200847498

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：96119070

※ 申請日期：96.5.29　　※IPC分類：H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/48 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

具有奈米結構之太陽能電池及其製備方法

二、申請人：（共1人）

姓名或名稱：（中文/英文）

國立台灣大學 National Taiwan University

代表人：（中文/英文）

李嗣涔 Si-Chen Lee

住居所或營業所地址：（中文/英文）

台北市106羅斯福路四段一號

No.1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, Taiwan 106 (R.O.C.)

國　籍：中華民國 TW

三、發明人：（共4人）

(1) **姓　名：**（中文/英文）

王立義/ LEEYIH WANG

國　籍：（中文/英文）

中華民國 TW

(2) 姓　名：(中文/英文)
林怡君/ YI-JUN LIN
國　籍：(中文/英文)
中華民國 TW

(3) 姓　名：(中文/英文)
邱文英/ WEN-YEN CHIU
國　籍：(中文/英文)
中華民國 TW

(4) 姓　名：(中文/英文)
林唯芳/ WEI-FAN SU
國　籍：(中文/英文)
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：96 年 1 月 20 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。

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備方法，特別是關於一種具有多層性奈米結構之太陽能電池及其製備方法。

【先前技術】

近年來，高分子太陽能電池（polymer solar cells）吸引了眾多研究者的投入，因為與傳統以矽為材料之太陽能電池（silicon-based solar cells）相比，高分子太陽能電池具有許多的優點，例如：製備成本較低、易於大面積、透明與可撓性（flexible）等。然而，目前高分子太陽能電池的發電效率仍然偏低，因此，發展高效率之高分子太陽能電池已成為一個重要的研究方向。

高分子太陽能電池運作原理為太陽光照射於太陽能電池時，共軛高分子因吸收此光能，使其電子由最高佔據分子能階（highest occupied molecular orbital, HOMO）被激發至最低空缺分子能階（lowest unoccupied molecular orbital, LUMO）並在 HOMO 產生一電洞（hole），生成之電子與電洞對，稱之為激子（exciton）。此激子可於電子受體 (electron

acceptor) 與電子予體（electron donor） 的介面產生有效地電子-電洞分離，然後電子與電洞分別經由電子傳導物質與電洞傳導物質，傳導到外迴路而形成電流，藉此將光能轉換成電能。在此能量轉換過程中，太陽能電池之效率將與電子/電洞對之分離機制、激子壽命（life time）和電流傳導路徑有極大之關係。

為了增加太陽能電池之效率，目前多數高分子太陽能電池係採用溶劑將半導體奈米粒子與共軛高分子混摻成混成材料，以增加電子受體與電子予體的介面面積，上述之奈米粒子隨機的分佈於共軛高分子材料中，一般而言，奈米粒子與共軛高分子需形成雙連續相（bi-continuous phase）以避免電荷傳導效率之降低。此種情形通常需使用較高濃度的奈米粒子，然而在高濃度奈米粒子狀況下，奈米粒子間常會產生凝集（coagulation）現象，導致電子受體與電子予體的介面面積下降，進而使得電子、電洞分離效能降低及能量轉換之量子效率下降。另一方面，當奈米粒子與共軛高分子的性質差異太大，若直接將兩種材料進行物理性摻合，將常導致嚴重的相分離現象，使得光激發而生成的激子未能產生良好的電荷轉移，而降低了元件的能量轉換效率。

目前增加電子受體與電子予體的介面面積及縮短電子

或/與電洞的傳導路徑之一重要方法是，先製備一個具有奈米連續結構的多孔性基材，然後再將共軛性高分子塗佈於該基材表面，並利用重力、外加壓力或加熱的方式，讓共軛性高分子滲入原有之孔洞中，而形成受體/予體混成材料。然而，高分子通常係為一長鏈狀分子，並不易滲入微小的孔洞中，限制了此一方法可增加的介面面積。另外，使用在此一方法的高分子必須在溶劑中具有良好的溶解度，然而，許多共軛性高分子因具有硬柱狀結構而無法溶於一般的溶劑中，因此大大地限制了可使用的共軛高分子的種類。

有鑑於上述現行方法之缺點，本發明揭示了一種新穎之具有奈米結構的太陽能電池及其製備方法。

【發明內容】

本發明之一目的在於藉由原位聚合反應，直接在多孔層之孔隙中，進行單體聚合而形成共軛性高分子填料。上述之共軛性高分子填料係為電子予體，多孔層係為電子受體，多孔層與共軛性高分子填料係做為太陽能電池中的光作用層。由於單體的體積小，可以進入多孔層的奈米孔洞中，因此可藉由原位聚合法，深入在微小孔洞中生成共軛性高分子填料，並十分緊密地與多孔層接觸，達到提高電子予體與電

