

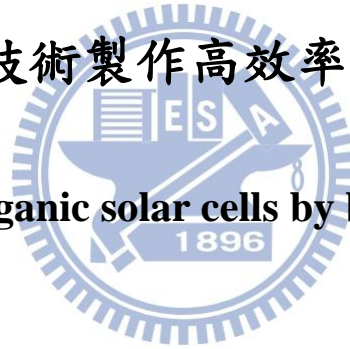
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

以純刮刀塗佈技術製作高效率有機太陽能電池

High efficiency Organic solar cells by blade coating method



研究生：王俊閔

指導教授：孟心飛 教授

中華民國一百零一年六月

以純刮刀塗佈技術製作高效率有機太陽能電池

High efficiency Organic solar cells by blade coating method

研究生：王俊閔

Student : Chun-Min Wang

指導教授：孟心飛 教授

Advisor : Prof. Hsin-Fei Meng

國立交通大學



Submitted to Institute of physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In
Physics

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

以純刮刀塗佈技術製作高效率有機太陽能電池

學生：王俊閔

指導教授：孟心飛

國立交通大學物理研究所 碩士班

摘要

刮刀塗佈技術已經成功應用於有機太陽能電池常見的塊材異質接面材料 P3HT 與 PCBM，其以刮刀塗佈技術的元件效率可達到等同於傳統旋塗慢乾製程。此製程以基板加熱搭配熱風的方式，在短時間內使刮刀塗佈的有機膜層快速乾燥，與傳統旋塗慢乾製程比較，此方式不僅可提升材料使用率，且可以降低製程時間。

因此將此製程方式延伸使用於較高效率的材料，並且使用較低毒性的甲苯做為溶劑，試圖發展出低毒性可量產的有機太陽能電池製程。

關鍵字：有機太陽能電池、純刮刀塗佈技術、塊材異質接面太陽能電池

High efficiency Organic solar cells by blade coating method

Student : Chun-Min Wang

Advisors : Prof. Hsin-Fei Meng

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

Blade coating method has been successfully applied to the bulk heterojunction organic solar cells , and the efficiency of the solar cell by blade coating method can be equivalent to the spin-coating slow drying process. We use the heater and hot air so that the solution to dry. The organic layer of the blade coating rapid drying in a short time. with the traditional spin - coating slow drying process comparison, this way not only can improve material utilization and can reduce the process time.

Therefore this process by an extension of materials used in high efficiency and lower toxicity of toluene as a solvent, in an attempt to develop a low toxicity and can be mass-produced organic solar cell process.

Keywords : organic solar cells 、 blade coating method 、 bulk heterojunction solar cells

誌謝

時光匆匆，碩士班兩年歷程已經步入尾聲，回想當初放榜得知自己考上交通大學時那興奮之情，似乎只是昨天的事情，一轉眼我已經成為交通大學的畢業生。

曾經我還很懷疑自己是否能度過這兩年時光，原因是大學時期的成績一直不是很理想，就像許多人說的，生命總是會自己找到出口，這兩年的風風雨雨，也算是熬過來了。

我覺得非常非常非常非常的幸運能加入這個系所、這個實驗室，原本還以為碩士班兩年會埋首在書本與實驗裡，讓生活枯燥乏味，但是其實並不然，在這段時間我遇到好幾位善待學生的老師，更認識了好多好多的朋友，甚至找到人生旅途的伴侶；我常跟同學們抱怨說，我擔心念研究所兩年之後沒什麼長進，即使如此，我認為這兩年的際遇、交友以及無數的幫助，才是這段日子中，最大的收穫。

很感謝我的指導教授孟心飛老師，還記得當時研究所考試放榜後，隔天就到了交通大學了解各個老師的實驗室，當時許多同學都期盼著可以成為孟老師的學生，但孟老師當日事務繁忙，整日不在辦公室。直到天色已暗，大多數同學都已經離開交通大學時，我見到老師辦公室的燈竟然亮起了，皇天不負苦心人，這才讓我有與孟老師面談的機會，也因此成為孟老師的學生，這也是我與孟老師第一次的邂逅。孟老師平時對學生非常的客氣且友善，於重要考試時都能體諒學生，讓我們有充分的時間準備考試，也常參與實驗室的活動，與學生打成一片，總是笑臉迎人，從不厲聲斥責學生，卻也不失其老師的威嚴，讓我們學生們又敬又愛。記得一年前我開始獨立自己的實驗時，遭逢許多困難與挫折，實驗進行非常不順利，我對於每周的組內會議都非常的擔心恐懼，害怕遭受老師的責罵，但孟老師總是以關切的態度，理性的與我們討論問題，讓我感動萬分。

很感謝實驗室的兩位大家長冉曉雯老師以及洪勝富老師，雖然由於組別的編排，與兩位老師相處的時刻較不多，但還是常受到兩位老師的照顧。記得實驗室出遊的時候，冉老師和我們一起玩桌遊的樣子，如果不告訴別人，人家還以為我們只是同學呢！而洪老師總是喜歡和我們聊家裡的狗狗，看著洪老師的笑容，心裡也不禁溫暖了起來。實驗

室的三位老師，除了在從事研究以及管理實驗室大小事務方面盡心盡力，在帶領學生更是控管得宜，讓身為學生的我們在實驗室能安心快樂的研究，我想這是所有實驗室的學生都能體會到的，因此我將帶著一顆感恩的心畢業，永遠不會忘記老師們如山高的師恩!

很感謝在碩一上下學期都把我量子力學當掉的林俊源老師，雖然在碩二研究工作繁忙之際還要修習量子力學，是一件不輕鬆的事情，但是我清楚知道，一年級時的成績較差，是我自己不用功所造成的，而重修量子力學的過程中，雖然不能說是對這個科目融會貫通，但是也比以往深刻了解許多，讓我重拾自信，因此我也會懷念這兩年修課的時光，感激林俊源老師的教導之恩。

很感謝共同合作且指導過我的余沛慈老師，合作的實驗會議中，常能聽到余老師不同的見解，讓我受益良多。也感謝余老師實驗室的學長以及同學們，這段時間常常幫助我，也常給我實驗上的建議，讓我有更多的機會接觸到不一樣的想法!

很感謝不太照顧我的學長博捷，但是博捷是個很有趣也很有義氣的人，記得碩一時我參加了一個諮商中心的活動，需要找一百個人來晨跑，最不可能來的博捷，竟然來了，讓我受寵若驚；也還記得常常一起打球、喝酒、吃火鍋，雖然你畢業後從來沒有回來探望我們，但是我還是要感謝你。

很感謝對我很兇的學長恩禎，曾經一度很想蓋你麻布袋，但是想想你對我這麼兇，其實也都是為了我好，只能祝你快點與學妹共結連理。

很感謝最要好的學長浩文，記得從最一開始的實驗就是由你帶領我的，這段日子裡，很多實驗室的風風雨雨都發生在你身上，你都很願意與我談心事，把我當作知心朋友，讓我非常感動，雖然有時候你的一些事情我也很想扁你，但是每次一見到你，莫名的就會很想和你說說垃圾話，也就看開了；你也從不把我當學弟看待，而是當作朋友的在照顧我、關心我，真的很謝謝你，祝你往後博士班的日子可以順順利利，並且交到女朋友，然後將來賺大錢記得分我一點。

很感謝可愛的宇帆學姊，最早與妳的接觸大概是碩一時 PLED 組的聖誕趴吧!那時候妳抽到了我準備的交換禮物衛生紙三大條，那時候就看得出來妳是一個很好相處的學姊了!妳雖然平常看起來安安靜靜的，但總是在蝕刻、做實驗的時候和我聊天，也很關

心我的生活，那次新加坡的研究員來參訪時，也多虧了妳的鼎力相助，而那段籌備實驗室室遊和實驗室小梅竹的日子，到現在還是歷歷在目阿!當時與妳討論過程中時常有紛爭，而妳也從來不擺學姊架子，反而常常事後傳訊息向我道歉，讓我深感慚愧，也祝妳往後能事事順心，趕快嫁了吧!!將來賺大錢也記得分我一點。

很感謝很幽默有趣的學長長絃，還記的剛開始覺得你是一個很兇的學長，直到某一次和博捷與你去打球，才發現你是一個很有趣的人，往後你常常參與實驗室的活動，也常常和我們一起煮火鍋、打球，你從不擺學長的架子，總是和我一起說一些垃圾話，讓我笑得合不攏嘴，而在管理機台方面也特別照顧我，讓我好感動；再過一陣子你也將要拿到博士學位了，我相信你一定會成為一個很出色的人，祝你永遠保持著赤子之心，繼續帶給大家歡樂，將來飛黃騰達之時，記得多照顧我一點喔!!

很感謝清大 solar 組的明錕學長、韻茹學姊，我總是去叨擾你們，從學習量測、打墊片、做實驗以及實驗的活動和會議，你們都很支持我，明錕學長總是跟我說說笑笑，韻茹學姊也常常說我是好人，相處起來格外親切，真的很高興在這段日子裡與你們認識、相處，希望將來你們都能事事順利!

很感謝學長洪正，你是一個好親切的人，也總是在實驗中或是實驗室的活動裡，非常的支持我!這些日子裡辛苦你了，謝謝你的幫忙與關心!

很感謝很熱血很活潑的銘志學長，在 119 研究室裡常常能聽到你的笑聲，你也常常關心實驗室大大小小的事情，記得那時候在忙實驗室室遊的時候，你一直幫著我和宇帆，也不斷的提供想法給我們，今年畢業時，更和我們一起狂歡畢業典禮和拍照，這段時間真的很謝謝你的照顧!

很感謝超級無敵好人好事代表永軒，真的是從碩一開始，你就一直照顧我、幫助我，真的很開心能認識你這個好朋友，我們一起聊心事、半夜跑去南寮、一起喝酒、一起玩桌遊、一起種樹，這兩年內我們一起經歷過好多有的沒有的喔!!而在實驗室裡你總是忙碌著許多大小事務，在好多方面你都是我學習的榜樣，說真的，除了豬哥這點，我再也無法挑出你什麼毛病了 XD 很感謝你在考量力的時候都特別照顧我，催促著我去圖書館念書，還會主動指導我一些很重要的細節，能畢業真是多虧了你!這兩年只要能在學校

或是實驗室看到你，就會讓我覺得很安心，有你在總是我總是沒什麼好害怕的了!這兩年真是謝謝你了，希望將來還能保持聯絡，當一輩子的朋友。

很感謝很霸氣的寅初哥，這兩年跟你一起瞎混實在是太快樂了!!記得碩一剛開始我還不太常出現在資訊館的研究室，原本擔心沒辦法融入大家，但是你常常可以把氣氛搞得很嗨，讓我很快地就在物理所和大家都變熟了!聽到你的笑聲就會讓大家覺得都好快樂，所以我好懷念碩一大家一起待在 319 研究室的時光阿!!那時候常常一句”欸!要不要打一發?”，然後大夥就會開始大吼大叫的廝殺 XD。這兩年中常常和你私下聊一些兒女私情之事，我真的很高興你願意告訴我，你心裏的事情，真的是”罵記”阿!!我想，將來如果講到”搓揉”這兩個字的時候，你我都將會心一笑的想到彼此吧!哈哈!這段時間真的很謝謝你對我的照顧以及支持，將來一定要保持聯絡，當一輩子的朋友，然後一起去ㄅㄨ。

很感謝很謙虛有趣的烜哥，很可惜升上碩二之後各自忙各自的實驗、研究，我們也很少像以前碩一時常常一起在研究室念書念到很晚了，好懷念以前的時光，還記得那次隔天要考統力，我們還在半夜三點多因為看月偏食遇到，結果就一起到學校念書準備考試了，現在想起來，當時多虧了你不斷的指導我，不然統計力學這一科真的是好頭痛阿!烜哥真的是很有趣的人，每次看到你都讓我忍不住大叫”烜烜”，然後就會讓我好開心!!謝謝你的照顧，畢業後一定要保持聯絡喔!!

很感謝一直以來的室友推車哥何星漢、劉冠顯，雖然碩二之後我們彼此都搬離宿舍了，但是我仍然很想感謝你們在碩一時對我的幫助，推車常常陪我騎著車去兜風散心，我會很懷念你在機車上大聲唱歌的模樣；常常跟冠顯聊到實驗室或是學校的事情，你都會站在我的立場陪我一起憤怒，現在想起來真的是很窩心，各自分飛了，將來你們一定要幸福喔!!

很感謝碩二這一年一直陪伴在我身邊的珮珮，陪我一起抱怨、搞笑、念書，很多無法登上檯面的酸甜苦辣都是妳與我共同承擔，妳真的是一個很善解人意的女孩，真的非常謝謝妳!

很感謝大學室友囧諭和信良，碩班兩年之中，一有空閒都去找你們聚會，讓自己心情放個假，和你們相處很輕鬆自在，也各有彼此的夢想，更是無私的分享自己的想法和看法，也祝你們未來一帆風順囉！

最後，很感謝實驗室裡的一大群兄弟姊妹，無論是 PLED 組的大家還是電晶體組的大家，抑或是 Sensor 組的幾個罵記，當然還有辛苦的助理們和眾多可愛的學弟妹們，其實大家都對我十分的照顧、萬分的體諒，小弟這兩年真是麻煩你們大家了，也相信好人有好報，你們將來一定會有好報的!!!謝謝你們!!我愛你們!!!



2012 年實驗室尾牙合照

目錄

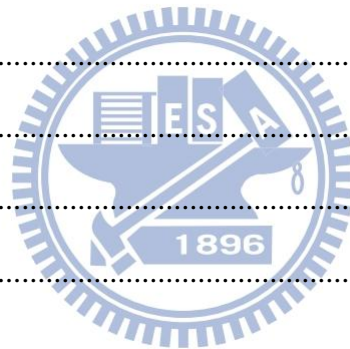
摘要	i
Abstract.....	ii
誌謝	iii
目錄	viii
表目錄	x
圖目錄	xi
Chapter1 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 有機太陽能電池發展與簡介	1
1-3 研究動機.....	4
1-4 論文架構.....	5
Chapter2 有機太陽能電池基礎理論	6
2-1 有機太陽能電池基礎理論	6
2-1-1 電荷在有機分子間傳遞.....	6
2-1-2 電極與有機層間的注入電流.....	7
2-2 太陽能電池基礎理論	9
2-3 太陽能電池基本參數.....	11
Chapter3 元件製程、量測、材料介紹	16
3-1 有機太陽能電池製作流程	16
3-1-1 製作 ITO 玻璃基板圖樣定義	16
3-1-2 元件製作流程.....	18
3-1-3 陰極蒸鍍.....	21
3-1-4 元件封裝.....	22
3-2 太陽能電池光電性量測	23
3-3 有機材料介紹	23

Chapter4 實驗設計與結果分析	28
4-1 實驗簡介與構想	28
4-2 指叉狀元件測試	29
4-2-1 以奈米小球遮罩製作指叉狀結構	30
4-2-2 製作孔洞化鋁之遮罩製作指叉狀結構	38
4-2-3 指叉狀結構元件測試	42
4-3 低能隙材料 POD2T-DTBT 純刮刀測試	46
4-3-1 以氯苯為溶劑純刮測試	46
4-3-2 以甲苯為溶劑純刮測試	50
4-4 高效率材料 PBDTTT-C-T 測試	58
4-4-1 旋轉塗佈測試	58
4-4-2 純刮測試	62
4-5 刮刀塗佈應用測試	70
4-5-1 小分子材料成膜測試	70
4-5-2 大面積成膜測試	86
Chapter5 結論	90
5-1 有機太陽能電池	90
5-2 小分子材料塗佈與大面積塗佈	90
5-3 未來與展望	90
參考文獻	91



表目錄

表格 4-1.....	34
表格 4-2.....	34
表格 4-3.....	34
表格 4-4.....	36
表格 4-5.....	40
表格 4-6.....	43
表格 4-7.....	45
表格 4-8.....	47
表格 4-9.....	49
表格 4-10.....	51
表格 4-11.....	52
表格 4-12.....	54
表格 4-13.....	55
表格 4-14.....	57
表格 4-15.....	59
表格 4-16.....	61
表格 4-17.....	63
表格 4-18.....	65
表格 4-19.....	67
表格 4-20.....	69
表格 4-21.....	71
表格 4-22.....	74
表格 4-23.....	78
表格 4-24.....	81



圖目錄

圖 1 單層有機太陽能電池結構圖	2
圖 2 雙層有機太陽能電池結構圖	3
圖 3 混合型有機太陽能電池結構圖	3
圖 4 buck heterojunction 內部型態示意圖	4
圖 5 聚乙炔結構圖	6
圖 6 電子在有機半導體中跳躍示意圖	7
圖 7 激子拆解示意圖	9
圖 8 太陽能電池 PN 界面	9
圖 9 理想太陽能電池之等效電路	10
圖 10 理想太陽能電池 I-V 曲線圖	10
圖 11 實際太陽能電池之等效電路圖	11
圖 12 理想及實際太陽能電池 I-V 曲線圖	11
圖 13 太陽能電池 I-V 曲線以及各參數示意圖	12
圖 14 短路時材料和電極間能帶圖	13
圖 15 太陽能光譜圖	14
圖 16 ITO 基板定義示意圖	17
圖 17 PEOBT 塗佈區域示意圖	18
圖 18 PEDOT 塗佈側視圖	18
圖 19 旋轉塗佈示意圖	19
圖 20 刮旋塗佈示意圖	20
圖 21 純刮刀塗佈示意圖	20
圖 22 主洞層塗佈區域示意圖	21
圖 23 電極蒸鍍區域示意圖	22

圖 24 元件封裝示意圖	22
圖 25 量測系統示意圖	23
圖 26 PEDOT : PSS 結構式.....	24
圖 27 P3HT 結構式.....	25
圖 28 PCBM-C61 結構式	25
圖 29 POD2T-DTBT 結構式	26
圖 30 PCBM-C71 結構式.....	27
圖 31 PBDTTT-C-T 結構式.....	27
圖 32 主動層指叉狀結構示意圖	29
圖 33 以奈米小球製作指叉狀結構構想流程圖	30
圖 34 小球分佈之 SEM 影像.....	32
圖 35 製做鋁孔洞化遮罩示意圖	38
圖 36 指叉狀結構元件 I-V 曲線圖.....	43
圖 37 POD2T-DTBT 元件最佳化 I-V 曲線圖.....	47
圖 38 POD2T-DTBT 元件最佳化(二)I-V 曲線圖	49
圖 39 POD2T-DTBT 以甲苯為溶劑刮膜白霧照	51
圖 40 POD2T-DTBT 不同基板溫度之 I-V 曲線比較.....	52
圖 41 POD2T-DTBT 刮刀速度改變對應之成膜照片	54
圖 42 POD2T-DTBT 刮刀速度改變對應之 I-V 曲線圖	54
圖 43 POD2T-DTBT 有無條紋對應之 I-V 曲線圖.....	55
圖 44 POD2T-DTBT 刮刀塗佈單次及雙次 I-V 曲線圖	57
圖 45 PBDTTT-C-T 旋轉塗佈元件 I-V 曲線	59
圖 46 PBDTTT-C-T 提高溶液溫度之元件 I-V 曲線	61
圖 47 PBDTTT-C-T 以甲苯為溶劑之元件 I-V 曲線	63
圖 48 PBDTTT-C-T 以二甲苯為溶劑之元件 I-V 曲線	65
圖 49 PBDTTT-C-T 以氯苯為溶劑改變刮速之元件 I-V 曲線.....	67



Chapter1 緒論

1-1 前言

由於現代人類生活已經與能源息息相關，石油、煤礦以及天然氣更成為生活中不可或缺的能源，而這些天然資源除了在地球上分佈不均之外，更有無法永續利用、產生污染等等的缺點，因此尋找綠色環保的能源已經成為許多國家積極追尋的目標，而太陽能電池產業更在近幾十年內迅速的發展起來。

太陽能電池被認為非常有機會能成為最主要的替代能源，而能源物料價格逐漸上漲，能源危機迫使相關研究學者必須在短時間內研發出低成本且高效率的太陽能電池，然而，目前許多研究者在無機太陽能電池中不斷的突破發展，使太陽能電池的市場逐漸被建立起來，而有機太陽能電池雖然發展較緩，但其具備有更低成本、更快速製程等天生優勢，使得有機太陽能電池具非常大的潛力。

因為轉換效率的因素，因此市面上的產品都已無機太陽能電池為主，但觀察有機太陽能電池的發展，其承繼了無機太陽能電池豐富的理論與經驗，搭配其天生的優勢，未來將有可能取代無機太陽能電池。

1-2 有機太陽能電池發展與簡介

在 1950 年代，隨著科學家對半導體物理性質的瞭解，人類在半導體加工的技術因而大幅進步，第一個太陽能電池誕生於 1954 年^[1]，美國的貝爾實驗室摻雜入一定量的雜質，使元件對光更敏感，當時的效率已經可以達到 6%，太陽能技術的時代也從此開始，而今日太陽能電池效率已可達到 24%^[2]，非常接近理論預測的數值。

1960 年代，在美國發射的人造衛星，已經大量使用太陽能電池當作其動力來源，是當時太陽能電池最先進的應用之一，但尚未應用在民生用途；而由於人類大量的開

採自然能源資源，在 1973 年爆發了石油危機，各國紛紛察覺能源開發的重要性，其中太陽能電池受到相當比例的重視，先進國家也積極開發能普及於民生的太陽能電池技術。

經過多年發展，太陽能電池分為許多種類，以矽為基材的就有單晶矽、多晶矽與非晶矽三種太陽能電池，另外還有半導體化合物薄膜電池以及有機太陽能電池，以目前產業界還是有矽基材太陽能電池為主，因其能量轉換效率最高且技術也最成熟，不過基於成本及產量考量，有機太陽能電池也逐漸受到重視。

由結構來區分有機太陽能電池的發展，依序可分為單層(single layer)、雙層(bilayer heterojunction)、混合型(bulk heterojunction)、ordered bulk heterojunction 等種類^[3]。

單層有機太陽能電池結構可由圖 1 所示^[4]，陽極通常為透明的電極，如銦錫氧化物(ITO)，而陰極常使用低功函數的金屬，如鈣/鋁或是氟化鋰/鋁。當主動層被光照射時，主動層吸收光子能量產生激子，此激子需要克服數十毫伏特的束縛才能拆解為電子與電洞，也就是說只有在空乏區的激子才會受到電場幫助順利拆解成為光電流。實際例子中，這類的單層有機太陽能電池的工作電壓只有 0.2V 且效率極低，這是因為陰陽兩電極的功函數差異所產生的內建電場強度太低，無法完全的拆解電子電洞對，而拆解效率關係著元件效率，因此發展出了雙層結構。

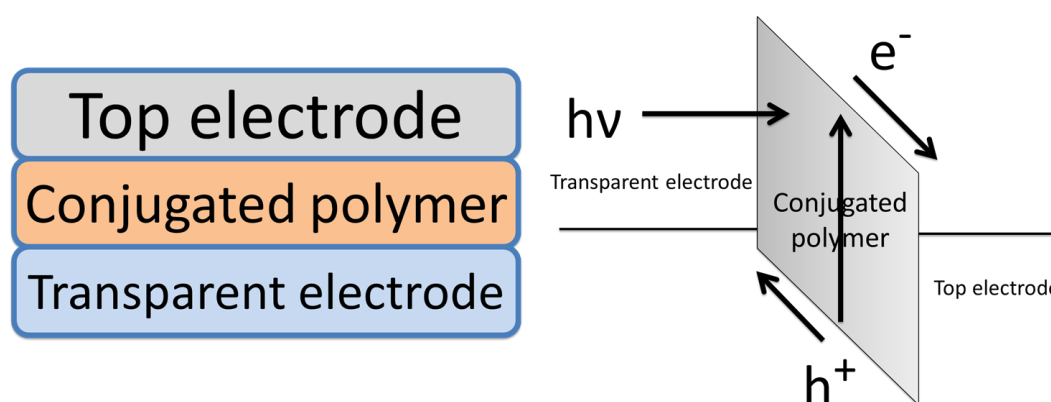


圖 1 單層有機太陽能電池結構圖

雙層結構如圖 2 所示，利用兩種材料的電子親合能(electron affinity)與電離能(ionization energy)的差距，幫助激子能更輕易的被拆解為電子電洞，並提升效率。但此

