



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I499611 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：102141537

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

H01L31/04 (2014.01)

(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, CHAIN SHU (TW)；林敬堯 LIN, CHING YAO (TW)；王建隆 WANG, CHIEN LUNG (TW)；吳忠憲 WU, JHONG SIAN (TW)；趙翊翔 CHAO, YIHSIANG (TW)；鄭竣丰 JHENG, JYUN FONG (TW)；蔡明機 TSAI, MING CHI (TW)；王進立 WANG, CHIN LI (TW)

(74)代理人：蔡清福

(56)參考文獻：

CN 102344549A

US 2007/0295398A1

Michael Schäferling and Peter Bäuerle, Porphyrin-functionalized oligo- and polythiophenes, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1132-1141

Na Xiang, Yijiang Liua, Weiping Zhoua, Hui Huang, Xia Guoa, Zhuo Tana, Bin Zhaoa, Ping Shena, Songting Tan, Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene π -conjugated copolymers for polymer solar cells, *European Polymer Journal*, Volume 46, Issue 5, May 2010, Pages 1084-1092

Guangtao Li, Tianyu Wang, Andrea Schulz, Sheshanath Bhosale, Matthias Lauer, Pamela Espindola, Jürgen Heinzeb and Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Porphyrin-acetylene-thiophene polymer wires, *Chem. Commun.*, 2004, 552-553

Beatriz Peladoa, Pilar de la Cruza, Victoria González-Pedrob, Eva M. Bareab, Fernando Langaa, Effect of the bridge substitution on the efficiency of dye-sensitized solar cells, *Tetrahedron Letters*, Volume 53, Issue 49, 5 December 2012, Pages 6665-6669

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

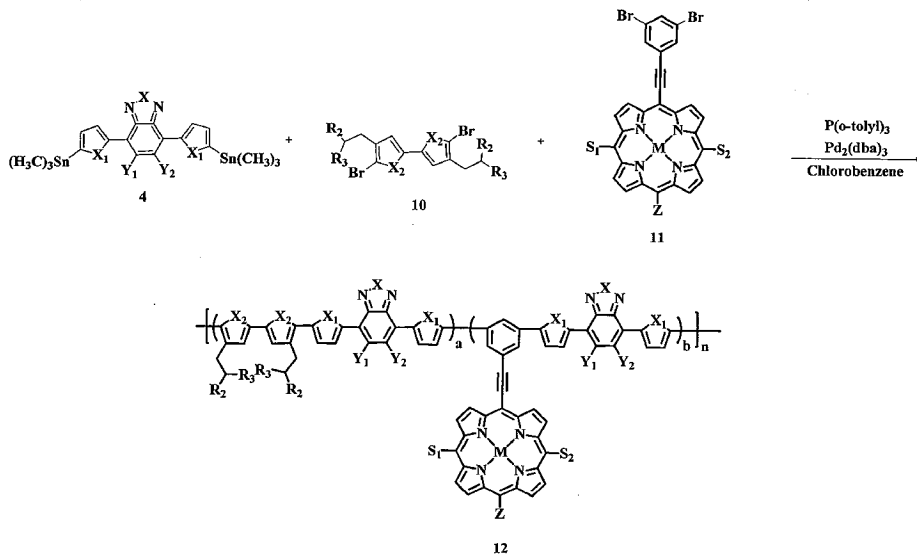
共軛高分子化合物

CONJUGATED POLYMER COMPOUND

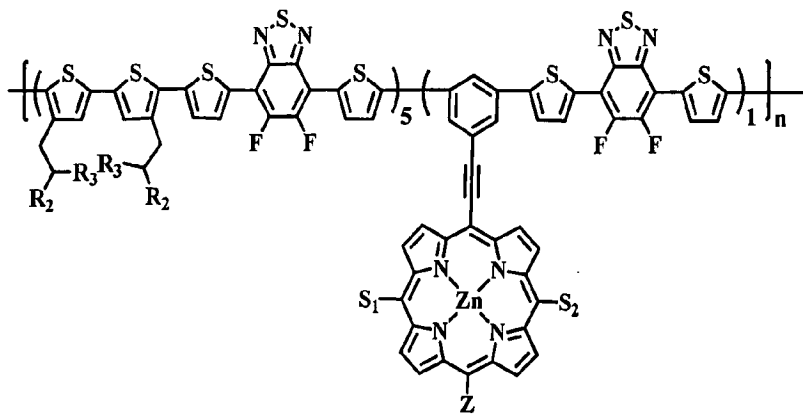
(57)摘要

本發明係提供一種共軛高分子化合物，包含：一高分子主鏈；以及一紫質化合物，係具有可吸收太陽能中一藍光區域之吸光性，其鍵結於該高分子主鏈，以形成該高分子主鏈的一側鏈。

The present invention provides a conjugated polymer compound, comprising a main polymer chain and a porphyrin compound. The porphyrin compound has absorbance of a blue region in absorbable solar energy, which is bonded on the main polymer chain to form a side chain of the main polymer chain.



第 1 圖(f)



發明摘要

※ 申請案號：102141537

※ 申請日：102. 11. 14

※IPC 分類：

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 31/04 (2014.01)

【發明名稱】(中文/英文)

共軛高分子化合物/ Conjugated Polymer Compound

【中文】

本發明係提供一種共軛高分子化合物，包含：一高分子主鏈；以及一紫質化合物，係具有可吸收太陽能中一藍光區域之吸光性，其鍵結於該高分子主鏈，以形成該高分子主鏈的一側鏈。

【英文】

The present invention provides a conjugated polymer compound, comprising a main polymer chain and a porphyrin compound. The porphyrin compound has absorbance of a blue region in absorbable solar energy, which is bonded on the main polymer chain to form a side chain of the main polymer chain.

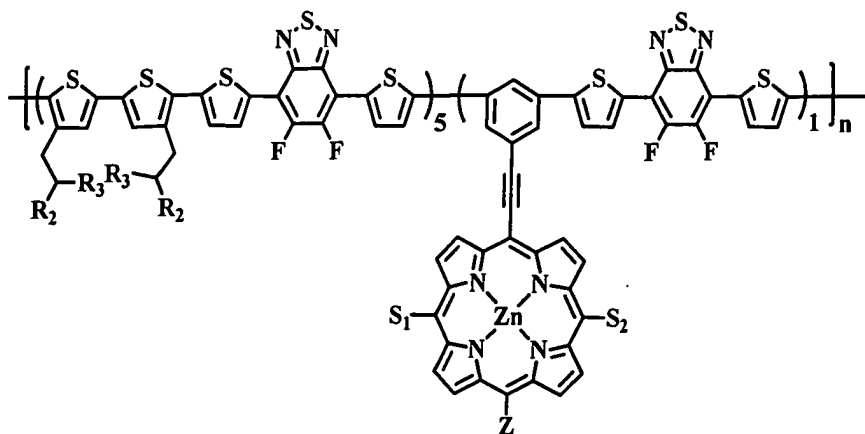
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖(f)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

共軛高分子化合物/ Conjugated Polymer Compound

【技術領域】

【0001】 本案係關於一種高分子化合物，尤指一種共軛高分子化合物。

【先前技術】

【0002】 現今運用於太陽能電池的材料包含矽晶、化合物型及有機等類型，其中有機類型之製造與花費相較於其他類型來的簡單與低廉，其依元件架構不同又可細分為染料敏化電池及有機薄膜太陽能電池。一般應用於有機薄膜太陽能電池中的有機材料具有約 $10^5 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的吸光係數，此特質表示該有機薄膜太陽能電池可更有效率的應用太陽光。但目前發展出的有機太陽能電池在光電轉換效率及元件壽命均較差及短，使商業應用價值大打折扣。

【0003】 是以，為提升高分子太陽能電池 (polymer solar cells, PSCs) 的光電轉換效率，並降低其製程成本以作為商業化運用，所製造之元件需要具有 1)強及寬廣的太陽光光譜吸收能力、2)高載子遷移率、3)低的最高佔據分子軌域能階 (Energy Level of Highest Occupied Molecular Orbital; EHOMO 及 4)具良好溶解度等特性，其中第 3)點特性能使高分子太陽能電池達成高短路電流、高開路電壓、與高光電轉換效率(power conversion efficiency, PCE)之效果，而第 4)點特性則使所製造之元件得以進行低成本的溶劑濕式與大面積製程。

【0004】 共軛高分子材料可透過 1)修飾共軛主鏈結構以提升太陽光光譜吸收能力、改善載子遷移率並調控分子軌域能階、2)修飾側鏈烷基以提升分子的溶解度與固態結構。早期的共軛分子，如聚 3-己基噻吩 (poly(3-hexylthiophene))，其對於紅光至近紅外光範圍(600 nm - 900 nm)的太

陽光子收集能力較差，故效率難以提升。而低能隙高分子(Low bandgap polymers)的設計使材料的吸收帶產生紅移至 600 nm - 900 nm，改善前述問題，但同時也產生新的缺點，即在 400 nm - 600 nm 吸收較弱，故致使其無法有效利用太陽光中短波長高能量的光(400 nm - 600 nm)，亦無法有效利用太陽光中長波長低能量的光(>900 nm)。

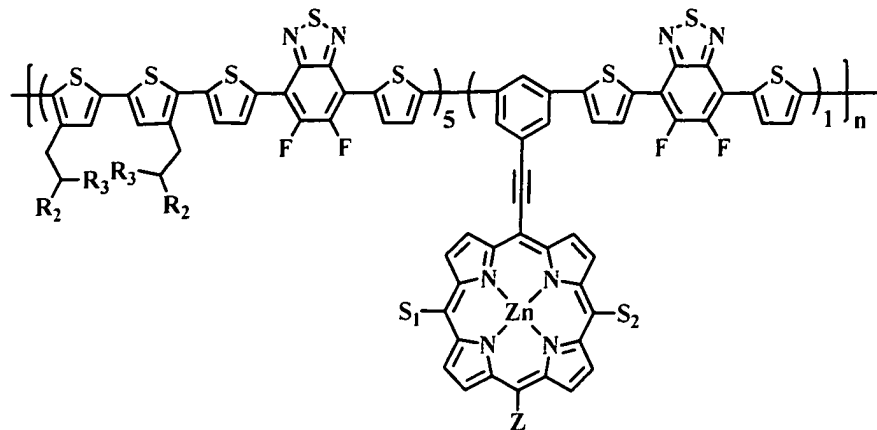
【0005】 紫質(porphyrins)化合物能有效吸收短波長太陽光，能作為提升共軛性高分子材料吸光能力的理想功能性單元。但現有文獻在低能隙高分子材料或傳統共軛高分子中導入紫質單元均造成元件效能下降，原因在於紫質單元為較大的環狀分子，故引用此單元一來會破壞高分子主鏈的共軛結構，使得紅光區域(600 nm - 900 nm)吸收下降，反而造成元件電流過低；二來會影響材料的固態堆疊，使主動層的形態發生變化，導致元件填充因子(FI)下降。由於以上因素，使得含有紫質單元的高分子太陽能元件光電轉換效率與穩定性偏低。因此，現階段仍沒有高效能且高穩定性的近全太陽光譜吸收材料以及含紫質光敏性材料可以使用在聚合物太陽能電池上。

【0006】 爰是之故，申請人有鑑於習知技術之缺失，發明出本案「共軛高分子化合物」，以改善上述缺失。

【發明內容】

【0007】 本發明係提供一種含紫質化合物之共軛高分子化合物，再藉由調控紫質化合物於共軛高分子化合物中的側鏈位置，使其不破壞高分子主鏈共振結構，並藉由調控紫質化合物於該共軛高分子化合物中的比例，使其不破壞分子間的堆疊，在適當的條件之下，可得到同時具有共軛高分子優點及紫質化合物優點的 P 型共軛高分子，再將此 P 型共軛高分子與 N 型材料於各種有機溶劑中進行混摻，形成一有機薄膜太陽能電池中主動層的一材料，再以一塗佈方式（如旋轉塗佈）將該材料塗佈於有機薄膜太陽能電池元件層之間，藉此達到高效率且近太陽光全光譜吸收之有機薄膜太陽能電池。

【0008】 本發明之一面向係提供一種共軛高分子化合物，具如下結構式：

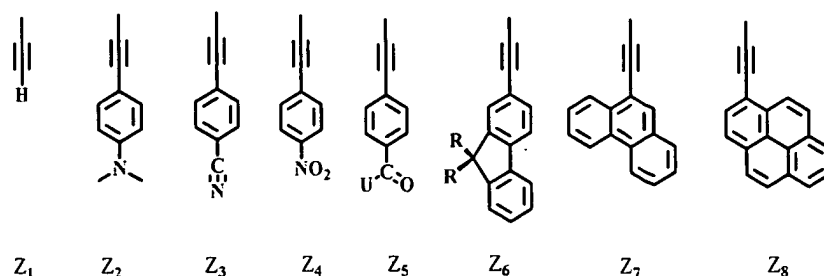


其中該共軛高分子化合物係由一主鏈及一側鏈所組成，該主鏈係包含 n 個芳香雜環化合物所組成，該側鏈係為一紫質化合物；

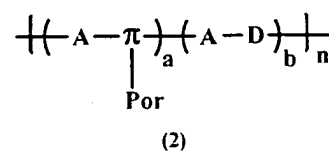
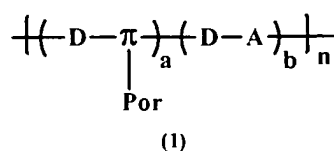
其中 n 係選自範圍 1-100，而 R_2 係為 C_8 直鏈之飽和烷基及 R_3 係為 C_{10} 直鏈之飽和烷基；

