(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201419604 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102149109 (22)申請日： 中華民國 96 (2007) 年 05 月 11 日
(51)Int. Cl.： *H01L51/46 (2006.01)*
(30)優先權：2006/06/13 美國 60/812,961
2007/05/02 美國 11/743,587
(71)申請人：普雷克科技公司 (美國) PLEXTRONICS, INC. (US)
美國
奈米 C有限公司 (美國) NANO-C, INC. (US)
美國
(72)發明人：賴德 達林 LAIRD, DARIN W. (US)；史提賈曼特 瑞茲 STEGAMAT, REZA (CA)；瑞特 漢尼 RICHTER, HENNING (DE)；維珍斯 維塔爾 VEJINS, VIKTOR (US)；史考特 賴瑞 SCOTT, LARRY (US)；拉達 湯瑪斯A LADA, THOMAS A. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 40 頁

(54)名稱

包含富勒烯及其衍生物之有機光伏打裝置

ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF

(57)摘要

本發明係關於包含活性層之光伏打電池，該活性層包含作為 p 型材料之共軛聚合物(例如聚噻吩及立體規則性聚噻吩)及作為 n 型材料之至少一種富勒烯衍生物。該富勒烯衍生物可為 C60、C70 或 C84。該富勒烯亦可經茚基團官能化。本發明可達成經改良效率。

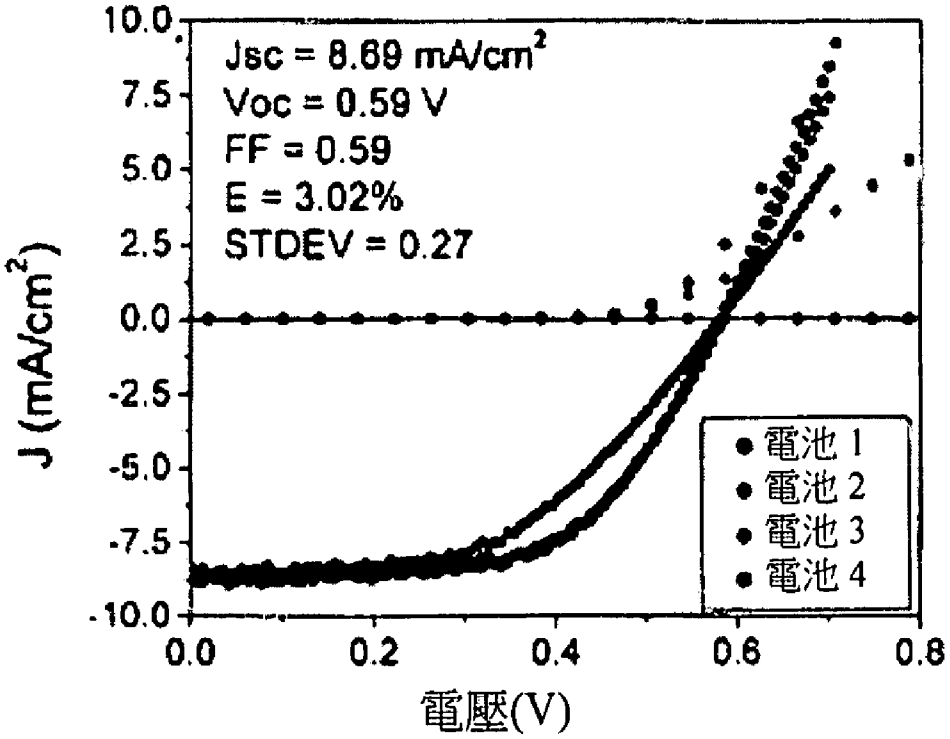

Jsc = 8.69 mA/cm²
Voc = 0.59 V
FF = 0.59
E = 3.02%
STDEV = 0.27
J (mA/cm²)
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.5
-5.0
-7.5
-10.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
電壓(V)
電池 1
電池 2
電池 3
電池 4

圖2

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201419604 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102149109 (22)申請日： 中華民國 96 (2007) 年 05 月 11 日
(51)Int. Cl.： *H01L51/46 (2006.01)*
(30)優先權：2006/06/13 美國 60/812,961
2007/05/02 美國 11/743,587
(71)申請人：普雷克科技公司 (美國) PLEXTRONICS, INC. (US)
美國
奈米 C有限公司 (美國) NANO-C, INC. (US)
美國
(72)發明人：賴德 達林 LAIRD, DARIN W. (US)；史提賈曼特 瑞茲 STEGAMAT, REZA (CA)；瑞特 漢尼 RICHTER, HENNING (DE)；維珍斯 維塔爾 VEJINS, VIKTOR (US)；史考特 賴瑞 SCOTT, LARRY (US)；拉達 湯瑪斯A LADA, THOMAS A. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 40 頁

(54)名稱

包含富勒烯及其衍生物之有機光伏打裝置

ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF

(57)摘要

本發明係關於包含活性層之光伏打電池，該活性層包含作為 p 型材料之共軛聚合物(例如聚噻吩及立體規則性聚噻吩)及作為 n 型材料之至少一種富勒烯衍生物。該富勒烯衍生物可為 C60、C70 或 C84。該富勒烯亦可經茚基團官能化。本發明可達成經改良效率。

201419604

發明摘要

※ 申請案號：102149109 (由96116908分割)

※ 申請日：96.5.11　　※IPC 分類：H01L 51/46 (2006.01)

【發明名稱】

包含富勒烯及其衍生物之有機光伏打裝置

ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF

【中文】

本發明係關於包含活性層之光伏打電池，該活性層包含作為p型材料之共軛聚合物(例如聚噻吩及立體規則性聚噻吩)及作為n型材料之至少一種富勒烯衍生物。該富勒烯衍生物可為C60、C70或C84。該富勒烯亦可經茚基團官能化。本發明可達成經改良效率。

【英文】

Photovoltaic cells comprising an active layer comprising, as p-type material, conjugated polymers such as polythiophene and regioregular polythiophene, and as n-type material at least one fullerene derivative. The fullerene derivative can be C60, C70, or C84. The fullerene also can be functionalized with indene groups. Improved efficiency can be achieved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無元件符號說明)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

$$F^*\text{-}(R)_n$$

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】

包含富勒烯及其衍生物之有機光伏打裝置

ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES COMPRISING FULLERENES AND DERIVATIVES THEREOF

【技術領域】

本發明係關於包含活性層之光伏打電池，該活性層包含作為p型材料之共軛聚合物(例如聚噻吩及立體規則性聚噻吩)及作為n型材料之至少一種富勒烯衍生物。

【先前技術】

業內需要提供用於有機光伏打(OPV)裝置之較佳材料及方法。此係部分地受當前高燃料價格及不穩定的燃料供應所驅使。OPV裝置可提供優於舊矽裝置之改良。參見(例如)Perlin, John之"The Silicon Solar Cell Turns 50" NREL 2004；亦參見Dennler等人之"Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications," *Proceedings of the IEEE*，第93卷，第8期，2005年8月，1429-1439。全球氣候變化亦係一推動因素。儘管已習知包括(例如)聚噻吩在內的導電聚合物或共軛聚合物可與C60富勒烯組合以在OPV裝置中提供有用活性材料，但仍需要改良裝置效率及其他重要PV參數。具體而言，由於立體規則性聚噻吩之奈米級形態可應用於太陽電池應用之新形態中，故其尤為重要。

【發明內容】

本文所提供者尤其係組合物、裝置、製造方法及使用方法。

舉例而言，本文所提供者係一種組合物，其包括含以下之混合

物：(i)至少一種p型材料、(ii)至少一種n型材料，其中該n型材料包括由以下表示之富勒烯衍生物：

$F^*-(R)_n$

及其溶合物、鹽及混合物，

其中n至少為1，

F*包括具有一個由6員及5員環構成之表面的富勒烯；且

R包括至少一個視情況經取代、不飽和或飽和碳環或雜環第一環，其中該第一環係直接鍵結至該富勒烯。

另一實施例提供一種組合物，其包括含以下之混合物：(i)至少一種p型材料、(ii)至少一種n型材料，其中該n型材料包括至少一種包含至少一個[6,6]富勒烯鍵結位點之富勒烯衍生物，其中該[6,6]鍵結位點的兩個碳原子皆共價鍵結至基團R。

