

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96139256

※ 申請日期：2007 年 10 月 19 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/18 (2006.01)

用於製造光電薄膜之捲繞式電鍍

ROLL-TO-ROLL ELECTROPLATING FOR PHOTOVOLTAIC FILM
MANUFACTURING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·所羅動力股份有限公司

SoloPower, Inc.

代表人：(中文/英文)

巴守布恩

BASOL, BULENT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州梅爾皮塔斯市麥克坎道里斯大道 1635 號

1635 McCandless Drive, Milpitas, CA 95053, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

巴守布恩/BASOL, BULENT

國 籍：(中文/英文)

美國/USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2006 年 10 月 19 日；60/862,164

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種用於輻射偵測器與光電應用之 IBIIIAVIA 化合物半導體薄膜的薄膜製備方法與設備。

【先前技術】

太陽能電池是一種可將陽光直接轉化為電力的光電裝置，最普遍的太陽能電池材料為具有單晶或多晶晶圓形式的矽，然而，利用矽基礎之太陽能電池所產生電力之成本高於由較傳統方式所產生之電力的成本，因此從 1970 年代早期開始，便投入心力來降低陸地使用之太陽能電池的成本。一種降低太陽能電池成本的方法為發展低成本之薄膜成長技術，其可在大面積基板上沉積太陽能電池特性吸收體材料，並利用高產率、低成本的方法來生產這些裝置。

IBIIIAVIA 族化合物半導體包括部分週期表中第 IB 族 (Cu、Ag、Au)、IIIA 族 (B、Al、Ga、In、Tl) 與 VIA 族 (O、S、Se、Te、Po) 的材料或元素，對於薄膜太陽能電池結構而言，其係絕佳的吸收體材料；特別是，Cu、In、Ga、Se 與 S 之化合物（一般稱之為 CIGS(S) 或 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 或 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_k$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，而 k 約為 2）已經被應用於太陽能電池結構中，且可產生接近 20% 的轉換效率，而含有 IIIA 族元素 Al 及 / 或 VIA 族元素 Te 的吸收體亦呈現同樣效果；因此，整體而言，在太陽能電池應用上，含有 i) IB 族中的 Cu、ii) IIIA

族中 In、Ga 與 Al 至少其中之一以及 iii) VIA 族中 S、Se 與 Te 至少其中之一化合物最受矚目。

第 1 圖說明了傳統 IB/III/AVIA 族化合物光電電池（例如 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Al})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ 薄膜太陽能電池）的結構。裝置 10 係製造於一基板 11（例如：玻璃板、金屬板（鋁或不銹鋼）、絕緣箔或網、或導電箔或網）上，包含 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Al})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ 家族其中一種材料的吸收體薄膜 12 係成長於一傳導層 13 上，傳導層 13 係預先沉積在基板 11 上並作為對該裝置之電接觸。包含 Mo、Ta、W、Ti 與不銹鋼等之各種傳導層已使用於第 1 圖所示之太陽能電池結構；如果基板本身是經適當選擇之傳導材料，則可不需使用傳導層 13，這是因為基板 11 可接著作用為對裝置之歐姆接觸。在成長了吸收體薄膜 12 之後，於該吸收體薄膜上形成一穿透層 14，例如 CdS、ZnO 或 CdS/ZnO 堆疊。輻射 15 經由穿透層 14 進入裝置，在穿透層 14 上也沉積有金屬網（圖中未示）以降低裝置的有效串聯電阻。應注意，若基板是透明的，則亦可反轉第 1 圖所示之結構，在這樣的例子中光線係從太陽能電池的基板側進入裝置。

在使用第 IB/III/AVIA 族化合物吸收體之薄膜太陽能電池中，電池效率與第 IB/IIIA 族之莫耳比例的函數強烈相關。如果在組成中有多於一種第 IIIA 族材料，這些第 IIIA 族元素的相對量或莫耳比例也會影響其性質。對於 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 吸收體層而言，舉例而言，裝置的效率即為 $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ 的莫耳比例的函數；此外，電池的一些重要

參數（例如其開電路電壓、短路電流以及填充因子）亦隨第 IIIA 族元素的莫耳比例（即 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 莫耳比例）而變化。一般而言，為求裝置性能良好， $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 莫耳比例皆保持在約為 1.0 或以下；另一方面，當 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 莫耳比例增加時，吸收體層的光學能隙會增加，且太陽能電池的開電路電壓亦因而增加，而短路電流一般則會降低。對於薄膜沉積程序而言，控制組成中第 IB/IIIA 族成分莫耳比例以及第 IIIA 族成分的莫耳比例都是很重要的，應注意雖然化學式常寫為 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ ，但該化合物的精確化學式應為 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_k$ ，其中 k 一般是接近 2，但並非精確為 2。為簡化起見，以下繼續使用 k 值為 2；應注意在化學式中， $\text{Cu}(\text{X},\text{Y})$ 是代表 X 與 Y 分別從（ $\text{X}=0\%$ 且 $\text{Y}=100\%$ ）至（ $\text{X}=100\%$ 且 $\text{Y}=0\%$ ）之所有化學組成，舉例而言， $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})$ 表示從 CuIn 至 CuGa 的所有組成，同樣的， $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 表示 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 莫耳比例從 0 到 1 且 $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})$ 莫耳比例從 0 到 1 之化合物的所有族群。

第一種用於成長 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 層的技术係共蒸鍍方式，其涉及自個別的蒸鍍舟（boat）蒸鍍 Cu 、 In 、 Ga 與 Se 至一加熱基板上，而各成分的沉積速率係小心加以監視及控制。

另一種用於成長太陽能電池之 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 類型化合物薄膜的技术為兩段式程序，其首先在一基板上沉積 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 材料之至少兩種成分，然後於高溫退火程序中與 S 及/或 Se 反應；例如對於 CuInSe_2 成長而言， Cu

與 In 之薄次層係首先沉積一基板上以形成一前驅物層，此一堆疊前驅物層接著在較高溫度與 Se 反應，如果反應氣氛含硫，則可成長出 $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ 層。在前驅物層中添加 Ga，亦即使用 Cu/In/Ga 堆疊膜之前驅物，即可成長 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ 吸收體。其他的先前技術則包括了沉積 Cu-Se/In-Se、Cu-Se/Ga-Se 或 Cu-Se/In-Se/Ga-Se 堆疊並使其反應以形成化合物。也可以使用混合之前驅物堆疊包括化合物與元素次層，例如 Cu/In-Se 堆疊或 Cu/In-Se/Ga-Se 堆疊，其中 In-Se 與 Ga-Se 分別代表 In 與 Ga 的硒化物。

在先前技術中也已使用濺鍍與蒸鍍技術來沉積含有金屬前驅物堆疊中第 IB 族與第 IIIA 族成分之次層；舉例而言，在 CuInSe_2 成長的例子中，在基板上依次自 Cu 與 In 靶材濺鍍沉積 Cu 與 In 次層，然後以較高的溫度、在含 Se 氣體的存在下加熱所得之堆疊前驅物膜，如美國專利 US 4,798,660 中所述。近年來，美國專利 US 6,048,442 揭露了一種包括電鍍沉積一堆疊之前驅物膜以於一金屬反向電極上形成一 Cu-Ga/In 堆疊的方法，該前驅物膜含有 Cu-Ga 合金次層以及 In 次層，然後使此一前驅物堆疊膜與 Se 及 S 其中之一反應，以形成化合物吸收體層。美國專利 US 6,092,669 說明了以濺鍍為基礎用於產生這種吸收體層的設備與方法。

美國專利 US 4,581,108 中說明了一種方法，其使用電沉積方式來製備金屬前驅物。在此方法中，首先在基板上電沉積一 Cu 次層，接著電沉積一 In 次層，並於含有 Se

之反應氣氛中加熱所沉積之 Cu/In 前驅物堆疊。這個技術需要非常高的平板電流密度，其導致不均勻性以及對基板接合之問題，其如參考文獻（Kapur 等人之“Low cost Thin Film Chalcopyrite Solar Cells”，Proceedings of 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1985, p.1429; “Low cost Methods for the Production of Semiconductor Films for CIS/CdS Solar Cells”，Solar Cells, vol. 21, p. 65, 1987）所說明者。

