



國立台灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

透過非共軛聚合物調節 P(NDI2OD-T2)形貌及電荷傳

遞性質

Regulation of morphology and charge-transport
properties for P(NDI2OD-T2) by non-conjugated
polymers

白峻維

Chun-Wei Pai

指導教授：賴育英 博士

Advisor : Dr. Yu-Ying Lai

中華民國 108 年 7 月

July, 2019

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

論文中文題目：透過非共軛聚合物調節 P(NDI2OD-T2) 形貌
及電荷傳遞性質

論文英文題目：Regulation of morphology and charge-transport
properties for P(NDI2OD-T2) by non-conjugated polymers

本論文係白峻維君（學號 r06549009）在國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 108 年 7 月 10 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

黃蔚英

（簽名）

（指導教授）

許景誠

黃世雄

楊小育

徐善志

系主任、所長

（簽名）

摘要



本研究合成出共軛高分子 P(NDI2OD-T2)並分別以不同比例與三種非共軛高分子進行混摻，分別為 poly(ethylene oxide) (PEO)、atactic polypropylene (aPP) 和 isotactic polypropylene (iPP)，並對共軛高分子的薄膜形貌及電子遷移率進行分析與討論。研究發現在 lamellar stacking ($h00$)、 π -stacking ($0k0$) 和 polymer backbone ($00l$) 三個方向上的相干長度 (coherence length) 可以通過共軛高分子和非共軛高分子不同的混摻比例進行調節。在不同的混摻比例下，共軛高分子聚集的程度會有所不同，造成 P(NDI2OD-T2)結晶區的相干長度有所變化。原子力顯微鏡指出 PEO40 及 aPP5 展現出明顯的纖維狀結構，代表 P(NDI2OD-T2)聚集的發生，儘管在低比例下 P(NDI2OD-T2)仍然能夠維持著相互的連結。另一方面也因為薄膜形貌上的不同導致有機場效電晶體所量測出的電子遷移率上的差異，其中 PEO40 ($0.133 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)及 aPP5 ($0.127 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)展現出和單一 P(NDI2OD-T2) ($0.106 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 相當的電子遷移率，表明共軛高分子混摻非共軛高分子能夠有效的降低共軛高分子在元件中的使用比例並且維持和單一共軛高分子相同的載子遷移率，由此藉由迴歸相關性的分析建立了 P(NDI2OD-T2)聚集程度與電子遷移率之間的關係，發現在 π -stacking 方向的聚集程度對於電子遷移率有較大的影響，為未來共軛高分子混摻非共軛高分子的系統提出了一個設計方向。

Abstract

P(NDI2OD-T2) was synthesized and blended respectively with non-conjugated polymers including poly(ethylene oxide) (PEO), atactic polypropylene (*a*PP), and isotactic polypropylene (*i*PP). It was found that the coherence lengths of the lamellar stacking, π -stacking, and polymer backbone can be regulated by the blending proportion of PEO, *a*PP, or *i*PP, resulting in the disparity in the thin-film morphology and the electron mobility. Organic field-effect transistor revealed that PEO40 ($0.133 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and *a*PP5 ($0.127 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) exhibited electron mobility analogous to P(NDI2OD-T2) ($0.106 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), stressing that the electron mobility of P(NDI2OD-T2) could be preserved in the presence of specific amount of PEO or *a*PP. Relationship between the coherence lengths of P(NDI2OD-T2) and the electron mobility is established, elucidating the effect of π -stacking and polymer-backbone aggregates in the charge transportation. The P(NDI2OD-T2) aggregation in the π -stacking seems to have a greater influence on the electron mobility.

目錄



摘要	I
Abstract	II
目錄	III
圖目錄	VI
表目錄	XI
第一章、緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機場效電晶體簡介	2
1.2.1 有機場效電晶體元件結構及運作原理	2
1.2.2 有機場效電晶體各項參數	3
1.3 p 型、n 型及雙極性半導體高分子材料介紹	6
1.3.1 p 型半導體高分子材料	7
1.3.2 n 型半導體高分子材料	8
1.3.3 雙極性半導體高分子材料	9
1.4 電荷轉移理論	10
1.5 有機共軛高分子的薄膜製備	12
1.5.1 滴落塗佈法 (drop casting)	12
1.5.2 刮刀塗佈法 (Blade coating)	12
1.5.3 旋轉塗佈法 (Spin coating)	13
1.6 薄膜形貌	13
1.7 高分子混摻文獻回顧	16
1.8 實驗動機與設計	21
合成路徑圖	23
第二章、結果與討論	24
2.1 單體結構鑑定	24

2.1.1 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) 結構鑑定	24
2.1.2 2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic- <i>N,N'</i> -bis (2octyldodecyl) diimide (8) 的結構鑑定	25
2.2 高分子合成及結構鑑定	27
2.3 共軛高分子之分子量分析	29
2.4 高分子薄膜態吸收光譜分析	30
2.5 高分子熱性質分析	31
2.6 X 光繞射圖譜分析	32
2.6.1 二維 X 光繞射圖譜	32
2.6.2 共軛高分子及非共軛高分子藉由二維 X 光繞射進行分析	34
2.6.3 共軛高分子混摻非共軛高分子藉由二維 X 光繞射進行分析	36
2.7 薄膜形貌分析	39
2.7.1 利用原子力顯微鏡技術分析薄膜表面形貌	39
2.7.2 利用 X-射線光電子光譜技術分析薄膜在垂直方向上的形貌	43
2.8 理論計算	45
2.9 有機場效電晶體載子遷移率量測	47
2.10 迴歸分析	48
2.11 與先前工作的比較	50
第三章、結論	51
第四章、實驗	52
4.1 實驗所需化學試劑列表	52
4.2 實驗儀器	53
4.2.1 手套箱 (Glove box)	53
4.2.2 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer ; NMR)	53
4.2.3 凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography ; GPC)	53
4.2.4 旋轉塗佈機 (Spin Coater)	54
4.2.5 蒸鍍機 (Evaporator)	54
4.2.6 紫外光可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrometer ; UV/vis)	54

4.2.7 X-射線光電子能譜儀 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS)	55
4.2.8 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM)	55
4.3 單體合成	56
4.3.1 1-bromo-2-octyldodecane (2) 的合成	56
4.3.2 <i>N</i> -(2-octyldodecyl)phthalimide (3) 的合成	57
4.3.3 2-octyldodecylamine (4) 的合成	58
4.3.4 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) 的合成	59
4.3.5 2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-bis (2octyldodecyl) diimide (8) 的合成	60
4.4 高分子聚合	61
4.5 有機半導體元件製備	62
4.5.1 矽晶圓處理	62
4.5.2 高分子薄膜製備	63
4.5.3 半導體元件電極蒸鍍	65
4.6 有機半導體元件量測	65
參考資料	67
附錄	70

圖目錄



圖一 場效電晶體元件結構示意圖。(a) top-gate-top-contact architecture, (b) bottom-gate-top-contact architecture, (c) top-gate-bottom-contact architecture, (d) bottom-gate-bottom-contact architecture。DC：學勵品敦 direct current；A 為安培計 (Ammeter)。Reproduced from Ref.3....3	3
圖二 (a) output curve and (b) transfer plot for a conjugated polymer. Reproduced from Ref. 9 with permission from the Royal Society of Chemistry.5	5
圖三 p 型及 n 型半導體元件載子運作示意圖。6	6
圖四 電洞／電子傳遞示意圖。7	7
圖五 常見 p 型半導體高分子材料及其相對應的電洞遷移率。8	8
圖六 常見 n 型半導體高分子材料及其相對應的電子遷移率。9	9
圖七 P(DPP20D-T2)結構及其電子／電洞遷移率。10	10
圖八 刮刀塗佈法示意圖。Reproduced from Ref. 22 with permission from the Joining Textiles12	12
圖九 旋轉塗佈法操作示意圖。13	13
圖十 共軛高分子薄膜形貌分類。Reprinted with permission from Ref. 23. Copyright 2014 American Chemical Society.....14	14
圖十一. Br-NDI2OD-Br、Br-NDIBu-Br 及 Distannylbithiophene 以不同 比例進行共聚的反應路徑圖，當中 P0(x:y= 1:0)、P5(x:y= 95:5)、 P10(x:y= 90:10)、P20(x:y= 80:20)，CF=chloroform、 CB=chlorobenzene。Reproduced from Ref. 24 with permission from the Advanced Electronic Materials.15	15
圖十二 共聚高分子堆疊方向示意圖。Reproduced from Ref. 24 with permission from the Advanced Electronic Materials.....15	15
圖十三 Pbttd 以不同的 dip-coating 速率 (a) 200μm/s (b) 2μm/s 下 AFM 的。Reprinted with permission from Ref. 25. Copyright 2013 Polymers.16	16
圖十四 在 dichloromethane (CH ₂ Cl ₂) 作為溶劑的條件下，以不同比例 P3HT 混摻 polystyrene 對電洞遷移率圖。Reprinted with permission from Ref. 26.Copyright 2009 Advance Materials.....17	17
圖十五 P3HT/Polystyrene 比例為 (5/95) 下的掃描式電子顯微鏡圖。 Reprinted with permission from Ref. 26.Copyright Advance Materials.17	17
圖十六 P3HT/PMMA 比例為(a),5:95,(b)8:92,(c)100:0 原子力顯微鏡相 圖 (phase images)。 Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright Advance Materials.18	18

圖十八 P3HT/PMMA 在不同混摻比例下對電洞傳遞率圖。Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright Advance Materials.	18
圖十九 透過 X-射線光電子能譜分析硫元素在垂直方向上的分佈，藍色線為單一 P3HT 材料，紅色線為 P3HT/PMMA (20/80)。Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright Advance Materials.	19
圖二十 雙閘極半導體元件結構圖。Reprinted with permission from Ref. 28. Copyright Advance Materials.	19
圖二十一 P3HT/Polystyrene (●) 及 P3HT/MEH-PPV (▲) 在不同混摻比例下對電洞傳遞率的變化。Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright Macromolecules.	21
圖二十二 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) ¹ H NMR 圖譜。	24
圖二十三 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) ¹³ C-NMR 圖譜。	25
圖二十四 2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-bis(2octyldodecyl) diimide (8) ¹ H NMR 圖譜。	26
圖二十五 4,9-Dibromo-2,7-bis(2-octyldodecyl) benzo [lmn] [3,8] phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (8) ¹³ C NMR 圖譜。	27
圖二十六 Stille polymerization 的推測反應機構。	28
圖二十七 P(NDI2OD-T2)聚合反應路徑圖。	28
圖二十八 P(NDI2OD-T2) ¹ H NMR 圖譜。	29
圖二十九 P(NDI2OD-T2) GPC 分析圖譜。	30
圖三十 單一 P(NDI2OD-T2)和混摻非共軛高分子的 P(NDI2OD-T2)薄膜態 UV 吸收光譜圖。	31
圖三十一 PEO、aPP、iPP TGA 熱重分析圖。	32
圖三十二 P(NDI2OD-T2)結晶排列方向示意圖。Reproduced from Ref. 3	33
圖三十三 向量示意圖， k_i 為入射光向量； k_o 為繞射光的向量。	34
圖三十四 P(NDI2OD-T2)二維 X 光繞射圖譜。	35
圖三十五 PEO、aPP、iPP 的 X 光二維繞射圖譜。	35
圖三十六 P(NDI2OD-T2)分別以不同比例 5%、20%、40%以及 70%混摻非共軛高分子其 X 光二維繞射圖譜。	36
圖三十七 P(NDI2OD-T2) coherence length 對 P(NDI2OD-T2)混摻比例的趨勢圖。	38
圖三十八 共軛高分子 P(NDI2OD-T2)及非共軛高分子 PEO、aPP、iPP 的 AFM phase image。	40
圖三十九 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70%混摻 PEO	

其 AFM phase image。	41
圖四十 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70%混摻 aPP 其 AFM phase image。	42
圖四十一 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70%混摻 iPP 其 AFM phase image。	43
圖四十二 PEO20、aPP20、iPP20 在不同薄膜深度下表面 (etching time = 0 min) 及 100 nm (etching time = 22 min) 對碳(C)、氧(O)、氮(N)、硫(S)元素含量分析圖。	44
圖四十三 結構最佳化結果	46
圖四十四 P(NDI2OD-T2)以不同比例混摻非共軛高分子其電子遷移率變化圖。	48
圖四十五 最高電子遷移率和 $L_c, \pi:\pi$ -stacking 相干長度, L_c, B : polymer backbone 相干長度迴歸分析圖, $A = 3.76 \times 10^{-3}$; $B = 1.31 \times 10^{-4}$	49
圖四十六 P(NDI2OD-T2)/PS coherence length 變化圖。Ref. 27.	50
圖四十七 左側為未反應前的矽晶圓, 右側為反應 ODTs 後的矽晶圓	63
圖四十八 化合物 2 ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	70
圖四十九 化合物 2 ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)	70
圖五十 化合物 3 ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	71
圖五十一 化合物 3 ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)	71
圖五十二 化合物 4 ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	72
圖五十三 化合物 4 ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)	72
圖五十四 化合物 6 ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	73
圖五十五 化合物 6 ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)	73
圖五十六 化合物 8 ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	74
圖五十七 化合物 8 ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)	74
圖五十八 P(NDI2OD-T2) ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)	75
圖五十九 PEO in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	75
圖六十 PEO out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	76
圖六十一 PEO5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	77
圖六十二 PEO5 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	78
圖六十三 PEO20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	79
圖六十四 PEO20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	80

圖六十五 PEO40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	81
圖六十六 PEO40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	82
圖六十七 PEO70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	83
圖六十八 PEO70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	84
圖六十九 aPP in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	85
圖七十 aPP out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	86
圖七十一 aPP5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	87
圖七十二 aPP5 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	88
圖七十三 aPP20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	89
圖七十四 aPP20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	90
圖七十五 aPP40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	91
圖七十六 aPP40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	92
圖七十七 aPP70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	93
圖七十八 aPP70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	94
圖七十九 iPP in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	95
圖八十 iPP out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	96
圖八十一 iPP5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	97
圖八十二 iPP5 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	98
圖八十三 iPP20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	99
圖八十四 iPP20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	100
圖八十五 iPP40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	101
圖八十六 iPP40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	102

圖八十七 <i>i</i> PP70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	103
圖八十八 <i>i</i> PP70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。	104
圖八十九 P(NDI2OD-T2) AFM height image.	105
圖九十 PEO,PEO5,PEO20,PEO40,PEO70 AFM height images.	105
圖九十一 <i>a</i> PP, <i>a</i> PP5, <i>a</i> PP20, <i>a</i> PP40, <i>a</i> PP70 AFM height images.	106
圖九十二 <i>i</i> PP, <i>i</i> PP5, <i>i</i> PP20, <i>i</i> PP40, <i>i</i> PP70 AFM height image.	106
圖九十三 PEO 最佳化結構。	107
圖九十四 <i>a</i> PP 最佳化結構。	107
圖九十五 <i>i</i> PP 最佳化結構。	107
圖九十六 PEO- PEO 最佳化結構。	107
圖九十七 <i>a</i> PP- <i>a</i> PP 最佳化結構。	108
圖九十八 <i>i</i> PP- <i>i</i> PP 最佳化結構。	108
圖九十九 OFET 元件量測其電子遷移率分佈圖。	108
圖一百 平均電子載子遷移率和 $L_{c,\pi}$: π -stacking 相干長度, $L_{c,B}$:polymer backbone 相干長度迴歸分析圖, $A = 2.6 \times 10^{-3}$; $B = 9.8 \times 10^{-5}$ 。	109
圖一百零一 最高電子載子遷移率和相分離程度造成 π -stacking 相干長度變化的百分比(γ_{π}); 相分離程度造成 polymer backbone 相干長度變化的百分比(γ_B), 迴歸分析圖, $A = 7.97 \times 10^{-4}$; $B = 1.92 \times 10^{-4}$ 。	110
圖一百零二 平均電子載子遷移率和 γ_{π} :相分離程度造成 π -stacking 相干長度變化的百分比; γ_B : 相分離程度造成 polymer backbone 相干長度變化的百分比, 迴歸分析圖, $A = 5.54 \times 10^{-4}$; $B = 1.44 \times 10^{-4}$ 。	111

表目錄



表一 在不同混摻比例下 P(NDI2OD-T2)晶體在各方向上的相關長度和 OFET 元件載子遷移率 Reprinted with permission from Ref. 29. Copyright Copyright Proceeding of the National Academy of Science.	20
表二 P(NDI2OD-T2) 分子量及其分佈數據	30
表三 P(NDI2OD-T2)在不同非共軛高分子混摻比例下其二維 X 光繞射光譜數據。	37
表四 P (NDI2OD-T2) 與任一非共軛聚合物之間 π -stacking 的相互作用力。A = M1; B = 非共軛聚合物。	46
表五 OFET 量測數據	47
表六 $3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$ 及 $1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$ 計算數值	49
表七 P(NDI2OD-T2)甩膜條件	63
表八 P(NDI2OD-T2)混摻 PEO 甩膜條件	64
表九 P(NDI2OD-T2)對 PEO 的混摻比例	64
表十 P(NDI2OD-T2)混摻 aPP 或 iPP 甩膜條件	65
表十一 P(NDI2OD-T2)對 aPP 或 iPP 的混摻比例	65
表十二 PEO in-plane fitting 數據	75
表十三 PEO out-of-plane fitting 數據	76
表十四 PEO5 in-plane fitting 數據	77
表十五 PEO5 out-of-plane fitting 數據	78
表十六 PEO20 in-plane fitting 數據	79
表十七 PEO20 out-of-plane fitting 數據	80
表十八 PEO40 in-plane fitting 數據	81
表十九 PEO40 out-of-plane fitting 數據	82
表二十 PEO70 in-plane fitting 數據	83
表二十一 PEO70 out-of-plane fitting 數據	84
表二十二 aPP in-plane fitting 數據	85
表二十三 aPP out-of-plane fitting 數據	86
表二十四 aPP5 in-plane fitting 數據	87
表二十五 aPP5 out-of-plane fitting 數據	88
表二十六 aPP20 in-plane fitting 數據	89
表二十七 aPP20 out-of-plane fitting 數據	90
表二十八 aPP40 in-plane fitting 數據	91
表二十九 aPP40 out-of-plane fitting 數據	92
表三十 aPP70 in-plane fitting 數據	93

表三十一 $aPP70$ out-of-plane fitting 數據.....	94
表三十二 iPP in-plane fitting 數據	95
表三十三 iPP out-of-plane fitting 數據.....	96
表三十四 $iPP5$ in-plane fitting 數據	97
表三十五 $iPP5$ out-of-plane fitting 數據	98
表三十六 $iPP20$ in-plane fitting 數據	99
表三十七 $iPP20$ out-of-plane fitting 數據	100
表三十八 $iPP40$ in-plane fitting 數據	101
表三十九 $iPP40$ out-of-plane fitting 數據	102
表四十 $iPP70$ in-plane fitting 數據	103
表四十一 $iPP70$ out-of-plane fitting 數據	104
表四十二 $3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$ 及 $1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$ 計算數值。	109
表四十三 $7.97 \times 10^{-4} \times \gamma_\pi$ 及 $1.92 \times 10^{-4} \times \gamma_B$ 計算數值。	111
表四十四 $5.54 \times 10^{-4} \times \gamma_\pi$ 及 $1.44 \times 10^{-4} \times \gamma_B$ 計算數值。	112

第一章、緒論



1.1 前言


隨著科技的進步以及網路近幾年來快速的蓬勃發展，傳統的書信和報章雜誌已無法快速提供資訊到世界的每一個角落。為了滿足人們對於資訊的渴求因此有了電視、電腦、手機以及各式各樣相關的電子產品。而在近幾年當中，各類的電子產品在其設計中都在追求更輕薄、攜帶便利以及可撓曲的平面顯示器。隨著未來 5G 世代的來臨，單一個的電子元件處理的數據量越來越龐大，半導體電子元件的運作效能也在逐漸提升，因此如何製作一個微小且高效能的半導體電子元件也是當前研究的目標。在製程方面為了降低整體的製程成本，方便、簡單、低耗能且能夠大面積製程的材料是為首選。

在西元 1977 年，美國賓州大學 prof. A. G. MacDiarmid、加州大學 prof. A. J. Heeger 以及日本筑波大學的 prof. Shirakawa 共同發現使用碘摻雜於聚乙炔當中，可使聚乙炔在室溫中從絕緣體轉變成導體，並使其導電度提升 10^9 倍¹，打破了當時對於有機分子即是絕緣體的觀念。近年來有機導電材料與有機共軛高分子 (conjugated polymer) 由於其材質輕、成本低、可溶液製程、可塑性和可撓曲性高以及對於環境的污染性低，在具光電性質的材料中脫穎而出，當中尤其以有機物所具備的可撓性優勢最為被看重，此種性質在生物穿戴式電子元件方面有著極大的優勢吸引世界各地的團隊投入研究，近十年豐碩的研究成果為軟性電子元件打下良好的基礎。

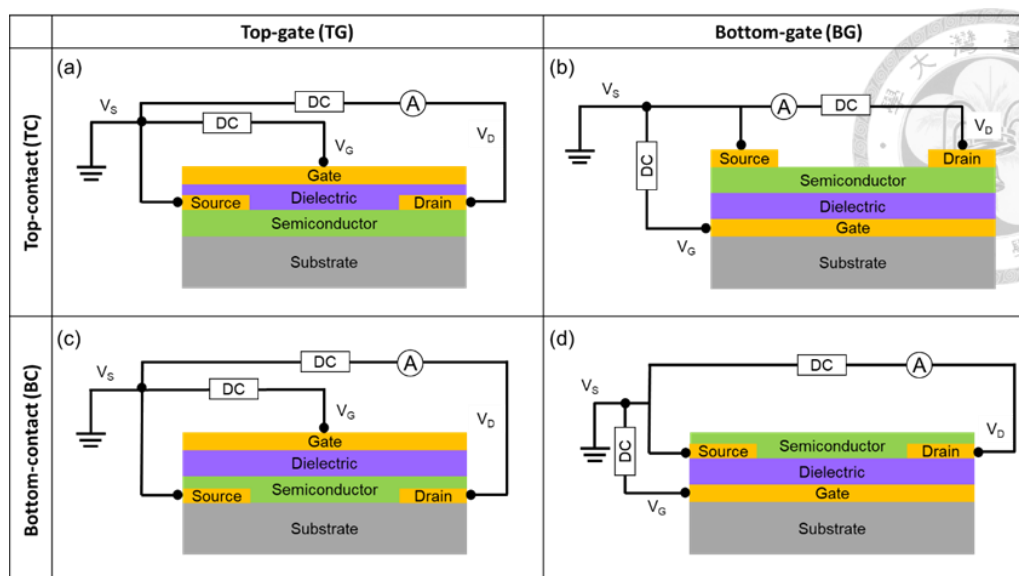
儘管目前有機電晶體在載子遷移率的表現上尚未無法完全取代無機化合物，倘若能將有機導體與塑膠基板取代金屬半導體和玻璃基板運用在有機場效電晶體中，勢必對於目前的電子產業能有相當大的衝擊。

1.2 有機場效電晶體簡介

1.2.1 有機場效電晶體元件結構及運作原理



有機場效電晶體 (organic field-effect transistor, OFET) 的工作原理源自於場效電晶體 (field-effect transistor)，是由 Lilienfeld 在西元 1930 年所提出²，藉由給與元件電壓使其形成一個強電場進而誘導半導體元件內部電流的形成，而場效電晶體主要作為一個數位式的固態開關應用在各式各樣的電子產品之中，它可以調控兩側電極間電流的有無以此產生電子訊號上的差異，即創造 1 或 0 的訊號。場效電晶體的元件結構如圖一所示，主要由閘極 (gate)、汲極 (drain)、源極 (source)、半導體層、介電層 (dielectric) 所構成。依照閘極以及汲極、源極的位置可以大區分為四種結構分別為 Top-Gate-Top-Contact (TGTC)、Bottom-Gate-Top-Contact (BGTC)、Top-Gate-Bottom-Contact (TGBC) 以及 Bottom-Gate-Bottom-Contact (BGBC)，其中上閘極 (top-gate) 代表閘極位於半導體層上方，相反下閘極 (bottom-gate) 則是下方；上接觸 (top-contact) 指的是汲極及源極與半導體層的上方接觸，若與半導體層的下方接觸，則稱為下接觸 (bottom-contact)³。



圖一 場效電晶體元件結構示意圖。(a) top-gate-top-contact architecture, (b) bottom-gate-top-contact architecture, (c) top-gate-bottom-contact architecture, (d) bottom-gate-bottom-contact architecture。DC：direct current；A 為安培計（Ammeter）。Reproduced from Ref.3

場效電晶體的運作原理主要是藉由施加閘極－源極的偏壓（gate voltage, V_G ）來調控在半導體層所累積的電荷密度，當 V_G 克服了一個特定電壓稱為臨限電壓（threshold voltage, V_T ）時半導體層內的載子通道將會開啟，此時若在汲極－源極存在偏壓（drain voltage, V_D ），則能推動累積在通道間的電荷流動，因此我們可以藉由調控 V_G 的大小來使半導體電晶體產生開或關的電子訊號，當 V_G 大於 V_T 時傳遞通道開啟，此時電晶體的狀態為「開」(ON)，相反若 V_G 小於 V_T ，傳遞通道關閉，此時電晶體的狀態為「關」(OFF)。

1.2.2 有機場效電晶體各項參數

有機場效電晶體的運作效率受到多種不同的參數所控制，透過調控各種參數以達到最佳的運作效率示當下重要的課題，以下將分別進行介紹。

1.2.2.1 載子遷移率 (charge mobility, μ)

載子遷移率 (charge mobility, μ) 是有機場效電晶體最常被探討的材料指標，其數值越高代表此有機半導體元件傳遞電子/電洞的效果越好，目前在共軛高分子的範疇內，已有不少材料突破了非晶矽的載子遷移率 (amorphous silicon, $\sim 1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，也有少數材料在特殊製程下衝破了多晶矽的載子遷移率 (poly-silicon, $\sim 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^{4,5}。而載子遷移率可以藉由測得汲極電流(I_D)和 V_D 、 V_G 、 V_T 之間的關係而區分為「線性區」及「飽和區」^{6,7}。線性區是指當汲極電壓 V_D 為低電壓時 ($V_G - V_T \gg V_D$)，汲極電流 I_D 會隨著汲極電壓 V_D 呈現線性關係，如公式 (1)

$$I_D \sim \frac{CW\mu}{L}(V_G - V_T)V_D \quad (1)$$

C : 絕緣層單位面積電容值 (SiO_2 , $C = 12 \text{ nFcm}^{-2}$)

W : 通道寬度

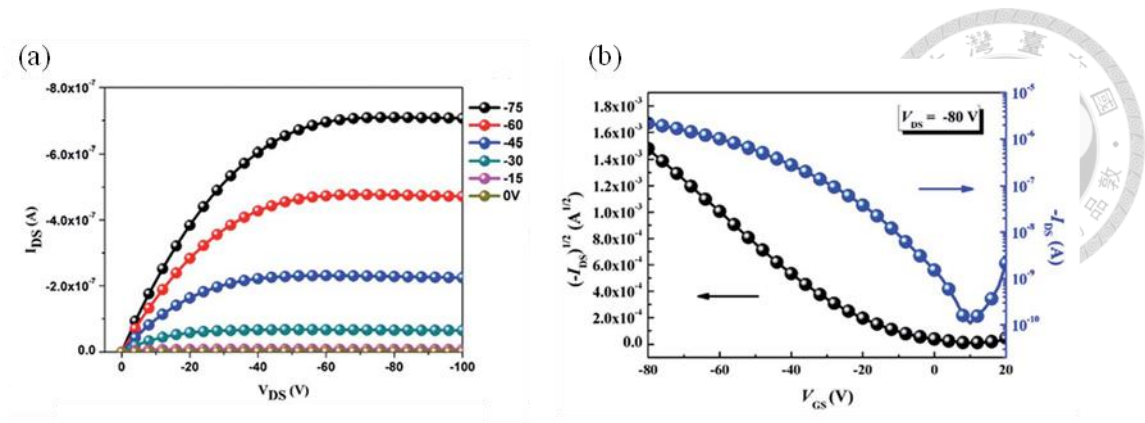
L : 通道長度

μ : 載子遷移率

而當 V_D 持續增加 ($V_D \geq V_G - V_T \rightarrow V_D^{sat} = V_G - V_T = \text{constant}$ ，式(2))此時則是為飽和區。

$$I_D \sim \frac{CW\mu}{2L}(V_G - V_T)^2 \quad (2)$$

其中 μ 應為常數，不受電位影響，故理論上線性區或飽和區所求得的 μ 值應是相等的。然而實際上兩者會有些誤差⁸，常用的計算方式是取飽和區的 μ 值，即式(2)。我們可以利用它來解讀 I_D - V_D 圖 (output curve) 和 I_D - V_G 圖 (transfer curve) (圖二)，進而計算 μ 值⁹。



圖二 (a) output curve and (b) transfer plot for a conjugated polymer. Reproduced from Ref. 9 with permission from the Royal Society of Chemistry.

1.2.2.2 電流開關比 (on/off ratio, I_{on}/I_{off})

有機場效電晶體的開啟與關閉時的電流大小的比值也是相當的重要。若是開啟時電流越高、關閉時漏電流越小，其比值就會越大。越大的電流開關比代表在 0 或 1 的訊號辨別上越明顯，且關閉時的漏電流越小整體的電晶體也越省能，理想的有機場效電晶體元件多半都擁有 10^6 以上的電流開關比¹⁰。

1.2.2.3 臨限電壓 (threshold voltage, V_T)

臨限電壓是指施加在閘極－源極的偏壓以至於使載子通道開啟所需的最小偏壓，若臨限電壓越大就代表需要消耗更多的能量來驅動有機場效電晶體，將不利於有機場效電晶體長時間的使用而影響產品外出攜帶的實用性，且對於現在節能的概念也相違背。影響臨限電壓有許多因素像是介電層的厚度、電極和半導體層或介電層的接觸、材料的缺陷等等¹¹。

1.2.2.4 通道寬度與通道長度 (W & L)

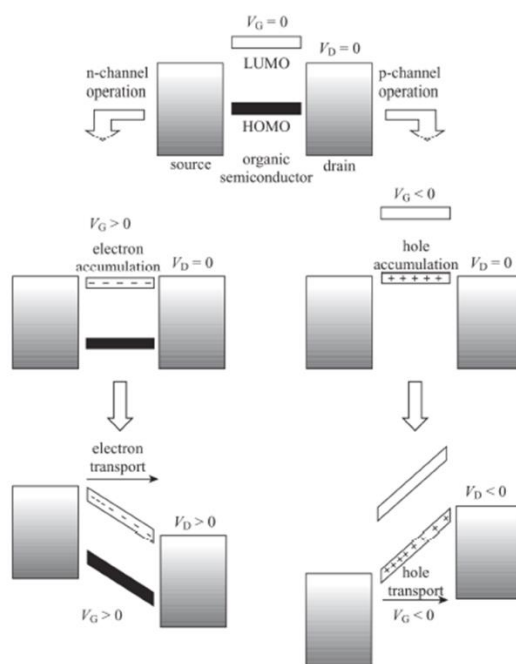
載子通道的長度與寬度也會影響電晶體的操作效率，通道寬度(W)指得就是電晶體的寬度 (channel widths)，而通道長度(L)則是指源極和汲極間的距離

(channel lengths)。對於不同的有機半導體材料，其(W/L)的值並無一定，不過為了達到越小尺寸電子產品的理想，元件的縮小化是不可避免的趨勢。通常在製作元件時，(W/L)值必須以大於 10 以上為原則，所量測到的場效應或是電流開關比才不會有失真的現象。

1.3 p 型、n 型及雙極性半導體高分子材料介紹

依照有機場效電晶體半導體層中共軛高分子材料所主要傳遞的載子種類可以區分為 p 型半導體、n 型半導體以及雙極性 (ambipolar) 半導體^{12,13}。

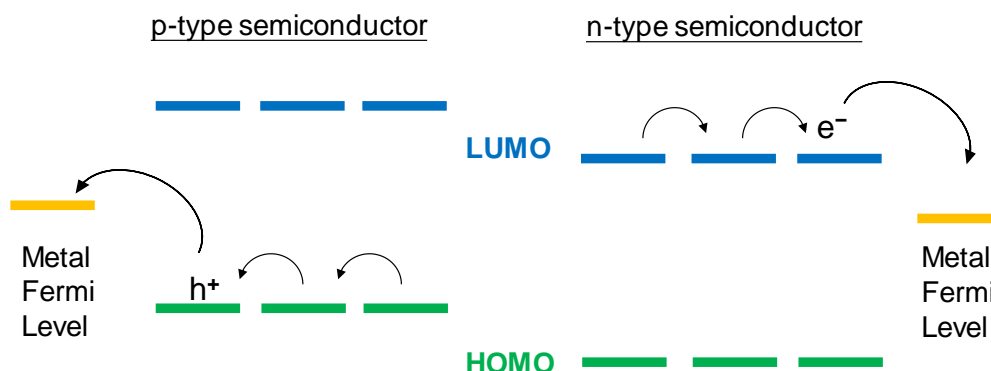
從有機場效電晶體的運作原理來看可以藉由給予不同電性的閘極電壓進而半導體層中累積不同類型的載子¹⁴如圖三所示。



圖三 p 型及 n 型半導體元件載子運作示意圖。

p 型半導體透過給予負的閘極電壓 ($V_G < 0$) 可以誘導電洞在半導體層中累積，此時若給予汲極 - 源極負的偏壓 ($V_D < 0$) 就可以使電洞在半導體層中傳遞，相反若是給予正的閘極電壓 ($V_G > 0$) 將會誘導電子在半導體層中累積，此刻給予汲極 - 源極正的偏壓 ($V_D > 0$) 電子就可進行傳遞，是為 n 型半導體。

p 型半導體所主要傳遞的載子為電洞，n 型半導體傳遞的載子則是為電子，至於雙極性半導體則是可以依據閘極偏壓的電性改變載子傳輸性質（電子或電洞）。依照有機半導體的理論認為電洞依靠材料的 HOMO（highest occupied molecular orbital）來傳導，電子則是經由 LUMO（lowest unoccupied molecular orbital）¹⁴ 如圖四所示。

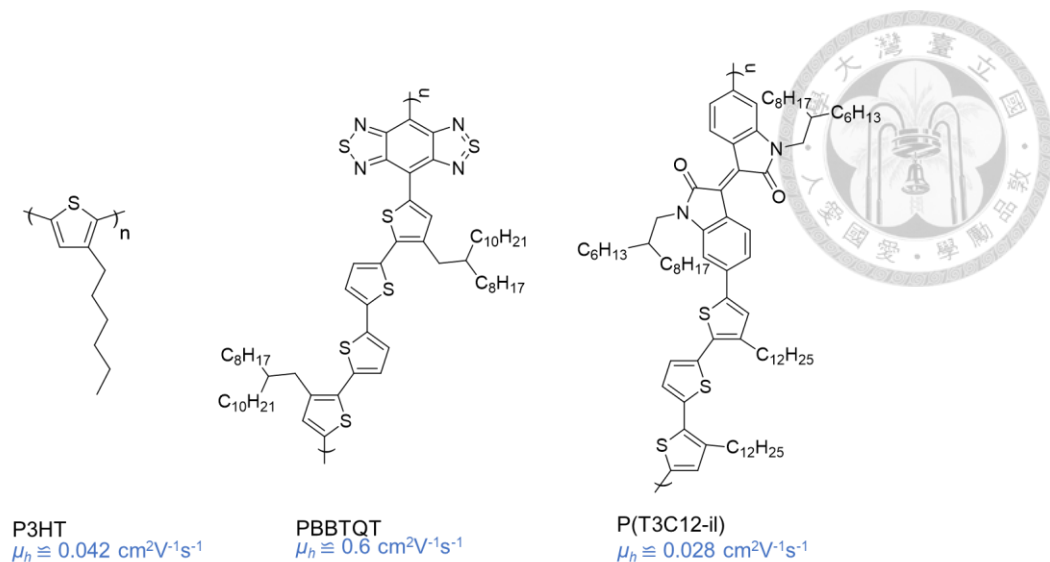


圖四 電洞／電子傳遞示意圖。

從共軛高分子傳遞載子的特性來看，p 型、n 型或是雙極性的半導體性質是由許多因素所造成的¹⁵，例如材料本身的 HOMO/LUMO 位置會影響在能帶上傳遞的動能，除此之外電極的功函數（work function）與能階間的差距決定載子注射能障（injection barrier），以下分別對 p 型、n 型及雙極性高分子材料進行介紹。

1.3.1 p 型半導體高分子材料

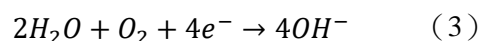
從化學合成的角度來看，在 p 型材料的設計上通常會加入推電子基團作為電子予體（Donor）來升高材料的 HOMO，使電洞傳遞的能障下降，有助於提升遷移率。由於 p 型共軛高分子材料主要傳遞的載子是電洞，而電洞主要是透過 HOMO 進行傳遞，一般而言 p 型材料相較於 n 型材料，會擁有較好的環境穩定性及載子傳遞率，其中數量豐富的 p 型材料已被開發出來，以下列出常見的 p 型共軛高分子材料及其電洞傳遞率（圖五）。



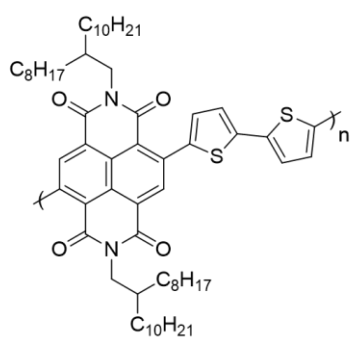
圖五 常見 p 型半導體高分子材料及其相對應的電洞遷移率。

1.3.2 n 型半導體高分子材料

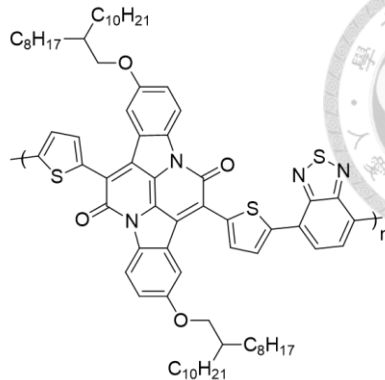
n 型共軛高分子材料是利用 LUMO 來做電子傳導，而電子容易與大氣中的水、氧進行反應（式（3）），造成對水氧的穩定性差¹⁶，同時也可能破壞高分子的化學結構。



在 n 型共軛高分子材料的設計上，會傾向加入拉電子基團，以降低材料的 LUMO，提升 n 型材料的穩定性，同時也有助於提高遷移率¹⁷，由於 n 型共軛高分子材料先天上的劣勢，擁有高環境穩定性及高電子遷移率的 n 型共軛高分子材料非常稀少，因此如何改善這些缺點是當下重要的研究方向。以下列舉幾個目前常見的 n 型共軛高分子材料(圖六)。



P(NDI2OD-T2)
 $\mu_e \cong 0.85 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

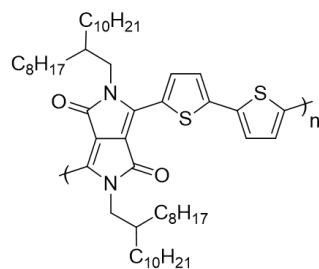


P(INDT-BT)
 $\mu_e \cong 3.11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

圖六 常見 n 型半導體高分子材料及其相對應的電子遷移率。

1.3.3 雙極性半導體高分子材料

雙極性材料具有傳遞電子和電洞兩種載子的特性，因此不用透過組裝 p 型及 n 型半導體，以單一個雙極性半導體就可以取代，在半導體元件的應用上更加便利，為了使雙極性半導體高分子材料能夠傳遞電子和電洞，HOMO 跟 LUMO 的能階位置是一個很重要的關鍵，一般而言希望 HOMO 的位置能夠位於 -5.0 eV 附近，LUMO 的位置則是位於 -4.0 eV 附近，以達到穩定的電子電洞的傳輸¹⁷，然而由於電子的傳遞容易被材料內部的雜質、水氣、氧或是介電層的羥基所抑制，因此電子的傳遞率普遍低於電洞的傳遞率。由於嚴苛的能階條件，高效率的雙極性高分子材料非常稀少，P(DPP2OD-T2) (圖七)是其中之一。



P(DPP2OD-T2)
 $\mu_h \cong 0.013 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
 $\mu_e \cong 0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$



圖七 P(DPP2OD-T2)結構及其電子/電洞遷移率。

1.4 電荷轉移理論

由於共軛高分子有強烈的電子-聲子耦合 (electron-phonon coupling)，一般認為於常溫或高溫極限下，躍遷 (hopping) 為主要的電子轉移機制，Einstein relation 式 (4) 描述在一維擴散 (one-dimensional diffusion) 下載子遷移率 (μ) 和電子轉移速率 (k_{ET}) 之間的關係。

$$\mu = \frac{ed^2}{2k_B T} k_{ET} \quad (4)$$

μ ：載子遷移率

d ：擴散距離

e ：電子電量

k_{ET} ：電子轉移速率

而當中電子轉移速率 (k_{ET}) 又可以透過，Marcus equation(式 (5))來表示。Marcus equation，是依據 Marcus theory 所推導出來¹⁸，當中主要解釋電子從一種化學物質 (稱為 Donor) 移動或跳躍到另一種化學物質 (稱為 Acceptor) 的速率反應公式。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \exp \left[-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right] \quad (5)$$

\hbar ：化約普朗克常數 (reduced Planck's constant)

H ：電子耦合 (electronic coupling)

λ ：重組能 (reorganization energy)

ΔG° ：吉布士自由能 (Gibbs free energy)

k_B ：波茲曼常數 (Boltzmann constant)

T ：絕對溫標



透過結合兩種方程式可以歸納出載子遷移率 (μ) 與電子耦合 (H)、重組能 (λ) 及擴散距離 (d) 的關聯性^{19,20}，電子耦合 (H) 是在電子進行躍遷時，當下參與的化學結構單元電子軌域耦合的程度，當 H 越大電子就有越高的電子轉移速率進而提升載子遷移率；重組能 (λ) 是電子在進行躍遷時，參與的化學結構單元因構形改變所付出的能量，若重組能降低能提高電子的轉移速率來提升整體的載子遷移率；擴散距離 (d) 為電子躍遷時電子能擴散的距離，當擴散距離越長載子遷移率也越高。

從共軛高分子的化學結構來看化學官能基的選擇及分子間的排列方式(即薄膜形貌)會明顯影響到電子耦合的程度，分子間堆疊的越好電子耦合的程度也越好。而重組能則與化學結構的剛硬程度有關，高分子鏈越堅硬，電子轉移的過程中，結構越不容易發生變化，可降低重組能，因此在高分子鏈的結構設計上以芳香環的方式進行連結減少可旋轉單鍵的出現，能有效的使高分子鏈的重組能降低。

此外，一般認為載子在高分子電晶體的源極和汲極間之傳遞方式可區分為分子內傳遞 (intrachain transport) 及分子間傳遞 (interchain transport)。分子內傳遞或許與高分子鏈的有效共軛長度 (effective conjugated length) 相關，提高分子量或加強高分子共軛鏈的平面化皆有利於增加有效共軛長度。至於分子間傳遞，一般認為是藉由 π 軌域的堆疊 (π -stacking) 來進行電荷傳導。

1.5 有機共軛高分子的薄膜製備

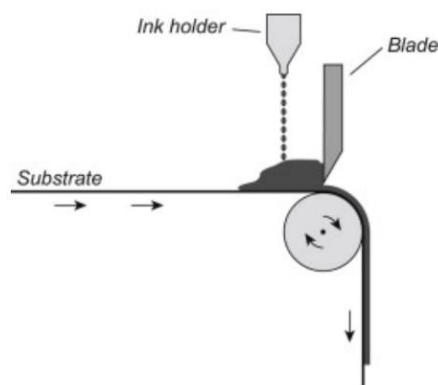
有機共軛高分子的薄膜大部分都透過溶液製程進行製備，而常見的方法有滴落塗佈法(Drop casting)，刮刀塗佈法(Blade coating)及旋轉塗佈法(Spin coating)，以下將分別進行介紹。

1.5.1 滴落塗佈法 (drop casting)

滴落塗佈法是將共軛高分子用溶液進行溶解後將其直接滴在基材上，隨著溶液的揮發漸漸形成共軛高分子薄膜，此種方法的好處是製程非常簡單只需將高分子溶液滴在基材表面，然而此方法所製備出來的薄膜均勻度通常不佳，而且很難控制薄膜的厚度，雖然有人藉由對基材進行超音波震盪下進行滴落塗佈法²¹，來提升薄膜的均勻度，但效果有限。

1.5.2 刮刀塗佈法 (Blade coating)

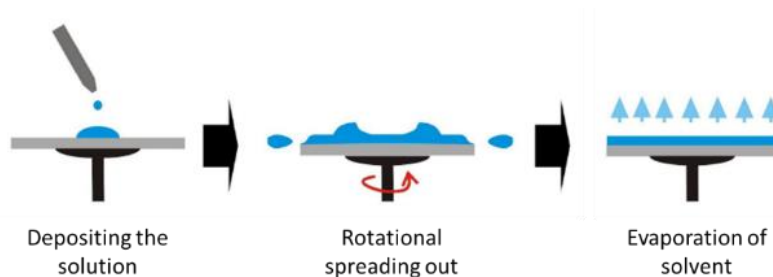
刮刀塗佈法如圖八所示，欲塗佈的材料以油墨的形式滴落在刮刀(Blade)之前的基材上面，隨著基材的移動刮刀會限制可通過的油墨高度，只有在刮刀與基材之間的油墨可以通過。此方法可達到相同厚度的薄膜且可透過滾筒塗佈(roll to roll)的方式來進行大面積製程²²。



圖八 刮刀塗佈法示意圖。Reproduced from Ref. 22 with permission from the Joining Textiles .

