

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

有機無機混成薄膜太陽能電池：提高功率轉換效率之材料  
與元件特性研究(1/3)  
期中進度報告(完整版)

計畫類別：整合型  
計畫編號：NSC 96-2218-E-002-025-  
執行期間：96年08月01日至97年07月31日  
執行單位：國立臺灣大學光電工程學研究所

計畫主持人：林清富  
共同主持人：林唯芳、趙基揚

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 97年05月29日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

(Organic/Inorganic Composite Thin-Film Solar Cell:  
Investigation of Material/Device Characteristics to  
Improve Power Conversion)

有機無機混成薄膜太陽能電池:

提高功率轉換效率之材料與元件特性研究

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2218-E-002 -025

執行期間：96年08月01日至97年07月31日

計畫主持人：林清富

共同主持人：林唯芳、趙基揚、張至弘

計畫參與人員：趙家忻、李俊育、黃敬舜、洪士哲、許書嘉、趙俊傑、  
蕭傑予、謝才淵、蘇煒翔、王鼎鑫、吳怡逸、黃國棟、林誌峰、陳劭昫、

劉獻文

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：國立臺灣大學光電工程學研究所

中華民國 97 年 5 月 29 日

## 中文摘要

在這個計劃裡,我們研究以奈米結構提昇有機無機混成薄膜太陽能電池的效率,研究分為三大部分;一.可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究;二.柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究;三.以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究。

在第一部分中,我們進行一系列可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究。研究主要分三部分:發展共聚共軛高分子的電子結構的預測模型,設計並合成具有低能隙的新型共軛高分子及團鍊共聚高分子,以及開發可增進電子電洞對分離效率的新型共軛高分子。在預測模型的開發上,對於含有 fluorene 的共聚高分子系統,我們已成功找出影響高分子電子結構特性的關鍵參數,並發展出一套方法學來預測高分子的能帶特性。透過這套預測方法,我們將可節省分子模擬計算所花費的時間,並降低高分子化學結構的設計失敗的可能性。對於低能隙的共軛高分子,我們開發以 3HT 與 TP 為單體的共聚高分子以達到增加太陽光吸收但能仍保持夠低的 HOMO 來維持開環電路電壓;目前已將單體成功合成。團鍊共聚高分子則含有一低能隙共軛高分子鍊段,及另一具備良好溶解度可提升加工特性及對無機材料有相當親合力之軟鍊段;而此兩鍊段以共價鍵相連結。此獨特的分子結構將可使共軛高分子鍊段維持較高的分子量,但以軟鍊段來幫助其溶解,而達到良好的成膜特性與電荷傳輸特性。目前我們以一末端為醛基的 P3HT 與另一軟鍊段為 PI 的活性陰離子反應而將兩不同鍊段結合,而 PI 的側鍊雙鍵可再進一步被轉化為醇基以達到親水的效果。我們期望此方法學的成功建立可推廣至其他新開發的共軛高分子上。在開發可增進激子分離效率的新型共軛高分子的研究中,我們設計在側鍊修飾有強電子受體 oxadiazole 的共軛高分子,以期使高分子主鍊受光照而躍遷的電子能迅速移轉;目前已成功合成共聚合所需單體。

在製作柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜方面,我們利用批次反應及連續性製程合成出大小 6~7nm 的銅銻化硒(CIS)奈米粒子。之後成功地利用連結劑 mercaptoacetic 將二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)與 CIS 的奈米粒子連結在一起。在製作奈米結構方面,我們結合了奈米球顯影技術及反應離子蝕刻技術。利用聚苯乙烯球構成的單層球膜、氧電漿及四氟化碳電漿,我們成功地製作出有著高 70~130nm,寬約 160nm 的柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

在以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究方面,我們進行一系列提昇載子傳輸的實驗,我們將其實驗分為如下七個部份:一.額外 PCBM 層對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽能電池的影響,在此我們經由額外 PCBM 層的置入來提升 P3HT:PCBM 在 ZnO NWs 的填充率,進而提高元件的開路電壓及光電轉換效率,二.氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽能電池的電極優化,在此利用元件兩電極功函數之差來提高內建電場,以增加載子的收集率,三.參雜丙三醇的 PEDOT 溶液經加熱後對 solar cell 元件的效率影響,在此為了增加元件的電洞傳輸率,我們在 PEDOT:PSS 中參雜了丙三醇,並對其製程條件做了一系列的探討,四.多層有機無機複合材料之層疊結構研究中,我們成功的將非晶型鈦氧化物以旋轉塗佈的方式,製作在有機層 P3HT 之上,五.以 TPD 作為電子阻擋層對 P3HT:PCBM blend 之太陽能電池之影響,在此我們以電子阻擋層 TPD 來減少元件中電子的散失,並成功的提升其短路電流及併聯電阻,六.在有機太陽能電池 P3HT/PCBM bilayer 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究,在此我們利用無機材料的高載子移動率的特性,來增加有機材料中載子的移動率,進而提升元件的短路電流及光電轉換效率 七.在有機太陽能電池 P3HT:PCBM blend 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究,在此我們進一步的將矽奈米線應用於 bulk heterojunction 的結構,實驗結果顯示經由矽奈米線的置入,一樣可改善元件的載子移動率,進而提升元件的短路電流及光電轉換效率,目前我們成功地在這一系列實驗中提高了載子傳輸,並使得其太陽能電池元件效率提升。

## 英文摘要

In this project, the nano-structure was used to improve the efficiency of organic/inorganic hybrid solar cell. The project has three parts: 1. new conjugated polymers for the enhancement of the power conversion efficiency of the polymer solar cell, 2. fabrication of periodic nanostructure of TiO<sub>2</sub> thin film, 3. a series of studies on P3HT-based solar cell.

In the first part, we carried out a series of studies on new conjugated polymers for the enhancement of the power conversion efficiency of the polymer solar cell, including: the methodology for predicting the electronic band structures of the conjugated polymers, novel low band gap conjugated polymers and corresponding block copolymers, as well as novel conjugated polymers to assist the exciton separation. For the development of the methodology of prediction, the critical parameter affecting the electronic band structures was identified for the copolymers consisting of fluorine, and a method was successfully developed to systematically predict the electronic structures of new conjugated polymers. Through this method, a large amount of time on molecular simulation could be saved and the design of appropriate chemical structures of new conjugated polymer could be more feasible. For low band gap conjugated polymers, the targeted polymers are the copolymers based on 3-hexylthiophene and TP to achieve the photon harvest as well as to tune the HOMO to retain a large open circuit voltage. The progress of the study is on the stage of the successful synthesis of the monomers. The corresponding block copolymers, consisting of one conjugated polymer segment and one soft hydrophilic coil segment, covalently link to each other. The coil segment is designed to improve the processability and the compatibility with the inorganic nanoparticles. So far we are investigating the chemistry of the synthesis of the block copolymers, involving the reaction of an aldehyde terminated P3HT and a living poly(isoprene) anion, and the further transformation of the pendant double bonds of the poly(isoprene) to hydroxyl functional groups for the hydrophilicity. The synthesis method is expected to be further applied to the newly developed low band gap conjugated polymers. Regarding the conjugated polymers for the enhancement of exciton separation, a novel poly(thiophene) with oxadiazole containing side chains is designed. The oxadiazole moieties are used for their high electron affinity, which might enable the excited electrons of the polythiophene created upon illumination to transfer to the oxadiazole side chains to enhance the charge separation. The present progress is the successful synthesis of the oxadiazole containing, thiophene based monomers.

In the study of the fabrication of periodic nanostructure of TiO<sub>2</sub> thin film, we used batch reactor and continuous flow microreactor to synthesize CIS. The average particle size was around 6 to 7 nm in diameter. Mercaptoacetic acid was used to bind TiO<sub>2</sub> with CIS nanoparticles successfully. We also demonstrated that nanostructured TiO<sub>2</sub> film can be made by using nanosphere lithography and RIE. The film has nanostructure with height around 70 to 130nm and width around 160nm.

In the study of P3HT-based solar cell, we carried out a series of studies on improving carrier transportation. The experiment has seven parts: 1. effect of ZnO nanorods/organic solar cell by an extra PCBM layer, the use of an ultra PCBM layer in interface between the ZnO NWs and

P3HT:PCBM layer has resulted in a strongly increasement of open circuit voltage and power conversion efficiency, 2. electrode optimization on ZnO nanorods/organic solar cell, the use of the high difference of the work fuction between postive electrode and negative electrode has resulted in a increasement of build-in electric field and carrier collection in the device, 3. effect of organic solar cell by heating glycerol-doped PEDOT, we use the glycerol-doped PEDOT:PSS in the device in order to increase the hole mobility, and we carried out a series of studies on the fabrication with glycerol-doped PEDOT, 4. Multi stacking layer on organic/inorganic hybrid materials, we successfully deposite the amorphous titanium oxide on the P3HT layer, 5. effect of P3HT:PCBM blend using TPD as a electron blocking layer, we use a electron blocking layer between PEDOT:PSS and P3HT to reduce the electron loss in the device and increase short circuit current and shun resistance, 6. study on the improving efficiency of P3HT:PCBM bilayer by embedding si nanowires, we successfully use the inorganic material in the device to increase the carrier mobility, short circuit current and power conversion efficiency, 7. study on the improving efficiency of P3HT:PCBM blend by embedding Si nanowires. We successfully apply silicon nanowires to the device of bulk heterojunction structure. The experiment data show that embedding silicon nanowires in the device will improve the carrier mobility, short circuit current and power conversion efficiency. The present progress is the successful improving carrier transportation and solar cell efficiency.

## 關鍵字

低能隙共軛高分子、團鍊共聚高分子、電子結構預測模型、分子模擬、激子分離、高分子太陽能電池、CIS 奈米粒子、二氧化鈦薄膜、有機太陽能電池、氧化鋅奈米線、矽奈米線、電子阻擋層、轉移。

## Keywords

Conjugate polymer, low band gap, block copolymer, polymer solar cell, molecular simulation, electronic structure, oxadiazole, exciton separation, polymer, solar cell, CIS nanoparticle, TiO<sub>2</sub> thin film, organic solar cell, ZnO nanowire, silicon nanowire, electron blocking layer, transfer.

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
關鍵字.....	IV
一. 前言.....	1
二. 文獻探討.....	3
三. 研究目的.....	6
四. 研究方法.....	8
五. 結果與討論.....	16
六. 計畫結果自評.....	42
七. 參考文獻.....	43

## 一、前言

石化燃料一直是人類重要的能源來源,但近年來由於原油價格不斷攀升,加上「京都議定書」對溫室氣體排放限制的議題,促使各國重視各種新能源與替代性能源並對於其研究及開發投入大量的心力。在眾多可再生能源中,以太陽能最被受到重視。主要是因為太陽能為取之不盡,用之不竭的乾淨能源,若有效的運用,將不會再有能源匱乏的問題,也不會產生石化燃料所造成的污染。

另外我國屬海島型國家,地小人稠,工業生產與經濟活動密集又活絡,能源消耗量龐大,導致 98%以上能源需靠進口,而全球可用的石油約在四十年後將消耗殆盡,且全球暖化的情形越來越嚴重,所以再生、無污染的能源是今後能源開發的重點。在所有的替代能源中,太陽能電池是一極受矚目的方式,因為太陽能是極為乾淨、免費且無窮盡的。目前市面上的主流產品是以矽為主要材料的無機太陽能電池,其能量轉換效率最高可以達到 40% [1],但其受限於原材料的價格及製程等因素使得生產成本過高,仍然無法取代傳統發電。另外此類太陽能電池仍有其他缺點:包括不透明且堅硬的特性使其應用的範圍受到侷限,製程上的高溫及高真空需求使其製造成本無法降低且不易大面積量產。為了解決矽材料為主的太陽能電池的缺點,以銅銦鎵硒為材料的(CIGS/CIS)薄膜太陽能電池及有機太陽能電池被視為解決問題的一個可能途徑。

不過以銅銦鎵硒為材料的(CIGS/CIS)薄膜太陽能電池所需的製程條件包含高度真空,因此其製作不易,為了改善此缺點,改良其製作形式成為一個未來研究的目標,例如將 CIS 系統改為溶液態的製程,如此就能將 CIS 系統的太陽能電池結合低成本的旋轉塗佈或是噴墨印刷的方式來製作。

有機太陽能電池包含染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells)及高分子太陽能電池(polymer solar cells),為另一系列快速發展的太陽能元件。其優點包括:材料的柔軟性及潛在的可透光性使得其應用的範圍增加,可用於許多物體的表面;製程上可以採用大面積的 roll to roll 製程以大幅降低其生產成本等。[2] 然而目前這些有機太陽能電池的效率仍無法與無機的元件相比而大幅降低其商業上的效益,因此有效提升能量轉化效率是目前最重要的研究課題之一。

對一高分子太陽能電池,其光致電(opto-electrical)層必須要含有一可吸收太陽光以產生激子(exciton)的共軛高分子(conjugated polymer);而當此高分子吸收太陽光而被激發至激態時而產生激子後,激子的電子電洞必須要能快速的分離而被傳導至電極以產生電流。此共軛高分子一般為良好的電子施體(electron donor)及電洞傳輸體,因此必須搭配上一良好的電子受體(electron acceptor)及電子傳輸體以利電子能順利的從高分子轉移至電子受體上。這些電子受體目前為止大部分是以 C<sub>60</sub> 衍生物 PCBM,或無機的奈米粒子,如 TiO<sub>2</sub>, ZnO 為主。由於激子在光致電層中的移動距離通常在 10 奈米左右,為了有效增加激子分離的效率,高分子與電子受體之間的介面面積必須要盡量增大並且將高分子的區域限制在數十奈米以下,以提升激子接觸到介面的機率。目前為止最有效的方法便是將高分子與電子受體參混形成微相分離結構而構成所謂的 bulk heterojunction (BJT)的型態。然而目前為止文獻報導的高分子太陽能電池效率,以 poly(3-hexylthiophene) (P3HT)為高分子配合 PCBM 為電子受體的元件其效率最好為 6% [3];以 P3HT 為高分子配合 TiO<sub>2</sub> 為電子受體的元件其效率最好仍小於 3%,因此仍有很大的改進空間。

改良元件效率的方法有很多,其中一項最重要的就是提升共軛高分子的光子吸收。目前為止所使用的 P3HT 其能隙(band gap)約在 2eV 左右,因此 P3HT 所能吸收的光子的波長均小



於 600nm。然而太陽光的光譜所涵蓋的範圍,有 70%以上都是大於 600nm;因此如何使高分子能有效吸收長波長的光子為提升效率的重要關鍵。因此我們在此研究中將嘗試開發新的低能隙的共軛高分子以提升光子吸收。在降低高分子的能隙時,高分子的電子結構同時也會變化而影響到開環電路電壓及電子的轉移,進而影響到元件的效率。由於高分子的合成是極為複雜而耗時的,因此我們藉由分子模擬來預測新的高分子的電子結構及能隙,來降低結構設計失敗的可能性。我們並試著找出影響高分子電子結構特性的參數以發展出一套方法學來預測新高分子的特性,將可更進一步節省分子模擬計算所花費的時間。此一新開發的共軛高分子同時也必須有良好的溶解度及加工特性,並且可與其他子計畫所開發出的新的無機材料奈米結構有良好的接著;因此在此研究中我們也嘗試合成含有一共軛高分子及一親水鍊段所連結的團鍊共聚高分子(block copolymer)。本計劃除了開發低能隙團鍊共聚高分子外,我們也設計並合成新的共軛高分子在側鍊修飾有強電子受體 oxadiazole,以提升電子電洞分離的效率。

在有機高分子材料中,由於光產生(photogenerated)的激子具有很強的束縛力,導致這些激子不易分離成自由載子。載子在以高分子材料製作之有機半導體內的傳導是經由 hopping 機制而不是能帶傳輸,所以載子遷移率不高,擴散長度也很短(大約在 10-20 奈米),這導致載子容易又復合在一起。為了改善這個問題,一個常見且有效的方法就是「bulk heterojunction」,這個方法是將電子施體(donor)和受體(acceptor)材料混合塗佈在一層。這種作法可增加施體與受體的接觸面積,使得在這些接觸面上的光產生激子更易分離成自由電子與電洞。過去十年來,國內外許多研究團隊致力於發展此型太陽能電池;其常用的施體材料為共軛高分子,受體材料則為 fullerene 或其衍生物。另一種形式的太陽電池則是混合共軛高分子與 n 型半導體奈米結構,如硒化鎘、二氧化鈦、氧化鋅等,因為這些 n 型半導體具有相當高的載子遷移率。而對環境無害且成本低廉的氧化鋅奈米柱特別適用於此型太陽電池,因為已經有報導指出利用水熱法,可在製程溫度低於 100 °C 下生長大面積的氧化鋅奈米柱陣列。此外,氧化鋅奈米柱陣列不僅具有較高的電子遷移率,其柱與柱之間間隙與共軛高分子內的激子擴散長度相當。在此我們並研究一額外 PCBM 層對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的影響與二.氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的電極優化。

除了在有機太陽能電池系統裡置入無機的奈米結構來提升其載子的傳輸外,在原本有機材料中若能改善其載子的傳輸率,也是一種不可忽視的方法,例如在電洞傳輸層 PEDOT:PSS 中以醇類參雜改善其導電度進而提升電洞的傳輸率,或者在系統裡置入電子阻擋層來減少電子的散失,因此在研究中關於有機材料的載子傳輸率的提升,也是我們所努力的目標之一。

一般而言,有機太陽能電池的材料仍以 P3HT/PCBM 為主,目前有許多的應用及變化都是應因此層薄膜而生。在很多時候,太陽能光譜的光並不能完全被材料而吸收,所以高效率的太陽能電池常常會運用多層結構,比如說雙二極體 (double junction)或是三二極體 (triple junction)等。此技術便是將兩個或兩個以上吸光材料堆疊在一起,每個部份負責吸收一個波段的光,進而達到補捉所有太陽光光譜的能量。而將層與層疊在一起的材料做區隔且分開,則必需在其間引進新的材料,本實驗嘗試製作此分層材料以及探討其製作過程所需技巧及最佳配方。

有機太陽能電池,相對於半導體製程來說,其擁有製程簡單,成本便宜,以及可以大面積的製程的優點,使它成為目前最熱門的研究領域之一。一般而言,從過去文獻報導的各項實驗可以知道,有機材料的最大缺點,為載子的擴散長度(diffusion length)以及載子移動率(carrier

mobility)較低,這些缺點也成為目前有機太陽能電池在效率上面臨不如半導體太陽能電池的最大瓶頸。所以,我們研究的課題之一為在有機薄膜(P3HT/PCBM)結構中加入矽奈米線(SiNWs),目的希望能提升整體元件的導電度,並且增加元件的太陽能轉換效率。

以上的各項研究,將在此報告中詳細的說明。

## 二、文獻探討

在可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究方面,由於過去十年中,對低能隙共軛高分子的研究有快速增加的趨勢。一般來說其分子設計的概念是將一電子施體(donor, D)與一電子受體(acceptor, A)共聚合於一高分子中以形成分子內的施體-受體結構(internal D-A configuration)並增加高分子的共平面性。如下圖所示,D的HOMO與LUMO的能量皆高於A的HOMO與LUMO;因此當D的較高的HOMO與A的較低的LUMO混成時,此D-A的單元就會有形成一較低的能隙。對於一D-A共聚高分子,一個強的A跟一個強的D的電子移轉作用會讓D-A間的鍵結形成 $D^+=A^-$ 的異構物而增加其雙鍵的特性,因而減少其單鍵與雙鍵間長度的差異(bond length alternation)而降低能隙。一般而言,D的化學結構以具有高電子密度的芳香環單體,如 thiophene 或 pyrrole;或是有強推電子取代基所修飾的芳香環,如 alkoxy group 所修飾的 thiophene 或 pyrrole 為主。A的化學結構可大致區分為兩種:一類為在連接在主鍊雙鍵上的H被強拉電子基所取代,如CN及NO<sub>2</sub>;另一類則為芳香環上有C=N的鍵結出現,如 thiazole、thiadiazole、thienopyrazine 等等。

圖1中顯示了一些到目前為止在文獻上所發表的一些低能隙高分子的化學結構。將這些高分子作一歸類,可區分為兩個主要的系統:一為含有 fluorene 的共聚高分子、如 APFO-Green2 與 PFDTBT[4, 5];另一則為以 thiophene 為主要主鍊結構、不含 fluorene 的高分子。第一種類型的共聚高分子是由一 fluorene 衍生物及一有 D-A-D 結構的非 fluorene 單體所共聚而成一具有(F-D-A-D)單元的高分子。此種類型的高分子通常是以 Suzuki coupling 或 Stille coupling 的合成方式所得,其分子量通常不高,約在數千至一萬左右。Fluorene 的優點為良好的溶解度及在高溫時可能形成的液晶相,可幫助高分子的規則排列以提升電荷傳導;但其通常有波長較低的吸收光譜。而 D-A-D 的單體則是用以降低能隙以提高高分子的吸收波長。這些高分子的吸收光譜範圍可達到 700~850nm,然而只有低分子量的高分子有良好的溶解度以利成膜。

以 thiophene 為基礎不含 fluorene 的 D-A 共聚高分子,如 PTPTB[6-10],PCPDTBT[11]與 PEDOTEHIITN[12-14],則是由 thiophene 及 thiophene 的衍生物或 benzene 的衍生物做為 D 或 A 的單體以形成(D-A),(D-A-D)或(D-D-A-D)的單元結構。PTPTB,PCPDTBT 與 PEDOTEHIITN 皆可由 Stille coupling 的方式聚合而得,然而 PCPDTBT 的分子量可高達 50,000 但 PTPTB 的分子量只有數千。PTPTB 的吸收光譜涵蓋範圍可達 850~900nm,其能隙約為 1.46eV,然而所做成的元件其能量轉化率皆低於 1%。PCPDTBT 的最長吸收可達 900nm,其能隙約為 1.46eV;而 PEDOTEHIITN 的最大吸收峰位於 807nm 且最長吸收波長達到 1200nm,其能隙推估約在 1.1eV。這三種高分子皆在中小分子量範圍時有不錯的溶解度。

以 thiophene 為基礎的低能隙高分子還有一種是不具有 D-A 結構的,如 PEOPT[15-19]與 PVT[20,21];這類型的高分子可由有機金屬催化縮合反應而得到高分子量的聚合物。在退火後所形成的半結晶性的 PEOPT 的能隙為 1.75eV,但其與 PCBM 參混所形成的元件並無法提供較高的效率。PTV 的最常吸收波長約在 750nm,推估 PTV 的能隙約在 1.7eV。然而 PTV 為一不溶解之高分子以至於無法加工,其與 PCBM 所形成的 BJT 元件則是由其先驅物先製成

元件而後加熱轉化為 PTV 所獲得,然而所得之效率也小於 1%。

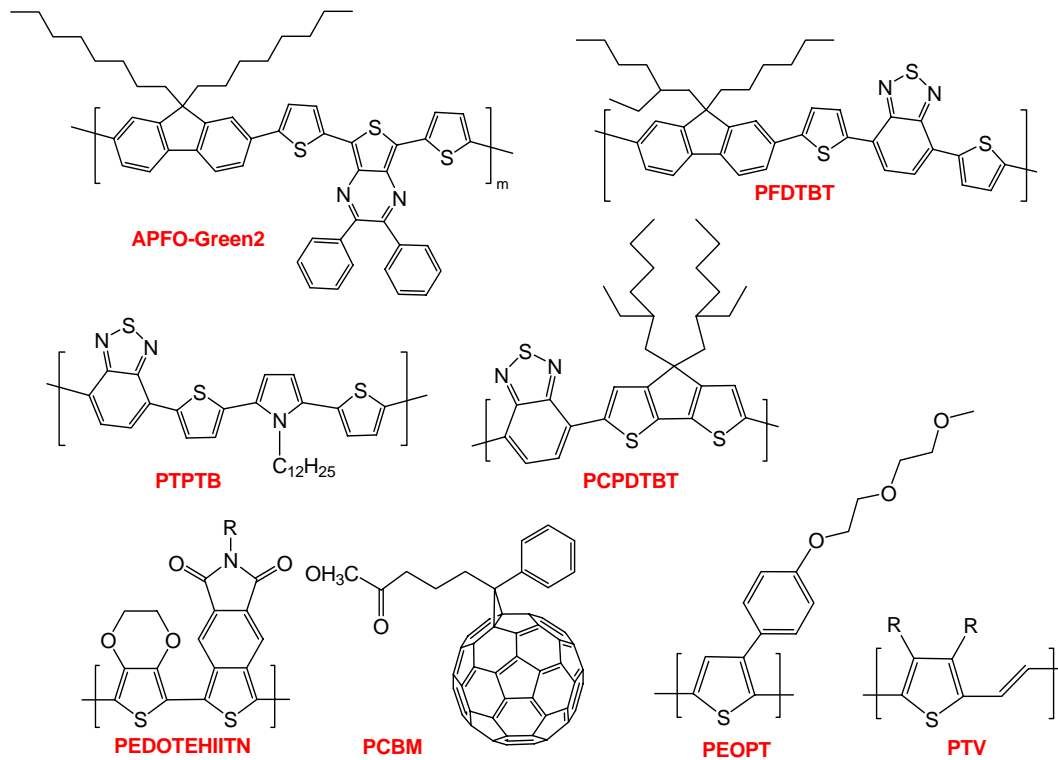


圖 1 文獻上所發表的一些低能隙高分子的化學結構

總結上述有關低能隙高分子的文獻討論,我們發現當高分子的主鍊皆為 thiophene 的分子其能隙為最低,而含有 fluorene 或 benzene 的高分子其能隙會比較大。雖然文獻報導的低能隙高分子皆顯示了較 P3HT 為寬廣的吸收光譜,然而當做成元件後的效率卻大大降低;造成這現象的原因可能是由於高分子的低溶解性及低加工性造成膜的平整度不佳或是無法與電子受體均勻混合,也有可能是因為所使用的高分子為低分子量(才可溶解)造成的電荷傳輸速率降低。因此,如何合成出一具備有大分子量及高溶解度的低能隙高分子是使這些高分子實用化的關鍵。此外,如圖 2 所示,降低高分子的能隙必然會牽涉到 HOMO 位置的提高及 LUMO 的降低。因此,在不改變電子受體的電子結構時,過度提高高分子的 HOMO 會造成開環電路電壓(OCV)的損失;然而過度降低高分子的 LUMO 時,電子轉移的驅動力就會大幅降低,這兩種方式皆對元件效率有不良的影響。因此,在製備一新的低能隙高分子時,也必須要考慮到其電子結構與 HOMO 跟 LUMO 的位置。

