

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

高效率太陽能電池用低能隙共軛高分子及碳六十衍生物之合成
Synthesis of low band gap conjugated polymers and fullerene
derivatives for high performance organic solar cell application

計畫編號：1032001INER019

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：許千樹

聯絡電話：(03)513-1523

E-mail address：cshsu@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：黃裕清

報告日期： 103 年 11 月 28 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	2
貳、研究方法與過程.....	4
一、氟化單體之合成.....	6
二、氟化高分子之合成.....	7
三、有機薄膜太陽能電池元件製作流程.....	8
四、有機場效電晶體元件及製作流程.....	9
參、主要發現與結論.....	10
一、氟化後單體理論計算.....	10
二、高分子材料之熱性質分析.....	11
三、高分子材料之光性質分析.....	13
四、高分子材料之電性質分析.....	15
五、高分子材料之 XRD 分析.....	16
六、高分子材料之有機場效電晶體元件.....	17
七、高分子材料之太陽能電池元件.....	19
八、結論.....	21
肆、參考文獻.....	23

中文摘要

近年來，大量的低能隙 (Low Band Gap, LBG) 共軛高分子被合成出來，是為了可以吸收更多紅光與紅外光區的光子，藉此增加高分子太陽能電池 (Polymer Solar Cell, PSC) 的光電流，本研究計畫之目的即為：利用本實驗室自行開發出的高效率低能隙共軛高分子做為 P 型材料，再混合 N 型材料 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) 或 [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) 成元件之主動層，藉以達到高光電轉換效率之太陽能電池。本計畫中的高分子材料是以氟化的 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBT) 與 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]selenadiazole (FBS) 為主體做為電子受體 (Electron Acceptor)，多電子的 thiophene 或 selenophene 為電子給體 (Electron Donor)，將受體與給體進行聚合反應即可得到低能隙共軛高分子材料；實驗中採用氟化的 FBT 與 FBS，此可以利用氟原子的拉電子效應使得高分子材料之 HOMO 能階下降，藉此增加太陽能電池元件之開路電壓，另一方面，selenophene 比 thiophene 的電子密度高，因此可以使得高分子材料的吸光更加紅位移，藉以增加太陽能電池元件之短路電流，這些材料具有結晶之特性，因此有高的電洞遷移率，可以提升太陽能電池元件之填充因子。

關鍵字：低能隙共軛高分子，高分子太陽電池，電洞遷移率

Abstract

Recently, many low band gap (LBG) copolymers have been synthesized in order to absorb more infrared photons than P3HT. Furthermore, they can improve the short circuit currents of polymer solar cells (PSCs). In this project, fluorine substituted 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (FBT) or 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]selenadiazole (FBS) as an electron acceptor were copolymerized with thiophene or selenophene as an electron donor to form low band gap copolymers. It will be expected fluorine atoms induce the lower-lying HOMO levels of these copolymers and enhance open-circuit voltages of PSCs. On the other hand, copolymers containing selenophenes have more red-shift absorption than copolymers containing thiophene due to high electron density of selenophene.

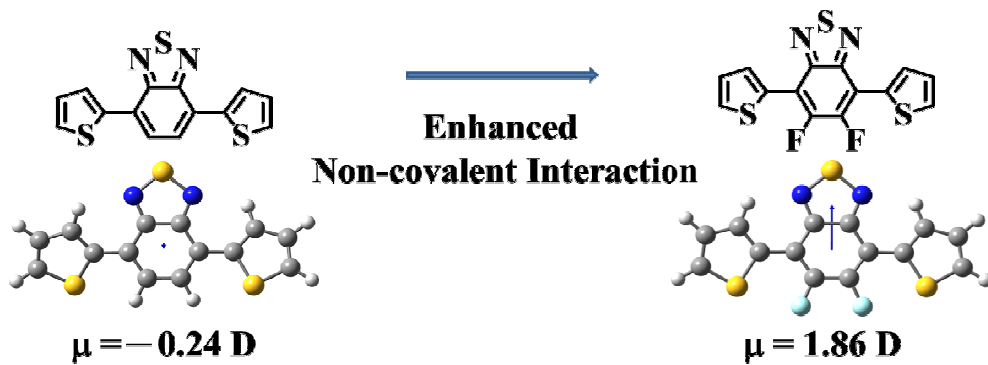
Keywords: low band gap copolymer, polymer solar cells, hole mobility

壹、計畫緣起與目的

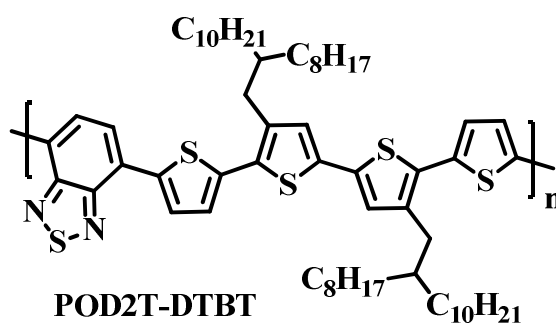
為了實現低成本、大面積、輕薄與可撓曲的有機太陽能電池，進而達到商業化的目地，除了太陽電池元件的改良以及主動層型態的調控，最大的挑戰在於分子結構的設計，P 型材料需要同時符合幾個條件：(一) 良好的溶解度，由於製作元件為溶液製程，給體與受體材料皆須溶解於有機溶劑中，目前是將長碳鏈導入分子設計中以提高溶解度；(二) 與 N 型材料能充足的互溶，此與元件是否能形成理想主動層型態有關；(三) 理想的能隙大小，給體材料吸光光譜需與太陽光譜吻合，否則將無法有效利用陽光，理想的給體能隙為 1.3 eV 至 1.8 eV 之間^[1]；(四) 高電洞遷移率，為了避免電子電洞再結合發生，電子與電洞越快傳出主動層越好，理想給體材料與受體材料的電荷傳輸能力越平衡，電荷累積在主動層越少再結合機會越低；(五) 理想的 HOMO 與 LUMO 能階。近年來，大量的低能隙 (Low Band Gap, LBG) 共軛高分子被合成出來^[1a]，是為了可以比 P3HT 吸收更多紅光與紅外光區的光子，其中部分材料在單層太陽能電池元件下可以達到高光電轉換效率 (> 7%)^[2-4]，但在兼顧光學吸收的條件下，開路電壓也要有一定的程度以上，才能達到高效率太陽能電池的目的，因此，將原先具有高光電流的高光電轉換效率之高分子材料做一些簡單的修飾，使其開路電壓增加，可以更進一步的提升元件之光電轉換效率。

