



(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 I856440 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：111146079

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(51) Int. Cl. : H01L31/04 (2014.01)

H01L31/18 (2006.01)

(71) 申請人：國立清華大學 (中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路二段 101 號

(72) 發明人：衛子健 WEI, TZU-CHIEN (TW)；蘇子森 SU, TZU-SEN (TW)；張鈞傑 CHANG, CHUN-CHIEH (TW)

(74) 代理人：張耀暉；莊志強

(56) 參考文獻：

CN 113574137A

US 2017/0250030A1

審查人員：劉漢胤

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 15 頁

(54) 名稱

鈣鈦礦太陽能電池及鈣鈦礦薄膜層的製作方法

(57) 摘要

本發明公開一種鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其包括以熱源加熱鈣鈦礦薄膜層於一加熱時間內，以及將鈣鈦礦薄膜層冷卻至室溫，室溫為 20 度 C 至 28 度 C。在一鈍化處理時間內，以紅外線照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層形成鈍化後鈣鈦礦薄膜層。藉此，使鈣鈦礦薄膜層表面含微量的有機物裂解，生成鈍化性材料，以提升鈣鈦礦薄膜層的穩定性，進而提升光電轉換效率。本發明另提供一種鈣鈦礦太陽能電池，其包括前述鈍化後鈣鈦礦薄膜層。

A method for manufacturing a perovskite thin film layer is provided. The method includes heating the perovskite film layer with a heat source for a heating time, cooling the perovskite film layer to room temperature, which is 20°C to 28°C. During the passivation treatment time, the perovskite thin film layer is exposed to infrared radiation, so that the perovskite thin film layer forms a passivated perovskite thin film layer. Accordingly, a small amount of organic matter on the surface of the perovskite film layer is affected to generate passivation materials, thus the stability of the perovskite film layer is improved, and the photoelectric conversion efficiency of the perovskite film layer is enhanced. The present invention further provides a perovskite solar cell, which includes the perovskite thin film layer after the aforementioned treatment.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S100:鈣鈦礦薄膜層的
製作方法

S1-S3:步驟

S100
↘

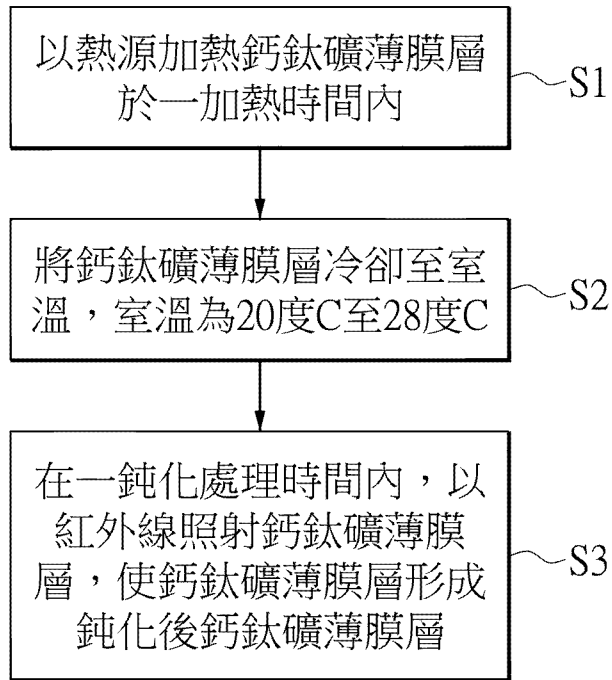


圖1



I856440

【發明摘要】

【中文發明名稱】鈣鈦礦太陽能電池及鈣鈦礦薄膜層的製作方法

【英文發明名稱】PEROVSKITE SOLAR CELL AND METHOD FOR
MANUFACTURING PEROVSKITE THIN FILM LAYER

【中文】

本發明公開一種鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其包括以熱源加熱鈣鈦礦薄膜層於一加熱時間內，以及將鈣鈦礦薄膜層冷卻至室溫，室溫為 20 度 C 至 28 度 C。在一鈍化處理時間內，以紅外線照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層形成鈍化後鈣鈦礦薄膜層。藉此，使鈣鈦礦薄膜層表面含微量的有機物裂解，生成鈍化性材料，以提升鈣鈦礦薄膜層的穩定性，進而提升光電轉換效率。本發明另提供一種鈣鈦礦太陽能電池，其包括前述鈍化後鈣鈦礦薄膜層。

