



(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 I437744 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：099138026

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 04 日

(51) Int. Cl. : H01L51/48 (2006.01) H01L51/56 (2006.01)

(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：陳方中 CHEN, FANG CHUNG (TW) ; 莊名凱 CHUANG, MING KAI (TW)

(74) 代理人：黃于真；李國光

(56) 參考文獻：

JP 2005-32917A

JP 2007-273939A

WO 2008/088069A1

審查人員：何立璋

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：12 共 22 頁

(54) 名稱

有機光電薄膜元件之製造方法

MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC OPTOELECTRONIC THIN FILM

(57) 摘要

本發明揭露一種有機光電薄膜元件之製造方法，包含下列步驟：提供一基板及一第一電極；形成一半導體層於該基板上，其中該半導體層包含一聚乙二醇分子；形成一導電高分子層於該第一電極上；將該基板與該半導體層放置至該導電高分子層上，並使該半導體層與該導電高分子層貼附；移除該基板；以及形成一第二電極於該半導體層上，以形成該有機光電薄膜元件。該半導體層與該基板間具有一第一黏著力，該半導體層與該導電高分子層具有一第二黏著力，該第二黏著力大於該第一黏著力，使得當移除該基板時，該半導體層仍會黏貼於該導電高分子層上。

Disclosed is a manufacturing method for an organ optoelectronic thin film comprising the steps of providing a substrate and a first electrode; forming a semiconductor layer on the substrate, wherein the semiconductor layer includes PEG; forming a conductive polymer layer on the first electrode; disposing the substrate and the semiconductor layer on the conductive polymer layer and adhering the semiconductor layer to the conductive polymer layer; removing the substrate; and forming a second electrode on the semiconductor layer. A first adhesion between the semiconductor layer and the substrate is generated. A second adhesion between the semiconductor layer and the conductive polymer layer is generated. The second adhesion is greater than the first adhesion so that while the substrate is removed, the semiconductor layer and the conductive polymer layer are still adhered.

基板 <u>21</u>
半導體層 <u>22</u>
導電高分子層 <u>24</u>
第一電極 <u>23</u>

21 . . . 基板
22 . . . 半導體層
23 . . . 第一電極
24 . . . 導電高分子
層

第2D圖



申請日: 99. 11. 04

IPC分類: H01L 51/48 (06.01)

H01L 51/56

(06.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機光電薄膜元件之製造方法

【英文發明名稱】 MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC OPTOELECTRONIC
THIN FILM

【中文】

本發明揭露一種有機光電薄膜元件之製造方法，包含下列步驟：提供一基板及一第一電極；形成一半導體層於該基板上，其中該半導體層包含一聚乙二醇分子；形成一導電高分子層於該第一電極上；將該基板與該半導體層放置至該導電高分子層上，並使該半導體層與該導電高分子層貼附；移除該基板；以及形成一第二電極於該半導體層上，以形成該有機光電薄膜元件。該半導體層與該基板間具有一第一黏著力，該半導體層與該導電高分子層具有一第二黏著力，該第二黏著力大於該第一黏著力，使得當移除該基板時，該半導體層仍會黏貼於該導電高分子層上。

【英文】

Disclosed is a manufacturing method for an organ optoelectronic thin film comprising the steps of providing a substrate and a first electrode; forming a semiconductor layer on the substrate, wherein the semiconductor layer includes PEG; forming a conductive polymer layer on the first electrode; disposing the substrate and the semiconductor layer on the conductive polymer layer and adhering the semiconductor layer to the conductive polymer layer; removing the substrate; and forming a second electrode on the semiconductor layer. A first adhesion between the semiconductor layer and the substrate is generated. A second adhesion between the semiconductor layer and the conductive polymer layer is generated. The second adhesion is greater than

the first adhesion so that while the substrate is removed, the semiconductor layer and the conductive polymer layer are still adhered.

