

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360006

研究課題名（和文） ナノ粒子を用いた高効率カルコパイライト系太陽電池の研究

研究課題名（英文） Development of high-efficiency Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells fabricated by a nanoparticles based process

研究代表者

山田 明 (YAMADA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40220363

研究成果の概要(和文):地球温暖化問題ならびに我が国のエネルギー問題の解決に資するため、Cu(InGa)Se₂(CIGS)薄膜太陽電池に着目し、その技術開発を行った。通常CIGSは、真空蒸着を基本としたプロセスにより作製される。本研究では、低コストプロセスとして非真空プロセスを取り上げ、真空を用いないCIGS薄膜太陽電池の作製手法を開発した。CIGSを構成するCu-Se、In-Seの合成は、金属ヨウ化物とNaのSe化物を低温度においてコロイド合成することにより作製した。当初はCIGSナノ粒子の直接合成を行っていたが、Cu-Seが焼結助材となることから、Cu-Seナノ粒子をインク原料とする手法へと変えた。得られたナノ粒子インクは、Mo基板付きガラス基板へとスプレー印刷され、Se雰囲気下550℃程度でアニールすることによりCIS光吸収層とした。その結果、アニール時のチオウレア添加が変換効率向上に有効であることなどを新たに見いだした。CISはp型半導体であるため、作製した光吸収層上にn型CdSをCBD法により、透明導電膜であるZnOをMOCVD法により堆積し、太陽電池とした。最終的には、変換効率3.5%(Voc=0.38V, Jsc=23.5mA/cm², FF=0.39)の太陽電池の作製に成功した。

研究成果の概要(英文): In the research work, the fabrication process for Cu(InGa)Se₂ (CIGS) solar cells has been developed by using a non-vacuum process, aiming at a realization of low-cost fabrication process for CIGS solar cells. In the process, nanoparticles were chemically synthesized, and then they were spray-printed/sintered to produce CIGS thin films. It was found that the Cu-In-Ga-Se nanoparticles caused small grain size and low crystallinity, resulting in low-efficiency solar cells. The crystallization velocity was increased and the large grain size was obtained when the Cu-Se and In-Se nanoparticles were used as the starting materials. Furthermore, a new approach for the quality improvement of CIS film has been developed, that is, thiourea has been applied as a binding agent and a sintering additive for the fabrication of high-quality CIS film. The fabricated CIS film exhibited a denser and larger-grain-size layer compared with the CIGS film fabricated using Cu-In-Ga-Se nanoparticles. Finally, a CIS solar cell with an efficiency of 3.5% has been successfully fabricated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			0
年度			0
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：光物性 太陽電池

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、地球環境問題への対応として、太陽光発電はますます重要となって来ている。このような観点から、現在、国内外において太陽電池開発に関するロードマップが作成され、公開されている。日本では、NEDOにおいてPV2030+が策定されており、2025年までにCu(InGa)Se₂(CIGS)を中心とする化合物薄膜半導体を用いることで、変換効率30%の実現が記されている。

そこで、本研究ではCIGS太陽電池を低コストに作製する手法として非真空プロセスに着目し、溶液プロセスを用いたCIGSナノ粒子を合成、塗布・焼結することにより太陽電池を作製技術の開発を行った。

2. 研究の目的

溶液プロセスを用いてCu(InGa)Se₂(CIGS)ナノ粒子を作製、その後ナノ粒子を基板上に塗布、Se雰囲気下でアニールすることによりバンドギャップ1.1eVを有する多結晶CIGS薄膜太陽電池を作製する技術を開発することを目的に研究を行った。

また、CdS等のワイドバンドギャップ材料によりCIGSナノ粒子を被覆し、バンドギャップ制御することでタンデム型太陽電池トップセル用のバンドギャップ1.7eVを有するCIGS太陽電池を作製、光起電力効果を実証することも研究の視野においた。但し、研究の進展に伴い、バンドギャップ1.1eVを有するCIGS薄膜太陽電池の高効率化に研究の力点を置いた。

