



(21)申請案號：098133688

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/18 (2006.01)****H01L31/042 (2014.01)****H01L51/42 (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)；簡上傑 CHIEN, SHANG CHIEH (TW)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

US 2006/0207652A1

US 2008/0115832A1

Fang-Chung Chen, Qianfei Xu, and Yang Yang, "Enhanced efficiency of plastic photovoltaic devices by blending with ionic solid electrolytes", Applied Physics Letters, volume 84 number 16, 19 April 2004

Barry C. Thompson and Jean M. J. Fréchet, "Polymer-Fullerene

Composite Solar Cells", Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 58-77 全文

審查人員：謝志偉

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 21 頁

(54)名稱

高分子太陽能電池及其製作方法

POLYMER SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

一種高分子太陽能電池的製作方法如下所述。首先，提供一基板。接著，於基板上形成一第一導電層。然後，將一有機半導體主動層材料與一有機修飾材料溶入一有機溶劑中，以形成一混合物。之後，將混合物配置於第一導電層上。接著，移除有機溶劑，以使有機修飾材料與有機半導體主動層材料產生相分離，而形成一有機半導體主動層與一有機修飾層，其中有機半導體主動層位於有機修飾層與第一導電層之間。然後，於有機修飾層上形成一第二導電層。此自形成有機修飾層便能有效地修飾有機主動層和電極金屬之間的介面，進而提高有機太陽能電池效率以及元件操作穩定度。

A manufacturing method of a polymer solar cell is described as follows. Firstly, a substrate is provided. Then, a first conductive layer is formed on the substrate. Next, an organic active semiconductor material and a functional organic material, which can modified the interface between organic layer and electrodes, dissolve in an organic solvent so as to form a blend. Then, the blend is disposed on the first conductive layer. Subsequently, the organic solvent is removed, such that the functional organic material and the organic active semiconductor material exhibit phase separation so as to form an organic modified layer on the top of the organic active semiconductor layer. Then, a second conductive layer is deposited by thermal coating on the organic modified layer. Importantly, the modified layer formed by spontaneous phase separation can

effectively improve the interface between organic active semiconductor layer and second conductive layer, thereby enhancing the efficiency and device operating stability of organic solar cell.

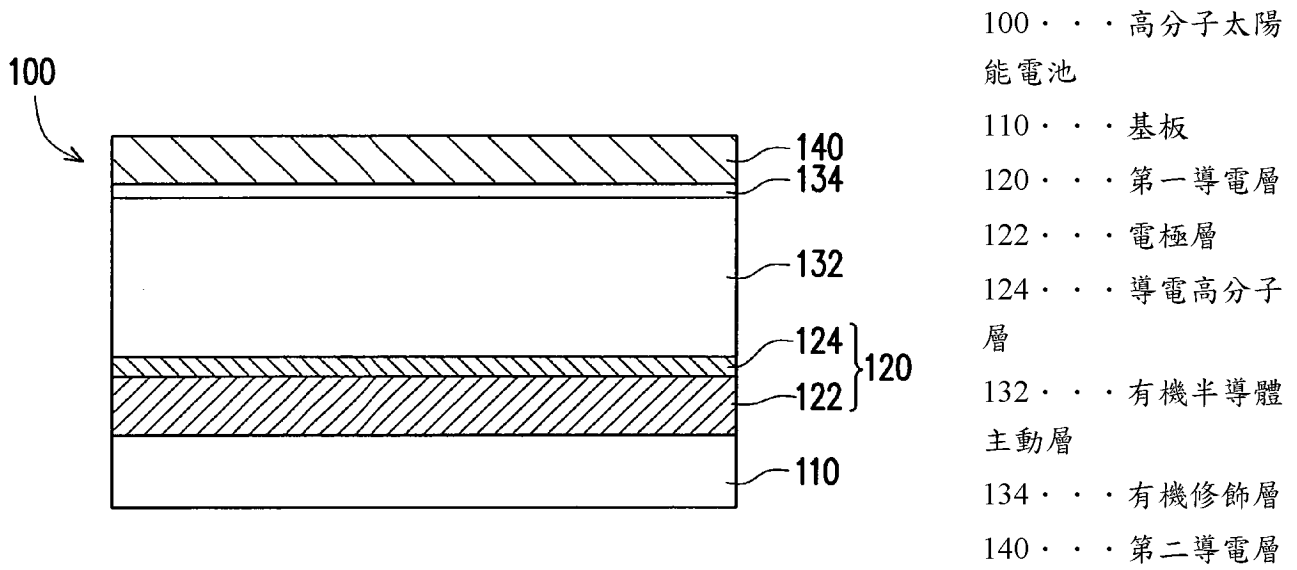


圖 1D

公告本

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： 98133688

H01L 31/18 (2006.01)

