

95.12.7

公告本

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：95/45634

※ 申請日期：95.12.7

※IPC 分類：H01L 51/46, 31/04

C08G 61/2

一、發明名稱：(中文/英文)

用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

代表人：(中文/英文) 黃威

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 韋光華

2. 張耀德

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國

2. 中華民國

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： 年 月 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：

一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，經由導入 phenanthrenyl-imidazole 基團後，使高分子之能帶降低，證明 phenanthrenyl-imidazole 基團聚有增加高分子主鏈共軛長度之功能，且發光效率也降低了，顯示高分子於經由光激發光後，電子電洞之分離遠快於電子電動之結合。而光電流密度由 8.7 mA/cm²(P00) 提升至 14.2 mA/cm²(P82)，且光電轉換效率也由 1.22% 提升至 2.80%，顯示出這系列之菲基咪唑塞酚高分子非常適用於太陽能電池上，並可一併提升光電轉換效率。

六、英文發明摘要：

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：

3-溴基酚 1 1

(C₈H₁₇MgBr) 1 2

觸媒 1 3

乙醚 1 4

第一產物 1 5

N-溴基琥珀醯亞胺 1 6

第一單體 1 7

3-醛基塞酚 1 8

苯胺 1 9

菲醌 2 0

醋酸 2 1

醋酸銨 2 2

第二產物 2 3

第二單體 2 4

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】

本發明係有關於一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，尤指一種能使高分子之能帶降低進而提升光電流密度及光電轉換效率之 phenanthrenyl-imidazole 材料。

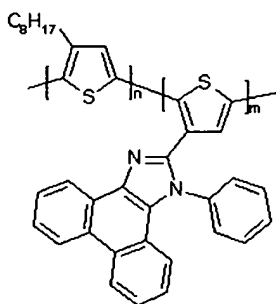
【先前技術】

近年來有許多論文發表於改善太陽能電池效率上面，以利用不同之退火溫度及時間來降低元件之電阻，或導入低功函數之電極等等已被報導。另一方面，也有少數論文報導有關引進不同共軛單體來改變高分子結構。以目前文獻上所報導之材料主要係聚（3-己基塞酚）（P3HT）為主，其係以熱處理及元件結構上之改善為目的。以少數文獻在於報導有關引進電子傳輸基團到塞酚主鏈來改善高分子之共軛結構，其中，聚（3-己基塞酚）這材料之運用上由文獻上所報導之平均光電流密度約為 10 mA/cm²，目前最高可以做到 12 mA/cm²，但其並沒有在材料上有新之研究，或電流密度上也並沒有很大之改善。故，一般習用者係無法符合使用者於實際使用時之所需。

【發明內容】

本發明之主要目的係在於，藉由引進 phenanthrenyl-imidazole 基團，以降低聚（3-辛基塞酚）（P3OT）之能帶及改善其電子傳導能力。

為達以上之目的，本發明係一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，係為合成一第一單體及一含有 phenanthrenyl-imidazole 基團之第二單體，再利用格林納置換法（grignard metathesis, GRIM）聚合（polymerization）出一系列之菲基咪唑塞酚高分子，其化學結構如下：



其中，該第一產物係為 3 辛基塞酚；

該第一單體係為聚（3-辛基塞酚）（P3OT）；

該第二產物係為

1-Phenyl-2-(3-thienyl)-1H-phenanthro-dimidazole；

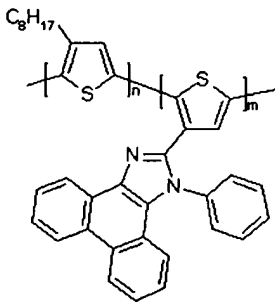
該第二單體係為菲基咪唑塞酚；以及

該格林納置換法之最高添加比例係為 80%之該第

二單體及 20% 之該第一單體。

【實施方式】

本發明係為一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其係合成一第一單體及一含有 phenanthrenyl-imidazole 基團之第二單體，再利用格林納置換法 (grignard metathesis, GRIM) 聚合 (polymerization) 出一系列之菲基咪唑塞酚高分子，其化學結構如下：



請參閱『第 1 圖、第 2 A 圖及第 2 B 圖』所示，係本發明之單體合成示意圖及本發明之格林納置換聚合示意圖。如圖所示：本發明之菲基咪唑塞酚高分子之製作過程係至少包括下列步驟：

- (A) 將一 3-溴基酚 1 1 及一 (C₈H₁₇MgBr) 1 2，並配合一觸媒 (Ni(dppp)Cl₂) 1 3 及一乙醚 (Ether) 1 4，進行反應獲得一第一產物 1 5；其中，該第一產物係為 3 辛基塞酚，並具有 88% 之產量；

- (B) 將該第一產物 15 與一含有 2 當量之 N-溴基琥珀醯亞胺 (N-bromosuccinimide, NBS) 16 進行反應合成為一第一單體 17：其中，該第一單體係為聚 (3-辛基塞酚) (P3OT)，並具 92% 之產量；
- (C) 另取一 3-醛基塞酚 18、一苯胺 19 及一菲醌 (phenanthrenequinone) 20，並以一醋酸 (CH₃COOH) 21 作為一醋酸銨 (CH₃COONH₄) 22 之溶劑，進行反應獲得一第二產物 23：其中，該第二產物係為 1-Phenyl-2-(3-thioenyl)-1H-phenanthro-dimidazole，具有 90% 之產量；
- (D) 將該第二產物 23 與該含有 2 當量之 N-溴基琥珀醯亞胺 16 進行反應合成為一含有 phenanthrenyl-imidazole 基團之第二單體 24：其中，該第二單體係為菲基咪唑塞酚，並具有 95% 之產量；該 phenanthrenyl-imidazole 基團之材料係為 (oxidiazo-) 基團、三氮唑 (triazole-) 基團、喹喔啉 (quinoxaline-) 基團、咪唑 (imidazole-) 基團及三氮六環 (triazine-) 基團；以及
- (E) 將該第一單體 17 及該第二單體 24 進行以

