

出國報告（出國類別：其他）

## 赴美國參加 SVC 真空鍍膜研討會發表 論文

服務機關：核能研究所

姓名職稱：梁文龍  
吳錦裕

派赴國家：美國

出國期間：99年4月15日~99年4月24日

報告日期：99年5月26日



## 摘要

本報告內容為赴美國參加第 53 屆 SVC 真空鍍膜國際研討會，此研討會所涵蓋的鍍膜領域相當完整，由傳統的磨潤裝飾性的硬膜，延伸至光電半導體相關材料的鍍膜。本所目前所發的高功率脈衝磁控濺鍍技術已相當成熟，但國內投入相關研究的單位仍寥寥可數，此次藉由參與其中高功率脈衝磁控濺鍍領域之海報論文發表，以及相關課程的安排下，來觀察國外在此技術目前研發現況，並與各界先進能有技術交流，以期未來能將高功率脈衝磁控濺鍍技術應用到更多不同的鍍膜領域，並且提供更優良的技轉服務。另外在半導體光電材料鍍膜相關議題與課程的安排中，有相當多的單位投入透明導電膜製程技術的研究，對於本組目前在可撓式薄膜太陽電池的發展，能夠提供一些最新製程技術做為參考。而廠商參展部分也包含了目前電漿電源及太陽電池製程設備的發展，能提供我們國際上相關產業的發展趨勢。

# 目次

一、目的	1
二、過程	1
三、心得	11
四、建議事項	33
五、附錄	34

## 附圖目錄

圖 1. Orlando World Center Marriott 飯店外觀.....	2
圖 2. 俯瞰 Orlando World Center Marriott 飯店.....	2
圖 3. Orlando World Center Marriott 飯店位置圖.....	2
圖 4. 會議廳位置圖.....	2
圖 5. HIPIMS 專題課程實況.....	4
圖 6. 壁報論文發表情況.....	9
圖 7. HIPIMS 與傳統磁控濺射源之電流密度比較.....	12
圖 8(a).直接能隙半導體之電子躍遷模式.....	13
圖 8(b). 間接能隙半導體之電子躍遷模式.....	13
圖 9(a). p 及 n 型半導體能帶圖.....	14
圖 9(b). p 及 n 型半導體接合情形.....	14
圖 9(c). p 及 n 半導體接合後，載子移動情形.....	14
圖 10 太陽電池元件照光後，分別在(a)空乏區、(b)n 型半導體及(c)p 型半導體內載子移動情形.....	15
圖 11. 影響 HIPIMS 鍍膜速率之因素.....	17
圖 12.無氣體之 HIMIPS 濺射實驗示意圖.....	17
圖 13.無氣體之 HIMIPS 濺射實驗實景.....	17
圖 14. 無氣體 HIMIPS 濺射實驗之靶材脈衝波電流圖.....	18
圖 15. HIPIMS 未來運用-太空中鍍膜.....	19
圖 16. HIPIMS 未來運用-太空飛行推進器.....	19
圖 17. 能隙隨 Si 摻雜的濃度而變化.....	20
圖 18. AZO 薄膜經退火處理對電性的影響.....	20
圖 19. SiO <sub>2</sub> 保護層的 SEM 斷面結構.....	20
圖 20. SiO <sub>2</sub> 保護層對 AZO 薄膜光穿透度影響.....	20

圖 21(a). AZO 薄膜沉積速率與電阻率對脈衝頻率關係.....	21
圖 21(b). AZO 薄膜載子濃度與遷移率對脈衝頻率關係.....	21
圖 22. AZO 薄膜的載子濃度、遷移率與電阻率對磁場電流影響.....	21
圖 23. AACVD 製程設備系統示意圖.....	21
圖 24. RF 線圈輔助磁控電漿源示意圖.....	22
圖 25. ITO 薄膜電阻率與光穿透率.....	22
圖 26. 各半導體材料吸收光譜範圍.....	24
圖 27. 各種可撓式基材之 CIGS 太陽電池效率比較.....	24
圖 28. TGA 熱重量分析.....	25
圖 29. 基材偏壓電壓縮減效應.....	27
圖 30. 兩種偏壓電源的薄膜附著力，隨轟擊偏壓變化情形.....	27
圖 31. HIPIMS 電源廠商-Huettinger 公司.....	29
圖 32. HIPIMS 電源廠商-Chemfilt 公司.....	29
圖 33. HIPIMS 電源廠商- Melec 公司.....	29
圖 34. HIPIMS 電源廠商-Zond 公司.....	29
圖 35. 各廠家 HIPIMS 電源規格.....	29
圖 36 各廠家 HIPIMS 偏壓電源規格.....	29
圖 37. HIPIMS 系統廠商-SYSTEC 公司.....	30
圖 38. HIPIMS 系統廠商-Hauzer 公司.....	30
圖 39. HIPIMS 鍍膜系統廠商-SYSTEC 公司.....	30
圖 40. 旋轉磁控靶廠商-Angstrom Sciences.....	30
圖 41. 旋轉磁控靶廠商-General Plasma.....	31
圖 42. 旋轉磁控靶廠商- Sputtering Components.....	31
圖 43. General 公司 OptiLab 可撓式鍍膜設備外觀.....	32
圖 44. General 公司 OptiLab 可撓式鍍膜設備俯視圖與 Rollers 的位置.....	32

圖 45. Mustang 公司 Orion 系列的 roll to roll 生產設備.....	32
圖 46. Tecsun 公司的 TS-JRC 系列之可撓式太陽電池生產設備.....	32

## 附表目錄

表 1. 每日會議課程安排.....	3
表 2. 授課單位整理表.....	3
表 3. 各可撓式基材之 CIGS 太陽電池在太空應用上評比.....	25
表 4. 各國在再生能源發電比例.....	26
表 5. 德國各種再生能源發電比例分析.....	26

## 一、目的

此次參加國際會議之目的之一為收集目前最新 HIPMS 技術，提供作為本所目前研發及未來發展方向之參考。高功率脈衝磁控濺射(High Power Impulse Magnetron Sputtering )簡稱 HIPIMS(或 HiPIMS)，亦另有一英文名稱 High Power Pulsed Magnetron Sputtering，簡稱 HPPMS。HIPIMS 基本上是傳統磁控濺射(MS)之改良型，主要是電漿電源改成高功率脈衝型電源。今年的美國 SVC 年會有特別開出 HIPIMS 專題課程及論文發表，會中有許多最新 HIPIMS 研究論文提出，以及相關設備廠商做展示。另外在半導體薄膜製程方面，也參與了其課程的安排，並且會中有相當多在透明導電膜技術的文章發表，希望也能從此方面學業者吸取知識，能對本組在可撓式薄膜太陽電池發展上，提供更多最新鍍膜技術做為參考。也由參與此次研討會的廠商中，也可由各種類產品，來得知目前國際上各界在研發上的需求，作為未來本所在相關技術上未來發展的參考。

## 二、過程

### (一)行程

- 4 月 15 日 自桃園機場出發，前往美國洛杉磯機場。
- 4 月 16 日 自美國洛杉磯機場出發，前往美國奧蘭多市(經達拉斯機場轉運站)，並抵達研討會住宿飯店。
- 4 月 17 日 參觀研討會場及準備海報論文發表資料。
- 4 月 18 日 參加研討會課程(高功率脈衝磁控濺鍍)。
- 4 月 19 日 參加研討會各主題演講。
- 4 月 20 日 參加研討會課程(太陽電池)、發表海報論文。



- 4 月 21 日 參觀廠商參展及研討會各主題演講。
- 4 月 22 日 參觀廠商參展及研討會各主題演講。離開研討會飯店，由奧蘭多機場前往洛杉磯機場。
- 4 月 22~24 日 搭機由奧蘭多機場返回桃園機場(經洛杉磯機場)。

## (二)研討會課程

研討會場舉辦於奧蘭多市的 Orlando World Center Marriott 飯店，此複合式飯店的設施相當完善，除了擁有廣大的會議及展示廳供各研討會使用外，Spa 游泳池、健身房、東西式餐廳及高爾夫球場應有盡有，極適合在此度假村中休閒放鬆心情，相當符合主辦單位所倡導以悠閒的方式參與研討會場的各项安排，圖 1、2 及 3 即為研討會館的外觀、俯視照及平面位置圖。各研討會主題的演講地點及



圖 1. Orlando World Center Marriott 飯店外觀



圖 2. 俯瞰 Orlando World Center Marriott 飯店



圖 3. Orlando World Center Marriott 飯店位置圖



圖 4. 會議廳位置圖

廠商展示區，皆在飯店內的一樓位置，主要為 Crystal、Palms 及 Cypress Ballroom 這三個大型會議廳中舉行，飯店內各會議廳位置如圖 4 所示。

而此次研討會由所安排的課程(Education program)作為開場排，從美國時間 4 月 17 日至研討會結束日期 4 月 22 日為期六天，而研討會的各主題的演講(Technical program)，則是在 4 月 19 日才正式開始。課程安排大部分是以物理氣相沉積技術與原理為主，例如真空設備、成膜機制、電漿表面處理、反應性濺鍍及磁控濺鍍等等，少部分為光電半導體及光學鍍膜，例如透明導電膜製程、太陽電池技術與原理等課程。而各課程授課的老師有任教於歐美大學的教授，例如美國 Arizona、Delaware 及 Illinois 等大學，民間企業的研究人員及顧問，如著名的 3M 及 Kodak 公司，皆具有豐富的產學經驗，每日課程及授課單位如表 1 及 2 所示。

表 1. 每日會議課程安排

<p><b>Saturday, April 17</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ V-204* Vacuum Systems, Materials and Operation .....</li> <li>□ C-103* An Introduction to Physical Vapor Deposition (PVD) Processes .....</li> <li>□ C-311 Thin Film Growth and Microstructure Evolution .....</li> </ul>	<p><b>Tuesday, April 20</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ C-208 Sputter Deposition in Manufacturing .....</li> <li>□ C-210 Introduction to Plasma Processing Technology (Half-day p.m.) .....</li> <li>□ C-315 Reactive Sputter Deposition .....</li> <li>□ C-327 <b>NEW!</b> Introduction to Photovoltaic Materials and Photovoltaics .....</li> <li>(Half-day a.m.)</li> </ul>
<p><b>Sunday, April 18</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ V-202* Vacuum System Gas Analysis .....</li> <li>□ C-203 Sputter Deposition (Day 1 of 2-Day Tutorial) .....</li> <li>□ C-304 ITO and Other Transparent Conductive Coatings: Fundamentals, ... Deposition, Properties, and Applications</li> <li>□ C-314 Plasma Modification of Polymer Materials and Plasma Web .....</li> <li>Treatment</li> <li>□ C-323 High Power Impulse Magnetron Sputtering .....</li> </ul>	<p><b>Wednesday, April 21</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ V-207 Practical Aspects of Vacuum Technology: Operation and .....</li> <li>Maintenance of Production Vacuum Systems</li> <li>□ C-101 A Primer on Thin Films and Vacuum Technology .....</li> <li>□ C-212 Troubleshooting for Thin Film Deposition Processes .....</li> <li>□ C-317 The Practice of Reactive Sputtering .....</li> </ul>
<p><b>Monday, April 19</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ C-203 Sputter Deposition (Day 2 of 2-Day Tutorial) .....</li> <li>□ C-303 Numerical Methods for Optical Coatings .....</li> <li>□ C-328 <b>NEW!</b> Properties and Applications of Tribological Coatings .....</li> <li>(Half-day p.m.)</li> </ul>	<p><b>Thursday, April 22</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>□ C-320 Diamond Like Carbon Coatings – from Basics to Industrial .....</li> <li>Realization (Half-day a.m.) .....</li> <li>□ C-321 Alternative Transparent Conductive Oxides (TCOs) to ITO (Half-day a.m.) .....</li> <li>□ C-324 Atmospheric Plasma Technologies (Half-day a.m.) .....</li> <li>□ C-326 <b>NEW!</b> Manufacture of Precision Evaporative Coatings (Half-day a.m.) ...</li> </ul>