1.5.3 旋轉塗佈法 (Spin coating)

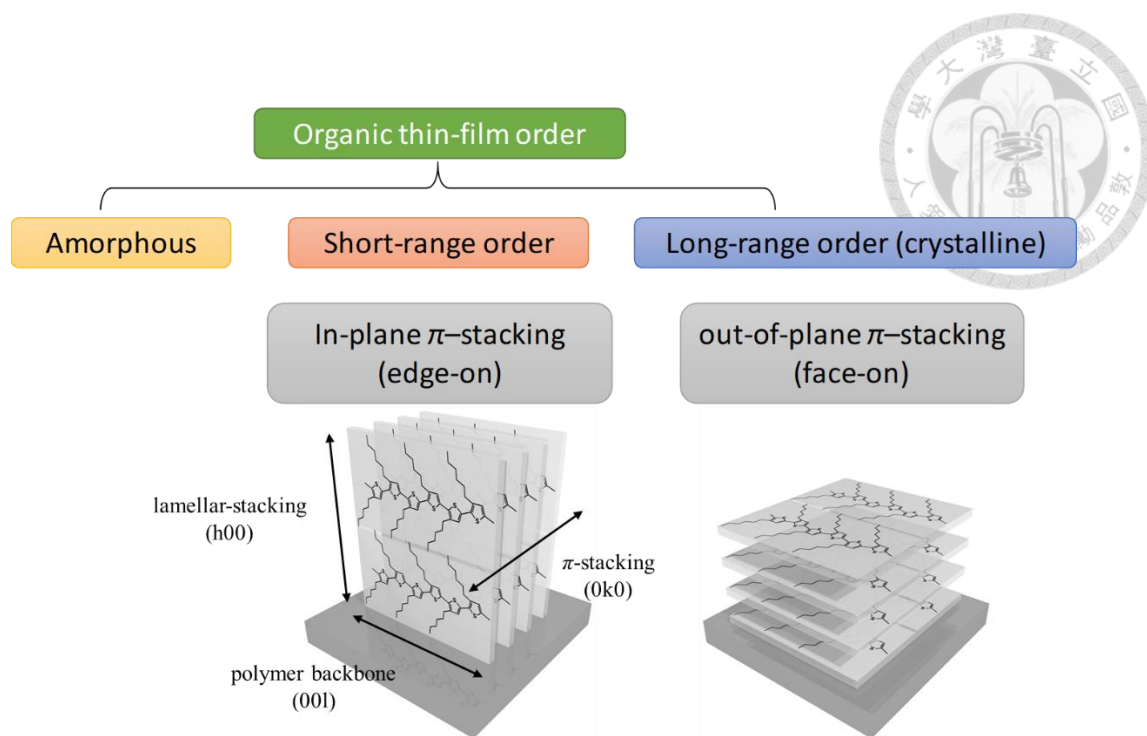
旋轉塗佈法是最常被實驗室所使用的塗佈方法之一，主要原因是以旋轉塗佈法製作成的薄膜擁有良好的均勻性且薄膜厚度可以到非常薄同時有良好的再現性，操作方法為將高分子溶液滴到基材中心，藉由基材高速旋轉所產生的離心力使材料向基材邊緣散開，並隨著溶液的蒸發最後在基材上形成薄膜(圖九)，薄膜最終的厚度會取決於材料本質的黏度、溶液的揮發速度、基材旋轉的轉速以及材料對基材的親和度，然而旋轉塗佈法的材料使用率極低，大約只有 10%被利用，損失的材料也難以回收再利用，且此方法無法進行 roll to roll 製程，因此較少應用在業界的元件製程。



圖九 旋轉塗佈法操作示意圖。

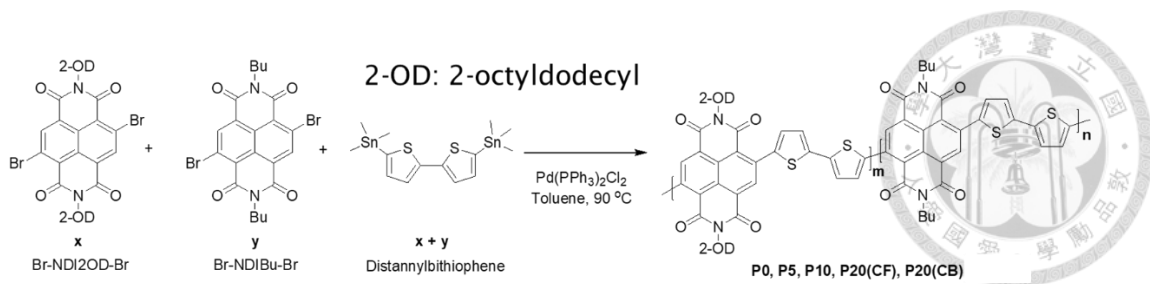
1.6 薄膜形貌

共軛高分子的薄膜形貌會影響載子傳輸的參數，從微觀的角度來看薄膜形貌可簡略的以規則度分為非定形 (amorphous) 及規則排列，而規則排列可進一步區分成短距離規則 (short-range order) 及長距離規則 (long-range order)。以共軛高分子結晶區來說有三種不同方向上的排列，分別為 lamellar stacking ($h00$)、 π -stacking ($0k0$) 以及 polymer backbone ($00l$) (圖十)，藉由分析此三種排列的位相可以了解到高分子鏈整體的堆疊方式，常見有 edge-on 及 face-on，而此研究中所使用的 P(NDI2OD-T2) 作為一個常見的 n-型半導體材料，在高分子的堆疊上展現出 face-on 的特性²³。

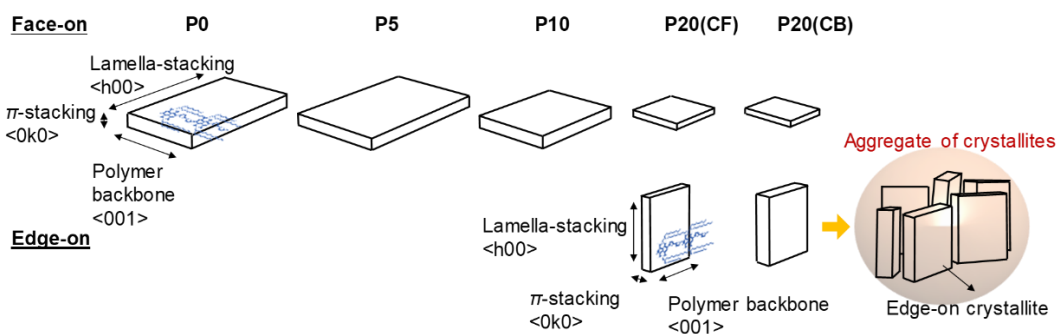


圖十 共軛高分子薄膜形貌分類。Reprinted with permission from Ref. 23. Copyright 2014 American Chemical Society.

然而此堆疊的方向能夠藉由改變共軛高分子的結構達到大幅度的改變，從本實驗室先前的研究發現，以不同比例的長側鏈 NDI 單體 (Br-NDI2OD-Br) 和短側鏈 NDI 單體 (Br-NDIBu-Br) 跟 Distannylbithiophene 進行共聚 (圖十一)，發現到隨著短側鏈 NDI 單體的比例越來越高，共軛高分子結晶區在 lamellar stacking 方向上的相關長度(correlation length)減短而在 π -stacking 方向上的相關長度增長，使共軛高分子的微晶(crystallite)形狀改變，進而改變整體共軛高分子的堆疊方向從 face-on 漸漸展現出部分 edge-on 的特性 (圖十二)，由此可推測共軛高分子的堆疊方向是可以藉由調控微晶的形狀來改變²⁴。

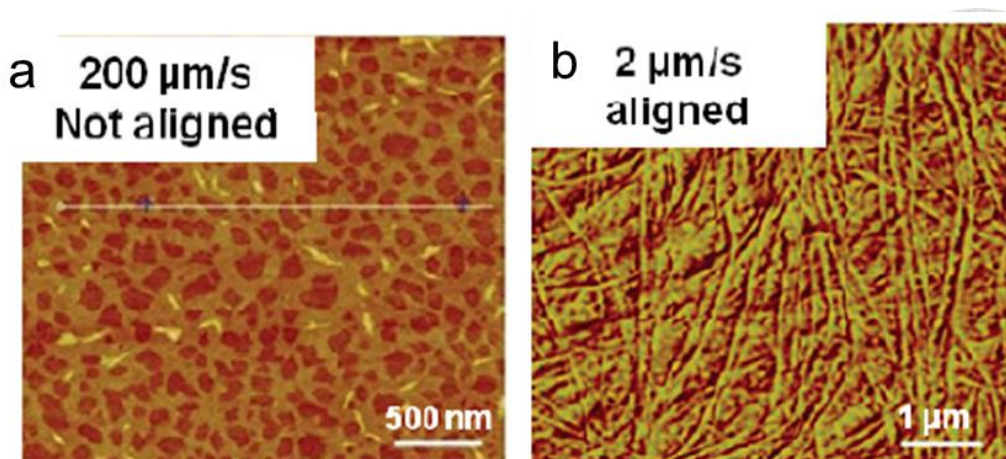


圖十一. Br-NDI2OD-Br、Br-NDIBu-Br 及 Distannylbithiophene 以不同比例進行共聚的反應路徑圖，當中 P0(x:y= 1:0)、P5(x:y= 95:5)、P10(x:y= 90:10)、P20(x:y= 80:20)，CF=chloroform、CB=chlorobenzene。Reproduced from Ref. 24 with permission from the Advanced Electronic Materials.



圖十二 共聚高分子堆疊方向示意圖。Reproduced from Ref. 24 with permission from the Advanced Electronic Materials.

從宏觀的角度上來看，為了使載子能夠順利的在半導體元件中的源極和汲極間進行傳遞，共軛高分子間需要形成長距離的相互連結，避免載子在傳遞的過程中因高分子間的連結斷裂而消散，此種高分子間的相互連結在薄膜的形貌上會呈現出有如纖維狀的結構，Haiyang Wang 的團隊利用 dip-coating 分別以不同的速率 $200 \mu\text{m/s}$ 及 $2 \mu\text{m/s}$ 進行 pBTTT 的薄膜製備²⁵，並利用 AFM 進行分析（圖十三），在 $200 \mu\text{m/s}$ 的速率下 pBTTT 的薄膜形貌為球狀的聚集，而在 $2 \mu\text{m/s}$ 的速率下 pBTTT 則展現出明顯纖維狀的薄膜形貌。

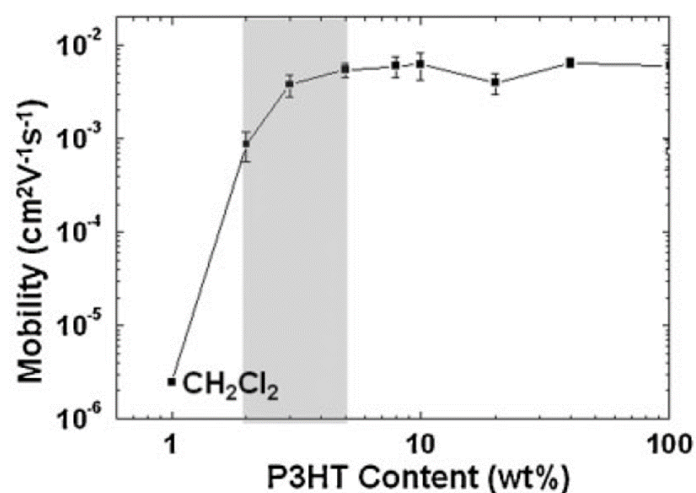


圖十三 PbtTt 以不同的 dip-coating 速率 (a) $200 \mu\text{m/s}$ (b) $2 \mu\text{m/s}$ 下 AFM 的。Reprinted with permission from Ref. 25. Copyright 2013 Polymers.

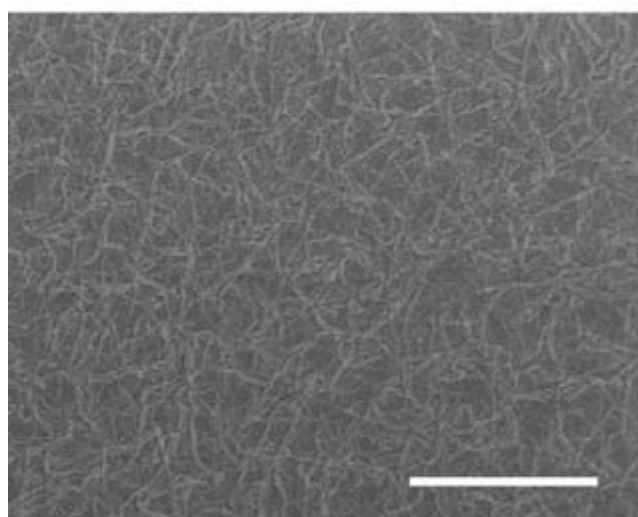
在載子遷移率的方面有纖維狀結構的 pBTTT ($0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 比起球狀聚集的 pBTTT ($0.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 擁有更高的載子遷移率，代表此種纖維狀結構的形成意味著共軛高分子間形成了有效的相互連結，是有利於載子在有機場效電晶體元件中源極和汲極間的傳遞。

1.7 高分子混摻文獻回顧

共軛高分子混摻非共軛高分子應用在有機場效電晶體 (Organic Field Effect Transistor, OFET) 已有相關的研究，一般認為非共軛高分子作為一個不導電的材料加入到共軛高分子中會對於載子的傳遞產生負面的影響，然而研究的結果不全然如此，Kilwon Cho 團隊利用常見的 p-型半導體材料 P3HT 混摻 polystyrene (PS) 以 dichloromethane (DCM) 作為溶劑的條件下進行製膜，發現儘管 P3HT 的濃度降低到只有 5% 仍然和 100% 的 P3HT 展現出幾乎相同的電洞傳導能力 (圖十四)，他們進一步透過掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 的分析，看到在 P3HT 只有 5% 時仍然能夠形成明顯的纖維狀結構 (圖十五)²⁶，而在 1.6 節中提到此種長距離的纖維狀結構是有助於載子的傳遞，代表 polystyrene 本身的聚集造成空間上的限制促使 P3HT 在低濃度下也能形成纖維狀的聚集。

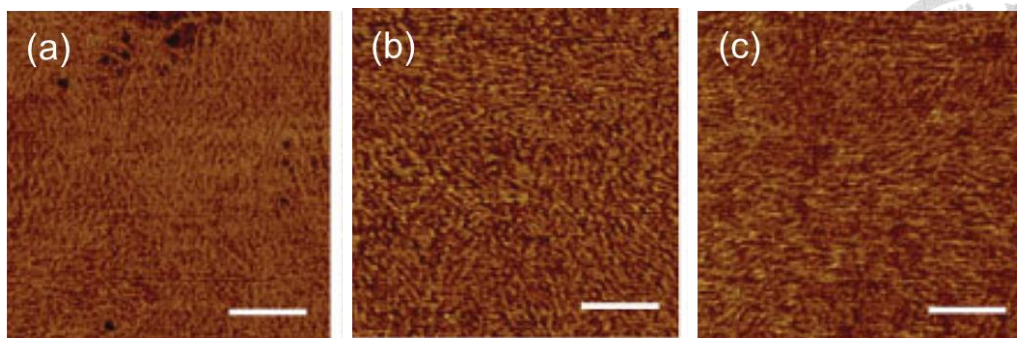


圖十四 在 dichloromethane (CH_2Cl_2) 作為溶劑的條件下，以不同比例 P3HT 混摻 polystyrene 對電洞遷移率圖。Reprinted with permission from Ref. 26. Copyright 2009 Advance Materials.



圖十五 P3HT/Polystyrene 比例為 (5/95) 下的掃描式電子顯微鏡圖。Reprinted with permission from Ref. 26. Copyright Advance Materials.

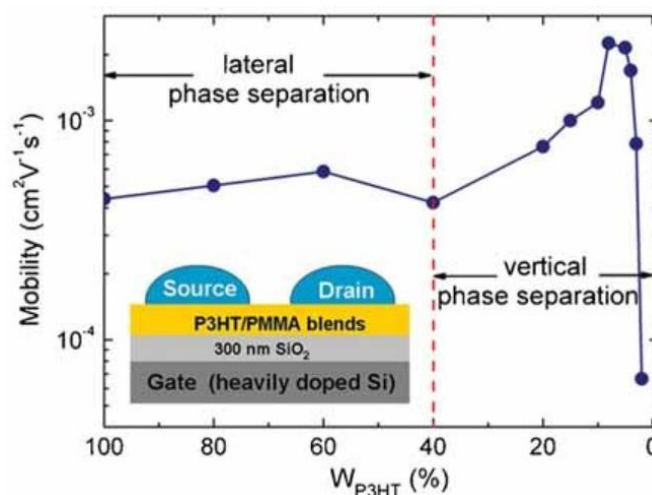
此外 Kilwon Cho 團隊更進一步的將 P3HT 和結晶型高分子 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 進行混摻，透過原子力顯微鏡 (Atomic Force Spectroscopy, AFM) 分析材料的表面 (圖十六) 同樣發現混摻 PMMA 的 P3HT 在 8% 及 5% 的濃度下仍然展現出纖維狀的結構，更進一步證明非共軛高分子的混摻所造成空間上的限制，能夠使共軛高分子在低濃度下維持高分子間的相互連結²⁷。



圖十六 P3HT/PMMA 比例為(a),5:95,(b)8:92,(c)100:0 原子力顯微鏡相圖 (phase images)。

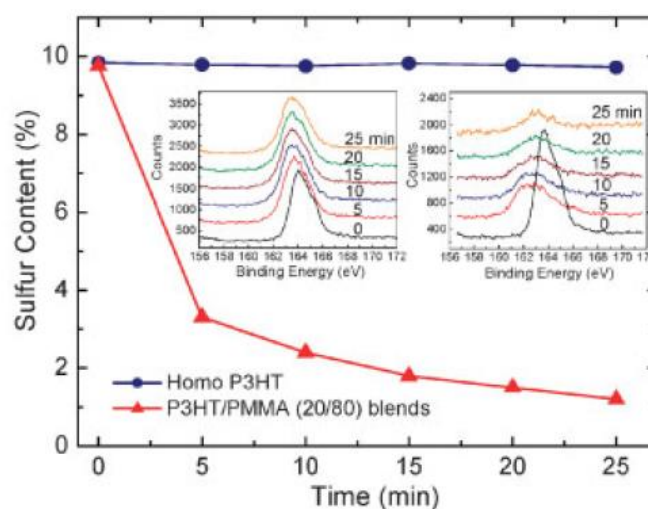
Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright Advance Materials.

另一方面 Kilwon Cho 提出垂直相分離對於元件載子遷移率上的重要性²⁷，在 P3HT 混摻 PMMA 的系統下，P3HT 混摻濃度為 100%到 20%之間展現出幾乎相同的電洞遷移率 ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，而在 20%到 5%的混摻區間電洞遷移率有顯著的提升 ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (圖十七)，透過 X-射線光電子光譜 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 對硫元素進行分析 (圖十八)，發現在 20%的混摻濃度下 P3HT 和 PMMA 有明顯的垂直相分離，PMMA 作為低缺陷且極薄的介電層在 P3HT 之下能有效的降低驅動電壓並提升電洞的傳導效率，此研究強調垂直相分離對共軛高分子混摻非共軛高分子的重要性。



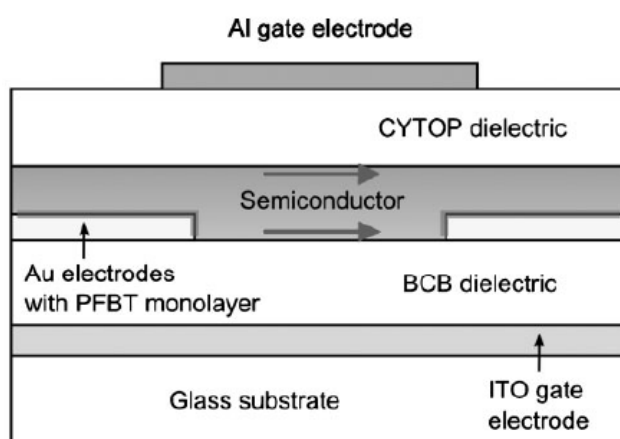
圖十七 P3HT/PMMA 在不同混摻比例下對電洞傳遞率圖。Reprinted with permission from Ref.

27. Copyright Advance Materials.



圖十八 透過 X-射線光電子能譜分析硫元素在垂直方向上的分佈，藍色線為單一 P3HT 材料，紅色線為 P3HT/PMMA (20/80)。Reprinted with permission from Ref. 27. Copyright Advance Materials.

在垂直相分離下，半導體元件的結構及垂直相分離的材料分佈對於載子的傳導效率同樣也有很大的影響，Richard Hamilton 的團隊透過混摻小分子 TIPS-pentacene 及非共軛高分子 poly(α -methyl styrene)，並利用雙閘極的元件結構（圖十九）分別對上下兩個傳導通道進行量測²⁸。



圖十九 雙閘極半導體元件結構圖。Reprinted with permission from Ref. 28. Copyright Advance Materials.

當中提到此兩種材料的垂直分佈 TIPS-pentacene 會傾向於在薄膜上層而 poly(α -methyl styrene)傾向於在薄膜下層，而量測的結果發現上層通道的電洞傳

遞效率 ($0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 高於下層通道的電洞傳遞效率 ($0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，其原因因為上層的傳遞通道主要為 TIPS-pentacene 是有助於電洞的傳遞，然而下層傳遞通道則主要由不導電的 poly(α -methyl styrene)組成因此對電洞的傳遞形成阻礙，由此可知混摻材料在垂直方向上的分布和半導體的元件結構對於載子傳遞效率的重要性。

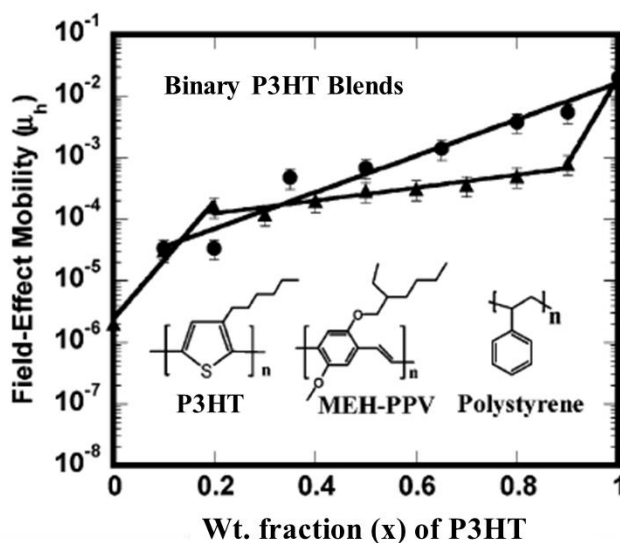
另一方面 Albert Salleo 等人提出在 P(NDI2OD-T2)混摻 polystyrene 的系統下載子在 short-range order 傳遞之重要性，他們分析不同混摻比例下 P(NDI2OD-T2)微晶分別在 lamellar, (100)方向、 π -stacking, (010)方向及 polymer backbone, (001)方向上的相干長度 (coherence length, L_c) 發現僅管在 P(NDI2OD-T2)比例為 5% 的情況下芳香環堆疊的方向上沒有長距離的排列，然而只要透過高分子鏈有效的連接使載子在微晶粒 (crystallite) 之間進行傳輸，仍然能夠維持載子的傳遞率 (表一)，因此原本對微晶粒有長距離規則度的要求便可用短距離規則度取代²⁹。

表一 在不同混摻比例下 P(NDI2OD-T2)晶體在各方向上的相關長度和 OFET 元件載子遷移率
Reprinted with permission from Ref. 29. Copyright Copyright Proceeding of the National Academy of Science.

P(NDI2OD-T2) concentration, wt%	L_c (001), nm	L_c (100), nm	L_c (010), nm	PTrFE		CYTOP
				$\mu_e, * \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu_h, * \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\mu_e, * \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
100	17.5	25.1	2.0	$2.2 (\pm 0.2) \times 10^{-2}$	$8.1 (\pm 1.8) \times 10^{-3}$	$3.0 (\pm 0.3) \times 10^{-1}$
40	18.5	25.1	2.0	—	—	—
10	17.5	18.5	1.5	$1.7 (\pm 0.4) \times 10^{-2}$	$7.6 (\pm 0.5) \times 10^{-3}$	$1.3 (\pm 0.5) \times 10^{-1}$
5	18.5	9.1	—	$9.0 (\pm 3.3) \times 10^{-2}$	$2.7 (\pm 1.2) \times 10^{-2}$	$1.3 (\pm 0.6) \times 10^{-1}$
3	20.3	—	—	$1.0 (\pm 0.3) \times 10^{-1}$	$1.9 (\pm 0.8) \times 10^{-2}$	$1.0 (\pm 0.2) \times 10^{-1}$
2	17.0	—	—	$5.3 (\pm 0.8) \times 10^{-2}$	$1.0 (\pm 0.3) \times 10^{-2}$	$1.1 (\pm 0.3) \times 10^{-1}$
1	16.5	—	—	$2.7 (\pm 2.2) \times 10^{-2}$	$0.7 (\pm 0.6) \times 10^{-2}$	$0.4 (\pm 0.2) \times 10^{-1}$

在高分子的選用上 Samson A. Jenekhe 團隊提到混摻非共軛高分子相較於混摻共軛高分子在載子的傳導上有更好的表現，他們使用 P3HT 分別和非共軛高分子 polystyrene 或共軛高分子 MEH-PPV 進行混摻發現 P3HT 混摻 polystyrene 擁有更好的電洞傳導效率 (圖二十)，而其推測的主要因為 MEH-PPV 和 P3HT 都擁有很高的偶極矩 P3HT ($p \sim 5.5 \text{ D}$) / MEH-PPV ($p \sim 3.15 \text{ D}$)，而彼此之間此種

永久的偶極矩會對載子的傳遞形成阻礙³⁰。



圖二十 P3HT/Polystyrene (●) 及 P3HT/MEH-PPV (▲) 在不同混摻比例下對電洞傳遞率的變化。Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright Macromolecules.

1.8 實驗動機與設計

綜合以上文獻，在形成相分離的情況下，高分子間會隨著混摻比例的不同產生不同程度上的聚集，進而產生空間限制的效應使共軛高分子在低濃度下產生聚集，進而維持高分子間的相互連結，以達到和單一共軛高分子相同的載子遷移率，另一方面價格低廉的非共軛高分子的混摻可以大幅降低共軛高分子的使用率進而拉低整體元件的製作成本，同時也能夠提升材料的機械性質。因此非共軛高分子混摻共軛高分子作為有機場效電晶體的半導體材料是不錯的選擇，在本實驗中選擇典型的 n-型共軛高分子材料 P(NDI2OD-T2) 作為研究主體，此材料作為 n-型材料有著很高的電子遷移率同時也有很好的水氧穩定性，而在混摻的非共軛高分子選用上特別選用結構與 P(NDI2OD-T2) 不同且具有結晶性的 polyethylene oxide (PEO)、atactic polypropylene (aPP) 及 isotactic polypropylene (iPP) 希望達到明顯相分離的現象進而促使 P(NDI2OD-T2) 在低濃度下的聚集。

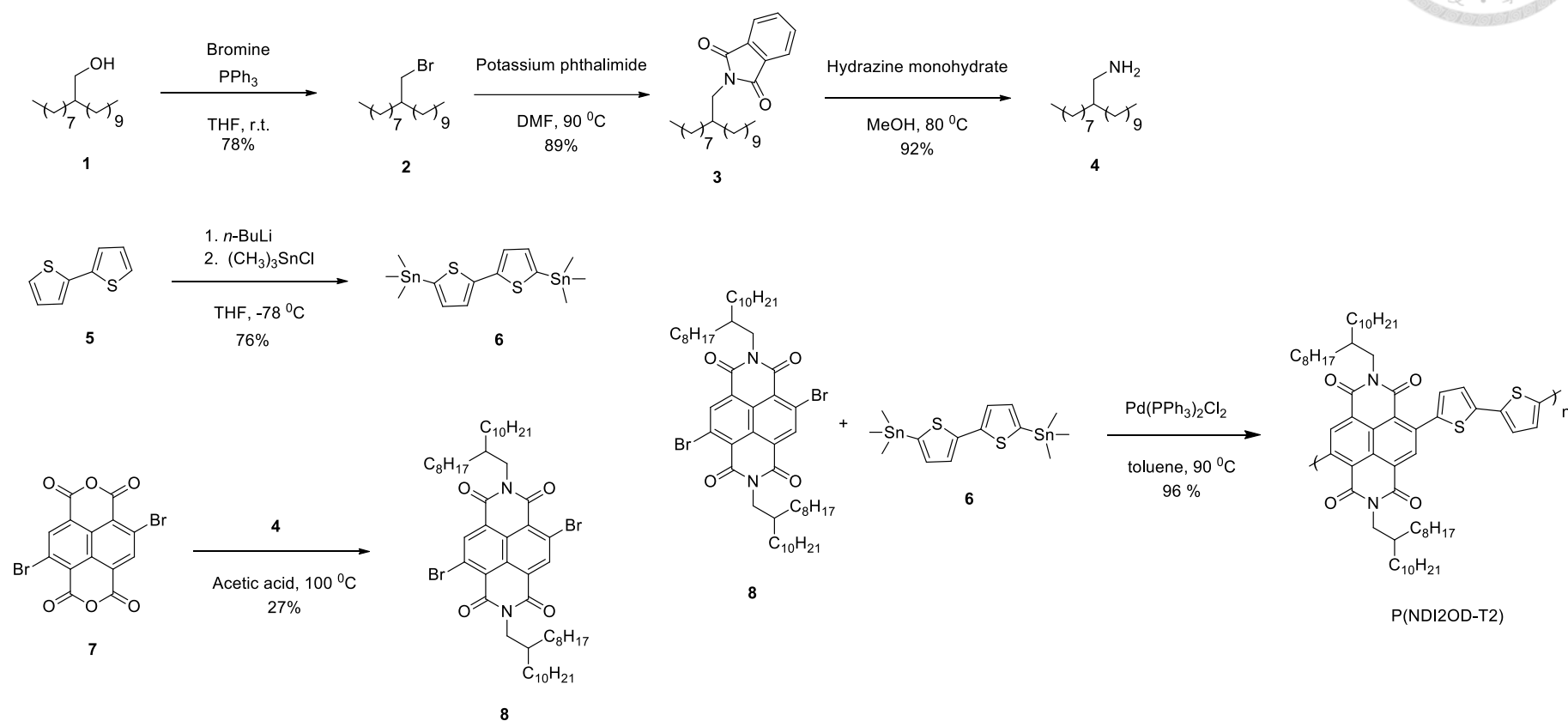
同時由於本實驗所使用的半導體元件結構為 BGTC (bottom-gate-top-contact)

在混摻材料的垂直分佈上希望共軛高分子分布在薄膜上層而非下層，避免電極和半導體層的接觸面被非共軛高分子所干擾，從文獻上顯示 P(NDI2OD-T2)的表面能為 23.7 mJ m^{-2} ²⁹ 而非共軛高分子的表面能分別為 PEO (42.5 mJ m^{-2})³¹、aPP (29.4 mJ m^{-2})³²、iPP (28.3 mJ m^{-2})³³ 都高於 P(NDI2OD-T2)的表面能，因此從表面能的大小判斷，P(NDI2OD-T2)會傾向於薄膜的上層而非共軛高分子則會傾向在下層，正好符合在此元件結構下薄膜垂直分布的需求。

綜合上述兩種原因(1)為達到兩相分離的狀態進而使共軛高分子在低濃度下也能有強烈的聚集、(2)利於 BGTC 元件載子傳遞的薄膜垂直分佈（共軛高分子在上，非共軛高分子在下），因此選用此三種不同的結晶型非共軛高分子分別和 P(NDI2OD-T2)進行混摻並研究 P(NDI2OD-T2)在不同的混摻比例下對於其晶體在三種方向上的排列、整體混摻的薄膜形貌以及電子遷移率的影響。



合成路徑圖



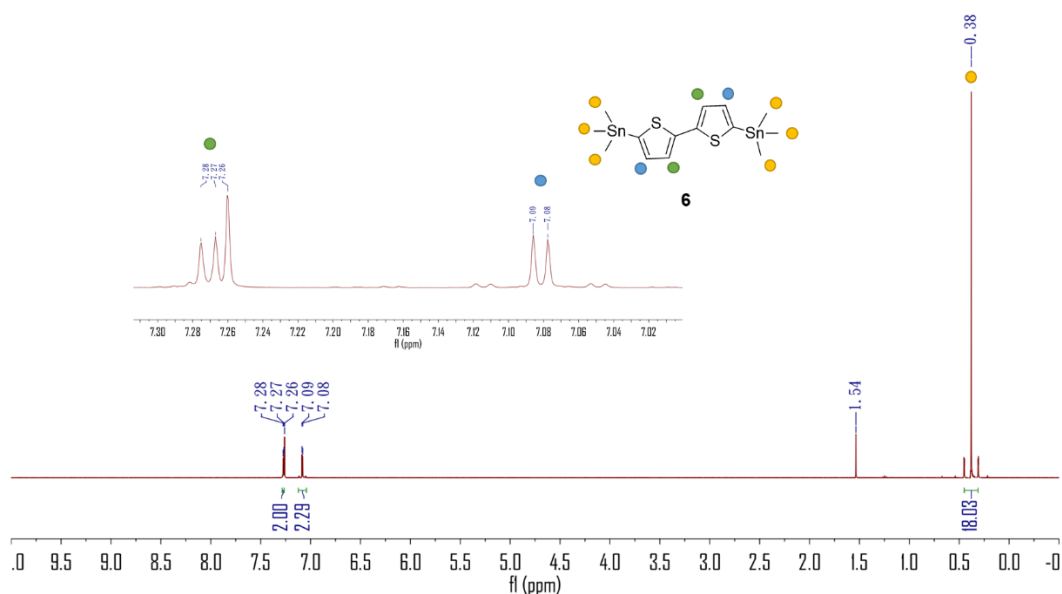
第二章、結果與討論



2.1 單體結構鑑定

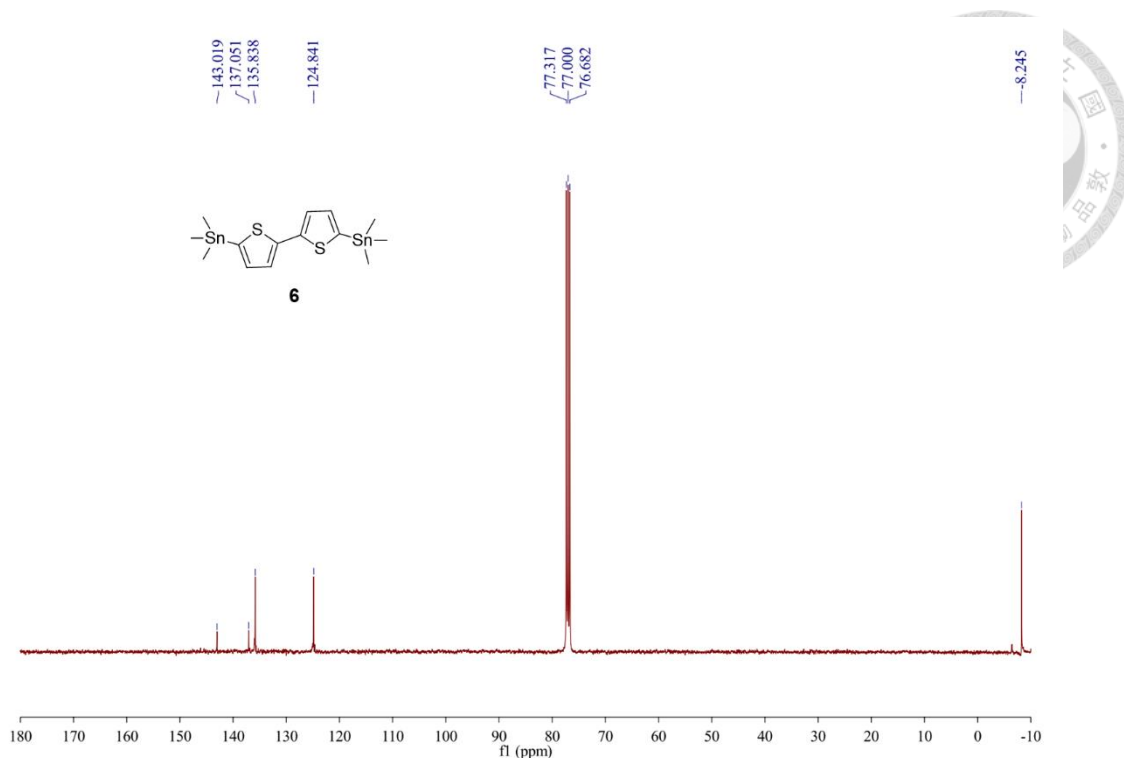
2.1.1 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) 結構鑑定

從 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) ^1H NMR 圖譜 (圖二十一) 可以看到在化學位移 0.38 ppm (黃點) 的位置有一個明顯的單重峰，此為甲基上氫的訊號其積分值為 18.03 ppm 和實際值 18 個氫相符合，而在化學位移 7.08 ppm 左右 (藍點) 有一個雙重峰，根據文獻所示³⁴，此為噻吩 (thiophene) 上靠近錫位置上氫的訊號，受到旁邊 1 個氫的分裂因此為雙重峰，積分值 2.29 和實際的 2 個氫相近，而在化學位移約 7.27 ppm 左右的雙重峰是噻吩上遠離錫的位置上氫的訊號，同樣受到旁邊 1 個氫的影響分裂為雙重峰，積分值為 2 和實際 2 個氫相同。



圖二十一 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) ^1H NMR 圖譜。

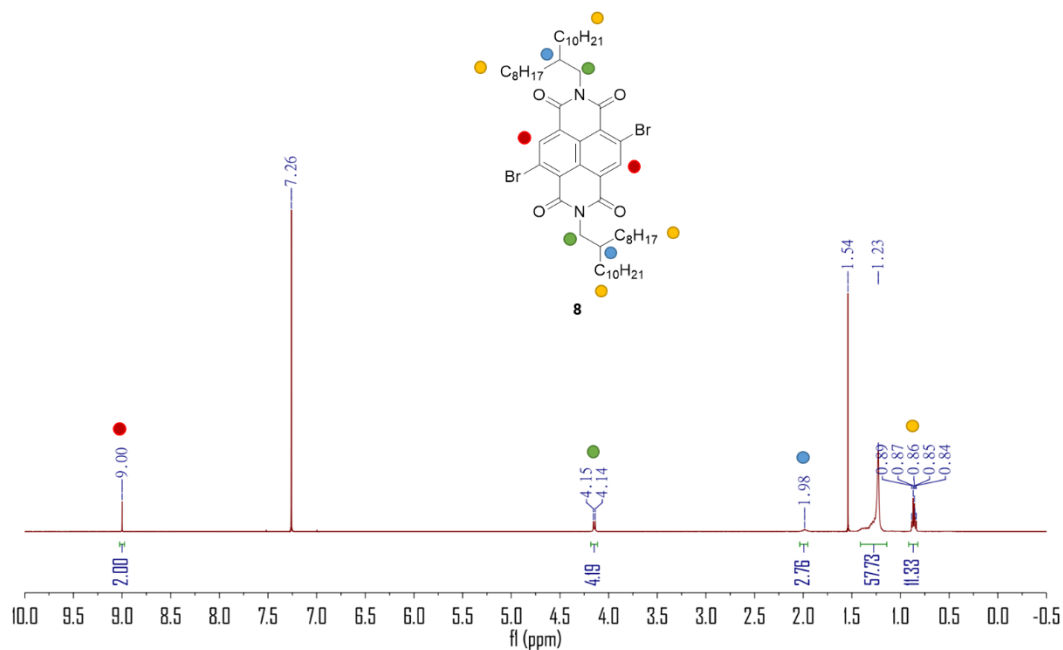
另一方面在 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) 碳譜的部分，使用 ^{13}C -NMR 進行結構分析(圖二十二)，在化學位移 120 ppm-150 ppm 總共有四組訊號分別代表噻吩上四個不同化學環境的碳，在化學位移 8.245 ppm 的訊號是甲基的碳的訊號，和實際結構的碳數相符合。



