



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117563877 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202311549051.5

(22) 申请日 2023.11.17

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区八一路
299号

(72) 发明人 闵杰 孙瑞 肖博

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

专利代理师 詹艺

(51) Int. Cl.

B05C 5/02 (2006.01)

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 30/20 (2023.01)

B05C 11/10 (2006.01)

B05D 1/26 (2006.01)

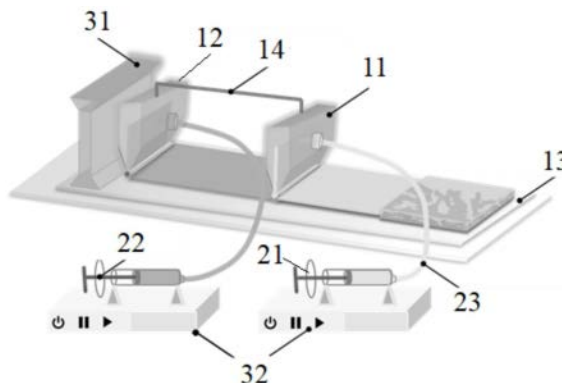
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备
方法及装置

(57) 摘要

本发明公开了一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法及其装置,属于制造半导体器件的方法或设备技术领域。本发明将逐层法与狭缝涂布相结合,设计开发了用于大面积器件和组件的高速涂覆制备的联动型逐层狭缝涂布仪。实现了基于逐层狭缝涂布制备高效的太阳能电池和太阳能组件。克服了传统工艺的低效生产问题,实现了有机光伏电池的高速制造。



1. 一种联动型逐层狭缝涂布仪, 包括涂覆单元(1)、供液单元(2)以及控制单元(3), 其特征在于:

所述涂覆单元(1)包括两个狭缝涂布刀头, 第一狭缝涂布刀头(11)、第二狭缝涂布刀头(12)设置于基板(13)的涂覆面上, 并夹装于间距可调的联动刀头夹具(14)之中;

所述供液单元2包括第一注射器(21)、第二注射器(22), 两者通过引液管(23)依次与第一狭缝涂布刀头(11)、第二狭缝涂布刀头(12)连通;

所述控制单元3包括刮速控制器(31)、流速控制器(32), 涂覆单元(1)的控制狭缝涂布刀头由刮速控制器(31)推动并控制涂覆速率, 供液单元(2)的注射器固定于流速控制器(32)的变速卡槽中, 以调节注射器的推进速率。

2. 根据权利要求1所述的联动型逐层狭缝涂布仪, 其特征在于: 所述狭缝涂布刀头的结构包括上模、下模、进液口、间距调节螺母; 上模和下模是两个叠在一起并设有缝隙作为涂覆出液口的刀片, 上模由将原料液滴刮为均匀液膜的刀片构成, 下模则是内部包含容纳原料和保持湿润的空腔的刀片, 下模作为原料到达上模前的过渡存放区, 不直接与基板上的液膜接触; 引液管(23)通过进液口与狭缝涂布刀头连接; 间距调节螺母设置于狭缝涂布刀头顶端, 用于调节出液口和基板的间距。

3. 根据权利要求1所述的联动型逐层狭缝涂布仪, 其特征在于: 所述联动刀头夹具(14)包括夹片、联动杆以及固定螺母; 夹片设有孔洞, 由孔洞套入联动杆之中, 使其可随联动杆方向移动; 根据狭缝涂布刀头的夹持位置旋调固定螺母, 使夹片锁紧。

4. 根据权利要求3所述的联动型逐层狭缝涂布仪, 其特征在于: 所述夹片与联动杆的连接处还设置有转轴。

5. 一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法, 其特征在于, 采用如权利要求1~4任一项所述的联动型逐层狭缝涂布仪进行涂覆, 包括如下步骤:

(1) 设定狭缝涂布刀头的垂直高度、涂覆间距、基板温度, 预热基板并固定基底;

(2) 设定狭缝涂布刀头的涂覆速度, 完成参数设定并装载涂覆原料;

(3) 于基底表面涂覆形成活性层薄膜, 完成有机光伏器件活性层高速涂覆。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于: 所述步骤(1)中, 所述狭缝涂布刀头的垂直高度为1.1~1.7mm; 涂覆间距为20~100mm; 基板温度为室温至60℃。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于: 所述步骤(2), 所述涂覆速度为5~100mm/s。

8. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于: 所述步骤(2)中, 所述涂覆原料的溶液浓度为4~12mg/mL。

9. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于: 所述步骤(2)中, 所述涂覆原料包括给体溶液与受体溶液, 分别装载至供液单元的两个注射器中。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中, 所述涂覆时, 给体溶液和受体溶液依次以先后顺序涂覆于基底表面, 使所得受体膜沉积于给体膜之上。

一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法及其装置

技术领域

[0001] 本发明涉及制造半导体器件的方法或设备技术领域,尤其涉及一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法及其装置。

背景技术

[0002] 有机太阳能电池(OSCs)作为下一代光伏技术,在过去的十几年中引起了广泛关注。得益于光伏材料的快速发展以及对器件工程的深入了解等,单结有机太阳能电池可以获得19%以上的光电转换效率。尽管有机太阳能电池在实验室规模的器件效率和稳定性方面取得了巨大成功,但对高通量和具有成本效益的解决方案的迫切需求仍未得到解决,也很少报道。

发明内容

[0003] 有鉴于现有技术的上述缺陷,在本发明的第一方面,提供了一种联动型逐层狭缝涂布仪,包括涂覆单元1、供液单元2以及控制单元3;