其中 S_1 及 S_2 係分別獨立選自 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；以及

Z 係分別選自結構式 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 及 Z_8 其中之一，該等結構式如下：



【0009】 本發明之另一面向係提供一種共軛高分子化合物，具如下通式 1 及 2 的其中之一：



其中：

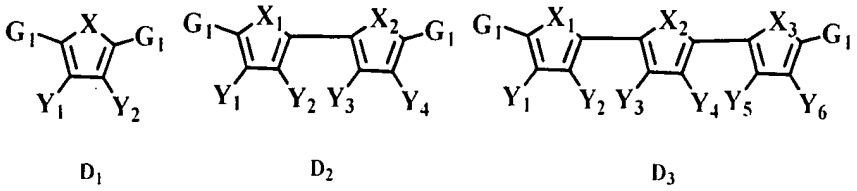
π 係選自 C_{6-16} 不飽和芳香環或選自 C_{3-16} 不飽和芳香雜環，其中該 C_{3-14} 不飽和芳香雜環中係包含至少一雜原子；

該雜原子係至少包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se)的其中之一；

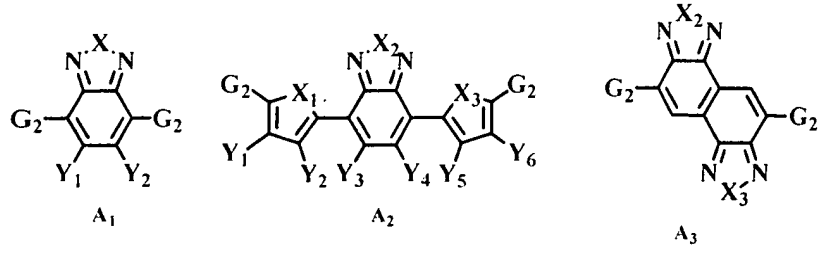
該 C_{3-14} 不飽和芳香雜環更包含 N_{1-3} ；

A 選自 A_{1-3} ，D 選自 D_{1-3} ；

結構式 D_1 、 D_2 及 D_3 如下：



結構式 A_1 、 A_2 及 A_3 如下：



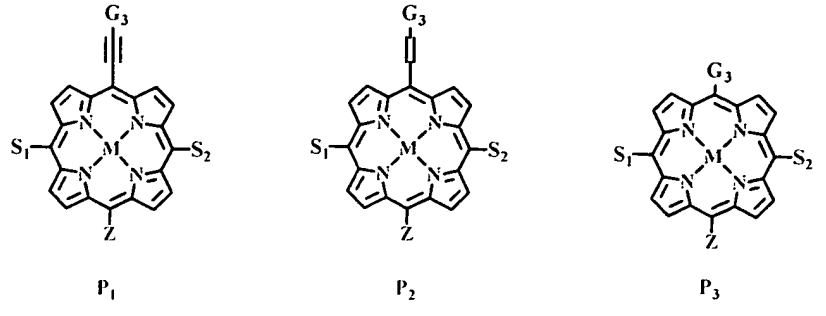
R 係選自氫、 C_{1-30} 直鏈之飽和烷基及 C_{6-16} 芳基其中之一；

X 及 X_{1-3} 均係選自 O、S、Se、碲(Te)、NR、 CR_2 、 SiR_2 、 GeR_2 以及 SnR_2 其中之一；

Y 及 Y_{1-12} 係均選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

G_1 係選自 π 及 A 其中之一，及 G_2 選自 π 及 D 其中之一；

Por 係指大分子雜環化合物，其中結構式 P_1 、 P_2 及 P_3 如下：

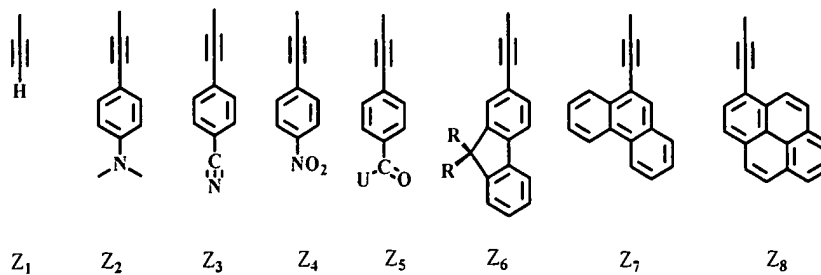


G_3 係為 π ;

M 係自 Zn^{2+} 及 $2H^+$ 選其中之一 ;

S_1 及 S_2 係分別獨立選自 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

Z 係分別選自結構式 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 及 Z_8 其中之一，該等結構式如下：



R 係選自氫、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C_{6-16} 芳基其中之一；

U 係選自 OR、氫、溴及碘其中之一；

該通式之係數 a 及 b 之範圍介於 1-20；以及

該通式之係數 n 之範圍介於 1-100。

【0010】 本發明之又一面向係提供一種共軛高分子化合物，包含：一高分子主鏈；以及一紫質化合物，係具有可吸收太陽能中一藍光區域之吸光性，其鍵結於該高分子主鏈，以形成該高分子主鏈的一側鏈。

【0011】 本發明之共軛高分子化合物除可應用於太陽能光電產業外，亦可運用於有機光感測器產業及軟性顯示器產業等領域，其可經由調控鍵結於該共軛高分子化合物之該高分子主鏈上的官能性單元（如，紫質化合物）、該官能性單元與該高分子主鏈之重量組成分比例或其他因子（如，混摻材料（如高分子種類）、所應用的溶劑（如四氫呋喃、甲苯、氯苯、雙氯苯）等技術）以獲得欲達成之應用範圍。

【0012】 爲了易於說明，本發明得藉由下述之實施例及圖示而得到充分瞭解，並使得熟習本技藝之人士可以據以完成之，然本發明之實施型態

並不限制於下列實施例中。

【圖式簡單說明】

【0013】

本案得藉由下列圖式之詳細說明，俾得更深入之瞭解：

第 1 圖 (a) 係本發明一實施例之高分子單體之合成反應示意圖。

第 1 圖 (b) 係本發明另一實施例之高分子單體之合成反應示意圖。

第 1 圖 (c) 係本發明一實施例之共軛高分子之合成反應示意圖。

第 1 圖 (d) 及 (e) 係分別為本發明一實施例之含紫質化合物之共軛高分子之結構通式。

第 1 圖 (f) 係本發明一實施例之含紫質化合物之共軛高分子之合成反應示意圖。

第 2 圖 (a) 及 (b) 係分別為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之紫外光/可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖，(a) 為待測物呈溶液狀態，而 (b) 為待測物呈薄膜狀態。

第 2 圖 (c) 及 (d) 係分別為本發明一實施例之含紫質化合物之不同比例的共軛高分子之 UV-Vis 吸收光譜圖，(c) 為待測物呈溶液狀態，而 (d) 為待測物呈薄膜狀態。

第 3 圖 (a) 係為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之循環伏安計量 (CV) 示意圖。

第 3 圖 (b) 係為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之能階圖。

第 4 圖 (a) 係為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子所組成之正結構太陽能元件之電流密度 (CD) / 電壓 (V) 示意圖。

第 4 圖 (b) 係為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子所組成之反結構太陽能元件之電流密度 (CD) / 電壓 (V) 示意圖。

【實施方式】

【0014】 有機太陽能電池 (以下稱作一元件) 之一光電轉換效率 (PCE) 之程度係決定於該元件之開路電壓 (V_{oc})、短路電流 (J_{sc}) 及填充

因子 (FF) 等參數, 如【式 1】所示。從目前的研究, 已知主動層材料及型態係為影響該 PCE 的主因。一般來說, 主動層係由一電子予體與一電子受體所組成, 其中該電子予體與該電子受體的搭配及選用, 係與該電子予體與該電子受體材料之最高佔據分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 及最低未佔據分子軌域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 相關, 此進一步表示該電子予體與該電子受體材料對於元件之吸光範圍、激子拆解及該元件的開路電壓等等有所影響, 換句話說, 前述該等影響因子係受該元件之主動層材料及型態而變化及影響, 因此選擇該電子予體與該電子受體之材料與其間搭配所產生的能階極為重要。

$$\text{【0015】 } PCE = P_{max}/P_{in} = FF \times J_{sc} \times V_{oc}/P_{in} \quad \text{【式 1】},$$

其中 P_{max} 係為元件能輸出的最大電能, 而 P_{in} 係為模擬光源儀器產生的入射光能。

【0016】 該電子予體材料係為一 P 型材料, 其係由一紫質化合物 11 及一複數高分子單體 4、10 所組成, 如第 1 圖 (f) 所示, 其組成具有低能隙特性之一共軛高分子化合物 12。此外, 該電子受體材料係為一 N 型材料, 其包含一富勒烯 (Fullerene) 衍生物。

【0017】 請參閱第 1 圖 (d) 及 (e), 其係分別為本發明一實施例之含紫質化合物之共軛高分子之結構通式。該等通式係以一主鏈及一側鏈所構成, 其中該主鏈係由拉電子基團 A 的化合物、推電子基團 D 的化合物、 π 電子基團的化合物 π 所構成, 並可藉由不同比例 a、b 來變化該主鏈結構與性質, 其中 n 係為重複單元的數目, 而該側鏈係由一紫質化合物 Por 所構成。

【0018】 該電子予體係由一紫質化合物 Por 及一複數高分子單體 D、A、 π 所組成, 其中 D、A 分別表示複數個推電子基團 (Donor, D) 及拉電子基團 (Acceptor, A) 的化合物, π 指一 π 電子基團化合物。以前述該等複數高分子單體所形成的一高分子主鏈具有一推拉電子系統, 此種推拉電子系統的設計係由 D 及 A 之 HOMO 及 LUMO 進行混成, 來產生具新的分子軌域之低能隙的共軛高分子化合物, 該低能隙的共軛高分子化合物種類之選用係與該材料之分子間非共價作用力、主導分子中之主導元素及其

吸光性質有關。由於該電子予體材料之主導分子在自組裝或在固態排列形成有序結構時之分子間非共價作用力，將會影響該電子予體堆疊及結晶性質，進一步決定電洞遷移率之程度，並影響該元件之短路電流及光電轉換效率。由於主導分子中之主導元素的化學性質係由其最外層電子組態所決定，而同族元素具有相同的最外層電子組態，是以，同族元素將具有相似的化學性質，舉例來說，呋喃(Furan)、噻吩(Thiophene)、硒吩(selenophen)等。對於吸光性質方面，本發明中的該電子予體材料之選用係均選自光波長範圍在 600~800 nm 具有光吸收性質的材料。

【0019】 該高分子主鏈可藉由各種官能基修飾以達成預期的化學性質，且該高分子主鏈之材料係包含呋喃(Furan)、噻吩(Thiophene)、硒吩(selenophen)、碲吩(tellurophene)、吡咯(Pyrrole)、環戊烯(cyclopentene)、噻咯(silole)、germole、錫芴(stannole)、口罌二唑(oxadiazole)、噻二唑(thiadiazole)、硒二唑(selenadiazole)、三唑(Triazole)、二唑(Diazole)、吡喃(pyran)、吡咯(Pyrrole)及吡嗪(pyrazine)之衍生物至少其中之一或其任意組合。而該 π 電子基團化合物係選自 C_{3-16} 芳香烴、 C_{3-16} 不飽和芳香雜環、及多環芳香烴其中之一。

【0020】 該富勒烯衍生物係選自碳七十衍生物($PC_{61}BM$)及碳六十衍生物($PC_{71}BM$)其中之一。

【0021】 本發明所合成的含紫質化合物之共軛高分子，可運用於高分子太陽能電池，特別是有機薄膜太陽能電池中。藉由調控紫質化合物在具低能隙的共軛高分子中的位置以及比例，可以有效的控制吸光範圍以及堆疊影響，並獲得同時具有該共軛高分子及該紫質化合物優點的光敏性材料，再將此含紫質化合物之共軛高分子與 $PC_{71}BM$ 或 $PC_{61}BM$ 混摻於各種有機溶劑中，形成一有機薄膜太陽能電池中主動層的一材料，再以一塗佈方式(如旋轉塗佈)將該材料塗佈於有機薄膜太陽能電池元件層之間，藉此達到 $PCE = 8.2\%$ 的高效率且近全光譜吸收之有機薄膜太陽能電池，如表八所示。

【0022】 本發明提供一系列具有含紫質化合物的共軛高分子，其中合成反應流程係包含下列四種：

【0023】 流程一（第一圖(a)）係為合成具低能隙之共軛高分子前高分子單體的合成反應示意圖，其中所合成出之高分子單體在該共軛高分子結構中，視為一推電子基團 D 的化合物。當代號 1 化合物中取代基 Y_1 、 Y_2 係以氟基取代(F)，且 X 以硫基(S)取代時，會產生 5,6-二氟-2,1,3-苯並噻二唑（代號 1 化合物），接著以碘及硫酸對該代號 1 化合物進行碘化反應，以產生 5,6-二氟-4,7-二碘-2,1,3-苯並噻二唑（代號 2 化合物）。將代號 2 化合物與有機錫化合物 a 及二(三苯基膦)二氯化鈀 ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ，催化劑) 進行施蒂勒反應 (Stille reaction)，得到代號 3 化合物，最後使用二異丙基氨基鋰(lithium diisopropylamide, LDA)與三甲基氯化錫(chlorotrimethylstannane) 反應以得到代號 4 化合物。

