

國立台灣大學
材料科學與工程學研究所
碩士學位論文

指導教授：林唯芳

Wei-Fang Su

製備周期性奈米結構
銳鈦礦二氧化鈦薄膜之研究

The logo of National Taiwan University is a circular seal. It features a central bell and a book, with the university's name in Chinese characters around the perimeter. The seal is semi-transparent and serves as a background for the English title.

Fabrication of Nanostructured

Anatase TiO₂ Thin Film

研究生：黃國棟

Kuo-Tung Huang

中華民國九十八年三月

致謝

從一開始的陶瓷、光子晶體，到後來的電漿反應離子蝕刻、太陽能電池，轉眼間我在林唯芳老師的實驗室待了五年，也終於在幾番波折後生出了這本碩士論文。在這段時間裡，經歷了很多事情，有悲有喜有苦有樂，而陪伴我走過這一切的人們，我在此由衷表示感謝。

首先是我的家人，爸爸媽媽對我無私的付出，給予我適時的關心、自由發展的空間，讓我在這段時間無後顧之憂。感謝姐姐對於家庭經濟上的幫助，讓我可以順利地繼續攻讀博士班。另外也感謝奶奶及外婆兩位疼愛我的長輩，在我求學的路上不斷給予我鼓勵。

實驗室方面，首先要感謝老師讓我加入了這個大團體，並給予督促指導，讓我有我的工作可以做。再來要感謝我剛進實驗室時教導我的明忠學長，雖然有時候脾氣不太好，但在實驗方面提供了我很多協助與建議。再來還有裕清學長，除了實驗的指導外也成為我實驗室生活及球隊的好夥伴，十分感謝。除了以上兩位學長外，還有很多學長、同學、學弟們提供了我很多協助，在此一併致上感謝。

朋友方面，加入球隊讓我在情傷之際找到了新的寄託，讓我漸漸地走出情傷，也認識了一群好朋友，讓我在實驗室外的生活增添了不少樂趣。最後是大學同學們，一起相處的日子是我永遠的回憶，感謝你們給予我如此美好的回憶。

摘要

在本研究中，提出藉由膠體粒子的自組裝性質結合蝕刻技術，製作出大面積、有周期性柱狀奈米結構的二氧化鈦薄膜。且此周期性結構可透過選擇不同大小尺寸的膠體粒子做為光罩來控制其間隔，而柱狀結構的高寬可透過氧電漿及四氟化碳電漿反應離子蝕刻的參數加以調整。而有著周期性柱狀奈米結構的二氧化鈦薄膜則有望應用於有機太陽能電池的系統，提供一個直接傳導電子的通路。我們藉由使用功率較高的耦合式反應離子蝕刻技術成功地製作出具有高約為 70~130 奈米，直徑約為 160 奈米，間距約為 120 奈米周期性結構的二氧化鈦薄膜及高約為 85~125 奈米，直徑約為 135 奈米，間距約為 145 奈米周期性結構的二氧化鈦薄膜。若可有效控制蝕刻時的溫度，則有望製作出高寬比更大的柱狀結構。



Abstract

During the last two decades, nanostructured materials have attracted much attentions because of their massive possible abilities. For the most widely used conventional photolithography, diffraction limits its' resolution to $\sim 100\text{nm}$. For electron beam lithography(EBL) and focus ion beam(FIB), extremely high resolution can be achieved, however, high cost and low throughput limited further application for these two technique. Thus, fabrication of large area nanostructure materials is still a huge challenge.

In this study, we offer an alternative approach to fabricate large area ordered nanostructures on TiO_2 film, which has never done before. We applied nanosphere lithography(NSL), which is not limited by light diffraction and cost. NSL takes the advantage of the self assembly nature of nanospheres, and thus allow to form large periodic nanostructures rapidly and easily. More further, the self assembled nanosphere monolayer can be modified with reactive ion etching(RIE) technique. The modified sphere monolayer can act as mask for either deposition or etching process, thus various nanostructures can be made by this method.

The periodical structure can be controlled by using different sizes of polystyrene spheres and more precise control can be achieved by oxygen plasma to modify the sphere mask. The column structure is likely to provide a good electron transportation path, thus to achieve a better efficiency. Nano column structure with height $70\sim 130$, diameter $135\sim 160\text{nm}$ can be made on anatase TiO_2 films. Better process temperature control is crucial for higher aspect ratio.

目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract	III
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 太陽能電池的簡介.....	1
1.3 研究動機.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 有機太陽能電池的工作原理.....	4
2.2 有機太陽能電池的結構.....	5
2.3 有機太陽能電池發展現況.....	6
2.4 形成奈米結構的方法.....	7
第三章 實驗.....	13
3.1 實驗藥品.....	13
3.2 實驗儀器.....	14
3.3 實驗步驟與流程.....	15
3.3.1 製作二氧化鈦銳鈦礦薄膜.....	16
3.3.2 合成單一粒徑分布的聚苯乙烯球.....	17
3.3.3 在二氧化鈦薄膜上形成單層聚苯乙烯球.....	18
3.3.4 利用氧電漿改變聚苯乙烯球之大小.....	18
3.3.5 利用四氟化碳或三氟甲烷電漿蝕刻二氧化鈦薄膜.....	18

第四章 結果與討論.....	19
4.1 柱狀結構的設計與探討.....	19
4.2 二氧化鈦銳鈦礦薄膜的鑑定.....	21
4.3 聚苯乙烯球的合成.....	24
4.4 氧電漿蝕刻聚苯乙烯球.....	26
4.5 四氟化碳及三氟甲烷電漿電漿蝕刻二氧化鈦薄膜.....	30
4.6 四氟化碳電漿感應耦合式反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜.....	32
第五章 結論.....	36
第六章 建議.....	37
第七章 參考文獻列表.....	38



圖目錄

Fig. 1-1 Cost-efficiency analysis for first-, second-, and third-generation photovoltaic technologies.....	2
Fig. 2-1 Mechanism of photocarrier generation in organics.....	4
Fig. 2-2 Schematic diagrams of SL and DL nanosphere masks and the corresponding periodic particle array surfaces(PPA).....	8
Fig. 2-3 Projection of the holes created by (A) SL sphere mask and (B) DL sphere mask for a single unitcell.....	10
Fig. 2-4 Typical nanofabrication routes of CL.....	11
Fig. 2-5 Diverse self-assembly strategies to create ordered colloid arrays...	12
Fig. 3-1 Concept of the experiment.....	15
Fig. 3-2 Flow chart of TiO ₂ dense films fabrication.....	16
Fig. 3-3 Flow chart of synthesis of polystyrene.....	17
Fig. 4-1 Scheme of periodic pattern with different parameters.....	19
Fig. 4-2 Scheme of objective structure.....	20
Fig. 4-3 XRD pattern of TiO ₂ films.....	21
Fig. 4-4 Absorption spectrum of TiO ₂ films.....	22
Fig. 4-5 SEM image of dense TiO ₂ film.....	23
Fig. 4-6 AFM image of dense TiO ₂ film(5μm x 5μm).....	23
Fig. 4-7 Different sizes of polystyrene spheres.....	25
Fig. 4-8 AFM images of 190nm polystyrene spheres after RIE(5μm x 5μm).....	26
Fig. 4-9 AFM images of 280nm polystyrene spheres after RIE(1μm x 1μm).....	27

Fig. 4-10 Polystyrene spheres size variation with etching time.....29

Fig. 4-11 AFM images of TiO₂ films after CHF₃ RIE etching(2μm x 2μm)30

Fig. 4-12 AFM images of TiO₂ films before(a) and after(b) CF₄ RIE etching(5μm x 5μm).....31

Fig. 4-13 AFM images of before(a) and after(b) 450s CF₄ ICPRIE process(5μm x 5μm).....33

Fig. 4-14 SEM image of nanostructured TiO₂ thin film.....33

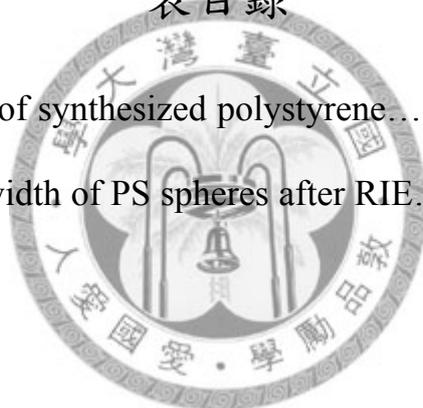
Fig. 4-15 AFM cross section images of nanostructured TiO₂ thin film.....34

Fig. 4-16 AFM images of TiO₂ film after 600s CF₄ ICPRIE process.....35

表目錄

Table 4-1 Particle size of synthesized polystyrene.....24

Table 4-2 Height and width of PS spheres after RIE.....28



第一章 緒論

1.1 前言

在能源日益短缺的情況下，新能源的開發成為極重要的課題。因此各國的科學家努力地尋找新一代的能源，如：風力、地熱、燃料電池以及太陽能電池。在眾多再生性能源中，太陽能電池這一領域受到高度的重視。太陽能是地球上最為豐富的可再生能源，有著不需添加任何補充物、不受地理限制及轉換過程中不會產生任何副產物等優點而受到高度重視，亦為人類唯一取之不盡、用之不竭的能源。如果能夠充分地轉換應用地表所吸收的龐大能量，可以使其成為最佳的能量來源。

1.2 太陽能電池的簡介

太陽能電池最早是由美國的貝爾實驗室研發出來，當時所使用的材料為結晶矽而其光電轉換效率達 6%¹。自此太陽能電池便被廣泛地研究，而近年來結晶矽太陽能電池的效率已可達 24%²，被視為第一代的太陽能電池。矽太陽能電池雖然可達到極高的效率，但由於其製作成本極為昂貴，故許多科學家便著眼於開發第二代太陽能電池。第二代太陽能電池於製作中不使用矽晶圓基板，且採取薄膜製程減少所使用的材料以降低製作成本，其製程主要以濺鍍、物理氣相沉積及化學氣相沉積等方式製作。第二代的太陽能電池雖已降低成本，但仍無法取代一般的火力發電或核能發電。為了更進一步降低電池製作成本，科學家們著手研發第三代太陽能電池，目標為以極低成本製作光電轉換效率高達 15~20% 之太陽能電池。Fig. 1-1 為第一、二、三代太陽能電池之效率及相對成本的關係圖³。

為了達成目標，有機太陽能電池被視為極有潛力的系統。有機半導體的製作成本廉價，且有機半導體具有極高的光吸收常數，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令人注意的特點是：由於有機分子的重量輕、可以利用溶液方式製程，因此可以使用捲軸式印刷⁴或是旋轉塗佈等簡單的製程，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。而這些有機分子之所以具有導電性，原因在於這些分子的主鏈是由交替的單鍵-雙鍵-共軛鍵結-而成。單鍵上的電子是定域化的；而雙鍵中 π 鍵上的電子是具有移動性的-即非定域化的，當一個分子形成單鍵-雙鍵交替鍵結時， p 軌域上的電子便可沿著分子主鏈非定域化，使材料有導電性。另外有機半導體可藉由高分子的設計來調控其分子吸收的位置、能隙的大小，將更有機會設計出各種環境下適用的太陽能電池。

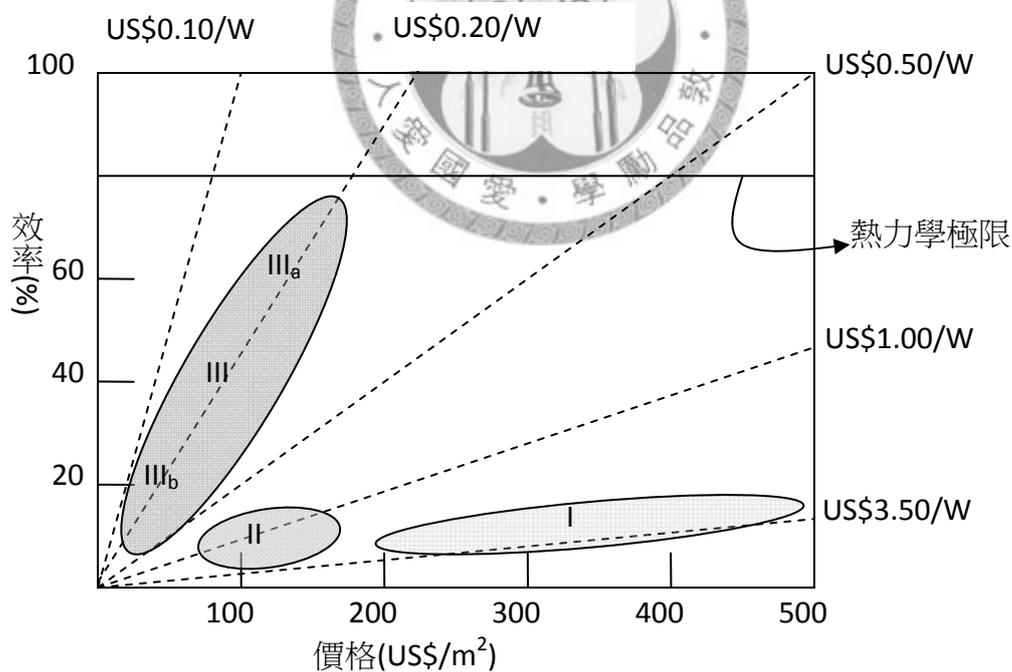


Fig. 1-1 Cost-efficiency analysis for first-, second-, and third-generation photovoltaic technologies.

