100. 6. 20
年 月 日修(更)正本
6975TW 乾淨版
含圖式
公告本

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：96129509
※ 申請日期：96-08-10 ※IPC 分類：H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/48 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

具有樹狀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：（中文/英文） 中華民國 TW

三、發明人：（共4人）

(1) 姓 名：（中文/英文）
林唯芳/ WEI-FAN SU
國 籍：（中文/英文）
中華民國 TW

(2) 姓　名：(中文/英文)
陳俊維/ CHUN-WEI CHEN
國　籍：(中文/英文)
中華民國 TW

(3) 姓　名：(中文/英文)
吳季珍/ JIH-JEN WU
國　籍：(中文/英文)
中華民國 TW

(4) 姓　名：(中文/英文)
林雲躍/ YUN-YUE LIN
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：　年　月　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樹狀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。即使奈米粒子與高分子有良好的摻混，但是由於傳輸路徑非直線，使得電荷

傳輸速度受限。

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樹狀奈米結構之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樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與共軛高分子填料形成光作用層，由於原位合成的樹幹部可以提供長直的傳輸路徑傳輸電子，而且樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積可以提供電子-電洞分離，達到倍數提高太陽能電池的能量轉換效率。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與傳送電荷。上述之多層結構包含一陰極、一導電金屬層、一光作用層（photo-active layer）、一電洞傳導層與一陽極。上述之光作用層包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與一共軛高分子填料，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），樹狀奈米結構包含一樹幹部與一樹枝部，樹幹部係

原位形成於導電金屬層表面，樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離。

【實施方式】

本發明在此所探討的方向為一種具有樹狀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。

本發明之第一實施例揭露一種具有多層結構之太陽能電池，多層結構係用以產生與傳送電荷。參考第一圖所示，上述之多層結構包含一陰極 10、一導電金屬層 20、一光作用層 30(photo-active layer)、一電洞傳導層 40 與一陽極 50。上述之光作用層 30 包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）34 與一共軛高分子填料 32，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），樹狀奈米結構 34 包含一樹幹部 34B 與一樹枝部 34A，樹幹部 34B 係原位形

成於導電金屬層表面，樹幹部 34B 係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部 34A 與共軛高分子填料 32 的大接觸面積提供電子-電洞分離。

上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm，較佳者小於或等於 150 nm。樹幹部的直徑大於或等於 30 nm，較佳者大於或等於 50 nm。樹幹部的長度大於或等於 50 nm，較佳者大於或等於 100 nm。相對來說，樹枝部的直徑小於或等於 10 nm，其長度小於或等於 30 nm。

上述之樹幹部材料係選自下列族群中之一者：無機材料、金屬材料、無機與金屬材料之混合物；較佳者，包含下列族群中之一者或其合金：TiO_2, CdS, FeS, 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。

於本實施例中，上述之樹幹部與樹枝部材料可以相同或不同。樹枝部材料亦選自下列族群中之一者：無機材料、金屬材料、無機與金屬材料之混合物；較佳者，包含下列族群中之一者或其合金：TiO_2, CdS, FeS, 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。此外，較佳的陰極材料為 ITO (indium tin oxide) 或 FTO (fluorine-doped tin oxide)，較佳的導電金屬層材料為

金，較佳的陽極材料為金。

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，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。更佳者，包括下列族群中之一種或多種者：poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、MDMO-PPV、polybithiophene、poly(3-alkylthiophene)、poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)。

本發明之第二實施例揭露一種具有多層結構之太陽能電池，其中，多層結構包含一陰極、一光作用層(photo-active layer)、一電洞傳導層與一陽極。上述之光作用層包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與一共軛高分子填料，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor)，樹狀奈米結構包含一樹幹部與一樹枝部，樹幹部係

原位形成於陰極表面，樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離。此外，上述樹幹部之原位形成反應包含下列族群中之一者：氣相蒸鍍法、模板法與化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)。

上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm，較佳者小於或等於 150 nm。樹幹部的直徑大於或等於 30 nm，較佳者大於或等於 50 nm。樹幹部的長度大於或等於 50 nm，較佳者大於或等於 100 nm。相對來說，樹枝部的直徑小於或等於 10 nm，其長度小於或等於 30 nm。此外，於本實施例中，上述之樹幹部材料、樹枝部材料、陰極材料、陽極材料、共軛性高分子填料的選擇與第一實施例相同。

本發明之第三實施例揭露一種太陽能電池的形成方法，首先，提供一陰極層，其可以藉由蒸鍍、濺鍍或塗佈的方式形成，並形成一導電金屬層於陰極層上。接著，原位形成複數個樹幹部於導電金屬層上。其次，提供一溶液，溶液包含一共軛高分子填料與複數個樹枝部，上述樹枝部係另外藉由溶膠-凝膠法(Sol－gel method)合成。然後，導入（infiltration）溶液於複數個樹幹部的間隙中，以便於複數個樹枝部沈積（deposit）於樹幹部上（兩者之間鍵結力的常

見型式為凡得瓦力），藉此形成一樹狀奈米結構，同時使得高分子填料包覆填滿樹狀奈米結構，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離，樹狀奈米結構與共軛高分子填料合併作為太陽能電池中的一光作用層。接著，形成一電洞傳導層於光作用層上，除了協助傳導電洞的功能外，還可以填補缺縫、使表面平整。最後，形成一陽極於電洞傳導層上。

