

下世代綠色環保能源技術-有機薄膜光電池(OPV)

黃桂武*、廖椿毅**、林佑勳***、張怡鳴****、廖天佑***、柯崇文*****、
陳慧鑽*****、蕭仲欽*****

摘 要

矽-太陽能電池為目前的主流太陽能電池技術，受限於材料昂貴、真空高溫製程、以及昂貴生產硬體設備投資，為目前太陽能電池普及化的最大障礙。相較於矽-太陽能電池，有機薄膜光電池(Organic Photovoltaic, OPV)不僅容易放大產能，特別是在硬體投資方面，具有極大的成本競爭優勢。除此以外，OPV 具有質輕、大面積、可撓、不易破裂、室內光源能正常運作等特性，是唯一可以同時提供美觀，便攜性和功能性的光電池技術，可應用在各種可攜式及消費性電子、室內傢俱、物聯網、車聯網、以及美學節能設計建築產品。特別是在環保議題方面，OPV 元件材料不具毒性、不需高溫及高真空製程環境，可大幅降低二氧化碳等溫室氣體排量及能源消耗，製造過程中不需所使用酸鹼蝕刻劑及有毒鉛等，對環境的傷害可以降到最低，實為最具環保的下世代太陽能電池產業。

光電轉換效率(PCE)、元件穩定性及製程再現性為目前有機薄膜光電池發展的主要課題。新穎的光活性主動層材料，PV2000，可使用無鹵素溶劑製作 Bulk Heterojunction (BHJ)單層元件，經美國 Newport 認證之光電轉換效率可達 10.36%。該 PV2000 BHJ 配方溶液具有良好的大氣製程穩定性，可採用 slot die coating、spray coating、gravure 等印刷技術，塗佈製作在塑膠基材上；由於 PV2000 BHJ 主動層厚度可達 250~300nm，在溶液塗佈製程上具有良好的製程再現性。PV2000 BHJ 所製作之單層元件熱穩定性可達 100°C 以上，於 80°C/65%RH 大氣測試環境下，無明顯劣化現象發生；模擬光源(1000W/m²)元件穩定性測試大於 20,000 小時，相當於七年使用壽命。以 slot die 塗佈方式所完成 PV200:PC60BM 為元件模組(active area 23.7cm²)經美國 Newport 認證可達 7.56%，為目前最高世界紀錄；下游模組合作夥伴實作之半透明大面積模組 PCE >5% (active area~350cm²)。總結來說，我們堅信，隨著 OPV 材料和模組技術的日益精進，OPV 技術正邁向真正商業化的時代。

【關鍵詞】有機薄膜太陽能電池、光活性主動層、光電轉換效率、元件穩定性

*天光材料科技股份有限公司 產品研發處長

**天光材料科技股份有限公司 主任工程師

***天光材料科技股份有限公司 工程師

****天光材料科技股份有限公司 專案經理

*****天光材料科技股份有限公司 技術長

*****天光材料科技股份有限公司 業務副總

*****天光材料科技股份有限公司 總經理

一、前言

相較於傳統太陽能電池價格昂貴及應用局限(剛性、笨重、易脆、不透明、溫度和角度敏感)，有機薄膜光電池(OPV)具有質輕、大面積、可撓、不易破裂、室內光源能正常運作等特性，是唯一可以同時提供美觀，便攜性和功能性的太陽能技術，可應用在各種可攜式及消費性電子、室內傢俱、物聯網、車聯網、以及美學節能設計建築產品。特別是在環保議題方面，OPV材料無毒，不需高溫及高真空製程環境，可大幅降低二氧化碳等溫室氣體排量及能源消耗，製造過程中不需所使用酸鹼蝕刻劑及有毒鉛等，對環境的傷害可以降到最低，實為最具環保的下世代綠色能源。為了使有機薄膜光電池成為迎向綠色環保能源的一扇窗，業者必須不斷提升 OPV 光電轉換效率、製程可靠性及操作穩定性，以便在性能、價格及普遍應用性得到全方位的競爭優勢。