圖二十二 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) ^{13}C -NMR 圖譜。

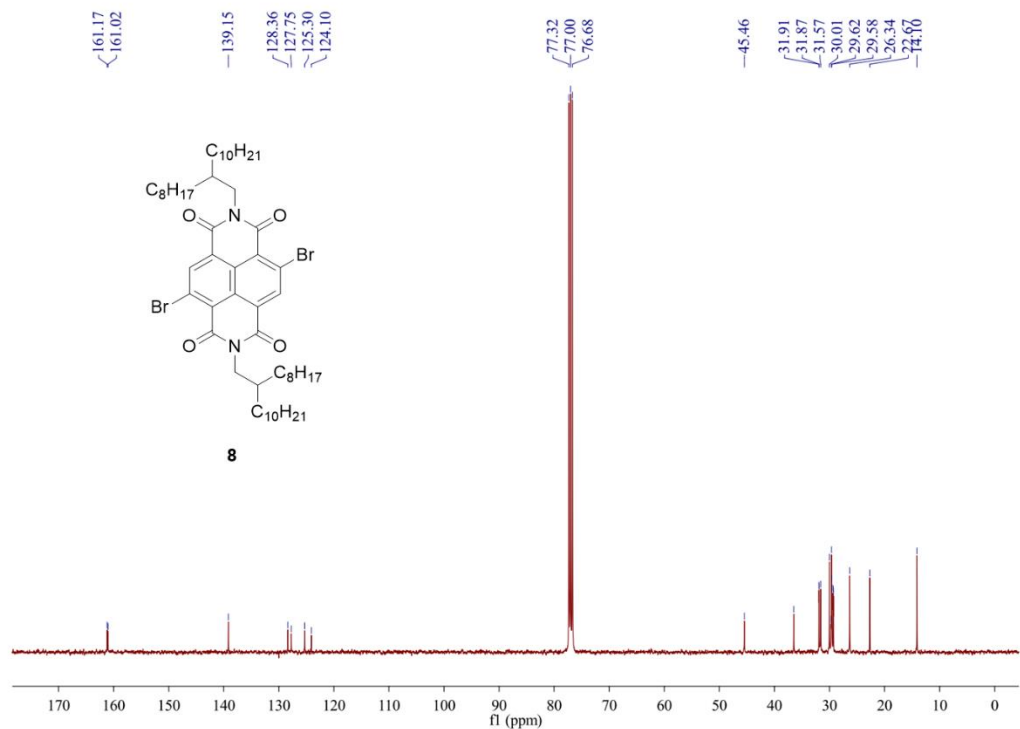
2.1.2 2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic- N,N' -bis (2octyldodecyl) diimide (8) 的結構鑑定

2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic- N,N' -bis(2octyldodecyl) diimide (8) 此後簡稱 NDI2OD- Br_2 ，從 NDI2OD- Br_2 的 ^1H NMR 圖譜 (圖二十三) 的鑑定可以看到在化學位移約 0.86 ppm 的位置上有一個三重峰 (黃色點) 是由兩側長碳鏈尾端碳上的氫受旁邊兩個氫分裂所產生，積分值為 11.33 ppm 和實際 12 個氫相近，在化學位移 1.23 ppm 的位置是長碳鏈上多組氫的訊號，而 1.98 ppm 上的多重峰則是長碳鏈在 β 位的碳 (藍色點) 上的氫產生的訊號，因被兩側烷基鏈及 α 位碳 (綠色點) 上的氫所分裂因此形成多重峰，積分值為 2.76 和實際 2 個氫相近，接下來在化學位移為 4.19 ppm 的雙重峰則是長碳鏈在 α 位碳 (綠色點) 上氫的訊號，受到來自 β 位的碳上一個氫的分裂，形成雙重峰其積分值為 4.19 和實際 4 個氫相近，最後在化學位移為 9 ppm 的位置上的單重峰 (紅色點) 則是 naphthalene diimide 兩側的氫的訊號，積分值為 2 和實際值相同。



圖二十三 2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic-N,N'-bis(2octyldodecyl) diimide (**8**)
 ^1H NMR 圖譜。

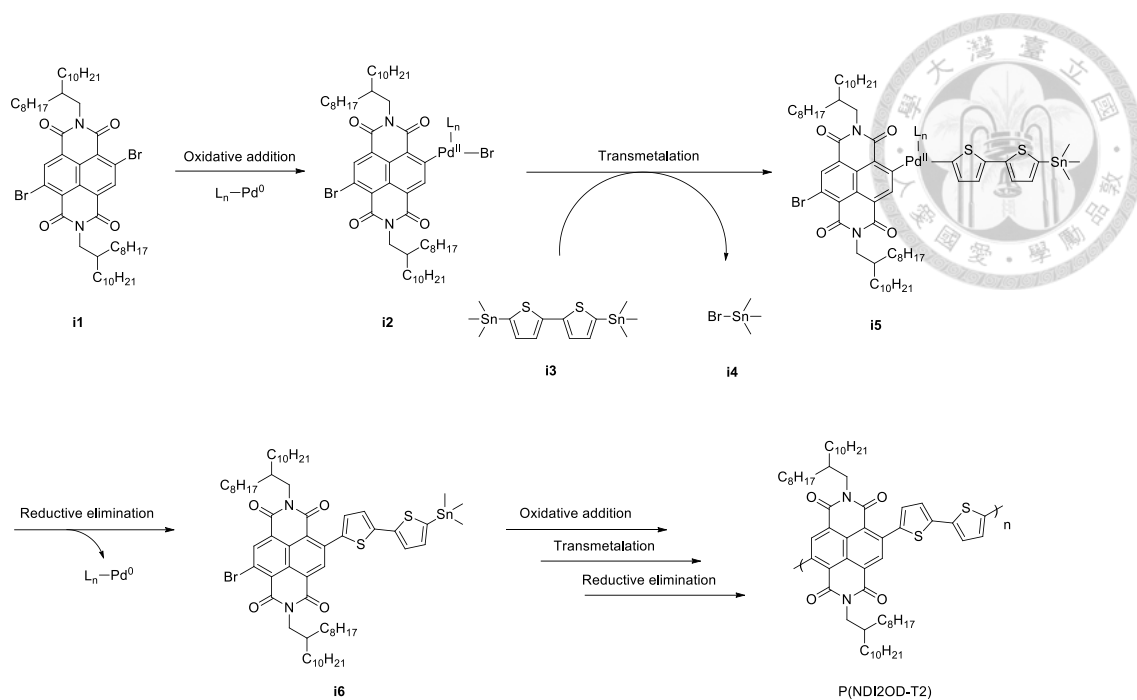
除此之外我們更進一步透過 ^{13}C NMR 進行結構分析(圖二十四)，除部分訊號可能重疊外，亦顯示總碳數與結構穩合，在 120 ppm-170 ppm 的區間有 7 根訊號和芳香環上碳的化學環境數量相符合而在 10 ppm-50 ppm 的區間則是有 12 個訊號與烷基鏈上碳的化學環境數量相吻合。



圖二十四 4,9-Dibromo-2,7-bis(2-octyldodecyl) benzo [lmn] [3,8] phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (**8**) ^{13}C NMR 圖譜。

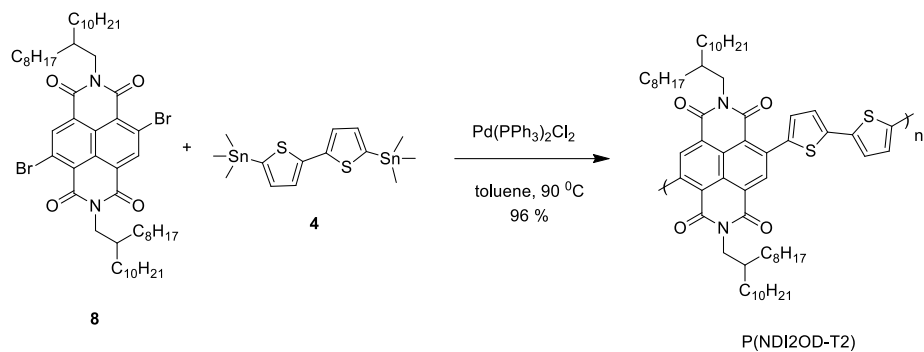
2.2 高分子合成及結構鑑定

共軛高分子材料 P(NDI2OD-T2)是以 Stille polymerization 進行聚合反應，Stille polymerization 的推測反應機制簡述於圖二十五，首先零價的鈀金屬會和(i1)進行氧化加成反應形成二價鈀錯合物(i2)。(i2)會與(i3)進行置換反應得到(i5)，再經由還原消去得到雙聚物 (dimer) (i6)，重覆氧化加成-置換-還原消去的循環即可得到聚合物。一般而言，此聚合反應為縮合反 (polycondensation)，不具有活性聚合的性質， D 會大於 2。



圖二十五 Stille polymerization 的推測反應機構。

本次實驗的反應條件如圖二十六所示，催化劑的部分選用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ，溶劑使用 toluene 作為反應溶劑，在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 4 天。

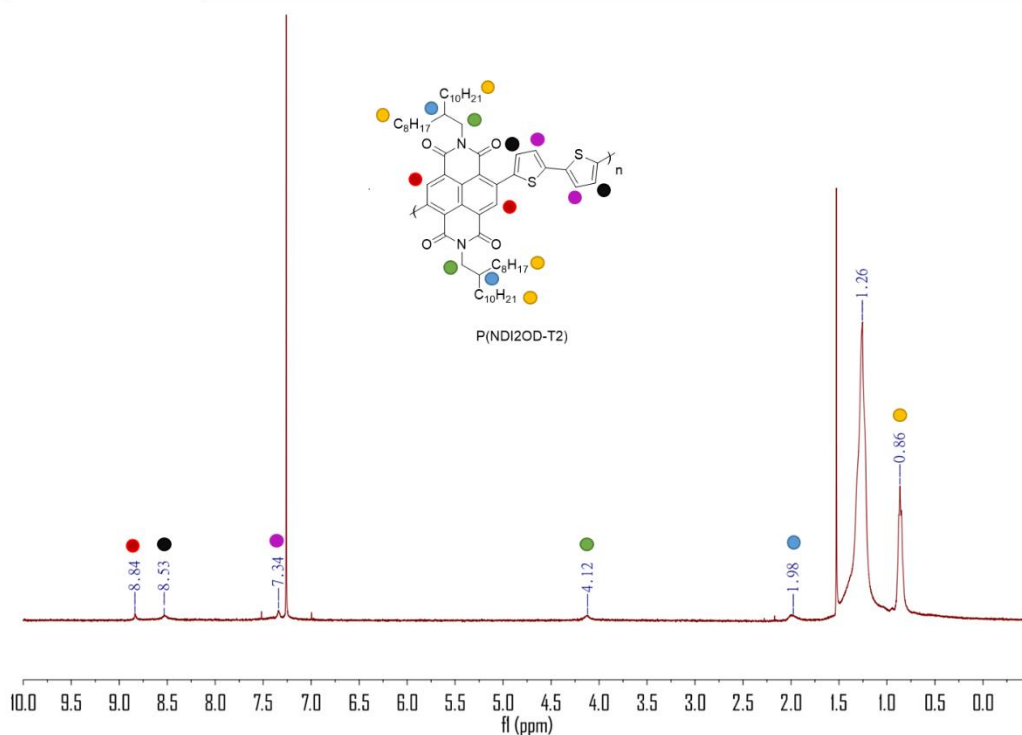


圖二十六 P(NDI22OD-T2)聚合反應路徑圖。

反應完成後，將反應溶劑逐滴加入大量 methanol 中，形成固體沉澱，利用圓筒濾紙過濾除去濾液後，將圓筒濾紙置入 Soxhlet 進行純化。依序使用 methanol、acetone、hexane 以及 chloroform 將產物取出。將 chloroform 溶解的部分，除去多餘的溶劑後透過 $^1\text{H NMR}$ 進行鑑定。

由於高分子本身具有一定的分子量分佈，所以測得的峰型都偏向寬廣，無法

得到明確的峰型及其分裂， ^1H NMR 圖譜如圖二十七所示，在 0.86 ppm 的位置是烷基鏈尾端的氫的訊號，在 1.26 ppm 的位置是烷基鏈上多組氫的訊號，而 1.98 ppm 是烷基鏈 β 位碳上的氫的訊號，4.12 ppm 是烷基鏈 α 位碳上的氫的訊號，在 7.34 ppm 及 8.53 ppm 分別是噻吩紫色點及黑色點位置氫的訊號，最後 8.84 ppm 是 naphthalene diimide 兩側的氫的訊號。



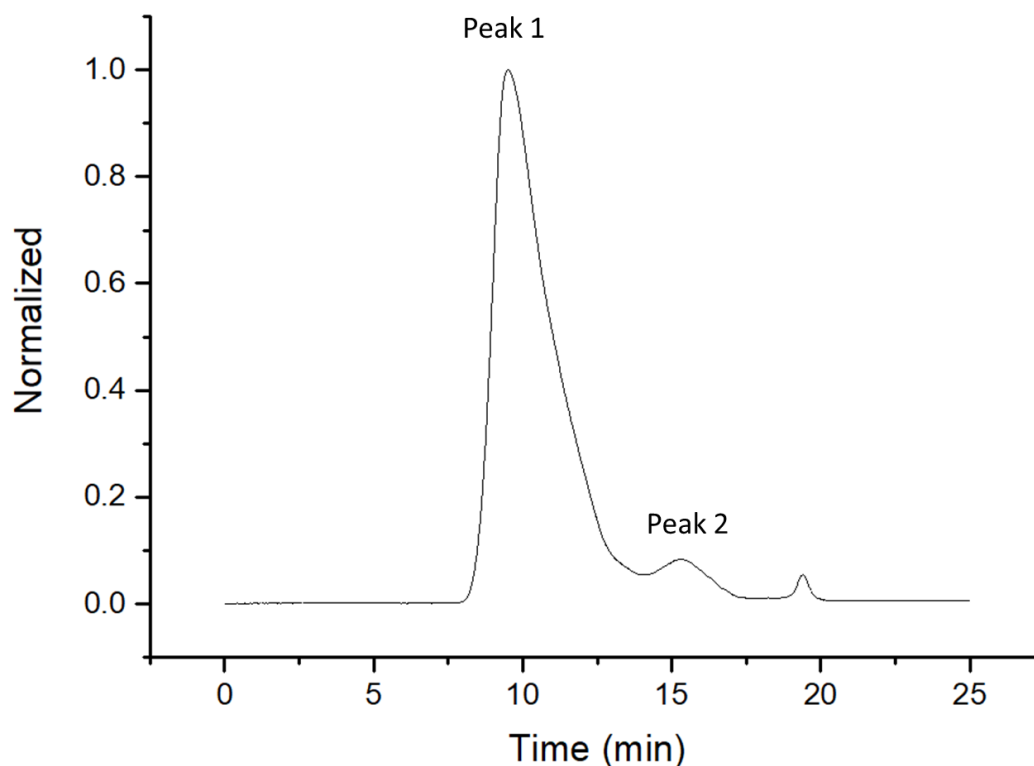
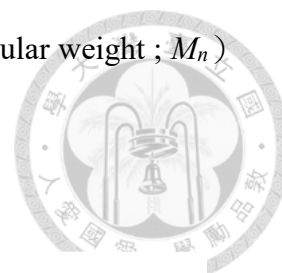
圖二十七 P(NDI2OD-T2) ^1H NMR 圖譜。

2.3 共軛高分子之分子量分析

使用 Soxhlet 分離出 chloroform 溶解的部分，以 gel permeation chromatography (GPC) 定義其相對分子量，其中以 THF 為流動相，以 PS (polystyrene) 為標準品， M_w 表示重量平均分子量、 M_n 表示數目平均分子量、 D 表示分子量分布。

由 GPC 測定的結果可得知 P(NDI2OD-T2) 的分子量，如圖二十八以及表二所示，從 GPC 量測的圖可以看出其峰型主要由兩個峰所組成，分別為 peak 1 及 peak 2，主要推測的原因為高分子量的 P(NDI2OD-T2) 在 Soxhlet 的過程中並未完全舒展開來導致其中仍然包覆有少部分小分子量的 P(NDI2OD-T2)。之後分別對

兩個峰進行積分可得其數目平均分子量 (number average molecular weight ; M_n) 分別為 314.65 kDa 及 0.99 kDa，而其 Đ 分別為 3.58 及 1.27。



圖二十八 P(NDI2OD-T2) GPC 分析圖譜。

表二 P(NDI2OD-T2) 分子量及其分佈數據

P(NDI2OD-T2)	M_n (kDa)	M_w (kDa)	Đ
Peak 1	314.65	1125.44	3.58
Peak 2	0.99	12.59	1.27

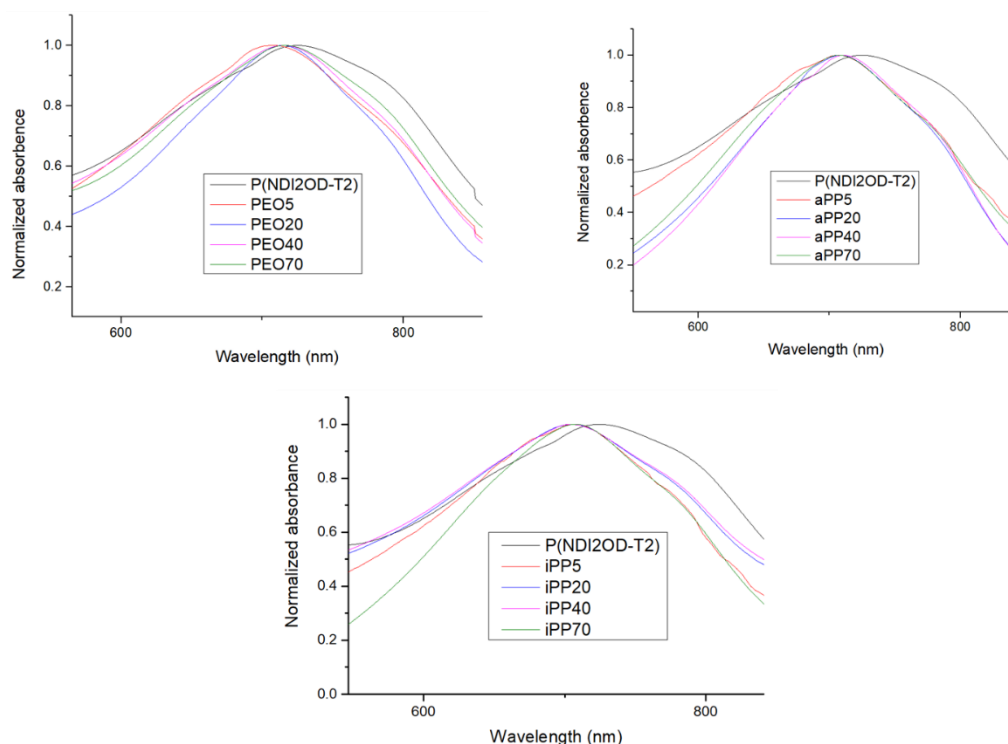
2.4 高分子薄膜態吸收光譜分析

藉由紫外光可見光吸收光譜儀的測量可以得到共軛高分子的吸收光譜範圍、同時可以藉由吸收峰紅移的程度間接得知共軛高分子聚集的程度。

此實驗使用共軛高分子 P(NDI2OD-T2)和上述三種不同的非共軛高分子 PEO、*a*PP 及 *i*PP 在不同的比例下進行混摻，詳細的混摻條件請見 4.5.2 高分子薄膜製

備，P(NDI2OD-T2)的混摻比例為 5%、20%、40%以及 70%，之後將以數字標示於混摻的非共軛高分子名稱後面。

結果顯示（圖二十九），單一 P(NDI2OD-T2)的吸收峰（725 nm）相較於混摻非共軛高分子的 P(NDI2OD-T2)的吸收峰（708-716 nm）更加紅移，表示單一 P(NDI2OD-T2)的堆疊方式所導致有效共軛長度會優於混摻的 P(NDI2OD-T2)。然而比較不同比例下 P(NDI2OD-T2)混摻非共軛高分子的吸收圖譜，其吸收峰的寬度雖略有變化，但其波長大約位在 708 nm-716nm 之間，難以判斷非共軛高分子對於 P(NDI2OD-T2)聚集的影響。



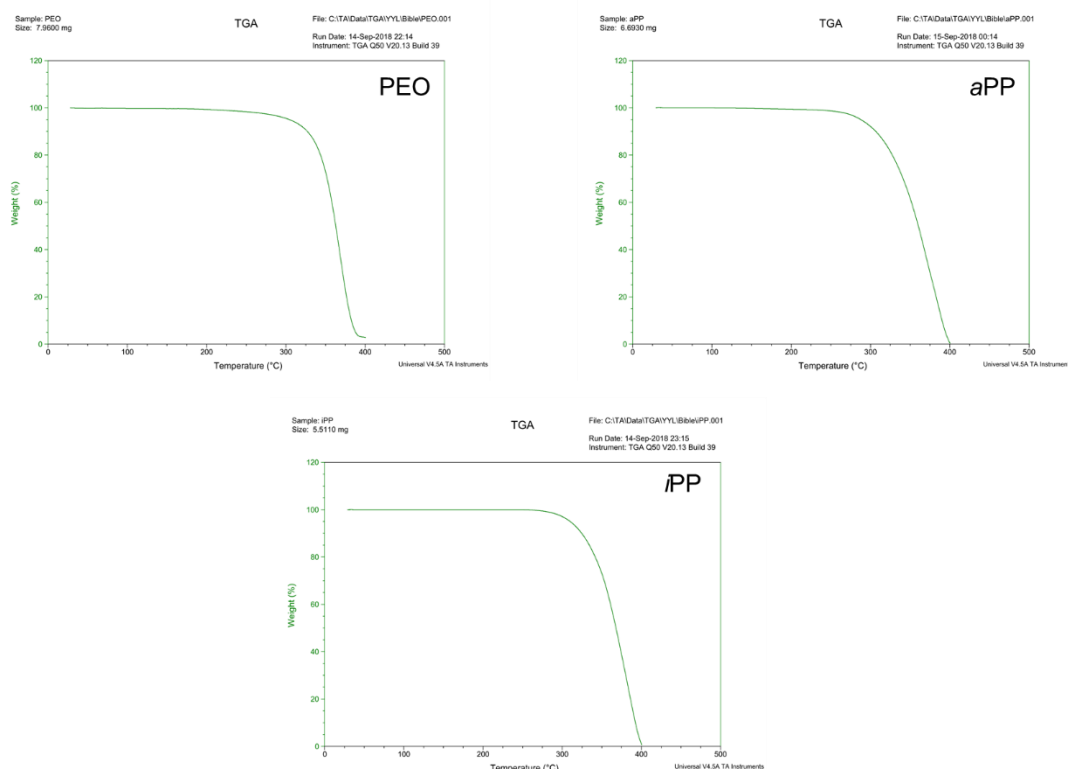
圖二十九 單一 P(NDI2OD-T2)和混摻非共軛高分子的 P(NDI2OD-T2)薄膜態 UV 吸收光譜圖。

2.5 高分子熱性質分析

在分子熱性質上可以藉由 DSC 量測在不同高分子混摻比例下樣品溶點的變化來分析 P(NDI2OD-T2)的排列程度，根據文獻²⁴P(NDI2OD-T2)的溶點，其溶點約在 308 °C 左右。



而利用 Thermogravimetric analysis (TGA) 分別對非共軛高分子 PEO、*a*PP 以及 *i*PP 進行裂解溫度的量測 (圖三十), 從 TGA 的圖譜可以得知此三種非共軛高分子的裂解溫度大約位在 310 °C。



圖三十 PEO、*a*PP、*i*PP TGA 熱重分析圖。

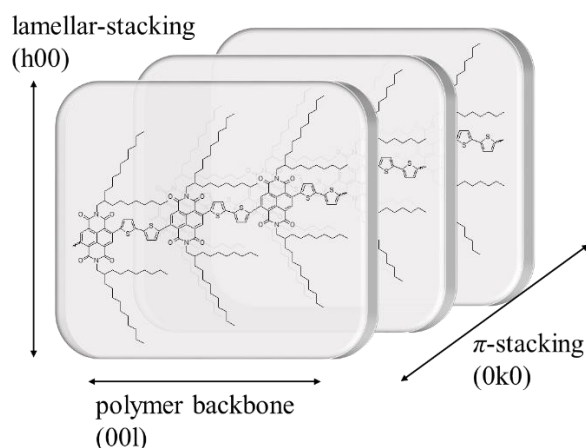
由於 P(NDI2OD-T2)的溶解溫度和三種非共軛高分子的裂解溫度相近，因此在達到 P(NDI2OD-T2)的溶點時非共軛高分子就會裂解，難以藉由 DSC 量測混摻系統的溶點變化。

2.6 X 光繞射圖譜分析

2.6.1 二維 X 光繞射圖譜

藉由二維的 X 光繞射圖譜我們可以了解材料的結晶性質，具有結晶性的共

軛高分子一般常見的結晶訊號會有 lamellar (h00) 的堆疊、 π -stacking (0k0) 的堆疊，及較少見到的 Polymer backbone (00l) 重複單元的有序性，以 P(NDI2OD-T2) 為例（圖三十一），從二維 X 光繞射圖譜中可以得知材料 in-plane (xy 方向) 結晶訊號以及 out-of-plane (z 方向) 的結晶訊號，在本次圖譜分析中我們分別對此二維繞射圖 10°-30° 的範圍進行積分得到 in-plane 的一維圖譜，而對 80°-100° 的範圍進行積分則得到 out-of-plane 的一維圖譜，藉由分析兩個方向上的繞射訊號強度可以得知 P(NDI2OD-T2) 實際的堆疊方向，例如 edge-on 或是 face-on。



圖三十一 P(NDI2OD-T2) 結晶排列方向示意圖。Reproduced from Ref. 3 .

要形成繞射條件必需符合布拉格定律 (Bragg's Law)，公式如式 (6)：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

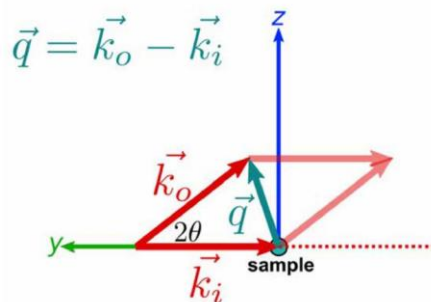
λ : 入射光波長

d : 各相鄰重複單元間的距離

θ : 入射光與散射平面間的夾角

然而一般 X 光繞射圖譜在繞射的角度上通常習慣用 q 值取代 θ 來進行表示，

q 值的定義為入射光方向 (\vec{k}_i) 和經繞射後的光方向 (\vec{k}_o) 的向量變化如圖三十二所示。



圖三十二 向量示意圖， \vec{k}_i 為入射光向量； \vec{k}_o 為繞射光的向量。

經過向量上的計算後可得 q 值的公式如式 (7)：

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (7)$$

由於 q 值本身含有波長的項在內，因此可以排除因為入射光波長的不同導致繞射圖譜在角度數值上的偏移，在 X 光繞射圖譜的比對上相對方便。

除此之外可以藉由分析二維 X 光繞射圖譜中繞射峰的半高寬 (Δq) 並透過 Scherrer equation 式 (8) 計算出材料的相干長度 (coherence length)，從相干長度中可以得知高分子規則聚集的長度。

$$L_c = \frac{2\pi K}{\Delta q} \quad (8)$$

L_c : 相干長度

K : shape factor 通常數值約在 0.8-1 之間，在此使用 0.95 進行計算

Δq : 繞射峰半高寬

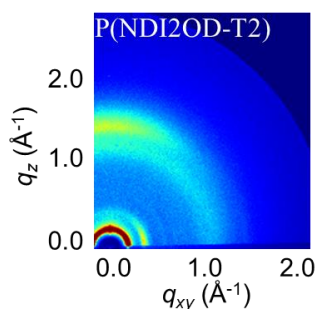
本次實驗使用同步輻射光源站 17A 的光源進行 X 光繞射圖譜的實驗，其波長為 1.3207 Å，所有樣品都以 spin coating 進行製備，並經由 110 °C 退火 1 個小時以達到熱力學穩定下的薄膜結構，樣品曝光時間統一為 10 分鐘確保樣品繞射訊號強度上的一致性。

2.6.2 共軛高分子及非共軛高分子藉由二維 X 光繞射進行分析

在分析混摻樣品的 X 光繞射圖譜之前，我們先分別對單一的共軛高分子及非共軛高分子進行分析，以標定相對應特徵峰的位置以方便後續對混摻樣品的分

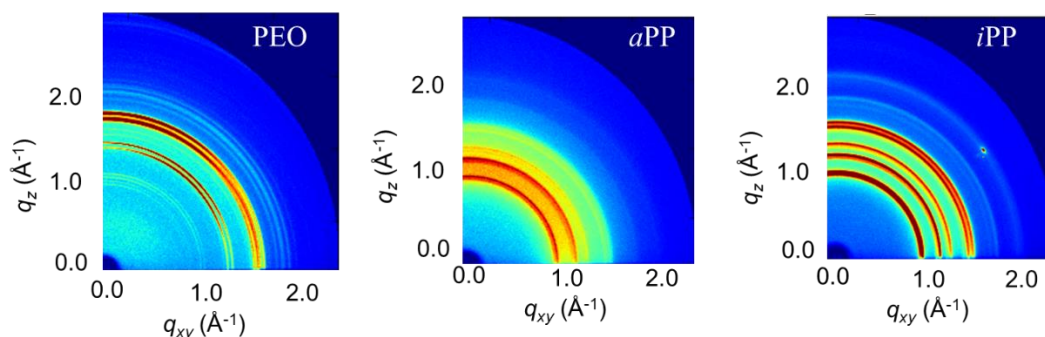
析。

透過 X 光繞射分析單一共軛高分子 P(NDI2OD-T2) 二維繞射圖譜 (圖三十三), 首先從 In-plane (xy 方向), 可以看到在 $q_{xy} = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ 有一個明顯的環型訊號峰, 為 P(NDI2OD-T2) 在 lamellar 方向上的訊號 (100), 在 $q_{xy} = 0.45\text{-}0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 上的訊號則是由主鏈方向上的有序結構 Polymer backbone (001) 及 lamellar 方向上的二級規整 (200) 排列所組成, 另一方面從 Out-of-plane (z 方向) 在 $q_z = 1.62 \text{ \AA}^{-1}$ 的位置上的訊號為 P(NDI2OD-T2) 在 π -stacking 方向的排列, 而此種 lamellar 在 In-plane, π -stacking 在 Out-of-plane 的繞射圖形, 表示 P(NDI2OD-T2) 為 face-on 的堆疊。



圖三十三 P(NDI2OD-T2) 二維 X 光繞射圖譜。

另一方面分別對三種不同的非共軛高分子 PEO、*a*PP 及 *i*PP 進行繞射分析, 從二維 X 光繞射圖譜中 (圖三十四), 三種非共軛高分子都展現出明顯的繞射峰, 儘管 *a*PP 因為其不規則的甲基排列, 相較 *i*PP 的繞射訊號較少, 仍然可以看見有清楚的結晶訊號, 代表此三種非共軛高分子都擁有一定程度的結晶性。

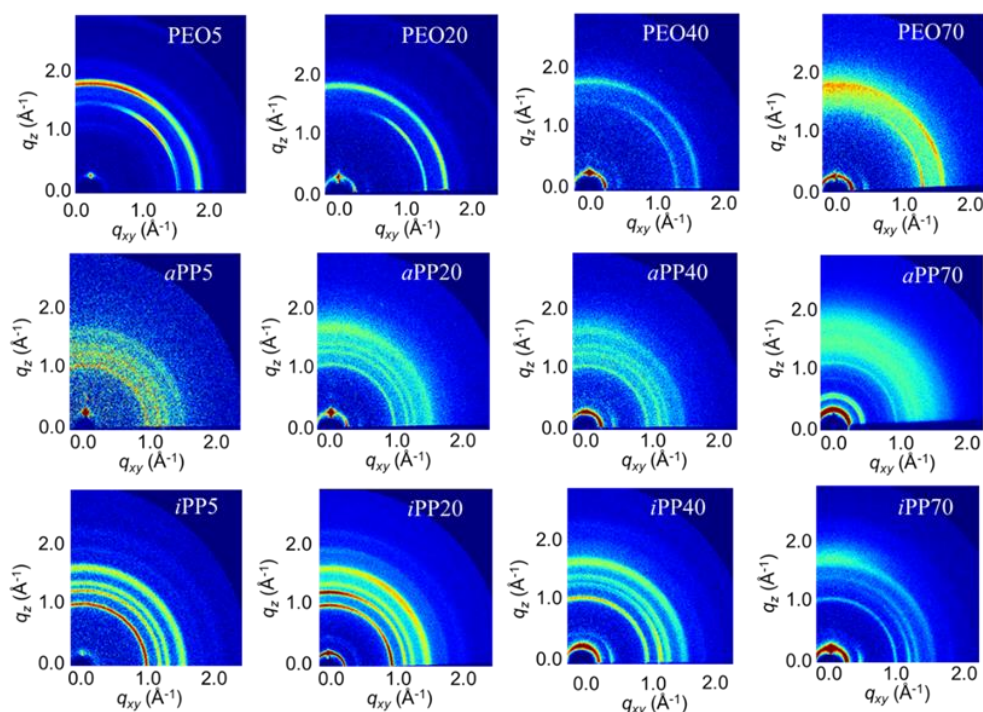


圖三十四 PEO、*a*PP、*i*PP 的 X 光二維繞射圖譜。

根據文獻^{35,36}的比對 PEO 二維繞射圖在 $q = 1.35 \text{ \AA}^{-1}$ 及 1.65 \AA^{-1} 的兩個環分別為 (120) 及 (112/004) 的訊號，在 *a*PP 的二維繞射圖譜上，因為不定型區的影響，相較 *i*PP 訊號較稀少，可以看到在 $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ 、 1.2 \AA^{-1} 、 1.32 \AA^{-1} 及 1.52 \AA^{-1} 有四組訊號分別為 (110)、(040)、(130) 及 (111) 的訊號，而在 *i*PP 的二維繞射圖譜因為其有序的排列，在二維繞射圖譜上展現出許多繞射峰在 $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ 、 1.2 \AA^{-1} 、 1.32 \AA^{-1} 、 1.52 \AA^{-1} 、 1.56 \AA^{-1} 、 1.76 \AA^{-1} 及 2.02 \AA^{-1} ，分別為 (110)、(040)、(130)、(111)、(131/041)、(060) 及 (220) 的訊號。

2.6.3 共軛高分子混摻非共軛高分子藉由二維 X 光繞射進行分析

以下為 P(NDI2OD-T2)混摻不同非共軛高分子的 X 光二維繞射圖譜 (圖三十五)，透過上述各別共軛高分子及非共軛高分子繞射訊號的位置，用軟體 Origin 9.0 以 Lorentz 的 fitting 方法對 in-plane (10° - 30°) 及 out-of-plane (80° - 100°) 兩個方向上的一維繞射圖其繞射峰的位置進行比對 (fitting) 詳細結果請見附錄。



圖三十五 P(NDI2OD-T2)分別以不同比例 5%、20%、40% 以及 70% 混摻非共軛高分子其 X 光二維繞射圖譜。

大部分的混摻樣品 P(NDI2OD-T2)都呈現 face-on 的堆疊模式，然而在 *a*PP5 的樣品中其 P(NDI2OD-T2)有顯現出 edge-on 的堆疊模式，在 Out-of-plane 有 lamellar (100) 的訊號，而在 in-plane 的位向有 fitting 出 π -stacking (010) 的訊號，其分析的結果如表三所示。

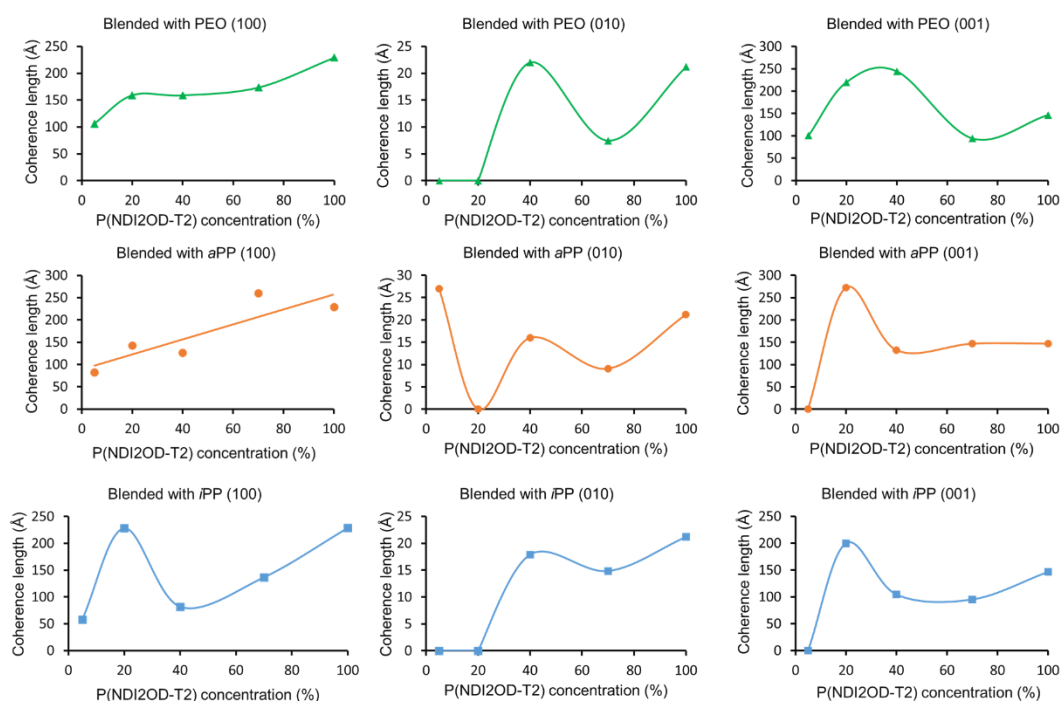
表三 P(NDI2OD-T2)在不同非共軛高分子混摻比例下其二維 X 光繞射光譜數據。

		lamellar-stacking		π -Stacking		polymer backbone	
	configuration	d (Å) ^(a)	L _c (Å) ^(b)	d (Å)	L _c (Å)	d (Å)	L _c (Å)
P(NDI2OD-T2)	Face-on	25.37	228.89	3.87	21.17	13.89	146.65
PEO70	Face-on	24.63	173.26	3.85	7.44	12.69	93.90
PEO40	Face-on	24.77	158.60	3.86	20.99	13.61	244.45
PEO20	Face-on	25.10	158.82	n/a ^(c)	n/a	13.68	219.91
PEO5	Face-on	24.85	105.88	n/a	n/a	13.48	100.31
<i>a</i> PP70	Face-on	24.82	259.90	3.89	9.10	13.71	146.61
<i>a</i> PP40	Face-on	24.78	126.11	3.78	16.60	13.69	132.05
<i>a</i> PP20	Face-on	25.12	142.94	n/a	n/a	13.68	272.27
<i>a</i> PP5	Edge-on	26.02	82.39	3.60	27.23	n/a	n/a
<i>i</i> PP70	Face-on	24.44	136.62	3.81	14.82	13.60	95.29
<i>i</i> PP40	Face-on	24.36	81.93	3.63	17.87	13.56	104.41
<i>i</i> PP20	Face-on	24.63	228.16	n/a	n/a	13.66	199.85
<i>i</i> PP5	Face-on	24.46	58.05	n/a	n/a	n/a	n/a

^(a)d = d-spacing; ^(b)L_c = correlation length; ^(c)not applicable.

