



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201210935 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099130938

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 10 日

(51)Int. Cl. :

C01B31/02 (2006.01)

H01L31/0216(2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：許千樹 HSU, CHIAN SHU (TW) ; 鄭彥如 CHENG, YEN JU (TW) ; 謝朝翔 HSIEH, CHAO HSIANG (TW) ; 李佩蓉 LI, PEI JUNG (TW)

(74)代理人：黃于真；李國光

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：10 共 35 頁

(54)名稱

可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池

CROSS-LINKABLE FULLERENE DERIVATIVES AND INVERTED SOLAR CELLS THEREOF

(57)摘要

本發明揭露一種可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池。此可交聯之富勒烯衍生物包含有一富勒烯本體、一橋接官能基及一可交聯官能基。橋接官能基係接合於富勒烯本體與可交聯官能基之間。富勒烯本體可包含碳六十或碳七十之富勒烯，而橋接官能基可包含環烷類(cyclic hydrocarbon)或雜環(heterocyclic ring)基團。可交聯官能基則可包含一熱交聯官能基或一光交聯官能基。

金屬電極層 <u>60</u>
電洞選擇層 <u>50</u>
主動層 <u>40</u>
可交聯之富勒烯衍生物薄膜 <u>30</u>
金屬氧化物層 <u>20</u>
透明導電層 <u>10</u>

10：透明導電層

20：金屬氧化物層

30：可交聯之富勒烯衍生物薄膜

40：主動層

50：電洞選擇層

60：金屬電極層

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99130938 C01B31/02 (2006.01)
 ※ 申請日： 99.9.10 ※IPC 分類：H01C3/026 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池 / CROSS-LINKABLE FULLERENE DERIVATIVES AND INVERTED SOLAR CELLS THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池。此可交聯之富勒烯衍生物包含有一富勒烯本體、一橋接官能基及一可交聯官能基。橋接官能基係接合於富勒烯本體與可交聯官能基之間。富勒烯本體可包含碳六十或碳七十之富勒烯，而橋接官能基可包含環烷類(cyclic hydrocarbon)或雜環(heterocyclic ring)基團。可交聯官能基則可包含一熱交聯官能基或一光交聯官能基。

三、英文發明摘要：

The present invention discloses cross-linkable fullerene derivatives and inverted solar cells thereof. The cross-linkable fullerene derivative comprises a fullerene core, a bridging functional group and a

cross-linkable functional group. The bridging functional group is used to connect the fullerene core and the cross-linkable functional group. The fullerene core can be either C₆₀ or C₇₀, and the bridging functional group comprises a cyclic hydrocarbon or a heterocyclic ring. The cross-linkable functional group comprises a thermally cross-linkable functional group or a photochemically cross-linkable functional group.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(7)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：透明導電層

20：金屬氧化物層

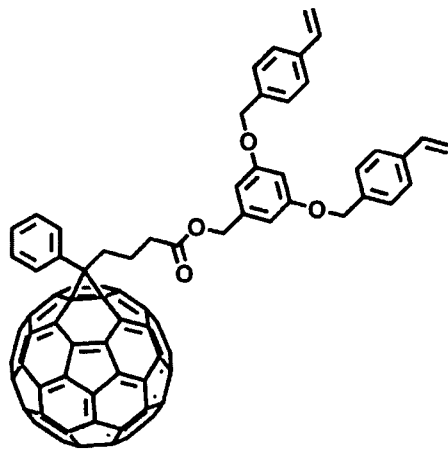
30：可交聯之富勒烯衍生物薄膜

40：主動層

50：電洞選擇層

60：金屬電極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種富勒烯衍生物，特別是有關於一種可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池。

【先前技術】

傳統有機太陽能電池存在穩定性不佳之問題，因此近年來發展出反式結構有機太陽能電池。反式結構有機太陽能電池具有抗氧化及高穩定性之特性，且採用高功函數的金屬作為陽極，而陰極則由金屬氧化物所組成。

該類型有機太陽能電池雖具備較佳的穩定性，然而受限於無機金屬氧化層(如氧化鋅層或二氧化鈦層等)與高分子主動層之間的低電性耦合度(electronic coupling)，導致無法有效地自混摻系統中擷取電子，進而在光電轉換效率上，普遍不及傳統太陽能電池。

為克服混摻系統和金屬氧化層之間的電荷轉移效率不佳之問題，始有文獻導入單層結構的自組裝碳六十衍生物作為電子選擇層，期可增加電子擷取及增加電子轉移效率。然而，單層結構的自組裝碳六十衍生物層卻存在有未能完全覆蓋在金屬氧化層上之問題，以及於後續製程上仍存在去吸附(desorption)的隱憂。

於其他文獻中，更嘗試以奈米管柱填充富勒烯碳六十衍生物層作為電子選擇層，以克服電子擷取效率不佳

之缺點。然而，基於濕式製程有無法避免的層與層間之互溶(solvent erosion)問題，故在欲建構高效率多層結構之有機太陽能電池上，仍是現階段無法突破的瓶頸。

【發明內容】

有鑑於上述習知技藝之問題，本發明之目的就是在提供一種可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池，以達到提升反式結構有機太陽能電池的光電轉換效率之目的。

根據本發明之目的，提出一種可交聯之富勒烯衍生物，其包含一富勒烯本體、一橋接官能基及一可交聯官能基。橋接官能基係接合於富勒烯本體與可交聯官能基之間。其中富勒烯本體可包含碳六十或碳七十之富勒烯，而橋接官能基包含一環烷類(cyclic hydrocarbon)或一雜環(heterocyclic ring)基團。環烷類或雜環基團可包含三元環、四元環或五元環，其雜環基團更可包括吡唑(pyrazole)、吡咯烷(pyrrolidine)或異噁唑(isoxazole)。

本發明之可交聯之富勒烯衍生物中之可交聯官能基包含熱交聯官能基及光交聯官能基。熱交聯官能基可為苯乙烯基(styryl group)、乙烯基(vinyl group)、苯環丁烯基(benzocyclobutene)、三氟乙烯醚(1,2,2-trifluorovinyl ether)或丁二炔(diacetylene)。光交聯官能基則可為環氧丙烷(oxetane)。

此外，本發明更提出一種反式結構有機太陽能電

池，其包含可交聯之富勒烯衍生物薄膜。此可交聯之富勒烯衍生物薄膜其係利用上述之可交聯之富勒烯衍生物所製得，並設置於一金屬氧化層與一主動層之間。

承上所述，依本發明之一種可交聯之富勒烯衍生物及其反式結構有機太陽能電池，其可具有一或多個下述優點：

(1) 本發明之可交聯之富勒烯衍生物，因其在進行交聯反應後呈現非晶性，並具有近 150°C 的高玻璃轉移溫度(glass transition temperature)，因此具有高熱穩定性，不易因後續熱處理產生微米尺度之團簇(cluster)。

(2) 因本發明之反式結構有機太陽能電池含有可交聯之富勒烯衍生物薄膜，其作為反式結構有機太陽能電池的電子選擇層，不但可有效地提升電子擷取能力，並可扮演電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)，以降低電子電洞在主動層及金屬氧化層介面的耗損，提升光電轉換效率。

(3) 因本發明之富勒烯衍生物所構成的富勒烯衍生物薄膜具有熱點鈍化(hot spot passivation)之特性，故可降低漏電流之產生。

(4) 本發明之反式結構有機太陽能電池中的富勒烯衍生物薄膜可與主動層電子予體(electron donor)形成額外的異質接面(heterojunction)，以增加激子拆解效率。

(5) 本發明之反式結構有機太陽能電池中的富勒烯衍生物薄膜可提供混摻主動層(bulk heterojunction active

layer) 電子受體 ([6,6]- 苯基 - 碳六十一 - 丁酸 甲 基 酯 ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM)) 之 成 核 點， 誘 導 主 動 層 產 生 更 有 效 之 縱 向 梯 度 微 相 分 離 (lateral microphase separation) 型 態， 並 能 同 時 提 升 電 子 予 體 結 晶 度。

(6) 本發明之反式結構有機太陽能電池中的富勒烯衍生物薄膜係為抗溶蝕性及堅固之薄膜，使其能對抗後續製程中塗佈溶劑的溶蝕，並同時達到以全濕式製程製作太陽能電池的目的，且有效降低製作成本低。

