

博士論文

フレキシブル Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の
接合界面に関する研究
(Studies on pn Junction Interface of Flexible
Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells)

2019年3月

立命館大学大学院理工学研究科
電子システム専攻博士課程後期課程

寺地 誠喜

立命館大学審査博士論文

フレキシブル Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の接合界面に関する研究
(Studies on pn Junction Interface of Flexible
Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells)

2019年3月

March 2019

立命館大学大学院理工学研究科
電子システム専攻博士課程後期課程
Doctoral Program in Advanced Electrical,
Electronic and Computer Systems
Graduate School of Science and Engineering
Ritsumeikan University

寺地 誠喜

TERAJI Seiki

研究指導教員：峯元 高志 教授

Supervisor: Professor MINEMOTO Takashi

フレキシブル Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の接合界面に関する研究

寺地 誠喜

2019 年 3 月

論文内容の要旨

2011 年に発生した東日本大震災による原発事故の影響により、我が国においてはエネルギー源の化石燃料依存度が高まっている。こうした中、政府は再生可能エネルギーの普及を目的に 2012 年より固定電力買取制度 (FIT) を開始し、太陽電池の普及と発電量の増大を目指してきた。しかし、太陽光発電コストは 2015 年時点で 20¥/kWh と他の発電方法と比べて約 1.7 倍程度高いこと、また日本国内において太陽電池を容易に設置可能な建屋および土地の面積は限られていることから、固定電力買取価格の引下げと共に新規導入量は伸び悩んでいる。更なる太陽電池の普及には、現在主力の火力発電並みの 13¥/kWh 以下まで発電コストを低減すること、容易に設置可能な面積を増大することが必要不可欠である。Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池は、エネルギー変換効率が高く、また光吸収係数が高いため薄膜化して材料使用量を低減できることから、発電コストを低減できると期待されている。しかし、一般的な Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池はガラス基板上に断続的に太陽電池素子膜を堆積することで形成されるため材料ロスが大きく、期待通りに製造コストを低減できていない。また、剛直で重いため容易には設置できるとは言い難い。より適した Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の形成方法として、以前より可撓性のある基板を用いたロール to ロールプロセスによる、柔軟・軽量の太陽電池の製造方法が提案されている。

本研究に先立ち、ステンレス基板上にロール to ロールプロセスに適した p 型半導体である Cu(In,Ga)Se₂ の真空蒸着プロセス、すなわち多層膜溶融成長法を確立した。本成膜方法は蒸着源と基板間距離を縮めて連続的に太陽電池素子膜を堆積することで材料利用効率を高めつつ、高い変換効率を得るための手法である。得られた Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜上に n 型半導体バッファ層として CdS を用いた場合の変換効率は 18.6%と、ステンレス基板を用いた Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池としては世界最高レベルの変換効率を達成している。

本研究では、Cd フリーでかつロール to ロールに適したバッファ層の形成方法を提案し、柔軟・軽量の太陽電池を安価に実現することを目的とした。

はじめに、ステンレス基板上に多層膜溶融成長法で形成した Cu(In,Ga)Se₂ 上に Cd フリーバッファ層として、ウェット法で形成法が確立されている Zn(O,S,OH) を形成した。変換効率は太陽電池形成直後において 8%であったが、疑似太陽光を 2 時間照射し続けると 14.8%まで向上した。しかし、同太陽電池を暗室放置すると変換効率が 8 時間以内に半減、

24 時間で初期値まで低下してしまい、実用上問題があることがわかった。同じくウェット法で形成する $\text{In}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ をバッファ層に用いた場合も同様であった。したがって、まず光照射時に変換効率が変化する要因を調査した。光照射を行うと太陽電池の直列抵抗が減少することに着目し、半導体各層の光照射時の抵抗値変化を確認した。その結果、ウェット法で成膜した $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ 膜は光照射とともに抵抗が低下し、太陽電池の直列抵抗の低下と相関があることがわかった。また、抵抗の低下速度は、膜中の吸着水分量の増大により遅くなることを突き止めた。水分吸着による抵抗の低下速度の減少は、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ 膜中のダングリングボンド等へ水分が吸着することで膜中に OH 基が増大し、光照射により生じたキャリアの移動を妨げるためと考察した。OH 基は $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ 膜中で電子移動の散乱中心として働き、電子移動度が低下する。この水分の吸着は常温常湿であっても進行し、放置時間が長いと光照射による変換効率の上昇が著しく遅くなることを確認した。以上より、現在提案されているウェット法で形成する Cd フリーバッファ層を用いる場合、高い変換効率を達成できる反面、効率を維持するためには高い水蒸気バリア性能を有するバリアフィルムあるいはガラスによる封止が必要となり、安価、柔軟、軽量の太陽電池の実現は困難であると結論付けた。

次に成膜時に OH 基を生じない成膜方法として、ロール to ロールで工業的に安定して薄膜形成が可能な、スパッタ法に着目した。はじめに $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ 薄膜をスパッタ法で成膜した場合には、膜中に OH 基がほとんど存在しないことを確認した。また、光照射時の抵抗低下が非常に速く、常温常湿環境では抵抗の変化速度は変わらないことを確かめた。スパッタ法でバッファ層を成膜する場合の課題であった変換効率の向上については、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ とバッファ層の界面状態、スパッタ時のプラズマダメージに着目し研究を行った。その結果、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 膜の表面酸化が進むと太陽電池特性が低下すること、表面酸素濃度は大気中において3時間で約10%増大すること、特に In、Ga、Se の酸化が顕著であることがわかった。また、スパッタプロセスにおいて、プラズマ中の酸素により $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 表面が酸化されること、バッファ層自身も高抵抗化するため変換効率が低下することもわかった。

本研究結果を元に、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の表面酸化を抑制して、かつ高磁場カソードを用いてスパッタ時のプラズマダメージを抑制しながら $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ バッファ層を形成することで、 CdS をバッファ層に用いた場合と同等の変換効率 (CdS : 11.5%、 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$: 11.1%、効率比 ($(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}/\text{CdS}$) = 97% ; ガラス基板) を確認した。理想的には $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 膜の表面酸化を無くすことが必要であり、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ を成膜後、真空を破ることなく連続的にバッファ層を形成するロール to ロール真空一貫成膜プロセスを提案した。

Abstract of Doctoral Thesis

Since 2012, Japanese government has started the Feed in Tariff (FIT) to spread the renewable energy, which resulted in the increase in the introduction amount of photovoltaic system. However, the new introduction number of photovoltaic systems is not increasing as expected for the reduction of the purchase price of electricity. The reason is that the generation cost is high and the area that can be installed economically is limited. The cost was over 20 yen/kWh at 2015 in Japan. This was about 1.7 times higher than other power generation methods. Therefore, it is important to reduce the power generation cost to 13 yen/kWh or less, which is comparable to that of the thermal power generation. Since Cu(In,Ga)Se₂ materials have high light absorption coefficient, which enables the absorber layer as thin as 2 μm and thus the amount of material usage can be reduced. Therefore, it is expected that the power generation cost can be reduced. However, since general Cu(In,Ga)Se₂ solar cell elements are formed by intermittent processes on glass substrates and material loss is large, then the manufacturing cost cannot be reduced as expected. Also, it is not easy to install because of its hardness and heavy weight. As a suitable method of forming a Cu(In,Ga)Se₂ solar cell, a manufacturing method of flexible and lightweight solar cells produced by a roll-to-roll process using a flexible substrate is proposed.

Prior to this research, a vacuum deposition process of p-type semiconductor Cu(In,Ga)Se₂ which is suitable for roll to roll process, so called “multi-layer precursor method” on a stainless-steel flexible substrate was established. When n-type semiconductor CdS was used as the buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂, the high conversion efficiency of 18.6%, which is the highest level in the world, was achieved.

In this research, a method for forming Cd-free buffer layers suitable for roll-to-roll process of solar cells aiming to realize the flexible and lightweight solar cell with low cost has been proposed. At first, Zn(O,S,OH) was deposited by wet process so-called chemical bath deposition (CBD) method as a Cd free buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂ formed by the multi-layer precursor method on stainless steel substrate. Though the conversion efficiency was 8% immediately after fabricating the solar cells, but the conversion efficiency was improved up to 14.8% after 2 hours illumination of simulated sunlight. However, when the solar cell was left in the dark, the conversion efficiency was decreased by half within 8 hours, and it was decreased to the initial value in 24 hours. This phenomenon should be a

problem in practical use. Therefore, the mechanism of the decrease was investigated. It was found that the resistance of Zn(O,S,OH) film was decreased when it was irradiated with light and it was related to the reduction of the series resistance of the solar cell. It was also found that the rate of decrease in resistance was slowed by increasing the amount of adsorbed moisture in Zn(O,S,OH) film. The decrease in resistance due to the absorption of moisture was proceeded even at the normal temperature and humidity. As described above, when using the Cd free buffer layer formed by the presently proposed CBD method, high conversion efficiency can be achieved. However, to maintain the high level of the efficiency, the solar cells must be sealed with an expensive moisture barrier film or glass having high moisture barrier performance. Therefore, I concluded that the realization of inexpensive, flexible and light weight solar cells is difficult if CBD method was used for the deposition of buffer layers.

Next, a sputtering method which can industrially and stably form thin films with roll-to-roll process was investigated. The method does not generate OH group at the film deposition. In order to improve the conversion efficiency which was a problem in forming the buffer layer by the sputtering method, the interface state between Cu(In,Ga)Se₂ and the buffer layer and the plasma damage during sputtering were studied. As a result, it was found that the conversion efficiency is deteriorated as the surface oxidation of the Cu(In,Ga)Se₂ film progresses. It was also found that the surface of the Cu(In,Ga)Se₂ is oxidized by the small amount of oxygen in the plasma, so that the conversion efficiency decreases.

Based on the results of this study, the (Zn,Mg)O Cd-free buffer layer was deposited on Cu(In,Ga)Se₂ films with suppressing surface oxidation and the plasma damage using high magnetic field cathode. As a result, high conversion efficiency equivalent to that of a solar cell with CBD buffer layers (CdS:11.5%, (Zn,Mg)O:11.1%, Efficiency ratio ((Zn,Mg)O/CdS) = 97% ; Glass substrate) was achieved. Ideally, it is necessary to eliminate the surface oxidation of the Cu(In,Ga)Se₂ films. Therefore, I have proposed a roll to roll vacuum consistent film deposition process that can deposit buffer layer without breaking vacuum after depositing Cu(In,Ga)Se₂ film.

目次

第1章 序論	3
1.1 研究背景.....	3
1.1.1 我が国のエネルギー事情.....	3
1.1.2 太陽電池の種類.....	7
1.2 研究目的.....	12
第1章の参考文献.....	14
第2章 多層膜溶融成長法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の形成	15
2.1 半導体の種類.....	15
2.2 CIGS 太陽電池の基本構造.....	15
2.3 CIGS 太陽電池の特徴.....	16
2.4 近接場蒸着法の特徴とコスト低減.....	19
2.5 多層膜溶融成長法のコンセプト.....	21
第2章の参考文献.....	23
第3章 Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池の形成方法と評価分析方法	25
3.1 CIGS 太陽電池の形成方法.....	25
3.2 CIGS 膜および CIGS 太陽電池特性評価方法.....	30
第3章の参考文献.....	31
第4章 ウェット法で形成した Cd フリー太陽電池の特性	33
4.1 多層膜溶融成長法で形成した CIGS 太陽電池特性.....	33
4.2 Cd フリーバッファ層の成膜.....	38
4.3 Cd フリーバッファ層を用いた CIGS 太陽電池特性.....	40
4.4 まとめ.....	43
第4章の参考文献.....	45

第5章 ウェット法で形成した Cd フリーバッファ層の課題	48
5.1 本章の目的.....	48
5.2 実験方法.....	48
5.3 Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池における LS 挙動.....	49
5.4 Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池の LS による変換効率変化の要因.....	55
5.5 まとめ.....	58
第5章の参考文献.....	60
第6章 スパッタ法で形成するバッファ層/CIGS 太陽電池	
の LS 挙動と高効率化	61
6.1 ウェット法以外の成膜方法と本研究の目的.....	61
6.2 バッファ層の種類.....	63
6.3 ZMO/CIGS 太陽電池の形成指針.....	66
6.4 ZMO/CIGS 太陽電池の形成方法及び評価方法.....	67
6.5 Zn ドープ CIGS 膜 (CIGS:Zn) の形成.....	70
6.6 ZMO/CIGS 太陽電池特性の LS 時の変化.....	72
6.7 ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の低効率要因.....	74
6.8 KCN エッチングと水浸漬の影響.....	79
6.9 高効率 ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の作製.....	81
6.10 まとめ.....	82
第6章の参考文献.....	84
第7章 結論	87
7.1 本論文のまとめ.....	87
7.2 今後の課題および提案.....	88
謝辞	89
研究業績目録	90

序論

1.1 研究背景

1.1.1 我が国のエネルギー事情

2018年7月3日に閣議決定されたエネルギー基本計画によると、日本のエネルギー需給率は2016年時点で8%と、エネルギーのほとんどを海外からの輸入に頼っている。このため、海外で何らかのエネルギー供給上の問題を生じた場合、エネルギー資源を確保することが困難になる可能性がある。このような状況の中、日本においては図1.1.1.1に示すように水力、原子力、再生可能エネルギーなどの化石燃料に代わるエネルギーの普及が進められてきた。2010年6月に改訂された日本政府の「第3次エネルギー基本計画」では、原子力発電と再生可能エネルギー（水力含む）の比率を、2020年までに50%、2030年までに70%とする計画が打ち出され、さらにその中で、再生可能エネルギーが占める割合を、2020年までに全体の10%にするという計画が示された。しかしながら、2011年に発生した東日本大震災での原子力発電所での放射能放出事故に端を発し、すべての原子力発電所が停止に追い込まれ、エネルギー比率は大きく崩れることとなった。2016年時点で、石炭、石油、LNGなどの化石燃料の割合が全体の約85%を占めており¹⁾、エネルギー供給におけるリスクは増々高まっているのが現状である。

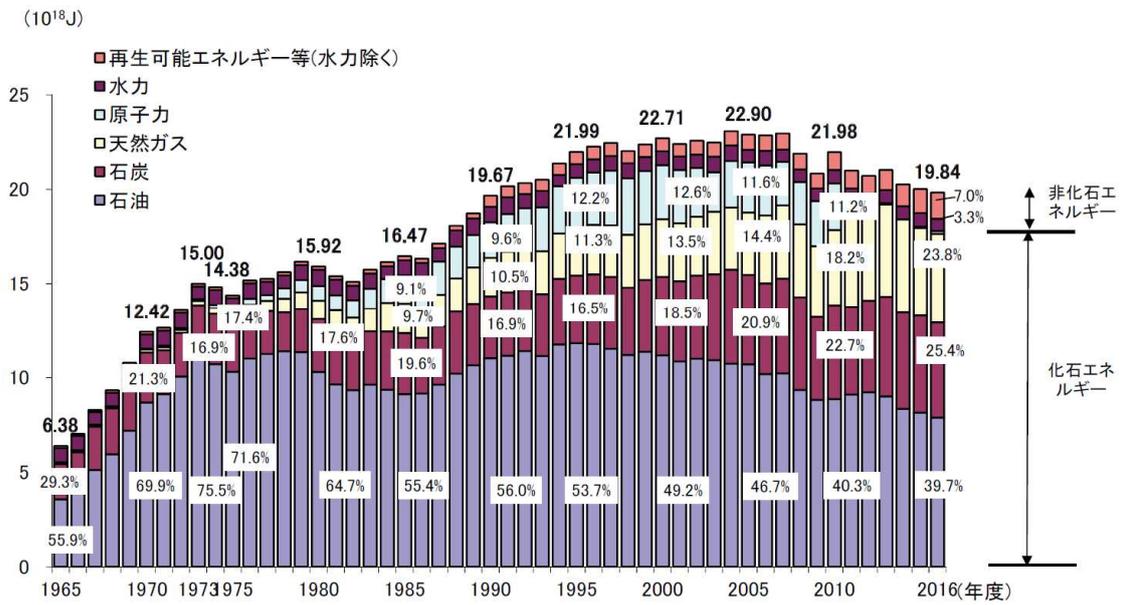


図 1.1.1.1 国内一次エネルギー供給の推移¹⁾

また、図 1.1.1.2 に示すように温室効果ガスである CO₂ 発生量が大きい化石燃料の割合が増大したため、日本のエネルギー供給における温室効果ガスの発生量は増大している²⁾。

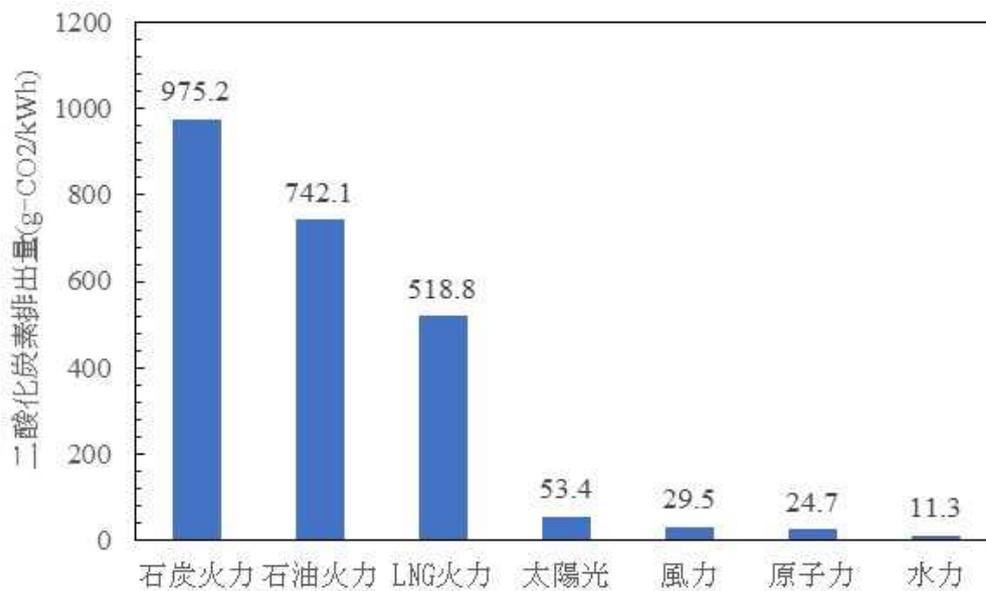


図 1.1.1.2 エネルギー源別 CO₂ 排出量²⁾ (資料を元に作成)

このような状況の中で再生可能エネルギー導入の目標値が設定され、太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスなどの再生可能エネルギーの固定価格買取制度（Feed in Tariff :FIT）が2012年7月1日にスタートした。本制度は再生可能エネルギー源を用いて発電された電気を、政府が定める価格で一定の期間電気事業者が買い取る制度である。図 1.1.1.3 に示すように本制度が施行された翌年から太陽電池の出荷量は急増し、累積稼働量は 2016 年時点で 40GW を超えた³⁾。なお、本グラフにおいて出荷量、累積稼働容量ともに 2016 年までは実績、2017 年以降は見込み数量である。太陽電池が普及した要因は、第 1 にエネルギー源が太陽光であるため、エネルギーの輸送に問題が生じないこと、設置する地域に制限がないこと、屋根、壁などの未利用なスペースに設置できるため、新たに設置のための用地を用意する必要がないこと、などから他の発電システムと比べて導入し易いシステムであることが挙げられる。また、災害時にも太陽があれば発電ができるため、非常用の電源として使用できることも普及が進んだ背景として挙げられる。

しかしながら、FIT の買取価格は年々引き下げられており、将来的には廃止される見込みである。例えば 10kW 以上のシステムの場合、2013 年に 36 円/kWh であったものが、2014 年 32 円/kWh、2016 年 24 円/kWh、2017 年には 21 円/kWh にまで引き下げられた。これに伴い、FIT 開始当初ほど運用益が期待できなくなり、図 1.1.1.3 のように導入量は伸び悩んでいる。

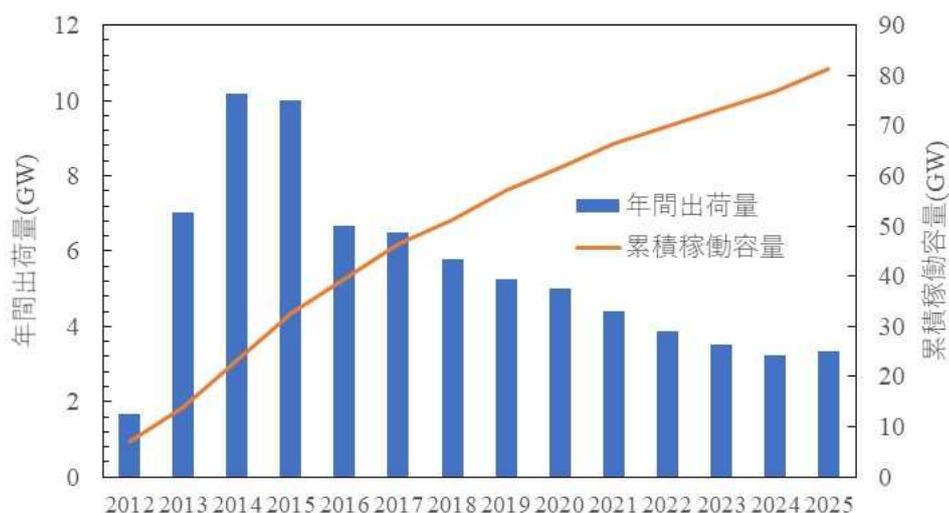


図 1.1.1.3 日本の太陽電池の導入量推移³⁾（資料を元に作成）

図 1.1.1.4 に日本における各エネルギー源別の発電コスト⁴⁾を示すが、原子力の 10 円/kWh、水力の 11 円/kWh、火力発電 12~14 円/kWh に対し、2014 年時において大規模発電プラントで 24 円/kWh、住宅設置の場合においては 29 円/kWh と非常に高い状況である。したがって、今後のさらなる太陽電池の普及のためには、太陽光発電システムの高効率化、コストダウンが必要不可欠である。

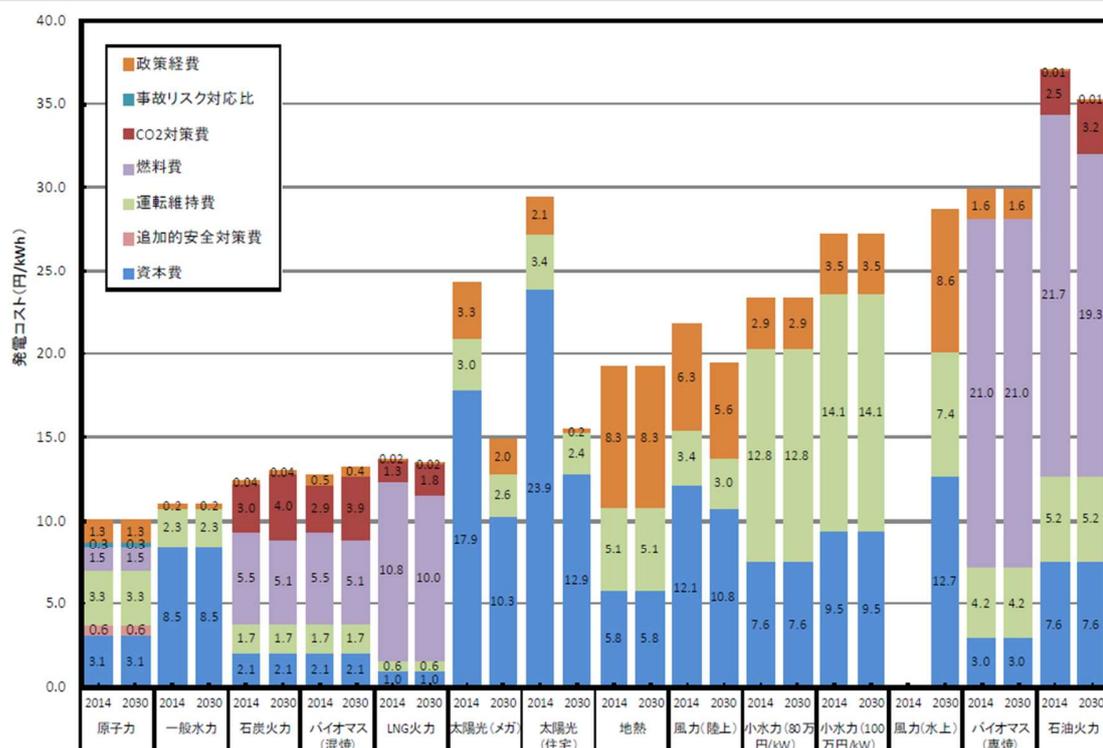


図 1.1.1.4 エネルギー源別発電コスト⁴⁾

また、FIT による太陽電池の導入量増加に伴い、太陽電池を容易に設置ができる土地や建物の屋根の面積が減少してきていることも太陽電池の導入量が減少した一因である。設置が容易かつ日射量が十分に確保できる用地においては、安価に太陽電池を導入でき、また多くの発電量を得ることができる。一方で、表 1.1.1.1 中のレベル 2、レベル 3 に記載されているような用地⁵⁾、例えば耐荷重の低い切妻屋根、曲面屋根、建物の壁面、空き地へ設置する場合、特殊な工法での設置、架台の利用、屋根の改修などを行って太陽電池を設

置する必要があるため設置コストが増大する。加えて発電量も小さくなる。よって、このような用地に太陽電池を設置して採算をとることは容易ではなく、太陽電池普及の妨げになっている。

表 1.1.1.1 太陽電池設置ポテンシャル⁵⁾ (資料を元に作成)

設備容量 万kW		レベル 1	レベル 2	レベル 3
住宅	戸建て	4,458	11,276	13,898
	集合住宅	1,369	3,551	4,371
非住宅建物		2,514	4,310	5,466
非住宅	耕作放棄地以外	162	1,662	2,735
	耕作放棄地	3,154	6,597	6,737
計		11,657	27,396	33,207

※レベル 1：屋根 150m²以上に設置、設置しやすいところのみの設置

レベル 2：屋根 20m²以上に設置、南壁面、窓 20m²以上に設置、多少の架台設置

レベル 3：切妻やねの北、東西 10m²以上に設置、敷地内空き地

したがって、今後の太陽電池の増々の普及に当たっては、壁面や耐荷重のない屋根、曲面へも容易に設置できる軽量かつ柔軟な太陽電池および太陽電池システムを安価に提供することが求められている。平地に設置される場合においても簡易な架台を用いて、容易に設置できる太陽電池および太陽電池システムの開発が求められている。

1.1.2 太陽電池の種類

太陽電池は図 1.1.2.1 に示すようにシリコン系太陽電池と化合物系太陽電池および有機系太陽電池に大別できる⁶⁾⁻⁸⁾。住宅向け、大規模発電プラントなどで主流になっているのはシリコンを使った太陽電池だが、より低コスト・長寿命を目指して非シリコン系太陽電池の開発も進んでおり、様々なメーカーが参入している。民間の調査会社、富士経済の調べによる⁹⁾と、2013年の太陽電池市場において、発電出力ベースで結晶シリコン太陽電池の構成比が全体の8割以上を占めている。

太陽光発電協会（JEPA）によると日本における太陽電池モジュールの出荷量の内訳¹⁰⁾は2014年時点で単結晶シリコン系が35.1%、多結晶シリコン系が45.8%、CI（G）S系太陽電池を含むその他の太陽電池が19.1%となっている。今後、シリコンを使わないCI（G）S系太陽電池、ペロブスカイト太陽電池がその変換効率の高さ、低価格を武器に伸長すると予測されている。

