



金屬工業研究發展中心
METAL INDUSTRIES RESEARCH & DEVELOPMENT CENTRE

A detailed pencil sketch of a multi-story building, likely a research or industrial facility, is positioned on the left side of the slide. The building has multiple floors with windows and a prominent entrance. The sketch is rendered in a realistic style with fine lines and shading.

透明導電膜於太陽電池 應用及其製程方法

透明導電膜的應用

材料	用途	性質需求
$\text{SnO}_2\text{:F}$	寒帶建築物低放射(low-E)玻璃	電漿波長 $\approx 2 \mu\text{m}$ (增加陽光紅外區穿透)
Ag、TiN	熱帶建築物低放射(low-E)玻璃	電漿波長 $\leq 1 \mu\text{m}$ (反射陽光紅外區)
$\text{SnO}_2\text{:F}$	太陽電池外表面	熱穩定性、低成本
$\text{SnO}_2\text{:F}$	EC windows	化學穩定性、高透光率、低成本
ITO、IZO	平面顯示器用電極	易蝕刻性、低成膜溫度、低電阻
ITO、Ag、 Ag-Cu alloy	除霧玻璃(冰箱、飛機、汽車)	低成本、耐久性、低電阻
SnO_2	烤箱玻璃	高溫穩定性、化學及機械耐久性、低成本
SnO_2	除靜電玻璃	化學及機械耐久性
SnO_2	觸控螢幕	低成本、耐久性
Ag、ITO	電磁屏蔽(電腦、通訊設備)	低電阻

太陽能電池用透明導電膜材料

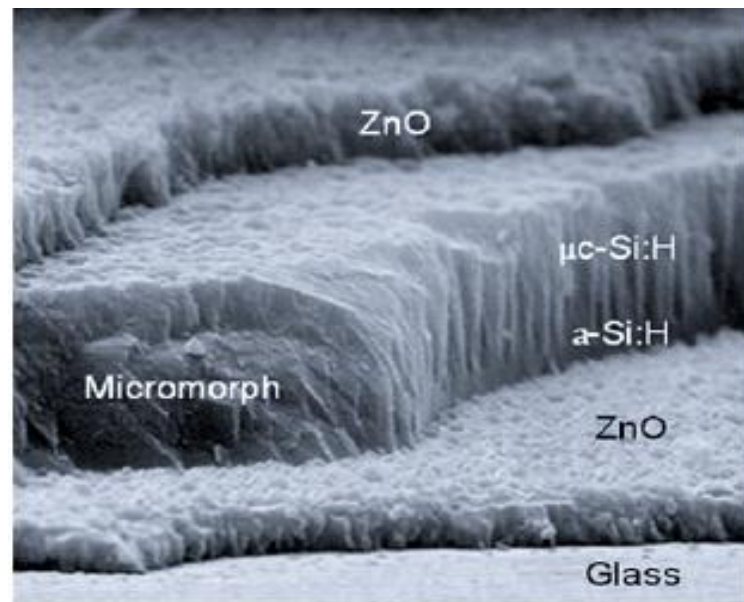
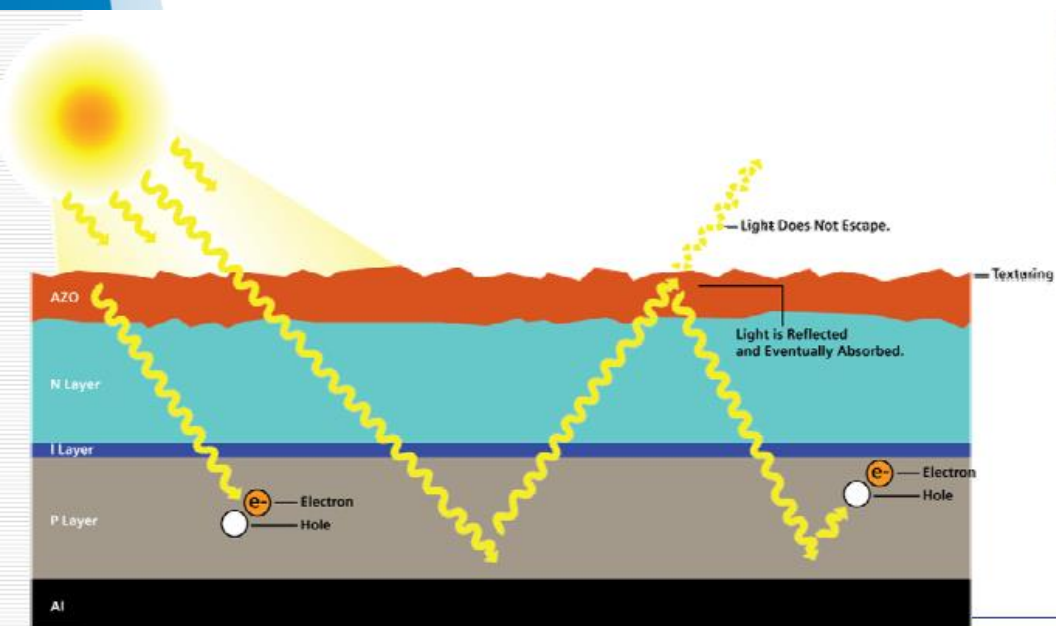
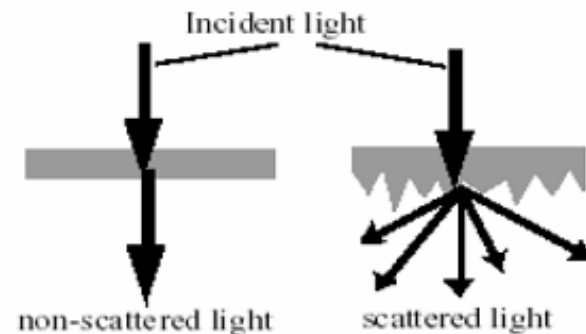
太陽能電池類型	透明導電材料	
矽薄膜太陽能電池	<ul style="list-style-type: none"> ■ 氧化錫摻氟(FTO) ■ 氧化鋅摻鋁(AZO) 	<ul style="list-style-type: none"> ■ FTO製備過程表面已具有不規則凹凸結構(Texture)，抗氫氣電漿還原性也不錯。 ■ <u>AZO近年來已陸續開發出同樣具有凹凸結構(Texture)，抗氫氣電漿還原性更勝FTO。</u>
化合物半導體太陽能電池	<ul style="list-style-type: none"> ■ 氧化鋅(ZnO) ■ 氧化鋅摻鋁(AZO) ■ 氧化錫摻氟(FTO) 	<ul style="list-style-type: none"> ■ CIGS元件大多使用<u>ZnO/AZO雙層</u>結構，可將沉積溫度控制於200°C或更低，目的為了避免高溫導致CIGS 與 CdS 介面間的材料劣化。 ■ CdTe元件可容許高溫製作之TCO 膜層，所以著眼於元件的穩定性，許多CdTe 太陽電池標準製程均以FTO 薄膜做為此元件之TCO。
染料敏化太陽能電池	<ul style="list-style-type: none"> ■ 氧化錫摻氟(FTO) ■ 氧化錫摻銻(ATO) 	<ul style="list-style-type: none"> ■ AZO耐酸性差不適用強酸性製程。<u>FTO製備過程表面已具有不規則凹凸結構(Texture)，抗氫氣電漿還原性也不錯。</u> ■ 染料敏化太陽能電池具之TiO₂ 漿料具有強酸性問題。 ■ ITO與AZO 材料在製程溫度高於350°C 後，其薄膜之片電阻值會急速飆升數百歐姆。