【實施方式】

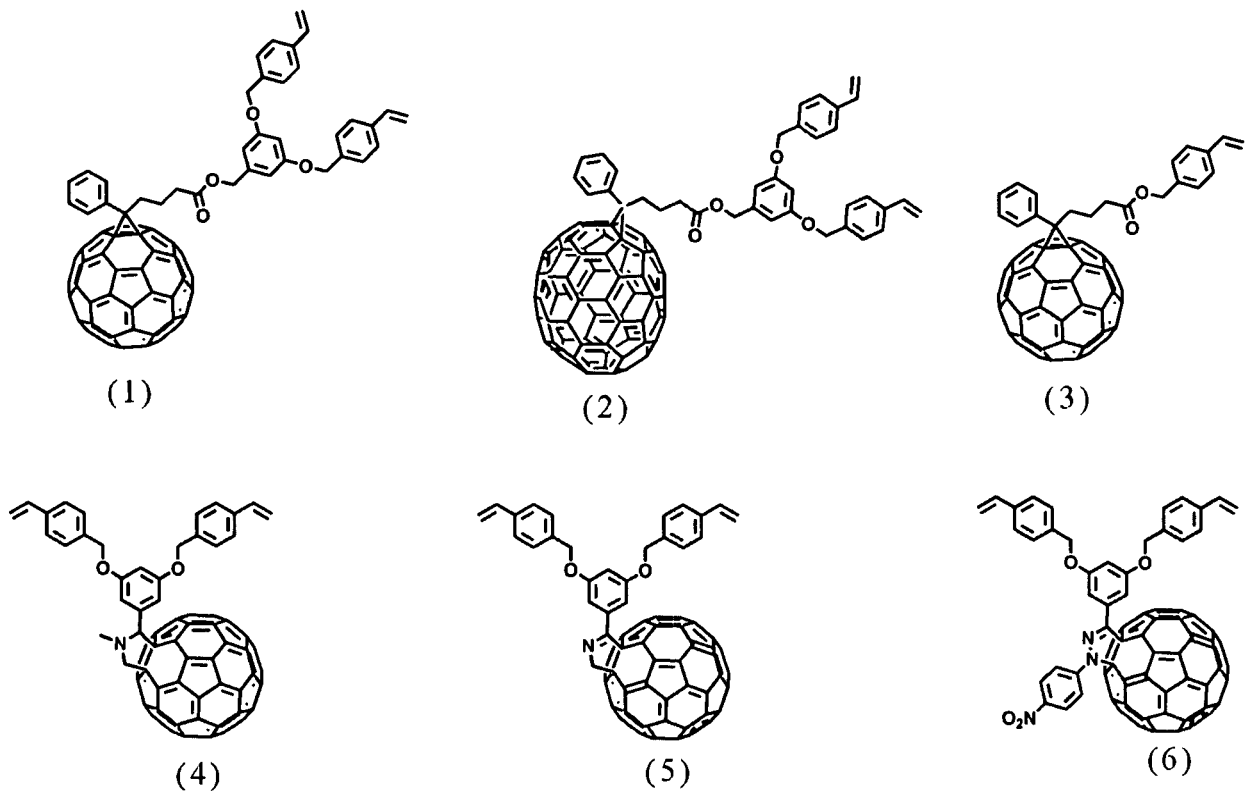
本發明將藉由下述之較佳實施例及其配合之圖式，做進一步之詳細說明。需注意的是，以下所揭露之各實施例為便於解釋本案技術特徵，並非用以限制其可實施之態樣。

本發明之可交聯之富勒烯衍生物包含富勒烯本體、橋接官能基及可交聯官能基。橋接官能基係接合於富勒烯本體與可交聯官能基之間。其中富勒烯本體可包含碳六十或碳七十之富勒烯，而橋接官能基包含一環烷類 (cyclic hydrocarbon) 或一雜環 (heterocyclic ring) 基團。環烷類或雜環基團可包含三元環、四元環或五元環，而雜環基團可包含三元雜環、四元雜環或五元雜環。又，雜環基團更可包括吡唑 (pyrazolo)、吡咯烷 (pyrrolidine) 或異噁唑 (isoxazole)。

本發明之可交聯之富勒烯衍生物中的可交聯官能基包括熱交聯官能基及光交聯官能基。熱交聯官能基可為苯乙烯基(styryl group)、乙烯基(vinyl group)、苯環丁烯基(benzocyclobutene)、三氟乙烯醚(1,2,2-trifluorovinyl ether)或丁二炔(diacetylene)等。而光交聯官能基可為環氧丙烷(oxetane)。

又，本發明之富勒烯衍生物更可包含一間隔基團(spacer)，此間隔基團接合於橋接官能基與可交聯官能基之間。間隔基團可為苯基或丁酸酯(butyric ester)。

於一實施例中，當可交聯官能基為熱交聯官能基時，本發明之富勒烯衍生物之結構則可如下所式(1)至式(6)所示(不以此為限)：

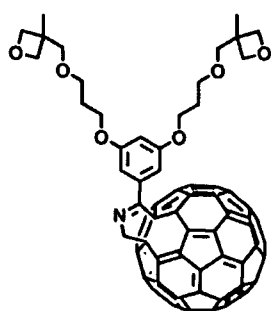


其中式(1)至式(6)之名稱分別為[6,6]-苯基-碳六十一-丁酸樹枝狀苯乙烯酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric styryl

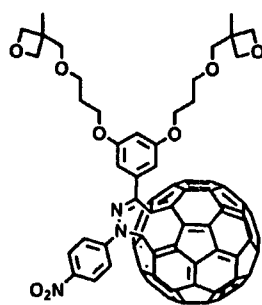
dendron ester, PC₆₁BSD)、[6,6]-苯基-碳七十一-丁酸樹枝狀苯乙烯酯([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric styryl dendron ester, PC₇₁BSD)、[6,6]-苯基-碳六十一-丁酸苯乙烯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric styrene, PCBS)、吡咯烷樹枝狀苯乙烯富勒烯(pyrrolidine styryl dendron fullerene, POSDF)、異噁唑樹枝狀苯乙烯富勒烯(isoxazolo styryl dendron fullerene, ISDF)、及吡唑樹枝狀苯乙烯富勒烯(pyrazolo styryl dendron fullerene, PASDF)。

其中，上述式(1)至式(3)之橋接官能基皆為三元環，式(4)至式(6)之橋接官能基則分別為吡咯、異噁唑及吡唑。此外，式(1)至式(6)之可交聯官能基皆為苯乙烯基，且為樹枝狀分布。

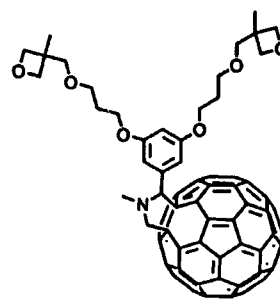
此外，當可交聯官能基為光交聯官能基時，本發明之富勒烯衍生物之結構則可如下所式(7)至式(14)所示(不以此為限)：



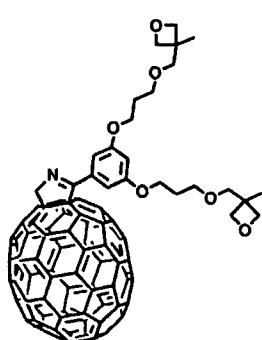
(7)



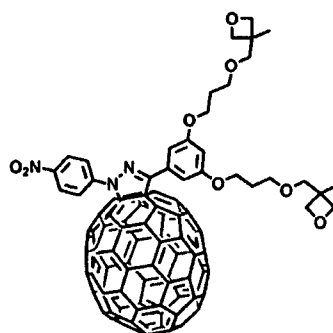
(8)



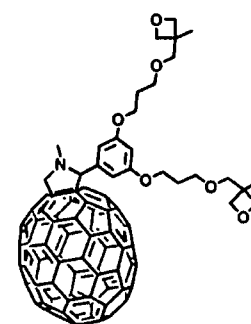
(9)



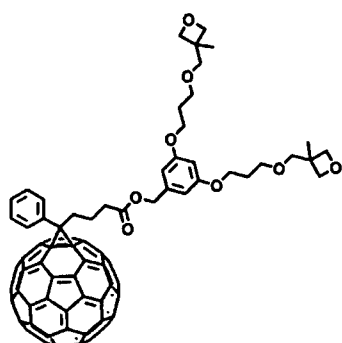
(10)



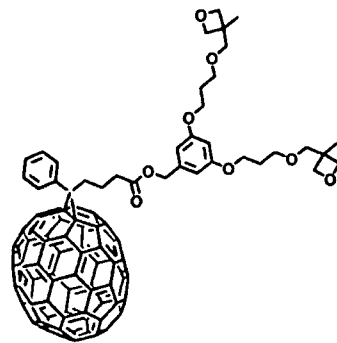
(11)



(12)



(13)

