

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月13日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760801

研究課題名（和文） 銅系化合物薄膜太陽電池吸収層の再生利用

研究課題名（英文） Recycling of Cu-related compound thin film solar cell absorber layer

研究代表者

宮崎 尚 (Hisashi Miyazaki)

防衛大学校 電気情報学群 機能材料工学科

研究者番号：30531991

研究成果の概要（和文）：

一般的な太陽電池の劣化は配線部分が多く、半導体部分は再利用可能なことが多い。そこで、銅系化合物薄膜太陽電池用光吸収層である CuInSe_2 系材料のリサイクル方法の確立を目的とし、その再利用が可能であるかどうか検証した。その結果、基板から機械的に剥離した粉末を用いて吸収層として再度蒸着すると光学特性や構造特性が変化し、太陽電池としての利用は難しいが、セレン雰囲気下で処理することにより、再利用が可能であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We tried to recycle as the deposition source of the CIGS thin film solar cell absorber layer. The deposition source is peeled off from Mo/SLG substrate. As compared with high-efficiency CIGS films, the XRD patterns and Raman spectra shows that the crystallinity of deposited CIGS film using peeling-off powders with co-evaporation of Se was similar. A secondary phase is not generated on the surface of the deposited CIGS film by SEM observation. From these results, we thought that the CIGS materials from solar cell structures were able to be recycled for new solar cell absorber layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	0	3,000,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学 リサイクル工学

キーワード：再生利用、化合物薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

銅(Cu)、インジウム(In)、セレン(Se)の化合物である CuInSe_2 (CIS)系薄膜は、現在最も高い変換効率を持つ薄膜太陽電池吸収層材料である。

現在、最も普及しているシリコン系太陽電池と比較して、CIS系太陽電池はそれと同等の変換効率を誇り、自重が軽いため、屋根の補強材を入れずに設置可能であり、また、同じ薄膜系非晶質 Si 太陽電池に比べ、太陽光変換効率が約2倍あるため、同じ設置面積であれば、電力が約2倍得ることができるといっ

た利点を持つ。そのため、家庭用以外にも、漁船や鉄道、自動車、人工衛星など幅広い利用が見込まれる。本格的な普及はこれからであり、国内でも2011年に昭和シェル（現ソーラーフロンティア）が販売を始めている。

しかし、CIS系薄膜太陽電池にも問題点がある。それは価格の高さである。非晶質 Si 太陽電池と同等の電力を得ようとした場合、原価が約1.5倍程度になる。この価格の高さが普及の妨げになっている。この原因は主に二つあり、原料である In の値段及び毒物である Se の製造施設及び廃棄物処理に費用が

かかることである。Si 系太陽電池の場合、リサイクル方法も確立されているため、その分、原価を減少させることができ、CIS 系太陽電池パネルとの価格差は広がっている。さらに、一昨年起ったレアメタルの輸入制限が行われるようなことがあれば、In の値段はさらに高騰し、CIS 薄膜太陽電池パネル価格の高止まりは避けられない。

ヨーロッパでは、CIS 系薄膜太陽電池を含めた再生利用事業 PV CYCLE があり、このプロジェクトでは、パネルから取り出した発電層は別の用途に使える程度にまで元素ごとに分解、精製される。しかしこの方法では、分解や精製に多大な電力を消費し、自然エネルギーとしての価値を下げており、改善が必要だと考えられている。

上記のような背景から、金属原料の供給不安を取り除き、さらに価格の高騰を抑え、製造プロセスを維持し、かつ、パネルの再利用ができるようになれば、CIS 系薄膜太陽電池の普及に非常に大きな効果があると考えた。

本研究の意義は、希少金属である In の有効利用という観点からだけではなく、この技術が確立されれば途上国などでも普及が見込める。

そこで、本研究課題では、出来るだけコストの削減を念頭に置き、CIS 系薄膜太陽電池吸収層の再利用を確立することとした。

2. 研究の目的

本研究では、CIS 系薄膜太陽電池から、吸収層である CIS 薄膜を剥離させ、その剥離した CIS 系原料を基に、再度太陽電池への応用が可能であるかどうか検証した。

