

# 應用共組裝單分子層介面工程與卷對片狹縫塗佈技術開發 高效能柔性鈣鈦礦太陽能電池

## Development of High-Efficiency Flexible Perovskite Solar Cells via Integration of Co-assembled Monolayer Interface Engineering and Roll-to- Sheet Slot-die Coating

沈致昇<sup>1</sup>、查厚錦<sup>2,3\*</sup>、黃詩翰<sup>2</sup>、鍾嗣永<sup>4</sup>、劉舜維<sup>2,3\*</sup>、黃裕清<sup>2,4\*</sup>

<sup>1</sup>台北科技大學半導體科技碩士學位學程

<sup>2</sup>明志科技大學有機電子中心

<sup>3</sup>明志科技大學工程學院

<sup>4</sup>明志科技大學材料工程系

### 摘要

隨著穿戴式電子與物聯網技術的快速發展，對於輕量化且具高機械柔韌性之能源元件的需求日益提升。柔性鈣鈦礦太陽能電池(flexible perovskite solar cells, F-PSCs)因同時具備高光電轉換效率與低溫製程優勢，而被視為極具潛力的次世代能源技術。然而，傳統電洞傳輸層 PEDOT:PSS 具有酸性腐蝕與吸濕性問題，容易導致界面劣化，進而嚴重限制元件的操作穩定性與長期效能。為克服上述介面瓶頸，本研究提出一種由 MeO-2PACz 與 2PACz 組成的共組裝單分子層(co-SAM)介面工程策略。實驗結果顯示，透過 0.5:0.5 的最佳混摻比例，可有效調控界面表面能並優化能階匹配，使剛性基板元件之光電轉換效率提升至 20.45%。進一步的機制分析證實，co-SAM 介面能顯著降低表面粗糙度、改善電洞萃取效率，並有效抑制界面載子複合行為。此外，本研究成功將此 co-SAM 介面策略導入柔性基板元件，實現 17.25% 的高效率表現。進一步結合卷對片(roll-to-sheet)狹縫塗佈技術製作 co-SAM 電洞傳輸層後，柔性元件仍可維持 16.50% 的光電轉換效率，充分驗證該介面工程策略在大面積柔性製程中的可行性與製程相容性。

關鍵詞：柔性鈣鈦礦太陽能電池、共組裝單分子層、電洞傳輸層、卷對片狹縫塗佈

### Abstract

With the rapid growth of wearable electronics and Internet of Things (IoT) technologies, lightweight energy devices with high mechanical flexibility are increasingly required. Flexible perovskite solar cells (F-PSCs) are promising candidates due to their high power conversion efficiency (PCE) and low-temperature processability. However, the conventional hole transport layer PEDOT:PSS suffers from acidity and hygroscopicity, leading to interfacial degradation and limited device performance. To address this issue, a co-assembled self-assembled monolayer (co-SAM) strategy based on MeO-2PACz and 2PACz is proposed. An optimized 0.5:0.5 mixing ratio effectively tunes interfacial surface energy and energy-level alignment, enabling rigid devices to achieve a PCE of 20.45%. Mechanistic analysis shows that the co-SAM interface reduces surface roughness and suppresses interfacial charge recombination. This strategy was further extended to flexible substrates, yielding a PCE of 17.25%. When the co-SAM hole transport layer was fabricated using a roll-to-sheet (R2S) slot-die coating process, the flexible devices retained a PCE of 16.50%, demonstrating good process compatibility and scalability for F-PSC fabrication.

Keywords : Flexible Perovskite Solar Cells, Co-assembled Monolayer (co-SAM), Hole Transport Layer, Roll-to-Sheet Slot-die Coating

## 1. 緒論

面對化石燃料逐漸枯竭與全球氣候變遷所帶來的嚴峻挑戰，發展低碳且永續的替代能源已成為國際社會的共同目標<sup>1</sup>。在各類再生能源技術中，太陽能因取用方便、資源豐富且具高度可持續性，被視為最具發展潛力的能源之一。因此，太陽能電池相關技術的研發，長期以來皆為能源科技的重要研究方向。太陽能電池係利用光伏效應將光能直接轉換為電能的半導體元件，依據材料系統與製程技術的演進，可大致分為三個世代。第一代為目前市佔率最高的晶圓矽基太陽能電池；第二代為薄膜太陽能電池，如非晶矽、碲化鎘及銅銦鎳；第三代則統稱為新興太陽能電池，涵蓋量子點、有機光伏、染料敏化以及近年來快速崛起的鈣鈦礦太陽能電池<sup>2</sup>。

隨著物聯網技術逐漸成熟及人工智慧應用的普及，穿戴式電子裝置與分散式感測系統已廣泛進入日常生活。然而，此類裝置在實際應用上，常面臨能源續航力與裝置輕量化之間的設計衝突。若單純透過提升電池容量以延長使用時間，勢必增加體積與重量，進而影響配戴舒適度與使用彈性。因此，開發兼具輕量化、可撓曲特性，並可透過收集環境光以降低充電頻率的新型態能源元件，已成為次世代電子系統的重要需求。在此背景之下，新興太陽能電池因具備低溫製程、材料成本相對低廉以及良好的機械柔韌性，不僅有助於降低整體製造成本，更能與各類異形曲面與柔性基板進行整合，為穿戴式與可攜式電子裝置提供具潛力的能源解決方案。其中，柔性鈣鈦礦太陽能電池更被視為同時兼顧高效率與可撓曲特性的代表性技術。

柔性鈣鈦礦太陽能電池在光電轉換效率上已經展現出與剛性元件匹敵的潛力，然而在長期操作穩定性仍然是阻礙技術落地的主因。在現階段的高效率研究中，介面材料的固有缺陷被視為導致效能衰退與壽命的核心變因。在目前的倒置式(p-i-n)結構中，導電高分子 PEDOT:PSS 因具備高透光率與良好的成膜性，是目前最廣泛使用的電洞傳輸層(HTL)材料之一。然而，如果從元件物理與材料化學的角度審視，PEDOT:PSS 存在以下三