※申請日： 93. 10. 05

※IPC 分類： H01L 31/042 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

一、發明名稱：

高分子太陽能電池及其製作方法 / POLYMER
SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD
THEREOF

二、中文發明摘要：

一種高分子太陽能電池的製作方法如下所述。首先，提供一基板。接著，於基板上形成一第一導電層。然後，將一有機半導體主動層材料與一有機修飾材料溶入一有機溶劑中，以形成一混合物。之後，將混合物配置於第一導電層上。接著，移除有機溶劑，以使有機修飾材料與有機半導體主動層材料產生相分離，而形成一有機半導體主動層與一有機修飾層，其中有機半導體主動層位於有機修飾層與第一導電層之間。然後，於有機修飾層上形成一第二導電層。此自形成有機修飾層便能有效地修飾有機主動層和電極金屬之間的介面，進而提高有機太陽能電池效率以及元件操作穩定度。

三、英文發明摘要：

A manufacturing method of a polymer solar cell is described as follows. Firstly, a substrate is provided. Then, a first conductive layer is formed on the substrate. Next, an organic active semiconductor material and a functional organic material, which can modified the interface between organic layer and electrodes, dissolve in an organic solvent so as to form a blend. Then, the blend is disposed on the first conductive layer. Subsequently, the organic solvent is removed, such that the functional organic material and the organic active semiconductor material exhibit phase separation so as to form an organic modified layer on the top of the organic active semiconductor layer. Then, a second conductive layer is deposited by thermal coating on the organic modified layer. Importantly, the modified layer formed by spontaneous phase separation can effectively improve the interface between organic active semiconductor layer and second conductive layer, thereby enhancing the efficiency and device operating stability of organic solar cell.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1D

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：高分子太陽能電池

110：基板

120：第一導電層

122：電極層

124：導電高分子層

132：有機半導體主動層

134：有機修飾層

140：第二導電層

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】

本發明是有關於一種太陽能電池及其製作方法，且特別是有關於一種高分子太陽能電池及其製作方法。

【先前技術】

隨著能源高成本與溫室效應等環境問題漸受重視的時代來臨，太陽能電池的發展也漸受重視。目前多數商品化的太陽能電池均以矽半導體材料製作。依矽的晶體型態又可分為單晶、多晶及非晶矽等種類。單晶矽太陽能電池的能量轉換效率很高且穩定，但成本十分昂貴；非晶矽元件效率則較低，壽命也較短。在價格方面，雖然非晶矽元件比單晶矽太陽能電池便宜，但比起一般的家庭用電成本，還是貴了許多。

近年來，以高分子等有機材料製作的太陽能電池，越來越受到研究單位與工業界的重視。高分子太陽能電池(polymer solar cells)以具有類似塑膠特性的高分子材料所製成，其重量輕且具有極佳的可撓性(flexibility)，並且耐摔、耐衝擊、低成本，還可製作在軟性塑膠、玻璃基板或薄金屬基板上。

然而，習知的有機太陽能電池的高功函數且不易氧化的金屬材料當做陰極金屬層與有機半導體層之間存在一相當大的能障，而不利於有機半導體主動層中的電子越過能障而被陰極接收形成電流。因此，習知技術為了提高有機

太陽能電池的光電轉換效率 (power conversion efficiency, PCE) 和開路電壓 (open circuit voltage, Voc)，會在形成有機半導體主動層之後並在形成陰極金屬層之前，在有機半導體層上額外形成一低功函數的金屬層 (或鹼金屬錯合物層) 以作為修飾層，然後才將陰極金屬層形成在低功函數的金屬層上，以使有機半導體層中的電子更容易越過有機半導體層與陰極金屬層之間的能障而被陰極接收。然而，低功函數的金屬層在大氣環境下容易被氧化，且鹼金屬錯合物 (例如氟化鋰、碳酸鈹、氟化鈹) 容易被水解等造成元件惡化問題，從而大幅縮短限制有機太陽能電池的操作生命期。並且多餘的製作過程類似以熱蒸鍍方式或者是旋轉塗佈方式等都會有額外的成本問題，反而對於爾後量產會產生莫大的成本上壓力。

