

千葉工業大学  
博士学位論文

フレキシブル **CIGS** 太陽電池の  
高性能化に関する研究

平成 **29** 年 **3** 月

森脇 健一

# 要旨

本研究は、結晶シリコン太陽電池やガラス基板上化合物薄膜太陽電池に比べて、より軽量で設置環境の制約を受けにくい  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS)フレキシブル太陽電池の高性能化に取り組み、これまで困難だった簡易構造体や曲面の構造物、自動車など移動物体への設置も見据え、太陽電池のより幅広い普及への貢献を目的とする。フレキシブル CIGS 太陽電池の研究は長年行われているが、量産化を想定した材料・プロセス開発の取り組みが不十分な為、フレキシブル CIGS 太陽電池は普及に至っていない。

すなわち、市場に受け入れられる量産に適したフレキシブル CIGS 太陽電池を開発するためには、「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」の全てを実現する高性能化が最大の課題である。「高効率化」には CIGS 多結晶膜の高品質化及び Na 添加技術、「大面積集積化」にはフレキシブル基板上でのパターンニング加工プロセス開発、「高速生産化」には RtoR 高速プロセスの適用がそれぞれ必須である。これらの高性能化プロセス開発においてフレキシブル基板は、低価格材料でありロール形態で供給されることに加え CIGS 適性が求められるが、既存で市販されているフレキシブル基板はこれらの要求を満たしていないため、フレキシブル基板開発が鍵となる。

本研究では、上記高性能化に適するフレキシブル基板を新たに開発し、フレキシブル CIGS 太陽電池の高性能化要素技術開発を行った。以下、本研究で得られた知見をまとめる。

## 新規フレキシブル基板開発：CIGS 適性検討

量産に適するフレキシブル CIGS 太陽電池開発において、最も重要であるフレキシブル基板について、高性能化に適する基板特性を定めた。基板材料が低価格であることに加え、「高効率化」の実現には、CIGS 成膜に耐えうる高温プロセス耐性と CIGS 膜に特性を低下させる不純物が混入されないこと、「大面積集積化」の実現には、モノリシック集積化が可能な絶縁性と表面平滑性が大面積で確保されていること、「高速生産化」の実現には、ロール形態での供給と絶縁膜の高速形成技術が必須となる。

本研究で新たに開発した金属セラミックス複合基板(AAO 基板：Anodic Aluminum Oxides)は、ロール形態で工業生産され低価格な材質である Al/SUS 金属箔上に、量産実績のある陽極酸化技術を用いて高速に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜を形成している。この AAO フレキシブル基板の CIGS 適性を検討し、①高温プロセス耐性②不純物拡散抑制③絶縁性④平滑性⑤高速生産化適性の要求特性をすべて満たせることを実証でき、量産を想定したフレキシブル CIGS 太陽電池の高性能化検討に適した基板であると結論づけた。

## AAO フレキシブル基板への Na 添加技術開発

AAO フレキシブル基板に対し、「大面積」での制御性が高い Na 添加法として、RF (Radio Frequency) マグネトロンスパッタ法を用いてアルカリ金属含有層 (AC 層：alkali-metal containing layer) を形成し、CIGS 膜に Na を安定に添加させることに成功した。さらに AC 層の膜厚を制御することで、CIGS 膜中への Na 供給量を精密に制御できることを、電気特

性、結晶成長性、深さ方向の元素分析評価により明らかにした。これにより、AC 層の膜厚を最適化することで、ソーダライムガラス (SLG : soda-lime glass) 基板上と同等の CIGS 高品質多結晶膜を形成でき高変換効率を AAO 基板上でも可能とし、「高効率化」を実証した。

しかし一方で、AAO 基板では最適 AC 層厚が 300nm と非常に厚く生産適性が低いという課題を見出した。この課題に対し、AC 層に含まれる Na が CIGS 膜中だけでなく AAO 基板側にも拡散していることを明らかにし、AAO 基板と AC 層の間にアルカリブロック層 (AB 層 : alkali-metal block layer) を導入することで基板側への Na 拡散を抑制し、AC 層薄膜化による「高速生産化」を可能として課題解決に至った。

### CIGS 高速成膜の効率低下メカニズムの解明

RtoR 高速成膜のためには真空蒸着法で形成される CIGS 膜の成膜速度向上が必須である。より高速成膜化に適した bi-layer 法を用いて標準条件から 3 倍速成膜まで検討し、高速成膜による効率低下メカニズム解明に取り組んだ。高速成膜では CIGS 膜内部での相変化制御が最も重要であり、相変化の評価手法として Raman 分光法が有効な手段であることを見出し、変換効率の低下に最も影響を及ぼしていた異相が  $\text{In}_x\text{Se}$  相であることを突き止めた。また、高速成膜では、Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する最終過程前に基板からの Na 拡散量が不足していたことを明らかにしたことで、「高速」成膜における「高効率」設計指針を導いた。

### AAO フレキシブル基板上 CIGS モノリシック集積化

これまで困難とされてきた絶縁層付金属系フレキシブル基板上のモノリシック集積化パターンニング (P1・P2・P3 の各スクライブ工程) について、AAO フレキシブル基板向け開発を行い、「大面積」かつ「高速」でモノリシック集積型サブモジュールを作製できる技術を開発した。

P1 スクライブでは、レーザー光強度、ビーム形状、フォーカス位置の最適化により AAO フレキシブル基板のダメージなく Mo 膜除去を可能とした。また CIGS 太陽電池の特性低下や不安定性を引き起こす原因が P1 スクライブ領域におけるエッジ部の高さ (バリ) であることを突き止め、洗浄工程の導入によりバリ除去に成功し課題解決に至った。これにより、AAO フレキシブル基板上においても直接レーザースクライブで Mo 膜をパターンニングできることを示した。

P2・P3 スクライブでは、硬質かつ表面平滑性の高い AAO フレキシブル基板の特性を利用して、SLG 基板上と同様に「高速」メカニカルスクライブを活用した。処理過程でスクライブ荷重を変化させることで、基板ダメージもスリップもなく CIGS 膜のみ除去し良好なパターンニングが形成できるプロセスを確立した。

上述の通り、フレキシブル CIGS 太陽電池の「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」の主要な要素技術を確立し、大面積・集積モジュールで高変換効率を達成し、高性能フレキシブル CIGS 太陽電池が実現可能であることを実証した。

# Abstract

This work aimed at widespreading photovoltaics by developing high-performance flexible solar cells and modules. Although the flexible solar cells have the advantage of easier installation, they have not been commonly used and have not made a large contribution to the popularization of photovoltaics. The main reason is that current flexible solar modules did not satisfy the customer requirements. In other words, only characteristics of lightweight and flexible are not enough, achieving higher efficiency, lower cost, and larger scale solar modules on the lightweight flexible substrates is the key issue. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) is a promising material for highly efficient flexible solar cells. CIGS has another advantage, i.e. its suitability in fabricating monolithically integrated structures that offer high-output voltage, high productivity and low production cost.

In this work, newly developed flexible substrates were used for developing high performance flexible CIGS solar cells. Key component technologies for commercialization of flexible CIGS solar modules, high efficiency, large scale, high productivity, and monolithic integration, have been developed on the flexible substrates. The details are as follows;

## Development of new-structured flexible substrates

The most important matter for achieving higher efficiency and larger scale flexible CIGS is a selection of flexible substrates. The requirements for flexible substrates are as follows; (1) high temperature durability, (2) blocking of impurity diffused from the substrates to the CIGS absorption layers, (3) insulating property and surface smoothness for achieving monolithically integrated structure, (4) low material cost, (5) rapid and roll-to-roll (RtoR) manufactured substrates. Newly developed insulated metal substrates were used in this work, which have a low-cost structure of aluminum / stainless steel structures (AAO:Anodic Aluminum Oxides). The surface was fully covered with high-rate anodic oxides. The substrate fulfilled these five requirements. It is concluded that the AAO substrates are suitable for the high performance flexible CIGS solar cells and modules.

## Sodium (Na) incorporation into the CIGS on the flexible substrates

Sputtered alkali-metal containing (AC) layers were adopted on AAO substrates, which resulted in sufficient Na incorporation and high efficiency equal to that on SLG substrates. Na from the AC layers diffused not only into the CIGS absorber layers but also into the substrates, then newly developed alkali-metal block (AB) layers were introduced between the AC layers and the metal foil substrates to suppress Na diffusion into the substrates and enhance Na diffusion into the CIGS layers. The AB layers controlled the Na diffusion from the AC layers in one direction, and thus contributed to the precise control of Na concentrations in the CIGS layer. The AB layers make it possible to thin the AC layer and achieve cost reduction.

### Investigation of factors limiting efficiency in CIGS solar cells during rapid evaporation process

Rapid evaporation is crucial in the high productivity of CIGS solar cells, especially by roll to roll processing. Rapid evaporation deteriorates cell performance in an open-circuit voltage and fill factor. CIGS solar cells evaporated at different deposition rates were compared. Raman spectroscopy was used to characterize the residual phases deteriorating the cell performance of these solar cells. Na profiles measured using secondary-ion mass spectrometry revealed that with higher CIGS evaporation rates, Na diffusion in the CIGS layers is lower. Rapidly evaporated CIGS led to two features, residual phases of the CIGS, especially  $\text{In}_x\text{Se}$  phases, remained and Na concentrations near the surface were insufficient. These results suggest effective deposition models for higher performance in rapid evaporation process.

### Monolithically integrated flexible CIGS submodules

In manufacturing the flexible submodules, the reliability of the fabrication method, especially laser and mechanical structuring, is another main issue. Smooth and stable structuring is required even on flexible substrates. Optimization of the P1 laser scribe process allowed the Mo back contact layer to be removed without damaging the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  insulating layer. P2 and P3 mechanical structuring were also found to have been performed successfully on the hard and smooth AAO substrates. The deposited films were performed to separate into 16 cells without damaging of Mo back contacts.

In conclusion, using the newly developed AAO substrates which is lightweight, flexible, and manufactured in RtoR processing, key component technology for high performance flexible CIGS solar modules has been achieved. In addition, we successfully demonstrated high efficiency, large scale monolithically integrated flexible CIGS modules. This study is expected to contribute widespreading of photovoltaics using lightweight and flexible solar modules.

# 目次

第1章 序論.....	9
1. 1 本研究の背景.....	9
1. 1. 1 太陽電池の種類.....	9
1. 1. 2 フレキシブル太陽電池の価値.....	11
1. 1. 3 フレキシブル CIGS 太陽電池の課題.....	12
1. 2 本研究の目的と意義.....	15
1. 3 本論文の構成.....	16
第1章の参考文献.....	17
第2章 CIGS 太陽電池の先行研究.....	20
2. 1 はじめに.....	20
2. 2 本章の目的.....	20
2. 3 CIGS 太陽電池について.....	21
2. 3. 1 CIGS 太陽電池の構造.....	21
2. 3. 2 CIGS 太陽電池の原理.....	23
2. 3. 3 CIGS の物性的特徴からみた太陽電池適性.....	25
2. 3. 4 CIGS 太陽電池の評価方法.....	30
2. 4 フレキシブル CIGS 太陽電池に関する先行研究.....	34
2. 4. 1 フレキシブル基板への要求特性.....	34
2. 4. 2 金属系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池.....	35
2. 4. 3 樹脂系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池.....	36
2. 4. 4 セラミックス系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池.....	36
2. 4. 5 フレキシブル基板種による CIGS 太陽電池まとめ.....	37
2. 5 まとめ.....	38
第2章の参考文献.....	39
第3章 新規フレキシブル基板開発：CIGS 適性検討.....	46
3. 1 はじめに.....	46
3. 2 本章の目的.....	46
3. 3 AAO フレキシブル基板の CIGS 適性.....	46
3. 3. 1 高温プロセス耐性.....	46
3. 3. 2 不純物拡散抑制性能.....	48
3. 3. 3 モノリシック集積プロセスにおける絶縁性.....	50

3. 3. 4	パターニングおよび CIGS 結晶成長に及ぼす基板表面平滑性 .....	51
3. 3. 5	工業生産可能な高速生産化適性 .....	52
3. 4	まとめ .....	53
	第 3 章の参考文献 .....	54
第 4 章	AAO フレキシブル基板上での Na 添加 .....	56
4. 1	はじめに .....	56
4. 2	本章の目的 .....	60
4. 3	AAO 基板上 CIGS への Na 添加 .....	60
4. 3. 1	AAO 基板上へのアルカリ金属含有層 (AC 層) 膜厚の最適化 .....	61
4. 3. 2	AAO 基板への Na 拡散 .....	65
4. 3. 3	AAO 基板に対するアルカリブロック層 (AB 層) 導入 .....	66
4. 3. 4	AB 層導入による AC 層の薄層化 .....	69
4. 4	まとめ .....	72
	第 4 章の参考文献 .....	73
第 5 章	CIGS 高速成膜プロセス開発：効率低下メカニズムの解明 .....	75
5. 1	はじめに .....	75
5. 2	本章の目的 .....	79
5. 3	フレキシブル基板上に適した CIGS 高速成膜プロセス .....	79
5. 4	CIGS 高速成膜の効率低下メカニズム解明 .....	79
5. 4. 1	電気特性評価での要因分析 .....	80
5. 4. 2	CIGS 膜の結晶成長性比較 .....	82
5. 4. 3	CIGS 膜厚方向の元素拡散評価 .....	83
5. 4. 4	CIGS 膜内の相変化解析 .....	84
5. 4. 5	CIGS 膜中の Na 分布解析 .....	86
5. 5	まとめ .....	88
	第 5 章の参考文献 .....	89
第 6 章	AAO フレキシブル基板上 CIGS モノリシック集積型モジュール .....	92
6. 1	はじめに .....	92
6. 2	本章の目的 .....	94
6. 3	フレキシブル CIGS でのモノリシック集積化 .....	94
6. 3. 1	AAO 基板上での P1 レーザースクライブプロセス開発 .....	95
6. 3. 2	AAO 基板上での P2・P3 メカニカルスクライブプロセス開発 .....	99
6. 3. 3	EL (Electro Luminescence) 測定によるパターニング評価 .....	100
6. 4	まとめ .....	101
	第 6 章の参考文献 .....	102
第 7 章	フレキシブル CIGS 太陽電池特性 .....	104

7. 1	はじめに	104
7. 2	本章の目的	104
7. 3	AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池小面積セルとサブモジュール	104
7. 3. 1	AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池の小面積セル特性	106
7. 3. 2	AAO フレキシブル基板上モノリシック集積型 CIGS 太陽電池サブモジュール特性	107
7. 4	フレキシブル CIGS 太陽電池の変換効率の推移	108
7. 5	まとめ	109
	第7章の参考文献	110
	第8章 結論	112
	付録	116
1.	公刊論文	116
2.	国際会議プロシーディング	116
3.	国内学会発表予稿	117
	特許出願（筆頭分）	117
	謝辞	118



## 第1章 序論

### 1. 1 本研究の背景

太陽光発電は各国の政策影響を多分に受けつつも、世界的な温暖化対策、再生可能エネルギー施策の下、着実に普及拡大しつつあり<sup>1</sup>、今後も導入量増加が見込まれる(図1-1)<sup>2</sup>。日本では2012年7月にスタートした固定価格買取制度(FIT)により太陽光発電が飛躍的に拡大した。2017年以降に施行されるFIT見直しにより縮小傾向になりつつあるものの、太陽光発電ロードマップ(PV2030+)<sup>3</sup>に従い、継続的に発展していくことが予測される。

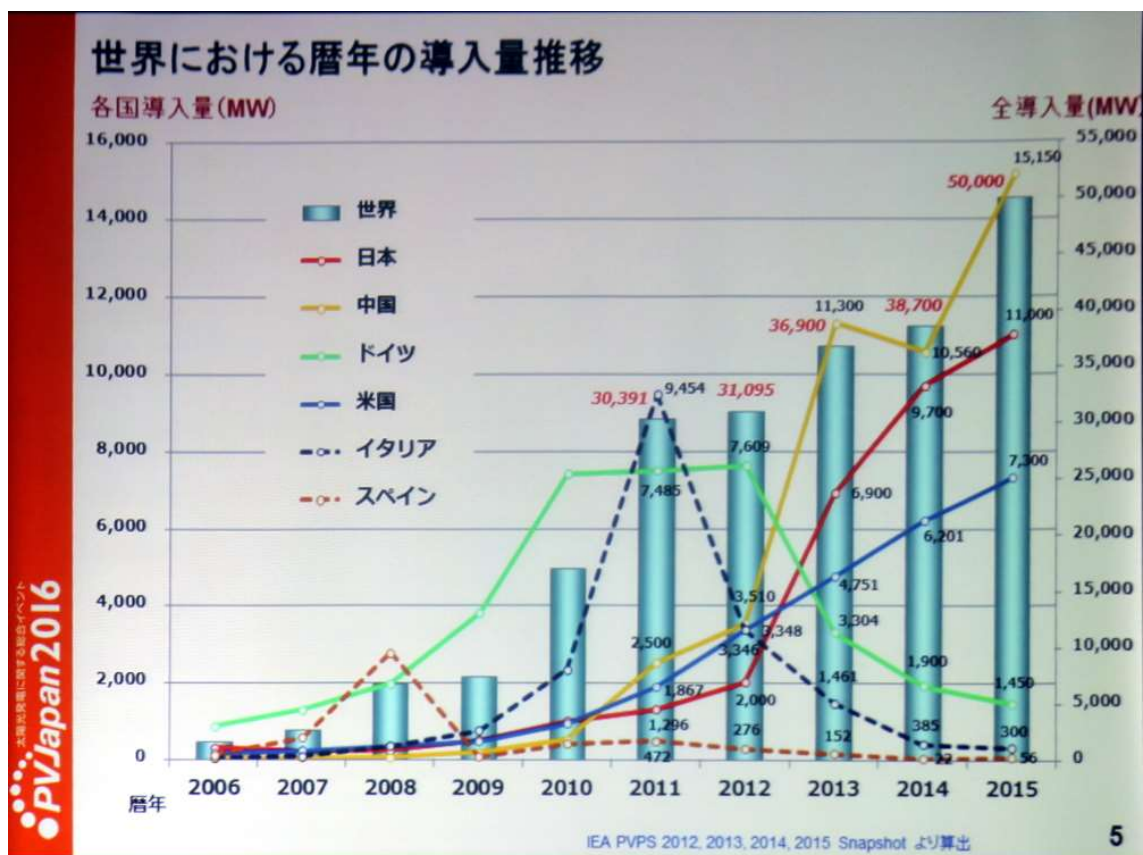


図1-1 世界における太陽光発電の導入量推移<sup>2</sup>

#### 1. 1. 1 太陽電池の種類

太陽電池の種類<sup>4</sup>を図1-2に、世界での普及割合を図1-3に示す<sup>5</sup>。安価で高効率な結晶シリコン太陽電池が中心となって、発電設備用・住宅用の太陽光発電を牽引している<sup>6,7</sup>。結晶シリコンの分類の中には、高価格・高効率な単結晶シリコン太陽電池(最高変換効率25.6%)と大量生産向きで安価な多結晶シリコン太陽電池(同21.3%)があり、特に欧米や中国などの海外では安価である多結晶シリコン太陽電池が主流となっている<sup>8</sup>。

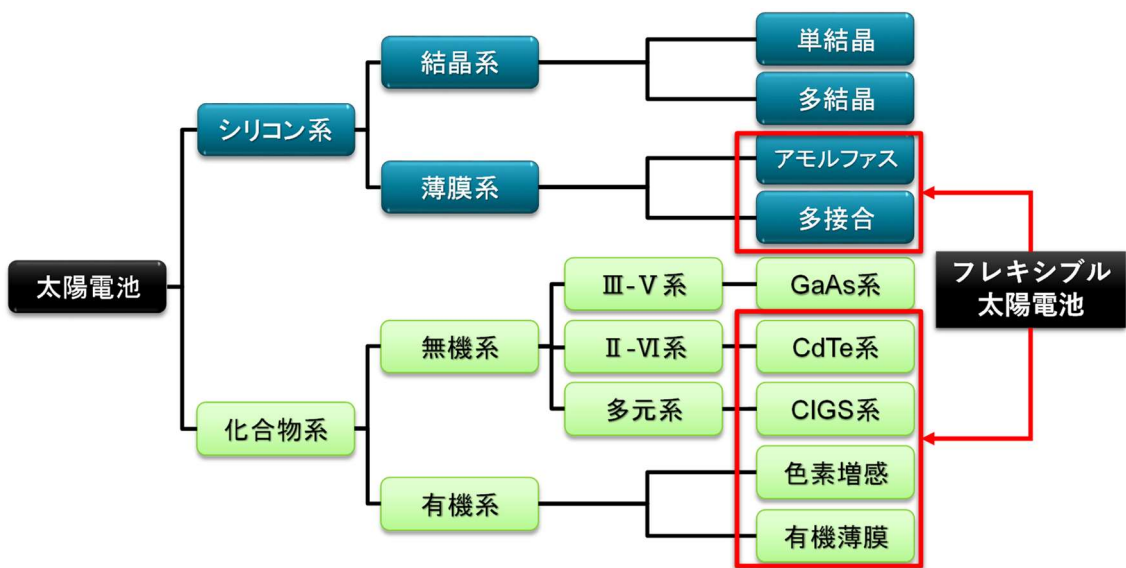


図 1-2 太陽電池の種類<sup>4</sup>

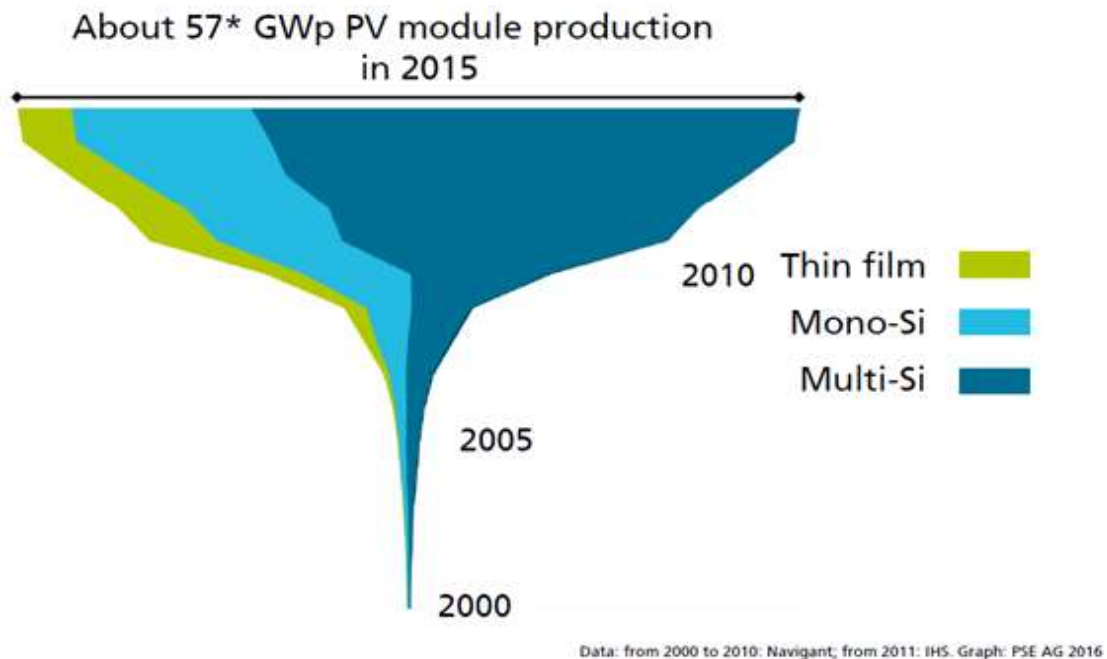


図 1-3 世界での太陽電池普及割合<sup>5</sup>

一方、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (以下 CIGS) 太陽電池は、薄膜太陽電池の中では最も高い変換効率が得られている。実際、 $0.5\text{cm}^2$  程度の小面積 CIGS セルでは多結晶シリコン太陽電池を超える変換効率 22.6%が、ドイツ連邦共和国・バーデン・ヴェルテンベルク州立太陽エネルギー・水素研究センター (ZSW : Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff- Forschung) によって達成されている<sup>9</sup>。CIGS 太陽電池業界をリードしている日本のソーラーフロンティア社 (Solar

Frontier) は、サブモジュール構造においても 18.7%の高い変換効率に到達している<sup>10</sup>。CIGS のもう一つの特徴は、低価格構造が可能なことである。CIGS 材料自体の光吸収係数が大きいこと、2~3 $\mu\text{m}$  程度の薄膜でも十分太陽電池として機能でき省資源低価格となる<sup>11</sup>。加えて、モノリシックな集積型構造を取れるため、製造工程を簡略化でき大面積かつ低価格を実現できる<sup>12</sup>。また、結晶シリコンに比べて長期間光劣化しないため耐久性が高い<sup>13</sup>。上記理由から、ソーダライムガラス (SLG : Soda-lime glass) 基板上に形成した CIGS 太陽電池モジュールは世界中で商品化が行われてきた。

### 1. 1. 2 フレキシブル太陽電池の価値

発電設備用・住宅用太陽電池が広く普及していくと同時に、省エネ機運も高まり、よりスペースを有効に活用すべく、結晶シリコン太陽電池では設置しにくかった簡易構造体や曲面構造物、モバイル用民生機器、移動物体へも導入・設置したいとのニーズも高まってきた。その解決手段として提案された軽量フレキシブル太陽電池<sup>14</sup>は、「軽量」「フレキシブル」「省スペース」「安全 (割れない)」「環境にやさしい」「生産性が高い」などの特長を持ち、様々な用途への導入可能性が考えられる<sup>15</sup>。これまでに、アモルファスシリコン、色素増感、有機薄膜、CdTe、CIGS は、それぞれフレキシブル太陽電池に関する研究も数多くなされ、そのうちアモルファスシリコンフレキシブル太陽電池は 2004 年頃から事業化がなされた<sup>16</sup>。

一方で、世界的にフレキシブル太陽電池が最も注目を集めているアプリケーションは宇宙用途<sup>17,18</sup>である。宇宙環境に近い電子線およびプロトン照射実験が各種太陽電池について行われ、CIS 太陽電池が、結晶シリコン系、InP 系、GaAs 系に比べ優れた耐放射線特性を有することが明らかにされた<sup>19</sup>。また、JAXA の人工衛星 (MDSI つばさ) に複数種類の太陽電池が搭載され、CIS 太陽電池が宇宙線に対して最も強いことが実証された<sup>20,21</sup>。CIS 太陽電池で特性劣化が極めて小さい理由については、CIS 太陽電池が薄膜型であり、構造的に放射線欠陥の発生による拡散長の低下の影響が出にくいこともあるが、地上での追加実験によりこの材料自身が放射線損傷を比較的により低い活性化エネルギーで自己修復する特性を有することが明らかになった<sup>22</sup>。また、人工衛星打ち上げに関わるコスト算出において、軽さはコスト削減につながる。1kg の重量削減によるコスト削減額は 150 万円にもものぼるとの試算もある<sup>23</sup>。つまり宇宙用途の場合ガラス基板の使用は現実的でなく、フレキシブル基板への期待が高まる。

このようにフレキシブル太陽電池は、宇宙用途や、さらには地上でも山小屋、孤島など、これまで設置が厳しかった環境下にも適応範囲を広げられる<sup>24</sup>ため、太陽電池普及への大きな貢献が見込めると考えられた。しかし現実にはこの地上向け軽量フレキシブル太陽電池市場は思ったように拡大しなかった。

軽量フレキシブル太陽電池は、シリコン太陽電池や SLG 基板上 CIGS 太陽電池にはない優位性を有するにも関わらず、なぜ市場に受け入れられなかったのだろうか。一言で言え

ば、採算性が乏しいためと考えられる。すなわち、太陽電池の提供する価値がエネルギーを生み出すことである限り、アモルファスシリコン中心の現状のフレキシブル太陽電池のように発電量が少なく価格の高い太陽電池は、採算性に乏しく市場で受け入れられないと考えられる。普及のカギが採算性にあることは、政府助成金制度のフィードインタリフ導入で飛躍的に太陽光発電が普及したこと、結晶シリコン太陽電池を中心に投資回収の早い太陽電池から世の中に普及していつていることから明らかである。もちろん、軽量フレキシブル太陽電池の価値は、これまで設置しにくかった場所への設置や意匠性にもあるため、単純に結晶シリコン太陽電池や SLG 基板上 CIGS 太陽電池と同等の性能と価格が求められるわけではない。しかし、大量に普及させるためには、やはりこの議論を避けては通れない。すなわち、新たな設置場所の拡大、モバイル電源への適用などに合致するには、いかに量産適性があり採算性の高い軽量フレキシブル太陽電池を開発するか、が焦点となる。

### 1. 1. 3 フレキシブル CIGS 太陽電池の課題

フレキシブル化が可能な太陽電池は薄膜系に限られ、さらに高効率化が可能な薄膜太陽電池は、無機化合物薄膜系に絞られる(表 1-1)<sup>25,26,27,28,29,30,31,32,33</sup>。CIGS 系 22.6%、CdTe 系 22.1%の変換効率は、多結晶シリコン太陽電池の 21.3%を上回る高効率であるのに対し、同じくその他薄膜系のアモルファスシリコン 13.6%、色素増感 11.9%、有機薄膜 11.2%はいずれも、変換効率で化合物薄膜系と大きな開きがある。太陽電池は変換効率が 1%上がれば販売価格が 10%下がると言われている<sup>34</sup>。その点、CIGS 系は薄膜リジッド型で最も高い変換効率が得られており有望である。

フレキシブル太陽電池として色素増感や有機薄膜太陽電池の研究も多くなされているが、未だ変換効率が低く、また量産化に耐えうるコストになっていない。意匠性に凝った特殊用途や室内向けなどへの適用可能性はあるが市場が小さい。それに対し、フレキシブル型でも変換効率が 20%を超えている太陽電池は CIGS のみである。フレキシブルモジュール化の検討まで進んでいるのは、商品化されたアモルファスシリコン太陽電池と CIGS 太陽電池に限られる。上記を鑑みると、フレキシブルで、高効率・大面積・低価格を実現可能な太陽電池は CIGS に絞られる。

表 1-1 各種太陽電池のまとめ (2016 年 8 月時点) <sup>25,26,27,28,29,30,31,32,33</sup>

		リジッド 小面積セル効率(%)	価格	フレキシブル 小面積セル効率(%)	フレキシブル モジュール効率(%)
シリコン系	単結晶	◎ (25.6)	○	×	×
	多結晶	◎ (21.3)	◎	×	×
	アモルファス	×	○	○ (11.7)	○ (9.0)
化合物系	GaAs系	◎ (46.0)	×	×	×
	CdTe系	○ (22.1)	◎	○ (13.8)	×
	<b>CIGS系</b>	○ (22.6)	◎	◎ (20.4)	◎ (16.9)
	色素増感	×	×	△ (8.0)	×
	有機薄膜	×	×	△ (10.6)	×

また、「高効率化」以外での太陽電池の採算性を高める量産化技術として、「大面積集積化」と「高速生産化」が必要である。市場に受け入れられるフレキシブル太陽電池を実現させるには、これら 3 つの高性能化を同時に満たすことが必要である。SLG 基板上で確立されてきた CIGS 太陽電池の高性能化技術をフレキシブル基板上で実現する上で、最も重要なポイントは基板特性である。基板への要求性能<sup>35</sup>として、基板材料が低価格であることに加え、「高効率化」には CIGS 成膜に耐えうる高温プロセス耐性と CIGS 膜に特性を低下させる不純物が混入されないこと、「大面積集積化」にはモノリシック集積化<sup>12</sup>が可能な絶縁性と表面平滑性が大面積で確保されていること、「高速生産化」にはロール形態<sup>36</sup>での供給と絶縁膜の高速形成技術が必須となる。しかしながら、現時点でこれらの要求全てに応えられる基板が無いことが問題である。

図 1-4 に、SLG 基板上とフレキシブル基板上の小面積セル効率と量産化可能なモノリシック集積型モジュール効率を面積に対してプロットした<sup>35,37</sup>。小面積セル効率に対してモジュール効率が一定量低下することはデッドエリア等の影響で原理上やむを得ないが、SLG 基板上では市場導入のための大面積モジュールでの高効率化が行われているのに対し、フレキシブル基板上では小面積サイズでの高効率化検討に留まり、量産を想定した大面積モノリシック集積型モジュールでの高効率化を狙った検討が不十分である。

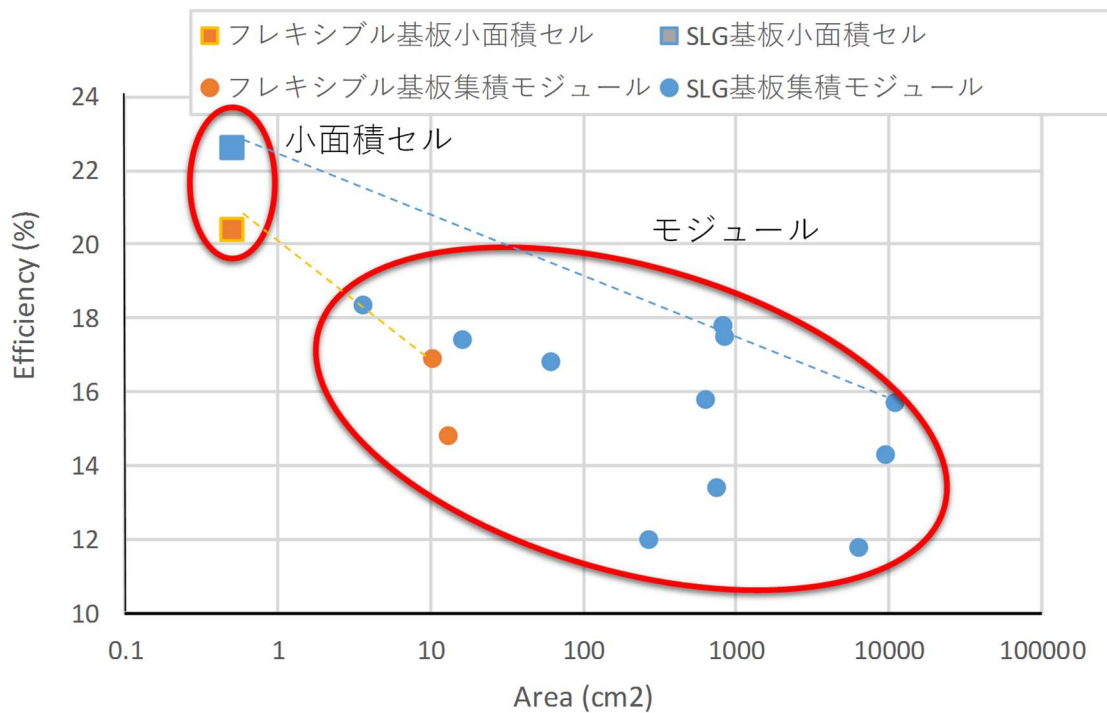


図 1-4 SLG 基板上、フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池変換効率の面積依存性<sup>35,37</sup>

世界ではフレキシブル太陽電池モジュールの規格の議論が開始されており、日本でもフレキシブル太陽電池の寿命予測手法の開発の分科会が立ち上げられようとしているなど、国内外でフレキシブル太陽電池に関する取り組みが再び活発になりつつある<sup>38</sup>。採算性を高めたフレキシブル CIGS 太陽電池を実現できれば、今後さらなる太陽光発電システムの普及を加速し産業の活力を高めることに繋がると考えられる。

## 1. 2 本研究の目的と意義

本研究は、軽量フレキシブル太陽電池をいかに市場導入しやすく、かつ採算が合う形で提供できるかに主眼を置いており、フレキシブル太陽電池の普及につながることを狙いとしている。

将来市場において需要が高まると予想される軽量フレキシブル太陽電池の中で最も商業化の可能性の高い CIGS に着目し、フレキシブル CIGS 太陽電池において、これまで十分に議論されてこなかった量産を想定した高性能化を本研究の目的とする。つまり、「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」を全て満たすことを本質的な課題と捉えて本研究を推進した。

本研究では、上記フレキシブル CIGS 太陽電池高性能化に要求される特性をすべて満たす新規フレキシブル基板の開発から着手し、フレキシブル基板上での CIGS 高効率化成膜技術、さらに量産に適するフレキシブル CIGS 太陽電池を実現するために、CIGS 高速成膜技術開発とフレキシブル基板上でのモノリシック集積プロセス開発まで論じる。

本研究の成果は、「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」の高性能化要素技術を確立することで、軽量フレキシブル CIGS 太陽電池の量産化及び普及に寄与するという意義がある。

### 1. 3 本論文の構成

本論文は8章から構成されている。以下に各章の内容を示す。

**第1章**では、本研究の背景を述べたのち、本研究の目的と意義を述べる。

**第2章**では、CIGS系薄膜の基礎物性およびCIGS系薄膜太陽電池作製プロセスや評価方法について概説する。そのうえで、フレキシブルCIGS太陽電池において極めて重要なフレキシブル基板の選定に関して述べ、従来検討されてきた各種フレキシブル基板を用いた研究例を整理する。CIGS太陽電池のプロセス要求、市場要求に対し、現状のフレキシブル基板およびフレキシブル基板上のCIGS太陽電池作製プロセス技術開発が不十分な現状を鑑み、本研究の意義を明らかにする。

**第3章**では、本研究で開発・使用した金属セラミックス複合基板（AAO基板：Anodic Aluminum Oxides）について述べたのち、フレキシブルCIGS太陽電池向けに求められる基板特性を実験データと共に考察し、基板設計指針に繋げる。さらにAAOフレキシブル基板上でのCIGS太陽電池作製により、フレキシブル・軽量・低価格でありながらCIGSの高効率化、大面積集積化プロセス、RtoR高速プロセスを可能とさせる基板であることを示す。

**第4章**では、フレキシブルCIGS太陽電池高効率化に対する種々のNa添加技術について述べたのち、本研究で使用したAAOフレキシブル基板に適したNa添加技術の選定について論じる。さらに高速生産化を目的として、Na拡散制御技術と同基板上でCIGS高効率化に至ったモデルについて議論する。

**第5章**では、種々のCIGS成膜法について述べた後、フレキシブル基板に適したCIGS成膜方法として多元蒸着法について概説する。本研究では、より高速生産化を狙いbi-layer法でのCIGS高速成膜に関するCIGS膜質評価方法を行った後、Raman分光法を用いて高速成膜時に生じる特性低下因子を明らかにし、その因子について考察する。

**第6章**では、フレキシブル基板上でのモノリシック集積型サブモジュールについて述べたのち、本研究で使用したAAOフレキシブル基板上でのスクライブ課題を明らかにし、レーザースクライブ・メカニカルスクライブプロセス技術を開発し、大面積かつ高速でモノリシック集積型モジュールを作製するプロセス技術について議論する。

**第7章**では、本研究で得られた知見を踏まえて、新規開発したAAO基板上でプロセス条件を最適化したフレキシブルCIGS太陽電池の小面積セルおよびモノリシック集積型モジュールの太陽電池特性について報告する。

**第8章**は結論であり、本研究で明らかになった点を総括し、今後の議題について述べる。



## 第 1 章の参考文献

---

- 1 一木修ほか, 太陽光発電マーケット 2016, 株式会社資源総合システム (2016)
- 2 <http://www.itmedia.co.jp/smartjapan/articles/1606/22/news070.html> (2016/6/22 掲載、2016/9/30 アクセス)
- 3 <http://www.nedo.go.jp/content/100080327.pdf> (2009/6/8 最終更新、2017/1/24 アクセス)
- 4 [https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about\\_pv/types/groups.html](https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about_pv/types/groups.html) (2010/11/29 最終更新、2016/9/30 アクセス)
- 5 <https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf> (2016/10/20 最終更新、2016/10/22 アクセス)
- 6 情報機構編, 太陽電池と部材の開発・製造技術～構造・プロセスから見る、耐久性向上・高効率化を目指した各種事例～ (2010) p.4
- 7 [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/pv\\_roadmap.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/pv_roadmap.pdf) (2010/5/11 最終更新、2016/10/22 アクセス)
- 8 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター編, トコトンやさしい太陽電池の本, 日刊工業新聞社 (2008) p.60
- 9 P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi RRL*, 10, No. 8 (2016) 583–586
- 10 M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 48), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 24 (2016) 905–913
- 11 小長井誠, PV2030 と化合物半導体, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.3
- 12 櫛屋勝巳, セレン化/硫化法による CIS 系薄膜太陽電池モジュールの作製, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.116
- 13 K. Kushiya, S. Kuriyagawa, K. Tazawa, T. Okazawa, M. Tsunoda, Improved Stability of CIGS-Based Thin-Film PV Modules, *Proc. IEEE 4<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2006) 348–351
- 14 M. Kondo, Future Outlook of Solar Cells, 富士電機技報, 85 (2012) 294
- 15 M. Narita, K. Yasuda, Solar Cells: Current Status and Future Outlook, 富士電機技報, 85 (2012) 295–299
- 16 櫻井正博、酒井利明、アモルファスシリコン太陽電池の現状と開発動向, 富士時報, 78, No.6 (2005) 431–434

- 
- <sup>17</sup> K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Kononov, Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application, *Thin Solid Films*, 511–512 (2006) 613–622
- <sup>18</sup> C. Morioka, K. Shimazaki, S. Kawakita, M. Imaizumi, H. Yamaguchi, T. Takamoto, S. Sato, T. Ohshima, Y. Nakamura, K. Hirako, M. Takahashi, First flight demonstration of film-laminated InGaP/GaAs and CIGS thin-film solar cells by JAXA's small satellite in LEO, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 19 (2011) 825–833
- <sup>19</sup> H.W. Schock, K. Bogus, Development of CIS solar cells for space applications, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998) 3586–3589
- <sup>20</sup> T. Hisamatsu, T. Aburaya, S. Matsuda, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998) 3568–3571
- <sup>21</sup> S. Kawakita, M. Imaizumi, T. Sumita, K. Kushiya, T. Oshima, M. Yamaguchi, S. Matsuda, S. Yoda, T. Kamiya, Super Radiation Tolerance of CIGS Solar Cells Demonstrated in Space by MDS-1 Satellite, *Proc. 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, III-V Space Cells and Systems*, Osaka (2003)
- <sup>22</sup> S. Kawakita, M. Imaizumi, M. Yamaguchi, K. Kushiya, T. Ohshima, H. Ito, S. Matsuda, Annealing Enhancement Effect by Light Illumination on Proton Irradiated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) L797
- <sup>23</sup> D.E. Koelle, R. Janovsky, Development and transportation costs of space launch systems, *presented at DGLR/CEAS European Air and Space Conference* (2007)
- <sup>24</sup> 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター編, トコトンやさしい太陽電池の本, 日刊工業新聞社 (2008) p.93
- <sup>25</sup> M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 48), *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 24 (2016) 905–913
- <sup>26</sup> M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 42), *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 21 (2013) 827–837
- <sup>27</sup> [https://www.zsw-bw.de/fileadmin/user\\_upload/PDFs/Pressemitteilungen/2016/pr09-2016-ZSW-WorldRecordCIGS.pdf](https://www.zsw-bw.de/fileadmin/user_upload/PDFs/Pressemitteilungen/2016/pr09-2016-ZSW-WorldRecordCIGS.pdf) (2016/6/15 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>28</sup> [https://www.toshiba.co.jp/rdc/detail/1407\\_02.htm](https://www.toshiba.co.jp/rdc/detail/1407_02.htm) (2016/7 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>29</sup> H. Matsuyama, T. Wada, S. Sawayanagi, High Efficiency Techniques for Film Substrate Solar Cells, 富士電機技報, 85, No.4 (2012) 308–312
- <sup>30</sup> [http://oldweb.empa.ch/plugin/template/empa/\\*/112136](http://oldweb.empa.ch/plugin/template/empa/*/112136) (2016/9/30 アクセス)
- <sup>31</sup> [http://www.swissolar.ch/fileadmin/user\\_upload/Tagungen/PV-Tagung\\_2015/Posterausstellung/P2\\_Flexible\\_CIGS\\_Cells.pdf](http://www.swissolar.ch/fileadmin/user_upload/Tagungen/PV-Tagung_2015/Posterausstellung/P2_Flexible_CIGS_Cells.pdf) (2016/9/30 アクセス)

- 
- <sup>32</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20131206/pr20131206.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131206/pr20131206.html)  
(2013/12/6 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>33</sup> <http://cs2.toray.co.jp/news/toray/newsrrs01.nsf/0/C1DDF5A8F7C308B149257D0F002F28EF>  
(2013/9/20 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>34</sup> L. Stolt, Global Survey on CIGS Solar Module Production, *presented at the 24<sup>th</sup> EU-PVSEC* (2009)
- <sup>35</sup> F. Kessler, D. Rudman, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 685–695
- <sup>36</sup> 情報機構編, ロール to ロール要素技術と可能性～バッチ処理からの脱却と量産化～  
(2008) p.6
- <sup>37</sup> P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 119 (2013) 287–290
- <sup>38</sup> A. Takano, フレキシブル太陽電池, PVTEC ニュース, 72 (2016) 16–17

