

カルコゲナイド系太陽電池

仁木 栄・櫻井啓一郎・石塚 尚吾・山田 昭政・
松原 浩司・岩田 拓也・ポール・フォンス

Development of Chalcogenide Solar Cells

Shigeru NIKI, Kei-ichiro SAKURAI, Shogo ISHIZUKA, Akimasa YAMADA, Koji MATSUBARA, Kakuya IWATA and Paul FONS

Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells have attracted much attention due to high conversion efficiencies of as high as $\eta=19.2\%$ for a small area cell and of $\eta=14.3\%$ for a large area module of $30\times 30\text{ cm}^2$. Some of the techniques and mechanisms being critical for improving the solar cell performance such as methods of growing a high-quality absorber layer and effects of a buffer layer and Na diffusion will be first introduced. The future research directions necessary for further improving conversion efficiencies, reproducibility and reliability in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ module production will be also discussed.

Key words: chalcogenide, solar cells, CIGS, chalcopyrite, thin films

2001年の日本の太陽電池の累積設置量は、452 MW（全世界で892 MW）に達している。2010年4.82 GWの導入普及目標に向けて、さらに研究開発が進められている。これまでに設置された太陽電池のほとんどは、結晶シリコン（Si）太陽電池である。結晶Si太陽電池は、0.2~0.3 mm厚のバルクSiからできている。技術改良によって高性能化が進み、モジュール変換効率で15%を超えるものも現れてきた。高性能化は進んでいるものの、Siの生産量と消費量の将来予測によると、2010年の導入普及目標4.82 GWをすべて結晶Si太陽電池でまかなうにはSiの供給量は十分ではないといわれている。Si系やカルコゲナイド系の薄膜太陽電池実用化への期待が大きくなっている。

カルコゲナイドは、VI族の硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）などの元素を含む化合物の総称である。カルコゲナイド系太陽電池として代表的なものは、カドミウムテルル（CdTe）や銅インジウムガリウムセレン（CuInGaSe₂: CIGS）などである。本稿では、変換効率が高く量産化に向けた動きが急なCIGS太陽電池について、その特徴と性能、

高効率化技術に関する最近の成果、将来の研究開発の方向性について解説する。

1. CIGS太陽電池の特徴と性能

銅インジウムセレン（CuInSe₂: CIS）は、I族のCu、III族のIn、VI族のSeからなるI-III-VI₂系化合物半導体のひとつである。I-III-VI₂系化合物半導体は、I族とIII族元素の原子配列の秩序性のために閃亜鉛構造を2つ重ねたカルコパイライトとよばれる結晶構造をもつ。そのためカルコパイライト半導体ともよばれる。CISは禁制帯幅約1 eVをもつ直接遷移型半導体で、同じI-III-VI₂系のCuGaSe₂（CGS）と混晶をつくる。四元混晶Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂（CIGS）では、Ga組成xを変えることで禁制帯幅を1.0 eVから1.7 eVまで変えることが可能になる。四元混晶のCIGSを吸収層として用いることが多いため、CIGS太陽電池とよばれている。

CIGS太陽電池は、①変換効率が非常に高い（最高効率19.2%¹⁾）、②吸収係数が大きく（ $\alpha\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$ ）2 μm 程度

産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門薄膜太陽電池グループ（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第2）
E-mail: shigeru-niki@aist.go.jp

の薄膜でも太陽光を吸収可能, ③ 経年劣化がない, ④ 耐放射線にすぐれる等, Si 太陽電池をしのぐすぐれた特性をもっている. 変換効率はコストと直接的にかかわる重要な性能指数であり, 日本の家屋の事情からも, 面積は小さくても十分な電力が生み出せる高効率太陽電池への期待が大きい.

CIGS 太陽電池が初めて作製されたのは 1974 年, それ以降, 技術革新によって変換効率が向上してきた (図 1 参照). 表 1 に, 小面積の CIGS 太陽電池の性能を示す. NREL (米国再生可能エネルギー研究所) の変換効率 $\eta = 19.2\%$ を筆頭に, 18% を超える変換効率が国内外の研究機関から報告されている. 大面積化モジュールについても, すでに販売を開始している米国の Shell Solar 社をはじめ, 日米欧で高性能なモジュールの開発競争が始まっている. 昭和シェル石油では, 30 cm 角で $\eta = 14.3\%$ という高効率を達成している²⁾.

