

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97134628

C08G 61/12 (2006.01)

※ 申請日期： 97.09.10 ※IPC 分類：

H01L 31/042 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 51/46 (2006.01)

一種噻吩衍生物高分子與其製備方法/ The PHPIT and fabrication thereof

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) 吳重雨/Wu, Chung-Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號/1001 Ta Hsueh Road, Hsinchu, Taiwan 300, R.O.C.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 韋光華/Kung-Hwa Wei

2. 張耀德/Yao-Te Chang

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國/R.O.C.

2. 中華民國/R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：97 年 5 月 19 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種噻吩衍生物高分子與其製備方法，其特徵在於該噻吩衍生物高分子的至少一側鏈含有己基-菲基-1,3-二氮雜茂基團，其末端則具有至少一己基官能基。此噻吩衍生物高分子在太陽能電池的應用上與[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯 ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM) 摻混，可提升高分子的溶解度及高分子之電荷快速分離，有效提高光電轉換效率。

六、英文發明摘要：

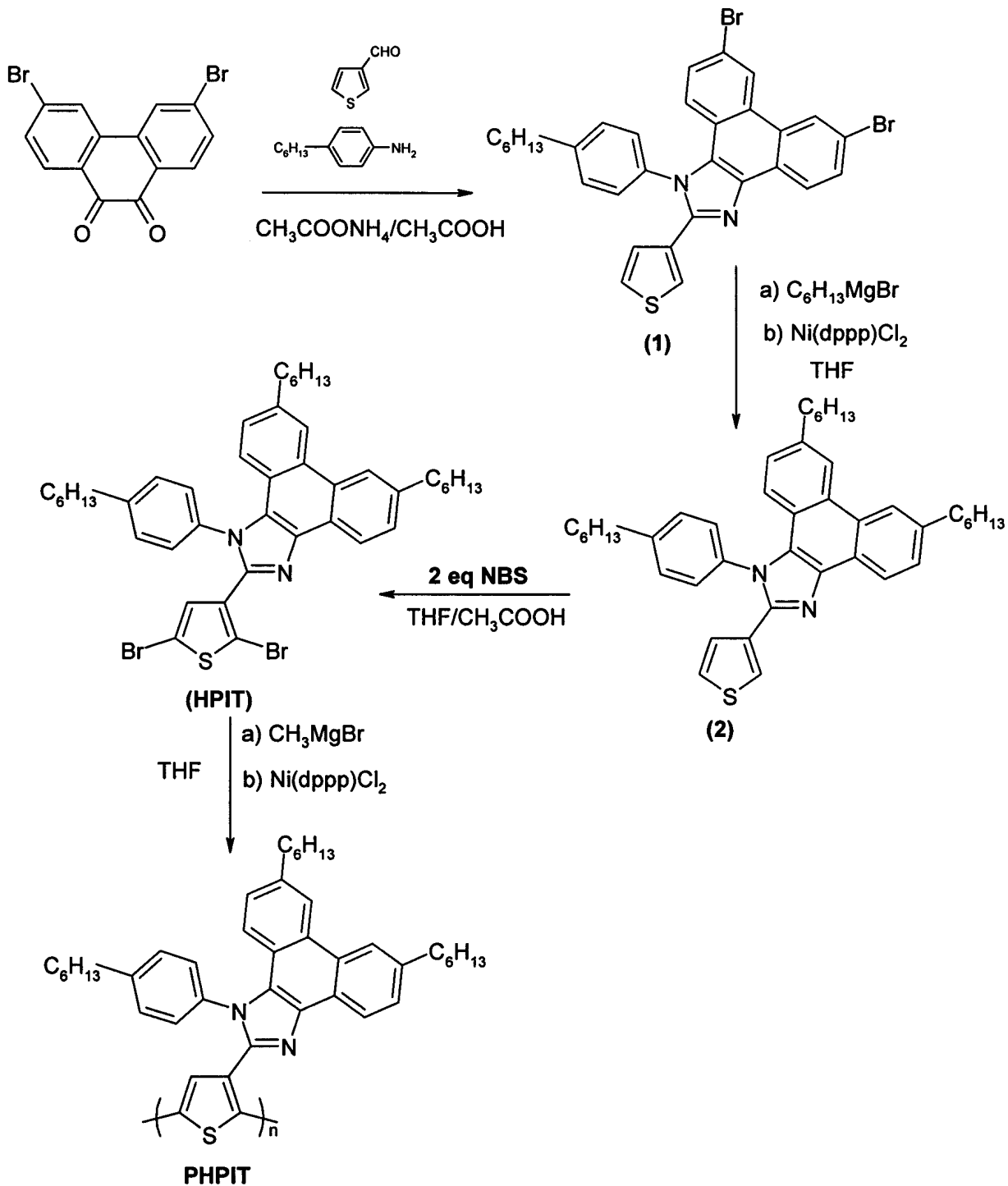
The present invention provides PHPIT and fabrication thereof. PHPIT has a side-chain-tethered with hexylphenanthrenyl-imidazole polythiophene. The visible light absorption of the PHPIT/PCBM blend is enhanced by the presence of the electron-withdrawing hexylphenanthrenyl-imidazole. The PHPIT/PCBM blend experienced more-balanced electron and hole mobilities and solvability.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提出一種噻吩衍生物高分子，特別是一種應用於太陽能電池的噻吩衍生物高分子。