一 (CH₃MgBr) 2 5 作為一四氫呋喃 (THF) 2 6 之溶劑，並配合該觸媒 1 3 進行一格林納置換法 2 7，以聚合出一系列之菲基咪唑塞酚高分子 2 8：其中，該格林納置換法之最高添加比例係為 80% 之該第二單體及 20% 之該第一單體。

上述過程係為得到一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料。以下係為本發明之實施例：

[實施例] 元件製成之結構係為 ITO / PEDOT:PSS / Polymers : PCBM (1:2, w/w) / Ca / Al (請參第 7 A 圖及第 7 B 圖)

氧化銦錫 (ITO) 玻璃係事先使用臭氧電漿作預先清潔處理，高分子/PCBM 則係以二氯苯事先在 40°C 加熱溶解 15 mg/mL，再以旋轉塗布之方式，將轉速設定為 1500 rpm，塗布上該氧化銦錫玻璃，其厚度約為 80 奈米，而鈣及鋁則係在 1x10⁻⁶ 托爾真空度下將其熱蒸鍍上，厚度分別為 30 奈米及 100 奈米，如此即製成具 phenanthrenyl-imidazole 材料之元件。

請進一步參閱『第 3 A 圖及第 3 B 圖』所示，係本發明之傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR) 示意圖及本發明之循環伏安計量測結果示意圖。如第 3 A 圖所示：以傅立葉轉換紅外光譜測量第二單體及合成之高分

子，可發現該第二單體 3067 cm^{-1} 曲線 3 1 及該第二單體 3127 cm^{-1} 曲線 3 2 對照到塞酚上 β -CH 之伸展吸收，而 P00820 cm^{-1} 曲線 3 4 及 P37820 cm^{-1} 曲線 3 3 係對照到 CH 之平面破壞 (out of plane deformation) 吸收，另，該第二單體 783 cm^{-1} 曲線 3 5 則係對照到 α -CH 上之彎曲吸收 (bending)，但這個吸收於該 P00 以及該 P37 上並沒有出現，且該 P37 上含有長碳鏈 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 於 2800-3000 cm^{-1} 之伸展吸收，且該第二單體 727 cm^{-1} 曲線 3 6、該 P00727 cm^{-1} 曲線 3 8 及該 P37727 cm^{-1} 曲線 3 7 都含有對應於 C-S-C 環之破壞吸收 (deformation)，由此可知，有 (phenanthrenyl-imidazole) 基團之存在係可改變共聚物之最高能量之電子填入軌域 (HOMO) 及最低能量之電子未填軌域 (LUMO)。如第 3 B 圖所示：該最高能量之電子填入軌域及最低能量之電子未填軌域之算法如下：

$$EHOMO = -E_{ox} - 4.4 \text{ eV},$$

$$ELUMO = -E_{red} - 4.4 \text{ eV}$$

能帶係 EHOMO 與 ELUMO 間之能差。由 P00 及 P82 兩個高分子對應可看出，在導入 phenanthrenyl-imidazole 基團後，該 P00 及該 P82 之最高能量之電子填入軌域由 -5.40 電子伏特提升至 -5.15 電子伏特，而最低能量之電子未填軌域則係由 -3.75 電

子伏特降低到-3.55 電子伏特，且能帶也由 1.85 電子伏特將低至 1.40 電子伏特，證明了因為該 P00 及該 P82 等高分子於導入 phenanthrenyl-imidazole 基團後，提升了共平面性因而增加了有效共軛長度。

請進一步參閱『第 4 A 圖及第 4 B 圖』所示，係本發明之核磁共振 (NMR) 光譜示意圖及本發明之吸收波峰放大示意圖。如圖所示：在 4 個高分子之核磁共振光譜中，顯示 P006.98 ppm 吸收波峰 4 1、P376.98 ppm 吸收波峰 4 2、P556.98 ppm 吸收波峰 4 3 及 P826.98 ppm 吸收波峰 4 4 係驗證高分子之規則排列程度 (regio-regularity)，在這幾個高分子之核磁共振光譜中，其 6.98 ppm 吸收波峰之周圍並沒有其他雜訊號出現，證明合成之高分子係含有高規則性排列結構 (head-to-tail configurations)，且其中也可相對應看到第二單體所貢獻高分子之吸收係在 7.2ppm~8.2ppm 及 8.2ppm~9.2 ppm 間，而第一單體貢獻之吸收則係在 0.3ppm~3.0 ppm 之間。

請進一步參閱『第 5 A 圖及第 5 B 圖』所示，係本發明之高分子溶液態紫外光—可見光吸收光譜 (UV—Vis spectra) 示意圖及本發明之高分子固態紫外光—可見光吸收光譜示意圖。如圖所示：在液態之最大吸收峰 439 奈米 5 1 提高到最大吸收峰 478 奈米 5 2，而固態之最大吸收峰 520 奈米 5 3 則係提高到最大吸

收峰 556 奈米 54，可顯示共聚高分子之能帶有明顯之降低。

請進一步參閱『第 6 A 圖～第 6 C 圖』所示，係本發明之高分子溶液態激發光譜示意圖、本發明之高分子固態激發光譜示意圖及本發明之高分子最大波長及光學能帶示意圖。如圖所示：在導入 phenanthrenyl-imidazole 基團後之高分子會隨著導入量之增加而減少發光能力，因為當高分子主鏈被光激發後電荷傳輸經由 phenanthrenyl-imidazole 基團傳送，可增加光導電荷傳輸或能量傳輸，並且電荷分離速度會遠快於電子電動結合之速度，因此使發光能力降低。由第 6 C 圖可知，各個高分子之吸收最大波長及光學能帶等數值，因為導入 phenanthrenyl-imidazole 基團之關係，而提升了高分子之共軛長度，因此使最大吸收波長由 520 奈米提高到 556 奈米，且光學能帶也由 1.89 電子伏特降低到 1.77 伏特。

