



(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 I717279 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：109116671

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*H01L31/0216(2014.01)**H01L31/032 (2006.01)**H01L31/0368(2006.01)**H01L31/04 (2014.01)**C08G61/12 (2006.01)**C09D165/00 (2006.01)**C09D5/24 (2006.01)**H01B1/12 (2006.01)*

(30)優先權：2014/11/21

歐洲專利局

14194360.5

(71)申請人：德商赫瑞斯德國有限兩合公司 (德國) HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(DE)

德國

(72)發明人：修曼 史蒂凡 SCHUMANN, STEFAN (DE)；艾爾許爾 安德烈亞斯 ELSCHNER, ANDREAS (DE)；紹特 阿敏 SAUTTER, ARMIN (DE)；洛芬尼西 維爾弗里德 LOEVENICH, WILFRIED (DE)；紹爾 呂地格 SAUER, RUEDIGER (DE)；瑟烏林 顏 SEURING, JAN (DE)；考施-必席斯 尼娜 KAUSCH-BUSIES, NINA (DE)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

WO 2014/045021A

WO 2014/154360A2

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

鈣鈦礦太陽能電池中之 PEDOT

(57)摘要

本發明係關於一種製造層狀體 (1) 之方法，其至少包含以下方法步驟：

I) 提供光主動層，其包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料；

II) 將光主動層與包含導電聚合物 a) 及有機溶劑 b) 之塗層組成物 A) 至少部分重疊；

III) 自方法步驟 II) 中所重疊之該塗層組成物 A) 至少部分移除該有機溶劑 b)，從而獲得重疊於該光主動層上之導電層。

本發明亦關於一種可藉由此方法獲得之層狀體、分散液、電子器件、製備光伏打電池元件之方法及可藉由此方法獲得之光伏打電池元件。

The present invention relates to a process for the production of a layered body (1), at least comprising the process steps:

I) provision of a photoactive layer comprising a material having a perovskite type crystal structure;

II) superimposing the photoactive layer at least partially with a coating composition A) comprising an electrically conductive polymer a) and an organic solvent b);

III) at least partial removal of the organic solvent b) from the coating composition A) super-imposed in process step II), thereby obtaining an electrically conductive layer superimposed on the photoactive layer.

The present invention also relates to a layered body obtainable by this process, to dispersions to an electronic device, to a process for the preparation of a photovoltaic device and to the photovoltaic device that is obtainable by this process.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1: 光伏打元件
- 2: 玻璃基板
- 3: 第一電極
- 4: 電子傳輸層
- 5: 光主動主動層
- 6: 電洞傳輸層/導電聚合物層
- 7: 第二電極
- h^+ : 電洞
- e^- : 電子

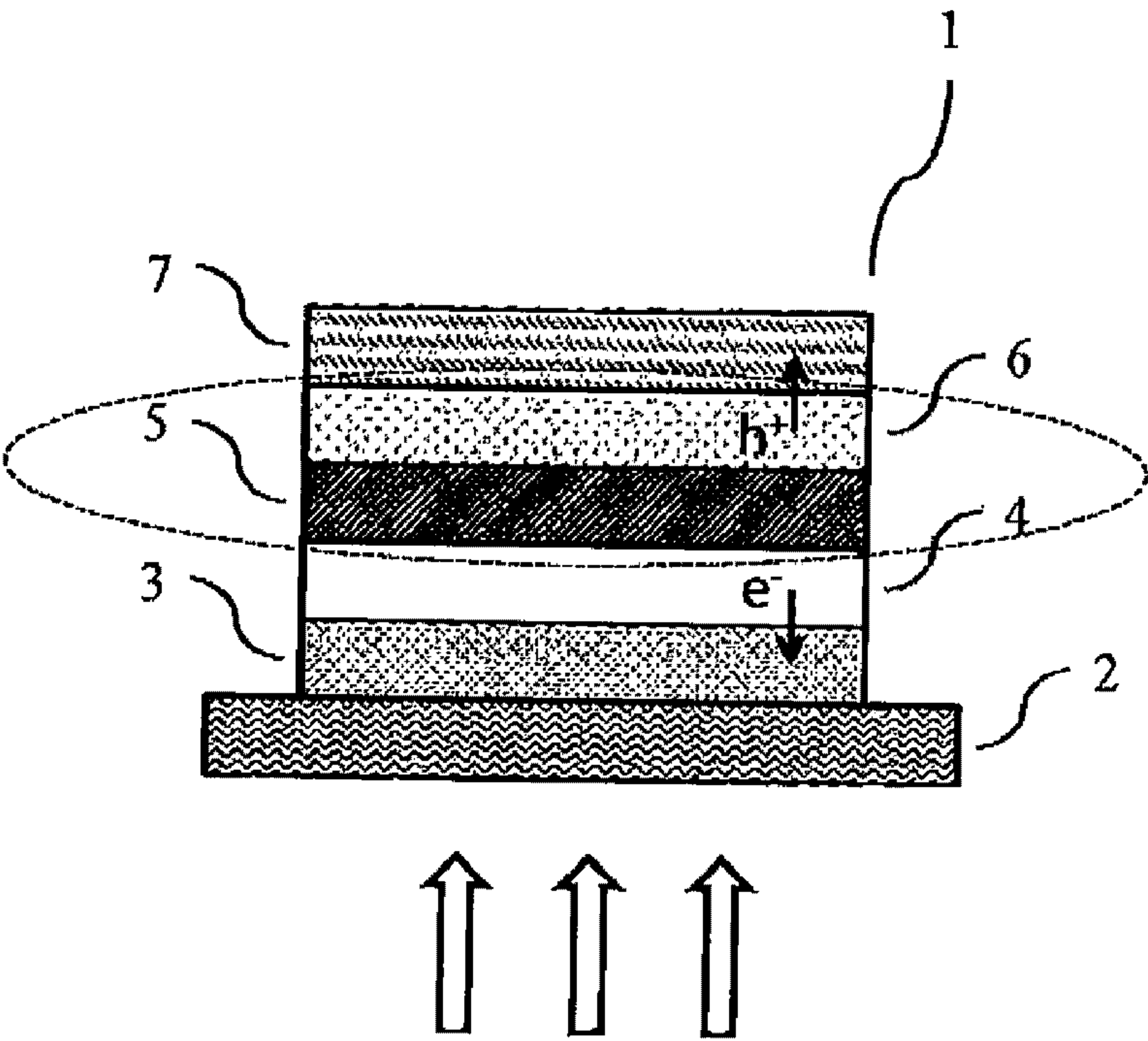


圖1



I717279

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鈣鈦礦太陽能電池中之PEDOT

【英文發明名稱】 PEDOT IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

【中文】

本發明係關於一種製造層狀體（1）之方法，其至少包含以下方法步驟：

I) 提供光主動層，其包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料；

II) 將光主動層與包含導電聚合物a) 及有機溶劑b) 之塗層組成物A) 至少部分重疊；

III) 自方法步驟II) 中所重疊之該塗層組成物A) 至少部分移除該有機溶劑b)，從而獲得重疊於該光主動層上之導電層。

本發明亦關於一種可藉由此方法獲得之層狀體、分散液、電子器件、製備光伏打電池元件之方法及可藉由此方法獲得之光伏打電池元件。

【英文】

The present invention relates to a process for the production of a layered body (1), at least comprising the process steps:

I) provision of a photoactive layer comprising a material having a perovskite type crystal structure;

II) superimposing the photoactive layer at least partially with a coating composition A) comprising an electrically conductive polymer a) and an organic solvent b);

III) at least partial removal of the organic solvent b) from the coating composition A) super-imposed in process step II), thereby obtaining an electrically

conductive layer superimposed on the photoactive layer.

The present invention also relates to a layered body obtainable by this process, to dispersions to an electronic device, to a process for the preparation of a photovoltaic device and to the photovoltaic device that is obtainable by this process.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:光伏打元件

2:玻璃基板

3:第一電極

4:電子傳輸層

5:光主動主動層

6:電洞傳輸層/導電聚合物層

7:第二電極

h^+ :電洞

e^- :電子

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鈣鈦礦太陽能電池中之PEDOT

【英文發明名稱】 PEDOT IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製造層狀體之方法、可藉由此方法獲得之層狀體、分散液、電子器件、製備光伏打元件之方法及可藉由此方法獲得之光伏打元件。

【先前技術】

【0002】 太陽能電池為使用光伏打效應將光能轉換成電之器件。太陽能為有吸引力之綠色能源，因為其為可持續的且僅產生無污染之副產物。因此，當前大量研究正致力於開發效率增強、同時材料及製造成本不斷降低的太陽能電池。當光撞擊太陽能電池時，一部分入射光經表面反射且剩餘光透射至太陽能電池。透射之光子由太陽能電池之吸收材料吸收且所吸收之光子能激發吸收材料之電子，從而產生電子-電洞對。隨後，此等電子-電洞對分離且由太陽能電池表面上之導電電極收集。

【0003】 太陽能電池極通常基於作為吸收材料之矽，其通常為Si晶圓形式。此處，p-n接面通常藉由如下步驟製備：提供n型摻雜Si基板及向一面塗覆p型摻雜層，或提供p型摻雜Si基板及向一面塗覆n型摻雜層，在兩種情況下均得到所謂p-n接面。n型與p型太陽能電池均為可能的且已在工業上加以利用。

【0004】 近年來，已公開使用展示鈣鈦礦結構之有機金屬吸收材料的太陽能電池，其具有高於15%之功率轉換效率的高效率（Kim等人; J. Phys. Chem., 2014, 118, 5615-5625）。鈣鈦礦型太陽能電池之典型結構為摻雜氟之氧化錫（FTO）/次氧化鈦（TiO_x）/鈣鈦礦/電洞傳輸層（例如螺OMeTAD）/銀）（=結

構1)。鈣鈦礦為光吸收主動層且該名稱由其 RMX_3 晶體結構而得名，其中R為例如 CH_3NH_3 ，M為Pb且X可選自由Cl、I及Br組成之群。HTM螺-OMeTAD為基於三苯胺之分子（2,2',7,7'-肆(N,N'-二對甲氧基-苯胺)-9,9'-螺聯萸），且儘管已提出數種替代形式，但螺-OMeTAD仍為廣泛使用且表現最佳之固態電洞傳輸材料（Docampo等人, Adv. Mater. 2014,26,4013-4030）。有機光伏打裝置之其他替代形式為光主動p型聚合物，諸如P3HT及PCPDTBT、聚及寡三芳基胺（PTAA）及基於呋嗪之小分子，其主要用於所述架構（Lim等人, Adv. Mater. 2014, 26, 6461-6466及Xu等人, Adv. Mater., 2014, 26,6629-6634）。

【0005】 然而，目前此等鈣鈦礦結構中之電洞傳輸材料（諸如螺-OMeTAD）顯現低導電率且為低分子量材料。在用於較厚層中之太陽能電池時（通常需要此操作來防止金屬離子（如銀離子）自陽極層漫射至光吸收主動層中或使活性層之外表面變平滑），其遭受電阻損耗及附加之光吸收，尤其在半透明器件結構中。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明之一個目的為減少或甚至克服目前先進技術與光伏打元件製備有關、尤其與具有反向結構之太陽能電池有關之缺點中之至少一者，其中光主動層由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料（諸如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）製成。

【0007】 詳言之，本發明之一個目的為提供一種製造層狀體或製造光伏打電池元件、尤其具有反向結構之太陽能電池之方法，其中由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料（諸如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）製成之光主動層可容易地塗佈有電洞傳輸層，其中該電洞傳輸層不顯現由先前技術之反向鈣鈦礦型太陽能電池已知的螺-OMeTAD層之缺點。

【0008】 有成類之獨立項之標的物為解決以上目的中之至少一者做出貢獻，其中該獨立項之附屬項代表本發明之較佳具體實例，其標的物亦為解決至

少一個目的做出貢獻。

具體實例

I. 一種製造層狀體之方法，其至少包含如下方法步驟：

I) 提供光主動層，其包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料；

II) 將該光主動層與包含導電聚合物a) 及有機溶劑b) 之塗層組成物A) 至少部分重疊；

III) 自方法步驟II) 中所重疊之該塗層組成物A) 至少部分移除該有機溶劑b)，從而獲得重疊於該光主動層上之導電層。

II. 如具體實例I之方法，其中具有鈣鈦礦型晶體結構之材料具有式 $R'MX_3$ ，其中

R' 為選自一級、二級、三級或四級有機銨化合物之有機單價陽離子，包括含N雜環及環系統， R' 具有1至15個碳及1至20個雜原子，或 Cs^+

M 為選自由以下組成之群的二價金屬陽離子： Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 及 Yb^{2+} ，且