表 2. 授課單位整理表

大學	美國: Arizona, Delaware, Illinois  英國: Sheffield Hallam,  瑞典: Uppsala
公司	3M, Eastman Kodak, Isoflux, Castle brook, Reactive sputtering, Fraunhofer, Ionbond
研究機構	Lawrence Berkeley, National Council of Canada, Columbia basic thin film solutions LLC, Oak Ridge Scientific Consultants,

而此次本所兩名人員則分別參與的課程為高功率磁控濺鍍技術及介紹太陽能電池材料及原理。以下為參與(1)高功率脈衝磁控濺鍍與(2)太陽電池材料及原理兩課程的過程。

### (1) 高功率脈衝磁控濺鍍

今年在美國佛州奧蘭多舉辦之 SVC 年會恰巧碰到冰島火山爆發，火山灰影響歐洲航空飛行，因此有許多與會之歐洲研究學者無法前來，包括 HIPIMS 專題課程 2 位講員之一，英國 Isah 教授。大會全部大約有 1/4 人員缺席。而我國參加人員，今年台灣到美國佛州 SVC 年會之人數共計 6 人，除本所 2 人外，上有友威科技有限公司(磁控濺射設備及代工廠商)研發經理 陳健忠、設備生產部經理 余端仁、中興大學江雨龍教授及修平技術學院施能夫主任等 4 人，他們之間有科專合作計畫，主要來看廠商話在 ZrCON 新種類裝飾膜等之研發現況。除施主任外，其他三人都曾與核研所有技術交流。本所吳錦裕先生參加 2010/4/18 HIPIMS 專題課程一天，共 7 小時，參加學員共有 11 位。HIPIMS 專題講員兩位，Arutiun P Ehasarian，英國 Sheffield-Hallam University 教授，及 Andre' Anders，美國 Lawrence Berkeley National Laboratory 研究員。兩位皆為當今 HIPIMS 研究權威，發表之 HIPIMS 篇數遠高於其他研究者。只是 Arutiun P Ehasarian 教授因冰島火山爆發影響，不克前來，至為可惜!上課情形如圖 5 所示。



圖 5. HIPIMS 專題課程實況

## (2) 太陽電池材料及原理

在教授太陽電池材料及原理的課堂上，為時半天四個小時的時間，主要教授的內容大綱為相當基礎的光電半導體材料的原理，並未談及到整個太陽電池原件的製程技術與轉換效率的影響，大致流程為半導體的基本能帶結構、載子的產生復合及傳導及 p-n junction 的靜電特性，因為上課的過程中，講課方式希望人員踴躍提問，來進行課程相關議題的熱烈討論，相當有別於東方學校授課較乏味的個人演說，也藉此機會對太陽電池元件原理課程，對於電池元件光電轉換機制能有更深入的理解。整個太陽電池元件光生電原理，首先可從半導體能隙結構中，在熱平衡擾動狀態下，間接與直接能隙的光子與電子的交互作用機制，電子可能由價電帶躍遷至導電帶，而產生所謂的載子電子電洞對；或在非熱平衡狀態下，經由發光或非發光性方式復合。而再藉由施子與受子摻雜的外質半導體接合後，n 型與 p 型半導體接合後即所謂的 p-n junction，在 p 及 n 接面處會立即形成載子濃度梯度，擴散載子流在接面處發生電子電洞對復合後，接面間的空間電荷形成一具有電場之載子空乏區，空乏區內的漂移及擴散電流會互相抵消，電場為 n 型指向 p 型半導體方向。緊接著照光後，在 p 及 n 型半導體及空乏區內，皆會分別產生電子電洞對，這些載子流會受到載子濃度及空乏區的電場，分別發生擴散電流及漂移電流，然而這些擴散與漂移的電流總和，即所謂太陽電池的光電流或短路電流。

## (三)研討會各主題論文演說

先經過美國時間 4 月 17 及 18 日後，各主題論文的 oral presentation 才由 4 月 19 日星期一正式開始，各主題分別有潔淨能源科技(Symposium on cleantech energy)、大氣電漿技術(Joint session on atmospheric plasma technology)、應用於醫療方面的電漿鍍膜技術(Vacuum processes and coatings for health care applications)、高

功率脈衝磁控濺鍍(High power impulse magnetron sputtering)、磨潤裝飾性鍍膜(Tribological and decorative coating)、可撓式基材鍍膜(Vacuum web coating)、光學鍍膜(Optical coating)、新穎鍍膜技術(Emerging technologies)、大面積鍍膜(Large area coating)、製程模擬與控制(Process modeling and control)、最新製程發展(Heureka post-deadline recent developments session)、電漿製程(Plasma processing)、壁報論文(Poster session)、廠商參展(Vendor innovators showcase)。由 4 月 19 日至 22 日的上午為期三天半的時間裡，由於受到冰島火山爆發所引發的火山灰影響，有許多來至歐洲的學者無法如期參與演說，幾天來估計至少 3 成人員未能即時出席演說，然而大會應變的方式則為積極調配人員盡量補齊演說時間，因此會發現不少學者身兼數場演講相當辛苦，也有參與的廠商藉此機會也投入演說介紹自家產品。此行主要參與了較相關的鍍膜技術為高功率脈衝磁控濺鍍、磨潤裝飾性鍍膜、潔淨能源技術、可撓式基材鍍膜以及壁報論文的發表。以下為(1)高功率脈衝磁控濺鍍技術與(2)可撓式潔淨能源相關議題發表情形。

### *(1) 高功率脈衝磁控濺鍍技術*

在高功率脈衝磁控與磨潤裝飾性鍍膜領域中所發表的論文，此次會議中有關 HIPIMS 論文，包含海報論文共有 18 篇，英國 5 篇，德國 5 篇，美國 3 篇，加拿大 2 篇，克羅埃西亞、荷蘭、韓國、台灣各 1 篇。其中以電漿源特性研究佔最多，有 6 篇，都以 time-resolved probe 及 OES 方法分析高功率脈衝電漿之分布及隨時間之變化。其次研究硬膜有 5 篇，包括 CrN，TiAlCN/VCN，AlO，AlN，Zr 及 Ta 等不同種類膜值，再次之為 HIPIMS 系統及複合式方法論文有三篇，最後有關 ITO 透明導電膜，TiO 光學膜，AlO 電絕緣膜及 Er 導熱膜各 1 篇。從以上之論文種類分析，目前世界上對於 HIPIMS 研究論文數量不多，大致與去年相當，研究之國家仍然以歐洲國家較多，美國次之。克羅埃西亞，韓國及台灣是新加入 HIPIMS 技術研究國家。一般而言，除 HIPIMS 電漿源研究數量較多，技術較成熟外，其他因為論文為數不多，研究題目就顯得較分散，如果有人要了解有關

HIPIMS 某種膜值之特性，可能在短時間內無法見到相關方面之研究，因此可以說 HIPIMS 鍍膜技術目前發展尚在較成熟研發階段，但對於應用全面性工業化量產來看，現階段發展仍有一段距離。

## (2) 可撓式鍍膜與潔淨能源

在可撓式鍍膜與潔淨能源研討會議中，研究論文方向大致可分為兩大類，一為 TCO 製程技術，包含了(a)各鍍膜技術、(b)陶瓷靶材製造技術及(c)TCO 材料的選擇；二為可撓式基材鍍膜，包含了(d)可撓式薄膜太陽電池 CIGS 及 CdTe 的發展、(e)歐洲未來綠色能源在 2020 年政策指標、(f)塑膠基材的特性與(g)電漿表面處理。而(a)~(g)項研究內容概述如下：

### (a) TCO 鍍膜技術:

首先在德國的 Fraunhofer Institute 提出一研究，發現將導電膜 ZnO 以 1~4%濃度的矽摻雜(Si doped)，鍍製膜厚能比傳統製程在較薄的情形下，讓片電阻符合要求，以達到降低成本的目的。美國加州的 Glass Coating Technology Group 單位，利用一以矽為主的介電阻擋層(Si based dielectric barrier)，以及 AZO 薄膜的後續熱處理(Thermal treatment)，能夠增加 AZO 之光電特性。來至 Umicore Thin Film Products 公司的研究，提出薄膜的沉積速率(Deposition rate)對 AZO 薄膜在光電特性上，會有顯著的影響。一樣是 Fraunhofer Institute 機構所提出的研究，探討 ZnO 陶瓷靶材以反應性直流磁控濺鍍(Reactive dc magnetron sputtering)製程對 AZO 薄膜的影響，以往 AZO 薄膜在濺鍍過程中往往會受到，所通入的反應性氣體的氧電漿轟擊而造成薄膜損傷。藉由將靶材磁場增強的方式，在相同的濺鍍功率下降低靶材的電壓，能有效避免薄膜損傷，而得到一高品質的 AZO 薄膜。英國的 Nottingham 大學提出的研究，以 TCO 薄膜的兩種製程技術探討，分別為 Atomic layer deposition(ALD)與 Aerosol assisted chemical vapour deposition(AACVD)製程法，而 AACVD 為一相當具有潛力製程，去達到大面積 roll-to-roll 鍍膜的技術。而日本的 Tottori 大學研究中提出，以射頻電漿輔助直流磁控濺鍍(RF plasma assisted DC

magnetron sputtering)法製鍍 TCO 薄膜，能有效避免傳統 DC 磁控所造成靶材表面的侵蝕(Erosion)所造成 TCO 薄膜發生電阻不均的現象，一樣對於大面積的薄膜製鍍有相當的益助。相同來至日本的 Aoyama Gakuin 大學的研究，以 Zn-Al 靶材並通入氧氣的反應性濺鍍(Reactive sputtering)製程方式，濺鍍一高沉積速率的 TCO 薄膜，以達到成本降地目的。

#### (b) TCO 材料選擇:

由 Latvia 國家的 Sidrabe 單位所提出，由於傳統 TCO 並不適用於對溫度敏感的塑膠基板上鍍膜，如 AZO 薄膜。然而 GZO 材料會是一最具潛力成為可撓式鍍膜的最佳選擇。而 Eclipse Energy System 單位也提出，一新的透明電導體 TEC(Transparent electronic conductor)技術來取代傳統的 TCO 薄膜材料。

#### (c) 靶材技術:

以往陶瓷材料靶材鍍膜時，易因熱應力(Thermal stress)的發生導致靶材的脆裂。然而 Tosoh 公司的靶材製造技術，能提供更好的材料特性與結構、機械性質與焊接技術(Bonding technology)，使得陶瓷靶材耐熱性能被提升。

