

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91149006

※申請日期：95.12.26

※IPC 分類：H01L 31/042
H01L 51/46
H01G 61/00

一、發明名稱：(中文/英文)

高分子太陽能電池及其製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：國立交通大學

代表人：黃威

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：1. 陳方中

2. 朱治偉

3. 葛祖榮

4. 林義凱

國 籍：1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW

3. 中華民國 TW 4. 中華民國 TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明高分子太陽能電池及其製造方法，該電池包括一基板；一第一電極位於基板上；一導電高分子層，其係位於該第一電極上，導電高分子層包括一導電高分子及一添加物；一半導體層位於導電高分子層上及一第二電極位於半導體層上。該製造方法步驟包括一第一電極成長於一基板上；混合一添加物和一導電高分子，形成一混合物；將混合物沉積於第一電極上，形成一導電高分子層；一半導體層沉積在導電高分子層上及一第二電極蒸鍍在半導體層上。本發明加入添加物至導電高分子中，降低導電高分子層的阻值及提升電池之效率。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (11) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 110 基板
- 120 氧化銦錫薄膜
- 130 導電高分子層
- 140 半導體層
- 150 鈣層
- 160 鋁層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種太陽能電池及其製造方法，尤其是指一種高分子太陽能電池及其製造方法，該高分子太陽能電池具有導電高分子(如 3,4 聚乙炔二噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)等)和添加物(如甘露糖醇(mannitol)等)之導電高分子層，其能降低導電高分子層之電阻，增加太陽能電池之工作效率。

【先前技術】

早期高導電度的高分子中，以 3,4 聚乙炔二噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)，簡稱 PEDOT:PSS)最為人廣泛使用，主要原因是它有良好的熱穩定性及高導電度，且其在可見光區也是透明的，因此被應用於一些有機光電元件。在 2000 年左右，陸續有人發現一些方式可以提高市售 PEDOT:PSS 的導電度，例如可以藉由改變其化學結構、加入不同的有機溶劑、界面活性劑或加入具"OH"官能基的摻雜(dopant)等方式[J. Huang *et. al* Adv. Funct. Mat. 15, 290 (2005)]來提高 PEDOT:PSS 的導電度。而利用此一高導電之 PEDOT:PSS，不少研究群嚐試用來取代 indium-tin-oxide(ITO)導電玻璃，例如，2002 年 W. H. Kim 等人在 PEDOT:PSS 中加入丙三醇(glycerol)，可得到低阻值高穿透率的導電高分子，此導電高分子可取代 ITO 製作的有機發光二極體(Organic light-emitting diodes, OLED)[W. H. Kim *et al.* Appl. Phys. Lett. 80, 3844 (2002)]。同年，M. K. Fung 等人在一般高分子發光二極體使用的 PEDOT:PSS 中加入丙三醇，使 PEDOT:PSS 有較大的電流通過，該高分子發光二極體之效率也從 1.3 cd/A 提升至 1.7cd /A [M. K. Fung *et al.* Appl. Phys. Lett. 81, 1497 (2002)]。

目前製作技術接近效率 5% 的有機太陽能電池之實驗室中，以 UC Santa Barbara 的 A. J. Heeger 教授較具有代表性。A. J. Heeger 教授的團隊用後製

退火的方式，能量轉換效率可達 5.1 % [W. Ma *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005)]。然而此世界頂尖的研究成果中，是著重於有機半導體層，而忽略了一個很重要的關鍵因素，亦即太陽能電池中不可或缺的導電高分子層的阻值。此導電高分子的阻值將影響整體太陽能電池的效率。因此，本發明利用降低 PEDOT:PSS 阻值的方式，達成提升太陽能電池能量轉換效率的目的。

【發明內容】

本發明之主要目的，在於提供一種高分子太陽能電池及其製造方法，該高分子太陽能電池具有導電高分子(如 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)等)和添加物(如甘露糖醇(mannitol)等)之導電高分子層，其能降低導電高分子層之電阻。

本發明之次要目的，在於提供一種高分子太陽能電池及其製造方法，該高分子太陽能電池具有導電高分子(如 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)等)和添加物(如甘露糖醇(mannitol)等)之導電高分子層，其能增加太陽能電池之電流流通量及增加太陽能電池之轉換效率。

本發明係關於一種高分子太陽能電池及其製造方法，該高分子太陽能電池，其係包括：一基板；一第一電極，其係位於該基板上；一導電高分子層，其係位於該第一電極上，該導電高分子層包括一導電高分子及一添加物；一半導體層，其係位於該導電高分子層上；及一第二電極，其係位於該半導體層上。該高分子太陽能電池之製造方法，其步驟包括：將一第一電極成長於一基板上；混合一添加物和一導電高分子，形成一混合物；將該混合物沉積於該第一電極上，形成一導電高分子層；將一半導體層沉積在該導電高分子層上；及將一第二電極蒸鍍在該半導體層上，形成一高分子太陽能電池。