項難以克服的劣勢，嚴重限制了柔性鈣鈦礦太陽能電池的效能。PEDOT:PSS 通常呈現強酸性，在元件製備與長期保存的過程中，此酸性特性會對下方的氧化銦錫(ITO)透明導電電極造成化學腐蝕。ITO 被蝕刻後釋放出的銦離子與錫離子會擴散進入電洞傳輸層甚至鈣鈦礦層，這不僅導致界面串連電阻顯著升高，更會破壞界面的歐姆接觸特性，造成填充因子的衰退<sup>3</sup>。再者，PEDOT:PSS 本質上屬於親水性高分子，具有極強的吸濕性。即便在封裝環境下，PEDOT:PSS 仍傾向於吸附微量水氣。由於有機-無機鈣鈦礦材料對於水氣及敏感，這些被電洞傳輸層捕捉的水分會成為鈣鈦礦水解反應催化劑，加速光吸收層的晶格崩潰與褪色，最終導致元件完全失效<sup>4</sup>。最後，理想的電洞傳輸層應具備與鈣鈦礦價帶完美匹配的最高佔據分子軌域能階，以利於電洞的高效提取。然而，常用的 PEDOT:PSS 的功函數與多種高效能鈣鈦礦材料的價帶能階存在本質上的匹配度落差，且難以針對不同能隙之鈣鈦礦進行靈活的能階對位<sup>5</sup>。此種能階不匹配會在介面處形成能障，阻礙載子傳輸並引發非輻射複合，導致元件的開路電壓遠低於理論值<sup>6-8</sup>。

## 2. 文獻回顧

目前柔性鈣鈦礦太陽能電池因具備輕量化、高功率重量比與可撓曲特性，被視為穿戴式電子產品極具潛力的能源解決方案。然而，若要同時實現高效率與長期穩定性，界面材料的選擇與製程轉移技術仍扮演關鍵角色。多數文獻指出，儘管剛性鈣鈦礦太陽能電池的效率已突破25%，柔性元件仍普遍受限於電洞傳輸層與鈣鈦礦吸收層之間的界面能階不匹配，以及超薄傳輸層在柔性基板上覆蓋不均等問題，導致其效能與可靠性明顯落後於剛性元件。本章將依序回顧倒置式結構中電洞傳輸層的技術演進、自組裝單分子層的發展現況，以及混合自組裝策略在介面工程中的應用進展。

為克服 PEDOT:PSS 所帶來的穩定性問題，研究者陸續開發無機與有機替代材料。在無機材料方面，氧化鎳(NiO<sub>x</sub>)因具備寬能隙、相對合適的

能階位置、良好的化學穩定性以及低廉的材料成本，成為常見的電洞傳輸層選項。然而， $\text{NiO}_x$ 表面常伴隨  $\text{Ni}^{3+}$  缺陷與較低功函數，容易導致與鈣鈦礦之間的能階不匹配及介面氧化還原反應，進而限制電洞提取效率與元件性能<sup>9, 10</sup>。在有機材料方面，聚三苯胺(PTAA)因具有高透光率、良好的能階匹配與穩定性，被視為具潛力的電洞傳輸層材料。然而，PTAA 表面高度疏水，與極性鈣鈦礦前驅液之間存在嚴重的潤濕不匹配問題，導致成膜不均與界面接觸品質不佳，進而影響元件效率與重現性。因此，兼具低成本、可調控能階與良好界面穩定性的自組裝單分子層，逐漸成為取代傳統電洞傳輸層的重要研究方向<sup>11, 12</sup>。

鑑於上述之電洞傳輸層材料所帶來的問題，自組裝單分子層(Self-Assembled Monolayers, SAMs)因具備分子級厚度與可精準調控界面電子結構的優勢，近年來在倒置式鈣鈦礦太陽能電池中受到高度關注。SAM 可直接透過官能基團與透明導電氧化物電極形成化學鍵結，藉由分子偶極調控界面功函數，建立高選擇性的電洞提取界面，同時避免厚膜材料常見的吸濕與化學不穩定問題<sup>13, 14</sup>。為進一步提升 SAM 系統在高效率元件中的熱穩定性與界面完整性，研究者提出結合金屬氧化物與 SAM 的複合界面策略。Zonglong Zhu 團隊設計並合成一種具膦酸基團的咪唑衍生物分子 MeO-4PADBC，並將其錨定於氧化鎳奈米顆粒表面。透過膦酸基團與金屬氧化物之間的強化學鍵結，該策略有效提升 SAM 在高溫條件下的結構穩定性，並藉由金屬氧化物提供的物理支撐，改善單一 SAM 層可能存在的覆蓋不連續問題。此外，此類複合界面亦可在電洞傳輸方向上形成能階梯度，有助於降低電洞提取過程中的能量障礙。相關研究結果顯示，透過界面缺陷鈍化與接觸品質改善，可同時提升開路電壓與填充因子，並在高溫操作條件下維持良好的長期穩定性。這些成果顯示，透過化學錨定與界面結構設計，SAM 系統具備成為高穩定性電洞選擇性接觸層的潛力。

儘管單一自組裝單分子層已能有效改善界面能階匹配與穩定性，其在成膜均勻性與界面電子結構調控方面仍存在侷限。為進一步兼顧成膜品質與能階對位，Seok-In Na 團隊<sup>15</sup>提出一種混合自組裝單分子層策略，將具深 HOMO 能階的咪唑衍生物分子與具較佳潤濕特性的分子進行混摻。透