另一實施例提供一種組合物，其包括含以下之混合物：(i)至少一種p型材料、(ii)至少一種n型材料，其中該n型材料包括一富勒烯衍生物，該衍生物包括至少一藉由[4+2]環加成共價鍵結至至少一衍生部分之富勒烯。

另一實施例提供一種光伏打裝置，其包括至少一陽極、至少一陰極及至少一活性層，其中該活性層包含一種組合物，其包括含以下之混合物：(i)至少一種p型材料、(ii)至少一種n型材料，其中該n型材料包括一由以下表示之富勒烯衍生物：

$F^*-(R)_n$

及其溶合物、鹽及混合物，

其中n至少為1，

F*包括具有一個由6員及5員環構成之表面的富勒烯；且

R包括至少一個視情況經取代、不飽和或飽和碳環或雜環第一環，其中該第一環係直接鍵結至該富勒烯。

另一實施例包括製備一包含混合物之組合物的方法，該方法包括：(i)提供至少一種p型材料、(ii)提供至少一種n型材料，其中該n型材料包括由以下表示之富勒烯衍生物：

$F^*-(R)_n$

及其溶合物、鹽及混合物，

其中n至少為1，

F*包括具有一個由6員及5員環構成的表面的富勒烯；且

R包括至少一個視情況經取代、不飽和或飽和碳環或雜環第一環，其中該第一環係直接鍵結至該富勒烯；

(iii)將該p型與n型材料組合以形成該混合物，其中該混合物進一步包含至少一溶劑。

優點包括實質上較佳光伏打效率、各種可針對具體應用調節之活性層系統的多功能性、經改良裝置壽命及經改良材料及裝置加工性。

【圖式簡單說明】

圖1展示典型導電聚合物光伏打(太陽電池)。

圖2展示C70PCBM與C60PCBM之經改良性能的比較。

圖3提供C60PCBM:P3HT與在二氯苯中所製備C70PCBM: P3HT之AFM圖像的比較。圓圈表示在C60PCBM系統中之相分離-在C70PCBM活性層中不存在該等域。

圖4提供與對照相比包含茚衍生物之裝置的光伏打數據。

【實施方式】

介紹及定義

"視情況經取代"基團係指一可經額外官能團取代或未經取代之官能團。當一基團未經額外基團取代時，其可稱基團名稱(例如烷基或芳基)。當一基團經額外官能團取代時，其更通常可稱為經取代烷基

或經取代芳基。

"碳環"係指碳原子形成一環(包括例如苯或環己烷)之環狀排列。碳環包括環烷基及芳基二者。術語"環烷基"係指3至20個碳原子具有單一或多個稠合環狀環之環烷基，該等稠合環可為或可不為芳族，條件是連接點不位於芳族碳原子處。"芳基"係指6至20個碳原子具有單一環(例如，苯基)或多個稠合環(例如，萘基或蒽基)之芳族碳環基團，該等稠合環可為或可不為芳族，條件是連接點不位於芳族碳原子處。較佳之芳基包括苯基、萘基、及諸如此類。

"雜環"係指具有單一環或多個稠合環之飽和、不飽和、或雜芳族基團，在該環內具有1至20個碳原子及1至4個選自氮、氧、硫、-S(O)-及-$S(O)_2$-之雜原子。該等雜環基團可具有單一環(例如，吡啶基或呋喃基)或多個稠合環(例如，中氮茚基或苯并噻吩基)，其中該等稠合環可為或不為芳族及/或包含一雜原子，條件是該連接點經由該芳族雜芳基之原子。雜環基團可為(例如)吡啶、或噻吩、或呋喃或四氫呋喃、吡咯、四氫吡咯、吡喃、及諸如此類。術語雜環包括雜芳基，其中"雜芳基"係指環內具有1至20個碳原子且1至4個選自由氧、氮、硫、-S(O)-及-$S(O)_2$-組成之群之雜原子的芳族基團。雜芳基包括吡啶基、吡咯基、吲哚基、硫代苯基、及呋喃基。

"烷基"係指具有1至20個碳原子、或1至15個碳原子、或1至10、或1至5、或1至3個碳原子之直鏈或具支鏈烷基。該術語可由(例如)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、乙基己基、十二烷基、異戊基及諸如此類基團來例示。

"經取代烷基"係指具有1至3、且較佳1至2個選自由以下組成之群之取代基之烷基：烷氧基、經取代烷氧基、醯基、醯基胺基、醯氧基、胺基、經取代胺基、胺基醯基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經

取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、及經取代雜環。

術語"經取代碳環"、"經取代芳基"、"經取代環烷基"、"經取代雜環"及"經取代雜芳基"係指具有1至5個取代基、或視情況1至3個取代基、或視情況1至2個取代基之碳環、芳基、環烷基、雜環、或雜芳基，該等取代基係選自由以下組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、醯基、醯基胺基、醯氧基、胺基、經取代胺基、胺基醯基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、及經取代雜環。

"烷氧基"係指基團"烷基-O-"，其包括(例如)甲氧基、乙氧基、正丙基氧基、異丙基氧基、正丁基氧基、第三丁基氧基、正戊基氧基、1-乙基己-1-基氧基、十二烷基氧基、異戊基氧基、及諸如此類。

"經取代烷氧基"係指基團"經取代烷基-O-"。

"烯基"係指較佳具有2至6個碳原子且更佳2至4個碳原子且具有至少1個且較佳1-2個烯基不飽和位點之烯基。該等基團係由乙烯基、烯丙基、丁-3-烯-1-基、及諸如此類例示。

"經取代烯基"係指具有1至3個取代基且較佳1至2個取代基之烯基，該等取代基係選自由以下組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、醯基、醯基胺基、醯氧基、胺基、經取代胺基、胺基醯基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、及經取代雜環，其中限制條件是任何羥基取代皆不連接至乙烯(不飽和)碳原子。

"芳氧基"係指基團芳基-O-，其包括(例如)苯氧基、萘氧基、及諸如此類。

"烷氧基"係指基團"烷基-O-"，其包括(例如)甲氧基、乙氧基、正

丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、第二丁氧基、正戊氧基及諸如此類。

"經取代烷氧基"係指基團"經取代烷基-O-"。

"醯基"係指基團H-C(O)-、烷基-C(O)-、經取代烷基-C(O)-、烯基-C(O)-、經取代烯基-C(O)-、炔基-C(O)-、經取代炔基-C(O)-、環烷基-C(O)-、經取代環烷基-C(O)-、芳基-C(O)-、經取代芳基-C(O)-、雜芳基-C(O)-、經取代雜芳基-C(O)、雜環-C(O)-、及經取代雜環-C(O)-，其中烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、環烷基、經取代環烷基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環皆如本文所定義。

"醯基胺基"係指基團-C(O)NRR，其中各R獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、芳基、經取代芳基、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、經取代雜環組成之群且其中各R連同該氮原子一起連接形成一雜環或經取代雜環環，其中烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、環烷基、經取代環烷基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環皆如上文所定義。

"醯氧基"係指基團烷基-C(O)O-、經取代烷基-C(O)O-、烯基-C(O)O-、經取代烯基-C(O)O-、炔基-C(O)O-、經取代炔基-C(O)O-、芳基-C(O)O-、經取代芳基-C(O)O-、環烷基-C(O)O-、經取代環烷基-C(O)O-、雜芳基-C(O)O-、經取代雜芳基-C(O)O-、雜環-C(O)O-、及經取代雜環-C(O)O-，其中烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、環烷基、經取代環烷基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環皆如上文所定義。

"炔基"係指較佳具有2至6個碳原子且更佳2至3個碳原子且具有至少1個且較佳1-2個炔基不飽和位點之炔基。

"經取代炔基"係指具有1至3個取代基且較佳1至2個取代基之炔基，該等取代基係選自由以下組成之群：烷氧基、經取代烷氧基、醯基、醯基胺基、醯氧基、胺基、經取代胺基、胺基醯基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、氰基、鹵素、羥基、硝基、羧基、羧基酯、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、及經取代雜環。