以上簡要回顧說明了目前亟需發展高產量、低成本的技術來製造薄膜太陽能電池與模組。

【發明內容】

本發明提供了一種用於形成太陽能電池吸收體之捲繞式系統，其在可撓箔前進通過該捲繞式系統的處理單元時連續處理可撓箔的表面。

本發明之一構想在於提供一種用於形成太陽能電池之吸收體結構的系統，其於連續可撓工件前進通過系統之單元時在連續可撓工件的前表面上形成吸收體結構；該系統包括一調理單元以調理該連續可撓工件的前表面，以形成活化表面部分。

該系統更包括一第一電鍍單元，用於形成一前驅物堆疊之一第一層，其在該連續可撓工件前進通過該第一電鍍單元時，藉由在該連續可撓工件之該等活化表面部分上電鍍一金屬而形成，其中該金屬係屬於週期表上第 IB 族與第

IIIA 族其中之一。該系統之一第一清潔單元係用於清潔沉積在該第一電鍍單元中的該第一層。

該系統更包括一第二電鍍單元，用於形成該前驅物堆疊之一第二層，其在該連續可撓工件前進通過該第二電鍍單元且該第一層係在該第一電鍍單元中被持續電鍍至該連續可撓工件表面上之下一個活化表面部分時，藉由將另一金屬電至該第一層上而形成，其中該另一金屬屬於週期表上第 IB 族與第 IIIA 族中之一，且該第一層與該第二層不同。該系統之一第二清潔單元係用於清潔沉積在該第二電鍍單元中的該第二層。

該系統更包括一第三電鍍單元，用於形成一第三層，其在該連續可撓工件前進通過該第一、第二與第三電鍍單元、而該第二層係在該第二電鍍單元中被持續電鍍至該第一層(其被電鍍在該可撓工件表面的下一個活化部分)且該第一層係在該第一第一電鍍單元中被持續電鍍在該可撓工件表面之下一個活化部分時，藉由電鍍屬於第 IB 族與第 IIIA 族其中之一的一金屬至該第二層上，以得該前驅物堆疊。第三層與第一及第二層不同。該系統還包括一移動組件，用於托持並線性移動該連續可撓工件通過該系統之單元，其中該移動組件包括一饋送饋送捲軸與一拾取捲軸，該饋送捲軸用以展開並提供該連續可撓工件之未處理部分至該系統中，而該拾取捲軸係用以接收並纏繞已處理部分。

【實施方式】

本發明提供了一種低成本、高產量之兩段式程序，用來製造用於太陽能電池之 CIGS (S) 類型吸收體層。

第 2 圖示意性說明了本發明之程序與工具的具體實施例；在此實施例中，係使用捲繞式處理技術，在連續可撓工件 22（例如具有一可撓基板與一接觸層之可撓箔基質）上電沉積一第 IB 族材料（較佳為 Cu）與一第 IIIA 族材料（較佳為 In 與 Ga 至少其中之一）。工具 19 具有一供應捲軸 20 與一回復捲軸 21，該可撓箔基質 22 係自供應捲軸 20 經由一系列的電鍍單元 23 而導向回復捲軸 21。處理單元 23 包括至少一第 IB 族材料電鍍單元以及至少一第 IIIA 族材料電鍍單元；在每個電鍍單元 23 之後，較佳為具有清潔單元 24A、24B。在各個電鍍程序之後，該等清潔單元潤濕電鍍表面，且因而避免電鍍單元 23 中電鍍電解液或電鍍液的交叉污染。舉例而言，在一電鍍單元中以 Cu 電鍍或電塗佈該基質 22 的一區段後，該區段會通過一清潔單元，其中在該區段上之 Cu 鍍液的化學殘留物會被洗出，然後該區段係移動至第 IIIA 族電鍍單元（例如 Ga 電鍍單元）中。應注意的是，在潤濕步驟後也可乾燥該區段；然而，一般而言，在已鍍製材料層進入另一電鍍液時，較佳為使其表面維持濕潤。需要在工具 19 末端提供一潤濕/乾燥單元 25，以確保含有電鍍之第 IB 族與第 IIIA 族材料的可撓箔基質 22 在被捲至回復捲軸 21 上之前，係完全清潔與乾燥。為了避免破壞電鍍層，可從包裝捲軸 27 饋入一包裝板 26 至回復捲軸 21 上含有電鍍之第 IB 族材料與第 IIIA 族

材料之可撓箔基質 22 的膜層之間，其中該包裝板 26 可為紙張或薄聚合板。

第 5 圖所示之流程圖 100 提供了本發明之捲繞式系統之具體實施例的示例程序流程。最初，如方塊 101 所示，於連續可撓基板上形成一接觸層以形成一連續可撓工件，在該工件上利用本發明之系統來建構本發明之前驅物堆疊。其次，如方塊 102 所示，在一表面活化步驟中，接觸層的表面係經調理以形成一活化表面供後續電沉積程序使用。如方塊 103 所示，在電沉積之前對經調理之接觸層的表面加以清潔，例如以清潔溶液加以潤濕，以移除接觸層表面上可能的化學殘留物與顆粒。

應注意的是表面活化步驟是非常重要的，這是因為表面上的電沉積效率係根據表面上沉積之材料的本質而定，而活化表面係一種具有電化學活性之材料表面，因而可以有效率地加以電鍍；如果表面呈現電化學惰性，則電沉積效率一般會較低且接合性較差。然而，在一活性或活化之表面上，電沉積效率會更高且更為一致；一致的電沉積效率會使電沉積之材料的厚度一致。在本發明中，CIGS 類型吸收體層是利用前驅物堆疊（例如 Cu/Ga/In 或 Cu/Ga/Cu/In 堆疊）而形成，在堆疊中這些層的厚度需要被緊密控制，才能進而控制 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 與 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的莫耳比例為一般小於 1，其對於產生之吸收體的品質以及製造於這種吸收體上之太陽能電池的性能是非常重要的。 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 之一般目標比例介於 0.8-0.95 的範圍內；在捲繞式系統中，在

接觸層上沉積有一第一層（例如 Cu 層），接觸層係以不同時間長度暴露至大氣，其端視捲軸的位置而定。舉例而言，若可撓工件以 2 ft/min 的速度移動，則在 5000 ft 長的捲軸中，在滾軸開始處的接觸層係於數分鐘內以銅塗佈之，而在捲軸末端的接觸層部分則在 41 小時之後才加以塗佈；接觸層暴露時間上的改變會因氧化、暴露至化學煙氣等因素而產生接觸層調理之差異。在接觸層上 Cu 層的鍍製效率會因其在捲軸開始處與在捲軸末端處而不同，這種效率差異會接著導致可撓工件整體上的 Cu 層厚度不同，並導致 Cu/(In+Ga) 莫耳比例改變，因此降低製程產率，而無法以高產率來製造高效率之太陽能電池。在電沉積第一層於接觸層上之前，藉由使用活化腔室與活化程序步驟即可確保在整個捲軸上，接觸層上之第一層的電沉積效率為一致，並確保能產生一致的 Cu/(In+Ga) 之比例。

當執行一後續電鍍程序而將第一金屬層（例如銅層）電鍍至活化表面上時，本發明之調理程序使得電鍍效率高於 90%；舉例而言，藉由陰離子調理程序而形成於接觸層上的活化表面可為後續的電鍍程序（例如銅電鍍）帶來高於 90% 的電鍍效率，然而，若表面屬電化學惰性，則電鍍效率會降低，低於 90%、甚至低至 20-50%。

方塊 104 至 108 說明了用於形成本發明之前驅物堆疊的程序序列。如方塊 104 所示，在一第一電沉積步驟中，一 IB 族材料（例如銅）可電沉積於經調理且清潔之接觸層表面上，在此步驟後，執行一清潔步驟以清潔電沉積之第

IB 族材料表面，如方塊 105 所示。如方塊 106 所示，在一第二電沉積步驟中，一第一 IIIA 族材料（例如鎳）係電沉積於經清潔之第 IB 族材料層表面上，在此步驟後，執行一清潔程序以清潔電沉積之第一 IIIA 族材料層的表面，如方塊 107 所示。如方塊 108 所示，在一第三電沉積步驟中，一第二 IIIA 族材料（例如銅）係電沉積於經清潔之第一 IIIA 族材料層的表面，而完成了前驅物堆疊。在下一步驟中清潔及乾燥此前驅物堆疊，如方塊 109 所示；此前驅物堆疊在第 VIA 族材料（例如氣相傳送之硒與硫）的存在下進行反應，以形成一吸收體，如方塊 110 所示。

