

亞洲大學 資訊工程學系

銦摻雜氧化錫蝕刻對 染料敏化太陽能電池特性的影響 Effect of indium-doped tin oxide texturing on the characteristics of dye-sensitized solar cells

專題學生：張育翰 邱亦辰 張家明 吳宜家

指導教授：陳兆南

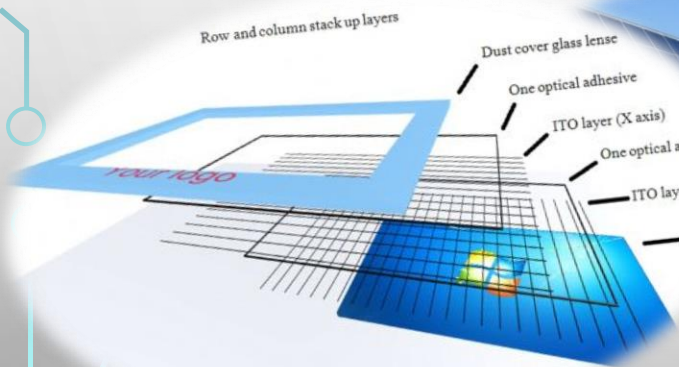
共同指導教授：黃俊杰

大綱

- 透明導電薄膜介紹
- 研究目的
- 實驗流程
- 結果與討論
- 液相沉積法
- 結論

透明導電薄膜

- 透明導電膜指的是可見光範圍透明，且導電性良好之薄膜。一般定義為可見光範圍內（380～760nm）具80%以上透光率，並且電阻率低於 10^{-3} ($\Omega\text{-cm}$)，則可稱為透明導電薄膜。透明導電膜應用範圍相當廣泛，如液晶顯示器（LCD）、電漿顯示器（PDP）、太陽電池透明電極以及觸控面板等。