二、有機薄膜光電池之材料技術開發

為了提高光電轉換效率，OPV 係採用 P 型及 N 型有機半導體混摻方式，藉以提高吸收光能量後所產生的激子(電子-電洞對)更容易擴散至界面形成電荷分離，來克服有機半導體電子-電洞對低生命期的問題，如圖 1(a)所示。反式元件結構係以 ITO 為陰極，加上氧化鋅電子傳輸層後，然後塗上光活性層及電動傳輸層，最後再鍍上較穩定的銀金屬作為陽極，如圖 1(b)所示，相較於正式元件以鈣金屬或鋁金屬作為電極，反式元件具有更佳的元件壽命及效率穩定性。整體來說，目前全球 OPV 技術之發展趨勢上，有下列幾項重要技術開發重點：(1)在低能隙 P 型高分子半導體材料開發上，藉由改變 donor-acceptor 結構，可調控高分子能階，例如 Deep HOMO 可獲致高 Voc 或降低能隙(bandgap)增加 Jsc，或者調控結晶相及 domain size，甚至是載子傳導方向之相分離，使主動層具有 donor-rich & acceptor-rich 區域來減少 charge recombination，最終提高光電轉換效率；(2) 在新穎性 N 型半導體材料開發上，為了提高光/熱穩定性、Voc 及 Jsc，目前已有許多研究單位朝向 fullerene 衍生物 (例如 ICBA 及可交聯性 PCBM 衍生物)、非 fullerene 小分子 (例如 PDI derivatives)、以及非 fullerene 高分子 (例如 PNDI copolymers) 材料的開發；(3)無鹵素溶劑/配方 OPV 材料技術的開發；(4)連續式高分子半導體材料合成技術的開發；以及(5)高效率 OPV 元件技術開發，例如電子

傳輸及電洞傳輸材料技術 (包含 PFN, PEI, PEDOT: PSS: Au-NPs 等)、堆疊式 OPV 元件技術(包含串聯及並聯堆疊元件)、以及 Microcavity OPV 元件(其中使用 thick Ag-ultra thin Ag cavity 來達成 light trapping 的效果，進而提高 J_{sc} 及 PCE)。



圖 1 (a)OPV 基本原理；(b)高穩定性反式 OPV 元件技術

圖 2 為目前採用 donor-acceptor 結構型態所發表獲致高效率的低能隙 p-型高分子半導體，最高效率可達 10% 以上，然而這些高分子材料受限於材料本身溶解性，只能以含氯溶劑或添加含氯添加劑來進行元件製程，甚至有的高分子必須在高溫墨水及高溫基材上進行元件，才能獲致高效率。為了實現真正綠色環保，並且提高元件製作再現性，目前天光材料科技公司以低能隙 P 型高分子半導體材料技術為主體，開發出一系列新穎性 P 型高分子半導體材料，由於具有 deep HOMO 能階(提高 V_{oc})、高載子傳輸速率及高溶解性(提高 J_{sc} 及 FF)材料特性，不僅具有 10% 以上光電轉換效率，同時可使用非氯溶劑系統的墨水，在大氣下進行元件製作，特別是在材料合成製造上可採用連續式生產流程，所生產的材料及元件具備極佳再現性及穩定性，整體而言更具成本競爭性。