結構僅僅於兩材料的異質界面才能使激子順利被拆解，而主動層中大多數的激子因為離界面處太遠，以至於在擴散的過程中，電子與電洞迅速的互相復合，無法順利形成光電流，因此發展出混合型的結構^[5]。

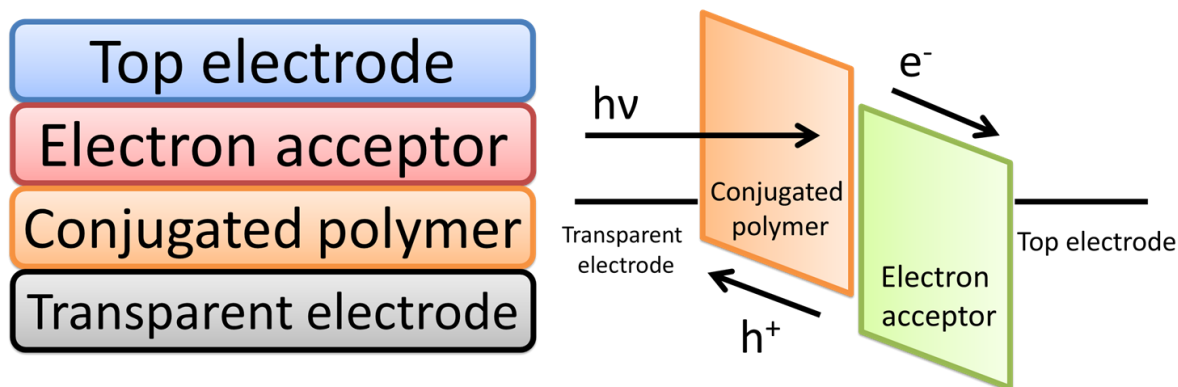


圖 2 雙層有機太陽能電池結構圖

混合型結構是將兩種不同材料不分層的混合在一起，結構如圖 3 所示，兩材料在混合的型態中如圖 4，相互糾結纏繞因而形成更多更大的拆解界面，也減少了擴散到電極的距離，因此增加了激子拆解的效率且降低復合的機率。

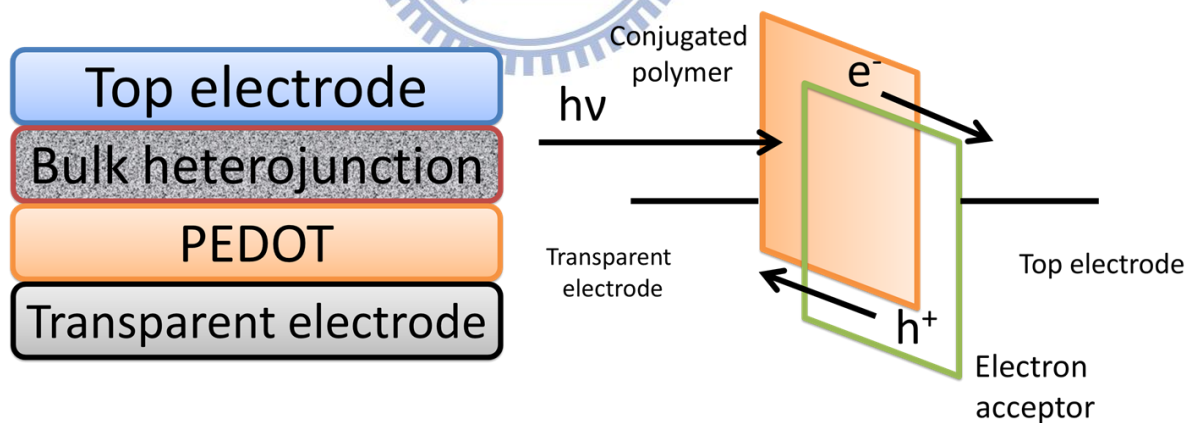


圖 3 混合型有機太陽能電池結構圖

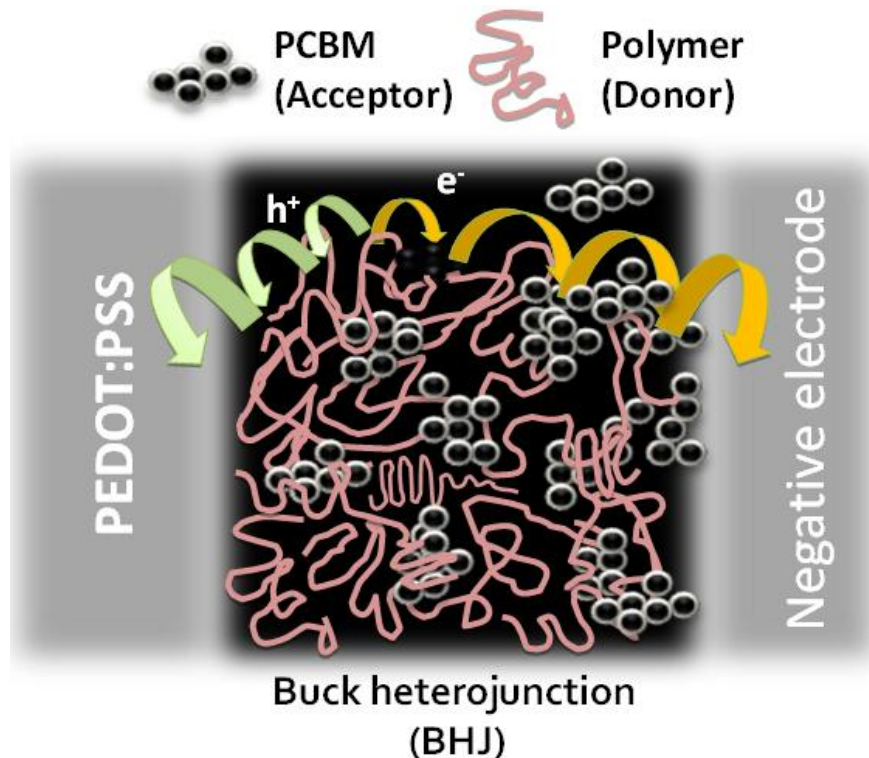


圖 4 buck heterojunction 內部型態示意圖

1-3 研究動機

本實驗室多年以來一直致力於有機半導體的溶液製程，更研發出了獨特的刮刀塗佈技術，在過去的經驗中，溶液製程比蒸鍍製程更節省材料，而在溶液製程中，刮刀塗佈技術又能大大的增加材料的使用率，而且在填入奈米孔洞以及微結構包覆性方面，都有比傳統旋轉塗佈更加出色，更重要的是，傳統溶液製程往往受限於雙層互溶的影響，無法製作出理想的多層結構，而刮刀塗佈技術搭配快乾的製程，使得互溶的問題有了顯著的解決與進展，也因為刮刀塗佈技術有以上這些優勢，實驗室的同仁正積極研究更穩定、更成熟的刮刀成膜技術。

有鑑於刮刀塗佈的優點，本實驗室已經嘗試以刮刀塗佈製作太陽能電池，於 P3HT 混合 PCBM 的系統中，已經可達到與傳統旋轉塗佈慢乾製程相同的最佳效率^[6]，這意味著更省材料與製程時間的刮刀塗佈有機會應用在混合式的太陽能電池。

吸收光譜的波段對於太陽能電池相當的重要，有機太陽能電池與矽晶太陽能電池最主要的差異在於近紅外線的吸收，因此目前有機太陽能電池尚無法在產業界競爭，其主要原因為轉換效率受到吸收光譜的影響遠不如矽晶太陽能電池，因此越來越多科學家致

力於發展 low band-gap polymer 材料^{[7][8][9]}，企圖增加近紅外光波段的吸收，達到提升光電流。

新加坡陳志寬老師團隊發表了一支 low band-gap polymer 材料，POD2T-DTBT^[10]，我們將利用刮刀塗佈應用於此材料，並且搭配低毒性的甲苯當作溶劑，探討其是否具有量產價值。另外我們也將以高效率的材料，以甲苯、二甲苯為溶劑，搭配刮刀塗佈技術嘗試製作出有量產潛力的太陽能電池。

1-4 論文架構

本論文於第一章將簡單介紹有機太陽能電池的發展，以及本實驗室的特點，並且說明研究動機。第二章將詳細說明太陽能電池的基礎理論，並且介紹有機半導體的基礎理論。第三章將說明實驗的操作過程、設備、量測系統、材料特性等，並清楚交代實驗中各種不同的塗佈技術的差異與比較。第四章則進入本論文的主要實驗，內容包含了實驗條件、實驗過程、實驗數據分析以及討論，並探討不同條件造成的結果因素。第五章則替整篇論文做一個總結。最後將附上本篇論文所有的參考資料。



Chapter2 有機太陽能電池基礎理論

2-1 有機太陽能電池基礎理論

2-1-1 電荷在有機分子間傳遞

常見的有機薄膜屬於非晶型(amorphous)，沒有連續的能帶，而電荷在有機層中的傳遞，依靠著未定域化的 π 電子，這些 π 電子存在於有機薄膜的結構中，雖然較為自由，但是仍然被侷限在分子內。

常見的有機分子多為許多碳原子由單鍵、雙鍵共同組成，若單鍵雙鍵交互相間則稱之為共軛，最簡單的共軛高分子結構為聚乙炔，其結構如圖 5 所示。

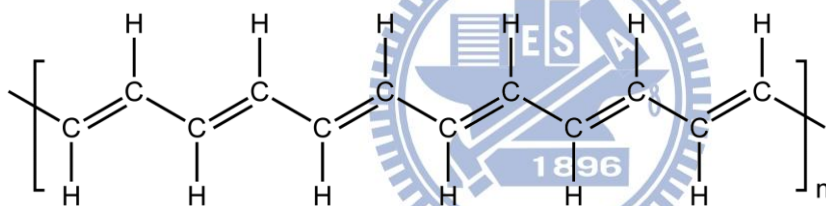


圖 5 聚乙炔結構圖

對於碳原子而言，外層四個未鍵結的電子分別為三個 SP^2 軌域以及一個 P_z 軌域，相鄰碳原子的 P_z 軌域以波函數描述之，會互相重疊而形成未定域化的 π 鍵，而 σ 鍵與 π 鍵形成雙鍵。因此，這些形成 σ 鍵的電子形成主鏈的架構，並決定高分子的機械性質；而 π 電子在未定域於主鏈上，具有較大的游離能，故決定共軛高分子的電性，其濃度與移動速度也決定著有機共軛高分子的導電度。此外，藉由摻雜也能提高有機共軛高分子的導電度。

電荷在有機分子內的傳遞現象習慣用跳躍式(hopping)理論解釋^[11]，意即為電子受到電場的激發至分子的LUMO(lowest unoccupied molecular orbital, 最低未佔有分子軌域)，再跳躍至另一個分子LUMO能階，使得電荷可在有機分子間傳遞，如圖 6 所示。

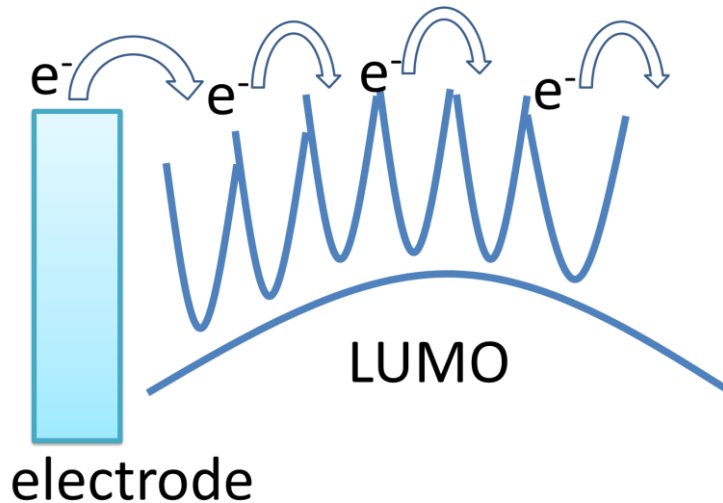


圖 6 電子在有機半導體中跳躍示意圖

2-1-2 電極與有機層間的注入電流

當電流由金屬電極注入有機層時，兩者的接觸界面之能障非常小時，稱之為歐姆接觸面(Ohmic contact)，其最大電流將會由空間的電荷所限制，即為空間電荷限制電流(space-charge limited current, SCLC)；反之，若兩者接觸界面之能障非常大時，稱之為(Schottky contact)，界面注入的電流遠小於空間限制電流，最大電流將會受到界面特性所控制，此即為界面注入限制電流(junction-injection limited current, JILC)。

i. 空間限制電荷電流 SCLC

如歐姆接觸面，當界面的能障較小時，載子在界面處的傳遞不受到能障的限制，材料本身的導電特性影響著主要的電流大小，注入有機層的電荷總數多於可接受的量時，載子產生的速度比傳輸的速度快，因此載子將會堆積於材料中，形成空間電荷，因而限制注入的電流大小，此現象稱為空間電荷限制(Space-Charge Limited Current, SCLC)，常見於電荷遷移率較低的材料。假設材料電荷遷移率為一定值，且沒有電荷陷阱(trap)，在固定的電場中，元件的電流密度與厚度 d 有關，其關係可由循 Mott-Gurney 法則^[12]表示，

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$$

式 2-1

由上式電流密度與厚度 d 三次方成反比，由此可知膜厚為影響著元件電流的重要指標。

電荷遷移率一般而言是電場的函數，電場越大時越容易克服能障，若考慮此則可將式 2-1 修正為下式 2-2^[13]，此時電流密度則與電場 E 以及材料特性參數 β 有關。

$$J \sim \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{d^3} e^{0.89\beta E^{\frac{1}{2}}}$$

式 2-2

(ϵ :介電常數、 ϵ_0 :真空電容率、 μ :遷移率、 μ_0 :電場為零時的遷移率、 V :偏壓、 d :元件厚度、 β :電場影響遷移率的參數，與材料特性有關。)

ii. 界面注入限制電流 JILC

用 Richardson-Schottky 熱注入理論^[14]和 Fowler-Nordheim 穿隧理論，可解釋能障太大時，載子注入受到界面限制的影響。熱注入理論說明載子注入需要足夠的熱能，才能克服金屬電極與有機層間的能障，因此電流密度大小與溫度相關，其關係式如下：

$$J_{RS} = AT^2 \exp \left[- \frac{\Delta - F^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}}{kT} \right]$$

式 2-3

當電場越來越大，能帶將會傾斜，能障厚度將會變薄，載子開始有機會穿隧(tunneling)注入有機層，其關係式如下^[15]：

$$J_{FN} = BF^2 \exp \left[\frac{4(2m_{eff})^{\frac{1}{2}} \Delta^{\frac{3}{2}}}{3heF} \right]$$

式 2-4

(T :溫度， F :電場， k :波茲曼常數、 Δ :電場為零時的注入能障、 m_{eff} :有效電子質量， A 、 B 皆為常數。)

以上的理論皆為沿用無機半導體之理論，而有機半導體中電荷之傳遞以跳躍式理論描述，因此需引入修正方程^{[16][17]}。

2-2 太陽能電池基礎理論

太陽能電池為一受光後能將光子能量轉為電能的元件，元件受光後能產生並輸出電壓電流，而太陽能電池發電是依據著愛因斯坦的光電效應，電磁波照射導體或是半導體使自由電子獲得能量產生電流的現象。太陽能電池最簡單的結構為一個 PN 結構，即是一個 P 型半導體與 N 型半導體界面所組成的結構，當太陽光照射時，光子能量若大於其材料能隙大小，就能激發出激子(exciton)，激子為一個電子電洞對(electron-hole pair)，當激子受到 PN 結構內建電場的影響而堆積在兩端，此時若分別由陰陽兩極形成一個迴路則可導出電流。由材料區分，我們可以將太陽能電池大體分為兩類，無機太陽能電池與有機太陽能電池，無機太陽能電池介電係數高，束縛能較小，激子容易在室溫拆解成電子與電洞，反之，有機太陽能電池介電係數較低，電子電洞對需在復合(recombination)之前倚靠著空乏區的內建電場(build-in electric field)形成自由電子電洞，並且導出形成電流，如圖 7。於電池外接於依負載 R_L ，當負載為零時之電流則為太陽能電池照光形成之光電流如圖 8。

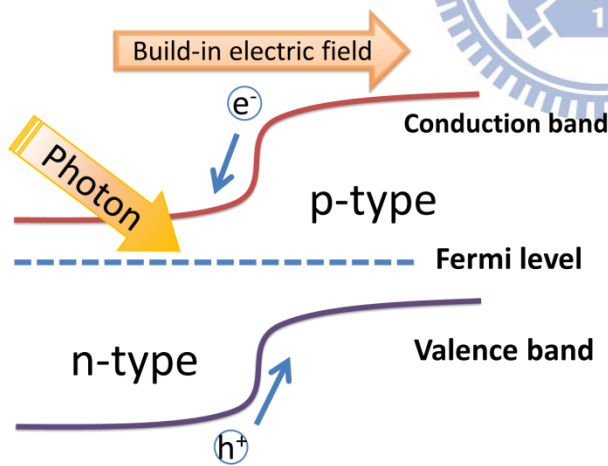


圖 7 激子拆解示意圖

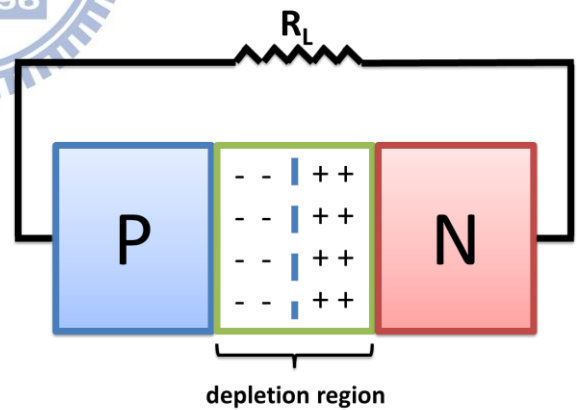


圖 8 太陽能電池 PN 界面

理想太陽能電池等效電路如圖 9 所示，二極體為 PN 界面，在固定功率的光照下所產生之光電流為 I_{ph} ，而未照光所量測之電流為 I_d ，即為暗電流(dark current)。電流與電壓的關係式可由式 2-5 所示，若由疊加原理，可得照光之二極體電流電壓關係式，如式 2-6。理想的太陽能電池曲線如圖 10 所示。

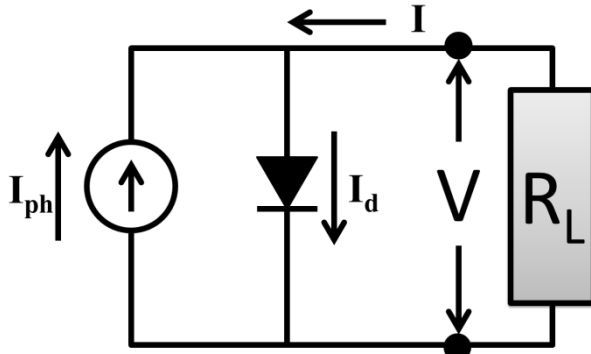


圖 9 理想太陽能電池之等效電路

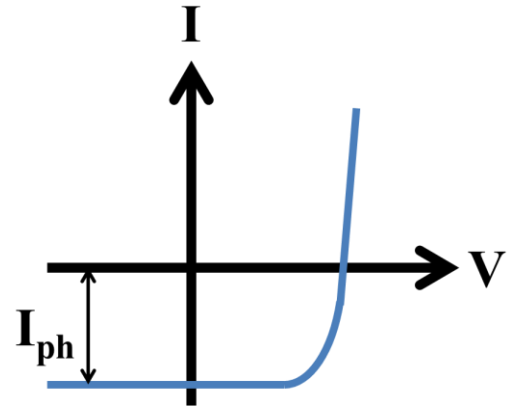


圖 10 理想太陽能電池 I-V 曲線圖

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV_d}{k_b T}\right) - 1 \right]$$

式 2-5

$$I = I_d - I_{ph} = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV_d}{k_b T}\right) - 1 \right] - I_{ph}$$

式 2-6

然而實際上 PN 接面在不同偏壓下會有淨載子復合的情形，另外還有高階注入 (high-level injection) 等影響，因此加入理想因子(ideal factor)n 修正。實際的太陽能電池更需考慮基板阻值(bulk)、串聯電阻(series resistance)、電極之歐姆接觸(ohmic contact)和漏電流等效應，使式 2-6 修正為式 2-7，而修正後等效電路與 I-V 曲線如圖 11 和圖 12 所示^[18]。(基板阻值、歐姆接觸等由串連之電阻 R_s 表示，漏電流則由並聯之 R_{sh} 表示。)

$$I = I_0 \left\{ \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nk_b T} - 1\right] \right\} + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_{ph}$$

式 2-7

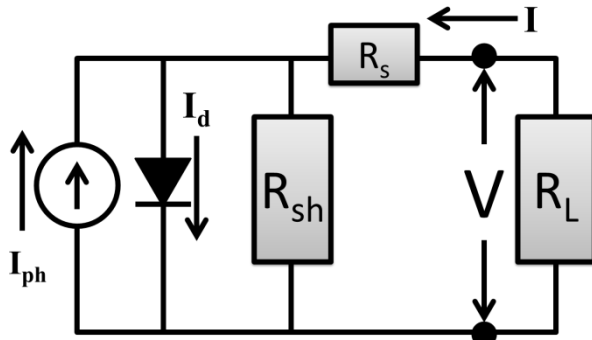


圖 11 實際太陽能電池之等效電路圖

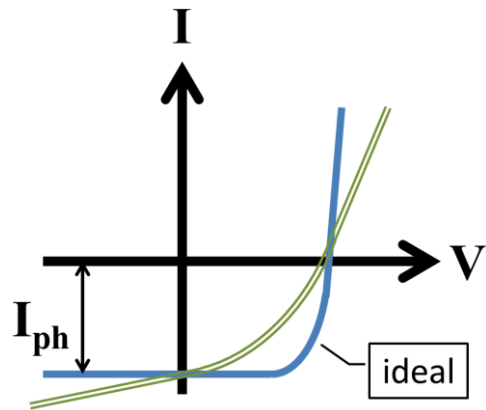


圖 12 理想及實際太陽能電池 I-V 曲線圖

由圖 12 比較可發現，實際的太陽能電池於逆偏時，因為漏電流的影響使電流不為定值，並且因為串聯電阻的影響，光電流隨著電壓增加而降低；在太陽能電池元件啟動後(turn on)，I-V 曲線因為串聯電阻斜率變小。

2-3 太陽能電池基本參數

量測太陽能電池，通常我們可以得到以下幾個參數：開路電壓(open-circuit voltage, V_{oc})、短路電流(short-circuit current, I_{sc})、短路電流密度(short circuit current density, J_{sc})、填充因子(fill factor, FF)、能量轉換效率(power conversion efficiency, PCE)及外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)，以下將詳細說明。

(1) 開路電壓

當電池外接電路為開路時，可視為外接負載無窮大，此時電流為零而測量之電壓值為開路電壓。此時外加偏壓與內建電場互相抵消，內部載子無法受到內建電場而拆解分離，因此此時電流為零，此電壓值即為開路電壓。

(2) 短路電流

當電池外接電路為短路時，可視為外接負載為零，此時無外加偏壓，元件因為陰陽兩極功函數不同產生一內建電場，電子與電洞可被拆解且向兩電極飄移而出，此時電流即為短路電流。若不考慮二極體的漏電流效應，此時的電流即為太陽能電

池的光電流。若考慮電池受光面積，可以短路電流密度(short circuit current density, J_{sc})表示之。

(3) 填充因子

太陽能電池於某一負載時可獲得最大的輸出功率(maximum power, P_{max})，由最大輸出功率點，可得知最大功率電流(I_{max})和最大功率電壓(V_{max})，式 2-8。填充因子便可由最大輸出功率與開路電壓、短路電流相除得到，如式 2-9。值越大代表元件越接近理想的太陽能電池。對於有機太陽能電池而言，值通常在0.2~0.7左右。

$$P_{max} = I_{max}V_{max}$$

式 2-8

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{\text{area A}}{\text{area B}}$$