"胺基"係指基團-NH_2。

"經取代胺基"係指基團-NR'R"，其中R'及R"皆獨立選自由以下組成之群：氫、烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、芳基、經取代芳基、環烷基、經取代環烷基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、經取代雜環且其中R'及R"連同鍵結至其的氮原子一起形成雜環或經取代雜環基團，條件是R'與R"二者不能皆為氫。當R'為氫且R"為烷基時，該經取代胺基在本文中有時被稱為烷基胺基。當R'與R"皆為烷基時，該經取代胺基在本文中有時被稱為二烷基胺基。

"胺基醯基"係指基團-NRC(O)烷基、-NRC(O)經取代烷基、-NRC(O)環烷基、-NRC(O)經取代環烷基、-NRC(O)烯基、-NRC(O)經取代烯基、-NRC(O)炔基、-NRC(O)經取代炔基、-NRC(O)芳基、-NRC(O)經取代芳基、-NRC(O)雜芳基、-NRC(O)經取代雜芳基、-NRC(O)雜環、及-NRC(O)經取代雜環，其中R為氫或烷基，且其中烷基、經取代烷基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、環烷基、經取代環烷基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環及經取代雜環皆如上文所定義。

"羧基"係指-COOH或其鹽。

"羧基酯"係指基團-C(O)O-烷基、-C(O)O-經取代烷基、-C(O)O芳基及-C(O)O-經取代芳基，其中烷基、經取代烷基、芳基及經取代芳基皆如本文所定義。

"環烷氧基"係指-O-環烷基。

"經取代環烷氧基"係指-O-經取代環烷基。

"鹵素(halo)"或"鹵素(halogen)"係指氟、氯、溴及碘。

"雜芳氧基"係指基團-O-雜芳基且"經取代雜芳氧基"係指基團-O-經取代雜芳基。

"雜環氧基"係指基團-O-雜環且"經取代雜環氧基"係指基團-O-經取代雜環。

"硫醇"係指基團-SH。

"硫代烷基"或"烷硫基醚"或"硫代烷氧基"係指基團-S-烷基。

"經取代硫代烷基"或"經取代烷硫基醚"或"經取代硫代烷氧基"係指基團-S-經取代烷基。

"硫代環烷基"係指基團-S-環烷基且"經取代硫代環烷基"係指基團-S-經取代環烷基。

"硫代芳基"係指基團-S-芳基且"經取代硫代芳基"係指基團-S-經取代芳基。

"硫代雜芳基"係指基團-S-雜芳基且"經取代硫代雜芳基"係指基團-S-經取代雜芳基。

"硫代雜環"係指基團-S-雜環且"經取代硫代雜環"係指基團-S-經取代雜環。

"鹽"係源自多種該項技術中習知之有機及無機抗衡離子且包括(僅舉例而言)鈉、鉀、鈣、鎂、銨、四烷基銨及諸如此類；並且當該分子包含一鹼性官能團時，指有機或無機酸的鹽，例如鹽酸鹽、氫溴酸鹽、酒石酸鹽、甲磺酸鹽、乙酸鹽、馬來酸鹽、草酸鹽及諸如此類。

"溶合物"係指彼等藉由與溶劑分子配位形成固體或液體狀態錯合物之化合物形式。水合物係其中與水進行配位的溶合物特殊形式。

"共軛聚合物"係指在主鏈中包含至少一些共軛不飽和度之聚合物。

"一種聚噻吩"或"聚噻吩"係指在主鏈中包含噻吩之聚合物，其包括聚噻吩、其衍生物、及其共聚物及三元共聚物。

"立體規則性聚噻吩"係指具有高立體規則性水平(包括例如至少80%、或至少90%、或至少95%、或至少98%、或至少99%)之聚噻吩。

應瞭解，在所有上文所定義經取代基團中，藉由定義自身具有其他取代基之取代基(例如，具有經取代芳基作為取代基之經取代芳基其自身經經取代芳基取代等)獲得之聚合物皆不欲包括在本文中。在該等情況下，該等取代基之最大數量係3個。也就是說，以上各個定義受(例如)經取代芳基限於-經取代芳基-(經取代芳基)-經取代芳基之限制條件的約束。

同樣，應瞭解以上定義皆不欲包括不允許取代模式(例如，甲基經5個氟基團取代或羥基位於乙烯系或乙炔系不飽和物之α位)。該等不允許取代模式已為熟悉該項技術者所習知。

除非上下文另有明確說明，否則本文所用其他術語皆如以下所定義。

本文所引用全部參考文獻皆以其整體引用的方式併入本文中。

太陽電池係闡述於(例如)Hoppe及Sariciftci之*J. Mater. Res.*(第19卷，第7期，2004年7月，1924-1945)中，其包括圖在內以引用的方式併入本文中。

圖1繪示常用太陽電池之一些組件。亦參見例如Dennler等人之"Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications," Proceedings of the IEEE, 第93卷，第8期，2005年8月，1429-1439，包括圖4及5在內。該太陽電池可使用各種構造，包括反

轉太陽電池。重要元件包括活性層、陽極、陰極及基板以支撐較大結構。此外，可使用一電洞注入層，且可使用一或多層調節層。該活性層可包含包括一P/N本體異質結之P/N複合材料。

以下參考文獻闡述光伏打材料及裝置：

頒予Williams等人之美國專利公開案第2006/0076050號"Heteroatomic Regioregular Poly(3-Substitutedthiophenes) for Photovoltaic Cells,"(Plextronics)，其包括工作實例及圖在內皆以引用的方式併入本文中。

美國專利公開案第2006/0237695號(Plextronics) "Copolymers of Soluble Poly(thiophenes) with Improved Electronic Performance"，其包括工作實例及圖在內皆以引用的方式併入本文中。

頒予Louwet等人之美國專利第7,147,936號。

此外，美國專利公開案第2006/0175582號"Hole Injection/Transport Layer Compositions and Devices"闡述電洞注入層技術(Plextronics)，其包括工作實例及圖在內皆以引用的方式併入本文中。

除該活性層以外的裝置元件

該項技術已習知用於光伏打裝置之電極(包括陽極及陰極)。參見例如以上所引用的Hoppe等人之文章。可使用習知電極材料。可使用透明導電氧化物。透明性可適用於特定應用。舉例而言，該陽極可位氧化銦錫，其包括支撐於一基板上之ITO。基板可為剛性或撓性。

若合意，可使用電洞注入及電洞傳輸層。一HIL層可為(例如)該項技術中習知之PEDOT:PSS。參見例如以上所引用的Hoppe等人之文章。

活性層p型材料

該活性層可包含至少一種p型材料，且該富勒烯衍生物n型材料

可與各種p型材料組合使用。本發明一些實施例的優點在於用於衍生該富勒烯之取代基可根據所計算LUMO能級或所計算電子親和力來選擇。該等實施例之目標係可使該n型之LUMO能級與該p型之HOMO能級間之差最大，同時該活性層內仍維持光生載流子產生。

該p型材料可為包括聚合物材料在內的有機材料，但其他類型的p型材料亦為該項技術中所習知。舉例而言，p型材料可包含共軛聚合物或導電聚合物，其包含具有一系列共軛雙鍵之聚合物主鏈。其可為均聚物或共聚物(包括嵌段共聚物或無規共聚物、或三元聚合物)。實例包括聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚芴、聚伸苯基、聚伸苯基乙烯化合物、及其衍生物、共聚物、及混合物。該p型材料可包含可溶解或分散於有機溶劑或水中之共軛聚合物。共軛聚合物係闡述於(例如) T. A. Skotheim之*Handbook of Conducting Polymers*，第3版(2卷)，2007；Meijer等人之*Materials Science and Engineering*, 32 (2001), 1-40；及Kim之*Pure Appl. Chem.*, 74, 11, 2031-2044, 2002中。該p型活性材料可包含類似聚合物家族中之一成員，該等聚合物具有一共用聚合物主鏈但經衍生側基不同以修飾該聚合物之性質。舉例而言，一聚噻吩可經衍生具有包括甲基、乙基、己基、十二烷基及諸如此類在內的烷基側基。