貳、研究方法與過程

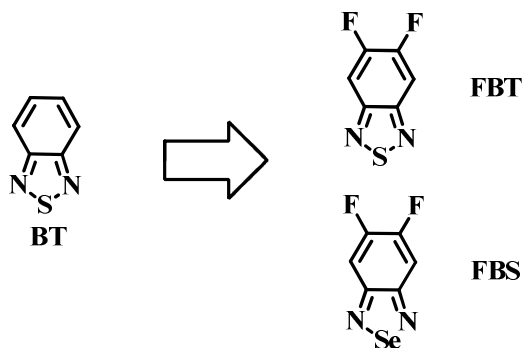
文獻上，以正結構製作而成的太陽能電池元件效率最高約在 6~7%，必須再使用反式結構、內界面層修飾或層疊式元件，才能使效率再提升到 8% 以上，因此，在材料設計時，我們需要先從文獻上找到在正結構元件下，效率至少可以達到 6% 以上的 LBG 高分子，然後再修飾上氟原子使材料有更低的 HOMO 能階，進而提高元件的開路電壓，另一方面氟原子也能提昇分子間的偶級距作用力(圖一)，使得材料堆疊較為緊密，讓結晶度上升，使載子遷移率提升，進而提升元件的短路電流。在開路電壓及短路電流皆有所提升下，元件之光電轉換效率能更進一步的提升。在 2011 年，Prof. Chen 在國際頂尖材料科學與應用化學期刊^[5]發表了一以 benzo-2,1,3-thiadiazol (BT) 為主體並與噻吩共聚的高分子(圖二)，此高分子具有高的載子遷移率 ($0.13\text{--}0.20\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，並在太陽能元件上有很高的光電轉換效率(6.26%)，因此我們設計出新的材料結構為氟化之 FBT 與 FBS (圖三)，而目標共軛高分子 (P1~P3) 為 FBT 或 FBS 當作缺電子受體共聚多電子給體 thiophene 或 selenophene (圖四)，共聚 selenophene 的共軛高分子一般具有 quinoidal 特性，可縮小共軛高分子的能隙，使吸收光譜更為紅位移，進而增加元件之光電流。



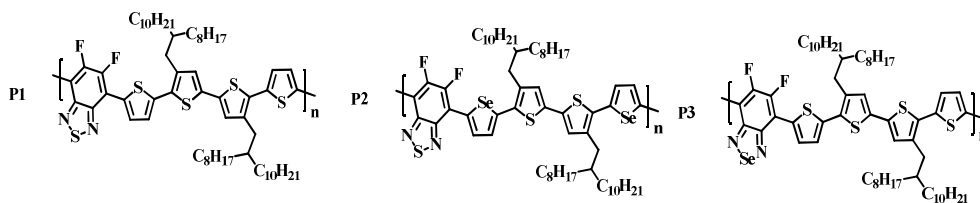
圖一. 氟原子與分子間的偶級距作用力



圖二. 以 benzo-2,1,3-thiadiazol 為主體的高分子 POD2T-DTBT



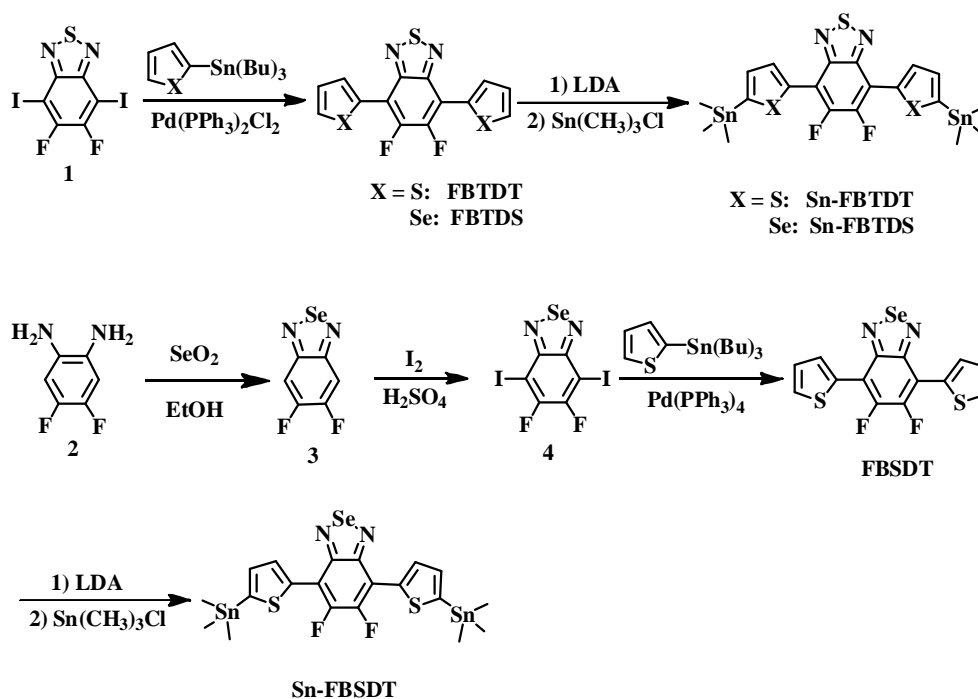
圖三. 氟化的 FBT 與 FBS



圖四. 含氟化 FBT 之高分子材料

一、氟化單體之合成：

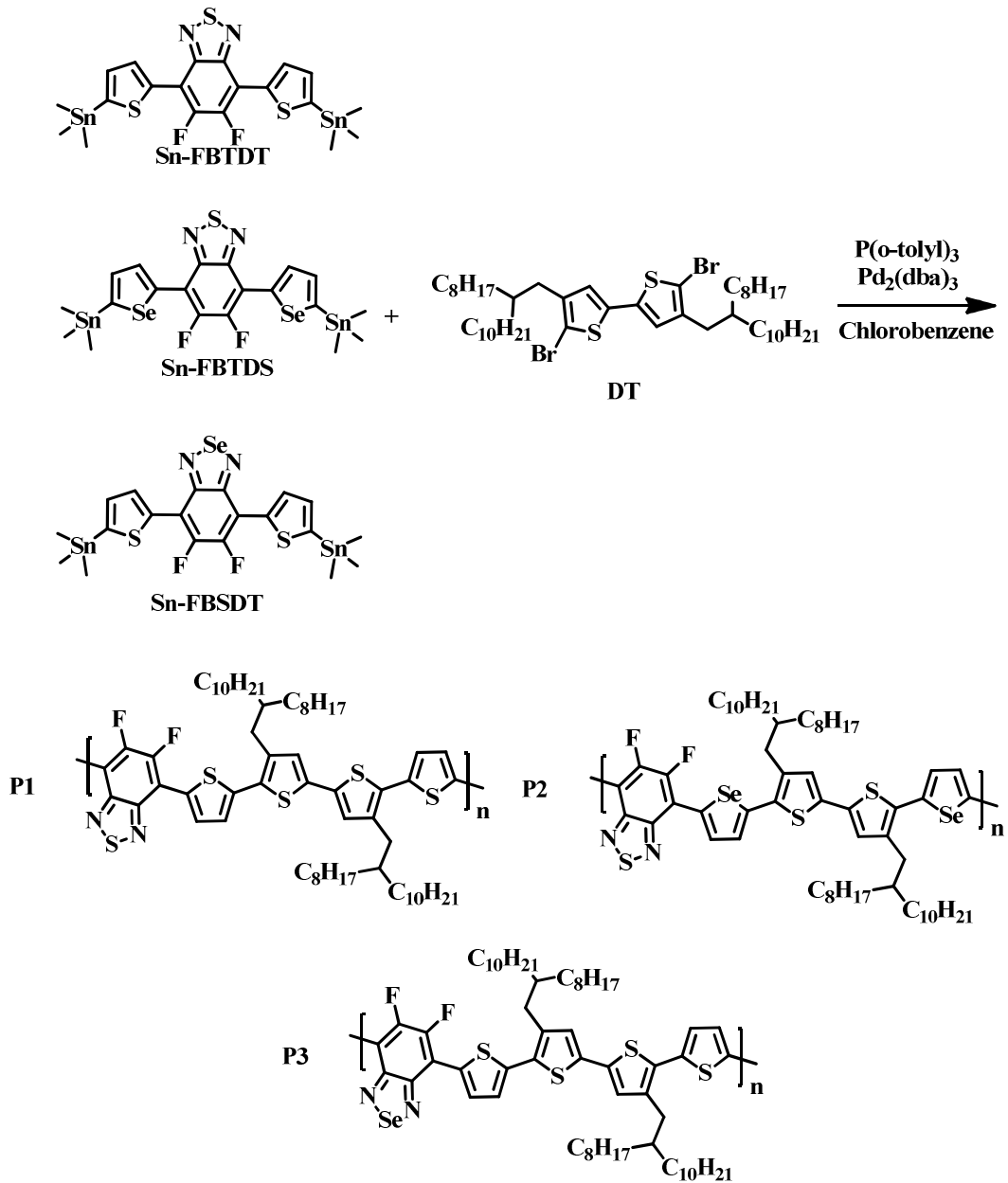
單體 Sn-FBT 系列及 Sn-FBSDT 的合成步驟如圖五所示。其中化合物 1 是參考先前文獻合成^[5]，化合物 2 則是由市面上之化學原料廠購買。Sn-FBT 系列合成方法如下，將化合物 1 利用 Pd 金屬催化進行施蒂勒反應 (stille reaction)，並與 2-(三丁基錫)噻吩 (2-(tributylstannyl)thiophene) 或 2-(三丁基錫)硒吩 (2-(tributylstannyl)selenophene) 反應可得到化合物 FBTDT 及 FBTDS，最後用二異丙基氨基鋰 (lithium diisopropylamide, LDA) 與三甲基氯化錫 (chlorotrimethylstannane) 反應可得到單體 Sn-FBTDT 及 Sn-FBTDS。Sn-FBSDT 合成方法是先在環化步驟中，將硫原子置換成硒原子，後續單體合成方法與 Sn-FBT 系列類似。