過混合不同分子結構的 SAM，可同時調控界面表面能與分子偶極排列，改善鈣鈦礦前驅液在界面上的鋪展行為，並促進均勻成核與高品質薄膜形成。進一步的能階分析顯示，混合 SAM 的功函數可隨分子比例調整，使其與鈣鈦礦價帶形成近似歐姆接觸，顯著降低電洞提取能量障礙。此外，相關載子動力學研究指出，混合 SAM 不僅能加速電洞提取，亦可有效鈍化界面缺陷，抑制非輻射複合損失，從而同時提升開路電壓與填充因子。在長期穩定性測試中，混合 SAM 系統亦展現出優於單一 SAM 的操作壽命，顯示其在效率與穩定性之間取得良好平衡<sup>16-19</sup>。

### 3. 實驗方法

#### 3.1 樣品材料製備

鈣鈦礦太陽能電池中所使用之氟摻雜氧化錫 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 玻璃基板購自銳隆光電。電洞傳輸層材料 [2-(3,6-二甲氧基-9H-咪唑-9-基)乙基]膦酸 ([2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid, MeO-2PACz) 購自東京化成工業。首先於手套箱內以天秤稱取 MeO-2PACz 粉末，依 0.9 mg/mL 的比例加入 1000  $\mu\text{L}$  經分子篩除水之無水乙醇，配製成 MeO-2PACz 母液。於元件製作前，將該母液稀釋至 0.3 mg/mL，並依實驗需求進一步調整至不同濃度使用。另一電洞傳輸層材料 [2-(9H-咪唑-9-基)乙基]膦酸 ([2-(9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid, 2PACz) 同樣購自東京化成工業。於手套箱內稱取 0.225 mg 的 2PACz 粉末，加入 915  $\mu\text{L}$  經分子篩除水之無水乙醇，配製成 2PACz 母液。鈣鈦礦層之前驅溶液中，聚氯化鋁 (polyaluminium chloride, PAlCl) 購自東京化成工業，甲基氯化銨 (methylammonium chloride, MACl) 購自 FMPV。首先稱取 13.38 mg 的 PAlCl 與 94.53 mg 的 MACl，並溶解於二甲基亞砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 中，形成 PAlCl:MACl 鹽類原液。1-丁基-3-甲基咪唑溴化物 (BMIMBr<sub>3</sub>) 購自東京化成工業，並以 100 mM 的濃度溶解於 1000  $\mu\text{L}$  二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF) 中，形成 BMIMBr<sub>3</sub> 原液。此外，碘化銣 (rubidium iodide, RbI)、甲脒氫碘酸鹽 (formamidinium iodide, FAI)、碘化銫 (cesium iodide, CsI) 及碘化鉛 (lead iodide, PbI<sub>2</sub>) 分別購自 Sigma-Aldrich 與 Greatcell。上述

RbI、FAI、CsI 與  $\text{PbI}_2$  之秤取重量分別為 14.87 mg、160.01 mg、103.66 mg 與 677.68 mg，隨後加入體積比為 8:1 的 DMF:DMSO 混合溶劑中，並額外加入 100  $\mu\text{L}$  的  $\text{PACl}:\text{MACl}$  鹽類溶液與 10  $\mu\text{L}$  的  $\text{BMIMBr}_3$  溶液，最終配製成鈣鈦礦前驅液。鈍化層溶液部分，先以 2-噻吩乙胺鹽酸鹽 (2-thiopheneethylamine hydrochloride, TEACl) 配製 40 mM 母液，溶劑為經分子篩除水之異丙醇 (isopropanol, IPA)。於元件製作前一天，將該母液稀釋為 4 mM 的 TEACl 溶液備用。電子傳輸層材料 PCBM 購自 Solenne，並以 20 mg/mL 的濃度溶解於氯苯 (chlorobenzene, CB) 中，經超音波震盪 10 分鐘後即可完成電子傳輸層溶液之配置。介面修飾層材料巴托嗶啉 (bathocuproine, BCP) 購自東京化成工業，於手套箱中秤取 0.5 mg 的 BCP，並溶解於三氟乙醇 (trifluoroethanol, TFE) 中，完成介面修飾層前驅液之配置。

### 3.2 鈣鈦礦太陽能電池之製程步驟

首先對透明導電玻璃 FTO 進行清洗處理。使用玻璃清潔劑搭配無塵布擦拭 FTO 表面，以去除表面灰塵與油汙，完成初步清潔後，將 FTO 基板浸泡於異丙醇中，並以超音波震盪清洗 10 分鐘，以徹底移除微粒與殘留髒污，隨後以氮氣槍將基板表面吹乾。完成溶劑清洗後，將 FTO 基板置入 UV-ozone 設備中照射 30 分鐘，以去除表面殘留有機物並提升基板親水性，利於後續溶液塗佈與薄膜附著。電洞傳輸層部分，將混合完成之  $\text{MeO-2PACz:2PACz}$  溶液於大氣環境下使用旋轉塗佈機，以 1000 rpm 旋塗 20 秒於處理完成之 FTO 基板上，隨後於 100°C 退火 5 分鐘，以形成均勻之電洞傳輸層。鈣鈦礦層製作時，將 50  $\mu\text{L}$  的鈣鈦礦前驅液滴於電洞傳輸層上方，並進行兩段式旋塗製程。第一段設定為 1000 rpm 旋塗 5 秒，第二段設定為 5000 rpm 旋塗 30 秒，並於第二段剩餘 12 秒時，將 300  $\mu\text{L}$  的乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 滴加於鈣鈦礦薄膜表面作為抗溶劑處理。旋塗完成後，將薄膜置於 150°C 熱板上退火 10 分鐘，以促進鈣鈦礦晶體形成。鈣鈦礦界面鈍化層製作時，將 TEACl 溶液滴加於鈣鈦礦薄膜表面，並以 3000 rpm 旋塗 20 秒，隨後於 150°C 退火 1 分鐘，以完成界面鈍化處理。電子傳輸層部分，將經過濾之 PCBM 溶液滴加於鈣鈦礦薄膜上，並以 1000 rpm 旋塗 20 秒形成電子傳輸