【先前技術】

由於近年來做為太陽能電池應用的高分子具有若干需改進的問題，例如吸光範圍不夠寬廣、吸光波長未能達較長波長範圍(約僅有 700 奈米)，且電荷轉移速度不夠快，容易產生再結合之不良現象。

故近年來已有許多相關於改善太陽能電池效率的研究成果進行發表，其手段在於利用不同的退火溫度以及不同時間以降低元件的電阻，或是導入低功函數之電極以作為技術手段。另一方面，也有少數研究討論引進不同共軛單體，藉以改變高分子之結構。

而在合成有關予體-受體之高分子主要聚合於高分子主鏈之技術上，例如於主鏈上含有聚萘之技術亦有相當之研究進展。此類型之高分子因導入聚萘使得能隙加大而降低電子電洞流動率，因此所引進之材料對於電動流動率改善及效率提升上，具有相當之影響力。

故而在現有技術無法達到有效吸光與電荷移轉之情形下，先進材料研發對太陽能電池技術更趨重要。

【發明內容】

本發明提供一種適用於有機高分子太陽能電池元件的噻吩衍生物高分子及其製備方法，且於高分子末端導入己基官能基以改善此高分子之溶解度。

再者，本發明提供一種適用於有機高分子太陽能電池元件的噻吩衍生物高分子及其製備方法，導入菲基-1,3-二氮雜茂基團於高分子中以使高分子內部因為予體-受體效應，分子內的電荷分離促使了高分子之電荷快速分離，提高光電轉換效率。

根據上述，一種噻吩衍生物高分子，其特徵在於該噻吩衍生物高分子的至少一側鏈含有己基-菲基-1,3-二氮雜茂基團，其末端則具有至少一己基官能基。其製備方法包含：進行一 3,6-二溴菲-9,10-二酮與 3-噻吩羧基醛 (3-thiophenecarboxaldehyde)、一對己基苯胺 (4-hexylaniline)、一醋酸銨 (ammonium acetate) 與一醋酸 (acetic acid) 之一第一化合反應產生一第一化合物。

接著進行該第一化合物與一己基溴化鎂 (hexyl magnesium bromide) 和一 Ni(dppp)Cl_2 之一第二化合反應以產生一第二化合物；進行第二化合物與一 N-溴丁二醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS)、一四氫呋喃 (THF) 及該醋酸之一第三化合反應產生一 HPIT (2-(2,5-Dibromothiophen-3-yl)-6,9-dihexyl-1-(4-hexyl phenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-d]-imidazole)；以及進行 HPIT、四氫呋喃、一甲基溴化鎂 (methyl magnesium bromide) 和一 Ni(dppp)Cl_2 之一第四化合反應，藉以形成太陽能電池