## 第2章 CIGS 太陽電池の先行研究

### 2.1 はじめに

1974年に米国ベル研究所によって蒸着 CdS/単結晶 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)構造の CIS 太陽電池が報告されて<sup>1</sup>以来、数多くの研究者や各種研究機関により CIS 系太陽電池の高効率化に関する研究が活発に行われてきた。図 2-1 は各種太陽電池(<1cm<sup>2</sup>)の変換効率の年次推移を米国国立再生可能エネルギー研究所(NREL : National Renewable Energy Laboratory)がまとめたものである<sup>2</sup>。この図から分かるように、CIGS 太陽電池の変換効率は多結晶シリコン太陽電池を超えるまで高効率を達成できている。特に 1995 年頃に 3 段階法と呼ばれる CIGS 蒸着法と溶液成長 CdS プロセスが導入された<sup>3</sup>ことで飛躍的に変換効率が向上した。

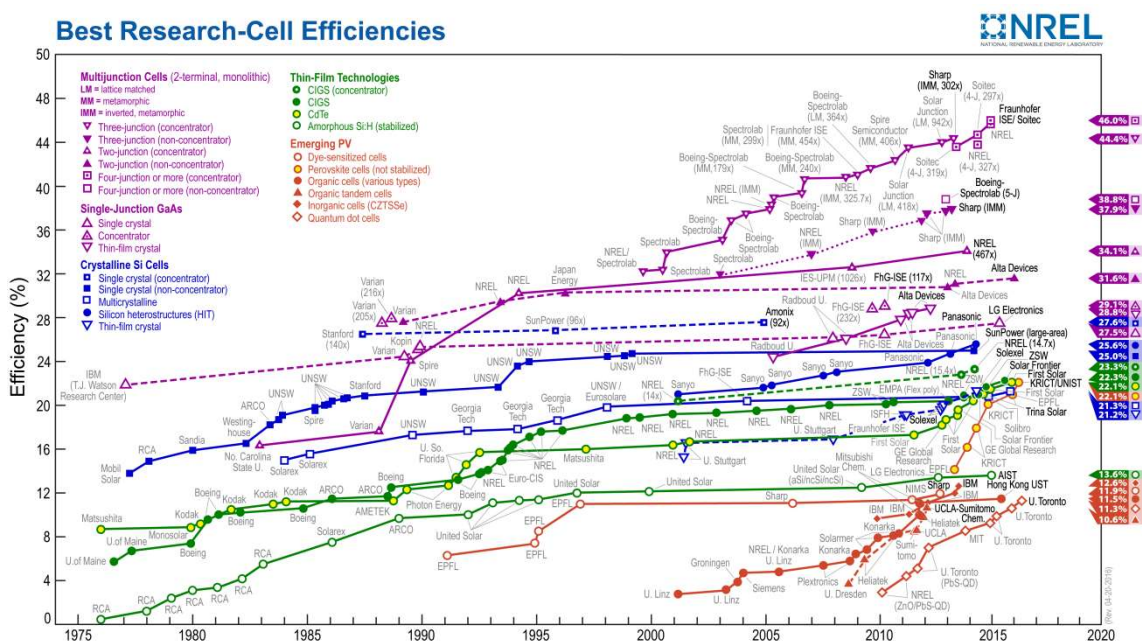


図 2-1 各種太陽電池のチャンピオンデータの推移<sup>2</sup>

### 2.2 本章の目的

これまでの CIGS 太陽電池に関する研究報告から、CIGS 太陽電池の原理、CIGS 物性に加え CIGS 太陽電池構造を整理し、研究室レベルの高効率化に留まらず量産ベースも踏まえた材料開発とプロセス開発課題を明確にする。

さらにフレキシブル CIGS 太陽電池に関する報告から、フレキシブル基板に求められる特性に加え各種基板上での CIGS 太陽電池特性や CIGS 成膜プロセスについて整理した上で、量産化のための「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」を可能とするフレキシブル基板は何かを再提案し、本研究の位置づけを明らかにする。

### 2. 3 CIGS 太陽電池について

CIGS 太陽電池は、カルコパイライト型構造を持つ I-III-VI<sub>2</sub> 型構造を持つ化合物半導体の一種である Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> を光吸収層に用いる<sup>4</sup>。ベル研究所での研究は CuInSe<sub>2</sub>(CIS) を光吸収層に用いている<sup>1</sup> が、CIS のバンドギャップ (E<sub>g</sub>) は 1.01eV と太陽光の吸収に最適な 1.40eV に対して少し小さいため、通常は E<sub>g</sub> が 1.64eV の CuGaSe<sub>2</sub> との固溶体である Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> が用いられる<sup>5</sup>。Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> の物性的な特徴として、①Ga 混晶比 x を 0~1 まで変化させることでバンドギャップを 1.01~1.64eV まで変化させることが可能<sup>5,6</sup>、②光吸収係数が大きく(約 1×10<sup>5</sup>cm<sup>-1</sup> : シリコンに比べ 1 桁以上大きい)薄膜化が可能<sup>7,8</sup>、③経年劣化がない<sup>9</sup>、④耐放射線性に優れる<sup>10,11</sup>、⑤原料使用量が少なくてよい<sup>12</sup> など結晶シリコン太陽電池をしのごう優れた特性がある。CIGS 太陽電池の課題は In の資源量にあると指摘されることが多い<sup>13</sup> が、液晶ディスプレイなどによる世の中の In 使用量 600~800t/年<sup>14</sup> に対し 1GW の CIGS 太陽電池製造に使用される In は 10~30t であり、年間 20GW 生産を 2050 年まで継続しても資源は枯渇しないため現時点で致命的な問題ではない<sup>15</sup>。さらに高効率化技術や光吸収層薄膜化の技術に加えリサイクル・リユース技術が進めば、より資源的制約は少なくなるといえる<sup>16</sup>。

#### 2. 3. 1 CIGS 太陽電池の構造

図 2-2 に、一般的な CIGS 太陽電池の小面積セルの外観写真と断面模式図<sup>17</sup>を示す。

SLG 基板の上に、Mo 裏面電極、CIGS 光吸収層、CdS/i-ZnO 高抵抗バッファ層、Al-ZnO 透明導電膜(TCO : Transparent Conductive Oxide)が形成される。陽極 (Mo 側) と陰極 (Al-ZnO 側) として、それぞれ Al 電極が形成される。

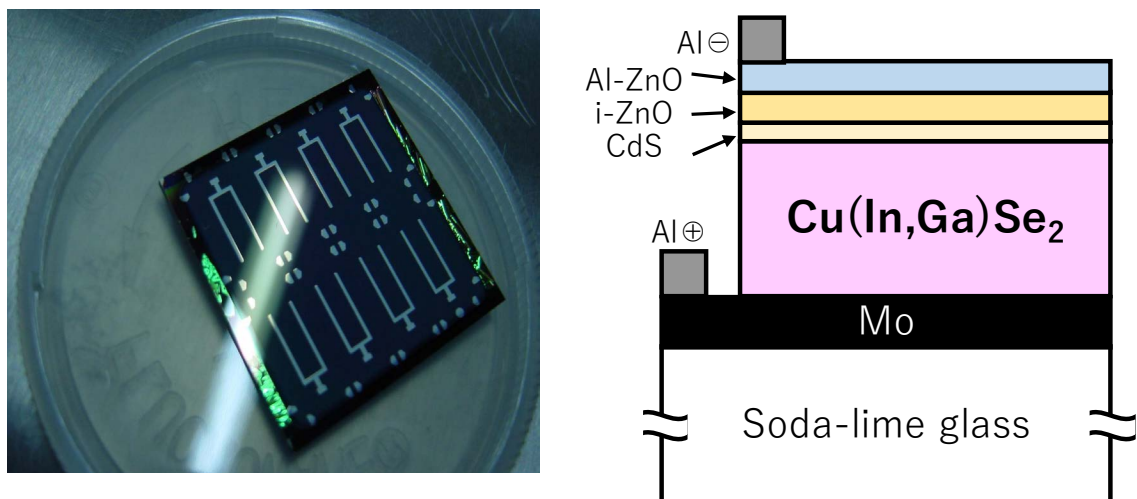


図 2-2 CIGS 太陽電池の小面積セルの構造 (左 : 外観写真、右 : 断面模式図<sup>17</sup>)

図 2-3 に、CIGS 太陽電池のモノリシック集積型サブモジュールの外観写真（10cm 角サイズ）<sup>18</sup>および断面模式図<sup>19</sup>を示す。市場で主流のタイプが SLG 基板を用いたモノリシック集積型モジュールである。SLG 基板上に幅 3～5 mm の短冊状の太陽電池セルを透明導電膜で直列に接続した構造となっている。

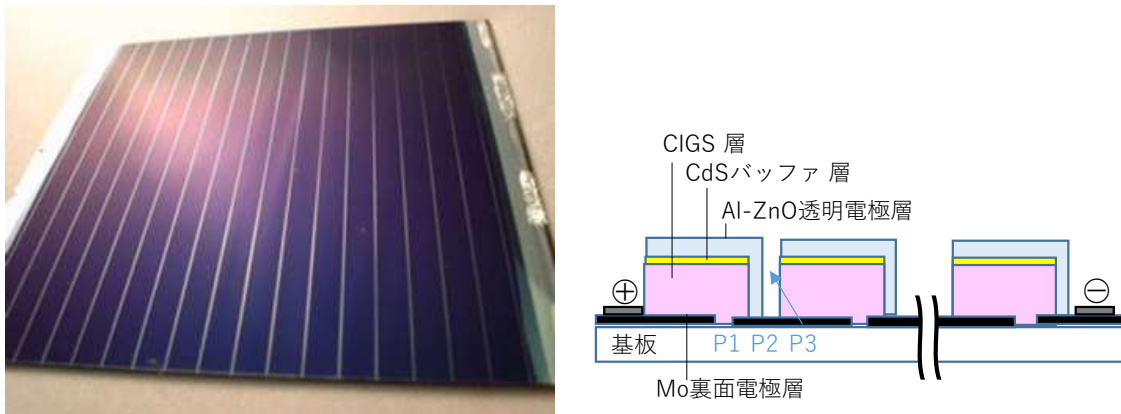


図 2-3 CIGS 太陽電池のモノリシック集積型サブモジュール構造  
（左：外観写真<sup>18</sup>、右：断面模式図<sup>19</sup>）

図 2-4 に CIGS 太陽電池のグリッド型モジュールの外観写真<sup>20</sup>および断面模式図<sup>19</sup>を示す。基板がステンレス(SUS)やチタン(Ti)のような金属箔基板の場合は、基板が導電体のため上記モノリシック集積型モジュール構造に必要な単セル間の電気的分離ができない。そのため、シリコン太陽電池と同様に表面集電電極を付けたグリッド型モジュール構造となる。

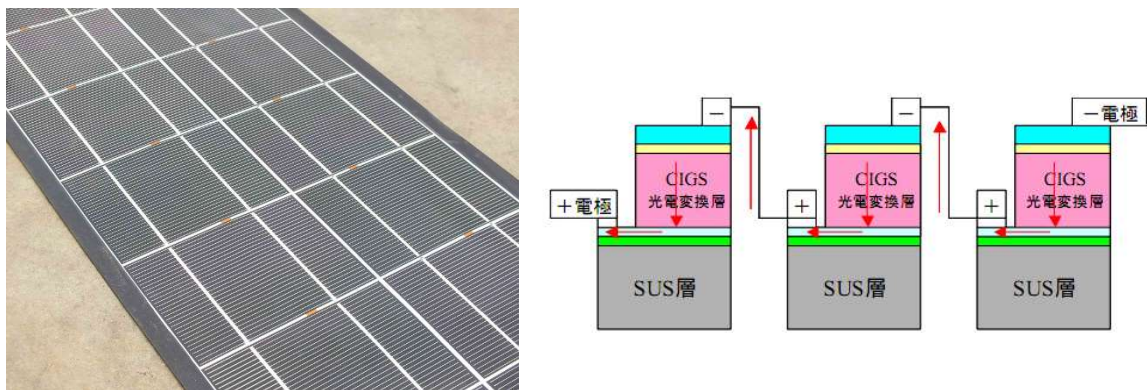


図 2-4 CIGS 太陽電池のグリッド型モジュール構造  
（左：外観写真<sup>20</sup>、右：断面模式図<sup>19</sup>）

### 2. 3. 2 CIGS 太陽電池の原理

図 2-5 に、CIGS 太陽電池の基本原理の模式図（エネルギーバンド図）を示す<sup>21</sup>。

TCO 側から入射した太陽光の大部分は p 型半導体である CIGS 光吸収層に到達し、価電子帯( $E_v$ )の電子を励起して伝導帯( $E_c$ )に上げ、電子-正孔対が生成される。p 型 CIGS の伝導帯中に生成した電子は空乏層内の電界により加速され CdS 層と ZnO 層を通り TCO へ向かう。価電子帯の正孔は逆方向の Mo 裏面電極方向へ向かう。この状態で太陽電池に導線を繋ぐことで外部に電流を取り出せる<sup>22</sup>。

太陽光

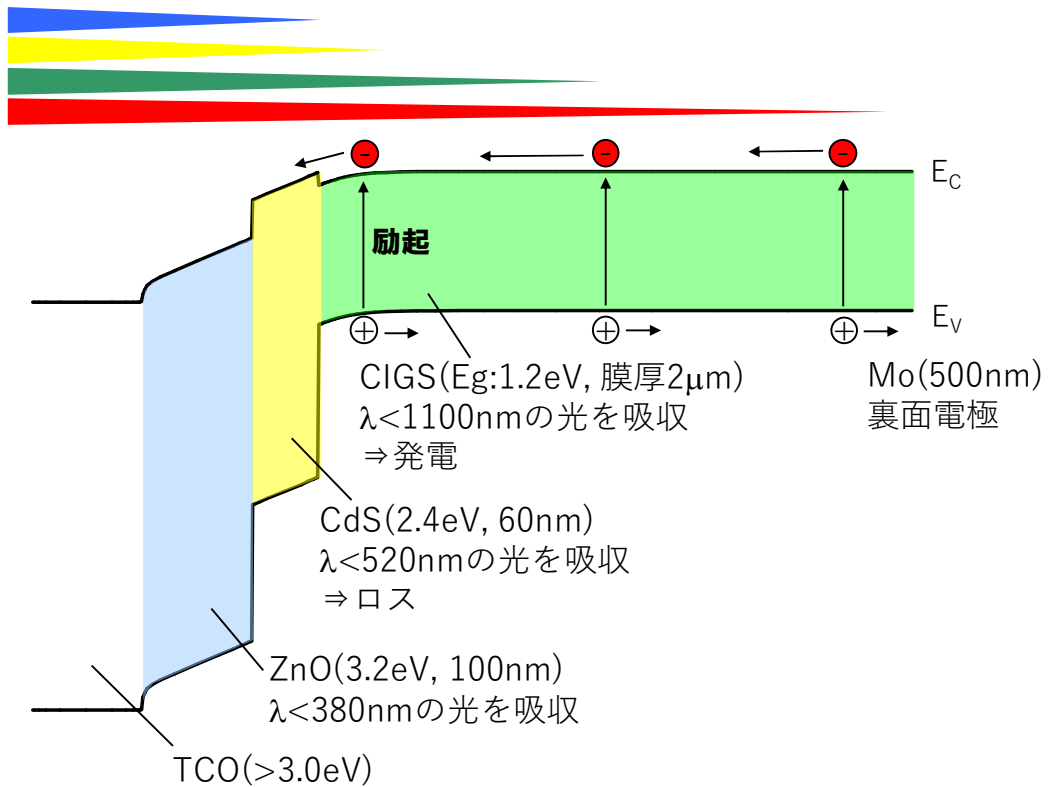


図 2-5 CIGS 太陽電池の構造を示すエネルギーバンド図<sup>21</sup>

図 2-6 に、CIGS のバンドプロファイル模式図を示す<sup>23</sup>。

上述した通り、 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  は  $\text{CuInSe}_2$  の In サイトを Ga で置換したものであり、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  は  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  比（以下 Ga/III）が 0 ( $x=0$  の  $\text{CuInSe}_2$ ) の時にバンドギャップ  $E_g=1.01\text{eV}$  で、 $x$  が大きくなるにつれて  $E_g$  が大きくなり  $x=1$  の  $\text{CuGaSe}_2$  のとき  $E_g=1.64\text{eV}$  となる<sup>24,25</sup>。価電子帯は変化せず伝導帯のみが上にシフトするため、CIGS 薄膜の膜厚方向に Ga/III 比を制御することで、CIGS 膜厚方向でバンドギャップを設計することが可能となる<sup>26</sup>。シングルグレーディッド構造のメリットは、Mo 裏面電極側から pn 接合部に向かってバンドギャップが狭くなるため、光生成キャリアが pn 接合部に到達しやすく実効的な拡散長が増大し短絡電流( $J_{sc}$ )の改善に効果的となることである。さらにダブルグレーディッド構

造のメリットは、CIGS/CdS 界面でわずかに伝導体の底を上げて空乏層内の  $E_g$  を大きくさせることで過剰な電子-正孔を低減させ空乏層内での再結合を低減し、開放電圧( $V_{oc}$ )を向上できることである。つまり  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  の両方を改善できる。これらに対しフラットなバンドギャップ構造では、光生成キャリアは電位勾配が無いため濃度拡散による移動のみで  $J_{sc}$  と  $V_{oc}$  の改善には寄与しない。

CIGS 太陽電池としては、生成したキャリアをできるだけ効率よく pn 接合部に到達させること ( $J_{sc}$  改善) と pn 接合部でのキャリア再結合を低減すること ( $V_{oc}$  向上) が望ましいので、ダブルグレーディッド構造を設計することが重要となる<sup>23</sup>。

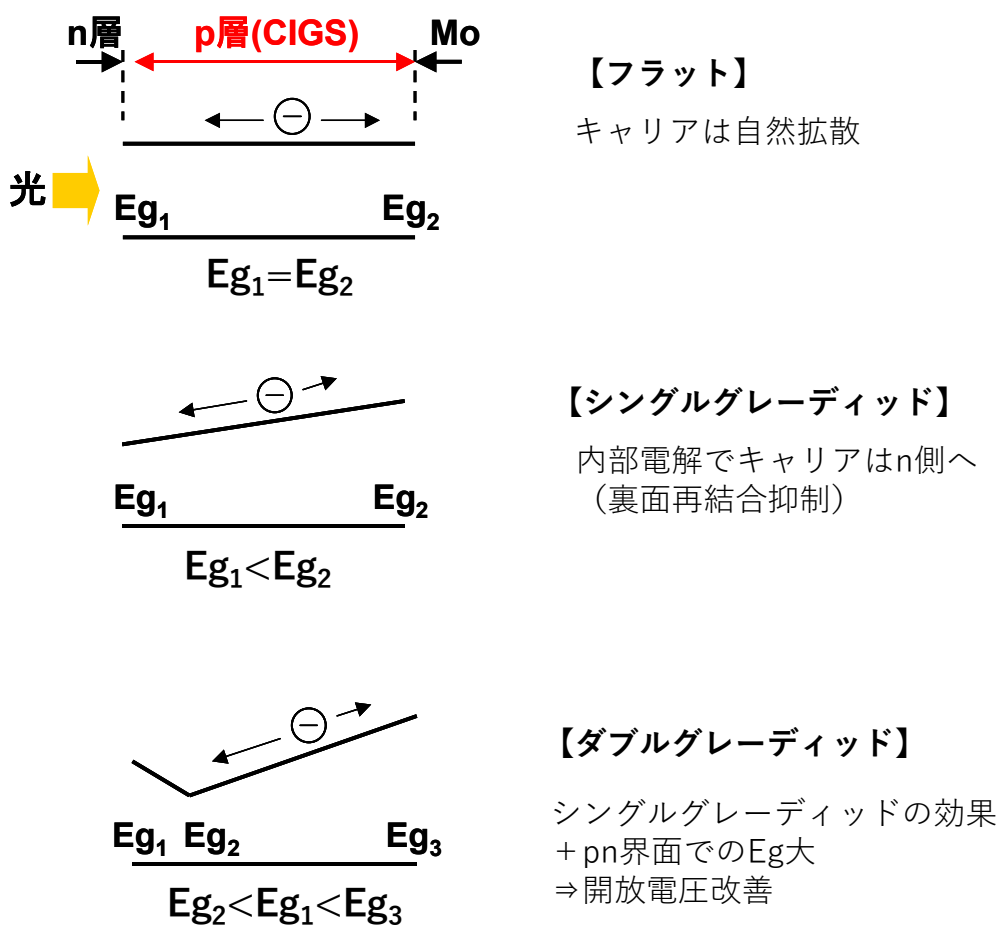


図 2-6 CIGS のバンドプロファイル模式図<sup>23</sup>



### 2. 3. 3 CIGS の物性的特徴からみた太陽電池適性

図 2-7 に各種太陽電池材料の光吸収係数の光子エネルギー依存性<sup>27</sup>を示す。CuInSe<sub>2</sub> と CuGaSe<sub>2</sub> は共に直接遷移型で、光吸収係数は約  $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  と既知の太陽電池材料の中では最も大きく吸収波長領域も広い。つまり膜厚が薄くても太陽電池として機能するに十分な太陽光を吸収できる。同じく化合物薄膜系の CdTe も直接遷移型で光吸収係数も比較的大きいため薄膜太陽電池として研究され<sup>28</sup>、米 First Solar 社により商品化されている<sup>29</sup>。実際、CIGS は  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ <sup>30</sup>、CdTe は  $2 \sim 10 \mu\text{m}$  程度の膜厚<sup>31</sup>で太陽電池として十分機能を果たす。これに対して結晶シリコンは間接遷移型のため光吸収係数が小さい。したがって光を十分に吸収するためには、ウェハ厚を CIGS の数十倍～100 倍程度にする必要がある<sup>32</sup>。すなわち使用原料を大幅に削減できる CIGS は、本質的に低価格化に向いている。

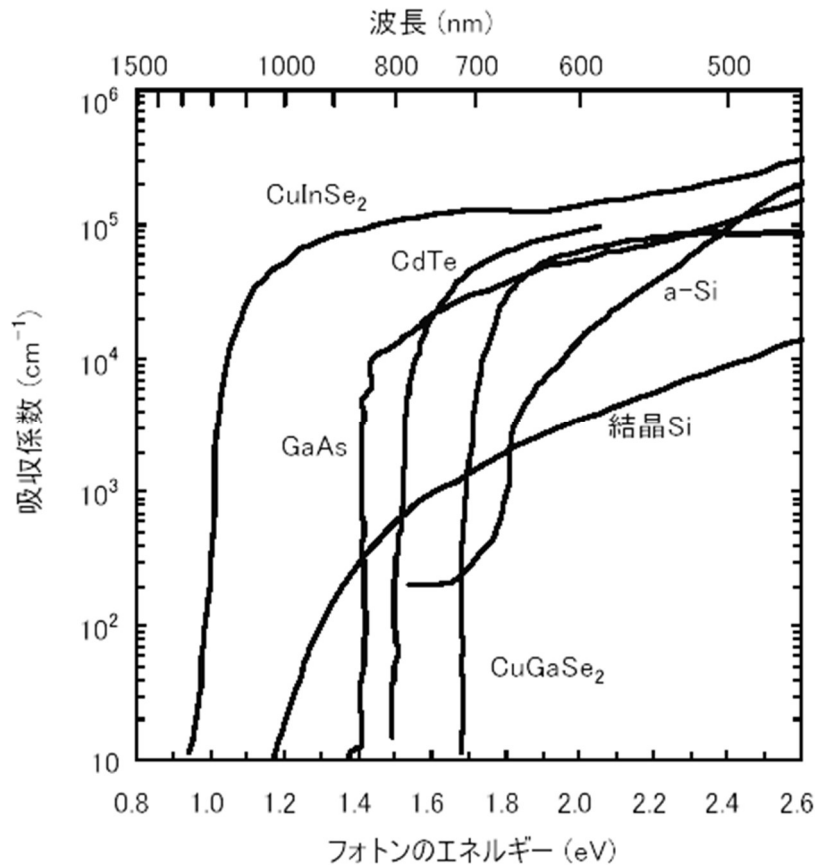
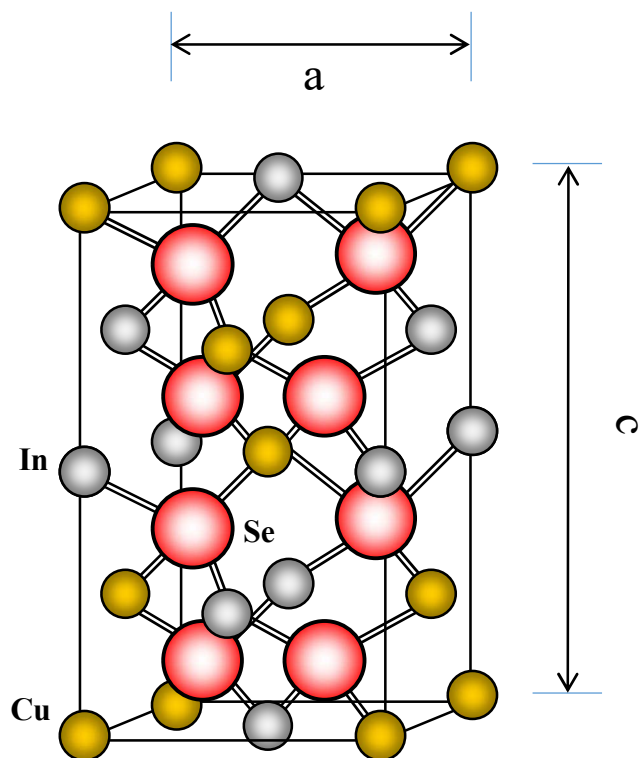


図 2-7 各種太陽電池材料の光吸収係数の光子エネルギー依存性<sup>27</sup>

CuInSe<sub>2</sub> は I-III-VI<sub>2</sub> 族の化合物半導体として知られており、カルコパイライト(黄銅鉱)型構造を持つ。I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物は、II-VI 族化合物半導体の II 族元素の 1/2 を I 族元素で、残りの 1/2 を III 族元素で置き換えた構造を取る。図 2-8 に、カルコパイライト型 CuInSe<sub>2</sub> の結晶構造模式図を示す<sup>33</sup>。Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> は CuInSe<sub>2</sub> の In サイトを Ga で一部置換した混晶半導体

である。太陽電池として利用できる CIGS は室温で安定なカルコパイライト型である。 $\text{CuInSe}_2$ では格子定数  $a=5.782 \text{ \AA}$ 、 $c=11.60 \text{ \AA}$  となり、 $\text{CuGaSe}_2$ では  $a=5.614 \text{ \AA}$ 、 $c=11.02 \text{ \AA}$  である<sup>34</sup>。 $\text{CuInSe}_2$ では単位格子中に Cu-Se と In-Se の二種類の化学結合が存在することが、III-V 族化合物半導体や II-VI 族化合物半導体との大きな違いである<sup>35</sup>。そのため、これら Cu-Se 結合と In-Se 結合の結合距離は、それぞれ  $d(\text{Cu-Se})=2.459 \text{ \AA}$ 、 $d(\text{In-Se})=2.559 \text{ \AA}$  と異なる<sup>36</sup>。



	$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuGaSe}_2$
$a \text{ (\AA)}$	5.782	5.614
$c \text{ (\AA)}$	11.60	11.02

図 2-8 カルコパイライト型  $\text{CuInSe}_2$  の結晶構造<sup>33</sup>

図 2-9 に、Cu-In-Se 系の 3 元状態図<sup>37</sup>を示す。

Cu-In-Se 系化合物は  $\text{In}_2\text{Se}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{Se}$  を結ぶ線上に存在し、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  に  $\text{Cu}_2\text{Se}$  を加えていくと  $\text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \rightarrow \text{CuIn}_3\text{Se}_5 \rightarrow \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7 \rightarrow \text{CuInSe}_2$  のように変化する<sup>38</sup>。

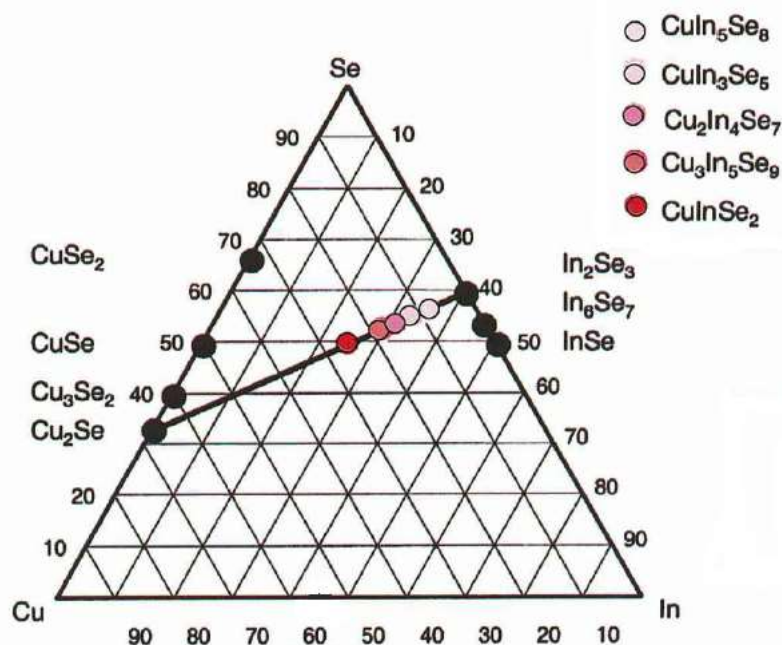
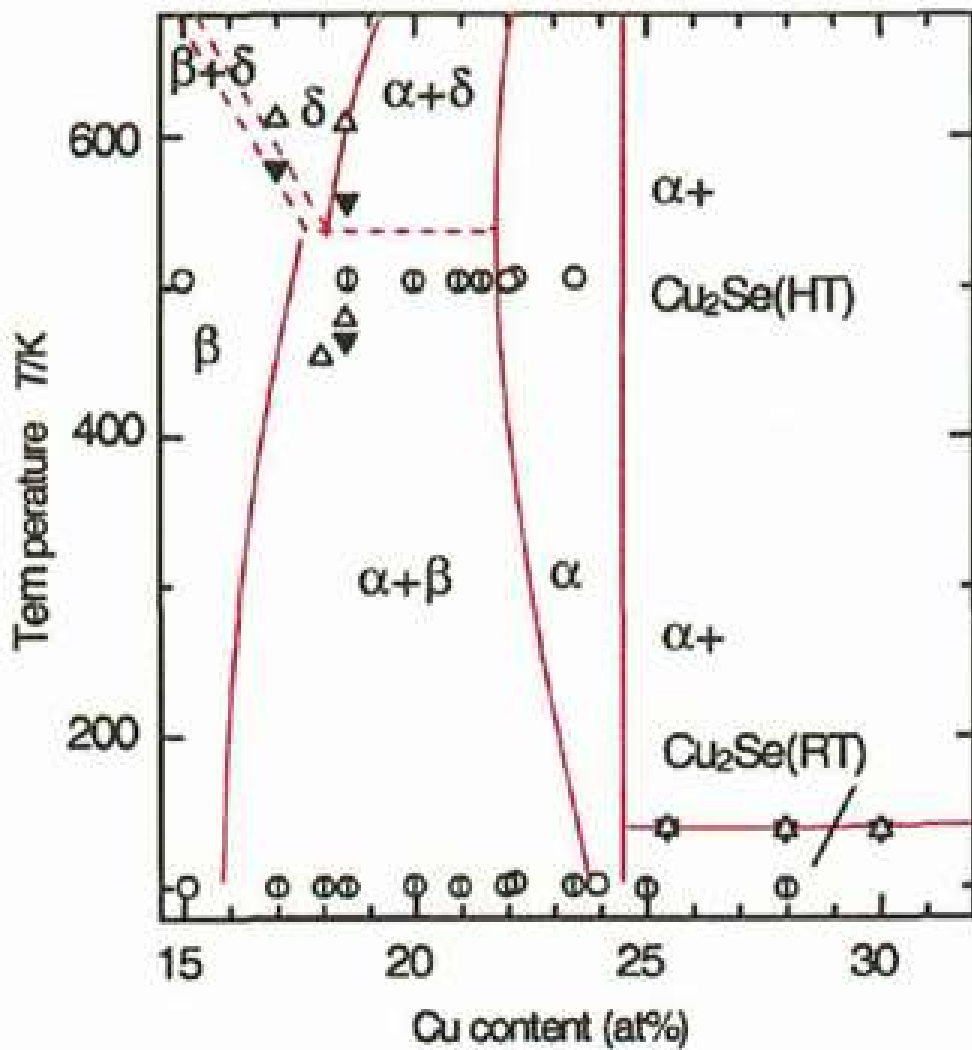


図 2-9 Cu-In-Se 系の 3 元状態図<sup>37</sup>

図 2-10 に、 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  擬 2 元状態図<sup>37</sup>を示す。ここで  $\alpha$  はカルコパイライト (黄銅鉱) 型の  $\text{CuInSe}_2$ 、 $\beta$  はスタナイト (黄錫鉱) 型の  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ <sup>39</sup>、 $\delta$  はスファレライト (閃亜鉛鉱) 型の  $\text{CuInSe}_2$  (高温相) である。室温ではカルコパイライト  $\text{CuInSe}_2$  相は  $\text{Cu}=24\sim 24.8\text{at}\%$  と非常に狭い領域のみ存在する<sup>40</sup>。米 NREL のグループは  $\text{CuInSe}_2$  の点欠陥について生成エネルギーと欠陥準位を第一原理計算に基づいて算出<sup>41</sup>し、 $\text{Cu}$  空孔 ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) の生成エネルギーが最も低く生成しやすく浅いアクセプタ準位を形成すること、それにより  $\text{CuInSe}_2$  が p 型半導体になりやすいこと、さらに電氣的に中性な ( $2\text{V}_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ ) 欠陥対も生成しやすいため化学量論組成からずれた  $\text{Cu}$  不足なカルコパイライト相や  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}_4\text{Se}_7$  などの化合物 (OVC 相 : Ordered Vacancy Compound) が安定となることを指摘した<sup>42</sup>。また  $\text{Na}$  や  $\text{Ga}$  を添加した場合、 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  相の生成が抑制され  $\text{CuInSe}_2$  単一相の領域が拡大することが知られている<sup>43</sup>が、この理由として、 $\text{Na}$  が  $\text{CuInSe}_2$  中に入った際に  $\text{V}_{\text{Cu}}$  を置換することや、 $\text{Ga}$  が  $\text{CuInSe}_2$  中の  $\text{In}$  を置換していった際に  $\text{V}_{\text{Cu}}$  を置換したアンチサイト欠陥  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$  は生成エネルギーが高いため生成しにくく、結果的に  $\text{In}$  によるアンチサイト欠陥  $\text{In}_{\text{Cu}}$  が生じにくいと考えられる<sup>41</sup>。



- single-phase region
- ⊙ two-phase region
- ▽ DTA cooling
- △ DTA heating

$\alpha$  : CuInSe<sub>2</sub>  
 $\beta$  : CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>  
 $\delta$  : sphalerite

図 2-10 Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の擬 2 元状態図<sup>37</sup>

多結晶 CIGS 薄膜が太陽電池として用いられているもう一つの理由としては、結晶粒界がキャリアの再結合中心とならない点が挙げられる<sup>44</sup>。一般に結晶では、結晶粒界が少数キャリアの再結合中心となり太陽電池特性が低下する。しかし、CIGS の結晶粒界の場合、Cu が欠損しているという走査オージェ電子分光法を用いた実験結果<sup>45</sup>や、第一原理計算による CIGS 表面の非極性面・極性面の安定性の解析結果<sup>46</sup>から、粒界が OVC 相である可能性が指摘されている。この場合、結晶粒 (CIGS) と粒界 (OVC) の間に価電子帯の不連続部が形成される。さらに OVC は Cu 欠損が多いため、CdS 堆積時に Cd が粒界に拡散して Cu 空孔を埋めると n 型になりやすい。すなわち粒界において電子と正孔が分離されるため、粒界における再結合が抑制されると考えられる<sup>44</sup>。また Kelvin Probe Microscopy を用いた CIGS 結晶粒界におけるポテンシャル分布測定からも、CIGS 膜の粒界には電子を堆積するようなポテンシャルが存在することが分かっている<sup>47</sup>。すなわち CIGS の場合は、図 2-11 に示すような特殊な結晶粒界特性において再結合が抑制されていると考えられる<sup>48</sup>。

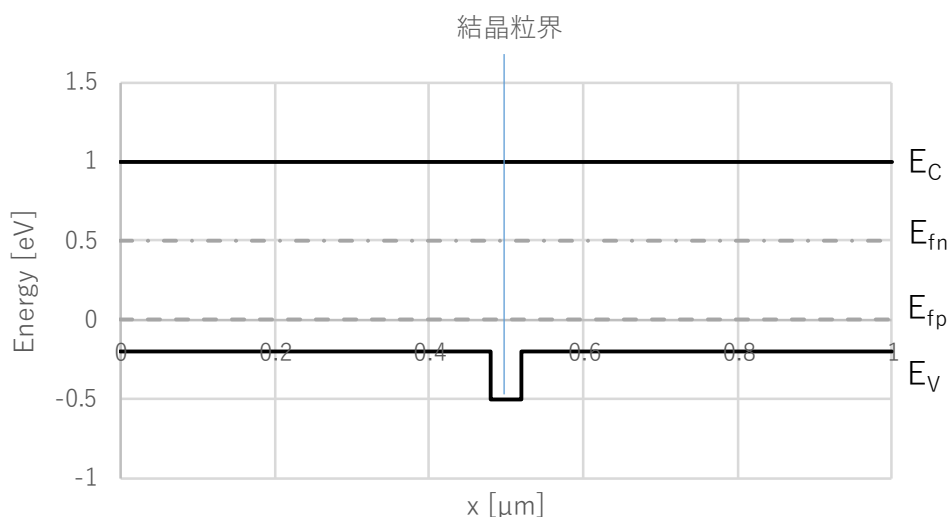


図 2-11 結晶粒界のエネルギーモード図<sup>48</sup>

## 2. 3. 4 CIGS 太陽電池の評価方法

### 電流-電圧 (I-V) 特性

太陽電池は pn 接合から構成され、光が当たると電圧が発生するデバイスである。図 2-12 (左) に暗状態(光を照射しない)と光照射時の I-V 特性を示した<sup>49</sup>。暗状態は pn 接合の整流特性に相当する。この太陽電池に光を照射すると光により生成した電流が流れる。太陽電池の特性を議論するときには、第 IV 象限に描かれた曲線を図 2-12 (右) に示すようにプロットすることが多い。太陽電池の特性は、温度と入射光の照度・スペクトルに大きく依存する。従って、標準的な測定条件として、入射光の照度  $1\text{kW/m}^2$ 、スペクトルは AM1.5G、デバイス温度  $25^\circ\text{C}$  での測定が通常行われている。市販ソーラーシミュレータの出力光は、基準太陽光のスペクトルに近似するように設計されているが、そのスペクトルには差があるため、真の太陽電池特性を測定するためには、公式測定機関 (例えば、国立研究開発法人産業技術総合研究所 (産総研)、ドイツのフラウンホーファー協会エネルギーシステム研究所 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V)、米 NREL など) での公式測定が必要である<sup>50</sup>。

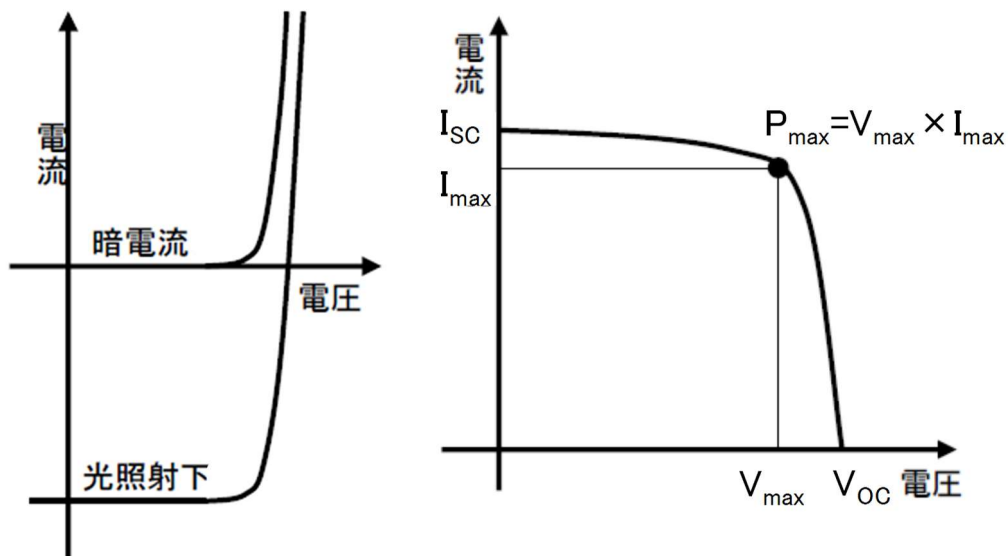


図 2-12 暗状態と光照射時の I-V 特性 (左) と代表的な I-V 特性カーブ (右) <sup>49</sup>

太陽電池の性能は一般に以下のような特性で示される<sup>49</sup>。

開放電圧( $V_{oc}$ )	出力端子を開放した場合に生じる電圧
短絡電流( $I_{sc}$ )	出力端子に負荷をかけずに短絡した状態で流れる電流 (外部抵抗が $0 \Omega$ の時に流れる電流)
変換効率( $\eta$ )	入射光エネルギーに対する最大出力 $V_{max} \times I_{max}$ の割合。  変換効率 $\eta = \frac{\text{最大出力 } V_{max} \times I_{max}}{\text{入射光エネルギー}} \times 100 (\%)$  ここで、 $V_{max}$ と $I_{max}$ はそれぞれ最適負荷点における電圧、電流。
曲線因子(FF)	$V_{oc} \times I_{sc}$ と $V_{max} \times I_{max}$ の面積比。 曲線因子 $FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100 (\%)$  FF を用いると、変換効率 $\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{\text{入射光エネルギー}} \times 100 (\%)$  FF は、再結合の少ない良質な pn 接合が形成できている、シャント抵抗が大きい、シリーズ抵抗が小さい、等の条件が満たされるほどその値は大きくなる

### 量子効率

短絡電流を改善させるうえで、各波長に対する短絡電流の大きさを反映したスペクトル感度特性は重要な情報源となる(図 2-13)<sup>51</sup>。短絡電流の損失原因としては、非発電領域、表面反射、短・長波長の吸収、キャリアの不完全収集などが挙げられる<sup>52</sup>。

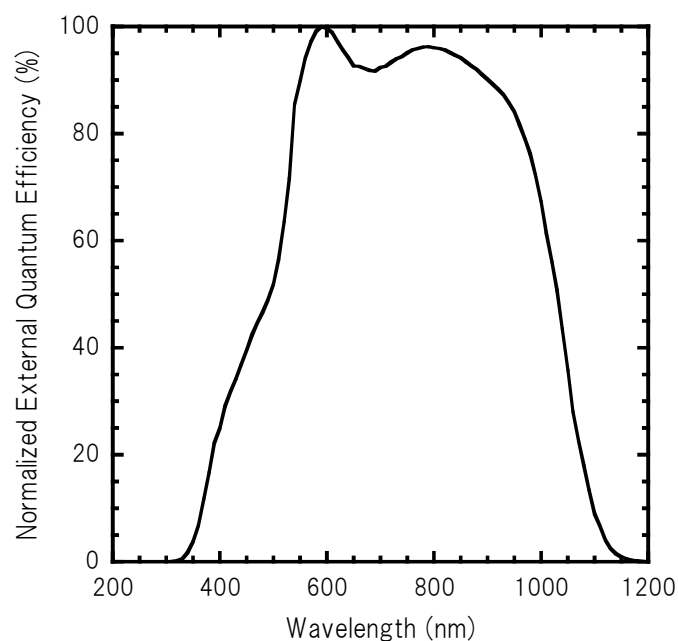


図 2-13 代表的な量子効率特性<sup>51</sup>

### CIGS 膜の結晶成長性

CIGS 薄膜は多結晶のため結晶粒界が存在する。CIGS 薄膜の作製方法は第 6 章で詳しく記載するが、複雑な相変化を伴う結晶成長である。これまでの研究報告により CIGS の場合は結晶粒界の影響が致命的とはならない<sup>48,53</sup>ことが分かっているが、結晶内をキャリア輸送される系である以上、高品質多結晶膜の形成が重要であることは変わらない。また Na などの他元素が添加された場合の結晶性などは顕著な差異が見られており<sup>54,55,56</sup>、SEM (Scanning Electron Microscope) 像による CIGS 結晶性の評価は、膜物性を議論する上で非常に有効である (図 2-14)。

断面 SEM 用の試料作製においては、FIB (Focused Ion Beam) での加工を施してしまうと断面の結晶構造情報が失われてしまうため、へき開での試料作製が望ましい。

