

國立交通大學

應用化學系博士班

博士論文

奈米結構之製程與特性以及其於太陽能電池之應用

Fabrication and Characteristics of Nanostructures and Their
Applications on Solar Cells

研究生：陳政元

指導教授：孫建文 博士

中華民國一百零二年九月

奈米結構之製程與特性以及其於太陽能電池之應用

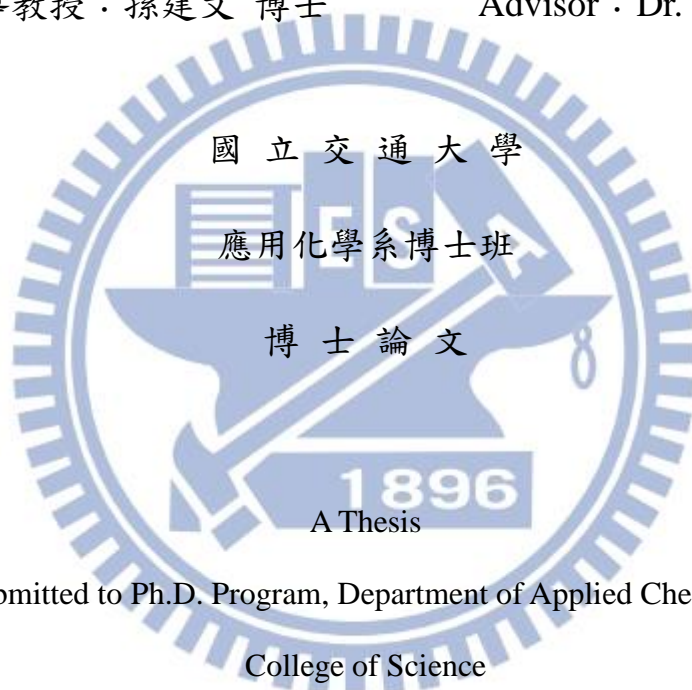
Fabrication and Characteristics of Nanostructures and Their
Applications on Solar Cells

研 究 生：陳政元

Student : Jheng-Yuan Chen

指 導 教 授：孫建文 博士

Advisor : Dr. Kien Wen Sun



National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy

In

Applied Chemistry

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 二 年 九 月

學生：陳政元

指導教授：孫建文教授

國立交通大學應用化學系博士班

摘要

本論文為進行對奈米結構製程與應用的研究，著重於低成本，簡易、大面積化的奈米結構製程技術，包括自組裝奈米結構、奈米球微影以及奈米壓印微影技術。一方面也投入研究自行架設奈米壓印機台，希望能夠建立一個實驗平台，用於做為研究奈米結構應用的實驗技術。藉由結合大面積表面奈米結構與不同類型太陽能電池，探討其結構特性對於元件表現之影響與貢獻。分為以下幾部分：

(1) 仿生抗反射奈米結構應用於單晶矽太陽能電池：以次波長蛾眼奈米結構於高分子薄膜表面，並直接壓印於單晶矽太陽能電池試片做為抗反射層。製程上利用奈米球微影技術、軟性材料翻模、反式壓印的方法，證實了利用這樣低成本、快速的製程方式，可直接將奈米結構壓印至表面具有微米結構粗糙化的太陽能電池薄片，且製程過程中不會對試片造成損害，實驗結果有效降低反射率而提升太陽能轉換效率從 12.85% 至 14.2%。

(2) 以奈米壓印形成週期性結構並應用於高分子太陽能電池：為了達到奈米壓印結構之高完整與均勻性，我們架設一個簡易的氣壓式奈米壓印機，並且以紫外光固化的方式進行結構定型，搭配軟模具的使用，可完成壓印大面積的均勻結構，且壓印結構深寬比可達到 3:1。接著將奈米壓印製程技術應用於高分子太陽能電池，完成一具有表面週期性結構之透明導電玻璃基板，藉由其繞射效應，使入射光擴散至不同穿透角度，而高穿透角度的散射光可以增加光於吸光材料中的傳遞路徑，增加其光吸收，高分子太陽能電池效率最大增益可從平面的 2.75% 提升至 3.92%。

(3) 奈米結構應用於有機/無機異質界面太陽能電池：利用氯化銫自主裝奈米結構以及紫外光固化型奈米壓印，搭配蝕刻在單晶矽基板表面形成隨機性與週期性奈米結構，再旋塗上導電高分子及金屬電極沉積，形成有機/無機複合材料的新式異質界面太陽能電池。藉由表面奈米結構降低光反射率，增加太陽光吸收而提升光電流，另一方面，由於高分子與單晶矽之間徑向界面的結構，有助於載子的產生與分離。因此，表面奈米結構不僅具備優越的抗反射性效果，亦提升載子傳輸效率，太陽能電池之短路電流最高可提升至 $32.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，轉換效率可達 10.86%。

關鍵字：自組裝奈米結構，奈米壓印，抗反射，徑向界面，太陽能電池

Fabrication and Characteristics of Nanostructures and Their Applications on Solar Cells

Student : Jheng-Yuan Chen

Advisor : Dr. Kien Wen Sun

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

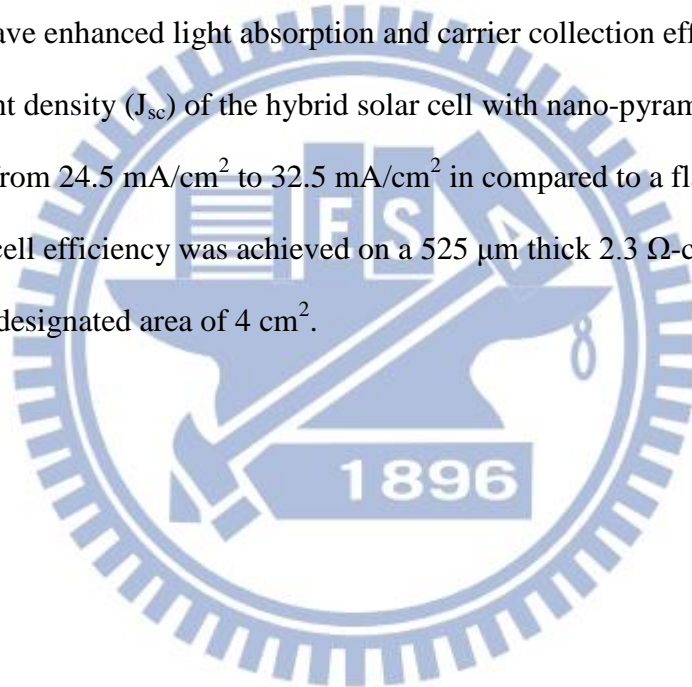
This thesis focuses on nanostructure fabrication and their applications. The fabrication processes, which were low cost, simple and scalable, include self-assembled nanostructure, nanosphere lithography, and nanoimprint lithography. The content of this thesis is divided into three parts:

(1) We demonstrate the implementation of biomimetic nanostructured antireflection coatings with polymethyl methacrylate layer on the micro-textured surface of silicon crystalline solar cells. To reduce cost, the process combines colloidal lithography, cast molding method, and reversal nanoimprint lithography. The technique is simple, low cost, and does not cause damage to the thin and brittle conventional crystalline solar cells. The antireflection properties of this biomimetic nanostructure coating are considered as effective as those of a conventional single-layer SiN_x thin film. The resultant structures alone could reduce the reflectance of solar cell and enhance power conversion efficiency (PCE) from 12.85% to 14.2%.

(2) In this study, a conductive and transparent substrate with periodic surface structures was demonstrated, which can provide a high light diffusion and high diffraction angles. The nanostructures are fabricated using UV-curing nanoimprint lithography on photoresist followed by coating of the ITO layer and organic materials with morphology that is uniform and conformal. The periodic surface structures are shown to increase the light absorption in poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT :PCBM) solar devices with nanostructures embedded into the ITO layer. The J_{sc} and PCE of the nanostructured organic solar cells are improved from 7.07 mA/cm^2 to 10.76 mA/cm^2 and from

2.75% to 3.92%, respectively. The improvement in device performance is attributed to the increase of the effective optical path of incident light due to light trapping and scattering by the nanoimprinted nanostructures.

(3) Hybrid solar cells base on nanostructured silicon and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) with excellent PCE was demonstrated by using a simple fabrication process. Self-assembled nanostructure and nanoimprint lithography provide nano- patterns fabricated methods and modify the Si surface to the tapered profile structure by etching processes. The silicon surface nanostructures provide antireflective effect and radial junction architecture that have enhanced light absorption and carrier collection efficiency. The short-circuit current density (J_{sc}) of the hybrid solar cell with nano-pyramid structures was greatly improved from 24.5 mA/cm^2 to 32.5 mA/cm^2 in compared to a flat surface device. The highest solar cell efficiency was achieved on a $525 \text{ }\mu\text{m}$ thick $2.3 \text{ }\Omega\text{-cm}$ n-type CZ Si substrate with the designated area of 4 cm^2 .



Key words: self-assembled nanostructure, nanoimprint lithography, antireflection, radial junction, solar cell

誌謝

回首過去，往事歷歷在目，經過無數次的實驗失敗與挫折的經歷，總算是告一段落，能夠持續到最後沒有放棄就是依靠著許多朋友、親人們的鼓勵與支持，而研究工作上的一點點成果也是仰賴著一路上貴人們的協助，將以此誌謝表達我最誠摯的感謝。

感謝許千樹副校長、鄭克勇院長、李建平主任、陳學禮教授、李柏聰教授撥空擔任我的博士論文口試委員，並提供了許多寶貴意見。感謝陳登銘副院長、余沛慈教授擔任博士班資格考口試委員，在學生的研究方向上給予建議與協助。

感謝指導教授：孫建文主任從碩班到博班多年來的指導，老師您總是給予學生在研究方面極大的自由度，並且不吝於誇獎鼓勵，總是爽朗的與學生討論各種事情，不論是在學術研究上甚至是生活處事上。謝謝老師一直提供機會與鼓勵我參加國際研討會，並且支持我至加拿大交換學生。謝謝老師不厭其煩的修改學生文章和口說報告上的建議，讓我在投稿上減少困難，也得以順利畢業，非常感謝您。

感謝在加拿大交換學生時期的指導教授:Prof. Cui，謝謝老師在生活上、研究課題上的一切協助，全力支持我的研究方向，並且在遭遇問題時積極地幫我找出解決方法和給予建議。感謝成大李永春主任在研討會時的建議以及實驗上模具的提供，讓學生的工作得以順利進行。感謝工研院的張維倫博士，感謝您的樣品提供以及專業建議，和讚嘆我的奈米結構，讓我有遇到知音的感覺。感謝中強光電的蘇方旋學長，與我分享研究相關的資源和產業界的相關資訊，協助我的工作順利完成。感謝交大應化張志宇博士，在我出國前夕願意接下幫我們元件製作和量測的工作，讓這部分得以順利進行。

謝謝在加拿大University of Waterloo遇到的所有夥伴與朋友：Medhat, Alanoud, Sondos, Arwa, Jian, Mehrdad, Celal, Mike, Feng, Baolin, Qi, Bin, Chang, 以及G2N lab的工程師，謝謝你們總是熱情的招待我，教我以及協助我實驗機台上的使用，懷念那一起帶便當午餐、一起周末聚會的日子，在加拿大九個月的日子，是我博士班生涯中最豐富、最多元化的生活，謝謝你們帶給我的一切，也希望你們學業、職場上的發展順利，日後還有機會再見面。

感謝交大奈米科技中心的所有工作同仁，謝謝你們在儀器設備上的協助。特別要感謝翊筑在行政事務的協助，在面對冗長、繁瑣、莫名的跑公文活動中，總是能提高效率、降低被退件率，在承受耐心的磨練中，還能感覺一絲絲人世間的溫暖，謝謝妳總是不厭其煩的幫我看文件和處理問題，也謝謝妳日常的關心和鼓勵。謝謝良箴學姐帶我進入低溫強磁實驗室，一兩年間從電性量測、光纖光學量測、近場光學量測都做過了，雖然最後沒有任何成果，謝謝學姐的耐心教學與協助和鼓勵，讓我見識到很多新知識和儀器，也謝謝實驗室夥伴：大均學長、國治和靜傑的協助。

求學期間能加入孫老師的團隊，除了消耗了大把青春，也認識了很多很棒的夥伴：兄弟滿天下的昭凱學長，從與工研院交涉下，實驗室有滿滿的太陽能電池試片；征服陳老師家的太陽光量測系統，讓我們可以自由使用；扛下實驗室從水電修繕、儀器管理到設備購買，在我出國後更擔下跑公文活動這傷害身心的工作，辛苦您了，我能及時順利畢業也是因為您在實驗室大小事務的處理，讓我可以不受雜務影響，順利完成工作，也謝謝您在相關領域上的建議以及提供想法，希望未來我們能在別的地方又有合作的機會。內心狂熱外表卻裝嬌羞的老柯學長，總是細心呵護學弟成長，凡事親力親為，今年總算沒有學弟了，可以放心離開畢業去了，謝謝老柯多年來的幫助，有你在的實驗室總是充滿歡笑，也希望妳口試一切順利。KB學長在帥氣性格的外表下，富含淵博學識，轉換跑道到電子系後更成為學弟們求救和學妹們仰慕的對象，謝謝你過去的幫助，也很高興曾經跟你為室友，祝你一切順利。銘弘，一直覺得對你很不好意思，出國後就放你一個人繼續原本的題目，無法及時給你什麼協助，好在你十分優秀也非常吃的開，擄獲了多少許老師家同學的心，謝謝你在實驗上的幫助和我出國後一些事務上的處理，為了表示誠意，你出專輯我買二十張好了，也祝你出國順利。阿猴，在你活潑的外表下，認識了才了解你的沉穩可靠和特殊興趣，謝謝你在許多事上的幫忙，和不時給我鼓勵，謝謝。佩儒、琬瑜、哲瑋，你們的加入讓實驗室充滿活力，也讓我博士生最後這一段時間增添許多樂趣，因為你們，別間實驗室的男同學們的拜訪絡繹不絕，也讓我有機會見證了實驗室的光榮時刻，妳們貼心的手工卡片也差點讓我不禁流下一滴男兒淚，謝謝你們，也祝你們日後一切順利。

謝謝多年來的朋友，陳博秋翔、上哲、阿年，同是博士生，心中的辛酸只有彼此了解，謝謝與你們資訊分享與心情抒發，讓我知道，在這條路上，我不是一個人；大村、宥任、均銘、肯亞、洋芋，每次定期的聚會總是很開心，還幫我送行與接風，雖然後來都沒人來加拿大找我；貓臉、胖子、陪藤、猴王，十幾年的朋友了，當年有的話，孩子都念國中了呢，很高興每次在台北的聚會。感謝許多認識多年，也持續聯絡、聚會的朋友們，有你們的陪伴與關懷，讓我覺得充實，也希望大家都能一切順利。

最後要感謝我的家人，老爸老媽，謝謝你們總是支持我做的每一個決定，在我遭遇挫折時總是鼓勵我，家總是最溫暖的地方，也從來不給我壓力，謝謝你們所給我的一切，你們總是辛苦的付出而從不要求什麼，現在我總算能有一點把握可以跟你們說，我會更努力，讓你們不再辛勞，未來能真正的以我為榮。姊，謝謝妳從小到大的照顧與關心，也很高興妳能時常陪伴爸媽，尤其是我出國的日子，另外希望妳不要給自己太大的壓力，一切一定都會順利的。

宇涵，雖然開玩笑說妳唸碩班最大的收穫是遇到我，但我真心的知道，能夠遇見妳，是我的福分，感謝妳多年來的陪伴與包容，即使我的壞脾氣、經常晚上和周末不能陪伴妳，年近三十還只是個學生，對我仍然不離不棄，忍受我的一切，笑點也一直保持很低，還願意放下一切，和我一起遠赴加拿大，過著自己煮飯吃的清寒生活。謝謝妳在我生命中帶來的一切，未來要繼續牽手走下去，我會履行承諾給妳幸福。

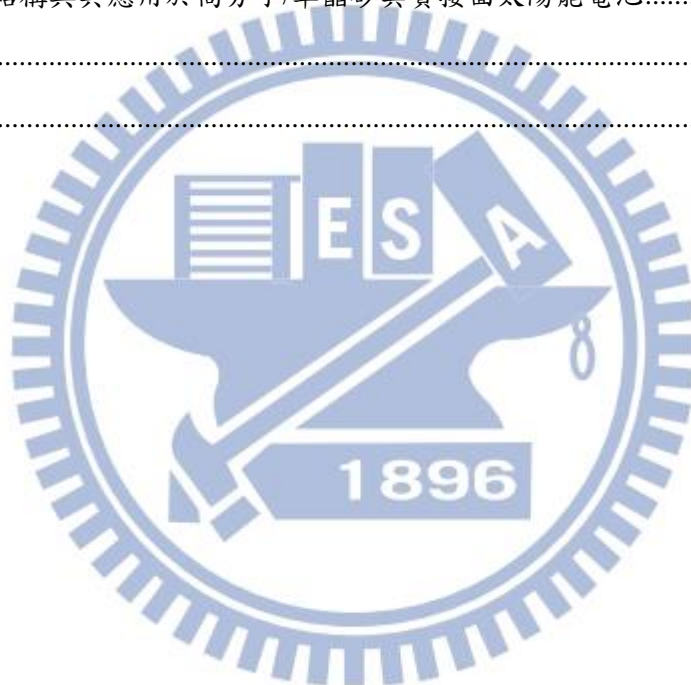
學業的完成，不代表結束，而是另個新的開始，感謝一路走來相隨相伴的親人朋友們，感謝你們給我的一切，讓我堅定自己目標、支撐我的意志，在未來能持續成長與向前邁進。在此誠摯的將本論文獻給所有關心、幫助過我的家人、師長和朋友。

陳政元 謹誌於
交通大學應用化學系
民國102年9月

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	VII
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 自組裝奈米結構.....	2
1-3 奈米球微影技術.....	5
1-4 奈米壓印微影技術.....	9
1-5 研究動機與目的.....	20
第二章 相關理論介紹與文獻回顧.....	21
2-1 太陽能電池.....	21
2-1.1 單晶矽太陽能電池.....	22
2-1.2 高分子太陽能電池.....	23
2-1.3 混合材料異質界面太陽能電池.....	25
2-2 表面奈米結構應用於太陽能電池.....	28
2-2.1 抗反射層.....	28
2-2.2 光散射結構.....	35
第三章 仿生抗反射奈米結構應用於單晶矽太陽能電池.....	38
3-1 實驗製程.....	38
3-2 實驗量測與結果討論.....	44
第四章 氯化銫自組裝奈米結構與其應用於有機/無機異質界面太陽能電池.....	50
4-1 氯化銫自組裝奈米結構.....	50
4-2 聚乙烯基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸/單晶矽異質界面太陽能電池.....	55
4-3 奈米結構化異質界面太陽能電池.....	58
第五章 以奈米壓印形成週期性結構並應用於高分子太陽能電池.....	64
5-1 奈米壓印機台架構與製程流程.....	64

5-2 表面週期性結構化高分子太陽能電池實驗與量測結果.....	69
5-3 表面週期性結構光繞射性質探討.....	72
第六章 奈米金字塔結構與其應用於高分子/單晶矽異質界面太陽能電池	77
6-1 實驗製程.....	77
6-2 實驗量測與結果討論.....	79
第七章 結論	84
7-1 仿生抗反射奈米結構應用於單晶矽太陽能電池.....	84
7-2 氯化銫自組裝奈米結構與其應用於有機/無機異質界面太陽能電池.....	85
7-3 以奈米壓印形成週期性結構並應用於高分子太陽能電池.....	85
7-4 奈米金字塔結構與其應用於高分子/單晶矽異質界面太陽能電池.....	86
參考文獻	87
著作列表	95



表目錄

表 3-1 壓印模具之蝕刻以及結構參數.....	44
表 3-2 電性與效率量測數值比較表.....	49
表 4-1 電性與效率量測數值比較表.....	63
表 5-1 電性與效率量測數值比較表.....	71



圖目錄

圖 1-1	不同高溫退火溫度控制下形成之鎳奈米結構與其蝕刻後形貌	2
圖 1-2	氯化銫自組裝奈米結構示意圖	3
圖 1-3	暴露於空氣時間不同對於氯化銫自組裝結構之變化	3
圖 1-4	暴露於濕度不同對於氯化銫自組裝結構之變化	3
圖 1-5	利用氯化銫自組裝所形成之不同直徑之結構	4
圖 1-6	利用氯化銫自組裝奈米結構於微米大小平台以及金字塔錐表面	4
圖 1-7	聚苯乙烯奈米球以不同方式自組裝示意圖	6
圖 1-8	利用滾輪在軟性基板表面形成大面積週期性奈米結構	7
圖 1-9	利用奈米球微影定義之圖形以及分別以高、低濃度成長氧化鋅奈米柱結構圖	8
圖 1-10	以奈米球做為蝕刻遮罩，控制蝕刻參數得到的不同表面形貌圖	8
圖 1-11	配合可拉伸軟性材料可改變奈米球間距示意圖與結果圖	8
圖 1-12	微影方式的發展與比較	9
圖 1-13	熱壓型奈米轉印	11
圖 1-14	紫外光硬化型奈米轉印	11
圖 1-15	軟微影技術流程圖	11
圖 1-16	Laser-assisted nanoimprint lithography 流程圖	12
圖 1-17	Laser-assisted nanoimprint lithography 成品表面 SEM	12
圖 1-18	步進閃光壓印技術流程與成品圖	13
圖 1-19	混合型微影製程流程圖	13
圖 1-20	複合性材料軟性模具製程流程圖	14
圖 1-21	(a)矽模仁(b)翻模軟模(c)壓印結果	15
圖 1-22	壓印至光纖表面結構圖	15
圖 1-23	平行板壓印架構圖以及可能遭遇之問題	16
圖 1-24	氣壓式壓印示意圖以及平板(a)氣壓式(b)壓力分布比較圖	16
圖 1-25	灰塵微粒對(a)平板式(b)氣壓式表面壓力影下比較圖	17
圖 1-26	非平面樣品對(a)平板式(b)氣壓式表面壓力影下比較圖	17
圖 1-27	氣壓式奈米壓印機結構示意圖	18
圖 1-28	不同結構形貌(左)與不同直徑(右)之拉曼訊號增益效果比較	19
圖 2-1	太陽能電池發展與效率	21
圖 2-2	單晶矽太陽能電池結構、表面形貌以及工作原理示意圖	23
圖 2-3	異質接面型有機太陽能電池工作原理圖	25
圖 2-4	有機材料/矽異質接面太陽能電池工作原理圖	27
圖 2-5	不同矽表面官能基對其能階影響	27
圖 2-6	單層抗反射層的破壞性干涉原理	29
圖 2-7	(a)單層(b)雙層和(c)三層膜抗反射效果	29
圖 2-8	漸變性折射係數結構示意圖	30
圖 2-9	角膜表面之次波長結構	31
圖 2-10	奈米針結構與其反射率圖譜	32
圖 2-11	多層奈米線沉積結構圖	32
圖 2-12	微米結構示意圖與蜂巢結構示意及表面形貌圖	33
圖 2-13	三五族太陽能電池以氧化銻錫奈米結構做為抗反射層之結構示意圖	34
圖 2-14	表面奈米結構化薄膜矽太陽能電池之結構與效能比較	36
圖 2-15	三種不同表面奈米結構之非晶矽太陽能電池之比較	36
圖 2-16	高分子太陽能電池結合金屬奈米散射粒子與週期性光散射結構	37
圖 3-1	自製奈米壓印機外觀及結構圖	40
圖 3-2	單層聚苯乙烯奈米球排列於試片表面 SEM 圖	41
圖 3-3	不同蝕刻參數下之表面結構形貌 SEM 圖	41
圖 3-4	控制蝕刻參數形成圓錐結構之表面形貌 SEM 圖	42

圖 3-5	製程流程圖.....	43
圖 3-6	NS1 結構 SEM 圖.....	45
圖 3-7	壓印模具(a-c)與個別壓印結果(d-f)之 SEM 圖.....	46
圖 3-8	反射率量測圖.....	48
圖 3-9	量測電流-電壓曲線圖.....	48
圖 4-1	厚度 4nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構.....	51
圖 4-2	厚度 10nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構.....	51
圖 4-3	厚度 20nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構.....	52
圖 4-4	厚度 20nm、濕度 12%、持續時間 50 分鐘之表面結構.....	52
圖 4-5	厚度 10nm、濕度 50%、持續時間 10 分鐘之表面結構.....	53
圖 4-6	厚度 10nm、濕度 25%、持續時間 10 分鐘之表面結構.....	53
圖 4-7	厚度分別為 10、20nm、濕度 67%、持續時間 10 分鐘之表面結構.....	54
圖 4-8	形成於石英基板之表面結構.....	54
圖 4-9	將奈米結構形成於微米結構表面.....	54
圖 4-10	PEDOT:PSS 分子結構.....	55
圖 4-11	PEDOT:PSS 與 n-type 單晶矽接面能階圖.....	55
圖 4-12	不同正面電極線密度比較之電流密度-電壓量測圖及數據.....	57
圖 4-13	不同旋塗轉速比較之電流密度-電壓量測圖及數據.....	57
圖 4-14	元件完成後放置時間對與其效能表現比較.....	57
圖 4-15	表面奈米結構化矽晶圓之反射率光譜.....	58
圖 4-16	結構 NS1 效率量測結果以及表面形貌圖.....	59
圖 4-17	結構 NS2 效率量測結果以及表面形貌圖.....	59
圖 4-18	結構 NS3 效率量測結果以及表面形貌圖.....	60
圖 4-19	不同轉速(a)1000(b)3000(c)5000(d)7000rpm 之表面形貌圖.....	61
圖 4-20	外部量子效率(EQE)以及反射率(R)量測光譜圖.....	62
圖 4-21	外部量子效率與光吸收度增益度比較.....	62
圖 4-22	添加活性劑與否的效率量測圖.....	63
圖 5-1	壓印機台架構.....	65
圖 5-2	壓印流程示意圖.....	65
圖 5-3	(a)矽母模(b)PDMS 翻模(c)SU-8 阻劑壓印後(d)PMMA 阻劑壓印後結構圖.....	66
圖 5-4	週期分別為 4 μ m、2.4 μ m 以及 1.6 μ m 矽模具(左)與壓印結構(右)對照圖.....	67
圖 5-5	週期分別為 800nm、600nm 以及 400nm 矽模具(左)與壓印結構(右)對照圖.....	68
圖 5-6	週期分別為 1200、800 以及 600nm ITO 表面結構圖.....	69
圖 5-7	高分子太陽能電池元件是意圖以及側面 SEM 圖.....	70
圖 5-8	(a)效率量測電性圖(b)外部量子效率(EQE)量測光譜圖.....	71
圖 5-9	不同結構之穿透光譜.....	73
圖 5-10	10°角入射，量測其 10°角之穿透光譜.....	73
圖 5-11	不同結構之霧度計算.....	74
圖 5-12	繞射角量測之示意圖及以波長 488nm 雷射所投射之繞射圖案.....	75
圖 5-13	模擬波長 488nm 下，不同週期結構穿透與繞射光比例.....	76
圖 6-1	奈米金字塔結構製程流程圖.....	77
圖 6-2	(a)奈米壓印後結構圖(b)蝕刻氮化矽層後之結構(c)蝕刻矽晶圓後之金字塔結構.....	78
圖 6-3	(a)表面奈米金字塔結構圖(b)反射率量測與模擬結果光譜圖.....	80
圖 6-4	R-Soft 軟體的繪圖與設定介面.....	80
圖 6-5	(a)PEDOT:PSS 覆蓋於表面結構之形貌圖(b)效率量測結果.....	81
圖 6-6	低深寬比結構之(a)表面形貌圖(b)效率量測結果與(c)反射率與量子效率光譜圖.....	82
圖 6-7	表面結構與否之(a)反射率與外部量子效率光譜圖(b)內部量子效率光譜圖.....	83
圖 6-8	平行接面與徑向接面之示意圖.....	83

第一章 緒論

1-1 研究背景

隨著科學的發展以及研究設備的進步，現今已能容易地觀察、量測甚至是去製造奈米尺度的結構並探討其特性，而其中之一：當結構小到接近甚至小於照射光波長時，其光學特性就與塊材型態時有極大之差異，而這樣的特性也在自然界中被廣泛地發現：夜行性昆蟲的眼睛上的蛾眼(moth-eye)結構有助於其對光敏感度，以及蝴蝶色彩斑斕的翅膀都是因其表面奈米結構的光學特性所造成。這樣具有特殊光學性質的表面結構將能在提供相關光電元件，例如光偵測器、顯示面板、照明設備以及太陽能電池上效能的增益。因此，如何在相對的成本考量下，製作大面積表面奈米結構的方法，為一個深具研究以及實用價值的課題，並且在目前也持續有大量研究人員廣泛探討。

目前半導體積體電路產業的微影製程都是以光學微影為主，從早期的 G-line (436nm)、I-line (365nm) 的 0.35~0.5 微米製程技術發展到目前的 KrF (248nm) 及 ArF (193nm) 的小於 0.1 微米製程技術，隨著微影線寬的縮小，由於光的干涉效應，光學方法已經逐漸達到其物理極限，為了克服這樣的瓶頸，下世代微影技術的研究應運而生。極紫外光微影(Extreme Ultra Violet Lithography)、離子束投射式微影(Ion Beam Projection Lithography)、X 光微影(X-ray Lithography)、以及電子束投射式微影(Electron Beam Projection Lithography)等方法都能成功的達到更小的線寬製程，但是這些方法製程複雜耗時、儀器昂貴，高成本、低產率的成果，在目前還難以運用於半導體主流製程。另一方面，積體電路的微影製程必須達到高良率、低缺陷的高標準要求，其光學微影機台為了達到精準地控制以及高品質產出，需要耗費極大成本，機台的造價也極高，不適合被廣泛使用。為了應用奈米結構於元件上提升效能，且不提升太高的製程成本，簡易、大面積化的奈米結構製程技術就為奈米科技應用最重要的環節。接下來的章節介紹幾種表面奈米結構製造方式，從製程簡易但結構較不易一致的自組裝奈米結構；結構均勻、高週期性的奈米球微影技術；到能形成任意形貌、任意週期的奈米壓印微影技術，介紹其原理與特色。

1-2 自組裝奈米結構

自組裝奈米結構涵蓋廣泛，除了像是利用水溶液法合成的氧化鋅奈米柱[1]和 VLS(vapor-liquid-solid)合成的矽奈米線[2]這樣類型外，還有就是本節主要要介紹利用沉積單層薄膜同時或者之後，藉環境參數使其表面物理變化形成奈米結構之方式。此類型技術常見於金屬材料，例如銀[3]、鎳[4]以及鉑[5]，在沉積金屬薄膜時控制基板溫度或者在形成薄膜後，藉由高溫退火使其自組裝成奈米粒子，最後利用此金屬奈米結構作為遮罩，以活性離子蝕刻對基板材料進行垂直向的蝕刻，形成表面奈米結構，而結構的大小以及形狀可以以沉積金屬的厚度控制以及溫度控制上改變，如圖 1-1 所示[5]，藉由高溫退火的溫度不同，可控制結構從島狀到接近圓形的形貌。這樣的方式雖然可以藉由簡單步驟達到大面積奈米結構形成，缺點是因為薄膜達到一定厚度就無法形成奈米結構，使得結構大小、形狀以及密度控制能力有限，且需要高溫製程甚至達到超過 500°C，不適用所有基板並且可能對欲應用之光電元件造成傷害，因此應用範圍有限。

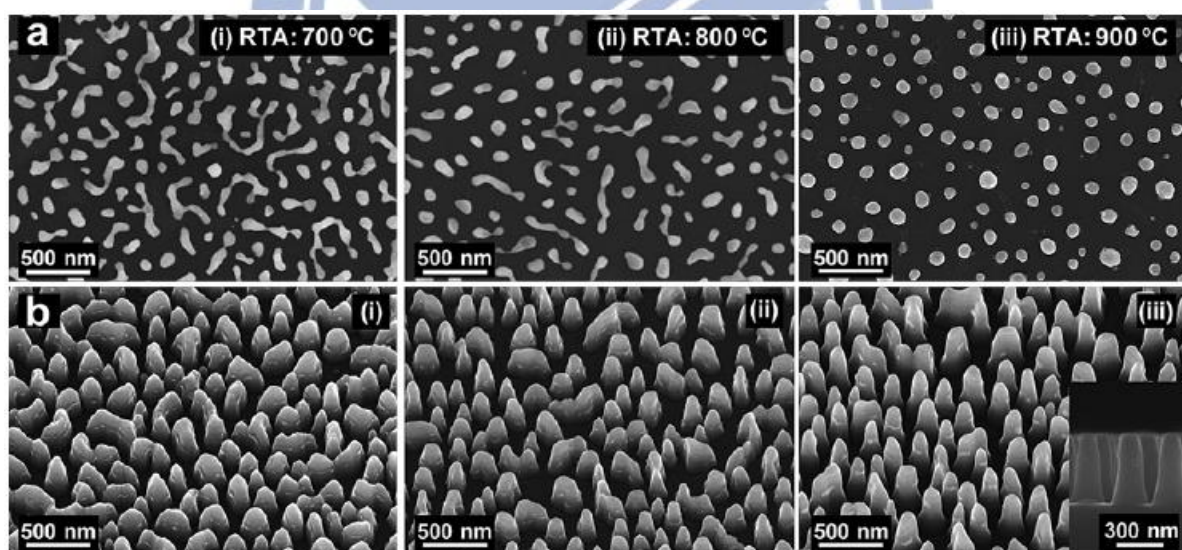


圖 1-1 不同高溫退火溫度控制下形成之鉑奈米結構與其蝕刻後形貌[5]

不同於使用金屬做為自組裝奈米結構材料，也有研究團隊利用氯化銫的材料特性，進行奈米結構形成之研究[6-9]。氯化銫為一易潮解離子化合物，蒸鍍薄膜後暴露於空氣中，因吸收空氣中水氣，造成薄膜表面部分氯化銫溶解，因溶解造成的濃度差異也使表面形成曲面，隨著水氣吸收的增加，使得薄膜表面開始呈現不連續、島狀結構，而達到

半圓弧狀的奈米結構，如圖 1-2 所示，而當繼續暴露於空氣中，奈米結構將會逐漸合併形成大結構。藉由控制蒸鍍的薄膜厚度、暴露在空氣中的時間以及濕度可控制形成結構之大小與密度，文獻指出[6]：膜厚提升會增加結構大小；濕度提高則會增加結構大小以及提升密度(降低結構間距)；而暴露在空氣的時間也是一樣加結構大小以及提升密度，圖 1-3 表示暴露在空氣中時間分別為 10、20 以及 40 分鐘之結果；圖 1-4 則為在相對濕度 20%、30% 以及 50% 之結果；而圖 1-5 則為利用氯化銫自組裝所形成分別直徑為 150nm、300nm 以及 900nm 之結構。藉由控制這三項實驗參數，能有助於達到期望之結構。

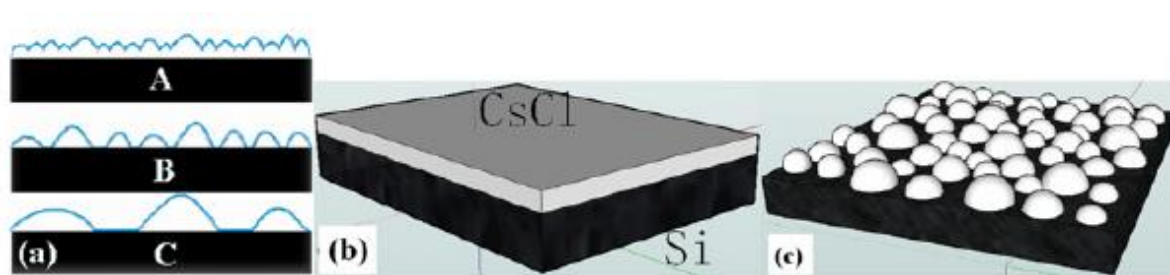


圖 1-2 氯化銫自組裝奈米結構示意圖[6]

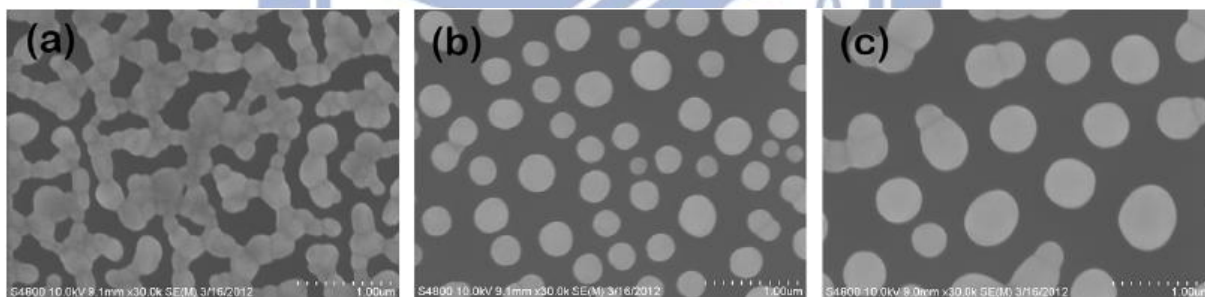


圖 1-3 暴露於空氣時間不同對於氯化銫自組裝結構之變化[7]

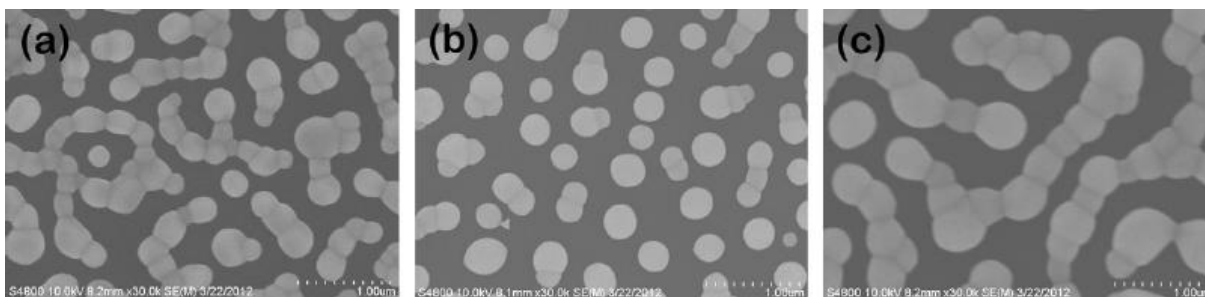


圖 1-4 暴露於濕度不同對於氯化銫自組裝結構之變化[7]

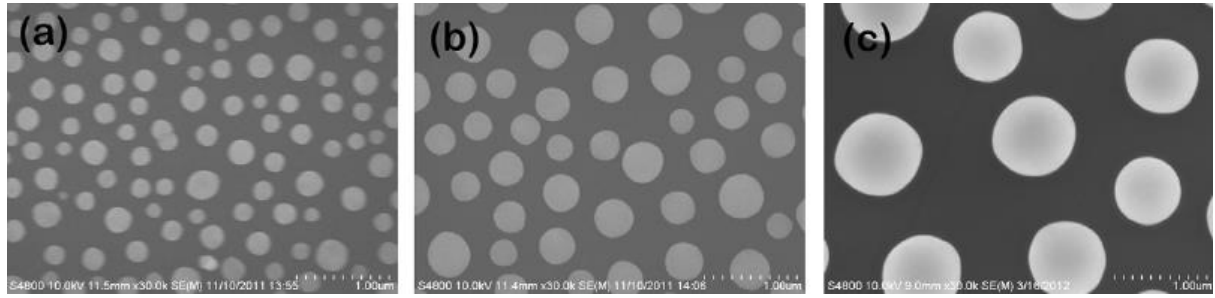


圖 1-5 利用氯化鈰自組裝所形成之不同直徑之結構[7]

相較於金屬材料，氯化鈰自組裝奈米結構具有幾項優點：(1)更大範圍空間的結構可調變性：由於氯化鈰的材料特性以及更多可調控的參數變化，相對於金屬材料結構大小可變化的範圍在數百奈米，氯化鈰奈米結構可達到數奈米到數十微米間的結構大小選擇，在密度上的控制也比金屬材料來得容易；(2)全室溫製程：從蒸鍍到結構形成，樣品都處於室溫的條件下，對於樣品或者元件本身的傷害降到最小；(3)去除容易：在結構完成後須將表面蝕刻遮罩去除，避免對於後續製程造成雜質與缺陷的影響。相對於金屬材料需用酸溶液甚至需加溫溶解去除，氯化鈰非常容易溶於水而易去除，簡化製程步驟。

自組裝奈米結構除了製程簡單、結構可藉由製程條件以及後續蝕刻控制等優點外，另外亦可應用於非平坦表面上[8, 9]。圖 1-6 分別為將奈米結構形成於微米尺度大小的柱狀平台結構表面以及在均勻分布在金字塔錐表面，此不受表面形貌影響之優點，提供自組裝奈米結構能有更廣泛的用途及應用。

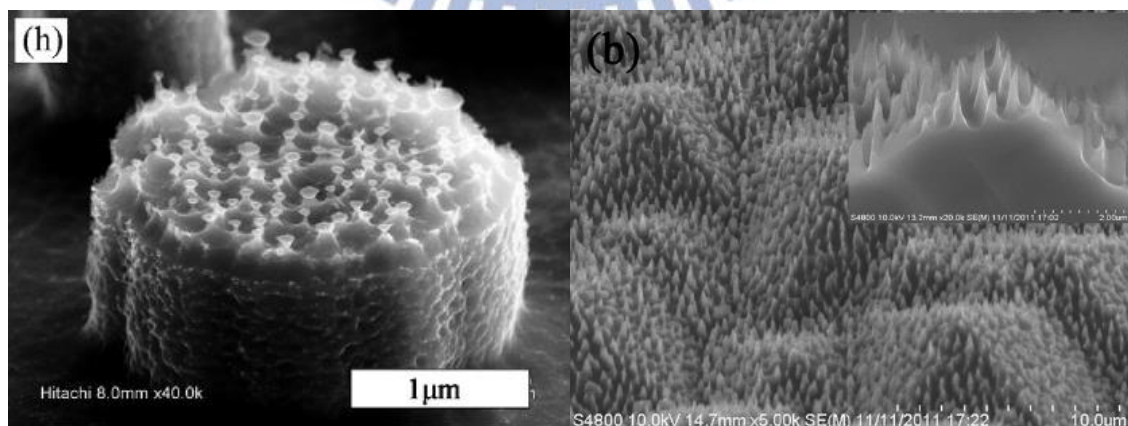


圖 1-6 利用氯化鈰自組裝奈米結構於微米大小平台[8]以及金字塔錐表面[9]

1-3 奈米球微影技術

利用控制沉積薄膜自組裝形成奈米結構雖能以簡易、低成本的方式形成大面積表面奈米結構，但在週期性與均勻性上較難控制，無法達到整齊的週期性陣列結構，而使用奈米球粒子，利用不同沉積方法達到自組裝效果，可精確控制其單層或多層最密排列(Hexagonal Close Packed)，達到趨近完整週期性排列，亦可選擇不同直徑奈米球達到週期大小之控制，此製程技術稱之為奈米球微影，亦稱為膠體微影(Colloidal lithography)[10-25]。奈米球微影常見的兩種材料分別為聚苯乙烯(polystyrene, PS)與氧化矽(silica)奈米球，前者發展時間長，可以多種製程方式達到自組裝結構，後者則有材料耐性強、穩定性高等優點，這裡介紹幾種奈米粒子自組裝製程方法。

圖 1-7 為單層奈米球以不同方式自組裝示意圖[13]：

(a)滴入法(drop)，將含有奈米粒子溶液直接滴在水平的平面基板上，因溶劑蒸發時的毛細吸引力以及對流，對奈米粒子作用形成單層或多層排列堆積，蒸發速度影響排列結構。

(b)浸入法(dip)，改良自滴入法，將基板自溶液中抽出，控制蒸發以及基板抽取速度能達到更好的結構排列。

(c)旋轉塗佈法(spin-coating)，粒子受到高速由內向外推移排列並伴隨溶劑蒸發而固定於基板表面，藉由控制轉速能有效的形成單層排列，此方法具有快速、易大面積塗佈的優點。

(d)電泳法(electrophoretic)，以基板做為電極施加偏壓，利用電場對於帶電粒子的作用力，使其沉積排列於基板表面。

(e)氣液界面法(gas/liquid interface)，先使奈米粒子在平面基板有初步的排列(以旋轉塗佈或直接滴入法)，慢慢浸入純水中，使奈米粒子懸浮在水面，加入些許界面活性劑，奈米粒子會在水面形成單層且整齊排列，最後再用基板將其撈起，如圖 1-7(f)所示，能達到極佳的排列整齊度。

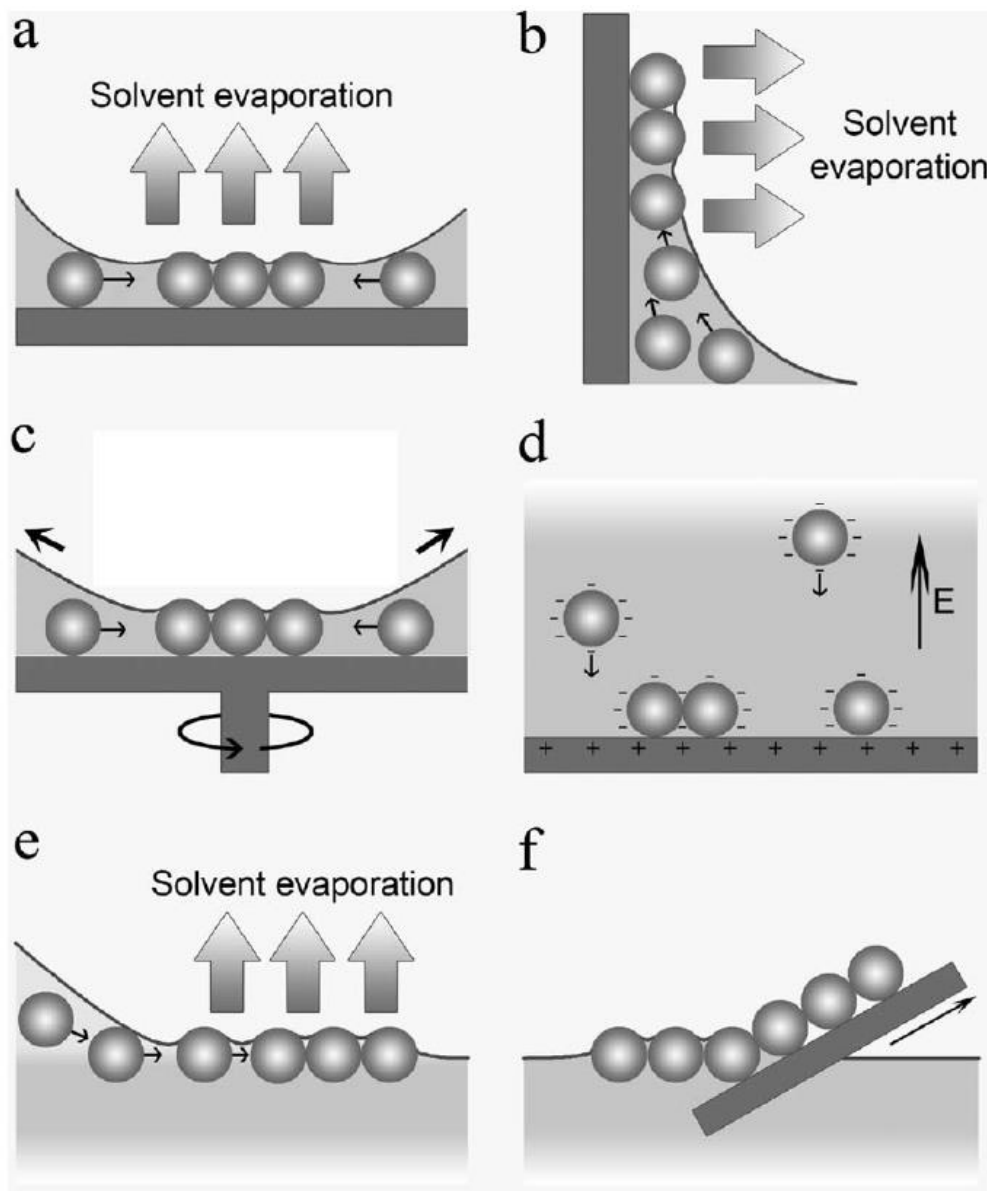


圖 1-7 聚苯乙烯奈米球以不同方式自組裝示意圖[13]

除了上述幾種方法，亦有研究團隊進行利用刀片或者滾輪推移使奈米球排列[14, 15]，將溶液注入刀片或者滾輪與基板之間，此為濕區(Wet Zone)，推移過程中溢出區域為乾區(Dry Zone)，藉由控制濃度與移動速度，奈米球自濕區移動至乾區並均勻排列，圖 1-8[15]顯示，利用此類型方式可以達到大面積、均勻的單層奈米球排列，且不限制奈米球與基板的種類，搭配滾輪以及軟性基板使用，可用於捲對捲(roll-to-roll)製程，有助於奈米球微影技術發展成為工業化製程技術，低成本、快速且大面積的形成週期性表面奈米結構。

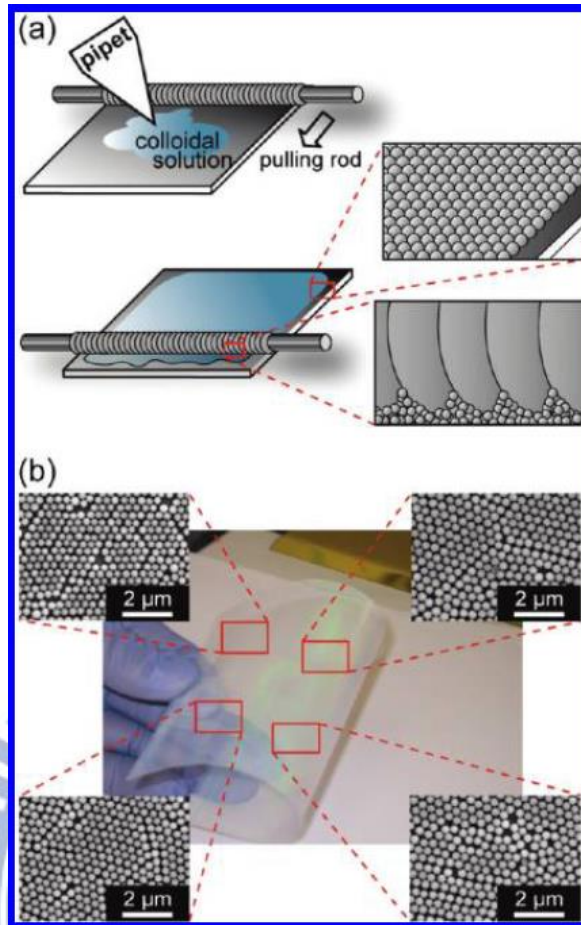


圖 1-8 利用滾輪在軟性基板表面形成大面積週期性奈米結構[15]

就如光學微影般，奈米球微影提供一定義表面圖案之技術，不只是圓柱陣列，配合不同製程方式，已被廣泛的應用形成各種圖形[10-13, 16-23]。例如利用奈米球微影定義氧化鋅奈米柱晶種，即可成長出週期性氧化鋅奈米柱陣列[16, 17]，圖 1-9 分別為球微影後所定義出的模具圖形以及分別以不同濃度溶液成長之氧化鋅奈米柱結構[17]，藉此控制其排列方式與間距。除此之外，有文獻研究將其他材料或者其前驅物填入奈米球間隙中，接著去除奈米球即可形成不同材料的奈米結構，例如二氧化鈦的奈米碗結構[18]、金屬鉑的奈米環結構[19]、以及鐵磁材料的奈米點結構[20, 21]，在奈米結構的尺度下，有更多不同材料特性的研究與應用。另一方面，以奈米球做為遮罩，對基板進行蝕刻，直接將結構轉移至基板表面的相關研究也隨奈米球微影技術的成熟有廣泛的發展。圖 1-10 為利用單層奈米球排列於矽基板表面做為遮罩，接著進行活性離子蝕刻，藉由控制蝕刻參數，能形成圓柱、圓錐甚至是尖錐的結構[22]，而其球形的形貌，相對於傳統光

學微影，更有助於蝕刻成尖形頂端，提升了相關研究的變化與應用，例如具有場發特性的結構應用[23]。

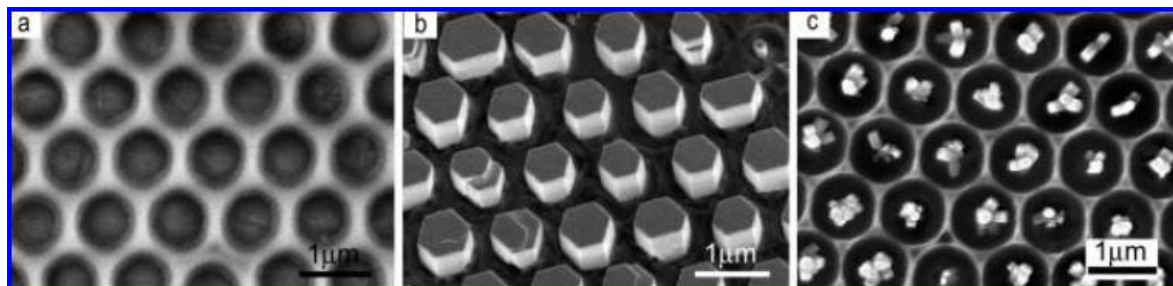


圖 1-9 利用奈米球微影定義之圖形以及分別以高、低濃度成長氧化鋅奈米柱結構圖[17]

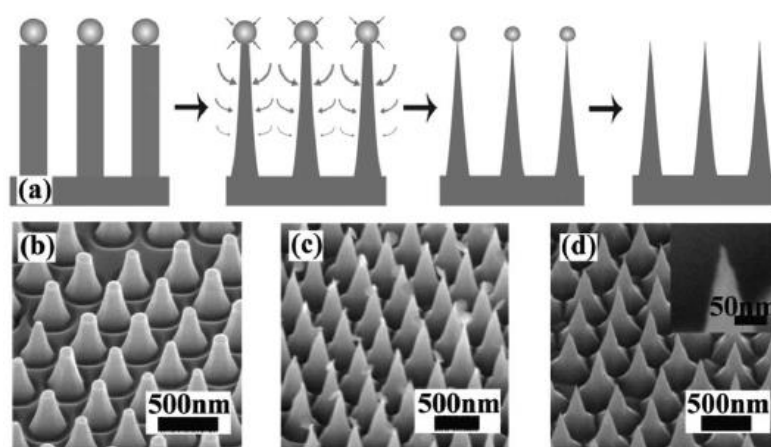


圖 1-10 以奈米球做為蝕刻遮罩，控制蝕刻參數得到的不同表面形貌圖[22]

奈米球微影除了可自組裝排列最密結構，也可搭配其他技術做圖形變化，例如將奈米球沉積在軟性材料 PDMS 表面，拉伸後再轉印至其他基板，就能控制其結構間距[24]，如圖 1-11 所示。同樣地，搭配已結構化的 PDMS 模具進行翻印，可得到微奈米複合結構和多次微影製程結果[25]。總而言之，奈米球微影提供一簡易、大面積化的週期性奈米結構技術，並且具有多元性的應用價值。

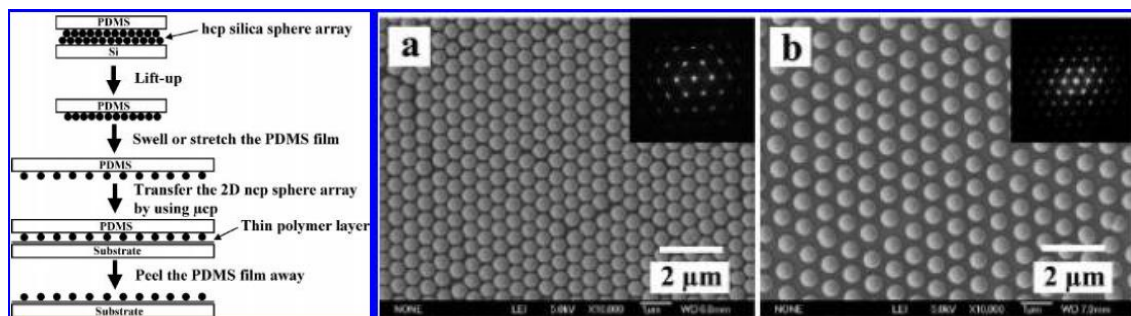


圖 1-11 配合可拉伸軟性材料可改變奈米球間距示意圖與結果圖[24]

間，壓力需要約為 $10\text{kg/cm}^2 \sim 200\text{kg/cm}^2$ 。如此，複製圖案的尺寸不僅因熱漲冷縮而有差異，矽模具也因冷熱應力及高壓應力而有磨耗及壽命縮短，更因升溫、持壓及降溫而拉長製程時間。而在大面積晶圓壓印時更凸顯了此問題，進而嚴格限制奈米壓印的發展性，開發此技術當前的重點在於如何提高大面積轉印時的均勻性和降低熱變形效應。

紫外光硬化型奈米壓印：使用熱壓型奈米壓印需要經過高溫高壓冷卻的過程，脫模之後的圖形常會有形狀鬆弛的現象，不利於進行多次的轉印，為了解決此問題，開始有些新的發展。德國的 M. Bender 和 M. Otto 教授團隊提出了在室溫、低壓環境下，利用紫外光來硬化高分子。與熱壓印不同的是：選用對紫外光感光的低黏度、軟性的高分子，先將模板壓入，再照射紫外光使其聚合交聯硬化成型，然後脫模，流程如圖 1-14 所示，相對於熱壓的優點在於製程所需溫度低、壓力也較低，對模板及基板的影響較小，缺點是由於照射紫外光的步驟，使得模板材料必須為能穿透紫外光，一般選擇用石英基板，成本較高。

軟微影技術：由哈佛大學教授 George M. Whitesides 提出。圖 1-15 流程所示，利用軟性的材料例如 PDMS 製作模板，然後沾黏上具硫醇的有機高分子，接著將模板與表面鍍上金薄膜的基板微壓接觸，因為硫醇與金的化學鍵結，使其自組裝在金的表面形成薄膜，達成圖形轉印。軟微影優點是製程簡單，在室溫低壓的環境下，軟性的 PDMS 模板具有可撓性可以在非平面上進行轉印。此製程之關鍵處亦在於這層自我組裝高分子材料 (SAM)，且其缺點在於將 SAM 印在金屬薄膜上時，其 SAM 會如同墨水般之散開，而影響轉印之解析度和線寬大小。

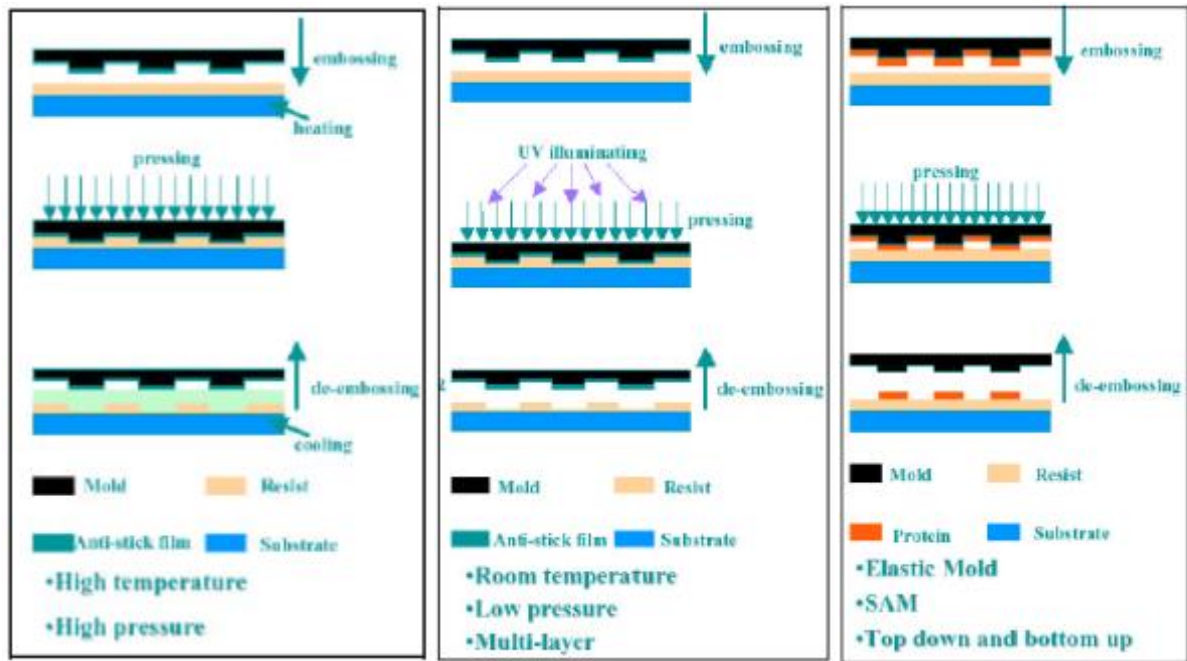


圖 1-13 熱壓型奈米轉印、1-14 紫外光硬化型奈米轉印、1-15 軟微影技術流程圖[26]

以上三種基本原理，許多研究團隊藉由配其他製程方式來改良奈米壓印技術，例如結合雷射的 laser-assisted nanoimprint lithography[34]，流程如圖 1-16 所示，利用雷射光進行直接壓印，可以得到相當好的轉印圖形(圖 1-17)。改良自紫外光硬化型奈米壓印的步進閃光壓印技術(Step and Flash Imprint Lithography)[32]，流程圖 1-18 所示，利用一小轉印面積的模具來作重覆步進式的壓印，其製程能力可達 8 吋晶圓面積之壓印。其壓印後之均勻性可較直接壓印大面積基板提升許多，且小面積模具也較大面積模仁有效地大幅降低製作成本與良率。此製程因不需加熱升降溫，因此可避免因熱變形而影響精度。然而此種製程之關鍵則在於光敏感性光阻之塗佈過程，因沒有經過加熱之步驟，無法有效排出光阻中之微氣泡，在經紫外光曝光後，對結構造成微缺陷。可以改良原本不易大範圍壓印的缺點。也有結合奈米壓印與光微影的 CNP 技術[36, 37]，圖 1-19 所示，製作一個混合型光罩模具，只需要一次壓印，就可以完成大尺寸-以光微影、小尺寸-以奈米壓印的不同尺寸的圖案轉移。

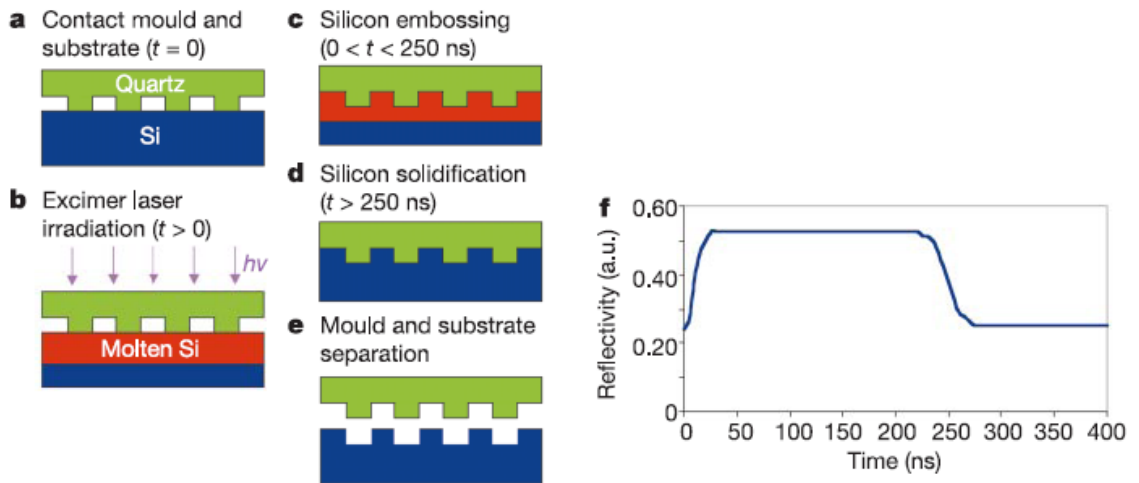


圖 1-16 Laser-assisted nanoimprint lithography 流程圖[34]

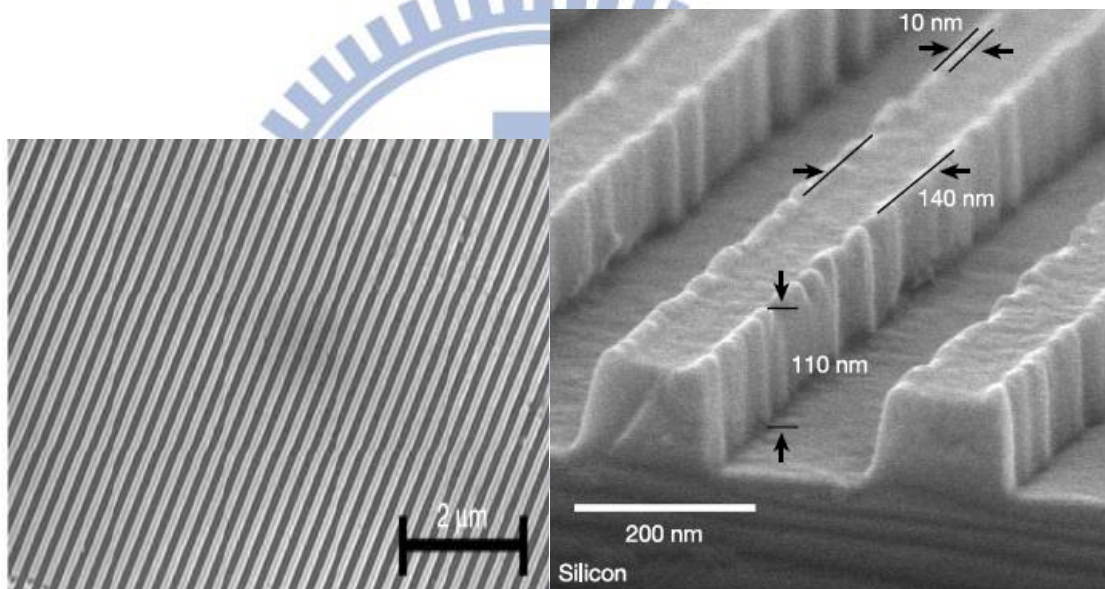


圖 1-17 Laser-assisted nanoimprint lithography 成品表面 SEM[34]

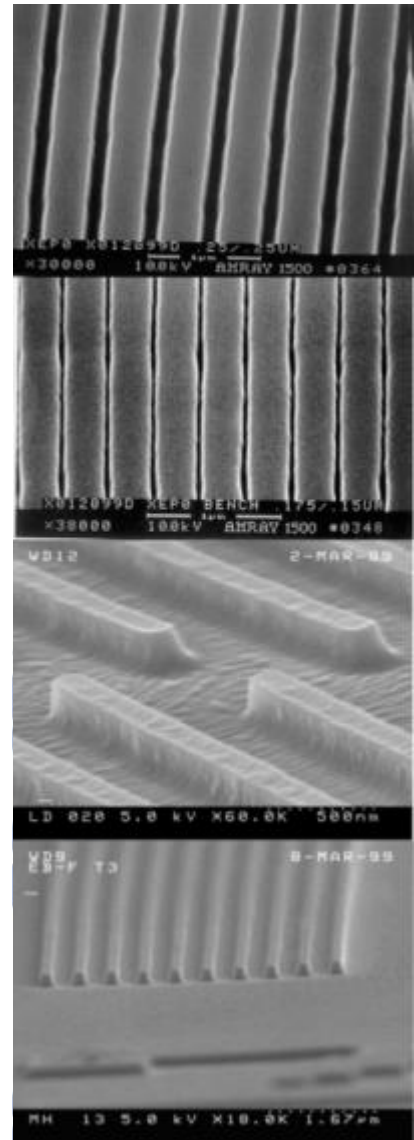
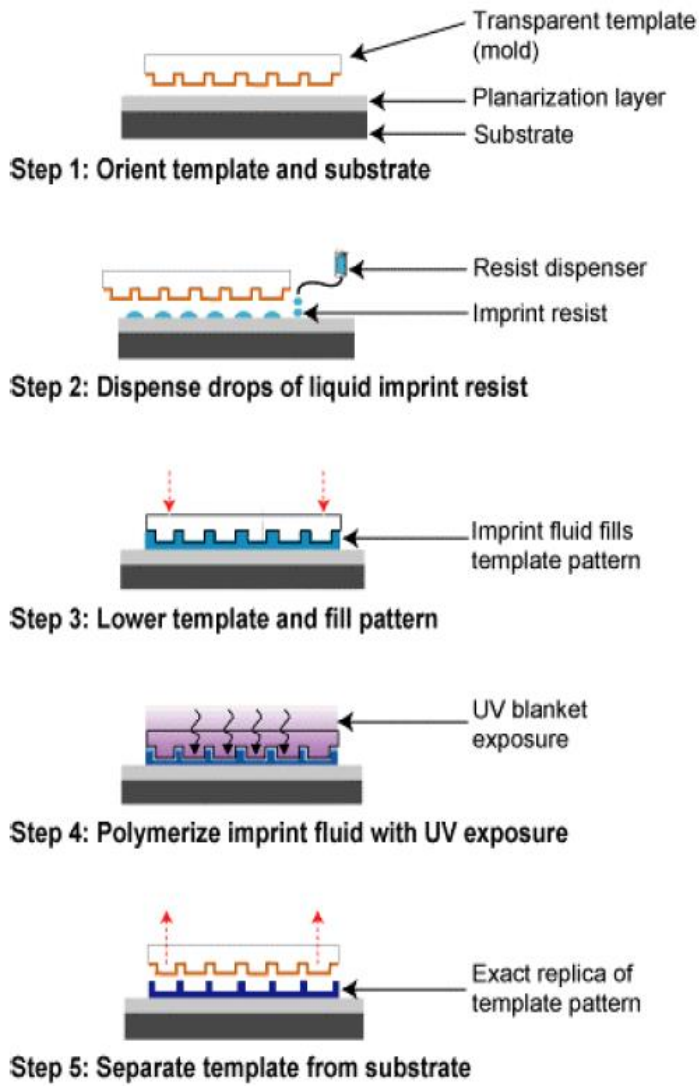


圖 1-18 步進閃光壓印技術流程與成品圖[32]

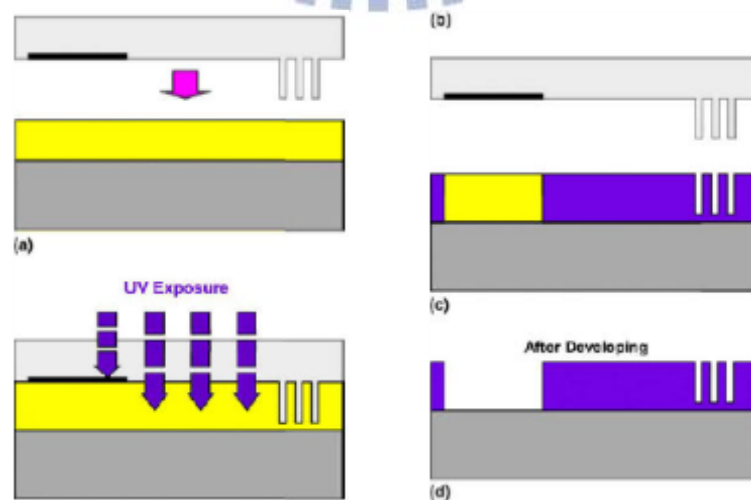


圖 1-19 混合型微影製程流程圖[37]

奈米壓印能夠不受如同光學微影的物理極限影響，直接將模具上的圖案轉印，可以藉由昂貴製程，例如電子束微影，進行模具的圖案定義，模具重複將相同結構快速複製，所以如何保持模具的使用壽命、降低壓印過程中對模具的傷害為奈米壓印製程中一關鍵。另一方面，傳統矽基板或電鑄鎳模具，阻劑會沾黏(adhesion)模面造成脫模困難、圖形剝離以及汙染模具，需額外進行抗沾黏處理；而壓印受限於硬質壓板、模具和基板(substrate)三者之平行以及平坦度等因素，壓力不均勻，壓印面會有不完整接觸(poor contact)產生，奈米結構複製精度不佳，也由於矽晶圓材質硬脆，壓力不均勻造成應力集中易使晶圓破裂，因此大面積的壓印良率一直受到限制。在半導體產業已經以十二吋製程為主流，大面積壓印更顯得極為迫切與需要。一個可行的解決方案是使用軟模做為壓印模具，不同於硬質模具，軟模可選用適當材質的複合性材料，有足夠的結構解析度、透光度、耐壓力的軟性材料做為模具，可以改善壓印時壓力不均勻的問題，並且可藉由材料本質的調控達到抗沾黏的效果。如流程圖 1-20[38]所示，藉由一次翻模過程，將結構轉印至軟性材料上做為壓印模具，甚至可以結構壓印至非平面表面。圖 1-21 為以此製程技術已可達到小於 15 奈米的線寬，軟性模具並提供另一優點：能將結構轉印至非平面表面，像是將奈米光柵結構製作於單根光纖表面(圖 1-22)。

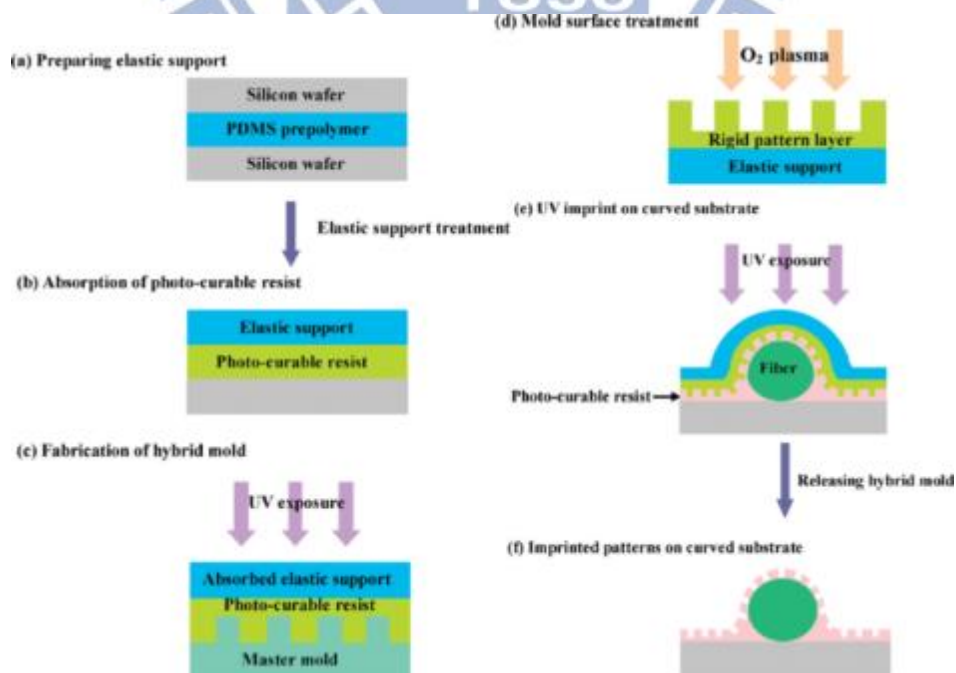


圖 1-20 複合性材料軟性模具製程流程圖[38]

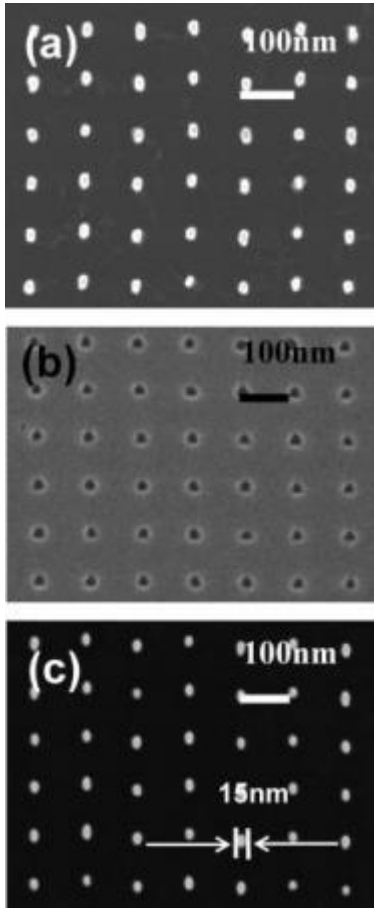


圖 1-21 (a)矽模仁

(b)翻模軟模(c)壓印結果[38]

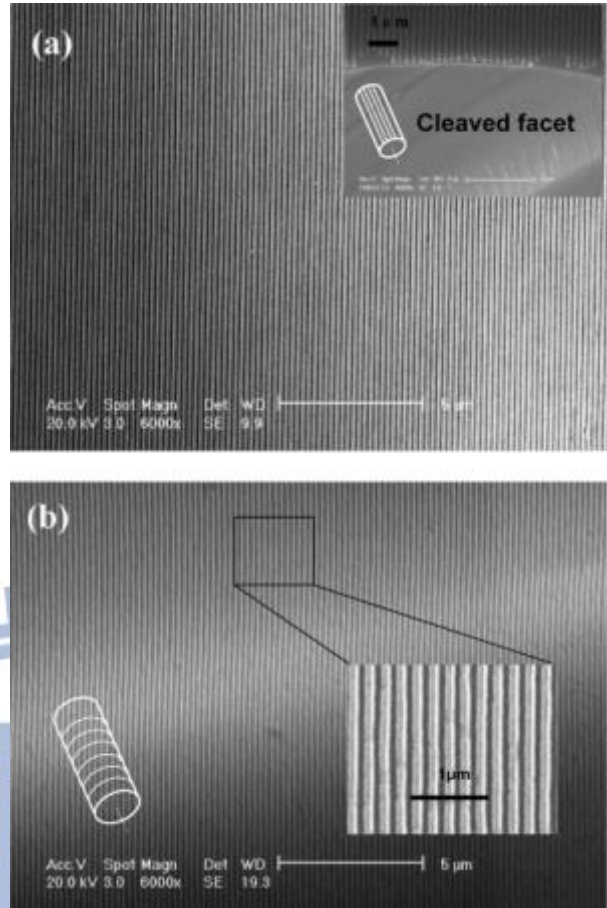


圖 1-22 壓印至光纖表面結構圖[38]

奈米壓印具有製程簡單、成本低、高解析度、產能高的優點，且能在非平坦的表面進行圖案製作轉移，是傳統光學微影所不能達成的，在文獻上，矽場效電晶體、有機高分子發光元件、有機薄膜電晶體、微米和奈米流道、奈米線陣列、金屬氧化半導體場效電晶體等元件或應用都已被實驗證明可藉由壓印來完成，代表奈米壓印可以被用於光電產業、平面顯示器、微機電等產業。奈米壓印製程目前仍有良率低、缺陷過多的問題，在實際用於積體電路製程上還有困難要克服，但若能維持其大面積、低成本的優勢，相信在缺陷容忍度較高的大面積奈米結構需求上，例如面板以及太陽能電池，將能直接結合產業提供需求。一般傳統壓印機使用平行載台進行奈米壓印，藉由兩平行載台夾住模具與試片施加壓力，因此載台平行度以及樣品平坦就非常重要，影響著施加壓力的均勻程度，圖 1-23 為此壓印方法之示意圖(a)，以及可能遭遇之問題：(b)壓印載台或(c)樣品背面不平坦；(d)壓印時載台升降平行度不足造成樣品平面方向位移以及(e)非平面樣品

[39]，因此可能使得壓印製程用途受限以及壓印圖形缺陷變多，如何改善就成為奈米壓印重要且迫切的關鍵。

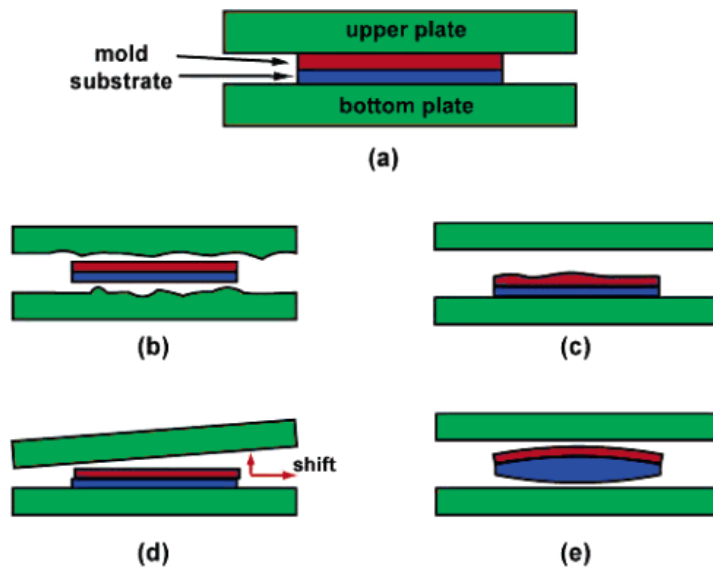


圖 1-23 平行板壓印架構圖以及可能遭遇之問題[39]

近年來，為了改善奈米壓印壓力均勻度，氣壓式奈米壓印被視為一有效且容易的方式，如圖 1-24 所示，以氣體提供了一均勻壓力來源，從壓力測試上得到非常好的效果，樣品表面上均勻的接觸而施加壓力，這是一般平行板所達不到的。除此之外，表面灰塵粒子的缺陷影響也能改善(圖 1-25)，將粒子造成的影響範圍降至最小，另一方面，氣壓式奈米壓印亦可被使用於非平面模具或者基板進行壓印，如圖 1-26 所示，壓力仍可均勻地傳達至模具與基板介面。

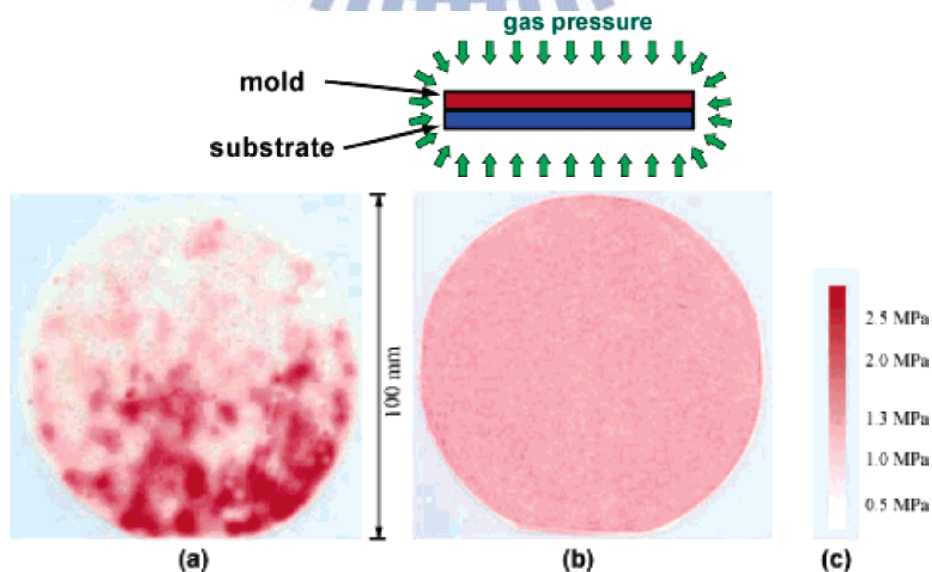


圖 1-24 氣壓式壓印示意圖以及平板(a)氣壓式(b)壓力分布比較圖[39]

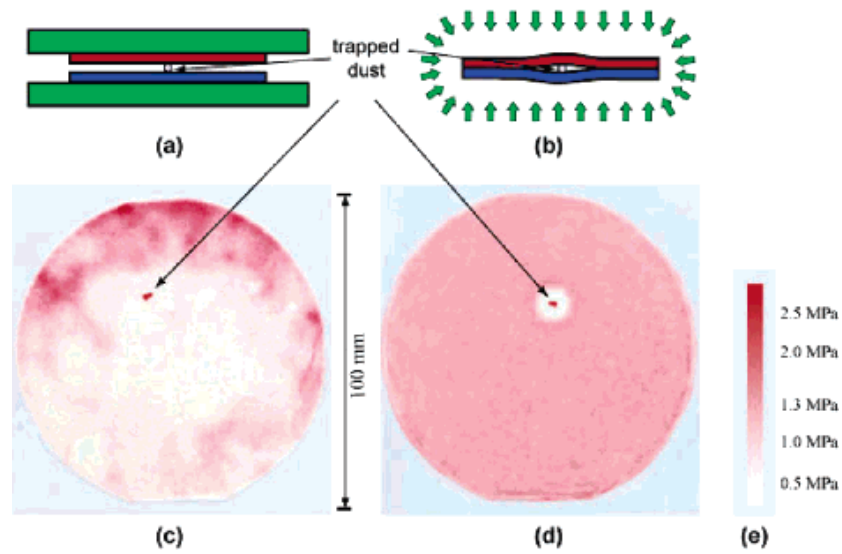


圖 1-25 灰塵微粒對(a)平板式(b)氣壓式表面壓力影下比較圖[39]

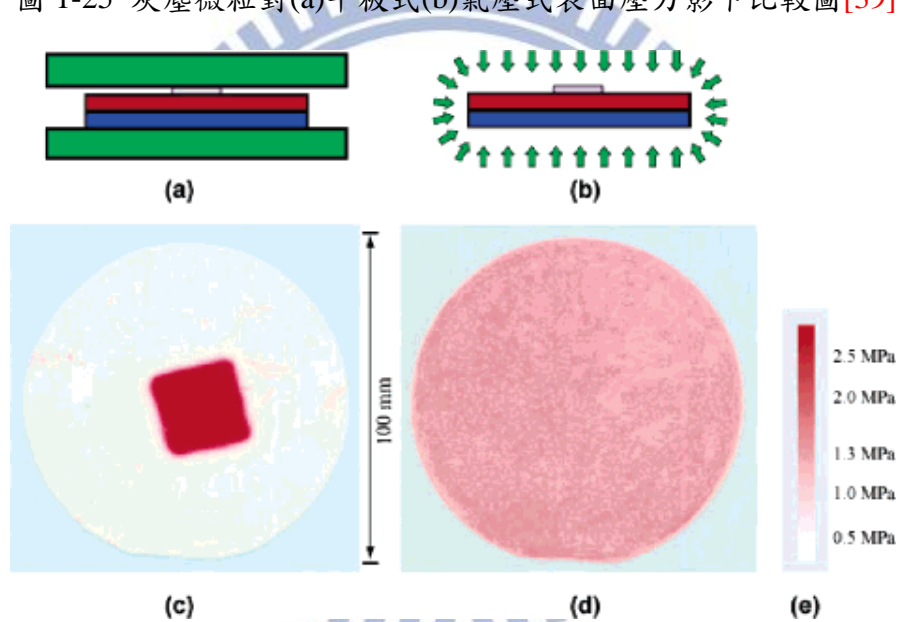


圖 1-26 非平面樣品對(a)平板式(b)氣壓式表面壓力影下比較圖[39]

結合以軟性材料製作模具以及氣壓式的加壓方式，將可有效提升模具壽命以及結構品質，而搭配兩者也簡化了機台架設和操作程序，有助於奈米壓印技術的普及與應用。圖 1-27 為一機台架設範例[28, 40]，利用軟模做為氣體的隔絕層，分隔樣品以及氣體加壓腔，當軟模的一端加入氣體，使得兩端形成壓力差，軟模即會貼向樣品施加壓力，提供一均勻的壓力來源，阻劑填入完全並固化後，反向操作抽離加壓腔氣體與樣品腔充入氣體而達到脫模，搭配紫外光源或者加溫載台即可用於熱壓型或紫外光硬化型奈米壓印。

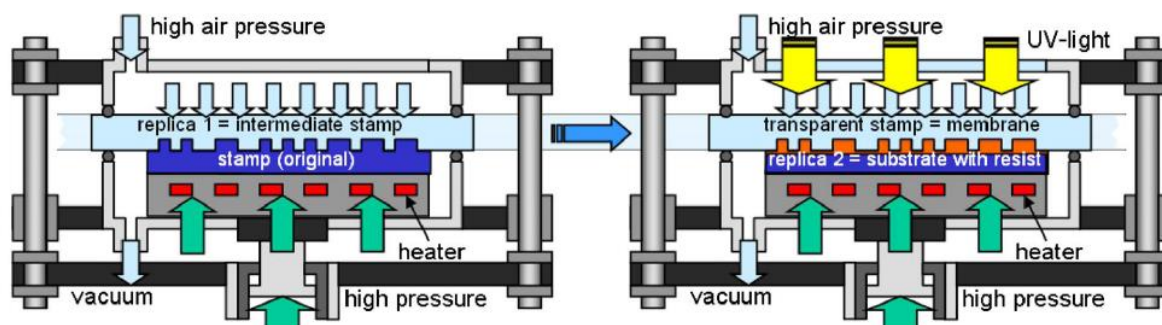


圖 1-27 氣壓式奈米壓印機結構示意圖[28]

奈米壓印製程除了本身技術研發外，亦被廣泛的做為奈米結構相關研究與應用的製程方法。舉例而言，藉由在週期性奈米結構表面鍍上金屬形成奈米粒子結構，表面會產生局域化表面電漿子(Localized surface plasmon)。當電磁波照射金屬奈米結構，由於奈米結構的大小小於波長，奈米球上的自由電子會受到入射電場的影響，產生集體振盪的現象，當頻率落在共振頻率附近時，則電磁波的能量會耦合到周圍的介電質的波導結構，所以能利用光所激發的表面電漿子共振效應增加太陽能電池的受光率，提升其光捕捉效果，增加光電轉換效率[41-43]。另外表面電漿共振亦被廣泛使用於表面增強拉曼光譜(Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)[44-49]。一般非共振形式的拉曼散射效應是個非常微弱的過程，一般約 $10^6 \sim 10^8$ 個入射光光子才發生一次非彈性碰撞的拉曼散射。這種本質上的微弱訊號使拉曼光譜在對敏感度要求較高的應用中受到了許多限制。因此為了提升拉曼訊號的方式，利用共振拉曼效應，表面電場增益效果，使某些分子振動模式的拉曼散射截面積可增強高達 10^6 倍，使得檢測單層(Monolayer)分子成為可能。

常見的方法是使用金或銀奈米粒子做為表面電漿共振來源，使金屬奈米粒子與拉曼訊號物質結合增強其拉曼光譜訊號，雖然可有效達到訊號增益效果，但實驗步驟複雜，較難以直接應用。近來，許多研究團隊利用奈米壓印發展以奈米結構化金屬陣列做為拉曼量測平台，提供簡單、快速的量測方法，並且可搭配手提式拉曼光譜儀或者生物晶片做廣泛的研究與應用。首先將金屬沉積在奈米壓印後之週期性結構基板表面，再滴上樣品進行量測，由於表面電漿決定於金屬粒子之大小與間距，因此基板上的金屬粒子大小與排列方式就非常重要，需要一個再現性佳、穩定的製程方法。圖 1-28 顯示，不同結

構形貌與直徑大小均會影響拉曼訊號增益效果，而表面金屬的覆蓋程度：底部以及側壁金屬覆蓋與否也有極大關係[49]。因此一個穩定、低成本的奈米結構製程技術，提供一再現性佳的實驗平台，有助於探討相關理論、結構應用與實驗量測。

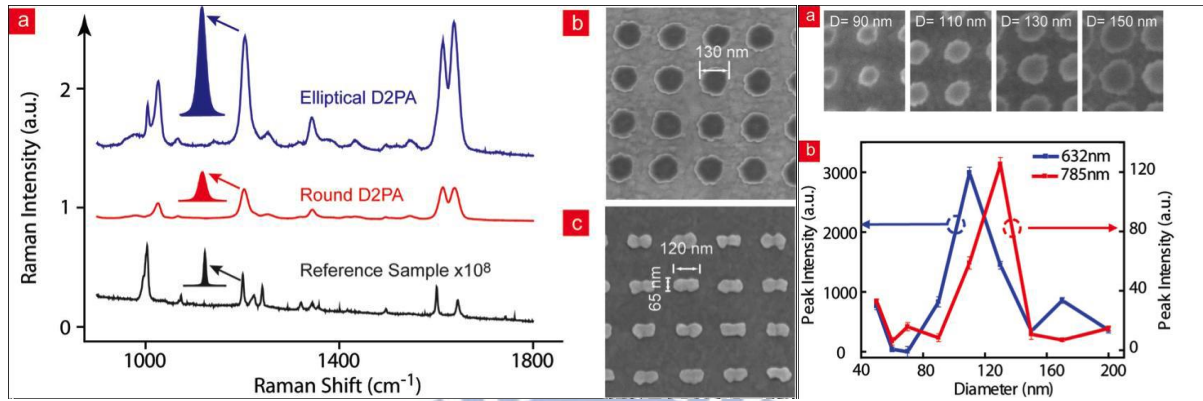


圖 1-28 不同結構形貌(左)與不同直徑(右)之拉曼訊號增益效果比較[49]



1-5 研究動機與目的

表面奈米結構所提供的光學特性具有很高的應用價值，如何在相對的成本考量下，製作大面積表面奈米結構的方法，為一個深具研究以及實用價值的課題。本論文著重於研究低成本，簡易、大面積化的奈米結構製程技術，包括自組裝奈米結構、奈米球微影以及奈米壓印微影技術。另一方面有鑑於市售機台的造價昂貴，我們投入研究自行架設奈米壓印機台，希望能夠建立一個實驗平台，用於做為研究奈米結構應用的實驗技術，從壓印模具的製作、奈米壓印機台的架設，到製程條件的實驗，完成以聚雙甲基矽氧烷 (PDMS) 做為翻模材料，矽氧烷室溫下為液體，加入交連劑後加熱可固化，在填入模具後固化，形成軟性模具，再以此模具進行奈米壓印。軟性模具的優點在於能使壓力均勻分布及可壓印於非平面表面，並且非常易於進行脫模，將可直接對各種材料基板進行奈米結構壓印並且不對其造成破壞。

本論文為了進行對奈米結構製程與應用的研究，進行結合大面積表面奈米結構與不同類型太陽能電池之工作，探討其對於元件表現之影響與貢獻。分為以下幾部分：

- (一) 抗反射層(antireflective layer)應用於單晶矽太陽能電池：利用熱壓型奈米壓印將奈米結構高分子薄膜製作於單晶矽太陽能電池元件表面，比較其藉由降低反射率而提升光電轉換效率之影響與效果。
- (二) 光散射結構(light scattering)應用於高分子太陽能電池：利用紫外光固化型奈米壓印將週期性結構做於玻璃基板表面，再沉積透明導電層與高分子太陽能電池製程，藉由光入射面結構的光散射增加光傳遞於高分子材料之路徑，提升光吸收進而增益轉換效率。
- (三) 徑向接面(radial junction)應用於異質接面太陽能電池：利用紫外光固化型奈米壓印以及氯化銫自主裝奈米結構，搭配蝕刻在矽基板表面形成週期性與非週期性結構，再旋塗上導電高分子及金屬電極沉積，完成具放射狀形貌接面的異質接面太陽能電池，不僅具備表面抗反射性效果，亦提升載子傳輸和收集效率。

將表面奈米結構應用於已商業化之太陽能電池產品以及研究中的新式太陽能電池元件，進行學術上研究與實用於相關產業探討。

第二章 相關理論介紹與文獻回顧

2-1 太陽能電池

太陽能電池發電的能源來自太陽光的照射，其光譜主要是以可見光為主，波長從 0.3 微米的紫外光到數微米的紅外光分布範圍。太陽能電池近年來安裝量發展迅速，除了因為石化資源短缺、價格上揚，與環保意識的提升，像是溫室效應影響以及核能潛在的危險，另一方面也歸因於相關科技的發展，有助於發電成本下降和效率提升。但目前太陽能佔全球總發電量的比例極小，在未來發展上仍具有極大潛力，吸引前仆後繼的研究團隊努力貢獻，希望能夠加速這種乾淨能源能夠早日取代傳統的能源。圖 2-1 為到目前不同類型太陽能電池之發展與效率比較[50]，以三五族材料做為多接面的太陽能電池效率已可達到超過 40%，但極高成本限制其應用，目前市場仍以單晶與多晶矽太陽能電池為主流商品，效率可達 20%，另外薄膜型太陽能電池(非晶、有機)則挾其低成本的優勢迅速發展，並提供了可撓、半透光等優點，做為不同用途取向。以下分節就以與本論文相關的太陽能電池類型做一簡單介紹。

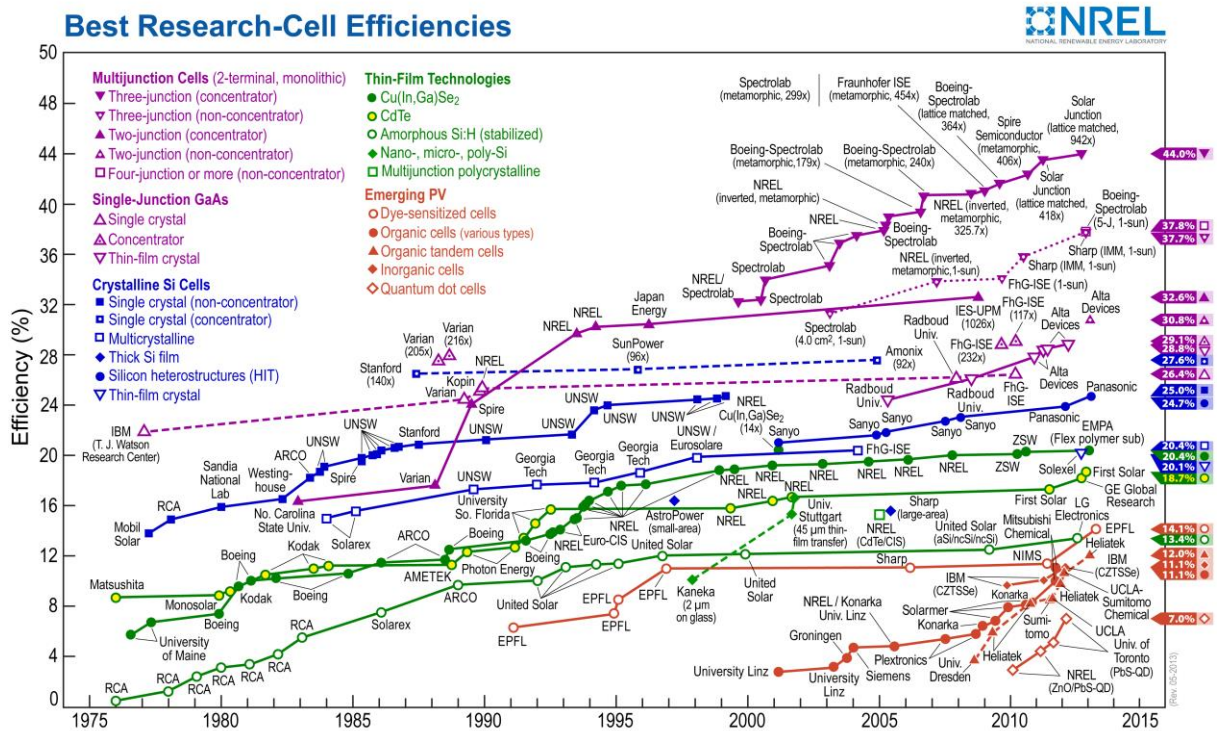


圖 2-1 太陽能電池發展與效率[50]

2-1.1 單晶矽太陽能電池

結晶矽太陽能電池發展時間長，製程技術穩定，為市面上主要商品，其中以單晶矽的光電轉換效率最高，圖 2-2 為其結構示意圖，以 p-type 單晶矽晶圓為基板，先藉由鹼性溶液蝕刻對表面進行粗糙化處理，由於溶液對於不同結晶面的蝕刻速率差異，表面形成微米大小的金字塔堆結構，深度大約為三至五微米；接著以高溫爐管製程進行 n-type 擴散，一般為使用磷元素做為參雜，形成 p-n 二極體界面；在去除表面因擴散製程反應形成的氧化物後，以化學氣相沉積在入光面沉積上一層氮化矽，一方面用途是做為表面鈍化，另一方面與前述之粗糙化處理相同目的，為了降低表面反射率，提升光吸收，這部分會在之後的章節詳加敘述；最後在正面與背面進行金屬電極的網印，並高溫燒結，此步驟除了讓金屬電極與矽形成良好的歐姆接觸，也讓全鍍上鋁的背面藉由高溫過程使鋁擴散至矽晶圓，形成重參雜(heavy doping)，一方面去除前述 n-type 擴散步驟對於元件背面的影響，另一方面形成一背部表面場(back surface field)，有助於多數載子的收集和降低電阻，正面電極則為設計為梳狀電極，盡量減少因電極遮蔽造成的光照損失。圖 2-2 能階示意圖為表示太陽能電池工作原理，形成 p-n 二極體界面時，n-型區正電荷區和 p-型區負電荷區就會形成一個內建場，其電場其方向是從 n-型區指向 p-型區。當光子照射到 p-n 二極體後，入射光子在空間電荷區被吸收產生電子-電洞對，電子會因為內建電場的影響而向 n-型區漂移，電洞則會因為內建電場而向 p-型區漂移，各自往相反的方向至二端電極而輸出。若將兩極的金屬直接連通，形成短路，這時候的短路電流(I_{sc})就是等於光電流，若不將兩極連通，形成開路，則在 p-型區會累積額外的電洞，n-型區累積額外電子，造成兩端有一電位差，即開路電壓(V_{oc})，功率的定義則為電壓電流乘積的最大值，在已知入射光源功率的量測下，即可算得太陽能電池轉換效率。

矽晶太陽能電池雖已發展很長時間，仍然面對於成本無法明顯降低的問題，主要歸因於兩個因素，其一是矽晶圓的成本高，而矽晶太陽能電池的高效率又仰賴其晶圓之高品質結晶性；另一方面則是製程成本高，高溫擴散製程、高真空度腔體需求的化學氣相沉積抗反射膜都讓矽晶太陽能電池的製作成本居高不下，這也提供了未來改善之方向。

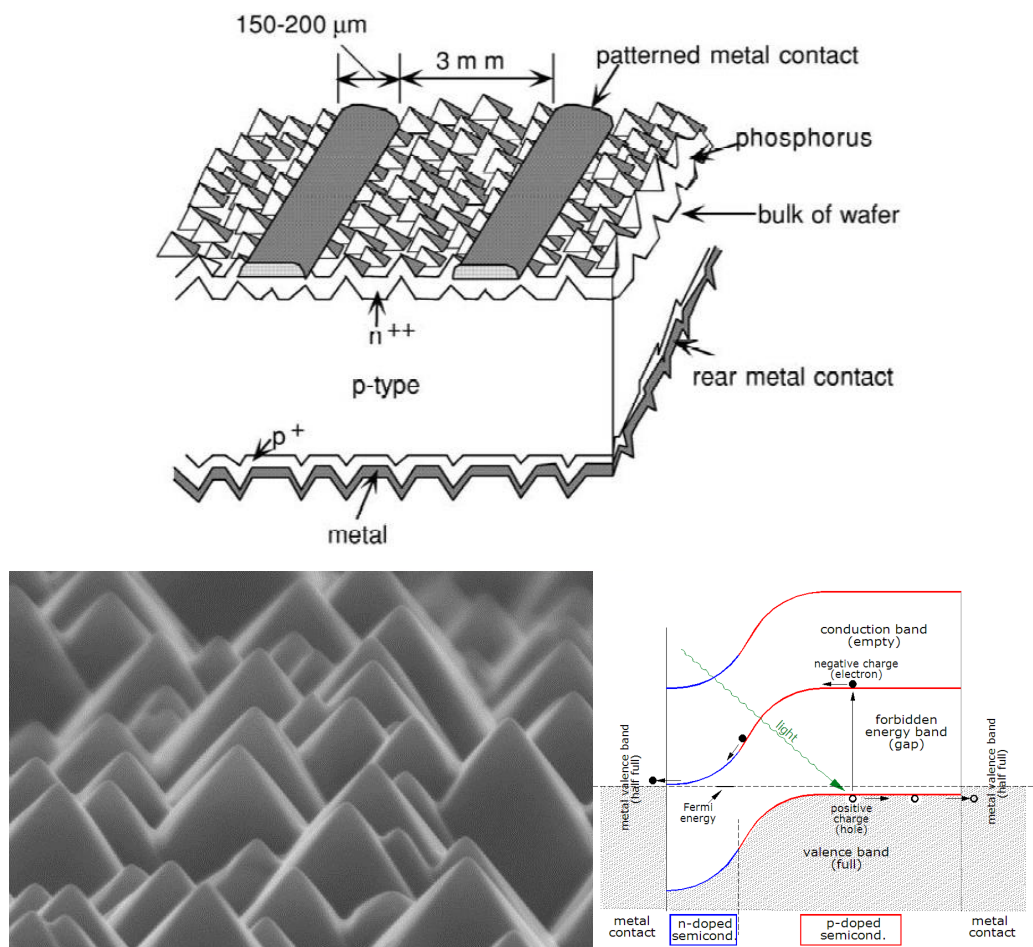


圖 2-2 單晶矽太陽能電池結構、表面形貌以及工作原理示意圖[51]

2-1.2 高分子太陽能電池

由於無機矽晶太陽能電池需要架構於厚重的模組以及高成本，有機太陽能電池的發展就提供了另一個低成本的選擇。這類材料相較於無機太陽能電池較為新穎，且以有機材料為主，可利用化學合成技術來調控能隙、電子電動遷移率以及本身能階等特性。有機太陽能電池最大的優勢在於製造成本低廉、製程容易、基板選擇性多、輕薄具可撓性等，攜帶方便且不占空間，以及易於大面積製造。有機太陽能電池發展起源於 1975 年四月 C. W. Tang 和 A. C. Albrecht 兩位教授在 Nature 期刊上共同發表的一篇論文，以 chlorophyll-a (即葉綠素 A) 作為太陽能電池的材料，為有機太陽能電池跨出了一大步，但其轉換效率仍相當低[52]。其中高分子太陽能電池在 1995 年，A. J. Heeger 研究團隊以 poly[2-methoxy,5-2'-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) 當作電子施體以及 [(6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester] (PCBM) 當電子受體，將其混摻，形成混摻異

質界面結構(bluk heterojunction, BHJ), 其光電轉換效率到達 2.9% [53]。高分子太陽能電池以高分子材料做為吸光薄膜材料, 由早期的雙層結構 (bilayer structure) 演化至現在所使用的混摻異質界面結構, 其光電轉換效率已超過 7% [54-56], 而其轉換效率及電池穩定度仍有待改善, 研究學者們的目標是提高此類的太陽能電池轉換效率達 10% 以上, 進而商業化及普及化。

高分子有機太陽能電池材料皆具備 π 鍵結的電子系統, 主要功能在於可吸收光線並且利用共軛 π 電子傳遞電荷。由兩個 sp^2 混成軌域頭對頭(head-to-head)形成的碳-碳單鍵結稱作 σ 鍵結, σ 鍵結為平行平面的方向, 而由兩個 p^z 軌域在側邊混成(side-to-side)形成的碳-碳雙鍵結稱作 π 鍵結, π 鍵結為垂直平面的方向, 共軛 π 鍵結的電子系統構成填滿電子的最高電子軌域 (the highest occupied molecular level, HOMO) 及未填滿電子的最低電子軌域 (the lowest unoccupied molecular level, LUMO)。光經由電子施體材料吸收後, 被激發至激發態 (photoexcitation) 產生電子-電洞對, 稱為激子 (exciton)。當電子-電洞對擴散 (exciton diffusion) 至電子施體與電子受體的界面處 (D-A interface), 即產生電子-電洞對分離 (exciton dissociation) 形成正負電荷。電子再轉移至電子受體上 (charge transport), 電子往陰極移動, 電洞往陽極移動, 在兩極收集電荷 (charge collection), 最後產生外部電流 [57], 如圖 2-3。有機材料主要以光誘導的方式形成以庫倫作用力相互吸引的激子, 並非直接形成自由電荷, 但此激子卻僅有少數被分離成自由電荷, 原因在於電荷分離的區域主要在於 p-n 材料的界面處, 依靠自於界面處能階的差異性所形成的內建電場, 而吸光產生的激子必須在生命週期內擴散至界面處, 否則將返回至基態並以輻射或非輻射形式散失能量, 因此, 在界面處相分離的範圍大小影響載子分離效率, 電子-電洞對在有機材料的擴散距離 (diffusion length) 約小於 20nm, 限制了激子被分離成自由電荷的機會。產生的自由電荷必須經由傳輸電荷的材料傳導至電極, 此過程藉由位能遞差的方式來傳遞電荷, 位能遞差是由施體及受體之間 HOMO 及 LUMO 的差異來決定, 類似階梯的原理達到傳遞電荷的效果。為了改善載子分離的效率, 目前高分子太陽能電池多採用混摻異質界面的方式, 其特色在於施體材料與受體材料間並沒有明顯的界面, 而是均勻混合的主動層吸收光子之後產生的激子在分子與分子之間相當微小的相分

離處進行電荷分離，因為產生的激子能夠在擴散距離內的界面進行電荷分離，因此能夠有效提升轉換效率。相對於雙層界面結構，由於混摻異質型界面只需要單層的主動層就可以具有內部為電子施體-受體異質混摻型的結構，因此在製程上利用濕式製程技術可以簡化原本繁瑣的步驟，進而解決電子施體與電子受體兩層之界面因溶劑的互溶性所造成互相侵蝕的問題。此外，混摻異質型界面中的施體與受體兩種材料間的混合相容性對主動層的堆疊型貌和產生的相區塊有相當程度的影響，常見用於以碳六十衍生物為主要接受電子材料的高分子太陽能電池上。

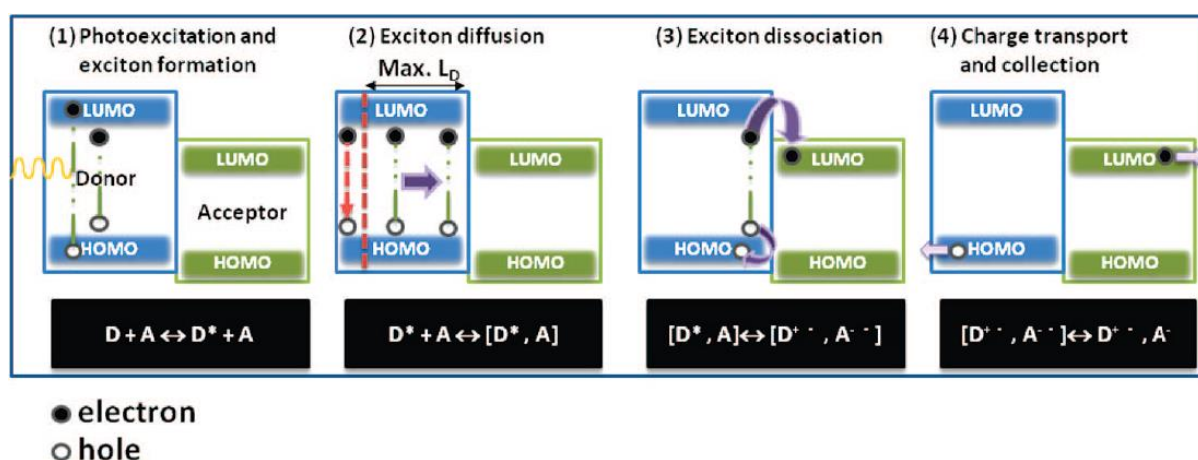


圖 2-3 異質界面型有機太陽能電池工作原理圖[57]

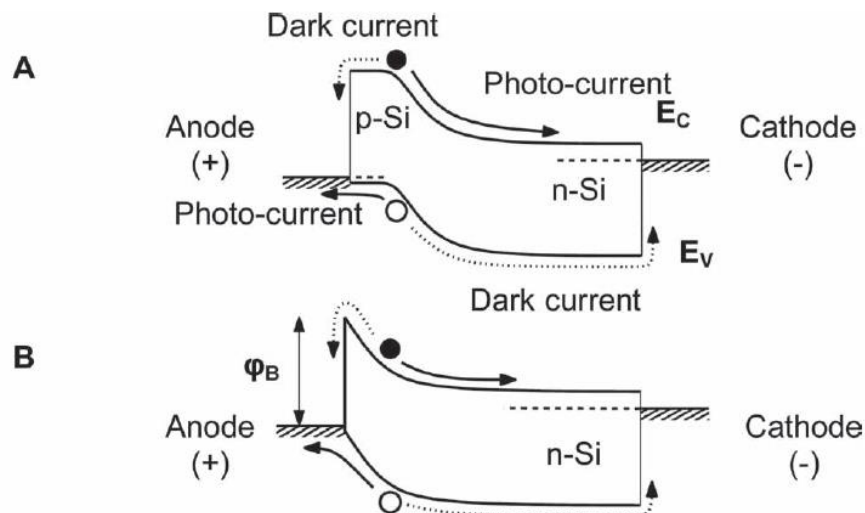
2-1.3 混合材料異質界面太陽能電池

高分子太陽能電池雖具有低成本、低製程溫度等優點，吸光波段窄、載子擴散距離短仍限制了轉換效率，新材料的研發為目前主要的相關研究方向。另一方面，以單晶矽為基板，搭配其他有機/無機材料形成的異質界面太陽能電池亦廣泛發展並且有很好的表現。例如以 n-type 矽晶圓搭配本質與 p-type 非晶矽的 HIT(heterojunction with intrinsic thin layer)太陽能電池，藉由本質矽做為鈍化層，減少界面間的缺陷影響，提升效率，並且已達到目前大面積(>100cm²)尺寸矽晶太陽能效率最高紀錄：24.7% [58]，超越同質矽的單晶矽太陽能電池。另一方面，也有研究團隊研發奈米碳管結合單晶矽的異質界面太陽能電池，轉換效率可達到 15% [59-61]。

除了無機材料的異質界面，有機材料的溶液製程方式結合單晶矽提供了一個低成本

的異質界面太陽能電池製程方法，1990 年就有研究團隊以 poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetraene 與 n-type 矽結合[62]，雖然轉換效率低，但也開啟了這領域的廣泛研究。隨著有機導電材料的研發，多種有機材料被應用於與矽的異質界面太陽能電池，例如 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline[63]、polyaniline[64]、phthalocyanine[65]，近年來則以 P3HT (poly(3-hexylthiophene))[66, 67] 以及 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) : poly(styrenesulfonate))[68-75] 等為高分子常見材料，且光電轉換效率均可達到超過 10%。

有機化合物與單晶矽異質界面太陽能電池的工作原理一般被視為形成一個蕭基特 (Schottky) 界面。圖 2-4 所示，A 為一般矽的 p-n 二極體能階示意圖，當照光產生電子電洞對時，由於內建電場與能階差，使電子往 n-type 而電洞往 p-type 流動，產生光電流。B 為 n-type 矽與金屬接觸，當矽的功函數(work function)大於金屬的，界面的能帶扭曲會形成一電子的能階障礙，此即為蕭基特二極體，具有類似 p-n 二極體特性。相同道理，n-type 矽與一適當能階以及能隙的有機材料接觸，有機材料的高 LUMO 成為電子的能階障礙，使照光產生電子電洞對時，電洞往有機層移動，而電子只能流向矽，產生光電流，此元件的關鍵在於能階的匹配，否則亦會對電洞形成障礙，如圖 2-4D 所示[66]。另一方面，在矽基板表面進行鈍化處理，例如官能基化，則能有助於降低再結合(recombination) 產生的暗電流，提升太陽能電池效能，圖 2-5 為不同矽表面官能基與其能階差異，藉由不同官能基，將矽的導帶(conduction band)形成能階障礙從 -0.13 提升至 0.9eV，但過厚的鈍化層會影響電洞的傳輸，所以一般表面處理厚度約在單分子層厚至數奈米間。



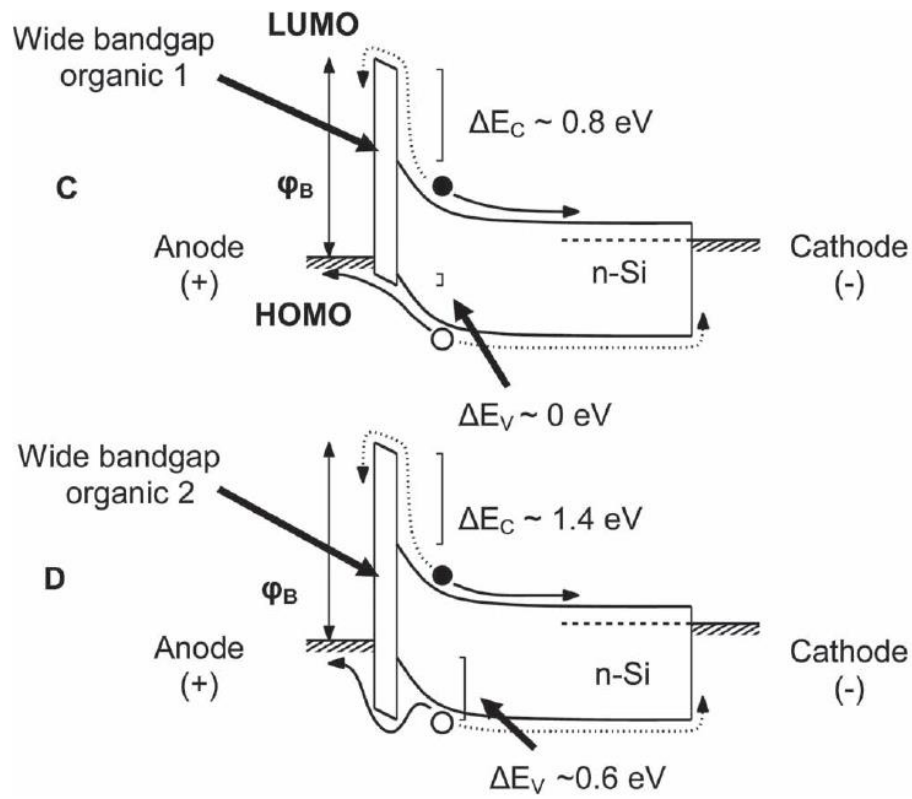


圖 2-4 有機材料/矽異質界面太陽能電池工作原理圖[66]

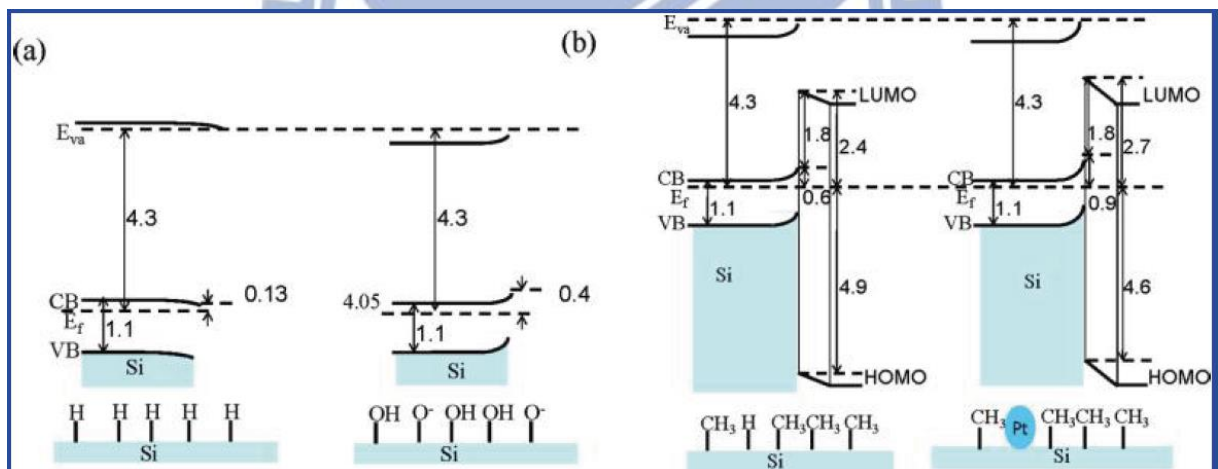


圖 2-5 不同矽表面官能基對其能階影響[67]

2-2 表面奈米結構應用於太陽能電池

本論文研究方向為奈米結構製程，並以其特性應用於不同類型太陽能電池，本節就相關理論介紹與文獻報導，以了解該領域近期發展概況。

2-2.1 抗反射層

當光照射一材料表面時，光從空氣進入另一介質，由於折射係數差異，造成光部分反射與部分穿透的結果，而由於矽晶圓的高折射係數，可見光反射率高達超過 30%，如何降低反射，提升矽晶太陽能電池的光吸收就為一大關鍵。目前矽晶太陽能電池產品都以沉積單層薄膜做為抗反射層，以下簡述其概念。當一束光由空氣(折射係數 n_0)穿過一薄膜(n_1)到一基板(n_s)，其反射可以表示如下[76]：

$$r = \frac{n_1(n_0 - n_s) \cos \delta + i(n_0 n_s - n_1^2) \sin \delta}{n_1(n_0 + n_s) \cos \delta + i(n_0 n_s + n_1^2) \sin \delta} \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_1 t)$$

t ：薄膜厚度 λ_0 ：入射光波長

反射率： $R = |r|^2$

$$\Rightarrow R = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s - n_1^2)^2 \sin^2 \delta}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2 \delta + (n_0 n_s + n_1^2)^2 \sin^2 \delta}$$

由此可知，反射率的大小與入射光波長、薄膜種類、薄膜厚度有關。而當薄膜表面反射光與基板表面反射光相位剛好相差 180 度產生破壞性干涉，即達到光完全穿透的效果，如圖 2-6 所示，而控制兩道光相位為其光程差，意即薄膜厚度，由破壞性干涉公式：

$$2nt = \frac{\lambda}{2} (2m - 1)$$

當薄膜厚度為波長四分之一時，即 $t = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4n_1}$ $\delta = \frac{\pi}{2}$ ，又 $n_0 = n_{\text{air}} = 1$

$$\Rightarrow R = \left(\frac{n_s - n_1^2}{n_s + n_1^2} \right)^2$$

可得知，使用折射係數愈接近基板折射係數平方根的薄膜愈能降低該波長的反射率。

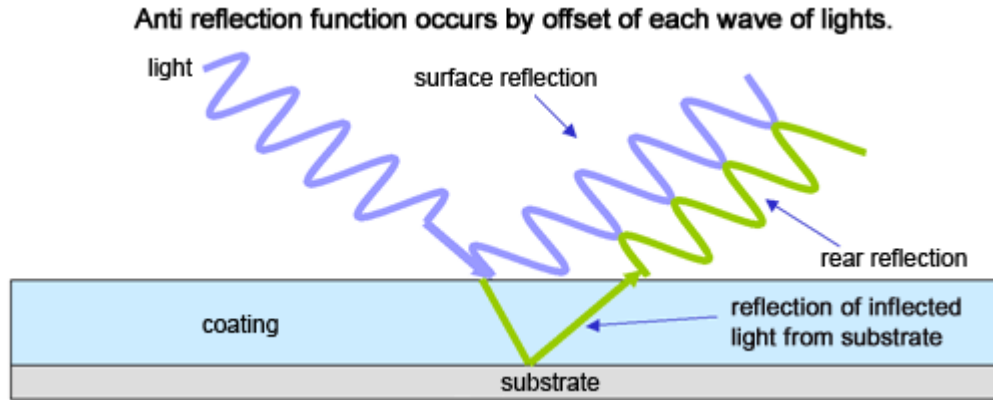


圖 2-6 單層抗反射層的破壞性干涉原理

單層抗反射層雖然理論上可去除表面反射，實際材料的選擇上，不一定有合適折射係數的材料，而該抗反射效果也僅侷限於限定波長，即波長等於四倍膜厚，限制了單層抗反射層的效果。另一方面，利用了鍍多層膜結構的方法，可以達到更廣域、更低反射率的抗反射效果，通常使用真空鍍膜在基板上蒸鍍多層不同折射率的材料，高折射率的以 TiO_2 為主，低折射率的以 SiO_2 、 MgF_2 為代表。這種方法雖然能有效降低反射率，缺點是由於不是連續式生產，且是採用真空蒸鍍的方式，成本較高，另外也比較難達到全波段的抗反射效果。如圖 2-7 所示 [76]，在玻璃 ($n_s = 1.52$) 表面進行抗反射層鍍膜，因為無足夠低折射係數之材料，只能以 MgF_2 ($n = 1.38$) 的單層鍍膜，設定在目標波長 550nm 的抗反射效果有限(a)，而(b)以厚度分別為四分之一波長的 MgF_2 以及 Al_2O_3 ($n_1 = 1.69$) 為雙層膜結構，達到目標波長極低反射率，但其餘波長反射率甚至高於單層鍍膜。(c) 為以厚度分別為四分之一波長的 MgF_2 、二分之一波長的 ZrO_2 ($n = 2.05$)、以及四分之一波長的 CeF_3 ($n = 1.64$) 進行三層鍍膜，達到較廣域且低反射的抗反射效果。

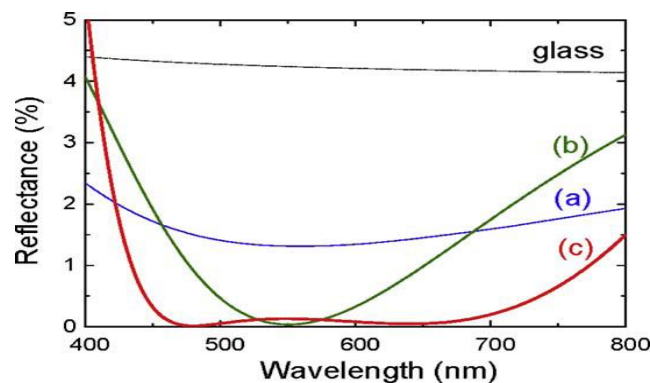


圖 2-7 (a)單層(b)雙層和(c)三層膜抗反射效果 [76]

有前述抗反射層原理可知，兩材料間折射係數差異愈小，介面產生的光反射就愈低。1983年 W. H. Southwell [77] 提出漸變性折射係數(graded refractive index)的抗反射層具有廣域且具大角度入射的抗射效果，其推論假設使介電質的折射係數能夠以連續漸進變化的方式改變，可使反射率大幅降低，可以連續、折射係數接近的多層材料來逼近這種效果。近年來，由於奈米技術的突飛猛進，利用製程方法形成漸變結構，達到光學上的漸變折射係數，這樣的結構尺度都小於入射光波長，因此又被稱為次波長結構(subwavelength structure, SWS)[76, 78-82]，由於結構尺度小於入射波長，不會產生干涉、繞射影響，而由於空間間介質填充的比例使得折射率改變，如圖 2-8 表示，左欄為表面結構、右欄為折射係數示意圖，當表面具有一柱狀結構，等同於表面覆蓋一層薄膜，而其折射係數介於空氣與基板之間且決定於該結構中基板材料與空氣的體積比例。而階梯形結構則類似於多層薄膜效果的折射係數變化，因此，表面形成一均勻、連續的漸變結構，使得折射率能從空氣漸變為基板，就能有效、廣域波長的降低反射率。

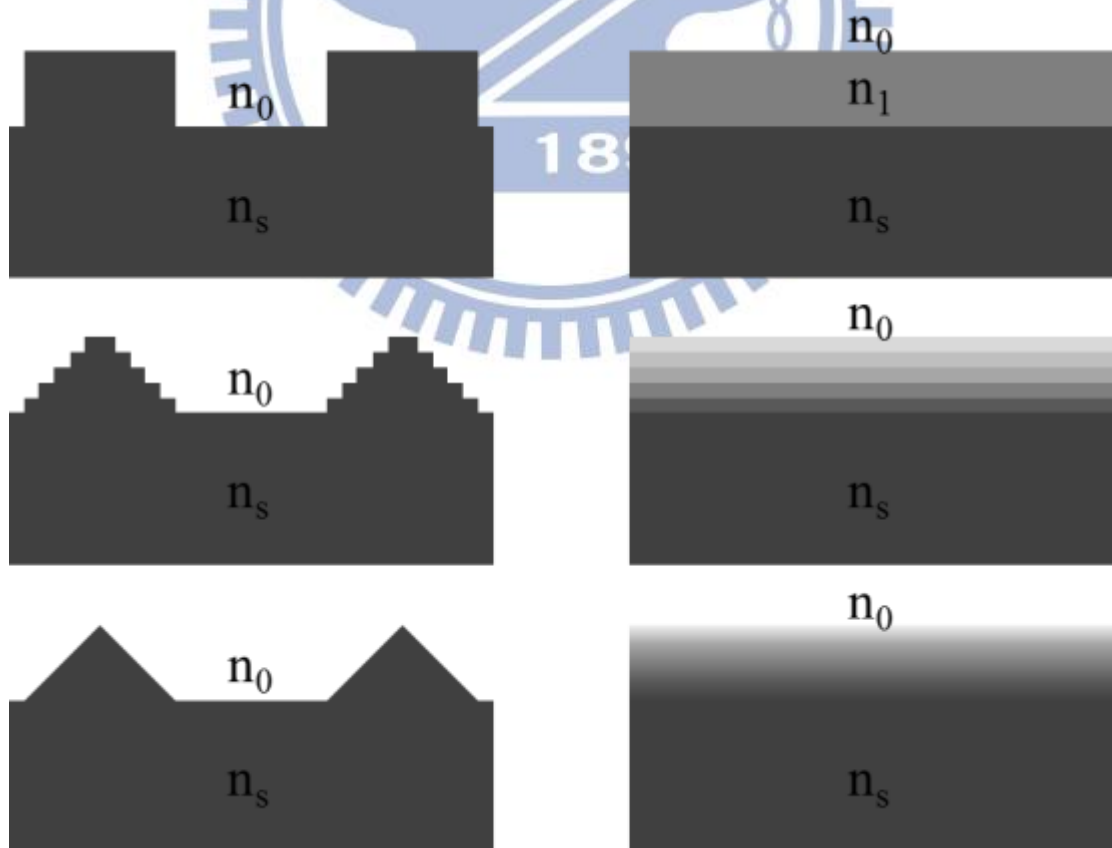


圖 2-8 漸變性折射係數結構示意圖

次波長結構被發現於自然生物中，蛾眼的次波長陣列結構是由 1962 年 Bernhard 與 Miller 所發現[79, 80]，圖 2-9 為其表面結構，眼睛角膜表面布滿這樣的奈米結構陣列，有助於降低光反射而提升穿透，推測為夜行蛾類對光敏感性高的原因。

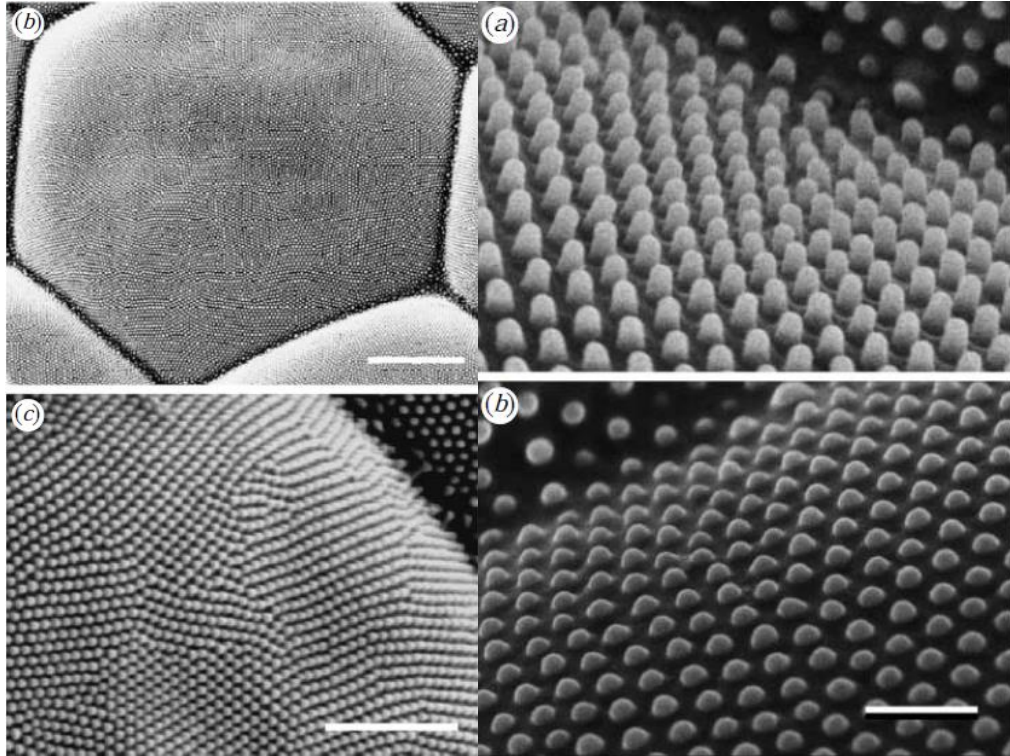


圖 2-9 角膜表面之次波長結構[80]

次波長奈米結構的抗反射效果取決於結構特性，一般而言，適當的週期、連續的結構以及高深寬比，有助於降低反射率，所以可以藉由控制奈米結構的週期、深度、表面形貌達到廣域且高抗反射的效果。另外，此非均質結構擁有對入射角度不敏感的特性，對於在設計寬廣入射角的抗反射膜地方是另一特點。次波長結構的優點在於材料的受限較小，且其適用的工作頻寬大於傳統多層干涉式鍍膜，是近來被熱門研究且廣泛使用的。以蝕刻方式對表面由上而下形成結構是其中一種製程方式，例如控制蝕刻條件，以自遮罩(self-masked)與乾蝕刻的方式，能在整片六吋矽晶圓表面形成均勻、完整覆蓋的奈米針結構[81]，如圖 2-10 所示，奈米針結構底部約 200nm，高度可達 1-16 μm ，因其極高深寬比，在廣域波長中(300-2400nm)都具有很好的抗反射效果，反射率均低於 1%，而在不同角度入射光量測下，也顯示其對角度的不敏感性，直到入射角提升至超過 70 度，反射率才有些微的提升。

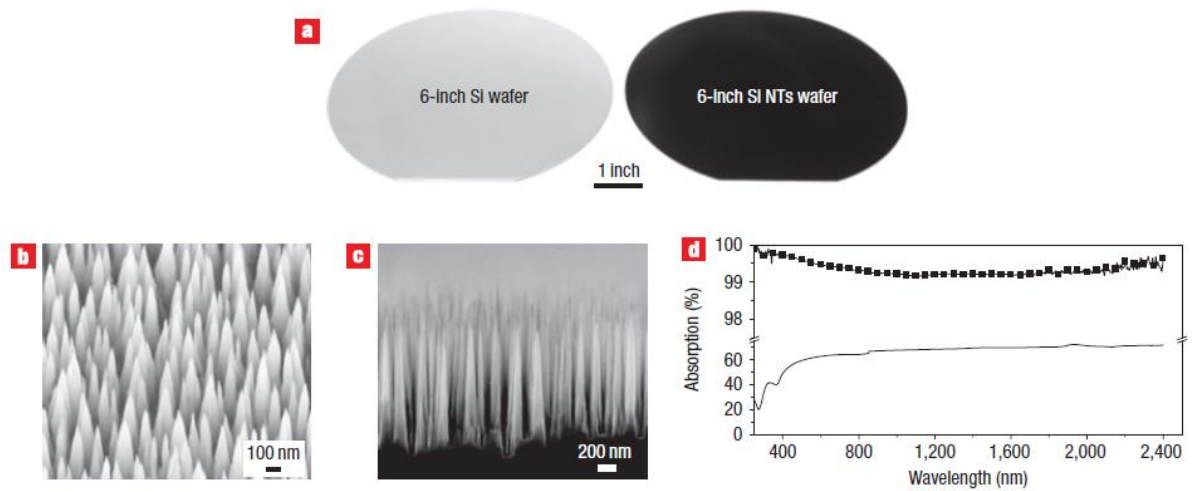


圖 2-10 奈米針結構與其反射率圖譜 [81]

另一方面，由控制氣流方向與傾斜角度的沉積製程技術，可在基材表面由下而上形成奈米柱(線)結構，並且藉由沉積參數調控表面形貌[82]，亦可選擇不同折射係數材料進行多層蒸鍍，以二氧化鈦與二氧化矽搭配(圖 2-11)，達到更好的漸進性折射係數匹配，反射率最低可達 0.1%，且在 0-55 度入射角均低於 0.3%。

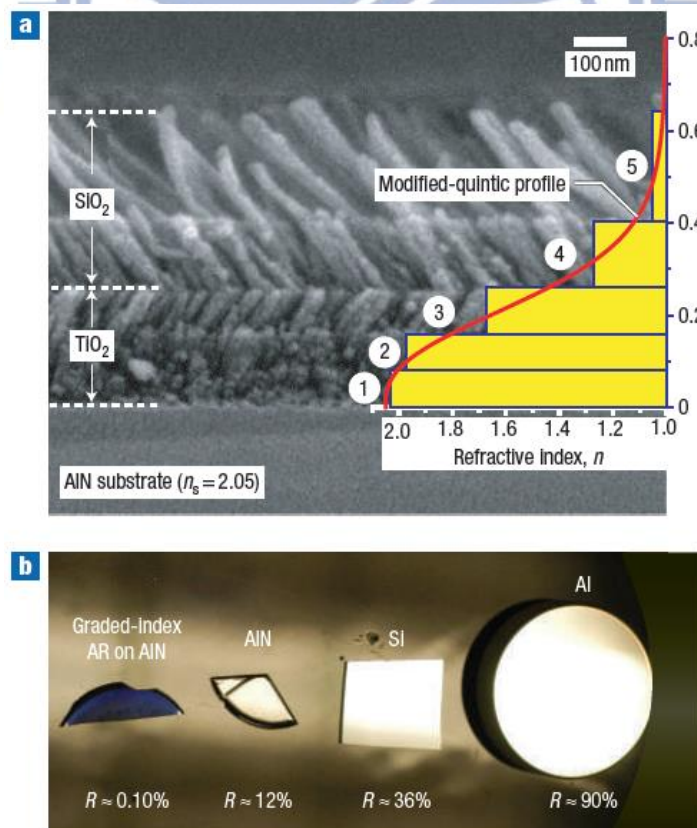


圖 2-11 多層奈米線沉積結構圖[82]

次波長奈米結構能夠有效降低廣域波長的反射率，可應用於平面顯示器及太陽能電池等光電產品。目前商業化矽基太陽能電池表面採用單層抗反射膜的方法，在表面沉積一層約 80-100nm 的氮化矽，降低照射光在空氣與矽間介面的高反射率。除此之外表面粗糙化處理也有助於降低反射，一般為在表面藉由酸或鹼溶液蝕刻的方式形成微米等級的結構起伏，增加光經過第一次反射後再被吸收的機會，也有研究團隊搭配使用微影技術，形成週期性微米蜂巢結構(圖 2-12)，相較於傳統隨機的結構排列，能有更高的光吸收，進而提升效率[83]。

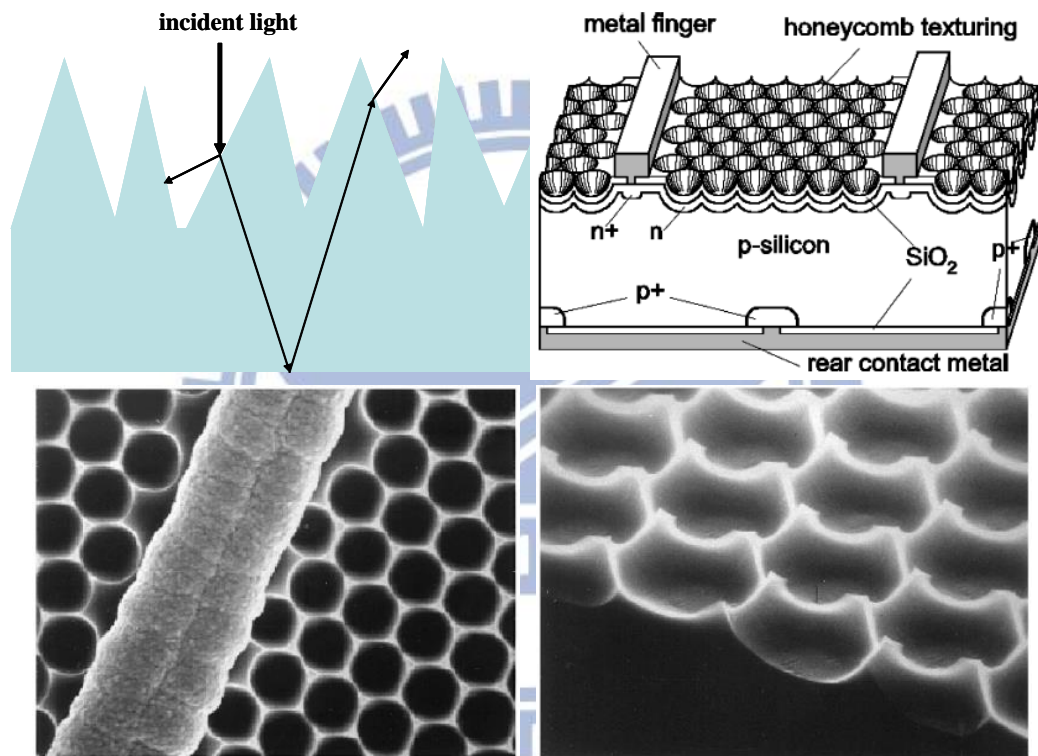


圖 2-12 微米結構示意圖與蜂巢結構示意及表面形貌圖[83]

為了達到更好的抗反射效果以提升太陽能電池轉換效率，以及奈米結構製程的簡易化，眾多研究團隊投入在表面形成次波長結構做為高效率抗反射層[84-91]，廣泛用於三五族太陽能電池[84-87]、薄膜太陽能電池[88, 89]、以及矽基太陽能電池[90, 91]，相對與使用單層氮化矽抗反射膜，次波長奈米結構能達到全入射波段抗反射效果，使其在短波長(紫外光)及長波長(近紅外光)優於單層膜的表現，提升整體太陽能電池的光吸收比例，提升電流。圖 2-13 為以氧化銻錫奈米結構做為三五族太陽能電池抗反射結構之例子，由其量子效率之量測，具有抗反射結構之元件，光電轉換效率在整個吸收波長光譜

明顯提升，另一方面，次波長奈米結構的對入射光角度的不靈敏特性，在太陽能電池使用上更是一大助益，能夠降低日照方向對效率之影響，目前最重要的課題就是降低次波長結構的製程成本，使其具有更大的商業競爭力。由於奈米壓印低成本、大面積化的優點，亦被廣泛用於抗反射結構製程中[92-95]，結合其他微影技術製作壓印模具，將結構大量、快速的轉印到其他基板做為蝕刻遮罩或是直接將壓印阻劑做為抗反射層。奈米壓印的優點在於結構均勻性、再現性高，材料選擇性多，可配合後續製程需求選用不同性質高分子以及甚至是金屬材料，另一大特色是可將結構轉印至非平面表面，提升應用價值，近來也大量投入發展滾輪製程(roll-to-roll)，能大大降低製程成本，有高商業化價值。

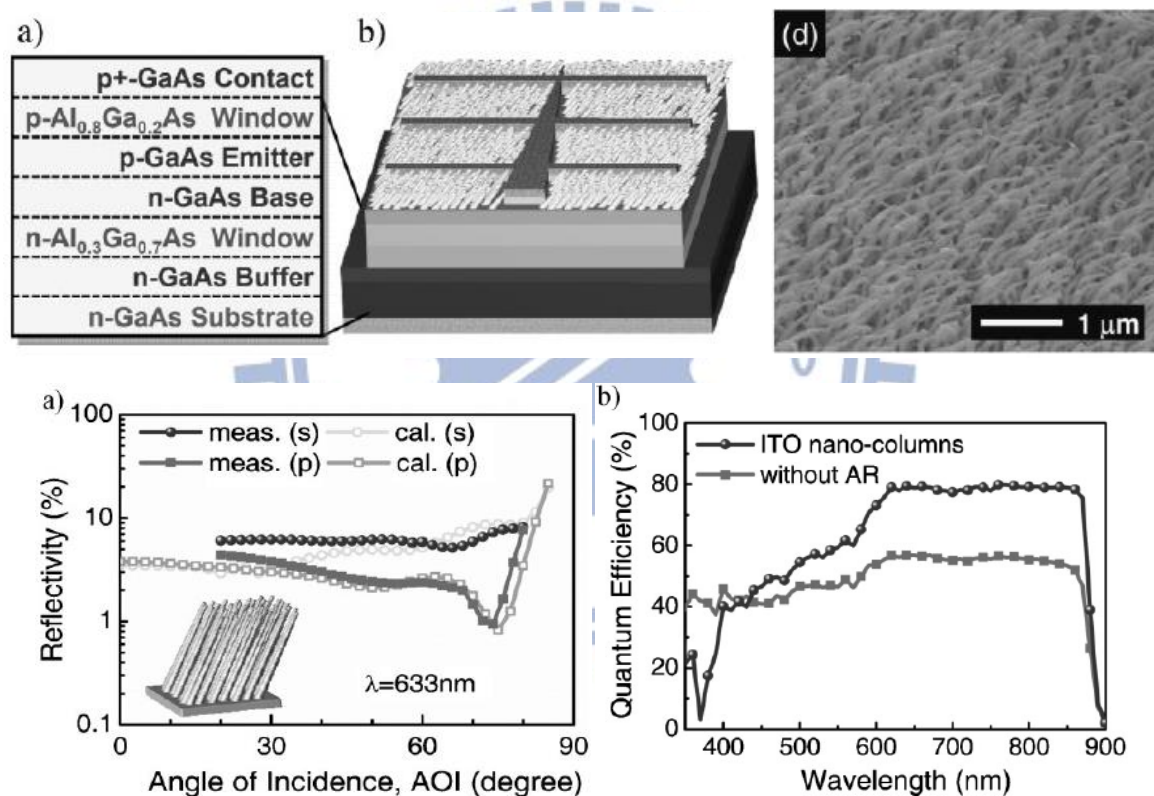


圖 2-13 三五族太陽能電池以氧化銦錫奈米結構做為抗反射層之結構示意圖、表面形貌圖、變角度反射率光譜、以及量子效率光譜[84]

2-2.2 光散射結構

表面結構可用於改變光的行進方向，當光通過折射率不均勻介質，會產生不同於入射角度之穿透光散射分量，形成光擴散(diffuse)效果，藉由提升光穿透角度，可增加光傳播路徑，便提升了介質的光吸收，可使得在相同甚至更薄的材料厚度下，有較大的光吸收量，因此可用於太陽能電池，尤其是薄膜型太陽能電池[41-43, 96-117]，由於相對於晶圓型太陽能電池，薄膜的吸光厚度低，長波長的光還來不及被吸收就穿透了。過去一般薄膜矽太陽能電池使用表面粗糙化的透明導電玻璃做為基板，進行薄膜沉積，使每層材料均為非平面結構，藉此提升光吸收，近年來，許多研究文獻指出[41-43, 96-103]，當表面具有奈米維度等級的結構，對於光捕捉(light trapping)有優於一般粗糙化表面之效果，且不限於週期性[41-43, 98-100]或者非週期性結構[101-103]，均能有助於提升薄膜太陽能電池效率[96, 97]。圖 2-14 為比較基板表面結構之薄膜非晶矽太陽能電池之效率[96]，先形成奈米結構化之銀背電極，逐層沉積吸光以及導電材料，並控制不同大小、週期性與否之結構進行比較，由其量測結果可知，控制適當大小，不論是否為週期性結構均能對電流有所增益，提升效能，相較於一般粗糙化表面(Asahi)以及平面，電流可明顯提升至接近 $17\text{mA}/\text{cm}^2$ ，由量子效率量測結果發現，表面奈米結構化在全廣域吸光波長均提升了光電轉換效率，其原因除了因其結構造成入射光的高散射(scattering)擴散，增加光吸收產生載子，另一方面，未被吸收的長波長光因結構化的金屬背電極，形成大角度反射，甚至在非晶矽層造成全反射，大大提升了光停留於元件中而被吸收的機會，這也是在長波長區域轉換效率增益額外顯著的原因。除了結構大小，表面形貌也是影響薄膜太陽能電池的一大關鍵因素。當沉積於奈米結構表面時，非平坦表面造成的沉積膜厚不均勻甚至導致薄膜非連續面，以及結構階差造成的空穴與缺陷都會更加明顯，所以表面結構除了要達到有效的光散射，亦要避免其伴隨的表面缺陷問題，才能實際有助於效率提升，一般常見的解決方式為將表面結構平滑化，將原本垂直的柱型結構，改為圓頂或者圓錐結構，降低影響。圖 1-15 為將非晶矽沉積於三種不同表面奈米結構之比較[98]，從量測結果得到，圓柱(pillar)與圓頂(dome)結構由於造成薄膜空穴以及不均勻影響，造

成高漏電流，使得效率甚至較平面結構來的低，而圓錐(cone)結構則改善了這個問題，雖然三種結構均能有效的提升光吸收比例，表面形貌的考量仍為元件製程的關鍵步驟。

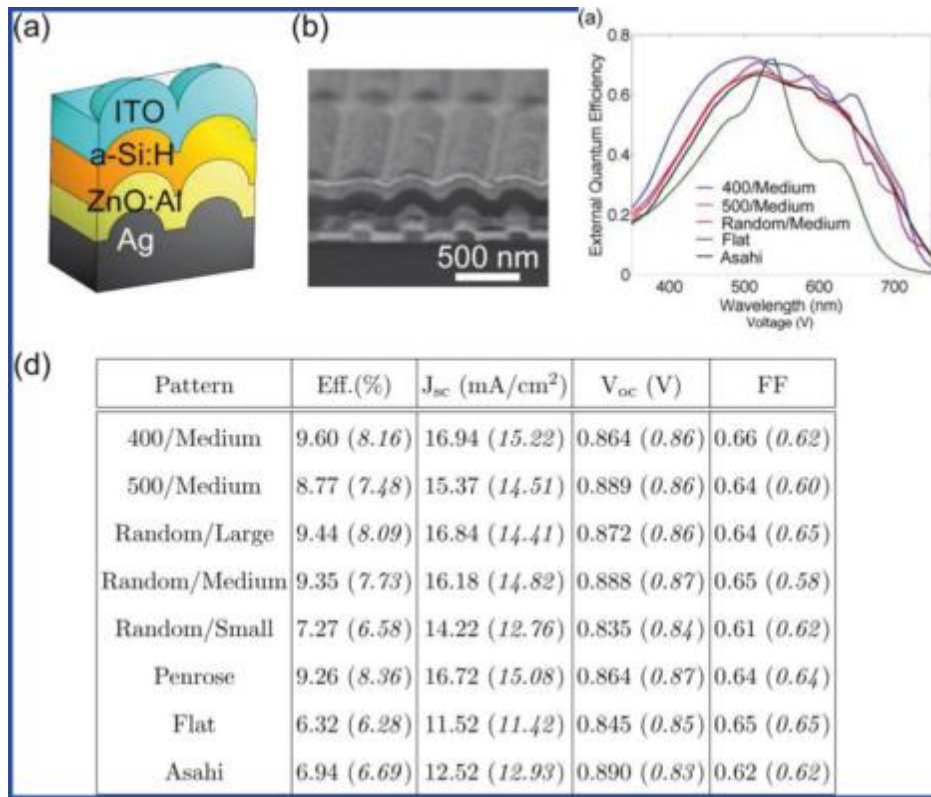


圖 2-14 表面奈米結構化薄膜矽太陽能電池之結構與效能比較[96]

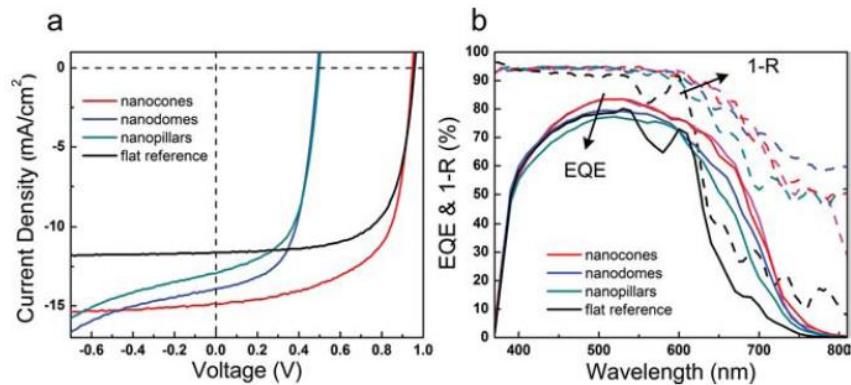
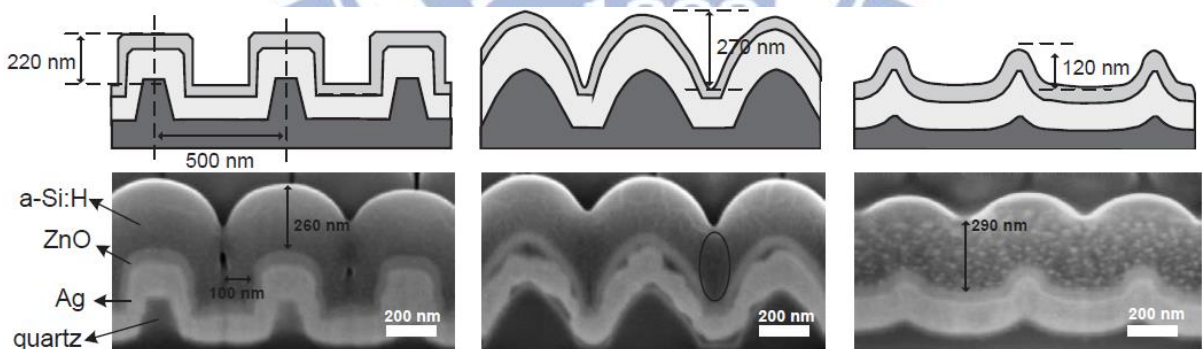


圖 2-15 三種不同表面奈米結構之非晶矽太陽能電池之比較[98]

除了非晶矽等無機材料薄膜太陽能電池可以藉由表面結構的光捕捉效果提升光吸收，有機材料；例如高分子太陽能電池，更能藉此改善其低吸光效率。由於高分子材料的低載子擴散長度(diffuse length)，侷限了吸光層厚度，而低厚度則降低了其吸光效率。因為高分子材料軟性與可撓，容易使其形成表面奈米結構，所以不僅可以類似前述非晶矽太陽能電池將結構做於透光電極表面[104-107]，也有研究文獻將結構形成於電洞傳輸層[108-111]以及吸光材料層[112-117]。圖 2-16 為文獻報導結合奈米金粒子以及在吸光的高分子材料上形成週期性結構，使其具有結構化的金屬背電極[115]，兩者由於其光散射效果，分別均能對光吸收有所提升，而結合兩者可將效果疊加，光電流從平面元件的 17.1 提升至 18.4mA/cm²，而達到提升效率達 8.79%的增益。對於高分子太陽能電池製程多採旋轉塗佈方式，表面結構對於薄膜品質會有更大影響，因此表面形貌的控制就更為重要。

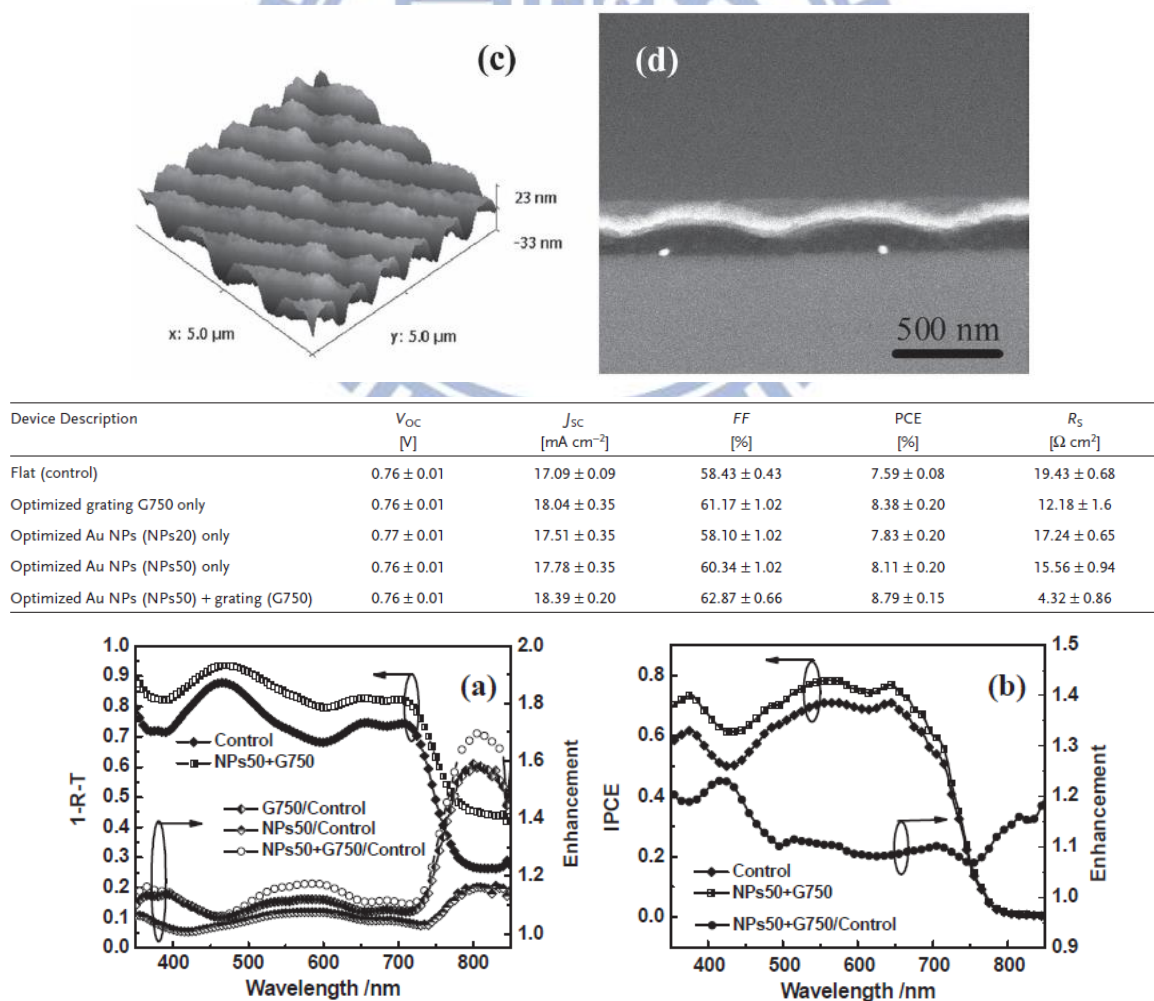


圖 2-16 高分子太陽能電池結合金屬奈米散射粒子與週期性光散射結構[115]

第三章 仿生抗反射奈米結構應用於單晶矽太陽能電池

本章節為利用熱壓型奈米壓印，以高分子為材料，將仿蛾眼結構壓印於單晶矽太陽能電池表面，做為抗反射層，藉此降低反射率，提升光電轉換效率，並與傳統單層氮化矽薄膜比較。

3-1 實驗製程

本實驗使用實驗室過去自行架設的簡易奈米壓印機進行結構轉印[118]。圖 3-1 為壓印機的外觀以及結構圖，一個邊長 30cm 的正方真空腔體，外接真空幫浦、空氣壓縮機、壓力計、溫控器以及 UV 光源。真空腔體內有上下兩個載台，下載台連接加熱棒用以加熱表面樣品；上載台連接空氣壓縮機，藉由空氣壓縮機控制上載台上下移動以及改變下壓壓力。在過去的實驗經驗中，由於機台加壓載台的壓力不均勻以及平行度差，若將高分子阻劑旋塗於欲形成結構的基板表面進行壓印，只能達到非常微小的局部區域結構轉印，且阻劑難以完全填入模具中，導致壓印後結構深寬比遠小於模具之結構。另一方面，使用一般矽晶圓做為模具，壓印後脫模的步驟容易導致模具或者樣品破碎、損壞，尤其壓印於以薄矽晶圓(厚度 200 μm)為基板的單晶矽太陽能電池片，脫模過程中難以維持其完整。考量以上因素，本實驗採用聚雙甲基矽氧烷(PDMS, Sylgard 184)做為翻模材料，先將模具結構複製於軟性基板，之後再將熱塑型阻劑旋塗於該軟性模具，達成預填入效果，再以壓印機台進行壓印。

模具製作部分，捨棄使用電子束微影製作壓印模具，因其成本高、耗時，雖能嘗試多種結構，但難以應付大面積的需求，所以我們嘗試以奈米球微影的技術進行結構定義。選用聚苯乙烯奈米球，因其易於以多種方法達到單層最密堆積的排列，在嘗試、比較幾種不同自組裝方法後，選用結構排列較整齊、較易控制為整面單層奈米球結構的氣液界面法(gas/liquid interface)。參考文獻實驗方法[17, 20]，將面積 $1*1\text{cm}^2$ 的玻璃片以及試片進行親水化表面處理，可用氧電漿或者浸泡於硫酸與雙氧水溶液加熱 80°C ，一小時。再將玻璃片放入清潔過的平底培養皿中，加入去離子水直至水面平於玻璃表面，將濃度 10% 的聚苯乙烯奈米球水溶液以乙醇 1:1 稀釋，取適當量(不同球大小的取量不同)緩慢、

連續滴於玻璃片表面，使其均勻分散於玻璃表面並且避免氣泡產生，在玻璃與水面交接處，會發現奈米球溶液逐漸散開於水面，待其不再移動，滴入適量界面活性劑 (dodecylsodiumsulfate)使奈米球重新排列，最後將試片放入水面下，挑選適當位置傾斜緩慢拉起，便能觀察到試片表面顏色改變，表示奈米球已附著表面，最後以加熱板烤乾。

圖 3-2 是單層聚苯乙烯奈米球排列於試片表面電子顯微鏡(SEM)圖(直徑 250nm)，量測機台為交通大學奈米科技中心設備，型號：JSM-6500F, JEOL，奈米球呈現最密堆積的排列方式，藉由控制實驗參數，可將直徑 250 與 500 奈米之奈米球成功的均勻排列於試片表面做為蝕刻遮罩的圖案定義。為了達成具有漸變性折射係數之次波長結構，必須為一均勻、連續之錐形結構，所以蝕刻參數的控制就非常重要。這裡選用交通大學奈米科技中心的電感耦合電漿蝕刻機(ICP-RIE, Plasmalab System 100)，以 CHF_3 與 O_2 混和氣體做為蝕刻氣體，試片則選用在矽晶圓表面以化學氣相沉積(Oxford Instruments, Plasmalab80Plus)成長氮化矽薄膜做為被蝕刻材料。由於當 O_2 氣體比例提升時，聚苯乙烯奈米球被蝕刻的速率會上升，所以可以藉由控制氣體比例與時間，同時蝕刻氮化矽層以及奈米球來控制表面形貌。圖 3-3 所示，(a)為蝕刻初始時，由於奈米球堆疊非常緊密，一開始的蝕刻速率慢，主要由氧電漿氣體蝕刻縮小奈米球，(b)為隨時間增加，氮化矽蝕刻速率提升，形成柱狀結構，或者如(c)， CHF_3 氣體比例過高，形成細錐狀結構。所以可以藉由蝕刻參數的調整，控制表面形貌與深度，如圖 3-4，均勻的圓錐結構。

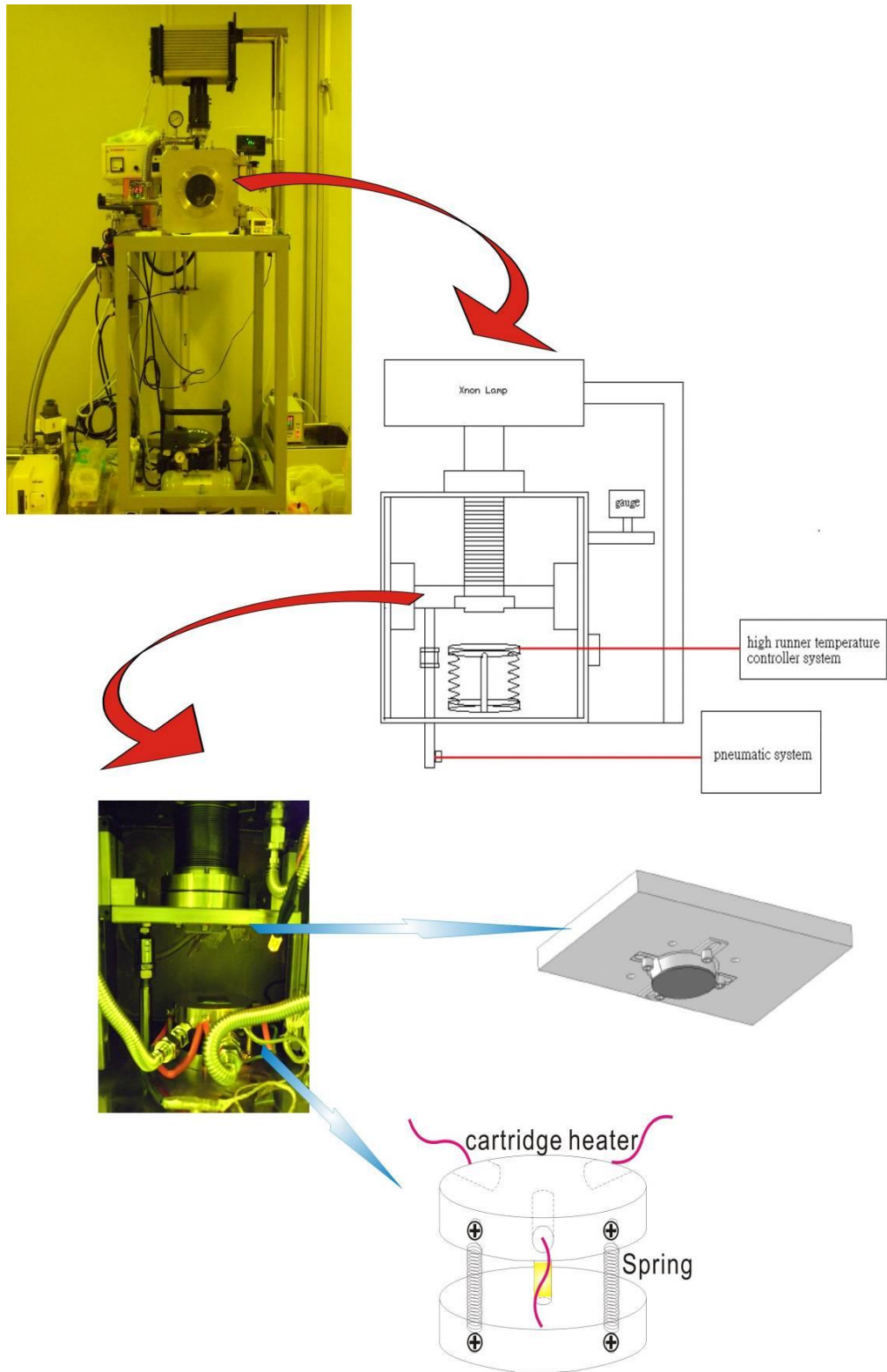


圖 3-1 自製奈米壓印機外觀及結構圖[118]

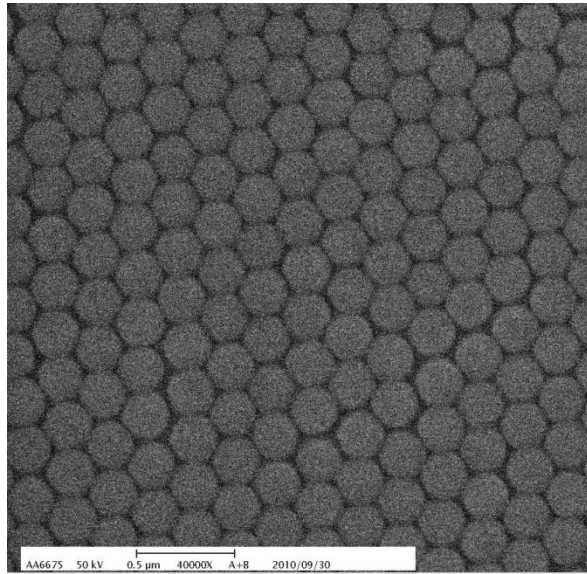


圖 3-2 單層聚苯乙烯奈米球排列於試片表面 SEM 圖

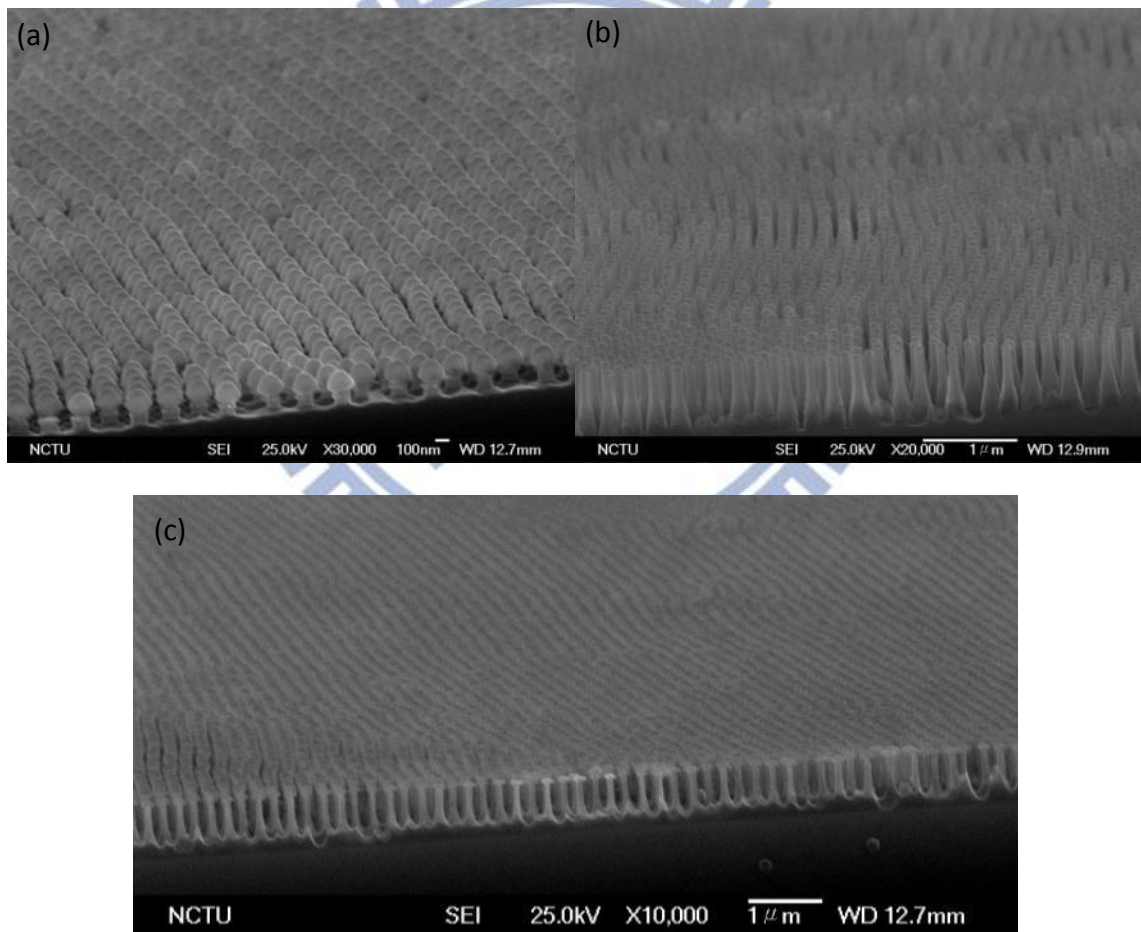


圖 3-3 不同蝕刻參數下之表面結構形貌 SEM 圖

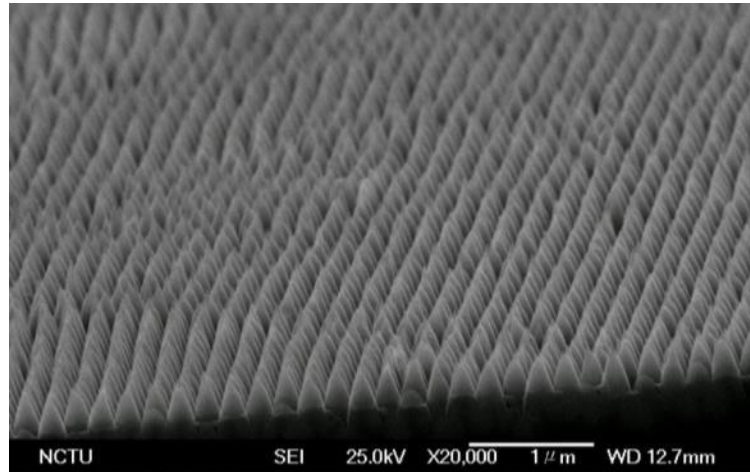


圖 3-4 控制蝕刻參數形成圓錐結構之表面形貌 SEM 圖

為了克服壓印機台平行度不佳、壓力不均勻而造成使用硬質模具無法完全轉印的問題，這裡使用 PDMS 為模具材料，PDMS 室溫下為液體，加入交聯劑(10:1)後加熱可固化，在填入模具後固化，形成軟性模具，再以此模具進行奈米壓印。軟性模具的優點在於能使壓力均勻分布及可壓印於非平面表面，並且非常易於進行脫模，將可直接對矽太陽能電池試片進行奈米結構壓印。首先將前述製程完成之模具進行表面抗沾黏處理，放入氣密容器並滴入 $10\ \mu\text{m}$ 的 FOTS(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane)，放入加熱爐管或加熱板 250°C 下加熱一小時，使 FOTS 蒸發吸附於模板表面完成表面處理。為了使 PDMS 能夠充分填入結構中，這裡參考文獻方法[119]，將 PDMS 以甲苯進行稀釋，降低黏度，有助於填入微小結構中，這裡以體積比 PDMS:甲苯= 2:3 的比例稀釋後旋塗於已做脫模處理後的矽基模具表面，再灌入未稀釋之 PDMS，抽氣濾泡後，放置加熱板 60°C 持續 12 小時使其固化後取下。PDMS 具有另一大優點，其表面的高疏水性，對於後續製程使用的熱壓印阻劑 PMMA 有非常好的抗沾黏效果，一方面不需要額外對軟性模具做脫模處理，另一方面，轉印後的脫模也非常容易，改善了熱壓印不易脫模且易傷害樣品的問題。

完成模具的製程後，利用簡易奈米壓印機(圖 3-1)將結構轉印至單晶矽太陽能電池表面做為抗反射層。全部製程流程如圖 3-5 所示，這裡使用的單晶矽太陽能電池試片是由工研院綠能所提供，為單晶矽晶圓經過鹼性溶液蝕刻出金字塔型的微米粗糙化結構，再進行離子植佈、表面鈍化，最後網印電極。因太陽能電池試片表面具有粗糙化結構，為

了將阻劑均勻塗佈以及有效填入模具，這裡將 PMMA 旋塗於模具表面使其預填，再對試片進行壓印，將表面具有次波長結構的高分子薄膜轉印至太陽能電池表面做為抗反射層。附帶一提的是，實驗後發現，相對於過去使用矽晶圓為模具，使用 PDMS 為軟性模具時，可將模具直接對旋塗好的阻劑的試片進行壓印，不需要再先將阻劑旋塗於模具，改善了壓印機壓力不均勻以及硬模容易應力集中造成在壓印的過程試片或模具破裂的問題。最後完成了表面微米粗糙化結構填入奈米結構抗反射層的單晶矽太陽能電池試片(圖 3-5(c))。

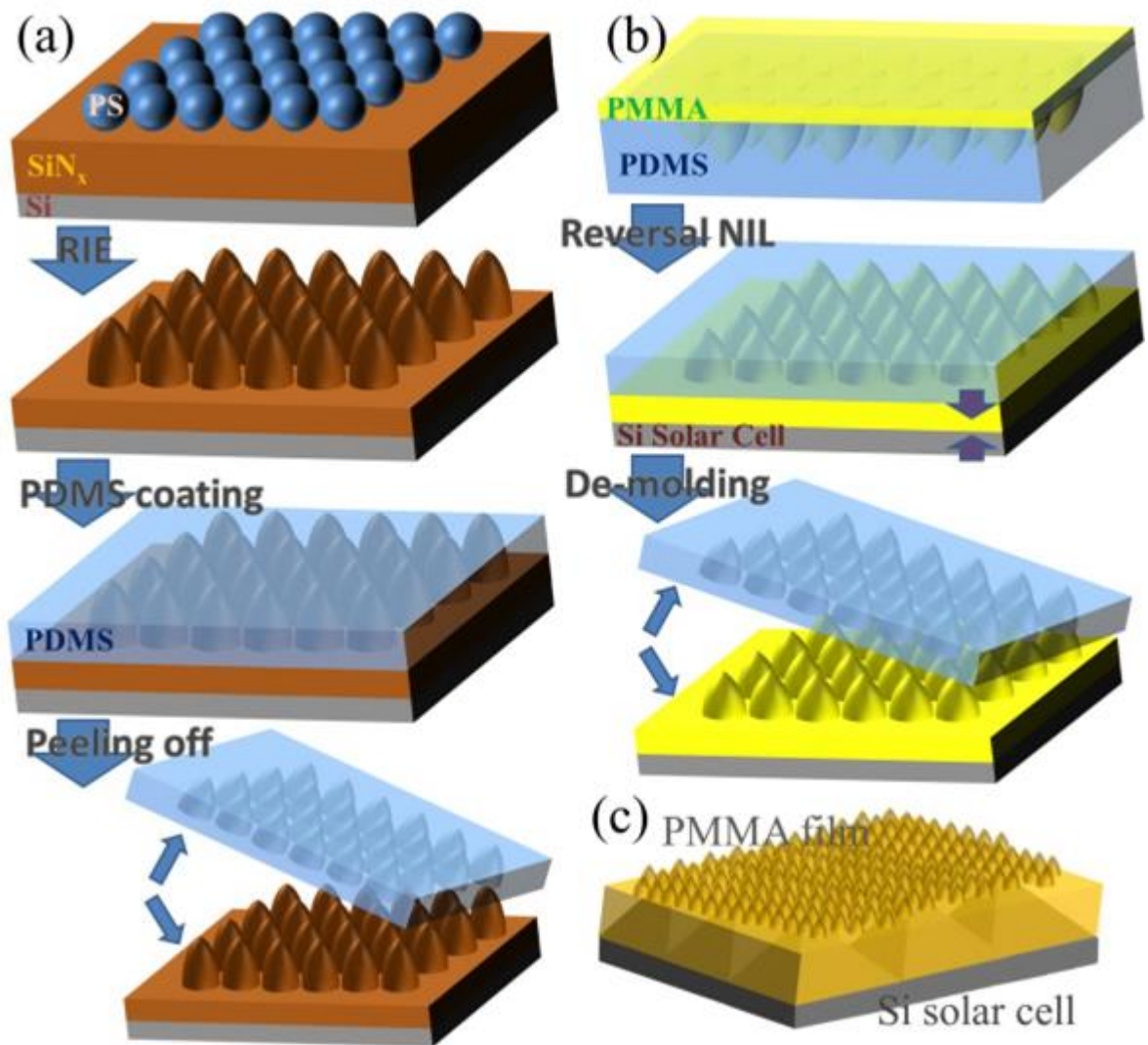


圖 3-5 製程流程圖

3-2 實驗量測與結果討論

本實驗比較四種不同週期與表面形貌之結構實驗次波長抗反射效果，藉由不同直徑的聚苯乙烯小球改變結構週期以及調整蝕刻參數控制表面形貌，分別標示為 NS1、NS2、NS3，以及 NS4，蝕刻以及結構參數列表於表 3-1，週期分別為 250 以及 500nm，深度為 200 及 500nm。四種結構分別填入 PDMS，固化後翻模，再進行熱塑型奈米壓印，將結構壓印至單晶矽太陽能電池試片。圖 3-6 為標記 NS1 的樣品 SEM 圖，(a)直徑 500 奈米聚苯乙烯奈米球經過初步蝕刻，使奈米球間隙變大，(b)蝕刻完成後結構，(c)以 PDMS 翻模之軟性模具結構，以及(d)壓印後 PMMA 阻劑表面結構。圖 3-7 為另外三種結構樣品的 SEM 圖，分別為蝕刻後模具(a-c)以及壓印後結構(d-f)。從 SEM 的觀察發現，模具的結構與壓印後結構略有差異，尤其是週期 250nm 的結構，從模具的圓錐結構轉變成半圓球結構(圖 2-10(b)(e))，高度也有些微的減少，推測是因為 PDMS 翻模過程中，未能完全填入蝕刻後模具中，未來可藉由調整材料特性來改善。四種壓印後結構與空氣的介面中均呈現連續且均勻的錐形結構，有利於展現漸變性折射係數的效果，以達到抗反射效果。

表 3-1 壓印模具之蝕刻以及結構參數

Parameter Sample	PS size(nm)	Etching gas flow rate ratio(O ₂ :CHF ₃)(sccm)	Etching time(min)	Period (nm)	Depth (nm)
NS1	500	5:5	10	500	200
NS2	500	10:30	10	500	500
NS3	250	8:40	8	250	200
NS4	250	10:30	6	250	200

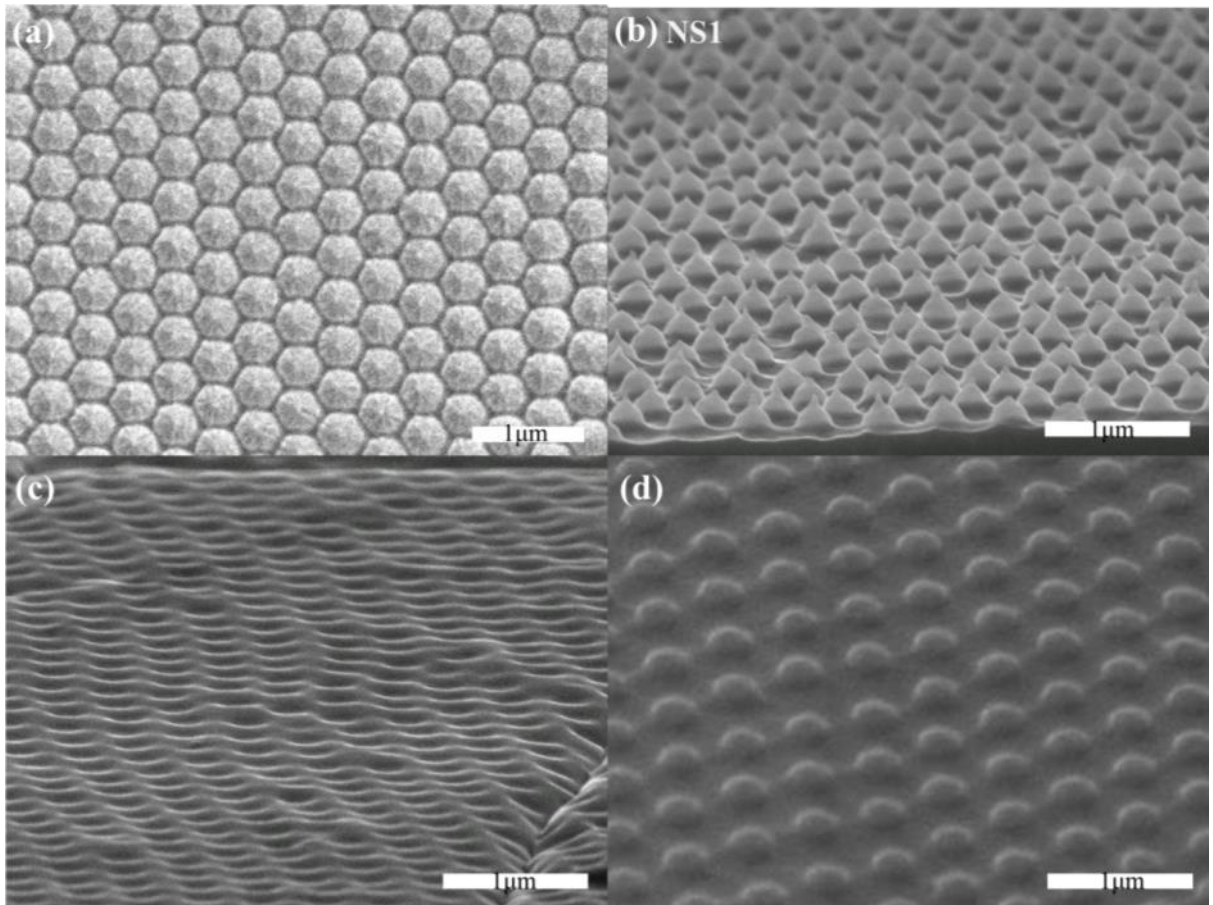


圖 3-6 NS1 結構 SEM 圖(a)直徑 500nm 聚苯乙烯奈米球經初步蝕刻後(b)蝕刻完成(c)翻模至 PDMS(d)壓印至 PMMA

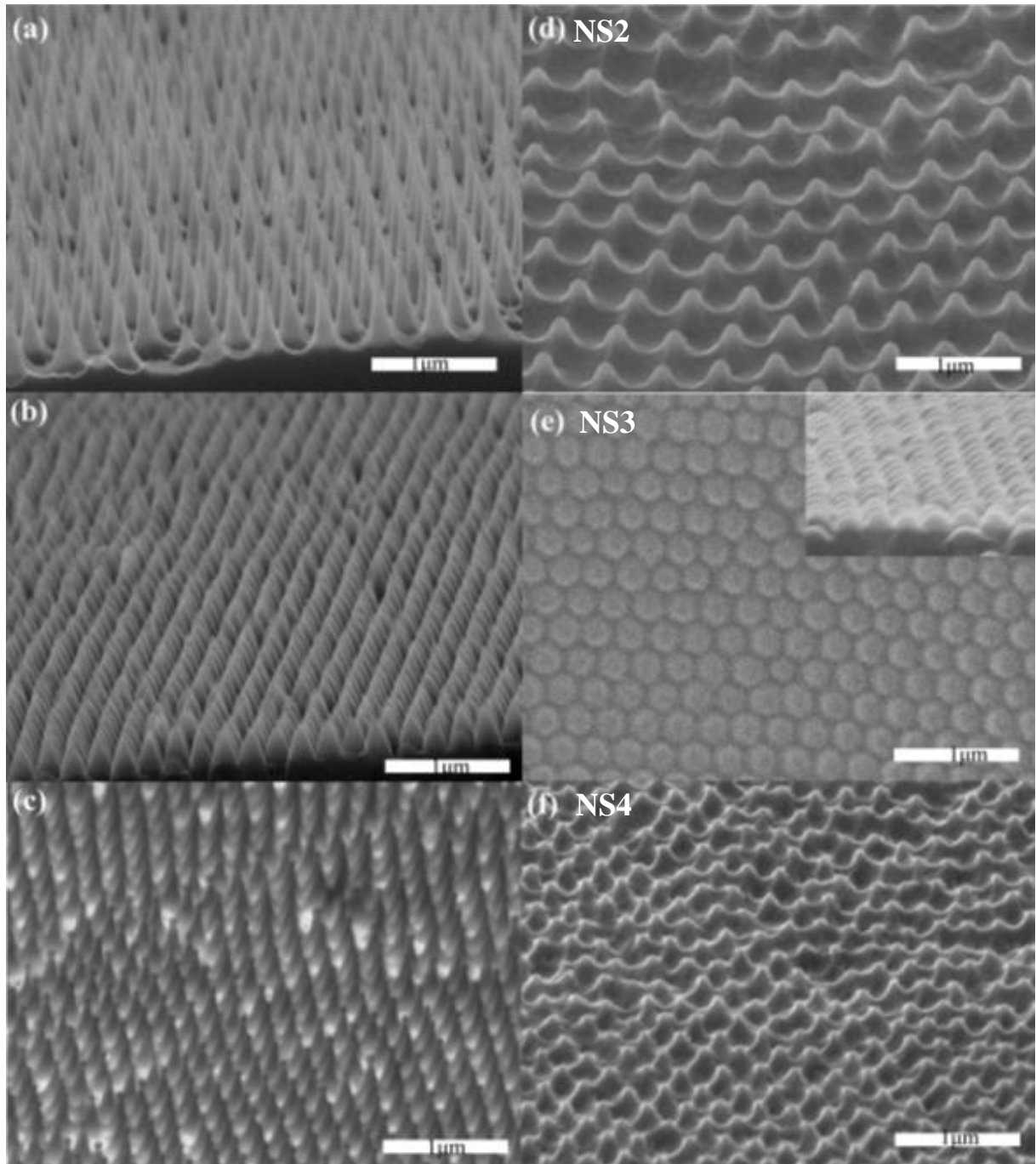


圖 3-7 壓印模具(a-c)與個別壓印結果(d-f)之 SEM 圖

為了比較有無奈米壓印次波長結構抗反射層並與一般商業化的太陽能電池使用的單層氮化矽抗反射層比較，這裡量測單晶矽太陽能電池在表面無任何處理、奈米壓印過後、以及用化學氣相沉積一層 80nm 的氮化矽的反射率做為比較，使用機台為 UV/Visible/NIR spectrophotometer (Hitachi U-4100)，為一有積分球量測的反射率測量儀器。量測結果如圖 3-8 所示，分別為四種樣品、三個條件下的反射率表現，壓印結構的樣品均呈現較廣域波長的抗反射效果，而單層膜反射率圖譜則呈現 V 字型，在目標波長具有較低的反射率，而在短波長以及長波長的區域反射率相對較高。在不同週期結構的比較上，週期大的結構(500nm)，在短波長的抗反射效果較小週期者差。而相同週期的結構(NS1, NS2)，具有較大深寬比的結構(NS2)抗反射效果較佳，全波段的平均反射率從 12.4% 降至 8%，優於 NS1 的 12.2% 至 8.7%，合乎結構週期小於入射波長以及高深寬比結構具有較佳抗反射效應的理論。與氮化矽薄膜比較上，週期 250nm 的奈米壓印結構(NS3, NS4)在長波長與短波長處有較好的抗反射表現，但在氮化矽膜厚設定的目標波長區域，反射率較高，整體而言，雖然利用奈米壓印製作次波長抗反射結構的抗反射效果未優於單層膜氮化矽抗反射層，但可看出具有競爭的潛力。圖 3-9 為 NS3 結構樣品的效率量測電壓-電流圖，在 AM1.5G 照射光模擬下，未做表面抗反射處理前短路電流密度(J_{sc})為 $38.05\text{mA}/\text{cm}^2$ ，效率 12.85%，單層氮化矽短路電流密度(J_{sc})為 $40.58\text{mA}/\text{cm}^2$ ，效率 14.29%，壓印奈米結構短路電流密度(J_{sc})為 $40.68\text{mA}/\text{cm}^2$ ，效率 14.2%，從效率的結果來看，次波長結構已能接近單層膜抗反射效果，且除了有廣域抗反射效果的優點外，還有對角度的不敏感特性，圖 3-9 內為一斜角度拍攝照片，可明顯比較出左側的奈米壓印結構反射率遠低於右側的單層氮化矽抗反射膜。表 3-2 為將電性量測數據列表比較，四個樣品均能藉由降低反射率提升太陽能電池轉換效率，其中以 NS3 結構提升效率最高，從 12.85% 提升至 14.2%。與 80nm 單層氮化矽比較，週期 250nm 的 NS3 與 NS4 結構的結果與其接近，證明使用次波長奈米結構做為抗反射層是可行的，並且有機會取代傳統單層抗反射膜。另一方面，樣品在量測後將表面奈米結構的阻劑以溶劑完全去除，再次進行量測，結果與壓印前無表面處理數據一致，證明經過軟膜奈米壓印製程後，並不會對單晶矽太陽能電池試片造成傷害。

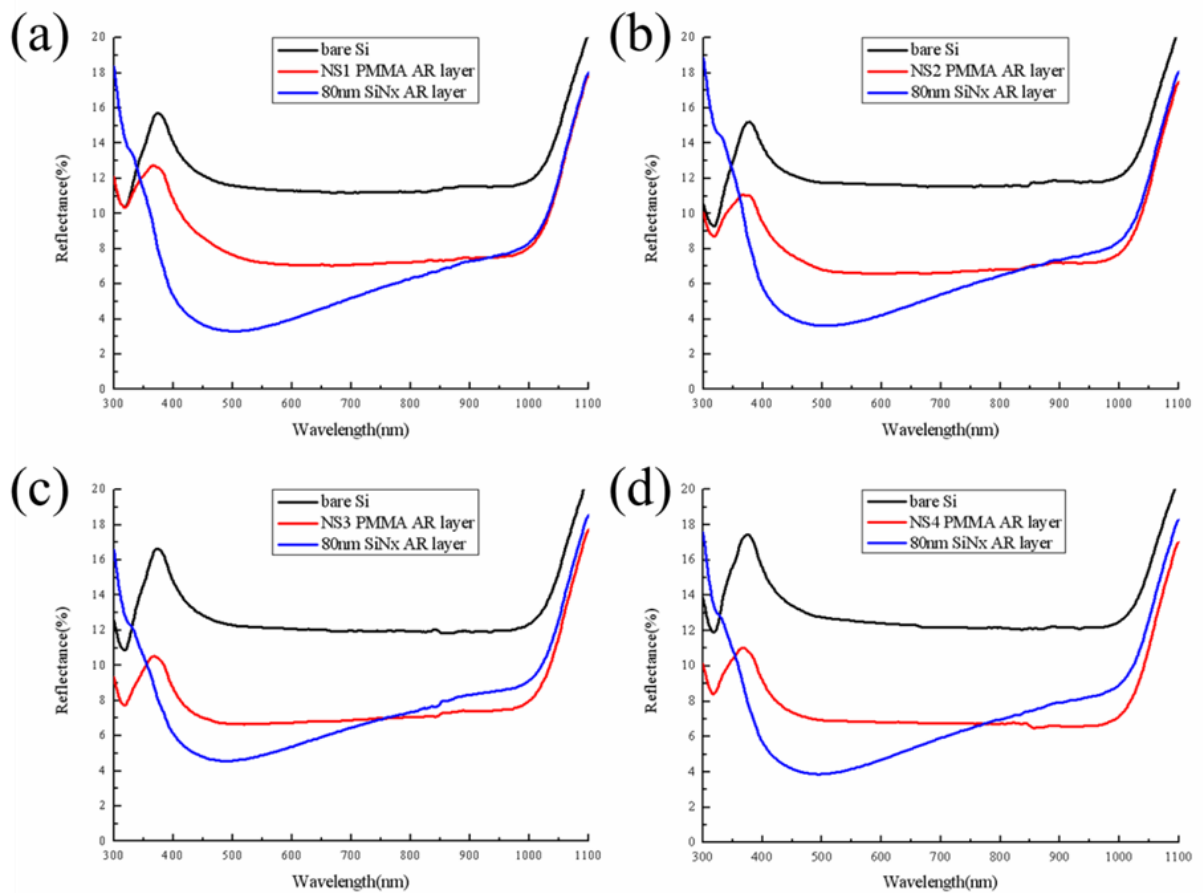


圖 3-8 反射率量測圖

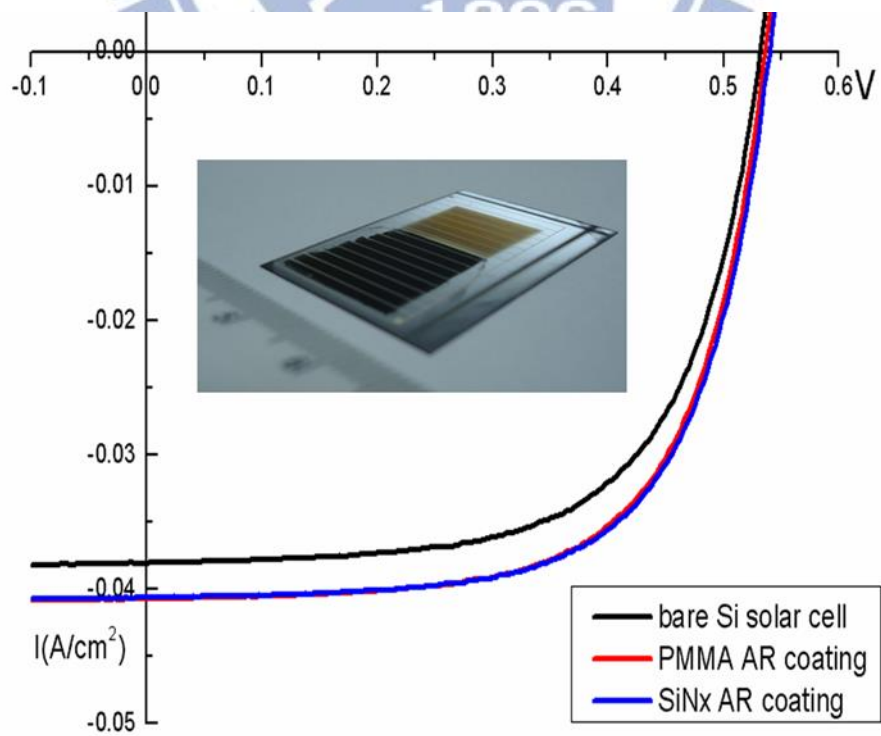


圖 3-9 量測電流-電壓曲線圖

表 3-2 電性與效率量測數值比較表

		$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA/cm^2)$	PCE(%)	R(%)
Sample1	Bare	0.540	38.23	13.56	12.2
	NS1	0.544	40.00	14.38	8.7
	SiNx	0.545	40.59	14.68	7
Sample2	Bare	0.543	38.29	13.30	12.4
	NS2	0.541	40.83	14.27	8
	SiNx	0.545	40.87	14.48	7.2
Sample3	Bare	0.532	38.05	12.85	13.2
	NS3	0.537	40.68	14.20	7.8
	SiNx	0.540	40.58	14.29	7.5
Sample4	Bare	0.527	38.30	12.46	12.9
	NS4	0.530	40.30	13.43	8
	SiNx	0.532	40.40	13.49	7.9



第四章 氯化銫自組裝奈米結構與其應用於有機/無機異質界面太陽能電池

本章節為利用氯化銫自組裝結構為蝕刻遮罩，在矽晶圓表面形成奈米結構，接著以矽晶圓為基板，與有機高分子聚乙烯基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS) 結合形成複合材料的異質界面太陽能電池(hybrid heterojunction solar cell)。藉由控制結構大小以及表面形貌，在既降低表面反射率且不影響 PEDOT:PSS 塗佈下，提升光電轉換效率。

4-1 氯化銫自組裝奈米結構

這部分首先進行氯化銫沉積以及結構形成實驗。本章所有使用儀器設備均由加拿大 University of Waterloo 的 G2N Lab 提供。氯化銫以熱蒸鍍(Intlvac Thermal Evaporator)方式沉積於單晶矽晶圓基板，控制其沉積厚度；並在從真空腔取出後，控制其暴露於空氣中的時間；濕度方面則以溼度計進行量測，在大燒杯內放入裝水的小容器，放入樣品後以鋁箔封住，可作為濕度提升。樣品在暴露於空氣之後，放入乾蝕刻機台(Phantom II RIE)，以氯化銫為遮罩，對矽基板進行蝕刻，蝕刻參數為：氣體 CF_4 、流速 30sccm、功率 100W、腔體壓力 20mTorr、蝕刻時間為 2 分鐘，以此參數蝕刻深度為 200nm。蝕刻完成後，以水洗去殘餘氯化銫，進行表面形貌觀察。

首先以厚度 4nm，暴露在濕度 50% 下 8 分鐘(圖 4-1)，形成直徑 100-200nm，分布稀疏的圓形島狀結構，提升厚度為 10nm(圖 4-2)，相同條件下，結構密度明顯提升，直徑亦略為增加，200-250nm。當厚度增加為 20nm(圖 4-3)，同樣的密度與直徑均增加。若以低濕度的環境下，增加暴露時間，可以提升結構密度，圖 4-4 為厚度 20nm、濕度 15% 下持續 50 分鐘，形成直徑 100-150nm，高密度結構排列。接著比較相同厚度與時間，不同濕度之影響，圖 4-5 與 4-6 為厚度均為 10nm，時間為 10 分鐘，分別於濕度 50% 以及 25% 下之結果，50% 高濕度環境下形成直徑 300-500nm 之結構，而當濕度為 25% 時，直徑為 100-150nm，形成高密度且高均勻性結構。另一方面，在極高濕度的環境下(67%)，同樣暴露時間為 10 分鐘，厚度 10nm 形成結構直徑 0.5-1.5 μm ，而厚度 50nm 則使得結構直徑提升至 2-6 μm (圖 4-7)。綜合以上實驗比較，氯化銫蒸鍍厚度增加會提升結構大

小；而濕度高低則明顯影響結構變化速度，當高濕度環境下，氯化銫吸收水氣溶解，形成分離的島狀結構，並且迅速與周圍合併，最後形成直徑大、密度低的結構，而低濕度環境下，結構變化過程緩慢，較易控制得到直徑小、高密度的結構，也因變化緩慢，結構形成較均勻，直徑大小分布較一致。另一方面，氯化銫也發揮自組裝奈米結構之優點：可將結構形成於各種基板，例如不導電的石英基板(圖 4-8)以及表面經過粗糙化形成金字塔微米結構之表面(圖 4-9)。

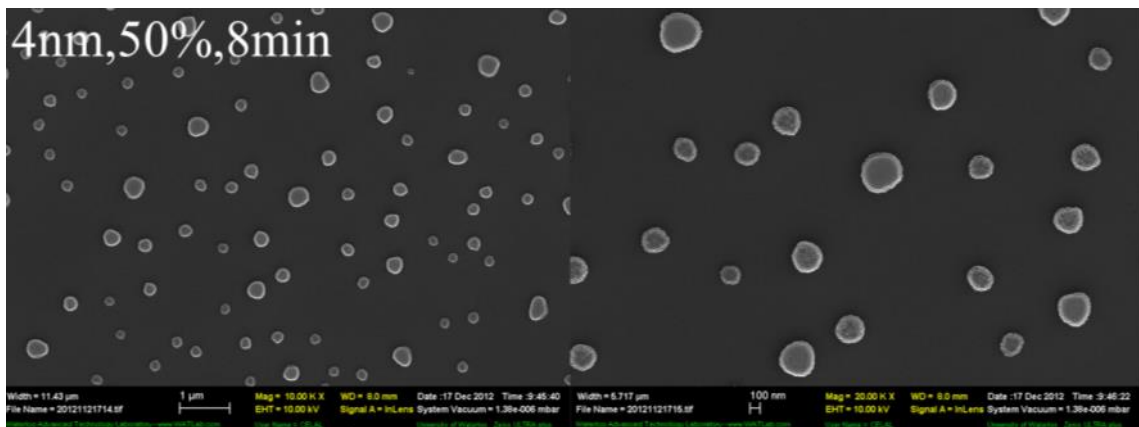


圖 4-1 厚度 4nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構

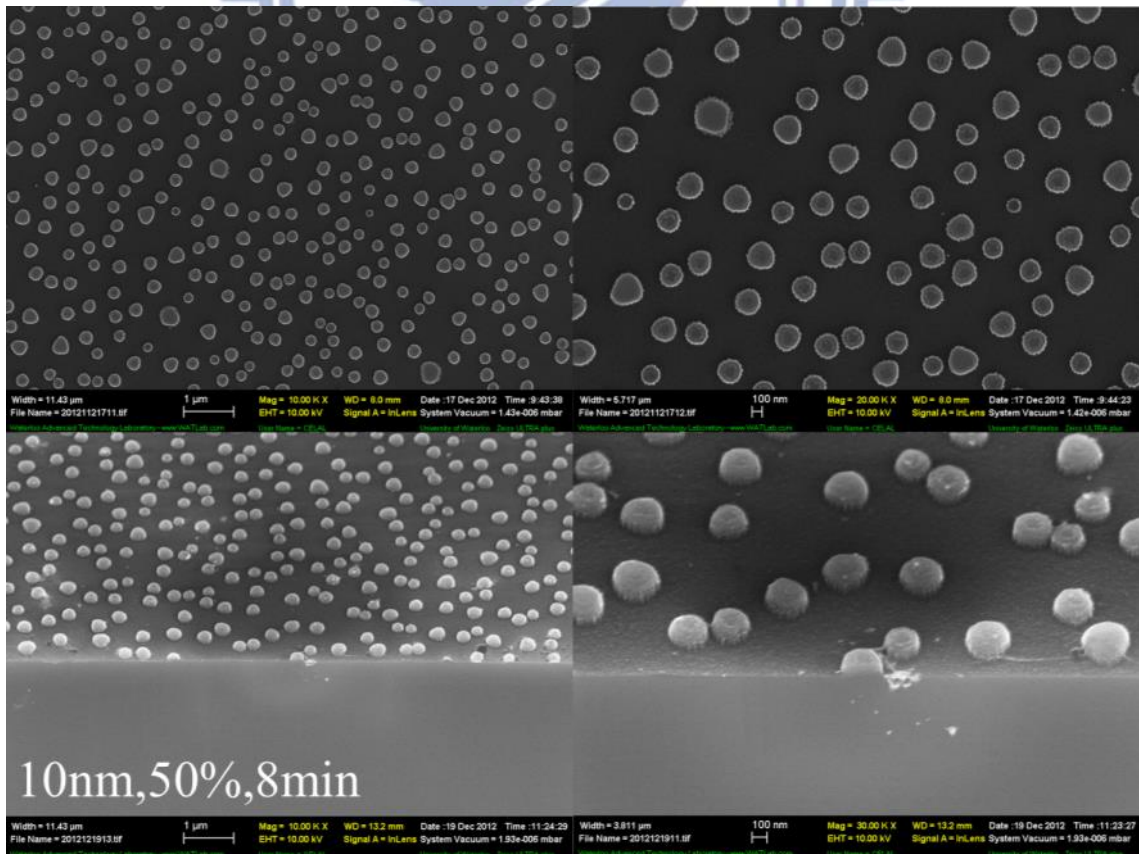


圖 4-2 厚度 10nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構

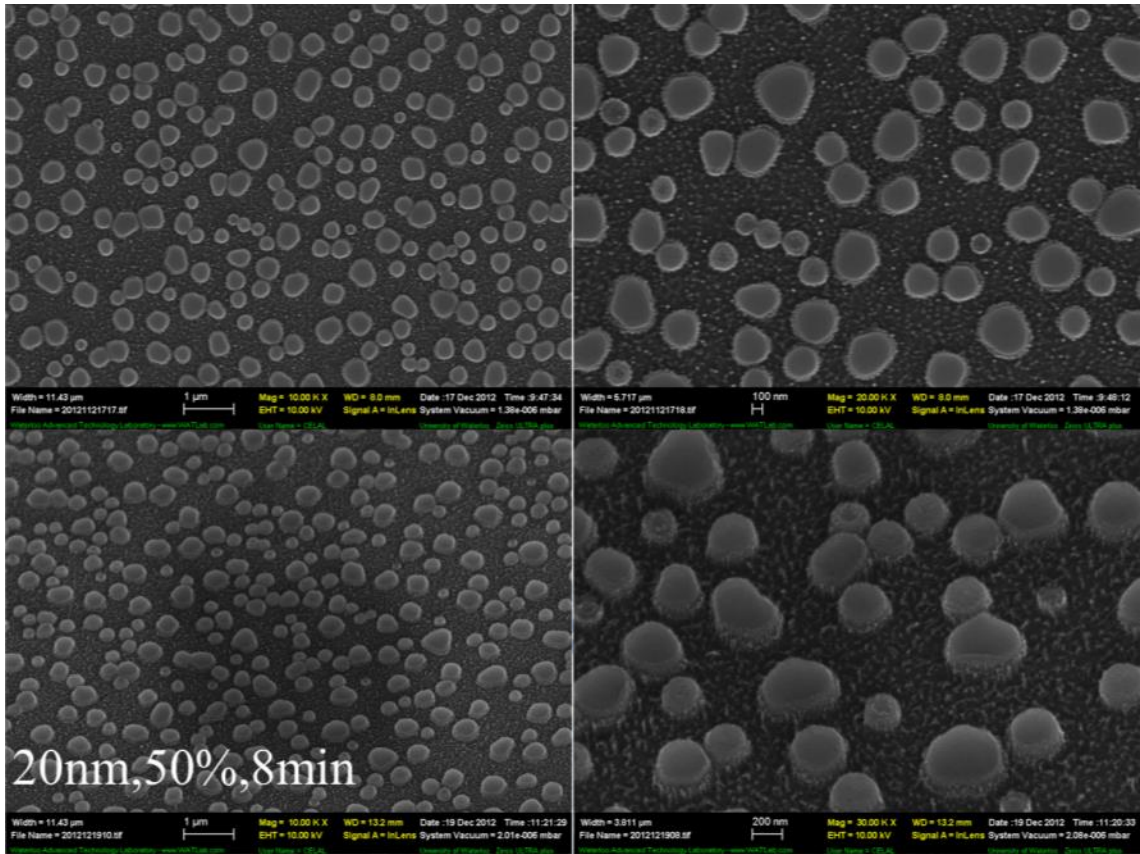


圖 4-3 厚度 20nm、濕度 50%、持續時間 8 分鐘之表面結構

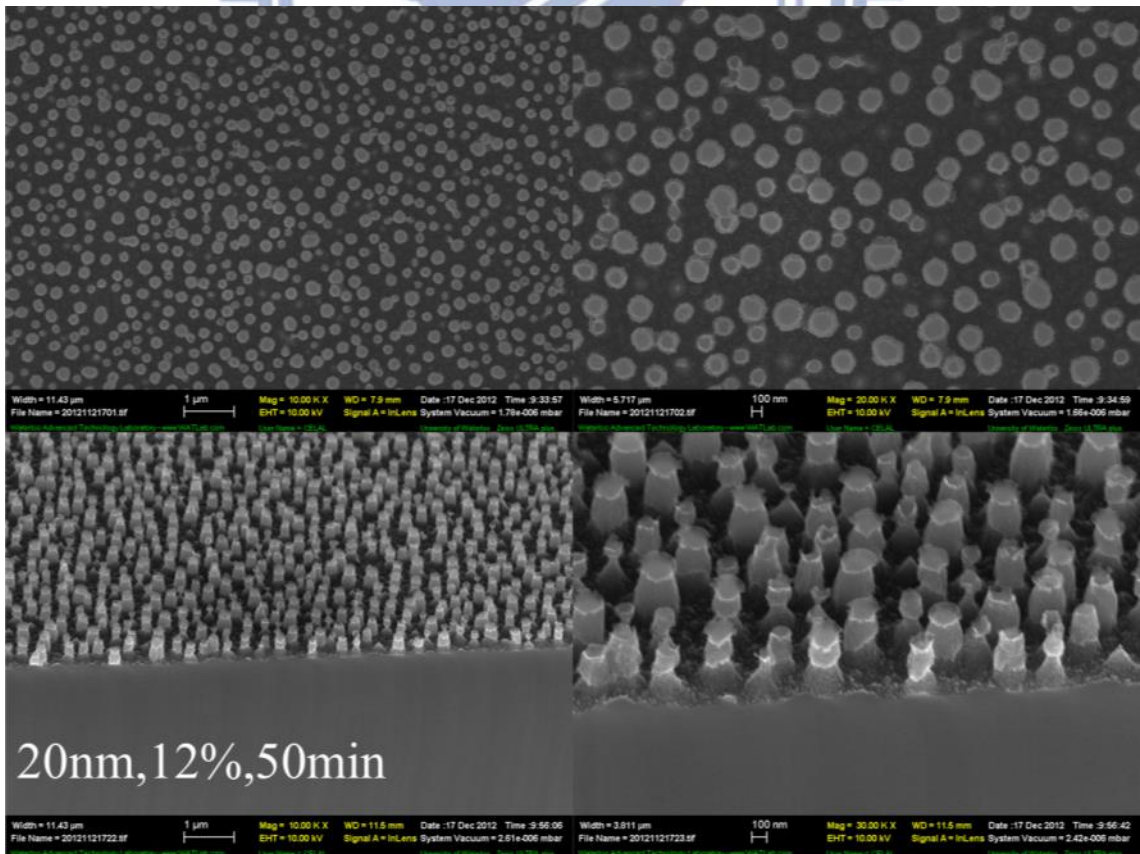


圖 4-4 厚度 20nm、濕度 12%、持續時間 50 分鐘之表面結構

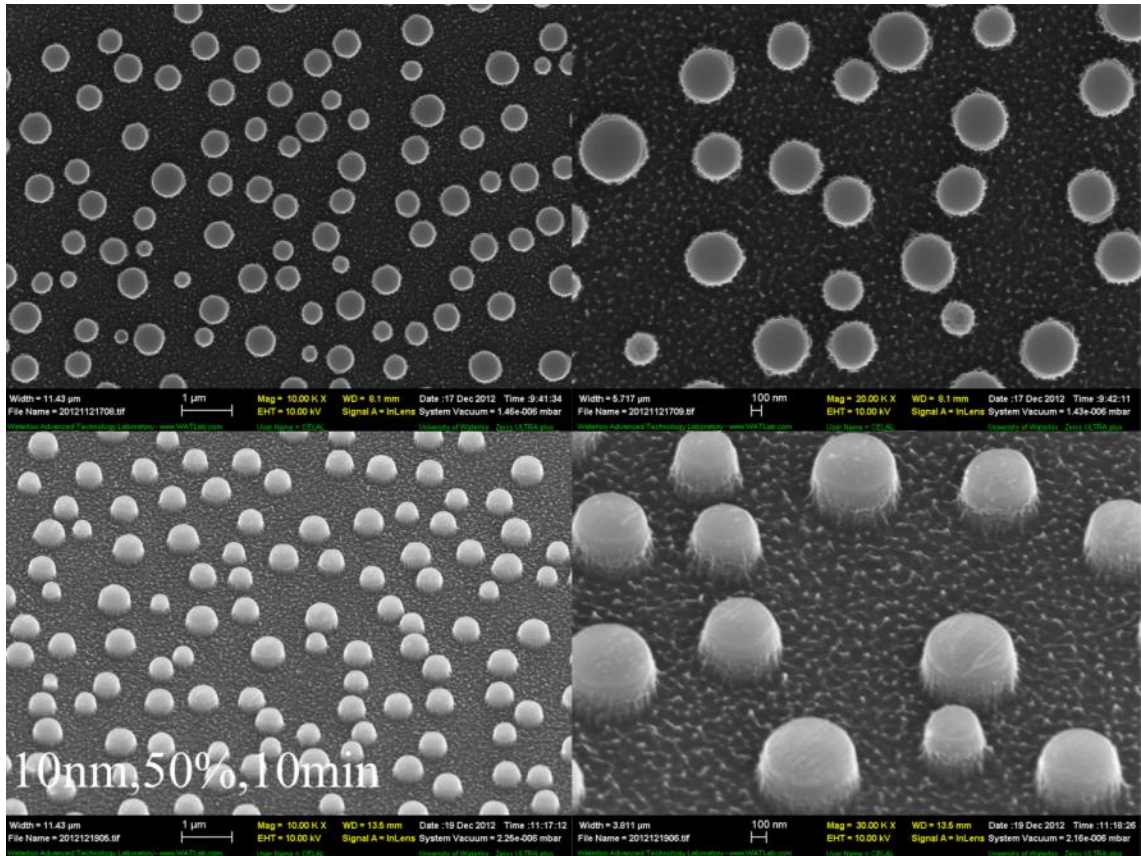


圖 4-5 厚度 10nm、濕度 50%、持續時間 10 分鐘之表面結構

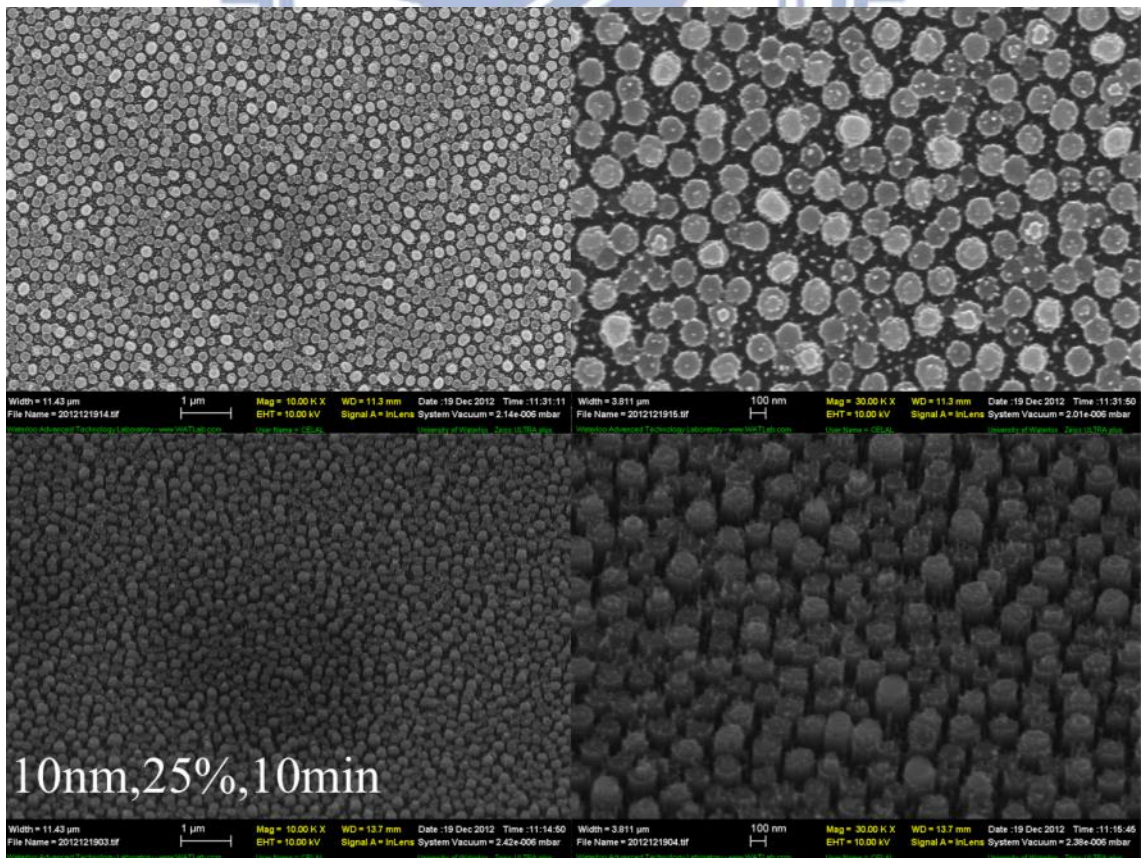


圖 4-6 厚度 10nm、濕度 25%、持續時間 10 分鐘之表面結構

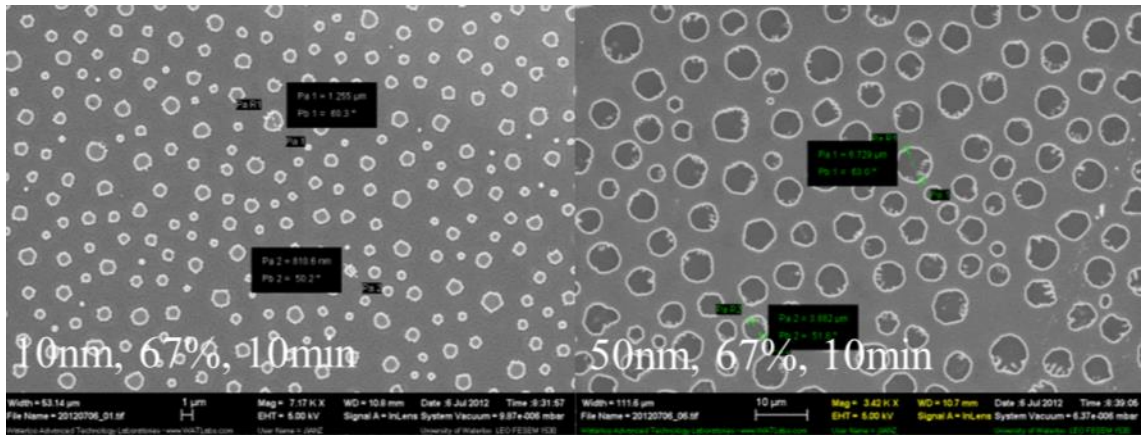


圖 4-7 厚度分別為 10、20nm、濕度 67%、持續時間 10 分鐘之表面結構

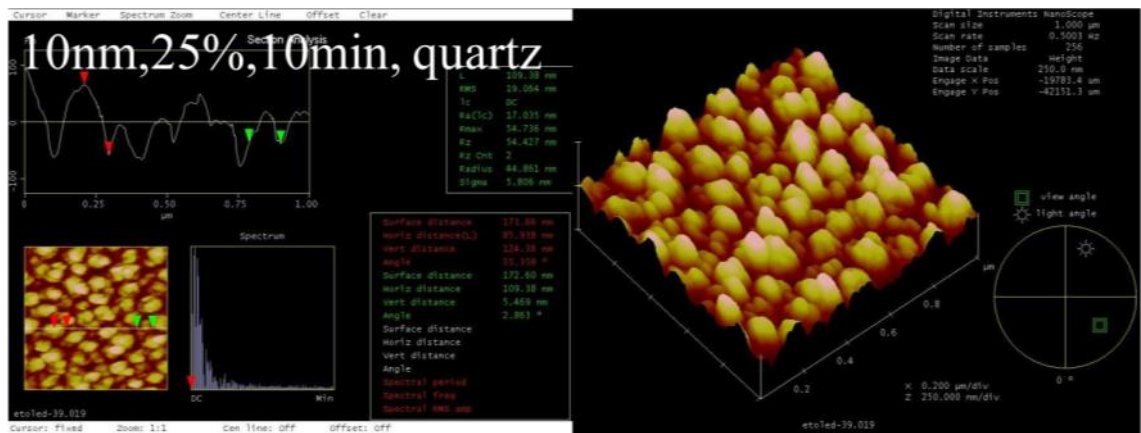


圖 4-8 形成於石英基板之表面結構

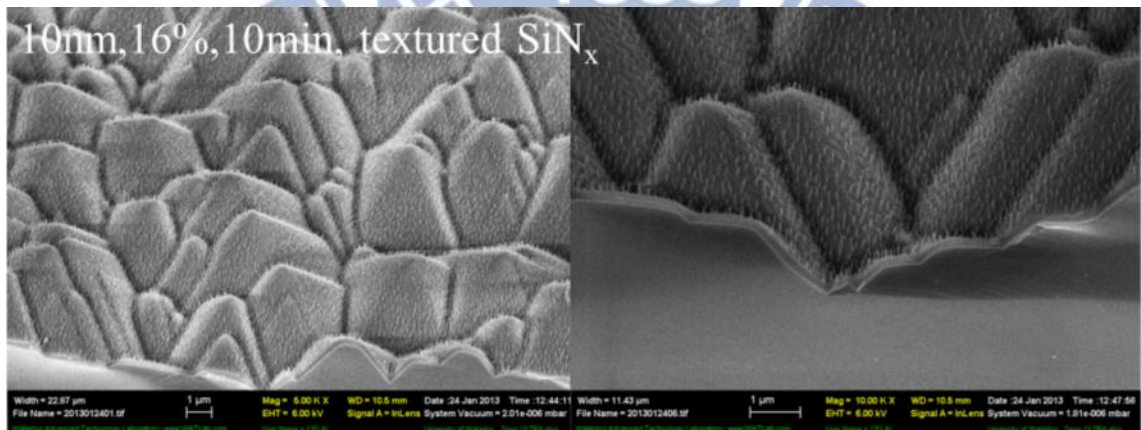


圖 4-9 將奈米結構形成於微米結構表面

4-2 聚乙炔基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸/單晶矽異質界面太陽能電池

本論文中選用聚乙炔基二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), 以下簡稱 PEDOT:PSS)做為與 n-type 單晶矽結合為異質界面太陽能電池的材料。PEDOT:PSS 為一 p-type 導電高分子，通常用途為有機半導體元件，例如有機發光二極體以及高分子太陽能電池之電洞傳輸層，圖 4-10 為其分子結構圖，PEDOT 與 PSS 形成離子型的高分子複合物，可在水中形成微膠體顆粒的分散溶液，易於塗佈成膜，PEDOT:PSS 具有符合與 n-type 單晶矽形成蕭基特接觸的能階分布，如圖 4-11 所示，當矽晶圓吸收光產生電子電洞對，由於界面上的能階障礙，電子無法通過，達到分離載子的功能。選用 PEDOT:PSS 做為異質界面太陽能電池的材料還有幾個優點，其高導電度與高透光度，降低光被吸收於有機材料層而載子無法傳遞出來的機會，另外相對於其他類型導電高分子，PEDOT:PSS 廉價許多也易於成膜，並且可以在一般大氣環境下進行。

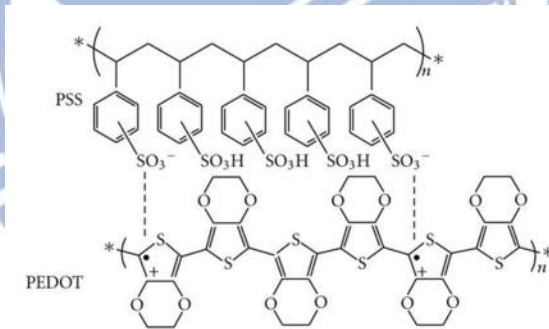


圖 4-10 PEDOT:PSS 分子結構

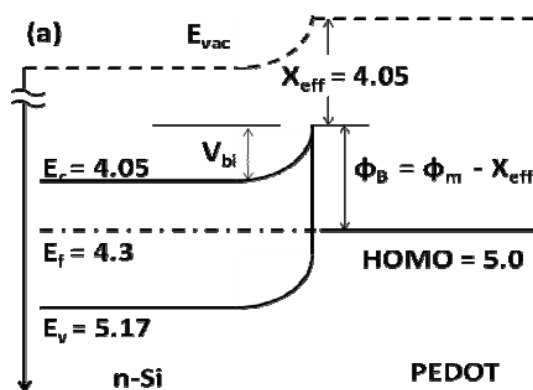
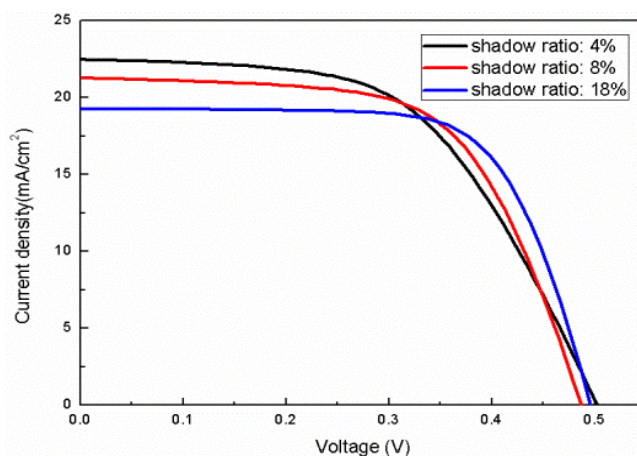


圖 4-11 PEDOT:PSS 與 n-type 單晶矽界面能階圖

經過初步的實驗測試後，這裡選用高導電度的 PEDOT:PSS 溶液(CLEVIOS™ PH1000, Heraeus)，成膜後導電度可達 850 S/cm[120]，濃度為 1.0-1.3% 的水溶液，PEDOT 與 PSS 的比例為 1:2.5，使用時添加 5% 的 DMSO(dimethyl sulfoxide)提升導電度。本實驗使用的基板為 n-type 矽晶圓(4 吋、厚度：500 μm 、電阻：1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ 、晶圓等級：test)，首先以氧電漿或者硫酸/雙氧水溶液清洗去除表面有機物，接著以濃度 1% 氫氟酸去除表面氧化矽，接著馬上以濺鍍系統(WLOS Cluster Sputtering System)在晶圓背面鍍上厚度 100nm 鋁金屬做為背電極，正面旋塗 PEDOT:PSS 後，以 120°C 加熱 10 分鐘去除溶劑，最後以電子束蒸鍍系統(Intlvac E-beam Evaporator)鍍銀金屬為正面電極，由於此面為照光面，為了控制銀電極遮蔽影響，使用金屬遮罩形成梳狀電極，最後在模擬太陽光下進行效率量測。

首先比較不同正面銀電極密度，設計不同金屬遮罩，比較分別電極線週期分別為 2mm、1mm 以及 0.5mm，電極線寬度與長度均分別為 0.1 以及 10mm，電極線在照光面形成的遮蔽比例分別為 4%、8% 以及 18%。圖 4-12 為 PEDOT:PSS 旋轉塗佈速率為 3000 轉，不同電極遮蔽比例之元件電流-電壓量測圖以及相關數據。由於遮蔽面積隨著電極密度提高而增加，電流密度 22.4 降至 19.3 mA/cm^2 ，但也因為較大的金屬電極接觸面積，有助於降低串聯電阻，從 5.2 降至 2.4 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ，也因此提升了填充因子(fill factor, FF)，從 54.9% 至 69.1%，總的來說，高電極密度可得到最高轉換效率：6.59%，即使電流略有減少，所以接下來所有正面電極蒸鍍均採用此密度遮罩，做為最佳化參數。



Metal cover area	Line period	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA)	FF	η	R_{series} (Ohm·cm ²)
4%	2mm	503	22.4	54.9%	6.19%	5.2
8%	1mm	487	21.2	61.9%	6.41%	3.1
18%	0.5mm	496	19.3	69.1%	6.59%	2.4

圖 4-12 不同正面電極線密度比較之電流密度-電壓量測圖及數據

我們同時也比較旋塗 PEDOT:PSS 時不同轉速下，膜厚不同造成的影響，圖 4-13 為旋塗轉速分別是 1000、3000、5000 以及 7000rpm，並且量測其膜厚為 140、70、50 與 40nm，其中以 3000rpm 的元件效率表現最佳，因此就以此結果做為平面結構的異質界面太陽能電池最佳化表現，用以與表面奈米結構化之元件進行比較。

另一方面，這部分也比較了在元件完成後，放置於空氣環境下對其效率的影響，圖 4-14 比較元件完成後馬上量測以及兩天與九天後再量測之結果，數據顯示，放置時間愈長，效率明顯降低，歸因於 PEDOT:PSS 吸收空氣中水氣造成電阻上升，而影響填充因子(FF)，降低效率，有鑑於此，之後均在製程完成後立即進行量測，降低外在因素的影響。

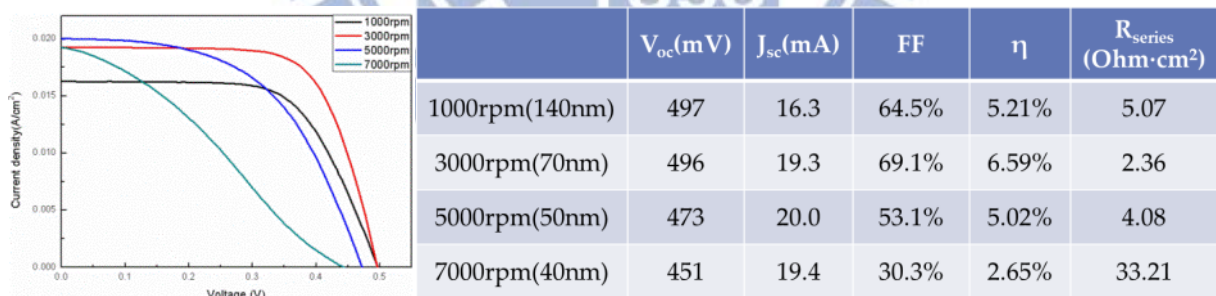


圖 4-13 不同旋塗轉速比較之電流密度-電壓量測圖及數據

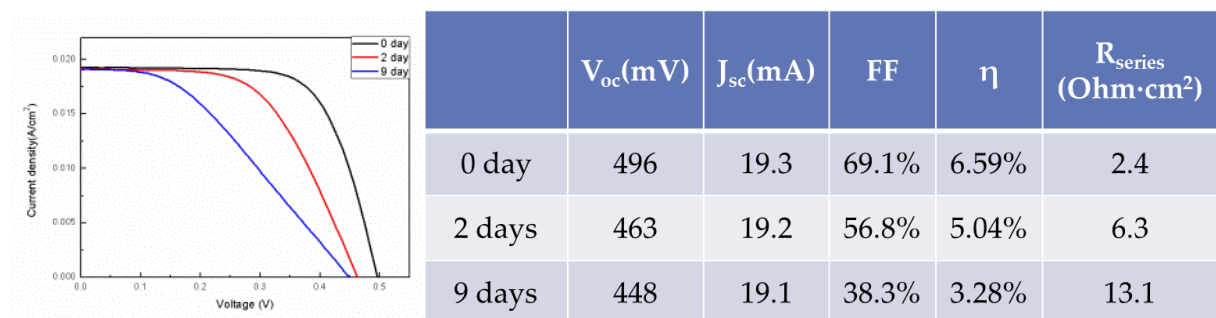


圖 4-14 元件完成後放置時間對與其效能表現比較

4-3 奈米結構化異質界面太陽能電池

這部分為將 PEDOT:PSS 結合表面具有奈米結構的矽晶圓做為異質界面太陽能電池。這裡選用三種不同氯化銫自組裝參數蝕刻後形成的表面奈米結構，三者均有低反射率的特性，分別標記為 NS1、NS2 以及 NS3。圖 4-15 為量測三種結構之反射率，並與平面矽晶圓做比較，三種結構直徑均為 100-150nm，深度 200nm，不同結構密度與表面形貌(結構 SEM 圖分別於後與電性量測結果同置)。反射率量測結果顯示，三種結構均能有效降低反射率，即使在紫外光短波長部分(<400nm)反射率略高，但仍遠低於平面矽晶圓之反射率；而在可見光波長區域，反射率均能有效減少至低於 10%，藉由這樣低反射結構，提升光吸收，將有助於太陽能電池光電流與效率提升。

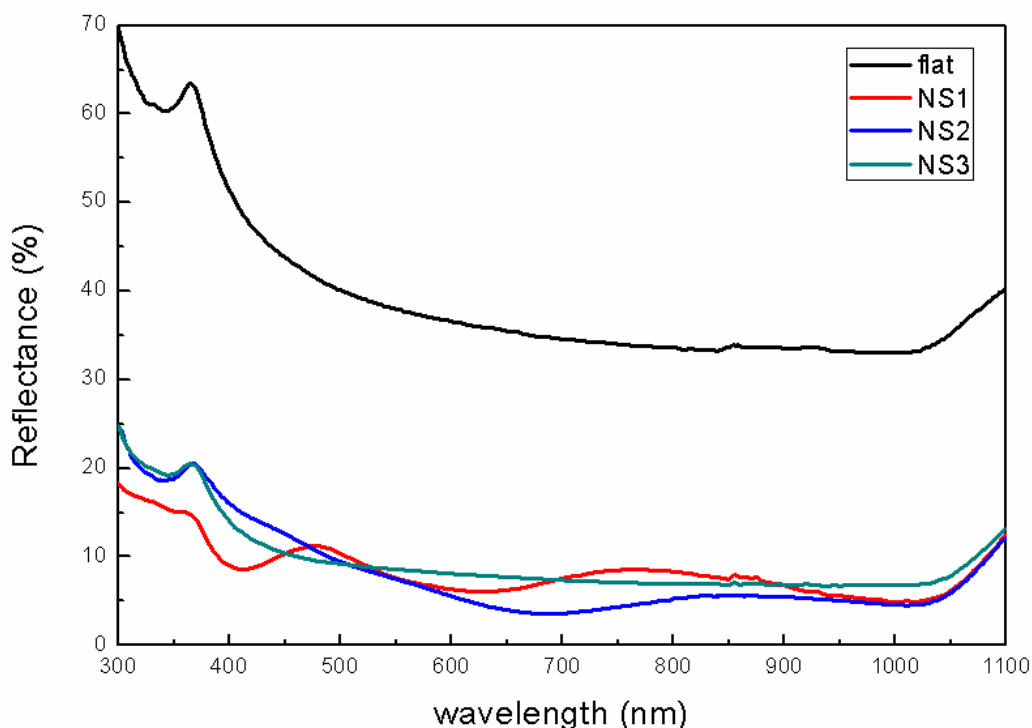
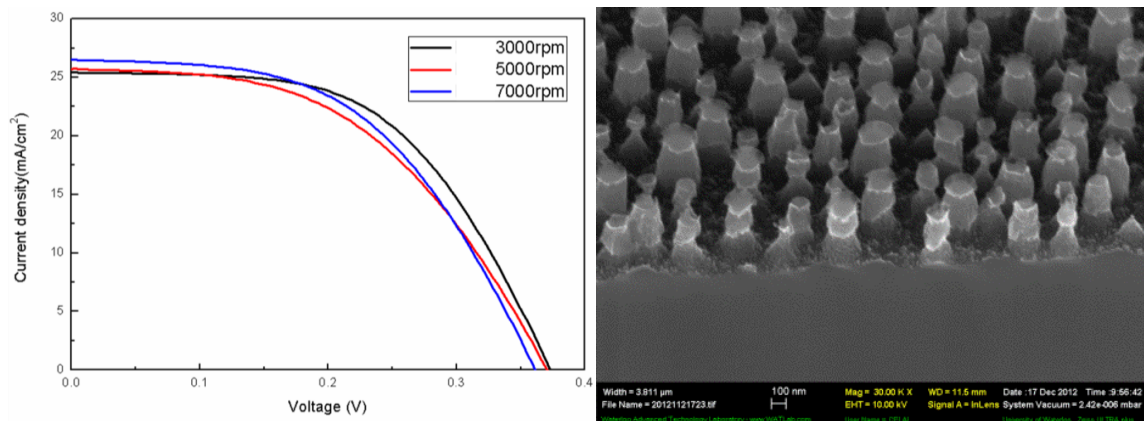


圖 4-15 表面奈米結構化矽晶圓之反射率光譜

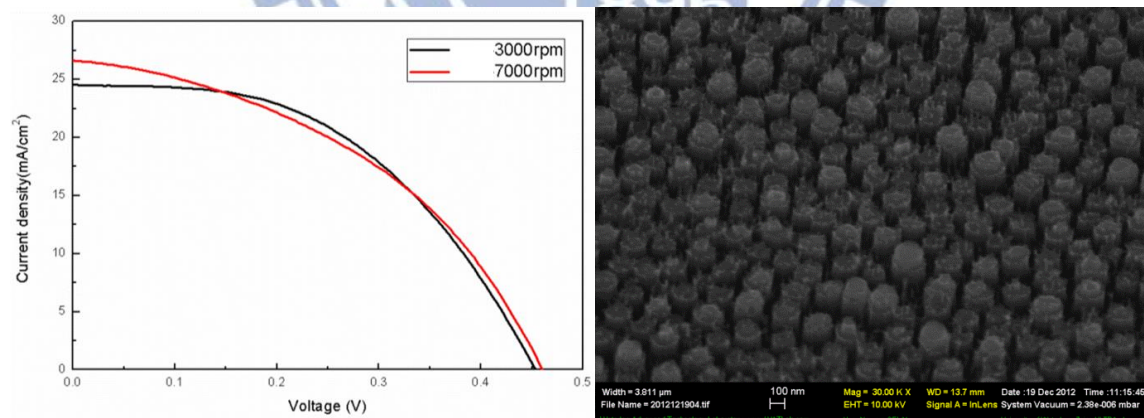
接著以這三種結構，進行太陽能電池元件製程：首先以氧電漿處理，去除有機物以及蝕刻後殘餘物，再以濃度 1% 氫氟酸去除表面氧化矽，然後與 4-2 節中相同步驟進行電極沉積以及高分子旋塗。元件量測結果發現，NS1(圖 4-16)與 NS2(圖 4-17)不論在塗佈轉速低(3000rpm)或者高轉速(7000rpm)條件下，雖然由於表面反射率降低而提升光吸收，使得光電流密度提升至超過 $26\text{mA}/\text{cm}^2$ ，但電壓與填充因子均低於平面結構元件的

表現，造成光電轉換效率低，推測原因為 NS1 與 NS2 結構均為類似柱狀結構，不利於均勻旋塗 PEDOT:PSS，而表面上的微小結構，例如頂端的島狀以及蝕刻造成的細微絲狀，亦造成高分子層無法完整覆蓋，接面間產生空穴，導致高電阻以及低電壓而效率表現差。



	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA)	FF	η	R_{series} ($\Omega \cdot cm^2$)
NS1-3000rpm	373	25.4	55.0%	5.21%	2.80
NS1-5000rpm	370	25.7	49.0%	4.67%	2.82
NS1-7000rpm	361	26.5	51.2%	4.90%	2.89

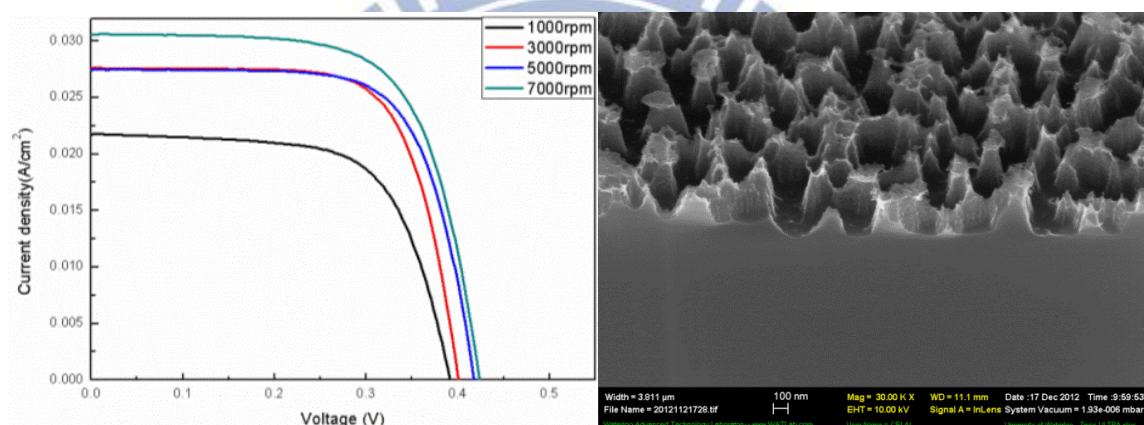
圖 4-16 結構 NS1 效率量測結果以及表面形貌圖



	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA)	FF	η	R_{series} ($\Omega \cdot cm^2$)
NS2-3000rpm	453	24.5	48.5%	5.39%	3.95
NS2-7000rpm	460	26.7	42.6%	5.22%	3.63

圖 4-17 結構 NS2 效率量測結果以及表面形貌圖

結構 NS3 則能改善這樣的情形，圖 4-18 為其表面形貌及量測結果圖，由於其結構具有類錐形的表面以及較平滑的側壁，有利於高分子材料的旋塗，並且不同轉速會影響其效率表現，圖 4-19 為不同轉速下的表面形貌圖，當在低轉速(1000rpm)，PEDOT:PSS 像一層平面薄膜蓋於結構表面，無法填入其中，造成界面間充滿空氣孔洞，一方面達到的抗反射效果有限，電流增益低，另一方面也因為接面的孔洞缺陷，使得載子表面再結合機率高，因而降低開路電壓。隨著轉速提升，高分子能夠有效填入，電流也明顯提升，轉速 7000rpm 下，結構覆蓋高分子均勻性明顯提升，電流提升至 $30.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而電壓也略為改善為 424mV，轉換效率可達 8.7%，而以 NS3 結構為太陽能電池元件，其填充因子均為 65-70%，表示此結構不造成元件電阻提升。



	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA)	FF	η	R_{series} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)
NS3-1000rpm	391	21.8	65.6%	5.60%	1.09
NS3-3000rpm	401	27.6	70.3%	7.78%	0.65
NS3-5000rpm	417	27.5	70.0%	8.01%	0.64
NS3-7000rpm	424	30.6	67.1%	8.70%	0.42

圖 4-18 結構 NS3 效率量測結果以及表面形貌圖

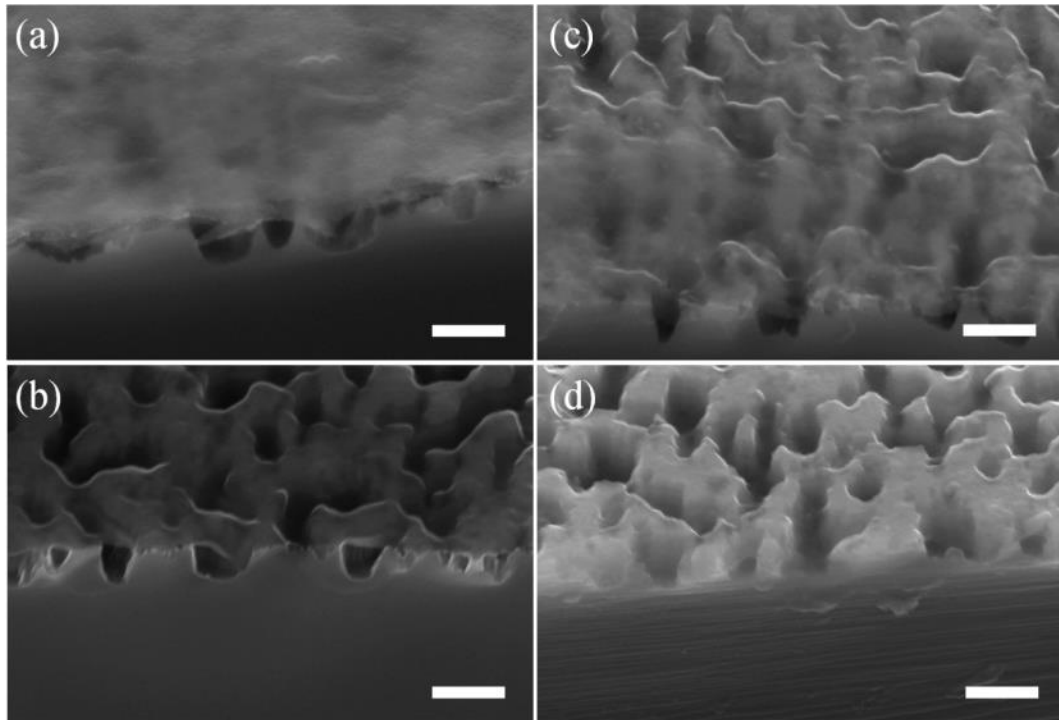


圖 4-19 不同轉速(a)1000(b)3000(c)5000(d)7000rpm 之表面形貌圖

圖 4-20 為外部量子效率(external quantum efficiency (EQE))以及反射率光譜圖，這裡比較以 NS3 結構旋塗 PEDOT:PSS 之異質接面太陽能電池元件效率高於平面結構元件者，EQE 量測中，平面結構的轉換效率最高者在於波長 440nm 的 68%，而隨著波長增加而明顯降低，比較其反射率量測，由於旋塗上一層具有折射係數介於空氣與矽晶圓的 PEDOT:PSS($n=1.48$)，能使反射率降低，而由於長波長反射率則高於短波長區域，為造成其波長區域量子效率降低的原因之一。另一方面，由於長波長光的光吸收深度較深，當產生電子電洞對時，少數載子電洞要擴散到接面區而分離的距離較短波長光產生的載子遠，提高了載子被再結合的機率，亦影響其量子效率。表面奈米結構化之元件 EQE 的量測結果有明顯增益，短路電流最高之元件其量子效率在廣域波長範圍內均能超過 70%，主要的原因就來自於結構降低反射率的貢獻，由於奈米結構提供的漸進性折射係數，使得反射率能在廣域範圍內降至低於 10%，甚至在長波長區可低於 5%。圖 4-21 為計算結構化元件(7000rpm)對於平面元件在 EQE 以及光吸收度的增益比較，在短波長部分兩者增益幾乎一致，可推論此波長範圍內量子效率的提升主因為反射率降低而增加光吸收；而隨著波長增加，量子效率的增益逐漸高於光吸收的增益，表示表面奈米結構不

僅能藉由降低反射率提升效率，亦能提升載子傳輸，一般認為是由於徑向接面(radial junction)的效應，這部分會在第六章中一併討論。

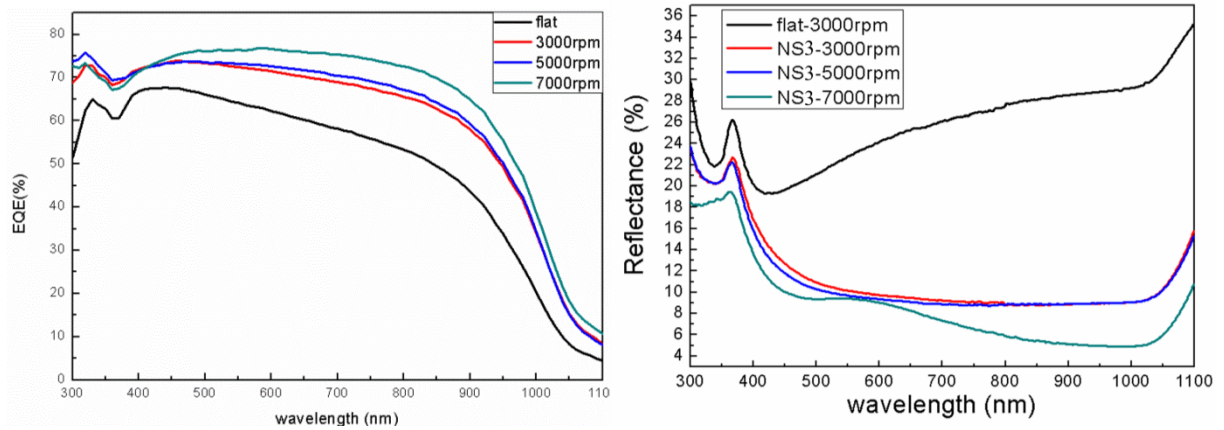


圖 4-20 外部量子效率(EQE)以及反射率(R)量測光譜圖

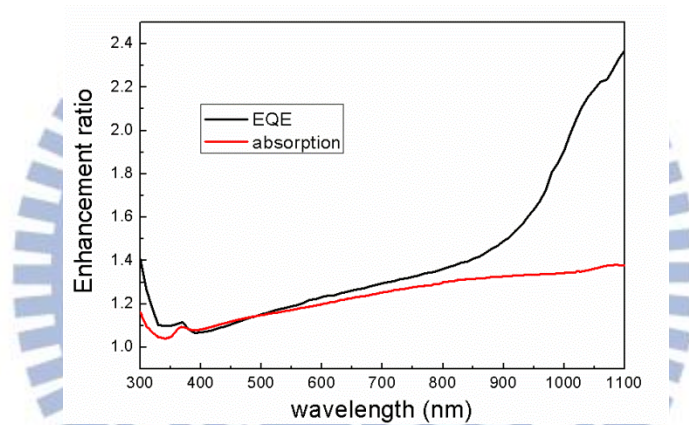


圖 4-21 外部量子效率與光吸收度增益度比較

另一方面，由於表面奈米結構化的元件開路電壓仍低於平面元件，推測原因為清洗過後的矽晶圓表面疏水，而結構化表面使得高分子層與矽晶圓附著度不佳造成影響，參考文獻[72]實驗方法，希望藉由表面活性劑 Triton X-100 的添加提升其附著度。我們首先嘗試將活性劑添加於 PEDOT:PSS 溶液中一起旋塗，但結果造成旋塗膜厚不均勻，效率降低。之後我們採用的方法為將活性劑稀釋於水溶液，直接旋塗於矽晶圓表面做為前處理，濃度分別為 1% 與 0.5%，轉速為 7000rpm，接著再以相同流程完成元件製作。圖 4-22 為比較添加活性劑與否的效率量測，結果證實添加活性劑確實有助於提升電壓，但也因不導電物質的加入使得電阻增加，降低填充因子，最終以 0.5% 濃度的活性劑處理能有助於效率的提升。

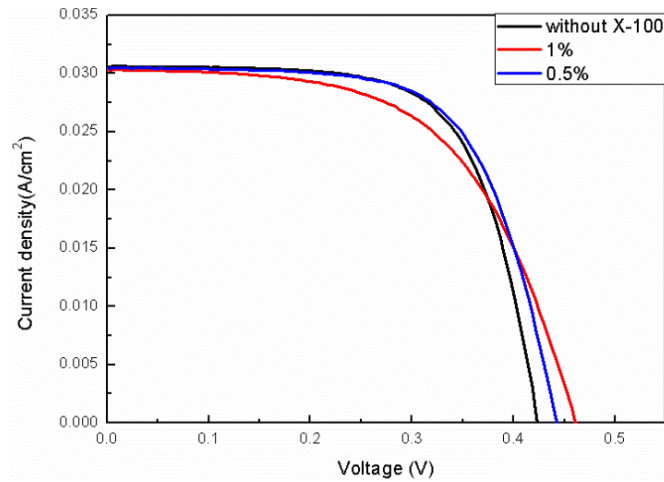


圖 4-22 添加活性劑與否的效率量測圖

最後這裡將所有效率高於平面元件者與其列表比較(表 4-1)，其中光電轉換效率最高可從 6.59% 提升至 8.84%，貢獻來自於光電流的提升($19.3 \rightarrow 30.5 \text{ mA/cm}^2$)，即使電壓上有些許降低。

表 4-1 電性與效率量測數值比較表

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)	R_{series} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
flat	496	19.3	69.1	6.59	2.36
1000rpm	391	21.8	65.6	5.60	1.09
3000rpm	401	27.6	70.3	7.78	0.65
5000rpm	417	27.5	70.0	8.01	0.64
7000rpm	424	30.6	67.1	8.70	0.42
1% X-100	461	30.3	57.4	8.03	1.65
0.5% X-100	442	30.5	65.5	8.84	1.21

第五章 以奈米壓印形成週期性結構並應用於高分子太陽能電池

本章節為以紫外光固化奈米壓印製程技術在玻璃基板表面形成週期性奈米結構陣列，並以此做為有機高分子太陽能電池之具有繞射(diffraction)效應的透明導電電極，藉由其光學特性用以增加高分子材料的光吸收，提升其效率。

5-1 奈米壓印機台架構與製程流程

在第三章的實驗中，我們以 PDMS 軟模進行熱壓式奈米壓印，雖然藉由軟性模具的優點，使壓印壓力能夠均勻，但壓印後結構與模具表面結構有明顯差異，推測原因為使用熱壓式所需的高壓過程造成軟模變形以及壓印阻劑流動性差，無法完全填入，另一方面，熱壓需要等候升降溫的時間，拉長製程時間，為了改善壓印製程結果並且達到更高效率，我們重新架設壓印機台。為了以低成本機台架構的方式完成氣壓式奈米壓印機，這裡參考文獻的架構方法[28, 40]，結構圖如圖 5-1 所示，利用軟模做為氣體的隔絕層，這裡使用聚乙烯對苯二甲酸酯 (polyethylene terephthalate, PET)，分隔樣品以及氣體加壓腔，當軟模的一端加入氣體，使得兩端形成壓力差，軟模即會貼向樣品施加壓力，提供一均勻的壓力來源；下腔體結合樣品載具，上腔體則開一個石英窗口，兩腔體均為不銹鋼材質且附有氣體閥門，兩腔體間夾住一 PET 薄膜隔絕氣體流通並且做為壓力來源；欲壓印基板放置於附有溫控裝置及升降功能的樣品載座上，壓印模具，這裡一樣使用 PDMS，則貼附於 PET 薄膜上。樣品放置完成後，蓋上上腔體以夾具固定密合，同時對上下腔體進行抽氣達到壓印所需之真空度，需要的時候對阻劑預烤(視阻劑而定)；接下來上腔體輸入氣體使兩腔體形成一壓力差，PET 薄膜向下使模具接觸基板(圖 5-2 左)，增加壓力至壓印所需，開啟紫外光燈源進行固化，壓印完成後，上腔體抽氣降壓，下腔體輸入氣體使 PET 薄膜上升，形成脫模(圖 5-2 右)，完成壓印。上述的機台架設除了有氣壓式壓力均勻、可使用於非平面樣品、易與軟模製程結合以及兩用於紫外光壓印以及熱壓印的優點外，還可自行處理脫模過程，脫模過程通常扮演著決定壓印結構完整與否的關鍵步驟，脫模的方向、施力的位置與大小都會影響最後結構的結果，除了搭配軟模有助於脫模且在脫模過程中不會傷害模具以及試片，另一方面，藉由氣體均勻的施加壓

力進行脫模，亦可降低人工脫模的傷害影響。

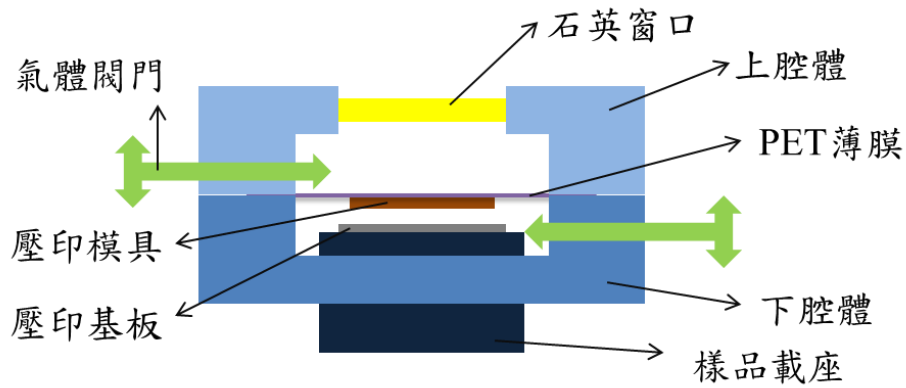


圖 5-1 壓印機台架構

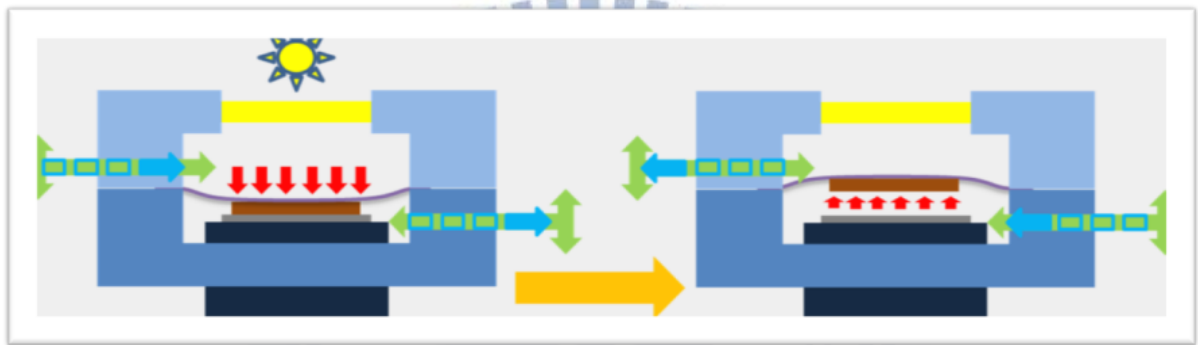


圖 5-2 壓印流程示意圖

這部分實驗所使用的矽模具為成功大學李永春教授提供以及購買自達慧科技股份有限公司，均為以業界光學微影製程完成，結構為六方最密排列、直徑間距比：1:1、高度 400-450nm 的不同週期之圓柱結構陣列。矽模具經過初步清洗後，以同第三章之方式，進行表面抗沾黏處理；接著直間填入液態 PDMS，加熱固化後取下。壓印阻劑為環氧樹脂類型的 SU-8 阻劑(MicroChemicals)，為一可用於電子束微影以及紫外光光學微影之負光阻，在加熱後($>50^{\circ}\text{C}$)具有高流動性，曝光固化後玻璃轉移溫度提高至超過 200°C ，並且不被有機溶劑溶解，具有良好的溫度以及化學穩定性。壓印過程為：樣品載台維持溫度 70°C ，放入樣品及模具後，抽至真空度小於 3Torr，上腔體通入氣體至一大氣壓，此時 PET 膜連同 PDMS 模具下壓阻劑，等候 1 分鐘阻劑填入；曝光固化阻劑，由於我們使用的燈源為氙燈，紫外光波段微弱，所以曝光時間需 90 至 120 秒，結束後即可脫膜取出樣品完成壓印。圖 5-3 為週期 1200nm、直徑 600nm 之結構圖，圖(a)為矽母模，

(b)為 PDMS 翻模，(c)為新架設機台以紫外光固化壓印至 SU-8 阻劑的結果，並與(d)舊機台以熱壓印至 PMMA 阻劑比較，由結構圖明顯看出差異，以氣壓式壓印結果均勻性高，阻劑也易完全填入，達到與母模幾乎一致的深寬比，結構垂直性也遠優於平板式熱壓，圖 5-4 與 5-5 則為其他週期矽模具(左)與壓印結果(右)對應圖，週期分別為 $4\mu\text{m}$ 、 $2.4\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 800nm 、 600nm 以及 400nm ，相對於熱壓 PMMA 的結構，SU-8 壓印結構的殘餘層均為相當平坦，對於後續製程處理也較容易。另一方面，隨著結構週期變小，壓印結構的頂部呈現圓形曲面，原因為 PDMS (Sylgard 184)對於小結構翻模效果較差，可藉由採用其他類型 PDMS 改善[121]。我們自行架設的奈米壓印機台，搭配軟模具的使用，已能將週期 400nm 的結構進行轉印，可完成面積 4cm^2 的均勻結構，且壓印結構深寬比可達到 3:1，相信在未來搭配模具製作，可滿足壓印更小結構的需求。

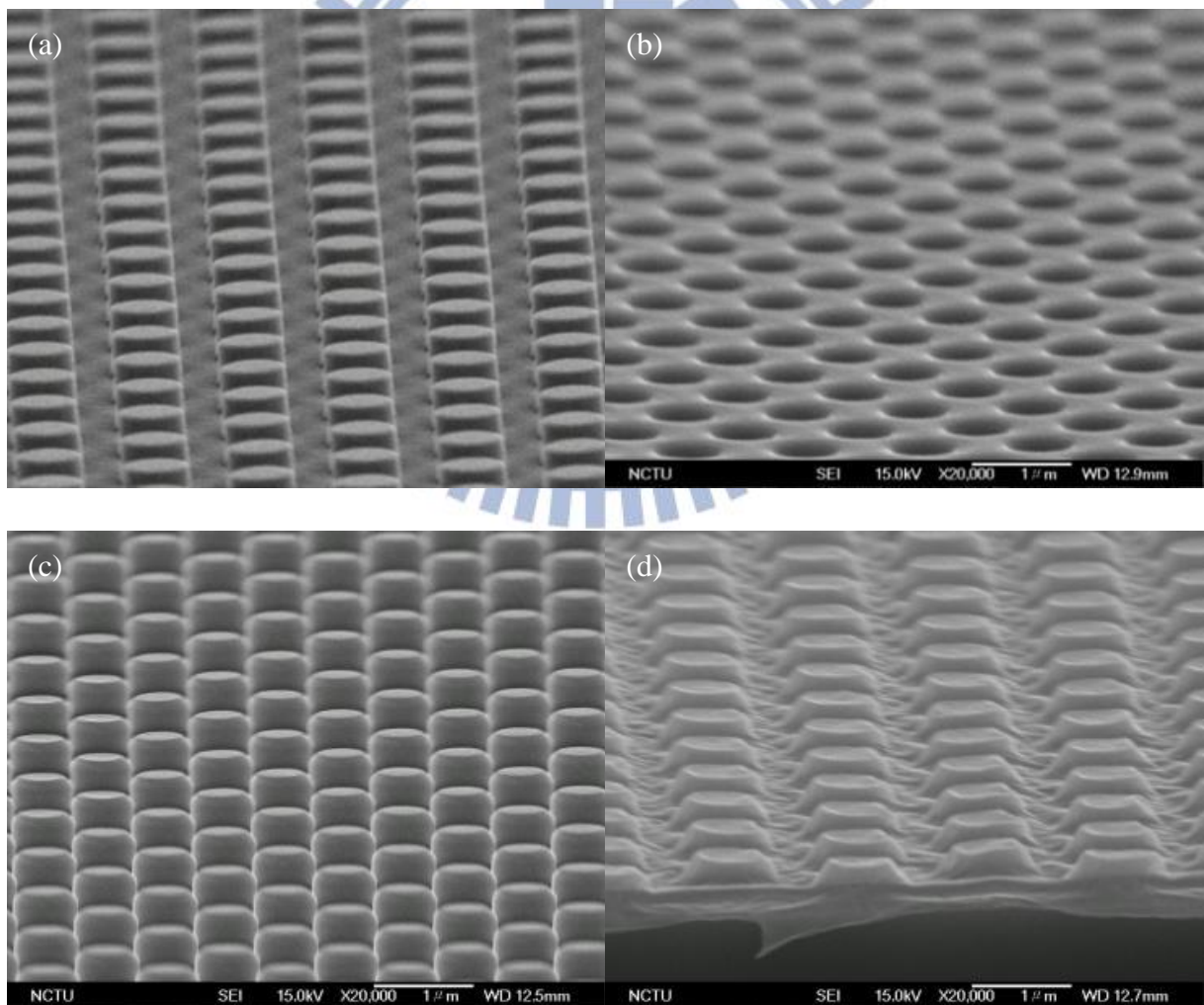


圖 5-3 (a)矽母模(b)PDMS 翻模(c)SU-8 阻劑壓印後(d)PMMA 阻劑壓印後結構圖

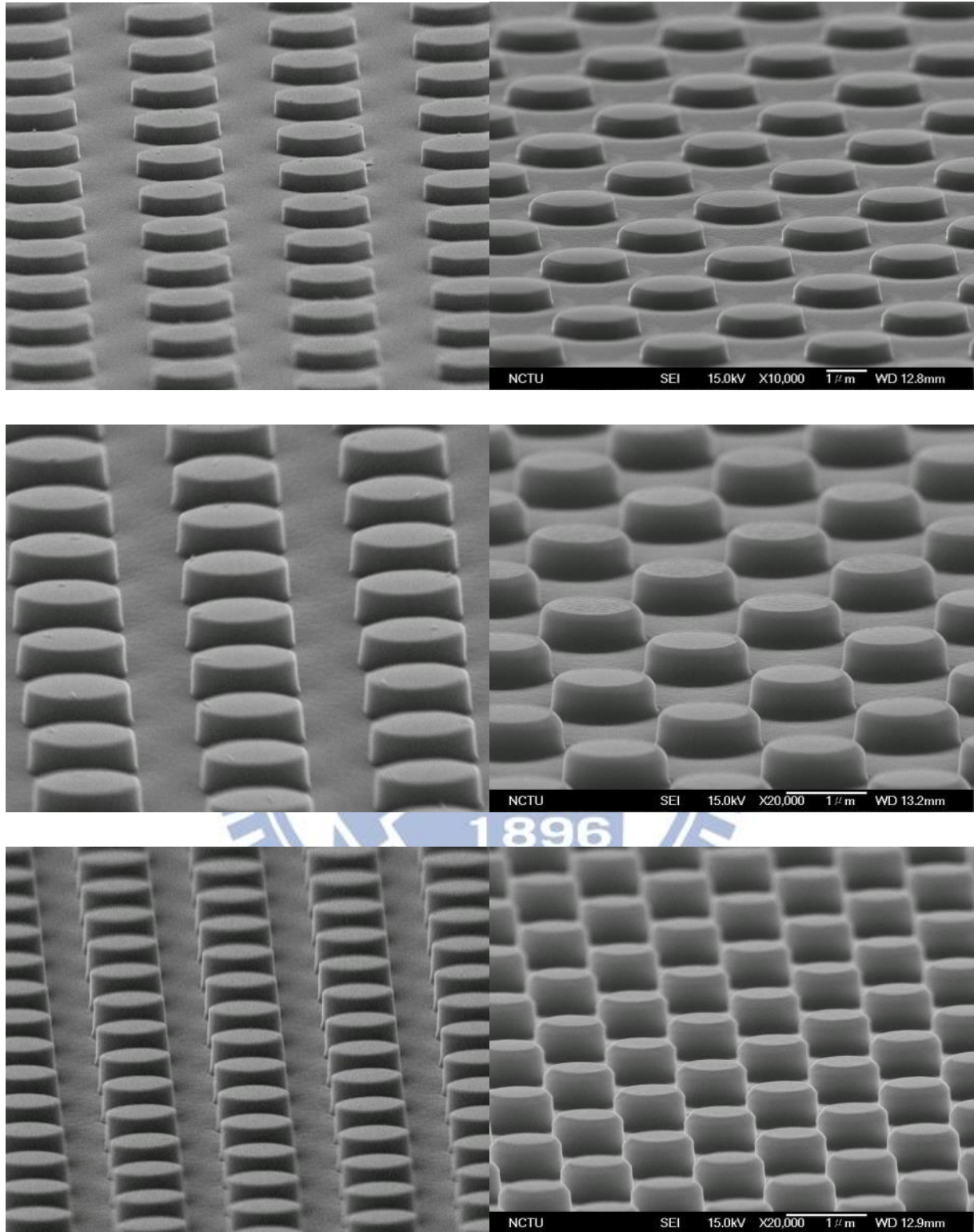


圖 5-4 週期分別為 $4\ \mu\text{m}$ 、 $2.4\ \mu\text{m}$ 以及 $1.6\ \mu\text{m}$ 矽模具(左)與壓印結構(右)對照圖

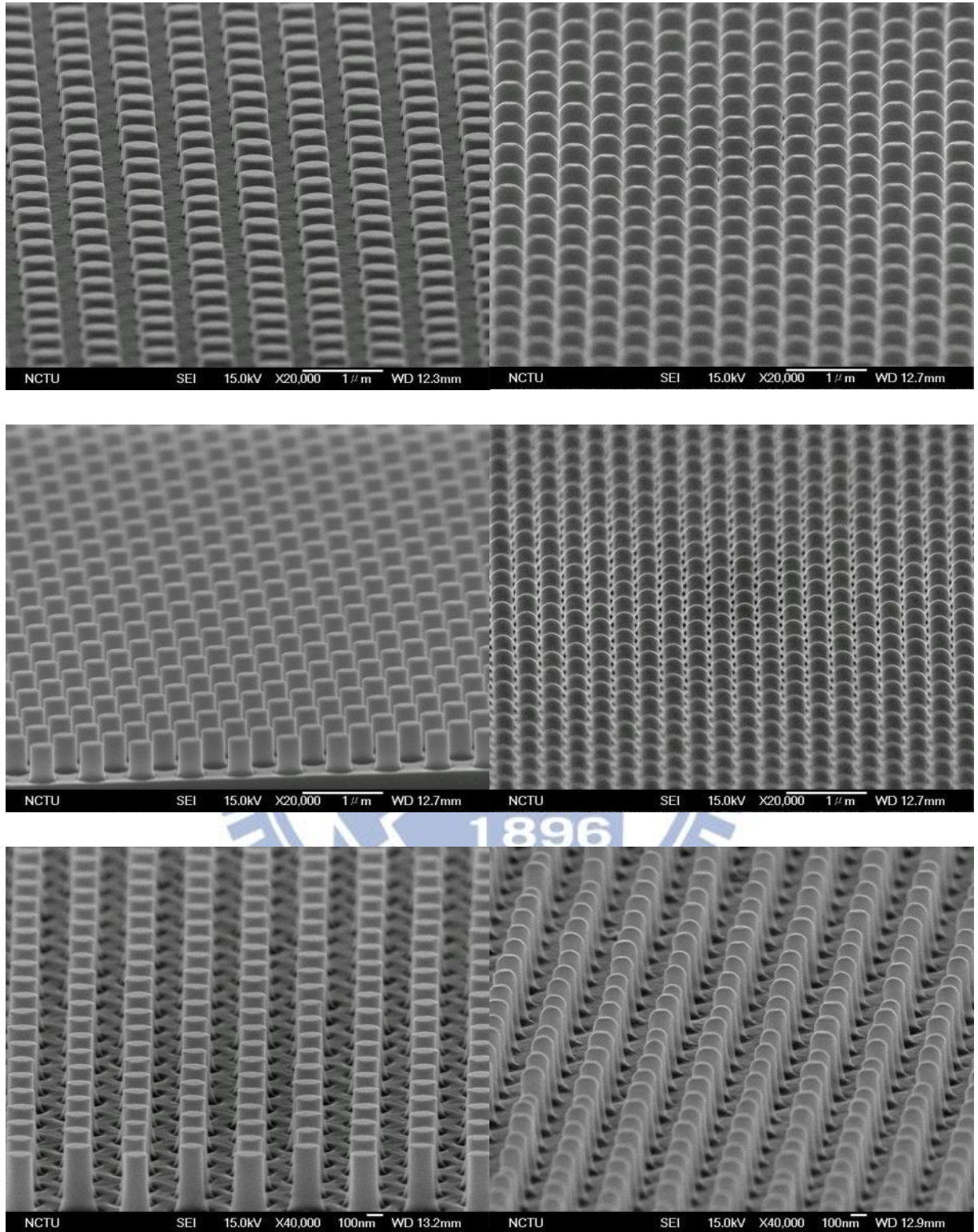


圖 5-5 週期分別為 800nm、600nm 以及 400nm 矽模具(左)與壓印結構(右)對照圖

5-2 表面週期性結構化高分子太陽能電池實驗與量測結果

接著我們以壓印形成之週期性結構應用於高分子薄膜太陽能電池，希望藉由在入光面形成結構造成光散射效果，用以提升傳播路徑，增加吸收。另一方面，由於高分子太陽能電池材料沉積均採用旋轉塗佈的製程方式，前述中的壓印結構不適合直接進行旋塗，因為其側壁的高垂直性，可能造成過多材料經旋塗後堆積於結構之間，導致膜厚不均勻，甚至薄膜不連續、沒有完整覆蓋，造成漏電流，為了降低結構可能對元件的不良影響，我們對結構表面進行平滑化，這裡採用的方式為在壓印完成後，再旋塗一層低濃度(4.5%)的 SU-8 阻劑照光固化，降低結構垂直度。將壓印後結構表面濺鍍(RF Sputter System, 自強工業科學基金會)一層 200nm 氧化銦錫(ITO)做為透光導電層，之後以 150°C 真空下退火 30 分鐘，用以提升 ITO 透明度，完成一具有表面週期性結構之透明導電玻璃基板，應用於高分子薄膜太陽能電池。圖 5-6 為 ITO 沉積後之表面結構圖，這裡選用三種結構週期分別為 1200nm、800nm 以及 600nm，藉由二次旋塗，表面形成圓弧結構，有助於後續高分子材料旋塗的均勻性。

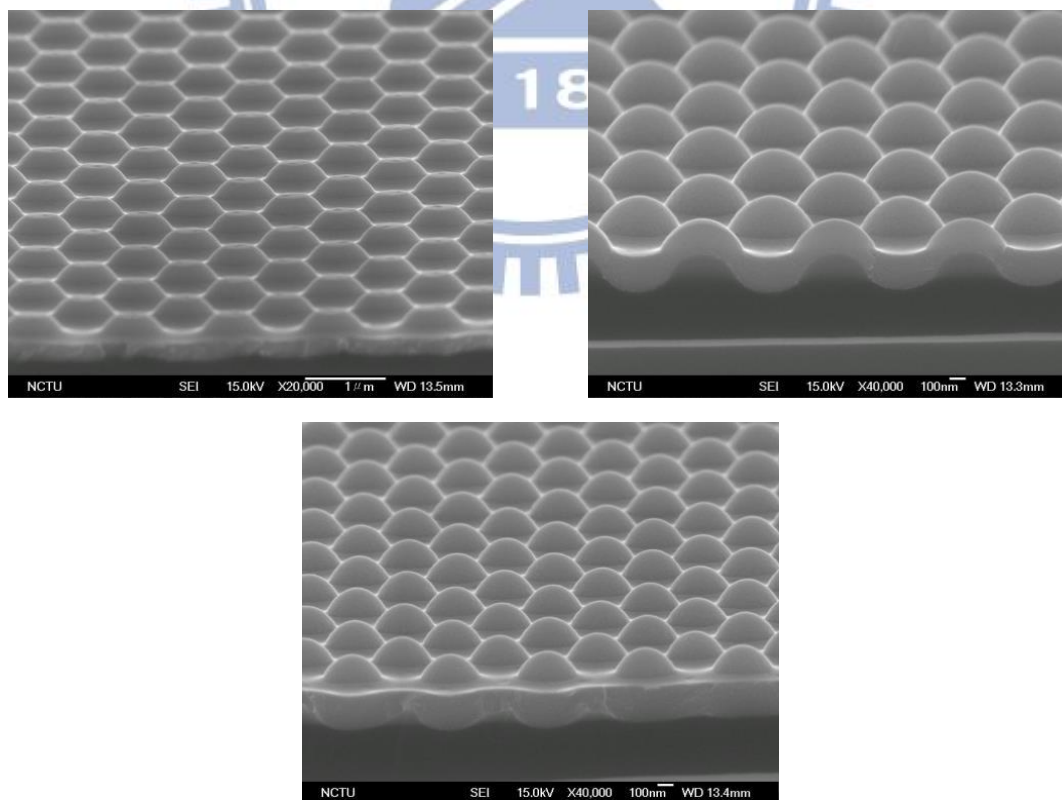


圖 5-6 週期分別為 1200、800 以及 600nm ITO 表面結構圖

高分子太陽能電池元件製程為由交通大學應用化學系許千樹教授實驗室張志宇博士完成，首先將 ITO 玻璃清潔後經過 UV-ozone 處理；接著旋塗 PEDOT:PSS 層做為電洞傳輸層 2000rpm、70 秒，厚度約 50nm，並以 150°C 加熱 30 分鐘去除溶劑後；再以 600rpm、40 秒旋轉塗佈主動層 P3HT:PCBM，厚度約 200nm，並放入培養皿待溶劑揮發，之後加熱 150°C 下 15 分鐘。最後蒸鍍上厚度 35nm 鈣及 100nm 鋁金屬做為背電極。圖 5-7 為元件結構圖及對應之側面 SEM 圖，ITO 表面的週期結構雖然經由每層材料旋塗堆疊後逐漸平滑，但從側面圖可知，結構可延續至每一層甚至在背電極部分仍有週期性的結構，形成一表面奈米結構化高分子薄膜太陽能電池。由於二次旋塗圓滑化的幫助，即便是厚度較薄的 PEDOT:PSS 層，每層材料均能均勻、完整的塗佈。

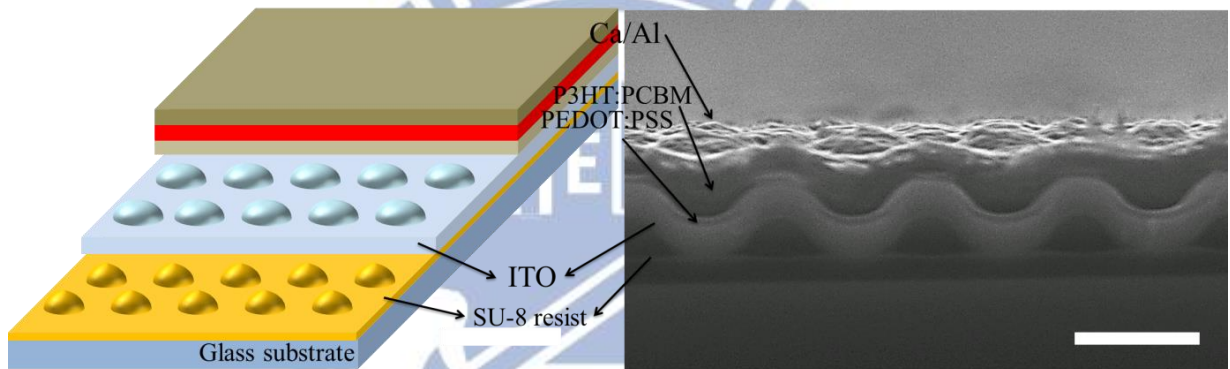


圖 5-7 高分子太陽能電池元件是意圖以及側面 SEM 圖

圖 5-8(a)為效率量測的電流密度-電壓圖，這裡以同樣機台濺鍍 ITO 於平面玻璃做為無表面週期性結構之比較。平面元件量測結果轉換效率為 2.75%，短路電流為 7.07 mA/cm²，低於相關文獻報導[122]，主要原因為濺鍍 ITO 為室溫條件下，且之後未經過高溫退火，ITO 的品質較差，透明度較低導致其光電流表現較低。具有週期性結構之元件，電流明顯有所增加，尤其是週期 800nm 的結構，短路電流可提升至 10.76 mA/cm²，證實表面結構的光散射效果能夠直接貢獻於光電流的增益，外部量子效率的量測結果(圖 5-8(b))中，平面樣品在全波段效率均低於 50%，具有表面結構明顯提升其量子效率，並且增益的波長與程度與結構之週期相關；週期 800nm 結構在整體量子效率有較大的提升，並且在波段 450-600nm 有特別高的增益；而週期 600nm 則在材料的能階邊界(edge band gap)的波長區域有較高的增益效果。表 5-1 為列表比較不同週期結構以及無結構之

平面元件電性量測數值以及轉換效率，週期 800nm 之結構達到最高的轉換效率，相對於平面從 2.75% 提升至 3.92%，而表面結構化元件之填充因子(FF)均略微降低，推測為 ITO 沉積採用相同厚度參數，對於結構化表面相對厚度較薄，電阻較高，以及主動層旋塗於非平面表面，可能對其造成影響。

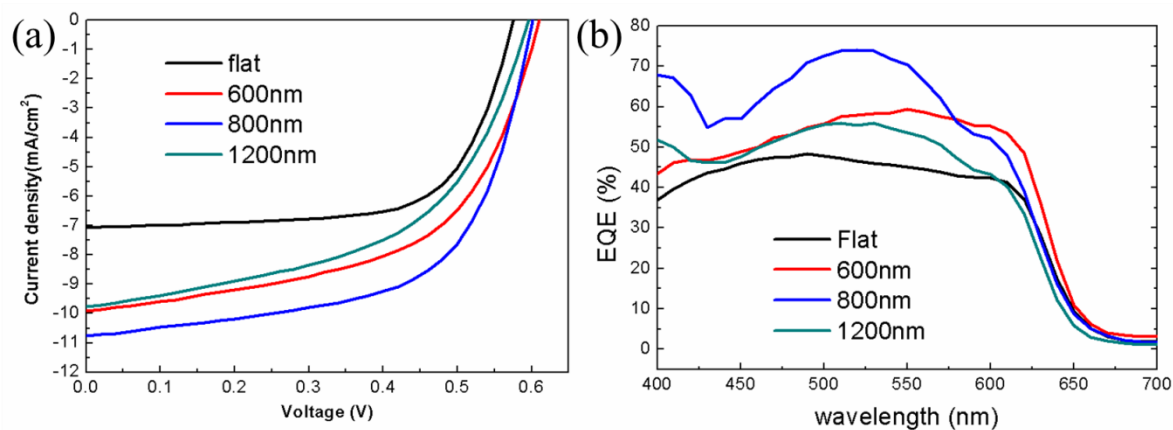


圖 5-8 (a)效率量測電性圖(b)外部量子效率(EQE)量測光譜圖

表 5-1 電性與效率量測數值比較表

	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	PCE(%)
flat	0.58	7.07	67%	2.75%
600nm	0.61	9.91	56%	3.37%
800nm	0.61	10.76	60%	3.92%
1200nm	0.59	9.77	53%	3.05%

5-3 表面週期性結構光繞射性質探討

為了解不同週期結構在電流增益上不同波長的差異，我們藉由量測其光學性質探討其原因。當光穿過週期性結構時，由於其折射係數變化以及結構排列方式，會形成繞射 (diffraction) 圖案 [112, 123]，可以以簡單一維光柵結構繞射公式說明：

$$m \lambda = n_{\text{active}} d (\sin \theta_i + \sin \theta_d)$$

m : diffraction order, λ : 入射光波長, n_{active} : 介質折射係數,

d : 結構週期, θ_i : 入射角, θ_d : 繞射角

而當入射光為垂直入射 ($\theta_i=0^\circ$), 產生繞射, 即 $(m \lambda / n_{\text{active}} d) < 1$, 意指結構週期相同下, 材料折射係數愈大者, 能造成繞射的入射光波長範圍愈廣。我們也可以從這個簡單公式了解幾個原則: (1) 相同入射光, 同階級 (order) 繞射, 週期愈小者, 繞射角度愈大; (2) 對於同週期結構, 入射光波長愈長, 繞射角度愈大; (3) 相同入射光, 結構週期愈大, 繞射階級愈多。為了解表面週期性結構的繞射現象, 這裡量測樣品的穿透光譜, 而為了避免材料參數 (n & k) 的不確定性對後續理論模擬的影響, 這裡簡化結構為玻璃基板以及表面具有週期性結構之 SU-8 阻劑。圖 5-9 為不同結構之穿透光譜, 首先要注意的是, 由於量測中光是由進入玻璃、穿透 SU-8 層結構最後到折射係數較小之空氣, 因此當繞射角超越 SU-8 層與空氣間的臨界角, 即造成全反射, 而對於高分子太陽能電池元件而言, 由於其每層材料的折射係數是逐漸增加的, 所以入射過程中不會在界面產生全反射。圖 5-9 中, 週期 600 與 800nm 結構均有兩低穿透的波長位置, 推測為其第二階繞射以及第一階繞射進入全反射的緣故。假設以週期 800nm 的光柵結構, 折射係數為 1.5, 由其繞射公式, 入射波長於 600 至 1200nm 之間, 具第一階繞射; 波長 400 至 600 之間具第一與第二階繞射, 因此, 當隨著波長從 400nm 增加, 繞射角變大, 第二階繞射進入全反射, 造成穿透降低; 波長達 600nm 時, 只剩第一階繞射, 同樣地, 隨波長增加而達全反射, 形成第二個波谷。這樣的推論大致符合實驗量測趨勢, 波長位置差異可歸因於結構以及折射係數不同所影響。

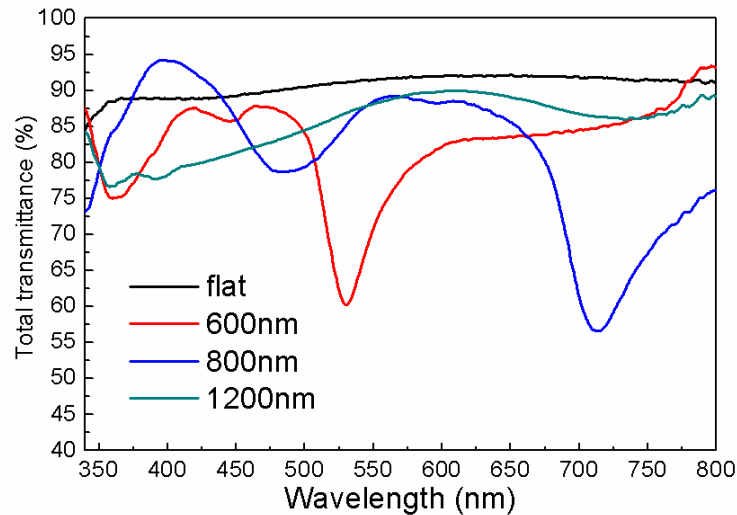


圖 5-9 不同結構之穿透光譜

為了量測繞射光強度，這裡以 10° 角入射，量測其 10° 角之穿透光訊號，其直近似於量測垂直入射下垂直穿透之訊號(以平面樣品而言，光譜完全相同)，如圖 5-10 所示，光穿透強度愈低，表示其繞射分量愈大。圖 5-11 為計算其霧度(Haze)，定義為非垂直透光於全透光之比例，在這裡即為非零階繞射比例，同樣地，週期 600 與 800nm 光譜圖中的波谷為光由 SU-8 層穿透至空氣之間的全反射造成，並不會出現於高分子太陽能電池元件中。三種結構均具有高繞射比例，其中以週期 1200nm 最高，並且比例在不同波長範圍有所差異。為了解不同結構繞射對於太陽能電池光吸收的影響，除了參考其霧度結果，亦須考慮其繞射角度的差異。

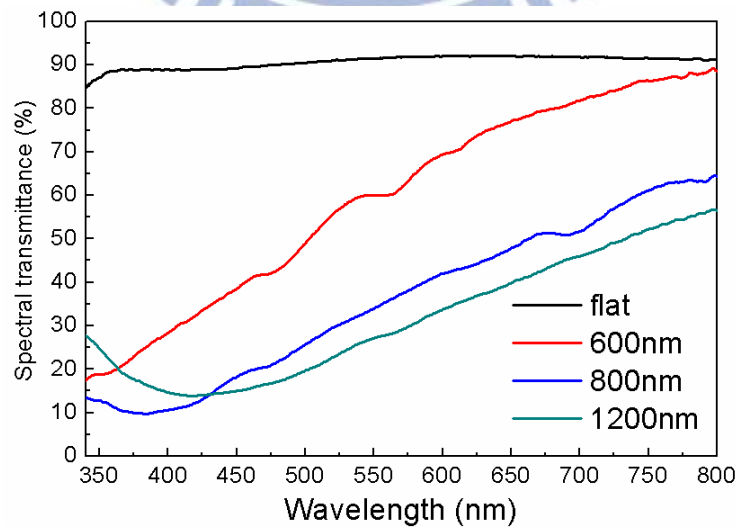


圖 5-10 10° 角入射，量測其 10° 角之穿透光譜

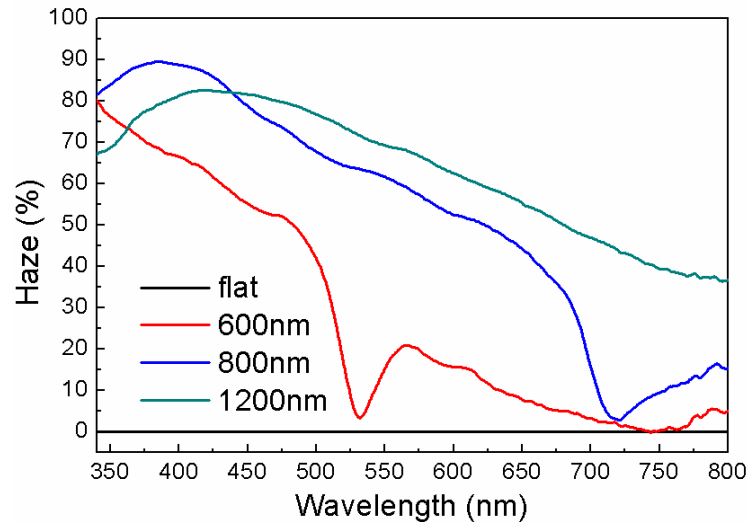


圖 5-11 不同結構之霧度計算

圖 5-12 左為利用一簡單架設量測其繞射角度，以波長 488nm 固態雷射做為垂直的光束入射，穿透樣品，穿透光與繞射光投影於屏幕，藉由已知的樣品與屏幕距離，以及量測穿透光點與繞射光點距離，即可計算出繞射角度。圖 5-13 右為實際結構週期 800nm 所投射出的繞射圖案，六個相同繞射角的光點呈現六邊形排列。實驗量測結構週期 600、800 以及 1200nm 之第一繞射角度分別為： 68.2° 、 45.0° 以及 26.6° ，符合週期愈小、繞射角度愈大之預期。接著我們要了解在不同繞射階級的繞射光分量，意即不同繞射角度之光強度差異，由於這部分較困難以實驗方式精準量測，所以採用理論計算的方式。我們利用嚴格耦合波分析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)來研究週期性結構的光學性質，方法為利用平面波向量的展開法在滿足邊界條件的情況下去進行計算各個繞射級數的繞射效率、穿透率等性質，本實驗室利用的軟體交通大學電子工程學系李建平教授實驗室提供的 R-Soft 軟體中的 Diffraction Mode 去進行模擬。圖 5-13 左為利用模擬軟體所建構的結構模型，調整結構以及模擬參數，在入射光同樣為 488nm 下，其全穿透光與零階繞射光接近實驗量測值，證明模擬結構具有高可信度。模擬結果中，週期 600、800nm 均為僅具有六個繞射訊號((1,1)、(1,-1)、(-1,-1)、(-1,1)、(0,2)、(0,-2))，即為繞射角量測中所對應的六邊形中的六個光點訊號，在這裡視為同角度的繞射光，而週期 1200nm 結構具有更高階繞射((±2,±2)(±2,0))，但其光分量小，所以在這裡我們將前六個繞射值視為主要繞射光貢獻。從以上實驗量測以及模擬結果中，雖然週期 1200nm 結構具有略高

的繞射強度，但繞射角度小，而高繞射角度對於高分子太陽能電池而言，可以增加光於吸光材料中的傳遞路徑，增加其光吸收；而對於未被吸收的長波長光穿透至金屬背電極，由於其高入射角度使其於金屬電極反射具有高反射角，因吸光的高分子材料具有高折射係數(~ 2)，易藉由全反射使光侷限於該吸光層，提升吸光效率，這也是週期 600nm 結構由於其高繞射角度使其在材料的能階邊界(edge band gap)的長波長區域有明顯較高的增益效果。另一方面，由於前述之穿透光、繞射光量測以及霧度計算為僅有玻璃與 SU-8 阻劑之低折射係數結構($n \sim 1.5$)，當實際於高分子太陽能電池結合高折射係數材料($n \sim 2$)，能造成繞射光的波長範圍增大($\lambda \propto nd$)，即光譜會形成紅位移，所以在霧度計算中，週期 800nm 結構位於 390nm 之峰值將位移至波長約 520nm，符合高分子太陽能電池中量子效率量測中的高峯值，證實由表面週期性結構的光繞射造成的大角度散射效果，有助於增加高分子太陽能電池之光吸收，進而增益光電流，提升效率。

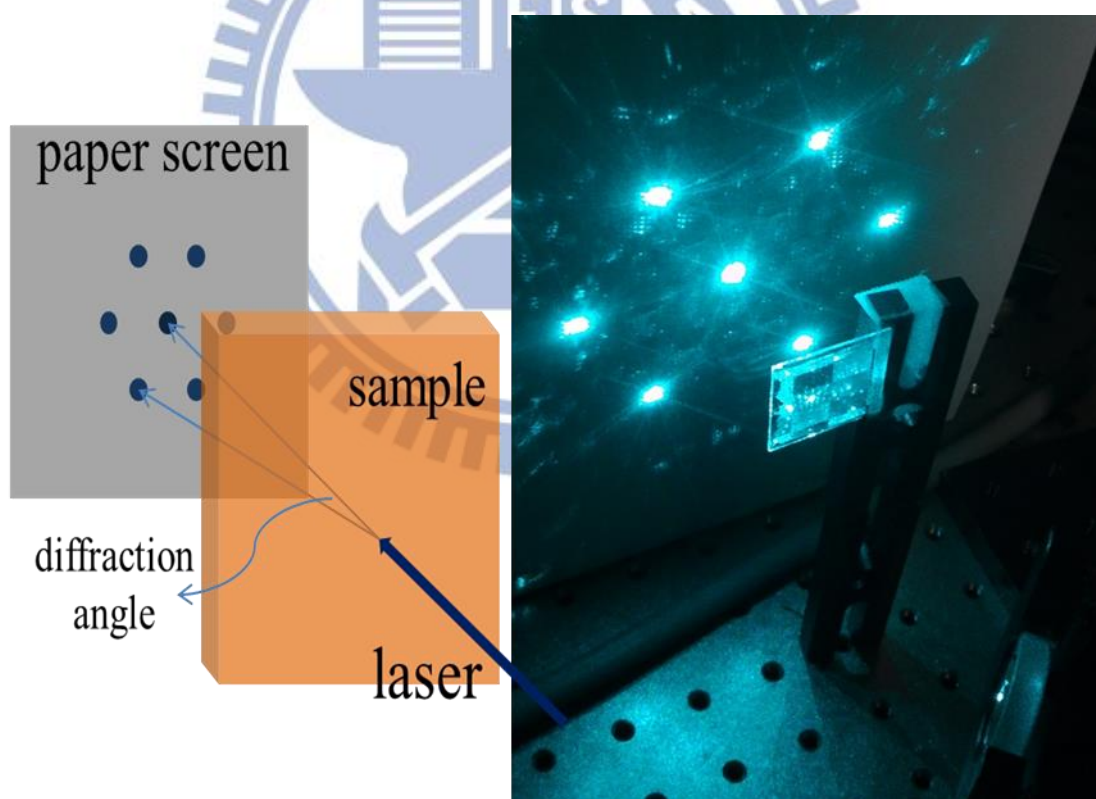
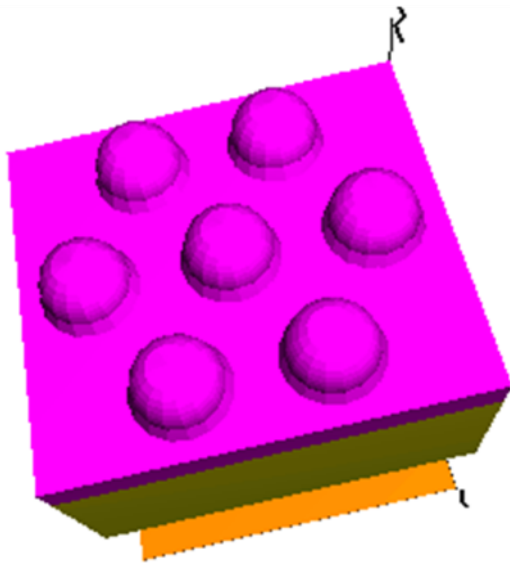


圖 5-12 繞射角量測之示意圖及以波長 488nm 雷射所投射之繞射圖案



Order	Period		
	600nm	800nm	1200nm
(0,0)	44.0%	24.8%	18.4%
(-1,-1) (1,-1) (-1,1) (1,1)	24.4%	30.3%	38.0%
(0,-2) (0,2)	24.6%	25.3%	22.6%
(-2,-2) (2,-2) (-2,2) (2,2)	0%	0%	4.8%
(-2,0) (2,0)	0%	0%	5.0%
total	93.0%	80.4%	88.8%

圖 5-13 模擬波長 488nm 下，不同週期結構穿透與繞射光比例



第六章 奈米金字塔結構與其應用於高分子/單晶矽異質界面太陽能電池

本章節延續前述章節的製程方式以及元件應用，以紫外光固化奈米壓印進行週期性圖案定義，再以乾、濕式蝕刻方式在單晶矽表面形成奈米金字塔結構，最後與 PEDOT:PSS 結合形成複合材料的異質界面太陽能電池，藉由表面的抗反射(antireflection)以及徑向界面(radial junction)結構，提升太陽能電池效率。

6-1 實驗製程

本實驗採用與第五章相同的紫外光固化壓印機台與製程，首先在單晶矽晶圓表面以化學氣相沉積(Oxford Instruments, Plasmalab80Plus)一層厚度 100nm 氮化矽作為蝕刻遮罩。圖 6-1 為實驗流程，以奈米壓印使表面形成週期性柱狀結構於 SU-8 阻劑層，結構高度為 450nm，壓印殘餘層厚度為 80nm(圖 6-2(a)，比例尺均為 500nm)；接著以乾蝕刻：活性離子蝕刻(ICP-RIE, Plasmalab System 100)進行結構轉移，首先進行壓印殘餘層去除，去除結構間的 SU-8 阻劑使基板的氮化矽顯露出，蝕刻參數為：蝕刻氣體與流速 $\text{CHF}_3:\text{O}_2=20:80$ sccm、功率 200W、腔體壓力為 50mTorr、蝕刻時間為 30 秒，接著直接進行氮化矽蝕刻，參數為： $\text{CHF}_3:\text{O}_2=50:5$ sccm、功率 150W、壓力 55mTorr、時間為 2 分鐘。圖 6-2(b)為氮化矽層經蝕刻後結構圖(這裡為了清楚觀察，已去除所有殘餘阻劑)，形成直徑 200nm，高度 100nm 之整齊排列圓柱結構，以此結構做為蝕刻遮罩，進行對矽基板的蝕刻。為了達到良好的抗反射效果，以及有助於後續高分子層的旋塗，這裡選用氫氧化鉀溶液的鹼性濕蝕刻方式，由於氫氧化鉀對於單晶矽的結晶面(100)與(111)蝕刻速率差異形成非等向性蝕刻，在晶格方向為(100)的單晶矽基板會蝕刻出金字塔椎狀結構，通常用於直接形成隨機排列的微米金字塔結構做為粗糙化單晶矽基板表面。這裡利用整齊排列的氮化矽層，欲使其蝕刻成奈米尺度之週期性結構。蝕刻參數為： $\text{KOH}:\text{IPA}:\text{H}_2\text{O}=20:10:50$ (克)， 80°C 蝕刻 30 秒。結果如圖 6-2(c)。

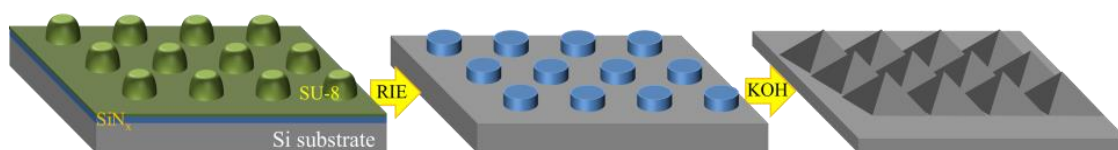


圖 6-1 奈米金字塔結構製程流程圖

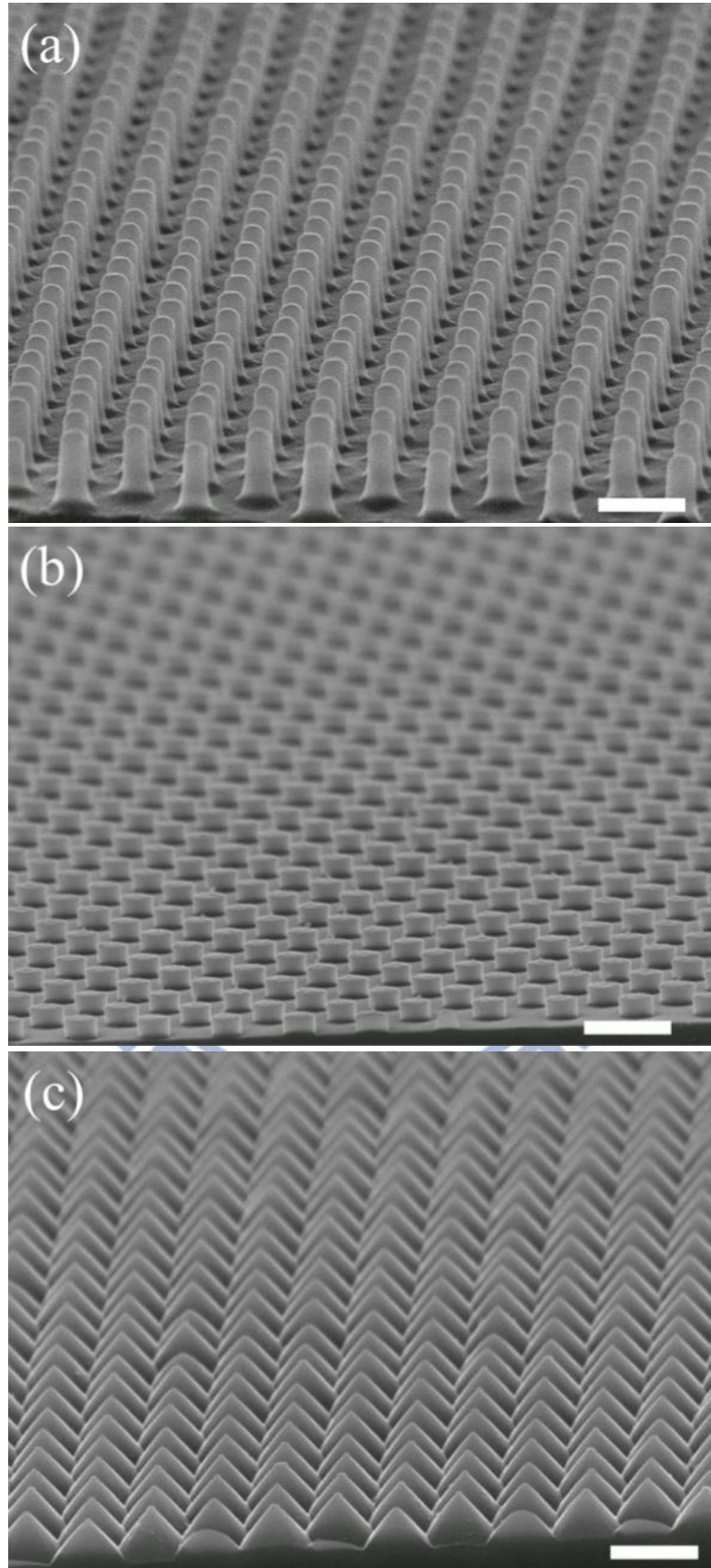


圖 6-2 (a)奈米壓印後結構圖(b)蝕刻氮化矽層後之結構(c)蝕刻矽晶圓後之金字塔結構

完成蝕刻後，樣品以熱磷酸以及硫酸/雙氧水溶液清洗，去除殘留氮化矽以及有機物，再以濃度 1% 之氫氟酸去除表面氧化層。這裡以與第四章相同的製程方式完成異質接面太陽能電池，基板為 n-type 單晶矽晶圓(4 吋、厚度：500 μm 、電阻：2.3 $\Omega\text{-cm}$ 、晶圓等級：prime)，清洗過後以電子槍蒸鍍(ULVAC, EBX-8C)在晶圓背面鍍上厚度 100nm 鋁金屬做為背電極，正面旋塗 PEDOT:PSS(CLEVIOSTM PH1000, 5% DMSO)後，以 120°C 加熱 10 分鐘去除溶劑，最後以熱蒸鍍(JEE420)搭配金屬遮罩鍍銀金屬為正面梳狀電極，電極線週期為 0.5mm，寬度與長度分別為 0.1 以及 10mm，最後在模擬太陽光下進行效率量測。

6-2 實驗量測與結果討論

經過清洗後，矽基板表面呈現週期性奈米金字塔結構(6-2c)，週期 400nm，深度 250nm 之連續結構，並且在大面積下有良好的均勻性，側面也具有高平滑度(圖 6-3a)，達到表面具有漸變結構。圖 6-3(b)為量測其反射率光譜，並與平面矽晶圓比較，這裡同樣以 R-Soft 軟體中的 Diffraction Mode 進行模擬，圖 6-4 為軟體的繪圖與設定介面，由表面 SEM 圖精確量測的結構參數做為模擬的模組。量測的反射率與模擬結果比較，除了在短波長區域有些微的差異，推測為矽的折射係數於軟體內設定不完全符合實際使用的晶圓造成，在大部分的波長範圍內都高度符合。藉由表面的奈米金字塔結構，能夠降低矽吸收波長全波段的反射率，尤其是在 400-500nm 之間，反射率可低至 5%，而相對於平面矽表面，短波長區域反射率差異可達 40%，而長波長區域亦有 20% 左右的下降。表面週期性奈米結構降低入射光反射，提升光吸收，將有助於太陽能電池光電流與效率提升。藉由理論模擬數值與實驗量測數據高度符合的結果，不僅可證實該結構之抗反射效果以及製程方法能完成大面積高均勻性的結構，亦可做為日後研究結構改善的依據，以理論模擬模組計算出於太陽光強度最高的波段範圍有最低反射率之結構，再進行實驗製程，兩者搭配得到最佳化的元件表現。

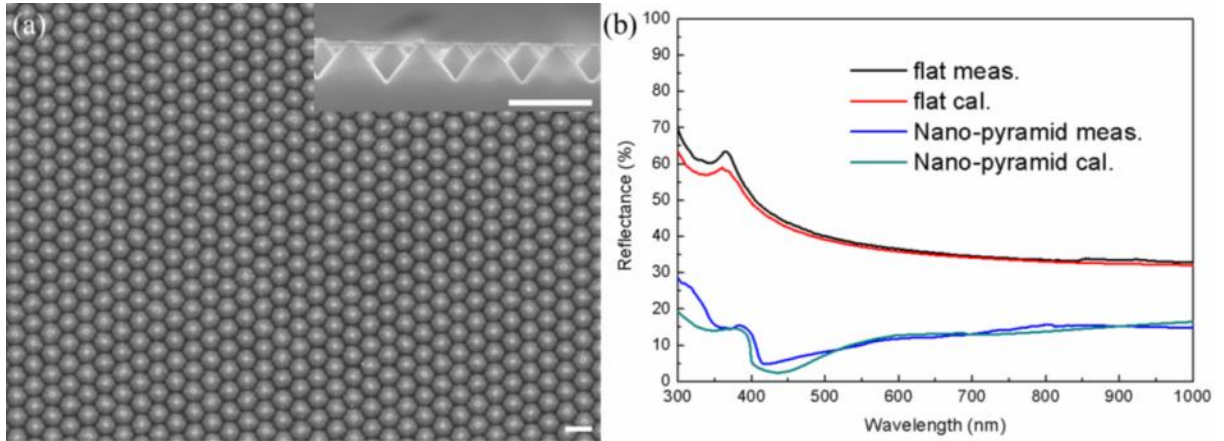


圖 6-3 (a)表面奈米金字塔結構圖(b)反射率量測與模擬結果光譜圖

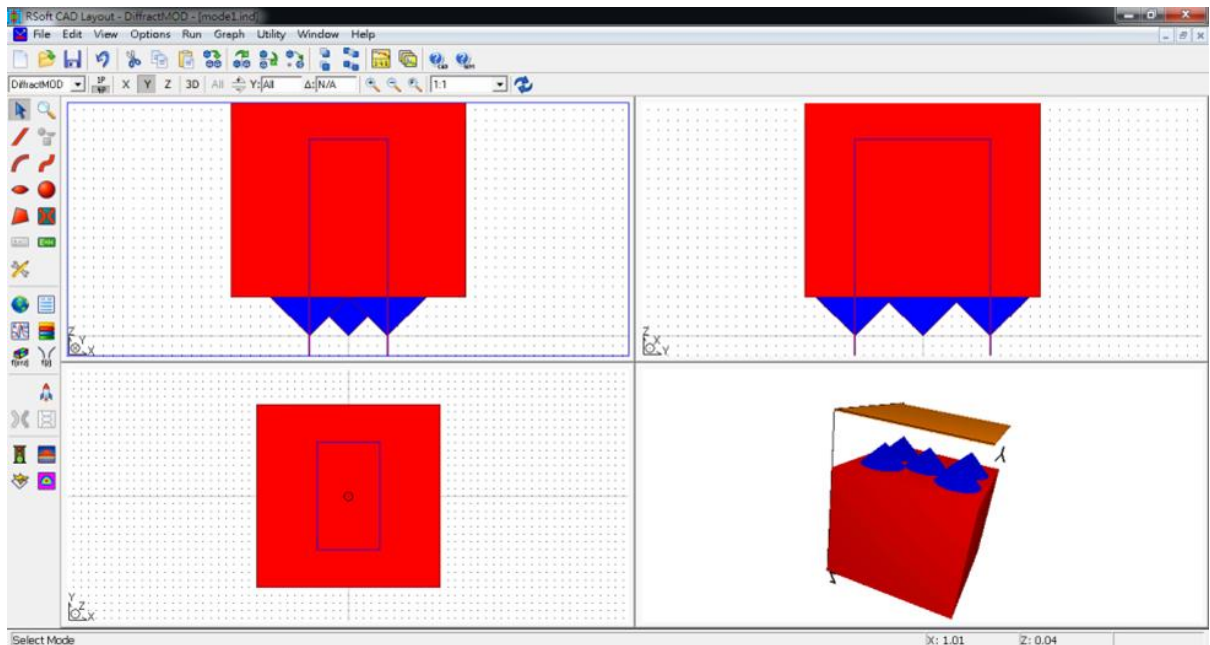


圖 6-4 R-Soft 軟體的繪圖與設定介面

接著以表面奈米金字塔結構的單晶矽結合 PEDOT:PSS 形成複合材料的異質界面太陽能電池，並且與相同單晶矽基板的平面結構進行比較。這裡參考第四章之結果，平面以旋塗速率 3000rpm 為最佳化參數，而表面具有奈米結構則以 6000rpm(機台所能支援之最高轉速)進行旋塗。圖 6-5(a)為奈米金字塔結構表面旋塗上高分子層之結構圖，PEDOT:PSS 層雖能夠完整覆蓋、厚度均勻，並且保持其表面結構特性，但仍可從表面觀察中發現金字塔結構間的底部未能完全填入，造成界面間的微小空隙，會對載子的傳輸造成影響。圖 6-5(b)為其太陽能電池效率量測結果，並且與平面結構進行比較。在平

面樣品中，這部分與第四章結果不同的原因在於本章使用的單晶矽晶圓的等級較高、品質較好，另外參雜濃度也較高，因此由於其少數載子(電洞)的擴散長度較大，在長波長的光照範圍，有較好的載子收集效率(從外部量子效率比較得知)，具有較大光電流($24.5\text{mA}/\text{cm}^2$)，而其能階分布與 PEDOT:PSS 接面形成較高的開路電壓(580mV)，使其轉換效率可達 9.62% ，高於前述結果。當表面具有週期性奈米金字塔結構，光電流大幅提升，量測結果中其短路電流為 $32.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，相較於平面結構提升了 32.7% ，而由於開路電壓的降低，使其轉換效率的增益不若電流高，從 9.62% 提升至 10.86% 。開路電壓的降低主要歸因於兩個原因造成載子的表面再結合(surface recombination)：(1)由於表面奈米結構使高分子與單晶矽間的接面面積增大[70, 75]；(2)高分子未完全填入在界面產生微小孔隙[71-73, 124, 125]。

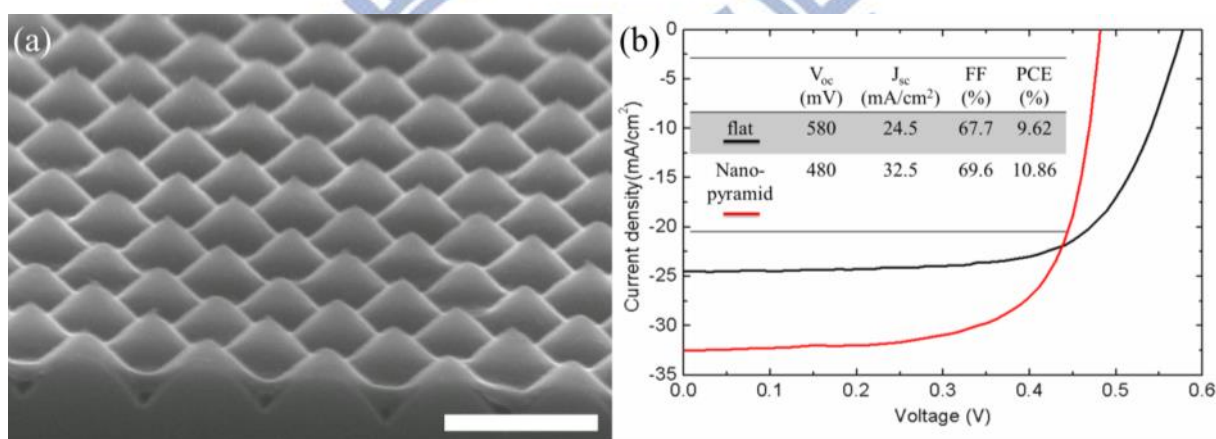


圖 6-5 (a)PEDOT:PSS 覆蓋於表面結構之形貌圖(b)效率量測結果

為瞭解表面結構造成的電壓差異，這裡以減少蝕刻時間，使表面只有些微粗糙化進行比較。圖 6-6(a)為溼式蝕刻時間較短，以 6000rpm 旋塗 PEDOT:PSS 之結構圖，其低深寬比的表面結構使高分子能夠完全貼附，而效率量測中(圖 6-6b)，其電壓僅略減為 560mV ，而電流則因表面結構有些微增益。從反射率以及外部量子效率的比較中(圖 6-6c)，電流的增益來自於表面結構對於短波長區域降低反射率的貢獻，而其低深寬比的結構則對於長波長光無明顯的抗反射效果，無助於光電流提升，整體太陽能電池效率與平面元件比較並無明顯提升。

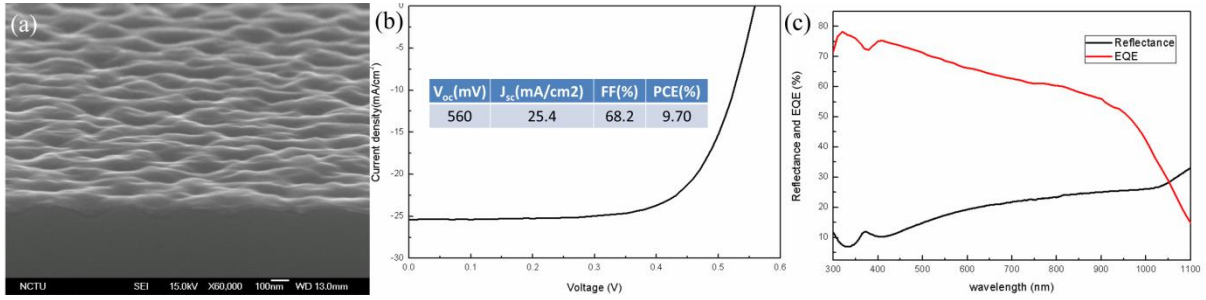


圖 6-6 低深寬比結構之(a)表面形貌圖(b)效率量測結果與(c)反射率與量子效率光譜圖

為了解奈米金字塔結構對於光電流之影響，這裡量測其外部量子效率(EQE)以及反射率(R)做為比較(圖 6-7a)，同樣地，旋塗上高分子層能夠在降低反射率，使得具表面結構之元件在波長範圍 470-500nm 間反射率甚至可降至接近 1%，此波長亦為其外部量子效率最高點，超過 90%，而量子效率的趨勢也大致符合反射率的變化，所以光電流的提升主要仍歸功於抗反射的貢獻。另一方面，我們以計算內部量子效率(IQE)的方式來屏除反射率之影響，由於元件具有不穿透光的金屬背電極，其內部量子效率計算方式為 $IQE = EQE / (1 - R)$ 。圖 6-7(b)為表面結構與否的內部量子效率比較圖，結果發現，即便去除了反射率的影響，表面結構化之元件仍在光電轉換效率有優於平面元件之表現，能夠提升載子收集效率，一般認為是由於徑向界面(radial junction)的效應[70, 124-128]，圖 6-8 為平行界面與徑向界面之示意圖比較，徑向界面提供以下幾點有助於光電流提升：(1) 界面面積增加，提高光吸收產生電子電洞對的機會；(2) 使載子分離時的擴散方向與光入射方向非平行，降低載子複合的機會；(3) 表面結構的散射(scattering)效應改變光的傳遞方向，提升光於橫向傳播的分量，使載子產生於靠近界面的位置，有利於載子收集；(4) 由於表面形貌使光吸收深度較深之載子，相對於平面界面，所需擴散至界面的距離較短(如圖 6-8)，提升載子分離效率，而又以愈高深寬比結構愈有明顯效果[126-128]。因此，表面週期性奈米金字塔結構除了有高抗反射效果，亦有助於載子分離與收集，使其在光電流表現上有明顯增益。