#### (d) 可撓式太陽電池 CIGS 與 CdTe:

來至瑞士的 Swiss Federal Laboratories 提出對可撓式太陽電池 CIGS 與 CdTe 的目前發展與未來挑戰等議題，尤其是在需要高溫(450~550°C)製程薄膜時，roll-to-roll 系統鍍製所面臨的問題與挑戰。此外德國 Solarion AG 的單位提出，可撓式薄膜太陽電池 CIGS，以離子槍輔助共蒸鍍(Ion beam assisted co-evaporation)的製程法，元件效率可達 13%以上，模組效率可達 10%以上。

#### (e) PI 特性:

美國威斯康辛州的 Acuity Consulting and Training 單位提出，雖然 PI 材料的耐熱性相當良好，但製程中所造成的機械性質方面缺失仍舊存在，研究發現塑膠的腐敗氧化過程(Decomposition of oxidative process)為造成的主因，並非受熱軟化(Softening)與熔化(Melting)所造成。

(f) 歐洲綠色能源的 2020 年 20-20-20 政策目標:

薄膜太陽電池於歐洲政府在的系統成本及未來發展方向上提出指標政策。

(g) 可撓式塑膠基材電漿表面處理:

西班牙的 Center of Advanced Surface Engineering 提出,背反射金屬層製鍍在一經電漿表面處理過的塑膠基材上,能提供相當高的光學反射率,對於電池的光捕捉效應有顯著提升。

#### (四)高功率脈衝磁控濺鍍壁報論文發表

壁報論文發表由 4 月 20 日下午 3 點開始展出,延續至 22 日的上午結束。海報論文展出的位置與廠商 showcase 的地點同處,果然為人數較眾多的場合,藉由參觀真空鍍膜產品的同時,確實有許多人到壁報展示區做進一步的詢問,規畫得相當完善。所有壁報論文所研究的議題沒有固定的領域,且僅有 16 篇的研究論文展出,壁報展示情況如圖 6 所示。幾天下來瀏覽的人員並不少,也得到許多寶貴的意見,一般對本篇海報論文(The influence of different substrate bias sources on

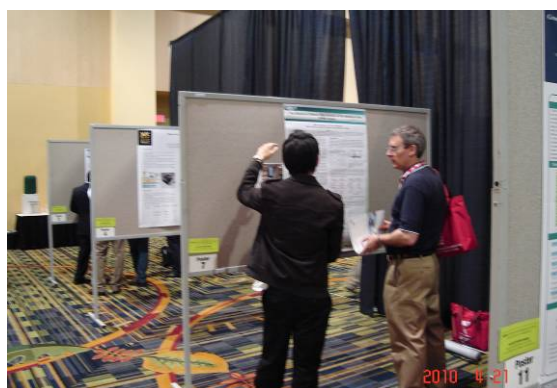


圖 6. 壁報論文發表情況

film adhesion in the HIPIMS system)有極大興趣皆為一些具有產業相關經驗的人員,對於高功率磁控濺鍍在薄膜附著力的提升以及其比傳統磁控濺鍍具更低溫製程的優勢,進而要求進一步的聯繫,也希望能就此篇壁報的全文作一個詳細的了



解，例如香港的森豐真空鍍膜公司、3M 公司的研發實驗室及來過本組學術交流過的美國西南研究院魏榮華博士等等。而實際上本篇論文的研究主題，為就基材端的偏壓電源來探討高功率脈衝鍍膜技術如何提升薄膜的附著性，高功率脈衝磁控濺鍍技術從問世以來，其在薄膜機械性質上的提升能遠超過傳統各種的物理蒸鍍技術，這是眾所皆知的研發成果。然而實際上高功率磁控濺鍍在瞬間產生高電漿密度，在製鍍薄膜時會對基材偏壓造成縮減效應，導致在高偏壓轟擊製程不確實，反倒使得薄膜的附著力較無轟擊製程時來得差，因此適當的基材電源的選用才能夠匹配高功率脈衝的濺鍍系統，才能順利提升薄膜品質。

## (五)廠商參展

此次 SVC 真空鍍膜的參展廠商中，靶材製造與製程設備為主要兩大類別約各占四成，約二成為較少部分的類別，如真空加熱器、電漿源供應器、bellow 管、真空密封裝置(Feedthrough)、氣體流量控制器 MFC 及薄膜檢測儀器等等零星商家。其中靶材製造類別中，具光電半導體材料製造技術的佔其類別約五成；而製程設備商中具有可撓式製程技術的商家，也佔其類別中約五成。在可撓式製程技術廠商中，具可撓式薄膜太陽電池設備及製程技術的商家有，瑞士的 General、中國的 Tecsun vacuum 及美國的 Kurdex 與 Mustang，以上公司皆具有業界產線技術 turnkey 服務的能力。而亞洲的參展商數約僅佔整體商家的一成，包含中、日、韓三國，皆為靶材及製程設備商。

### 三、心得

本次參與美國 SVC 真空鍍膜國際研討會，在研討會細心的規劃下，從課程安排、研討的演說議題、發表壁報論文到廠商參展中，均能從國際各界的參與內容得到相當的助益，尤其在課程及研討會演說中，在太陽電池元件的光電轉換原理及國際上 TCO 薄膜目前的發展技術皆能有更深入的了解，以及對於國外教授及學者教導課程及發表演說的文化與方式上的不同，對於以往研究的方向與精神能有一些改善的空間。並透過整個會場安排在眾人雲集的參展会場中發表壁報論文，能藉機與各相關研發人員作技術上交流和取得日後的聯繫，並由大會評選優良壁報論文的方式，也提供日後參與壁報發表方式的最佳建議。各界在大會中所發表的各篇論文的全文光碟，無法在會後即時提供給每個參加者，必須等至九月份時才會寄發，因此在各項鍍膜技術的探討，會以該薄膜製程的技術為主軸，以了解此技術在薄膜應用上的情形與發展的現況。以下將繼續針對由課程、論文演說、壁報發表內容及廠商可撓式系統再做進一步的探討與了解，以供日後能在這些技術方面得到應用，成為未來研究的有益參考價值。

#### (一)研討會課程

##### *(1) 高功率脈衝磁控濺射技術(HIPIMS)-理想 PVD 新電漿源*

傳統工業用的磁控電漿濺射 (Magnetron Sputtering) 是將金屬材料濺鍍至低溫材料上如塑膠、ABS 及其他被鍍物上，使改變其外觀為類金屬增強表面功能。但是其電漿團之離化率僅有 5% 左右，鍍膜附著力弱，緻密度差，是其應用性受限主因。高功率脈衝磁控濺射技術(High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS)早在 90 年代陸續被提出，Kouznetsov，在 1997 年就提出美國專利，HIPIMS 電漿放電區域介於 normal glow discharge 與 Arc discharge 之間，是屬於 Abnormal glow discharge，Kouznetsov 以電容充放電方式輸出短脈衝電壓至磁控靶

材，此區放電之電壓電流值皆比傳統磁控源大，在幾百  $\mu\text{s}$  時間內電漿電流達到千安培以上，屬 MW 級高功率，脈衝內之電漿密度遠高於傳統磁控源所產生。先前國外 HIPIMS 技術主要在歐洲國家，瑞典、英國、冰島及俄羅斯等，美國較少，研究都集中是在電漿源特性方面，HIPIMS 應用在鍍膜之研究還非常少。目前文獻鉻靶材單位面積功率已達  $3\text{ kW/cm}^2$  且離化率高達 70%~100%，如圖 7 所示，輕易就可鍍出各種高附著力及高機械性能之金屬膜、化合物，是取代傳統電解、電鍍一大利器。傳統磁控電源不管是直流電源，或是交流、脈衝等供應器，當平均功率太大時，靶材容易熔化。而高功率脈衝磁控濺射技術可利用 duty cycle 來調整為適合靶材工作之功率，基材上工件亦一樣可適用，高低溫之靶材及工件都可運用。而且其具高離化率之電漿，可轟擊清潔工件，改善膜附著力，因此 HIPIMS 技術可運用至非常廣之範圍，極具工業化之潛力。

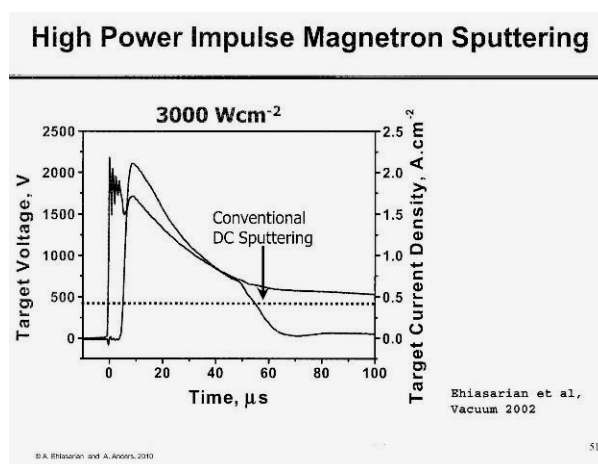


圖 7. HIPIMS 與傳統磁控濺射源之電流密度比較

## (2) 太陽能電池材料與原理

此次參與太陽能材料與原理介紹的課程，其目的就是要讓每位學習者，能夠清楚的了解電池元件由照光後如何產生光電流以達成光電轉換的原理。事實上光電轉換原理僅需了解其原件運作的三個大原則，就能清楚了解他的運作方式。首先應先了解在一個半導體材料中，電子電洞對是如何發被光子激發躍遷而產生，

因為半導體材料之所以為太陽電池的核心部位，就是因為他擁有光子在能帶結構中激發電子電洞對的特殊功能。由圖 8(a)及(b)所示，來清楚的簡述電子電洞對的產生。圖 8(a)及(b)分別為一直接與間接能隙的半導體的能帶結構中，能帶結構包含了價電帶與導電帶，兩者能帶間具有一個能隙( $E_g$ )，此能隙即為構成半導體特性的來源，因為正因能隙的存在，才會有光至電的電流傳導效應。當半導體接收一入射光子能量( $h\nu$ )時，當光子能量大於能帶間的能隙，即可將價電帶的電子激發躍遷至導電帶上，因此在導電帶上即有一可自由移動的電子，價電帶上則產生一可移動的電洞。而需注意間接能隙半導體中，產生電子電洞對是需要聲子的參與，這是因為間接能隙中的價電帶與導電帶在不同的動量位置上，然而電子的躍

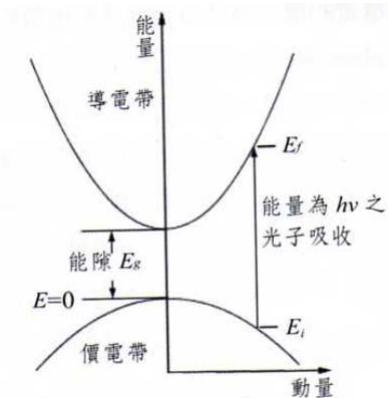


圖 8(a). 直接能隙半導體之電子躍遷模式

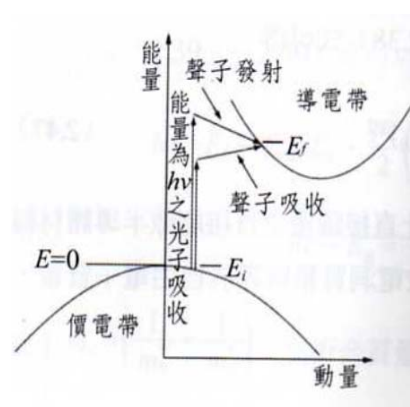


圖 8(b). 間接能隙半導體之電子躍遷模式

遷又必須符合動能量的守恆，因此勢必要有另一粒子參與，聲子是指晶格振動量子化所產生的粒子。

在簡單了解電子電洞對的產生後，摻雜效應的兩半導體接合將是光電轉換的下個重點。由圖 9(a)簡單觀察 P 及 N 型的半導體能帶結構表現，由於摻雜元素的價電子與本質半導體在數量上的不同，透過共價鍵鍵結後，則因多一個價電子(N 型)，或鍵結處少一個價電子(P 型)，而形成圖中的所謂的施子能階與受子能階(皆標示為  $E_i$ )。施受子能階即可在本質半導體能帶結構中，輕易提供半導體產生更多的自由電子(N 型)或電洞(p 型)，這便是本質半導體摻雜施受子的目的。