太陽能電池

LED、觸控面板



OLED、觸控面板



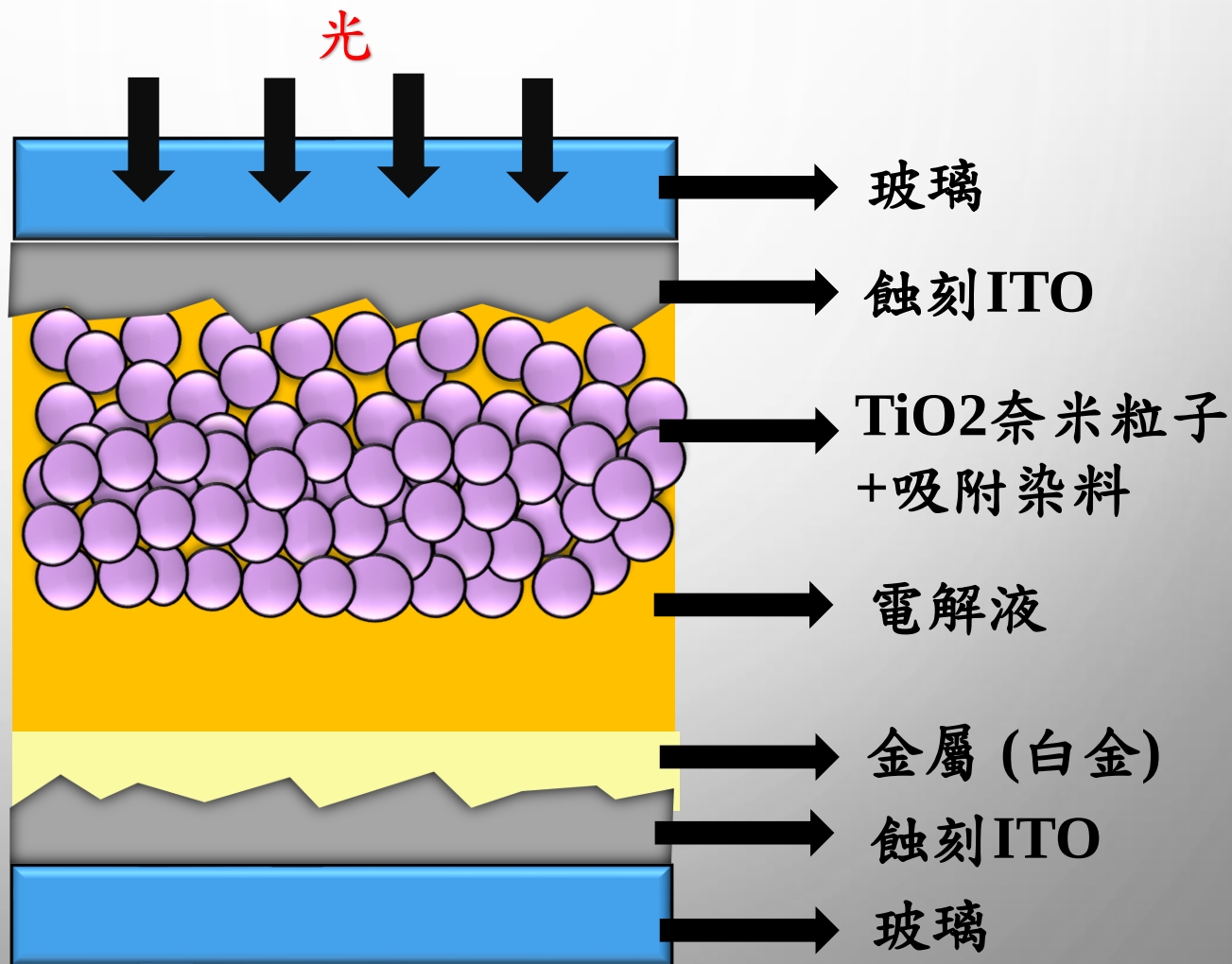
導航觸控器件

導電膜玻璃應用於各類顯示及觸控物件最主要的透明導電電極材料

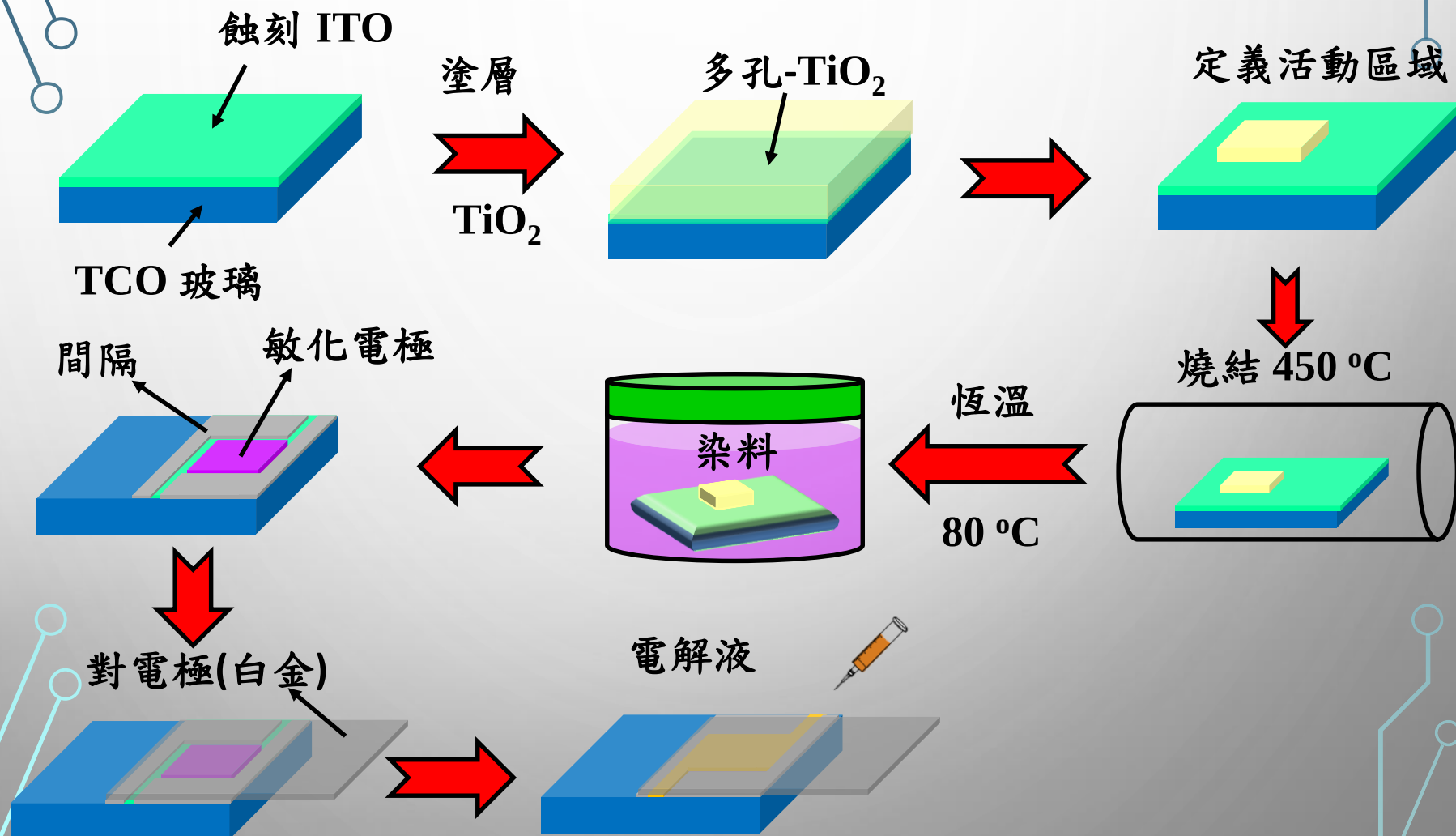
研究目的

- 太陽能是個容易取得的綠色能源，由於單晶矽太陽能電池太過於昂貴，所以就往染料敏化太陽能電池，做為研究發展並觀察光電特性。其製造成本低、原料取得容易、高效率、質量輕、環保可回收，應用範圍廣泛。
- 研究方向
 1. 蝕刻溶液參數(濃度、溫度、時間)
 2. 液相沉積緻密層