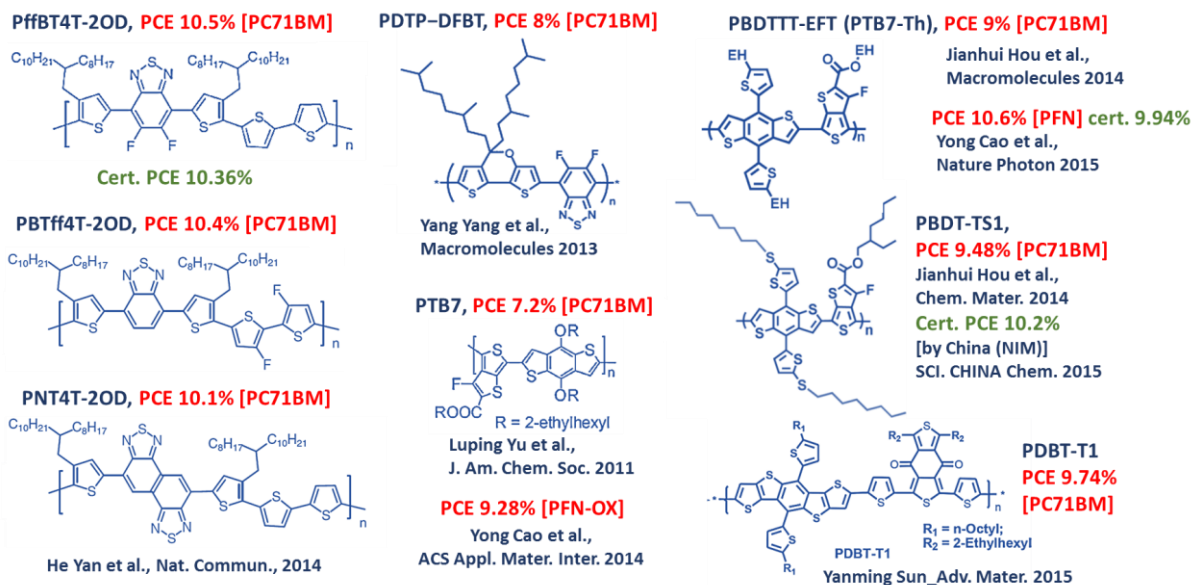


圖 2 文獻發表之高效率 P 型高分子半導體材料

PV2000(表 1)為目前天光材料科技公司所開發的 p-型高分子半導體之一，光電轉換效率經美國 Newport 認證達 10.36%，係目前使用非氯溶劑系統所達成的最高世界紀錄。在元件製程加工性方面，相較於其它廠商材料採用 100nm 膜厚進行元件製作，PV2000 可採用 250-300nm，同時溶液塗佈製程可在大氣下進行，墨水及基材均不需加熱，在薄膜製程控制上更具有可靠性及競爭力。在穩定性方面，經元件熱穩定性測試結果顯示，PV2000:PC60BM 所製作的反式元件可以耐熱達 100°C 以上(圖 3)，並且於 80°C/65%RH 大氣測試環境下，經 10 小時後仍無明顯的劣化現象發生(圖 4)；並且光浸泡老化(light soaking)試驗結果顯示，PV2000:PC70BM 所製作的反式元件在 100mW/cm² 連續照射下，經 20,000 小時僅衰減約 10% (圖 5)，以一天 7-8 小時照射時間來計算，相當於七年使用壽命。在模組製作方面，以狹縫塗佈(slot die coating)方式所製作完成之 PV2000:PC60BM 元件模組效率，經美國 Newport 認證可達 7.56%(有效面積 23.7cm²)，為目前世界最高紀錄(如圖 6 所示)；此外，在 PET 軟性基板上，以全液態式狹縫塗佈和網印(screen printing)製作方式，所完成之 PV200:PC60BM 半透明軟性光電池模組之轉換效率可達 5%，有效面積 29.25cm²，如圖 7 所示。圖 8 則為本公司下游客戶採用 PV2000，於大氣下使用卷對卷(roll-to-roll)製程所實際產出的模組。

表 1 高效率光活性高分子 PV2000 元件性能表現*

Acceptor	Architecture	Voc[V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
PC60BM	Conventional	0.82	14.7	66.1	7.9
PC60BM	Inverted	0.81	15.0	68.0	8.2
PC70BM	Conventional	0.81	15.4	67.0	8.6
PC70BM	Inverted	0.81	17.1	75.1	10.36**

