



(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 I458151 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：098130050

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 07 日

(51) Int. Cl. : H01L51/42 (2006.01)

H01L51/48 (2006.01)

H01L31/042 (2014.01)

(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)；李佳霖 LEE, CHIA LING (TW)；吳志力 WU, JYH LIH (TW)

(74) 代理人：吳冠賜；林志鴻

(56) 參考文獻：

2009.07 李佳霖，國立交通大學顯示科技研究所碩士論文

審查人員：陳建仲

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：7 共 0 頁

(54) 名稱

有機太陽能元件及其製作方法

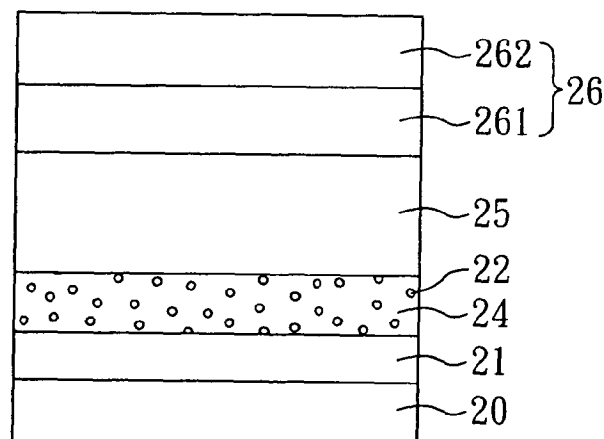
ORGANIC SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57) 摘要

本發明係有關於一種有機太陽能元件及其製作方法，係包括：一基板；一第一電極，係設於基板上；一電洞傳輸層，係設於第一電極上；一有機主動層，係設於電洞傳輸層上；以及一第二電極，係設於有機主動層上。其中，電洞傳輸層係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子。

The present invention provides an organic solar cell, which comprises: a substrate; a first electrode disposed on the substrate; a hole transport layer disposed on the first electrode; an active layer disposed on the hole transport layer; and a second electrode disposed on the active layer, wherein the hole transport layer comprises a conductive polymer and metal particles. The present invention also provides a method for manufacturing the aforementioned organic solar cell.

圖 2D



20 . . . 基板

21 . . . 第一電極

22 . . . 金奈米粒子

24 . . . 電洞傳輸層

25 . . . 有機主動層

26 . . . 第二電極

261 . . . 鈣層

262 . . . 鋁層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98130050

H01L 51/42 (2006.01)

※ 申請日： 98.9.7

※IPC 分類： H01L 51/48 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機太陽能元件及其製作方法/ORGANIC SOLAR
CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE
SAME

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種有機太陽能元件及其製作方法，
係包括：一基板；一第一電極，係設於基板上；一電洞傳
輸層，係設於第一電極上；一有機主動層，係設於電洞傳
輸層上；以及一第二電極，係設於有機主動層上。其中，
電洞傳輸層係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子。

三、英文發明摘要：

The present invention provides an organic solar cell, which comprises:
a substrate; a first electrode disposed on the substrate; a hole transport layer
disposed on the first electrode; an active layer disposed on the hole transport
layer; and a second electrode disposed on the active layer, wherein the hole
transport layer comprises a conductive polymer and metal particles. The
present invention also provides a method for manufacturing the
aforementioned organic solar cell.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (2D)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	基板	21	第一電極
22	金奈米粒子	24	電洞傳輸層
25	有機主動層	26	第二電極
261	鈣層	262	鋁層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種有機太陽能元件及其製作方法，尤指一種能以簡單製程形成具較高光電轉換效率之有機太陽能元件及其製作方法。

【先前技術】

目前人類主要仰賴之石油已漸漸使用殆盡，且燃燒石油會產生廢氣會造成環境污染。因此，太陽能被視為較環保的替代能源，因其能將光能直接轉變成電能之太陽能電池，而受到各界之矚目。

現今已研發出之太陽能電池有矽晶太陽能電池、及有機太陽能電池等。其中，雖矽晶太陽能電池之光電轉換效率較高，但以矽製造之太陽能電池模組卻面臨面積大、笨重、價格昂貴等缺點。因此，有關有機太陽能電池之研究目前不斷的蓬勃發展中，以期可開發出一種具有高光電轉換效率之有機太陽能電池。