一個實施例包括共聚物及嵌段共聚物，其包含(例如)共軛與非共軛聚合物鏈段之組合、或第一類型共軛鏈段與第二類型共軛鏈段之組合。舉例而言，該等可由AB或ABA或BAB系統代表，其中(例如)一個嵌段(例如A)係共軛嵌段且另一嵌段(例如B)係非共軛嵌段或孤立嵌段。或者，各個嵌段A及B可皆經共軛。該非共軛或孤立嵌段可為(例如)有機聚合物嵌段、無機聚合物嵌段、或雜合有機-無機聚合物嵌段(其包括例如加成聚合物嵌段)或縮合聚合物嵌段(其包括例如熱塑型聚合物、聚烯烴、聚矽烷、聚酯、PET、及諸如此類)。嵌段共聚物係闡

述於(例如)頒予McCullough等人之美國專利第6,602,974號及頒予McCullough等人2006年12月14日公開之美國專利公開案第2006/0278867號，其各自以其整體引用的方式併入本文中。

具體而言，聚噻吩及其衍生物已為該項技術所習知。該等可為均聚物或共聚物(包括嵌段共聚物)。該等可溶解或可分散。該等可為立體規則性的。具體而言，可使用經視情況經取代之烷氧基-及視情況經取代之烷基取代的聚噻吩。具體而言，可使用闡述於(例如)頒予McCullough等人美國專利第6,602,974號及6,166,172號以及McCullough, R. D.；Tristram-Nagle, S.；Williams, S. P.；Lowe, R. D.；Jayaraman, M. J. Am.之Chem. Soc. 1993, 115, 4910中之立體規則性聚噻吩(包括均聚物及嵌段共聚物)。亦參見Plextronics (Pittsburgh, PA)市售產品。可使用經可溶性烷基-及烷氧基取代之聚合物及共聚物(包括聚(3-己基噻吩))。其他實例可在頒予Kochem等人之美國專利第5,294,372號及第5,401,537號中發現。美國專利第6,454,880號及第5,331,183號進一步闡述活性層。

該堆疊中可使用可溶材料或良好分散之材料以有利於處理。

p型材料及聚噻吩之額外實例可於WO 2007/011739 (Gaudiana等人)中發現，其闡述具有為(例如)經取代環戊二烯並二噻吩部分之單體的聚合物，且其整體內容包括式在內皆以引用的方式併入本文中。

活性層n型材料

該活性層可包含一種含至少一富勒烯結構之n型材料。富勒烯已為該項技術習知。富勒烯可闡述為球形碳化合物。舉例而言，如該項技術所習知，該富勒烯表面可存在[6,6]鍵結及[6,5]鍵結。該富勒烯可具有一個由6員及5員環構成之表面。富勒烯可為(例如)C60、C70或C84，且可經由衍生基團添加額外碳原子。參見(例如)Hirsch, A.；Brettreich, M.之 *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH

Verlag, Weinheim, 2005，其以引用方式併入本文中，其包括關於以下之教示：富勒烯命名法及合成、衍生、還原反應(第2章)、親核加成(第3章)、環加成(第4章)、氫化(第5章)、自由基加成(第6章)、過渡金屬錯合物形成(第7章)、氧化及與親電子試劑之反應(第8章)、鹵化(第9章)、立體化學(第10章)、團簇修飾(第11章)、雜富勒烯(第12章)、及更高碳數富勒烯(第13章)。其中所闡述之方法可用於合成富勒烯衍生物及加成物。

具體而言，該活性層可包含至少一種n型材料，其中該n型材料包含至少一經衍生富勒烯或富勒烯衍生物。該經衍生化合物可為(例如)加成物。本文所用術語"經衍生富勒烯"、"富勒烯衍生物"可互換使用且可為(例如)包含1至84、或1至70、或1至60、1至20、1至18、1至10、或1至6、或1至5、或1至3個取代基之富勒烯，各個取代基皆共價鍵結至(例如)該等球形碳化合物中之1或2個碳。該經衍生富勒烯可包括藉由[4+2]環加成共價鍵結至至少一衍生部分R之富勒烯。

該n型材料之結構可由以下代表：

$F^*-(R)_n$

及其溶合物、鹽及混合物，

其中

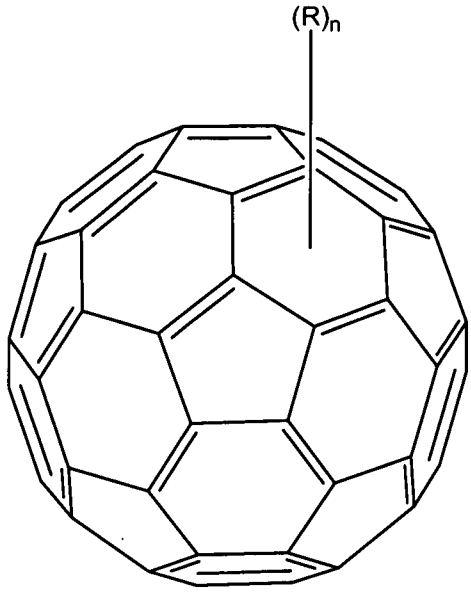
n至少為1；

F係具有一個由6員及5員環構成之表面的球形富勒烯；且

R包括至少一個視情況經取代、不飽和或飽和碳環或雜環第一環，其中該第一環係直接鍵結至該富勒烯。

式(I)代表一實施例，其中C60鍵結至n個R基團，且該鍵結係通常所表示。

(I)



該第一環可經取代。該第一環可未經取代。該第一環可為不飽和環。該第一環可為飽和環。該第一環可為碳環環。該第一環可為雜環環。

該第一環可為視情況經取代之4員、5員或6員環。其尤其可為視情況經取代之5員環。

該R基團可進一步包括鍵結至該第一環或與其稠合之第二環。該第二環可視情況經取代。該第二環可為(例如)稠合至該第一環之芳基。

該第一環係直接鍵結至富勒烯。舉例而言，該R基團可藉由[4+2]環加成共價鍵結至該富勒烯。該R基團可藉由1或2個共價鍵(包括2個共價鍵)(包括藉由兩個碳-碳鍵)共價鍵結至該富勒烯。該R基團可藉由該R基團中至一個原子之共價鍵鍵結至該富勒烯表面。或者，該R基團可藉由該R基團中至2個原子之共價鍵鍵結至該富勒烯表面。該R基團中鍵結至該富勒烯之兩個原子可彼此相鄰，或可由該R基團中1至3個其他原子彼此隔開。該R基團可藉由兩個碳-碳鍵在富勒烯[6,6]位置處共價鍵結至該富勒烯。

該富勒烯可僅包含碳。該富勒烯除R以外可包含至少一鍵結至該

富勒烯之衍生基團。

舉例而言，富勒烯可經衍生具有吸電子基團或電子釋放基團。吸電子基團及電子釋放基團已為該項技術習知且可在*Advanced Organic Chemistry*(第5版，Smith，2001年3月)中發現。

該吸電子基團可直接或經由類似於PCBM結構之亞甲基橋連接至該富勒烯籠。

供電子基團可直接或經由類似於PCBM結構之亞甲基橋連接至該富勒烯籠。

富勒烯可經衍生以相對於C60-PCBM改良其在可見範圍中之吸收。在可見範圍中經改良之吸收可增加或改良包含該經衍生富勒烯之光伏打裝置的光電流。

在一個實施例中，F*係選自C60、C70及C84、及其組合。

在一個實施例中，R選自視情況經取代芳基及視情況經取代雜芳基。

在一個實施例中，R係選自視情況經取代之茚、視情況經取代萘基、視情況經取代苯基、視情況經取代吡啶基、視情況經取代喹啉基、視情況經取代環己基及視情況經取代環戊基。

在一個實施例中，R係選自茚、萘基、苯基、吡啶基、喹啉基、環己基及環戊基。

數值n可為整數。在一個實施例中，n可為1至84、或1至70、或1至60、或1至30、或1至10。在一個實施例中，n可為1至6。在一個實施例中，n可為1至3。

在一個實施例中，n為1。在一個實施例中，n為2。在一個實施例中，n為3。

在一個實施例中，該第一環係視情況經至少一個選自由以下組成之群的取代基取代：羥基、醯基、醯基胺基、醯氧基、烷基、經取

代烷基、烷氧基、經取代烷氧基、烯基、經取代烯基、炔基、經取代炔基、胺基、經取代胺基、胺基醯基、芳基、經取代芳基、芳氧基、經取代芳氧基、環烷氧基、經取代環烷氧基、羧基、羧基酯、氰基、硫醇、硫代烷基、經取代硫代烷基、硫代芳基、經取代硫代芳基、硫代雜芳基、經取代硫代雜芳基、硫代環烷基、經取代硫代環烷基、硫代雜環、經取代硫代雜環、環烷基、經取代環烷基、鹵素、硝基、雜芳基、經取代雜芳基、雜環、經取代雜環、雜芳氧基、經取代雜芳氧基、雜環氧基、或經取代雜環氧基、或其組合。