子受體之介面接觸面積的目的。

本發明之另一目的在於擴大共軛性高分子的選擇，由於本發明係使用原位聚合的方式來製備共軛性高分子，與傳統先以溶劑溶解高分子相較，可溶於溶劑的單體遠較可溶解的共軛性高分子多，因此本發明能夠提供簡便的加工程序及大幅擴大可使用的共軛性高分子的種類。據此，本發明能符合經濟上的效益與產業上的利用性。

根據以上所述之目的，本發明揭示了一種具有多層結構之太陽能電池，多層結構係用以產生、傳送與收集電荷。上述之多層結構包含：一陰極、一電洞阻擋層 (hole-blocking layer)、一光作用層 (photo-active layer)與一陽極，其中，電洞阻擋層之材料係為無機半導體、金屬氧化物、或無機與金屬氧化物材料之混合物。其次，上述之光作用層包含一多孔性主體與一共軛性高分子填料，其中，多孔性主體係為電子受體，共軛高分子填料係為電子予體，且係藉由原位聚合(in-situ polymerization)方式形成於多孔性主體之孔隙中，前述之原位聚合係指在多孔性主體之存在下進行共軛高分子的聚合反應。此外，本發明亦揭露了一種太陽能電池的製備方法。

【實施方式】

本發明在此所探討的方向為一種具有奈米結構之太陽能電池及其製備方法。為了能徹底地瞭解本發明，將在下列的描述中提出詳盡的步驟及其組成。顯然地，本發明的施行並未限定於該領域之技藝者所熟習的特殊細節。另一方面，眾所周知的組成或步驟並未描述於細節中，以避免造成本發明不必要之限制。

本發明係揭露一種具有多層性奈米結構之太陽能電池，多層性結構係用以產生、傳送與收集電荷。上述之多層性結構包含：一陰極、一電洞阻擋層、一光作用層與一陽極，其中，電洞阻擋層係之材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物。其次，上述之光作用層包含一多孔性主體與一共軛性高分子填料，其中，多孔性主體係作為電子受體，共軛高分子填料則作為電子予體，且係藉由原位聚合方式形成於多孔性主體之孔隙中，前述之原位聚合係指在多孔性主體之存在下進行共軛高分子的聚合反應。

前述之電洞阻擋層的材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物，較佳者為選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體；最

佳者為選自下列族群中之一種或多種者：TiO_2, CdS, CdSe, GaAs, GaP, ZnO, Fe_2O_3, SnO_2, SiC, InN, InGaN, GaN, PbS, Bi_2S_3, Cu-In-Ga-Se, Cu-In-Ga-S。

多孔性主體材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物，較佳者為選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體；最佳者為選自下列族群中之一種或多種者：TiO_2, CdS, CdSe, GaAs, GaP, ZnO, Fe_2O_3, SnO_2, SiC, InN, InGaN, GaN, PbS, Bi_2S_3, Cu-In-Ga-Se, Cu-In-Ga-S。本發明之太陽能電池中之電洞阻擋層與多孔性主體可為相同或不相同之材料。

此外，電池之陰極的材料係為選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。較佳者為 PEDOT:PSS、PEDOT、Al、Au、Pt、Ca、Mg、Ag、LiF、AZO (aluminum doped zinc oxide) 、ZnO、ITO (indium tin oxide) 、FTO (fluorine-doped tin oxide)等；電池之陽極的材料係為選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。較佳者為 PEDOT:PSS、PEDOT、Al、Au、Pt、Ca、Mg、Ag、LiF、AZO (aluminum doped zinc oxide) 、ZnO、ITO (indium tin oxide) 、FTO (fluorine-doped tin oxide)等。其中之陽極與陰

極可為相同或不相同之材料。

上述之共軛性高分子填料係為含有共軛性結構之聚合物、寡聚物、大分子或共聚合物，較佳者係為選自包括下列族群中之一種或多種者：聚苯胺(polyanilines)及其衍生物、聚咯吡 (polypyrroles) 及其衍生物、聚噻吩(polythiophenes)及其衍生物、聚對苯乙炔（poly(p-phenylene vinylene)）及其衍生物、含有苯胺、咯吡、噻吩、對苯乙炔或他們的衍生物結構之聚合物、寡聚物或共聚合物等。最佳者為選自包括下列族群中之一種或多種者：poly(3-alkylthiophene)、poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、polybithiophene、polyaniline、polythiophene、MDMO-PPV、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)、polypyrrole 等。