目前已發展出於以金屬奈米粒子提升有機太陽能電池光電轉換效率之方法，如圖1所示，其為習知之有機太陽能電池之示意圖。習知之有機太陽能電池係包括：一基板10；一ITO電極11、一金屬奈米粒子層12、一緩衝層13、一電洞傳輸層14、一有機主動層15、以及一鋁電極16。其中，金屬奈米粒子層12係透過熱蒸鍍或分層旋轉塗佈的方式，以將金屬奈米粒子形成在ITO電極11表面上；而後再塗佈緩衝

層 13，且緩衝層 13 係形成在金屬奈米粒子層 12 上並填充在金屬奈米粒子間的間隙中。

雖然透過金屬奈米粒子可有效提升有機太陽能電池之光電轉換效率；然而，若將上述有機太陽能電池量產時，以熱蒸鍍或分層旋轉塗佈等方式形成金屬奈米粒子層 12，勢必遇到一些問題。例如，利用熱蒸鍍的方式需在真空環境下而導致生產成本較高，在製程上也相當繁瑣且耗時，且若條件未控制得當容易造成均勻性不佳。另一方面，若使用分層旋轉塗佈的方式形成金屬奈米粒子層時，通常更需要做一些介面處理，以得到較好的成膜品質。所以，無論以熱蒸鍍或分層旋轉塗佈方式形成金屬奈米粒子層，均造成太陽能電池成本提高、製程複雜等缺點，對於爾後量產會產生莫大的成本壓力。

因此，目前亟需發展出一種有機太陽能電池，其除了可提升有機太陽能電池之光電轉換效率外，更可以簡單的製程製作，以有利於有機太陽能電池之量產。

【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種有機太陽能元件，其具有提升之光電轉換效率。

本發明之另一目的係在提供一種有機太陽能元件之製作方法，俾能以簡單製程形成具有改善光電轉換效率之有機太陽能元件。

為達成上述目的，本發明係提供一種有機太陽能元件，包括：一基板；一第一電極，係設於基板上；一電洞傳輸層，係設於第一電極上；一有機主動層，係設於電洞傳輸層上；以及一第二電極，係設於有機主動層上。其中，電洞傳輸層係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子。

此外，本發明更提供一種有機太陽能元件之製作方法，包括：(A) 提供一基板，其上方設有一第一電極；(B) 塗佈一電洞傳輸層溶液於第一電極上以形成一電洞傳輸層，其中電洞傳輸層溶液係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子；(C) 形成一有機主動層於電洞傳輸層上；以及(D) 形成一第二電極於有機主動層上。

本發明之有機太陽能元件之製作方法，係透過將一包含有金屬奈米粒子之電洞傳輸層溶液塗佈在第一電極上，以形成一摻雜有金屬奈米粒子之電洞傳輸層。因此，相較於先前以熱蒸鍍或分層旋轉塗佈直接將金屬奈米粒子形成在第一電極上，本發明之製作方法比較簡單，不需額外的真空環境，而可以節省製程時間及製作成本。

同時，習知之有機太陽能元件中，金屬奈米粒子係設於第一電極上，緩衝層係設於金屬奈米粒子上，而後再於緩衝層上形成有機主動層。因此，由於金屬奈米粒子與有機主動層間設有一緩衝層，故金屬奈米粒子與有機主動層間距離較遠。反之，於本發明之有機太陽能元件中，因金屬奈米粒子係均勻摻雜在電洞傳輸層中，且電洞傳輸層係直接與有機主動層連接，故可使金奈米粒子與有機主動層

間距離更加接近。藉此，可使有機太陽能元件之光電轉換效率更加提升。

於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，電洞傳輸層中所摻雜之金屬奈米粒子可為金奈米粒子、或銀奈米粒子；且較佳為金奈米粒子。

於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，第一電極與第二電極可為常用於有機太陽能元件之電極材料。其中，第一電極可為一透明電極；且較佳為ITO電極、或IZO電極。此外，第二電極可為一金屬電極；且較佳為一鋁電極、或一鈣鋁雙層電極。其中，當第二電極係為一鈣鋁雙層電極，且鈣鋁雙層電極之鈣層係與有機主動層連接，而鈣鋁雙層電極之鋁層係設於鈣層上。