提升元件效率的方式,除了降低高分子的能隙以達到增加光子吸收的目的外,另一可以考慮的方式便是增加電子電洞對分離的機率。從高分子的結構設計上著手,便是在共軛高分子的側鍊取代基上加入良好的電子受體,當高分子主鍊受光照產生激子時,電子便可快速的移轉至側鍊取代基再跳躍至 PCBM 而提升電子電洞分離的機率。2007 年交通大學韋光華教授 [22] 將具有良好電子傳輸特性的咪唑(imidazole)衍生物接在聚 3-八烷基噻吩(poly(3-octylthiophene))側鍊上形成噻吩共聚物,並可以藉由改變咪唑(imidazole)衍生物的數量而調整能隙,其中含有 80 mol% 的 P82 高分子與 PCBM 混攪的元件之能量轉換效率(power conversion efficiency)可達 8.2%。在側鍊導入取代基之方法的優點除了可以增加電荷的傳輸之外,在聚噻吩側鍊加上一些較大之側取代基,可以造成高分子主鍊因不易堆積而使溶解度增加,便於塗佈;且側鍊導入之剛硬基團可以有效提升高分子的熱性質使其在太陽光照射之下仍保有穩定性。這些側取代基也間接改變了共軛高分子的能隙差,進而影響元件之光電性

質。

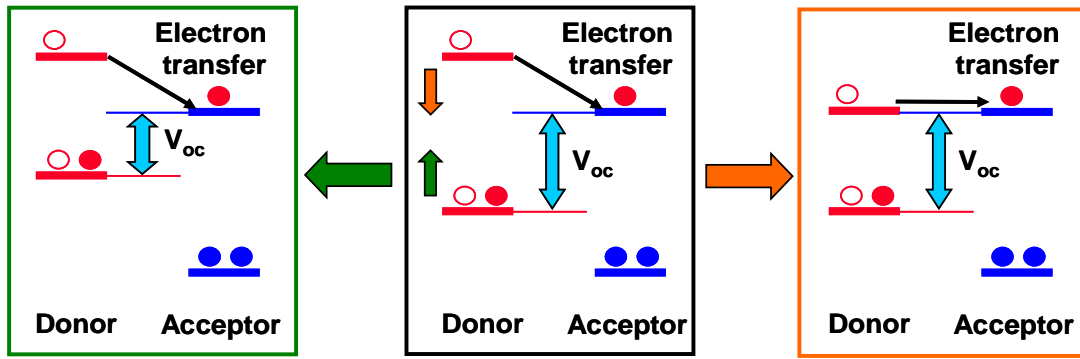


圖 2 改變分子共軛高分子的 HOMO 與 LUMO 的效應

在柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究方面, CIGS/CIS 多晶系薄膜太陽能電池有著極好的光電轉換效率。目前 CIGS 薄膜太陽能電池的光電轉換效率已經可以達到接近 20%[31], 而 CIS 的薄膜太陽能電池也可超過 14%[32], 故被視為極有潛力的太陽能電池材料。相較於無機半導體, 如矽, 有機材料則擁有成本上的優勢。有機半導體的製作成本是比較廉價的, 且有機半導體具有極高的光吸收常數(optical absorption coefficients), 此優點使有機半導體材料能夠製作成薄膜式的元件。有機太陽能電池另一項較令人注意的特點是: 由於有機分子的重量輕、且可以利用溶液方式製程, 因此可以使用捲軸式印刷或是旋轉塗佈等簡單的製程方式, 且可大面積製作於可撓式的基材上, 藉此以大大降低製作成本[33]。太陽能電池的效率主要決定吸收光子、產生電子電洞對(激子)、擴散至界面、電子電洞對分離等步驟的效率[34]。在有機太陽能電池中, 所使用的導電高分子會影響到吸收太陽光的效率及範圍, 所使用的無機半導體及導電高分子會影響到電子電動對的擴散及傳送, 而導電高分子與無機半導體的介面會大大的影響到電子電動對的分離。在本計畫中, 目標是製作出二氧化鈦柱狀結構薄膜。藉由此結構可增加導電高分子與無機半導體的接觸面積, 並提供直接而有效的傳輸載子通道。

在以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究方面, D. C. Olson 等人在 2006 率先提出結合氧化鋅奈米柱陣列與 P3HT:PCBM 混合結構的太陽電池。此外, 東京大學 Hashimoto 教授接著在 2007 年發表氧化鋅奈米柱陣列長度與有機層厚度對太陽電池效率的影響。他們都指出氧化鋅奈米柱陣列在太陽電池中扮演相當重要的腳色, 尤其助益於電子的收集與傳導。然而, 在這些文獻中太陽電池的光電流仍然不是很高[36-39]。例如, 在 D. C. Olson 報導的結果中, 太陽電池最高的短路電流密度為 10 mA/cm<sup>2</sup>, 而在 Hashimoto 報導的結果中, 太陽電池最高的短路電流密度只有 9.6 mA/cm<sup>2</sup>。兩者短路電流密度均未超過 10 mA/cm<sup>2</sup>。從他們元件的剖面圖中, 我們推測造成低短路電流密度的原因也許是因為共軛高分子並未完全滲入(infiltrate)氧化鋅奈米柱陣列中。有鑑於此, 我們提出一種新型的架構, 可改善高分子滲入不完全所引起的低電流密度的問題, 進而提升能量轉換效率。

一般而言, 太陽電池的開路電壓正比於施體之最高佔據分子軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)與受體之最低未佔據分子軌道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的能階差。此外, 開路電壓也與太陽電池兩極金屬的功函數差成正相關關係。因此為了增加有機太陽能電池的效率, 兩側電極的選擇不容小覷。一般的有機太陽能電池通常是以功函數較低的金屬(鋁)作為陰極, 功函數較高的透明導電氧化物(ITO)作為陽極。然而, 對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池來說(參考主題一的能階圖), 其電流方向是相反的, 因此需要功

函數較高的金屬作為陽極,而透明導電氧化物則作為陰極。雖然一般有機太陽電池的電極優化已有相關研究,但目前尚未有氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池電極優化的相關研究。因此我們研究了各種電極對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的影響。

由於有機太陽能電池的電洞傳輸率不高,為了增加電洞的傳輸率會在有機層與ITO介面之間加入一層電洞傳輸層 PEDOT:PSS,雖然 PEDOT:PSS 有著良好的較好的電洞傳輸率,但對於電洞傳輸率的增加仍然是十分有限,因此早期在 1998 年有研究團隊,在 PEDOT:PSS 中加入了醇類的參雜來提高電洞傳輸層 PEDOT:PSS 的導電度,因此我們實驗室也對 PEDOT:PSS 參雜進行一系列的研究,來提高其 PEDOT:PSS 的電洞傳輸率。

串接有機太陽能電池(tandem organic solar cell)在早期小分子時代便以出現,其分層材料以真空蒸鍍金屬為主。在 2007 年,由 Kim 等人 製作出以非晶型鈦的氧化物(TiOx)為分隔材料的串接有機太陽能電池 [37-39]。所使用的方法較以往簡便,主要是使用溶液 spin casting 取代真空鍍膜的方式製作元件。在本實驗,我們嘗試利用各種不同的溶液搭配混合,並成功地改用 spin coating 的方式製作出大面積的非晶型鈦氧化物。

目前世界各地的研究團隊對有機 P3HT 系統的太陽能電池之研究,均朝著提升短路電流及填充因子的目標邁進進而提升其元件光電轉換效率,而早前也有一些研究團隊指出,除了提升短路電流及填充因子外,減少電子與電洞的散失也是另一種提高光電轉換效率的方法 [40],因此我們也研究在元件中引入一層電子阻擋層來減少電子的散失。

在有機太陽能電池中為了增加電子與電洞能夠迅速的傳遞到電極的區域,在有機材料中大多都會置入無機半導體來提高載子的傳輸,這是由於無機半導體的載子移動率遠高於有機半導體的載子移動率,加上近年來奈米結構的製造技術大幅的提升,因此有研究團隊提出若能在有機材料中置入無機半導體的奈米結構,必能增加其有機無機的接觸面積近而提升電子傳導的機會與傳輸 [41-45],因此我們在這方面進行了一系列矽奈米線植入有機感光層來提升元件光電轉換效率的研究。

### 三、研究目的

在可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究方面,本研究的主要目的是開發一新型態的低能隙共軛高分子以增加光子吸收的效率,進而提升高分子太陽能電池的效率。由於目前文獻中所報導的低能隙高分子大部分有分子量偏低及溶解再加工特性不佳的缺點,因此如何提升高分子的溶解度但仍保有高分子量為分子設計的重點。同時此新的高分子必須要與電子受體的無機材料有良好的親合力與接觸,已與其他子計畫中所新開發的光致電層結構做最有效的配合。為了達到對此高分子的多重要求,我們將導入團鍊共聚高分子的結構:其中一個鍊段為低能隙的共軛高分子,而另一個鍊段則為可提升溶解度並對無機材料有親和力之柔軟的高分子鍊段,其可能的分子結構如圖 3 所示。共軛高分子負責吸收光子並產生電子電洞對,而柔軟的高分子鍊段則負責增進溶解度及加工特性;藉由此分工的結構,共軛高分子應能維持其光電特性並不因分子量的提高而降低溶解度。

對於新的共軛高分子鍊段的開發,在前面的文獻探討中,我們發現適當的分子結構才能將高分子的電子結構作最佳化調整,進而有效提高元件的效率。由於高分子合成是手續繁複且耗時的工作,因此我們試圖發展出一簡單可行的方法學來從單體的電子結構預測高分子的 HOMO,LUMO 與能隙大小。此方法學的建立是先發展分子模擬計算的方法,並對照實驗已發表的高分子的特性來確認計算方法的正確性;再進一步尋找出可用以預測高分子電子結構的預測規則。藉由此預測方法,我們可以不需透過分子模擬計算便可在進行合成之前對

所可能得到的高分子的特性有所了解。由文獻探討我們也發現到如果高分子的單體皆是 thiophene 的衍生物的話,其能隙將會是最低。因此我們所開發的低能隙共軛高分子鍊段將以 thiophene(T,做為 D)與 thienopyrazine(TP,做為 A)為共聚的單體,透過金屬觸媒催化的縮合反應(如 GRIM 或 Yamamoto coupling)來合成不同組成成分的共聚高分子以調整其電子結構。選擇 TP 的原因在於其對所形成的共聚高分子的 HOMO 的位置不會有太大的影響但能有效降低能隙,已發表在文獻中的 T 與 TP 所形成的嵌段式共聚高分子,其薄膜在光學上最大的吸收可達到 850nm[23]。

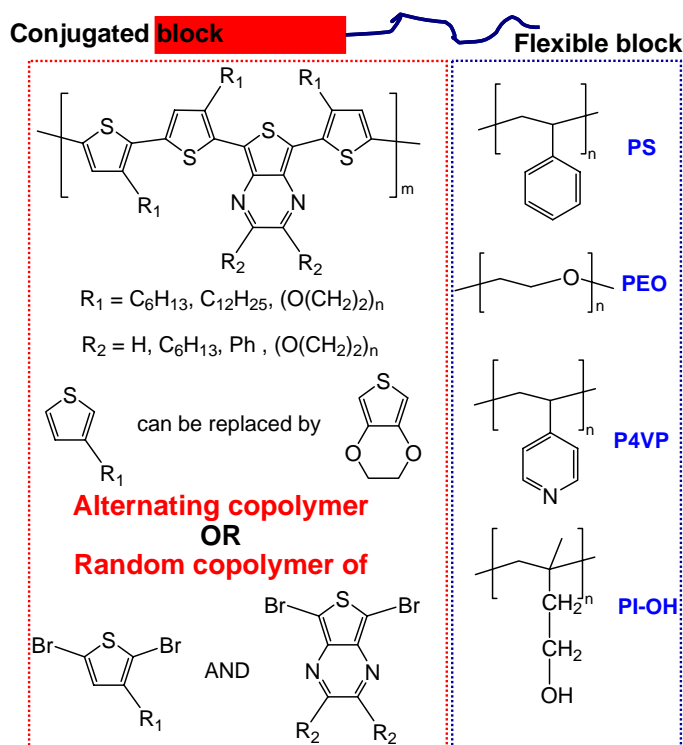


圖 3 新型團鍊共聚共軛高分子的化學結構及分子結構示意圖

除了開發低能隙的共軛高分子外,我們也將開發具有能提升電子電洞分離效率的共軛高分子以提升元件效率。除了在文獻討論中的 imidazole 衍生物已被應用於共軛高分子之外,我們選擇同樣具有良好電子傳輸特性的噁二唑(oxadiazole)衍生物作為修飾 polythiophene 的電子受體。Oxadiazole 已被廣泛的應用在聚合物發光二極體及有機發光二極體等光電元件上[24-26],並可以有效的提升其發光效率。本實驗室嘗試將 2,5-二苯基 1,3,4-噁二唑(2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole)衍生物以不同比例接在 P3HT 的主鏈上而合成一系列共聚高分子,其結構如下圖所示。此 oxadiazole 的衍生物具有潛在的液晶特性,因此可藉由液晶的排列方向性來使共聚高分子有更規則的排列,並進一步降低能隙並提升電荷傳輸速度。我們也將合成具有側鍊液晶鍊段的團鍊共聚高分子,期望藉由帶有 oxadiazole 的衍生物的側鍊液晶鍊段來達成規則排列並提升電子電洞分離效率的目標,來有效提升元件效率,其分子結構示意如圖 4。

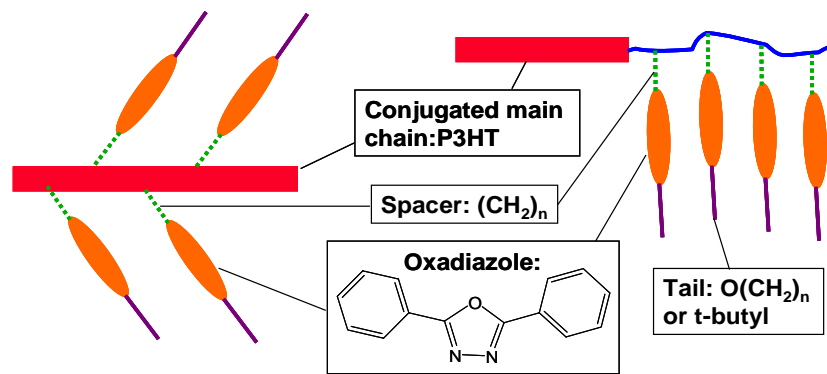


圖 4 帶有 oxadiazole 衍生物所修飾的共軛高分子

在柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究方面,儘管 CIGS/CIS 多晶系薄膜太陽能電池有著極好的光電轉換效率,但製程中需要高度真空使得生產成本還是偏高。因此在本計畫將試著開發出 CIS 系統溶液態的製程,並製作高效率的 CIS 薄膜太陽能電池。有機材料系統的太陽能電池則是有著效率偏低的問題,太陽能電池的效率主要決定吸收光子、產生電子電洞對(激子)、擴散至界面、電子電洞對分離等步驟的效率[4]。在有機太陽能電池中,所使用的導電高分子會影響到吸收太陽光的效率及範圍,所使用的無機半導體及導電高分子會影響到電子電洞對的擴散及傳送,而導電高分子與無機半導體的介面會大大的影響到電子電洞對的分離。在本計畫中,目標是製作出二氧化鈦柱狀結構薄膜。藉由此結構可增加導電高分子與無機半導體的接觸面積,並提供直接而有效的傳輸載子通道。

在以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究方面,我們研究提高載子傳輸的方法,包刮加入奈米結構,利用無機半導體優越的載子傳輸特性,來補足有機材料(P3HT)載子傳輸速度低落的缺點,使得此薄膜型有機無機混合太陽能電池的短路電流能夠大幅提升,以及對元件進行系統式的提升載子收集的優化,如對電洞傳輸層 PEDOT:PSS 進行丙三醇的參雜以提高其導電率,並降低元件之串聯電阻,另一方面為了使得收集到的載子能夠順利傳輸到元件電極,我們並針對材料與材料間之介面進行優化,如引入額外的 PCBM 層及電洞阻擋層 TPD,如此透過一系列的提高載子傳輸研究,降低電子電洞在感光層的耗損,以提升太陽能電池的光電轉換效率,進而獲得實用的元件。

#### 四、研究方法

##### (一) 可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究

###### (1) 分子模擬與電子結構計算

我們使用量子力學 Gaussian 03 的方法來進行 fluorene (F)及非 fluorene 單體 (non-F monomer, 以 X 來表示)、樣本品 (modal compound, F-X) 及寡聚體 (oligomer, (F-X)<sub>n</sub>) 的分子軌域及電子結構的計算[27]。樣本品是指只有一個 fluorene 與一個非 fluorene 單體以共價鍵連接的分子,此分子為組成共聚高分子的單元 (repeat unit, F-X); 而寡聚體則是指由兩個或以上的樣本品單元連結所組成的分子 ((F-X)<sub>n</sub>, n=2~4)。在平衡基態下的分子幾何形態可由以 6-31G\*為基礎並具有 B3LYP 功能的 density function theory (DFT) 來做計算,並將計算的結果進一步以能量狀態的二次微分 (NIMAG = 0) 來做最佳化的確認[28]。在計算的過程中,為了節省計算的時間,我們將接在主鏈上的長碳鍊取代基忽略。以最佳化的分子軌域為基

礎,經由 B3LYP/6-31+G\*\*//B3LYP/6-31G\* 的單點能量(single point energy)計算,我們可進一步得到各分子的 HOMO、LUMO 的能量位置與能隙 (Band gap,  $E_g$ ) 大小。將某一特定結構的寡聚體的 HOMO、LUMO 與  $E_g$  對芳香環數目的倒數  $1/m$  ( $m = 4n, n = 1\sim 4$ ) 做圖,可以得到一線性迴歸直線;將此直線外插至  $m$  為無窮大時 ( $1/m = 0$ ),則可推得相對應的共聚高分子 (P(F-X)) 的 HOMO、LUMO 與  $E_g$ 。

## (2) P3HT(poly(3-hexylthiophene))之合成

合成的路徑如圖 5 所示[29]。六個碳的格林鈉試劑由 1-hexylbromide 和 Mg 在氮氣保護且冰浴下以 ether 合成備用;將 3-bromothiophene 在氮氣保護且冰浴下,先加入鎳的錯合物作為催化劑,再加入之前合成的格林鈉試劑(Grignard reagent),反應約 24 小時,以甲醇和水終止反應後,以 ether 萃取、硫酸鎂除水,產物用旋轉減壓濃縮機濃縮後,再經減壓蒸得 3-hexylthiophene(含 dodecane 副產物)。利用 NBS(N-bromosuccinimide)溴化後,再以管柱層析將溴化不完全的副產物移除,最後在一次減壓蒸餾移除 dodecane 得 2,5-dibromo-3-hexylthiophene 單體。在氮氣保護下,將前面所得到的單體溶入 THF(tetrahydrofuran)中,加熱使之迴流,再將 tert-butylmagnesium chloride 加入迴流三小時,再將鎳催化劑加入,反應半小時,最後 P3HT 在甲醇中析出,並用 soxhlet extraction 以甲醇把鹽類洗出,再用甲苯溶解 P3HT 後過濾移除鎳催化劑,得到最後的 P3HT。所得的高分子以 GPC 來鑑定分子量,以 NMR 來鑑定其 Head to tail (HT) 的比例。

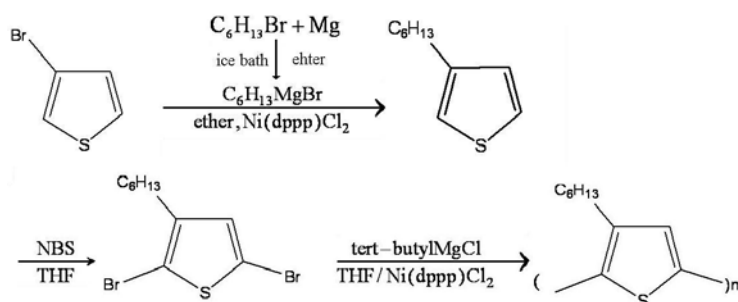


圖 5 P3HT 的合成路徑圖

## (3) P(3HT-b-I) (poly(3-hexylthiophene)-*block*-isoprene) 團鍊共聚高分子之合成

合成的路徑如圖 6 所示,主要是利用 polyisoprene(PI)的陰離子與末端基為醛基(aldehyde)所修飾的 P3HT 的反應將兩個高分子鍊段連接。剛由 GRIM 反應所合成並由甲醇中止反應的 P3HT,其一末端基為 H 而另一端為 Br。因此先經由與二個碳的格林那試劑將 Br 轉變為乙基以去除其對陰離子的反應性;而 H 端則進一步與 n-methylformanilide 跟  $POCl_3$  反應以轉化為醛基,所得的 P3HT 以 E-P3HT-A 代表。PI 的合成則是由陰離子聚合的程序,以 sec-butyllithium 為起始劑並在氮氣環境保護下進行。Isoprene 單體是經由 dibutyl magnesium 的純化;而溶劑的選擇則是甲苯與 THF 的混合溶劑以控制所合成的 PI 的化學結構。含 PI 的活性陰離子溶液會被轉移至 E-P3HT-A 的溶液中以進行結合反應。所得的高分子以 GPC,NMR 來鑑定其組成成分及分子量,並做進一步的純化。



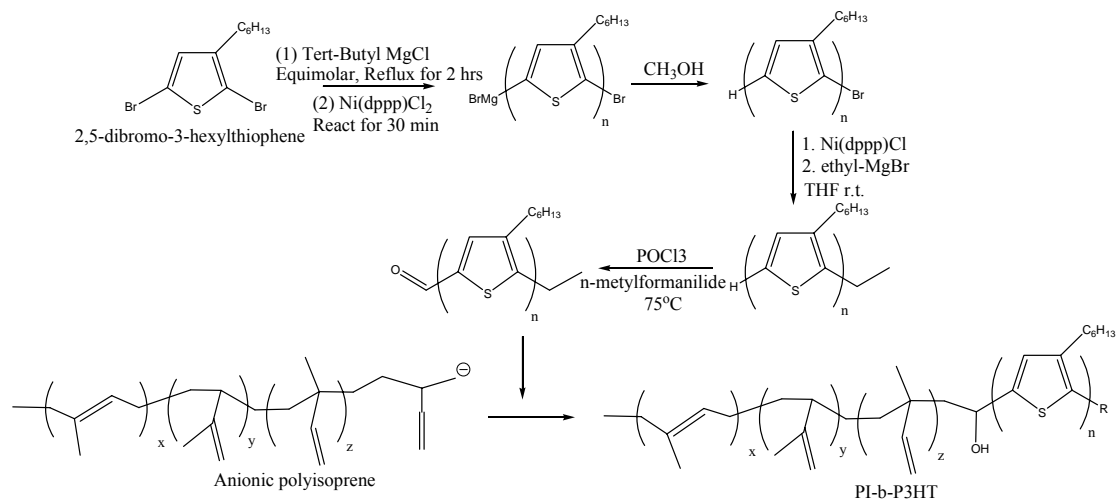


圖 6 P(3HT-b-I)的合成路徑圖

#### (4) TP(2,3-disubstituted thieno[3,4-*b*]-pyrazine)之合成

合成之路徑顯示於圖 7[30]。化學品 3 跟具特定碳鍊長度的 4 是可以從市面上購得的化學品,因此 TP 可由 3 與 4 的一步反應而得: 將 2,3-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>T · 2HCl (2,3-diaminothiophene · 2HCl, 溶在乙醇中並加入 2,3-butanedione, 在迴流溫度下, 反應六小時, 將溶液用旋轉減壓濃縮儀濃縮後, 以 ether 萃取、硫酸鎂除水, 再旋轉減壓濃縮, 得到 2,3-ETP (2,3-diethyl thieno[3,4-*b*]-pyrazine)。為了增加 TP 的溶解度, R 長度的必須增加。因此我們也合成了碳鍊長度為 6 個碳的 4 (R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)。此外, 由於市面上所販售之 3 價格甚為昂貴且來源有限, 因此我們也遵循圖七的方法從 thiophene 為起始物自行合成 3。