*使用不含氯溶劑於室溫下製作 OPV 元件

** The Certified PCE value by Newport for Single Junction OPV

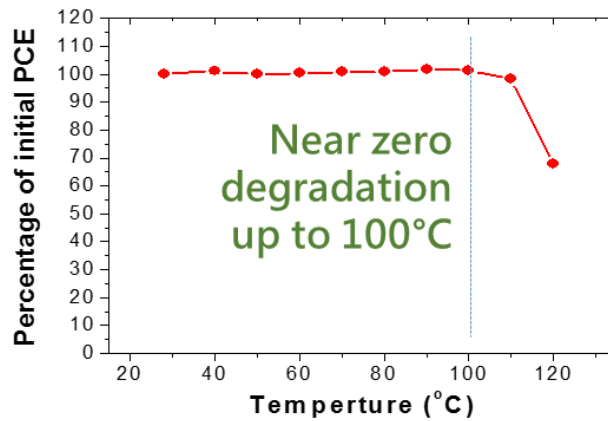


圖 3 PV2000:PC60BM 所製作的反式元件熱穩定性測試結果

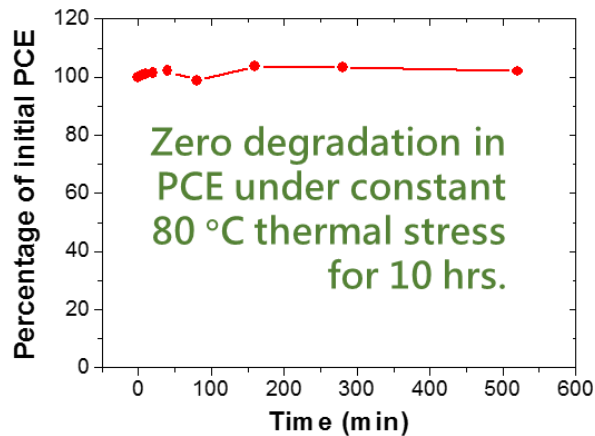


圖 4 PV2000:PC60BM 反式元件於 80°C/65%RH 大氣環境下元件穩定性測試結果

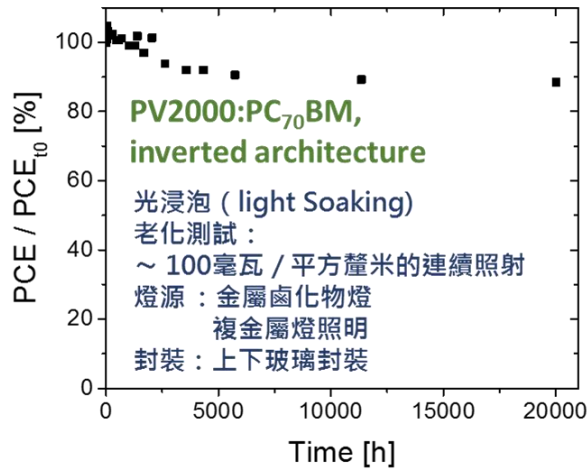
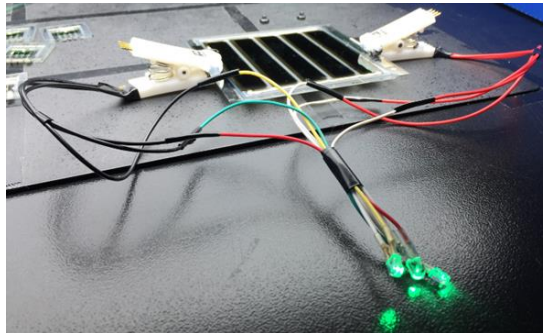


圖 5 PV2000:PC70BM 反式元件 light soaking 測試



	 ACCREDITED Calibration Cert. # 2893.01	Technology and Application Center PV Lab Newport Calibration Cert. # 1331
---	---	--

DUT S/N: 1331 D2
Newport Calibration #: 1331
Manufacturer: Raynergy
Material: OPV
Temperature Sensor: None, back sheet of device was held at 22 °C to give 25 °C at the junction for a 3 °C gradient.
Environmental conditions at the time of calibration: Temperature: 24 ± 3 °C; Humidity: 40 ± 10 %

The above DUT has been tested using the following methods to meet the ISO 17025 Standard by the PV Lab at Newport Corporation. Quoted uncertainties are expanded using a coverage factor of $k = 2$ and expressed with an approximately 95% level of confidence. Measurement of total irradiance is traceable to the World Radiometric Reference (WRR) and all other measurements and uncertainties are traceable to either NIST or CNRC and the International System of Units (SI). The performance parameters reported in this certificate apply only at the time of the test, and do not imply future performance.

