

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

應用噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮於主鏈施體－受體高
分子之主體異質接面有機太陽能電池之研究

The Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based Main Chain Donor-acceptor
Polymers for Application in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells

研究生：周奕任

指導教授：韋光華 教授

中華民國一百年七月

應用噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮於主鏈施體－受體高分子之
主體異質接面有機太陽能電池之研究

The Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based Main Chain Donor-acceptor
Polymers for Application in Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells

研究生：周奕任

Student : Yi-Jen Chou

指導教授：韋光華

Advisor : Kung-Hwa Wei



Materials Science and Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

摘要

基於對再生性能源的渴求，有機太陽能電池成為眾多應用太陽能研究之一重要類別。在元件結構上，為獲取最佳之能量轉換表現，在本實驗中採用總體異質接面結構製作主動層薄膜。本實驗室合成了四種新穎主鏈施體－受體共聚高分子，PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD 及 PDTSTPD，其電子受體皆為噻吩并[3,4-c]吡咯-4,6-二酮 (TPD)，由於具有堅固、拉電子能力強的共平面雙環結構，讓四種高分子有熱穩定性高、光吸收波段寬廣、HOMO 能階足夠深等優點，適合用作太陽能電池之 n 型材料。

在太陽能電池元件實作上，不同的製程參數及方法對元件之光電轉換效率影響甚鉅。為了易於溶解材料及旋轉塗佈成膜，必須選用適合之溶劑；依最佳的比例混摻 P 型與 N 型材料，可形成較平滑的表面形貌；進行熱處理，可讓薄膜內部分子有限度的重新排列以減少電荷陷阱；將 PCBM 替換為 PC₇₁BM 與高分子混摻，可望提升在較短波長範圍之光吸收能力；為了讓 P 型與 N 型材料有適當的相分離程度，使用添加劑以改善分子排列。

在本實驗中調整以上各項製程參數後，得知四種高分子皆須溶於 DCB 中，且在 90°C 下施行退火 20 分鐘可有最佳表現。而 PT6TPD、PT8TPD 及 PDTSTPD 與 PC₇₁BM 以 1:1 之比例混摻後，並加入 4 vol % DIO 可達最佳效率依序為 2.56%、2.21%、3.45%；而 PCPDTPD 則是以 1:4 之比例與 PC₇₁BM 混摻後，再加入 3 vol % CN 可達最佳效率 2.15%。

Abstract

In this thesis, we fabricated devices with four novel main chain donor-acceptor conjugated polymers, named PT6TPD, PT8TPD, PCPDTTPD, and PDTSTPD. Because of the presence of the electron-deficient thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) moieties, these polymers exhibited an excellent thermal stability, crystalline characteristics, a broad spectral absorption, and a low-lying HOMO energy level—all features that are desirable for solar cell applications.

In order to obtain good performance of the solar cells, fabricating methods and parameters have to be processed carefully, including the choice of solvent, the blending composition between polymer and fullerene, the temperature and time of heat treatment, substituting PC₇₁BM over PCBM, and the choice of additive. All the processes could affect the morphology of active layer, and lead to better power conversion efficiency.

Modulating the morphologies of the blends allowed us to optimize devices based on these polymer:PC₇₁BM blends. All the optimized blends were dissolved in DCB and annealing at 90°C for 20 minutes. The solar cell devices prepared by PT6TPD, PT8TPD, and PDTSTPD blended with PC₇₁BM at a ratio of 1:1 and processed with 4 vol% DIO exhibited power conversion efficiency of 2.56%, 2.21%, 3.45%, separately. Another device incorporating PCPDTTPD and PC₇₁BM (blend weight ratio, 1:4), with 3 vol% CN exhibited power conversion efficiency of 2.15%.

誌謝

碩士生涯倏忽即逝，終於到了要離別的時刻。兩年的時間其實並不算長，然而這段日子的點點滴滴隨著思緒的流轉躍然眼前，仍舊有許多值得紀念及感謝之處。

首先必須感謝指導教授韋光華老師，若沒有老師提供如此充沛的研究資源，以及在經濟和學業上的支持，我的研究將不會如此順利完成。另外還要感謝朱治偉老師及謝宗雍老師，在百忙之中抽空蒞臨我的口試並提出許多有用的建議。

在實驗上，蘇明鑫學長著實惠我良多，從最簡單的清潔乃至於元件製作及量測，幾乎所有的實驗技術都傾囊相授，真的十分感激；另外也要感謝陳冠宇學長及袁茂川學長，若沒有他們在材料及性質分析方面的支援，我也無法完成此篇碩論，同時也恭喜他們順利畢業。

