

平成 22 年 6 月 28 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760226  
 研究課題名（和文） 可塑基板へのカルコパイライト半導体薄膜の成長と太陽電池への応用  
 研究課題名（英文） Fabrication of high quality chalcopyrite thin-film on flexible substrate and application to solar cells  
 研究代表者  
 峯元 高志（MINEMOTO TAKASHI）  
 立命館大学・立命館グローバル・イノベーション研究機構・准教授  
 研究者番号：80373091

## 研究成果の概要（和文）：

高効率太陽電池の光吸収層として期待される  $\text{CuInSe}_2$ （CIS）系薄膜を、可塑基板上へ作製する技術を開発した。結晶成長に適した組成比に制御した上で短時間熱処理を行うことで、CIS の結晶成長に十分な耐熱性を持っていないポリイミド基板上でも、結晶粒径の増大に成功した。また新たなアプローチとして、引き剥がし法による高品質 CIS 系薄膜の可塑基板上への転写にも取り組み、動作する太陽電池の試作にも成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

$\text{CuInSe}_2$  (CIS) thin-films, which is expected as high-efficiency solar cells, were fabricated on flexible substrates. The composition and rapid thermal anneal realized large crystal grains on polyimide substrate which does not have enough thermal tolerance. Also, another approach of lift-off process which transfers thin-films to alternative substrates was developed and working device was successfully fabricated.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子デバイス・電子機器

キーワード：高効率太陽光発電材料・素子、結晶成長

## 1. 研究開始当初の背景

太陽電池は環境問題が懸念される今日、クリーンエネルギーとして期待されている。現在の主流は  $200\mu\text{m}$  厚の結晶 Si の板を用いた結

晶系 Si 太陽電池である。最近では、新型太陽電池としてカルコパイライト化合物半導体薄膜である  $\text{CuInSe}_2$ （CIS）が高効率・低コスト太陽電池として期待されている。CIS の

光吸収係数は Si に対して 100 倍大きいため、膜厚  $2\mu\text{m}$  で太陽光を全て吸収でき、省材料の観点から有利である。

従来の CIS 太陽電池は基板に数 mm 厚のガラスを用いているために可塑性がなく、屋根に載せる大型太陽電池モジュールに利用されている。基板材料に可塑性を有する軽量基板を用いることができれば、軽量フレキシブル太陽電池を作製でき、光があればどこでも発電でき、軽量・フレキシブルゆえにどこでも装着・携帯できるユビキタス電源としても期待でき、応用範囲を広げる事ができる。一方で、軽量フレキシブル基板の候補としてポリイミド (PI) などのポリマー箔が考えられるが、高品質 CIS 薄膜の成長に必要なとされる 500 以上には十分な耐熱性を有しておらず、CIS 結晶成長法の工夫や新プロセスが必要とされている。

## 2. 研究の目的

本研究では軽量フレキシブル基板としてポリイミド (PI) を用いる。CIS の成長には多元蒸着法を用いて、結晶成長が促進される組成に制御し、かつ短時間だけ高温にすることで結晶の大粒径化を図った。こうして、高品質 CIS 薄膜のポリイミド上への作製技術確立を目的とした。また、もう一つのアプローチとして、ガラス上に形成した高品質 CIS 薄膜を可塑基板上へと引き剥がし転写する技術の確立も目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 成膜法改善による高品質結晶の作製法

図 1 に本実験で用いた三段階法の成膜プロセスを示す。1 段階目の基板温度を 350、2 段階目と 3 段階目の基板温度を 450 とした。これは通常の三段階法において PI の耐熱性を考慮した温度プロファイルである。2 段階目終了時の Cu/In 比は 1.1 を狙い、最終的な Cu/In 比は 0.9 を狙いとされた。次にこの三段階法と短時間熱処理を組み合わせ新たな成膜プロセスを提案した。図 2 にこの新三段階法の成膜プロセスを示す。このプロセスは三段階法の 2 段階目終了時までには三段階法と同じだが、3 段階目の開始時 (Cu-rich のとき) に基板温度を 500 まで急速 (50 /分) に上昇させ、その温度で 1 分間保持することにより短時間熱処理を行い、その後再度 450 まで昇温時と同様に急速に温度を低下させた。このときも三段階法と同様に 2 段階目終了時の Cu/In 比を 1.1 とし、最終的な Cu/In 比は 0.9 を狙いとされた。この三段階法と新三段階法で作製したサンプルをそれぞれエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS), X 線回折 (XRD), 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