X 獨立地選自由以下組成之群： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NCS^- 、 CN^- 及 NCO^- 。

III. 如具體實例II之方法，其中

R' 為 $CH_3NH_3^+$ ，

M 為 Pb^{2+} ，且

X 獨立地選自由以下組成之群： F^- 、 Cl^- 、 I^- 及 Br^- 。

IV. 如具體實例I至III中任一項之方法，其中導電聚合物a) 包含陽離子聚噻吩。

V. 如具體實例IV之方法，其中導電聚合物a) 為陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物。

VI. 如具體實例V之方法，其中該相對離子為共聚物，其包含聚合苯乙烯單

體單元，其至少一部分經磺化；及聚合非磺化單體單元，且其中以共聚物中單體單元之總量計，非磺化單體單元之莫耳比為至少5%。

VII. 如具體實例V之方法，其中相對離子為具有結構A-B-C-B-A之氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物，其中嵌段A對應於至少部分經第三丁基取代之聚苯乙烯嵌段，嵌段B對應於交替共聚之乙烯-丙烯單元之嵌段且嵌段C對應於磺化聚苯乙烯嵌段。

VIII. 如具體實例I至VII中任一項之方法，其中在方法步驟II)中與光主動層至少部分重疊之組成物A的水含量小於2 wt-%，較佳小於0.5 wt.-%，在各情形下以組成物A)之總重量計。

IX. 如具體實例I至VIII中任一項之方法，其中有機溶劑b)為非極性非質子性溶劑。

X. 如具體實例I至IX中任一項之方法，其中有機溶劑b)之介電常數為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} Cm。

XI. 如具體實例I至X中任一項之方法，其中有機溶劑b)之偶極矩小於7 D。

XII. 如具體實例I至XI中任一項之方法，其中有機溶劑b)為如下溶劑，在重疊於光主動層之表面上時，其展現之 ΔA 值小於5%，其中 ΔA 值藉由式(I)計算

$$\Delta A = (A_0 - A_D)/A_0 \times 100 \% \text{ (I)}$$

其中 A_0 為光主動層與有機溶劑b)重疊30秒之前光主動層之吸光值，且 A_D 為之後光主動層之吸光值，在各情形下在490 nm下測定。

XIII. 如具體實例I至XII中任一項之方法，其中該光主動層在方法步驟II)中其與塗層組成物A)重疊前用一或兩個其他層至少部分覆蓋。

XIV. 一種層狀體，其可藉由如具體實例I至13中任一項之方法獲得。

XV. 一種分散液，其包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) ΔA 值小於5%之有機溶劑，其中 ΔA 值藉由式(I)計算

$$\Delta A = (A_0 - A_D)/A_0 \times 100 \% \text{ (I)}$$

其中 A_0 為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層與有機溶劑b)重疊30秒之前之吸光值，且 A_D 為之後之吸光值，在各情形下在490 nm下測定。

XVI. 一種分散液，其包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) 介電常數為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} Cm之有機溶劑；
- c) 選自金屬奈米線、碳奈米管、石墨烯及交聯劑之群的添加劑。

XVII. 一種分散液，其包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) 有機溶劑

其中以分散液之總重量計，該分散液之鐵含量小於100 ppm。

XVIII. 如具體實例XV至XVII中任一項之分散液，其中聚合相對離子為如下共聚物，其包含聚合苯乙烯單體單元，其至少一部分經磺化；及聚合非磺化單體單元，且其中以共聚物中單體單元之總量計，非磺化單體單元之莫耳比為至少5%。

XIX. 如具體實例XV至XVII中任一項之分散液，其中相對離子為具有結構A-B-C-B-A之氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物，其中嵌段A對應於至少部分經第三丁基取代之聚苯乙烯嵌段，嵌段B對應於交替共聚之乙烯-丙烯單元之嵌段且嵌段C對應於磺化聚苯乙烯嵌段。

XX. 如具體實例XV至XIX中任一項之分散液，其中藉由用分散液塗佈玻璃基板且在200°C下於加熱盤上乾燥3分鐘後獲得之層結構所製造之導電層的導電率為至少0.2 S/cm，較佳至少1 S/cm。

XXI. 如具體實例XV至XX中任一項之分散液，其中分散液之水含量為小於2 wt.-%，較佳小於0.5 wt.-%，在各情形下以分散液之總重量計。

XXII. 一種電子元件，其包含如具體實例XIV之層狀體或包含用如具體實例I及IV至XII中任一項之塗層組成物A)或用如具體實例XV至XVI中任一項之分散液製備的導電層。

XXIII. 如具體實例XII之電子元件，其中該電子元件為光伏打元件(1)。

XXIV. 一種製備光伏打元件(1)之方法，其包含如下方法步驟：

i) 提供多層前驅體，其包含

- 第一電極(3)；

- 光主動層(5)，其中該光主動層(5)由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成；及

- 位於第一電極(3)與光主動層(5)之間的電子傳輸層(4)；

ii) 將多層前驅體之光主動層(5)與包含導電聚合物a)及有機溶劑b)之塗層組成物A)至少部分重疊；

iii) 自方法步驟ii)中重疊之塗層組成物A)至少部分移除有機溶劑b)，從而獲得重疊於光主動層(5)上之導電電洞傳輸層(6)；

iv) 將電洞傳輸層(6)與第二電極(7)至少部分重疊。

XXV. 一種光伏打電池件(1)，其可藉由如具體實例XXIV之方法獲得。

【0009】 本發明係關於一種製造層狀體之方法，其至少包含如下方法步驟：

I) 提供包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料的光主動層，較佳由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成之光主動層；

II) 將光主動層與包含導電聚合物a)及有機溶劑b)之塗層組成物A)至少部分重疊；

III) 自方法步驟II) 中所重疊之該塗層組成物A) 至少部分移除該有機溶劑b), 從而獲得重疊於該光主動層上之導電層。

【0010】 已意外地發現導電聚合物, 尤其分散於非極性有機溶劑中之陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物可用作基於鈣鈦礦之太陽能電池中的電洞傳輸層。本質上來說可製備分散於有機溶劑中之導電聚合物, 且形成具有高於由先前技術之反向鈣鈦礦型太陽能電池已知的螺-OMeTAD層之高導電率之膜。被證明為適合的溶劑的介電常數為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} Cm。

【0011】 有機導電聚合物(例如PEDOT:PSS或PEDOT:相對離子)作為基於鈣鈦礦之太陽能電池中的電洞傳輸層之優點為

- a) 無需昂貴的電洞導體材料, 如螺-OMeTAD,
- b) 可確保高透明度, 因為無需用於摻雜及導電率提高之有色Co(III)或鋰鹽,
- c) 由於聚合物分散液之易印刷性, 電洞傳輸層可用於簡單且可放大之低成本連續捲軸式(R2R)方法中,
- d) 可形成無水、空氣及溫度穩定($>200^{\circ}\text{C}$)之導電聚合物膜, 且
- e) 相較於可獲得之替代材料, 可達到較高導電率, 從而使得可形成較厚電洞傳輸層以抑制金屬離子自陽極層漫射至活性層中或使活性層之外表面變平滑。

【0012】 在本發明方法之方法步驟I) 中, 提供包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料的光主動層, 較佳由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成的光主動層。

【0013】 如本文所用, 表述「鈣鈦礦(perovskite)」並不尤其指鈣鈦礦材料 CaTiO_3 。出於本發明之目的, 表述「具有鈣鈦礦型晶體結構之材料」涵蓋且較佳指與三氧化鈣鈦及二價陽離子經兩個各別單價陽離子置換之材料具有相同類型晶體結構的任何材料。鈣鈦礦結構具有一般化學計量 $\text{R}'\text{MX}_3$, 其中 R' 及 M 為陽離子且 X 為陰離子。 R' 及 M 陽離子可具有多種電荷, 且在原始鈣鈦礦礦物質

(CaTiO_3) 中， R' 陽離子為二價的且 M 陽離子為四價的。根據本發明方法之一較佳具體實例，鈣鈦礦型材料為有機-無機鈣鈦礦混合材料，其展現有機複合物與無機結晶體之組合特性。無機組分形成由共價及離子相互作用結合之框架，其提供高載流子遷移率。有機組分在彼等材料之自組裝方法中起輔助作用，其亦使得混合材料能夠藉由如其他有機材料之低成本技術沈積。有機組分之另一重要特性為藉由減小其維度及無機薄片之間的電子耦合決定有機-無機材料之電子特性。

【0014】 根據本發明方法之一較佳具體實例，在具有式 $\text{R}'\text{MX}_3$ 之鈣鈦礦型晶體結構中

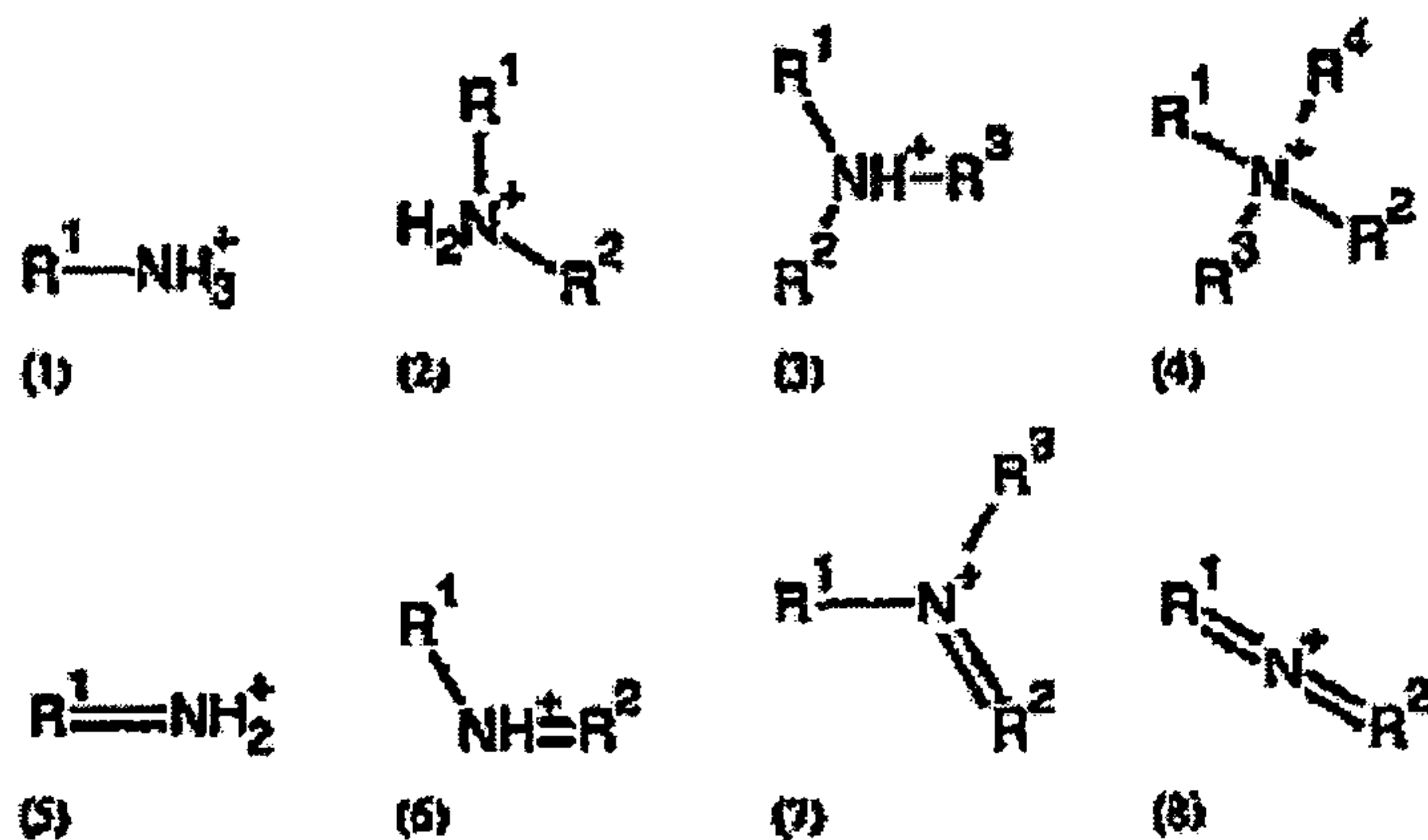
R' 為選自一級、二級、三級或四級有機銨化合物之有機單價陽離子，包括含 N 雜環及環系統， R' 具有1至15個碳及1至20個雜原子，或 Cs^+ ；