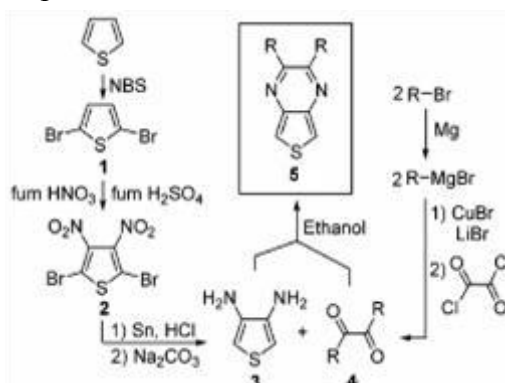


圖 7 TP(2,3-disubstituted thieno[3,4-*b*]-pyrazine)的合成路徑圖

#### (5) 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole 及衍生物所修飾的 polythiophene 共聚高分子合成

高分子合成透過 Grignard Metathesis 方法依不同進料比例的雙溴化 thiophene 及 M2 合成而得。單體 M2 的合成則如圖 8 所示, 其程序是先合成具有溴官能基團的 2-(4-bromophenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 再與 thiophen-3-ylboronic acid 進行 Suzuki coupling 反應, 純化後再以 NBS 進行溴化反應而得。

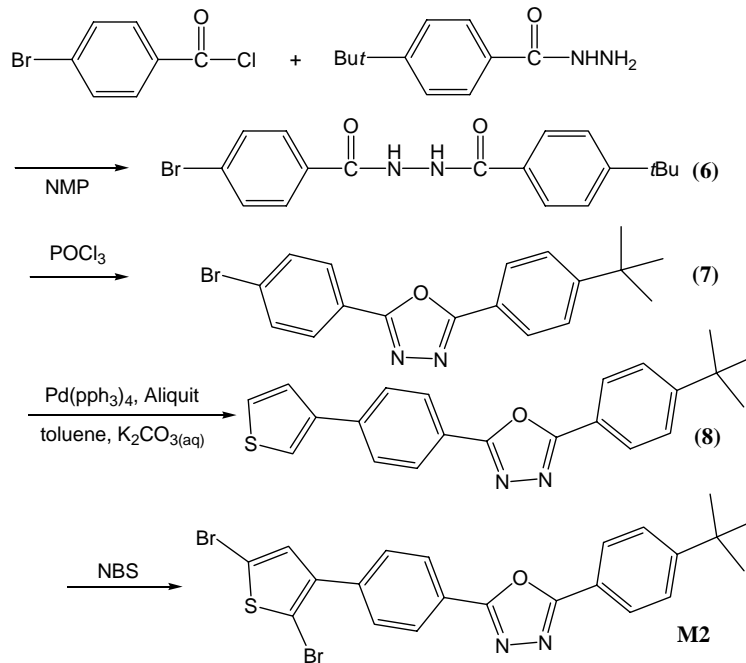


圖 8 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole 衍生物所修飾的 thiophene 單體的合成路徑圖

## (二) 柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究

### (1) 二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)與 CIS 的奈米粒子之連結

因 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)有著較小的能隙以及頗高的可見光吸收效率,實驗中利用化學法將 TiO<sub>2</sub> 奈米桿連結 CuInSe<sub>2</sub> 奈米顆粒,期望改善 TiO<sub>2</sub> 的高能隙(3.2eV),可見光不吸收的問題。在此結構中,TiO<sub>2</sub> 為 n 型半導體,CIS 為 p 型半導體,當入射光照到此材料時,CIS 吸收光產生電子電洞對,電子會從 CIS 跳躍至 TiO<sub>2</sub> 上,電子再經由 TiO<sub>2</sub> 相轉移至正極,電洞經由 CIS 傳出來,傳給電洞傳遞者(此時可以為高分子或電解液),電洞傳遞者再將電洞傳到負極,而形成通路,如圖 9 所示。實驗中將合成 CIS 奈米顆粒,並利用連結劑將 CIS 與 TiO<sub>2</sub> 結合在一起。

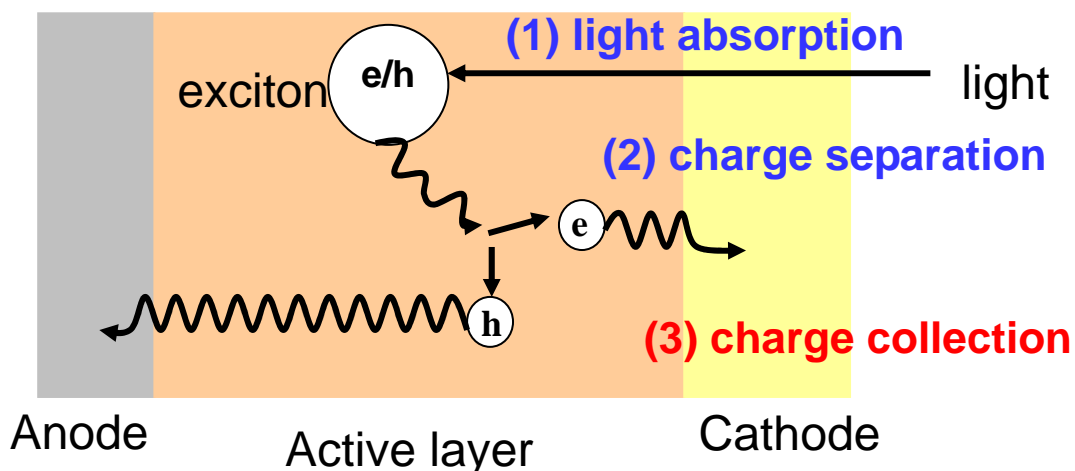


圖 9 太陽能電池基本架構

實驗流程為:先將 TiO<sub>2</sub> 奈米桿表面的長碳鏈界面活性劑,利用 pyridine 洗去,在加入連結劑與 CIS 奈米顆粒,在此選用 mercaptoacetic acid 為連結劑,利用 COOH 會與 TiO<sub>2</sub> 表面鍵結,

而 SH 會與 CIS 表面鍵結,而連接在一起。

## (2) 製作柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜

而製作 TiO<sub>2</sub> 柱狀結構薄膜主要是希望藉由結合高分子球自組裝的技術及反應離子蝕刻技術製作所需要的銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 奈米結構薄膜。以下圖 10 為實驗的概念圖：

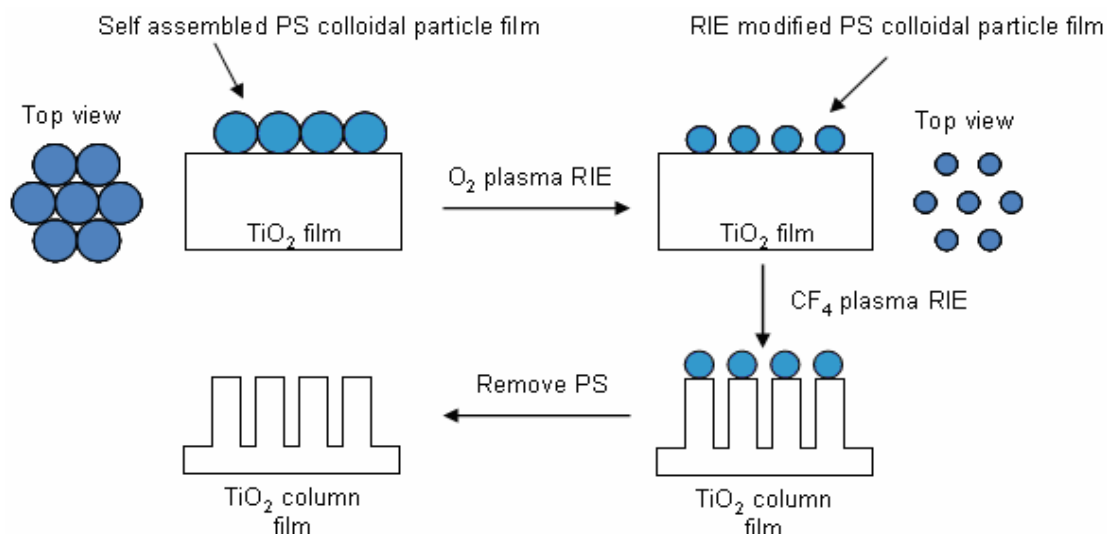


圖 10 實驗概念圖

實驗中首先合成各種不同大小粒徑單一分佈的聚苯乙烯(PS)球,並利用膠體溶液的自組裝性質使其在預先製作的 TiO<sub>2</sub> 薄膜上形成單層規則排列的球膜。所使用的 PS 球的尺寸可決定所得到的結構間的距離。之後利用氧電漿離子反應蝕刻調整 PS 的大小,蝕刻後的大小決定所得到的柱子直徑,配合一開始所選用的 PS 球便可決定柱子之間間隔大小。最後以殘餘在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的 PS 作為光罩,進行四氟化碳(CF<sub>4</sub>)電漿離子反應蝕刻 TiO<sub>2</sub> 薄膜[35]使其產生奈米柱狀結構。

## (三) 以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究

### (1) 額外 PCBM 層對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的影響

#### a. 製備氧化鋅奈米柱陣列:

我們將元件製作於片電阻值約 7 Ω/sq 之鍍有氧化銦錫(ITO)的玻璃基板上。實驗一開始先將這些 ITO 玻璃基板以丙酮甲醇先後各震洗十分鐘,並以氮氣吹乾。將醋酸鋅溶於乙二醇單甲醚,配製成 0.5 莫耳濃度(M)的氧化鋅膠體溶液,接著以每分 3000 轉的速度旋塗於已清洗之 ITO 玻璃基板,再於 100 °C 下烘烤一小時,形成氧化鋅薄膜,作為生長奈米柱陣列的晶種層。然後將這些具有氧化鋅薄膜的 ITO 玻璃基板浸入含有硝酸鋅與環六亞甲基四胺(hexamethylenetetramine, HMT)的水溶液中(0.05M),接著在 90 °C 下加熱四小時,此即為以水熱法製備的奈米柱陣列。

#### b. 製作氧化鋅/有機高分子太陽電池:

在旋塗沉積 P3HT:PCBM 混合層之前,先將 1.5 wt%溶於二氯甲烷中之 PCBM 以每分 1000 轉的速度旋塗沉積於氧化鋅奈米柱陣列上。接著,將 P3HT 與 PCBM 混合(重量比 1:1)溶於二氯苯(DCB)中,以每分 1000 轉的速度旋塗沉積於先前的 PCBM 上。為了對照 PCBM 層對太陽電池的影響,我們也製作一批沒有 PCBM 層的元件。接著,將塗佈好的有機層靜置

於充滿氮氣之手套箱中並於室溫下自然乾燥 30 分鐘,接著在加熱板上以 155 °C 烤 10 分鐘。之後,以每分 8000 轉的速度旋塗電洞傳輸層(PEDOT:PSS)於其上,然後在烘箱中以 80°C 烘烤 10 分鐘。最後,以電子束蒸鍍法蒸鍍 80 nm 的鉑,作為太陽電池的陽極。

### c. 元件特性量測

所有元件的測量均在大氣中室溫下進行量測。製作完成的太陽電池以 AM1.5G 100mW/cm<sup>2</sup> 的太陽光源模擬器照射,並以 Keithley 2400 電源電錶測量元件之電流-電壓特性曲線圖。另外,為了瞭解高分子滲入的情形,我們以場發射掃描式電子顯微鏡來檢驗太陽電池的剖面形貌。

## (2) 氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的電極優化

### a. 製備氧化鋅奈米柱陣列:

我們將元件製作於片電阻值約 7 Ω/sq 之鍍有導電氧化物(ITO 或 FTO)的玻璃基板上。實驗開始先將這些 ITO 玻璃基板以丙酮甲醇先後各震洗十分鐘,並以氮氣吹乾。將醋酸鋅溶於乙二醇單甲醚,配製成 0.5 莫耳濃度(M)的氧化鋅膠體溶液,接著以每分 3000 轉的速度旋塗於已清洗之 ITO 玻璃基板,再於 100 °C 下烘烤一小時,形成氧化鋅薄膜,作為生長奈米柱陣列的晶種層。然後將這些具有氧化鋅薄膜的 ITO 玻璃基板浸入含有硝酸鋅與環六亞甲基四胺(hexamethylenetetramine, HMT)的水溶液中(0.05M),接著在 90 °C 下加熱四小時,此即為以水熱法製備的奈米柱陣列。

### b. 製作氧化鋅/有機高分子太陽電池:

將 P3HT 與 PCBM 混合(重量比 1:1)溶於二氯苯(DCB)中,以每分 1000 轉的速度旋塗沉積於導電氧化物(ITO 或 FTO)上。接著,將塗佈好的有機層靜置於充滿氮氣之手套箱中並於室溫下自然乾燥 30 分鐘,接著在加熱板上以 155 °C 烤 10 分鐘。之後,以每分 8000 轉的速度旋塗電洞傳輸層(PEDOT:PSS)於其上,然後在烘箱中以 80°C 烘烤 10 分鐘。最後,以電子束蒸鍍法蒸鍍 80 nm 的金屬(鉑或金),作為太陽電池的陽極。

### c. 元件特性量測:

所有元件的測量均在大氣中室溫下進行量測。製作完成的太陽電池以 AM1.5G 100mW/cm<sup>2</sup> 的太陽光源模擬器照射,並以 Keithley 2400 電源電錶測量元件之電流-電壓特性曲線圖。

## (3) 摻雜丙三醇的 PEDOT 溶液經加熱後對 solar cell 元件的效率影響

配置 P3HT/PCBM 溶液,將 P3HT 與 PCBM(1:1) 以 3% wt 溶於 DCB 中,再使用攪拌子旋轉攪拌溶液 48 小時,待其完全溶解。將 ITO 玻璃切割成 2.5cm\*2.5cm 大小,接著做 ITO 玻璃蝕刻,先以三用電表檢測玻璃哪一面有 ITO,再將耐熱膠帶(寬 0.5 cm)黏貼在 ITO 表面上,然後將其浸泡至鹽酸加雙氧水(1:1)的溶液中,等候約 20 秒取出,以 D.I. water 清洗,再撕去膠帶。然後將蝕刻後的 ITO 玻璃先後以甲醇、丙酮、D.I. water 清洗,清洗時各置於超音波震盪器中十分鐘,清洗結束後將其置於烘箱中以 90 °C 烤 10 分鐘。然後配置 PEDOT 溶液,將丙三醇以 60mg/c.c.及 90mg/c.c.溶於 PEDOT 中,以超音波震盪 1 小時使其溶解,再各分成三份,並將一純 PEDOT 也分成三份,將同一參數的 PEDOT 以不同溫度加熱 30 分鐘,加熱溫度分別為室溫、80 °C、150 °C。加熱完成將其 Spin 在清洗好的 ITO 玻璃上,以轉速 5000rpm,轉 60 秒塗佈於 ITO 上,再放到烘箱中,140 °C 烤 10 分鐘。接著 spin P3HT/PCBM,將溶解的 P3HT/PCBM 溶液,以轉速 1000 轉 60 秒旋轉塗佈在 PEDOT 層上,再靜置於氮氣中 30 分鐘,然後以 155 °C 烤 10 分鐘,

再送進蒸鍍機蒸鍍 Al。將元件的 spin 面朝下置於蒸鍍箱中的 mask 上,抽真空至  $3 \times 10^{-4}$  pa 以下,蒸鍍上 Al(厚度 200nm,寬 0.3cm,長約 2cm)。鍍完 Al 後再將要做後退火處理的 sample 以 hotplate 155 °C 烤 8 分鐘。最後量測效率,使用 sun 2000 solar simulator,將光線功率調至  $100 \text{ mW/cm}^2$ ,搭配 KEITHLEY2400,量測完成的 solar cell 在光照下的 IV 特性曲線,並由曲線計算求得 Voc、Isc、F.F、PCE、Rs 及 Rsh。

#### (4) 多層有機無機複合材料之層疊結構研究

##### a. 基底製作：

玻璃經過標準清理程序之後,切割成 2.5cm×2.cm 的大小。以 60 秒 1000rpm 的條件旋塗上 P3HT/PCBM 3wt%的溶液,在室溫靜置半小時後,以 155°C 退火十分鐘,如此一來玻璃上變形成約厚 100nm 的 P3HT/PCBM 薄膜。

##### b. 非晶型鈦的氧化物前趨物溶液製作：

鈦醇鹽(Titanium isopropoxide,TTIP)和乙醇胺(ethanolamine,MEA)分別做為溶質和穩定液,本實驗針對其溶劑做研究,選擇乙二醇單甲醚(2-Methoxyethanol,2MOE)、異丙醇(isopropanol,IPA)和正己烷(n-hexane)分別配製以下三種不同的非晶型鈦氧化物前趨物溶液。配方一：將 TTIP、乙醇胺、乙二醇單甲醚以 2:1:10 的比例混合,並以磁石在室溫攪拌 24 小時,靜置可得淡黃色澄清溶液。配方二：將 TTIP、乙醇胺、異丙醇以 2:1:10 的比例混合,並以磁石在室溫攪拌 24 小時,靜置可得淡黃色澄清溶液。配方三：將 TTIP、乙醇胺、乙二醇單甲醚、正己烷以 2:1:6:4 的比例混合,並以磁石在室溫攪拌 24 小時,靜置可得淡黃色澄清溶液。

##### c. 非晶型鈦氧化物薄膜製備：

將以配好的前趨物溶液,以 40 秒 4000rpm 的轉速以 spin coating 的方式旋塗在已製作好的 P3HT/PCBM 的玻璃基底上。並且使用光學顯微鏡以及電子掃描式顯微鏡觀察試片表面。

#### (5) 以 TPD 作為電子阻擋層對 P3HT:PCBM blend 之太陽能電池之影響

##### a. ITO 清洗部分：

先將 ITO 切割成 2.5cm \*2.5cm 之正方形,並將表面擦拭乾淨,再將 ITO 上面以 0.5cm 之高分子膠帶貼住覆蓋一定表面,之後進入無塵室內將 HCL + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以 1 比 1 的比例混合再此溶液將其他未覆蓋住之 ITO 蝕刻掉,之後把 ITO 依序置於 D.I.Water、丙酮、甲醇、D.I.Wate 內用超音波震盪器各自震盪 10 MIN,之後再以氮氣槍吹乾,最後再置入烤箱(90 度)內烤 10MIN。

##### b. 溶液及薄膜製作部分：

前一天先配置好 PEDOT 及 P3HT(0.06g) + PCBM(0.06g) (溶於 DCB 3c.c,用 140rpm 40oC 的速度攪拌 25HR 在手套箱內)以及 TPD(0.5wt% 溶於二氯甲烷),並將原件分為兩種 (1) 是在 ITO 上 SPIN PEDOT:PSS 4000rpm 40s 再放入烤箱內以 80oC 烤 10MIN (2) 在 ITO 上 SPIN TPD (分為 3000rpm 60s, 4000rpm 60s, 5000rpm 60s),在烤箱內用 60 oC,烤 2HR 之後,最後在 PEDOT:PSS 和 TPD 上 SPIN 昨天調配好的 P3HT+PCBM (1000rpm 40s)。在靜置 30Min 後,將 Sample 置於 Hot plate 上(150oC 10min),10 分鐘後關掉 Hot plate 並待其冷卻到室溫,最後再利用鍍鋁機 在 Sample 上鍍上 3 條 0.3cm 之鋁條 (厚度 200nm)作為 Active layer area =  $0.15 \text{ cm}^2$ 。

##### c. 實驗量測：

利用太陽光模擬器量測其 I-V 曲線 並算出其效率,填充因子, Voc 及 Jsc。

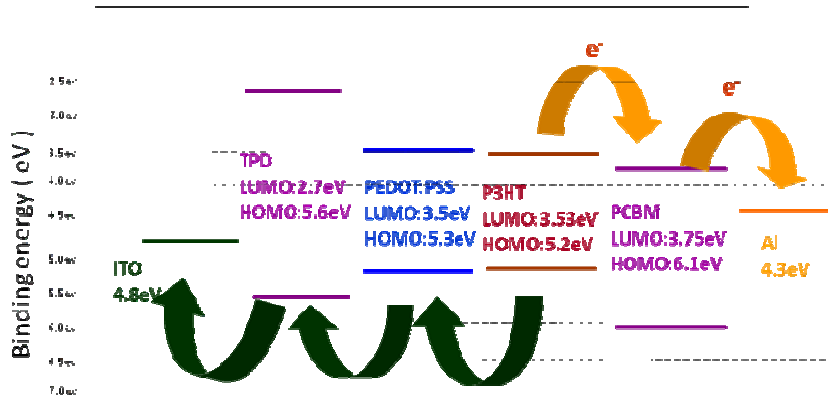


圖 11 有機無機複合太陽能電池材料能階圖

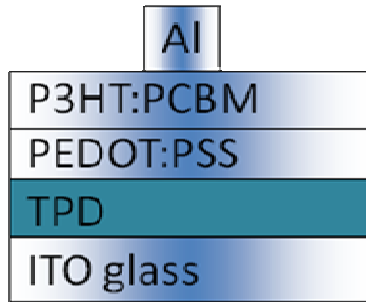


圖 12 元件結構圖

#### (6) 在有機太陽能電池 P3HT/PCBM bilayer 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究

矽奈米線的製備是使用濕蝕刻的方式製作,首先取取 n 型矽基板,經過硫酸:雙氧水=3:1 之表面清洗,去除表面有機物以及無機物,接著將矽基板浸泡在蝕刻溶液中(蝕刻溶液為氫氟酸 12 c.c.以及 D.I water 40 c.c.),浸泡 20 分鐘蝕刻,之後在浸泡於硝酸中將銀離子移除,再浸泡於 BOE 溶液中數秒將表面氧化層移除,最後再用去離子水沖洗乾淨,矽奈米線的製備完畢。

在乾淨的 ITO 玻璃上方,以每秒 5000 轉持續 40s 在上面旋塗 PEDOT:PSS 電子阻擋層,並於烘箱 130 度放置十分鐘烤乾。於 PEDOT:PSS 層上方,以每秒 600 轉持續 60 秒,旋塗上 P3HT 有機溶液(3%),靜置 30 分鐘讓表面乾燥並使 P3HT 薄膜產生自組成反應。接著進行奈米線轉移至有機薄膜,在 160 度的環境下,將製備好的矽奈米線,並放置在有機薄膜 P3HT 層上面,上方施以重物進行下壓持續 10 分鐘,冷卻 5 分鐘之後將上方的奈米線拔起。在矽奈米線上方,以每秒 600 轉持續 30s 旋塗上 PCBM 溶液(1%)兩次,並置於 140 度十分鐘進行烤乾,最後進行鍍鋁(200nm)作為電極。此元件將進行電子顯微鏡(SEM)的觀測,以及 I-V 曲線量測。

#### (7) 在有機太陽能電池 P3HT:PCBM blend 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究

在矽奈米線的製備上,準備 n 型 CZ 矽晶片,其方向為<100>,電阻值為 4-7 Ω-cm,依序以丙酮、甲醇、去離子水超音波震盪各 5 分鐘清洗,接著以氮氣槍吹乾,將 0.02M 硝酸銀溶液及 10%氫氟酸等體積混合,接著將矽晶片放入此溶液進行蝕刻,蝕刻時間 30 分鐘,取出後以去離子水清洗後氮氣槍吹乾。接著,將矽晶片放入硝酸:去離子水=1:1 之溶液中,用以去除銀樹枝狀結構,然後用去離子水清洗後氮氣槍吹乾之。最後,將矽晶片浸於 BOE 溶液 1 分鐘,去除氧化層,然後用去離子水清洗後氮氣槍吹乾之。

在有機材料的調配上，將 0.06g P3HT 和 0.06g PCBM 混合溶於 3c. c. 二氯苯中，放入手套箱之氮氣環境、攪拌速度 200 轉、加熱溫度 40°C 下長時間攪拌均勻。接著將 PEDOT:PSS 溶液以轉速 4000 轉 40 秒旋轉塗佈於清潔過後之 ITO 玻璃上，於氮氣環境下，加熱 80°C 維持 10 分鐘，接著再將 P3HT:PCBM 溶液以 600 轉 60 秒條件下，旋轉塗佈於 PEDOT:PSS 薄膜之上，靜置於氮氣環境下 20 分鐘，接著退火加熱 160°C 10 分鐘。