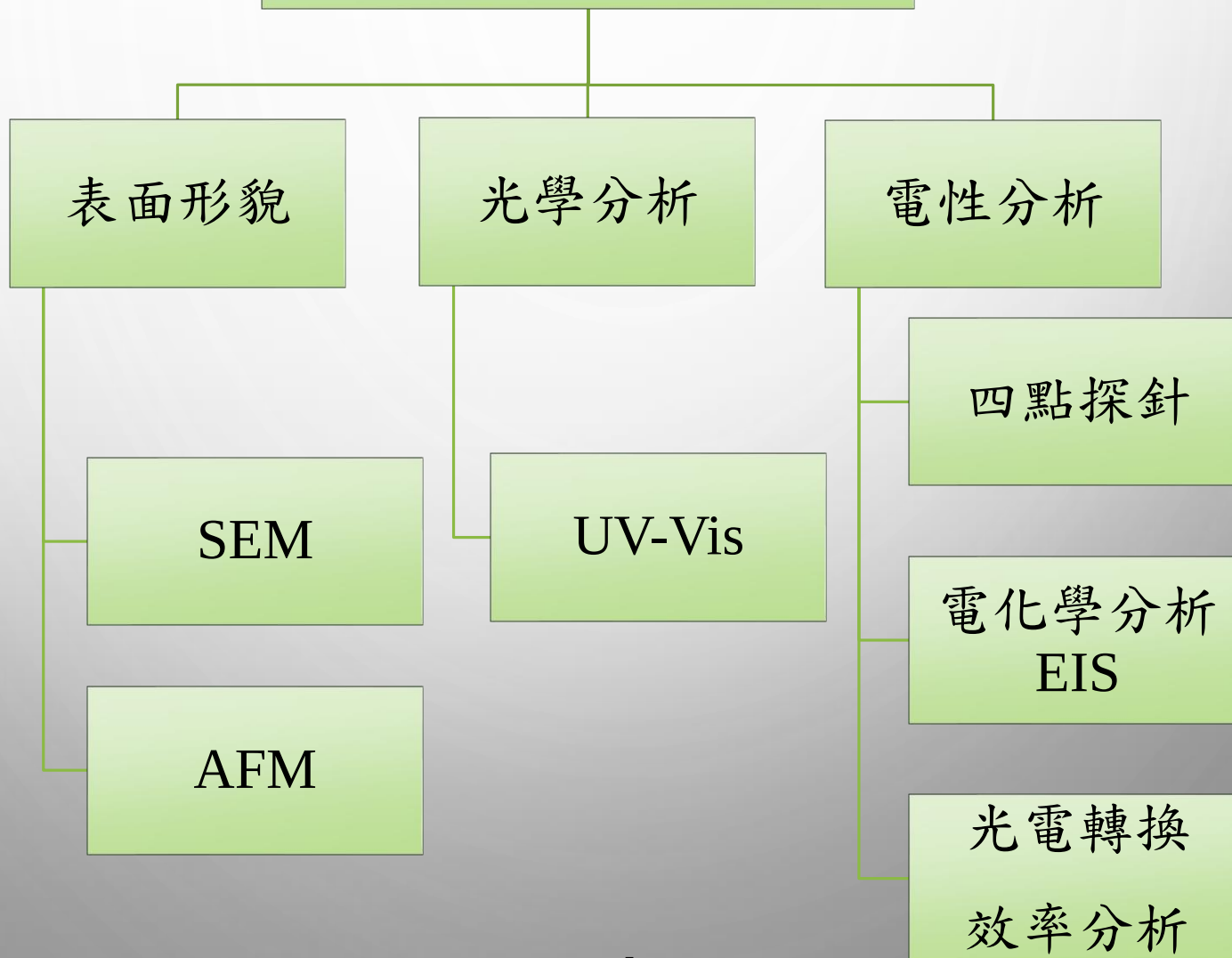
DSSC 蝕刻結構圖



實驗流程圖



ITO 蝕刻之 染料敏化太陽能電池



ITO蝕刻參數

	濃度 (%)	溫度 (°C)	時間 (min)
A	2	60	10
B	5	60	10
C	8	60	10
D	2	50	15
E	5	50	15
F	8	50	15
G	2	40	20
H	5	40	20
I	8	40	20

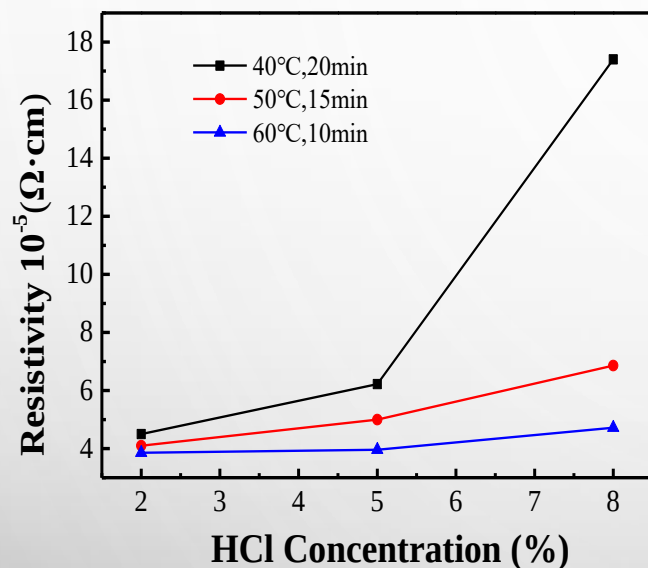
ITO蝕刻參數

	濃度 (%)	時間 (min)
D1	2	10
D2	2	13
D3	2	15
D4	2	17
D5	2	20
E1	5	10
E2	5	13
E3	5	15
E4	5	17
E5	5	20