式 2-9

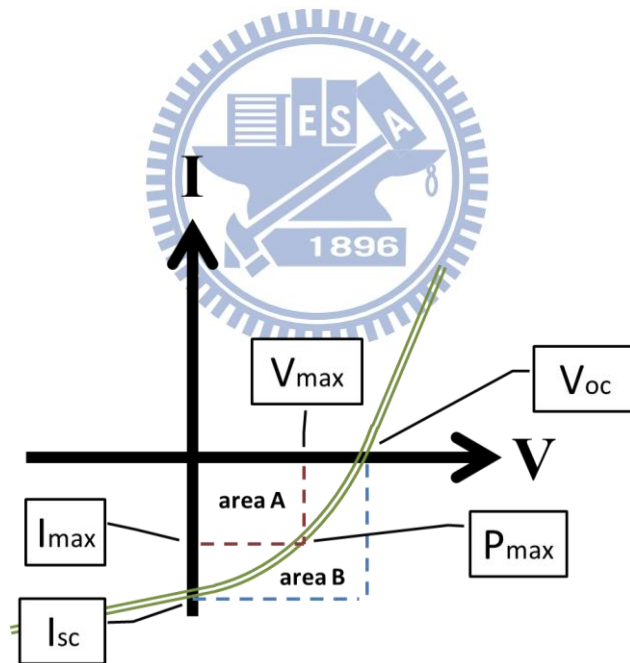


圖 13 太陽能電池 I-V 曲線以及各參數示意圖

(4) 能量轉換效率

能量轉換效率 η 為最大輸出功率與最大輸入功率的比值，如式 2-10，即為光能轉換成電能的效率。

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{oc} \times I_{sc}}{P_{in}}$$

式 2-10

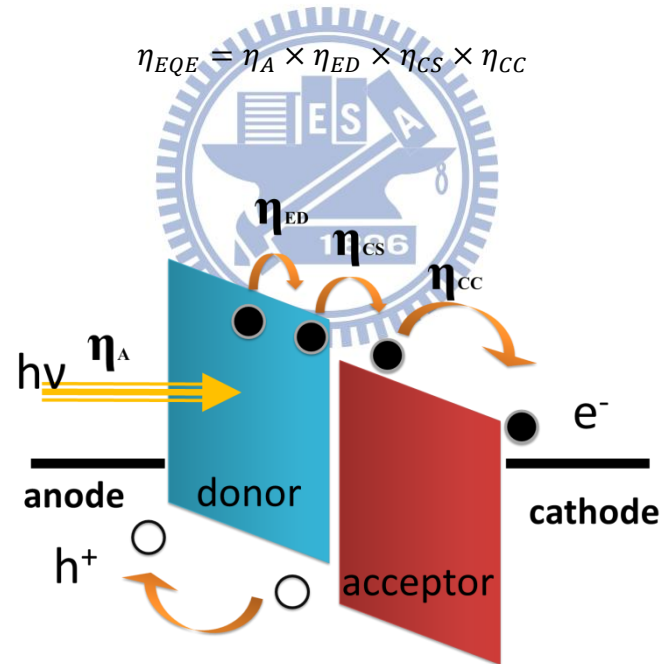
(5) 外部量子效率

由入射太陽能電池的光子數目與元件照光產生之光電流，可計算光子轉換成電子的轉換效率，此效率即為外部量子效率或IPCE(incident photo-to-electron conversion efficiency)，由式 2-11可知道，當入射光為穩定之光源，此時外部量子效率只與入射光的波長、功率和短路電流有關，和開路電壓、填充因子無關。

$$EQE = \frac{\frac{I_{sc}}{q}}{\left[\frac{P_{in}}{1240/\lambda} \right] \times q} = \frac{1240 \times I_{sc}}{\lambda \times P_{in}}$$

式 2-11

若由 Bulk heterojunction 的結構來看，外部量子效率可表示為式 2-12，如圖 14 所示，EQE 與激子在不同材料間飄移以及界面處的拆解效率都有關係。



$$\eta_{EQE} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CS} \times \eta_{CC}$$

式 2-12

圖 14 短路時材料和電極間能帶圖

η_A : **absorption efficiency**，為元件的光吸收效率。

η_{ED} : **exciton diffusion efficiency**，為激子擴散至兩材料接面的效率。

η_{CS} : **carrier separation efficiency**，為激子在兩材料界面拆解的效率。

η_{CC} : **carrier collection efficiency**，為載子傳輸至電極並被接收的效率。

影響大小程度： $\eta_{CS} > \eta_{CC} > \eta_A = \eta_{ED}$

(1) η_A 光吸收效率

以有機太陽能電池為例，主動層的薄膜越厚，對於特定波長的光吸收量越大，但膜厚卻會阻礙載子傳輸，因此膜厚會有一最佳值，使吸收與載子傳輸達到一個平衡點，使元件有最佳表現。

一般而言主動層對於太陽光的吸收決定於材料的吸收範圍，如圖 15^[19]所示，太陽光譜波長於 200nm~3000nm 之間，而峰值約於 500nm~600nm 左右，若選擇的材料越能吸收此波段的太陽光，則越能大大提升光吸收效率。因此許多研究者正積極研發較能吸收紅外光的小分子材料與 low band gap 材料。

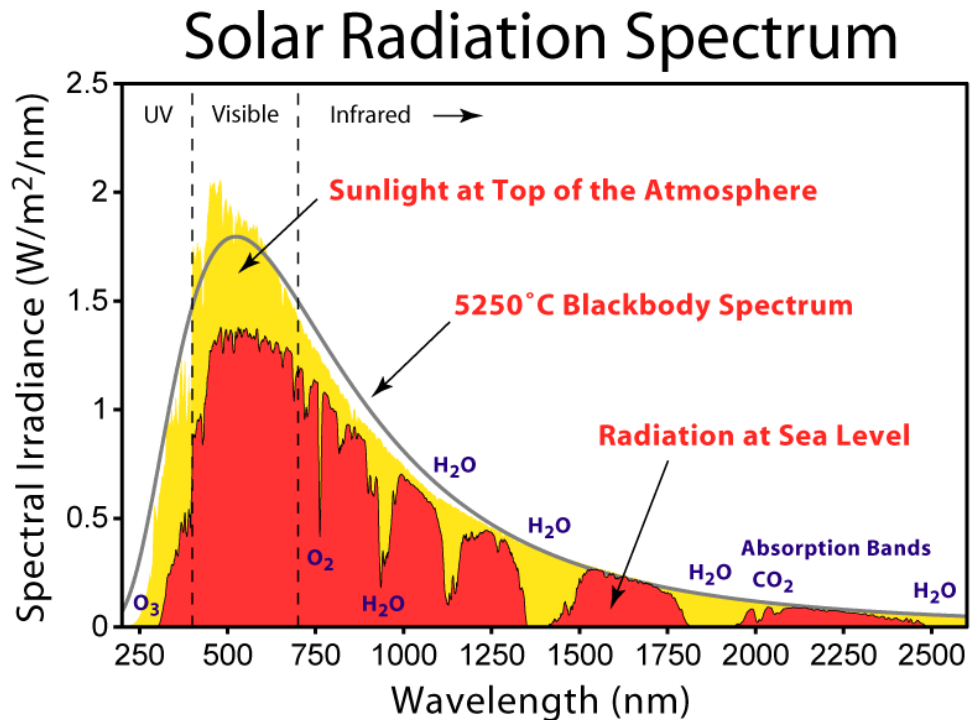


圖 15 太陽能光譜圖

(2) η_{ED} 激子擴散至材料界面之效率

主動層吸收太陽光之後產生激子，激子擴散飄移過程中將有可能互相復合，若在復合前達到異質界面處將可被拆解為電子電洞被電極導出。一般而言，有機材料的擴散距離(diffusion length)約為 4~20nm 左右^{[20][21][22]}，因此主動層膜後不可過厚，否則將會大大降低 η_{ED} 。

(3) η_{cs} 激子在接面拆解之效率

有機半導體的介電係數通常較小，因此對於束縛能頗大的電子電洞拆解效率不高，為了使拆解效率提高，發展出雙層結構，往後更發展出混合型 bulk heterojunction 結構，藉由兩材料的能帶差距使電子電洞容易被拆解，更利用混合的結構使界面增加，讓電子電洞容易導出。

(4) η_{cc} 載子傳輸至電極並被接收之效率

載子被拆解後受到內建電廠驅使而飄移，被電極接收後導出，這段過程中材料的遷移率非常關鍵，我們可以藉由退火的步驟來提高材料的遷移率，使載子在有機層與電極的傳導中能更順暢，能提升元件效率。



Chapter3 元件製程、量測、材料介紹

3-1 有機太陽能電池製作流程

本實驗室以刮刀製程技術應用於有機半導體製程，此段製程使用於有機層塗佈，為了確保元件的一致性，因此太陽能電池元件的製作流程大致上為下列幾個步驟：

- a. ITO 玻璃基板圖樣定義
- b. 有機薄膜塗佈
- c. 電極蒸鍍
- d. 元件封裝

3-1-1 製作 ITO 玻璃基板圖樣定義

ITO(Indium Tin Oxide)為銦錫氧化物 In_2O_3 ，其最主要的特性為高導電性的透明薄膜，最常使用的方式為濺射沉積到表面，有機半導體製程中常使用之 ITO 玻璃即為此方式將薄膜沉積到平面白玻璃之上。本論文在製程中選擇以 ITO 做為陽極的原因是 ITO 具有高函數之故，因此需先做好 ITO 的圖樣定義，以下為定義步驟：

1. 切割並清潔 ITO 基板

將原廠之 ITO 切割為 7cm*8cm 之尺寸，並使用丙酮搭配超音波震盪器清洗 10 分鐘，目的在於去除表面上的有機物質，再以異丙醇搭配超音波震盪器清洗 10 分鐘，目的在於清除表面可能的油漬，最後再以清水沖洗表面，以高壓氮氣吹除表面水滴，並以 hot plate 加熱 100°C 去除水氣。

2. 光阻附著

選擇使用乾式負光阻，將基板以 hot plate 加熱 180°C 後，放置於輪軸塗佈機，再以輪軸塗佈機將捲軸狀光阻附著至 ITO 玻璃基板，再將附著上光阻的 ITO 基板剪裁後，避免照光與受熱，待曝光程序。

3. 曝光

將定義好的遮罩(Mask)放置於已經附著光阻的玻璃基板上，使用曝光機照射 UV 光源，曝光 32 秒。曝光後的光阻，照光部分將會固化而不受顯影液影響。

4. 顯影

以碳酸鉀(K_2CO_3)水溶液當作顯影液，其濃度為 50g/1L。將曝光後的玻璃基板置入顯影液浸泡約 2 分 15 秒，再以清水將殘留的顯影液沖洗去除，再以氮氣吹除水滴，待其自然乾燥後即可進入蝕刻程序。經過顯影後的光阻表面，未受光部分將會被去除，而受光面則回留下，於蝕刻程序時保護下方 ITO。

5. 蝕刻

以鹽酸(HCl)做為蝕刻液，以隔水加熱使蝕刻液達到 $60^\circ C$ 後，將顯影後的基板以鐵氟龍材質晶舟裝置並置入蝕刻液，浸泡約 1 分鐘可觀察光阻由原來的藍色轉變為黃色，此時為光阻受熱即將變質，必須立刻將基板取出以清水清洗，並注意定義區塊不可被蝕刻液侵蝕。再以 5% 之氫氧化鈉(NaOH)水溶液浸泡基板 30 秒去除光阻，清水沖洗後以氮氣去除水滴，並以 hot plate 加熱 $100^\circ C$ 除去水氣，置入保鮮盒保存。

蝕刻後的 ITO 玻璃基板如圖 16，為 7cm*8cm 之規格，內部有兩區塊 3cm*3cm 之元件定義區，其中，每個元件定義區由 4 組 ITO 電極組成，主動區寬度為 2mm，將來由陰極蒸鍍定義出 2mm*2mm 的元件面積。

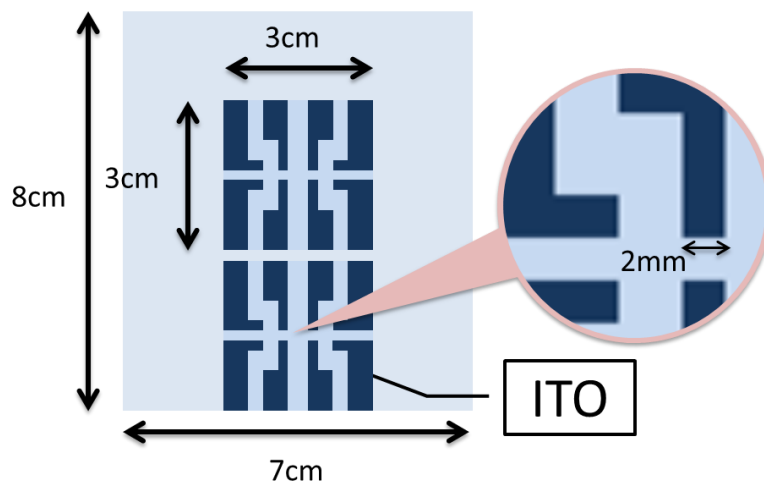


圖 16 ITO 基板定義示意圖

3-1-2 元件製作流程

本小節將詳細說明有機層塗佈詳細過程，元件主要條件改變以此段步驟為主，而 ITO 玻璃基板部份將維持同樣的樣品。

1. 清潔 ITO 表面

分別以丙酮和異丙醇以超音波震盪器震洗 10 分鐘，以清水沖洗乾淨之後，用高壓氮氣將表面的水滴吹除，再以 hotplate 加熱 100°C 10 分鐘去除水氣。

2. PEDOT:PSS 成膜

PEDOT:PSS 具有高功函數、表面平坦以及透明等特性，在本論文實驗中主要以電洞傳輸層使用，本論文實驗中型號以 AI4083 為主。為了提高 ITO 的功函數以及增加其表面的親水性，首先將清潔過後的 ITO 玻璃以 UV Ozone 處理 15 分鐘，此步驟能使 PEDOT:PSS 與 ITO 更親合，使成膜更容易完整且平坦。接著立刻以旋轉塗佈方式成膜，轉速 2000 轉 40 秒，膜厚約為 50nm，成膜後以丙酮將不需要的部份去除，如圖 18，最後以 hot plate 加熱 200°C 15 分鐘去除水氣。

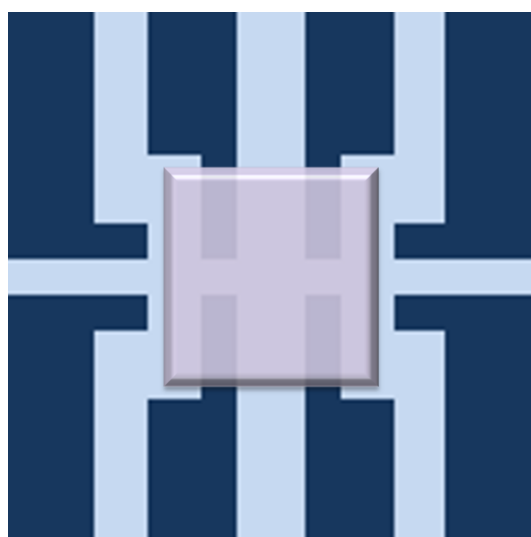


圖 17 PEDOT 塗佈區域示意圖

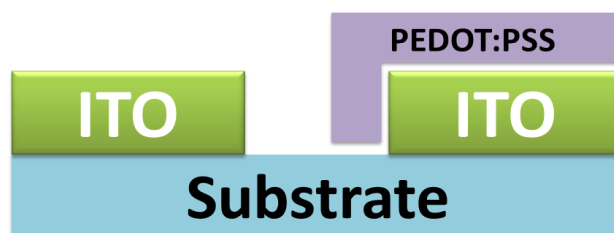


圖 18 PEDOT 塗佈側視圖

3. 主動區成膜

I. 旋轉塗佈

旋轉塗佈為傳統溶液製程常見的薄膜塗佈方式，是藉由基板高速旋轉之下，將滴注於基板上的溶液以離心力擴散，並藉由溶液與基板之附著力，使溶液平均分散在基板表面的成膜方式，其優點為所成之薄膜有較佳的均勻性，而固定的轉速下所成之薄膜厚度誤差較小，其缺點為溶液耗費量較大且使用率低，無法大面積成膜，若溶液與基板不親合，則無法成膜，更重要的是，若是多層結構在溶液製程下，旋轉塗佈往往會有雙層互溶的情形。一般而言，使用轉速以及旋轉時間控制薄膜的厚度。使用步驟如下，將 ITO 玻璃基板放置於旋轉塗佈機上，開啟真空，使基板以大氣壓力附著於旋轉吸盤上，滴下容易使溶液在欲塗佈的區域攤平之後，開始旋轉，圖 19 為示意圖。

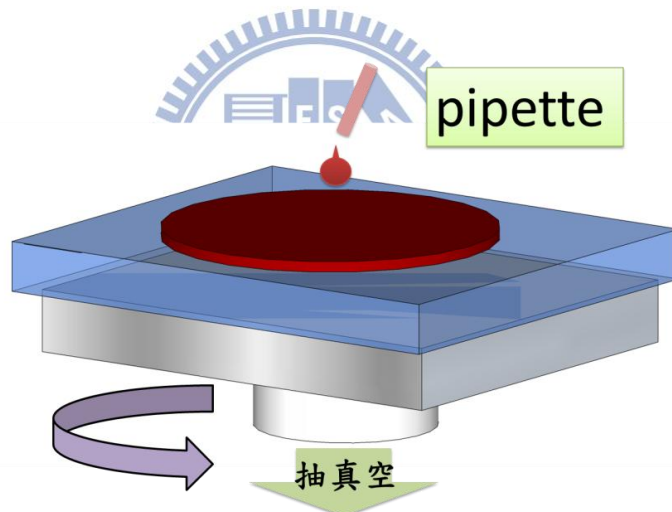


圖 19 旋轉塗佈示意圖

II. 刮旋塗佈

刮旋塗佈是本實驗室早期發表的塗佈方式，藉由一具有狹窄縫隙之刮刀，將滴注於基板上之溶液以推或拖曳的方式，將之攤平，再以旋轉塗佈機將攤平的溶液以旋轉的方式成膜，圖 20 為示意圖。此成膜方式不僅保留原本旋轉塗佈的優點，且可較旋轉塗佈節省材料，也可降低在旋轉塗佈之下有機分子間的衝擊，對於與基板親合力較差的材料，也較能成膜。雖然能有效的增加塗佈面積，但對於多層塗佈仍然會有互溶的影響。

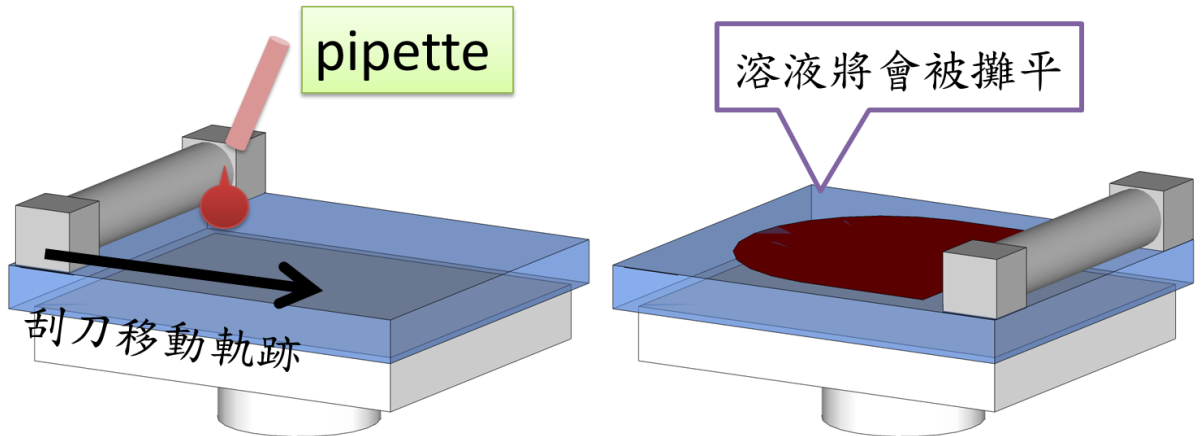


圖 20 刮旋塗佈示意圖

III. 純刮刀塗佈

純刮刀塗佈乃是改自於刮旋塗佈的方式，先將基板放置於 hot plate 平台上，加熱至某一溫度，將溶液滴注入於基板上之後，以刮刀將溶液塗佈擴散於基板表面，此時溶液仍為會流動的液態薄膜，因此必須立刻搭配熱風裝置將濕的有機膜烘烤揮發成乾膜，如圖 21。此塗佈方式的優點為能提升材料使用率、能大面積塗佈、解決多層互溶的情形。

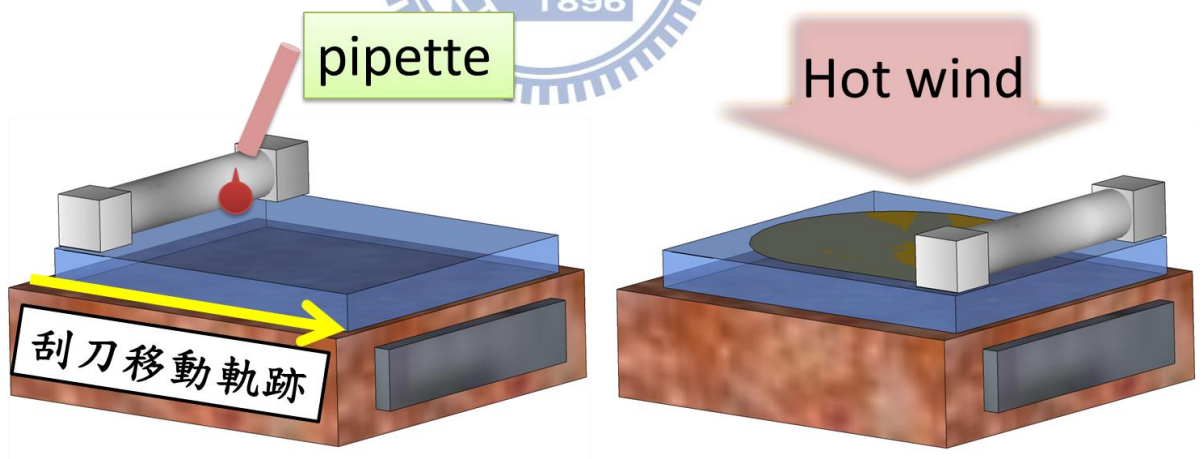


圖 21 純刮刀塗佈示意圖

以上述三種主要塗佈方式成膜後，以丙酮擦拭掉不需要的區域，如圖 22，再視材料情形進行退火步驟，接著就可進入蒸鍍陰極的程序。



圖 22 主洞層塗佈區域示意圖

3-1-3 陰極蒸鍍

主動區成膜以後，將元件放入遮罩，放置進蒸鍍機，蒸鍍真空值為達 3×10^{-6} torr 以下，開始蒸鍍陰極。本論文使用之陰極有 Ca(35nm)/Al(100nm)、LiF(1nm)/Al(100nm)。

蒸鍍 Ca 金屬時為手動蒸鍍，因蒸鍍 Ca 電極若電流過大，會有跳鈣的情形出現，因此需要以非常慢的速率提升電流，並控制鍍率約 0.2A/s，並預鍍約 8 至 10 分鐘後，始可開始蒸鍍。

