

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新穎材料開發關鍵核心設施計畫--有機太陽能電池新穎材料與元件製作及量測服務平台 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 98-2119-M-009-018-
執行期間：98年06月01日至99年11月30日
執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系(所)

計畫主持人：韋光華
共同主持人：刁維光
計畫參與人員：此計畫無其他參與人員

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 100 年 04 月 22 日

98 年度新穎材料關鍵核心設施計畫

執行成果報告

計畫主持人：韋光華教授

計畫共同主持人：刁維光教授

執行單位：交通大學材料科學與工程系與應用化學系(所)

計畫名稱：新穎材料開發關鍵核心設施計畫—有機太陽能電池新穎材料與元件製作及量測服務平台

計畫期間：98 年 06 月 01 日至 99 年 05 月 31 日

計畫摘要

計畫中文摘要：

本計畫主要在於建構一套完善的有機太陽能電池製程設備以及相關的分析設備，以提供給新材料開發者以及發展新穎元件結構者使用，並促使有機太陽能電池的研究發展可以往前更邁進一步。有機高分子太陽能電池方面，利用四支手套之手套箱系統，以提供足夠之低水、氧操作環境，並可以容許更多的製程在手套箱之優良環境內完成。再結合現有熱蒸鍍機與手套箱串接系統進一步組成製程，形成一連貫式的製程設備，此中做法可允許元件電極製作過程不受大氣中雜質以及水、氧的影響，並且可以提供更多製程環境，可以優化有機太陽能電池元件之效率；並採購膜厚測定儀，協助製程上對膜厚控制上的要求；以及紫外光臭氧清洗機，協助高分子太陽能電池製程上的需求以及親、疏水性質的變化。結合點針架台以提供一優良之高真空及溫度控制的電性量測環境，點針架台亦具有透明窗口可供光源之入射，有利於材料基礎光電性質分析，並協助元件特性分析及解決元件製程相關缺陷。有機染料敏化太陽能電池方面主要任務在於建立一個完整的 DSSC 元件製備與其相關光電特性量測之標準化平台，以便結合各界專家學者在關鍵材料的開發，在未來發展出高效率的 DSSC 元組件，並以達成 DSSC 之商品化為終極目標。染料敏化太陽能電池(DSSC)的電子傳遞機制探討量測平台。其中光電效能的量測平台之設立，包括了電子注入效率、電荷再結合與染料再生效率以及電荷收集效率量測平台的設立，結合自製的新材料以及雷射分析技術，建構一套染料敏化太陽能電池元件封裝及分析設備；建立無塵室提供完善的實驗環境，以利於元件製程的改善；購置表面粗度儀鑑定元件表面性質，協助元件製程的優化。

關鍵詞：有機太陽能電池,高分子太陽能電池、染料敏化太陽能電池,太陽能電池

元件分析量測平台、手套箱,熱蒸鍍機、高效率有機太陽能元件。

計畫英文摘要：

Organic photovoltaic has become an emerging research subject recently because of their easy and low-cost fabrication process as compared to their counter parts such as silicon or compound semiconductor solar cells. In particular, bulk hetero-junction (BHJ) polymer solar cells that typically consist of an active layer of about 100nm-thick film blends constituted by P-type conjugated polymers and N-type fullerene derivatives sandwiched between two electrodes appear to attract large attentions since they can provide large surface area with limited amount of effort. Since the power conversion efficiency (PCE) of BHJ polymer solar cells still remains an area where improvements are greatly needed. Many researchers have tried to optimize the interface structures of these polymer solar cells by modifying the process of the device fabrication, for enhancing the PCE. In order to push the research ahead, the manufacturer machines must be set up properly and easily to hold any types of organic photovoltaic device process. Connecting glove box and thermal evaporation system in a line is to reach the goal mentioned above. On the other way, the equipment of the device film thickness measurement and UV ozone cleaner are also been set up for the requirement of polymer solar cell processing. The probe station with high vacuum and temperature controlled from 3.2K to 473K can support the research about new materials' optoelectric properties and solve the problems about bandgap alignment. The another main mission of the present proposal is to set up a complete standard platform for the device fabrication and photovoltaic/charge-transport characterization of a dye-sensitized solar cell (DSSC). The goal of the DSSC platform is to find highly efficient devices in combination of the expert development of the key materials in this field for commercialization of DSSC in the near future. The project contains two parts, one is to construct a device fabrication analysis platform for photovoltaic characterization; the other is to set up a photo-electric measurement platform to understand the electron-transport mechanism of the device. The former platform contains cell fabrication and characterization; the later platform involves measurements of electron-injection efficiency, back-electron transfer and dye re-generation efficiency, and charge-collection efficiency.