[0004] 所述涂覆单元1包括两个狭缝涂布刀头,第一狭缝涂布刀头11、第二狭缝涂布刀头12设置于基板13的涂覆面上,并夹装于间距可调的联动刀头夹具14之中,使涂覆过程中狭缝涂布刀头间的相对距离可调,并保持涂覆的相对稳定;

[0005] 所述供液单元2包括第一注射器21、第二注射器22,两者通过引液管23依次与第一狭缝涂布刀头11、第二狭缝涂布刀头12连通,为其涂覆输送原料;

[0006] 所述控制单元3包括刮速控制器31、流速控制器32,涂覆单元1的控制狭缝涂布刀头由刮速控制器31推动并控制涂覆速率,供液单元2的注射器固定于流速控制器32的变速卡槽中,通过调节注射器的推进速率以控制原料的输送量。

[0007] 狭缝涂布刀头的作用是用剪切力将被加注的溶液在基板上刮开,以形成均匀的固相薄膜。在实现该功能的原则下,其形制的选择是多样的,可以采用本领域通用的狭缝涂布刀头或其他形制的刀头。优选的,所述狭缝涂布刀头的结构包括上模、下模、进液口、间距调节螺母;上模和下模是两个叠在一起并设有缝隙作为涂覆出液口的刀片,上模由将原料液滴刮为均匀液膜的刀片构成,下模则是内部包含容纳原料和保持湿润的空腔的刀片,下模作为原料到达上模前的过渡存放区,不直接与基板上的液膜接触;引液管23通过进液口与狭缝涂布刀头连接;间距调节螺母设置于狭缝涂布刀头顶端,用于调节出液口和基板的间距,以达到调整液膜厚度的目的。使用时,原料溶液通过引液管输送至狭缝涂布刀头,首先存放于下模的空腔中,随后经由涂覆出液口,在上模刀片作用下刮制形成液膜。

[0008] 优选的,所述联动刀头夹具14包括夹片、联动杆以及固定螺母;夹片设有孔洞,由孔洞套入联动杆之中,使其可随联动杆方向移动,以控制涂覆间距;根据狭缝涂布刀头的夹持位置旋调固定螺母,使夹片锁紧,达到夹持稳固的效果。

[0009] 进一步优选的,所述夹片与联动杆的连接处还设置有转轴,用于调节狭缝涂布刀头间的相对位置使其保持平行,以及调节狭缝涂布刀头与基板的相对位置使其保持垂直。

[0010] 在本发明的第二方面,提供了一种适用于大面积组件生产、制备效率高的有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法,采用本发明第一方面的装置进行涂覆,包括如下步骤:

[0011] (1) 设定狭缝涂布刀头的垂直高度、涂覆间距、基板温度,预热基板并固定基底;

[0012] (2) 设定狭缝涂布刀头的涂覆速度,完成参数设定并装载涂覆原料;

[0013] (3) 于基底表面涂覆形成活性层薄膜,完成有机光伏器件活性层高速涂覆。

[0014] 优选的,所述步骤(1)中,所述狭缝涂布刀头的垂直高度为1.1~1.7mm;涂覆间距为20~100mm;基板温度为室温至60℃。

[0015] 优选的,所述步骤(2),所述涂覆速度为5~100mm/s。

[0016] 优选的,所述步骤(2)中,所述涂覆原料的溶液浓度为4~12mg/mL。

[0017] 优选的,所述步骤(2)中,所述涂覆原料包括给体溶液与受体溶液,分别装载至供液单元的两个注射器中。

[0018] 成膜动力学主要受到上述核心参数的影响。在生产操作中,对于原料溶液的供液速度,可根据实际涂覆速度进行匹配调整,保证涂覆时狭缝涂布刀头内始终有连续的原料溶液供应即可。

[0019] 进一步优选的,所述步骤(3)中,所述涂覆时,给体溶液和受体溶液依次以先后顺序涂覆于基底表面,使所得受体膜沉积于给体膜之上。

[0020] 在工业化生产中,溶液涂覆过程可视为在无限长的柔性基底上进行。基于以上技术方案,本发明的设计构思在于,将逐层法与狭缝涂布相结合,工作时,两个狭缝涂布刀头均打开并处于工作状态,持续开启的给体溶液刀头和受体溶液刀头依次在基底上刮过,便能分别依次沉积形成给体层和受体层。相比于逐层涂覆的方式,本方法显著缩短了生产空窗期,达到连续高效溶液制备的目的,在维持器件原有效率的前提下实现有机光伏的高速制备,同时还提高了器件的稳定性。由于注射器内可装载大量溶液,本发明的装置亦可应用于大面积组件的生产。

[0021] 为了解决上述问题,本发明提出了一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备装置及制备方法,设计开发了用于大面积器件和组件的高速涂覆制备的联动型逐层狭缝涂布仪。通过平衡流速、基板温度、溶液浓度和涂覆速度等因素的成膜动力学,实现了基于逐层狭缝涂布制备高效的太阳能电池和太阳能组件。从而克服传统工艺的低效生产问题,实现有机光伏电池的高速制造。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0023] 本发明提供了一种联动型逐层狭缝涂布仪,将逐层法与狭缝涂布相结合,可用于大面积器件和组件的高速涂覆制备。

[0024] 本发明还提供了一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法,采用联动型逐层狭缝涂布仪进行涂覆,克服了传统工艺生产低效问题,实现有机光伏电池的高速制造,所制成品具有优异的综合性能。

附图说明

[0025] 图1为联动型逐层狭缝涂布仪的结构示意图;

[0026] 图2为联动型逐层狭缝涂布仪的实物图;

[0027] 图3为实施例2所用PM6、T8的结构式;

[0028] 图4为实施例2基于PM6/T8光伏体系在氯仿作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的小面积(0.05cm^2)光伏器件的电流-电压曲线;

[0029] 图5为实施例2基于PM6/T8光伏体系在氯仿作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的小面积(0.05cm^2)光伏器件的外量子效率曲线;

[0030] 图6为实施例2基于PM6/T8光伏体系在甲苯作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的小面积(0.05cm^2)光伏器件的电流-电压曲线;

[0031] 图7为实施例2基于PM6/T8光伏体系在甲苯作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的小面积(0.05cm^2)光伏器件的外量子效率曲线;

[0032] 图8为实施例2基于PM6/T8光伏体系在氯仿作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的大面积(1.0cm^2)光伏器件的电流-电压曲线;

[0033] 图9为实施例2基于PM6/T8光伏体系在氯仿作为溶剂,所得在不同涂覆速度下制备的大面积(7.5cm^2)光伏器件的电流-电压曲线;

[0034] 以上图中,11为第一狭缝涂布刀头,12为第二狭缝涂布刀头,13为基板,14为联动刀头夹具,21为第一注射器,22为第二注射器,23为引液管,31为刮速控制器,32为流速控制器。

具体实施方式

[0035] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0036] 以下实施例中:

[0037] 图案化的ITO导电玻璃,购自辽宁优选科技有限公司;

[0038] 传输层材料PEDOT:PSS,购自西安裕日光能科技有限公司;

[0039] 氯仿溶剂,购自西格玛奥德里奇公司。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供了一种联动型逐层狭缝涂布仪,该装置将逐层法与狭缝涂布相结合进行涂覆,参考图1的结构示意图进行说明。

[0042] 联动型逐层狭缝涂布仪由三个单元构成,分别是将原料溶液通过刮制涂覆于柔性基底表面成膜的涂覆单元、为涂覆单元输送原料溶液的供液单元,以及对上述两个单元涉及的工艺参数进行调控的控制单元。

[0043] 涂覆单元包括两个狭缝涂布刀头、联动刀头夹具以及基板。

[0044] 狭缝涂布刀头的结构包括上模、下模、进液口以及间距调节螺母。上模和下模是两个叠在一起并设有缝隙作为涂覆出液口的刀片,上模由将原料液滴刮为均匀液膜的刀片构成,下模则是内部包含容纳原料和保持湿润的空腔的刀片。工作时,原料溶液由进液口进入狭缝涂布刀头到达下模的空腔,在该过渡存放区暂存,不直接与基板上的液膜接触;随后原料溶液经由上模的刀片刮制为均匀液膜,形成所需活性层。

[0045] 基板用于固定柔性基底,第一、第二狭缝涂布刀头设置于基板的涂覆面上。狭缝涂布刀头中设置有间距调节螺母,通过旋调螺母的位置来控制狭缝涂布刀头出液口和基板的间距,用于调整液膜的厚度。

[0046] 两个狭缝涂布刀头夹装于联动刀头夹具之中,联动刀头夹具包括夹片、联动杆、固定螺母以及转轴。夹片设有孔洞,通过孔洞套入联动杆之中,夹片可随联动杆方向移动,以控制涂覆间距;夹片与联动杆的连接处还设置有转轴,用于调节狭缝涂布刀头间的相对位置使其保持平行,并调节狭缝涂布刀头与基板的相对位置使其保持垂直。根据狭缝涂布刀头的夹持位置旋调固定螺母,使夹片锁紧,即可达到夹持稳固的效果,保持涂覆的相对稳定。

[0047] 供液单元包括第一注射器、第二注射器以及引液管。

[0048] 两个注射器中分别用于存储原料的给体溶液和受体溶液,并通过引液管与对应狭缝涂布刀头的进液口连通。工作时,注射器将原料溶液经由引液管推进至狭缝涂布刀头,为涂覆提供连续输送原料。

[0049] 控制单元则由刮速控制器和流速控制器构成。

[0050] 刮速控制器以可控的涂覆速率推动狭缝涂布刀头进行涂覆,流速控制器设有固定注射器的变速卡槽,通过调节注射器的推进速率以控制原料溶液的输送量。

[0051] 根据以上结构组装的联动型逐层狭缝涂布仪的实物图如图2所示。

[0052] 从联动型逐层狭缝涂布仪的效果出发,该仪器采用双刀头设计,将逐层法与狭缝涂布相结合。注射器内可装载大量溶液,适用于大面积组件的生产。涂覆时,两个狭缝涂布刀头持续开启,给体溶液刀头和受体溶液刀头先后在基底上刮过,依次沉积形成给体层和受体层。与逐层涂覆相比,显著缩短了生产空窗期,达到连续高效溶液制备的目的,在维持器件原有效率的前提下实现有机光伏的高速制备,提高了器件的稳定性。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例提供了一种有机光伏器件活性层高速涂覆的制备方法,采用实施例1的联动型逐层狭缝涂布仪进行涂覆,步骤如下:

[0055] (1) 按照顺序组装供液单元、涂覆单元与控制单元,调节狭缝涂布刀头的间距调节螺母,将狭缝涂布刀头的垂直高度(刀头与基板的间距)设置为1.1mm,涂覆间距(刀头间距)随原料溶液所用溶剂的沸点在20~100mm范围内调整,基板温度设置为40℃,预热基板并固定柔性基底;

[0056] (2) 按需将对应溶液的狭缝涂布刀头涂覆

[0057] 速度设定在5~100mm/s范围内,原料溶液的供液速度通常与涂覆速度具有正相关,根据实际涂覆速度进行匹配调整,保证涂覆时狭缝涂布刀头内始终有连续的原料溶液供应;

[0058] 在对应的注射器中分别装载PM6溶液与T8溶液,两种物质的结构式如图3所示,所用溶剂为氯仿;两种溶液的浓度相同,并随着所用刮涂速度的增加而降低,例如,在刮涂速度为5mm/s时,通常使用浓度为7mg/mL,而刮涂速度为30通常使用浓度3mg/mL;

[0059] (3) 在完成前期准备后,开启仪器,在柔性基底表面进行涂覆,待PM6溶液与Y6溶液先后沉积于基底后,取出样品,即完成一次逐层沉积的活性层薄膜。

[0060] 本实施例还基于PM6/T8光伏体系,选用不同溶剂(氯仿、甲苯)和不同涂覆速度(2.1m/min、3.6m/min、4.8m/min、5.7m/min、12.0m/min、18.3m/min、24.3m/min、30.0m/min),制备面积不等(0.05cm²、1.0cm²、7.5cm²)的光伏器件。将器件置于一个标准太阳光下,外加-0.2V~1.2V的梯度偏压,并测量产生的器件电流,所得到的不同涂覆速度下制备的光

伏器件的电流-电压曲线;采用太阳能电池光谱响应测试系统,使用校准过的硅探测器测定不同波长下的绝对光敏度,测试得到相应光伏器件的外量子效率曲线,结果见图4~9。

[0061] 另外,基于本实施例的制备方法,对部分参数进行了调整,采用了不同的溶剂、涂覆速度、溶液浓度,制备得到不同面积的有机光伏器件活性层,并对其光伏性能进行了测试。相应参数和性能测试结果见表1。

[0062] 表1:

溶剂	面积 [cm ²]	涂覆速度/ 溶液浓度 [m/min]/[mg/mL]	<i>V</i> _{oc} [V]	<i>J</i> _{sc} [mA cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
氯仿	0.05	2.1/7.0	0.864	26.98	77.13	17.98
	0.05	3.6/6.0	0.860	27.14	76.89	17.94
	0.05	4.8/5.0	0.854	27.17	76.71	17.80
	0.05	5.7/4.0	0.854	27.10	76.94	17.81
	0.05	12.0/3.8	0.862	27.15	75.52	17.67
	0.05	18.3/3.5	0.863	27.06	75.70	17.67
	0.05	24.3/3.2	0.853	27.10	75.69	17.70
	0.05	30.0/3.0	0.855	27.11	76.17	17.66
甲苯	0.05	2.1/7.0	0.867	26.68	75.49	17.46
	0.05	3.6/6.0	0.865	26.57	74.56	17.15
	0.05	4.8/5.0	0.863	26.52	75.33	17.24
	0.05	5.7/4.0	0.857	26.54	75.10	17.09
	0.05	12.0/3.8	0.863	26.50	75.21	17.25
	0.05	18.3/3.5	0.863	26.52	75.49	17.28
	0.05	24.3/3.2	0.861	26.48	75.12	17.13
	0.05	30.0/3.0	0.862	26.44	75.25	17.15
氯仿	1.0	2.1/7.0	0.866	26.21	74.29	16.86
	1.0	5.7/4.0	0.863	26.12	74.32	16.75
	1.0	12.0/3.8	0.863	26.17	73.54	16.61
	1.0	18.3/3.5	0.866	26.19	73.31	16.63
	1.0	24.3/3.2	0.866	26.11	73.41	16.60
	1.0	30.0/3.0	0.864	26.29	73.11	16.61
氯仿	7.5	2.1/7.0	4.24	4.92	73.77	15.38
	7.5	5.7/4.0	4.22	4.87	73.48	15.10
	7.5	12.0/3.8	4.26	4.80	72.28	14.78
	7.5	18.3/3.5	4.26	4.81	71.92	14.74
	7.5	24.3/3.3	4.24	4.79	71.10	14.44
	7.5	30.0/3.0	4.26	4.77	71.93	14.62

[0064] 结合表1的测试数据以及电流-电压曲线的结果,本发明可通过协同调节参数组,

进而针对具有不同结晶性能的材料体系进行成膜过程的精细化调控,并在不同生产速度(图4~7)以及不同器件面积(图8、9)条件下保持较高的光电转换效率。验证了本发明的可行性,表明本发明克服了传统工艺生产低效问题,实现了有机光伏电池的高速制造,所制成品具有优异的综合性能。

[0065] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

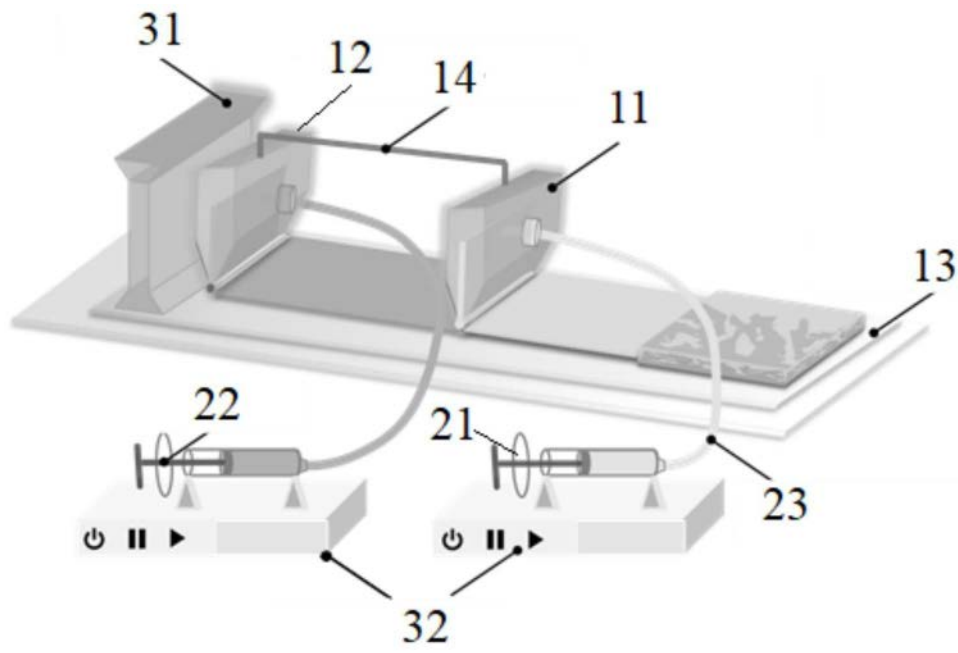


图1

