

高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発／太陽電池セル, モジュールの共通基盤技術開発／ CIS太陽電池高性能化技術の研究開発

発表者名 山田 明

産業技術総合研究所

東京工業大学

立命館大学

筑波大学

鹿児島大学

龍谷大学

2019年10月17日

問い合わせ先

東京工業大学 山田 明

E-mail: yamada.a.ac@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2698

## 1. 期間

開始 : 平成27年5月

終了(予定): 令和2年2月

## 2. 最終目標

CIS太陽電池を用いた発電コストで、2020年に14円/kWh(グリッドパリティ)、2030年に7円/kWh(ジェネレーションパリティ)を達成するために必要な共通基盤技術の開発を行うことを目的として、CIS小面積セルの変換効率で中間目標として平成29年度までに22%を達成し、また最終目標として平成31年度までに23%を達成するとともに、変換効率25%を実現する要素技術を開発する。

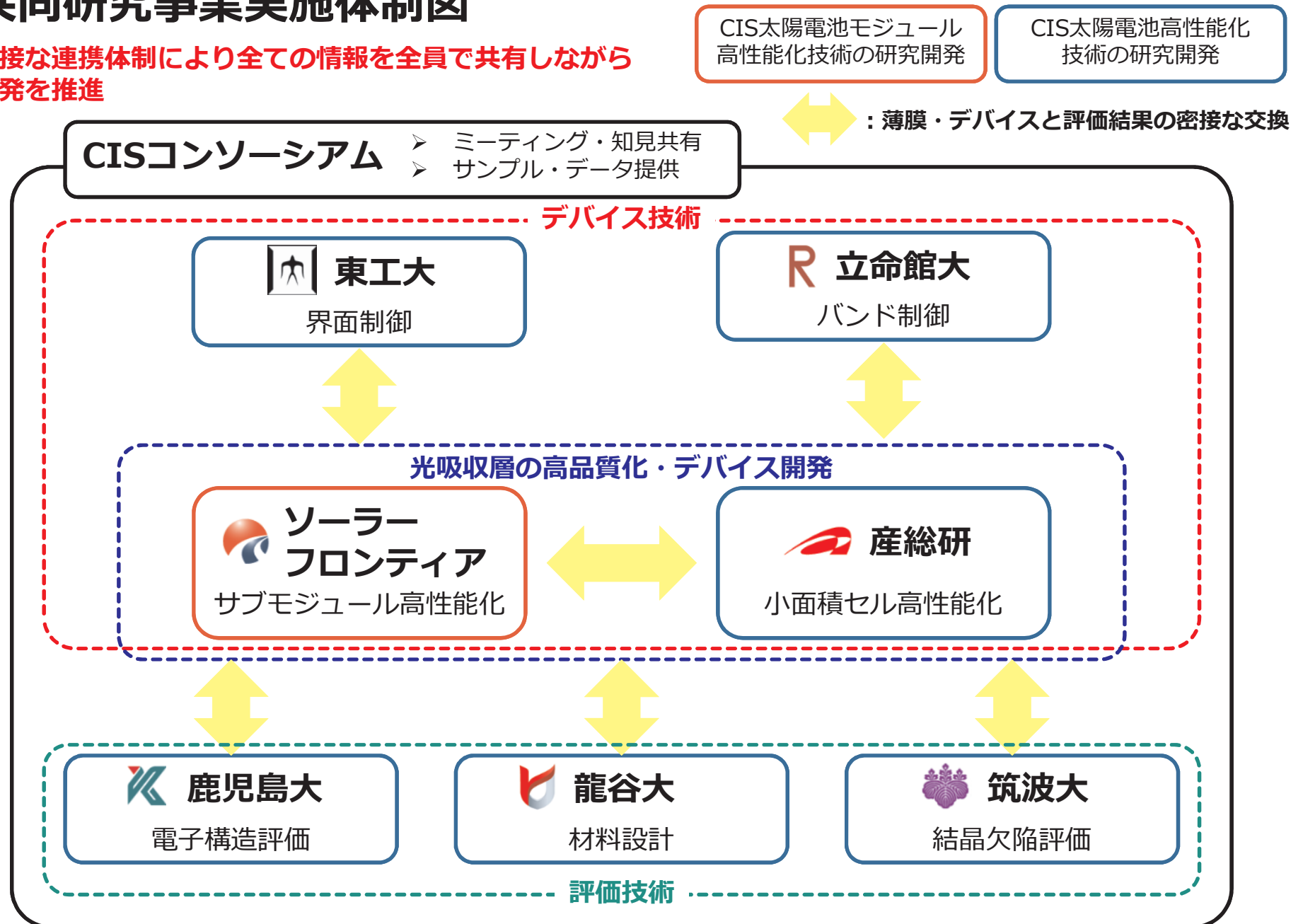
## 3. 成果・進捗概要

本研究で開発されたCIS小面積セルの変換効率は22.1%に到達、中間目標を達成している。また、本年度には最終目標(23%)を達成できる見込みである。また出光興産(株)との共同研究を通じて、CIS太陽電池を高効率化するための知見や開発指針が多く明らかにされている。

- (1) アルカリ金属処理と熱光照射の併用により、変換効率22.1%が達成された。
- (2) CdS/CISヘテロ接合界面における再結合抑制技術の提案と実証が進められている。
- (3) (Zn,Mg)Oバッファ層・透明導電膜層の開発により、出光興産(株)の基板を用いて変換効率22.0%が実現された。
- (4) アルカリ金属元素添加技術の解明: CdS/CISヘテロ接合界面の結晶解析、バルク欠陥濃度の評価、バンドラインナップ(バンド接続)の解明が進行している。
- (5) デバイス設計に重要なCu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>5元系の電子状態の実験的解明と第一原理計算に基づく物性物理的考察が進められている。

# 共同研究事業実施体制図

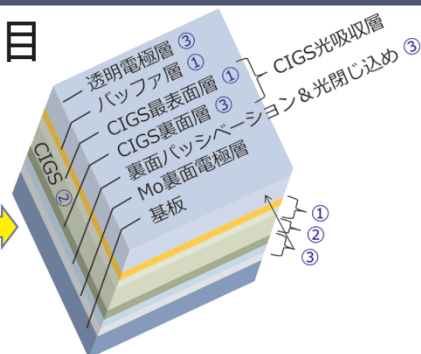
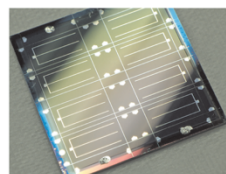
密接な連携体制により全ての情報を全員で共有しながら  
開発を推進



# 光吸収層の高品質化によるCIS太陽電池の高効率化(産業技術総合研究所)

- 【目標】CdS/CIS界面, CIS結晶, 新規透明導電膜材料, およびCIS/Mo界面の制御技術の開発を行い, CIS小面積セルで変換効率23%またはそれ以上を実現する要素技術の開発を行う
- 【成果】①アルカリ金属種類毎の効果の違いを初めて確認, ②アルカリ金属効果と熱光照射効果の利用で効率22.1%達成, ③新規透明導電膜材料で集積構造ミニモジュール効率20.9%達成

## 研究開発項目

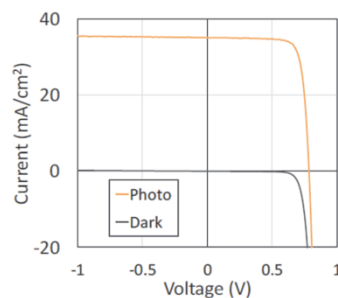


開発項目

- ① バッファ/CIS界面の高品質化  
アルカリ金属制御、バッファ層製膜技術
- ② CIS層高品質化  
製膜技術、元素組成比制御
- ③ 新規透明導電膜材料の探索・開発と裏面界面制御  
新規透明導電膜、Mo/CIS界面制御

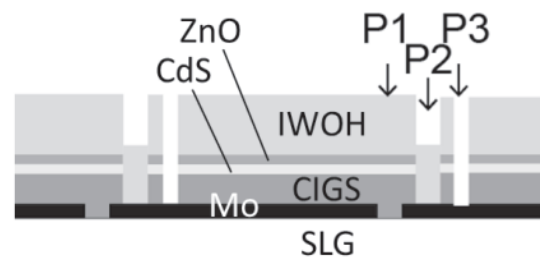
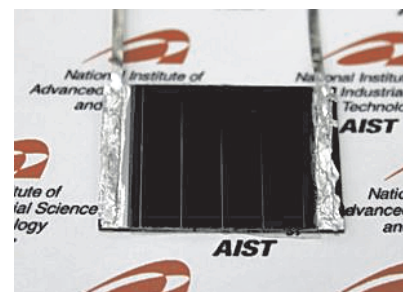
## 現在までのベストセル

Al Grid
MgF <sub>2</sub> 110 nm
Al-doped ZnO 350 nm
i-ZnO 60 nm
CdS 30 nm
CIGS (MBD) 2 μm
Mo (Sputter) 0.8 μm
Soda Lime Glass Sub.



	Eff. (%)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA/cm²)	FF	V <sub>OC, def</sub> (V)	R <sub>sh, dark</sub> (Ωcm²)	R <sub>ser, dark</sub> (Ωcm²)	N <sub>CVGV</sub> (cm⁻³)	J <sub>0</sub> (mA/cm²)	n
HLS25h	22.1	0.786	35.1	0.800	0.399	5700	0.34	7 × 10 <sup>16</sup>	3 × 10 <sup>-9</sup>	1.31

## 新規透明導電膜材料の応用



集積構造ミニモジュール効率20.9%

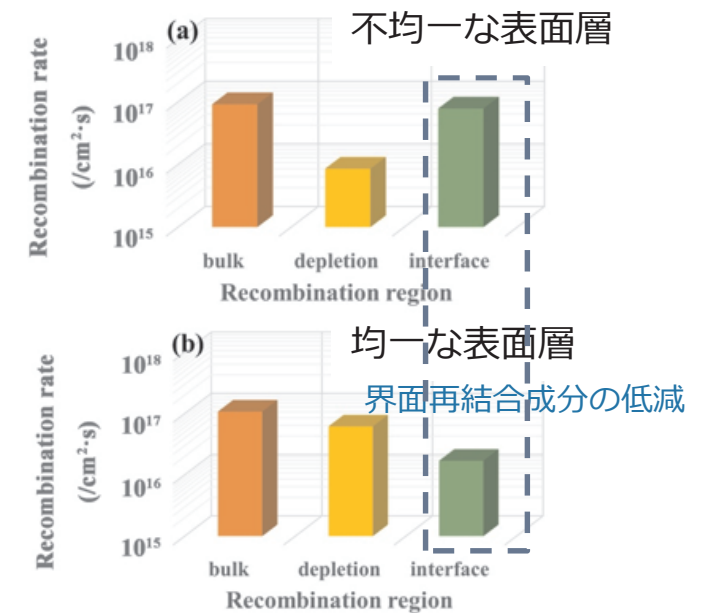
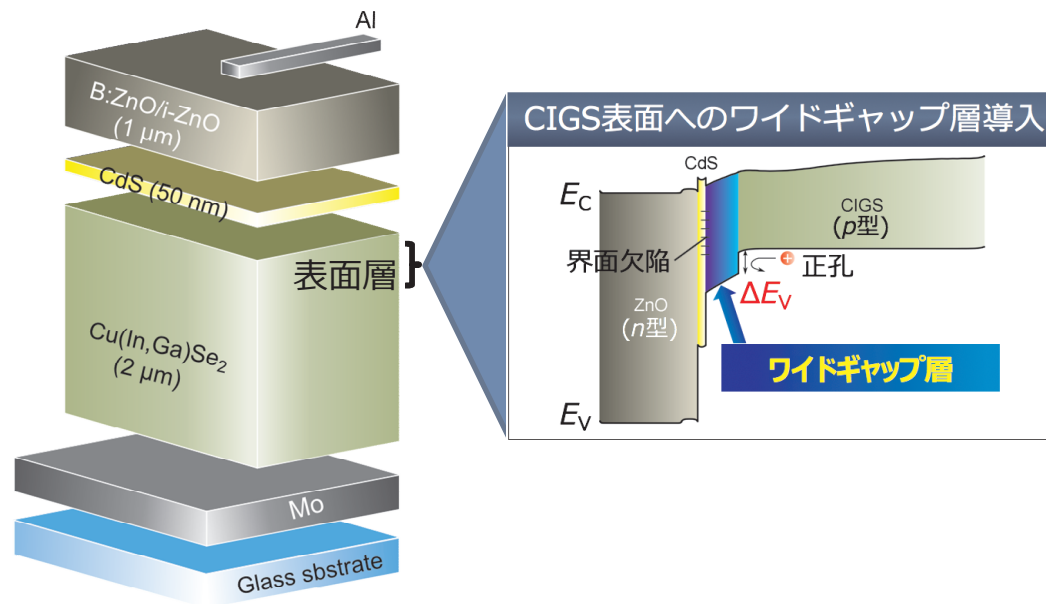
T. Koida *et al.*, Prog. Photovolt. 27, 491 (2019).

# 界面制御によるカルコゲナイド系薄膜太陽電池の高効率化（東工大）



【目標】 CIGS最表面層制御によるCIGS太陽電池の高効率化

【成果】 表面のCu欠損層制御による，CIGS太陽電池の高効率化技術の開発



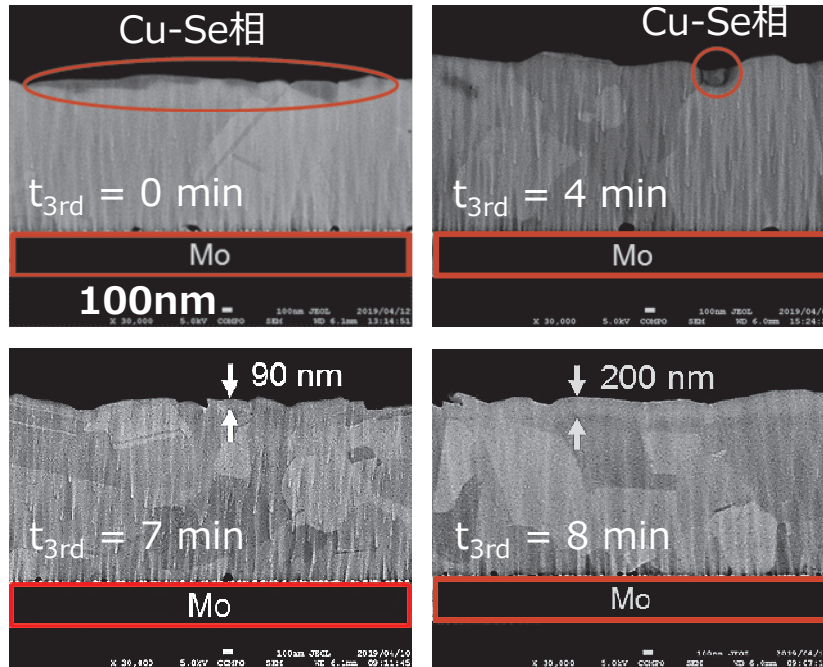
再結合速度評価（実験値）

- CdS/CIGSヘテロ接合界面での再結合成分の制御
  - Cu欠損層（ワイドギャップ層）挿入による，ヘテロ接合界面からの正孔の押し返しによる再結合成分の低減
  - 再結合成分の直接評価により，Cu欠損層による界面再結合速度の低減を確認
  - Cu欠損層による正孔障壁の大きさ（ $\Delta E_v$ ）を約0.15eVと特定

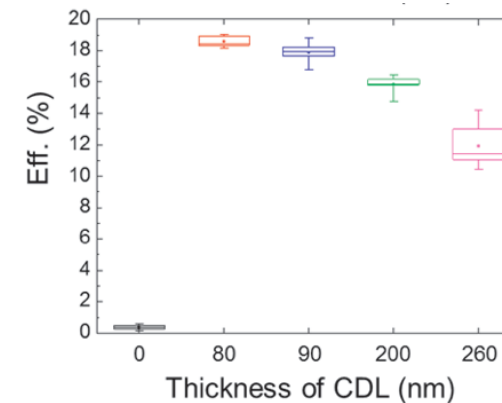
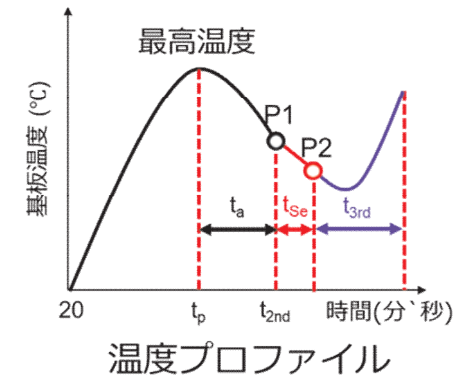
# 界面制御によるカルコゲナイド系薄膜太陽電池の高効率化（東工大）



## Cu欠損層の精密制御



Cu過剰時間 ( $t_a$ ) を4分に固定し、第3段階の時間 ( $t_{3rd}$ ) を変化したときの断面反射電子像



Cu欠損層（CDL）の厚さによる変換効率の変化

- 3段階目の初期段階では表面のCu-Se相が消費、その後にCu欠損層が成長
  - CIGSバルクからのCu拡散とIII-VI族の供給速度との差によりCu欠損相が形成されと考えられる
- Cu欠損層の厚さが厚くなると変換効率は低下
  - EBICによりCu欠損層はn型化していることを確認
  - Cu欠損層の厚膜化により、界面再結合成分が増加することを確認

→ Cu欠損層内での再結合（正孔）が変換効率を律速し始めると考えられる



# バンド制御による再結合パッシベーション技術の開発(立命館大学)

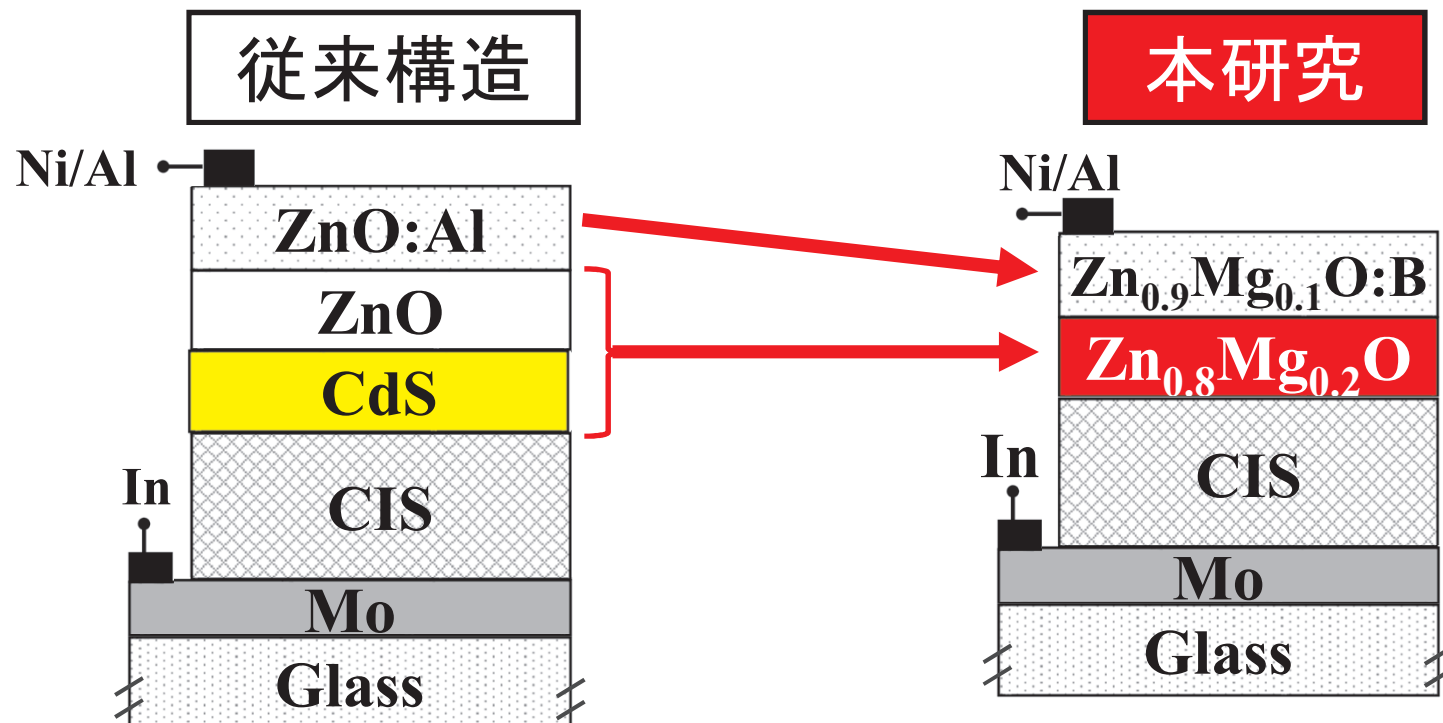
【目標】 pn接合界面のキャリア再結合を低減し, Voc・効率を向上

【方法】 透明電極・バッファ層の伝導帯制御により界面でのキャリア分離を促進

バッファ層:  $\text{CdS/ZnO} \rightarrow (\text{Zn,Mg})\text{O}$  【スパッタ法】

透明電極:  $\text{ZnO:Al} \rightarrow (\text{Zn,Mg})\text{O:B}$  【MOCVD法】

【2018年度の研究内容】 Cs処理CIS基板にドライプロセス(スパッタ法, MOCVD法)で  $(\text{Zn,Mg})\text{O}$  バッファ・透明電極を形成して, 効率22.0%を実現



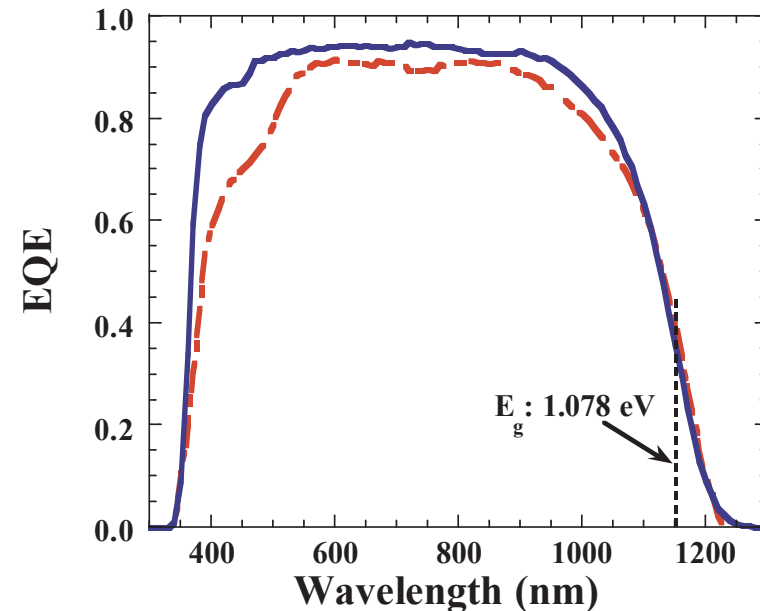
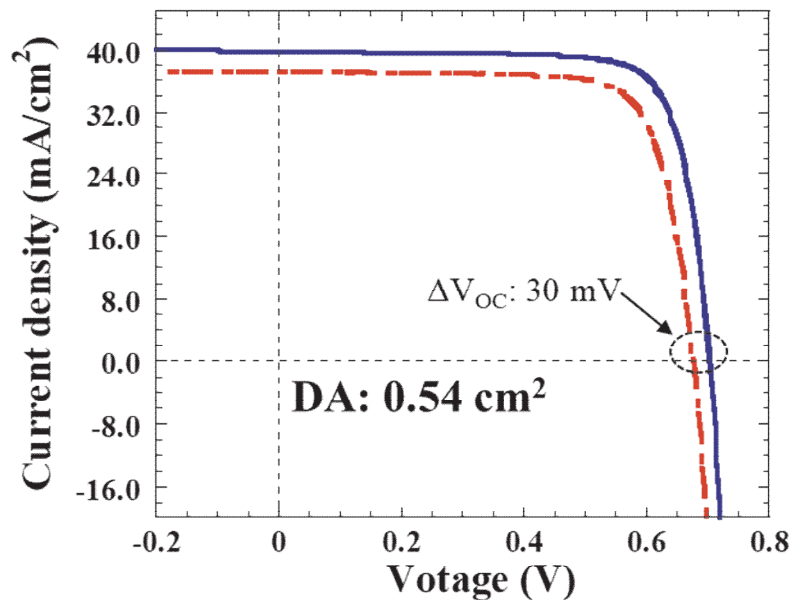
# バンド制御による再結合パッシベーション技術の開発(立命館大学)

【成果】効率22.0%を達成した。更に、従来構造に対して、

Vocで**30mVの上昇**とVoc×Jsc値で**28.1mW/cm<sup>2</sup>**を達成（最終目標達成）

【意義】出光興産の高効率化要素技術(光吸収層・アルカリ添加技術)に加えて、透明電極・バッファ層を立命館大学で開発→アルカリ添加とバッファ層の併用によりさらに効率改善が可能。出光興産製CIS基板で目標達成→実製品に直結

--- ZnO:Al/ZnO/CdS/CIS:Cs  
 — Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O:B/Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O/CIS:Cs



η (%)	V <sub>OC</sub> (V)	FF (%)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	J <sub>SC</sub> × V <sub>OC</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC_def</sub> (V)	J <sub>SC_def</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
19.3	0.675	77.0	37.1	25.0	0.403	7.0
22.0	<b>0.705</b>	78.5	39.8	<b>28.1</b>	0.373	4.3



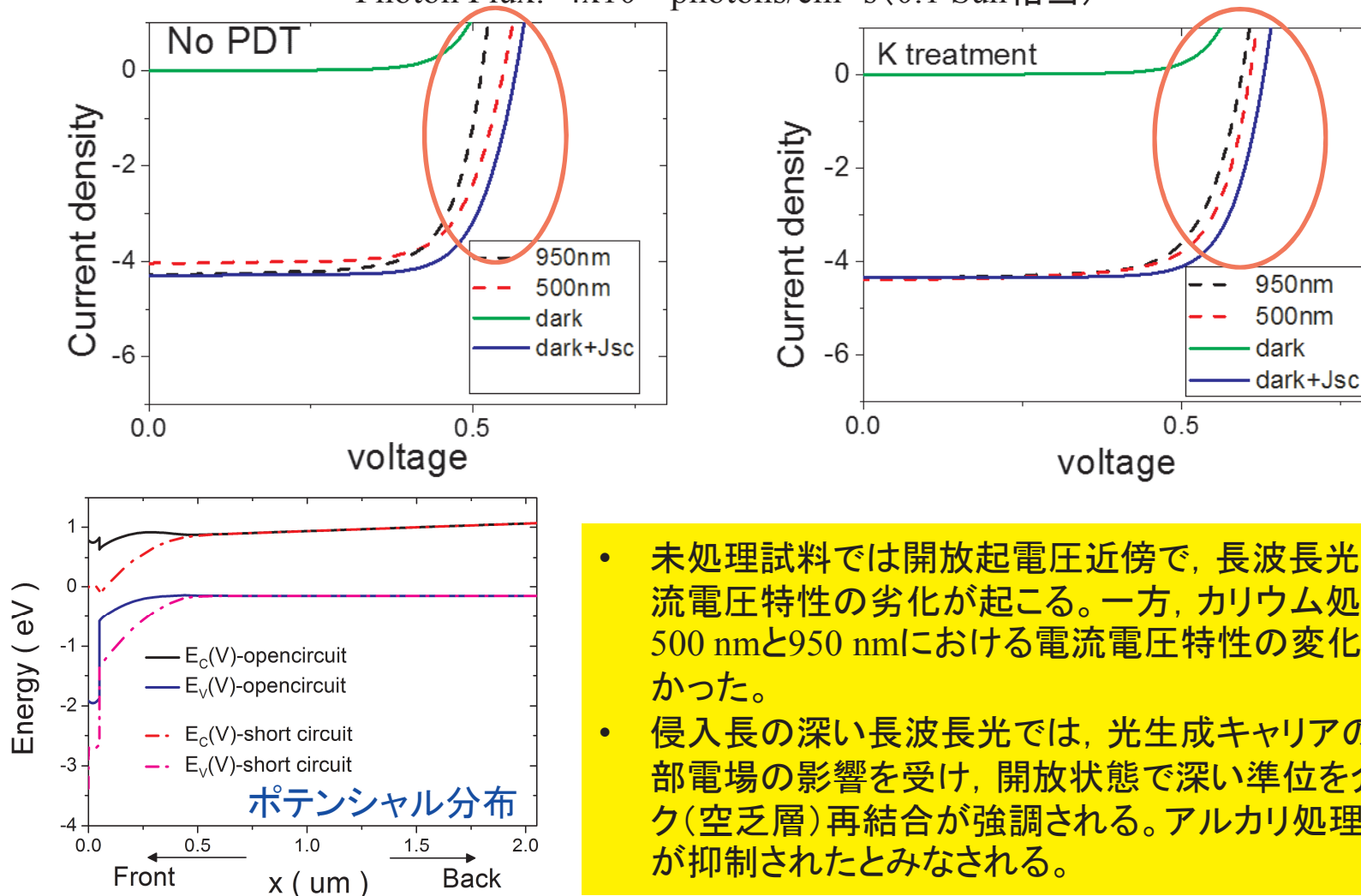
## 結晶欠陥の検出と同定, 欠陥密度低減化技術開発支援(筑波大学)

【目標】高効率太陽電池の欠陥の検出ならびに電流電圧特性との関連性に関する知見を得る。

【成果】アルカリ処理による電流-電圧特性の改善が深い欠陥準位密度の低減(バルクの改質)によりもたらされたことを確認した。

### (成果1)波長依存電流-電圧特性の評価と考察

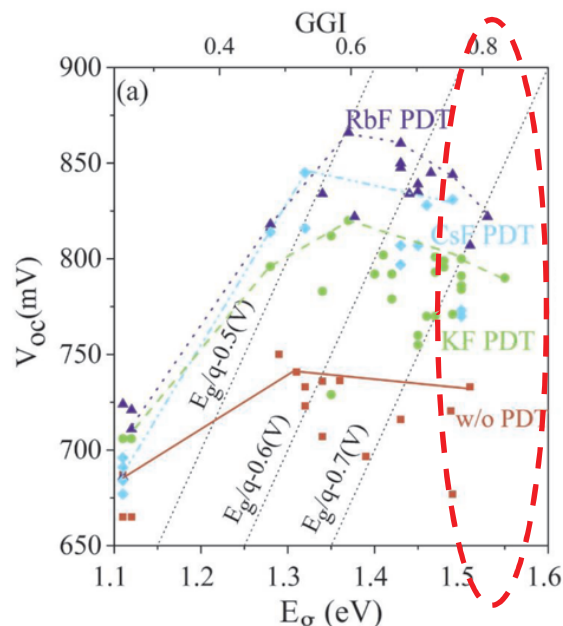
Photon Flux:  $4 \times 10^{16}$  photons/cm<sup>2</sup> s (0.1 Sun相当)



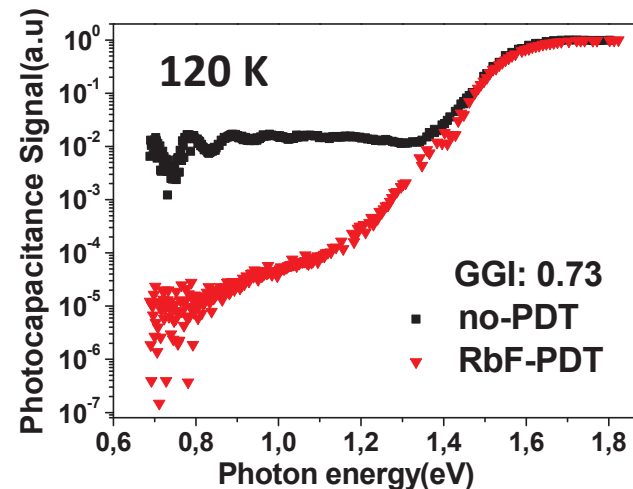
- 未処理試料では開放起電圧近傍で, 長波長光に対する電流電圧特性の劣化が起こる。一方, カリウム処理試料では 500 nmと950 nmにおける電流電圧特性の変化が見られなかった。
- 侵入長の深い長波長光では, 光生成キャリアの収集が内部電場の影響を受け, 開放状態で深い準位を介したバルク(空乏層)再結合が強調される。アルカリ処理によりこれが抑制されたとみなされる。

# 結晶欠陥の検出と同定、欠陥密度低減化技術開発支援(筑波大学)

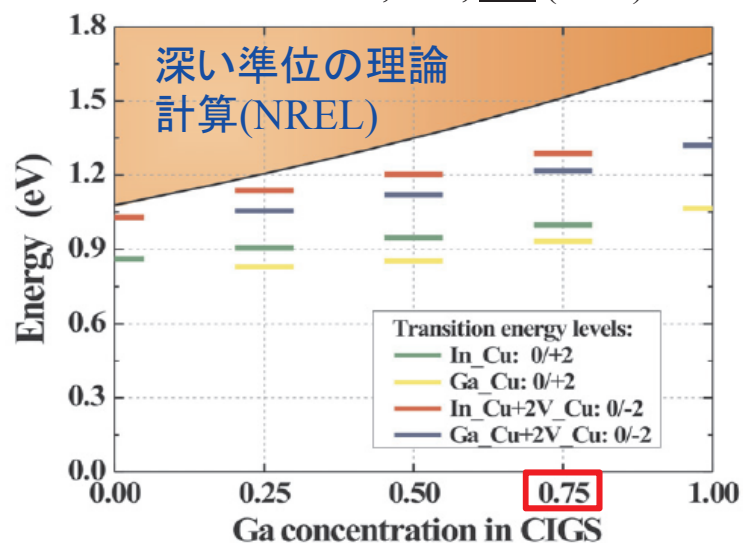
## (成果2) 光容量法によるアルカリ処理試料の深い欠陥準位の評価



光容量スペクトル(黒:未処理、赤:アルカリ処理)



R.Scheer et al., TSF, **669** (2019) 629.



### III<sub>Cu</sub> antisite defect

- Energy Level  $\text{III}_{\text{Cu}} \sim E_{\text{V}} + 0.8 \text{ eV}$   
 $\text{III}_{\text{Cu}} + 2V_{\text{Cu}} \sim E_{\text{V}} + 1.1 \text{ eV}$

- 高Ga濃度の試料ではCu組成のムラなどの影響でアンチサイト由来の深い欠陥( $\sim E_{\text{V}} + 0.8 \text{ eV}$ )濃度が増える。
- アルカリ処理はこれを抑制 ( $\text{Alk}_{\text{Cu}} (\sim E_{\text{V}} + 0.2 \text{ eV})$ への置換の可能性)
- 低Ga濃度試料でも同様の傾向を確認
- 電流-電圧特性と対応

# 積層構造・改質界面の電子構造評価による電池特性向上技術の開発(鹿児島大学)

【目標】高品質光吸収層表面・電池内複数界面のバンド接続状態, 光吸収層成長後処理(PDT)の効果を解明する。これらに基づく電子構造の改善指針を導出する。

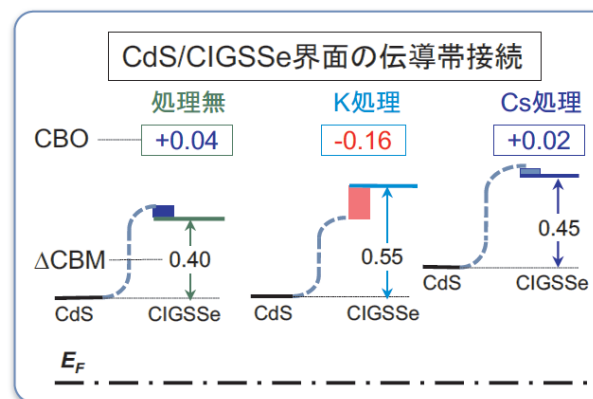
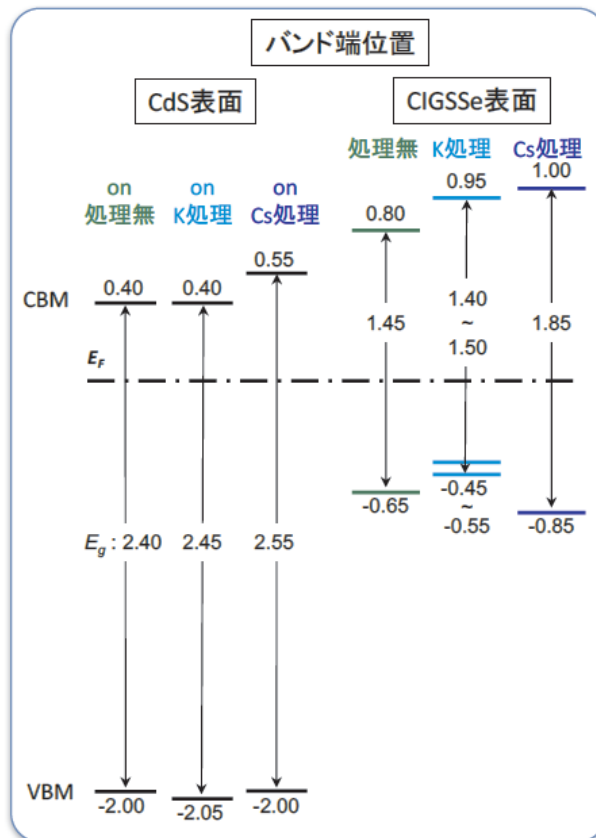
【成果1】CdS/アルカリ処理CIGSSe界面のバンドラインナップ, バンド接続にアルカリ処理が及ぼす効果, 最高性能が得られるCs処理CIGSSe上の界面の構造接続の特徴を解明。

\* n-CdSとp-CIGSSe表面の伝導帯下端(CBM)のエネルギー差; 拡散電位 = 界面寄与分: アルカリ処理により増大

\* Cs処理界面: 原子層オーダーで整合したヘテロ界面, 適正な伝導帯オフセット(CBO) – 価電子帯オフセット, 大きな界面バンド湾曲が同時に発現

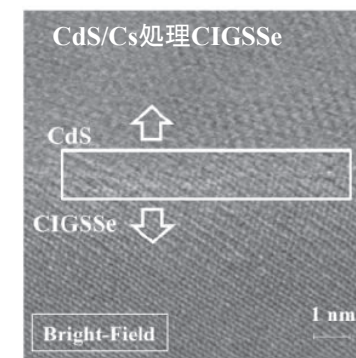


Cs処理 → 開放電圧, キャリア分離の両面で望ましいバンド接続が発現



	処理無	K処理	Cs処理
Cu欠損	僅か	試料間で分散	顕著
異相生成	-	未確認	-
CBM	(基準)	上昇	上昇
ΔCBM	(基準)	増大	増大
界面バンド湾曲 (iibb)	(基準)	減少	増大
CBO	~フラット	タイプII	~フラット*

Cs処理, K処理, 処理無CIGSSe表面, それらの上のCdS表面のバンド端位置(a), 伝導帯接続(b), CdS/CIGSSe界面バンド接続の概要

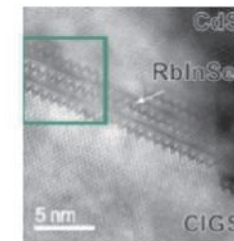


•Cs処理CIGSSe  
原子レベルで整合  
異相は見られない

•K処理  
ホール濃度上昇のみ  
異相は確認されず

特徴:(S,Se)混晶系:異相が形成され難い傾向

CIGSe: K, Rb処理  
(Alkali)InSe<sub>2</sub>形成

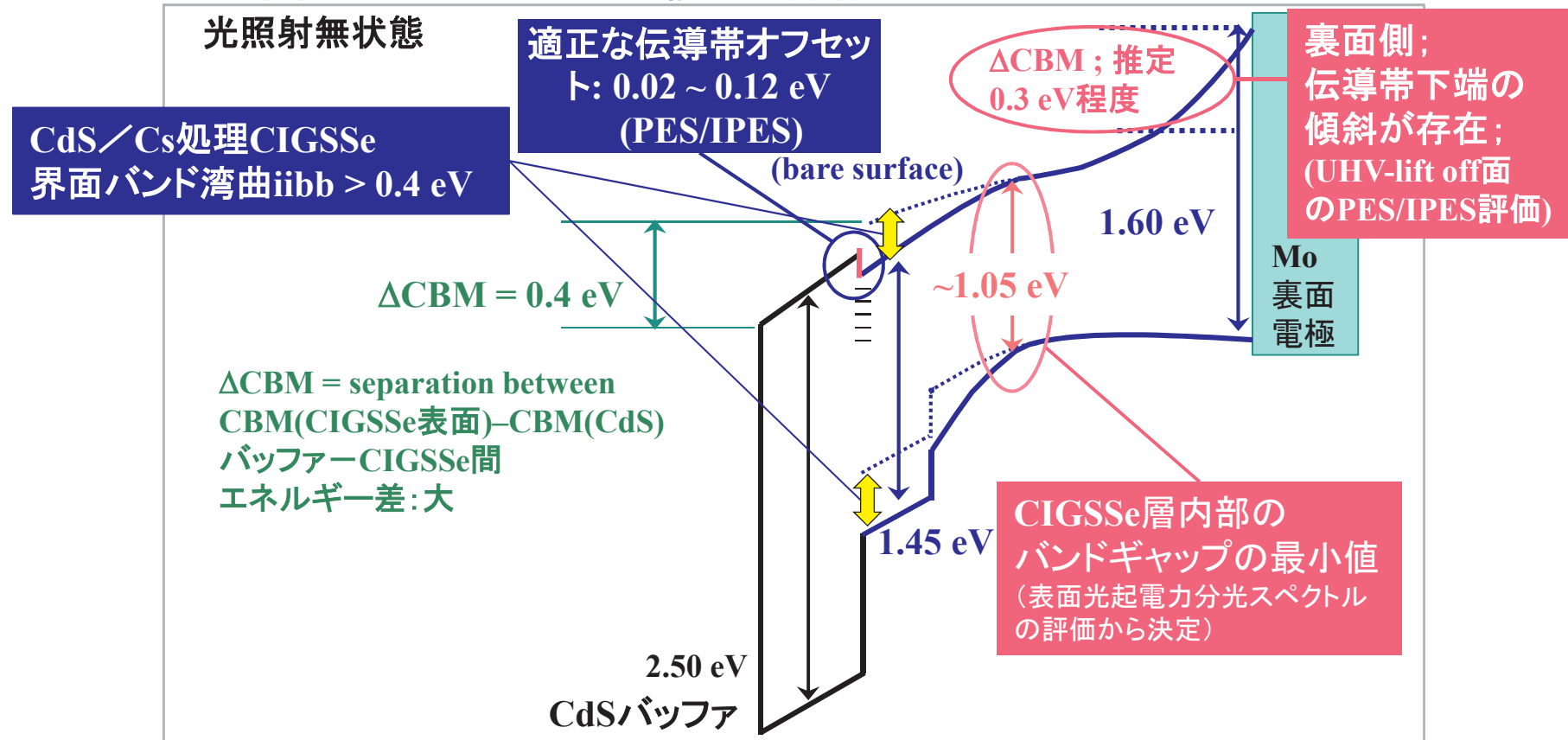


(参考: CdS/Rb処理CdSCIGSe界面における層状構造相の形成)  
N. Taguchi, S. Tanaka, and S. Ishizuka  
App. Phys. Lett. 113, 113903 (2018)

CdS/Cs処理CIGSSe界面電子顕微鏡写真:  
原子層オーダーで構造整合した界面

【成果2】 CdS/アルカリ処理CIGSSe界面/裏面電極 構造の縦貫バンドプロファイルを決定,  
大きな光起電力(表面光起電力 $\equiv$ pn接合のビルトインポテンシャル)を実測。

### 決定したCdS/CIGSSe/Mo構造を縦貫するバンドプロファイル



#### CdS/CIGSSe界面

大きな電位差, 大きなバンド湾曲,  
適正なバンドオフセットの共存

#### CIGSSe内部~裏面ギャッププロファイル

バンドギャップ最小値(~1.05 eV)を実測  
裏面側の伝導帯下端: 高エネルギー位置

$V_{oc}$ , キャリア分離に  
有利なバンド接続

$E_g$ 二重傾斜

裏面側バンド傾斜  
を示唆

#### CdS/CIGSSe/Mo構造

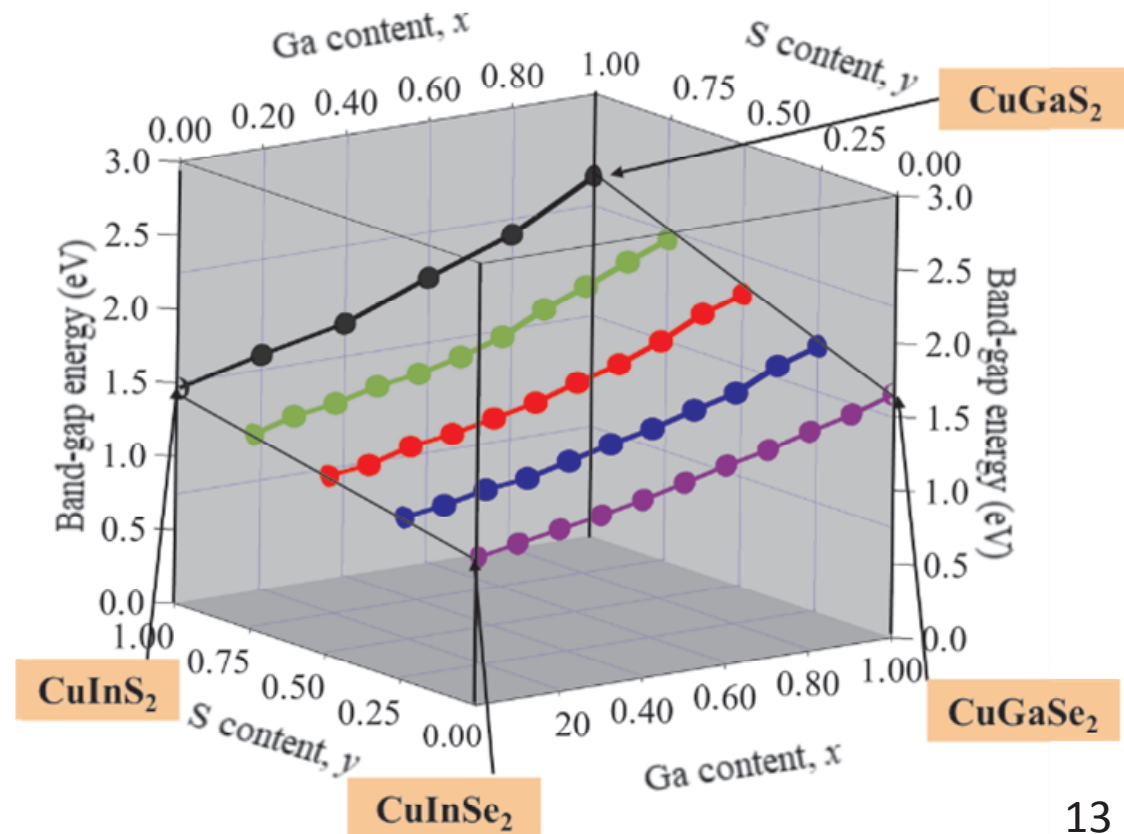
界面損失抑制に有効  
なバンド接続, バンド  
傾斜, 高出力電圧化  
に有利な大きな拡散  
電位を持つ。 12 / 15

# 理論計算と実験的手法を組み合わせた粒界と界面を中心とした材料設計とモデル実証研究(龍谷大学)

【目標】光吸収層として中間目標の $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ を想定した4元系からさらに $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ を想定した5元系に拡張して、光吸収層、バッファ層、裏面電極等の構成要素やそれらの界面を含めたCIS太陽電池の理想的な材料系を提案する。

【成果】① $\text{Cu}(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe)系固溶体の全領域について禁制帯幅、VBMやCBMのエネルギー準位の組成変化図を完成させた。さらに、CIGSSe系固溶体の禁制帯幅とVBMとCBM準位を推定する式を作成した。②CIS光吸収層へのアルカリ効果を説明する一環として、 $\text{NaInS}_2$ と $\text{KInS}_2$ を合成して、光学的性質や電子構造について検討した。

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 系  
固溶体の禁制帯幅の  
三次元マッピング



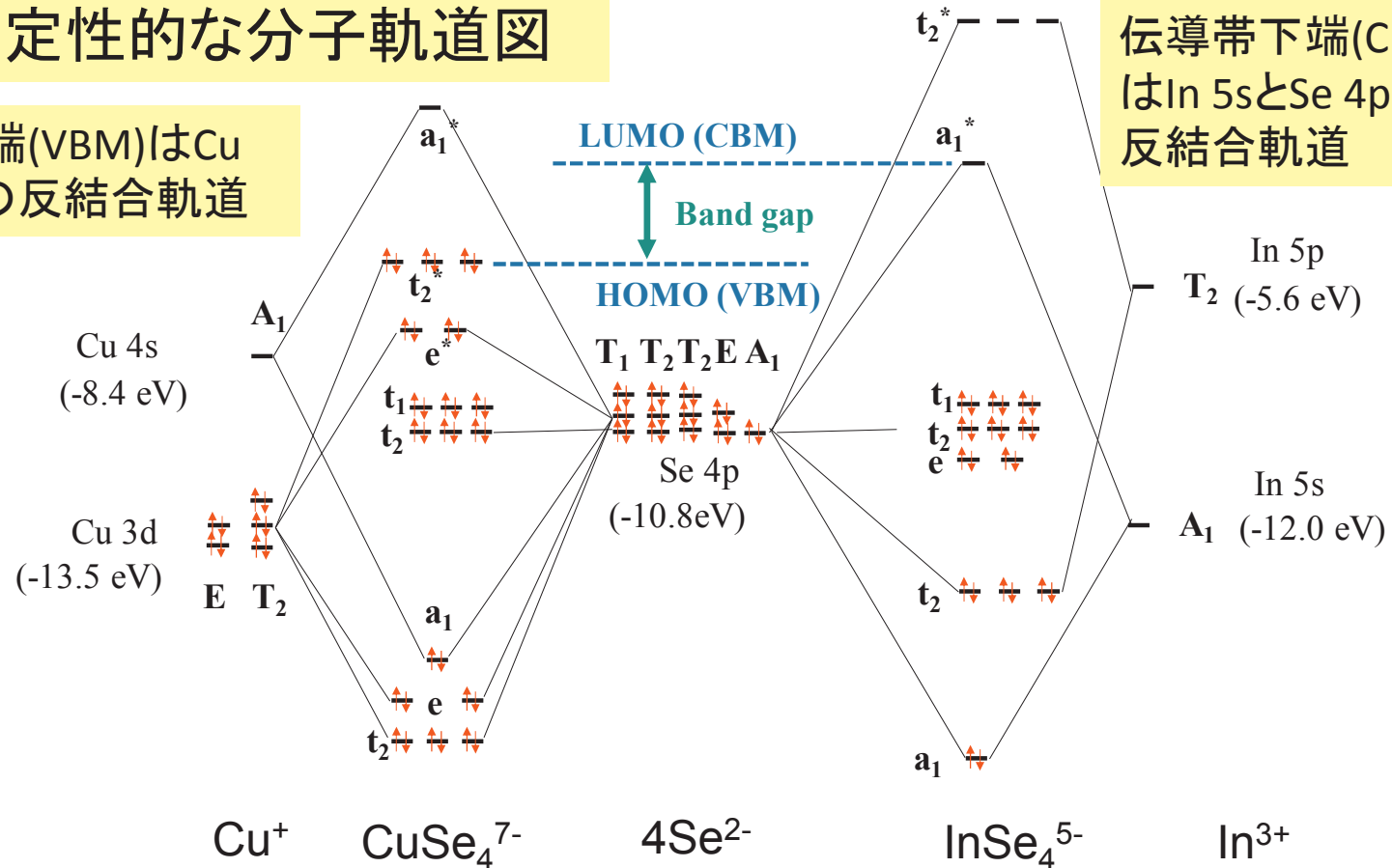


# 理論計算と実験的手法を組み合わせた粒界と界面を中心とした 材料設計とモデル実証研究(龍谷大学)

## CuInSe<sub>2</sub>の定性的な分子軌道図

価電子帯上端(VBM)はCu  
3dとSe 4pとの反結合軌道

伝導帯下端(CBM)  
はIn 5sとSe 4pとの  
反結合軌道



私たちが以前に提案していたCuInSe<sub>2</sub>の分子軌道ダイヤグラム(T. Maeda and T. Wada Jpn. J. Appl. Phys., 49 No.4, 04DP07(2010))を参考にと、CuInSe<sub>2</sub>のInをGaで置換すると、VBMがほとんど変化しないで、CBMが上昇することで禁制帯幅が広くなり、CuInSe<sub>2</sub>のSeをSで置換すると、VBMが低下し、CBMが上昇することで禁制帯幅が広くなることが理解できる。



# まとめ

**デバイス技術の研究開発**においては、中間目標(セル変換効率**22.1%**)を達成し、本年度までに最終目標(**23%**)を達成できる見込みである。また、高効率化のための**指針**が多く明らかにされた。

- (1) **アルカリ金属処理**と**熱光照射**を併用することにより、変換効率**22.1%**が達成された。
- (2) **CdS/CISヘテロ接合界面**における**再結合抑制技術**としてCu欠損層の挿入が提案され、実験的に正孔障壁( $\Delta E_v=0.15\text{eV}$ )の値が求められ、再結合速度の低減が実証された。
- (3) **(Zn,Mg)Oバッファ層・透明導電膜層の開発**により、出光興産(株)の基板を用いて変換効率22.0%が達成された。

**評価技術の研究開発**においては、**出光興産(株)**との共同研究を通じて、高効率化のための**指針**に**物性物理学的な根拠**を与える多くの成果が得られている。

- (1) CdS/CISヘテロ接合界面における結晶解析、CIS内のバルク欠陥濃度評価、CdS/CIS太陽電池のバンド接続解明を通して、**アルカリ金属元素の添加効果**を解明する研究が**電気・分光学的手法**により進行している。
- (2) **Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>元系の電子状態の実験的解明と第一原理計算**に基づく物性物理的な考察を通して、デバイス設計に重要なデータが蓄積されつつある。

**デバイス技術と評価・分析技術は互いに不可分**の関係にあり、その連携は最終目標の達成に大きな寄与をもたらす。今後はデバイス技術に新しいブレークスルーが起こると期待され、それらは2030年に**7円/kWh**を達成するための重要な基礎技術になると考えられる。