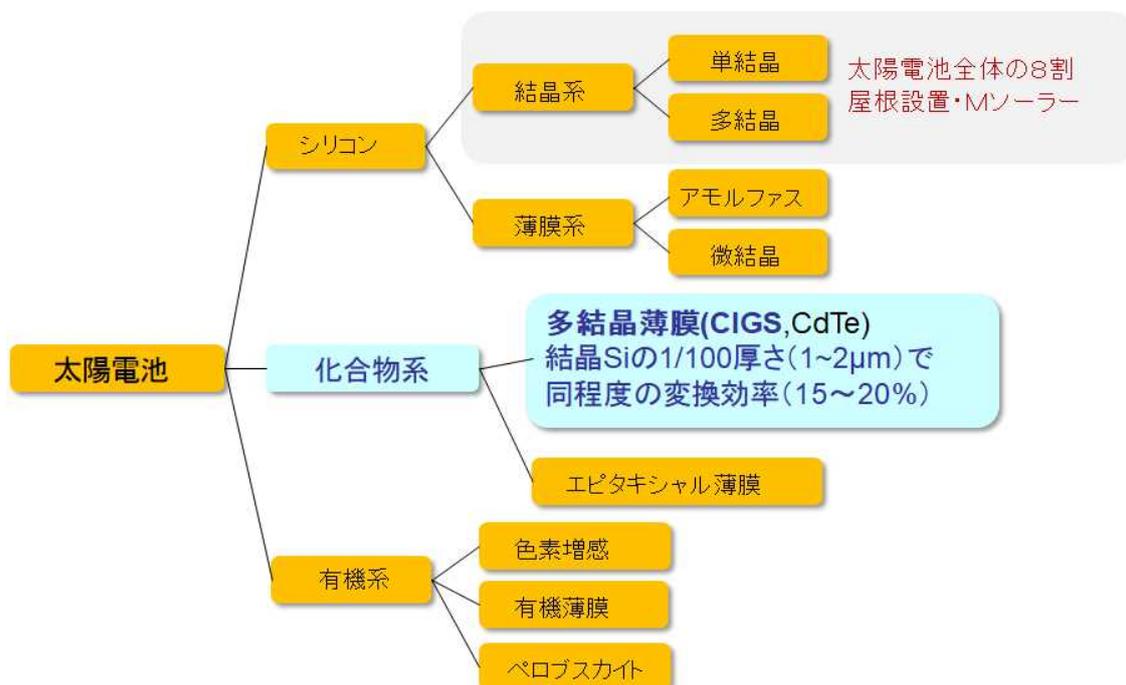


図 1.1.2.1 太陽電池の種類

以降、それぞれの太陽電池の特徴およびプロセスについて簡単に説明する。

・結晶シリコン系太陽電池

結晶シリコン太陽電池は、最も古くから実用化されている太陽電池であり、高効率でかつ信頼性が高いことから現在最も普及している太陽電池である。シリコン太陽電池の原料は岩石などに含まれるシリコンであり、精製し純度の高いポリシリコン材料を作製した後、Czochralski 法でインゴットを形成すると単結晶シリコンが形成される。また、キャスト法でインゴットを形成すると多結晶シリコンが形成される。これらシリコンインゴットをス

ライスしたシリコンウエハを基板として、半導体プロセスで太陽電池セルが形成される。太陽電池セルのサイズはインゴットサイズに左右され、6 インチのインゴットから切り出された 150 mm 角が一般的である。この太陽電池セルを直列あるいは並列に電氣的に接続したものがモジュールとなる。現在、太陽電池セルの変換効率は26%を超え、モジュール変換効率も24%以上と高い変換効率を有するが、純度の高いインゴットの精製、インゴットをスライスする際に生じるロス、光吸収係数が低いため膜厚をあまり薄くできないため、製造コストは下げ止まっている。

- ・ 薄膜シリコン太陽電池

数 μm 以下の極薄いシリコン膜を使った太陽電池であるが、主にアモルファスシリコン型と、アモルファスシリコンと微結晶シリコンを積層したタンデム型に類別される。アモルファスシリコンは SiH_4 を出発材料に用いて、プラズマ CVD (Plasma Enhanced Chemical Vaper Deposition) 法で形成される。アモルファスシリコンは光吸収係数が高いため、1 μm 程度の厚みでも十分に光を吸収することができ、結晶型に比べシリコンの使用量を 1/100程度に抑制できる。また、可撓性を有する金属や、ポリイミドなどのプラスチックを基板上にも形成できることから、低コストで軽量・柔軟な太陽電池を形成することができる。一方で、膜中に多く生成される欠陥により変換効率が低いのが課題である。本問題を解決するために考案されたのが、アモルファスシリコン層と微結晶シリコン層を積層したタンデム型の太陽電池である。このタンデム型太陽電池では、太陽光の入射面側にエネルギーバンドギャップ (E_g) が高いアモルファスシリコン層を配置し、700 nm 以下の波長の光を吸収する。太陽光の入射側から見てボトム側に E_g が低い微結晶シリコン層を配置することで 700 nm 以上の光を吸収する。さらにこれら 2 層を直列に接続することで電圧を高め、変換効率の向上を図っている。モジュール変換効率は 12%程度と、それでもまだ低い柔軟性のある基板や建材へ直接太陽電池を形成することができ、建材一体型太陽電池にも応用されている。

・化合物系太陽電池

化合物系太陽電池はシリコンを使わずに、複数の化合物を光吸収層として用いた太陽電池の総称で、ガラスや金属薄膜、ポリイミド、単結晶等の基板に、真空蒸着、スパッタ法、PLD法、ALD法、CVD法などの成膜方法で薄膜状に作製される。

多接合型化合物太陽電池は太陽光を複数の光吸収層をタンデム接合した太陽電池で高い変換効率を有する。中でも GaAs 系の太陽電池は Boeing Spectro lab において 5 ジャンクションタンデムセルで 38.8%と、高い変換効率を達成している。また、レンズによる集光を行った場合には Fraunhofer-ISE より 46.0%と非常に高い変換効率が報告されている¹¹⁾。このような多接合型太陽電池は非常に高い変換効率を有する一方非常に高価であるため、その用途は人工衛星などの宇宙産業向けに限られている。CdTe 太陽電池は First Solar 社において 0.5 cm²と小サイズであるが、22.1%という高い変換効率を達成されている。また、モジュール変換効率も 14%を達成し、大規模発電プラントなどで普及が進んでいる。ただし、日本においてはカドミウムの流出によって発生した公害、イタイイタイ病が記憶に鮮明であることから、同太陽電池に抵抗があり、ほとんど導入されていないのが現状である。

Cu(In,Ga)Se₂ 太陽電池は、光吸収係数が高いため 1~2 μm の厚さであっても十分に光を吸収し、また高い発電性能を有することから発電コストを低減できると期待され、1980年代から積極的に研究開発が行われてきた。日本においては、ソーラーフロンティア社が 0.5 cm² サイズで変換効率 22.8%を達成し、また量産にも成功している。ソーラーフロンティア社のモジュール変換効率は 14%程度であるが、中国の Hanagy 社では 16%以上と高い変換効率を有する太陽電池モジュールを量産している。また、2017 年に入って韓国の KRICT がソーラーフロンティア社の記録を塗り替え、22.9%と高い変換効率を達成している¹¹⁾。

・有機系太陽電池

有機系太陽電池には、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池および近年変換効率の向上が著しいペロブスカイト太陽電池などがある。有機薄膜太陽電池はセルサイズでも変換効率が 12%と低いものの、軽量、フレキシブル性を活かして IoT センサーの電源などへの応用が図られている。色素増感太陽電池も同様に変換効率は 12%程度であるが、室内光のよ

うな弱い光であっても変換効率を維持できることから、室内センサー用の電源として応用が期待されている。ペロブスカイト太陽電池は 2002 年に宮坂らによって発見された太陽電池であるが、当時 2.2%であったものがここ数年で 20.4%まで急激に変換効率が向上しており、近年非常に注目されている。現在、実用化されている太陽電池は、シリコンや化合物半導体材料を用いた半導体プロセスで作製されるため、製造プロセスで高温に熱したり、真空装置を用いたりする必要がある。これに対して、有機系太陽電池は、常温・常圧で、有機半導体材料を塗布するプロセスで製造できるため、低コスト化の可能性があると期待されている。とはいえ、現状は光吸収層以外の層は真空装置を用いて形成されるのが一般的であるため、光吸収層だけでなく、電極も含めた非真空プロセスの開発が必要である。また、長期信頼性を確保する技術が十分ではないため、量産化には至っていないのが現状である。

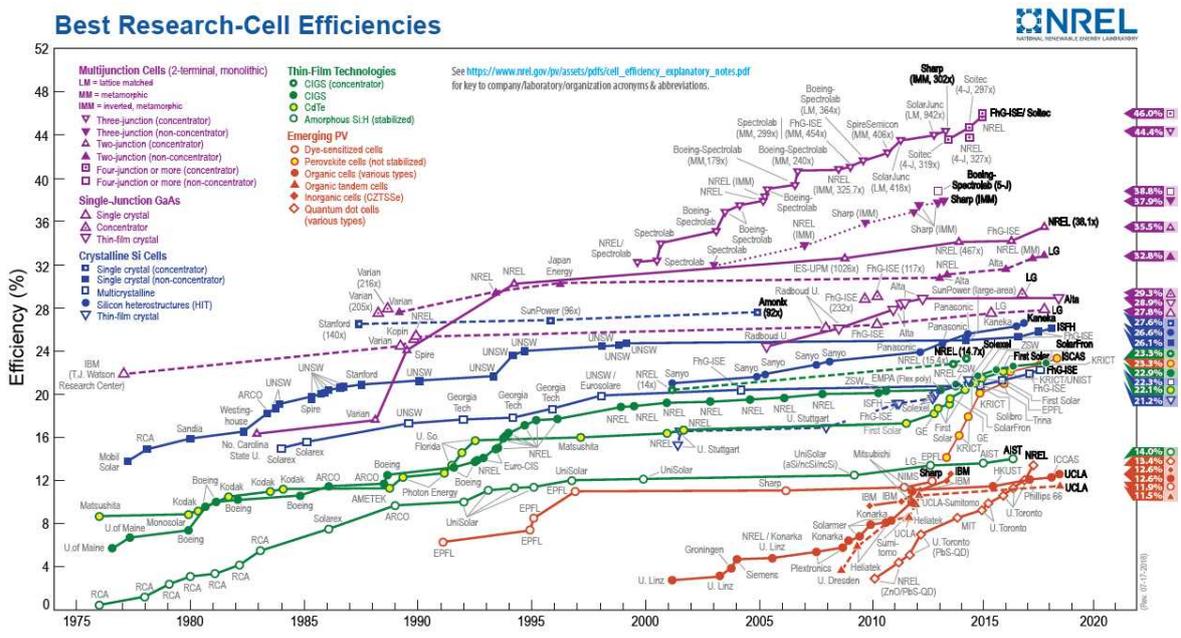


図 1.1.2.1 太陽電池の種類別変換効率推移¹⁾

1.2 本研究の目的

2011年に発生した東日本大震災による原発事故の影響により、我が国においてはエネルギー源の化石燃料依存度が高まっている。こうした中、政府は再生可能エネルギーの普及を目的に2012年より固定電力買取制度（FIT）を開始し、太陽電池の普及と発電量の増大を目指してきた。しかし、太陽電光発電コストは2015年時点において20円/kWhと他の発電方法と比べて1.7倍程度高いこと、また日本国内の太陽電池の設置可能な屋根および土地の面積は限られていることから、固定電力買取価格の引下げと共に新規導入量は伸び悩んでいる。更なる太陽電池の普及には、現在主力の火力発電並みの13円/kWh以下まで発電コストを低減すること、太陽電池が設置可能な面積を増大することが必要不可欠である。

その一つの解決策として、軽量・フレキシブルなフィルム状太陽電池が提案されている。フィルム状であれば、ビルの屋上、住宅の屋根、建物の壁面、あるいは自動車やトラックなどの輸送機器にも容易に貼り付けて設置することができ、設置コストの低減、設置可能な面積の増大が期待される。

Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池は、エネルギー変換効率が高く、また光吸収係数が高いため、薄膜化により材料使用量を抑制できることから、発電コスト（発電量/製造コスト）を低減できると期待されてきた。しかし、一般的なCu(In,Ga)Se₂ 太陽電池は基板にガラスを用いるため剛直で重く、またガラス基板上に断続的に太陽電池素子膜を堆積しながら形成されるため、材料ロスが大きい。そのため、期待通りに製造コストおよび設置コストを低減できていない。

より適したCu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池形成プロセスとして、以前より柔軟、軽量の基板を用いたロール to ロールによる製造方法が提案されている。

本研究に先立ち立命館大学と日東電工株式会社が共同で、ロール to ロールプロセスに適したp型半導体Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の真空成膜プロセス、多層膜溶融成長法を確立した。同法では真空蒸着プロセスでありながら、材料利用効率を高め、安価に高速にCu(In,Ga)Se₂ 薄膜を形成できる。同法で成膜したCu(In,Ga)Se₂ 膜上にn型半導体であるCdSバッファ層を形成した場合、変換効率は18.6%と世界最高レベルに達成している。

本研究では、Cu(In,Ga)Se₂膜の性状、特に pn 接合界面の状態に着目し、多層膜溶融成長法で形成した Cu(In,Ga)Se₂膜上に、ロール to ロールに適した成膜プロセスで、実用上高い変換効率を得られる Cd フリーバッファ層およびその形成手法を提案することを目的とした。

参考文献

- 1) 「エネルギー白書 2018」 経済産業省エネルギー庁, 134 (2018)
<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2018pdf/>
- 2) http://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/electric/hydroelectric/support_living/merit002/
- 3) 「JPEA PV OUTLOOK」 太陽光発電協会, 2 (2017)
<http://www.jpea.gr.jp/pvoutlook2050.pdf>
- 4) http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/kakaku.html
- 5) <https://www.env.go.jp/earth/report/h26-01/ref04.pdf>
- 6) 浜川圭弘・桑野幸徳共著 「太陽エネルギー工学」 培風館 (1994)
- 7) 浜口智尋、谷口研二著 「半導体デバイスの物理」 朝倉書店 (2002)
- 8) 和田隆博監修 「化合物薄膜太陽電池の最新技術」 ジーエムシー出版 (2007)
- 9) 2014 年版 太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望 富士経済 (2014)
- 10) http://www.jpea.gr.jp/pdf/150219_deployment.pdf
- 11) Best Research-Cell Efficiencies, Rev. 07-17-2018, NREL (2018)

第 2 章 多層膜溶融成長法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の形成

2.1 半導体の種類

CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) は I 族の Cu、III 族の In、Ga、VI 族の Se からなる I-III-VI₂ 系化合物半導体の一つである。I-III-VI₂ 系化合物半導体の結晶構造はカルコパイライト構造である。これは図 2.1.1 に示すように GaAs など結晶構造である閃亜鉛構造を 2 つ重ねた結晶構造である¹⁾⁻³⁾。CuInSe₂ はバンドギャップ (E_g) が約 1 eV の直接遷移型の半導体であり、同じ I-III-VI₂ 型の CuGaSe₂ と混晶を形成することが可能である。この 4 元混晶半導体が CIGS である。CIGS 半導体は Ga 組成を変えることにより、バンドギャップを 1.0 eV~1.7 eV まで変化させることができる。

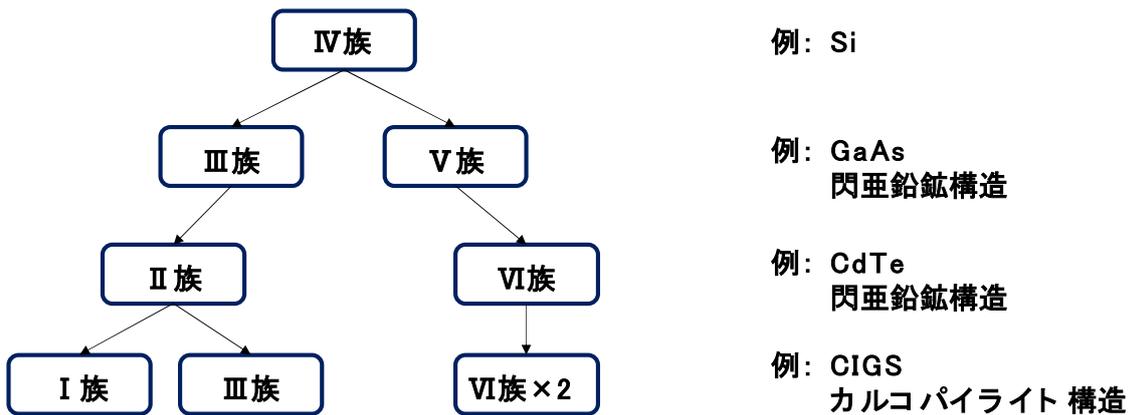


図 2.1.1 半導体の構成¹⁾⁻³⁾ (資料を元に作成)

2.2 CIGS 太陽電池の基本構造

図 2.2.1 に典型的な CIGS 太陽電池のセルの概略図を示す⁴⁾⁻⁷⁾。ガラス、PI、SUS 基板上に、Mo 電極、p 型半導体である Cu(In,Ga)Se₂ 光吸収層、n 型半導体である CdS、Zn(O,S)、Zn(O,S,OH) などからなるバッファ層、ZnO 窓層、透明導電膜 (TCO)、Al などの取り出し電極からなる。太陽光は TCO 側から入射し、光吸収層で電荷分離し、正孔及び電子がそ

れぞれ Mo 電極、TCO 側へ移動し、外部電流として取り出せる。なお、本研究においては、基板にステンレスを用いることから、不純物の拡散防止層として基板と Mo 電極間に Cr バリア層を形成している。

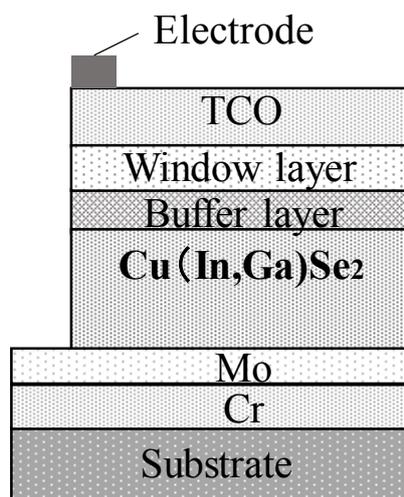


図 2.2.1 典型的な CIGS 太陽電池セル構造

2.3 CIGS 太陽電池の特徴

CIGS 太陽電池の特徴を以下に説明する。

1) フレキシブル性、軽量性

図 2.3.1 に示すように CIGS 半導体は直接遷移型の半導体で、他の半導体と比べて光吸収係数が大きいことから、1~2 μm の薄膜であっても十分に光を吸収することができる⁸⁾。よって、使用する材料を低減することができるため製造コストの低減が期待される。Si 太陽電池を例にとると、同じ 1 kW 発電する太陽電池を作製する場合、それぞれの変換効率を 20%、Si 太陽電池の厚さを 200 μm とすると Si は 2.5 kg 必要であるのに対し、CIGS では 30 g と、材料使用量を大幅に低減できる。また、薄膜であるため可撓性のある軽量な基板上に形成すると、Si 太陽電池とは異なり折り曲げても割れない太陽電池を形成できる。

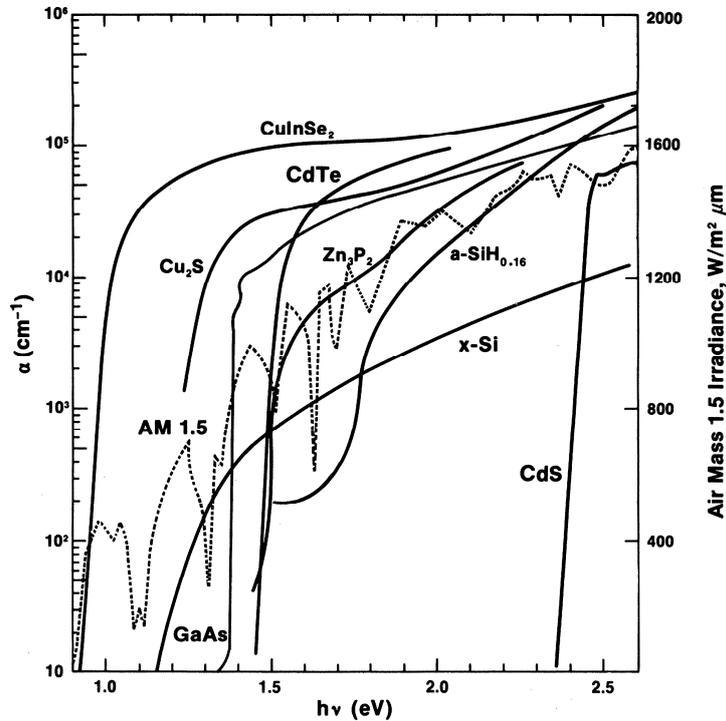


図 2.3.1 半導体素子の光吸収係数⁸⁾

2) ロール to ロールプロセス適合性

CIGS 太陽電池は前述のように薄膜化が可能なることから、図 2.3.2 に示すようなロール to ロールプロセスで薄膜を形成できる。ロール to ロールでの CIGS 薄膜形成としては、Solopower 社 (米) よりペースト状の CIGS 粒子を塗布した後に焼結する方法、Global Solar Energy 社 (米)、Ascent Solar Technologies 社 (米、中) より蒸着法で一部実用化されてきた。しかしながら、いずれも変換効率は 8~13%程度と低く、変換効率の向上が必要である。

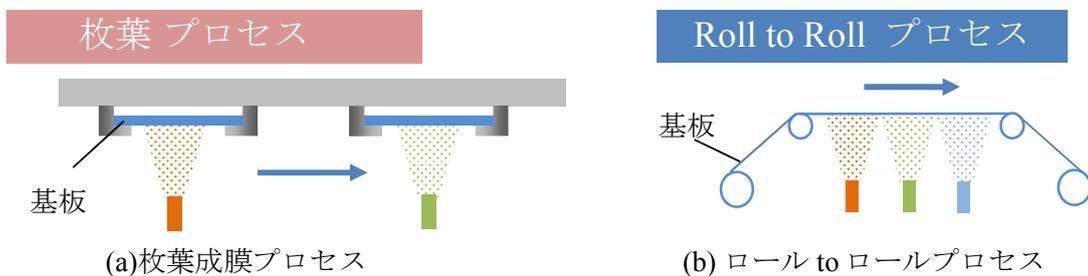


図 2.3.2 CIGS 膜の蒸着プロセス

3) 高変換効率

CIGS は図 2.3.3 に示すように Ga 比率を調整することでバンドギャップを変えることができる⁹⁾。そのため、膜厚方向に Ga 濃度の調整を行うことができれば、膜厚方向でバンドギャップを変化させることができる。CIGS 膜内部に図 2.3.4(a)に示すように裏面の Mo 電極側の Ga 組成比 ($[Ga]/([Ga]+[In])=GGI$) を高め、バッファ層側の GGI を低減することで、膜厚方向にバンドギャップの傾斜形成することが可能である。これがシングルグレーデッド分布である。このような分布を形成することで膜厚方向に内蔵電界が生じ、光励起されたキャリア電子は、Mo 電極側からバッファ層側に移動しやすくなる。よって、キャリア収集効率が向上する。更に図 2.3.4(b)に示すようにバッファ層側の GGI を高めてバンドギャップを大きくすることで、開放電圧が向上する。これがダブルグレーデッド分布である^{3),10)-14)}。膜内にこのようなバンドギャップ分布有する CIGS 膜を真空蒸着法またはスパッタ法で形成することで、現在では 20%を超える高い変換効率が得られることが報告されている。

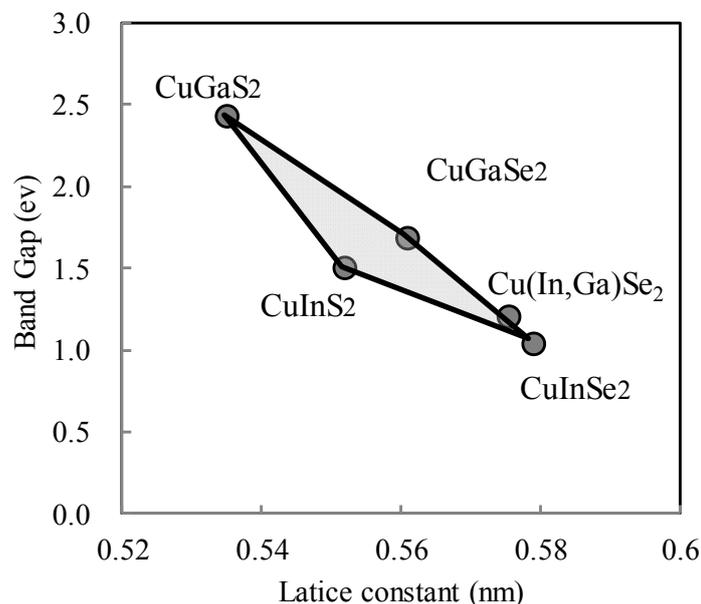


図 2.3.3 CIGS 太陽電池組成と格子定数

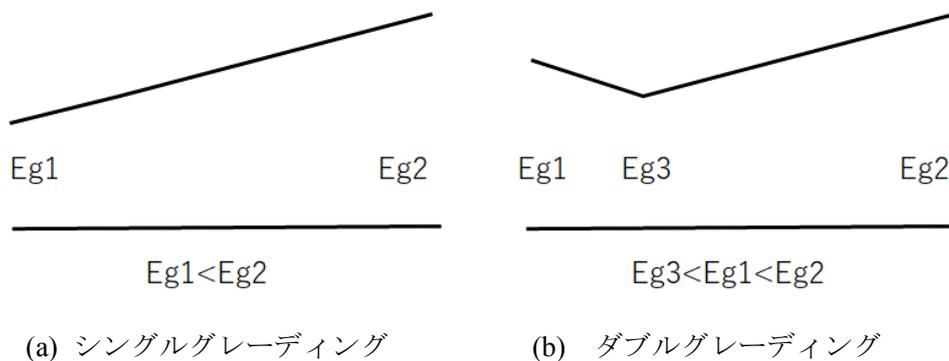


図 2.3.4 Eg グレーディングプロファイル

4) 光劣化がない

旧 SSI (Siemens Solar Industries) 社は NREL (National Renewal Energy Laboratory : 米) のフィールド試験サイトにおいて約 10 年にわたって、屋外暴露試験を行い、CIGS 太陽電池モジュールの長期信頼性を実証している。また、JAXA による宇宙空間での実証試験において宇宙線による劣化もないことも実証されており^{15)~17)}、a-Si とは異なり光照射による劣化がない。

2.4 近接場蒸着法の特徴とコスト低減

CIGS 薄膜は、レアメタルであり高価な In、Ga を使用する。純度 4N の In のスポット価格は 2017 年 10 月時点で 360\$/kg、Ga は 2016 年 11 月時点で 135\$/kg である¹⁸⁾。実際に入手できる価格はより高価である。CIGS 膜の膜厚は 1~2 μm と薄い、それでもその他各層と比較すると厚いため、CIGS 太陽電池の製造コストの低減には CIGS 膜形成時における材料の有効利用が必要である。しかしながら、高い変換効率を有する CIGS 膜は、蒸着法やスパッタ法で形成され、一般に材料利用効率が低い。スパッタ法では、成膜する材料を焼結あるいは熔融成型したスパッタリングターゲットを原料に用いるため、金属元素をそのまま原材料に用いる蒸着法と比較すると、更に源材料費が高くなる。スパッタ法の材料利用効率としては、ターゲット材料自体の使用効率は約 50~70% と高いものの、基板に到達して薄膜として形成される効率を加味すると 10~35% 程度である。蒸着法における材料利