【0024】 流程二（第一圖(b)）係為合成具低能隙之共軛高分子前高分子單體的合成反應示意圖，其中所合成出之高分子單體在該共軛高分子結構中，視為一拉電子基團 A 的化合物。首先，以 N-溴代丁二醯亞胺 (N-Bromosuccinimide, NBS)、三苯基膦 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$) 及二氯甲烷 (CH_2Cl_2)（作為溶劑）對醇類化合物（代號 5 化合物）進行溴化反應，以產生溴代烷化合物(代號 6 化合物)。接著由代號 6 化合物與金屬鎂在四氫呋喃(THF)（作為溶劑）中反應以製得格林納試劑（代號 7 化合物），再於 THF 中將另一溴化合物 b 與該代號 7 化合物進行取代反應後產生代號 8 化合物。接著在二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 作為溶劑下，以 NBS 與代號 8 化合物進行溴化反應，以產生代號 9 化合物。最後，以 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 作為催化劑、AgF 作為氧化劑及二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)作為溶劑之情況下，對該代號 9 化合物進行氧化偶聯反應，以產生代號 10 化合物。

【0025】 R_2 及 R_3 係獨立選自氫、 C_{1-30} 直鏈之飽和烷基及 C_{6-16} 芳基其中之一。X 及 X_1 - X_2 係獨立選自氧(O)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、NR、 CR_2 、 SiR_2 、 GeR_2 以及 SnR_2 其中之一，其中 NR、 CR_2 、 SiR_2 、 GeR_2 以及 SnR_2 之 R 基團係選自氫、 C_{1-30} 直鏈之飽和烷基及 C_{6-16} 芳基其中之一。 Y_{1-2} 係獨立選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一。

【0026】 流程三（第一圖(c)）係為合成具低能隙之共軛高分子之合成路徑示意圖。藉由 Stille coupling 將代號 4 化合物及代號 10 化合物進行微波聚合，可得到低能隙的共軛高分子（代號 13 化合物）。

【0027】 流程四（第一圖(f)）係為合成含紫質化合物之共軛高分子之合成路徑示意圖。藉由 Stille coupling 將代號 4 化合物、代號 10 化合物及 1,3-二溴-5-紫質苯化合物（代號 11 化合物）進行微波聚合，可得到含紫質化合物之共軛高分子（代號 12 化合物），其中該合成係藉由一苯環或其他芳香族化合物將一紫質化合物導入該高分子主鏈（代號 4 化合物、代號 10 化合物）中，以合成出在一側鏈位置之該紫質化合物的共軛高分子（代號 12 化合物），此種設計可防止該紫質化合物直接形成於該共軛高分子主鏈中，進而破壞該主鏈的電子推拉系統。

【0028】 該含紫質化合物之共軛高分子係可選擇具有不同官能基之紫質化合物、不同種類的高分子單體及不同比例的高分子單體。此外，更可藉由 Stille coupling 將代號 4 化合物、代號 10 化合物及 1,3-二溴苯化合物進行微波聚合，以得到作為對照組之共軛高分子（代號 14 化合物）（未顯示），即不含紫質化合物的具低能隙的共軛高分子。

【0029】 欲了解該高分子主鏈上鍵結之官能基對整體化合物（如代號 13 化合物）之化學性質的影響，是以，當該代號 13 化合物中的 Y_1 及 Y_2 係以氟基(-F)取代、 X 、 X_1 - X_2 係以硫(-S)取代及 R_2 與 R_3 係分別以直鏈烷基- C_8H_7 與- $C_{10}H_{21}$ 取代後，形成代號 13-1 化合物。而當該代號 13 化合物中的 Y_1 及 Y_2 係以氫基(-H)取代、 X 、 X_1 - X_2 係以-S 取代及 R_2 與 R_3 係分別以直鏈- C_8H_7 與- $C_{10}H_{21}$ 取代後，形成代號 13-2 化合物。對呈溶液狀態的該代號 13-1 及 13-2 化合物做光學性質分析（UV-Vis 測試，未顯示），可知該代號 13-1 及 13-2 化合物均具有三個吸收主峰，其波長範圍分別為 400 nm、560 nm 及 700 nm，其中 400 nm 附近的吸收峰為 π - π^* 躍遷 (π - π^* transition) 的吸收，560 nm 附近的吸收峰為分子內間推電子與拉電子基團造成推拉電子效應，而產生電荷轉移的吸收 (intramolecular charge transfer, ICT)，700 nm 附近的吸收峰為分子間的聚集所造成，其中相較於代號 13-2 化合物，代號 13-1 化合物吸收峰係具有一藍移現象（未顯示），此現象係因氟原子的拉電子特

性，讓該共軛高分子的 HOMO 及 LUMO 能階下降，使得能隙變大進而產生藍移現象（指波峰往短波長方向移動），此外，由光學分析結果更可觀察到該代號 13-1 化合物具有較大的分子間作用力。而對呈一薄膜狀態的該代號 13-1 及 13-2 化合物做光學性質分析（UV-Vis 測試，未顯示），可知由於共軛高分子之間堆疊的更緊密，所以兩化合物之吸收峰皆有紅移的現象（指波峰往長波長方向移動）出現，其中兩者之最大吸收峰約在波長 650 nm 附近（未顯示），由前述光學分析結果推得，該代號 13-1 及 13-2 化合物的光學能隙分別為 -1.65 eV 及 -1.59 eV。

【0030】 當對該代號 13-1 及 13-2 化合物做電化學分析（未顯示），即以循環伏安計量測呈薄膜狀態之代號 13-1 及 13-2 化合物，可算出代號 13-1 化合物之 HOMO 及 LUMO 的能階分別為 -5.54 及 -3.68 eV，而代號 13-2 化合物之 HOMO 及 LUMO 的能階分別為 -5.18 及 -3.57 eV。由於較低的 HOMO 能階在太陽能元件上可有效的提高開路電壓，且可提高在有機場效電晶體元件上的抗氧化能力。因此，由上述可知，代號 13-1 化合物之 HOMO 及 LUMO 的能階均較低。是以，含有 F 原子的代號 13-1 化合物除了可增加非共價作用力外，更能有效的提升元件效率與穩定性。

【0031】 當以代號 13-1 及 13-2 化合物（指電子予體）分別與 PC₇₁BM（指電子受體）來作為主動層材料來製成一太陽能元件時，所構成之一結構包含：陽極、電洞注入層、主動層、電子傳輸層及陰極，該結構依排列可分成一正結構與一反結構，其中一正結構（ITO/PEDOT:PSS/代號 13-1 化合物:PC₇₁BM/Ca/Al）及一反結構（ITO/ZnO/代號 13-1 化合物:PC₇₁BM/MoO₃/Ag）的異質界面元件之太陽能電池元件（未顯示），在太陽光源模擬器（AM 1.5G 100mW/cm²）下做量測（未顯示）。該正結構元件之 PCE 值為 6.41%（開路電壓為 0.78 V，短路電流為 12.17 mA/cm²，填充因子為 67.5%）。在反結構元件中，其 PCE 值為 6.82%（開路電壓為 0.77 V，短路電流為 13.51mA/cm²，填充因子為 65.6%），其效率的提升主要來自短路電流的提升。從 IPCE 的圖中（未顯示）可發現正結構的外部量子效率最高只有 50%，但在反式結構上最高可達 65%，其因推測可能為含有氟的予體材料表面能較低，所以在主動層成膜時，高分子材料會分布於主動層上方較

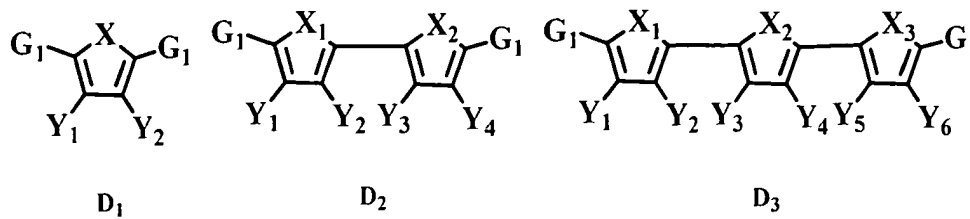
為靠空氣的地方，PC₇₁BM 則會分布於主動層下方，造成主動層垂直相分離，此種分布方式較符合反式結構電子電洞的收集方向，因此短路電流值有所提升。

【0032】 針對含有不同同族元素的該代號 13 化合物對整體化合物的影響之研究，X₁ 分別以氧 (O)、硫 (S) 及硒 (Se) 來取代，形成代號 13-O 化合物、代號 13-S 化合物及代號 13-Se 化合物，其均以 F 取代 Y₁ 及 Y₂、以 S 取代 X 及 X₂，及以 C₈H₇ 與 C₁₀H₂₁ 取代 R₂ 與 R₃。對上述三種化合物做光學及電學分析 (未顯示)，可知三種化合物的 HOMO 能階會隨原子序增高而提升，如代號 13-O 化合物之 HOMO 能階係為 -5.57 eV、代號 13-Se 化合物之 HOMO 能階係為 -5.39 eV，而代號 13-O 及 13-Se 化合物之 LUMO 能階係分別為 -3.56 eV 及 -3.70 eV，得知代號 13-O 化合物是三者中能隙最大的，是以其吸收峰會有藍移的現象；而代號 13-Se 化合物是三者中能隙最小的，是以其吸收峰會有紅移的現象。比較代號 13-1 化合物、代號 13-O 化合物及代號 13-Se 化合物之熱、光學及電學性質，得知呈薄膜狀態的代號 13-O 化合物之分子間作用力最小，而代號 13-Se 化合物之分子間作用力最大，又從 UV-Vis 圖之分子堆疊的吸收峰強度，推測出三者中代號 13-Se 化合物的結晶度較高，熱分析、UV-Vis 及 XRD 結果可佐證此推測 (未顯示)，據此，代號 13-Se 化合物的電荷遷移率高達 0.36 cm²V⁻¹s⁻¹，而代號 13-O 化合物因結晶性及成膜性不佳，導致其電荷遷移率低於兩者。當將上述三者 (代號 13-O 化合物、代號 13-Se 化合物、代號 13-1 化合物) 作為有機薄膜太陽能電池元件中之材料時，在正結構時在因電壓下降幅度較大影響，使得代號 13-Se 化合物表現較不如代號 13-1 化合物，不過在反結構因代號 13-Se 化合物電流提升幅度較代號 13-1 化合物來的大，因此整體效率提升幅度也較代號 13-1 化合物來得明顯。此外，代號 13-O 化合物因 HOMO 能階最低，因此元件 V_{oc} 最大，但因成膜性及電荷遷移率不佳，導致元件短路電流及填充因子表現不佳，因此效率偏低。

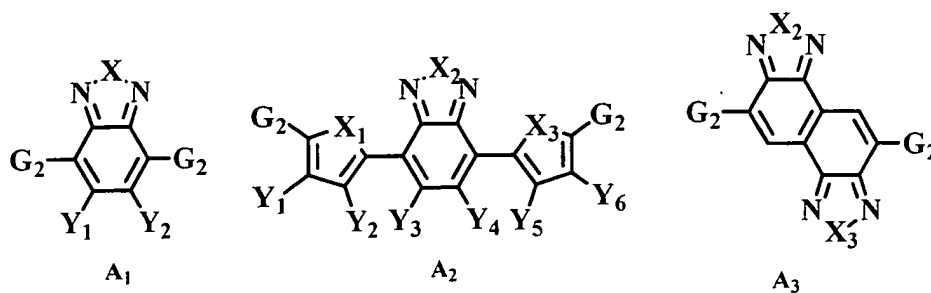
【0033】 由上述可知，共軛高分子中之官能基之選擇係對所製備出的有機薄膜太陽能電池元件的效率具有影響，是以，由複數高分子單體與一 π 電子基團所組成的具有低能隙的共軛高分子中，該 π 電子基團係可選自

C₆₋₁₆ 不飽和芳香環或選自 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環，其中該 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環中係包含至少一雜原子；該雜原子係至少包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se)的其中之一；該 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環更包含 N₁₋₃；以及其中複數高分子單體可就其電性分成拉電子基團 A 的化合物及推電子基團 D 的化合物，A 選自 A₁₋₃，D 選自 D₁₋₃；

其中結構式 D₁、D₂ 及 D₃ 如下：



結構式 A₁、A₂ 及 A₃ 如下：

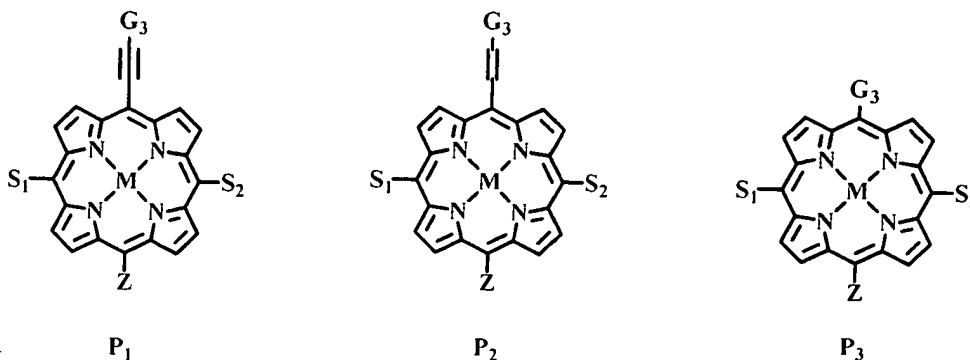


R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈之飽和烷基及 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；X 及 X₁₋₃ 係獨立選自 O、S、Se、Te、NR、CR₂、SiR₂、GeR₂ 以及 SnR₂ 其中之一；以及 Y 及 Y₁₋₁₂ 係獨立選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一。G₁ 係選自 π 及 A 其中之一，及 G₂ 選自 π 及 D 其中之一