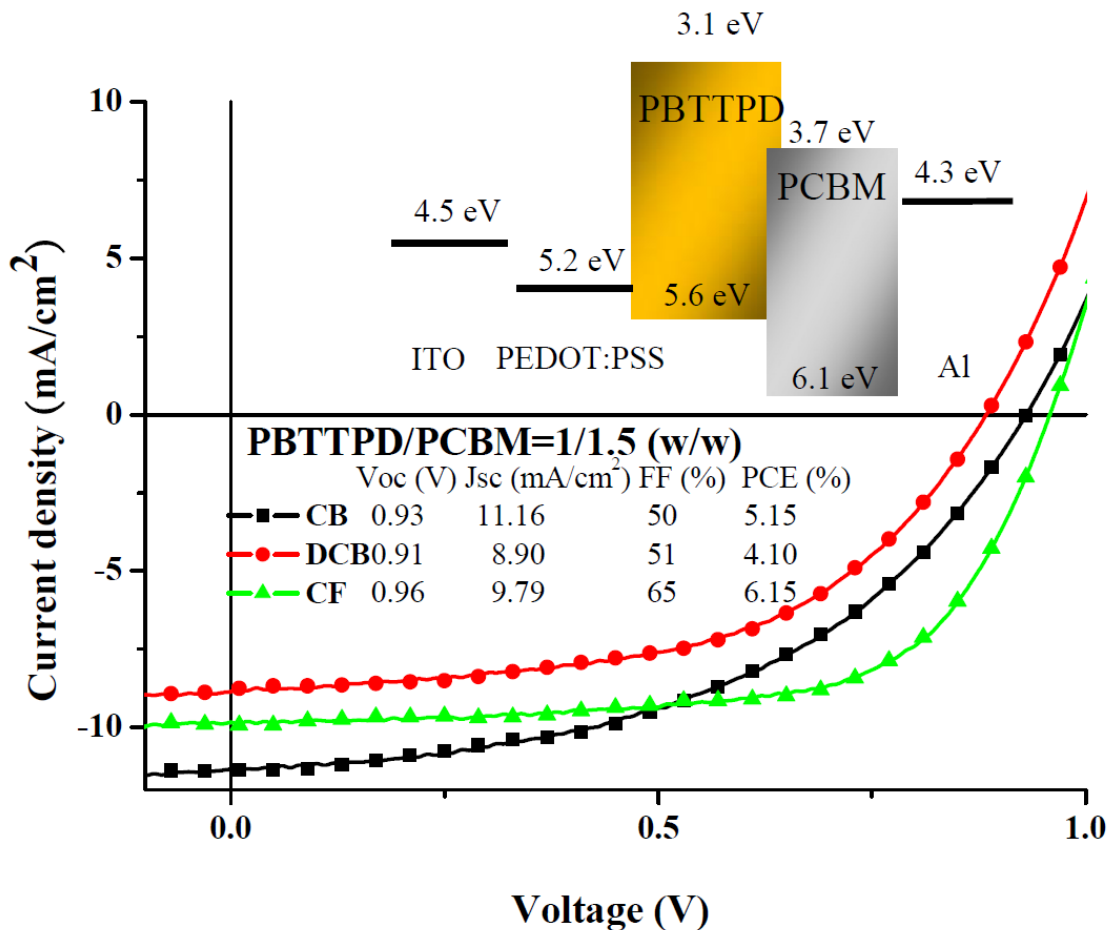
關鍵詞：organic photovoltaic、bulk hetero-junction (BHJ) polymer solar cells、glove box、thermal evaporation system、probe station、dye-sensitized solar cell、high efficient devices