蒸鍍 LiF 時為自動蒸鍍，鍍率約為 0.1A/s。蒸鍍 Al 電極為自動蒸鍍，鍍率約為 2~3A/s。圖 23 為蒸鍍電極後的示意圖。

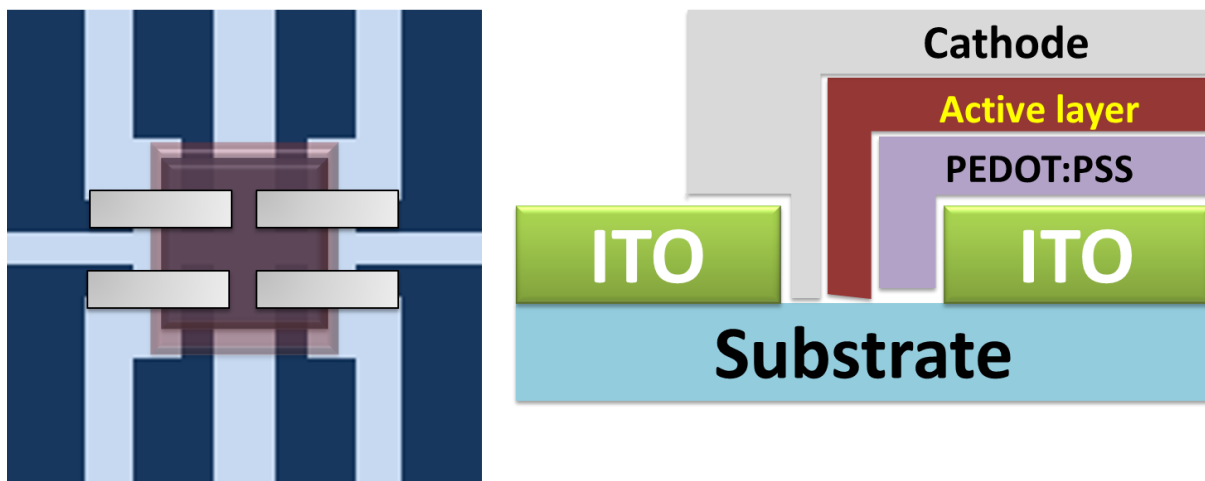


圖 23 電極蒸鍍區域示意圖

3-1-4 元件封裝

將 2.5cm×2cm 的白玻璃於週圍塗上 UV 膠，將其覆蓋於完成之元件，再以 UV 燈照射 5 分 30 秒後固化則完成。過程中必須避免封裝片內有殘存的空氣，因此需將內部空氣擠出後再進行照光，且注意封裝膠不可沾黏到主動區，否則元件將會受損。封裝後元件如圖 24。

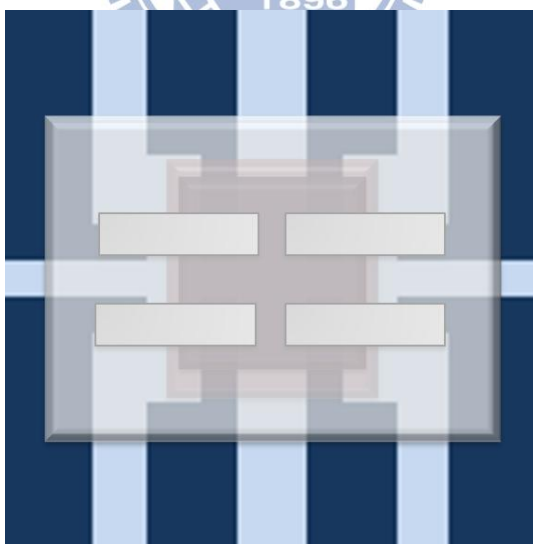


圖 24 元件封裝示意圖

3-2 太陽能電池光電性量測

本論文之實驗使用之量測系統由清華大學洪勝富教授實驗室提供，使用之太陽燈模擬系統型號為-XES-301S+EL-100，此太陽燈為標準規格 AM.1.5，輸出功率為 $100\text{mw}/\text{cm}^2$ ，以 Keithley2400 電源供應器提供電源，搭配電腦輔助程式 Lab view，擷取不同電壓下原件的光電流數據，再以此數據計算出 PCE、Jsc、Voc、FF 等參數。

使用太陽燈模擬器之前，須先使用光偵測器(Photodetector)校正，本論文之實驗量測使用由 Hamamatsu 公司生產型號為 S1337-BR 的光偵測器。PD 面積為 0.075 cm^2 ，在正常的光強下 PD 電流值約落在 30 至 $30.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ ，此時太陽燈模擬器之功率約為 218 至 223 之間。量測系統設備如圖 25。



圖 25 量測系統示意圖

3-3 有機材料介紹

以下將介紹本論文中，較常使用之有機材料：PEDOT:PSS、PCBM、P3HT、POD2T-DTBT、PBDTTT-C-T 等材料。

1. PEDOT : PSS

名稱：Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) Blend

型號：AI4083

HOMO : 5.2eV

結構式：

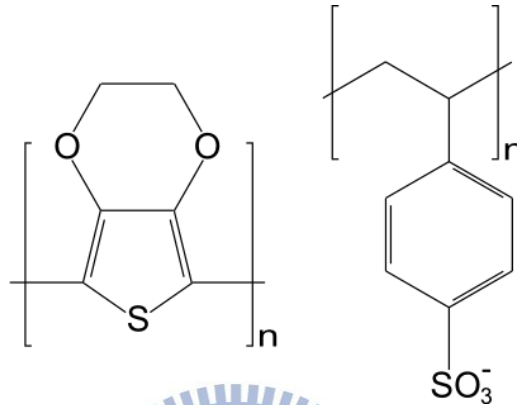


圖 26 PEDOT : PSS 結構式

材料說明：

PEDOT : PSS 是由兩種離聚體(ionomer)混合之混合物，其一為聚苯乙烯磺酸鈉組成之硫化聚苯乙烯，帶有負電荷的質子；另一為(3,4-乙烯基)帶有正電荷的共聚化合物，結合後形成大分子的鹽類。PEDOT : PSS 性質為高延展性且透明之聚合物，為一溶於水之混合物，電阻值約 500ohm/cm；可幫助電洞的注入以及幫助 ITO 平坦化，大大降低太陽能電池元件短路的機會，並且可延長元件壽命。

2. P3HT

名稱：Poly (3-hexylthiophene)

HOMO : 4.1eV

LUMO : 2.8eV

結構式：

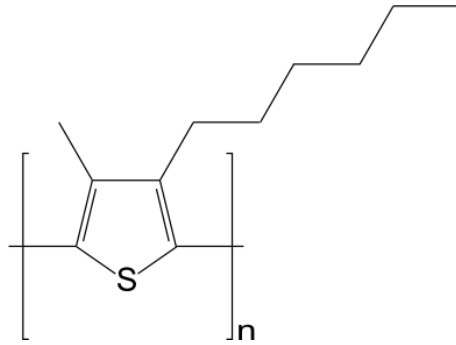


圖 27 P3HT 結構式

材料說明：

常見的有機太陽能電池 electron donor 材料，其場效遷移率(field-effect mobility, μ)可達 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，其吸收波長主要介於 500~600 nm 之間。

3. PCBM-C61

名稱：[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester

HOMO：6.2eV

LUMO：3.8eV

結構式：

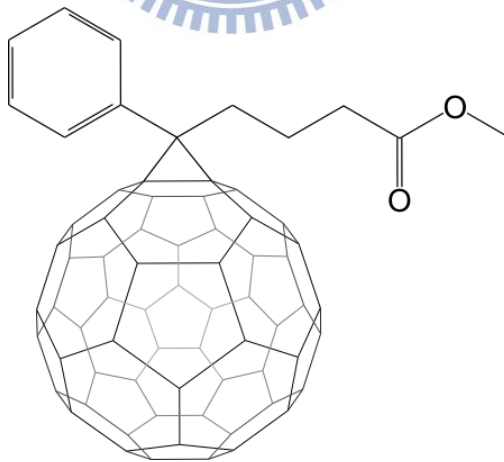


圖 28 PCBM-C61 結構式

材料說明：

為其 fullerene(C₆₀)的衍生物，為了增加其溶解度加入側鏈結構，其擁有極高的電子遷移率(0.01 cm²/V-s)，常用於 electron acceptor，其吸收波段約為 300~350 nm。

4. POD2T-DTBT

名稱：poly{(benzo-2,1,3-thiadiazol-4,7-diyl)- *alt* -(3',4''

di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5''''-diyl)}

HOMO：5.18eV

LUMO：3.59eV

結構式：

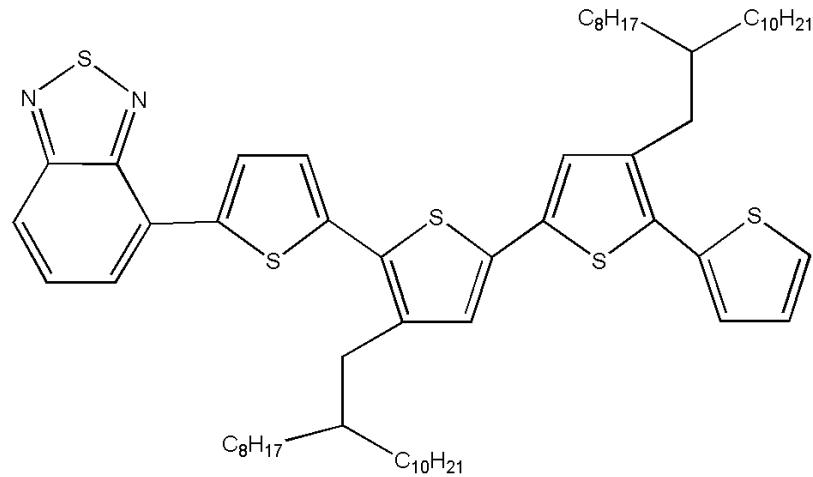


圖 29 POD2T-DTBT 結構式

材料說明：

此材料來自於本實驗室合作者，陳志寬教授研究團隊，為一低能隙的聚合物材料，其能隙大小約為 1.59eV，因此可吸收至 780nm 波段的光能，其載子遷移率高達 0.2cm²/V-s

5. PCBM-C71

名稱：[6,6]-Phenyl C71-butyrac acid methyl ester

HOMO：6.0eV

LUMO：4.3eV

結構式：

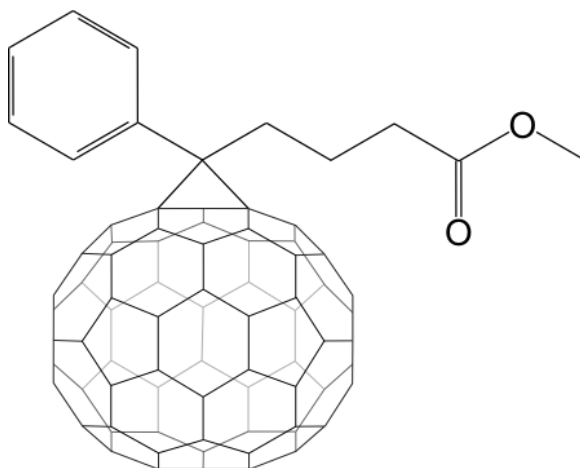


圖 30 PCBM-C71 結構式

材料說明：

與 PCBM-C61 都是 fullerene(C₆₀)的衍生物，為了增加其溶解度加入側鏈結構。
其溶解性較 PCBM-C61 佳，且吸收光譜也較廣。

6. PBDTTT-C-T

HOMO : 5.11eV

LUMO : 3.52eV

結構式：

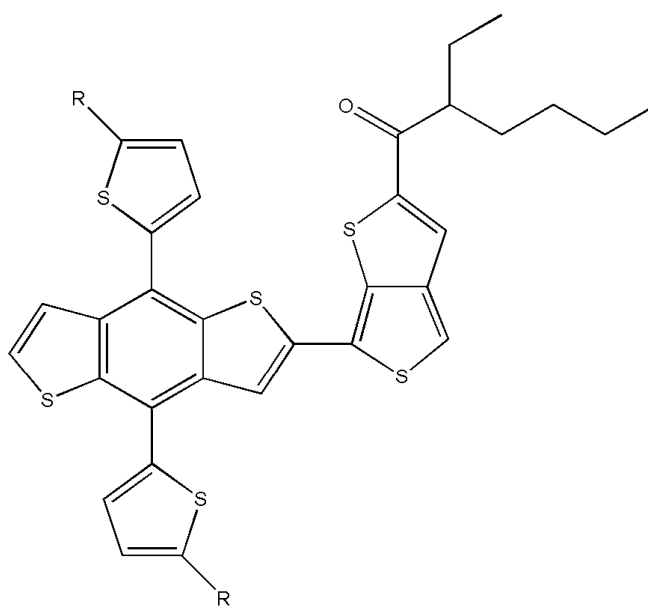


圖 31 PBDTTT-C-T 結構式

Chapter4 實驗設計與結果分析

4-1 實驗簡介與構想

近百年以來，隨著人類工業以及文明的迅速發展，人類對於能源的需求越來越大，石油、天然氣以及煤礦等能源資源不斷的被開採，許多科學家預測不久的將來，這些資源將消耗殆盡，國際間的能源危機也就此開始。石油、天然氣和煤礦等資源不僅無法永續使用，更嚴重的是其使用後產生的溫室氣體更造成了地球暖化等危機，有鑑於此，綠色能源成為國際間重要的研究方向之一，而太陽能電池更是其中最重要的項目之一。

無機領域的矽晶太陽能電池發展迅速，技術也逐漸成熟，更已經應用於許多科技產品甚至生活電器之中；但是由於無機太陽能電池的成本依然較高，因此部分學者紛紛開始致力於有機太陽能電池的研究。

有機太陽能電池從單層結構發展為雙材料雙層結構，而當前混合型的塊材異質界面結構也逐漸成熟，材料方面也相當的多元發展，本論文將以常見的有機太陽能電池材料以及部分已經發表的高效率材料做延伸性的探討。

本實驗室團隊多年研發的刮刀塗佈技術逐漸的成熟，而刮刀塗佈具有節省材料、增加塗佈性以即大面積塗佈等優點，對於有機太陽能電池的商業量產化有相當大的輔助；小分子材料具有量產上純度高的優勢，但其應用於傳統溶液製程卻有成膜性較差的缺點，而刮刀塗佈卻能彌補這部分的缺陷，綜合以上兩點，本論文中將以刮刀塗佈技術應用在大面積塗佈與小分子材料的成膜研究。

首先說明傳統 P3HT 混合 PCBM 的結構，以 p-type donor 的高分子材料 P3HT 混合 n-type acceptor 材料 PCBM，達適當比例混合在高沸點的溶劑 DCB(1,2-Dichlorobenzene)，再搭配以傳統旋轉塗佈的製程，並且使用溶液慢乾退火(solvent annealing)，在自然乾燥的過程中，兩種材料形成相分離(phase separation)，在以熱退火方式使其結構緻密且糾結地排列，一般來說相分離程度越好，載子拆解以及電極收集效率都會越佳，元件轉換

效率也會提高^{[6][24][25]}，此系統可達到約 4% 的元件效率。此方式主要為增加 P3HT 和 PCBM 不同材料的異質界面。因此在第一部份，我們以雙層結構為基礎，希望能將 P3HT 和 PCBM 製作成奈米等級的雙層指叉狀結構，我們將以 RIE(Reactive Ion Etching，反應式離子蝕刻機)對 P3HT 進行蝕刻測試。

許多學者不斷的研究有機太陽能電池的材料，以目前而言，acceptor 材料的部分大多還是使用 fullerene 小分子的衍生物 PCBM，因為其具有高的電子親合力、高導電性、透明狀以及較高的電子遷移率等優點。常見的 PCBM 分為 PCBM-C61 與 PCBM-C71 兩種，PCBM-C71 在吸收上有較佳的表現，但因為價格高昂，故大多情況下依然已 PCBM-C61 為主要研究材料。相對而言，donor 的材料則相當多元，為了配合 PCBM 的高電子遷移率，因此必須選擇高導電性以及吸收強的材料，最常見的材料即為 P3HT。但由於 P3HT 的吸收光譜僅能達 680nm 的波段，因此本論文採用 Zhi-Kuan Chen et. al 於 2011 年發表在 AM 的低能隙聚合物, POD2T-DTBT。本論文中另採用另一吸收波段能涵蓋 320nm~780nm 之材料 PBDTTT-C-T，其旋塗慢乾製程效率可達 7%，本論文將刮刀塗佈應用於此兩材料之上。

4-2 指叉狀元件測試

基於混合型異質界面(bulk heterojunction)有機太陽能電池的構造，利用兩材料互相纏繞糾結的型態，增加界面面積以及降低載子飄移至電極之距離，可降低電子電洞復合機率而達到提升光電流，因此構想出以雙層奈米指叉狀結構增加界面面積之方式，如圖 32，試探討其元件效率提升程度。

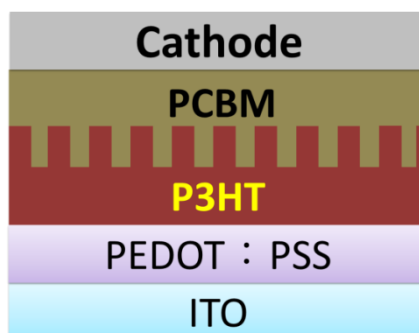


圖 32 主動層指叉狀結構示意圖

4-2-1 以奈米小球遮罩製作指叉狀結構

實驗構想：

於有機層 P3HT 上塗佈一層 PS 奈米小球，使其均勻分布後，利用其當作 RIE 蝕刻之遮罩，蝕刻出指狀結構，再以 PCBM 塗佈於 P3HT 之指狀結構上，將之製作成元件，流程構想如圖 33。

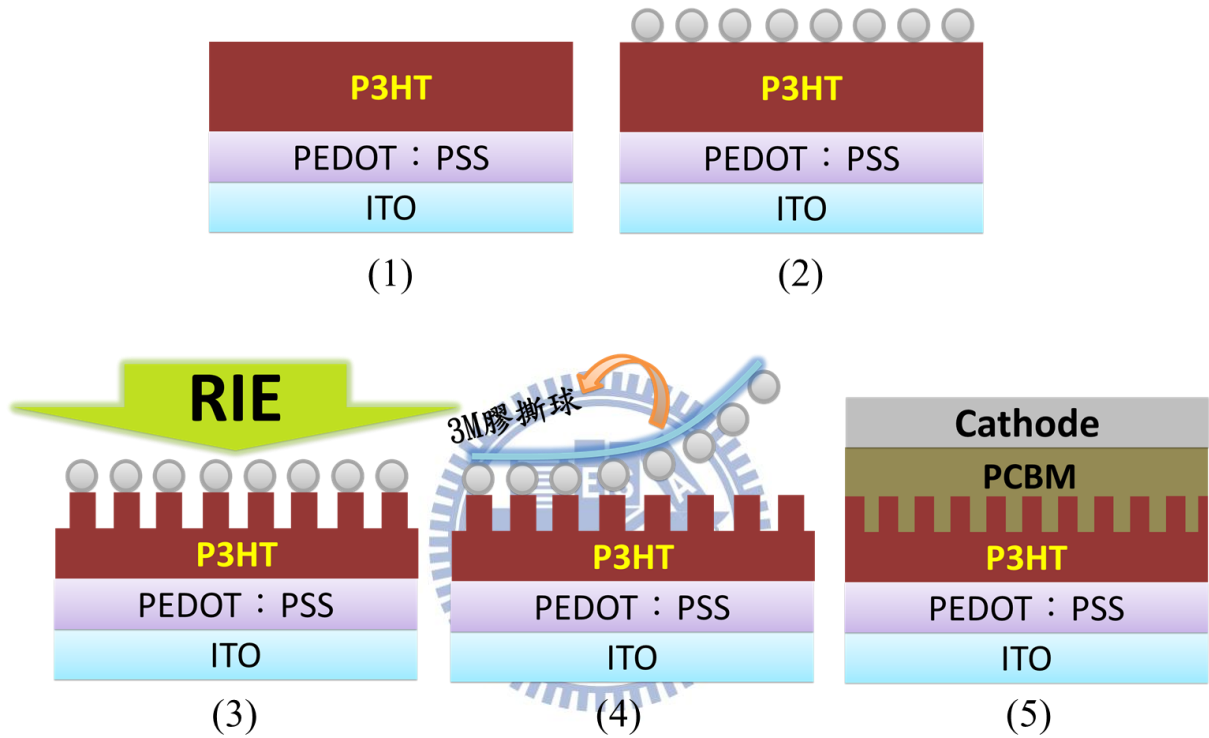


圖 33 以奈米小球製作指叉狀結構構想流程圖

實驗一：塗佈奈米 PS 小球

實驗動機：

為了確認可製作出均勻塗佈於 P3HT 上之 PS 小球，以本實驗室過去團隊之實驗條件重複之，並以電子顯微鏡拍攝塗佈結果。

實驗結構：

ITO/PEDOT：PSS/P3HT/PS 球

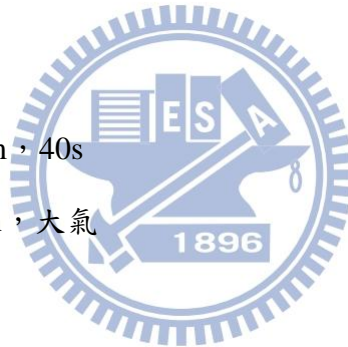
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm



P3HT

- 溶液配製：1.5wt% 溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin，5000rpm，40s
- Rinse：spin，by Xylene，7000rpm，30s

PS

- 型號：負電 200nm
- 溶液配製：0.4wt% 溶於乙醇
- 塗佈：浸泡小球溶液 60s，以乙醇沖洗表面，浸泡沸騰之異丙醇(220°C)10s，以壓力為 25kg/cm² 氮氣槍平行於表面吹乾。

實驗結果：

電子顯微鏡拍攝如圖 34

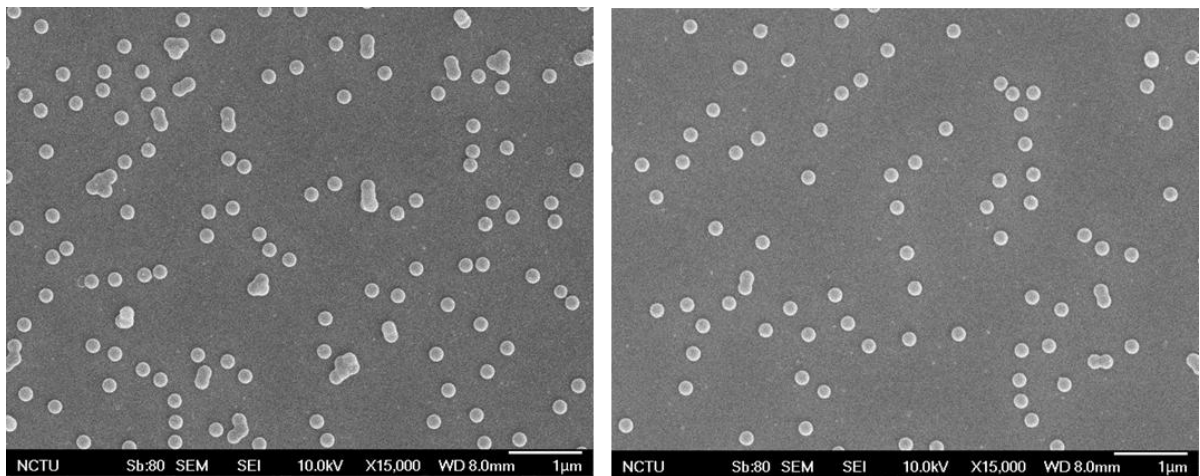


圖 34 小球分佈之 SEM 影像

結果討論：

可以成功塗佈小球於 P3HT 有機層，但若需達到指叉狀結構之效果，須提高小球分佈的密度，而此次實驗分布不密集之原因可能為吹拂氣氣時，氣體壓力過大，將未附著之小球吹離，或是以乙醇、異丙醇沖洗過程中，操作過程中施力過猛，造成尚未付著之小球被沖刷掉，因此，往後將把壓力降低，並注意沖洗的順暢性，再嘗試以 RIE 進行蝕刻。