透明導電膜在太陽電能電池的技術發展

應用例 (矽薄膜太陽能電池)

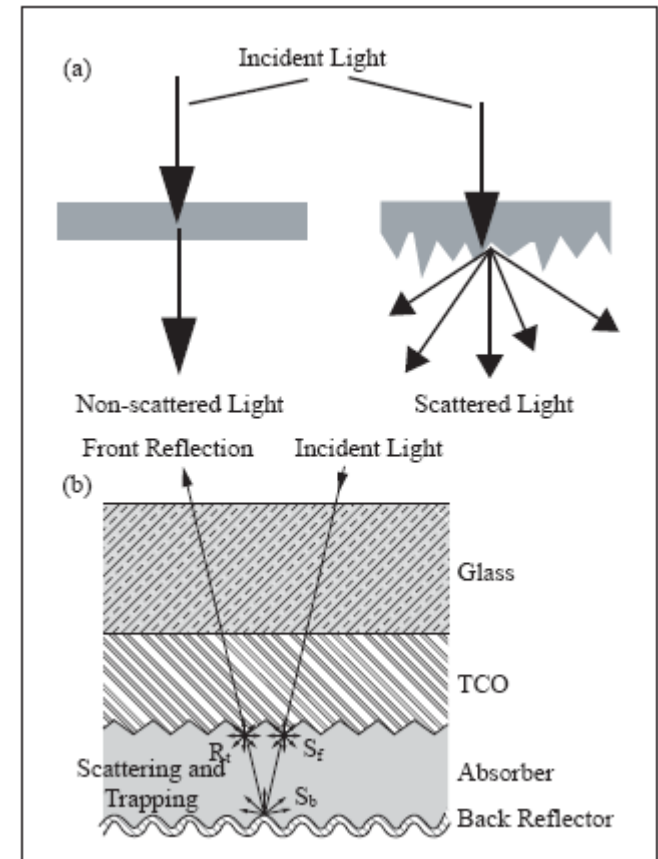
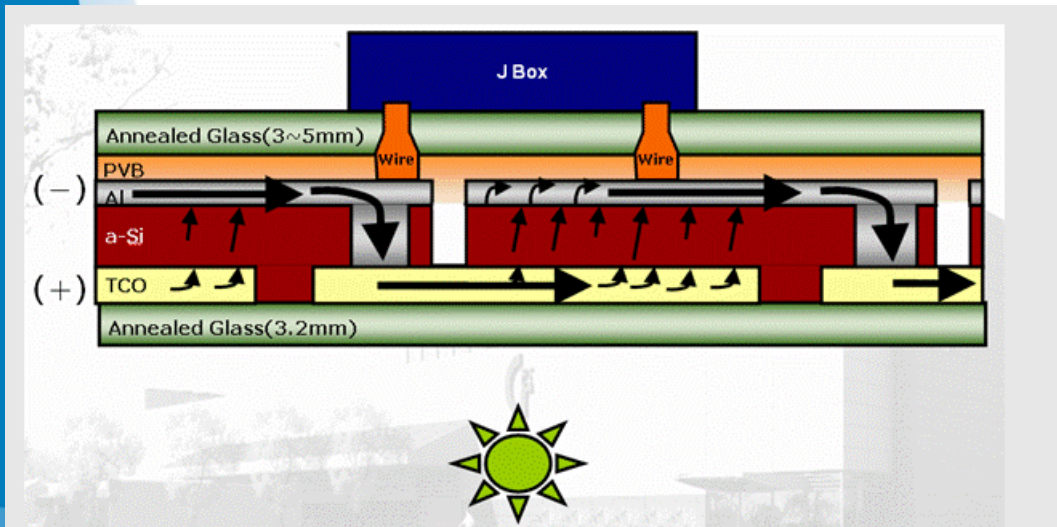
透明導電氧化物薄膜於太陽能電池中，其功用是