【發明內容】

本發明提供一種高分子太陽能電池的製作方法，製程步驟較少，且較為簡易同時得到高效率太陽能元件。

本發明提供一種高分子太陽能電池，其操作生命期較長。

本發明提出一種高分子太陽能電池的製作方法如下所述。首先，提供一基板。接著，於基板上形成一第一導電層。然後，將一有機半導體主動層材料與一有機修飾材料溶入一有機溶劑中，以形成一混合物。之後，將混合物配置於第一導電層上。接著，移除有機溶劑，以使有機修

飾材料與有機半導體主動層材料產生相分離迫使有機修飾材料自組形成在有機半導體主動層上，而形成一有機半導體主動層與一有機修飾層，其中有機半導體主動層層位於有機修飾層與第一導電層之間。然後，於有機修飾層上形成一第二導電層。

在本發明之一實施例中，有機修飾材料於混合物中的含量為 30 重量百分比以下。

在本發明之一實施例中，有機修飾材料於混合物中的含量約為 5 重量百分比。

在本發明之一實施例中，將混合物配置於第一導電層上的方法包括旋轉塗佈。

在本發明之一實施例中，有機修飾材料包括聚乙二醇 (polyethylene glycol)、聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly (methyl methacrylate, PMMA)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 或聚環氧乙烷 (poly(ethylene oxide), PEO) 等有機材料。

在本發明之一實施例中，有機半導體主動層材料包括由一 n 型半導體材料與一 p 型半導體材料所構成的一混合半導體主動層材料。

在本發明之一實施例中，n 型半導體材料包括苯基 C61-丁酸-甲基酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM)，p 型半導體材料包括聚 3-己基噻吩 (poly(3-hexylthiophene), P3HT)。

在本發明之一實施例中，第二導電層的材質包括高功

函數的材料。

在本發明之一實施例中，第二導電層的材質包括鋁、金、銀或銅。

在本發明之一實施例中，形成第二導電層的方法包括蒸鍍。

在本發明之一實施例中，移除有機溶劑的方法包括蒸發有機溶劑。

在本發明之一實施例中，形成該第一導電層的方法包括於基板上形成一電極層，以及於電極層上形成一導電高分子層。

在本發明之一實施例中，電極層的材質包括氧化銦錫或氧化銦鋅。

本發明提出一種高分子太陽能電池包括一基板、一第一導電層、一有機半導體主動層、一有機修飾層以及一第二導電層。第一導電層配置於基板上。有機半導體主動層配置於第一導電層上。有機修飾層配置於有機半導體主動層上，且有機修飾層的材質包括聚乙二烯等高分子氧化物。第二導電層配置於有機修飾層上。

在本發明之一實施例中，有機半導體主動層的材質包括一 n 型半導體材料與一 p 型半導體材料。

在本發明之一實施例中，n 型半導體材料包括苯基 C61-丁酸-甲基酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM)，p 型半導體材料包括聚 3-己基噻吩

(poly(3-hexylthiophene), P3HT)。

在本發明之一實施例中，第二導電層的材質包括高功函數的材料。

在本發明之一實施例中，第二導電層的材質包括鋁、金、銀或銅。

在本發明之一實施例中，第一導電層包括一電極層與一導電高分子層，其中電極層配置於基板與導電高分子層之間。

在本發明之一實施例中，電極層的材質包括氧化銦錫或氧化銦鋅。

基於上述，本發明是將彼此會產生相分離的有機修飾材料與有機半導體主動材料混合並形成在第一導電層上，然後再藉由有機修飾材料與有機半導體主動材料所產生的相分離現象來分別形成有機半導體主動層與有機修飾層。如此一來，本發明的製做方法毋須額外多一道製程以形成修飾層的步驟，故可簡化製程步驟。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

圖 1A~圖 1D 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池的製程剖面圖。

首先，請參照圖 1A，提供一基板 110。接著，於基板

110 上形成一第一導電層 120。詳細而言，形成第一導電層 120 的方法為先於基板 110 上形成一電極層 122，然後再於電極層 122 上形成一導電高分子層 124。電極層 122 的材質例如為氧化銦錫或氧化銦鋅。