Efficiency [%]	7.56 ± 0.17	V _{oc} [V]	4.036 ± 0.056	I _{sc} [A]	0.06796 ± 0.00124
P _{max} [mW]	179.17 ± 3.85	V _{max} [V]	3.029 ± 0.033	I _{max} [A]	0.05916 ± 0.00072
FF [%]	65.3 ± 1.0	Area [cm ²]	23.707 ± 0.085	M	0.988 ± 0.004

Methods:
 I-V: ASTM E948-15 *Standard Test Method for Electrical Performance of Photovoltaic Cells Using Reference Cells Under Simulated Sunlight*

圖 6 天光材料科技以狹縫塗佈製作 OPV 模組，經美國 Newport 認證之最高世界紀錄：7.56% (active are 23.7cm²)

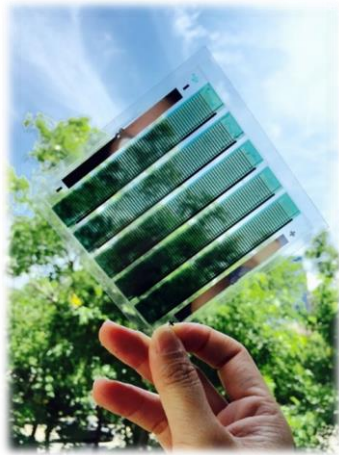


圖 7 天光材料科技在 PET 軟性基板上，以全液態式狹縫塗佈和網印製作方式，所完成之 PV200:PC60BM 半透明軟性光電池模組(轉換效率可達 5%，有效面積 29.25cm²)



圖 8 Belectric 使用 PV2000 在 PET 軟性基板上，以捲軸製程完成之半透明性軟性光電池模組

如圖 9 所示，PV4000 係天光材料科技公司所開發出的另一新穎 P 型高分子半導體材料產品，目前內部初步測試結果顯示，以 PV4000:PC70BM 所製作的反式元件也可達到 PCE 10% 以上(表 2)，特別是 Jsc 可高達 20.8mA/cm²；此材料亦可採用 250-300nm 膜厚進行最佳元件製作，同時，溶液塗佈製程可在大氣下進行，墨水及基材均不需加熱。相較於 PV2000，PV4000 具有更廣光吸收能譜(500-850nm)及更低能隙(1.52eV)，未來非常適合搭配中/高能隙 P 型高分子半導體，應用在堆疊式元件(tandem cell)結構，進一步提高光電轉換效率。

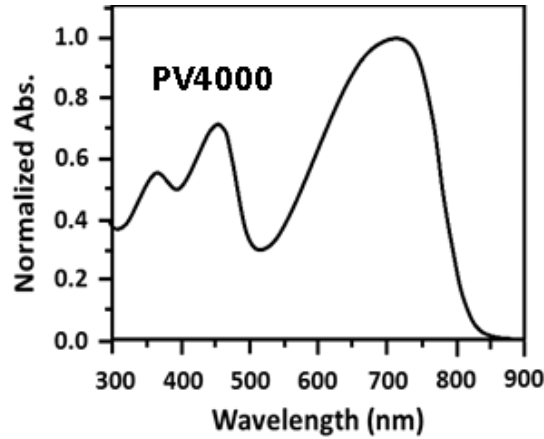


圖 9 PV4000 之 UV-Vis Spectra

表 2 高效率光活性高分子 PV4000 反式元件性能表*

Acceptor	Device	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
PC60BM	Inverted	0.73	18.27	66.7	8.83
PC70BM	Inverted	0.73	20.80	66.8	10.1