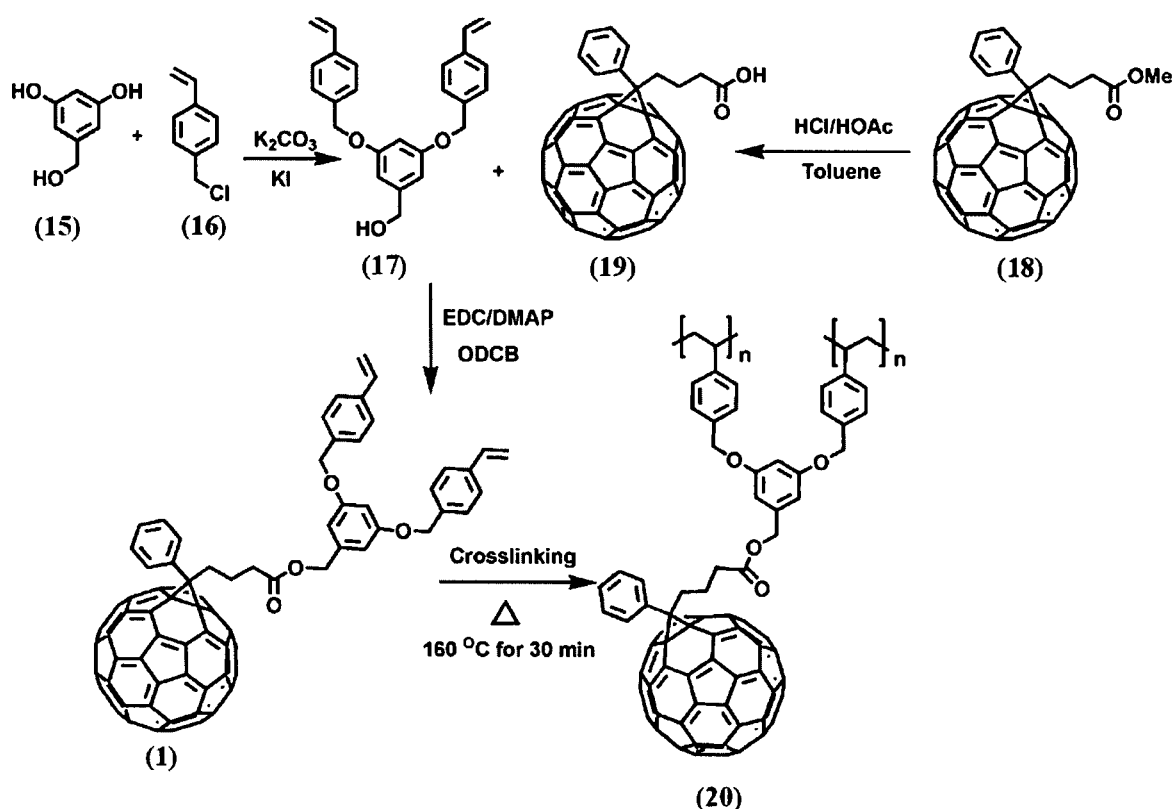


(14)

其中，式(7)至式(14)之名稱分別為[60]-異噁唑環-樹枝狀環氧丙烷富勒烯([60]-isoxazolo oxetane dendron fullerene, [60]-IODF)、[60]-吡唑-樹枝狀環氧丙烷富勒烯([60]-pyrazolo oxetane dendron fullerene, [60]-PAODF)、[60]-吡咯烷-樹枝狀環氧丙烷富勒烯([60]-pyrrolidine oxetane dendron fullerene, [60]-POODF)、[70]-異噁唑環-

樹枝狀環氧丙烷富勒烯([70]-isoxazolo oxetane dendron fullerene, [70]-IODF)、[70]-吡唑-樹枝狀環氧丙烷富勒烯([70]-pyrazolo oxetane dendron fullerene, [70]-PAODF)、[70]-吡咯烷-樹枝狀環氧丙烷富勒烯([70]-pyrrolidine oxetane dendron fullerene, [70]-POODF)、[6,6]-苯基-碳六十一-丁酸樹枝狀環氧丙烷酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric oxetane dendron ester, PC₆₁BOD)、及[6,6]-苯基-碳七十一-丁酸樹枝狀環氧丙烷酯([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric oxetane dendron ester, PC₇₁BOD)。

於一合成實施例中，本發明係以上述式(1)及(2)為例，其合成步驟如下所示：



首先，水解 [6,6]-苯基-碳六十一-丁酸甲基酯 ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM, 式(18))，以得到 [6,6]-苯基-碳六十一-丁酸

([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid, PCBA, 式(19))。接著，於碳酸鉀(K₂CO₃)與碘化鉀(KI)的催化下，3,5-二羥基苯甲醇(式(15))與4-氯甲基苯乙烯(式(16))合成為含苯乙烯基之樹枝狀基團(式(17))。接續，PCBA(式(19))以酯化反應嫁接含苯乙烯基之樹枝狀基團，而形成本發明之可交聯之富勒烯衍生物 PC₆₁BSD(式(1))。其中，藉由加熱(160°C, 30分鐘)本發明之 PC₆₁BSD，使其進行熱交聯，進而得到如式(20)所示的可交聯之富勒烯衍生物薄膜。

其中，式(2) PC₇₁BSD 之製作方式中，僅係利用[6,6]-苯基-碳七十一-丁酸甲酯([6,6]-phenyl-C71-butylric acid methyl ester, PC₇₁BM)水解為[6,6]-苯基-碳七十一-丁酸([6,6]-phenyl-C71-butylric acid, PC₇₁BA)，而接續之步驟皆與上述相同，因此不再贅述。而以光交聯官能基製作可交聯之富勒烯衍生物時，係將為式(17)替換為環氧丙烷(oxetane)，後續步驟在此亦不再贅述。

接著，利用碳13核磁共振光譜(¹³C-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹³C-NMR)及氫核磁共振光譜(¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹H-NMR)進行結構判定(本實施例係以 PC₆₁BSD 為例)，其結果如第1及2圖所示。圖中顯示，藉由上述之合成方法確實可得到本發明之 PC₆₁BSD。

此外，為了判定本發明之 PC₆₁BSD 之熱性質，可以玻璃移轉溫度(Glass Transition temperature, T_g)作為判定標準，並利用差示掃描熱卡計(Differential scanning

calorimeter, DSC)進行量測，其結果如第 3 圖所示。圖中，曲線 a (第一次升溫掃描)顯示本發明之 PC₆₁BSD 於溫度約 150°C 下進行熱交聯反應，並由其第二次升溫掃描(曲線 b)可偵測到 PC₆₁BSD 具有玻璃移轉溫度約 140°C，進而可判定其為非晶性。因此，基於高玻璃移轉溫度，可知本發明之 PC₆₁BSD 具有極高之熱穩定性。

再者，利用傅立葉紅外線光譜儀分析本發明之 PC₆₁BSD 是否可於固態下進行熱交聯反應，其結果如第 4 圖所示。圖中，本發明之 PC₆₁BSD 於進行熱處理前，其曲線(a)在 1622 cm⁻¹ 處具有碳-碳雙鍵(C=C, alkene)振動伸縮(stretching)的特徵峰(如箭頭所標註)。然而，再經由熱處理後所得之曲線(b)卻不見有此特徵峰。因此由此結果可判定本發明之 PC₆₁BSD 可以固態進行熱交聯，使形成 PC₆₁BSD 薄膜。

因本發明之 PC₆₁BSD 繼承 PCBM 之電化學性質，即兩者之最低未填滿分子軌域(LUMO)相當接近，如第 5 圖所示(曲線(a)為本發明之 PC₆₁BSD，而曲線(b)係指 PCBM 之電化學測試曲線)。故可將本發明之 PC₆₁BSD 薄膜應用於太陽能電池上。

一般而言，非交聯薄膜之抗溶劑性通常不如網狀交聯高分子薄膜，透過使用紫外光-可見光吸收光譜證明本發明之 PC₆₁BSD 交聯薄膜可有效抵抗有機溶劑，其結果如第 6 圖所示。圖中，本發明之 PC₆₁BSD 若未經由熱處理使其進行交聯反應，便直接以溶劑浸洗，所得之曲線

(a)具有很低的吸收度，表示未經熱處理的 $PC_{61}BSD$ 易受溶劑的溶蝕洗去。但於熱處理後，再以溶劑浸洗所測得的曲線(b)和熱處理後但未經溶劑浸洗所測得的曲線(c)幾乎相同。因此，證明了本發明之 $PC_{61}BSD$ 藉由熱交聯所形成的薄膜具有抗溶劑溶蝕的特性，並利於應用於以全濕式製程製作有機太陽能電池的製程上。

以上證實結果雖皆以本發明之 $PC_{61}BSD$ 作為解釋，需注意的是，本發明其他化合物亦有相同於 $PC_{61}BSD$ 之結果，故並非用以限制其可實施之態樣。

請參閱第 7 圖，其係本發明之反式結構有機太陽能電池之一實施例結構示意圖。圖中，本發明之反式結構有機太陽能電池由下至上包含透明導電層 10、金屬氧化物層 20、可交聯之富勒烯衍生物薄膜 30、主動層 40、電洞選擇層 50 及金屬電極層 60。於本實施例中，可藉由溶膠凝膠法(sol-gel process)及高溫鍛燒(sintering)形成可見光高透光度之金屬氧化薄膜(例如可由氧化鈦(TiO_x)或氧化鋅(ZnO)所組成)，其與透明導電層 10 作為陰極。金屬電極層 60(例如銀)則可作為反式結構有機太陽能電池的陽極。可交聯之富勒烯衍生物薄膜 30 可擷取並傳遞電子至透明導電層。主動層 40 則可吸收入射光光子的能量，以產生激子。一電洞選擇層 50 則擷取並傳遞電洞至金屬電極層 60。