請參閱『第 7 A 圖及第 7 B 圖』所示，係本發明之太陽能電池之光電流量測示意圖及本發明之高分子太陽能電池之能量轉換效率示意圖。如圖所示：將製備好之元件結構為 ITO / PEDOT:PSS / Polymers : PCBM (1:2, w/w) / Ca / Al 之太陽能電池，進行光電流量測，其中光電流 (J_{oc}) 之電流密度隨著 phenanthrenyl-imidazole 基團引進量增加而由

8.7mA/cm² 大大提升至 14.2 mA/cm²，且開路電壓 (V_{oc}) 則係由 0.59 伏特改變到 0.69 伏特，填充因數 (fill-factors, FF) 值則係從 23.6% 提升到 31.1%，而最大之能量轉換效率則係由 1.22% 改善到 2.80%，係分別對應於 P00 及 P82 兩高分子，其影響高分子太陽能電池之開路電壓之因素，除了電子接受者之最低能量之電子未填軌域及電子傳輸者之最高能量之電子填入軌域之差異外，還包括填充因素，而開路電壓較低則係因為高分子及 PCBM 間之作用力及溶解度較好。短路電流方面之增加則係可以經由電子之移動能力提升來解釋，而填充因數值較低之原因則可歸因於膜厚太厚、激子傳導長度太短或元件內電阻太大。而能量轉移效率則係明顯由 1.22% 提升至 2.80%，主要係因為 P82 高分子之電子傳導效率提升。所以這顯示出當導入 phenanthrenyl-imidazole 基團之共聚高分子係非常適合運用於高分子太陽能電池上。如第 7 B 圖所示：該能量轉換效率之算法如下：

$$\text{PCE} (\%) = \text{FF} \times V_{oc} \times J_{oc}$$

綜上所述，本發明係一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，可有效改善習用之種種缺點，將電流密度由以往平均光電流密度約為 8.7 mA/cm²，大大提升至 14.2 mA/cm²，不僅提升電流密度之空間，且於光電轉換效率上也還保有

2.80%，使有機太陽能電池之發展有一大突破，並且對於將來光電轉換效率也一併提升，進而使本發明之產生能更進步、更實用、更符合使用者之所須，確已符合發明專利申請之要件，爰依法提出專利申請。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明之單體合成示意圖。

第 2 A 圖及第 2 B 圖，係本發明之格林納置換聚合示意圖。

第 3 A 圖，係本發明之傅立葉轉換紅外光譜示意圖。

第 3 B 圖，係本發明之循環伏安計量測結果示意圖。

第 4 A 圖，係本發明之核磁共振 (NMR) 光譜示意圖。

第 4 B 圖，係本發明之吸收波峰放大示意圖。

第 5 A 圖，係本發明之高分子溶液態紫外光—可見光吸收光譜示意圖。

第 5 B 圖，係本發明之高分子固態紫外光—可見光吸收光譜示意圖。

第 6 A 圖，係本發明之高分子溶液態激發光譜示意圖。

第 6 B 圖，係本發明之高分子固態激發光譜示意圖。

第 6 C 圖，係本發明之高分子最大波長及光學能帶示意圖。

第 7 A 圖，係本發明之太陽能電池之光電流量測示意圖。

第 7 B 圖，係本發明之高分子太陽能電池之能量轉換效率示意圖。

【主要元件符號說明】

3-溴基酚 1 1

(C₈H₁₇MgBr) 1 2

觸媒 1 3

乙醚 1 4

第一產物 1 5

N-溴基琥珀醯亞胺 1 6

第一單體 1 7

3-醛基塞酚 1 8

苯胺 1 9

菲醌 2 0

醋酸 2 1

醋酸銨 2 2

第二產物 2 3

第二單體 2 4

(CH₃MgBr) 2 5

四氫呋喃 2 6

格林納置換法 2 7

菲基咪唑塞酚高分子 2 8

第二單體 3067 cm⁻¹ 曲線 3 1

第二單體 3127 cm-1 曲線 3 2

P37820 cm-1 曲線 3 3

P00820 cm-1 曲線 3 4

第二單體 783 cm-1 曲線 3 5

第二單體 727 cm-1 曲線 3 6

P37727 cm-1 曲線 3 7

P00727 cm-1 曲線 3 8

P006.98 ppm 吸收波峰 4 1

P376.98 ppm 吸收波峰 4 2

P556.98 ppm 吸收波峰 4 3

P826.98 ppm 吸收波峰 4 4

最大吸收峰 439 奈米 5 1

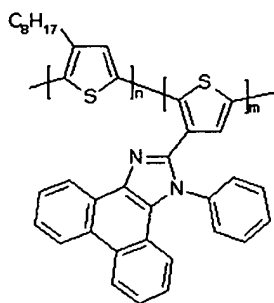
最大吸收峰 478 奈米 5 2

最大吸收峰 520 奈米 5 3

最大吸收峰 556 奈米 5 4

十、申請專利範圍：

1. 一種用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其係合成一第一單體及一含有 phenanthrenyl-imidazole 之第二單體，再利用格林納置換法 (grignard metathesis, GRIM) 聚合 (polymerization) 出一系列之菲基咪唑塞酚高分子，其化學結構如下：



2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該菲基咪唑塞酚高分子之製作過程係包括：

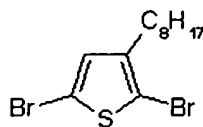
- (A) 將一 3-溴基酚及一 (C₈H₁₇MgBr)，並配合一觸媒 (Ni(dppp)Cl₂) 及一乙醚 (Ether)，進行反應獲得一第一產物；
- (B) 將該第一產物與一 N-溴基琥珀醯亞胺 (N-bromosuccinimide, NBS) 進行反應合成為該第一單體；
- (C) 另將一 3-醛基塞酚、一菲醌