層。接著，將 BCP 溶液滴加於電子傳輸層上方，並以 3000 rpm 旋塗 20 秒，作為緩衝層。最後，將完成薄膜製作之試片置入蒸鍍機中，待系統真空度低於  $10^{-6}$  Torr 後，採用熱蒸鍍方式沉積 150 nm 厚之銀電極，即可完成鈣鈦礦太陽能電池之製備。元件結構為 FTO/co-SAM/PVSK/TEACl/PCBM/BCP/Ag。

### 3.3 以加熱滾輪之卷對片 (R2S) 狹縫塗佈系統於柔性基板上製作 co-SAM 之方法

首先對 PET/ITO 軟性塑膠導電基板 (50  $\Omega/\square$ ) 進行清洗處理。使用玻璃清潔劑搭配無塵布擦拭 PET/ITO 表面，以去除表面灰塵與油汙，完成初步清潔後，將 PET/ITO 基板浸泡於異丙醇中，並以超音波震盪清洗 10 分鐘，以徹底移除微粒與殘留髒污，隨後以氮氣槍將基板表面吹乾。完成清洗後，將 PET/ITO 基板置入 UV-ozone 設備中照射 30 分鐘，以去除基板表面殘留之有機物並提升親水性，利於後續塗佈時溶液附著於基板表面。在電洞傳輸層製備方面，採用  $\text{MeO-2PACz:2PACz}$  混合自組裝單分子層進行狹縫塗佈。塗佈時將加熱滾輪溫度設定為 70°C，溶液進料速率為 0.5 mL/min，塗佈速度為 0.5 m/min。塗佈前，將試片貼附於加熱滾輪上並進行系統校正，R2S 狹縫塗佈刀頭間距設定為 200–250 微米。完成校正後進行狹縫塗佈，塗佈完成後使薄膜於加熱滾輪上靜置加熱 1 分鐘。隨後，將塗佈完成之  $\text{MeO-2PACz:2PACz}$  薄膜置於烘箱中，以 100°C 退火 5 分鐘。上述製程皆於大氣條件下進行，相對濕度 (relative humidity, RH) 控制於 40–60%，並使用校準溫度計進行即時監測。完成大面積塗佈後，將試片裁剪為 2×2  $\text{cm}^2$  尺寸大小之元件。鈣鈦礦層以及其後續膜層製作時，則與前述流程相同。

### 3.4 量測與分析方法

元件之光伏特性透過太陽光模擬器進行量測，光源為氙燈，並於量測前校正至標準太陽光 AM1.5G (100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )，搭配 Keithley 2410 源量測單元進行電流密度-電壓 (J-V) 特性量測，以取得開路電壓、短路電流密度、填充因子與光電轉換效率等光伏參數。外部量子效率則利用量子效率量測系統 (Enlitech, QE-R) 進行量測，以分析元件在不同入射波長下之光電轉換行為與光譜響應特

性。薄膜表面潤濕特性以接觸角量測系統進行評估，表面形貌與粗糙度透過原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)(XE7, Park Systems)進行分析。材料之晶體結構利用 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)(TTRAX III, Rigaku)進行量測，而其光學吸收特性則透過紫外-可見光吸收光譜儀進行分析，量測採用透射模式並以對應基板作為背景校正。穩態光致發光特性使用螢光分光光度計(FluoroMax-4, HORIBA)進行量測，以評估鈣鈦礦薄膜之光學品質。載子動力學特性則透過瞬態光電壓(Transient photovoltage, TPV)與瞬態光電流(Transient photocurrent, TPC)量測進行分析，相關量測由 Pias 系統進行，以評估元件中載子之複合與傳輸行為。

#### 4. 結果與討論

在倒置式鈣鈦礦太陽能電池中，電洞選擇性接觸層不僅負責能階匹配與載子選擇性傳輸，其界面物理性質亦直接影響鈣鈦礦前驅液於基板上的鋪展行為、成核密度以及初期晶體成長動力學。對於自組裝單分子層(SAM)系統而言，界面特性並非僅由表觀潤濕性所決定，而是同時受到分子端基極性、分子偶極取向、分子排列有序度以及錨定密度等多重因素所共同主導。因此，僅以接觸角大小作為界面優劣的判斷依據，往往無法完整反映其對後續薄膜形成與元件效能的實際影響。

本研究首先於 Glass/FTO 基板上，系統性調控 MeO-2PACz 與 2PACz 之共組裝比例，以建立不同界面自由能狀態，其水接觸角量測結果如圖 1 所示。純 MeO-2PACz 與純 2PACz 界面之接觸角分別為 37.4° 與 54.3°，顯示兩者在分子端基極性與有效分子覆蓋密度上具有顯著差異。較低接觸角之 MeO-2PACz 界面反映其較高表面能與較強的親水特性，而 2PACz 則因分子結構與排列方式不同，呈現相對較疏水之界面特徵，進而為鈣鈦礦前驅液的成核與晶體成長行為提供不同的初始界面條件。

當兩者以 0.5:0.5 莫爾比進行共組裝時，接觸角進一步降低至 30.3°，顯示界面表面能顯著提高。然而，此一結果的關鍵並非僅是潤濕性提升，而是共組裝策略有效壓平了界面自由能的空間起伏。由於 MeO-2PACz 與 2PACz 在分子偶極矩與端基極性上具備互補特性，適當比例的共存可平均局部