2. CIGS 太陽電池の高効率化技術

CIGS 太陽電池の構造を図 2 に示す. 青板ガラス基板上に Mo 裏面電極をスパッター法で作製し, その上に CIGS 層を製膜する. さらに, 化学析出法 (CBD 法: chemical bath deposition) でバッファー層を形成し, ZnO 窓層を作製する. ここでは, CIGS 太陽電池の高効率化に大きく寄与した技術を 3 つ紹介する.

2.1 CIGS 製膜法と Cu-Se 異相

高い変換効率を実現している CIGS 製膜法としては, セレン化法と多元蒸着法があげられる. セレン化法は, Cu-In-Ga(-Se) のプリカーサーを H_2Se 雰囲気中で熱処理することで CIGS を製膜する方法で, 大面積化に適している. 一方, 多元蒸着法は, Cu, In, Ga, Se などの各元素を蒸着する方法で, 高い変換効率を実現できるのが特長である. CIGS 多結晶の大粒径化を促進する手法としてバイレイヤー法や 3 段階法などが開発され, 変換効率は飛躍的に向上した.

ここでは, 高効率を実現している多元蒸着法について解説する. CIGS を成長させる際, Cu フラックス過剰な条件で成長させると欠陥が少なく³⁾, 電氣的にも補償の少ない p

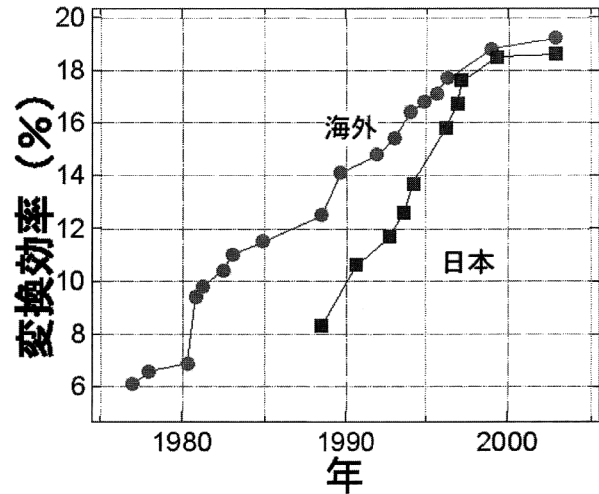


図 1 CIGS 太陽電池の変換効率の向上.

型の伝導型を示す良質な膜が得られることが知られている. その理由として, Cu 過剰条件では CIGS の表面に Cu-Se 液相が析出し, その液相を介して CIGS が成長するモデルが提案された^{4,5)}. Cu-Se の融点 $523^\circ C$ 以上の高温で高効率な太陽電池が作製できたために Cu-Se 液相が必要と考えられていたが, 融点以下でも高品質な製膜が可能なることも後に報告された⁶⁾. さらに, Cu-Se 表面層を介して成長することで, CIGS 膜の組成は自動的に Cu/III \sim 1 の化学量論的組成に制御されることも明らかになった. 組成制御の難しい多元化合物の CIGS 太陽電池をここまで高性能化できたのは, この Cu フラックス過剰での成長機構によるところが大きい. 高効率を実現しているバイレイヤー法, 3 段階法のいずれもこの Cu フラックス過剰な成長機構を利用している.

2.2 化学析出法によるバッファー層

CIGS 太陽電池はヘテロ接合型の太陽電池であり, その界面の特性は太陽電池の性能を左右する. 現在, 化学析出法 (CBD 法) により, CdS や Zn 系のバッファー層が ZnO/CIGS 間に挿入されている. CBD-CdS は, CIGS 製膜後, Cd 塩 ($CdSO_4$, CdI_2 等), チオウレア $CS(NH_2)_2$, アンモニアの水溶液に浸すことで形成される. 水溶液の温度は, 約 $60\sim 80^\circ C$ と低温である. CBD-CdS 層の効果としてはいろいろ議論されているが⁷⁾, 最も注目されているのは,

表 1 小面積 CIGS 太陽電池の特性.