1.3 研究動機

有機太陽能電池在近幾年極度受到重視並迅速的發展，其中以無機奈米粒子混摻導電高分子及 C_{60} 之衍生物 PCBM 混摻導電高分子為主。目前 PCBM 混摻 Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)的系統，效率較高，經由適當的熱處理效率可達到 5~6%⁵。此一系統雖然有著不錯的效率，但卻有著熱穩定性不佳的缺點存在。若以無機奈米粒子取代 PCBM 則可有效地解決此問題。

無機半導體中，金屬氧化物(如：ZnO 以及 TiO_2)具有眾多的優點，如：極佳的化學穩定性、無劇毒性、對環境無害、熱穩定性佳且合成成本較便宜等，因此相較於 CdSe、CdS 等 II-IV 族半導體奈米粒子，金屬氧化物所形成的奈米粒子若應用於有機太陽能電池方面，於未來具有較好的發展潛力。但此系統的太陽能電池則是有著效率偏低的問題，但著眼於其方便、便宜的溶液態製程，此系統還是極有潛力的。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。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界面會大大的影響到電子電洞對的分離。故在本實驗中，目標是製作出二氧化鈦柱狀結構薄膜。希望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。

第二章 文獻回顧

2.1 有機太陽能電池的工作原理

有機太陽能電池的工作原理大致上可以分成材料吸光、產生載子、電荷分離以及電荷傳輸等步驟，而其效率也就取決這些步驟個別效率的乘積。太陽能電池的結構對於電荷分離以及電荷傳輸有著不可忽視的影響，本研究主題的目標便是希望可以提供一個更好的太陽能電池結構。

Fig. 2-1 為太陽能電池吸光、產生載子、電荷分離的示意圖。

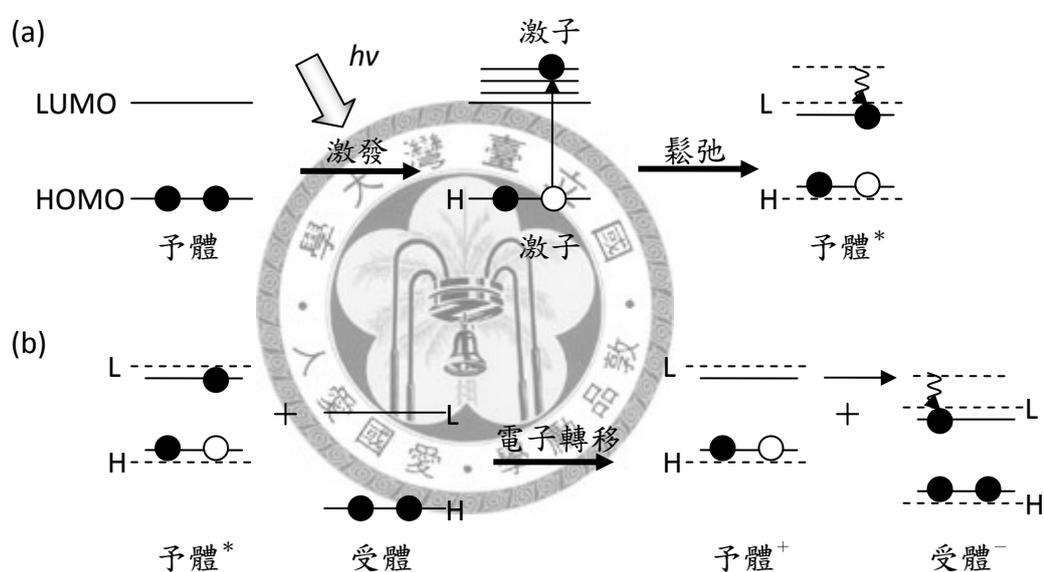


Fig. 2-1 Mechanism of photocarrier generation in organics. (a) Generation of the excitons by absorbing light. (b) Separation occurs at the interfaces.

2.2 有機太陽能電池的結構

有機太陽能電池的結構與其效率有極大的關聯，故太陽能電池元件的結構也不斷的演進。從一開始的電子予體/受體單層結構、電子予體/受體雙層結構發展到最近最熱門的電子予體/受體混摻單層異質界面結構。單層結構的有機太陽能電池，其元件效率通常都不高於 0.1%，由於效率太低而使得單層結構的太陽能池沒有應用的價值。而造成單層結構有機太陽能電池效率不高的原因在於：有機半導體吸光後產生激子，此激子只有在界面處才能有效分離成自由的電子與電洞。但一般的有機半導體的激子擴散長度只有 10 奈米，造成所產生的激子在抵達電極之前就有可能再次結合。之後發展出的電子予體/受體雙層結構，其最大的優點在於激子於兩種材料界面處分離為自由的電子與電洞時，電子將會在 n 型的予體材料內傳輸；而電洞則在 p 型的受體材料內傳輸，因此電子與電洞將有效的與彼此分離，有效的降低電子與電洞再結合的情況發生。然而其缺點為只有在離界面處約 10~20 奈米附近的地方產生的激子才能有效的被分離（因為有機半導體的激子擴散長度約為 10 奈米），使得遠離界面處所吸收的光子毫無貢獻，所以降低了太陽能電池的量子效率。電子予體/受體混摻單層異質界面結構可以大幅提高界面面積，使激子可有效的在擴散距離內的界面處分離形成電子-電洞對。但此結構卻仍舊有著明顯的缺點。電子予體/受體混摻單層異質界面結構雖可大幅提高激子分離效率，但卻不能確保電子及電洞可以有效的被導出，這主要是因為展透路徑有著不確定性。展透路徑的形成主要是透過奈米粒子及導電高分子混合於共溶劑(cosolvent)中，利用旋鍍的方式使其在乾燥的過程中產生適當的相分離。由此方式產生的展透路徑很容易受到影響，因此不易控制⁶。且有可能產生電子予體完全被電子受體包圍或電子受體被電子予體包圍的情況發生，使得電子或電洞分離後被困住而發生再結合的現象。為了解決此問題，許多科學家提出製作柱狀結構的

主動層⁷⁻⁹，藉此提供電子電洞直接的傳導路徑。不過柱狀結構的製作並不容易，目前較常見的是利用水熱法的方式成長氧化鋅奈米柱^{10,11}。此方式可製作長 1 μm 以上，直徑數十奈米的氧化鋅奈米柱。但此方式長成的奈米柱其間距卻很難控制、成長時並非完全垂直基材，且奈米柱的長度及直徑無法個別的調控，故仍無法製作出高效率的有機太陽能電池，目前氧化鋅奈米柱混摻 P3HT 系統效率最高約為 0.5%¹²，ZnO/P3HT-TiO₂ nano rod 約為 0.6%¹³。

2.3 有機太陽能電池發展現況

導電高分子混摻無機半導體異質接面結構包含了有機以及無機半導體材料，這種太陽能電池結合了無機半導體材料特定的性質與導電高分子之容易成膜的優點。一般而言，有機材料通常成本便宜、容易製作且它們的功能性可藉由分子設計與化學合成來改變。而無機半導體材料可以製作成奈米尺度大小的膠體粒子，可藉由改變粒子尺寸的大小來調控奈米粒子的能隙，因而改變其吸收與螢光光譜。導電高分子混摻無機半導體異質接面結構主要是利用無機奈米粒子與導電高分子互相混摻以形成異質接面結構。因吸收光而產生的激子能夠有效地在導電高分子與無機奈米粒子的界面處分離成自由的電子與電洞。對於此結構的太陽能電池，材料的溶解度是一項需要克服的重點，導電高分子一般都是溶解在有機溶劑中，而無機奈米粒子則是可以溶解於水性的溶劑中。欲使導電高分子與無機奈米粒子溶在同樣極性的溶劑，則需要使用界面活性劑使其吸覆於奈米粒子的表面，如此一來奈米粒子也可以溶解於有機溶劑中。利用導電高分子混摻可溶性富勒烯衍生物製作之單層異質接面結構太陽能電池雖然目前能夠達到高光電轉換效率約 5~6%⁵，但由於富勒烯衍生物存在著一些問題，如：照光時穩定度不夠、熱穩定性質不佳以及需要極高純度才能達成高光電轉換效率等問題，使得有一部份在研究

電子予體/受體混摻單層異質接面結構的學者，於電子受體方面的材料是選用高化學穩定性及熱穩定性的無機半導體材料，如： TiO_2 ¹⁴、 ZnO ¹⁵、 CdSe ¹⁶等。當材料的尺度達到奈米級時，其表面積與體積的比值會隨尺寸越小而增加，造成無機奈米粒子的表面積增加，因此將無機半導體奈米粒子混摻於導電高分子，能夠有效的提升電子予體材料與受體材料間的接觸面積。目前 P3HT/ TiO_2 nano rod 的系統經由適當的表面改質最高可達到 2.2% 的光電轉換效率，而 P3HT/hyperbranched CdSe 的系統藉由外型有眾多分支的 CdSe 可確保展透路徑的形成，效率也可達到約 2.18%⁶。

2.4 形成奈米結構的方法

奈米材料及其性質的研究，有一部分必須仰賴奈米結構的設計及製作。在奈米結構的製備上，主要有兩大方向，一個是由大尺寸做到小尺寸，即所謂的由上而下製程(top-down)。另一個為透過化學合成的方式做出奈米級的材料，這樣的途徑稱為由下而上製程(bottom-up)。在 Top-down 中，各種顯影術是製作微結構的關鍵。常見的有光顯影術(photolithography)、電子束顯影術(electron beam lithography, EBL)、聚焦離子束顯影術(focus ion beam, FIB)等...。其中光顯影術應為最方便及可運用在大量製成而被廣泛運用，但缺點為繞射限制造成解析度只能達到約 100 奈米。EBL 及 FIB 則可製作任意形狀奈米顆粒及孔洞，且有著極佳的解析度。但昂貴的儀器及無法大量製作則是致命缺陷。基於以上幾點，開發替代的顯微技術成了很重要的課題，而奈米球顯影技術(nanosphere lithography, NSL)正是其中一種替代技術。

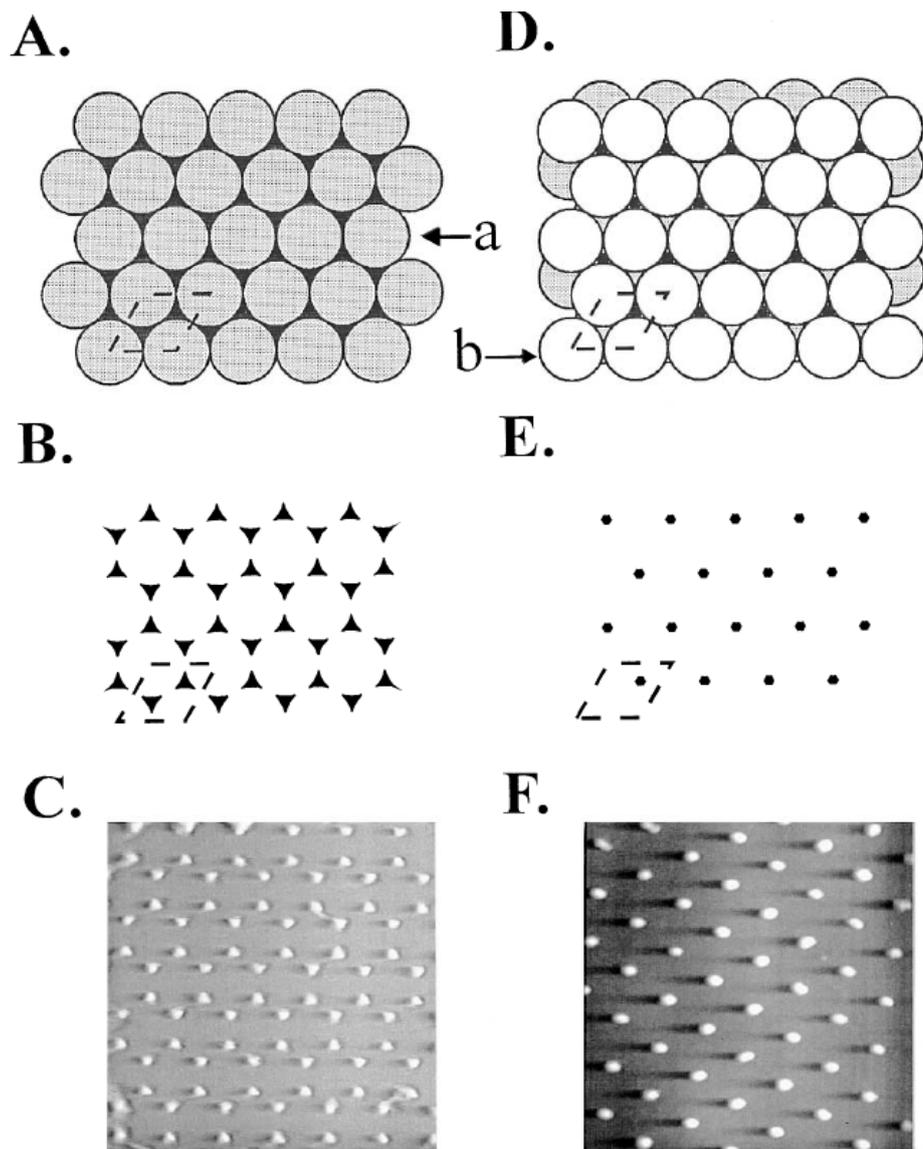


Fig. 2-2 Schematic diagrams of SL and DL nanosphere masks and the corresponding periodic particle array surfaces(PPA).(A) SL mask, dotted line=unit cell, a =first layer nanosphere; (B) SL PPA, 2 particles per unit cell; (C) $1.7 \times 1.7 \mu\text{m}$ constant height AFM image of a SL PPA with $M=\text{Ag}$, $S=\text{mica}$, $D=264 \text{ nm}$, $d_m=22 \text{ nm}$, $r_d=0.2 \text{ nm}$. (D) DL mask, dotted line=unit cell, b =second layer nanosphere; (E) DL PPA, 1 particle per unit cell; (F) $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}$ constant height AFM image of a DL PPA with $M=\text{Ag}$, $S=\text{mica}$, $D=264 \text{ nm}$, $d_m=22 \text{ nm}$, $r_d=0.2 \text{ nm}$.