【實施方式】

茲為使 貴審查委員對本發明高分子太陽能電池及其製造方法之結構特徵及方法步驟有更進一步之瞭解與認識，現以較佳之實施例說明如後。

本發明之高分子太陽能電池，其係包括(如第一圖所示)：一基板 1；一第一電極 2，其係位於該基板 1 上；一導電高分子層 3，其係位於該第一電極 2 上，該導電高分子層 3 包括一導電高分子及一添加物，該添加物係選自甘露糖醇(mannitol)、山梨糖醇(sorbitol)、N-甲基吡咯酮(N-methylpyrrolidone)、異丙醇(isopropanol)、二甲基磺酸(dimethyl sulfoxide)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)及界面活性劑所組成之群組之其中之一者或組成之群組之混合物；一半導體層 4，其係位於該導電高分子層 3 上；及一第二電極 5，其係位於該半導體層 4 上。

其中該基板 1 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者，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)。

該第一電極 2 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，該透光導體係選自氧化銦錫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。

該導電高分子層 3 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])。

該半導體層 4 係選自 p 型半導體層 41 和 n 型半導體層 42 之組合層(如第二圖所示)、緩衝層 43 和 p 型半導體層 41 和 n 型半導體層 42 之組合層(如

第三圖所示)、p 型半導體和 n 型半導體混合層 44(如第四圖所示)及 p 型半導體和 n 型半導體混合層 44 和 p 型半導體層 41 和 n 型半導體層 42 之組合層(如第五圖所示)所組成之群組之其中之一者,該 p 型半導體 41 之材料係選自聚噻吩(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。

該 n 型半導體 42 之材料係選自 C_{60} 、 C_{60} 衍生物、 C_{70} 、 C_{70} 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 C_{60} 衍生物為苯基 C61-丁酸-甲基酯(phenyl C61-butyric 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。

該第二電極 5 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。該第一電極之圖型和導電高分子層之圖型相同或不同，該第一電極之圖型為一網狀結構或其他之結構。

該添加物為甘露糖醇(mannitol)，該導電高分子為 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)，該甘露糖醇(mannitol)和該 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)重量比之範圍為 1:99 至 9:91，較佳重量比為 9:91。該半導體層為聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)混合層，聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)之重量比值為 1~1.25，較佳重量比值為 1。該第二電極包括一鈣層及一鋁層，該鈣層沉積在該半導體層上，該鋁層為該鈣層之保護層。

本發明高分子太陽能電池之製造方法(如第六圖所示)，其步驟包括：

- S1 將一第一電極成長於一基板上；
- S2 混合一添加物和一導電高分子，形成一混合物；
- S3 將該混合物沉積於該第一電極上，形成一導電高分子層；
- S4 將一半導體層沉積在該導電高分子層上；及
- S5 將一第二電極蒸鍍在該半導體層上，形成一高分子太陽能電池。

其中 S2 混合該添加物和該導電高分子，形成該混合物之步驟後更包括一第一加熱步驟及冷卻至室溫之步驟，該第一加熱步驟之溫度為 100~200°C，加熱時間為 5 分鐘至 3 小時，第一加熱步驟之較佳溫度為 140°C，較佳加熱時間為 1 小時。

S4 該將一半導體層沉積在該導電高分子層上之步驟後更包括一蒸發溶劑之步驟，該蒸發溶劑之步驟之時間為 5 分鐘至 30 小時，該蒸發溶劑之步驟之較佳時間為 10 小時。該蒸發溶劑之步驟後更包括一第二加熱步驟，該第二加熱步驟之溫度為 70~200°C，該第二加熱步驟之時間為 0 分鐘至 10

小時，該第二加熱步驟之較佳溫度為大於 100°C，該第二加熱步驟之較佳時間為 15 分鐘。

S2 混合該添加物和該導電高分子，形成該混合物之步驟中，該添加物為甘露糖醇(mannitol)，該導電高分子為 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)，該甘露糖醇(mannitol)和該 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)重量比之範圍為 1:99 至 9:91，較佳重量之比值為 9:91。

S3 將該混合物沉積於該第一電極上，形成一導電高分子層之步驟中，沉積的方式包含旋轉(spin-coating)、浸鍍(dip coating)、滴鍍(drop casting)、刮刀塗佈(doctor blading)、噴墨(inkjet printing)、網印(screen printing)或其他沉積的方式。