於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，常用於有機太陽能元件之電洞傳輸層材料均可用於本發明之電洞傳輸層中。其中，電洞傳輸層之材料可為聚二氧乙基噻吩 poly(3,4-ethylenedioxy- thiophene), PEDOT)、聚對苯乙烯磺酸(poly(styrene sulfonate), PSS)、或其混合物；且較佳為 PEDOT/PPS 混合物。

此外，於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，常用於有機太陽能元件之有機主動層材料均可用於本發明之有機主動層中。其中，有機主動層之材料可為聚三己烷基噻吩(poly(3-hexylthio- phene), P3HT)、[6,6]-苯基-C61丁酸甲酯([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester, PCBM)、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-對苯撐

乙撐](MDMO-PPV)、或其混合物；且較佳為P3HT/PCBM混合物。

於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，金屬奈米粒子之粒徑並無特殊限制，只要是在奈米等級範圍內即可。較佳為，金屬奈米粒子之粒徑係為1-100 nm；且更佳為，金奈米粒子之粒徑係為2-50 nm。

此外，於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，摻雜於電洞傳輸層中之金屬奈米粒子密度並無特殊限制。較佳為，於該電洞傳輸層中，該金屬奈米粒子之密度係為 $10^6 \sim 10^{15}$ 個/cm³；且更佳為，金屬奈米粒子之密度係為 $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12}$ 個/cm³。

於本發明之有機太陽能元件及其製作方法中，基板之材質並無特殊限制。其中，基板可為任何材質之透明基板；且較佳為一玻璃基板、一石英基板、或一塑膠基板。

此外，於本發明之有機太陽能元件製作方法中，電洞傳輸層溶液可以旋轉式塗佈、浸沾式塗佈、滾筒式塗佈、或印刷法塗佈在第一電極上。較佳為，係採用旋轉式塗佈將電洞傳輸層塗佈在第一電極上。

於本發明之有機太陽能元件製作方法中，有機主動層可以旋轉式塗佈、浸沾式塗佈、滾筒式塗佈、或印刷法形成在電洞傳輸層上。較佳為，有機主動層係採用旋轉式塗佈形成在電洞傳輸層上。

此外，於本發明之有機太陽能元件製作方法中，第二電極可以蒸鍍法形成在該有機主動層上；且當欲形成鈣鋁

雙層電極之第二電極時，步驟(D)可為：於該有機主動層上，以蒸鍍法依序沉積一鈣層、以及一鋁層，以形成一鈣鋁雙層電極。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地了解本發明之其他優點與功效。本發明亦可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可針對不同觀點與應用，在不悖離本創作之精神下進行各種修飾與變更。

實施例1

電洞傳輸層溶液製備

取一含有 HAuCl_4 、檸檬酸三鈉(trisodium citrate)、溴化十六烷基三甲基銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)界面活性劑之混合水溶液，經加熱後，可得一金奈米粒子水溶液。藉由調整加熱時間及溫度，可控制金奈米粒子之粒徑。於本實施例中，金奈米粒子之粒徑約20至30 nm，且每一毫升(ml)之金奈米粒子水溶液中，係含有約 10^{12} 個金奈米粒子。

接著，取一導電高分子溶液；於本實施例中，此導電高分子溶液係為PEDOT:PSS混合溶液。而後，將此導電高分子溶液與金奈米粒子水溶液混合，而配製成一電洞傳輸層溶液。藉由調整導電高分子溶液與金奈米粒子水溶液混

合比例，可調整金奈米粒子於電洞傳輸層溶液中之密度。於本實施例中，金奈米粒子水溶液與導電高分子溶液之體積混合比例為1:9；故於電洞傳輸層溶液中，金奈米粒子之密度係為 10^{11} 個/cm³。

有機太陽能元件製作

請參閱圖2A至圖2D，此為本實施例有機太陽能元件之製作流程示意圖。

首先，如圖2A所示，提供一基板20，其上方設有一第一電極21。於本實施例中，基板20係為一矽基板，而第一電極21係為一ITO電極，且第一電極21之厚度約180 nm。