NSL 是一種利用大小在介於 100 奈米到 2000 奈米的球狀粒子，可透過一些簡單的製程在其他的材料上自組裝形成大面積單層球 (single-layer, SL) 或雙層球 (double-layer, DL) 的規則結構，再結合其他沉積或蝕刻技術便可在原本的基材上製作各式各樣的奈米結構，而這樣的技術有著便宜、簡單、結構易控制、可用於製作大面積等優點。如 Fig. 2-2¹⁷ 所示，就是在有著單層球或雙層球的基材上結構上蒸鍍上銀，之後再將球移除便可在基材上有著銀的週期性結構。從圖中也可看出藉由控制形成單層或雙層可形成不同的顯影結構。

在 NSL 中，最常利用的球狀顆粒材料是聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 及氧化矽 (SiO₂)，這兩種材料的合成技術都已十分純熟，前者可透過聚合單體與起始劑的比例來控制合成粒子的大小¹⁸，後者則可藉由調整催化劑的量控制氧化矽粒子的大小¹⁹。而這些可控制的球狀粒子便是用來控制奈米結構的關鍵。從 Fig. 2-3²⁰ 我們可以看到週期性結構中，所使用的球狀顆粒大小決定了週期性結構間的距離及結構本身的大小。

而除了上述最簡單的 NSL 應用外，NSL 與其他相關技術結合後還可以產生各式各樣的奈米結構，如 Fig. 2-4²¹ 所示。Fig 2-4 中的路徑 A 即為最基本結合蒸鍍金屬產生奈米點陣列。路徑 B 及 C 則顯示利用反應離子蝕刻 (reacting ion etching, RIE) 或熱處理，可得到不同的結構，而在蒸鍍金屬時利用不同的傾斜角度則可得到不同的形狀。路徑 D 顯示使用光敏感材料作為球狀粒子的材料時配合其他光罩能控制形成結構的區域。路徑 E 則直接利用單層球為模版，加入其他材料形成週期性的凹洞。路徑 F 則利用離子研磨 (ion milling)，做非等向性的蝕刻，可形成環狀結構。而路徑 G 則是直接在球狀粒子上做出不同的結構。由這裡可以看出，NSL 技術結合其他技術有著極多的可能性，可以創造出許多不同

的結構。

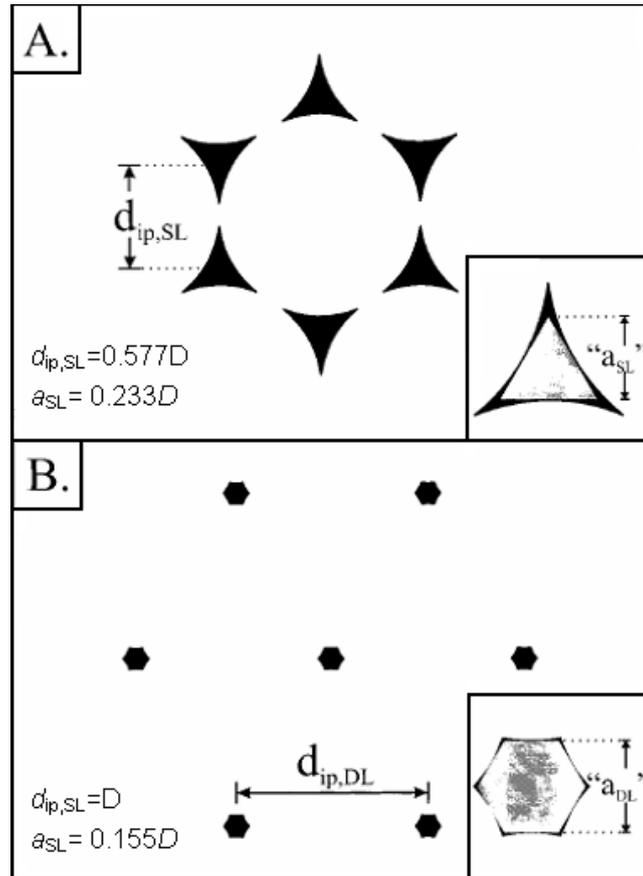


Fig. 2-3 Projection of the holes created by (A) SL sphere mask and (B) DL sphere mask for a single unitcell. The insets of both (A) and (B) show a comparison of the predicted geometry (gray area) to that of the actual projection of the hole created by the sphere mask (black area). For the SL mask, the predicted particle geometry is the largest inscribed equilateral triangle, d_{ip} is the interparticle spacing, and a is the in-plane particle diameter. From geometry, $d_{ip,SL}^{geom} = D/\sqrt{3} = 0.577D$ and a_{SL} is defined as the perpendicular bisector of the largest inscribed equilateral triangle, $a_{SL}^{geom} = (3/2)(\sqrt{3}-1-1/\sqrt{3})D = 0.233D$. For the DL mask, the predicted geometry is an inscribed regular hexagon. From geometry, the interparticle spacing is given by $d_{ip,DL}^{geom} = D$ and the in-plane particle diameter is given by $a_{DL}^{geom} = (\sqrt{3}-1-1/\sqrt{3})D = 0.155D$.

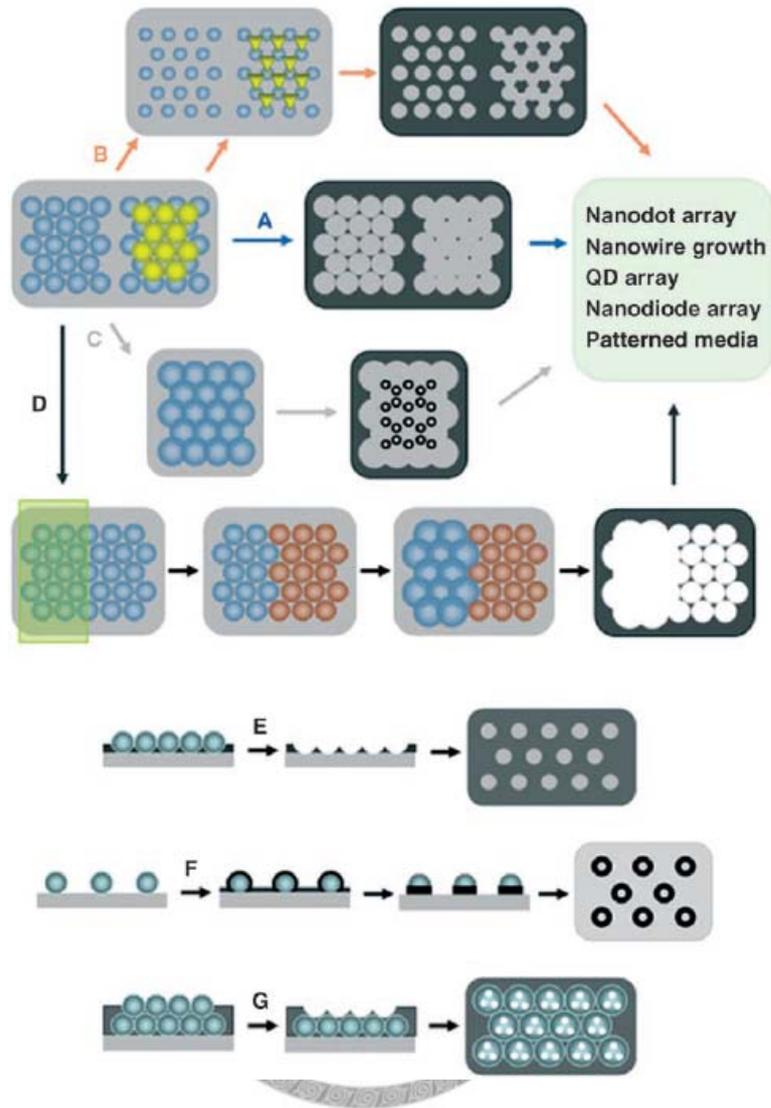


Fig. 2-4 Typical nanofabrication routes of CL. Route A illustrates the simplest nanodot formation by depositing metal through an as-prepared colloidal mask. Routes B and C show the modification of a mask via RIE and annealing of the colloids in combination with a tilted-angle deposition. Route D is a scheme for hierarchical patterns using a photocurable colloid. Routes E and F are examples of a colloid used as a template for nanopattern formation: Route E shows a templating of organic and inorganic materials with a hexagonally packed structure, while route F shows the creation of nanorings using metal sputtering and ion milling. Route G shows the nanomachining process to fabricate regular holes on colloids for functionalization.

而自組裝形成單層球膜的方式有許多途徑，如 Fig. 2-5²¹ 所示。粒子形成自組裝主要是應用了溶劑與介面之間的毛細力，此毛細力有助於球狀粒子緊密地靠在一起形成規則排列。可透過如 Fig. 2-5 (a) 簡單的浸置塗佈法，或如 Fig. 2-5 (b) 使粒子先在溶劑表面自組裝後提起。而透過加電場或在基材表面上改質使之帶電的方式，也可助於帶電粒子的排列，如 Fig. 2-5 (c)(d)。另外也可透過旋轉塗佈的方式如 Fig. 2-5 (f)，可更快地使粒子形成排列，且此方式有助於大面積的製作。

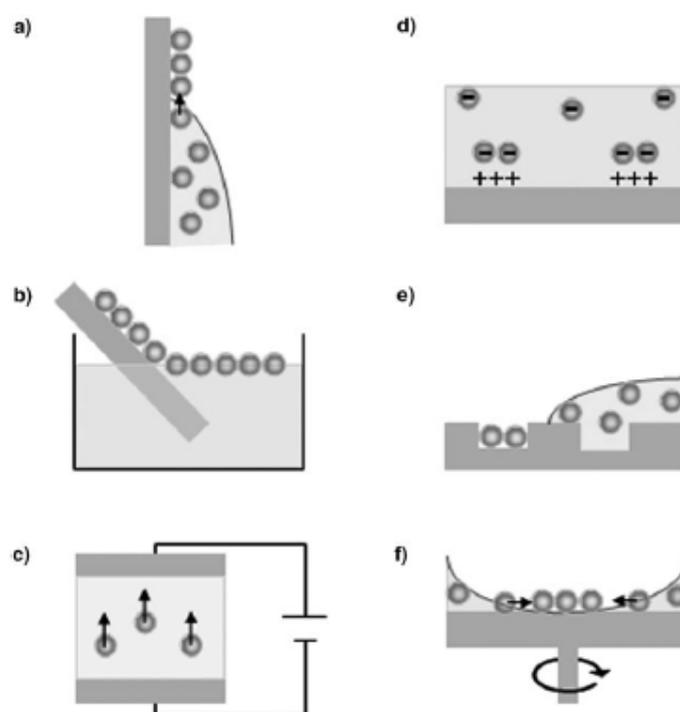


Fig. 2-5 Diverse self-assembly strategies to create ordered colloid arrays: (a) dip-coating in which capillary forces and evaporation induce colloidal self-organization, (b) lifting up a colloid array from an interface using the substrate, (c) electrophoretic deposition of colloids, (d) chemical or electrochemical deposition of colloids with a patterned array, (e) physical template-guided self-organization of colloids, (f) spin-coating in which shear and capillary forces drive the colloidal self-organization.

第三章 實驗

3.1 實驗藥品

藥品名稱	分子式	製造商
Acetic acid	CH_3COOH	Acros
Acetone	CH_3COCH_3	Acros
Dichloromethane	CH_2Cl_2	Acros
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Acros
Methanol	CH_3OH	Acros
Potassium persulfate	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$	Acros
Sodium 4-vinylbenzenesulfonate	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$	Fluka
Styrene	C_8H_8	Acros
Titanium(IV) isopropoxide	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$	Acros
Triton X-100	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$	Acros

3.2 實驗儀器

儀器名稱	製造商(型號)	單位
紫外-可見吸收光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectroscopy)	PerkinElmer (Lambda 35)	台大材料所
X 光繞射儀 (X-ray Diffraction)	Philips (PW 1830)	台大材料所
原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy)	Digital Instrument (Nanoscope III A)	台大材料所
掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy)	Elionix (ERA-8800)	台大電機系
旋轉塗佈機 (Spin Coater)	Laurell (WS-400A)	台大材料所
反應離子蝕刻機 (Reactive ion etcher)	Samco (RIE-10N)	北區微機電 中心
感應耦合式反應離子蝕刻機 (Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etcher)	巨昌 (CIRIE-100)	工業技術研 究院

3.3 實驗步驟與流程

製作二氧化鈦(TiO_2)柱狀結構薄膜的方式是藉由結合高分子球自組裝的技術及反應離子蝕刻技術，製作可控制尺寸的銳鈦礦(anatase)二氧化鈦奈米結構薄膜。以下 Fig. 3-1 為實驗的概念圖：

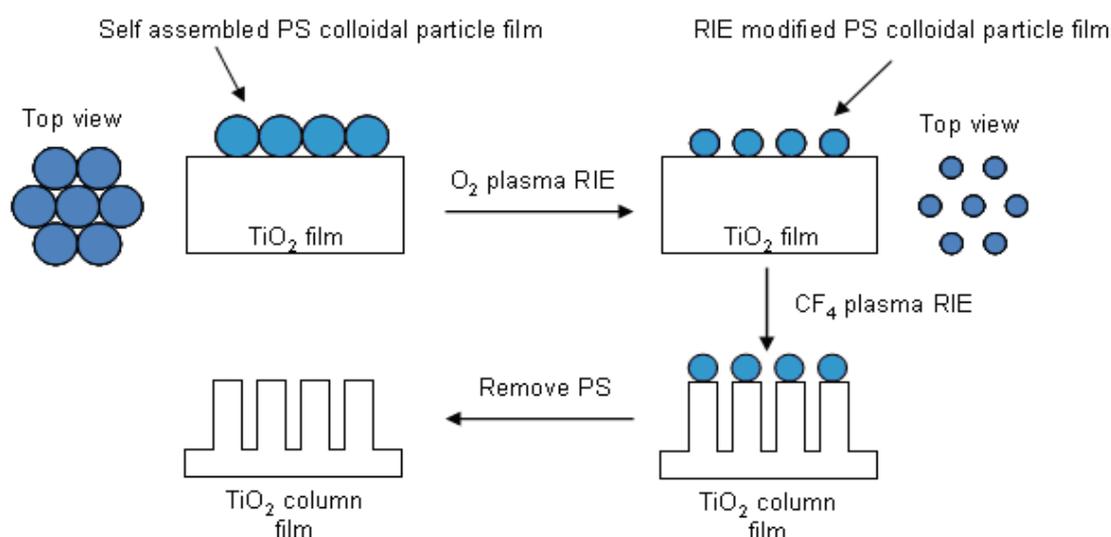


Fig. 3-1 Concept of the experiment

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二氧化鈦薄膜上形成單層規則排列的球膜。所使用的聚苯乙烯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聚苯乙烯的大小，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聚苯乙烯球便可決定柱子之間的間隔大小。最後以殘餘在二氧化鈦薄膜上的聚苯乙烯作為光罩，進行四氟化碳(CF_4)或三氟化碳(CHF_3)電漿離子反應蝕刻二氧化鈦薄膜使其產生奈米柱狀結構。以下將對各部分的實驗方法詳加敘述。