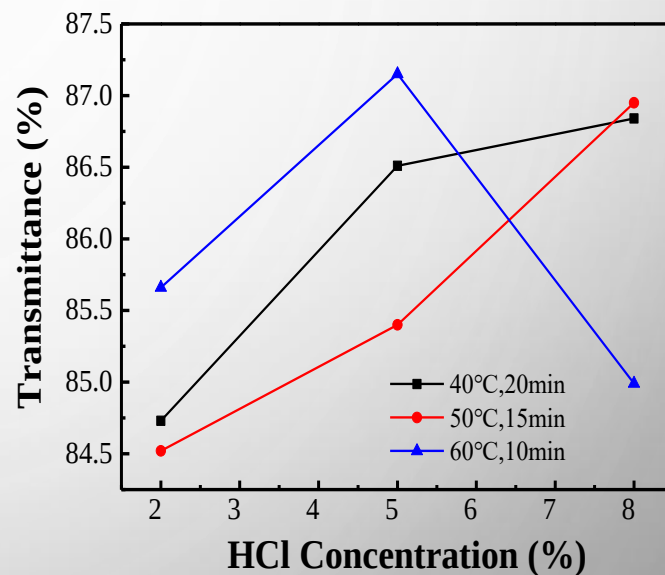
ITO在溫度**50°C**下蝕刻參數

◆ 在不同(濃度、溫度、時間)下進行ITO表面蝕刻。

蝕刻ITO的電阻率/平均穿透率



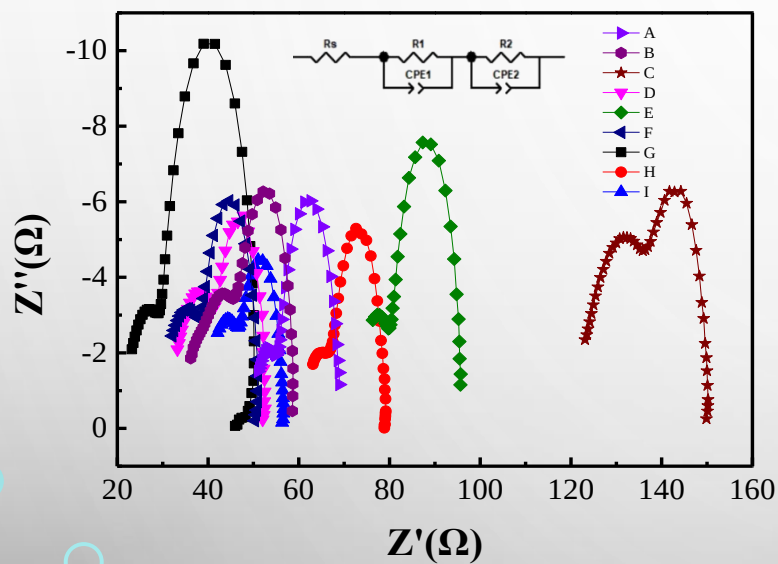
薄膜蝕刻片電阻



ITO薄膜平均穿透率

- ◆ ITO薄膜隨著HCl蝕刻濃度的增加，薄膜表面被破壞，因此片電阻逐漸提高。
- ◆ ITO薄膜隨著HCl蝕刻濃度的增加逐漸變薄，穿透率也略微上升。

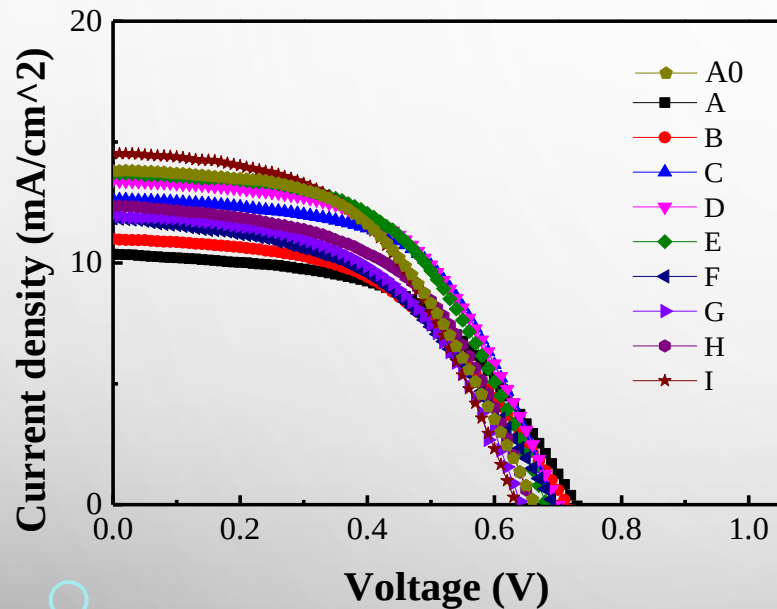
Porous TiO_2 / 在不同ITO蝕刻參數之下的Nyquist圖和結構阻抗分析數值。



	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	R_s	R_1	R_2
A	60	48.87	12.4	7.8
B		33.86	9.25	16.2
C		120.2	8.5	21.8
D	50	30.97	8.95	12.6
E		33.12	11.6	10.8
F		28.1	10.17	12.95
G	40	20.51	18.85	10.98
H		60.92	11.3	6.95
I		38.37	7.69	10.58

- ◆ R_s 為ITO基板和電解液導電度與二氧化鈦界面電阻之阻抗。
- ◆ R_1 為白金對電極和電解液的界面電荷轉移。
- ◆ R_2 為 TiO_2 工作電極/染料/電解液之間的界面電荷轉移電阻。