【指定代表圖】 第(2D)圖

【代表圖之符號簡單說明】

- 21 基板
- 22 半導體層
- 23 第一電極
- 24 導電高分子層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】**【中文發明名稱】** 有機光電薄膜元件之製造方法**【英文發明名稱】** MANUFACTURING METOHD FOR ORGANIC OPTOELECTRONIC
THIN FILM**【技術領域】****【0001】** 本發明是有關於一種有機光電薄膜元件的製造方法，特別是有關於利用添加高分子氧化物於半導體層，以轉印此半導體層至導電高分子層之有機光電薄膜元件的製造方法。**【先前技術】****【0002】** 過去，有機太陽能電池的製造，以溶液製程居多。溶液製程為於一個基板上，先塗佈上一層溶劑，接著再於此溶劑上再塗佈聚3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)以及苯基C61-丁酸-甲基酯(phenyl C61-butyrac acid methyl ester, PCBM)等。於製程中，上述溶劑會與P3HT及PCBM互溶，產生問題。**【0003】** 為克服上述溶液製程中溶劑互溶的問題，Kumar, A and Whitesides, G.M. 等人於台灣專利號 I318334，以及M. L. Chabinye等人於2004年揭露一種微接觸印刷技術，可參閱下圖第1A圖~第1D圖。**【0004】** 第1A圖~第1D圖說明此微接觸印刷技術之步驟。參閱第1A圖，首先準備一片表面鍍了金薄膜12的矽基板11。參閱第1B圖，接著提供一個表面刻有設計圖案，且塗覆了一層硫醇(alkanethiol)類的墨水分子14的聚二甲基矽氧烷(poly(dimethylsiloxane)，

PDMS)印模13。接著，直接將硫醇溶液傾倒於該印模13上，對該PDMS印模13上墨(inking)。參閱第1C圖，接著將上了墨的PDMS印模13接觸鍍金的矽基板11，印模13上的硫醇墨水分子14即與基板11上的金原子透過共價結合(covalent bonding)而形成自組單層薄膜(self assembled monolayer)。參閱第1D圖，在移開該PDMS印模後，一層具有設計圖案、由金—硫醇共價結合的自組單層薄膜15即被印刷於鍍金的矽基板11上。

【0005】 上述PDMS印模的製程中，製作PDMS印模過程繁瑣複雜，且也極為耗時。此外，在使用PDMS時也須對PDMS印模做適當的處理，PDMS印模的使用次數也有限制。

【0006】 因此，為了簡化太陽能電池製作程序，如何克服過去溶劑互溶及使用PDMS印模的問題，為本發明所欲解決之課題。

【發明內容】

【0007】 有鑑於上述問題，本發明之目的就是在提供一種關於加入PEG於半導體層，因而此半導體層將易於轉印至導電高分子層之有機光電薄膜元件的製造方法，以解決過去溶液製程中，溶劑互溶以及微接觸印刷技術之使用PDMS印模之問題。

【0008】 為達到上述目的，本發明提出一種有機光電薄膜元件之製造方法，包含下列步驟：提供一基板及一第一電極；形成一半導體層於該基板上，其中該半導體層包含一聚乙二醇分子；塗佈一導電高分子層於該第一電極上；將該基板與該半導體層放置至該導電高分子層上，並使該半導體層與該導電高分子層貼附；移除該基板；以及蒸鍍一第二電極於該半導體層上，以形成該有機光電薄膜

元件；其中，該半導體層與該基板間具有一第一黏著力，該半導體層與該導電高分子層具有一第二黏著力，該第二黏著力大於該第一黏著力，使得該移除該基板時，該半導體層仍會黏貼於該導電高分子層上。

【0009】 承上所述，利用本發明之有機光電薄膜元件之製造方法，可具有一或多個下述優點：

(1) 可簡化製程，省去製作PDMS印模的麻煩，而能達到相同的轉印效果。

(2) 利用捲繞式連續製程，可以快速地及容易地將溶液塗佈於可撓式基板上，因而可以更簡化製程時間，更容易導入量產。

【圖式簡單說明】

【0010】 第1A圖~第1D圖說明此微接觸印刷技術之步驟。

【0011】 第2A~2F圖為本發明太陽能電池之製造方法之步驟之一實施例。

【0012】 第3圖為含有PEG之半導體層以轉印方式及塗佈方式，以及未含PEG之半導體層以塗佈方式所製造的太陽能電池，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下之電壓-電流密度關係圖。