可交聯之富勒烯衍生物加熱後可形成一可交聯之富勒烯衍生物薄膜 30。此可交聯之富勒烯衍生物薄膜 30

(約 2~20 nm)經由旋轉塗佈覆蓋於金屬氧化物層 20 之表面，接著加熱(約 140~200°C)進行交聯，進而完成可交聯之富勒烯衍生物薄膜 30。

其中，透明導電層可為銦錫氧化物、銦鋅氧化物、鋁鋅氧化物、鎳鋅氧化物、鋁鎳鋅氧化物、鎳錫氧化物、氧化鋅或二氧化銦。主動層可為塊體異質 (bulk heterojunction, BHJ) 摻混層，且此塊體異質摻混層為一高分子摻混層，例如可由聚 3-己基噻吩 (poly(3-hexylthiophene), P3HT) 與 PCBM 所組成。電洞選擇層則可以聚 (3,4-二氧乙基噻吩) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) 與聚乙烯苯磺酸 (poly(styrenesulfonate), PSS) 之混合物層作為電洞選擇層。

而本發明之反式結構有機太陽能電池之一實施例製作方法詳述如下。首先，在銦錫氧化物透明玻璃上，將氧化鋅的凝膠溶液旋轉塗佈於銦錫氧化物透明玻璃上，並於 150°C~250°C 下進行軟烤。接著於空氣下以 350°C~600°C 的高溫鍛燒，使其形成氧化鋅的透明薄膜。其中，氧化鋅的凝膠溶液是透過溶膠凝膠法製備，其是藉由二水合醋酸鋅 (Zinc acetate) 與單乙醇胺 (Monoethanolamine) 於無水級甲醇或無水級乙醇中進行鹼催化水解而形成。在此反應中二水合醋酸鋅：單乙醇胺的體積比範圍為 1：0.8 至 1：1.2，且二水合醋酸鋅於無水級甲醇或無水級乙醇中的濃度為 0.4 M 至 1.2 M。

接著，將本發明之 PC₆₁BSD 經由旋轉塗佈覆蓋於氧化鋅透明薄膜上。爾後，將 PC₆₁BSD 加熱至可進行熱交聯之溫度(約 140°C~200°C)，使其在固態下進行交聯。此外，亦可藉由多次重覆塗佈本發明之可交聯之富勒烯衍生物後，再行加熱使其交聯，使形成具有多層結構的可交聯之富勒烯衍生物薄膜。

再者，進行接觸角測試，以證明本發明之 PC₆₁BSD 薄膜確實覆蓋氧化鋅薄膜表面。其結果顯示，其表面之接觸角約為 95° 明顯的較未完成本發明之薄膜時之氧化鋅表面接觸角 44° 來得大，因此證明了 PC₆₁BSD 薄膜確實覆蓋於氧化鋅薄膜表面。此外，經原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopic, AFM) 測試後，可知本發明之 PC₆₁BSD 薄膜有效的修飾氧化鋅層表面，降低表面粗糙度，因此利於提升整體反式結構有機太陽電池的效能。

當製作完 PC₆₁BSD 薄膜後，將高分子 P3HT 與 PCBM 的摻混物旋轉塗佈覆蓋於 PC₆₁BSD 的交聯薄膜上，以形成一塊體異質摻混層。並將此塊體異質摻混層作為此反式太陽能電池的主動層，用以吸收入射光光子能量，以產生激子(電子電洞對)。

PEDOT 與 PSS 之水溶液旋轉塗佈於塊體異質摻混層上，烘乾後即形成一薄膜作為此反式結構有機太陽能電池的電洞選擇層，用以傳遞主動層所產生之電洞至陽極。其中，PEDOT 與 PSS 之水溶液中，可加入市面上可購得之曲拉通 X-100 (Triton X-100)，且加入比例約為

0.5~3.0 wt%，藉此可以提升旋轉塗佈此層於主動層上的效果，使其更能穩固的黏附。最後，在電洞選擇層上覆蓋一銀電極，此銀電極是利用蒸鍍銀金屬而形成。

當以上述方式製作完成本發明之反式結構有機太陽能電池後，藉由和比較例相比，以驗證在導入本發明之可交聯之富勒烯衍生物薄膜作為元件的電子選擇層，確實能提升反式結構有機太陽能電池的整體性能。

其中，比較例之反式結構有機太陽能電池與本發明之反式結構有機太陽能電池之差異，僅在於比較例之太陽能電池中並未含有本發明之 PC₆₁BSD 薄膜。實驗的測試結果如第 8 圖至第 10 圖所示，其分別係本發明之反式結構有機太陽能電池與比較例之反式結構有機太陽能電池的電流-電壓特性曲線圖、外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)圖譜及標準化能量轉化效率(power conversion efficiency, PCE)-保存時間關係曲線圖。並請同時參閱表 1，其係本發明之反式結構有機太陽能電池與比較例之反式結構有機太陽能電池件的光電特性之詳細參數。

表 1

反式結構有機太陽能電池	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R _{sh} (W cm ²)	R _s (W cm ²)
導入本發明之 PC ₆₁ BSD 薄膜	0.60	12.8	58	4.4(±0.12)	553	5.9

比較例	0.58	11.6	52	3.5(± 0.18)	292	6.2
-----	------	------	----	-------------------	-----	-----

下表 2 係以本發明之 PC₆₁BSD 薄膜導入 PCPDTBT (poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)):PC₇₁BM 為主動層之反式結構有機太陽能電池，與無導入本發明之 PC₆₁BSD 薄膜的反式結構有機太陽能電池的光電特性之詳細參數。

表 2

反式結構有機太陽能電池	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R _{sh} (W cm ²)	R _s (W cm ²)
導入本發明之 PC ₇₁ BSD 薄膜	0.66	14.52	35	3.4(± 0.26)	94	10.7
比較例	0.48	12.05	32	1.9(± 0.14)	77	10.1

由各實驗測試結果可知，藉由導入本發明之可交聯之富勒烯衍生物薄膜，確實可以有效鈍化熱點、增加整流比，且由於具有較高的分流電阻(R_{sh})，因此能有效抑制漏電流，進而提升了元件的填充係數(fill factor, FF)、開路電壓(open-circuit voltage, V_{oc})及光電轉換效率(photon-to-current conversion efficiency, η)。此外，由於導入之可交聯之富勒烯衍生物薄膜，使可形成額外的異質接面，因此可以誘導主動層產生縱向梯度之微相分離型態，以排除混摻系統內建電場紊亂的缺點，並藉此可

有效增加元件的短路電流(short-circuit current, J_{sc})及外部量子效率，其分別如第 8 及 9 圖所示。此外，由結果可知，藉由導入有本發明之 PC₆₁BSD 薄膜的反式結構有機太陽能電池在未封裝的情況下，較比較例之反式結構有機太陽能電池，具備更佳的元件生命週期，如第 10 圖所示。

以上結果雖皆以熱交聯官能基所形成之富勒烯衍生物作舉例，光交聯官能基所形成之富勒烯衍生物亦符合以上所實驗之結果及優點。因此，藉由導入本發明之可交聯之富勒烯衍生物薄膜於反式結構有機太陽能電池中作為電子選擇層，確實可以避免後續濕式薄膜製程中的溶劑對於此具有優異的電子接受及傳遞能力之薄膜的溶蝕。

據上所述，本發明之反式結構有機太陽能電池中的富勒烯衍生物薄膜可與主動層的電子予體形成額外的異質接面，可增加激子拆解能力。此外，本發明之富勒烯衍生物薄膜亦提供塊體異質混摻主動層電子受體成核點，因此可以誘導主動層產生更有效的縱向梯度微相分離並能同時提升電子予體結晶度。此外，本發明之富勒烯衍生物薄膜可有效地提升電子擷取及電洞阻擋的能力及可以鈍化熱點，以降低漏電流，而達到實現在低成本的全濕式製程下，有效的提升反式結構有機太陽能電池的光電轉換效率的目的。

以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫

離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

- 第 1 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 之 ¹³C-NMR 圖譜。
- 第 2 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 之 ¹H-NMR 圖譜。
- 第 3 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 之熱微差分析曲線圖。
- 第 4 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 於熱處理前後所測得的紅外線光譜圖。
- 第 5 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 之電化學測試圖。
- 第 6 圖 係為本發明之 PC₆₁BSD 之紫外光-可見光吸收光譜。
- 第 7 圖 係為本發明之反式結構有機太陽能電池的結構示意圖。
- 第 8 圖 係為本發明之反式結構有機太陽能電池與比較例之反式結構有機太陽能電池的電流-電壓特性曲線圖。
- 第 9 圖 係為本發明之反式結構有機太陽能電池與比較例之反式結構有機太陽能電池的外部量子效率圖譜。
- 第 10 圖 係為本發明之反式結構有機太陽能電池與比較例之反式結構有機太陽能電池的標準化能量轉化效率-保存時間關係曲線圖。