的有機高分子。

故而，關於本發明之優點與精神可以藉由以下發明詳述及所附圖式得到進一步的瞭解。

【實施方式】

本發明為一種太陽能電池的有機高分子及其形成方法，首先使用適當的方式製備 3,6-二溴菲-9,10-二酮 (3,6-Dibromophenanthrene-9,10-dione)。於實施例中，將 N-溴丁二醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS) 逐步滴入溶於四氫呋喃 (THF) 和醋酸的 9,10-二氫菲 (9,10-dihydrophenanthrene) 溶液內，然後將混合物攪拌 20 分鐘。以水進行飽和碳酸氫鈉 (NaHCO_3)，然後再用水沖洗溶液。接著用乙酸乙酯 (ethyl acetate) 加以萃取，將有機層乾燥 (MgSO_4) 並濃縮成 3,6-二溴-9,10-二氫菲 (3,6-Dibromo-9,10-dihydrophenanthrene)。接著，將 3,6-二溴-9,10-二氫菲和三氧化鉻 (chromic trioxide) 溶於醋酸酐 (acetic anhydride) 內，並在室溫下反應若干小時。將溶液倒入 1 N HCl 溶液內並用乙酸乙酯 (ethyl acetate) 加以萃取，將有機層乾燥 (MgSO_4) 並濃縮成 3,6-二溴菲-9,10-二酮。

之後，請參照第 1 圖所示，以 3,6-二溴菲-9,10-二酮與 3-噻吩羧基醛 (3-thiophenecarboxaldehyde)、對己基苯胺 (hexylaniline)、醋酸銨 (ammonium acetate)、與醋酸 (acetic acid) 的反應之後，將所形成之第一化合物 (6,9-Dibromo-1-phenyl-2-(thiophen-3-yl)-1*H*-phenanthro[9

, 10-d]imidazole) 分離出來。

接著請參照第 1 圖所示，在第一化合物與己基溴化鎂 (hexyl magnesium bromide) 和 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 反應之後，將所形成之第二化合物 (6, 9-Dihexyl-1-(4-hexylphenyl)-3a, 11b-dihydro-2-(thiophen-3-yl)-1*H*-phenanthro[9, 10-d]imidazole) 由生成物中分離出來。

如第 1 圖所示，在第二化合物與 *N*-溴丁二醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS)、四氫呋喃 (THF) 及醋酸反應之後，藉以將 HPIT (2-(2, 5-Dibromothiophen-3-yl)-6, 9-dihexyl-1-(4-hexylphenyl)-1*H*-phenanthro[9, 10-d]-imidazole) 由生成物中分離出來。

接著仍請參照第 1 圖所示，HPIT 在四氫呋喃 (THF)、甲基溴化鎂 (methyl magnesium bromide) 和 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 反應之後得到 PHPIT (poly(hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene)) (poly[(2-(thiophen-3-yl)-6, 9-dihexyl-1-(4-hexylphenyl)-1*H*-phenanthro[9, 10-d]imidazole)]).

根據前述所製備出的 PHPIT，因引入三個己基官能基，故改善高分子本身之溶解度。更進一步的，導入菲基-1, 3-二氮雜茂基團之後，因為予體-受體效應使得分子內的電荷分離，促使了高分子之電荷快速分離且電子及電洞流動率更佳的平衡，故提升光電轉換效率。

其次，將 PHPIT 與 [6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯 ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM) 摻混製成元件，故本發明所製備的元件結構為 ITO / PEDOT:PSS / PHPIT : PCBM (1:1, w/w) / Ca / Al 的太陽能電池。

緊接著，可進行光電流量測，其中光電流電流密度隨著保持溫度不同而有所改變。

參考第 2 圖，於本實施例中，當溫度保持在 120 °C 的情況下可獲得最佳的光電轉換效率。保持溫度的時間為 20 分鐘的條件時，光電流密度為 8.3 mA/cm² 且光電轉換效率為 3.1%。相對於保持溫度的時間為 20 分鐘的條件下，在保持溫度的時間為 30 分鐘的情況下，光電流密度 11.3 mA/cm² 且光電轉換效率提升到 4.1%，提升了 32% 之多。

第 3 圖為一波長對外部量子效率的關係圖，說明本發明實施例與習知 P3HT/PCBM 相比較。由圖上可以了解，本發明之 PHPIT 與 PCBM 摻混製備成的元件結構所得到的外部量子效率 (External Quantum Efficiencies, EQE) 普遍高於習知的 P3HT/PCBM 元件，其中，以保持溫度的時間為 30 分鐘的例子的表現最突出。根據上述，本發明之實施例的高分子之溶解度佳，可促使了充填係數 (fill factor, FF) 值的提升。再者，內部電荷分離的能力以及高分子對於可見光以及元件結構在內部的吸光能力提升，促使了光電轉換效率提升。