M 為選自由以下組成之群的二價金屬陽離子： Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+} 及 Yb^{2+} ，且

X 獨立地選自由以下組成之群： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NCS^- 、 CN^- 及 NCO^- 。

【0015】 R' 為 Cs^+ 之鈣鈦礦型材料的適合實例為 CsSnI_3 、 CsSnCl_3 、 CsSnBr_3 及衍生物（所謂「無鉛鈣鈦礦（lead-free perovskites）」）。

【0016】 在此上下文中， R 尤其較佳為選自由式（1）至式（8）組成之群的胺基：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之任一者獨立地選自 C_1 至 C_{15} 脂族或雜脂族取代基及 C_4 至 C_{15} 芳族或雜芳族取代基，其中該取代基中之任一個、數個或所有氫可經鹵素置換，且其中若存在兩個或兩個以上碳，則該等取代基中之至多一半該等碳可經N、S或O雜原子置換，且其中在化合物(2)至(8)中之任一者中，存在之兩個或兩個以上取代基可彼此共價連接以形成經取代或未經取代之環或環系統。

【0017】 根據本發明方法之一尤其較佳具體實例，在具有式 $R'MX_3$ 之鈣鈦礦型晶體結構中

R' 為 $CH_3NH_3^+$ ，

M 為 Pb^{2+} ，且

X 獨立地選自由以下組成之群： F^- 、 Cl^- 、 I^- 及 Br^- ，最佳 I^- 。

【0018】 適合鈣鈦礦材料之實例可選自由以下組成之群：
 $CH_3NH_3PbBrI_2$ 、 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 、 $CH_3NH_3PbIBr_2$ 、 $CH_3NH_3PbICl_2$ 、
 $CH_3NH_3PbClBr_2$ 、 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 、 $CH_3NH_3SnBrI_2$ 、 $CH_3NH_3SnBrCl_2$ 、
 $CH_3NH_3SnF_2Br$ 、 $CH_3NH_3SnIBr_2$ 、 $CH_3NH_3SnICl_2$ 、 $CH_3NH_3SnF_2I$ 、 $CH_3NH_3SnClBr_2$ 、
 $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 、 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 及其混合物。

【0019】 基於此類有機-無機鈣鈦礦混合材料之光主動層可例如藉由如下步驟製備：首先藉由於適合基板（諸如玻璃或石英基板）上真空沈積來沈積 MX_2 （諸如 PbI_2 ）之薄膜。隨後將因此獲得之經塗佈基板短時間浸漬於含有適宜有機銨陽離子之溶液（諸如 CH_3NH_3I 之溶液）中（參見例如US 5,871,579）。使用此技術，可在室溫下製備不同層狀有機-無機鈣鈦礦（諸如 $(R''NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}M_nI_{3n+1}$ （ R'' =丁基、苯乙基； $M = Pb、Sn$ ；且 $n = 1、2$ ））及三維鈣鈦礦（ $CH_3NH_3MI_3$ （ $M = Pb、Sn$ ；亦即 $n = \infty$ ））之薄膜。根據另一方法，將 MX_2 （諸如 PbI_2 ）及有機組分（諸如 CH_3NH_3I ）溶解於適當溶劑（諸如N,N-二甲基甲醯胺或 γ -丁內酯）

中，且隨後用因此獲得之溶液塗佈基板。若隨後於乾燥步驟中移除溶劑，則獲得包含有機-無機鈣鈦礦混合材料之膜（參見例如Jeng等人，Adv. Mater. 2013,25,3727-3732）。

【0020】 根據方法步驟I）中所提供之光主動層之一尤其較佳具體實例，光主動層包含多孔介電骨架材料，在該骨架材料上塗佈上述具有鈣鈦礦型晶體結構之材料。此類多孔材料揭示於WO 2013/171520 A1中。如本文所用，術語「*多孔*」係指其中配置有孔之材料。在「*多孔介電骨架材料*」中，孔為介電骨架內不存在介電骨架材料之體積。如本文所用，術語「*介電材料*」係指作為電絕緣體或電流之極不良導體之材料。因此，術語介電不包括半導體材料，諸如二氧化鈦。如本文所用，術語介電通常指能帶隙等於或大於4.0 eV之材料。

【0021】 較佳地，介電骨架材料包含鋁、鎘、矽、鋅、釷、鎳或鈦之氧化物，例如氧化鋅、二氧化鈦、氧化鎘、二氧化矽、氧化鋁、氧化鎳或氧化釷；或矽酸鋁。通常，介電骨架材料包含二氧化矽或氧化鋁。最佳地，介電骨架材料包含多孔氧化鋁。該介電骨架材料之孔隙度通常等於或大於50%，更佳大於70%。

【0022】 多孔介電骨架材料可藉由如下方法製造，其包含洗滌介電材料之分散液，及將經洗滌分散液與包含為可燃或可溶有機化合物之孔形成劑之溶液混合。隨後在方法中藉由將孔形成劑燒盡或藉由使用適當溶劑選擇性溶解而移除該試劑。此類方法詳細揭示於WO 2013/171520 A1中。

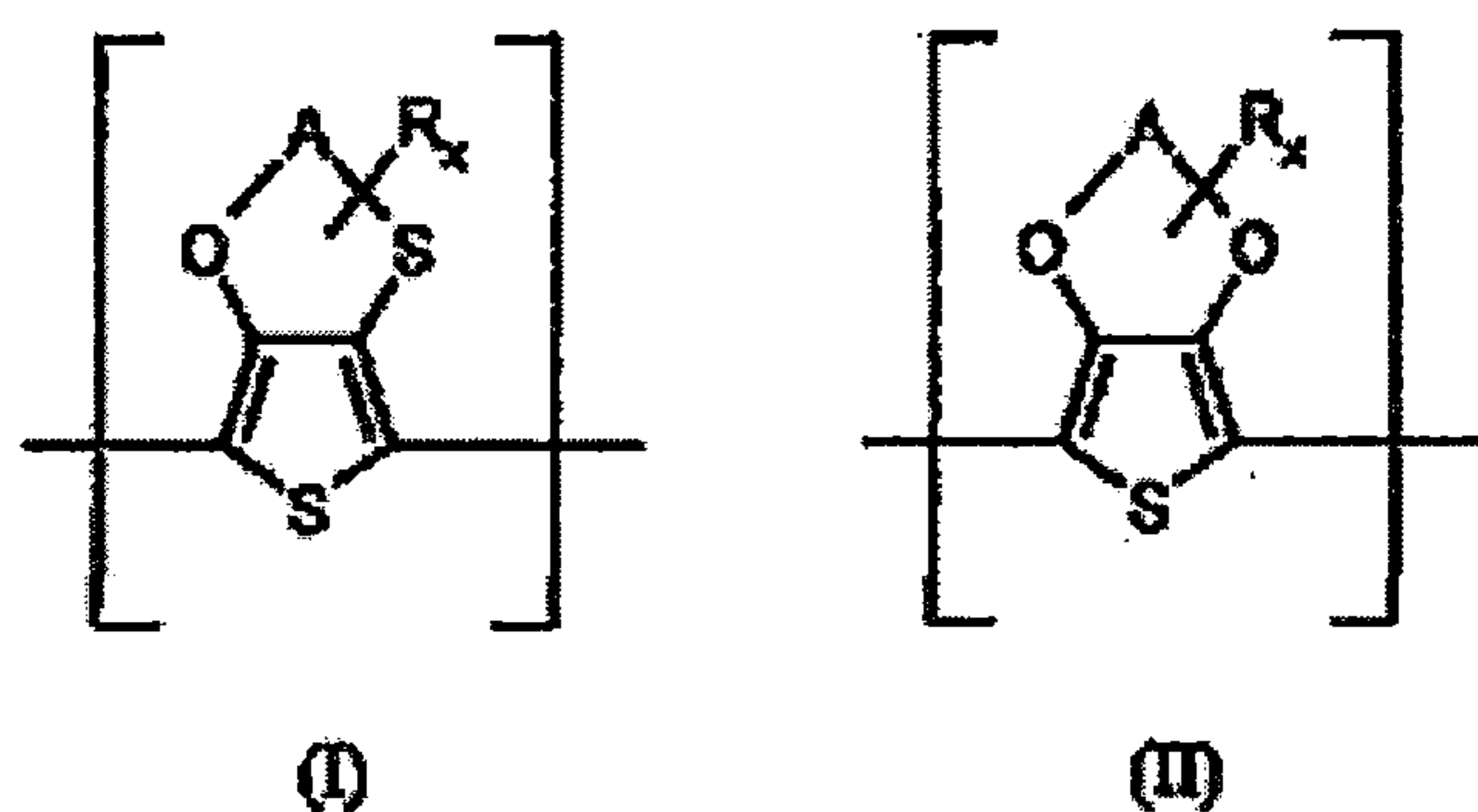
【0023】 隨後藉助於上述方法（亦即藉由經由真空沈積首先沈積MX₂之薄膜，隨後將經塗佈介電骨架材料短時間浸漬於含有所要有機銨陽離子溶液中或藉由用MX₂及有機組分均溶解於適當溶劑中之組成物塗佈介電骨架材料）將包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料的光主動層塗佈於介電骨架材料上。用包含具有鈣鈦礦型晶體結構之材料的光主動層塗佈介電骨架材料的方法亦詳細揭示於

WO 2013/171520 A1中。

【0024】 方法步驟I) 中所提供之光主動層的厚度較佳在1至5000 nm範圍內，更佳在50至2000 nm範圍內且最佳在100至600 nm範圍內。若方法步驟I) 中所提供之光主動層包含如上所述上面塗佈鈣鈦礦型晶體結構之材料的多孔介電骨架材料，則光主動層之厚度較佳在500至5000 nm範圍內，且更佳在1000至3000 nm範圍內。

【0025】 在本發明方法之方法步驟II) 中，將方法步驟I) 中所獲得之光主動層與包含導電聚合物a) 及有機溶劑b) 之塗層組成物A) 至少部分重疊。

【0026】 作為導電聚合物a)，可使用共軛聚合物，諸如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔或聚苯，其中使用聚噻吩為尤其較佳。根據本發明方法之一較佳具體實例，因此導電聚合物a) 包含聚噻吩。較佳聚噻吩為具有通式(I) 或(II) 之重複單元或通式(I) 及(II) 之單元的組合的聚噻吩，較佳具有通式(II) 之重複單元的聚噻吩：



其中

A表示視情況經取代之 C_1 - C_5 伸烷基，

R表示直鏈或分支鏈視情況經取代之 C_1 - C_{18} 脂族或雜脂族基、視情況經取代之 C_5 - C_{12} 環脂族或環雜脂族烷基、視情況經取代之 C_6 - C_{14} 芳基或雜芳基、視情況經取代之 C_7 - C_{18} 芳烷基或雜芳烷基、視情況經取代之 C_1 - C_4 羥基脂族或羥基雜脂族基或羥基，

x表示0至8之整數，且

在數個基團R鍵結於A之情況下，此等基團可相同或不同。

【0027】 通式(I)及(II)應理解為意謂x個取代基R可鍵結於伸烷基A。

【0028】 具有通式(II)之重複單元之聚噻吩為尤其較佳，其中A表示視情況經取代之C₂-C₃伸烷基且x表示0或1。

【0029】 在本發明之上下文中，字首「聚」應理解為意謂聚合物或聚噻吩包含超過一個相同或不同通式(I)及(II)之重複單元。除通式(I)及/或(II)之重複單元以外，聚噻吩亦可視情況包含其他重複單元，但較佳地，聚噻吩之所有重複單元之至少50%、尤其較佳至少75%且最佳至少95%具有通式(I)及/或(II)，較佳通式(II)。上述百分比數字在此預期表示外摻雜導電聚合物之單體單元之總數中結構式(I)及(II)之單元的數量。聚噻吩總共包含n個通式(I)及/或(II)、較佳通式(II)之重複單元，其中n為2至2,000、較佳2至100之整數。聚噻吩中之通式(I)及/或(II)、較佳通式(II)之重複單元在各情形下可相同或不同。在各情形下具有相同通式(II)重複單元之聚噻吩為較佳。