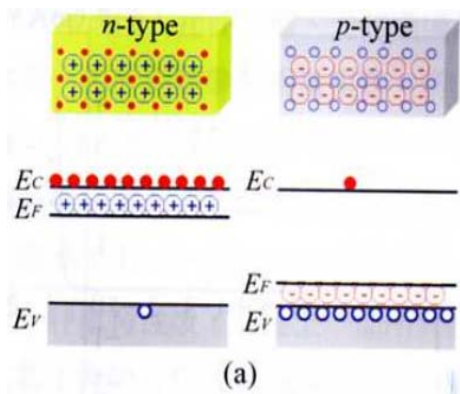


圖 9(a). p 及 n 型半導體能帶圖

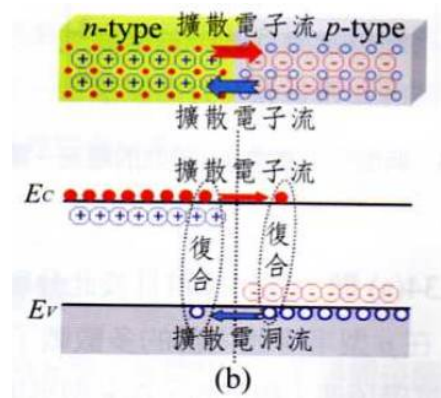


圖 9(b). p 及 n 型半導體接合情形

當將此二型半導體接合形成所謂的 P-N junction，如圖 9(b)所示，由於 P 及 N 型半導體中的電子與電洞在數量(濃度)上有極大的差別，因此在接合的瞬間即產生極大落差的載子(電子洞對)濃度梯度，因界面間濃度梯度的關係即產生了擴散載子流(濃度高向濃度低方向流動)，擴散載子流在界面一的區間內發生電子電洞對的復合，此一因電子電洞對復合而剩下空間電荷的區域即所謂的空乏區(無載子存在)，空乏區內因空間電荷的存在形成了 N 指向 p 方向的內建電場，如圖 9(C)所示，空乏區的內建電場由擴散電流的復合形成後，內建電場又會導致 p 及 n 型半導體內少量的電子與電洞，發生漂移的載子流，因此在空乏區內會不斷有少量的擴散電流和漂移電流互相抵消維持無載子的狀態。了解 p-n junction 接合的目的及其內部載子擴散和飄移的運作後，接下來將說明此元件照光後的光電轉換原理。

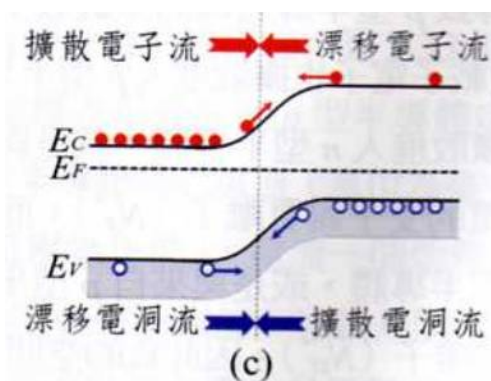


圖 9(c). p 及 n 半導體接合後，載子移動情形

電池照光後可將元件分為三個部位觀察，n 型、p 型及空乏區三個部份經照光後會分別由光子激發產生電子電洞對，這些電子電洞對也就是載子流將符合一個原則去進行擴散或漂移的移動方式，即載子濃度將引發載子發生擴散電流，而內建電場將引發載子發生漂移電流。因此在空乏區內產生的電子電洞對，會受內建電場的影響而發生載子漂移電流，電子與電洞會分別往 n 型及 p 型半導體端移動，如圖 10(a)所示。所以空乏區內靠近 n 型半導體端的電洞濃度較低，且 n 型半導體內的載子是不受內建電場影響，其內部產生的電洞便藉由擴散電洞流的方式進入空乏區，再經由空乏區內建電場漂移進入 p 型半導體，如圖 10(b)所示；相對的空乏區靠近 p 型半導體端的電子濃度較低，則 p 型導體內的電子會先由擴散

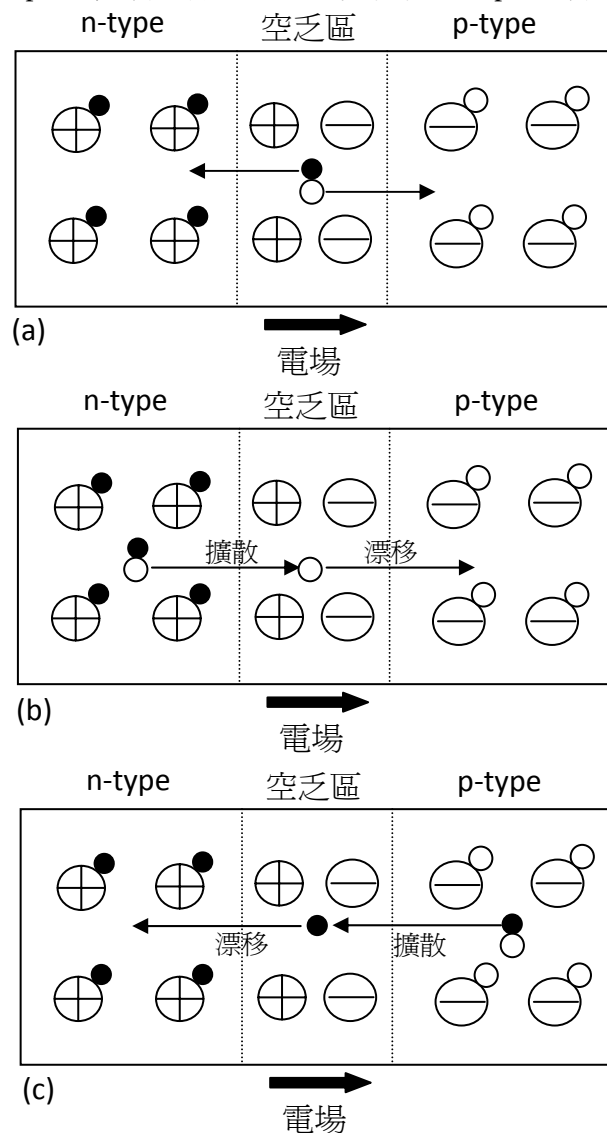


圖 10 太陽電池元件照光後，分別在(a)空乏區、(b)n 型半導體及 (c)p 型半導體內載子移動情形

散方式進入空乏區，再受內建電場影響藉漂移方式進入 n 型半導體，如圖 10(c) 所示。因此空乏區、p 及 n 型半導體在照光下所產生的載子，受到各區域間的載子濃度差異及內建電場的影響作用下，所發生的擴散及漂移載子流的總和即所謂的光電流或短路電流。

## (二) 各主題論文演說

### (1) 高功率脈衝磁控濺鍍

#### (a) HIPIMS 電源另外訊息

從 HIPIMS 專題講員 Andre 博士口中得知，其實驗室之高功率脈衝電漿電源是來自台灣廠商生產，頓時讓人一驚，回國後向高功率脈衝電漿電源廠商-伸昌公司求證，果然沒錯。而伸昌公司原是核研所脈衝電源供應商，其電源技術來自德國(MELEC GmbH)技術授權，台灣生產機組。二年前核研所發展高功率脈衝磁控濺射技術，所使用之電源就是伸昌公司(SPIK2000A)所組裝產品，沒想到世界級 HIPIMS 專家所使用電源來自本國，因此可見當初本所發展 HIPIMS 方向是正確的，本國電源供應廠商之條件下，可提供在電源設計及維修都可以十分便利及經濟，給本所研究單位發展 HIPIMS 技術莫大之商業競爭潛力。間接的，也可從供應商得知目前最新 HIPIMS 電源及相關技術訊息。

#### (b) HIPIMS 鍍膜速率

由於 HIPIMS 之鍍膜速率較慢，目前最快約為傳統磁控濺射的一半，其主要影響速率因素包括負面的返回效應(return effect)及產率(yield effect)，正面的磁效應(magnetic effect)及最大的熱靶效應(hot target effects)，如圖 11 所示。當磁控靶材表面溫度接近熔點時，可以大量蒸發出靶材原子，高功率脈衝磁控濺射源本身具有高量離子可以離化中性原子，可生成高產率之效果。

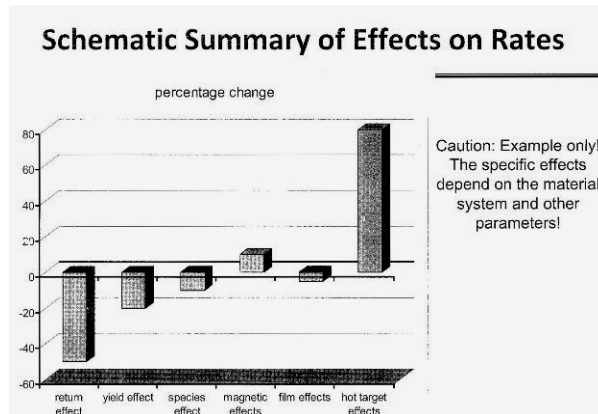


圖 11. 影響 HIPIMS 鍍膜速率之因素

(c) 無氣體之磁控濺射-最新技術

已知 HIPIMS 鍍膜都使用氬氣來引發放電產生電漿，發現 HIPIMS 磁控源之脈衝初期電漿組成主要為 Ar 離子，隨後再測得靶金屬離子，最後階段大部份都是離子，密度特別高。其典型靶材之電流脈衝波如圖 7 所示，高峰處及之後波型為靶材自我濺射(self-sputtering)造成，那是否可能不需氣體就能達到靶材濺射效應，如果選擇 yield 值高之靶材如銅(Cu)等，美國 Andre 博士實驗證實可以做到，其實驗裝置配置及鍍膜景象如圖 12、13 所示，其中需要一支真空電弧啟動槍(kickstarter)輔助引發磁控靶電漿，超乎一般脈衝時間寬度，Cu 靶材電流波寬達 9000us，如圖 14 所示，此無氣體濺射技術是目前最新之金屬電漿源技術，而且產率極高，未來應用之潛力很高。