在一個實施例中，n為1且R為茚。在一個實施例中，n為2且R為茚。在一個實施例中，n為3且R為茚。在一個實施例中，n為4且R為茚。在一個實施例中，n為5且R為茚。在一個實施例中，n為6且R為茚。

在一個實施例中，R可藉由[4+2]環加成共價鍵結至該富勒烯(或者稱為[4+2]環加成物)。包括[4+2]環加成反應及Diels-Alder反應在內的反應通常已為該項技術習知。親二烯物雙鍵可與二烯反應以產生6員環。參見(例如)*Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure* (第2版，J. March, 1977)，其包括關於加成至碳-碳多重鍵之章節(例如第15章)。亦參見Belik等人之*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1, 78-80(其展示C60與C8鄰-醌二甲烷化合物反應形成包含該富勒烯及該衍生部分之C68化合物)；及Puplovskis等人之*Tetrahedron Letters*, 38, 2, 285-288, 1997, 285-288(其展示C60與C9茚反應形成包含該富勒烯及該衍生部分之C69)。該環加成反應可在[6,6]富勒烯雙鍵而非[6,5]雙鍵處反應。環加成反應詳細闡述於Hirsch, Brettreich text, *Fullerenes, Chemistry and Reactions*(2005年)的第4章第101-183頁中。

富勒烯衍生物之一實例係茚衍生物。此外，茚自身可經衍生。

富勒烯可藉由(例如)Belik等人之Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1993, 32，第1期，第78-80頁)(其以引用方式併入)中所闡述之方法衍生。此文獻闡述了至缺電子超烯烴C60(其可加成諸如鄰-醌二甲烷等基團)之加成。其可原位製備為包含不同官能團並形成甚至可與最小反應性親二烯物形成[4+2]環加成物之極具反應性二烯。此方法提供良好選擇性及穩定性。

該富勒烯可包含至少兩個衍生部分R以形成雙加成物或至少三個衍生部分R以形成叁加成物。該等取代基可藉由[4+2]環加成添加於該富勒烯。舉例而言，Belik等人在方案1中展示式3，一種包含兩個衍生部分之富勒烯化合物。此外，兩個富勒烯可如Belik等人之方案2中所示藉由一個衍生部分共價連接。

儘管各實施例並不受限於理論，但據信該衍生可破壞該富勒烯籠之構型。破壞該構型影響該經衍生富勒烯之電離電位及電子親和力。

在一個實施例中，該活性層可包含至少一聚噻吩及至少一含吸電子基團之富勒烯衍生物。

裝置製造

使用目前所主張發明之裝置可使用(例如)ITO作為基板上之陽極材料來製造。其他陽極材料可包括(例如)金屬(例如Au)、單一或多層壁碳奈米管、及其他透明導電氧化物。該陽極之電阻率可維持低於(例如)15 Ω/sq或以下、25或以下、50或以下、或100或以下、或200或以下、或250或以下。該基板可為(例如)玻璃、塑膠(PTFE、聚矽氧烷、熱塑性塑膠、PET、PEN及諸如此類)、金屬(Al、Au、Ag)、金屬箔、金屬氧化物(TiOx、ZnOx)及半導體(例如Si)。該基板上之ITO可在裝置層沈積之前使用該項技術習知之技術清掃。一可選電洞注入層(HIL)可使用(例如)旋轉澆注、噴墨、刮板塗佈、噴射澆注、浸塗、蒸

氣沈積、或任何其他習知沈積方法來添加。該HIL可為(例如)PEDOT、PEDOT/PSS或TBD、或NPB、或Plexcore HIL (Plextronics, Pittsburgh, PA)。

該HIL層之厚度可為(例如)約10奈米至約300奈米厚、或30奈米至60奈米、60奈米至100奈米、或100奈米至200奈米。然後可視情況將該膜視情況在惰性氣氛中於110至200℃下乾燥/退火1分鐘至1小時。

該活性層可自n型及p型材料之混合物製造。該n及p型材料以重量計可以(例如)約0.1至4.0(p型)至約1(n型)、或約1.1至約3.0(p型)至約1(n型)或自約1.1至約1.5(p型)至約1(n型)之比例混合。各種材料之量或兩種組份間之比例可隨具體應用而變。

該n及p型材料可在溶劑或溶劑摻合物中以(例如)約0.01至約0.1體積%固體混合。用於目前所主張發明之溶劑可包括(例如)鹵代苯、烷基苯、鹵代甲烷及噻吩衍生物及諸如此類。更特定而言，溶劑可為(例如)氯苯、二氯苯、二甲苯、甲苯、氯仿、3-甲基噻吩、3-丙基噻吩、3-己基噻吩、及其混合物。可使用至少兩種溶劑。

尤其有用之溶劑系統可使用如2007年5月2日提出申請頒予Sheina等人的共同待決之美國專利申請案標題為"Solvent System for Conjugated Polymers"第_____號(其整體內容以引用的方式併入本文中)中所闡述者。

然後該活性層可藉由旋轉澆注、噴墨、刮板塗佈、噴射澆注、浸塗、蒸氣沈積、或任何其他習知沈積方法沈積於該HIL膜頂部。然後該膜可視情況於(例如)約40至約250℃或約150至180℃下在惰性氣氛中退火約10分鐘至1小時。

然後，通常可使用(例如)一或多種金屬之熱蒸發將一陰極層添加於該裝置。舉例而言，將1至15奈米Ca層藉助蔭罩熱蒸發至該活性層，隨後沈積10至300奈米Al層。

在些實施例中，該活性層與該陰極之間、及/或該HTL與該活性層之間可包括一可選夾層。此夾層可為(例如)0.5奈米至約100奈米、或約1至3奈米厚。該夾層可包含電子調節、電洞阻擋、或抽取材料，例如LiF、BCP、bathocuprine、富勒烯或富勒烯衍生物(例如C60)、及其他本文所討論之富勒烯及富勒烯衍生物。

然後可使用經可固化膠密封之玻璃蓋片來封裝該等裝置或將該等裝置封裝於其他環氧或塑膠塗層中。亦可使用帶有吸氣劑/乾燥劑之中空玻璃。

此外，該活性層可包含額外成份，其包括(例如)表面活性劑、分散劑、及氧及水清除劑。

該活性層可包含多層或經多層層化。

該活性層組合物可包含呈膜形式之混合物。

活性層形態

該活性層可為p-n複合材料且(例如)可形成異質結(包括本體異質結)。參見(例如) Dennler等人之"Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar cells: From Basics to Applications" (Proceedings of the IEEE，第93卷，第8期，2005年8月，1429-1439)中本體異質結中奈米級相分離之討論。可對條件及材料進行選擇以提供良好膜形成、達成低粗糙度(例如，1奈米RMS)及離散可見相分離特徵。本發明可具有約5至50奈米(如藉由AFM所量測)之相分離域。AFM分析可用於量測表面粗糙度及相性質。通常，並不期望相分離域以便供體與受體均勻且連續分佈於該活性層中。

裝置性能

可藉由該項技術習知之方法量測之習知太陽電池參數包括(例如) J_{SC} (mA/cm^2)及Voc (V)及填充係數(FF)及能量轉換效率(%，PCE)。參見(例如)上文所引用之Hoppe文章及本文所引用之參考文獻。

舉例而言，該效率在1 sun (AM1.5G, 100 mW/cm^2)下可為至少約2%、或至少約3%、或至少約3.5%、或至少約4%、或至少約4.5%、或至少約5.0%、或至少約5.5%、或至少約6.0%、或至少約7.0%、或至少約8.0%、或至少約9.0%、或至少約10.0%。效率範圍可為(例如)約2%至約15%、或約2%至約10%、或約2%至約7%。該等效率可藉由NREL證實。