本發明亦揭露一種太陽能電池的製備方法，首先，提供一陰極層。接著，形成一電洞阻擋層於陰極層上，其中，電洞阻擋層之材料係選自下列族群中之一種或多種者：無機材料、金屬氧化物材料、無機與金屬氧化物材料之混合物。其次，形成一多孔層於電洞阻擋層上，多孔層係作為電子受體其材料係選自下列族群中之一者：無機材料、金屬氧化物材料、無機與金屬氧化物材料之混合物。然後，提供一溶液，

該溶液包含至少一種有機分子。接著，接觸溶液與多孔層，並進行一原位聚合反應，藉此形成一共軛高分子填料於多孔層之孔隙中，共軛高分子填料係作為電子予體，多孔層與共軛高分子填料係做為太陽能電池中的光作用層。最後，形成一陽極於光作用層上。

上述之陰極的材料係為選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。較佳者為 PEDOT:PSS、PEDOT、Al、Au、Pt、Ca、Mg、Ag、LiF、AZO (aluminum doped zinc oxide) 、ZnO、ITO (indium tin oxide) 、FTO (fluorine-doped tin oxide)等。該陰極係利用蒸鍍、濺鍍或塗佈的方式形成於透明基材上。

電洞阻擋層的材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物，較佳者為選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體；最佳者為選自下列族群中之一種或多種者：TiO_2, CdS, CdSe, GaAs, GaP, ZnO, Fe_2O_3, SnO_2, SiC, InN, InGaN, GaN, PbS, Bi_2S_3, Cu-In-Ga-Se, Cu-In-Ga-S。該電洞阻擋層係以選自下列族群中之一種或多種方法形成者：溶膠-凝膠法、電沉積法、化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、自組裝製膜法、噴霧熱分解法、塗佈法、蒸鍍或濺鍍等。

多孔性主體材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物，較佳者為選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體；最佳者為選自下列族群中之一種或多種者：TiO_2, CdS, CdSe, GaAs, GaP, ZnO, Fe_2O_3, SnO_2, SiC, InN, InGaN, GaN, PbS, Bi_2S_3, Cu-In-Ga-Se, Cu-In-Ga-S。該多孔性主體的形成方法係以選自下列族群中之一種或多種者：溶膠-凝膠法、電沉積法、化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、自組裝製膜法、噴霧熱分解法、塗佈法、蒸鍍或濺鍍等。本發明之太陽能電池中之電洞阻擋層與多孔性主體可為相同或不相同之材料。

共軛性高分子填料係為含有共軛性結構之聚合物、寡聚物或共聚合物，較佳者係為選自包括下列族群中之一種或多種者：聚苯胺(polyanilines)及其衍生物、聚咯吡 (polypyrroles)及其衍生物、聚噻吩(polythiophenes) 及其衍生物、聚對苯乙炔（poly(p-phenylene vinylene)）及其衍生物、含有苯胺、咯吡、噻吩、對苯乙炔或他們的衍生物結構之聚合物、寡聚物或共聚合物等。最佳者為選自包括下列族群中之一種或多種者：poly(3-alkylthiophene)、poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、polybithiophene、polyaniline、polythiophene、MDMO-PPV、

poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)、polypyrrole 等。

前述之原位聚合反應係指在多孔性主體存在下進行電化學聚合反應、氧化聚合反應、偶合聚合法、自由基聚合反應、離子聚合反應、開環聚合反應或縮合聚合反應；較佳者為電化學聚合反應、氧化聚合反應及偶合聚合法。

陽極的材料係為選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。較佳者為 PEDOT:PSS、PEDOT、Al、Au、Pt、Ca、Mg、Ag、LiF、AZO (aluminum doped zinc oxide) 、ZnO、ITO (indium tin oxide) 、FTO (fluorine-doped tin oxide)等。該陽極係利用蒸鍍、濺鍍或塗佈的方式製備。

本發明藉以下的實施例詳盡說明發明之內容與實施方法，但此等實施例僅作為說明之用，而非用於限制本發明之範圍。

實施例 1：

藉由噴霧熱分解法沈積 TiO_2 電洞阻擋層(Spraying pyrolysis deposition of TiO_2)