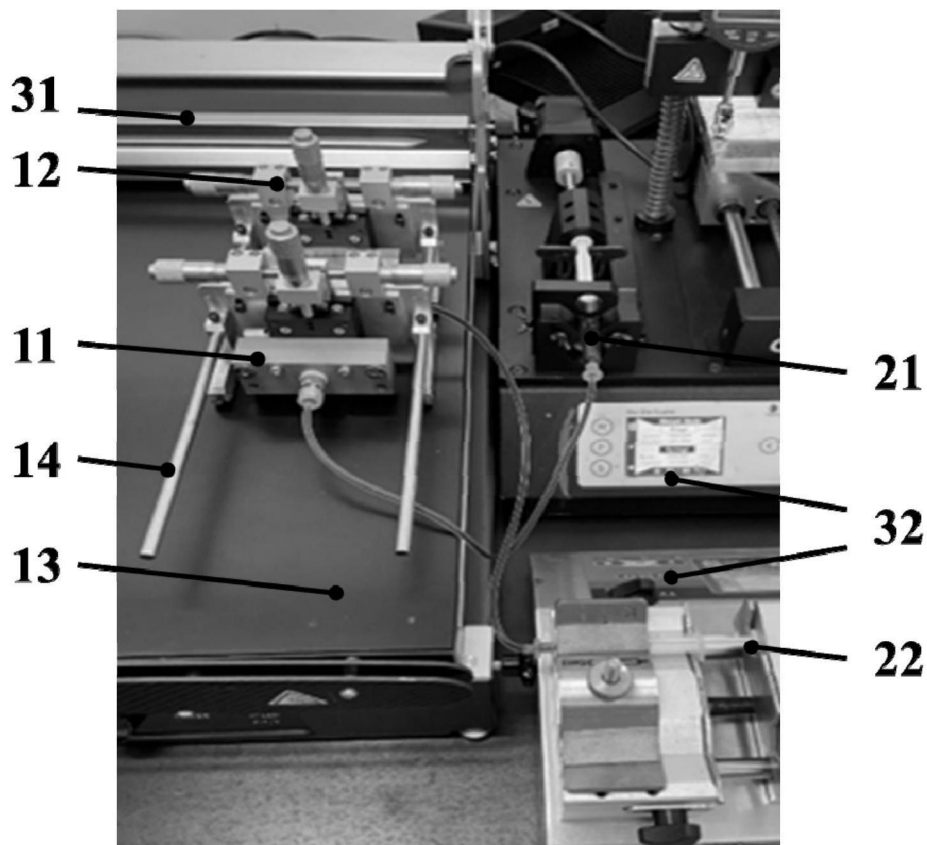


图2

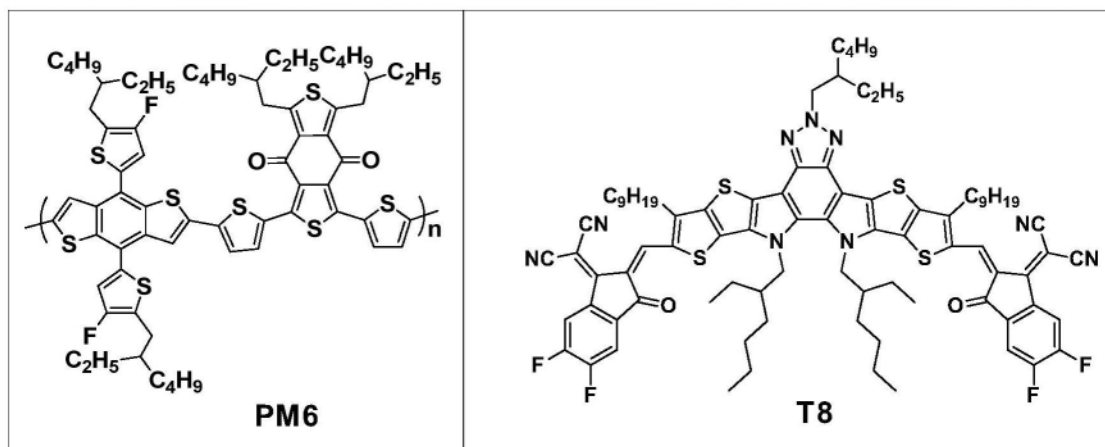


图3

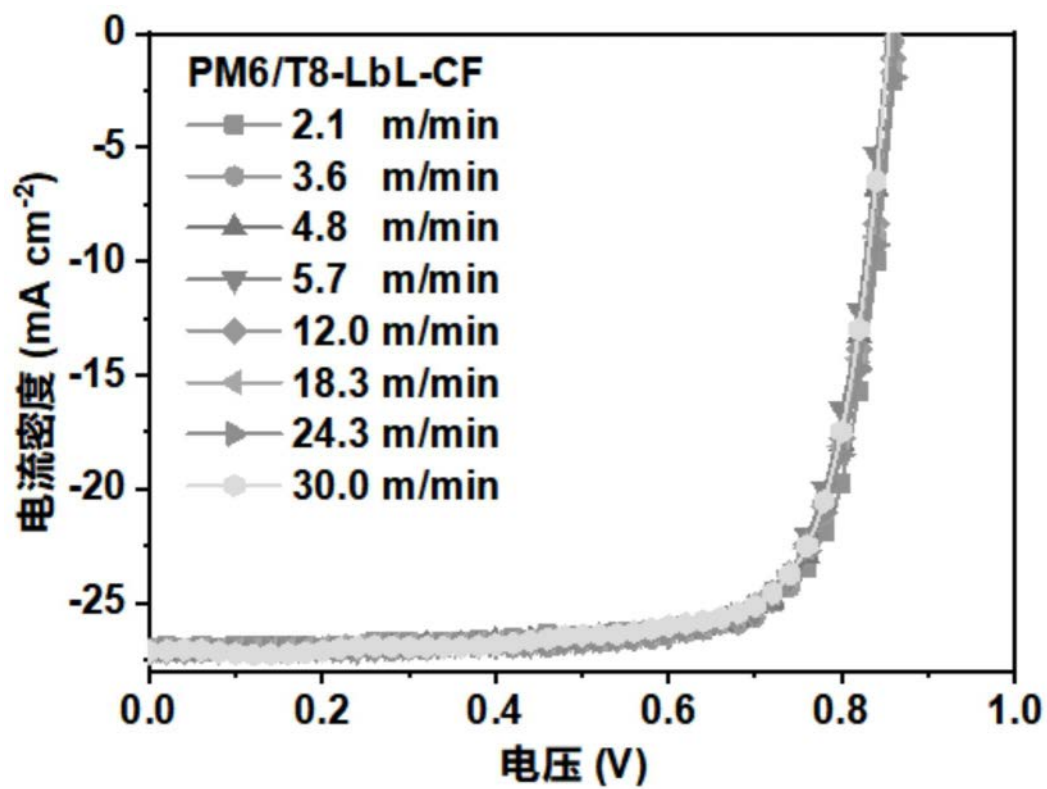