上述樹幹部之原位形成反應係在導電金屬層存在下，進行脈衝電解法（pulsed current electrolysis）所形成。此外，樹幹部與樹枝部彼此之能隙要能相互配合以便於快速傳送電子，於本實施例中，樹幹部的較佳材料為氧化鋅，由於其直接能帶間隙(3.37 ev)相當寬，因此容易與其他不同材質所製成的樹枝部配合。

以氧化鋅為例，底下就文獻中較常見的氧化鋅奈米線合成法加以介紹：

1. 氣相蒸鍍法

氣相蒸鍍法是合成一維氧化奈米材料中最簡單的方法，利用此種方法，可合成出多種氧化鋅的結構，例如奈米

線、奈米帶、奈米棒。而其合成通常都在於石英爐管中，欲合成的氧化鋅(通常是粉末狀)混合者石墨粉末，放置在一個氧化鋁或是石英爐管的中心，而此石英爐管在一水平的加熱爐管之中，可控制其中的溫度、壓力，蒸鍍時間。在蒸鍍前，利用真空幫浦抽氣至 10^{-3} torr，當達到反應溫度，氧化鋅開始被蒸鍍並且經由惰性氣體(Ar)帶到成長奈米線的基板區或是管壁上開始沉積。此種蒸鍍方法，通常因為金屬的高熔點和低蒸氣壓，必須加熱至高溫(>1000℃)才可合成。

2.模板法

一維奈米材料的化學合成方法中，模板法為其中一種，傳統的模板法以陽極處理氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide, AAO)最為常見，由於 AAO 易溶解於鹼性溶液中，以 AAO 作為模板，將奈米線材料填充入孔洞中，將 AAO 溶解之後，即得到一維奈米材料，此方法之優點在於適用性廣，可用於溶液注入或電化學法等方式。利用模板法合成氧化鋅奈米線約為 2 個步驟，(1)電鍍沉積純鋅金屬在 AAO 的細孔中使其形成鋅金屬的奈米線結構，(2)將 AAO 放置在空氣中加熱(700-800℃)使其氧化成氧化鋅奈米線結構。

3. 化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition, CVD)

化學氣相沉積法主要是一種熱裂解的反應，對於合成氧

化鋅奈米線有許多的好處，例如較低的成長溫度，可以控制原子的數目，大範圍的沉積，並且擁有高成長速率。氧化鋅奈米棒利用 CVD 法可在多種基板上合成出來，而其合成的溫度相對的比較低(約 500℃)，鋅的來源利用 Zinc acetylacetonate hydrate，其蒸發的溫度約為 130℃到 140℃，利用 N2/O2 的混和氣體當作攜帶氣體，當鋅氣體被帶到基板區時，因為溫度降低和氧氣作用成氧化鋅奈米線，沉積在基板上，一般的直徑大約為 60-80nm。

上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm，較佳者小於或等於 150 nm。樹幹部的直徑大於或等於 30 nm，較佳者大於或等於 50 nm。樹幹部的長度大於或等於 50 nm，較佳者大於或等於 100 nm。相對來說，樹枝部的直徑小於或等於 10 nm，其長度小於或等於 40 nm。

於本實施例中，上述之樹幹部材料、樹枝部材料、陰極材料、陽極材料、共軛性高分子填料的選擇與第一實施例相同。

本發明之第四實施例揭露一種太陽能電池的形成方法，首先，提供一陰極層，其可以藉由蒸鍍、濺鍍或塗佈的方式形成，並形成一導電金屬層於陰極層上。接著，原位形

成複數個樹幹部於導電金屬層上，並進行一沈積製程以沈積（deposit）複數個第一樹枝部於樹幹部表面上。其次，提供一溶液，溶液包含一共軛高分子填料與複數個第二樹枝部，上述第一樹枝部與第二樹枝部係另外藉由溶膠-凝膠法(Sol－gel method)合成。然後，導入（infiltration）溶液於複數個樹幹部的間隙中，以便於複數個第二樹枝部沈積（deposit）於樹幹部表面的第一樹枝部上（兩者之間鍵結力的常見型式為凡得瓦力），藉此形成一樹狀奈米結構，同時使得高分子填料包覆填滿樹狀奈米結構，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離，樹狀奈米結構與共軛高分子填料合併作為太陽能電池中的一光作用層。接著，形成一電洞傳導層於光作用層上，除了協助傳導電洞的功能外，還可以填補缺縫、使表面平整。最後，形成一陽極於電洞傳導層上。

上述樹幹部之原位形成反應係在導電金屬層存在下，進行脈衝電解法（pulsed current electrolysis）所形成。此外，上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm，較佳者小於或等於 150 nm。樹幹部的直徑大於或等於 30 nm，較佳者大

於或等於 50 nm。樹幹部的長度大於或等於 50 nm，較佳者大於或等於 100 nm。相對來說，第一樹枝部與第二樹枝部的直徑小於或等於 10 nm，其長度小於或等於 40 nm。

上述之第一樹枝部與第二樹枝部材料係分別為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物。較佳者，第一樹枝部與第二樹枝部材料係獨立包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