第 4A、4B 與 4C 圖顯示不同保持溫度的時間 20、30 與

45 分鐘實施例的 PHPIT/PCBM 薄膜之原子力顯微鏡的影像。當保持溫度的時間增加至 30 分鐘時，R. M. S. 粗糙度增加至 2.27，其說明元件的內部光吸收(internal light absorption)增加的可能性。

第 5 圖顯示不同保持溫度的時間之 PHPIT/PCBM 與 P3HT/PCBM 相較之電洞、電子的流動率與兩者的比率，其中電洞、電子的流動率愈平衡時，則可產稱較高的短路電流密度(short-circuit current density)。

以上所述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成之等效改變或修飾，均應包含在下述之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖說明本發明之實施例製備流程。

第 2 圖說明本發明之實施例的光電轉換效率。

第 3 圖為一波長對外部量子效率的關係圖，說明本發明實施例與習知 P3HT/PCBM 相比較。

第 4A、4B 與 4C 圖顯示不同保持溫度的時間 20、30 與 45 分鐘實施例的 PHPIT/PCBM 薄膜之原子力顯微鏡的影像。

第 5 圖顯示不同保持溫度的時間之 PHPIT/PCBM 與 P3HT/PCBM 相較之電洞、電子的流動率與兩者的比率

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 一種噻吩衍生物高分子，其特徵在於該噻吩衍生物高分子的一側鏈至少含有己基-菲基-1,3-二氮雜茂基團。
2. 如申請專利範圍第1項所述之噻吩衍生物高分子，其中該噻吩衍生物高分子的末端至少包含一己基官能基。
3. 如申請專利範圍第2項所述之噻吩衍生物高分子，至少包含 PHPIT(poly(hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene))。
4. 一種太陽能電池的有機高分子，由[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯與噻吩衍生物高分子摻混製備而成，其特徵在於該噻吩衍生物高分子的一側鏈至少包含己基-菲基-1,3-二氮雜茂基團。
5. 如申請專利範圍第4項所述之太陽能電池的有機高分子，其中該噻吩衍生物高分子的末端至少包含一己基官能基。
6. 如申請專利範圍第5項所述之太陽能電池的有機高分子，至少包含 PHPIT(poly(hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene))。
7. 一種製備太陽能電池的有機高分子之方法，至少包含：
 進行一 3,6-二溴菲-9,10-二酮與 3-噻吩羧基醛(3-thiophenecarboxaldehyde)、一對己基苯胺(4-hexylaniline)、一醋酸銨(ammonium acetate)與一醋酸(acetic acid)之一第一化合反應產生一第一化合物；

進行該第一化合物與一己基溴化鎂 (hexyl magnesium bromide) 和一 Ni(dppp)Cl_2 之一第二化合反應以產生一第二化合物；

進行該第二化合物與一 *N*-溴丁二醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide, NBS)、一四氫呋喃 (THF) 及該醋酸之一第三化合反應產生一 HPIT(2-(2,5-Dibromothiophen-3-yl)-6,9-dihexyl-1-(4-hexylphenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-d]-imidazole)；以及

進行該 HPIT、該四氫呋喃、一甲基溴化鎂 (methyl magnesium bromide) 和一 Ni(dppp)Cl_2 之一第四化合反應，藉以形成該太陽能電池的該有機高分子。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之該太陽能電池的該有機高分子，至少包含噻吩衍生物高分子。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之該太陽能電池的該有機高分子，該噻吩衍生物高分子之一側鏈至少包含己基-菲基-1,3-二氮雜茂基團。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之該太陽能電池的該有機高分子，其中該噻吩衍生物高分子的末端至少包含一己基官能基。
11. 如申請專利範圍第 8 項所述之該太陽能電池的該有機高分子，其中該噻吩衍生物高分子至少包含 PHPIT(poly(hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene))。
12. 一種製備 PHPIT 的方法，至少包含：

進行一 3,6-二溴菲-9,10-二酮與 3-噻吩羧基醛 (3-thiophenecarboxaldehyde)、一對己基苯胺 (4-hexylaniline)、一醋酸銨 (ammonium acetate) 與一醋酸 (acetic acid) 之一第一化合反應產生一第一化合物；