圖五. 氟化單體之合成示意圖

二、氟化高分子之合成：

高分子合成步驟如圖六所示，將 Sn 單體與 DT^[5] 單體在比例為 1：1 的情況下，利用 Pd 金屬催化進行 Stille coupling，在微波提供能量下聚合後可得到 P1、P2、P3 三個預期得到的高分子。



圖六. 氟化高分子之合成示意圖

三、有機薄膜太陽能電池元件製作流程：

- (一) ITO玻璃基板清洗：依序浸泡中性清潔劑、去離子水、丙酮、異丙醇，浸泡同時進行超音波震盪15分鐘。清洗完畢後，照射UV-O₃光源20分鐘。
- (二) 電子傳輸層塗佈：在手套箱中將氧化鋅前驅物溶液以材質為PVDF的濾頭過濾後，用80 °C的溫度預熱，以玻璃滴管吸取氧化鋅前驅物並滴於試片之上，以轉速2000 rpm的速度旋轉塗佈氧化鋅前驅物於清潔完畢之ITO玻璃上，之後以170 °C加熱15分鐘除去溶劑，其厚度約40 nm。
- (三) 主動層塗佈：將Copolymer與PC₇₁BM混摻後溶於鄰二氯苯後加熱攪拌一天，用濾頭過濾後，以適當轉速將主動層溶液塗佈於電洞傳輸層上，並除去未被主動層包覆之區域。
- (四) 溶劑及高溫退火：溶劑退火是以培養皿覆蓋已塗佈主動層之元件30分鐘以上，讓溶劑緩慢揮發。高溫退火是將已塗佈主動層之元件放置加熱板加熱，溫度及時間視材料而定。
- (五) 塗佈或蒸鍍電洞傳輸層：此層可用PEDOT:PSS或過渡金屬氧化物，在此選擇為三氧化鉬 (MoO₃)之氧化物金屬，因其可採用蒸鍍方式，對於主動層之形態影響程度較小，且也不會因表面能差異造成塗佈上的困難，此層厚度約6 nm。
- (六) 蒸鍍陽極：電極選擇高功函數之銀金屬，一來以利電洞收

集，二來可防止電極被氧化，銀電極厚度約150 nm。

四、有機場效電晶體元件及製作流程：

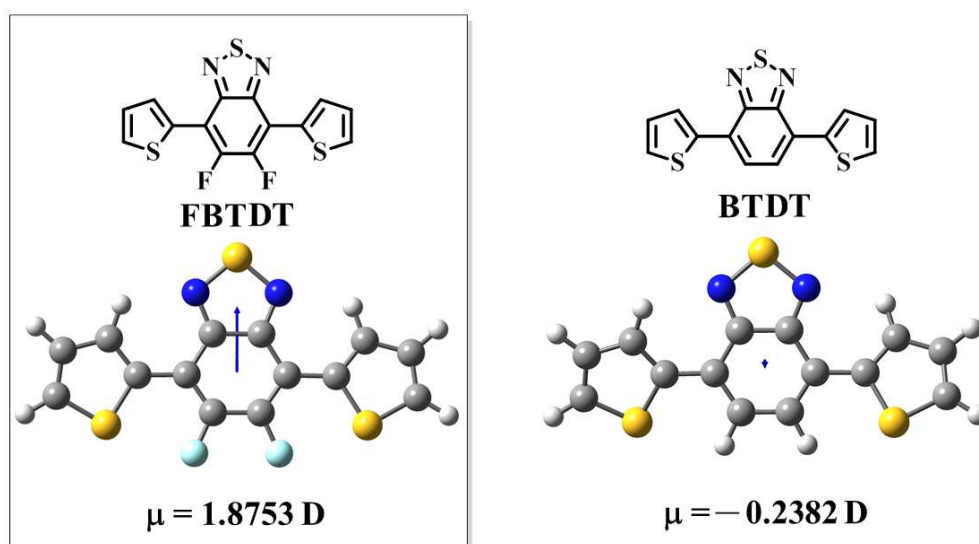
- (一) 介電層成長：在 n-doped Silicon wafer 表面熱成長 300 nm 的 SiO_2 ，每立方單位電容 (capacitance per unit area, C_i) 約為 1.1 nFcm^{-2} 。
- (二) 矽基板清潔：將長好介電層之基板浸泡於食人魚洗液中 (piranha solution, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$) 一小時，隨後以去離子水清洗，再以氮氣槍吹乾表面。
- (三) 矽基板表面修飾：將清潔完畢之基板置入 20 mL 樣品瓶中，之後滴入 1% 體積百分濃度的 octadecyltrichlorosilane (ODTS) 甲苯溶液，並靜置 3 小時，使 ODTS 能與表面 SiO_2 的 OH 基團作用完全形成自組裝層 (self-assembly monolayer, SAM)。隨後以異丙醇清洗表面，除去 ODTS 與甲苯及反應留下的 HCl，再以氮氣槍吹乾表面。
- (四) 主動層塗佈：取 5 mg 的高分子溶於 1 mL 的鄰二氯苯加熱攪拌一天，隨後將此高分子溶液旋轉塗佈於處理好之基板。
- (五) 高溫退火：將已塗佈上主動層的基板放置加熱板上加熱，時間與溫度視材料而定。
- (六) 蒸鍍電極：電極選擇高功函之 Au 金屬，其因能階上較為搭配且不易氧化，電極厚度約 40 nm。