- 1.作為一個輸出電極，電極的電阻又與串聯電阻損失（短路電流密度）直接相關。
- 2.其透光性與光滯留(Light Trapping)的效果會影響轉換效率，因此透明電極扮演著重要的角色。



太陽能電池用透明導電膜條件

- 光學性質：光譜在350~1100 nm，穿透率>80% (for $\mu\text{c-Si}$)，吸收率<7%。
- 折射係數須能和玻璃與Si層匹配，透明導電膜於空氣與矽薄膜之間折射係數約為1.8~2。
- 表面粗糙度大約為RMS: 50~200 nm。
- 電學性質：片電阻盡可能小於 $<10 \Omega/\text{sq}$ 。
- 安定的化學性質。
- 無毒性且便宜的材料。

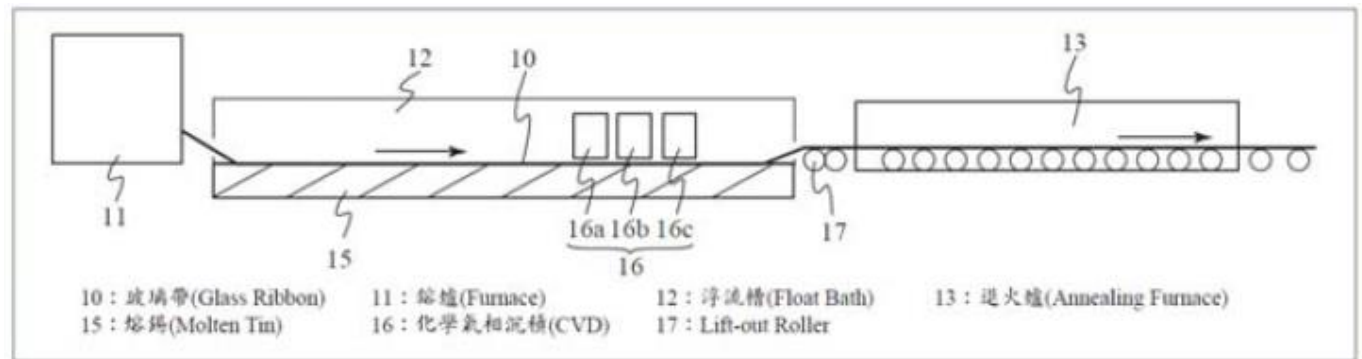


具有Texture之透明導電膜，可明顯增加短路電流密度(J_{sc})

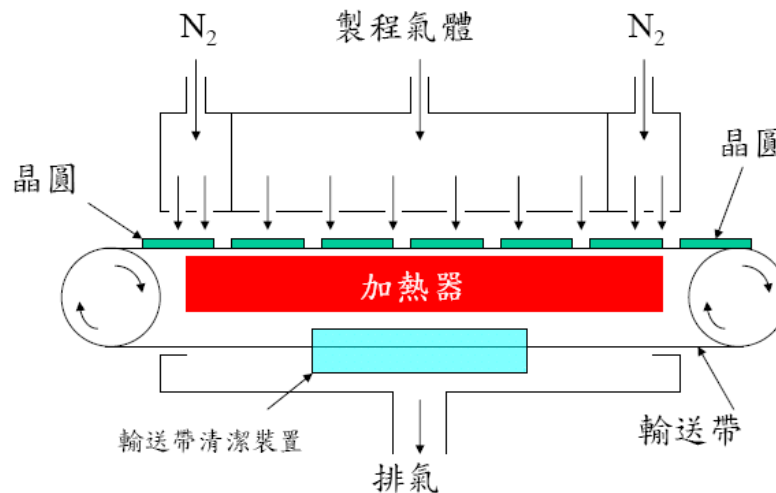
化學氣相沈積-常壓化學氣相沉積 (APCVD)

- 在接近大氣壓力的狀況下進行化學氣相沉積。
 - 優點：高沉積速率、薄膜均勻性佳、連續式生產具高產量、大面積生產
 - 缺點：常壓下易產生氣相反應(薄膜產生微粒)、高溫製程(成本高)