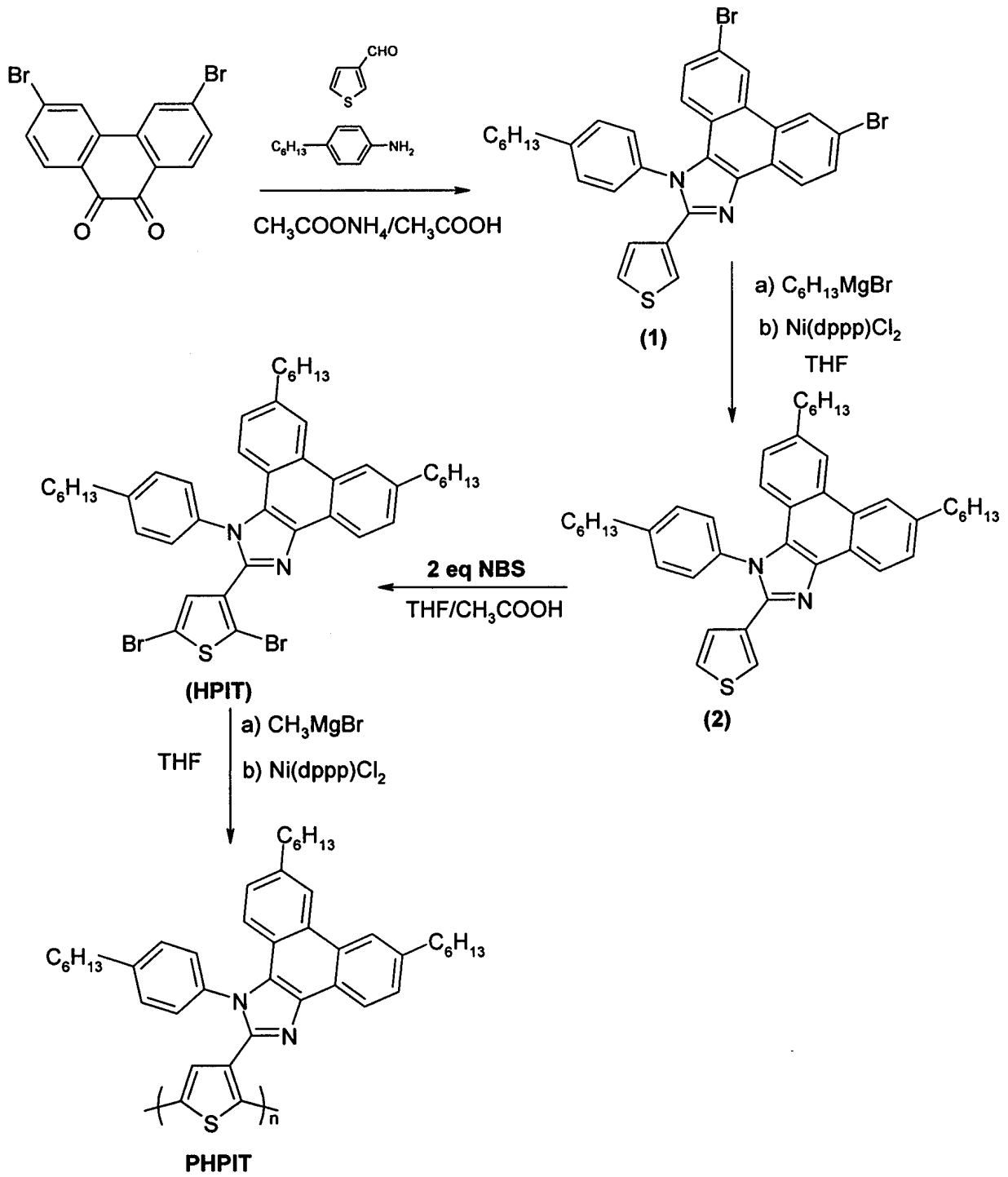
進行該第一化合物與一己基溴化鎂 (hexyl magnesium bromide) 和一 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 之一第二化合反應以產生第二化合物；

進行該第二化合物與一 N-溴丁二醯亞胺 (*N*-bromosuccinimide) (NBS)、一 THF 及該醋酸之一第三化合反應產生一 HPIT；以及

進行該 HPIT、該 THF、一甲基溴化鎂 (methyl magnesium bromide) 和一 $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 之一第四化合反應，藉以形成該 PHPIT (poly(hexylphenanthrenyl-imidazole thiophene))。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之 PHPIT，其中該 PHPIT 可運用作為太陽能電池的有機高分子。