參、主要發現與結論

我們將單體利用 Stille coupling 進行微波聚合反應得到目標高分子後，將高分子進行熱、光、電等性質分析，並做成有機太陽能電池及場效電晶體元件進行探討。

一、氟化後單體理論計算：

為了瞭解 BTDT 與 FBTD 內部作用力的差距，本研究利用 Gaussian09 suite employing the WB97XD density functional in combination with the 6-311G(d,p) basis set 此理論計方法算出兩個分子的偶級距 (圖七)。由數據發現當 BT 上的氫取代成氟時，偶級距有大幅的提升，根據 A. J. Heeger 指出分子的自組裝過程是由偶級距方向及大小所控制^[6]，因此當提升分子的偶級距作用力時，可以影響高分子自組裝行為，進而影響高分子的排列以及在固態時的結晶性質。



圖七. FBTD 與 BTDT 偶級距理論計算圖

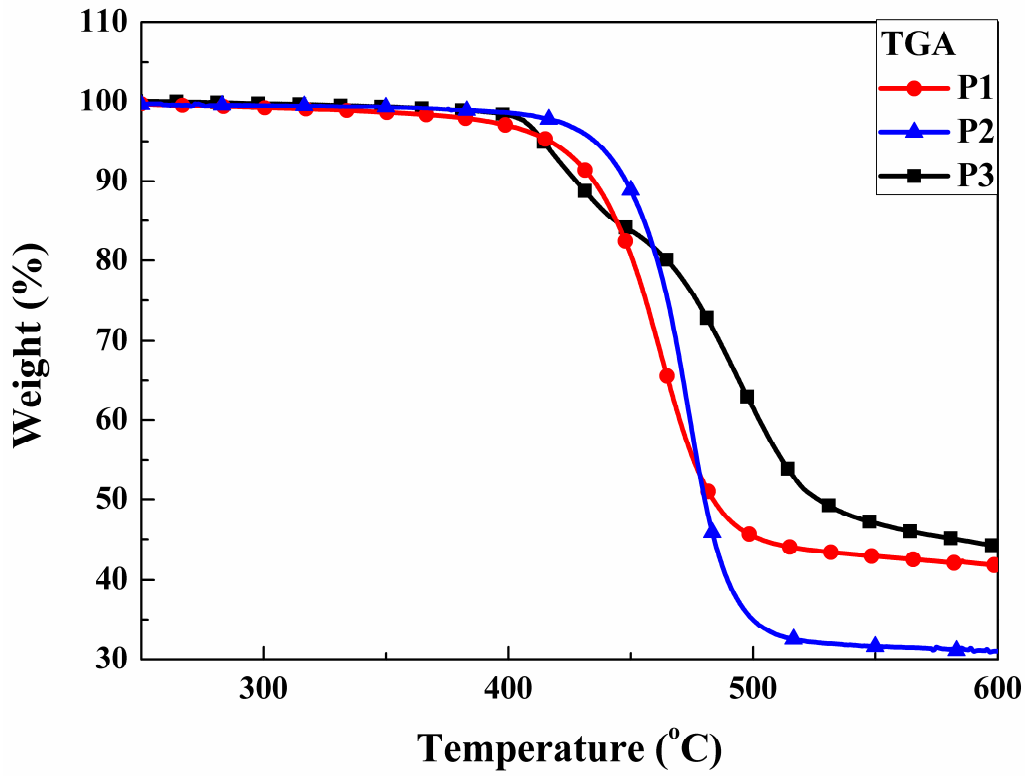
二、高分子材料之熱性質分析：

由熱重分析儀 (thermogravimetric analysis, TGA) 以及微差掃描卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 來量測高分子之熱性質。TGA 是測量在升溫過程中樣品的重量損失情形，當樣品熱裂解後剩下的重量為起始重量的 95% 的溫度時，將此溫度定義為熱裂解溫度(T_d)。微差掃描卡計可以檢測相轉移溫度，如熔點(T_m)、結晶點(T_c)及玻璃轉移溫度(T_g)。

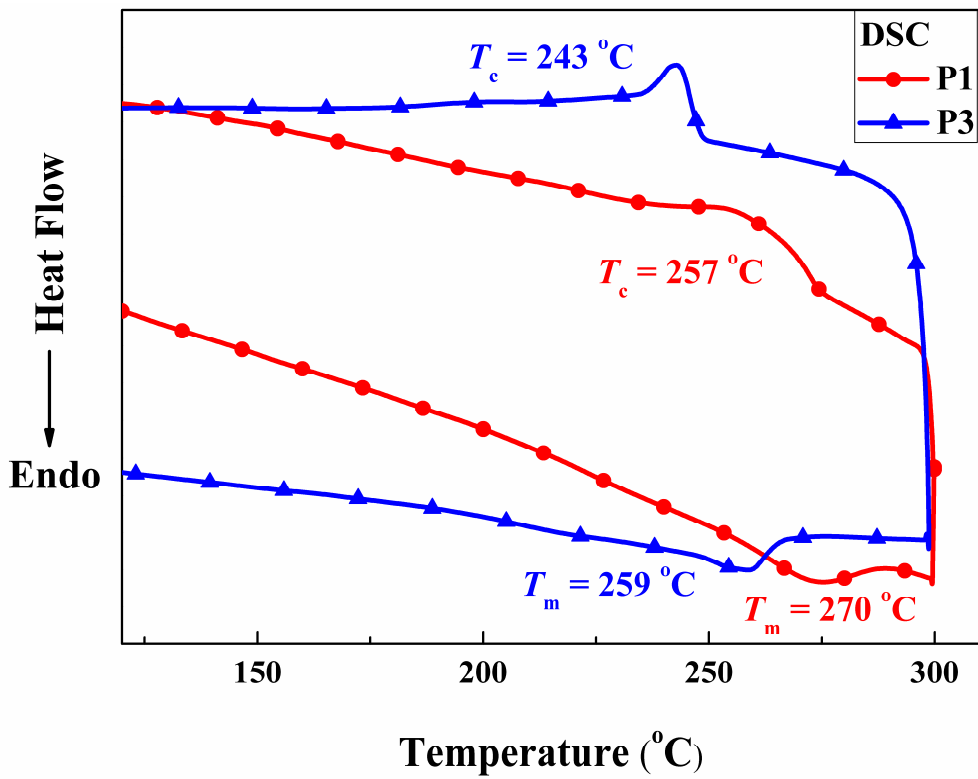
根據 TGA 所分析高分子之熱穩定性質，P1、P2 及 P3 皆顯現出極好的熱穩定性，其熱裂解溫度皆超過 400 °C，其熱裂解溫度最高的為 P2，可能因結晶性較佳使其在高溫狀態下較為穩定，P1 及 P3 的表現則差異不大；在 DSC 量測結果上，P2 則未測得其熔點，可能其熔點高於儀器上限之溫度，以至於無法量測，P1 熔點為 270 °C 略高於 P3 熔點 259 °C。三個高分子之熱性質結果如下圖八(TGA)、圖九(DSC)及表一所示。

表一. 高分子材料之熱性質整理

Polymer	T_d (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)
P1	416	270	257
P2	435	>350	>350
P3	413	259	243