【0034】 請參閱第 1 圖 (d) 及 (e)，其係分別為本發明一實施例之含紫質化合物之共軛高分子之結構通式。該等通式係以一主鏈及一側鏈所構成，其中該主鏈係由拉電子基團 A 的化合物、推電子基團 D 的化合物、π 電子基團的化合物 π 所構成，並可藉由不同比例 a、b 來變化該主鏈結構與性質，其中 n 係為重複單元的數目，而該側鏈係由一紫質化合物 por 所構成。

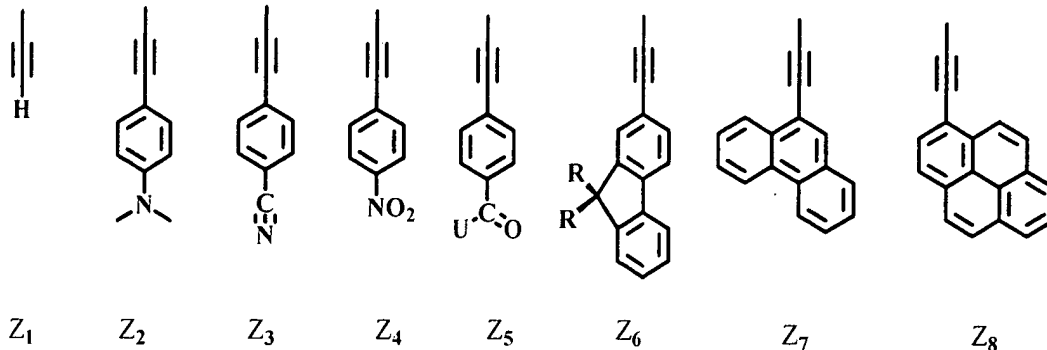
【0035】 該紫質化合物 Por 係指大分子雜環化合物，其中結構式

P₁、P₂及P₃如下：



其中 G₃ 係為 π，M 係自 Zn²⁺ 及 2H⁺ 選其中之一；S₁ 及 S₂ 係分別獨立選自 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係獨立選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

Z 係分別選自結構式 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇ 及 Z₈ 其中之一，該等結構式如下：

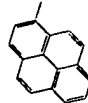


其中 R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；U 係選自 OR、氯、溴及碘其中之一；該通式之係數 a 及 b 之範圍介於 1-20；以及該通式之係數 n 之範圍介於 1-100。

【0036】 如第 1 圖 (f) 所示，該代號 12 化合物係具有一藍光區域的吸收，其主要來由係為做為該側鏈的紫質化合物所產生的 Soret 頻帶的藍光吸收，此設計能補足高分子主鏈在藍光區域吸收不足的缺點，其中該代號 12 化合物可以該紫質化合物上之取代基 Z 是否含有官能基、所含官能基種類（如，胺基、芘等）及高分子主鏈(D、A、π)/紫質化合物 Por 之比例來分

類，如表一及表二所示。

表一

共軛高分子代號	紫質化合物 Por	紫質化合物之取代基 Z
P0	沒有	沒有
PPor	有	H-
PPor-Me ₂ N	有	(CH ₃) ₂ N-
PPor-Py	有	C ₁₆ H ₁₀ ⁻ 

表二

共軛高分子代號	高分子主鏈(D、A、π)/紫質化合物 Por
PPor-Py-1	2/1
PPor-Py-2	5/1

【0037】 表三係為表一及表二中化合物的熱性質分析（如 TGA 或 DSC）。由表三可知，五個共軛高分子之熱裂解溫度皆在 400 °C 以上，表示其熱穩定性皆不錯。此外，對於 DSC 所量測共軛高分子之熱性質，以沒有導入紫質化合物 Por 的共軛高分子 P0 熔點最高(287 °C)。將紫質化合物 Por 導入高分子主鏈之側邊後，因紫質化合物 Por 為較龐大的之官能基，造成在共軛高分子之側邊立體阻礙變大影響整體堆疊，所以導入紫質化合物 Por 後的共軛高分子熔點皆有下降並且在 DSC 上觀測到的放熱峰也不明顯。但在調降紫質化合物 Por 於高分子中所佔的比例後(PPor -Py -2)，雖然熔點並無上升，但是吸放熱峰皆變得較為明顯，可能為共軛高分子之間妨礙堆疊紫質化合物 Por 減少，使共軛高分子彼此之間的排列規則性有所提升。

表三

共軛高分子代號	T _d (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)
P0	447	287	279
PPor	450	258	249
PPor-Me ₂ N	428	243	224

PPor-Py-1	441	268	265
PPor-Py-2	445	264	245

【0038】 僅針對紫質化合物 Por 之不同官能基在 UV-Vis 光譜圖的影響，以三個紫質化合物 Por (Por、Por-Me₂N、Por-Py) 作為待測物種類，由 UV-Vis 光譜圖 (待測物係呈溶液狀態) (未顯示) 可知當紫質化合物 Por 上無官能基 (Por) 時，會有一個在波長 440 nm 的主要 Soret 頻帶吸收與在波長 567 nm、618 nm 兩個較弱的 Q 頻帶吸收。當紫質化合物 Por 之 Z 為一推電子基團 ((CH₃)₂N-) 或是延長 π 電子基團化合物之共軛長度 (Por-Py，即指紫質化合物 Por 之 Z 為 C₁₆H₁₀-) 時，會因分子能隙變小使吸光紅移，此時，其主要的 Soret 頻帶吸收分別是 459 nm 以及 466 nm，但加上推電子基團的 Soret 頻帶的吸收強度會下降至比原本紫質還弱；於 Q 頻帶吸收方面，具有官能基的紫質化合物皆變為單一吸收峰，分別是 667 nm 及 670 nm，但兩者的吸光係數皆比原本紫質的 Q 頻帶吸收還高。

【0039】 由 UV-Vis 光譜圖 (待測物係呈薄膜狀態) (未顯示) 可知，紫質化合物 (Por，不具有官能基團) 略有藍移現象，其可能為 H-type aggregation 所造成，但具有官能基團 ((CH₃)₂N-、C₁₆H₁₀-) 的紫質化合物 (Por-Me₂N、Por-Py) 皆具有紅移的現象，其可能為 J-type aggregation 所造成。

【0040】 請參閱第 2 圖 (a) 及 (b)，其係分別為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之紫外光/可見光 (UV-Vis) 吸收光譜圖，其中 (a) 為待測物呈溶液狀態，而 (b) 為待測物呈薄膜狀態。參與待測之共軛高分子化合物係如表一及表二所示，包含 PPor、PPor-Me₂N、PPor-Py-1 及 P0。由第 2 圖 (a) 及表四所示，可知共軛高分子 P0 在波長 430 nm 有較弱的 π-π* 的躍遷吸收 (a)，其主要的吸收峰係落在波長 625 nm，其係由分子內電荷轉移 (ICT) 所產生的吸收峰 (b)，在波長 682 nm 則是由高分子間聚集所產生的堆疊吸收，可知當高分子側邊不含龐大的紫質化合物時，高分子本身具有不錯的堆疊，此現象亦可以 DSC 實驗結果所佐證 (未顯示)。將紫質化合物 Por 導入高分子主鏈後，共軛高分子之吸收光譜圖便出現紫質化合物

Por 特有的 Soret 頻帶及 Q 頻帶的吸收峰，其中 Soret 頻帶吸收峰強度甚至超過高分子的 ICT 吸收，至於高分子堆疊所產生的吸收則無發現，此現象係對應於 DSC 實驗結果（未顯示）。

由第 2 圖（b）及表四所示，可發現高分子的 ICT 以及紫質化合物 Por 的 Q 頻帶吸收峰強度有所上升，不過仍然沒有觀察到因高分子聚集產生的吸收峰，且在薄膜狀態下吸收也無明顯紅移，此顯示出在分子側邊過多的龐大的紫質化合物 Por 是會妨礙高分子自身的堆疊排列。

表四

共軛高分子代號	溶液狀態之吸收峰波長 λ_{\max} (nm)		薄膜狀態之吸收峰波長 λ_{\max} (nm)		λ_{onset} (nm)
	Soret 頻帶	Q 頻帶	Soret 頻帶	Q 頻帶	
PPor	439	569, 618	439	750	750
PPor-Me ₂ N	459	663	663	745	745
PPor-Py-1	466	668	659	750	750
P0	430 ^(a)	625 ^(b)	625 ^(a)	760 ^(b)	760

【0041】請參閱第 2 圖（c）及（d），其係分別為本發明一實施例之含紫質化合物之不同比例的共軛高分子之 UV-Vis 吸收光譜圖，其中（c）為待測物呈溶液狀態，而（d）為待測物呈薄膜狀態。參與待測之共軛高分子化合物係如表一及表二所示，包含 PPor-Py-1、PPor-Py-2 及 P0。由第 2 圖（c）及表五所示，可知當調降紫質化合物 Por 於高分子主鏈的比例時，如第 2 圖（c）中共軛高分子 PPor-Py-2，其在溶液狀態下的主要吸收峰仍為紫質化合物的 Soret 頻帶，但其 Q 頻帶的吸收則不明顯，取而代之的是高分子 ICT 之吸收峰變得比較明顯，如此一來，高分子在藍光區域與紅光區域的吸光強度就較為平等，但高分子的堆疊吸收仍然沒有出現。由第 2 圖（d）及表五所示，當在薄膜態時，可以看到高分子 ICT 的吸收峰強度有大幅提升的現象，且高分子的堆疊吸收峰也有出現，同時紫質化合物的 Soret 頻帶的吸收峰也有保留。由此可知，若紫質化合物 Por 與高分子主鏈的比例控制得當，是可以增加藍光區域的吸收，並且對高分子的 ICT 吸收及高分子堆疊的現象影響不大，因此可藉由調控紫質化合物 Por 於高分子主鏈中的比

例控制吸光範圍，以達到全光譜吸收的共軛高分子，即有機薄膜太陽能電池元件中主動層之電子予體的材料。

表五

共軛高分子代號	溶液狀態之吸收峰波長 λ_{max} (nm)		薄膜狀態之吸收峰波長 λ_{max} (nm)		λ_{onset} (nm)
	Soret 頻帶	Q 頻帶	Soret 頻帶	Q 頻帶	
PPor-Py-1	466	663	468	659	750
PPor-Py-2	466	636 ^(b)	468	627 ^(b)	760
P0	430 ^(a)	625 ^(b)	432 ^(a)	625 ^(b)	760

【0042】 關於前述共軛高分子之電化學分析，請參閱第 3 圖 (a) 及第 3 圖 (b)。第 3 圖(a)及第 3 圖(b)係分別為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之循環伏安計量 (CV) 示意圖及本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子之能階圖。參與待測之共軛高分子化合物係如表一及表二所示，包含 PPor、PPor-Me₂N、PPor-Py-1、PPor-Py-2 及 P0。如第 3 圖 (a) 及表六所示，由利用循環伏安計量(CV)量測呈薄膜態的共軛高分子之氧化還原曲線圖可知，根據氧化以及還原電位並用二茂鐵校正過後，可以計算出 P0 的共軛高分子化合物之 HOMO 能階為 -5.41 eV，當導入紫質化合物 Por 後，共軛高分子 PPor 的 HOMO 能階來到 -5.36 eV，兩者間並無太大的變化，但若導入含芘的官能基之紫質化合物 Por-Py 的共軛高分子化合物 PPor-Py-1，其 HOMO 能階則略有上升來到 -5.29 eV，不過影響最大的是導入含有推電子基團 (-CH₃)₂N 的紫質化合物 Por，如共軛高分子化合物 PPor-Me₂N，其 HOMO 能階有大幅的提升來到 -5.18 eV。電化學能隙方面則因帶有推電子基 (-CH₃)₂N 的紫質化合物 Por 使 HOMO 能階有提升，造成能隙下降到 1.9 eV，其他高分子的能隙皆在 2 eV 附近。

表六

共軛高分子代號	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E _{g, cv} (eV)	E _{g, cv} (eV)
PPor	-5.36	-3.19	2.17	1.65
PPor-Me ₂ N	-5.18	-3.26	1.92	1.66
PPor-Py-1	-5.29	-3.31	1.98	1.65

PPor-Py-2	-5.30	-3.31	1.99	1.63
P0	-5.41	-3.35	2.06	1.63

【0043】 請參閱第 4 圖 (a) 及第 4 圖 (b)，其係分別為本發明一實施例之含不同紫質化合物之共軛高分子所組成之正結構及反結構太陽能元件之電流密度 (CD) / 電壓 (V) 示意圖，其中正結構及反結構係指 ITO/ZnO/共軛高分子:PC₇₁BM/MoO₃/Ag 及 ITO/PEDOT:PSS/共軛高分子:PC₇₁BM/Ca/Al 的異質界面元件，並將此不同結構的太陽能元件在太陽光源模擬器 (AM 1.5G 100mW/cm²) 下做量測，其結果如表七、表八所示，而元件特徵圖如第 4 圖 (a) 及第 4 圖 (b) 所示。