【英文】

A method for manufacturing a perovskite thin film layer is provided. The method includes heating the perovskite film layer with a heat source for a heating time, cooling the perovskite film layer to room temperature, which is 20°C to 28°C. During the passivation treatment time, the perovskite thin film layer is exposed to infrared radiation, so that the perovskite thin film layer forms a passivated perovskite thin film layer. Accordingly, a small amount of organic matter on the surface of the perovskite film layer is affected to generate passivation materials, thus the stability of the perovskite film layer is improved, and the photoelectric conversion efficiency of the perovskite film layer is enhanced. The present invention further provides a perovskite solar cell, which includes the perovskite thin film layer after the aforementioned treatment.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

S100: 鈣鈦礦薄膜層的製作方法

S1-S3: 步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鈣鈦礦太陽能電池及鈣鈦礦薄膜層的製作方法

【英文發明名稱】PEROVSKITE SOLAR CELL AND METHOD FOR
MANUFACTURING PEROVSKITE THIN FILM LAYER

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種鈣鈦礦薄膜層的製作方法，特別是涉及一種鈍化鈣鈦礦薄膜層的製作方法。

【先前技術】

【0002】太陽能電池是一種通過光電效應把光能轉化成電能的裝置。太陽能電池技術發展至今大致經歷了三個階段：第一代太陽能電池主要指單晶矽和多晶矽太陽能電池；第二代太陽能電池主要包括非晶矽薄膜電池和多晶矽薄膜電池；第三代太陽能電池主要指具有高轉換效率的一些新概念電池，如染料敏化電池、鈣鈦礦電池等。

【0003】鈣鈦礦晶體為 ABX_3 結構，一般為立方體或八面體結構。在鈣鈦礦晶體中，B離子位於立方晶胞的中心，被6個X離子包圍成配位立方八面體，配位數為6；A離子位於立方晶胞的角頂，被12個X離子包圍成配位八面體，配位數為12。其中，A離子和X離子半徑相近，共同構成立方密堆積。鈣鈦礦太陽晶體 ABX_3 中，A離子通常指的是有機陽離子，最常用的為 $CH_3NH_3^+$ （簡稱MA）， $CH(NH_2)_2^+$ （簡稱FA）。B離子指的是金屬陽離子，主要有 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 。X離子為鹵族陰離子，即 I^- 、 Cl^- 和 Br^- 。

【0004】由於鈣鈦礦晶體 ABX_3 的光電性能優異，例如其具有高吸收係數、高載子遷移率、低激子結合能、帶隙可調整、製備簡易、低成本以及缺

陷容忍度高等優點，鈣鈦礦太陽能電池（Perovskite Solar Cells）成為第三代太陽能電池的主流之一。

【0005】現有的鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率可達25.7%，然而此僅止於學術研究中所得出的實驗結果，應用於商業發展仍有其限制，例如尚須針對鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換損失及穩定性等問題進行改善。

【0006】故，如何通過製程的改良，來提升鈣鈦礦太陽能電池光電轉換率，並且適用於商業發展，以克服上述的難題，已成為該項事業的相關人員所欲探討的重心之一。

【發明內容】

【0007】本發明所要解決的技術問題在於，針對現有技術的不足提供一種鈣鈦礦薄膜層製作的方法，所述鈣鈦礦薄膜層可接收一第一波長區間的光，以產生光電效應而產出電能，所述處理方法包括：以熱源加熱鈣鈦礦薄膜層於一加熱時間內，以及將鈣鈦礦薄膜層冷卻至室溫，室溫為20度C至28度C。在一鈍化處理時間內，以一可發出第二波長區間的光（例如紅外線）照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層形成鈍化後鈣鈦礦薄膜層。所述第二波長區間與所述第一波長區間不同。所述第一波長區間為所述鈣鈦礦薄膜層可有效進行光電效應，將光能轉化為電能的波長區間，例如可見光波長區間；所述第二波長區間為所述鈣鈦礦薄膜層無法有效進行光電效應的波長區間，例如紅外線波長區間。