圖八. 高分子之 TGA 量測圖



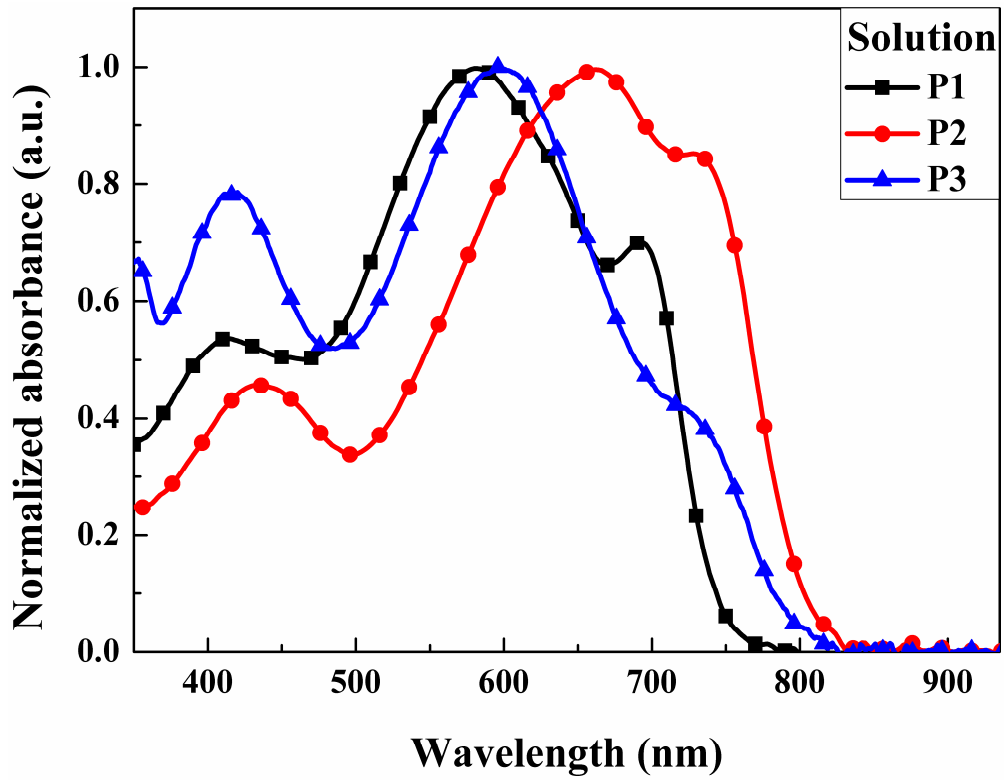
圖九. 高分子之 DSC 量測圖

三、高分子材料之光性質分析：

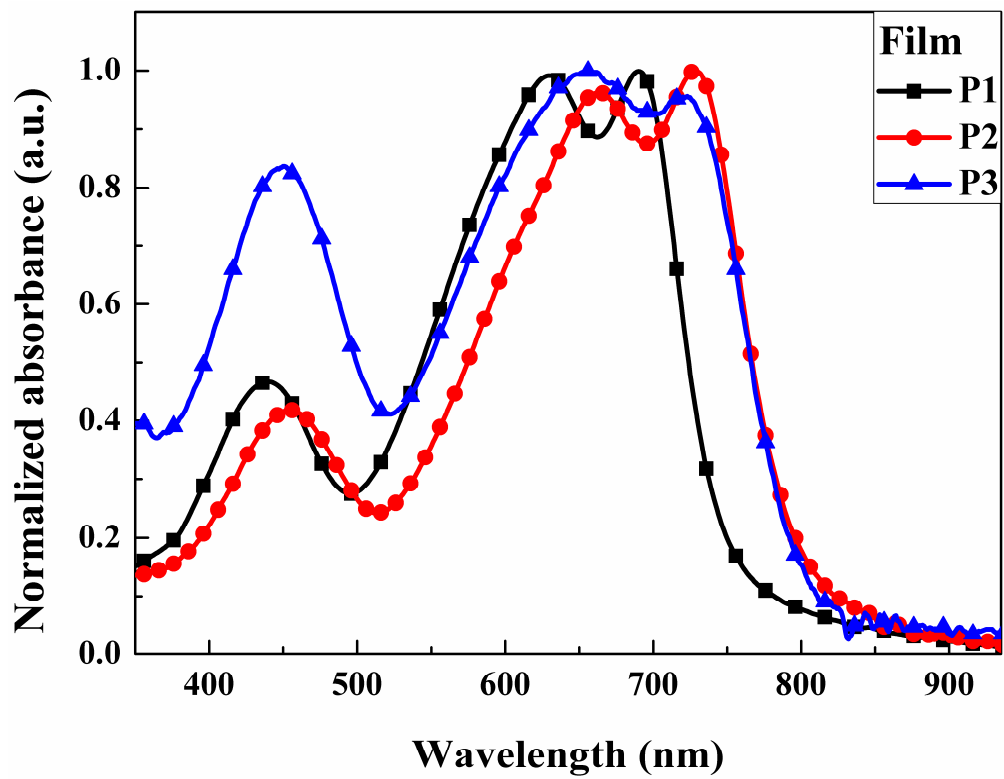
三個高分子 UV-Vis 吸收光譜如圖十及圖十一，結果如表二所示。在溶液狀態下三個高分子的吸收光譜皆有看到三種吸收峰，分別為 400 nm 附近 $\pi - \pi^*$ 電子躍遷的吸收，550 至 650 nm 附近的為分子內間推電子與拉電子基團造成推拉電子效應 (intramolecular charge transfer, ICT)，而產生電荷轉移的吸收，以及 700 nm 以後的分子間的聚集造成。三個高分子中以 P1 最為藍移，並隨著高分子中硒原子數量增加，吸收光譜有紅移的趨勢。從分子間聚集的吸收來分析，可以看出 P2 在溶液狀態下聚集相當明顯，P3 的聚集則是最為微弱的。在薄膜狀態下，P1 吸收紅移 50 nm，且高分子堆疊的吸收也更加明顯，其因為高分子在固態堆疊更為緊密所致；P2 的紅移現象並不明顯，分子聚集吸收則略微提升，其因為溶液中高分子彼此之間就已經具有良好的聚集，使其在溶液與薄膜狀態下差異不大；P3 高分子則略為紅移，但分子聚集吸收有大幅提升，推測是 P3 高分子在溶液中具有較為分散，在薄膜狀態下堆疊則有大幅提升。

表二. 高分子之 UV-Vis 吸收整理

Polymer	λ_{\max} (nm)		λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g, opt}}$ (eV)
	Solution	Film		
P1	580	630	750	1.65
P2	662	662	795	1.56
P3	600	656	798	1.55