S4 將該半導體層沉積在該導電高分子層上之步驟中，該半導體層為聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)混合層，該聚 3-己基噻吩(P3HT)與該苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)之重量比值為 1~1.25，較佳重量比值為 1。

S5 該將該第二電極蒸鍍在該半導體層上，形成該高分子太陽能電池之步驟中，該第二電極包括一鈣層及一鋁層，該鈣層沉積在該半導體層上，該鋁層為該鈣層之保護層。

較佳實施例

首先在 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS) (化學結構如第七圖所示)中加入甘露糖醇(mannitol) (化學結構如第八圖所示)，PEDOT:PSS 和 mannitol 之重量比為 9:91，當作一導電高分子層之材料。半導體層則為聚 3-己基噻吩(P3HT) (化學結構如第九圖所示)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)(化學結構如第十圖所示)的混合物，P3HT 與 PCBM 的重量比值為 1:1。

在基板 110 上成長氧化銻錫薄膜 120，之後在氧化銻錫薄膜 120 上塗佈

導電高分子層 130，於本實施例中，我們使用的導電高分子層是加入甘露醣醇(mannitol)的 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙炔磺酸鹽(PEDOT:PSS)，之後加熱(140°C，1 小時)，冷卻至室溫後，再沉積半導體層 140 於該導電高分子層 130 上，該半導體層之材料為聚 3-己基噻吩(P3HT)及苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)的混合物，以旋轉塗佈的方式沉積後，將基板放置於封閉的培養皿中 10 小時，使溶劑緩緩蒸發，之後再加熱(110°C，15 分鐘)，然後將基板移至蒸鍍機中，再蒸鍍上一鈣層 150，最後為了保護該鈣層 150，再蒸鍍上一鋁層 160，即得到本發明高分子太陽能電池(如第十一圖所示)。

第十二圖為本發明高分子太陽能電池之較佳實施例在 100mW/cm² AM1.5G 光照下的電流-電壓圖，當使用純的 PEDOT:PSS 時，開路電壓為 0.60V；短路電流則為 16.0 mA/cm²；填充效率為 0.64；經標準的光譜校正過後，求得能量轉換則為 4.6%。而在 PEDOT:PSS 中加入甘露醣醇後，開路電壓為 0.59V；短路電流密度則為 22.7 mA/cm²；填充效率(fill factor)為 0.53；能量轉換則提升至 5.4%。我們可由二極體的暗電流中求出串聯電阻，發現加入甘露醣醇後，串聯電阻即從 2.0Ω·cm² 降低至 1.0Ω·cm²。因此可推論太陽能電池的改善確實是從改善電阻值而得。

由上述的結果可以明顯看出元件的轉換效率增加近 20%，這對太陽能電池來說，已算是不錯的進步，因此足以證明此方法非常可行且為有效之增進元件效能的方法。此外，此轉換效率比目前任何文獻中所提的都還高，算是新的世界記錄，更顯示出本發明之重要性。

綜上所述，本發明高分子太陽能電池及其製造方法，該高分子太陽能電池具有導電高分子(如 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙炔磺酸鹽(PEDOT:PSS))和添加物(如甘露醣醇(mannitol))之導電高分子層，其降低太陽能電池之整體電阻，並能增加太陽能電池之電流通量及增加太陽能電池之轉換效率。

惟以上所述者，僅為本發明高分子太陽能電池及其製造方法之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍

所述之構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖為本發明高分子太陽能電池之示意圖。

第二圖為本發明高分子太陽能電池之半導體層結構示意圖(一)。

第三圖為本發明高分子太陽能電池之半導體層結構示意圖(二)。

第四圖為本發明高分子太陽能電池之半導體層結構示意圖(三)。

第五圖為本發明高分子太陽能電池之半導體層結構示意圖(四)。

第六圖為本發明高分子太陽能電池之製造方法之步驟流程圖。

第七圖為本發明較佳實施例之 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽 (PEDOT:PSS)化學結構圖。

第八圖為本發明較佳實施例之甘露醣醇(mannitol)化學結構圖。

第九圖為本發明較佳實施例之聚 3-己基噻吩(P3HT)化學結構圖。

第十圖為本發明較佳實施例之苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)化學結構圖。

第十一圖為本發明高分子太陽能電池較佳實施例之結構示意圖。

第十二圖為本發明之導電高分子層中具有 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)及 9 wt%的甘露醣醇及該導電高分子層為純 3,4 聚乙烯二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS) 於 100 mW/cm² (AM1.5G)光照下的電流能量和偏壓圖。