此外，在實驗室中的生活若沒有幽默風趣的江建民學長，將不會如此輕鬆愉快；陳家閔學長的自 high 功力令人印象深刻，有他在就毫無冷場；劉志明學長的禁區威力無人能擋，球場上有他在令人安心；陳修成學長對於各項興趣的熱情令人深感羨慕；酒國英豪謝宗軒學長祝你機車早日賣出；胡任宥學長祝福你做出正確的決定。還有精力旺盛的楊博安學弟、可愛有趣的王淑民學妹，有你們在實驗室就不無聊。此外特別感謝鄭宇欣同學的相互打氣，在研究上的認真努力我真的十分佩服，恭喜你順利畢業。

在生活上，我要感謝我的室友及其他大學朋友們，很榮幸可以跟你們在交大有六年的緣分，一直以來對我的照顧、關心及包容都點滴在心頭，有你們才讓我這六年過得算是愉快精彩。

最後當然是要感謝我的父母，雖然我大多在新竹生活，但您們的關心總是確實地傳達給我，讓我沒有後顧之憂的生活及研究，能夠有現在的我您們才是最大幕後功臣，感謝您們。



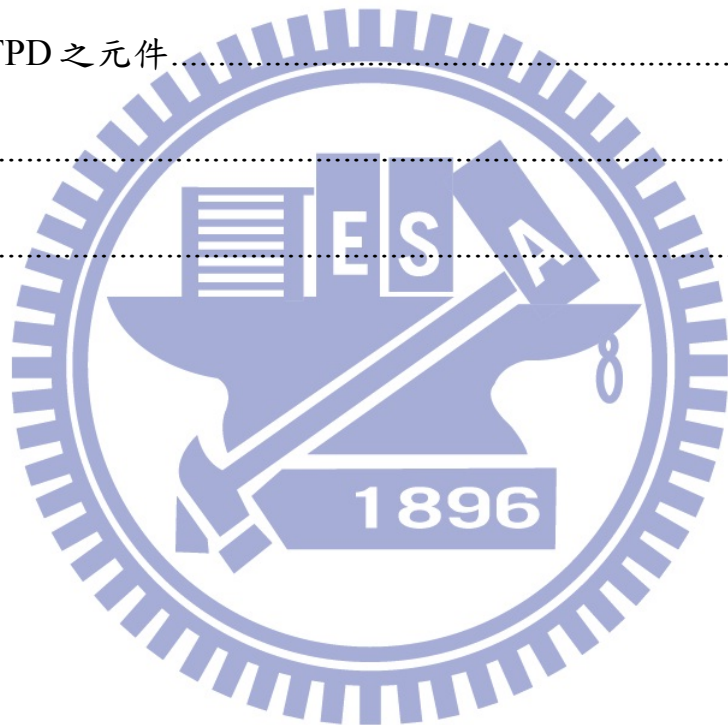
目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xiii
第一章 緒論	
1-1 前言.....	1
1-2 太陽能電池簡介.....	2
1-3 論文大綱.....	5
第二章 原理與文獻回顧	
2-1 共軛高分子.....	6
2-1-1 簡介.....	6
2-1-2 導電原理.....	8
2-2 有機太陽能電池.....	11
2-2-1 工作原理.....	11
2-2-2 元件設計.....	16
2-3 有機太陽能電池元件之I-V曲線與重要參數.....	21

2-3-1 短路電流 I_{sc}	21
2-3-2 開路電壓 V_{oc}	22
2-3-3 填充係數 FF.....	23
2-3-4 光電轉換效率 η	24
2-3-5 外部量子效率 EQE.....	25
2-4 低能隙高分子材料.....	26
2-4-1 聯環系統.....	27
2-4-2 施體-受體共聚高分子.....	28
2-5 製程參數與元件最佳化.....	30
2-5-1 溶劑種類.....	30
2-5-2 Polymer/Fullerene之混摻比例.....	32
2-5-3 退火處理 (annealing).....	32
2-5-4 使用添加劑.....	33
2-6 研究動機.....	35
 第三章 實驗步驟與分析儀器	
3-1 實驗藥品.....	37
3-2. 高分子物理性質分析之實驗儀器.....	38
3-2-1 凝膠滲透層析儀.....	38
3-2-2 熱重分析儀.....	38