在惰性氛圍下逐滴加入乙醯丙酮（acetylactone）至攪動

的[$Ti(i\text{-}C_3H_7O)_4$]溶液（莫耳比 2：1）中以合成 TAA [$Ti(acac)_2(i\text{-}C_3H_7O)_2$＋2 $i\text{-}C_3H_7OH$] 溶液，然後儲藏於氮氣氛圍中備用。取濃度為 2M 的 TAA 溶液 [對 $Ti(acac)_2(i\text{-}C_3H_7O)_2$ 而言] ，使用乙醇以 1：9 的比例，稀釋成 0.2M 的 TAA，上述稀釋步驟於每次噴霧熱分解塗佈程序前完成。將 FTO 或 ITO 玻璃置於加熱板上，固定噴霧器之噴頭與玻璃基材之間的間距為 10～50 公分，控制加熱板之升溫速率，緩慢將玻璃基材加熱到 450℃，待溫度達到 450℃後，將具熱分解性的前趨物(TAA 溶液)藉由噴霧技術將溶液分散成懸浮霧滴，均勻沈積於玻璃基板上。每一噴霧沈積的循環間隔為五分鐘。於噴霧熱分解程序完成後，使用脫水的 THF（tetrahydrofuran）清洗噴霧沈積後之基材，接著，進行退火（anneal）處理程序（450℃） 一小時，之後冷卻至室溫。

實施例 2：

製備及燒結多孔性奈米 TiO_2 層 (Preparation and sintering of nanoporous TiO_2 film)

四丙氧基鈦 (titanium isopropoxide, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, 以下簡稱為鈦醇鹽)、異丙醇 (2-propanol) 及硝酸 (nitric acid) 均購自於 Acros，且使用前未經其他純化過程。首先藉由溶

膠-凝膠反應（sol-gel reaction）來合成 TiO_2 膠體溶液，其反應流程如下：於乾燥氮氣環境下，25 mL 的鈦醇鹽微滴加入 4mL 的異丙醇中，混合均勻後，加去離子水稀釋至 150mL，並劇烈攪拌 10 分鐘。於此 10 分鐘內，另外加入 1.14 mL 之 65%的硝酸於此系統內。整個系統持續於 80℃反應 8 小時。接著，將反應後之溶液於室溫下真空乾燥濃縮直到 TiO_2 膠體濃度至 80 gL^{-1}。最後，加入兩滴非離子性之界面活性劑 (Triton-X 100)，攪拌溶液數小時以增加膠體溶液之安定性及膠體顆粒大小的一致性。

製備完成 TiO_2 膠體溶液後，藉由旋轉塗佈法 (spin coating) (轉速 2500 rpm) 將 TiO_2 膠體溶液沈積於 TiO_2 電洞阻擋層上。接著，以 4℃/分鐘之加熱速率加熱至 450℃，並維持在 450℃下約 30 分鐘。然後冷卻至室溫。於上述燒結程序後，所形成奈米多孔 TiO_2 層厚度約為 80 nm。

實施例 3-1：

藉由電化學聚合法於多孔性奈米 TiO_2 層之孔隙中聚合二噻吩（Electropolymerization of bithiophene into nanoporous titania films）

電化學聚合裝置中，採用覆蓋著 TiO_2 電洞阻擋層及多孔性 TiO_2 層之 ITO 玻璃為工作電極(working electrode)，鉑網為對應電極(counter electrode)，及 Ag/AgCl 為參考電極(reference electrode)。合成時，加入 0.02 M 之 2, 2'-二噻吩單體溶液 (Aldrich, 97%) 於 0.01M 之過氯酸電解質溶液($HClO_4$/water/acetonitrile)中 (水與乙腈之體積混合比例為 1：1)，然後使用定電流法進行 polybithiophene 之聚合，並藉由控制總消耗電量來調控工作電極上所沈積的高分子數量。聚合反應完成後，使用乙腈與蒸餾水反覆清洗所製備之複合膜材，以移除未反應的單體。接著，放置複合膜於水/乙腈之混合溶液中，在-0.4V 之電壓下去摻雜複合膜材至電流值降為 μA 範圍以獲得中性的 PBiTh，並於真空下乾燥 2 小時。最後，於水/乙腈混合溶液中，藉由循環伏安儀 (cyclic voltammetry, CV) 量測 polybithiophene/TiO_2 複合膜之電化學性質。

實施例 3-2：

藉由電化學聚合法於奈米多孔 TiO_2 層孔隙中聚合 3-甲基噻吩 (Electropolymerization of 3-methylthiophene into

nanoporous titania films）

電化學聚合裝置中，採用覆蓋著 TiO_2 電洞阻擋層及多孔性 TiO_2 層之 ITO 玻璃為工作電極(working electrode)，鉑網為對應電極(counter electrode)，及 Ag/AgCl 為參考電極(reference electrode)。合成時，加入 0.1 M 之 3-甲基噻吩溶液 (純乙腈為溶劑)於 0.02M 之 $Bu_4^nNBF_4$ 電解質溶液中。接著，以定電壓（2V）方式進行聚合數分鐘，以獲得 BF_4^- 摻雜之 P3MeT。聚合反應完成後，在-0.8V 之電壓下去摻雜複合膜材 5 分鐘。最後，以純乙腈清洗之。