3. 研究の方法

CIS 系太陽電池は、青板ガラス上に裏面電極であるモリブデン、さらにその上に吸収層である CIS 系薄膜、バッファ層として CdS、透明導電膜の ZnO、さらに表面電極の Al という構造をしている。そのため、はじめに、表面電極、ZnO 透明導電膜及び CdS バッファ層の剥離が必要である。この部分は、希塩酸によりエッチングした。

次に、CIS 系薄膜の基板からの剥離が必要となる。剥離方法には物理的方法と化学的方法と、大きく分けて二つ存在する。物理的方法は、ブレードなどを用いて、基板から削り落とす方法であり、化学的方法はエッチング溶液などを用いて界面部分を溶かし、基板部分を剥離させる方法である。CIS 系薄膜と裏面電極であるモリブデン (Mo) 界面には MoSe_x が存在するが、これに有効なエッチング溶液は見つかっていない。さらに、化学溶液を用いた場合はその成分が溶解込み、材料内に残留する可能性がある。メカニカルスク

ライブを用いた場合、削り落とす際に基板成分(この場合 MoSe_x) が混入する恐れがある。しかし、削り落したまま蒸着原料として用いることが可能である利点があるため、本研究では、ブレードを用いたメカニカルスクライブを用いた。

CIS 系薄膜の作製方法としては、大きく分けて 3 つ存在する。固体原料を用いた蒸着、固体原料を用いた焼結、および液体原料を用いたスプレー法または化学合成法である。本研究では、基板から機械的に CIS 系薄膜を剥離するため、原料は粉末状になる。また、太陽光変換効率の良い薄膜はほとんど蒸着法で作製されているため、本研究では、剥離後の粉末を原料とした蒸着法を用いて実験を行った。

4. 研究成果

はじめに、剥離前後でどのように CIS 系材料が変わるかを評価した。組成分析を行った結果、ほとんど組成に変化はないことがわかった。このことから、機械的に剥離しても、Mo の材料への混入は少ない、もしくはほとんどないものと考えられた。また、構造解析を行っても剥離後にカルコパイライト構造を維持していることも確認された。そのため、剥離後の CIS 粉末をそのまま蒸着用の原料として用いることとした。

剥離した CIS 粉末を蒸着源として作製した、ガラス基板上的 CIS 薄膜の構造を、XRD を用いて評価した。図 1 に、典型的な剥離した CIS 粉末を蒸着源に用いた薄膜の XRD パターンを示す。比較のために剥離前の CIS 薄膜の XRD パターンも同時に掲載した。剥離した CIS 粉末を蒸着源とした薄膜のピーク位置は、カルコパイライト構造を有しており、作製した CIS 薄膜の構造特性に大きな変化がないことがわかった。しかし、合成石英基板上に作製した CIS 薄膜は、(112)面ピークの半値幅に大きな変化はなく、結晶性に大きな変化はな

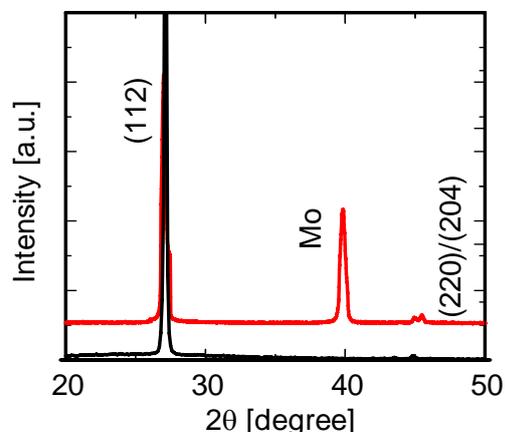


図 1. 剥離前の CIS 薄膜及び剥離した粉末を蒸着源として作製した CIS 薄膜の XRD パターン

いと考えられた。また、剥離粉末を蒸着源に用いた場合、(112)面への配向性が強まった。また、45°付近に確認できる(220)/(204)面のピークが分裂していることも見られた。これは、膜中のIn組成比が影響することがわかっている。そのために、次にEDXを用いて、膜の組成分析を行った。その結果、大きくSe組成比の減少が確認された。また、基板温度の上昇とともに、In組成比が減少する傾向にあった。このことから、膜中のCu/InやCu/Se、In/Se比が変化したために、ピークが分裂したと考えられる。しかし、配向性の強弱が影響しているかどうかまでは不明である。