為了探討非共軛高分子對 P(NDI2OD-T2)在三種方向 (lamellar、 π -stacking 及 polymer backbone) 排列上的影響，我們藉由 Scherrer's equation 計算出在不同混摻比例下 P(NDI2OD-T2)的相干長度並和 P(NDI2OD-T2)混摻濃度進行做圖，結

果如圖三十六所示，首先從整體來看普遍都呈現先下後上的趨勢，當相干長度變短代表在此混摻比例下 P(NDI2OD-T2) 聚集的程度較低，非共軛高分子傾向進入 P(NDI2OD-T2) 的聚集當中進而破壞其有序的排列使 P(NDI2OD-T2) 的相干長度下降，而相干長度變長則是表示在此混摻比例下 P(NDI2OD-T2) 聚集的程度較高，藉由非共軛高分子的聚集限制 P(NDI2OD-T2) 的空間促使 P(NDI2OD-T2) 聚集，進而使相干長度增長。



圖三十六 P(NDI2OD-T2) coherence length 對 P(NDI2OD-T2) 混摻比例的趨勢圖。

比較在不同堆疊方向上其產生高分子各自聚集狀態的位置都不盡相同，從 lamellar (100) 的方向來看，混摻 PEO 的樣品雖然隨著 P(NDI2OD-T2) 混摻比例的降低有漸漸將低的趨勢，然而在混摻比例 20%、40%、70% 仍然維持一定程度的排列，代表 PEO 對於 P(NDI2OD-T2) 在側鏈排列上的影響相對較小，而在混摻 aPP 的樣品，則是呈現一個持續向下的趨勢，代表隨著 P(NDI2OD-T2) 的混摻比例降低，aPP 持續破壞 P(NDI2OD-T2) 在烷基鏈方向上的排列，而在混摻 iPP 的樣品顯示在 P(NDI2OD-T2) 混摻比例 20% 有一個相干長度的增長，表示在此濃度

下低比例的 P(NDI2OD-T2)會進行聚集。

另一方面在 π stacking (010) 的方向上三種混摻系統在 P(NDI2OD-T2)比例 70%的情況下相干長度都有縮短，表示在 70%的情況下非共軛高分子傾向進入 P(NDI2OD-T2)之中破壞有序的排列結構使其相干長度縮短，而在 P(NDI2OD-T2)比例 40%下，在空間限制效應下促使 P(NDI2OD-T2)相干長度的增長，同樣在混摻 *a*PP 的系統中 P(NDI2OD-T2)在 5%有一個相干長度的增長，表示在此比例下 P(NDI2OD-T2)產生較高程度的自我聚集，*a*PP 本身的聚集限制整體空間促使 P(NDI2OD-T2) 在低濃度下產生聚集，進而維持高分子間的相互連結。

接下來從 polymer backbone (001) 方向上，PEO 混摻系統 P(NDI2OD-T2)聚集程度較高的位置，主要在 P(NDI2OD-T2)混摻比例 30%左右的位置，而 *a*PP 及 *i*PP 的混摻系統其聚集程度較高位置則是在 P(NDI2OD-T2)混摻比例 20%下。

值得注意的是，任何一個混摻系統 P(NDI2OD-T2)的相干長度在 lamellar(100) 方向上， π stacking (010) 方向上，polymer backbone (001) 方向上的變化都沒有明顯的相關性，表明 P(NDI2OD-T2)在三個堆疊方向上型態的變化是各自獨立的。

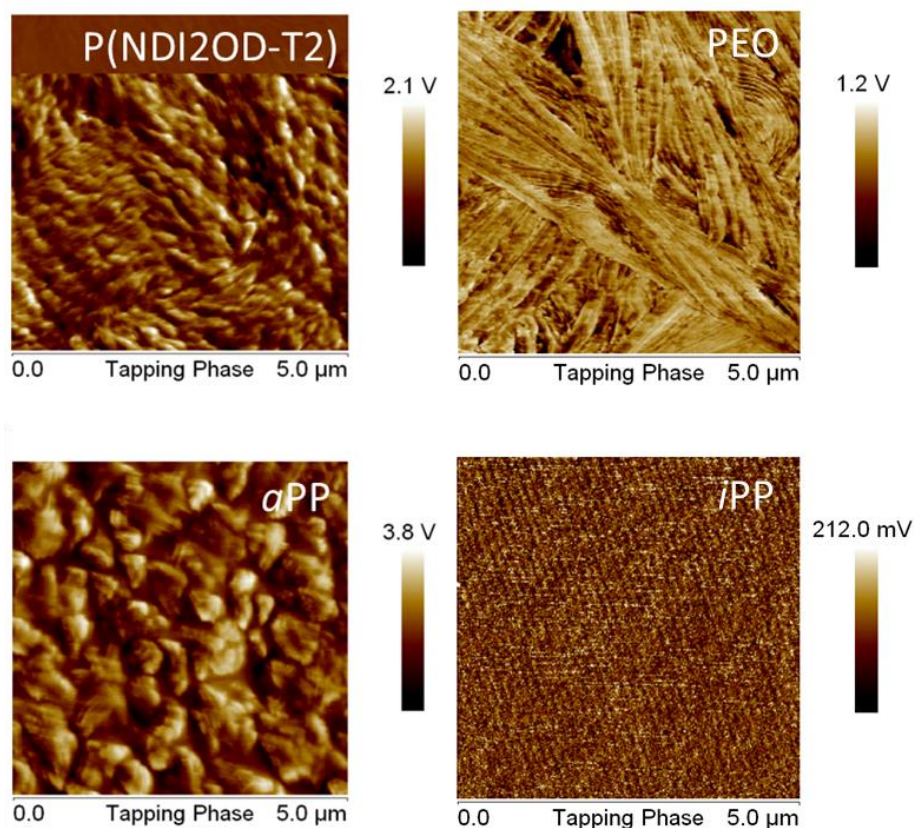
2.7 薄膜形貌分析

上述透過 X 光繞射分析混摻非共軛高分子對於 P(NDI2OD-T2)在微觀上高分子鏈堆疊的影響，本節將透過原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopic) 及 X-射線光電子光譜 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) 以分析薄膜的表面形貌變化。

2.7.1 利用原子力顯微鏡技術分析薄膜表面形貌

在分析混摻系統之前，我們分別對單一 P(NDI2OD-T2)及非共軛高分子 PEO、*a*PP、*i*PP 用原子力顯微鏡進行表面薄膜形貌的分析如圖三十七所示，從原子力顯微鏡相圖(phase image)中可以看到 P(NDI2OD-T2)展現出明顯的纖維狀結構，而在非共軛高分子的部分，PEO 呈現長條狀的結晶形狀，*a*PP 因為高分子側鏈不

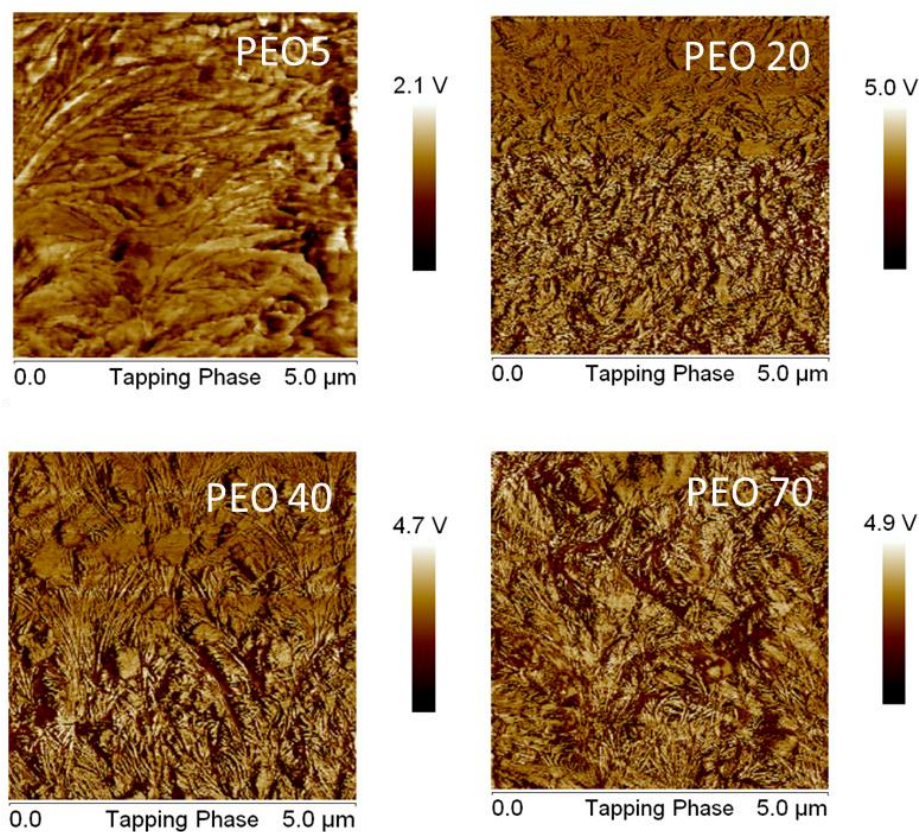
規整的關係並沒有顯現類似結晶的樣貌而是以球狀進行聚集，相較於 *aPP*，*iPP* 因為高分子構型上規則的甲基排列擁有很好的結晶性，其薄膜表面擁有非常規整的排列。



圖三十七 共軛高分子 P(NDI2OD-T2)及非共軛高分子 PEO、*aPP*、*iPP* 的 AFM phase image。

接下來對於混摻系統的薄膜表面進行分析，從混摻 PEO 的原子力顯微鏡相圖來看如圖三十八所示，PEO5 因為混摻高比例（95%）的 PEO 在薄膜的表面，表面結構呈現相似於 PEO 的結晶形貌，但可以看出其結晶結構因受到 P(NDI2OD-T2)的破壞因此沒有像單一 PEO 的結晶結構那樣明顯。PEO20 和 PEO70 有展現出部分的纖維狀結構但是並沒有形成如 PEO40 那樣長距離的纖維狀結構，代表在 PEO20 及 PEO70 這兩種混摻比例下 PEO 和 P(NDI2OD-T2)並沒有形成很好的自我聚集，而在 PEO40 則是呈現明顯長距離的纖維狀結構，認為在此混摻比例下 PEO 和 P(NDI2OD-T2)達到一個聚集較好的狀態，使 40%的 P(NDI2OD-T2)在 PEO 的聚集下能夠維持高分子間的相互連結，而此趨勢和先前

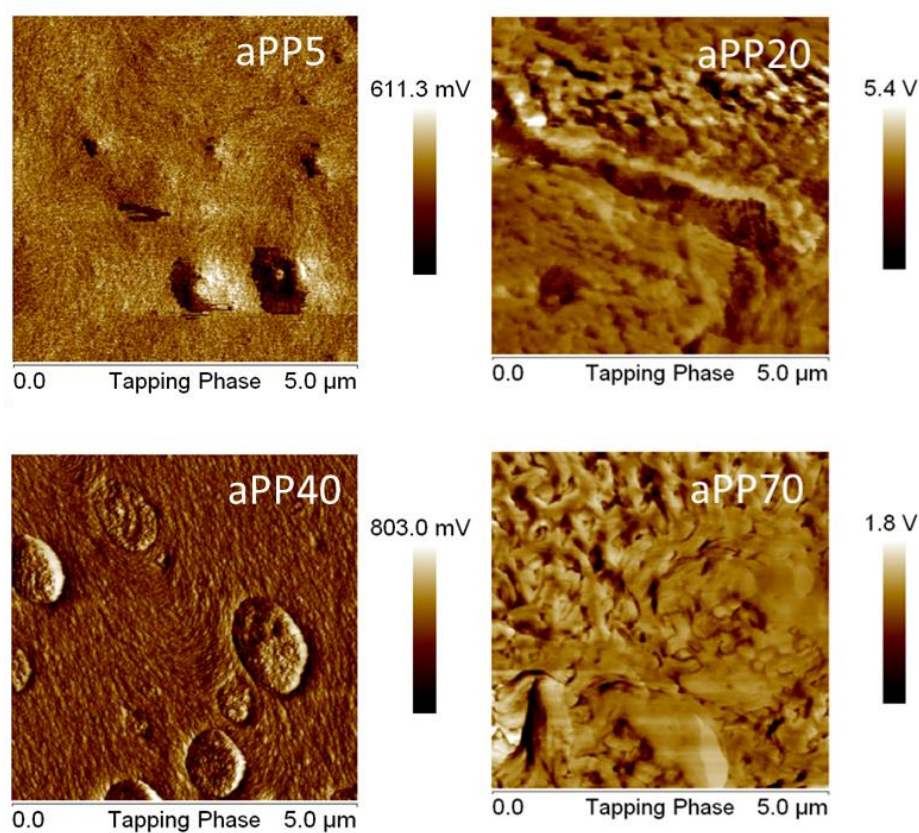
相干長度對混摻比例的圖進行比對發現和 P(NDI2OD-T2)在 π stacking (010) 方向上的相干長度的變化的結果相似，其良好的聚集出現在 PEO40 上。



圖三十八 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70%混摻 PEO 其 AFM phase image。

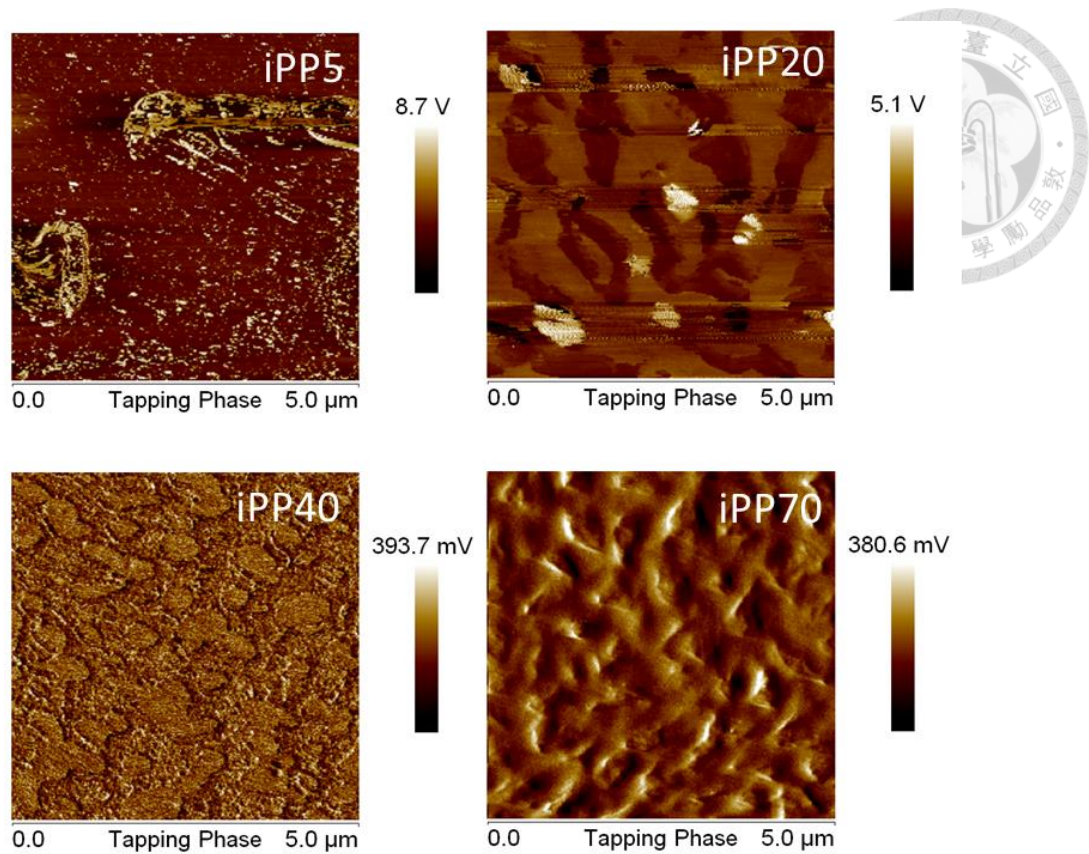
在混摻 *a*PP 的部分，從原子力顯微鏡的相圖如圖三十九所示可以看到，雖然 *a*PP5 當中 P(NDI2OD-T2)的混摻比例只有 5%，仍然能夠有纖維狀結構的形成，推測原因是在此比例的混摻下 P(NDI2OD-T2)和 *a*PP 能夠達到良好的聚集，因此大量的 *a*PP 聚集在一起使少量的 P(NDI2OD-T2)進行堆擠使其維持高分子彼此間的相互連結，而在 *a*PP20 及 *a*PP70 的條件下可以看到並沒有纖維狀結構的產生，表示在此混摻比例下 *a*PP 傾向進入 P(NDI2OD-T2)中破壞了 P(NDI2OD-T2)的排列，另一方面在 *a*PP40 的相圖中可以看到明顯的纖維狀結構，代表此濃度能使兩者達到較好的聚集狀態，同樣比對先前相干長度對混摻比例的圖發現和 P(NDI2OD-T2)在 π stacking (010) 方向上的相干長度的變化的結果相似，聚集較

好的點發生在 *aPP5* 和 *aPP40* 上。



圖三十九 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70%混摻 *aPP* 其 AFM phase image。

最後在混摻 *iPP* 的樣品中 (圖四十)，可以看到 *iPP5*、*iPP20* 和 *iPP70* 並沒有出現纖維狀結構，代表在這些比例中 *iPP* 的混摻會破壞 P(NDI2OD-T2)原本的聚集，而在 *iPP40* 的圖中可以看出較粗的連續結構，表示 *iPP* 和 P(NDI2OD-T2)在此混摻比例下各自聚集的程度較高，進而產生空間限制的效應使 P(NDI2OD-T2)自我聚集形成高分子間相互的連結，和先前相干長度對混摻比例的圖進行比對同樣發現此結果和 P(NDI2OD-T2)在芳香環方向上的相干長度的變化相似，聚集較好的位置發生在 *iPP40*。



圖四十 P(NDI2OD-T2)以不同比例 5%、20%、40%、70% 混摻 iPP 其 AFM phase image。

2.7.2 利用 X-射線光電子光譜技術分析薄膜在垂直方向上的形貌

藉由 X-射線光電子光譜分別對 PEO20、*a*PP20 及 *i*PP20 針對表面 (etching time = 0 分鐘) 以及薄膜內部約 100 nm 深 (etching time = 22 分鐘) 進行元素分析，蝕刻速率是透過式 (9)³⁷，以對碳進行蝕刻為前提進行計算，經計算對碳的蝕刻速率約為 0.07716 (nm/s)，因此蝕刻 100 nm 深需約 22 分鐘 (詳細量測資訊請見實驗)。

$$S = \frac{I \times Y \times A_r}{100\rho} \quad (9)$$

S : 蝕刻速率

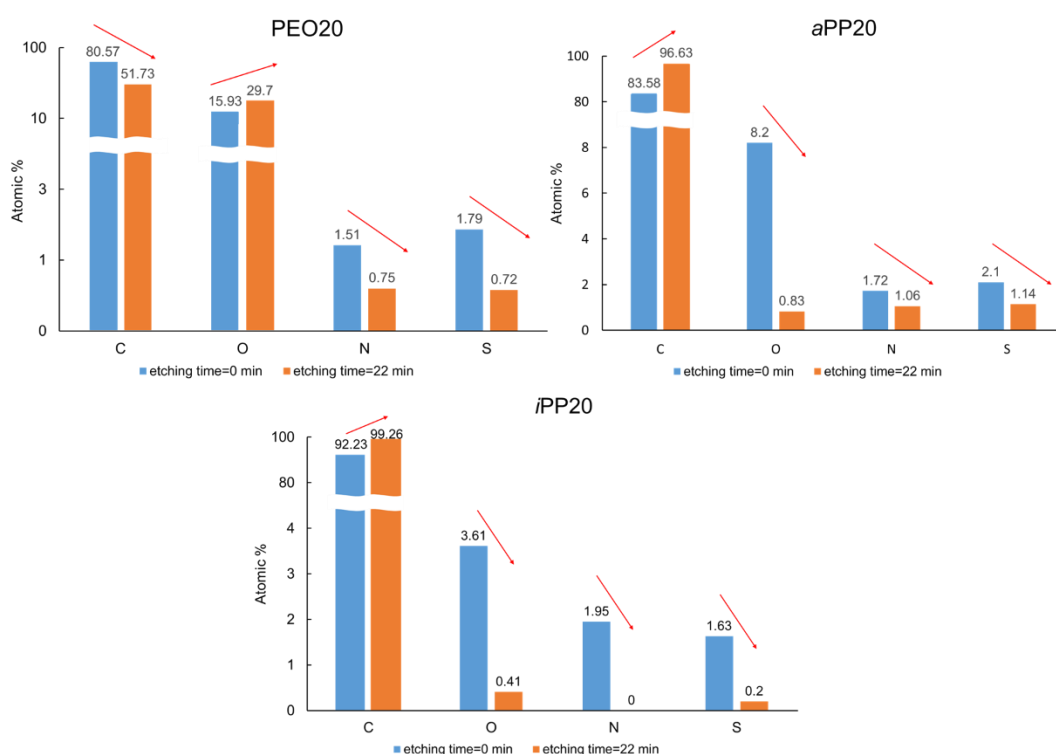
I : 離子電流密度

Y : 濺射率

A_r : 材料的相對原子質量

ρ : 材料密度

元素分析的部分主要針對碳、氧、氮、硫四種元素的含量進行量測，因為三種混摻的非共軛高分子 PEO、*a*PP、*i*PP 和 P(NDI2OD-T2) 差在 P(NDI2OD-T2) 上含有氮及硫元素，因此我們可以透過氮及硫元素的含量來標定 P(NDI2OD-T2) 在薄膜的分布情況，而碳及氧的量測主要目的是要和氮及硫的訊號進行交叉比對以得到更準確的結果，以下為樣品 PEO20、*a*PP20 及 *i*PP20 的元素分析結果（圖四十一）。



圖四十一 PEO20、*a*PP20、*i*PP20 在不同薄膜深度下表面（etching time = 0 min）及 100 nm（etching time = 22 min）對碳(C)、氧(O)、氮(N)、硫(S)元素含量分析圖。

從元素分析結果來看 PEO20、*a*PP20 及 *i*PP20 的氮和硫的訊號在蝕刻 22 分鐘後都有明顯的下降，由於此兩種元素作為標定 P(NDI2OD-T2) 含量的依據，表示 P(NDI2OD-T2) 在表層的含量大於在薄膜內部的含量，而此結果也符合由表面能所推測出來的結果，P(NDI2OD-T2) 的表面能為 23.7 mJ m^{-2} 低於非共軛高分子的表面能 PEO (42.5 mJ m^{-2})、*a*PP (29.4 mJ m^{-2})、*i*PP (28.3 mJ m^{-2})，從能量的角度來看低表面能會傾向在上層高表面能會在下層。

2.8 理論計算

從 GIXS 的結果來看發現 P(NDI2OD-T2)的聚集可以透過不同比例的 PEO、*a*PP、*i*PP 來調整，而在 AFM 的結果中甚至可以發現在 PEO40 以及 *a*PP5 的混摻比例下發現連續性的纖維狀結構。P(NDI2OD-T2)和 PEO、*a*PP、*i*PP 之間較差的混溶性可能是其原因，造成 P(NDI2OD-T2)在不同比例的非共軛高分子混摻下薄膜形貌的變化，因此我們藉由 DFT 理論來簡單模擬非共軛高分子和 P(NDI2OD-T2)在 π -stacking 方向上的相互作用力，由於在 lamellar 方向的烷基鏈具有很高的結構變動性，會有多種構形，難以合理預估，於此暫且不予討論。使用的軟體為 Gaussian09，計算方法為 WB97XD，基底為 6-31g(d)，使用此方法的原因主要是因為 WB97XD 有將分子間作用力列入考慮，在計算上不會將分子間作用力視為斥力。在非共軛高分子的分子架構上為了避免因為原子數量的不同造成高分子間相互作用力大小的差異，因此非共軛高分子的原子數量都盡量控制在相同的數目，在共軛高分子 P(NDI2OD-T2)的部分，以一個 NDI2OD 連接二個 thiophene 的單元作為代表並以「M1」表示，結構最佳化的結果如圖四十二所示。

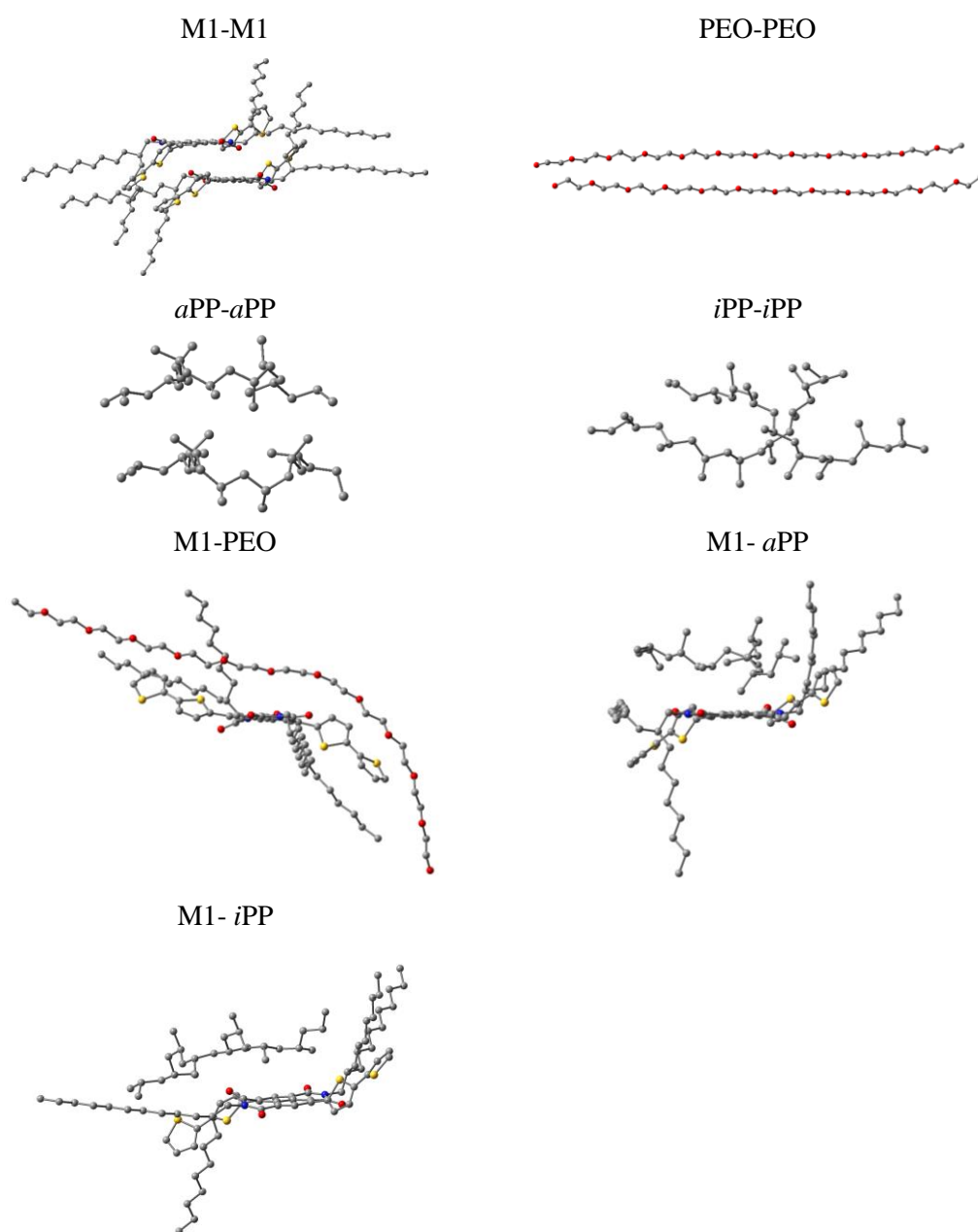
結果總結在**錯誤！找不到參照來源。**， ΔG_{A-A} 是兩個 M1 的相互作用力； ΔG_{B-B} 是兩個非共軛高分子的相互作用力； ΔG_{A-B} 是一個 M1 和非共軛高分子的相互作用力，P(NDI2OD-T2)和 PEO、*a*PP、*i*PP 之間的混溶性由 δ 進行估算，其在表二中進行定義。正 δ (吸熱)表示較差的混溶性，負 δ (放熱)表示有較好的混溶性，從結果中可以明顯看到 δ 值都是正值表示 P(NDI2OD-T2)在 π -stacking 方向上和 PEO、*a*PP、*i*PP 擁有較差的混溶性，這有利於相分離的形成。

表四 P (NDI2OD-T2) 與任一非共軛聚合物之間 π -stacking 的相互作用力。A = M1; B = 非共軛聚合物。

	B = PEO	B = <i>a</i> PP	B = <i>i</i> PP
ΔG_{A-A}^a	-40.1 ^c	-40.1	-40.1
ΔG_{B-B}^b	-16.5	-11.5	-17.7
ΔG_{A-B}^c	-5.4	-21.6	-26.2
δ^d	22.9	4.2	2.7

^a $A + A \rightarrow A-A$ 反應的 ΔG ; ^b $B + B \rightarrow B-B$ 反應的 ΔG ; ^c $A + B \rightarrow A-B$ 反應的 ΔG ;

^d $\delta = \Delta G_{A-B} - 0.5 \times \Delta G_{A-A} - 0.5 \times \Delta G_{B-B}$; ^e 吉布斯自由能(kcal mol⁻¹).



圖四十二 結構最佳化結果

2.9 有機場效電晶體載子遷移率量測

本次實驗所使用的元件結構為 Bottom-Gate-Top-Contact (BGTC)，在介電層 (SiO₂) 表面有使用 Octadecyltrichlorosilane (ODTS) 進行修飾，避免電子在傳遞過程中被 SiO₂ 所抓住，全部的高分子薄膜都有經過 110 °C 退火處理以達到熱力學上的薄膜最佳狀態，其餘詳細的元件製作流程請見 4.5 節有機半導體元件製備。

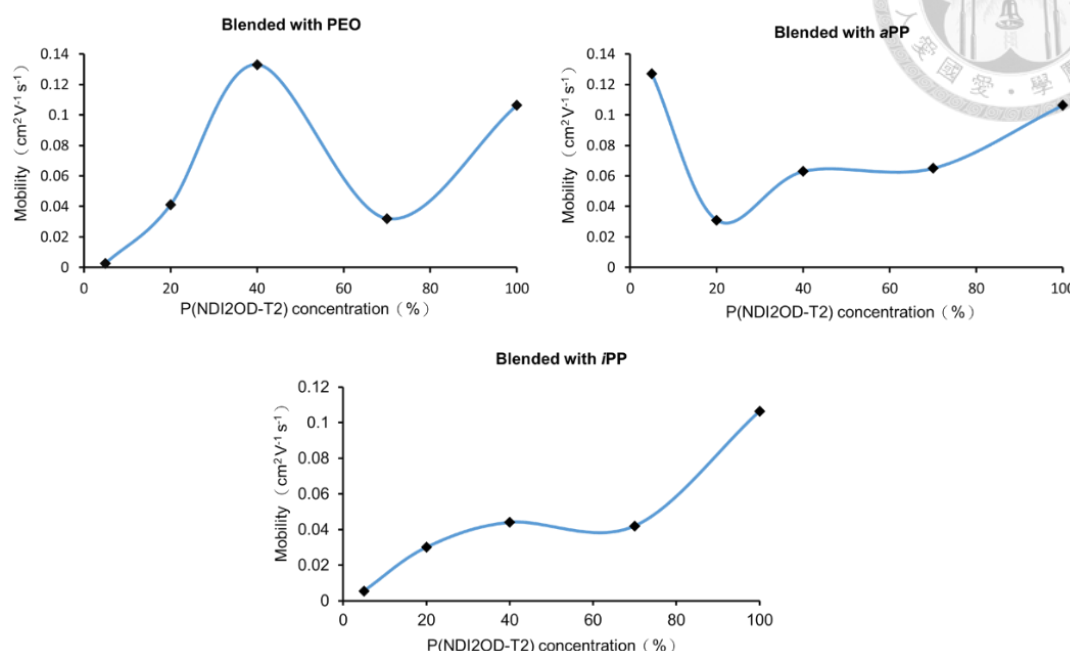
表五 OFET 量測數據

	μ_e^{max} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ^a	V_{th} (V) ^b	on/off	μ_e^{avg} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ^c	V_{th}^{avg} (V) ^d	on/off
P(NDI2OD-T2)	0.106	26.3	10 ⁵	0.067	19.2	10 ⁵
PEO70	0.032	6.5	10 ⁵	0.021	-2.95	10 ⁵
PEO40	0.133	21.0	10 ⁵	0.101	18.8	10 ⁵
PEO20	0.041	37.3	10 ⁵	0.015	39.1	10 ⁵
PEO5	0.003	29.0	10 ⁵	0.002	28.2	10 ⁵
<i>a</i> PP70	0.065	7.2	10 ⁵	0.049	9.6	10 ⁵
<i>a</i> PP40	0.063	16.7	10 ⁵	0.57	19.7	10 ⁵
<i>a</i> PP20	0.031	-8.6	10 ⁵	0.025	-0.4	10 ⁵
<i>a</i> PP5	0.127	10.9	10 ⁵	0.078	6.6	10 ⁵
<i>i</i> PP70	0.042	23.3	10 ⁵	0.029	24.7	10 ⁵
<i>i</i> PP40	0.044	24.9	10 ⁵	0.037	20.0	10 ⁵
<i>i</i> PP20	0.030	23.7	10 ⁵	0.023	16.5	10 ⁵
<i>i</i> PP5	0.006	9.1	10 ⁵	0.003	13.1	10 ⁵

^a Maximal electron mobility; ^b Threshold voltage corresponding to maximal electron mobility; ^c Average electron mobility; ^d Threshold voltage corresponding to average electron mobility.

表五分別列出最高載子遷移率及平均載子遷移率，發現兩者的趨勢相同，因此我們利用最高載子遷移率和 P(NDI2OD-T2) 混摻比例進行做圖（圖四十三），當中 PEO40 (0.133 cm² V⁻¹ s⁻¹) 展現出不亞於單一 P(NDI2OD-T2) (0.106 cm² V⁻¹ s⁻¹) 的電子遷移率，而從先前 X 光繞射圖譜及 AFM 的結果表明，PEO40 的條件下高分子各自聚集的程度較高，在空間限制的效應下，能夠維持 P(NDI2OD-T2) 的相

干長度，並且促使 P(NDI2OD-T2) 能夠在低濃度下維持高分子間的相互連結，因此 PEO40 能夠保持和單一 P(NDI2OD-T2) 相當的電子遷移率。



圖四十三 P(NDI2OD-T2) 以不同比例混摻非共軛高分子其電子遷移率變化圖。

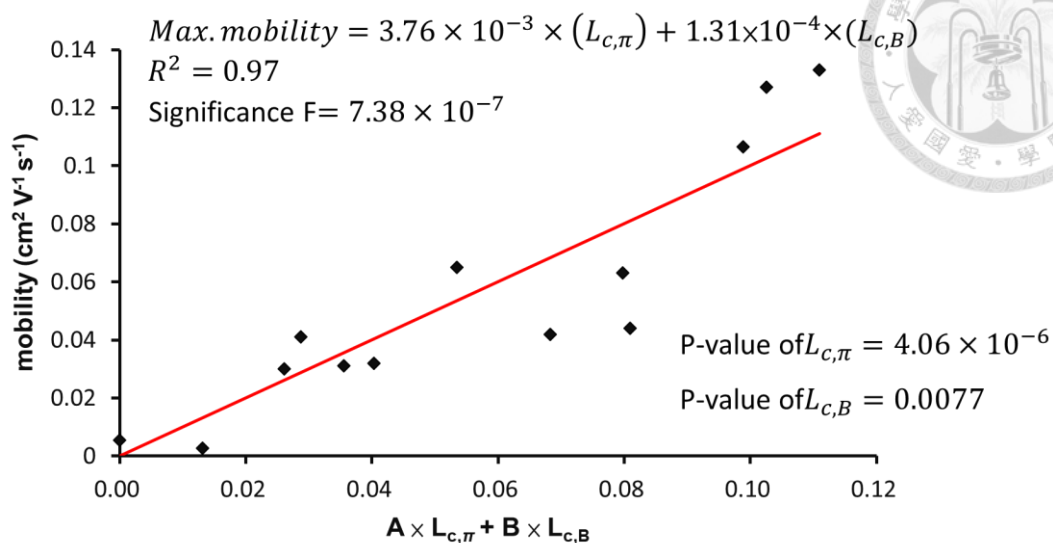
在 aPP 混摻 P(NDI2OD-T2) 的部分 aPP5 的載子遷移率達到 $0.127 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，透過 X 光繞射圖譜及 AFM 的結果分析，在 aPP5 的混摻比例下高分子各自聚集的程度高，因此能夠在只有 5% 的濃度下維持 P(NDI2OD-T2) 的相互連結以及結晶區的相干長度，進而展現和單一 P(NDI2OD-T2) 相當的電子遷移率。

接下來在 iPP 混摻 P(NDI2OD-T2) 的部分，隨著 P(NDI2OD-T2) 的濃度降低電子遷移率呈現一個持續下降的趨勢，只有在 iPP40 有些許的上升 ($0.044 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)，表明 P(NDI2OD-T2) 並沒有達到一個較好的聚集狀態。

2.10 迴歸分析

為了建立電子遷移率和 π -stacking 跟 lamellar 相干長度的相關性，我們對電子遷移率和 π -stacking 跟 lamellar 相干長度進行迴歸分析（圖四十四），當中 Significance F 代表整體的結果是由巧合所造成的機率，一般至少要低於 0.05；P-value 代表方程式中係數的數值是由巧合所造成的機率，一般至少要低於 0.05，

結果顯示三者擁有高達 97% ($R^2=0.97$) 的相關程度。



圖四十四 最高電子遷移率和 $L_{c,\pi}$: π -stacking 相干長度, $L_{c,B}$:polymer backbone 相干長度迴歸分析圖, $A = 3.76 \times 10^{-3}$; $B = 1.31 \times 10^{-4}$

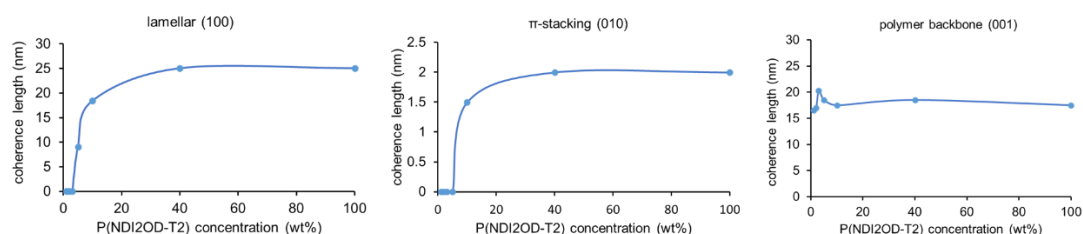
並且我們進一步分析 $L_{c,\pi}$ 和 $L_{c,B}$ 分別對電子遷移率的影響，計算結果 $3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$ 的數值普遍大於 $1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$ 的數值(表六)，表示在 π -stacking 方向上的聚集程度比起 lamellar 方向的聚集程度所造成的相干長度上的變化對於電子遷移率的影響更大。

表六 $3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$ 及 $1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$ 計算數值

Sample	$3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$	$1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$
P(NDI2OD-T2)	0.0797	0.0192
PEO70	0.0280	0.0123
PEO40	0.0791	0.0319
PEO20	0.0000	0.0287
PEO5	0.0000	0.0131
aPP70	0.0343	0.0192
aPP40	0.0625	0.0173
aPP20	0.0000	0.0356
aPP5	0.1026	0.0000
iPP70	0.0558	0.0124
iPP40	0.0673	0.0136
iPP20	0.0000	0.0261
iPP5	0.0000	0.0000

2.11 與先前工作的比較

在 1.7 節中提到 Simone Fabiano 等人利用 P(NDI2OD-T2)混摻 polystyrene 分析不同混摻比例下 P(NDI2OD-T2)微晶分別在 lamellar, (100)方向、 π -stacking, (010)方向及 polymer backbone, (001)方向上的相干長度 (coherence length, L_c)，在 Albert Salleo 的研究中相干長度隨 P(NDI2OD-T2)混摻比例的不同呈現的趨勢如圖四十五。當 P(NDI2OD-T2)的比重較高時(>5%)，lamellar (100)方向及 π -stacking (010)方向的相干長度隨著 P(NDI2OD-T2)的比例變動不大，說明相分離的發生，然而當比例低於 5%，其相干長度會隨著比例的降低而快速下降，說明 P(NDI2OD-T2)與 polystyrene 於 lamellar (100)方向及 π -stacking (010)開始相溶。而 polymer backbone (001)方向的相干長度隨著比例的變化並不明顯。



圖四十五 P(NDI2OD-T2)/PS coherence length 變化圖。Ref. 27.