於本實施例中，上述之樹幹部材料、陰極材料、陽極材料、共軛性高分子填料的選擇與第一實施例相同。

範例 1：

形成氧化鋅樹幹部陣列

於ITO 導電玻璃上直流濺鍍一層厚度約為 10 nm 的導電金屬層-金（Au），然後，於 80℃ 進行脈衝電解法（pulsed current electrolysis）以形成氧化鋅樹幹部陣列。使用脈衝電解法時如果將 ITO 陰極作為工作電極，直接由 ITO 陰極原位形成樹幹部，樹幹會不均勻成長，所以先塗佈一層導電金屬層作

為工作電極，使電荷能夠分佈均勻，以規則地原位形成樹幹部。於電化學反應系統中，上述經濺鍍處理的基材、鉑線及Ag/AgCl 分別作為工作電極、對應電極(counter electrode)與參考電極(reference electrode)。我們使用濃度 0.0025M 的硝酸鋅水溶液為電解質，脈衝波的長度與週期分別為 0.01 和 0.1 秒，其電流密度為-2mA/cm^2。第二圖係為氧化鋅樹幹部陣列的掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)影像圖，氧化鋅樹幹部的直徑與長度分別為 50 nm 與 150 nm，樹幹部彼此間的平均間隙約為 120 nm。

範例 2：

形成二氧化鈦樹枝部

高長寬比（aspect ratio）的銳鈦礦相(anatase)二氧化鈦樹枝部係藉由四異丙基化鈦（titanium tetraisopropoxide）進行溶膠-凝膠法所製成，詳細製程請參考文獻 Y. T. Lin, T. W. Zeng, W. Z. Lai, C. W. Chen, Y. Y. Lin, Y. S. Chang, W. F. Su, Nanotechnology, 17, 5781 , (2006)。第三圖係為二氧化鈦樹枝部的高分辨穿透式電子顯微鏡（high-resolution transmission electron microscopy; HRTEM）影像圖，二氧化鈦樹枝部的直

徑與長度分別為 5 nm 與 20 nm。將共軛高分子 P3HT（Aldrich, USA）溶於氯仿中，加入上述二氧化鈦樹枝部，使其為混合溶液總重的 50 wt%。藉由旋轉塗佈法（spin coating）將混合溶液導入氧化鋅樹幹部陣列的間隙中，以便於二氧化鈦樹枝沈積（deposit）於氧化鋅樹幹部上，上述之共軛高分子 P3HT 具有電洞傳導與吸收光線功能。

範例 3：

具有樹狀奈米結構之太陽能電池製備

於空氣中，藉由旋轉塗佈法（spin coating）塗佈一層厚度 50 nm 的 PEDOT:PSS 於範例 2 形成之元件上，高導電度的 PEDOT:PSS 材料可以降低介面阻抗，還可以填補缺縫、使表面平整。於 PEDOT:PSS 材料塗佈完成後，於 120 ℃，真空下烘烤 6 小時。最後，於 $2x10^{-6}$ Torr 壓力下，熱蒸鍍一層金（Au）做為陽極。

結果 1

藉由時間相關之單光子計數儀器 [time-correlated

single photon counting (TCSPC) spectrometer, Picoquant, Inc.]以完成時間解析光激螢光光譜（time resolved photoluminescence spectroscopy）。我們使用的脈衝雷射（波長 375 nm）的平均功率為 1 mW，頻率為 40 MHz，激發時間為 70 ps。在 AM 1.5 之仿太陽光源照射下，量測範例 3 所形成元件之電流-電壓特性曲線。暫態光電流（transient photocurrent）係藉由一三倍頻 Nd:YAG 脈衝雷射（波長 355 nm，脈寬約 5 ns）。數位示波器（Tetronix TDS5052B）記錄上述訊號。膜厚係藉由 Veeco M6 表面輪廓量測儀（SURFACE PROFILER）所量測。

在共軛高分子/無機奈米材料介面的電荷分離效率可以藉由淬滅（quenching）光致發光效率與縮短光致發光壽命而得知。我們製備了四種不同樣品供後續研究，樣品 A（P3HT）係沈積純的 P3HT 於矽基板上，樣品 B（ZnO/P3HT）與樣品 C（ZnO/P3HT:TiO_2）係分別旋轉塗佈純的 P3HT 與 P3HT:TiO_2 混合物於氧化鋅樹幹部陣列中，樣品 D（ZnO/TiO_2/P3HT:TiO_2）與樣品 C 具有相似的結構，主要的差異在於樣品 D 先對氧化鋅樹幹部陣列沈積一層很薄的二氧化鈦奈米棒（nanorod）層狀物，然後才沈積 P3HT:TiO_2 混合物，上述四種樣品的厚度約為 200 nm。第四圖顯示上

述四種樣品的光致發光衰減光譜，可以發現樣品 B 的光致發光壽命τ_B (643 ps)短於純 P3HT 的樣品 A 的光致發光壽命τ_A (735 ps)，代表 P3HT 與氧化鋅介面的電荷分離係藉由一種新的非輻射程序產生激子。參考樣品 C 的光致發光壽命τ_C (509 ps)，其小於樣品 B 的光致發光壽命，代表當二氧化鈦奈米棒與 P3HT 混合後，產生了較多的介面面積（共軛高分子與二氧化鈦之間），造成電荷分離效率提高，光致發光壽命減短。相較於其他的樣品，樣品 D 的光致發光壽命是最短的τ_D (361 ps)，代表先對氧化鋅樹幹部陣列沈積一層很薄的二氧化鈦奈米棒（nanorod）層狀物，然後才沈積 P3HT:TiO_2 混合物所產生的介面面積是最大的，也造成高效率的激子分離（exciton dissociation）。

