

國立交通大學

光電工程學系 顯示科技研究所

碩士論文

運用次微米尺度操控分子相分離技術製作
有機太陽能電池



**Sub-micro manipulation of the phase separation in
organic solar cells**

研究生：林義凱

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十六年七月

運用次微米尺度操控分子相分離技術製作有機太陽能電池

**Sub-micro manipulation of the phase separation in organic
solar cells**

研究生：林義凱

Student : Yi-Kai Lin

指導教授：陳方中 博士

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen



A Thesis
Submitted to Display Institute
College of Electrical and Computer Engineering
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master
In
Display Institute
July 2007 Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

運用次微米尺度操控分子相分離技術製作有機太陽能電池

碩士研究生：林義凱

指導教授：陳方中

國立交通大學顯示科技研究所碩士班

中文摘要

相分離之控制是決定高分子太陽能電池效率的重要關鍵，特別對於總體異質界面(bulk heterojunction)太陽能電池。在理想的異質界面結構中，主動層兩材料藉由均勻地垂直相分離形成互相貫穿的通道，以確保電荷傳輸至電極並減少再結合現象發生。為了實現理想的高分子太陽能電池，在本論文中我們提出一個新穎的方法促使太陽能電池主動層材料 P3HT/PCBM 達成自主性排列(self-organized)的次微米結構。有別於傳統分子量相近之兩高分子間相分離控制，本論文首先提出利用微接觸列印技術(microcontact printing)結合自組裝薄膜(self-assembled monolayers)特性讓基板表面能產生差異性而導致高分子太陽能電池 p-型共軛高分子(P3HT)與 n-型小分子材料(PCBM)間相分離現象。由實驗結果所示，我們證實利用所提出自主性排列的方法確實能夠控制次微米(sub-micron)等級的相分離現象。藉由相分離控制，太陽能電池元件有較佳的特性，此外，在不改變開路電壓值情況下，其短路電流隨著 donor-acceptor 界面面積增加而提升。因為較大的界面面積在光電轉換過程能提升激子產生速率與激子分離的機率，而光電轉換效率也可藉由 grating size 縮小來改善。當高分子太陽能元件中主動層材料相分離間距縮小至 0.5μ ，最佳化光電轉換效率可達到 2.59%。此外，本文也將針對光電流及效率提升現象的機制加以探討。

Sub-micro manipulation of the phase separation in organic solar cells

Student : Yi-Kai Lin

Advisor : Dr. Fang-Chung Chen

National Chiao Tung University

Abstract

The processes of phase separation determine the efficiency of polymer solar cell dramatically, especially in bulk heterojunction (BHJ) structure with donor and acceptor. In an ideal BHJ solar cell, these two phases uniformly interpenetrate through vertical phase separation to ensure charge carrier transport to the electrode without recombination. To achieve this idea polymer solar cell, herein, we proposed a new method to fabricate a self-organized structure in P3HT/PCBM blending on ITO substrates by self-assembled monolayers (SAMs) confinement. Different from conventional phase separation based on two polymers with similar molecular weight, we firstly manipulate the phase separation in conjugated polymer and fullerene blending by soft lithography. As a result, we have demonstrated that this self-alignment method can control the phase separation between the donor and acceptor down to sub-micron scale. Through the phase separation controlling, the solar cell shows better performance compared to the device without phase separation. In addition, the short circuit current also increases with the interfacial area in BHJ structure instead of reducing of open circuit voltage. Because the exciton generation rate and dissociation probability were both enhanced by larger interfacial area, the power conversion efficiency of polymer solar cell is improved by grating size reducing. With reducing the grating size to $0.5\mu\text{m}$, the optimized power conversion efficiency of 2.59% was obtained in the BHJ polymer-based photovoltaic devices.

誌 謝

首先誠摯的感謝指導教授陳方中博士於兩年碩士班期間在實驗上與生活上的諄諄教誨、關懷與鼓勵。實驗上除了提供了良好的研究環境外，在實驗技巧上或概念想法上的努力指導，讓我對於有機太陽能電池專業領域有更深入的瞭解與想法，也學習做事情該有的態度，在各方面都成長很多。另外感謝中央研究院應用科學研究中心研究員朱治偉博士在研究上給予學生的指導與協助。

在兩年實驗室的生活，感謝文奎、喬舜、祖榮及志平學長不吝指導與照顧，在研究上對我有莫大的幫助，特別感謝葛祖榮學長，不論在實驗方向的指導與討論，以及幫助一些研究上所需要的量測，這些都辛苦你了。

我的同屆伙伴們，上傑、泰元、志力、浩偉、尹婷、紓婷，感謝你們在這段期間對於實驗上共同的努力、協助與生活上帶給我那歡樂的氣氛，這兩年實驗室共同的生活點滴是值得我一再回憶的。畢業後祝福同學們在未來人生道路上找到自己的目標和在各自的領域上有優異的成就。

接下來要感謝實驗室學弟政豪、煒棋、永軒、信展、太獅、呈祥、昱仁及學妹曉芬，在有畢業壓力的碩二期間，有你們協助才能夠讓我在研究工作上能進行更順暢，也要感謝你們在負責儀器上與藥品採買上的付出，讓我們實驗室更上軌道。你們的加入也為實驗室增添了許多歡笑，讓兩年的研究生活變得更多采多姿。

最後我要感謝我的家人，感謝你們在求學的過程中不斷給予我鼓勵與支持，你們健康與快樂的生活是我能夠專注研究工作背後最大支柱，同時也要感謝我的女朋友韻弦陪伴我渡過一些艱難的時刻與對我忙碌生活的容忍和體諒。現在回憶這兩年生活，真的要感謝的人實在太多了，在此完成學業之際，僅以此獻給所有關心我及幫助我的人。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機太陽能電池發展	2
1.3 高分子太陽能電池工作原理	3
1.4 高分子太陽能電池基本特性分析	6
1.5 高分子太陽能電池結構	10
1.6 如何利用表面的自組裝薄膜來控制相分離	15
第二章 研究動機與目的	19
第三章 實驗架構	20
3.1 實驗材料與儀器	20
3.2 PDMS mold 製作流程與 microcontact printing 的應用	26
3.3 元件製作流程	29
第四章 實驗結果與討論	33
4.1 PDMS mold 製作	33
4.2 SAMs 之選擇與 P3HT、PCBM 對自組裝薄膜黏附的差異性	34
4.3 利用微接觸列印將 SAMs 圖型化於 PEDOT:PSS 基板	38
4.4 P3HT/PCBM 混合薄膜自主性排列產生相分離	40
4.5 元件光電轉換效率的變化	41
4.6 exciton generation rate 與 dissociation probability	44
4.7 mobility 之變化	49
第五章 結論	52
第六章 未來展望	53



表 目 錄

TABLE. I	Performance of the polymer solar cells with controlled phase separation(DCB)	42
TABLE. II	Performance of the polymer solar cells with controlled phase separation(TCB)	43
TABLE. III	The generation rate and the dissociation probability of PV devices with the active layer consisting of different grating size(DCB)	46
TABLE. IV	The generation rate and the dissociation probability of PV devices with the active layer consisting of different grating size(TCB)	47
TABLE. V	元件具不同 grating size 相分離主動層其電洞遷移率...	51



圖目錄

圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖及總體異質界面示意圖···	2
圖 1-2 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池	3
圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖	5
圖 1-4 有機太陽能電池之 I-V 圖	7
圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的 I-V 曲線圖	8
圖 1-6 有機太陽能電池的等效電路圖	9
圖 1-7 有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_{sh} 與 I-V 曲線間關係···	10
圖 1-8 有機太陽能電池單層結構圖	11
圖 1-9 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性	12
圖 1-10 退火前後對 P3HT/PCBM 結構之影響與 XRD 光譜·····	14
圖 1-11[a]薄膜成長條件對元件效率之影響[b]薄膜成長速率對載子遷移 率(carrier mobility)之影響	15
圖 1-12 (a)F8BT 與 PFB 的化學結構；(b)xylene 為溶劑所製作薄膜之 AFM 圖；(c)isodurene 為溶劑所製作薄膜之 AFM 圖	17
圖 1-13 F8BT 與 PFB 混合薄膜在 SAMs 修飾的 ITO/PEDOT:PSS 表面上 之 AFM 圖	17
圖 1-14 (a)PS/PVP 混合物薄膜表面之 AFM 圖；(b)PVP 部分經過 ethanol 溶解後的表面，圖顯示基板上僅剩 PS；(c)圖 b 之剖面圖	18
圖 2-1 理想的有機太陽能電池元件中 p-n 材料型態	19
圖 3-1 PEDOT:PSS 化學結構與組成方式	20
圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖···	21
圖 3-3 n-型材料 PCBM 化學結構	22
圖 3-4 1,2-dichlorobenzen 與 trichlorobenzen 化學結構式	22

圖 3-5	3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]-propyltrimethoxysilane 化學結構	23
圖 3-6	Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖.....	24
圖 3-7	UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理示意圖	25
圖 3-8	AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與 Oriel 太陽光模擬器光譜圖...	26
圖 3-9	線條型母模之圖形，灰色部分為列印 SAMs 部分	27
圖 3-10	翻模技術流程示意圖	28
圖 3-11	Microcontact printing hexadecanethiol(HDT)於金表面示意圖 ...	29
圖 3-12	ITO 基板經圖樣化前後圖樣對照	30
圖 3-13	本實驗元件製作流程及 polymer blend 自主性排列(self-alignment) 示意圖	32
圖 4-1	Silicon 母模之 Atomic Force Microscope(AFM)影像	33
圖 4-2	翻膜成形後具圖樣化 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) mold 不同 區域的光學顯微鏡(optical microscopy)影像	34
圖 4-3	藉由 NH ₂ -functionalized SAMs 與 thiophene 間 van der Waals force 使得 P3HT 垂直排列於基板上	35
圖 4-4	Thiophene 相對於基板可能的結晶方向	36
圖 4-5	未修飾與 NH ₂ -functionalized SAMs 修飾後 P3HT 之 X 光繞射 光譜圖	37
圖 4-6	(a)自組裝薄膜對 P3HT 與 PCBM 附著的選擇性；(b)掃描式電 子顯微鏡量測薄膜厚度之影像	38
圖 4-7	三種不同微接觸列印(microcontact printing)製程方式.....	39
圖 4-8	利用微接觸列印將 SAMs 圖樣化於 PEDOT:PSS 基板表面 AFM 影像	39
圖 4-9	P3HT/PCBM blend 旋轉塗佈在 grating SAMs 上之 Topographical AFM 影像	40

圖 4-10	本實驗太陽能電池元件結構圖	41
圖 4-11	不同 grating size 所製作共軛高分子太陽能電池 J-V 特性曲線...	42
圖 4-12	不同 grating size 所製作共軛高分子太陽能電池 J-V 特性曲線...	43
圖 4-13	由不同 grating size 結構所組成太陽能電池元件之光電流(J_{PH}) 與有效偏壓(V_{eff})間特性曲線(DCB)	45
圖 4-14	對圖 4-13 各元件光電流做歸一化(normalized)後之 $J_{PH} - V_{eff}$ 特性曲線	45
圖 4-15	由不同 grating size 結構所組成太陽能電池元件之光電流(J_{PH}) 與有效偏壓(V_{eff})間特性曲線(TCB)	46
圖 4-16	對圖 4-15 各元件光電流做歸一化(normalized)後之 $J_{PH} - V_{eff}$ 特性曲線	47
圖 4-17	具不同間距 grating 主動層 P3HT/PCBM 薄膜之 Ultraviolet-visible 吸收光譜	48
圖 4-18	單一載子(hole-only)元件各材料能階示意圖	50
圖 4-19	hole-only 元件(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MoO ₃ /Al)其 $J_{DARK} - V$ 特性曲線	50
圖 6-1	P3HT/PCBM 高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖...	53
圖 6-2	預測光電轉換效率與 donor 的 LUMO 能階關係	54
圖 6-3	結合高分子與小分子之有機串疊式太陽能電池結構	55

第一章 緒論

1.1 前言

近幾年來，由於石油天然氣等能源日益短缺造成原油價格劇烈波動及碳氫化合物燃燒後所造成的溫室效應與地球氣候劇烈變化，人類對於再生性(renewable)能源的重視度也日漸提高，而風力、水力、太陽能都屬於這類自然且低污染性的再生能源，這類的能源不但取之不盡、用之不竭，更不會如同使用石化能源時會導致產生溫室效應及酸雨等環境污染的問題，而能符合環境保護的需求。對台灣而言，石油原料多仰賴進口，因此若能成功發展太陽能，對國家能源之自主性也多提供了另一層的保障。其中太陽能電池直接由太陽光能轉換成電能，產生能源的過程不產生任何副產物，因此太陽能是未來極具競爭力的能源替代方案。現今，有機太陽能電池的光電轉換效率雖然不如無機太陽能電池[1]，但由於有機材料具備了以下幾項優點[2]，在未來應用上仍然有優勢的存在。

(一)可以利用較簡單的溶液製程技術，例如旋轉塗佈、噴墨、浸泡等方式來沉積有機半導體材料，較易於製作大面積元件，可降低目前無機半導體製程上高價的生產成本。此外，有機材料製程上屬於較低溫的製程，適合於可撓性塑膠基板元件的製作。

(二)相較於無機材料，有機太陽能電池能使用較少量的有機材料(~200 nm 膜厚)來減少材料費用的支出以及同時達成重量輕的元件與大面積的製作技術。

(三)可以利用化學合成技術，改變化學結構來控制材料最佳的能隙、晶格排列程度、溶解度等材料特性，進而提升元件效率。

1.2 有機太陽能電池發展

有機太陽能電池早在 1986 年即由美國柯達公司的 C. W. Tang 研究群利用 p-型材料 Copper phthalocyanine(CuPc) 與 n-型材料 perylene tetracarboxylic derivative(PV)所組成[3,4]。其主要貢獻在於將 Heterojunction 的觀念導入電池製程方面，為有機小分子太陽能電池之始祖，當時此結構之元件能量轉換效率可達 1%。1993 年由 Sariciftci 利用雙層異質界面(heterojunction)的概念製作出第一個 polymer/C₆₀ 高分子碳材太陽能電池[5]。到 1994 年 Heeger 等人做出第一個以 MEH-PPV/C₆₀ 直接混摻異質界面結構的太陽能電池元件[6]。1995 年，Heeger 等人在 Science 期刊發表 Bulk Hetero Junction 為製程結構的 MDMO-PPV/PCBM 太陽能電池如圖 1-1[7]。此外，2001 年 Schmidt-Mende 利用 hexabenzocoronene 和 perylene 製作 self-organised 液態結晶太陽能電池[3]。

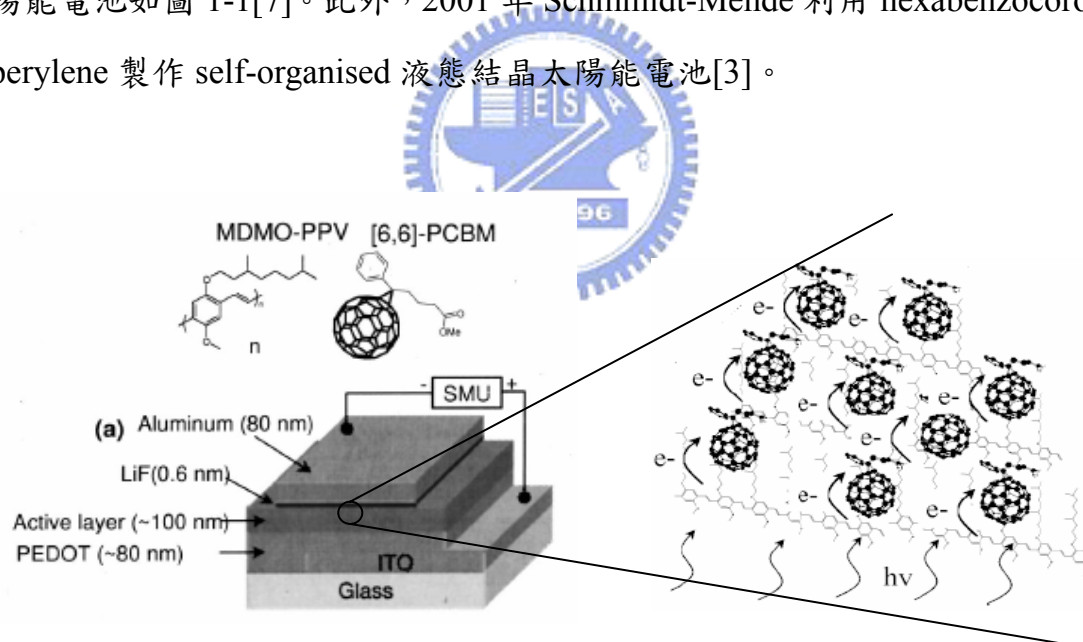


圖 1-1 高分子太陽能電池的元件結構剖面圖及總體異質界面示意圖[7]

高分子太陽能電池發展至 2005 年，已經利用一些製程改進的方式將光電轉換效率提升至 5% [8,9]，而 5%正是可以符合實際應用的門檻。該領域也陸續有國內外多家著名公司投入研究，其中 Siemens 於 2005 已成功開發出印刷(printed)方式製作出效率高達 5%的可撓曲式有機太陽能電池[10]如圖 1-2。儘管有機太陽能

在實際的應用上還是受到元件的效率值與材料對環境的穩定性限制，效率仍低於以矽為主的無機太陽能電池，但如果能有效地提升效率等於或稍低於無機元件，再加上本身成本低、重量輕、可撓性等優點，在市場上必定會更具競爭力，達到下一世代替代性能源的目標。

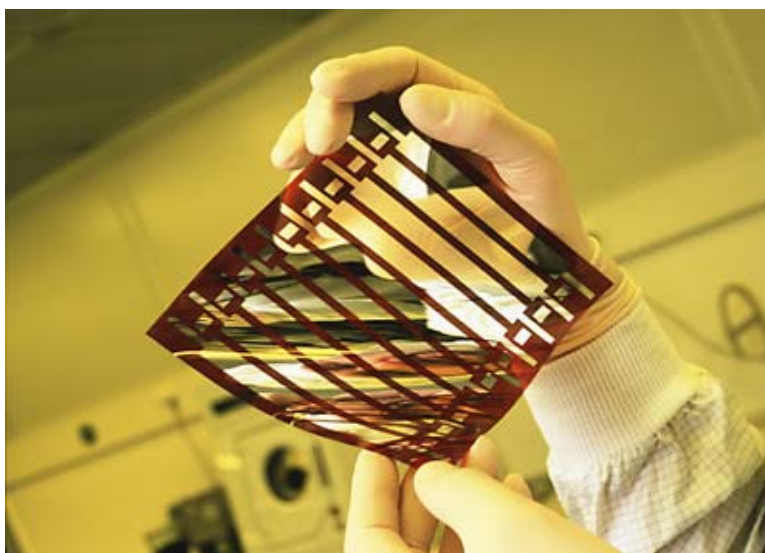


圖 1-2 Siemens 所發表的可撓式太陽能電池[10]

1.3 高分子太陽能電池工作原理

有機太陽能電池主要利用有機半導體材料在可見光照射下，將電子激發產生激子(exciton)。而激子在尚未從激發態衰退至基態前，使其擴散至低游離能之 donor 與高電子親合力 acceptor 接面處(即 p-n junction)，藉由兩者之間能隙差所形成的電場，使激子分離成自由電子與電洞，再經由各自的路徑傳送到電極連接至外部電路。如圖 1-3 所示太陽能電池能量轉換示意圖。光電流產生的過程可分以下幾個步驟[11]：

(1)光子的吸收(η_A)：在第一個光電轉換的步驟中，有機半導體材料的能隙必須等於或小於入射光能量，光子才能被有機材料吸收，進而將 P 型 donor 材料中

π -HOMO(highest occupied molecular orbital)之電子激發至 π^* -LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)產生電子-電洞對。 η_A 主要由材料的吸收係數、主動層膜厚及反射決定。