或者是，僅對方塊 108 中的前驅物層加以清潔而不乾燥，如方塊 111 所示，以電沉積一第 VIA 族材料至該前驅物堆疊上，如方塊 112 所示。在電沉積程序之後，具有第 VIA 族材料層之前驅物堆疊係經清潔，如方塊 113，並反應形成吸收體，如方塊 114。在反應期間，可視需要導入其他的第 VIA 族材料以形成吸收體。

本發明之捲繞式程序提供了數項優勢。電沉積是一種對表面靈敏度高之程序，電鍍層中的缺陷大部分是來自其所鍍製之表面；因此，在電鍍程序中最好是使基板處理最少化，欲進行鍍製之表面需避免實質接觸、顆粒等，因其後續會在沉積於此表面上的膜層中造成缺陷。電鍍層的鍍製效率及厚度均勻性也受到欲鍍製表面的條件影響，舉例而言，相較於在暴露至空氣、化學氣體、或一般之外部環境達不同時間的表面進行電沉積，在一化學活性、新鮮表

面上進行 Cu、Ga 或 In 之電沉積是一種更為可重複之程序。在捲繞式程序中，所有沉積都是在一控制環境中完成（關於捲軸之細節未示於圖中），且沉積之間的時間係最小化，不像批次程序中需要數個負載及卸載步驟來在一基質上沉積一材料堆疊。在本發明之捲繞式程序中，係於基質之一區段上鍍製一種材料（例如銅）；在鍍製與水洗步驟之後，此一鍍製之材料的表面是新鮮且具有活性的，因此，當區段在數秒或數分鐘內移動至下一鍍液（例如 Ga 或 In 鍍液）中時，沉積開始於此活性表面上進行。如果箔基質的速率固定，那麼 Ga 或 In 鍍製便總是操作於活性相同的 Cu 表面上，這在 In 及 Ga 層的厚度與均勻度上會有高度重複性的結果，對於 Cu 層的情形也是如此。

如果在可撓箔基質上先沉積 Cu 層，可先藉由使可撓箔基質通過一預沉積電解液並對其施加一預沉積處理步驟或對表面進行調理，以使可撓箔基質的表面活化。預沉積處理步驟可為一蝕刻步驟、或是例如陰離子調理步驟或陽離子調理步驟之一電處理步驟，其中陰離子調理步驟包括對基質施加一個相對於預沉積電解液中電極而言為陰極性之電壓，而陽離子調理步驟包括對基質施加一個相對於預沉積電解液中電極而言為陽極性之電壓。調理步驟也可包括一浸酸步驟；或包括在 Cu 沉積之前先在基質上沉積一新鮮層之沉積步驟；在這些例子中，可對 Cu 電沉積步驟提供一活性表面，使這個步驟在 Cu 層厚度與均勻度上產生可重複之結果。如前述說明，對於沉積之 Cu、In 及/或

Ga 層的厚度及均勻度控制具有高度重要性，這是因為必須控制基質整體上的 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 以及 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 之莫耳比例。

第 3 圖顯示了一種示例性的捲繞式電鍍系統 30，其可於一可撓箔基質 22 上以高厚度控制性及均勻度製造出包括 Cu、In 與 Ga 之金屬堆疊。電鍍系統 30 包括一系列的單元、供應捲軸 20、回復捲軸 21 以及用於將可撓箔基質 22 從供應捲軸 20 經由處理單元系列而導向至回復捲軸 21 的機構（圖中未示）。該系列處理單元包括了至少一 Cu 電鍍單元 31、至少一 Ga 電鍍單元 32 以及至少一 In 電鍍單元 33；應注意到可改變這些電鍍單元的順序以於基質上獲得不同的堆疊。舉例而言，第 3 圖所示之電鍍單元的次序會在基質上產生 Cu/Ga/In 堆疊，改變此次序並視需要增加其他的電鍍單元可獲得如 Cu/In/Ga、In/Cu/Ga、Ga/Cu/In、Cu/Ga/Cu/In、Cu/Ga/Cu/In/Cu、Cu/In/Cu/Ga、Cu/In/Cu/Ga/Cu 等堆疊；應注意也可重複產生更多這樣的堆疊。然而，以 Cu 層開始之堆疊係較佳，這是因為 Cu 電鍍可以高鍍製效率產生高度可控制、金相良好的塗層，且 Cu 對鍍製於其上的 Ga 或 In 而言是比較好的基質。在下文中，可使用第 3 圖所示之配置來說明本發明，其中電鍍系統 30 包括一 Cu 電鍍單元、一 Ga 電鍍單元與一 In 電鍍單元其中之一。

在第 3 圖之電鍍系統 30 中，較佳為具有一調理單元 34，其調理可撓箔基質 22 的表面，而 Cu 層將於 Cu 電鍍

單元 31 中電鍍於該表面上。第 3A 圖說明了可撓箔基質 22 的一般結構，該可撓箔基質 22 包括一可撓箔基板 45 與一傳導層 46 或沉積在該可撓箔基板 45 上之第一表面 45A 的接觸層。該可撓箔基板 45 可由任何聚合物或金屬箔製成，但較佳為其係一金屬箔，例如 20-250 μm 厚之不銹鋼箔、Ti 箔、Al 箔或鋁合金箔；各種金屬箔基板（例如 Cu、Ti、Mo、Ni、Al）已證明可用於 CIGS(S) 之太陽能電池（例如 B.M. Basol 等人之文獻“Status of flexible CIS research at ISET”, NASA Document ID: 19950014096, accession No.: 95N-20512, 資料得自 NASA Center for Aerospace Information）。傳導層 46 可具有單一膜層之形式，也可以是包括各種次層（圖中未示）之堆疊；較佳為，傳導層包括至少一擴散阻障層，其可避免不純物從可撓箔基板 45 擴散到欲電沉積之膜層並於其形成期間進入 CIGS(S) 層中。傳導層 46 之材料包括、但不限於 Ti、Mo、Cr、Ta、W、Ru、Ir、Os 以及這些材料的氮化物與氮氧化物。較佳為，傳導層 46 的自由表面 46A 包括 Ru、Ir 與 Os 至少其中之一，以提供電鍍層較佳結核性。

在此例中，係於傳導層 46 的自由表面 46A 上進行電沉積，可視需要在可撓箔基板 45 的後表面 45B 上覆蓋一輔助層 47（以虛線表示），以於退火/反應步驟期間保護可撓箔基板 45，以形成 CIGS(S) 化合物、或避免可撓箔基板 45 彎曲；重要的是輔助層 47 的材料在 Cu、In 與 Ga 鍍液化學中是穩定的，亦即在這些鍍液中不會溶解也不會對其

污染，且可避免與第 VIA 族材料發生反應；可用於輔助層 47 中的材料包括但不限於 Ru、Os、Ir、Ta、W 等。使用包括 Ru、Ir 與 Os 至少其中一種之輔助層 47 具有一個另外的優勢，這種材料非常能夠抵抗 Se、S 與 Te 之反應；因此，在任何形成 CIGS(S)化合物層於傳導層 46 自由表面 46A 上的反應步驟之後，輔助層會保護該可撓箔基板 45 不與 Se、S 或 Te 反應，並留下可輕易焊接之表面。在習知裝置中，Mo 可作為輔助層 47；在硒化及/或硫化處理期間、或在 CIGS(S)吸收體成長期間，此一 Mo 層與 Se 及/或 S 反應而形成一 Mo(S,Se)表面層。在完成太陽能電池之後，其需互連以形成模組；互連方式包括焊接或將各電池的後表面貼附至相鄰電池的前表面。在電池後方的 Mo(S,Se)層不能有效被焊接，因此需對硒化及/或硫化之 Mo 表面進行實質移除；然而，包括 Ru、Ir 與 Os 其中一種之表面可以輕易被焊接，而不需移除硒化或硫化表面層之額外步驟，因為這些材料並不會硒化或硫化。