【主要元件符號說明】

10：透明導電層

20：金屬氧化物層

30：可交聯之富勒烯衍生物薄膜

40：主動層

50：電洞選擇層

60：金屬電極層

七、申請專利範圍：

1. 一種可交聯之富勒烯衍生物，其包括：

一富勒烯本體，該富勒烯本體包含碳六十或碳七十之富勒烯；

一橋接官能基，係接合於該富勒烯本體之表面，該橋接官能基包含一環烷類(cyclic hydrocarbon)或一雜環(heterocyclic ring)基團；及

一可交聯官能基，係接合於該橋接官能基上，該可交聯官能基包含一熱交聯官能基或一光交聯官能基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其更包括一間隔基團(spacer)，係接合於該橋接官能基與該可交聯官能基之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其中該間隔基團包括苯基或丁酸酯(butyric ester)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其中該環烷類或該雜環基團包含三元環、四元環或五元環。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其中該雜環基團更包含吡唑(pyrazolo)、吡咯烷(pyrrolidine)或異噁唑(isoxazole)。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其中該熱交聯官能基包括苯乙烯基(styryl)

group)、乙烯基(vinyl group)、苯環丁烯基(benzocyclobutene)、三氟乙烯醚(1,2,2-trifluorovinyl ether)或丁二炔(diacetylene)。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之可交聯之富勒烯衍生物，其中該光交聯官能基包括環氧丙烷(oxetane)。

8. 一種反式結構有機太陽能電池，其包括：

一可交聯之富勒烯衍生物薄膜，其係利用如申請專利範圍第 1 項所述之可交聯之富勒烯衍生物所製得，並設置於一金屬氧化層與一主動層之間。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之反式結構有機太陽能電池，其中該可交聯之富勒烯衍生物更包括一間隔基團(spacer)，係接合於該橋接官能基與該可交聯官能基之間。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之反式結構有機太陽能電池，其中該間隔基團包括苯基或丁酸酯(butyric ester)。

11. 如申請專利範圍第 8 項所述之反式結構有機太陽能電池，其中該環烷類或該雜環基團包含三元環、四元環或五元環。

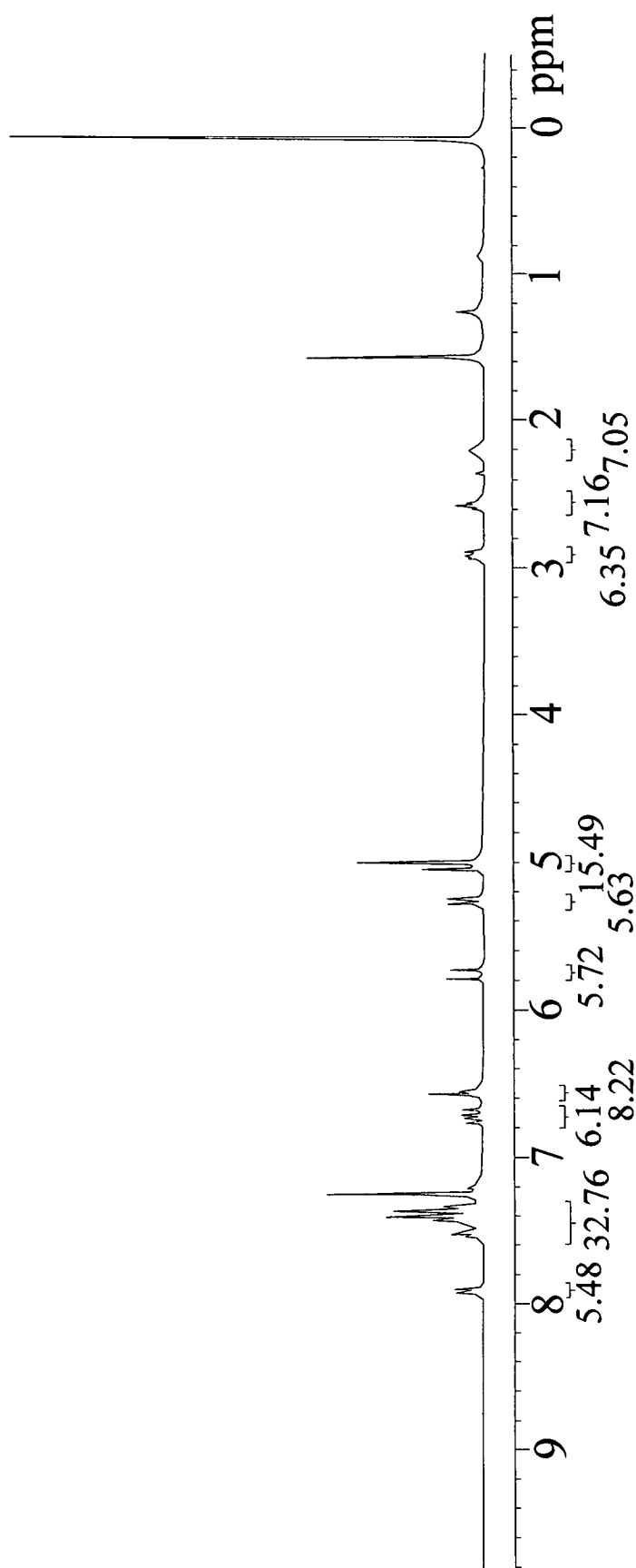
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之反式結構有機太陽能電池，其中該雜環基團更包含吡唑(pyrazolo)、吡咯烷(pyrrolidine)或異噁唑(isoxazole)。

13. 如申請專利範圍第 8 項所述之反式結構有機太陽能

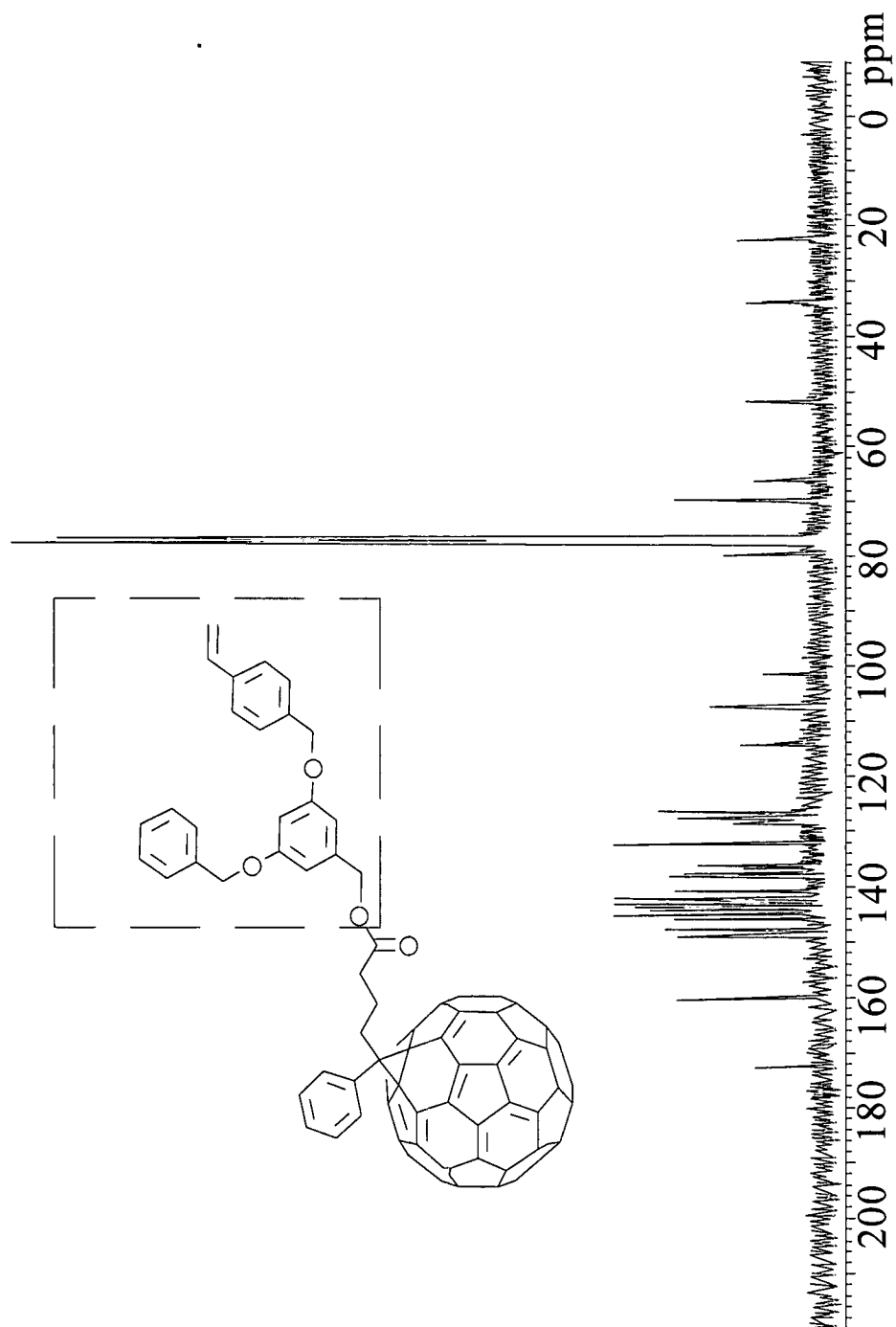
能電池，其中該熱交聯官能基包括苯乙烯基(styryl group)、乙烯基(vinyl group)、苯環丁烯基(benzocyclobutene)、三氟乙烯醚(1,2,2-trifluorovinyl ether)或丁二炔(diacetylene)。