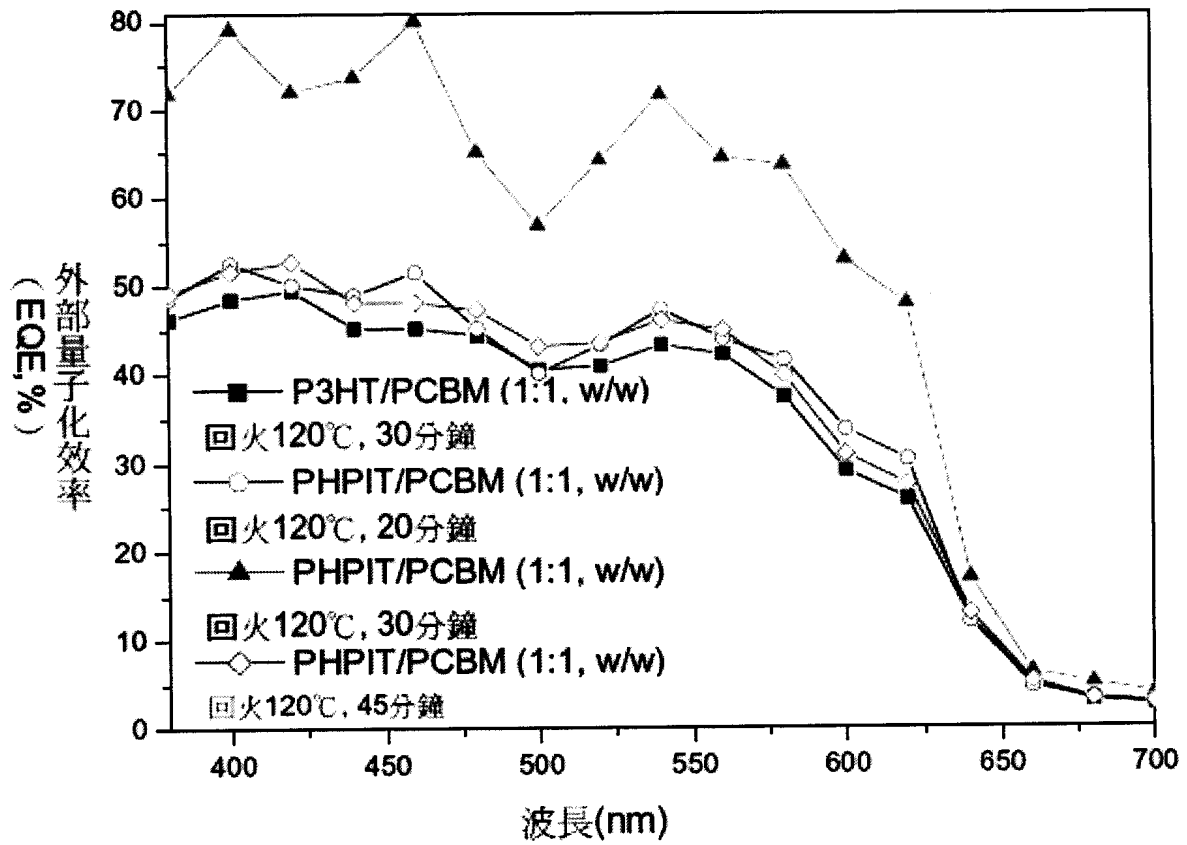
十一、圖式：



第 1 圖

高分子混練於 120°C 回火	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	充填係數 (%)	四氫乙炔 (PCE) (%)
PHPIT/PCBM (w/w=1:1) 回火 20 分鐘	0.6	8.3	62	3.1
PHPIT/PCBM (w/w=1:1) 回火 30 分鐘	0.61	11.3	60	4.1

第 2 圖



第 3 圖

高分子混練於 120°C 回火 120°C	電洞漂移率(μ_h) (cm^2/Vs)	電子漂移率(μ_e) (cm^2/Vs)	μ_e/μ_h
P3HT/PCBM (w/w=1:1) 回火 30 分鐘	1.8×10^{-6}	2.5×10^{-5}	13.8
PHPIT/PCBM (w/w=1:1) 回火 20 分鐘	6.6×10^{-6}	1.6×10^{-5}	2.4
PHPIT/PCBM (w/w=1:1) 回火 30 分鐘	1.8×10^{-5}	3.7×10^{-5}	2.0
PHPIT/PCBM 回火 45 分鐘	4.4×10^{-6}	1.4×10^{-5}	3.2

第 5 圖