(phenanthrenequinone) 及一苯胺，並以一醋酸作為一醋酸銨之溶劑，進行反應獲得一第二產物；

(D) 將該第二產物與該 N-溴基琥珀醯亞胺進行反應合成為該第二單體；以及

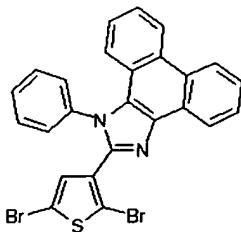
(E) 將該第一單體及該第二單體進行格林納置換法聚合出一系列之菲基咪唑塞酚高分子。

3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該第一單體係為聚(3-辛基塞酚)(P3OT)，其



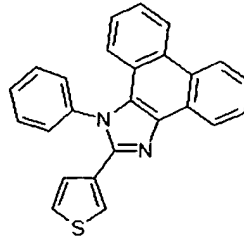
化學結構係為

4. 依據申請專利範圍第 2 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該第二單體係為菲基咪唑塞酚，其化學結構係為



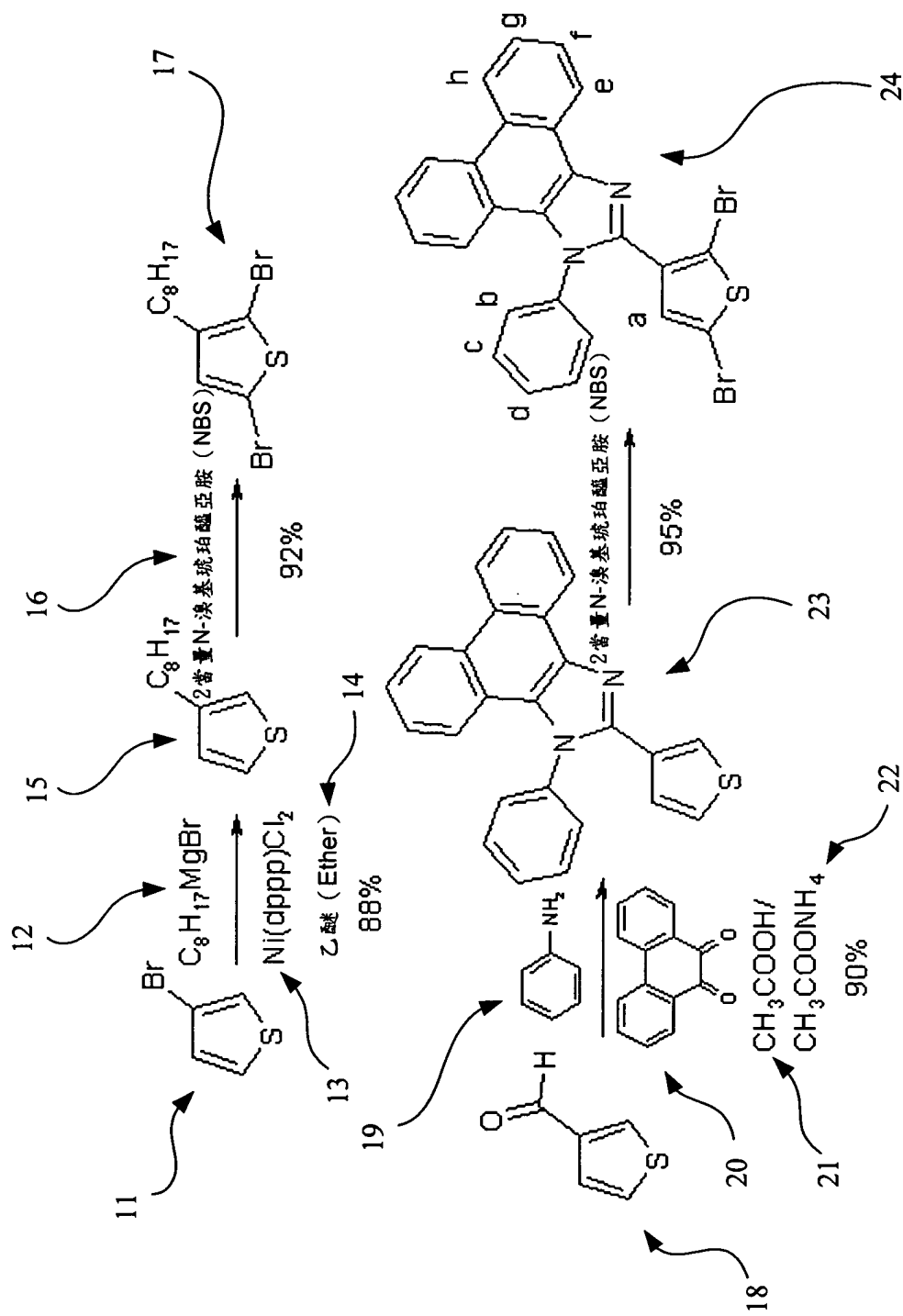
5. 依據申請專利範圍第 2 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該第二產物係為