參照第 3 圖，在進入 Cu 電鍍單元 31 以前，可撓箔基板 22 係通過一調理單元 34，並視需要通過一清潔單元 35。在調理單元 34 中，對可撓箔基質 22 的表面（例如第 3A 圖中傳導層 46 的自由表面 46A）進行調理，以準備進行 Cu 之電鍍。調理程序包括將自由表面 46A 暴露至酸性或鹼性溶液中進行蝕刻及/或活化，在電極與自由表面 46A 皆暴露至一電解液時對自由表面 46A 施加相對於電極之一陰極性或陽極性電壓，在自由表面 46A 上電沉積一種晶

層，或在其移動至 Cu 電鍍單元 31 之前僅潤濕該自由表面 46A。如果在調理單元 34 中僅進行潤濕程序，則不需要清潔單元 35；否則就需要在可撓箔基板 22 移動至 Cu 電鍍單元 31 之前，先以清潔單元 35 移除留在其表面上的任何殘留化學物質。在本發明中，如果在調理單元 34 中於自由表面 46A 上電沉積一種晶層，此一種晶層可為厚度 2-50 nm 厚之 Cu 層，且其可自一電鍍液中沉積而成，其可產生無缺陷之均勻膜層；具有高 pH 值之鍍合 Cu 電解液特別適合此目的。使用種晶層與各種用於電鍍的化學物質係揭露於申請人於 2005 年 11 月 2 日申請、標題為「用於沉積太陽能電池之半導體層的技術與設備以及模組製造」之美國專利申請案 No. 11/266,013 以及 2004 年 8 月 4 日申請、標題為「用於製備薄膜太陽電池製造中前驅物薄膜之技術及其相應設備」之美國專利申請案 No. 11/462,685 中，這些申請案的整體內容併入本文作為參考。

一旦傳導層 46 的自由表面 46A 之一區段經調理與清潔，其移動至 Cu 電鍍單元 31 中。在 Cu 電鍍單元 31 內，自由表面 46A(或是如果在調理單元 34 已經沉積種晶層時之種晶層表面)係暴露至可循環於一第一貯槽 36AA 與一第一化學槽 36A'間之銅電鍍液 36A 中；在循環期間或在第一化學槽 36A'內時，可過濾及補充銅電鍍液 36A。在該第一化學槽 36A'內可連續或週期性地控制不同的電鍍液參數，例如：添加物含量、銅含量、溫度、pH 值等，以確保銅沉積程序的穩定性。可藉由不同方式來達成對於傳導層

46 (或是在可撓箔基板本身具傳導性時，即對可撓箔基板 45) 之電性連接，包括經由與可撓箔基質 22 接觸於至少其部分前後表面之滾筒 39。較佳為，在兩邊緣處製造前表面接觸，其避免與大部分的前表面產生實質接觸，以免藉由接觸而破壞或污染前表面。在銅電鍍液 36A 中放置一第一陽極電極 40A，並於銅電鍍單元 31 內、該第一陽極電極 40A 與部分傳導層 46 之間施加一位能差，以於可撓箔基質 22 移動時，使 Cu 沉積在暴露至銅電鍍液 36A 的部分自由表面 46A 上。

在 Cu 電鍍單元 31 中處理的可撓箔基質 22 部分係通過 Cu 清潔單元 37A，並進入 Ga 電鍍單元 32 中。在 Ga 電鍍單元中，已經沉積之 Cu 層表面係暴露至可循環於一第二貯槽 36BB 與一第二化學槽 36B' 間之 Ga 電鍍液 36B；在循環期間或在第二化學槽 36B' 內時，可過濾及補充 Ga 電鍍液 36B。在該第二化學槽 36B' 內可連續或週期性地控制不同的電鍍液參數，例如：添加物含量、Ga 含量、溫度、pH 值等，以確保 Ga 沉積程序的穩定性。可藉由不同方式來達成對於傳導層 46 (或是在可撓箔基板本身具傳導性時，即對可撓箔基板 45) 之電性連接，包括經由與可撓箔基質 22 接觸於至少其部分前後表面之滾筒 39。較佳為，在兩邊緣處製造前表面接觸，其避免與大部分的前表面產生實質接觸，以免藉由接觸而破壞或污染前表面。在 Ga 電鍍液 36B 中放置一第二陽極電極 40B，並於 Ga 電鍍單元 32 內、該第二陽極電極 40B 與部分傳導層 46 之間施加

一位能差，以於可撓箔基質 22 移動時，使 Ga 沉積在暴露至 Ga 電鍍液 36B 的部分 Cu 表面上。

在 Ga 電鍍單元 32 中處理的可撓箔基質部分係通過 Ga 清潔單元 37B，並進入 In 電鍍單元 33 中。在 In 電鍍單元中，已經沉積之 Ga 層表面係暴露至可循環於一第三貯槽 36CC 與一第三化學槽 36C' 間之 In 電鍍液 36C；在循環期間或在第三化學槽 36C' 內時，可過濾及補充 In 電鍍液 36C。在該第三化學槽 36C' 內可連續或週期性地控制不同的電鍍液參數，例如：添加物含量、In 含量、溫度、pH 值等，以確保 In 沉積程序的穩定性。可藉由不同方式來達成對於傳導層 46（或是在可撓箔基板本身具傳導性時，即對可撓箔基板 45）之電性連接，包括經由與可撓箔基質 22 接觸於至少其部分前後表面之滾筒 39。較佳為，在兩邊緣處製造前表面接觸，其避免與大部分的前表面產生實質接觸，以免藉由接觸而破壞或污染前表面。在 In 電鍍液 36C 中放置一第三陽極電極 40C，並於 In 電鍍單元 33 內、該第三陽極電極 40C 與部分傳導層 46 之間施加一位能差，以於可撓箔基質 22 移動時，使 In 沉積在暴露至 In 電鍍液 36C 的部分 Ga 表面上。在 In 電沉積之後，包括所有電鍍之 Cu/Ga/In 堆疊的部分可撓箔基質係通過一清潔/乾燥單元 38，並移動至回復捲軸 21。

應注意可添加其他的處理單元至第 3 圖之電鍍系統 30 中；舉例而言，可在 Ga 清潔單元 37B 與 In 電鍍單元 33 之間加入另一 Cu 電鍍單元與另一清潔單元，以製造

Cu/Ga/Cu/In 堆疊。使用於電鍍單元中的陽極電極可為惰性陽極或其為 Cu 電沉積、Ga 電沉積與 In 電沉積中分別含有 Cu、In 與 Ga 之可溶解性陽極。在堆疊內 Cu、In 與 Ga 層之厚度係介於 10 nm 至 500 nm。清潔或清潔/乾燥單元的細節並沒有顯示於第 3 圖中，然而，已建立之清潔裝置（例如將清潔溶液噴灑至欲清潔之部分上或將該部分浸至清潔溶液中的裝置）可用於這些單元中；而將高速空氣或惰性氣體引導到欲乾燥部分之空氣又可用於作為乾燥裝置，乾燥氣體可預先過濾並加熱以使乾燥更有效率及快速。

目前說明了關於含有第 IB 族材料與第 IIIA 族材料之堆疊的捲軸式電沉積系統及方法的例子，也可於第 3 圖之電鍍系統中加入其他的處理單元以延伸其功能，如下文所述。

第 4 圖說明了一種捲繞式處理系統 50，其包括第 IB-III A 族電鍍單元 51 與第 VIA 族材料電鍍單元 62。第 IB-III A 族電鍍單元 51 將第 IB 族材料與第 IIIV 族材料電沉積在可撓箔基質 22 上而形成金屬前驅物薄膜，且可包括例如第 3 圖所示之電鍍系統 30 中的所有或大部分組件。舉例而言，第 IB-III A 族電鍍單元 51 可沉積 Cu、Ga 與 In 層，且可包括第 3 圖之調理單元 34、清潔單元 35、Cu 電鍍單元 31、Cu 清潔單元 37A、Ga 電鍍單元 32、Ga 清潔單元 37B 以及 In 電鍍單元 33。也可使用另一清潔單元（沒有乾燥）來取代第 3 圖之清潔/乾燥單元 38，而使以 Cu、Ga 與 In 塗佈或電化學塗佈之可撓箔基質 22 具有一清潔且濕潤