【0030】 根據本發明方法之一極特定實施例，聚噻吩之所有重複單元之至少50%、尤其較佳至少75%、再更佳至少95%且最佳100%為3,4-伸乙二氧基噻吩單元。根據本發明方法之最佳具體實例，導電聚合物a)因此包含聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)。

【0031】 在各情形下聚噻吩較佳在末端基團上帶有H。

【0032】 在本發明之上下文中，C₁-C₅伸烷基A較佳為亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基或伸正戊基。C₁-C₁₈烷基R較佳表示直鏈或分支鏈C₁-C₁₈烷基，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正

壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基； C_5-C_{12} 環烷基R表示例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基或環癸基； C_5-C_{14} 芳基R表示例如苯基或萘基；且 C_7-C_{18} 芳烷基R表示例如苯甲基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基或均三甲苯基。前述清單用於以實例之方式說明本發明且不視為定論。

【0033】 在本發明之上下文中，多種有機基團可作為基團A及/或基團R之視情況選用之其他取代基，例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、鹵基、醚基、硫醚基、二硫基、亞碲基、碲基、磺酸酯基、胺基、醛基、酮基、羧酸酯基、羧酸基、碳酸酯基、羧酸酯基、氰基、烷基矽烷基及烷氧基矽烷基及羧醯胺基。

【0034】 聚噻吩較佳為陽離子型，「陽離子型」僅與聚噻吩主鏈上之電荷有關。正電荷未在式中顯現，因為不能絕對地測定其精確數目及位置。然而，正電荷數目為至少1且至多n，其中n為聚噻吩中之所有重複單元（相同或不同）的總數。

【0035】 為抵消正電荷，陽離子聚噻吩需要陰離子作為相對離子。在此方面，方法步驟II)中所採用的塗層組成物A)中之導電聚合物a)較佳包含陽離子聚噻吩，其以陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物形式存在，較佳以聚(3,4-伸烷二氧基噻吩)與相對離子之鹽或複合物形式存在，其中單體及聚合陰離子可用作相對離子。

【0036】 相較於單體陰離子，聚合陰離子較佳作為相對離子，因為其促進膜形成且由於其尺寸可得到熱穩定之導電膜。在此聚陰離子可為例如以下之陰離子：聚合羧酸，諸如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚順丁烯二酸；或聚合磺酸，諸如聚苯乙烯磺酸及聚乙烯磺酸。

【0037】 在此上下文中，尤其較佳地，相對離子為共聚物，其包含聚合苯乙烯單體單元，其至少一部分經磺化；及聚合非磺化單體單元，且其中在各情形下以共聚物中單體單元之總量計，非磺化單體單元之莫耳比為至少5%、較佳至少20%且最佳至少40%。包含至少一部分磺化之聚合苯乙烯單體單元及聚合非磺化單元的適合共聚物例如揭示於DE 10 2008 023008 A1中。DE 10 2008 023008 A1之實施例7中所獲得之聚合陰離子可被認為是本發明中之尤其適合相對離子。

【0038】 WO 2012/059215 A1中所揭示之經磺化合成橡膠亦適合作為相對離子。在此上下文中，尤其較佳為具有結構A-B-C-B-A之氫化或未氫化、較佳氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物，其中嵌段A對應於至少部分經第三丁基取代之聚苯乙烯嵌段，嵌段B對應於氫化或未氫化、然而較佳氫化聚異戊二烯嵌段(完全氫化之聚異戊二烯嵌段化學上對應於交替共聚之乙烯-丙烯單元之嵌段)，且嵌段C對應於至少部分磺化之聚苯乙烯嵌段。嵌段A、B及C之長度較佳為至少5個單體單元，尤其較佳至少10個單元且最佳至少20個單元。此類共聚物例如可以產品名NEXAR[®]獲自Kraton Polymers公司 (Houston, USA)。

【0039】 相對離子之分子量較佳為1,000至2,000,000，尤其較佳2,000至500,000。分子量藉由凝膠滲透層析使用指定分子量之聚合物、尤其在於水不可混溶性溶劑中之溶液之情形下使用聚苯乙烯或在水可混溶性溶劑之情形下使用聚苯乙烯磺酸來測定。

【0040】 塗層組成物A)中共軛聚合物、較佳聚噻吩與相對離子之重量比(聚噻吩;相對離子)較佳在1:0.1至1:100範圍內，較佳在1:0.2至1:20範圍內，且尤其較佳在1:0.5至1:10範圍內。

【0041】 塗層組成物A)中導電聚合物a)之量(在共軛聚合物與相對離子之鹽或複合物的情形下，共軛聚合物與相對離子之總量)較佳在0.1至25 wt.-%範圍內，更佳在0.5至15 wt.-%範圍內，且最佳在1至10 wt.-%範圍內，在各情形

下以塗層組成物A)之總重量計。

【0042】 方法步驟A)中塗覆之塗層組成物進一步包含有機溶劑b)，其中有機溶劑b)較佳為非極性非質子性有機溶劑。在此上下文中，有機溶劑b)之介電常數尤其較佳為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} Cm，更佳為 1×10^{-30} 至 17×10^{-30} Cm且最佳為 1×10^{-30} 至 7×10^{-30} Cm。進一步較佳地，有機溶劑b)之特徵為偶極矩小於7 D，更佳小於5 D且最佳小於2 D。

【0043】 適合有機溶劑b)為

- 芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯或聯苯，
- 鹵化芳族烴，諸如氟苯、氯苯、溴苯、碘苯、2-氯甲苯、3-氯甲苯、4-氯甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯或1,2,3-三氯苯，
- 醚，諸如乙醚、二異丙醚、甲基第三丁醚二丁醚、二苯醚、苯甲醚及乙二醇醚，諸如聚乙二醇（PEG）、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇單丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二甲醚、二乙二醇單甲醚或乙二醇二丁醚，
- 矽氧烷，諸如六甲基二矽氧烷、八甲基二矽氧烷、十甲基二矽氧烷、寡甲基二矽氧烷、聚甲基二矽氧烷或聚矽氧烷，或
- 酯，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -戊內酯、乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯。

【0044】 尤其較佳有機溶劑b)為如下溶劑，其在重疊於光主動層之表面上時展現之 ΔA 值小於5%，更佳小於2.5%且最佳小於1%，其中 ΔA 值藉由式（I）計算

$$\Delta A = (A_o - A_D)/A_o \times 100 \% \quad (I)$$

其中 A_0 為光主動層與有機溶劑b)重疊30秒之前光主動層之吸光值，且 A_D 為之後光主動層之吸光值，在各情形下在490 nm下測定。該 ΔA 值藉由本文所揭示之測試方法（參見測試方法「*Superficial dissolving properties*」）使用在方法步驟II)中上面塗覆組成物A)之光主動層測定。

【0045】 除導電聚合物a)及有機溶劑b)以外，方法步驟II)中採用之塗層組成物A)亦可包含其他添加劑c)，其中此等添加劑c)可選自由以下組成之群：黏合劑、交聯劑、黏度調節劑、pH調節劑、提高導電率之添加劑、抗氧化劑、改變功函數之添加劑、例如為均勻混合個別組分所需的輔助溶劑或兩種或兩種以上此等添加劑c)之混合物。

【0046】 - 適合黏合劑為例如聚烷二醇、聚丙烯酸酯、聚胺甲酸酯、聚酯、聚醚、聚醯胺或聚乙烯醇。

【0047】 - 適合交聯劑為三聚氰胺化合物、經遮蔽異氰酸酯、官能性矽烷（例如四乙氧基矽烷）、烷氧基矽烷水解產物（例如基於四乙氧基矽烷）、環氧矽烷（諸如3-縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷）、環氧化物或環氧丙烷、胺、四級胺、多元胺或四級多元胺。

【0048】 - 適合黏度調節劑為羥基丙基甲基纖維素（HPMC）、甲基纖維素、乙基纖維素、三仙膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素及羥基乙基纖維素。

【0049】 - 適合pH調節劑為不影響膜產生之酸及鹼。可能之鹼為胺及一級、三級或烷基胺。

【0050】 - 提高導電率之適合添加劑為例如聚烷二醇，尤其聚乙二醇或聚丙二醇、聚丙三醇或其混合物；多元醇，諸如丙二醇及乙二醇；亞碲，諸如二甲亞碲；羧酸醯胺，諸如甲基乙醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺；N-甲基吡咯啉酮；N-環己基吡咯啉酮；離子液體；糖，諸如山梨糖醇。金屬奈米線亦適合且尤其較佳作為提高導電率之添加劑，尤其銀奈米線、碳奈米管及石墨

烯。可用作提高組成物A)之導電率的添加劑的適合銀奈米線例如揭示於WO-A-2012/022332、WO-A-2014/127909、DE-A-10 2010 017706、US 7,585,349或WO-A-2008/073143中。在此上下文中，銀奈米線及導電聚合物b)亦較佳以使得組成物A)中銀:導電聚合物b)之重量比(在陽離子聚噻吩與相對離子之複合物的情形下，銀:陽離子聚噻吩+相對離子之重量比)在10:1至1:10範圍內、尤其較佳在5:1至1:5範圍內且最佳在2:1至1:2範圍內的相對量存在於組成物A)中。

【0051】 - 適合抗氧化劑為檸檬酸、鎂酸酯、生育酚及其他酚類抗氧化劑。

【0052】 上述添加劑c)可以0.1至50 wt.-%的量、較佳以0.5至25 wt.-%之量且最佳以1至10 wt.-%之量存在於塗層組成物A)中，在各情形下以塗層組成物A)之總量計。

【0053】 方法步驟II)中所用之塗層組成物A)、尤其包含聚噻吩與相對離子之鹽或複合物的塗層組成物A)可以不同製備方法製備。根據第一方法，鹽或複合物藉由在相對離子存在下於有機溶劑b)中使聚噻吩所基於之單體(尤其較佳3,4-伸乙二氧基噻吩)氧化聚合來製備。根據第二方法，使該等單體在相對離子存在下於質子溶劑中、尤其較佳於水中氧化聚合，隨後用有機溶劑b)替代質子溶劑。此類溶劑替代方法例如揭示於US 6,692,662 B2中。

【0054】 適用於氧化聚合共軛聚合物所基於之單體的氧化劑可用作氧化劑。出於實踐原因，廉價且易於處理之氧化劑為較佳，例如有機酸及包含有機基團之無機酸的鐵(III)鹽，諸如 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ，及鐵(III)鹽。舉例而言，引用 C_1 - C_{20} 烷醇之硫酸半縮酯之鐵(III)鹽(例如硫酸月桂酯之Fe(III)鹽)作為包含有機基團之無機酸之鐵(III)鹽。引用以下酸之Fe(III)鹽作為有機酸之鐵(III)鹽： C_1 - C_{20} 烷基磺酸，諸如甲烷磺酸及十二烷磺酸；脂族 C_1 - C_{20} 羧酸，諸如2-乙基己基羧酸；脂族全氟羧酸，諸如三氟乙酸及全氟辛酸；脂族二羧酸，諸如乙二酸；

及尤其視情況經C₁-C₂₀烷基取代之芳族磺酸，諸如苯磺酸、對甲苯磺酸及十二烷基苯磺酸。有機酸之鐵(III)鹽所具有之大實用優點在於其部分或完全可溶於有機溶劑及尤其水不可混溶性有機溶劑。如下有機過氧化物亦可用作氧化劑，諸如過氧化第三丁基、過氧化二異丁醯基、過氧基二碳酸二正丙酯、過氧化二癸醯基、過氧化二苯甲醯基、過氧基苯甲酸第三丁酯、過氧化二第三戊基。

【0055】 關於方法步驟II)中所用之塗層組成物A)，塗層組成物A)之水含量尤其較佳小於2 wt-%，較佳小於0.5 wt-%且最佳小於0.3 wt-%，在各情形下以組成物A)之總重量計。水含量藉由本文所揭示之測試方法（測試方法「*Water content measurement by Karl-Fischer titration*」）測定。

【0056】 此外，亦較佳地，塗層組成物A)之金屬含量、尤其鐵含量小於100 ppm、更佳小於50 ppm且最佳小於10 ppm，在各情形下以組成物A)之總重量計。鐵含量藉由本文所揭示之測試方法（測試方法「*Iron content*」）測定。

【0057】 藉由用塗層組成物A)塗佈玻璃基板且在200°C下於加熱盤上乾燥3分鐘後獲得之層結構所製造之導電層的導電率較佳為至少0.2 S/cm，更佳至少1 S/cm且最佳至少5 S/cm。