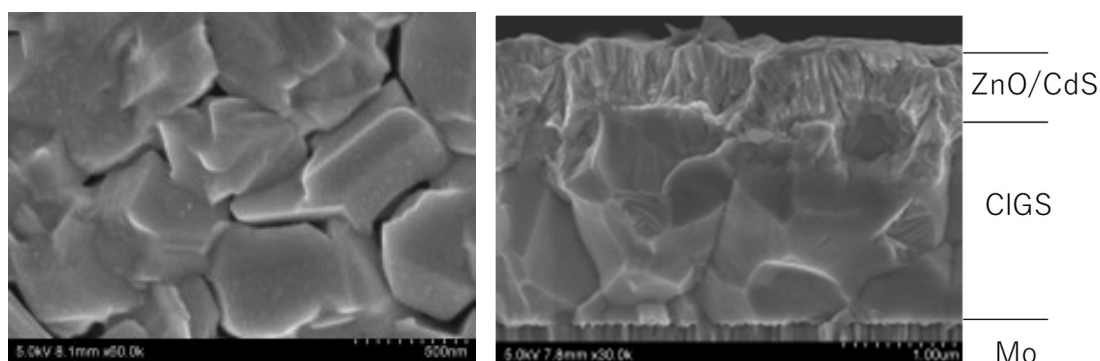


図 2-14 代表的な CIGS 多結晶膜の SEM 像 (左 : 表面、右 : 断面)

### CIGS 膜の組成

CIGS 膜の場合、pn 制御が Cu/(In+Ga)比 (以下 Cu/III) により決定される。Cu/III が 1 近傍のときのみ伝導型は p 型となり、III 族過剰となった場合の伝導型は n 型となる。一方 Cu/III > 1 (Cu-rich) の場合、低抵抗 CuSe との混在となりキャリア濃度は 6 桁も増大し、半導体太陽電池としては使用できない<sup>57</sup>。上記のように、Cu/III の組成情報は CIGS 膜物性を議論する上で極めて重要な情報となる。CIGS 膜全体の組成についての情報は、主に ICP 質量分析 (Induced Coupled Plasma mass spectrometry) やエネルギー分散型 X 線蛍光測定などにより求めることが多い。

一方、2.3.2 項で述べた通り、グレーディッド構造に寄与する Ga/III 比の膜内分布も非常に重要な情報源となる。これは主に 2 次イオン質量分析 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry) によるデプスプロファイル測定<sup>58</sup>を行うことにより、CIGS 膜内方向での各元素の組成情報を得る (図 2-15)<sup>59</sup>。



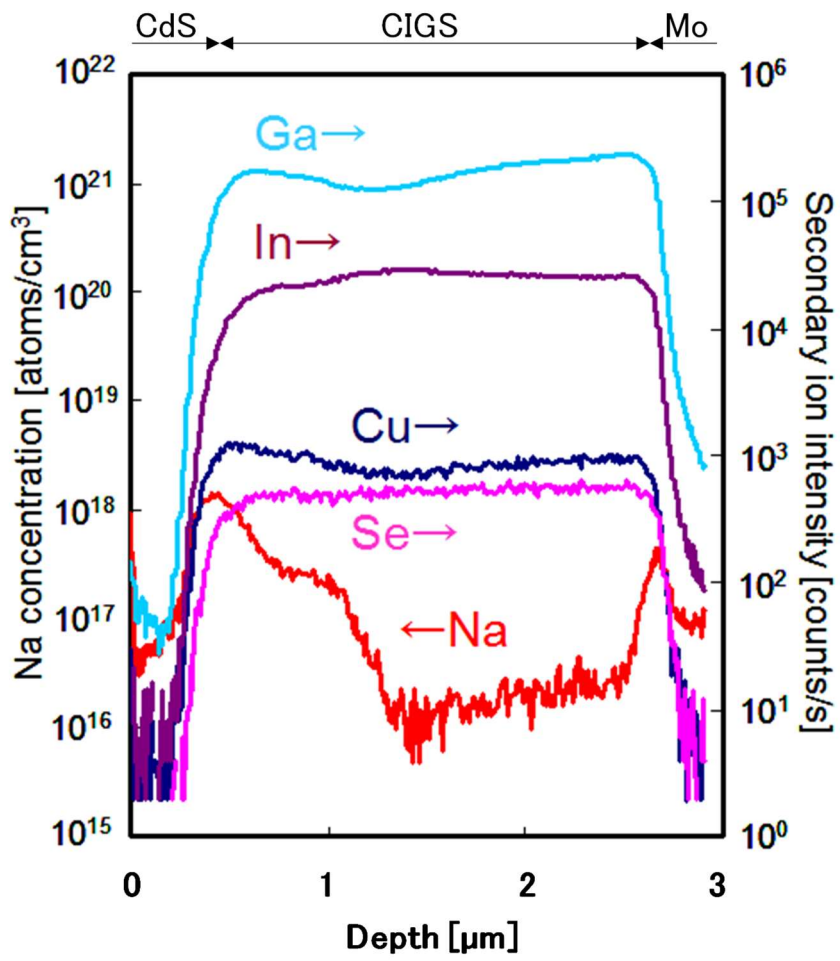


図 2-15 代表的な SIMS デプスプロファイル<sup>59</sup>

## 2. 4 フレキシブル CIGS 太陽電池に関する先行研究

CIGS は優れた化合物薄膜材料の一つであり、CIGS 太陽電池の持つ特長は2. 3項で述べた。本項ではフレキシブル CIGS 太陽電池に関する先行研究を述べる。

### 2. 4. 1 フレキシブル基板への要求特性

これまで各種材質のフレキシブル基板を用いたフレキシブル CIGS 太陽電池の研究が世界中でなされてきた<sup>60,61,62</sup>が、最も重要な要素がフレキシブル基板の選定である。これまで CIGS 太陽電池の高性能化に求められるすべての要求を同時に満たすフレキシブル基板は無く、フレキシブル CIGS 太陽電池の量産化検討は不十分であった。フレキシブル CIGS 太陽電池用途に求められる基板の特性<sup>60</sup>は主に以下である (表 2-1)。

#### ①高温プロセス耐性

CIGS 膜で高い結晶性を得るためには、500°C 以上の高温成膜が必要である。500°C 以上の真空成膜に耐える耐熱性、出ガス性、及び CIGS 膜と同程度の熱膨張係数 (9~11ppm) が要求される。

#### ②不純物拡散抑制性能

高温成膜において、CIGS 膜への不純物 (特に CIGS 膜内で再結合中心となる Fe) 拡散がないこと<sup>63,64</sup>が必要である。

#### ③絶縁性

モノリシック集積構造を実現するために、基板表面に絶縁性が必要である。

#### ④表面平滑性

モノリシック集積化工程で行うメカニカルスクライブが可能な表面平滑性が必要である。

#### ⑤高速生産化適性

高速 RtoR プロセスを可能とするため、ロール形態で供給されることと絶縁膜の高速形成技術が求められる。

表 2-1 フレキシブル CIGS 太陽電池のプロセス課題と基板要求性能

CIGS 高性能化	高効率化			大面積集積化		高速生産化	
フレキシブルCIGS プロセス課題	CIGS高品質多結晶膜 Na添加技術			大面積成膜 モノリシック集積化		RtoR高速成膜 高速集積プロセス	
フレキシブル 基板要求性能	耐熱 性	熱膨張 係数	不純物 抑制	絶縁性	表面 平滑性	RtoR 低価格	絶縁膜 高速形成

フレキシブル CIGS 太陽電池用として世の中で検討されている基板は、主に金属系、樹脂系、セラミックス系に分類される。

## 2. 4. 2 金属系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池

真空装置での CIGS 成膜プロセスが前提のため、出ガスが少なく耐熱温度が高いことが必要であり金属系基板は好ましい<sup>60</sup>。1999 年頃から各種研究機関や企業で、チタン基板 (Ti)<sup>65</sup>、モリブデン基板 (Mo)<sup>66</sup>、銅基板 (Cu)<sup>67</sup>、アルミ基板 (Al)<sup>68</sup>、さらにはステンレス系基板 (SUS)<sup>69,70,71</sup>、鉄/ニッケル/コバルト系 (Cover) などの合金基板<sup>72</sup>など、数多くの研究が行われてきた。このうち低コストの Al 箔は熱膨張係数が 24ppm<sup>73</sup>であり CIGS の熱膨張係数 (9~11ppm)<sup>74</sup>に対して大きすぎるため、CIGS 膜剥離の問題が生じてしまい使用できなかった<sup>60</sup>。Cu 箔も熱膨張係数が 17ppm<sup>73</sup>で特殊なプロセスを用いない限り使用できない<sup>60</sup>。また SUS 系でもオーステナイト系 SUS は熱膨張係数が 17ppm<sup>75</sup>であり同様に使用できない<sup>60</sup>。熱膨張係数の観点では、フェライト系 SUS (熱膨張係数 10~12ppm)<sup>76</sup>または Ti (熱膨張係数 9ppm)<sup>73</sup>が有望である。一方 Ti や Mo といった材料の薄板は、工業用途としての生産量が少なく非常に高価であることが問題であり、とりわけ熱膨張係数の観点で有望な Ti 基板はフェライト系 SUS に比べて 1 桁以上高価であるため、宇宙用途などの特殊用途として適用が検討されている。

上述の通り、数多くの候補がある中でフェライト系 SUS 基板が大量普及可能なフレキシブル CIGS 太陽電池向けとして最も有望な材料と言える。フェライト系 SUS は CIGS 成膜中の高温プロセスにおいても RtoR 搬送できる耐熱性を有しており<sup>77</sup>、かつ CIGS の熱膨張係数に近いため CIGS 膜の剥離問題も解決できる。さらに工業用途に用いられている材料のため低価格化も可能である。一方、フェライト系 SUS の課題は、基材に含有している鉄 (Fe) の成分が CIGS 膜まで拡散して不純物として CIGS 膜中に添加された場合、CIGS 半導体において再結合中心になり変換効率が下がることである<sup>78,79</sup>。

また、フェライト系 SUS に限らず金属箔基板全般に言えることであるが、材料自体が導電性であるため SLG 基板上 CIGS 太陽電池のようなモノリシック集積型モジュール構造を作製できず、結晶シリコン太陽電池と同様のグリッド型モジュール構造しかとれない。モノリシック集積型モジュールは、プロセス中にパターニング工程を設けることで太陽電池セルの切り分けができる薄膜太陽電池のみ設計可能な構造であり、グリッド電極のパターニング形成と電極間のストリングス作製という後工程を削減できる。とりわけフレキシブル基板の特長である RtoR プロセスの一貫成膜プロセスで作製した太陽電池セルに対しては、プロセス中にパターニングするモノリシック集積型モジュールの方が低価格化に向く<sup>80</sup>。そこで、フェライト系 SUS を用いる場合には、各種の絶縁性と不純物バリア性を兼ね備えたバリア層の導入が検討されてきた。ドイツ ZSW のグループは RF (Radio Frequency) スパッタ法による 1~3 $\mu\text{m}$  厚の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>81</sup>やプラズマ CVD (Chemical Vapour Deposition) 法による SiO<sub>x</sub> 膜<sup>82</sup>で、Panasonic 社のグループは RF マグネトロンスパッタ法による SiO<sub>2</sub> 膜<sup>83</sup>で、いずれも基板からの不純物拡散を抑制できたことを報告、さらにモノリシック集積型に必要な絶縁性を付与させるために、ドイツ ZSW のグループはプラズマ CVD 法とゾルゲル法の 2 層 SiO<sub>2</sub> 膜<sup>60</sup>で、Panasonic 社のグループは RF マグネトロンスパッタ法とプラズマ CVD

法の SiO<sub>2</sub> 膜<sup>84</sup>で、それぞれ数 μm 以上の厚みの絶縁膜を付与した。これらの方法は RtoR プロセスにも適応できるプロセスであるものの、厚み 1μm 以上の膜を RF マグネトロンスパッタ法やプラズマ CVD 法のような気相法で成膜する場合、成膜速度が低いため基板搬送速度が非常に遅くなる。すなわち、CIGS 膜の成膜プロセスよりもタクトタイムが長くなるプロセスとなるためコストアップにつながり、モノリシック集積型の本来の目的である高速低価格化を実現できないということが課題である。

### 2. 4. 3 樹脂系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池

RtoR プロセスへの適用実績では、樹脂系基板は数多い。しかし、金属基板に比べて基板そのものに水分を多く含む樹脂系基板では、真空装置での成膜プロセスにおいて出ガス処理が必要な点は考慮が必要<sup>85</sup>である。樹脂系基板は基板材質が絶縁性であるため、モノリシック集積に向いており、低価格化しやすいという利点がある<sup>86</sup>。また、何より大きなメリットはその軽さにある。樹脂の中で比較的重いポリイミド(PI)でさえ比重は 1.47<sup>87</sup>であり、金属 Al (比重：2.70)<sup>88</sup>の半分、SUS430 (比重：7.70)<sup>89</sup>の 5 分の 1 である。パッケージを除くフレキシブル CIGS 太陽電池本体はほぼ基板の重さであるため、基板に樹脂系基板を用いることで超軽量化を実現できる。一方、樹脂系基板を CIGS に適用する際の最大の問題は、耐熱性と熱膨張係数である。CIGS 成膜に求められる 500°C 近傍の耐熱性を有する樹脂系基板は無く、最も高温に耐えられる PI 基板ですら 450°C 近傍である<sup>90</sup>。PI 基板の中でも樹脂メーカー各社によって仕様は異なっており、CIGS の熱膨張係数 (9~11ppm) に合わせて開発された PI 基板は UBE-Upilex S のみである<sup>87</sup>。

2001 年頃から、スイス連邦工科大学 (ETH : Eidgenössische Technische Hochschule) のグループが中心となって PI 基板上 CIGS 太陽電池の開発が行われ<sup>91,92</sup>、耐熱性の低い PI 基板に適した CIGS 成膜プロセスが開発され<sup>93</sup>、最近では SLG 基板上とほぼ同程度の変換効率が得られるレベルになっている<sup>94</sup>。ドイツ研究センターヘルムホルツ協会 (HZB : Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie)、ドイツ ZSW のグループも PI 基板上 CIGS 太陽電池の検討を行い<sup>95,96</sup>、それらの技術はドイツ Solarion 社での工業生産に活用された<sup>97</sup>。小面積セルでは高い変換効率が得られているものの、モノリシック集積型モジュール効率としては未だスイス連邦材料試験研究所 (EMPA : Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) のグループが報告している比較的小サイズサブモジュール (10.2cm<sup>2</sup>) の 16.9%が最高効率であり<sup>98</sup>、PI 基板上の大面積サブモジュールの実現のためには、さらなる安定的なパターニング技術の開発が必要である。

### 2. 4. 4 セラミックス系フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池

金属系基板の耐熱性と熱膨張係数、樹脂系基板の絶縁性を兼ね備えた基板として、2008 年頃に産総研のグループがジルコニア基板 (ZrO<sub>2</sub>) を用いて、フレキシブル CIGS 太陽電池の開発を行った<sup>56</sup>。ZrO<sub>2</sub> 基板の熱膨張係数は 9~10ppm<sup>99</sup>で CIGS 膜とほぼ同じ値であると

同時に、最高使用温度 2000°C 以上と非常に高い耐熱性を有する。また高い絶縁性能も有しており、モノリシック集積型モジュール構造を取ることができる。2010 年に産総研のグループが同基板に対してモノリシック集積型サブモジュールを作製し、10cm 角サイズで変換効率 15.9%の高い効率を実現した<sup>100</sup>。しかしながら、ZrO<sub>2</sub> 基板はその特殊性から貴金属並みの高価格であり、かつ加工も非常に困難なため、フレキシブル太陽電池向けとしては研究用途に留まり量産化を想定した材料とは言えない。

#### 2. 4. 5 フレキシブル基板種による CIGS 太陽電池まとめ

以下、フレキシブル CIGS 太陽電池の先行研究を基板毎に整理した（表 2-2）。

表 2-2 各種フレキシブル基板の諸物性と先行研究

基板種	樹脂系	金属系				セラミック系
	PI	Ti	SUS	Cu	Al	ZrO <sub>2</sub>
機関・企業	Solarion FLISOM EMPA ZSW HQB AscentSolar	産総研 青学大	GlobalSolar Miasole SoloPower	OderSun Sulfercell	NanoSolar	産総研
研究・生産	少量生産	R&D	少量生産	R&D	R&D	R&D
CIGS 成膜法	蒸着法	蒸着法	蒸着法 セレン化法 電着法	蒸着法 硫化法	ナノ粒子印刷法	蒸着法
耐熱性	~450°C	>600°C	>600°C	>600°C	(~500°C)	>600°C
熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	12	8.6	10~12	17	25	9.9
小面積セル効率	20.4% <sup>98</sup>	17.4% <sup>56</sup> 18.8% <sup>101</sup>	17.5% <sup>69</sup>	9.1% <sup>67</sup>	17.1% <sup>102</sup>	17.7% <sup>56</sup>
サブモジュール効率	16.9% <sup>94</sup> (10.2cm <sup>2</sup> 集積型)	6.8% <sup>65</sup> (46cm <sup>2</sup> 集積型 SiO <sub>2</sub> 付)	13.2% <sup>103</sup> (0.39m <sup>2</sup> ストリック) 15.7% <sup>104</sup>			15.9% <sup>105</sup> (10cm 角集積型)
集積化	○	×				○
基板コスト	△	×	○	○	○	×

## 2. 5 まとめ

CIGS の代表的な物性特徴として、薄膜型であるにもかかわらず結晶シリコン並みの高変換効率が得られる点が挙げられる<sup>106</sup>。それゆえ一般的な SLG 基板に加え、フレキシブル基板を用いたフレキシブル太陽電池の可能性が示され、実際フレキシブル CIGS 太陽電池は複数の企業で商品化された<sup>107</sup>。但し SLG 基板に比べて、フレキシブル基板上で高い変換効率を得るために Na を添加するプロセスが新たに加わることで、モノリシック集積化プロセスの精度を上げることなど、プロセス全体の完成度を高める必要があり、未だ SLG 基板上 CIGS 太陽電池に追いついていない。

フレキシブル CIGS 太陽電池において、最も重要なフレキシブル基板について、これまでの各研究機関や企業の取り組みを参考に基板に求められる要求特性を明らかにした。高効率化の観点であればジルコニア基板 ( $ZrO_2$ ) が最も適しているが、フレキシブル太陽電池として大量に普及させることを考えると大面積化・RtoR 化・低価格化が問題となる。したがって量産適性の観点では、これまでに工業化に成功している基板として、金属系 SUS 基板と樹脂系ポリイミド基板に限られる。しかしながら、SUS 基板は集積化ができないこと、樹脂 PI 基板は耐熱性が低いことは、いずれも基板材料由来の本質的な課題である。

上記状況を鑑み本研究では、高効率化、大面積集積化、高速生産化を可能とするフレキシブル基板として、金属セラミックス複合基板 (AAO 基板) を開発した。次章で、同 AAO フレキシブル基板について述べ、同基板上での CIGS 薄膜形成技術、CIGS 太陽電池作製について考察する。

## 第 2 章の参考文献

- <sup>1</sup> S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 434
- <sup>2</sup> [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (2016/9/30 アクセス)
- <sup>3</sup> M.A. Contreras, A.M. Gabor, L. Tennant, S. Asher, J. Tuttle, R. Noufi, 16.4% Total-area conversion efficiency thin-film polycrystalline MgF<sub>2</sub>/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo solar cell, *Progress in photovoltaic*, **2** (1994) 287–292
- <sup>4</sup> 和田隆博, CIS 太陽電池とは, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.8–9
- <sup>5</sup> S. Han, F.S. Hasoon, J.W. Pankow, A.M. Hermann, D.H. Levi, Effect of Cu deficiency on the optical bowing of chalcopyrite CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 151904
- <sup>6</sup> 中田時夫, CIGS の基礎物性, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.6
- <sup>7</sup> H.J. Moller, *Semiconductors for Solar Cells*, (Artech House, Inc., Boston, 1993) p.36
- <sup>8</sup> S. Minoura, K. Kodera, T. Maekawa, K. Miyazaki, S. Niki, H. Fujiwara, Dielectric function of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based polycrystalline materials, *J. Appl. Phys.*, **113** (063505) (2013) 1–14
- <sup>9</sup> K. Kushiya, S. Kuriyagawa, K. Tazawa, T. Okazawa, M. Tsunoda, Improved Stability of CIGS-Based Thin-Film PV Modules, *Proc. IEEE 4<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2006) 348–351
- <sup>10</sup> H.W. Schock, K. Bogus, Development of CIS solar cells for space applications, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998) 3586–3589
- <sup>11</sup> T. Hisamatsu, T. Aburaya, S. Matsuda, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (1998) 3568–3571
- <sup>12</sup> [https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about\\_pv/types/CIGS.html](https://unit.aist.go.jp/rcpv/ci/about_pv/types/CIGS.html) (2008/10/30 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>13</sup> 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター編, トコトンやさしい太陽電池の本, 日刊工業新聞社 (2008) p.150
- <sup>14</sup> A. Yoshimura, I. Daigo, Y. Matsuno, Y. Adachi, Construction of Global Scale Material Flow of Indium, 第 6 回日本 L C A 学会研究発表会講演要旨集 (2011) P3-09
- <sup>15</sup> <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35098.pdf> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>16</sup> 小長井誠, PV2030 と化合物半導体, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.4

- 
- 17 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.18
- 18 H. Komaki, CIGS 集積型サブモジュールの高性能化・インライン化技術開発, 第 6 回産業技術総合研究所太陽光発電研究センター成果報告会 (2010)
- 19 [http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr\\_0520.html](http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0520.html) (2011/6/20 掲載、2016/9/30 アクセス)
- 20 <http://solopower.com/> (2016/9/30 アクセス)
- 21 T. Minemoto, CIS 系太陽電池のバンドエンジニアリング, 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (2009 春季) 30p-ZF-8
- 22 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.57
- 23 根上卓之, 蒸着法による CIS 太陽電池モジュールの作製, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.100
- 24 小長井誠, 最先端の太陽電池, 電気学会誌, 115(4) (1995) 217-219
- 25 和田隆博, CuInSe<sub>2</sub> 系薄膜太陽電池, 機能材料, 16(2) (1996) 42-48
- 26 平成 16~17 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書 「太陽光発電技術研究開発 先進太陽電池技術研究開発 シリコン結晶系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 C I S 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 超高効率結晶化合物系太陽電池モジュール製造技術開発」
- 27 H.J. Moller, *Semiconductors for Solar Cells*, (Artech House, Inc., Boston, 1993) p.36
- 28 外山利彦, 高効率・低環境負荷型 CdTe 太陽電池, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.161
- 29 <http://www.firstsolar.com/> (2016/9/30 アクセス)
- 30 小長井誠, PV2030 と化合物半導体, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.3
- 31 外山利彦, 高効率・低環境負荷型 CdTe 太陽電池, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.161
- 32 A. Rockett, R. Birkmire, CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) R81
- 33 前田毅, 和田隆博, CuInSe<sub>2</sub> の電子構造と格子欠陥, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.18
- 34 前田毅, 和田隆博, CuInSe<sub>2</sub> の電子構造と格子欠陥, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.20
- 35 T. Maeda, T. Wada, Characteristics of chemical bond and vacancy formation in



---

chalcopyrite-type CuInSe<sub>2</sub> and the related compounds, *Phys. Status Solidi (c)* 6, No.5 (2009) 1312–1316

<sup>36</sup> 前田毅, 和田隆博, CuInSe<sub>2</sub> の電子構造と格子欠陥, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.18

<sup>37</sup> T. Godecke, T. Haalboom, F. Ernst, Phase Equilibria of Cu-In-Se, *Z. Metallkd*, 91 (2000) 622–634

<sup>38</sup> U. Rau, H.W. Schock, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, Clean electricity from photovoltaics, ed. M.D. Archer, R. Hill, *London: Imperial College Press* (2001) p.277–345

<sup>39</sup> T. Hanada, A. Yamana, Y. Nakamura, O. Nittono, T. Wada, Crystal Structure of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> Semiconductor Studied Using Electron and X-ray Diffractions, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) L1494

<sup>40</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.44

<sup>41</sup> A. Zunger, S.B. Zhang, S. Wei, Revisiting the defect physics in CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>, *Proc. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1997) 313–318

<sup>42</sup> S.B. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, H. Yoshida-Katayama, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B*, 57 (16) (1998) 9642–9656

<sup>43</sup> R. Herberholts, U. Rau, H.W. Schock, T. Haalboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Beiharz, K.W. Benz, D. Cahen, Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, *Eur. Phys. J. AP*, 6 (1999) 131–139

<sup>44</sup> 峯元高志, CIGS 太陽電池の動作原理, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.32–34

<sup>45</sup> M.J. Hetzer, Y.M. Strzhemechny, M. Gao, S. Goss, M.A. Contreras, A. Zunger, L.J. Brillson, On microscopic compositional and electrostatic properties of grain boundaries in polycrystalline CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 24 (2006) 1739–1745

<sup>46</sup> J.E. Jaffe, A. Zunger, Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B*, 64 (2001) 241304

<sup>47</sup> C.S. Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J.A. AbuShama, H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, Does the local built-in potential on grain boundaries of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films benefit photovoltaic performance of the device?, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 2625–2627

<sup>48</sup> M. Gloeckler, J. R. Sites, W. K. Metzger, Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *J. Appl. Phys.*, 98(2005) 113704

<sup>49</sup> 磯村雅夫, 本当に基礎から学ぶ太陽電池, 第2回薄膜太陽電池セミナー (2010)

- 
- <sup>50</sup> 菱川善博, CIGS 太陽電池の性能測定技術, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.215
- <sup>51</sup> 平成 22~26 年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書 太陽エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 フレキシブル C I G S 太陽電池モジュールの高効率化研究
- <sup>52</sup> W. Shafarman, L. Stolt, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque, S. Hegedus (eds), Wiley, Chichester UK (2003) Chap. 13
- <sup>53</sup> A. Zunger, New insights on chalcopyrites from solid-state theory, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6160–6162
- <sup>54</sup> J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance, *Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1993) 364–371
- <sup>55</sup> M. Bodegard, K. Granath, L. Stolt, Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000) 9–16
- <sup>56</sup> S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Sakurai, S. Niki, Alkali incorporation control in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using silicate thin layers and applications in enhancing flexible solar cell efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 124105-1–124105-3
- <sup>57</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.52
- <sup>58</sup> <http://www.mst.or.jp/method/tabid/65/Default.aspx> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>59</sup> N. Murakami, K. Moriwaki, M. Nangu, T. Ohgoh, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, Monolithically integrated CIGS submodules fabricated on new-structured flexible substrates, *Proc. 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011) 001310–001313
- <sup>60</sup> F. Kessler, D. Rudman, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 685–695
- <sup>61</sup> S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, CIGS absorbers and processes, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 18 (2010) 453–466
- <sup>62</sup> P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 119 (2013) 287–290
- <sup>63</sup> K. Sakurai, H. Shibata, S. Nakamura, M. Yonemura, S. Kuwamori, Y. Kimura, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, H. Nakanishi, S. Niki, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>:Fe thin films for solar cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 865 (2005) 417–421

- 
- <sup>64</sup> R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, F. Pianezzi, Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 130 (2014) 107–117
- <sup>65</sup> F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 491–498
- <sup>66</sup> V. Kapur, A. Bansal, P. Asensio, N. Shigeoka, Non-vacuum processing of CIGS solar cells on flexible polymeric substrates. *Proc. 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan (2003) 465–468
- <sup>67</sup> O. Tober, J. Wienke, M. Winkler, J. Penndorf, J. Griesche, Current Status and Future Prospects of CISCuT Based Solar Cells and Modules, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 763 (2003) 371
- <sup>68</sup> D. Bremaud, D. Rudmann, M. Kaelin, K. Ernits, G. Bilger, M. Dobeli, H. Zogg, A.N. Tiwari, Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5857–5861
- <sup>69</sup> J.R. Tuttle, A. Szalaj, J. Keane, A 15.2% AM0/1433 W/kg thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell for space applications, *Proc. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anchorage, AK (2000) 1042–1045
- <sup>70</sup> M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thinfilm solar cells, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 7 (1999) 311–316
- <sup>71</sup> Y. Hashimoto, T. Satoh, S. Shimakawa, T. Negami, High efficiency CIGS solar cell on flexible stainless steel, *Proc. 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan (2003) 574–577
- <sup>72</sup> F. Kessler, K. Herz, M. Powalla, M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Schock, Flexible and monolithically integrated CIGS-Modules, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 668 (2001) H3.6.1
- <sup>73</sup> 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善 (1993) p.14
- <sup>74</sup> H. Neumann, Lattice vibrational, thermal and mechanical properties of CuInSe<sub>2</sub>, *Solar Cells*, 16 (1986) 399–418
- <sup>75</sup> ステンレス協会編, ステンレス鋼データブック, 日刊工業新聞社 (2000)
- <sup>76</sup> <http://ebw.eng-book.com/pdfs/bd90ceecfc2bdd76bcb6405d4ec8d47c.pdf> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>77</sup> <http://www.globalsolar.com/technology/> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>78</sup> W. Batchelor, I. Repins, J. Schaefer, M. Beck, Impact of substrate roughness on CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> device properties, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 83 (2004) 67–80

- 
- <sup>79</sup> R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, F. Pianezzi, Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 130 (2014) 107–117
- <sup>80</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.21–23
- <sup>81</sup> K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 392–397
- <sup>82</sup> R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl, CIGS thin-film solar cells on steel substrates, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2415–2418
- <sup>83</sup> T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel substrates covered with insulating layers, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 75 (2003) 65–71
- <sup>84</sup> 太陽光発電技術研究組合 松下電器産業株式会社, 平成 15 年度 (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書「CIS 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 (高品質薄膜製造高速化技術)」
- <sup>85</sup> K. Moriwaki, K. Usuki, M. Nagao, CoPtCr-SiO<sub>2</sub>/ Ru longitudinal media with C underlayer for high-density flexible disk, *IEEE Trans. Magn.*, 41 (2005) 3244–3246
- <sup>86</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.23
- <sup>87</sup> [http://www.upilex.jp/jp/upilex\\_grade.html](http://www.upilex.jp/jp/upilex_grade.html) (2016/9/30 アクセス)
- <sup>88</sup> 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, 養賢堂 (1990) p.22
- <sup>89</sup> ステンレス協会編, ステンレス鋼データブック, 日刊工業新聞社 (2000)
- <sup>90</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の現状性能, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.25
- <sup>91</sup> A.N. Tiwari, M. Krejci, F.J. Haug, H. Zogg, 12.8% efficiency CIGS solar cell on a flexible polymer sheet, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 7 (1999) 393–397
- <sup>92</sup> D. Rudmann, D. Bremaud, H. Zogg, A.N. Tiwari, Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 084903-1–5
- <sup>93</sup> A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger, A.N. Tiwari, Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on flexible polymer films, *Nature Materials*, 10 (2011) 857–861
- <sup>94</sup> <https://www.empa.ch/web/s604/weltrekord> (2013/1/18 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>95</sup> F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, Approaches to flexible CIGS thin-film solar

---

cells, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 491–498

<sup>96</sup> C.A. Kaufmann, R. Caballero, R. Klenk, H.W. Schock, Recent results from the German joint project flexible CIGSe thin film solar cells for space applications, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Valencia, Spain (2010) 2849–2853

<sup>97</sup> <http://www.solarion.de/cigs.html> (2016/9/30 アクセス)

<sup>98</sup> S. Buechler, P. Reinhard, F. Peanezzi, B. Bissig, D. Keller, S. Nishiwaki, H. Hagendorfer, L. Kranz, F. Fu, J. Lockinger, T. Feurer, A.N. Tiwari, Flexible CIGS thin film solar cells, *Photovoltaik-Tagung* (2015) P2

<sup>99</sup> アルバック編, 新版真空ハンドブック (2002) p.113

<sup>100</sup> S. Ishizuka, T. Yoshiyama, K. Mizukoshi, A. Yamada, S. Niki, Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell submodules, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 94 (2010) 2052–2056

<sup>101</sup> T. Yagioka, T. Nakada, Cd-free flexible Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with ZnS(O, OH) buffer layers on Ti-foils, *Applied Physics Express*, 2 (2009) 072201-1–3

<sup>102</sup> G. Brown, P. Stone, J. Woodruff, B. Cardozo, D. Jackrel, Device characteristics of a 17.1% efficient solar cell deposited by a non-vacuum printing method on flexible foil, *Proc. 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Austin, USA (2012) 3280–3233

<sup>103</sup> S. Wiedeman, S. Albright, J.S. Britt, U. Schoop, S. Schuler, W. Stoos, D. Verebelyi, Manufacturing ramp-up of flexible CIGS PV, *Proc. 35<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Honolulu, USA (2010) 3485–3490

<sup>104</sup> M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 42), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 21 (2013) 827–837

<sup>105</sup> S. Ishizuka, T. Yoshiyama, K. Mizukoshi, A. Yamada, S. Niki, Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell submodules, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 94 (2010) 2052–2056

<sup>106</sup> 小長井誠, 化合物薄膜太陽電池への期待, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.3–7

<sup>107</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の現状性能, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.26

## 第3章 新規フレキシブル基板開発：CIGS 適性検討

### 3. 1 はじめに

2. 4項で述べた通り、フレキシブル CIGS 太陽電池に求められる、全ての特性を満たすフレキシブル基板はこれまでに無かった。本研究で開発した金属セラミックス複合基板は、Al/SUS 金属箔上にピンホールフリーで低価格に絶縁膜を付与することのできる陽極酸化技術を適用して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜を形成している<sup>1</sup>。陽極酸化技術は、対象物を電解液に浸して電圧を印加することで電気分解により対象物である Al の表面に酸化皮膜( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が付与されることを利用した技術<sup>2</sup>である。Al の陽極酸化被膜は、アルマイトと呼ばれ広く使用されている。陽極酸化技術の特長は複雑な金属表面においても高速で大面積に成膜できることで、耐腐食性・高装飾性・高絶縁性の観点で用いられることが多い<sup>3</sup>。この陽極酸化技術を用いた金属セラミックス複合基板は、金属基板の耐熱性・真空成膜適性と、セラミックス基板の絶縁性を兼ね備え、「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」の観点でフレキシブル CIGS 太陽電池に向いている。

### 3. 2 本章の目的

軽量フレキシブル CIGS 太陽電池用途に対して、新たに開発した金属セラミックス複合基板（陽極酸化アルミナ基板：AAO 基板：Anodic Aluminum Oxides）<sup>4</sup>を用いてフレキシブル CIGS 太陽電池を作製し、量産のための高性能化を実現できる基板であるかを見極めることが最も重要である。本章では、①高温プロセス耐性、②不純物拡散抑制性能、③絶縁性、④表面平滑性、⑤高速生産化適性の観点で、AAO 基板を評価し CIGS 太陽電池プロセス適性を判断する。

これまでの研究で取り組まれてきた各種材質のフレキシブル基板と新規に開発した AAO フレキシブル基板を上記①～⑤の観点で比較し、AAO 基板の軽量フレキシブル CIGS 太陽電池への適性を論じる。

### 3. 3 AAO フレキシブル基板の CIGS 適性

#### 3. 3. 1 高温プロセス耐性

本研究で用いた AAO 基板は、母材としてフェライト系 SUS430<sup>5</sup>（厚み：50 $\mu\text{m}$ ）を採用した金属セラミックス複合基板であり、単位面積当たりの重量は 500g/m<sup>2</sup>以下と軽量化を実現した<sup>6</sup>。図 3-1 に本基板の断面 SEM 像 (FIB 加工) を示す<sup>7</sup>。平滑な Al/SUS 金属箔表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜が均一に形成されていることが分かる。靱性の低い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が 10 $\mu\text{m}$  以上も形成されているにもかかわらず、母材の SUS430 が基材特性を支配しているため直径 60mm の可逆曲げに対してもばね性のある可撓性を有する。少なくとも 600°C まで軟化しないため、CIGS 成膜温度 (500°C 以上) に要求される耐熱性も十分有している。また基板全体の熱膨張係数も母材の SUS430 に支配されており、SUS430 の熱膨張係数(10~12ppm)<sup>8</sup>が CIGS の熱膨張係数(9~11ppm)に近いこと CIGS 層の剥離課題も解決できる。

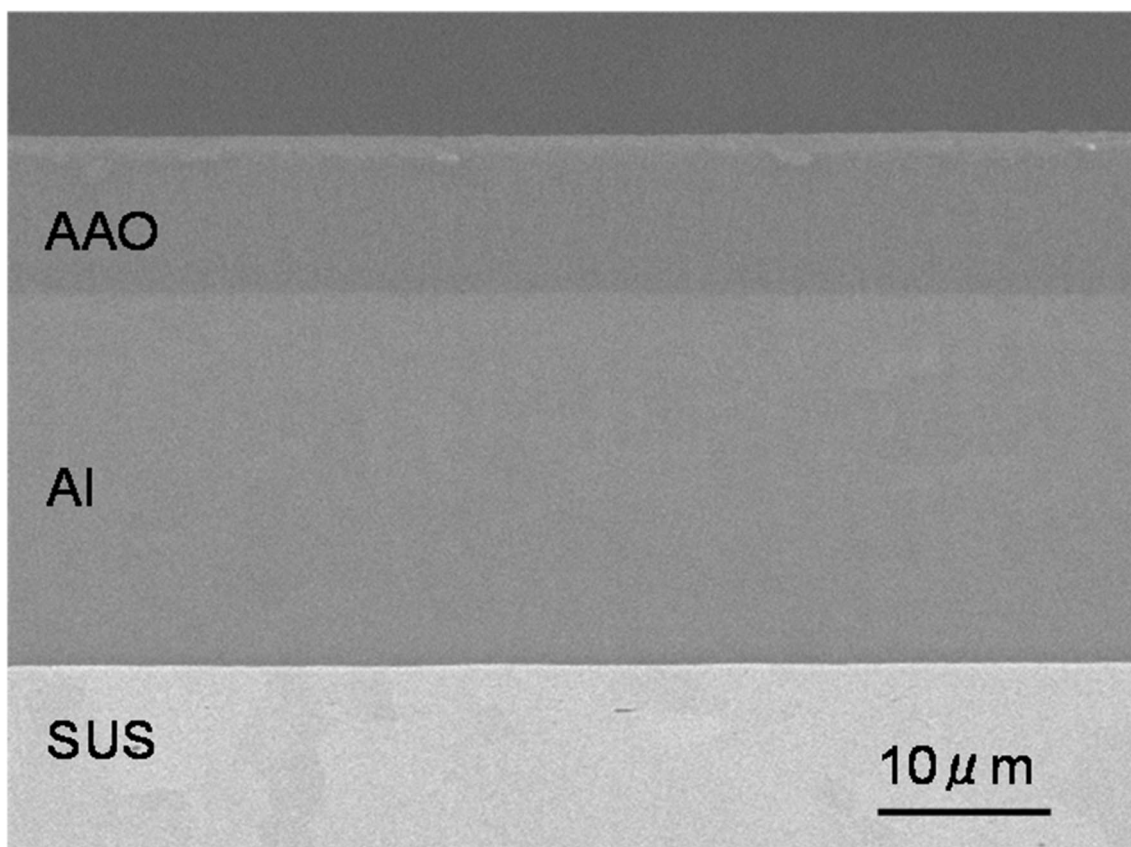


図 3-1 AAO 基板の断面 SEM 像<sup>7</sup>

一方、Al と SUS は 500°C 以上で脆弱な金属間化合物を形成することが知られている<sup>9</sup>。SUS430 を使用した AAO 基板についても、Al/SUS 界面において高温若しくは長時間加熱になるほど金属間化合物が形成しやすく厚くなっていく。金属間化合物の厚さが 5 $\mu\text{m}$  を超えると金属間化合物と Al との界面に Kirkendall ボイドが生成し、10 $\mu\text{m}$  程度になると Kirkendall ボイドが連結し始め、15 $\mu\text{m}$  程度になると部分的に Al/SUS 界面剥離が生じる。但し、これまでの検討から金属間化合物層の厚さが 10 $\mu\text{m}$  となる加熱条件は計算により求めることができ、温度 : Y (°C)、保持時間 : T (分) とすると、 $Y=685-72.5 \log T$  で表される<sup>10</sup>。すなわち、600°C 保持で約 15 分、550°C であれば 1 時間、500°C であれば 5 時間がそれぞれ加熱可能時間となる。つまり、この金属間化合物が形成されない「温度×時間」が AAO 基板における CIGS 成膜に用いられる耐熱制約条件となるが、第 5 章で後述する実際の成膜プロセスから考えると AAO 基板は CIGS 蒸着プロセスに耐えうる十分な耐熱性を有すると言える。

さらに Al/SUS だけでなく、AAO 絶縁層の耐熱性を調べるために、AAO 基板を所定の温度に加熱した後、絶縁層部分のクラック発生の有無を評価した。絶縁層には 560°C までクラックが発生せず絶縁性を維持した<sup>11</sup>。

すなわち、高速大面積で絶縁層を形成した AAO フレキシブル基板においても、CIGS 太陽電池作製のための十分な高温プロセス耐性を確保できた。

### 3. 3. 2 不純物拡散抑制性能

一般に SUS 基板を用いた場合の懸念点として、基板に含まれる不純物（主に Fe）拡散の悪影響がある<sup>12,13</sup>。基板から熱拡散した Fe が CIGS 膜内において再結合中心となり、効率低下を引き起こすことが問題である。これに対し、ドイツ ZSW や米 NREL では、SUS 基板上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の酸化物<sup>14</sup>、Cr 等の金属膜<sup>15</sup>を Fe 拡散防止層として付与する検討を行っている。図 3-2 は産総研：櫻井らが検討した、CIGS 膜中に Fe 不純物を含有した場合の効率低下を示す特徴的な結果である<sup>12</sup>。CIGS 膜中に Fe がわずか 0.1%含有しただけで、太陽電池の変換効率は 16.8%から 9.3%まで大きく低下し、Fe が 1%以上混入すると変換効率は 0.1%以下とほぼ太陽電池として機能できていないレベルまで低下した。開放電圧 V<sub>oc</sub>、短絡電流密度 J<sub>sc</sub>、曲線因子 FF のいずれのパラメータも低下しているが、とりわけ J<sub>sc</sub> の低下は量子効率のグラフで近赤外領域が低下している事実からも分かる通り、CIGS 膜中での再結合による影響を示唆している。すなわち SUS 系基板を用いる上で、いかに Fe の拡散を抑制するかが重要な課題となる。

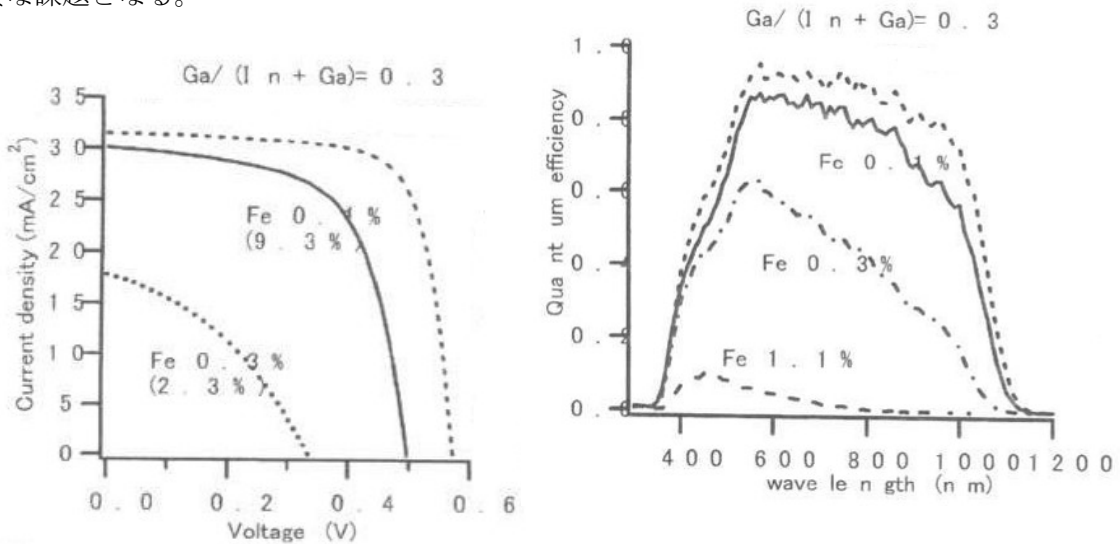


図 3-2 産総研による Fe 不純物の影響評価（左：I-V カーブ、右：量子効率）<sup>12</sup>

本研究では、熱拡散により AAO 基板から CIGS 膜まで Fe が拡散することを想定し、基板が軟化しない範囲の温度条件：580°C において、AAO 基板上に CIGS 膜を成膜した。作製したサンプルに対して、上述の論文<sup>12</sup>と同様に、I-V 特性評価を行い Fe 拡散の影響を調べた。図 3-3 に標準条件である 25°C、AM1.5G での I-V 測定結果を記す<sup>7</sup>。図 3-2 で見られたような Fe 拡散特有の効率低下は確認できなかった。すなわち、580°C 程度の成膜温度では、Fe 拡散による影響はなく、高い変換効率が得られることが実証できた。

SIMS により、CIGS 成膜後（基板温度：580°C 条件）のサンプルで CIGS 膜に含まれる Fe を測定した。SIMS は、Cs<sup>+</sup>イオンを用い、加速電圧 5kV、測定領域 60μm 角サイズでの測定を行った。AAO 層まで拡散到達している Fe は ppm オーダーにまで抑制され（図 3-4(b)）、Mo 膜、CIGS 膜まで到達している Fe 量は SIMS 検出下限以下だった（図 3-4(a)）<sup>7</sup>。