之表面並移動至第 VIA 族材料電鍍單元 62。在第 VIA 族材料電鍍單元 62 中，Se、S 與 Te 中至少其中一層（較佳為 Se 層）係沉積在金屬前驅物薄膜上，具有“金屬前驅物 / 第 VIA 族材料”堆疊之可撓箔基質會接著通過一最終清潔 / 乾燥模組 63，並捲繞至回復捲軸 21 上。在包括 Cu、Ga 與 In 之金屬前驅物薄膜上存在第 VIA 族材料具有一些優勢；優勢之一在於第 VIA 族材料對金屬前驅物薄膜表面提供保護，銦與鎵是軟性、低熔點之材料，且其於捲繞與處理過程中容易損傷，藉由在金屬前驅物薄膜上沉積一層第 VIA 族材料（例如 Se），可降低甚至消除這種易受損傷特性，而使可撓網可以安全地捲繞至回復捲軸 21 上。電鍍之第 VIA 族材料的厚度在 10-2000 nm 的範圍內。

第 4 圖之捲繞式處理系統可視需要搭載第 4 圖所示之退火單元 64；在使用時，退火單元 64 會在電沉積之金屬前驅物薄膜以及電沉積之第 VIA 族材料之間產生反應，並在可撓箔基質 22 上形成一反應前驅物層。如果 VIA 族材料是 Se，則反應前驅物層係包含例如 Cu、In、Ga、Cu-Ga、Cu-In、In-Ga、Cu-Se、In-Se、Ga-Se、Cu-In-Se、Cu-Ga-Se、In-Ga-Se 以及 Cu-In-Ga-Se 等相，其端視施加至退火單元 64 的溫度以及在退火單元 64 中所花費的時間而定。藉由退火單元而施加的溫度是在 100-550°C 的範圍內，較佳為在 200-450°C 的範圍內。在出現退火單元 64 之後，包含反應前驅物層之可撓箔會安全地捲繞至回復捲軸 21 上，也可如第 2 圖所述捲繞一包裝板。應注意第 VIA 族材料電鍍單

元 62 與第 3 圖所示之電鍍單元相似，退火單元 64 則與申請人於 2006 年 10 月 13 日申請、標題為「將前驅物層轉換至光電吸收體的方法與設備」之美國專利申請案 No. 11/549,590 中所說明的設計相似，其整體內容併入本文作為參考。

上述例子使用例如如第 3A 圖所說明之可撓箔基質 22，傳導層 46 以及視需要之輔助層 47 可藉由各種沉積技術而沉積在可撓箔基板 45 上，例如藉由獨立系統中之蒸鍍與濺鍍等方式，然而也可以整合其他的電鍍或無電鍍模組於第 3、4 圖所示之系統中，使可撓箔基板 45 在移動至其他處理單元（例如第 4 圖之第 IB-IIIA 族電鍍單元）之前，與至少一傳導層或接觸層及輔助層同時電鍍；此方式會在電鍍之 Cu、In 與 Ga 層中造成缺陷，這是因為在接觸層或上的缺陷（例如擦傷、小孔或其他缺陷）係由於接觸層是新鮮沉積且接著就塗佈了 Cu、In 與 Ga 而得以避免。此方式之接觸層需要包括可以被電鍍或無電鍍鍍製之材料，該材料需同時對 CIGS(S)材料為良好的歐姆接觸且不與 S 及/或 Se 反應。這些膜層係揭露於申請人於 2005 年 11 月 2 日申請、標題為「沉積太陽能電池之半導體層的技術與設備以及模組製造」之美國專利申請案 No. 11/266,013 以及 2004 年 8 月 4 日申請、標題為「用於製備薄膜太陽電池製造中前驅物薄膜之技術及其相應設備」之美國專利申請案 No. 11/462,685 中，其包含了例如 Ru、Ir 與 Os 之材料。應注意藉由將可撓箔基板後側暴露至接觸電鍍溶液與沉積

電流，其可於在前表面電鍍接觸層時，在基板後側電鍍一輔助層。

在涉及含有 Cu、In 與 Ga 之金屬前驅物膜層沉積以及該金屬前驅物膜層與 Se 及 S 至少其中一個反應之兩段式技術中，需好好控制 Cu、In 與 Ga 層的個別厚度，因為其決定反應步驟後化合物層的最終計量組成。本發明之捲繞式沉積方式提供了智慧程序控制，因此可利用原處測量裝置（例如 XRF）來監控這些厚度；可將 XRF 探針放置在第 2、3 與 4 圖所示系統中的不同位置，這些探針會監控所沉積之 Cu、In 與 Ga、以及視需要之 Se 層的厚度。如果 Cu、In 與 Ga 層中任一層的目標與沉積厚度之間有偏差，XRF 工具會發送訊號至控制厚度之電源供應器，以增加或降低電鍍電流密度，以使膜層厚度保持於一目標窗內。這些方式係詳細說明於申請人於 2006 年 4 月 4 日申請、標題為「光電薄膜製造之組成控制」之美國臨時專利申請案 No. 60/744,252 中。

一旦形成本發明之金屬前驅物薄膜、或“金屬前驅物 / 第 VIA 族材料”堆疊、或反應前驅物層，這些層與第 VIA 族材料的反應或進一步反應會藉由各種機制而達成；舉例而言，這些層係於較高溫度暴露至第 VIA 族氣體，這些技術在本領域中皆屬習知，且其包括在 Se 氣體、S 氣體與 Te 氣體中至少其中一者的存在下，對這些層加熱至 350-600°C 達 5 分鐘至 1 小時，其中 Se 氣體、S 氣體與 Te 氣體是由例如固態 Se、固態 S、固態 Te、 H_2Se 氣體、 H_2S

氣體等來源所提供。在另一實施例中，係於金屬前驅物層上沉積一層或多層第 VIA 族材料，然後於一加熱爐或快速熱退火爐中加熱。第 VIA 族材料可在獨立的處理單元中蒸鍍、濺鍍或電鍍在金屬前驅層上。或者是，可製備包含第 VIA 族奈米粒子之墨水，然後將這些墨水沉積在金屬前驅物層上，以形成含有第 VIA 族奈米粒子之第 VIA 族材料層，可使用浸鍍、噴鍍、刮刀成形方式或墨水寫入技術來沉積這些膜層。反應可於較高溫度下進行達 1 至 30 分鐘，其端視反應溫度而定；反應結果係形成第 IBIIIAVIA 族化合物。應注意這些反應腔室可添加至第 4 圖所示設備中，或退火單元 64 可為進行整體線上程序的反應單元，因此表面具有 CIGS(S) 之可撓箔基質便可捲繞至回復捲軸 21 上。

在上述例子中，係說明了具有水平網型式的系統，應注意本發明之概念也可應用於可撓箔基質以垂直位置或以與水平平面夾任一角度的方式運行之系統中。在水平網上進行之沉積可以“向上沉積”或“向下沉積”的方式進行，可撓箔基板可從左向右移動，且反之亦然，其亦可以連續方式或步進方式移動，也可以震盪“前後”運動的方式移動。在可撓箔基質移動於一方向時可沉積部分層於其上，然後在其移動於反方向時再沉積更多層。DC、AC、脈衝式或反脈衝式電源供應器、或其他類型之供應器，皆可用於電沉積步驟中。

可利用該領域中習知材料與方法在本發明之第 IBIIIAVIA 族化合物層上製造太陽能電池。舉例而言，可

藉由化學浸鍍方法在化合物層表面上沉積一 CdS 薄層 (<1 微米)，利用 MOCVD 或濺鍍技術在 CdS 層上沉積一 ZnO 透明窗，再視需要於 ZnO 上沉積一金屬指狀圖樣，以完成整個太陽能電池。

雖然本發明係以特定較佳實施例加以說明，然本領欲技術人士可由其瞭解其他修飾方式。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係使用一第 IBIIIAVIA 族吸收體層之太陽能電池截面圖；