【0058】 在方法步驟II)中將光主動層與塗層組成物A)重疊可藉由已知方法完成，例如藉由以0.1 μm至250 μm之濕膜厚度、較佳0.5 μm至50 μm之濕膜厚度旋塗、浸漬、傾倒、滴落、注射、噴灑、刮塗、展佈或印刷（例如噴墨印刷、網版印刷、平版印刷或移印）。

【0059】 根據本發明方法之一特定具體實例，將塗層組成物A)直接塗覆於光主動層以使得導電層不與光主動層直接接觸。根據本發明方法之另一特定具體實例，塗層組成物A)不直接塗覆於光主動層。在此特定具體實例中，光主動層可在方法步驟II)中其與塗層組成物A)重疊前用一或兩個其他層至少部分覆蓋。

【0060】 在此上下文中可提及之適合其他層包含無機電洞傳輸層，諸如包含氧化鎳、氧化鋁或氧化鎢之層；有機電洞傳輸層，諸如包含螺-OMeTAD（2,2',7,7'-肆-(N,N-二對甲氧基苯胺)-9,9'-螺聯萘）、P3HT（聚(3-己基噻吩)）、PCPDTBT（聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-雙(2-乙基己基)-4H-環戊二烯並[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]]）、PVK（聚(N-乙基基吡啶)）、HTM-TFSI（雙(三氟甲基磺醯基)噻亞胺1-己基-3-甲基咪唑鎗）、Li-TFSI（雙(三氟甲磺醯基)噻亞胺）、tBP（第三丁基吡啶）或PTTA（聚[雙(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]）之層；激子阻擋層或薄分隔層。其他層亦可基於選自由以下組成之群的材料：CuI（碘化銅）、聚苯胺、CuSCN（硫氰酸銅(I)）、4,4',4''-參[苯基(間甲苯基)胺基]三苯胺（m-MTDATA）、聚及寡-三芳胺（PTAA）及基於吡啶之小分子。

【0061】 在本發明方法之方法步驟III)中，自方法步驟II)中所重疊之塗層組成物A)至少部分移除有機溶劑b)，從而獲得重疊於光主動層上之導電層。部分移除有機溶劑b)可藉由簡單乾燥重疊之光主動層，較佳藉由加熱光主動層至在10至200°C範圍內之溫度下達成，其中乾燥條件當然取決於有機溶劑b)之沸點。

【0062】 亦藉由本發明方法可獲得之層狀體、較佳藉由本發明方法所獲得之層狀體促使解決上述目的。此層狀體包含用導電聚合物層塗佈的光主動層。

【0063】 亦藉由分散液為解決上述目的做出貢獻，該分散液包含：

a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；

b) ΔA 值小於5%、更佳小於2.5%且最佳小於1%之有機溶劑，其中 ΔA 藉由式(I)計算

$$\Delta A = (A_0 - A_D)/A_0 \times 100 \% \quad (I)$$

其中 A_0 為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層與有機溶劑b)重疊30秒之前之吸光值，且 A_D 為之後之吸光值，在各情形下在490 nm下測定。 ΔA 值藉由本文所揭示之測試方法(參

見測試方法「*Superficial dissolving properties*」) 使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層作為光主動層測定。

【0064】 亦藉由分散液為解決上述目的做出貢獻，該分散液包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) 介電常數為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} Cm、更佳為 1×10^{-30} 至 17×10^{-30} Cm且最佳為 1×10^{-30} 至 7×10^{-30} Cm的有機溶劑；
- c) 選自金屬奈米線、碳奈米管、石墨烯及交聯劑之群的添加劑。

【0065】 可用作提高分散液之導電率的添加劑的適合銀奈米線例如揭示於WO-A-2012/022332、WO-A-2014/127909、DE-A-10 2010 017706、US 7,585,349或WO-A-2008/073143中。在此上下文中，銀奈米線及導電聚合物b)亦較佳以使得分散液中銀:陽離子聚噻吩及相對離子之總量的重量比在10:1至1:10範圍內、尤其較佳在5:1至1:5範圍內且最佳在2:1至1:2範圍內的相對量存在於分散液中。

【0066】 亦藉由分散液為解決上述目的做出貢獻，該分散液包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) 有機溶劑；

其中分散液之鐵含量小於100 ppm，更佳小於50 ppm且最佳小於10 ppm，在各情形下以分散液之總重量計。鐵含量藉由本文所揭示之測試方法（測試方法「*Iron content*」）測定。

【0067】 較佳陽離子聚噻吩及較佳相對離子為已作為本發明方法之較佳具體實例提及的彼等陽離子聚噻吩及相對離子。因此，尤其較佳之相對離子為共聚物，其包含聚合苯乙烯單體單元，其至少一部分經磺化；及聚合非磺化單體單元，且其中在各情形下以共聚物中單體單元之總量計，非磺化單體單元之莫耳比為至少5%、更佳至少20%且最佳至少40%。具有結構A-B-C-B-A之氫化或未氫化、較佳氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物亦尤其較佳作為相對離子，其中

嵌段A對應於至少部分經第三丁基取代之聚苯乙烯嵌段，嵌段B對應於氫化或未氫化、然而較佳氫化聚異戊二烯嵌段（完全氫化之聚異戊二烯嵌段化學上對應於交替共聚之乙烯-丙烯單元之嵌段），且嵌段C對應於至少部分磺化之聚苯乙烯嵌段。

【0068】 根據本發明之上述分散液之另一較佳具體實例，藉由用分散液塗佈玻璃基板及在200°C下於加熱盤上乾燥3分鐘後獲得之層結構所製造之導電層的導電率為至少0.2 S/cm，更佳至少1 S/cm且最佳至少5 S/cm。

【0069】 進一步較佳地，本發明之分散液的水含量小於2 wt.-%，較佳小於0.5 wt.-%且最佳小於0.3 wt.-%，在各情形下以分散液之總重量計。水含量藉由本文所揭示之測試方法（測試方法「*Water content measurement by Karl-Fischer titration*」）測定。

【0070】 亦藉由如下電子元件為解決上述目的做出貢獻，其包含本發明之層狀體或包含用已結合製備本發明之層狀體的方法描述或用本發明之分散液中之一者製備的塗層組成物A）製備的導電層，其中電子元件較佳為光伏打元件，尤其較佳具有反向結構之太陽能電池。

【0071】 在具有所謂「*習知結構*」之太陽能電池中，光主動層一般夾在透明氧化銦錫（TTO）與鋁（Al）電極之間，其中Al電極收集電子。在具有「反向結構」之太陽能電池中，光主動層可夾在用n型金屬氧化物塗佈之ITO電極與由非腐蝕性金屬（諸如金或銀）製成之電極之間。在此配置中，光主動層中之光致電子藉由經改質之ITO收集，而光致電洞藉由高功函數金屬收集。此等聚合物太陽能電池由於電子沿習知太陽能電池中之相反方向流動而描述為反向。

【0072】 亦藉由製備光伏打元件、較佳製備具有反向結構之太陽能電池的方法為解決上述目的做出貢獻，該方法包含如下方法步驟：

i) 提供多層前驅體，其包含

- 第一電極3；
- 光主動層5，其中光主動層5由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成；及
- 位於第一電極3與光主動層5之間的電子傳輸層4；

ii) 將多層前驅體之光主動層5與包含導電聚合物a) 及有機溶劑b) 之塗層組成物A) 至少部分重疊；

iii) 自方法步驟ii) 中所重疊之組成物至少部分移除有機溶劑b)，從而獲得重疊於光主動層5上之電洞傳輸層6；

iv) 將電洞傳輸層6與第二電極7至少部分重疊。

【0073】 在方法步驟i) 中，提供包含第一電極3、光主動層5及位於第一電極3與光主動層5之間的電子傳輸層4之多層前驅體，其中光主動層5由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成。

【0074】 第一電極3及第二電極7之材料的較佳實例包括透明及高傳導性材料，諸如氧化銦錫 (ITO)、氧化銦鋅 (IZO)、氧化錫 (SnO_2)、氧化鋅 (ZnO)、摻雜氟之氧化錫 (FTO) 及氧化錫銻 (ATO)。第一及第二電極3、7之材料的其他實例包括以下之超薄及薄金屬層：鎂 (Mg)、鋁 (Al)、鉑 (Pt)、銀 (Ag)、金 (Au)、銅 (Cu)、鉬 (Mo)、鈦 (Ti)、鉭 (Ta)、其中至少兩者之組合（例如其合金，鋁-鋰、鈣 (Ca)、鎂-銦 (Mg-In) 或鎂-銀 (Mg-Ag)，其可存在於共沈積層中）及含碳材料，諸如石墨及碳奈米管。在此上下文中，若上文所述之金屬層為透光的，則其可為超薄或亦可為條狀網格形式或以奈米管、奈米線或其絡形式用於覆蓋。此外，包含傳導材料之傳導層（例如PEDOT:PSS傳導層）亦可能尤其作為用於第一及第二電極3、7之透明材料。第一及第二電極3、7之厚度通常在2至500 nm範圍內，尤其較佳在50至200 nm範圍內。超薄透明或半透明金屬層為尤其較佳且厚度在2至20 nm範圍內。

【0075】 第一電極3可塗覆於適當基板2上。較佳地，基板2為實質上透明

的（無色且透明的，有色且透明的或澄清且透明的），尤其在主動材料（電子供體及受體材料）之吸收光譜的波長範圍中，且使其可通過外部光，諸如日光。基板2之實例包括玻璃基板及聚合物基板。用於基板之聚合物之非限制性實例包括聚醚砜（PES）、聚丙烯酸酯（PAR）、聚醚-醯亞胺（PEI）、聚萘二甲酸伸乙酯（PEN）、聚對苯二甲酸伸乙酯（PET）、聚苯硫醚（PPS）、聚烯丙酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯（PC）、三乙酸纖維素（TAC）及乙酸丙酸纖維素（CAP）。當選擇適合之基板2時，其較佳適用於層化體之連續捲軸式生產製程。基板2可另外具有其他功能塗層。在本文中，抗反射修整面層、抗反射劑、UV阻擋劑及氣體及水分阻擋層為較佳。基板2可具有單層結構，其包含至少一種材料之混合物。在另一具體實例中，其可具有多層結構，該結構包含一個配置於另一個上方之層，該等層中各包含至少兩種類型之材料。

【0076】 電子傳輸層4較佳由至少一種選自由以下組成之群的材料形成：鈦；n型半導體金屬氧化物，諸如 TiO_x 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 MoO_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 Zn_2 、 SnO_3 、 BaTiO_3 及 BaSnO_3 ；或有機半導體，諸如基於苯基-C61-丁酸甲酯（PCBM）之有機半導體，其中在基於ITO之第一電極3之情形下，包含 TiO_x 之電子傳輸層4為尤其較佳，且其中在基於Al之第一電極3之情形下，包含鈦之電子傳輸層4為尤其較佳。電子傳輸層4之厚度通常在2 nm至500 nm範圍內，尤其較佳在10至200 nm範圍內。

【0077】 方法步驟i)中所提供之前驅體之光主動層5由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料製成。較佳光主動層為上文關於製備本發明之層狀體之方法所述的彼等層。尤其較佳光主動層5包含上面塗有具有鈣鈦礦型晶體結構之材料的多孔介電骨架材料。此類多孔材料已在關於製造本發明之層狀體的方法描述。

【0078】 方法步驟ii)中，多層前驅體之光主動層5與包含導電聚合物a)及有機溶劑b)之塗層組成物A)至少部分重疊，且在方法步驟iii)中，自方法

步驟ii) 中所重疊之組成物A) 至少部分移除有機溶劑b)，從而獲得重疊於光主動層5上之導電電洞傳輸層6。製備光伏打元件之方法的方法步驟ii) 及iii) 基本上對應於製備本發明之層狀體之方法的方法步驟II) 及III)。較佳塗層組成物A) 為已在關於方法步驟II) 提及的塗層組成物，且在方法步驟ii) 中將光主動層5與塗層組成物A) 重疊之較佳條件及在方法步驟iii) 中移除有機溶劑b) 之方式對應於關於方法步驟II) 及III) 提及之較佳條件。