3. 研究の方法

CIGSナノ粒子の合成には、金属ヨウ化物であるCuI, GaI₃, InI₃, またカルコゲン原料としてはNa₂Seを用いた。これら溶液を0°C程度の低温において反応させCIGSナノ粒子を合成した。また、実験の進展に伴い、CIGSナノ粒子から直接にCIGS薄膜を作製するのではなく、Cu-Seナノ粒子、In-Seナノ粒子の二元系ナノ粒子を混合、塗布・焼結することによりCIGS薄膜を作製する手法を開発した。

CIGS薄膜は、Moがスパッタされた青板ガラス基板上にした。CIGSはp型伝導を示す。そこで、n型半導体としてCdSを溶液成長法により作製し、pnヘテロ接合を形成した。最

後に透明導電膜として、ZnO膜を有機金属気相成長法により作製、Al電極を蒸着することによりglass/Mo/p-CIGS/n-CdS/ZnO/Al構造のCIGS薄膜太陽電池とした。

得られたCIGS薄膜及び太陽電池は、電流-電圧特性、量子収率、SEM像観察、XRD測定等により評価した。

4. 研究成果

低温からコロイドにより作製したCIGSの粒子のSEM像を図1に示す。CIGSナノ粒子は0°Cにおいて合成した。また、合成時間は5分である。図より、直径40nm程度のCIGSナノ粒子が合成されていることが分かる。ナノ粒子の収率は約40%と比較的高い。また、合成温度を室温である25°Cまで高めたところ、この場合には反応速度が早く、直径1μm以上のナノ粒子となった。CIGS薄膜太陽電池の膜厚は1~2μm程度である。このため本系におけるナノ粒子の合成は、低温が望ましいことが明らかとなった。また、得られたナノ粒子をX線回折法により評価したところ、結晶等に由来する回折ピークは認められず、膜はアモルファス状態であることが示された。

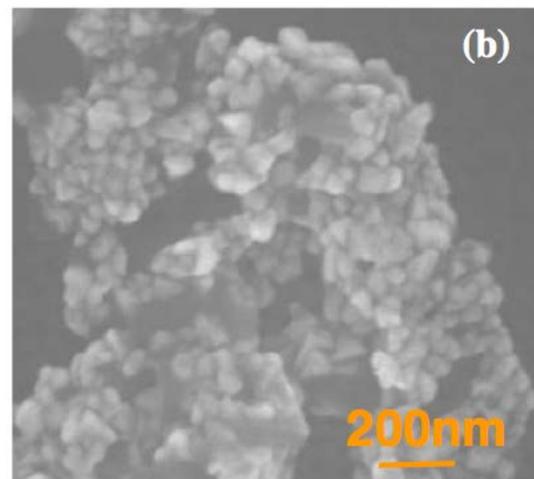


図1 0°Cにおいて合成されたCIGSナノ粒子

このように合成されたCIGSナノ粒子を用いてインクを作製、Moがスパッタされた青板ガラス上に塗布、550°CのSe雰囲気下、60分のアニールを行って薄膜化、さらに太陽電池を作製した。太陽電池特性はアニール条件により大きく異なるため、種々のアニール条件を探索した。しかしながら変換効率は、0.22%

が最高であった。そこで、変換効率向上を目指し、Cu-Se、In-Se の二元系ナノ粒子からCIGS 薄膜を作製する手法を試みた。

Cu-Seナノ粒子、In-Seナノ粒子の合成は、CIGSナノ粒子と同様な手法により行った。CIGSナノ粒子を用いたインクをインクA、Cu-Se、In-Seナノ粒子の混合物をインクとしたものをインクBとして実験を進めた。両インクを塗布・焼結することにより得られたCIGS薄膜のXRDパターンを図 2 に示す。中央の鋭いピークは、Mo基板からの信号である。インクAを用いて作製したCIGS薄膜からは(112)、(220)ピークが認められるもののピーク強度は弱い。これに対して、インクBを用いて作製したCIS薄膜からのX線強度は強く、カルコパイライト構造に特徴的な(312)ピークが観察された。これらの結果より、Cu-Se、In-Se混合ナノ粒子を用いて薄膜を作製した方が、より結晶性に優れた高品質CIS薄膜が作製可能であることが示された。これは、Cu-Se、In-SeからCuInSe₂を合成する反応が発熱反応であるため、混合ナノ粒子を用いると薄膜作製時にこの反応熱を利用することが可能となり、より結晶性に優れたCIS薄膜が作製できたと考えられる。