【主要元件符號說明】

- 1 基板
- 2 第一電極
- 3 導電高分子層
- 4 半導體層
- 41 p 型半導體層

- 42 n 型半導體層
- 43 緩衝層
- 44 p 型半導體和 n 型半導體混合層
- 5 第二電極
- 110 基板
- 120 氧化銦錫薄膜
- 130 導電高分子層
- 140 半導體層
- 150 鈣層
- 160 鋁層

十、申請專利範圍：

1. 一種高分子太陽能電池，其係包括：
 - 一基板；
 - 一第一電極，其係位於該基板上；
 - 一導電高分子層，其係位於該第一電極上，該導電高分子層包括一導電高分子及一添加物，該添加物係選自甘露糖醇(mannitol)、山梨糖醇(sorbitol)、N-甲基吡咯酮(N-methylpyrrolidone)、異丙醇(isopropanol)、二甲基磺酸(dimethyl sulfoxide)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)及界面活性劑所組成之群組之其中之一者或組成之群組之混合物。
 - 一半導體層，其係位於該導電高分子層上；及
 - 一第二電極，其係位於該半導體層上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該基板係選自玻璃基板、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者。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之高分子太陽能電池，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)。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之高分子太陽能電池，其中該電子線路基板為一矽基板。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該第一電極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。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之高分子太陽能電池，其中該透光導體係選自氧化銦錫及氧化銦鋅所組成之群組之其中之一者。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述之高分子太陽能電池，其中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。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該導電高分子係

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。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該界面活性劑為聚氧乙炔十三烷基醚(poly[oxyethylene tridecyl ether])。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該半導體層係選自 p 型半導體層和 n 型半導體層之組合層、緩衝層和 p 型半導體層和 n 型半導體層之組合層、p 型半導體和 n 型半導體混合層及 p 型半導體和 n 型半導體混合層和 p 型半導體層和 n 型半導體層之組合層所組成之群組之其中之一者。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之高分子太陽能電池，其中該 p 型半導體之材料係選自聚噻吩(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。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之高分子太陽能電池，其中該聚噻吩衍生物為聚 3-己基噻吩 poly(3-hexylthiophene)，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])。
13. 如申請專利範圍第 11 項所述之高分子太陽能電池，其中該共軛之寡聚物為六吩(sexithiophene)。
14. 如申請專利範圍第 11 項所述之高分子太陽能電池，其中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。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述之高分子太陽能電池，其中該 n 型半導體之材料係選自 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。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之高分子太陽能電池，其中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。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之高分子太陽能電池，其中該奈米碳管之截面直徑小於 100 nm。
18. 如申請專利範圍第 15 項所述之高分子太陽能電池，其中該 C₆₀ 衍生物為苯基 C61-丁酸-甲基酯(phenyl C61-butyric acid methyl ester, PCBM)。
19. 如申請專利範圍第 15 項所述之高分子太陽能電池，其中該高分子係選自聚 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。
20. 如申請專利範圍第 15 項所述之高分子太陽能電池，其中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。
21. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該第二電極係選自單層結構及雙層結構所組成之群組之其中之一者。
22. 如申請專利範圍第 21 項所述之高分子太陽能電池，其中該單層結構之材料為鎂金合金。
23. 如申請專利範圍第 21 項所述之高分子太陽能電池，其中該雙層結構之

材料係選自氟化鋰/鋁及鈣/鋁所組成之群組之其中之一者。

24. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該第一電極之圖型和導電高分子層之圖型相同或不同。
25. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該添加物為甘露醣醇(mannitol)，該導電高分子為 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)。
26. 如申請專利範圍第 25 項所述之高分子太陽能電池，其中該甘露醣醇(mannitol)和該 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)之重量比之範圍為 1:99 至 9:91。
27. 如申請專利範圍第 26 項所述之高分子太陽能電池，其中該甘露醣醇(mannitol)和該 3,4 聚乙炔二羥噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)之較佳重量比為 9:91。
28. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該半導體層為聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)混合層。
29. 如申請專利範圍第 28 項所述之高分子太陽能電池，其中聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)之重量比值之範圍為 1~1.25。
30. 如申請專利範圍第 29 項所述之高分子太陽能電池，其中聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)之較佳重量比值為 1。
31. 如申請專利範圍第 1 項所述之高分子太陽能電池，其中該第二電極包括一鈣層及一鋁層，該鈣層沉積在該半導體層上，該鋁層為該鈣層之保護層。
32. 一種高分子太陽能電池之製造方法，其步驟包括：
 - 將一第一電極成長於一基板上；
 - 混合一添加物和一導電高分子，形成一混合物；
 - 將該混合物沉積於該第一電極上，形成一導電高分子層；
 - 將一半導體層沉積在該導電高分子層上；及
 - 將一第二電極蒸鍍在該半導體層上，形成一高分子太陽能電池。

