

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19560328  
 研究課題名(和文) 三元化合物からの連続成膜法による次世代CIGS系薄膜太陽電池の作製に関する研究  
 研究課題名(英文) Study on preparation of advanced CIGS thin film solar cell by sequential evaporation from ternary compounds  
 研究代表者  
 山口 利幸 (YAMAGUCHI TOSHIYUKI)  
 和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授  
 研究者番号：60191235

研究成果の概要(和文)：次世代 CIGS 系薄膜太陽電池を作製するために、三元化合物からの連続成膜法を用いて作製条件を検討した。その結果、単接合型や多接合型太陽電池に応用できる、Ga や S 含有量を制御した CIGS 薄膜を作製できた。高い Ga 含有量を持つ CIGS 薄膜太陽電池を作製した結果、開放電圧  $V_{oc}=496\text{mV}$ 、短絡電流  $I_{sc}=27.57\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子  $FF=0.508$ 、変換効率  $\eta=6.95\%$  の成果が得られ、進展があった。

研究成果の概要(英文)：In order to fabricate advanced CIGS thin film solar cell, the preparation conditions of the sequential evaporation method using ternary compounds were examined. As a result, CIGS thin films controlled Ga and S contents were prepared, which could be applied to the single and multi junction solar cells. CIGS thin film solar cell with high Ga content was fabricated and demonstrated open circuit voltage  $V_{oc}=496\text{mV}$ , short circuit current density  $I_{sc}=27.57\text{mA}/\text{cm}^2$ , fill factor  $FF=0.508$  and efficiency  $\eta=6.95\%$ . These results were achieved, and there was progress.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：薄膜太陽電池, 三元化合物, カルコパイライト型, 連続成膜法

## 1. 研究開始当初の背景

国内外で顕在化しつつあるエネルギー資源問題や地球環境問題に対応して太陽光発電の重要性は増しており、太陽光発電の利用拡大とエネルギー供給技術としての地位確

立を目指した更なる努力が必要になっている。そのため、新エネルギー・産業技術総合開発機構では、太陽光発電の目指す姿を想定し、これを実現するために必要となる技術開発戦略「太陽光発電ロードマップ(PV2030)」

を策定した。この中で、シリコン系、化合物系、新コンセプト型の太陽電池等について課題や目標が設定されている。化合物太陽電池に分類されるカルコパイライト型  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)系は高効率・低価格を実現するために新材料と安価プロセスの開発が課題となっている。さらに、シリコン系太陽電池の生産量増加に伴い、原料となるシリコンの原料不足が大きな問題となっており、化合物系太陽電池の開発は急務なものとなってきている。NREL 他による研究室レベルで高い効率が得られている CIGS 薄膜の成膜技術は、MBE 装置を用いた単体元素からの三段階蒸着法という方法である。太陽電池に要求される大面積化の点で課題を残している。一方、安価プロセスの開発という観点から、龍谷大学はメカノケミカルとスクリーン印刷を複合させた方法で、CIGS 太陽電池の効率 2.7%を報告しているが、更なる研究開発が必要である。他の研究機関でもカルコパイライト型 CIGS 薄膜太陽電池の開発が積極的に進められており、国際的な地球環境問題やエネルギー安定供給に貢献する重要な研究分野である。

## 2. 研究の目的

研究代表者は、安価プロセスという観点から抵抗加熱真空蒸着装置による三元化合物からの連続成膜法という方法を提案し、CIGS 薄膜中の  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比を連続的に制御できることを示した。さらに、同方法で作製した CIGS 薄膜を用いて太陽電池を試作した結果、開放電圧  $V_{oc}=330\text{mV}$ 、短絡電流  $I_{sc}=28.31\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子  $FF=0.46$ 、変換効率  $\eta=4.31\%$ が得られた。本研究成果を進展させ、更なる高効率薄膜太陽電池の実現を目指して、今回、三元化合物からの連続成膜法を用いて次世代 CIGS 系薄膜太陽電池を作製することを目的とした。単接合型や多接合型太陽電池への応用を実現するためには、色々なバンドギャップを有する薄膜材料が必要であり、本研究で取り扱う CIGS 系薄膜は Ga 量や S 量を調整することで実現可能である。一方、バンドギャップの調整のみで高効率な太陽電池が作製できるわけではない。太陽電池グレードの CIGS 系薄膜を作製することが重要である。従来の低い開放電圧は重要な改善点の一つである。そのため、適度な Ga 量や S 量を含む CIGS 系薄膜の連続成膜法における成膜条件を検討するとともに、太陽電池を作製し、その性能との関係を明確にする。