1-Phenyl-2-(3-thienyl)-1H-phenanthro-dimidazole

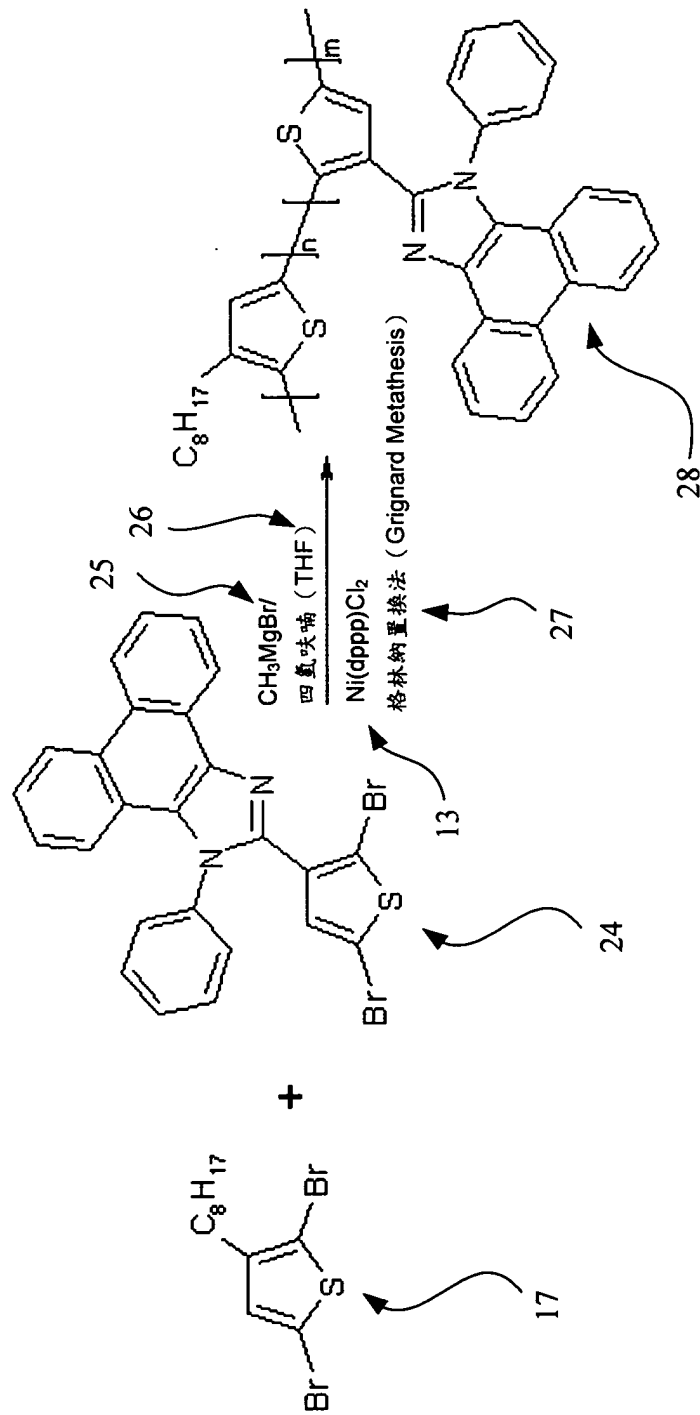


，其化學結構係為

6. 依據申請專利範圍第 2 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該格林納置換法之最高添加比例係為 80% 之該第二單體及 20% 之該第一單體。
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之用於太陽能電池轉換光電之可溶性 phenanthrenyl-imidazole 材料，其中，該第二單體之材料係為 (oxidiazo-) 基團、三氮唑 (triazole-) 基團、喹喔啉 (quinoxaline-) 基團、咪唑 (imidazole-) 基團及三氮六環 (triazine-) 基團。



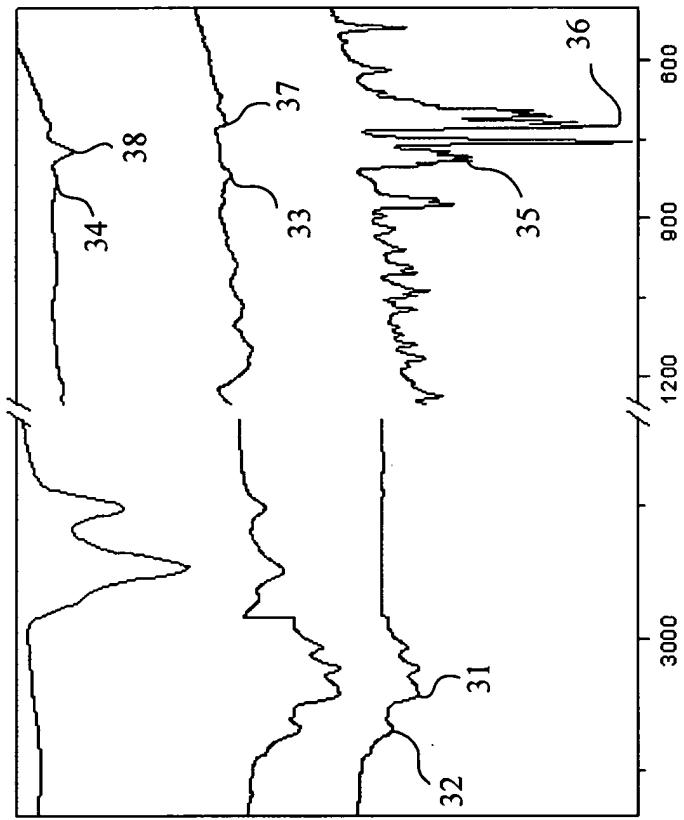
第 1 圖



第 2 A 圖

高分子莫耳比 (Polymer molar ratio)	P00	P19	P28	P37	P55	P73	P82
莫耳分率 (molar fraction of M1)	100%	90%	80%	70%	50%	30%	20%
莫耳分率 (molar fraction of M2)	0	10%	20%	30%	50%	70%	80%