【0013】 第4圖為本發明太陽能電池利用滾輪式的捲繞式連續製程之一實施例。

【實施方式】

【0014】 第2A~2F圖為本發明太陽能電池2之製造方法之步驟之一實施例。

【0015】 參閱第2A圖，太陽能電池2之製造首先提供一個基板21。該基板21係選自玻璃基板、高分子塑膠基板及電子線路基板所組成之群

組之其中之一，且該電子線路基板為一矽基板。其中該高分子塑膠基板之材料係選自聚乙烯對苯二甲酸酯(polyethylene terephthalate, PET)及聚碳酸酯(polycarbonate)。於本實施例中，基板21係以矽基板為例。

【0016】 接著，將p型半導體材料與n型半導體材料配製成一個溶液，並於此溶液中添加不同分子量的聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)。

【0017】 接著，將基板21清洗乾淨後，利用旋轉塗佈(spin-coating)或沈積的方式將此溶液形成於基板21上，以形成一個半導體層22。

【0018】 其中，該p型半導體材料係選自聚噻吩(polythiophene)、聚芴(polyfluorene)、聚苯撐亞乙烯(polyphenylenevinylene)、聚噻吩衍生物、聚芴衍生物、聚苯撐乙烯衍生物、共軛之寡聚物及小分子所組成之群組之其中之一者，該聚噻吩衍生物為聚3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)，該聚芴衍生物為聚雙辛基芴poly(dioctylfluorene)，該聚苯撐亞乙烯衍生物為聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-聚苯撐亞乙烯(poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene])，共軛之寡聚物為六吩(sexithiophene)，該小分子係選自並五苯(pentacene)、並四苯(tetracene)、六苯並苯(hexabenzcoronene)、三款鈦青素(phthalocyanine)、卟啉類化合物(porphyrines)、並五苯衍生物、並四苯衍生物、六苯並苯衍生物、三款鈦青素衍生物、卟啉類化合物衍生物所組成之群組之其中之一者。

【0019】 該n型半導體材料係選自C60、C60衍生物、C70、C70衍生物、奈米碳管(Carbon nanotubes)、奈米碳管衍生物、3,4,9,10-芘四羧基-雙-苯並咪唑(3,4,9,10-perylene tetracarboxylic-bis-benzimidazole,PTCBI)、N,N'-二甲基-3,4,9,10-芘四羧酸二醯亞胺(N,N'-dimethyl-3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic acid diimide,Me-PTCDI)、3,4,9,10-芘四羧基-雙-苯並咪唑衍生物、N,N'-二甲基-3,4,9,10-芘四羧酸二醯亞胺衍生物、高分子及半導體奈米粒子所組成之群組之其中之一者，該C60衍生物為苯基C61-丁酸-甲基酯(phenyl C61-butyrac acid methyl ester,PCBM)，該高分子係選自聚2,5,2',5'-四己氧基-7,8'-二氰基-雙-對位-苯撐亞乙烯(poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-7,8'-dicyano-di-p-phenylenevinylene,CN-PPV))及聚9,9'-二辛基芴-co-苯並噻二唑(poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole,F8BT))所組成之群組之其中之一者。該奈米碳管係選自多壁奈米碳管及單壁奈米碳管所組成之群組之其中之一者，且該奈米碳管之截面直徑小於100 nm。該半導體奈米粒子係選自二氧化鈦、硒化鎘及硫化鎘所組成之群組之其中之一者。

【0020】 於本實施例中，p型半導體之材料較佳地為P3HT，n型半導體之材料較佳地為PCBM，且P3HT與PCBM的重量比為1:1，並配成2%重量百分比之溶液。同時，該不同分子量的PEG之添加量係與P3HT之重量成一定比例，例如PEG與P3HT之重量比為1:50~1:5，較佳地