計畫執行成果

A. 高分子太陽能電池製程以及分析設備

本計畫主要的理念在於建構一套最先進有機電子元件製程設備，提供一連串完善規劃的製程機台，以提供給開發新材料和元件開發製作者，讓其可以在受到保證的條件下專心致力的投入相關研究，以及新材料的元件特性鑑定和電性分析。

目前已經完成採購並已經裝機、驗機完成，並且已經完成結合熱蒸鍍機系統，已經可以提供高分子太陽能電池元件製作在低水、氧環境下完成。發展新穎製程應用於元件製作，目前配合新材料的開發之高分子太陽能電池元件效率已提升到跟國際上可以互相比較的程度，效率已經提升到 6~7%(AM1.5G)跟目前大部分國際期刊發表的相同材料元件效率已經達到甚至超過大部分文獻中報導的數值，高分子太陽能電池元件 I-V 圖如圖一所示。圖二是製程機台實體照片。



圖一 PBTTPD : PCBM(C60) 太陽能電池元件效率 6.15%(AM1.5G) I-V 圖。



圖二 製程機台實體照片，為手套箱跟熱蒸鍍機串接之製程系統實體照片。

點針架台 (Probe Station) 結合 Keithly 4200 電性量測機台更可以應用到高分子太陽能電池新材料的開發上可以結合有機薄膜電晶體的電性分析原理，量測新開發的材料性質，有助於我們進行下一步太陽能電池開發的工作。

膜厚儀以協助製程開發時對元件膜厚的鑑定與控制，協助製程上的改良，以即時的了解元件的主動層膜厚，加以協助製作高分子太陽能電池元件的最佳化結構參數。因為高分子太陽能電池的主動層的作用效率機制，會受到膜厚很大的影響，所以每一種不同的材料都會有針對其本身最佳化的膜厚參數，如此才可以有效的提升高分子太陽能電池之效率。