用効率も一般に数%~20%程度である。再利用されることがあるとはいえ、何れも高価な材料を用いる割に材料利用効率が低いのが実情である。

CIGS 膜と同様に高価な有機材料を効率よく蒸着し、有機 EL 素子を安価に形成するために考案された方法として、近接場蒸着法¹⁹⁾がある。 10^{-7} ~ 10^{-10} Pa 以下の高い真空度で非常に緩やかに蒸着する場合、MBE (Molecular Beam Epitaxy)に代表されるように、蒸着源から蒸発した原子、分子は、チャンバ内の気体および互いの原子、分子間で衝突しないまま基板に供給されるため、材料ロスは少なくなる。しかしながら、工業的な蒸着では、生産性の観点から上記のような高真空、低レートではなく、 10^{-2} ~ 10^{-5} Pa でかつ数 100~数 1000 nm/min といった低真空度、高レートで蒸着が行われる。このような環境では、蒸着源から蒸発した材料は基板に到達するまでに他の原子と衝突を繰り返し、散乱するため、基板に到達する材料分子は少なくなり、材料利用効率は低下する。一方で、膜厚を均一にするためには、蒸着源と基板距離を離す必要がある。CIGS 膜の場合には Cu、In、Ga、Se 元素をそれぞれの蒸着源から蒸発させ、基板上で均一な組成となるように供給する必要があるため、更に蒸着源と基板間距離を離す必要がある¹⁵⁾。一般的な蒸着源と基板の距離は 300~600 mm 程度である。近接場蒸着法は、上記とは全く逆に、蒸着材料同士が衝突し散乱しても基板外へ漏れ出ないほどに蒸着源と基板の距離を近接させて成膜することで、高い材料利用効率と膜厚の均一性を両立する成膜方法である。図 2.4.1 は基板幅を 900 mm とし蒸着源を幅方向に 9 源配置し、ロール to ロールで蒸着した場合の基板-蒸着源距離と、材料利用効率を計算した結果である。

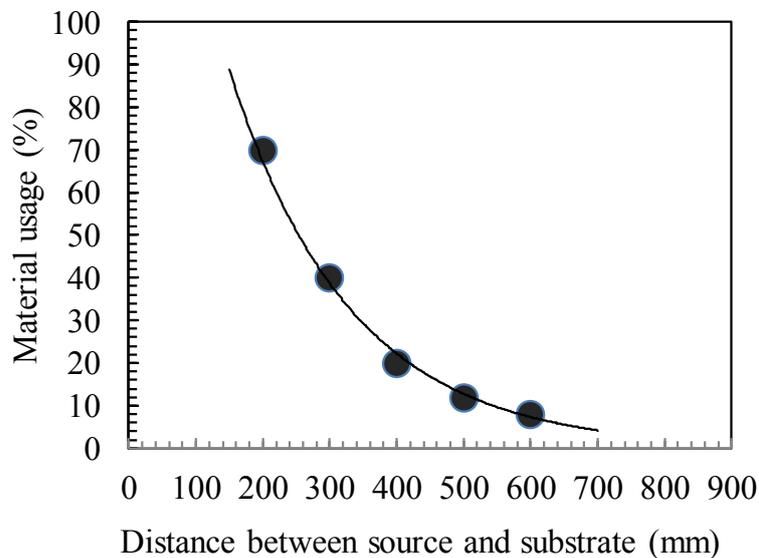


図 2.4.1 蒸着源－基板距離に対する材料利用効率

なお、基板幅方向の膜厚分布は±1.5%として計算している。本計算結果は 200 mm 幅基板上に、2 源の蒸着源を用いて蒸着した実際の実験結果と一致している。本計算によると蒸着源と基板間距離を 200mm 程度まで近接させると材料利用効率は 70%を超える。以上のように CIGS 膜の形成において、蒸着源と基板間距離を近接させて、蒸着法により良質な CIGS 膜を成膜することができれば、材料コストを大幅に低減できる上、材料利用効率の向上に伴って蒸着速度が向上するため生産性も向上することができる。

2.5 多層膜溶融成長法のコンセプト

多層膜溶融成長法は、上記のような近接場蒸着法を CIGS 膜の成膜に適用するために、考案した成膜方法である^{4)~7)}。図 2.5.1 に多層膜溶融成長法のコンセプト図を示す。Se は蒸気圧が高いため、チャンバ内壁を温めておけば空間中に蒸気として滞留しやすい元素である。この性質を利用して、Mo 電極が形成された基板を 300~450°C 程度の比較的低温に加熱した状態で、Ga を蒸着しながら Ga 蒸着雰囲気中に Se 蒸気を供給し、Ga₂Se₃ 薄膜を形成する。同様に In 蒸着中に Se 蒸気を供給し In₂Se₃ 薄膜を積層する、更にその上に同様に CuSe₂ 膜を形成し、Se を供給しながら 525°C 以上に基板を加熱すると CIGS 膜が形成できる

(図 2.5.2)。本成膜方法では、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 CuSe_2 の積層体から CIGS 膜が得られるため、それぞれの蒸着源を基板の流れ方向に配置することで、近接場であってもロール to ロール法で CIGS の成膜が可能である。また、 CuSe_2 を量論比以上に堆積することで、従来の 3 段階法^{20)~22)}と同様に Cu リッチな CIGS 中間体を形成できるため、結晶粒を大きく成長させることができる。更に、1 段階目の CIGS 膜を形成後、 525°C 以上の高温を維持した状態で、Se 蒸気を供給しながら In、Ga を 2 段階で蒸着することで、1 段階目の CIGS 膜と 2 段階目の蒸着材料が相互拡散し、膜厚方向に GGI ($[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$) の 2 重傾斜構造が形成可能であるため、製造コストの低減と高い変換効率が期待できる。

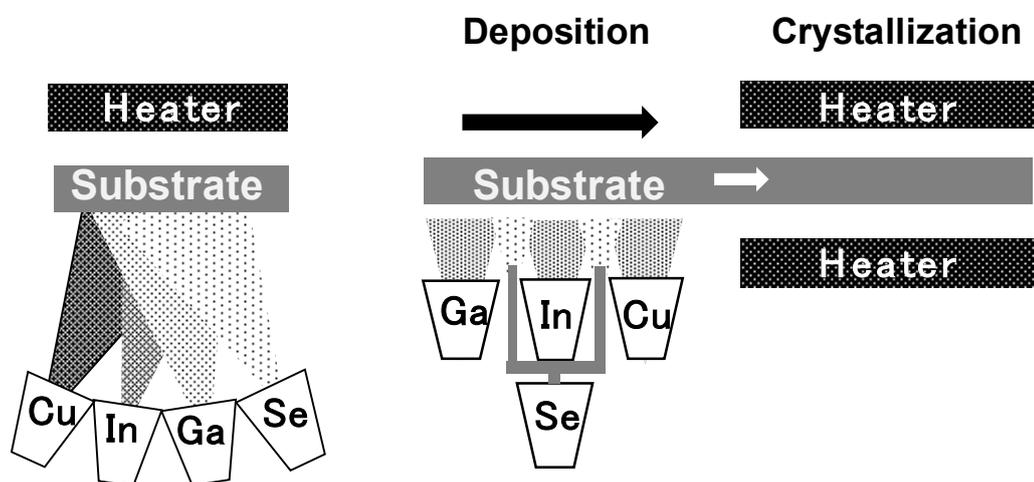
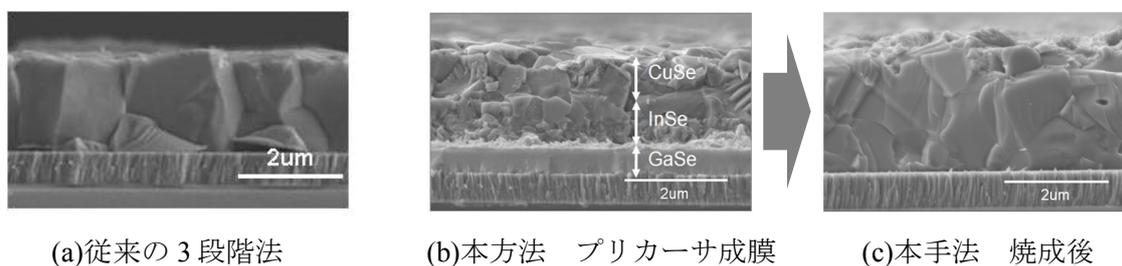


図 2.5.1 多層膜熔融成長法のイメージ



(a)従来の 3 段階法

(b)本方法 プリカーサ成膜

(c)本手法 焼成後

図 2.5.2 多層膜熔融成長法による CIGS 結晶の断面 SEM 像

参考文献

- 1) 浜川圭弘・桑野幸徳共著 「太陽エネルギー工学」 培風館 (1994)
- 2) 浜口智尋、谷口研二著「半導体デバイスの物理」 朝倉書店(2002)
- 3) 和田隆博監修「化合物薄膜太陽電池の最新技術」 ジーエムシー出版 (2007)
- 4) J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Thin Solid Films* 556, 499 (2014).
- 5) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 567 (2014).
- 6) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 133, 223 (2015).
- 7) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 510 (2015).
- 8) J.E. Jaffe, Alex Zunger, *Phys. Rev. B* 29, 4 (1984)
- 9) J. Ramanujam, U.P. Singh, *Energy Env. Sci.* B29, 4 (2017)
- 10) A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, S. Nishiwaki, Y.E. Bilger, A.N. Tiwari, *Nat. Mater.* 10, 857 (2011)
- 11) F. Pianezzi, A. Chirila, P. Bloesch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, A.N. Tiwari, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20 (2012)
- 12) J. Chantana, D. Hironawa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 24990 (2016)
- 13) A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M.H. Bode, A. Franz, A.L. Tennant, M.A. Contreras, R. Noufi, D.G. Jensen, A.M. Hermann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 41, 247 (1996)
- 14) A. Chirila, D. Guettler, P. Bloesch, S. Nishiwaki, S. Seyrling, S. Buecheler, R. Verma, F. Pianezzi, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, R. Ziltener, D. Bremaud, A.N. Tiwari, *Conference Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 656 (2010)
- 15) S. Davis, R. Stillwell, W. Andiaro, D. Snyder, I. Katz, *AIAA-99*, 01, 2582 (1999).
- 16) T. Okumura, K. Toyoda, M. Cho, S. Kawakita, M. Imaizumi, *J. Space. Rockets* 46, 999 (2009).
- 17) K. Shimazaki, M. Imaizumi, S. Kuwajima, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 3575 (2004).
- 18) MIRU NEWS and REPORTS, https://www.iru-miru.com/article_detail.php?id=25593
- 19) T. Yamao, et al., *Organic Electronics*. 10, 1241 (2009)

- 20) P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla,
Phys. Status Solidi RRL 9, 28 (2015).
- 21) U.S. Patent No. 5,441,897 (1995)
- 22) M. A. Contreras, J. R. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane,
L. Wang, Conference Record of the 24th IEEE Photovoltaics Specialists Conference, Waikoloa,
HI, December, 68 (1994)

第3章 Cu(In,Ga)Se₂太陽電池の形成方法と評価分析方法

3.1 CIGS太陽電池の形成方法

図3.1.1にCIGS太陽電池の形成プロセスフローを示す。また、図3.1.2にCIGS太陽電池セルの断面図を示す。はじめに基板の上にバリア層、裏面電極層をそれぞれスパッタ法により成膜¹⁾²⁾する。次に光吸収層としてCu(In,Ga)Se₂（以下CIGS）膜を詳述する真空蒸着装置を用いた多層膜溶融成長法で堆積する¹⁾⁶⁾。得られたCIGS膜を大気中でKCN水溶液に浸漬してCIGS膜表面を還元処理し、Ar雰囲気中でアニール処理した後、バッファ層およびZnO窓層、透明導電膜をスパッタ法により形成する。その後、透明導電膜上に取り出し電極を蒸着法でパターン形成し、最後にスクライブ処理により一部Mo電極を露出し、太陽電池素子が作製する。

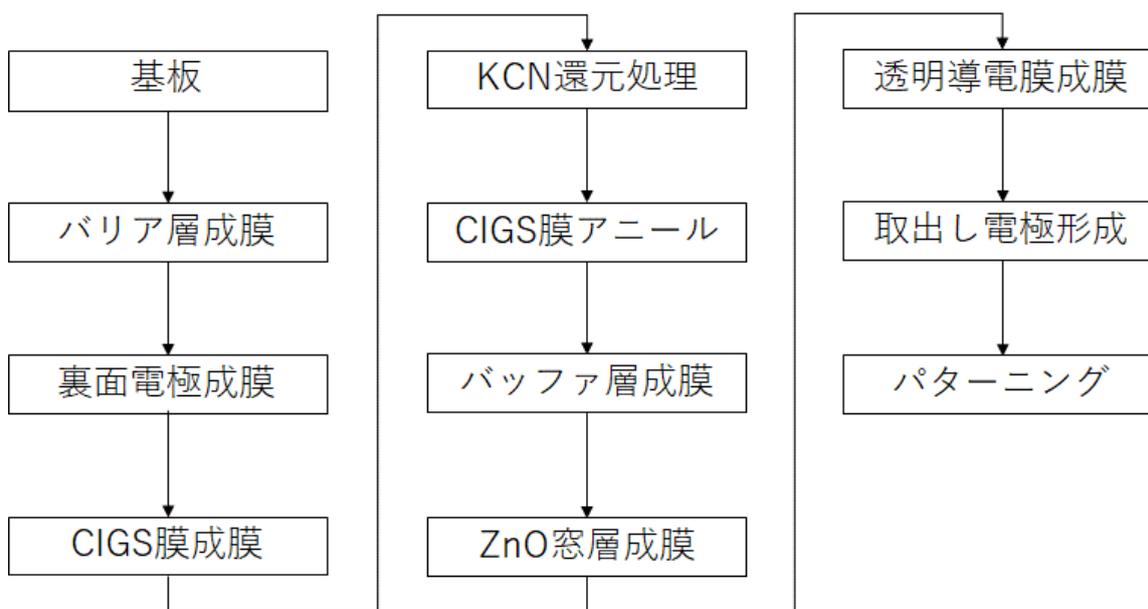


図3.1.1 CIGS太陽電池セルの形成フロー

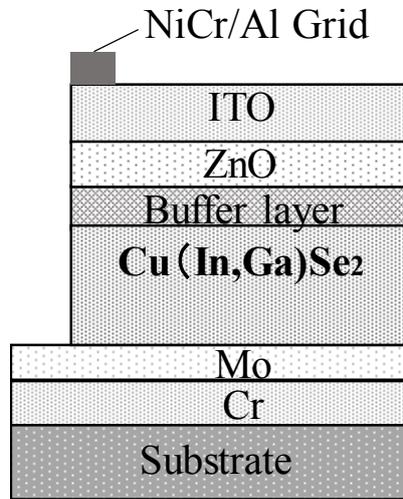


図 3.1.2 CIGS 太陽電池セルの断面模式図

基板には CIGS 膜を高温で成膜する際の耐熱性と熱膨張率の整合の観点から、線膨張係数が CIGS 膜の線膨張係数 10 ppm/K⁷⁸⁾と近く、耐熱性の高い SUS430 を使用した。SUS 基板の厚みは、コストが安く、またフレキシブル性と剛性を両立するため 50 μ m とした。また、表面平滑性が高く、汚染が少ないことから JFE スチール (株) 製基板を用いた。

SUS中のFeはCIGS成膜中の高温状態でCIGS膜中に拡散し、CIGS膜中で不純物準位を形成する。このため太陽電池特性が大きく低下してしまうことが報告されている⁷⁸⁾。本研究においては、Fe拡散バリア層としてSUSとの密着性が高く、膜密度が高いCrをバリア層として採用し、スパッタ法で成膜した。その後、真空を破ることなくMo膜をスパッタ法で成膜し、太陽電池の裏面電極を形成した。裏面電極をMoとした理由は、CIGS層とオーミック接合できるからである¹⁰⁾。

Mo と CIGS 膜自体はショットキー型の接続になるが、CIGS 膜成膜過程で Mo 層表面が Se と反応し MoSe₂層が形成され、オーミック型の接合となる¹¹⁾。また、MoSe₂の形成厚により CIGS 膜と Mo との密着性も制御できる。Cr バリア膜及び Mo 電極のスパッタ形成条件を表 3.1.1 に示す。スパッタには ULVAC 製 SH450 スパッタ装置を用い、ターゲット純

度は 3N とした。また、成膜前の真空チャンバの到達真空度は 7×10^{-4} Pa とした。Cr および Mo 膜厚はそれぞれ 300 nm、700 nm とした。

表 3.1.1 Cr バリア層および Mo 電極形成条件

	Thickness(nm)	Pressure (Pa)	Ar Flow(sccm)	Target size(inch)	Sputter power (W)
Cr バリア層	300	0.2	40	6	400
Mo 電極	700	0.55	19	6	400

Cr、Mo を成膜した SUS 基板の上に CIGS 層を蒸着成膜した。蒸着材料には純度 4N の Cu、純度 6N の In、Ga、Se、NaF を用いた。図 3.1.3 に多層膜溶融成長法の成膜シーケンスを示す。

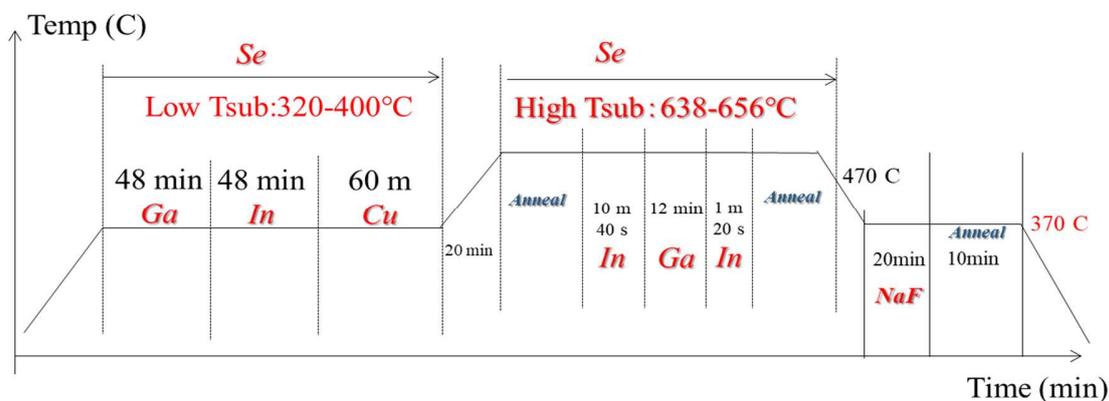


図 3.1.3 多層膜溶融成長法の成膜シーケンス

本成膜には (株) エイコー製 MBE を使い、CIGS 膜は図 3.1.3 に示すようなプロファイルに基板温度を制御しながら蒸着法で形成した。なお、基板は成膜面に対して裏面から電熱線ヒータで加熱し、制御した。到達真空度は 10^{-4} Pa 以下とした。はじめに基板温度を比較的低温の $320 \sim 400^\circ\text{C}$ (Low Tsub) に維持した状態で、Se 材料を加熱蒸発しながら Ga を蒸発し、両元素を基板上に供する共蒸着法によって Ga_2Se_3 膜を成膜した。それぞれの蒸着レ

ートは事前に成膜圧力を測定し、蒸着源温度を制御することでコントロールした。次いで In と Se を共蒸着して In_2Se_3 膜、Cu と Se を共蒸着して CuSe 膜を積層した。なお、本積層膜を形成した段階で、Cu、In、Ga 元素は相互拡散しており、単純な膜の積層体でないことを確認している。その後、基板温度を 600°C 以上 (High Tsub) まで上昇させ、所定時間アニールした後、Se 蒸気雰囲気中で In、Ga、In の順に蒸着した。蒸着後、CIGS 膜内からの Se 元素の離脱を抑制する目的で 470°C まで Se 蒸気の供給を行った。最後に高効率化を目的として基板温度 370°C に保ちながら NaF を蒸着し、アニールにより膜中に Na を拡散^{12),13)} させて基板を常温まで冷却した。

十分に冷却した CIGS 膜を KCN 水溶液へ浸漬し、還元処理^{14),15)}を行った。KCN 溶液は濃度 1% に調整し、攪拌を行わずに 1 分間浸漬した。浸漬後は超純水で検体を洗浄し、付着していた溶液を洗い流した後、ブローアーにて水分を除去した。

次にアルバック製小型ランプ加熱炉 (MILLA-3000) を用いて検体の加熱処理を行った。炉内を 1×10^{-1} Pa 以下まで真空引きした後、6N の高純度窒素ガスを 400 sccm 供給することで雰囲気中の酸素濃度を低減した状態で、 250°C で 30 分間アニール処理を行った。

アニール後の CIGS 膜上に CBD (Chemical Bath Deposition) 法によって、CdS 膜を堆積した^{16),17)}。CdS を成膜する溶液は次の手順で調整した。酢酸カドミウム水溶液を 0.01M、チオ尿素 0.05 M、酢酸アンモニウム 0.1 M を各々 20 ml 作製し混合した後、アンモニア水 (28%) を 5.4 ml へ純水を加え、200 ml の CdS 成膜用の水溶液を調整した。調整した水溶液を 500 ml ビーカーへ入れ、同水溶液中へ検体を常温で 30 s 浸漬し、その後ビーカーごと 80°C のウェーターバス中に浸漬することで緩やかに溶液を昇温し、約 15 分間加熱することで CdS 膜を成膜した。膜厚は 70 nm となるよう調整した。

CdS 膜を形成した検体上に、アルバック製スパッタ装置 (SH-450) を用いて ZnO 膜を成膜した。チャンバ内の到達真空度は 7×10^{-4} Pa とし、所定の成膜圧力になるように Ar を供給しながら ZnO 膜を形成した。ZnO ターゲットには住友金属製純度 3N ターゲットを用い、RF 電力を印加してスパッタを行った。ZnO 膜は、CdS 膜内に存在するボイドに起因する短絡を防止する目的で形成した。成膜諸条件は表 3.1.2 に示す。次に同スパッタ装置を用いて ZnO 膜上に透明導電膜を形成した。透明導電膜は SnO_2 濃度を 10wt% に調整した住友金属鉍山製スパッタターゲットをスパッタして形成した。ITO 膜は SnO_2 濃度を高めるとキャ

リア密度が増大して赤外線領域の反射が高くなるため、発電性能の観点では AZO、GZO に比べ不利となる¹⁸⁾¹⁹⁾。しかし、AZO や GZO に比べて導電率が高いことから、薄くても高い導電性が得られるため、材料費低減、生産性向上の観点で採用した。ITO 膜は ZnO 膜と同様に ITO ターゲットに RF 電力を印加してスパッタ法により形成した。諸条件は ZnO と併記して表 3.1.2 に示す。なお、それぞれの膜厚は 80 nm、200 nm とした。

表 3.1.2 ZnO 窓層および透明導電膜のスパッタ条件

	Thickness(nm)	Pressure (Pa)	Ar Flow (sccm)	Target size(inch)	Sputter power (W)
ZnO窓層	80	0.2	40	6	300
透明導電膜	200	0.2	40	6	300

取出し電極として、アルバック製抵抗加熱式蒸着装置 (EBH-6) を用いて NiCr、Al 積層膜を蒸着法で成膜した。到達真空度は 5×10^{-4} Pa とした。NiCr 合金ペレットを載せたタンゲステンボートを加熱し、ITO 膜表面に NiCr 膜を 25 nm マスク蒸着した。次いで、NiCr 膜と同様に Al 膜を 100 nm マスク蒸着した。図 3.1.4 に形成した太陽電池の外観を示す。有効面積は 0.12 m^2 とした。

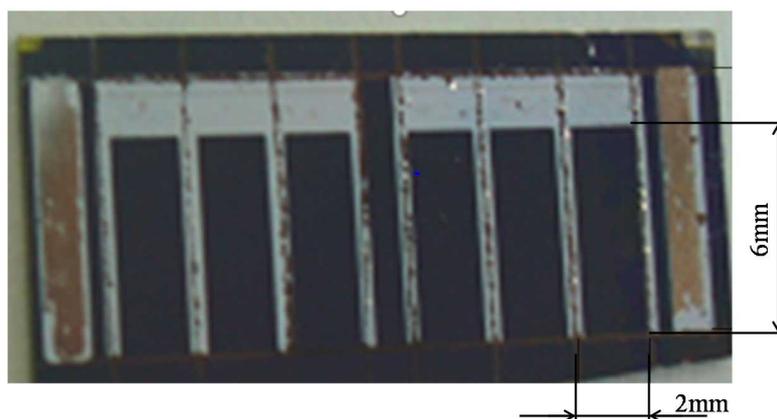


図 3.1.4 太陽電池素子の外観

3.2 CIGS 膜および CIGS 太陽電池特性評価方法

3.2.1 CIGS 膜および太陽電池素子の分析方法

Cu(In,Ga)Se₂膜中の Cu、In、Ga、Se 元素の膜厚方向の元素プロファイルは動的二次イオン質量分析法 (Dynamic SIMS) によって測定した。また、断面の膜構造は透過電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。Cu(In,Ga)Se₂ 膜表面の元素組成および結合エネルギーは X 線光電分光法 (XPS) で分析した。半導体膜のキャリア移動度、キャリア密度はホール効果測定装置を用いて評価した。

3.2.2 CIGS 太陽電池特性評価

太陽電池の発電性能評価は、日本付近の緯度の地上に降り注ぐ平均的な太陽光スペクトルを示す AM1.5G のスペクトルで 1000 W/m² の光を照射し、25°C の雰囲気下で測定を行うことが基準として定められている。一般には疑似太陽光スペクトルを照射するソーラーシミュレータを用いて太陽電池の発電特性を評価する。本研究においては、山下電装製 Xe ランプ TSS-80 を用いて電流密度-電圧 (J-V) 特性評価を行った。この J-V 特性から短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、変換効率 (η) を算出した。太陽光の各波長に対する短絡電流密度の大きさを反映したスペクトル感度特性は分光計器製外部量子効率測定装置 (CEP-25RR、分光計器製) を用いて評価した。

参考文献

- 1) J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Thin Solid Films* 556, 499 (2014).
- 2) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 567 (2014).
- 3) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 133, 223 (2015).
- 4) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 510 (2015).
- 5) J. Chantana, D. Hironawa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 24990 (2016)
- 6) J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157, 750, (2016)
- 7) A. Hultqvist, P. M. P. Salomé, V. Fjällström, M. Edoff, B. Aitken, K. Zhang, Y. Shi, K. Fullar, C. K. Williams, *Journal of Applied Physics* 114, 094501 (2013);
- 8) F. Kessler, D. Rudmann, *Solar Energy*, 77, 685 (2004)
- 9) T. Eisenbarth, R. Caballero, C. A. Kaufmann, A. Eicke, T. Unold, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20, 568 (2012)
- 10) 和田隆博監修「化合物薄膜太陽電池の最新技術」ジーエムシー出版 (2007)
- 11) T. Klinkert, B. Theys, G. Patriarche, M. Jubault, F. Donsanti, JF Guillemoles, D. Lincot, *J. Chem. Phys.* 145, 15, 154702(2016)
- 12) M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovolt, Res. Appl.* 13, 209 (2005)
- 13) U. Rau, H.W. Schock, *Appl. Phys. A* 69, 131 (1999).
- 14) X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, D. Guettler, A. Eicke, A.N. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.* 95, 261912-1 (2009)
- 15) Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 760 (1996)
- 16) Y. Ogawa, A.J. Waldau, T.H. Hua, Y. Hashimoto, K. Ito, *Appl. Surf. Sci.* 92, 232 (1996)
- 17) J. M. Mona, J. Herrero, *J. Electrochem, Soc.* 144, 11,4081 (1997)