第 2 圖說明了本發明之捲繞式電沉積系統；

第 3 圖說明了本發明之另一捲繞式電沉積系統，其包括多重電鍍單元與清潔單元；

第 3A 圖說明了可撓箔基質之結構；

第 4 圖說明了一種包括附加處理單元之捲繞式處理系統，其包括一第 VIA 族材料電鍍單元；以及

第 5 圖說明了使用捲繞式系統之程序的具體實施例的流程圖。

【主要元件符號說明】

10	裝置	11	基板
12	吸收體薄膜	13	傳導層
14	穿透層	15	輻射
19	工具	20	供應捲軸

21	回復捲軸	22	可撓箔基質
23	電鍍單元	24A、24B	清潔單元
25	潤濕/乾燥單元	26	包裝板
27	包裝捲軸	30	電鍍系統
31	電鍍單元	32	電鍍單元
33	電鍍單元	34	調理單元
35	清潔單元	36A	電鍍液
36AA	第一貯槽	36A'	第一化學槽
36B	電鍍液	36BB	第二貯槽
36B'	第二化學槽	36C	電鍍液
36CC	第三貯槽	36C'	第三化學槽
37A	清潔單元	37B	清潔單元
38	清潔/乾燥單元	39	捲軸
40A	第一陽極電極	40B	第二陽極電極
40C	第三陽極電極	45	可撓箔基板
45A	第一表面	45B	第二表面
46	傳導層	46A	自由表面
47	輔助層	50	捲繞式處理系統
51	電鍍單元	62	電鍍單元
63	清潔/乾燥模組	64	退火單元
101~114	步驟		

五、中文發明摘要：

一種用於在一可撓箔上形成太陽能電池吸收體結構之捲繞式系統，其係於該可撓箔前進通過該系統之單元時藉由從一供應捲軸展開及沿一拾取捲軸加以纏繞而行。首先在一條理單元中調理該可撓箔以形成一活化表面；針對每一層使用獨立的電鍍單元而於該活化表面上電鍍一前驅物堆疊，其中該前驅物堆疊包含銅、鎳與銦層。該前驅物層係於該系統之一退火單元中與 Se 及 S 其中之一反應。

六、英文發明摘要：

A roll to roll system for forming an absorber structure for solar cells on a flexible foil as the flexible foil is advanced through units of the system and by unwrapping from a supply spool and wrapping around a take-up spool. Surface of the flexible foil is first conditioned in a conditioning unit to form an activated surface. A precursor stack including copper, gallium and indium layers is electroplated onto the activated surface by utilizing separate electroplating units for each layers. The precursor layer is reacted with at least one of Se and S in an annealing unit of the system.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於在一連續可撓工件之一前表面上形成太陽能電池之一吸收體結構的系統，該連續可撓工件係前進通過該系統之多個單元，該系統包括：

一調理單元，用於調理該連續可撓工件之該前表面，使其形成數活化表面部分，其中該等活化表面部分大體上沿著該用於電鍍之連續可撓工件而呈現一一致性的活化表面；

一第一電鍍單元，用於形成一前驅物堆疊之一第一層，其係在當該連續可撓工件前進通過該第一電鍍單元時，藉由將一屬於第 IB 族與 IIIA 族中之一的金屬電鍍在該連續可撓工件之該等活化表面部分上而形成；

一第一清潔單元，用於清潔在該第一電鍍單元中沉積的該第一層；

一第二電鍍單元，用於形成該前驅物堆疊之一第二層，其係在當該連續可撓工件前進通過該第二電鍍單元且該第一層係於該第一電鍍單元中被持續電鍍至該連續可撓工件之下一個活化表面部分時，藉由將屬於第 IB 族與 IIIA 族中之另一金屬電鍍在該第一層上而形成，其中該第一層與該第二層不同；

一第二清潔單元，用於清潔在該第二電鍍單元中沉積的該第二層；以及

一移動組件，用於托持並線性移動該連續可撓工件通過

該系統之該些單元，其中該移動組件包括一饋送捲軸與一拾取捲軸，該饋送捲軸可展開並饋送該連續可撓工件之未處理部分至該系統中，而該拾取捲軸係用以接收及纏繞已處理部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之系統，更包括一第三電鍍單元，用於形成一第三層，其係在當該連續可撓工件前進通過該第一、第二與第三電鍍單元、而該第二層係於該第二電鍍單元中被持續電鍍至該連續可撓工件表面的下一個活化部分且該第一層係於該第一電鍍單元中被持續電鍍至該連續可撓工件表面之再下一個活化表面部分時，藉由將屬於第 IB 族與第 IIIA 族其中之一的另一金屬電鍍在該第二層上而獲得該前驅物堆疊，其中該第三層與該第一和第二層不同。

3. 如申請專利範圍第 2 項之系統，更包括一清潔-乾燥單元與一第三清潔單元其中之一，該清潔-乾燥單元用於清潔並乾燥該第三層，而該第三清潔單元用於清潔在該第三電鍍單元中沉積的該第三層。

4. 如申請專利範圍第 3 項之系統，更包括一退火單元，以使該第一、第二與第三層反應。

5. 如申請專利範圍第 3 項之系統，更包括一第四電鍍單元，用於在該第三層上沉積由第 VIA 族材料組成之一第四層。

6. 如申請專利範圍第 5 項之系統，其中該第 VI 族材料包括以下之一：Se、S 與 Te。

7. 如申請專利範圍第 5 項之系統，更包括一清潔-乾燥單元與一退火單元，其中該清潔-乾燥單元用於清潔並乾燥該第四層，該退火單元用於使該第一、第二、第三與第四層反應。

8. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該調理單元包括至少下列之一：

一電處理腔室，其具有一電處理溶液及電極，其相對於該連續可撓工件係可陰離子或陽離子極化以形成該等活化部分；

一沉積室與一浸酸室(a pickling chamber)，該沉積室用於在該連續可撓工件之該前表面上沉積一種晶層，而該浸酸室用於處理該連續可撓工件之該前表面以形成該等活化部分；以及

一蝕刻室，用於蝕刻該連續可撓工件之該前表面，以形成該等活化部分。

9. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該第 IB 族材料包括銅，且其中該第一第 IIIA 族材料包括 Ga 與 In 其中之一。

10. 如申請專利範圍第 1 項之系統，更包括一包裝供應捲軸，用於提供一連續包裝板以於該連續可撓工件沿該拾取捲軸纏繞時放置在該等已處理部分上。

11. 如申請專利範圍第 9 項之系統，更包括一沉積監視單元，用於監視並控制所沉積之第一、第二與第三層的厚度。

12. 如申請專利範圍第 11 項之系統，其中該沉積監視單元提供一反饋訊號至各該第一、第二與第三電鍍單元，以使所沉積之該第一、第二與第三層的厚度趨向各該第一、第二與第三層之一預定厚度。

13. 如申請專利範圍第 12 項之系統，其中所述趨向係用於維持 Cu/In+Ga 與 Ga/In+Ga 的目標比例。

14. 一種利用內含一移動組件之一系統而於一連續可撓工件之一前側上形成一前驅物堆疊的方法，其中該前側包

括一傳導層，該方法包括：

藉由從該系統之一輸入端移動並饋入該連續可撓工件先前尚未捲繞部分，並使其依序通過一調理單元、一活化表面清潔單元、一第一電鍍單元、一第一清潔單元、一第二電鍍單元、一第二清潔單元、一第三電鍍單元與一清潔-乾燥單元；

在調理單元中調理該傳導層之表面，以形成一活化表面部分，其中該活化表面部分大體上沿著用於電鍍之該連續可撓工件之整體而呈現一一致性的活化表面；

清潔該活化表面清潔單元中的該活化表面部分；

待清潔完該活化表面部分之後，在該活化表面部分上形成一前驅物堆疊，包括：

在該第一電鍍單元中藉由將一屬於第 IB 族材料與一第 IIIA 族材料其中之一的金屬電鍍在該活化表面部分上而形成一第一材料層；

於該第一清潔單元中清潔該第一材料層；

在該第二電鍍單元中藉由將屬於該第 IB 族材料與該第 IIIA 族材料中之另一金屬電鍍至該第一材料層上而形成一第二材料層，其中該第二材料層與該第一材料層不同；

於該第二清潔單元中清潔該第二材料層；

在該第三電鍍單元中藉由將屬於該第 IB 族材料與該第 IIIA 族材料中另一金屬沉積於該第二材料層上而

形成一第三材料層，其中該第三材料層與該第一和第二材料層不同；

於該清潔-乾燥單元中清潔並乾燥該前驅物堆疊；

於該系統之一輸出端拾取並纏繞該連續可撓工件之已處理部分。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，更包括：