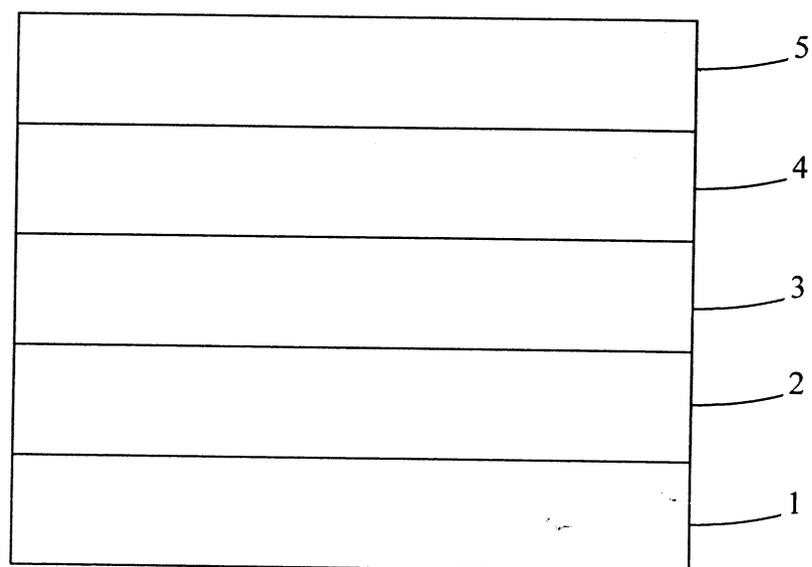
33. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中混合該添加物和該導電高分子，形成該混合物之步驟後更包括一第一加熱步驟及冷卻至室溫之步驟。
34. 如申請專利範圍第 33 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該第一加熱步驟之溫度為 100~200°C，加熱時間為 5 分鐘至 3 小時。
35. 如申請專利範圍第 34 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該第一加熱步驟之較佳溫度為 140°C，較佳加熱時間為 1 小時。
36. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中將該半導體層沉積在該導電高分子層上之步驟後更包括一蒸發溶劑之步驟。
37. 如申請專利範圍第 36 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該蒸發溶劑之步驟之時間為 5 分鐘至 30 小時。
38. 如申請專利範圍第 37 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該蒸發溶劑之步驟之較佳時間為 10 小時。
39. 如申請專利範圍第 36 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該蒸發溶劑之步驟後更包括一第二加熱步驟。
40. 如申請專利範圍第 39 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該第二加熱步驟之溫度為 70~200°C，該第二加熱步驟之時間為 0 分鐘至 10 小時。
41. 如申請專利範圍第 40 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該第二加熱步驟之較佳溫度大於 100°C，該第二加熱步驟之較佳時間為 15 分鐘。
42. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中混合該添加物和該導電高分子，形成該混合物之步驟中，該添加物為係選自甘露醣醇(mannitol)、山梨糖醇(sorbitol)、N-甲基吡咯酮(N-methylpyrrolidone)、異丙醇(isopropanol)、二甲基磺酸(dimethyl sulfoxide)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)、四氫呋喃

(tetrahydrofuran)及界面活性劑所組成之群組之其中之一者或組成之群組之混合物，該導電高分子為 3,4 聚乙炔二噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽 (PEDOT : PSS)。

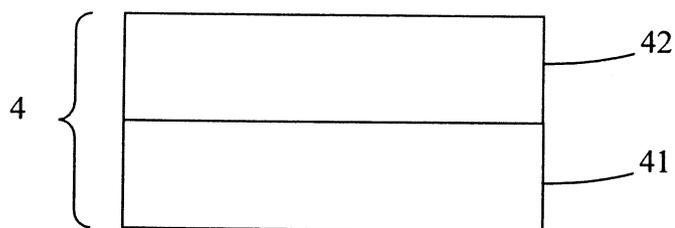
43. 如申請專利範圍第 42 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該甘露糖醇(mannitol)和該 3,4 聚乙炔二噻吩-聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT : PSS)之較佳重量比為 9 : 91。
44. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中將該半導體層沉積在該導電高分子層上之步驟中，該半導體層為聚 3-己基噻吩(P3HT)與苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM)混合層。
45. 如申請專利範圍第 44 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該聚 3-己基噻吩(P3HT)與該苯基 C61-丁酸-甲基酯(PCBM) 之較佳重量比為 1:1。
46. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中該將該第二電極蒸鍍在該半導體層上，形成該高分子太陽能電池之步驟中，該第二電極包括一鈣層及一鋁層，該鈣層沉積在該半導體層上，該鋁層為該鈣層之保護層。
47. 如申請專利範圍第 32 項所述之高分子太陽能電池之製造方法，其中將該混合物沉積於該第一電極上，形成一導電高分子層之步驟中，該分佈的方式有旋轉、浸鍍、滴鍍、刮刀塗佈、噴墨或網印。