其結果與本研究並不相同，推測原因可能是他們所混摻的非共軛高分子 polystyrene 是 amorphous 的結構，並沒有明顯的結晶性質，而本研究所使用的非共軛高分子 PEO、*a*PP、*i*PP 皆有明顯的結晶性，因此呈現出不同的結果。

第三章、結論



本研究使用各種非共軛高分子以不同比例進行混摻來調節 P(NDI2OD-T2)的薄膜型態，成功使 P(NDI2OD-T2)在低濃度下維持其結晶區的相干長度以及高分子間的相互連結，不僅減少 P(NDI2OD-T2)在半導體層的使用率並且達到和單一 P(NDI2OD-T2)相當的電子遷移率，PEO40 ($0.133 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、aPP5 ($0.127 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

另一方面透過迴歸分析電子遷移率和 $L_{c,\pi}$ 及 $L_{c,B}$ 之間的相關性，歸納出一個模型方程式，用於進一步闡明 π -stacking 和 polymer backbone 兩個方向上的聚集程度對於電子遷移率的影響，發現在 π -stacking 方向上的聚集對電子遷移率有較高的影響，表明 π -stacking 方向上的相分離對電子遷移率的重要性。

第四章、實驗



4.1 實驗所需化學試劑列表

藥品名稱	分子式	分子量	CAS No.	廠牌
2-octyldodecylol	$C_{20}H_{42}O$	298.55	5333-42-6	Aldrich
Bromine	Br_2	159.81	7726-95-6	關東化學
triphenylphosphine	$C_{18}H_{15}P$	262.29	603-35-0	Alfa Aesar
Potassium phthalimide	$C_8H_4KNO_2$	185.22	1074-82-4	Alfa Aesar
Hydrazine monohydrate	N_2H_4	50.06	7803-57-8	Alfa Aesar
<i>n</i> -Butyllithium	$CH_3(CH_2)_3Li$	64.06	109-72-8	Acros
Trimethyltin chloride	$(CH_3)_3SnCl$	199.27	1066-45-1	Sigma- Aldrich
2,2'-Bithiophene	$C_8H_6S_2$	166.26	492-97-7	Lumtec
2,6-Dibromonaphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic Dianhydride	$C_{14}H_2Br_2O_6$	425.97	83204-68-6	Lumtec
Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride	$[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$	701.90	13965-03-2	友和
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	72.11	109-99-9	雙進
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	$HCON(CH_3)_2$	73.09	68-12-2	TEDIA
Methanol	CH_3OH	32.04	67-56-1	雙進
Acetic acid	CH_3CO_2H	60.05	64-19-7	Fischer
Toluene	$C_6H_5CH_3$	92.14	108-88-3	Sigma- Aldrich
poly(ethylene oxide)	$[CH_2CH_2O]_n$	900 kDa	25322-68-3	Sigma- Aldrich
atactic polypropylene	$[CH_2CH(CH_3)]_n$	340 kDa	9003-07-0	Sigma- Aldrich
Isotactic polypropylene	$[CH_2CH(CH_3)]_n$	340 kDa	9003-07-0	Sigma- Aldrich

4.2 實驗儀器

4.2.1 手套箱 (Glove box)

對空氣或水氣敏感的化學藥品，無法在空氣下直接處理時，就必須使用到手套箱，另外手套箱也用於存放一些對空氣或水氣敏感的化學藥品，手套箱的結構除了有可以放置、秤量及配置藥品的空間外，還包含大小前置箱、橡膠手套、觸媒槽以及真空幫浦等部分。手套箱基本上是利用氮：氬=95：5 的混和氣來除掉氧氣、水氣以及存在於空氣中的一些活性分子，並經由銅觸媒催化器將水氣轉換成水凝結於收集管，以達到低水氧的環境。

4.2.2 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer ; NMR)

使用溶劑氘化氯仿 (CDCl_3)。於 5 公厘半徑之 NMR tube 配置樣品溶液高度約 4 公分。氫譜中 TMS 之化學位移在 0 ppm， CDCl_3 化學位移為 7.26 ppm。碳譜中 CDCl_3 的化學位移在 77.0 ppm。原子核所處的化學環境不同在核磁共振光譜上會有不同的位置，此差異稱為化學位移。此外，原子核和原子核之間透過化學鍵的磁耦合作用，造成分裂，分裂的形式以 s、d、dd、t、q 與 m 表示，s 代表單重峰(singlet)，d 代表雙重峰(doublet)，dd 代表雙重峰再二分裂(doublet of doublet)，t 代表三重峰(triplet)，q 代表四重峰(quartet)，m 代表多重峰(multiplet)。

4.2.3 凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography ; GPC)

凝膠滲透層析儀主要用於測定高分子化合物的相對分子量，其工作原理為將高分子溶液注入多孔性材料時，由於分子大小不同，佔據的體積也不同，使得越小的分子越容易進入孔洞中，所以流出來的時間需要比較長，而越大的分子則會被排除在孔洞外隨著溶液被沖提出來，因此流出的時間比較短。



實驗條件：

使用流速：1 mL/min

管柱恆溫烘箱溫度：40 °C

使用溶劑：tetrahydrofuran；THF

校正曲線標準品：polystyrene；PS

以 1 比 1000 比例製備樣品(1mg polymer/ 1g THF)，經超音波震盪溶解樣品後，以 0.5 μ m 聚四氟乙烯濾頭過濾，抽取濾液 0.2 mL 注至 GPC 層析系統，進行分析高分子之分子量。



4.2.4 旋轉塗佈機 (Spin Coater)

旋轉塗佈的技術多用於小面積元件的薄膜製程，此方法可以使薄膜擁有很好的均勻性，同時操作上也較為簡單，但是此方法的缺點為材料的使用率極低，大部分材料都在 spin coating 的階段損耗。

4.2.5 蒸鍍機 (Evaporator)

蒸鍍法是指在高真空的環境下將金屬和氧化物等昇華，使其於素材的表面附著形成一層薄膜的方法，常見的蒸鍍材料有銀、金、鋁、鎳等金屬材料，本實驗半導體元件中的汲極和源極就是以此種方法將金蒸鍍到材料表面。

4.2.6 紫外光可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet–Visible Spectrometer ; UV/vis)

紫外光的波長範圍約在於 180~380 nm 之間而可見光範圍約在 380~780 nm 之間，紫外光可見光吸收光譜儀的分析原理為當樣品受到紫外光及可見光照射時，其分子軌域中電子會因為吸收了不同波長的光而躍遷到較高的能階，所

以可以對不同分子的結構做定性分析，另外當其吸收強度遵守比爾定律 (Beer's law)時亦可以做定性分析。



4.2.7 X-射線光電子能譜儀 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS)

X 射線光電子能譜儀是一種用於測定材料中元素構成、實驗式，以及其中所含元素化學態和電子態的定量能譜技術。這種技術用 X 射線照射所要分析的材料，同時測量從材料表面以下 1 奈米到 10 奈米範圍內逸出電子的動能和數量，從而得到 X 射線光電子能譜。X 射線光電子能譜技術需要在超高真空環境下進行。

實驗條件：

X 射線源： Ar^+

電流強度：3 keV

電流密度： $1 \mu\text{m mm}^{-2}$

入射角度： 53°

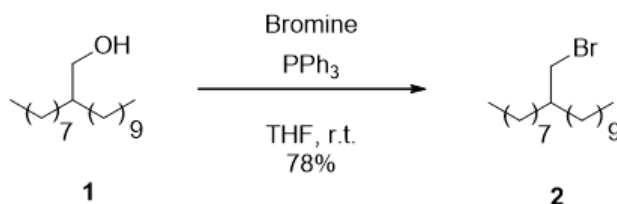
全部的樣品皆有經過 110°C 退火處理，再進行元素分析前皆有使用 Ar^+ 對材料表面進行清洗。

4.2.8 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM)

AFM 可以量測材料奈米尺度的結構，其主要是透過微懸臂前端的探針來感應材料表面的起伏，並藉由微懸臂震動的幅度將訊號進行回饋，AFM 可以在不同的模式下進行量測，接觸模式 (Contact Mode)、非接觸模式 (Non-Contact Mode)、輕敲模式 (Tapping Mode)，本次實驗主要使用輕敲模式對材料表面進行量測。

4.3 單體合成

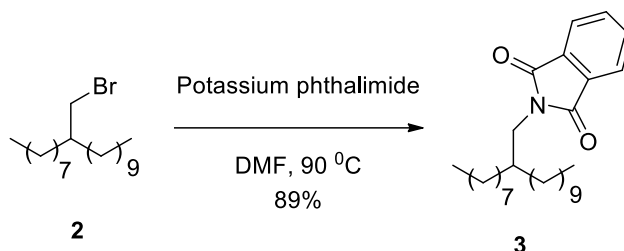
4.3.1 1-bromo-2-octyldodecane (2) 的合成



1. 取 2-octyl-1-dodecanol (10 g, 33.5 mmol), triphenylphosphine (10.55 g, 40.22 mmol) 及 300 mL 的 THF 至三頸瓶中, 並且放入攪拌磁石。
2. 用燒杯配取 KOH 溶液用以中和反應中產生的 HBr, 並將三頸瓶左側瓶口接上氮氣, 中間瓶口塞上血清塞, 右側瓶口通氮氣至先前配製的 KOH 溶液中。
3. 以針筒抽取 Br₂ (7 g, 3.1 g/mL, 43.8 mmol, 2.3 mL) 緩慢滴入反應瓶中, 滴完後反應 3 小時。
4. 反應完後加入約 10 mL 的 MeOH 中和過量的 Br₂, 並將反應進行迴旋濃縮除去溶劑後, 用 hexane 及水進行萃取, 收集萃取完後的 hexane 層經迴旋濃縮後使用 hexane 進行管柱層析 (silical gel, R_f = 0.6), 得到產物 9.43 g, 產率 77.9%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.45 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 1.59 (m, 1H), 1.27-1.33 (br, 32H), 0.88 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 39.71, 39.53, 32.57, 31.90, 31.89, 29.78, 29.62, 29.58, 29.54, 29.33, 29.29, 26.55, 22.67, 14.09.

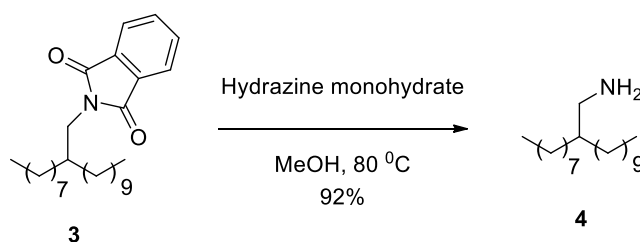
4.3.2 *N*-(2-octyldodecyl)phthalimide (3) 的合成



1. 加入 1-Bromo-2-octyldodecane(3.18 g, 8.8 mmol), potassium phthalimide(1.79 g, 9.7 mmol) 及 DMF (15 mL) 至單頸瓶中，並放入攪拌磁石。
2. 將單頸瓶接上氮氣，並將反應放入油浴中加熱至 90°C，反應 10 小時。
3. 終止反應等到降至室溫，將水加入到反應中並和 DCM 進行萃取，收集有機相再分別使用 0.1% KOH 溶液、水、飽和 NH₄Cl 溶液進行清洗有機層。
4. 溶劑除去後，以管柱層析進行純化(silical gel, hexane : DCM = 6:4, R_f=0.5)，得到產物 3.34 g，產率 89%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.84 (dd, *J* = 5.4, 3.0 Hz, 2H), 7.71 (dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, 2H), 3.57 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.87 (m, 1H), 1.24–1.35 (br, 32H), 0.87 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 168.71, 133.79, 132.10, 123.13, 42.31, 36.99, 31.91, 31.88, 31.45, 29.95, 29.62, 29.59, 29.54, 29.33, 29.28, 26.27, 22.68, 22.66, 14.12.

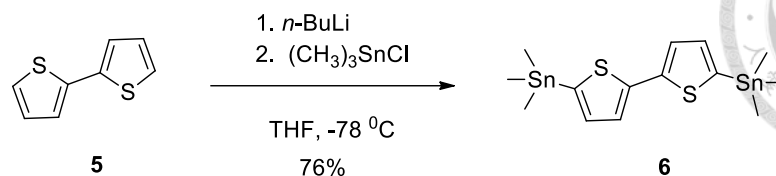
4.3.3 2-octyldodecylamine (4) 的合成



1. 加入 *N*-(2-octyldodecyl)phthalimide (2.88 g, 6.74mmol) 及 MeOH (35 mL) 到單頸瓶中，之後加入 hydrazine monohydrate (1.06 g, 20.18 mmol) 並架設回流管。
2. 在 80 °C 下反應 8 小時後，等反應回到室溫進行迴旋濃縮，將 DCM 加入殘留物中進行超音波震盪，之後分別和 10 % KOH 和飽和食鹽水進行萃取，收集有機層後，再以迴旋濃縮將溶劑除去。
3. 用管柱層析進行純化 (silical gel, hexane, $R_f=0.7$)，可得產物 1.84 g，產率 92%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.61 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 1.65 (br, 2H), 1.26–1.35 (br, 33H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 45.15, 40.69, 31.91, 31.54, 30.09, 29.67, 29.64, 29.34, 26.77, 22.68, 14.10.

4.3.4 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (6) 的合成



1. 取一真空管同時抽真空並進行烤瓶來去除瓶中的水氣，之後加入化合物(5) (0.2 g, 1.2 mmol) 並抽真空通氮氣。
2. 加入除水 THF (12 mL)，並將反應系統降溫到-78 °C當中 (藉由丙酮加上乾冰來達到接近-78 °C的環境，全程要確保有固體乾冰存在)。
3. 用針筒取用 *n*-BuLi (1.6 M, 1.88 mL, 3 mmol)，慢慢滴入到反應當中，滴完後反應 2 小時。
4. 讓反應溫度慢慢回到 0 °C (取出未昇華的乾冰並加入冰塊使反應上升到 0 °C) 後加入 trimethyltin chloride (1 M, 2.88 mL, 2.88 mmol) 反應 overnight。
5. 用水終止反應後使用 ethyl acetate 進行萃取並分別使用水、NaCl_(aq)清洗有機層。
6. 收集有機相並除去溶劑後，用管柱層析進行純化 (固定相: aluminium oxide 加上 3 %的水，流動相: pentane, R_f = 0.7)。
7. 用 ethyl alcohol 進行再結晶純化，可得產物 0.45 g，產率 76%。

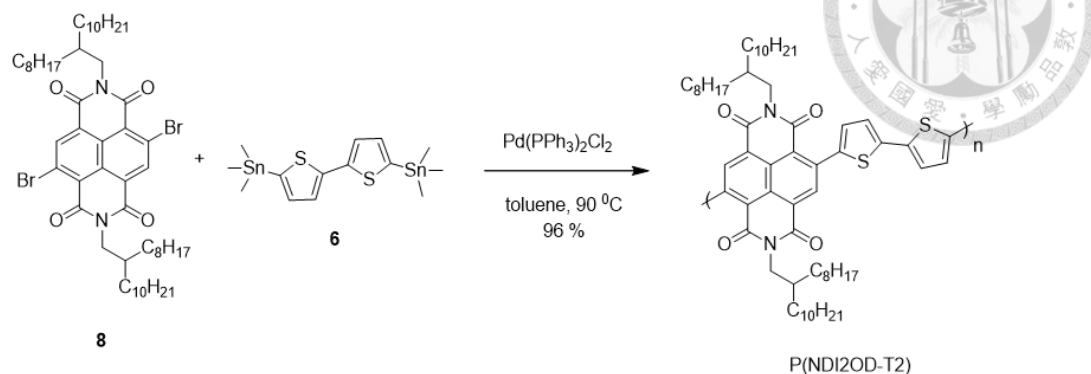
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 0.38 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 143.02, 137.05, 135.84, 124.84, -8.25.

ic-N,N'-bis



- ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.99 (s, 2H), 4.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.98 (m, 2H), 1.16-1.43 (m, 64H), 0.83-0.90 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 161.17, 161.02, 139.15, 128.36, 127.75, 125.30, 124.10, 45.46, 36.47, 31.91, 31.87, 31.57, 30.01, 29.70, 29.62, 29.58, 29.53, 29.33, 29.28, 26.34, 22.67, 14.10.

4.4 高分子聚合



1. 取約 25 mL 雙頸瓶一端接上迴流管另一端塞上血清塞，冷凝管另一端接上氮氣閥並且抽真空同時對整個反應系統用加熱槍加熱來除去系統中的水及氧氣，之後回氮氣。
2. 等加熱過的系統回到室溫，打開血清塞加入 $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.85 mg, 0.4 mmol) 並塞上血清塞抽真空，秤化合物 (6) (3.94 mg, 81.2 mmol) 系統回氮氣加入後再進行抽真空，秤化合物 (8) (80 mg, 81.2 mmol) 系統回氮氣加入後再進行抽真空，回氮氣後加入無水 toluene (4.06 mL)。
3. 對反應系統用氮氣進行除氧約 15 分鐘(長針接上氮氣線並且用氮氣洗過之後插入至反應瓶中但不可插到液面下，把迴流管的氮氣關閉，同時把逆止閥的出氣端用血清塞塞住和把洩氣針插到血清塞上，把長針插入 toluene 中，結束後以相反順序回歸原樣)。
4. 反應溫度 90 °C，反應時間 4 天。
5. 維持反應溫度 90 °C 加入 bromobenzene (2 mL) 反應 12 小時使聚合反應終止。
6. 待反應降溫到室溫後加入 $\text{KF}_{(\text{aq})}$ 反應 2 小時使其和錫化物反應成水溶鹽類以方便除去。
7. 用 chloroform 和水進行萃取，收集有機相進行迴旋濃縮除去多餘的溶劑和水。
8. 使用再沉澱進行純化，用些許的 chloroform 將殘餘物溶解並將其緩慢滴入

methanol 加上些許 acetone 的溶液當中過程中需持續攪拌，之後使用抽氣過濾將溶液快速倒入濾筒當中將溶解在混合溶液中的雜質除去。

9. 用索氏萃取以 methanol、acetone、hexane、chloroform 的順序進行不同分子量大小的分離。
10. 取 chloroform 溶解的部分再進行一次再沉澱並使用 Nylon membrane 進行抽氣過濾，之後收集殘留在膜上的固體並進行抽真空除去多餘的溶劑得產物 79 mg，產率 96%。

4.5 有機半導體元件製備

本實驗所使用的半導體元件結構為 Bottom-gate-Top-contact，選用此結構的主要原因為相較於其他的半導體元件結構 Bottom-gate-Top-contact 一般多能表現出較好的電子或電洞傳導效率，本節將詳細介紹使用在此次實驗中的元件的完整製作流程。

4.5.1 矽晶圓處理

1. 首先將矽晶圓以 SiO_2 （亮面）朝上切割成 1.3×1.3 的正方形大小。
2. 調配 Piranha 溶液（ $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3:1 = 45 \text{ mL} : 15 \text{ mL}$ ）順序為先加入 H_2SO_4 後加入 H_2O_2 ，並將先前切割好的矽晶圓浸泡到 Piranha 溶液中 1 天，其目的為把先前切割所產生的細微矽晶圓碎屑藉由 Piranha 溶液侵蝕乾淨，做一個初步的清潔。
3. 把浸泡完 Piranha 溶液的矽晶圓用清水進行清潔。
4. 將矽晶圓浸泡到 acetone 溶液中用超音波震盪 15 分鐘後用氮氣槍吹乾，之後再將矽晶圓浸泡到 IPA 溶液中用超音波震盪 15 分鐘後用氮氣槍吹乾。
5. 將清洗完後的矽晶圓用 UV-ozone 對表面進行氧化處理約 30 分鐘確保表面的官能基都為 SiOH 能均勻的和接下來的 ODTs（Octadecyltrichlorosilane）進

行反應。

6. 將進行 UV-ozone 處理後的矽晶圓放入鐵氟龍製載台，將載台放入到玻璃反應器中，並送入手套箱中確保在低水氧的環境下進行反應。
7. 分別加入 ODTS 和 toluene 到玻璃反應器中 (ODTS: toluene = 5mL / 200mL) 反應 1 天，反應完 ODTS 後的表面相較於反應前的表面較為疏水如圖四十六，可用此判斷是否有反應成功。



圖四十六 左側為未反應前的矽晶圓，右側為反應 ODTS 後的矽晶圓

8. 反應完後用 acetone 以拭鏡紙進行擦拭並將其保存至乾燥箱中待後續使用。

4.5.2 高分子薄膜製備

將處理過後的矽晶圓用氮氣槍進行表面清理之後用 spin-coater 進行旋轉塗佈，並且所有樣品都在 110 °C 下退火 1 小時以確保薄膜達到熱力學穩定的狀態，以下分別針對不同的混摻材料對其條件進行說明。

4.5.2.1 P(NDI2OD-T2)薄膜製備條件

P(NDI2OD-T2)的製膜條件主要是參考在文獻²⁴中的條件，而加入 1.5% 的 ODCB 主要目的是避免溶劑在 spin coating 時揮發速度太快使 P(NDI2OD-T2)快速析出導致薄膜均勻度下降，製膜參數如表七所示。

表七 P(NDI2OD-T2)製膜條件

溶劑	濃度 (mg/mL)	轉速/時間 (rpm) / (s)	加速度 (rpm/s)	溶液溫度 (°C)	晶圓溫度 (°C)
CF + 1.5 wt% ODCB	5	1000/30	106	室溫	室溫

4.5.2.2 P(NDI2OD-T2)混摻 PEO 薄膜製備條件

PEO 本身對於 chloroform 在室溫下具有良好的溶解性，因此使用和純 P(NDI2OD-T2)相同的製膜條件如表八所示，而混摻的比例呈現在表九當中。

表八 P(NDI2OD-T2)混摻 PEO 甩膜條件

溶劑	濃度 (mg/mL)	轉速/時間 (rpm) / (s)	加速度 (rpm/s)	溶液溫度 (°C)	晶圓溫度 (°C)
CF + 1.5 wt% ODCB	5	1000/30	106	室溫	室溫

表九 P(NDI2OD-T2)對 PEO 的混摻比例

樣品	PEO (mg)	P(NDI2OD-T2) (mg)	溶劑量 (mL)
PEO5	9.5	0.5	2
PEO20	4	1	1
PEO40	3	2	1
PEO70	1	2.4	0.65

4.5.2.3 P(NDI2OD-T2) 混摻 *a*PP 或 *i*PP 薄膜製備條件

薄膜製備的條件如表十、表十一所示，溶劑選擇上主要考量 *a*PP 或 *i*PP 兩種高分子需要在高溫下才能有較好的溶解度，因此需選擇沸點較高的溶劑，同時也須考量溶劑對晶圓表面需有好的附著力且對 P(NDI2OD-T2)要有好的溶解性，在多種溶劑的測試下 Xylene 符合上述條件，因此選用 Xylene 作為溶劑。濃度主要是參考文獻³⁸，當中指出單一 PP 的最佳甩膜濃度約在 20 mg/mL 因此選用此濃度來調配高分子混摻溶液。

在轉速方面因為 *a*PP 或 *i*PP 會隨著溶劑溫度的降低而逐漸析出，因此若轉速過慢在旋轉塗佈的過程中會因為 *a*PP 或 *i*PP 析出過快而導致薄膜表面產生明顯的聚集，且需在短時間內到達指定的轉速否則也有可能在加到指定轉速的過程中析出產生聚集。

薄膜製程的溫度上需要維持在高於 120 °C 以上避免 *a*PP 或 *i*PP 析出，因此溶

液、晶圓須預先加熱到高於 120 °C、而玻璃滴管也須用加熱槍進行加熱。

表十 P(NDI2OD-T2)混摻 aPP 或 iPP 甩膜條件

溶劑	濃度 (mg/mL)	轉速/時間 (rpm) / (s)	加速度 (rpm/s)	溶液溫度 (°C)	晶圓溫度 (°C)
Xylene	20	1500/30	1484	140	150

表十一 P(NDI2OD-T2)對 aPP 或 iPP 的混摻比例

樣品	aPP/iPP (mg)	P(NDI2OD-T2) (mg)	溶劑量 (mL)
aPP5/iPP5	20	1	1
aPP20/iPP20	8	2	0.5
aPP40/iPP40	4	2.7	0.34
aPP70/iPP70	0.75	1.75	0.13

4.5.3 半導體元件電極蒸鍍

本次實驗使用台灣大學新興物質與前瞻元件中心的蒸鍍機進行蒸鍍，全程在高真空環境下 (3×10^{-5} torr 以下) 進行，蒸鍍源為金，鍍率控制在 0.3 \AA/s ，蒸鍍厚度為 40 nm，在上述條件下將金以通道寬度 (W) 為 1 mm，通道長度 (L) 0.1 mm 的電極結構蒸鍍到高分子薄膜表面。

4.6 有機半導體元件量測

在半導體量測前會先將基材上的各個元件用針劃出溝槽做區隔，主要是避免各個元件之間電流上的干擾，並且會在角落將 Si 金屬層刮出作為閘極。

由於本次所使用的共軛高分子 P(NDI2OD-T2) 為 n 型半導體，對於水、氧較為敏感因此全程的量測皆在手套箱下進行，本次實驗所使用的半導體量測儀器是由台灣科技大學化學與工程學系的邱昱誠老師所提供。

元件的量測條件如下所示：

1. $I_D - V_G$ 圖

V_G 範圍: -20 V~100 V

掃描間隔: 2 V

V_D : 80 V

2. $I_D - V_D$ 圖

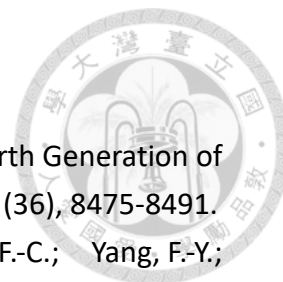
V_D 範圍: 0 V ~100 V

掃描間隔: 2 V

$V_G = 0, 20, 40, 60, 80, 100$



參考資料

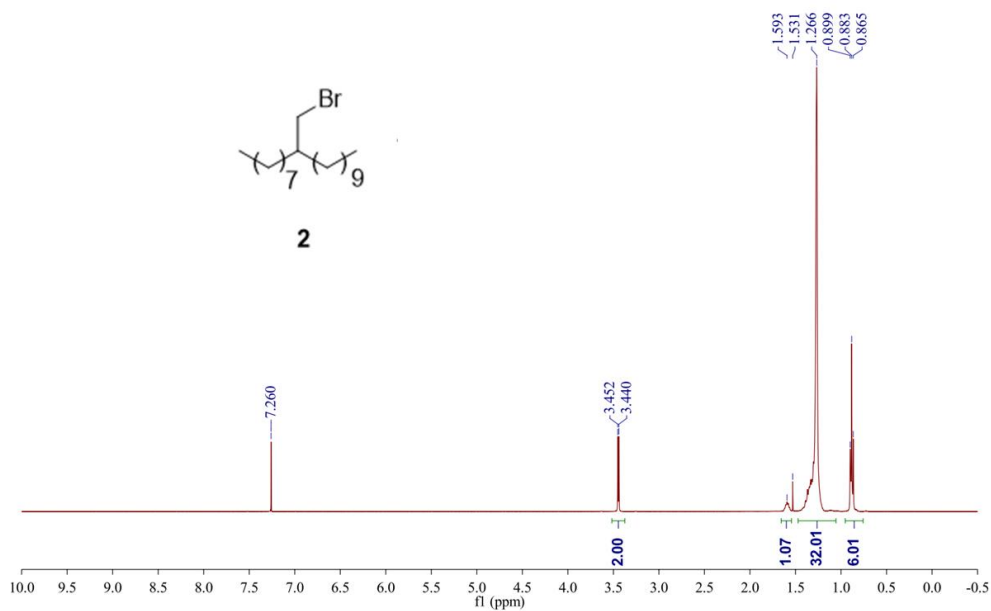


1. Heeger, A. J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (36), 8475-8491.
2. Chou, W.-Y.; Kuo, C.-W.; Cheng, H.-L.; Chen, Y.-R.; Tang, F.-C.; Yang, F.-Y.; Shu, D.-Y.; Liao, C.-C., Effect of surface free energy in gate dielectric in pentacene thin-film transistors. *Applied Physics Letters* **2006**, 89 (11), 112126.
3. 楊皓任; 白峻維; 賴育英, 共軛高分子於有機場效電晶體的應用. *化學期刊* **2019**, 77, 49-61.
4. Xu, Y.; Sun, H.; Liu, A.; Zhu, H.-H.; Li, W.; Lin, Y.-F.; Noh, Y.-Y., Doping: A Key Enabler for Organic Transistors. *Advanced Materials* **2018**, 30 (46), 1801830.
5. Sirringhaus, H., 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Advanced Materials* **2014**, 26 (9), 1319-1335.
6. Sedra, A. S., *Microelectronic circuits*. 5th ed. ed.; Oxford University Press: New York, 2004.
7. Resines-Urien, E.; Burzurí, E.; Fernandez-Bartolome, E.; García García-Tuñón, M. Á.; de la Presa, P.; Poloni, R.; Teat, S. J.; Costa, J. S., A switchable iron-based coordination polymer toward reversible acetonitrile electro-optical readout. *Chemical Science* **2019**.
8. Neamen, D. A., *Semiconductor physics and devices : basic principles*. 4th ed., international ed. ed.; McGraw-Hill: Singapore, 2012.
9. Lee, C.-H.; Lai, Y.-Y.; Hsu, J.-Y.; Huang, P.-K.; Cheng, Y.-J., Side-chain modulation of dithienofluorene-based copolymers to achieve high field-effect mobilities. *Chemical Science* **2017**, 8 (4), 2942-2951.
10. Liao, P.; Carter, E. A., New concepts and modeling strategies to design and evaluate photo-electro-catalysts based on transition metal oxides. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (6), 2401-2422.
11. Rudan, M., *Physics of semiconductor devices*. Springer New York: New York, NY, 2015.
12. Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R., Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (23), 4436-4451.
13. Facchetti, A., Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **2007**, 10 (3), 28-37.
14. Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U., Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (22), 4070-4098.
15. *Organic optoelectronics*. 1st ed. ed.; John Wiley and Sons: Weinheim, 2013.

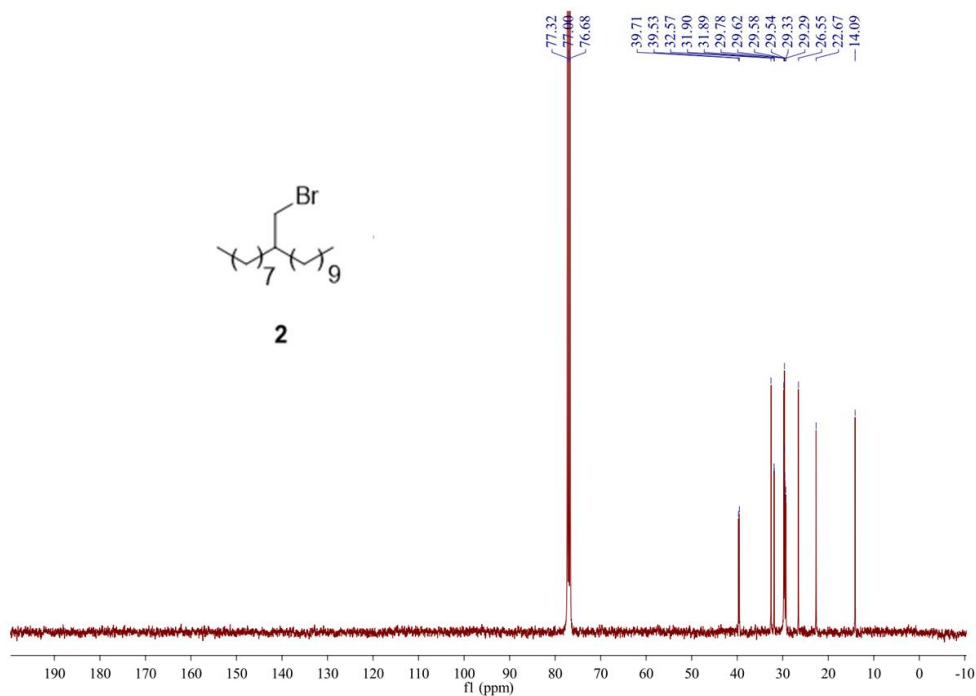
16. Wang, Y.; Hasegawa, T.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Michinobu, T., High-Performance n-Channel Organic Transistors Using High-Molecular-Weight Electron-Deficient Copolymers and Amine-Tailed Self-Assembled Monolayers. *Advanced Materials* **2018**, *30* (13), 1707164.
17. Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y., 25th Anniversary Article: Recent Advances in n-Type and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2013**, *25* (38), 5372-5391.
18. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L., Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 926-952.
19. Parr, R. G., *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press: New York, 1989.
20. Kohanoff, J., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press: Leiden, 2006.
21. Eslamian, M.; Zabihi, F., Ultrasonic Substrate Vibration-Assisted Drop Casting (SVADC) for the Fabrication of Photovoltaic Solar Cell Arrays and Thin-Film Devices. *Nanoscale Research Letters* **2015**, *10* (1), 462.
22. Shim, E., 10 - Bonding requirements in coating and laminating of textiles. In *Joining Textiles*, Jones, I.; Stylios, G. K., Eds. Woodhead Publishing: 2013; pp 309-351.
23. Johnston, D. E.; Yager, K. G.; Hlaing, H.; Lu, X.; Ocko, B. M.; Black, C. T., Nanostructured Surfaces Frustrate Polymer Semiconductor Molecular Orientation. *ACS Nano* **2014**, *8* (1), 243-249.
24. Yang, H.-R.; Lai, Y.-Y.; Lee, J.-J., Further Examination of Interconnection in Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Electronic Materials* **2019**.
25. Wang, H.; Xu, Y.; Yu, X.; Xing, R.; Liu, J.; Han, Y., Structure and Morphology Control in Thin Films of Conjugated Polymers for an Improved Charge Transport. *Polymers* **2013**, *5* (4).
26. Qiu, L.; Lee, W. H.; Wang, X.; Kim, J. S.; Lim, J. A.; Kwak, D.; Lee, S.; Cho, K., Organic Thin-film Transistors Based on Polythiophene Nanowires Embedded in Insulating Polymer. *Advanced Materials* **2009**, *21* (13), 1349-1353.
27. Qiu, L.; Lim, J. A.; Wang, X.; Lee, W. H.; Hwang, M.; Cho, K., Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2008**, *20* (6), 1141-1145.
28. Hamilton, R.; Smith, J.; Ogier, S.; Heeney, M.; Anthony, J. E.; McCulloch, I.; Veres, J.; Bradley, D. D. C.; Anthopoulos, T. D., High-Performance Polymer-Small Molecule Blend Organic Transistors. *Advanced Materials* **2009**, *21* (10-11), 1166-1171.

29. Wang, S.; Fabiano, S.; Himmelberger, S.; Puzinas, S.; Crispin, X.; Salleo, A.; Berggren, M., Experimental evidence that short-range intermolecular aggregation is sufficient for efficient charge transport in conjugated polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (34), 10599.
30. Babel, A.; Jenekhe, S. A., Morphology and Field-Effect Mobility of Charge Carriers in Binary Blends of Poly(3-hexylthiophene) with Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene] and Polystyrene. *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 9835-9840.
31. Wu, S., *Polymer interface and adhesion*. M. Dekker: New York, 1982.
32. Roe, R.-J., Surface tension of polymer liquids. *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72* (6), 2013-2017.
33. Schonhorn, H.; Sharpe, L. H., Surface tension of molten polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1965**, *3* (3), 235-237.
34. Choi, J.; Kim, K.-H.; Yu, H.; Lee, C.; Kang, H.; Song, I.; Kim, Y.; Oh, J. H.; Kim, B. J., Importance of Electron Transport Ability in Naphthalene Diimide-Based Polymer Acceptors for High-Performance, Additive-Free, All-Polymer Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (15), 5230-5237.
35. Kuila, T.; Acharya, H.; Srivastava, S. K.; Samantaray, B. K.; Kureti, S., Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by LaMnO₃ nanofiller. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *137* (1), 217-224.
36. Mark, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer Science+Business Media, LLC: New York, NY, 2007.
37. Thin solid films (Online). *Thin solid films (Online)* **1967**.
38. Lock, E.; Walton, S.; Fernsler, R., Preparation of Ultra Thin Polystyrene, Polypropylene and Polyethylene Films on Si Substrate Using Spin Coating Technology. *Naval Research Laboratory* **2008**.

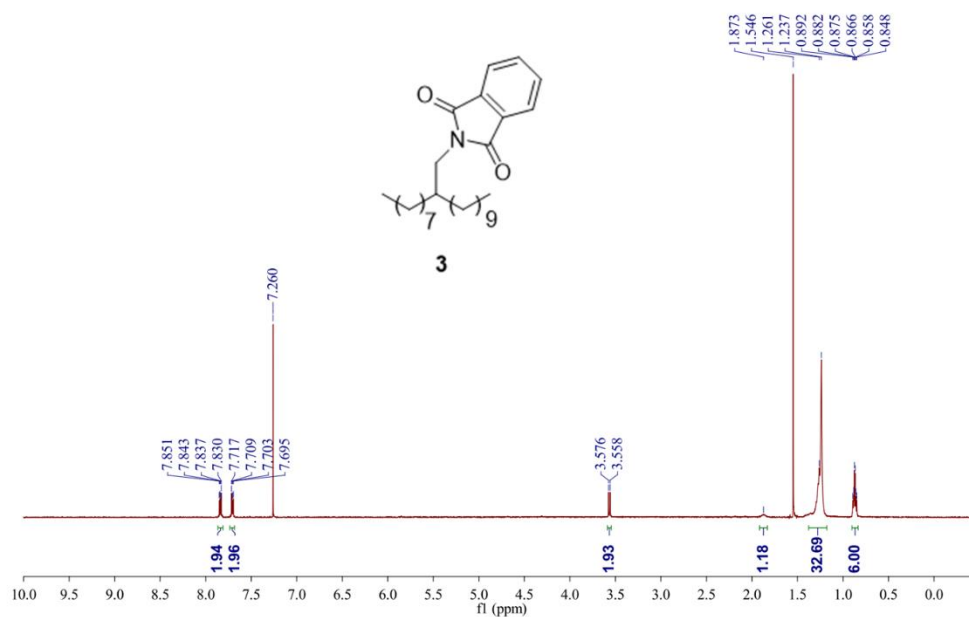
附錄



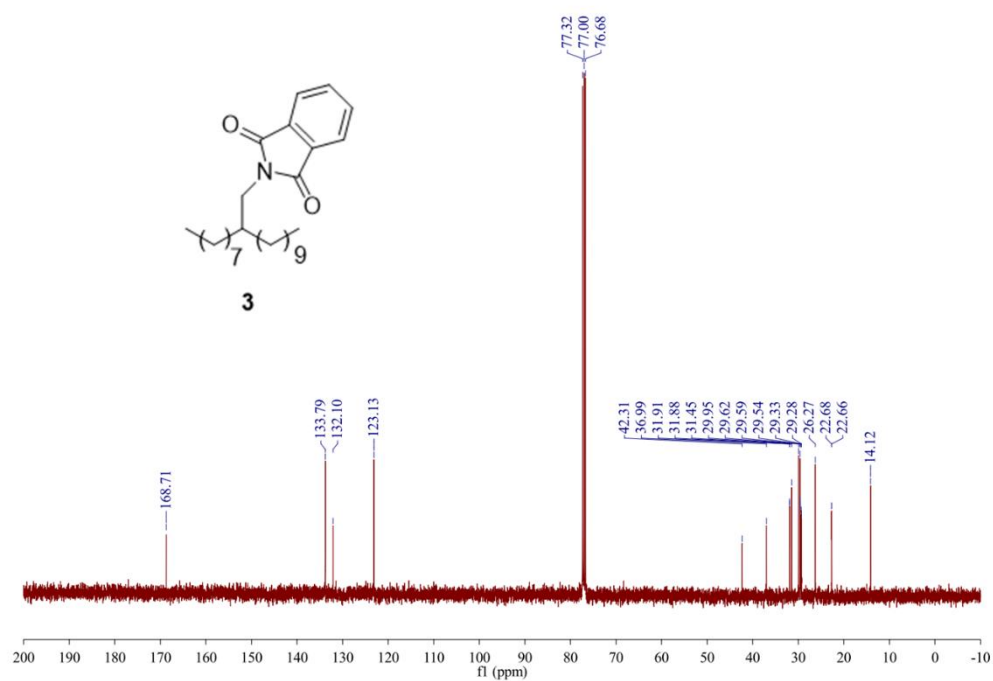
圖四十七 化合物 **2** ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)



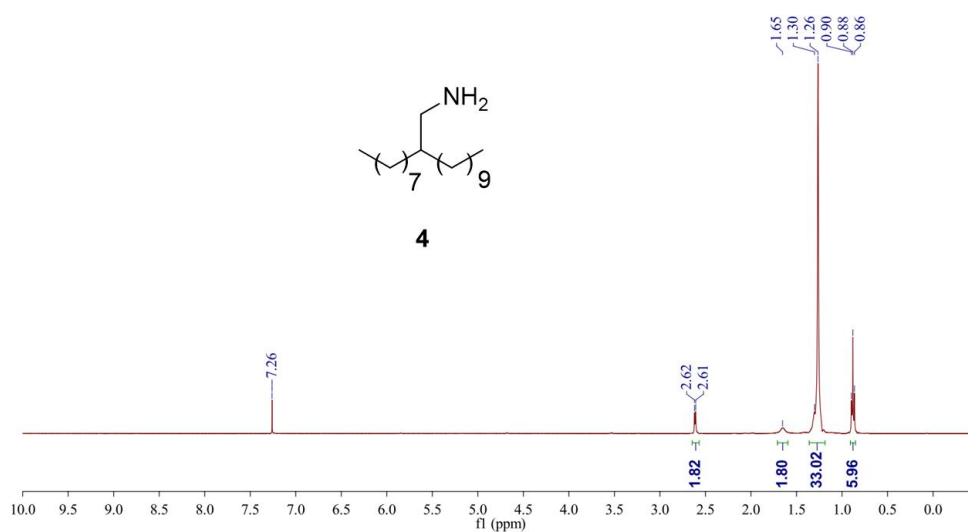
圖四十八 化合物 **2** ^{13}C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl_3)



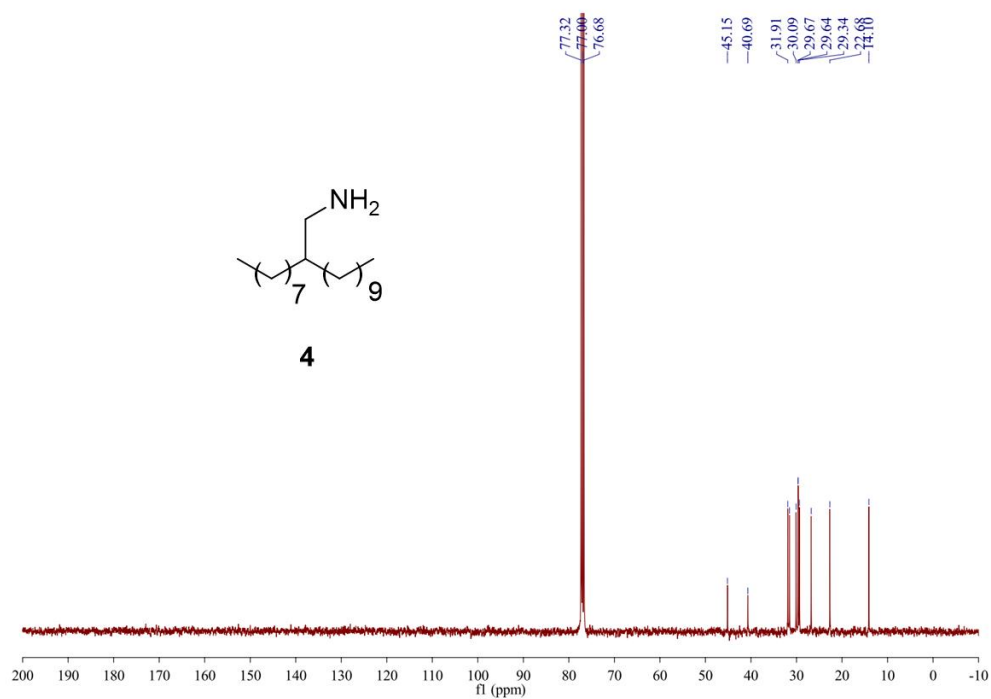
圖四十九 化合物 3 ¹H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl₃)



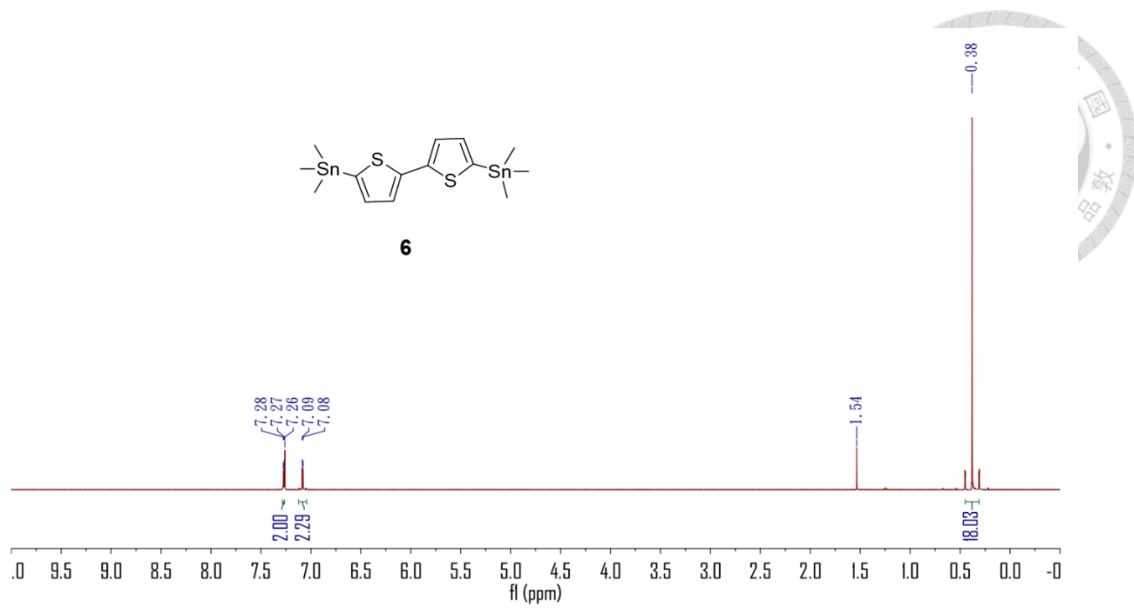
圖五十 化合物 3 ¹³C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl₃)