- 18) J. N. X. Quiebras, G. C. Puente, G. R. Morales, O. Vigil, G. S. Rodriguez, A. M. Acevedo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 6, 727 (2006)
- 19) D. J. Chen, X. Liu, C. Ni, J. Hou, G. Zhao, Y. Zhang, X. Appl. Phys A. 117 (2), 815 (2014)

第4章 ウェット法で形成した Cd フリー太陽電池の特性

本研究では、軽量で柔軟な太陽電池を安価に提供するため、可撓性を有する SUS 基板を用いた^{1)~4)}ロール to ロール法で、高い変換効率を有する CIGS 太陽電池^{5)~8)}を形成することを目指した。本研究に先立ち、ロール to ロールに適した CIGS 光吸収層の成膜方法、すなわち多層膜溶融成長法^{8)~13)}を開発した。本章では、はじめに多層膜溶融成長法で形成した CIGS 薄膜へ CdS をバッファとして成膜して作製した太陽電池の特性を述べた後、Cd フリーバッファ層^{14)~19)}として Zn(O,S,OH)を成膜して作製した太陽電池の特性について述べる。

4.1 多層膜溶融成長法で形成する CIGS 太陽電池特性

多層膜溶融成長法で CIGS 膜を成膜する際のアニール温度 High T_{Aneal} を 638°C から 656°C まで変化させて、得られた CIGS 膜および太陽電池特性を分析し、評価した結果について述べる。実際の実験では T_{Aneal} は広く変化させてデータを取得しているが、本報では特に変化が顕著な 638°C から 656°C の温度範囲での実験結果を示す。基板には CIGS 中で不純物準位を形成する Fe の拡散を防止するため、Cr 層をバリア層として形成した SUS/Cr/Mo 基板^{7),8),20)~23)}を用いた。図 3.1.3 の成膜シーケンスに従って CIGS 膜を形成した後、NaF を蒸着して Na を熱拡散させた^{24),25)}。図 4.1.1 に得られた CIGS 光吸収層の断面 SEM 像を示す。図中 (a) は T_{Aneal} を 638°C、(b) は 647°C および (c) は 656°C として CIGS 膜を成膜した。断面像からいずれも CIGS 結晶粒径は大きく成長しているが、T_{Aneal} を高めることで結晶粒径は増大する傾向にある。特に 656°C の場合には裏面から表面まで貫通するほどに結晶粒は肥大化していることが確認できる。CIGS 太陽電池は膜厚方向の Ga 濃度分布 (GGI) をコントロールすることで深さ方向に E_g の 2 重傾斜構造を形成し、高い変換効率を得られることが報告されている^{27)~29)}。図 4.1.2 (a) にそれぞれの GGI グレーディングプロファイル、(b) に E_g グレーディングプロファイルを示す。(b) のグレーディングプロファイルは式 (1) に示す計算式を用いて計算した²⁶⁾。

$$E_g(x) [\text{eV}] = 1.044 + 0.735x - 0.223x(1 - x) \quad (1)$$

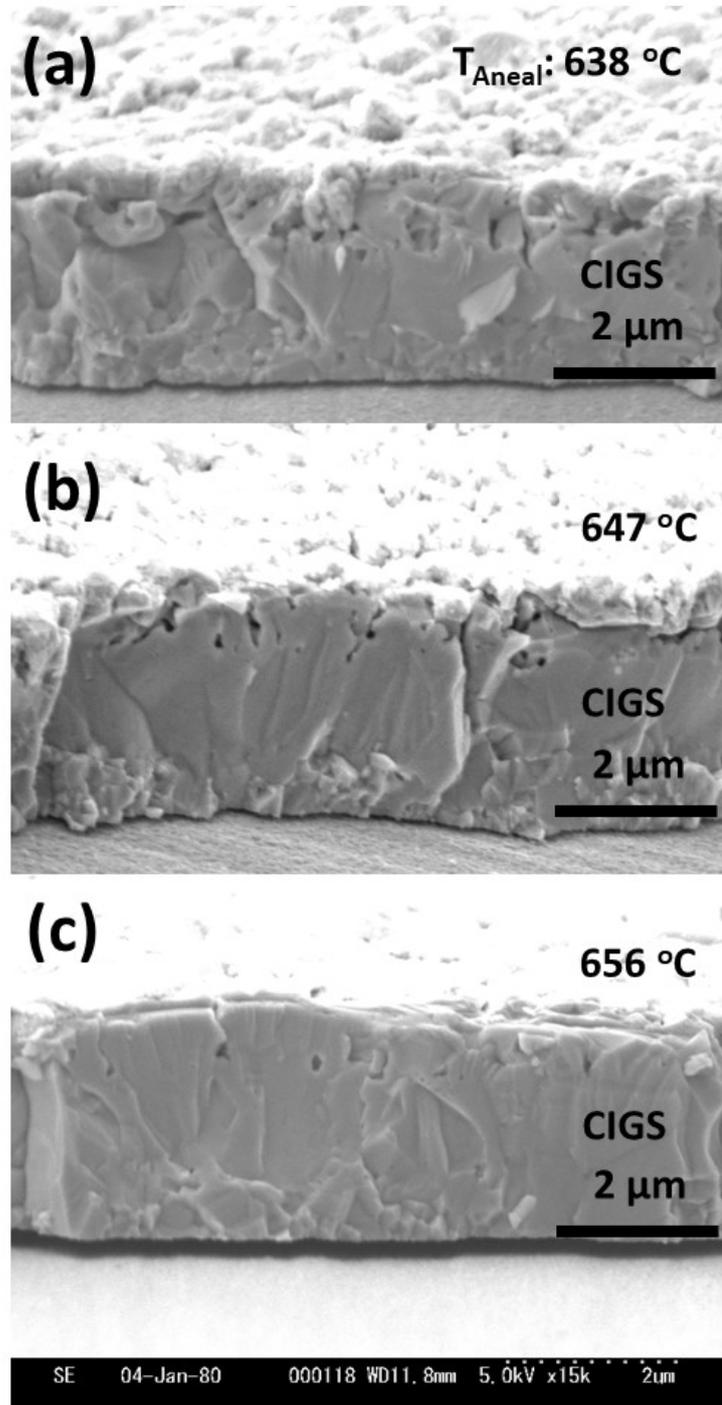


図 4.1.1 CIGS 光吸収層の断面 SEM 像⁴⁾

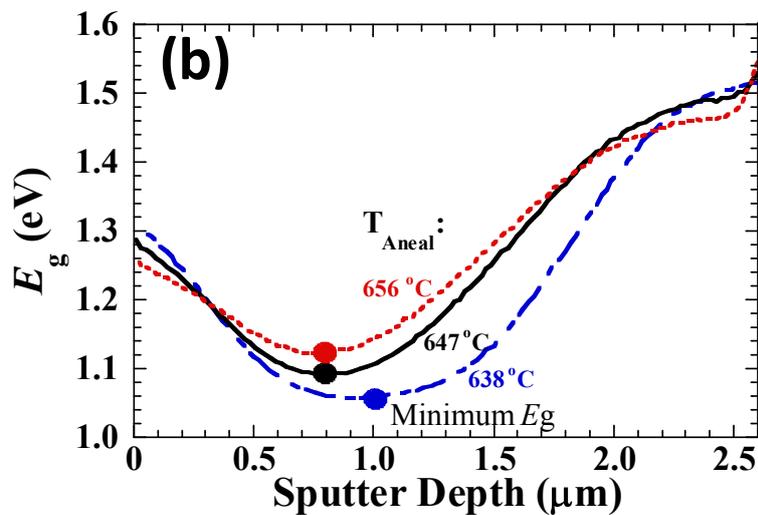
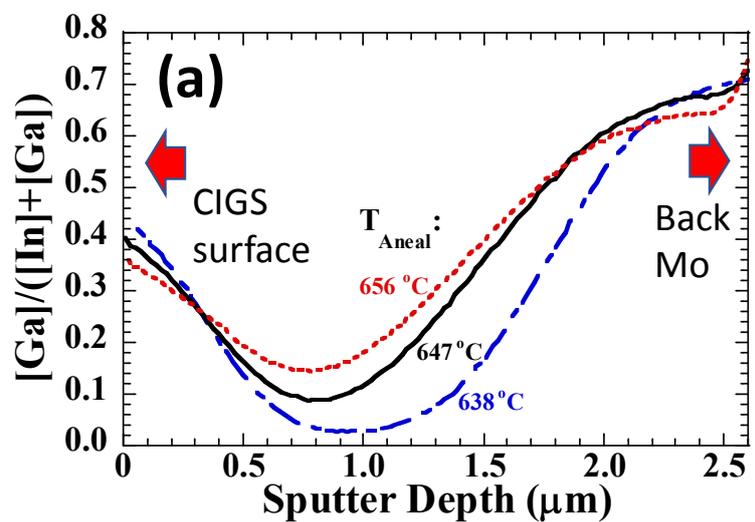


図 4.1.2 (a)CIGS 膜中の GGI プロファイル
および(b) E_g プロファイル⁴¹⁾

CIGS膜中のGGIプロファイルは、 T_{Aneal} を 638°C から 656°C まで高めることで元素の相互拡散が進み、ボトム部のGGIは大きく、CIGS表面側のGGIは小さくなっている。このGGIの増大に伴って、ボトム位置の E_g も上昇する。また、ボトム位置は、 T_{Aneal} が高い

ほどCIGS膜表面側に移動した。算出した (a) (b) (c) それぞれのボトム部の E_g は約1.05、1.08、1.12 eVである。また、CIGS表面側は T_{Aneal} を高くするほどGGIが低下しており、 E_g も減少した。ここで表面から約200 nmの平均 E_g を表面近傍 E_g と定義する。この表面近傍 E_g は V_{oc} に強い影響を与えることが報告されている³⁰⁾。

得られた CIGS 膜を KCN 水溶液でエッチング³¹⁾³²⁾した後、CdS、ZnO、ITO の各層および NiCr/Al 取出し電極を形成し、太陽電池素子 (SUS/BL/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ITO/NiCr-Al grid) を作製した (以降 CdS/CIGS 太陽電池)。得られた CdS/CIGS 太陽電池の J-V 特性を図 4.1.3 および表 4.1.1 に示す。

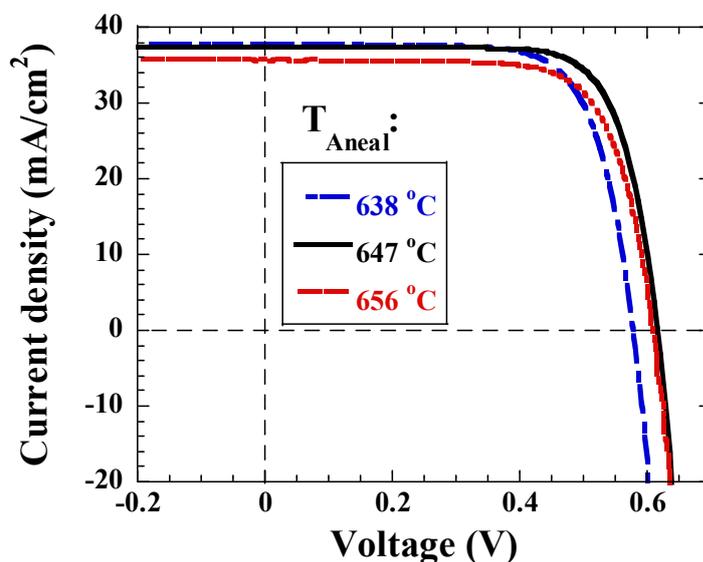


図 4.1.3 CdS/CIGS 太陽電池の J-V 特性⁴¹⁾

表 4.1.1 特性パラメータ⁴¹⁾

T_{Aneal} (°C)	Near-surface E_g (eV)	Minimum E_g (eV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	n	J_0 (mA/cm ²)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
638	1.28	1.05	38.0	0.580	72.8	16.1	1.69	6.81×10^{-8}	0.25	1000
647	1.26	1.08	37.6	0.623	74.9	17.6	1.59	1.12×10^{-8}	0.21	1370
656	1.23	1.12	36.1	0.620	73.0	16.4	1.67	3.03×10^{-8}	0.26	1120

図 4.1.3 に示すように T_{Aneal} を 656°C から 638°C まで低下すると J_{sc} は増大した。一方で、 V_{oc} は 0.58 V まで低下した。この現象を考察する。CIGS 膜表面近傍 E_{g} は図 4.1.2(b) から算出するとそれぞれ 1.23 、 1.26 、 1.28 eV と増加するため、単純には V_{oc} は単調に増加すると考えられる。ただし、図 4.1.1 の断面 SEM 像が示すように T_{Aneal} が 656°C から 638°C へ低下するにしたがって、CIGS 表面近傍の結晶粒径は小さくなっている。また、表面から約 $1\ \mu\text{m}$ に位置するボトム E_{g} の値に対し表面近傍 E_{g} があまりに高いと V_{oc} は低下すること、ボトム E_{g} の位置が表面に近いほど高い V_{oc} が得られることが報告されている³³⁾。以上から、多層膜溶融成長法において、 T_{Aneal} の増大により表面近傍の GGI は減少し E_{g} も減少するが、pn 接合部である表面近傍まで CIGS 結晶粒は大きく成長し欠陥が減少すること、ボトム E_{g} 位置およびボトム E_{g} と表面近傍 E_{g} の関係が適正化されたことで、 V_{oc} は $647\sim 656^{\circ}\text{C}$ 付近で最大化すると考えられる。一方で、電流密度 J_{sc} は T_{Aneal} を 638°C から 656°C へ増加すると 36.1 から $38.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ まで低下した。その理由は図 4.1.2(b) に示すボトム E_{g} が 1.05 から 1.12 eV に増大していることと関係がある。図 4.1.4(a) に太陽電池の外部量子効率 (EQE) の分光感度特性、(b) に波長毎の電流密度を積算した積算電流密度を示す。図 4.1.4(a) の EQE スペクトルから算出した CIGS 光吸収層の E_{g} は、 T_{Aneal} 638 、 647 、 656°C に対して、それぞれ 1.04 、 1.06 、 1.11 eV である。この CIGS 光吸収層の E_{g} は図 4.1.2 の E_{g} グレーディングプロファイルのボトム E_{g} の値とほぼ一致している。つまり、 1000 nm 以上の長波長光は CIGS 膜の表面から約 $1\ \mu\text{m}$ の位置にあるボトム E_{g} 位置で吸収され、ボトム E_{g} が低いほど電流密度が増大する。よって、 1000 nm を超える長波長領域の EQE は T_{Aneal} を $656\sim 638^{\circ}\text{C}$ に低下すると増加し、図 4.1.3 の J_{sc} および図 4.1.4(b) の積算電流密度を増大させる。結果として、 T_{Aneal} が 647°C の時に最適な E_{g} グレーディングプロファイルおよび表面近傍結晶が得られ、 17.6% という高い変換効率に到達したと考えられる。Jakapan らにより更に研究が進められ、現在では 18.6% まで変換効率は向上している。

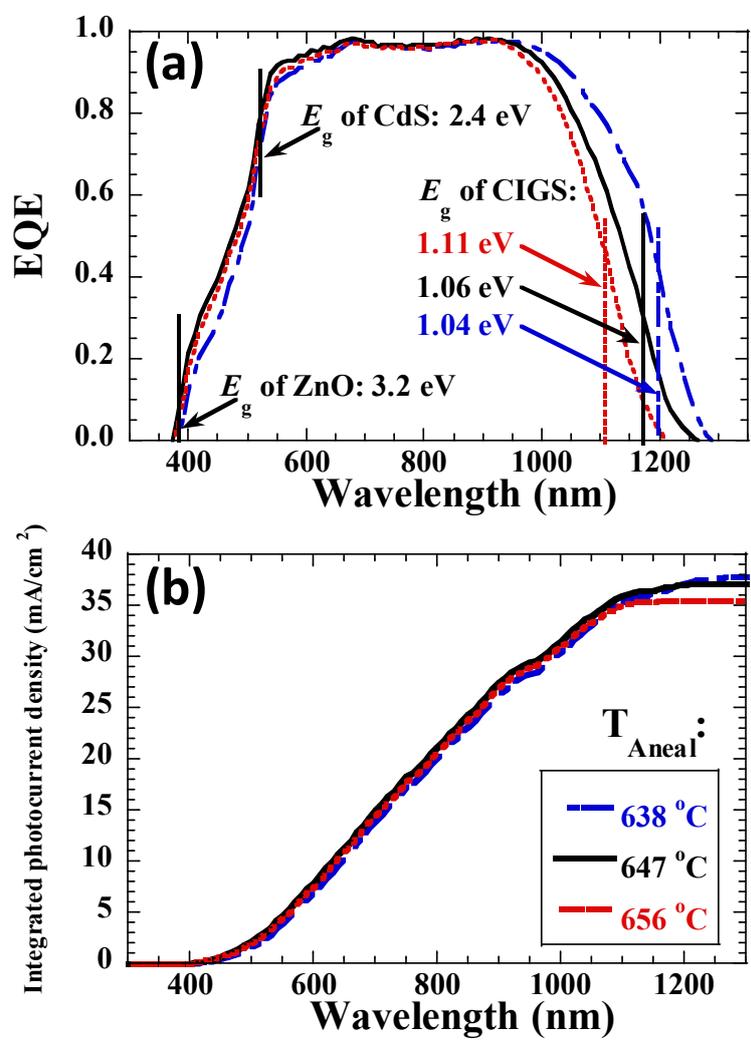


図 4.1.4(a) 太陽電池の分外部量子効率(EQE) および(b)波長毎の積算電流密度⁴¹⁾

4.2 Cd フリーバッファ層の成膜

表 4.2.1 に代表的な CIGS 太陽電池に用いるバッファ層と成膜方法を示す。現在、高い変換効率が報告されている Cd フリーバッファ層の成膜方法は、ウェット法とドライ法に大別される。ウェット法は CdS と同様に水溶液中の溶解度差を利用して、CIGS 膜上にバッ

ファ層を形成する方法で、ソーラーフロンティア社からバッファ層に Zn(O,S,OH)を用いて 22.3%という高い変換効率が報告されている³⁴⁾。ドライ法は、第 6 章で詳細に述べるが、一般に溶液を使わずに真空環境で乾式成膜する成膜方法の総称である。ドライ法にはスパッタ法、蒸着法、ALD (Atomic Layer deposition) 法、PLD 法などの形成方法が挙げられるが、高い変換効率はスパッタ法および ALD 法でバッファ層を形成した場合に得られることが報告されている。

表 4.2.1 Cd フリーバッファ層と成膜方法

Deposition method	Wet	Dry	
	CBD	Sputter	ALD
Material	Zn(S,O,OH) In(S,O,OH)	(Zn,Mg)O Zn(O,S)	(Zn,Mg)O Zn(O,S)
Efficiency(η)	22.3%	18.3%	18.7%
Institute(Company)	Solar Frontier ZSW	Helmholtz Center Berlin	Aoyamagakuin Univ. Uppsala Univ.

はじめに多層膜溶融成長法で作製した CIGS 膜上に、最も高い変換効率が報告されているウェット法で Zn(O,S,OH)バッファ層³⁴⁾を形成し、太陽電池特性を評価した。

SUS 基板の上に Cr/Mo/CIGS を形成した後、シアン化カリウム (KCN) 水溶液に浸漬し CIGS 膜表面をエッチング処理し、低温アニール処理を施した。得られた検体へバッファ層として CdS および Cd フリーバッファ層として Zn(S,O,OH) 膜を形成した。Zn(O,S,OH) 成膜には ZnSO₄ (0.16 mol/L)、アンモニア (14.8 mol/L)、チオアセトアミド (0.03 mol/L) 溶液を作製後、混合した水溶液を用いた。調整した溶液中に CIGS 検体を投入して 30 s 経過後、67°C に設定したウォーターバスヘビーカーごと浸漬し、約 15 分間加熱して Zn(S,O,OH) 膜を形成した。成膜後、純水で表面を洗浄した後エアブローを行って乾燥した。

4.3 Cdフリーバッファを用いた太陽電池特性

4.2 項で形成した SUS/Cr/Mo/CIGS/Zn(O,S,OH)膜上に ZnO、ITO、NiCr/Al 取出し電極を形成し、太陽電池素子 (SUS/BL/Mo/CIGS/Zn(O,S,OH)/ZnO/ITO/NiCr-Al grid) を作製した。CIGS 層には 4.1 項で最適化した T_{Aneal} を 647°C として成膜した CIGS 膜を用いた。Zn(O,S,OH)をバッファ層に用いた Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池では、太陽電池に光を照射すると変換効率が向上する光照射 (Light Soaking : LS) 効果が報告されている^{35)~37)}。よって、AM1.5 の疑似太陽光を室温 (25°C) で 120 分間、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 照射して、太陽電池特性を評価した。図 4.3.1 に Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池の LS 前後の J-V 特性を、表 4.3.1 に性能パラメータを示す。

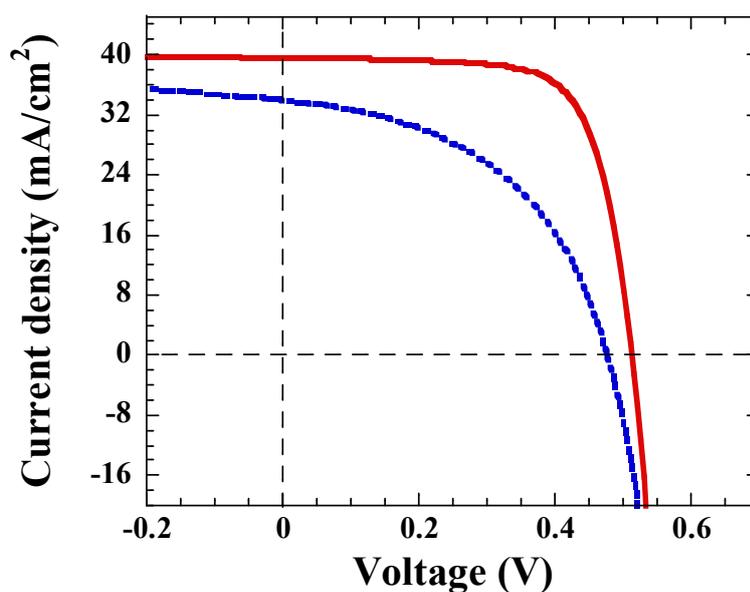


図 4.3.1 Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池の LS 前後の J-V 特性⁴¹⁾

表 4.3.1 太陽電池光電変換性能パラメータ⁴¹⁾

LS process	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	n	J ₀ (mA/cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	R _{SH} (Ω.cm ²)
Before	34.0	0.50	50.0	8.5	3.11	7.97x10 ⁻⁵	0.16	76
After	39.6	0.52	72.0	14.8	1.81	6.26x10 ⁻⁷	0.16	850

得られた Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池の変換効率ηは 8.5%と比較的低い値を示した。一方で報告されているような LS^{37),38)}を行うと V_{oc}、FF、J_{sc}のすべてのパラメータが向上し、ηは 14.8%に達した。LS による J_{sc}の増大要因を調査するため、EQE 分光感度を測定した。図 4.3.2 に EQE 分光感度特性を、図 4.3.3 に波長に対する積算電力密度を示す。LS を行うと EQE が大幅に増大していることがわかる。この EQE は 387 nm 以下の短波長および 1169 nm 以上の長波長は ZnO の E_g(3.2 eV)および CIGS の E_g(1.06 eV)により制限され、ほぼ 0 となる。CdS をバッファ層に用いた場合と比較すると、CdS が光吸収する波長 520 nm 付近では光学損失がほとんどない。よって、CdS/CIGS 太陽電池と比較すると Zn(O,S,OH) /CIGS 太陽電池では J_{sc}が増大し、その値は 39.6 mA/cm²まで達した。更に、図 4.3.4 にソーダライムガラス上に成膜した Zn(O,S,OH)薄膜の LS プロセス前後における光子エネルギー(hν)と (αhν)² の関係を示す。なお、α は光吸収係数、h はプランク定数、ν は振動数である。Zn(O,S,OH)の E_g は(αhν)² プロットの一次近似直線を外挿して x(hν)軸との交点の値から推定した。推定した LS プロセス前の E_g が 3.82 eV であったのに対し、LS 後には E_g は 3.7 eV まで減少している。ここで、Zn(O,S)膜において[S]/([S]+[O])比が 0.70~0.75 の場合、Zn(O,S)の E_g は 3.79 eV であることが報告されている。したがって、LS プロセス前の Zn(O,S,OH)の E_g は 3.82 eV であるため、[S]/([S]+[O])比は 0.70~0.75³⁹⁾より高いと推定できる。CIGS 太陽電池において、CIGS 層とバッファ層の伝導帯オフセット(CBO)は 0~0.3 eV 程度バッファ層が高い “Spike” 型が最適であると報告されている⁴²⁾。また、Zn(O,S)膜では [S]/([S]+[O])=0.6⁴⁰⁾のとき、CIGS との CBO は”spike”となり値は 0.2~0.3 eV であると報告されている。よって、LS 前の Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池変換効率が 8.5%と低いのは CBO が大きすぎるためと考えられる。

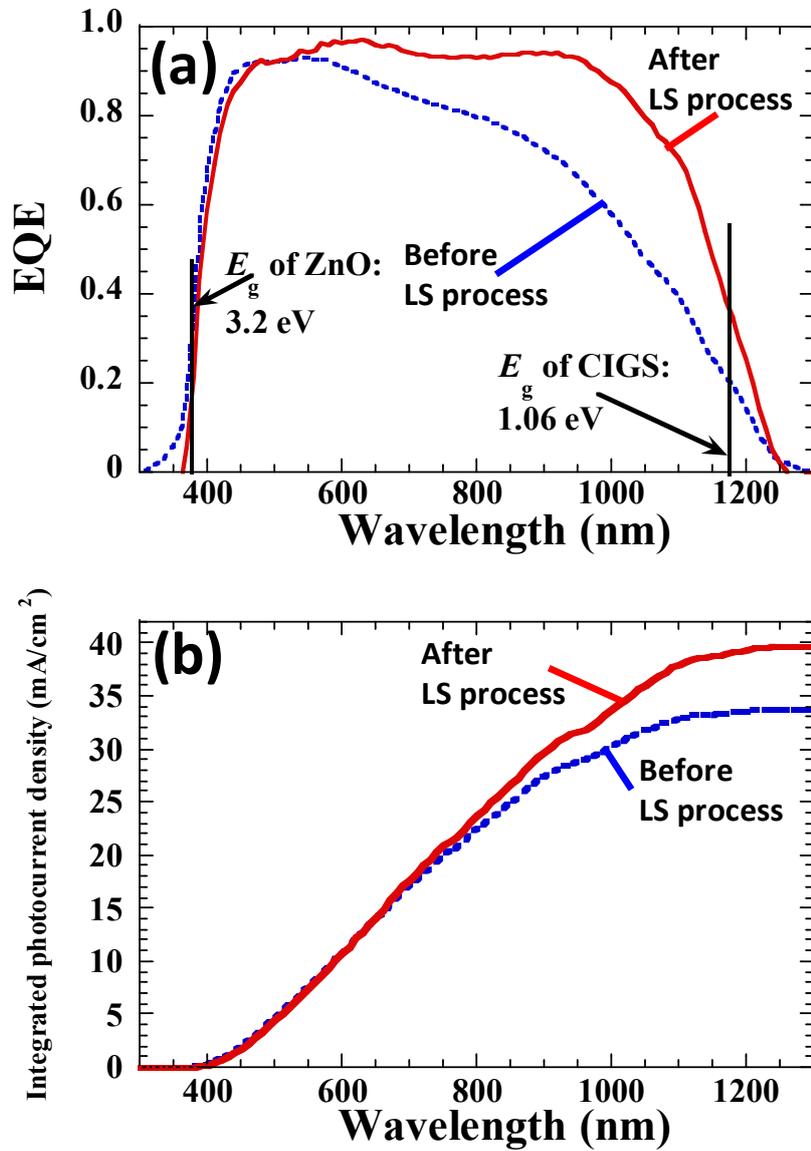


図 4.3.2(a) Zn(O,S,OH) / CIGS 太陽電池の外部量子効率(EQE) および (b)波長毎の積算電流密度⁴⁾

一方で光を照射すると Zn(O,S,OH)の E_g は低下しており、Zn(O,S,OH)/CIGS 界面の CBO は減少し良好な界面状態が形成されたことで、飽和電流密度および理想係数が低下し、