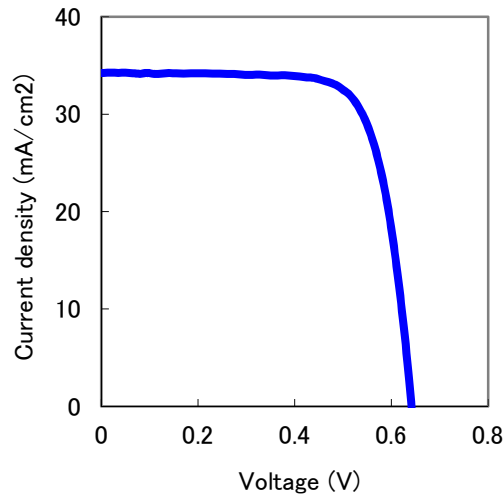


図 3-3 AAO 基板の上に 580°C で作製した CIGS 太陽電池小面積セルの I-V カーブ<sup>7</sup>

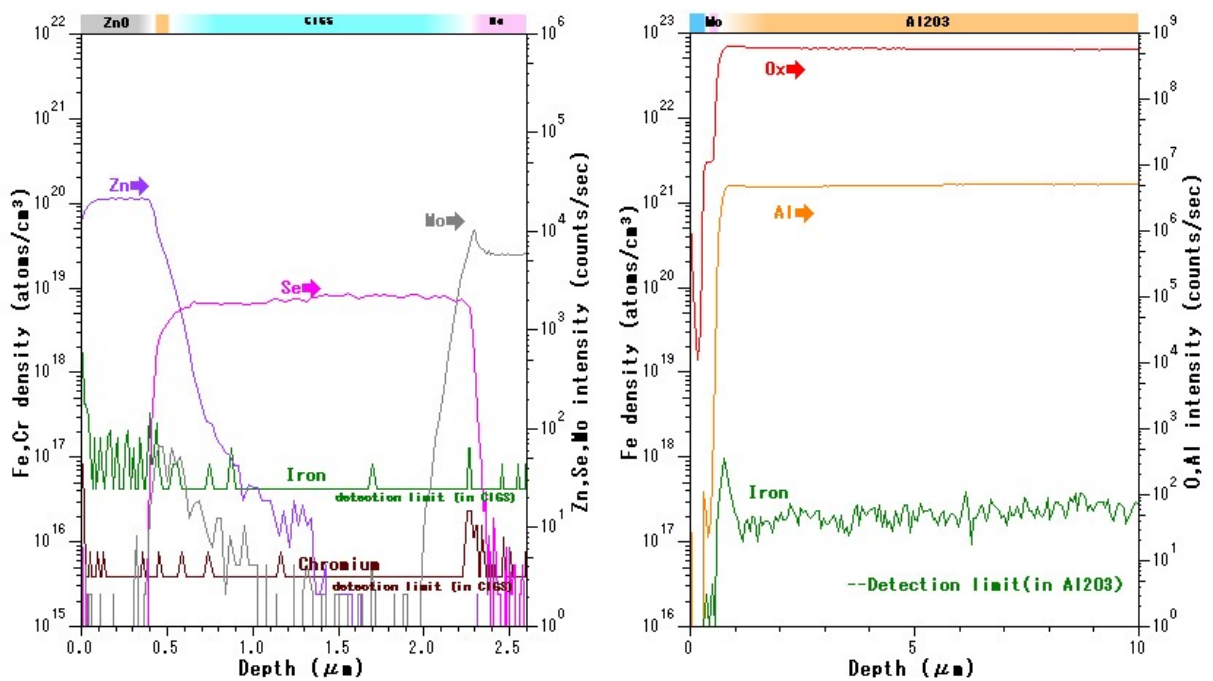


図 3-4 CIGS 成膜後の SIMS デプスプロファイル  
(左 : ZnO/CdS/CIGS/Mo 膜内(a)、右 : AAO 基板内(b))<sup>7</sup>

今回用いた AAO フレキシブル基板は、SUS430 基板の上に金属 Al、最表面に AAO の層構成とすることで、Fe 拡散防止層の役割を果たし、SUS 母材からの不純物が抑制できたと考えられる。CIGS 太陽電池成膜プロセスにおいて、AAO フレキシブル基板は不純物拡散抑制性能を有し、CIGS に悪影響を及ぼさない大きな利点を有することがわかった。

### 3. 3. 3 モノリシック集積プロセスにおける絶縁性

本基板の最大の特長である絶縁膜の性能について調べるために、AAO 基板表面に電極を形成後、金属アルミ-電極間で電圧を印加し絶縁破壊電圧を測定した。破壊電圧のワイブル解析<sup>16</sup>から求めた 200V での絶縁破壊確率は  $10^{-7}$  %以下 ( $1\text{m}^2$ あたり)であり、大面積においても十分な絶縁性を有することが分かった<sup>17,18</sup>。CIGS 太陽電池作製プロセスにおいて、局所的にレーザーアブレーションによりスクライブ加工するプロセス(P1 スクライブ)があり、同プロセスにより AAO 絶縁性能が低下する可能性がある<sup>19</sup>。そこで実際に Mo 膜を付与した AAO 基板に対して、P1 レーザースクライブ加工 (レーザー強度 : 400mW) 後の絶縁性を調べた。レーザー照射前後でのリーク電流密度とブレイクダウン電圧を測定した結果を示す (図 3-5) <sup>7</sup>。リーク電流密度、ブレイクダウン電圧とも、モジュールシミュレーションから算出した目標値に対し十分な性能を有し、かつ P1 レーザー照射前に比べて性能が低下しないことが分かったため、今回用いた P1 レーザースクライブ加工では AAO 基板の絶縁性能は全く問題ないと結論付けた<sup>20</sup>。

以上から、フレキシブル基板である AAO 基板が、モノリシック集積型大面積サブモジュールに必要な高い絶縁性能を大面積サイズで実現できることが示された。

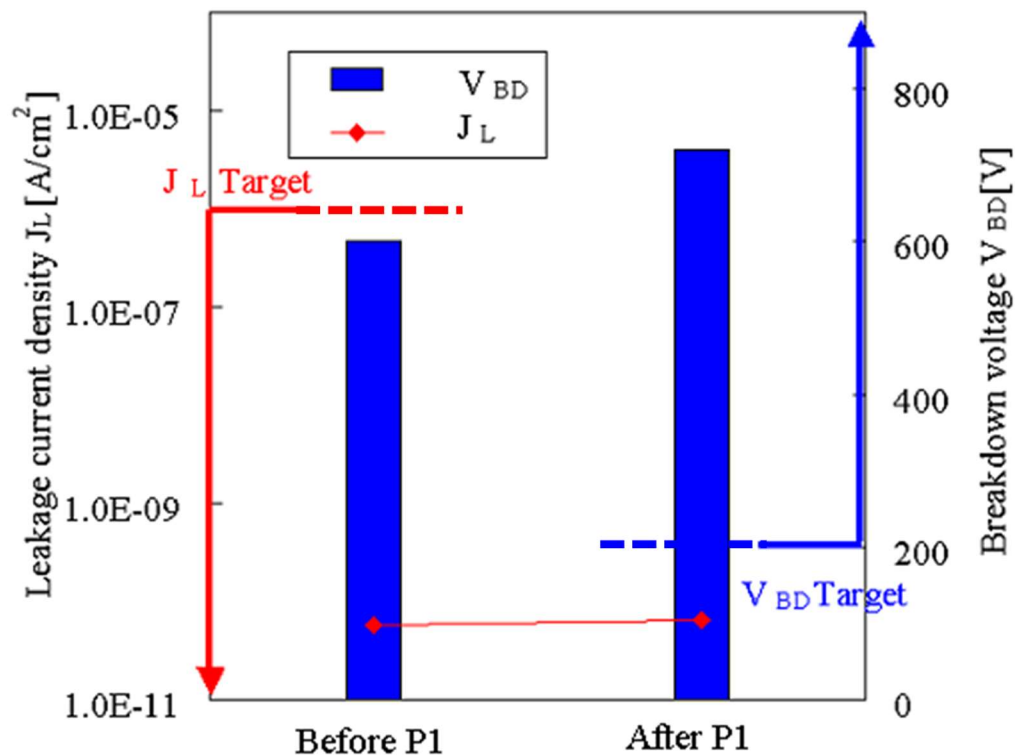


図 3-5 P1 スクライブ加工前後での絶縁特性 <sup>7</sup>

### 3. 3. 4 パターニングおよびCIGS 結晶成長に及ぼす基板表面平滑性

基板表面粗さが CIGS 太陽電池の特性に影響を及ぼす可能性<sup>21,22</sup>について調べ、AAO 基板を用いた場合について CIGS 膜の結晶性を評価した。SEM は加速電圧 5kV 条件、観察倍率 3 万倍で観察した (図 3-6)。図 3-1 と図 3-6 を比較した結果、DC (Direct Current) マグネトロンスパッタ法で形成される Mo 膜は基板の表面粗さに追従しており、基板や Mo 膜の表面粗さに比べて CIGS 膜の表面粗さの方がはるかに大きいため、CIGS 膜質への影響について SLG 基板と AAO 基板との差は見られなかった。

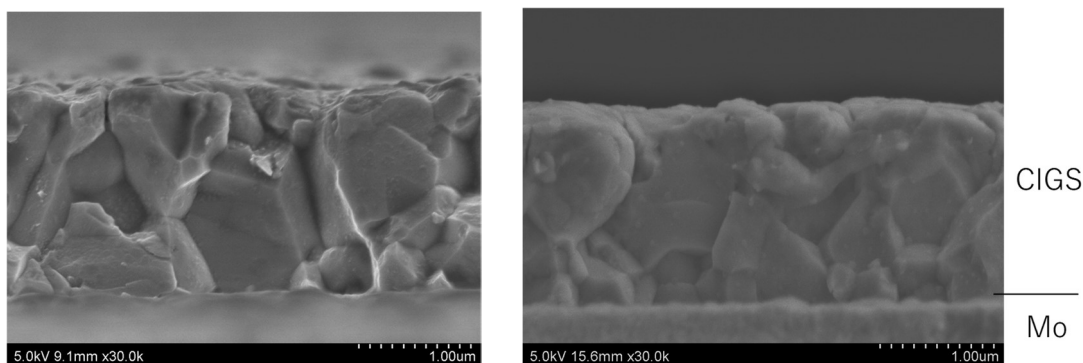


図 3-6 CIGS 膜の基板依存性 (左 : SLG 基板上 CIGS 膜、右 : AAO 基板上 CIGS 膜)

サブモジュール化する際のパターニング (P2・P3 メカニカルスクライブ) において、基板の凹凸による加工ムラが生じるとセル特性に悪影響を及ぼすため、基板表面の平滑性が求められる。図 3-7 に示す通り、基板の表面粗さにスクライブ針が追従できない場合、CIGS 加工残りや針が Mo 膜に食い込みダメージを与えることがある<sup>23</sup>。

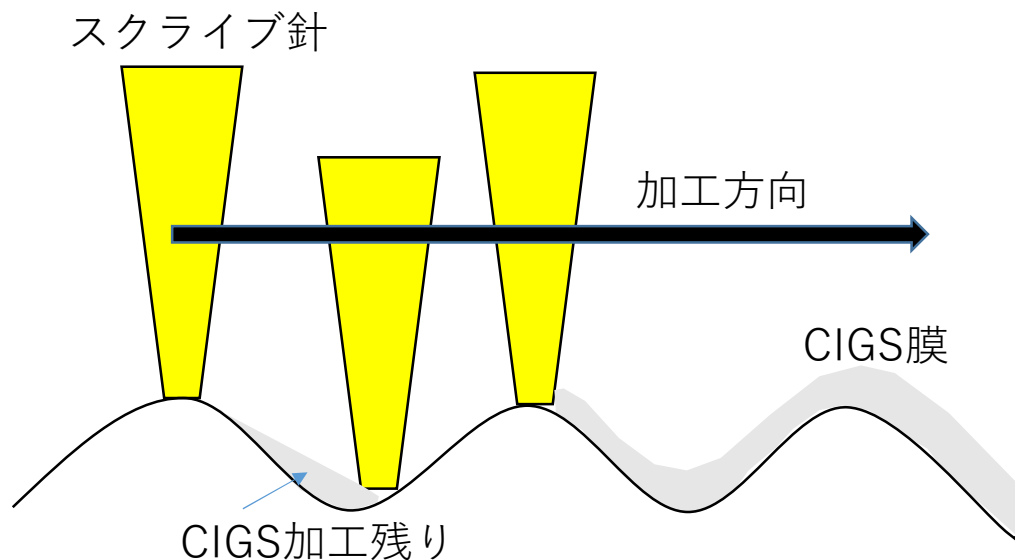


図 3-7 基板凹凸によるメカニカルスクライブ加工ムラの概念図<sup>23</sup>

本研究で用いた AAO 基板の断面構造は図 3-1 に示す通りで、メカニカルスクライブの針が十分に追従して加工できるレベルの表面平滑性を有しており、SLG 基板と同様に良好なパターニングができていたことが確認できた (図 3-8) <sup>24</sup>。

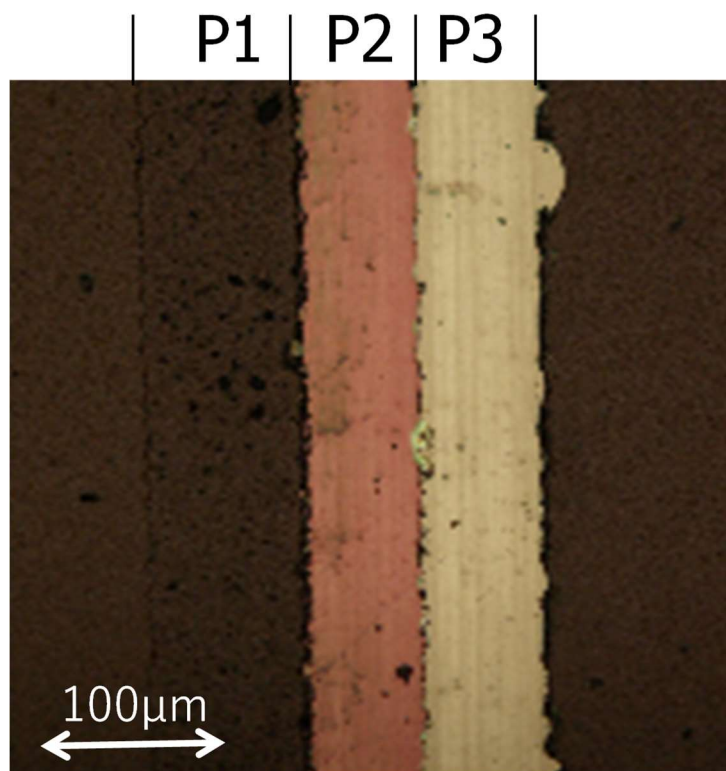


図 3-8 AAO 基板上のスクライブ箇所光学顕微鏡像 <sup>24</sup>

以上から、本章で用いた AAO フレキシブル基板の表面粗さは、CIGS 結晶性の観点およびメカニカルスクライブ加工性の観点のいずれにおいても、実用上問題ないと言える。

### 3. 3. 5 工業生産可能な高速生産化適性

モノリシック集積化のために金属箔表面に絶縁膜を付与する検討はこれまでも行われてきたが、集積化可能なレベルの厚い絶縁膜を付与するには技術的にクラックフリーな膜を形成することが難しいうえ、成膜レートが遅いという点で量産に適さなかった。従来、Panasonic 社のグループは  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を<sup>25,26</sup>、ドイツ ZSW は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁膜を<sup>19</sup>それぞれ気相成膜で形成することを検討したが、絶縁特性を確保するために  $10\mu\text{m}$  オーダーの厚膜を形成するのは到底生産性が見合わず実用化に至っていない。それに対して、陽極酸化プロセスはこれまで数多くの工業生産実績のあるプロセスで、高速かつピンホールなく大面積化できるという点で非常に有利である。本研究では、Al/SUS という工業生産されている金属箔材料と大面積に高速絶縁膜を形成できる陽極酸化プロセスにより、ロール形態での基板を

作製できており工業生産に必要な高速生産化適性を有している。

### 3. 4 まとめ

独自に開発した金属セラミックス複合基板(AAO 基板)について、CIGS 適性検討を行った。本研究で用いた AAO 基板を含む各種フレキシブル基板の CIGS 適性を表 3-1 にまとめた。

#### ①高温プロセス耐性

CIGS 成膜温度である 500°C 以上でも十分な耐熱性と低熱膨張係数を有した。

#### ②不純物拡散抑制

CIGS 成膜温度 (580°C) でも基板から Fe の拡散がないことを確認した。

#### ③絶縁性

200V での絶縁破壊確率は  $10^{-7}$  %以下 (1m<sup>2</sup>あたり) と大面積においても十分な絶縁性であった。モノリシック集積化工程 (P1 レーザースクライブ) においても絶縁性は低下しなかった。

#### ④表面平滑性

CIGS の結晶性に影響なく、スクライブ加工にも問題ない表面平滑性を有した。

#### ⑤高速生産化適性

工業生産された低価格な Al/SUS の金属複合基板に対し、量産実績があり大面積かつ高速成膜可能な陽極酸化技術を適用し、大面積ロール形態で作製できた。

表 3-1 各種フレキシブル基板の CIGS 適性

C I G S 高性能化		高効率			大面積集積化		高速生産化	
フレキシブル基板要求性能		耐熱性	熱膨張係数	不純物抑制	絶縁性	表面平滑性	RtoR 低価格	絶縁膜高速形成
樹脂	PI	<450°C	12	H <sub>2</sub> O	○	○	○	—
金属	SUS	>600°C	10-12	Fe	×	△	○	×
	Ti	>600°C	8.6	-	×	△	×	×
	Al	<500°C	25	(Al)	×	△	○	×
	Cu	>600°C	17	-	×	△	○	×
セラミックス	ZrO <sub>2</sub>	>600°C	9.9	-	○	○	×	—
金属セラミックス	AAO	>600°C	10-12	-	○	○	○	○

### 第3章の参考文献

- <sup>1</sup> [http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr\\_0520.html](http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0520.html) (2011/6/20 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>2</sup> [http://www.fujifilm.co.jp/rd/report/rd053/ack/pdf/ff\\_rd053\\_007.pdf](http://www.fujifilm.co.jp/rd/report/rd053/ack/pdf/ff_rd053_007.pdf) (2016/9/30 アクセス)
- <sup>3</sup> <http://www.jeol.co.jp/applications/pdf/others/id1023.pdf> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>4</sup> 祐谷重徳, 500°C以上の耐熱性を有するフレキシブル絶縁金属基板, *工業材料*, 60, 1 (2012) 82
- <sup>5</sup> [http://www.jssa.gr.jp/contents/about\\_stainless/key\\_properties/types/](http://www.jssa.gr.jp/contents/about_stainless/key_properties/types/) (2016/9/30 アクセス)
- <sup>6</sup> 祐谷重徳, アルミニウム陽極酸化膜を用いた耐熱性フレキシブル絶縁金属基板, *機能材料*, 32, 3 (2012) 57–60
- <sup>7</sup> K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Yuuya, N. Murakami, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically integrated flexible CIGS solar cells and submodules with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric layer, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 112 (2013) 106–111
- <sup>8</sup> <http://www.jssa.gr.jp/contents/faq-article/q6/> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>9</sup> S.K. Mannan, V. Seetharaman, V.S. Raghunathan, A study of interdiffusion between AISI type 316 stainless steel and aluminium, *Mater. Sci. Engng*, 60 (1983) 79–86
- <sup>10</sup> S. Yuuya, K. Sato, R. Kaito, Y. Miyashita, H. Yago, K. Yamane, アルミニウム陽極酸化皮膜を用いたフレキシブル絶縁基板の開発, 表面技術協会第 125 回講演大会要旨集 (2012) 276–277
- <sup>11</sup> K. Sato, R. Kaito, Y. Miyashita, H. Yago, S. Yuuya, K. Yamane, アルミニウム陽極酸化膜を用いた高耐熱フレキシブル絶縁基板の開発, *日本写真学会誌*, 75, 2 (2012) 122
- <sup>12</sup> K. Sakurai, H. Shibata, S. Nakamura, M. Yonemura, S. Kuwamori, Y. Kimura, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, H. Nakanishi, S. Niki, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>:Fe Thin Films For Solar Cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 865 (2005) 417–421
- <sup>13</sup> R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, F. Pianezzi, Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 130 (2014) 107–117
- <sup>14</sup> K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates, *Thin Solid Films*, 431–432 (2003) 392–397
- <sup>15</sup> M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H.W. Schock, F. Kessler, K. Herz, M. Powalla, Flexible and light weight substrates for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules, *Proc. 28<sup>th</sup>*

---

*IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anchorage (2000) 638–641

<sup>16</sup> <http://ktsc.cafe.coocan.jp/reliability1.pdf> (2016/9/30 アクセス)

<sup>17</sup> R. Kaito, K. Sato, Y. Miyashita, S. Suzuki, H. Yago, S. Yuuya, 表面技術協会第 124 回講演大会要旨集 (2011) 95–96

<sup>18</sup> 佐藤圭吾, 祐谷重徳, アルミニウム陽極酸化膜を用いた高耐熱フレキシブル絶縁基板, 月刊ディスプレイ, 18 (2012) 18–23

<sup>19</sup> F. Kessler, D. Rudman, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 685–695

<sup>20</sup> M. Nangu, K. Moriwaki, S. Yuuya, T. Ohgoh, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically Integrated Flexible CIGS module on metal substrate, 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2011) 14-294

<sup>21</sup> W.K. Batchelor, I.L. Repins, J.Schaefer, M.E. Beck, Impact of substrate roughness on  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  device properties, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 83 (2004) 67–80

<sup>22</sup> T. Yagioka, T. Nakada, Cd-Free Flexible  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Thin Film Solar Cells with  $\text{ZnS}(\text{O,OH})$  Buffer Layers on Ti Foils, *Applied Physics Express*, 2 (2009) 072201

<sup>23</sup> 平成 16 年度～平成 17 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書「太陽光発電技術研究開発 先進太陽電池技術研究開発 シリコン結晶系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 CIS 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 超高効率結晶化合物系太陽電池モジュール製造技術開発」

<sup>24</sup> K. Moriwaki, M. Nangu, S. Yuuya, S. Ishizuka, S. Niki, New-structured metal foil substrates with insulating layer for monolithically integrated flexible CIGS sub-modules, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference Photovoltaics Energy Conversion*, Valencia (2010) 2858–2861

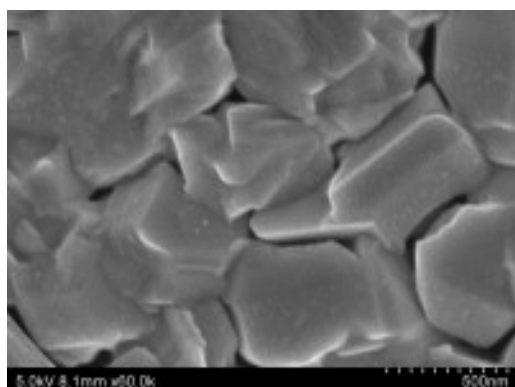
<sup>25</sup> T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells on stainless steel substrates covered with insulating layers, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 75 (2003) 65–71

<sup>26</sup> 太陽光発電技術研究組合 松下電器産業株式会社, 平成 15 年度 (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書「CIS 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 (高品質薄膜製造高速化技術)」

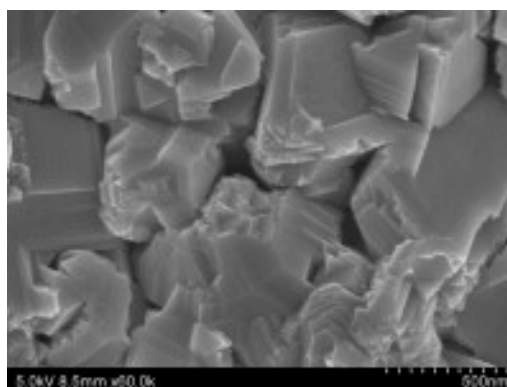
## 第4章 AAO フレキシブル基板上での Na 添加

### 4.1 はじめに

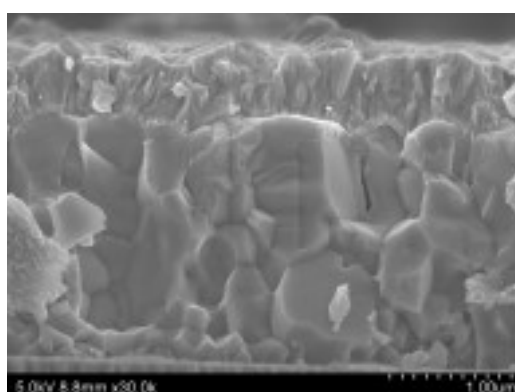
CIGS 太陽電池が Na 添加により変換効率が向上することは広く知られている<sup>1</sup>。この Na 効果は K など他のアルカリ金属でも確認されているので広義にはアルカリ金属効果と言える<sup>2</sup>。この発現メカニズムは、1)Na による酸化モデル<sup>3</sup>、2)Na によるパッシベーションモデル<sup>2</sup>、3)Na が In,Ga を置換するモデル<sup>4</sup>などが挙げられているが、全ての現象を統一的に理解するには至っていない。一般に Na 添加すると、p 型キャリア濃度が増加することにより、Voc、FF が向上して高い変換効率を得ることができる<sup>5,6</sup>。Na 添加による CIGS 膜の結晶成長を比較するために、SLG 基板と無アルカリ基板上的 CIGS 膜の表面および断面 SEM 像を撮影した (図 4-1)。表面側から見ると SLG 基板上 CIGS 膜は結晶粒の周囲が滑らかでつながったような形状となり、結晶粒表面は析出物のようなツブが見られる。一方、断面側から見ると、むしろ無アルカリガラス基板上 CIGS 膜の方が結晶粒径が大きく成長していることが分かる。断面側で SLG 基板上 CIGS 結晶粒が小さくなっている原因は、Na が CIGS 膜の結晶成長を阻害しているためと考えられる<sup>7</sup>。表面側から見た結晶粒の滑らかさは効率向上に寄与するわけではなく、Na が結晶粒界に存在し粒界欠陥のパッシベーションとして機能している可能性が高い。結晶粒の滑らかさは Na 含有度合いと関連していると考えられる。



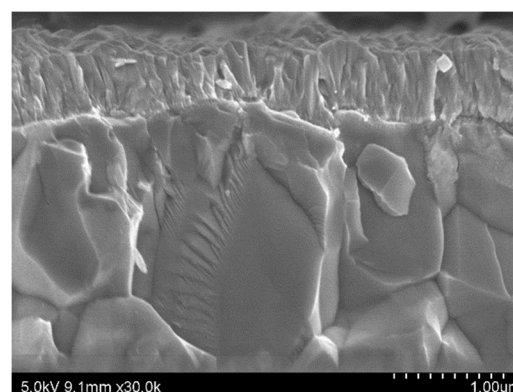
CIGS 膜表面 (SLG 基板)



CIGS 膜表面 (無アルカリ基板)



CIGS セル断面 (SLG 基板)



CIGS セル断面 (無アルカリ基板)

図 4-1 SLG 基板上と無アルカリ基板上での CIGS 膜の SEM 像 (上: 表面、下: 断面)



上記で作製した SLG 基板上と無アルカリ基板上の CIGS 膜に対する SIMS デプスプロファイルを図 4-2 に示す<sup>8</sup>。SIMS は、Cs<sup>+</sup>イオンを用いて加速電圧 5kV、測定領域は 60 $\mu$ m 角サイズで測定した。無アルカリ基板上と比べて SLG 基板上では、CIGS 膜中に Na が拡散しているだけでなく、膜厚方向で In、Ga の拡散が阻害され、組成均一性が悪くなっている。図 4-1 の断面 SEM 像と合わせて考えると、Na 添加により各元素の拡散が不十分で CIGS 結晶成長が阻害されていると考えられるが、これが変換効率に及ぼす影響は別の観点から議論する必要がある。

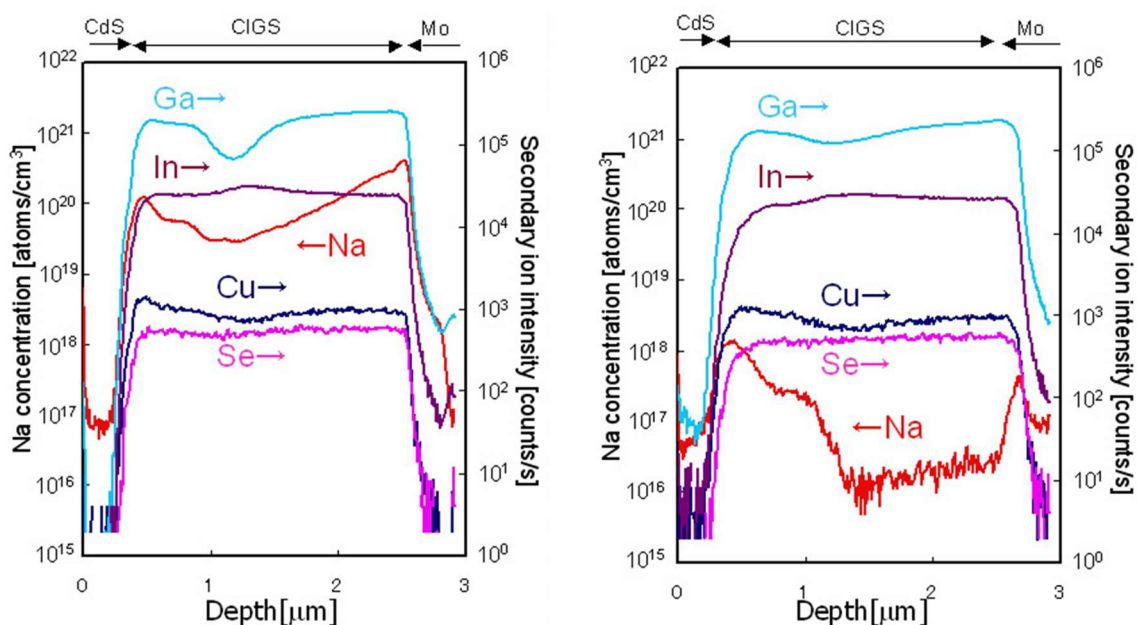


図 4-2 SIMS によるデプスプロファイル比較 (左: SLG 基板、右: 無アルカリ基板)<sup>8</sup>

Ga デプスプロファイルのみを SLG 基板上と無アルカリ基板上で比較した(図 4-3)<sup>8</sup>。成膜プロセス上は、In と Ga は同時照射しているが、明らかに Ga の膜厚方向分布が大きい。これは Ga と In の拡散速度の違いによるものと考えられる<sup>9</sup>。この Ga の濃度分布を積極的に形成したのが 3 段階法であり、それによりダブルグレーデッド構造を実現している。

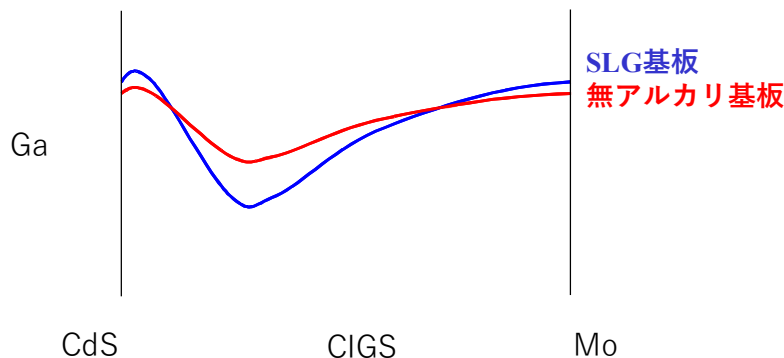


図 4-3 SIMS による Ga デプスプロファイル比較 (SLG 基板と無アルカリ基板)<sup>8</sup>

図 4-4 に SLG 基板上および無アルカリ基板上に作製した CIGS 太陽電池小面積セルの I-V 測定結果を示す。CIGS 組成の Cu、In、Ga の拡散が良好で、かつ CIGS 結晶粒径が大きい無アルカリ基板上の CIGS 太陽電池セルに比べて、SLG 基板上の太陽電池セルの方が、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF のいずれも高く、変換効率として約 5% も高かった。すなわち、Na 添加は結晶粒径や元素拡散を阻害するマイナスの要因だけでなく、Ga ダブルグレーディッド構造の形成や結晶欠陥をパッシベーションとして結晶粒界の影響を無くすプラスの要因をもたらしているため、結果的にはこの Na 効果は、CIGS 太陽電池セルの高効率化に欠かせない。

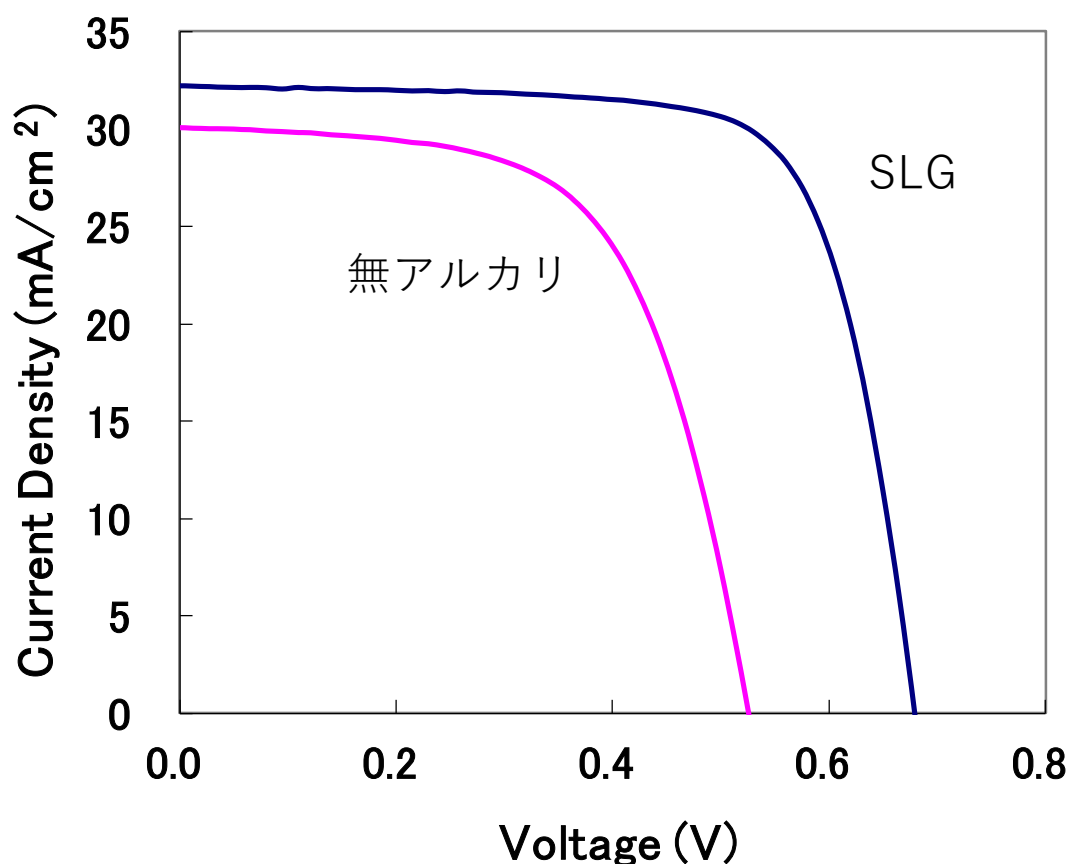


図 4-4 CIGS 太陽電池小面積セルの I-V カーブ比較 (SLG 基板と無アルカリ基板)

フレキシブル CIGS の場合、基本的にはアルカリ金属を含有していない。すなわち、高効率化のためには別途アルカリ金属を添加するプロセスが必要である。

アルカリ金属の添加方法については多くの機関で研究されている（図 4-5）<sup>2,10,11,12,13,14</sup>。一般には NaF、NaSe<sub>2</sub> などのアルカリ化合物を CIGS 層成膜前、成膜中に蒸着する方法が広く知られている<sup>2,10,11,12</sup>。また、スイス EMPA では小粒径化の問題を回避するため CIGS 成膜後アルカリ化合物を蒸着し、アニールして拡散させる PDT (Post deposition treatment) を検討している<sup>13,14</sup>。しかし NaF、NaSe<sub>2</sub> 等のアルカリ化合物は潮解性を有するなど、不安定でハンドリングが困難という問題点がある。

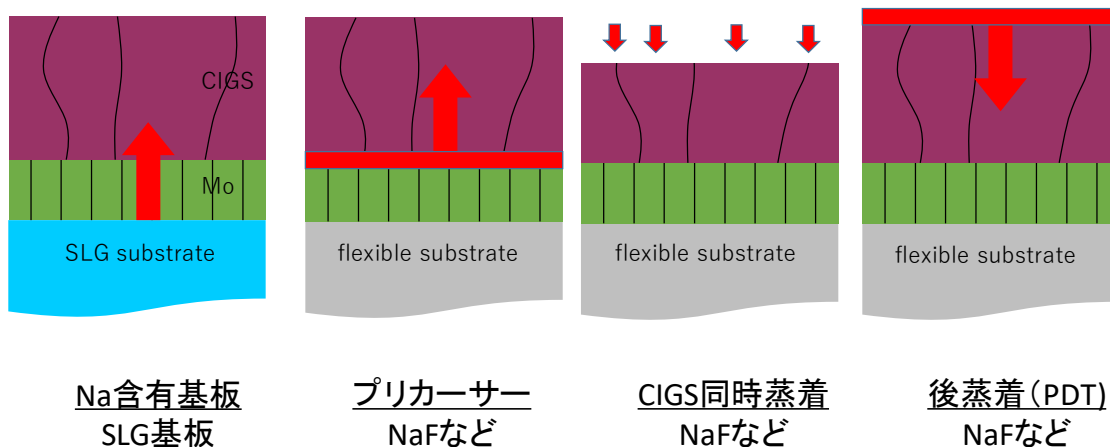


図 4-5 各種アルカリ金属の添加方法<sup>2,10,11,12,13,14</sup>

上記課題に対し、産総研では SLG ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法 (ASTL 法) を開発<sup>15</sup>し、ジルコニア基板上で SLG 同等の高い変換効率 ( $\eta$ : 17.7%) を達成した (図 4-6)。

また、青山学院大学では Ti 基板上で変換効率 17.9% を達成した<sup>16</sup>。

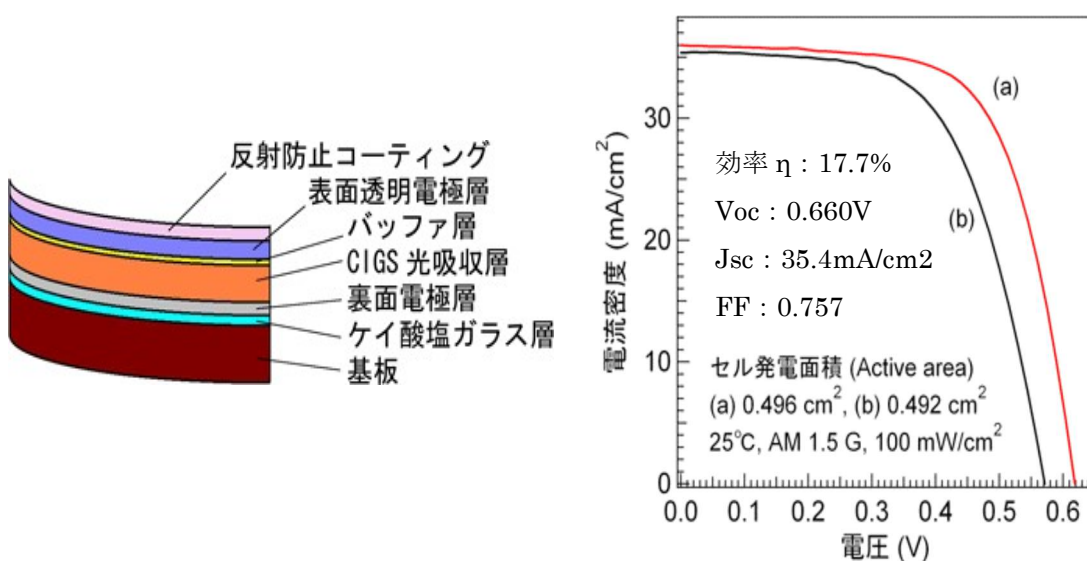


図 4-6 ASTL 法の発表資料 (産総研)<sup>15</sup>

#### 4. 2 本章の目的

AAO フレキシブル基板に適し、かつ RtoR プロセス可能で大面積量産適性のある Na 添加法を開発し、フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池で SLG 基板上と同等レベルの高変換効率を実現可能とする。

#### 4. 3 AAO 基板上 CIGS への Na 添加

AAO 基板上で高効率 CIGS 太陽電池セルを作製するために、産総研：石塚氏の指導のもと、スパッタ法を用いた Na 添加を検討した。AAO 基板上に Na 添加を目的として RF マグネトロンスパッタ法でアルカリ含有層（Alkali-metal Containing layer：AC 層）を形成した模式図を図 4-7 に示す。

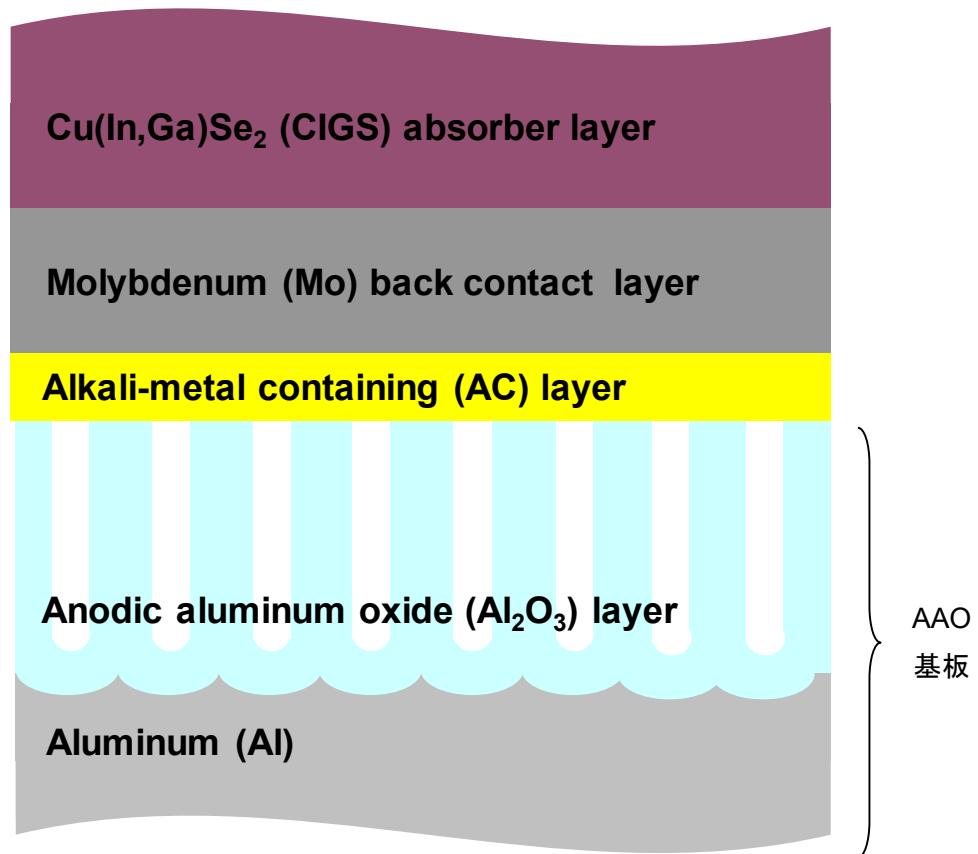
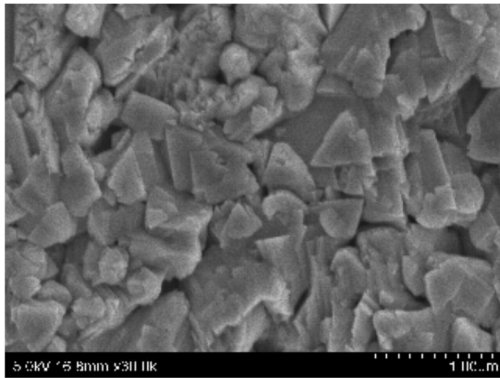