【0008】在一可行的實施例中，上述鈣鈦礦薄膜層可為MAPbI₃鈣鈦礦薄膜層、或是FAPbI₃鈣鈦礦薄膜層。

【0009】在一可行的實施例中，上述熱源的溫度為100度C至150度C。

【0010】在一可行的實施例中，上述加熱時間為10分鐘至30分鐘。

【0011】 在一可行的實施例中，上述鈍化處理時間為30分鐘至120分鐘。

【0012】 在一可行的實施例中，上述第一波長區間為360nm至830nm。

【0013】 在一可行的實施例中，所述第二波長區間為2800nm至3600nm。

【0014】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的其中一技術方案是提供一種鈣鈦礦薄膜層製作的方法，包括提供一鈣鈦礦薄膜層，所述鈣鈦礦薄膜層可接收發出第一波長區間的光，以發生一光電效應而產出一電能。本發明所採用的技術方案包含以可發出第二波長區間的光照射所述鈣鈦礦薄膜層，使所述鈣鈦礦薄膜層發生鈍化反應，所述第二波長區間與所述第一波長區間不同，且所述鈣鈦礦薄膜層無法於所述第二波長區間進行所述光電效應以產生所述電能。

【0015】 在一可行的實施例中，所述鈣鈦礦薄膜層包含MA或是FA。

【0016】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的其中一技術方案是提供一種鈣鈦礦太陽能電池，其包括前述的鈍化後鈣鈦礦薄膜層。

【0017】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其能通過“加熱鈣鈦礦薄膜層”、“冷卻鈣鈦礦薄膜層”以及“以鈣鈦礦薄膜層產生光電效應之外的光源照射鈣鈦礦薄膜層”等技術特徵，使鈣鈦礦薄膜層產生鈍性材料，以提升鈍化後鈣鈦礦薄膜層的穩定性，增加其光電轉換效率。

【0018】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其能通過“以發出第二波長區間的光照射鈣鈦礦薄膜層，使所述鈣鈦礦薄膜層發生一鈍化反應”以及“鈣鈦礦薄膜層無法於第二波長區間進行光電效應以產生電能”等技術特徵，使鈣鈦礦薄膜層產生鈍性材料，以提升鈍化後鈣鈦礦薄膜層的穩定性，增加其光電轉換效率。

【0019】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦太陽能

電池具有前述鈍化後鈣鈦礦薄膜層，因此，可提升鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率，解決先前技術所遭遇的問題。

【0020】 為使能更進一步瞭解本發明的特徵及技術內容，請參閱以下有關本發明的詳細說明與圖式，然而所提供的圖式僅用於提供參考與說明，並非用來對本發明加以限制。

【圖式簡單說明】

【0021】 圖1為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層的製作方法的步驟流程圖。

【0022】 圖2A為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層未鈍化處理的SEM圖。

【0023】 圖2B為圖2A所示實施例經鈍化處理後的SEM圖。

【0024】 圖3為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層的製作方法的步驟流程圖。

【0025】 圖4為本發明一實施例之鈣鈦礦太陽能電池之外觀示意圖。

【實施方式】

【0026】 以下是通過特定的具體實施例來說明本發明所公開有關“鈣鈦礦薄膜層的製作方法”及“鈣鈦礦太陽能電池”的實施方式，本領域技術人員可由本說明書所公開的內容瞭解本發明的優點與效果。本發明可通過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也可基於不同觀點與應用，在不背離本發明的構思下進行各種修改與變更。另外，本發明的圖式僅為簡單示意說明，並非依實際尺寸的描繪，事先聲明。以下的實施方式將進一步詳細說明本發明的相關技術內容，但所公開的內容並非用以限制本發明的保護範圍。

【0027】請參閱圖1，為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層的製作方法S100的步驟流程圖。包括步驟S1：以熱源加熱鈣鈦礦薄膜層於一加熱時間內。步驟S2：將鈣鈦礦薄膜層冷卻至室溫，室溫為20度C至28度C。步驟S3：在一鈍化處理時間內，以可發出一波長區段（即下述的第二波長區段）的光照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層形成鈍化後鈣鈦礦薄膜層。

【0028】所述鈣鈦礦薄膜層在加熱前，可接收第一波長區間的光，以產生光電效應而產出電能。在步驟S3中，是以可發出第二波長區間的光照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層形成鈍化後鈣鈦礦薄膜層。所述第二波長區間與所述第一波長區間不同。所述鈣鈦礦薄膜層於所述第二波長區間無法進行光電效應以產生電能。所述可發出第一波長區間的光例如為可見光，所述可發出第二波長區間的光例如為紅外線。