太陽電池特性は向上したと考えられる。その結果、Cdフリーで $\eta=14.8\%$ と高い変換効率を有するフレキシブル太陽電池が得られたと考えられる。

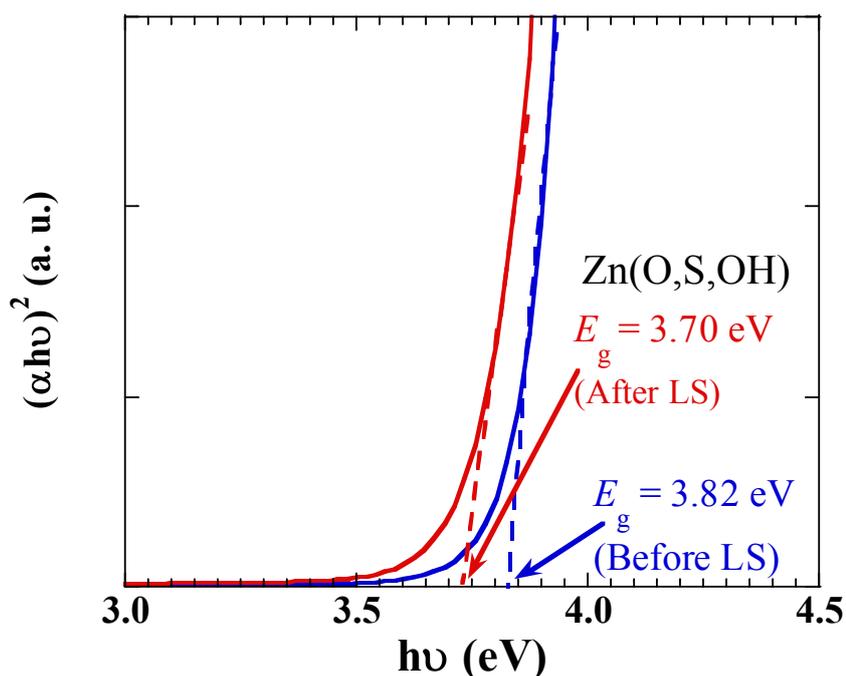


図 4.3.3 Zn(O,S,OH)膜の $(h\nu)$ と $(\alpha h\nu)^2$ の関係⁴¹⁾

4.4 まとめ

多層膜溶融成長法においてCIGS成膜時の基板温度を制御してCIGS膜内のGGIおよび E_g の最適な2重傾斜プロファイルを有するフレキシブルCIGS薄膜を形成した。その結果、フレキシブルCdS/CIGS太陽電池において17.6%という高い変換効率を得た。CIGSのアニール温度 T_{Anaal} を 656°C まで高くするとCIGS表面近傍まで結晶は成長し肥大化するが、CIGS膜内の最小 E_g と表面近傍 E_g の差が大きすぎると V_{oc} は減少に転じる。 J_{sc} は最小 E_g が小さいほど電流値が増大することがわかった。基板温度 647°C において、最適なCIGS膜が得られ、表面 E_g は 1.26 eV 、最小 E_g を 1.08 eV であった。

最適化した CIGS 膜上に Zn(O,S,OH)をバッファ層に用いた Cd フリー太陽電池を形成し、太陽電池特性を評価した。その結果、初期変換効率は 8.5%と低い値であったが、光照射を行うことで 14.8%まで変換効率は向上した。この要因は形成初期においては Zn(O,S,OH)/CIGS 界面の CBO が高すぎるために低効率となるが、光照射により Zn(O,S,OH) の E_g は減少し、CBO が改善するため、電子取出し効率が向上、キャリア再結合が減少したためと考察した。

参考文献

- 1) A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesh, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagedorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Nat. Mater.* 12, 1107 (2013)
- 2) A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesh, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, S. Nishiwaki, Y.E. Bilger, A.N. Tiwari, *Nat. Mater.* 10, 857 (2011)
- 3) F. Pianezzi, A. Chirila, P. Bloesch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, A.N. Tiwari, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20, 253 (2012)
- 4) J. Chantana, D. Hironawa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 24, 990 (2016)
- 5) P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla, *Status Solidi RRL* 9, 28 (2015)
- 6) P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Phys. Status Solidi RRL* 10, 583 (2016)
- 7) R. Kamada, T. Yagioka, S. Adachi, A. Handa, K.F. Tai, T. Kato, H. Sugimoto, *The 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1287 (2016).
- 8) J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25, 996 (2017).
- 9) J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto, *Thin Solid Films*, 556, 499 (2014)
- 10) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 567 (2014)
- 11) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 133, 223 (2015)
- 12) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 510 (2015)
- 13) B. Li, J. Li, L. Wu, W. Liu, Y. Sun, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* 627, 1 (2015)
- 14) T. Kobayashi, J.L.K. Zacharie, T. Kato, H. Sugimoto, T. Nakada, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 24, 389 (2016)
- 15) T. Nakada, M. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L165 (2002).
- 16) A. Ennaoui, M. Bar, J. Klaer, T. Kropp, R. Saez-Araoz, M. Ch. Lux-Steiner, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14, 499 (2006)

- 17) K. Nakashima, T. Kumazawa, T. Kobayashi, T. Nakada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51,10NC15 (2012)
- 18) C. Platzer-Bjorkman, T. Torndahl, D. Abou-Ras, J. Malmstrom, J. Kessler, L. Stolt, *J. Appl. Phys.* 100, 044506 (2006)
- 19) M. Powalla, B. Dimmler, Scaling up issues of CIGS solar cells, *Thin Solid Films* 361, 540 (2000)
- 20) T. Eisenbarth, R. Caballero, C.A. Kaufmann, A. Eicke, T. Unold, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20, 568 (2012).
- 21) R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogon, O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films*, 517, 2415 (2009).
- 22) W. Thongkham, A. Pankiew, K. Yoodee, S. Chatrathorn, *Sol. Energy* 92,189 (2013).
- 23) K. Herz, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, J. Schneider, A. Schulz, U. Schumacher, *Thin Solid Films* 403, 384 (2002)
- 24) U. Rau, H.W. Schock, *Appl. Phys. A* 69, 131 (1999).
- 25) X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, D. Guettler, A. Eicke, A.N. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.* 95, 261912-1 (2009)
- 26) S. Han, F.S. Hasoon, J.W. Pankow, A.M. Hermann, D.H. Levi, *Appl. Phys. Lett.*,87, 151904-1 (2005)
- 27) A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M.H. Bode, A. Franz, A.L. Tennant, M.A. Contreras, R. Noufi, D.G. Jensen, A.M. Hermann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 41/42 24 (1996).
- 28) A. Chirila, D. Guettler, P. Bloesch, S. Nishiwaki, S. Seyrling, S. Buecheler, R. Verma, F. Pianezzi, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, R. Ziltener, D. Bremaud, A.N. Tiwari, *Conference Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic, Specialists Conference*, 656 (2010)
- 29) M. Gloeckler, J.R. Sites, Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films* 66, 1891 (2005)
- 30) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto, *Thin Solid Films* 582, 7 (2015)
- 31) Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 760 (1996)
- 32) Y. Ogawa, A.J. Waldau, T.H. Hua, Y. Hashimoto, K. Ito, *Appl. Surf. Sci.* 92, 232 (1996)
- 33) J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157, 750 (2016)
- 34) T. Kobayashi, T. Kumazawa, Z. Jehl, T. Nakada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 123, 197 (2014)
- 35) K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, H. Takeshita, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 277 (1997).

- 36) T. Nakada, K. Furumi, A. Kunioka, IEEE Trans. Electron. Dev. 46 2093(1999)
- 37) T. Nakada, T. Kobayashi, T. Kumazawa, H. Yamaguchi, IEEE J. Photovolt. 3461 (2013)
- 38) T. Nakada, M. Mizutani, Proceeding of the 28th IEEE, Photovoltaic Spec. Conf, 529 (2000)
- 39) D. Hariskos, R. Menner, P. Jackson, S. Paetel, W. Witte, W. Wishmann, M. Powalla, L. Burkert, T. Kolb, M. Oertel, B. Dimmler, B. Fuchs, Prog. Photovolt. Res. Appl. 20, 534 (2012)
- 40) T. Kobayashi, H. Yamaguchi, T. Nakada, Prog. Photovolt. Res. Appl. 22, 115 (2014)
- 41) S. Teraji, J. Chantana, T. Watanabe, T. Minemoto, J. Alloys Comp. 756, 111 (2018)
- 42) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, Y. Hamakawa, J. Appl. Phys. 89, 12, 8327 (2001)

第5章 ウェット法で形成した Cd フリーバッファ層の課題

前章ではロール to ロールで光吸収層を成膜するために開発した多層膜溶融成長法^{1)~6)}で形成した CdS/CIGS 太陽電池において、世界最高レベルの高い変換効率が得られること、更に Cd フリーな Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池においても LS を行うことで高い変換効率が得られることを示した^{7)~11)}。一方で LS により変換効率が向上することは、安定状態と準安定状態が存在することを意味するため、実用上問題を生じる可能性がある。

5.1 本章の目的

本章では、ウェット法で形成する Cd フリーバッファ層を用いた太陽電池の LS 時および LS 停止後の太陽電池特性の変化に着目し、軽量、柔軟、安価な太陽電池への適合性を見極めるために行った研究内容について述べる。

5.2 実験方法

前章と同様に SUS/Cr/Mo 基板上に多層膜溶融成長法で CIGS 膜を形成後 CBD 法で Zn(O,S,OH) を成膜し、SUS/Cr/Mo/CIGS/Zn(O,S,OH)/ZnO/ITO/NiCr-Al-grid 構造の CIGS/Zn(O,S,OH)太陽電池を作製した。得られた太陽電池の J-V 特性を AM1.5 照射強度 100 mW/cm² の疑似太陽光を照射しながら、一定時間毎に J-V 特性を計測し、LS 時の変換効率の変化を調べた。光照射を停止して暗中に保管した後の変換効率 η 、Voc、Jsc、FF および並列抵抗成分 Rsh、直列抵抗成分 Rs を保管時間毎に測定し、暗放置時の光起電力パラメータの推移を調べた。また、Zn(O,S,OH)と同様に CIGS 膜を形成後 CBD 法で In(O,S,OH)膜を成膜した。In(O,S,OH)膜は、チオアセトアミド (0.30 mol/L)、InCl (0.005 mol/L) 溶液を混合し、500mL ビーカーに混合溶液を 200ml 調整した。溶液中に CIGS 検体を投入し、30 s 待った後、67°C に設定したウォーターバスへビーカーごと浸漬し約 15 分間加熱して In(O,S,OH)膜を得た。成膜後、純水で表面を洗浄した後エアブローを行い乾燥した。

次に、太陽電池素子各層の LS 時および LS 終了時からの抵抗値の変化を層ごとにガラス基板上に成膜して調査した。特に Zn(O,S,OH)膜は安定して連続膜を形成できておらず、抵抗値の測定が困難であった。よって、図 5.2.1 に示すようにガラス基板上に ITO 電極をパ

ターン形成した後、CBD 法で Zn(O,S,OH) 膜を形成し、更に Zn(O,S,OH) /CIGS 太陽電池を形成するのと同条件で ZnO 膜をパターン形成した。ITO で形成した電極間距離は 0.2 mm とし、電極間に 0.5 V の電圧を印加した状態で LS 時および LS 終了後の抵抗値変化を測定した。なお、測定結果は記載しないが、ITO および ZnO もそれぞれガラス基板の上に薄膜を形成し、LS 時および LS 終了後の抵抗値変化を測定したが、変化がないことを確認している。 Zn(O,S,OH) の組成および元素の結合状態は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、赤外分光法 (Infrared Spectroscopy: IR)、誘導結合プラズマ分析法 (Inductive Coupled Plasma: ICP) で測定した。それぞれの分析は図 5.2.2 に示すような試験体を用意して測定した。

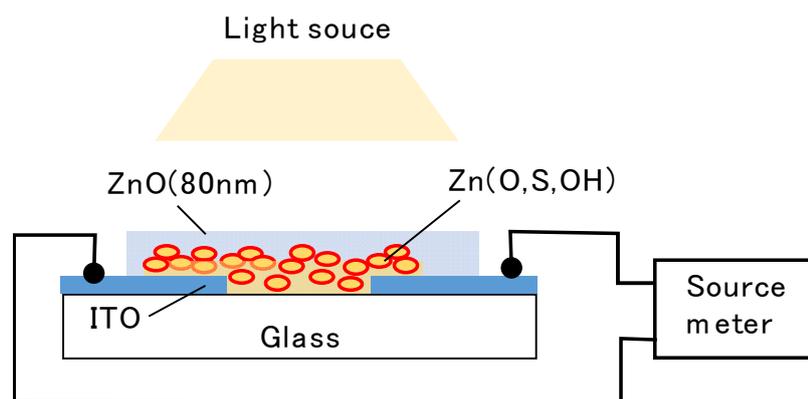


図 5.2.1 Zn(O,S,OH) の LS 時抵抗変化測定方法

5.3 Zn(O,S,OH) /CIGS 太陽電池における光照射挙動

Zn(O,S,OH) /CIGS 太陽電池に 25°C に基板温度をコントロールしながら疑似太陽光を照射し続け、一定時間毎に J-V 特性を評価した。その後 50 分経過時点で疑似太陽光の照射を停止し、暗室放置して一定時間毎に光を照射し J-V 特性を測定した。図 5.3.1 に変換効率の推移を、図 5.3.2 に LS を行ったときの J-V 特性、表 5.3.1 に性能パラメータを示す。

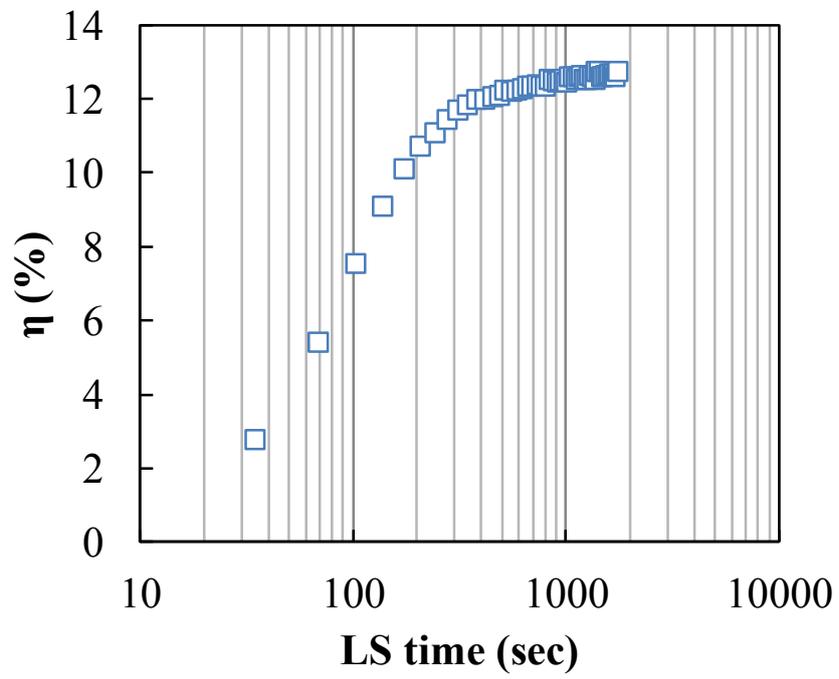


図 5.3.1 LS 時の変換効率の推移

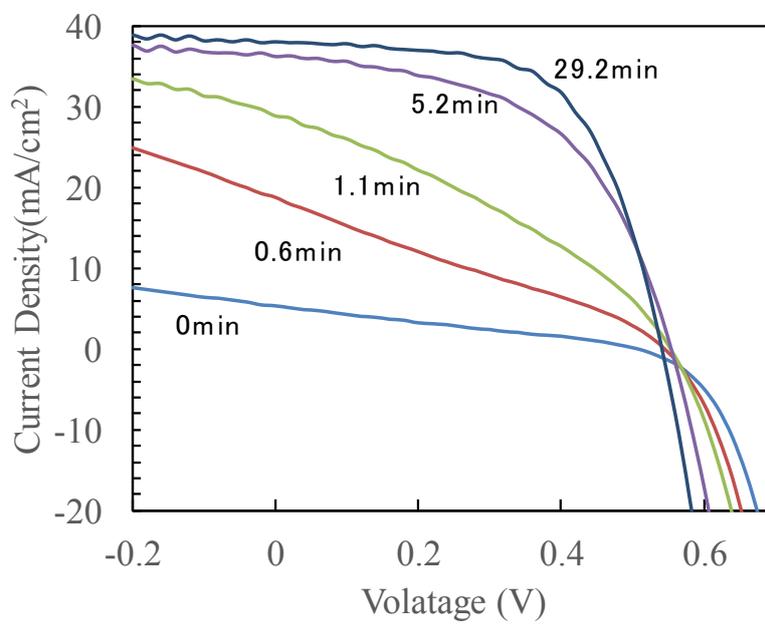


図 5.3.2 LS 時の J-V 特性の推移

表 5.3.1 LS 時の太陽電池性能パラメータ

LS Time (Min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	Rs (Ω/cm ²)	Rsh (Ω/cm ²)	η(%)
0.0	5.3	0.51	26.4	4.3	113.3	0.7
0.6	18.8	0.55	26.9	2.8	35.8	2.8
1.1	28.8	0.55	33.8	2.4	33.6	5.4
3.5	36.2	0.55	53.2	1.5	119.0	10.7
5.2	37.3	0.55	56.8	1.4	164.1	11.7
10.4	37.4	0.55	59.9	1.2	198.3	12.2
29.2	38.0	0.54	61.8	1.1	476.0	12.7

ηは初期 1%であったが、LS 開始と共に徐々に上昇を続け、30 分で 12.7%まで向上した。図 5.3.1 および表 5.3.1 より Voc の変化は小さいが、Jsc、Rs、Rsh が大きく変化していることがわかる。図 5.3.3 に電池の直列抵抗 Rs と変換効率ηおよび図 5.3.4 に並列抵抗 Rsh とηとの関係を示すが、本結果より Rsh よりも Rs とηとの相関が高いことがわかる。

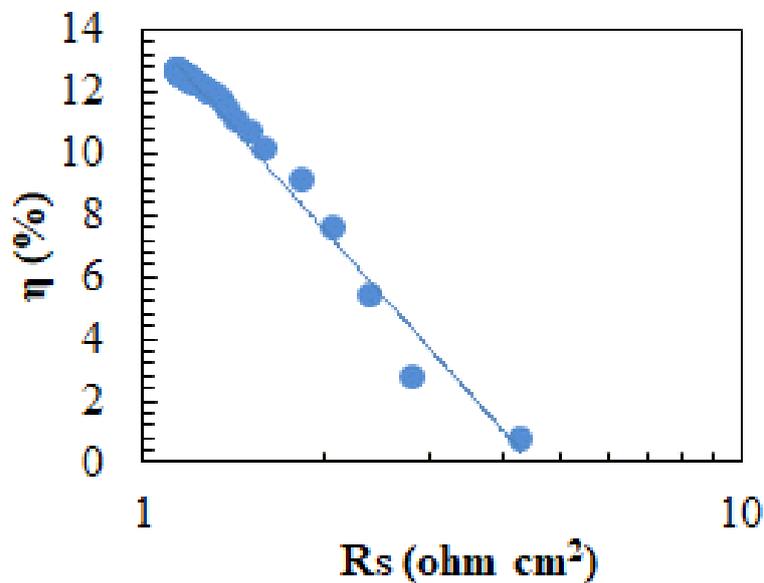


図 5.3.3 Rs と変換効率の関係

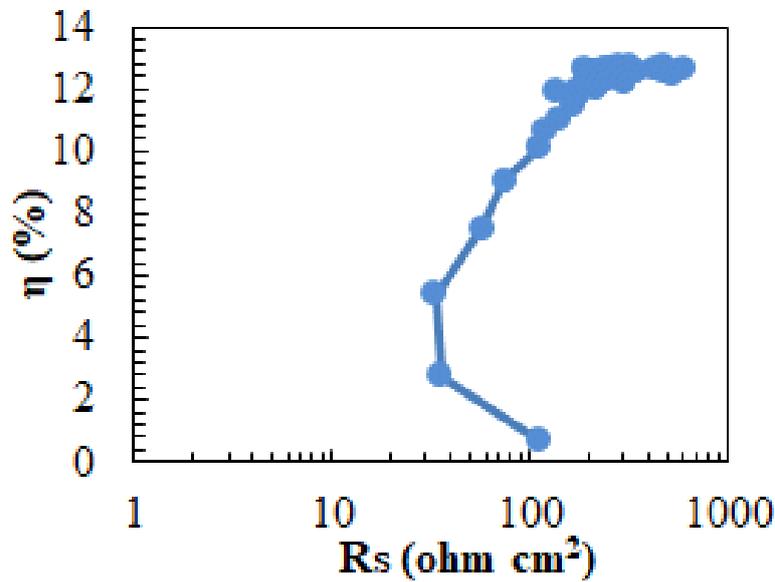


図 5.3.4 Rsh と変換効率の関係

よって、LS における変換効率の上昇は直列抵抗 R_s の減少が大きく影響していると考えられる。次に 50 分間 LS を行った後、LS を停止した。なお LS を停止すると常温常湿の暗室環境となる。図 5.3.5 に η の推移を示す。 η は初期には 1% であったが前述のように LS 開始と共に上昇し 50 分後には変換効率は 11% を超えた。しかし、LS を停止すると約 10 分で 3% まで変換効率は低下した。図 5.3.6 にはバッファ層に $\text{In}(\text{O,S,OH})$ を用いた $\text{In}(\text{O,S,OH})/\text{CIGS}$ 太陽電池を作製し、同様に LS を行い、LS を停止してからの η の推移を測定した。

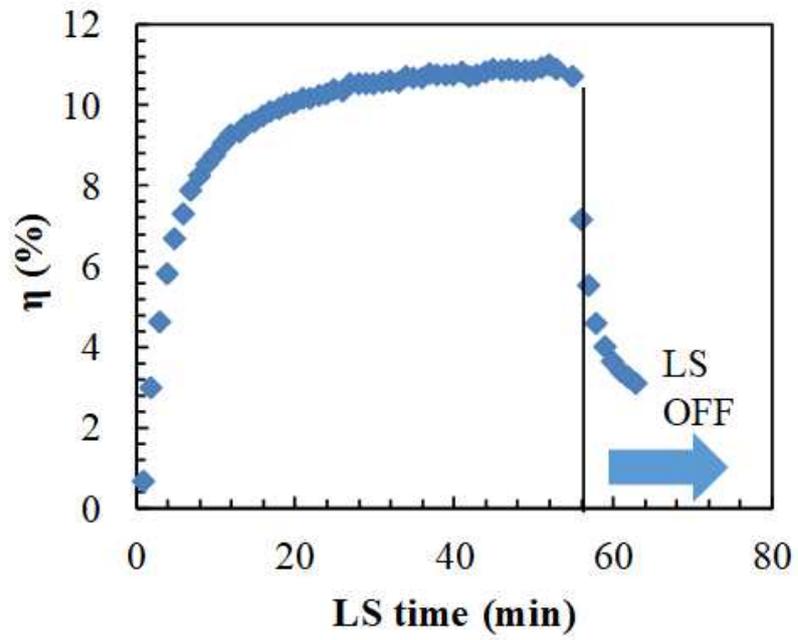


図 5.3.5 Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池における LS および LS 停止後変換効率推移

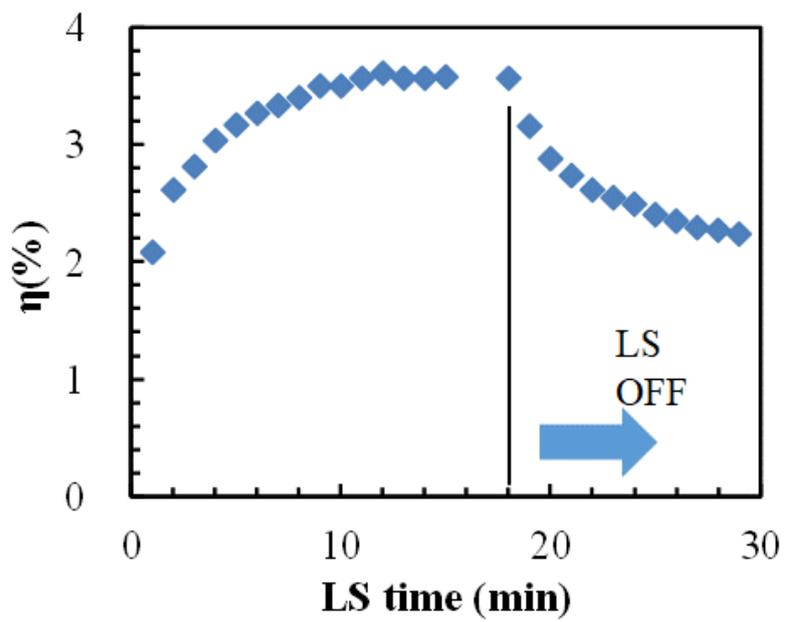


図 5.3.6 In(O,S,OH)/CIGS 太陽電池における LS および LS 停止後変換効率推移

図 5.3.6 に示したように In(O,S,OH)/CIGS 太陽電池においても LS を開始してから η は向上し、一定時間経過後に η の上昇は飽和した。更に LS を停止すると変換効率は 10 分程度で初期変換効率まで低下した。以上のように、図 5.3.5、図 5.3.6 には極端な一例を示したが、高い変換効率が報告されているウェット法で成膜するバッファ層を用いた太陽電池は、LS により変換効率が向上する一方で、LS を終了すると可逆的に変換効率は低下することがわかる。

図 5.3.7 に異なる湿度環境の暗室の放置した際の Zn(O,S,OH)/CIGS 変換効率 η の推移を示す。常温常湿中では典型的には η が約 8 時間で半減し、24 時間で元の変換効率に戻るが、更に高湿の 30°C90%RH 環境に放置した場合には η は更に短時間で低下した。一方で、ガラスを用いて太陽電池が水分と触れないようにガラスを用いて封止した試験体では、変換効率の低下は見られなかった。以上のように LS を行うと変換効率 η は上昇するが、大気中の湿度の影響により暗室放置すると η は低下することがわかった。