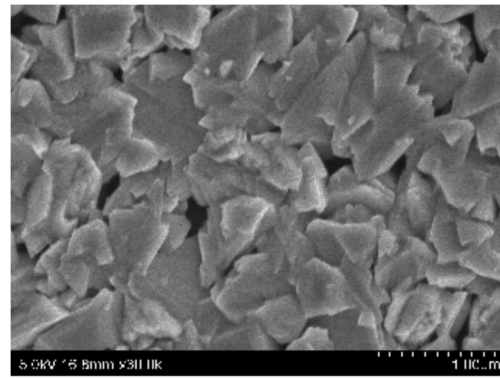
図 4-7 AAO 基板上 CIGS への Na 添加模式図

#### 4. 3. 1 AAO 基板上へのアルカリ金属含有層 (AC 層) 膜厚の最適化

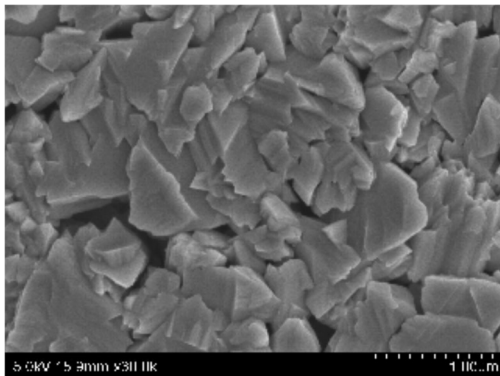
AC 層厚を 0~450nm まで変えた AAO 基板上と SLG 基板上の各 CIGS 結晶の表面 SEM 像を図 4-8 に示す。4. 1 項で述べた通り、表面から見た SLG 基板上 CIGS 結晶粒(f)は Na 添加により滑らかに繋がっているような形状を示す。それに対し、Na を添加していない AAO 基板上の CIGS 膜は無アルカリ基板上の CIGS 膜(図 4-1)同様に角張った CIGS 結晶を示した(a)。AC 層厚を増やすことで、徐々に CIGS 結晶の角張りがとれて丸みを帯び始め(b),(c)、AC 層厚を 300nm まで増やすと、SLG 基板上 CIGS 膜(f)に近い CIGS 結晶粒形状を示した(d)。さらに AC 層厚を増やし 450nm とすると CIGS 結晶粒径が小さくなった(e)。



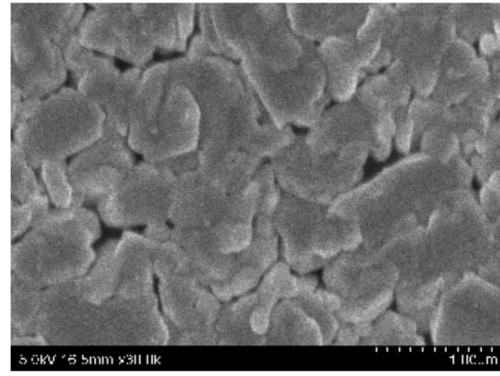
(a) AAO 基板 (AC 層なし)



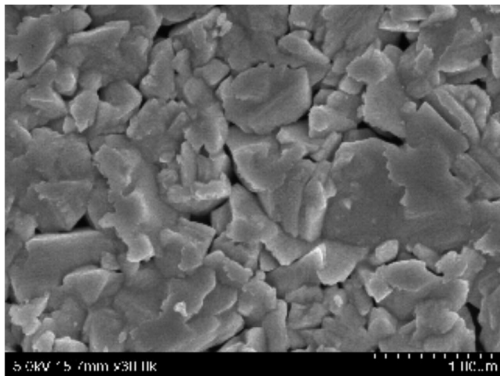
(b) AAO 基板 (AC 層厚 : 100nm)



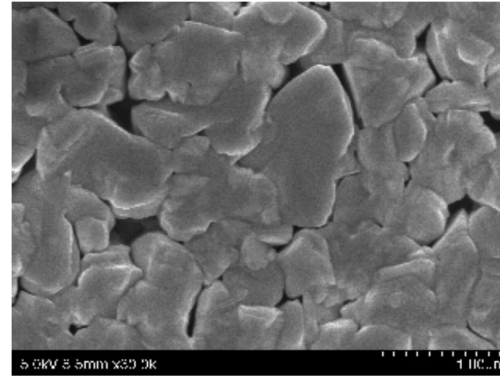
(c) AAO 基板 (AC 層厚 : 150nm)



(d) AAO 基板 (AC 層厚 : 300nm)



(e) AAO 基板 (AC 層厚 : 450nm)



(f) Ref. SLG 基板

図 4-8 SLG 基板および AAO 基板上の CIGS 膜の表面 SEM 像 (AC 層厚依存性)

すなわち、AC層の膜厚がそのまま CIGS 結晶性に反映されていることから、期待通り AC 層の膜厚で CIGS 膜中への Na 拡散量を制御できていることが分かる。特に、AAO 基板上に AC 層厚 : 300nm を形成した CIGS 膜は SLG 基板上に形成した CIGS 膜と同様であり、AAO フレキシブル基板上においても、高品質な多結晶膜が得られることが確認できた。

上記サンプルに対して、小面積セルを作製して I-V 測定を行い Na 効果について考察した (図 4-9)<sup>17</sup>。AAO フレキシブル基板上に作製した CIGS 太陽電池小面積セル作製した小面積セル (AC=0) に対して、AC 層を付与した小面積セルは明らかに特性が向上している。CIGS 太陽電池は図 2-2 左写真に示す通り、1つのサンプルから 8つのセルが得られる。このうち最高変換効率が得られたセルのデータを表 4-1 に示す<sup>17</sup>。AC 層膜厚が 0nm から 300nm まで厚くしていくことで、 $V_{oc}$ 、FF も増加傾向を示しており、これはアルカリ添加効果と考えられる。但し、AC 層厚が 450nm になると、 $V_{oc}$ 、FF も減少傾向になった。一方  $J_{sc}$  は、AC 層の膜厚を厚くするに従い増加する傾向にあり、AC 層膜厚が 450nm まで厚膜化しても  $J_{sc}$  増加傾向は変わらなかった。これは、図 4-3 から分かる通り、Na 添加により Ga 拡散不良が生じて伝導帯の底の部分が下に下がりバンドギャップが小さくなることに繋がる。それにより、長波長の光吸収が増えることで  $J_{sc}$  増大に寄与していると考えられる。結果的に、変換効率で比較すると AC 層の最適膜厚は 300nm であり、SEM 像 (図 4-8) と合わせて考えると、AC 層の膜厚 450nm の場合 CIGS 結晶の小粒径化が見られており、CIGS 結晶粒成長が阻害され過ぎて CIGS 結晶欠陥が増えすぎたことで変換効率がむしろ低下していると考えられる。

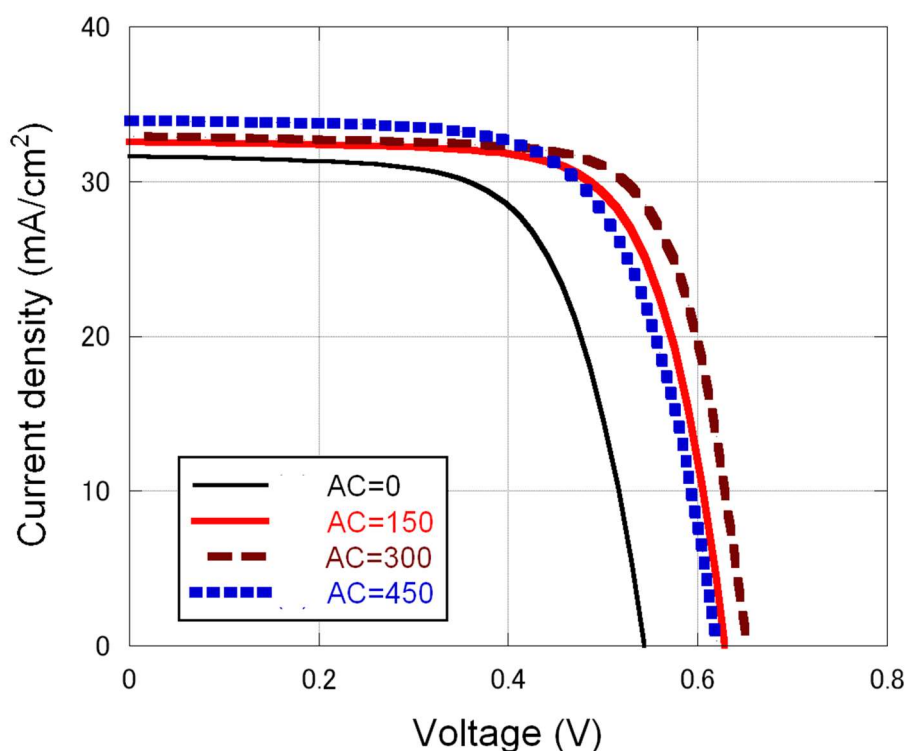


図 4-9 AC 層厚違い AAO 基板上 CIGS 太陽電池セルの I-V カーブ比較<sup>17</sup>

表 4-1 SLG 基板および AC 層厚違い AAO 基板上 CIGS 太陽電池セルの I-V 特性比較<sup>17</sup>

サンプル	highest			
	$\eta$ (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
AAO	11.4	0.544	31.7	0.665
AAO+AC100	12.9	0.620	31.5	0.663
AAO+AC150	14.7	0.629	32.6	0.716
AAO+AC300	15.7	0.651	32.9	0.732
AAO+AC450	14.2	0.621	34.0	0.674
Ref. SLG	16.7	0.691	32.5	0.743

上記サンプルに対して、CIGS 膜中の Na 量を SIMS デプスプロファイル測定により求めた (図 4-10)<sup>17</sup>。SIMS は、Cs<sup>+</sup>イオンを加速電圧 5kV 条件で照射し、測定領域は 60 $\mu$ m 角とした。AC 層の膜厚を 150nm から 450nm まで変化させても CIGS 膜中の Na 量は大きく変化しなかった。一方、CIGS 最表面の Na 量は AC 層の膜厚に従い増加していた。すなわち、供給された Na は、ある一定の結晶粒界のパッシベーション以上に CIGS 膜の結晶粒界に固定化されているとは考えられず、CIGS 最表面の Cu-poor 領域 (Cu/III < 1) に存在していると考えられる。CIGS 最表面領域で、In が Cu 空孔 (V<sub>Cu</sub>) を置換してアンチサイト欠陥 (In<sub>Cu</sub>) を形成する前に、Na が V<sub>Cu</sub> を置換して Na<sub>Cu</sub> を形成して欠陥を補償している可能性が示唆された。しかし、一方で AC 層が 300nm までは変換効率が向上したが、300nm を超えると変換効率が低下した。前述の通り、CIGS 膜中の Na 量が多すぎて CIGS 結晶成長を阻害したことが要因と推定している。すなわち、CIGS 太陽電池の特性を向上させるに最適な Na 量が存在していると考えられる。この Na 過剰現象は産総研により Ti 基板上でも報告されており<sup>15</sup>、過剰な Na 添加により CIGS 膜中の O 量増加、Ga 拡散不良を引き起こした可能性について議論されている。一方で、産総研の報告では Ti 基板上への最適膜厚は 120nm であり (図 4-11)<sup>15</sup>、本結果 (最適膜厚 : 300nm)<sup>17</sup> に対して非常に薄い。この差は基板材質に依存している可能性が考えられ、別途 4. 3. 3 項で検討した。また、AC 層は RF マグネトロンスパッタ法で成膜され非常に成膜レートが遅いため、生産を考慮すると AC 層の薄膜化すなわち高速生産化が求められる。

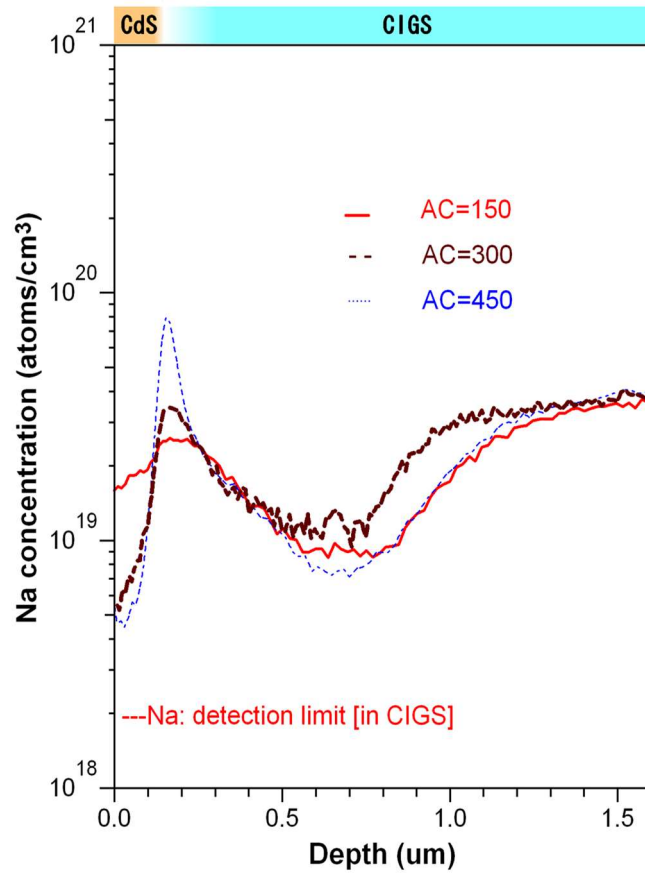


図 4-10 CIGS 膜中 Na 量と太陽電池セル変換効率の SLG 膜厚依存性<sup>17</sup>

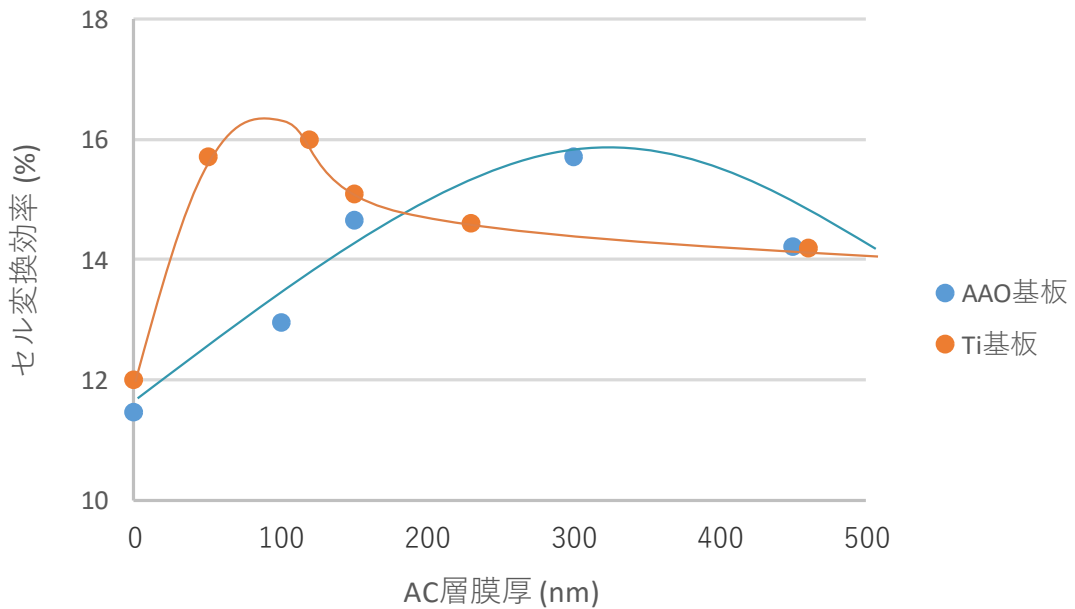


図 4-11 AAO 基板上と Ti 基板上の最適 AC 層膜厚比較<sup>17</sup>

(Ti 基板品 : S. Ishizuka et al., Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 124105)<sup>15</sup>



#### 4. 3. 2 AAO 基板への Na 拡散

Ti 基板上と AAO 基板上で AC 層の最適膜厚が異なる現象について、AC 層によって添加された Na が CIGS 膜側でなく AAO 基板側に拡散している可能性を調べた。(i)CIGS 成膜前サンプル (AAO 基板上に AC 層、Mo 裏面電極まで形成)、(ii)CIGS 成膜後サンプル (AAO 基板上に AC 層、Mo 裏面電極、CIGS 膜まで形成) の 2 種類を準備し、SIMS デプスプロファイルにより Na 量を定量した (図 4-12) <sup>17</sup>。SIMS 測定を行う際に、Na を高濃度で含有している AC 層の影響を受けにくくするために、AAO 基板側～AC 層、CIGS 膜側～AC 層の両方向からイオンビームを照射して Na 定量化を行った。また、CIGS 膜中、Mo 膜中、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中のそれぞれの母材に対して標準試料を用いて Na を定量化した。

この結果から、CIGS 成膜前のサンプルに対して CIGS 成膜後のサンプルでは AC 層に含まれる Na 量が減少しており、その一方で CIGS 膜や基板の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜中に Na が拡散していることが分かった。すなわち、AAO 基板側に Na が拡散した分だけ、より多くの AC 層厚みが必要であったことが分かった。

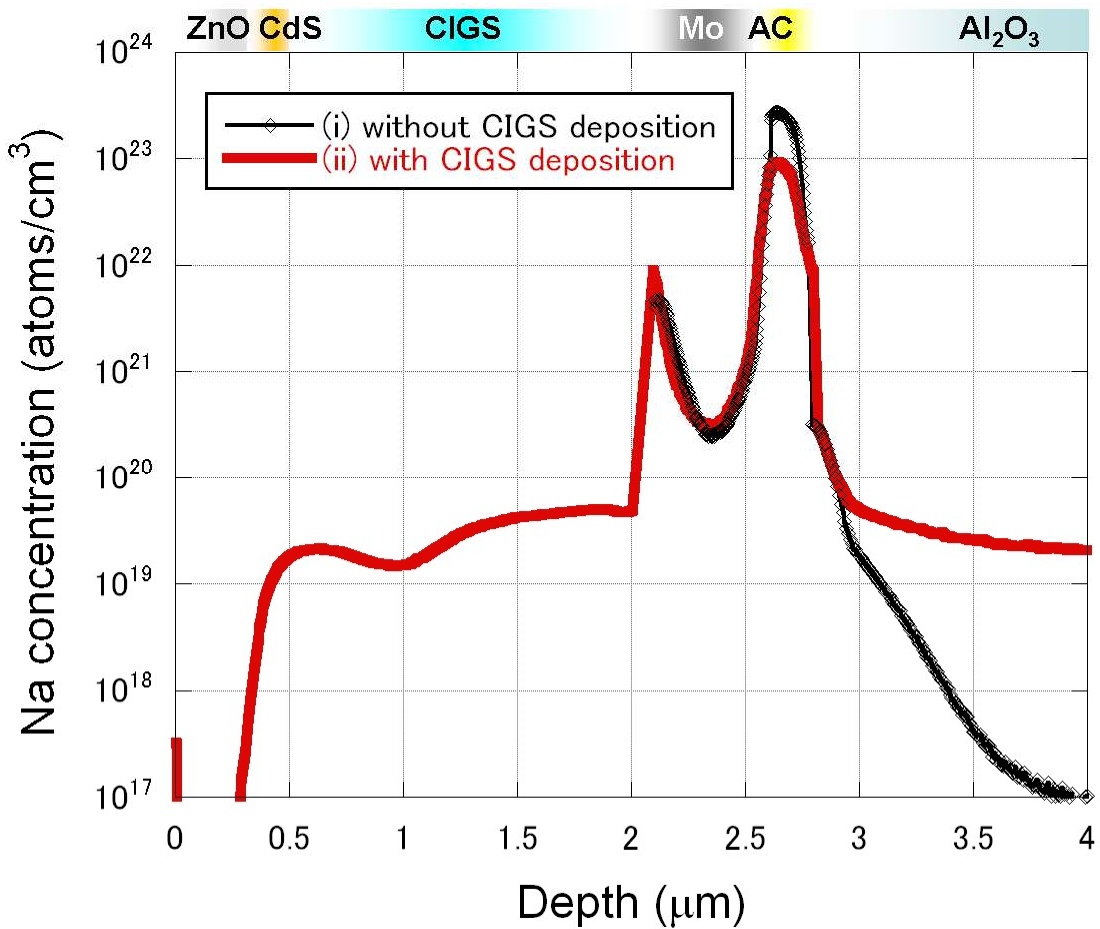


図 4-12 SIMS による Na 拡散評価 (CIGS 成膜有無) <sup>17</sup>

#### 4. 3. 3 AAO 基板に対するアルカリブロック層 (AB 層) 導入

AAO 基板側への Na 拡散を抑制し、より薄膜での Na 添加を可能とするため、AAO 基板の直上にアルカリ金属の拡散防止層 (アルカリブロック層 (AB 層: Alkali-metal Block layer)) の導入を検討した。図 4-13 に模式図を示す<sup>17</sup>。

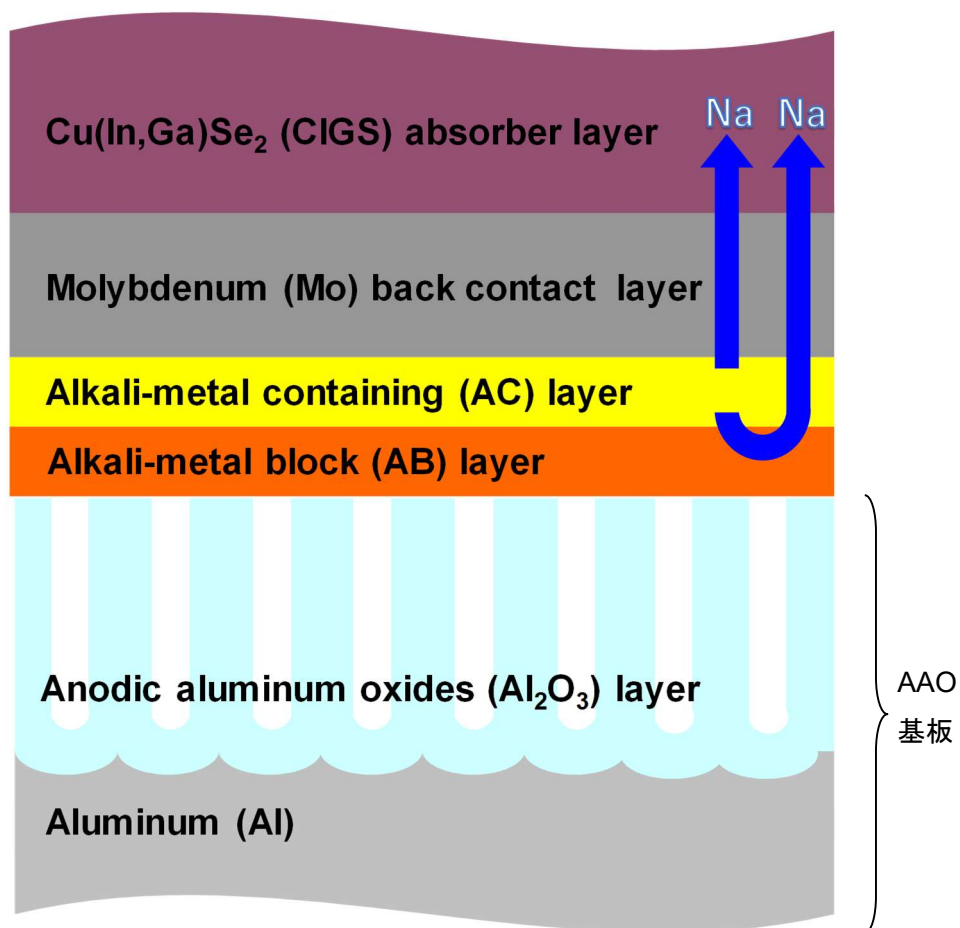


図 4-13 AAO 基板上 AB 層導入の模式図<sup>17</sup>

AB層材料としては、CIGS膜の熱膨張係数に近いという観点でTi系を選択し、(a)AB層なし、(b)金属Ti膜、(c)Ti酸化膜(TiO<sub>2</sub>)、(d)Ti窒化膜(TiN)を比較検討した。AC層厚みを150nm一定とし、AB層を上記(a)~(d)の4条件と変更した太陽電池セルを作製しI-V測定を行った結果を図4-14に示す<sup>17</sup>。リファレンス(Ref.)としたAC層なしサンプルに対し、(a)AB層なしAC層ありサンプルはNa添加効果でV<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>、FFが向上し、変換効率として3.4%増加した。それに対し(b)~(d)は、いずれも(a)に比べて変換効率が向上していた。すなわち、(a)AB層なしAC層ありのサンプルでは、添加されたNaの一部が基板側に拡散していたことでCIGS膜中に十分なNa量が供給されていなかったことが明らかになった。さらに、各太陽電池セルの最高効率データを表4-2に整理した<sup>17</sup>。(b)Ti膜と(d)TiN膜で飛躍的にV<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>が向上し、期待していた通りAB層導入によりAC層の薄層化が可能となった。一方、(c)TiO<sub>2</sub>膜はJ<sub>sc</sub>、FFの微増に留まった。この原因を調べるために、CIGS膜中のNa量を評価した(4.3.4項)。

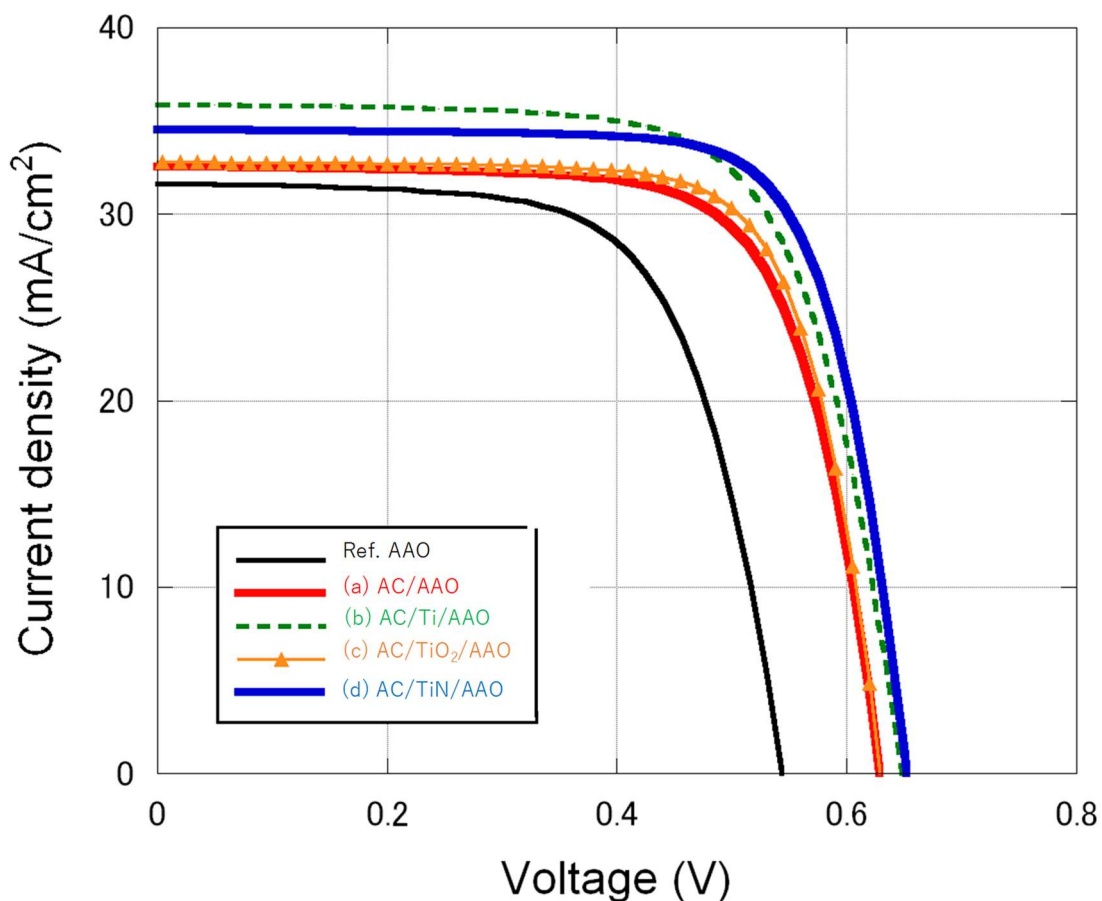


図4-14 各種AB層を導入した太陽電池セルのI-Vカーブ比較<sup>17</sup>

表 4-2 各種 AB 層を導入した太陽電池セルの I-V 特性比較<sup>17</sup>

サンプル	highest			
	$\eta$ (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
Ref. AAO	11.4	0.544	31.7	0.665
(a): AC150/AAO	14.7	0.629	32.6	0.716
(b): AC150/Ti/AAO	16.2	0.648	35.9	0.696
(c): AC150/TiO <sub>2</sub> /AAO	15.2	0.629	32.8	0.734
(d): AC150/TiN/AAO	16.8	0.652	34.5	0.745

#### 4. 3. 4 AB 層導入による AC 層の薄層化

AB 層有無および AB 層材質を変えた上記 4 種類の基板を用いて CIGS 太陽電池セルを製作し、CIGS 膜中の Na 量を SIMS デプスファイルから求めた (図 4-15) <sup>17</sup>。SIMS 測定は、Cs<sup>+</sup>イオンを用いて加速電圧 5kV 条件で照射し、60 $\mu$ m 角サイズで評価した。本結果から、(b)金属 Ti 膜が最もアルカリブロック能が高く CIGS 膜中に多量の Na が拡散していた。一方、(c)TiO<sub>2</sub> 膜はほとんどアルカリブロック能がなく、(d)TiN 膜のアルカリブロック能は(b)金属 Ti 膜と(c)TiO<sub>2</sub> 膜の中間に位置することが分かった。スイス EMPA のグループは、CIGS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SLG サンプルでは SLG 基板からの Na 拡散が抑制されると報告している<sup>18</sup>。Na は O (酸素) と結合しやすいことが知られており<sup>19</sup>、酸化膜や AAO 層では Na が O と結合しやすく、CIGS 側に拡散しにくくなっている可能性が示唆される。

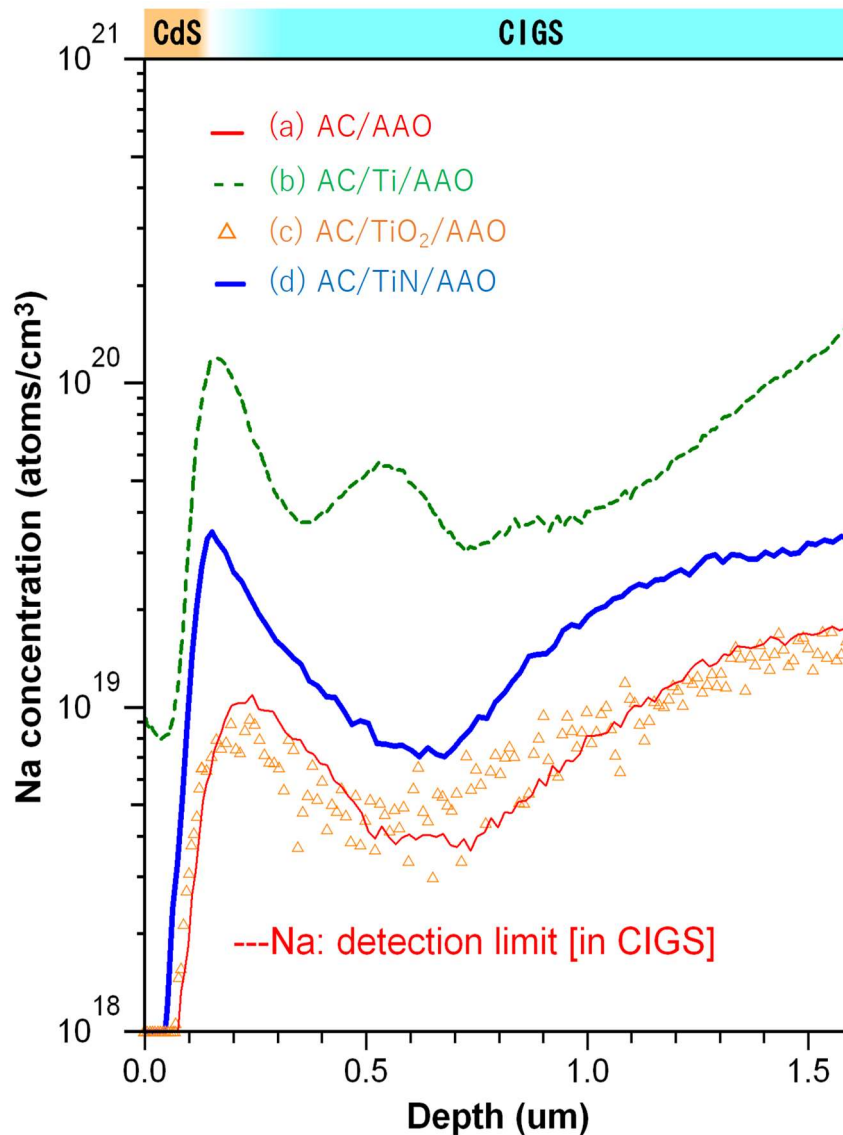


図 4-15 各種 AB 層を用いた際の CIGS 膜中への Na 拡散量比較 <sup>17</sup>

上記(a)~(d)の4種類の基板に対して、AC層の膜厚最適化を行い、CIGS太陽電池セルのI-V特性評価を行った(図4-16)<sup>17</sup>。この結果から、予想通り各AB層によりAC層の最適膜厚が異なることが分かった。すなわちAB層材質によりアルカリブロック能が異なり、図4-15で見出したアルカリブロック能の順番(金属Ti膜>TiN膜>TiO<sub>2</sub>膜)に従い、AC層最適厚の薄層化ができることが分かった。

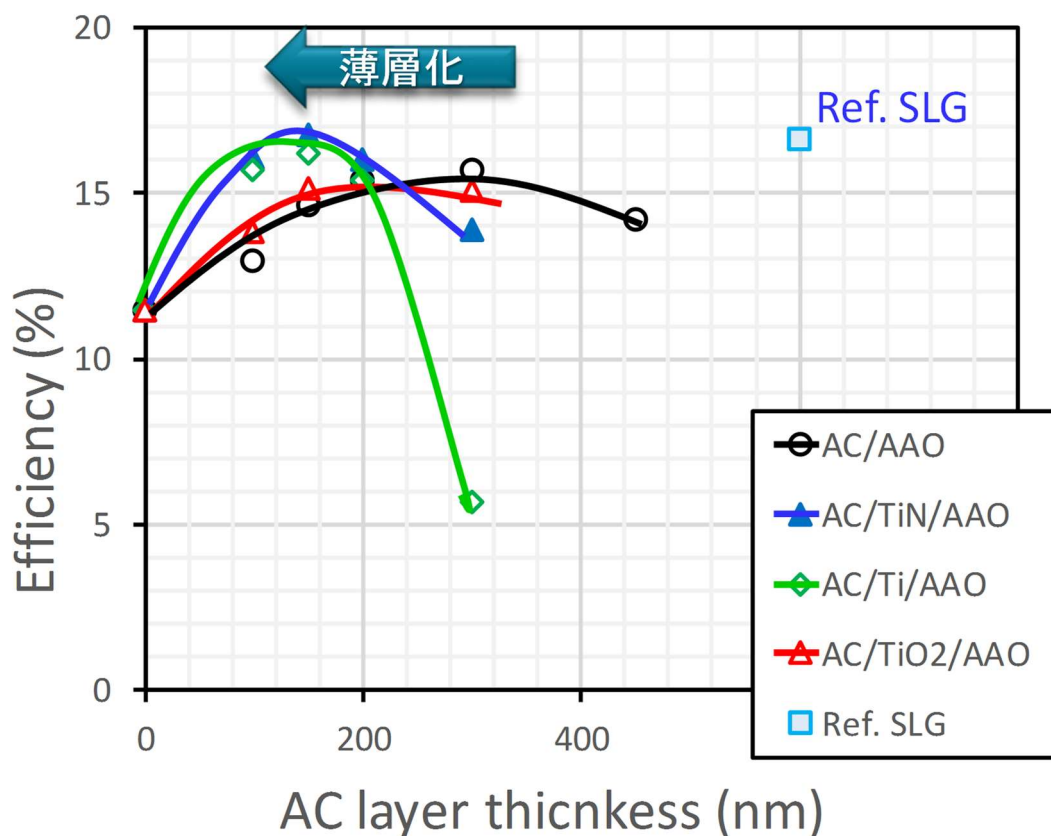


図4-16 各種AB層導入によるAC層厚みの最適化<sup>17</sup>

一方、AB層材料としてはP1レーザースクライブ適性が求められる。特に金属膜のような導電性を有する膜を用いた場合は、P1レーザースクライブ時に金属膜の除去が不十分であると、集積化した際に隣接するセル間の分離が不十分となり特性低下を引き起こす。実際、金属膜を用いた場合はP1レーザースクライブ条件の最適化が難しく、かつP1絶縁性の確保が技術的に難しいことがわかった。すなわち、アルカリブロック能としては金属Ti膜が最も高かったが、P1スクライブ適性を有するAB層材料としてはTiN膜が有望と結論づけられる。

以上から、CIGS 膜には Na 供給が必須だが、過剰な Na 供給は CIGS 太陽電池性能を低下させることが分かった。つまり CIGS 膜には最適な Na 量があると考えられる。これまでのサンプルの CIGS 最表面の Na 量と太陽電池セルの変換効率を図 4-17 に整理した<sup>17</sup>。Na 量は CIGS 膜厚方向でも変わることに加え研究機関毎に評価方法が異なっている。そこで本研究では CIGS 最表面の Na 量を評価対象とし、より安定的に定量化できる手法として既にセル化されたサンプルに対する SIMS デプスプロファイル評価を行い、CdS/CIGS 界面での Na 量を比較した。この結果から、最も変換効率が高くなるための CIGS 最表面の Na 量は  $4.0 \sim 6.0 \times 10^{19}$  (atoms/cm<sup>3</sup>) が最適と考えられる。

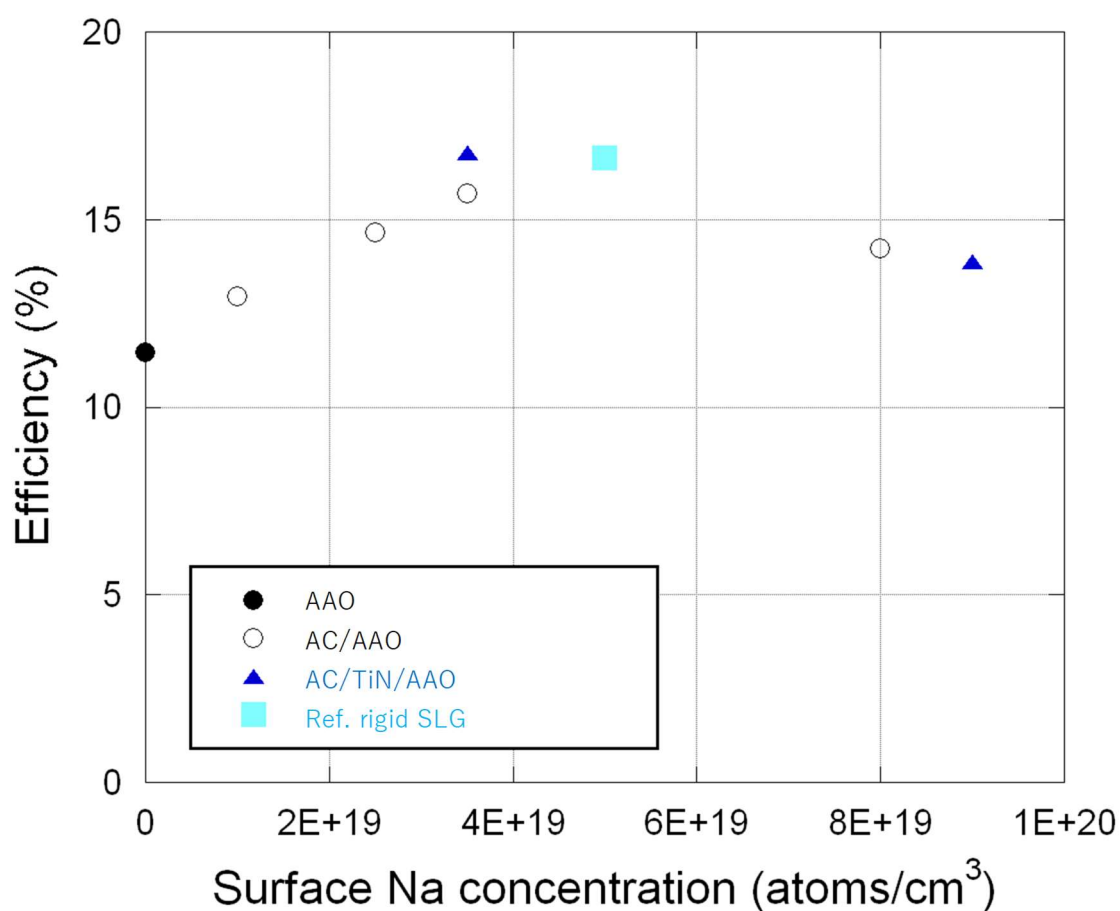


図 4-17 SLG 基板上および AAO 基板上での CIGS 太陽電池セル変換効率の CIGS 表面 Na 量依存性<sup>17</sup>

#### 4. 4 まとめ

AAO フレキシブル基板に対して、RF マグネトロンスパッタ法を用いてアルカリ金属含有層（AC 層）を形成することで CIGS 膜に Na を添加させることができ、SLG 基板上と同等の高変換効率を可能とし、以下のことを明らかにした。

- AC 層の膜厚制御により、CIGS 膜中への Na 供給量を制御できた。AAO 基板上での最適 AC 層膜厚は 300nm であった。
- CIGS 中に添加された Na は主に CIGS 最表面に堆積していることが確認でき、CIGS 最表面の欠陥を補償していることが推察された。
- AC 層に含まれる Na は CIGS 中だけでなく、AAO 基板側にも拡散していることを突き止めた。

アルカリブロック層（AB 層）を導入することで、AC 層からの Na 拡散を一方向に制御でき、AAO 基板側への Na 拡散を抑制することで、効果的に CIGS 膜へ Na を供給することに成功した。これにより、成膜レートの遅い RF マグネトロンスパッタ法で成膜する AC 層の薄層化に寄与でき、高速かつ高効率な CIGS 太陽電池の作製に目処を付けることができた。さらに以下のことを示した。

- アルカリブロック能は AB 層材質に依存し、金属膜（Ti）＞窒化膜（TiN）＞酸化膜（TiO<sub>2</sub>）の順であった。AB 層導入により AC 層薄膜化を可能とし、最適 AC 層膜厚を 300nm から 150nm まで薄層化を可能とした。P1 スクライブ適性も鑑みると AB 層材料としては TiN 膜が有望である。
- CIGS 中に添加された Na 量が過剰の場合、変換効率が低下することを確認でき、CIGS に対して最適な Na 量が存在することが示された。CIGS 最表面の Na 量は 4.0～6.0×10<sup>19</sup> (atoms/cm<sup>3</sup>) が最適と考えられる。



#### 第4章の参考文献

- <sup>1</sup> A. Rockett, The effect of Na in polycrystalline and epitaxial single-crystal CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*, 480–481 (2005) 2–7
- <sup>2</sup> M.A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, R. Noufi, On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF(M=Na, K, Cs) precursor layers, *Proc. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1997) 359–362
- <sup>3</sup> L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock, Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Its Solar Cell Performance, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 31–36
- <sup>4</sup> D.W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (6) (1997) 3044–3049
- <sup>5</sup> M. Ruchk, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter, W. Schock, Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, *Proc. 1<sup>st</sup> World Conference Photovoltaic Energy Conversion* (1994) 156–159
- <sup>6</sup> T. Nakada, D. Iga, H. Ohbo, A. Kunioka, Effects of Sodium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Based Thin Films and Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (2) (1997) 732
- <sup>7</sup> S. Ishizuka, A. Yamada, M.M. Islam, H. Shibata, P. Fons, T. Sakurai, K. Akimoto, S. Niki, Na-induced variations in the structural, optical, and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 034908
- <sup>8</sup> N. Murakami, K. Moriwaki, M. Nangu, T. Ohgoh, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, Monolithically integrated CIGS submodules fabricated on new-structured flexible substrates, *Proc. 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011) 001310–001313
- <sup>9</sup> S. Nishiwaki, T. Satoh, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films at low substrate temperatures, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 394–399
- <sup>10</sup> M.B. Ård, K. Granath, L. Stolt, Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline precursors, *Thin Solid Films*, 361–362 (2000) 9–16
- <sup>11</sup> J. Kessler, M. Bodegard, J. Hedstrom, L. Stolt, Baseline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> device production: Control and statistical significance, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 67 (2001) 67–76
- <sup>12</sup> K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application, *Thin Solid Films*, 511–512 (2006) 613–622
- <sup>13</sup> D. Rudmann, A.F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A.N. Tiwari, G. Bilger,

---

Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to post-deposition Na incorporation, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 1129–1131

<sup>14</sup> D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg, A.N. Tiwari, Na incorporation into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 084903

<sup>15</sup> S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Sakurai, S. Niki, Alkali incorporation control in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films using silicate thin layers and applications in enhancing flexible solar cell efficiency, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 124105-1–3

<sup>16</sup> T. Yagioka and T. Nakada, Cd-free flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with ZnS(O,OH) buffer layers on Ti foils, *Appl. Phys. Express*, 2 (2009) 072201 1–3

<sup>17</sup> K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Ishizuka, A. Mukai, K. Sato, H. Kobayashi, S. Niki, Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffusion into Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> absorber on flexible solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 133 (2015) 21–25

<sup>18</sup> D. Rudmann, A.F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A.N. Tiwari, G. Bilger, Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells due to post-deposition Na incorporation, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 1129–1131

<sup>19</sup> 石塚尚吾, ASTL法による Na 添加制御とフレキシブル CIGS 太陽電池への応用, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.193