### (2) 引き剥がしによる CIS 系薄膜の転写法

図 3 に引き剥がしによる CIS 系太陽電池の作製プロセスを示す。まず、Mo でコートされた青板ガラス (SLG) 上に CIS 系薄膜 [ここでは  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS)] を形成する。この CIGS 膜に引き剥がし後の裏面電極となる Mo を堆積させた後に導電性エポキシで PI を貼り付ける。乾燥後、鉛直上方に引っ張ることによって CIGS 膜を PI 上に引き剥がす。この CIGS 膜に CdS、ZnO、ITO、取り出し電極を順次積層することによって太陽電池を作製した。

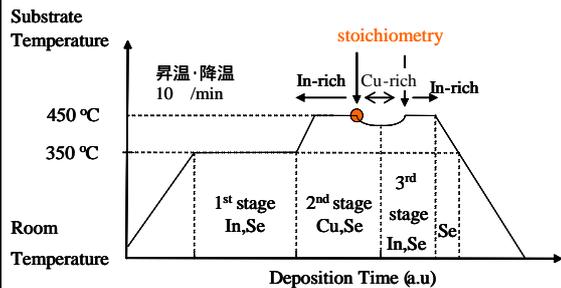


図 1 三段階法による成膜プロセス

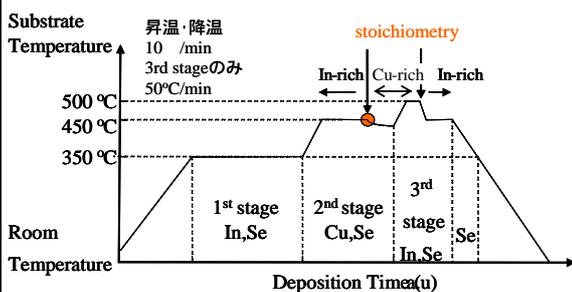


図 2 新三段階法による成膜プロセス

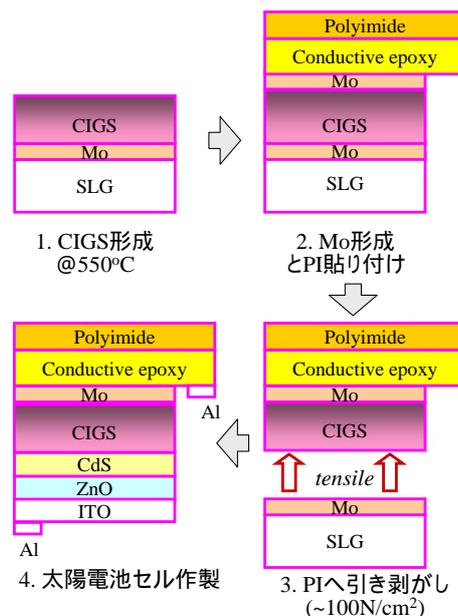


図 3 引き剥がし法による CIS 系太陽電池の作製プロセス

#### 4. 研究成果

##### (1) 成膜法改善による高品質結晶

EDS 測定結果から、Cu/In 比に関してどちらのサンプルでも  $1.0 > (\text{Cu}/\text{In}) > 0.85$  と In-rich になっており、太陽電池化に適した値に制御することができた。Se/(Cu+In) 比についてはどちらのサンプルでも 1.0 (ストイキオメトリ) に近い値となり、安定していることがわかった。

XRD より測定されたそれぞれの CIS のスペクトルを図 4 に示す。CIS と Mo のスペクトルのみが観測され、異相がないことが確認された。また (112) 配向の半値幅に注目すると三段階法では  $0.180^\circ$  であったのに対し、新三段階法では  $0.163^\circ$  と値が小さくなり、結晶性の改善が示唆された。