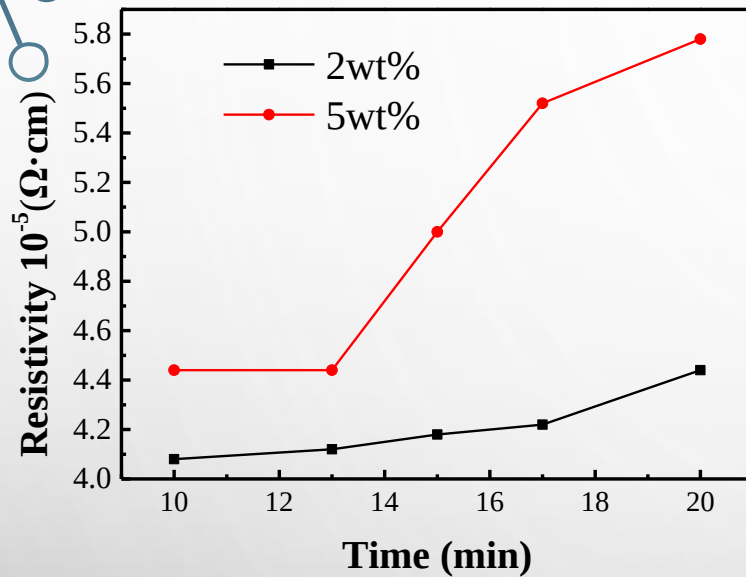
Porous TiO_2 / 蝕刻 ITO 之 DSSC I-V 曲線



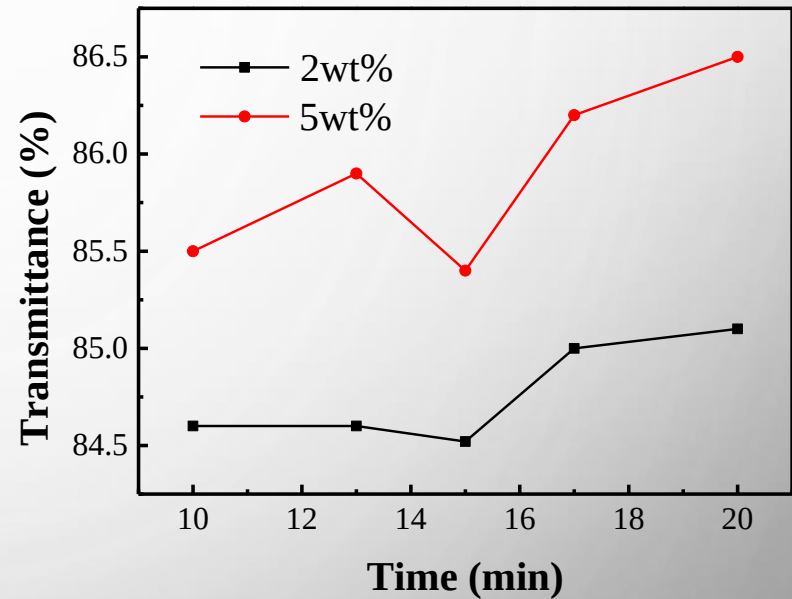
	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
A0	0.664	13.804	50.96	4.67
A	0.729	10.362	52.82	3.99
B	0.715	10.989	49.35	3.88
C	0.691	12.619	57.09	4.98
D	0.7	13.426	53.74	5.05
E	0.682	13.708	53.63	5.01
F	0.695	11.844	47.36	3.9
G	0.642	11.972	52.18	4.01
H	0.658	12.35	53.42	4.34
I	0.634	14.518	50.4	4.64

◆ 編號 D 及 E 光電轉化效率達到5%以上，代表ITO蝕刻在50°C,15min時有較好的效果，有效的增加光線的散射提高光線的吸收。

蝕刻ITO的電阻率/平均穿透率



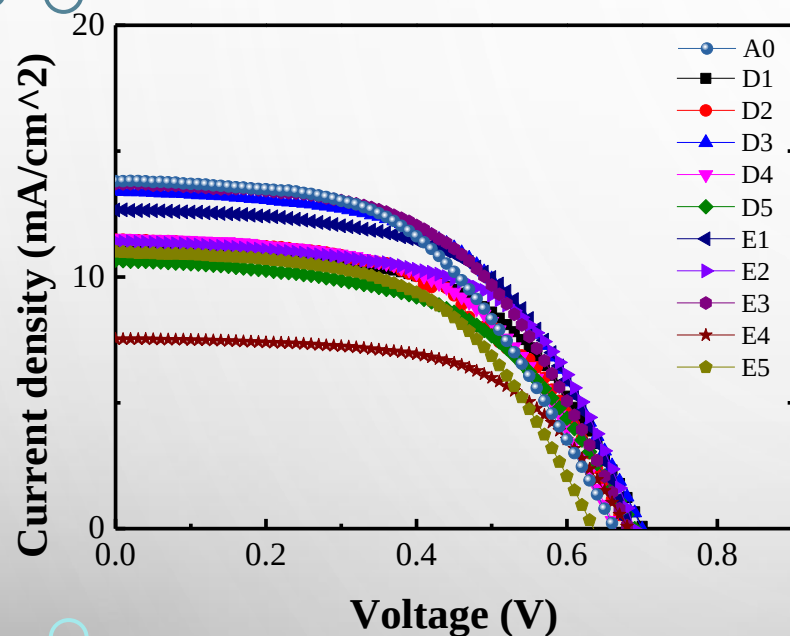
薄膜蝕刻片電阻



ITO薄膜平均穿透率

- ◆ ITO在溫度50°C分別以鹽酸濃度2%和5%進行不同時間蝕刻之穿透率，蝕刻時間低於13分鐘時，薄膜表面狀態故穿透率偏高，在17分鐘以上時，過度蝕刻導致薄膜表面表現平整，因此介於13至17分時，有較好的蝕刻表面，而電阻率隨著蝕刻時間提高而增加，過度的蝕刻導致電阻率有提高的趨勢。