## 3. 研究の方法

### (1)CIGS 薄膜( $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.4$ )作製時の $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 供給の効果

Mo/ソーダライムガラス基板上に、連続成膜法を用いて  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.4$  の CIGS 薄膜を作

製した。1 段目の  $\text{CGS}/(\text{CGS}+\text{CIS})$ 比を 0.4 一定として、2 段目に  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  を追加した。今回 2 段目の  $\text{Ga}_2\text{Se}_3/(\text{Ga}_2\text{Se}_3+\text{In}_2\text{Se}_3)$ 比を変化させて、CIGS 薄膜及び太陽電池を作製し、その特性を評価した。

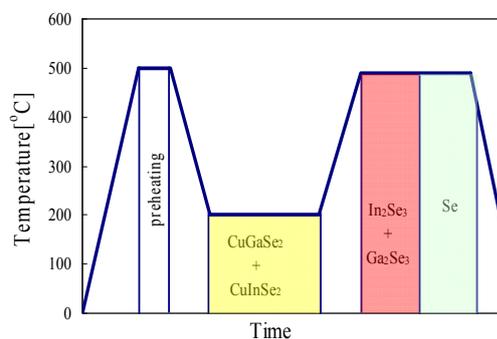


図 1.連続成膜法の基本プロセス

### (2)CIGS 薄膜( $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.4$ )作製時の $\text{In}_2\text{S}_3$ 供給の効果

実験方法(1)と同様な方法を用い、2 段目に  $\text{In}_2\text{S}_3$  を追加した。2 段目の  $\text{In}_2\text{S}_3/(\text{In}_2\text{S}_3+\text{In}_2\text{Se}_3)$  比を変化させて、CIGS 薄膜及び太陽電池を作製し、その特性を評価した。

### (3)表面硫化処理による CIGSS 薄膜と太陽電池の作製

連続成膜法により作製した CIGS 薄膜を S ガス中で硫化処理を行うプロセスを用いて CIGSS 薄膜を作製した。

### (4)高い Ga 含有率を持つ CIGS 薄膜と太陽電池の作製

$\text{CGS}+\text{CIS}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Se}$  を順次蒸着させる連続成膜法を用いて高い Ga 含有率を持つ CIGS 薄膜と太陽電池を作製した。この際、1 段目のプリカーサ形成時の  $\text{CGS}/(\text{CIS}+\text{CGS})$ 供給量比を 0.8 一定として、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  供給量やプリカーサ形成時間などを変化させた。

### (5)連続成膜法における Se 供給量の検討と太陽電池の作製

Se 空孔を抑制することによる開放電圧の向上が期待される。連続成膜プロセス中の 2 段目に新たに Se 供給工程を追加した。この Se 供給量を変化させて、CIGS 薄膜及び太陽電池を作製した。

### (6)CIGS 薄膜への $\text{H}_2\text{S}$ 処理効果の検討と太陽電池の作製

開放電圧の向上を目指して、連続成膜法により作製した CIGS 薄膜の表面を  $\text{H}_2\text{S}$  ガスによって硫化処理するプロセスを用いて CIGSS 薄膜を作製した。この際、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス濃度や硫化処理温度を変化させた。