然後，請參照圖 1B，將一有機半導體主動層材料（未繪示）與一有機修飾材料（未繪示）溶入一有機溶劑（未繪示）中，以形成一混合物 130。之後，例如以旋轉塗佈的方式將混合物 130 配置於第一導電層 120 上。在本實施例中，有機修飾材料於混合物 130 中的含量為 30 重量百分比（weight %）以下，舉例來說，有機修飾材料於混合物 130 中的含量約為 5 重量百分比。

在本實施例中，有機修飾材料例如為聚乙二醇（polyethylene glycol, PEG）、聚甲基丙烯酸甲酯（Poly(methyl methacrylate, PMMA）、聚苯乙烯（polystyrene, PS）、聚環氧乙烷（poly(ethylene oxide), PEO)或是其他適於與有機半導體主動層材料產生垂直相分離（vertical phase separation）的材料，其中聚乙二醇的分子量例如介於 100~8000 之間，具體而言，聚乙二醇的分子量可介於 100~3000 之間。在本實施例中，有機半導體主動層材料包括由一 n 型半導體材料與一 p 型半導體材料所構成的一混合半導體材料，其中 n 型半導體材料可為苯基 C61-丁酸-甲基酯（[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM），p 型半導體材料可為聚 3-己基噻吩（poly(3-hexylthiophene), P3HT）。在本實施例中，有機

溶劑包括二氯苯(Dichlorobenzene)、氯苯(Chlorobenzene)、甲苯(toluene)、氯仿(chloroform)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran)、三氯苯(Trichlorobenzene)。

接著，請參照圖 1C，例如以蒸發的方式移除有機溶劑，以使有機修飾材料與有機半導體主動層材料產生相分離，而形成一有機半導體層 132 與一有機修飾層 134，其中有機半導體主動層 132 位於有機修飾層 134 與第一導電層 120 之間。詳細而言，在本實施例中，有機半導體主動層 132 主要是由有機半導體主動層材料所構成，而有機修飾層 134 主要是由有機修飾材料所構成。

然後，請參照圖 1D，例如以蒸鍍的方式於有機修飾層 134 上形成一第二導電層 140。在本實施例中，第二導電層 140 的材質可為高功函數的材料，例如鋁、金、銀或銅等導電性質良好的材料。此時已初步形成本實施例之高分子太陽能電池 100。

值得注意的是，本實施例是將會彼此會產生相分離的有機修飾材料與有機半導體主動層材料溶於有機溶劑中以形成混合物 130，並塗佈於第一導電層 120 上，然後再藉由移除有機溶劑使有機修飾材料與有機半導體主動層材料產生相分離，而形成有機半導體主動層 132 與有機修飾層 134。因此，本實施例的製做方法毋須額外多一道形成有機修飾層 134 的步驟，故可簡化製程步驟。

此外，本實施例之高分子太陽能電池 100 是可以穩定地存在於大氣環境中的有機修飾材料（例如聚乙二烯、聚

甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯或聚環氧乙烷) 取代習知易氧化的低功函數金屬以及易水解的鹼金屬錯合物，故本實施例之高分子太陽能電池 100 在曝曬操作在毫瓦每平方公分太陽模擬光下可具有較長的元件生命期。

以下將針對高分子太陽能電池 100 的結構部分進行詳細地描述。

請參照圖 1D，本實施例之高分子太陽能電池 100 包括一基板 110、一第一導電層 120、一有機半導體主動層 132、一有機修飾層 134 以及一第二導電層 140。第一導電層 120 配置於基板 110 上。詳細而言，在本實施例中，第一導電層 120 包括一電極層 122 與一導電高分子層 124，其中電極層 122 配置於基板 110 與導電高分子層 124 之間。

有機半導體主動層 132 配置於第一導電層 120 上。有機修飾層 134 配置於有機半導體主動層 132 上，且有機修飾層 134 的材質包括聚乙二烯。第二導電層 140 配置於有機修飾層 134 上。

圖 2 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池與作為對照組的高分子太陽能電池的電流-電壓特性圖。

圖 2 所量測的高分子太陽能電池 100 是以 5 重量百分比的聚乙二烯（相對於混合物的總重）製作有機修飾層 134，而作為對照組的太陽能電池則不具有有機修飾層。由圖 2 可知，本實施例之有機修飾層 134 可大幅提升高分子太陽能電池 100 的光電轉換效率。