日廠AGC用此方法量產Asahi U-Type Glass，供a-Si薄膜太陽電池用。



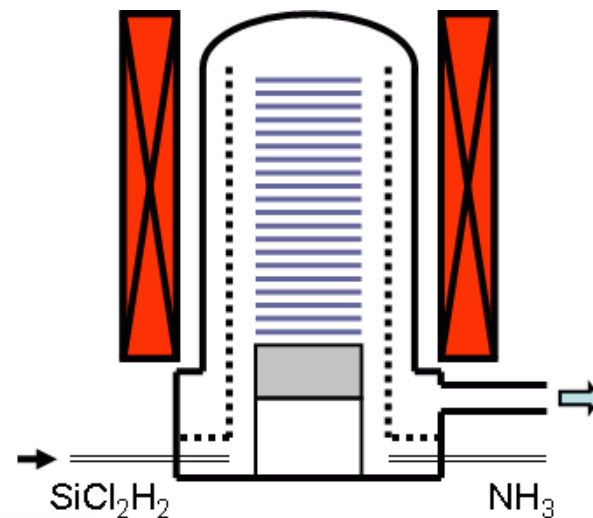
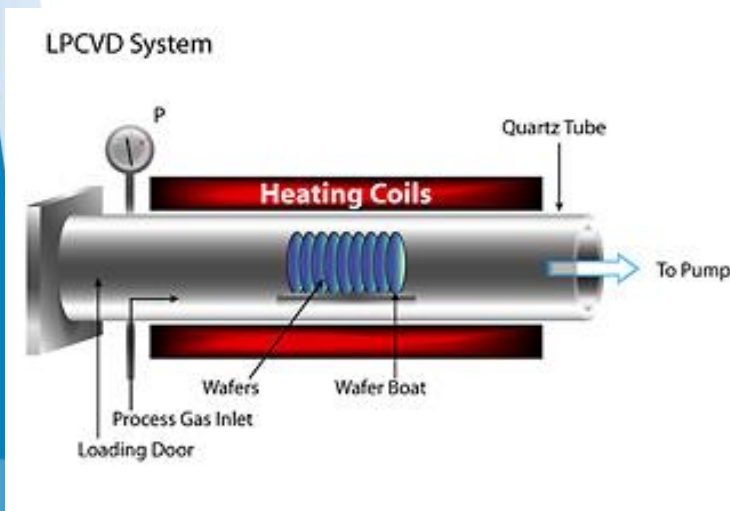
APCVD示意圖





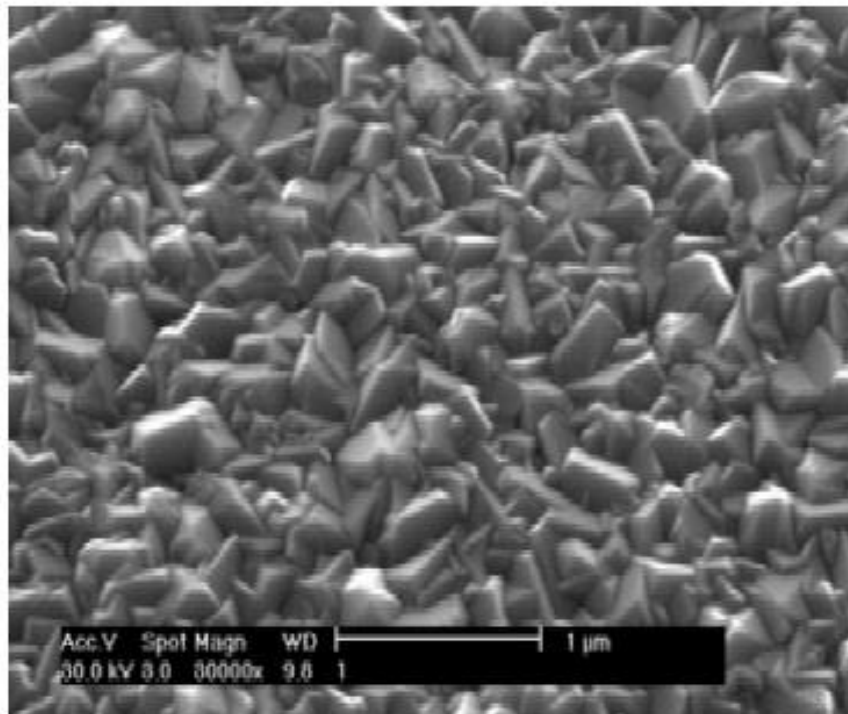
化學氣相沈積-低壓化學氣相沉積 (LPCVD)

- 低壓化學氣相沉積操作壓力約1Torr之下，通常操作在較高的溫度。
- **優點：**可避免先驅物寄生(Parasitic)反應、低壓可使反應傾向在基板表面進行、在低壓(20~200Torr)沉積GaAs薄膜時，降低磊晶溫度。
- **缺點：**分子碰撞頻率低、碳汙染問題。
- **LPCVD沉積ZnO：**
常用DMZ(二甲基鋅)或DEZ (二乙基鋅)為先驅物，過程中通入 O_2 、 H_2O 、THF、 N_2O 作為氧化劑，再摻入 B_2H_6 (乙硼烷)增加導電性。



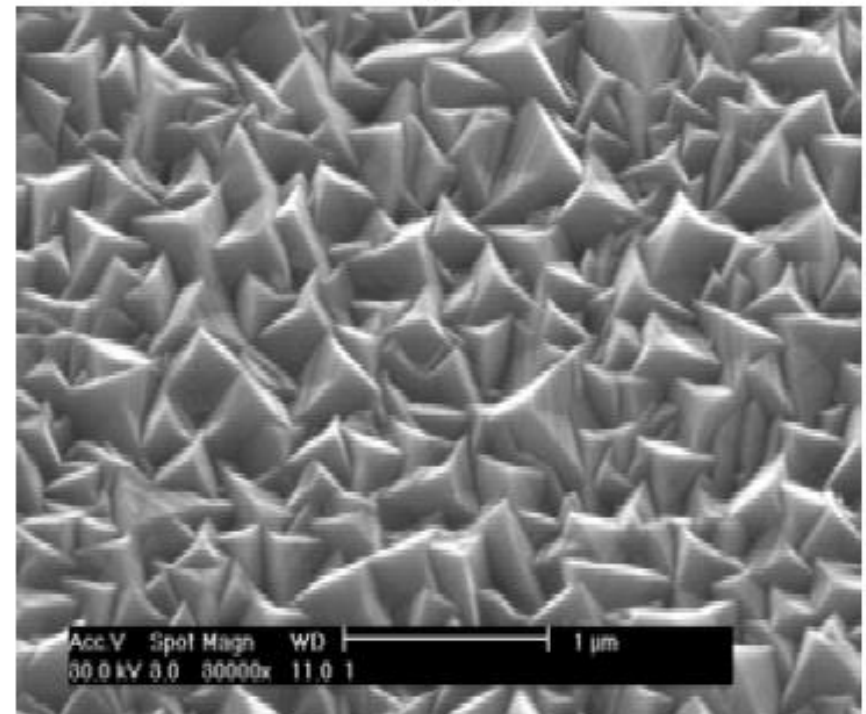
TCO Surface Structure: SEM

SnO₂ (Asahi U-type)