太陽電池は積層デバイスであるため、表面期待は非常に重要な要素である。図2に剥離前と剥離した粉末を蒸着源としたCIS薄膜のそれぞれの表面状態（走査型電子顕微鏡（SEM）像）を示す。剥離前のCIS薄膜表面では、粒径が1 μm程度と一般的なCIS薄膜と同様であった。さらに明らかに異相と思われる粒などは存在せず、組成分析のマッピング測定を行っても組成むらは確認できなかった。剥離した粉末を蒸着源に用いたCIS薄膜は、粒径が剥離前に比べて小さく、数百から数十nm程度であった。作製したCIS薄膜は多結晶であるので、この粒径の大きな変化は電気的特性に大きな影響を与える可能性がある。また表面にCISとは異なる粒が確認された。この粒の組成分析を行った結果、Inが極端に少なくなっており、Cu-Se系化合物であることが示唆された。Cu-Se系化合物は低抵抗であり、太陽電池ではシャントパスになりうるため、今後これを低減する必要がある。

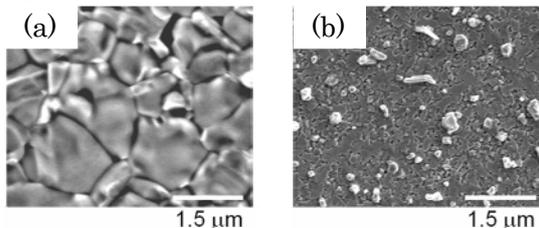


図2. (a)剥離前のCIS薄膜及び(b)剥離した粉末を蒸着源として作製したCIS薄膜の表面SEM像

これまでの結果から、単純に剥離したCIS粉末を蒸着源にした場合、CIS薄膜として再蒸着することは可能だが、高い光電変換効率を有するCIS薄膜が作製できたとは言いがたい。特に組成のずれは多元系化合物半導体では電気特性や光学特性に致命的なダメージであるため、この部分を修正する必要がある。そこで、CIS薄膜を蒸着する際に、同時にSeを蒸着させることで、薄膜や材料からのSeの蒸発を抑えることができないか、実験を行った。

その結果、図3に示すようにピーク半値幅が狭く、カルコパイライト構造を有するCIS薄膜の作製に成功した。しかし、Se分圧が高くなりすぎると、ピーク強度が減少し、半値幅が広くなることがわかった。これは、Seの蒸着速度が、Seの材料からの蒸発速度よりも高くなりすぎて、Se-richになりすぎたため、欠陥が増加し、半値幅が広がったと考えられる。SEM像でもその傾向が確認された。表面で確認できていた粒の間が埋まり、全体的にフラットになる傾向があった。このことは、非晶質Seのような形で粒界に入っているこ