【0079】 在方法步驟iv) 中，將電洞傳輸層6與第二電極7至少部分重疊，其中第二電極7可由前文作為第一及第二電極3、7之適合材料提及的任何材料製成。

【0080】 亦藉由可藉由本發明之製備光伏打元件之方法獲得的光伏打元件、藉由此方法所獲得之光伏打元件為解決上述目的做出貢獻，其中光伏打元件較佳為具有反向結構之太陽能電池。

【圖示簡單說明】

【0081】 現藉助於測試方法及非限制性圖式及實施例更詳細地解釋本發明。

[圖1]展示可藉由製備光伏打元件1之方法獲得的本發明之層的次序的示意圖，其中光伏打元件1為具有反向結構之太陽能電池。其包含玻璃基板2，在上面由例如ITO塗覆充當陰極層之透明第一電極3。第一電極3後為改良電子提取之電子傳輸層4，諸如 TiO_x 層。在電子傳輸層4上塗覆由具有鈣鈦礦型晶體結構之材料（例如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ）製成之光主動層5。在光主動層5上塗覆充當電洞傳輸層6之導電聚合物層，其較佳基於聚噻吩與相對離子之鹽或複合物。在導電聚合物層6上塗覆充當陽極層之不透明第二電極7，諸如銀層。在具有反向結構之太陽能電池的此特定具體實例中，光由下方穿過玻璃基板及透明第一電極3到達光主動層（藉由圖1中之箭頭指示）。圖1中之虛線圈指示本發明之層狀結構。

[圖2]展示圖1中所示之光伏打元件之層的次序的示意圖，不同之處為第一電極3由不透明材料製成，諸如鋁層，且第二電極7為透明層，例如金屬層，其以平行條帶形式或以網格形式塗覆或基於導電聚合物，諸如PEDOT。在具有反向結構之太陽能電池之此特定具體實例中，光自上方穿過第二電極7及導電聚合物6之透明層到達光主動層（藉由圖2中之箭頭指示）。圖2中之虛線圈再次指示本發明之層狀結構。

[圖3]展示圖1中所示之光伏打電池件之層的次序的示意圖，其不同之處為第二電極7亦為透明層。在具有反向結構之太陽能電池之此特定具體實例中，光自下方穿過玻璃基板及透明第一電極3且自上方穿過第二電極7及導電聚合物6之透明層到達光主動層（藉由圖3中之箭頭指示）。圖3中之虛線圈再次指示本發明之層狀結構。

【實施方式】

測試方法

【0082】 為評估本發明之方法中所用之組成物之層對光主動層之功能特性，程序為如下：

基板清潔

【0083】 在使用之前藉由以下方法清潔經ITO預塗之玻璃基板（5 cm×5 cm）：

1. 用丙酮、異丙醇及水充分沖洗，
2. 在70°C下於浴液中於0.3%濃度之Mucasol溶液（Merz）中超音波處理15分鐘，
3. 用水充分沖洗，
4. 藉由於離心機中甩乾，
5. 在使用之前直接UV/臭氧處理（PR-100, UVP公司, Cambridge, GB）15分

鐘。

TiO_x平層（根據文獻：Docampo等人, Nature Comm. 2013）

用溶液處理次氧化鈦（TiO_x）平層。該方法包含塗覆四種溶液：

a) 鹽酸（HCl）儲備溶液1：

將0.5 g濃HCl（37 wt.%，工業級，AppliChem）添加至1.55 g異丙醇（無水，99.5%，Sigma-Aldrich）中且於空氣中攪拌15分鐘，得到2 M HCl儲備溶液。

b) HCl儲備溶液2：

用34.5 g異丙醇（無水，99.5%，Sigma-Aldrich）稀釋600 μL HCl儲備溶液1且在氮氣下攪拌約12小時，得到0.026 M HCl儲備溶液。

c) TiO_x前驅溶液1：

使用微量吸管將554 μL異丙醇鈦(IV)（99.99%，以痕量金屬計，Sigma-Aldrich）添加至3.00 g異丙醇中，繼而攪拌15分鐘。所有處理均在氮氣下於手套箱中進行。

d) TiO_x前驅溶液2：

藉由在劇烈攪拌下滴加將3.00 g HCl儲備溶液2緩慢添加至3.00 g TiO_x前驅溶液1中。攪拌溶液15分鐘，隨後經由0.45 μm PTFE針筒過濾器過濾。應使用新鮮溶液。

【0084】 隨後藉由在2000 rpm下旋塗60秒將溶液塗覆於經清潔之ITO基板，隨後在空氣中於加熱盤上在300°C下乾燥30分鐘，在乾燥前，清潔TiO_x之邊緣以使其與隨後製造之元件能夠充分接觸。此對ITO之熱處理不會損害其最初之導電率。

主動層（根據Jeng等人, Adv. Mat. 2013）

鈣鈦礦前驅溶液：

【0085】 以1:1等莫耳比（30 wt.%）將0.56 g碘化鉛(II)（PbI₂，99%，

Sigma-Aldrich) 及0.19 g 碘化甲基銨 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, Solaronix) 溶解於螺旋蓋丸劑瓶中之2.5 g N,N-二甲基甲醯胺 (DMF, 無水, 99.8%, Sigma-Aldrich) 中, 且在60°C 下攪拌12小時或直至所有材料溶解為止。所有處理及加工均在氮氣下於手套箱中進行。

鈣鈦礦光主動層元件製備：

【0086】 現將鈣鈦礦前驅溶液滴於ITO/ TiO_x 基板上, 且將多餘溶液藉由在3000 rpm下使用200 rpm/s之旋轉加速度旋塗30秒甩掉。在塗佈方法及尤其在高溫下進行乾燥步驟期間, 形成深紫色吸光鈣鈦礦 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。隨後將層於加熱盤上在100°C 下直接乾燥15分鐘, 繼而在130°C 下於空氣中乾燥2分鐘。

沈積導電PEDOT:相對離子層

【0087】 為製造PEDOT:相對離子層 (電洞傳輸層), 將分散液塗覆於上述光主動層 (層次序為玻璃基板/ITO/ TiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作為前驅體 (參看樣品製備)) 上。藉助於滴管將塗層組成物塗覆於前驅體層 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層上以完全覆蓋該區域。藉由旋塗 (條件: 在約1,000 rpm下於空氣中20秒) 甩掉過量分散液。之後, 以兩個步驟於加熱盤上執行乾燥方法: 在80°C 下於空氣中5分鐘, 繼而在130°C 下在氮氣下10分鐘。

OPV電池

【0088】 為進一步測試塗層組成物, 製造具有以下玻璃基板/ITO/ TiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /導電PEDOT:相對離子層/銀之反向層結構之OPV電池, 所塗覆 TiO_x 之層厚度為約70奈米, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之層厚度為約200-250 nm且PEDOT:相對離子為約100 nm, 以根據上文已述之說明的既定次序。在 $<5 \times 10^{-6}$ 毫巴下使用減壓氣相沈積單元 (Edwards) 穿過遮罩對具有300 nm之層厚度的銀電極進行氣相沈積, 其中氣相沈積速率為約10 Å/s。遮罩界定0.28 cm^2 之光主動區。為進行精確的光電流量測, 用刮刀小心刮擦個別電池, 因此減至精確界定之面積以

避免由於導電PEDOT:相對離子或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PI}_3$ 而另外收集電流的邊緣作用。為進行量測，施用像素遮罩以界定量測之精確主動區。此外，在基板邊緣移除所有層且塗敷液體銀塗料而使得與ITO充分接觸以進行元件量測。現在，元件即用於電流-電壓量測及光伏打效能鑑定。

表面溶解特性

【0089】 藉由以下方法檢驗光主動層（諸如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層）之表面溶解情況。

a) 將有機溶劑b) 之靜止膜塗覆於光主動層上30秒，其中光主動層之厚度在100-300 nm範圍內（用滴管將液體膜塗覆在主定層上之大區域上）；

b) 用甲苯洗去靜止膜；

c) 在2000 rpm下旋轉經洗滌之膜30秒；

d) 於加熱板上在80°C下乾燥經旋轉之膜1分鐘。

【0090】 若在覆蓋期間發生表面溶解，則此導致膜之接觸區域之顏色或強度之可見改變。藉由組成物達成之表面溶解作用藉由UV / Vis光譜法（PerkinElmer Lambda 900）量測。在此上下文中，量測未處理主動層之吸光值且在塗覆液體膜之前及在洗去及乾燥之後於完全相同位置進行比較。為進行比較，選擇490 nm之波長。隨一波長下之吸光值變化表示材料之吸光值下降及相關之材料脫離。若液體膜不會引起任何表面溶解，則表面保持不變，若完全溶解，則膜在接觸區域被移除。490 nm下之吸光值變化 ΔA 根據下式計算：

$$\Delta A = (A_0 - A_D)/A_0 \times 100 \%$$

其中 A_0 為溶解前的吸光值且 A_D 為溶解後的吸光值。在測定 A_0 及 A_D 值時，必須扣除上面塗覆光主動層之基板的吸光值（ $A_0 = A_{0\text{測試值}} - A_{\text{基板}}$ ； $A_D = A_{D\text{測試值}} - A_{\text{基板}}$ ）。

電池鑑定

【0091】 藉由具有1.5 AM光譜之日光模擬器（1,000 W石英-鹵素-鎢燈，

Atlas Solar Celltest 575) 量測所製造之鈣鈦礦PV電池。可藉由所插入之光柵濾光器使光強度減弱。藉由Si光電池量測樣品平面之該強度且為約 $1,000 \text{ W/m}^2$ 。藉由日射強度計 (CM10) 預先校準Si光電池。藉由熱感測器 (PT100+testtherm 9010) 測定樣品槽座之溫度且在量測期間最大為 40°C 。經由電纜將OPV電池之兩個接觸點連接於電流/電壓源 (Keithley 2800)。量測前，將電池浸在光中5分鐘來活化 TiO_x 以獲得完整功能及再現性。為進行量測，在 -1.0 V 至 1.5 V 且返回 -1.0 V 之電壓範圍內掃描電池且量測光電流。量測步驟為每5秒 0.01 V 以獲得完整電荷平衡及避免遲滯效應。每個電池總計進行三次量測，第一次在黑暗中，隨後在照明下且最後再次在黑暗中，以保證電池在照明之後完全起作用。經由基於電腦之Labview程式記錄資料。此產生二極體之典型電流密度/電壓特徵線，可自該特徵線直接確定或藉由根據歐洲標準EN 60904-3計算來確定OPV特徵資料，諸如「開路電壓」(V_{oc})、「短路電流密度」(J_{sc})、填充因子(FF)及效率或有效性(Eff.)。隨後根據方程式1計算填充因子：

$$\text{方程式 1: } FF = \frac{V_{mmp} J_{mmp}}{V_{oc} J_{sc}}$$

其中 V_{mmp} 為照明下之電池之特徵線上的「最大功率點」(mmp)之電壓密度且 J_{mmp} 為電流密度。

導電率：

【0092】 導電率意謂比電阻之倒數。比電阻自導電聚合物層之表面電阻及層厚度之乘積計算。根據DIN EN ISO 3915測定導電聚合物之表面電阻。具體而言，藉助於旋塗器將待研究之聚合物以均質膜形式塗覆於藉由上述基板清潔方法充分清潔之尺寸為 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 之玻璃基板。在此程序中，藉助於滴管將塗層組成物塗覆於基板以完全覆蓋該區域且直接藉由旋塗甩掉。塗層組成物之旋轉條件為在約 $1,000 \text{ rpm}$ 下於空氣中20秒。之後，於加熱盤上執行乾燥方法（在 200°C 下於空氣中3分鐘）。為測試實施例6及7（比較實施例），在 130°C 下於空氣

中在加熱盤上執行乾燥方法15分鐘。在所有情況下，經由遮罩以2.0 cm之距離於聚合物層上氣相沈積2.0 cm長之銀電極。隨後藉由用刮刀刮出兩道溝線將電極之間的層之方形區域自層之剩餘部分電分離。藉助於歐姆表（Keithley 614）量測Ag電極之間的表面電阻。

【0093】 藉助於Stylus表面輪廓儀（Dektac 150, Veeco）在刮去之位置測定聚合物層之厚度。

固體含量：

【0094】 藉由重量測定法使用精密天平（Mettler AE 240）測定固體含量。首先稱重包括蓋之空稱重瓶（重量A）。隨後將約3 g欲分析分散液快速填充於瓶中，藉由封蓋且再次稱重以測定精確總重量B。隨後將瓶去蓋置於通風櫥中約3小時以使揮發性溶劑在室溫下蒸發。在第二步驟中，將瓶置於通風乾燥烘箱（Mettler UNB200）中在100°C下16-17小時。當自烘箱移出樣品瓶時，由於乾燥分散液材料之吸濕性質，立即蓋上玻璃蓋很重要。10-15分鐘冷卻階段後，再次稱重包括蓋之該瓶以測定重量C。總是重複測定2個樣品。