14. 如申請專利範圍第 8 項所述之反式結構有機太陽能電池，其中該光交聯官能基包括環氧丙烷(oxetane)。

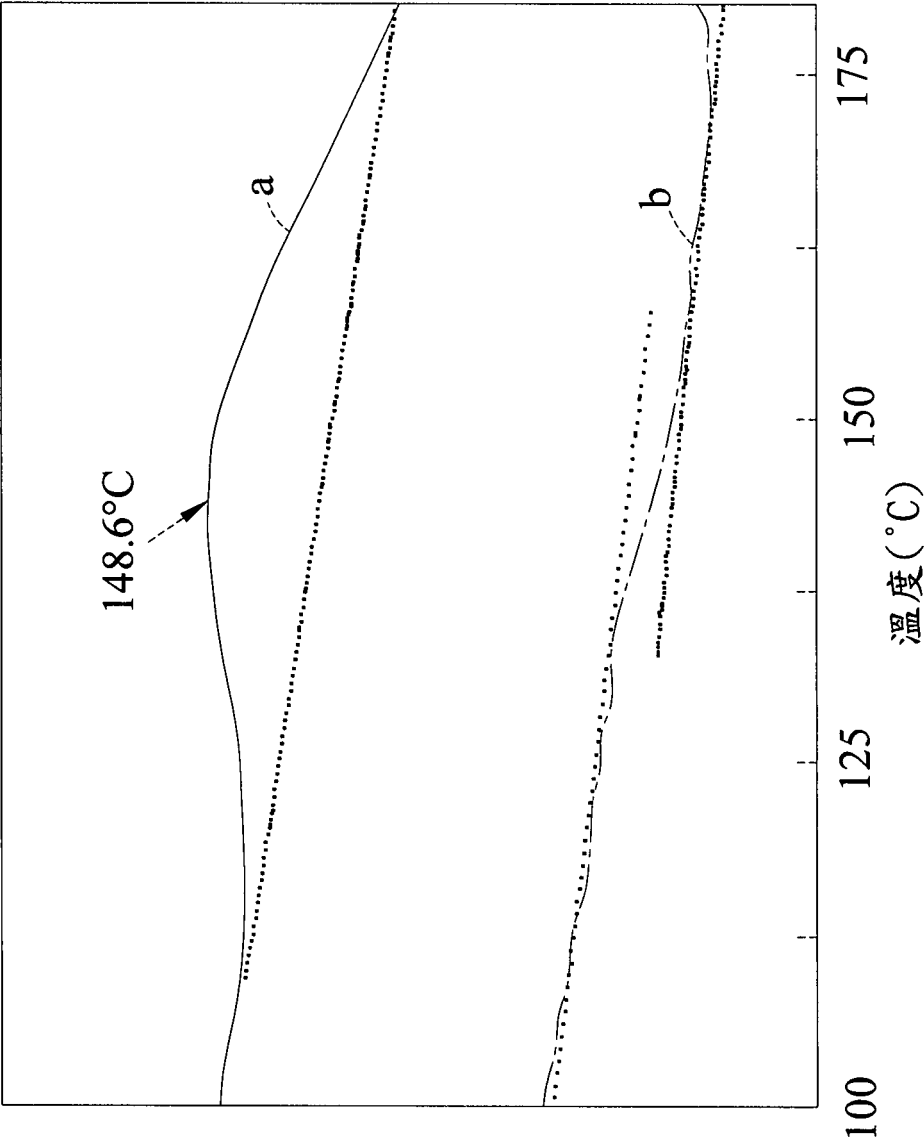
八、圖式：



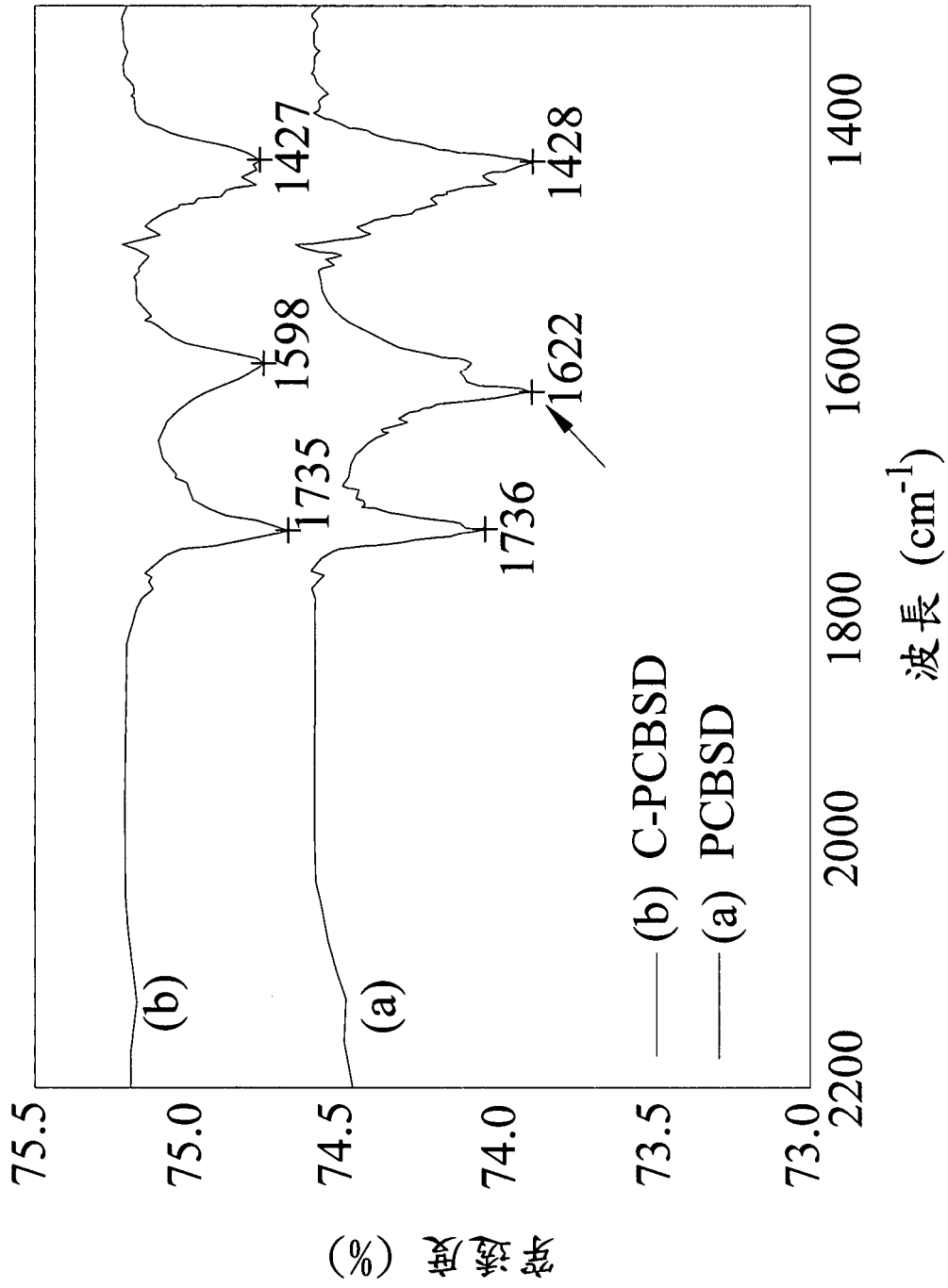
第 1 圖



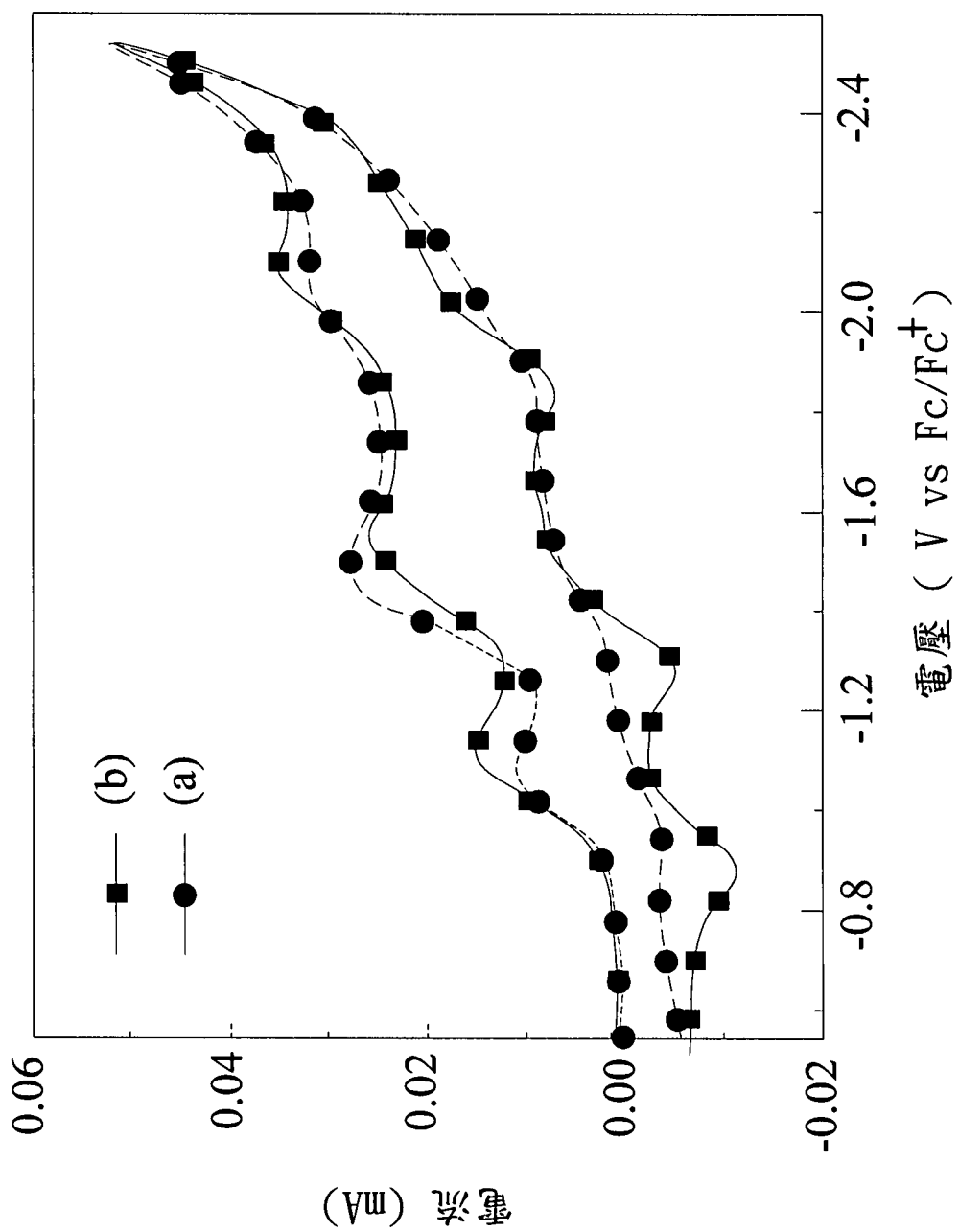