界面電偶極分佈，避免單一分子系統中常見的高低能區域並存現象。此種均質化的界面能邊界條件，對旋轉塗佈過程中鈣鈦礦前驅液的連續鋪展與同步成核具有決定性影響。

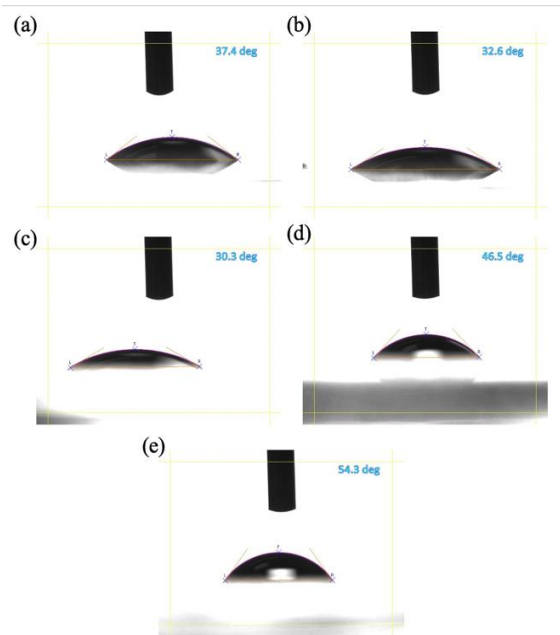


圖 1. 不同 MeO-2PACz 與 2PACz 莫爾混摻比例修飾 ITO 基板之接觸角測量分析。(a) 1.0 : 0.0 ; (b) 0.7 : 0.3 ; (c) 0.5:0.5 ; (d) 0.3 : 0.7 ; (e) 0.0 : 0.1 。

在確認最佳界面自由能條件後，本研究進一步將不同比例之 co-SAM 應用於 Glass/FTO 基板上的倒置式鈣鈦礦太陽能電池，以釐清界面能量調控如何轉化為元件層級的光電表現，其統計結果如圖 2 與表 1 所示。

實驗結果顯示，隨著 MeO-2PACz 與 2PACz 混摻比例改變，元件性能呈現明顯的非線性依賴關係。其中，0.5:0.5 的共組裝比例展現最優異的整體表現，平均  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF 與 PCE 分別達到  $1.09 \pm 0.04$  V、 $21.54 \pm 0.85$   $\text{mA cm}^{-2}$ 、 $74.77 \pm 3.56\%$  與  $17.61 \pm 1.75\%$ ，其最佳元件效率更可達 20.45%。值得注意的是，此一效率提升並非單一參數的貢獻，而是  $V_{oc}$  與 FF 的同步改善。相較於純 2PACz 元件顯著受限於低 FF 與高串聯阻抗，co-SAM 所建立的均質界面能條件，有效降低了電洞提取過程中的能量障礙與界面複合機率。這一結果顯示，co-SAM 的主要功能並非單純提供合適的能階位置，而是透過調控界面電子結構，重新建構電洞選擇性接觸的物理邊界條件。

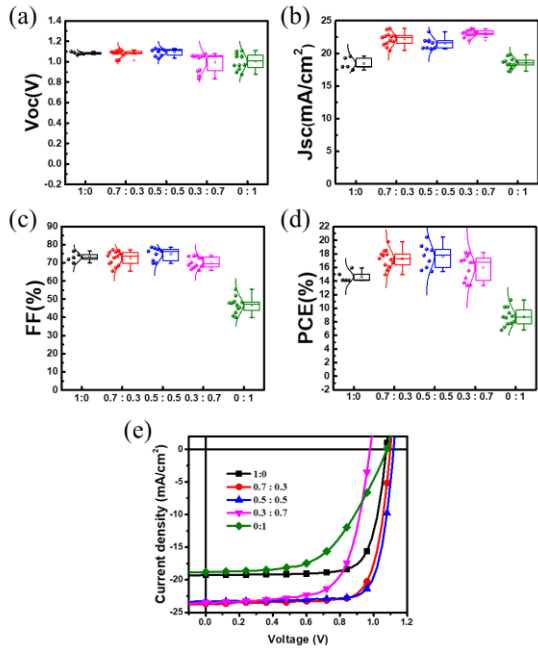


圖 2. 不同 MeO-2PACz 與 2PACz 莫爾混摻比例製備之鈣鈦礦太陽能電池光電特性分析。圖中顯示了各項光電參數之統計分佈。包含(a) 開路電壓 (Voc)、(b) 短路電流密度 (Jsc)、(c) 填充因子 (FF)、(d) 光電轉換效率 (PCE)。(e) 則為各個比例下具有最高光電轉換效率元件之電流密度-電壓(J-V)特性曲線。

表 1. 採用旋轉塗佈製程製備之不同 MeO-2PACz 與 2PACz 莫爾混摻比例元件的光電特性參數列表。表中列出各個混摻條件下的最高紀錄值，以及 15 個元件的平均值與標準差。

MeO2PACz:2PACz (molar ratio)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
1.0:0.0	1.08	19.28	76.46	15.93
	1.08	18.44	73.12	14.65
	±0.01	±0.92	±2.49	±0.81
0.7:0.3	1.10	23.67	76.63	19.77
	1.08	22.21	72.47	17.27
	±0.03	±1.00	±3.83	±1.31
0.5:0.5	1.12	23.32	78.62	20.45
	1.09	21.54	74.77	17.61
	±0.04	±0.85	±3.56	±1.75
0.3:0.7	1.08	23.14	73.63	18.17
	1.00	23.05	70.2	15.99
	±0.09	±0.5	±3.03	±1.82
0.0:1.0	1.08	18.82	55.50	11.23
	1.01	18.45	46.71	8.67
	±0.08	±0.83	±4.24	±1.28

