

自然エネルギー利用技術に関する研究

菊地 利雄^{*}、田中 慎造^{*}

自然エネルギー利用技術に関する研究として、太陽電池、その中でも次世代薄膜太陽電池として期待されている CIGS (CuInGaSe₂) 薄膜太陽電池に関する研究を行った。核となる CIGS 層は通常、真空蒸着によって製膜されるが、低コスト化の観点から微粒子をインク状にして塗布する非真空プロセスによる製膜を試みた。試作では、セレン化銅とセレン化インジウムの粉末を使用し、それぞれをインク状として 2 層に塗布し、2 層で約 8 μm 厚の CIS 層を形成することができた。

キーワード：自然エネルギー、太陽電池、CIS 薄膜太陽電池

Investigation of Clean Energy Utilization Technologies

KIKUCHI Toshio and TANAKA Shinzou

We investigated CIGS(CuInGaSe₂) thin film solar cells that as an investigation of clean energy utilization technologies. The CIGS layer is usually fabricated by coevaporation. We tried to fabricate that layer with non-vacuum process due to cost effectiveness. Cu₂Se and In₂Se₃ fine powder were prepared to formulate inks, then both inks were coated onto glass substrate.

key words : clean energy, solar cell, CIS thin film solar cell

1 緒 言

太陽電池は半導体の厚さによって、バルク形と薄膜形に分類することができる。バルク形は単結晶シリコンなどのように、いったんバルク状結晶を製造し、その結晶を板状に加工して太陽電池として使用するものである。単結晶シリコン太陽電池では、その厚さは約 300 μm 程度である。一方、薄膜形では半導体層の厚さが数 10 μm ~ 数 μm 以下で、シリコン系薄膜太陽電池、化合物薄膜系、カルコパイライト系がある。シリコン系薄膜太陽電池の代表がアモルファス太陽電池であり、その厚さは約 0.3 μm である。

今回試作を行った CIGS (CuInGaSe₂) 薄膜太陽電池は、薄膜太陽電池の中では最も変換効率が高く、長期信頼性も実証されていることから、次世代太陽電池の有力候補として位置づけられている。CIGS 系太陽電池の研究は 1974 年にベル研究所 (米国) が CuInSe₂ 単結晶に CdS を蒸着して 12% という変換効率を報告したのが始まりである。これを契機に米国、欧州、日本など各国で研究開発が行われ、現在では多結晶シリコン太陽電池に匹敵する変換効率 18% が複数の研究機関で達成されるようになった。CuInSe₂ (CIS) 系は - -₂ 族化合物半導体に属し、結晶構造にはカルコパイライト形とスファレライト形がある。このうち太陽電池として利用できるのは光吸収係数の大きなカルコパイライト形で、光吸収係数は $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 程度と既知の太陽電池材料の中では最も大きい。

図 1 に CIGS 薄膜太陽電池の構造を示す。基板はごく

一般的なソーダライムガラスを使用することができる。その基板に Mo (モリブデン) の裏面電極、CIGS 層が形成され、さらに CdS バッファ層、ZnO 透明電極が形成される構造となっている。

CIS 層 / CIGS 層の形成には多源蒸着法、セレン化法、スパッタ法などが報告されてきたが、小面積での高効率化をねらった製膜技術の中では多源蒸着法 (3 段階法) が最も優れた方法である。また、量産用製膜法として昭和シェル石油や SSI (Siemens Solar Industries) ではセレン化法を採用している。その一方で、最近、低コスト化の観点から非真空プロセスによる製膜法も注目されている。これは米国のベンチャー企業の ISET 社と

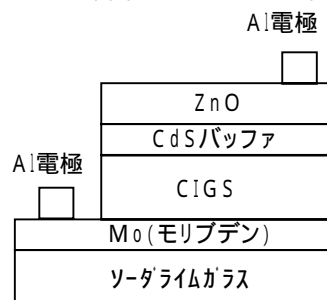


図 1 CIGS 薄膜太陽電池の構造

UNISUN 社が開発中の方法で、ナノパーティクルを応用して、インク状に塗布焼成する方法である。この方法では低コストで大面積化が可能なことや、高い原料使用率などが利点である。日本でも複数の大学でナノパーティクルを生成して、同様な試みが行われているが、まだ成功例は報告されていない。

^{*} 電子機械部 (現在 電子機械技術部)

2 実験方法

ISET社の非真空プロセスでは、Cu(銅)、In(インジウム)、Ga(ガリウム)の混合酸化物の微粉末(ファインパウダー)をインク状にして、Mo(モリブデン)を蒸着したガラス基板に塗布し、これを H_2Se ガス中で熱処理する気相セレン化法を使用している。そのため、厳密にはCIGS層を非真空プロセスで生成しているとは言えない面もある。