3.3.1 製作二氧化鈦銳鈦礦薄膜

製作二氧化鈦薄膜的方法主要參考 Q. Fan²² 的溶膠-凝膠法(sol-gel)，並稍做修改。將 TTIP (Titanium isopropoxide)、純酒精(absolute ethanol)及醋酸(acetic acid)以體積比 1:9:0.5 的比例混合。醋酸在此是作為催化劑，可控制溶液的酸鹼值及水解的速度。將上述配好的溶液以 1000~2000rpm 的轉速旋佈於清洗乾淨的基材上(玻璃或導電玻璃)，之後以高溫爐升溫至 450°C 並持溫 30 分鐘使其成為銳鈦礦晶相。改變比例及旋轉塗佈的轉速可控制其膜厚。

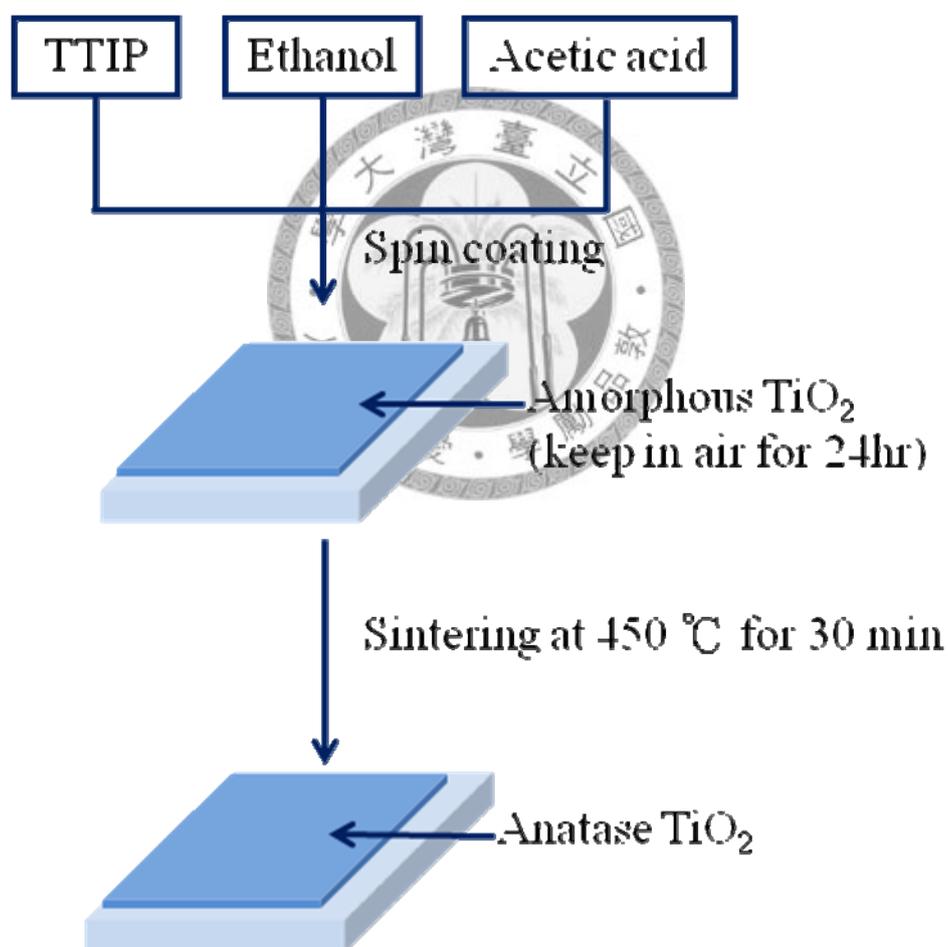


Fig. 3-2 Flow chart of TiO₂ dense films fabrication

3.3.2 合成單一粒徑分布的聚苯乙烯球

聚合單一粒徑聚苯乙烯球所採用的方式是無乳化劑乳化聚合¹⁸。反應前須先藉由氧化鋁去除苯乙烯(styrene)中添加的安定劑(stabilizer)，之後將純化的苯乙烯單體與去離子水加入三口瓶內，最後加入起始劑過硫酸鉀(potassium persulfate, $K_2S_2O_8$)以開始反應。反應時間為 24 小時而反應溫度為 70°C ，待時間到後加入。藉由改變起始劑的量或另外添加共聚物 NaSS 都可以改變所得到的聚苯乙烯球的粒徑。

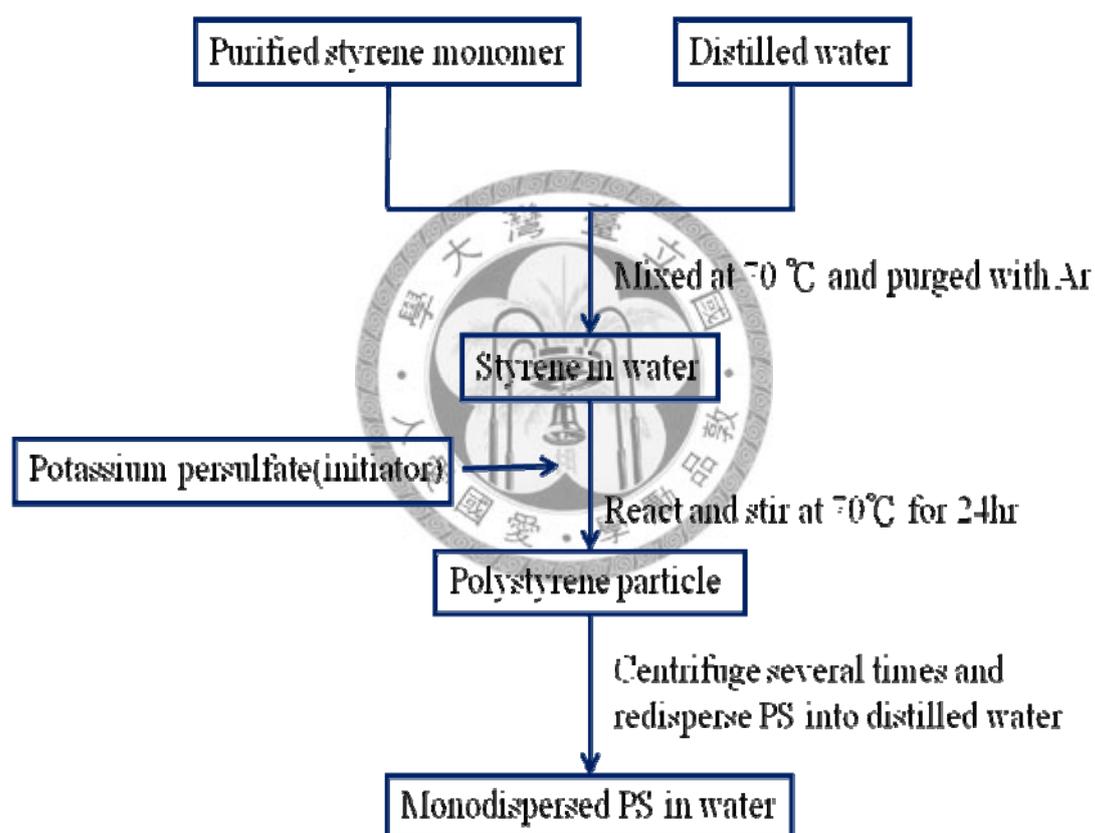


Fig. 3-3 Flow chart of synthesis of polystyrene

3.3.3 在二氧化鈦薄膜上形成單層聚苯乙烯球

形成單層聚苯乙烯球膜所採用的方法主要是參考 Peng Jiang²³⁻²⁵ 的方式，將不同濃度的懸浮液旋佈於二氧化鈦薄膜上。藉由加入 Triton X-100，並調整轉速及濃度可以形成單層的聚苯乙烯球膜。實驗中分別將濃度為 3wt% 的聚苯乙烯球懸浮液以不同的轉速將聚苯乙烯球旋鍍於 TiO₂ 薄膜之上。

3.3.4 利用氧電漿改變聚苯乙烯球之大小

將形成於二氧化鈦薄膜基材上的單層聚苯乙烯球膜利用氧電漿離子反應蝕刻聚苯乙烯球。藉由調控蝕刻時的功率、氣體流量及時間可控制蝕刻後所得的聚苯乙烯球大小。

3.3.5 利用四氟化碳或三氟甲烷電漿蝕刻二氧化鈦薄膜

將有著單層聚苯乙烯球膜或金屬有序結構的二氧化鈦薄膜利用四氟化碳(CF₄)或三氟甲烷(CHF₃)電漿離子反應蝕刻二氧化鈦薄膜。藉由調控蝕刻時的功率、氣體流量及時間可控制蝕刻後所得的二氧化鈦薄膜結構。

第四章 結果與討論

4.1 柱狀結構的設計與探討

為了有效提高有機太陽能電池的光電轉換效率，我們希望導電高分子與二氧化鈦的接觸面積越大越好，也就是柱狀結構間距越小越好。如果以大小為 600nm 的聚苯乙烯球製作聚苯乙烯球膜並利用反應離子蝕刻製作有結構的二氧化鈦薄膜，透過調整蝕刻二氧化鈦前聚苯乙烯球的大小可得到如 Fig. 4-1(a)、(b)的周期結構。若使用 300nm 的聚苯乙烯球製作聚苯乙烯球膜，則可得到如 Fig. 4-1(c)、(d)的周期結構。假設高度一樣，我們可以直接比較 Fig. 4-1 中(a)~(d)的接觸面積。從 Fig. 4-1 可知使用較小的聚苯乙烯球製作聚苯乙烯球膜，在同樣的面積中可達到較大的接觸面積。而使用一樣大小的球在製作時，則是柱子較密得到的接觸面積較大。

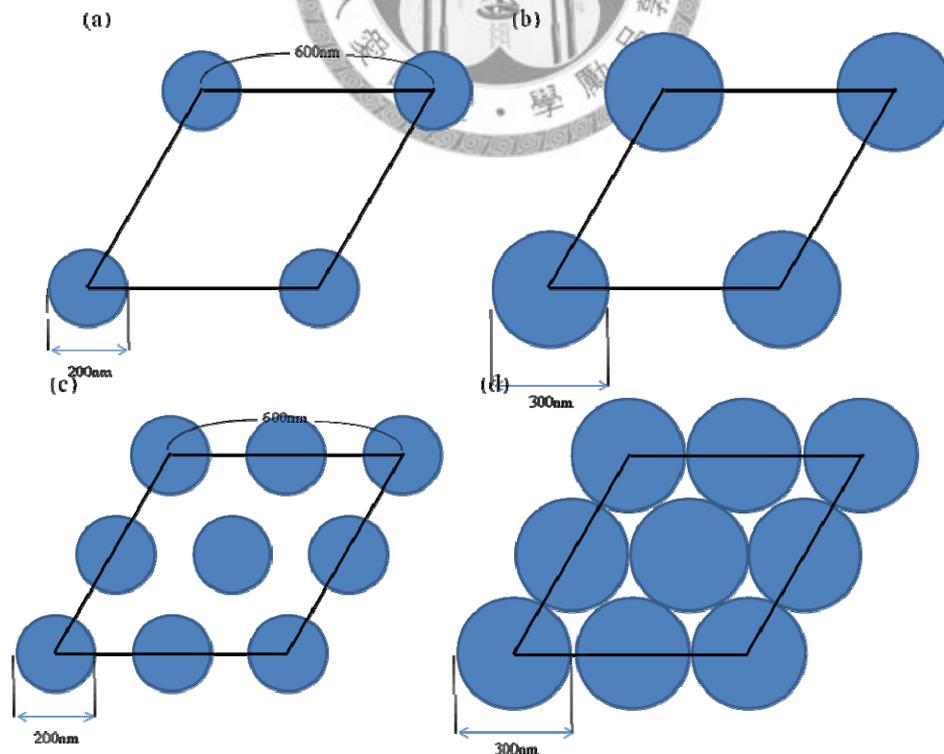


Fig. 4-1 Scheme of periodic pattern with different parameters

以上是單純的討論接觸面積的結果，而在實際的系統中，卻有其它必需考慮的因素。以上述的結果來說，雖然較密的柱子有著較大的接觸面積，但越密的結構也會導致之後欲混入的導電高分子或有機-無機混摻不易進入這些空隙，故我們必須確保柱子之間不能太密。再加上柱子較緊密的結構也會導致可混入的導電高分子或有機-無機混摻的比例大幅度下降。此結果將導致吸光量不足，無法提供較好的元件效率。故在此我們設計的元件其柱子間間距為 50nm、柱子高度為 100nm，如 Fig. 4-2 所示。而混入的為 P3HT 混摻 TiO_2 奈米柱的系統。此系統經由調整混摻系統的比例，將可維持一定的吸光量。