而後，如圖2B所示，將上述所製備之電洞傳輸層溶液塗佈在第一電極21上，以形成一電洞傳輸層2，其中，金奈米粒子22係均勻摻雜在電洞傳輸層24中。於本實施例中，塗佈電洞傳輸層溶液係採用旋轉式塗佈法，且電洞傳輸層2之厚度約為50 nm。

接著，如圖2C所示，於電洞傳輸層2上形成一有機主動層25。於本實施例中，此有機主動層25係為P3HT/PCBM之1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)溶液，且P3HT與PCBM間之重量比係為1:1。此外，本實施例之有機主動層25係使用旋轉式塗佈法形成，且塗佈厚度約180 nm。

而後，於110°C下進行退火步驟15分鐘後，以蒸鍍法形成一第二電極26於有機主動層25上，如圖2D所示。於本實施例中，先於有機主動層25上以蒸鍍法沉積一厚度約30 nm

之鈣層261，而後再於鈣層261上以蒸鍍法沉積一厚度約100 nm之鋁層262，如此便製成一鈣鋁雙層電極。

藉由上述步驟，可製得本實施例之有機太陽能元件。如圖2D所示，本實施例之有機太陽能元件係包括：一基板20；一第一電極21，係設於基板20上；一電洞傳輸層24，係設於第一電極21上；一有機主動層25，係設於電洞傳輸層24上；以及一第二電極26，係設於有機主動層25上。其中，電洞傳輸層24係包括一導電性高分子(圖中未示)、以及一金奈米粒子22；且第二電極26係為一包含鈣層261及鋁層262之鈣鋁雙層電極。

實施例2

本實施例之太陽能元件之結構與製作方法皆與實施例1相同，除了金奈米粒子水溶液與導電高分子溶液之體積混合比例為1:4；故於電洞傳輸層溶液中，金奈米粒子之密度係為 2×10^{11} 個/cm³。

實施例3

本實施例之太陽能元件之結構與製作方法皆與實施例1相同，除了金奈米粒子水溶液與導電高分子溶液之體積混合比例為1:2；故於電洞傳輸層溶液中，金奈米粒子之密度係為 3×10^{11} 個/cm³。

比較例

本實施例之太陽能元件之結構與製作方法皆與實施例1相同，除了電洞傳輸層僅使用導電高分子溶液，而未混合有金奈米粒子水溶液。

測試例

將實施例1至3及比較例之有機太陽能元件在AM 1.5的照明下，測試其短路電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子(FF)、及功率轉換效率(Power Conversion Efficiency, PCE)。測試結果整理如下表所示：

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
比較例	0.59	8.95	65.9	3.48
實施例1	0.59	9.50	69.2	3.89
實施例2	0.59	10.18	69.8	4.19
實施例3	0.59	9.46	69.3	3.87

此外，請參閱圖3及圖4，其分別為本測試例之電壓-電流密度曲線圖(J-V curve)及IPCE測試結果圖。由圖3可知，實施例之電流密度較比較例高；且由圖4可知，實施例藉由加入金奈米粒子，能使波長400 nm至600 nm的光電流有效提升。另一方面，由上表可知，藉由於電洞傳輸層摻雜金奈米粒子，可有效提升短路電流密度及填充因子，且經計算後，功率轉換效率亦大幅提升。特別是，實施例2之太陽能元件，可將短路電流密度可以從8.95提升到10.18 mA/cm^2 ，填充因子從65.9%提升到69.8%，而功率轉換效率則可以從3.48%提升到4.19%。

綜上所述，相較於用蒸鍍成長金屬奈米粒子的方式，本發明可透過較簡單且省時之溶液製程及塗佈步驟，形成摻雜有金屬奈米粒子之電洞傳輸層，故更可有效應用在大面積製作有機太陽能元件。此外，本發明之有機太陽能元

件製作方法可精準地控制電洞傳輸層中金屬奈米粒子的密度，故可輕易調整出具最佳效率之有機太陽能元件。另一方面，於本發明之有機太陽能元件中，因金屬奈米粒子係均勻的摻雜在電洞傳輸層中，且與有機主動層間的距離更加接近，而能有效增加激子產生率及提高激子分離率，故更可大幅提升有機太陽能元件之轉換效率。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