LP-CVD ZnO

as-grown



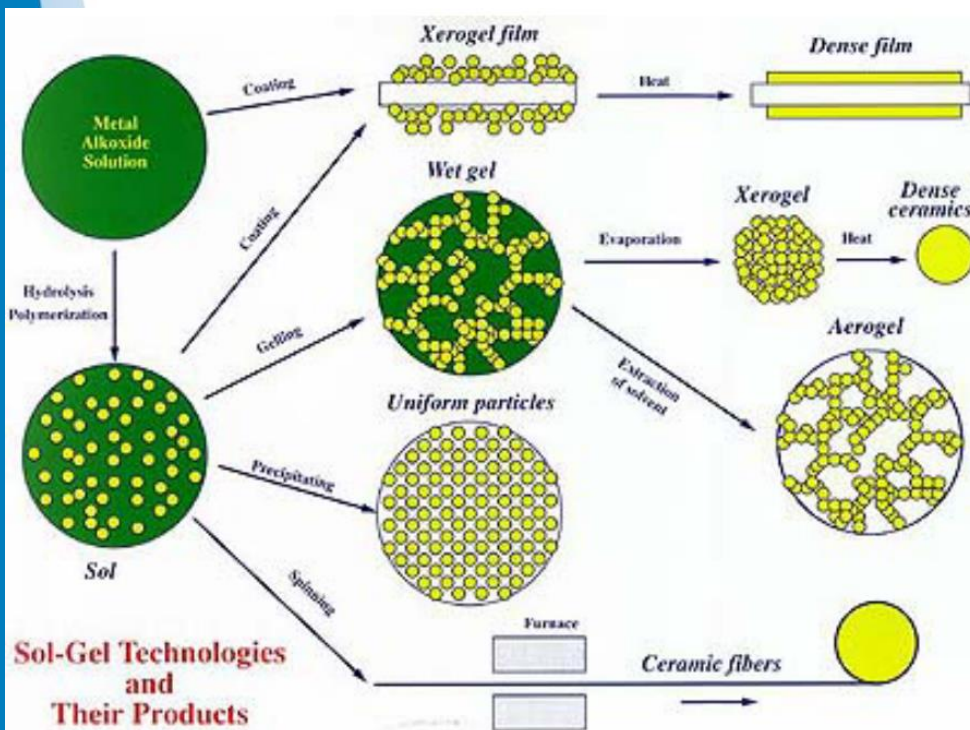
各種CVD製程的優缺點比較及其應用

製程	優點	缺點	應用
APCVD	反應器結構簡單 沈積速率快 低溫製程	步階覆蓋能力差 粒子污染	低溫氧化物
LPCVD	高純度 步階覆蓋極佳 可沈積大面積晶片	高溫製程 低沈積速率	高溫氧化物 多晶矽 鎢・矽化鎢
PECVD	低溫製程 高沈積速率 步階覆蓋性良好	化學污染 粒子污染	低溫絕緣體 鈍化層

濕式化學鍍膜法

■ 溶凝膠(sol-gel)法

- 可於低溫下製備，並容易於製程中修飾或調控奈米粒子組成
- 於膠態下可作 dipping or coating 的加工處理



影響sol-gel 法的製程參數	
pH值:	影響水解與縮合速率、控制晶粒大小及影響晶向與結晶度
水/醇比例:	影響水解與縮合速率、金屬氧化物的晶體大小及影響產率
反應溫度	控制成核、晶體成長速率及晶體大小
熟化溫度與時間	影響晶體成長速率、控制結晶度與晶粒大小
催化劑的選取與濃度	影響水解與縮合反應機制、晶體結構

濕式化學鍍膜法

■ 溶凝膠(sol-gel)

1. 浸漬塗佈法 (Dipping)