## 第5章 CIGS 高速成膜プロセス開発：効率低下メカニズムの解明

### 5.1 はじめに

CIGS 太陽電池は、結晶シリコン太陽電池のように超高純度の原料を必要としないこと<sup>1</sup>や、結晶粒界がキャリアの再結合中心とならないこと<sup>2</sup>、さらに Se と金属が反応しやすいこと<sup>3</sup>などから、多元蒸着法<sup>4,5</sup>、セレン化法<sup>6,7</sup>、ナノ粒子印刷法<sup>8,9</sup>など様々な成膜法が提案されている。なかでも、図 5-1 に示す多元蒸着法<sup>10</sup>と図 5-4 に示すセレン化法<sup>11</sup>が主流である。

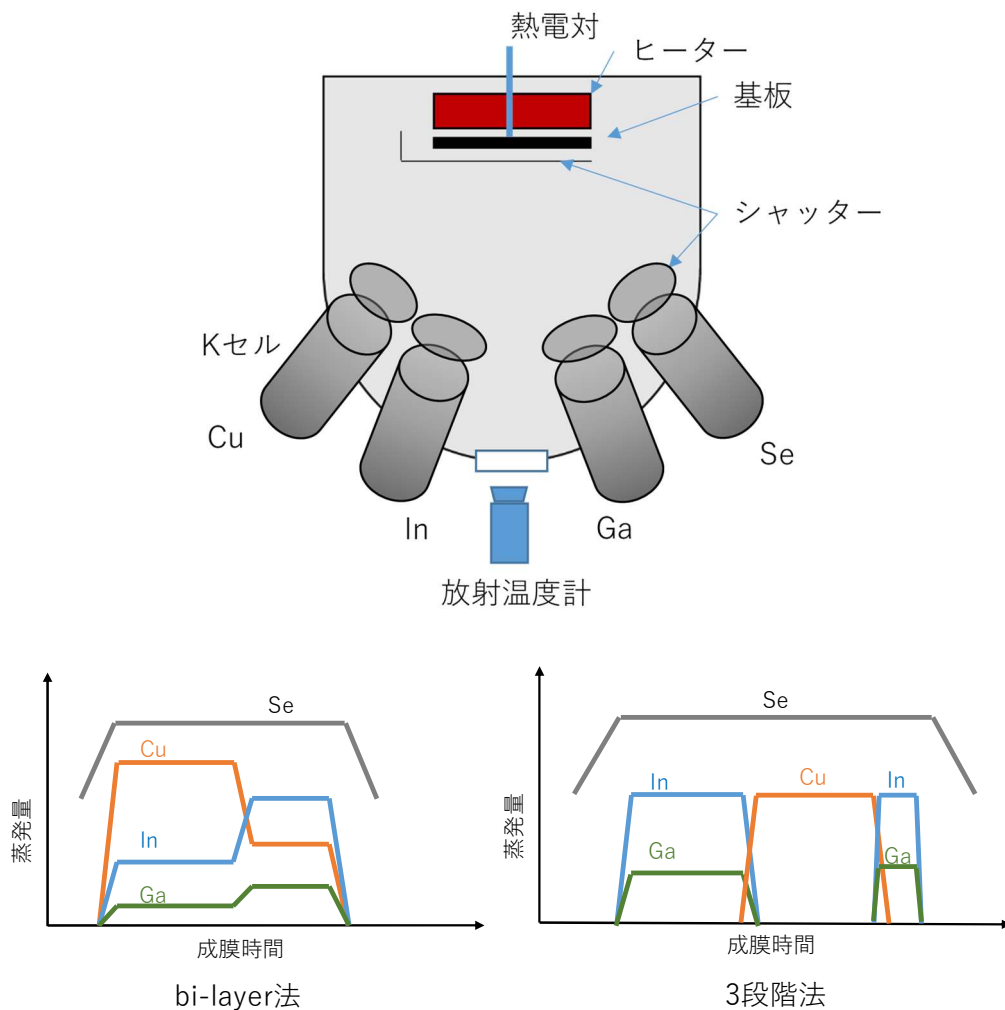


図 5-1 多元蒸着法の装置模式図と成膜プロセス（左：bi-layer 法、右：3 段階法）<sup>10</sup>

高効率 CIGS 太陽電池を得るためには、膜厚方向での組成制御が重要である<sup>12</sup>。多くの CIGS 成膜法の中でも、多元蒸着法は各元素の蒸発量を独立に変えることができるため、膜組成の制御性に優れた方法である<sup>13</sup>。Panasonic 社のグループにより成膜中の CIGS 結晶成長を熱電対でモニタリングする手法が開発<sup>14</sup>され、産総研のグループにより熱電対と放射温度計（Pyrometer）を用いる手法に改良されて<sup>15</sup>以降、プロセスの安定性は飛躍的に向上し組成の精密制御が可能となっている。

CIGS 薄膜は、Cu/III 比によって導電率や伝導型が変化する<sup>16,17</sup>ことに加え、結晶粒径も大きく変化する<sup>18</sup>ため、膜組成の精密制御が、CIGS 薄膜の膜質向上と高効率な太陽電池作製の決め手となる。CIGS 薄膜は、Cu-rich (Cu/III > 1) 側で粒成長が起こり、Cu-poor (Cu/III < 1) 側では結晶粒は小さくなる<sup>19</sup>。CIGS では化学量論比から若干 Cu-poor な組成が太陽電池として用いられるため、最初に Cu-rich の CIGS 膜を形成した後、表面側に Cu-poor 組成となる CIGS 膜を形成する、いわゆる bi-layer 法がボーイング社によって開発された<sup>4</sup>。この bi-layer 法は、Cu-rich 組成で Cu、In、Ga、Se を同時蒸着することで、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> のほかに Cu<sub>2</sub>Se が析出し、それが Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> の結晶成長を促進させるフラックスとして働き、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 結晶を増大させるという考えに基づいている。この手法では、Ga/III 比が表面側から内側に向かって大きくなるシングルグレーディッド構造となる。この手法はボーイング社で開発された後、Panasonic 社などが積極的に取り組んできた<sup>20</sup>。

一方、1995 年頃に米 NREL で開発された 3 段階法<sup>5</sup>は、bi-layer 法を発展させたプロセスで、現在多くの研究機関で高い変換効率が得られている蒸着法サンプルはすべて 3 段階法によるものである。プロセスとしては、第 1 段階で In、Ga、Se のみを照射して(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 膜が形成される。その後、第 2 段階で基板温度を 500°C 以上に昇温して Cu、Se のみを照射する。照射された Cu は表面から(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 膜内部に急速に拡散する。この段階で Cu-poor の Cu(In,Ga)<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>、Cu(In,Se)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>、Cu<sub>2</sub>(In,Ga)<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> を経て、化学量論組成の Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 相となる。さらに Cu、Se を照射し続けることで Cu-rich 組成へ遷移し、Cu<sub>2-x</sub>Se と固相 CIGS の 2 相共存状態となり、融点 523°C の Cu<sub>2-x</sub>Se がフラックスとして働き、急激な大粒径化が起こる。但し、この Cu<sub>2-x</sub>Se は低抵抗膜のため、第 3 段階で In、Ga、Se を再び照射することにより、わずかに Cu-poor 組成 (平均組成 : Cu/III 比 = 0.8~0.95) となるように制御する。このプロセスは成膜中に組成を精密に制御する必要があるが、Cu-poor 組成から Cu-rich 組成に遷移する際に CIGS 最表面に CuSe 相が析出することで、熱電対や放射温度計に変化点が生じることを用いて組成制御が可能となっている。この方法で形成した CIGS 膜は大粒径で結晶学的に高品質な薄膜となるだけでなく、Ga と In の拡散速度の違いから、ごく自然に Ga/III 比が膜厚方向に対して 2 重傾斜となるダブルグレーディッド構造となる。

bi-layer 法と、3 段階法の各段階での模式図を図 5-2 に<sup>21,22</sup>、3 段階法の各段階を 3 元状態図で示すと図 5-3 のような結晶成長過程となる<sup>23</sup>。

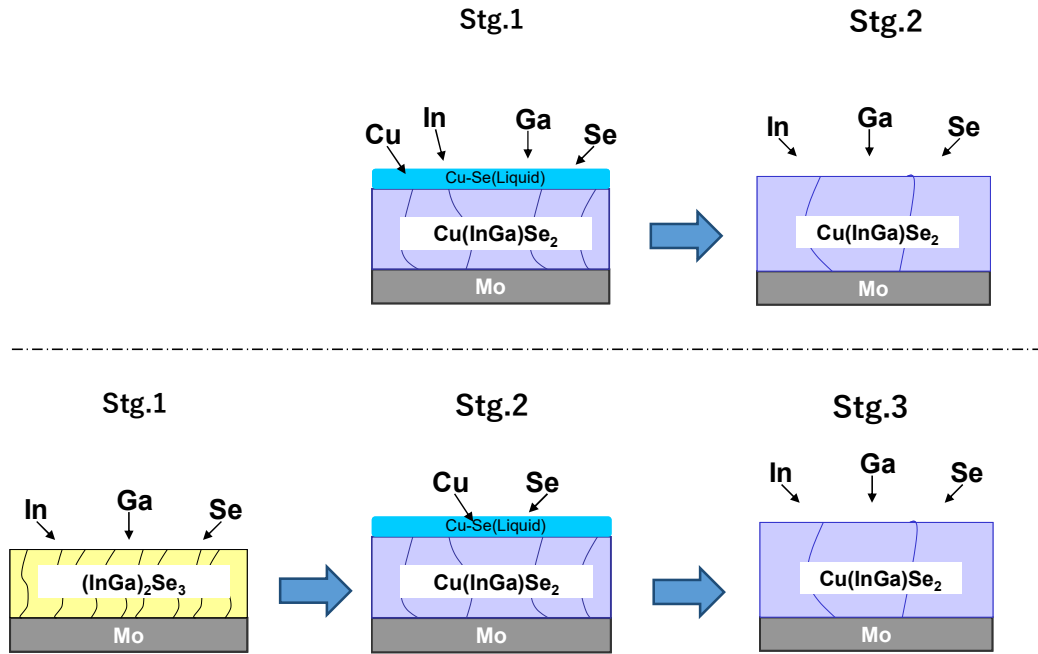


図 5-2 bi-layer 法と 3 段階法での各段階での模式図（上：bi-layer 法<sup>21</sup>、下：3 段階法<sup>22</sup>）

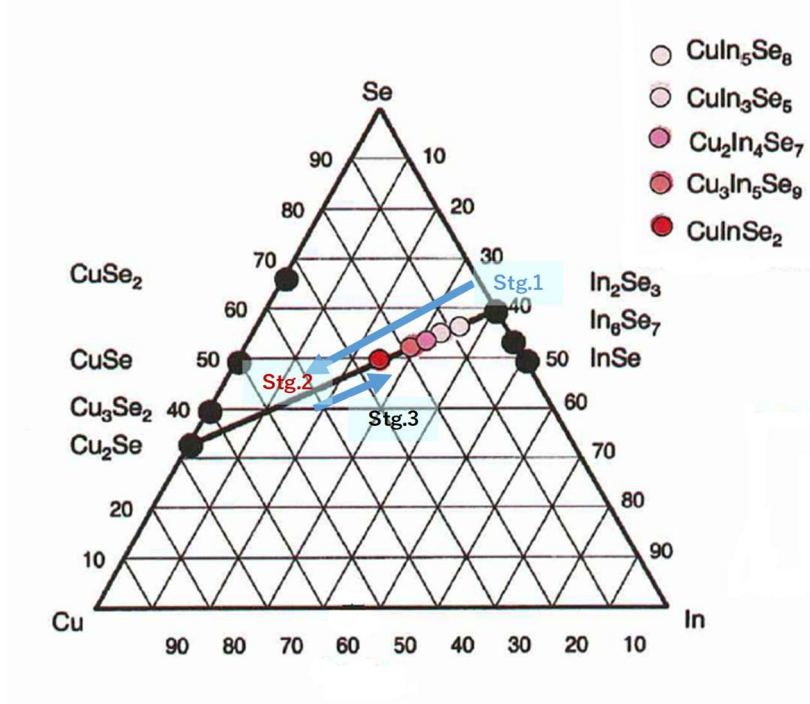


図 5-3 3 元状態図における 3 段階法の結晶成長プロセス<sup>23</sup>

セレン化法は、Se と金属が反応しやすいことを利用した方法である（図 5-4）<sup>11</sup>。Mo 膜上に CuGa 合金ターゲットを用いてスパッタ法により CuGa 膜を形成した後、In 膜を付与して金属積層プリカーサー膜を形成する。その後、H<sub>2</sub>Se ガス雰囲気中で高温加熱し、CIGS 膜を得る。金属積層プリカーサー膜をスパッタ法で作製するため、セレン化法は蒸着法に比べて、大面積化、量産化に適した方法となる<sup>6</sup>。セレン化 CIGS 膜では Ga が熱拡散しにくいいため、一部が Mo 電極側に残りシングルグレーディッド構造を形成する<sup>24</sup>。蒸着法に比べてプロセスパラメータが少なく膜厚方向の精密制御が難しいが、その課題を解決しながら Solar Frontier 社はセレン化法で CIGS 太陽電池の商業化を実現している<sup>25</sup>。

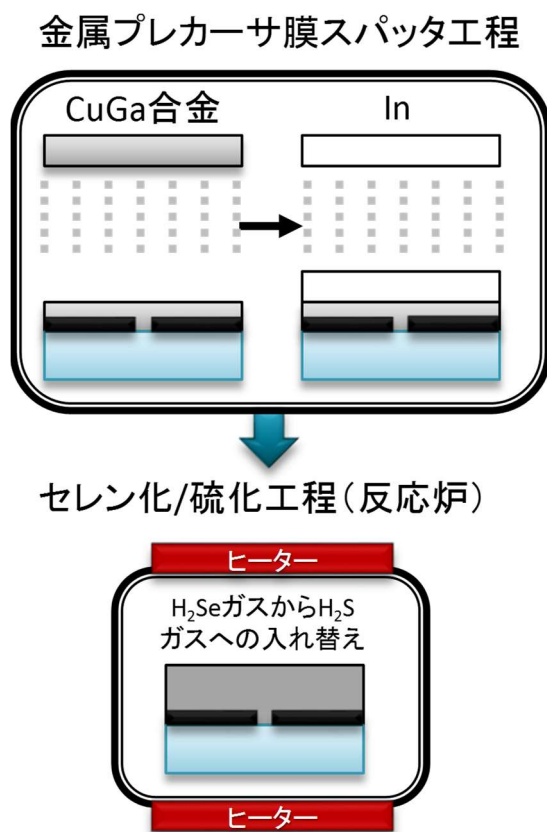


図 5-4 セレン化法の模式図<sup>11</sup>

これら以外の成膜方法として、CIGS 組成（単独 or 酸化物）の微粒子をスクリーン印刷した後にアニールすることで CIGS 薄膜を形成する方法（Nanosolar 社）<sup>26</sup>や、非加熱合成した CIGS 粉末をインク化しスクリーン印刷した後焼結させるメカノケミカル法（龍谷大学）<sup>27</sup>などが提案されている。製造コストの大幅な削減を目的とした塗布型 CIGS の研究も活発になってきている<sup>28</sup>が、効率面での課題は未だ大きい。

## 5. 2 本章の目的

高効率かつ高速生産化を実現させるために、RtoR 高速成膜可能でフレキシブル基板に適するプロセスを見極め、技術課題を明らかにする。また、本検討により得られた成膜プロセスに関する知見を RtoR 装置設計に生かし、早期 RtoR 工程の立ち上げに寄与することを目的とする。

## 5. 3 フレキシブル基板に適した CIGS 高速成膜プロセス

フレキシブル基板は自立するガラス基板と異なり、バッチプロセスにおいては必ず何らかのフレームに固定する必要がある。研究室レベルでは人手で処理できるため大きな課題にはならないが、大面積化・量産化する際には、フレキシブル基板で大量のバッチ処理を行うことは現実的でない。ガラス CIGS 太陽電池で商業化・量産を実現できているセレン化法はセレン化プロセスがバッチ処理であることに加え、セレン化の過程で長時間高温保持することが AAO フレキシブル基板の耐熱性に合致していない。

一方、フレキシブル基板を用いるメリットは RtoR プロセスを適用できる点である。RtoR プロセスは、フレキシブル基板が装置の間を連続的に流れることになるため、製造プロセスのエネルギー・人員・スペース・物流等の大幅コストダウンと高生産性が期待できる<sup>29</sup>。RtoR 蒸着は、長い歴史の中で蒸着テープ<sup>30</sup>やアルミ蒸着フィルムなど<sup>31</sup>数多くの工業生産実績のあるプロセスであり、フレキシブル CIGS においても RtoR 蒸着法での量産が視野に入る。実際、欧米の企業で Global Solar 社<sup>32</sup>、Solarion 社<sup>33</sup>、FLISOM 社<sup>34</sup>などは RtoR での CIGS 蒸着プロセスを立ち上げており、フレキシブル基板には蒸着法が適すると考えられる。

蒸着法を中心に考えた場合、CIGS 結晶成長をさせる上で最も重要となるのが基板温度の制御である。RtoR で 500°C 以上に加熱する接触型ヒーターは世の中になく、非接触型の輻射加熱ヒーターに絞られる。輻射加熱型のヒーターの場合、設定温度を一定にしても基板材質により放射率が異なるため基板表面温度が異なる。また温度測定においても、フレキシブル基板の場合応力や熱変形などによるカールが発生するため、空間に配置された熱電対では正しい温度測定が難しい。そこで、成膜中の基板温度を正確に計測するため、放射温度計でガラス窓越しに基板温度を直接測定した。

## 5. 4 CIGS 高速成膜の効率低下メカニズム解明

3. 3 項で述べた通り、本研究で開発した AAO フレキシブル基板は CIGS 成膜に耐えうる耐熱性を有する。一方で、温度×時間の耐熱制約があるため、可能な限り短時間に成膜することが求められる。3 段階法は高効率な CIGS 太陽電池を得る上では非常に優れた成膜法であるが、研究レベルとはいえ 90 分以上の長い時間をかけて CIGS 膜を形成する方法では量産化を見通せない。

量産化を想定した本検討では、より高速成膜を目指して、3 段階法ではなく Panasonic 社のプロセス<sup>21</sup>を参考に bi-layer 法での CIGS 成膜を検討した。高速生産化を目的として、蒸

着法における CIGS 膜の成膜速度が太陽電池性能にどのような影響を与えるかを調べた。また本検討は、プロセスパラメータをシンプルにするため、Na 添加を要する AAO 基板ではなく SLG 基板を用いて行ったが、当然本プロセスは AAO 基板にも適用可能である。

#### 5. 4. 1 電気特性評価での要因分析

CIGS 成膜速度を  $0.03\mu\text{m}/\text{min.}$  から  $0.10\mu\text{m}/\text{min.}$  へ高速化 (3 倍速) した際の太陽電池セルを作製し電圧-電流特性を調べ、成膜速度に対する変換効率を図 5-5 にプロットした<sup>35</sup>。CIGS 成膜速度を上げることで太陽電池セルとしての変換効率が明らかに低下した。成膜速度を上げたことで CIGS 膜のどの物性が低下したのかを調べた。

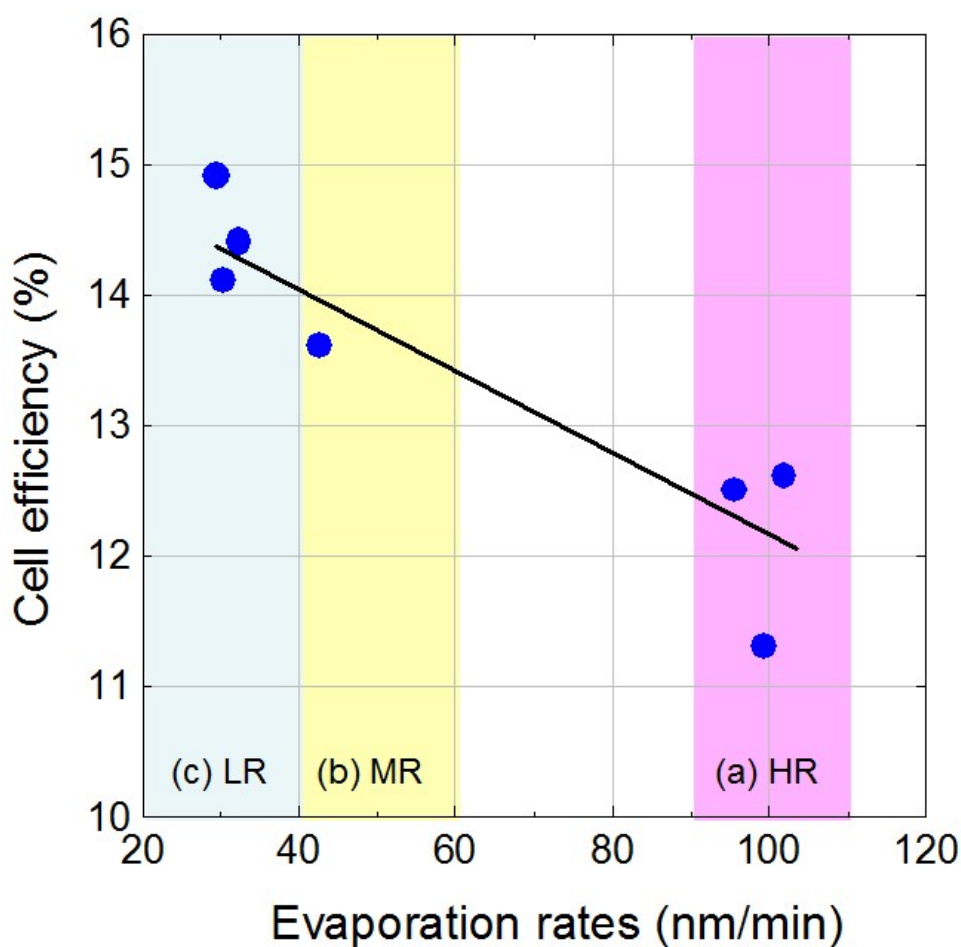


図 5-5 CIGS 太陽電池セル変換効率の成膜速度依存性<sup>35</sup>

ここで、成膜速度違いで便宜上、低速 (約  $30\text{nm}/\text{min.}$  : LR)、中速 (約  $50\text{nm}/\text{min.}$  : MR)、高速 (約  $100\text{nm}/\text{min.}$  : HR) と分類した。



分類された各セルの代表的な太陽電池セルの I-V カーブと特性比較を図 5-6 に示す<sup>35</sup>。

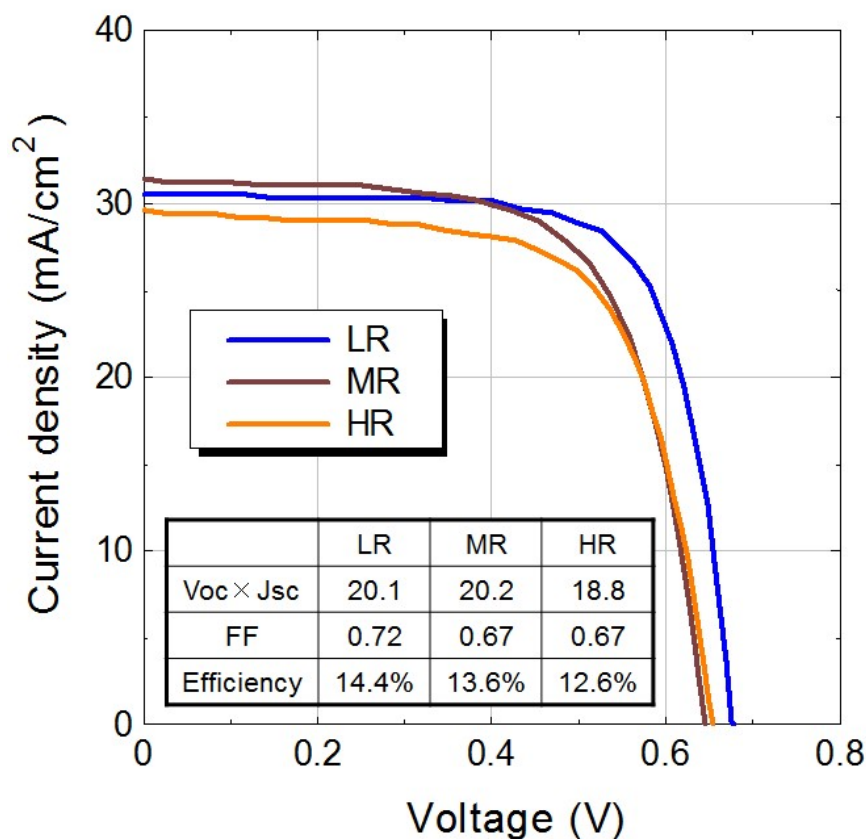


図 5-6 CIGS 成膜速度違い太陽電池セルの I-V カーブ比較<sup>35</sup>

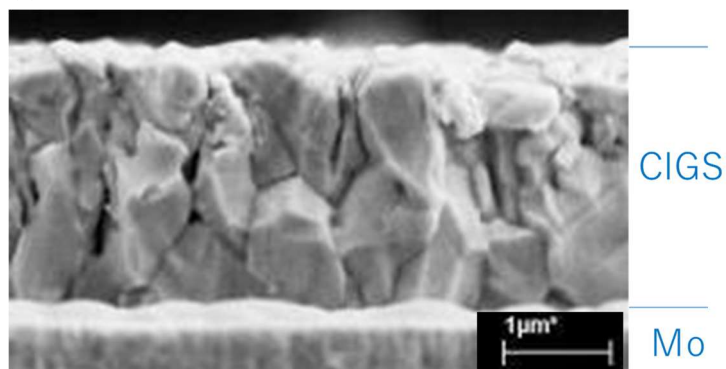
低速で成膜した太陽電池セル (LR セル) は、中速で成膜した太陽電池セル (MR セル) に比べて明らかに Voc と FF が向上したが、図 5-6 中の表から分かる通り、Voc×Jsc のパラメータで比較するとほとんど変化していない。すなわち、MR セルの変換効率低下要因は主に FF でありシャント抵抗 (Rsh) の低下と考えられる<sup>36</sup>。実際 LR セルの Rsh が  $4500\Omega \cdot \text{cm}^2$  なのに対し、MR セルでは  $2668\Omega \cdot \text{cm}^2$  まで低下し、高速で成膜した太陽電池セル (HR セル) ではわずか  $441\Omega \cdot \text{cm}^2$  にまで低下していた。加えて HR セルでは MR セルに比べて、主に Jsc 低下により変換効率が 1.0% 低下していた。Jsc の低下メカニズムとしては、パターンニングによるデッドエリアロス、表面反射ロス、バッファ層の光吸収ロス、CIGS 層に吸収されない長波長ロス、透明導電膜による長波長と短波長の光吸収が挙げられる<sup>37</sup>が、本研究での Jsc 低下は主に CIGS 膜中のキャリア輸送速度の低下が原因と推定される。

シャント抵抗の低下やキャリア輸送速度の低下の要因は一義的に決定されるものでなく複合的な要因の可能性もあるため、結晶性、膜組成、異相解析、元素プロファイルなどの評価解析を行った。

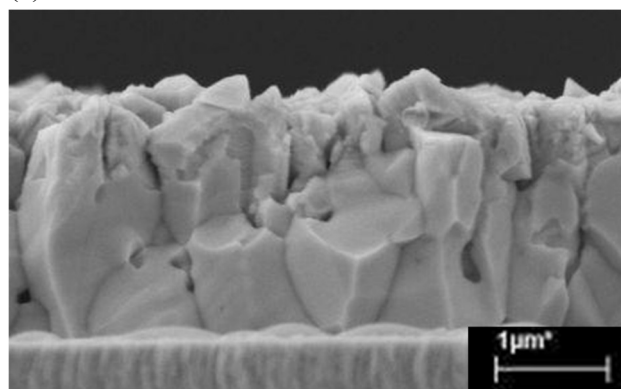
#### 5. 4. 2 CIGS 膜の結晶成長性比較

分類された各セルの CIGS 膜の結晶構造 (断面 SEM 像) を図 5-7 に示す<sup>35</sup>。この断面 SEM 像から、少なくともこの成膜速度領域において CIGS 結晶成長性や CIGS 膜の表面粗さに有意差は見られず、結晶性の差が変換効率低下の直接的な要因とは考えられない。

(a) HR セル



(b) MR セル



(c) LR セル

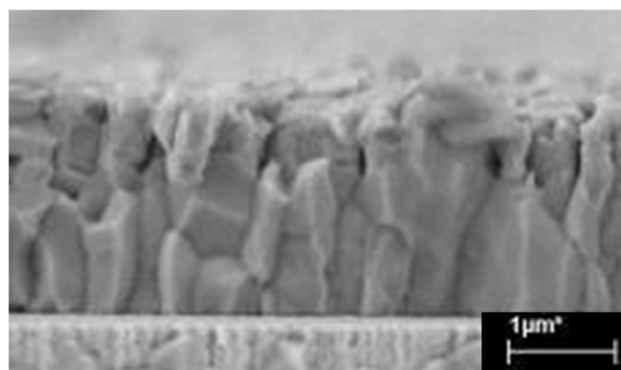


図 5-7 成膜速度違いでの CIGS 結晶成長性比較<sup>35</sup>

### 5. 4. 3 CIGS 膜厚方向の元素拡散評価

一般にシャント抵抗が低い原因としては、Cu/III比が1を超えたCu-rich組成のCIGS膜になっているか、もしくはCu/III比<1 (Cu-poor) は得られているものの限りなく1に近く、低抵抗なCu<sub>2-x</sub>Se膜がCIGS膜中に残存していることが疑われる<sup>38</sup>。CIGS膜組成は、エネルギー分散型X線蛍光測定装置を用い、加速電圧50kV、60mA、スポット径10mmφの条件で測定した。その結果、今回評価に用いたサンプルはすべてCu/III比が0.88~0.89であり、適切なCu/III比組成範囲から逸脱してなかった。

さらに、SIMSデプスプロファイルで各元素の膜厚方向の組成比を求めた(図5-8)<sup>35</sup>。SIMSにより、加速電圧5kV条件でCs<sup>+</sup>イオンを用いてスポットサイズ:60μm角で測定した。LRセルとHRセルに対してCu/III、Ga/IIIを示す。Cu/III、Ga/IIIのいずれも膜厚方向での極端な組成変動はなく、かつ局在化した低抵抗なCu<sub>2-x</sub>Se膜の存在を示すようなCu-rich組成は膜厚方向のどこにも確認できなかった。なお、HRセルの表面側でCu/III比、Ga/III比とも落ち込んでいる傾向を示しているが、この傾向は3段階法セルでもしばしば見られ、少なくとも本結果からCIGS膜中にCu-rich組成の低抵抗膜が残存している、という仮説ではシャント抵抗が低いことを説明できないことが分かった。

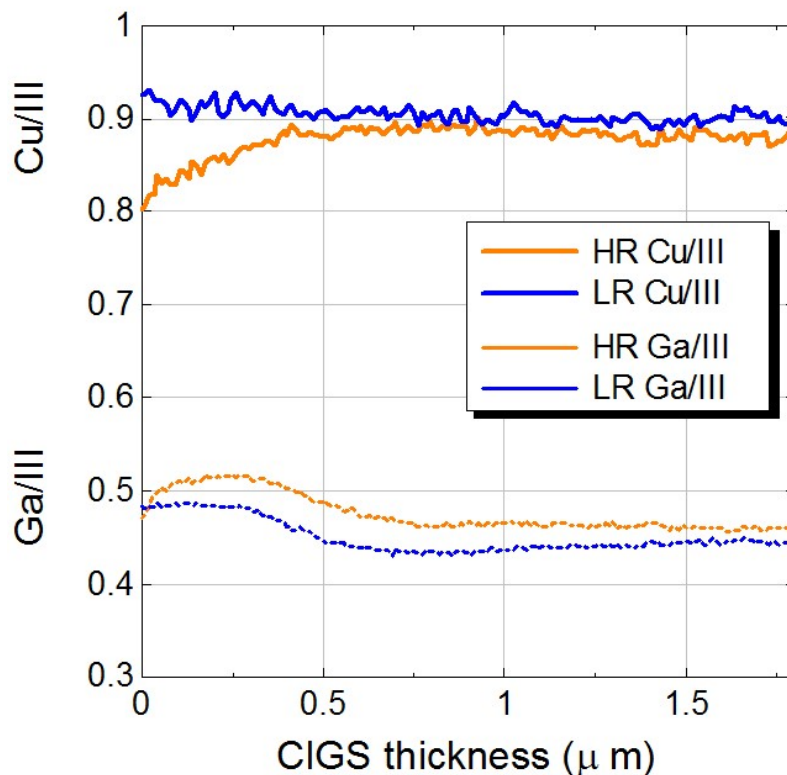


図 5-8 CIGS 蒸着速度違いでの SIMS デプスプロファイル (Cu/III 比、Ga/III 比)<sup>35</sup>

#### 5. 4. 4 CIGS 膜内の相変化解析

特性低下の要因として CIGS 膜内の残存相（異相）の可能性を考え、CIGS 膜の異相解析のため Raman スペクトル測定を行った（図 5-9）<sup>35</sup>。励起波長 532nm、レーザーパワー1.0mW の顕微 Raman 分光装置を用いて Raman スペクトル測定を行った。カルコパイライト  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  のピーク ( $175\text{cm}^{-1}$ ) 以外に、 $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 、 $\text{Cu}_2(\text{In,Ga})_4\text{Se}_7$  などの OVC (Ordered Vacancy Compound) ピーク ( $154\text{cm}^{-1}$ )<sup>39</sup>、 $\text{In}_x\text{Se}$  ピーク ( $219\text{cm}^{-1}$ )<sup>40</sup>、 $\text{Ga}_x\text{Se}$  ピーク ( $240\text{cm}^{-1}$ )<sup>40</sup>、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ピーク ( $259\text{cm}^{-1}$ )<sup>41</sup>をそれぞれ測定した。各ピーク強度はカルコパイライト  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  のピーク強度で規格化した。

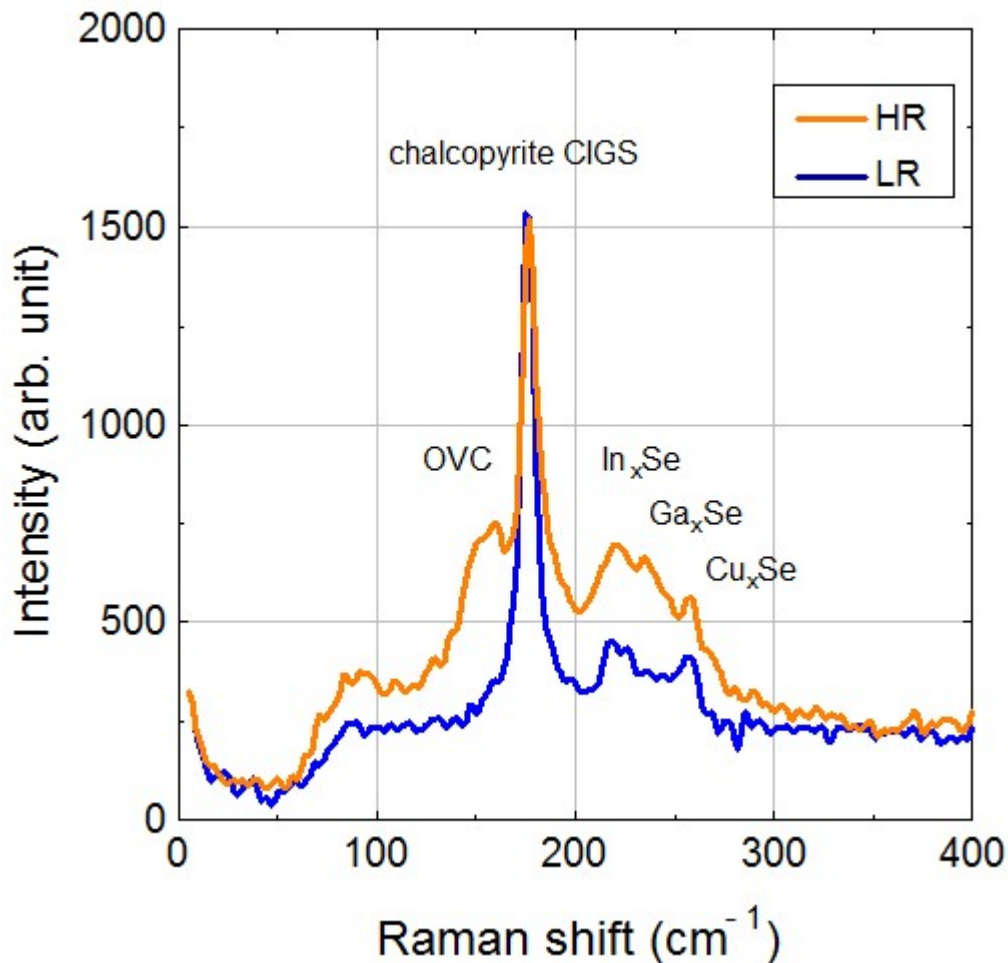


図 5-9 成膜速度違いサンプルの Raman スペクトル<sup>35</sup>

LR セルに比べて、HR セルの方が OVC ピークや他の異相成分のピークが強く見られた。すなわち、SIMS デプスプロファイルでは各元素は膜厚方向に相互拡散できているように見えたが、結晶学的には OVC や  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  等の異相成分が十分に  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  カルコパイライト相に遷移しきれていないことが分かった。顕微 Raman 測定は CIGS 膜の最表面から 80nm 程度の深さまでの情報しか取れないことから、これらの異相は CIGS 最表面に存在している

と言える。つまり  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を含む Cu-rich 組成 CIGS から In、Ga、Se を照射して Cu-poor 組成の CIGS 膜に遷移する過程で、これら異相成分は CIGS 膜のごく最表面に残存していることが示された。これまで、Raman スペクトル測定から  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ピークに着目して CIGS 膜の効率低下が議論されていたことはある<sup>41</sup>が、本結果から Raman 分光法で、OVC、 $\text{In}_x\text{Se}$ 、 $\text{Ga}_x\text{Se}$  のようなカルコパイライト相に遷移しきれていない異相成分の解析が可能と分かった。さらに、これら異相成分の寄与を明確にするために各異相成分のピーク強度とシャント抵抗の相関を調べた (図 5-10)<sup>35</sup>。

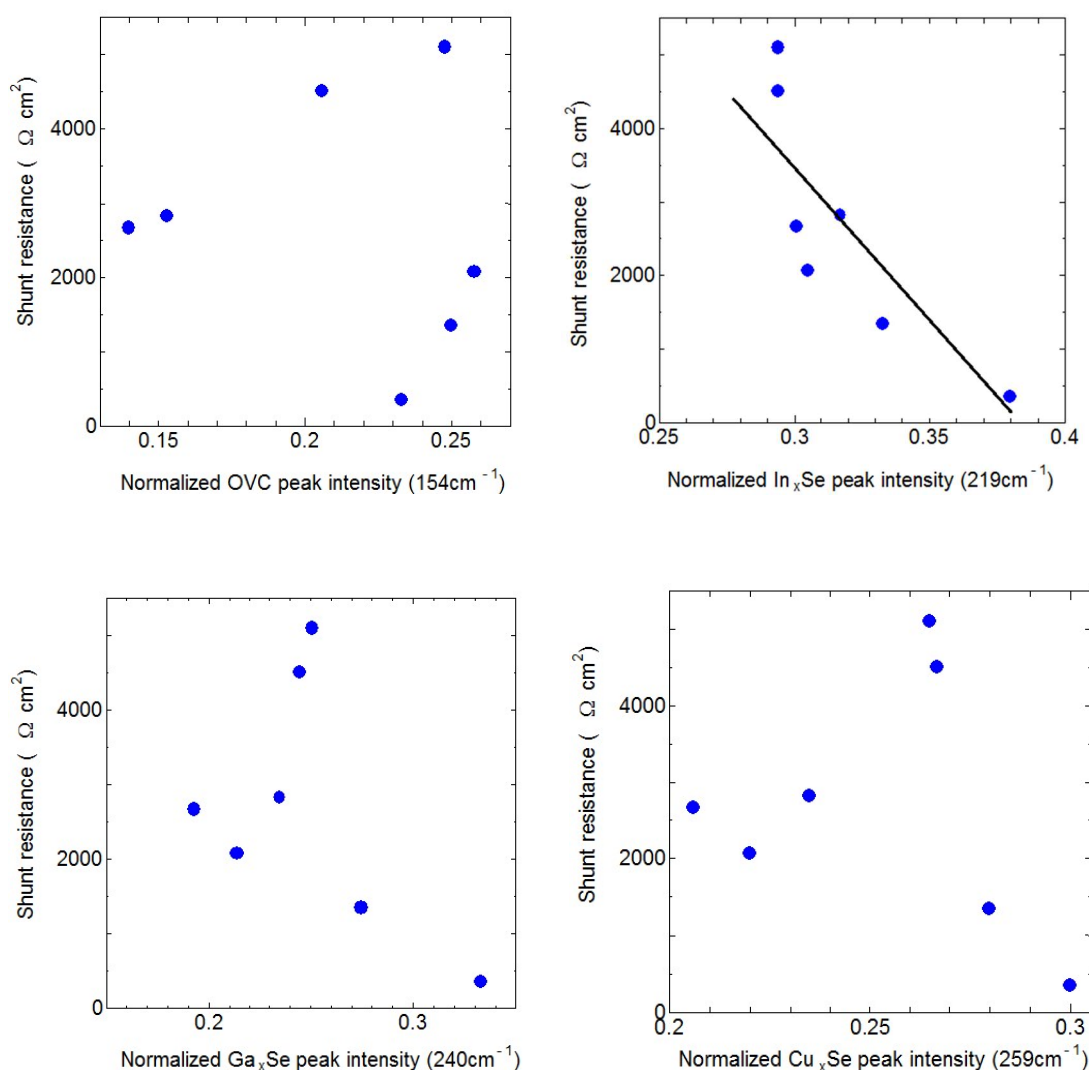


図 5-10 OVC,  $\text{In}_x\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_x\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の各ピーク強度とシャント抵抗との相関<sup>35</sup>

この結果から、シャント抵抗を低下させていたのは OVC、 $\text{Ga}_x\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ではなく、 $\text{In}_x\text{Se}$  残存相であることが分かった。 $\text{In}_x\text{Se}$  ピーク強度が大きいほどシャント抵抗が低くなっており、 $V_{\text{OC}}$  と FF の低下は、 $V_{\text{Cu}}$  を In が置換することで  $\text{In}_{\text{Cu}}$  アンチサイト欠陥が生じて、結果的に  $V_{\text{Cu}}$  の p 型キャリア濃度が不足したと推定される。上記のような考えを別の角度か

ら検討するため、p型キャリア濃度と相関のあるNa分布の評価を行った。

#### 5. 4. 5 CIGS 膜中の Na 分布解析

図 5-11 に、HR セルと LR セルの CIGS 膜中の Na デプスプロファイルを示す<sup>35</sup>。Na デプスプロファイルは SIMS 測定により求めた。リファレンスとして、3 段階法で作製した CIGS 膜 (Ref. 3 段階法セル) も載せて比較した。

LR セルと Ref. 3 段階法セルでは、深さ方向の Na 分布形状が非常によく似た傾向を示した。Mo 側から CIGS 最表面付近まで Na が拡散し、Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する過程では既に Na が Cu-rich 組成 CIGS 膜の最表面に拡散していたと推定される。Cu-poor 組成の  $\text{CuInSe}_2$  では生成エネルギーの低い  $V_{\text{Cu}}$  と  $\text{In}_{\text{Cu}}$  欠陥対ができやすく<sup>42</sup>、それにより化学量論組成比からずれた OVC が存在しやすい一方、 $\text{CuGaSe}_2$  では  $V_{\text{Cu}}$  と  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$  欠陥対はできにくいと言われている。また、Na が  $V_{\text{Cu}}$  を埋めてアンチサイト欠陥である  $\text{In}_{\text{Cu}}$  生成を防ぐ Na 効果が提言されている<sup>43</sup>。

本結果において、Ref. 3 段階法セルや LR セルでは Cu-rich 組成 CIGS から Cu-poor 組成 CIGS へ遷移する段階で十分な Na が供給されていたのに対し、HR セルでは十分な Na が存在していなかったと推定される。この Na 不足によりアンチサイト欠陥生成を抑制できず、シャント抵抗の低下、 $V_{\text{oc}}$ 、FF、ひいては変換効率の低下がもたらされたと考えられる。さらに LR セルに比べて Ref. 3 段階法セルでは、CIGS 最表面の Na 量が約 4 倍多い。CIGS 成膜速度だけでなく、CIGS 成膜法の違いによる Na 供給にも差がある可能性が示唆される。