200828604

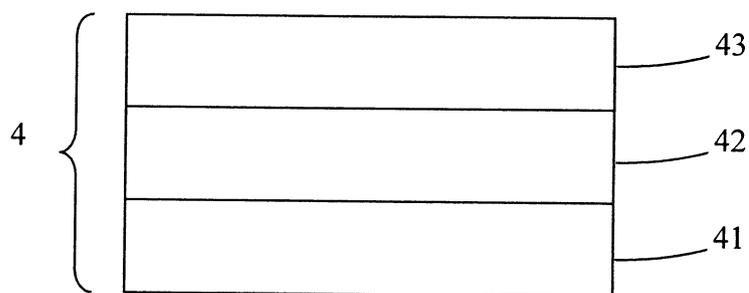
十一、圖式：



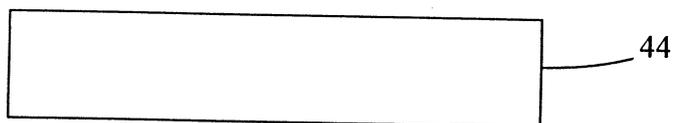
第一圖



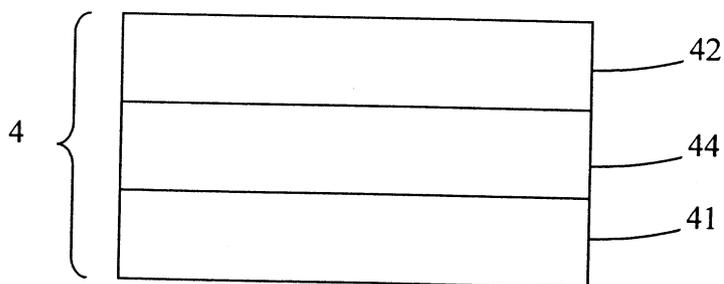
第二圖