【0095】 固體含量之計算：固體含量wt.% = $100 \times (C-A)/(B-A)$

藉由卡爾-費歇爾滴定（Karl-Fischer titration）量測水含量：

【0096】 藉由卡爾費歇爾滴定測定水含量。將具有703滴定架之Metrohm 787 KF Titrino用於此目的。用分析級甲醇填充滴定容器以使得約1 cm鉑電極浸沒。隨後吸入約5 ml赫德諾緩衝酸（Hydranal buffer acid）。藉由開始KFT程式自動乾燥滴定池。當訊息「KFT經調節」出現時完成製備。隨後使用注射器將約5 ml欲分析分散液引入滴定容器中且藉由返回稱重注射器測定分散液之精確質量。隨後開始滴定。量測值以三個個別量測值之平均值形式測定。

鐵含量：

【0097】 藉由感應耦合電漿光發射光譜測定法（ICP-OES）使用配備有

Autosamples Cetac ASX-520及Smart-Analyser-Vision軟體之ICP-OES Spectroblue 測定鐵含量。

實施例1

【0098】 在配備有機械攪拌器之1 L三頸圓底燒瓶中，將7.9 g 3,4-伸乙二氧基噻吩（Heraeus Precious Metals股份有限公司,德國（Germany））添加至130 g 第三丁基甲醚、215 g磺化嵌段共聚物於環己烷/庚烷混合物中之溶液（Kraton Nexar MD 9150，11.0%固體）及9 g對甲苯磺酸（Aldrich）的混合物中，且攪拌30分鐘。添加15 g過氧化二苯甲醯基（Aldrich）且加熱混合物至迴流。6小時後，使混合物冷卻至室溫且用1175 g第三丁基甲醚稀釋。兩天後，濾出殘餘固體且藉由透濾（陶瓷過濾膜（Pall Schumasisiv，孔徑50 nm，部件號88519721）純化濾液以移除<50 nm之低分子量雜質。純化後，測定出固體含量為2.1%。

分析

【0099】 固體含量：2.1%（重量測定法）

水含量：0.2%（卡爾-費歇爾-滴定）

溶劑組成：88%甲基第三丁醚、6%環己烷、6%正庚烷；

PEDOT:相對離子比率：1:3（w/w）

鐵含量：小於10 ppm

實施例2：

【0100】 向配備有機械攪拌器之3 L三頸圓底燒瓶中饋入1233 g 甲苯（Aldrich）、19.1 g過氧化二苯甲醯基（158 mmol；Aldrich）、282 g磺化嵌段共聚物於環己烷/庚烷-混合物中之溶液（Kraton Nexar MD 9150，11.0%固體）及46 g對甲苯磺酸（240 mmol，Aldrich）。在攪拌之同時用氮氣淨化混合物30分鐘。加熱至60℃後，經1小時逐滴添加溶解於137 g 甲苯中之10 g 3,4-伸乙二氧基噻吩（70 mmol；Clevios MV2；Heraeus Precious Metals股份有限公司,德國）。再在60

℃下攪拌分散液4小時。冷卻至室溫後，使分散液靜置一週，隨後藉由過濾移除固體。

分析：

【0101】 固體含量：2.6%（重量分析法）

殘餘水：0.1%（卡爾-費歇爾-滴定）

導電率：0.2 S/cm

溶劑組成：86%甲苯、7%環己烷、7%正庚烷

PEDOT:相對離子比率：1:3（w/w）

鐵含量：小於10 ppm

實施例3：

【0102】 類似於實施例2進行聚合，其例外之處在於使用庚烷作為溶劑。

分析：

【0103】 固體含量：2.6%（重量分析法）

殘餘水：0.2 %（卡爾-費歇爾-滴定）

導電率：0.2 S/cm

鐵含量：小於10 ppm

實施例4：

【0104】 類似於實施例2進行聚合，其例外之處在於使用甲基-第三丁醚及乙酸乙酯之混合物（50:50 w/w）作為溶劑。

分析：

【0105】 固體含量：2.6%（重量分析法）

殘餘水：0.2 %（卡爾-費歇爾-滴定）

導電率：2.0 S/cm

鐵含量：小於10 ppm

比較實施例1

【0106】 根據DE 10 2007 041722 A1之實施例2製備PEDOT:PSS分散液。

分析：

【0107】 固體含量：1.3 %（重量分析法）

【0108】 水含量：98.7%

導電率：0.1 S/cm（無二甲亞碸）

PEDOT: PSS比率1:2.5

鐵含量：小於10 ppm

比較實施例2

【0109】 根據WO 2014/154360 A2之組成物1a製備分散液。

分析：

【0110】 固體含量：0.7 %（重量分析法）

水含量：6%水

導電率：100 S/cm

PEDOT: PSS比率1:2.66

溶劑：水；乙二醇；丙二醇；乙醇；異丙醇；二氯苯

鐵含量：小於10 ppm

塗層組成物	主要溶劑	固體含量 wt.%	水含量 wt%	導電率 Scm ⁻¹
實施例2（本發明）	甲苯	2.6	0.1	0.2
實施例3（本發明）	庚烷	2.6	0.2	0.2
實施例4（本發明）	MTBE:EA（1:1）	2.8	0.2	2.0
比較實施例1	水	1.3	98.7	0.1
比較實施例2	丙二醇/EG	0.7	6	100

表1：本發明及比較實施例之所有塗層組成物以及溶劑類型或系統、水及固體之含量及導電率的列表。

實施例5

【0111】 此實施例包含用於進一步鑑定基於溶劑之PEDOT分散液及獲得其塗層特性的實驗。

【0112】 在表面溶解特性之研究中，對於作為本發明塗層組成物之一部分的可能溶劑，30秒溶劑暴露後未發現CH₃NH₃PbI₃層表面溶解（490 nm）（參見表2）。將>5%之吸光值降低評估為表面溶解過程。在>50%之情形下，甚至可用裸眼發現顏色及強度之明顯變化，此顯示層完全移除，從而因此明確展現吸光值降低大於50%。水、乙二醇、二乙二醇及異丙醇（任何極性醇）完全溶解主動層。另一方面，基於非極性有機溶劑之塗層組成物不顯示表面溶解特性。

批料 / 塗層組成物	ΔA [%]	溶劑之偶極矩 [D]	溶劑之介電常數 [×10 ⁻³⁰ Cm]
水	>95	1.85 D	80
異丙醇	>95	1.66 D	18
異丁醇	22	1.79 D	16.68
1-辛醇	8	1.68 D	10.30
乙二醇	>95	2.28 D	39
二乙二醇	>95	2.69 D	31.70
丙二醇	64	2.27 D	32
四氫呋喃	>95	1.63 D	7.5
甲苯	3	0.36 D	2.38
庚烷	5	0.35 D	1.92
苯甲酸丁酯	4	1.54 D	5.52
乙酸乙酯	10	1.78 D	6.02
甲基-第三丁醚（MTBE）	3	1.4 D	2.6
六甲基二矽氧烷	<2	0.8 D	2.2
聚矽氧烷	<2	0.6-0.9 D	<3
苯甲醚	2	1.38 D	4.33
二甲苯	2	0.07 D	2.2
二氯苯	2	2.14 D	9.8
萘滿	2	0.61 D	2.77

表2：對於用於比較之所選溶劑，在30秒作用時間後藉由490 nm之特徵波長下吸光值之降低以及所選溶劑之偶極矩及介電常數顯示的CH₃NH₃PbI₃表面溶解特性。

【0113】 表3顯示相較於比較實施例之塗層組成物，本發明之塗層組成物

均在主動層CH₃NH₃PbI₃上展示較佳膜形成。觀察到極優良潤濕性，從而指示與其下主動層之良好相容性。

塗層組成物	組成物溶劑	膜形成
實施例2	甲苯	++
實施例3	庚烷	++
實施例4	MTBE: EA(1:1)	++
比較實施例1	水	--
比較實施例2	丙二醇/EG	--

表3：藉由導電聚合物塗層組成物形成膜。

++=無缺陷均質層；+=均質層，層中具有<30面積%電洞缺陷；0=均質層，層中具有超過30至60面積%電洞缺陷；-=層中具有超過60面積%電洞缺陷；--=不形成層-起脊

實施例6

【0114】 實施例6顯示與比較實施例1及2所製備之分散液相比，使用實施例2中所製備之分散液的鈣鈦礦型太陽能電池的元件效能。

【0115】 為在作為前驅體之玻璃基板/ITO/TiO_x/CH₃NH₃PbI₃之相同層次序中測試基於比較實施例1之水性分散液或比較實施例2之基於溶劑之分散液的比較實施例，又在CH₃NH₃PbI₃層上形成導電聚合物層。藉助於滴管將分散液塗覆於前驅體之CH₃NH₃PbI₃層以完全涵蓋該區域，且立即藉由旋塗甩掉（條件：在約1500 rpm下於空氣中30秒）。之後，以兩個步驟於加熱盤上執行乾燥方法：在80℃下於空氣中5分鐘，繼而在130℃下在氮氣下10分鐘。

OPV電池	PEDOT:相對離子型塗層組成物	活性面積 [cm ²]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA·cm ⁻²]	FF	Eff [%].
電池a)	實施例2	0.28	0.41	7.08	0.40	1.15
電池b)	比較實施例1	0.28	0	0	0	0.00
電池c)	比較實施例2	0.28	0	0	0	0.00

【0116】 表4：電池之光伏打元件特性資料，其中在電池a)中，塗層組成物根據本發明如實施例2中自甲苯獲得，且在電池b)中參考材料如比較實施例具有基於比較實施例1之水性分散液的塗層組成物，或在電池c)中，塗層組成

物基於比較實施例2之分散液。

【0117】 工作鈣鈦礦PV電池可由本發明之實施例2製造。根據光伏電池之定義，元件以 7.10 mA cm^{-2} 之 J_{sc} 、0.45之FF及> 0%之效率工作。 $J_{sc}>0 \text{ mA cm}^{-2}$ 顯示光反應及自入射光產生之電流。比較實施例1及2中所獲得之塗層組成物參考材料不適用於製造鈣鈦礦PV電池，因為溶劑系統與活性材料鈣鈦礦因完全溶解而不相容。

【符號說明】

【0118】

- 1:光伏打元件
- 2:玻璃基板
- 3:第一電極
- 4:電子傳輸層
- 5:光主動主動層
- 6:電洞傳輸層/導電聚合物層
- 7:第二電極
- h^+ :電洞
- e^- :電子

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種分散液，其包含：

- a) 陽離子聚噻吩與相對離子之鹽或複合物；
- b) 有機溶劑

其中以該分散液之總重量計，該分散液之鐵含量小於100 ppm。

【請求項2】如申請專利範圍第1項之分散液，其中以該分散液之總重量計，該分散液之鐵含量小於50 ppm。

【請求項3】如申請專利範圍第2項之分散液，其中以該分散液之總重量計，該分散液之鐵含量小於10 ppm。

【請求項4】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中該有機溶劑b)之介電常數為 1×10^{-30} 至 20×10^{-30} 。

【請求項5】如申請專利範圍第4項之分散液，其中該有機溶劑b)之介電常數為 1×10^{-30} 至 17×10^{-30} 。

【請求項6】如申請專利範圍第5項之分散液，其中該有機溶劑b)之介電常數為 1×10^{-30} 至 7×10^{-30} 。

【請求項7】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中該有機溶劑b)之 ΔA 值小於5%，其中 ΔA 值藉由式(I)計算

$$\Delta A = (A_0 - A_D) / A_0 \times 100 \% \quad (I)$$

其中 A_0 為 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 層與該溶劑重疊30秒之前之吸光值，且 A_D 為之後之吸光值，在各情形下在490 nm下測定。

【請求項8】如申請專利範圍第7項之分散液，其中該有機溶劑b)之 ΔA 值小於2.5%。

【請求項9】如申請專利範圍第8項之分散液，其中該有機溶劑b)之 ΔA 值小於1%。

【請求項10】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中該聚合相對離子為共聚物，其包含聚合苯乙烯單體單元，該等苯乙烯單體單元的至少一部分經磺化；及聚合非磺化單體單元，且其中以該共聚物中單體單元之總量計，該等非磺化單體單元之莫耳比為至少5%。