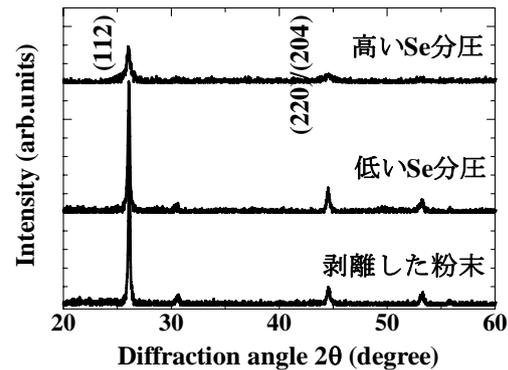


図3. 剥離した粉末と剥離した粉末を蒸着源として用い、Se分圧を変化させ作製したCIS薄膜のXRDスペクトル

とが考えられる。

図4に、剥離前のCIS薄膜のラマンスペクトルと、Se分圧を変化させた時の剥離したCIS粉末を蒸着源として作製したCIS薄膜のラマンスペクトルを示す。剥離前のCIS薄膜のラマンスペクトルは、173 cm⁻¹付近に、CIGS A1ピークを持ち、その半値幅も狭く、結晶性が良好で膜中の欠陥も少ないことがわかる。また、ここでは示していないが、異相のピークは確認されなかった。この結果は、XRDによる構造解析結果やSEMによる表面観察からの結果と一致する。一方、剥離した粉末を蒸着源として作製したCIS薄膜のラマンスペクトルをみると、Se分圧が低い場合、ほとんど変化が見られないが、Se分圧が高くなるとピークが広がりを持つことがわかる。先ほど述べたように、CISのA1ピークは173 cm⁻¹付近であるため、別のピークが重なっていることがわかる。このピークはカルコパイライト構造ではなく、CuAu合金構造のCISであることがわかっており、蒸着の際に構造変化も起きていることがわかった。また、最も大きな175 cm⁻¹を含むピークを分離した後に、それぞれの半値幅を求めたところ、剥離した粉末の半値幅が最も狭く、低いSe分圧で蒸着して作製した試料が次に小さいことがわかった。

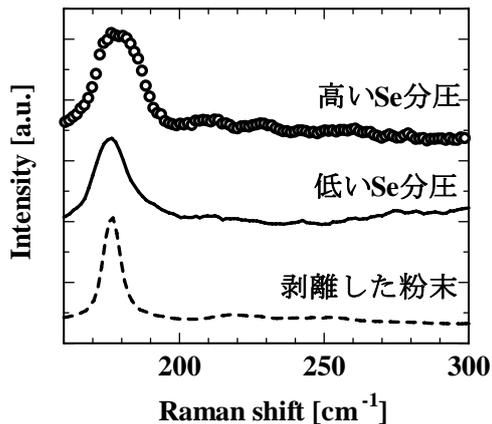


図4. 剥離した粉末と剥離した粉末を蒸着源として用い、Se分圧を変化させ作製したCIS薄膜のXRDスペクトル

これらの結果から、剥離した粉末を蒸着源に用いて作製したCIS薄膜は、Se分圧を調整することによって、結晶構造を維持したまま、再度薄膜化することができ、同化合物薄膜太陽電池ヘリサイクルが可能であるということがわかった。

同様の実験を、CISの派生系である $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 薄膜にも可能であるかどうか検証した。このCZTS薄膜太陽電池は、現在のところCIS系太陽電池よりも太陽光変換効率が低いものの、レアメタルであるInや毒性の強いSeを用いないため、代替材料としての期待を集めている。このCZTSにも同様の実験を行った結果、薄膜中の組成変化がCIS系材料よりも大きく、Sを同時蒸着させてもその傾向に変化は見られなかった。その原因の一つとして、Inと異なり、ZnやSnの組成の偏りが考えられる。現在のところ、Zn/Sn組成比が1.5から2に近い試料が高効率である。しかし、再蒸着後はその組成比が大きく変化し、逆転する試料もあることから、この組成比の変化を抑制することが必要であると考えられる。

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)

(1) H. Miyazaki, Recycling of CIGS absorber layer for deposition source of CIGS film, *Physica status solidi (c)*, 査読有、2013、in press
DOI : 10.1002/pssc.201200826

(2) H. Miyazaki, K. Yoshitake, M. Yoshioka, M. Aono, XPS depth profile study of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica status solidi (c)*, 査読有、2013、in press

DOI : 10.1002/pssc.201200796

[学会発表] (計3件)

(1) H. Miyazaki, Recycling of CIGS absorber layer for deposition source of CIGS film, 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (2012. 08. 29)、Salzburg, Austria

(2) H. Miyazaki, K. Yoshitake, M. Yoshioka, M. Aono, XPS depth profile study of CZTS thin films prepared by spray pyrolysis, 18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, (2012. 08. 29)、Salzburg, Austria

(3) 宮崎尚, 吉武功一郎, 吉岡督之, 青野祐美, スプレー法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜の深さ方向分析, 第73回応用物理学会学術講演会, (2012. 12. 9)、愛媛大学、松山

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

(1) Hisashi MIYAZAKI and Jun MORIMOTO, Controlled Multisource Co-evaporation System for High-Efficiency Thin-Film Solar Cells Fabricated via Deposition of Compound Semiconductor Absorber Layer, *Memoirs of the National Defense Academy*, Vol. 52, No. 1, 2012, pp.43-47

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 尚 (HISASHI MIYAZAKI)

防衛大学校 電気情報学群 助教

研究者番号 : 30531991