構造	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	面積 (cm ²)	研究機関
ZnO/Cds/CIGS	0.689	35.7	0.781	19.2	0.408	NREL
ZnO/ZnS/CIGS	0.661	36.1	0.782	18.6	—	NREL, AGU
ZnO/CdS/CIGS	0.674	35.4	0.774	18.5	0.96	Matsushita
ZnO/CdS/CIGS	0.645	36.8	0.760	18.0	0.20	AGU
ZnO/CdS/CIGS	0.703	33.2	0.762	17.8	0.5	IPE
ZnO/CdS/CIGS	0.671	33.2	0.790	17.6	0.19	TIT

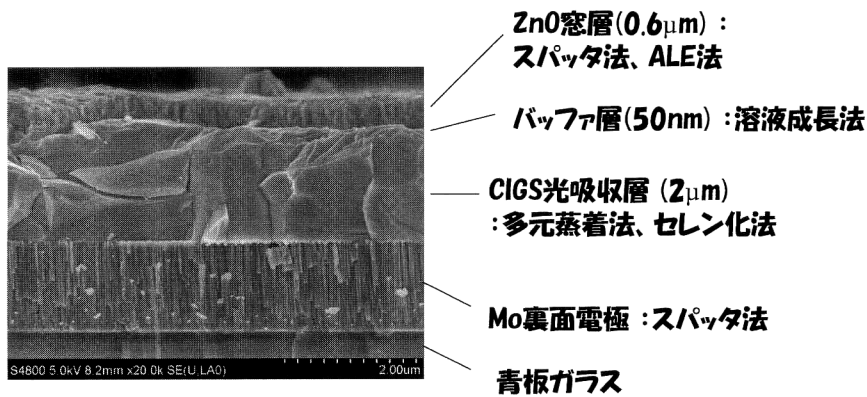


図2 CIGS 太陽電池の構造.

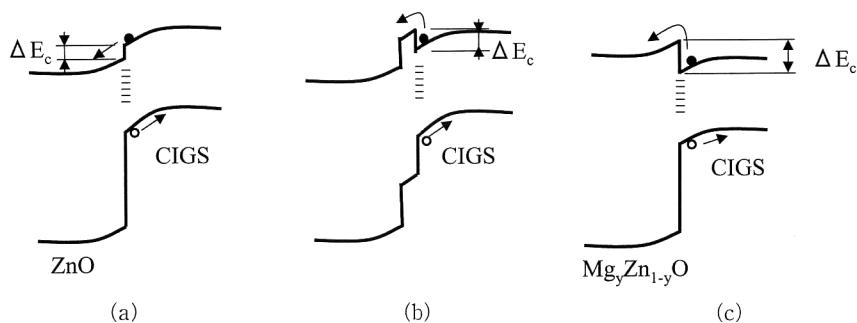


図3 (Mg)_xZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ のバンドダイアグラム. (a) ZnO/CIGS ($\Delta E_c < 0$), (b) ZnO/CdS/CIGS, (c) Mg_xZn_{1-x}O/CIGS ($\Delta E_c \geq 0$).

CIGS への Cd 拡散とバンドオフセットの制御である. CBD プロセス中に Cd が CIGS の中に拡散することで表面が n 型化し, CIGS 中に p-n 接合が形成されるというモデルが提唱されている⁸⁻¹⁰. しかしながら, Cd 拡散により CIGS の p-n ホモ接合が形成されているかについては, まだ決定的なデータはない.

バンド不連続は, デバイスの特性を左右する重要なパラメーターである. CIGS 太陽電池では, 特に伝導帯のバンド不連続 (ΔE_c) が重要である. 図 3(a) に示すように, CIGS 系太陽電池では, ZnO と CIGS 間のバンド不連続はタイプ II (staggered) といわれている ($\Delta E_c < 0$). タイプ II の場合, 理想的な界面が形成されれば, CIGS で光吸収によって発生した電子-正孔対は障壁に妨げられることなく電流として取り出すことができるが, 実際には, ZnO/CIGS の界面準位を経由して ZnO の伝導帯と CIGS の価電子帯間でキャリア再結合が起こるために効率が低下する.