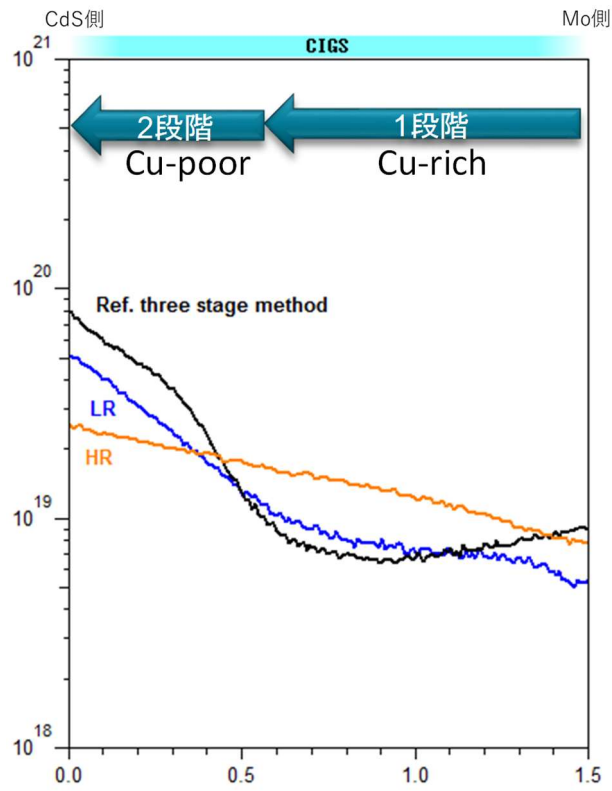


図 5-11 成膜速度違い CIGS 膜中の Na デプスプロファイル<sup>35</sup>

## 5. 5 まとめ

フレキシブル基板に適した CIGS 成膜方法としては、RtoR 蒸着法が好適である。量産を想定した高速生産化のためには、CIGS 膜の成膜速度アップが必須となる。より高速成膜に適した bi-layer 法を用いて 3 倍速での高速成膜に取り組んだ結果、以下のことが分かった。

- 高速成膜での効率低下要因は、シャント抵抗の低下であった。
- CIGS 膜内部で生じる相変化を最も明確に評価できる手法は Raman 分光法であった。同評価手法で CIGS 膜内の異相成分を検出することができ、最も変換効率に影響を及ぼしていた異相が  $\text{In}_x\text{Se}$  相であることが分かった。
- 基板側からの熱拡散を利用した Na 添加法を用いた場合、高速成膜では Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する最終過程前に基板からの Na 拡散量が不足していた。

上記から、高速成膜において高い変換効率を得るためには、Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する過程で蒸着される In、Ga、Se の各元素が十分拡散しカルコパイライト相に遷移させること、および同遷移過程前に十分に Na が供給されることがプロセス上の課題と捉えることができた。

これにより、高速成膜において高効率化させるためには、Cu-rich から Cu-poor に遷移する過程（2 段階目）の成膜プロセスにおいて、 $\text{In}_x\text{Se}$  と  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の反応を積極的に促進させカルコパイライト相に遷移させるプロセス（高温化・低速化・イオン照射など）の導入、または Na を供給することが極めて重要と考えられる。



## 第5章の参考文献

- 1 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.12
- 2 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.64
- 3 和田隆博, 前田毅, CuInSe<sub>2</sub> の化学結合と薄膜作製プロセス, 日本結晶成長学会誌, 36 (4) (2009) 282–299
- 4 A. Rockett, R. Birkmire, CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) R81
- 5 M.A. Contreras, A.M. Gabor, L. Tennant, S. Asher, J. Tuttle, R. Noufi, 16.4% Total-area conversion efficiency thin-film polycrystalline MgF<sub>2</sub>/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo solar cell, *Progress in photovoltaic*, 2 (1994) 287–292
- 6 R. D. Wieting, CIS product introduction: progress and challenges, *Proc. 15<sup>th</sup> NCPV Photovol. Prog. Rev.* (1998) 3
- 7 K. Kushiya, S. Kuriyagawa, T. Kase, M. Tachiyuki, I. Sugiyama, Y. Satoh, M. Satoh, H. Takeshita, The role of Cu(InGa)(SeS)<sub>2</sub> surface layer on a graded band-gap Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell prepared by two-stage method, *Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1996) 989–992
- 8 C.R. Leidholm, G.A. Norsworthy, R. Roe, A. Halani, B.M. Basol, V.K. Kapur, Advances in CIS Devices Fabricated by a Non-Vacuum Technique, *Proc. 15<sup>th</sup> NCPV Photovol. Prog. Rev.* (1998) 103–108
- 9 C. Federic, C. Eberspacher, K. Pauls, J. Serra, J. Zhu, A Non-Vacuum Process for Forming CuInSe<sub>2</sub>, *Proc. 15<sup>th</sup> NCPV Photovol. Prog. Rev.* (1998) 158–163
- 10 中田時夫, CIGS 製膜法とその特長, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.51–52
- 11 榎屋勝巳, セレン化/硫化法による CIS 系薄膜太陽電池モジュールの作製, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.113
- 12 M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells, *Progress in photovoltaic*, 7 (4) (1999) 311–316
- 13 S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, CIGS absorbers and processes, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 18 (2010) 453–466
- 14 N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, T. Wada, Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited by coevaporation with composition monitoring, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) L1141–L1144

- 
- <sup>15</sup> K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C.A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi, S. Niki, In situ diagnostic methods for thin-film fabrication: utilization of heat radiation and light scattering, *Progress in photovoltaic*, 12 (2004) 219–234
- <sup>16</sup> J. Bougnot, S. Duchemin, M. Savelli, Chemical spray pyrolysis of CuInSe<sub>2</sub> thin films, *Solar Cells*, 16 (1986) 221–236
- <sup>17</sup> R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S.K. Deb, Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, 45 (1984) 668
- <sup>18</sup> A.M. Gabor, J.R. Trttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (2) (1994) 198–200
- <sup>19</sup> 小原直樹, 高効率太陽電池用 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の作製に関する研究, 龍谷大学平成 14 年博士論文 (2002) 35
- <sup>20</sup> 平成 14 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書  
太陽光発電技術研究開発 先進太陽電池技術研究開発 「C I S 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 (高品質薄膜製造高速化技術)」
- <sup>21</sup> 根上卓之, 蒸着法による高速製膜技術, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.97–98
- <sup>22</sup> 中田時夫, CIGS 製膜法とその特長, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.52–55
- <sup>23</sup> T. Godecke, T. Haalboom, F. Ernst, Phase Equilibria of Cu-In-Se, *Z. Metallkd*, 91 (2000) 622–634
- <sup>24</sup> H. Sugimoto, Y. Chiba, Y. Kawaguchi, T. Morimoto, T. Yagioka, M. Nagahashi, T. Miyano, S. Kijima, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, K. Kushiya, Progress toward 17% efficiency in large area CIS-based thin-film submodules, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Valencia (2010) 3529–3532
- <sup>25</sup> <http://www.solar-frontier.com/jpn/index.html> (2017/1/24 アクセス)
- <sup>26</sup> Nanosolar white paper, Ultra-Low-Cost Solar Electricity Cells (2009) 1–16
- <sup>27</sup> 平成 18～21 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書  
新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発 スクリーン印刷/焼結法を用いた非真空 C I S 太陽電池の製造技術開発
- <sup>28</sup> 和田隆博, 非真空プロセスによる CIS 太陽電池の作製, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.62–69

- 
- <sup>29</sup> ロール to ロール要素技術と可能性, 情報機構 (2008) 第 1 章
- <sup>30</sup> <http://www.sonymsd.jp/company/product/tape.html> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>31</sup> 情報機構編, ロール to ロール要素技術と可能性～バッチ処理からの脱却と量産化～ (2008) p. 119
- <sup>32</sup> <http://www.globalsolar.com/> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>33</sup> <http://www.solarion.de/main.html> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>34</sup> <http://www.flisom.com/> (2016/9/30 アクセス)
- <sup>35</sup> K. Moriwaki, N. Murakami, T. Sugiyama, T. Ohgoh, Investigation of factors limiting efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells during rapid evaporation process, *Thin Solid Films*, 615 (2016) 69–73
- <sup>36</sup> 磯村雅夫, 本当に基礎から学ぶ太陽電池, 第 2 回薄膜太陽電池セミナー (2010)
- <sup>37</sup> W. Shafarman, L. Stolt, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque, S. Hegedus (eds), Wiley, Chichester UK (2003) Chap. 13
- <sup>38</sup> M. Turcu, O. Pakma, U. Rau, Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 2598–2600
- <sup>39</sup> S. Nomura, S. Ouchi, S. Endo, Raman spectra of ordered vacancy compounds in the Cu-In-Se system, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 1075–1077
- <sup>40</sup> J. Han, L. Ouyang, D. Zhuang, C. Liao, M. Zhao, L. Cha, M. Besland, Raman and XPS studies of CIGS/Mo interfaces under various annealing temperatures, *Mater. Lett.*, 136 (2014) 278–281
- <sup>41</sup> W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, Raman investigations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films with various copper contents, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 867–869
- <sup>42</sup> A. Zunger, S.B. Zhang, S. Wei, Revisiting the defect physics in CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>, *26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1997) 313–318
- <sup>43</sup> M.A. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, R. Noufi, On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF(M=Na, K, Cs) precursor layers, *Proc. 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1997) 359–362

## 第6章 AAO フレキシブル基板上 CIGS モノリシック集積型モジュール

### 6.1 はじめに

CIGS 太陽電池は薄膜型であるためモノリシックな集積化が可能<sup>1</sup>であり、デバイスの高電圧化、高生産性、低コスト化の点で有利である<sup>2,3</sup>。本来 CIGS 太陽電池セルは、図 4-4 に示すように短絡電流密度が  $33\text{mA}/\text{cm}^2$  程度のため、仮に  $1\text{m}^2$  全面で単一セルとなった場合  $330\text{A}$  の大電流となり曲線因子 FF が極端に低下してしまう。そこで、大面積の単セルを分割して直列接続させることで 1セルあたりの電流を減少し、FF の低下を抑制している<sup>4</sup>。図 2-3 に示す CIGS 太陽電池のモノリシック集積型モジュール構造に対し、図 6-1 に工程フローを示す<sup>5</sup>。各成膜工程の間に 3 種のパターニング工程（④P1 スクライブ、⑧P2 スクライブ、⑩P3 スクライブ）を行う。P1 スクライブは Mo 裏面電極の切り分け、P2 スクライブは CdS バッファ層/CIGS 光吸収層の切り分け、P3 スクライブは透明導電膜(TCO)/バッファ層/CIGS 光吸収層の切り分けによって形成される<sup>6</sup>。この方法では、1 枚の基板上に裏面電極層や光吸収層のパターンをつくりこむことによって個々の太陽電池間の接続を行うため、太陽電池表面のグリッド電極や導線が不要となり工程の短縮化・高速生産化および低価格化に繋がる<sup>7</sup>。

SLG 基板上での集積化では、Mo 裏面電極のパターニング (P1) には通常レーザースクライブが使用される。Mo が硬い金属であるため機械的な加工が困難であることと、下地の SLG 基板がレーザーを透過するため基板損傷を最小にできるためである<sup>8</sup>。一方、CIGS 光吸収層が比較的やわらかい材質であること、ZnO 窓層が透明であることから、P2・P3 にはレーザースクライブよりも低価格で高速加工可能なメカニカルスクライブが通常用いられる<sup>9</sup>。

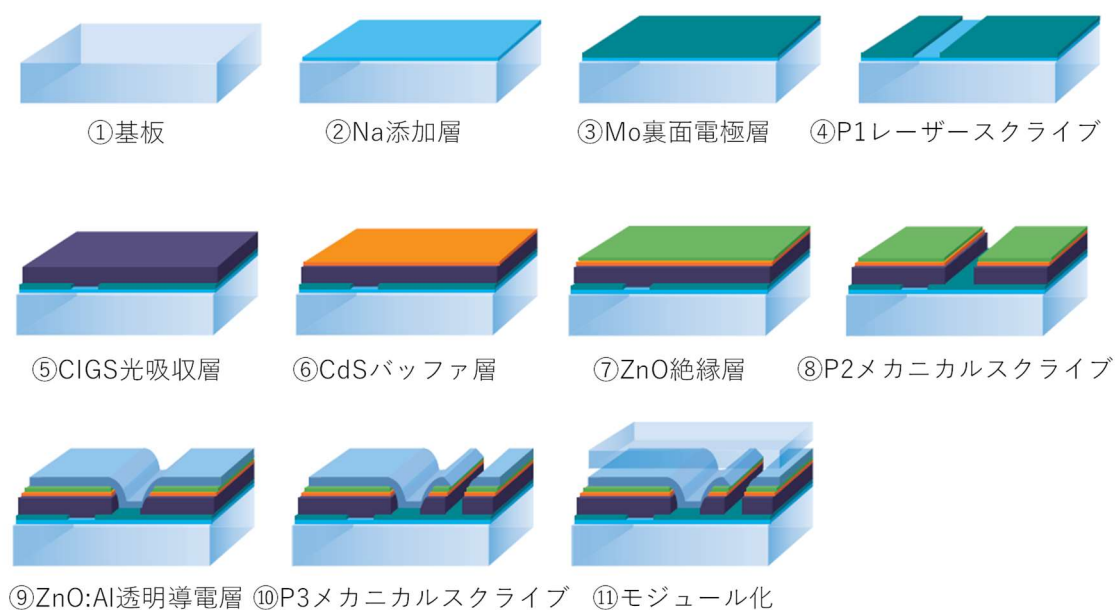


図 6-1 CIGS モノリシック集積型モジュールの工程フロー<sup>5</sup>

図 6-2 にモジュール構造における電子の流れ方を示す<sup>10</sup>。膜厚方向は数  $\mu\text{m}$  厚のため膜厚方向の抵抗ロスは実質関係なく、主な効率損失は TCO の幅方向での電気抵抗ロスである。抵抗ロスを低減するために小面積セルに比べてサブモジュール構造では TCO を厚膜化して解決するが、厚膜化のデメリットは TCO での太陽光吸収によるロスが生じることである。また上記のスクライブされた領域は太陽電池の光電流生成に寄与しない領域（デッドエリア）となり光電流の損失原因となる。

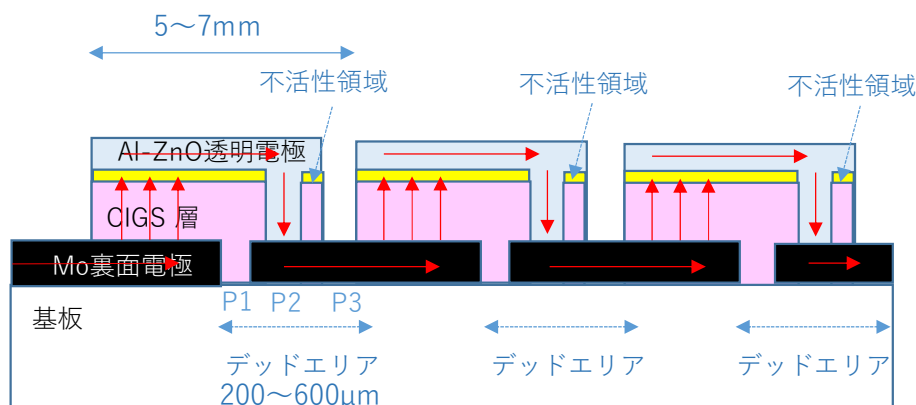


図 6-2 CIGS モジュール構造における電子の流れ方<sup>10</sup>

産総研のグループは小面積セルと大面積モジュールの変換効率の差を比較検討し、上記デッドエリアのロス、TCO の厚膜化によるロスなどを定量化し、集積化による損失分を明らかにし、変換効率の低下は絶対値で 2% 程度と見積もった（図 6-3）<sup>11</sup>。

### 集積化による損失 (loss by integration)

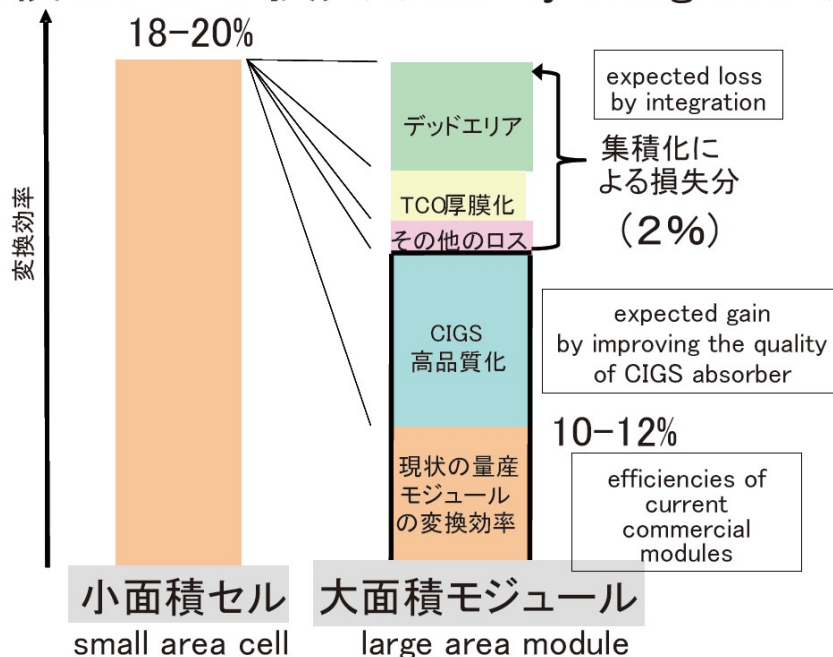


図 6-3 集積化損失を見積もった模式図（産総研）<sup>11</sup>

近年 CIGS の高品質化や集積化の精度向上が進み小面積セルとの変換効率の差はわずか 1.3%まで近づいており<sup>12</sup>、SLG 基板上的集積化プロセスは成熟してきたと言える。

一方で、フレキシブル基板上での CIGS ではモノリシック集積型サブモジュールの研究例はそれほど多くなく<sup>13,14,15,16</sup>、技術の成熟度も高いとは言えない。

フレキシブル基板上 P1 レーザースクライブはこれまでポリイミド(PI)基板上で多く検討されてきた<sup>17</sup>。PI 基板の場合は SLG 基板と同様にレーザーが PI 基板で吸収されないため、基板上的 Mo 膜のみスクライブすることが可能であった。しかし絶縁層付金属基板の場合、絶縁層および金属基板がレーザー光を吸収するため、金属基板上的絶縁層にダメージを与えずに Mo 膜のみ除去するレーザー条件の確立が困難であった。これに対してドイツ ZSW とスイス ETH(現 EMPA)のグループは、フォトリソグラフィ技術を用いた P1 スクライブで絶縁層付金属基板上でのモノリシック集積型サブモジュールを実現した<sup>14</sup>。

メカニカルスクライブの問題点は、基板の表面平滑性による飛び (CIGS 膜残り) と、柔らかい基板に対してスクライブツールがもぐり込み損傷を与えることである<sup>18</sup>。ドイツ ZSW のグループとスイス ETH (現 EMPA) のグループは、PI 基板上と絶縁層付金属基板上において、メカニカルスクライブではなく P2 レーザースクライブとフォトリソグラフィ技術を活用した P3 スクライブの組み合わせを検討した<sup>19</sup>。他のグループでも P2・P3 をレーザー スクライブで行う検討が行われているが、Mo 膜ダメージなく CIGS 膜のみを除去する複雑な P2 スクライブや、ZnO や CIGS の低抵抗化によるショートを引き起こさず ZnO 膜と CIGS 膜のみを除去する難易度の高い P3 スクライブを可能とするには、一般的なナノ秒レーザーではなく高価なピコ秒レーザーが必要である<sup>20,21</sup>。

前述の通り、フォトリソグラフィ技術は工程が非常に長く量産化の際のプロセスコストが高くなる。一方、P2・P3 メカニカルスクライブ代替技術としての特種レーザー スクライブは技術難易度が高いことに加え装置コストも高い。つまり、これらのプロセス開発は、本来の狙いであったモノリシック集積化による高速生産化・低価格化と合致していない。

## 6. 2 本章の目的

AAO フレキシブル基板上に適合する高速・大面積モノリシック集積化プロセスを開発し、フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池サブモジュールで SLG 基板並みの高変換効率を実現可能とする。

## 6. 3 フレキシブル CIGS でのモノリシック集積化

従来の金属基板上の絶縁層に比べて厚膜かつ密着性の高い陽極酸化アルミナ膜を有し、かつ PI 基板に比べて硬質かつ表面平滑性の高い AAO 基板であれば、SLG 基板上で確立した低価格かつ高速モノリシック集積化プロセスを適用できる可能性を提案し開発を行った。

### 6. 3. 1 AAO 基板上での P1 レーザースクライブプロセス開発

本検討で用いた AAO 基板において、フォトリソグラフィ技術とレーザースクライブの可能性を検討したが、圧倒的にプロセスが短く高速生産化に向く P1 レーザースクライブ開発を重点的に行った。Nd : YAG の第 2 高調波レーザー（波長 532nm）を用い、スクライブ幅は 60 $\mu\text{m}$  とした。SLG 基板上と同じ条件でスクライブした光学顕微鏡像を図 6-4 に示す<sup>5</sup>。Mo 膜の除去が不均一で両端にバリが生じている点、基板ダメージを生じている点、Mo クズが飛散している点が課題である。この条件でスクライブ加工した陽極酸化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の絶縁性能評価では、200V の電圧印加時において  $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$  以上の電流リークが見られた。この電流リーク量はモノリシック集積型 CIGS 太陽電池モジュールの変換効率を低下させるレベルであり、いかに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の絶縁性能を保持して Mo 膜のみを除去できる P1 レーザースクライブプロセス開発を行うかが重要と分かった。

本検討では、基板ダメージを与えない範囲にレーザー光強度を低減すると共にレーザービーム形状とフォーカス位置の最適化を行うことで、図 6-5 に示す良好なパターンニング形成を可能とする条件を見出すことができた<sup>5</sup>。P1 レーザースクライブ箇所断面 SEM 像を図 6-6 に示す。レーザーを照射した箇所の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜にダメージなく Mo 膜が十分除去されていることが分かる<sup>22</sup>。これまで P1 レーザースクライブで金属基板上の絶縁膜のダメージなく Mo 膜を除去することが困難だったこと<sup>14</sup> に対して、AAO 基板では比較的広いプロセスマージンを確保できた。この差異について、以下のように考察した。これまで検討されてきたゾルゲル法やプラズマ CVD 法での  $\text{SiO}_x$  膜など<sup>18</sup> の絶縁膜は 3 $\mu\text{m}$  程度と薄く母材が熱伝導率の低い SUS430（熱伝導率：26W/m $\cdot$ K）<sup>23</sup> であったため、レーザースクライブ時に熱が逃げずに絶縁膜にダメージを生じた可能性が考えられる。これに対して、本研究で用いた AAO 基板に採用した陽極酸化法により形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜は 10 $\mu\text{m}$  の厚膜で、かつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の直下は熱伝導率が高い Al（熱伝導率：195W/m $\cdot$ K）<sup>23</sup> であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁層ダメージなく Mo 膜をパターンニングできたと考えた。課題であった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の絶縁性能低下について 200V の電圧印加時の電流リークを評価したところ、 $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$  以下に低減できていることを確認し、変換効率に影響を及ぼさないレベルにまで改善されていることを確認できた<sup>24</sup>。

AAO フレキシブル基板上で直接レーザースクライブが可能であることを実証でき、AAO 基板上モノリシック集積型パターンニングを高速かつ大面積に実現できる可能性を示すことができた。

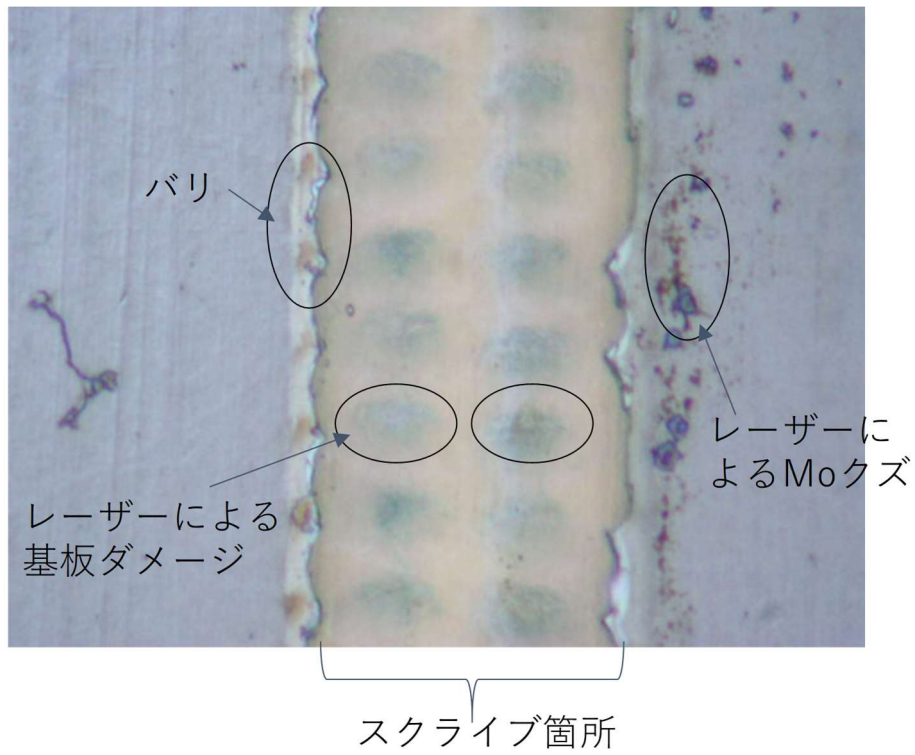


図 6-4 AAO 基板上のレーザースクライブ不良箇所<sup>5</sup>

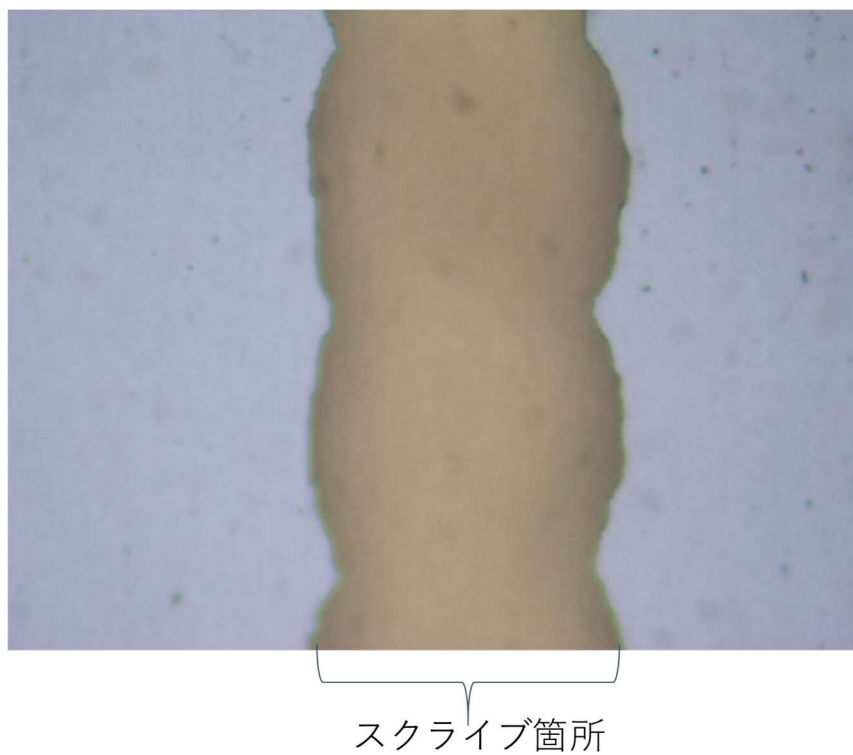


図 6-5 AAO 基板向けに条件を最適化したレーザースクライブ箇所<sup>5</sup>



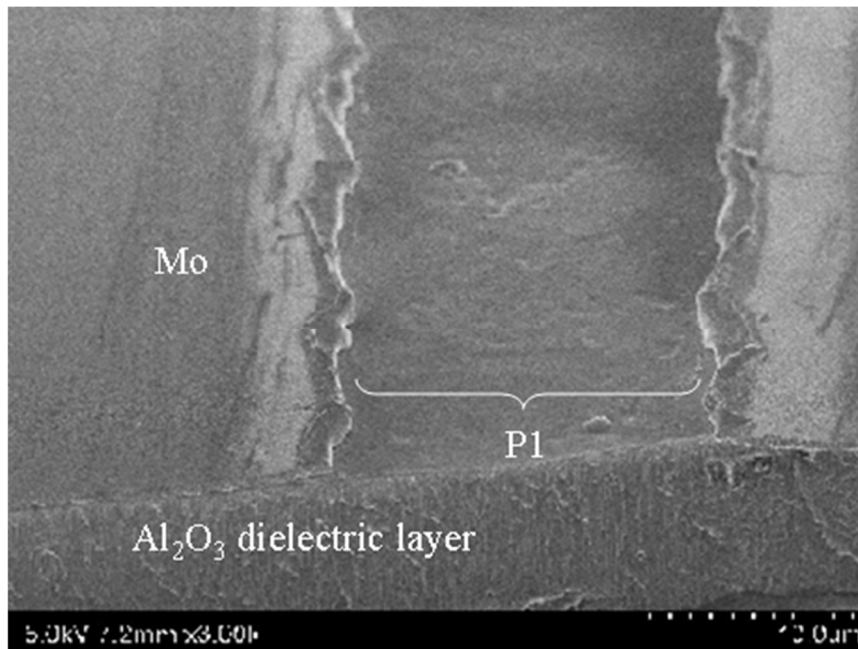


図 6-6 P1 レーザースクライブ箇所断面 SEM 像<sup>22</sup>

しかし、スクライブエッジ部の Mo バリ課題に関しては、レーザー条件の最適化だけでは解決できず、太陽電池特性にバラつきが生じた。Mo 膜厚、CIGS 膜厚、TCO 厚の関係から、少なくともバリ高さを  $0.5\mu\text{m}$  以下にすると太陽電池特性のバラつきを抑制できることが分かった。そこで、簡便かつ生産適性の高い手法としてスクライブ加工後の洗浄工程導入を行い強制的にバリを除去する検討を行った。洗浄はブラシ水洗後エアークナイフ乾燥により行った。図 6-7 に P1 レーザースクライブ直後及び洗浄工程後の光学顕微鏡像を示す<sup>5</sup>。レーザースクライブ後に見られるバリは洗浄を行うことで除去され、かつスクライブ加工による Mo クズや異物が取り除かれている点も歩留まり改善の観点で効果的であり、良好な P1 レーザースクライブを可能とするプロセス開発に目処を付けることができた。

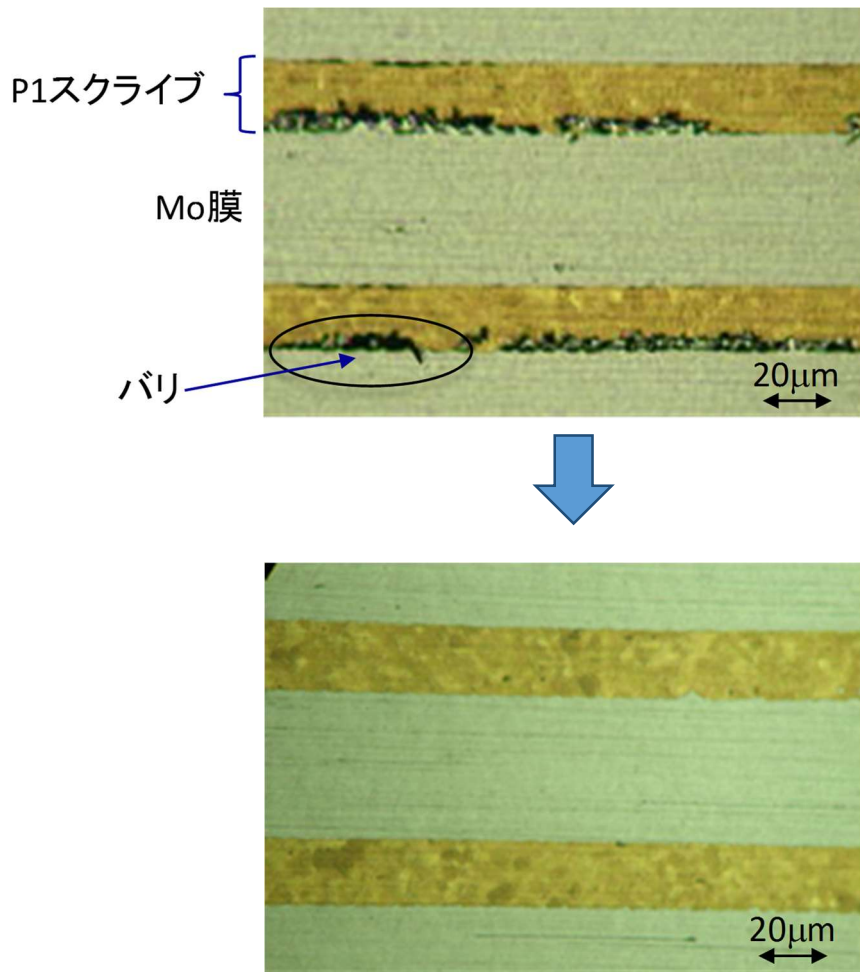


図 6-7 バリに対する洗浄効果（上：レーザースクライブ直後、下：洗浄工程後）<sup>5</sup>

### 6. 3. 2 AAO 基板上での P2・P3 メカニカルスクライブプロセス開発

本検討で用いた AAO 基板は、PI 基板に比べて硬質かつ表面平滑性も高いため、SLG 基板上と同様に安価かつ高速加工可能な P2・P3 メカニカルスクライブのプロセス開発を行った。フレキシブル基板特有の課題として基板の固定方法に工夫が必要だったが、基板高さを一定化させたことで、AAO 基板上でもメカニカルスクライブを可能とした。しかし、SLG 基板上の CIGS と同条件で加工を行ったところ、AAO 基板ではスクライブ初期に CIGS 膜を除去できずスリップする問題が発生した。これは SLG 基板と AAO 基板とで剛性が異なることと、Mo 膜と CIGS 膜の密着性が異なることにより発生したと推察する。一方でスクライブ荷重を上げると Mo 膜まで損傷することが分かったため、スクライブ開始時とその途中でスクライブ条件を変えるようプログラム化したところ、図 6-8 に示す通り良好なパターンニングが得られた<sup>5</sup>。スクライブ条件一定の場合は 2.5mm のスリップが生じているのに対し、スクライブ途中で荷重条件を変えるようプログラム化したことでスリップを 0.3mm にまで抑制でき、安定的に CIGS 膜のみを除去できるプロセスを確立することに成功した<sup>22</sup>。

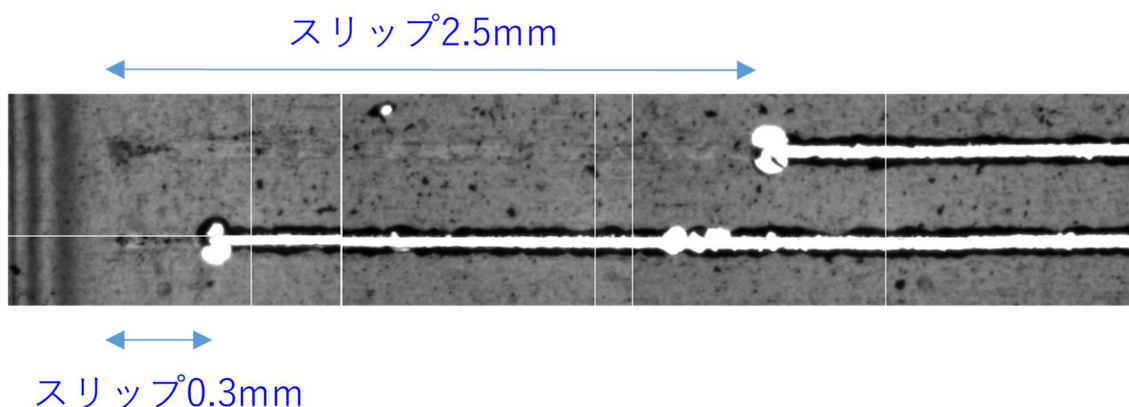


図 6-8 AAO 基板上 CIGS 膜のメカニカルスクライブ箇所<sup>5</sup>  
(上：SLG 基板上同等条件、下：AAO 向け改良プロセス条件)

### 6. 3. 3 EL (Electro Luminescence) 測定<sup>25</sup>によるパターンニング評価

上記 P1・P2・P3 のスクライブプロセス開発により、AAO 基板の上にモノリシック集積型サブモジュールを作製できた。集積プロセスを電氣的に評価するためにEL測定を行った(図6-9)<sup>22</sup>。10cm角サブモジュール構造で、全面で均一なEL発光が得られている。すなわち、16セル直列型のモノリシック集積加工が均一に形成できるプロセス技術を構築できたと言える。



図 6-9 10cm 角サブモジュールの EL 測定<sup>22</sup>

#### 6. 4 まとめ

フレキシブル基板上のパターニング (P1・P2・P3) について、AAO フレキシブル基板向けの開発を行い、高速かつ大面積で安定的にモノリシック集積型サブモジュールを作製できる技術を開発した。これにより、AAO フレキシブル基板を用いて高効率のモノリシック集積型フレキシブル CIGS 太陽電池モジュールを実現できる見通しを得た。

- P1 スクライブ

532nm 波長のレーザーを用いたレーザースクライブを行った。本研究で用いた陽極酸化法により形成された厚さ 10 $\mu$ m の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を有する AAO 基板では、レーザーパワー、ビーム形状、フォーカス位置の最適化により、基板の絶縁膜にダメージを与えることなく Mo 膜の除去が可能であった。

CIGS 特性低下を及ぼす原因が、P1 スクライブ過程で生じるバリであることを突き止め、レーザースクライブ直後に洗浄工程を導入してバリ除去を可能とした。

以上から、直接レーザースクライブで Mo 膜をパターニングできることを実証できた。

- P2・P3 スクライブ

硬質かつ表面平滑性の高い AAO 基板の特性を利用して、SLG 基板上と同様にメカニカルスクライブを活用できた。処理過程でスクライブ荷重を変化させることで、基板ダメージ及びスリップなく CIGS 膜のみを除去できるプロセスを確立した。

上記から、AAO 基板上的モノリシック集積型のパターニングを高速かつ大面積に実現できる可能性を示すことができた。

## 第6章の参考文献

- <sup>1</sup> 電気・電子材料研究会編, 太陽光発電システム構成材料, 工業調査会 (2009) p.18–20
- <sup>2</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20130926/pr20130926.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130926/pr20130926.html)  
(2013/9/26 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>3</sup> 榎屋勝巳, セレン化/硫化法による CIS 系薄膜太陽電池モジュールの作製, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.116
- <sup>4</sup> 中田時夫, CIGS 太陽電池の基礎技術, 日刊工業新聞社 (2010) p.22
- <sup>5</sup> 平成 22~26 年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書 太陽エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム次世代高性能技術の開発 フレキシブル C I G S 太陽電池モジュールの高効率化研究
- <sup>6</sup> T. Dalibor, S. Jost, H. Vogt, R. Brenning, A. Heiß, S. Visbeck, T. Happ, J. Palm, A. Avellán, T. Niesen, F. Karg, Advanced CIGSSe device for module efficiencies above 15%, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia* (2010) 2854–2857
- <sup>7</sup> L. Stolt, The emerging CIGS industry—challenges and opportunities, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.128–129
- <sup>8</sup> 平成 10 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書 太陽光発電システム実用化技術開発 「薄膜太陽電池の製造技術開発 次世代薄膜太陽電池モジュールの製造技術開発 CIS 太陽電池モジュールの製造技術開発 高品質膜の面積化技術開発」
- <sup>9</sup> C. Kuhn, T. Schlenker, D. Walter, C. Neugebauer, G. Singer, D. Manz, T. Wahl, H. Goller, A. Kümmerer, Efficiency gain with inline precision control quality and throughput gain with inline scribe quality monitoring, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia* (2010) 2815–2817
- <sup>10</sup> 仁木栄, CIGS 太陽電池の高効率化技術, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.45–46
- <sup>11</sup> S. Niki, 第 6 回太陽光発電研究センター成果報告会 (2010)
- <sup>12</sup> Y. Kamikawa-Shimizu, H. Komaki, A. Yamada, S. Ishizuka, M. Iioka, H. Higuchi, M. Takano, K. Matsubara, H. Shibata, S. Niki, Highly Efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Submodule Fabricated Using a Three-Stage Process, *Applied Physics Express*, 6 (2013) 112303-1–112303-4
- <sup>13</sup> P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 119 (2013) 287–290

- 
- <sup>14</sup> F. Kessler, D. Rudmann, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 685–695
- <sup>15</sup> P. Reinhard, A. Chirila, P. Blösch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Review of progress towards 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules, *Journal of Photovoltaics*, 3 (2013) 572–580
- <sup>16</sup> Press release (21.10.2009, accessed 12.08.2013),  
(<http://investors.ascentsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=437180>)
- <sup>17</sup> S. Wiedeman, M.E. Beck, R. Butcher, I. Repins, N. Gomez, B. Joshi, R.G. Wendt, J.S. Britt, CIGS module development on flexible substrates, *Proc. 15<sup>th</sup> NCPV Photovol. Prog. Rev.*, Denver (1998) 575–578
- <sup>18</sup> 平成 16 年度～平成 17 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書  
「太陽光発電技術研究開発 先進太陽電池技術研究開発 シリコン結晶系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 C I S 系薄膜太陽電池モジュール製造技術開発 超高効率結晶化合物系太陽電池モジュール製造技術開発」
- <sup>19</sup> F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells, *Thin solid films*, 480–481 (2005) 491–498
- <sup>20</sup> H.P. Huber, C. Hellwig, G. Heise, T. Kuznicki, S. Sarrach, A. Heiss, H. Vogt, J. Palm, Optimization of picosecond laser structuring for CIS solar cells, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Valencia (2010) 3458–3462
- <sup>21</sup> S.C. Schmidt, M. Hüske, Laser pulse length influence on thin-film ablation, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Valencia (2010) 3500–3503
- <sup>22</sup> K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Yuuya, N. Murakami, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically integrated flexible CIGS solar cells and submodules with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric layer, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 112 (2013) 106–111
- <sup>23</sup> [http://www.jssa.gr.jp/contents/about\\_stainless/key\\_properties/comparison/](http://www.jssa.gr.jp/contents/about_stainless/key_properties/comparison/)  
(2016/10/22 アクセス)
- <sup>24</sup> M. Nangu, K. Moriwaki, S. Yuuya, T. Ohgoh, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically Integrated Flexible CIGS module on metal substrate, 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (2011) 14-294
- <sup>25</sup> 冬木隆, エレクトロルミネッセンスによる太陽電池の診断技術-光電変換機能評価から物性解析まで-, 第 2 回薄膜太陽電池セミナー (2010)

## 第7章 フレキシブル CIGS 太陽電池特性

### 7. 1 はじめに

CIGS 太陽電池が各種基板上で作製され、開発が進められてきたことは上述の通りだが、これらは世界各国共通で、主に小面積セル(セルサイズ： $<0.5\text{cm}^2$ )で行われてきた。理由はセル作製条件の変更が容易にでき、かつ評価測定も市販の I-V 評価装置を用いて簡易に行えるためであり、量産ベースの大型製造設備を設置することなく研究室レベルで処方設計を行える点が大きなメリットである。

一方、商業化・量産化を目指す際には、実際のモノリシック集積型太陽電池モジュールを想定した小サイズのモジュール（サブモジュール）が必要であり、集積構造によるロスを抑えたモジュール設計を行う必要がある<sup>1</sup>。

### 7. 2 本章の目的

本章では、フレキシブル基板上で作製した CIGS 太陽電池の小面積セルとサブモジュールについて述べ、高効率化を狙った開発の過程で高変換効率を達成することのできた要因について考察する。

### 7. 3 AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池小面積セルとサブモジュール

本研究で、AAO フレキシブル基板向けに CIGS 太陽電池の作製プロセスを最適化し高効率化を図った。本研究で開発された AAO 基板上的 CIGS 太陽電池セルの構造図<sup>2</sup>と小面積セル写真<sup>3</sup>を図 7-1 に示す。

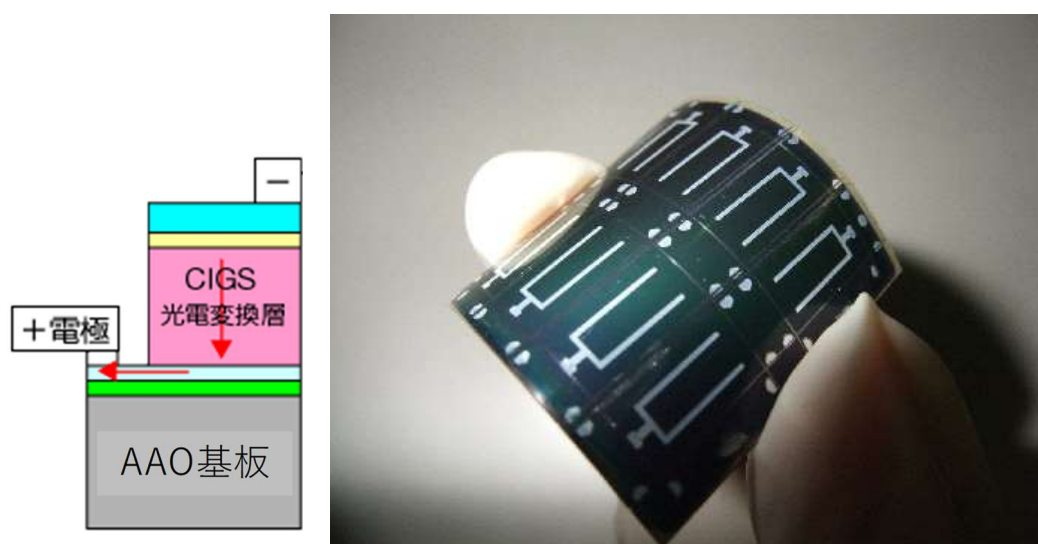


図 7-1 AAO 基板上に作製した CIGS 太陽電池セルの構造図<sup>2</sup>と小面積セル写真<sup>3</sup>



図 7-2 に AAO 基板を用いた CIGS 太陽電池サブモジュールの構造図<sup>2</sup>、図 7-3 に 10cm 角サブモジュール写真<sup>3</sup>を示す。