三段階法と新三段階法を用いて作製した CIS 薄膜の表面・断面 SEM 画像を図 5 に示す。表面 SEM 画像より、三段階法で作製した CIS 結晶に比べて新三段階法の CIS 結晶の方が僅かに大きくなっていることがわかる。断面 SEM 画像からは、三段階法で作製した CIS の結晶粒径は約  $1.0\mu\text{m}$  以下なのに対し、新三段階法で作製した CIS の結晶粒径は約  $1.5\mu\text{m}$  と増大が観られた。しかし、一方で膜中にボイドが多数みられた。

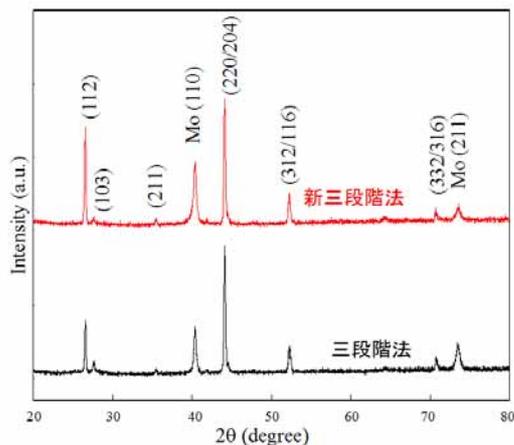


図 4 CIS 薄膜の XRD 測定結果

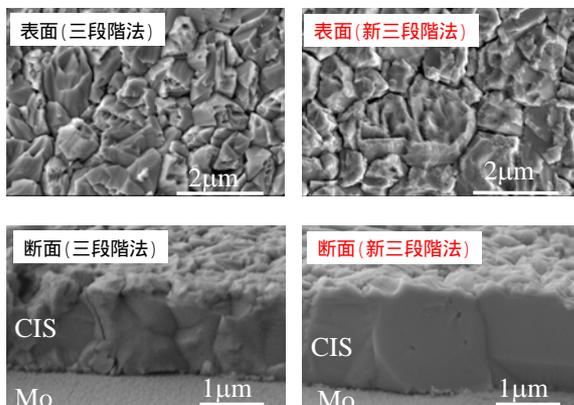


図 5 CIS 薄膜の表面・断面 SEM 画像

今回、この CIS 薄膜を用いて太陽電池を試作したが、漏れ電流が大きく、太陽電池として動作しなかった。これは膜中のボイドや通常は SLG から供給されるナトリウムがなかったことが原因であると考えられる。こういった課題が解決されれば、太陽電池としての動作を実現できると考えられる。

(2) 引き剥がし CIS 系薄膜を用いた太陽電池  
図 6 に引き剥がし CIS 薄膜を用いて試作した太陽電池の写真を示す。このように、フレキシブルな太陽電池を作製できた。

PI 上に引き剥がした CIS 薄膜を用いて作製した CIS 太陽電池の電流-電圧特性を図 7 に示す。比較のために、SLG 上に引き剥がしたものと、引き剥がしを行っていない通常の太陽電池の特性も図中に示した。また、図 7 から求めた太陽電池パラメータを表 1 にまとめた。引き剥がしセルでは短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) は通常セルの 2/3 程度に低下した。これは図 8 の分光感度 (EQE) 特性に示すように、長波長感度が著しく低下したためである。これは使用した CIS 膜は表面から裏面に向かって禁制帯幅が大きくなっていったために、それを引き剥がして裏返した場合に、逆グレーデッド構造となり、電流が取り出しにくくなったためである。一方、開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は同程度かあるいは向上した。これは引き剥がしセルの方が、np 接合における禁制帯幅が大きいためである。曲線因子 (FF) は逆グレーデッドの影響で、順方向電圧を印加時に光電流が取り出しにくくなるために減少した。また直列抵抗 ( $R_s$ ) は引き剥がしセルでは非常に大きくなった。変換効率 (Eff.) は、結果的に、1/2 程度に減少してしまいが、CIS の膜厚方向への禁制帯幅分布を制御することにより改善できると考えられる。