為1:20。

- 【0021】 接著，將半導體層22經過至少2小時的溶劑退火(solvent annealing)，並在轉印前將半導體層22以110°C、15分鐘進行熱退火(thermal annealing)處理。
- 【0022】 參閱第2B圖，提供已圖案化(pattern)之一個第一電極23。其係選自透光導體及半透光導體所組成之群組之其中之一者，透光導體係選自氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)及氧化銦鋅所組成之群組之其中之一者，該半透光導體係為一金屬薄層，該金屬薄層係選自銀、鋁、鈦、鎳、銅、金及鉻所組成之群組之其中之一者。
- 【0023】 將第一電極23清洗乾淨後，將一個導電高分子層24旋轉塗佈於第一電極23上，並將導電高分子層24與第一電極23於120°C、60分鐘下烘乾。
- 【0024】 其中該導電高分子層24之該導電高分子係選自3,4聚乙炔二噻吩－聚苯乙烯磺酸鹽(3,4-polyethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate, PEDOT:PSS)、聚苯胺(polyaniline)、聚吡咯(polypyrrole)及聚乙炔(polyacetylene)所組成之群組之其中之一者。其中該添加物為界面活性劑，該界面活性劑為聚氧乙炔十三烷基醚(poly[oxyethylene tridecyl ether])。於本實施例中，導電高分子層24較佳地為PEDOT:PSS。
- 【0025】 接著進行轉印步驟，參閱第2C圖。在轉印前，先將導電高分子層24於110°C下加熱5分鐘。接著將基板21與半導體層22放置於導電

高分子層24上，並使半導體層22與導電高分子層24貼附。貼附後，均勻施加一些壓力使二者之界面緊密黏合，如第2D圖所示。其中，含有不同分子量的PEG之半導體層22與基板21間具有一個第一黏著力；含有不同分子量的PEG之半導體層22與導電高分子層24間具有一個第二黏著力。

【0026】 由於PEG會沉積在靠近基板21處，意即分佈於與基板21的接觸面，因而使得半導體層22與基板21間的黏著力會比半導體層22與導電高分子層24間還差，意即第二黏著力的強度會大於第一黏著力。上述半導體層22與基板21間黏著力較差的原因，係彼此間鍵結較弱所造成。

【0027】 接著，撕去基板21。由於第一黏著力較第二黏著力弱，故半導體層22仍會貼附於導電高分子層24上，如第2E圖所示，如此即完成轉印。

【0028】 參閱第2F圖，待半導體層22轉印完成後，利用熱蒸鍍(thermal evaporation)方式蒸鍍一個第二電極25於半導體層22上，如此即完成太陽能電池2。

【0029】 其中，第二電極25係選自單層結構及雙層結構所組成之群組之其中之一者，該單層結構之材料為鎂金合金，該雙層結構之材料係選自氟化鋰/鋁及鈣/鋁所組成之群組之其中之一者。

【0030】 第3圖為含有PEG之半導體層22以轉印方式及塗佈方式，以及未含PEG之半導體層以塗佈方式所製造的太陽能電池，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 標準太陽能模擬光(AM 1.5G)照射下之電壓-電流密度關係圖。

- 【0031】 參閱第3圖，由圖中可知，使用轉印方式(Transfer)製成的太陽能電池與使用旋轉塗佈方式(spin)製成的太陽能電池有相近的特性，也證明本發明之製造方法可成功的以轉印方式製造出太陽能電池。
- 【0032】 此外，表一為含有PEG之半導體層以轉印方式(PEG600(5%)(Transfer))及塗佈方式(PEG600(5%)(Spin))，以及未含PEG之半導體層以塗佈方式(P3HT及PCBM(Spin))所製造的太陽能電池之各元件參數。
- 【0033】 首先說明，太陽能電池各元件參數之定義。在太陽能電池負載阻抗無限大的狀態下，也就是說外部電流斷路(電流值為零)時的電壓稱為開路電壓(VOC)。而當電壓為零時，所得到的電流密度稱為短路電流密度(J_{SC})。另外在太陽能電池的電流密度－電壓特性曲線中，任何一工作點的輸出功率(P)等於該點所對應的電壓(V)及電流密度(J)的乘積($P=V \times J$)，其中有一工作點(V_m, J_m)具有最大輸出功率($P_m, P_m=V_m \times J_m$)。而最大輸出功率與開路電壓、短路電流密度的乘積之比定義為填充因子(Filling Factor, FF)($FF=(V_m \times J_m)/(V_{OC} \times J_{SC})$)。
- 【0034】 對於具有較佳元件特性的太陽能電池，除了要具備高開路電壓及短路電流密度外，填充因子的數值要盡量接近1，因為填充因子表示最大輸出功率與開路電壓、短路電流密度乘積接近的程度。而太陽能電池的光電轉換效率(η)係定義為輸出能量與輸入光能(P_{in})之比值($\eta=(V_{OC} \times J_{SC} \times FF)/P_{in}$)，因此當填充因子的數值越接近1，也就表示光電轉換效率越高。