第 2 圖



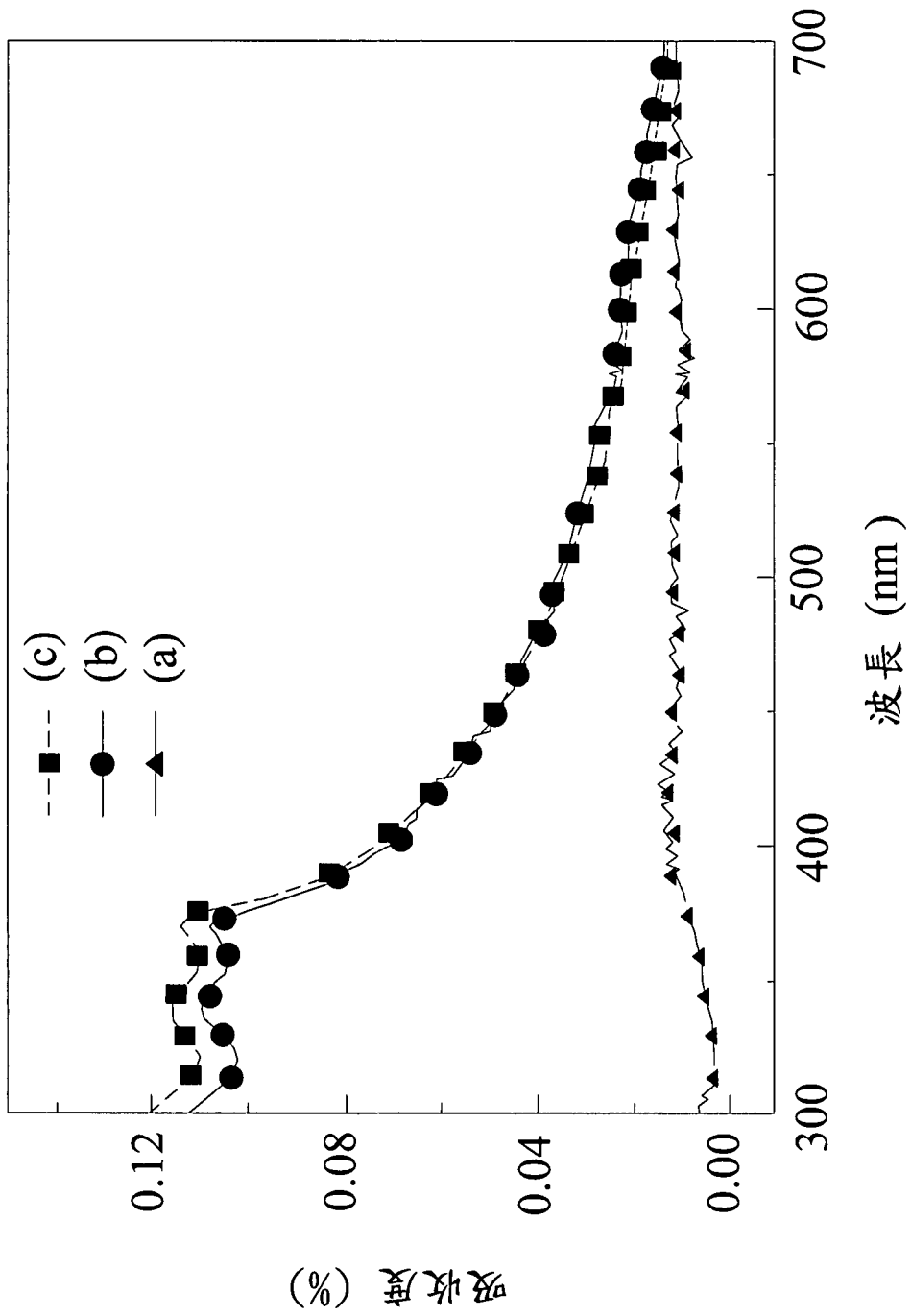
第 3 圖



第 4 圖



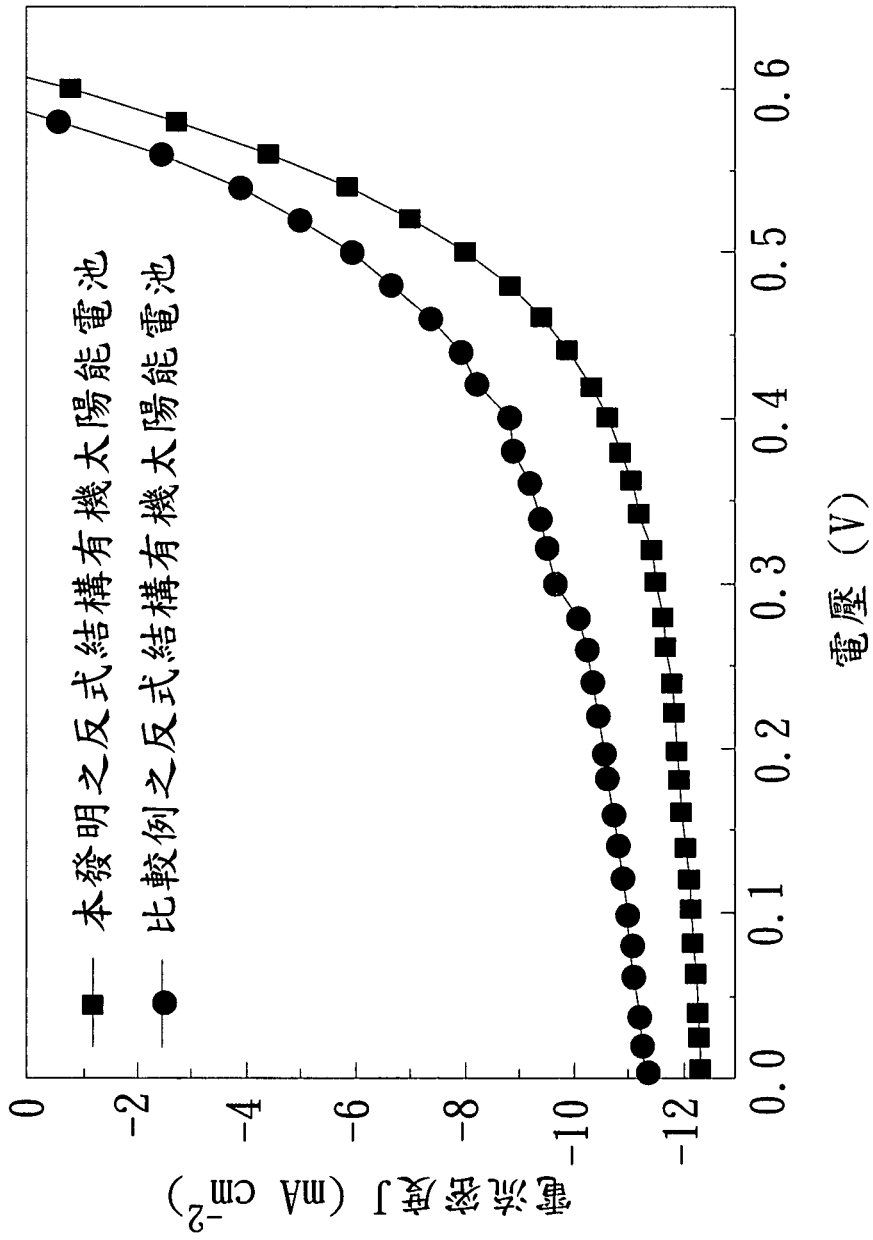
第5圖



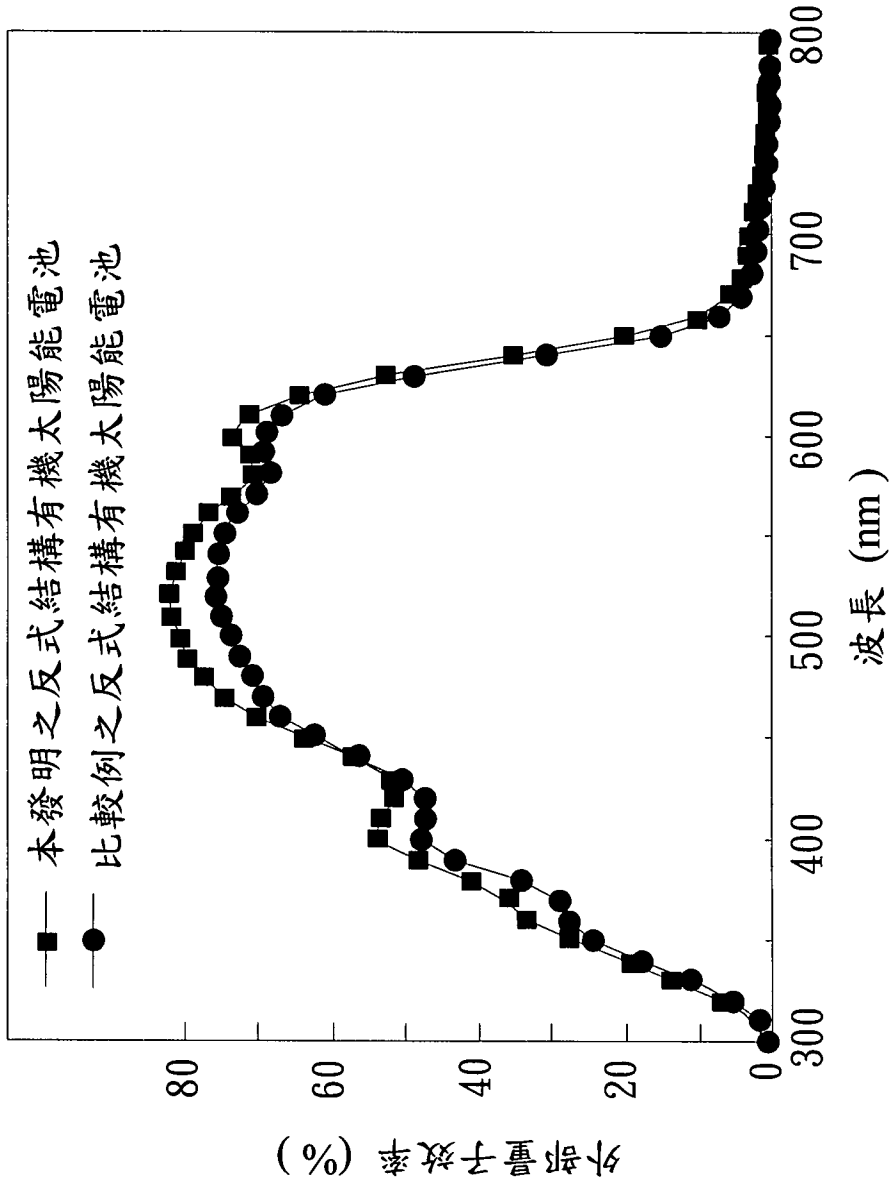
第 6 圖

金屬電極層 <u>60</u>