再來為矽奈米線之轉移製程，在此，矽奈米線晶片轉移之元件面積為 0.25 公分 x 0.25 公分，將先前旋塗有 P3HT:PCBM 薄膜之 ITO 基板加熱 160°C 5 分鐘，接著將矽奈米線晶片壓在 P3HT:PCBM 薄膜上，將鋁塊壓在 P3HT:PCBM 膜上，施加壓力為 55 kg/cm<sup>2</sup>，加壓過程中維持加熱 160°C，加壓時間 10 分鐘，其實驗架設示意圖如圖 14 所示，之後等待降至室溫後，利用側向施力，使矽奈米線轉移至 P3HT:PCBM 薄膜而脫離原矽晶片，脫離方法如圖 15 所示，最後在真空壓力為 2x10<sup>-4</sup> Pa 的狀況下，利用熱蒸鍍鍍上 500 nm 的鋁當作負電極，至此即完成有序矽奈米線轉移到 P3HT:PCBM 所做成之混成太陽能電池，如圖 13 所示。

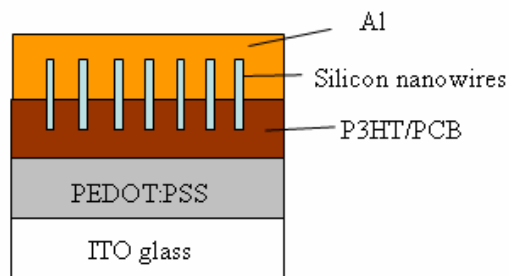


圖 13 矽奈米線轉移到 P3HT:PCBM 所做成之混成太陽能電池

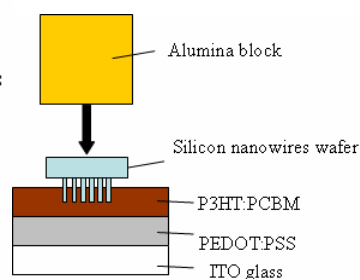


圖 14 實驗架設示意圖

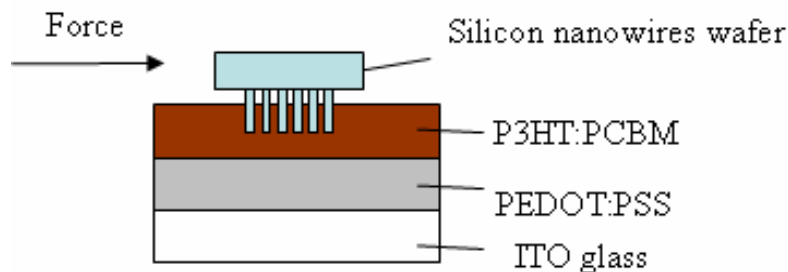


圖 15 使矽奈米線轉移至 P3HT:PCBM 薄膜而脫離原矽晶片分離示意圖

## 五、結果與討論

### (一) 可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究

#### (1) 分子模擬與電子結構計算

在許多研究低能隙高分子的文獻報導中，含 fluorene 的共聚高分子是一個受到矚目且樣品數量較多的高分子類型。這類型高分子的優點來自於 fluorene 的良好電荷傳輸特性與其提供的良好溶解度。因此對此類型的共聚高分子作系統化的研究，將有較充分的文獻發表的實驗結果來驗證我們所發展的方法學。在這個研究中，我們將非 fluorene 單體 (X) 區分為兩個系統：thiophene (T) 與其衍生物及 cyclopentadithiophene (CDT) 與其衍生物，其化學結構見圖 16。

首先計算 F 與 X 的 HOMO·LUMO 與 E<sub>g</sub>；我們發現改變 X 的取代基將會使 X 的 LUMO

與能隙有較大的變化,但其 HOMO 的範圍都在-5.5~-6.5eV 之間。例如,TP 為一帶有強拉電子基團修飾的 thiophene 衍生物,其 HOMO 位於-5.8eV 而 LUMO 位於-0.04eV; 相對的,EDOT 為一帶有強推電子基團修飾的 thiophene 衍生物,其 HOMO 位於-6.51eV 而 LUMO 位於-2.6eV。當 X 與 F 連結形成 F-X 時,由於 F 與 X 的 HOMO 及 LUMO 的差異,便會形成 Donor-Acceptor 結合的結構而使 F-X 的  $E_g$  降低如圖 17(左)所示。由於 F 與 X 的 HOMO 的差異並不大,通常  $< 0.5\text{eV}$ ,因此 F-X 的 HOMO 位置對於不同的 X 變異並不大; 然而 F-X 的 LUMO 變化卻因 X 的 LUMO 而有較明顯的變化。因此,F-X 的  $E_g$  大小與 X 的 LUMO 或是 EA(electron affinity) 應該有較大的關連性。圖 17(右)所顯示的是 F-X 的  $E_g$  與 X (包含 T 與 CDT 系列衍生物)的 EA 的對應關係圖,由此圖我們發現 F-X 的  $E_g$  與 X 的 EA 形成一非常好的線性關係。因此,當一個新的 X 被開發出來時; 我們可以先量測出 X 的 EA 並代入此回歸直線,將可預測 F-X 的  $E_g$  測。

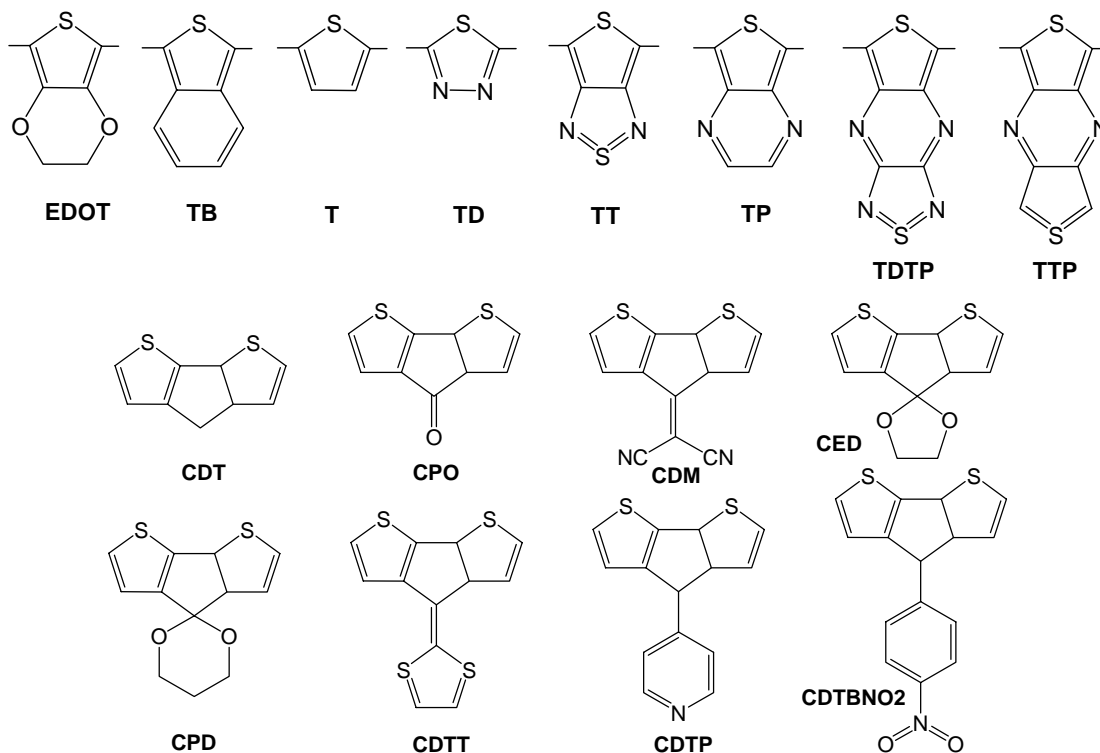


圖 16 用於分子模擬計算之 T 與 CDT 衍生物的化學結構

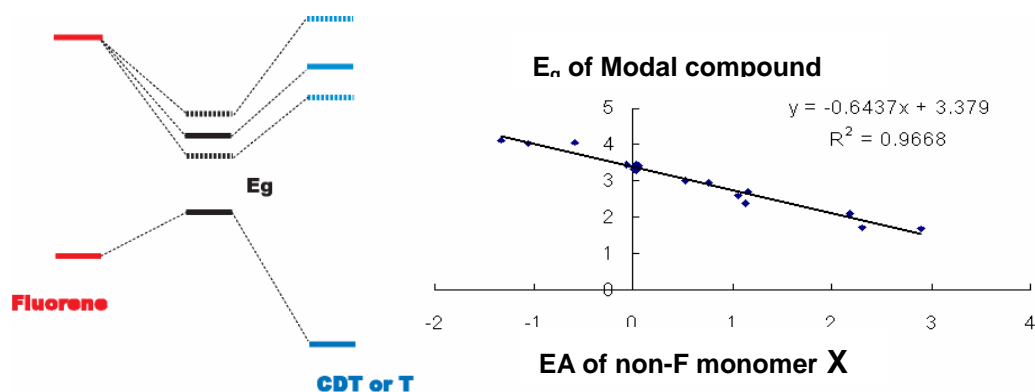


圖 17 Fluorene、非 fluorene 單體與所組合成的 Modal compound 的電子結構示意圖(左)及 Modal compound 的能隙與非 fluorene 單體的 EA 的關係圖(右)



共聚高分子(P(F-X))的 HOMO、LUMO 與  $E_g$  則是由下述的方法所計算而得。當我們將特定結構的寡聚體((F-X)<sub>n</sub>)的 HOMO、LUMO 與  $E_g$  對芳香環數目  $m$  的倒數做圖,這些數值的大小與  $1/m$  會成一線性關係。在此我們所用的參數為芳香環數而非單元數目,乃是因為不同系列的高分子每一單元所含芳香環數並不一致;如 F-T 系列的  $m$  為 3 的倍數而 F-CDT 系列的  $m$  為 4 的倍數。以芳香環數為基準才能使求得的特性對應到相似的分子量來做比較。如圖 18 所示,X 為 CDT 衍生物的(F-X)<sub>n</sub> 其  $E_g$  的大小與  $1/m$  成一線性關係,因此將這條直線做外插至  $1/m=0$  (即  $m$  為無限大時)即可得到 P(F-X)的  $E_g$ 。這些  $E_g$  的值與實驗值相比較,其誤差範圍皆  $< 0.1\text{eV}$ 。我們注意到對不同的 X,其回歸直線的斜率並不一樣。因此對於一新開發的 X,若我們能預測此回歸直線(或稱為工作線,working line)的斜率,並配合上面所求得的 F-X 樣本品的  $E_g$ ,我們就可推得新的共聚高分子的  $E_g$ 。

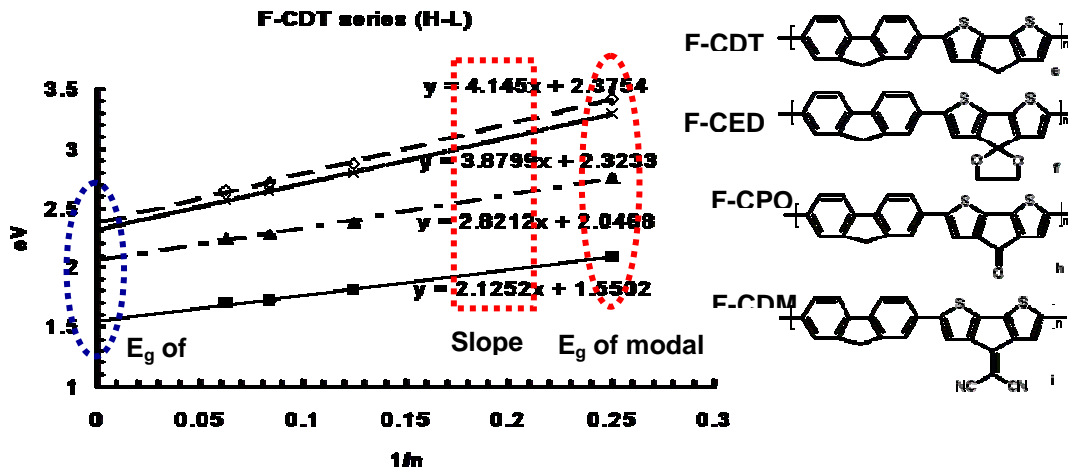


圖 18 寡聚體(F-X)<sub>n</sub> 的能隙與芳香環數目的關係圖與嵌段式共聚高分子 P(F-X)的能隙推算; X 為 CDT 衍生物。

為了能準確預測此  $E_g$  工作線的斜率,我們試圖找出控制斜率的高度正相關因子;而我們發現工作線的斜率與 X 的 EA 有高度的正相關。如圖 19 所示,除了某些具有特強拉電子基團取代基的衍生物(如 CDTBNO<sub>2</sub>)及會影響高分子的共平面性的衍生物(如 TB),工作線的斜率對 X 的 EA 做圖會得到一高度正相關的直線。因此,如果一 X 的 EA 為已知的話,我們就可預測其  $E_g$  工作線的斜率;配合之前所預測的 F-X 的  $E_g$ ,P(F-X)的  $E_g$  將可被預測。

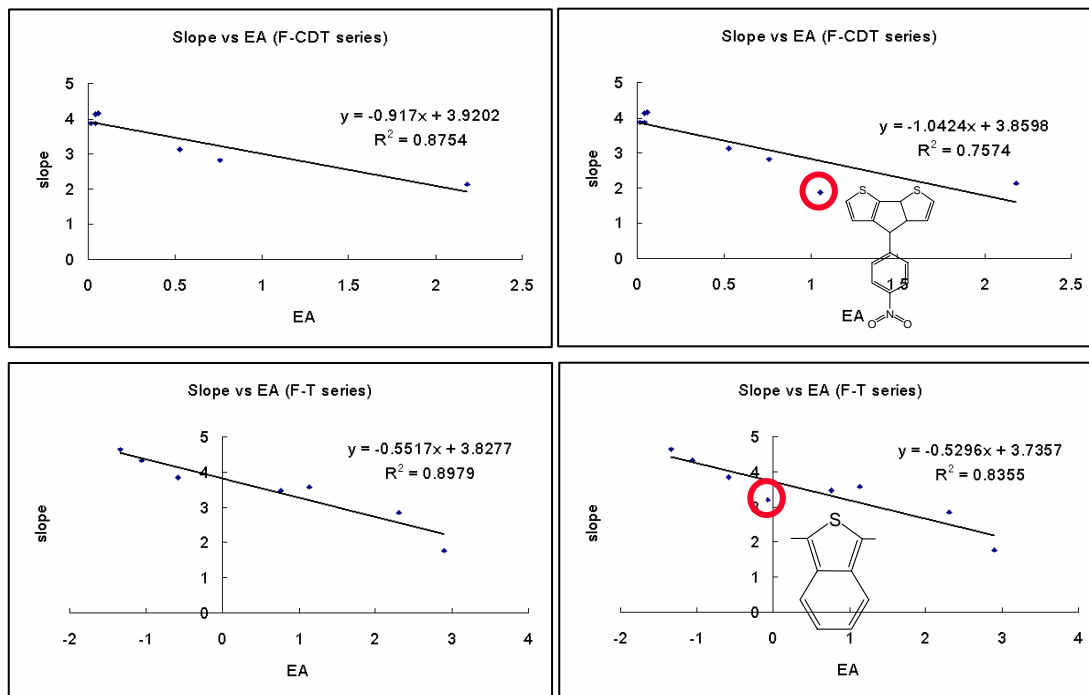


圖 19  $E_g$  工作線的斜率與非 fluorene 單體(X)的 EA 的關係圖

在設計與合成新的低能隙高分子的時候,除了考慮  $E_g$  的降低以吸收更多的光子外,尚須考慮到 HOMO 與 LUMO 的位置以保持足夠的開環電路電壓及足夠的電子轉移驅動力來提升太陽能電池的效能。因此對於一個新的高分子,其 HOMO 跟 LUMO 的預測也是具有高度的需求。一共聚高分子的 HOMO 與 LUMO 計算與  $E_g$  的計算類似,皆是由寡聚體的 HOMO 或 LUMO 對  $1/m$  做圖所得的回歸直線作線性外插所得。HOMO 與 LUMO 的工作線與  $E_g$  的工作線有類似的現象:對不同的 X 而言,其斜率也會有所不同。因此若能準確預測工作線的斜率,我們也可推測出 P(F-X)的 HOMO 跟 LUMO。我們發現 HOMO 的工作線斜率並無法從一簡單的參數來推測;然而 LUMO 的工作線斜率則與 X 的 EA 呈現相當的正相關性。如圖 20 所示,扣除具有超強拉電子基做為取代基的衍生物(CDTBNO<sub>2</sub>),F-CDT 與 F-T 系列的工作線的  $R^2$  皆達到 0.85 以上。因此我們也可利用 X 的 EA 來推測出 F-X 的 LUMO 工作線的斜率,由計算所得的 F-X 的 LUMO 便可得到 P(F-X)的 LUMO。由前面的討論可得知我們可準確的預測  $E_g$ ,配合上由 LUMO 工作線所推得的 LUMO,透過  $HOMO = LUMO - E_g$  的運算,我們仍可推得 P(F-X)的 HOMO。表 1 列出了由分子模擬計算的 HOMO,LUMO 與  $E_g$  及由 X 的 EA 為參數所推得的工作線斜率進而求得的 HOMO,LUMO 與  $E_g$ ;我們發現各項數值的誤差皆小於 0.1eV,因此我們可以推論出上述的方法學是可以精確的運用在 F-T 與 F-CDT 系列的高分子上。

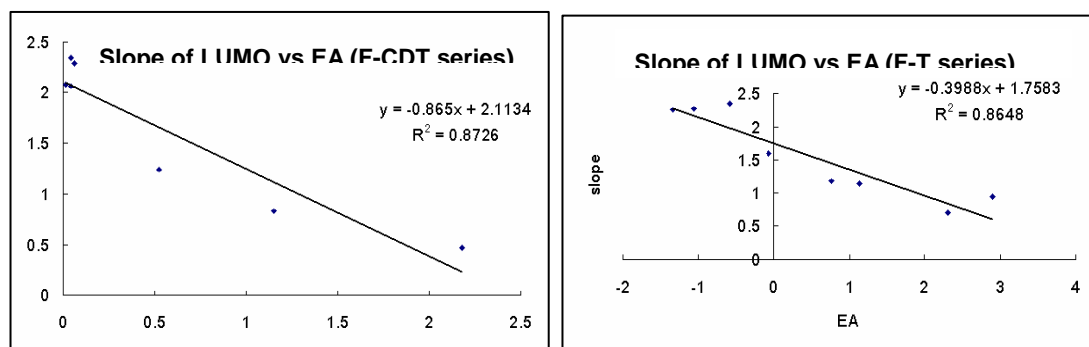


圖 20 LUMO 工作線的斜率與非 fluorene 單體(X)的 EA 的關係圖

表 1 分子模擬計算的 HOMO,LUMO 與  $E_g$ (列於 calc 欄)及由 X 的 EA 為參數所推得的工作線斜率而求得的 HOMO,LUMO 與  $E_g$  (列於 pred 欄)

Sample	$E_g$			LUMO			HOMO		
	pred	calc	error	pred	calc	error	pred	calc	error
P(F-CDM)	1.605	1.550	0.055	-3.703	-3.762	0.058	-5.308	-5.312	0.004
P(F-CPO)	1.993	2.071	-0.078	-3.109	-3.034	-0.075	-5.102	-5.104	0.003
P(F-CED)	2.328	2.323	0.005	-2.411	-2.407	-0.003	-4.739	-4.731	-0.008
P(F-CPD)	2.336	2.331	0.006	-2.389	-2.386	-0.003	-4.725	-4.716	-0.009
P(F-CDT)	2.370	2.375	-0.006	-2.341	-2.323	-0.017	-4.710	-4.699	-0.011
P(F-CDTT)	2.141	2.218	-0.077	-2.469	-2.365	-0.104	-4.610	-4.583	-0.027
P(F-CDTP)	2.458	2.386	-0.072	-2.417	-2.487	0.070	-4.874	-4.872	-0.002
P(F-CDTBNO2)	1.843	2.110	-0.267	-3.159	-2.899	-0.260	-5.002	-5.009	0.007

## (2) P3HT(poly(3-hexylthiophene))之合成

P3HT 的分子量與立體規則性(regioregularity)為影響高分子太陽能電池效率的重要材料因素。通常分子量大的 P3HT 會有比較好的成膜特性及電洞傳輸速率；而立體規則性較好的 P3HT 也可提供較好的傳導特性,因而提升元件的效率。P3HT 的分子量與分子量分布會受到反應時的條件,包含催化劑與單體的比例,反應的時間、溫度及反應物的濃度等的影響；而立體規則性主要是受到單體的純度的影響。由表 2 可知,在 P3HT 聚合反應中,當催化劑與單體比例越來越大的時候,分子量有明顯的增加,但在比例超過 1:500 以後,由於大分子量的聚合物較不容易溶在溶劑中,故會先析出,使分子量不再繼續增長；PDI 也隨著高分子分子量的增大而增大。由表 3 可知,隨著聚合反應的時間增加,分子量並沒有顯著的變大,我們可以推知大部分的聚合反應在反應開始進行後的半個小時已經完全反應完了,然而我們也發現,當目標分子量設定比較大時,反應的時間必須要增長以確保有足夠的時間讓高分子的成長。反應物的濃度對聚合反應的影響則可由表 4 推得：溶劑的量的多寡與分子量的大小並沒有絕對的關係；但當分子量大的時候,過少的溶劑量可能導致高分子的析出,以致 PDI 變大。此外,在合成大分子量的 P3HT 時,反應溫度的提高有助於高分子的溶解及聚合的速率。由以上的討論得知,我們可以藉由反應條件的控制來精確的控制 P3HT 的分子量。

表 2 P3HT 聚合反應催化劑和單體比例與分子量的關係

Ratio (catalyst : monomer)	$M_n$	$M_w$	PDI	head to tail ratio
1:100	19886	23894	1.20	90.54%
1:200	32098	44749	1.39	89.03%
1:300	31894	40208	1.26	93.78%
1:400	40625	58696	1.44	96.09%
1:500	34352	52051	1.52	97.53%
1:1000	28081	42209	1.50	96.87%

表 3 P3HT 聚合反應時間與分子量的關係

ratio (catalyst : monomer)	Rxn time(hr)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI
1:50	0.5	9593	11800	1.23
	1	9619	11868	1.23
	2	9466	11450	1.21
	16	8778	11199	1.28

表 4 P3HT 聚合反應溶劑量與分子量的關係

ratio (catalyst : monomer)	Solvent volume	M <sub>w</sub>	PDI
1:400	50ml	49415	1.95
1:400	250ml	50493	1.65

### (3) P(3HT-b-I) (poly(3-hexylthiophene)-*block*-isoprene) 團鍊共聚高分子之合成

為了了解末端 P3HT 的末端基轉換及醛基修飾的 P3HT 與 polyisoprene(PI)的活性陰離子的反應性,首先我們先合成出依較低分子量的 P3HT 作為研究的樣本品,此 P3HT 分子量為 7724 g/mole, PDI = 1.18。從 NMR 的氫譜得知,大部分的 P3HT 的末端基一端為 H 而另一端為 Br。在下圖中,在 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(hexyl)上直接連接於 thiophene 環上 3 的位置的 CH<sub>2</sub>,大部分的化學位移會出現在 2.8ppm 附近 b 的位置。此 CH<sub>2</sub> 若位在末端基為 H 的環上則其化學位移會出現在 h 的位置(triplet); 若其位於末端基為 Br 的環上時,則化學位移會出現在 h' 的位置(triplet)。當此 P3HT 與 ethyl magnesium bromide 的格林那試劑反應並用甲醇終止反應後,P3HT 末端的 Br 會被乙基所置換;從圖 21 中的 NMR 氫譜我們可以明顯觀察到在 h' 位置的峰消失,證明了置換反應已成功的將 P3HT 轉化成 E-P3HT (ethyl terminated P3HT)。