實驗二：以 RIE 蝕刻之膜厚測試

實驗動機：

為了於 RIE 蝕刻能精準掌握 RIE 向下蝕刻之深度，因此預計以不同條件蝕刻 P3HT 表面，探討其蝕刻之厚度。

實驗結構：

ITO/PEDOT/P3HT→RIE 蝕刻

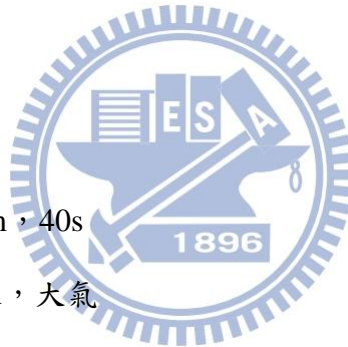
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm



P3HT

- 溶液配製：(1)4.5wt% 溶於 Chlorobenzene；(2) 2.5wt% 溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin，(1)1000rpm，40s；(2)550rpm，40s
- Rinse：spin，by Xylene，7000rpm，30s

RIE 蝕刻

- 瓦數&時間：(1)30W，1min/5min/15min；(2)50W，3min/4min/5min

實驗結果：

表格 4-1

PEDOT 2000rpm 40s
40nm

表格 4-2

P3HT@CB 4.5% 1000rpm 40s	
No rinse	450~500nm
Rinse by Xylene	420~450nm
Rinse + RIE 30W 1min	380~400nm
Rinse + RIE 30W 5min	340nm
Rinse + RIE 30W 15min	110~140nm 內外不均勻

表格 4-3

P3HT@CB 2.5% 550rpm 40s	
Rinse by Xylene	250nm
Rinse + RIE 50W 3min	125nm
Rinse + RIE 50W 4min	90~100nm 內外不均勻
Rinse + RIE 50W 5min	70nm

結果討論：

由以上可看出以 2.5wt% 之溶液 550rpm，40s 之條件搭配 RIE50W，5min 結果為近乎蝕刻穿透至 PEDOT 層，因此未來將以此條件調變蝕刻厚度。

實驗三：利用小球當作遮照以 RIE 蝕刻之測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/P3HT/PS 球→RIE 蝕刻(→撕球)

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

P3HT

- 溶液配製：(1)1.5wt%溶於 Chlorobenzene；(2) 2.5wt%溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin，(1)5000rpm，40s；(2) 600rpm，40s
- Rinse：spin，by Xylene，7000rpm，30s

PS

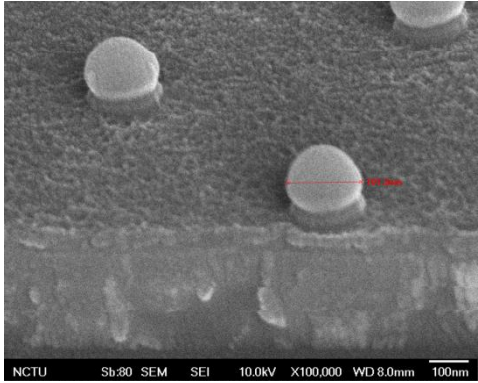
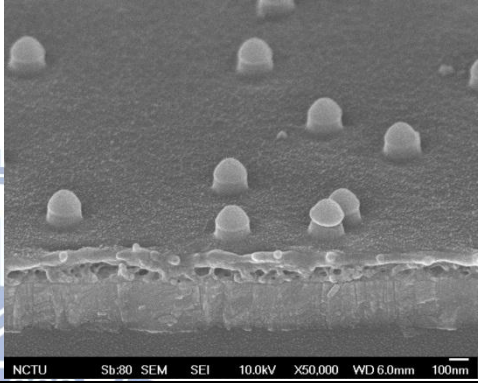
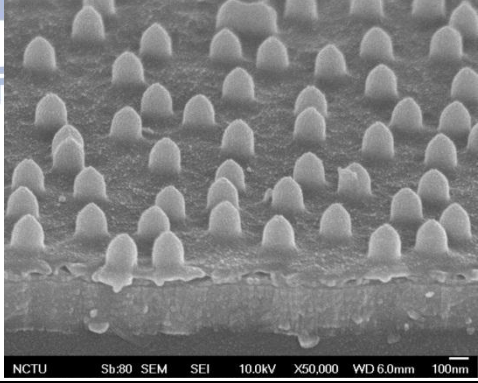
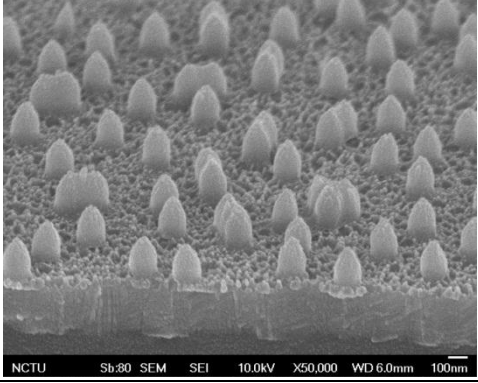
- 型號：負電 200nm
- 溶液配製：0.4wt%溶於乙醇
- 塗佈：浸泡小球溶液 60s，以乙醇沖洗表面，浸泡沸騰之異丙醇(220°C)10s，以壓力為 20kg/cm² 氮氣槍平行於表面吹乾。

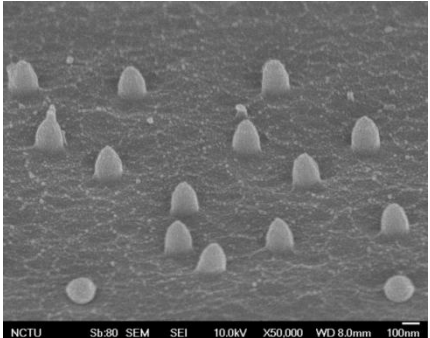
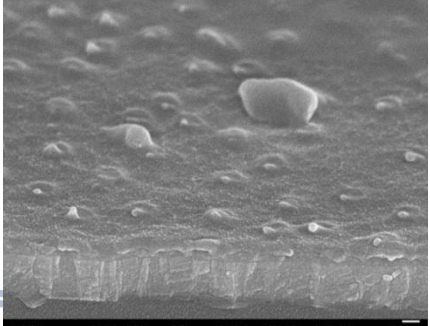
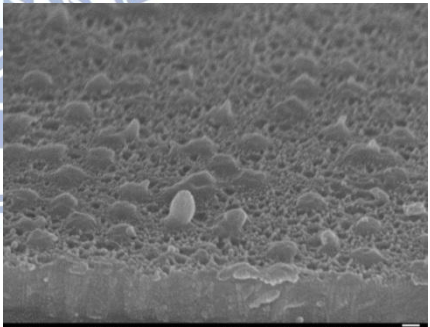
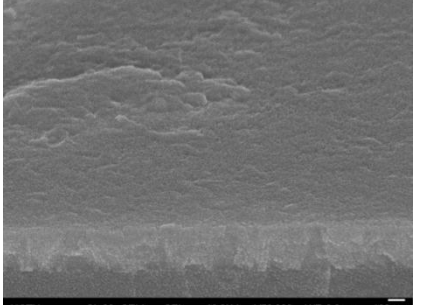
RIE 蝕刻

- 瓦數&時間：(1)30W，1min；(2)50W，1min/2min/3min/4min

實驗結果：

表格 4-4

未撕球之結果	
<p>1.5%wt , 5000rpm , 40s ; RIE 30W , 1min ; 未撕球 結果：P3HT 層確實有被蝕刻，而小球有微微變形。</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ; RIE 50W , 1min ; 未撕球 結果：P3HT 層確實有被蝕刻，而小球變形程度較大。</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ; RIE 50W , 2min ; 未撕球 結果：小球出現熔解狀包覆</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ; RIE 50W , 3min ; 未撕球 結果：小球出現熔解狀包覆，P3HT 層有粗糙的表面</p>	

<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ;</p> <p>RIE 50W , 4min ;</p> <p>未撕球</p> <p>結果：小球出現熔解狀包覆</p>	
<p>撕球後結果</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ;</p> <p>RIE 50W , 2min ;</p> <p>撕球後</p> <p>結果：P3HT 柱狀結構一起被撕起</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ;</p> <p>RIE 50W , 3min ;</p> <p>撕球後</p> <p>結果：P3HT 柱狀結構一起被撕起</p>	
<p>2.5%wt , 600rpm , 40s ;</p> <p>RIE 50W , 4min ;</p> <p>撕球後</p> <p>結果：P3HT 柱狀結構一起被撕起</p>	

結果討論：

小球經由 RIE 蝕刻以後會產生變形甚至熔解，而因為小球變形包覆住 P3HT 柱狀結構，因此撕球以後，柱狀結構將會一起剝落。因此，以小球作為 RIE 蝕刻之遮罩可判定不太適合。

4-2-2 製作孔洞化鋁之遮罩製作指叉狀結構

實驗構想：

由於 RIE 蝕刻對於 PS 小球有變形等影響，因此重新構想另一種指叉狀結構膜式。前段製程仍為在 P3HT 有機層上塗佈奈米等級小球，再蒸鍍一層鋁金屬，此時會於小球未覆蓋的區塊覆蓋上鋁金屬，再以 3M 膠帶將小球撕起，此時會形成孔洞網狀之鋁箔膜覆在 P3HT 上之結構，如圖 35 之流程，即可以鋁金屬作為 RIE 蝕刻之遮罩進行蝕刻，最後再以鋁蝕刻液將鋁金屬侵蝕脫落，即可製作出 P3HT 之孔洞結構。

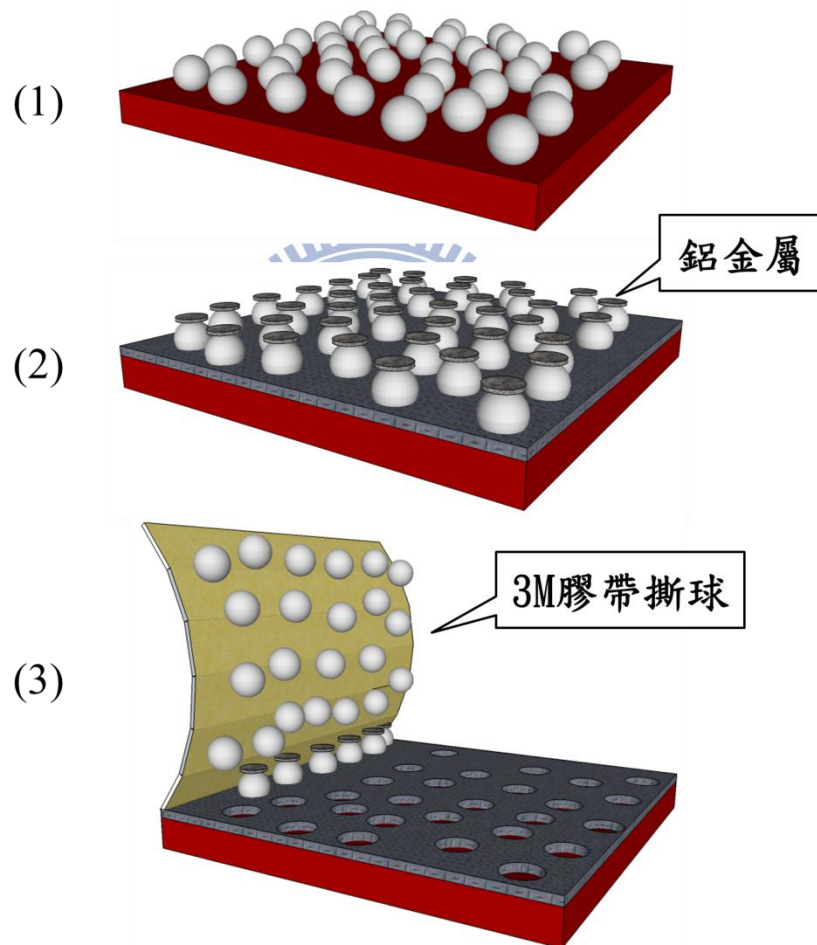


圖 35 製做鋁孔洞化遮罩示意圖

實驗一：以鋁當作遮罩 RIE 蝕刻之測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/P3HT/PS 球/ Al→撕球→RIE 蝕刻→Al 蝕刻

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone , 15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin , 2000rpm , 40s
- 退火：200°C , 15min , 大氣
- 膜厚：約 40nm

P3HT

- 溶液配製： 2.5wt% 溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin , 550rpm , 40s
- Rinse : spin , by Xylene , 7000rpm , 30s

Al

- 厚度：40nm

RIE 蝕刻

- 瓦數&時間： 50W , 4.5min/5min/6min

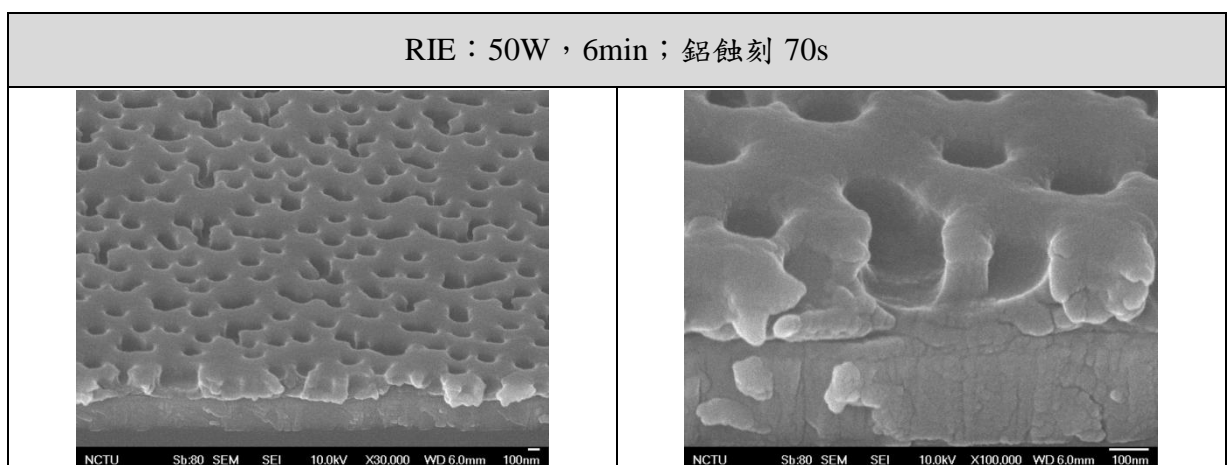
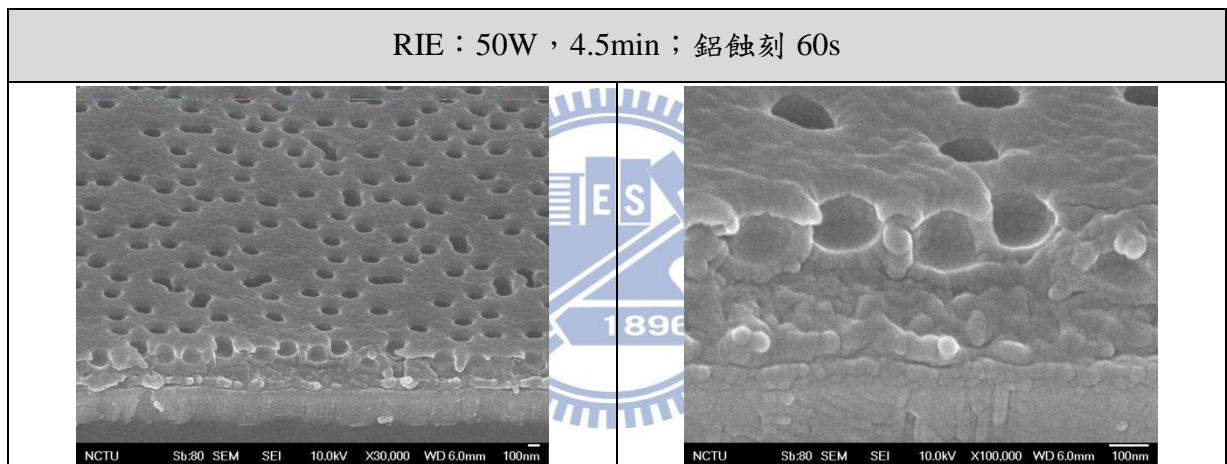
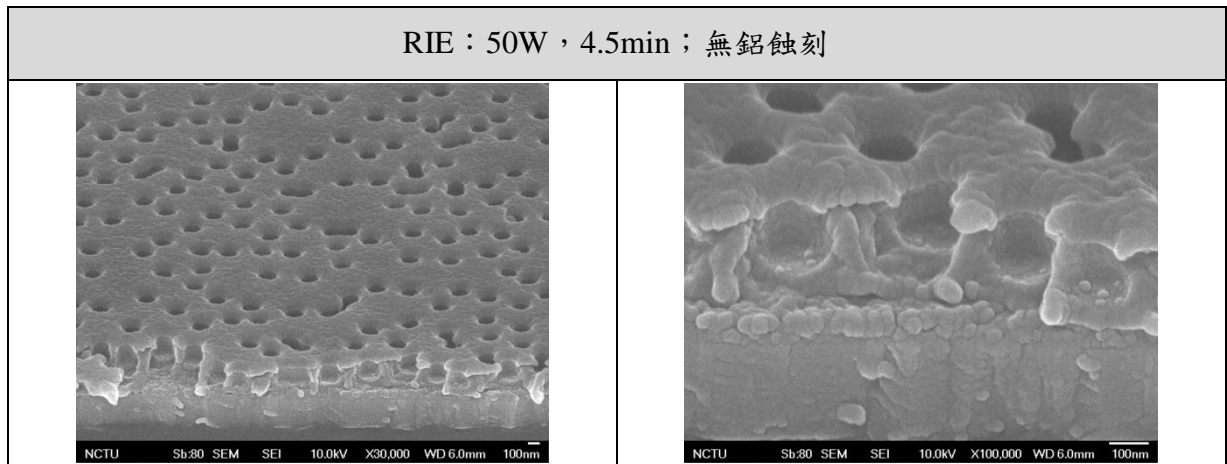
Al 蝕刻

- Al 蝕刻液配製：磷酸=70% , 硝酸=10% , 醋酸=10% , 水=10%(體積比)
- 60s~70s , 以肉眼觀察其金屬光澤消失之瞬間取出以清水沖洗



實驗結果：

表格 4-5



- 進行鋁蝕刻過後的 P3HT 層顏色有明顯的改變，由原本的紅褐色轉變為深黑色。
- 於撕球步驟極易將 P3HT 撕起，良率非常低。

結果討論：

由 SEM 圖可看出，以此方法確實可製作出 P3HT 孔洞結構，但鋁蝕刻過程不穩定，不容易將 Al 金屬層完全蝕刻乾淨，可見到部分鋁金屬似乎仍殘留於孔洞結構外圍，而且鋁蝕刻過程 P3HT 顏色改變，推測有可能是 P3HT 變質，若確實為變質，甚至有可能使 P3HT 的材料性質改變，導致未來無法製作出實驗。



4-2-3 指叉狀結構元件測試

實驗一：指叉狀元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/P3HT/PS 球/ Al→撕球→RIE 蝕刻→Al 蝕刻/PCBM/Ca/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone , 15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin , 2000rpm , 40s
- 退火：200°C , 15min , 大氣
- 膜厚：約 40nm

P3HT

- 溶液配製：2.5wt% 溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin , 550rpm , 40s
- Rinse : spin , by Xylene , 7000rpm , 30s

Al

- 厚度：40nm

RIE 蝕刻

- 瓦數&時間：50W , 4.5min/5min/6min

Al 蝕刻

- Al 蝕刻液配製：磷酸=70% , 硝酸=10% , 醋酸=10% , 水=10%(體積比)
- 60s~70s , 以肉眼觀察其金屬光澤消失之瞬間取出以清水沖洗

PCBM

- 溶液配置：0.7wt% 溶於 Chloroform



- 成膜：blade，gap：60 μm ，60 $^{\circ}\text{C}$
- 退火條件：140 $^{\circ}\text{C}$ ，20min

Ca：35nm

Al：100nm

實驗結果：

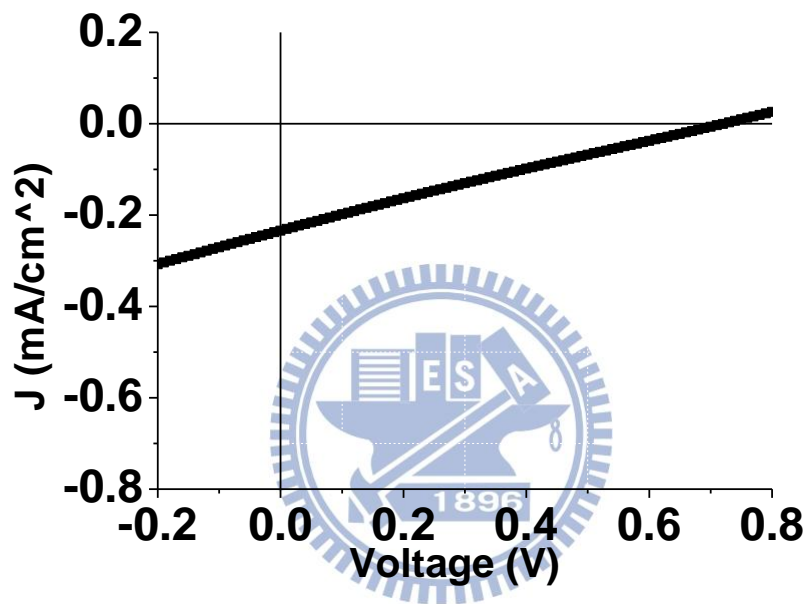


圖 36 指叉狀結構元件 I-V 曲線圖

表格 4-6

PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
0.040	0.234	0.721	0.237

結果討論：

元件表現非常之差，推測是 P3HT 於 RIE 蝕刻以及 Al 蝕刻時已經造成材料的變質，使材料導電性變差，電荷已經無法於其中傳遞。

實驗二：RIE 與鋁蝕刻對有機層影響之元件測試

實驗結構：

- ITO/PEDOT/P3HT→RIE 蝕刻/PCBM/Ca/Al (雙層結構 RIE 蝕刻界面)
- ITO/PEDOT/P3HT→Al 蝕刻/PCBM/Ca/Al (雙層結構 Al 蝕刻界面)
- ITO/PEDOT/P3HT / PCBM/Ca/Al (雙層結構)
- ITO/PEDOT/P3HT : PCBM/Ca/Al (BHJ 結構)

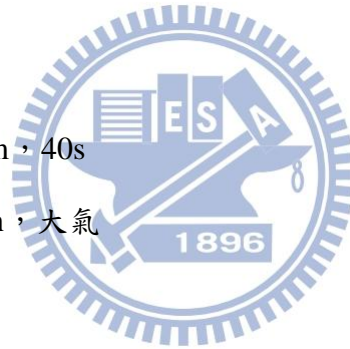
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone, 15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin, 2000rpm, 40s
- 退火：200°C, 15min, 大氣
- 膜厚：約 40nm



P3HT : PCBM

- 溶液配置：18wt% 溶於 Dichlorobenzene (18mg : 18mg : 1000mg)
- 成膜：spin, 600rpm, 40s
- 退火條件：140°C, 20min

P3HT

- 溶液配製：2wt% 溶於 Chlorobenzene
- 成膜：spin, 1000rpm, 40s

RIE 蝕刻

- 瓦數&時間：50W, 20s

Al 蝕刻

- Al 蝕刻液配製：磷酸=70%，硝酸=10%，醋酸=10%，水=10%(體積比)

- 60s

PCBM

- 溶液配置：0.7wt% 溶於 Tolueneuene
- 成膜：blade，gap：90 μ m，80 $^{\circ}$ C，
- 退火條件：140 $^{\circ}$ C，20min

Ca：35nm

Al：100nm

實驗結果：

表格 4-7

condition	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
P3HT →RIE 蝕刻	0.005	0.039	0.499	0.256
P3HT →Al 蝕刻	0.158	1.007	0.627	0.251
P3HT/PCBM	1.980	9.490	0.600	0.350
P3HT : PCBM	3.898	12.295	0.613	0.517

結果討論：

經過 RIE 蝕刻以及 Al 蝕刻處理過後會造成 P3HT 層的變質，導致載子無法傳輸，因此可以看得出光電流非常低。而雙層結構以及混合型結構在同一批次的實驗當中也有標準的表現。