#### 4. 研究成果

##### (1) CIGS 薄膜( $Ga/(In+Ga)=0.4$ )作製時の $Ga_2Se_3$ 供給の効果

作製した CIGS 薄膜の組成を電子線微小分析 (EPMA) で評価した。図 2 に、薄膜の組成と 2 段目の  $Ga_2Se_3/(Ga_2Se_3+In_2Se_3)$  比の関係を示す。 $Ga_2Se_3$  供給量が増えるに従って、薄膜中の Ga 量も増加することが分かる。CIGS 薄膜上に CdS/i-ZnO/ZnO:Al/Al を積層して太陽電池を作製した。その外観を図 3 に示す。図 3 には 8 セル形成されており、1 セルは 5mmX5mm である。今回作製した太陽電池で、 $Ga_2Se_3/(In_2Se_3+Ga_2Se_3)=0.3$  の時、 $V_{oc}=435mV$ ,  $I_{sc}=18.13mA/cm^2$ ,  $FF=0.381$ ,  $\eta=3.0\%$  が得られた。Ga 濃度増加により、従来の方法に比べ開放電圧が増加した。

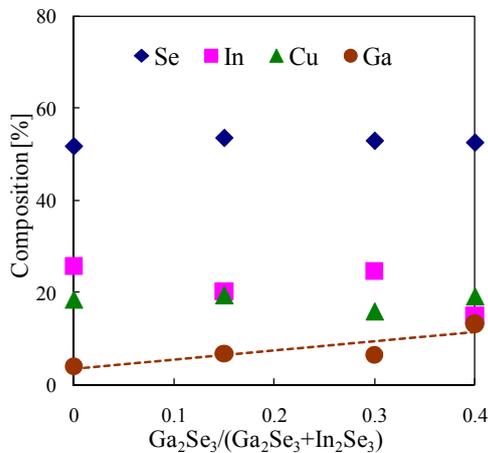


図 2. CIGS 薄膜の組成と  $Ga_2Se_3/(Ga_2Se_3+In_2Se_3)$  比の関係

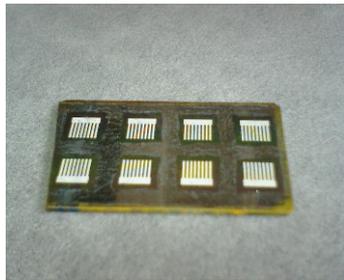


図 3. 作製した CIGS 太陽電池の外観

##### (2) CIGS 薄膜( $Ga/(In+Ga)=0.4$ )作製時の $In_2S_3$ 供給の効果

図 4 に、2 段目の  $In_2S_3/(In_2S_3+In_2Se_3)$  比を変化させて作製した薄膜の XRD ピークの変化を示す。XRD ピークは CIGSS 薄膜の 112 回折線に対応し、 $In_2S_3$  供給量の増加とともに高角度側にシフトしている。このことは、薄膜中に S が目的通り取り込まれたことを示し、組成分析の結果と一致する。

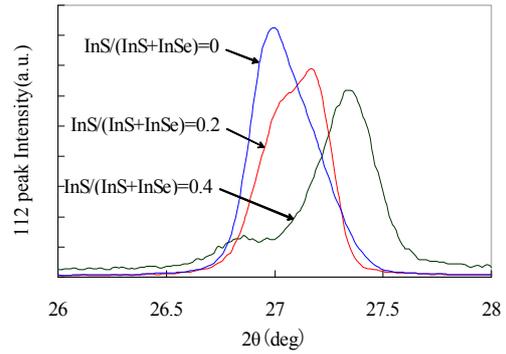
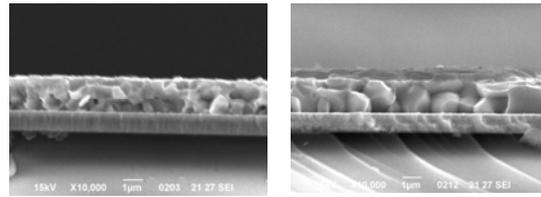


図 4. 薄膜の XRD ピークの変化

##### (3) 表面硫化処理による CIGSS 薄膜と太陽電池の作製

図 5 に、連続成膜法により作製した CIGS 薄膜と、S ガス中で熱処理を行った後の SEM 写真を示す。熱処理後の結晶粒の成長が確認された。さらに、当該薄膜を用いて作製した太陽電池の特性を図 6 に示す。熱処理により、 $V_{oc}=455mV$ ,  $I_{sc}=25.6mA/cm^2$ ,  $FF=0.523$ ,  $\eta=6.10\%$  が得られ、発電特性の向上が認められた。