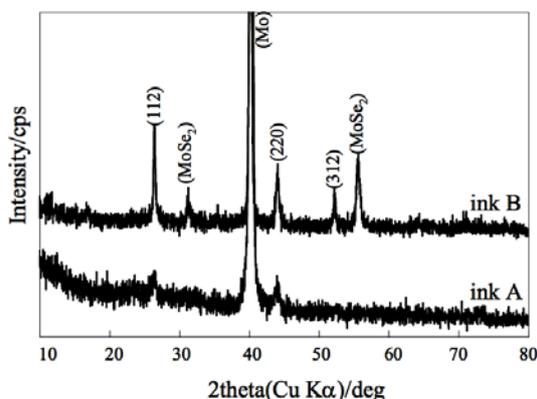


図 2 CIGS 薄膜の XRD パターン
ink A (CIGS ナノ粒子)
ink B (Cu-Se, In-Se 混合ナノ粒子)

このようにCu-Se、In-Se混合ナノ粒子からCIS薄膜の作製に成功したものの、得られた膜にはピンホールが多く認められた。そこでインク作製時の最適バインダーを探索した。結果的にはチオウレアが、ピンホール低減に適したバインダーであることが明らかとなった。図 3 は、バインダーであるチオウレアを添加しなかった場合(a)及び添加した場合(b)における膜の光学顕微鏡像である。図(a)のバインダーが無添加の場合の光学像には白い隙間が多く観測され、CIS薄膜は多孔性

であり、多くのポイドを有していることが分かる。また、膜にはクラックが発生している。これに対して図(b)に示すチオウレアを添加したCISの表面光学顕微鏡像は、非常にスムーズであり、明瞭のポイドも観測されていない。また、クラックの発生が抑制されている。以上より、塗布インクへのチオウレア添加は、膜の緻密性の向上、膜のスムーズ化に効果的であることが示された。但し、膜へのチオウレア添加により、CuInSe₂膜はCuIn(SSe)₂膜へとセレン化硫化CISSeへと変化した。そこで、膜内のS/(S+Se)最適量をXRD評価と合わせて求めた。その結果、過剰にチオウレアを添加することで膜内のS/(S+Se)比が高くなるとXRDピークが弱くなり、膜の結晶性が劣化するとの結果が得られた。また、チオウレア添加量が少ない場合には膜の緻密性が劣化した。以上よりチオウレア量は、膜のS/(S+Se)量が 0.21~0.54 の範囲内で最適であることが明らかとなった。