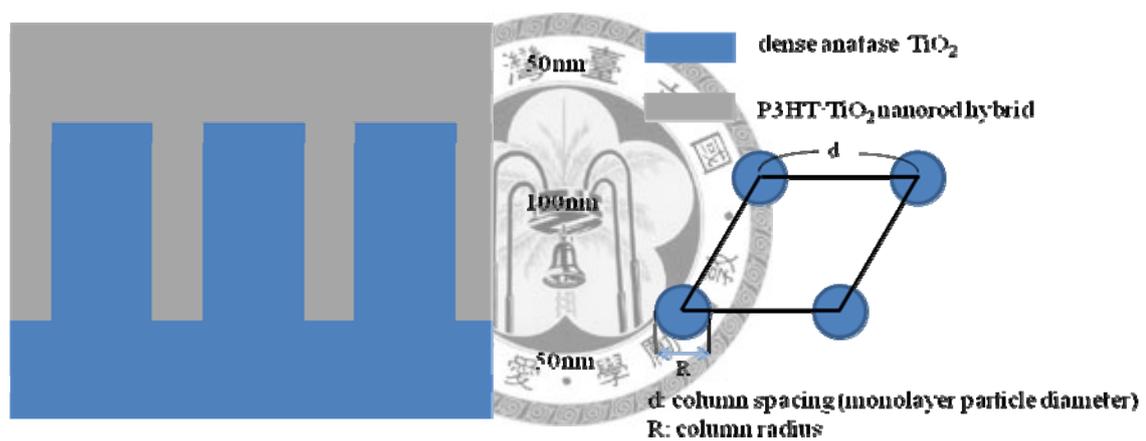


Fig. 4-2 Scheme of objective structure

4.2 二氧化鈦銳鈦礦薄膜的鑑定

經由溶膠-凝膠法製作的二氧化鈦薄膜及膜上刮下的粉末其經由 X 光繞射儀鑑定的結果如 Fig. 4-3 所示。由此結果可確知透過溶膠-凝膠法可得到晶相為銳鈦礦的二氧化鈦薄膜其主峰(101)約 25.5° 的位置²⁶，而 $20\sim 35^\circ$ 為無結晶(amorphous)玻璃所造成的。而經由 Fig. 4-4 吸收光譜也可以看到二氧化鈦在紫外光區的特徵吸收峰，可更確定成功地製作出二氧化鈦的薄膜。

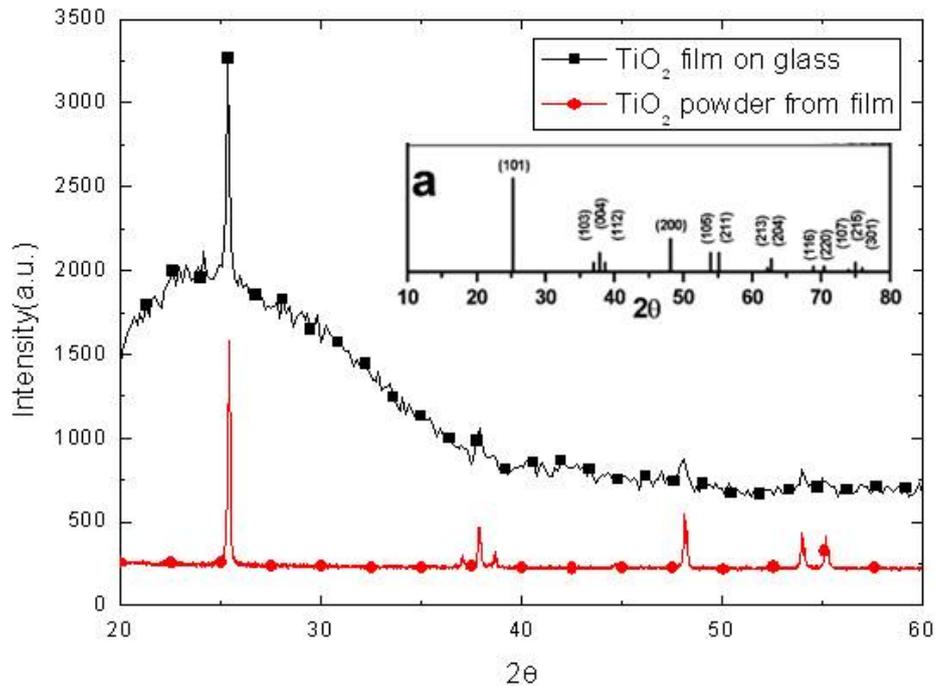


Fig. 4-3 XRD pattern of TiO₂ powder from films

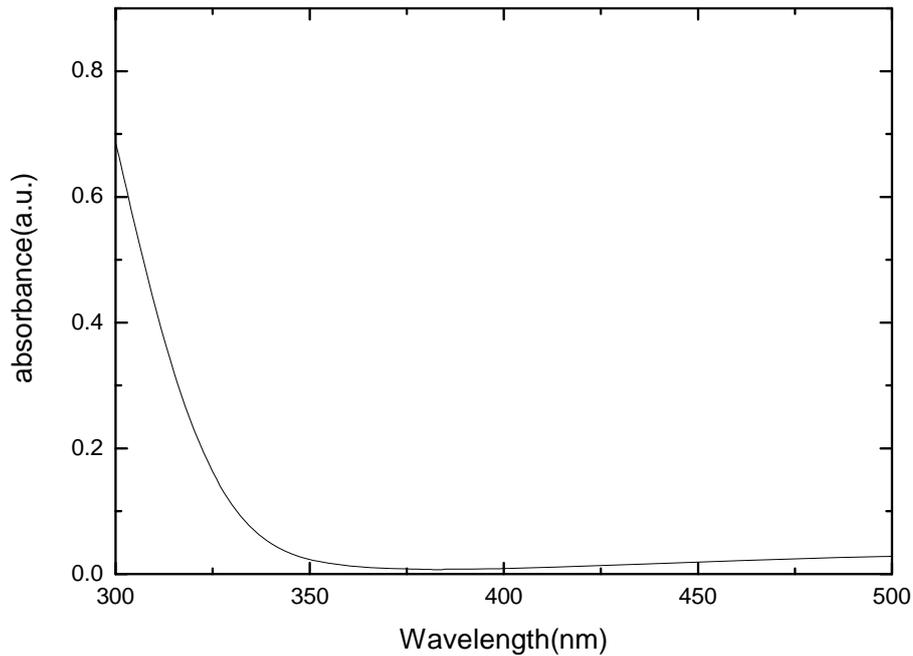


Fig. 4-4 Absorption spectrum of TiO₂ films

而在之後的實驗中必須將聚苯乙烯球在二氧化鈦薄膜上自組裝形成一單層球膜，故必須考慮到二氧化鈦薄膜的平整性，若二氧化鈦薄膜表面起伏過大將不利於自組裝形成單層球膜。在此以掃描式電子顯微鏡及原子力顯微鏡來觀察其表面形態及表面的粗糙程度，從 Fig. 4-5 掃描式電子顯微鏡可看出為一致密薄膜，表面並沒有明顯的起伏或不平整處。進一步透過 Fig. 4-6 原子力顯微鏡圖可知二氧化鈦薄膜表面極為平整，粗糙度幾何平均值(Rms)小於 0.5 奈米，最高和最低處相差約僅 3 奈米，對於直徑大小在 100~200 奈米的聚苯乙烯球的自組裝排列行為將不會構成阻礙。

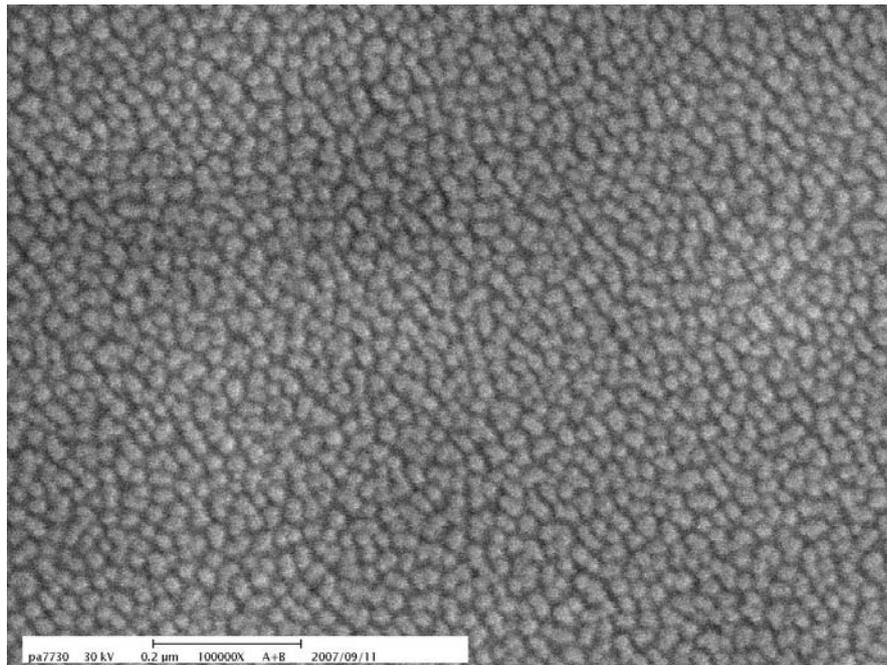


Fig. 4-5 SEM image of dense TiO₂ film

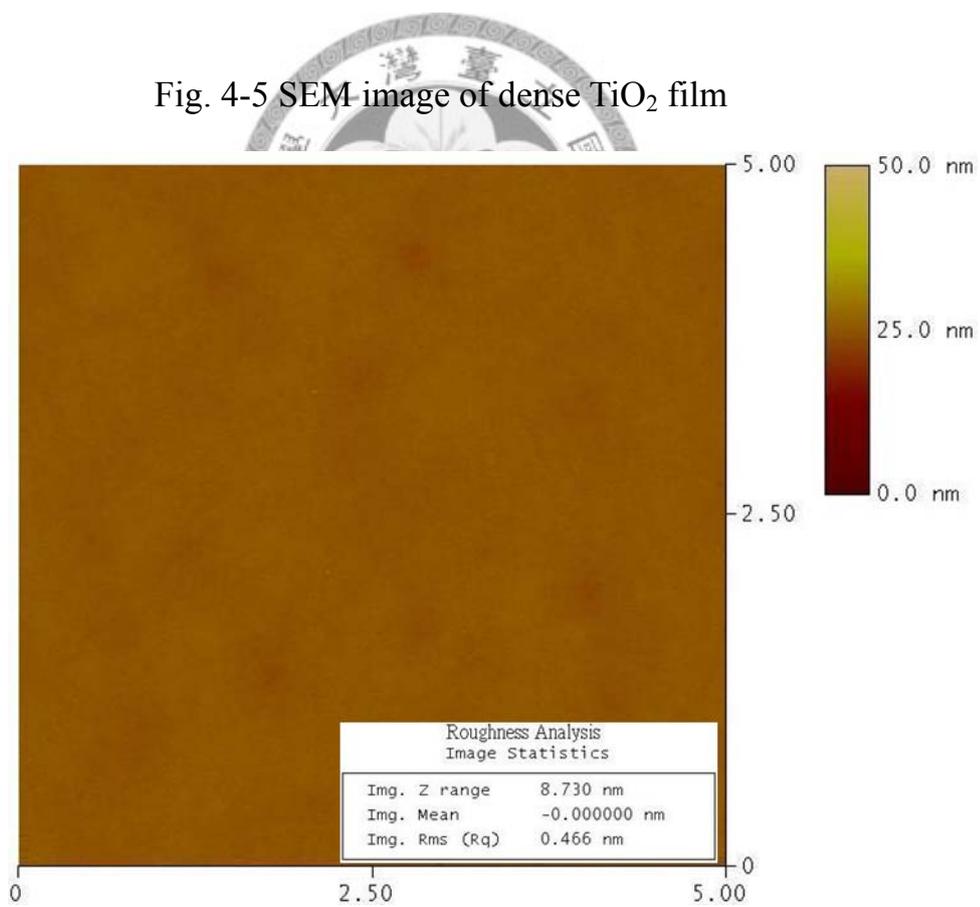


Fig. 4-6 AFM image of dense TiO₂ film

4.3 聚苯乙烯球的合成

在實驗中使用了不同的配方以期得到不同的粒徑大小。 Table 4-1 為所使用的藥品及所得到的粒徑大小。

Table 4-1 Particle size of synthesized polystyrene

Sample#	Styrene(ml)	NaSS(g)	KPS(g)	D.I. water(ml)	Sphere diameter(nm)
1	10	0	0.2	200	450
2	10	0.05	0.6	200	280
3	10	0.1	0.6	200	190

此粒徑大小為透過原子力顯微鏡(AFM)及掃瞄式電子顯微鏡(SEM)算得的平均值，由 Fig 4-7 可見所合成不同大小的 PS 球都有極好的一致性，由上到下大小分別約為 450、280、190 奈米。此結果也與之前文獻中¹⁸所述相同，藉由增加起始劑的量可有效縮小所得到的聚苯乙烯球。另外，藉由加入少量的共聚合物苯乙烯磺酸鈉也可得到更小的聚苯乙烯球。