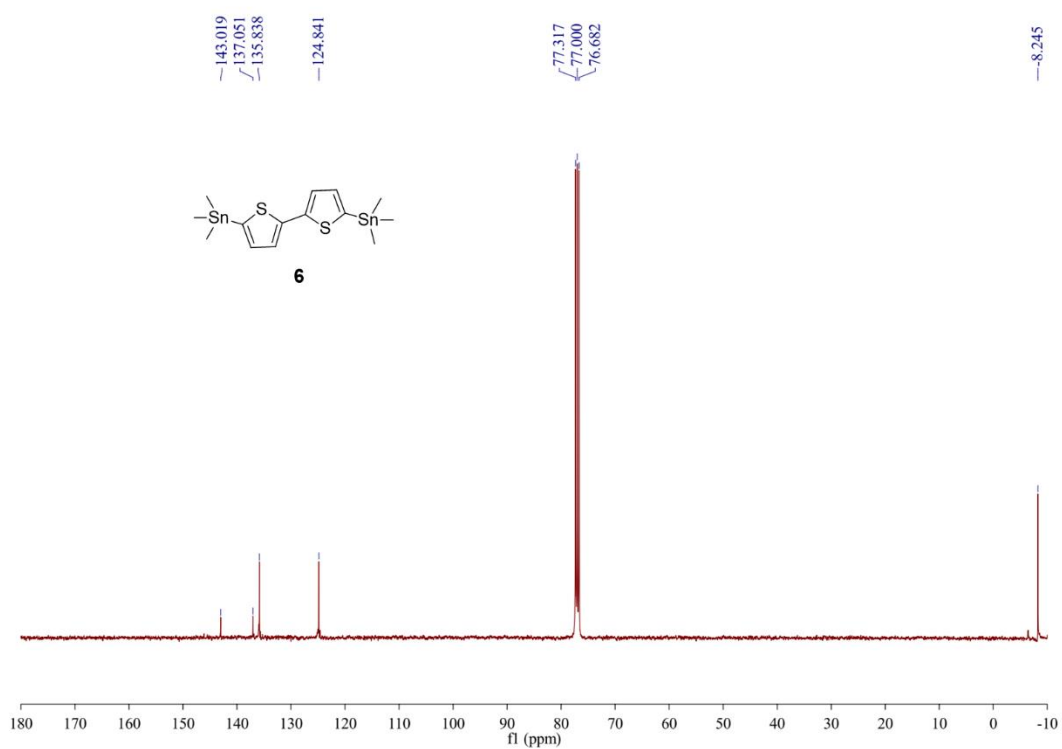
圖五十一 化合物 4 ¹H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl₃)



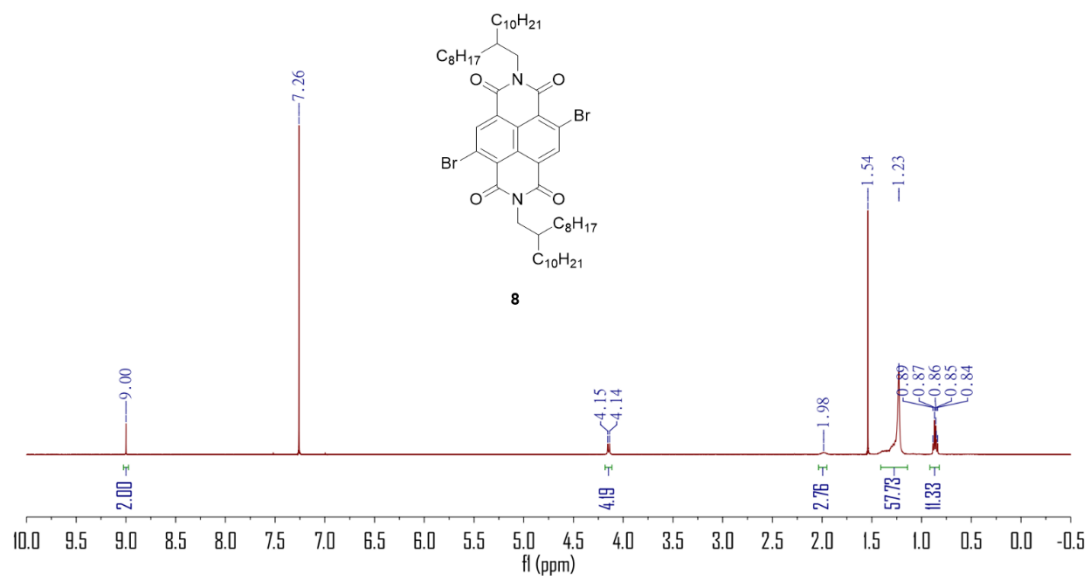
圖五十二 化合物 4 ¹³C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl₃)



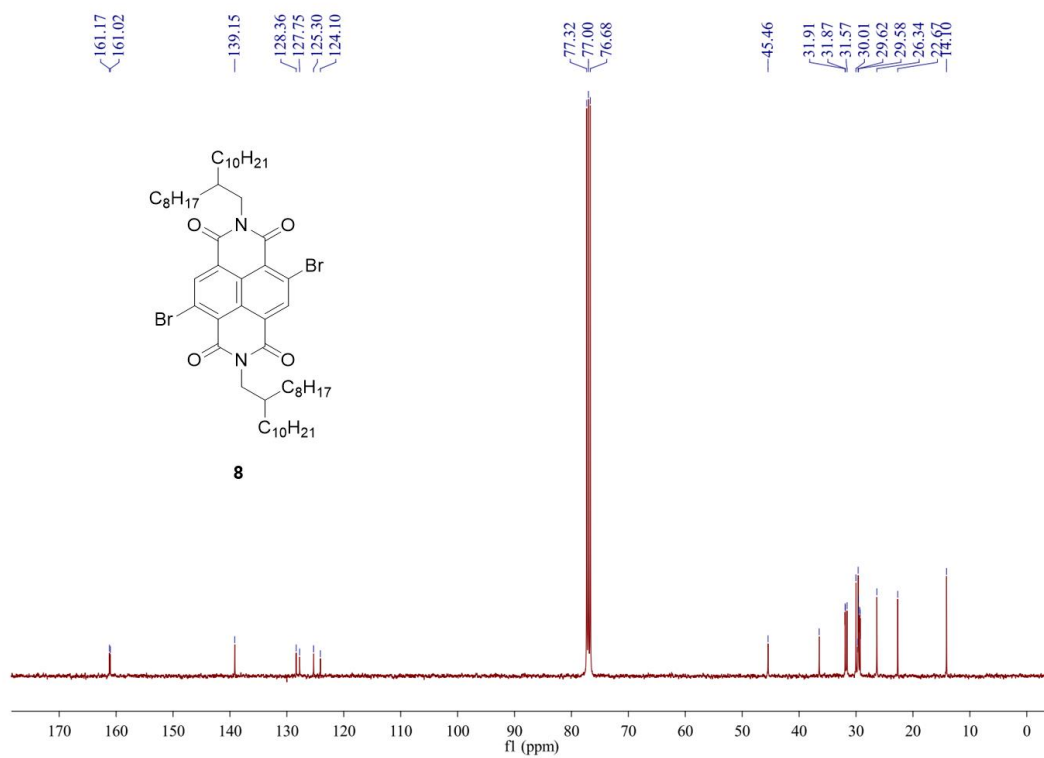
圖五十三 化合物 **6** ¹H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl₃)



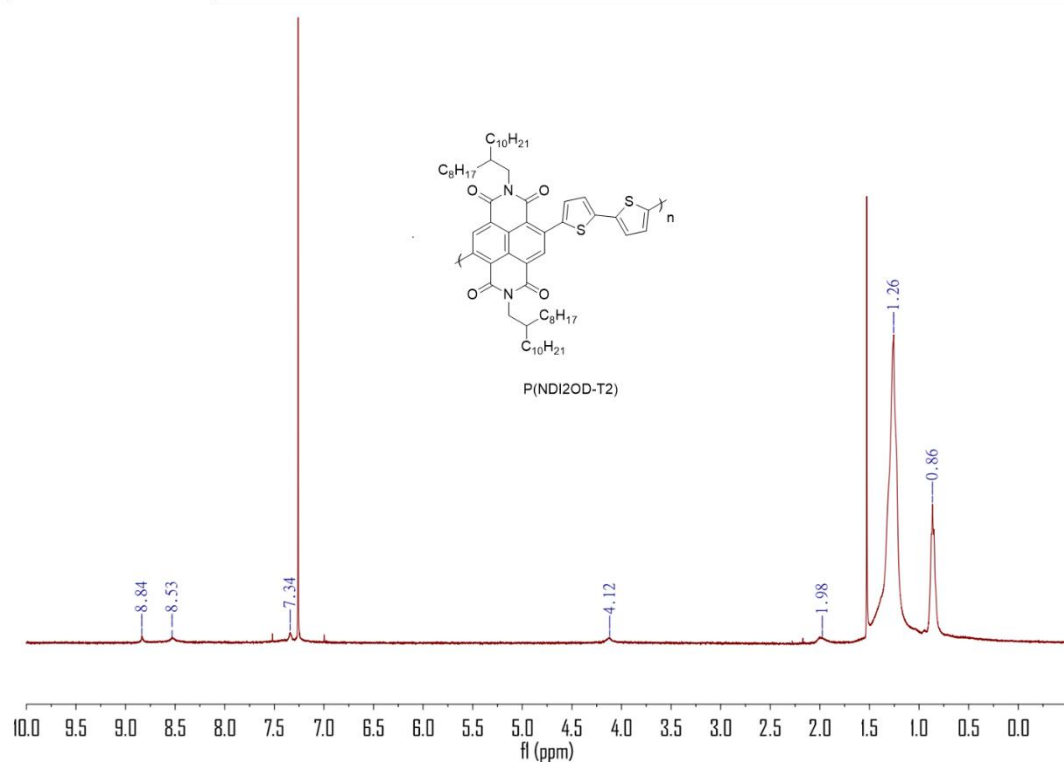
圖五十四 化合物 **6** ¹³C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl₃)



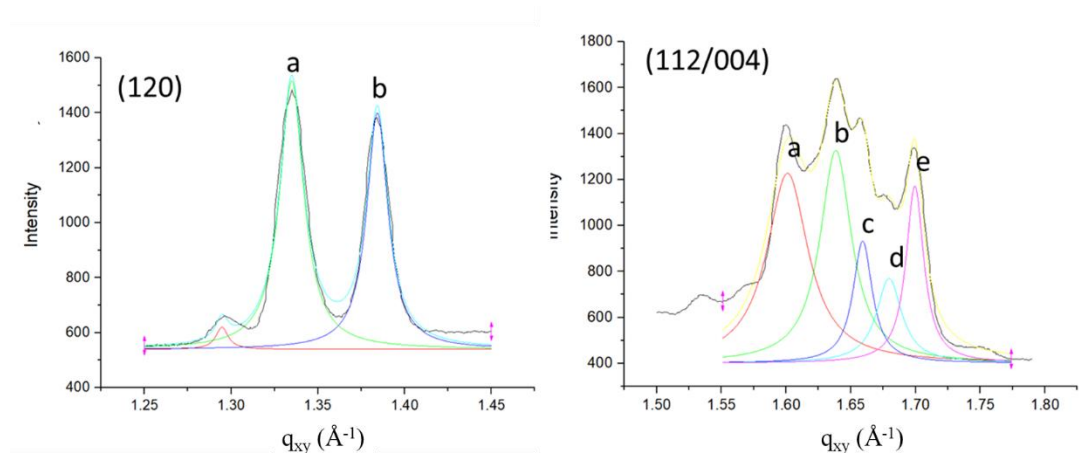
圖五十五 化合物 8 ¹H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl₃)



圖五十六 化合物 8 ¹³C NMR 光譜圖(100MHz, CDCl₃)



圖五十七 P(NDI2OD-T2) ^1H NMR 光譜圖(400MHz, CDCl_3)

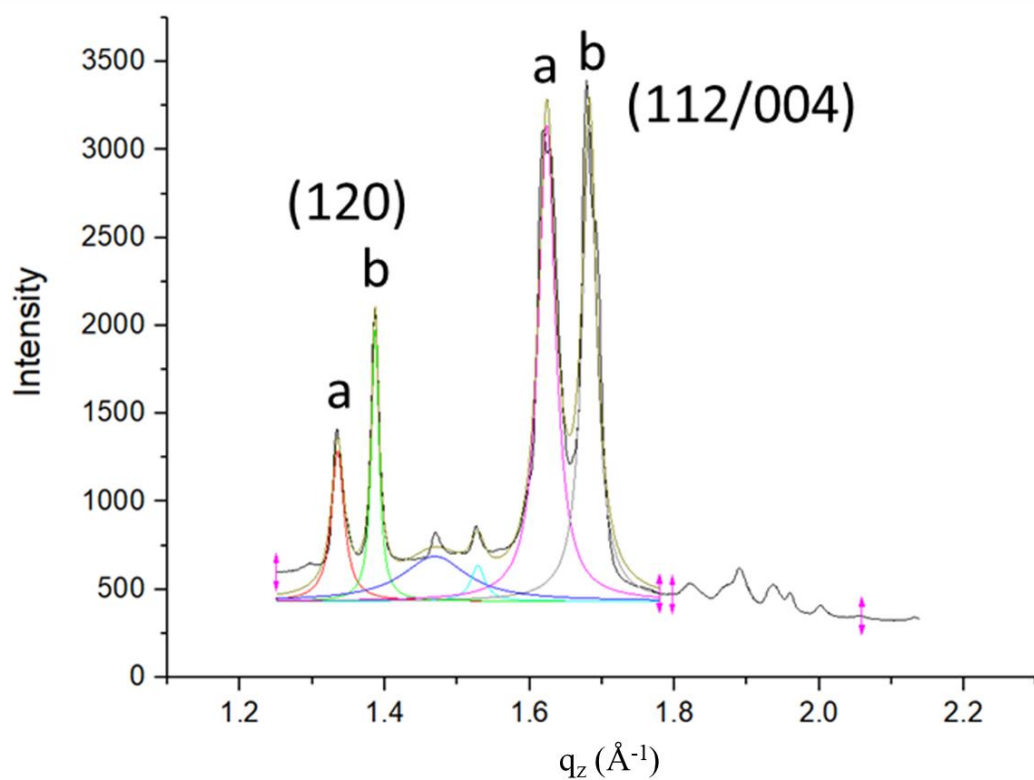


圖五十八 PEO in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十二 PEO in-plane fitting 數據

	PEO						
	(120)a	(120)b	(112)/(004)a	(112)/(004)b	(112)/(004)c	(112)/(004)d	(112)/(004)e
q	1.33	1.38	1.60	1.64	1.66	1.68	1.70
$d^{(a)}$ (Å)	4.72	4.55	3.93	3.83	3.78	3.74	3.69
$L_c^{(b)}$ (Å)	340.3	381.2	146.9	193.2	317.7	238.2	344.4

(a):d-spacing; (b):coherence length

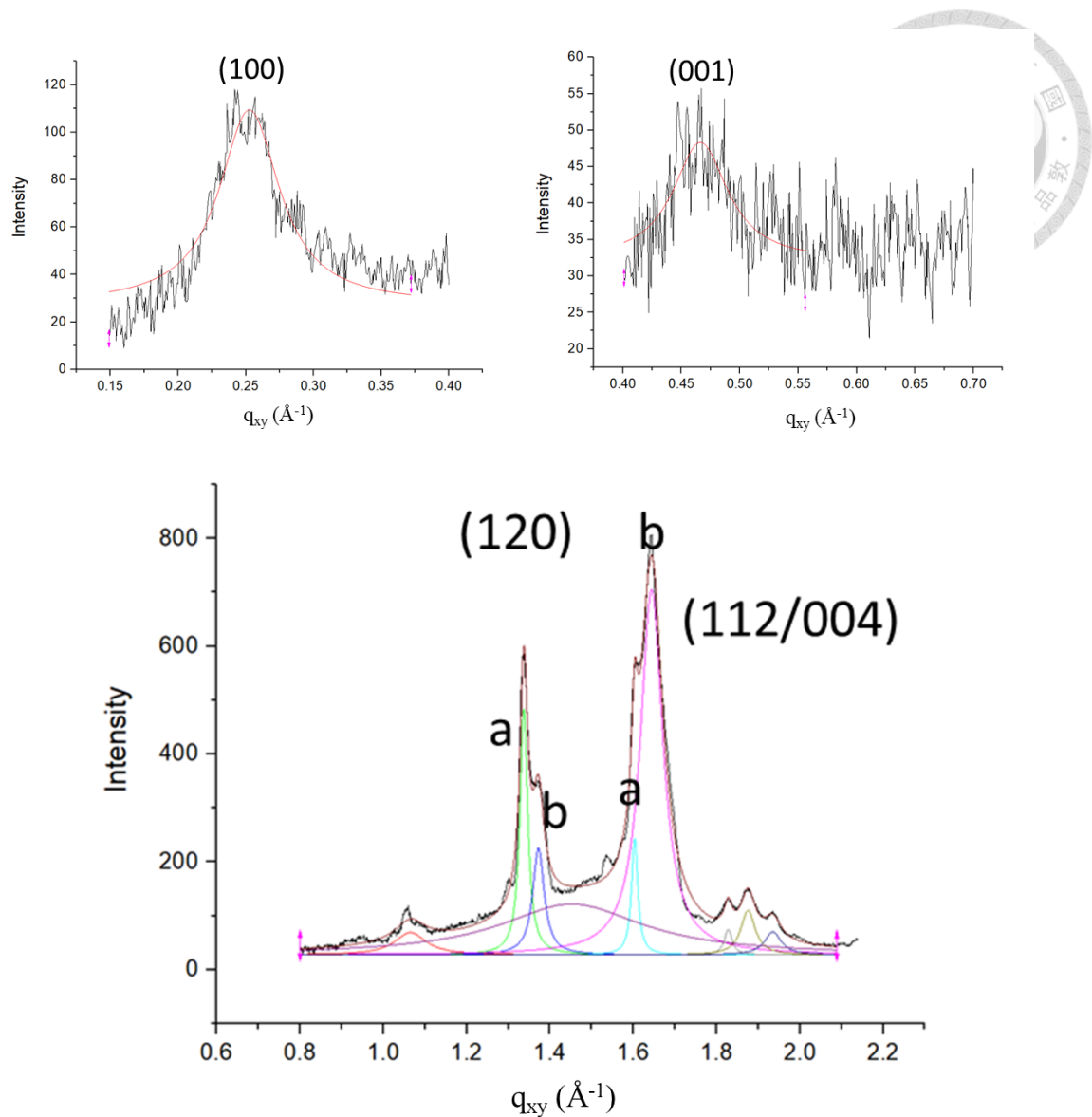


圖五十九 PEO out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十三 PEO out-of-plane fitting 數據

	PEO			
	(120)a	(120)b	(112)/(004)a	(112)/(004)b
q	1.33	1.39	1.62	1.68
$d^{(a)}$ (Å)	4.72	4.53	3.87	3.73
$L_c^{(b)}$ (Å)	268.4	450.2	198.7	235.3

(a):d-spacing; (b):coherence length

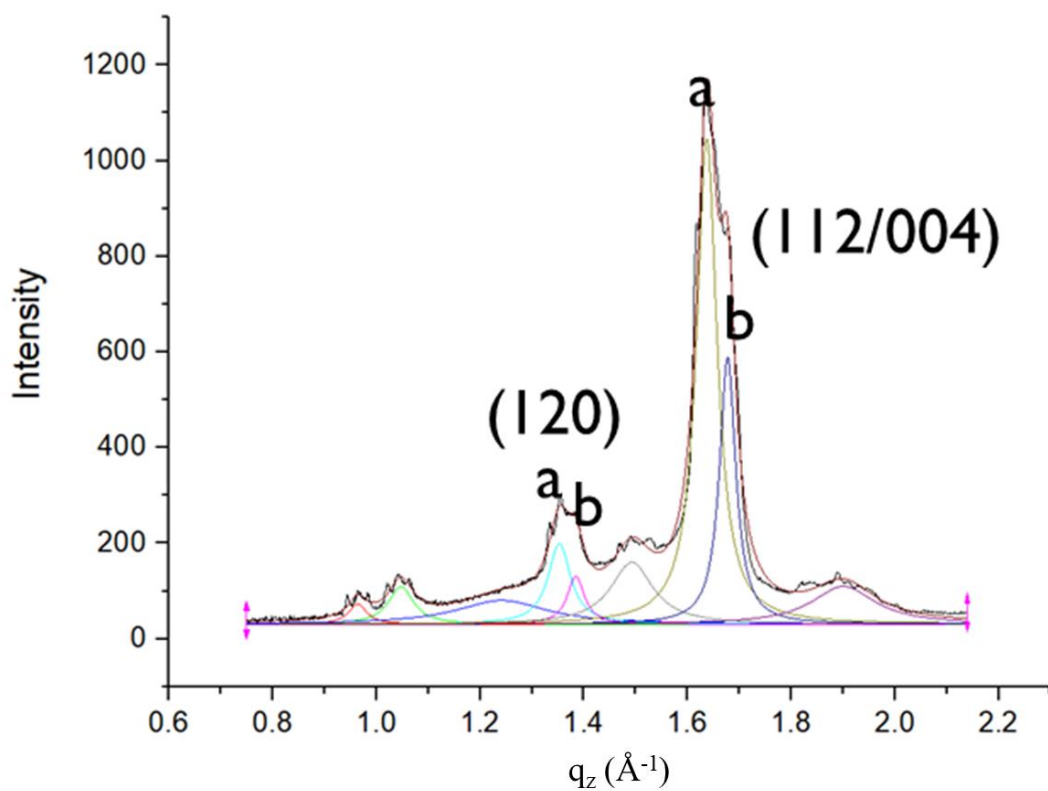


圖六十 PEO5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十四 PEO5 in-plane fitting 數據

	PEO				P(NDI2OD-T2)	
	(120)a	(120)b	(112)/(004)a	(112)/(004)b	(100)	(001)
q	1.34	1.37	1.60	1.64	0.25	0.47
$d^{(a)}$ (Å)	4.70	4.58	3.93	3.82	24.85	13.48
$L_c^{(b)}$ (Å)	340.3	381.2	146.9	193.2	317.7	238.2

(a):d-spacing; (b):coherence length

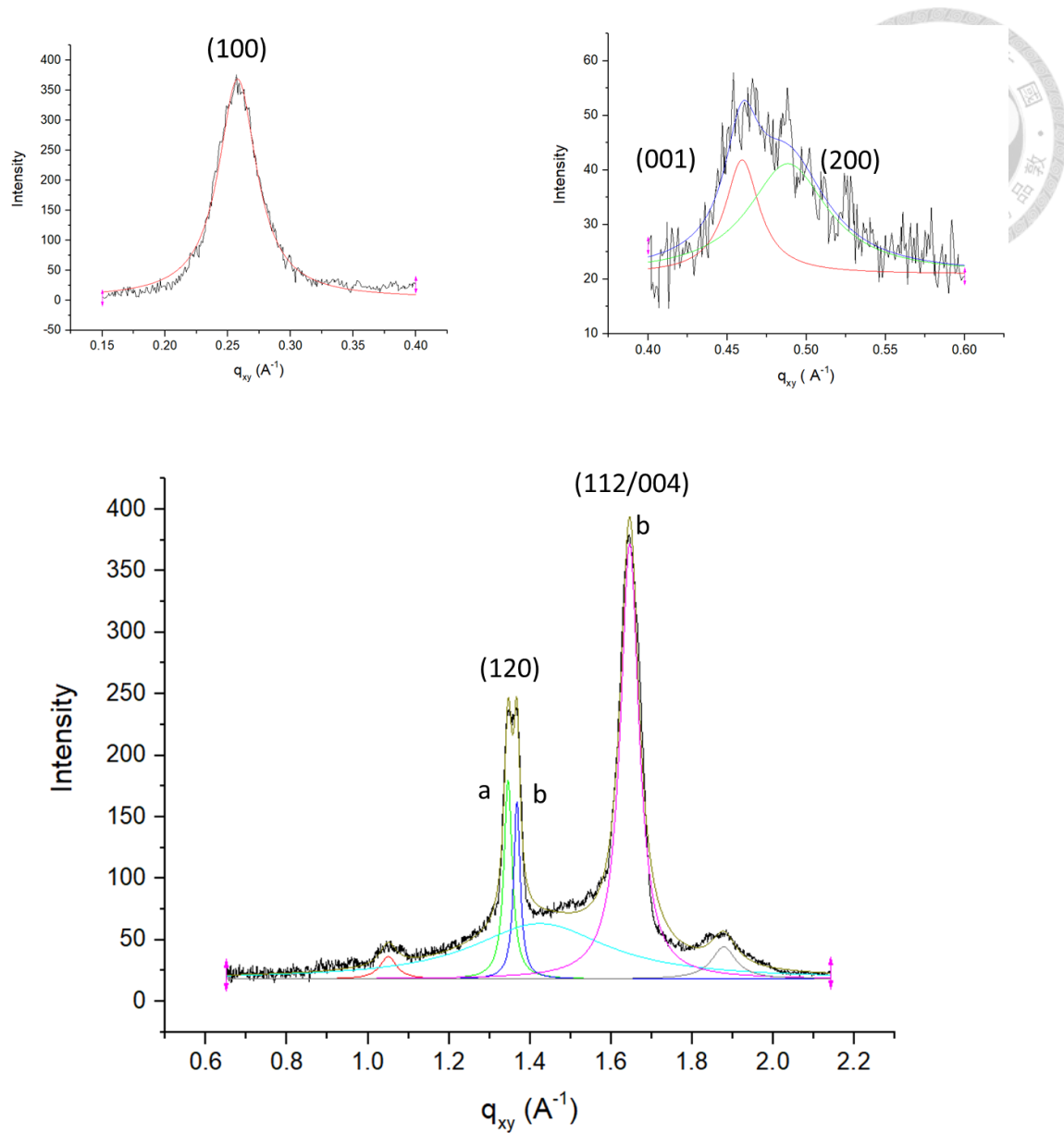


圖六十一 PEO5 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十五 PEO5 out-of-plane fitting 數據

	PEO			
	(120)a	(120)b	(112)/(004)a	(112)/(004)b
q	1.35	1.38	1.64	1.68
$d^{(a)}$ (Å)	4.64	4.54	3.84	3.74
$L_c^{(b)}$ (Å)	109.9	142.94	121.6	154.5

(a):d-spacing; (b):coherence length

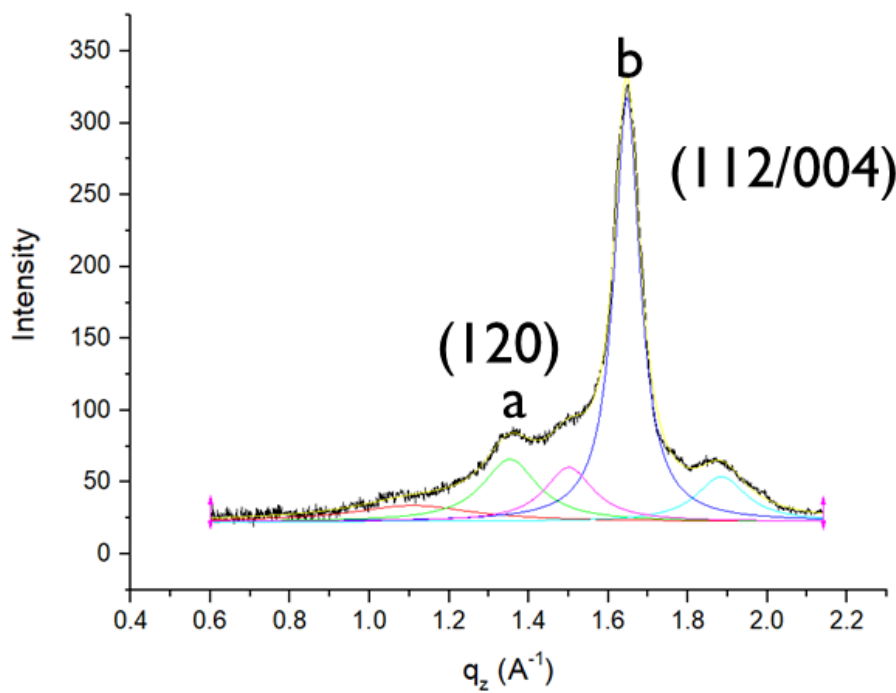


圖六十二 PEO20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十六 PEO20 in-plane fitting 數據

	PEO			P(NDI2OD-T2)		
	(120)a	(120)b	(112)/(004)b	(100)	(200)	(001)
q	1.35	1.37	1.65	0.25	0.49	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	4.67	4.59	3.82	25.12	12.87	13.61
$L_c^{(b)}$ (Å)	238.2	300.9	103.96	158.8	93.58	219.91

(a):d-spacing; (b):coherence length

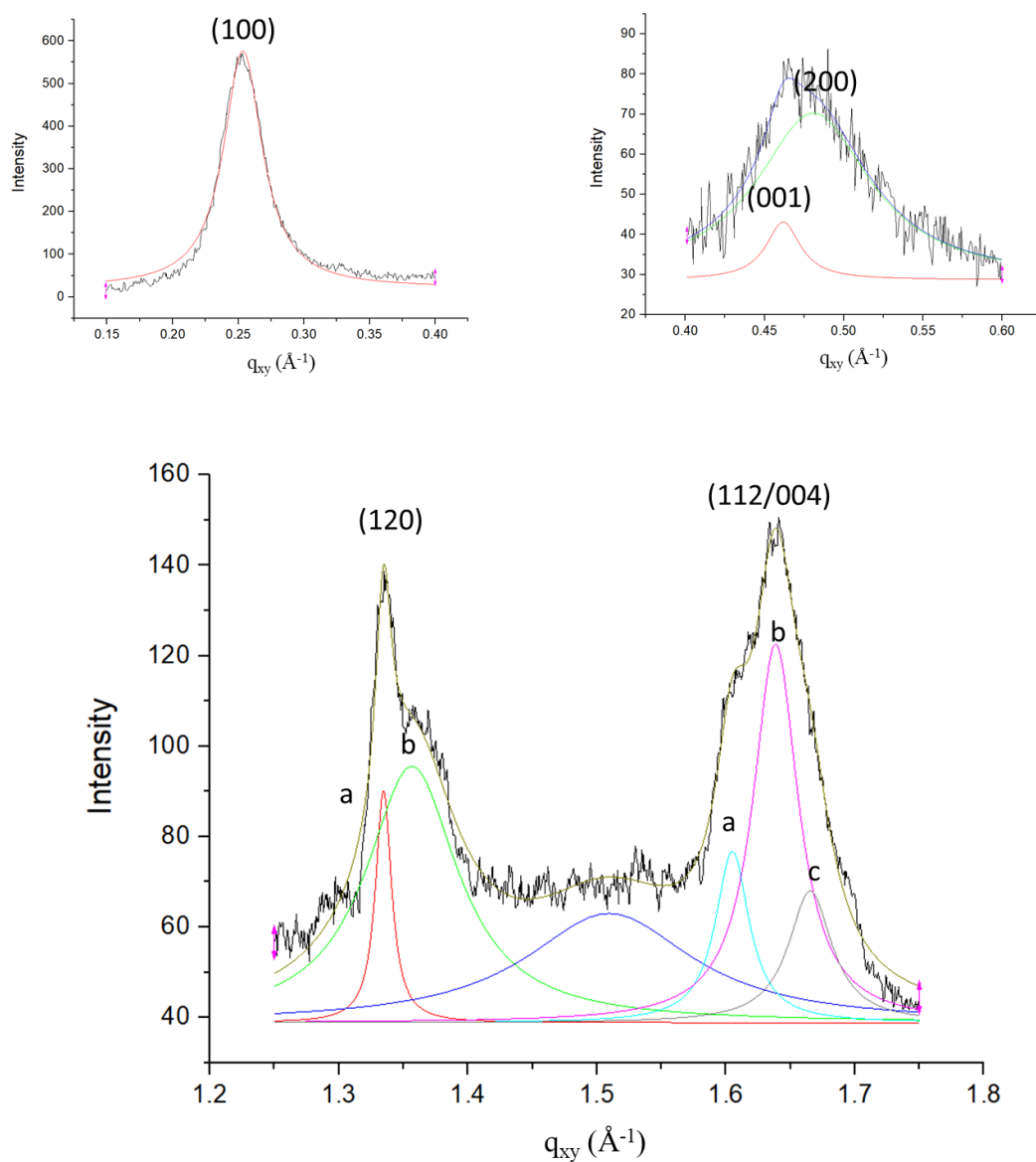


圖六十三 PEO20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十七 PEO20 out-of-plane fitting 數據

	PEO	
	(120)a	(120)/(004)b
q	1.35	1.65
$d^{(a)}$ (Å)	4.64	3.81
$L_c^{(b)}$ (Å)	33.8	71.6

(a):d-spacing; (b):coherence length

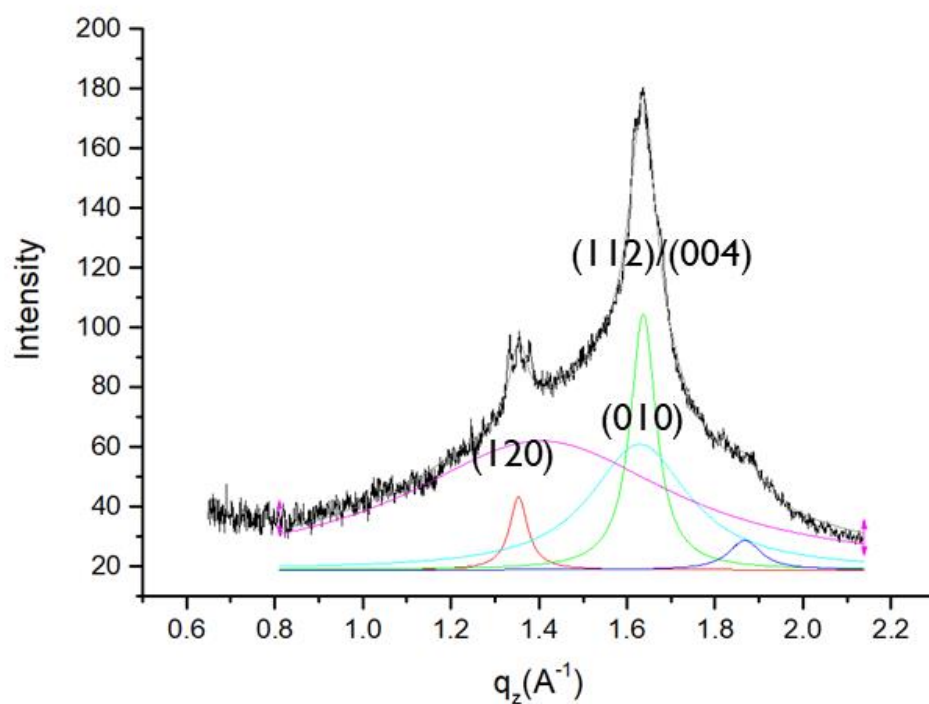


圖六十四 PEO40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十八 PEO40 in-plane fitting 數據

	PEO					P(NDI2OD-T2)		
	(120)a	(120)b	(112)/(004)a	(112)/(004)b	(112)/(004)c	(100)	(200)	(001)
q	1.33	1.36	1.60	1.64	1.67	0.25	0.48	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	4.71	4.63	3.93	3.83	3.76	24.77	13.02	13.06
$L_c^{(b)}$ (Å)	381.2	65.9	184.5	134.5	139.1	158.6	65.8	244.5

(a):d-spacing; (b):coherence length

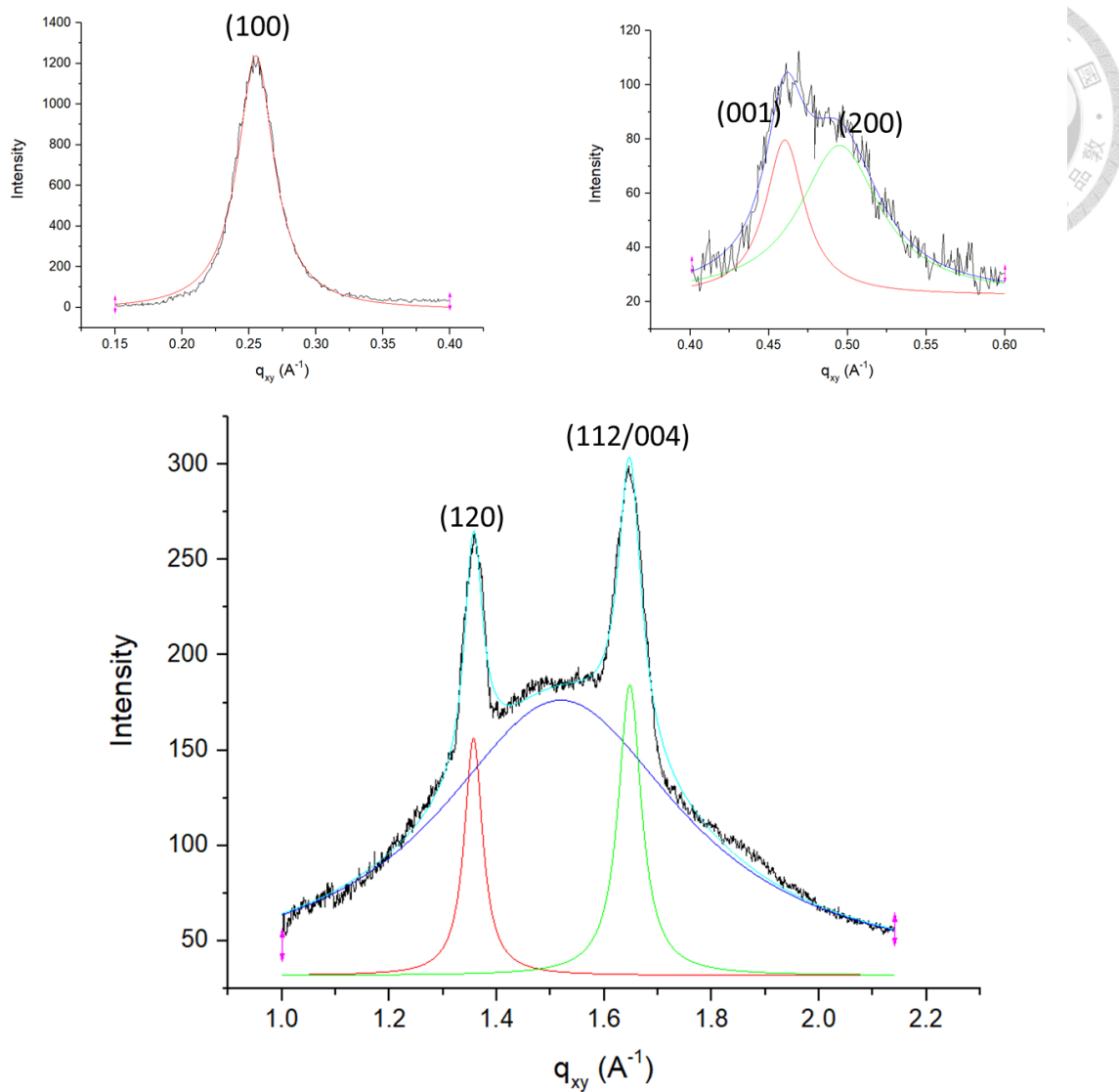


圖六十五 PEO40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表十九 PEO40 out-of-plane fitting 數據

	PEO		P(NDI2OD-T2)
	(120)	(112)/(004)	(010)
q	1.35	1.64	1.63
$d^{(a)}$ (Å)	4.64	3.84	3.86
$L_c^{(b)}$ (Å)	114.4	80.5	21.0

(a):d-spacing; (b):coherence length

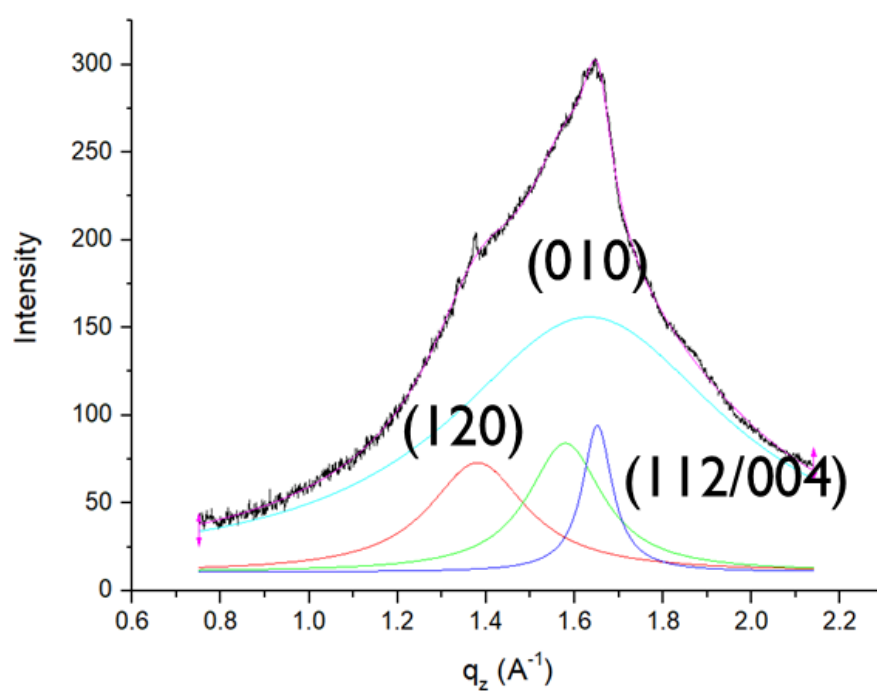


圖六十六 PEO70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十 PEO70 in-plane fitting 數據

	PEO		P(NDI2OD-T2)		
	(120)a	(120)/(004)b	(100)	(200)	(001)
q	1.36	1.65	0.26	0.46	0.50
$d^{(a)}$ (Å)	4.63	3.81	24.63	13.65	12.69
$L_c^{(b)}$ (Å)	139.5	109.32	173.3	190.6	93.3

(a):d-spacing; (b):coherence length

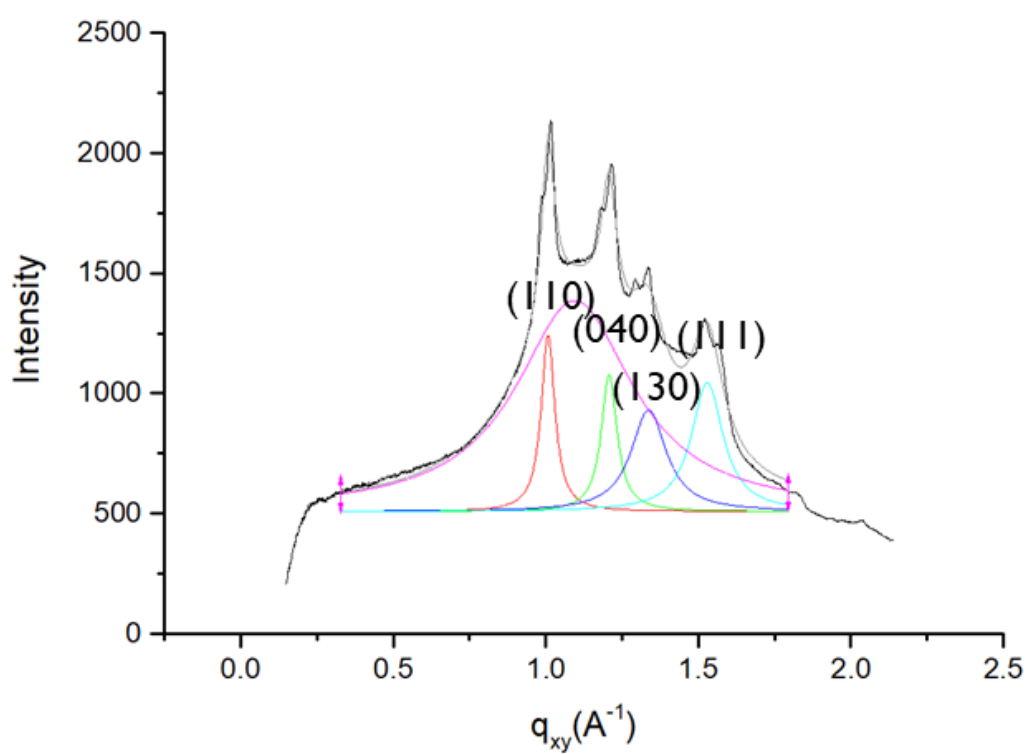


圖六十七 PEO70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十一 PEO70 out-of-plane fitting 數據