圖十. 高分子溶液狀態之 Uv-Vis 吸收光譜



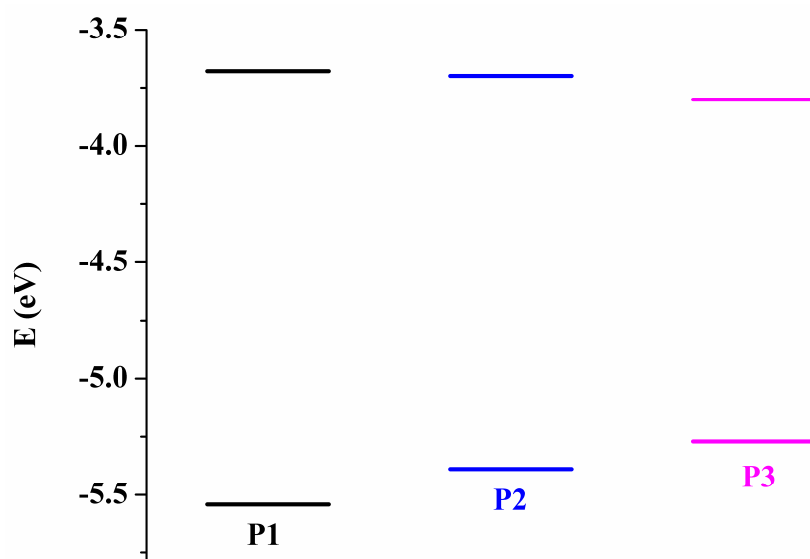
圖十一. 高分子薄膜狀態之 Uv-Vis 吸收光譜

四、高分子材料之電性質分析：

根據 CV 所量測薄膜態高分子之氧化還原曲線計算結果，在 LUMO 能階上，P1 及 P2 皆在 -3.70 eV 附近，P3 則在 -3.80 eV，三者皆高於受體材料 LUMO 能階 0.3 eV 以上，為較理想的給體 LUMO 能階。在 HOMO 能階上，P1 之 HOMO 能階為 -5.54 eV，跟含有硒元素之 P2 (-5.39 eV) 及 P3 (-5.27 eV) 比起來較低，因此 P1 能隙較大，所以高分子的吸光較 P2 及 P3 藍移。三個高分子之電化學分析如表三及圖十二所示。

表三. 高分子之能階整理

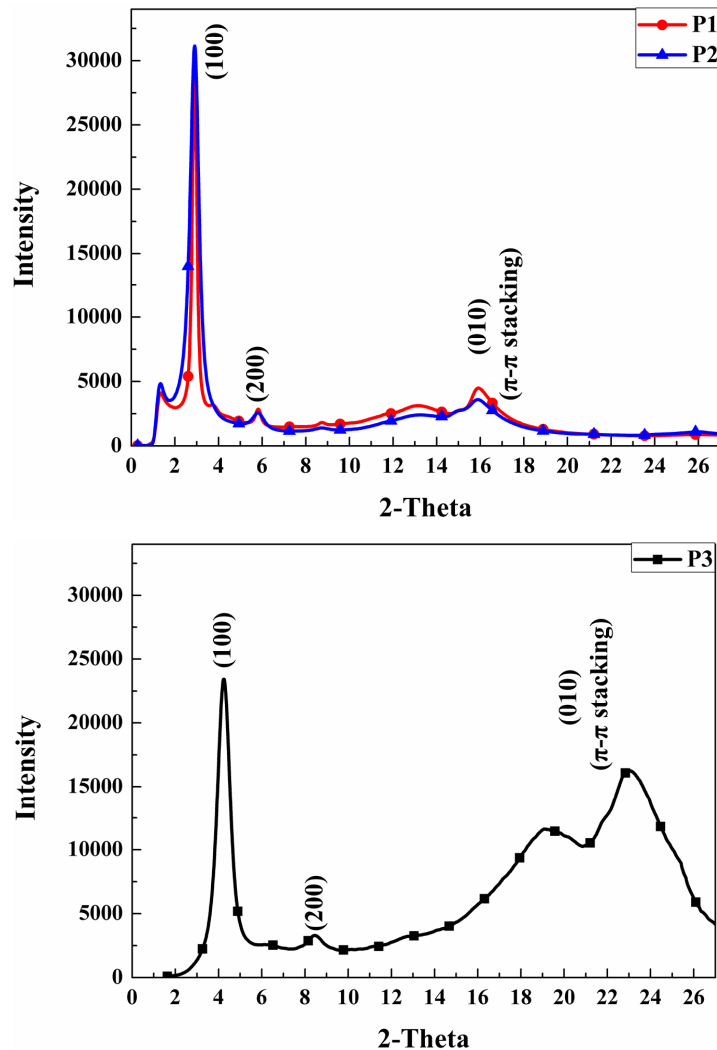
Polymer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{g, cv}$ (eV)	$E_{g, opt}$ (eV)
P1	-5.54	-3.68	1.86	1.65
P2	-5.39	-3.70	1.69	1.56
P3	-5.27	-3.80	1.47	1.55



圖十二. 高分子之能階示意圖

五、高分子材料之 XRD 分析：

從圖十三中可看出三個高分子皆具有 lamellar structure 其 d-spacing 距離分別為 20.9 Å (P1)、20.36 Å (P2)、20.76 Å (P3)，P2 在三個高分子中，擁有最緊密的 lamellar structure 堆疊結構。三個高分子除 (100) 訊號外，另還有 (200) 之繞射訊號，顯示這三個高分子之 lamellar structure 為長程有序。在 $\pi-\pi$ stacking 方面，三個高分子 d-spacing 距離分別為 3.73 Å (P1)、3.74 Å (P2)、3.74 Å (P3)。因此從 XRD 分析來看，三個高分子在固態皆具有良好的排列性質。

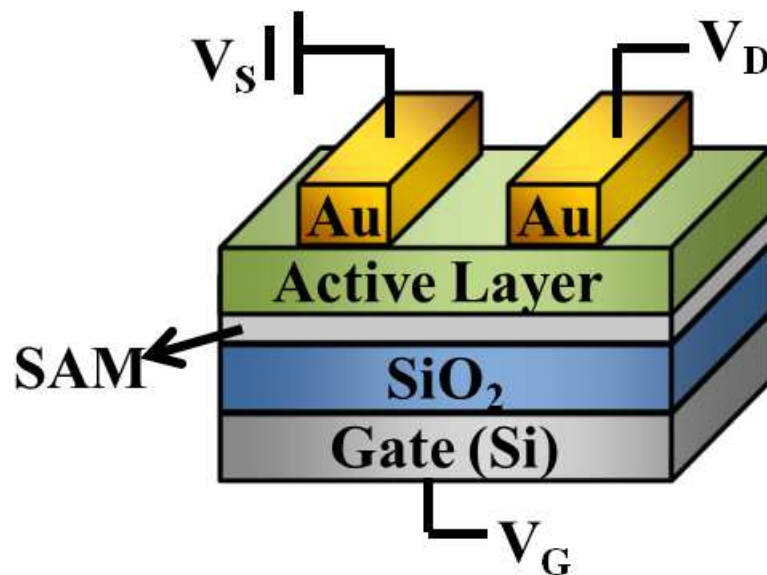


圖十三. 高分子之 XRD 量測圖譜

六、高分子材料之有機場效電晶體元件：

有機場效電晶體元件採用的是 bottom-gate, top-contact 的元件結構，其元件結構如圖十四，高分子元件量測結果如圖十五至圖十七及表四所示。三個高分子的電洞遷移率皆在 10^{-1} 以上，以高分子給體材料來說，三者皆是不錯的傳導電洞材料。