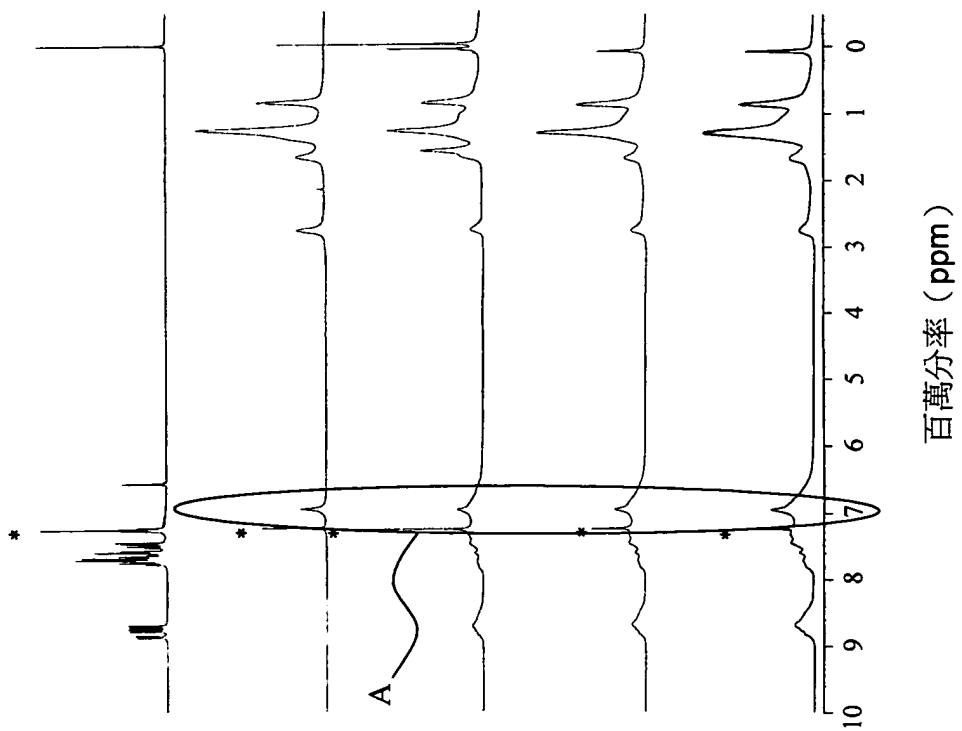
第 2 B 圖



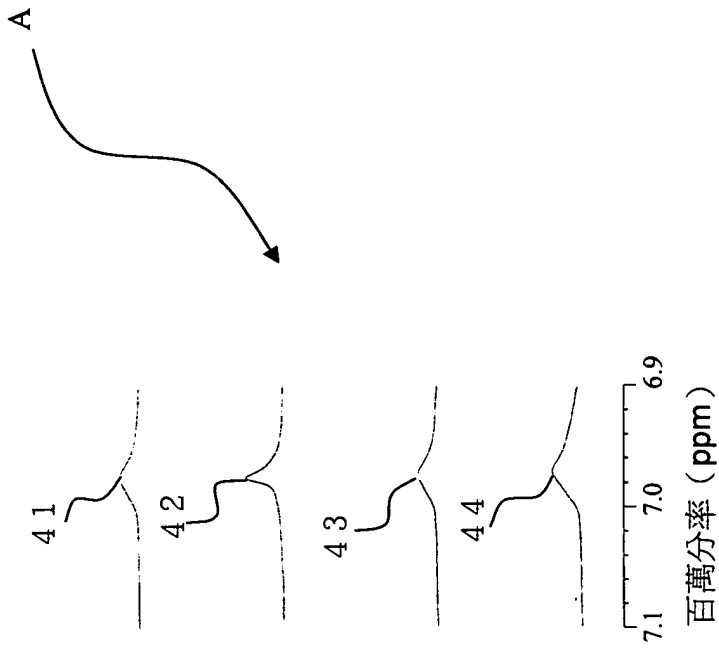
第3A圖

高分子 (Polymers)	氧化起始電位 (Oxidation onset potential (eV))	還原起始電位 (Reduction onset potential (eV))	最高能量之電 子填充軌域 (HOMO (eV))	最低能量之電 子未填充軌域 (LUMO (eV))	能帶 隙 (E_g (eV))
P00	1.0	-0.85	-5.4	-3.55	1.85
P19	0.95	-0.83	-5.35	-3.57	1.78
P28	0.90	-0.8	-5.30	-3.60	1.70
P37	0.85	-0.76	-5.25	-3.64	1.61
P55	0.81	-0.74	-5.21	-3.66	1.55
P73	0.80	-0.70	-5.20	-3.70	1.50
P82	0.75	-0.65	-5.15	-3.75	1.40