舉例而言，該填充係數可為至少約0.60、或至少約0.63、或至少約0.67、至少約0.7、至少約0.75、或至少約0.8、至少約0.85。

舉例而言，該Voc (V)可為至少約0.56、或至少約0.63、或至少約0.82、至少約0.9、至少約1.0、至少約1.2、至少約1.4、至少約1.5。

舉例而言，該Jsc (mA/cm^2)可為至少約8.92、或至少約9.20、或至少約9.48、或至少約10、或至少約11、或至少約12、或至少約13、或至少約14、或至少約15。

與包含P3HT-PCBM活性層之實質上類似裝置相比，該裝置可展示至少5%或至少15%之效率增加。

圖2繪示經改良性能，其中效率升高至3%而非針對對照裝置之2%(至少20%改良)。與基於C60PCBM之膜相比，效率之改良係與C70PCBM及與p型材料之所得摻合物明顯延長至吸收光譜之更高波長相一致。額外比較數據提供於展示較佳膜形態之圖3中。

Oriel太陽模擬器可用於測定包括(例如)FF、Jsc、Voc及效率在內的PV性質。該模擬器可藉由該項技術中習知之方法校準，其包括(例如)用KG5-Si參考電池校準。

文獻

當必須實踐本文所述各實施例時亦可使用以下參考文獻且其以引用方式納入本文中：

所引用參考文獻

Anvar等人，High Efficiency P3HT/PCBM Solar Cell *Mater. Res. Symp. Proc.*, 2005, *836*, 69-80

Birkett, P. R.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. Preparation 及 ^{13}C NMR Spectroscopic Characterization of $C_{60}Cl_6$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1230-1232。

Carroll等人，*App. Phys. Let.*, 2005, *87*, 083506; *Organic Letters*, 2005, *7*, 574

Cioslowski, J.; Rao, N.; Moncrieff, D. Standard Enthalpies of Formation of Fullerenes and Their Dependence on Structural Motifs. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 8265-8270。

Diener, M. D., Nichelson, N.及Alford, J. M. Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in Flames. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 9615-9620。

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G.及Eklund, P. C., Science of Fullerenes及Carbon Nanotubes. Academic Press, 1996, 第870-917頁。

Height, M. J.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B. Method and Apparatus for Synthesizing Filamentary Structures. 專利申請案10/389,002(美國序號)，2003。

Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W.,及Vander Sande, J. B. Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon* 42 (2004) 2295-2307。

Height, M. J., Howard, J. B.,及Tester, J. W., Flame Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes. *Proc. Combust. Inst.* 2005, 30, 2537-2543。

Hirsch, A.; Brettreich, M. Fullerenes: Chemistry and Reactions.

Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005。

Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A. L.; Johnson, M. E. Fullerenes C_{60} and C_{70} in Flames. *Nature* 1991, *352*, 139-141。

Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Johnson, M. E.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A. L. Production of C_{60} and C_{70} fullerenes in benzene-oxygen flames. *J. Phys. Chem.* 1992a, *96*, 6657-6662。

Howard, J. B.; Lafleur, A. L.; Makarovsky, Y.; Mitra, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. Fullerenes Synthesis in Combustion. *Carbon* 1992b, *30*, 1183-1201。

Howard, J. B. Fullerenes Formation in Flames. *Proc. Combust. Inst.* 1992, *24*, 933-946。

Howard, J. B.; McKinnon, J. T. Combustion method for producing fullerenes.美國專利第5,273,729號(1993)。

Howard, J. B., Chowdhury, K. D.及Vander Sande, J. B., Carbon Shells in Flames. *Nature* 1994, *370*, 603。

Howard, J. B.; Vander Sande, J. B.; Chowdhury, K. Das Production of fullerenic nanostructures in flames. 美國專利第5,985,232號(1999)。

Howard, J. B.; Vander Sande, J. B.; Chowdhury, K. Das Production of fullerenic soot in flames. 美國專利第6,162,411號(2000)。

Howard, J. B.; Kronholm, D. F.; Modestino, A. J.; Richter, H. Method for Combustion Synthesis of Fullerenes. 2002年8月31日遞交之專利申請案PCT/US02/27838。

Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 532-538。

Kadish, K. M.; Ruoff, R. S. (編者) Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology.Wiley-Interscience, New York, 2000

Kitagawa, T.; Sakamoto, H.; Takeuchi, K. Electrophilic Addition of Polychloroalkanes to C_{60}: Direct Observation of Alkylfullerenyl Cation Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 4298-4299。

Koster, L. J. A.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M. Ultimate Efficiency of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* 2006, *88*, 093511

Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; 及 Huffman, D. R. Solid C_{60}: A New Form of Carbon. *Nature* 1990, 347, 354-358。

Lamparth, I.; Hirsch, A. Water-soluble Malonic Acid Derivatives of C_{60} with a Defined Three-dimensional Structure (已得到成功驗證)*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1727-1728。

McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 4910

Perlin, John "The Silicon Solar Cell Turns 50" *NREL* 2004

Puplovskis, A.; Kacens, J.; Neilands, O. New Route for [60]Fullerene Functionalization in [4+2] Cycloaddition Reaction Using Indene. *Tetrahedron Lett.* 1997, *38*, 285-288。

Richter, H.; Fonseca, A.; Emberson, S. C.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Thiry, P. A.; Caudano, R.; Lucas, A. A. Fabrication of Fullerenes in Benzene/Oxygen/Argon- and Benzene/Acetylene/Oxygen/Argon Flames. *J. Chim. Phys.* 1995a, *92*, 1272-1285。

Richter, H.; Fonseca, A.; Thiry, P. A.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Lucas, A. A. Combustion Synthesis of Fullerenes. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*1995b, *359*, 17-22。

Richter, H.; Hernadi, K.; Caudano, R.; Fonseca, A.; Migeon, H.-N.; B.Nagy, J.; Schneider, S.; Vandooren, J.; Van Tiggelen, P. J. Formation of Nanotubes in Low-pressure Hydrocarbon Flames. *Carbon* 1996a, *34*, 427-429 ◦

Richter, H.; Fonseca, A.; Gilles, J.-M.; B.Nagy, J.; Thiry, P. A.; Lucas, A. A.; de Hoffmann, E. Addition of HCl, Cl_2, $CoCl_2$ and KI to Fullerene forming Benzene/ oxygen/argon Flames. *Synthetic Metals* 1996b, *77*, 217-221 ◦

Richter, H.; Labrocca, A. J.; Grieco, W. J.; Taghizadeh, K.; Lafleur, A. L.; Howard, J. B. Generation of Higher Fullerenes in Flames. *J. Phys. Chem. B* 1997, *101*, 1556-1560 ◦

Richter, H.; Grieco, W. J.; Howard, J. B. Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes in Premixed Benzene Flames. *Combust. Flame* 1999, *119*, 1-22 ◦

Richter, H.; Benish, T. G.; Mazyar, O. A.; Green, W. H.; Howard, J. B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Radicals in a Nearly Sooting Premixed Benzene Flame. *Proc. Combust. Inst.*2000, *28*, 2609-2618 ◦

Richter, H.; Howard, J. B. Formation and Consumption of Single-Ring Aromatic Hydrocarbons and their Precursors in Premixed Acetylene, Ethylene and Benzene Flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*2002, *4*, 2038-2055 ◦

Richter, H.; Granata, S.; Green, W. H.;Howard, J. B. Detailed Modeling of PAH and Soot Formation in a Laminar Premixed Benzene/Oxygen/Argon Low-Pressure Flame. *Proc. Combust. Inst.* 2005b, *30*, 1397-1405 ◦

Richter, H.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B. From Academic Soot Research to Commercial Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes. AICHE Fall Meeting, Cincinnati, November 2005a。

Richter, H.; Howard, J. B.; Vander Sande, J. B., Industrial Production of Fullerenic Materials. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2006, *51(1)*, 92。

Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of C_{60} in a Variety of Solvents. *J. Phys. Chem.* 1993, *97*, 3379-3383。

Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, Jr., G. C.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, Jr., R. J.; Wasserman, E. Synthesis and Single-Crystal X-ray Structure of a Highly Symmetrical C_{60} Derivative, $C_{60}Br_{24}$. *Science* 1992, *256*, 822-825。

Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 3371-3375。

Yang等人，*Nature of Materials*, 2005, *4*, 864-868

Yu, J.; Sumathi, R.; Green, W. H. Accurate and Efficient Method for Predicting Thermochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Bond Centered Group Additivity. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 12685-12700。

如2006年6月13日提出申請頒予Laird等人之美國臨時申請案第60/812,961號(其整體內容以引用的方式併入)中所述，提供16個附加實施例：

實施例1. 一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及至少一含吸電子基團之富勒烯衍生物。

2. 如實施例1之裝置，其中該富勒烯衍生物係C60富勒烯。

3. 如實施例1之裝置，其中該富勒烯衍生物係C70富勒烯。

4. 如實施例1之裝置，其中該富勒烯衍生物係C84富勒烯。

5. 如實施例1之裝置，其中該富勒烯衍生物包括C60Cl6、C60(C9H8)、C60Br24、C60Cl(CH2ClChCl2)。

6. 如實施例1之裝置，其中該聚噻吩係立體規則性聚噻吩。

7. 如實施例1之裝置，其中該聚噻吩係共聚物。

8. 如實施例1之裝置，其進一步包含一HIL或HTL層。

9. 如實施例1之裝置，其中該聚噻吩係可溶性立體規則性聚噻吩。

10.如實施例1之裝置，其中該吸電子基團亦在可見光譜中產生吸收。

11.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及至少一富勒烯衍生物，其中該富勒烯衍生物係C70或C84富勒烯。

12.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及至少一富勒烯衍生物，其中該富勒烯衍生物係

C70富勒烯。

13.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及至少一富勒烯衍生物，其中該富勒烯衍生物係C84富勒烯。

14.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及未經衍生之C70富勒烯。

15.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及未經衍生之C84富勒烯。

16.一種光伏打裝置，其包括：

第一電極，

第二電極，

至少一個佈置於該第一與第二電極之間之活性層，其中該活性層包括至少一聚噻吩及至少一含鄰-醌二甲烷衍生基團之富勒烯衍生物。

工作實例

借助非限制性工作實例進一步闡述各個所主張實施例。

實例1：C_{60}-茚加成物之合成

C_{60}茚加成物已使用參考文獻(Puplovskis等人之"New Route for [60]Fullerene Functionalization in [4+2] Cycloaddition Reaction Using Indene." *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 285-288)中之闡述作為起點來合成。將C_{60}以約6 mg mL^{-1}之濃度溶於鄰二氯苯中。將茚相對於C_{60}以12倍莫耳過量添加並使所得混合物回流過夜。在降低壓力下將大部分溶劑蒸發掉且添加乙醇後出現沉澱。將所得固體乾燥，重新溶解於甲苯中並然後借助高壓液體層析使用Cosmosil Buckyprep分析管柱(250 × 4.6 mm, Nacalai Tesque, Inc.)來分析，該管柱係安裝於配備有於330奈米下運行之可見波長檢測器之Agilent 1100系列儀器上。甲苯以1 ml min^{-1}之流速用於洗脫。大約5.4分鐘洗脫時間之峰及4分鐘左右之峰群組分別歸因於C_{60}-茚單-及雙-加成物。在4分鐘左右具有極接近洗脫時間之若干峰的存在與若干同分異構體之存在一致。先前已經觀察到其他富勒烯衍生物(例如C_{60}PCBM)較未經官能化C60為短之洗脫時間(約8.1分鐘)。已發現多重加成導致洗脫時間進一步減少。經五溴苄基官能化之矽膠相用於借助急驟層析純化。純甲苯及甲苯/環己烷混合物用於純化。所收集部分之HPLC分析展示C_{60}-茚單加成物之純度為98.5%且不同雙-加成物混合物為約95%。

實例2：C_{70}-茚單加成物之合成

C70-茚單加成物係根據針對C60-茚加成物所開發之程序合成。將C_{70}溶於鄰二氯苯中。以12倍莫耳過量添加茚後，保持回流8小時。在降低壓力下減小體積並添加乙醇後，將固體回收、乾燥並重新溶解於甲苯中。使用上述相同程序HPLC分析展示主要存在單加成物，此很可能係由於與C_{60}加成物合成相比反應時間減少之故。使用急驟層析純化，使得C_{70}-單加成物以98.6%之純度分離。下文給出相應HPLC層析。已經確定在C_{70}籠上呈現不同加成位點之兩個主要同分異構體。

實例3：聚噻吩之合成

Plexcore P3HT係如Loewe等人於*Adv. Mater.* 1999, *11*, 250-253中所述使用2,5-二溴-3-己基噻吩代替2,5-二溴-十二烷基噻吩並使用0.0028當量而非0.01當量Ni(dppp)Cl_2來製備。藉由GPC使用氯仿作為洗脫劑所量測之分子量為69,000(1.35 PDI)。

實例4：使用C60茚加成物製造太陽電池裝置

製備包括以下之光伏打裝置：(i)玻璃基板上之圖案化氧化銦錫(ITO，陽極，60 Ω/平方)，其自Thin Film Devices (位於Anaheim, CA)購得；(ii) HIL薄層(30奈米後)，其包括自HC Stark購得之PEDOT/PSS (AI4083)；(iii) 100奈米活性層，其包含與n型材料摻合之Plexcore P3HT(如實例3中所述製備)，該n型材料可為亞甲基富勒烯[6,6]-苯基C61-丁酸甲酯(PCBM) (自位於Westwood, MA的Nano-C購得)、C_{60}-茚單加成物或C_{60}-茚雙加成物(該等富勒烯加成物係如以上實例中所述製備)；及(iv) Ca/Al雙層陰極。

將該圖案化ITO玻璃基板用洗滌劑、熱水及有機溶劑(丙酮及乙醇)在超音波浴中清洗並用臭氧電漿處理，之後立即用於裝置層沈積。然後將該HIL溶液(Baytron AI 4083)旋塗於該圖案化ITO玻璃基板上以達成30奈米之厚度。將該膜在氮氣氣氛中於150℃下乾燥30分鐘。將該活性層以1.2:1重量比P3HT:n型摻合物調配於鄰二氯苯(使調配物含0.024體積%固體)中並隨後旋塗於該HIL膜頂部，同時對該HIL無損傷(藉由AFM證實)。

然後將該膜在手套箱中於175℃下退火30分鐘。然後，藉助蔭罩將5奈米Ca層熱蒸發於該活性層上，隨後沈積150奈米Al層。然後經由用EPO-TEK OG112-4 UV可固化膠密封之玻璃蓋片(覆蓋)封裝來封裝裝置。經封裝之裝置可在UV輻照(80 mW/cm^2)下固化4分鐘並如下所述進行測試。

裝置在白光曝光(Air Mass 1.5 Global Filter)下之光伏打特性係使用配備有Keithley 2400源計及基於Xe燈之Oriel 300W太陽模擬器之系統以100 mW/cm^2 (AM1.5G)之輸出強度來量測。該光強度係使用經NREL-校準之Si-KG5矽光電二極體來調整。

各裝置經量測之Jsc、Voc及效率展示於下表中，並與如上所述使用PCBM作為n型材料所製得之裝置相比。該等數據進一步繪示於圖4中。

表

	圖4	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF	效率(%)
對照	--□--	8.92	0.56	0.66	3.3
單茚加成物	--○--	9.20	0.63	0.67	3.9
雙茚加成物	--Δ--	9.48	0.82	0.63	4.9
雙茚加成物		9.43	0.84	0.64	5.1

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種組合物，其包括含以下之混合物：(i)至少一種p型材料、(ii)至少一種n型材料，其中該n型材料包含由以下表示之富勒烯衍生物：