【0044】 單純的低能隙的共軛高分子 P0 已經有不錯的光電轉換效率，其 PCE 為 5.32 % (開路電壓為 0.76 V，短路電流為 11.34 mA/cm²，填充因子為 61.7%)；當將紫質化合物 Por 導入高分子主鏈時所形成的共軛高分子化合物 PPor 之元件，其電流並無如預期的上升反而還降低，其主要是因導入過多得紫質化合物 Por 會使共軛高分子化合物 PPor 之元件的主要吸收峰落在偏藍光區域的部分，使得共軛高分子化合物 PPor 之元件的光吸收區域與太陽發射光譜不太吻合，所以無法有效利用太陽光。若是將含芘官能基的共軛高分子化合物 PPor 導入高分子主鏈時所形成之共軛高分子化合物 PPor-Py-1 之元件，因紅光區域的吸收有所提升，所以電流比起 PPor 還要高，但仍因導入太多紫質化合物 Por 使得 PPor-Py-1 吸光區域還是偏藍光區域，所以電流仍沒有比 P0 還高。至於 PPor-Me₂N 則因推電子基團的存在使整個共軛高分子化合物 HOMO 能階偏高，造成元件電壓偏低，另外該共軛高分子化合物對於做元件所使用的 ODCB 溶解度不佳，因此無法形成品質良好的薄膜，導致 FF 過低。

【0045】 為了改善共軛高分子化合物吸光偏藍光區域的問題，因此調降紫質化合物 Por 與高分子主鏈的比例，經過下降紫質化合物 Por 與高分子主鏈的比例的共軛高分子化合物 PPor-Py-2，因藍光區域與紅光區域的吸收強度差不多相等，在元件整體表現上可以看見電流有明顯的增加，整體的轉換效率來到 6.06%，且已經超越 P0 的光電轉換效

率。

【0046】 本案所合成之含紫質化合物之共軛高分子化合物與該富勒烯衍生物，係可用以製備一有機薄膜太陽能電池元件之一主動層材料，其中該共軛高分子化合物係作為一電子予體，而該富勒烯衍生物係作為一電子受體。該富勒烯衍生物係選自 PC₆₁BM 及 PC₇₁BM 其中之一，又在一較佳實施例中，作為該元件中之該主動層材料，該共軛高分子化合物與該富勒烯衍生物係具有一特定比例，該特定比例係為一重量百分組成分，其中該共軛高分子化合物比該富勒烯衍生物可表示為一比一特定值，且該特定值之範圍介於 0.8~1.3。

【0047】 為了進一步提升元件效率及穩定性，再將表現最好的 PPor-Py-2 及對照組 P0 製作成反式結構元件。由第 4 圖 (b) 及表八可知，共軛高分子化合物 PPor-Py-2 在反式結構元件中光電轉換效率進一步提升到 8.17% (開路電壓為 0.80 V，短路電流為 14.91 mA/cm²，填充因子為 68.4%)，其係由於短路電流的大幅提升，其應與前面所提主動層垂直相分離有關。此外，將反式結構元件在未封裝的情況下，置放 1000 小時後量測，其結果仍然維持近八成的效率值，證實該反式結構元件的穩定性也有所提升。

表七

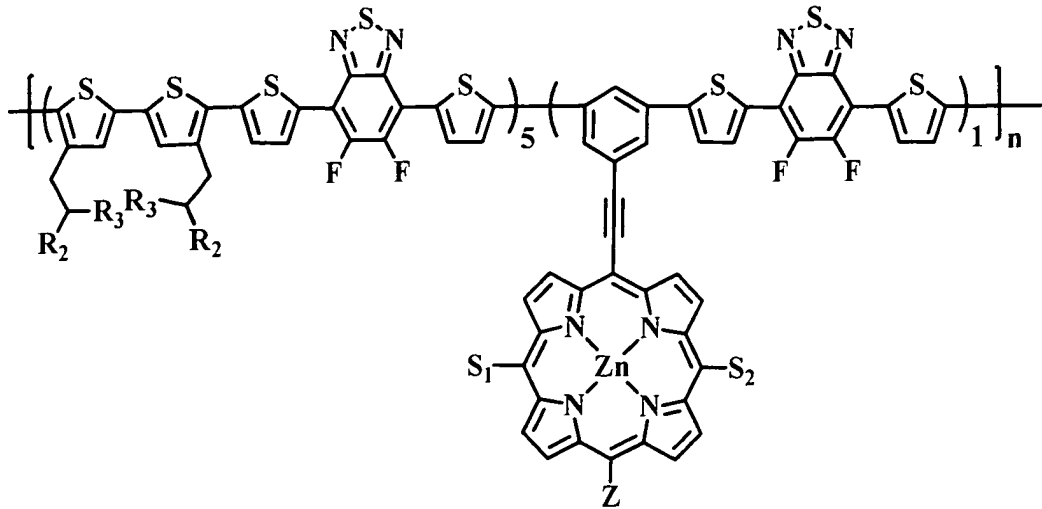
共軛高分子代號	D:Por:A	共軛高分子:PC ₇₁ BM (重量百分比)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)
PPor	2:1:3	1:0.8	0.81	8.25	62.29	4.16
PPor-Me ₂ N	2:1:3	1:3	0.68	4.41	38.5	1.16
PPor-Py-1	2:1:3	1:1	0.78	10.39	62.46	5.16
PPor-Py-2	2.5:0.5:3	1:2	0.76	12.11	65.82	6.06
P0	3:0:3	1:2	0.76	11.34	61.72	5.32

表八

共軛高分子代號	共軛高分子:PC ₇₁ BM (重量百分比)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PPor-Py-2	1:2	0.80	68.42	62.46	8.17
PPor-Py-2 ^(a)	1:2	0.76	13.50	61.52	6.03
P0	1:2	0.72	11.82	62.49	5.32

【0048】 實施例

1. 一種共軛高分子化合物，具如下結構式：

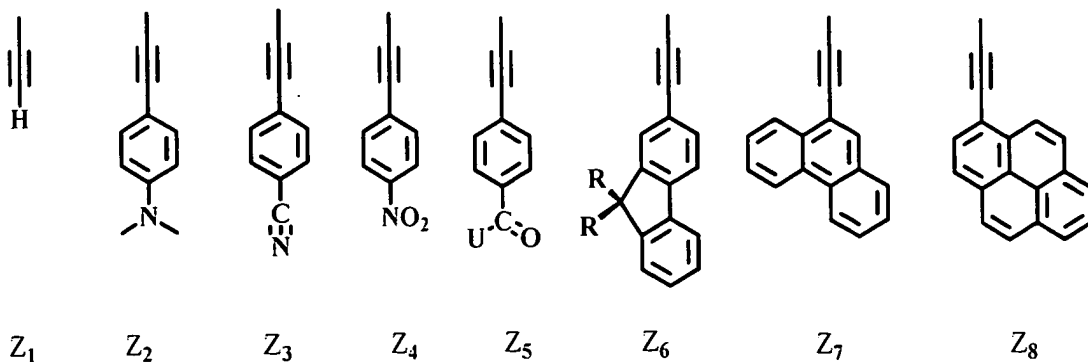


其中該共軛高分子化合物係由一主鏈及一側鏈所組成，該主鏈係包含 n 個芳香雜環化合物所組成，該側鏈係為一紫質化合物；

其中 n 係選自範圍 1-100，而 R_2 係為 C_8 直鏈之飽和烷基及 R_3 係為 C_{10} 直鏈之飽和烷基；

其中 S_1 及 S_2 係分別獨立選自 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；以及

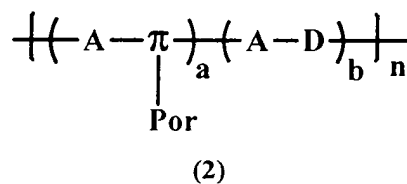
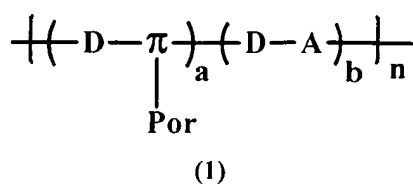
Z 係分別選自結構式 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 及 Z_8 其中之一，該等結構式如下：



R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

U 係選自 OR、氟、溴及碘其中之一。

2. 一種共軛高分子化合物，具如下通式 1 及 2 的其中之一：



其中：

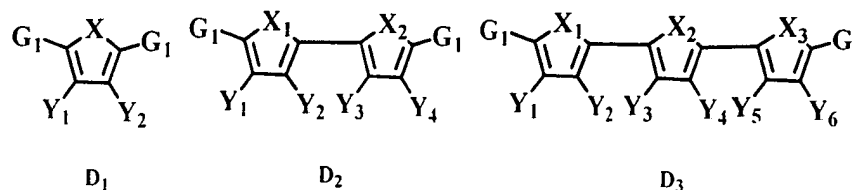
π 係選自 C₆₋₁₆ 不飽和芳香環或選自 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環，其中該 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環中係包含至少一雜原子；

該雜原子係至少包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se)的其中之一；

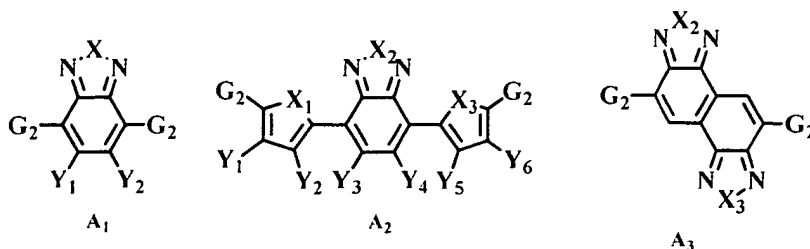
該 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環更包含 N₁₋₃；

A 選自 A₁₋₃，D 選自 D₁₋₃；

結構式 D₁、D₂ 及 D₃ 如下：



結構式 A₁、A₂ 及 A₃ 如下：



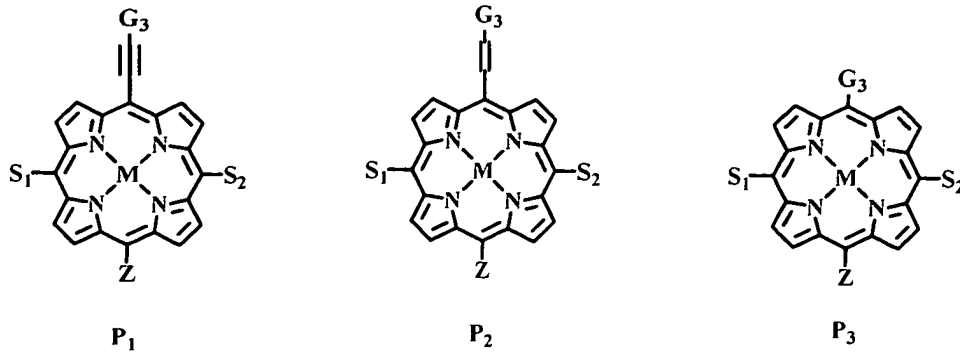
G₁ 係選自 π 及 A 其中之一，及 G₂ 選自 π 及 D 其中之一；

R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈之飽和烷基及 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

X 及 X₁₋₃ 均係選自 O、S、Se、碲(Te)、NR、CR₂、SiR₂、GeR₂ 以及 SnR₂ 其中之一；

Y 及 Y₁₋₁₂ 係均選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

Por 係指大分子雜環化合物，其中結構式 P₁、P₂ 及 P₃ 如下：

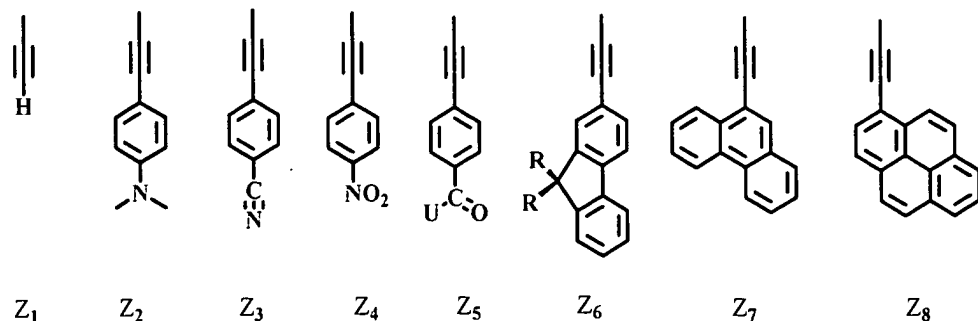


G₃ 係為 π ；

M 係自 Zn²⁺ 及 2H⁺ 選其中之一；

S₁ 及 S₂ 係分別獨立選自 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

Z 係分別選自結構式 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇ 及 Z₈ 其中之一，該等結構式如下：



R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

U 係選自 OR、氫、溴及碘其中之一；

該通式之係數 a 及 b 之範圍介於 1-20；以及

該通式之係數 n 之範圍介於 1-100。

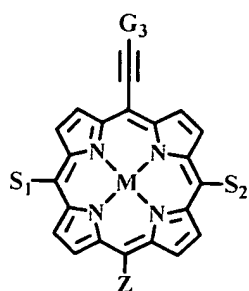
3. 如實施例 2 所述的化合物，其中：

該鹵基係選自氟以及氯其中之一；以及

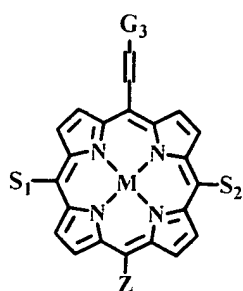
該鹵烷基係選自三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基以及三碘甲基其中之一。