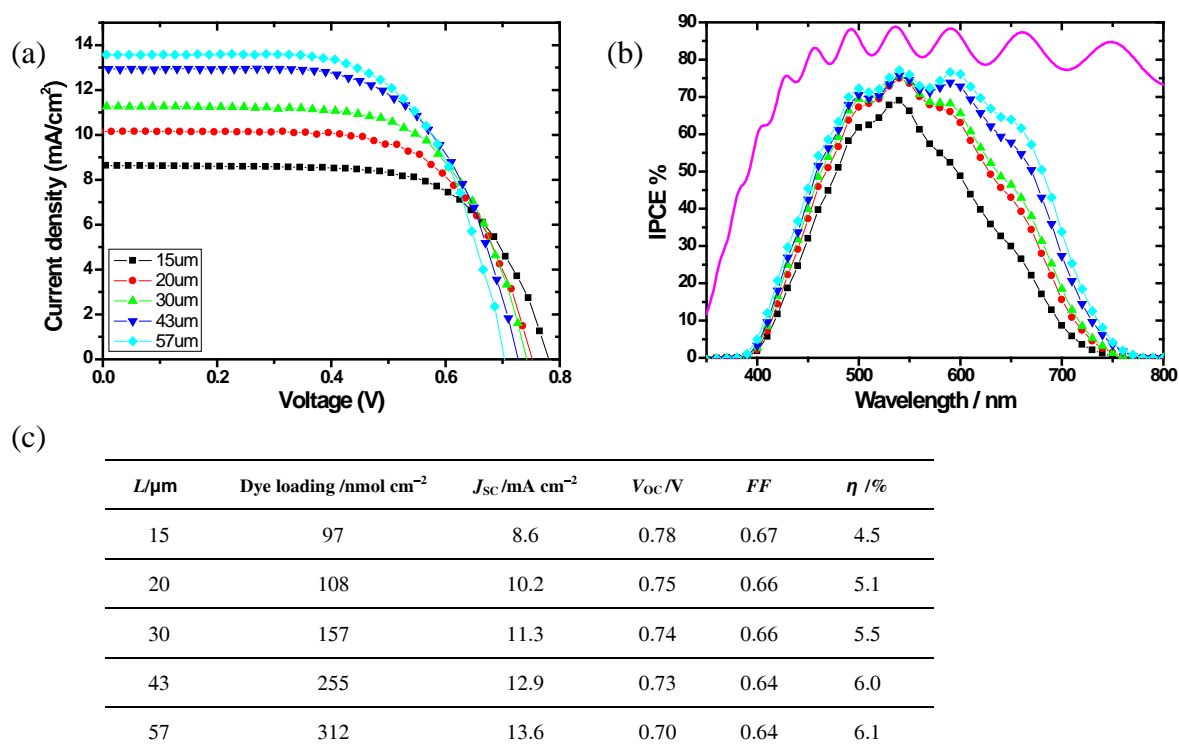
本計畫所預期需採購之儀器皆已採購並架設完畢，並已經正常用做使用中，預計接下來可以進一步協助新材料的研究以及開發，以增加高分子太陽能電池之效率達到 8% 以上。

B. 染料敏化太陽能電池製程、分析設備

本計畫執行之目標在於建立染料敏化太陽能電池的元件製備與其相關光電特性量測之標準化平台，以便結合各界專家學者在關鍵材料的開發，在未來發展出高效率的染料敏化太陽能電池元件。自 98 年 06 月 01 日本計畫開始執行至今，已依照原計畫規劃進行表面粗度儀、光纖式太陽光源與光源及分光系統的採購，同時進行下列量測系統之建立：【1】太陽能電池光電轉換效率量測(I-V curve)；

【2】太陽能電池入射光子-光電轉換效率(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE)量測；【3】電子傳導效能(I_{SC} decay 量測電子在半導體上之擴散常數) 及電荷收集效率量測(V_{oc} decay 量測電子生命期時間常數)以及【4】電極薄膜材料之膜厚與表面粗度測試系統。

配合實驗室已擁有之太陽光源模擬系統與 Keithley 2400 電性量測機台之組合，以上各重要參數值皆可由 $I-V$ 曲線之量測而求得，進而量測電池元件之性能並分析關鍵材料對元件特性的影響。針對本實驗室在一維結構奈米管工作電極的開發研究中，製備不同長度的 TiO_2 奈米管薄膜工作電極，並進行電池元件的組裝與 $I-V$ 曲線的量測，其結果如圖一(a)所示。可觀察到隨著管長的增加，可有效增加染料吸附量，進一步提昇短路電流密度及元件效率提昇到 6.1%。此部份的研究成果已被 *Journal of Materials Chemistry* 接受，表示本實驗室在於染料敏化太陽能電池的元件製備與 $I-V$ 曲線的量測技術上已非常成熟，未來將可進一步配合開放相關研究團隊所需之材料及元件量測。



圖一、不同 TiO_2 奈米管薄膜厚度所製備之電池元件測得之(a) $I-V$ 曲線圖；(b)IPCE 光譜；(c)由 $I-V$ 曲線圖所得之元件特性參數表。

元件光電能量測的另一部份為利用白光分光以後進行單一波長的光電轉換效率，即所謂之 $IPCE$ ，其值可由下式求得：

$$IPCE(\lambda) = \frac{\# \text{ electrons}}{\# \text{ photons}} = \frac{1240 \times I_{SC} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\lambda(\text{nm}) \times P (\mu\text{W}/\text{cm}^2)}$$

其中 P 為入射光在波長為 λ (nm) 時之功率，可由一般小功率之 power meter 量得； I_{SC} 為在 λ (nm) 時的短路電流密度，可由數位電表量得。 $IPCE$ 曲線可與樣品的吸收光譜相比較，以了解分子的吸收、材料的結構與光電轉換效率之間的關係，故可以提供我們寶貴的資訊。針對本實驗室在上述不同長度的 TiO_2 奈米管電池元件的量測上，其 $IPCE$ 結果如圖一(b)所示。我們可觀察到 $IPCE$ 圖譜隨著管長的增加而變寬，表示管長的增加有效地增強了光的散射效應，使得元件能利用到較長波長的光，使利用的光譜範圍能延伸至接近 750 nm。

此部份之量測平台業已建立完成，若將所測得之 $IPCE$ 曲線的積分值與短路電流密度 J_{SC} 比較，其誤差值 $<10\%$ 。

影響 DSSC 元件效能的因素包括了光吸收的效率 (light-harvesting efficiency)、電子注入效率 (electron injection efficiency)、電子-電動再結合機率 (charge recombination probability) 與電荷收集效率 (charge collection efficiency) 等，要了解這些因素對元件效能的影響，光譜動力學與光電化學方面對於界面電荷傳輸 (interfacial charge transport) 行為的基礎研究顯得異常重要。配合已採購之光纖式太陽光源與光源及分光系統，以及本研發團隊已具備的設備與技術，由元件的 I_{SC} decay (在短路條件下測量光電流的衰減時間常數) 或 V_{oc} decay (在斷路條件下測量光電壓的衰減時間常數) 來量得；前者可以提供注入電子的數目與電子傳到 TCO 的擴散常數 (electron diffusion coefficient, D_n)，而後者則可以提供電子在開路條件下的時間常數 (electron lifetime, τ_n)。

針對此一部份的量測平台已初步建立完成，目前我們已針對紫質染料電池元件進行有系統的研究，未來藉由已採購之光源及分光系統的加入，將可使此量測系統臻於完善，我們將能更廣泛地對染料- TiO_2 奈米管/奈米棒體系進行一系列的研究與探討，以幫助我們更進一步了解 DSSC 內部的電子轉移機制，從而進一步了解影響 DSSC 效率的決定因素而對未來元件的設計做出具體的貢獻。

依照本計畫執行規劃，量測系統的部份已建立完成，目前正著手進行建置無塵室的規劃，期望能提供工作電極製備平台一個良好的濕度及微塵粒子的控制，同時作為元件封裝平台的良好環境。

計畫已獲得之主要成就(重大突破)與量化成果(output)

1. 在 高分子太陽能電池上我們已經在元件內部結構排列組成分析上、元件新穎結構製作太陽能電池以及新穎材料開發上取得很大的進展；目前已有數十篇論文被發表在國際期刊。由 2009 至今已有逾 25 篇國際期刊論文(SCI)產出。

2010 與 2011 年目前所被接受與被刊出的論文條列如下：

1. So-Lin Hsu, Chia-Min Chen, Yu-Hsin Cheng, and Kung-Hwa Wei*"New Carbazole-Based Conjugated Polymers Containing Pyridylvinyl Thiophene Units for Polymer Solar Cell Applications: Morphological Stabilization Through Hydrogen Bonding" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 603-611. (SCI ; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
2. M. S. Su, H. C. Su, C. Y. Kuo, Y. R. Zhou, and K. H. Wei "In Situ Electrochemical Doping Enhances the Efficiency of Polymer Photovoltaic Devices" *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, DOI: 10.1039/c0jm03550b. (IF: 4.795)
3. G. Y. Chen, Y. H. Cheng, Y. J. Chou, M. H. Su, C. M. Chen, and K. H. Wei, "Highly Crystalline Conjugated Polymer Containing Fused 2,5-Di(thiophen-2-yl)thieno[2,3-b]thiophene and Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units for Bulk Heterojunction Solar Cells" *Chem. Commun.*, **2011**, DOI:10.1039/C1CC10585J. (IF: 5.504)
4. So-Lin Hsu, Chia-Min Chen, Yu-Hsin Cheng, and Kung-Hwa Wei*"Carbazole-Based Conjugated Polymers Incorporating Push/Pull Organic Dyes: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Applications" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 5126-5134. (SCI; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
5. Mao-Chuan Yuan, Mao-Yuan Chiu, Chien-Ming Chiang, and Kung-Hwa Wei*"Synthesis and characterization of pyrido[3,4-b]pyrazine-based low-bandgap copolymers for bulk heterojunction Solar Cells" *Macromolecules*, **2010**, 43, 6270–6277. (SCI ; IF:4.539) (NSC 98-2120-M-009-006)

6. Hsu-Shen Wang, Ming-Shin Su, Kung-Hwa Wei* “Synthesis and Characterization of Donor-Acceptor Poly(3-hexylthiophene) Copolymers Presenting 1,3,4-Oxadiazole Units and Their Application to Photovoltaic Cells” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010** 48, 3331-3339. (SCI ; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
7. Pei-chen Yu*, Chia-Hua Chang, Ming-Shin Su, Min-Hsiang Hsu, and Kung-Hwa Wei* “Embedded Indium-Tin-Oxide Nano-Electrodes for Efficiency and Lifetime Enhancement of Polymer-Based Solar Cells” *Applied Physics Letter* **2010**, 96, 153307-153309. (SCI ; IF:3.554) (NSC 96-2221-E-009-095-MY3 ; NSC97-2120-M-006-009)
8. Guan-Yu Chen, Chien-Ming Chiang, Dhananjay Kekuda, Shang-Che Lan, Chih-Wei Chu, Kung-Hwa Wei* “Synthesis and characterization of a narrow-bandgap polymer containing alternating cyclopentadithiophene and diketo-pyrrolo-pyrrole units for solar cell applications” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 1669-1675. (SCI ; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
9. Hsu-Shen Wang, Shih-Yung Chen, Ming-Hsin Su, Yuh-Lin Wang, Kung-Hwa Wei* “Inverted heterojunction solar cells incorporating fullerene/polythiophene composite core/shell nanorod arrays” *Nanotechnology* **2010**, 21, 145203-145300. (SCI ; IF:3.137) (NSC 97-2120-M-009-006)
10. Mao-Chuan Yuan, Ming-Hsin Su, Mao-Yuan Chiu, Kung-Hwa Wei* “Synthesis and characterization of donor-bridge-acceptor alternating copolymers containing perylene diimide units and their application to photovoltaic cells”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 1298-1309. (SCI ; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
11. Guan-Yu Chen, Shang-Che Lan, Po-Yu Lin, Chih-Wei Chu, Kun-Hwa Wei* “Synthesis and Characterization of a Thiadiazole/Benzoimidazole-Based Copolymer for Solar Cell Applications” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 4456-4464. (SCI ; IF: 3.971) (NSC 98-2120-M-009-006)
12. Mao-Chuan Yuan, Mao-Yuan Chiu, Shih-Pin Liu, Chia-Min Chen, and Kung-Hwa Wei* “A Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Donor-Acceptor

Polymer Exhibiting High Crystallinity for Photovoltaic Applications”
Macromolecules, **2010**, 43, 6936–6938 (SCI ; IF:4.539) (NSC
97-2120-M-009-006)