改善の余地はあるものの、引き剥がし法によるフレキシブル CIS 太陽電池の作製法を確立できた。

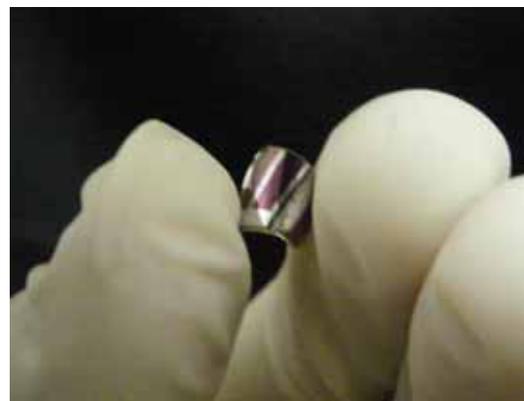


図 6 引き剥がし法 CIS 系太陽電池の外観

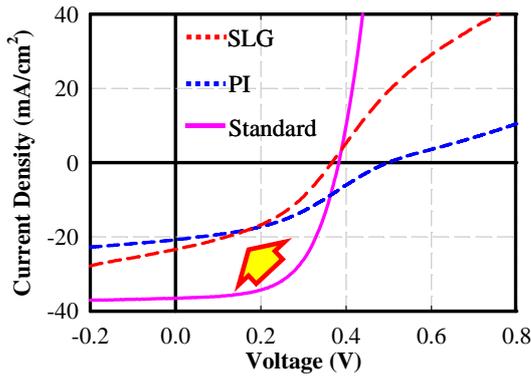


図7 引き剥がし CIGS 太陽電池の電流-電圧特性

表1 太陽電池パラメータ

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	Eff. (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
Ref	36.6	0.382	58.0	8.1	0.8
SLG	<b>23.4</b>	<b>0.367</b>	<b>40.4</b>	<b>3.5</b>	<b>High</b>
PI	<b>20.8</b>	<b>0.498</b>	<b>38.3</b>	<b>4.0</b>	

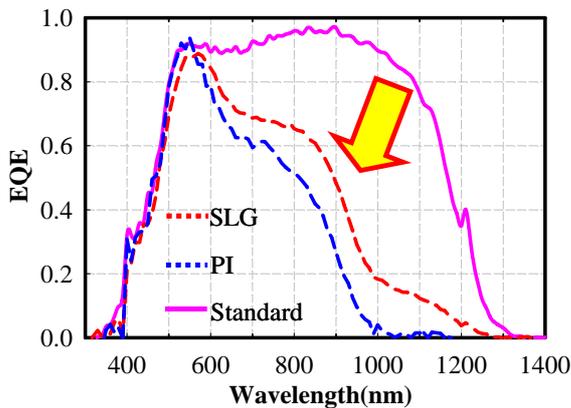


図8 引き剥がし CIGS 太陽電池の分光感度 (EQE) 特性

## 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2件)

T. Minemoto, Y. Abe, T. Anegawa, S. Osada, H. Takakura, Lift-off process for flexible Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells, Japanese Journal of Applied Physics (査読有), (2010) 印刷中.

T. Minemoto, T. Anegawa, S. Osada, H. Takakura, Layer transfer of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film and solar cell

fabrication, Japanese Journal of Applied Physics (査読有), 49 (2010) 012301-1-4.

〔学会発表〕(計5件)

阿部泰宏, 峯元高志, 長田晋太郎, 高倉秀行, リフトオフ法を用いたフレキシブル (Zn,Mg)O/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池, 第56回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月18日, 東海大学(神奈川県).

T. Minemoto, Lift-off process for Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin-film and solar cells, 1st Taiwan-Japan Joint Workshop on PV, 2009年11月26日, ITRI(台湾).

T. Minemoto, T. Anegawa, S. Osada, H. Takakura, Lift-off process for flexible Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2009年10月9日, 仙台国際会議場(宮城県).

峯元高志, 長田晋太郎, 高倉秀行, 犠牲層を用いない引き剥がし法によるフレキシブル Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池, 第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2009年7月2日, 朱鷺メッセ(新潟県).

T. Minemoto, T. Anegawa, S. Osada, H. Takakura, Layer transfer of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film to alternative substrate and application to solar cells, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2009年6月11日, Philadelphia(アメリカ).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://www.ritsumei.ac.jp/se/re/takakuralab/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

峯元 高志 (MINEMOTO TAKASHI)

立命館大学・立命館グローバル・イノベーション研究機構・准教授

研究者番号: 80373091