在清潔與乾燥之前，於一第三清潔單元中清潔該前驅物堆疊；以及

從一第四沉積單元藉由沉積至少一第 VIA 族材料而於該前驅物堆疊上形成一第四材料層，其中所述將該連續可撓工件移動至並依序通過的單元包括該第三清潔單元與該第四沉積單元。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，更包括於一退火單元中反應該前驅物堆疊與該第四層，且其中所述將該連續可撓工件移動至並依序通過的單元包括該退火單元。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該至少一第 VI 族材料包括以下之一：Se、S 與 Te。

18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該至少一第 VI 族材料包括以下之一：Se、S 與 Te。

19. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該至少一第 VIA 族材料係藉由將該前驅物堆疊浸至一墨水溶液中而沉積，該墨水溶液包含該至少一第 VIA 族材料之奈米粒子，並藉由使該至少一第 VIA 族材料電鍍至該前驅物堆疊上而沉積。

20. 如申請專利範圍第 14 項之方法，更包括：在清潔與乾燥之後，於一退火單元中使該前驅物堆疊與至少一第 VIA 族材料反應；且其中所述將該連續可撓工件移動至並依序通過的單元包括該退火單元。

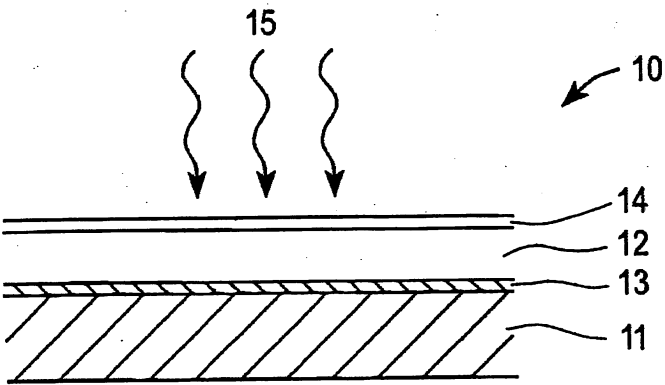
21. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中所述調理包括以下之一：於一處理溶液中電處理該傳導層，以及在該連續可撓工件之該前表面上沉積一種晶層並酸洗該連續可撓工件之該前表面，藉以形成該活化部分，其中所述電處理係藉由相對於一電極來施加陰離子型與陽離子型極化其中之一而施行。

22. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中所述調理包括沉積一種晶層在該接觸層上。

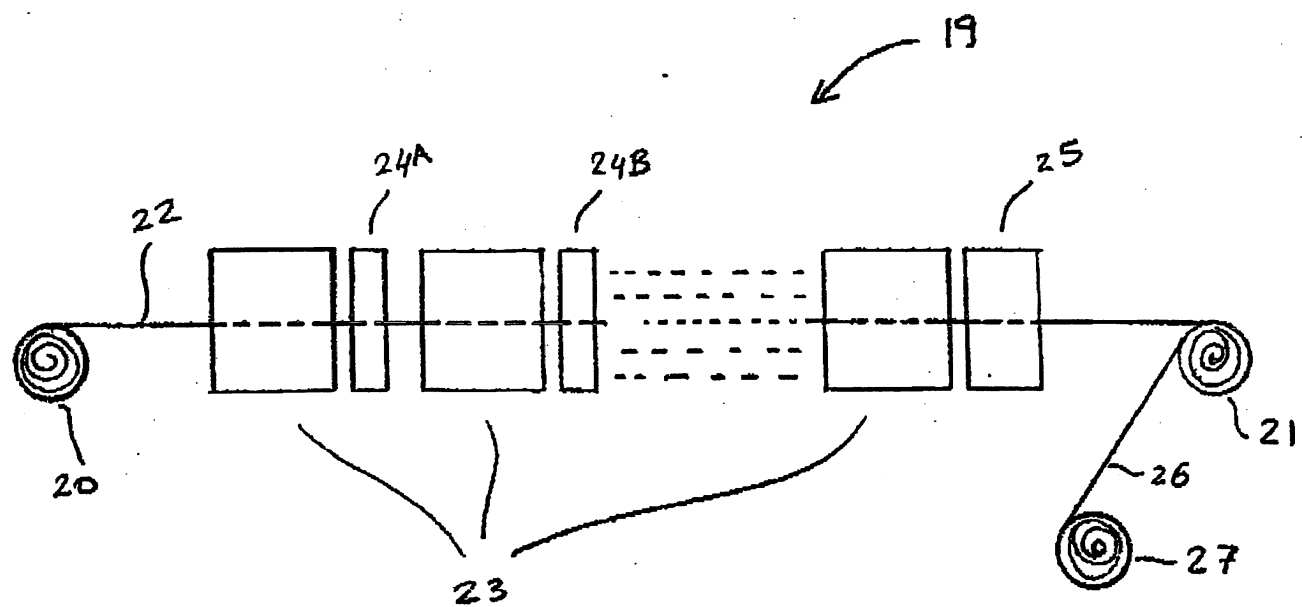
23. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該第 IB 族材

料包括 Cu，而其中該第 IIIA 族材料包括 Ga 與 In 其中之一。

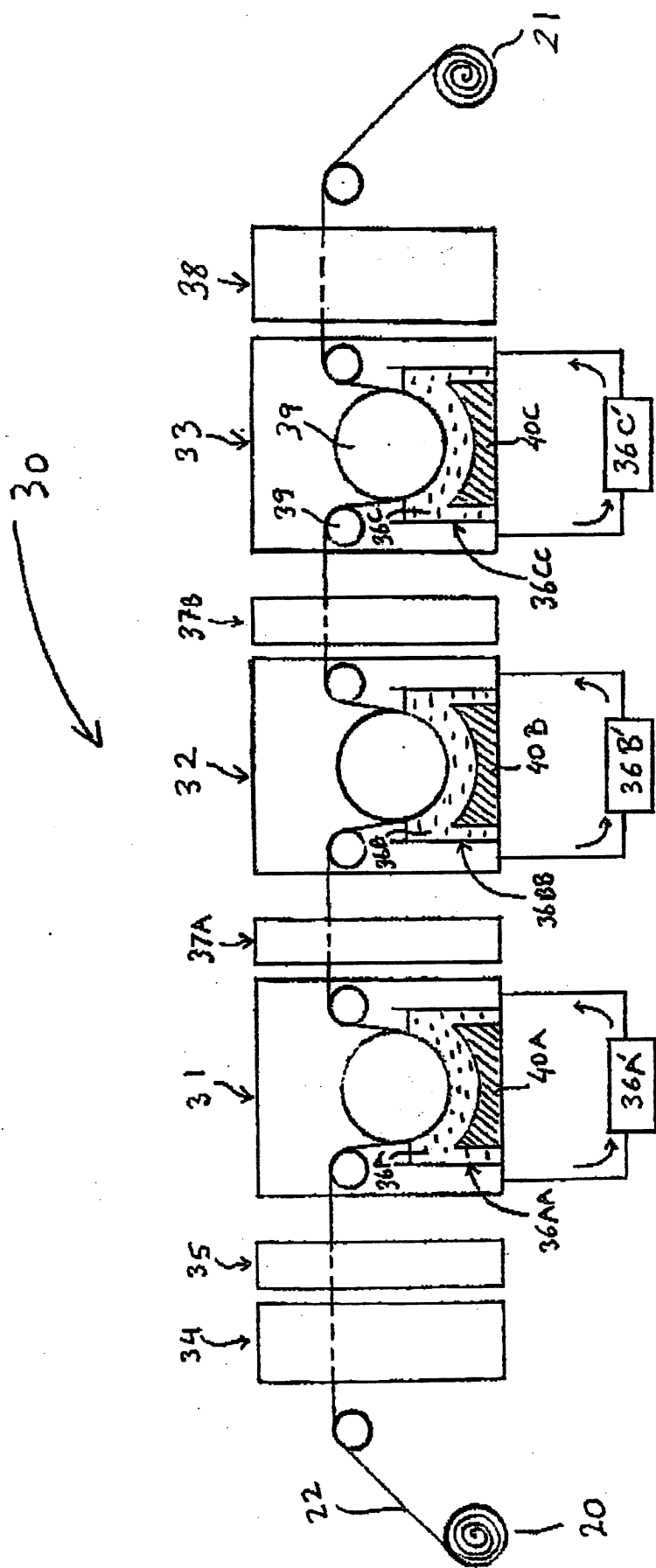
24. 如申請專利範圍第 14 項之方法，更包括：在形成該第二層後形成一第五層，並在形成該第三層後形成一第六層，其中該第五層與該第一層相同，而該第六層與該第二層相同。