實施例 4：

太陽能電池之製備(Fabrication of photovoltaic cells)

將範例 3-1 中所製備之成品置於真空下，蒸鍍沈積一層厚度約 80 nm 的金電極，形成太陽能電池。該電池之每一元件之有效工作面積為 0.12 cm^2。然後在強度為 100 mW/cm^2 之 AM 1.5 之仿太陽光源照射下，量測元件之電流-電壓特性曲線。

實施例 5：

TiO_2 電洞阻擋層對於聚二噻吩/二氧化鈦太陽能電池之光電特性影響（Influence of TiO_2 hole-blocking later on the performance of PBith/TiO_2 solar cells）

首先合成具熱分解性的前趨物溶液，在氮氣環境下逐滴加入乙醯丙酮（acetylactone）至攪動的[$Ti(i\text{-}C_3H_7O)_4$]溶液（莫耳比 2：1）中以合成 TAA [$Ti(acac)_2(i\text{-}C_3H_7O)_2$ + 2 $i\text{-}C_3H_7OH$] 溶液，然後儲藏於氮氣氛圍中備用。取濃度為 2M 的 TAA 溶液 [對 $Ti(acac)_2(i\text{-}C_3H_7O)_2$ 而言] ，使用乙醇以 1：9 的比例，稀釋成 0.2M 的 TAA。將 FTO 或 ITO 玻璃置於加熱板上，固定噴霧器之噴頭與玻璃基材之間的間距為 10~50 公分，控制加熱版之升溫速率，緩慢將玻璃基材加熱到 450℃，待溫度達到 450℃後，將具熱分解性的前趨物(TAA 溶液)藉由噴霧技術將溶液分散成懸浮霧滴，均勻沈積於玻璃基板上。於噴霧沈積分解後，需待加熱版溫度回升至 450℃，且玻璃基板與加熱板之溫度平衡後(約五分鐘)，固定每次沈積時間為五秒，改變噴霧之層數為 1、3、5、10 層，於噴霧熱分解程序完成後，使用脫水的 THF 清洗噴霧沈積後之基材，接著，進行退火處理程序 (450℃) 一小時，之後冷卻至室溫。分別觀察所形成之二氧化鈦層之表面型態，第二圖為不

同噴霧層數所形成之 TiO_2 電洞阻擋層的掃瞄式電子顯微鏡(Scanning electron microscope; SEM)影像圖，由第二圖(a)中觀察到 FTO 玻璃表面形貌相當粗糙，可明顯看出 FTO 粒子之銳利邊緣，隨著噴霧層數之增加，大部分 FTO 粒子可成功地被 TiO_2 微粒覆蓋，由 SEM 圖中發現，經過五層之噴霧沈積，可完全將 FTO 表面覆蓋，形成一緻密之 TiO_2 薄層。另外，採用不同噴霧層數之 TiO_2 電洞阻擋層及多孔性 TiO_2 層之 FTO 玻璃為工作電極(working electrode)，進行電化學聚合反應，蒸鍍金屬電極後，組裝元件。第三圖為以不同噴霧層數之 TiO_2 電洞阻擋層所組成之太陽能元件 I-V 特性圖。電流-電壓特性值如表一所示。由第三圖及表一中，可看出 TiO_2 電洞阻擋層噴霧層數對於元件效率之影響，此電洞阻擋層之存在，確實對元件之開環電壓(open circuit voltage, V_{OC})、短路電流(short circuit current, I_{SC}) 、填充因子(fill factor, FF)及元件效率(η)有明顯之提升。

表一

Device	V_{OC}(V)	I_{SC}(mA/cm^2)	FF	η (%)
FTO/C-TiO_2 (1 layer)/P-TiO_2/PBiTh/Au	0.44	3.18E-4	0.20	2.5E-5
FTO/C-TiO_2 (3 layer)/P-TiO_2/PBiTh/Au	0.53	1.05E-1	0.51	0.0293
FTO/C-TiO_2 (5 layer)/P-TiO_2/PBiTh/Au	0.50	1.86E-1	0.47	0.0432
FTO/C-TiO_2 (10 layer)/P-TiO_2/PBiTh/Au	0.56	1.55E-1	0.46	0.0289
FTO/C-TiO_2 (10 layer)/PBiTh/Au	0.32	2.51E-2	0.26	0.0020

顯然地，依照上面實施例中的描述，本發明可能有許多

的修正與差異。因此需要在其附加的權利要求項之範圍內加以理解，除了上述詳細的描述外，本發明還可以廣泛地在其他的實施例中施行。上述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成的等效改變或修飾，均應包含在下述申請專利範圍內