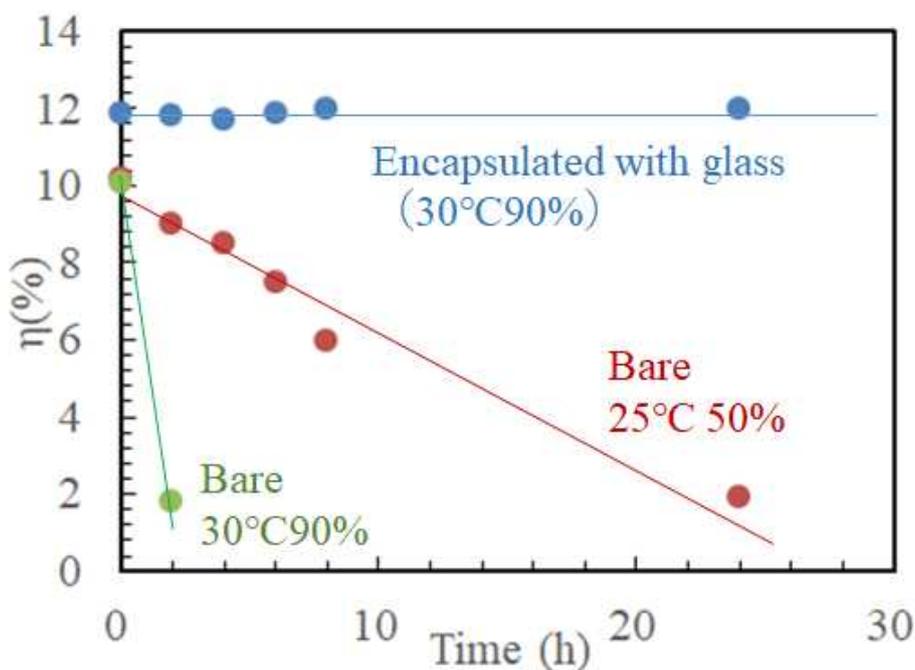


図 5.3.7 異なる湿度環境の暗室に放置した際の変換効率の推移

このように屋外での実使用を考えると、Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池は夜間には変換効率が低下してしまい、変換効率が飽和するまでに 2 時間程度を要するため、期待通りの発電量が得られない。一般に、CIGS 太陽電池はガラスまたは 40°C90%RH での水蒸気透過率が 10^{-5} g/(m²/day) 以下の高い水蒸気ガリア性を有するガスバリアフィルムで封止されているため実用上問題はない。しかし、ガラスは剛直であるし、高いガスバリア性を有するフィルムは非常に高価であるため、軽量で柔軟な太陽電池を安価に提供することは困難と考えられる。

5.4 Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池の LS による変換効率変化の要因

直列抵抗 R_s は CIGS 膜内部で励起された電子が陰極まで到達する間に感じる抵抗であって、各層の電気抵抗（キャリア密度・電子移動度）や層間のエネルギー障壁によって決まる。一方、並列抵抗 R_{sh} は CIGS 内部およびバッファ層/CIGS 層界面における再結合とリーク電流によって決まる。 η は R_s と強く相関している一方で、 R_{sh} とは相関が弱いことを 5.3 項で示した。次に LS 時および LS 終了後の R_s の変化要因を調査するため、太陽電池各層の LS 時の抵抗値変化を測定した。図 5.4.1 に 5.2 項記載の ZnO/Zn(O,S,OH)/ITO 積層膜へ LS を行うことで Zn(O,S,OH)膜の抵抗値変化を測定した結果を示す。ZnO および ITO は光照射による抵抗値変化が起こらないことを事前に確認した。Zn(O,S,OH)膜は光照射と共に抵抗値が緩やかに減少することがわかる。また、LS を OFF し暗中放置すると Zn(O,S,OH)膜の抵抗値は上昇することがわかる。

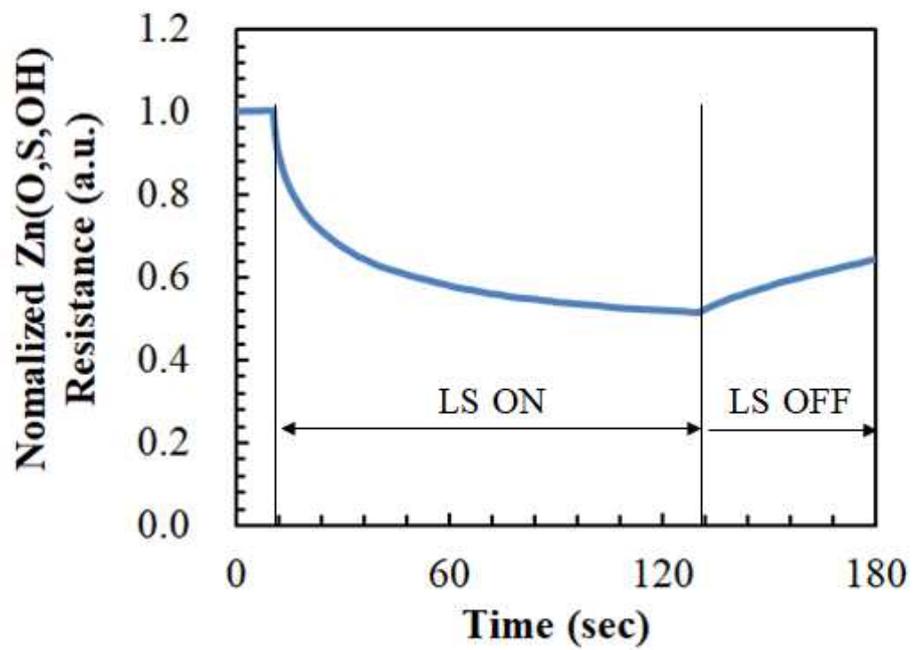


図 5.4.1 Zn(O,S,OH)膜の LS 時の抵抗値変化

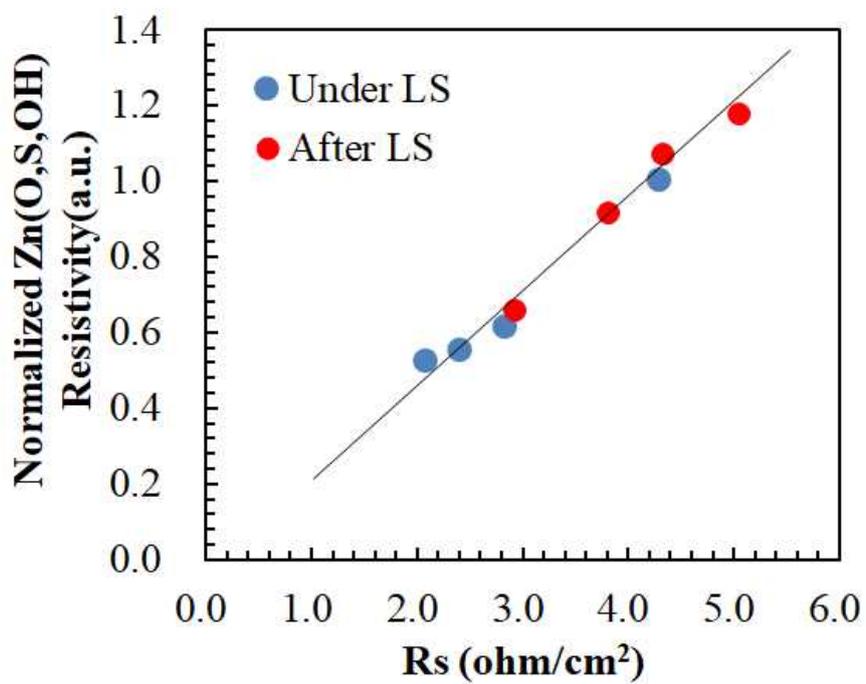


図 5.4.2 LS 時および LS 停止後の太陽電池の R_s と Zn(O,S,OH)の抵抗の関係

さらに、図 5.4.2 に Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池および ZnO/Zn(O,S,OH)/ITO 積層膜に LS を行い、一定時間毎に測定したそれぞれの抵抗値の関係を示す。LS 開始と共に太陽電池の R_s と Zn(O,S,OH)の抵抗値は低下し、 R_s の変化と Zn(O,S,OH)の変化には 1 次の相関があることがわかる。また、LS 停止後の Zn(O,S,OH)の抵抗値と R_s にも同様に一次の相関があることから、可逆変化であることがわかる。以上より、LS 時の η の向上は LS による Zn(O,S,OH)膜の抵抗値低下によることがわかる。逆に暗中放置時の変換効率の低下は Zn(O,S,OH)膜の抵抗値の上昇によると言える。

次に、LS 時の抵抗変化の要因について考察する。まず、Zn(O,S,OH)は本来 $E_g=3.4$ eV の半導体であり、光を吸収して電子とホールを生成するため、移動度が高い。よって、キャリアの再結合が少なければ、膜中にキャリアが増大するため、光照射により抵抗値は低下すると考えられる。この低下速度が水分により影響を受けていると考察した。表 5.4.1 に生成したキャリアの LS 前後の Zn(O,S,OH)膜の ICP 法による組成分析結果を示す。また、表 5.4.2 に XPS 分析により得られた ZnO、Zn(OH)₂ の濃度を示す。表 5.4.1 に示すように LS 前後で O、S、Zn の組成比率はほとんど変化していないことがわかる。また、表 5.4.2 より ZnO、Zn(OH)₂ 濃度の低下も見受けられない。Zn(O,S,OH)の抵抗変化には水分の離脱が関係していることは図 5.3.5 から明らかであるが、LS を行うことでの膜中の Zn(OH)₂ 濃度が減少、および多湿暗中での Zn(OH)₂ が増大も観察できなかった。LS を行うと膜中の Zn(OH)₂ が分解・脱水するとの報告¹⁰⁾もあるが、LS 前後における OH/(O+OH)比の減少は確認できないことに加え、Zn(OH)₂ の分解温度¹¹⁾125°C よりも十分低い温度による加熱においても抵抗値変化が観察されている。以上より、Zn(O,S,OH)の抵抗値を変化させる要因は Zn(OH)₂ の分解によって生じた水分ではなく、結晶粒界やダングリングボンドに吸着した水分であると推定した。水分の吸着による Zn(O,S,OH)膜の抵抗値の増大は、吸着した水分により膜内に OH 基が生成し、バッファ層中でキャリアの散乱中心として働くことでキャリア移動度を低下させるためと考察できる。同現象はウェット法で形成した ZnO 膜においても報告されている。

以上より、LS 時の η の向上および多湿暗中での低下は Zn(O,S,OH)膜でも観察されていることから、膜中に OH 基を取り込み、粒界、ダングリングボンドを生じやすいウェット法

で形成したバッファ層を用いる場合、多湿暗中での変換効率の低下は避け難いと考えられる。

表 5.4.1 LS 前後での Zn(O,S,OH)膜組成分析結果

	unit: at%				
	O	S	Zn	S/(O+S)	Zn/(O+S)
LS 0h	27.4	17.3	55.3	0.39	1.24
LS 5h	28.1	17.8	54.1	0.39	1.18
LS 20.5h	27.4	17.5	55.1	0.39	1.23

表 5.4.2 LS 前後での Zn(O,S,OH)膜中の ZnO、Zn(OH)₂濃度分析結果

	unit: at%		
	ZnO	Zn(OH) ₂	OH/(O+OH)
LS 0h	15.1	12.3	0.45
LS 5h	13.2	14.9	0.53
LS 20.5h	12.6	14.8	0.54

5.5 まとめ

CIGS 膜上にウェット法で Zn(O,S,OH)膜を形成した Zn(O,S,OH)/CIGS 太陽電池は、LS を行うと高い変換効率を得られる反面、暗室中に放置すると常温常湿であっても変換効率が低下してしまうことがわかった。また、In(O,S,OH)膜を形成した In(O,S,OH)/CIGS 太陽電池においても、同様に LS により変換効率が向上するが、暗室に放置すると変換効率は低下した。LS による変換効率の向上には典型的には 2h 程度の時間を要し、LS を止めると 8 時間程度で半減してしまう。また、LS を止めた後の変換効率の低下速度は湿度と相関が

あり、湿度が高いほど変換効率の低下速度は速いことがわかった。この太陽電池の変換効率の変化は直列抵抗の変化と相関が高い。また、直列抵抗の変化はバッファ層の抵抗値変化と相関があることを突き止めた。バッファ層の抵抗値は LS と共に緩やかに低下し、光照射を止めると抵抗値は増大した。バッファ層も光照射によりキャリアを生成するため、光照射を行うと抵抗値が低下するものと考察した。更に暗室放置による変換効率の低下速度は太陽電池を放置する環境の湿度が高いほど速いことを確かめた。しかし、暗中高湿度環境に放置しても LS を行っても、膜中の Zn(OH)_2 および ZnO 濃度は変化しないことから、抵抗値を変化させる要因はバッファ層への吸着水の影響によると推定した。水分が吸着して生成する OH 基はバッファ層中でキャリアの散乱中心として働き、キャリア移動度を低下させるため、湿度により抵抗値の変化速度に差異が生じると考察した。実使用環境を考えると、太陽電池が水蒸気と触れる場合夜間には変換効率が低下してしまい、日中の変換効率の低下を招くため、問題が生じる。一般に、CIGS 太陽電池はガラスまたは高い水蒸気バリア性を有するガスバリアフィルムで封止されるため、変換効率は維持される。しかし、ガラスは剛直であり、高いガスバリア性を有するフィルムは非常に高価である。以上より、ウェット法で成膜する Cd フリーバッファ層を用いた太陽電池では軽量で柔軟な太陽電池を安価に提供することは困難と結論付けた。

参考文献

- 1) J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Thin Solid Films* 556, 499 (2014).
- 2) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 567 (2014).
- 3) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 133, 223 (2015).
- 4) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 510 (2015).
- 5) J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157, 750 (2016)
- 6) J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25 (2016)
- 7) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto, *Thin Solid Films*, 582, 7 (2015)
- 8) J. Chantana, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157, 750 (2016)
- 9) K. Kushiya, M. Tachiyuki, T. Kase, I. Sugiyama, Y. Nagoya, D. Okumura, M. Sato, O. Yamase, H. Takeshita, *Energy Mater. Sol. Cells* 49, 277 (1997)
- 10) T. Nakada, K. Furumi, A. Kunioka, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 46, 2019, 2093 (1999).
- 11) T. Nakada, T. Kobayashi, T. Kumazawa, H. Yamaguchi, *IEEE J. Photovolt.* 3, 461 (2013)

第6章 スパッタ法で形成するバッファ層/CIGS 太陽電池

のLS挙動と高効率化

第5章ではウェット法で成膜する $\text{Zn}(\text{O},\text{S},\text{OH})$ を太陽電池のバッファ層として形成した場合、高い変換効率が得られる反面、OH基を膜中に取り込むため高湿暗中に放置すると変換効率が低下することがあることを述べた。本章ではプロセス上、膜中にOH基を取り込まないドライプロセスに着目し、ドライプロセスでバッファ層を形成して得られたCIGS太陽電池のLS挙動と変換効率について述べる。

6.1 ウェット法以外の成膜方法と本研究の目的

バッファ層のドライ成膜プロセスには表 5.1.1 に示すように ALD (Atomic Layer deposition) 法、Sputtering 法、Evaporation 法、ILGAR 法がある。バッファ膜としては $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 、 In_2S_3 、 $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ 、 $(\text{Zn},\text{Sn})\text{O}$ を用いた太陽電池で高い変換効率が報告されている^{1),2),3)}。

表 6.1.1 ウェット法以外のバッファ層の成膜方法と変換効率³⁾

Buffer	Method	Window	Institute/Company	η [%]
Zn(O,S) buffer (Cd- Free solar cell)	ALD	iZnO	TUS	18.7
	ALD	(Zn,Mg)O	ZSW/Beneq	18.1
	Sputtering	-	HZB	18.3
In ₂ S ₃ buffer (Cd- Free solar cell)	Evaporation	iZnO	ZSW	17.1
	ILGAR	iZnO	HZB	16.8
(Zn,Mg)O buffer (Cd- Free solar cell)	ALD	-	Upsala Univ.	18.1
	Sputtering	-	Panasonic	16.2
(Zn,Sn)O buffer (Cd- Free solar cell)	ALD	iZnO	Upsala Univ.	18.2

ALD 法とは真空中に設置した基板を加熱した状態で Zn、In、Mg、Sn などのバッファ層材料を含む有機金属をガス化して供給して基板表面へ吸着保持し、余った蒸気は系外へ排出する。その後、H₂O、H₂S などをガス化して真空槽内へ供給し、基板表面上で吸着保持されている有機金属と反応させ、分子一層を基板上に形成する。この操作を数 100～数 1000 回繰り返してバッファ層を形成する。本成膜方法は緻密で欠陥の少ないバッファ層が得られること、スパッタ法で問題となるプラズマダメージがないという利点があり、ZSW、TUS、Upsala 大学などの研究機関から高い変換効率が報告されている^{4,6)}。一方で、上記のように真空中に材料を供給して、排気する動作を数百～場合によっては数万回繰り返す必要があり、一部企業でロール to ロールでの成膜方法を検討されているものの工業的に用いるには困難がある。ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) 法^{7),8)}は ALD 法と同様に有機金属液体を用いるが、比較的大気に近い低真空槽に設置、加熱された基板に霧状に吹き付けて焼成する、あるいはガスと反応させる成膜方法である。ALD 法と異なり成膜レートが速いため一度に数 10 nm～1 μ m 程度成膜できる。一方で膜中に欠陥を生じやすく、ZnO などの高抵抗窓層と積層して透明導電膜との短絡を防止するのが一般的である。また、OH、C などの有機物由来の元素も膜中に残り易いため、本研究の目的から考えると適さないと考え

る。Evaporation（蒸着）法⁹⁾はCIGS膜を蒸着法で形成する場合、同じ装置を用いてバッファ層を形成することができるため、古くからバッファ層の成膜方法として用いられてきた。変換効率も In_2S_3 をバッファ層に用いた太陽電池で 17.1% と高い変換効率を達成している。MBE（Molecular Beam Epitaxy）法で成膜する場合、低レートでは緻密な膜が成膜できるが、CIGS層の様に数 100～数 μm の成膜を行う場合と異なり、膜厚数 nm ～10 nm バッファ層を工業的に高速に成膜する場合には制御が難しく、どうしても膜中に欠陥を生じやすい。したがって、ILGAR の場合と同様に ZnO 膜などの高抵抗膜での被膜が必要となる。また、酸素を含む膜の成膜については、真空槽内に酸素を供給する必要があるが、蒸着源を加熱するヒータ、電子ビームの熱電子供給源が酸化されて出力が安定しなくなるため工業的には用いられない。Sputtering（スパッタ）法は数 nm ～数 100 nm 程度の薄膜を連続的に成膜できる工業的にも確立された薄膜成膜方法である。本法はロール to ロールでの成膜技術も確立されており、欠陥の少ない薄膜を工業的に形成するのに適した技術と言える。スパッタ法を以下に簡単に説明する。スパッタ法は一般に真空槽内に設置した2つの電極間に Ar などの希ガスおよび N_2 などのガスを供給し、電極間に電圧を印加することでグロー放電させプラズマ状態にする。この時マイナス電極側に成膜材料となるターゲットを配置し、対極近傍に基板を配置すると、電離した Ar^+ などのイオンは 2 電極間の電位差により加速されターゲットに衝突する。イオンの衝突エネルギーがターゲット材料の分子結合エネルギーを上回るとターゲット材料は Ar イオンにより吹き飛ばされ（スパッタ）、その一部が基板に堆積する。したがって、成膜される原子あるいは分子はプラズマで活性化されて基板に供給されるため緻密な膜が成膜できる。一方で、成膜される膜および基板はプラズマに晒されるため、プラズマにより CIGS 膜上にバッファ層を形成する場合には欠陥が生じやすいと報告されている^{10),11)}。それでも、Panasonic（旧松下電器産業）より $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ をバッファ層として 16.2%¹²⁾、HZB より $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ をバッファ層として 18.3% とスパッタ法で成膜したバッファ層を用いても高い変換効率が報告されている。本研究では、安価、軽量、フレキシブルな太陽電池の実現を目指す主旨から、ロール to ロールでも工業的に成膜技術が確立されているスパッタ法を用いて、暗室放置しても変換効率が安定なバッファ層の形成方法を確立することを目的とした。

6.2 バッファ層の種類

ドライ法で形成するCdフリーバッファ材料としては表6.1.1に示すようにZn(O,S)、In₂S₃、(Zn,Mg)O、(Zn,Sn)Oなどが提案され高い変換効率を得られることが報告されている。ここでは、スパッタ法で実績があること、CIGS膜の表面近傍E_gと整合をとりバッファ層のE_gをコントロールする必要があることから、Zn(O,S)¹³⁾、(Zn,Mg)O^{14),15)}をバッファ層候補とした。図6.2.1に示すようにZn(O,S)はZnOとZnSの混晶からなり、Zn(O_{1-x},S_x)で示す組成比(x値)を変えることでバンド構造をコントロールできる^{13)~15)}。図中E_gはバンドギャップ、E_cは伝導帯(Conduction Band)、E_vは価電子帯(Valence Band)を意味し、単位はeVである。CIGSとバッファ層のE_cの差をCBO(Conduction Band Offset)で表し、高い変換効率を得るためには0 ≤ CBO ≤ 0.3 eVが適していると報告されている¹⁵⁾。図6.2.2には(Zn_{1-x},Mg_x)Oのバンドダイアグラムを示す。(Zn_{1-x},Mg_x)OはZnOとMgOの混晶からなり、その組成比を変えることでZn(O,S)と同様にバンド構造をコントロールすることができる。以上のようにCIGS膜とCBOが最適となるバッファ組成はそれぞれZn(O_{1-x},S_x)の場合0.25 ≤ x < 0.34、(Zn_{1-x},Mg_x)Oの場合は0.06 < x < 0.16となる。峯元らの研究においてはそれぞれのバッファ層をZnOとZnSおよびZnOとMgOの2つのターゲットを用いて同時にスパッタ行う共スパッタ法で成膜されたのに対し、本研究では工業的な生産性を考慮して予め組成比を調整し焼結したZn(O_{1-x},S_x)および(Zn_{1-x},Mg_x)Oターゲットを用いて成膜した。

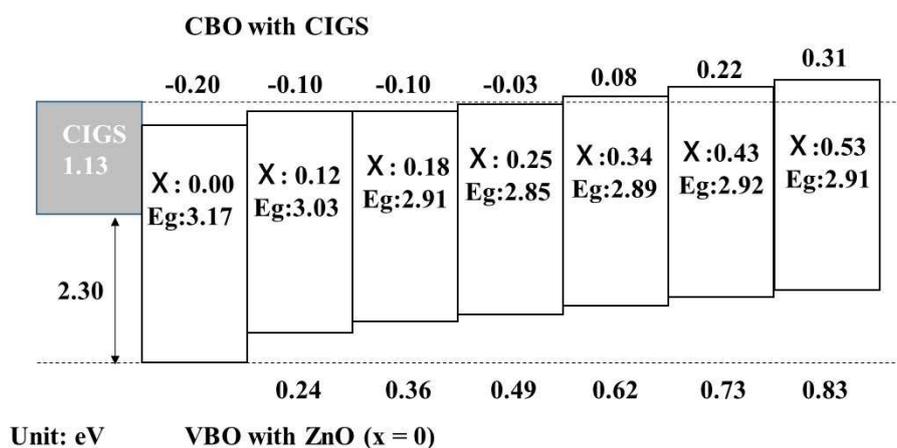


図 6.2.1 Zn(O_{1-x},S_x)膜のバンドダイアグラムとCIGSに対するCBO/VBO¹³⁾

(資料を元に作成)

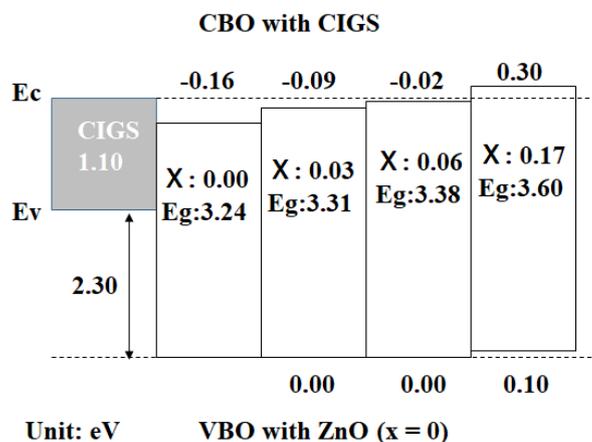


図 6.2.2 (Zn_{1-x}, Mg_x) O 膜のバンドダイヤグラムと CIGS に対する CBO / VBO¹⁵⁾

(資料を元に作成)

検討に先立ちソーダライムガラス (SLG) 基板上に SH-450 (ULVAC 製) スパッタ装置を用いて Zn (O_{1-x}, S_x) および (Zn_{1-x}, Mg_x) O 膜を成膜し、膜組成を評価した。6 インチのスパッタターゲットを用い、到達真空度は 5×10^{-4} Pa とし、Ar 流量 198 sccm、成膜圧力 0.2 Pa で電力を 300 W と 700 W 印加し得所定時間スパッタを行い、膜厚が 75 nm となるように成膜した。得られた Zn (O_{1-x}, S_x) および (Zn_{1-x}, Mg_x) O の組成を示す。なお、組成比は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) を用いて測定した。表より Zn (O_{1-x}, S_x) は低電力でスパッタを行った場合 S/(O+S) は 0.22 であったが、投入電力を増大する、すなわち成膜レートを上げると S/(O+S) は 0.18 まで減少してしまうことがわかった。この時の成膜レートは 20 nm/min であった。分子中のセラミック中の硫黄分はスパッタを行う際に離脱しやすいことが知られているが、本実験においても硫黄が離脱し、組成が容易に変動することが示唆された。一方で、(Zn_{1-x}, Mg_x) O は電力を上昇しても組成はほとんど変化せず、安定して成膜できる。なお、S/(S+O)、(Zn_{1-x}, Mg_x) O とともにターゲット混合比よりも S/(S+O) および Mg/(Zn+Mg) 比が高いことから、XPS 測定には補正が必要と考えられる。以上より本研究では (Zn_{1-x}, Mg_x) O (以下 ZMO) をバッファ層としてスパッタ法で形成することとした。

表 6.3.1 Zn (O_{1-x}, S_x)および(Zn_{1-x}, Mg_x) O スパッタ膜組成

Zn (O _{1-x} , S _x) ターゲット混合比 x = 0.20		Zn	S	O	S/ (O+S)
	RF-300W	53.1	10.3	36.6	0.22
	RF-700W	52.4	8.5	39.1	0.18
(Zn _{1-x} , Mg _x)O ターゲット混合比 x=0.15		Zn	Mg	O	Mg/(Zn+Mg)
	RF-300W	44.2	9.1	46.7	0.17
	RF-700W	44.2	9	46.8	0.17
	RF-900W	44.1	8.8	47.1	0.17

6.3 ZMO/ CIGS 太陽電池の形成指針

一般に 20%以上の高い変換効率を有する CIGS 太陽電池¹⁶⁾⁻²¹⁾は SLG 上に SLG/Mo/ CIGS/ CdS/ZnO/ZnO:Al、ZnO:B^{18),21)}または ITO およびグリッド電極で構成される。現在では大面積であっても高い変換効率を得られている²²⁾⁻²³⁾。このうち CdS バッファ層は前述のように CBD 法によって成膜されるが、CdS は CIGS と良好な CBO を形成するだけでなく、成膜時の溶液中で CdS 膜が成膜される前に溶液中へ CIGS 光吸収層表面から電気化学的に Cu の一部が溶出して Cd に置換される。結果として図 6.3.1 に示すように Cd は CIGS 光吸収層表面に拡散し、CIGS 光吸収層内部で pn 接合を形成する。このように pn 接合が CIGS 内部に形成されることから、ZnO や AZO 窓層、透明導電膜をスパッタ法で形成する際に pn 接合部に生じるプラズマダメージを低減できると報告されている²⁴⁾⁻²⁷⁾。