(a) 熱処理前

(b) 熱処理後

図 5. 熱処理前後の薄膜の断面 SEM 写真

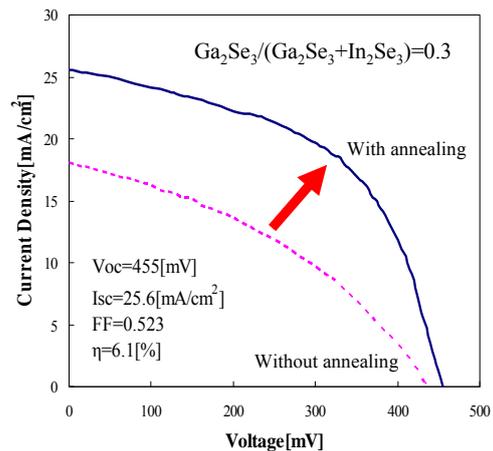


図 6. 熱処理前後の電流-電圧特性の変化

##### (4) 高い Ga 含有率を持つ CIGS 薄膜と太陽電池の作製

蛍光 X 線分析 (XRF) の結果、作製した CIGS 薄膜の  $Ga/(In+Ga)$  比は 0.61~0.88 の値を示し、高い Ga 含有率を持つことが分かった。XRD

測定においても単相の CIGS を確認した。 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.74$  の CIGS 薄膜を用いて太陽電池を作製した結果を図 7 に示す。本研究で最も変換効率が最も高い、 $V_{oc}=496\text{mV}$ 、 $I_{sc}=27.57\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $\text{FF}=0.508$ 、 $\eta=6.95\%$  が得られた。この結果は、タンデム型太陽電池に拡張する上で、重要な成果であると考えられる。

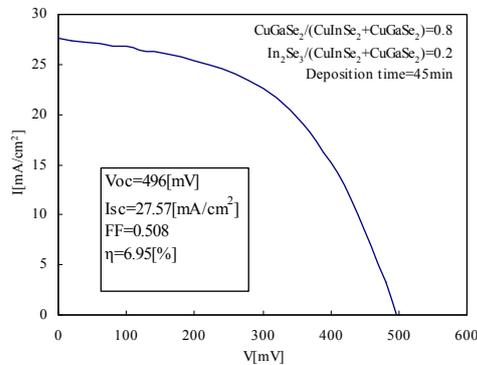


図 7. 高 Ga 含有率 CIGS 太陽電池の発電特性

#### (5) 連続成膜法における Se 供給量の検討と太陽電池の作製

連続成膜プロセス中の 2 段目に新たに Se 供給工程を追加した結果、Se 供給量が若干増えたときに結晶粒の成長も認められた。図 8 に、開放電圧と Se 供給量の関係を示す。Se 供給量 0.4g までは  $V_{oc}$  の増加が見られ、最大で 650mV が得られた。

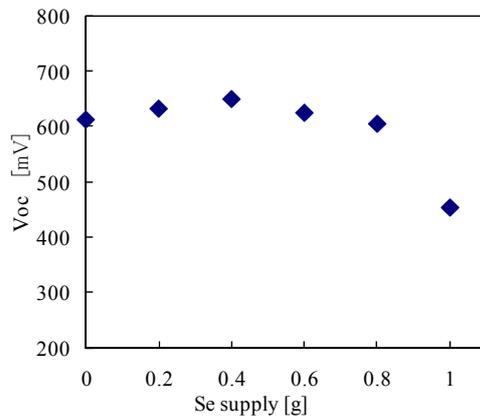


図 8. 開放電圧と 2 段目の Se 供給量の関係

#### (6) CIGS 薄膜への H<sub>2</sub>S 処理効果の検討と太陽電池の作製

H<sub>2</sub>S ガス濃度や熱処理温度の増加とともに、CIGS 薄膜中の S 含有量が増加した。図 9 に、H<sub>2</sub>S ガス濃度 1% と 5% の時の開放電圧と熱処理温度の関係を示す。H<sub>2</sub>S ガス濃度の増加とともに開放電圧が向上し、最大で 730mV が得られた。また、H<sub>2</sub>S ガス濃度 5%、400°C