(2)激子的產生：光激發所產生的電子-電洞由於庫倫作用力影響，形成電子-電洞對，一般稱之為激子(exciton)，而電子-電洞對間束縛能為 donor 材料的能隙與激子能量之差值 ($E_G - E_{ex}$)，在有機材料中約為 0.1~1eV。

(3)激子的擴散(η_{diff})：激子產生後在有機半導體中會以擴散的方式移動，其中包括了以 Forster 或 Dexter 能量轉移的形式在 donor 和 acceptor 激發態分子間進行傳遞。激子的擴散長度必須足夠，才能使其擴散至 donor-acceptor 界面處產生電荷分離，否則，激子在傳送的過程中會因為再結合現象發生導致 η_{diff} 小於 1。一般有機材料的激子擴散長度通常約在 10nm 左右，但也有些有機材料具有超過 100nm 的激子擴散長度[12]。

(4)電荷分離(η_{TC})：若激子擴散長度足夠時，激子擴散至 p-n 界面處由於內建電場作用使得激子分離成電子及電洞。為了有效提升電子電洞對分離效率並降低再結合現象發生，一般有機太陽能電池結構藉由較低游離能(I_p)之 p-型材料與較高電子親和力(X_E)之 n-型材料間所創造的界面來符合 $E_{ex} > I_{pd} - X_{Ea}$ 該特定條件，如此激子擴散至電荷載子分離點即 p-n 界面時就能有效克服電子電洞間的束縛能(binding energy)而分離成自由電荷且增加電荷傳遞的可能性。

(5)電荷傳輸(η_r)：當電子和電洞分離後，電子及電洞受到由陽極與陰極間功函數(work function)差異造成的內建電場(build-in potential)而分別經由不同相之 donor 和 acceptor 材料傳遞至電極，最後再由兩端電極所收集。在有機材料中電荷傳遞主要以 hopping 形式傳輸。而載子的缺陷(trap)和較差的表面形貌會造成 $\eta_r \neq 1$ 直接地影響光伏特元件的效率。

(6) 電荷收集 (η_{CC})：當元件的電極材料符合 $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{acceptor}$ 及 $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{donor}$ ，那麼 η_{CC} 趨近於 1。但電極功函數與材料能階間不完全相符合，因此電子、電洞分別經由 p-型和 n-型材料傳遞至電極時必須克服電位能障 (energy barrier)。為了降低這個能障，在有機太陽能電池通常在作為陽極的銦錫氧化玻璃上旋轉塗佈一電動傳輸層 PEDOT:PSS (polyethylene dioxialthiophene doped with polystyrene sulfonic acid)，及在蒸鍍陰極前先蒸鍍一層 LiF、BCP 或低功函數的鈣來降低載子傳輸所遇到的能障，使得電極更有效率地收集電子、電洞，進而增加光電流與光電轉換效率。

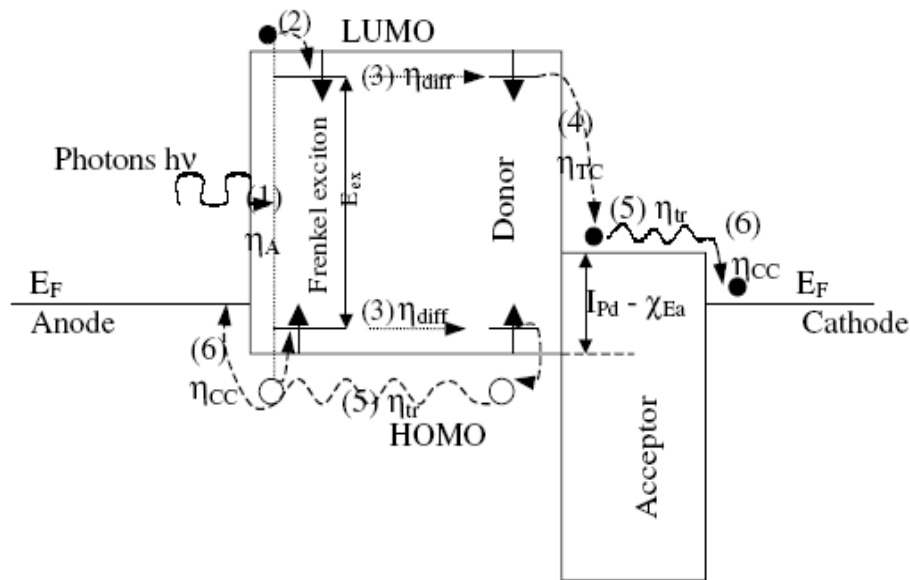


圖 1-3 有機太陽能電池能量轉換步驟圖[11]

1.4 高分子太陽能電池基本特性分析

有機太陽能電池元件優劣的評估可從如圖 1-4 太陽能電池 I-V 曲線圖中的開路電壓(V_{oc} , open circuit voltage)、短路電流(I_{sc} , short circuit current)、填充因子(F.F, fill factor)、功率轉換效率(η_e , power conversion efficiency)等參數來加以分析。由圖中灰色部分可定義出元件在操作時最大可能輸出電流 I_p ，最大可能輸出電壓 V_p ，而兩者乘積為提供外部電路的最大輸出功率 P_{max} 。

1.4.1 開路電壓(V_{oc})

圖 1-5 為太陽能電池在照光與不照光的 I-V 曲線圖[11]，由此圖可得到(1.1)及(1.2)式

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.1)$$

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \cong \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (1.2)$$

k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度， I_s 為 p-n 接面的逆向飽和電流(reverse bias saturation current)， n 為理想因子(ideality factor)，目前研究學者發現在高分子異質界面太陽能電池中，若所使用金屬材料與主動層 p-型、n 型間產生非歐姆接觸(non-ohmic contact)時，開路電壓就符合一般 MIM(metal-insulator-metal)模式為兩電極間功函數差。當金屬電極與主動層形成歐姆接觸(ohmic contact)時，由於陰極金屬的費米能階與 n-型材料的 LUMO 間存在著 fermi level pinning 效應，使得開路電壓由 donor 的 HOMO 及 acceptor 的 LUMO 能階差所決定，但受到內建電場與界面間能帶扭曲的影響而限制開路電壓[13]。

1.4.2 短路電流(Isc)

短路電流為太陽能電池元件在光照射下且外加偏壓為零時的光電流，主要受到載子遷移率(carrier mobility)、載子再結合生命期(carrier recombination lifetime)及載子擴散長度(carrier diffusion length)所影響，此外，與入射光強度有正比之關係。在分子異質接面太陽能電池中，Isc 直接受到材料本身特性、p-n 材料間相分離的程度、膜厚以及膜和電極間表面型態影響。由 1.3 章節內部量子轉換效率為：

$$\eta_{IQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC} [11]$$

高分子膜的厚薄會直接影響到 η_A 與 η_{ED} ，當膜厚增加時，使得 η_A 增加，但相對地會使得部分激子(exciton)無法擴散至 p-n 界面分離點而降低激子分解為自由電荷的效率即 η_{ED} ，因此如何控制 η_A 與 η_{ED} 間相互增減的現象，也成為該領域一個重要的研究方向。

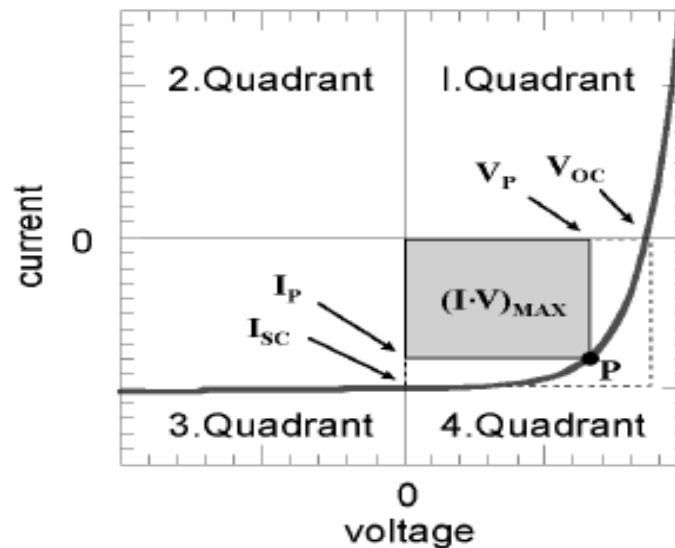


圖 1-4 有機太陽能電池之 I-V 圖

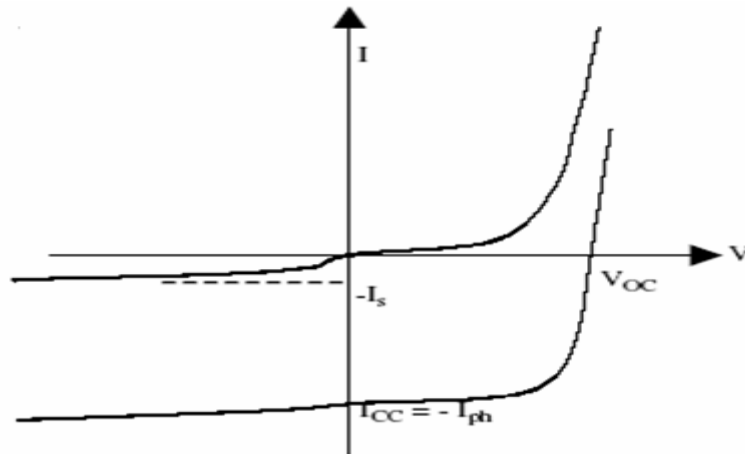


圖 1-5 太陽能電池在照光與不照光的 I-V 曲線圖[11]

1.4.3 填充因子(F.F)

有機太陽能電池的填充因子(fill factor)定義為：

$$FF = \frac{V_p \times I_p}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

$V_p \times I_p$ 是元件最大的輸出功率值，而填充因子主要由元件的串聯電阻(series resistance)與並聯電阻(shunt resistance)影響。兩電阻與光電流間關係將在等效電路部分詳細說明。

1.4.4 等效電路及其他參數

有機太陽能電池等效電路如圖 1-6 所示，圖中因照光所產生電流(I)與施加偏壓(U)間的關係可以用(1.3)式表示：

$$I = I_0 \times \left[\exp\left(e \frac{U - IR_s}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph} \quad (1.3)$$

其中 I_0 是暗電流， e 為電子電荷， U 為施加偏壓， R_s 、 R_{sh} 分別代表串聯電阻與並聯電阻， I_{ph} 是光電流(photocurrent)。有此式可以了解，理想的太陽能電池元件必須具有低的串聯電阻和趨近無限大的並聯電阻。串聯電阻來源包括了有機半導體材料本身的電阻和有機半導體與金屬的接面電阻。此外，光伏特元件的正負電極間，存在任何非經由理想 $p-n$ 二極體的其他電流通路，都會造成所謂的漏電流(leakage current)，例如元件中的產生-複合(generation-recombination)電流，表面複

合(surface recombination)電流，和金屬接觸穿透 $p-n$ 界面等，而漏電流大小我們通常用並聯電阻 (shunt resistance)來定義，也就是 $R_{sh} = \frac{V}{I_{leak}}$ 。並聯電阻愈大，就表示漏電流愈小且開路電壓愈大。假設 $R_s \ll R_{sh}$ ，可以由(1.3)式微分來估算 R_s 、 R_{sh} 值。在高外加偏壓時， $r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ ，在此情況下 I-V 特性曲線主要受到 R_s 影響遠大於 R_{sh} 。在低外加偏壓時， $r_{sh}^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$ ，而光伏特元件特性由兩個電阻串聯 $R_s + R_{sh} \approx R_{sh}$ 所影響。因此可利用太陽能電池元件在光照射下的 I-V 特性曲線分別去計算串聯與並聯電阻。 R_s 為 $I=0$ (open circuit)時 I-V 曲線斜率之倒數， R_{sh} 為 $V=0$ (short circuit)時 I-V 曲線斜率之倒數如圖 1-7[11]。

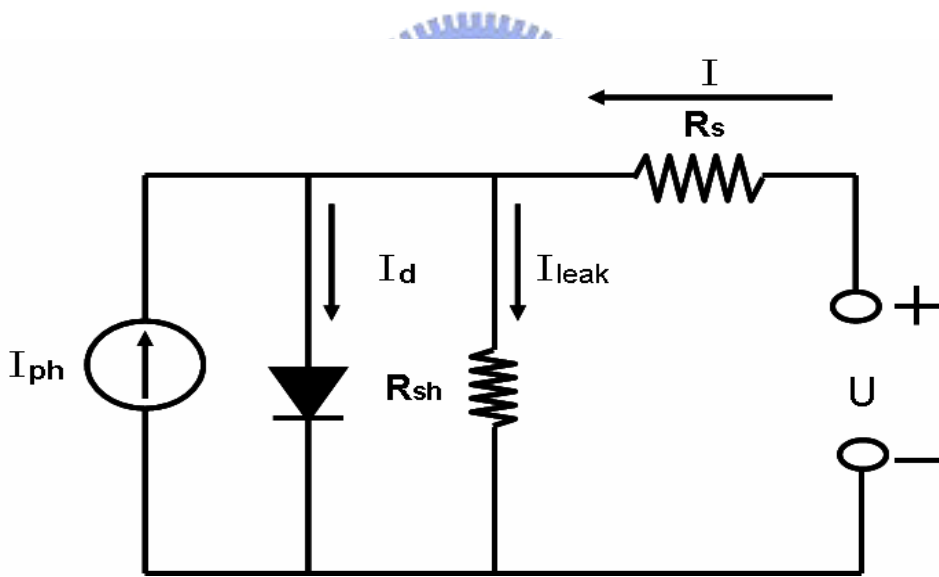


圖 1-6 有機太陽能電池的等效電路圖

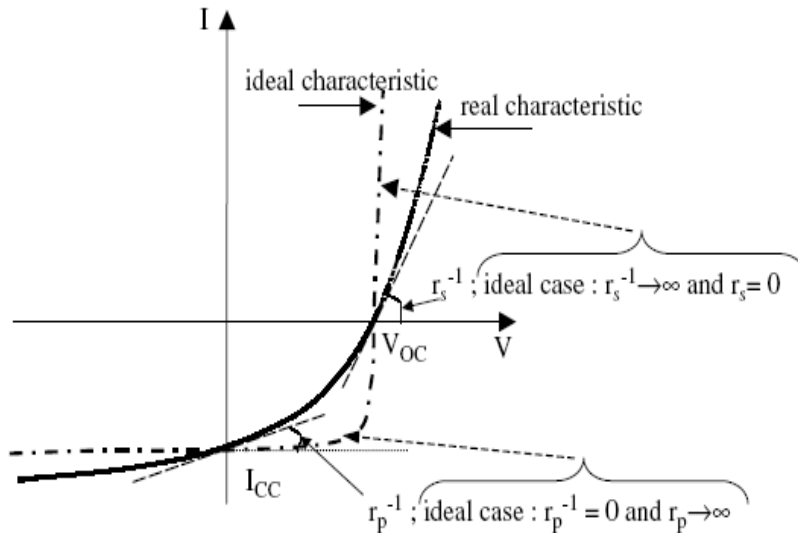


圖 1-7 有機太陽能電池串聯電阻 R_s 、並聯電阻 R_{sh} 與 I-V 曲線間關係[11]

1.4.5 光電轉換效率(η_e)、IPCE

由上述的開路電壓、短路電流及填充因子即可得到太陽能電池之光電轉換效率：

$$\eta_e[\%] = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

此外可利用單色分光儀去計算太陽能電池元件對於不同波段入射光子轉換為電子的效率，即 IPCE。 $IPCE[\%] = \frac{h\nu \times J_{sc}}{P_{in} \times \lambda}$ ，其中 h 為浦朗克常數， ν 為入射光頻率， λ 為入射光波長。

1.5 高分子太陽能電池結構

1.5.1 單層結構

早期關於有機太陽能電池的研究，大多以小分子為主動層材料，1978 年 T.Feng 等人發表以小分子光敏材料 merocyanine 為單層結構的有機太陽能電池。單層結構即主動層由單一有機材料所構成，高分子

poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-*p*-phenyl vinylene](MEH-PPV)夾在 Ca 及 ITO 電極的結構(ITO/MEH-PPV/Ca)圖 1-8[14]，而電荷分離發生在有機層與金屬電極之整流界面處。此種類型結構雖然簡單，但單一有機材料所能涵蓋的吸收波長範圍有限，此外，正負電荷在同一材料上傳輸，容易造成再結合的損失，因此單層結構的太陽能電池能量轉換效率受到嚴重的限制。

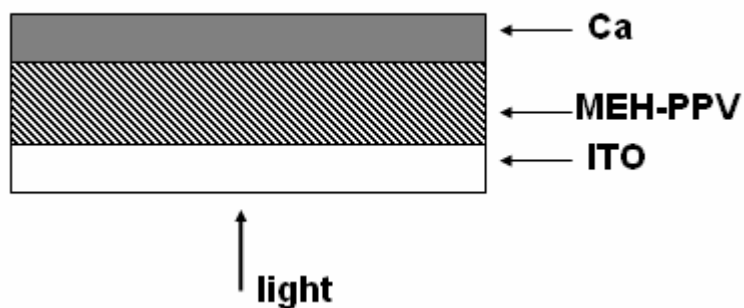


圖 1-8 有機太陽能電池單層結構圖[14]

1.5.2 雙層異質界面

面對有機材料 exciton 高束縛能的問題，最後被 p-n 界面結構導入而解決。1986 年由 C.W Tang 首先提出以 p-型材料 Copper phthalocyanine (CuPc)及 n-型材料 perylene tetracarboxylic derivative (PV)構成雙層異質界面的元件結構如圖 1-9[4]。之後，雙層異質界面也被應用在聚合物有機太陽能電池。此結構的優點在於 exciton 能在 donor 與 acceptor 界面克服其束縛能而做有效的分離，而且電子與電洞擁有各自的傳導層，可以防止自由電荷的再結合和確保與相對的電極相連接。相對地，由於 donor 與 acceptor 界面為單層的接觸，其接觸面積較小，使得只有部分的 exciton 能夠擴散至 p-n 界面處進行分離，而直接影響自由電荷濃度及元件效率。

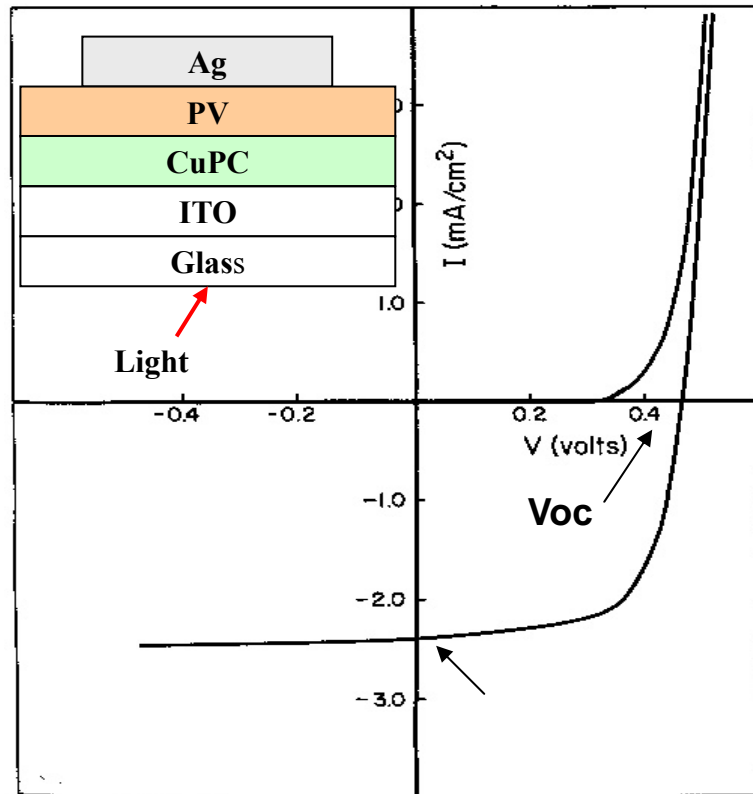


圖 1-9 雙層有機太陽能電池之元件結構圖與元件電流-電壓特性[4]

1.5.3 混合總體異質界面

1992 年，A. J. Heeger 與 F. Wudl 團隊發現當摻混 C_{60} 於 p-型共軛高分子 MEH-PPV 中，MEH-PPV 的激發態會以一非常快速的過程(約為 psec)轉移電子給鄰近的 C_{60} 分子，而生成 metastable 的陽離子 MEH-PPV 與陰離子 C_{60} ，這種光誘發電荷分離的現象稱之為光致電荷轉移(photoinduced electron transfer)[15]，而這種現象也促成後來高分子太陽能電池的發展。然而，雙層結構的有機太陽能電池最大限制效率的因素為 p-n 界面之接觸面積太小，降低元件中電子與電洞濃度，因此若要提升光電流，勢必要增加 p-n 界面的有效面積。而總體異質界面(bulk-heterojunction)結構的高分子太陽能電池在 1995 年被提出，也被證實有較高的能量轉換效率[16]。所謂總體異質界面的結構是將 p-型的高分子與 n-型材料相互混摻而形成單一作用層(圖 1-1)，當兩種材料混合均勻則所形成的 p-n 界面接觸面積將大幅增加，不再是如傳統雙層結構僅約相等於元件面積的單一界面。因此

元件內部吸光後，exciton 能夠容易到達接面處進行電荷分離，防止電子與電洞再結合。此外，電子與電洞則可分別經由元件中 $p-n$ 材料形成的交錯式網路 (interpenetrating network) 傳遞至電極而被收集至外電路如圖 1-1 所示。目前製作高分子太陽能電池最熱門的 $p-n$ 材料組合利用具有類似 C60 構的 n -type PCBM ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester) 結合 p -type 之半導體材料 P3HT (poly(3-hexylthiophene)) 以相互混合 (blending) 的方式製作而成。以總體異質接面概念製成的太陽能電池， $p-n$ 兩種材料間組成的薄膜表面型態 (morphology) 是影響元件特性的重要參數，因為 $p-n$ 接觸面積的大小，將決定元件中自由電子、電洞的有效濃度，而 $p-n$ 材料交錯的方式也會影響電子與電洞的遷移率，因此在混成高分子材料中的相分離 (phase separation) 條件是相當關鍵的因素。針對這個重要的課題，近幾年來許多研究學者有一連串的研究。包括發現不同種類的溶劑會影響 $p-n$ 兩種材料間相分離與分子聚集的程度，而直接對電荷的傳輸和元件的效率造成重大影響[17]。同時 p -型材料 P3HT 與 n -型 PCBM 間混摻比例也對元件有影響，當 PCBM 過量時，PCBM 會發生堆積而造成 segregation，導致嚴重的相分離。而當不均勻的相分離發生時，結構為不規則排列，所以電荷在此不規則結構中傳輸時，會容易產生分散的傳輸行為而導致遷移率下降，最後認為最佳比例為 1 : 1[18]。2005 年，UC santa Barbara 的 A.J Heeger 等人利用 P3HT : PCBM 為 1 : 0.8 比例並且對該有機薄膜做熱退火 (annealing) 處理，把元件效率提升至 5.1% [9]。研究者認為有機薄膜經退火後，可產生較佳的結晶性 (crystallization)，使電荷在較規則結構中有較高的遷移率導致光電流及效率的提升。圖 1-10 所示 P3HT : PCBM 有機膜退火前後的示意圖，由圖可看出退火前，高分子 P3HT 與 PCBM 相混合在一起，P3HT 未具有結晶化的現象，但經退火後，很明顯地 P3HT 產生結晶化，使得高分子排列趨於規則[19]。

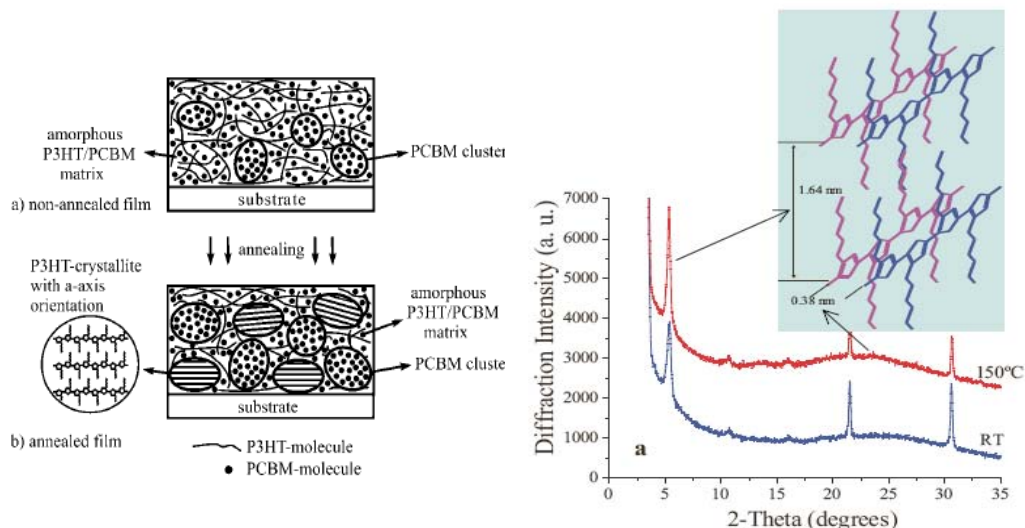


圖 1-10 退火前後對 P3HT/PCBM 結構之影響與 XRD 光譜，顯示退火後 P3HT 之晶格排列程度(head-to tail)，比退火前規則[9,19]

此外，有別於傳統將元件完成後做熱退火處理來提升效率，Y. Yang 教授的研究團隊提出將旋轉塗佈完成的高分子膜放置於溶劑的飽和蒸氣中，藉此改變 P3HT/PCBM 薄膜中溶劑揮發的時間，發現元件的串聯電阻隨主動層成膜的時間拉長而降低，而短路電流、填充因子及能量轉換效率都隨揮發速率的降低而大幅增加如圖 1-11[8]。同時，該團隊利用 TOF 的技術去估算電子與電洞的遷移率，發現低揮發速率成長的薄膜，其電子與電洞遷移率比($\frac{\mu_e}{\mu_h}$)約為 1.5，而降低兩者遷移率不平衡導致空間電荷效應(space-charge effect)的影響。此外，在 AFM 影像中(圖 1-11[c])，發現慢速蒸發速率成長的高分子薄膜(a)、(b)，相較於快速成長的高分子(c)(d)薄膜在退火前後均有較粗糙的表面結構，此粗糙的表面結構可能有效地降低電荷傳遞距離與增強內部光散射的現象。當熱退火 110°C 十分鐘後由 AFM 圖可看出表面粗糙度大幅下降而改善主動層與電極間介面，以致於更有效地收集，並且降低元件整體之串聯電阻，而提升元件的填充因子(67.4%)與效率(4.4%)。

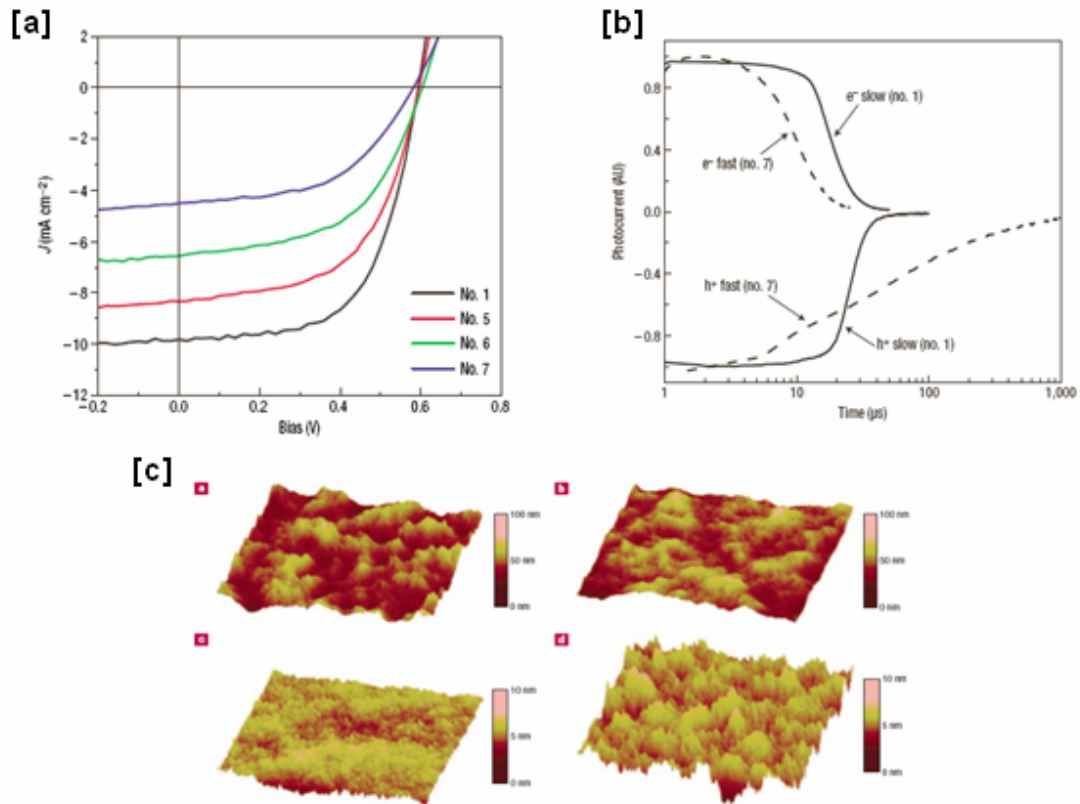


圖 1-11 [a]薄膜成長條件對元件效率之影響：蒸發速率 20 分鐘(No. 1)，3 分鐘(No.5)，40 秒(No. 6)及 20 秒(No. 7)；[b]薄膜成長速率對載子遷移率(carrier mobility)之影響：慢速成長(no. 1)與快速成長(no. 7)；[c]薄膜成長與熱退火條件對薄膜表面形貌之影響：(a)慢速成長且未經過熱退火，(b)慢速成長且熱退火 110°C 維持 10 分鐘，(c)快速成長[且未經退火]，(d)快速成長且熱退火 110°C 維持 20 分鐘之 AFM 影像。[8]

1.6 如何利用表面的自組裝薄膜來控制相分離

由上述可知以總體異質界面方式製作的元件，p-n 兩種材料相對的排列方式，將影響接面接觸面積及電子、電洞的傳遞路徑，因此主動層的表面型態對最後製成的元件有很大的影響。在 2002 年，A. C. Arias 等人利用控制基板表面特性與溶劑蒸發速率達成 p-n 高分子材料垂直方向的相分離[20]。圖 1-12(a)為 p-型高分子 poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N-phenyl-1,4-phenylenediamine)(PFB)與 n-型高分子 Fluorene-co-benzothiadiazole)(F8BT)的化學結構，其 PFB 有較高的表面

能(surface energy)，因此相較於 F8BT，PFB 與 ITO/PEDOT:PSS 基板表面較為親和。在較高蒸發速率的溶劑下，高分子無足夠時間與能量去達成熱平衡之型態，如圖(b)將兩種 F8BT 與 PFB 以 xylene 為溶劑混合後沉積於 ITO/PEDOT:PSS 基板，而兩種材料形成水平方向的相分離。若使用低蒸發速率之溶劑(isodurene)，高分子混合物有足夠時間擴散，即會形成垂直方向的相分離如圖(c)。由圖(c)可看出仍有少部分的孔洞，為了穩定水平方向的相分離，該團隊在 PEDOT:PSS 表面上修飾一層 7-octyltrichlorosilane 自組裝單層膜(self-assembled monolayer, SAMs)以控制表面特性，圖 1-13 為不同條件下薄膜的表面 AFM 圖，圖 1-13 (a)有修飾後的相分離產生之孔穴相較於無修飾的薄膜(圖 1-12 b)為小，而在充滿 xylene 的蒸氣環境下可觀察到更連續的 P8BT 相(圖 1-13 (b))，當使用低蒸發速率的 isodurene 為溶劑與自組裝薄膜修飾後，即可得到穩定的水平相分離(圖 1-13 (c))。由元件效率的比較可看出以 isodurene 為溶劑製作出的垂直相分離元件有最高的外部量子效率，由此證明了利用自組裝薄膜來改變基板表面特性以控制高分子型態將有助於光伏特元件效率提升。



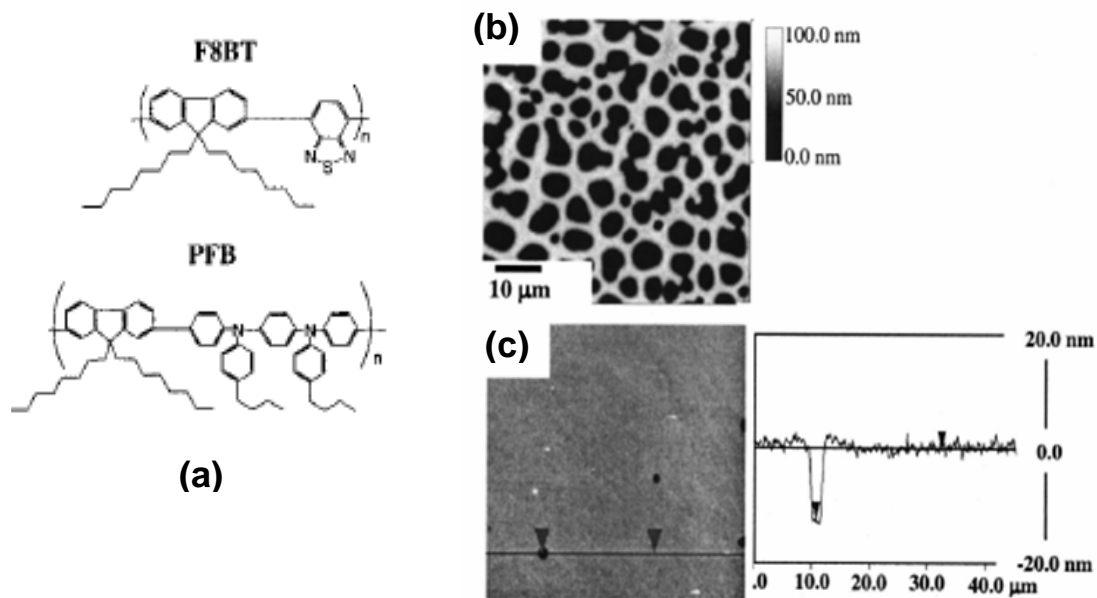


圖 1-12 (a)F8BT 與 PFB 的化學結構；(b)xylene 為溶劑所製作薄膜之 AFM 圖，水平方向的相分離；(c)isodurene 為溶劑所製作薄膜之 AFM 圖，可觀察到垂直方向的相分離，但仍然有部分空洞產生。[20]

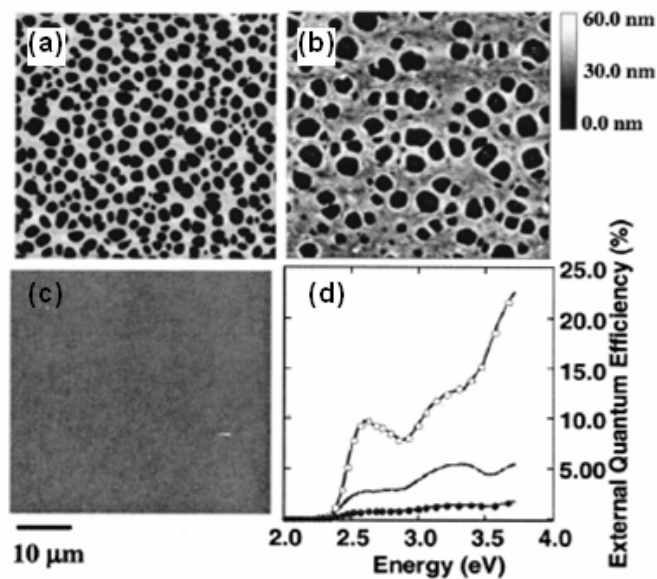


圖 1-13 F8BT 與 PFB 混合薄膜在 SAMs 修飾的 ITO/PEDOT:PSS 表面上之 AFM 圖。(a)以 xylene 為溶劑；(b)以 xylene 為溶劑，並且在充滿 xylene 的蒸氣環境下；(c)以 isodurene 為溶劑；(d)以三種不同條件下所製程太陽能電池之外部量子效率 (external quantum efficiency,EQE)。[20]

由 A. C. Arias 等人的例子我們已知可利用 SAMs 的方式改變基版表面特性，因此若能將基版表面特性(表面能)圖型化，即可控制 p-n 材料相分離的分向。在 1998 年 M. Boltau 等人在 Au 基版上利用微接觸列印技術(microcontact printing)方式，將疏水性的 SAMs(octadecyl mercaptan)圖型化於基版上以達到表面能的差異，再將 polystyrene/polyvinylpyridine (PS/PVP) 高分子混合物沉積於該表面[21]。由圖 1-14(a)所示，圖中左上的部分為有 SAMs 圖型化區域，可清楚看出 PS/PVP 依基版 SAMs 的圖形而產生相分離，PS 傾向於低極性的自組裝薄膜表面，而 PVP 傾向於高極性的 Au 基版表面，PS 與 PVP 兩者間呈現自主性整齊排列 (self-organized) 現象。相反的，若無 SAMs 圖形化的部分即圖中右下部分，PS/PVP 則呈現不規則的相分離。

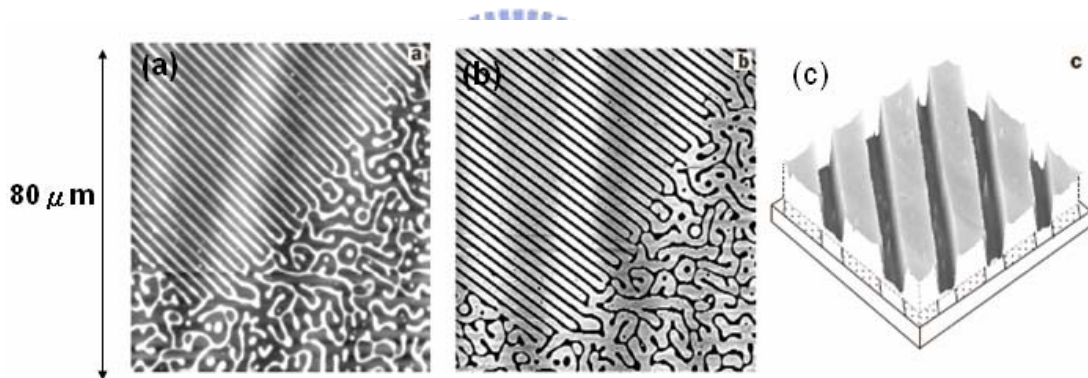


圖 1-14 (a)PS/PVP 混合物薄膜表面之 AFM 圖；(b)PVP 部分經過 ethanol 溶解後的表面，圖顯示基版上僅剩 PS；(c)圖 b 之剖面圖(cross-section)，其高度約為 65nm。[21]

第二章 研究動機與目的

由之前所探討的相關文獻可知，控制有機太陽能電池主動層中有機半導體薄膜的型態為目前提升元件效率的最大挑戰。圖 1-15 所示為理論上最理想的型態，若 p-n 材料相分離區塊(domains)達最小時，能夠產生最大的 p-n junction 接觸面積，此外，電荷傳輸時，需要個別經由 p-n 兩相連續並垂直規則直線排列，使電子與電洞能有效地分別傳遞至電極，不會被另一相侷限(trap)住，並抑制反向電子復合，使得自由電荷不易因為再結合現象而消失。另一方面，p-型或 n-型材料其每一相必須僅跟某一電極相接觸，防止電荷在錯誤的電極喪失。綜觀所有的機制，最理想的高分子型態為在電極附近需要垂直方向的相分離，但在薄膜間則需水平方向的相分離。因此本論文希望結合軟性微影製程(soft-lithography)來控制基板表面特性，藉由表面能差異促使高分子材料能自身整齊排列(self-organized)，進一步達成如圖 1-15 太陽能電池中最理想的 p-n 材料型態。

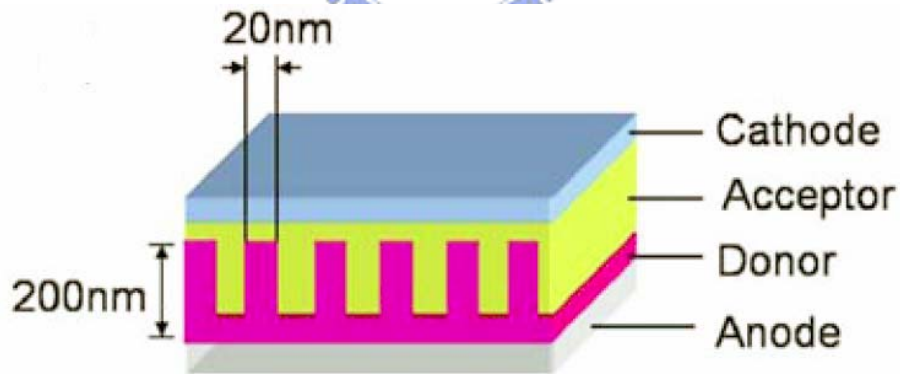


圖 2-1 理想的有機太陽能電池元件中 p-n 材料型態。[22]

第三章 實驗架構

3.1 實驗材料與儀器

3.1.1 實驗材料：

(1)ITO (Indium Tin Oxide) glass substrate：利用濺鍍(sputter)方式將 ITO 沉積於玻璃基板上形成透明導電性的固體薄膜，其功函數(work function)約為 4.7eV。本實驗 ITO 玻璃基版由 GemTech Optoelectronics Corporation 購得，其片電阻約為 10 ohm/□，基版厚度為 1.1mm。

(2)PEDOT：PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene sulfonic acid)：由H.C.Starck購得，其型號為Baytron® P，化學結構如圖3-1。PEDOT：PSS 導電高分子是利用PEDOT與PSS形成離子型的高分子複合物，再與水混合後形成高分子微膠體顆粒的分散水溶液，透過水溶液型態而易於進行旋轉塗佈製程。PEDOT：PSS經烘烤成膜後，經實驗測試後具有高導電、透明、熱穩定及平坦化 ITO表面等優點，其功函數約為5.2eV。

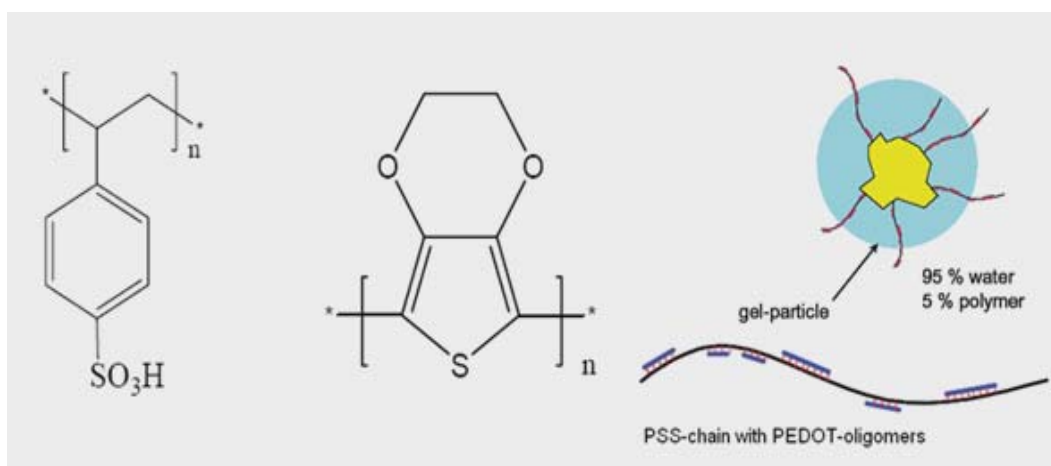


圖 3-1 PEDOT：PSS 化學結構與組成方式

(3)P3HT, poly(3-hexylthiophene)：由 Rieke Metals.Inc 購得，其化學結構為圖 3-2。P3HT 為本實驗所使用 p-型半導體材料，其主幹是五環結構 thiophene，側鏈是己

烷基所組成的共軛高分子，側鏈接在主鏈上因為有兩種不同的空間規則所以分為頭對尾(HT：head to tail)及頭對頭(HH：head to head)兩種形式，而 HT 比例越高將導致較高的載子遷移率。其 HOMO 能階約為 4.9eV，LUMO 能階約為 3.0eV。

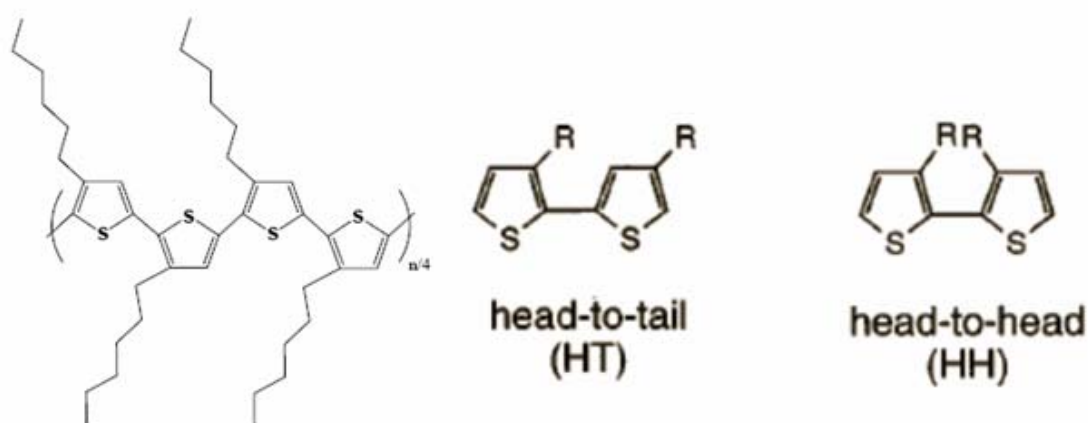


圖 3-2 regioregular poly(3-hexylthiophene)化學結構及 HT、HH 示意圖

(4)PCBM,[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester：由 American Dye Source 購得，其化學結構式為圖 3-3。PCBM 為本實驗所使用 n-型材料，PCBM 是 C₆₀ 衍生物，C₆₀ 為具有碳簇結構的陰電性化合物，其具有極高吸收電子性能。此外，PCBM 為 C₆₀ 導入一般有機溶劑的側鏈，以提高和共軛高分子相溶性，該材料 HOMO 能階約為 6.1eV，LUMO 能階為 3.7eV。

(5)1,2-dichlorobenzene(DCB)：由 ALDRICH 購得，做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度 99.5%化學結構式如圖 3-4 所示。

(6)trichlorobenzene(TCB)：由 ALDRICH 購得，做為太陽能電池主動層材料之溶劑，純度 99%化學結構式如圖 3-4 所示。

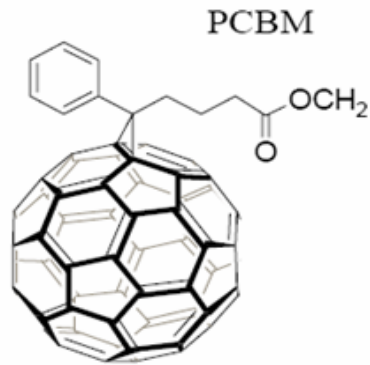


圖 3-3 n-型材料 PCBM 化學結構

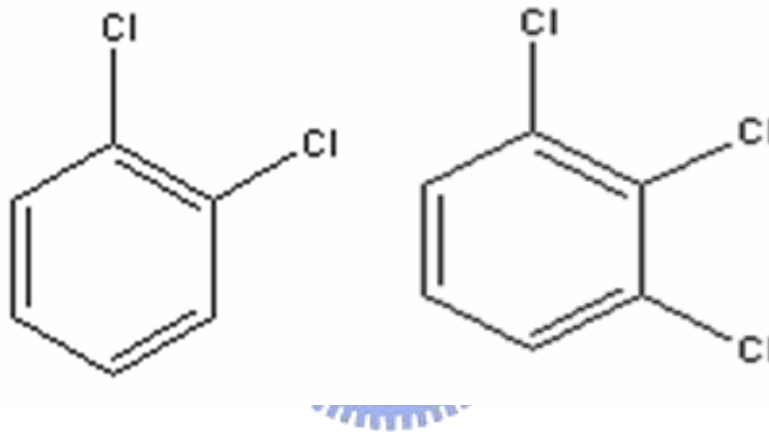


圖 3-4 1,2-dichlorobenzen 與 trichlorobenzen 化學結構式

(7) 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane: 在本實驗利用該含有 NH_2 的 silane 當作自組裝薄膜，並藉由 $\mu\text{-CP}$ 將 SAM 圖形化於基版上產生表面能的差異性，化學結構如圖 3-5。

(8) 正庚烷 heptane: 由 JT Baker 購得，作為自組裝薄膜的溶劑。

(9) Ca(Calcium 鈣): 活性金屬，易與水、氧進行氧化反應，在本實驗中做為元件陰極材料，其功函數約 2.8eV 。

(10) Al(Aluminum 鋁): 亦為製作陰極常見材料，置於空氣中時常於表面形成緻密氧化鋁層，可避免更內部電極與鋁進行氧化作用，其功函數約為 4.3eV 。

(11) Molybdenum oxide(MoO_3): 金屬氧化物修飾層，當作單一載子(hole-only)元件

之陰極材料。

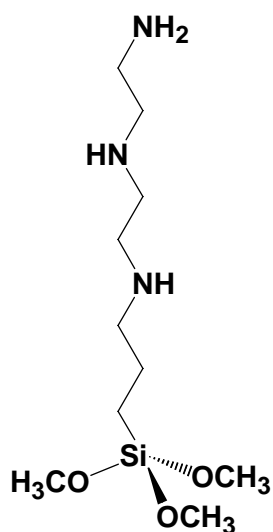


圖 3-5 自組裝薄膜 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]-propyltrimethoxysilane 化學結構

3.1.2 實驗儀器：

(1)UV-Ozone machine 紫外臭氧機：

利用紫外光照射氧氣分子形成臭氧的原理，在紫外臭氧機裡通入大量的乾淨空氣並同時以臭氧燃燒去除 ITO 玻璃表面之有機物質。

(2)Spin Coater 旋轉塗佈機：

將基板使用抽真空方式吸住後，將欲旋轉塗佈成膜之液體完整塗滿於基板上，旋轉基板時利用離心力甩除多餘液體並沉積一薄膜，藉由控制轉速大小、塗佈時間，得以控制薄膜厚度。

(3)Thermal Evaporator 熱蒸鍍機：

一般小分子有機材料或金屬材料，因為無法溶解成溶液狀態，若欲形成薄膜附著於基板表面時，通常採用熱蒸鍍方式，係以一高真空腔體內置入欲蒸鍍材料(例如金屬材料 Al)於加熱載體(本實驗 Al 加熱載體為鎢舟 Wu Boat)，通電使鎢舟產生高熱以蒸發 Al 成氣體狀，為避免高溫加速氧化作用因此必須在高真空狀態下進行，Al 蒸氣會附著於基板上冷卻成固體並透過遮罩(shadow mask)完成圖樣定義。

(4)N₂ Glove Box 手套箱：

為避免高分子在一般大氣環境下進行實驗時會有氧化反應污染並導致實驗結果不穩定、無再現性等缺點，因此本研究大部分在一充滿惰性氣體(N₂)之密閉腔體中進行。

(5)Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡：

本實驗原子力顯微鏡(AFM)購於 DI instrument 如圖 3-6，屬於掃瞄探針顯微技術的一種，此類型顯微技術是利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波來進行表面的偵測。AFM 微小探針是由針尖附在懸樑臂前端所組成，當針尖與樣品表面原子接近到可以感應其作用力時，懸臂本身因為抵抗其作用力而產生形變可以反映出作用力大小，藉著調整探針針尖與樣品重直距離，同時在掃瞄過程中維持固定的原子間作用力，利用電腦記錄表面上每一點針尖的微調距離，即可得到整體之表面形貌。

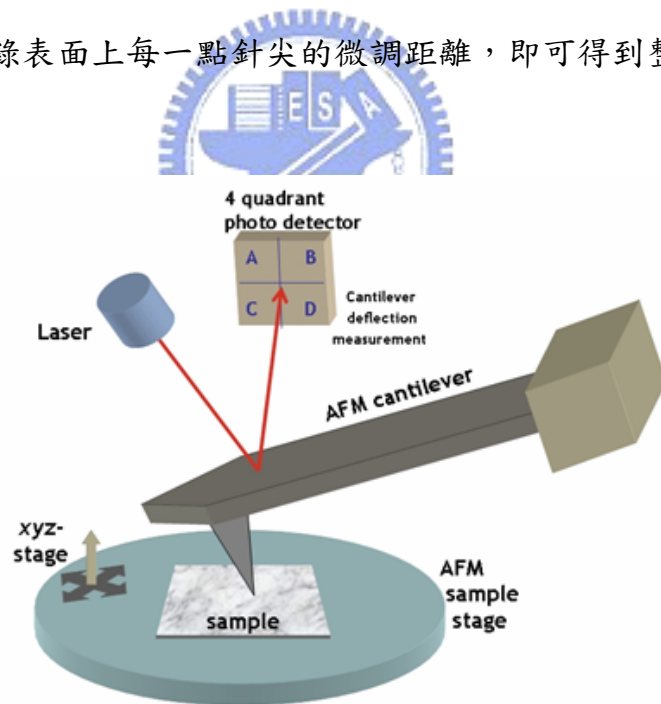


圖 3-6 Atomic Force Microscope(AFM) 原子力顯微鏡儀器架構圖

(6)UV/Vis spectrometer 紫外/可見光吸收光譜儀：

由美商 Perkin Elmer 購得，吸收光譜儀是由氘(D₂)燈與鎢(Wu)燈所組成，可量測波段在 190nm~900nm。紫外光波段主要由氘燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。

吸收光譜其原理如圖 3-7 所示，其入射光源為非偏極化光，當特定波長入射光強度 I_0 入射待測樣品後，因為樣品會吸收光，因此出射光強度為 I ，此時可以定義吸收度 $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ ，當儀器以不同波長的入射光去掃描待測樣品後，即可得對到波長與吸收度間關係之吸收光譜圖。

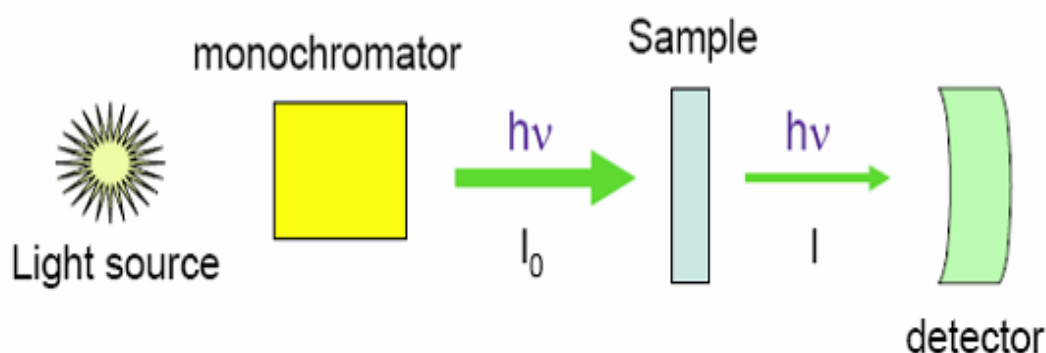


圖 3-7 UV/Visible Spectroscopy 吸收光譜儀工作原理示意圖

(7) X 光繞射儀(XRD)：

機台型號 PANalytical X-Pert Pro(MRD)，X-ray 光源波長為 0.154nm，利用 X-ray 進入晶體時，會被原子散射，當存在某種相位關係(相位差)兩個或兩個以上散射波相互疊加後，就會產生繞射現象。本實驗即利用 XRD 偵測待測樣品繞射圖譜(Diffraction Pattern)，進而探討樣品結晶結構與排列方式。

(8) Thermal Oriel solar simulator(AM 1.5G) 太陽光模擬器：

本實驗所架設之太陽光模擬器主要由 Oriel 66901 氙燈搭配 AM 1.5G Air Mass 之濾光鏡模擬出符合 AM 1.5G 光譜的太陽光。實驗量測時照射光強度的校準是利用一個附有 KG-5 filter 的標準 Si photodiode detector(由 Hamamatsu, Inc. 購得)，校準方法是以 IEC-69094-1 光譜為基準，仿照 Ref. [23] 文獻中方式校準量測光強度為 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，並且固定待測元件與光源間距離。

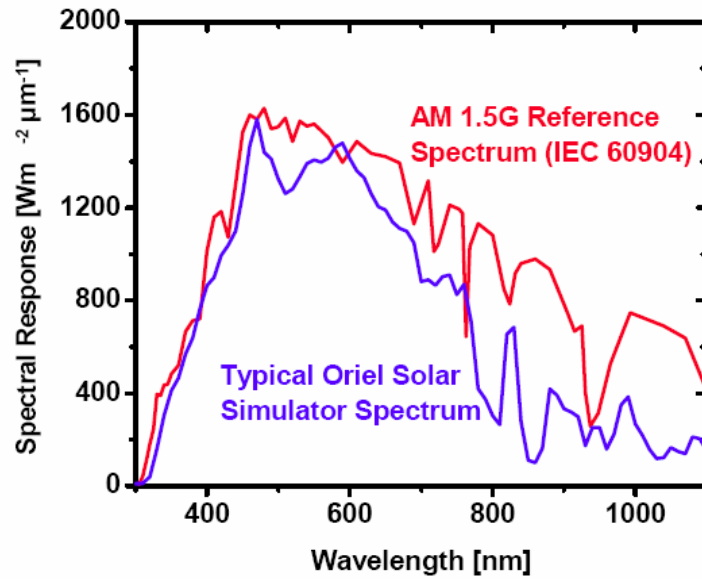


圖 3-8 AM 1.5G(IEC 60904)參考光譜與 Oriol 太陽光模擬器光譜圖[24]

(8) Keithley 2400 source-measure unit :

本實驗利用 Keithley 2400(Source Meter)量測元件之 J-V 特性曲線，由 J-V 曲線可求得太陽能電池元件各重要參數，如 V_{oc} 、 J_{sc} 、 R_s 、 R_p 等參數。



3.2 PDMS mold 製作流程與 microcontact printing 的應用

(1) 結構母模設計

在本論文實驗中我們所設計的母模結構以線型為主(圖 3-9)，以不同大小的間距 d 為參數，而間距大小包括 1μ 、 0.75μ 、 0.5μ ，藉此探討 p-n 接面有效接觸面積大小與太陽能電池元件效能間關係。

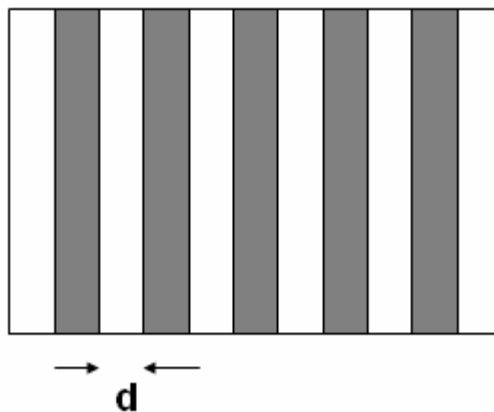


圖 3-9 線條型母模之圖形，灰色部分為列印 SAMs 部分

(2)母模(Molding)之製作

利用光學微影(I-line)來製作母模。

- a. 利用 L-edit 將所需之圖案轉成 I-line 光罩上($>0.35\mu\text{m}$)。
- b. 將(100)矽晶圓進行清洗，去除晶圓表面之有機物污染。
- c. 將光阻旋轉塗佈(spin coating)在晶圓表面後，進行曝光(I-line)及顯影之步驟，把所需之圖案定義在光阻表面上。
- d. 利用乾式蝕刻機(TCP)進行晶圓表面的蝕刻，將定義在光阻表面上圖案轉移到矽晶圓表面，之後利用濕式清洗將晶圓表面殘餘之光阻及蝕刻殘存物去除，即可得到實驗中所需晶圓母模。

(3)PDMS 的翻模技術(Replica molding)

- a. 首先將晶圓母模，利用浸泡的方式沉積上一層單分子的 SAMs，FOTS(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane)，以減少母模的表面張力(surface tension)，避免之後的 PDMS 翻模成形時，因沾黏所造成之圖案轉移不完全。
- b. 將 PDMS 的單體(monomer)與交聯劑(cross-linker)以 10：1 比例均勻攪拌，倒入具有圖案之晶圓表面後，利用紅外線加熱燈烘烤，進行去除溶劑及高分子交聯反應，使 PDMS 硬化並定型，由於 PDMS 自發性的流入具有圖形化的矽晶圓表面之空隙，故 PDMS 可以得到與矽晶圓表面圖案相反之圖形。

c. PDMS 在矽晶圓表面硬化成形後，撕下 PDMS 的薄膜，便得到與晶圓表面反轉圖案之 PDMS 印章(stamp)。製作流程如圖 3-10 所示。

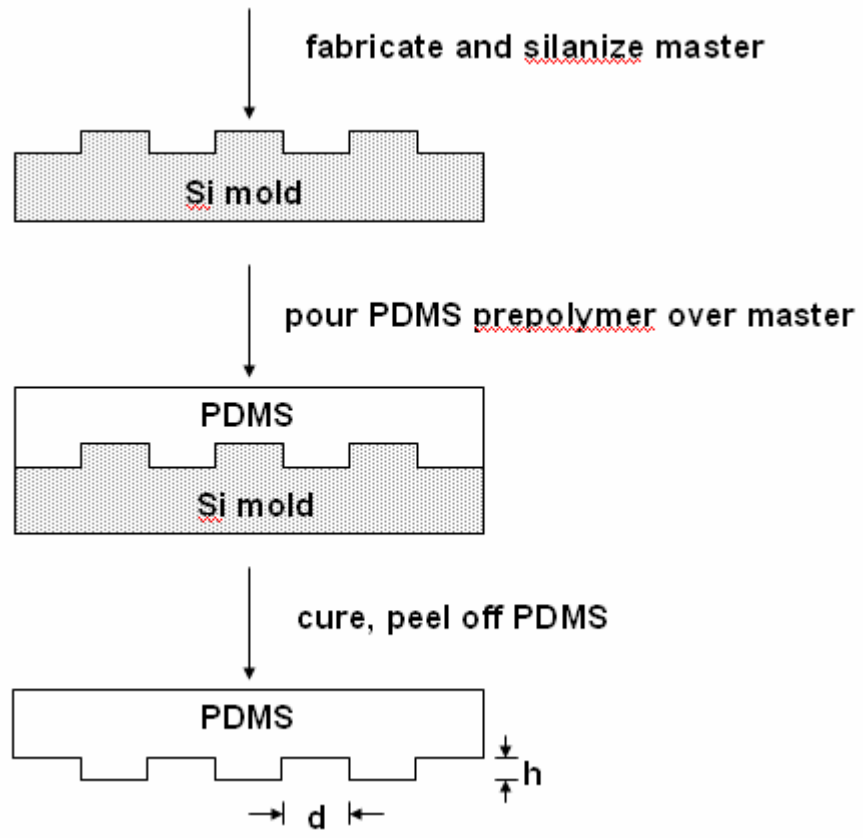


圖 3-10 翻模技術流程示意圖

微接觸列印技術(microcontact printing)為軟式微影(soft-lithography)之一種，而軟式微影是一個簡易確有效能的無溶劑定義圖案的方法，它是利用前述以矽膠(poly(dimethylsiloxane,PDMS)製成的印章模版，將所需自組裝薄膜 SAMs 先吸附於 PDMS 表面，再轉印到基版的表面(圖 3-11)[25]。這種圖型定義之方式不但具有高效率，可製作奈米等級圖案的能力，更可克服有機材料無法以傳統半導體光微影製程的問題，而符合有機電子元件製作及軟性基版的需求。本實驗即利用 μ -CP 方式將 SAMs 圖型化於基材表面，改變基材表面之親疏水性，以至於太陽能電池主動層中 p-n 材料能達到相分離的現象。

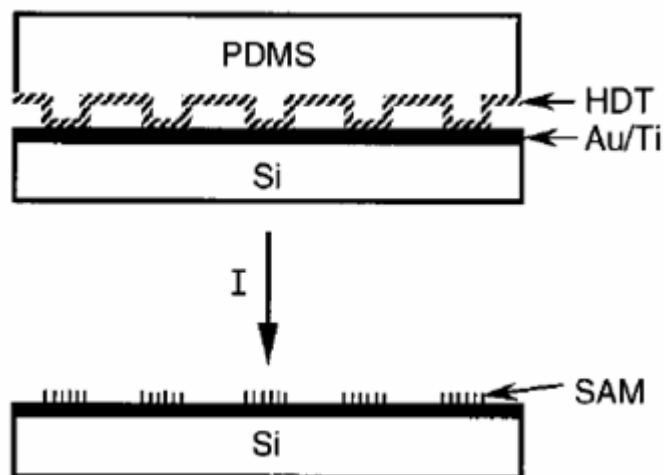


圖 3-11 microcontact printing hexadecanethiol(HDT)於金表面示意圖[25]

3.3 元件製作流程

(1)ITO 玻璃基板的圖樣化(pattern)：

首先用玻璃清潔劑(Detergent)與丙酮搓洗 ITO 玻璃基板，隨後置入 DI water 中進行超音波震盪，最後再將 ITO 玻璃表面稍微吹乾並放置在加熱板上烤乾。將烤乾的 ITO 玻璃放置室溫冷卻後，利用旋轉塗佈方式將正型光阻均勻塗佈在基板表面，接著置於加熱板上，以 90°C 烘烤 40~50 秒。再將所需圖樣之光罩與 ITO 玻璃準確地對位，利用紫外曝光機進行曝光，曝光完成後之 ITO 玻璃放入顯影液中進行顯影，完成後即可用 DI water 沖洗乾淨並利用 HCl 進行蝕刻，最後在把蝕刻完成定義圖樣的 ITO 玻璃用丙酮將表面之光阻去除即可，本實驗所使用 ITO 玻璃大小與圖樣如圖 3-12。

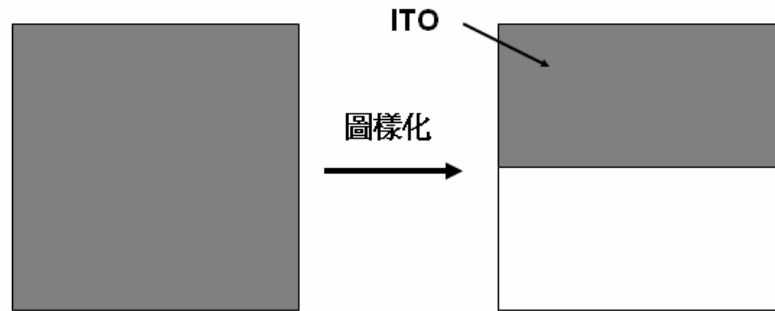


圖 3-12 ITO 基板經圖樣化前後圖樣對照，灰色部分代表 ITO

(2) ITO 基板清洗、表面處理及旋轉塗佈 PEDOT : PSS :

首先利用氮氣槍將預先蝕刻圖樣化處理後之 ITO 銻錫氧化物導電玻璃表面的可見灰塵去除，接著使用玻璃清潔劑(Detergent)去除玻璃殘存的油脂並以 DI Water 進行沖洗，結束後置入超音波震盪器依序以丙酮、異丙醇及 DI water 進行震盪，最後即可將 ITO 玻璃表面用氮氣槍吹乾並置入烘箱以去除表面殘留的水份。在旋轉塗佈 PEDOT:PSS 前先將清洗後的 ITO 基板置於 UV-Ozone 臭氧產生機中進行表面處理 15 分鐘，這個步驟可以清除殘存於基板表面的有機污染物、提高 ITO 功函數以降低有機主動層材料 HOMO 與陽極間能障差，此外，增加了 ITO 表面的親水性以利於 PEDOT:PSS 附著[26]。表面處理後，導電高分子 PEDOT:PSS 以轉速 4000rpm 旋轉塗佈成膜後，置於 120°C 的 Hot Plate 進行一小時烘烤。

(3) 利用微接觸列印(microcontact printing)將 SAMs 圖樣化於 PEDOT:PSS 表面：

將前述製作完成的 PDMS stamp 浸沒於以 heptane 為溶劑 1mM 之 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane 中約 30sec。將 PDMS 從 SAMs 溶液中取出並用氮氣槍稍微吹乾，接著施予約為 200g 外部壓力使 PDMS mold 直接與 UV-Ozone 表面處理過的 PEDOT:PSS 表面接觸數十秒，最後再慢慢地將 PDMS 脫離 PEDOT 表面。而上述整個微接觸列印步驟成功地將 SAMs 依照 PDMS mold 圖形沉積於 PEDOT 表面。以上作業均在乾淨的平台氣流式(laminar

flow hood)無塵空間內完成，接著將完成圖樣化之基板移至充滿氮氣的手套箱 (Glove Box)，其水、氧含量都保持在 2 p.p.m.以下。

(4)旋轉塗佈有機感光層(P3HT/PCBM)：

先將 P3HT、PCBM 以 1：1 之重量比置入手套箱中，接著以濃度為 2wt%(20mg/ml)溶於 DCB 中，並利用加熱攪拌器以 40°C 攪拌 48 小時以上。材料溶解完成後，以轉速 600rpm 將主動層混合材料旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 表面後立刻置於塑膠培養皿中以降低溶劑揮發速率。最後在基板移入真空蒸鍍機前以 110°C 於 hot plate 上熱退火處理 15 分鐘。

(5)熱蒸鍍陰極金屬與元件封裝：

熱處理後的基板確實地放入特定圖樣之 shadow mask 並移至熱蒸鍍的真空腔體內，利用油氣擴散幫浦將真空度抽至 6×10^{-6} 以下即可開始蒸鍍陰極材料 Ca、Al。蒸鍍速率維持在 2~3 angstrom per sec，鈣厚度 30nm，鋁厚度 100nm，元件主動區域面積為 0.12cm^2 ，而圖 3-13 為元件製作過程及高分子混合薄膜自主性排列示意圖。熱蒸鍍完成後冷卻至室溫並在手套箱內進行元件封裝作業，封裝為利用蓋玻片配合 epoxy 來對太陽能電池主動區域封裝，利用 epoxy 吸收 UV 光會硬化的特性，使得主動區域被蓋玻片密封住以減少金屬與有機主動層受到水、氧影響。

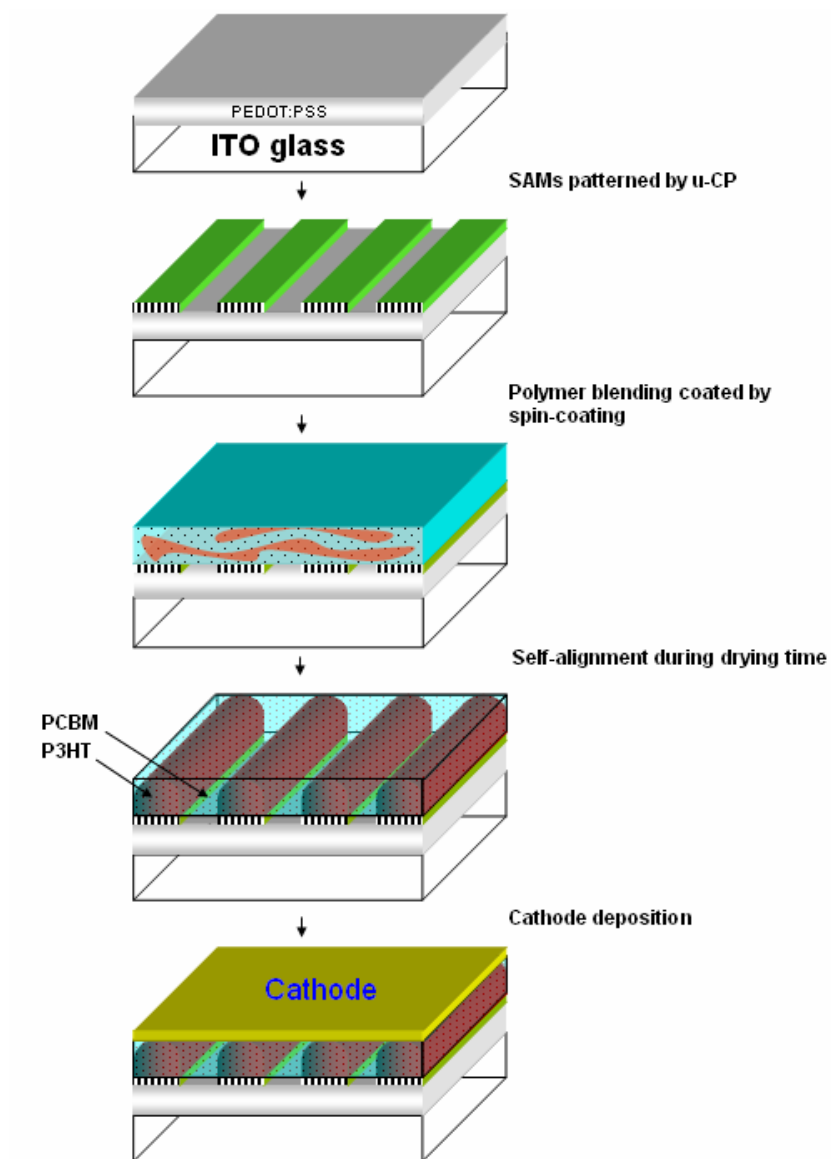


圖 3-13 本實驗元件製作流程及 polymer blend 自主性排列(self-alignment)示意圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 PDMS mold 製作

4.1.1 silicon wafer mold 表面型態

在利用微接觸列印方式將自組裝薄膜定義在 PEDOT:PSS 表面之前，我們必須確認 silicon wafer 母模及翻膜後之 PDMS stamp 是否符合實驗上需求。在本實驗中母模是以光學微影(I-line lithography)製作，而圖 4-1 是利用原子力顯微鏡 (AFM) tapping mode 掃描 silicon 母模之表面形貌影像，分別為不同間距大小(1μ 、 0.75μ 、 0.5μ)之 grating 圖樣。由圖 4-1，AFM 影像可看出經由微影製程製作出的母模其線寬與深度大約都符合預先設計的圖樣，深度約為 $70\sim 80\text{nm}$ 。grating 圖形凸起部分是足夠平坦的，而凸起邊緣部分為陡峭的，此結構之母模可以讓 PDMS 翻膜過程更精準地達到所設計之圖樣。

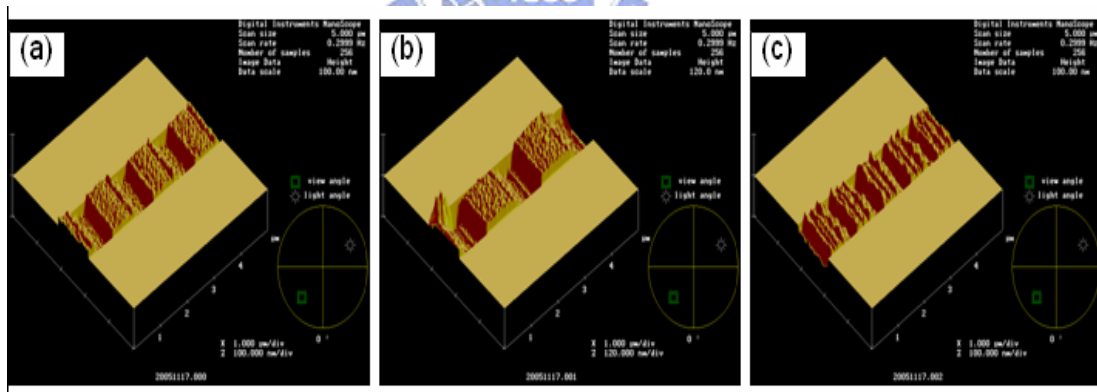


圖 4-1 silicon 母模之 Atomic Force Microscope(AFM)影像：(a) 1μ period grating；(b) 0.75μ period grating；(3) 0.5μ period grating；

4.1.2 PDMS 之翻膜

完成母模的製作後，我們接著進行 poly(dimethylsiloxane)PDMS 翻膜技術 (Replica Molding, RM)，藉由 PDMS 前趨物自發性的流入具有圖型化的矽晶圓母模表面之空隙，經過烘烤硬化後，其 PDMS 可以將矽晶圓母模表面圖案轉移至

PDMS stamp 表面。圖 4-2 為翻膜成形後 PDMS mold 不同區域在光學顯微鏡下所看到之影像。圖中明顯看到表面 period grating 圖樣，證實我們確實將 wafer 母模上 grating 結構均勻完整的轉移到矽膠 stamp 表面。此外，在 optical microscope(OM) 影像中可看出一些氣泡狀缺陷，這些缺陷可能來自於 PDMS 本身材料的高黏滯性，在翻膜時氣泡溶在濃稠高分子裡面，就不易排出。這些細微的缺陷由於在 PDMS 內部，對於之後微接觸列印 SAMs 不會造成圖樣化不完整的影響。

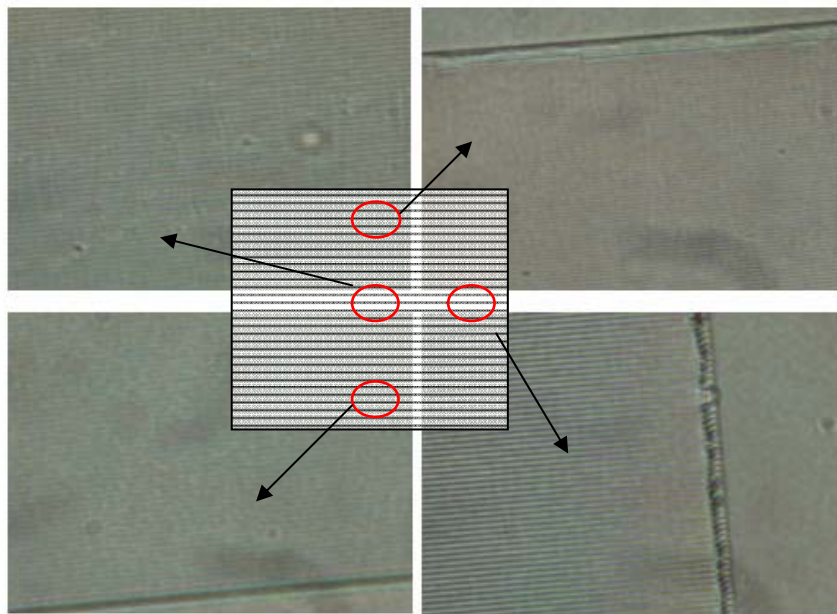


圖 4-2 翻膜成形後具圖樣化 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) mold 不同區域的光學顯微鏡(optical microscopy)影像

4.2 SAMs 之選擇與 P3HT、PCBM 對自組裝薄膜黏附的差異性

在利用 SAMs 改變 PEDOT:PSS 表面能差異前，我們必須選擇一種自組裝薄膜可以有效地讓 P3HT 與 PCBM 產生垂直方向相分離並且各自具有較佳的晶格排列性。以下將對過往文獻及實驗加以探討如何挑選適當之自組裝薄膜。在 2005 年 Langmuir 期刊文獻中曾對含 NH_2 -functionalized SAMs 與 P3HT 之間所產生的反應及影響其排列方式研究，如圖 4-3 所示，thienyl backbone 的 π 電子雲與

NH_2 -functionalized SAMs 的電子對之間相斥力， thiophene backbone 中的 sulfur group(S)與 NH_2 -functionalized SAMs 的 proton group(H)之間 H-S interaction，這些以 van der Waals force 形式互相影響反應，使得 P3HT 能夠垂直於基板表面做排列[27]，這對於本實驗太陽能電池結構在電洞傳導上有很大的幫助。

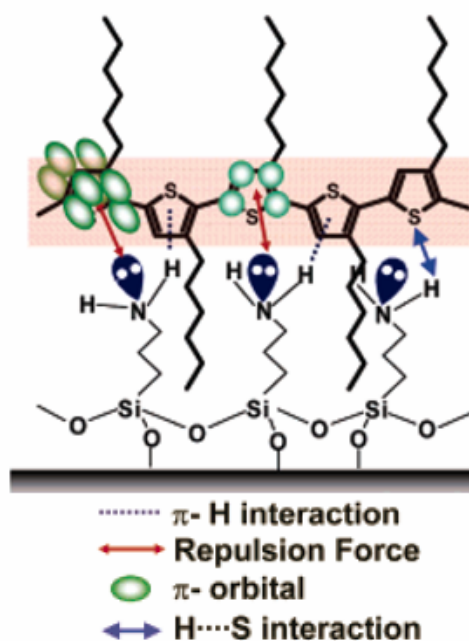


圖 4-3 藉由 NH_2 -functionalized SAMs 與 thiophene 間 van der Waals force 使得 P3HT 垂直排列於基板上.[27]

此外相關文獻中曾提出 poly-thiophene 相對於基板可能結晶的方向，圖 4-4 為三種不同結晶方向與其晶格常數[19]。由這個資訊，我們接著想瞭解利用 NH_2 -functionalized SAMs 修飾後 P3HT 晶格排列方式較趨於圖 4-4 中哪一形式，是否符合本實驗想要達到的結構？因此我們將 P3HT 分別沉積於具有 NH_2 -functionalized SAMs 修飾後及未修飾的表面，並做熱退火處理 $110^\circ C$ 持續 10 分鐘，再藉由 X 光繞射儀量測來探討 P3HT 排列特性。圖 4-5 為不同條件下 X 光

繞射光譜，可清楚看出藉由 NH_2 -functionalized SAMs 修飾與熱退火處理後，結晶於(100)晶面方向訊號強度明顯增加，此外，(100)結晶方向訊號強度與(010)或(001)方向訊號比值更大幅提昇(訊號強度比值約為 90)。由上述數據證實利用 NH_2 -functionalized SAMs 修飾能夠使得 P3HT 分子結晶程度增加，分子間排列規則性提升，而排列方式趨向於如圖 4-4 中左邊垂直基板排列方向，這些特性適當地符合本實驗促使有機太陽能電池主動層材料產生垂直相分離結構的需求。

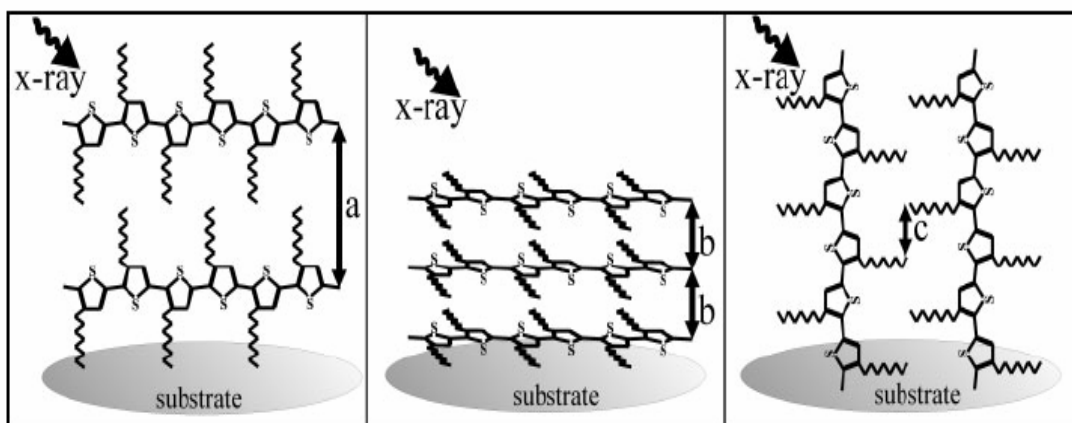


圖 4-4 thiophene 相對於基板可能的結晶方向。由左至右：a-axis, b-axis 及 c-axis 方向，其晶格常數(lattice constants)：a=1.61nm, b=0.38nm, a=0.38nm.[19]

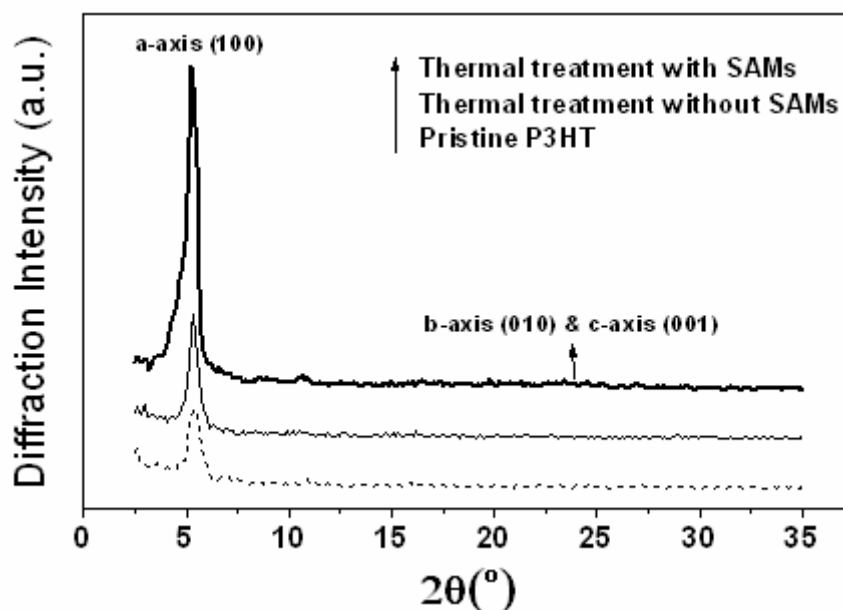


圖 4-5 未修飾與 NH_2 -functionalized SAMs 修飾後 P3HT 之 X 光繞射光譜
圖. Thermal treatment : annealing 110°C for 10 minutes.

選定 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyltrimethoxysilane 為本實驗的自組裝薄膜後，我們針對該 NH_2 -functionalized SAMs 對於 P3HT 及 PCBM 附著性做以下實驗，首先將 SAMs 利用 dip 的方式沉積於基板上，接著在這具有 SAMs 修飾的基板上分別 dip coating P3HT、PCBM，最後利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy) SEM 去量測薄膜厚度。如圖 4-6 所示，可以很清楚看出 P3HT 對於 SAMs 附著力遠大於 PCBM，P3HT 薄膜厚度隨著 dip coating 時間增加而變厚，相對地，PCBM 薄膜厚度幾乎保持固定，並沒有因為 dip-coating 時間拉長而變厚。而造成這樣的結果主要是 P3HT 與 SAMs 間有較強的 van der Waals force，導致自組裝薄膜對 P3HT 及 PCBM 的附著有極明顯選擇性。由上述結果討論我們即可利用 NH_2 -functionalized SAMs 附著的選擇性讓太陽能電池主動層材料產生相分離以達到理想 p-n 材料型態。

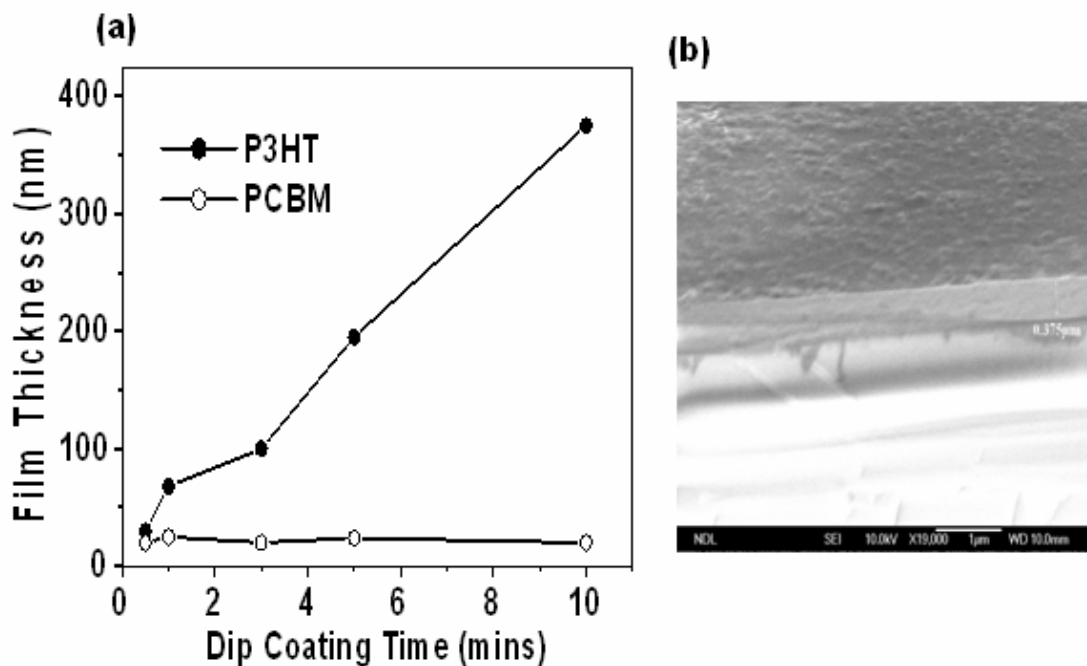


圖 4-6 (a)自組裝薄膜對 P3HT 與 PCBM 附著的選擇性；(b)掃描式電子顯微鏡量測薄膜厚度之影像

4.3 利用微接觸列印將 SAMs 圖型化於 PEDOT:PSS 基版

在本實驗中微接觸列印 SAMs 是以圖 4-7 中 C 方式操作，先將 SAMs 溶液滴在無塵紙上讓紙張吸收充滿 SAMs 溶液，接著把具有圖樣之 PDMS mold 貼附在紙張表面，控制時間使 PDMS 表面沾附適量自組裝薄膜溶液，最後利用 μ -contact printing 方式將 SAMs 圖樣化於基版表面。相較於 A 或 B 的方式，我們所採用的製程能減少多餘的 SAMs 在列印的過程擠壓滴下而破壞原本所要達到的圖樣，直接地影響後續高分子混合薄膜自主性排列的現象。

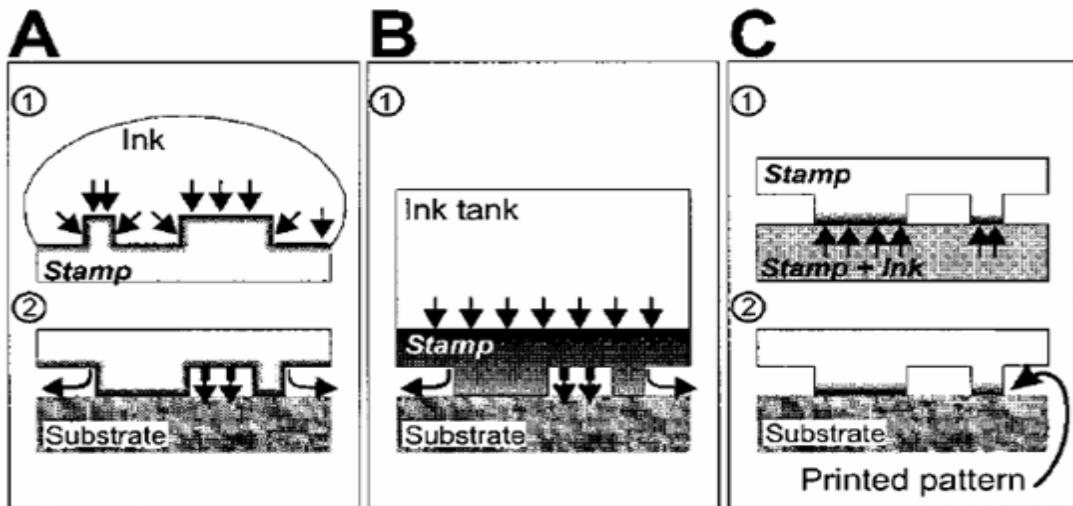


圖 4-7 三種不同微接觸列印(microcontact printing)製程方式，本實驗採用 C 類型 [28]

圖 4-8 為 SAMs 利用上述方式圖樣化在 PEDOT:PSS 表面之 AFM height mode 影像，由圖可清楚看出利用不同間距大小週期排列的 PDMS 印章，我們成功將 SAMs 壓印在表面且呈現週期交互的圖形，SAMs 厚度約為 20~25nm。完成這步驟後藉由 SAMs 的作用導致 PEDOT:PSS 表面能產生差異性，當後續 coating 上高分子混合液時，這個差異性即能觸發 p-n 材料彼此相分離的現象。

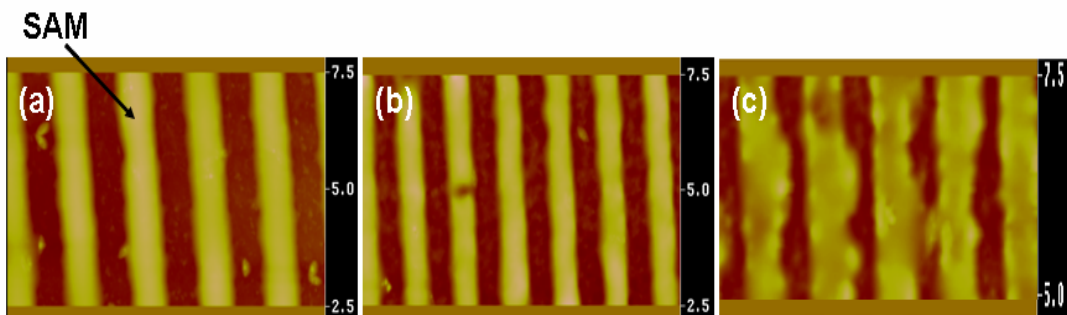


圖 4-8 利用微接觸列印將 SAMs 圖樣化於 PEDOT:PSS 基版表面 AFM 影像：(a)1 μ period grating [5 μ \times 5 μ]；(b) 0.75 μ period grating [5 μ \times 5 μ]；(c) 0.5 μ period grating [2.5 μ \times 2.5 μ]

4.4 P3HT/PCBM 混合薄膜自主性排列產生相分離

當利用旋轉塗佈方式將 P3HT/PCBM(1:1,2wt%)混合溶液沉積在具有圖樣化 SAMs 的基板上後，利用溶劑較慢揮發的方法，使得高分子混合材料有足夠轉換時間排列。因為表面能的差異及 SAMs 對 P3HT、PCBM 有著選擇性，P3HT 與 SAMs 之間有較強的 van der Waals force 使得 P3HT 自主性地排列在 SAMs 上面，另一方面，PCBM 則較傾向附著於未圖樣化 PEDOT 表面區域，這個過程如圖 3-13 自主性排列(self-alignment)示意圖。圖 4-9 為太陽能電池主動層(P3HT/PCBM)沉積在圖樣化 SAMs 上並熱退火 110°C 15 分鐘後之表面形貌 AFM 影像，其高度差約為 10~15nm。圖中可清楚看出與 4-6 相似圖形，表示確實利用下層次微米(sub-micron)等級自組裝薄膜確實能夠讓 p-型材料 P3HT 與 n-型 PCBM 產生垂直相分離(vertically segregated)的結果。此外，一般在高分子混合液系統中能夠有效控制相分離的薄膜厚度約為 100nm 左右[29,30]，而在本實驗中太陽能電池的主動層約 200nm，使得底部自主裝薄膜比較難去控制上層部分，導致如圖 4-7 中部分模糊錯位區域的產生。

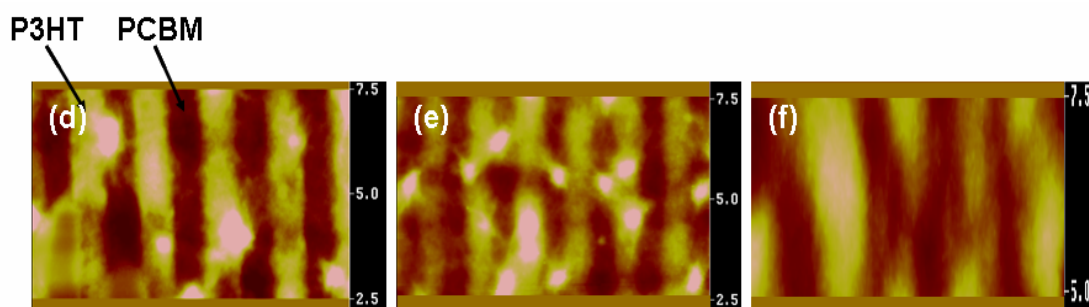


圖 4-9 P3HT/PCBM blend 旋轉塗佈在 grating SAMs 上之 Topographical AFM 影像(熱退火溫度 110°C 持續 15 分鐘)：(d)1 μ period grating[5 μ ×5 μ]；(e) 0.75 μ period grating[5 μ ×5 μ]；(f)0.5 μ period grating[2.5 μ ×2.5 μ]

4.5 元件光電轉換效率的變化

本實驗太陽能電池元件結構及材料能帶結構如圖 4-10 所示，元件包括兩個種類，一種為 4-10(a)利用旋轉塗佈將 SAMs 沉積在 PEDOT:PSS 表面，該層自組裝薄膜為整面而不具 grating 圖形，另一種類 4-10(b)是藉由微接觸列印將 SAMs 圖樣化沉積於 PEDOT:PSS 表面形成 period grating 結構，接著兩者皆沉積主動層高分子混合液與蒸鍍陰極金屬材料。

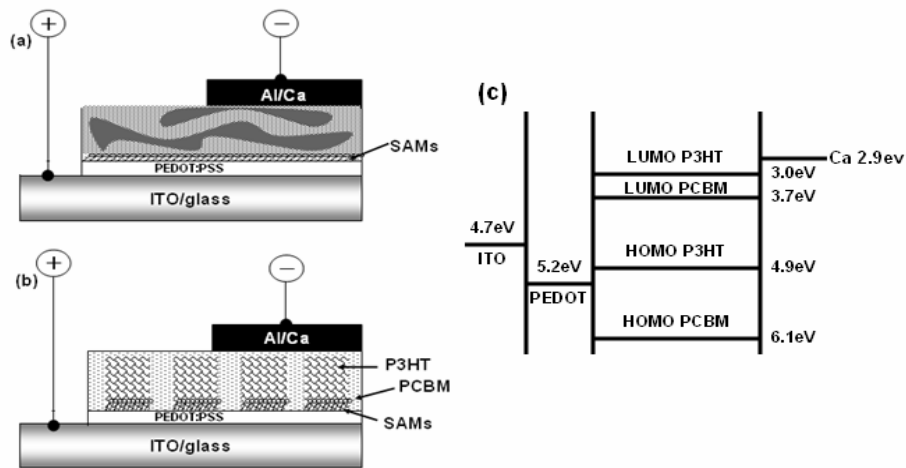


圖 4-10 本實驗太陽能電池元件結構圖：(a)flat SAMs device；(b)period grating SAMs device.(c)元件中材料能帶結構圖

利用微接觸列印 SAMs 方式控制主動層材料相分離，比較上述兩種結構及不同間距 period grating 所製作成以 Ca/Al 為陰極之元件效率，其 J-V 特性曲線以及元件重要參數，如圖 4-11 與 Table. I 所示，具有週期性 grating SAMs 圖樣所製作元件，相較於平坦且不具奈米微結構之元件，其開路電壓無明顯變化，但其短路電流、填充因子、光電轉換效率皆有明顯提升，且元件串聯電阻有明顯降低。當元件具有 0.5μ period grating 結構時，其短路電流可達 8.74mA，開路電壓 0.55V，填充因子 53.8%及 2.59%之光電轉換效率。文獻中指出填充因子主要受到元件串聯電阻(R_s)與並聯電阻(R_{sh})影響，一個具有高填充因子元件必須具有低串聯電阻及高並聯電阻[31]，因此推測 grating 結構對於電荷傳輸有所改善導致串聯電阻下降，

而 R_s 下降即為填充因子提升的一個因素。此外其他因素如 donor 與 acceptor 介面接觸面積大小、主動感光層吸收度、高分子排列性及載子移動率等皆會影響太陽能元件短路電流與填充因子，進而對元件之光電轉換效率造成極大變化，以下將針對上列幾個因素作探討。

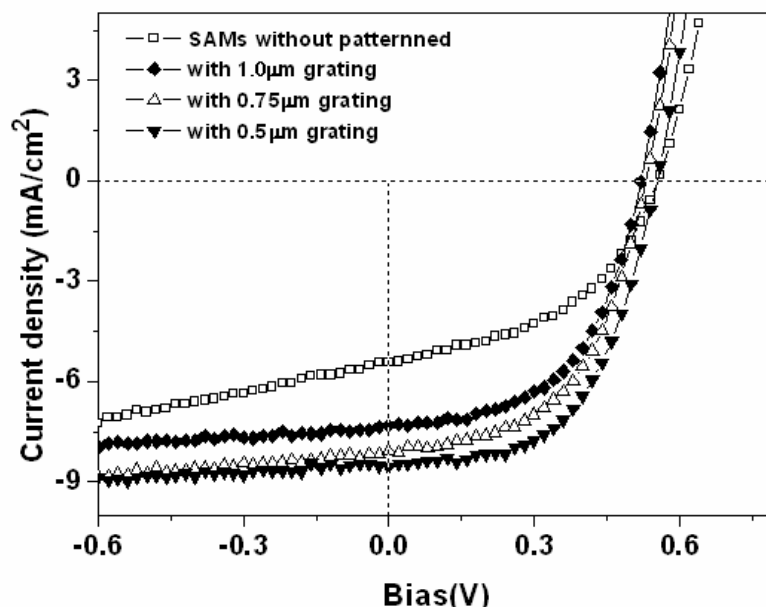


圖 4-11 不同 grating size 所製作共軛高分子太陽能電池 J-V 特性曲線：the PV cell with flat SAMs(\square), the PV cell with 1.0μ period grating(\blacklozenge), the PV cell with 0.75μ period grating(\triangle), the PV cell with 0.5μ period grating(\blacktriangledown). 照射光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

TABLE. I Performance of the polymer solar cells with controlled phase separation.

grating size	Voc(V)	Jsc(mA)	FF(%) ^b	PCE(%)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)^a$	$R_{sh}(\Omega \cdot \text{cm}^2)^a$
no	0.55	5.44	46.8	1.41	4.15	92.5
1	0.54	7.31	51.9	2.05	2.91	247.7
0.75	0.53	8.09	53.1	2.28	2.82	234.5
0.5	0.55	8.74	53.8	2.59	2.77	253.9

^a Calculated from the J-V curves in the dark.

^b FF, fill factor is $V_{mp}J_{mp}/V_{oc}J_{sc}$, where V_{mp} and J_{mp} are the voltage and the current density at the maximum power point along the J-V curve.

我們試圖嘗試以 trichlorobenzene(TCB)當作主動層材料的溶劑重複上述實驗，其 J-V 特性曲線以及元件重要參數，如圖 4-12 與 Table. II 所示，實驗結果與利用 DCB 為溶劑的元件特性相比較，除了填充因子略微提升外，其他重要參數改變之趨勢與之前結果相似。0.5 μ grating 元件短路電流可達 7.76mA，開路電壓 0.54V，填充因子 59%及 2.47%光電轉換效率。

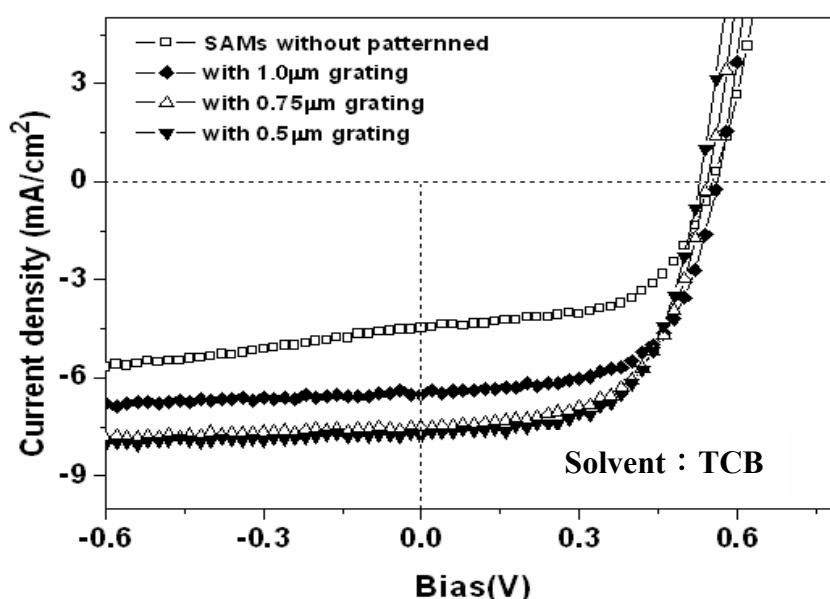


圖 4-12 不同 grating size 所製作共軛高分子太陽能電池 J-V 特性曲線：the PV cell with flat SAMs(\square), the PV cell with 1.0 μ period grating(\blacklozenge), the PV cell with 0.75 μ period grating(\triangle), the PV cell with 0.5 μ period grating(\blacktriangledown).照射光強度 100mW/cm².

TABLE. II Performance of the polymer solar cells with controlled phase separation.

grating size	Voc(V)	Jsc(mA)	FF(%) ^b	PCE(%)	Rs($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^a	Rsh($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ^a
no	0.55	4.47	58.2	1.43	4.06	161.7
1	0.56	6.51	60.9	2.22	3.21	309.2
0.75	0.55	7.5	58.9	2.41	3.06	296.8
0.5	0.54	7.76	59	2.47	3.04	302.5

^a Calculated from the J-V curves in the dark.

^b FF, fill factor is $V_{mp}J_{mp}/V_{oc}J_{sc}$, where V_{mp} and J_{mp} are the voltage and the current density at the maximum power point along the J-V curve.

4.6 exciton generation rate 與 dissociation probability

首先針對 donor 與 acceptor 間界面面積大小對元件效率之影響做探討，由圖 4-11 可清楚看出隨著 grating 間距縮小，元件短路電流有明顯提升。我們推測主要原因來自於 grating 間距縮小導致 P3HT/PCBM 垂直介面面積增加，使得光照射所產生的激子(exciton)能更有效地擴散至介面處分離成自由電荷傳遞至各電極。為了驗證這個機制我們分別探討元件激子產生速率(exciton generation rate)與 dissociation probability。圖 4-13 為元件在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ AM 1.5G 模擬太陽光照射下之逆向偏壓 J-V 特性曲線， V_{eff} 為有效偏壓值，定義為 $V_{eff} = V_0 - V$ ， $J_{ph} = J_{light} - J_{dark}$ ，即 J_{ph} 為元件照光時電流與暗電流之差值，其 V 為偏壓值， V_0 是當 $J_{light} = J_{dark}$ 的偏壓。由圖所示，在低有效電場區域($V_{eff} < 0.1\text{V}$)， J_{ph} 隨電壓呈現線性增加，在逆向偏壓區域($V_{eff} > 8\text{V}$)， J_{ph} 趨於逆向飽和電流(J_{sat}) [32]。接著可藉由 $J_{sat} = eG_{max}L$ 關係式去求得最大激子產生速率(G_{max})， L 為薄膜厚度，本實驗薄膜厚度約為 200nm (AFM 量測)。太陽能電池主動層吸光產生激子後，由於再結合等現象所致，並非全部電子電洞對都能夠分離成自由電荷載子，在一特定電場、溫度下只有一部份電子電洞對能分離成自由載子，而這個比例我們定義為 dissociation probability $P(E,T)$ 。因此我們可將光電流關係式修改為 $J_{ph} = eG_{max}P(E,T)L \dots\dots\dots(4.1)[33]$ 。

我們可將圖 4-13 光電流做歸一化後得到圖 4-14，圖中虛線代表為短路(short-circuit)操作點即($V_{eff} = V_0$)，再藉由(4.1)式求得此條件下之 dissociation probability [32]，Table.III、Table.IV 分別為以 DCB 和 TCB 作為主動層溶劑製成具不同間距 grating 元件之 generation rate 與 dissociation probability 的統整資料。

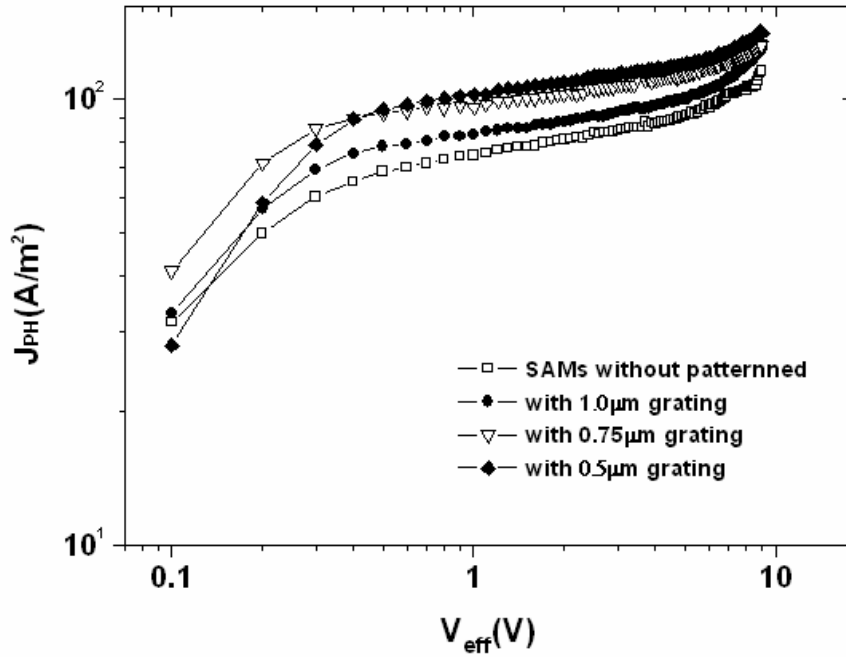


圖 4-13 由不同 grating size 結構所組成太陽能電池元件之光電流(J_{PH})與有效偏壓(V_{eff})間特性曲線.量測光源:AM 1.5G $100\text{mW}/\text{cm}^2$.主動層材料的溶劑:DCB.

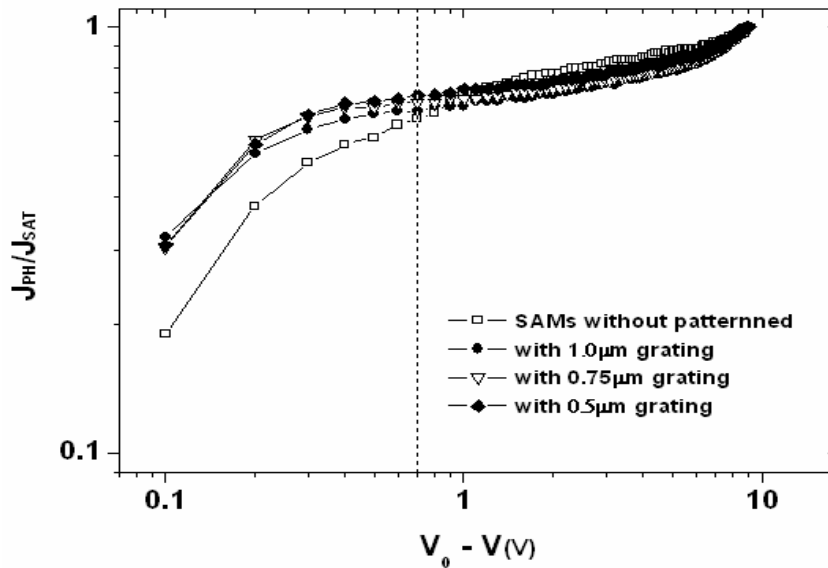


圖 4-14 對圖 4-13 各元件光電流做歸一化(normalized)後之 $J_{PH} - V_{eff}$ 特性曲線。虛線代表元件在偏壓為 0 (short-circuit)的條件。

TABLE.Ⅲ The generation rate and the dissociation probability of PV devices with the active layer consisting of different grating size.

Solvent : DCB

grating size	generation rate($m^{-3} s^{-1}$)	dissociation probability(%)
no	3.27×10^{27}	56.6
1	3.675×10^{27}	62.3
0.75	3.72×10^{27}	70.7
0.5	3.98×10^{27}	72.3

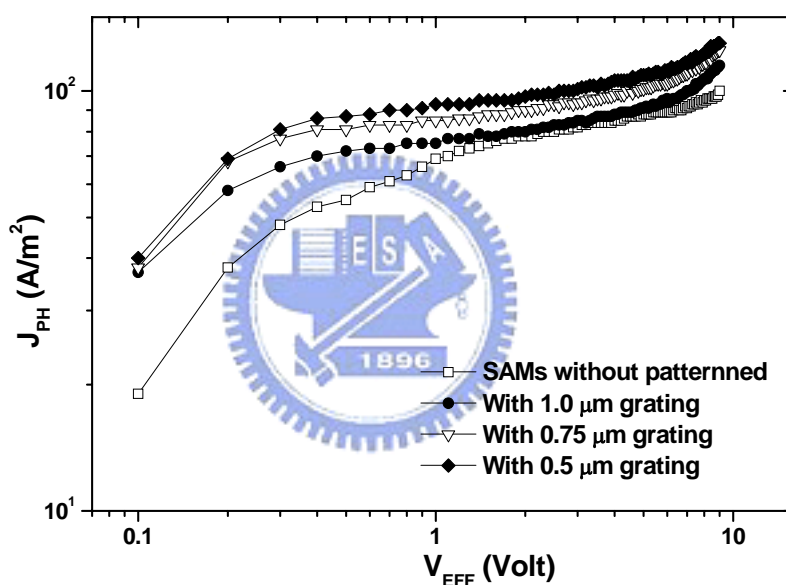


圖 4-15 由不同 grating size 結構所組成太陽能電池元件之光電流(J_{PH})與有效偏壓(V_{eff})間特性曲線.量測光源：AM 1.5G $100mW/cm^2$.主動層材料的溶劑：TCB.

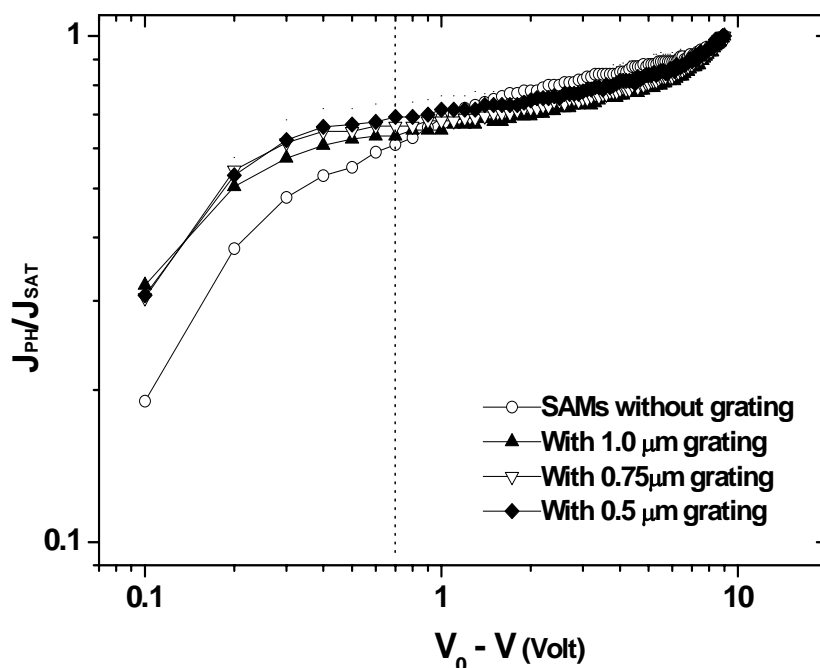


圖 4-16 對圖 4-15 各元件光電流做歸一化(normalized)後之 $J_{PH} - V_{eff}$ 特性

曲線。虛線代表元件在偏壓為 0 (short-circuit)的條件。

TABLE.IV The generation rate and the dissociation probability of PV devices with the active layer consisting of different grating size.

Solvent : TCB

grating size	generation rate($m^{-3} s^{-1}$)	dissociation probability(%)
no	2.84×10^{27}	60.9
1	3.27×10^{27}	63.1
0.75	3.55×10^{27}	65.5
0.5	3.69×10^{27}	68.9

由 Table.III、Table.IV 實驗結果，不論是以 DCB 或 TCB 為溶劑，隨著 grating size 縮小，其 exciton dissociation probability 有明顯提升的現象，造成此現象原因是我們利用表面能差異性促使 p-型、n-型材料產生垂直分向相分離，而較小間距的微結構能夠增加 p-n 界面接觸面積，那麼當激子產生後更有機會擴散至界面處進行電荷分離的動作，因此導致激子分離成自由電荷的機率大幅提升。當 grating

間距縮小至 $0.5\mu\text{m}$ 時，其 dissociation probability 最高可達 72.3%。此外，利用 TCB 當作元件主動層材料著溶劑可得到相同趨勢的結果。

至於 exciton generation rate 方面，具有 grating 結構元件相較於無圖樣化平坦元件結構，其 generation rate 有提升的效果。由 AFM 影像圖可看出當相分離完成後主動層表面並不是平坦的，而是呈現 grating 圖形些微高低起伏，當模擬太陽光入射於此週期性微結構時，可能會導致光學繞射(diffraction)或散射(scattering)現象，使得部分光被侷限(trapped)在元件中造成主動層光吸收度的增加如圖 4-17。由圖 4-17 可清楚看出，period grating 結構的主動層具有較高的光吸收度，而較高吸收度即為促成 exciton generation rate 與短路電流(J_{sc})有額外增加的因素之一。相關文獻也曾發表利用壓印或其他圖樣化方式將有機太陽能電池主動層圖樣化為次微米週期性結構，由光學吸收特性和外部量子效率(external quantum efficiency)量測去分析，證實有機感光層 grating 微結構的確能夠產生光學效應對於吸收度有所提升，甚至大幅增加某一波段之吸收，進而改善光伏特元件短路電流與光電轉換效率[34]。本實驗結果與上述文獻中觀察到的現象相符合。