【圖式簡單說明】

第一圖係根據本發明之第一實施例中，具有多層結構之太陽能電池的結構示意圖；

第二圖係根據本發明之範例 5 中，不同噴霧層數所形成之 TiO_2 電洞阻擋層的掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)影像圖，(a)FTO 表面(b)一層(c)三層(d)五層(e)十層(f)三十層；

第三圖係根據本發明之範例 5 中，以不同噴霧層數之 TiO_2 電洞阻擋層所組成之太陽能元件 I-V 特性圖。

五、中文發明摘要：

本發明揭示了一種具有多層性奈米結構之太陽能電池，多層結構係用以產生、傳送與收集電荷。上述之多層結構包含：一陰極、一電洞阻擋層 (hole-blocking layer)、一光作用層(photo-active layer)與一陽極，其中，電洞阻擋層之材料係選自下列族群中之一種或多種者：無機半導體材料、金屬氧化物材料、無機與金屬氧化物材料之混合物。其次，上述之光作用層包含一多孔性主體與一共軛性高分子填料，其中，多孔性主體係作為電子受體 (electron acceptor)，共軛性高分子填料則作為電子予體(electron donor)，且係藉由原位聚合(in-situ polymerization)方式形成於多孔性主體之孔隙中，該原位聚合法係指在多孔性主體之存在下進行共軛高分子的聚合反應。此外，本發明亦揭露了一種多層結構太陽能電池的製備方法。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種具有多層結構之太陽能電池，其中，該多層結構包含：

一陰極；

一電洞阻擋層（hole-blocking layer），其中，該電洞阻擋層係選自下列族群中之一種或多種者：無機半導體材料、金屬氧化物、無機與金屬氧化物材料之混合物；

一光作用層（photo-active layer），該光作用層包含一多孔性主體與一共軛性高分子填料，其中，該多孔主體係作為電子受體（electron acceptor），而該共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），且該共軛高分子填料係藉由原位聚合（in-situ polymerization）方式形成於該多孔主體之孔隙中；與

一陽極。

2. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之陰極材料係為選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之陰極材料係為 PSS:PEDOT、PEDOT、ITO (indium tin oxide)或 FTO (fluorine-doped tin oxide)。

4. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之電洞阻擋層材料係選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體。

5. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之電洞阻擋層材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、CdSe、GaAs、GaP、ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、SiC、InN、InGaN、GaN、PbS、Bi_2S_3、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Ga-S。

6. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之多孔性主體材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之多孔性主體材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、CdSe、GaAs、GaP、ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、SiC、InN、InGaN、GaN、PbS、Bi_2S_3、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Ga-S。

8. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之多孔性主體與電洞阻擋層係為相同之材料。

9. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之多孔性主體與電洞阻擋層係為不相同之材料。

10. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之共軛性高分子填料係為含有共軛性結構之聚合物、寡聚物、大分子或共聚合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之共軛性高分子填料包括下列族群中之一種或多種者：聚苯胺(polyanilines)及其衍生物、聚咯吡 (polypyrroles)及其衍生物、聚噻吩(polythiophenes) 及其衍生物、聚對苯乙炔（poly(p-phenylene vinylene)）及其衍生物、含有苯胺、咯吡、噻吩、對苯乙炔或他們的衍生物結構之聚合物、寡聚物或共聚合物等。

12. 如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之共軛性高分子填料包括下列族群中之一種或多種者：poly(3-alkylthiophene)、poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、polybithiophene、polyaniline、polythiophene、MDMO-PPV、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)、polypyrrole。

13. 一種具有多層結構之太陽能電池的製備方法，該太陽能電池的製備方法包含：

提供一陰極層；

形成一電洞阻擋層（hole-blocking layer）於該陰極層

上，其中，該電洞阻擋層係選自下列族群中之一種或多種者：無機半導體材料、金屬氧化物、無機與金屬氧化物材料之混合物；

形成一多孔層於該電洞阻擋層上，該多孔層係作為電子受體（electron acceptor）；

提供一溶液，該溶液包含至少一種有機分子；

接觸該溶液與該多孔層並進行一原位聚合反應，藉此形成一共軛性高分子填料於該多孔層之孔隙中，該共軛性高分子填料係作為電子予體，該多孔層與該共軛高分子填料合併作為該太陽能電池中的一光作用層；以及

形成一陽極於該光作用層上。

14. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之陰極層材料係選自下列族群中之一種或多種者：高分子、寡聚物、有機小分子、金屬或金屬氧化物。

15. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之陰極層材料係為 PSS:PEDOT、PEDOT、ITO (indium tin oxide)或 FTO (fluorine-doped tin oxide)。

16. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的

製備方法，其中上述之陰極層係利用蒸鍍、濺鍍或塗佈的方式形成。

17. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之電洞阻擋層材料係選自下列族群中之一種或多種者：二/六族、三/五族、四/四族半導體。

18. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之電洞阻擋層材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、CdSe、GaAs、GaP、ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、SiC、InN、InGaN、GaN、PbS、Bi_2S_3、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Ga-S。

19. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之電洞阻擋層係以選自下列族群中之一種或多種方法形成者：溶膠-凝膠法、電沉積法、化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、自組裝製膜法、噴霧熱分解法、塗佈法、蒸鍍或濺鍍等。

20. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之多孔層材料係為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物。

21. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之多孔層材料係為包含下列族群中之一

種或多種者：TiO_2、CdS、CdSe、GaAs、GaP、ZnO、Fe_2O_3、SnO_2、SiC、InN、InGaN、GaN、PbS、Bi_2S_3、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Ga-S。

22. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之多孔層係以選自下列族群中之一種或多種方法形成者：溶膠-凝膠法、電沉積法、化學氣相沉積法、物理氣相沉積法、自組裝製膜法、噴霧熱分解法、塗佈法、蒸鍍或濺鍍等。

23. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之原位聚合反應係指在多孔性主體存在下，進行電化學聚合反應、氧化聚合反應、偶合聚合法、自由基聚合反應、離子聚合反應、開環聚合反應或縮合聚合反應。

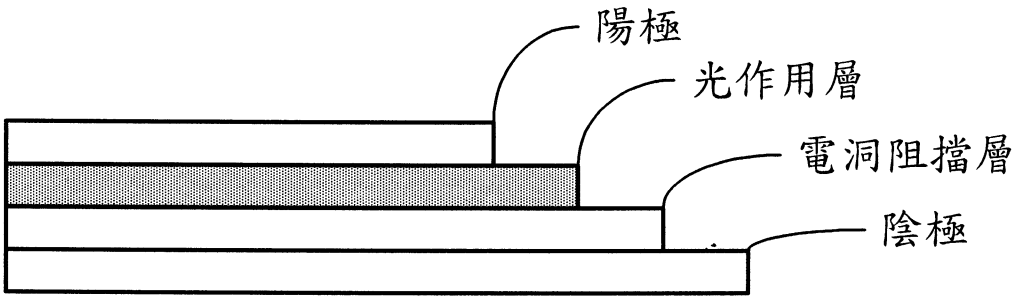
24. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之原位聚合反應係指在多孔性主體存在下進行電化學聚合反應、氧化聚合反應或偶合聚合反應。

25. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之共軛性高分子填料係為含有共軛性結構之聚合物、寡聚物、大分子或共聚合物。