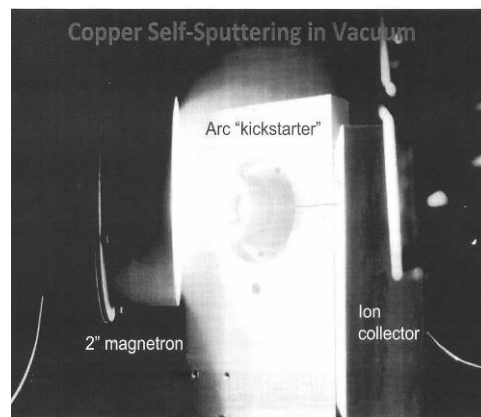
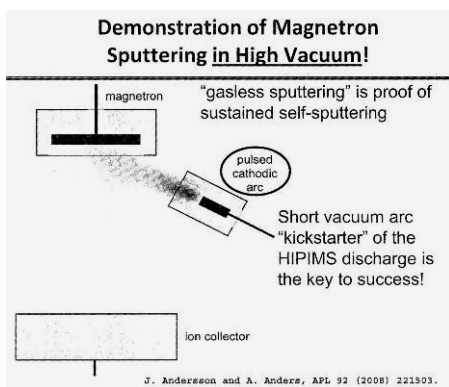


圖 12.無氣體之 HIMIPS 濺射實驗示意圖 圖 13.無氣體之 HIMIPS 濺射實驗實景



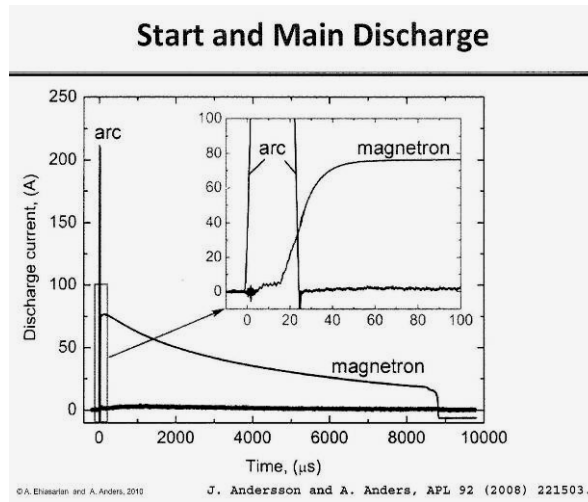


圖 14. 無氣體 HIPIMS 濺射實驗之靶材脈衝波電流圖

#### (d) HIPIMS 未來發展

雖然 HIPIMS 電漿源目前之鍍膜速率較低，降低工業化之轉型力道，但其目前研究已知之其他功能，有數項可以運用在一些特別製程中。如 HIPIMS 電漿源之鍍膜前轟擊前處理功能，可徹底清潔工件表面，其有金屬或氣體原子注入 (implantation) 效果，能使薄膜附著力提升，甚至超過陰極電弧電漿鍍膜之附著力。再加上其膜質細緻，無微粒產生，可生產高附加價值產品，如高級模具及高級零件保護膜。另外，傳統 PVD 方法無法做到之大型模具鍍膜或表面改質，現在利用 HIPIMS 之電漿源之遠距鍍膜功能，就能達到表面保護功能，提昇使用壽命數倍，可說是未來 PVD 界之理想電漿源。由於 HIPIMS 有自我濺射效應，其使在無氣體環境中，仍然可運作，未來可以在太空中(真空狀態)執行鍍膜工作，尤其是金屬膜應用在反射鏡面方面，且無需攜帶反應氣體，如圖 15 所示。另一種應用是太空推進器，傳統太空推進器使以 Xe 氣體離子化後，以電場加速推出，形成反作用力式之推力，如果有不需氣體之金屬源可從太空船射出，其就可達到推進效果，因此 HIPIMS 之金屬源可能取代 Xe 成為太空推進器之工具，如圖 16 所示。

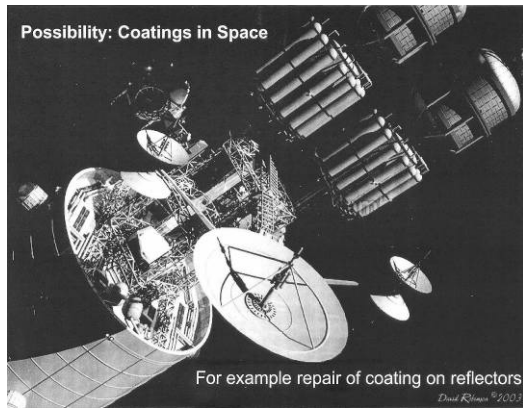


圖 15. HIPIMS 未來運用-太空中鍍膜

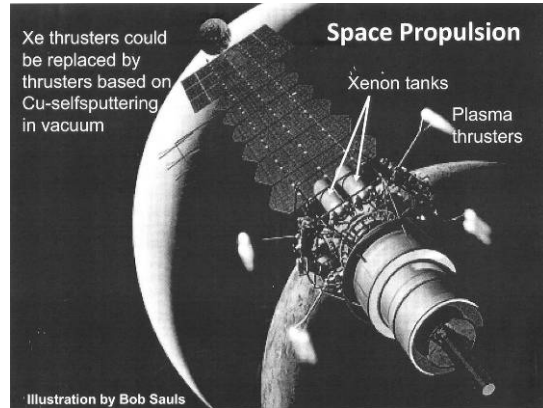


圖 16. HIPIMS 未來運用-太空飛行推進器

## (2)可撓式鍍膜與潔淨能源

此部分將針對研討會演講議題中，與 TCO 薄膜製程及可撓式鍍膜技術相關議題做進一步討論，即進行以下(a)至(g)項的相關技術做探討。

### (a)TCO 鍍膜技術：

在德國的 Fraunhofer Institute 提出一研究，將導電膜 ZnO 以 1~4%濃度的矽摻雜(Si doped)的探討，就 ZnO 本身的材料特性而言，基本上它是屬於一具大量施子缺陷(Donor defects)的 n 型半導體，如氧空缺(Oxygen vacancy)與鋅間隙(Interstitial Zn)。因此 ZnO 材料常在光電元件應用上受到許多限制，因無法以 ZnO 來建構 p-n junction。而參照相關文獻結果可發現，藉由 Si 摻雜 ZnO 的方式，會發生兩種情況若 Zn 元素被 Si 取代，則施子能階會被形成，而仍然為一個標準的 n 型半導體；若是 ZnO 中的 O 原子被 Si 取代，則能夠順利形成一受子能階，而有機會成為一偏向 p 型半導體(Weak p-type)的特性[1]。如圖 17 所示，其特性為能階會隨著 Si 摻雜的濃度提高而逐漸降低。美國加州的 Glass Coating Technology Group 單位的研究中，提及利用一以矽為主的介電阻擋層(Si based dielectric barrier)，以及 AZO

薄膜的後續熱處理(Thermal treatment)的技術。而首先可由 AZO 薄膜的後續熱處理談起，此後續熱處理指的就是一種材料表面的退火處理，文獻中亦有提及在鍍製完成的 AZO 薄膜上，在一具有氫氣的環境下以高溫的退火處理(Hydrogen annealing treatment)，AZO 薄膜的電阻率(Resistivity)可以被降低，在 300°C 的退火

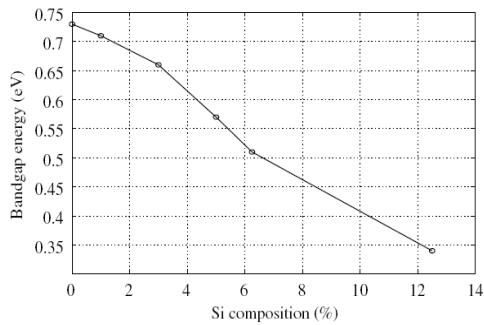


圖 17. 能隙隨 Si 摻雜的濃度而變化

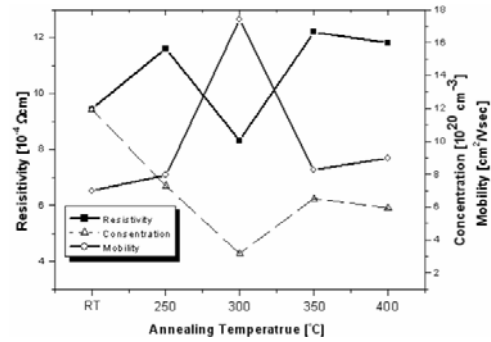


圖 18. AZO 薄膜經退火處理對電性的影響

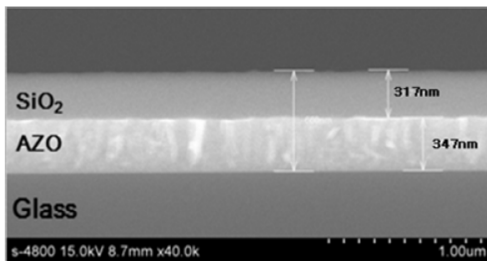


圖 19. SiO<sub>2</sub> 保護層的 SEM 斷面結構

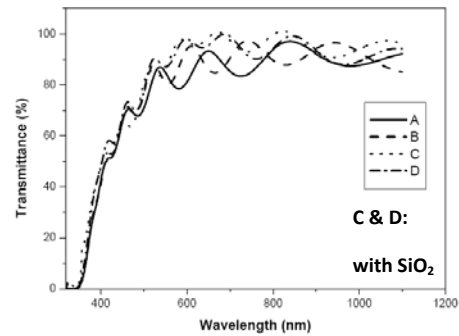


圖 20. SiO<sub>2</sub> 保護層對 AZO 薄膜光穿透度影響

處理下能有最佳的電阻率，如圖 18 所示，而以矽為主的介電阻擋層指的是一層保護層(Protection layer)薄膜，例如圖 19 所示，一緻密的 SiO<sub>2</sub>保護層薄膜鍍製在 AZO 薄膜上，能有效防止空氣中的水蒸氣影響 AZO 在電性上的劣化(Degradation)，也能提供更好的穿透率(Transmittance)，如圖 20 所示[2]。來至 Umicore Thin Film Products 公司的研究，提出薄膜的沉積速率(Deposition rate)對 AZO 薄膜在光電特性上的影響，根據文獻探討在脈衝直流(Pulsed DC)電漿源製鍍 TCO 薄

膜，確實有探討到鍍膜速率與電阻率的間接關係，但真正探究鍍膜速率對電阻的關係，應是透過薄膜的載子濃度(Concentration)與遷移率(Mobility)的量測來解釋，如圖 21(a)及(b)所示，AZO 薄膜內的載子遷移率愈高則濃度的分布會愈低，也代表著薄膜的傳導電性愈佳，電阻率愈低[3]。一樣是 Fraunhofer Institute 機構所提出的研究，以靶材磁場增強的方式降低靶材的電壓，能有效避免 AZO 薄膜損傷，確實可由文獻的相關技術得到如圖 22 的結果，隨著增強靶材的磁場強度，可增