	PEO		P(NDI2OD-T2))
	(120)a	(112)/(004)a	(010)
q	1.36	1.65	1.63
$d^{(a)}$ (Å)	4.62	3.81	3.85
$L_c^{(b)}$ (Å)	19.06	7.15	7.44

(a):d-spacing; (b):coherence length

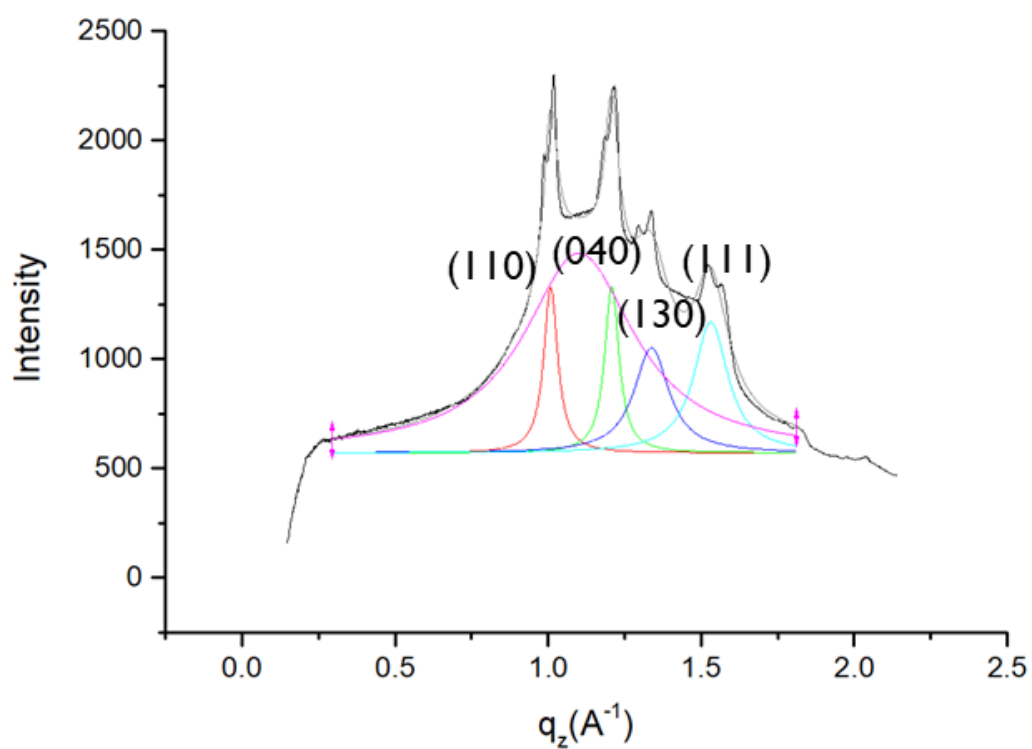


圖六十八 *a*PP in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十二 *a*PP in-plane fitting 數據

	<i>a</i> PP			
	(110)	(040)	(130)	(111)
q	1.01	1.21	1.34	1.53
$d^{(a)}$ (Å)	6.23	5.20	4.70	4.11
$L_c^{(b)}$ (Å)	105.1	90.7	40.7	45.4

(a):d-spacing; (b):coherence length

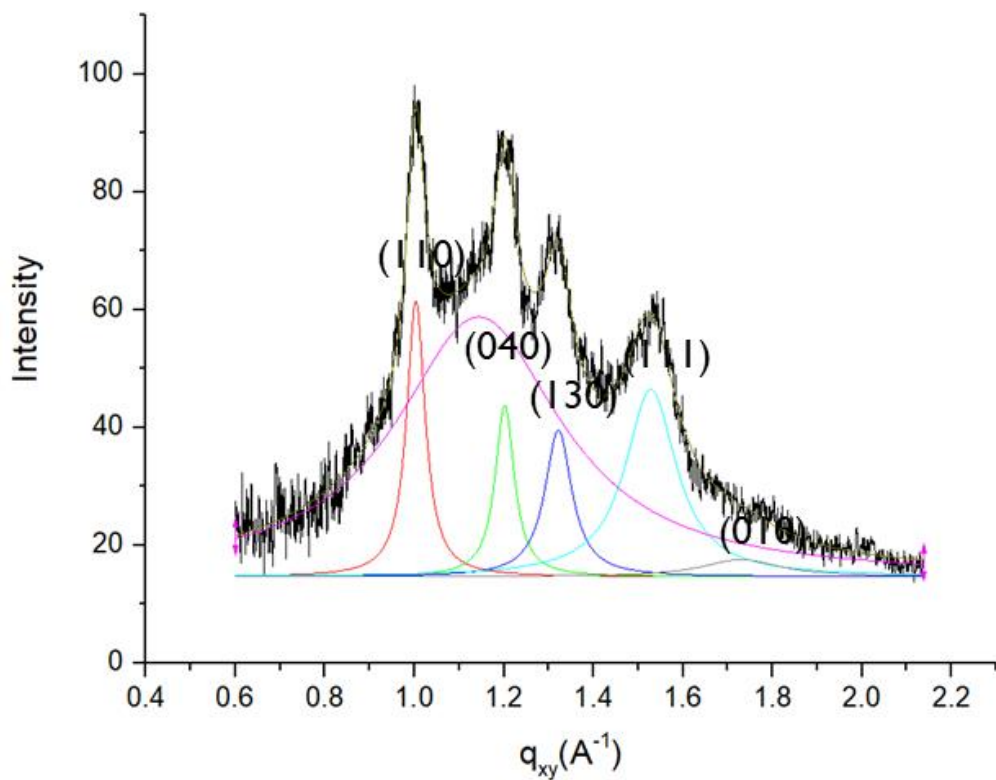


圖六十九 aPP out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十三 aPP out-of-plane fitting 數據

	aPP			
	(110)	(040)	(130)	(111)
q	1.01	1.21	1.34	1.53
$d^{(a)}$ (Å)	6.23	5.20	4.69	4.10
$L_c^{(b)}$ (Å)	103.64	100.84	41.35	42.24

(a):d-spacing; (b):coherence length

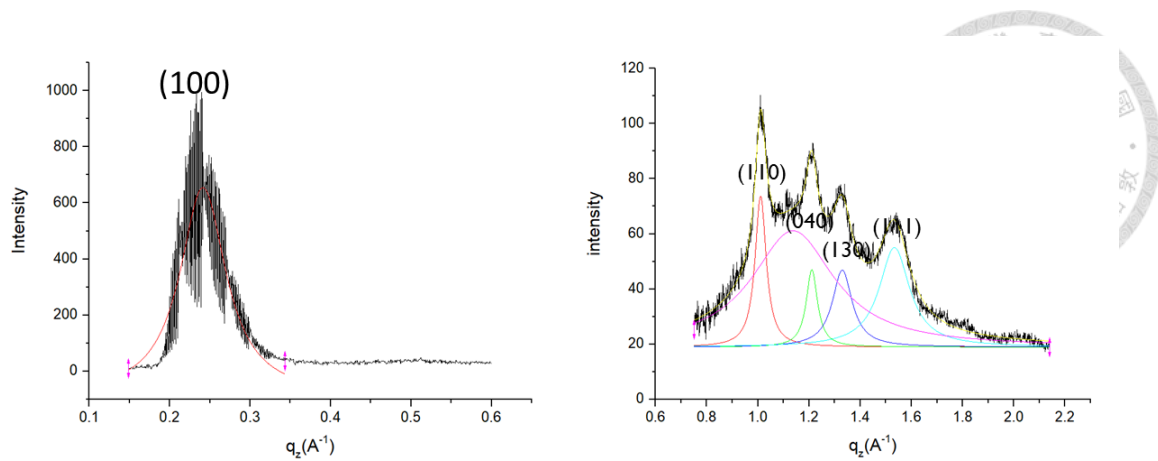


圖七十 aPP5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十四 aPP5 in-plane fitting 數據

	aPP				P(NDI2OD-T2))
	(110)	(040)	(130)	(111)	(010)
q	1.02	1.20	1.34	1.53	1.73
$d^{(a)}$ (Å)	6.19	5.24	4.69	4.10	3.63
$L_c^{(b)}$ (Å)	35.3	50.8	33.6	47.7	27.2

(a):d-spacing; (b):coherence length

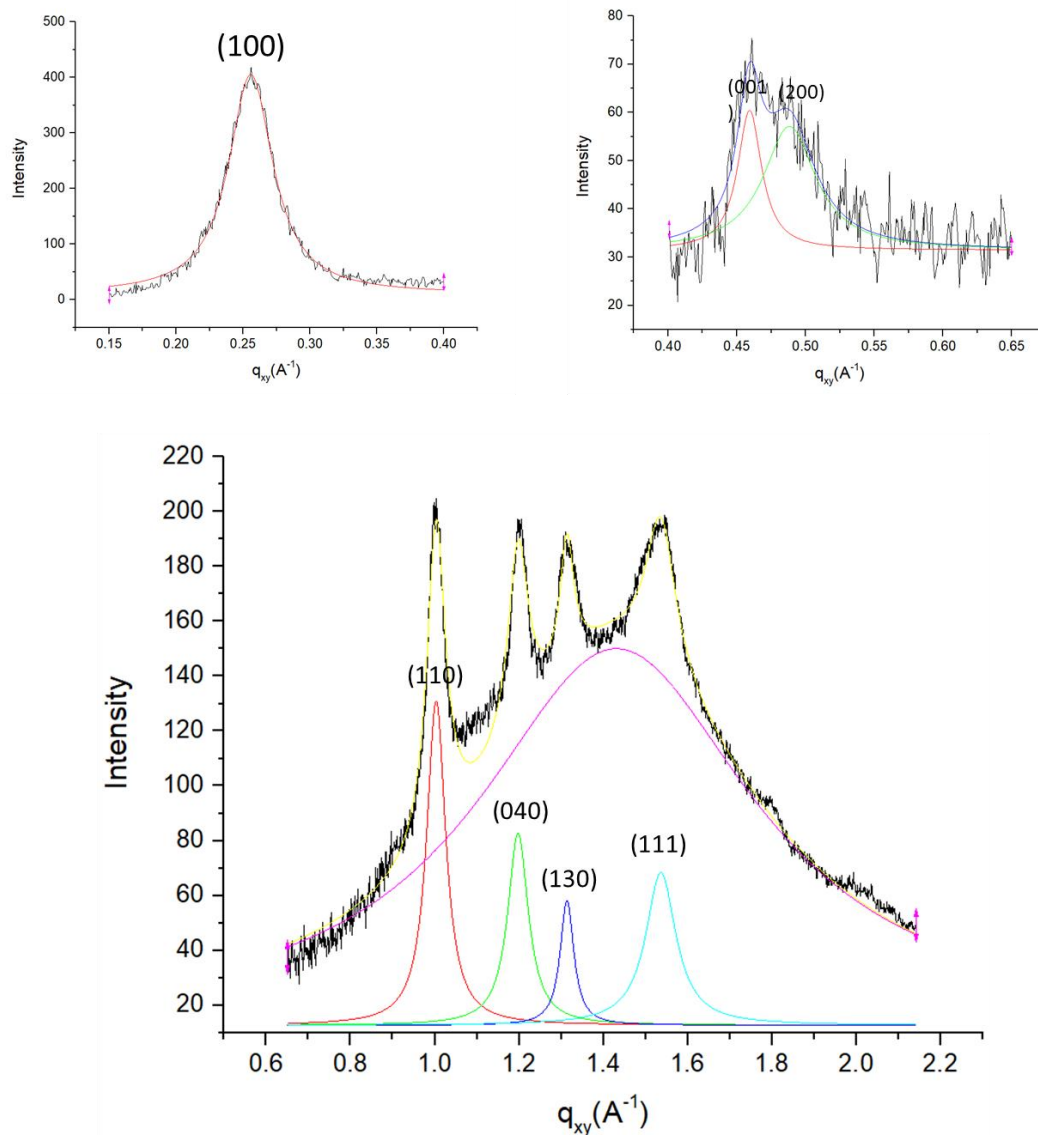


圖七十一 *a*PP5 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十五 *a*PP5 out-of-plane fitting 數據

	<i>a</i> PP				P(NDI2OD-T2))
	(110)	(040)	(130)	(111)	(100)
q	1.01	1.20	1.33	1.53	0.24
$d^{(a)}$ (Å)	6.24	5.24	4.71	4.09	26.02
$L_c^{(b)}$ (Å)	54.3	50.8	43.4	46.3	82.4

(a):d-spacing; (b):coherence length

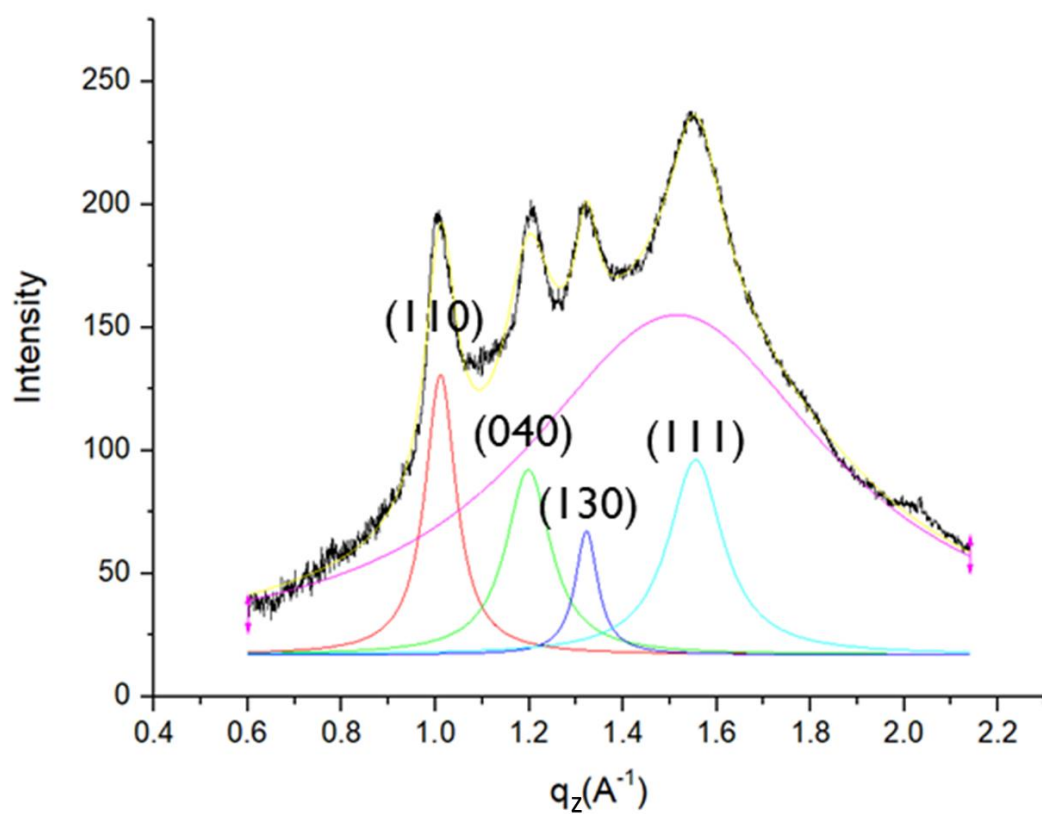


圖七十二 *a*PP20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十六 *a*PP20 in-plane fitting 數據

	<i>a</i> PP				P(NDI2OD-T2)		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(100)	(200)	(001)
q	1.00	1.19	1.31	1.53	0.25	0.49	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.28	4.79	4.10	25.12	12.87	13.68
$L_c^{(b)}$ (Å)	114.4	96.9	146.6	65.7	142.9	124.3	204.2

(a):d-spacing; (b):coherence length

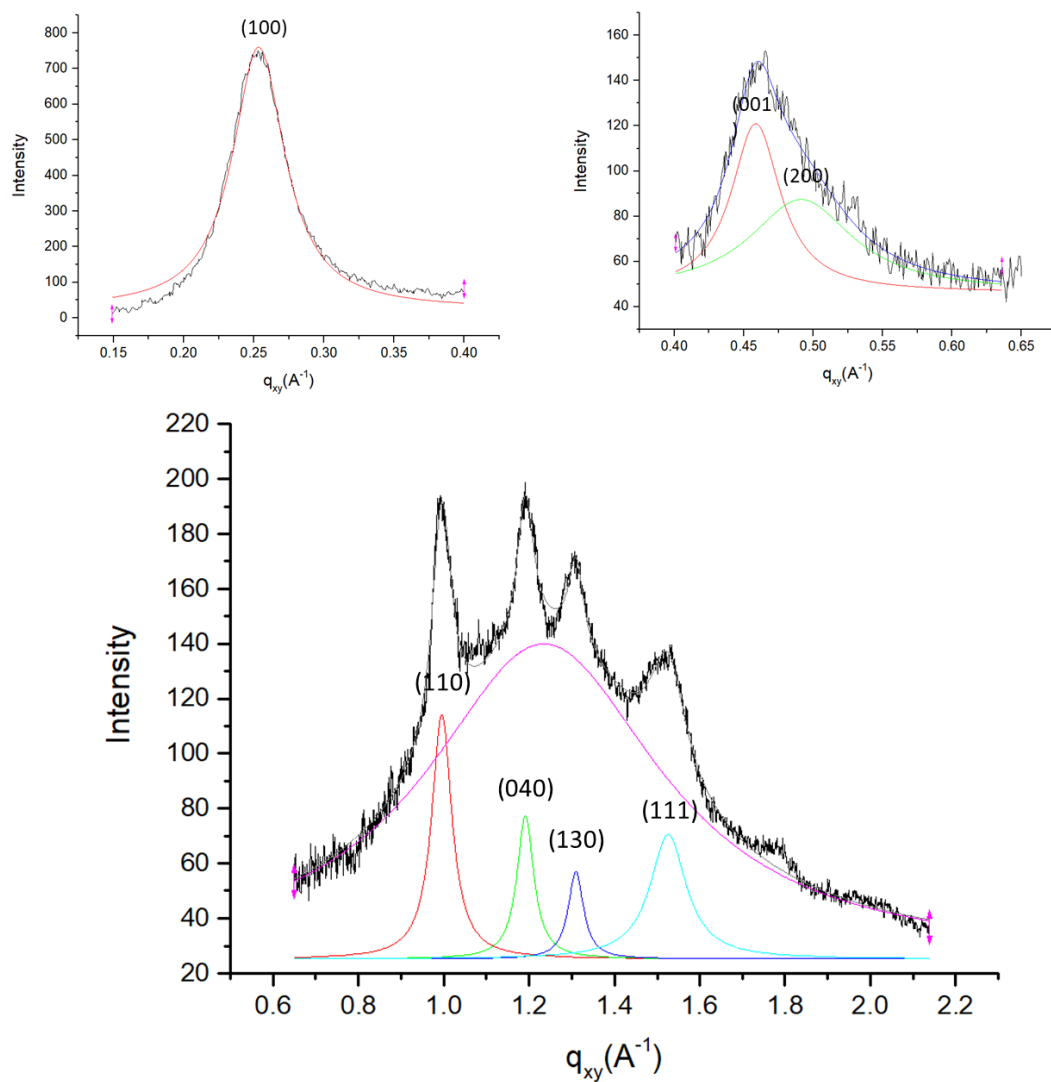


圖七十三 aPP20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十七 aPP20 out-of-plane fitting 數據

	aPP			
	(110)	(040)	(130)	(111)
q	1.00	1.19	1.32	1.55
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.28	4.76	4.05
$L_c^{(b)}$ (Å)	71.5	49.3	97.9	40.6

(a):d-spacing; (b):coherence length

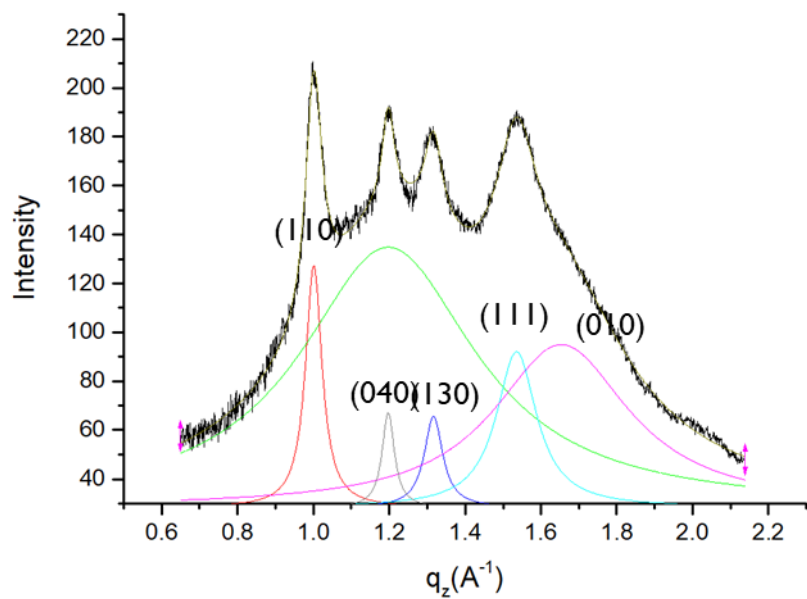


圖七十四 aPP40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十八 aPP40 in-plane fitting 數據

	aPP				P(NDI2OD-T2)		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(100)	(200)	(001)
q	1.01	1.20	1.34	1.52	0.25	0.49	0.46
d ^(a) (Å)	6.24	5.23	4.69	4.12	24.78	12.78	13.69
L _c ^(b) (Å)	40.8	43.9	32.1	39.6	126.1	63.5	132.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

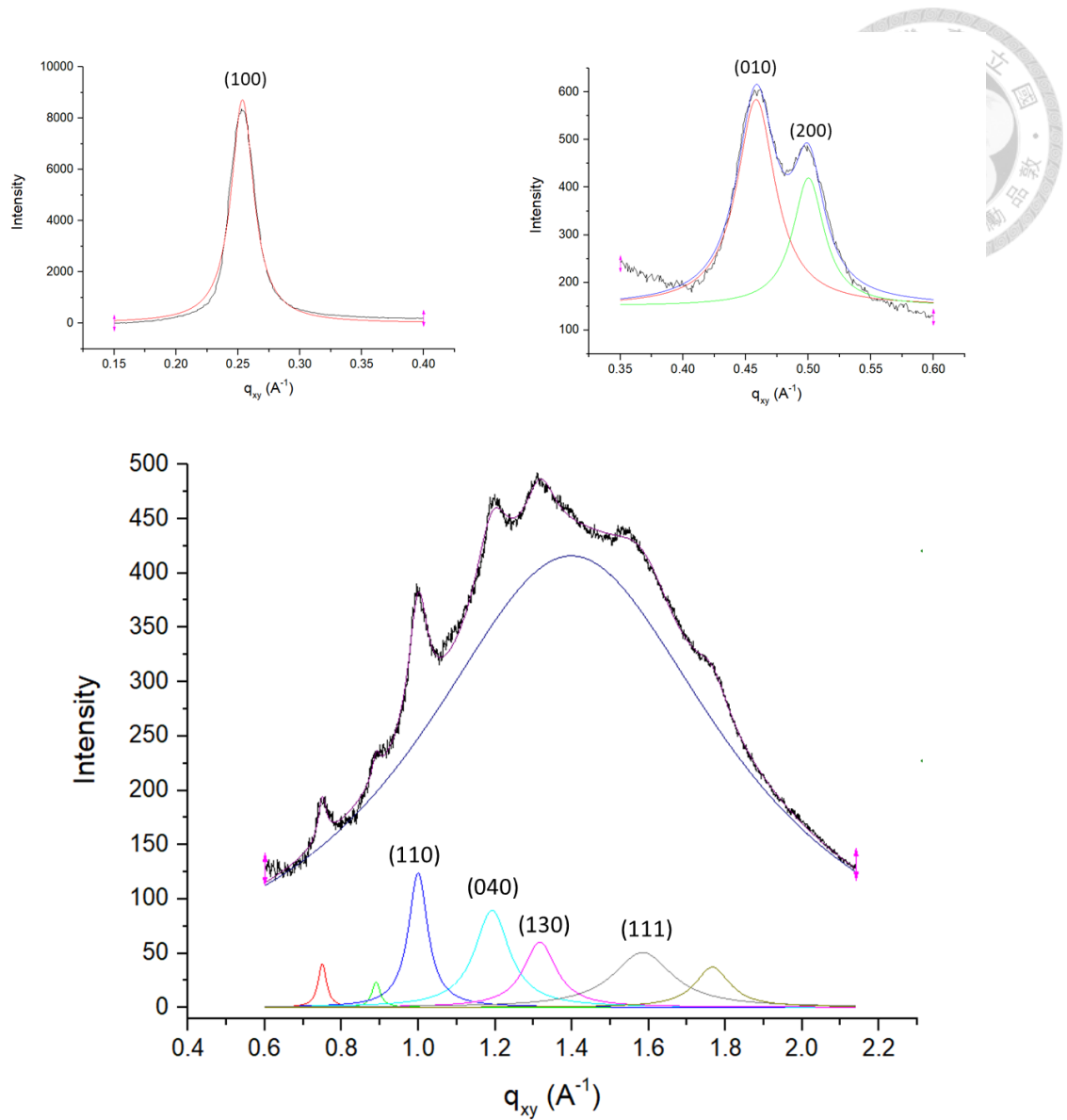


圖七十五 aPP40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表二十九 aPP40 out-of-plane fitting 數據

	aPP				P(NDI2OD-T2))
	(110)	(040)	(130)	(111)	(010)
q	1.00	1.20	1.32	1.54	1.65
$d^{(a)}$ (Å)	6.27	5.24	4.77	4.09	3.80
$L_c^{(b)}$ (Å)	108.4	10.1	97.4	44.2	13.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

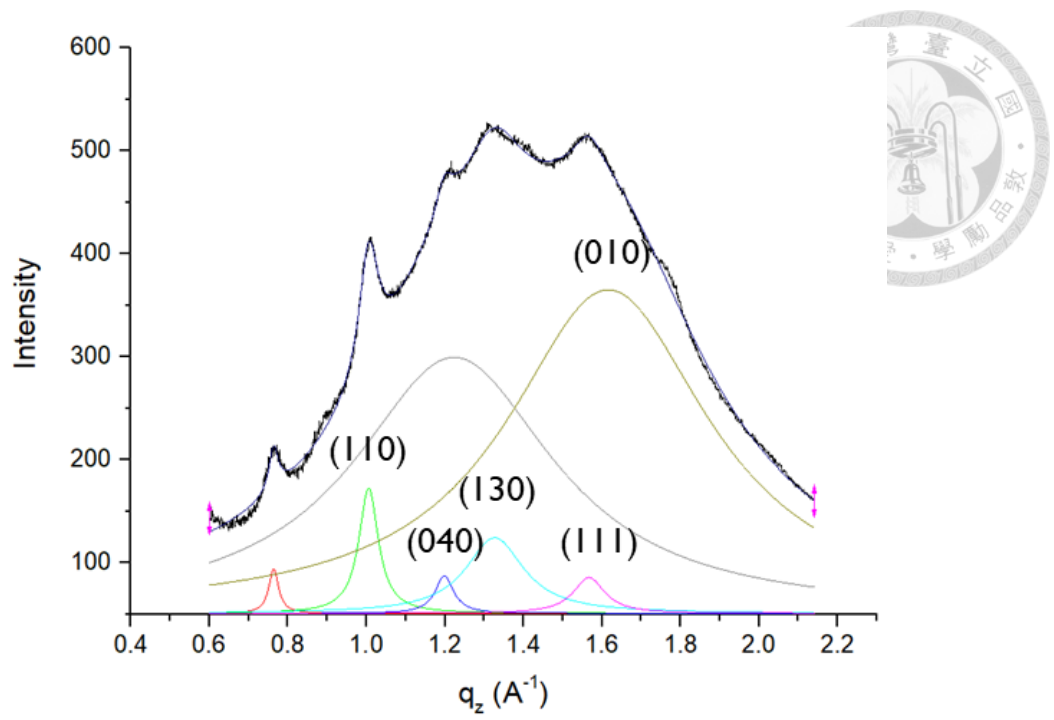


圖七十六 aPP70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十 aPP70 in-plane fitting 數據

	aPP				P(NDI2OD-T2))		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(100)	(200)	(001)
q	1.00	1.19	1.32	1.58	0.25	0.5	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.27	4.77	3.96	24.82	12.56	13.71
$L_c^{(b)}$ (Å)	93.4	52.2	55.1	30.2	259.9	190.6	146.6

(a):d-spacing; (b):coherence length

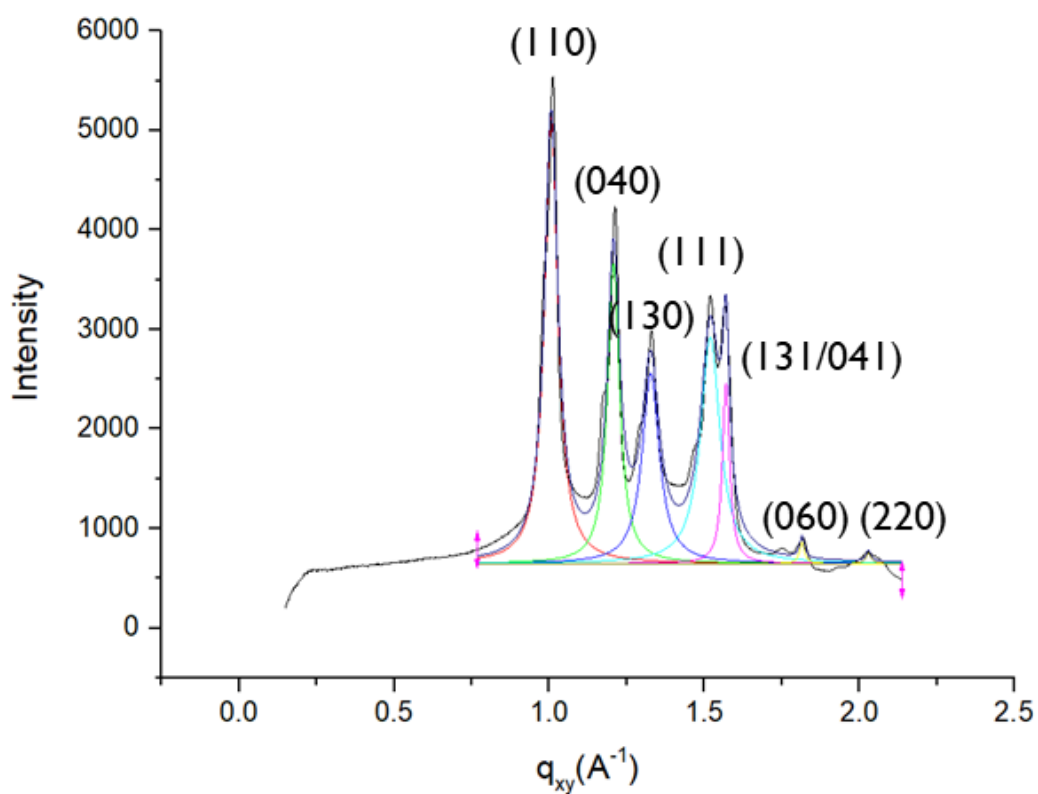


圖七十七 *a*PP70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十一 *a*PP70 out-of-plane fitting 數據

	<i>a</i> PP				P(NDI2OD-T2)
	(110)	(040)	(130)	(111)	(010)
<i>q</i>	1.00	1.20	1.33	1.57	1.62
<i>d</i> ^(a) (Å)	6.28	5.24	4.73	4.01	3.89
<i>L_c</i> ^(b) (Å)	95.3	102.1	31.8	59.6	9.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

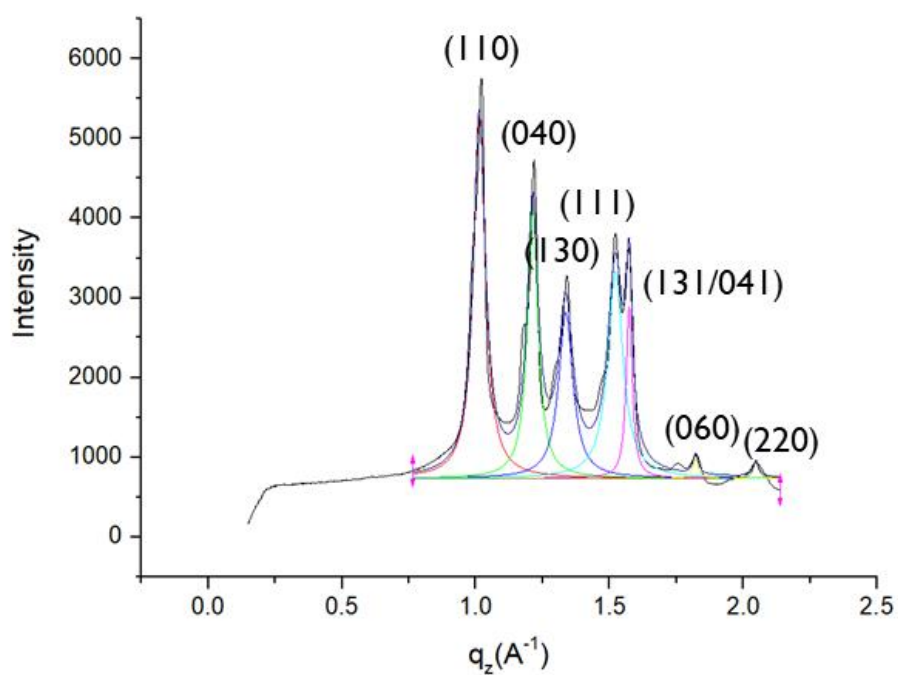


圖七十八 *i*PP in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十二 *i*PP in-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP						
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)
q	1.01	1.21	1.33	1.52	1.57	1.81	2.03
$d^{(a)}$ (Å)	6.24	5.20	4.73	4.13	4.00	3.46	3.09
$L_c^{(b)}$ (Å)	108.1	120.4	85.0	75.1	203.6	311.1	301.6

(a):d-spacing; (b):coherence length

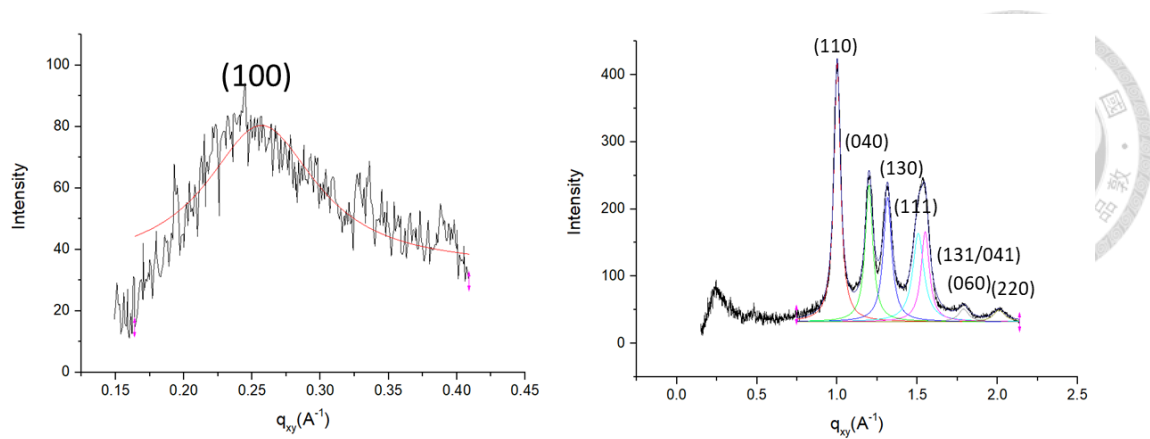


圖七十九 *i*PP out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十三 *i*PP out-of-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP						
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)
q	1.01	1.21	1.34	1.52	1.57	1.82	2.05
$d^{(a)}$ (Å)	6.20	5.18	4.70	4.13	3.99	3.45	3.07
$L_c^{(b)}$ (Å)	105.3	118.3	87.6	82.1	208.1	256.7	228.4

(a):d-spacing; (b):coherence length

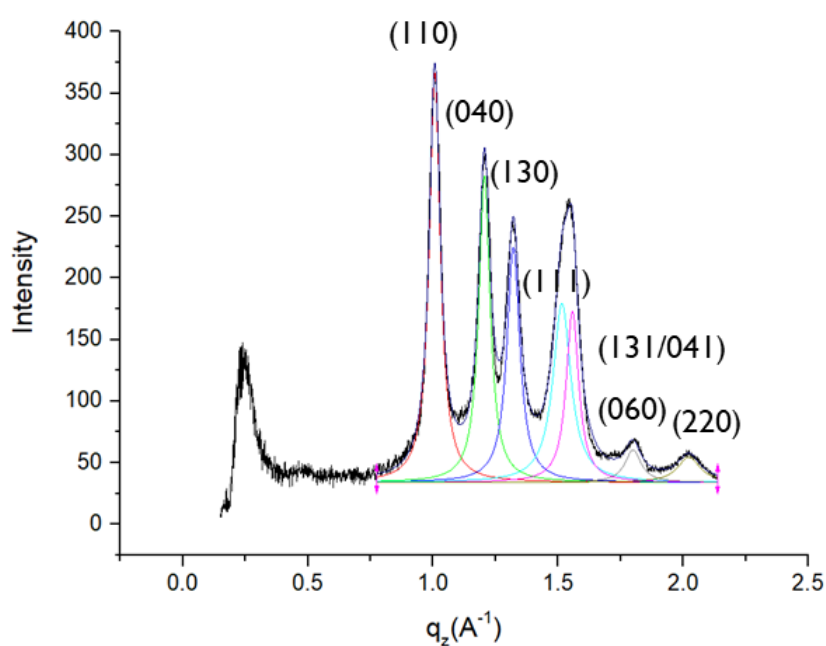


圖八十 *i*PP5 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十四 *i*PP5 in-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP							P(NDI2OD-T2)
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(100)
q	1.00	1.20	1.31	1.51	1.55	1.79	2.01	0.26
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.24	4.78	4.17	4.05	3.51	3.21	24.46
$L_c^{(b)}$ (Å)	114.1	100.1	91.2	68.3	91.4	74.8	67.4	58.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

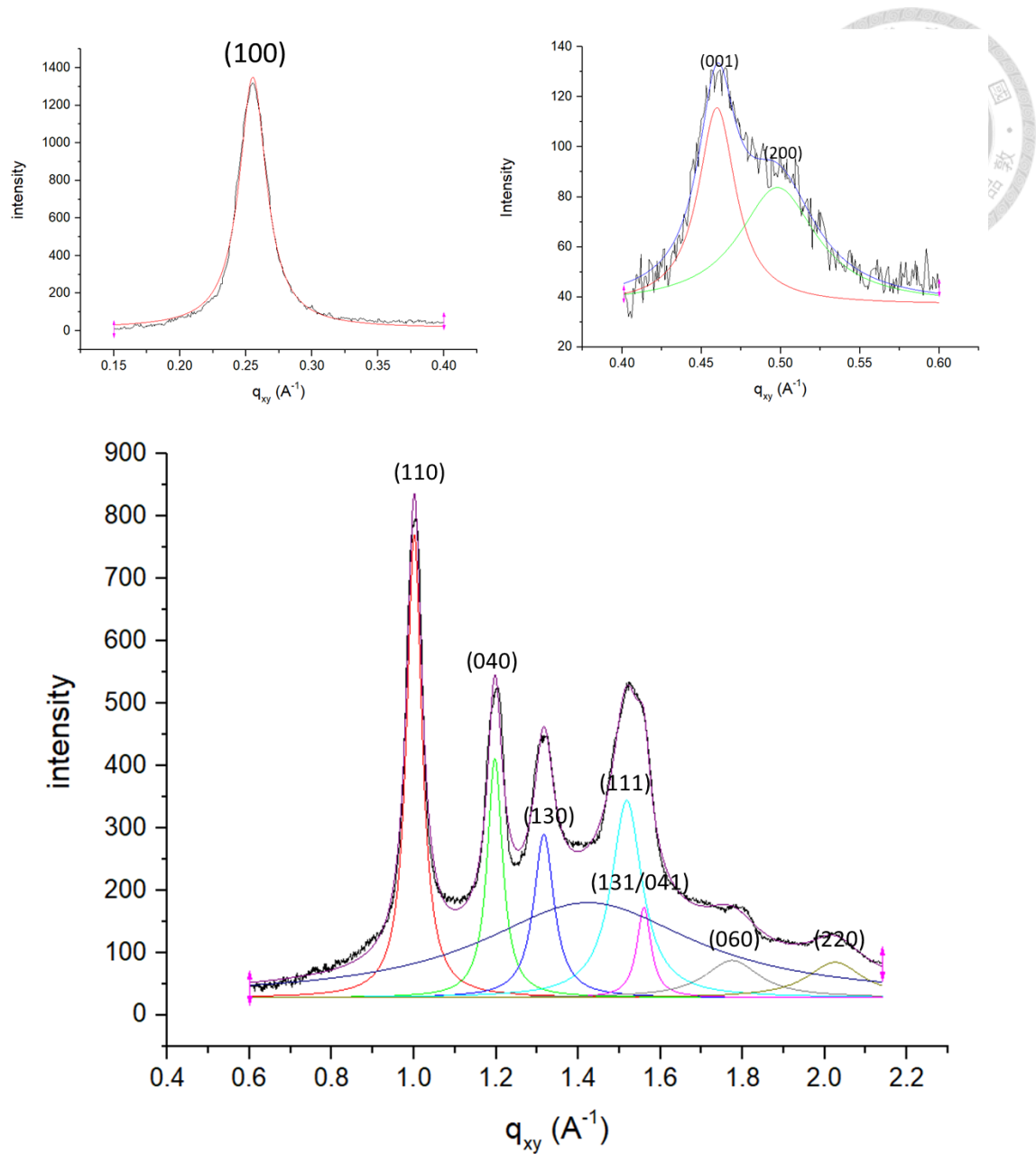


圖八十一 *iPP5* out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十五 *iPP5* out-of-plane fitting 數據

	<i>iPP</i>						
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)
q	1.01	1.21	1.32	1.52	1.56	1.80	2.02
$d^{(a)}$ (Å)	6.24	5.21	4.75	4.14	4.03	3.49	3.10
$L_c^{(b)}$ (Å)	106.7	103.5	91.3	66.1	94.1	73.0	53.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

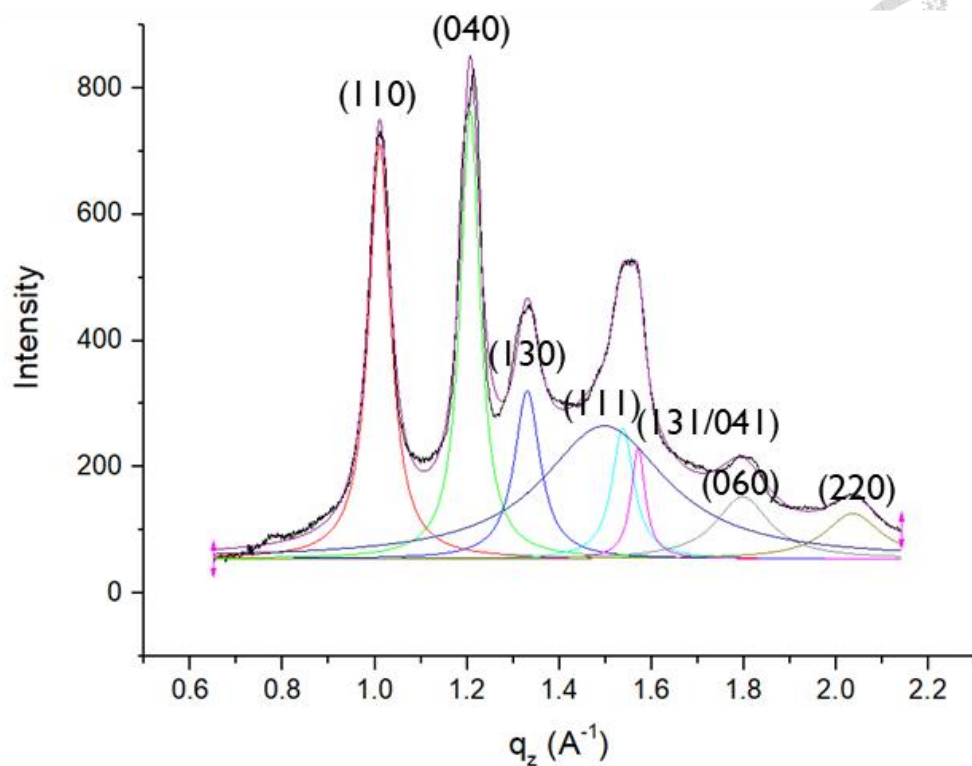


圖八十二 iPP20 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十六 iPP20 in-plane fitting 數據

	iPP							P(NDI2OD-T2))		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(100)	(200)	(001)
q	1.00	1.20	1.32	1.52	1.56	1.76	2.02	0.26	0.50	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.25	4.76	4.14	4.03	3.56	3.11	24.63	12.61	13.66
$L_c^{(b)}$ (Å)	119.6	107.3	67.0	42.32	134.53	26.76	40.18	228.2	95.9	199.8

(a):d-spacing; (b):coherence length

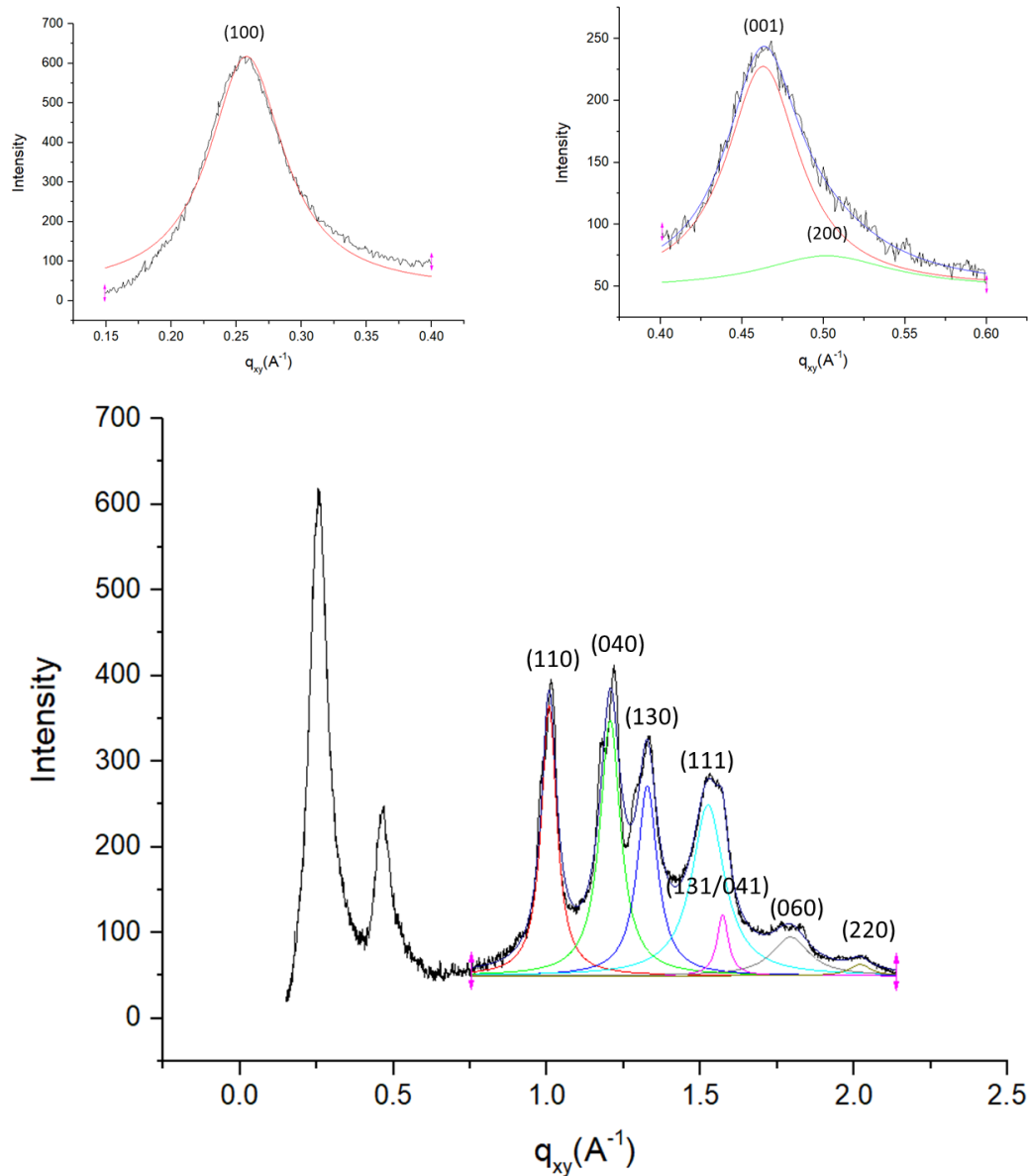


圖八十三 *i*PP20 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十七 *i*PP20 out-of-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP						
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)
q	1.00	1.20	1.33	1.54	1.57	1.80	2.04
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.23	4.72	4.08	4.00	3.49	3.08
$L_c^{(b)}$ (Å)	99.9	110.6	84.2	98.7	153.7	39.1	39.1

(a):d-spacing; (b):coherence length

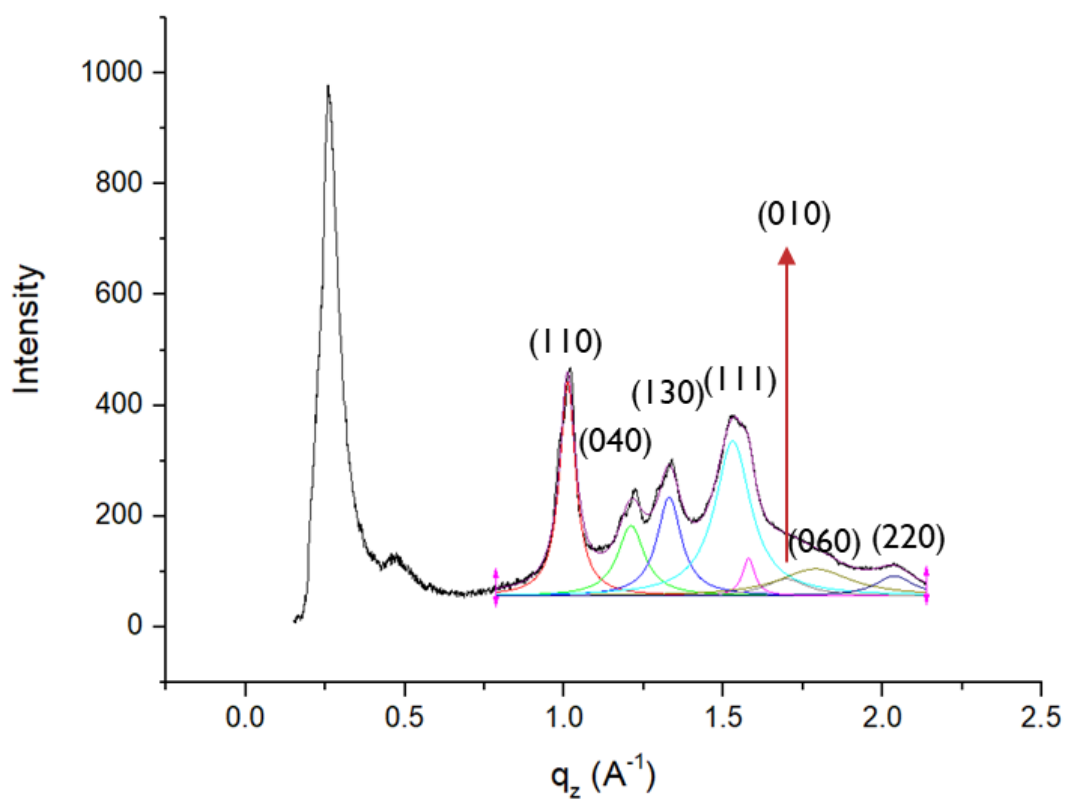


圖八十四 iPP40 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十八 iPP40 in-plane fitting 數據

	iPP							P(NDI2OD-T2)		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(100)	(200)	(001)
q	1.01	1.21	1.33	1.52	1.57	1.79	2.02	0.26	0.50	0.46
$d^{(a)}$ (Å)	6.24	5.21	4.73	4.12	3.99	3.50	3.11	24.36	12.51	13.56
$L_c^{(b)}$ (Å)	93.6	70.1	71.9	44.5	129.5	38.6	68.3	81.9	58.1	104.8

(a):d-spacing; (b):coherence length

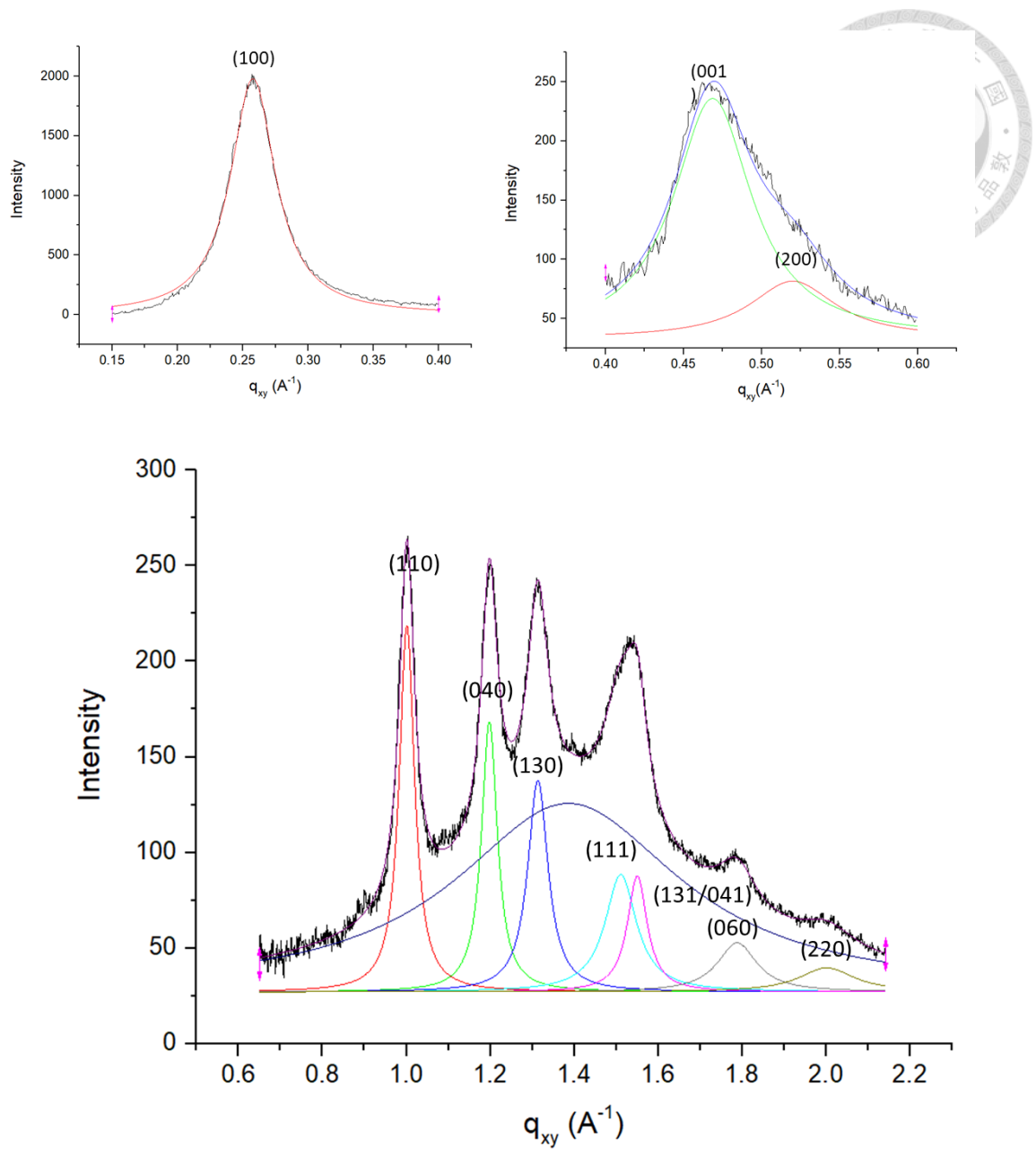


圖八十五 *i*PP40 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表三十九 *i*PP40 out-of-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP							P(NDI2OD-T2)
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(010)
q	1.01	1.21	1.33	1.53	1.58	1.84	2.04	1.73
$d^{(a)}$ (Å)	6.21	5.19	4.72	4.11	3.98	3.42	3.08	3.63
$L_c^{(b)}$ (Å)	93.5	55.8	61.7	44.0	122.6	285.9	39.5	17.9

(a):d-spacing; (b):coherence length

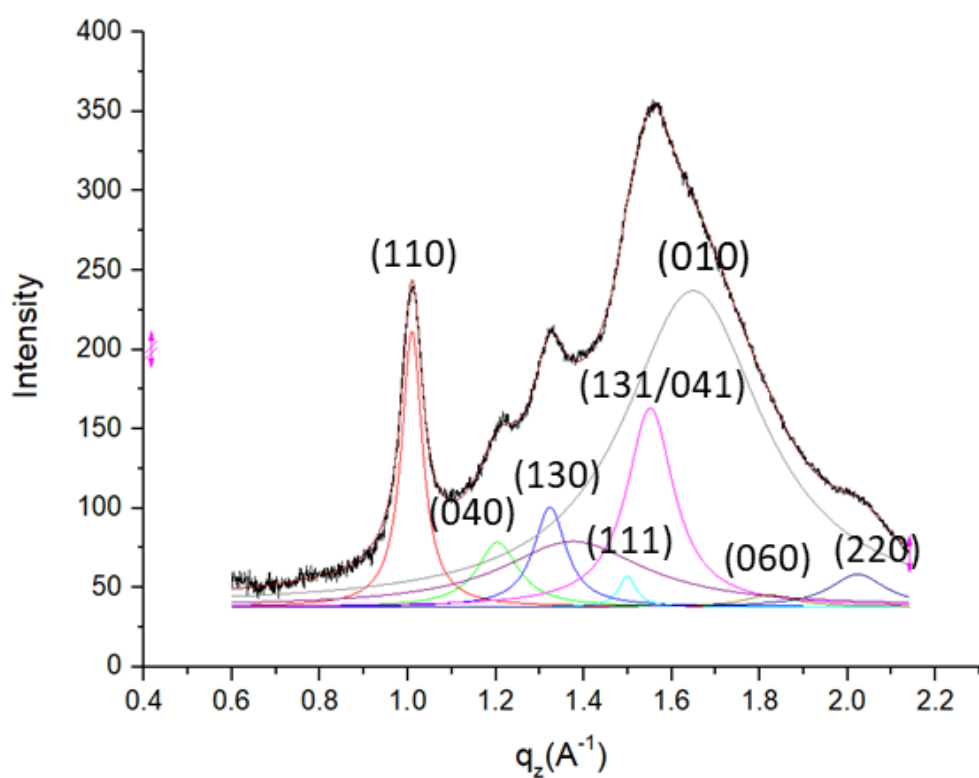


圖八十六 iPP70 in-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

表四十 iPP70 in-plane fitting 數據

	iPP							P(NDI2OD-T2)		
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(100)	(200)	(001)
q	1.00	1.20	1.31	1.51	1.55	1.79	2.00	0.26	0.52	0.47
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.24	4.78	4.16	4.05	3.51	3.14	24.44	12.08	13.45
$L_c^{(b)}$ (Å)	130.0	124.6	97.4	63.5	99.4	52.0	35.5	136.6	66.2	95.3

(a):d-spacing; (b):coherence length

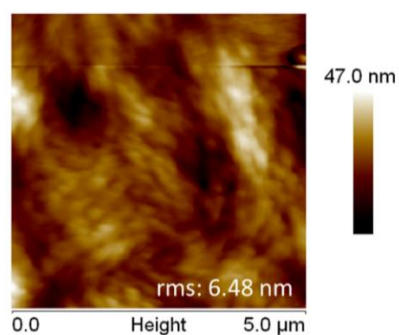


圖八十七 *i*PP70 out-of-plane 方向一維繞射圖,並針對特徵峰進行 fitting。

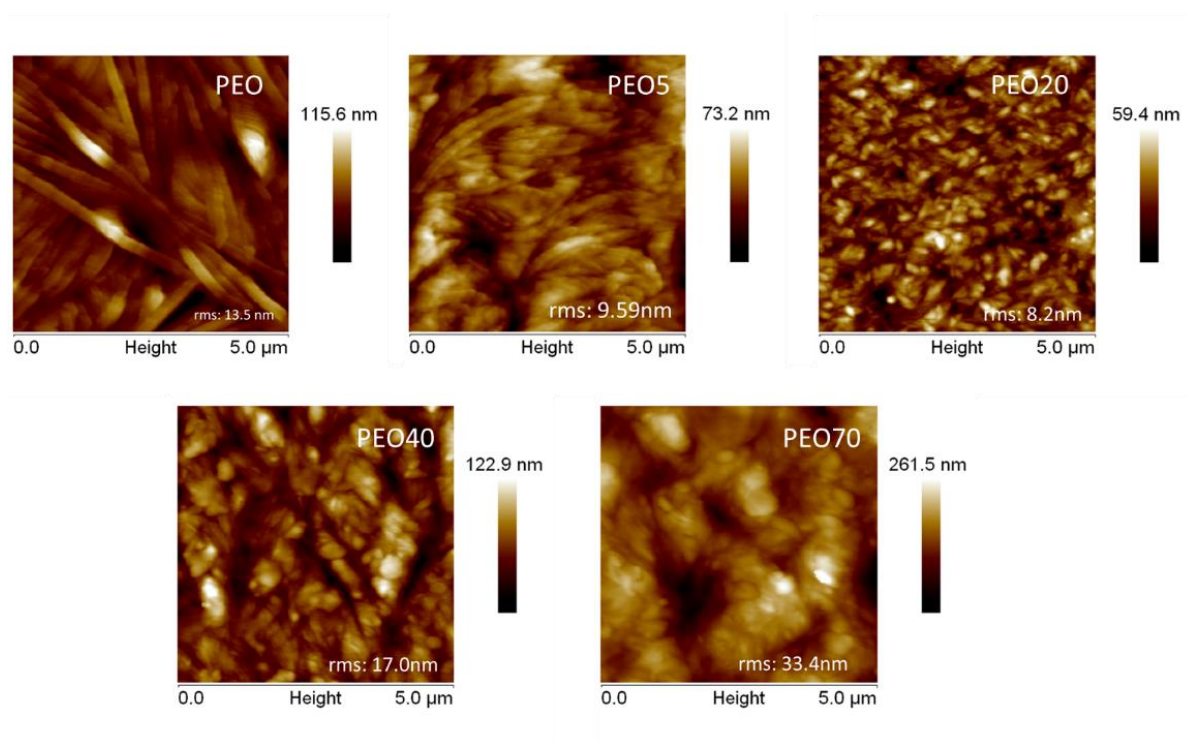
表四十一 *i*PP70 out-of-plane fitting 數據

	<i>i</i> PP							P(NDI2OD-T2)
	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)/(041)	(060)	(220)	(010)
q	1.00	1.20	1.32	1.50	1.55	1.78	2.00	1.65
$d^{(a)}$ (Å)	6.28	5.23	4.76	4.19	4.05	3.54	3.14	3.81
$L_c^{(b)}$ (Å)	97.7	47.7	57.2	124.3	52.0	102.1	52.0	14.8

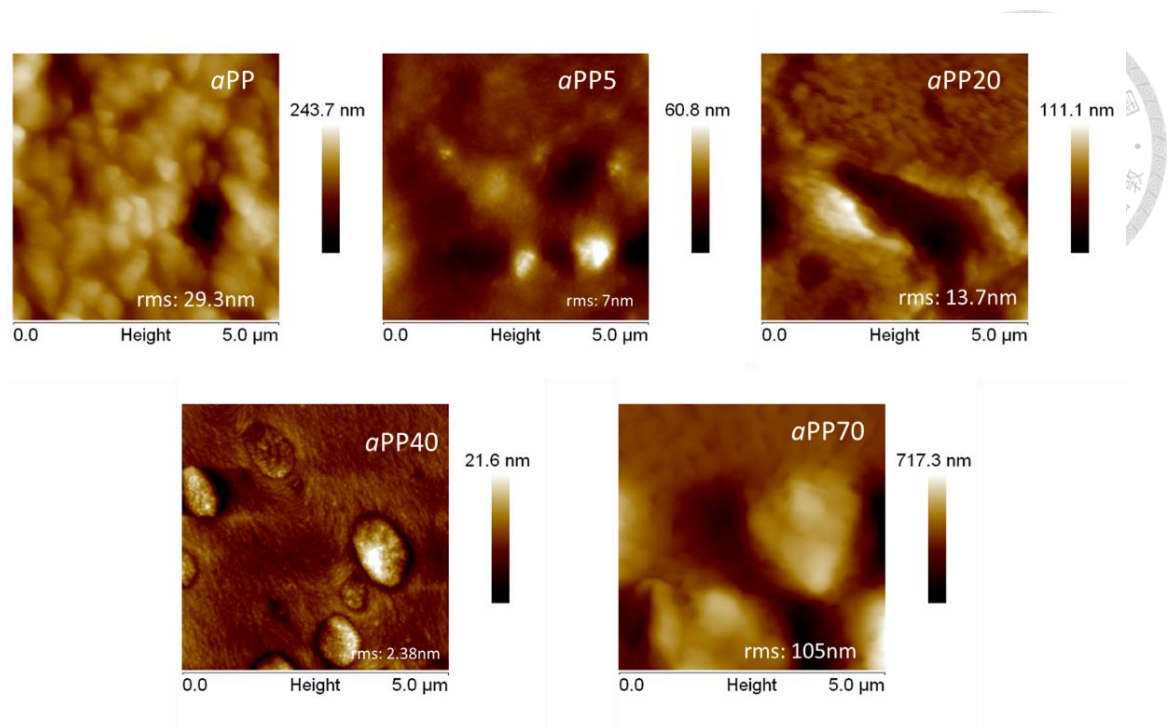
(a):d-spacing; (b):coherence length



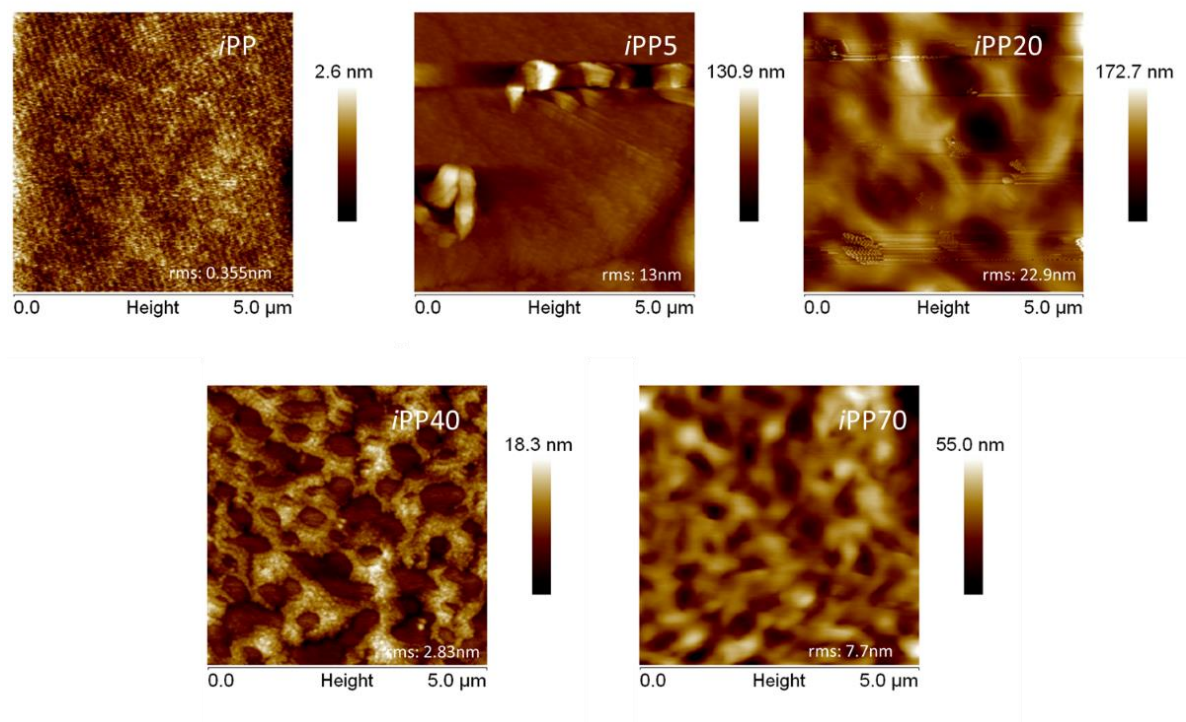
圖八十八 P(NDI2OD-T2) AFM height image.



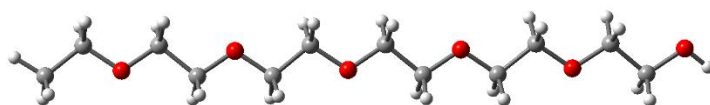
圖八十九 PEO, PEO5, PEO20, PEO40, PEO70 AFM height images.



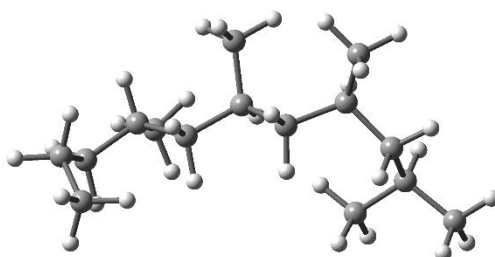
圖九十 *aPP*, *aPP5*, *aPP20*, *aPP40*, *aPP70* AFM height images.



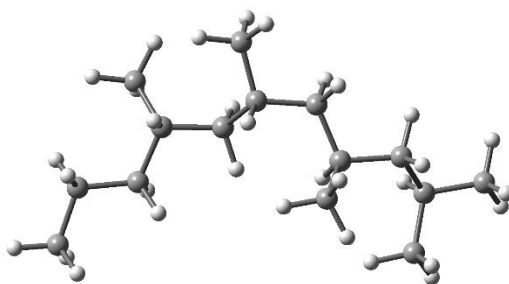
圖九十一 *iPP*, *iPP5*, *iPP20*, *iPP40*, *iPP70* AFM height image.



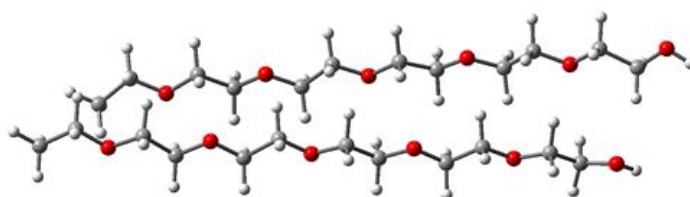
圖九十二 PEO 最佳化結構。



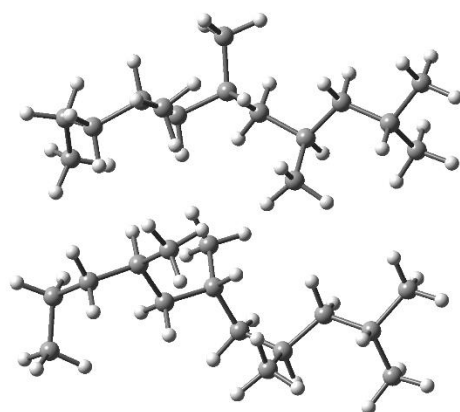
圖九十三 *a*PP 最佳化結構。



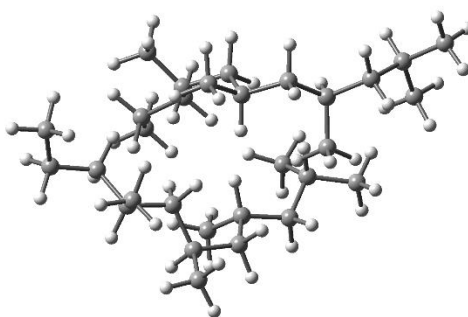
圖九十四 *i*PP 最佳化結構。



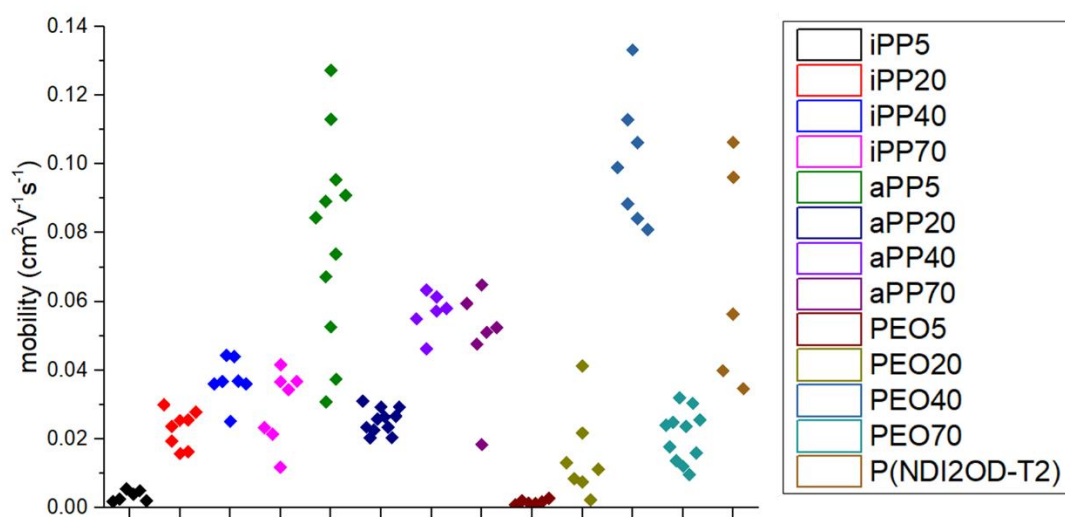
圖九十五 PEO-PEO 最佳化結構。



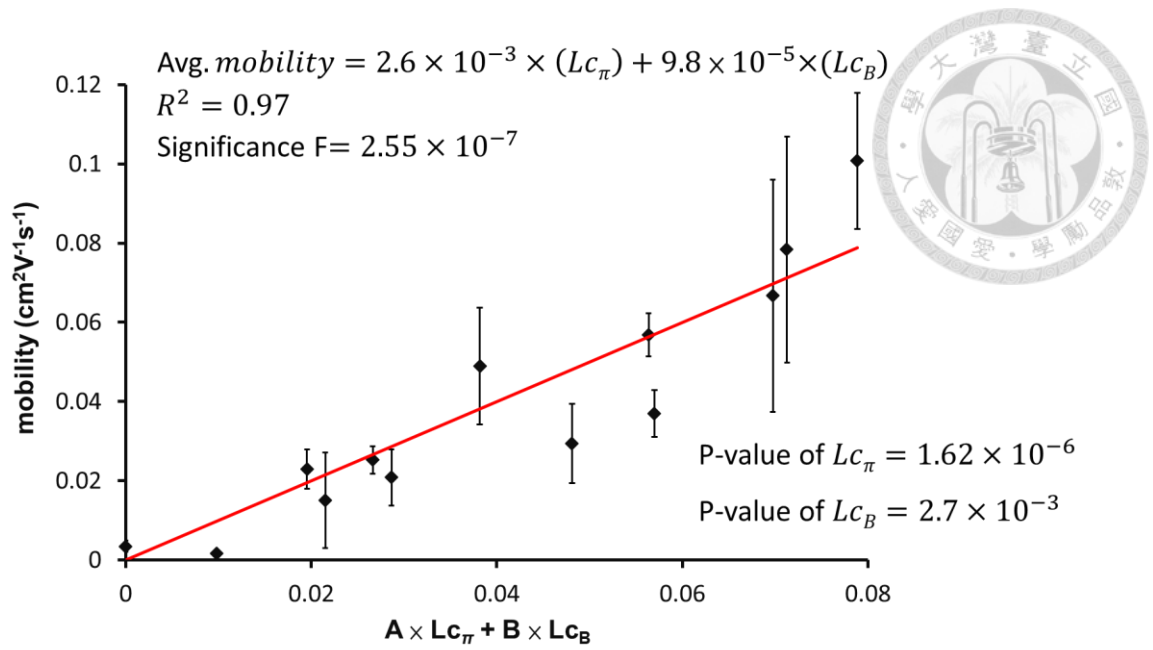
圖九十六 aPP- aPP 最佳化結構。



圖九十七 iPP- iPP 最佳化結構。



圖九十八 OFET 元件量測其電子遷移率分佈圖。



圖九十九 平均電子載子遷移率和 $L_{c,\pi}$: π -stacking 相干長度, $L_{c,B}$:polymer backbone 相干長度迴歸分析圖, $A = 2.6 \times 10^{-3}$; $B = 9.8 \times 10^{-5}$ 。

表四十二 $3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$ 及 $1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$ 計算數值。

Sample	$3.76 \times 10^{-3} \times L_{c,\pi}$	$1.31 \times 10^{-4} \times L_{c,B}$
P(NDI2OD-T2)	0.055	0.014
PEO70	0.019	0.009
PEO40	0.055	0.024
PEO20	0.000	0.022
PEO5	0.000	0.010
aPP70	0.024	0.014
aPP40	0.043	0.013
aPP20	0.000	0.027
aPP5	0.071	0.000
iPP70	0.039	0.009
iPP40	0.047	0.010
iPP20	0.000	0.020
iPP5	0.000	0.000



$$\gamma_{\pi} = \frac{L_{c,\pi}}{L'_{c,\pi}} \times 100\%$$

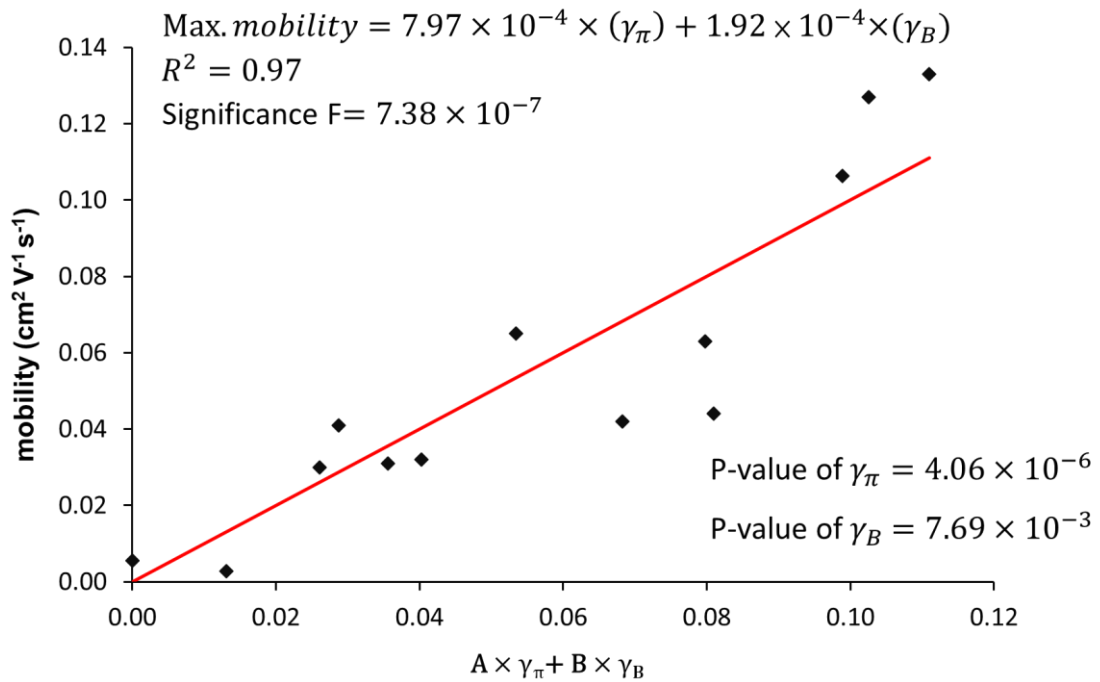
$$\gamma_B = \frac{L_{c,B}}{L'_{c,B}} \times 100\%$$

$L_{c,\pi}$: coherence length in π -stacking

$L'_{c,\pi}$: coherence length of P(NDI2OD-T2) in π -stacking

$L_{c,B}$: coherence length in polymer backbone

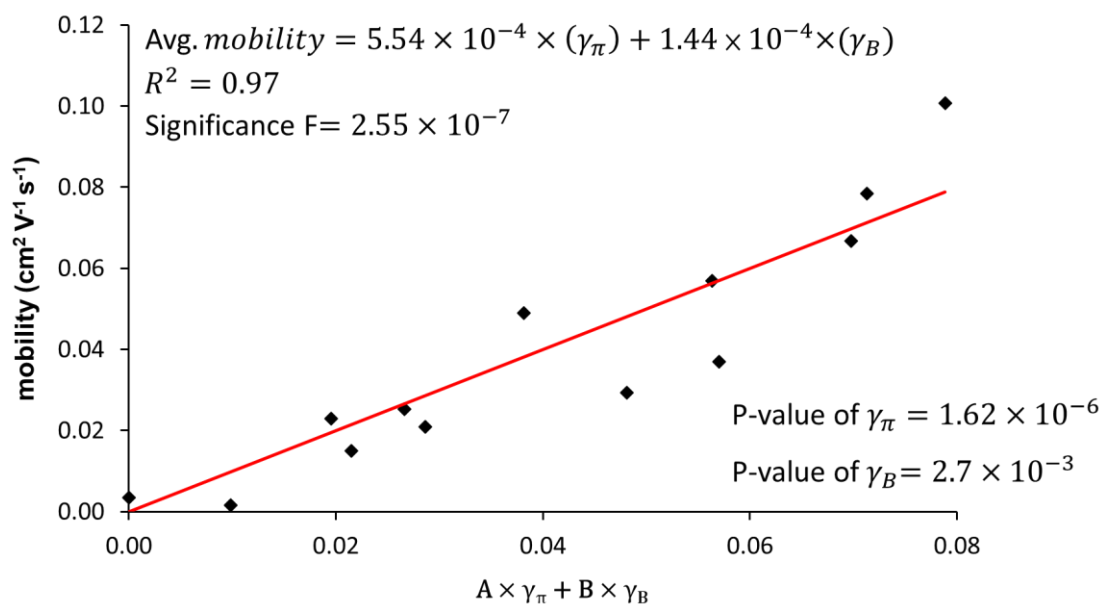
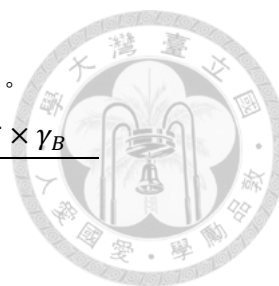
$L'_{c,B}$: coherence length of P(NDI2OD-T2) in polymer backbone



圖一百 最高電子載子遷移率和相分離程度造成 π -stacking 相干長度變化的百分比(γ_{π}); 相分離程度造成 polymer backbone 相干長度變化的百分比(γ_B), 迴歸分析圖, $A = 7.97 \times 10^{-4}$; $B = 1.92 \times 10^{-4}$ 。

表四十三 $7.97 \times 10^{-4} \times \gamma_{\pi}$ 及 $1.92 \times 10^{-4} \times \gamma_B$ 計算數值。

Sample	$7.97 \times 10^{-4} \times \gamma_{\pi}$	$1.92 \times 10^{-4} \times \gamma_B$
P(NDI2OD-T2)	0.080	0.019
PEO70	0.028	0.012
PEO40	0.079	0.032
PEO20	0.000	0.029
PEO5	0.000	0.013
aPP70	0.034	0.019
aPP40	0.063	0.017
aPP20	0.000	0.036
aPP5	0.103	0.000
iPP70	0.056	0.012
iPP40	0.067	0.014
iPP20	0.000	0.026
iPP5	0.000	0.000



圖一百零一 平均電子載子遷移率和 γ_{π} :相分離程度造成 π -stacking 相干長度變化的百分比; γ_B :相分離程度造成 polymer backbone 相干長度變化的百分比,迴歸分析圖, $A = 5.54 \times 10^{-4}$; $B = 1.44 \times 10^{-4}$ 。

表四十四 $5.54 \times 10^{-4} \times \gamma_{\pi}$ 及 $1.44 \times 10^{-4} \times \gamma_B$ 計算數值。

Sample	$5.54 \times 10^{-4} \times \gamma_{\pi}$	$1.44 \times 10^{-4} \times \gamma_B$
P(NDI2OD-T2)	0.055	0.014
PEO70	0.019	0.009
PEO40	0.055	0.024
PEO20	0.000	0.022
PEO5	0.000	0.010
<i>a</i> PP70	0.024	0.014
<i>a</i> PP40	0.043	0.013
<i>a</i> PP20	0.000	0.027
<i>a</i> PP5	0.071	0.000
<i>i</i> PP70	0.039	0.009
<i>i</i> PP40	0.047	0.010
<i>i</i> PP20	0.000	0.020
<i>i</i> PP5	0.000	0.000