CBD-CdS バッファ層を用いると, ZnO/CIGS 界面準位経路での再結合プロセスを抑制可能なために変換効率も向上する (図 3(b) 参照). CdS/CIGS ($x \sim 0.3$) では $\Delta E_c = 0.1 \sim 0.2$ eV との報告が多く, $\Delta E_c \leq 0.4$ eV であれば効率には影響しないといわれている¹¹. さらに高効率化をはか

るために, CdS バッファ層を ZnS¹², Zn(O, OH, S)¹³ 等の禁制帯幅の大きい材料に置き換える試みも盛んである. 表 1 に示すように, ZnS を用いた太陽電池でも変換効率 18.6% と, CdS と同等の変換効率を実現されている.

CBD バッファ層を用いないプロセスの研究も同時に進んでいる. ZnO の代わりに Mg_yZn_{1-y}O を用いて, 図 3(c) に示すような type I ヘテロ接合を作製するプロセスも検討されている. 峯元らは, Mg_yZn_{1-y}O/CIGS 間の ΔE_c を Mg 組成 y を変えることで制御可能なことを示し¹¹, バッファ層を用いない太陽電池でも変換効率 16.2% を達成している¹⁴.

2.3 ナトリウム効果

CIGS 太陽電池用のガラス基板には, 一般的にソーダライムガラスが用いられる. 最初は, 熱膨張係数が CIGS に近いので剝離を抑制できると考えられた. ソーダライムガラスから拡散したナトリウムが, CIGS 太陽電池の特性向上に重要な役割を果たすことが見いだされた. ナトリウムを含まないガラス基板上の太陽電池と比較して, 開放電圧や曲線因子が向上することが報告された¹⁵. 最近では, このナトリウムの効果を積極的に使って, 基板からのナトリウムを拡散バリア層で遮断し, CIGS 製膜中に Na 化合物

(Na₂S, NaF 等) を同時蒸着して特性向上をはかる例も報告されている。これによって、太陽電池の均一性と歩留まりが著しく向上したという報告もある¹⁶⁾。

3. 今後の方向性

CIGS 太陽電池においては、小面積では 19% を超える変換効率が実現されているが、大面積モジュールの変換効率は 30 cm 角で約 14% とその差が大きい。CIGS 吸収層の高品質化と均一性の向上、CBD バッファ層の均一性向上などの現状技術の最適化によって、2005 年目標である変換効率 13% (@3600 cm²) は実現可能と考えられるが、この目標が最終ゴールではない。2010 年 4.82 GW の導入普及目標に貢献し、さらに 2020 年業務用電力料金並みの低コスト化に向けて競争力を向上するためには、革新的な高効率化技術や高信頼性化技術の開発が不可欠である。高効率化技術としては、① 界面評価・制御技術、② ワイドギャップ化技術、③ タンデム化技術、④ 透明導電膜の高品質化技術、また高信頼性技術として、⑤ 成長その場観察技術の開発、⑥ 無バッファ層化技術、等が重要課題としてあげられる。ここでは、界面評価・制御技術、ワイドギャップ化技術、成長その場観察技術の開発について、その重要性和現状の成果、方向性を議論する。

前章でも紹介したが、CIGS 太陽電池では高効率は実現されているものの、ZnO/CIGS 界面には太陽電池特性に影響の大きい未解明な課題が多く残っており、技術的な指針を明確化することが急務である。図 4 に、CIGS 太陽電池の界面の課題を示す。そもそも、CBD バッファ層は必要か、Cd 拡散による CIGS の p-n 接合の有無、CdS/CIGS の伝導帯の正確なバンド不連続値、CIGS 表面の Cu 欠損層(Cu(InGa)₃Se₅)の有無など、解釈が統一されていない。界面の精密な評価法がないことが主因と考えられる。筆者らは、正・逆光電子分光法の技術を有する鹿児島大学の寺田教授のグループと共同で、ZnO/CdS/CIGS 界面の電子状態を精密に評価する技術の開発を行っている。CIGS 表面清浄技術やダメージレスなイオンエッチングなどの基礎技術を確立することで、CdS/CIGS の伝導帯バンド不連続の精密測定が可能になった¹⁷⁾。さらに、この技術を適用して界面の精密な評価技術の開発を進めている。