【0029】所述的鈣鈦礦薄膜層可以是、但不限於 MAPbI_3 鈣鈦礦薄膜層，在另一些實施例中，所述的鈣鈦礦薄膜層為 FAPbI_3 鈣鈦礦薄膜層。

【0030】舉例來說，所述的熱源例如為加熱板或加熱爐具，其溫度為100度C至150度C。在一實施例中，所述熱源的溫度為120度C。上述的加熱時間為鈣鈦礦薄膜層受熱的時間，在一些實施例中，加熱時間為10分鐘至30分鐘。依據一實施例，加熱時間為15分鐘。

【0031】在步驟S3中，以鈣鈦礦薄膜層無法產生光電效應的光源（例如紅外線光源）去照射上述鈣鈦礦薄膜層，將使鈣鈦礦薄膜層內部鍵結較弱或是缺陷位置先行裂解後，鈍化成 BX_2 產物，依據一些實施例， BX_2 產物為 PbI_2 。在鈣鈦礦薄膜層中產生的 BX_2 產物並不會影響鈍化後鈣鈦礦薄膜層的光電轉換效率，還可提升鈍化後鈣鈦礦薄膜層的穩定性。在一些實施例中，鈍化時間為30分鐘至120分鐘。在一些實施例中，所選用的光源為25瓦（W）的中波紅外光輻照器，可發出波長為2800nm至3600nm之間，即上述的第二波長區間

的紅外線。在一實施例中，上述中波紅外光輻照器發出的紅外線波長為3200nm。由於此實施例中的鈣鈦礦薄膜可以進行有效光電效應的光波長是在可見光波段，因此以中波長紅外線照射所述鈣鈦礦薄膜、並不會使所述鈣鈦礦薄膜有效產生光電效應而產出電能。

【0032】請參閱圖2A至圖2B，圖2A為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層未鈍化處理的SEM圖，放大倍率為10000X。圖2B為圖2A所示實施例經鈍化處理後的SEM圖，放大倍率為10000X。在此實施例中所使用的鈣鈦礦薄膜層為MAPbI₃。製作的條件如下：在步驟S1中，熱源為一熱板，加熱時間為15分鐘。在步驟S2中，將上述鈣鈦礦薄膜層置放於冷卻板上，冷卻至室溫，室溫可為20度C至28度C範圍內，例如25度C。步驟S2可在溼度低於15%的環境下（例如低濕室）進行。在步驟S3中，光源所發出之紅外線波長區段為2857.143 nm至3571.429 nm，鈍化時間為60分鐘。經鈍化後，如圖2B所示，在鈣鈦礦薄膜層晶界處產生PbI₂的鈍性材料。在圖2A所示的實施例，以X射線繞射儀（XRD）量測，PbI₂與MAPbI₃的峰強度比為0.025。在圖2B所示的實施例，以X射線繞射儀量測，PbI₂與MAPbI₃的峰強度比為0.041。可見經鈍化處理後的鈣鈦礦薄膜層，其PbI₂的含量提升，更能增加鈣鈦礦薄膜層的穩定性。依據圖2B所示的實施例，所述鈍化後鈣鈦礦薄膜層的光電轉換效率可達16%，有利於商業上的應用。

【0033】請參閱圖3，為本發明一實施例之鈣鈦礦薄膜層的製作方法S200的步驟流程圖。包括步驟S11：提供一鈣鈦礦薄膜層，鈣鈦礦薄膜層可接收發出第一波長區間的光，以產生光電效應而產出電能。步驟S22：以可發出第二波長區間的光照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層發生鈍化反應，第二波長區間與第一波長區間不同，且鈣鈦礦薄膜層無法於第二波長區間進行光電效應以產生電能。

【0034】所述的鈍化反應如在鈣鈦礦薄膜層晶界處產生BX₂的鈍性材料，提升鈣鈦礦薄膜層的穩定度以及提升其光電轉換效率。

【0035】在一些實施例中，發出第一波長區間的光例如為可見光。發出第二波長區間的光例如為紅外線。在一些實施例中，第二波長區間為2800nm至3600nm之間。在另一些實施例中，上述第二波長可為3200nm。

【0036】在一些實施例中，所述鈣鈦礦薄膜層包含MA或是FA，即具有陽離子CH₃NH₃⁺（MA），或是陽離子CH(NH₂)₂⁺（FA）。

【0037】請參閱圖4，為本發明一實施例之鈣鈦礦太陽能電池之外觀示意圖。依據此實施例，鈣鈦礦太陽能電池1包括金屬電極層11、電子傳輸層12、鈍化後鈣鈦礦薄膜層13、電洞傳輸層14、透光性電極層15及透光層16。其中透光性電極層15可以是但不限於導電玻璃（FTO），透光層16如玻璃。由於鈣鈦礦太陽能電池具有鈍化後鈣鈦礦薄膜層，因此具有較高的光電轉換效率。

【0038】[實施例的有益效果]

【0039】本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其能通過“加熱鈣鈦礦薄膜層”、“冷卻鈣鈦礦薄膜層”以及“以鈣鈦礦薄膜層產生光電效應之外的光源（例如一紅外線光源）照射鈣鈦礦薄膜層”等技術特徵，使鈍化後鈣鈦礦薄膜層產生鈍性材料，以提升鈍化後鈣鈦礦薄膜層的穩定性，增加其光電轉換效率。

【0040】本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其能通過“以可發出第二波長區間的光照射鈣鈦礦薄膜層，使鈣鈦礦薄膜層發生鈍化反應且不產生光電效應而產生電能”之技術特徵，使鈍化後鈣鈦礦薄膜層產生鈍性材料，以提升鈍化後鈣鈦礦薄膜層的穩定性，增加其光電轉換效率。

【0041】進一步的說明，本發明的其中一有益效果在於，透過上述的任

一的製作方法，鈣鈦礦薄膜層製程簡便，且生產的鈣鈦礦薄膜層穩定度高且具有高的光電轉換效率，因此有利於商業發展及應用。

【0042】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的鈣鈦礦太陽能電池具有前述鈍化後鈣鈦礦薄膜層，因此，可提升鈣鈦礦太陽能電池的光電轉換效率，解決先前技術所遭遇的問題。

【0043】 以上所公開的內容僅為本發明的優選可行實施例，並非因此侷限本發明的申請專利範圍，所以凡是運用本發明說明書及圖式內容所做的等效技術變化，均包含於本發明的申請專利範圍內。

【符號說明】

【0044】

1:鈣鈦礦太陽能電池

11:金屬電極層

12:電子傳輸層

13:鈍化後鈣鈦礦薄膜層

14:電洞傳輸層

15:透光性電極層

16:透光層

S100，S200:鈣鈦礦薄膜層的製作方法

S1-S3:步驟

S11-S22: 步驟

【發明申請專利範圍】

- 【請求項1】 一種鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其包括：
以一熱源加熱一鈣鈦礦薄膜層於一加熱時間內；
將所述鈣鈦礦薄膜層冷卻至一室溫，所述室溫為 20 度 C 至 28 度 C；以及在一鈍化處理時間內，以一發出一波長區間的光照射所述鈣鈦礦薄膜層，使所述鈣鈦礦薄膜層形成一鈍化後鈣鈦礦薄膜層，所述鈣鈦礦薄膜層於所述波長區間無法進行一光電效應以產生一電能。
- 【請求項2】 如請求項 1 所述的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其中，所述鈣鈦礦薄膜層為 MAPbI_3 鈣鈦礦薄膜層或 FAPbI_3 鈣鈦礦薄膜層。
- 【請求項3】 如請求項 1 所述的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其中，所述熱源的溫度為 100 度 C 至 150 度 C。
- 【請求項4】 如請求項 1 所述的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其中，所述加熱時間為 10 分鐘至 30 分鐘。
- 【請求項5】 如請求項 1 所述的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其中，所述鈍化處理時間為 30 分鐘至 120 分鐘。
- 【請求項6】 如請求項 1 所述的鈣鈦礦薄膜層的製作方法，其中，所述波長區間為 2800nm 至 3600nm。
- 【請求項7】 一種鈣鈦礦太陽能電池，其包括如請求項 1 至 6 任一項所述的鈍化後鈣鈦礦薄膜層。

【發明圖式】

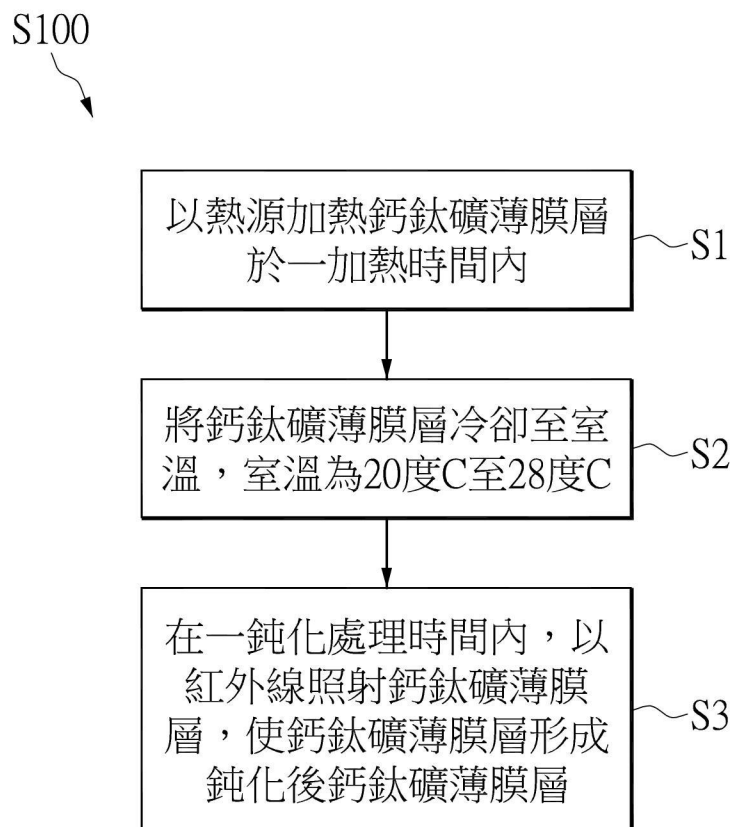


圖1

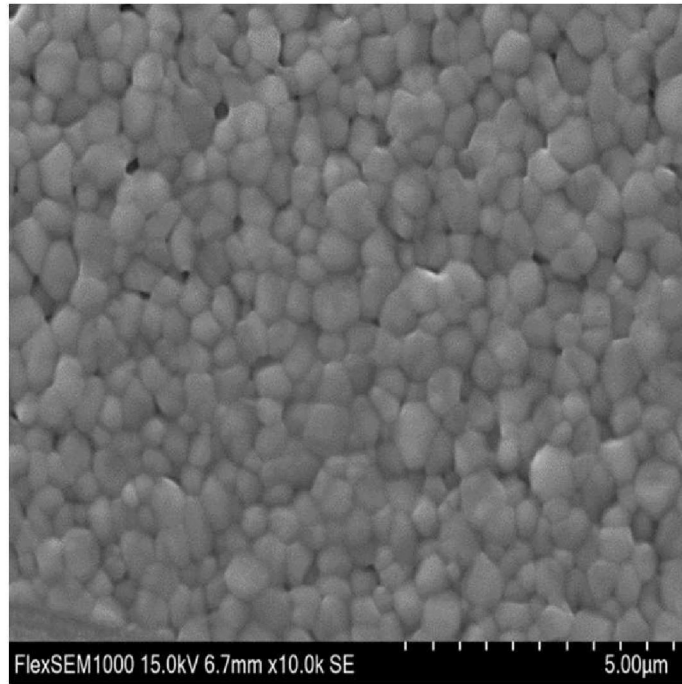


圖2A

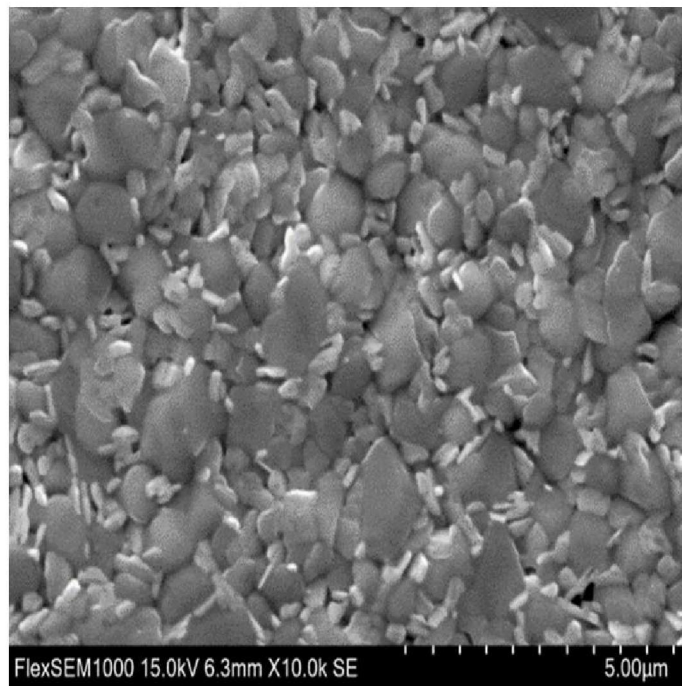


圖2B

S200

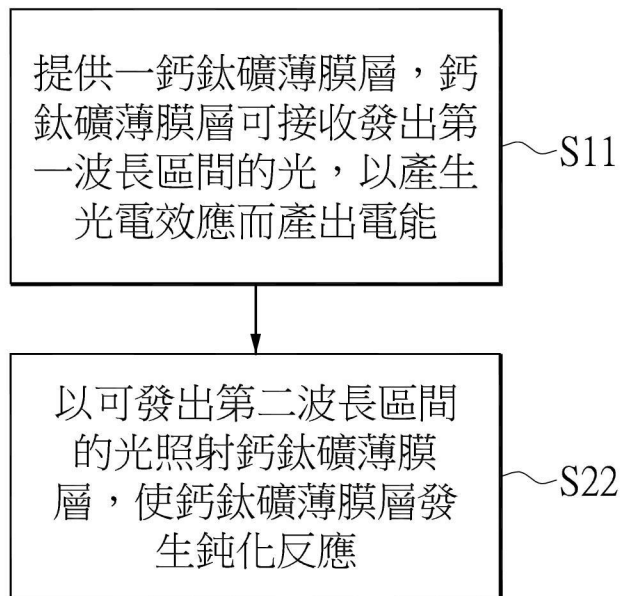


圖3

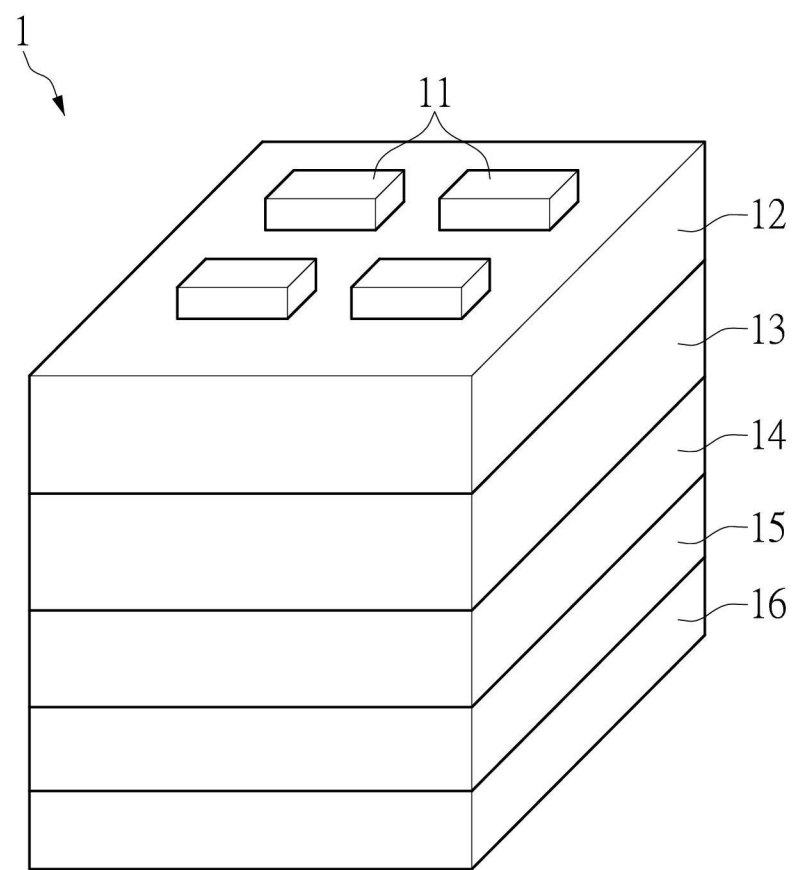


圖4