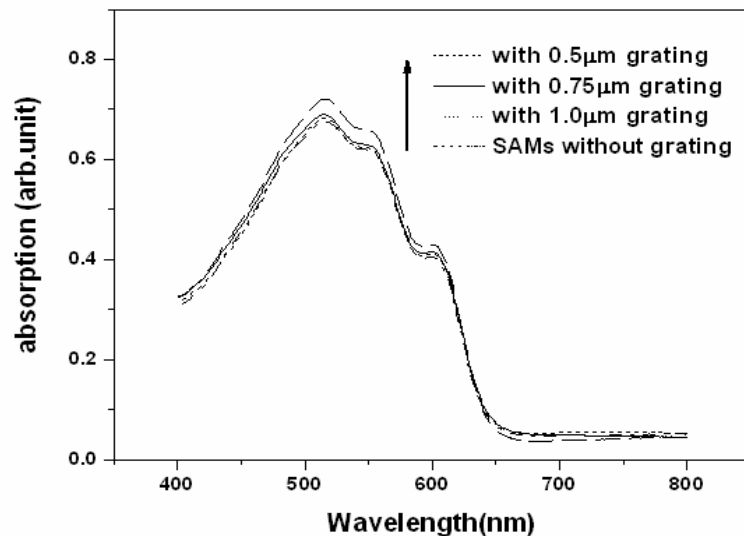


圖 4-17 具不同間距 grating 主動層 P3HT/PCBM 薄膜之 Ultraviolet-visible 吸收光譜

4.7 mobility 之變化

利用表面能差異促使 P3HT、PCBM 產生相分離形成垂直分向異質界面結構如圖 4-10(b)，是否能促進電荷在主動層材料中傳遞，由 Ultraviolet-visible 吸收光譜幾個主要 peak 值的提升，代表垂直方向相分離之主動層材料其分子間排列規則性較高，而對於電洞遷移率(mobility)影響如何將在以下探討。許多技術可用來測定電子和電洞遷移率，包括了 time-of-flight(TOF)[35]、field effect transistor characteristics[36]和利用 space charge limit current(SCLC) model 去 fitting 元件 J-V 曲線[37]。本實驗中利用製作單一載子(hole-only)元件，藉由元件暗電流與 SCLC model 去估算其電洞遷移率。為了製作 hole-only 元件我們將陰極結構改變，以 Molybdenum oxide(MoO₃)/Al 取代原本 Ca/Al 結構如圖 4-18，。MoO₃ 功函數(Φ)=5.3eV，若以它做為陰極材料，由於 MoO₃ 與 PCBM 的 LUMO 間有著很大的能階差($\Delta E \sim 1.4\text{eV}$)，而抑制電子由上部電極注入使得元件呈現單一載子(hole-only)特性[38]。圖 4-19 為單一載子元件 J-V 暗電流特性曲線，我們可利用在低偏壓時 SCLC model： $J = 9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu V^2/8L^3$ 求得電洞遷移率 μ ，其 $\varepsilon_0\varepsilon_r$ 為主動層高分子的介電常數， ε_0 為 $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$ ，P3HT/PCBM 系統中 ε_r 值為 3，L 為薄膜厚度，本實驗薄膜厚度約為 200nm(由 AFM 量測所得)。Table.V 為元件不同 grating size 相對的 hole mobility，由實驗數據顯示，垂直方向異質界面結構有效地提高電洞遷移率，由一般異質界面的 $2.53 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 提升至 $4.23 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ (約為 1.5 倍)，這是因為 p-n 材料間垂直方向相分離相較於一般異質界面，當激子分離為自由電荷，電子、電洞個別有垂直基板的較佳傳遞路徑，減少電荷傳遞過程遇到 trap 與再結合(recombination)的機會，而導致載子遷移率提升。由載子遷移率與元件特性的分析，我們證實 hole mobility 提升為有機太陽能電池短路電流、光電轉換效率增加直接且直觀的證據。

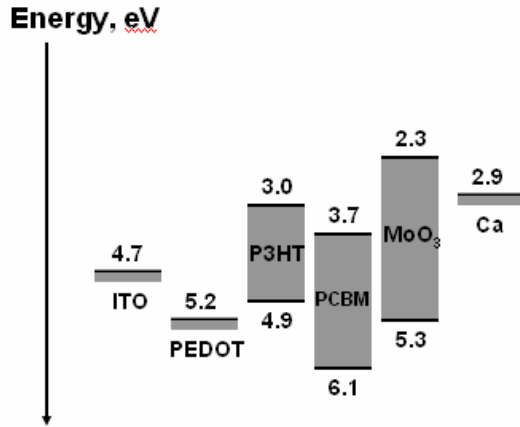


圖 4-18 單一載子(hole-only)元件各材料能階示意圖

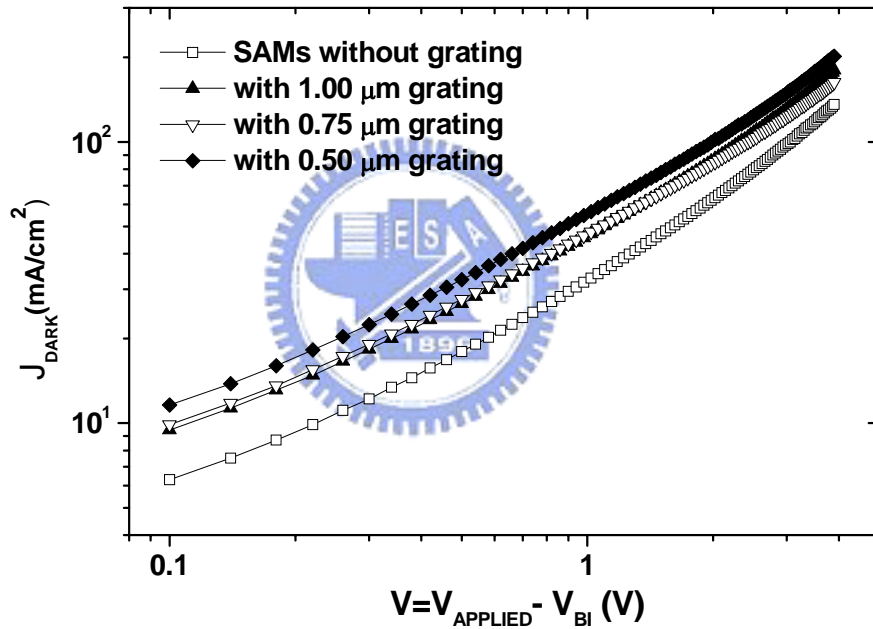


圖 4-19 hole-only 元件 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MoO₃/Al) 其 $J_{DARK} - V$ 特性曲線。 V_{BI} (built-in potential)=0.1V，MoO₃ 厚度：3nm，Al：100nm.

TABLE.V 元件具不同 grating size 相分離主動層其電洞遷移率

grating size	Mobility($m^2V^{-1}S^{-1}$)
no	2.53×10^{-8}
1u	3.84×10^{-8}
0.75u	4.10×10^{-8}
0.5u	4.23×10^{-8}



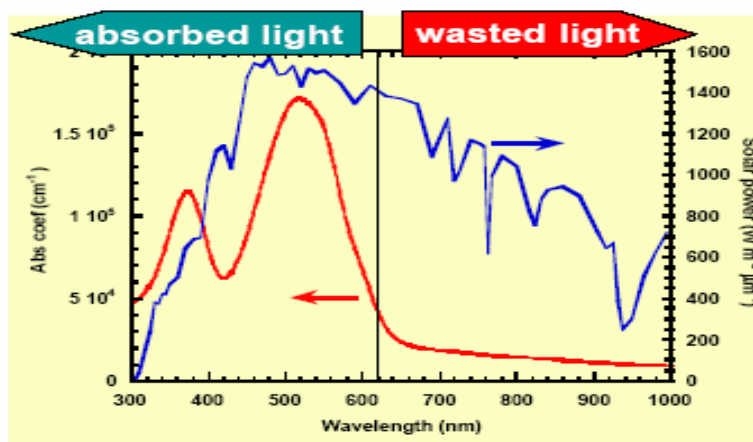
第五章 結論

本研究成功地建立一種新穎的方法在 ITO 玻璃基板製作出具可控制性相分離的有機高分子太陽能電池。我們結合自組裝薄膜特性與奈米壓印技術 (microcontact printing)，藉由表面能差異性去促成共軛高分子 P3HT 及小分子 PCBM 產生自主性排列(self-aligned)現象而達到垂直異質界面結構，這是過往相關文獻最大不同的地方。在針對 3-[2-(2-Aminoethylamino)ethyl-amino]propyltrimethoxysilan 對於材料附著性實驗中顯示 NH_2 -functionalized SAMs 有非常好的選擇性並且能提升 P3HT 分子排列規則性。而 AFM 量測影像結果看出在主動層材料(P3HT/PCBM)間確實存在著相分離現象，使得薄膜呈現均勻次微米(sub-micron)等級 grating 結構，最小 grating 間距可至 $0.5\mu m$ 。在太陽模擬光 AM 1.5G 照射下，太陽能電池元件之短路電流隨著 donor-acceptor 界面接觸面積增加而提升，填充因子也有些微增加，以致於垂直異質結構有較高的光電轉換效率。此外，我們由 exciton generation rate、exciton dissociation probability、UV-visible absorption 及 hole mobility 這幾個因素去分析短路電流與光電轉換效率提升的結果，我們發現相分離產生垂直異質界面不但能增加 donor-acceptor 界面面積使得激子更有效分離成自由電荷，p-n 材料垂直規則性排列對於電荷載子傳輸有所幫助而表現在電洞遷移率提升現象上。次微米 grating 結構其不平整的表面造成光學效應，使得主動層薄膜產生 light trapping 現象而提升光吸收度與 generation rate。總而言之，本研究證實了一個新穎的自主性排列方法來控制有機太陽能電池高分子混合材料相分離，並且以這個概念去製作具有理想化 p-n 材料間結構的元件，由光照射下 J-V 電性所示，元件具有不錯的穩定性及光伏特元件特性。

第六章 未來展望

本研究所表達的是一個很重要的概念去最佳化太陽能電池主動層材料結構，雖然初步實驗結果對於元件短路電流、光電轉換效率提升效果有限，但未來若能夠針對製程參數做調整，包括了奈米壓印圖型條件、自組裝薄膜的選擇、grating 結構線寬間距及膜厚調整等，找到一個最佳化的條件，那麼元件特性必定能夠有更突破性提升。此外，本文章中有幾個現象是往後必須繼續去探討研究的，包括造成在不同 grating 間距大小 P3HT/PCBM 薄膜吸收度的差異性原因，這部分或許可藉由光學模擬系統與理論計算去尋找適當的解釋方式。另一方面，針對具不同 grating size 元件之電洞載子遷移率有所變化的現象，希望能藉助 XRD 量測去探討分子間排列差異性。未來也將由上述研究結果去調整元件製程條件以期能夠達到最佳光電轉換效率。

雖然就目前高分子有機太陽能電池之光電轉換效率來說，已經可以達到相當好的光電轉換效率，但由於 P3HT 能帶寬為 1.9eV，主要主吸收在 600nm 光譜以下，而就太陽光譜來看，由圖 6-1 所示，有相當大的部份是在大於 600nm 波長的能量分佈，因此，開發出新的低能帶寬高分子材料，且能階與 acceptor 相匹配，擁有高的載子遷移率是未來該領域的趨勢。



圖

6-1 P3HT/PCBM 高分子薄膜的吸收光譜與太陽放射光譜的比較圖

在 2006 年，Scharber 等人利用 $V_{oc} = (1/e)(|E^{Donor} HOMO| - |E^{PCBM} LUMO|) - 0.3V$ 公式推知在固定 Acceptor 為 PCBM 時，當降低 donor 材料的 HOMO 能階，可以得到最大的開路電壓值，此外利用固定 donor 的 HOMO 能階為 $-5.7eV$ 去估計光電轉換效率極限，當 donor 的 LUMO 能階降低時，能帶寬(E_g)也隨之降低，且在能帶寬小於 $1.8eV$ 時，可使高分子光伏電池光電轉換效率高達 10%(圖 6-2)[39]。之後，結合串疊式太陽能電池技術(圖 6-3)[40]，相信在未來更有機會達到實際運用的光電轉換效率。另一方面，在追求高轉換效率的同時，材料本身的耐熱性、耐久性及穩定性勢必也將成為未來有機太陽能電池符合商品實際應用上所必須面對的問題。最後，希望本研究內容所提出的論點對國內外學術界與相關產業將有所貢獻，並且在未來發展結合上述兩個提升轉換效率的方法，期許有機太陽能電池能夠在日常生活中更普及化與更廣泛地應用。

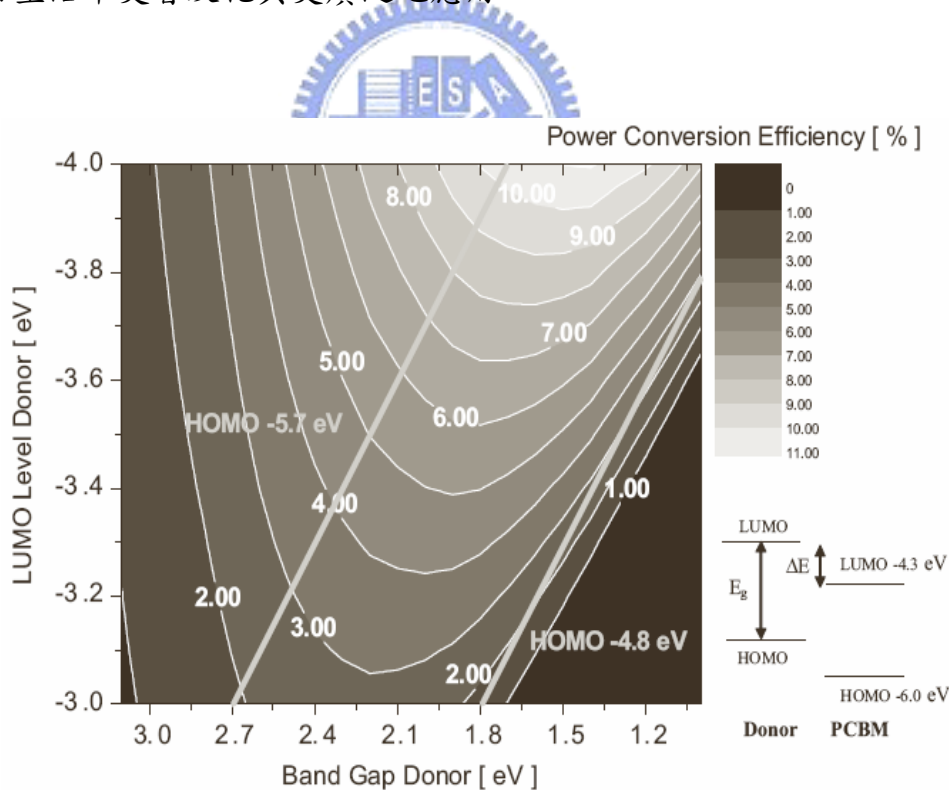


圖 6-2 預測光電轉換效率與 donor 的 LUMO 能階關係，圖中顯示 HOMO 能階固定在 $-5.7eV$ 時，當 LUMO 能階降低至能帶寬小於 $1.8eV$ ，高分子光伏電池轉換效率可達 10%。[39]

Al	150 nm
Ca	50 nm
BPhen	10 nm
C ₆₀	15 nm
CuPc	40 nm
MTDATA : F4-TCNQ	8 nm
Au	10 nm
BPhen : Li	8 nm
P3HT : PCBM	60 nm
PEDOT	25 nm
ITO	125 nm
Glass substrate	

圖 6-3 結合高分子與小分子之有機串疊式太陽能電池結構(tandem cell). [40]



第七章 參考文獻

- [1] M. A. Green, K. Emery, D. L. King et al., "Solar cell efficiency tables (version 28)," *Prog. Photovoltaics* **14** (5), 455-461 (2006).
- [2] J. M. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *C. R. Phys.* **3** (4), 523-542 (2002).
- [3] H. Spanggaard and F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** (2-3), 125-146 (2004).
- [4] C. W. Tang, "2-Layer Organic Photovoltaic Cell," *Appl. Phys. Lett.* **48** (2), 183-185 (1986).
- [5] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et al., "Semiconducting Polymers (As Donors) And Buckminsterfullerene (As Acceptor) - Photoinduced Electron-Transfer And Heterojunction Devices," *Synth. Met.* **59** (3), 333-352 (1993).
- [6] G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, "Semiconducting Polymer Diodes - Large-Size, Low-Cost Photodetectors With Excellent Visible-Ultraviolet Sensitivity," *Appl. Phys. Lett.* **64** (25), 3422-3424 (1994).
- [7] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **11** (1), 15-26 (2001).
- [8] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang et al., "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.* **4** (11), 864-868 (2005).
- [9] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong et al., "Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology," *Adv. Funct. Mater.* **15** (10), 1617-1622 (2005).
- [10] from <http://www.siemens.com/>.
- [11] A. Moliton and J. M. Nunzi, "How to model the behaviour of organic photovoltaic cells," *Polymer International* **55** (6), 583-600 (2006).
- [12] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend et al., "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C-60 heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* **68** (22), 3120-3122 (1996).
- [13] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner et al., "Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **11** (5), 374-380 (2001).
- [14] G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, "Dual-Function Semiconducting Polymer Devices - Light-Emitting And Photodetecting Diodes," *Appl. Phys. Lett.* **64** (12), 1540-1542 (1994).

- [15] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et al., "Photoinduced Electron-Transfer From A Conducting Polymer To Buckminsterfullerene," *Science* **258** (5087), 1474-1476 (1992).
- [16] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen et al., "Polymer Photovoltaic Cells - Enhanced Efficiencies Via A Network Of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science* **270** (5243), 1789-1791 (1995).
- [17] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci et al., "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **78** (6), 841-843 (2001).
- [18] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson et al., "Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells," *J. Mater. Sci.* **40** (6), 1371-1376 (2005).
- [19] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch et al., "Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **15** (7), 1193-1196 (2005).
- [20] A. C. Arias, N. Corcoran, M. Banach et al., "Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing," *Appl. Phys. Lett.* **80** (10), 1695-1697 (2002).
- [21] M. Boltau, S. Walheim, J. Mlynek et al., "Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates," *Nature* **391** (6670), 877-879 (1998).
- [22] M. S. Kim, J. S. Kim, J. C. Cho et al., "Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.* **90** (12) (2007).
- [23] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao et al., "Accurate measurement and characterization of organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **16** (15), 2016-2023 (2006).
- [24] Photovoltaic devices Part 1: Measurement of Photovoltaic Current-Voltage Characteristics Standard IEC 60904-1, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
- [25] Y. N. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153-184 (1998).
- [26] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm et al., "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* **70** (11), 1348-1350 (1997).
- [27] D. H. Kim, Y. Jang, Y. D. Park et al., "Surface-induced conformational changes in poly(3-hexylthiophene) monolayer films," *Langmuir* **21** (8), 3203-3206 (2005).
- [28] L. Libioulle, A. Bietsch, H. Schmid et al., "Contact-inking stamps for microcontact printing of Alkanethiols on gold," *Langmuir* **15** (2), 300-304 (1999).

- [29] A. Karim, J. F. Douglas, B. P. Lee et al., "Phase separation of ultrathin polymer-blend films on patterned substrates," *Phys. Rev. E* **57** (6), R6273-R6276 (1998).
- [30] G. Krausch, E. J. Kramer, M. H. Rafailovich et al., "Self-Assembly Of A Homopolymer Mixture Via Phase-Separation," *Appl. Phys. Lett.* **64** (20), 2655-2657 (1994).
- [31] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.* **19** (7), 1924-1945 (2004).
- [32] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li et al., "Effect of self-organization in polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance," *Appl. Phys. Lett.* **89** (6) (2006).
- [33] V. D. Mihailechi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen et al., "Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions," *Phys. Rev. Lett.* **93** (21) (2004).
- [34] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund et al., "Trapping light in polymer photodiodes with soft embossed gratings," *Adv. Mater.* **12** (3), 189-+ (2000); C. Cocoyer, L. Rocha, L. Sicot et al., "Implementation of submicrometric periodic surface structures toward improvement of organic-solar-cell performances," *Appl. Phys. Lett.* **88** (13) (2006).
- [35] J. S. Huang, G. Li, and Y. Yang, "Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C-61-butyric acid methyl ester blends," *Appl. Phys. Lett.* **87** (11) (2005).
- [36] W. Geens, T. Martens, J. Poortmans et al., "Modelling the short-circuit current of polymer bulk heterojunction solar cells," *Thin Solid Films* **451-52**, 498-502 (2004).
- [37] V. D. Mihailechi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom et al., "Compositional dependence of the performance of poly(p-phenylene vinylene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells," *Adv. Funct. Mater.* **15** (5), 795-801 (2005).
- [38] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao et al., "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.* **88** (7) (2006).
- [39] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe et al., "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency," *Adv. Mater.* **18** (6), 789-+ (2006).
- [40] A. Colmann, J. Junge, C. Kayser et al., "Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells," *Appl. Phys. Lett.* **89** (20) (2006).