これに対し本研究では、 Cu_2Se (セレン化銅)、 In_2Se_3 (セレン化インジウム)の粉末をそれぞれインク状にしてガラス基板に塗布する方法を試みた。 Cu_2Se 粉末の初期状態を図2に示す。 In_2Se_3 もほぼ同様で、粒子の大きさは数十 μm から200 μm 程度であった。しかし、多源蒸着によって作成されているCIS/CIGS層の厚さは

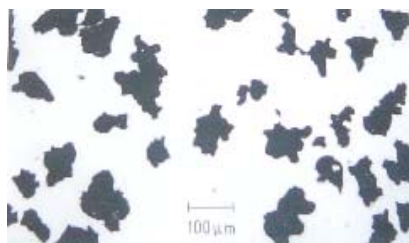


図2 Cu_2Se 粉末の初期状態

1.5 μm ~2 μm 程度であるため、 Cu_2Se 粉末、 In_2Se_3 粉末ともさらに細かく粉砕する必要がある。図3は Cu_2Se 粉末を粉砕した状態で、粒径はほぼ1 μm 以下程度となっている(それより粒径が大きく見えているものも、小粒径が集まって大きなかたまりに見えている)。 In_2Se_3 粉末も同様に粒径が1 μm 以下、300nm~500nm程度になるまで粉砕した。



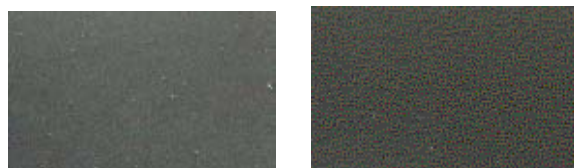
図3 Cu_2Se 粉末を粉砕した状態

次にこの Cu_2Se 、 In_2Se_3 の微粉末をPVC(Pigment Volume Concentration)が大き目の値になるようにインク状にして、スプレー法及びメッシュを使った方法によりガラス基板に塗布した。

3 実験結果

図4にスプレー法で Cu_2Se 、 In_2Se_3 をガラス基板に塗布した様子を示す。(a)のサンプル1は薄目に、(b)のサンプル2は(a)より濃くなるよう塗布している。

いずれも Cu_2Se/In_2Se_3 が2層になっている。目視では非常にきれいに塗布されている様子がわかる。



(a) サンプル1 (b) サンプル2

図4 スプレー法による Cu_2Se 、 In_2Se_3 の塗布

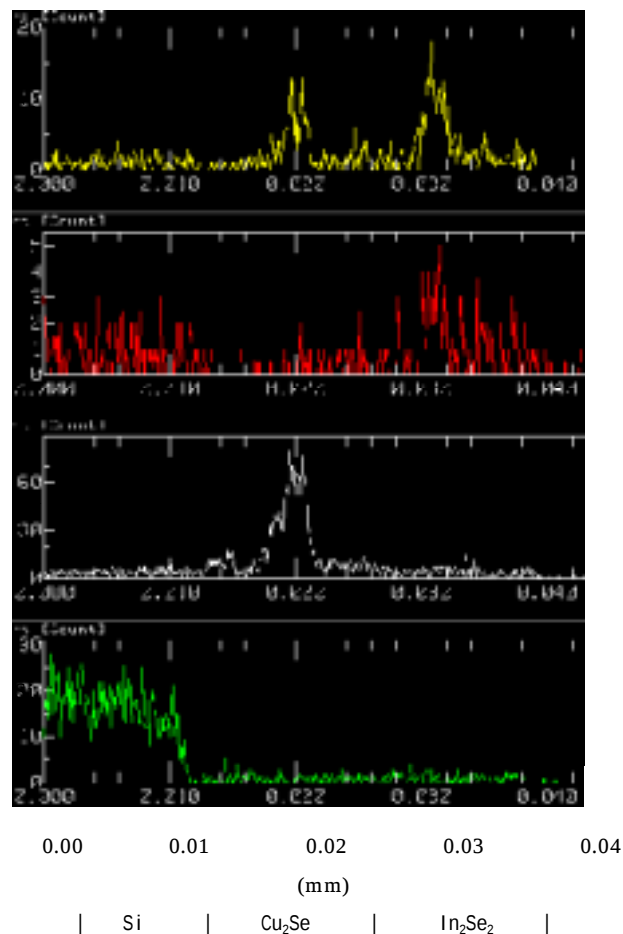


図5 サンプル2の深さ方向成分分析結果

図5にサンプル2を深さ方向に成分分析した結果を示す。成分は上からSe(セレン)、In(インジウム)、Cu(銅)、Si(シリコン)で、Siはガラス基板を表している。下に付けているスケールより、左側にガラス基板があり、 Cu_2Se 、 In_2Se_3 と積層している様子がわかる。 Cu_2Se 、 In_2Se_3 の層はそれぞれ12~13 μm 厚となっており、合わせて25~26 μm 程度の厚さになっている。それぞれの層でSe(セレン)、In(インジウム)、Cu(銅)といった元素が均一に分布していないのは、 Cu_2Se 、 In_2Se_3 が粒子として存在していることによる。