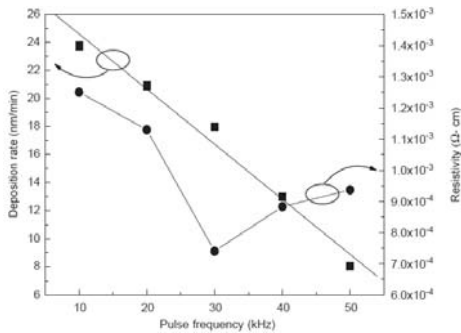


圖 21(a). AZO 薄膜沉積速率與電阻率對脈衝頻率關係

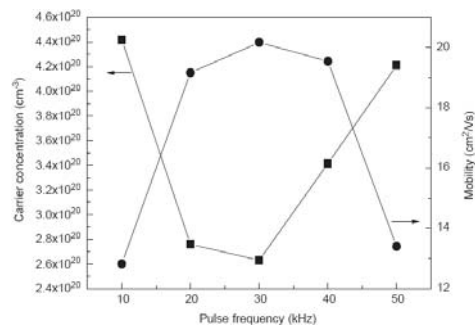


圖 21(b). AZO 薄膜載子濃度與遷移率對脈衝頻率關係

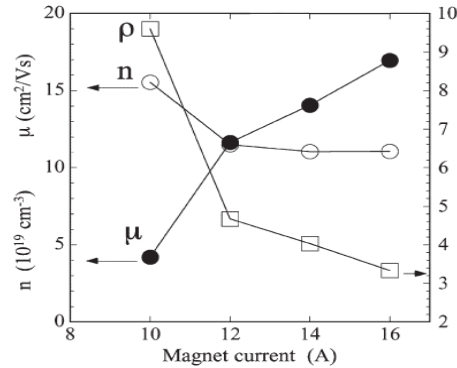


圖 22. AZO 薄膜的載子濃度、遷移率與電阻率對磁場電流影響

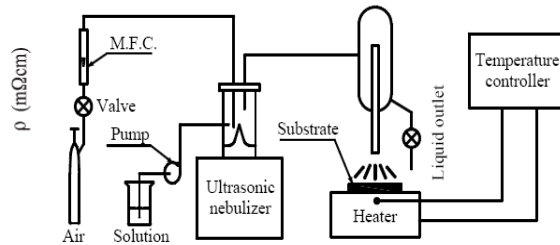


圖 23. AACVD 製程設備系統示意圖

加薄膜的載子的遷移率( $\mu$ )，也因此而降低載子的濃度( $n$ )而得到更低的電阻率( $\rho$ )，而遷移率的提升是由於薄膜結晶度(Crystallinity)的增加，載子濃度的降低則是因為晶界(Grain boundary)縮小；此外也清楚的說明，維持相同靶功率而將靶磁場的增強去降低靶的電壓，可減緩反應性氣體所產生的氧負離子( $O^-$  ions)，在鍍膜時對薄膜造成損傷而提升 AZO 薄膜品質[4]。英國的 Nottingham 大學提出的研

究，以 TCO 薄膜的兩種製程技術探討，分別為 Atomic layer deposition(ALD)與 Aerosol assisted chemical vapour deposition(AACVD)製程法，而 AACVD 為一相當具有潛力製程，去達到大面積 roll-to-roll 鍍膜的技術，首先介紹 ALD 製程的技術，它是一比完傳統的 PVD 與 CVD 技術有更優異的鍍膜技術，例如大面積的均勻性、厚度控制性與階梯覆蓋性，對於奈米及原子結構的薄膜製程相當重要，如電晶體的氧化物介電層的應用，而其製程法屬於 CVD 技術的一種，將鍍膜的前驅物通入腔體後，前驅物發生反應在基材完全覆蓋後，並在此表面上發生自我侷限(Self-limiting)的作用後便不再繼續發生反應，以達到絕佳的鍍膜控制技術[5]。而 AACVD 技術在國內並不常見，是一可在大氣環境下使用的 CVD 方法，如圖 23 的系統製程示意可得知前趨物為氣膠物質(Air and solution)，噴灑於加有高溫的基才上沉積薄膜，其鍍膜速率相當快速。而日本的 Tottori 大學研究中提出，以射頻電漿輔助直流磁控濺鍍(RF plasma assisted DC magnetron sputtering)法製鍍 TCO 薄膜，而此種射頻電漿輔助的技術目的在於增加電漿密度、沉積速率及濺鍍原子的離化率，一般實驗裝置設置可參考一雙磁控靶的腔體設計如圖 24 所示，射頻

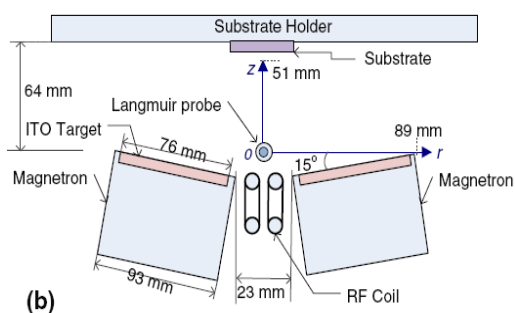


圖 24. RF 線圈輔助磁控電漿源示意圖

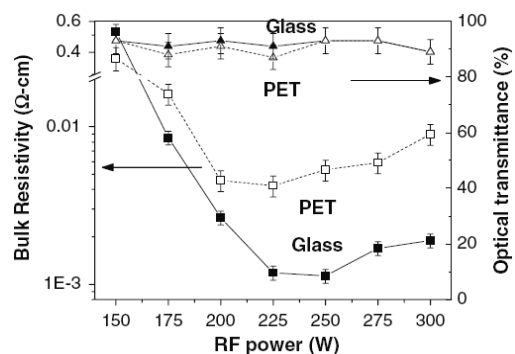


圖 25. ITO 薄膜電阻率與光穿透率

線圈(RF coil)被裝置於雙磁控靶中央的位置，而對於其鍍製 ITO 薄膜的成果如圖 25 所示，無論是在玻璃及塑膠基材上均能顯著地降低電阻率，而探究其原因主要為射頻的輔助能增加電漿中氧原子的離化，且 ITO 薄膜中含有適當額外的氧原子沉積含量對於導電性是有所幫助的[6]。相同來至日本的 Aoyama Gakuin 大學的

研究，以反應性濺鍍(Reactive sputtering)製程方式濺鍍 TCO 薄膜，而以反應性濺鍍製程之所以有潛力降低鍍膜成本，除了低溫製程及廣泛的靶材與反應氣體的搭配，且因為金屬靶材的濺鍍速率(Sputtering yield)本身就比陶瓷性靶材來得高，因金屬原子在陶瓷靶材中不易被濺鍍出來，且陶瓷靶材本身易產生二次電子激發(Secondary electron emission)會破壞形成薄膜所需的原子鍵結，但需注意在反應氣流超過時，與靶材表面產生化合物造成毒化(Poisoning)，此時必須增加反應氣體將把表面的化合物移除，再次回到金屬態的濺射環境[7]。

#### (b)TCO 材料選擇:

由 Latvia 國家的 Sidrabe 單位所提出可撓式鍍膜潛力的 GZO 材料，GZO 材料的發展可由最早期的 ITO 材料開始談起，由於 ITO 材料的成本相對於以 ZnO 為主的透明導電膜要高上許多，也就是 Zn 這個金屬元素在自然界的含量較豐富且具有較低的毒性，然而一般常使用半導體的第三族元素(In,Al 及 Ga)做摻雜，其中 Ga 元素與 Zn 元素的共價鍵鍵結長度要比其他兩者來得匹配，因此 ZnO:Ga 透明導電薄膜通常具有最低的電阻率表現[8]。而 Eclipse Energy System 單位也提出，一新的透明電導體 TEC(Transparent electronic conductor)技術來取代傳統的 TCO 薄膜材料，根據 Eclipse 研究單位的文獻中，提及 ITO 薄膜若要增加其導電性的作法，必須透過增加薄膜厚度或在高溫下製程才能達到目標，但也因此降低了薄膜的耐久性(Durability)，而強調此 TEC 薄膜在不需高溫製程的情況下，就可達到很優異的光穿透度及導電性，並且薄膜的撓曲耐用性極佳，在張應力(Tensile force)的作用下也不會有微裂紋的產生[9]。

#### (c)靶材技術:

一般靶材製造技術，對於濺鍍鍍膜的發展極為重要，因為濺鍍是利用具有高動能的惰性氣體撞擊靶材而發生的，此高動能的撞擊產生的熱會對靶材造成損傷，如變形(Distortion),裂縫(Cracking)及熔化(Melting)，因此靶材的焊接技術極為重要，提供靶材與背板(Baking plate)間有三個功能為防止靶材與背板間的滑動、提供良

好的導電性及良好的熱傳導性，其中導電性相當重要，靶材與背板間的若導電性不佳，其所引發的電弧效應會導致電漿源的干擾(Interference)、薄膜微粒的問題甚至損傷靶材重要部位[10]。而傳統在作焊接的技術過程中，必須經過溶劑(Flux)的化學清潔，此化學清潔常導致對金屬表面的蝕刻而使表面留下缺陷，較新的焊接技術已可避免此缺失[11]。

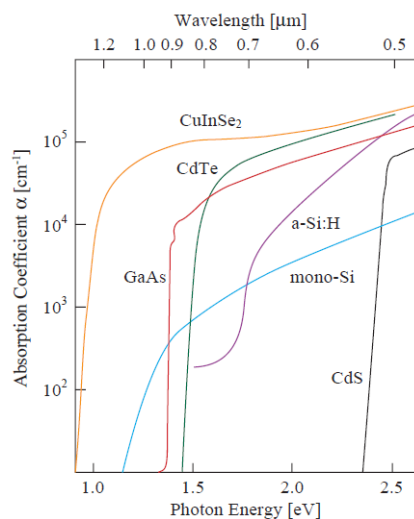


圖 26. 各半導體材料吸收光譜範圍

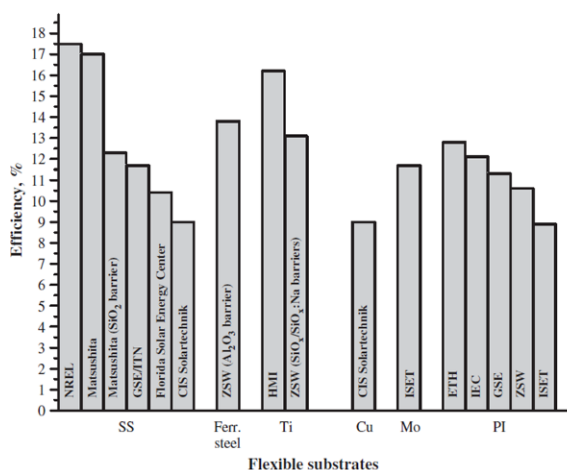


圖 27. 各種可撓式基材之 CIGS 太陽能電池效率比較

#### (d)可撓式太陽電池 CIGS 與 CdTe:

來至瑞士的 Swiss Federal Laboratories 提出對可撓式太陽電池 CIGS 與 CdTe 的目前發展與未來挑戰等議題，目前薄膜太陽電池市場上所關注的三大類薄膜太陽電池為 Si 薄膜太陽電池、CdTe 及 CIGS 三者，由於 Si 薄膜電池必須經由 Multi-junction 的方式堆疊才能將轉換效率提升，在先天上已較 CdTe 及 CIGS 落後許多，可由各電池材料所能吸收的光譜來看(如圖 26 所示)[12]。然而在 First solar 將 CdTe 太陽能電池的成本在未來將壓至 0.5 美元/W，已對的矽晶與 Si 薄膜太陽電池造成莫大的威脅，成為薄膜太陽電池產業中取得領導地位，也因此在此情形下 CIGS 太陽能電池的發展更受到各界的期盼，CIGS 太陽能電池的優勢在於寬廣光譜的吸收、製程差異容忍度極高、良好的吸收係數，所已在轉換效率(cell~14%)的表現上已優於其他兩者，因此極具潛力成為薄膜太陽電池市場上的一匹黑馬，但目前各界在