*使用不含氯溶劑於室溫下製作 OPV 元件

著眼於目前 N 型 fullerene 材料價格昂貴，同時由於 photo-induced dimerization 及 thermal-induced phase separation 的不穩定性，目前國際上有朝向開發 N 型高分子半導體材料，藉以提高光活性主動層之光穩定性及熱穩定性的趨勢。在 N 型高分子半導體材料技術方面，NV2000 係目前天光材料科技公司所開發出光電轉換效率經美國 Newport 認證達 6.7% 的產品，為目前除了 fullerene 之外，極少數在有機光電池亦具有相當不錯性能表現的 N-型高分子半導體材料(表 3)。此材料不僅具有高載子傳輸能力，約 0.1 cm²/Vs (FET)，經實驗測試結果顯示，此材料所製作光活性主動層於 200°C 下可耐 10 分鐘以上，相較於 PC60BM 及 PC70BM(耐熱溫度分別約 110 及 140°C)，NV2000 所製作的光活性主動層具有更高的熱穩定性。

表 3 高效率光活性高分子 NV2000 反式元件性能表

Donor	Device	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
PV2000	Conventional	0.83	11.2	65.3	6.1
PV2000	Inverted	0.83	11.5	70.3	6.7*

* The Certified PCE value by NREL for All Polymer blend Single Junction OPV

三、有機薄膜光電池之材料技術競爭分析

對於光活性主動層材料技術的開發，早在 2010 年國內曾發展出光電轉換效率達 7% 的研究成果，但當時並未受到政府及業界重視；目前國內各知名大專院校亦有進行相關有機光電池研究計畫，在光活性主動層高分子半導體材料開發方面，國內各知名大學所開發的新穎 P 型高分子半導體材料技術可達 8% 以上，但在技術上仍明顯落後國際知名研究機構，目前 Solarmer、Mitsubishi、Merck、HKUST、Polyera 等公司均陸續發展出光電轉換效率達 9-10% 以上的新穎高分子半導體材料技術。台灣身為國際 3C 電子及光電產品的製造重鎮，國內光電知名大廠亦積極於太陽能產業佈局，然而，針對第三代有機薄膜光電池(OPV)，由於技術層次不同，國內除了本公司已投入光活性主動層材料製造及開發之外，目前國內材料、石化及光電等相關業者並無廠商投入此一領域。

本公司之自有高分子材料專利技術，不僅在全球 OPV 領域具有技術領先地位，且專利範圍涵蓋目前被供應到客戶的領先技術材料，以及最有希望衍生出的下一代產品的材料，茲針對全球認證 10% PCE OPV 半導體材料技術現況，以及 OPV 半導體材料量產技術現況，說明本公司自主材料技術與競爭者技術分析如表 4 及表 5 所示。目前 2015 最新 NREL 認證最高單層(single junction) OPV 元件轉換效率為 11.5%，係由香港科技大學 He Yan 所製作，但其關鍵技術為何目前尚未公佈，因此無法給予正確的評價。整體而言，本公司所開發的高效率光活性主動層材料，包含 N 型及 P 型高分子半導體材料，為目前全世界領導廠商，因合成步驟較少、再現性佳、及產率高，因此特別具有價格競爭力，同時具有高溶解性及易於加工，可以使用不含氯的溶劑，在室溫下以卷對卷濕式印刷製程，在 PET 基材上製作軟性有機光電池及模組；除此之外，本公司所生產的 N 型高分子半導體材料，為目前除了 fullerene 之外，極少數在 OPV 具有相當不錯性能表現的 N-型高分子半導體材料。

表 4 全球認證 10% PCE OPV 半導體材料技術現況^(a)