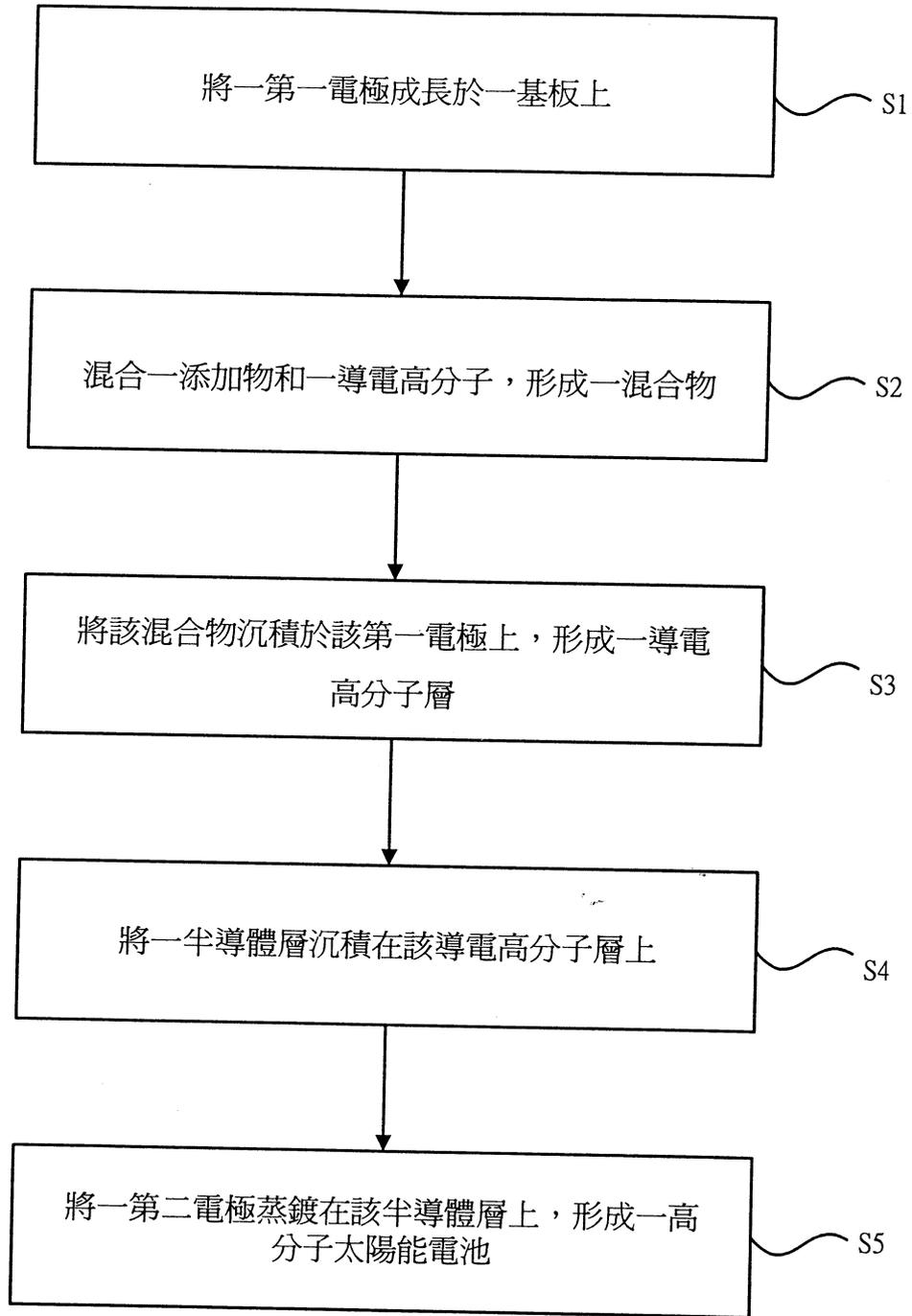
第三圖



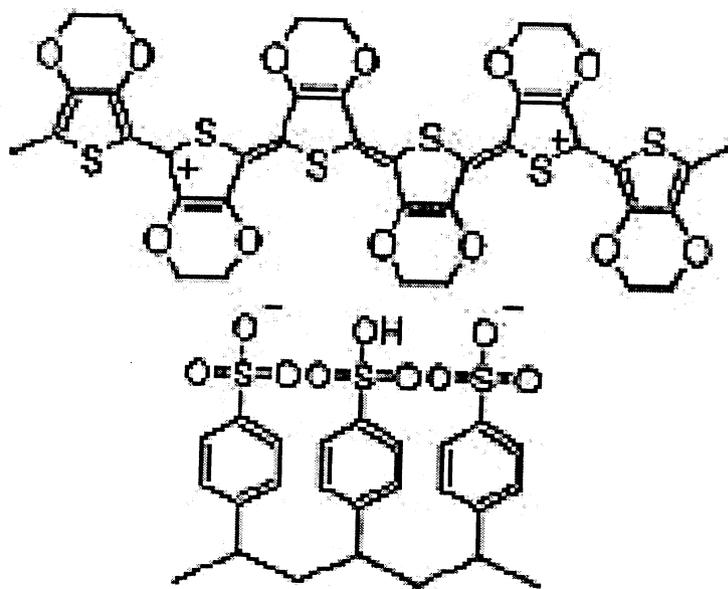
第四圖



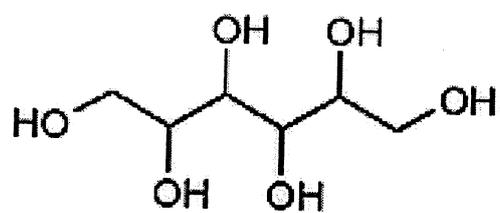
第五圖



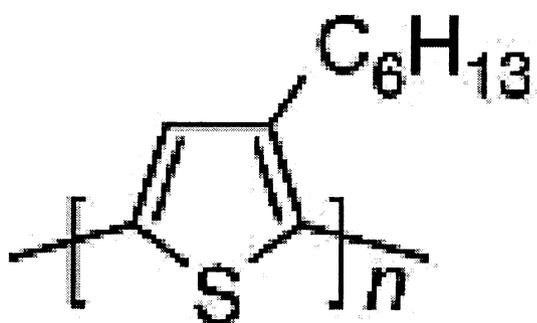