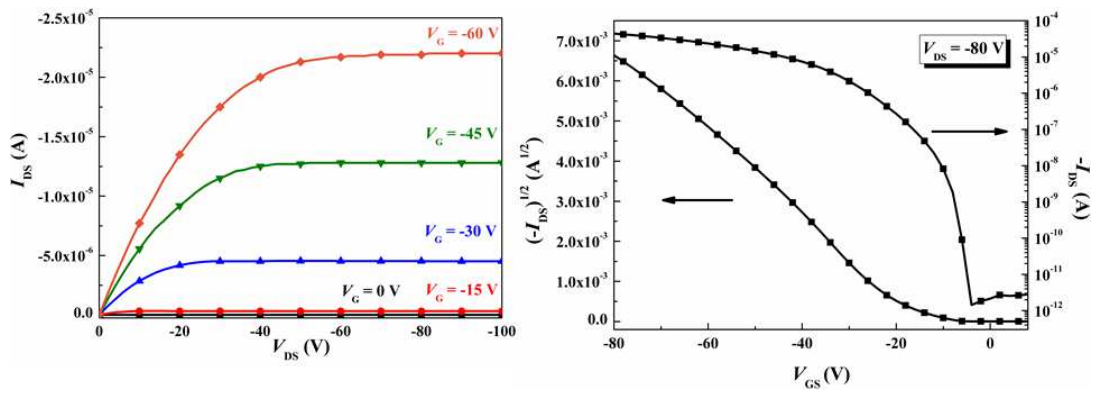
根據 DSC、UV 光譜以及 XRD 的結果分析，三個高分子中以 P2 固態時堆疊最為緊密，因此場效電晶體元件表現以 P2 最好，其電洞遷移率達 $0.36 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，P3 為三者中最低，其數值為 $0.12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。



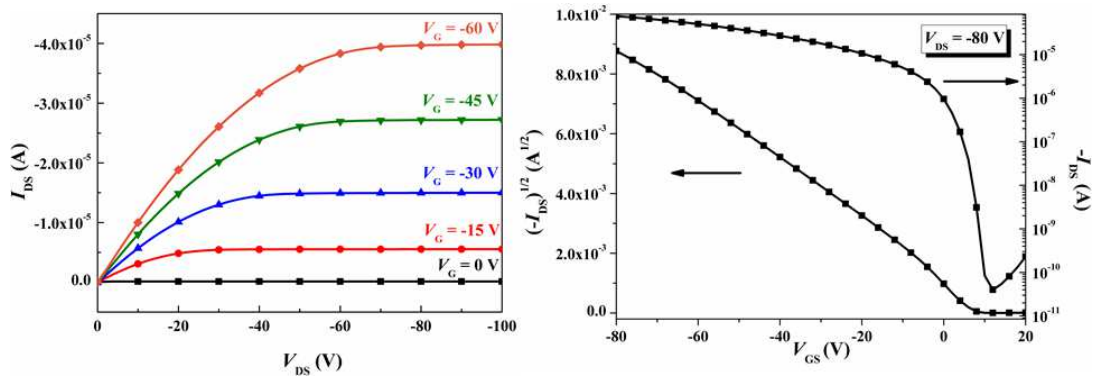
圖十四. OFET 元件結構示意圖

表四. OFET 之元件結果

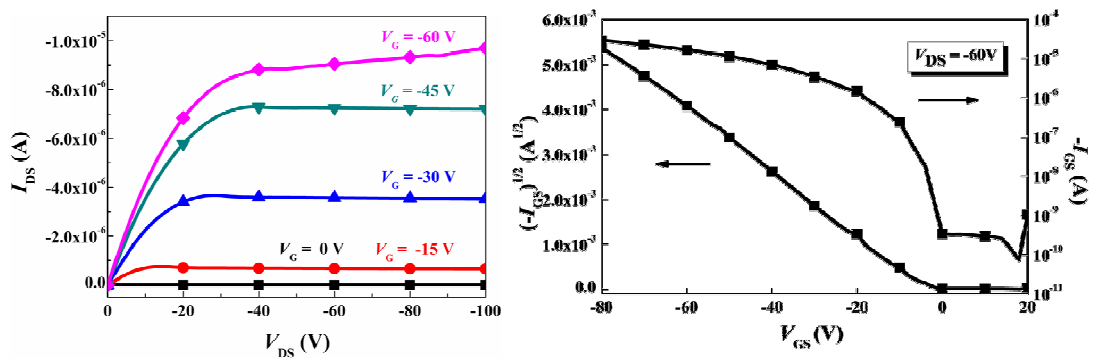
Polymer	SAM Layer	Annealing Temp.(°C)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
P1	ODTS	200	0.29	5.10×10^7
P2	ODTS	200	0.36	1.91×10^6
P3	ODTS	200	0.12	9.19×10^5



圖十五. P1 之 OFET 元件典型輸出曲線



圖十六. P2 之 OFET 元件典型輸出曲線

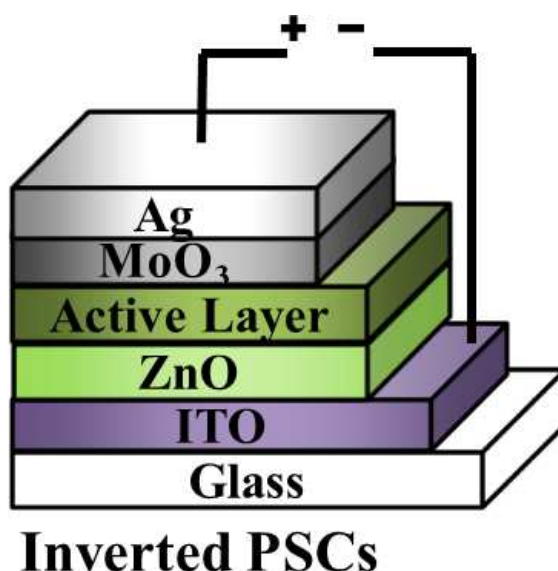


圖十七. P3 之 OFET 元件典型輸出曲線

七、高分子材料之太陽能電池元件：

在太陽能電池元件上，本研究製作反式太陽能電池結構 (ITO/ZnO/Polymer:PC₇₁BM/MoO₃/Ag) 的異質接面元件，並在太陽光源模擬器 (AM 1.5G 100mW/cm²) 下進行元件量測，其元件結構如圖十八，元件結果如表五，元件量測輸出如圖十九。