$F^*-(R)_n$

及其溶合物、鹽及混合物，

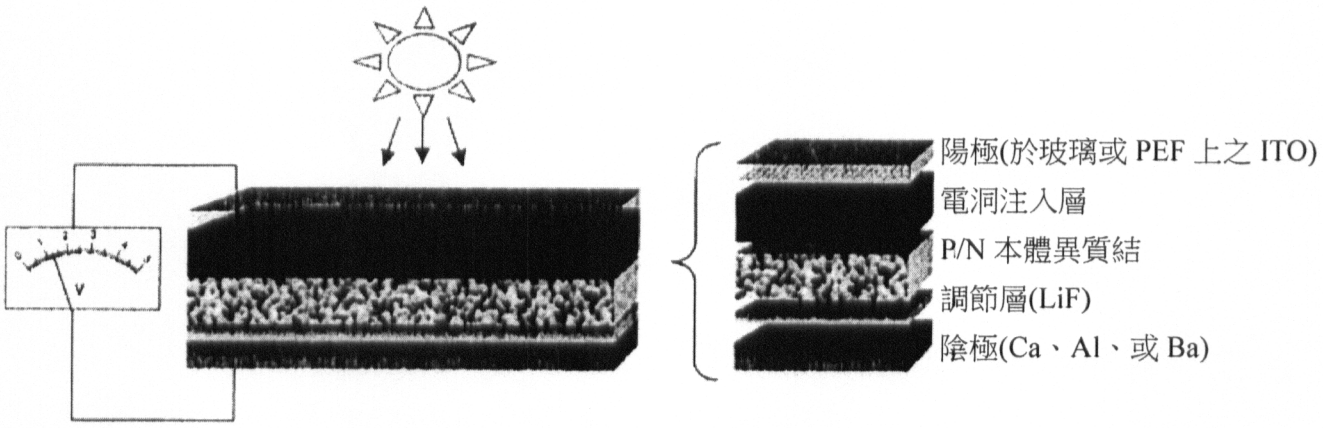
其中n至少為1，

F*包括具有一個含6員及5員環之表面的富勒烯；且

R包括至少一個視情況經取代、不飽和或飽和碳環或雜環第一環，其中該第一環係直接鍵結至該富勒烯。

2. 如請求項1之組合物，其中該第一環經取代。
3. 如請求項1之組合物，其中該第一環未經取代。
4. 如請求項1之組合物，其中該第一環係不飽和環。
5. 如請求項1之組合物，其中該第一環係飽和環。
6. 如請求項1之組合物，其中該第一環係碳環環。
7. 如請求項1之組合物，其中該第一環係雜環環。
8. 如請求項1之組合物，其中該第一環係視情況經取代之4員、5員或6員環。
9. 如請求項1之組合物，其中該環係視情況經取代之5員環。
10. 如請求項1之組合物，其中R進一步包括一鍵結至該第一環或與該第一環稠合之第二環。

圖式



典型導電聚合物光伏打(太陽)電池

圖1

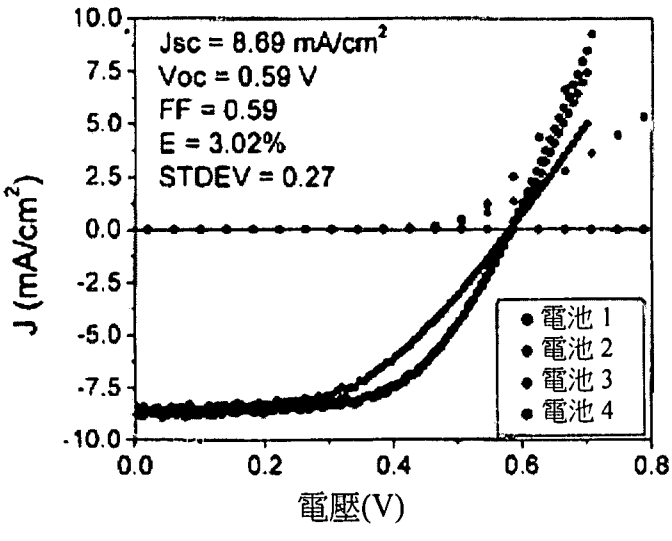

Jsc = 8.69 mA/cm²
Voc = 0.59 V
FF = 0.59
E = 3.02%
STDEV = 0.27
J (mA/cm²)
電壓(V)
電池 1
電池 2
電池 3
電池 4
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.5
-5.0
-7.5
-10.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8

圖2

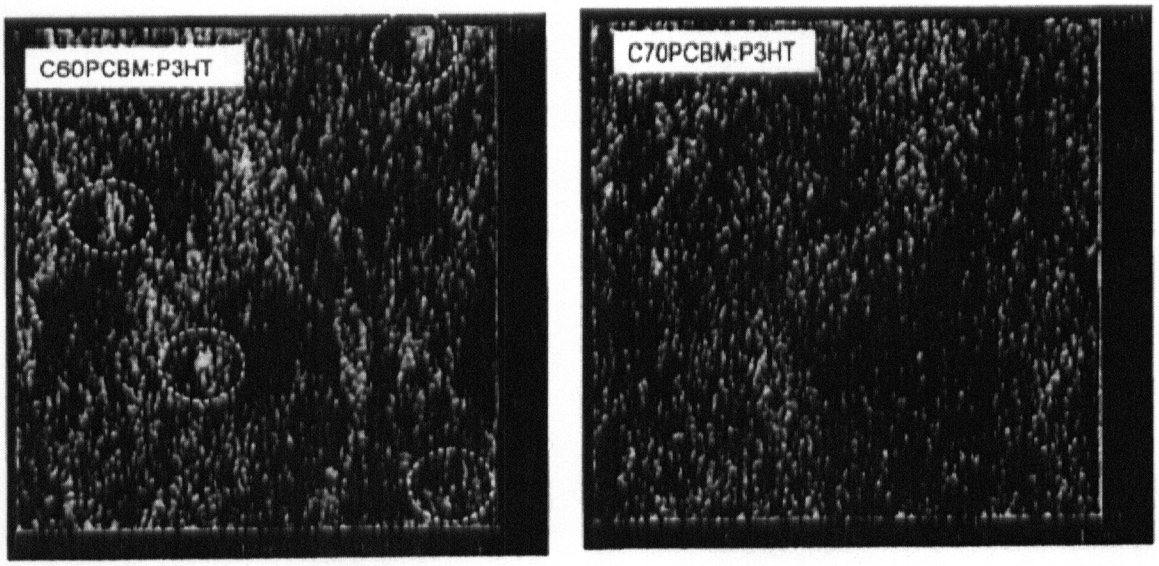


圖3

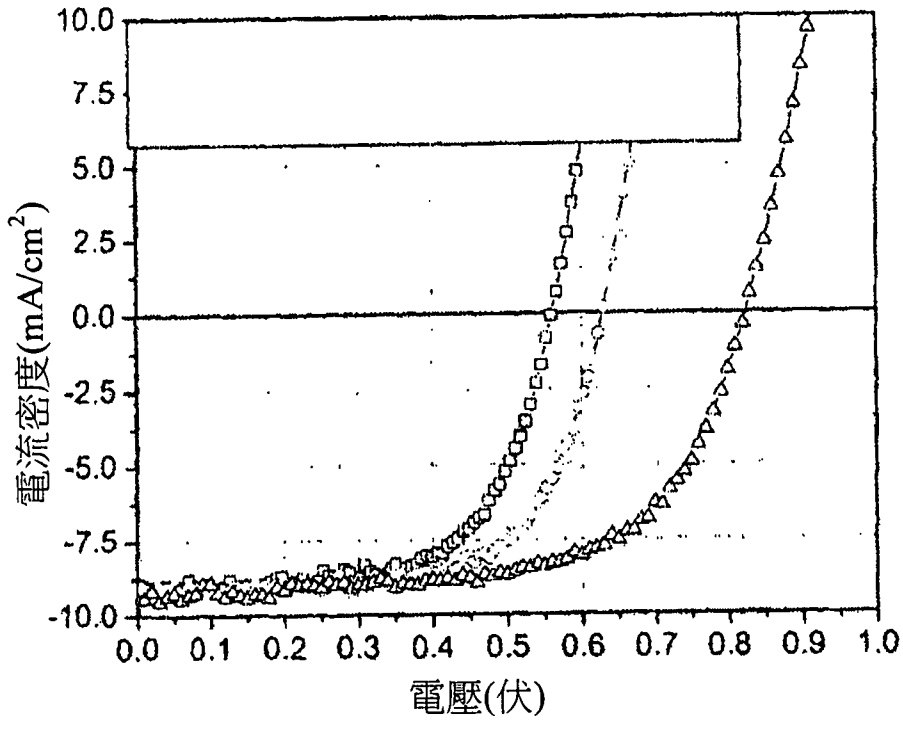

10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.5
-5.0
-7.5
-10.0
電流密度(mA/cm²)
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
電壓(伏)

圖4