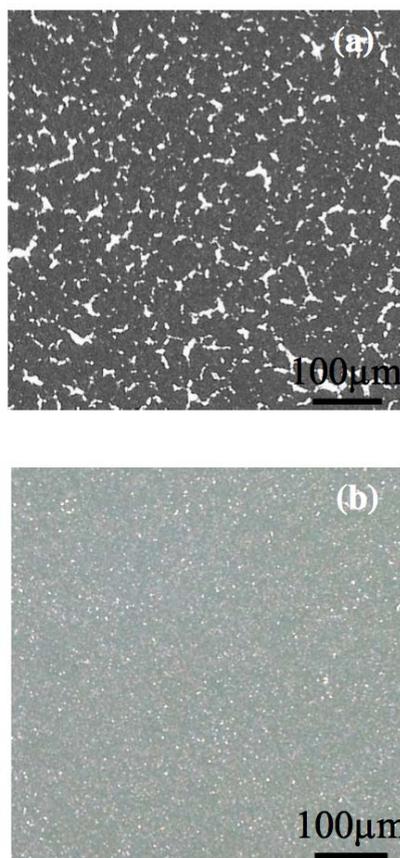


図 3 バインダー添加効果 (光学顕微鏡像)
(a) チオウレア無添加
(b) チオウレア添加

以上の実験を踏まえてCISSe太陽電池を作製した。結果を図 4 に示す。CIGSナノ粒子に

替わり、Cu-Se、In-Se混合ナノ粒子を用いることで変換効率の向上が認められた。さらに太陽電池の変換効率は、チオウレア添加により大幅に向上した。特に、開放電圧 V_{oc} および短絡光電流 J_{sc} が大きく向上した。開放電圧向上の一部は、チオウレア添加による禁制帯幅のワイドバンドギャップ化によるものである。最終的には、変換効率 3.5% ($V_{oc}=0.38V$, $J_{sc}=23.5mA/cm^2$, $FF=0.39$)を有する太陽電池を実現した。以上より、本研究の目的の一つである、非真空プロセスを用いたCIGS薄膜太陽電池の開発に成功した。

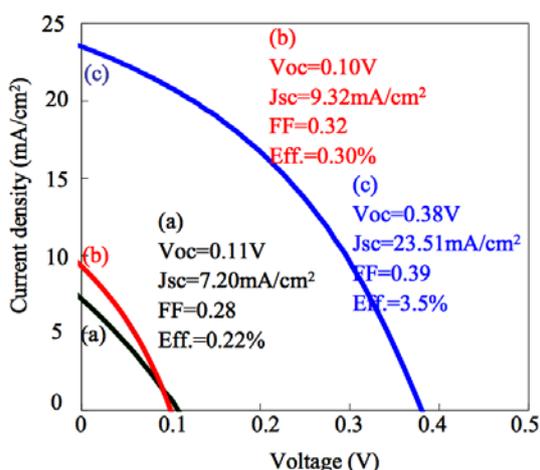


図4 CIGS_{Se}太陽電池の電流-電圧特性
 (a)CIGS ナノ粒子を用いた場合
 (b)Cu-Se、In-Se 混合ナノ粒子 (チオウレア添加無し)
 (c)Cu-Se、In-Se 混合ナノ粒子 (チオウレア添加あり)

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 1 件)

1. Y. Zhang, M. Ito, T. Tamura, A. Yamada, and M. Konagai, Improvement of Film Quality in CuInSe₂ Thin Films Fabricated by a Non-Vacuum, Nanoparticle-Based Approach, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、50 (2011) 04DP12
10. 1143/JJAP. 50. 04DP12

[学会発表] (計 1 件)

1. Y. Zhang, M. Ito, A. Yamada and M. Konagai, Improvement of Film Quality in CIS Thin Films Fabricated by Non-vacuum, Nanoparticles-based Approach, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2010年9月22日～

24日、東京、日本

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：化合物半導体薄膜作製用インク、そのインクを用いて得た化合物半導体薄膜、その化合物半導体薄膜を備える太陽電池、及びその太陽電池の製造方法

発明者：張毅聞、山田明

権利者：凸版印刷、東工大

種類：特許出願

番号：特願 2010-182529

出願年月日：平成22年8月17日

国内外の別：国内

名称：化合物半導体薄膜太陽電池及びその製造方法

発明者：張毅聞、山田明

権利者：凸版印刷、東工大

種類：特許出願

番号：特願 2010-291278

出願年月日：平成22年12月27日

国内外の別：国内

名称：化合物半導体薄膜作製用インク、そのインクを用いて得た化合物半導体薄膜、その化合物半導体薄膜を備える太陽電池、およびその太陽電池の製造方法

発明者：張毅聞、山田明

権利者：凸版印刷、東工大

種類：PCT 出願

番号：PCT/JP2011/068462

出願年月日：2011年8月12日

国内外の別：外国

[その他]

<http://solid.pe.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 明 (YAMADA AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：40220363

(2) 研究分担者

黒川 康良 (KUROKAWA YASUYOSHI)

東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号：00588527

(3) 連携研究者

無し