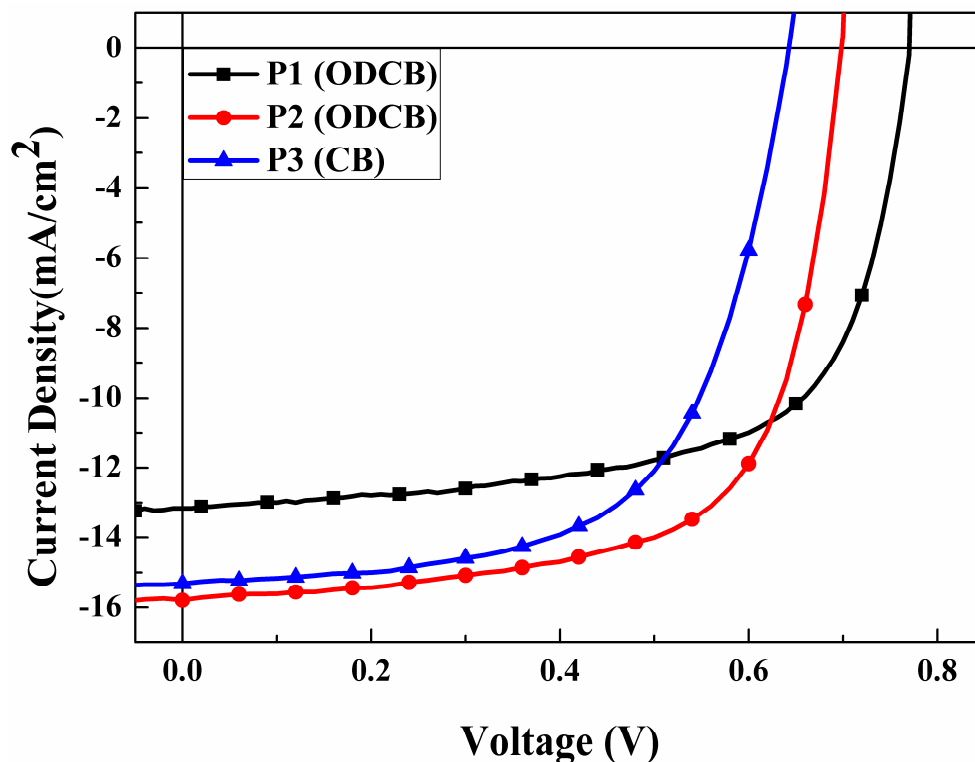
由元件結果可知當芳香環單元上為硒原子時開路電壓有所下降，此與電化學量測到 HOMO 上升有關，不過在短路電流則有所提升，主要是高分子的吸光較為紅移較符合太陽光譜。



圖十八. 太陽能元件結構示意圖

表五. 太陽能元件之元件結果

Polymer	Polymer : PCBM (weight ratio)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
P1	1 : 1	0.77	13.51	65.6	6.82
P2	1 : 1	0.70	15.80	66.4	7.34
P3	1 : 2	0.64	15.32	61.8	6.06



圖十九. 太陽能元件之 I-V 曲線

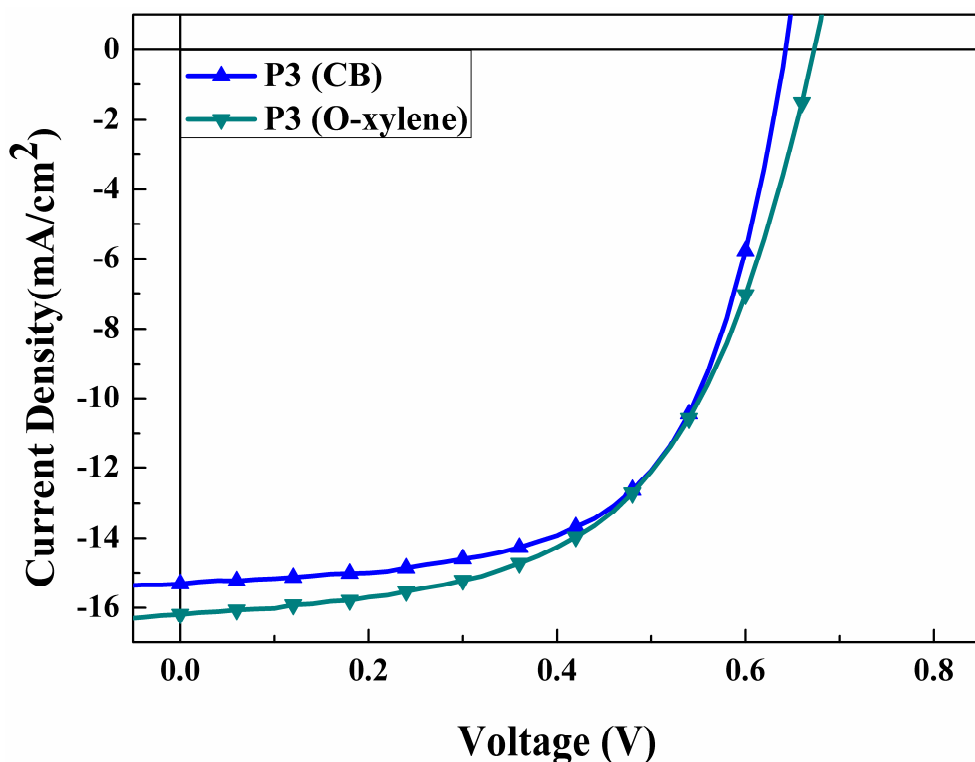
另外 P3 高分子具有好的溶解度，因此我們另外嘗試利用鄰二甲苯之無鹵素溶劑加上 1-Methylnaphthalene 當添加劑，所得到的元件表現比用氯苯為溶劑效率略高，以下是 P3 高分子利用氯苯及鄰二甲苯之元件比較表及量測圖。

表六. P3 高分子使用不同溶劑之元件結果

Solvent	Additive	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
CB	3% DIO	0.64	15.32	61.8	6.06
O-xylene	2.5% 1-MN	0.66	16.20	57.2	6.11

*DIO : 1,8-diiodooctane

*1-MN : 1-Methylnaphthalene



圖二十. P3 高分子使用不同溶劑之元件 I-V 曲線

八、結論：

本研究利用 Stille coupling 成功合成 P1、P2、P3 三個高分子並進行性質上的分析及原件上的探討，由 UV-Vis 吸收以 P1 吸收最藍位移，含硒原子的 P2 及 P3 吸收則較為紅移，此與電化學所測得的能隙結果相符。在電化學分析上 P1 具有較低的 HOMO 值，因此元件有 V_{oc} 為三個之中最高的，三個高分子 LUMO 能階皆高於受體材料 LUMO 能階 0.3 eV，為較理想的 LUMO 能階。另外從熱性質、UV-Vis、及 XRD 數據可以推斷 P2 高分子在固態具有最好的排列性質，此結果也反映在元件表現部分，以 P2 為主動層的 OFET 元件具有最高電荷遷移率，P1 及 P3 之結晶性雖無 P2 好，不過 OFET 元件也有高的電荷遷移率。在太陽能元件表現上，開路電壓依據 CV 所量測的 HOMO 結果，以 P1 的電壓最高，P3 最低。短路電流表現上，

因 P2 具有較好的電荷遷移率，加上較小的能隙使吸光紅移至太陽光譜光子最多的紅光部分，因此短路電流在三個高分子之中是最高的，其次為 P3，電流最低的為吸光最為藍移的 P1。另因 P3 高分子可使用無鹵素溶劑製程，對於環境影響較低，且元件表現上也比含鹵素製程還好，因此對於未來要採用較為環保製程之太陽能電池，以 P3 高分子做為高分子材料會是較為理想之選擇。

肆、參考文獻

1. a) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868;
b) Y. Y. Liang, L. P. Yu, *Polym. Rev.* **2010**, *50*, 454; c) Y. Y. Liang, L. P. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1227.
2. H. Y. Chen, J. H. Hou, S. Q. Zhang, Y. Y. Liang, G. W. Yang, Y. Yang, L. P. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649.
3. H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995.
4. L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, J. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9697.
5. K.-H. Ong, S.-L. Lim, H.-S. Tan, H.-K. Wong, J. Li, Z. Ma, L. C. H. Moh, S.-H. Lim, J. C. de Mello, Z.-K. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1409.
6. C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Welch, L. A. Perez, X. Liu, W. Wen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16597.