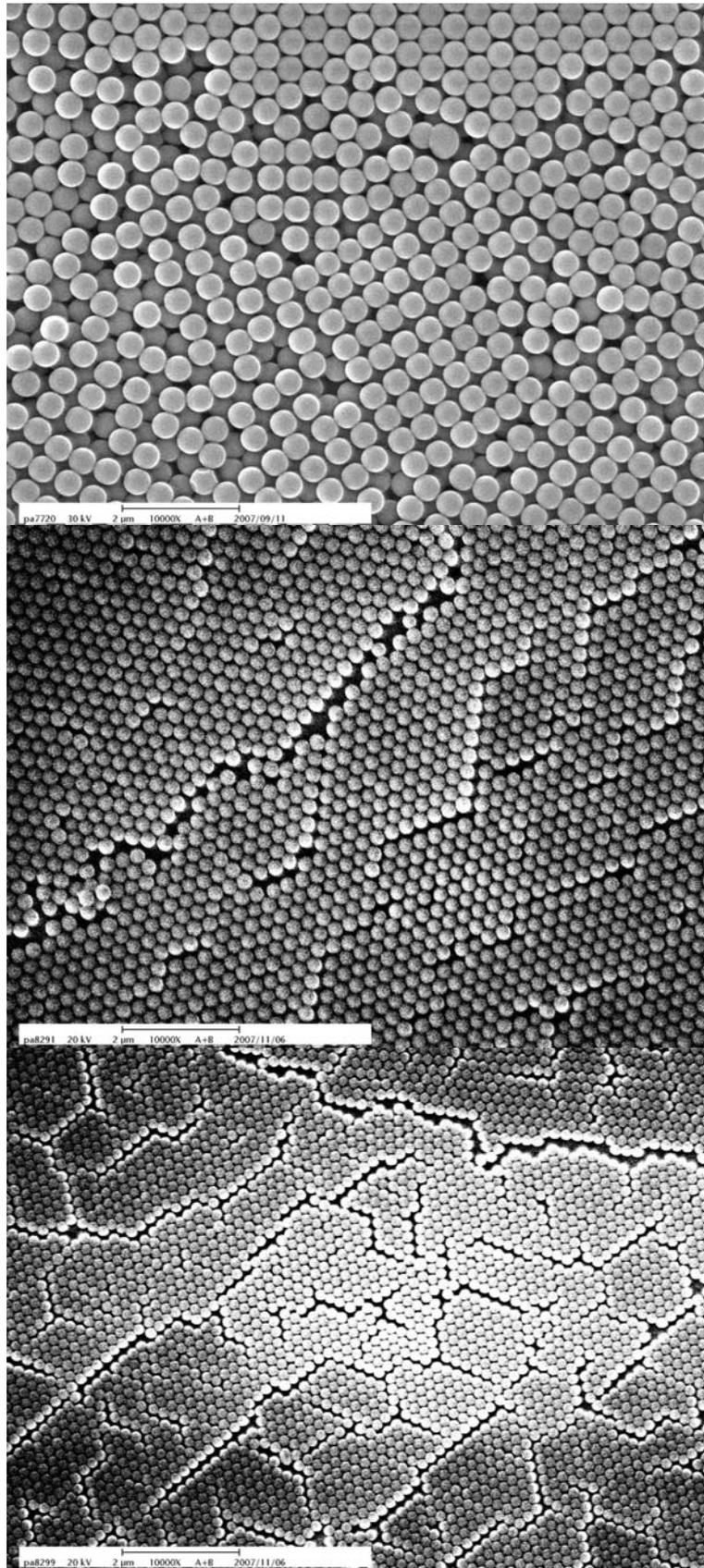


Fig. 4-7 Different sizes of polystyrene spheres

4.4 氧電漿反應離子蝕刻聚苯乙烯球

以氧電漿反應離子蝕刻聚苯乙烯球的過程中，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。Fig. 4-8 為直徑 190 奈米的聚苯乙烯球在同樣的壓力及功率下，不同蝕刻時間所得到的聚苯乙烯球膜。Fig. 4-8 分別為氧氣流量 50sccm，壓力 8pa，功率 80W 狀態下蝕刻 10 秒(a)、20 秒(b)及 25 秒(c)後的結果。從 Fig. 4-8 圖可知在其他參數固定下，藉由增加時間蝕刻量會隨之增加，因此可藉由此方式順利的控制聚苯乙烯球的大小。Fig. 4-8 蝕刻深度分別為(a)70 奈米、(b)100 奈米、(c)120 奈米。

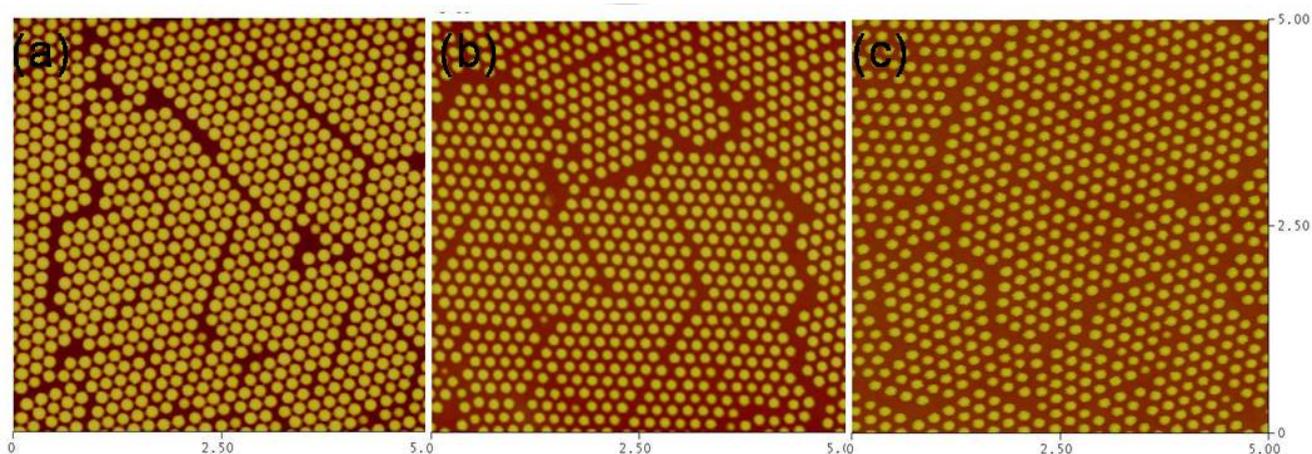


Fig. 4-8 AFM images of 190nm polystyrene spheres after RIE(5 μ m x 5 μ m)

Fig. 4-9 為不同壓力下進行氧電漿反應離子蝕刻後的聚苯乙烯球的原子力顯微鏡圖。而 Table 4-2 為其他條件整理所得的列表。由此可證實，透過氧電漿反應離子蝕刻來改變聚苯乙烯球所形成的光罩。在本實驗中我們最小可將 280 奈米的聚苯乙烯球寬度調控到約為 120 奈米。

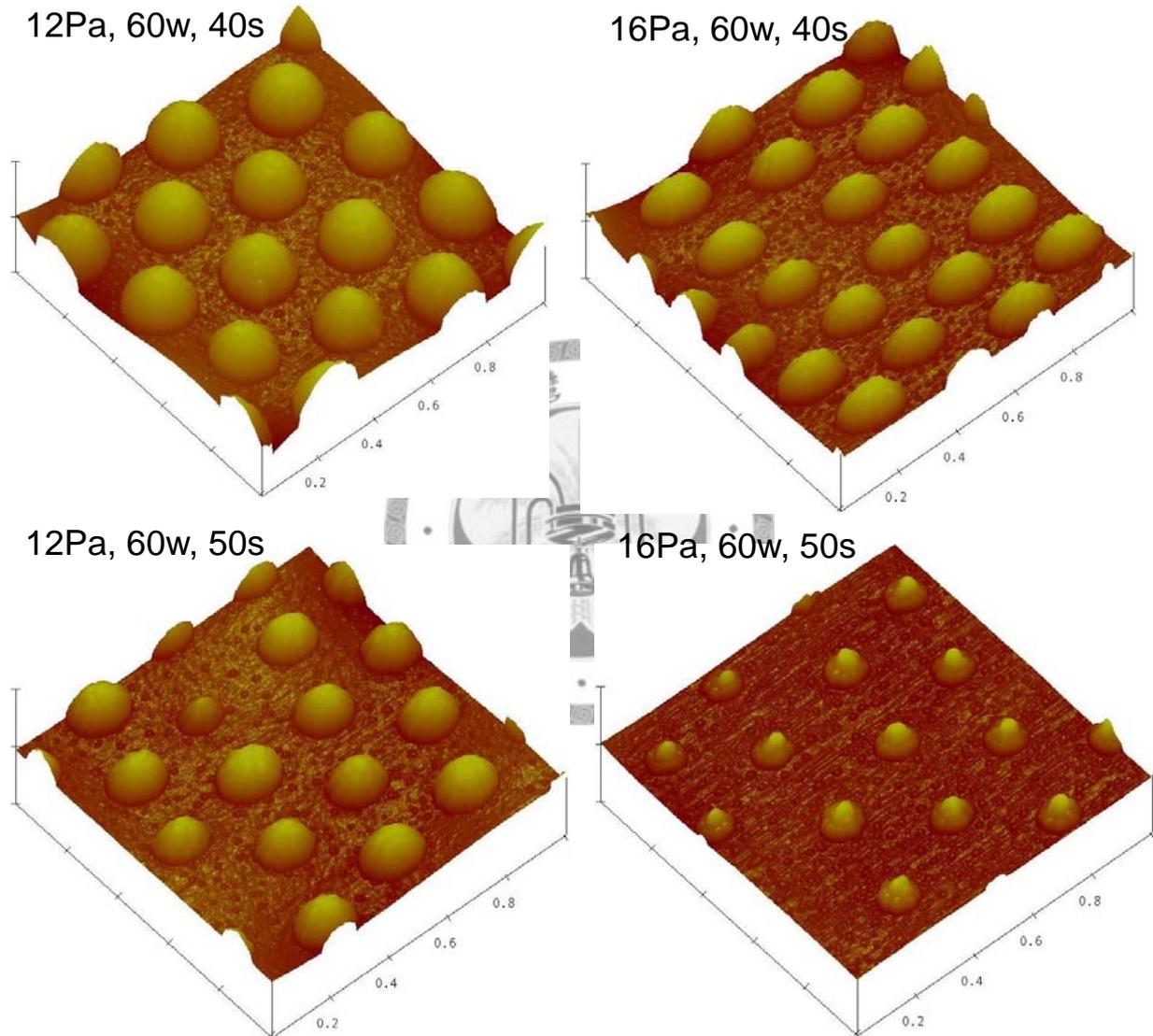


Fig. 4-9 AFM images of 280nm polystyrene spheres after RIE(1 μ m x 1 μ m)

Table 4-2 Height and width of PS spheres after RIE

PS sphere size(nm)	Flow (sccm)	Pressure (Pa)	Power (w)	Time (s)	Height (nm)	Width (nm)
190	50	8	80	10	121	190
190	50	8	80	20	82	161
190	50	8	80	25	67	146
190	50	12	60	30	66	171
190	50	12	60	40	24	70
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

藉由氧電漿反應離子蝕刻雖然可有效的調控聚苯乙烯球的大小，但從結果會發現此蝕刻並不是等向性的，縱向的高度及橫向的寬度在蝕刻後有很大的差異。以流量為 50sccm、壓力為 12pa、功率為 60w 的情況來說，經過了 50s 的蝕刻後，寬度約為 120 奈米，高度卻只剩約 30 奈米。Fig. 4-10 即為此條件下尺寸隨蝕刻時間的變化情形。可發現在蝕刻剛開始時，在橫向的蝕刻速率明顯較縱向慢，經過一段時間後橫向與縱向的蝕刻速率會較為接近。造成這種現象的原因在於剛開始蝕刻時，聚苯乙烯球之間是緊靠在一起的，如此便使得蝕刻物質較不易接觸到球的側面，因此剛開始時橫向的蝕刻速率明顯較慢。待經過一段時間後，球與球之便產生了較大的空隙，因此橫向的蝕刻速率會變得與縱向的蝕刻速率較為接近。這樣的結果也連帶使得製作二氧化鈦奈米柱更為困難，因為我們若要以製作出的聚苯乙烯球模做為後續蝕刻二氧化鈦薄膜的光罩，其必須維持一定的厚度。若聚苯乙烯球膜太薄，則極有可能喪失做為光罩的能力。

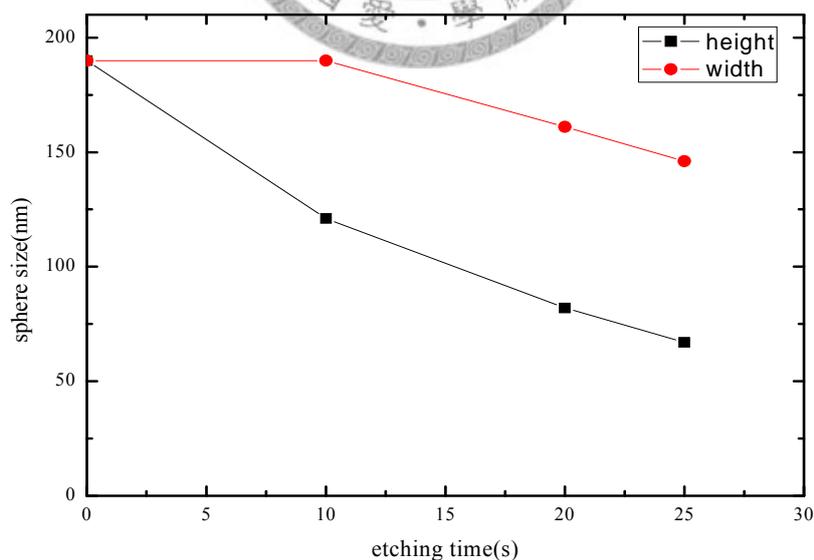


Fig. 4-10 Polystyrene spheres size variation with etching time

4.5 四氟化碳及三氟甲烷電漿反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜

首先我們試著以沒有經過氧電漿處理，大小約為 450 奈米的聚苯乙烯球做為光罩，進行三氟甲烷電漿反應離子蝕刻。氣體流量為 60sccm，壓力為 80mTorr，功率為 80W。蝕刻過後將薄膜置於二氯甲烷溶劑中，使用超音波震盪將剩餘的聚苯乙烯球移除。實驗結果可經由 Fig. 4-11 原子力顯微鏡圖看出有蝕刻的效果，但並不明顯。蝕刻時間分別為(a)150 秒、(b)300 秒及(c)600 秒。而蝕刻深度隨著時間的增加分別約為 4~5 奈米、10~12 奈米、20~25 奈米，且蝕刻圖樣呈現六角形的規則排列。Fig. 4-11 (d)~(f)為相對應的原子力顯微鏡立體圖，從圖中也可發現表面的粗糙度隨蝕刻時間增加。