图4

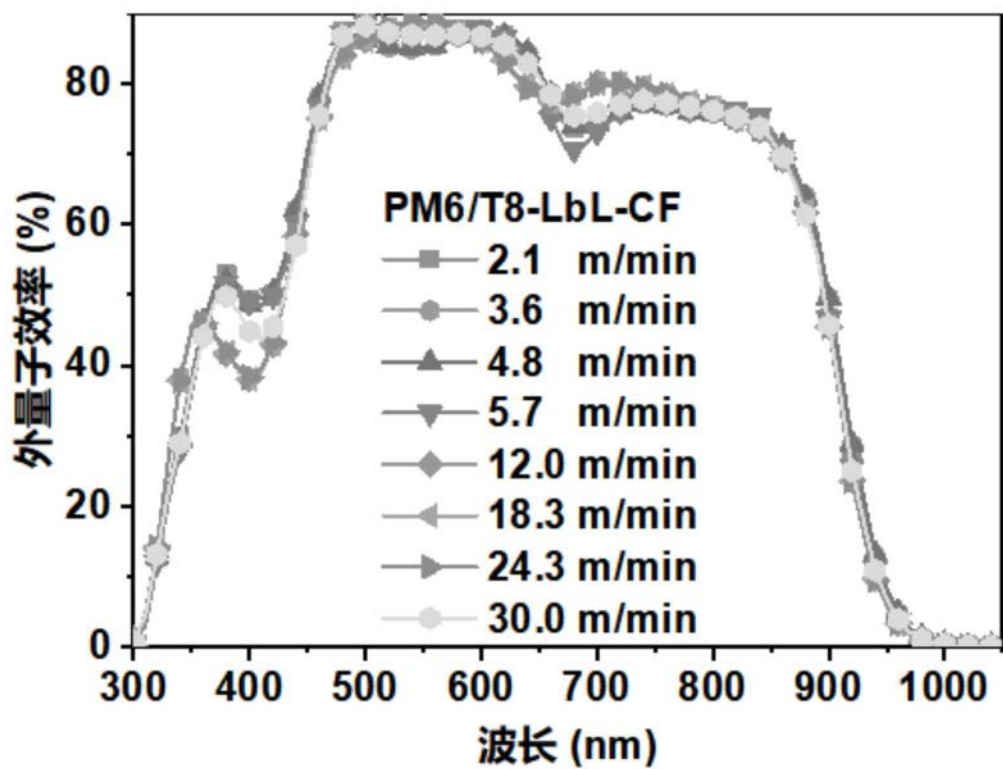


图5

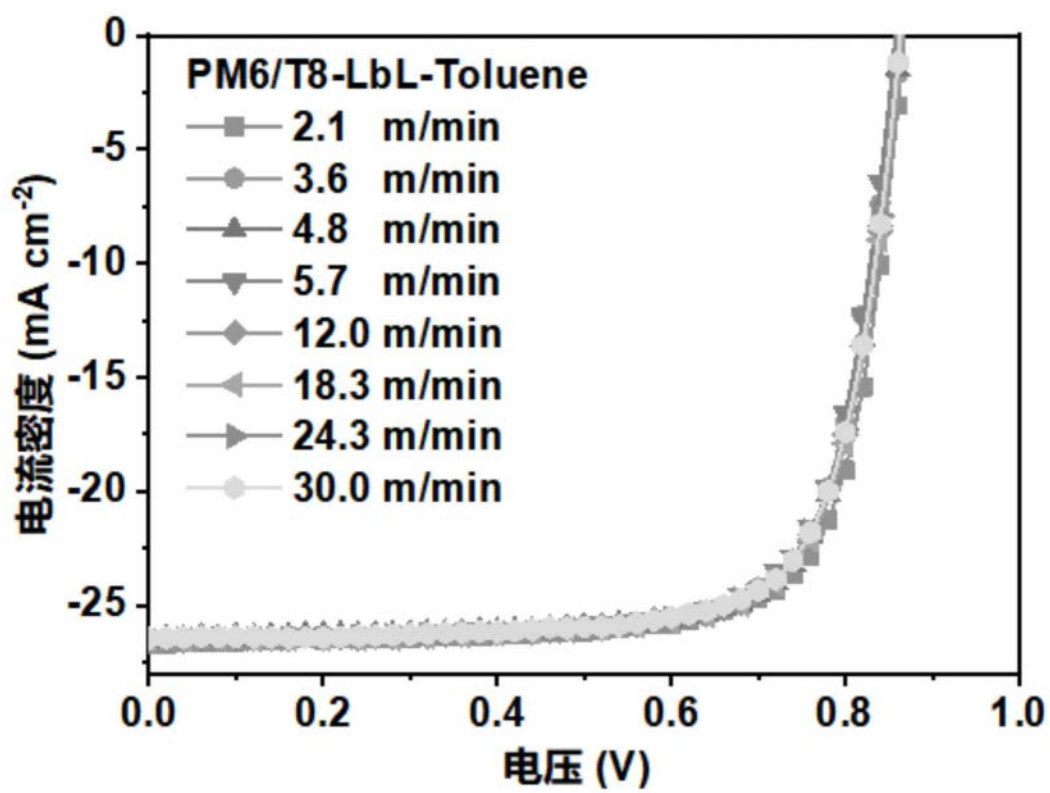


图6