為進一步釐清上述光電性能提升的結構起源，本研究利用原子力顯微鏡(AFM)分析沉積於不同 SAM 修飾層上的鈣鈦礦薄膜形貌。所有量測皆於

Glass/FTO 基板上進行，並同時觀察鈣鈦礦薄膜的頂部(top)表面與底部(bottom)界面，結果如圖3所示。在純 MeO-2PACz 與純 2PACz 條件下，鈣鈦礦薄膜呈現較為粗糙且不連續的形貌，其 RMS 粗糙度分別高達 26.23 nm 與 27.89 nm。相較之下，採用 0.5:0.5 co-SAM 修飾層時，薄膜頂部與底部界面的 RMS 分別降低至 16.24 nm 與 17.02 nm，顯示薄膜在整體厚度方向上皆具備更高的連續性與均勻性。此結果亦暗示該界面條件有助於穩定鈣鈦礦成核與抑制早期成長階段之界面不均勻現象，進而為後續載子傳輸與元件效能提供有利的條件。

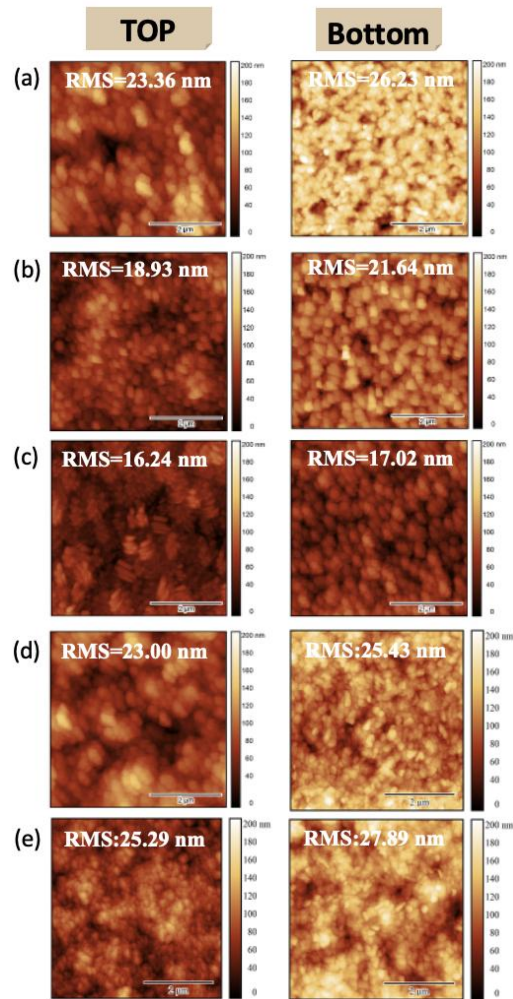


圖 3. 沉積於不同 MeO-2PACz 與 2PACz 莫爾混摻比例上之鈣鈦礦薄膜原子顯微鏡(AFM)形貌分析。(a)-(e) 對應之混摻莫爾比分別為 1.0:0.0、0.7:0.3、0.5:0.5、0.3:0.7 與 0.0:0.1。圖中(左)行顯示鈣鈦礦薄膜之頂部表面形貌；(右)行則顯示鈣鈦礦層底部與電洞傳輸層之介面形貌。圖片中標示的數值為各膜層之均方根粗糙度(RMS)。

此一形貌改善不僅反映成膜品質提升，更具有明確的電子結構意涵。對於以 SAM 來修飾界面而言，分子排列失序或局部堆疊不均，將導致界面功函數呈現空間不均勻分佈，進而在奈米尺度形成局部電洞注入障礙。co-SAM 所建立的低 RMS 與連續界面，有效抑制此類界面電場起伏，使電洞提取過程不再受限於局部勢壘，為後續 Voc 與 FF 的同步提升提供結構層級的佐證。為直接驗證界面工程對載子行為的影響，本研究比較不同 co-SAM 比例元件的外部量子效率(EQE)與瞬態光電量測結果，如圖4所示。

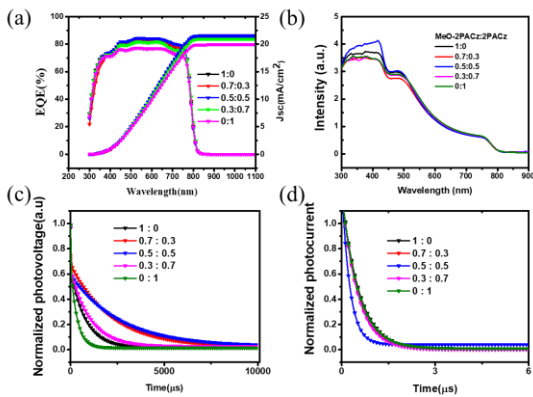


圖 4. 不同 MeO-2PACz 與 2PACz 莫爾混摻比例下鈣鈦礦太陽能電池之光學特性與載子動力學分析。(a) 元件之外部量子效率(EQE)頻譜 (b) 鈣鈦礦薄膜之吸收光譜(Absorption spectra) ; (c) 瞬態光電壓 (TPV)衰減曲線，用於評估載子複合壽命; (d) 瞬態光電流(TPC)衰減曲線，用於分析電荷提取速率。

首先，所有元件的 EQE 光譜與吸收光譜幾乎完全重疊，意味著 co-SAM 修飾並未改變鈣鈦礦薄膜的有效吸收厚度、吸收係數或光生載子生成的主要光學條件；瞬態光電壓(TPV)量測進一步指出界面複合動力學的顯著差異。0.5:0.5 co-SAM 元件展現最長的電壓衰減時間，載子壽命達 2710.88 $\mu$ s，明顯高於純 MeO-2PACz 元件的 802.54 $\mu$ s。由於 TPV 衰減主要反映開路條件下的有效複合速率，壽命延長代表在相同光生載子密度附近，界面主導的非輻射複合被有效抑制，進而降低準費米能階分裂(quasi-Fermi level splitting)的損失來源，提供 Voc 提升的合理依據。與此同時，瞬態光電流(TPC)顯示同一元件具備最快的電荷提取時間(0.328 $\mu$ s)，反映短路或指定偏壓條件