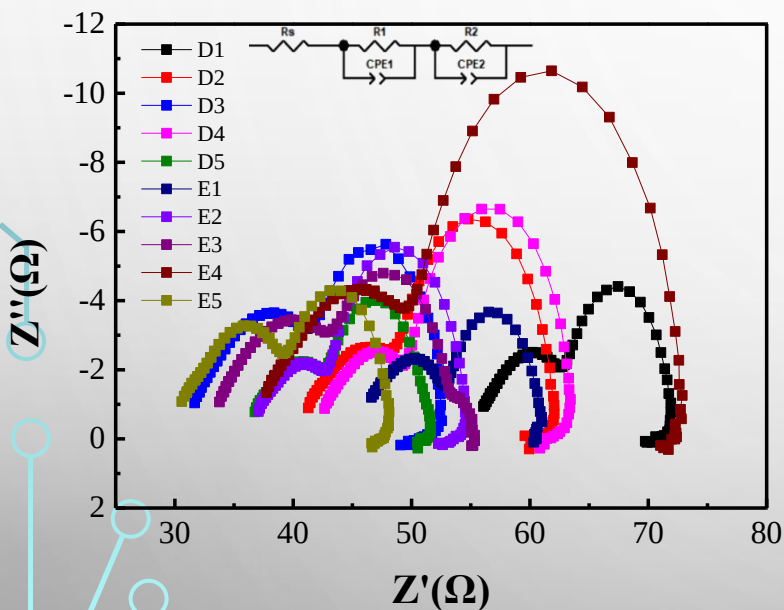
Porous TiO_2 / 蝕刻 ITO在溫度 50°C 下鹽酸 濃度2%及5%之DSSC I-V曲線



◆ 在進行不同時間蝕刻之光電轉換效率，透過穿透率可以得知蝕刻時間短，造成紋理化不明顯，反之時間長，則蝕刻過度，無法出現紋理，達到散射效果。

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	ηe (%)
A0	0.664	13.804	50.96	4.67
D1	0.702	11.025	55.91	4.32
D2	0.678	11.484	54.07	4.21
D3	0.7	13.426	53.74	5.05
D4	0.665	11.539	55.21	4.24
D5	0.69	10.663	52.81	3.89
E1	0.685	12.66	57.59	4.99
E2	0.69	11.411	58.96	4.64
E3	0.682	13.708	53.63	5.01
E4	0.682	7.526	58.64	3.01
E5	0.635	11.001	54.53	3.81

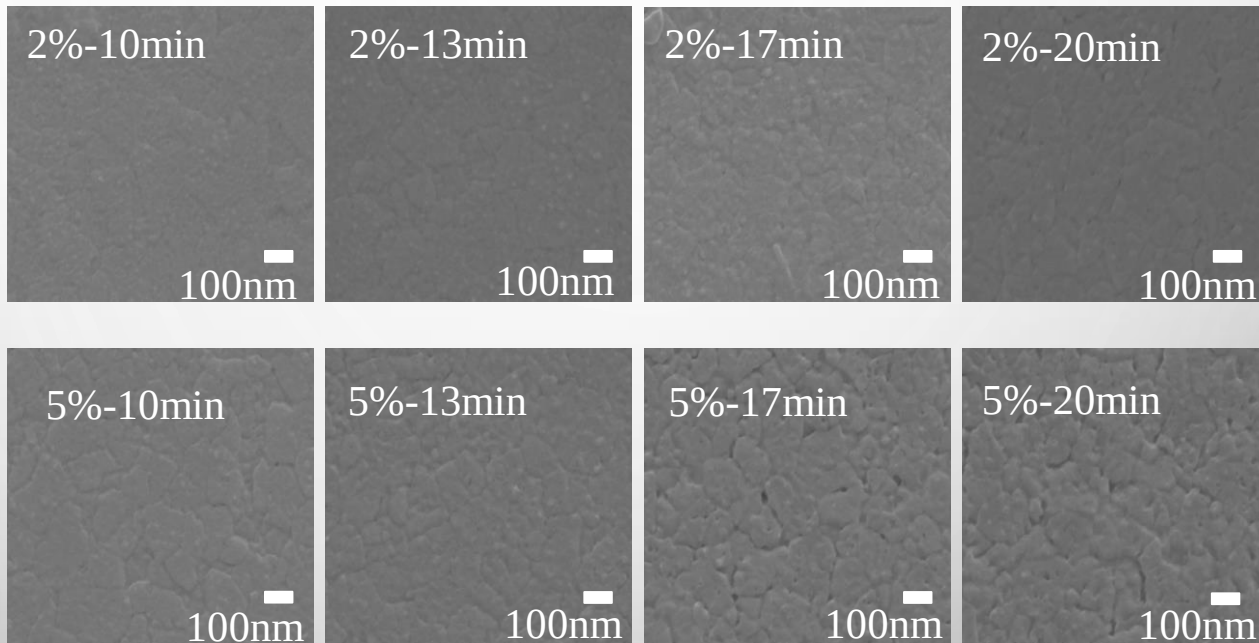
Porous TiO_2 / 蝕刻 ITO在溫度 50°C 下鹽酸濃度2%和5%的Nyquist圖和結構阻抗分析數值。



	Temp ($^\circ\text{C}$)	R_s	R_1	R_2
D1	50	48.87	12.4	7.8
D2		33.86	9.25	16.2
D3		120.2	8.5	21.8
D4		30.97	8.95	12.6
D5		33.12	11.6	10.8
E1		28.1	10.17	12.95
E2		20.51	18.85	10.98
E3		60.92	11.3	6.95
E4		38.37	7.69	10.58
E5		29.81	7.15	11

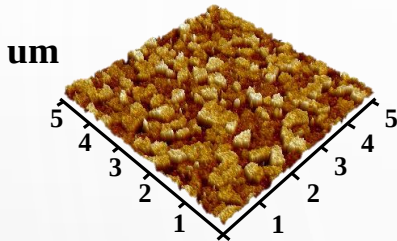
- ◆ R_s 在D3及E3之ITO蝕刻化的效果下，DSSC結構在可以有效降低porous TiO_2 /蝕刻ITO之界面電阻。相同對電極下 R_1 並無明顯改變。 R_2 的界面電荷轉移電阻也無太大的改變約 $10\Omega \sim 12\Omega$ 。