二氧化鈦奈米棒所扮演的角色如下，首先，提供第二階層的介面面積供激子分離，以提高電荷傳輸效率；其次，先對氧化鋅樹幹部陣列塗佈一層很薄的二氧化鈦奈米棒（nanorod），可以有效連接 P3HT:TiO_2 混合物中的二氧化鈦奈米棒，藉此形成連續的電子傳輸路徑，以便於快速傳送激子於共軛高分子/無機材料介面分離所產生的電子。

結果 2

範例 3 所提供的具有樹狀奈米結構之太陽能電池 [光作用層結構為樣品 D（$ZnO/TiO_2/P3HT:TiO_2$），以下簡稱為元件 D] 在 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。參考第五圖所示，為了比較元件數據，同時也顯示光作用層結構為樣品 B（ZnO/P3HT）的電流-電壓曲線（以下簡稱為元件 B）。元件 B 的短路電流電流密度（short circuit current density, J_{sc}）為 0.3 mA/cm^2，開路電壓（open circuit voltage, Voc）為 335 mV，充填因子（fill factor, FF）為 0.4，轉換效率（η）為 0.04 %；相對地，元件 D 的短路電流電流密度（short circuit current density, J_{sc}）、開路電壓（open circuit voltage, Voc）、充填因子（fill factor, FF）與轉換效率（η）分別為 2.2 mA/cm^2、400 mV、0.35 與 0.31%。可以發現元件 D 的短路電流電流密度（J_{sc}）是元件 B 的七倍以上。

第六圖係為上述元件的外部量子效率（external quantum efficiencies, EQE）數據，具有樹狀奈米結構之太陽能電池（元件 D）的最大外部量子效率（EQE）發生在波長 510 nm、約為 23%。外部量子效率能夠如此巨幅改善，推測原因為樹狀無機結構與共軛高分子間的大接觸面積提供激子有效分

離，而且二氧化鈦奈米棒（nanorod）所形成連續的電子傳輸路徑，可以快速傳送激子於共軛高分子/無機材料介面分離所產生的電子。

第七圖顯示上述元件的光電流衰減曲線，可以發現具有樹狀奈米結構之太陽能電池（元件 D）的反應時間較快（0.5 μs），相對於元件 B（光作用層為 ZnO/P3HT）的反應時間為 2.4 μs，代表樹狀奈米結構的確有效傳送電荷。

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 1 中，氧化鋅樹幹部陣列的掃瞄式電子顯微鏡(scanning electron microscope; SEM)影像圖；

第三圖係根據本發明之範例 2 中，二氧化鈦樹枝部的高分辨穿透式電子顯微鏡（high-resolution transmission electron microscopy; HRTEM）影像圖；

第四圖係根據本發明之結果 1 中，四種樣品的光致發光衰減光譜，其中，樣品 A（P3HT）係沈積純的 P3HT 於矽基板上，樣品 B（ZnO/P3HT）與樣品 C（ZnO/P3HT:TiO_2）係分別旋轉塗佈純的 P3HT 與 P3HT:TiO_2 混合物於氧化鋅樹幹部陣列中，樣品 D（ZnO/TiO_2/P3HT:TiO_2）與樣品 C 具有相似的結構，主要的差異在於樣品 D 先對氧化鋅樹幹部陣列沈積一層很薄的二氧化鈦奈米棒（nanorod）層狀物，然後才沈積 P3HT:TiO_2 混合物；

第五圖係根據本發明之結果 2 中，在 AM 1.5 之仿太陽光源照射下，元件 B 與元件 D 之電流-電壓特性曲線；

第六圖係根據本發明之結果 2 中，元件 B 與元件 D 的外部量子效率（external quantum efficiencies, EQE）與波長關係圖；以及

第七圖係根據本發明之結果 2 中，元件 B 與元件 D 的光電流衰減曲線。

【主要元件符號說明】

10 陰極
20 導電金屬層
30 光作用層
32 共軛高分子填料
34 樹狀奈米結構
34A 樹枝部
34B 樹幹部
40 電洞傳導層
50 陽極

五、中文發明摘要：

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與傳送電荷。上述之多層結構包含一陰極、一導電金屬層、一光作用層（photo-active layer）、一電洞傳導層與一陽極。上述之光作用層包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與一共軛高分子填料，其中，樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），樹狀奈米結構包含一樹幹部與一樹枝部，樹幹部係原位形成於導電金屬層表面，樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，樹枝部與共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離。

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；

一導電金屬層；

一光作用層（photo-active layer），該光作用層包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與一共軛高分子填料，其中，該樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而該共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），該樹狀奈米結構包含一樹幹部與一樹枝部，該樹幹部係原位形成於該導電金屬層表面，該樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，該樹枝部與該共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離；

一電洞傳導層；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 ITO (indium tin oxide) 或 FTO (fluorine-doped tin oxide)。

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，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm。

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，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 150 nm。

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，其中上述之樹幹部的直徑大於或等於 30 nm。

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，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 50 nm。

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，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 100 nm。

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，其中上述之樹枝部的直徑小於或等於 10 nm。

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，其中上述之樹枝部的長度小於或等於 40 nm。

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，其中上述之樹幹部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。