2. 我們最近成功發展出來利用定電壓/定電流的方法在短時間成長出很長的 TiO₂ 奈米管陣列，而將元件光電轉換效率更進一步提升至 7.6 % 的世界紀錄 (*J. Mater. Chem.* **2010**, DOI:10.1039/B922003H)。本研發團隊與中興化學系葉鎮宇教授實驗室合作找出世界上光電轉換效率最好的綠色紫質染料(YD-系列)，其元件效能與 N3 染料相當，其結果已發表在 *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1403，在短短不到一年的時間內，該論文已被國際期刊引用超過 10 次以上，且該論文 2008/12-2009/11 期間為該期刊點閱率的第六名，可見此研發成果之重要性。我們發現 YD 系列紫質染料(YD12)在不加散色層的情況下其元件效能甚至超越 N719 染料，而光譜與動力學方面的基礎研究也使得我們更加了解其界面電子轉移機制，此結果已發表在 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10270，該論文並被 promote 為 cover story，PCCP 也請專業科學文評撰文推薦之 (*Highlights in Chemical Science*, 21, Oct., 2009)。

後續工作構想之重點

在 高 分 子 太 陽 能 電 池 方 面 預 計 會 盡 快 完 成 機 台 的 架 設 ， 以 利 盡 快 進 入 協 助 高 分 子 太 陽 能 電 池 元 件 的 製 作 以 及 分 析 ， 期 望 可 以 在 計 畫 結 束 前 把 製 程 跟 分 析 設 備 ， 如 預 期 的 規 劃 完 成 並 準 備 開 放 服 務 的 工 作 。

在 DSSC 元 件 我 們 預 計 在 計 畫 執 行 結 束 之 前 完 成 上 述 四 項 有 關 於 DSSC 元 件 效 能 ， 與 電 荷 轉 移 機 制 探 討 關 鍵 核 心 設 施 平 台 之 建 立 ， 並 在 計 畫 結 束 之 後 訂 定 相 關 之 使 用 辦 法 ， 對 外 開 放 使 用 。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/04/22

國科會補助計畫	計畫名稱: 有機太陽能電池新穎材料與元件製作及量測服務平台
	計畫主持人: 韋光華
	計畫編號: 98-2119-M-009-018- 學門領域: 新穎材料核心設施-化學
無研發成果推廣資料	

98 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：韋光華		計畫編號：98-2119-M-009-018-					
計畫名稱：新穎材料開發關鍵核心設施計畫--有機太陽能電池新穎材料與元件製作及量測服務平台							
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	6	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	4	4	100%	人次	
		博士生	7	7	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	47	20	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>無</p>
--	----------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

目前高分子太陽能電池元件製程部分，期望這一些新機台的加入，會幫助高分子太陽能電池元件的效率提升到跟國際水準一致，並且加快國內新穎高分子太陽能電池材料的合成及開發，為國內的綠色能源產業及太陽能產業提升到國際水準的境界。在學術論文上也預計可以協助產出更多更有潛力的研究及論文，幫助國內高分子太陽能電池學術研究上取得很大的進展，也期望計畫的幫助下可以產出 20 篇以上的國際期刊論文（SCI 論文目前已有 20 篇以上產出）。

在 DSSC 元件部分，目前各相關實驗設備已設立完成，而正在進行的相關實驗（新型染料與一維奈米電極的開發）亦獲致相當多的成果（2009 年已發表或 2010 年即將發表之 DSSC 相關 SCI 期刊 13 篇，IF 總合為 48.1），因此吾人預期未來在 DSSC 相關核心設施開放使用後，本團隊可以和這個領域發展新穎材料方面的專家學者密切合作，發表更多高質量之 SCI 論文，而達到本關鍵核心設施平台在有效使用上之最大效益。

目前各相關實驗設備皆已設立完成，而正在進行的相關實驗亦獲致相當多的成果，因此預期未來在本計畫相關核心設施開放使用後，團隊可以和這個領域發展新穎材料方面的專家學者密切合作，發表更多高質量之 SCI 論文，而達到關鍵核心設施平台在有效使用上之最大效益。