4. 一種共軛高分子化合物，包含：

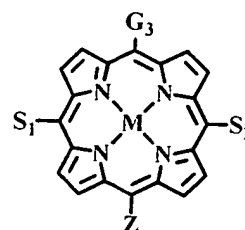
- 一 共軛高分子主鏈；以及
- 一 紫質化合物，係具有可吸收太陽能中一紫外光區域之吸光性，其鍵結於該共軛高分子主鏈，以形成該共軛高分子主鏈的一側鏈。
5. 如實施例 4 所述的化合物，其中：
- 該共軛高分子主鏈係包含：
- 一 π 電子基團，係選自 C_{3-6} 芳香烴、 C_{3-6} 不飽和芳香雜環、及多環芳香烴其中之一；以及
- 複數推/拉電子基團，其係包含呋喃 (Furan)、噻吩 (Thiophene)、硒吩 (selenophen)、碲吩 (tellurophene)、吡咯 (Pyrrole)、環戊烯 (cyclopentene)、矽咯 (silole)、germole、錫芴 (stannole)、口罌二唑 (oxadiazole)、噻二唑 (thiadiazole)、硒二唑 (selenadiazole)、三唑 (Triazole)、二唑 (Diazole)、吡喃 (pyran)、吡咯 (Pyrrole) 及吡嗪 (pyrazine) 之衍生物至少其中之一或其任意組合。
6. 如實施例 4-5 所述的化合物，其中：
- 該 C_{3-6} 不飽和芳香雜環包含至少一雜原子，該雜原子係包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se) 至少其中之一；
- 該 C_{3-6} 不飽和芳香雜環更包含 N_{1-3} ；以及
- 該多環芳香烴係選自萘 (Naphthalene) 及蔥 (anthracene) 其中之一。
7. 如實施例 4-6 所述的化合物，其中該紫質化合物係為大分子雜環化合物，並具有如下結構式 P_1 、 P_2 及 P_3 ：



P_1



P_2



P_3

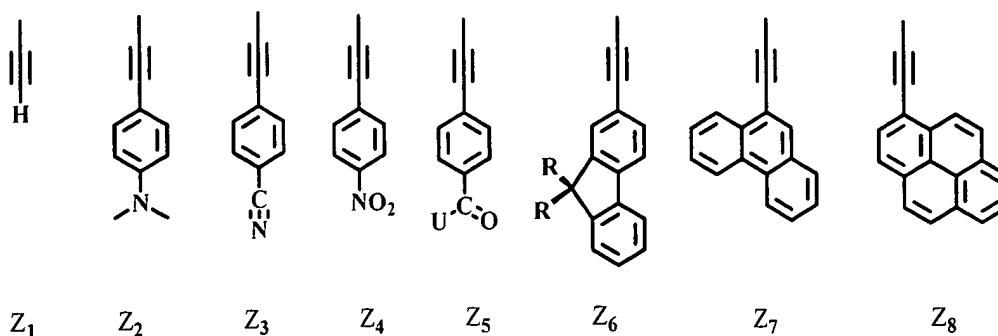
其中， G_3 係為 π ；

M 係自 Zn^{2+} 及 $2H^+$ 其中之一；以及

S_1 及 S_2 係獨立選自 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環，係包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、

鹵基、鹵烷基、氰基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一。

8. 如實施例 4-7 所述的化合物，其中該等結構式 $P_1 \sim P_3$ 更均包含一取代基 Z ，係選自結構式 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 及 Z_8 其中之一，該等結構式 $Z_1 \sim Z_8$ 如下：



其中：

R 係選自氫、 C_{1-30} 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C_{6-16} 芳基其中之一；
以及

U 係選自 OR、氯、溴及碘其中之一。

9. 如實施例 4-8 所述的化合物，其中：

該共軛高分子主鏈係決定太陽能中一紅光區域之吸光性；

該側鏈係決定太陽能中一藍光區域之吸光性；以及

該化合物為一 P 型高分子材料，可作為一電子予體，並以一特定比例與一電子受體混合而形成一有機薄膜太陽能電池之一主動層材料。

10. 如實施例 4-9 所述的化合物，其中：

該電子受體係為一富勒烯（Fullerene）衍生物，該富勒烯衍生物係選自 $PC_{61}BM$ 及 $PC_{71}BM$ 其中之一；以及

該化合物與該富勒烯衍生物係具有該特定比例，該特定比例係為一重量百分組成分，其中該化合物比該富勒烯衍生物係為一比一特定值，且該特定值之範圍介於 0.8~1.3。

【0049】 綜上所述，引入紫質化合物 Por 可同時提升高分子材料的

溶解度，及改善主動層的形態與穩定性。本發明之含紫質化合物的共軛高分子化合物是一光敏性材料，其對一般高分子太陽能電池製程常用溶劑如四氫呋喃、甲苯、氯苯、雙氯苯等都有良好溶解度。此外，在製程上不需爲了最佳化主動層的形貌而額外對主動層進行繁瑣的溶劑或熱處理，因而有利於大面積或噴墨式的量產型製程，且主動層具有高穩定性，所製作的高分子太陽能電池在沒有封裝的情況下，於空氣中放置超過 600 小時仍能保有 90 % 以上的光電轉換效率。因此，本發明提供一種全太陽光譜吸收的含紫質化合物的共軛高分子化合物的光敏性材料，該材料易於加工，且可製做出高效能、高穩定性的高分子太陽能電池。

【符號說明】

【0050】

無

【生物材料寄存】

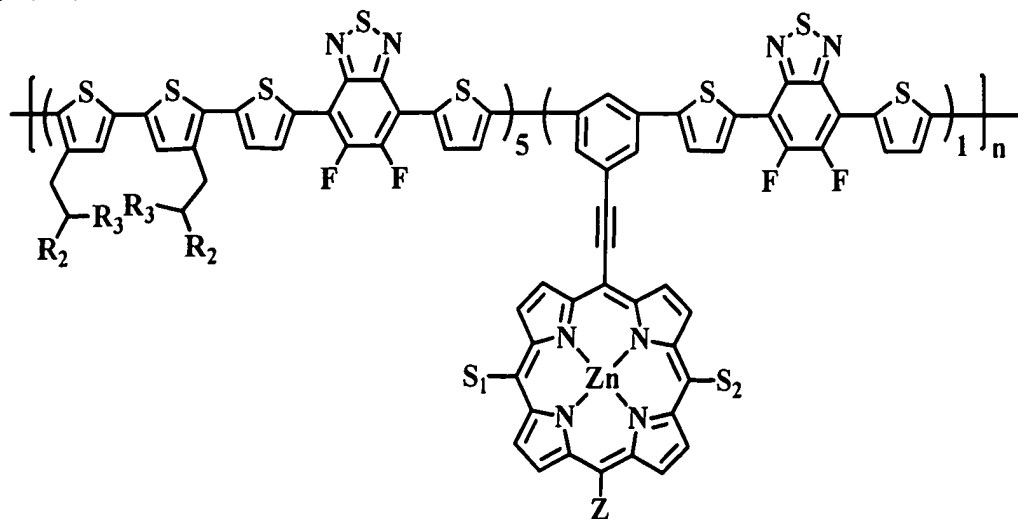
國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】 (請換頁單獨記載)

申請專利範圍

1. 一種共軛高分子化合物，具如下結構式：

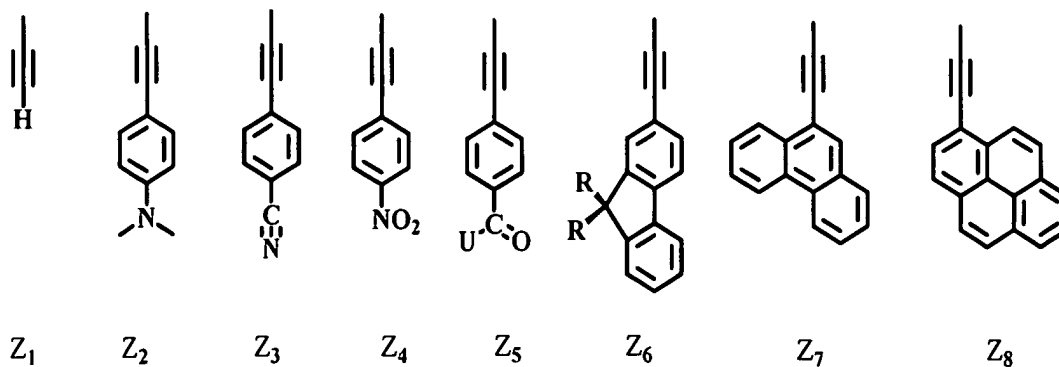


其中該共軛高分子化合物係由一主鏈及一側鏈所組成，該主鏈係包含 n 個芳香雜環化合物所組成，該側鏈係為一紫質化合物；

其中 n 係選自範圍 1-100，而 R₂ 係為 C₈ 直鏈之飽和烷基及 R₃ 係為 C₁₀ 直鏈之飽和烷基；

其中 S₁ 及 S₂ 係分別獨立選自 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；以及

Z 係分別選自結構式 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇ 及 Z₈ 其中之一，該等結構式如下：

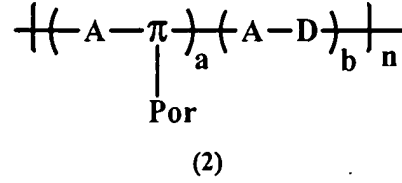
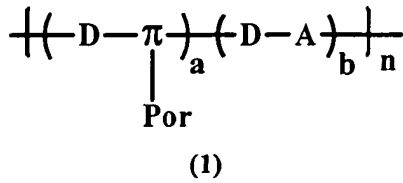


R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

以及

U 係選自 OR、氯、溴及碘其中之一；。

2. 一種共軛高分子化合物，具如下通式 1 及 2 的其中之一：



其中：

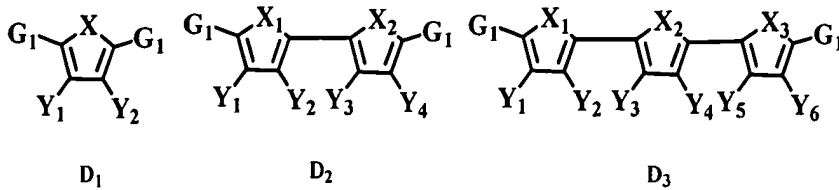
π 係選自 C₆₋₁₆ 不飽和芳香環或選自 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環，其中該 C₃₋₁₆ 不飽和芳香雜環中係包含至少一雜原子；

該雜原子係至少包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se)的其中之一；

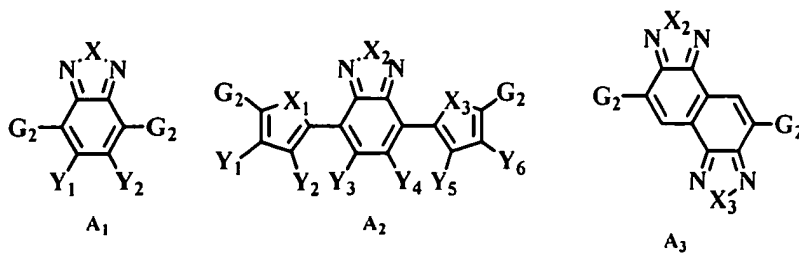
該 C₃₋₁₄ 不飽和芳香雜環更包含 N₁₋₃；

A 選自 A₁₋₃，D 選自 D₁₋₃；

結構式 D₁、D₂ 及 D₃ 如下：



結構式 A₁、A₂ 及 A₃ 如下：



G₁ 係選自 π 及 A 其中之一，及 G₂ 選自 π 及 D 其中之一；

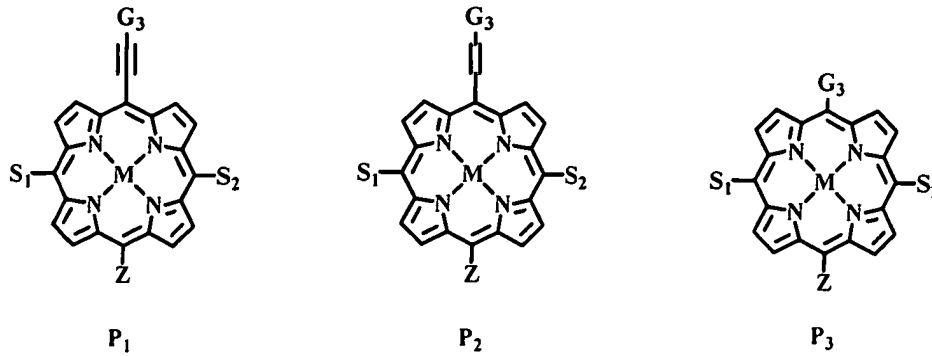
R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈之飽和烷基及 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

X 及 X₁₋₃ 均係選自 O、S、Se、碲(Te)、NR、CR₂、SiR₂、GeR₂ 以及 SnR₂ 其中之一；

Y 及 Y₁₋₁₂ 係均選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其

中之一；

Por 係指大分子雜環化合物，其中結構式 P₁、P₂ 及 P₃ 如下：

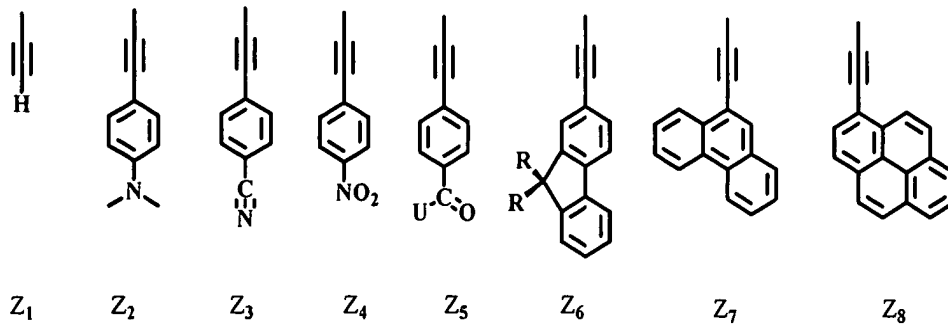


G₃ 係為 π ；

M 係自 Zn²⁺ 及 2H⁺ 選其中之一；

S₁ 及 S₂ 係分別獨立選自 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；

Z 係分別選自結構式 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇ 及 Z₈ 其中之一，該等結構式如下：