蝕刻ITO之SEM表面形貌圖

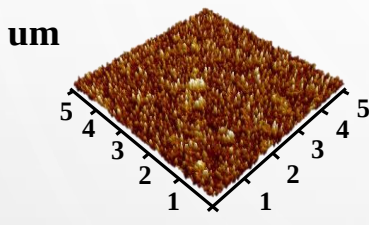
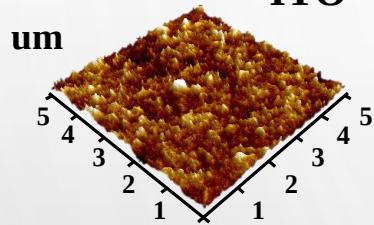


◆ 不同濃度和時間下蝕刻ITO之SEM表面形貌圖。隨著時間漸長，表面的形貌也出現多孔的形貌。

蝕刻ITO之AFM表面高度圖

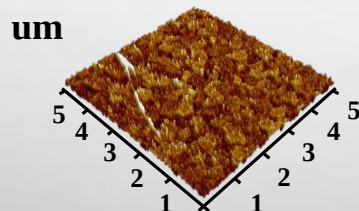
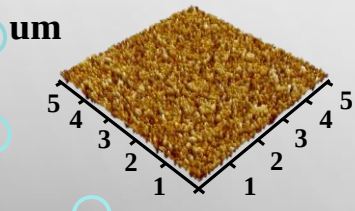


ITO



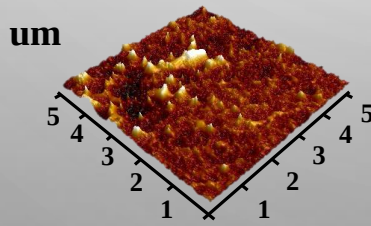
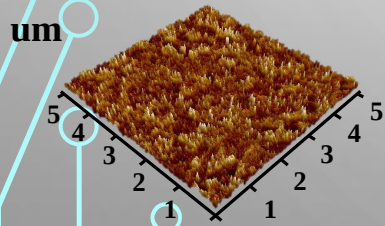
2%-10min

5%-10min



2%-15min

5%-15min



2%-20min

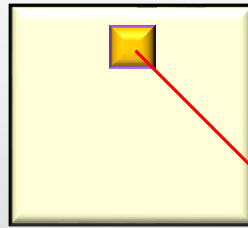
5%-20min

濃度 (%)	Temp (°C)	min	Ra (nm)
無蝕刻	x	x	3.8
2	50	10	3.3
		15	3.73
		20	3.27
5		10	4.72
		15	4.89
		20	5.32

◆ ITO粗糙度在蝕刻濃度2%的時候，均無太大的改變介於3.2 nm至3.8 nm之間。蝕刻濃度5%時，粗糙度有明顯的改變從3.8 nm提升至5.32 nm。

液相沉積法Liquid-Phase Deposition(LPD)

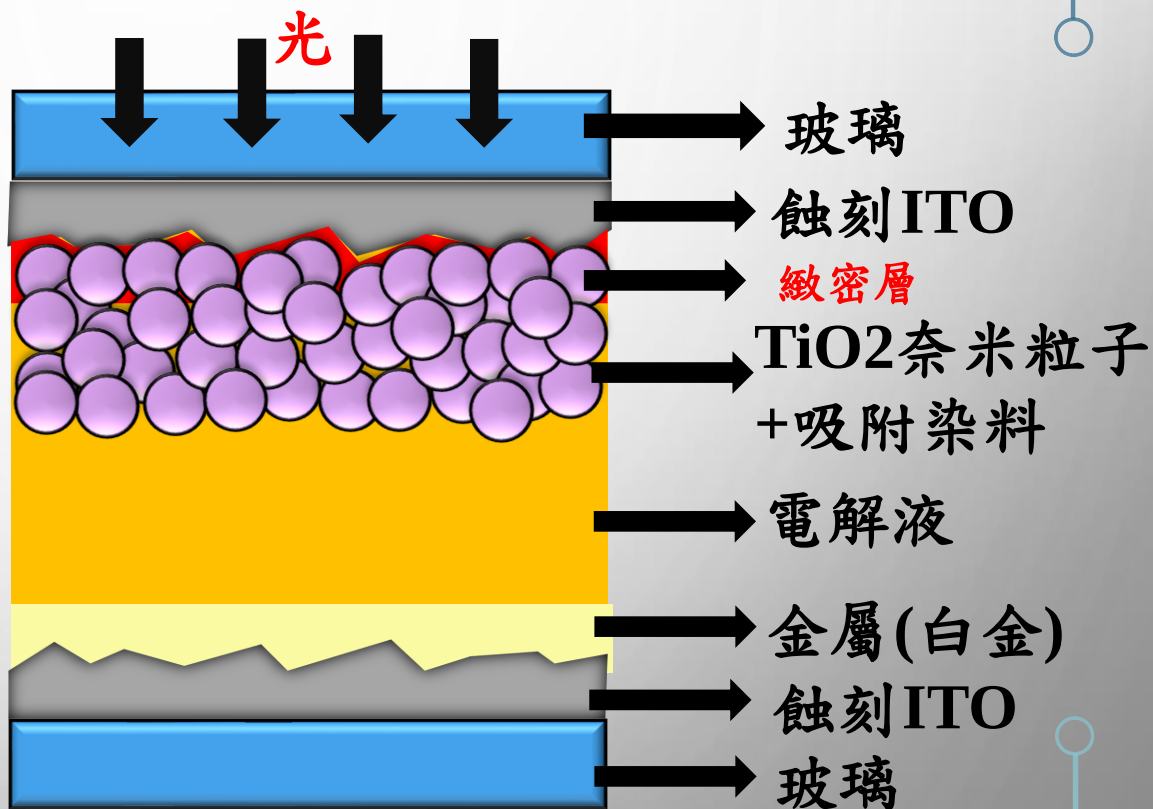
基本原理是從金屬氟化物的水溶液中生成氧化物薄膜的方法，通過添加水、硼酸或者金屬Al，使金屬氟化物緩慢水解。其中水直接促使生成氧化物，硼酸和鋁作為氟離子的捕獲劑，促進水解，從而使金屬氧化物沉積在基體表面。