下，載子能更快速且更完整地萃取出至電極。這通常意味著界面電洞選擇性更佳、接觸電阻與局部注入障礙降低，或界面能階排列更有利於電洞由鈣鈦礦向 co-SAM/電極方向傳輸；因此，載子不易在界面附近累積而觸發複合，亦能降低串聯電阻相關損失，對 J<sub>sc</sub> 與 FF 的同步提升形成直接支持。因此，0.5:0.5 co-SAM 所呈現的「長壽命」與「快提取」並非單純體相傳輸能力變強，而更一致地指向界面陷阱與界面能障被同時優化。

為評估本研究提出之界面工程機制是否具備實際應用潛力，進一步將於 Glass/FTO 基板上優化之 0.5:0.5 co-SAM 製程條件轉移至 PET/ITO 柔性基板上製備元件，其光電特性比較結果如表 2 所示。首先，在 PET/ITO 基板上採用旋轉塗佈方式製備 co-SAM 之柔性元件，其最佳光電轉換效率可達 17.25%，平均效率為 14.13 $\pm$ 1.98%，雖相較於剛性 Glass/FTO 基板元件(最佳 20.45%，平均 17.61 $\pm$ 1.75%)略有下降，但其 Voc 與 J<sub>sc</sub> 仍維持相近水準，顯示 co-SAM 所建立之界面能階結構在柔性基板上仍可有效形成，且未出現系統性的界面失效行為。此一效率差異主要反映透明導電基板本身電性之影響。相較於 Glass/FTO 基板約 7 $\Omega$  之低片電阻，PET/ITO 柔性基板之片電阻約為 50 $\Omega$ ，較高的橫向傳輸阻抗將增加串聯電阻損失，進而對填充因子與電流收集效率造成限制。因此，在柔性元件中所觀察到之 FF 下降與效率分散，較可能源自基板導電性差異，而非 co-SAM 界面工程本身之退化。進一步比較 PET/ITO 基板上以 R2S 狹縫塗佈製備之 co-SAM 元件，其最佳光電轉換效率仍可達 16.50%，顯示即使在連續塗佈與較高片電阻基板條件下，co-SAM 仍能維持有效的界面功能。然而，相較於旋轉塗佈元件，R2S 製程下之 FF 平均值與分布幅度較為下降，顯示在柔性高阻抗基板上進行大面積連續塗佈時，串聯電阻、橫向載子傳輸距離及製程均勻性將成為進一步影響元件表現的重要因素。整體而言，上述結果顯示 co-SAM 所提供之界面能階調控與電洞選擇性接觸特性，並未因基板由剛性 Glass/FTO 轉移至柔性 PET/ITO，或由旋轉塗佈轉換為 R2S 狹縫塗佈而失效。相反地，元件效能的差異主要受限於透明導電基板之片電阻與製程尺度效應，突顯 co-SAM 界面工程在不同製程條件下具備良好的穩定

性與可轉移性。

提供 F-PSCs 一條具體且可行的技術方向。

表2. 基於 co-SAM 策略製備之剛性與柔性元件光電參數比較表。數據包含在 Glass/FTO 與 PET/ITO 基板的最高紀錄值，以及基於 6 個元的平均值與標準差，顯示元件在基板轉移過程中仍然保持優異的光電表現。

Substrate	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Glass/FTO	1.12	23.32	78.62	20.45
	1.09	21.54	74.77	17.61
	±0.04	±0.85	±3.56	±1.75
PET/ITO (spin-coated co-SAM)	1.06	20.66	78.53	17.25
	1.08	19.56	66.96	14.13
	±0.02	±1.63	±7.36	±1.98
PET/ITO (R2S-coated co-SAM)	1.04	21.76	72.66	16.50
	1.05	19.96	59.95	12.72
	±0.01	±1.95	±13.75	±3.96

## 5. 結論

本研究成功開發一種基於 MeO-2PACz 與 2PACz 之共組裝單分子層(co-SAM)介面工程策略，並證實當莫耳混摻比例為0.5:0.5時，可有效提升柔性倒置式鈣鈦礦太陽能電池之光電表現。實驗結果顯示，兩種分子之協同作用可將界面接觸角降低至30.3°，有效抑制疏水性單分子層所引發的反潤濕現象，並透過分子偶極矩之交互排列改善界面能階匹配。進一步結合 AFM 形貌分析與載子動力學量測結果顯示，該介面工程策略有助於平整界面能量邊界條件、降低薄膜表面粗糙度，並有效抑制界面相關之非輻射複合損失，進而延長載子壽命。得益於膦酸基團與氧化物基板之間穩定的化學錨定鍵結，所建立之 co-SAM 系統展現出良好的基板適應性與製程可重現性。於剛性 Glass/FTO 基板上，元件之最佳光電轉換效率可達 20.45%；當相同製程條件轉移至柔性 PET/ITO 基板並以旋轉塗佈製備 co-SAM 後，元件最佳效率仍可達17.25%，顯示其界面電子結構在不同基板條件下具備高度穩定性。進一步導入卷對片(Roll-to-Sheet,R2S)狹縫塗佈以製備 co-SAM 介面層，在 PET/ITO 柔性基板上仍可獲得最佳16.50%的效率，證實該界面策略具備與可擴展製程整合之可行性。綜合上述結果，co-SAM 介面調控結合 R2S 塗佈技術，可建立穩定且可重現的電洞選擇性接觸，可