研發上的挑戰也不少，如共蒸鍍製程的大面積化、濺鍍與硒化製程的污染與費時及未來產品的定位，皆仍需相關各界共同努力以拭目以待[13]。此外德國的 Solarion AG 研究單位，於文獻中也有清楚提出 CIGS 在各種基材上轉換效率的表現，然而以 2006 年當時看來，CIGS 在玻璃上的製程技術已相當成熟，並擁有最高的轉換效率 19%，而鍍製在可撓式的金屬與塑膠基材上，轉換效率的表現皆較差(如圖 27 所示)，當然這與可撓式基材在高溫製程上的缺失有很大的關聯性，以 PI 塑膠為例，製程溫度必須控制在 500°C 以下，以避免發生劣化(Degradation)效應；而金屬薄片在高溫製程下，則容易在製鍍過程中發生金屬雜質的擴散，且在層與層間不同熱膨脹係數也將導致機械應力的存在。然而以 Ti 金屬與 PI 塑膠薄

表 3. 各可撓式基材之 CIGS 太陽電池在太空應用上評比

Material	CTE ( $\times 10^6/^{\circ}\text{C}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Weight ( $\text{g}/\text{m}^2$ )*	Specific power ( $\text{W}/\text{kg}$ )**
CIGS (with contacts and TCO), no substrate (upper limit)	7-9		33-40	~3300
Mo foil substrate	4.8	10.2	259	455-466
SS foil substrate	12-17	7.9	205	555-574
Ti foil substrate	8.6	4.5	118	861-901
Kapton substrate	20	1.42	40	1700-1863
PI (Upilex-S) substrate	12	1.47	41	1679-1838

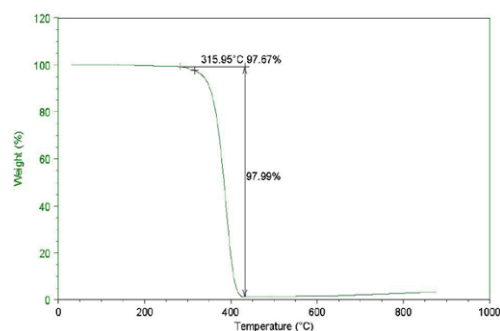


圖 28. TGA 熱重量分析

片基材為例，其轉換效率的表現已相當不錯，且值得注意的是如表 3 所示，他們的發電功率對重量的比值(Specific power)相當高，對於外太空應用發電上遠優於其它基材[14]。

#### (e)PI 特性:

美國威斯康辛州的 Acuity Consulting and Training 單位，所提出對塑膠的裂解氧化過程(Decomposition of oxidative process)分析，然而經文獻的解釋，塑膠高分子材料在受熱的情形下，會發生蒸發、裂解及氧化造成本身重量的損失，也因此裂解確實是由氧化作用所造成的，因為加熱本身就是一種氧化過程。而材料經過加熱裂解而造成重量損失，是透過所謂的熱重量分析(TGA)來量測，來判定材料的裂解溫度(Decomposition temperature)與熱穩定性，如圖 28 所示，為一 PMMA 材料的



熱重量分析結果，由圖中可得到裂解溫度約為 316°C，重量損失了約 98%[15]。

(f)歐洲綠色能源的 2020 年 20-20-20 政策目標:

歐洲政府在 2008 年時通過了多項氣候與能源的法案，主要的目標為溫室氣體排放量降低至較 1990 年少 20%、再生能源使用比例在電力市場提高至 20%及能源效率提高 20%的 20-20-20 協議，其中各細項內容包含了再交通燃油中混 10%的生

表 4. 各國在再生能源發電比例

佔總發電量比例	2004	2010	2020	2030
美國	9.0	10.4	9.8	9.2
英國	3.8	10.1	13.5	-
日本	10.9	14.4	-	12.1
德國	10.4	15.0	20.7	27.0
加拿大	58.8	58.7	57.3	53.6
澳洲	7.7	8.7	8.4	8.4
瑞典	45.5	52.7	61.6	-
奧地利	64.4	59.6	52.9	-
台灣	3.0	5.0	-	-

表 5. 德國各種再生能源發電比例分析

	水力	風力 (陸)	風力 (海)	生質能	地熱	太陽光電	總發電量
2020 (TWh)	26	47	65	8.5	8.5	4	159
比例(%)	16.3	30	40.8	5.2	5.2	2.5	100

質燃料、發展碳捕捉與封存技術以降低火力發電的碳排放以及對於核電發展採未表明的態度，交由各國自行決定。而世界各重要國家在 2020 年未來能源發展的預測如表 4 所示，為未來再生能源比例達成目標，然而事實上再生能源的使用在許多國家已行之有年，未來再生能源的比例應不只 20%甚至會有更大的比例，而台灣則處於相對落後的位置[16]。而又以德國為例如表 5，其在 2020 年預計各種再生能源發展的比例，水力與風力幾乎為未來發展的主力佔了超過 80%，而太陽光電僅佔了不到 3%，因此在多元性的再生能源發展推動，才是未來發展的趨勢[17]。

(g)可撓式塑膠基材電漿表面處理:

西班牙的 Center of Advanced Surface Engineering 提出，在可撓式塑膠基材表面上做電漿處理，一般而言預在塑膠基材上製鍍高溫金屬背電極層，因受限於塑膠耐熱性而無法有很好的粗糙度表現，然而發展的熱壓形成(Hot embossing)技術則為一

可提供很好背電極形貌的方法，以 PMMA 塑膠基材為例，其最高可耐熱的工作溫度為 130°C，所以在此溫度限制之下並無法利用高溫製程金屬電極方式得到理想的粗糙表面，hot embossing 法則是先將 PMMA 加熱至軟化的溫度(小於 110°C)，而將另一個具有粗糙面的物體做一個壓印(Imprint)的動作，將物體上的形貌複製至 PMMA 塑膠基材上，此時的塑膠基材上的粗糙度已可達到理想的形貌，進而在室溫上鍍上金屬膜即可有相當不錯的光反射性[18]。

#### (四)高功率脈衝磁控濺鍍壁報論文發表

本次藉由 SVC 真空鍍膜研討會，在大會規劃高功率脈衝磁控濺鍍議題下發表壁報論文，而得以與國際各界先進做學術交流，由於本所高功率脈衝技術已相當成熟，並在近期已完成技轉廠商，算是大會論文中較能貼近產業應用端的研發技術。然而在實際應用高功率脈衝濺鍍薄膜時，若由示波器觀察基材偏壓端電壓

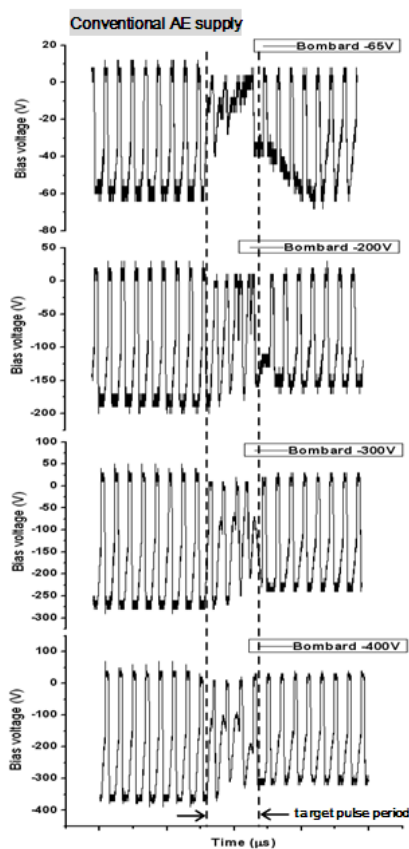


圖 29. 基材偏壓電壓縮減效應

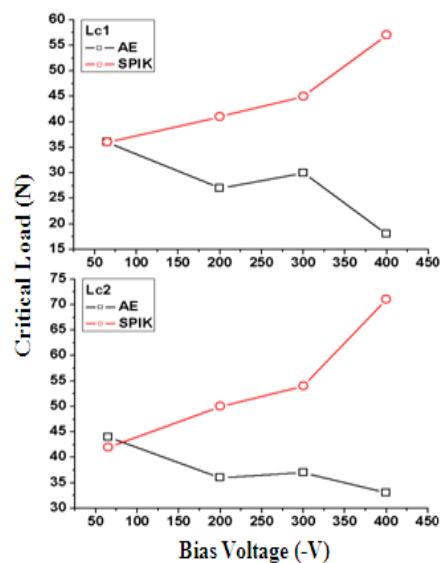


圖 30. 兩種偏壓電源的薄膜附着力，隨轟擊偏壓變化情形

的運作情形，我們可發現偏壓有可能因為瞬間高密度的電漿而縮減，如圖 29 所示，尤其對於在轟擊製程時影響甚為嚴重，因而使得基材無法順利被電漿清潔，反而造成污染物反濺而使薄膜附著力下降，如圖 30 所示，轟擊製程下偏壓縮減效應導致薄膜附著力變差，而若使用較能匹配的偏壓電源避免縮減現象發生，則薄膜附著力顯著被提升。

## (五)廠商參展

### (1)高功率脈衝磁控濺鍍技術

#### (a) 商業 HIPIMS 設備

目前生產 HIPIMS 電源之廠商有 Huettinger(波蘭 2003)，如圖 31，Chemfilt(瑞典 2002-2008)，如圖 32，Melec(德國 2003)，如圖 33，Zond(美國 2006)，如圖 34 等 4 家，各廠家 HIPIMS 電源規格如圖 35 所示。偏壓電源廠商有 Huettinger(波蘭 2003)，Melec(德國 2003)及 Solvix(瑞士 2008)等 3 家，各廠家 HIPIMS 偏壓電源規格如圖 36。系統廠商有 Systek VCT(德國 2005)，如圖 37 所示，Hauzer TechnoCoating(荷蘭 2009) 如圖 38 所示及 CemeCon(德國 2006) 如圖 39 等 3 家。代工生產廠商有 Richter Precision(美國 2006)及 Ion Bond(瑞士 2007)等 2 家。

HIPIMS 相關電源及設備之廠商已有些數量，其中不乏電機業大廠家 Huettinger 積極投入 HIPIMS 高功率電源開發，甚至脈衝功率已達 6MW。另外世界級鍍膜機大廠家 Hauzer 公司就投入 HIPIMS 鍍膜生產系統開發，其與 Huettinger 公司之高功率電源搭配，可說是目前最具 HIPIMS 工業化技術領導之廠商，只是價格太高。雖然目前之資料有二家代工，筆者從網路查看，真正實際以 HIPIMS 技術有商業生產之公司只有一家 Richter Precision 公司，因此從以上資料來看，HIPIMS 技術目前工業用數量很少，多數還在觀望及試驗中，如果有業者或研發單位本身有意發展此 HIPIMS 工業化相關技術，時機尚不晚。