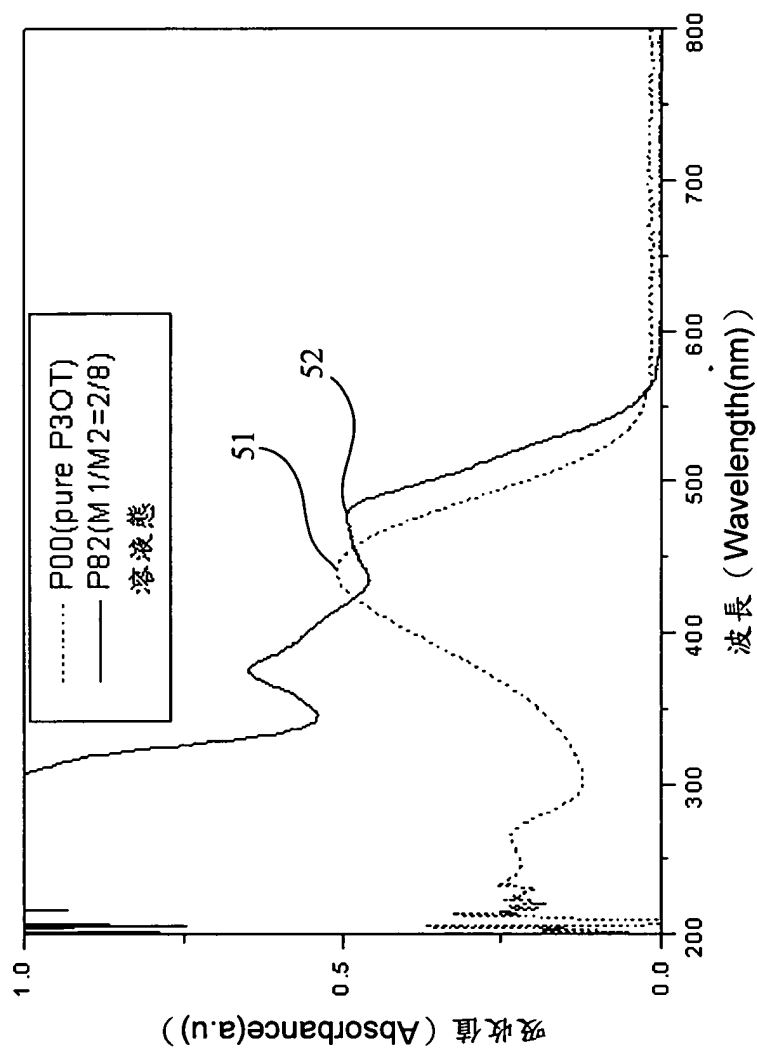
第 3 B 圖



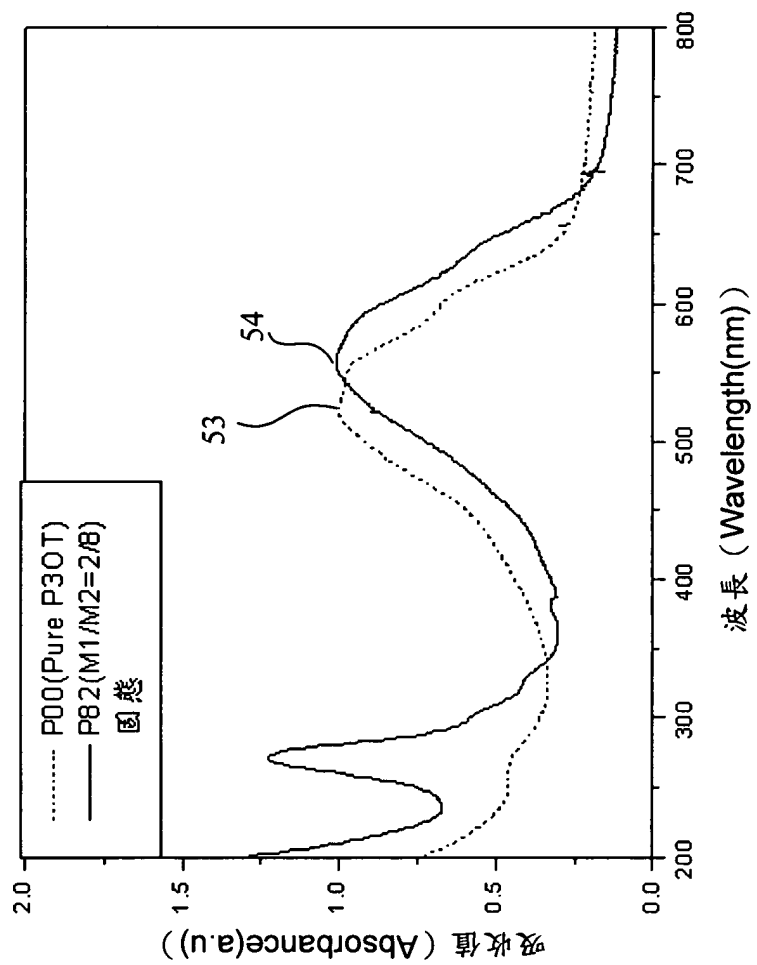
第4A圖



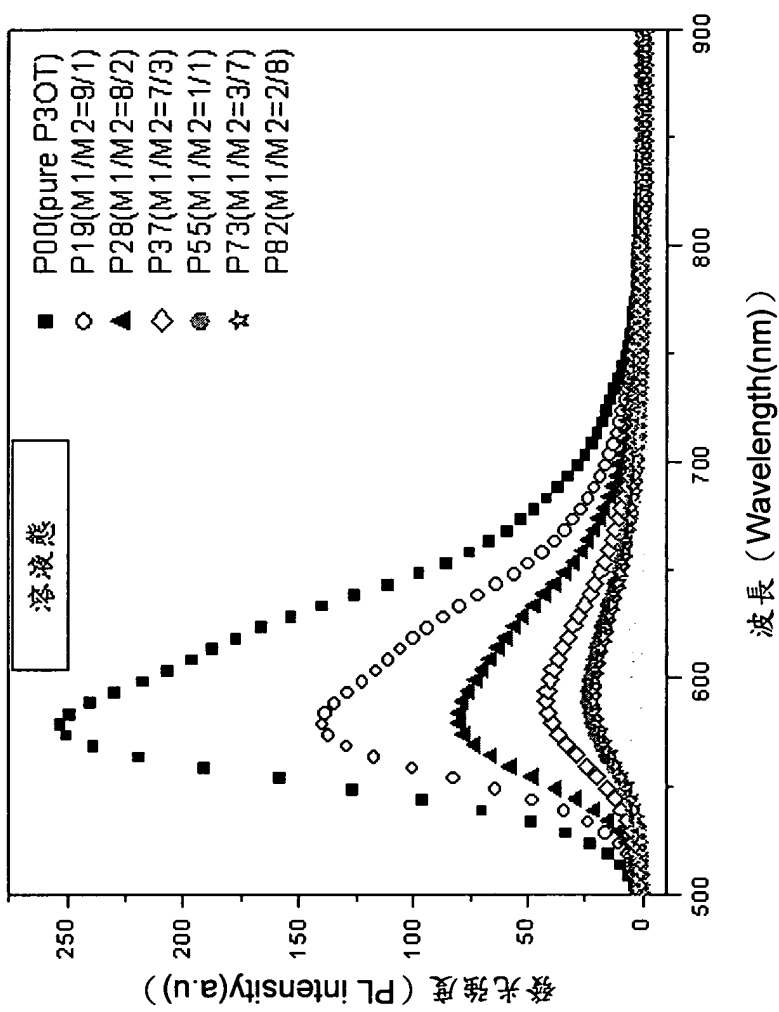
第 4 B 圖



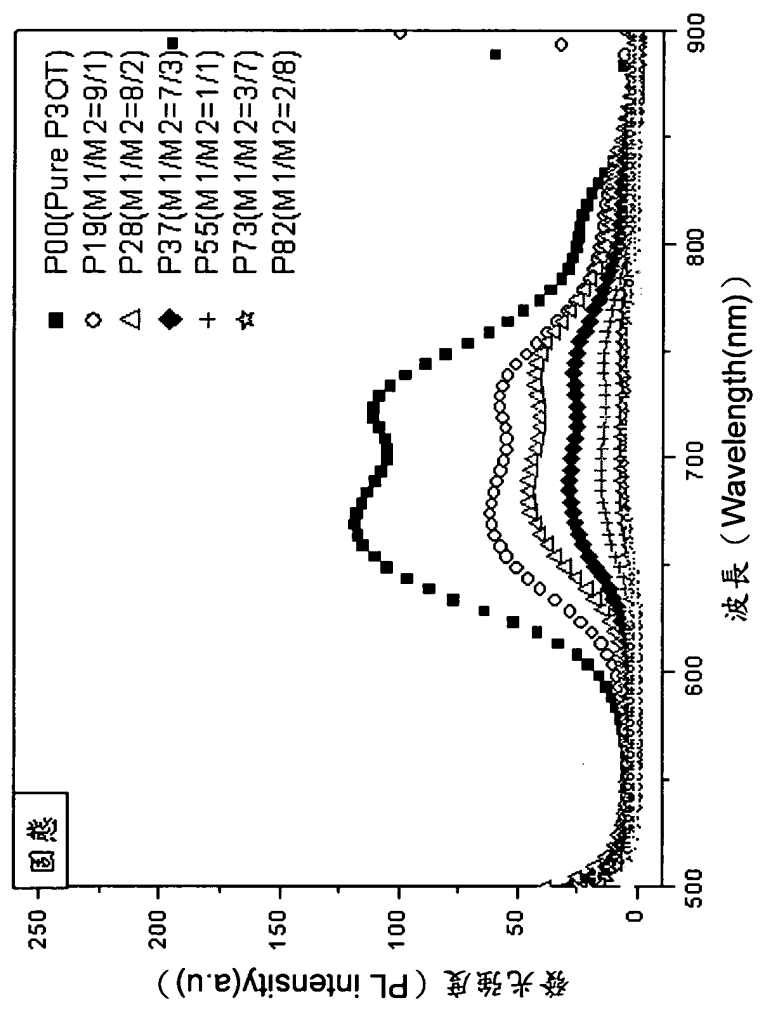
第 5 A 圖



第5B圖



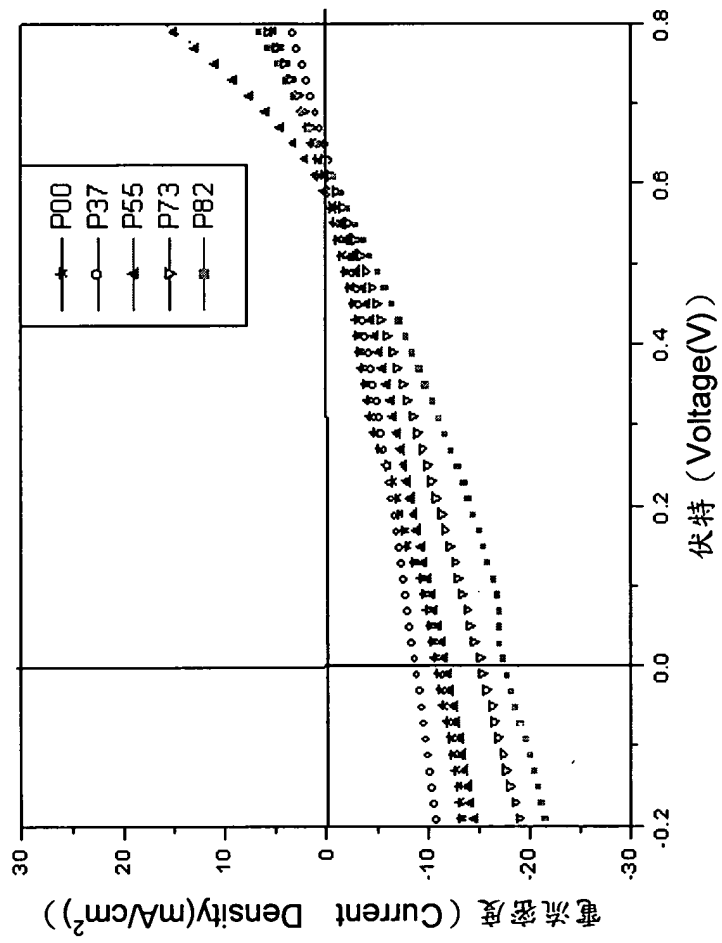
第 6 A 圖



第 6 B 圖

高分子 (Polymers)	吸收度 (absorption)	最大吸收度 (λ_{max})	發光 (PL)	最大吸收度 (λ_{max})	光學能帶 (optical bandgaps) 伏特 (eV)
	溶液態 (solution (nm))	固態 (film (nm))	溶液態 (solution (nm))	固態 (film (nm))	
P00	439	520(549, 603)	576	669(733)	1.89
P19	443	521(555, 607)	578	672(730)	1.89
P28	446	523(557, 610)	583	677(735)	1.88
P37	464	530(615)	589	679(736)	1.85
P55	470	540(628)	590	685(743)	1.82
P73	476	548(631)	592	691(745)	1.81
P82	478	556(638)	596	694(752)	1.77

第 6 C 圖



第7A圖

高分子與PCBM重量比 (Weight ratio of polymer to PCBM)	開路電壓 (V_{oc} (V))	光電流 (J_{oc} (mA/cm ²))	填充因數 (FF (%))	能量轉換效率 (PCE (%))
P00:PCBM = 1:2	0.59	8.7	23.6	1.22
P55:PCBM = 1:2	0.64	9.4	30.2	1.68
P73:PCBM = 1:2	0.62	12.4	28.0	2.15
P82:PCBM = 1:2	0.69	14.2	31.1	2.80

$$PCE (\%) = FF \times V_{oc} \times J_{sc}$$

第7B圖