【0035】 表一

	開路電壓 VOC(V).	短路電流 密度 J_{sc} . (mA/cm ²).	光電轉換 效率 η (%).	填充係 數 FF.
P3HT 及 PCBM. (Spin).	0.47.	8.21.	2.02.	0.52.
PEG600. (5%). (Spin).	0.51.	9.47.	2.25.	0.47.
PEG600. (5%). (Transfer).	0.53.	7.86.	2.16.	0.52.

【0036】 由表一得知，原先未含PEG之半導體層之太陽能電池，其開路電壓為0.47V、光電轉換效率為2.02%；含PEG後，使用旋轉塗佈方式製成之太陽能電池，其開路電壓提升至0.51V、光電轉換效率提升為2.25%；而含PEG後，使用轉印方式製成之太陽能電池開路電壓提升至0.53V、光電轉換效率提升為2.16%。由表一可知，含PEG之半導體層之太陽能電池，不論使用旋轉塗佈製程或轉印製程，皆較原先未含PEG之半導體層之太陽能電池具有更好的功能及更佳的功效。

【0037】 第4圖為本發明太陽能電池利用滾輪式的捲繞式連續製程之一實施例。在本實施例中，捲繞式連續製程(roll-to-roll)係可取代第2A圖中，溶液塗佈於基板之方式。

【0038】 參閱第4圖，捲繞式連續製程包含有至少一個滾輪(roller)32及一個可撓性的基板31，此外，並有p型半導體材料、n型半導體材料及PEG配成之溶液33。滾輪32表面有類似二氧化矽表面特性之材料，並有適當的圖案(pattern)。滾輪32的表面於轉動時，可與溶液33接觸，並將此溶液33塗佈至可撓性基板31上。

- 【0039】 捲繞式連續製程利用有機材料與滾輪表面的接觸力較弱之特性，可以快速及容易地將溶液塗佈於可撓式基板上，因而可以更簡化製程時間，更容易導入量產。
- 【0040】 本發明的有機光電薄膜元件之製造方法並不限於製造太陽能電池，也可應用於發光二極體、薄膜電晶體及可撓式太陽能電池與模組之製造。
- 【0041】 本發明之有機光電薄膜元件之製造方法，可簡化製程，省去製作PDMS印模的麻煩，而能達到相同的轉印效果，具有眾多之功效。
- 【0042】 以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包含於後附之申請專利範圍中。

【符號說明】

- 【0043】 11 基板
12 金薄膜
13 印模
14 墨水分子
15 自組單層薄膜
2 太陽能電池
21 基板
22 半導體層
23 第一電極
24 導電高分子層
25 第二電極

31 基板

32 滾輪

33 溶液

【主張利用生物材料】

【0044】

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種有機光電薄膜元件之製造方法，包含下列步驟：

提供一基板及一第一電極；

將一半導體材料與一聚乙二醇分子配製成一溶液；

將該溶液塗布於該基板上以形成一半導體層；

形成一導電高分子層於該第一電極上；

將該基板與該半導體層放置至該導電高分子層上，並使該半導體層與該導電高分子層貼附；

移除該基板；以及

形成一第二電極於該半導體層上，以形成該有機光電薄膜元件；

其中，該半導體層與該基板間具有一第一黏著力，該半導體層與該導電高分子層具有一第二黏著力，在將該溶液塗布於該基板上以形成該半導體層時，該聚乙二醇分子係自動沉積於該半導體層與該基板接觸的面，使得該第二黏著力大於該第一黏著力，而使移除該基板時，該半導體層仍會黏貼於該導電高分子層上。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其中該半導體層為一p型半導體材料、一n型半導體材料以及該聚乙二醇分子之組合，該p型半導體層之材料為P3HT，該n型半導體層之材料為PCBM，且P3HT與PCBM的重量比為1:1。