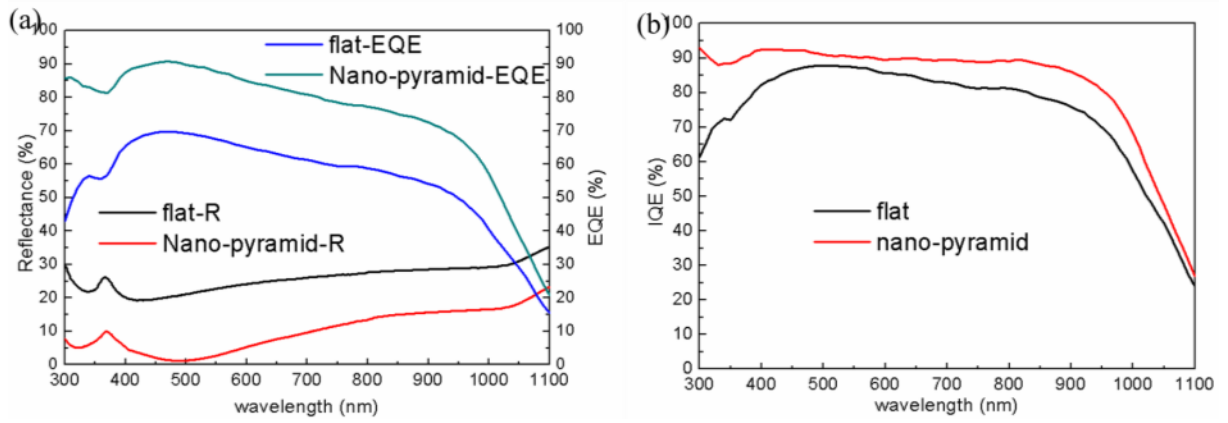


圖 6-7 表面結構與否之(a)反射率與外部量子效率光譜圖(b)內部量子效率光譜圖

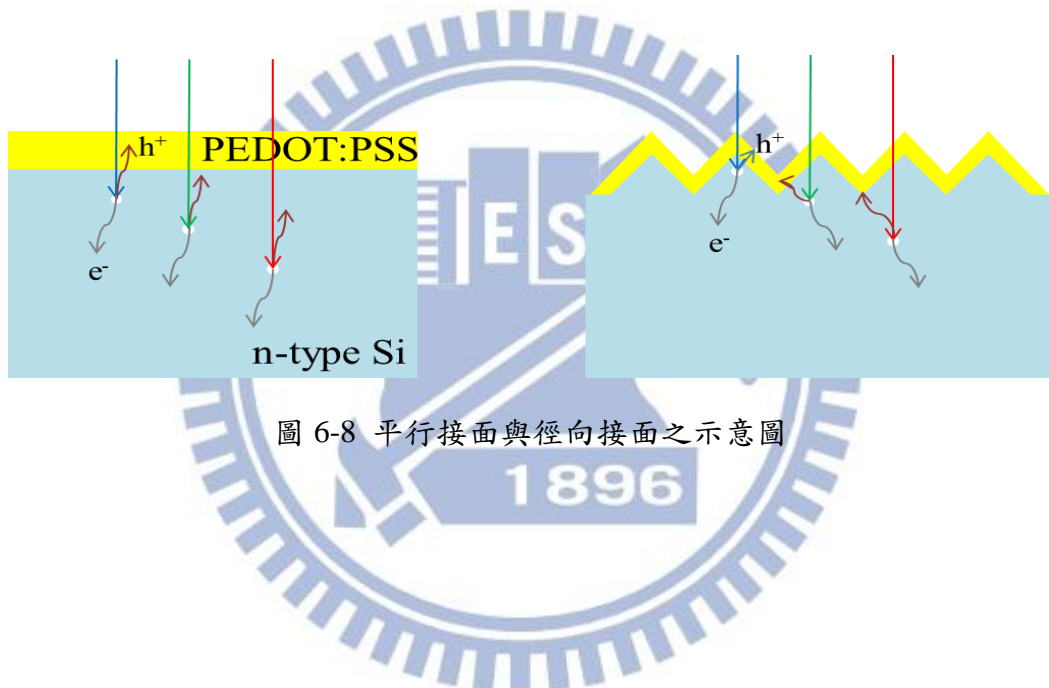


圖 6-8 平行界面與徑向界面之示意圖

第七章 結論

本論文完成對奈米結構製程與應用的研究，進行結合大面積表面奈米結構與不同類型太陽能電池之工作，探討奈米結構特性與其對於元件表現之影響與貢獻。以下就各實驗主題進行總結以及未來展望的部分。

7-1 仿生抗反射奈米結構應用於單晶矽太陽能電池

這一部分完成了次波長蛾眼奈米結構於高分子薄膜(PMMA)表面，並直接壓印於單晶矽太陽能電池試片做為抗反射層，有效降低反射率而提升太陽能轉換效率從 12.85% 至 14.2%。製程上利用奈米球微影技術降低模具製作所需的時間與成本、以 PDMS 翻模、反式壓印的方法改善舊有的簡易奈米壓印機缺陷，證實了利用這樣低成本、快速的製程方式，可直接將大面積奈米結構壓印至表面具有微米結構粗糙化的太陽能電池薄片，且製程過程中不會對試片造成損害。

實驗結果雖然證實表面利用奈米壓印次波長結構能提升太陽能電池轉換效率，但仍未能超越傳統商業化矽基太陽能電池所使用的單層氮化矽抗反射薄膜，其原因為：(1) 使用壓印阻劑為 PMMA，折射係數為 1.5，雖然形成次波長奈米結構能達到漸變性折射係數的效果，但仍與基板折射係數有差距，造成降低反射率的效果有限，(2) 使用 PDMS 軟模做為壓印模具，雖有助於壓印時的壓力平均以及可壓印於非平面表面，但由於這裡使用的 PDMS(Sylgard 184)過軟，難以形成高深寬比結構，實驗嘗試過更深的結構 (>500nm)，結果發現轉印結構不均勻且有傾斜倒塌的情況發生。未來可改善的方向：(1) 選用折射係數較高的材料，並且可搭配採用紫外光固化壓印技術，(2) 選用其他材料做為軟性模具翻模，例如其他類型的 PDMS 或者含氟聚合物，使壓印之結構具有更高隻深寬比。

7-2 氯化鈉自組裝奈米結構與其應用於有機/無機異質界面太陽能電池

本實驗首先完成氯化鈉自組裝奈米結構，並以乾蝕刻將奈米結構形成於單晶矽基板表面。藉由控制沉積厚度、濕度以及暴露在空氣中的時間，能夠有效控制結構大小、密度，因而達到由奈米結構化降低矽基板表面光反射率。第二部分以導電高分子材料 PEDOT:PSS 取代 p-type 矽，與 n-type 單晶矽基板結合形成複合材料的異質界面太陽能電池，有別於傳統商業化矽基太陽能電池採用離子植佈或高溫爐管參雜的方式形成 p-n 界面，以高分子材料做為太陽能電池的優點在於使用低溫的旋轉塗佈製程方式，降低成本需求，也使得材料選擇上更具彈性。而使用晶圓矽作為基板則保有矽基太陽能電池的高吸光波長範圍，結合兩者優點，發展新式太陽能電池。最後以前述之奈米結構形成方法，控制其結構形貌使其具有低反射率以及降低對於後續高分子材料塗佈的影響，調整製程參數，包括旋塗速率以及接觸電極的覆蓋面積，完成具奈米結構界面的太陽能電池。藉由提升光吸收以及徑向界面有助於載子傳輸，使太陽能電池效率從平面的 6.59% 提升至 8.84%。

實驗結果雖然達到極高的電流增益，但效率仍低於相關文獻報導，原因主要為原本平面元件的電壓就較低，而表面結構又因提升了表面載子複合更降低了其電壓，可以藉由矽晶圓參雜濃度以及接觸電極金屬材料的選擇來提升電壓。另一方面，採用更大深寬比的結構將有助於增進長波長範圍的抗反射效果，進一步提升提升電流。而如何以高深寬比結構又不影響後續材料的沉積，例如添加界面活性劑幫助旋塗或者以其他沉積方法取代旋轉塗佈，都可做為日後改善的研究方向。

7-3 以奈米壓印形成週期性結構並應用於高分子太陽能電池

為了改善奈米壓印結構之完整與均勻性，我們重新架設一個簡易的氣壓式奈米壓印機，並且以紫外光固化的方式進行結構定型，搭配軟模具的使用，已能將週期 400nm 的結構進行轉印，可完成面積 4cm*4cm 的均勻結構，且壓印結構深寬比可達到 3:1，相信在未來搭配模具製作，可滿足壓印更小結構的需求。

接著將奈米壓印製程技術應用於高分子太陽能電池，實驗中選用高透光度、高耐溫阻劑，能夠直接將週期性結構形成於玻璃基板表面，沉積一層 ITO 後，完成一具有表面週期性結構之透明導電玻璃基板，用於進行高分子太陽能電池元件製程。另一方面，為了降低表面結構對於後續高分子塗佈的影響，這裡採用二次塗佈的方式使結構圓滑化，有助於高分子材料旋塗的均勻性。太陽能電池的表現比較中，週期 1200、800 以及 600nm 的表面結構相對於平面均能有助於光電流以及效率的提升。從光學特性的量測結果中，週期性奈米結構由於其繞射效應，使入射光擴散至不同穿透角度，而高穿透角度的散射光可以增加光於吸光材料中的傳遞路徑，增加其光吸收；而對於未被吸收的長波長光穿透至金屬背電極，由於其高入射角度使其於金屬電極反射具有高反射角，易藉由全反射使光侷限於該吸光層，提升吸光效率。因此，週期 1200nm 之結構雖具有較高的光繞射分量，但在光電流的增益上卻低於週期 600nm 的結構，因其具有較高繞射角度，而週期 800nm 結構則平衡這兩因素，具有高繞射光比例與高繞射角，短路電流可達 $10.76\text{mA}/\text{cm}^2$ 。本實驗完成一具有高光散射結構之透明導電玻璃基板，日後可應用於低能隙、高效率之高分子材料的太陽能電池應用，亦可做為其他類型薄膜太陽能電池之基板，例如非晶矽，藉由提升光徑，達到提升光吸收、減少材料厚度之功能。

7-4 奈米金字塔結構與其應用於高分子/單晶矽異質接面太陽能電池

本論文最後一部分為結合前述之紫外光奈米壓印製程與有機/無機複合材料的異質接面太陽能電池。在單晶矽晶圓表面形成週期性奈米金字塔結構再與導電高分子材料 PEDOT:PSS 形成接面，藉由其優越的抗反射效果與形成徑向接面，有助於提升光吸收以及載子的分離和收集，短路電流相對於平面結構的 24.5 提升至 $32.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，轉換效率可達 10.86%。另一方面，其表面結構造成的電壓下降，可做為日後改善、效率再提升之方向，例如添加界面活性劑幫助旋塗或者以其他沉積方法取代旋轉塗佈，調整結構週期、形貌與深寬比等，都可為之後研究方向之參考。

參考文獻

- [1] Lori E. Greene, Matt Law, Dawud H. Tan, Max Montano, Josh Goldberger, Gabor Somorjai, and Peidong Yang, "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds," *Nano Lett.* 5, 527-530 (2005).
- [2] Linwei Yu, Franck Fortuna, Benedict O'Donnell, Taewoo Jeon, Martin Foldyna, Gennaro Picardi, and Pere Roca i Cabarrocas, "Bismuth-catalyzed and doped silicon nanowires for one-pump-down fabrication of radial junction solar cells," *Nano Lett.* 12, 4153-4158 (2012).
- [3] S. Wang, X.Z. Yu, and H.T. Fan, "Simple lithographic approach for subwavelength structure antireflection," *Appl. Phys. Lett.* 91, 061105 (2007).
- [4] G.-R. Lin, Y.-C. Chang, E.-S. Liu, H.-C. Kuo and H.-S. Lin, "Low refractive index Si nanopillars on Si substrate," *Appl. Phys. Lett.* 90, 181923 (2007).
- [5] J.W. Leem, K.S. Chung, and J.S. Yu, "Antireflective properties of disordered Si SWSs with hydrophobic surface by thermally dewetted Pt nanomask patterns for Si-based solar cells," *Curr. Appl. Phys.* 12, 291-298 (2012).
- [6] Y-X Liao and F-T Yi, "Nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching," *Nanotechnology* 21, 465302 (2010).
- [7] Jing Liu, Marina Ashmkhan, Bo Wang, and Futing Yi, "Fabrication and reflection properties of silicon nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching," *Appl Surf Sci.* 258, 8825-8830 (2012).
- [8] Yuan-xun Liao, Jing Liu, Bo Wang, and Fu-ting Yi, "Multiform structures with silicon nanopillars by cesium chloride self-assembly and dry etching," *Appl Surf Sci.* 257, 10489-10493 (2011).
- [9] Jing Liu, Marina Ashmkhan, Gangqiang Dong, Bo Wang, and Futing Yi, "Fabrication of micro-nano surface texture by CsCl lithography with antireflection and photoelectronic properties for solar cells," *Sol Energ Mat Sol C* 108, 93-97 (2013).
- [10] Seung-Man Yang, Se Gyu Jang, Dae-Geun Choi, Sarah Kim, and Hyung Kyun Yu, "Nanomachining by colloidal lithography," *small*, 2, 458-475 (2006).
- [11] Brian G. Prevo, Daniel M. Kuncicky, Orlin D. Velev, "Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 311, 2-10 (2007).
- [12] Liang Li, Tianyou Zhai, Haibo Zeng, Xiaosheng Fang, Yoshio Bando and Dmitri Golberg, "Polystyrene sphere-assisted one-dimensional nanostructure arrays: synthesis and applications," *J. Mater. Chem.* 21, 40-56 (2011).
- [13] Xiaozhou Ye and Limin Qi, "Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications," *Nano Today* 6, 608-631 (2011).
- [14] Hongta Yang and Peng Jiang, "Large-scale colloidal self-assembly by doctor blade coating," *Langmuir* 26, 13173-13182 (2010).
- [15] Sangmoo Jeong, Liangbing Hu, Hye Ryoung Lee, Erik Garnett, Jang Wook Choi, and Yi Cui, "Fast and scalable printing of large area monolayer nanoparticles for nanotexturing applications," *Nano Lett.* 10, 2989-2994 (2010).
- [16] Xudong Wang, Christopher J. Summers, and Zhong Lin Wang, "Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays," *Nano Lett.* 4, 423-426 (2004).
- [17] Cheng Li, Guosong Hong, Pengwei Wang, Dapeng Yu, and Limin Qi, "Wet chemical

- approaches to patterned arrays of well-aligned ZnO nanopillars assisted by monolayer colloidal crystals,” *Chem. Mater.* 21, 891-897 (2009).
- [18] Xu Dong Wang, Elton Graugnard, Jeffrey S. King, Zhong Lin Wang, and Christopher J. Summers, “Large-scale fabrication of ordered nanobowl arrays,” *Nano Lett.* 4, 2223-2226 (2004).
- [19] Maryam Bayati, Piotr Patoka, Michael Giersig, and Elena R. Savinova, “An approach to fabrication of metal nanoring arrays,” *Langmuir* 26, 3549-3554 (2010).
- [20] J. Rybczynski, U. Ebels, and M. Giersig, “Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 219, 1-6 (2003).
- [21] Shemaiah M. Weekes, Feodor Y. Ogrin, and William A. Murray, “Fabrication of large-area ferromagnetic arrays using etched nanosphere lithography,” *Langmuir* 20, 11208-11212 (2004).
- [22] Ching-Mei Hsu, Stephen T. Connor, Mary X. Tang, and Yi Cui, “Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir-Blodgett assembly and etching,” *Appl. Phys. Lett.* 93, 133109 (2008).
- [23] Ho-Yen Hsieh, Sheng-Huang Huang, Kao-Fen Liao, Sheng-Kai Su, Chih-Huang Lai and Lih-Juann Chen, “High-density ordered triangular Si nanopillars with sharp tips and varied slopes: one-step fabrication and excellent field emission properties,” *Nanotechnology* 18, 505305 (2007).
- [24] Xin Yan, Jimin Yao, Guang Lu, Xiao Li, Junhu Zhang, Kun Han, and Bai Yang, “Fabrication of non-close-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography,” *J. Am. Chem. Soc.* 127, 7688-7689(2005).
- [25] Xin Yan, Jimin Yao, Guang Lu, Xin Chen, Kai Zhang,† and Bai Yang, “Microcontact printing of colloidal crystals,” *J. Am. Chem. Soc.* 126, 10510-10511 (2004).
- [26] 陳守仁，巫震華，何侑倫，王維漢，陳來勝，“奈米轉印技術發展現況”，*機械工業雜誌* 267, 36-46 (2005).
- [27] L. Jay Guo, “Nanoimprint lithography: methods and material requirements,” *Adv. Mater.* 19, 495-513 (2007).
- [28] Helmut Schift, “Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review,” *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, 458-480 (2008).
- [29] <http://www.itrs.net/>, International Technology Roadmap for Semiconductors website.
- [30] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, “Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers,” *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114-3116 (1995).
- [31] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, Wei Zhang, Lingjie Guo, and Lei Zhuang, “Sub-10 nm imprint lithography and applications,” *J. Vac. Technol. B* 15, 2897 (1997).
- [32] Matthew Colburn, Stephen C. Johnson, Michael D. Stewart, S. Damle, Todd C. Bailey, Bernard Choi, M. Wedlake, Timothy B. Michaelson ; S. V. Sreenivasan, John G. Ekerdt, and C. Grant Willson, “Step and flash imprint lithography: A new approach to high-resolution patterning,” *Proc. of SPIE* 3676, 379 (1999).
- [33] Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft lithography,” *Angew. Chem. Int.* 37, 550-575 (1998).
- [34] Stephen Y. Chou Chris Keimel, and Jian Gu, “Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon,” *Nature* 417, 835 - 837 (2002).
- [35] Xiaogan Liang , Wei Zhang, Mingtao Li, Qiangfei Xia, Wei Wu, Haixiong Ge, Xinyu Huang, Stephen Y. Chou, “Electrostatic force-assisted nanoimprint lithography (EFAN),” *Nano Lett.* 5, 527-530 (2005).
- [36] Xing Cheng and L. Jay Guo, “A combined-nanoimprint-and-photolithography patterning

- technique,” *Microelectron. Eng.* 71, 277-282 (2004).
- [37] Xing Cheng and L. Jay Guo, “One-step lithography for various size patterns with a hybrid mask-mold,” *Microelectron. Eng.* 71, 288 (2004).
- [38] Zhiwei Li, Yanni Gu, Lei Wang, Haixiong Ge, Wei Wu, Qiangfei Xia, Changsheng Yuan, Yanfeng Chen, Bo Cui and R. Stanley Williams, “Hybrid nanoimprint–soft lithography with sub-15 nm resolution,” *Nano Lett.* 9, 2306-2310 (2009).
- [39] He Gao, Hua Tan, Wei Zhang, Keith Morton, and Stephen Y. Chou, “Air cushion press for excellent uniformity, high yield, and fast nanoimprint across a 100 mm field,” *Nano Lett* 6, 2438-2441 (2006).
- [40] Jer-Haur Chang, Fang-Sung Cheng, Chi-Chung Chao, Yung-Chun Weng, and Sen-Yeu Yang, “Direct imprinting using soft mold and gas pressure for large area and curved surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol. A* 23, 1687-1690 (2005).
- [41] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, Hongbo B. T. Li, Ewold Verhagen, Robert J. Walters, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, and Albert Polman, “Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells,” *Opt Express* 21, A237-A245 (2010).
- [42] Joydeep Bhattacharya, Nayan Chakravarty, Sambit Pattnaik, W. Dennis Slafer, Rana Biswas, and Vikram L. Dalal, “A photonic-plasmonic structure for enhancing light absorption in thin film solar cells,” *Appl. Phys. Lett.* 99, 131114 (2011).
- [43] U. W. Paetzold, E. Moulin, D. Michaelis, W. Böttler, C. Wächter, V. Hagemann, M. Meier, R. Carius, and U. Rau, “Plasmonic reflection grating back contacts for microcrystalline silicon solar cells,” *Appl. Phys. Lett.* 99, 181105 (2011).
- [44] Alfred J. Baca, Tu T. Truong, Lee R. Cambrea, Jason M. Montgomery, Stephen K. Gray, Daner Abdula, Tony R. Banks, Jimin Yao, Ralph G. Nuzzo, and John A. Rogers, “Molded plasmonic crystals for detecting and spatially imaging surface bound species by surface-enhanced Raman scattering,” *Appl. Phys. Lett.* 94, 243109 (2009).
- [45] Matthias Geissler, Kebin Li, Bo Cui, Liviu Clime, and Teodor Veres, “Plastic substrates for surface-enhanced Raman scattering,” *J. Phys. Chem. C* 113, 17296-17300 (2009).
- [46] Charles J Choi, Zhida Xu, Hsin-Yu Wu, Gang Logan Liu and Brian T Cunningham, “Surface-enhanced Raman nanodomains,” *Nanotechnology* 21, 415301 (2010).
- [47] John McPhillips, Christina McClatchey, Tony Kelly, Antony Murphy, Magnus P. Jonsson, Gregory A. Wurtz, Richard J. Winfield, and Robert J. Pollard, “Plasmonic sensing using nanodome arrays fabricated by soft nanoimprint lithography,” *J. Phys. Chem. C* 115, 15234-15239 (2011).
- [48] Jimin Yao, An-Phong Le, Matthew V. Schulmerich, Joana Maria, Tae-Woo Lee, Stephen K. Gray, Rohit Bhargava, John A. Rogers, and Ralph G. Nuzzo, “Soft embossing of nanoscale optical and plasmonic structures in glass,” *ACS Nano* 5, 5763-5774 (2011).
- [49] Wen-Di Li, Fei Ding, Jonathan Hu, and Stephen Y. Chou, “Three-dimensional cavity nanoantenna coupled plasmonic nanodots for ultrahigh and uniform surface-enhanced Raman scattering over large area,” *Opt Express* 19, 3925-3936 (2011).
- [50] <http://www.nrel.gov/>, National Renewable Energy Laboratory website.
- [51] Martin A. Green, “Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential,” *Solar Energy* 74, 181-192 (2003).
- [52] C. W. Tang and A. C. Albrecht, “Chlorophyll-a photovoltaic cells,” *Nature* 254, 507-509 (1975).
- [53] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions,” *Science*

- 270, 1789-1791 (1995).
- [54] Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, Yue Wu, and Gang Li, "Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency," *Nat. Photonics*. 3, 649-653 (2009).
- [55] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu, "For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%," *Adv. Mater.* 22, E135-E138 (2010).
- [56] Zhicai He, Chengmei Zhong, Xun Huang, Wai-Yeung Wong, Hongbin Wu, Liwei Chen, Shijian Su, and Yong Cao, "Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells," *Adv. Mater.* 23, 4636-4643 (2011).
- [57] Yen-Ju Cheng, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu, "Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications," *Chem. Rev.* 109, 5868-5923 (2009).
- [58] <http://panasonic.co.jp/>, Panasonic corporation website.
- [59] Enzheng Shi, Luhui Zhang, Zhen Li, Peixu Li, Yuanyuan Shang, Yi Jia, Jinqian Wei, Kunlin Wang, Hongwei Zhu, Dehai Wu, Sen Zhang and Anyuan Cao, "TiO₂-coated carbon nanotube-silicon solar cells with efficiency of 15%," *Sci. Rep.* 2, 884 (2012).
- [60] Yeonwoong Jung, Xiaokai Li, Nitin K. Rajan, André D. Taylor, and Mark A. Reed, "Record high efficiency single-walled carbon nanotube/silicon p-n junction solar cells," *Nano Lett.* 13, 95-99 (2013).
- [61] Jiangtao Di, Zhenzhong Yong, Xinhe Zheng, Baoquan Sun, and Qingwen Li, "Aligned carbon nanotubes for high-efficiency schottky solar cells," *small*, 9, 1367-1372 (2013).
- [62] Michael J. Sailor, Eric J. Ginsburg, Christopher B. Gorman, Amit Kumar, Robert H. Grubbs, and Nathan S. Lewis, "Thin films of n-Si/poly-(CH₃)₃Si-cyclooctatetraene: conducting-polymer solar cells and layered structures," *Science* 249, 1146-1149 (1990).
- [63] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, K.F. Abd-El-Rahman, and A.A.A. Darwish, "Fabrication and characterization of 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline/p-silicon hybrid organic-inorganic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1120-1126 (2007).
- [64] Weining Wang and E. A. Schiff, "Polyaniline on crystalline silicon heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 91, 133504 (2007).
- [65] Chien-Hung Lin, Shao-Chin Tseng, Yuan-Kui Liu, Yian Tai, Surojit Chattopadhyay, Chi-Feng Lin, Jiun-Haw Lee, Jih-Shang Hwang, Yung-Yu Hsu, Li-Chyong Chen, Wei-Chao Chen, and Kuei-Hsien Chen, "Suppressing series resistance in organic solar cells by oxygen plasma treatment," *Appl. Phys. Lett.* 92, 233302 (2008).
- [66] Sushobhan Avasthi, Stephanie Lee, Yueh-Lin Loo, and James C. Sturm, "Role of majority and minority carrier barriers silicon/organic hybrid heterojunction solar cells," *Adv. Mater.* 23, 5762-5766 (2011).
- [67] Fute Zhang, Baoquan Sun, Tao Song, Xiulin Zhu, and Shuitong Lee, "Air stable, efficient hybrid photovoltaic devices based on poly(3-hexylthiophene) and silicon nanostructures," *Chem. Mater.* 23, 2084-2090 (2011).
- [68] Qiming Liu, Masahiro Ono, Zeguo Tang, Ryo Ishikawa, Keiji Ueno, and Hajime Shirai, "Highly efficient crystalline silicon/Zonyl fluorosurfactant-treated organic heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 100, 183901 (2012).
- [69] Masahiro Ono, Zeguo Tang, Ryo Ishikawa, Takuya Gotou, Keiji Ueno, and Hajime Shirai, "Efficient crystalline Si/poly(ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate): graphene oxide composite heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Express* 5, 032301

- (2012).
- [70] Sangmoo Jeong, Erik C. Garnett, Shuang Wang, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Mark L. Brongersma, Michael D. McGehee, and Yi Cui, "Hybrid silicon nanocone-polymer solar cells", *Nano Lett* 12, 971-2976 (2012).
- [71] Hong-Jhang Syu, Shu-Chia Shiu, and Ching-Fuh Lin, "Silicon nanowire/organic hybrid solar cell with efficiency of 8.40%", *Sol Energ Mat Sol C* 98, 267-272 (2012).
- [72] Fute Zhang, Tao Song and Baoquan Sun, "Conjugated polymer-silicon nanowire array hybrid Schottky diode for solar cell application", *Nanotechnology* 23, 194006 (2012).
- [73] Syed Abdul Moiz, Ahmed Muhammad Nahhas, Han-Don Um, Sang-Won Jee, Hyung Koun Cho, Sang-Woo Kim and Jung-Ho Lee, "A stamped PEDOT:PSS-silicon nanowire hybrid solar cell", *Nanotechnology* 23, 145401 (2012).
- [74] Ting-Gang Chen, Bo-Yu Huang, En-Chen Chen, Peichen Yu, and Hsin-Fei Meng, "Micro-textured conductive polymer/silicon heterojunction photovoltaic devices with high efficiency," *Appl. Phys. Lett.* 101, 033301 (2012).
- [75] Fute Zhang, Dong Liu, Yunfang Zhang, Huaixin Wei, Tao Song, and Baoquan Sun, "Methyl/allyl monolayer on silicon: efficient surface passivation for silicon-conjugated polymer hybrid solar cell," *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 4678 (2013).
- [76] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, and L. C. Chen, "Anti-reflecting and photonic nanostructures," *Mat Sci Eng R* 69, 1-35 (2010).
- [77] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings," *Optics Lett.* 8, 584-586 (1983).
- [78] Y. F. Li, J. H. Zhang, and B. Yang, "Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays," *Nano Today* 5, 117-127 (2010).
- [79] C. G. Bernhard and W. H. Miller, "A corneal nipple pattern in insect compound eyes," *Acta Physiol. Scand.* 56, 385 (1962).
- [80] D. G. Stavengal, S. Foletti, G. Palasantzas and K. Arikawa, "Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies," *Proc. R. Soc. B* 273, 661-667 (2006).
- [81] Y. F. Huang, S. Chattopadhyay, Y. J. Jen, C. Y. Peng, T. A. Liu, Y. K. Hsu, C. L. Pan, H. C. Lo, C. H. Hsu, Y. H. Chang, C. S. Lee, K. H. Chen, and L. C. Chen, "Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures," *Nat Nanotechnol* 2, 770-774 (2007).
- [82] J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. F. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection," *Nat Photonics* 1, 176-179 (2007).
- [83] Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green, and Francesca Ferrazza, "19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 73, 1991 (1998).
- [84] P. C. Yu, C. H. Chang, C. H. Chiu, C. S. Yang, J. C. Yu, H. C. Kuo, S. H. Hsu, and Y. C. Chang, "Efficiency enhancement of GaAs photovoltaics employing antireflective indium tin oxide nanocolumns," *Adv Mater* 21, 1618-1621 (2009).
- [85] M. Y. Chiu, C. H. Chang, M. A. Tsai, F. Y. Chang, and P. C. Yu, "Improved optical transmission and current matching of a triple-junction solar cell utilizing sub-wavelength structures," *Opt Express* 18, A308-A313 (2010).
- [86] Li-Ko Yeh, Kun-Yu Lai, Guan-Jhong Lin, Po-Han Fu, Hung-Chih Chang, Chin-An Lin, and Jr-Hau He, "Giant efficiency enhancement of GaAs solar cells with graded antireflection layers based on syringelike ZnO nanorod arrays," *Adv. Energy Mater.* 1,

- 506-510 (2011).
- [87] Kyoung Seok Cho, P. Mandal, Kyoungyun Kim, In Hyung Baek, Sangjun Lee, Hanjo Lim, Doo Jin Cho, Sangin Kim, Jaejin Lee, Fabian Rotermund, "Improved efficiency in GaAs solar cells by 1D and 2D nanopatterns fabricated by laser interference lithography," *Optics Communications* 284, 2608-2612 (2011).
- [88] L. Ae´, D. Kieven, J. Chen, R. Klenk, Th. Rissom, Y. Tang and M. Ch. Lux-Steiner, "ZnO nanorod arrays as an antireflective coating for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, 209-213 (2010).
- [89] Jie Chen, Hong Ye, Lorenz Ae´, Yang Tang, David Kieven, Thorsten Rissom, Julia Neuendorf, and Martha Ch.Lux-Steiner, "Tapered aluminum-doped vertical zinc oxide nanorod arrays as light coupling layer for solar energy applications," *Sol Energ Mat Sol C* 95, 1437-1440 (2011).
- [90] Chia-Hua Chang, Peichen Yu, Min-Hsiang Hsu, Ping-Cheng Tseng, Wei-Lun Chang, Wen-Ching Sun, Wei-Chih Hsu, Shih-Hsin Hsu and Yia-Chung Chang, "Combined micro- and nano-scale surface textures for enhanced near-infrared light harvesting in silicon photovoltaics," *Nanotechnology* 22, 095201 (2011).
- [91] Chun-Heng Chen, Pi-Chun Juan, Ming-Han Liao, Jing-Long Tsai, and Huey-Liang Hwang, "The effect of surface treatment on omni-directional efficiency of the silicon solar cells with micro-spherical texture ITO stacks," *Sol Energ Mat Sol C* 95, 2545-2548 (2011).
- [92] N. C. Linn, C. H. Sun, P. Jiang, and B. Jiang, "Self-assembled biomimetic antireflection coatings," *Appl. Phys. Lett.* 91, 101108 (2007).
- [93] C. J. Ting, M. C. Huang, H. Y. Tsai, C. P. Chou, and C. C. Fu, "Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/hot-embossing technology," *Nanotechnology* 19, 205301 (2008).
- [94] B. Paivanranta, T. Saastamoinen, and M. Kuittinen, "A wide-angle antireflection surface for the visible spectrum," *Nanotechnology* 20, 375301 (2009).
- [95] Q. Chen, G. Hubbard, P. A. Shields, C. Liu, D. W. E. Allsopp, W. N. Wang, and S. Abbott, "Broadband moth-eye antireflection coatings fabricated by low-cost nanoimprinting," *Appl. Phys. Lett.* 94, 263118 (2009).
- [96] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, M. Claire van Lare, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, and Albert Polman, "Optimized spatial correlations for broadband light Trapping nanopatterns in high efficiency ultrathin film a-Si:H solar cells," *Nano Lett.* 11, 4239-4245 (2011).
- [97] Corsin Battaglia, Ching-Mei Hsu, Karin So¨derstro¨m, Jordi Escarre´, Franz-Josef Haug, Mathieu Charrie`re, Mathieu Boccard, Matthieu Despeisse, Duncan T. L. Alexander, Marco Cantoni, Yi Cui, and Christophe Ballif, "Light trapping in solar cells: can periodic beat random?" *ACS Nano* 6, 2790-2797 (2012).
- [98] Ching-Mei Hsu, Corsin Battaglia, Celine Pahud, Zhichao Ruan, Franz-Josef Haug, Shanhui Fan, Christophe Ballif, and Yi Cui, "High-efficiency amorphous silicon solar cell on a periodic nanocone back reflector," *Adv. Energy Mater.* 2, 628-633 (2012).
- [99] Xing Sheng , Jifeng Liu , Inna Kozinsky , Anuradha M. Agarwal , Jurgen Michel , and Lionel C. Kimerling, "Design and non-lithographic fabrication of light trapping structures for thin film silicon solar cells," *Adv. Mater.* 23, 843-847(2011).
- [100] Hitoshi Sai, Hiroyuki Fujiwara, and Michio Kondo, "Back surface reflectors with periodic textures fabricated by self-ordering process for light trapping in thin-film

- microcrystalline silicon solar cells,” *Sol Energ Mat Sol C* 93, 1087-1090 (2009).
- [101] Corsin Battaglia, Jordi Escarre ´, Karin So¨derstro¨m, Mathieu Charrie`re, Matthieu Despeisse, Franz-Josef Haug and Christophe Ballif, “Nanomoulding of transparent zinc oxide electrodes for efficient light trapping in solar cells,” *Nat. Photonics*. 5, 535-538 (2011).
- [102] K. Söderström*, J. Escarré, O. Cubero, F.-J. Haug, S. Perregaux and C. Ballif, “UV-nano-imprint lithography technique for the replication of back reflectors for n-i-p thin film silicon solar cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19, 202-210 (2011).
- [103] Corsin Battaglia, Jordi Escarre, Karin Söderström, Lukas Erni, Laura Ding, Gregory Bugnon, Adrian Billet, Mathieu Boccard, Loris Barraud, Stefaan De Wolf, Franz-Josef Haug, Matthieu Despeisse, and Christophe Ballif, “Nanoimprint lithography for high-efficiency thin-film silicon solar cells,” *Nano Lett.* 11, 661-665 (2011).
- [104] Kanwar S. Nalwa , Joong-Mok Park , Kai-Ming Ho , and Sumit Chaudhary, “On realizing higher efficiency polymer solar cells using a textured substrate platform,” *Adv. Mater.* 23, 112-116 (2011).
- [105] Min-Hsiang Hsu, Peichen Yu, Jen-Hsien Huang, Chia-Hua Chang, Chien-Wei Wu, Yu-Chih Cheng, and Chih-Wei Chu, “Balanced carrier transport in organic solar cells employing embedded indium-tin-oxide nanoelectrodes,” *Appl. Phys. Lett.* 98, 073308 (2011).
- [106] Lars Müller-Meskamp, Yong Hyun Kim, Teja Roch, Simone Hofmann, Reinhard Scholz, Sebastian Eckardt, Karl Leo, and Andrés Fabián Lasagni, “Efficiency enhancement of organic solar cells by fabricating periodic surface textures using direct laser interference patterning,” *Adv. Mater.* 24, 906-910 (2012).
- [107] Ziyang Hu, Jianjun Zhang, and Ying Zhao, “Effect of textured electrodes with light-trapping on performance of polymer solar cells,” *J. Appl. Phys.* 111, 104516 (2012).
- [108] Wei-Yang Chou, Jay Chang, Chia-Te Yen, Fu-Ching Tang, Horng-Long Cheng, Ming-Hua Chang, Steve Lien-Chung Hsu, Jen-Sue Chen, and Yung-Chun Lee, “Nanoimprinting-induced efficiency enhancement in organic solar cells,” *Appl. Phys. Lett.* 99, 183108 (2011).
- [109] Y Yang, K Lee, K Mielczarek, W Hu, and A Zakhidov, “Nanoimprint of dehydrated PEDOT:PSS for organic photovoltaics,” *Nanotechnology* 22, (2011) 485301.
- [110] Xiaolong Zhu, Wallace C.H. Choy, Fengxian Xie, Chunhui Duan, Chuandao Wang, Wenlei He, Fei Huang, and Yong Cao, “A study of optical properties enhancement in low-band gap polymer solar cells with embedded PEDOT:PSS gratings,” *Sol Energ Mat Sol C* 99, 327-332 (2012).
- [111] Kan Li, Hongyu Zhen, Zhuoyin Huang, Guolong Li, and Xu Liu, “Embedded surface relief gratings by a simple method to improve absorption and electrical properties of polymer solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4393-4397 (2012).
- [112] Seok-In Na, Seok-Soon Kim, Jang Jo, Seung-Hwan Oh, Juhwan Kim, and Dong-Yu Kim, “Efficient polymer solar cells with surface relief gratings fabricated by simple soft lithography,” *Adv. Funct. Mater.* 18, 3956-3963 (2008).
- [113] Ximin He, Feng Gao, Guoli Tu, David G. Hasko, Sven Hüttner, Neil C. Greenham, Ullrich Steiner, Richard H. Friend, and Wilhelm T. S. Huck, “Formation of well-ordered heterojunctions in polymer:PCBM photovoltaic devices,” *Adv. Funct. Mater.* 21, 139-146 (2011).

- [114] Dian Chen, Wei Zhao, and Thomas P. Russell, "P3HT nanopillars for organic photovoltaic devices nanoimprinted by AAO templates," *ACS Nano* 6, 1479-1485 (2012).
- [115] Xuanhua Li, Wallace C. H. Choy, Lijun Huo, Fengxian Xie, Wei E. I. Sha, Baofu Ding, Xia Guo, Yongfang Li, Jianhui Hou, Jingbi You, and Yang Yang, "Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells," *Adv. Mater.* 24 3046-3052 (2012).
- [116] X.H. Li, Wei E.I. Sha, Wallace C.H. Choy, Dixon D. S. Fung, and F. X. Xie, "Efficient inverted polymer solar cells with directly patterned active layer and silver back grating," *J. Phys. Chem. C* 116 7200-7206 (2012).
- [117] Ajay K. Pandey, Muhsen Aljada, Marappan Velusamy, Paul L. Burn, and Paul Meredith, "Nanostructured, active organic-metal junctions for highly efficient charge generation and extraction in polymer-fullerene solar cells," *Adv. Mater.* 24 1055-1061 (2012).
- [118] Zih Han Liou, "Development of nanoimprint techniques and their applications with a home-made nanoimprinter," National Chiao Tung University, master's thesis (2008).
- [119] N. Koo, M. Bender, U. Plachetka, A. Fuchs, T. Wahlbrink, J. Bolten, and H. Kurz, "Improved mold fabrication for the definition of high quality nanopatterns by soft UV-nanoimprint lithography using diluted PDMS material," *Microelectron Eng* 84, 904-908 (2007).
- [120] <http://www.heraeus-clevios.com/>, Heraeus website.
- [121] Tae-Woo Lee, Oleg Mitrofanov, and Julia W. P. Hsu, "Pattern-transfer fidelity in soft lithography: the role of pattern density and aspect ratio," *Adv. Func. Mater.* 15, 1683-1688 (2005).
- [122] Dang M T, Hirsch L and Wantz G, "P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research," *Adv. Mater.* 23, 3597-3602 (2011).
- [123] Yuerui Lu and Amit Lal, "High-efficiency ordered silicon nano-conical-frustum array solar cells by self-powered parallel electron lithography," *Nano Lett.* 10, 4651-4656 (2010).
- [124] Jie Zhang, Yunfang Zhang, Fute Zhang, and Baoquan Sun, "Electrical characterization of inorganic-organic hybrid photovoltaic devices based on silicon-poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)," *Appl. Phys. Lett.* 102, 013501 (2013).
- [125] Wenhui Lu, Qi Chen, Bing Wang, and Liwei Chen, "Structure dependence in hybrid Si nanowire/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) solar cells: Understanding photovoltaic conversion in nanowire radial junctions," *Appl. Phys. Lett.* 100, 023112 (2012).
- [126] Linwei Yu, Franck Fortuna, Benedict O'Donnell, Taewoo Jeon, Martin Foldyna, Gennaro Picardi, and Pere Roca i Cabarrocas, "Bismuth-catalyzed and doped silicon nanowires for one-pump-down fabrication of radial junction solar cells," *Nano Lett.* 12, 4153-4158 (2012).
- [127] Bingfei Dou, Rui Jia, Haofeng Li, Chen Chen, Wuchang Ding, Yanlong Meng, Zhao Xing, Xinyu Liu, and Tianchun Ye, "High performance radial p-n junction solar cell based on silicon nanopillar array with enhanced decoupling mechanism," *Appl. Phys. Lett.* 101, 183901 (2012).
- [128] Majid Gharghi, Ehsanollah Fathi, Boubacar Kante, Siva Sivoththaman, and Xiang Zhang, "Heterojunction silicon microwire solar cells," *Nano Lett.* 12, 6278-6282 (2012).

著作列表

Journal papers

- [1] **Jheng-Yuan Chen**, Ming-Hung Yu, Chih-Yu Chang, Yi-Hsiang Chao, Kien Wen Sun, and Chain-Shu Hsu, Enhanced performance of organic thin film solar cells by using electrodes with nanoimprinted light-guiding structures, under review.
- [2] **Jheng-Yuan Chen**, Ming-Hung Yu, Shun-Fa Chang, and Kien Wen Sun, Highly efficient PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells with imprinted nanopyramid structures, *Appl. Phys. Lett.* DOI: 10.1063/1.4822116.
- [3] **Jheng-Yuan Chen**, Celal Con, Ming-Hung Yu, Bo Cui, and Kien Wen Sun, Efficiency enhancement of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells by using nanostructured radial junction and antireflective surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 7552-7558 (2013).
- [4] **J.Y. Chen**, W.-L. Chang, C.K. Huang, and K.W. Sun, Biomimetic nanostructured antireflection coating and its application on crystalline silicon solar cells, *Opt Express* **19**, 14411-14419 (2011).
- [5] C.K. Huang, H.H. Lin, **J.Y. Chen**, K.W. Sun, and W.-L. Chang, Efficiency enhancement of the poly-silicon solar cell using self-assembled dielectric nanoparticles, *Sol Energ Mat Sol C* **95**, 2540-2544 (2011).
- [6] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Nanostructured thin films for anti-reflection applications, *Thin Solid Films* **519**, 5194–5198 (2011).
- [7] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays as antireflection layer on silicon solar cells, *Sol Energ Mat Sol C* **94**, 930-934 (2010).
- [8] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Enhancement of the light conversion efficiency of silicon solar cells by using nanoimprint anti-reflection layer, *Sol Energ Mat Sol C* **94**, 629-633 (2010).

Conference papers

- [1] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Efficiency enhancement of PEDOT:PSS/Si hybrid solar cells by using nanostructured radial junction and antireflection surface, 2013 International Conference on Nanoscience & Technology.
- [2] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Biomimetic nanostructured broadband antireflection coating and its application on crystalline solar cells, 2011 Nanoimprint and Nanoprint Technology.
- [3] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays as anti-reflection layer on silicon solar cells, 2010 IEEE International NanoElectronics Conference.
- [4] **J. Y. Chen** and K. W. Sun, Enhancement in Light Conversion Efficiency of Silicon Solar Cell by using Nanoimprint Anti-Reflection Layer, 2009 International Microprocesses and Nanotechnology Conference.