詳細而言，相較於對照組的太陽能電池的開路電壓為

0.49 伏特且短路電流為 8.4 毫安培每平方公分，本實施例之高分子太陽能電池 100 的開路電壓可提升至 0.59 伏特且短路電流可提升至 12.1 毫安培每平方公分。再者，相較於對照組的太陽能電池的光電轉換效率為 2.32%，本實施例之高分子太陽能電池 100 的光電轉換效率可提升至 3.97%。有此可知，有機修飾層 134 可使有機半導體層 132 中的電子更容易越過有機半導體層 132 與第二導電層 140 之間的能障而被第二導電層 140 接收。

圖 3 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池與作為對照組的高分子太陽能電池的短路電流隨操作時間的變化情形。

圖 3 所量測的高分子太陽能電池 100 是以 5 重量百分比的聚乙二烯（相對於混合物的總重）製作有機修飾層 134，並以鋁作為第二導電層 140，高分子太陽能電池 100 在圖 3 與下表 1 中代號為 PEG/Al。在圖 3 中還量測二種作為對照組的太陽能電池，其中一種對照組的太陽能電池是以氟化鋰當修飾層並以鋁為第二導電層的太陽能電池（在圖 3 與下表 1 中代號為 LiF/Al），而另一種對照組的太陽能電池是以鈣當修飾層並以鋁為第二導電層的太陽能電池（在圖 3 與下表 1 中代號為 Ca/Al）。

圖 3 是量測本實施例之高分子太陽能電池 100 與作為對照組的太陽能電池在照度為 100 毫瓦每平方公分太陽模擬光時所產生的短路電流隨操作時間（共 5 小時）的變化。

表 1 為本實施例之高分子太陽能電池 100 與作為對照

組的太陽能電池在曝曬前的光電轉換效率以及在照度為 100 毫瓦每平方公分下曝曬 5 小時的光電轉換效率。

表 1

	PEG/Al	LiF/Al	Ca/Al
曝曬前	3.97%	2.92%	3.60%
曝曬後 (5 小時)	4.24%	2.27%	2.98%

由圖 3 與表 1 可知，相較於對照組的太陽能電池的短路電流隨操作時間的增加而下降，以致於光電轉換效率大幅下降，本實施例之高分子太陽能電池 100 的短路電流與光電轉換效率隨操作時間的增加依然保持平穩。由此可知，本實施例之高分子太陽能電池 100 可具有較長的元件生命期。

綜上所述，本發明是將彼此會產生相分離的有機修飾材料與有機半導體主動層材料混合並形成在第一導電層上，然後再藉由有機修飾材料與有機半導體主動層材料所產生的相分離現象來形成有機半導體層與有機修飾層。如此一來，本發明的製做方法毋須額外多一道形成修飾層的步驟，故可簡化製程步驟。此外，本發明之有機修飾層可大幅提升高分子太陽能電池的光電轉換效率以及元件生命期。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定

本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

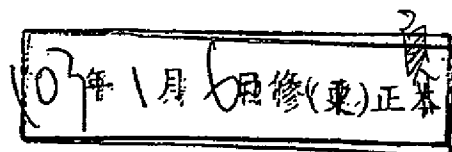
圖 1A～圖 1D 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池的製程剖面圖。

圖 2 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池與作為對照組的高分子太陽能電池的電流-電壓特性圖。

圖 3 繪示本發明一實施例之高分子太陽能電池與作為對照組的高分子太陽能電池的短路電流隨操作時間的變化情形。

【主要元件符號說明】

- 100：高分子太陽能電池
- 110：基板
- 120：第一導電層
- 122：電極層
- 124：導電高分子層
- 130：混合物
- 132：有機半導體主動層
- 134：有機修飾層
- 140：第二導電層



七、申請專利範圍：

1. 一種高分子太陽能電池的製作方法，包括：
提供一基板；
於該基板上形成一第一導電層；
將一有機半導體主動層材料與一有機修飾材料溶入一有機溶劑中，以形成一混合物；
將該混合物配置於該第一導電層上；
移除該有機溶劑，以使該有機修飾材料與該有機半導體主動層材料產生相分離，而形成由該有機修飾材料作成的一有機修飾層與由該有機半導體主動層材料作成的一有機半導體主動層，其中該有機半導體層位於該有機修飾層與該第一導電層之間；以及
於該有機修飾層上形成一第二導電層。
2. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該有機修飾材料於該混合物中的含量為30重量百分比以下。
3. 如申請專利範圍第2項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該有機修飾材料於該混合物中的含量約為5重量百分比。
4. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中將該混合物配置於該第一導電層上的方法包括旋轉塗佈。
5. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該有機修飾材料包括聚乙二醇 (polyethylene glycol)、聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly (methyl

methacrylate, PMMA)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 或聚環氧乙烷 (poly(ethylene oxide), PEO)。

6. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該有機半導體主動層材料包括由一 n 型半導體材料與一 p 型半導體材料所構成的一混合半導體材料。

7. 如申請專利範圍第6項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該 n 型半導體材料包括苯基 C61-丁酸-甲基酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM)，該 p 型半導體材料包括聚 3-己基噻吩 (poly(3-hexylthiophene), P3HT)。

8. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該第二導電層的材質包括高功函數的材料。

9. 如申請專利範圍第8項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該第二導電層的材質包括鋁、金、銀或銅。

10. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中形成該第二導電層的方法包括蒸鍍。

11. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中移除該有機溶劑的方法包括蒸發該有機溶劑。

12. 如申請專利範圍第1項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中形成該第一導電層的方法包括：

於該基板上形成一電極層；以及
於該電極層上形成一導電高分子層。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之高分子太陽能電池的製作方法，其中該電極層的材質包括氧化銦錫或氧化銦鋅。

14. 一種高分子太陽能電池，包括：

一基板；

一第一導電層，配置於該基板上；

一有機半導體層，配置於該第一導電層上；

一有機修飾層，配置於該有機半導體主動層上，且該有機修飾層的材質包括聚乙二烯等高分子氧化物；以及

一第二導電層，配置於該有機修飾層上。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之高分子太陽能電池，其中該有機半導體層的材質包括一 n 型半導體材料與一 p 型半導體材料。

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 n 型半導體材料包括苯基 C61-丁酸-甲基酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM)，該 p 型半導體材料包括聚 3-己基噻吩 (poly(3-hexylthiophene), P3HT)。

17. 如申請專利範圍第 14 項所述之高分子太陽能電池，其中該第二導電層的材質包括高功函數的材料。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之高分子太陽能電池，其中該第二導電層的材質包括鋁、金、銀或銅。

19. 如申請專利範圍第 14 項所述之高分子太陽能電池，其中該第一導電層包括：

一電極層；以及

一導電高分子層，其中該電極層配置於該基板與該導電高分子層之間。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述之高分子太陽能電池，其中該電極層的材質包括氧化銦錫或氧化銦鋅。