項目	PTB7-Th ^(b)	PBDT-TS1 ^(b)	PffBT4T-2OD	PV2000
材料揭露	Jianhui Hou (中國科學院)	Jianhui Hou (中國科學院)	He Yan (香港科大)	Polyera
專利權人	Luping Yu (美國芝加哥大學)	Luping Yu (美國芝加哥大學)	He Yan & 天光材料	天光材料
PC71BM 元件效率	Inver. 9.94%(認證) Y. Cao (中國華南理工)須採用 PFN	Conv. 10.2% (CB, 認證); Conv. 9.47% (非氣溶劑)	Inver. 10.36% (認證)	Inver. 10.36% (認證)
溶劑系統	CB (含氣溶劑)	o-xylene (非氣溶劑)	CB/DCB = 1/1 (含氣溶劑)	o-xylene (非氣溶劑)
塗佈溫度	RT	RT, MeOH post treatment	110 °C	RT
基材溫度	RT	RT	110 °C	RT
膜厚	80-100 nm	100 nm	250-300 nm	250-300 nm
電子傳輸層(ETL)	Spin coated PFN (Y. Cao)	Spin coated ZnO	Spin coated ZnO	Spin coated ZnO
電洞傳輸層(HTL)	Vacuum thermal MoO ₃	Vacuum thermal MoO ₃	Vacuum thermal MoO ₃	Vacuum thermal MoO ₃
PC61BM 元件效率	---	---	Inver. 9.6% (3%DIO)	Inver. 9.4% w/o additive
非 fullerene 元件效率	Inv. 3.0% H. Yan (SF-PDI2 小分子)	Inv. 5.31% (PPDI 小分子)	Inv. 6.3% (SF-PDI2 小分子)	Inv. 6.7% (NV2000 高分子)

(a)目前 2015 最新 NREL 認證最高 single junction OPV 元件轉換效率為 11.5%，由 He Yan 所製作，其關鍵技術為何目前尚未公佈，因此無法給予正確的評價。

(b) PTB7-Th 及 PBDT-TS1 係衍生自 Luping Yu 教授所提出之 PTB 系列高分子。

表 5 OPV 半導體材料量產技術現況

公司名稱	Heliatek	BASF	Merck	Solarmer	本公司
薄膜製作	真空蒸鍍 (sheet to sheet)	溶液製程 (roll-to-roll)	溶液製程 (roll-to-roll)	溶液製程 (roll-to-roll)	溶液製程 (roll-to-roll)
投資成本	高	低	低	低	低
元件效率	12% (tandem cell)	7~8% (single cell)	8~9% (single cell)	9~10% (single cell)	>10.3% (single cell)
加工性	差 (真空高溫)	佳	佳	佳 (含氣溶劑、 100nm製程)	極佳(高溶解 性、無氣溶 劑、300nm)
材料成本	高	較高	較高	較高	最低(合成步 驟少、再現性 佳、產率高)
非fullerene 自有技術	無	無	無	無	有

四、結 論

有機薄膜光電池是唯一在形狀、顏色和透明度表現上，可自由變換的光電池技術，尤其在室內光源可有效運用的情況下，不僅可取代高污染性的一次性乾電池和鈕扣電池，成為消費電子的綠色環保能源，同時能夠結合物聯網(Internet of Things)及無線充電裝置，作為智能家居生活(Smart home)及智能辦公室裝置(Smart office)應用，是一種更能貼近消費者的永續潔淨能源技術，可同時提供各式各樣具有獨特功能的下一代光電池系統。天光材料科技公司所開發的各種高分子半導體材料技術，不僅在性能表現領先全球，更可以滿足工業製程上環保及低成本的要求。隨著 OPV 材料和模組技術的日益精進，OPV 技術正邁向真正商業化的時代，不僅可以帶動新興產業鏈形成，更可為綠色環保能源開啟新一扇窗。

五、參考文獻

- 1.Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* 2006, 18, 789–794.
2. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* 2009, 21, 1323–1338.
- 3.A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture, *Polym. Rev.* 2010, 50, 474-510.
4. Polymer solar cells, *Nature Photonics* 2012, 6, 153-161.
- 5.Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 5293-5300.
- 6.New Class of Semiconducting Polymers for Bulk Heterojunction Solar Cells with Exceptionally High Performance, *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 1227-1236.
7. Realizing over 10% efficiency in polymer solar cell by device optimization, *Sci. China Chem.* 01-2015, 58(2).