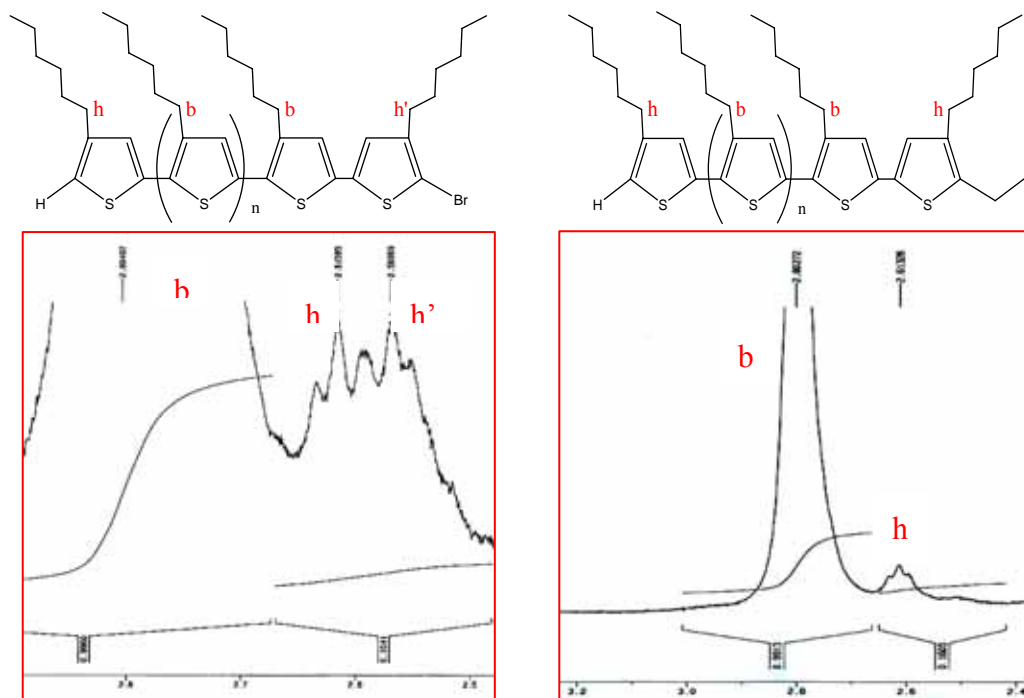


圖 21 P3HT(左)與 E-P3HT(右)的 NMR 氫譜

為了將此 E-P3HT 的 H 端轉化為醛基,上一步所得的 E-P3HT 將與 POCl<sub>3</sub> 與 N-methyl formanilide 反應,純化後所到的產物其 NMR 氫譜顯示於圖 22 中。由圖中我們發現由於醛機

有很強的拉電子特性, 在 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(hexyl)上直接連接於醛基修飾的 thiophene 環上 3 的位置的 CH<sub>2</sub>,其電子的屏蔽效應較弱而使化學位移往高 ppm 方向位移而出現在 h'位置,而 h' 的積分面積與 h 十分接近,表示 H 已經全部轉成醛基。我們也觀察到醛基上的 H 其化學位移出現在 10.1ppm 的位置。因此,我們可以判斷用於製備共聚高分子的 E-P3HT-A (ethyl terminated P3HT with aldehyde end functionality)已經成功的被合成。

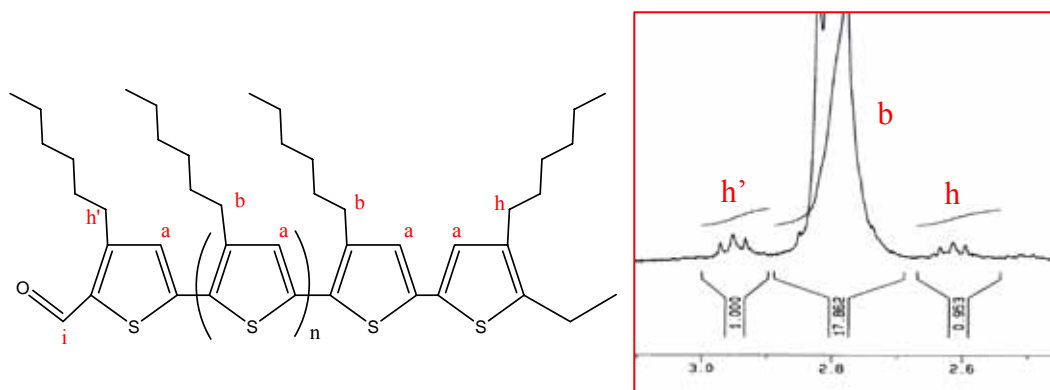


圖 22 E-P3HT-A 的 NMR 氫譜

由陰離子聚合出的 PI,其化學結構會受到所使用的溶劑的影響而有不同：極性高的溶劑如 THF 會使 PI 偏向 1,2 及 3,4 加成而帶有可提供進一步反應的側鍊雙鍵,而在非極性溶劑如 toluene 會使 PI 偏向 1,4 加成而讓雙鍵出現在主鍊上。我們目標分子乃是含有側鍊液晶的團鍊共聚高分子,因此所合成出的 P(3HT-b-I)其 PI 需帶有側鍊雙鍵以轉化為 -OH 或其他官能基以提供與側鍊液晶的連結。同時將雙鍵轉化成為 -OH 基或其他親水基團將有助於提升 P3HT 與 TiO<sub>2</sub> 的親和力而改善電子受體與施體間的介面特性。除了考慮 PI 的化學結構外,同時我們也必須考慮到 P3HT 在不同溶劑及溫度下之溶解度及雜質的移除,以期 E-P3HT-A 與 PI 活性陰離子的連結反應能順利進行。目前我們已經能以不同的溫度及溶劑比例來精確的控制所合成的 PI 的分子量及化學結構(即 1,4 加成的比例)並保持其陰離子的活性,我們將進一步的研究 E-P3HT-A 與 PI 的連結反應及所合成出的共聚高分子的純化條件,以期獲得高純度的 P(3HT-b-I)。

#### (4) TP(2,3-disubstitued thieno[3,4-*b*]-pyrazine)之合成

2,3-ETP 的合成可由圖 23(左)的 NMR 氫譜得知：a 表示 thiophene 旁邊的氫(singlet),b、c 分別表示上端碳鏈上的氫,由於兩個碳上的氫互相 coupling,分別是 quartet 和 triplet,積分面積也顯示出這個 2,3-ETP 有成功的合成出來。但由於以水為溶劑的反應產率過低,因此將利用醋酸來進行反應並提高溫度來改善產率。

為提高 TP 的共聚高分子的溶解度,必須愈長碳鍊的碗基來取代乙基,因此我們依循圖八中之流程自行合成六個碳的 dione(tetradecane-7,8-dione)。從 NMR 氫譜可得知我們已成功合成出此產物,並進一步與 2,3-diaminothiophene 環化而形成 2,3-HTP,其 NMR 氫譜如圖 23(右)所示,a 表示 thiophene 上的氫(singlet),b 鄰近碳上有接一氮原子,故其化學位移較長碳鍊上的氫 downfield(triplet),而 b、c、d 可能由於前一步的 tetradecane-7,8-dione 並沒有純化乾淨,有許多化學位移特徵峰和長碳鍊上的氫重疊在一起,這部份的化合物需再進一步純化。純化後即可再進一步進行溴化反應而得雙溴化 TP,便可與 2,5-dibromo-3-hexylthiophene 共聚而得新的低能隙高分子。

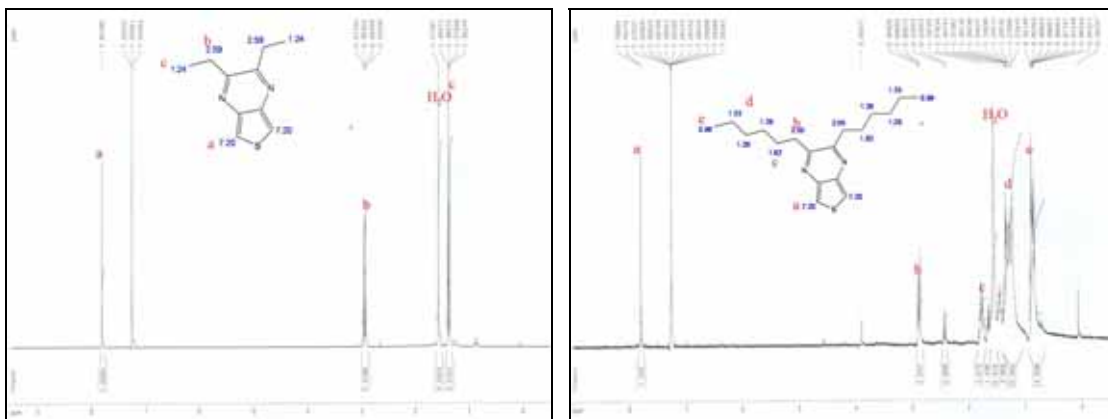


圖 23 2,3-ETP(左)與 2,3-HTP(右)的 NMR 氫譜

由於 2,3-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>T · 2HCl(2,3-diaminothiophene)相當昂貴,我們也試著自行合成這個化合物,如 NMR 氫譜如圖 24 所示:a 代表 thiophene 上的氫(singlet),b 表示 amine group 上的氫,兩個氫的積分面積大約為 1:2。此化合物極易氧化且會與還原所需要用的錫金屬和濃鹽酸形成錯合物,顏色為鐵黃色,需在氮氣環境下儲存。

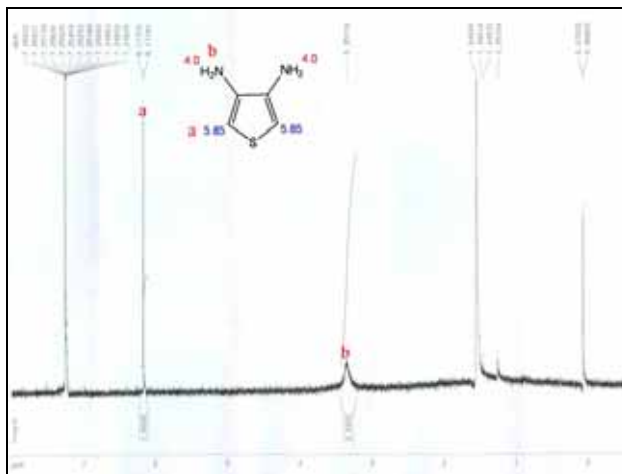
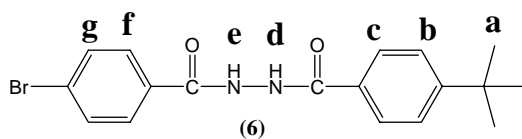


圖 24 2,3-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>T · 2HCl(2,3-diaminothiophene)的 NMR 氫譜

#### (5) 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole及衍生物所修飾的polythiophene共聚高分子合成

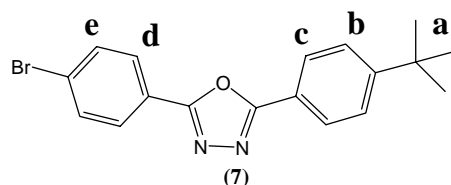
此共聚高分子是要由2,5-dibromo-3-hexylthiophene與圖8中的單體M2進行共聚合反應而得。目前我們已依照圖8所設計的合成路徑完成M2的合成；各中間產物及M2的NMR氫譜及合成討論如下。之後我們會進一步嘗試聚合反應。

**4-bromo-N'-(4-tert-butylbenzoyl)benzohydrazide (6)**：將 4-tert-butylbenzohydrazide 與 4-bromobenzoyl chloride以相同的當量比加入NMP當中,於40 °C之下反應六小時,將反應混合物以去離子水再沉澱的方式得到固體粗產物,再以乙酸乙酯再結晶純化後得到白色晶體,產率約75 %。NMR氫譜顯示氫原子a的化學位移在1.31 ppm；氫原子b及g分別在7.53及7.75 ppm；氫原子c及f則約在7.85-7.87 ppm之間。聯氨部分的二個氫原子d及e則分別在10.45及10.58 ppm。

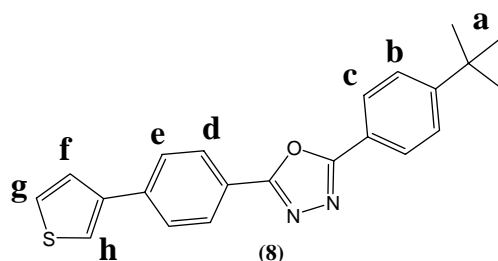


**2-(4-bromophenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (7)**：化合物6置於過量POCl<sub>3</sub>之中,

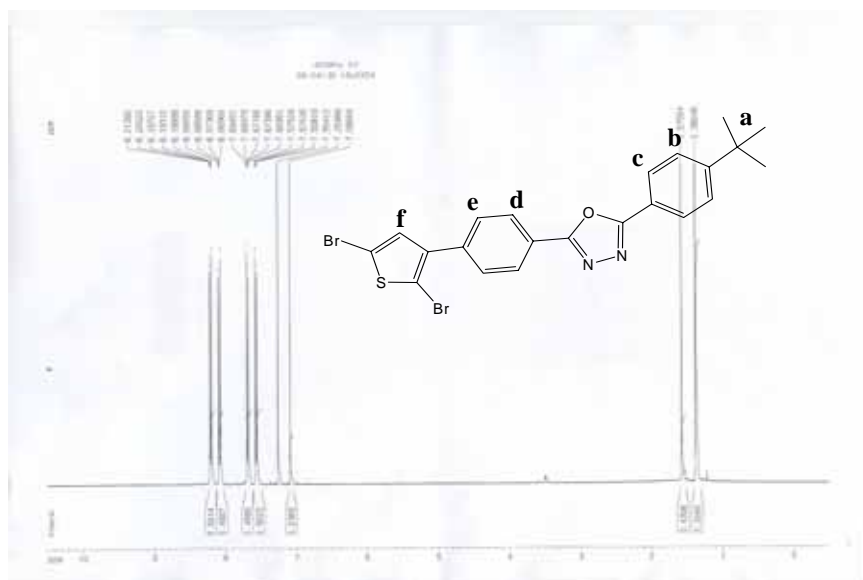
加熱至120 °C並攪拌使其溶解,反應8小時後停止反應並降至室溫。將反應混合溶液以去離子水進行再沉澱二次得到米黃色固體粗產物,將此粗產物以正己烷進行再結晶純化,得到白色晶體,產率80%。NMR氫譜顯示氫原子a的化學位移在1.36 ppm;氫原子b、e分別在7.55及7.68 ppm;氫原子d及c的化學位移則在8.00-8.06 ppm附近。原本起始物具有的聯氨上的氫原子在此一合成步驟之中已順利與氧原子環化形成噁唑。



**2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-(thiophen-3-yl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole (8)**: 化合物8的合成主要是採用Suzuki coupling的方法。thiophen-3-ylboronic acid與化合物3用甲苯溶解後,加入K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液及相轉移試劑Aliquat 336,利用氮氣除氧後,加入Pd(pph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>作為反應催化劑並反應24小時。反應後的混合物倒入水及甲醇的混合溶液中攪拌,並以乙酸乙酯萃取。取有機層以硫酸鎂除水過濾後進行減壓蒸餾得到固體粗產物,再以甲醇進行再結晶得到產物,產率65%。NMR氫譜顯示氫原子a的化學位移在1.38 ppm;氫原子e在7.45 ppm;氫原子b及f的化學位移則在7.55-7.60 ppm附近。氫原子g、h的化學位移出現在7.75-7.77 ppm;氫原子d、c則分別出現在8.08-8.17 ppm。



**2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-(2,5-dibromothiophen-3-yl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole (M2)**: 將化合物8用THF溶解後加入醋酸以及氯化鐵,最後加入NBS於常溫下攪拌反應4小時。反應完成後,將反應混合物倒入NaHCO<sub>3</sub>水溶液清洗,並用乙酸乙酯萃取,取有機層,以去離子水清洗二次後,用硫酸鎂除水過濾並減壓濃縮。使用管柱層析法純化後再以甲醇再結晶做進一步純化,產率50%。NMR氫譜(圖25)顯示氫原子a的化學位移在1.38 ppm;氫原子e、b分別在7.56及7.68 ppm;氫原子d及c的化學位移則在8.08以及8.19 ppm附近。氫原子f則出現在7.08 ppm的位置上。



## (二) 柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究

### (1) 製備 CuInSe<sub>2</sub> 量子點

首先將 1.7g 的 Se 粉與 15ml 的 TOP 在室溫下混合攪拌數小時後得到 0.022M 的 TOPSe 澄清溶液。將 7g 的 TOPO 置入三頸瓶中並加熱到 100°C,之後將 CuCl(1.06g,0.011 mole)與 InCl<sub>3</sub> (2.38g, 0.011 mole)溶於 9ml 的 TOP 並注入 100°C 的 TOPO 中反應一小時。一小時後將溫度升高到 220°C,並注入 20ml(0.022M)的 TOPSe 溶液。注入 TOPSe 後將溫度提高到 250°C 反應十二個小時。十二個小時後降溫到 60 °C 並加入大量的甲醇,之後利用離心機將固體部分離出並經真空抽濾後取得 CIS 奈米粒子。

圖 26(a)為所得到的 CIS 奈米粒子的穿透式電子顯微鏡(TEM)的影像而圖 26(b)為透過 TEM 分析得到的粒徑分佈圖。由此結果可以看出所得到的 CIS 奈米粒子直徑大小約為 6~7nm。

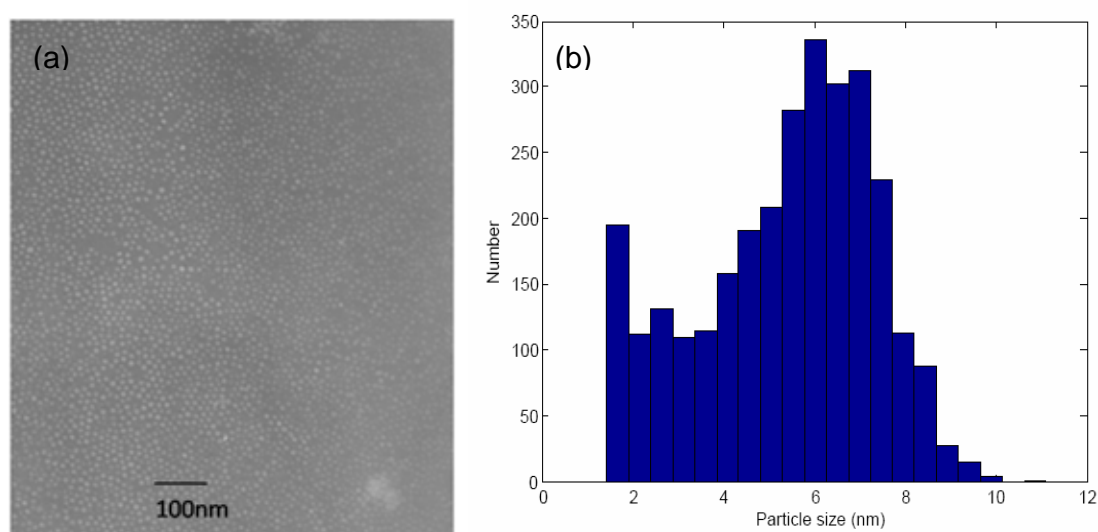


圖 26 (a)CIS 的 TEM 影像 100kX,(b) 尺寸分佈圖

之後將所得到的 CIS 奈米粒子在真空爐中 200°C 進行熱處理一小時,圖 27 為熱處理之後所得到的 XRD。經由比對實驗得到的 XRD 圖譜與 JCPDS-872265 可以看出在 26.69°有 CIS (112)的特徵峰,在 44.28°也可以看出有 CIS (220)的特徵峰。



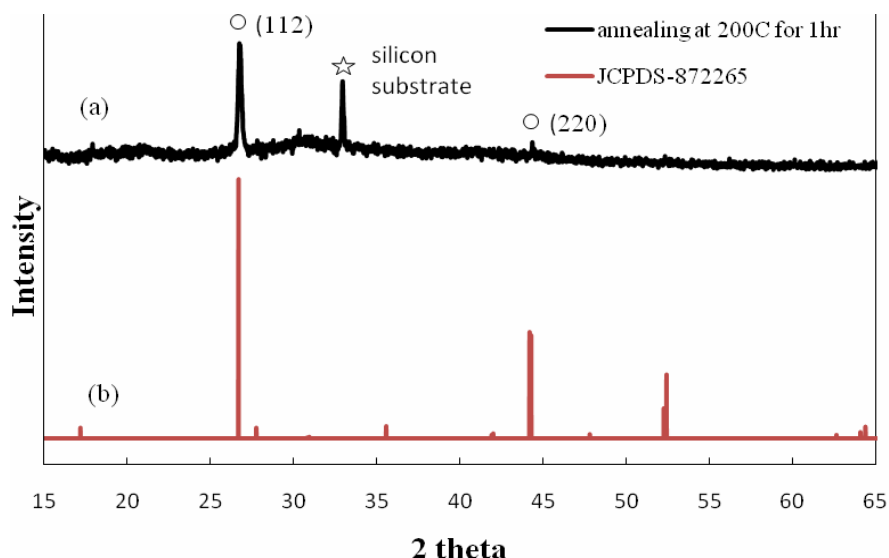


圖 27 (a)實驗得到的 CIS XRD 圖譜,(b) JCPDS-872265 的 CIS XRD 圖譜

透過紫外光-可見光的吸收量測,可得到 CIS 奈米粒子的光學性質。藉由繪製 $(\alpha \cdot hv)^2$  對  $hv$  的關係(圖 28),可估計其光能隙約為 1.875eV。而已知的 CIS 塊材的光能隙約為 1eV,比較之下可發現有藍移的現象,這藍移的現象應是量子侷限效應所造成的。

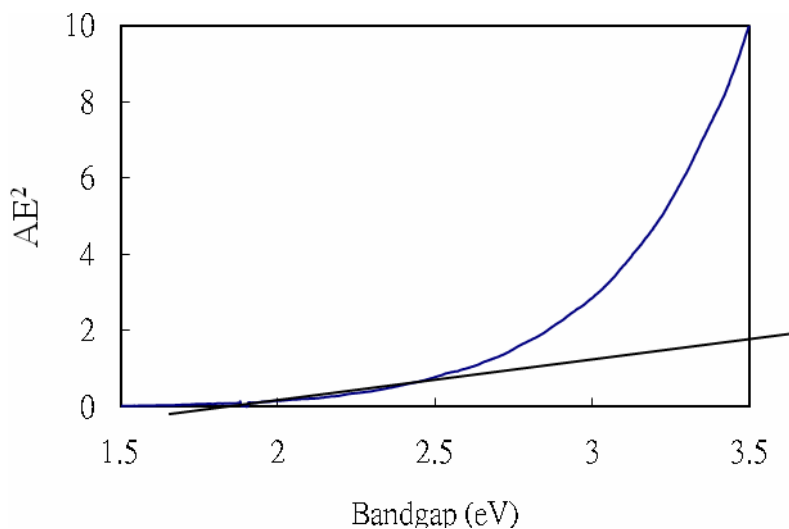


圖 28 透過吸收光譜推算出 CIS 的能隙

除了以上述的批次式反應合成 CIS 奈米粒子之外,實驗中也試著以連續性流程合成 CIS 的奈米粒子。目前初步的結果顯示可在五分鐘後開始得到 CIS 的奈米粒子,與批次式反應所需的十多個小時相比,可節省大量的時間。

本實驗中也嘗試利用噴墨製程製作 CIS 薄膜,透過 DIMATRIX 材料印刷機,得到的初步結果相當不錯,圖 29 中發光反射的區域即為在玻璃上鍍上的 CIS 薄膜。



圖 29 在玻璃上的 CIS 薄膜

## (2) 連接 TiO<sub>2</sub> 奈米桿與 CIS

圖 30 為 TiO<sub>2</sub> 奈米桿、CIS 奈米顆粒、CIS 奈米顆粒經由 mercaptoacetic acid 連結劑表面改質、和 TiO<sub>2</sub> 奈米桿與 CIS 奈米顆粒藉由連結劑接合在一起之 UV-vis 吸收光譜。從圖三顯示,TiO<sub>2</sub> 奈米桿於 350nm 以下有強烈的吸收,CIS 奈米顆粒於 500nm 以下開始吸收,但由於 TiO<sub>2</sub> 奈米桿訊號太強,蓋過 CIS 奈米顆粒訊號,從圖中顯示,樣品 TiO<sub>2</sub>-linker-CIS 顯示出皆有 TiO<sub>2</sub> 奈米桿與 CIS 奈米顆粒的訊號,表示著 TiO<sub>2</sub> 奈米桿成功地與 CIS 奈米顆粒相結合。

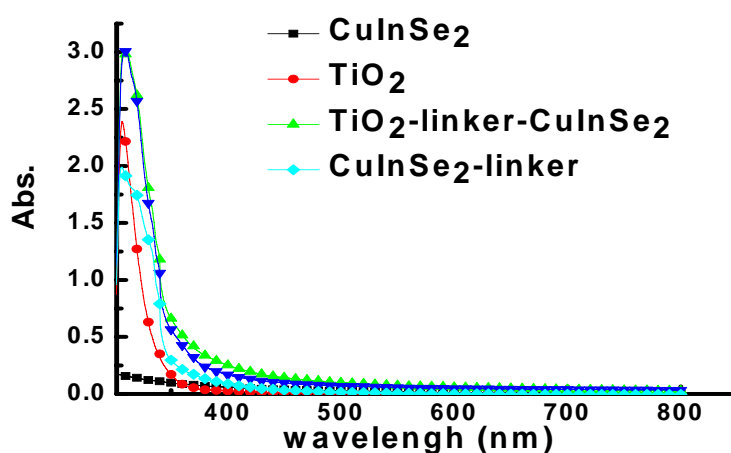


圖 30 吸收光譜

圖 31 顯示 CIS 奈米顆粒的螢光光譜,黑色線(■)是 CIS 奈米顆粒表面未受連結劑的表面改質,綠色線(▲)為 CIS 奈米顆粒受到連結劑表面改質後的螢光光譜,紅色線(◆)為 TiO<sub>2</sub> 奈米桿與 CIS 奈米顆粒藉由連結劑鍵結在一起。