3-2-3 微差掃瞄式卡計.....	38
3-2-4 紫外-可見光吸收光譜儀.....	38
3-2-5 循環伏特安培計.....	39
3-3 元件製作之流程.....	39
3-3-1 ITO玻璃基板製備與清潔.....	39
3-3-2 旋轉塗佈電洞傳輸層與主動層.....	40
3-3-3 熱蒸鍍金屬電極.....	41
3-4 元件量測與分析系統.....	42
3-4-1 太陽光模擬光源校正.....	42
3-4-2 I-V曲線量測.....	42
3-4-3 外部量子效率 (EQE) 量測.....	42
3-4-4 探針式膜厚度量測儀.....	42
3-4-5 原子力顯微鏡.....	43
 第四章 實驗結果討論	
4-1 實驗.....	45
4-2 高分子物理性質分析.....	45
4-2-1 分子量量測.....	45
4-2-2 熱性質量測.....	46
4-2-3 X光繞射 (XRD) 分析.....	48

4-2-4 光學性質量測.....	50
4-2-5 電化學性質量測.....	54
4-3 元件最佳化研究.....	56
4-3-1 PT6TPD 之元件.....	56
4-3-2 PT8TPD 之元件.....	63
4-3-3 PCPDTPD 之元件.....	68
4-3-4 PDTSTPD 之元件.....	75
第五章 結論.....	84
參考文獻.....	85



圖目錄

圖 2-1：數種常見有機太陽能電池之共軛高分子材料.....	7
圖 2-2：半導體能帶結構示意圖.....	9
圖 2-3：polyacetylene 之共振結構.....	10
圖 2-4：(a)有機太陽能電池之元件結構 (b)PEDOT:PSS 分子結構.....	11
圖 2-5：有機太陽能電池光電轉換機制.....	12
圖 2-6：常見作用層材料之光吸收係數與標準 AM1.5 太陽光譜之比較...	13
圖 2-7：單層結構示意圖.....	17
圖 2-8：雙層異質界面結構示意圖.....	18
圖 2-9：總體異質界面結構示意圖.....	19
圖 2-10：串聯型太陽能電池結構示意圖.....	20
圖 2-11： $J-V$ 曲線圖範例.....	21
圖 2-12：(a) V_{oc} 與 P 型材料之還原電位 (LUMO 能階) 關係圖 (b) V_{oc} 與 N 型材料之氧化電位 (HOMO 能階) 關係圖.....	23
圖 2-13：AM1.5G 太陽光頻譜圖.....	26
圖 2-14：三種超低能隙共軛高分子之結構式.....	27
圖 2-15：poly(isothianaphthene)低能隙原理示意圖.....	28
圖 2-16：(a)推電子施體與拉電子受體共聚，增加共軛長度 (b)推電子施體與拉電子受體軌域混成示意圖.....	29

圖 2-17：施體-受體共聚高分子中常見的施體材料結構式.....	29
圖 2-18：以(a)Chlorobenzene (b)Toluene 溶劑製備之主體異質界面 薄膜 AFM 圖.....	31
圖 2-19：在混摻系統內添加劑作用之理論模型。(a)-(c)未加入 (d)-(f)加入 添加劑於溶液中之旋轉塗佈階段過程.....	34
圖 2-20：(a)PT6TPD 及 PT8TPD (b)PCPDTPD (c)PDTSTPD 之 結構式.....	36
圖 3-1：AFM三種工作模式示意圖 (a)接觸式 (b)非接觸式 (c)輕敲式.....	44
圖 4-2：四種高分子之 TGA 量測結果.....	47
圖 4-3：PT6TPD 與 PT8TPD 之 DSC 量測結果.....	47
圖 4-4：PCPDTPD 與 PDTSTPD 之 DSC 量測結果.....	48
圖 4-5：四種高分子之 X 光繞射圖.....	48
圖 4-6：PT6TPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜.....	52
圖 4-7：PT8TPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜.....	52
圖 4-8：PCPDTPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜.....	53
圖 4-9：PDTSTPD 之溶液態與薄膜態吸收光譜.....	53
圖 4-10：(a)PT6TPD (b)PT8TPD (c)PCPDTPD (d)PDTSTPD 之 CV 圖....	55
圖 4-11：PT6TPD：PCBM=1:1 於不同溶劑中之 $J-V$ 特性圖.....	57
圖 4-12：不同 PT6TPD：PCBM 混摻比例之 $J-V$ 特性圖.....	59