禁制帯幅の大きいカルコゲナイド太陽電池の高効率化も非常に重要な課題である。19.2% という高効率が達成されているのは Ga の組成 $x \sim 0.3$ の場合で、禁制帯幅は $E_g \sim 1.2$ eV である。単接合太陽電池においては、理論的には禁制帯幅が $E_g = 1.4 \sim 1.5$ eV で最高効率を実現できるといわれている。しかしながら、CIGS 系太陽電池では、 $E_g \geq$

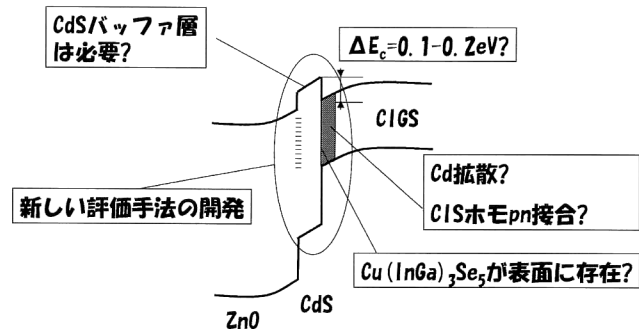


図 4 CIGS 太陽電池の界面の課題。

1.3 eV では逆に効率が低下する。この問題は前述の界面の問題とも密接な関係があり、禁制帯幅 1.4~1.5 eV の太陽電池の高性能化がはかれれば、さらに効率向上が期待できる。

プロセスの制御性と信頼性の向上も、低コスト化につながる重要な課題である。筆者らは、放射温度計や光散乱分光法を用いて、組成だけでなく、膜厚、表面平坦性などを、成長その場で観察できる手法を確立した。図 5 に、放射温度計を用いて 3 段階法による製膜を観察した場合の模式図と信号を示す。

第 1 段階では III 族の In と Ga と Se、第 2 段階では Cu と Se を供給し、第 3 段階で再び In, Ga, Se を供給する。第 2 段階の後半に、CIGS は III 族過剰から Cu 過剰に変わる。また、第 3 段階の途中で III 族過剰に変わる。CIGS 吸収層の製膜には、Cu/III 比の精密な制御が必要になる。松下電器のグループは、Cu-Se 異相の生成・消滅によって熱輻射率が急激に変化し、基板温度の熱電対の読みに変動を与えることを見いだした¹⁸⁾。これによって、Cu 過剰領域 ⇄ III 族過剰領域間のストイキオメトリー（化学量論的組成）の点が正確に検出可能になり、Cu/III 族比の制御性が著しく向上した。筆者らは、熱電対の代わりに放射温度計を用いると、Cu/III 族比だけでなく、膜厚の制御も可能なことを見いだした。熱電対の信号と放射温度計の信号とを比較してみよう。図 5 に示すように、第 2 段階と第 3 段階に現れるストイキオメトリー一点は熱電対、放射温度計どちらでも検知可能だが、放射温度計のほうが応答速度が速い。また、第 1 段階において、熱電対の読みでは何の構造も現れないが、放射温度計では振動が観察される。この振動は、第 1 段階での膜厚の増加に伴う光干渉効果である。この振動を用いることで、CIGS の最終膜厚を正確に予測・制御できる手法を確立した。さらに、CIGS 成長中に白色光を照射し、その散乱光の強度を分光測定する光散乱分光法の開発を進めた。CIGS 薄膜の表面構造が結晶粒の成長や異相の形成と深くかかわっているために、非常にシンプルで安価な手法