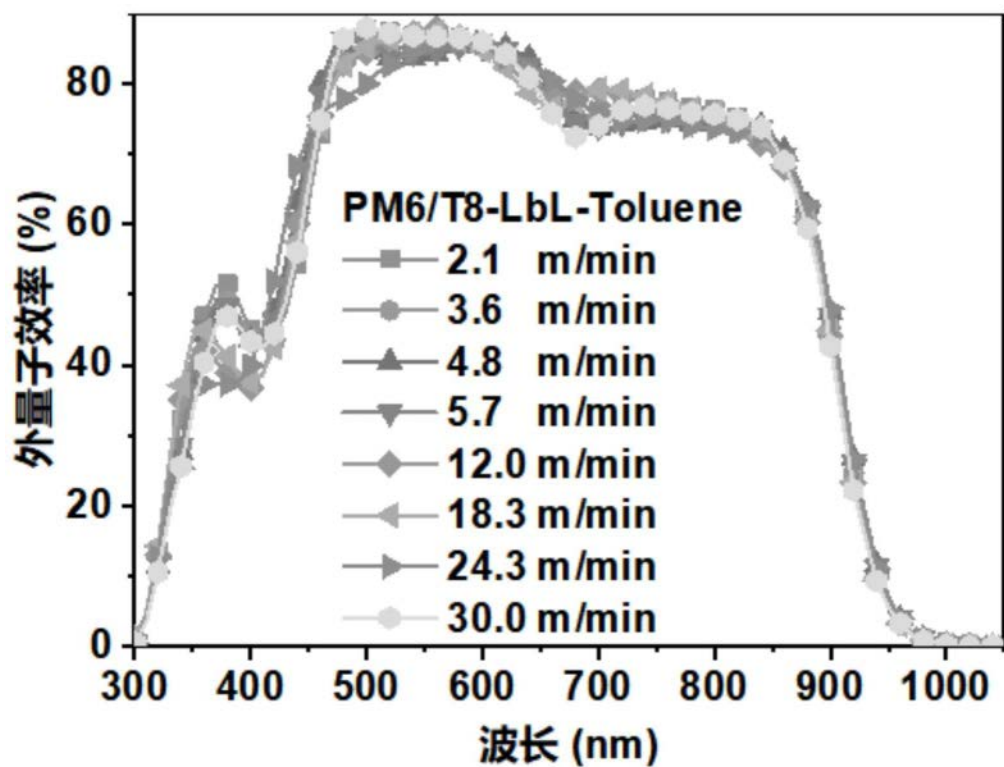


图7

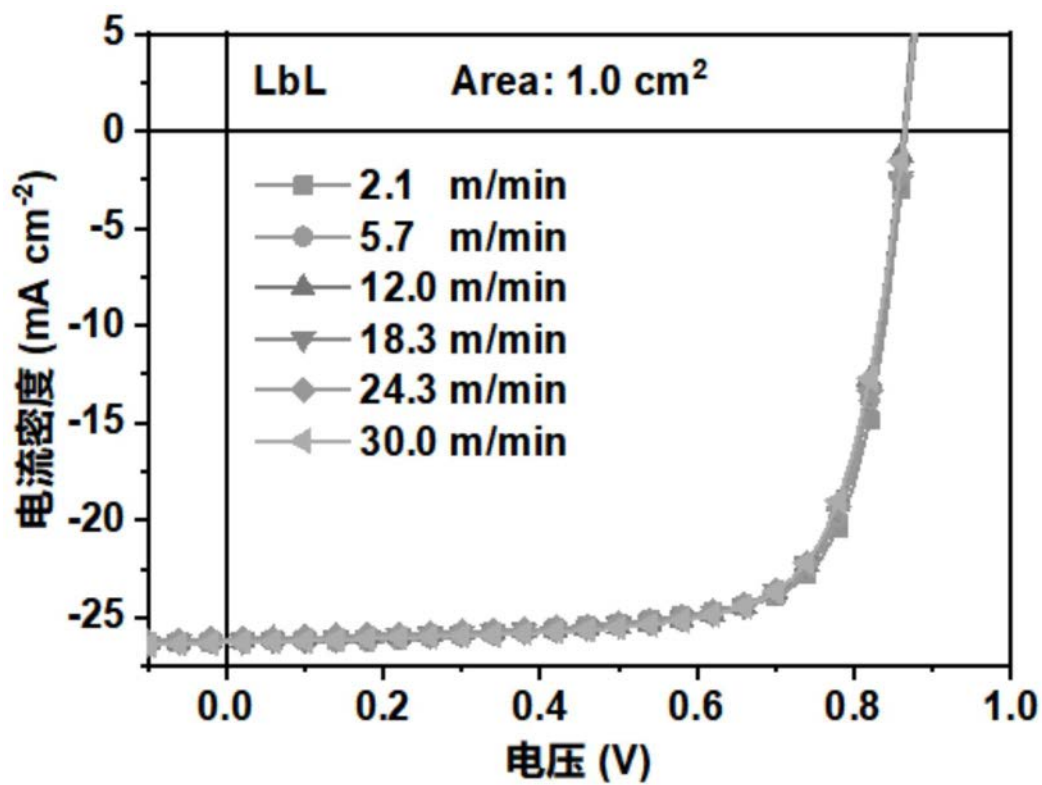


图8

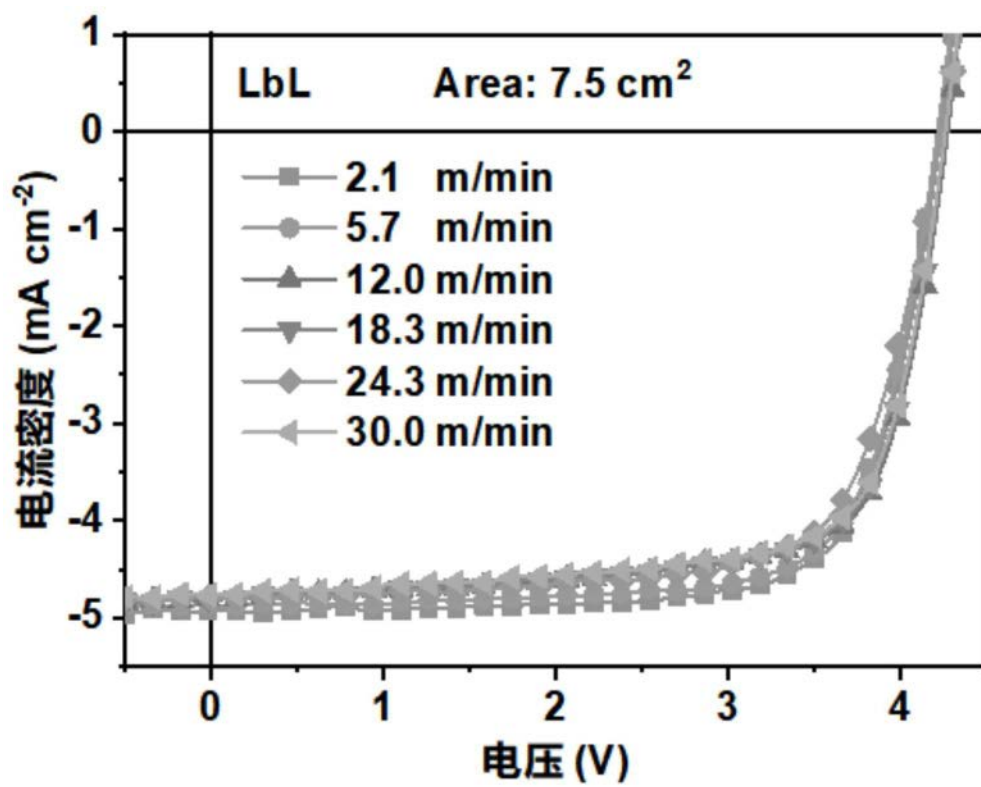


图9