圖1係習知之有機太陽能電池之示意圖。

圖2A至圖2D係本發明實施例1之有機太陽能元件之製作流程示意圖。

圖3係本發明測試例之電壓-電流密度曲線圖。

圖4係本發明測試例之IPCE測試結果圖。

【主要元件符號說明】

10, 20	基板	11	ITO電極
12	金屬奈米粒子層	13	緩衝層
14, 24	電洞傳輸層	15, 25	有機主動層
16	鋁電極	21	第一電極
22	金奈米粒子	26	第二電極
261	鈣層	262	鋁層

七、申請專利範圍：

1. 一種有機太陽能元件，包括：

— 基板；

— 第一電極，係設於該基板上；

— 電洞傳輸層，係設於該第一電極上；

— 有機主動層，係設於該電洞傳輸層上；以及

— 第二電極，係設於該有機主動層上，

其中，該電洞傳輸層係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該金屬奈米粒子係為金奈米粒子、或銀奈米粒子。

3. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該金屬奈米粒子係為金奈米粒子。

4. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該第一電極係為一透明電極。

5. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該第一電極係為ITO電極、或IZO電極。

6. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該第二電極係為一金屬電極。

7. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該第二電極係為一鋁電極、或一鈣鋁雙層電極。

8. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該第二電極係為一鈣鋁雙層電極，且該鈣鋁雙層電極之

鈣層係與該有機主動層連接，而該鈣鋁雙層電極之鋁層係設於該鈣層上。

9. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該電洞傳輸層之材料係為聚二氧乙基噻吩(PEDOT)、聚對苯乙烯磺酸(PSS)、或其混合物。

10. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該有機主動層之材料係為聚三己烷基噻吩(P3HT)、[6,6]-苯基-C61丁酸甲酯(PCBM)、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-對苯撐乙撐](MDMO-PPV)、或其混合物。

11. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該金屬奈米粒子之粒徑係為1-100 nm。

12. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該金屬奈米粒子之粒徑係為2-50 nm。

13. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中於該電洞傳輸層中，該金屬奈米粒子之密度係為 $10^6 \sim 10^{15}$ 個/cm³。

14. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中於該電洞傳輸層中，該金屬奈米粒子之密度係為 $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12}$ 個/cm³。

15. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該基板係為一透明基板。

16. 如申請專利範圍第1項所述之有機太陽能元件，其中該基板係為一玻璃基板、一石英基板、或一塑膠基板。

17. 一種有機太陽能元件之製作方法，包括：

(A) 提供一基板，其上方設有一第一電極；

(B) 塗佈一電洞傳輸層溶液於該第一電極上以形成一電洞傳輸層，其中該電洞傳輸層溶液係包括一導電性高分子、以及一金屬奈米粒子；

(C) 形成一有機主動層於該電洞傳輸層上；以及

(D) 形成一第二電極於該有機主動層上。

18. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該電洞傳輸層溶液係以旋轉式塗佈、浸沾式塗佈、滾筒式塗佈、或印刷法塗佈在該第一電極上。

19. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該有機主動層係以旋轉式塗佈、浸沾式塗佈、滾筒式塗佈、或印刷法形成在該電洞傳輸層上。

20. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該第二電極係以蒸鍍法形成在該有機主動層上。

21. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該金屬奈米粒子係為金奈米粒子、或銀奈米粒子。

22. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該金屬奈米粒子係為金奈米粒子。

23. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該第一電極係為ITO電極、或IZO電極。

24. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該第二電極係為一鋁電極、或一鈣鋁雙層電極。

25. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中步驟(D)係於該有機主動層上，以蒸鍍法依序沉積一鈣層、以及一鋁層，以形成一鈣鋁雙層電極。

26. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該電洞傳輸層之材料係為聚二氧乙基噻吩(PEDOT)、聚對苯乙烯磺酸(PSS)、或其混合物。

27. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該有機主動層之材料係為聚三己烷基噻吩(P3HT)、[6,6]-苯基-C61丁酸甲酯(PCBM)、聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-對苯撐乙撐](MDMO-PPV)、或其混合物。

28. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該金屬奈米粒子之粒徑係為1-100 nm。

29. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該金屬奈米粒子之粒徑係為2-50nm。

30. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中於該電洞傳輸層溶液中，該金屬奈米粒子之密度係為 $10^6 \sim 10^{15}$ 個/cm³。

31. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中於該電洞傳輸層溶液中，該金屬奈米粒子之密度係為 $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{12}$ 個/cm³。

32. 如申請專利範圍第17項所述之製作方法，其中該基板係為一玻璃基板、一石英基板、或一塑膠基板。

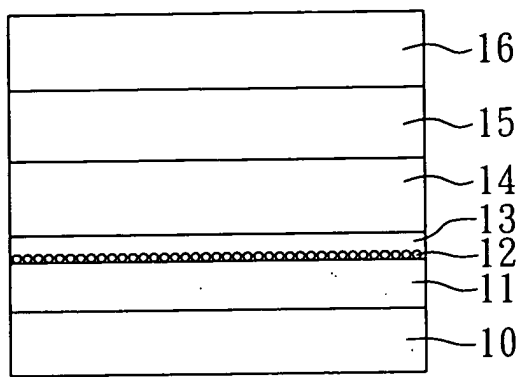


圖 1

圖 2A

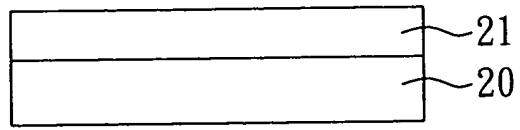


圖 2B

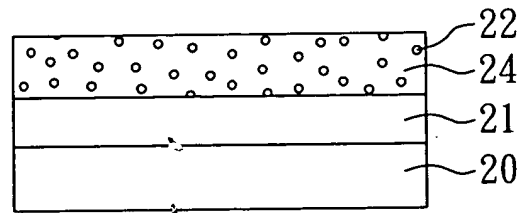


圖 2C

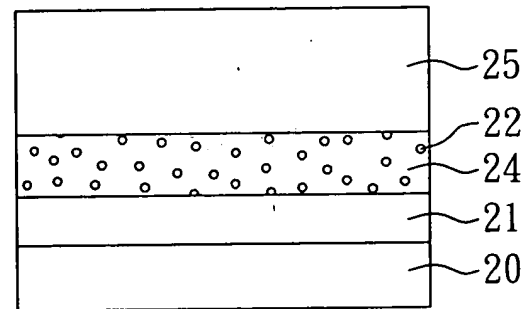
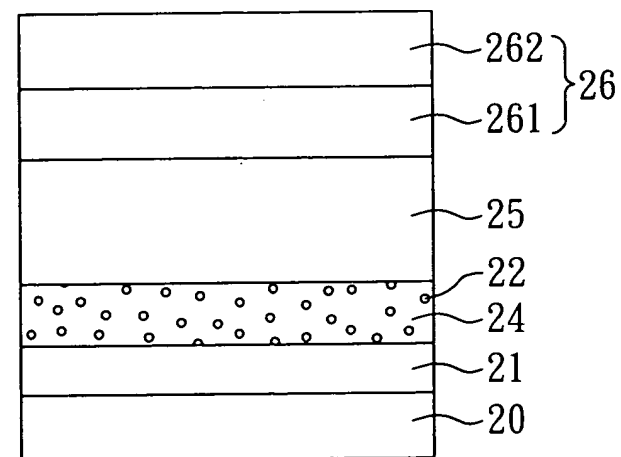