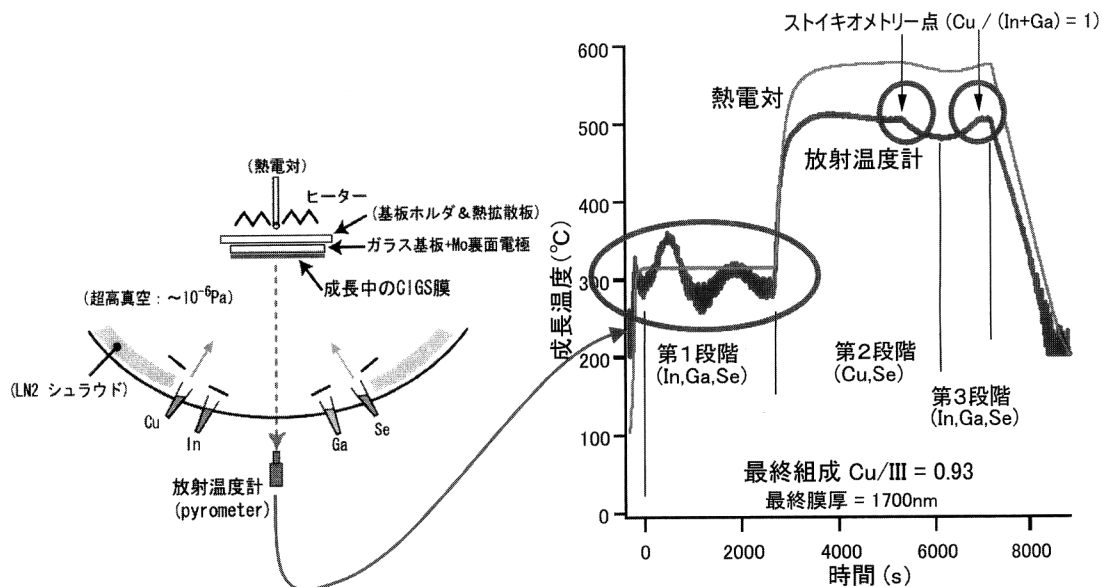


図5 放射温度計による3段階法の制御。

にもかかわらず，組成，膜厚以外にも表面構造や平坦性など，CIGS 薄膜の成長に関する重要な情報を得ることができる。これらの成長その場観察技術の開発によって，CIGS 製膜の再現性や制御性が大きく向上した。成長その場観察技術の詳細は，文献 19) を参照されたい。

CIGS 太陽電池は，高効率で低コストな次世代薄膜太陽電池として実用化が待たれている。小面積ではすでに高効率を実現しているが，大面積での効率は満足できるレベルに達していない。CIGS 太陽電池の導入普及を進めるためには，大面積モジュールの着実な効率向上と小面積セルでの理論限界に迫る革新的な高効率化技術の開発，両面からの研究開発が不可欠である。太陽電池に使われる材料の安全性は，市場での受け入れや国際・国内規制の点でも重要である。CIGS の安全性についてはすでに溶出試験や燃焼試験など詳細な調査が行われており，環境や人体に対しての影響は問題にならないと報告されている^{20,21)}。In 資源に関しては，1GW 量産時でも 30 トン程度²²⁾と，日本での In の年間需要の 10 分の 1 程度であり，これも致命的な問題とはならない。しかしながら，特性のすぐれたカルコゲナイド太陽電池をできるだけ多く普及するためにも，代替材料の開発やリサイクル技術にも真剣に取り組んでいく必要がある。CIGS 太陽電池の動向に注目したい。

本研究 (の一部) は，経済産業省のもと，新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託され，実施したもので，関係各位に感謝する。界面・表面の評価技術に関して鹿児島大学理工学研究科寺田教男先生に，CIGS 製膜やデバイス研究に関して東京理科大学理工学部中西久幸先