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，其中上述之樹幹部材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

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

中上述之樹枝部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。

13.如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之樹枝部材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

14.如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之樹幹部與樹枝部係為相同之材料。

15.如申請專利範圍第 1 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述之樹幹部與樹枝部係為不相同之材料。

16.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。

17.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。

18.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[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) 、 MDMO-PPV 、 polybithiophene 、 poly(3-alkylthiophene) 、 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 、 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)。

19.一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；

一光作用層（photo-active layer），該光作用層包含一樹狀奈米結構（tree-like nanostructure array）與一共軛高分子填料，其中，該樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而該共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），該樹狀奈米結構包含一樹幹部與一樹枝部，該樹幹部係原位形成於該陰極表面，該樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，該樹枝部與該共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離；

一電洞傳導層；與

一陽極。

20.如申請專利範圍第 19 項中之具有多層結構之太陽能電池，其中上述樹幹部之原位形成反應包含下列族群中之一者：氣相

蒸鍍法、模板法與化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)。

21.一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；

形成一導電金屬層於該陰極層上；

原位形成複數個樹幹部於該導電金屬層上；

提供一溶液，該溶液包含一共軛高分子填料與複數個樹枝部；

導入（infiltration）該溶液於複數個該樹幹部的間隙中，以便於複數個該樹枝部沈積（deposit）於該樹幹部上，藉此形成一樹狀奈米結構，同時使得該共軛高分子填料包覆填滿該樹狀奈米結構，其中，該樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而該共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），該樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，該樹枝部與該共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離，該樹狀奈米結構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；

形成一電洞傳導層於該光作用層上；以及

形成一陽極於該電洞傳導層上。

22.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的

製備方法，其中上述之陰極材料係為 ITO (indium tin oxide)或 FTO (fluorine-doped tin oxide)。

23.如申請專利範圍第 21 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。

24.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述樹幹部之原位形成反應係在該導電金屬層存在下，進行脈衝電解法（pulsed current electrolysis）所形成。

25.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述樹枝部係藉由溶膠-凝膠法(Sol – gel method)合成。

26.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm。

27.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 150 nm。

28.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部的直徑大於或等於 30 nm。

29.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 50 nm。

30.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 100 nm。

31.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹枝部的直徑小於或等於 10 nm。

32.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹枝部的長度小於或等於 40 nm。

33.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部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。

34.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

35.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹枝部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。

36.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹枝部材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

37.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部與樹枝部係為相同之材料。

38.如申請專利範圍第 21 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部與樹枝部係為不相同之材料。

39.如申請專利範圍第 21 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。

40.如申請專利範圍第 21 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。

41.如申請專利範圍第 21 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包括下列族群中之一種或多種者：poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、MDMO-PPV、

polybithiophene、poly(3-alkylthiophene)、poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)。

42.一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；

形成一導電金屬層於該陰極層上；

原位形成複數個樹幹部於該導電金屬層上；

進行一沈積製程以沈積（deposit）複數個第一樹枝部於該樹幹部表面上；

提供一溶液，該溶液包含一共軛高分子填料與複數個第二樹枝部；

導入（infiltration）該溶液於複數個該樹幹部的間隙中，以便於複數個該第二樹枝部沈積（deposit）於該樹幹部表面的該第一樹枝部上，藉此形成一樹狀奈米結構，同時使得該共軛高分子填料包覆填滿該樹狀奈米結構，其中，該樹狀奈米結構係作為電子受體（electron acceptor），而該共軛高分子填料則作為電子予體（electron donor），該樹幹部係用以提供長直的傳輸路徑以傳輸電子，該樹枝部與該共軛高分子填料的大接觸面積提供電子-電洞分離，該樹狀奈米結構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；

形成一電洞傳導層於該光作用層上；以及

形成一陽極於該電洞傳導層上。

43.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之陰極材料係為 ITO (indium tin oxide)或 FTO (fluorine-doped tin oxide)。

44.如申請專利範圍第 42 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。

45.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述樹幹部之原位形成反應係在該導電金屬層存在下，進行脈衝電解法（pulsed current electrolysis）所形成。

46.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述第一樹枝部與該第二樹枝部係藉由溶膠-凝膠法(Sol – gel method)合成。

47.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 300 nm。

48.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部彼此的間隔小於或等於 150 nm。

49.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的

製備方法，其中上述之樹幹部的直徑大於或等於 30 nm。

50.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 50 nm。

51.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部的長度大於或等於 100 nm。

52.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之第一樹枝部與該第二樹枝部的直徑小於或等於 10 nm。

53.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之第一樹枝部與該第二樹枝部的長度小於或等於 40 nm。

54.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部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。

55.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之樹幹部材料包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

56.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的

製備方法，其中上述之第一樹枝部與該第二樹枝部材料係分別為無機半導體、金屬氧化物或無機與金屬氧化物材料之混合物。

57.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之第一樹枝部與該第二樹枝部材料係獨立包含下列族群中之一種或多種者：TiO_2、CdS、FeS、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。