R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

U 係選自 OR、氯、溴及碘其中之一；

該通式之係數 a 及 b 之範圍介於 1-20；以及

該通式之係數 n 之範圍介於 1-100。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其中：

該鹵基係選自氟以及氯其中之一；以及

該鹵烷基係選自三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基以及三碘甲基其中之

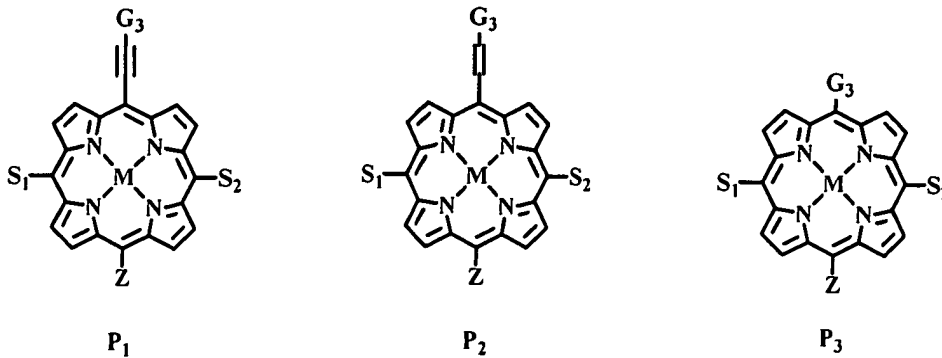
一。

4. 一種共軛高分子化合物，包含：

一 共軛高分子主鏈；以及

一 紫質化合物，係具有可吸收太陽能中一紫外光區域之吸光性，其鍵結於該共軛高分子主鏈，以形成該共軛高分子主鏈的一側鏈，

其中該紫質化合物係為大分子雜環化合物，並具有如下結構式 P₁、P₂ 及 P₃：

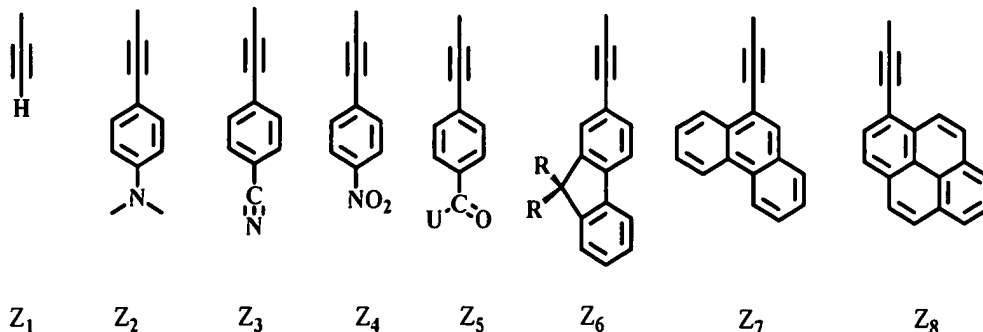


其中，G₃ 係為 π；

M 係自 Zn²⁺ 及 2H⁺ 其中之一；

S₁ 及 S₂ 係獨立選自 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基及芳基其中之一，其中該芳基中之一苯環，係包含至少一取代基，且該取代基係選自氫、鹵基、鹵烷基、氰基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷氧基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷硫基、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和酯基以及 C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和乙醯基其中之一；以及

Z 選自結構式 Z₁、Z₂、Z₃、Z₄、Z₅、Z₆、Z₇ 及 Z₈ 其中之一，該等結構式 Z₁~Z₈ 如下：



其中：

R 係選自氫、C₁₋₃₀ 直鏈或支鏈之飽和烷基與 C₆₋₁₆ 芳基其中之一；

以及

U 係選自 OR、氟、溴及碘其中之一。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化合物，其中：

該共軛高分子主鏈係包含：

一 π 電子基團，係選自 C_6 芳香烴、 C_{3-6} 不飽和芳香雜環、及多環芳香烴其中之一；以及

複數推/拉電子基團，其係包含呋喃 (Furan)、噻吩 (Thiophene)、硒吩 (selenophen)、碲吩 (tellurophene)、吡咯 (Pyrrole)、環戊烯 (cyclopentene)、噻咯 (silole)、germole、錫芴 (stannole)、口罌二唑 (oxadiazole)、噻二唑 (thiadiazole)、硒二唑 (selenadiazole)、三唑 (Triazole)、二唑 (Diazole)、吡喃 (pyran)、吡咯 (Pyrrole) 及吡嗪 (pyrazine) 之衍生物至少其中之一或其任意組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之化合物，其中：

該 C_{3-6} 不飽和芳香雜環包含至少一雜原子，該雜原子係包含氮(N)、硫(S)、氧(O)及硒(Se) 至少其中之一；以及

該多環芳香烴係選自萘 (Naphthalene) 及蒽 (anthracene) 其中之一。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之化合物，其中該雜原子係包含 N_{1-3} 。

8. 如申請專利範圍第 4 項所述之化合物，其中：

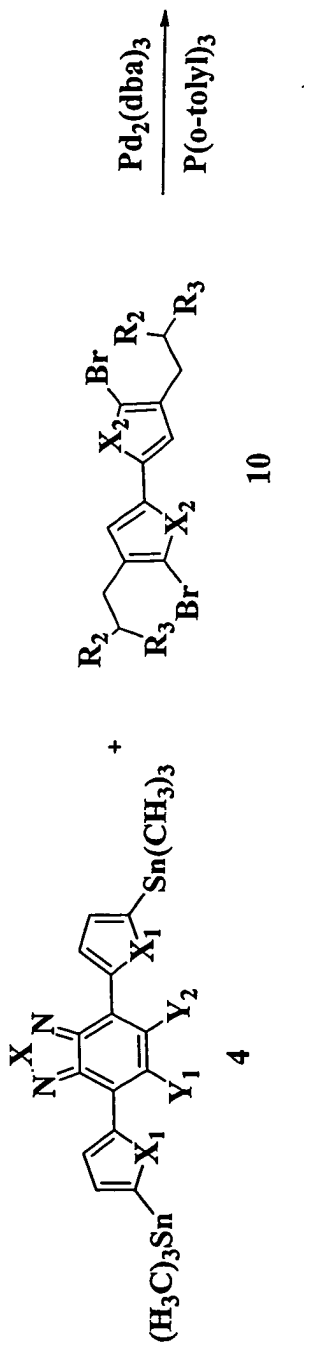
該共軛高分子主鏈係決定太陽能中一紅光區域之吸光性；

該側鏈係決定太陽能中一藍光區域之吸光性；

該化合物為一 P 型高分子材料，可作為一電子予體，並以一特定比例與一電子受體混合而形成一有機薄膜太陽能電池之一主動層材料；

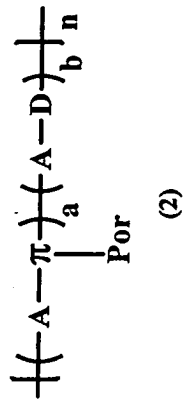
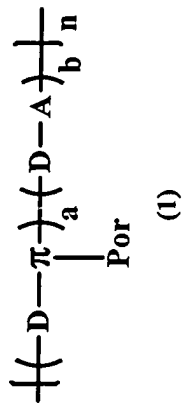
該電子受體係為一富勒烯 (Fullerene) 衍生物，該富勒烯衍生物係選自 $PC_{61}BM$ 及 $PC_{71}BM$ 其中之一；以及

該化合物與該富勒烯衍生物係具有該特定比例，該特定比例係為一重量百分組成分，其中該化合物比該富勒烯衍生物係為一比一特定值，且該特定值之範圍介於 0.8~1.3。



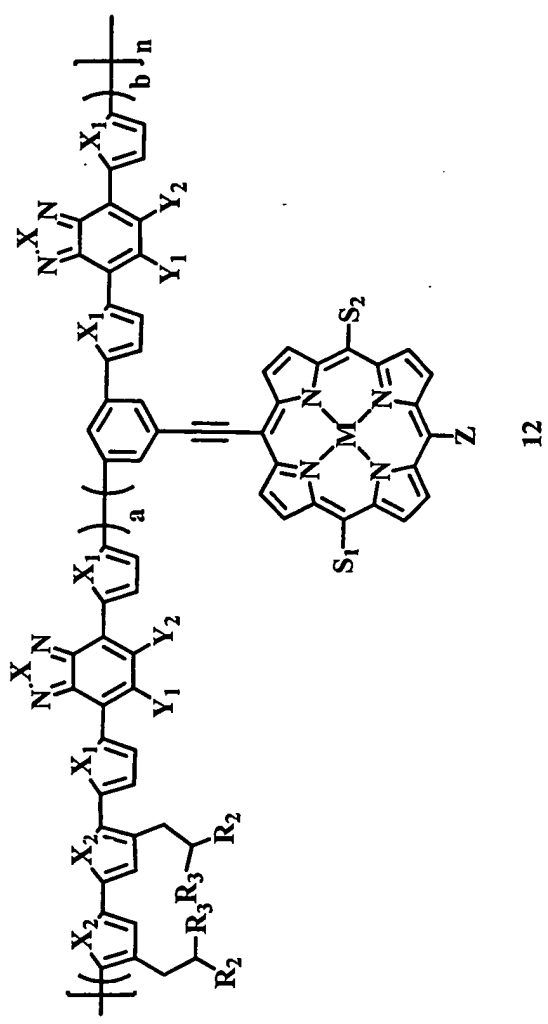
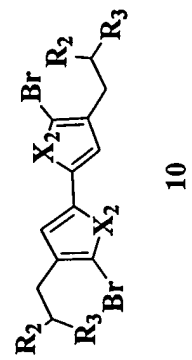
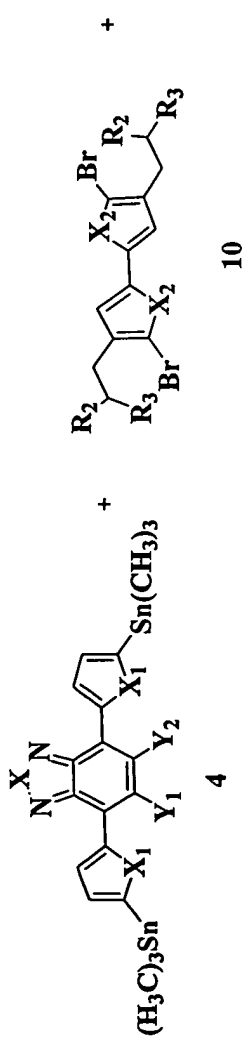
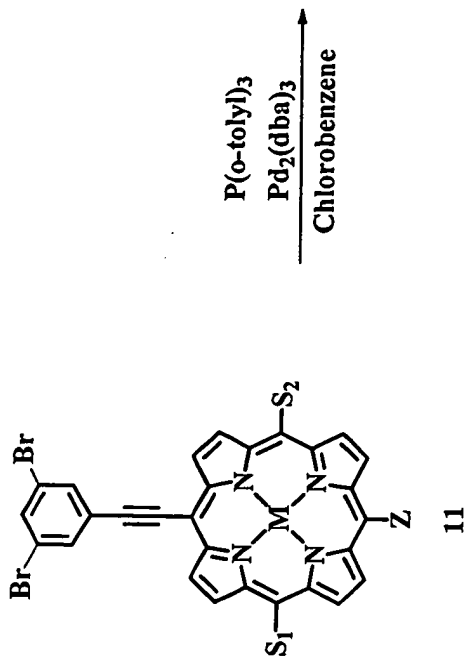
13

第 1 圖 (c)

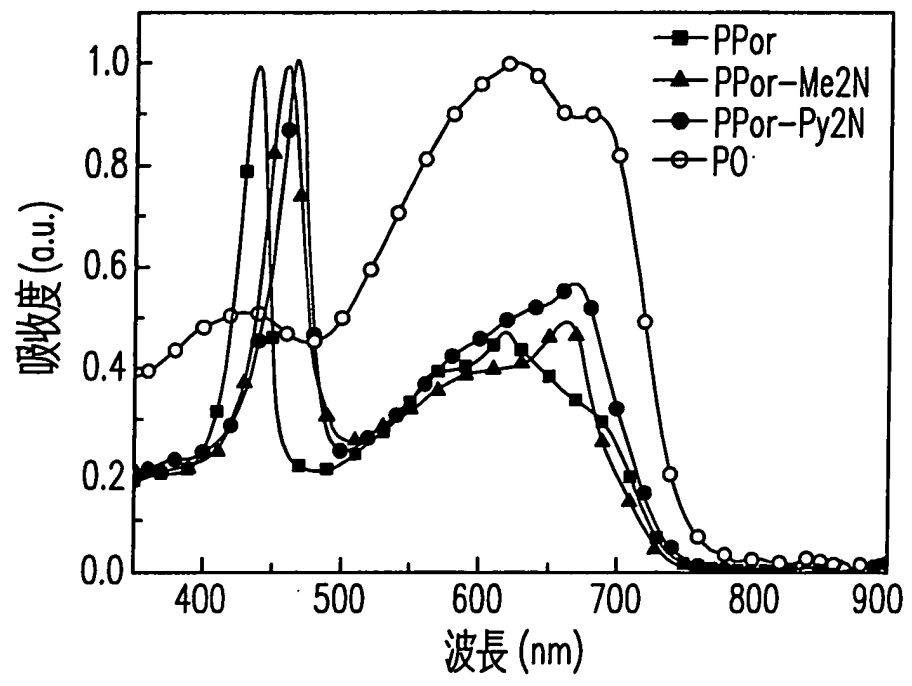


第 1 圖(d)