由此次結果比較可看出，P3HT 此材料無法經由 RIE 蝕刻或 Al 蝕刻等製程，這將導致其材料變質，因此這一部分實驗到此宣告中斷暫停。

4-3 低能隙材料 POD2T-DTBT 純刮刀測試

Bulk heterojunction polymer solar cells 發展了許多年，其 n-type 材料主要以 C₆₀ 衍生物為大宗，因為其有著相當好的電子遷移率，而 p-type 材料則非常的多樣化，最著名且成功的材料為 P3HT，但其吸收光譜只能吸收 600nm 以下的光子，因此許多學者積極尋找低能隙的材料，希望可以吸收近紅外光區的光子，Zhi-Kuan Chen et. al 於 2011 年在 *Adv. Mater* 上發表了高分子材料 POD2T-DTBT，其能隙大小約 1.59 eV，最高可以吸收到 780 nm 以前的波段，大幅提升了紅外區的光吸收能力

4-3-1 以氯苯為溶劑純刮測試

實驗一：元件之最佳化測試(一)

實驗結構：

ITO/PEDOT/POD2T-DTBT : PCBM-C71/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

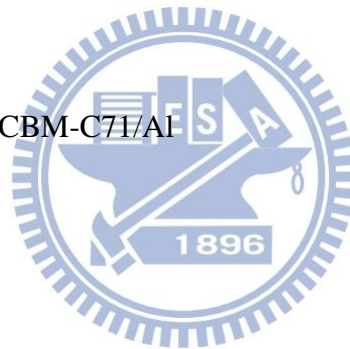
- UV-Ozone，15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT : PCBM-C71

- 溶液配置：POD2T-DTBT : PCBM-C71 : CB=12.5mg : 12.5mg : 1ml
- 成膜：blade，gap：60μm，劑量：20/25/60μl
- 刮刀速度：約 10cm/s
- 基板溫度：60°C



- 退火條件：不須退火

Al：100nm

後退火：100°C，10min，氮氣

實驗結果：

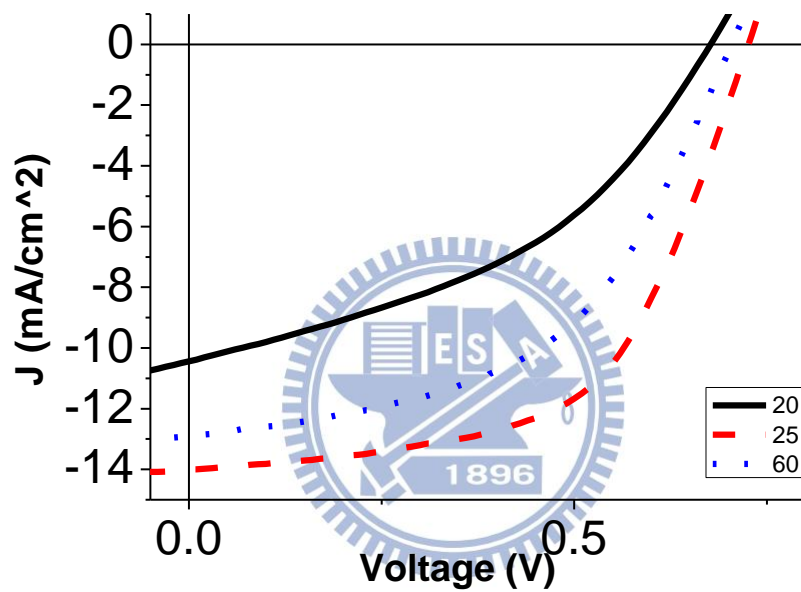


圖 37 POD2T-DTBT 元件最佳化 I-V 曲線圖

表格 4-8

gap- μl	膜厚	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
60-20	60nm	2.94	10.44	0.68	0.42
60-25	90nm	5.88	14.03	0.73	0.58
60-60	130nm	4.59	12.90	0.70	0.51

結果討論：

由此次實驗可看出，其膜厚約控制在 90nm 左右，可得到較佳的元件效率，膜厚過薄吸收拆解的光電流稍低，而膜厚過厚由於復合的機率升高因此光電流也不佳，適當的元件膜厚須更精準地控制。

手動刮刀塗佈的膜厚較難以控制，速度快可提升膜厚，速度慢會降低膜厚，因此穩定的速度為控制膜厚的因素之一。

實驗二：元件之最佳化測試(二)

實驗結構：

ITO/PEDOT/POD2T-DTBT : PCBM-C71/Al

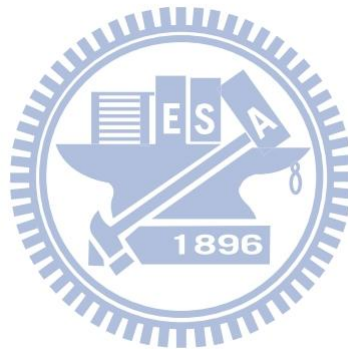
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm



POD2T-DTBT : PCBM-C71

- 溶液配置：POD2T-DTBT : PCBM-C71 : CB=10mg : 10mg : 1ml
- 成膜：blade，gap：60μm，劑量：25μl
- 刮刀速度：快速約 15cm/s；慢速約 10cm/s
- 基板溫度：60°C
- 退火條件：不須退火

Al : 100nm

後退火：100°C，10min，氮氣

實驗結果：

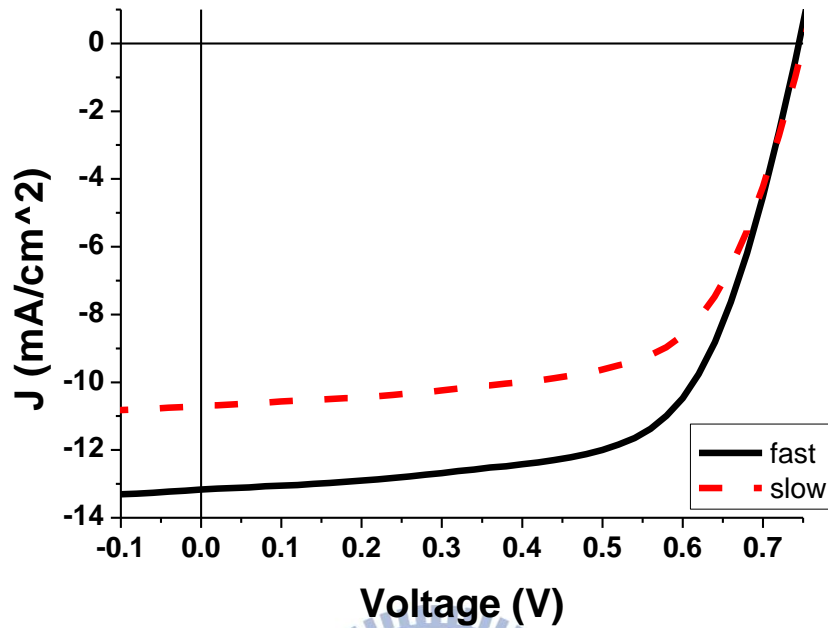


圖 38 POD2T-DTBT 元件最佳化(二)I-V 曲線圖

表格 4-9

condition	膜厚	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
Fast~15cm/s	100nm	6.37	13.17	0.75	0.65
Slow~10cm/s	80nm	5.20	10.71	0.75	0.65

結果討論：

以刮刀塗佈製程可得到效率 6.37%，與傳統旋轉塗佈製程 6.26% 得到相當的效率，除了 P3HT 與 PCBM 的系統以外，本實驗室再次以刮刀塗佈達到目的。由此可知，此材料的最佳膜厚約為 100nm 左右。

4-3-2 以甲苯為溶劑純刮測試

實驗構想：

由於氯苯為受管制的毒化物，其對於商業化量產還是有天生上的缺點，因此希望能以毒性較低的甲苯，嘗試是否可達到相同的高效率。甲苯溶解性較差，因此無法配至濃度較高的溶液，因此對於膜厚的提昇方面是比較困難的，因此我們在後半段將嘗試以刮刀塗佈兩層之實驗。

實驗一：不同基板溫度成膜性與元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/POD2T-DTBT：PCBM-C71/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

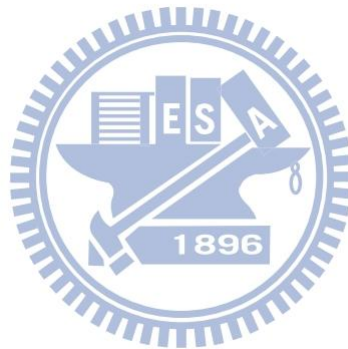
- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：POD2T-DTBT：PCBM-C71：Toluene =4mg：4mg：1ml
- 成膜：blade，gap：90 μ m，劑量：80 μ l
- 刮刀速度：約 10cm/s
- 基板溫度：60°C/80°C/90°C/100°C/120°C
- 退火條件：不須退火



Al : 100nm

後退火：100°C，10min，氮氣

實驗結果：

表格 4-10

基板溫度	快刮	慢刮
60°C	較慢乾，有白霧	較慢乾，有白霧，較均勻
80°C	有白霧	有白霧，較均勻
90°C	快乾，較無白霧	
100°C	快乾，較無白霧	
120°C	快乾，太快析出	

白霧如下圖 39

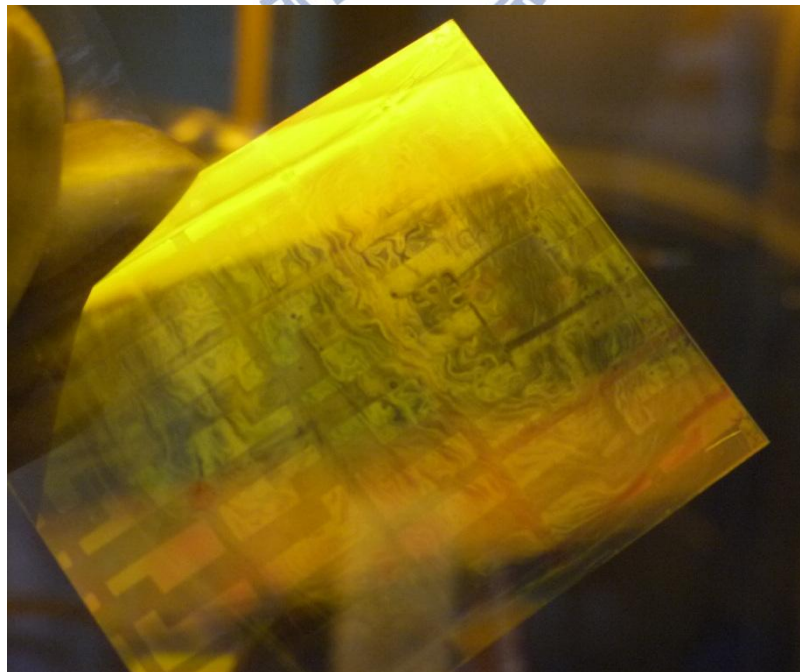


圖 39 POD2T-DTBT 以甲苯為溶劑刮膜白霧照

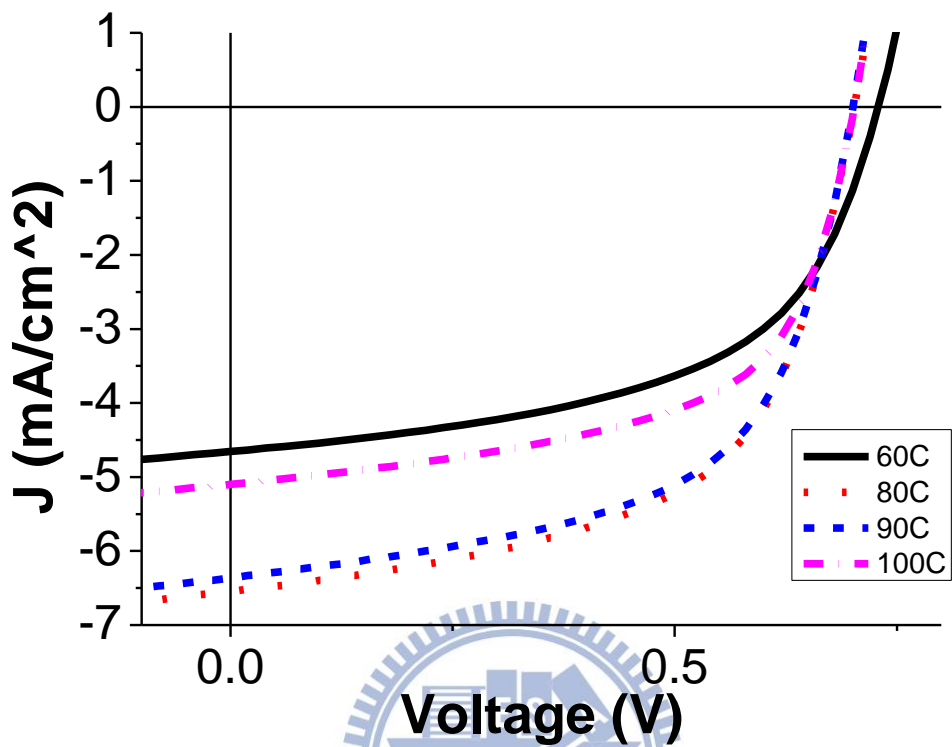


圖 40 POD2T-DTBT 不同基板溫度之 I-V 曲線比較

表格 4-11

	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
60°C	1.86	4.66	0.73	0.55
80°C	2.65	6.55	0.70	0.58
90°C	2.59	6.36	0.70	0.58
100°C	2.11	5.10	0.70	0.59

結果討論：

由結果判斷，可知道若以甲苯為溶劑，溫度低時成膜性不佳，會有白色霧狀情形，溫度過高則於下料時太快析出產生條紋，因此較適合的溫度約為 80°C ~90°C。

實驗二：以不同刮刀速度成膜性與元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/POD2T-DTBT：PCBM-C71/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：POD2T-DTBT：PCBM-C71：Toluene =4mg：4mg：1ml
- 成膜：blade，gap：120 μ m，劑量：100 μ l
- 刮刀速度：快 14cm/s、慢 7 cm/s
- 基板溫度：90°C
- 退火條件：不須退火

Al：100nm

後退火：100°C，10min，氮氣

實驗結果：

快刮可使膜厚增加，但若速度過快，則會產生液體面上的擾流，造成不均勻的條紋。如下圖 41。

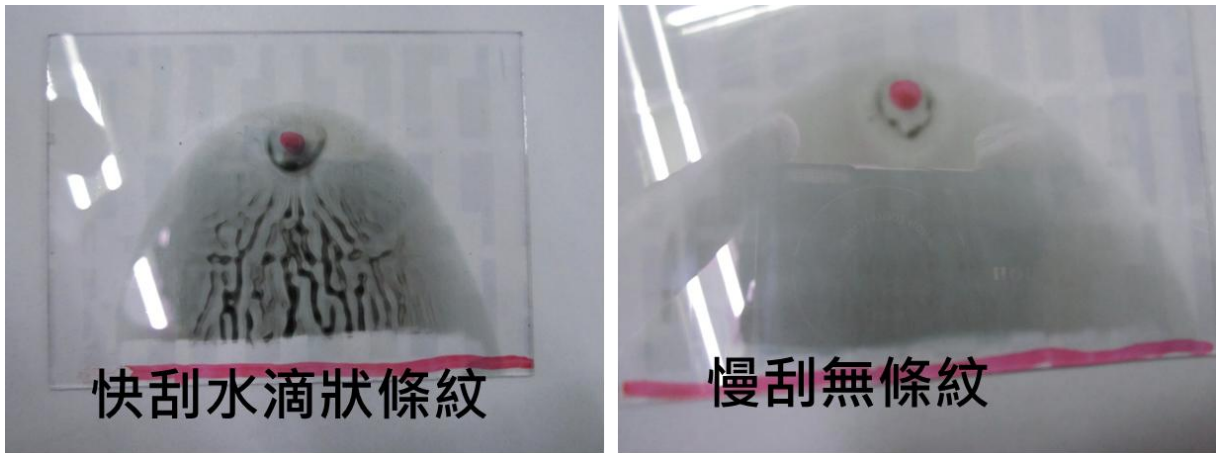


圖 41 POD2T-DTBT 刮刀速度改變對應之成膜照片

相同刮刀條件下之刮速改變結果如下圖 42 以及表格 4-12

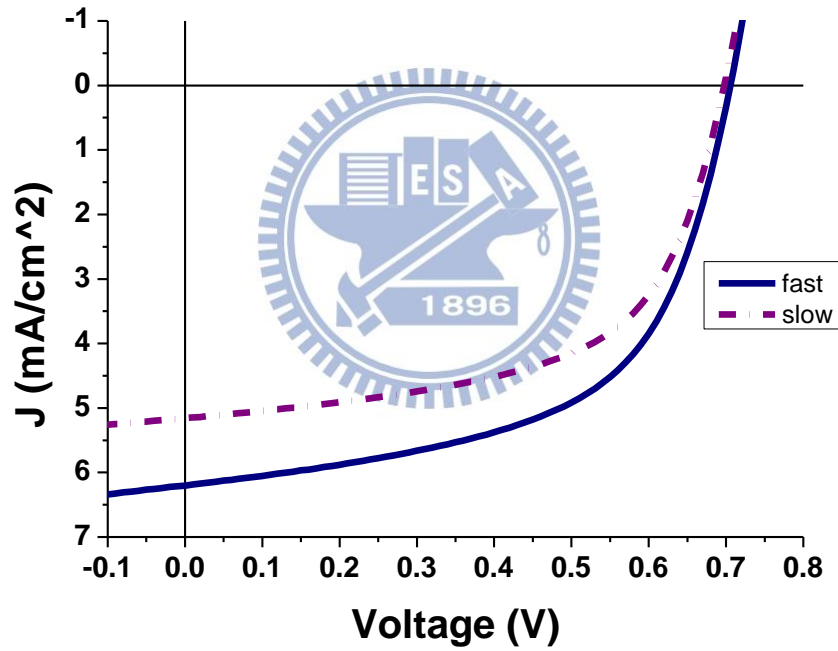


圖 42 POD2T-DTBT 刮刀速度改變對應之 I-V 曲線圖

表格 4-12

	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
快刮 fast	2.50	6.20	0.70	0.57
慢刮 slow	2.14	5.22	0.70	0.59

可知刮速提升膜厚也提升，可提升 J_{sc} ，但仍須避免條紋情形產生。

比較快刮產生之條紋與無條紋，其元件表現比較如下圖 43、表格 4-13 所示。

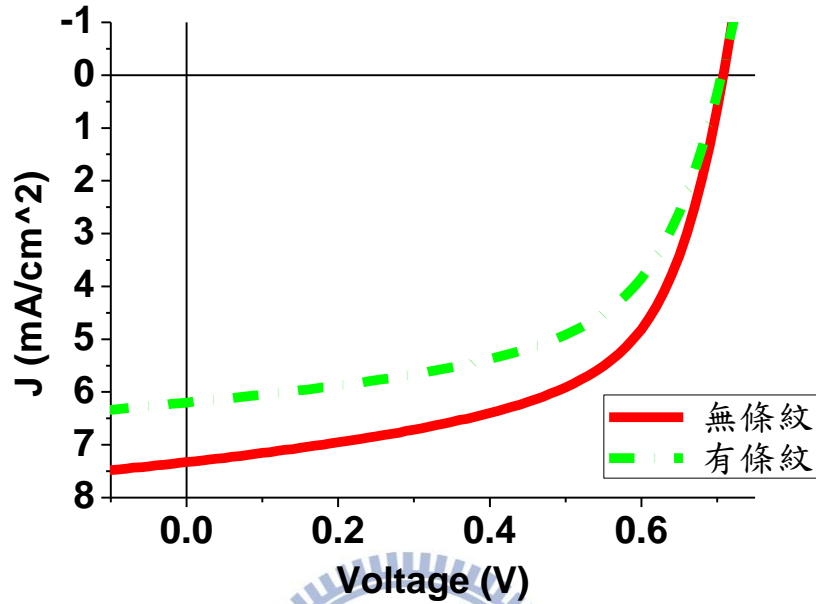


圖 43 POD2T-DTBT 有無條紋對應之 I-V 曲線圖

表格 4-13

	膜厚	PCE(%)	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF
快刮無條紋	70nm	3.02	7.32	0.70	0.58
快刮有條紋	不均	2.49	6.20	0.70	0.57

結果討論：

由於使用甲苯作為溶劑，使用刮刀塗佈時，若是慢刮速較難達到最佳膜厚，若是快刮速則有可能產生條紋，因此適當提升刮速有助於 J_{sc} 增加，由第二個結果也能看出有條紋的薄膜無法有更好的表現。因此將嘗試利用兩次塗佈的方式達到成膜均勻以及提升膜厚。

實驗三：單次塗佈與雙次塗佈之比較

實驗結構：

ITO/PEDOT/POD2T-DTBT : PCBM-C71/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone , 15min

PEDOT : PSS

- 型號 : AI4083
- 成膜 : spin , 2000rpm , 40s
- 退火 : 200°C , 15min , 大氣
- 膜厚 : 約 40nm

POD2T-DTBT : PCBM-C71

- 溶液配置 : POD2T-DTBT : PCBM-C71 : Toluene =4mg : 4mg : 1ml
- 成膜 : blade , gap : 120 μ m ,

劑量

once	twice	
150 μ l	50 μ l+150 μ l	100 μ l+100 μ l

- 刮刀速度 : 7 cm/s
- 基板溫度 : 90°C
- 退火條件 : 不須退火

Al : 100nm

後退火 : 100°C , 10min , 氮氣

實驗結果：

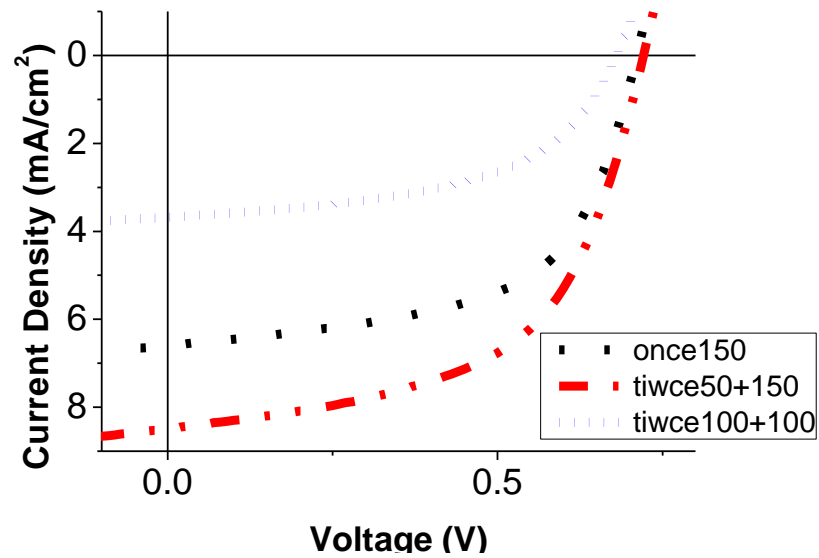


圖 44 POD2T-DTBT 刮刀塗佈單次及雙次 I-V 曲線圖

表格 4-14

	PCE(%)	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	FF
once150	2.75	6.60	0.71	58.67
twice50+150	3.42	8.48	0.72	55.95
Twice100+100	1.32	3.68	0.68	52.92

結果討論：

由此次實驗結果可發現雙次塗佈確實可以增加膜厚，可提升 Jsc，但對於 FF 卻有稍微的降低，因此無法持續的塗佈上第三層，而兩次的劑量若加高則會有膜過厚的情形，因此 Jsc 與 Voc 都會有較差的表現。

4-4 高效率材料 PBDTTT-C-T 測試

4-4-1 旋轉塗佈測試

實驗構想：

實驗一：調變轉速之元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T : PCBM-C71/Ca/Al

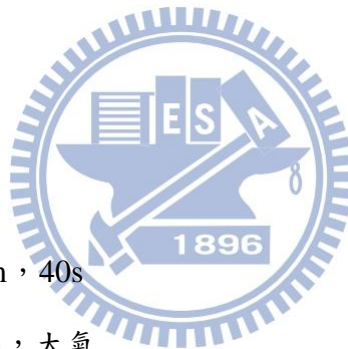
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone , 15min