## 6. 參考文獻

- (1) Osman, A. I.; Chen, L.; Yang, M.; Msigwa, G.; Farghali, M.; Fawzy, S.; Rooney, D. W.; Yap, P.-S. Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environmental chemistry letters* **2023**, *21* (2), 741-764.
- (2) Bati, A. S.; Zhong, Y. L.; Burn, P. L.; Nazeeruddin, M. K.; Shaw, P. E.; Batmunkh, M. Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. *Communications Materials* **2023**, *4* (1), 2.
- (3) Cameron, J.; Skabara, P. J. The damaging effects of the acidity in PEDOT: PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives. *Materials Horizons* **2020**, *7* (7), 1759-1772.
- (4) Lin, P.; Zhang, W.; Tian, L.; Jia, L.; Wen, F.; Duan, G.; Zhou, X.; Zhou, S.; Zhang, F.; Jiang, Y. Surface modification of PEDOT: PSS for enhanced performance of inverted perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials* **2021**, *4* (5), 4408-4415.
- (5) Han, W.; Ren, G.; Liu, J.; Li, Z.; Bao, H.; Liu, C.; Guo, W. Recent progress of inverted perovskite solar cells with a modified PEDOT: PSS hole transport layer. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (44), 49297-49322.
- (6) Zhu, X.; Zhang, R.; Li, M.; Gao, X.; Zheng, C.; Chen, R.; Xu, L.; Lv, W. PEDOT: PSS/CuCl composite hole transporting layer for enhancing the performance of 2D ruddlesden–popper perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13* (26), 6101-6109.
- (7) Liu, P.-H.; Chuang, C.-H.; Zhou, Y.-L.; Wang, S.-H.; Jeng, R.-J.; Rwei, S.-P.; Liao, W.-B.; Wang, L. Conjugated polyelectrolytes as promising hole transport materials for inverted perovskite solar cells: effect of ionic groups. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (47), 25173-25177.
- (8) Hou, X.; Li, F.; Zhang, X.; Shi, Y.; Du, Y.; Gong, J.; Xiao, X.; Ren, S.; Zhao, X.-Z.; Tai, Q. Reducing the Energy Loss to Achieve High Open-circuit Voltage

- and Efficiency by Coordinating Energy-Level Matching in Sn–Pb Binary Perovskite Solar Cells. *Solar RRL* **2021**, 5 (8), 2100287.
- (9) Boyd, C. C.; Shallcross, R. C.; Moot, T.; Kerner, R.; Bertoluzzi, L.; Onno, A.; Kavadiya, S.; Chosy, C.; Wolf, E. J.; Werner, J. Overcoming redox reactions at perovskite-nickel oxide interfaces to boost voltages in perovskite solar cells. *Joule* **2020**, 4 (8), 1759-1775.
- (10) Feng, M.; Wang, M.; Zhou, H.; Li, W.; Xie, X.; Wang, S.; Zang, Z.; Chen, S. Optoelectronic modulation of undoped NiO  $x$  films for inverted perovskite solar cells via intrinsic defect regulation. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, 3 (10), 9732-9741.
- (11) Wang, Y.; Duan, L.; Zhang, M.; Hameiri, Z.; Liu, X.; Bai, Y.; Hao, X. PTAA as efficient hole transport materials in perovskite solar cells: a review. *Solar RRL* **2022**, 6 (8), 2200234.
- (12) He, Z.; Dai, J.; Xiong, J.; Hu, Q.; Yang, Q.; Pu, Y.; Yang, Q.; Zuo, Y.; Wang, J.; Liang, Y. Overcoming the wetting issues of PTAA in inverted perovskite solar cells by cinnamyl alcohol modification. *Materials Today Communications* **2025**, 113085.
- (13) Yi, Z.; Li, X.; Xiong, Y.; Shen, G.; Zhang, W.; Huang, Y.; Jiang, Q.; Ng, X.; Luo, Y.; Zheng, J. Self-assembled monolayers (SAMs) in inverted perovskite solar cells and their tandem photovoltaics application. *Interdiscip. Mater.* 3, 203–244 (2024). 2024.
- (14) Suo, J.; Yang, B.; Bogachuk, D.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. The dual use of SAM molecules for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials* **2025**, 15 (2), 2400205.
- (15) Kim, D. H.; Lee, H. J.; Lee, S. H.; Kang, Y. J.; Kwon, S. N.; Kim, D. H.; Na, S. I. Mixed self-assembled hole-transport monolayer enables simultaneous improvement of efficiency and stability of perovskite solar cells. *Solar RRL* **2024**, 8 (9), 2400067.
- (16) Fang, Z.; Ding, L.; Yang, Y.; Gu, X.; Li, H.; Chen, H.; Yin, Y.; Wang, W.; Wu, X.; Rao, Z.; et al. Flexible perovskite/silicon tandem solar cell with a dual-buffer layer. *Nature* **2026**, 649 (8095), 65-72.
- (17) Wang, C.; Zhang, C.; Wang, Q.; Li, H.; Wu, Y.; Zhao, Y.; Chen, S.; Li, L.; Nie, M.; Song, J.; et al. Co-Self-Assembled Interface Engineering Assisted for Bend-Resistant and Efficient Flexible Perovskite Solar Cells. *Advanced Science* **2026**, 13 (3), e09724.
- (18) Jin, J.; Zhang, Z.; Liang, W.; Zhu, J.; Xue, J.; Jiang, Y.; Huang, Y.; Gao, Z.; Xu, Y.; Ding, C.; et al. Residual Strain Evolution in Perovskite Solar Cells throughout Fabrication to Operation: Mechanisms, Characterization, and Regulation. *Advanced Materials* **2026**, 38 (14), e16470.
- (19) Jia, S.; Gu, C.; Zhou, X.; Miao, Y.; Tian, Y.; Wen, S.; Ma, J.; Bao, X. Self-Assembled Monolayers for High-Performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2026**, 36 (12), e12747.