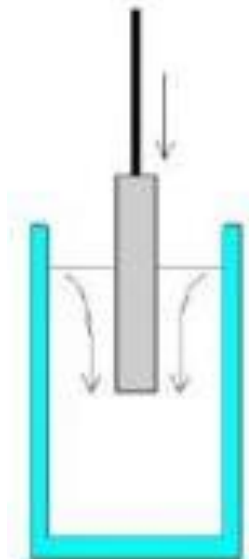
(a) 將試片浸於漿料中

(b) 將試片拉升

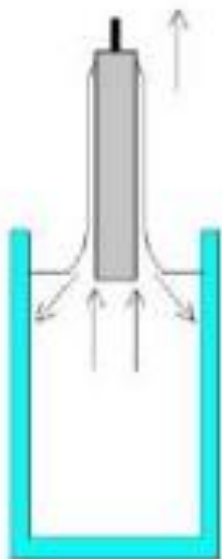
(c) 漿料塗佈在試片上

(d) 漿料中的溶劑揮發

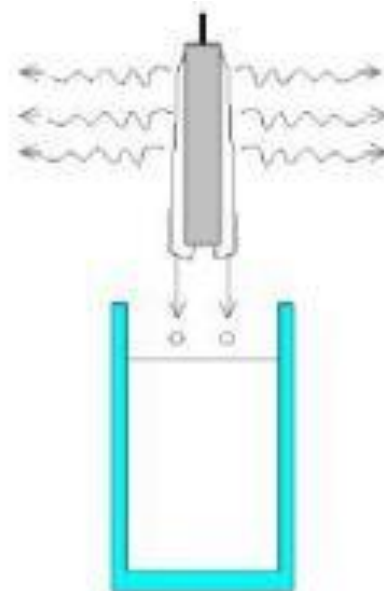
(e) 漿料排出



dipping



wet layer formation



solvent evaporation

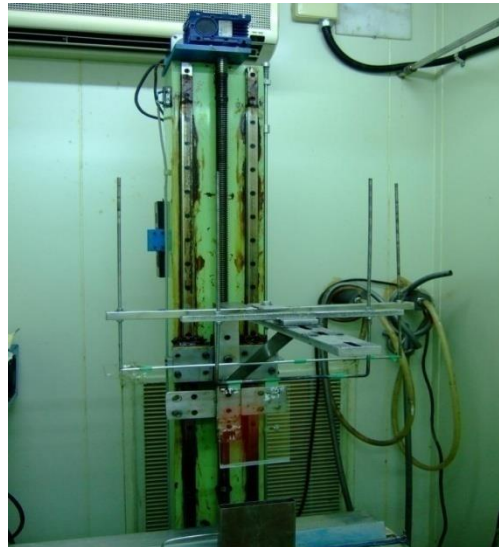
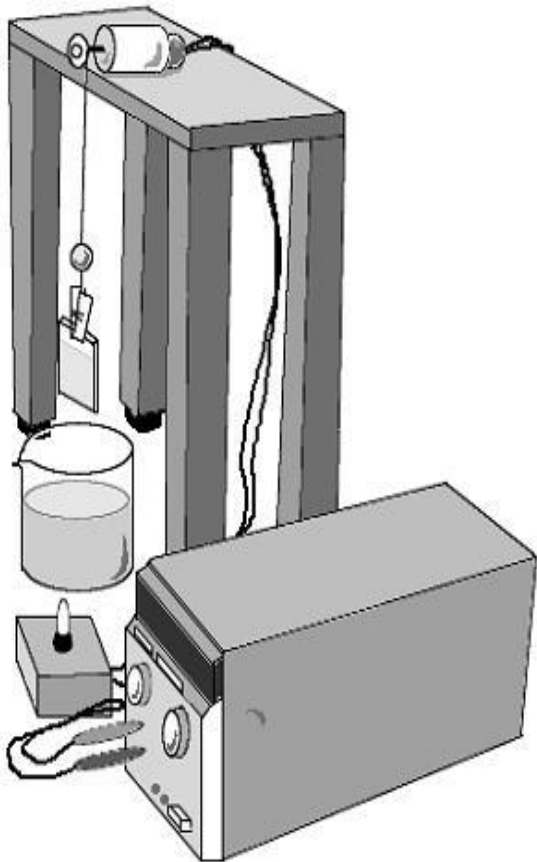
濕式化學鍍膜法

Dip coating(浸沾法)

浸沾法是sol-gel塗步最常用的成膜方式之一，其製程方式是先將基板浸泡到成膜溶液內，然後以一定的速度拉起，得到濕膜，在經過乾燥、退火之後得到最後的薄膜。

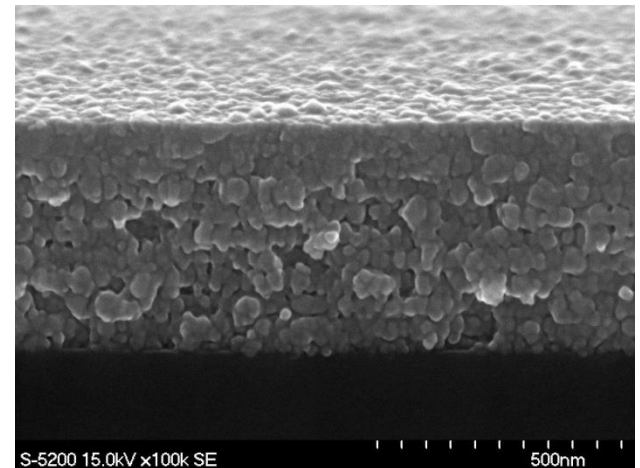
特點：

- 可以在形狀不規則的物體表面或基板的兩面成膜
- 膜厚可以低到數nm
- 機台操作簡單



(南美特科技)

SEM -ITO film by Dip (10 layers)

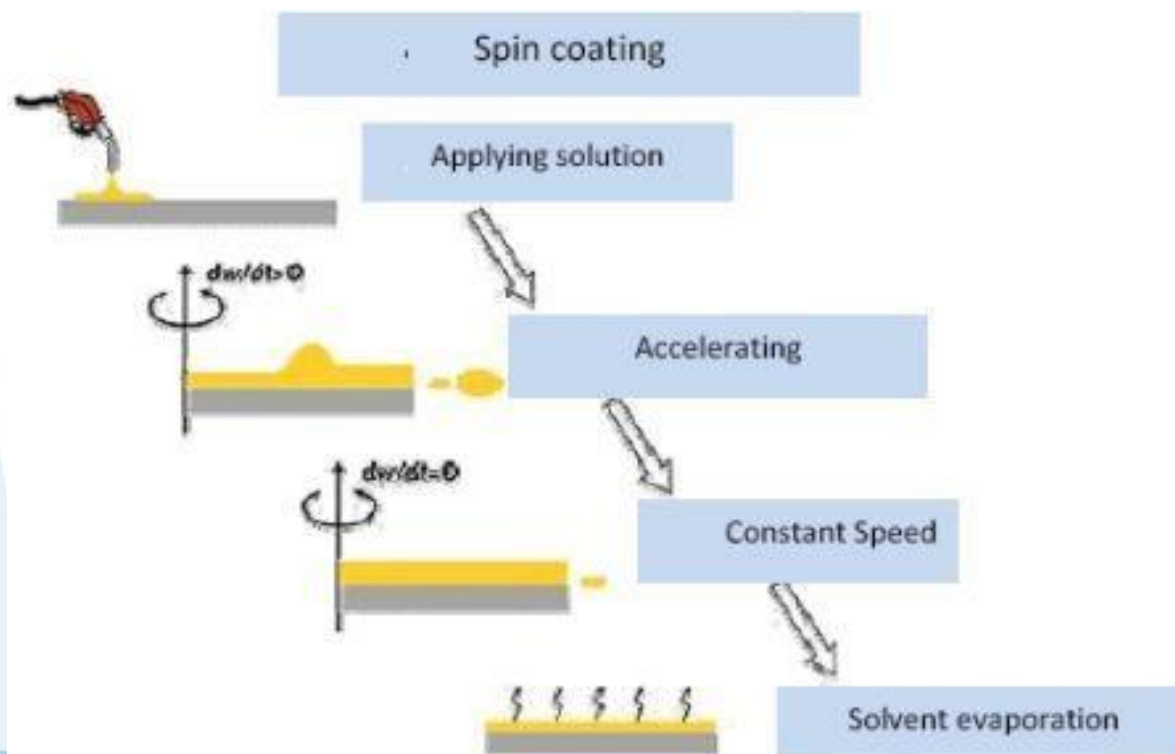


(Y. Sawada)

濕式化學鍍膜法

■ 溶凝膠(sol-gel)

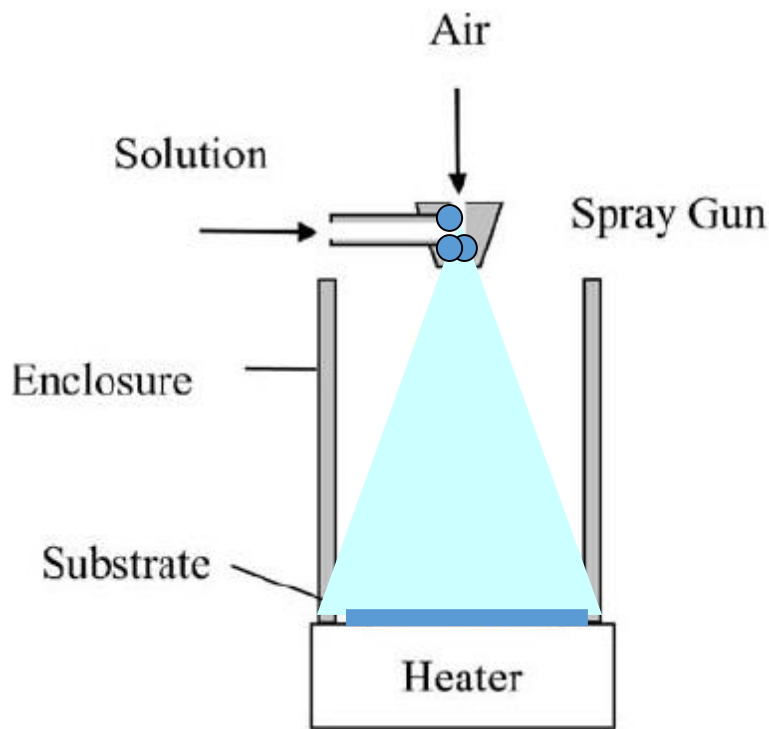
2. 旋轉塗佈法 (Spinning)



濕式化學鍍膜法

■ 噴霧裂解法 (Spray Pyrolysis)

高溫裂解噴塗法是將製備TCO 薄膜之材料先溶於溶劑中 (常用酒精或甲醇) 形成所需之濃度，再經適當壓力之噴嘴噴出於加熱之基材。



噴霧熱解法中最常用的七個參數：

- 加熱器溫度
- 攜帶氣體流量
- 噴嘴到基材的距離
- 液滴大小
- 液滴成分
- 溶液的流量
- 基板通過加熱器的速度

Schematic representation of spray pyrolysis deposition apparatus.

噴霧裂解沈積反應機制

- 以FTO為例：

採用**SPD噴霧裂解法**的方式，讓氧化錫等物質沈積於素玻璃上，而形成FTO導電玻璃。

反應物包含：

SnCl_2 、 SnCl_4 、 CH_3OH 、 H_2O 、 HCl 、 NH_4F

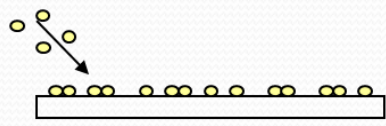
反應方程式：

$\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$

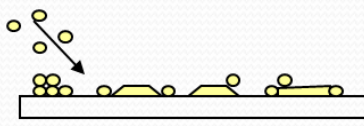
$2\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$

$\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HF} \uparrow$

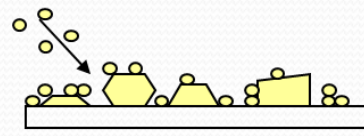
$\text{SnO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SnF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$