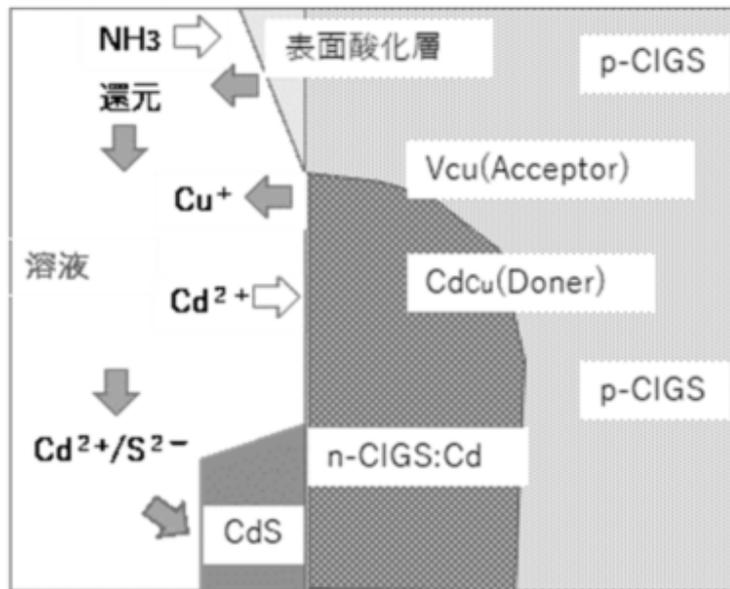


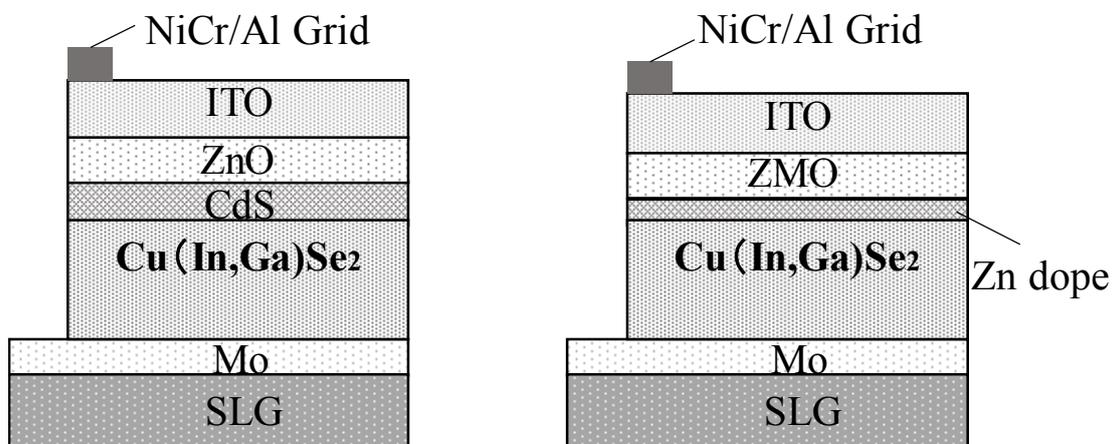
図 6.3.1 CdS 成膜時の CIGS 表面反応イメージ²⁴⁾
(資料を元に作成)

しかし、Cdフリーバッファ層をスパッタ法で成膜する場合にはバッファ層とCIGSの界面でpn接合が形成され、プラズマによるダメージが生じるだけでなく、接合界面のダングリングボンド、酸化膜に起因する欠陥も再結合中心として働き、変換効率向上が難しい。pn接合位置をCIGS光吸収層内部に移動させる方法としては、CIGSのドナーとして働く元素を拡散させる方法がある。拡散させるドナー元素としては、Cdよりも安全で、ドライプロセスでドーピングが可能なZnがある。CIGS膜へZnドーピングする方法としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やZnを蒸着してCIGS表面へ供給して熱拡散させる方法がある^{28)~32)}。しかし、CVD法の場合高価な有機金属を用いてCIGS層と共に形成する必要があり、本研究の趣旨を鑑みると適用することが難しい。また、蒸着法では高速にZnを微量制御しながら供給することが難しく、高い変換効率を安定的に得るには不向きである。スパッタ法は、プラズマダメージが懸念されるものの、プラズマダメージを低減する手法は、タッチパネルで使われる透明導電フィルムの成膜などで確立されてきている。よって、本報告では工業的な応用しやすさを優先し、スパッタ法でZnを供給し熱拡散することとした。さらに、CIGS表面は大気に取り出すことにより表面が汚染され、キャリアの再結合中心

として働くために太陽電池特性が低下するとの報告がある^{33),34)}。CIGS表面はKCN水溶液でのエッチング処理によりCuSe異相が除去、還元され太陽電池の特性が改善することが報告されている^{35),36)}。本研究では、多層膜溶融成長法^{27),30)}で形成したCIGS光吸収層の表面近傍にpnホモ接合を有するCIGS薄膜を形成し、SLG/Mo/CIGS/ZMO/ In₂O₃:Sn (ITO)構造の太陽電池を作製した。更に成膜したCIGS膜を大気に取り出してからの表面近傍の酸化の過程、元素組成の時間変化をKCN水溶液処理前後で調査し、その速度論について述べる。また、超純水洗浄処理とKCN水溶液処理効果の違いに着目し、KCN水溶液による処理の効果をX線光電子分光法 (XPS) で評価した。

6.4 ZMO/CIGS 形成方法及び評価方法

本検討では、検討を簡便化するため基板にソーダライムガラス (SLG) を用い、CdS/CIGS 太陽電池および Cd フリーZMO/CIGS 太陽電池を作製し、比較評価した。CdS/CIGS 太陽電池の構造および ZMO/CIGS 太陽電池の構造を図 6.4.1 に示す。CdS/CIGS 太陽電池は SLG/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ITO/ NiCr-Al grid 構造とした。ZMO/CIGS 太陽電池の構造は SLG/Mo/CIGS/ZMO/ITO /NiCr-Al grid 構造である。図 6.2.1 で示す $0 < CBO \leq 0.3$ となるようにターゲットの組成は $(Zn_{1-x}, Mg_x) O$ $x = 0.145$ とした。CIGS 光吸収層は、SLG 上にスパッタ法で Mo を堆積した後、多層膜溶融成長法^{37)~40)}で形成した。CIGS 膜の最終組成は $Cu / (In+Ga) = 0.76$, $Ga / (In+Ga) = 0.32$, $Se / (Cu + In + Ga) = 1.06$ であった。なお、同組成はエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive Spectroscopy : EDS)を用いて測定した。



(a) CdS / CIGS 太陽電池

(b) ZMO / CIGS 太陽電池

図 6.4.1 太陽電池セルの構造

次に、CIGS を成膜後真空チャンバから取り出し、大気に暴露する時間を管理（3、24、72、168 および 200 時間）し、CIGS 膜の表面 5 nm の材料組成の変化を XPS で評価した。CIGS 膜への Zn ドープはマグネトロンスパッタ装置（SH450 : ULVAC 製）を用いて CIGS 膜を加熱しながら CIGS 表面へ Zn をスパッタ製膜して熱拡散させた。到達真空度は 5.0×10^{-4} Pa、成膜圧力は 0.2 Pa、Ar ガス流量は 198 sccm とした。Zn ターゲットへ印加する電力密度は 0.2 W/cm^2 とした。基板温度は 300°C とし、成膜時間及びアニール時間により Zn の拡散状態を制御し、CIGS 膜中に pn ホモ接合を形成した。得られた CIGS 膜の深さ方向 Zn プロファイルは、動的二次イオン質量分析（D-SIMS）によって測定した。ドーピング状態は走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy : SEM）にて電子線励起電流（Electron Beam Induced Current : EBIC）を測定した。CIGS 膜へ Zn をドーピングした後、1wt% に調整した KCN 水溶液または抵抗率 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ に脱イオンしたイオン交換水へ CIGS 膜を 1 分間浸漬し、CIGS 表面を処理した。KCN 水溶液またはイオン交換水に浸漬後、CIGS 膜表面近傍の酸化状態および材料組成を XPS で調べた。次に、得られた CIGS 膜上にバッファ層（CdS または ZMO）を成膜した。CdS/CIGS 太陽電池は厚さ 50 nm の CdS バッファ層を、得られた CIGS 膜上に 80°C の浴温度で 15 分間 CBD プロセスによって成膜した。ZMO 膜は 6.2 項記載のスパッタ条件で投入電力を 100 W まで低減して 75 nm 室温下にて成膜した。さらに、ZnO をターゲットに用いてマグネトロンスパッタにより、CdS 膜上に 80 nm の ZnO 窓層を室温下で成膜した。CdS/CIGS 太陽電池の ZnO 窓層および ZMO/CIGS 太陽電池の ZMO 層を調製した後、透明導電膜としての SnO_2 10wt% の ITO 膜をスパッタにより堆積した。最後に、完成した CIGS 太陽電池の上部 NiCr-Al グリッドを熱蒸着により堆積した。AM1.5G の疑似太陽光 (100 mW/cm^2) 照射下で電流密度 - 電圧 (J-V) 特性を評価した。スペクトル感度特性は分光計器製外部量子効率測定装置（CEP-25RR、分光計器製）を用いて評価した。

6.5 Zn ドープ CIGS 膜 (CIGS:Zn) の形成

CIGS 光吸収層内で pn ホモ接合を形成するために Zn ドープを行った。図 6.5.1 にスパッタによる Zn 堆積量およびアニール温度と変換効率の関係を示す。

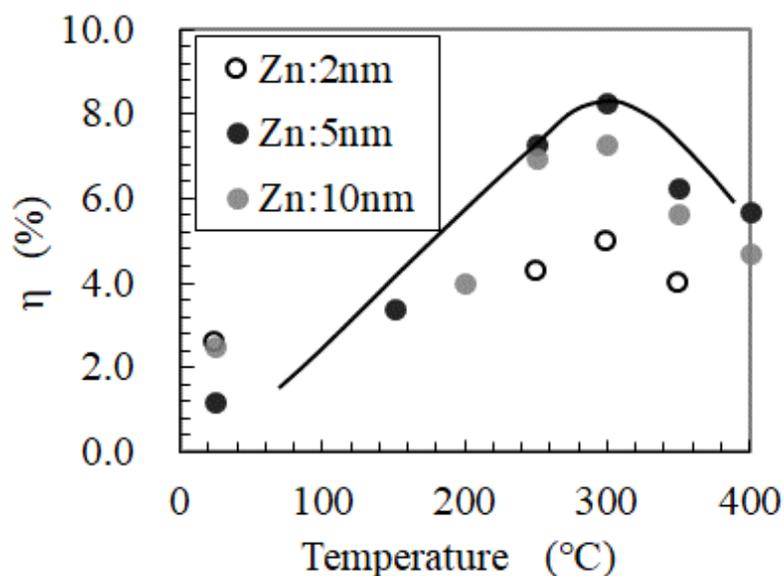


図 6.5.1 Zn ドープ条件と ZMO/CIGS : Zn の変換効率

アニール時間は 13 分とした。Zn をドーピングしない場合において変換効率 η は 1.7%であったが、Zn 堆積量および基板温度は 5nm、300°Cの時に最も高い $\eta=7.1\%$ に達した。図より Zn のドーピング量および CIGS 膜中への拡散距離には最適値があることがわかる。

図 6.5.2 に Zn 堆積量 5 nm、基板温度 300°Cで 13 分拡散させた際の CIGS 膜中の Zn 拡散プロファイルを D-SIMS により測定した結果である。Zn は CIGS 表面近傍に明確に拡散していることがわかる。

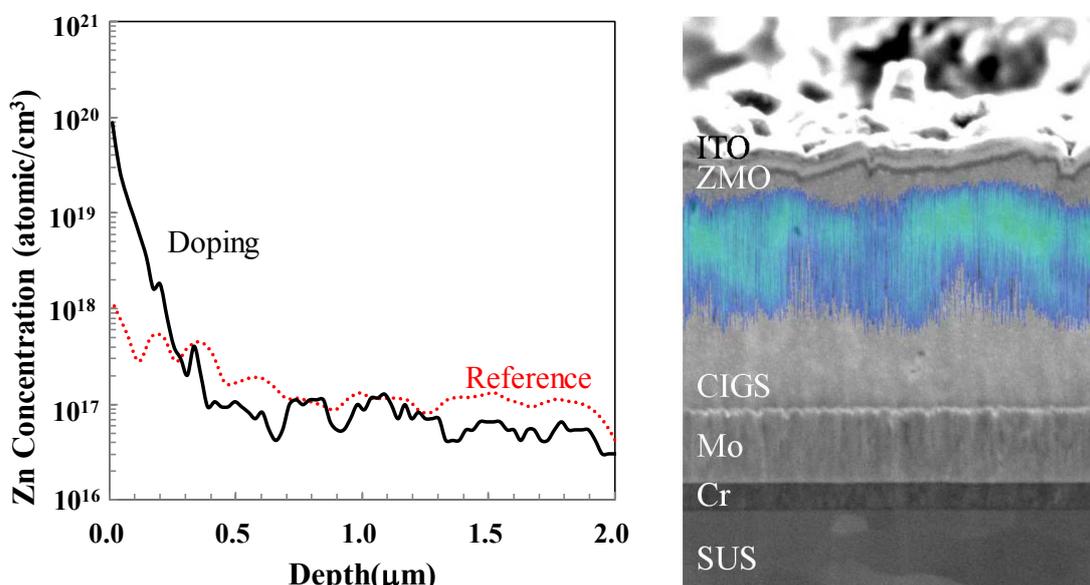


図 6.5.2 CIGS 中への Zn 拡散プロファイル⁴¹⁾ 図 6.5.3 ZMO/CIGS : Zn の SEM-EBIC 像

図 6.5.3 に Zn をドーピングした CIGS 膜、CIGS: Zn へ ZMO を成膜し形成した太陽電池 ZMO/CIGS : Zn の SEM-EBIC 像を示す。図より CIGS 表面から約 300 nm の位置より CIGS 内部にかけて電子線励起電流は確認できることから、pn 接合は ZMO バッファ層と CIGS 界面ではなく CIGS 内部へ移動していることがわかる。以上のように Zn は CIGS 膜中に拡散し、ドナーとして働いていることが確認できた。図 6.5.4 に ZMO/CIGS : Zn、Zn ドープを行っていない ZMO/CIGS および CdS/CIGS 太陽電池の J-V 特性を示す。Zn をドーピングしない場合においては CIGS 表面の欠陥、スパッタリングダメージにより V_{oc} は非常に低く 0.26 V と非常に低くまた、FF も非常に低い。一方で、ZMO/CIGS : Zn 太陽電池では V_{oc} は大きく改善し 0.45 V であった。Zn をドープすることで pn 接合位置は CIGS 内部に形成され CIGS 表面の欠陥およびスパッタリング時のダメージが軽減されたと考えられ、変換効率 η は 7.6% まで向上した。しかし、それでもまだ CdS をバッファ層とした CdS/CIGS の $\eta=10.2\%$ と比べて大きく劣っている。特に V_{oc} は 1.3 V 低いため、CIGS 表面近傍の欠陥は CdS/CIGS と比べると多いと言える。一方で、ZMO/CIGS: Zn 太陽電池の J_{sc} は 30 mA/cm^2 と CdS/CIGS 太陽電池の 29 mA/cm^2 と比べると向上している。これは CdS の E_g が 2.4 eV であるのに対し、ZMO の E_g が 3.4 eV であることに起因する。

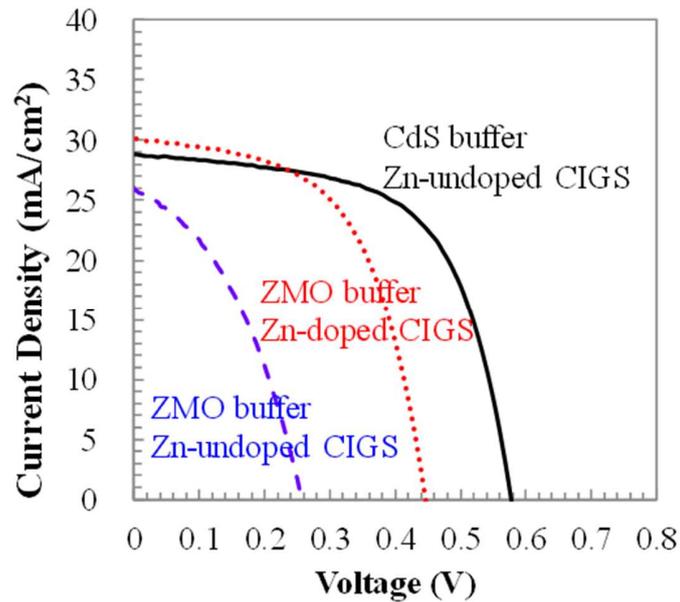


図 6.5.4 ZMO/CIGS および CdS /CIGS 太陽電池の J-V 特性⁴⁾

6.6 ZMO/CIGS : Zn 太陽電池特性の LS 時の変化

6.5 項で得られた太陽電池に LS を行い J-V 特性を測定した。図 6.6.1 に ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の変換効率の LS 時間に対する推移を示す。ウェット法で成膜した ZMO/CIGS 太陽電池の場合と異なり、変換効率は LS 時間に関わりなく一定であることがわかる。更に図 6.6.2 に ZMO 膜の LS 時の抵抗値の推移を示す。なお ZMO 膜はガラス基板の上に ZMO/CIGS 太陽電池を形成するのと同条件でスパッタ成膜した。ZMO 膜の抵抗値は Zn(O,S,OH)膜の場合と異なり、光照射と同時に瞬時に低下した。

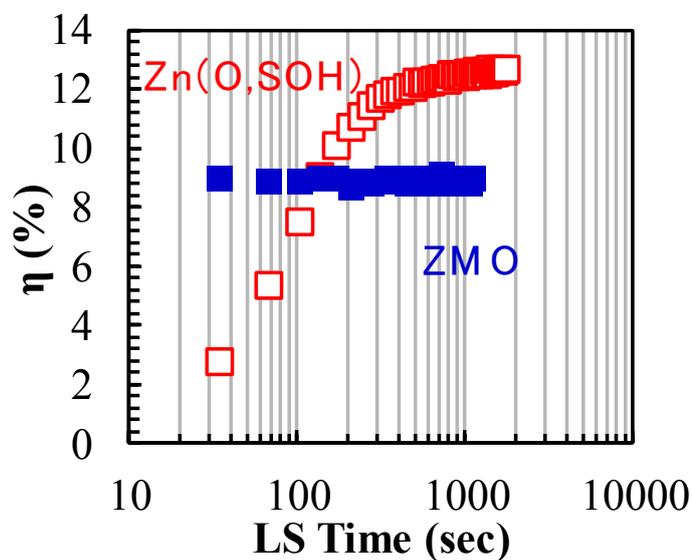


図 6.6.1 ZMO/CIGS:Zn 太陽電池の LS 時変換効率の推移⁴¹⁾

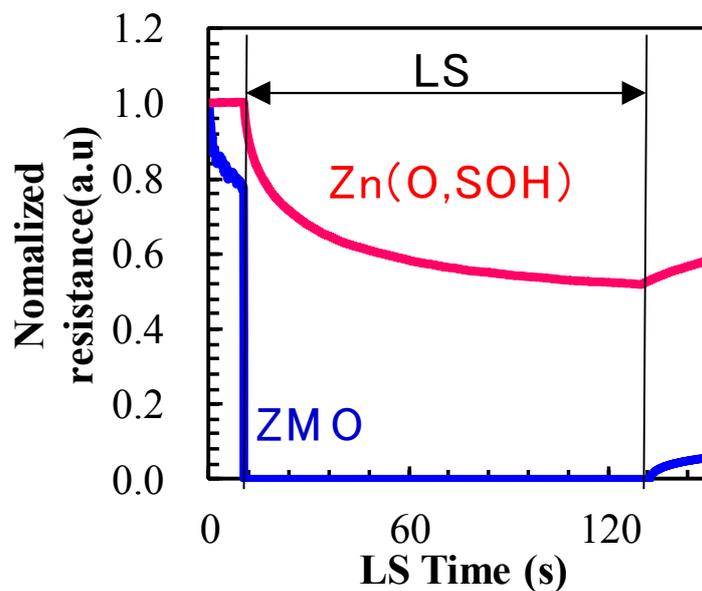


図 6.6.2 ZMO 膜の LS における抵抗値変化⁴¹⁾

ZMO 膜は Zn(O,S,OH)膜の場合と異なり、膜中に OH 基がないことが影響していると考えられる。OH 基は膜中において LS で生じた電子が移動する際の散乱中心として働いた

め、光照射により Zn(O,S,OH)膜内で生じた電子の移動度が小さくなり応答性が低下したものと考えられる。

6.7 ZMO/ CIGS : Zn 太陽電池の低効率要因

次に、CIGS 表面近傍の自然酸化および表面の組成変化を、大気暴露時間を変えて調査した。図 6.7.1 に CIGS 膜を成膜後 3~168 時間大気暴露後の CIGS 膜の表面近傍（表面から 5 nm 以内）の XPS ナロースキャンスペクトルを示す。Cu、Ga、In、Na、Se の結合エネルギーに着目したナロースキャンスペクトルを示している。対応する Cu、Ga、In、Na、O および Se の濃度および大気暴露後の CIGS 膜の表面組成を表 6.7.1 に示す。図 6.7.1 において、CIGS 膜表面の Cu、In、Ga および Se は大気暴露時間が長くなるほど金属結合由来のピークが減少し、表 6.7.1 に示すように Cu、In、Ga、Se 濃度が減少する。一方、In 酸化物、Ga 酸化物、Se の酸化物に起因したピークが増大し、CIGS 表面近傍の自然酸化が大気暴露後に急激に進行することが明らかになった。

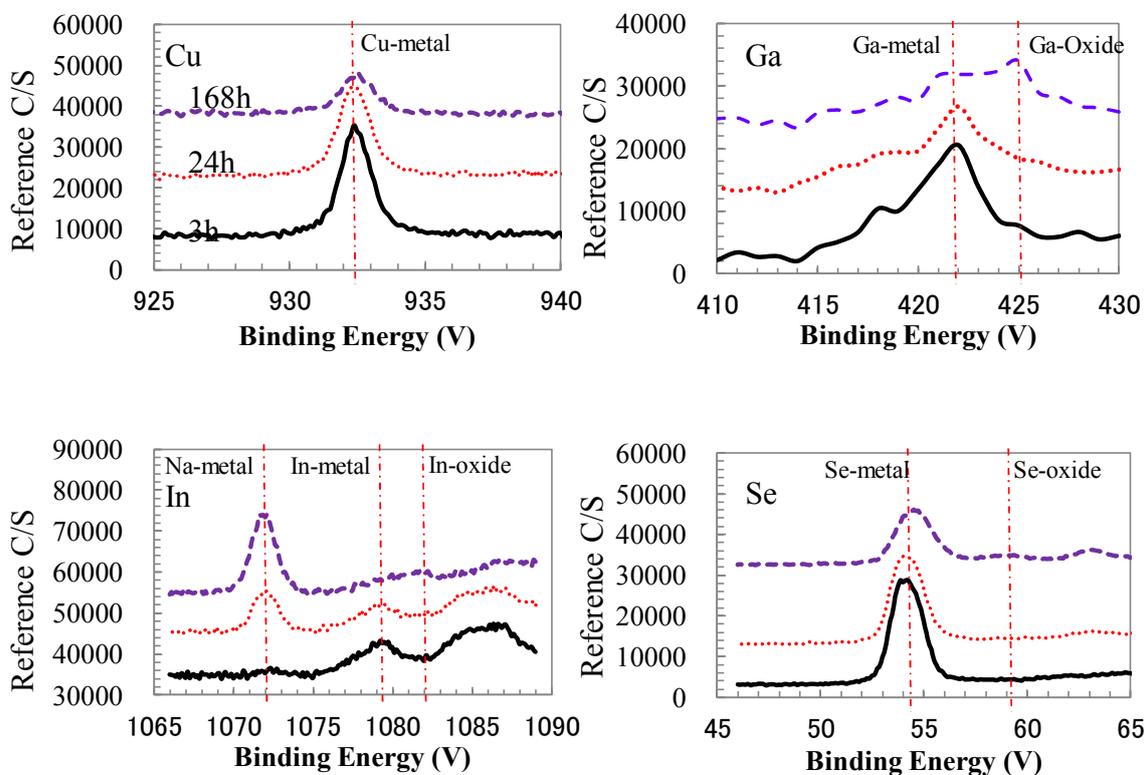
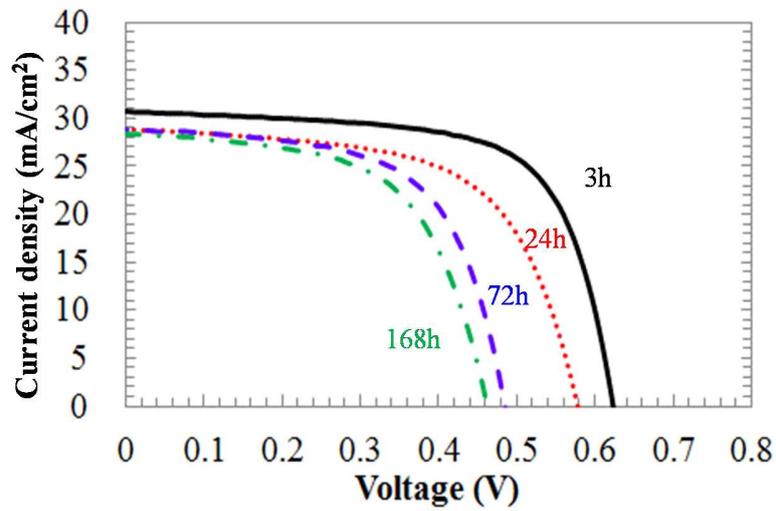


図 6.7.1 大気暴露後の CIGS 表面近傍 XPS ナローズキャンスペクトル⁴¹⁾

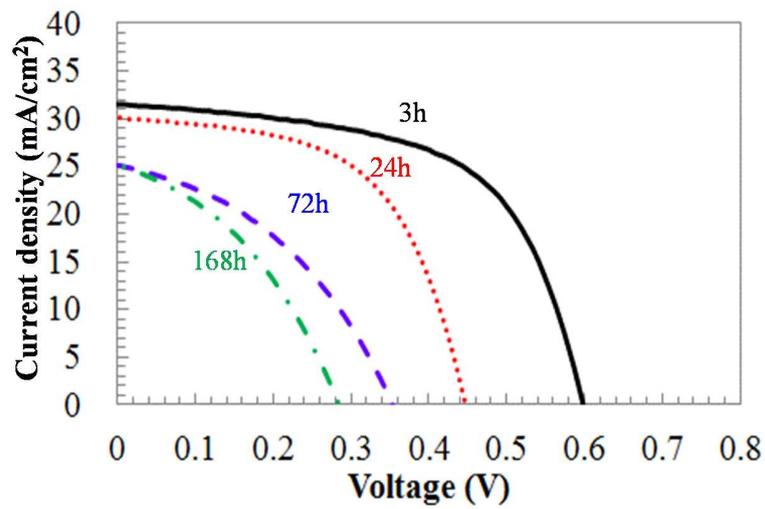
表 6.7.1 大気暴露後の CIGS 光吸収層の表面近傍組成⁴¹⁾

Air exposure time (h)	Concentration (%)						Composition ratio		
	O	Na	Cu	Ga	Se	In	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	Se/Metal
3	16.5	6.2	10.7	10.3	35.5	20.8	0.34	0.33	0.85
24	24.4	11.1	8.5	8.2	30.0	17.8	0.33	0.31	0.87
72	36.5	14.6	5.7	6.1	23.5	13.6	0.29	0.31	0.92
168	45.7	17.3	3.2	5.3	16.5	12.0	0.18	0.31	0.80

これは、暴露時間が長いほど CIGS 太陽電池の表面が酸化され、酸化膜がキャリアの再結合を増加させるためと推定できる^{31),32)}。表 6.7.1 の CIGS 膜の大気暴露後の Na の増加は、後で論じるように、電池性能へ与える影響は小さいことを留意されたい。図 6.7.2 には、(a) Cd を含有する CdS/CIGS 太陽電池 (b) Cd フリー ZMO/CIGS: Zn 太陽電池の J-V 特性を示す。CIGS 膜を成膜し、真空チャンバから取り出して 3~168 時間大気に暴露した後に、CdS の成膜および Zn ドーピングを行った。図 6.7.2 の J-V 特性に対応する光電変換パラメータを表 6.5.2 に示す。CIGS 光吸収層を大気に取り出し、大気暴露後 3 時間後の CIGS へ Zn をドーピングした ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の η は 11.1% であったが、168 時間暴露すると変換効率は 2.8% まで大幅に減少した。これは大気暴露することで空気中の酸素および水蒸気により自然酸化され、CIGS と ZMO の界面で生じるキャリアの再結合が増大されるためである^{31),32)}。一方で、CdS をバッファ層に用いた CdS/CIGS 太陽電池の変換効率は CIGS 光吸収層を大気暴露後 3 時間後に CdS を成膜した場合 12.9% であったが、168 時間でも 8.9% と現象はしているものの、比較的高い変換効率を示した。



(a) CdS / CIGS 太陽電池



(b) ZMO / CIGS : Zn 太陽電池

図 6.7.2 CIGS 光吸収層大気暴露時間毎の太陽電池の J-V 特性⁴¹⁾

表 6.7.2 CIGS 光吸収層大気暴露時間毎の太陽電池の J-V 特性パラメータ⁴⁾

Buffer	Cell performance	Air Exposure time (h)			
		3	24	72	168
CdS	Jsc (mA/cm ²)	30.7	28.7	28.7	28.1
	Voc (V)	0.62	0.58	0.58	0.55
	FF (%)	67.6	61.4	59.9	57.4
	η (%)	12.9	10.2	10.0	8.9
ZMO	Jsc (mA/cm ²)	31.6	30.1	25.0	25.0
	Voc (V)	0.60	0.45	0.35	0.29
	FF (%)	59.0	56.6	40.4	38.7
	η (%)	11.1	7.6	3.6	2.8

以上のように ZMO/ CIGS : Zn 太陽電池に比べ CdS/CIGS 太陽電池は CIGS 光吸収層を大気暴露しても比較的緩やかに変換効率が減少する。この現象を解明するために、成膜後 200 時間大気に暴露した CIGS 光吸収層を常温の CdS 溶液に浸漬し CIGS 表面の状態変化を観察した。なお、浸漬時間は 2 分間とし、水洗、乾燥した後速やかに CIGS 表面近傍の酸化状態および組成を XPS で分析した。図 6.7.3 に Cu、In、Ga、Se の結合状態に着目したナローキャンスペクトルを示す。また、表 6.5.3 に CIGS 表面近傍の元素組成を示す。図 6.7.3 から 200 時間大気に暴露した CIGS 表面近傍から検出されていた Ga、In、Se の酸化物に由来するピークおよび金属 Na に由来するピークが減少していることがわかる。また、表 6.7.3 から O および Na 濃度は、CdS 溶液に浸漬することで 10 atomic % 以上減少していることがわかる。

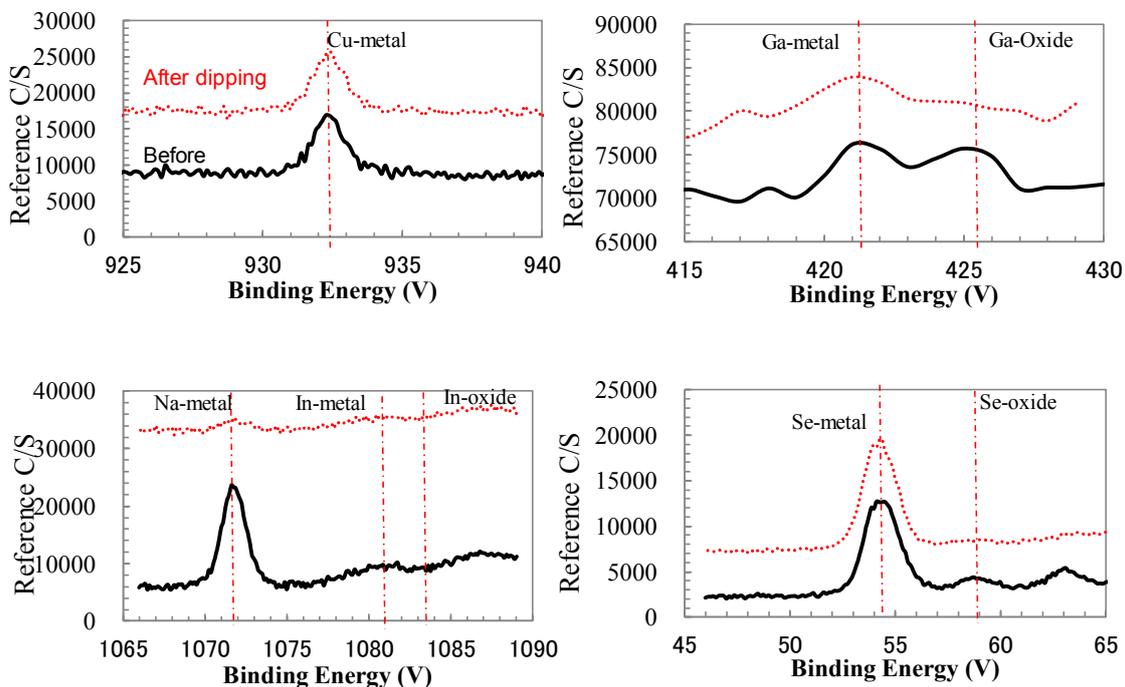


図 6.7.3 CIGS 光吸収層の表面近傍 XPS ナローズキャンスペクトル⁴¹⁾

以上より、図 6.7.2 および表 6.7.2 において CdS /CIGS の変換効率の低下速度が ZMO/CIGS : Zn より緩やかであった理由は、表 6.7.3 に示されるように CdS 溶液中で CIGS 表面の酸素濃度が減少することに起因する。大気放置時に増加する Na の影響は太陽電池特性に及ぼす影響が小さいことは後述する。結果として、CdS 溶液へ浸漬するなどの化学処理を施すことにより CIGS 表面の酸化層は除去され、太陽電池特性が向上する。このように化学処理による CIGS 表面処理の影響を観察することは興味深い内容である。

表 6.7.3 CdS 溶液浸漬後の CIGS 表面近傍の XPS 組成分析結果⁴¹⁾

	Concentration(at.%)					
	O	Na	Cu	In	Ga	Se
CIGS after exposing to air for 200h	38.7	16	2.7	10	4	13.4
CIGS after dipping into CdS solution	27.4	2.5	3.6	13.2	2.5	19.5

6.8 KCN エッチングと水浸漬の影響

次に CIGS 表面のエッチングに用いられる KCN 水溶液を用いた表面処理による CIGS 表面近傍の組成変化に着目し、単純な水洗の場合と比較して表面状態の変化を観察した。大気中に 200 時間暴露した CIGS 光吸収層を、KCN 水溶液またはイオン交換水に浸漬し、CIGS 表面近傍の酸素および CIGS 組成の変化を XPS で観察した。表 6.8.1 に測定結果を示す。CIGS 膜表面近傍の O および Na 濃度は、200 時間大気暴露を行うと増大することが明らかになっている。CIGS 表面近傍のこれら O および Na 濃度は、表 6.5.4 に示されるように KCN エッチング後に明らかに減少する。表 6.8.1 からわかるようにこの Na の減少はイオン交換水で洗浄しても観察される。図 6.8.1 に Zn をドーブした ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の J-V 特性を示す。CIGS 光吸収層を 200 時間大気暴露し、イオン交換水または KCN 水溶液に浸漬した後、Zn をドーピングし ZMO バッファ層を成膜した。

表 6.8.1 KCN およびイオン交換水浸漬後の CIGS 表面近傍 XPS 測定結果⁴¹⁾

	Concentration (at.%)					
	O	Na	Cu	In	Ga	Se
No treatment	38.7	16.0	2.7	10.0	4.0	13.4
KCN etching	26.7	5.1	5.4	16.7	4.9	22.2
Water dipping	36.8	5.8	4.1	17.1	5.8	18.0

図 6.8.1 に対応する特性パラメータを表 6.8.1 に示す。CIGS 光吸収層を 200 時間大気暴露し、浸漬処理を施さないまま形成した ZMO/CIGS : Zn 太陽電池の η は 3%であった。イオン交換水に浸漬した場合には大気中 200 時間暴露して CIGS 表面近傍に増大した Na 濃度は減少するが、酸素濃度は減少していない。イオン交換水に浸漬した後に形成した太陽電池の η は 2.8%とまだ低い結果であった。表 6.8.1 より Na 濃度は明らかに減少しているが、 η は変わらないため、Na の影響は小さく、酸素濃度の影響が大きいことが示唆される。

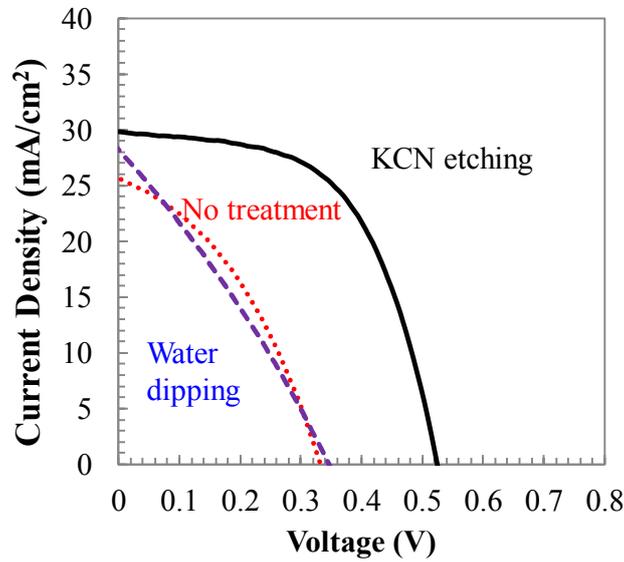


図 6.8.1 CIGS 表面処理による J-V 特性への影響⁴¹⁾

表 6.8.2 CIGS 表面処理による J-V 特性パラメータ⁴¹⁾

	No treatment	Water dipping	KCN etching
J_{sc} (mA/cm ²)	25.9	25.9	29.3
V_{oc} (V)	0.29	0.36	0.49
FF(%)	39.8	29.4	54.6
η (%)	3	2.8	8.7

一方で、KCN 水溶液に浸漬し CIGS 表面をエッチングした場合には表 6.8.1 の CIGS 表面近傍の O 濃度が低下するため、大気暴露されて増大した CIGS 表面近傍の酸素が除去されており、太陽電池の η は 8.7%に向上している。よって、KCN 水溶液への浸漬処理では CIGS 表面から太陽電池特性に影響する酸化物を効果的に除去でき、変換効率を向上させることができる。

6.9 高効率 ZMO/CIGS: Zn 太陽電池の作製

以上の結果より、ロール to ロールプロセスに適したスパッタ法で Cd フリーバッファ層を形成して高い η を得るためには、CIGS 光吸収層を成膜した後大気暴露後酸化を抑制しながら速やかにバッファ層を成膜する必要がある。本実験系では CIGS 膜は成膜後バッファ層を形成前に一度大気に取り出し、スパッタ装置までサンプルを移動させる必要があったため、Zn をドーピングする前に KCN 処理を行った。実際には CIGS 膜を成膜後、1 時間以内に KCN 水溶液で CIGS 表面のエッチング処理を行い、CdS / CIGS 太陽電池は速やかに CdS を、ZMO / CIGS : Zn 太陽電池は速やかに Zn をドーピングする真空チャンバへ設置し Zn をドーピングした。ZMO / CIGS : Zn 太陽電池は更に真空を破ることなく ZMO をスパッタ成膜して太陽電池を形成した。なお、スパッタはターゲット直上の磁場が 1000 G となるよう設計したマグネトロンスパッタ装置を製作し、成膜に用いた。磁場が 200 G の場合と比較して、ターゲットと基板の間で発生するプラズマがターゲット近傍に閉じ込められるため基板へのダメージが低下することが知られている。図 6.9.1 に得られた CdS / CIGS 太陽電池および ZMO / CIGS : Zn 太陽電池の J-V 特性を示す。また表 6.9.1 に対応する起電力パラメータを示す。

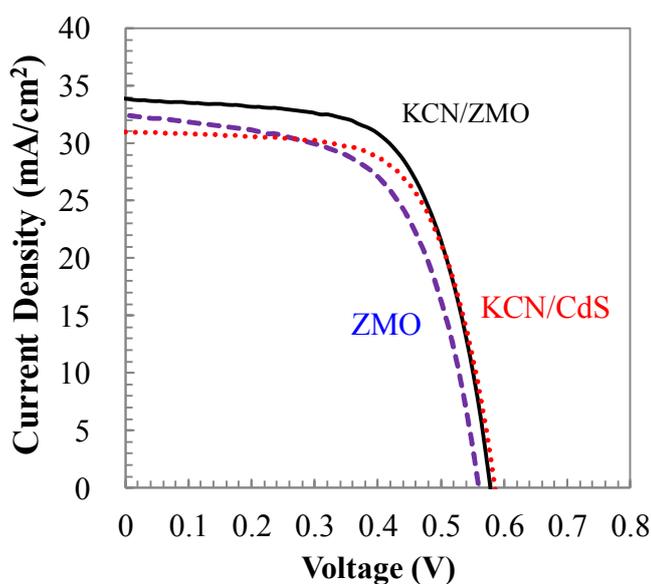


図 6.9.1 改善した ZMO / CIGS : Zn 太陽電池および CdS / CIGS 太陽電池の J-V 特性⁴¹⁾

表 6.9.1 酸化抑制した ZMO / CIGS : Zn 太陽電池の J-V 特性パラメータ⁴¹⁾

	KCN/ (Zn, Mg)O	(Zn, Mg) O	KCN / CdS
Jsc (mA/cm ²)	33.9	25.9	29.3
Voc (V)	0.58	0.36	0.49
FF(%)	64.6	29.4	54.6
η (%)	12.6 (Ave:11.1)	10.0 (Ave:9.5)	11.9 (Ave:11.5)

成膜後の CIGS 光吸収層の表面酸化を抑制することで Voc は 0.49 であったものが 0.54、0.58 と向上し、CdS/CIGS 太陽電池の 0.59 に迫る値まで向上した。CIGS 表面欠陥による再結合が低減できたためと考えられる。

Jsc の向上は前述したとおり、CdS の Eg が 2.4 eV であり 520 nm 付近より短波長の光を吸収するが、ZMO の Eg は 3.4 eV と CdS と比べてワイドギャップであり 364 nm 以上の光が透過し CIGS 光吸収層まで到達するためである。以上の要因で η は、6.5 項で示した 8.7% から 10% まで向上した。更に KCN 水溶液で Zn ドーピングの直前に酸化物を除去することにより、η は 12.6% まで向上した。この値は、バッファ層に CdS を用いた CdS/CIGS の η=11.9% に匹敵する。更に後の研究により基板に SUS を用いた SUS/Cr/Mo/CIGS/ZMO/ITO /NiCr-Al grid 構成で 16.5% と高い変換効率を達成している。

6.10 まとめ

本章では、CIGS 太陽電池のバッファ層成膜時に OH 基を生じない成膜方法として、ロール to ロールで工業的に安定して薄膜形成が可能な、スパッタ法に着目した。はじめに ZMO 薄膜をスパッタ法で成膜した場合、ZMO 膜は光照射時の抵抗低下が非常に速く、常温常湿環境では抵抗の変化速度は変わらないことを確かめた。スパッタ法でバッファ層を成膜する場合の課題であった変換効率の向上については、CIGS 膜とバッファ層の界面状態、スパッタ時のプラズマダメージに着目し研究を行った。その結果、CIGS 膜の表面酸

化が進むと太陽電池特性が低下すること、表面酸素濃度は大気中において3時間で約10%増大すること、特に In、Ga、Se の酸化が顕著であることがわかった。また、スパッタプロセスにおいて、プラズマ中の酸素により CIGS 表面が酸化されること、バッファ層自身も高抵抗化するため変換効率が低下することもわかった。

本研究結果を元に、CIGS 薄膜の表面酸化を抑制し、かつ高磁場カソードを用いてスパッタ時のプラズマダメージを抑制しながら ZMO バッファ層を形成することで、ウェット法でバッファ層を形成した太陽電池と同等の変換効率を達成した。

参考文献

- 1) D. Harislos, S. Spiering, M. Powalla, *Thin Solid Films* 480, 99 (2005)
- 2) K. Ramanathan, J. Mann, S. Glynn, S. Christensen, J. Pankow, J. Li, J. Scharf, L. Mansfield, M. Contreras, R. Noufi, *Conf. Paper. NREL/CP*, 5200 (2012)
- 3) W. Witte *et al.*, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 26, 23 (2014)
- 4) C. P. Bjorkman, T. Torndahl, A. Hltqvist, J. Kassler, M. Edoff, *Thin Solid Films*, 515, 6024 (2007)
- 5) N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 11, 437 (2003)
- 6) Y. Ohtake, K. Kushiya, M. Ichikawa, A. Yamada, M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 5949, (1995)
- 7) R. Araoz, J. Krammer, S. Harndt, T. Koehler, M. Krueger, P. Pistor, A. Jasenek, F. Hergert, M. Lux-Steiner, C. H. Fischer, *Prog. Photovoltaics.* 20, 7, 2267 (2012)
- 8) O. C. Miredin, Y. Fu, A. Kostka, R. S. Araoz, A. Beyer, N. Knaub, K. Volz, C. H. Fischer, D. Raabe, *Prog. Photovoltaics*, 25, 705 (2015)
- 9) A. Romeo, R. Gysel, S. Buzzi, D. Abou-Ras, D.L. B7tzner, D. Rudmann, H. Zogg, A.N. Tiwari, *Proceedings 14th Photovoltaics. Sci. Eng. Conf. (PVSEC-14)*, 705 (2004)
- 10) J. Y. Baek, S.R. Park, T.Y. Yun, H.J. Han, K. B. Kim, C. W. Jeon, *Molec. Cryst. Liquid. Cryst.* 586, 76 (2013)
- 11) D. H. Shin, J. H. Kim, Y. M. Shin, H. H. Yoon, E. AAl-Ammar, B. T. Ahn, *Prog. Photovoltaics.* 21, 2319 (2013)
- 12) T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, Y. Hashimoto, *Proceedings 29th IEEE Photovoltaics, Special. Conf.* 656 (2002)
- 13) T. Minemoto, A. Okamamoto, H. Takakura, *Thin Solid Films*, 519, 21, 7568 (2010)
- 14) T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, *Thin Solid Films*, 372, 173 (2000)
- 15) T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* 89, 12, 8327 (2001)
- 16) A. Chiril, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, *Nat. Mater.* 12, 1107 (2013)
- 17) P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla,

- Phys. Status Solidi RRL 9, 28 (2015)
- 18) P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, Phys. Status Solidi RRL 10, 583 (2016)
 - 19) R. Kamada, T. Yagioka, S. Adachi, A. Handa, K. F. Tai, T. Kato, and H. Sugimoto, Proc. 43rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 1287 (2016)
 - 20) J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, Prog. Photovoltaics, 25, 996 (2017)
 - 21) J. L. Wu, Y. Hirai, T. Kato, H. Sugimoto, and V. Bermudez, 7th World Conf. Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-7) (2018)
 - 22) S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, Prog. Photovoltaics 18, 453 (2010)
 - 23) H. Sugimoto, Proc. 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 2767 (2014)
 - 24) D. Schmid, M. Ruckh, and H. W. Shock, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 41–42, 281 (1996)
 - 25) T. Nakada and A. Kunioka, Appl. Phys. Lett. 74, 2444 (1999)
 - 26) T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Ueoyama, and M. Kitagawa, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67, 83 (2001)
 - 27) J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, Prog. Photovoltaics 26, 127 (2018)
 - 28) S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 155 (2000)
 - 29) T. Sugiyama, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Y. Kudriavtsev, A. Godines, A. Villegas, and R. Asomoza, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4816 (2000)
 - 30) S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, and T. Wada, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77, 359 (2003)
 - 31) A. Miyama, X. Dou, T. Yasuniwa, A. Umezawa, H. Nakanishi, S. F. Chichibu, and M. Sugiyama, Phys. Status Solidi C 6, 1213 (2009)
 - 32) T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, and Y. Hashimoto, Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 656 (2002)
 - 33) R. Würz, A. Meeder, D. F. Marrón, Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, and K. Lips, Phys. Rev. B 70, 205321 (2004)
 - 34) J. Lehmann, S. Lehmann, I. Lauermann, T. Rissom, C. A. Kaufmann, M. Ch. Lux-Steiner, M. Bar, and S. Sadewasser, J. Appl. Phys. 116, 233502 (2014)
 - 35) L. L. Kazmerski, O. Jamjoum, P. J. Irelan, and S. K. Deb, J. Vac. Sci. Technol. 19, 467 (1981)
 - 36) Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, and T. Wada, J. Appl. Phys. 35, 4760 (1996)

- 37) J. Chantana, M. Murata, T. Higuchi, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Thin Solid Films* 556, 499 (2014)
- 38) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 130, 567 (2014)
- 39) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 133, 223 (2015)
- 40) J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, and T. Minemoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 143, 510 (2015)
- 41) S. Teraji, J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, T. Minemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 121201 (2018)

第7章 結論

7.1 本論文のまとめ

本研究は、ロール to ロールプロセスによって、柔軟、軽量の Cu(In,Ga)Se_2 薄膜太陽電池を安価に実現することを目的として行った。本研究に先立って確立した真空蒸着プロセス、すなわち多層膜溶融成長法を用い、 Cu(In,Ga)Se_2 膜内の結晶成長と Ga 濃度高い変換効率が得られることを示した。CdS をバッファ層とした場合の変換効率は 17.6%と、高い変換効率を達成した。更に後の研究により 18.6%とステンレス基板を用いた Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池としては世界最高レベルの変換効率を達成している。本研究では、多層膜溶融成長法で形成した Cu(In,Ga)Se_2 膜上にロール to ロールに適した成膜手法で Cd フリーバッファ層を形成する技術を確認することに主眼を置いた。

はじめに、多層膜溶融成長法で形成した Cu(In,Ga)Se_2 上に Cd フリーバッファ層として、ウェット法で形成法が確立されている Zn(O,S,OH) を形成した結果、変換効率は太陽電池形成直後において 8%であったが、疑似太陽光を 2 時間照射し続けると 14.8%まで向上することを確認した。しかし、同太陽電池を暗室放置すると変換効率は 8 時間以内に半減、24 時間で初期値まで低下してしまい、実用上問題があることを述べた。光照射により変換効率が向上する要因を調査した結果、ウェット法で成膜した Zn(O,S,OH) 膜は光照射とともに抵抗が低下し、太陽電池の直列抵抗の低下と相関があることがわかった。また、抵抗の低下速度は、膜中の OH 基濃度および吸着水分量の増大により遅くなることがわかった。OH 基は Zn(O,S,OH) 膜中で電子移動の散乱中心として働くため、OH 基が増大すると電子移動速度が低下する。水分吸着による抵抗の低下速度の減少は、 Zn(O,S,OH) 膜中のダングリングボンドへ水分が吸着し、OH 基が増大するためと考察した。この水分の吸着は常温常湿であっても進行し、光照射による変換効率の上昇が著しく遅いことを確認した。以上より、現在提案されているウェット法で形成する Cd フリーバッファ層を用いる場合、高い変換効率を達成できる反面、効率を維持するためには高い水蒸気バリア性能を有するバリアフィルムあるいはガラスによる封止が必要となり、安価、柔軟、軽量の太陽電池の実現は困難と結論付けた。

次に成膜時に OH 基を生じない成膜方法として、ロール to ロールで工業的に安定して薄膜形成が可能な、スパッタ法に着目した。(Zn,Mg)O 薄膜をスパッタ法で成膜した場合には、光照射時の抵抗低下が非常に速く、常温常湿環境では抵抗の変化速度は変わらないことを確かめた。また、スパッタ法でバッファ層を成膜する場合の課題であった変換効率の向上については、Cu(In,Ga)Se₂ とバッファ層の界面状態、スパッタ時のプラズマダメージに着目し研究を行った。その結果、Cu(In,Ga)Se₂ 膜の表面酸化が進むと太陽電池特性が低下すること、表面酸素濃度は大気中において3時間で約10%増大すること、特に In、Ga、Se の酸化が顕著であることを明らかにした。

本研究結果を元に、Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜の表面酸化を抑制し、かつ高磁場カソードを用いてスパッタ時のプラズマダメージを抑制することで、ウェット法でバッファ層を形成した太陽電池と同等の変換効率を達成した。

7.2 今後の課題および提案

理想的には Cu(In,Ga)Se₂ 膜の表面酸化を無くすことが必要であり、Cu(In,Ga)Se₂ を成膜後、真空を破ることなく連続的にバッファ層を形成するロール to ロール真空一貫成膜プロセスを提案する。

謝辞

本研究の遂行および本論文作成にあたり、懇切丁寧にご指導、ご鞭撻を賜りました立命館大学理工学部電気電子工学科 峯元 高志 教授、立命館大学総合科学技術研究機構 Jakapan Chantana 教授に深く感謝致します。本論文の副査としてご指導頂きました立命館大学理工学部電気電子工学科 田口 耕造 教授、荒木 努 教授にこの場を借りてお礼を申し上げます。

本研究の一部は「NEDO イノベーション推進事業（次世代戦略技術実用化開発事業）」にて実施されており、研究助成に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり数々のご協力、ご助言を頂いた日東電工株式会社の河村 和典様、佐々 和明様、中村 年孝様、安井 聡様、山本 祐輔様、渡邊 太一様、西井 洗人様、藤岡 和也様、吉川 仁様、鞍田 智宏様、梶田 由考様、伊藤 聡様、坂本 亨枝様、西丸あゆみ様に深く感謝致します。また、本研究にご協力を頂いた峯元研究室の学生に深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行および論文作成を終始支えてくれた妻に、いつも激励してくれた両親に、深く感謝します。

2018年12月

寺地 誠喜

研究業績目録

学術誌発表論文

- 1) Investigation of near-surface material composition of Cu(In,Ga)Se₂ film after air exposure and chemical etching for its Cd-free solar cell
S. Teraji, J. Chantana, Y. Kawano, T. Minemoto
Japanese Journal of Applied Physics 57, 12, 121201 (2018).
- 2) Development of flexible Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cell on stainless steel substrate through multi-layer precursor method
S. Teraji, J. Chantana, T. Watanabe, T. Minemoto
Journal of Alloys and Compounds 756, 111 (2018).
- 3) Influence of minimum position in [Ga]/([Ga]+[In]) profile of Cu(In,Ga)Se₂ on flexible stainless steel substrate on its photovoltaic performances
J. Chantana, S. Teraji, T. Watanabe, T. Minemoto
Solar Energy Materials and Solar Cells, 175, 750 (2016).
- 4) Flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cell on stainless steel substrate deposited by multi-layer precursor method: Its photovoltaic performance and deep-level defects
J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto
Progress in Photovoltaics Research and Applications, 24, 990 (2017).
- 5) Physical properties of Cu(In,Ga)Se₂ film on flexible stainless steel substrate for solar cell application: A multi-layer precursor method
J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, T. Minemoto
Solar Energy Materials and Solar Cells, 143, 510 (2015).
- 6) Bismuth-doped Cu(In,Ga)Se₂ absorber prepared by multi-layer precursor method and its solar cell
J. Chantana, D. Hironiwa, T. Watanabe, S. Teraji, K. Kawamura, T. Minemoto
Phys. Status, Solidi. B 252, 6, 680 (2015).