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其中該聚乙二醇分子與P3HT之重量比為1:50~1:5。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其

中該形成該半導體層於該基板上之步驟後，更包含於該半導體層實施至少二小時的溶劑退火。

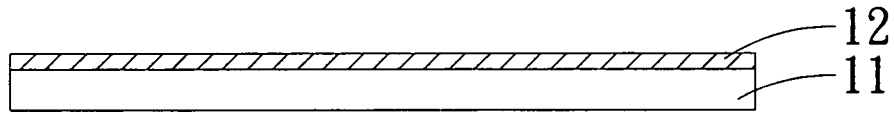
【第5項】 如申請專利範圍第1項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其中該半導體層與該導電高分子層貼附之步驟後，更包含均勻施加一壓力於該半導體層與該導電高分子層，以使該半導體層與該導電高分子層之接面緊密貼附。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其中該形成該半導體層於該基板上之步驟係為以一捲繞式連續製程形成該半導體層於該基板上。

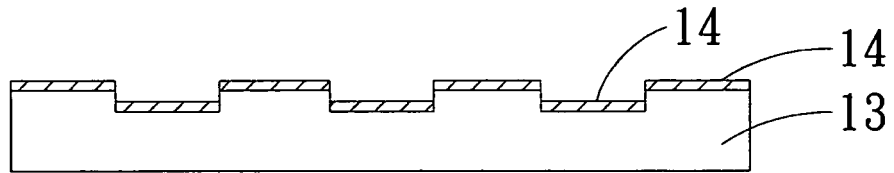
【第7項】 如申請專利範圍第1項所述之有機光電薄膜元件之製造方法，其中該有機光電薄膜元件係為太陽能電池、可撓式太陽能電池與模組、發光二極體及薄膜電晶體等其中之一。