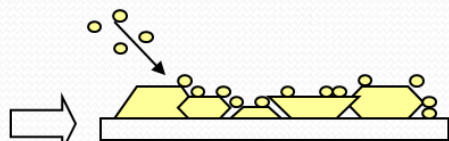
(1) 吸附



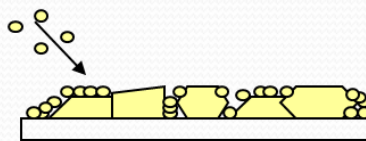
(2) 成核



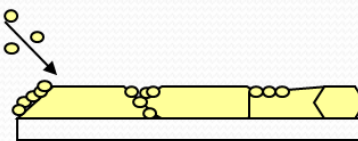
(3) 晶粒成長



(4) 晶粒聚結



(5) 縫道填補



(6) 薄膜成長

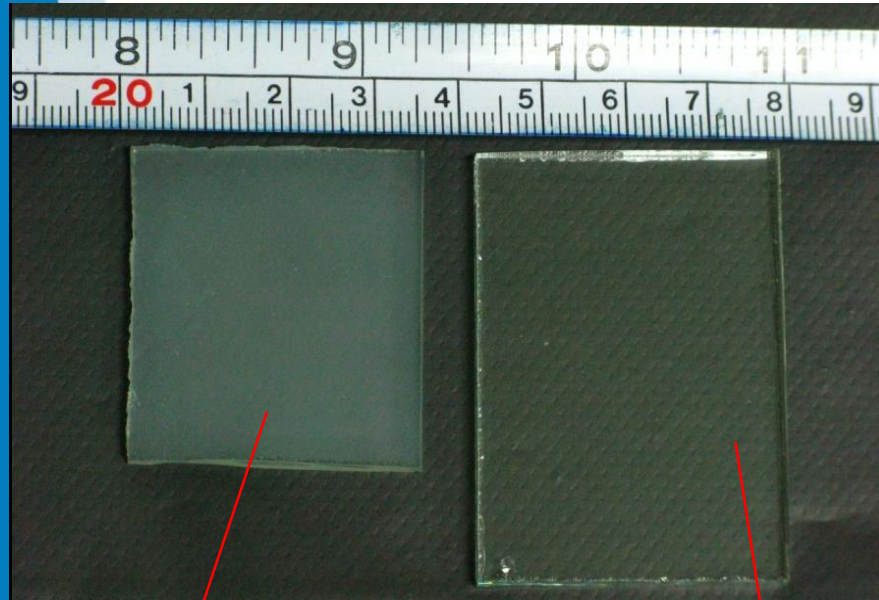


噴霧裂解法生成之 F T O 玻璃

FTO因具有耐高溫特性，能阻隔玻璃中鈉離子的擴散及較低的生產成本等，故常被應用於薄膜太陽能電池中“前電極”使用。

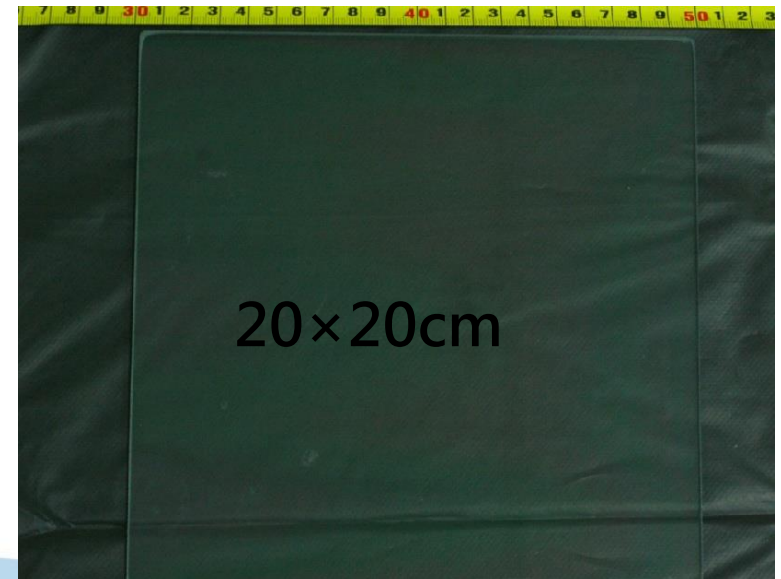
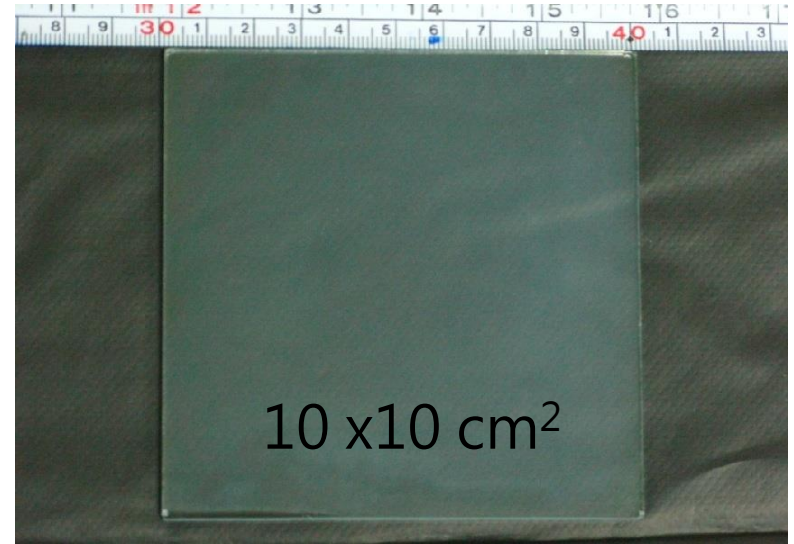
主要觀察特性包含Haze、Sheet Resistance及Light transmittance三種特性。

電阻值約 $<10\Omega/\square$ 。



FTO

素玻璃





Thank you!