從圖中顯示,經由連結劑改質過後的 CIS 奈米顆粒之螢光強度較未改質前的 CIS 奈米顆粒強,因為奈米顆粒表面積相較於塊材大許多,表面會充滿許多缺陷,影響螢光效率,經由連結劑將 CIS 奈米顆粒表面修飾,可消除表面上的缺陷,而增強螢光強度。TiO<sub>2</sub> 奈米桿的鍵結,並沒有很明顯的影響 CIS 奈米顆粒的螢光強度,並沒發現螢光強度大幅地減弱現象,此原因仍有待後續更進一步地研究。

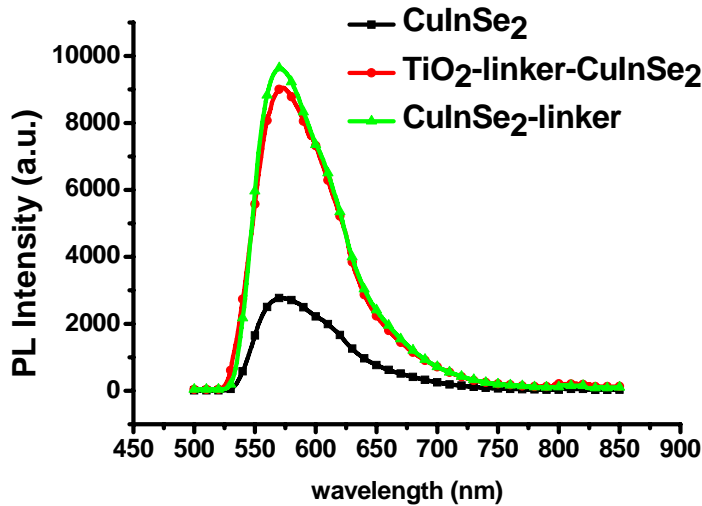


圖 31 光激發光譜

### (3) 合成單一粒徑聚苯乙烯球

聚合單一粒徑 PS 球所採用的方式是無乳化劑乳化聚合。在三口瓶內加入去離子水及苯乙烯單體後,加入起始劑過硫酸鉀(KPS)以開始反應。反應時間為 24 小時而反應溫度為 70°C。藉由改變起始劑的量或另外添加共聚物聚苯乙烯磺酸鈉(NaSS)都可以改變所得到的 PS 球的粒徑。表一為所使用的藥品份量及得到的粒徑大小。此粒徑大小為透過原子力顯微鏡(AFM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)算得的平均值,由圖 32 可見所合成不同大小的 PS 球都有極好的一致性,由左至右大小分別約為 450、280、190 奈米。

表 5 合成單一粒徑聚苯乙烯球的配方及所得的大小

Sample#	Styrene(ml)	NaSS(g)	KPS(g)	D.I. water(ml)	Sphere diameter(nm)
1	20	0	0.4	400	450
2	10	0.1	0.6	200	280
3	10	0.05	0.6	200	190

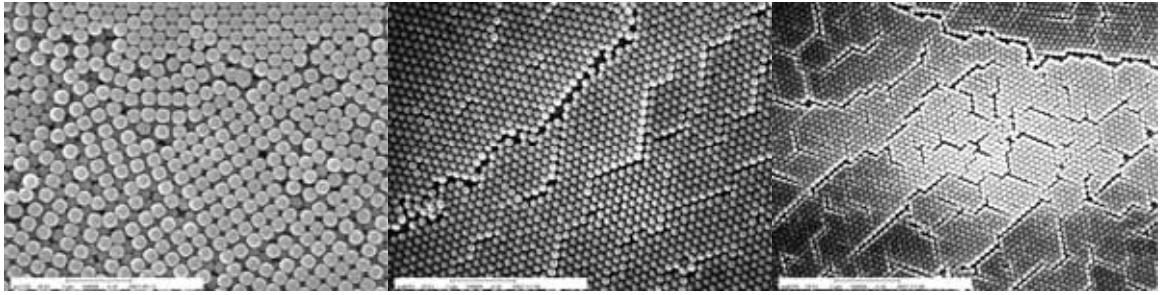


圖 32 不同大小的聚苯乙烯球

#### (4) 製作柱狀二氧化鈦薄膜

在已製備好的  $\text{TiO}_2$  薄膜製造出柱狀結構的方式主要是利用在平整的  $\text{TiO}_2$  薄膜上排列單層的 PS 球,之後再利用反應離子蝕刻做出規律的圖形。離子反應蝕刻可分為兩部分,一部份是利用氧電漿對 PS 球進行蝕刻,可以調整 PS 球在  $\text{TiO}_2$  薄膜上的大小。另一部份是利用  $\text{CF}_4$  電漿對  $\text{TiO}_2$  薄膜進行蝕刻,製作出高寬比達到實驗目標的  $\text{TiO}_2$  柱狀結構薄膜。

在氧電漿反應離子蝕刻 PS 球的過程中,可藉由調整各種不同的參數如功率、壓力及氣體流量等...以改變蝕刻速率。圖 33 即為不同壓力下進行氧電漿反應離子蝕刻後的 PS 球的原子力顯微鏡圖。而表二為其他條件整理所得的列表。由此可確實,透過氧電漿反應離子蝕刻來改變 PS 球所形成的光罩。

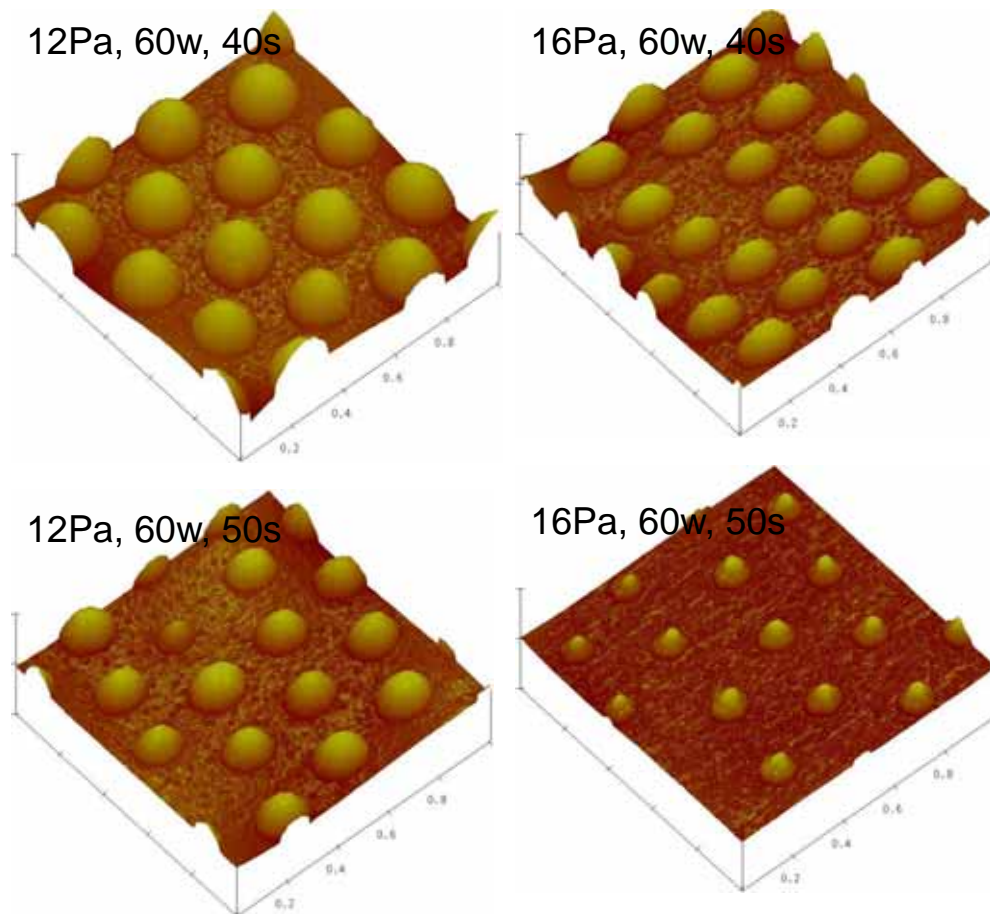


圖 33 氧電漿蝕刻後的 PS 球 AFM 影像(1 $\mu\text{m}$  x 1 $\mu\text{m}$ )

表 6 氧電漿蝕刻過後 PS 球的高及寬度

PS sphere size(nm)	Flow (sccm)	Pressure (Pa)	Power (w)	Time (s)	Height (nm)	Width (nm)
280	50	8	80	30	112	242
280	50	8	80	40	70	205
280	50	12	60	40	113	193
280	50	12	60	50	82	140
280	50	12	60	60	31	121
280	50	16	60	40	96	152
280	50	16	60	50	61	117

調整 PS 球在薄膜上所形成的光罩後,將樣品利用  $\text{CF}_4$  電漿離子反應蝕刻  $\text{TiO}_2$  薄膜, $\text{CF}_4$  流量為 50sccm,而壓力固定在 8mtorr,功率則為 400w。在此條件下,可成功將 PS 光罩的圖形轉移到  $\text{TiO}_2$  薄膜上。圖十一為四氟化碳( $\text{CF}_4$ )電漿離子反應蝕刻前後的原子力顯微鏡平面圖。左圖為進行過氧電漿(12Pa, 60w, 40s)反應離子蝕刻後的樣品表面型態,右圖為  $\text{CF}_4$  電漿離子反應蝕刻過後的表面型態。右圖中的樣品已事先將殘餘的 PS 再次以氧電漿完全除去。從圖中可以發現所得到的柱狀直徑會比左圖中的 PS 球來得略小,這是因為  $\text{CF}_4$  電漿蝕刻過程中,作為光罩的 PS 也會受到一定程度的蝕刻。若蝕刻時間拉長,甚至可以發現過蝕刻的現象。從圖 34 中也可發現,有空白的區域產生,推測是在蝕刻過程中 PS 粒子光罩被撞離所導致的。圖 35 為此結構的 AFM 的截面圖,可看出此結構高約為 70~130 奈米,直徑約為 160 奈米。目前已知  $\text{TiO}_2$  的蝕刻速率受到溫度極大的影響,但所使用的 ICPRIE 機台並無法控制溫度。未來將設法取得更精準可控制的實驗參數。

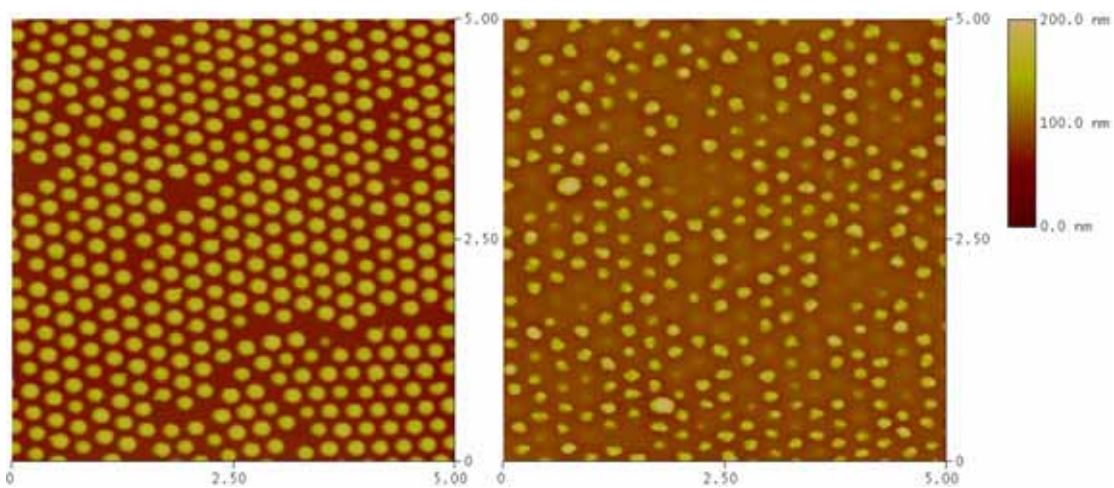


圖 34 經過  $\text{CF}_4$  電漿蝕刻前(左)及之後(右)的 AFM 影像

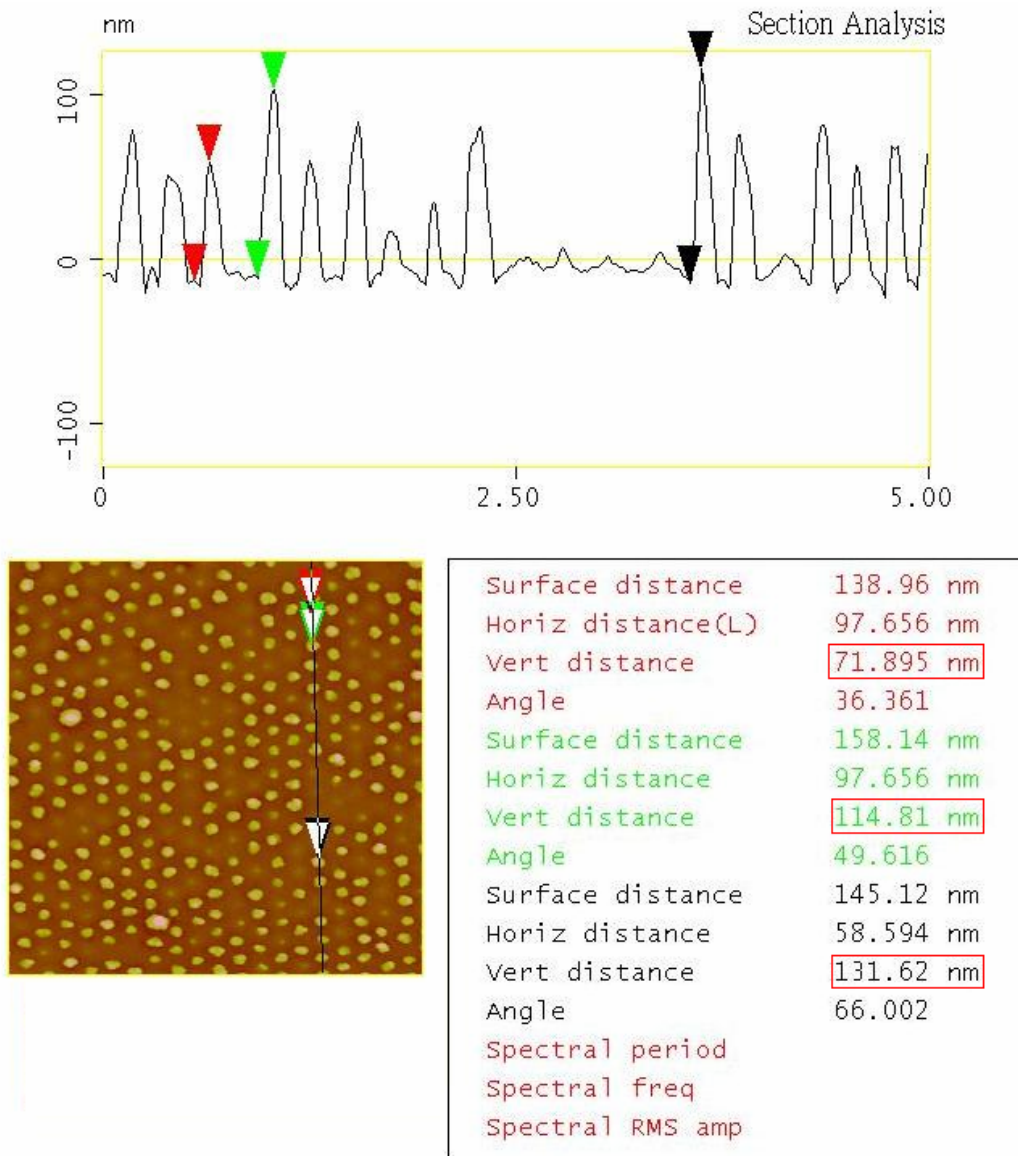


圖 35 TiO<sub>2</sub> 柱狀結構薄膜的 AFM 截面圖

### (三) 以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究

#### (1) 額外 PCBM 層對氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的影響

氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池之元件結構如圖 36(a)所示。其對應的能階圖如圖 36(b)所示。由能階圖可看出氧化鋅奈米柱在此也有阻擋電洞從有機高分子進入氧化鋅的功能,因而減少元件的漏電流。圖 37 為太陽電池有無額外的 PCBM 層之電流-電壓特性曲線圖。不含 PCBM 層之太陽電池的開路電壓(open circuit voltage, Voc)為 0.24 V,短路電流密度(short circuit current density, Isc)為 10.34 mA/cm<sup>2</sup>,填充係數(fill factor, FF)為 0.38,整體之能量轉換效率(power conversion efficiency, PCE)為 0.94 %。有趣的是,當元件多了一層 PCBM 層,光伏效應得到顯著的改善與提升。其短路電流密度與整體之能量轉換效率均明顯增加,其值分別為 16.26 mA/cm<sup>2</sup> 與 1.33 %。PCBM 層的引入導致電荷收集更有效率,使得短路電流密度比沒有引入 PCBM 層的太陽電池高 1.57 倍。這兩個元件在 AM1.5G 100mW/cm<sup>2</sup> 太陽光源模擬器照射下所量得之性能參數整理如表 7 所示。

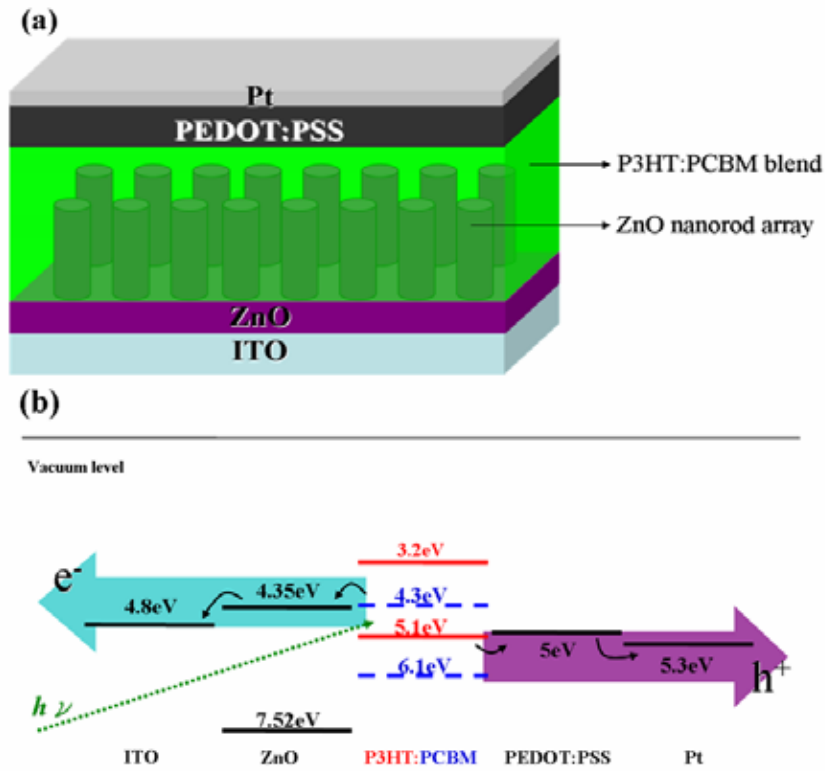


圖 36 (a)氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池之元件結構圖；(b)其對應的能階圖

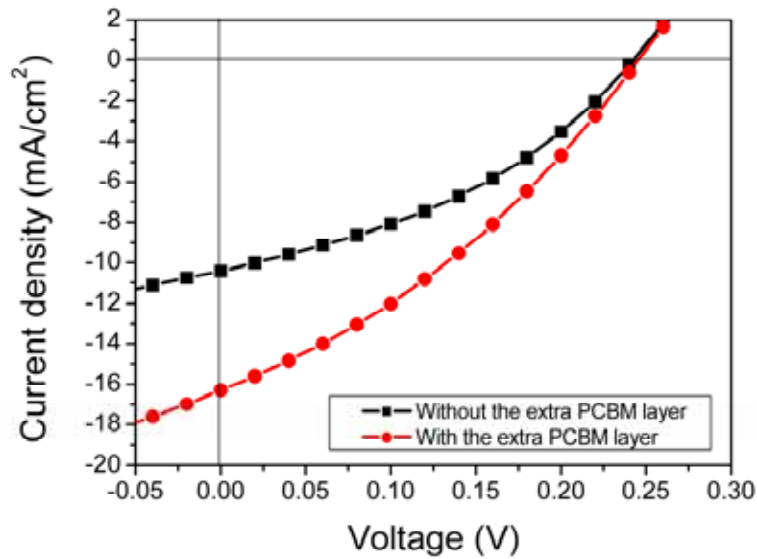


圖 37 太陽電池的電流-電壓特性曲線圖。引入額外 PCBM 層的元件 (紅色曲線) 與沒有引入 PCBM 層的元件(黑色曲線)

表 7 太陽電池性能參數

太陽電池	PCE (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Rs <sup>a</sup> (Ω-cm <sup>2</sup> )	Rsh <sup>b</sup> (Ω-cm <sup>2</sup> )
無 PCBM 層	0.94	0.24	10.34	38	3.48	53.19
有 PCBM 層	1.33	0.245	16.26	33	5.4	28.74

<sup>a)</sup> 串聯電阻 (series resistance)

為了瞭解高分子滲入的情形,我們以場發射掃描式電子顯微鏡來檢驗太陽電池的剖面形貌,如圖 38 所示。主動層(active layer)的厚度約為 670 nm。從圖 38(a)中可以發現有額外 PCBM 層的元件,其高分子滲入氧化鋅奈米柱的程度較好。相反地,沒有額外 PCBM 層的元件,其高分子滲入氧化鋅奈米柱的程度較差,如圖 38(b)所示。在圖 38(b)中也可以發現在氧化鋅奈米柱間存在一些空隙,這些空隙並沒有高分子填入。也就是說,氧化鋅奈米柱與高分子的接觸面積未達到最大化,而如果他們的接觸面積不夠大,那載子就很難藉氧化鋅奈米柱陣列傳導到外面的電極。一般而言,光電流大小主要受限於光產生載子速率以及接觸面積的質與量。由於有額外 PCBM 層,氧化鋅奈米柱與高分子的接觸面積可達到最佳化,因此有額外 PCBM 層的元件具有較高的短路電流密度與能量轉換效率。



圖 38(a) 場發射掃描電子顯微鏡之有額外 PCBM 覆蓋的氧化鋅奈米線層剖面圖 (b) 無額外 PCBM 覆蓋的氧化鋅奈米線層剖面圖

## (2) 氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的電極優化

首先以 ITO 作為太陽電池陰極,了解鉑(功函數約 5.36 eV)與金(功函數約 5.1 eV)分別為陽極時對元件的影響。這兩個元件在 AM1.5G 100mW/cm<sup>2</sup> 太陽光源模擬器照射下所量得之性能參數整理如表二所示。

表 8 不同金屬電極之太陽電池性能參數

	Jsc (mAcm <sup>-2</sup> )	Voc (V)	PCE (%)	兩側電極的功函數差 (eV)
ITO-Pt	10.28	0.30	1.00	0.66
ITO-Au	9.08	0.18	0.53	0.4

由表 8 可知,金電極太陽電池的功函數差較小(0.4 eV),開路電壓較小(0.18 V);而鉑電極太陽電池因有較大的功函數差(0.66 eV)使得其開路電壓較大(0.30 V)。所以,元件的陽極由鉑取代金可使其開路電壓增加 120 mV。其原因為鉑有較高的功函數接近 P3HT 的 HOMO,所以與 P3HT 接觸時傾向形成歐姆接觸;反之,因為金的功函數些微低於 P3HT 的 HOMO,所以其接觸面較不易形成歐姆接觸,而產生較高的接觸面屏障使電洞無法順利通過。此外,此二元件的短路電流亦有差異,因為在元件中,電極的功函數差越大使得其內的電場也越大,可以被萃取的光電流也越多,因此在鉑電極的元件中,有較高的短路電流。總而言之,鉑為金屬電極的元件其功函數差較大,所以擁有較高的開路電壓與短路電流。



再者,我們選用金為元件陽極,選擇不同功函數的透明導電氧化物為陰極,加以了解陰極對元件的影響。一元件使用 ITO 為陰極,另一則使用 FTO 為元件的陰極作為比較。如圖 39 所示,ITO 元件的功函數差較小(0.4 eV),開路電壓較小;而 FTO 元件因有較大的功函數差(0.7 eV)使得其開路電壓較大。所以,元件的陰極由 FTO 取代 ITO 可使其開路電壓增加 20 mV。但由改變陰極的開路電壓的增加卻沒有如改變陽極的增加大,其原因可能為陰極直接接觸氧化鋅晶種層與奈米柱,未與主動層接觸,所以其開路電壓的增加較小,但依舊與功函數差有正相關關係。另外此二元件的短路電流亦有差異,因為在元件中,電極的功函數差越大使得其內的電場也越大,可以被萃取的光電流也越多,因此在 FTO 電極的元件中,有較高的短路電流。從上得知 FTO 電極的元件其功函數差較大,所以其太陽能電池表現較佳。