電洞選擇層 <u>50</u>
主動層 <u>40</u>
可交聯之富勒烯衍生物薄膜 <u>30</u>
金屬氧化物層 <u>20</u>
透明導電層 <u>10</u>

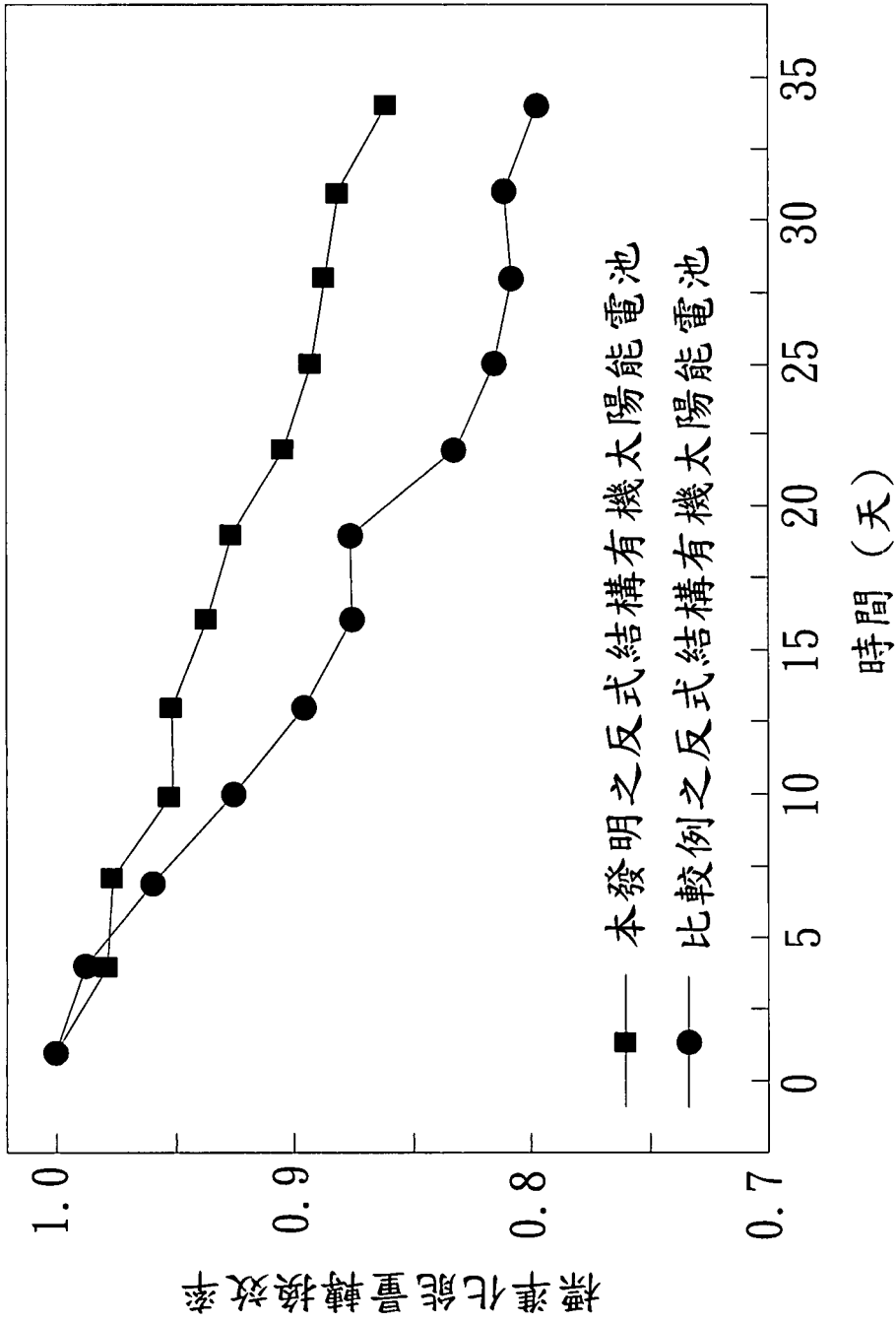
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