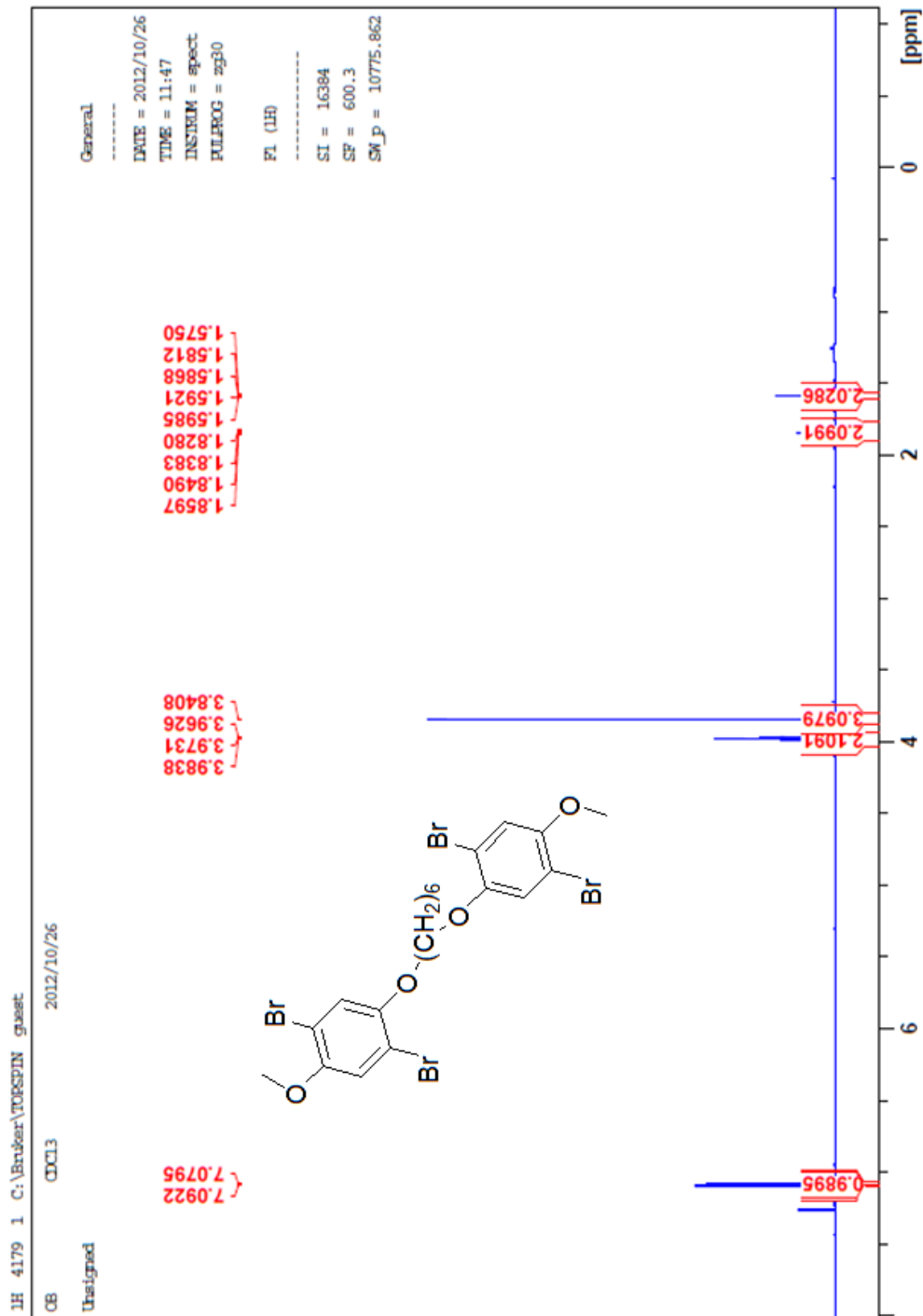
- [47] Singh, R. K.; Kumar, J.; Singh, R.; Kant, R.; Chand, S.; Kumar, V. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 390.
- [48] Li, X. Q.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Wurthner, F. *Chem. Commun.* **2006**, 3871.
- [49] Liu, B.; Shi, M. M.; Yang, L. G.; Chen, H. Z.; Wang, M. *Sci. China Ser B Chem.* **2008**, *51*, 152.
- [50] 蘇昱璋, “含有奈米金粒子之位置規則聚(3-己基噻吩)之合成與光電性質”, 國立中正大學化學工程研究所碩士論文, 九十八年七月。
- [51] Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063502.
- [52] Asiri, A. M.; Khan, S. A.; Al-Amoudi, M. S.; Alamry, K. A. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 6.
- [53] Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; D. A. Siebbeles, L.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Wurthner, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436.
- [54] Brown, P. J.; D. Steve Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J. S.; Ramsdale, C. M.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. *Phys. Rev. B.* **2003**, *67*, 064203.
- [55] Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. *Science* **2007**, *317*, 222.
- [56] Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Fréchet, J. M. J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122110.
- [57] Mangold, H. S.; Richter, T. V.; Link, S.; Wurfel, U.; Ludwigs, S. J. *Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 154.

附錄



13C 1224 1 C:\Bruker\TOPSPIN_guest





13C 1183 1 C:\Bruker\TOPSPIN guest