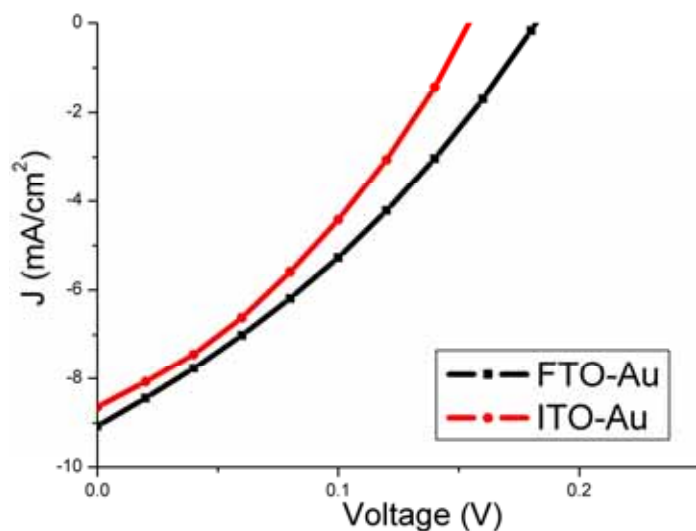


圖 39 太陽電池的電流-電壓特性曲線圖,不同功函數的透明導電氧化物

### (3) 摻雜丙三醇的 PEDOT 溶液經加熱後對 solar cell 元件的效率影響

不同參數的 PEDOT 溶液,隨著加熱溫度的提高,其元件短路電流及效率也跟著增加。其結果如表 9 所示:

表 9 不同丙三醇參雜 PEDOT:PSS 之太陽電池性能參數

丙三醇/PEDOT	加熱溫度	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	PCE(%)
pristine	室溫	0.43	6.89	44	1.33
pristine	80°C	0.43	7.41	45.5	1.47
pristine	150°C	0.41	8.09	45.3	1.53
60mg/c.c.	室溫	0.41	11.57	35.6	1.67
60mg/c.c.	80°C	0.41	12.82	41.4	2.17
60mg/c.c.	150°C	0.41	13.78	41.7	2.36
90mg/c.c.	室溫	0.41	10.76	33.2	1.47
90mg/c.c.	80°C	0.41	12.33	35.7	1.80
90mg/c.c.	150°C	0.40	15.7	35.9	2.26

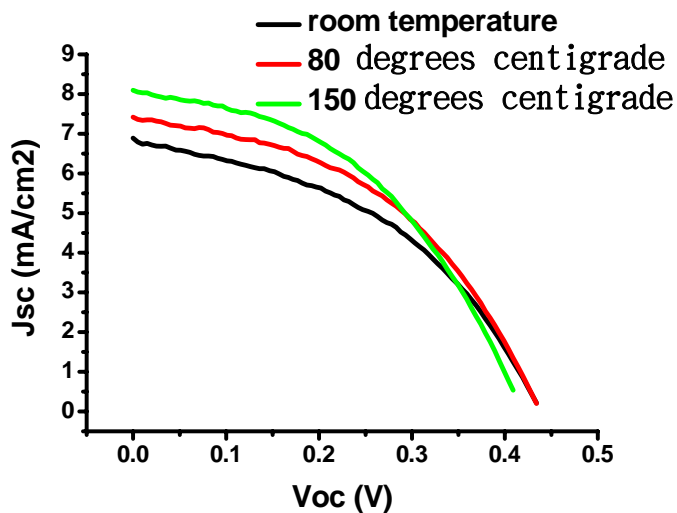


圖 40 純 PEDOT 溶液在不同加熱溫度下,其 solar cell 元件的光電流特性曲線

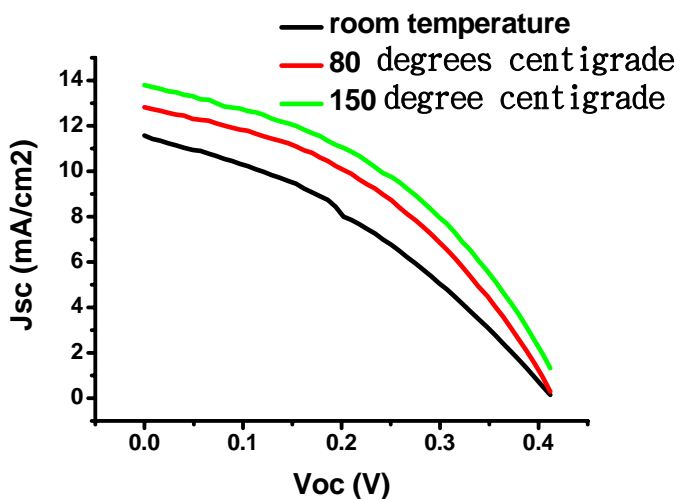


圖 41 摻雜 60mg/1c.c.丙三醇的 PEDOT 溶液在不同加熱溫度下,其 solar cell 元件的光電流特性曲線

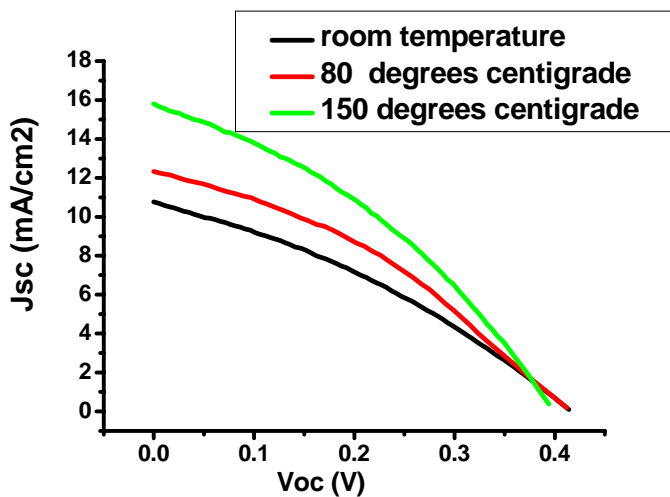


圖 42 摻雜 90mg/1c.c.丙三醇的 PEDOT 溶液在不同加熱溫度下,其 solar cell 元件的光電流特性曲線

由實驗結果可知加熱 PEDOT 溶液有助提升 solar cell 的短路電流,進而增加元件的效率,且有添加丙三醇的 PEDOT,其效率提升的更加明顯。在文獻中提到添加丙三醇的 PEDOT 在成膜時其分子會膨大且團聚,因此增加其導電性,而此實驗加熱 PEDOT 溶液可能使此情形更為明顯,我的另一推測為加熱讓 PEDOT 中的水分子散逸,使其成膜時 PEDOT 分子跟分子接觸得更緊密,導電性更佳。

#### (4) 多層有機無機複合材料之層疊結構研究

當非晶型鈦氧化物的前趨物以溶液旋塗的方式成膜之後,當溶劑揮發溶質 TTIP 接觸到水,便會自行水解成非晶型鈦氧化物,其中水來自於空氣中的水氣。反應式如下：
$$\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_x + 4 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$$

使用配方一所製作出來的薄膜品質較不均勻,如圖 43(a)所示,非晶型鈦氧化物薄膜(中間粉色較深處)無法在整塊基底上成膜。原因在於乙二醇單甲醚本身是親水性的溶劑,而 P3HT/PCBM 是疏水性的材料。利用 spin coating 在非晶型鈦氧化物成膜之前,溶劑便會帶著溶質一起甩開,導致形成非晶型鈦氧化物的主要材料 TTIP 無法在基底上停留,分佈不均而使得成膜性不佳。實驗發現利用加溫可以克服此問題,當基底加溫到 155°C、溶液加溫到 120°C 時,非晶型鈦氧化物薄膜可以順利地在整塊玻璃基板上成膜,如圖 43(b)所示。利用加熱法所製成的薄膜其中心和周圍的薄膜稍有不同,如圖 43(c)和圖 43(d)分別為中心和周圍的光學顯微鏡照片,可以看到中心是呈現圓形顆粒狀,旁邊呈現橫條狀。

配方二使用異丙醇當做溶劑,因為異丙醇同時親水也是親油的溶劑,所以在製作時不需要加熱便可順利旋塗,可是由於異丙醇對 TTIP 的溶解度較乙二醇單甲醚差;且異丙醇沸點低較易揮發,成膜時間過短,使得非晶型鈦氧化物薄膜的紋路變得更明顯,如圖 44(a)是中心圓形區、圖 44(b)是側邊的區域的光學顯微鏡圖形,相較起來,使用乙二醇單甲醚為溶劑的薄膜有較均勻的特性。圖 45(a)以及 45(b)分別是使用配方一以及配方二中心區域所得的掃描式電子顯微鏡圖形,可以知道由乙二醇單甲醚當溶劑時所得的薄膜較為平整,而使用異丙醇則有些許凹凸不平。

如圖 46(a)所示的試片為配方三,使用乙二醇單甲醚和正己烷的混合當作溶劑,所得出來的薄膜非常平整,和前兩個配方比起來,不論試片中心或是旁邊都非常均勻。如圖 46(b)所示,此薄膜在光學顯微鏡下並無顆粒或是線條的圖形存在。此雙溶劑的改善是因為同時使用乙二醇單甲醚對 TTIP 好的溶解度,同時搭配親油性的正己烷,使得非晶型鈦氧化物的前趨物溶液可以均勻地散佈在基底上而成膜。如此一來,所形成的膜不但均勻,且可以使用 spin coating 的方式製做於大面積上。

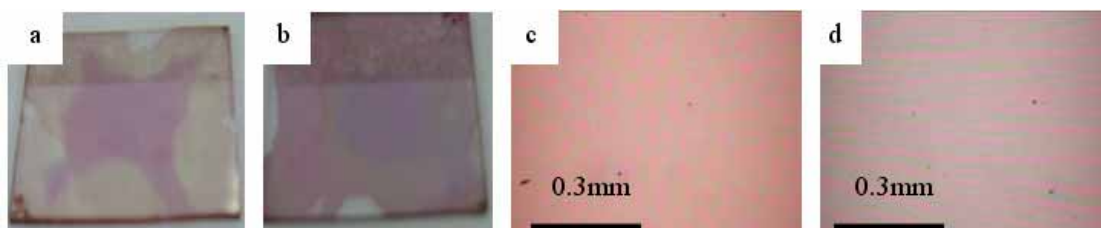


圖 43 (a)使用乙二醇單甲醚當溶劑而無加熱所製作的非晶型鈦氧化物薄膜;(b)使用乙二醇單甲醚當溶劑而有加熱所製作的非晶型鈦氧化物薄膜;(c)~(d) 使用乙二醇單甲醚當溶劑而有加熱所製作的非晶型鈦氧化物薄膜的 5 倍光學顯微鏡影像:(c)中心處;(d)周圍。

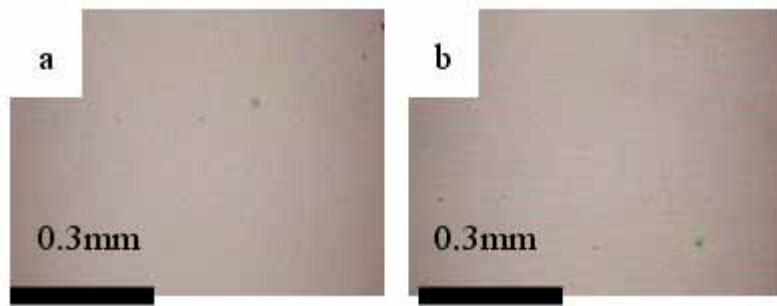


圖 44 (a)~(b) 使用 IPA 當溶劑所製作的非晶型鈦氧化物薄膜的 5 倍光學顯微鏡影像：(a)中心處；(b)周圍。

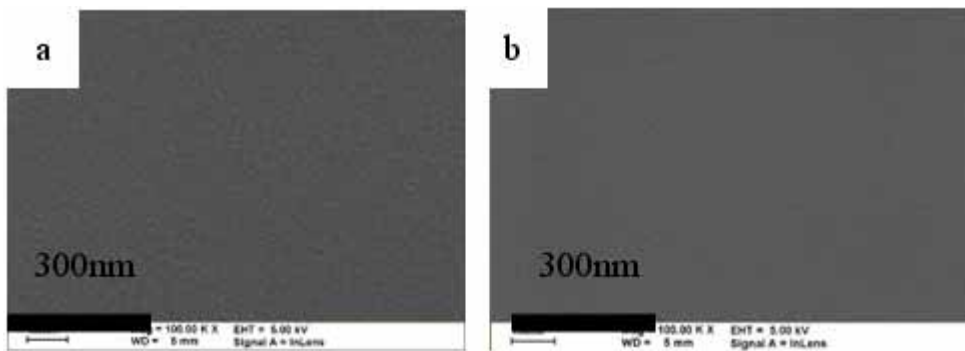


圖 45 (a)~(b)試片中心處掃描式電子顯微圖形：(a) 使用 IPA 當溶劑所製作的非晶型鈦氧化物薄膜；(b) 使用乙二醇單甲醚當溶劑所製作的非晶型鈦氧化物薄膜。

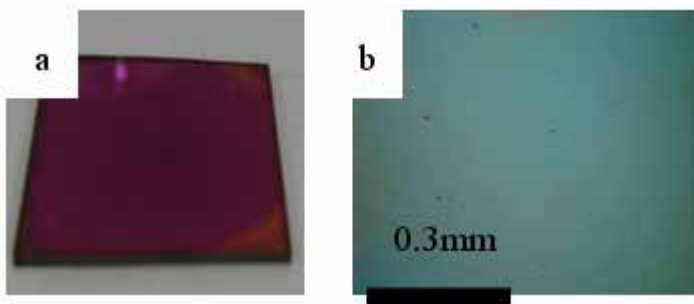
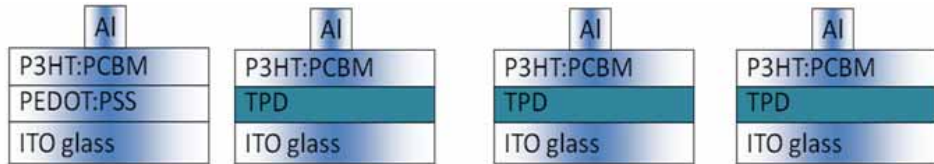


圖 46 (a)~(b) 使用乙二醇單甲醚和正己烷混合溶劑所製作的非晶型鈦氧化物薄膜試片；(b) 使用乙二醇單甲醚和正己烷混合溶劑所製作的非晶型鈦氧化物薄膜試片的光學顯微鏡影像。

#### (5) 以 TPD 作為電子阻擋層對 P3HT:PCBM blend 之太陽能電池之影響

我們製作如下 4 種太陽能電池元件 (表 10),以不同的 TPD 厚度, 探討電洞傳輸層對元件的影響。

表 10 不同 TPD 之 spin-coating 轉速之太陽電池性能參數



	PEDOT:PSS only	TPD(3000rpm) only	TPD(4000rpm) only	TPD(5000rpm) only
Voc(V)	0.40V	0.431V	0.42V	0.416V
Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	6.2mA	4.1mA	4.3mA	4.1mA
FF	43%	36%	32%	33%
Eff	1.14%	0.63%	0.61%	0.56%

在實驗中發現,單純在 ITO 上 Spin TPD(溶於二氯甲烷)其成膜性非常的差,也很難在其上 Spin PEDOT:PSS,而若單純的只使用 TPD 的確能增加 Voc,但是其 Jsc 也大幅的降低了,因此可能要尋求一些其他的溶劑或溶質與 TPD 使用,以增進其成膜性,並尋求將 PEDOT:PSS Spin 在其上的可能性。首先我們想到的就是醇類,我們挑選了 IPA 作為 TPD 的溶劑,但是發現 TPD 並無法直接溶在 IPA 中,所以我將 TPD 及 IPA 同時加入二氯甲烷內(0.0131g TPD 溶在 2 c.c Dichloromethane)而在此 Spin TPD 的參數為 4000rpm,本次實驗成功的提升了 TPD 的成膜性也成功的在 TPD 上 Spin 了 G-PEDOT:PSS(在這邊為了提高 Jsc,所以我們在 PEDOT:PSS 中摻雜丙三醇,藉此增加 PEDOT 導電度,使 Jsc 能有效的提高,這邊稱摻雜丙三醇的 PEDOT:PSS 為 G-PEDOT:PSS)實驗結果如下 (表 11):

	Doped 0.25c.cIPA	Doped 0.5c.cIPA	Doped 0.75c.cIPA	G-PEDOT Only
Voc(V)	0.551 / 0.53	0.58 / 0.56	0.554 / 0.52	0.541 / 0.524
Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	10.63 / 10.29	11.26 / 11.08	10.13 / 11.12	14.78 / 13.3
FF	36.12% / 34.12%	36.21 % / 36.82%	37.57 % / 38.12%	36.33 % / 37.63%
Eff	2.07 % / 1.86%	2.36 % / 2.29%	2.11 % / 2.02%	2.90 % / 2.62%
Rs ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	5.1 / 5.3	4.3 / 4.6	4.7 / 4.5	4.3 / 4.5
Rsh ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	135.28 / 130.12	186.61 / 164.24	138.25 / 131.25	131.25 / 127.25

表 11 不同 IPA 參雜之太陽電池性能參數

實驗結果可看出在 Doped IPA 確實可以讓 TPD 的成膜性有明顯的提升,對於整體效率也有相當的提高,在這邊也可以看到 electron blocking layer 對於 Voc 和 Rsh 有明顯的幫助,將 Voc 從 0.54V 提升到了 0.58V,而也將 Rsh 從 130( $\Omega$ -cm<sup>2</sup>)提高到 186( $\Omega$ -cm<sup>2</sup>)。

根據一連串的實驗可以看出,利用 TPD 作為 electron blocking layer 以增加 Voc 的想法確實可行,但若直接 Spin TPD(溶於二氯甲烷)則元件的成膜性非常差,也無法 PEDOT:PSS Spin 在其上面,整體效率也不佳,所以必須透過參雜 IPA 來增加其成膜性,此電子阻擋層確實使得元件的 Voc 變大了,但在 Voc 的提高之餘也發現 Jsc 相對的變小了,此為可再深入探討之地方,或許可嘗試提高轉速使得 TPD layer 更薄,之前由於成膜性不佳無法辦到,在有辦法改善成膜性的同時,或許可以考慮藉此使其串聯電阻變得更小,增加其 Jsc。

#### (6) 在有機太陽能電池 P3HT/PCBM bilayer 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究

圖 47(a)為蝕刻製備所得到的矽奈米線 SEM 圖,高度大約為 10~15  $\mu\text{m}$ 。(b)為將矽奈米線轉移至有機薄膜 P3HT 上方的 SEM 圖,由圖可以看出,露出在 P3HT 上方的奈米線,並且其疏密程度要比原先蝕刻好的奈米線要降低許多。(c)為矽奈米線轉移至 P3HT 薄膜之測向剖面圖,可以發現細奈米線是垂直插入有機薄膜 P3HT 之內,並且長度大約為 3~5  $\mu\text{m}$ 。(d)圖為在轉移之後的矽奈米線上旋塗上電子傳輸層(PCBM)兩次之 SEM 圖,PCBM 填入矽奈米線與線之間的空隙,並且在奈米線表面形成較平坦的薄膜,使得電極能夠完整蒸鍍上去。

圖 48 為此元件的結構示意圖,其結構為在雙層有機薄膜(P3HT/PCBM bi-layer)結構之中,加入矽奈米線,從下方正極到上方負極其結構為 ITO/PEDOT:PSS/P3HT/SiNWs/PCBM/Al。

圖 49 為有矽奈米線以及無矽奈米線之 bi-layer 結構電流電壓特性曲線之比較圖,圖中綠色的線為 P3HT/SiNWs/PCBM 元件在無照光時的暗電流圖,而紅色以及黑色線則分別為無矽奈米線以及有矽奈米線在照光下的曲線圖。由圖可以看出,此元件在加入矽奈線之後,其短路電流( $J_{sc}$ )由 2.2mA 增加到 3.7mA,而太陽能轉換效率( $\eta$ )則由 0.47%增加至 0.7%。由許多文獻可以得知,目前大部分的有機材料,其電子的移動率(electron mobility)大約為  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  等級,而我們所使用的矽半導體材料,其電子移動率為  $1450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,要比有機材料要高出許多,當此元件之電子電洞對經過太陽光照射之後分離,電子會選擇較高電子移動率的矽奈米線移動至負電極鋁,而免於在有機材料傳遞中發生再複合(recombination)的作用。因此在 bi-layer 結構中加入矽奈米線,能增加整體元件的導電率,降低串聯電阻,因此轉換效率由 0.47%提升至 0.7%。表 12 為此元件各項參數之比較。

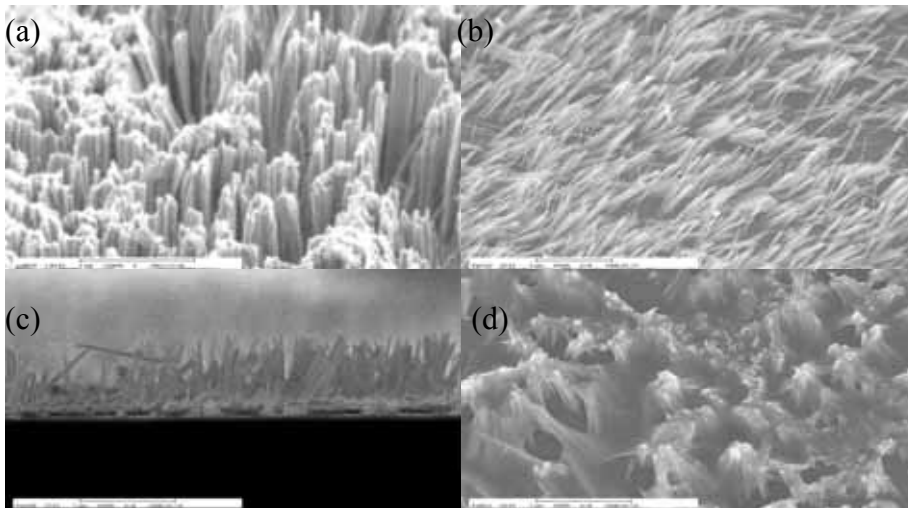


圖 47 SEM 圖(a)經過蝕刻製備而成的矽奈米線(b)轉移至有機薄膜 P3HT 上方之矽奈米線(c)P3HT/SiNWs 結構之剖面圖(d)在矽奈米線上方旋塗 PCBM

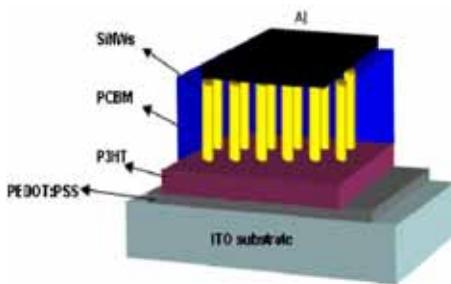


圖 48 P3HT/PCBM bi-layer 結構元件示意圖

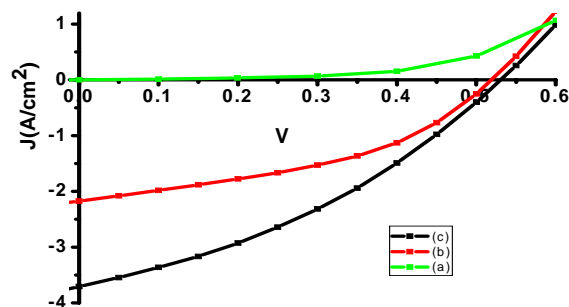


圖 49 有矽奈米線以及無矽奈米線元件之電流電壓特性曲線比較圖

**表12** 有矽奈米線以及無線奈米線加入元件之各項參數

	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	η (%)
Bi-layer P3HT/PCBM	0.519	2.2	41.1	39.76	1129	0.47
Bi-layer P3HT/SiNWs/PCBM	0.529	3.7	35.8	43.67	480	0.7

(7) 在有機太陽能電池 P3HT:PCBM blend 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究  
 利用無電極蝕刻矽晶片來製備矽奈米線, 0.02M 硝酸銀溶液及 10% 氫氟酸等體積混合, 蝕刻時間 30 分鐘, 圖 50 為蝕刻完後俯視的電子顯微鏡圖, 矽奈米線間距大約在 100-300 奈米, 圖 51 為蝕刻後剖面圖, 矽奈米線長度大約 1.28 微米左右, 直徑約 100 奈米左右。

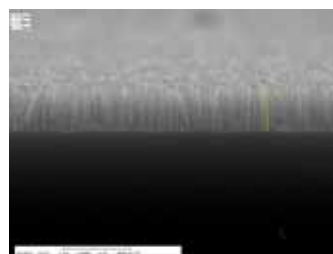
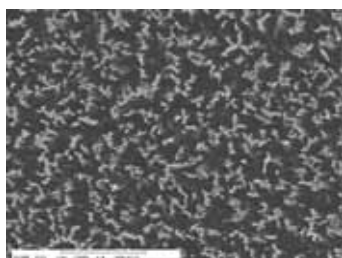


圖 50 垂直矽基板之矽奈米線俯視圖

圖 51 垂直矽基板之矽奈米線剖面圖

將 P3HT:PCBM 膜加熱至其玻璃轉換溫度以上, 藉由鋁塊的重量將矽奈米線晶片壓在 P3HT:PCBM 上, 然後利用側向施力將矽奈米線脫離矽基板而轉移至 P3HT:PCBM 薄膜, 圖 52 為轉移後 P3HT:PCBM 膜上的俯視電子顯微鏡圖, 此圖說明矽奈米線嵌入在 P3HT:PCBM 中, 曝露在 P3HT:PCBM 外的矽奈米線方向朝同一個方向傾斜與 P3HT:PCBM 夾 0° 到 45° 之間。

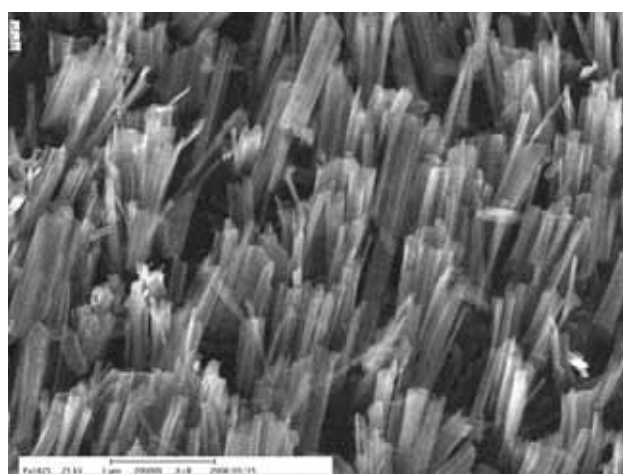


圖 52 轉移矽奈米線於 P3HT:PCBM 膜上, P3HT:PCBM 膜上的俯視電子顯微鏡圖

我們利用紫外光/可見光光譜儀, 量測 P3HT:PCBM 和 P3HT:PCBM/SiNWs 的吸收光譜, 如圖 53, 黑色的線為 P3HT:PCBM 的吸收頻譜, 紅色的線為 P3HT:PCBM/SiNWs 的吸收頻譜, P3HT:PCBM 的吸收頻譜最高峰 500 nm, P3HT:PCBM/SiNWs 的吸收頻譜最高峰也在 500nm 左右, 這是因為使用 600 rpm 和 3 wt% 之 P3HT:PCBM 旋塗於 ITO 玻璃上, P3HT:PCBM 膜厚度在 500 nm 左右, 可以大部份吸收 400-620 nm 波長的太陽光, 然而大於 620 nm 以上的太陽光則無法有效的吸收, 但結合 SiNWs 的 P3HT:PCBM 的太陽能電池可以吸收大於 620nm 以上的太陽光, 以補足 P3HT:PCBM 無法有效吸收太陽光長波長區段。

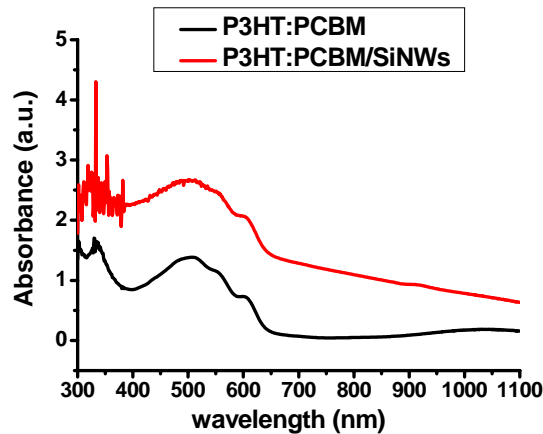


圖 53 P3HT:PCBM(黑色線)和 P3HT:PCBM/SiNWs(紅色線)吸收光譜

圖 54 為 P3HT:PCBM 和 P3HT:PCBM/SiNWs 在未照光及 AM 1.5 太陽光照射下電流密度-電壓特性曲線。P3HT-PCBM 異質結構太陽能電池, 開路電壓為 414 mV, 短路電流  $7.17 \text{ mA/cm}^2$ , 和填充因子 0.407, 光電轉換效率為 1.21%。矽奈米線結合 P3HT-PCBM 異質結構太陽能電池的開路電壓為 425 mV, 短路電流  $11.61 \text{ mA/cm}^2$ , 和填充因子 0.39, 光電轉換效率為 1.93%。有矽奈米線轉移到 P3HT:PCBM 之元件比沒有矽奈米線轉移的 P3HT:PCBM 的元件短路電流高了  $4.44 \text{ mA/cm}^2$ 。我們結果顯示使用矽奈米線轉移至有機材料可以有效的達成高效率, 藉由增加激子分離機率、對長波長的太陽光譜的利用和提供結晶的矽奈米線以供電子傳導。



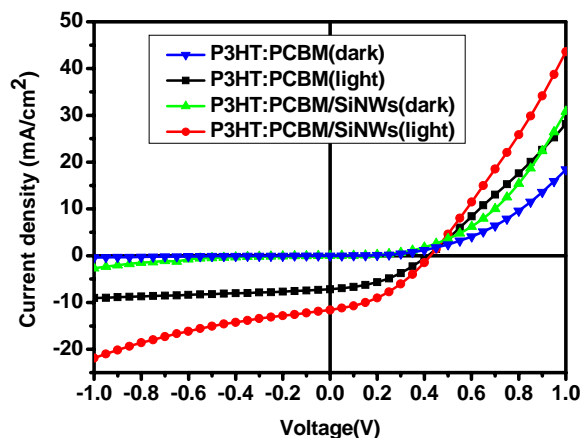


圖 54 P3HT:PCBM 和 P3HT:PCBM/SiNWs 在未照光及 AM 1.5 太陽光照射下電流密度-電壓特性曲線圖

## 六、計畫成果自評

在計畫的第一部份;可增加高分子太陽能電池元件效率的新型態共軛高分子之研究中,我們成功地開發出一套分子模擬與電子結構計算的方法,來預測各分子的 HOMO、LUMO 的能量位置與能隙 (Band gap,  $E_g$ )大小,因此我們可以透過此計算方法在合成材料時來調整我們所需的 HOMO、LUMO 的能量位置與能隙 (Band gap,  $E_g$ )大小,另外在材料合成方面我們成功地 1.利用反應條件的控制來精確的合成所需 P3HT 的分子量,藉由特定的分子量我們可獲得最佳的成膜特性及電洞傳輸速率; 2.合成 P(3HT-b-I) (poly(3-hexylthiophene)-block-isoprene)團鍊共聚高分子,如此我們可了解末端 P3HT 的末端基轉換及醛基修飾的 P3HT 與 polyisoprene(PI)的活性陰離子的反應性; 3. 合成 TP(2,3-disubstituted thieno[3,4-b]-pyrazine),在此實驗我們提高了 TP 的溶解度,未來可再進一步進行溴化反應而得雙溴化 TP,便可與 2,5-dibromo-3-hexylthiophene 共聚而獲得新的低能隙高分子材料; 4. 合成 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole 及衍生物所修飾的 polythiophene 共聚高分子; 5. 合成 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-(2,5-dibromothiophen-3-yl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole (M2),以上五種開發的共軛高分子同時也有良好的溶解度及加工特性,並且可與其他子計畫所開發出的新的無機材料奈米結構有良好的接著。

在計畫的第二部份;柱狀體周期性結構的 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究中,我們已成功地 1.利用批次反應及連續化製程合成大小 6~7nm 的 CIS 奈米粒子。 2. 利用 mercaptoacetic acid 為連結劑,使 TiO<sub>2</sub> 奈米桿成功地與 CIS 奈米顆粒相結合。 3. 使用氧電漿可調控 PS 球自組裝所形成單層球光罩,而使用 CF<sub>4</sub> 電漿可蝕刻 TiO<sub>2</sub> 得到奈米結構薄膜。目前得到的結構為高 70~130nm,寬約 160nm 的柱狀體。並利用噴墨製程製作顯示其可用於溶液態製程。有利於開發大面積的 CIS 薄膜太陽能電池。在製作奈米結構薄膜方面,展現利用 NSL 結合適當參數的 RIE 可調控,但若得到更精確的結構,控制 RIE 過程中的溫度必須可調控。若克服溫度的控制,製作 TiO<sub>2</sub> 奈米結構薄膜此技術有發表及申請專利的潛力,並可望用此技術使太陽能電池效率大幅提昇。

在計畫的第三部份;以 P3HT 為吸收層的一系列太陽能電池製作研究方面,我們所進行的七項實驗均獲得增加元件效率的成果,於實驗一. 額外 PCBM 層對氧化鋅奈米柱/有機高分

子太陽電池的影響中,我們在 ITO/ZnO NWs:P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Pt 結構中,於 ZnO NWs 與 P3HT:PCBM 的界面之間加入了一層額外的 PCBM 層,因而提高了之後旋轉塗佈 P3HT:PCBM 在 ZnO NWs 的填充率,使得元件的短路電流提高到  $16.26 \text{ mA/cm}^2$ ,並突破目前此類元件中文獻所記錄的  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,進而讓光電轉換效率提高了 1.41 倍;於實驗二. 氧化鋅奈米柱/有機高分子太陽電池的電極優化;我們以提高兩電極之間功函數之差,來增加元件的內建電場,使元件在單位時間內能夠獲得較多的光電流,在陽極電極方面,我們將電極金換成功函數較高的電極鉑,其元件的短路電流提高到  $10.28 \text{ mA/cm}^2$ ,其值已與目前文獻的紀錄相當,並進而讓光電轉換效率增加達 1.89 倍,另外在陰電極方面,若我們將 ITO 置換為 FTO 後,其短路電流提高為原來的 1.06 倍並達到  $9.1 \text{ mA/cm}^2$ ,開路電壓則提高為原來的 1.13 倍;於實驗三. 參雜丙三醇的 PEDOT 溶液經加熱後對 solar cell 元件的效率影響,為了增加有機層的導電率,我們於 PEDOT:PSS 中加入丙三醇並加熱,使得 PEDOT:PSS 的成膜性及導電度均明顯的增加,其元件的短路電流最高達到  $15.7 \text{ mA/cm}^2$ ,這與目前世界上此類元件中最高紀錄相當,而元件光電轉換效率較未經丙三醇參雜及加熱處理的提高為原來的 1.77 倍;於實驗四. 多層有機無機複合材料之層疊結構研究中,我們研究旋轉塗佈的計術應用於製做多層結構,由於未來我們會開發串聯式的太陽能電池來增加元件之開路電流以提高其光電轉換效率,因此在此研究部分我們成功地將原本會與 P3HT:PCBM 產生排斥的非晶型鈦氧化物薄膜旋轉塗佈於 P3HT:PCBM 薄膜上,其關鍵在於以乙二醇單甲醚和正己烷對非晶型鈦氧化物前驅物進行改質,因而提高非晶型鈦氧化物在 P3HT:PCBM 上的成膜性及其薄膜的平整性;於實驗五. 以 TPD 作為電子阻擋層對 P3HT:PCBM blend 之太陽能電池之影響研究中,為了減少元件的電子散失,我們在元件中引入了電洞傳輸層 TPD,實驗中我們成功地克服 TPD 與 PEDOT:PSS 排斥的問題,我們在 TPD 的溶液中加入了異丙醇來增加其成膜性,實驗結果可明顯觀察到當元件加入了 TPD 後,其開路電壓從無加入 TPD 之元件的  $0.54 \text{ V}$  增加到  $0.58 \text{ V}$ ,另外併聯電阻較無加入 TPD 的元件增加為原來的 1.43 倍;於實驗六. 在有機太陽能電池 P3HT/PCBM bilayer 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究中,我們加入矽奈米線的結構一方面增加載子的傳輸,另一面增加紅外光波段的吸收來增加元件的光電轉換效率,實驗結果顯示當矽奈米線成功地轉移在 P3HT/PCBM bilayer 中,其短路電流較未植入矽奈米線的元件提高為原來的 1.68 倍,而光電轉換效率較未植入矽奈米線的元件提高為原來的 1.49 倍,於實驗七. 在有機太陽能電池 P3HT:PCBM blend 中轉植入矽奈米線以提升效率之研究中,我們在 P3HT:PCBM blend 的結構中,如同實驗六同樣地植入矽奈米線,來提升載子的傳輸及增加紅外光波段的吸收,實驗結果顯示當矽奈米線成功地轉移在 P3HT/PCBM blend 中,其短路電流從未植入矽奈米線的元件之  $7.17 \text{ mA/cm}^2$  一舉提高到  $11.61 \text{ mA/cm}^2$ ,為 1.62 倍幅度的增加,其光電轉換效率較未植入矽奈米線的元件提高為原來的 2.34 倍,到達了 1.93%,以上研究都獲得非常好的結果,並證實我們所提出的構想,之後我們將會整合各項優化的結果,未來我們將可獲得一實用的高效率太陽能電池,目前我們已對各項研究成果提出專利申請並發表論文。

## 七、參考資料

1. King, R. R.; Law, D. C.; Edmondson, K. M.; Fetzer, C. M.; Kinsey, G. S.; Yoon, H.; Sherif, R. A.; and Karam, N. H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 183516.

2. Petritsch, K. "Organic Solar Cell Architecture", Ph. D.diss.,  
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Universität Graz (Austria),  
2000.
3. Kim, K.; Liu, J.; Namboothiry, M. A. G.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163511.
4. Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.;  
Inganaes, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 988.
5. Zhang, F.; Perzon, E.; Wang, X.; Mammo, M.; Andersson, M. R.; Inganaes, O. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 745.
6. Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; van Duren J. K. J.; Janssen, R. A. J. *Synth. Met.* **2001**, 121,  
2175.
7. Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; Van Hal, P. A.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J.  
*Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 255.
8. Muehlbacher, D.; Neugebauer, H.; Cravino, A.; Sariciftci, N. S.; van Duren, J. K. J.;  
Dhanabalan, A. van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. K. *Mol. Cryst Liq. Cryst.*  
**2002**, 385, 85.
9. van Duren, J. K. J.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Synth. Met.* **2001**, 121,  
1587.
10. Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, H. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.;  
Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 709.
11. Soci, C.; Huang, I.-W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Walker, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger,  
A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 632.
12. Cravino, A.; Loi, M. A.; Scharber, M. C.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Denk, P.; Meng, H.;  
Chen, Y.; Wudl, F.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2003**, 137, 1435.
13. Meng, H.; Wudl, F. *Macromolecules* **2001**, 34, 1810.
14. Meng, H.; Tucker, D.; Chaffins, S.; Chen, Y.; Helgeson, R.; Dunn, B.; Wudl, F. *Adv. Mater.*  
**2003**, 15, 146.
15. Brabec, C. J.; Winder, C.; Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J.; Svensson, C. M.;  
Andersson, M. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7235.
16. Bredas, J. L.; Heeger A. J.; Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4673.
17. Roman, L. S.; Manno, W.; Pettersson, L. A. A.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Adv. Mater.*,  
**1998**, 10, 774.
18. Nguyen, L. H.; Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Banishoeib, F.; Henckens, A.;  
Cleij, T.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *Solar Ener. Mater. & Solar Cells* **2006**, 90, 2815.
19. Henckens, A.; Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D.  
*Macromolecules* **2005**, 38, 19.
20. Bates, F. S. *Science* **1991**, 251, 898.
21. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Physics Today* **1999**, Feb., 32.
22. Chang, Y.-T.; Hsu, S.-L.; Su, M.-H.; Wei, K.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3326
23. Cheng, K. F.; Liu, C. L.; Chen, W. C. *J. Poly. Sci. A Poly. Chem.* **2007**, 45, 5872.
24. Wu, F.-I.; Reddy, S. D.; Shu, C.-F. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 269.
25. Yeh, K.-M.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 2259.

26. Chen, S.-H.; Chen, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, 53.
27. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; N. Rega; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
28. Lin, B. C.; Cheng, C. P.; Lao, Z. P. M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5241.
29. Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L. McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, 34, 4324
30. Kenning, D. D.; Mitchell, K. A.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. *C. J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9073
31. M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. Young, B. Egass, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics* **2005**; 13 209–216
32. J. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan and R. Noufi, *Progress in Photovoltaics* **2004**; 12, 39-45
33. S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**; 78, 841-843
34. A. Moliton, J.M. Nunzi, *Polymer Int.* **2006**; 55, 583-600
35. X. Zhang, M. Jin, Z. Liu, D. A. Tryk, S. Nishimoto, T. Murakami, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C.* **2007**; 111, 14521-14529
36. H.J. Snaith, H. Kenrick, M. Chiesa, R.H. Friend, *Polymer* 46 **2005**; 2573
37. A. Yakimov and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 80 (9), **2002**, 1667
38. Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand et al., *Appl. Phys. Lett.* 85 (23), **2004**, 5757
39. J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates et al., *Science* 317 (5835), **2007**, 222
40. Yoonmook Kang and Donghwan Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, **2006**, 166-174 Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, *Science* 295, **2002**, 2425
41. Dana C. Olson, Jorge Piris, Reuben T. Collins, Sean E. Shaheen, David S. Ginley, *Thin Solid Films* 496, **2006**, 26-29.
42. Kazuko Takanezawa, Kouske Hirota, Qing-Shuo Wei, Keisuke Tajima, and Kazuhito Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* 111, **2007**, 7218-7223
43. Tsung-Wei Zeng, Yun-Yue Lin, Hsi-Hsing Lo, Chun-Wei Chen, Cheng-Hsuan Chen, Sz-Chian Liou, Hong-Yun Huang and Wei-Fang Su, *Nanotechnology* 17, **2006**, 5387–5392

44. Kuiqing Peng, Ying Xu, Yin Wu, Yunjie Yan, Shuit-Tong Lee, and Jing Zhu, *small* 1, No. 11, **2005**, 1062-1067
45. Adrian P. Goodey, Sarah M. Eichfeld, Kok-Keong Lew, Joan M. Redwing, and Thomas E. Mallouk, *J. AM. CHEM. SOC.* 129, **2007**, 12344-12345

可申請專利 可技術移轉

日期：97年5月\_\_日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：有機無機混成薄膜太陽能電池：提高功率轉換效率之材料與元件特性研究(1/3) 計畫主持人：林清富 計畫編號： NSC 96-2218-E-002-025 門領域：學
<b>技術/創作名稱</b>	規則無機奈米線結構嵌入至共軛高分子薄膜之混合型異質界面太陽能電池
<b>發明人/創作人</b>	林清富,蕭傑予,趙俊傑
<b>技術說明</b>	中文：本發明提出一種新型之奈米線轉移技術,將可使此高品質單晶奈米線轉移至任何基板上,如玻璃基板或塑膠基板,包含更輕、更薄、耐熱性較低的各種可撓式基板。本發明將此轉移技術運用至太陽能元件之上,利用轉移高品質單晶矽奈米線結合 P3HT:PCBM 系統製作有機無機混成太陽能電池。 英文： The present invention discloses a technique to transfer nanowires onto other substrates such as glass, plastic materials, and flexible materials. The present invention enables the combination of highly-crystalline nanowires and organic materials to fabricate solar cells on glass or plastics.
<b>可利用之產業及可開發之產品</b>	我們所提出之無機奈米線結構嵌入至共軛高分子薄膜技術可應用於： 1. 薄膜太陽能電池 2. LED 發光元件 3. 光通訊元件 4. 氣體偵測感應器
<b>技術特點</b>	1. 本技術為一種結合規則無機奈米結構及共軛高分子之混合型異質界面薄膜太陽能電池。 2. 本技術使用之規則無機半導體奈米線可提供較高的載子遷移率,並能補償高分子材料中對於與太陽光譜不匹配的波長區段, 3. 本技術所使用之結構同時兼具高轉換效率與可撓性。 4. 本技術所使用的導體奈米線,以原材料的基板製成,除保有原優良材料品質外,又可重覆使用基板,大大降低成本。 5. 本技術突破很多無機半導體材料無法製成大面積元件的運用瓶頸。
<b>推廣及運用的價值</b>	此技術可將高品質單晶奈米線轉移至任何基板上,如玻璃基板或塑膠基板,包含更輕、更薄、耐熱性較低的各種可撓式基板,擺脫原厚重基板而具有用更多的運用前景。

可申請專利 可技術移轉

日期：97年5月\_\_日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：有機無機混成薄膜太陽能電池：提高功率轉換效率之材料與元件特性研究(1/3) 計畫主持人：林清富 計畫編號： NSC 96-2218-E-002-025 門領域：學
<b>技術/創作名稱</b>	一維微奈米結構的移植方法
<b>發明人/創作人</b>	林清富,蕭傑予,許書嘉,劉孟岳
<b>技術說明</b>	中文：本技術為一種一維微奈米結構的移植方法，鑑於習知特定材料的奈米線在使用方面受到很大的限制，提出一種利用轉移的移植技術，係先將已經做好的一維微奈米結構移植到另一個任意的基板上，而可使一維微奈米結構整合到不同的基板上，提供了多樣化的奈米線元件的製作以及開發。
	英文： The present invention shows a technique to transfer one-dimensional micro/nanostructure onto other substrates. In the view point of application limitation of some specific nanowire, we propose a new method to transfer a well fabricated nanowire to an arbitrary substrate. This technology provides various fabrication and development of nanowire via integrating one-dimensional micro/nanostructure with distinct substrate.
<b>可利用之產業及可開發之產品</b>	1. 軟性光電元件 2. LED 發光元件 3. 薄膜有機無機混合太陽能電池 4. 氣體偵測元件 5. 顯示器
<b>技術特點</b>	1. 本技術為一種轉移規則無機奈米結構到任意基板的技術。 2. 本技術使用之轉移技術可將原本兩不相同性質的材料，藉由此轉移技術而整合在一起。 3. 本技術所使用之轉移技術，將奈米線轉移之後原材料本的基底仍可拿來繼續使用，達到節省材料之目的。 4. 本技術所使用的轉移方式可分批並局部轉移，達成大面積之元件製作。
<b>推廣及運用的價值</b>	已現今的技術而言，奈米線必需配合特定的基板才能成長。此技術打破了不能在任意的基板上成長任意的奈米線的限制，可將高品質奈米線轉移至任何基板上，達到擺脫原厚重基板而具有用更多的運用前景。

可申請專利 可技術移轉

日期：97年5月\_\_日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：有機無機混成薄膜太陽能電池：提高功率轉換效率之材料與元件特性研究(1/3) 計畫主持人：林清富 計畫編號： NSC 96-2218-E-002-025 門領域：學
<b>技術/創作名稱</b>	微奈米結構 PN 二極體陣列薄膜太陽能電池及其製作方法
<b>發明人/創作人</b>	林清富,趙俊傑
<b>技術說明</b>	<p>中文：本發明係為微奈米結構 PN 二極體陣列薄膜太陽能電池及其製作方法。係將奈米線、奈米柱、微米結構或次微米結構之 PN 二極體陣列從主材料晶圓上移植下來，而後轉移至兩片相對應兩極之透明基板間，運用面為製作薄膜型太陽能電池，具有良好的晶體半導體優點，同時半導體基板可再次使用，節省大量的半導體材料。此外，還可容易堆疊不同半導體之此類薄膜太陽能電池，使太陽光譜之吸收得到最佳應用。</p> <p>英文： The present invention shows the fabrication of the thin-film solar cell with micro-scale or nano-scale structural PN diode arrays. The procedure is to transfer the PN diode arrays (nano-wires, nano-rods, micro-scale structure, sub-micro-scale structure, etc) from the original crystalline wafer to the low-cost and transparent substrate. In our device, the p-n diode arrays have excellent advantage of semiconductor crystal and the transferring technique reduces the material usage because the original crystalline wafer can be reused. Besides, the solar spectrum can be optimally used by stacking the thin-film solar cells with different materials (the mechanically stacked approach).</p>
<b>可利用之產業及可開發之產品</b>	薄膜太陽能電池及相關消費性電子產品應用
<b>技術特點</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本技術之二極體陣列由結晶良好的晶片蝕刻而得，除具有良好的晶體半導體優點外，當二極體陣列脫離原本之半導體基板後，半導體基板可再次使用，節省了大量材料成本。</li> <li>2. 本技術之薄膜型態提供了大面積以及可撓性之優點。</li> <li>3. 本技術之不同類的半導體結構薄膜式太陽能電池堆疊在一起，每一個太陽能電池使用的材料吸收對應其特定波段的太陽光，堆疊起來可以接近完整的太陽光光譜，使整體的太陽光得到做最佳的使用。</li> </ol>



**推廣及運用的價值**

此半導體結構薄膜式太陽能電池突破很多無機半導體材料因材料易碎或高成本等特性而無法製成大面積元件的運用瓶頸，除具良好的晶體半導體優點外，當二極體陣列脫離原本之半導體基板後，半導體基板可再次使用，節省了大量的半導體材料，薄膜型態更提供了大面積以及可撓性的優點。此外，由於目前 III-V 族的串接式太陽能電池需要考慮到長晶的晶格匹配問題，因此成本與技術要求性極高，在此，本發明以不同類的半導體結構薄膜式太陽能電池堆疊在一起，每一個太陽能電池使用的材料吸收對應其特定波段的太陽光，堆疊起來可以接近完整的太陽光光譜，使整體的太陽光得到做最佳的使用，表現出其低成本、高光電轉換的優異潛力。