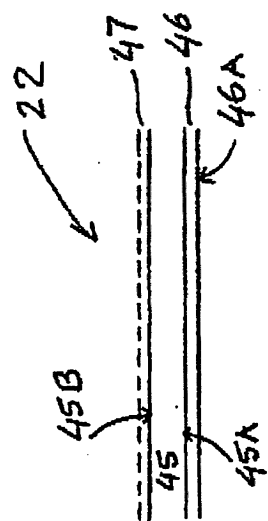
第 1 圖



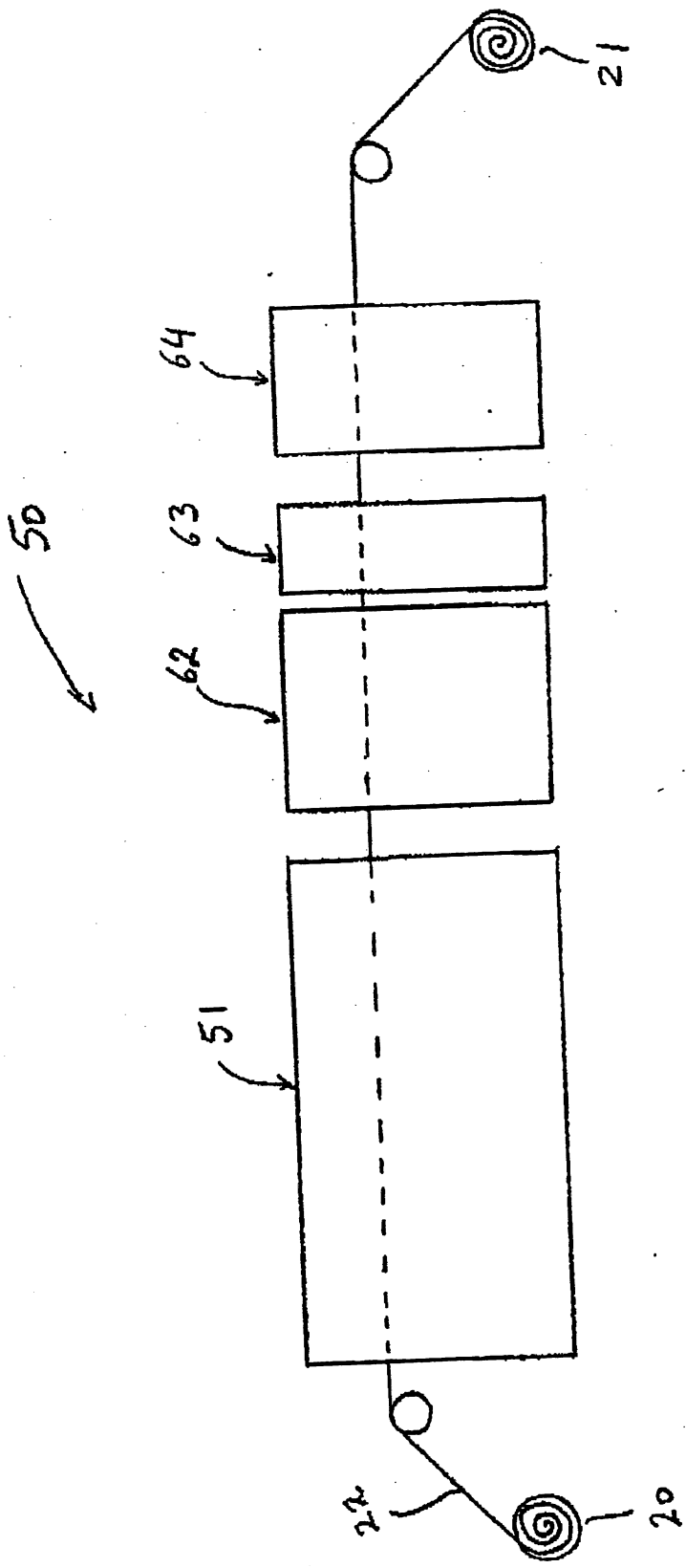
第 2 圖



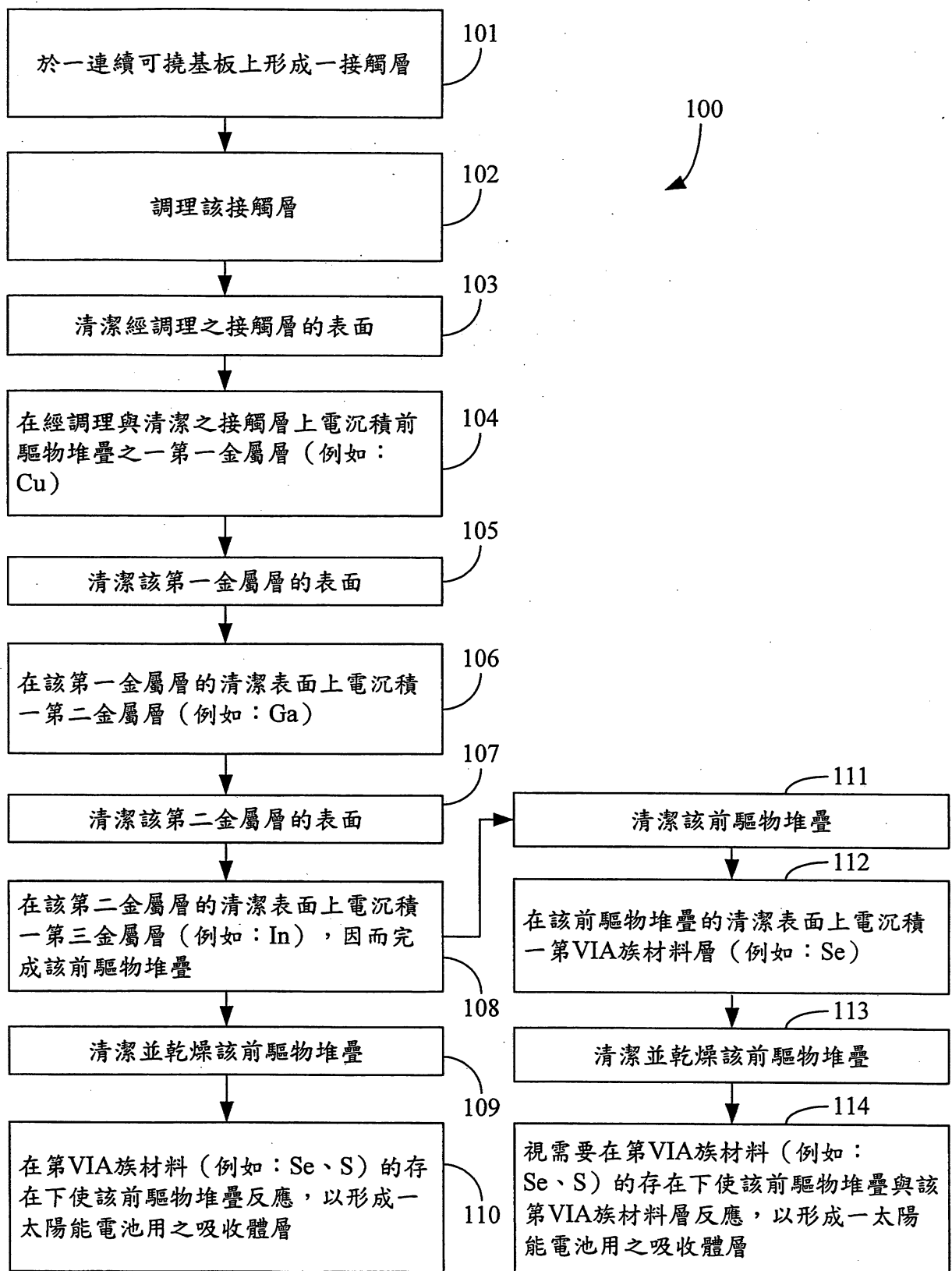
第 3 圖



第 3A 圖



第 4 圖



第 5 圖

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

19	工具	20	供應捲軸
21	回復捲軸	22	可撓箔基質
23	電鍍單元	24A、24B	清潔單元
25	潤濕/乾燥單元	26	包裝板
27	包裝捲軸		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無