32075TW_M

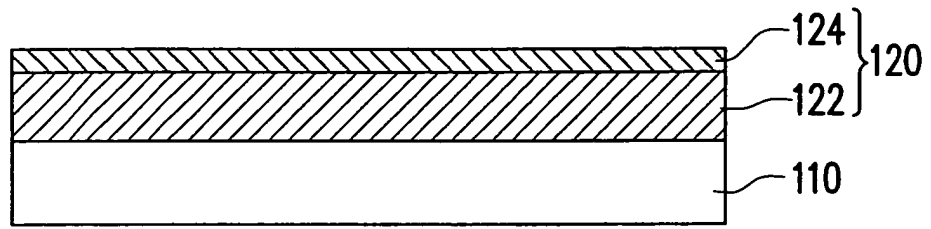


圖 1A

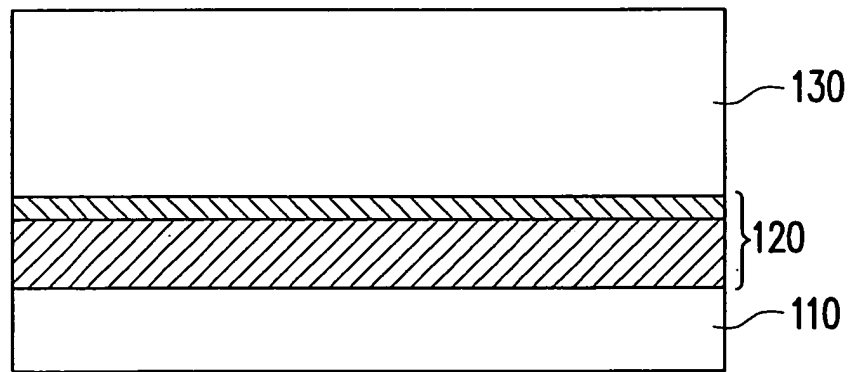


圖 1B

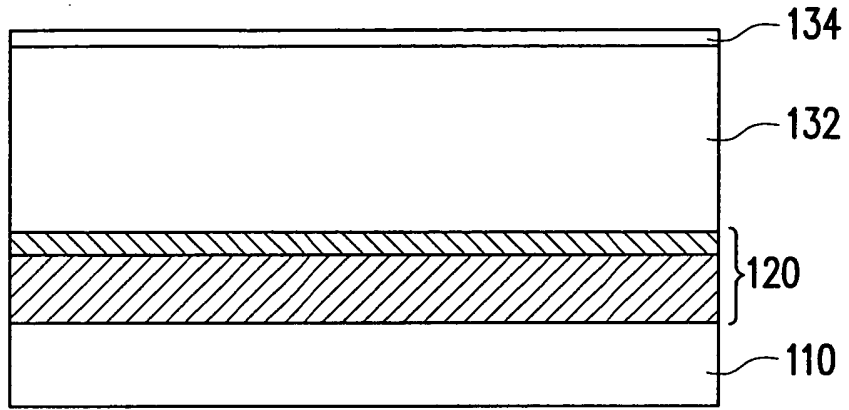