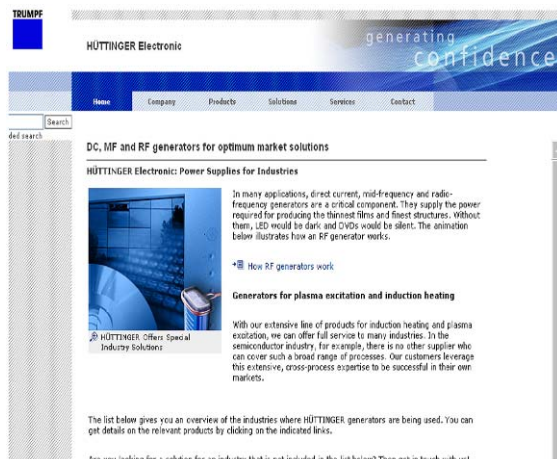


圖 31. HIPIMS 電源廠商-Huettinger 公司

System layout



Specifications

Load voltage, adjustable	300-2000 V
Peak current (load dependent)	~ kA
Peak power (load dependent)	~ MW
Maximum average power	10 kW
Capacitance	26.8 $\mu$ F
Maximum pulse length	Load dependent. Limiting factor is capacitors
Max repetition frequency	600 Hz
Interface for external control	RS485 + USB
Input voltage	400 VAC, (3 phase) 50/60 Hz 5 point terminal Max 10 A per phase

圖 32. HIPIMS 電源廠商-Chemfilt 公司



圖 33. HIPIMS 電源廠商- Melec 公司



圖 34. HIPIMS 電源廠商-Zond 公司

Examples of Cathode Power Supplies

		Maximum Pulse Voltage (V)	Maximum Pulse Current (A)	Repetition rate (Hz)	Pulse duration ( $\mu$ s)	Model
	Huettinger Poland	2000	1000 - 8000 fast arc suppression	0 - 1000	0 - 1000	TruPlasma Highpulse Series 4000
	Melec Germany	1000	100 - 500	0 - 1000	0 - 2000	SPIK 2000A
	ZPulser USA	800	600	0 - 400	0 - 5000	SOLO

圖 35. 各廠家 HIPIMS 電源規格

Examples of Bias Power Supplies

		Max. Voltage (V)	Max. Current (A)	Bias type	Model
	Huettinger Poland, Germany	2000	300	DC*	TruPlasma Bias Series
	Melec Germany	1000	100-500	Pulsed or DC	SPIK2000A
	Solvix	1000	80	DC	Magix

圖 36 各廠家 HIPIMS 偏壓電源規格



圖 37. HIPIMS 系統廠商-SYSTEC 公司

### High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) technology



圖 38. HIPIMS 系統廠商-Hauzer 公司



圖 39. HIPIMS 鍍膜系統廠商-SYSTEC 公司



圖 40. 旋轉磁控靶廠商-Angstrom Sciences

#### (b) 旋轉磁控靶(Rotary Cathode)

最近本所技轉滿益金公司一案，做 HIPIMS 鍍膜技術升級，此次前來美國參加 SVC 年會，順道參觀世界上各大廠之旋轉磁控靶，提供作為技轉執行運用之參考。旋轉磁控靶主要有高靶材利用率(>70%)，比平面靶材~30%好。再這次 SVC 年會上友三家旋轉磁控靶大廠參展，包 Angstrom Sciences Inc.(美國)圖 40，General Plasma Inc.(德國)圖 41 及 Sputtering Components Inc.(美國)圖 42。三家之旋轉磁控靶長可製作長 3 米以上，平均功率可達 100KW 以上。現在許多運用在太陽能之矽薄膜及 ITO 薄膜鍍膜。其中 General Plasma Inc.(德國)之旋轉磁控靶冷卻水設計頗精細，中央水道輸入再多孔回流，可均勻冷卻管狀靶材。三家廠商中，相似規格旋轉磁控靶以 Sputtering Components Inc.之售價最便宜，服務態度也不錯。



圖 41. 旋轉磁控靶廠商-General Plasma



圖 42. 旋轉磁控靶廠商- Sputtering Components

## (2)可撓式鍍膜與潔淨能源

此次參與展覽的廠商中，提供 roll-to-roll 薄膜太陽電池製造設備及技術的廠商並不多，其中瑞士的 General 算是最具規模的 roll-to-roll 設備商，所發展的技術主要為阻氣層薄膜(Barrier coatings)及金屬化(Metallizing)高分子薄膜，來應用於各種物料的包裝來提供阻水、氣的功能，典型的設備機型(K4000 及 5000)，而可撓式太陽電池設備則被歸類為進階 roll-to-roll 鍍膜領域(Advanced roll to roll coating)，型號為 OptiLab 的設備具有先進的雙向捲繞功能(bi-directional winding facility)的多層鍍膜(Multi layer coating)技術來製備多層堆疊的太陽電池，設備外觀、俯視圖及捲動傳送系統如圖 43 及 44 所示，較令人驚艷之處為多層堆疊的製程，竟然只須設計一個臥室的腔體，與 inline 製程的設備印象落差極大。而美國 Mustang 公司 Orion 系列的 roll to roll 設備的量產鍍膜技術，所應用到的產業包含汽車、光學、包裝及太陽能產業，並已可提供可撓式 CIGS 薄膜太陽能電池的模組量產製程設備，其 Orion 製程設備外觀如圖 45 所示。而中國 Tecsun vacuum 公司所發展的設備製程，能提供各種不同的光學鍍膜，如高效減反射、高反射、分色、濾光片、保護及裝飾功能等等，而其 TS 系列則為太陽能電池的生產設備，在非晶矽薄膜生產上已有成熟的技術，如圖 46 所示為 roll to roll 太陽電池設備 TS-JRC。



圖 43. General 公司 OptiLab 可撻式鍍膜設備外觀

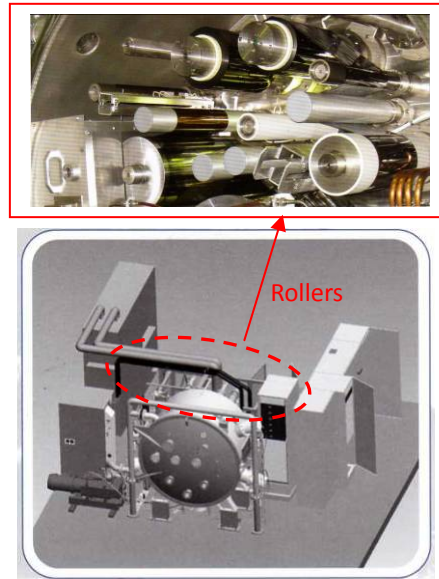


圖 44. General 公司 OptiLab 可撻式鍍膜



圖 45. Mustang 公司 Orion 系列的 roll to roll 生產設備



圖 46. Tecsun 公司的 TS-JRC 系列之可撻式太陽電池生產設備

## 四、建議事項

第 53 屆 SVC 年會我們有幸與會，參觀多家廠商展示鍍膜設備、材料及相關鍍膜技術，以及參加最新鍍膜技術-HIPIMS 專題課程與可撓式鍍膜潔淨能源技術，獲得許多鍍膜技術新訊息，綜合此次與會之心得，提出以下數項建議，作為本所往後 HIPIMS 技術及其他鍍膜相關技術發展之參考。

1.今年雖然有火山灰干擾影響部分歐洲研究人員，但此次大會仍有各地研究者提供非常多之新鍍膜資訊，包括 HIPIMS 及太陽能薄膜技術、設備材料等，我國多家廠商正在發展此方面技術，亟需最新相關技術發展訊，建議台灣往後多派員參加此項會議，從中可獲得最新技術訊息，縮短研發時間，提供研發策略重要參考。

2.高功率脈衝電漿電源是發展 HIPIMS 技術之關鍵，從 SVC 會議得知台灣是高功率脈衝電漿電源生產重鎮，對本所發展 HIPIMS 技術是一項利基，HIPIMS 技術是目前最新鍍膜技術，全世界研究機構都尚在研發階段，本所以多年鍍膜技轉經驗及國內高功率脈衝電源供應條件下，建議發展 HIPIMS 技術，目前全世界在此 HIPIMS 工業化應用方面才剛起步，是有機會在世界 HIPIMS 技術領域佔一席之地。

3. 根據此次 SVC 會議之觀察，高功率脈衝磁控濺射技術工業化才剛開始，僅一家 Richter Precision 公司做實際商業生產，而相關研究集中在電漿源，薄膜方面實際研發數量有限，且薄膜種類分布廣泛，很難獲得某一種膜種深入且多量之研發資料作為研發參考，因此如果有意發展 HIPIMS 技術做工業應用，建議先在已成熟或本身熟悉之方向來做，效益易顯。以本所為例，從傳統材料入門，裝飾膜及硬質保護膜(TiN)等是優先選項，研究性能結果容易與以前熟悉性能作比較，減少所需之研發時間。等技術較成熟，薄膜特性更清楚之後，再運用在高附加價值之項目，如太陽能薄膜或光電元件等，應該較容易成功。



4.SVC 真空鍍膜國際研討會所安排之研討內容，在物理氣相沉積(PVD)製程技術上確實著墨很深，與本組電漿表面改質的研發工作息息相關，對於現階段研發上的督促與未來發展的方向，均能給予很好的參考價值，以期每年都能指派研發人員前往參加。

5.由於大會無法及時給予 CD 論文集資料，對於後續龐大資料整理會有些困難，建議未來參與此研討會的同仁，可攜帶錄音筆錄製演說內容，或對於有興趣的議題能在當下向演說者留下個人資料，來要求全文的寄送。

6.研討會議程中，希望能夠提供筆記型電腦的公務機，以方便同仁能在期間做記錄與資料整理。

7.由台灣至美國東岸的飛行時間為 20 個小時以上，其中包含了候機與轉機，建議同仁能在研討會議開始的前兩天到達會場，以調整時差並補足睡眠上的不足。

## 五、附錄

### 相關文獻

[1]Electronic structures of silicon doped ZnO, J.physb (2010)

[2]Enhanced of electrical properties on AZO thin film due to hydrogen annealing and SiO<sub>2</sub> coating in damp-heat environment, Tran. Electr. Electron. Mater. 10(2)58 (2009)

[3]Growth of AZO thin films by pulsed DC magnetron sputtering, Journal of Crystal Growth 277 (2005) 352-358

[4]Highly conductive, undoped ZnO thin films deposited by electron-cyclotron-resonance plasma sputtering on silica glass substrate, Thin Soild Films 518 (2009) 22-26

[5]以原子層沉積製程成長氧化物薄膜與金屬奈米顆粒及其應用(儀器科技中心)

[6]Development and characterization of a secondary RF plasma-assisted closed-field dual

magnetron sputtering system for optical coatings on large-area substrates, Plasma Source Sci. Technol. 19(2010)025011

[7]以反應式磁控濺鍍沉積 AZO 透明導電膜之特性研究,大同大學 (2007)

[8]Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, Vacuum 64(2002) 281-285

[9]Making thin films more transparent, more conductive, Eclipse Inc.

[10]Sputtering & Evaporation products short-overview,Osnabruegge

[11]Joining of Sputter Targets,S-Bond

[12]Low cost processing for CIGS solar cell,工研院化材所

[13]The commercialization of CIGS technology under the changing market environment, 工研院產經中心

[14]Flexible Cu(In Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application, Thin Solid Films 511-512(2006) 613-622

[15]乾摩擦下溫度對壓克力/氧化鋁奈米複材之摩擦與磨耗之影響,雲林科技大學 (2009)

[16]德國能源政策之探討-已開發太陽能為例,東海大學政治系

[17]永續能源科技現況與展望,成功大學專題演講(2008)

[18]Optical analysis of textured plastic substrates to be used in thin silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 87(2005) 333-341