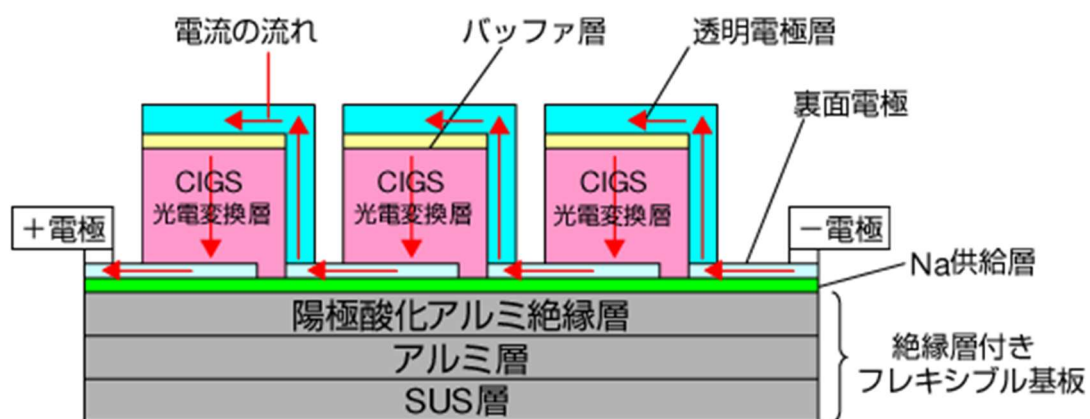


図 7-2 AAO 基板を用いたフレキシブル CIGS 太陽電池サブモジュールの構造図<sup>2</sup>

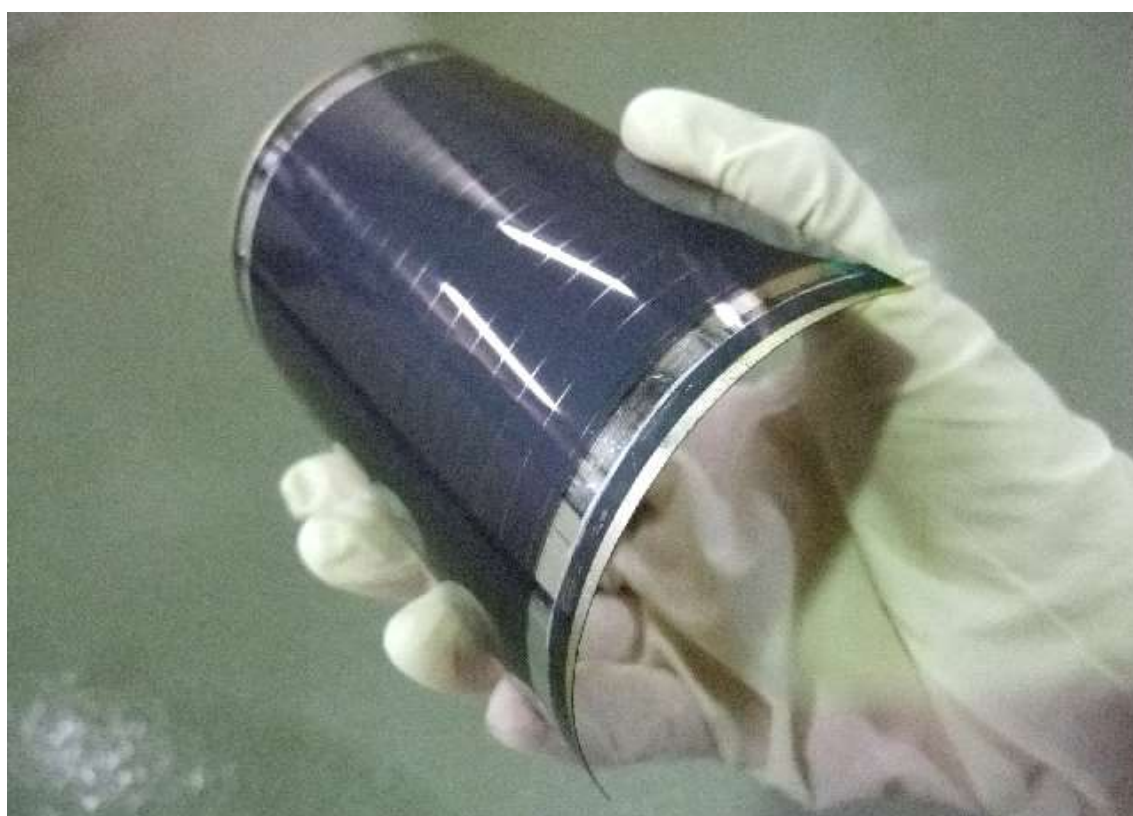


図 7-3 AAO 基板を用いた 10cm 角フレキシブル CIGS 太陽電池サブモジュール写真<sup>3</sup>

### 7. 3. 1 AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池の小面積セル特性

図 7-4 に小面積セルにおける I-V 特性を示す。開放電圧値 ( $V_{oc}$ ) 0.63V、短絡電流値 ( $J_{sc}$ ) 39.0mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 (FF) 0.73、変換効率 18.1%という高効率を得ることができた<sup>4,5</sup>。なお小面積セルの変換効率はセルの上部電極部分を差し引いた受光面積で計算した変換効率 (Active-area Efficiency) であり in-house 測定である。

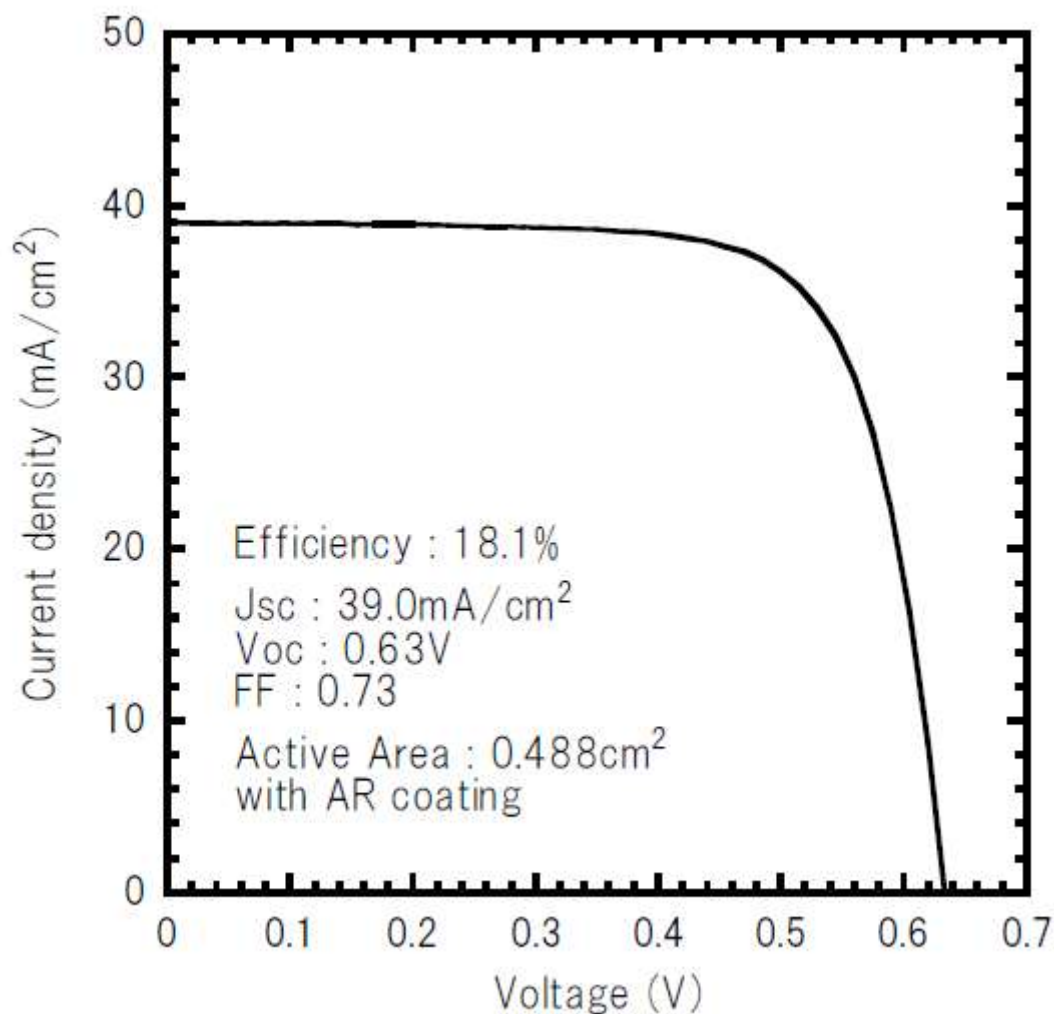


図 7-4 AAO フレキシブル基板上 CIGS 小面積セルの太陽電池特性<sup>4,5</sup>

### 7. 3. 2 AAO フレキシブル基板上モノリシック集積型 CIGS 太陽電池サブモジュール特性

AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池モノリシック集積型サブモジュールの電流-電圧特性を図 7-5 に示す<sup>6</sup>。変換効率 15.9% ( $V_{OC}$ :0.66V/cell、 $J_{SC}$ :33.36mA/cm<sup>2</sup>、FF:0.72、designated area : 69.6cm<sup>2</sup>) が得られた。この変換効率は 2012 年時点でモノリシック集積型フレキシブル CIGS 太陽電池サブモジュールとして、ジルコニア基板を用いた太陽電池と同等で世界最高効率を示した<sup>7,8</sup>。

尚、この測定は産総研にて公式測定<sup>9</sup>して頂いた。変換効率を測定する際には、ある面積の開口部を持ったマスクを用い光が照射される領域を限定して測定した。取り出し電極部分 (+および-) がマスクの影に入り光に照射されていない構成部がある場合の、マスクの開口部により限定された領域の面積が **designated area** となる<sup>10</sup>。

今回示した小面積セルとサブモジュールは、単純に同一バッチ、同一処方のサンプルでないため厳密に比較できないが、小面積セルとサブモジュールの変換効率差が絶対値で 2.2%まで肉薄した。AAO 基板上の集積化プロセスは SLG 基板上に近いレベルに達したと言える。

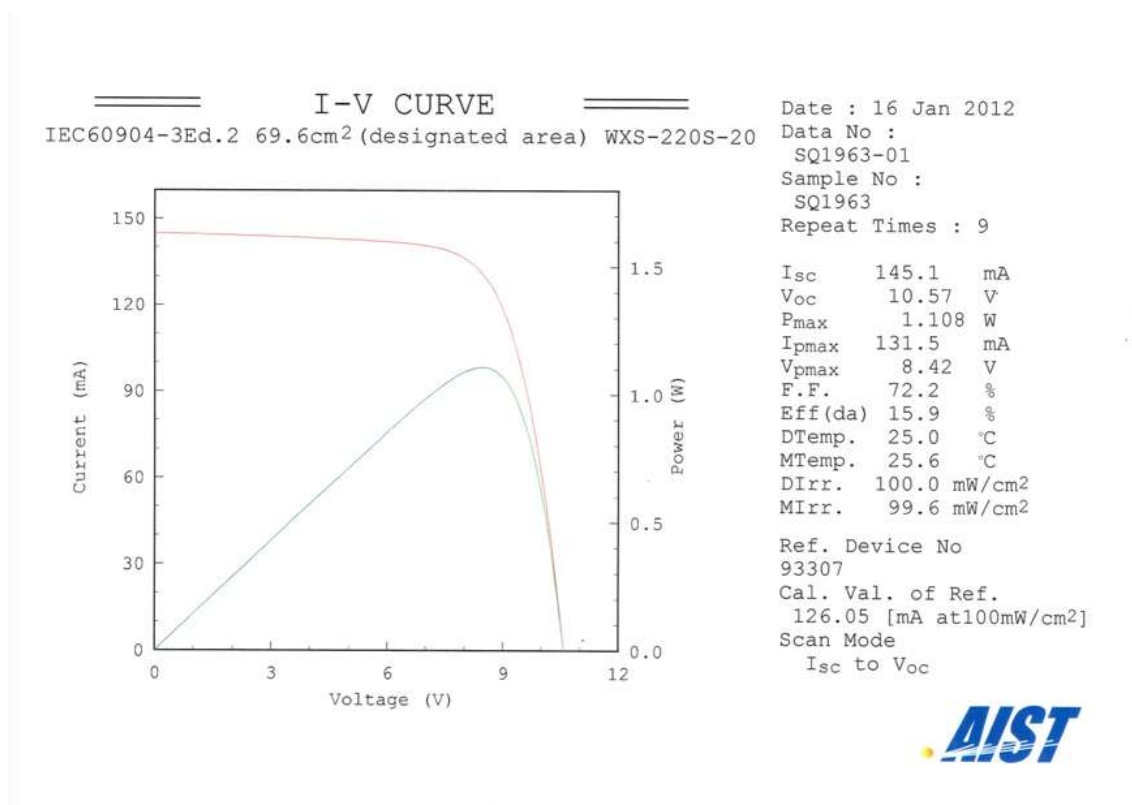


図 7-5 AAO フレキシブル基板上の CIGS モノリシック集積型サブモジュールの太陽電池特性<sup>6</sup>

#### 7. 4 フレキシブル CIGS 太陽電池の変換効率の推移

フレキシブル CIGS 太陽電池の開発は、これまで主に日本、米国、欧州で行われてきた。フレキシブル CIGS 太陽電池のみを対象として図 7-6 に小面積セル、サブモジュールの変換効率の推移を基板種ごとに整理した<sup>11,12,13,14,15</sup>。SLG 基板上 CIGS 太陽電池の変換効率が 1998 年以降ほぼ横ばい（図 2-1）なのに対し、フレキシブル CIGS 太陽電池は右肩上がりですべて効率が向上している。小面積セルでは金属系基板が先行していたが、ここ最近では PI 基板上でも著しく効率が向上し、金属系基板以上の高効率を得られるようになってきている。一方サブモジュールでは、ZrO<sub>2</sub> 基板、AAO 基板、最近では PI 基板での効率向上が著しい。AAO 基板を用いたフレキシブル CIGS は、後発ではあるが変換効率で世界トップレベルに迫っていることがわかる。

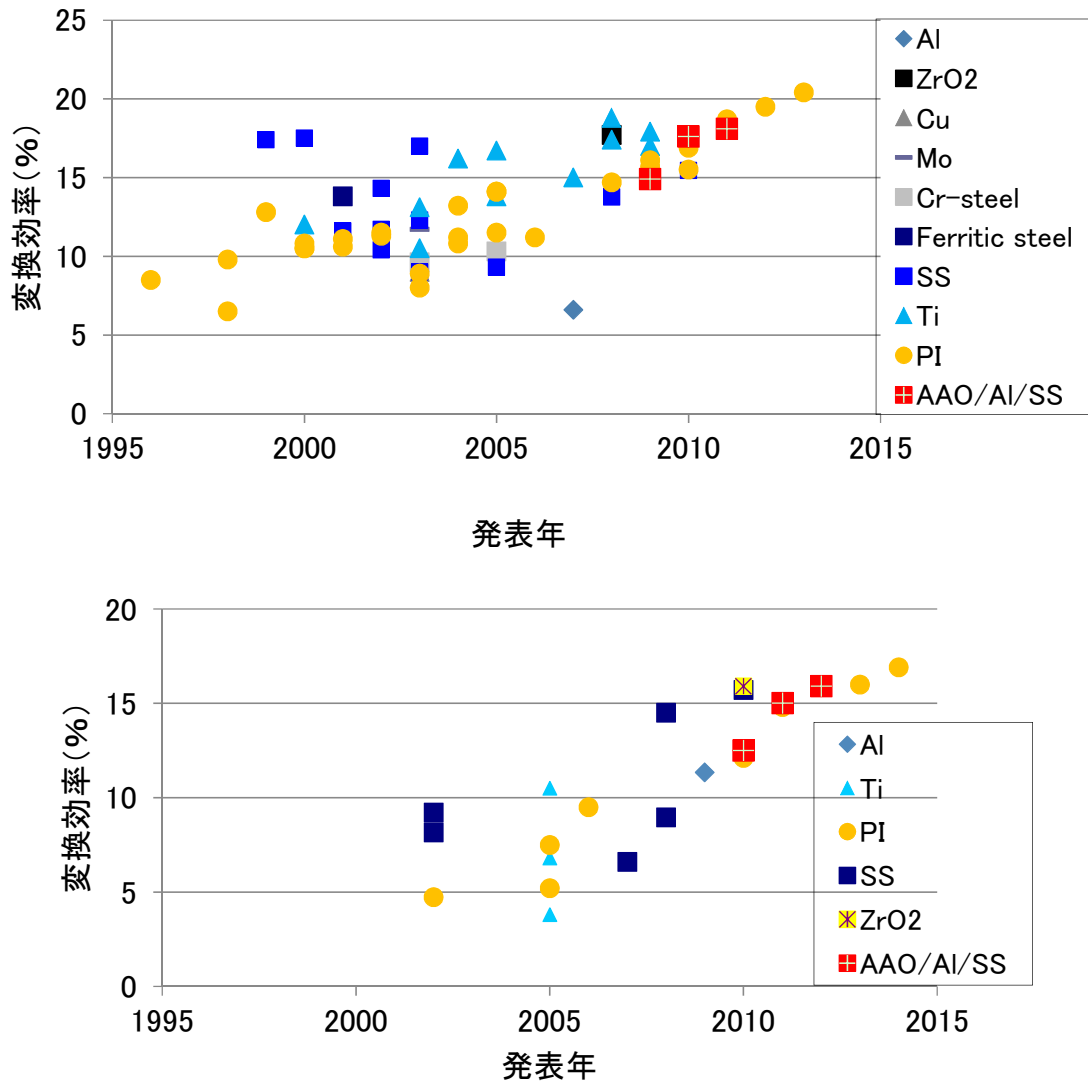


図 7-6 フレキシブル CIGS 太陽電池セル(上)、モジュール(下)の変換効率推移<sup>11,12,13,14,15</sup>

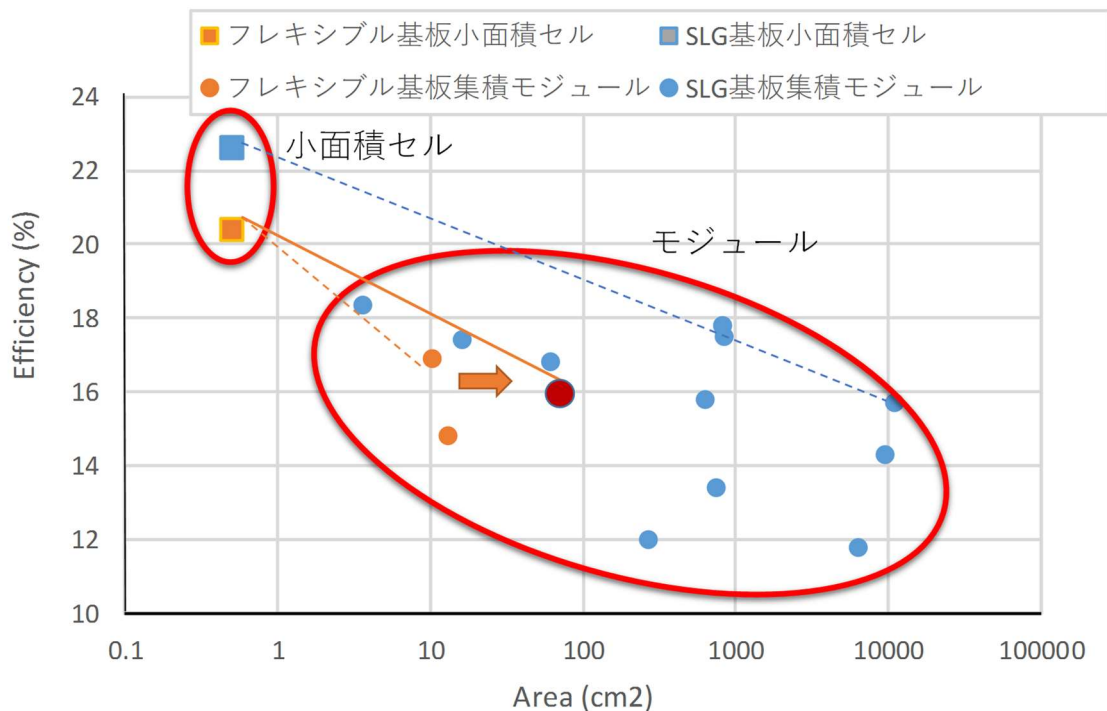


図 7-7 SLG 基板上、フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池変換効率の面積依存性<sup>8,11</sup>  
(本研究のサブモジュールデータを追記)

本研究で得られたサブモジュールの変換効率を図 1-4 に追加プロットした (図 7-7)<sup>8,11</sup>。量産化可能なロール基板を用いて大面積化したモノリシック集積サブモジュールにおいて、高効率化が確認できた。

### 7. 5 まとめ

本研究で作製した AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池の小面積セルとサブモジュールについて太陽電池特性をまとめた。

構成	変換効率 $\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF
● 小面積セル	18.1%(w/AR)	0.63	39.0	0.73
● サブモジュール	15.9%(w/AR)	0.66	33.4	0.72

AAO フレキシブル基板上に作製した小面積セルおよびモノリシック集積型サブモジュールは、いずれも反射防止膜付与したサンプル (w/AR と表記) であり、2012 年当時世界最高レベルの変換効率である。

## 第7章の参考文献

- <sup>1</sup> 仁木栄, CIS 太陽電池の高効率化技術, CIGS 薄膜太陽電池の最新技術, 中田時夫監修, シーエムシー出版 (2016) p.45–47
- <sup>2</sup> [http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr\\_0520.html](http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0520.html) (2011/6/20 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>3</sup> K. Moriwaki, M. Nangu, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, New-structured metal foil substrates with dielectric layer for monolithically integrated flexible CIGS submodules, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2010) 2858–2861
- <sup>4</sup> M. Nomoto, T. Ohgoh, K. Moriwaki, N. Murakami, S. Yuuya, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically integrated CIGS sub-modules on stainless steel substrates with insulating layers, *21<sup>st</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (2011) 2B-3O-03
- <sup>5</sup> N. Murakami, K. Moriwaki, M. Nangu, T. Ohgoh, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, Monolithically integrated CIGS submodules fabricated on new-structured flexible substrates, *Proc. 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011) 001310–001313
- <sup>6</sup> K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Yuuya, N. Murakami, S. Ishizuka, S. Niki, Monolithically integrated flexible CIGS solar cells and submodules with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric layer, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 112 (2013) 106–111
- <sup>7</sup> S. Ishizuka, T. Yoshiyama, K. Mizukoshi, A. Yamada, S. Niki, Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell submodules, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 94 (2010) 2052–2056
- <sup>8</sup> P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 119 (2013) 287–290
- <sup>9</sup> 菱川善博, CIS 太陽電池性能評価技術, 化合物薄膜太陽電池の最新技術, 和田隆博監修, シーエムシー出版 (2013) p.121
- <sup>10</sup> [http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20130926/pr20130926.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130926/pr20130926.html) (2013/9/26 掲載、2016/9/30 アクセス)
- <sup>11</sup> F. Kessler, D. Rudmann, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (2004) 685–695
- <sup>12</sup> K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application, *Thin Solid Films*, 511–512 (2006) 613–622
- <sup>13</sup> S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, CIGS absorbers and processes, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 18 (2010) 453–466

---

<sup>14</sup> P. Reinhard, A. Chirila, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A.N. Tiwari, High efficiency flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *IEEE J-PV*, 3 (2013) 572–580

<sup>15</sup> P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based photovoltaics, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 119 (2013) 287–290

## 第8章 結論

本研究は、再生可能エネルギーの中でも無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーをより積極的に活用することに焦点をあて、結晶シリコン太陽電池、SLG 基板上 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 太陽電池に留まらず広く太陽電池を普及させる手段として、より設置の自由度の高いフレキシブル太陽電池を提案するものである。これまでフレキシブル太陽電池が普及しなかった理由は、市場に普及しているリジッド型太陽電池に比べてその採算性の低さが主要因と考えられ、これを解決することが急務であった。すなわち軽量・フレキシブル・低価格でありながら、いかに「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」という量産を想定した高性能化をすべて実現できるか、に焦点を当てて本研究に取り組んだ。

本研究では、(1)「高効率化」「大面積集積化」「高速生産化」を可能とする新規フレキシブル基板として金属セラミックス複合基板 (AAO 基板 : Anodic Aluminum Oxides) を開発、(2)「大面積化」「高速生産化」可能な Na 添加技術を開発し AAO フレキシブル基板上で「高効率化」を実現、(3)「高速生産化」のため蒸着 CIGS 高速成膜における効率低下メカニズムを解明し「高効率化」のためのプロセス設計指針を示し、(4)「高速」「大面積集積」プロセスを開発した。

以上から、フレキシブル CIGS 太陽電池の量産化に向けた高性能化において、主要な要素技術を確立できた。さらに、大面積集積モジュールでの高効率を達成し、高性能フレキシブル CIGS 太陽電池が実現可能であることを実証した。

以下、本研究で得られた知見をまとめる。(後述の図 8-1 参照)

### 1. 新規フレキシブル基板開発 : CIGS 適性検討

新たに開発した金属セラミックス複合基板 (AAO 基板)は、工業生産されロール形態で供給可能な Al/SUS 金属箔に、量産実績のある陽極酸化技術を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁膜を高速に付与した構造で「大面積 RtoR」可能な基板である。基板全体の構造物性は SUS430 母材に従った金属箔の特徴と最表面に形成された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が有する絶縁セラミックスの特徴を合わせ持つ複合基板で、0.5 kg/m<sup>2</sup> 以下の比重の軽量性を有している。この AAO 基板が「高効率化」と「大面積モノリシック集積化」を実現できるか CIGS 適性を検討したところ、以下の要求特性をすべて満たせることを実証し、量産化を想定したフレキシブル CIGS 太陽電池の高性能化検討に適した基板であると結論づけた。

- 高温プロセス耐性 : CIGS 成膜温度である 500°C 以上でも十分な耐熱性と低熱膨張係数を有し、フレキシブル基板上で高品質多結晶膜を形成した CIGS 太陽電池を作製できた。
- 不純物拡散抑制 : CIGS 成膜温度 (580°C) で基板から Fe 拡散を抑制し、AAO 基板上 CIGS 太陽電池で不純物起因の特性低下が無いことを確認した。
- 絶縁性 : 200V での絶縁破壊確率 10<sup>-7</sup> %以下 (1m<sup>2</sup>あたり) と大面積でも十分な絶縁



性能は、モノリシック集積化工程（P1 レーザースクライブ）後も低下なかった。

- 表面平滑性:CIGS 結晶性に影響なくスクライブ加工にも問題ない表面平滑性だった。
- 高速生産化適性：量産実績があり大面積かつ高速絶縁膜形成可能な陽極酸化技術を適用し、大面積ロール形態で作製できた。

## 2. AAO フレキシブル基板への Na 添加技術

新規開発の AAO 基板に対して、「大面積」制御に適した RF マグネトロンスパッタ法を用いてアルカリ金属添加を検討し SLG 基板上同等の高品質多結晶 CIGS 膜を形成でき「高変換効率」を可能とした。さらに、Na 拡散制御技術を確立し、アルカリ含有層の薄層化に寄与でき「高速生産化」を可能とした。

- アルカリ含有層 (AC 層) の膜厚制御により、CIGS 膜中への Na 供給量を制御できた。AAO 基板上での最適 AC 層膜厚は 300nm であった。
- AC 層に含まれる Na は CIGS 中だけでなく AAO 基板側にも拡散していることを初めて見出し、AAO 基板と AC 層の間にアルカリブロック層 (AB 層) を導入した。
- アルカリブロック効果は AB 層材質に依存し、金属膜 (Ti) >窒化膜 (TiN) >酸化膜 (TiO<sub>2</sub>) の順であった。AB 層を導入することで、AC 層からの Na 拡散を一方に制御でき、AAO 基板側への Na 拡散を抑制することで効果的に CIGS 膜へ Na を供給できることに成功し、最適 AC 層膜厚の薄層化ができた。

## 3. CIGS 高速成膜の効率低下メカニズムの解明

フレキシブル基板上 RtoR 蒸着法での高速成膜化による生産性向上のために、CIGS 高速成膜による効率低下メカニズムを解明した。

- 高速成膜での効率低下要因はシャント抵抗の低下であった。
- CIGS 膜内部で生じる相変化を最も明確に評価できる手法は Raman 分光法であった。同評価手法で CIGS 膜内の異相成分を検出することができ、最も変換効率に影響を及ぼしていた異相が In<sub>x</sub>Se 相であることが分かった。
- 基板側からの熱拡散を利用した Na 添加法を用いた場合、高速成膜では Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する最終過程前に基板からの Na 拡散量が不足していた。
- 高速成膜において高い変換効率を得るためには、Cu-rich 組成から Cu-poor 組成に遷移する過程において、In<sub>x</sub>Se と Cu<sub>2-x</sub>Se の反応を積極的に促進させカルコパイライト相に遷移させるプロセス (高温化・低速化・イオン照射など) の導入、または Na を供給することが極めて重要であることを示した。

## 4. AAO フレキシブル基板上 CIGS 太陽電池のモノリシック集積化

これまで困難とされてきた絶縁層付金属系フレキシブル基板上のモノリシック集積化パターンニング (P1・P2・P3) について、AAO 基板向け開発を行い、「大面積」かつ「高速」

にモノリシック集積型サブモジュールを作製できる技術を開発した。

- P1 スクライブについて、532nm 波長のレーザーを用いたレーザースクライブを行った。レーザーパワー、ビーム形状、フォーカス位置の最適化により、AAO 基板の絶縁膜にダメージを与えることなく Mo 膜の除去が可能であった。P1 スクライブ過程で生じるバリが特性低下を引き起こすことを突き止め、レーザースクライブ直後に洗浄工程を導入してバリ除去を可能とした。
- P2・P3 スクライブについて、硬質かつ表面平滑性の高い AAO 基板の特性を利用して、SLG 基板上と同様に高速メカニカルスクライブを活用できた。処理過程でスクライブ荷重を変化させることで、基板ダメージ及びスリップなく CIGS 膜のみを除去できるプロセスを確立した。

上記の知見を踏まえて作製した AAO 基板上フレキシブル CIGS 太陽電池は、小面積セルの変換効率:18.1%(開放電圧  $V_{oc}=0.63V$ , 短絡電流密度  $J_{sc}=39.0mA/cm^2$ , 曲線因子  $FF=0.73$ )、モノリシック集積型サブモジュールの変換効率:15.9%(開放電圧  $V_{oc}=0.66V/cell$ , 短絡電流密度  $J_{sc}=33.4mA/cm^2$ , 曲線因子  $FF=0.72$ ) を達成し、RtoR プロセスで生産されたフレキシブル基板を用いた軽量フレキシブル CIGS 太陽電池で、SLG 基板上 CIGS 太陽電池の市販品レベルの高効率化を達成し、高性能フレキシブル CIGS 太陽電池が可能であることを実証した。

今後、フレキシブル CIGS 太陽電池の量産化を進める上では、RtoR 装置・プロセス開発が鍵である。フレキシブル基板で量産化するメリットは、RtoR プロセスを適用できる点である。RtoR プロセスではフレキシブル基板が装置の間を連続的に流れることになるため、製造プロセスのエネルギー・人員・スペース・物流等の大幅コストダウンと高生産性が期待できる。しかしながら、RtoR プロセスを産業化に結び付けることはそれほど簡単ではない。成膜プロセスだけでなく、フレキシブル基板のハンドリングに伴うシワ・カール・脱ガス・前処理など RtoR プロセスを用いた製造技術面での課題を見極め、装置・プロセスの両面から課題を解決していくことが重要となる。加えて CIGS 蒸着以降の工程における大面積 RtoR 装置プロセス技術開発を進め、さらなる高効率化と大面積化でコスト競争力のある商品づくりに発展・進化させていくことが、このフレキシブル CIGS 太陽電池普及のカギを握ると考えている。

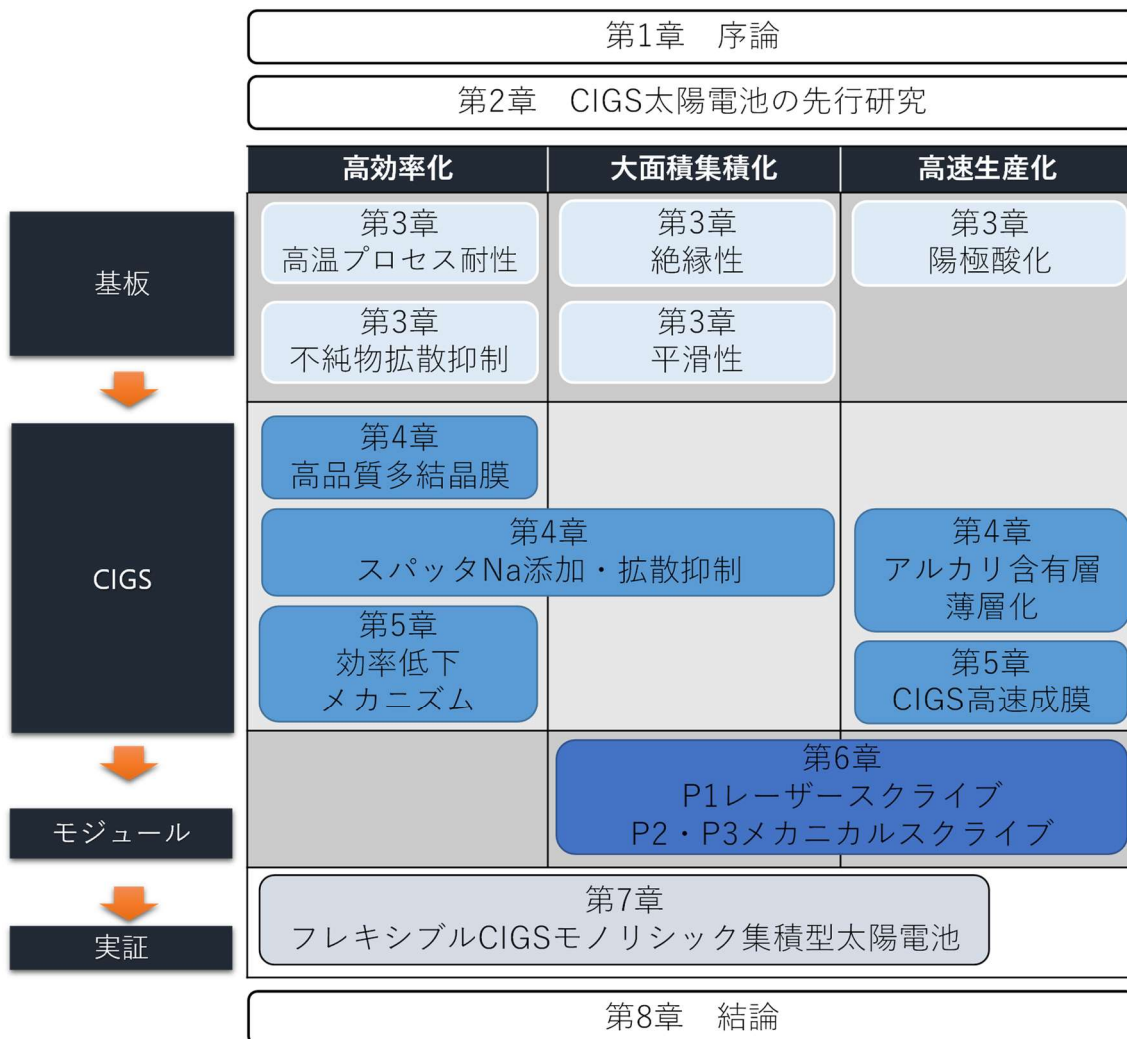


図 8-1 本研究の構成と成果

## 付録

### 1. 公刊論文

- 1) N. Murakami, K. Moriwaki, M. Nangu, T. Ohgoh, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, MONOLITHICALLY INTEGRATED CIGS SUB-MODULES FABRICATED ON NEW-STRUCTURED FLEXIBLE SUBSTRATES, *Proceedings of the 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011) 001310–001313
- 2) K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Yuuya, N. Murakami, T. Ohgoh, K. Yamane, S. Ishizuka, and S. Niki, Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and submodules using newly developed structure metal foil substrate with a dielectric layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112 (2013) 106–111
- 3) K. Moriwaki, M. Nomoto, S. Ishizuka, A. Mukai, K. Sato, H. Kobayashi, and S. Niki, Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffusion into Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> absorber on flexible solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133 (2015) 21–25
- 4) K. Moriwaki, N. Murakami, T. Sugiyama, and T. Ohgoh, Investigation of factors limiting efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells during rapid evaporation process, *Thin Solid Films*, 615 (2016) 69–73

### 2. 国際会議プロシーディング

- 1) M. Nangu, K. Moriwaki, S. Yuuya, S. Ishizuka, and S. Niki, FLEXIBLE CIGS SUB-MODULE USING NOVEL METAL FOIL SUBSTRATE WITH INSULATING LAYER, *Renewable Energy 2010 Proceedings*, P-Pv-58
- 2) K. Moriwaki, M. Nangu, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, NEW-STRUCTURED METAL FOIL SUBSTRATES WITH INSULATING LAYER FOR MONOLITHICALLY INTEGRATED FLEXIBLE CIGS SUB-MODULES, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2010) 2858–2861
- 3) N. Murakami, K. Moriwaki, M. Nangu, T. Ohgoh, S. Yuuya, S. Ishizuka and S. Niki, MONOLITHICALLY INTEGRATED CIGS SUB-MODULES FABRICATED ON NEW-STRUCTURED FLEXIBLE SUBSTRATES, *Proceedings of the 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011) 001310–001313
- 4) M. Nomoto, T. Ohgoh, K. Moriwaki, N. Murakami, S. Yuuya, S. Ishizuka, S. Niki, MONOLITHICALLY INTEGRATED CIGS SUB-MODULES ON STAINLESS STEEL SUBSTRATES WITH INSULATING LAYERS, *21<sup>st</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference* (2011) 2B-30-03

### 3. 国内学会発表予稿

- 1) 南宮麻紀, 森脇健一, 祐谷重徳, 大郷毅, 石塚尚吾, 仁木栄, フレキシブル金属基板上に作製した集積型 CIGS 太陽電池, 第 58 回応用物理学関係連合講演会予稿集 (2011) 27A-BT-4

#### 特許出願 (筆頭分)

- 1) 特開 2013-235916 光電変換素子  
2013 年 11 月 21 日 森脇健一、村上直樹、梶山卓郎
- 2) 特開 2014-090014 化合物薄膜成膜方法及び化合物薄膜成膜装置  
2014 年 5 月 15 日 森脇健一、仁木栄、小牧弘典
- 3) 特開 2014-204075 光電変換素子および太陽電池  
2014 年 10 月 27 日 森脇健一、山中英生
- 4) 特開 2015-164163 光電変換素子および太陽電池  
2015 年 9 月 10 日 森脇健一、森淳一、菅原美博、梶山卓郎
- 5) 特開 2015-164164 光電変換素子および太陽電池  
2015 年 9 月 10 日 森脇健一、森淳一、菅原美博、梶山卓郎、高橋裕之

## 謝辞

本論文は、筆者が富士フイルム株式会社の先端コア技術研究所に在籍していた、2008年から2014年にかけて研究した成果をまとめたものです。

本研究をまとめるにあたり、ご多忙のところ、ご指導、ご助言、ご鞭撻を賜りました千葉工業大学工学部電気電子工学科 脇田和樹 教授、室英夫 教授、小田昭紀 教授、工学部先端材料工学科 内田史朗 教授、並びに筆者の富士フイルム株式会社の先輩であり本研究論文にまとめるにあたりお骨折り頂きました現千葉工業大学社会システム科学部プロジェクトマネジメント学科 久保裕史 教授に心から深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂きご指導を賜りました富士フイルム株式会社 浅見正弘 元先端コア技術研究所長（現取締役執行役員）、伊藤忠 高機能材料研究所長に心から深く感謝申し上げます。

本研究の共同研究者で CIGS 太陽電池の第一人者であり、科学的根拠に基づく研究開発の進め方を強くご指導頂き熱心に議論激励賜りました国立研究開発法人産業技術総合研究所太陽光発電研究センター長（現再生可能エネルギー研究センター長） 仁木栄 博士、同研究所主任研究員 石塚尚吾 博士に心から深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂きご指導賜りました富士フイルム株式会社先端コア技術研究所 山田隆 氏、山根勝敏 氏、福永敏明 博士、塚原次郎 博士、佐藤忠伸 氏、秋永富士夫 氏に心から厚くお礼申し上げます。

本研究の共同研究者で本論文をまとめるうえで大変お世話になりました国立研究開発法人産業技術総合研究所元研究員 古江重徳 博士、小牧弘典 博士、富士フイルム先端コア技術研究所 山中英生 氏、大郷毅 博士には、CIGS 太陽電池に関して技術的なご指導と実りある議論を賜り、心から厚くお礼申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所 柴田肇 博士、松原浩司 博士、反保衆志 博士、櫻井啓一郎 博士、上川由紀子 博士、山田昭政 博士、小原明 氏、菱川善博 博士、筑波大学 秋本克洋 教授、同大学 櫻井岳暁 准教授、鹿児島大学 寺田教男 教授には、共同研究において絶大なるご支援ご指導を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

本研究の共同研究者で RtoR 装置開発に際して多大なるご指導ご支援を賜り、また多くの時間と苦勞を分かち合いながら研究を進めさせて頂きました株式会社アルバック 飯島正行 博士、角谷宜昭 氏を初めとする皆様には心から深く感謝申し上げます。

青山学院大学 中田時夫 教授（現東京理科大学）には、CIGS 太陽電池に関する科学技術的なご指導ご鞭撻を賜りました。ここに心から厚く感謝申し上げます。

宇宙航空研究開発機構 川北史朗 博士には、宇宙用途の太陽電池に関して多大なるご指導と実りある議論を賜り心から深くお礼申し上げます。

また現在の多忙な業務の中、本研究をまとめることに対してご理解と暖かいご支援を頂きました FUJIFILM (China) Investment Co., Ltd. 太田雅弘 総裁(富士フイルム株式会社執行

役員)、徐瑞馥 副総経理に深謝いたします。

富士フイルム株式会社解析センター 梶山卓郎 博士、森淳一 氏、菅原美博 博士、高橋裕之 氏、吉田智 氏は、本研究の共同研究者であり、CIGS 膜、Mo 膜、基板材料等の機械強度・熱物性・光学物性・シミュレーション・解析などの研究開発をご担当頂き日々熱い議論を交わさせて頂きました。ここに心から感謝申し上げます。

富士フイルム株式会社生産技術センター 中田純司 氏、柏谷誠 氏、柳和宏 氏は、本研究の共同研究者であり、RtoR 装置の設計に多くの温かいご支援ご助言をいただき心から感謝申し上げます。

本研究の共同研究者である富士フイルム株式会社先端コア技術研究所 祐谷重徳 博士、向井厚史 氏、村上直樹 氏、小林宏之 氏、佐藤圭吾 氏、河野哲夫 博士、浅野武史 氏、加賀洋史 博士、垣内良蔵 氏、宮下陽太 氏、吉田正樹 氏、田中慎一郎 氏、佐藤祥嗣 氏、東昭男 氏を初めとする皆様には多大なるご指導ご支援を賜り共に日々熱い議論を交わさせて頂きました。心から感謝申し上げます。

富士フイルム株式会社先端コア技術研究所 野本麻紀 氏、武田泰史 氏、佐藤栄治 氏とは、国立研究開発法人産業技術総合研究所への駐在共同研究者として共に学び悩み喜びを分かち合いながら研究を進めさせて頂きました。ここに心から深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたって、成果（の一部）は、経済産業省のもと新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託によるもので関係各位に感謝致します。

本研究は、多くの方々のご指導、ご支援、ご協力によりなされたものであり、等しく皆様に心から深く感謝申し上げます。

最後に、自分の思う道を進むことを温かく見守り支援してくれた両親、海外在住の不便さを補い協力応援してくれた妻の両親に心から深く感謝致します。また、本論文をまとめるにあたり、早朝深夜、週末問わず執筆する上で日々励ましサポートしてくれた妻 陽子に心から感謝致します。

2017 年 2 月

筆者記す