圖式

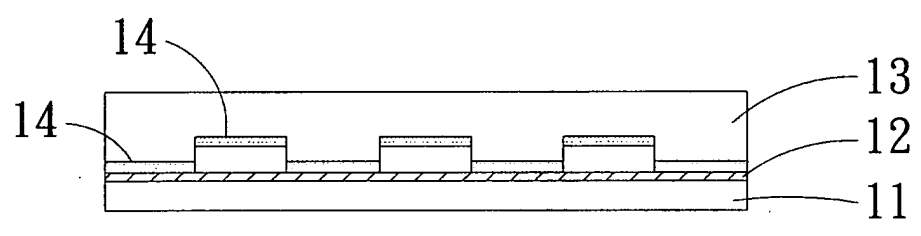
【發明圖式】



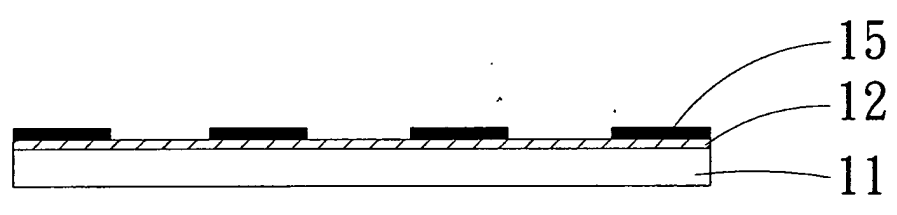
第1A圖



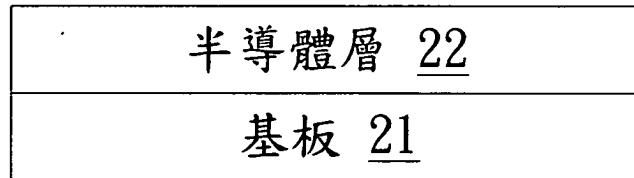
第1B圖



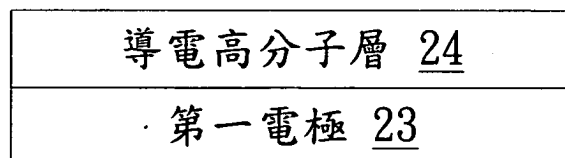
第1C圖



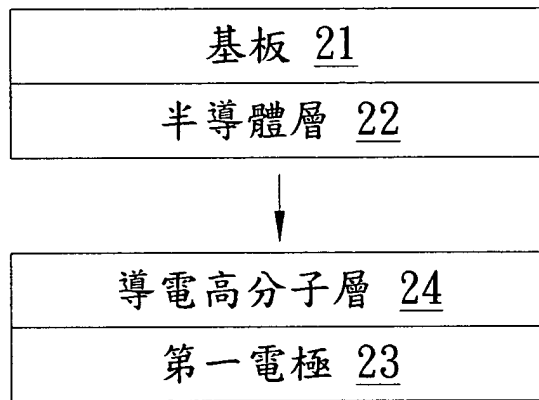
第1D圖



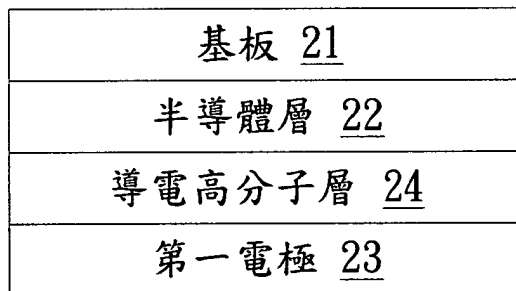
第2A圖



第2B圖



第2C圖



第2D圖

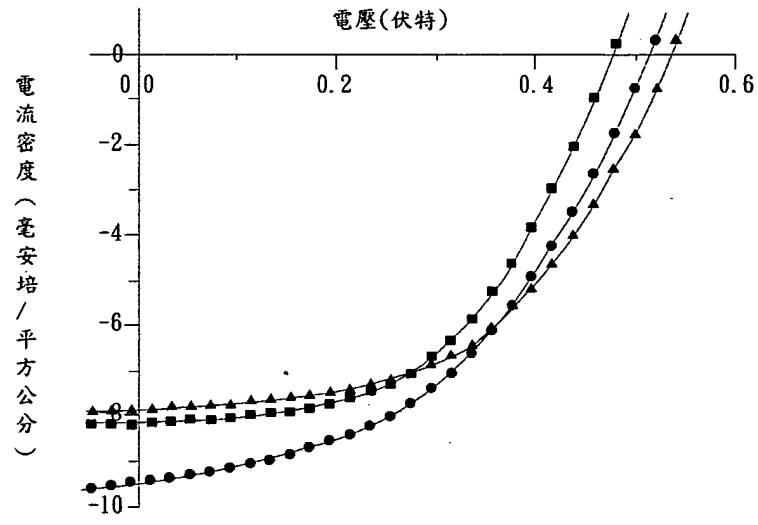
半導體層 <u>22</u>
導電高分子層 <u>24</u>
第一電極 <u>23</u>

第2E圖

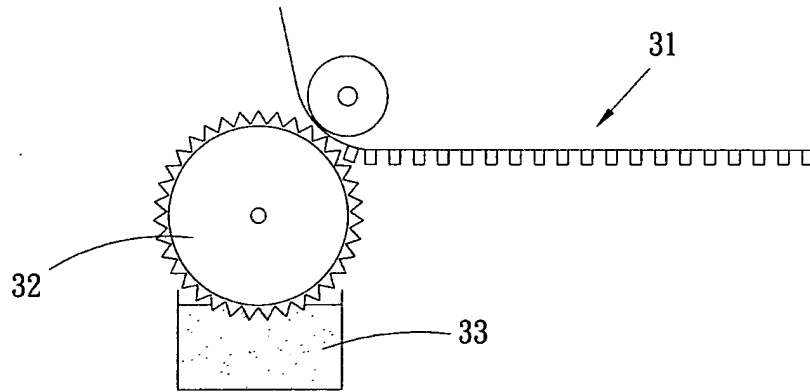
2 →

第二電極 <u>25</u>
半導體層 <u>22</u>
導電高分子層 <u>24</u>
第一電極 <u>23</u>

第2F



第3圖



第4圖