圖 4-13：PT6TPD:PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖 (Topographic images, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	59
圖 4-14：不同 DIO 添加量之 $J-V$ 特性圖.....	61
圖 4-15：不同退火溫度下 PT6TPD：PC ₇₁ BM 之 $J-V$ 特性圖.....	62
圖 4-16：PT6TPD/PCBM 與 PT6TPD/PC ₇₁ BM 混摻比例為 1:1 之 EQE 曲線圖.....	63
圖 4-17：不同 PT8TPD：PCBM 混摻比例之 $J-V$ 特性圖.....	65
圖 4-18：PT8TPD:PCBM 在不同主動層混摻比例下之 AFM 圖 (Topographic images, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	65
圖 4-19：PT8TPD:PC ₇₁ BM=1:1 中不同 DIO 添加量之 $J-V$ 特性圖.....	67
圖 4-20：PT8TPD/PCBM 與 PT8TPD/PC ₇₁ BM 混摻比例為 1:1 之 EQE 曲線圖.....	68
圖 4-21：PCPDTTPD：PCBM=1:1 於不同溶劑之 $J-V$ 特性圖.....	69
圖 4-22：PCPDTTPD：PCBM=1:1 不同退火溫度之 $J-V$ 特性圖.....	70
圖 4-23：不同 PCPDTTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 $J-V$ 特性圖.....	72
圖 4-24：不同 PCPDTTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 AFM 圖 (topographic images, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	72
圖 4-25：不同 PCPDTTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 AFM 圖 (phase images, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	73

圖 4-26：PCPDTPD：PC ₇₁ BM 比例為 1:4，加入 3% CN 之 <i>J-V</i> 特性圖...	74
圖 4-27：PCPDTPD：PC ₇₁ BM 比例為 1:4，3 vol % CN 添加前後之 EQE 曲線圖.....	75
圖 4-28：PDTSTPD：PCBM=1:1 不同退火溫度之 <i>J-V</i> 特性圖.....	76
圖 4-29：不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 <i>J-V</i> 特性圖.....	77
圖 4-30：不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 AFM 圖 (topographic images, 5×5 μm ²)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	78
圖 4-31：不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 AFM 圖 (phase images, 5×5 μm ²)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3, (d) 1:4.....	78
圖 4-32：加入 4 vol% DIO 於不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例 之 <i>J-V</i> 特性圖.....	81
圖 4-33：加入 4 vol% DIO 之不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例 之 AFM 圖 (topographic images, 5×5 μm ²)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3.....	81
圖 4-34：加入 4 vol% DIO 之不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例 之 AFM 圖 (phase images, 5×5 μm ²)。 (a)1:1, (b)1:2, (c) 1:3.....	82
圖 4-35：不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之 TEM 圖。 (a)1:1, (b)1:3, (c)1:1 with 4 vol% DIO, (d)1:3 with 4 vol% DIO.....	82
圖 4-27：加入 4 vol % DIO 之不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例 之 EQE 曲線圖.....	83

表 目 錄

表 1-1：各類太陽能電池最佳效率發展現況.....	4
表 4-1：PT6TPD、PT8TPD、PCPDTPD、PDTSTPD 之分子量.....	46
表 4-2：四種高分子之結晶溫度、溶解溫度與熱裂解溫度.....	46
表 4-3：四種高分子 XRD 量測之結晶峰與面間距離.....	49
表 4-4：各高分子之吸光性質整理.....	51
表 4-5：各高分子之電化學性質整理.....	55
表 4-6：PT6TPD：PCBM=1:1 於不同溶劑中之元件特性.....	56
表 4-7：不同 PT6TPD：PCBM 混摻比例之元件特性.....	58
表 4-8：不同 DIO 添加量之元件特性.....	60
表 4-9：PT6TPD：PC ₇₁ BM=1:1 不同退火溫度下之元件特性.....	62
表 4-10：不同 PT8TPD：PCBM 混摻比例之元件特性.....	64
表 4-11：PT8TPD:PC ₇₁ BM=1:1 中不同 DIO 添加量之元件特性.....	66
表 4-12：PCPDTPD：PCBM=1:1 於不同溶劑之元件特性.....	69
表 4-13：PCPDTPD：PCBM=1:1 不同退火溫度之元件特性.....	70
表 4-14：不同 PCPDTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之元件特性.....	71
表 4-15：PCPDTPD：PC ₇₁ BM 比例為 1:4，加入 3% CN 之元件特性.....	74
表 4-16：PDTSTPD：PCBM=1:1 不同退火溫度之元件特性.....	75
表 4-17：不同 PDTSTPD：PC ₇₁ BM 混摻比例之元件特性.....	77

表 4-18：加入 4 vol% DIO 於不同 PDTSTPD : PC₇₁BM 混摻比例

之元件特性..... 80