生に研究協力をいただいております，謝意を表する。

文 献

- 1) K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda: "Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells," *Prog. Photovoltaics: Research and Applications*, **11** (2003) 225-230.
- 2) K. Kushiya: "Progress in large-area Cu(InGa)Se₂-based thin-film modules with the efficiency of over 13%," *Abstracts for the Technical Program, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2003) p. 23.
- 3) 仁木 栄, ポール・フォンス, 山田昭政: "CuInSe₂ の成長と物性", *応用物理*, **66** (1997) 685-689.
- 4) R. Klenk, T. Walter, H. W. Schock and D. Cahen: "A model for the successful growth of poly-crystalline CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation," *Adv. Mater.*, **5** (1993) 114-119.
- 5) T. Wada, N. Kohara, T. Negami and M. Nishitani: "Growth of CuInSe₂ crystals in Cu-rich Cu-In-Se thin films," *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 1456-1462.
- 6) S. Niki, P. J. Fons, A. Yamada, Y. Lacroix, H. Shibata, H. Oyanagi, M. Nishitani, T. Negami and T. Wada: "Effects of the surface Cu-Se phase on the growth and properties of CuInSe₂ films," *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1630-1632.
- 7) D. Lincot, R. Ortega-Borges, J. Vedel, M. Ruckh, J. Kessler, K. O. Velthaus, D. Hoskis and H. W. Schock: "Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂ combining dry and wet processes for high efficiency thin film solar cells," *Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (1992) pp. 870-873.
- 8) K. Ramanathan, R. N. Battacharia, J. Granata, J. Webb, D. Niles, M. A. Contreras, H. Wiesner, F. S. Hasoon and R. Noufi: "Advances in the CIS research at NREL," *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (1997) pp. 319-322.
- 9) T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami and M. Nishitani: "High-efficiency Cu(InGa)Se₂ solar cells with improved CIGS surface," *Proc. 2nd World*

- Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998) pp. 403-408.
- 10) T. Nakada and A. Kunioka: "Direct evidence of Cu-diffusion into Cu(InGa)Se₂ thin films during chemical bath deposition process of CdS films," *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2444-2446.
 - 11) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura and Y. Hamakawa: "Cu(InGa)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(InGa)Se₂ layers," *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 8327-8330.
 - 12) T. Nakada, K. Furumi, M. Mizutani, Y. Hagiwara and A. Kunioka: "High-efficiency Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-CdS buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **67** (2001) 255-260.
 - 13) K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase and H. Takeshita: "Fabrication of graded band-gap Cu(InGa)Se₂ thin-film mini-modules with Zn(O, S, OH)_x buffer layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49** (1997) 277-283.
 - 14) T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi and Y. Hashimoto: "Cd free CIGS solar cells fabricated by dry process," *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (2000) pp. 656-659.
 - 15) M. Bodegard, L. Stolt and J. Hodgstrom: "The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications," *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (1994) pp. 1743-1746.
 - 16) V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms and O. Eibl: "Advanced stacked elemental layer processes for Cu(InGa)Se₂ thin film photovoltaic devices," *MRS Symp. Proc.*, **426** (1996) 165-176.
 - 17) 寺田教男, R. T. Widodo, 伊藤邦宏, 藤田浩平, 大木康太郎, 小原幸三, 奥田哲治, 櫻井啓一郎, 山田昭政, P. Fons, 岩田 拓也, 松原浩司, 仁木 栄: "正・逆光電子分光法によるカルコゲナイド系材料・電池構造の評価", 第64回応用物理学会学術講演会講演予稿集 No. 3 (福岡, 2003) p. 1303.
 - 18) N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani and T. Wada: "Preparation of device-quality Cu(InGa)Se₂ thin films deposited by coevaporation with composition monitoring," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L1141-L1144.
 - 19) K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C. A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi and S. Niki: "*In situ* diagnostic methods for thin-film fabrication: Utilization of heat radiation and light scattering," *Prog. Photovoltaics*, in press.
 - 20) P. D. Moskowitz and V. M. Fthenakis: "Toxic materials released from photovoltaic modules during fires: Health risks," *Solar Cells*, **29** (1990) 63-71.
 - 21) M. Powalla and B. Dimmler: "Scaling up issues of CIGS solar cells," *Thin Solid Films*, **361-362** (2000) 540-546.
 - 22) W. Thumm, A. Finke, B. Neumeier, B. Beck, A. Ketrup, H. Steinberger and P. D. Moskowitz: "Environmental and health aspects of CIS-module production, use and disposal," *Proc. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1994) pp. 262-265.

(2003年9月22日受理)