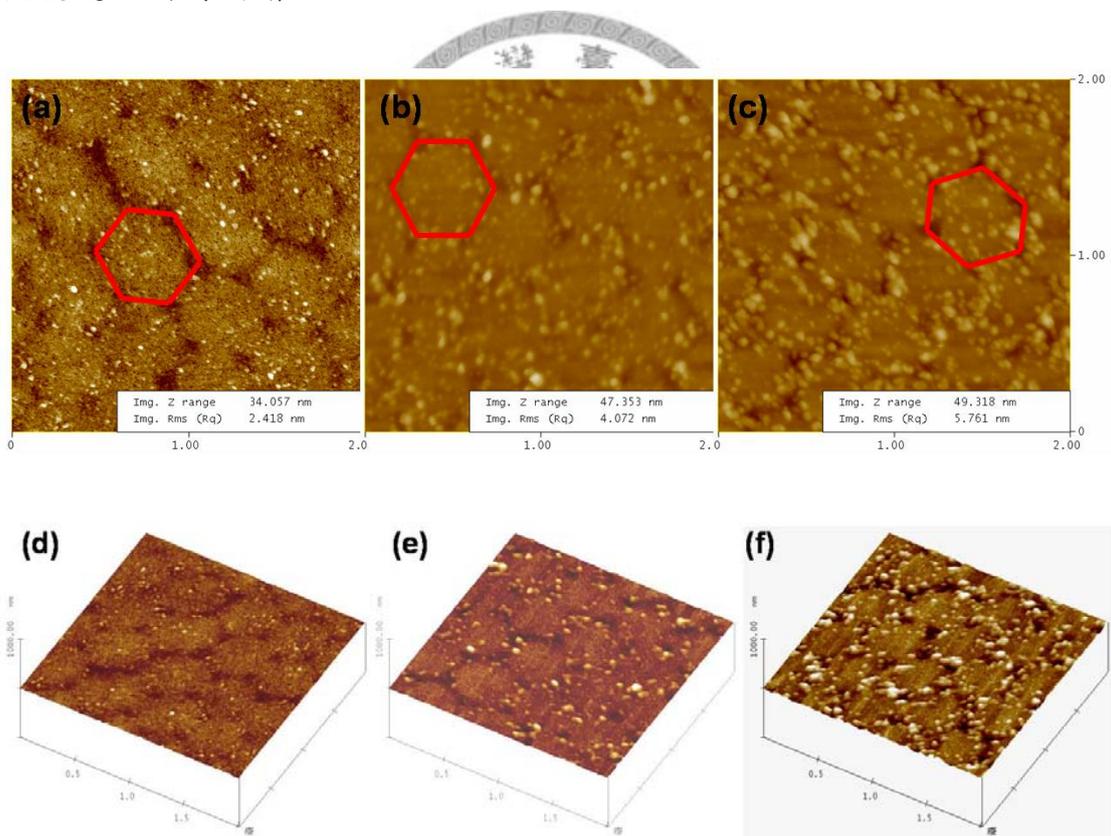


Fig. 4-11 AFM images of TiO_2 films after CHF_3 RIE etching ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

上述實驗可發現透過三氟甲烷電漿反應離子蝕刻確實可以有蝕刻二氧化鈦的效果但蝕刻速率偏低。接著我們試著以四氟化碳電漿反應離子蝕刻具有經過氧電漿處理，直徑原為 190 奈米及 280 奈米的聚苯乙烯球做為光罩。Fig. 4-12(a)為直徑為 190 奈米的聚苯乙烯球經過 25 秒氧電漿蝕刻後的圖樣而 Fig. 4-12(b)為以 Fig. 4-12(a)的聚苯乙烯球做為光罩後經 360 秒的四氟化碳電漿離子反應蝕刻後的圖樣。四氟化碳氣體流量為 60sccm，壓力為 10Pa，功率為 80W。從 Fig. 4-12 可看出蝕刻後光罩圖像確實成功地轉移到二氧化鈦薄膜上，而蝕刻深度約 10 奈米。此結果與使用三氟甲烷電漿反應離子蝕刻二氧化鈦的結果相似，仍就有著蝕刻速率過低的問題。為了進一步改善蝕刻速率，以下將改用感應耦合式反應離子機進行蝕刻實驗，以求在高功率下可以有更高的蝕刻速率。

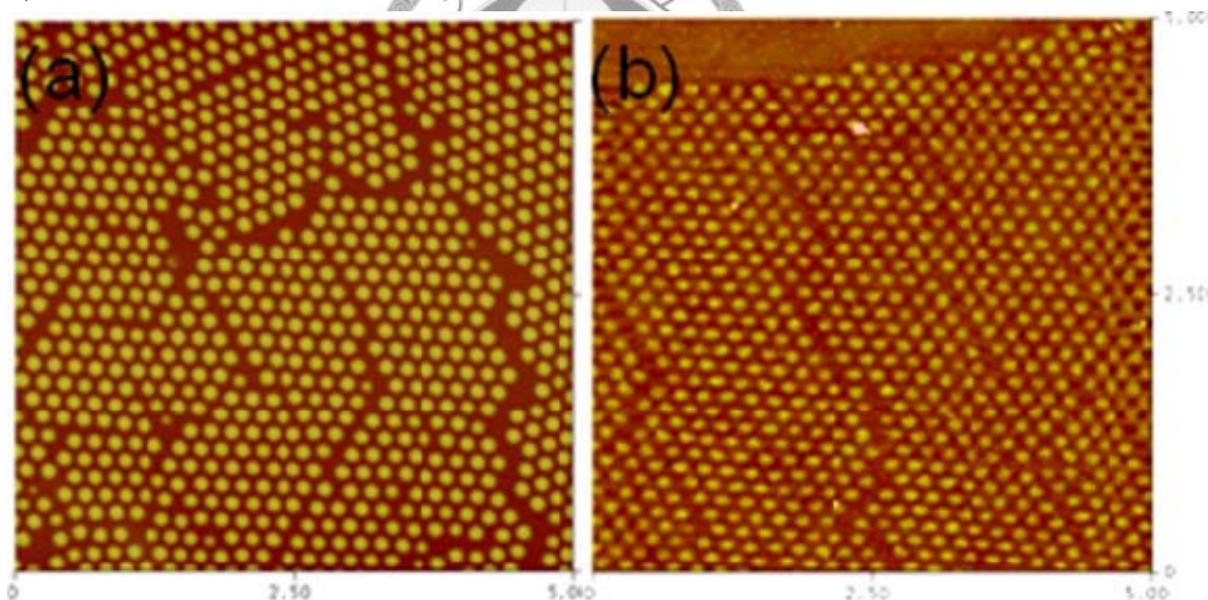
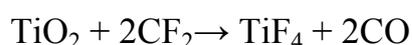
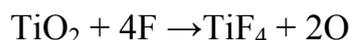


Fig. 4-12 AFM images of TiO_2 films before(a) and after(b) CF_4 RIE etching($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)

4.6 四氟化碳電漿感應耦合式反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜

調整聚苯乙烯球在薄膜上所形成的光罩尺寸後，將樣品利用四氟化碳電漿離子反應蝕刻二氧化鈦薄膜。其反應如下列所示：



使用的四氟化碳流量為 50sccm，而壓力固定在 8 mtorr，功率則為 400w。在此條件下，可成功將聚苯乙烯光罩的圖形轉移到二氧化鈦薄膜上。Fig. 4-13 為四氟化碳電漿離子反應蝕刻前後的原子力顯微鏡平面圖。Fig. 4-13(a)為進行過氧電漿(8Pa, 80w, 40s)反應離子蝕刻後的樣品表面型態，Fig. 4-13(b)為四氟化碳電漿離子反應蝕刻 450 秒過後的表面型態。Fig. 4-13(b)中的樣品已事先將殘餘的聚苯乙烯球再次以氧電漿完全除去。Fig. 4-13(b)可以發現所得到的柱狀直徑會比 Fig. 4-13(a)中的聚苯乙烯球來得略小，這是因為四氟化碳電漿蝕刻過程中，作為光罩的聚苯乙烯球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 Fig. 4-13(b)中也可發現，有空白的區域產生，推測是在蝕刻過程中聚苯乙烯球光罩受到撞離脫離所導致的。Fig. 4-14(a)為此結構的電子顯微鏡圖，Fig. 4-15 為此結構的原子力顯微鏡截面圖，可看出此結構高約為 70~130 奈米，直徑約為 160 奈米。Fig. 4-14(b)為以進行過氧電漿(16Pa, 60w, 40s)反應離子蝕刻後的聚苯乙烯球膜為光罩再進行四氟化碳電漿離子反應蝕刻 450 秒後的電子顯微鏡圖。因光罩的尺寸略小，故得到的柱狀結構也較小。從原子力顯微鏡的截面圖可知此結構高約為 85~125 奈米，直徑約為 135 奈米。

使用電漿感應耦合式反應離子蝕刻可提高蝕刻速率，但仍較文獻中所述的(65°C時約 5nm/s)有極大的差距。目前已知二氧化鈦的蝕刻速率受到溫度極大的影響^{27,28}，主要原因為蝕刻過程中會產生沸點極高的副產物 TiF_4 (一大氣壓下，b.p. 284°C)，此副產物的移除速度大大地影響著二氧化鈦薄膜的蝕刻速率。但目前實驗所使用的 ICPRIE 機台並無法控制溫度，導致實驗的再現性不佳。不過此結果仍充分顯是透過此方式可有效的將聚苯乙烯球或經過氧蝕刻過的聚苯乙烯球圖樣轉移至二氧化鈦薄膜上。