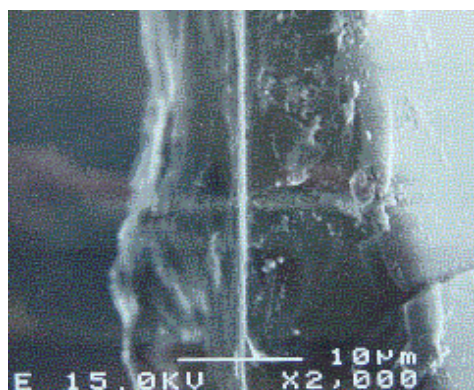
図6にはサンプル2の顕微鏡写真を示す。2つのサンプル小片を向かい合わせに貼り付けて固定している

ため、写真の左からガラス基板 / Cu_2Se / In_2Se_3 / In_2Se_3 / Cu_2Se / ガラス基板という層の順序になっている。また、試料作成にあたって観察面の表面を研磨している。写真中のスケールより、左右のガラス基板間の間隔は約 $50\mu\text{m}$ であり、図 5 で示した Cu_2Se と In_2Se_3 を合わせた厚さのちょうど 2 倍になっている。図 6 の顕微鏡写真を見ると、 Cu_2Se あるいは In_2Se_3 と思われる粒子がいたる



ガラス基板 | Cu_2Se / In_2Se_3 | In_2Se_3 / Cu_2Se | ガラス基板

図 6 サンプル 2 の顕微鏡写真



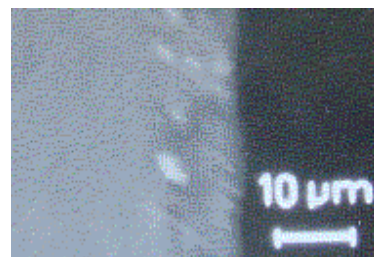
In_2Se_3 / Cu_2Se | ガラス基板
図 7 サンプル 1 の顕微鏡写真

ところに分布している様子がわかる。中には粒径の大きなものも見受けられるが、よく見ると内部に複数の小粒が見えるので、いくつかの粒子が集まっているものと考えられる。一方、 Cu_2Se と In_2Se_3 がやわらかい材料のため、観察用試料作成時に行った研磨で断面が崩れてしまった可能性もある。図 7 にはサンプル 1 の顕微鏡写真を示す。試料の作成が十分ではなかったため Cu_2Se と In_2Se_3 の層の様子がはっきりしていないが、両方を合わせた膜厚は薄い部分で $7\mu\text{m}$ 程度とだいぶ薄くなっている。その一方、膜の表面は平坦になっていないことがわかる。

スプレー方式による塗布では均一な薄膜化に限界があることがわかったため、次にメッシュを使用して塗布する方法を試みた。図 8 にメッシュを使用して Cu_2Se 及び In_2Se_3 を塗布した様子を示す。(b) は顕微鏡写真で、左側がガラス基板になっているが、 Cu_2Se 、 In_2Se_3 層はおおよそ $8\mu\text{m}$ 程度の膜厚で平坦に塗布できていることがわかる。図 9 には Mo (モリブデン) を蒸着させたガラス基板に、メッシュを使用して Cu_2Se 、 In_2Se_3 を塗布した外観を示す。(a) は問題なく塗布できた例であるが、(b) ではモリブデンの膜が剥離してしまった。このことにより、 Cu_2Se 、 In_2Se_3 をインク状にして塗布する際、その粘性にも注意しながら塗布する必要があることがわかった。



(a) 外観



(b) 顕微鏡写真

図 8 メッシュを使用した塗布 (ガラス基板)



(a) 外観



(b) Mo 剥離

図 9 メッシュを使用した塗布 (ガラス + Mo 基板)

メッシュを使用した塗布により約 $8\mu\text{m}$ の厚さが得られたが、今後、さらに薄膜化を進める場合にはスピン法など他の塗布方法を検討していく必要がある。また、 Cu_2Se 、 In_2Se_3 の粒径、インクの粘性などについても定量的に把握、制御していく必要があると考えられる。

4 結 言

自然エネルギー利用技術に関する研究として、CIGS (CuInGaSe_2) 薄膜太陽電池に関する研究を行った。核となる CIS 層を構成元素の微粒子をインク状にして塗布する非真空プロセスによって製膜した。試作では、セレン化銅とセレン化インジウムの粉末を使用し、それぞれをインク状として 2 層に塗布し、2 層で約 $8\mu\text{m}$ 厚の CIS 層を形成することができた。

研究を進めるにあたり、有意義な助言をしていただいた青山学院大学理工学部の中田時夫助教授に感謝申し上げます。