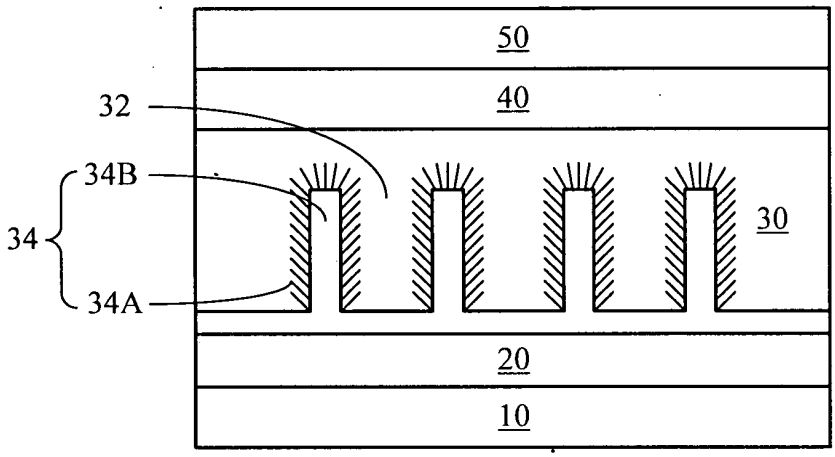
58.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之共軛性高分子填料係為含有共軛性結構之聚合物、寡聚物、大分子或共聚合物。

59.如申請專利範圍第 42 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。

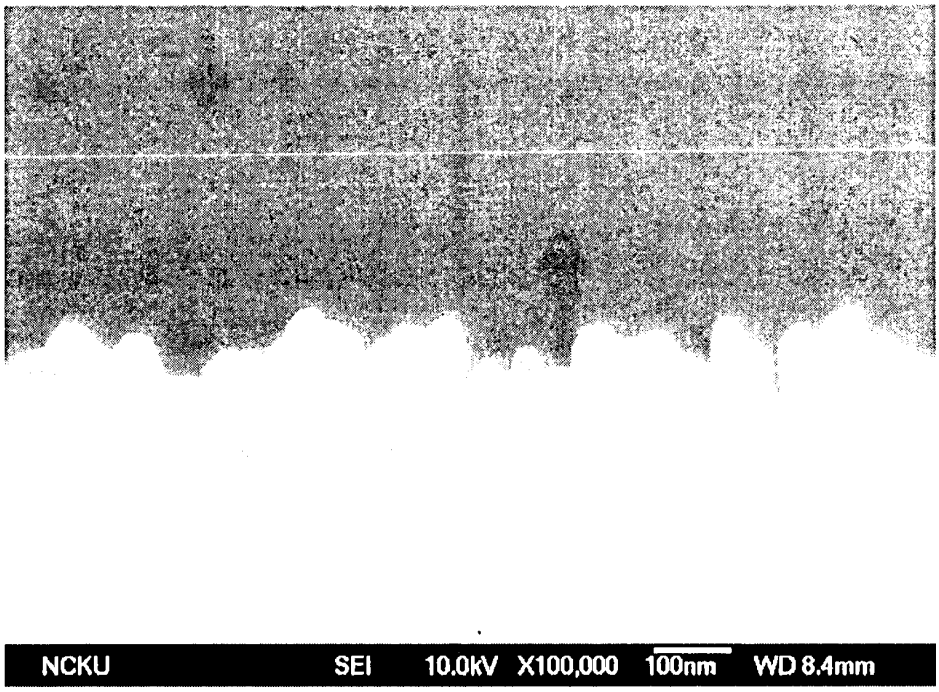
60.如申請專利範圍第 42 項中之具有多層結構之太陽能電池的製備方法，其中上述之共軛性高分子填料包括下列族群中之

一種或多種者：poly[2-methoxy，5-(2-ethylhexoxy)-1，4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、MDMO-PPV、polybithiophene、poly(3-alkylthiophene)、poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)。