PEDOT : PSS

- 型號 : AI4083
- 成膜 : spin , 2000rpm , 40s
- 退火 : 200°C , 15min , 大氣
- 膜厚 : 約 40nm



POD2T-DTBT : PCBM-C71

- 溶液配置 : PBDTTT-C-T : PCBM-C71 : DCB=10mg : 15mg : 0.97ml
- Spin 前加入 DIO 0.03ml
- 成膜 : spin , 轉速 : 800/900/1000rpm ; 50s
- 退火條件 : 不須退火

Ca : 35nm

Al : 100nm

實驗結果：

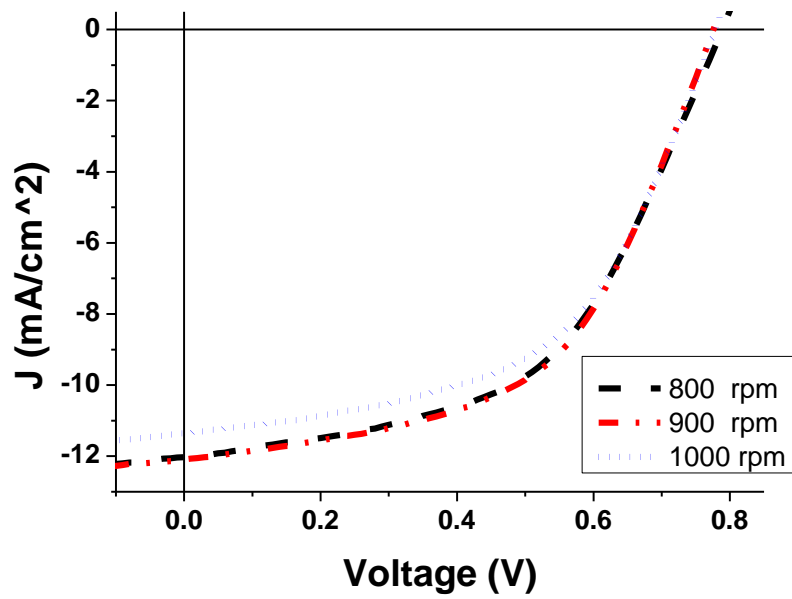


圖 45 PBDTTT-C-T 旋轉塗佈元件 I-V 曲線

表格 4-15

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
800 rpm	4.94	12.03	0.79	0.52
900 rpm	5.07	12.53	0.77	0.53
1000 rpm	4.72	11.35	0.78	0.54

結果討論：

此製程由廠商 solarmer 提供，由上可知元件較佳的成膜轉速約落在 900rpm 左右，但是沒有達到最佳的效率，故接下來將溶液溫度升高，確保溶液完全溶解。

實驗二：提高溶液溫度之元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T : PCBM-C71/Ca/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone , 15min

PEDOT : PSS

- 型號 : AI4083
- 成膜 : spin , 2000rpm , 40s
- 退火 : 200°C , 15min , 大氣
- 膜厚 : 約 40nm

POD2T-DTBT : PCBM-C71

- 溶液配置 : PBDTTT-C-T : PCBM-C71 : DCB=10mg : 15mg : 0.97ml
- Spin 前加入 DIO 0.03ml
- 溶液溫度保持約 70°C
- 成膜 : spin , 轉速 : 900rpm ; 50s
- 退火條件 : 不須退火

Ca : 35nm

Al : 100nm

實驗結果：

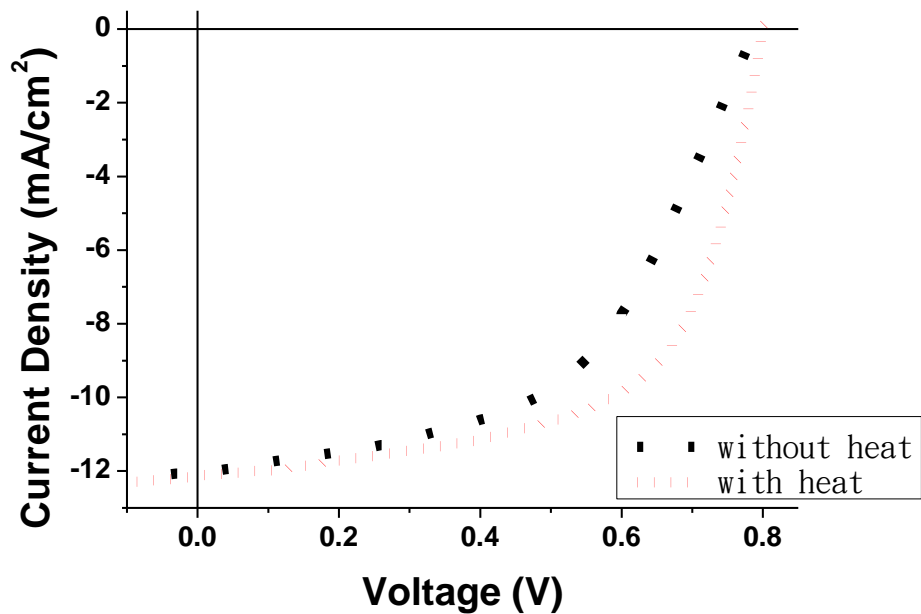


圖 46 PBDTTT-C-T 提高溶液溫度之元件 I-V 曲線



表格 4-16

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
900 rpm 無加溫	5.07	12.53	0.77	0.53
900 rpm 有加溫	6.14	12.68	0.80	0.61

結果討論：

在成膜前保持溫度明顯對元件的 FF 有明顯的提升，因此大膽推測溶液加入 DIO 之後，需要相當的溫度使材料同時溶於兩種溶劑內，才能使 DIO 有相當的作用。

4-4-2 純刮測試

實驗構想：

刮刀塗佈已經在多種材料的使用上都有不錯的表現，因此我們將仿照類似的實驗方式，將原本以旋轉塗佈為標準的製程轉移到刮刀塗佈上，以下將以第毒性的甲苯與二甲苯實驗，並比對氯苯的刮刀塗佈。

實驗一：以甲苯為溶劑純刮刀元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T：PCBM-C71/Ca/Al

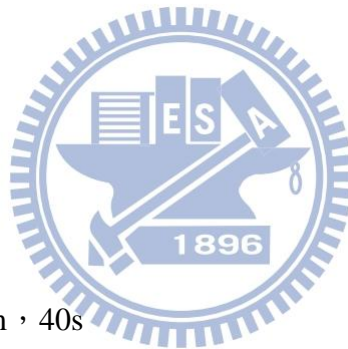
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm



POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：PBDTTT-C-T：PCBM-C71：Toluene=5mg：7.5mg：0.97ml
- blade 前加入 DIO 0.03ml
- 溶液溫度保持約 70°C
- 成膜：blade，gap：60μm；劑量：100μl
- 退火條件：不須退火

Ca：35nm

Al：100nm

實驗結果：

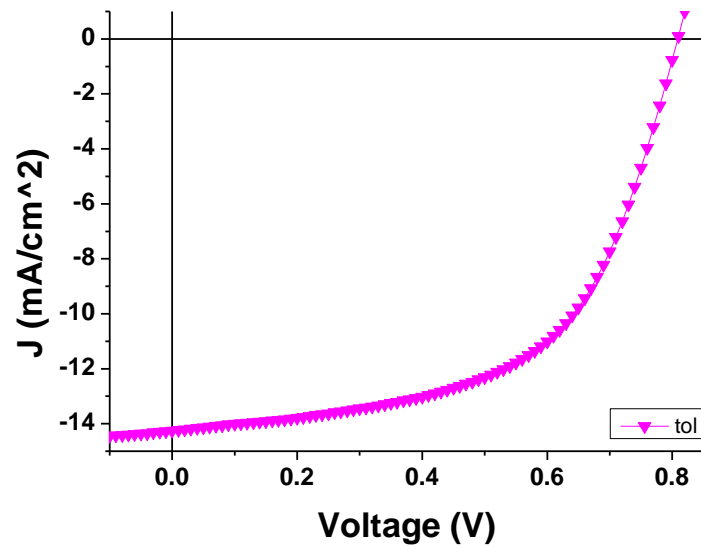


圖 47 PBDTTT-C-T 以甲苯為溶劑之元件 I-V 曲線

表格 4-17

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
Toluene	6.61	14.26	0.81	0.57

結果討論：

初步以甲苯作為溶劑之元件表現與 DCB 旋塗製程的相當，甚至有更佳表現，而由於受限於溶劑濃度以及劑量的原因，膜厚未達最佳值，因此未來將以提升刮刀速度等方式使元件膜厚達到最佳化。

實驗二：以二甲苯為溶劑純刮刀元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T：PCBM-C71/Ca/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：PBDTTT-C-T：PCBM-C71：Xylene=5mg：7.5mg：0.97ml
- blade 前加入 DIO 0.03ml
- 溶液溫度保持約 70°C
- 成膜：blade，gap：60 μ m；劑量：100 μ l
- 退火條件：不須退火

Ca：35nm

Al：100nm

實驗結果：

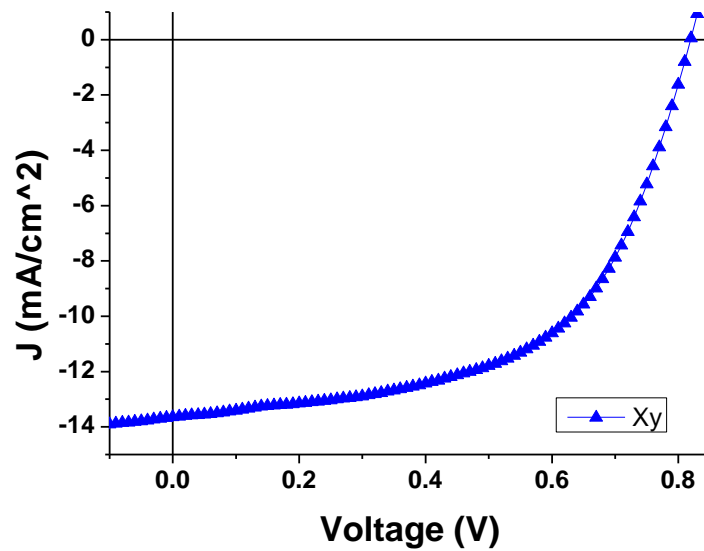


圖 48 PBDTTT-C-T 以二甲苯為溶劑之元件 I-V 曲線

表格 4-18

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
Xylene	6.37	13.64	0.82	0.57

結果討論：

以二甲苯作為溶劑之元件表現與 DCB 旋塗製程的相當，甚至有更佳表現，其成膜性質與以甲苯為溶劑十分相似，表現也非常類似。而由於受限於溶劑濃度以及劑量的原因，膜厚未達最佳值，因此未來將以提升刮刀速度等方式使元件膜厚達到最佳化。

實驗三：以氯苯為溶劑純刮刀元件測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T：PCBM-C71/Ca/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：PBDTTT-C-T：PCBM-C71：Xylene=10mg：15mg：0.97ml
- blade 前加入 DIO 0.03ml
- 溶液溫度保持約 70°C
- 成膜：blade，

快刮=14cm/s	gap：60μm；劑量：20μl
慢刮=7cm/s	gap：60μm；劑量：40μl

- 退火條件：不須退火

Ca：35nm

Al：100nm

實驗結果：

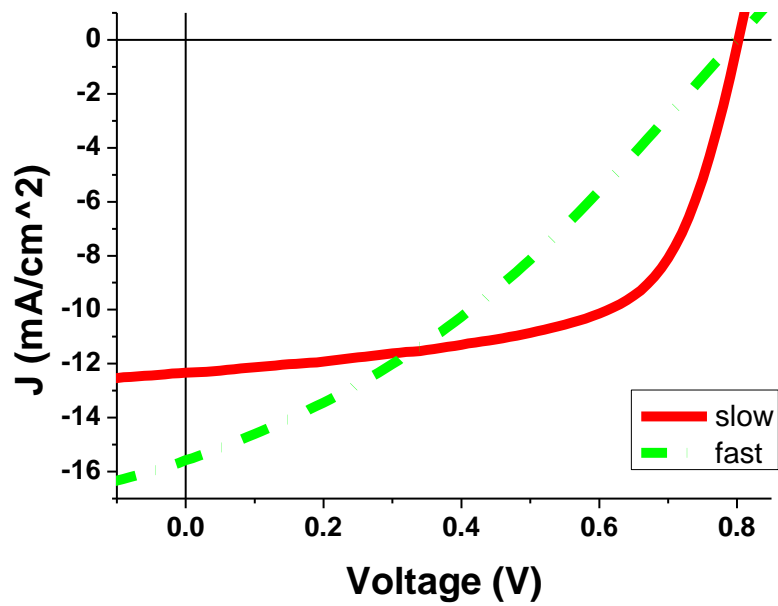


圖 49 PBDTTT-C-T 以氯苯為溶劑改變刮速之元件 I-V 曲線

表格 4-19

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
慢刮	6.17	12.34	0.80	0.62
快刮	4.16	15.59	0.80	0.33

結果討論：

以氯苯為溶劑做刮刀塗佈也可達到與旋轉塗佈相當的效率，而由於氯苯溶解性較好，更有機會將膜厚往上提升，對於快刮之元件其膜厚較高，有不錯的光吸收因此可有較高的 J_{sc} ，但其 FF 卻下降許多，此部分原因可能為膜厚太厚了。

實驗四：元件之最佳化測試

實驗結構：

ITO/PEDOT/PBDTTT-C-T：PCBM-C71/Ca/Al

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone，15min

PEDOT：PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin，2000rpm，40s
- 退火：200°C，15min，大氣
- 膜厚：約 40nm

POD2T-DTBT：PCBM-C71

- 溶液配置：

溶於 CB	PBDTTT-C-T：PCBM-C71：CB=7mg：10.5mg：0.97ml
溶於 Toluene	PBDTTT-C-T：PCBM-C71：Toluene=5mg：7.5mg：0.97ml
溶於 Xylene	PBDTTT-C-T：PCBM-C71：Xylene=5mg：7.5mg：0.97ml

- blade 前加入 DIO 0.03ml
- 溶液溫度保持約 70°C
- 成膜：blade，

溶於 CB	gap：120 μ m；劑量：50 μ l；基板溫度：60°C
溶於 Toluene	gap：120 μ m；劑量：100 μ l；基板溫度：60°C
溶於 Xylene	gap：120 μ m；劑量：50 μ l；基板溫度：90°C

- 退火條件：不須退火

Ca : 35nm

Al : 100nm

實驗結果：

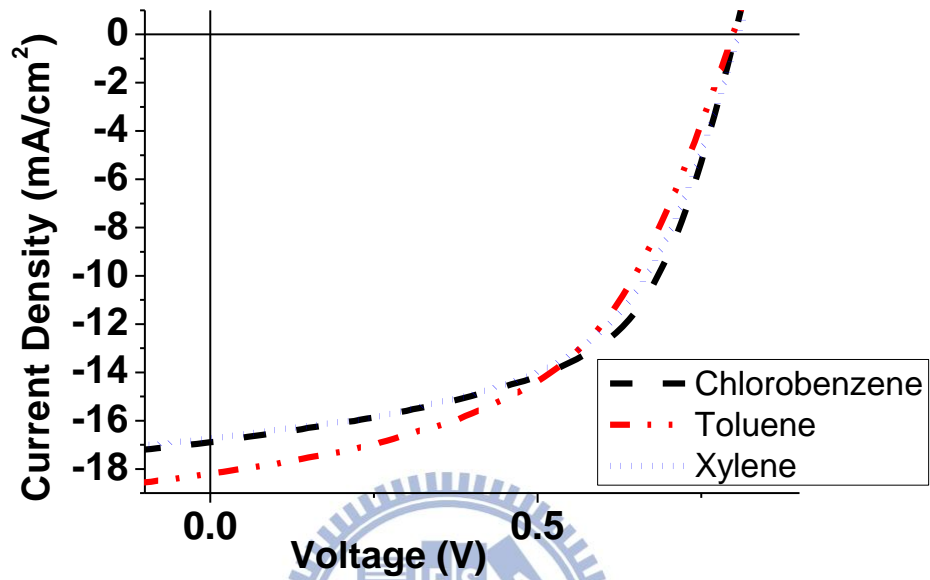


圖 50 PBDTTT-C-T 不同溶劑之元件最佳化 I-V 曲線圖

表格 4-20

Condition	PCE	JSC	Voc	FF
CB	7.67	16.90	0.80	0.57
toluene	7.35	18.20	0.80	0.51
Xylene	7.57	16.67	0.82	0.56

結果討論：

將元件最佳化結果後，再次證明了刮刀塗佈技術能取代旋轉塗佈技術，且甚至能夠超越旋轉塗佈的元件表現。

4-5 刮刀塗佈應用測試

4-5-1 小分子材料成膜測試

實驗構想：

由於小分子材料具有量產上純度較高的優勢，且小分子材料於改變化學結構上也較為容易，但其應用於傳統溶液製程卻有成膜性較差的缺點，因此以往小分子材料大多以蒸鍍製程居多；刮刀塗佈卻能彌補成膜性差的缺陷，本段將以刮刀塗佈技術應用於小分子材料的成膜研究。

實驗一：CUPC-HEX-HEX 成膜測試一

實驗結構：

ITO/PEDOT/CUPC-HEX

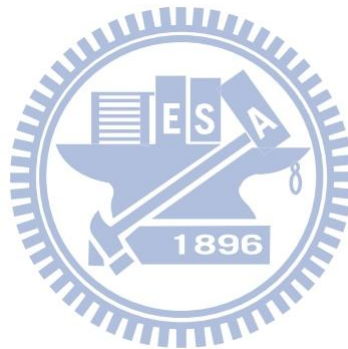
實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone, 15min

PEDOT : PSS

- 型號：AI4083
- 成膜：spin, 2000rpm, 40s
- 退火：200°C, 15min, 大氣
- 膜厚：約 40nm



CUPC-HEX-HEX : PCBM-C61

- 溶液配置：

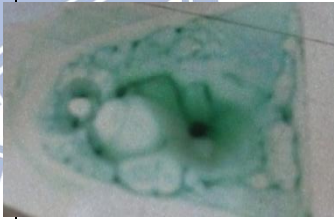

CUPC-HEX : PCBM-C61 : CB =5mg : 5mg : 1ml	CUPC-HEX-HEX : C ₆₀ : CB =5mg : 5mg : 1ml
--	---


- 成膜方式：blade，以下加號為多次刮刀塗佈

	condition	
CUPC-HEX : PCBM-C61	Gap : 120 μ m 劑量 : 150+150 μ l 基板溫度 : 60 $^{\circ}$ C	Gap:120 μ m 劑量 : 50+150 μ l 基板溫度 : 80 $^{\circ}$ C
CUPC-HEX : C ₆₀	Gap:120 μ m 劑量 : 50+150 μ l 基板溫度 : 80 $^{\circ}$ C	Gap:120 μ m 劑量 : 50+50+50 μ l 基板溫度 : 80 $^{\circ}$ C

實驗結果：

表格 4-21

CUPC-HEX : PCBM-C61	Gap : 120 μ m 劑量 : 150+150 μ l 基板溫度 : 60 $^{\circ}$ C		刮膜過後溫度 太低造成些許 破膜的情形。
	Gap:120 μ m 劑量 : 50+150 μ l 基板溫度 : 80 $^{\circ}$ C		提高基板溫 度，於成膜有 明顯的改善。

CUPC-HEX : C ₆₀	Gap:120μm 劑量：50+150μl 基板溫度：80℃		成膜較完整， 但顏色較淺， 膜厚較薄。
	Gap:120μm 劑量：50+50+50μl 基板溫度：80℃		成膜較完整， 但顏色較淺， 膜厚較薄。

結果討論：

對於小分子材料使用刮刀塗佈產生之破膜，原因來自於材料小分子間的鍵結力較弱，型態也不如聚合物材料等地互相糾纏，因此會導致成膜時容易產生破膜的情況。故在以刮刀將溶液攤平於基板上之後，必須以基板加熱搭配熱風烘烤，使溶劑快速揮發，達到瞬間成膜的情形，藉此將成膜性優化。

實驗二：CUPC-HEX 成膜測試二

實驗結構：

ITO/PEDOT/CUPC-HEX

實驗條件：

ITO 表面處理

- UV-Ozone, 15min

PEDOT : PSS

- 成膜：spin, 2000rpm, 40s；退火：200°C, 15min, 大氣
- 膜厚：約 40nm

CUPC-HEX : PCBM-C61

- 溶液配置：

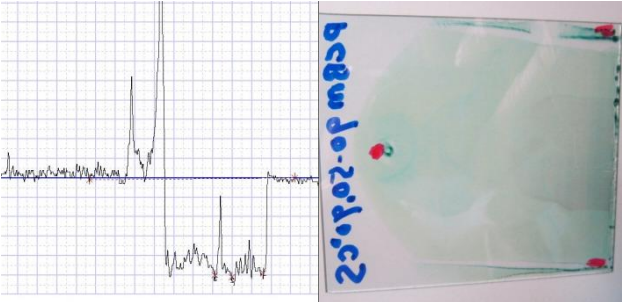
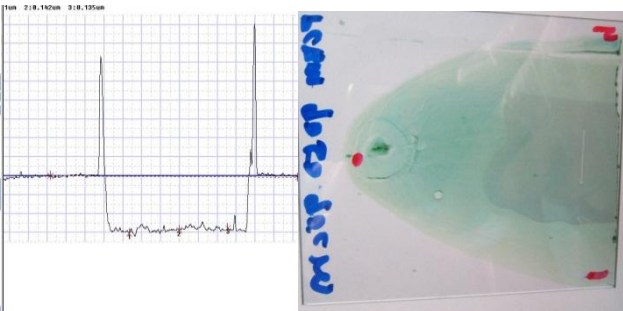
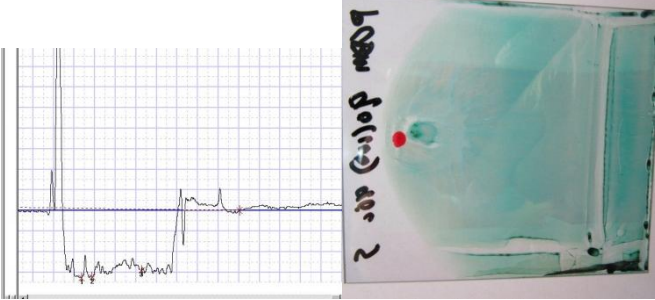
CUPC-HEX : PCBM-C61 : CB =10mg : 10mg : 1ml	CUPC-HEX : C ₆₀ : CB =10mg : 10mg : 1ml
--	---

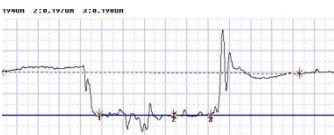
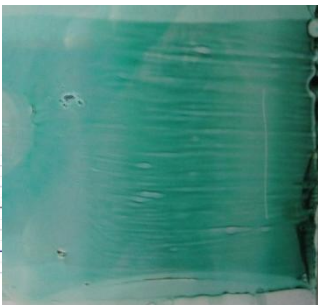
- 成膜方式：blade, 以下加號、乘號為多次刮刀塗佈，

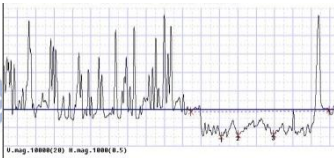
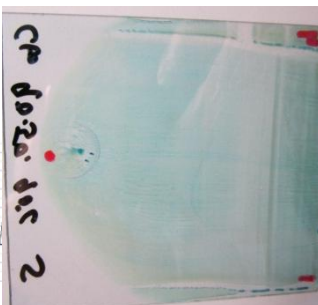


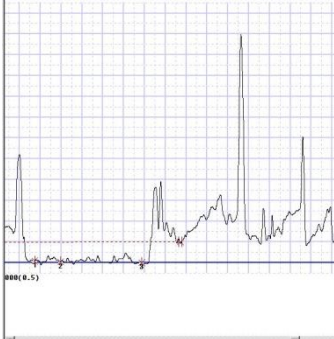

	condition
CUPC-HEX : PCBM-C61	Gap:90μm ; 劑量 : 50μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 50μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=7cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 100μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 100*3μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s
CUPC-HEX : C ₆₀	Gap:90μm ; 劑量 : 50μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 50μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=7cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 100μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s
	Gap:90μm ; 劑量 : 100*3μl ; 基板溫度 : 90°C ; 刮速=5cm/s


實驗結果：

表格 4-22

	condition	結果(ET4000 表面起伏+照片)
CUPC-HEX : PCBM-C61	Gap:90 μ m ; 劑量 : 50 μ l ; 基板溫度 : 90 $^{\circ}$ C ; 刮速=5cm/s	 <p>厚度 : 60nm</p>
	Gap:90 μ m ; 劑量 : 50 μ l ; 基板溫度 : 90 $^{\circ}$ C ; 刮速=7cm/s	 <p>厚度 : 100nm</p>
	Gap:90 μ m ; 劑量 : 100 μ l ; 基板溫度 : 90 $^{\circ}$ C ; 刮速=5cm/s	 <p>厚度 : 110nm</p>

	<p>Gap:90μm ;</p> <p>劑量 : 100*3μl ;</p> <p>基板溫度 : 90$^{\circ}$C ;</p> <p>刮速=5cm/s</p>	  <p>厚度 : 160nm</p>
--	--	--

<p>CUPC-HEX : C₆₀</p>	<p>Gap:90μm ;</p> <p>劑量 : 50μl ;</p> <p>基板溫度 : 90$^{\circ}$C ;</p> <p>刮速=5cm/s</p>	  <p>厚度 : 30nm</p>
	<p>Gap:90μm ;</p> <p>劑量 : 50μl ;</p> <p>基板溫度 : 90$^{\circ}$C ;</p> <p>刮速=7cm/s</p>	  <p>厚度 : 35nm</p>
	<p>Gap:90μm ;</p> <p>劑量 : 100μl ;</p> <p>基板溫度 : 90$^{\circ}$C ;</p> <p>刮速=5cm/s</p>	  <p>厚度 : 60nm</p>

	<p>Gap:90μm ;</p> <p>劑量：100*3μl ;</p> <p>基板溫度：90$^{\circ}$C ;</p> <p>刮速=5cm/s</p>	 <p>厚度：70nm</p>
--	--	--

結果討論：

將基板溫度提升至 90 $^{\circ}$ C 後，於單層塗佈有不錯的成膜性，但由於 CUPC-hex 溶解性不高，因此溶液若未保持溫度將會析出造成濃度降低，膜厚將會較薄；另外 C₆₀ 溶解性也較差，於成膜方面膜厚都較 PCBM-C61 薄許多，且由 ET4000 表面粗度儀量測，可發現 C₆₀ 於薄膜表面的析出較為明顯，使得表面粗起伏較大。

由此次實驗可發現，以旋轉塗佈無法成膜的 CUPC 小分子材料，可以刮刀塗佈形成完整的膜。



實驗三：hybrid solar cell 小分子成膜測試一

實驗結構：

N-type Si→HF 清洗/TCTA

實驗條件：

N-type Si

- 型式：平面厚片

HF 清洗

- HF 配置：HF：H₂O=1：10
- 浸泡時間：15s
- 浸泡後以清水沖洗數次，高壓氮氣吹去水滴，無烘烤。

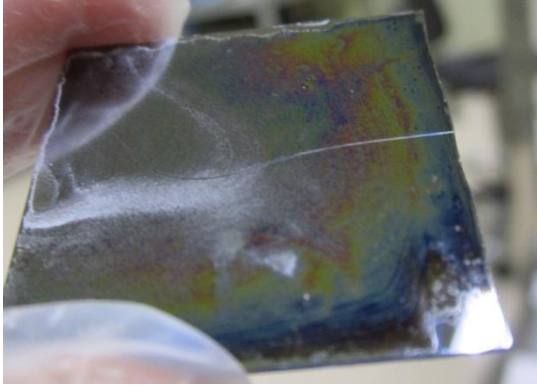
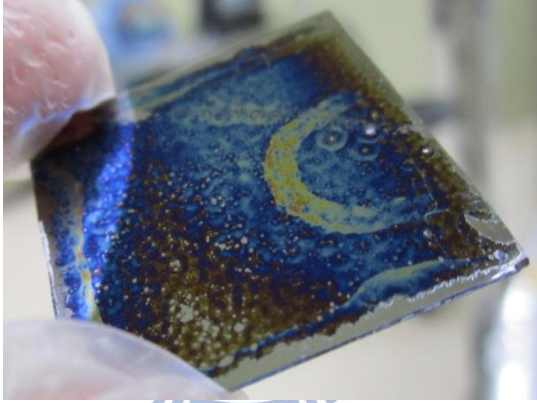
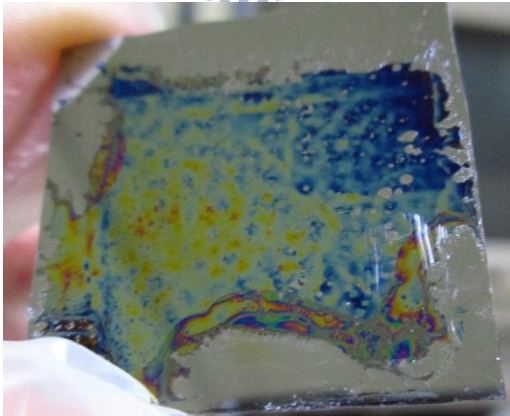
TCTA

- 溶液配置：2wt% 溶於 CB
- 成膜：blade，條件：

快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：120°C
快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：100°C
快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：80°C

實驗結果：

表格 4-23

condition	圖示	膜厚(取中心點)
快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：80 $^{\circ}$ C		約 150nm~200nm
快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：100 $^{\circ}$ C		約 100nm~170nm
快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：120 $^{\circ}$ C		約 70nm

結果討論：

整體成膜皆非常粗糙，推測是因為溶液濃度過高造成，因此析出情形非常嚴重，但可見快乾確實於成膜上有不錯的幫助，且溫度越高成膜性越好，以往會聚成一團的溶液在快乾的塗佈上都能攤平，以下降低溶液濃度嘗試刮刀塗佈條件。



實驗四：hybrid solar cell 小分子成膜測試二

實驗結構：

N-type Si→HF 清洗/TAPC

N-type Si→HF 清洗/TFB

實驗條件：

N-type Si

- 型式：平面厚片

HF 清洗

- HF 配置：HF：H₂O=1：10
- 浸泡時間：15s
- 浸泡後以清水沖洗數次，高壓氮氣吹去水滴，無烘烤。

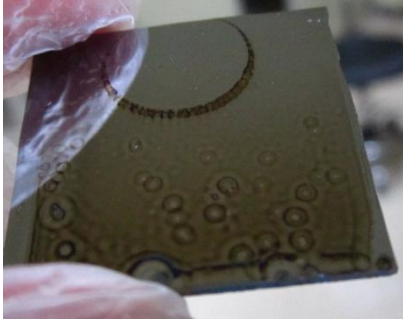

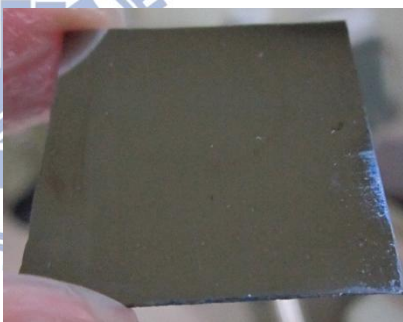
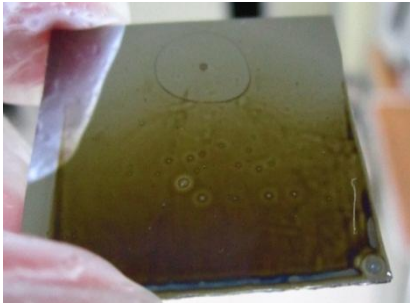
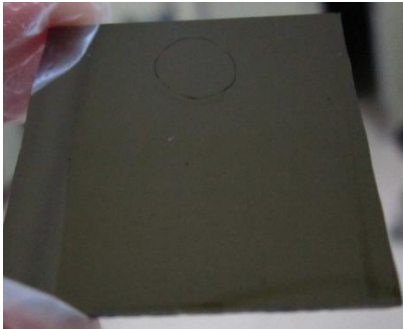
TAPC/TFB

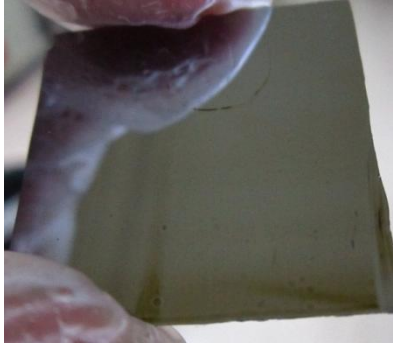
- 溶液配置：0.8wt% 溶於 toluene
- 成膜：blade，條件：(快刮~10cm/s；慢刮~5cm/s)

TAPC 0.8wt%	快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90℃
	慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90℃
	慢刮；gap：30μm；劑量：60μl；基板溫度：90℃
TFB 0.8wt%	快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90℃
	慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90℃
	慢刮；gap：30μm；劑量：60μl；基板溫度：90℃

實驗結果：

表格 4-24

condition		圖示	結果與膜厚
TAPC 0.8wt%	快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		有顆粒狀析出 35nm~45nm
	慢刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		太薄無法測量
	慢刮； gap：30 μ m； 劑量：60 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		太薄無法測量
TFB 0.8wt%	快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		少許顆粒析出 40nm~50nm
	慢刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		太薄無法測量

	<p>慢刮；</p> <p>gap：30μm；</p> <p>劑量：60μl；</p> <p>基板溫度：90$^{\circ}$C</p>		<p>太薄無法測量</p>
--	--	--	---------------

結果討論：

與以 ITO 為基板相同狀況，快刮能提升膜厚，慢刮之條件以肉眼可見薄膜顏色，但以 ET4000 量測時無法精精準出薄膜厚度；而快刮之薄膜延著刮刀行進方向有由薄至厚之趨勢，因此將嘗試以刮轉塗佈。



實驗五：hybrid solar cell 小分子成膜測試三

實驗結構：

N-type Si→HF 清洗/TAPC

N-type Si→HF 清洗/TFB

實驗條件：

N-type Si

- 型式：平面厚片

HF 清洗

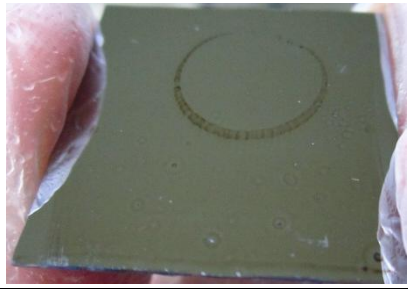


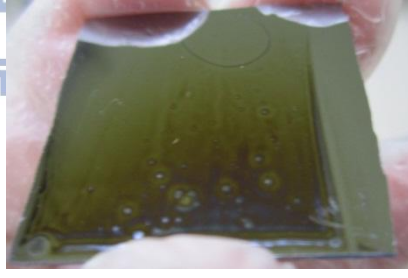
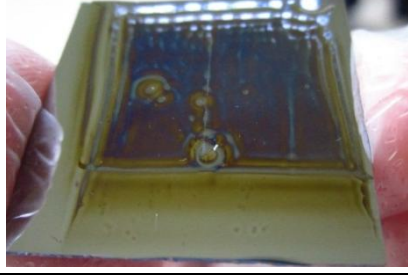
- HF 配置：HF：H₂O=1：10
- 浸泡時間：15s
- 浸泡後以清水沖洗數次，高壓氮氣吹去水滴，無烘烤。




TAPC/TFB

- 溶液配置：0.6wt% 溶於 toluene
- 成膜：blade，條件：(快刮~10cm/s；中速~7cm；慢刮~5cm/s；超快刮~20cm)
-

TAPC 0.6wt%	中速；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90°C
	刮轉；慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；1600rpm10s+650rpm20s
	刮轉；慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；650rpm30s，5s 時吹熱風
TFB 0.6wt%	超快刮；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90°C
	超快刮刀內下料；gap：30μm；劑量：30μl；基板溫度：90°C
	中速；gap：30μm；劑量：60μl；基板溫度：90°C
	刮轉；慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；650rpm30s
	刮轉；慢刮；gap：30μm；劑量：30μl；650rpm30s，10s 時吹熱風

實驗結果：

condition		圖示	膜厚與結果
TAPC 0.6wt%	中速； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		約 20nm 少許點狀
	刮轉；慢刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 1600rpm10s+650rpm20s		約 25nm 少許流星狀
	刮轉；慢刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 650rpm30s，5s 時吹熱風		約 15~25nm 稍多流星狀
TFB 0.6wt%	超快刮； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		約 40~50nm 有顆粒析出
	超快刮刀內下料； gap：30 μ m； 劑量：30 μ l； 基板溫度：90 $^{\circ}$ C		目測太厚

<p>中速； gap：30μm； 劑量：60μl； 基板溫度：90$^{\circ}$C</p>		<p>約 25~35nm 薄膜很平整</p>
<p>刮轉；慢刮； gap：30μm； 劑量：30μl； 650rpm30s</p>		<p>前 15nm 後 30nm 薄膜很平整</p>
<p>刮轉； 慢刮； gap：30μm； 劑量：30μl； 650rpm30s， 10s 時吹熱風</p>		<p>前 15nm 後 20nm 薄膜很平整</p>

結果討論：

由此次結果可知道，小分子材料 TAPC 較容易有析出，而高分子材料 TFB 較不容易有顆粒狀析出。而若使用刮轉可有較完整的薄膜，刮轉搭配吹熱風則析出之顆粒會使膜上形成流星狀痕跡。刮刀速度對於小分子成膜非常關鍵，若太快則導致膜厚太厚且整體較不平整，若太慢則膜過薄，微觀之下也會有破膜情形，因此適當的刮速是必要的。

4-5-2 大面積成膜測試

實驗構想：

雖然有機太陽能電池的研究近年來逐漸進步中，但是因為其轉換效率仍低，因此商品化的例子仍然較少。但是在未來若朝商品化的方向研究時，大面積的塗佈必然是重點之一，而在傳統旋轉塗佈材料使用率低的情況下，刮刀塗佈技術因此有了嶄露頭角的機會，本實驗室於大面積刮刀塗佈技術已經在近期有重大的進展，即是為自動刮刀機的完工。過去刮刀塗佈以手動為主，其許多參數無法精確控制，而自動刮刀機將可以把許多過去無法量化的實驗參數條件進行控制。因此本段實驗將以自動刮刀機，對於大面積基板進行塗佈，探討其成膜優缺點以及改善方式。

實驗一：成膜測試一

實驗結構：

白玻璃(29cm*21cm)/ POD2T-DTBT : PCBM-C71

塗佈範圍：刮刀行走距離 20cm × 玻璃寬度 21cm



實驗條件：

白玻璃表面處理

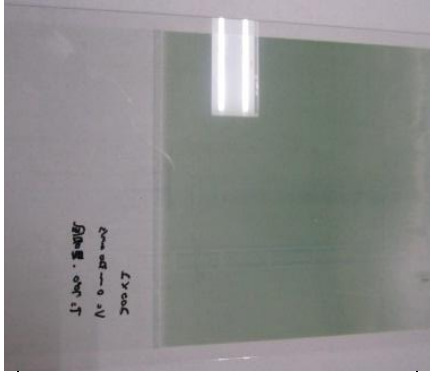
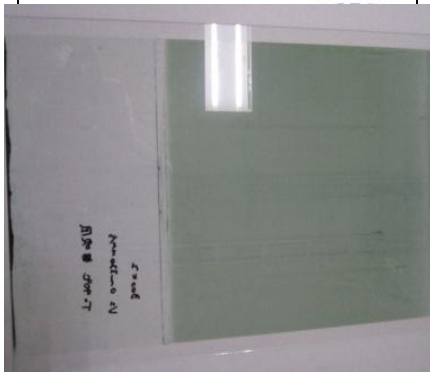
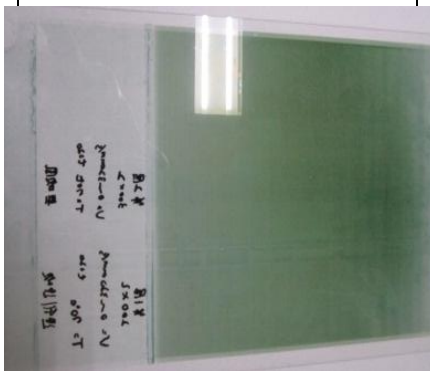
- UV-Ozone, 15min

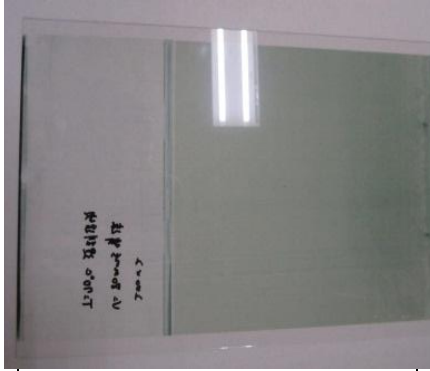
POD2T-DTBT : PCBM-C71

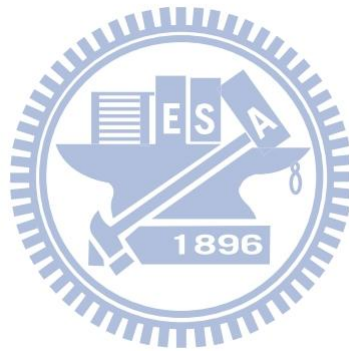
- 溶液配置：POD2T-DTBT : PCBM-C71 : toluene=4mg : 4mg : 1ml

	A	B	C(blade twice)		D
Gap(μm)	60μm	60μm	60μm	60μm	60μm
劑量(μl)	200*2μl	300*2μl	200*2μl	300*2μl	200*2μl
刮速(mm/s)	加速 0~320	加速 0~320	加速 0~320	加速 0~320	等速 80
基板溫度	70	90	70	70	70
吹風	無	無	邊刮邊吹	無	無

實驗結果：

		膜厚	備註
A		前 38nm 中 77nm 後 40nm	基板溫度約為 70°C，刮刀塗過時可看出乾燥速度較慢
B		前 65nm 中 60nm 後 55nm	基板溫度約為 90°C，刮刀塗過時可看出乾燥速度較快，成膜較均勻
C		前 110nm 中 135nm 後 50~110nm	兩次塗佈有明顯增加膜厚，但均勻度仍不佳

D		前 120nm 中 79nm 後 66~130nm	等速之塗佈於縱 向有不佳的膜厚 均勻性
---	---	---------------------------------	---------------------------



結果討論：

大面積塗佈若以一次下劑量之方式塗佈，刮刀的移動速度對膜厚有明顯的影響，刮刀速度慢可使縱向膜厚較均勻，但膜厚卻較低，而提升速度可使膜厚增加，但均勻性降低；另外，等速移動因劑量逐漸流失導致縱向膜厚不均，逐漸變薄，因此將刮刀移動改為加速度之塗佈，可有效使縱向膜厚較為均勻。而乾燥速度也明顯影響成膜均勻度，因此基板溫度需配合使用之溶劑，以刮刀經過後 1 秒內乾燥為佳，若為自然乾燥，有機膜將會從四面八方不規則乾燥，使膜厚較不均勻，也因此隨刮刀移動的熱風裝置在未來實驗中是必要配備的。

雙層塗佈而言，仍是有機會提升膜厚，但須先將單層最佳成膜條件穩定後，再應用於雙層塗佈，才會有更佳的结果。

以低溶解度之甲苯為溶劑，於濃度較低情況下，可於大面積塗佈達到 60nm 左右的均勻性，此結果意味著若以氯苯等溶解度較佳溶劑代替，有機會達到接近材料最佳厚度且大範圍均勻之薄膜。



Chapter5 結論

5-1 有機太陽能電池

由多次的實驗結果看來，以溶液製程製作有機太陽能電池而言，刮刀塗佈技術具有取代傳統旋轉塗佈的能力，在過去 P3HT 與 PCBM 以氯苯為溶劑之元件系統效率可達 4.11%；而由低能隙材料 POD2T-DTBT 以氯苯為溶劑之元件系統效率可達 6.37%，若以甲苯為溶劑搭配兩次塗佈增加膜厚，效率可達 3.42%；而 PBDTTT-C-T 分別以氯苯、甲苯、二甲苯為溶劑，效率皆能達到 7% 以上。

5-2 小分子材料塗佈與大面積塗佈

小分子材料在過去的旋轉塗佈上，大多數都無法完整的成膜，由實驗結果，由於刮刀塗佈無旋轉塗佈必有的離心力，因此形成之薄膜較不容易支離破碎，且若搭配熱風烘烤快乾，其液態薄膜瞬間乾燥，可避免慢乾所導致薄膜聚集等情形。而大面積刮膜在自動刮刀機的刮膜測試之下已經可達到 10cm*10cm 範圍內不錯的均勻性。

5-3 未來與展望

本文以 PBDTTT-C-T 單層即可達到 7% 的效率，而若以 PIN 結構增加電洞阻擋層、電子阻擋層，或許能降低反向飄移的載子復合情形，以提升效率。有機太陽能電池的材料不斷的開發，未來，本實驗室團隊將以更多材料甚至小分子材料，以刮刀塗佈技術製作太陽能電池。然而本論文階段性任務為，使用刮刀塗佈製作元件為主軸，因此並未對有機層間的微觀薄膜形貌、材料物理原理做深入之探討，未來此部分的探討是極為重要的。而自動刮刀機目前仍以單次下料塗佈為主，未來若要提高塗佈面積以及均勻性，連續下料的技術更是有必要去發展的。

參考文獻

- [1] 林明憲編著, 太陽電池技術入門(修訂版), 全華圖書股份有限公司, **2008**.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys*, **1954**, 25676.
- [3] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater*, **2004**, 16, 4533.
- [4] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 7.
- [5] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* , **1992**, 258, 1474.
- [6] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature*. **2005**, 4.
- [7] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photon.* **2009**, 3 ,297.
- [8] H. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photon*, **2009**, 3 , 649.
- [9] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater*, **2010** 22 , E135.
- [10] K. H. Ong, S. L. Lim, H. S. Tan, H. K. Wong, J. Li, Z. Ma, Lionel C. H. Moh, S.H. Lim, John C. de Mello, Z. K. Chen, *Adv. Mater*, **2011**, 23.
- [11] W. D. Gill, *J. Appl. Phys*, **1972**, 43, 5033.
- [12] M. A. Lampert, P. Mark, *Academic, New York* , **1970**.
- [13] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **1970**, 3, 151.
- [14] U. Wolf, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 7505.
- [15] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bassler, *J. Appl. Phys*, **1998**, 84, 15.
- [16] V. I. Arkhipov, U. Wolf, H. Bässler, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 7514.
- [17] S. Barth, U. Wolf, H. Bässler, P. Muller, H. Riel, H. Vestweber, P. F. Seidler, W. Riess, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 8791.
- [18] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, N. Teclemariam, D. Milliron, A. P. Alivisatos, K. W. J.

- Barnham. *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 115326.
- [19] J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett*, **1996**, 68, 3120.
- [20] Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Anderson, O. Inganäs, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 12957.
- [21] T. J. Savenije, J. M. Warman, A. Goossens, *Chem. Phys. Lett*, **1998**, 287, 148.
- [22] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldman, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 15346.
- [23] Y. Zhao, X. Guo, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang. *J. Appl. Phy*, **2009**, 111.
- [24] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng, L. Wang. *Appl. Phys. Lett*, **2007**, 90, 043504.
- [25] H. Kim, W. W. So, S. J. Moon. *Journal of the Korean Physical Society*, **2006**, 48.
- [26] C. W. Liang, W. F. Su, L. Wang. *Appl. Phys. Lett*, **2009**, 95, 133303.
- [27] A. Kumar, G. Li, Z. Hong, Y. Yang. *Nanotechnology*, **2009**, 20, 165202.