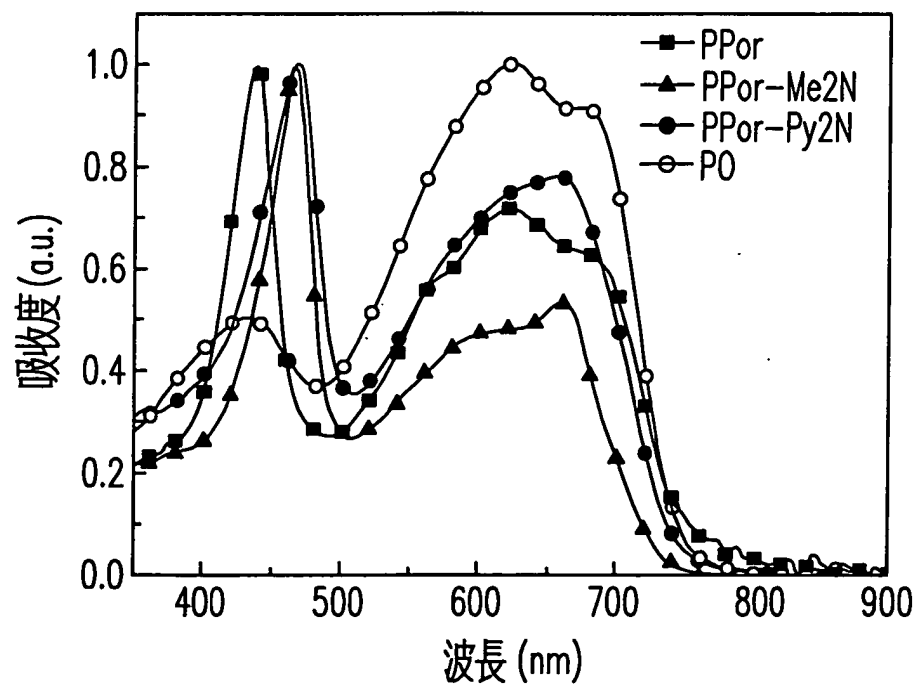
第 1 圖(e)



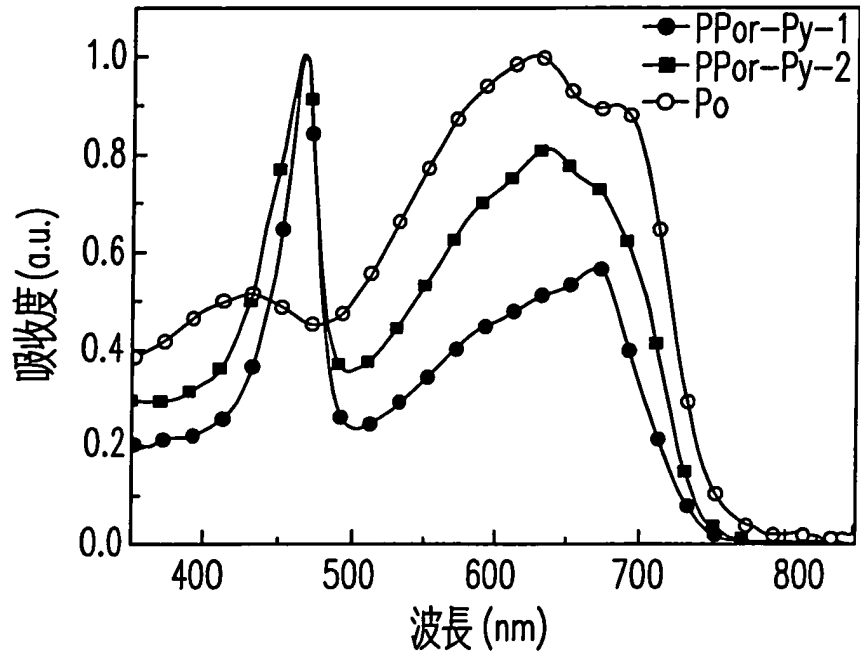
第 1 圖(f)



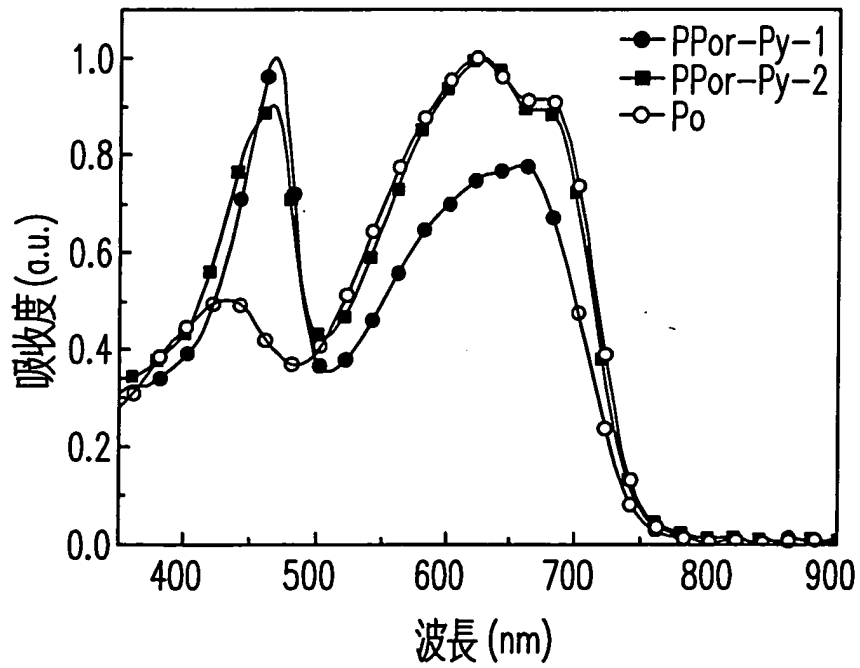
第2圖(a)



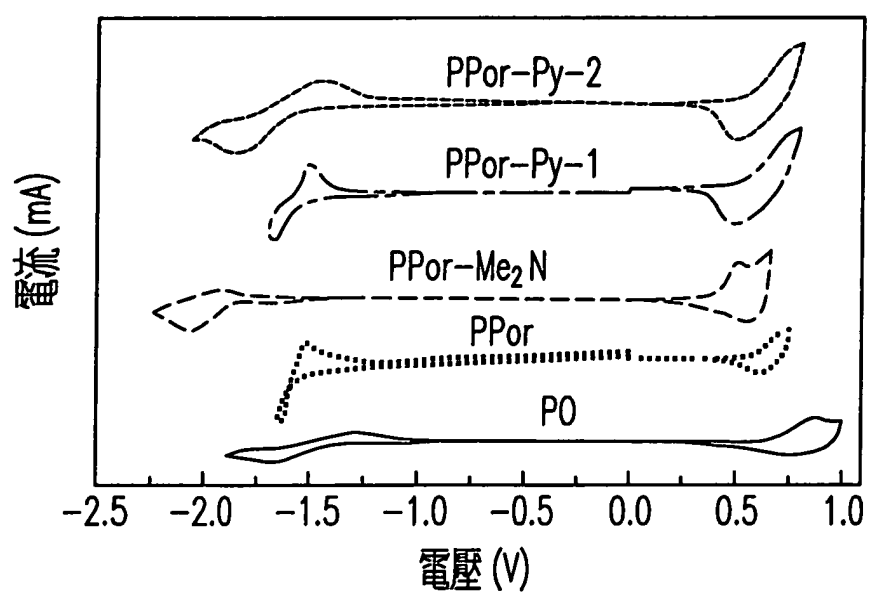
第2圖(b)



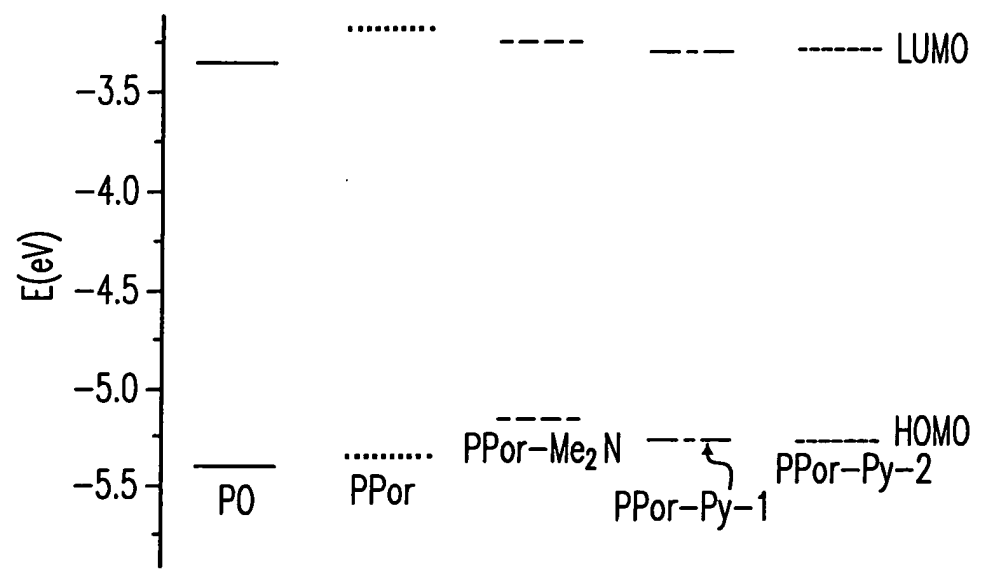
第2圖(c)



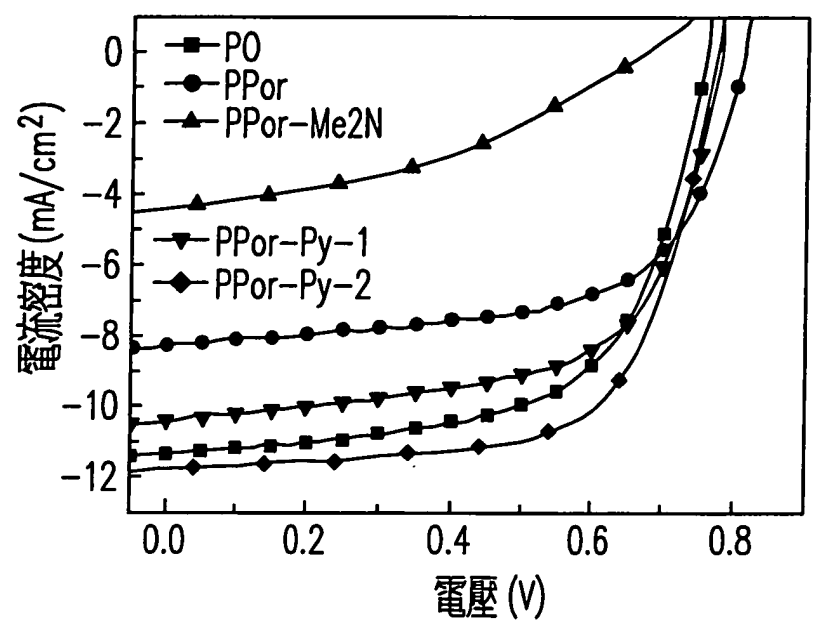
第2圖(d)



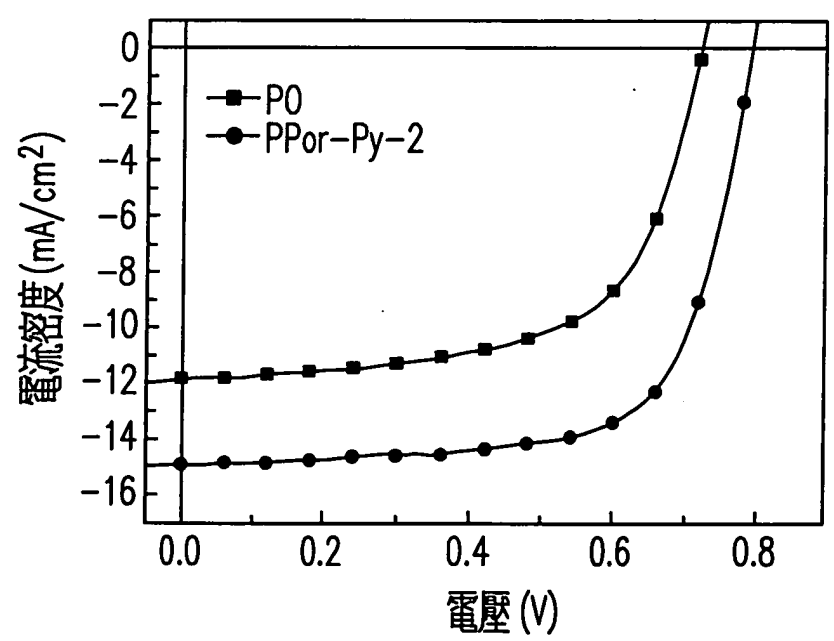
第3圖(a)



第3圖(b)



第4圖(a)



第4圖(b)