以液相沉積法形成
0.5cm*0.5cm正方形的緻密層

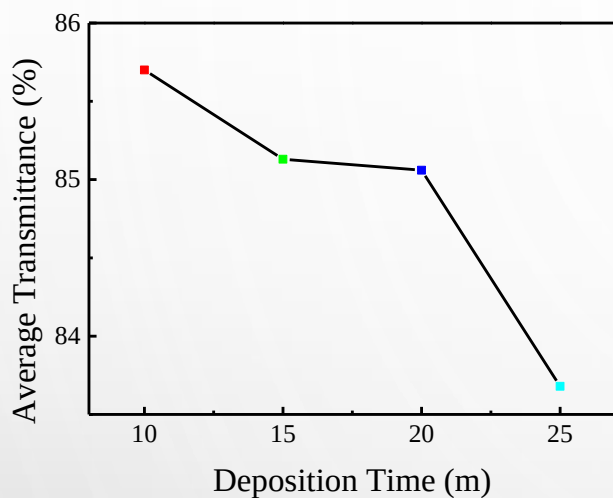
Parameter of LPD-TiO₂/ 蝕刻 ITO

LPD-TiO ₂		
/	時間 (min)	厚度 (nm)
T1	10	25±2
T2	15	35±3
T3	20	48±2
T4	25	83±3

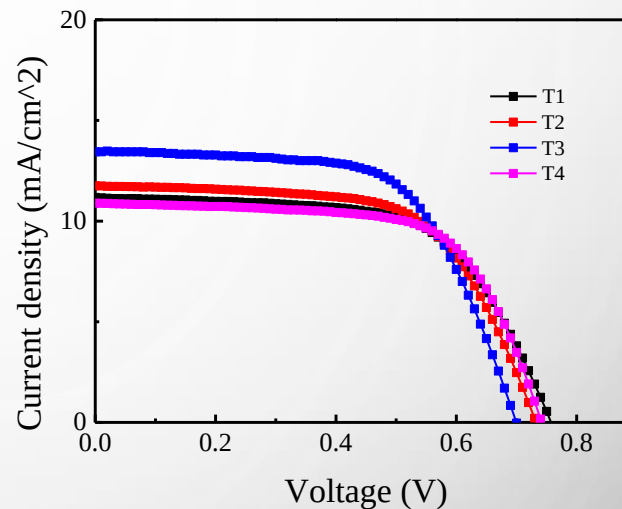


◆ 固定ITO薄膜在溫度50 °C下利用2%鹽酸蝕刻15分鐘。

穿透率 / I-V of 蝕刻 ITO/ LPD-TiO₂



ITO 薄膜/緻密層平均穿透率



ITO 薄膜/緻密層 I-V 曲線

◆ 光電轉化效率都有達到5%以上但編號T3效果更佳。透過穿透率可以得知緻密層成長時間短，造成效果不明顯，反之時間長，達到的效果更好。

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	ηe (%)
D3	0.7	13.426	53.74	5.05
T1	0.55	11.176	62.57	5.3
T2	0.53	11.753	62.71	5.4
T3	0.5	13.458	62.78	5.91
T4	0.56	10.89	65.96	5.33

結論

- A. 本研究以鹽酸蝕刻將ITO表面粗糙化作為DSSC，欲達到元件光電轉換效率提升，藉由增加入射光的散射，提高元件對光的吸收。
- B. 薄膜光學性質分析中，可發現隨著蝕刻的時間的提升，ITO表面蝕刻後的穿透率產生改變，可以判斷是否未完全蝕刻或過度蝕刻。
- C. ITO表面蝕刻過後結構可有效增加入射光由ITO基板進入工作電極時的散射效果。
- D. 在光電轉換效率從未處理過的ITO，4.67%提升至5.05%。然而經由液相沉積有效的提升光直射的路徑，讓轉換效率提高到5.91%。

參考文獻

- [1] C.H. Tsai, S.Y. Hsu, T.W. Huang, Organic Electronics, 12 (2011) 2003-2011.
- [2] C.H. Tsai, S.Y. Hsu, C.Y. Lu, Organic Electronics, 13 (2012) 199-205.
- [3] C.N. Chen, M.J. Wu, C.F. Hsu and J.J. Huang, Surface & Technology Vol.320 (2017) pp.357.
- [4] W.Y. Wu, C.F. Hsu, M.J. Wu, C.N. Chen and J.J. Huang, Applied physics A Materials Science & Processing, Vol.320 (2017) pp.357.
- [5] J.J. Huang, S.P. Chiu, M.J. Wu, C.F. Hsu, Applied physics A Materials Science & Processing, Vol.122 (2016) pp.971.

甘特圖

	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月
題目確定									
蒐集文獻									
瞭解實驗流程									
第一批試片製作									
第一次數據量測、分析									
第二批試片製作									
第二次數據量測、分析									
延伸製作									
延伸製做數據量測、分析									
整理書面資料、準備口試									

感謝口試委員聆聽
敬請指教