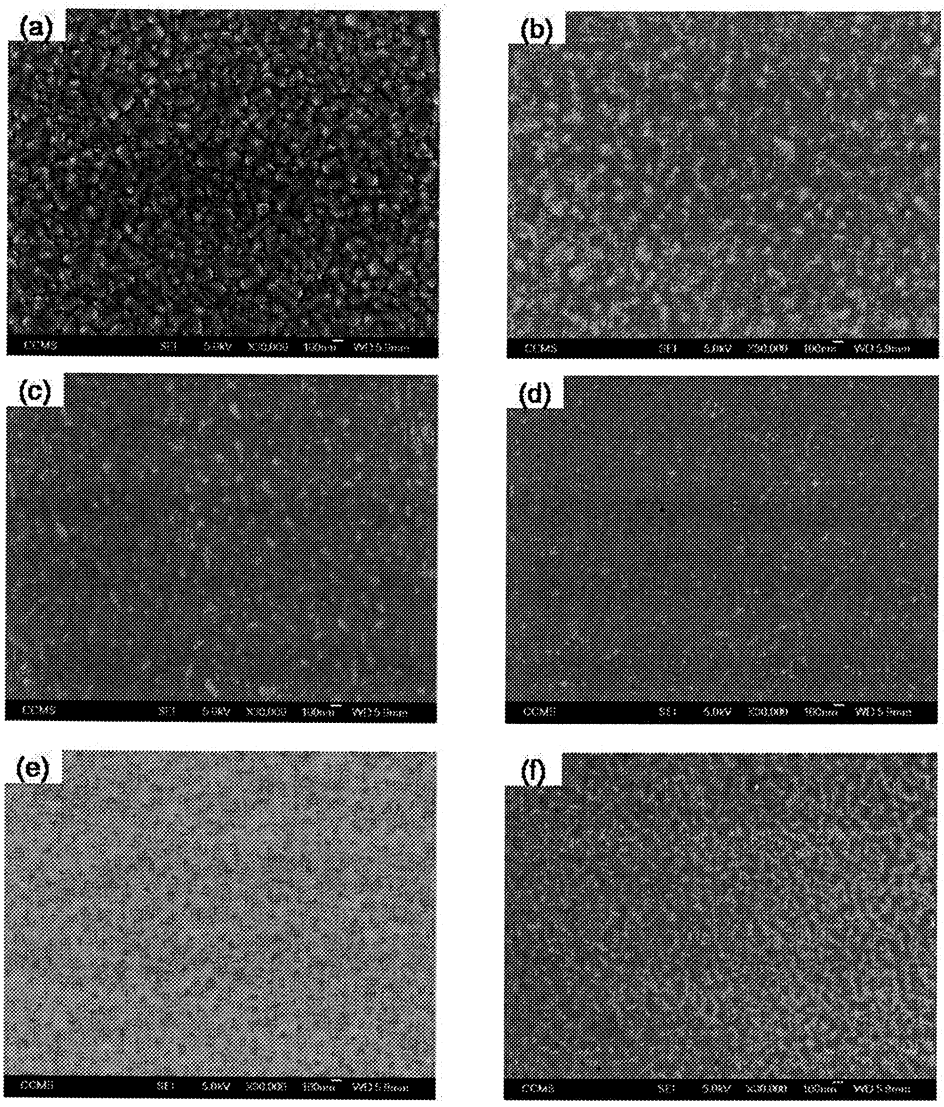
26. 如申請專利範圍第 13 項中之具有多層結構之太陽能電池的

製備方法，其中上述之共軛性高分子填料係包括下列族群中之一種或多種者：聚苯胺(polyanilines)及其衍生物、聚咯吡(polypyrroles) 及其衍生物、聚噻吩(polythiophenes) 及其衍生物、聚對苯乙炔(poly(p-phenylene vinylene))及其衍生物、含有苯胺、咯吡、噻吩、對苯乙炔或他們的衍生物結構之聚合物、寡聚物或共聚合物等。

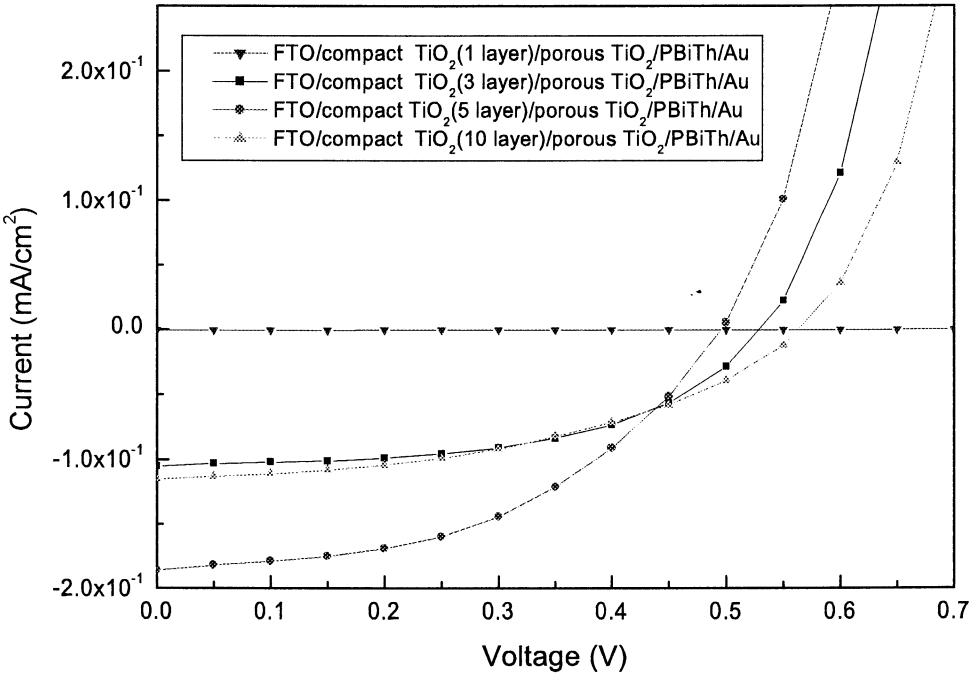
十一、圖式：



第一圖



第二圖


FTO/compact TiO2(1 layer)/porous TiO2/PBiTh/Au
FTO/compact TiO2(3 layer)/porous TiO2/PBiTh/Au
FTO/compact TiO2(5 layer)/porous TiO2/PBiTh/Au
FTO/compact TiO2(10 layer)/porous TiO2/PBiTh/Au
Current (mA/cm2)
2.0x10-1
1.0x10-1
0.0
-1.0x10-1
-2.0x10-1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Voltage (V)

第三圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（一）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：