第六圖



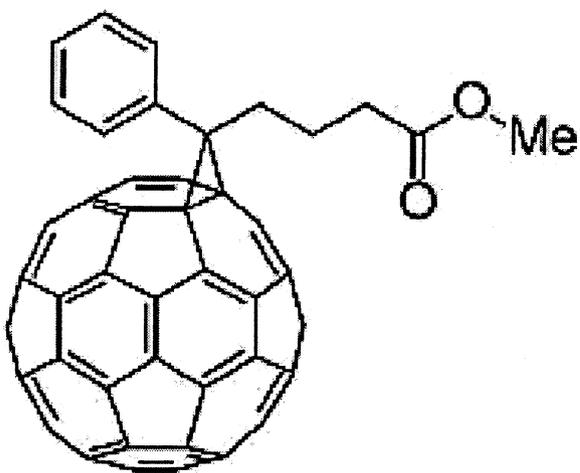
第七圖



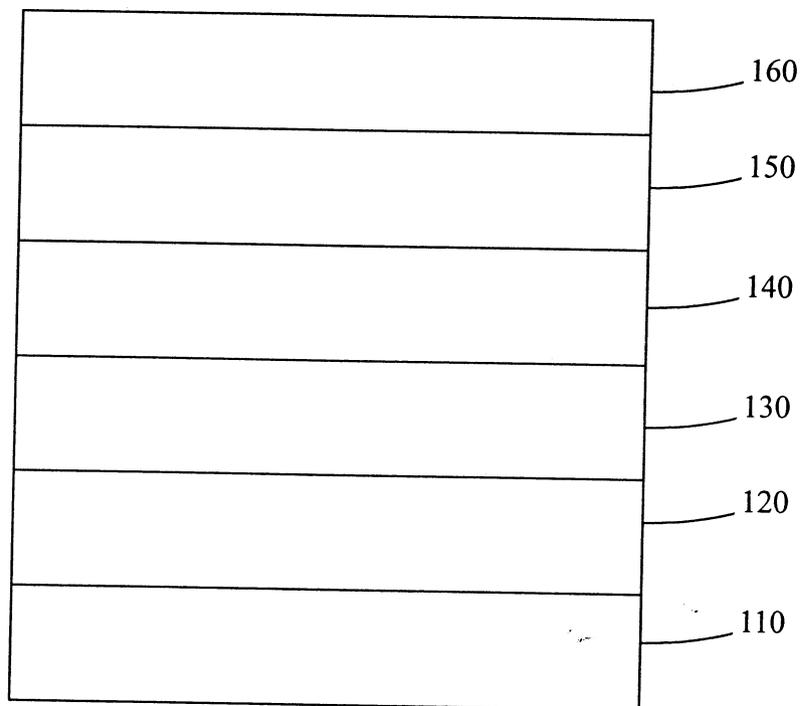
第八圖



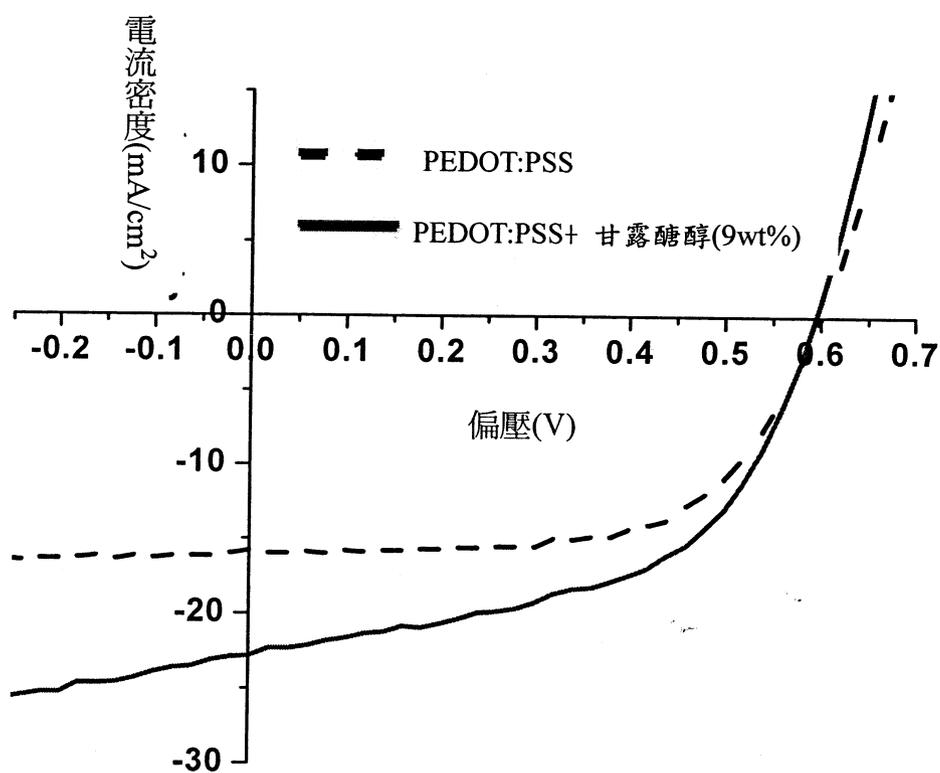
第九圖



第十圖



第十一圖



第十二圖