圖 1C

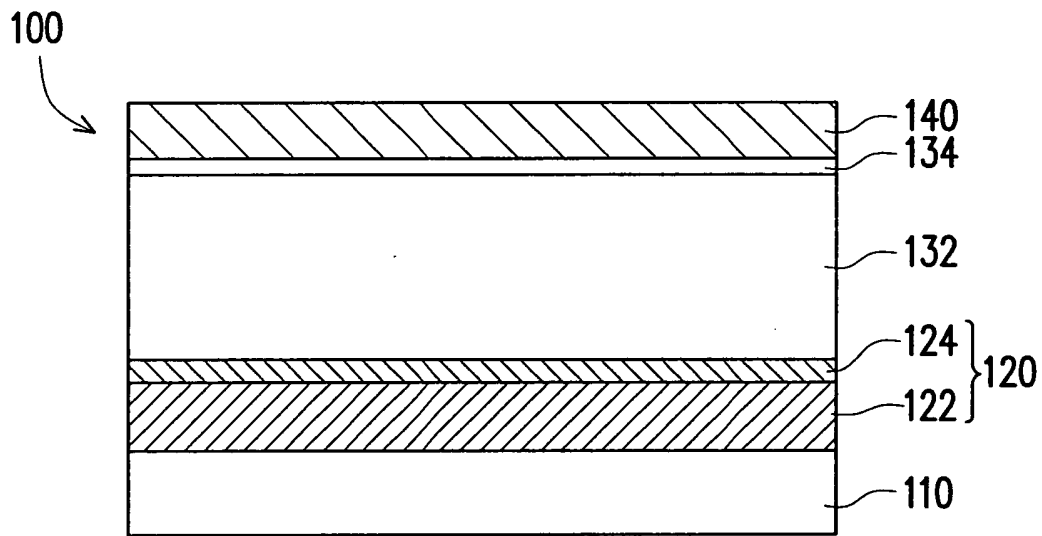


圖 1D

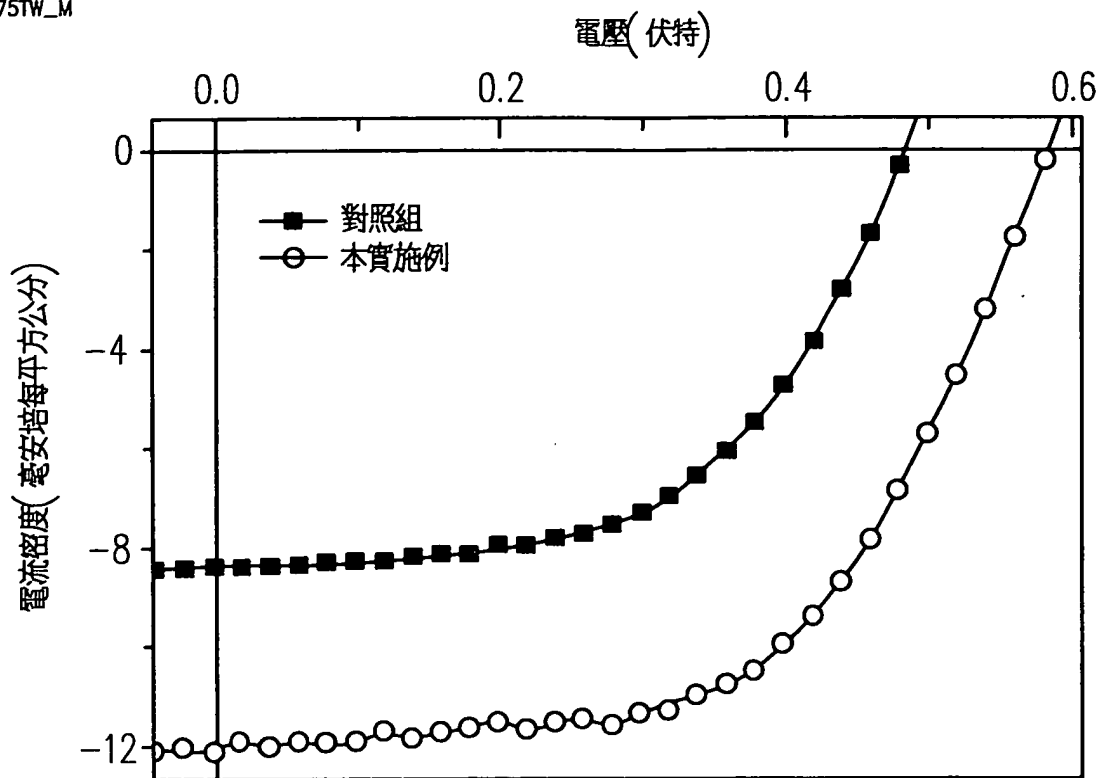


圖 2

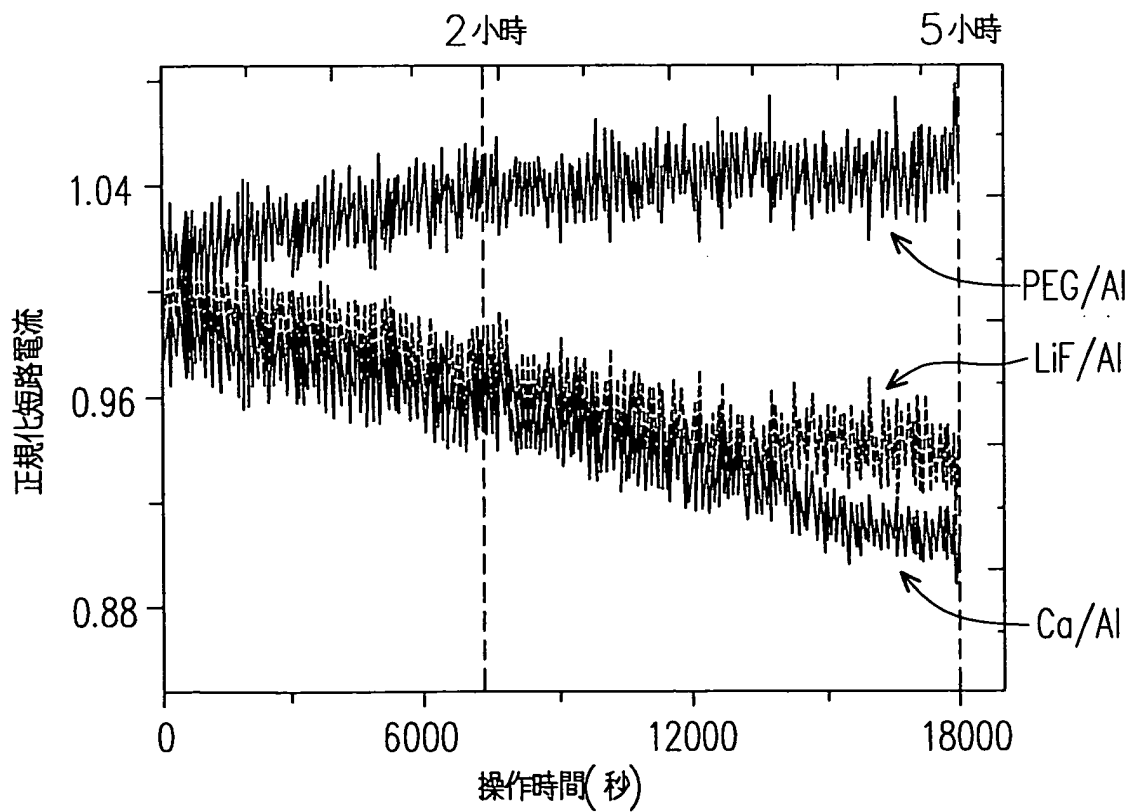


圖 3