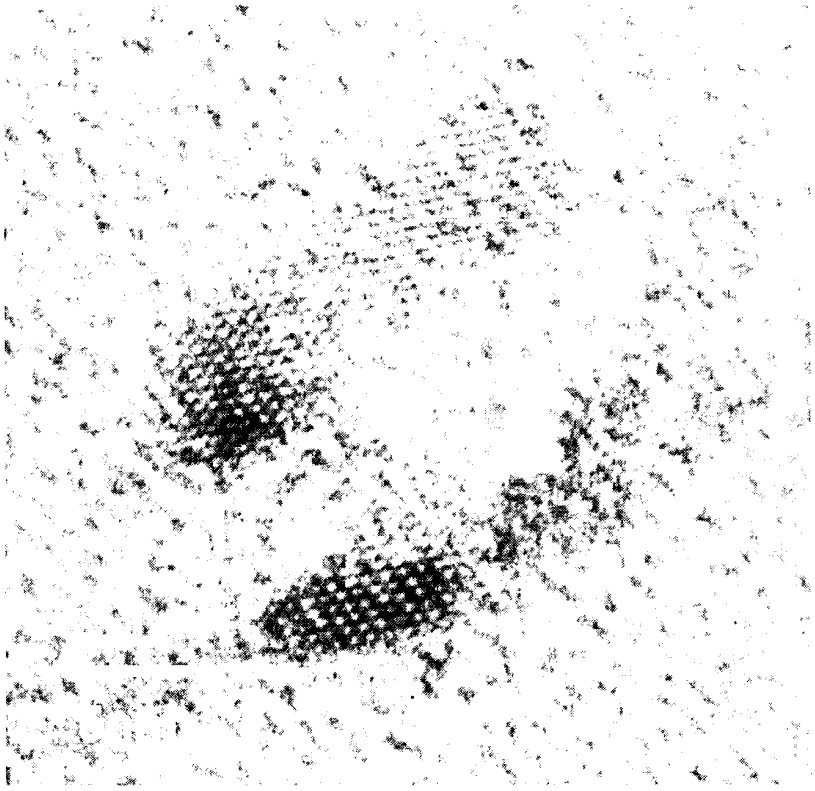
十一、圖式：



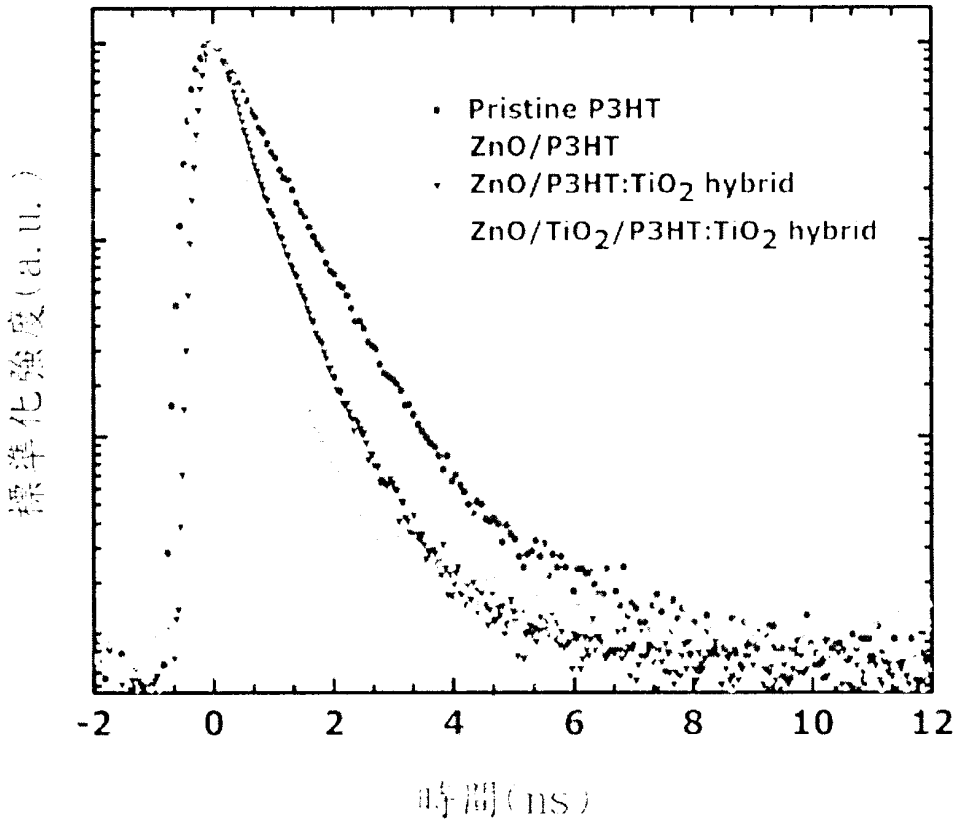
第一圖



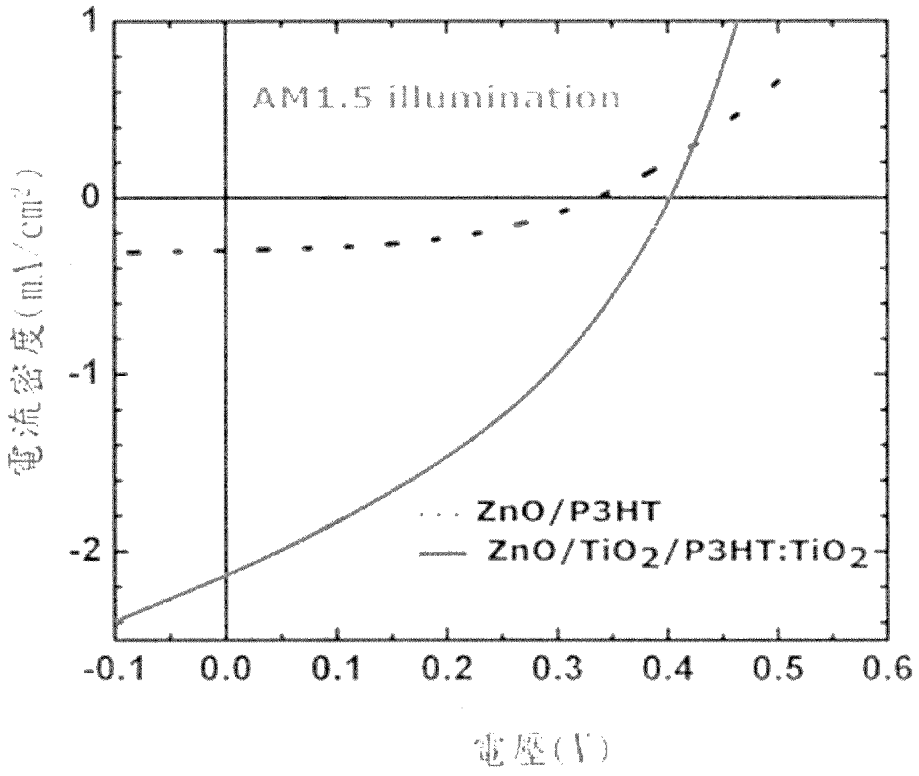
第二圖



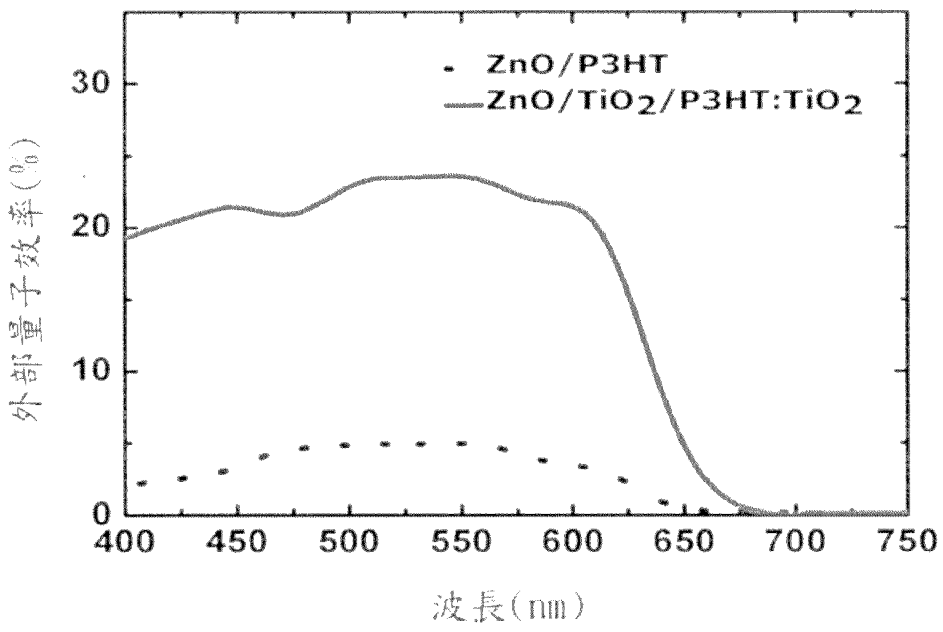
第三圖


Pristine P3HT
ZnO/P3HT
ZnO/P3HT:TiO2 hybrid
ZnO/TiO2/P3HT:TiO2 hybrid
-2
0
2
4
6
8
10
12
時間(ns)

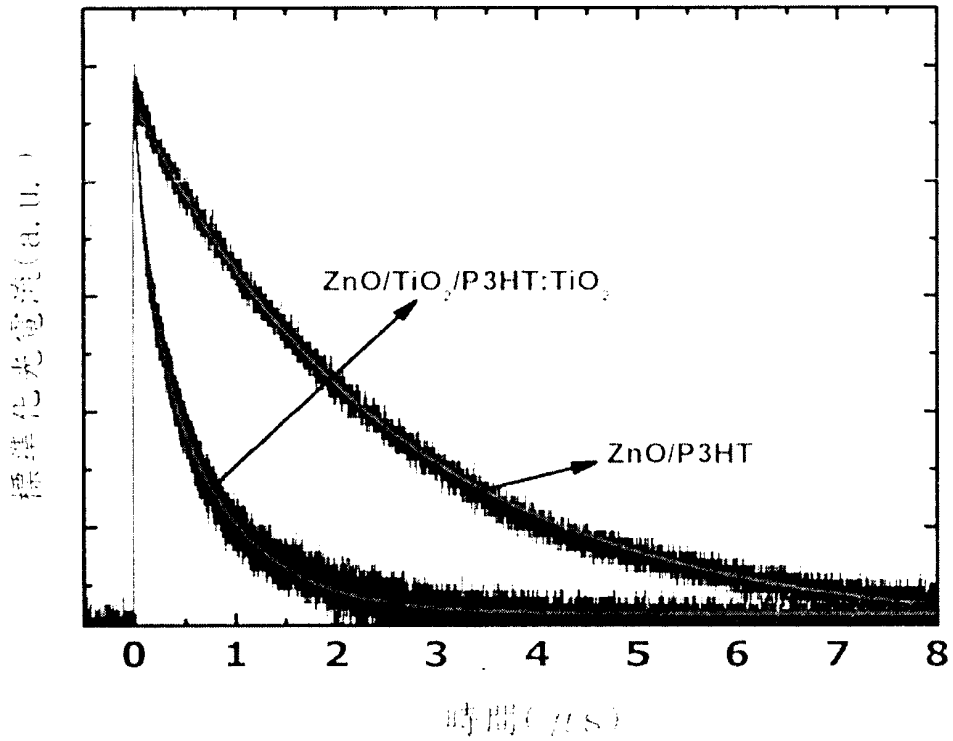
第四圖


AM1.5 illumination
ZnO/P3HT
ZnO/TiO2/P3HT:TiO2
電流密度(mA/cm²)
電壓(V)
1
0
-1
-2
-0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6

第五圖


ZnO/P3HT
ZnO/TiO2/P3HT:TiO2
外部量子效率(%)
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
波長(nm)

第六圖



第七圖

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:

10 陰極
20 導電金屬層
30 光作用層
32 共軛高分子填料
34 樹狀奈米結構
34A 樹枝部
34B 樹幹部
40 電洞傳導層
50 陽極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：