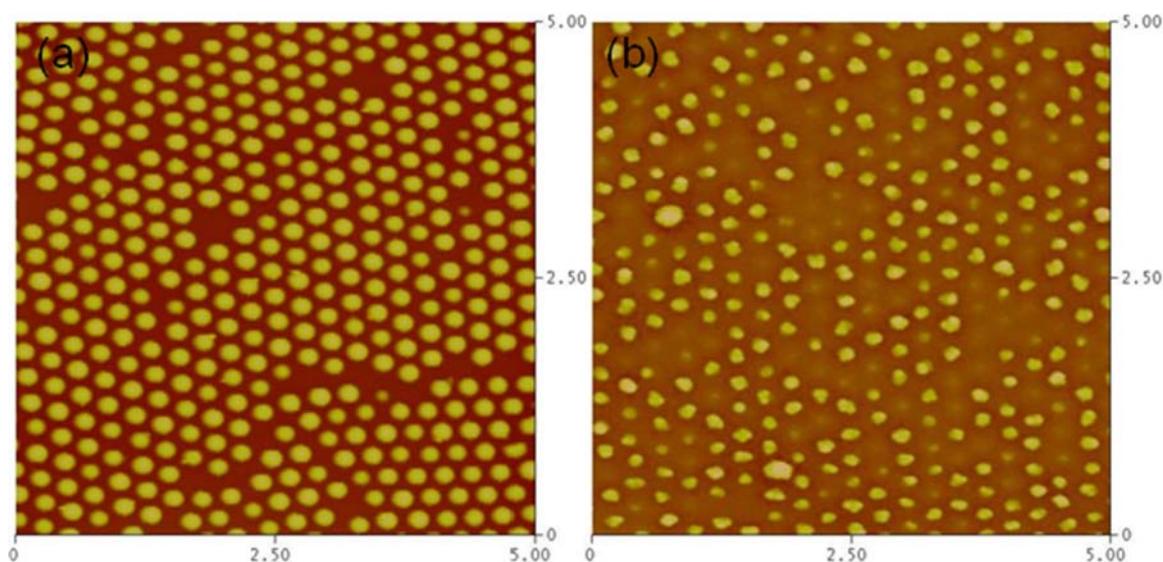


Fig. 4-13 AFM images of before(a) and after(b) CF_4 RIE process

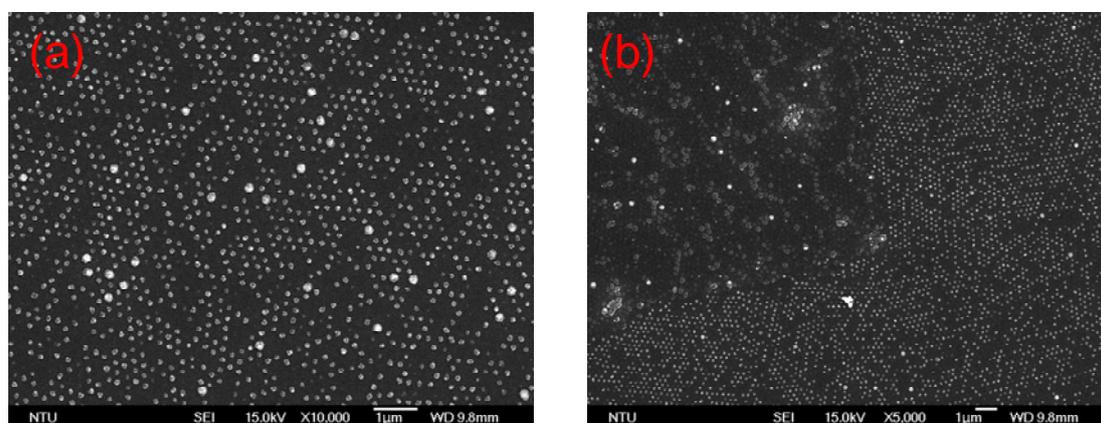


Fig. 4-14 SEM image of nanostructured TiO_2 thin film

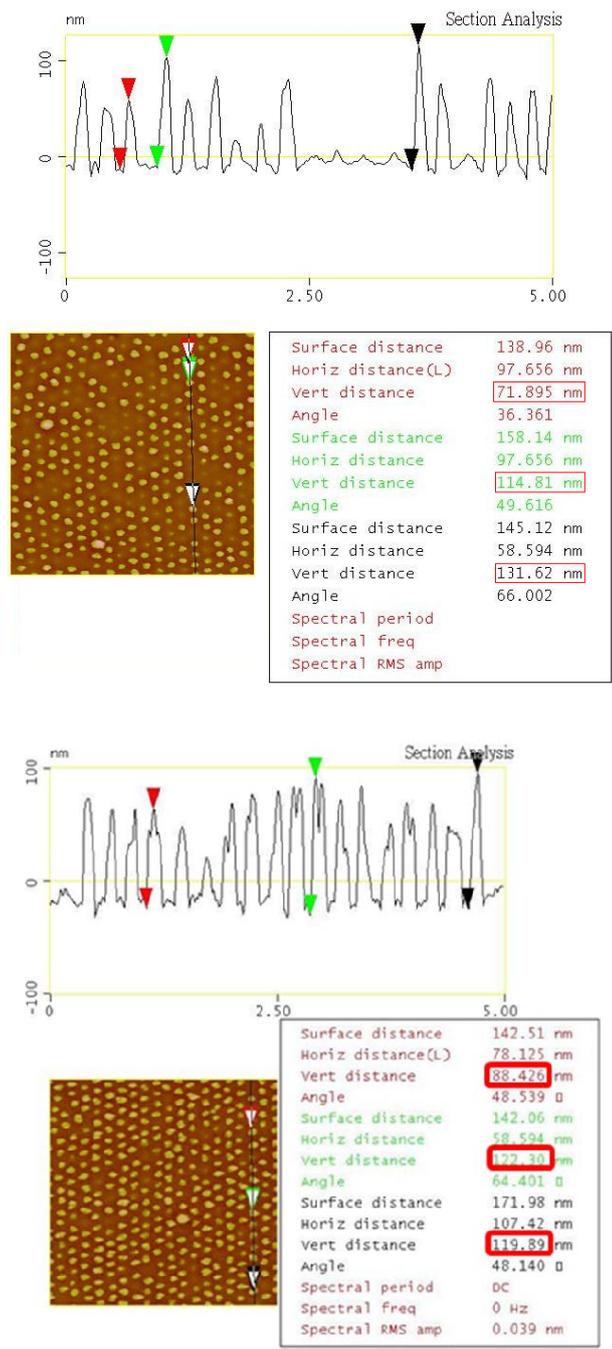


Fig. 4-15 AFM cross section images of nanostructured TiO₂ thin film

為了更進一步提高感應耦合式反應離子蝕刻的蝕刻速率，我們必須提供溫度較高的蝕刻環境。因此我們試著提高運作功率，希望藉此得到高寬比更大的柱狀結構。使用的四氟化碳流量為 50sccm，而壓力為 8 mtorr，功率則提高到 600w 蝕刻 600 秒。所得到的結構如 Fig. 4-15 所示，

雖然蝕刻深度可達 200 奈米以上，但並沒有規則的結構。此結果可能是由於功率過強使聚苯乙烯球被打散或溶化所致

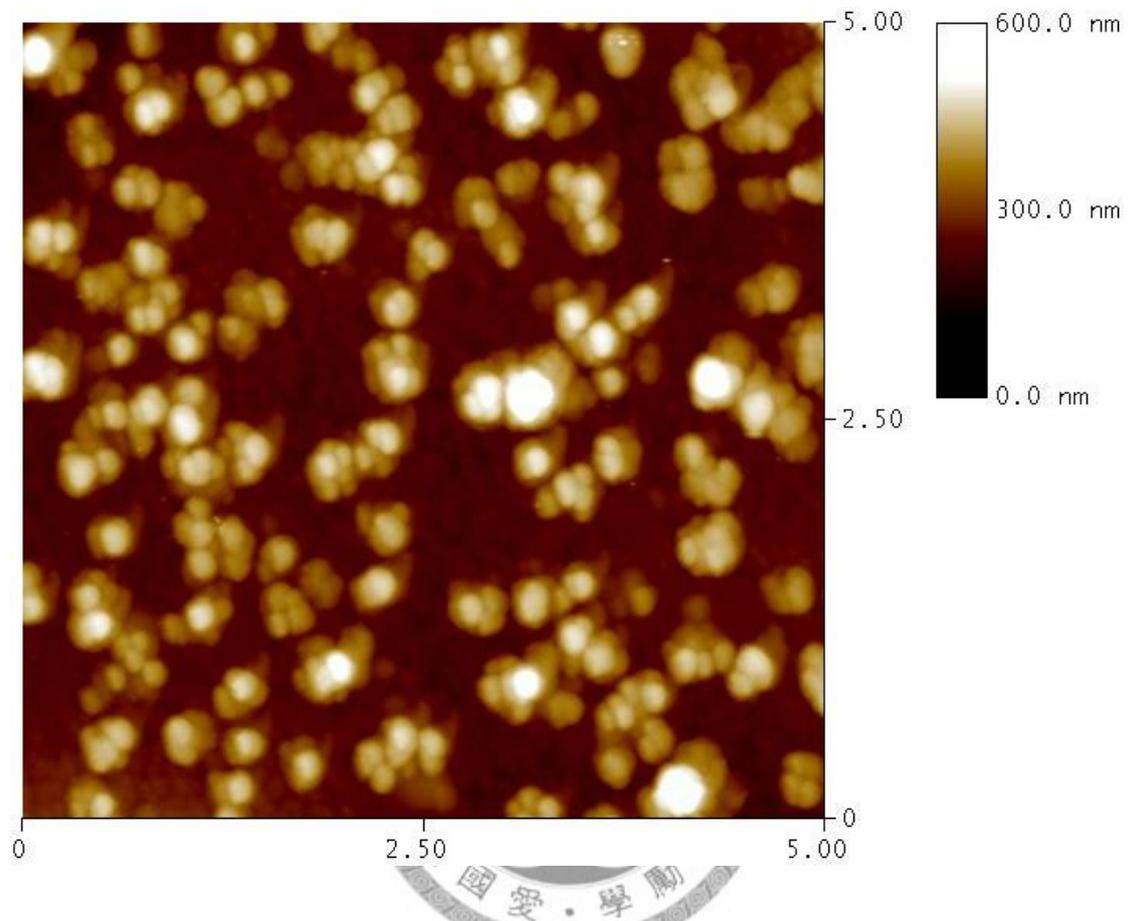


Fig. 4-16 AFM images of TiO₂ film after 600s CF₄ ICPRIE process

第五章 結論

在本研究中，我們試著以奈米球顯影技術結合反應離子蝕刻技術製作出具有奈米結構的銳鈦礦二氧化鈦薄膜。藉由聚苯乙烯球自組裝的性質，我們可以快速地製作出大面積的單層聚苯乙烯球膜。此球膜可透過氧電漿的蝕刻進行調控，並控制其所呈現的周期性結構。所得到的單層聚苯乙烯球膜可作為光罩使用。進一步使用四氟化碳或三氟甲烷反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜可蝕刻二氧化鈦薄膜進而得到具有周期性奈米結構的二氧化鈦薄膜。

利用四氟化碳反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜的過程中，其蝕刻速率與溫度有極大的相依性。但在本研究中所使用的反應性離子蝕刻機台都無法進行溫度的調控，故無法有效地控制蝕刻速率，且往往造成蝕刻速率偏低使得製作的結構高寬比無法提高。

雖然無法有效地控制蝕刻速率，但本研究中仍成功地展現利用奈米球顯影技術及耦合式反應離子蝕刻技術可製作出具有高約為 70~130 奈米，直徑約為 160 奈米，間距約為 120 奈米周期性結構的二氧化鈦薄膜及高約為 85~125 奈米，直徑約為 135 奈米，間距約為 145 奈米周期性結構的二氧化鈦薄膜。而使用一般的反應離子蝕刻也可得到深度 10 奈米以上的奈米結構。

第六章 建議

本研究中成功地展現利用奈米球顯影技術結合反應離子蝕刻技術可製作出具有周期性奈米結構的銳鈦礦二氧化鈦薄膜，目前在文獻中並無其他研究團隊以此方式做過。不過若要進一步地控制所製作薄膜的高寬比及結構的一致性，於下述有幾項建議：

1. 進行反應離子蝕刻時，設法提升對溫度的掌控性。目前市面上大部分的反離子蝕刻都沒有此種功能，但利用四氯化碳反應離子蝕刻二氧化鈦薄膜的蝕刻速率卻與溫度有很大的關係，故若能對溫度進行有效的控制便有望製作出高寬比較大的結構。
2. 嘗試以奈米壓印(Nanoimprint Lithography)製作有周期性奈米結構的二氧化鈦薄膜。奈米壓印技術首先是由 S.Y.Chou²⁹ 教授提出，此壓印技術有著簡易、可大面積製作、解析度³⁰⁻³² 好等優點故受到高度的重視，被廣泛的研究開發其用途，目前主要用於壓印光阻或一些具有可塑性的軟質材料。而本研究中以溶膠-凝膠法製作二氧化鈦薄膜的過程中，二氧化鈦凝膠則有一定的可塑性，可嘗試以此方法製作。若成功地控制製程參數及克服模具脫模所製作出的二氧化鈦薄膜則可能達到更好的一致性、高寬比，且透過不同的模具可製作出各式各樣的周期性結構。

第七章 參考文獻列表

1. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* **1954**, 25 (5), 676-677.
2. Green, M. A.; Emery, K.; King, D. L.; Igari, S.; Warta, W., Solar cell efficiency tables (version 25). *Progress in Photovoltaics* **2005**, 13 (1), 49-54.
3. 林唯芳; 王立義; 戴子安; 陳俊維, 太陽能電池手冊第七章. 台灣電子材料與元件協會 **2008**, 375.
4. Shaheen, S. E.; Radspinner, R.; Peyghambarian, N.; Jabbour, G. E., Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. *Applied Physics Letters* **2001**, 79 (18), 2996-2998.
5. Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J., Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15 (10), 1617-1622.
6. Gur, I.; Fromer, N. A.; Chen, C. P.; Kanaras, A. G.; Alivisatos, A. P., Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Letters* **2007**, 7 (2), 409-414.
7. Wei, Q. S.; Hirota, K.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Design and synthesis of TiO₂ nanorod assemblies and their application for photovoltaic devices. *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (21), 5080-5087.
8. Olson, D. C.; Pirus, J.; Collins, R. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S., Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites. *Thin Solid Films* **2006**, 496 (1), 26-29.
9. Takanezawa, K.; Hirota, K.; Wei, Q. S.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (19), 7218-7223.

10. Ohyama, M.; Kozuka, H.; Yoko, T., Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films* **1997**, *306* (1), 78-85.
11. Peterson, R. B.; Fields, C. L.; Gregg, B. A., Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5114-5118.
12. Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Collins, R. T.; Ginley, D. S., The effect of atmosphere and ZnO morphology on the performance of hybrid poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanofiber photovoltaic devices. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 16670-16678.
13. Lin, Y. Y.; Chen, C. W.; Chu, T. H.; Su, W. F.; Lin, C. C.; Ku, C. H.; Wu, J. J.; Chen, C. H., Nanostructured metal oxide/conjugated polymer hybrid solar cells by low temperature solution processes. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4571-4576.
14. Kwong, C. Y.; Choy, W. C. H.; Djurisic, A. B.; Chui, P. C.; Cheng, K. W.; Chan, W. K., Poly(3-hexylthiophene): TiO₂ nanocomposites for solar cell applications. *Nanotechnology* **2004**, *15*(9), 1156-1161.
15. Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Advanced Materials* **2004**, *16* (12), 1009-+.
16. Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P., Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* **2002**, *295* (5564), 2425-2427.
17. Hultheen, J. C.; Van Duyne, R. P., Nanosphere lithography - A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1995**, *13* (3), 1553-1558.
18. Juang, M. S. D.; Krieger, I. M., Emulsifier-free emulsion polymerization with ionic comonomer. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1976**, *14* (9), 2089-2107.

19. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26 (1), 62-&.
20. Hulteen, J. C.; Treichel, D. A.; Smith, M. T.; Duval, M. L.; Jensen, T. R.; Van Duyne, R. P., Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (19), 3854-3863.
21. Yang, S. M.; Jang, S. G.; Choi, D. G.; Kim, S.; Yu, H. K., Nanomachining by colloidal lithography. *Small* **2006**, 2 (4), 458-475.
22. Fan, Q.; McQuillin, B.; Bradley, D. D. C.; Whitelegg, S.; Seddon, A. B., A solid state solar cell using sol-gel processed material and a polymer. *Chemical Physics Letters* **2001**, 347 (4-6), 325-330.
23. Jiang, P.; Prasad, T.; McFarland, M. J.; Colvin, V. L., Two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals formed by spincoating. *Applied Physics Letters* **2006**, 89 (1), -.
24. Jiang, P.; McFarland, M. J., Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (42), 13778-13786.
25. Jiang, P.; McFarland, M. J., Wafer-scale periodic nanohole arrays templated from two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (11), 3710-3711.
26. Cozzoli, P. D.; Kornowski, A.; Weller, H., Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (47), 14539-14548.
27. Zhang, X. T.; Jin, M.; Liu, Z. Y.; Nishimoto, S.; Saito, H.; Murakami, T.; Fujishima, A., Preparation and photocatalytic wettability conversion of TiO₂-based superhydrophobic surfaces. *Langmuir* **2006**, 22 (23), 9477-9479.

28. Zhang, X. T.; Jin, M.; Liu, Z. Y.; Tryk, D. A.; Nishimoto, S.; Murakami, T.; Fujishima, A., Superhydrophobic TiO₂ surfaces: Preparation, photocatalytic wettability conversion, and superhydrophobic-superhydrophilic patterning. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (39), 14521-14529.
29. Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J., Nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1996**, *14* (6), 4129-4133.
30. Austin, M. D.; Ge, H. X.; Wu, W.; Li, M. T.; Yu, Z. N.; Wasserman, D.; Lyon, S. A.; Chou, S. Y., Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (26), 5299-5301.
31. Chou, S. Y.; Krauss, P. R. In *Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput*, Micro and Nano Engineering Conference 1996 (MNE 96), Glasgow, Scotland, Sep 22-25; Glasgow, Scotland, 1996; pp 237-240.
32. Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J., Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science* **1996**, *272* (5258), 85-87.