圖 2D



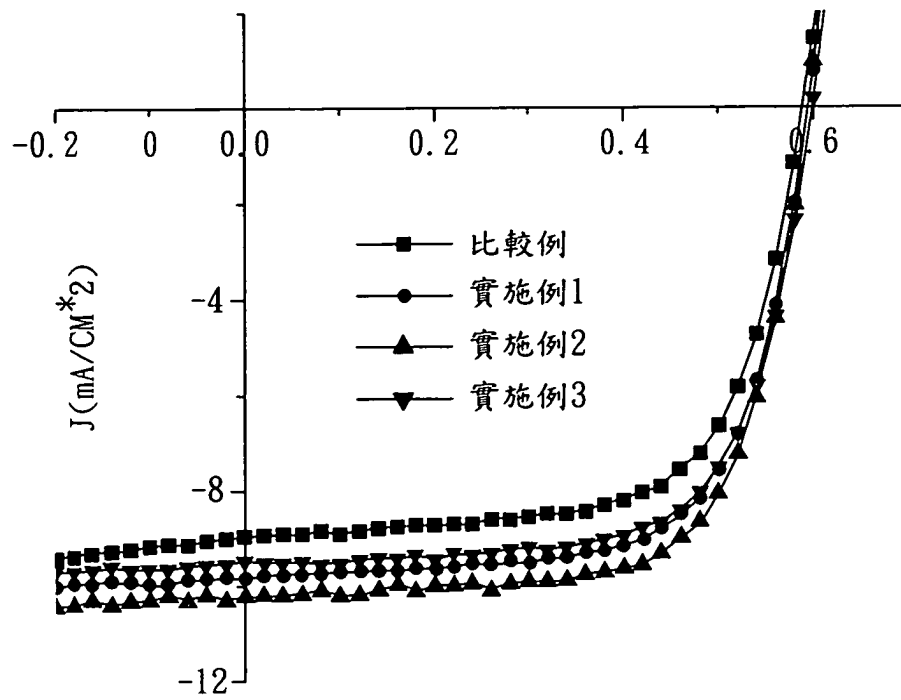


圖3

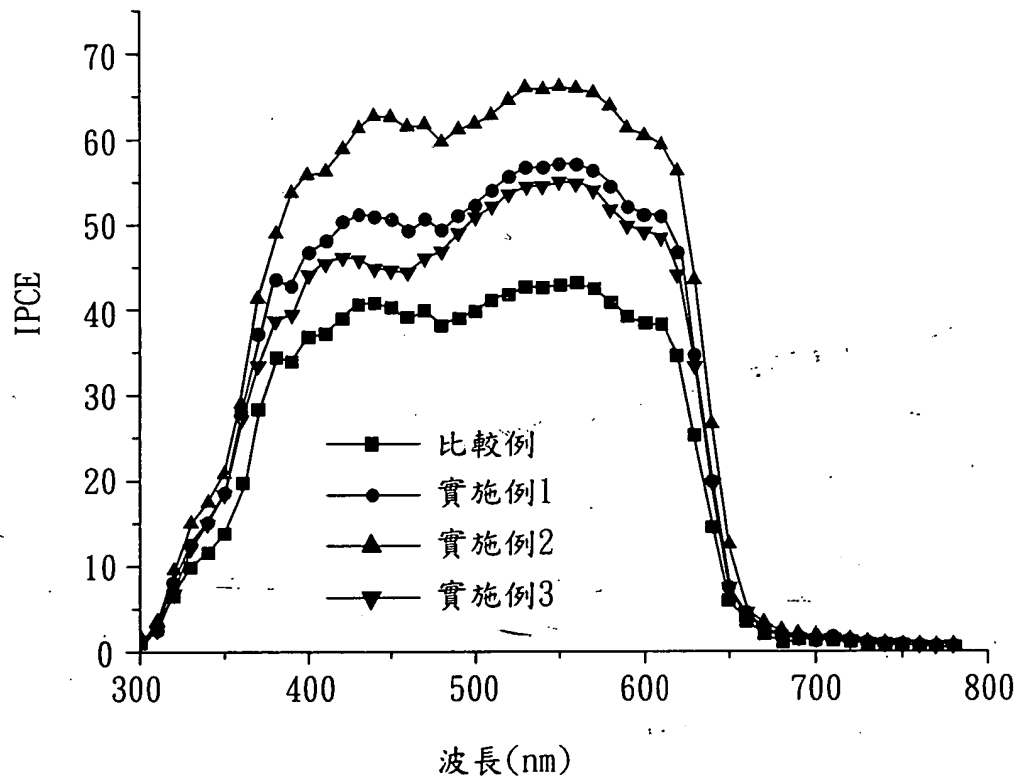


圖4