【請求項11】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中該相對離子為具有結構A-B-C-B-A之氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物，其中嵌段A對應於至少部分經第三丁基取代之聚苯乙烯嵌段，嵌段B對應於交替共聚之乙烯-丙烯單元之嵌段且嵌段C對應於磺化聚苯乙烯嵌段。

【請求項12】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中藉由用該分散液塗佈玻璃基板且在200°C下於加熱盤上乾燥3分鐘後獲得之層結構所製造之導電層的導電率為至少0.2 S/cm。

【請求項13】如申請專利範圍第12項之分散液，其中該導電率為至少1 S/cm。

【請求項14】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之分散液，其中該分散液之水含量為小於2 wt-%。

【請求項15】如申請專利範圍第14項之分散液，其中該分散液之水含量為小於0.5 wt-%。

【發明圖式】

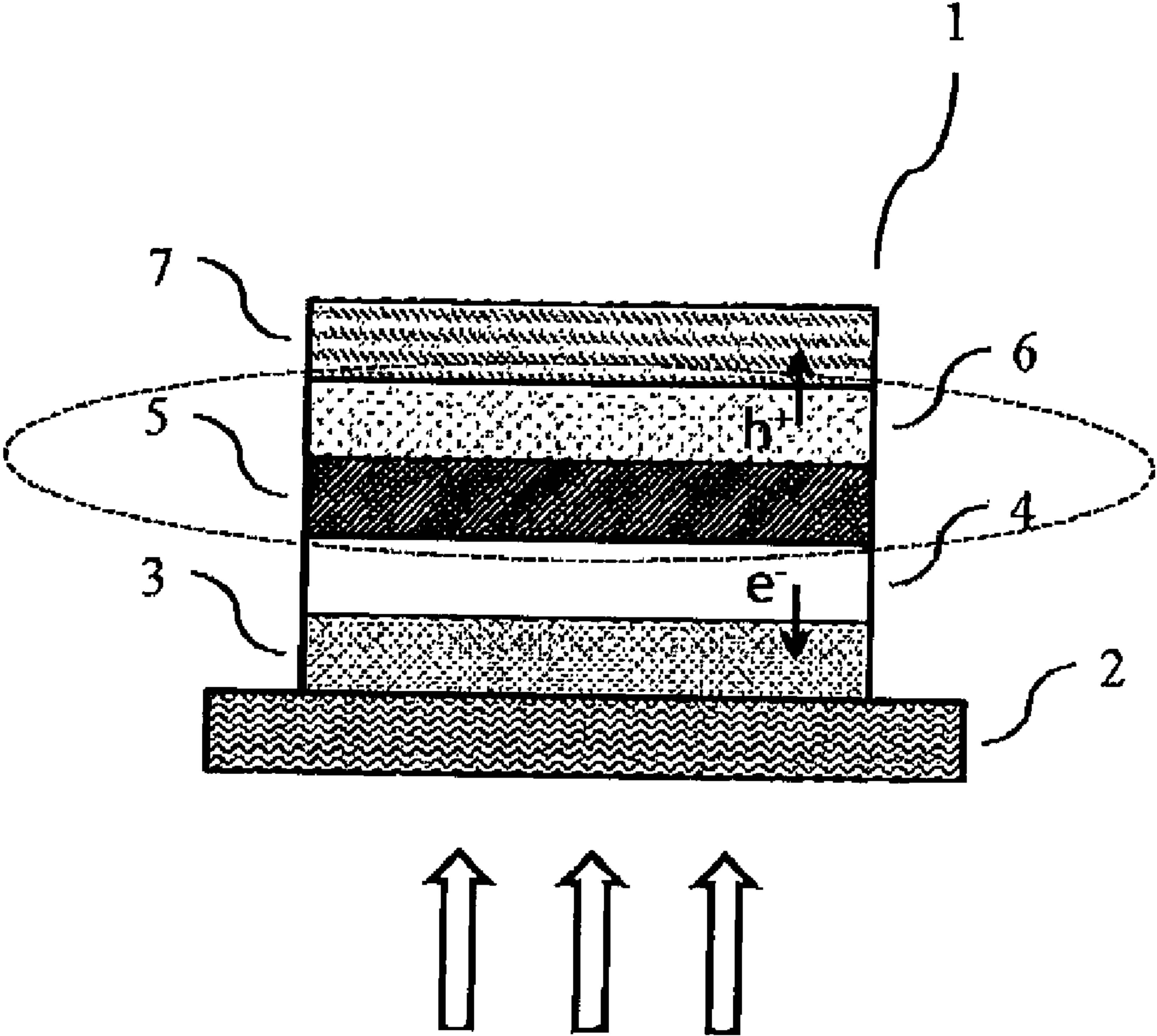


圖1

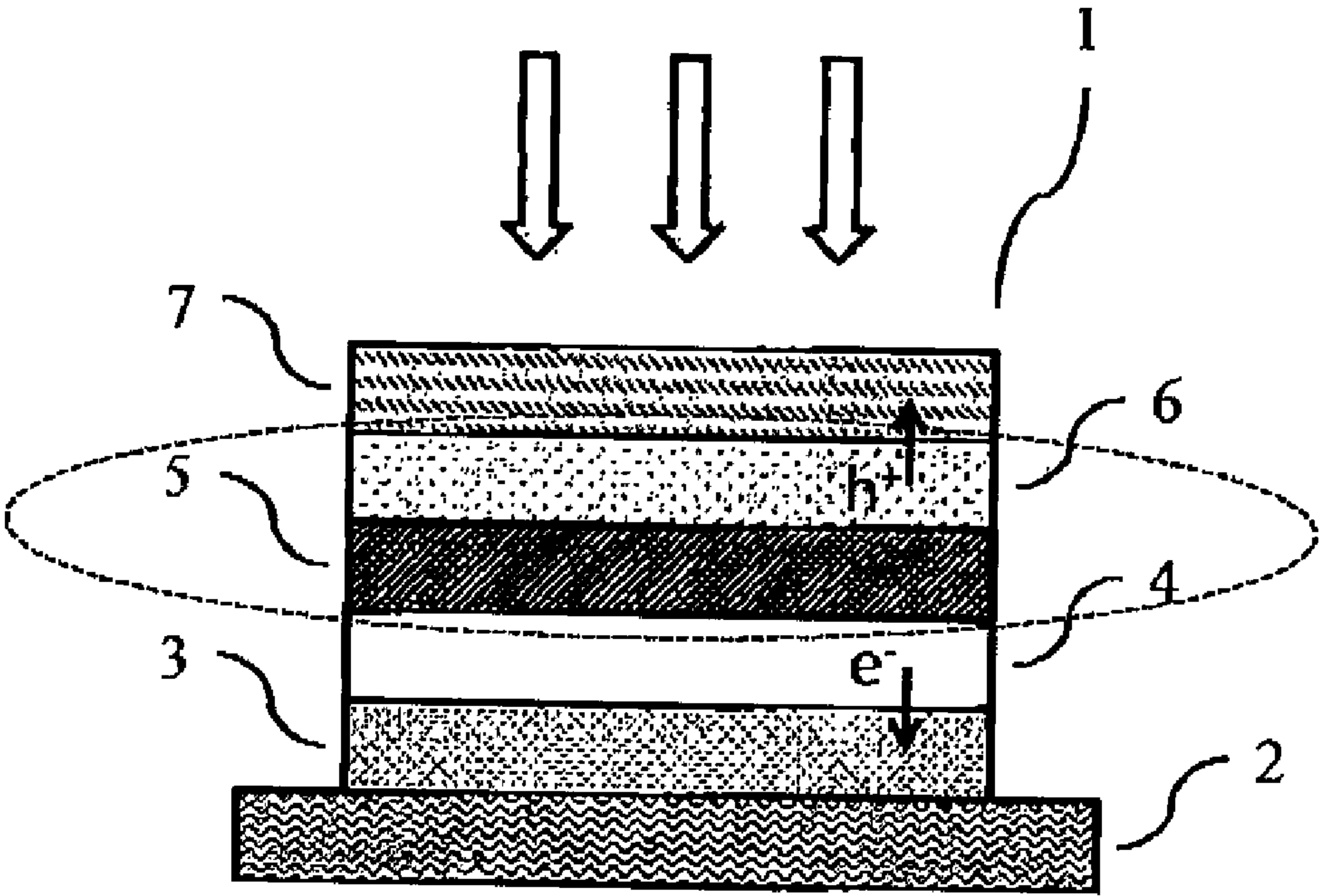


圖2

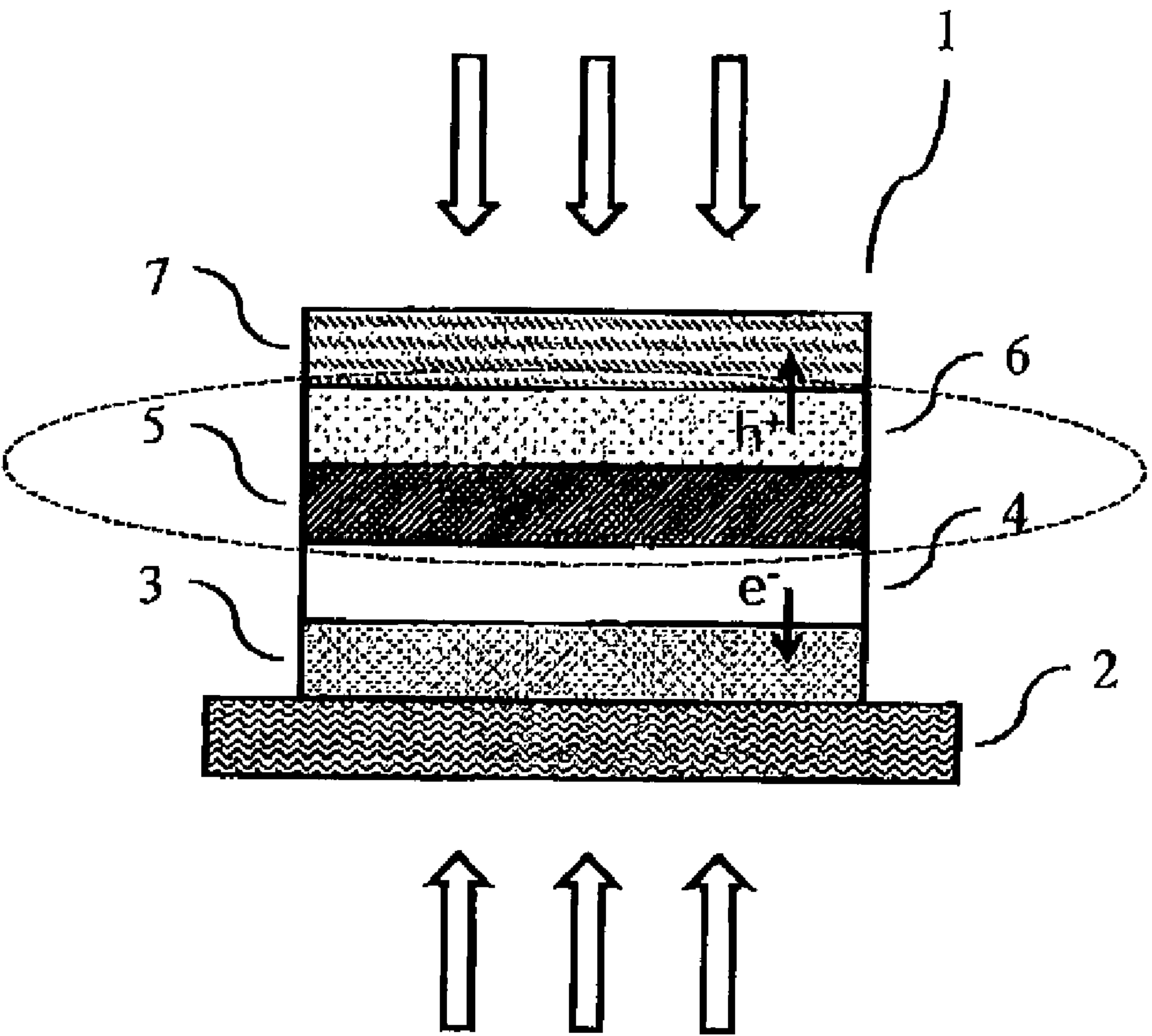


圖3