

博士論文要旨

論文題目：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

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

テラジ セイキ
寺地 誠喜

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がたい。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、すなわち多層膜熔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In(O, S, 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、Zn(O, S, 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Zn(O, S, 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(Zn, Mg)O、Zn(O, 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、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Cu(In, Ga)Se₂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、Cu(In, Ga)Se₂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(Zn, Mg)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%、(Zn, Mg)O : 11.1%、効率比((Zn, Mg)O/CdS) = 97% ; ガラス基板)を確認した。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した。

Abstract of Doctoral Thesis

Title: Studies on pn Junction Interface of Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells

Doctoral Program in Advanced Electrical,
Electronic and Computer Systems
Graduate School of Science and Engineering
Ritsumeikan University

テラジ セイキ
TERAJI Seiki

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 ¥/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 ¥/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.