で熱処理した時に、 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.79$ 、 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})=0.11$  の CIGSS 薄膜が得られ、 $V_{oc}=535\text{mV}$ 、 $I_{sc}=13.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $\text{FF}=0.61$ 、 $\eta=4.34\%$  を示した。本研究では最も高い曲線因子が得られた。

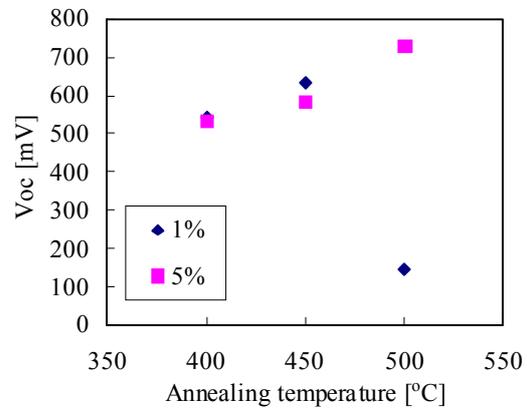


図 9. 開放電圧と熱処理温度の関係

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Yamaguchi, Y. Asai, K. Yufune, S. Niiyama and T. Imanishi, "Fabrication of solar cell with  $\text{CuInSe}_2$ /high Ga/III ratio  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  absorber by sequential evaporation from ternary compounds", *Physica Status Solidi C* Vol.6, No.5 (2009) pp.1229-1232. 査読有
- ② T. Yamaguchi, A. Yoshida, N. Oku, S. Niiyama and T. Imanishi, "Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  thin film solar cells by sequential evaporation and annealing process", CD Proceedings of International Conference on Electrical Engineering 2009 (ICEE2009) (Shenyang, China, July 5-9, 2009) pp.19FP0234/1-4. 査読有
- ③ T. Yamaguchi, Y. Asai, N. Oku, S. Niiyama, T. Imanishi and T. Tanaka, " $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films with high Ga/III ratio prepared by sequential evaporation from ternary compounds and their solar cell applications", Proceedings of The 10th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (Kanazawa, July 8-10, 2009) pp.350-353. 査読有
- ④ T. Yamaguchi, Y. Asai, K. Yufune, S. Niiyama and T. Imanishi, "Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells with high Ga content by sequential evaporation", CD Proceedings of International Conference on Electrical Engineering 2008 (Okinawa, July

- 6-10, 2008) pp.P-126,1-5. 査読有
- ⑤ T.Yamaguchi and A.Yoshida, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by sequential evaporation process and their photovoltaic device applications", Proceedings of 9th Japan-Korea Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments (Shikabe, Oct.9-11,2008) pp.33-36. 査読有
- ⑥ T. Yamaguchi, K. Mumata, S. Niiyama, T. Imanishi and M. Yamashita, "Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells by improved sequential evaporation process", CD Proceedings of International Conference on Electrical Engineering 2007 (Hong Kong, July 8-12, 2007) ICEE-162, 5pages. 査読有
- ⑦ T.Yamaguchi and M.Hatori, "Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films by Sequential Evaporation and Their Solar Cell Applications", Proceedings of 2007 Japan-Korea Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments (Busan, Oct.4-6,2007) pp.110-113. 査読有
- ⑧ T.Yamaguchi, A.Yoshida, Y.Taniguchi, K.Numata, S.Niiyama, T.Imanishi, "CU(IN,GA)(S,SE)<sub>2</sub> THIN FILMS PREPARED BY SEQUENTIAL EVAPORATION FROM TERNARY AND BINARY COMPOUNDS", Technical Digest of 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Fukuoka, December 3-10, 2007) pp.778-779. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① T.Yamaguchi, Y.Asai, N.Oku, S.Niiyama, T.Imanishi, S.Nakamura, "Preparation of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films by sequential evaporation and annealing in sulfur atmosphere", 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Cheju, November 9-13, 2009).
- ② T.Yamaguchi, S.Tsumura, K.Ohta, S.Niiyama, T.Imanishi, K.Yoshino, "Characterization of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films prepared by sequential evaporation for photovoltaic device applications", 13th International Conference on Defects - Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, (Wheeling, West Virginia, USA, September 13-17, 2009).
- ③ 奥尚之, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の成膜プロセスの検討(II)", 平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-27, 大阪大学, 2009.11.8
- ④ 浅井康孝, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏

- 人, 中村重之, "高 Ga 濃度 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の作製に関する研究 II", 平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-28, 大阪大学, 2009.11.8
- ⑤ 田中雄也, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, "連続成膜法による CuGaSe<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の作製", 平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-29, 大阪大学, 2009.11.8
- ⑥ 山口利幸, 前田和也, 浅井康孝, 奥尚之, 新山茂利, 今西敏人, 田中 徹, "三元化合物からの連続成膜法による高い Ga/III 比を持つ Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の作製(II)", 第 6 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 新潟, 2009.7.2-3
- ⑦ 山口利幸, 浅井康孝, 奥尚之, 新山茂利, 今西敏人, 田中 徹, "三元化合物からの真空蒸着法による Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の作製(VI)", 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 1a-P14-10, 筑波大学 2009.4.1
- ⑧ T. Yamaguchi, A. Yoshida, S. Niiyama and T. Imanishi, "FABRICATION OF CU(IN,GA)SE<sub>2</sub> THIN FILM SOLAR CELLS BY SEQUENTIAL EVAPORATION FROM TERNARY AND BINARY COMPOUNDS", 2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials (Awaji, May 28 - 29, 2008).
- ⑨ T. Yamaguchi, Y. Asai, K. Yufune, S. Niiyama and T. Imanishi, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with high Ga/III ratio by sequential evaporation from ternary compounds", 16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (Berlin, Sep.15-19, 2008).
- ⑩ T. Yamaguchi, A. Yoshida, S. Niiyama, T. Imanishi, "Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells Prepared by Sequential Evaporation and Annealing Process", 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (Kunibiki Messe, Matsue, Oct. 28-31, 2008).
- ⑪ 奥尚之, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の成膜プロセスの検討", 平成 20 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-35, 京都工芸繊維大学, 2008.11.9
- ⑫ 浅井康孝, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, "高 Ga 濃度 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の作製に関する研究", 平成 20 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-36, 京都工芸繊維大学, 2008.11.9
- ⑬ 山口利幸, 浅井康孝, 湯船幸志, 新山茂利, 今西敏人, "三元化合物からの真空

蒸着法による  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜の作製 (V)”, 第 69 回応用物理学会講演会, 2a-T-9, 中部大学, 2008.9.2

- ⑭ 山口利幸, 浅井康孝, 湯船幸志, ”三元化合物からの連続成膜法による高い Ga/III 比を持つ  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜太陽電池の作製”, 第 5 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 宮崎市民プラザ 2008.6.26-27
- ⑮ 山口利幸, 吉田晃周, 新山茂利, 今西敏人, ”三元化合物からの真空蒸着法による  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜の作製(IV)”, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29a-ZC-6, 日本大学, 2008.3.29
- ⑯ 湯船幸志, 浅井康孝, 山口利幸, ” $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜太陽電池の作製に関する研究”, 電気学会関西支部平成 19 年度高専卒業研究発表会, 中央電気倶楽部, 2008.3.8
- ⑰ 吉田晃周, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, “改良型連続成膜法を用いた  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  薄膜及び太陽電池の作製”, 平成 19 年電気関係学会関西支部連合大会, P-17, 神戸大学, 2007.11.17
- ⑱ 浅井康孝, 湯船幸志, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, “連続成膜による  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  薄膜の作製(IV)”, 平成 19 年電気関係学会関西支部連合大会, G6-9, 神戸大学, 2007.11.17
- ⑲ 山口利幸, 谷口喜浩, 沼田和也, 新山茂利, 今西敏人, “三元化合物からの真空蒸着法による  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  薄膜の作製(II)”, 第 68 回応用物理学会講演会, 7p-L-5, 北海道工業大学, 2007.9.7
- ⑳ 吉田晃周, 山口利幸, ”改良型連続成膜法を用いた  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  薄膜太陽電池の作製”, 第 4 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 東北大学, 2007.6.28

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 利幸 (YAMAGUCHI TOSHIYUKI)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：60191235

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし