CIS 系を中心とした薄膜太陽電池

CIS-based Thin-film Solar Cells

櫛屋勝巳

Abstract

CIS 系は，2007 年に昭和シェルソーラー株式会社と Wurth Solar が商業生産段階に移行して以来，高効率化による製造コスト低減がねらえる新型太陽電池として世界的に商業化に向けた動きが活発化している．現状は年産 20～30 MW 規模で「研究段階で開発した製造要素技術が生産技術となり得るか？」の疑問を検証している段階である．太陽電池の大量導入・大量普及に向けたギガワット時代に，CIS 系が遅れることなく対応するためには商品レベルで 13～15％を安定に生産できることとともに生産技術の完成度を高めることが今後の重要課題である．

キーワード：CIS 系薄膜太陽電池，カルコパイライト形結晶構造，薄膜太陽電池第 2 世代，多源同時蒸着法，セレン化／硫化法

1. CIS 系薄膜太陽電池技術の商業化動向

世界的に，太陽電池の製造コスト 100 円/W の達成，あるいは，“グリッドパリティ”（すなわち，日本では一般家庭用電気料金 23円/(kW･h)）の達成を目指し，太陽電池産業は“1 社年産 1GW”時代に向けた動きが始まった．

CIS 系薄膜太陽電池のデバイス構造と商品外観を図 1 に示す．ここで，CIS 系とは，$CuInSe_2$ を出発材料とする合金系（正式には Cu-Ⅲ族-$Ⅵ_2$ 族元素，すなわち，Cu，In，Ga，Se，S の五元素から構成されるカルコパイライト（黄銅鉱）形(用語)の結晶構造を持つ半導体材料）を p 形光吸収層とし，これと pn 接合を形成する薄膜太陽電池の総称である．デバイス部の厚さは，3～4μm（3/1,000～4/1,000mm）で，基板上に金属裏面電極層，p 形 CIS 系光吸収層，n 形薄膜層（高抵抗バッファ層，透明導電膜窓層）の順で積層される．これに 3 種類のパターンを適用することで集積構造を作製する．これにエチレンビニルアセテート（EVA）樹脂を接着剤としてカバーガラスを上部に張り付けることで商品（モジュール）を製造する．

櫛屋勝巳　昭和シェル石油株式会社ソーラー事業本部
E-mail　katsumi.kushiya@showa-shell.co.jp
Katsumi KUSHIYA, Nonmember (Solar Business Center, Showa Shell Sekiyu K.K., Atsugi-shi, 243-0206 Japan).
電子情報通信学会誌　Vol.93 No.3 pp.194-197 2010 年 3 月
©電子情報通信学会 2010

薄膜太陽電池第 2 世代の CIS 系は，日本とドイツがリードして 2007 年から研究開発から商業生産段階への移行が始まった状況であり，1980 年代のアモルファス Si 太陽電池に酷似している．そのような状況の中で，昭和シェルソーラー株式会社(注1)が 2011 年度での GW 生産への移行を公表している[1]．

CIS 系は表 1 に示すように，研究開発段階では結晶系 Si 太陽電池と同等の光電変換効率を示しており，高効率化のポテンシャルが極めて高い．このことが薄膜太陽電池第 1 世代（CdTe 太陽電池と薄膜 Si 太陽電池）との違いであり，大きな魅力である．

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は，「2030 年に向けての太陽光発電ロードマップ（PV2030＋）」（2009 年作成，8 月公開）において「CIS 系を結晶系 Si 太陽電池モジュールと同等の光電変換効率が達成できる太陽電池」と位置付けており，この数値目標を商業化段階で達成することを期待している．CIS 系は「大面積」と定義される開口部面積（アパーチャエリア，aperture area）800cm^2 以上[2]で 15％を突破し[3]，「16％マイルストーン」を目指した研究開発が世界レベルで進行中である．商品サイズでも薄膜太陽電池第 1 世代が達成できずにいるモジュール効率 13％台（開口部面積 7,128cm^2 で）を達成している[2],[4]．現状の商業生産品

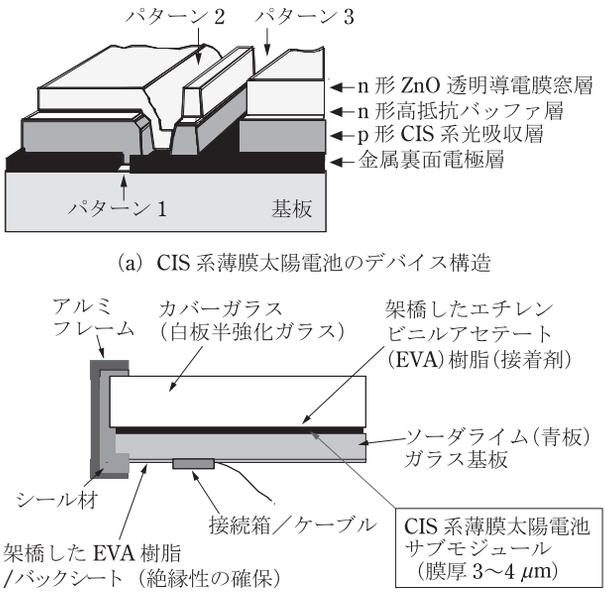
（注 1）　昭和シェル石油株式会社の 100％子会社．

表1　CIS系の光電変換効率の公認最高値[(2),(3)]

小面積単セル（上部集電グリッドによる被覆面積を含むトータル面積で）	・20.0%(0.419cm^2)：(米国) 国立再生可能エネルギー研究所（NREL），多源同時蒸着法による Cu(In,Ga)Se_2光吸収層＋CdSバッファ層
大面積モジュール（開口部面積で）	・13.5%(3,459cm^2，NREL測定)，13.1%(7,128cm^2，産総研測定)：昭和シェル石油，昭和シェルソーラー，セレン化後の硫化法によるCu(In,Ga)(S,Se)$_2$　表面層／Cu(In,Ga)Se_2光吸収層＋Zn(O,S,OH)$_x$　バッファ層

では，フレーム外枠で計算したトータル面積効率での比較になるため，光電変換効率最高値より2～3%低い数値にとどまっている．しかしながら，商業化開始により，商業生産品の高効率化に寄与する研究開発が今後ますます活発化すると予想される．

長い技術的蓄積のある結晶系Si太陽電池や薄膜太陽電池第1世代は製造ライン及び製造プラントをコピーすることでギガワット時代に対応できることが大きな強みであるが，CIS系の現状は，世界的に見ても（収益性を検証できる）年産20～30MW規模の生産プラントにおいて，基礎研究レベルで開発した製造要素技術の生産への適合性を検証している段階（生産技術の研究開発段階，production research stage）である．そのような状況のため，Q-CellsやFirst Solarの成功例の次をねらって，ベンチャーキャピタルから大量に資金が流れ込み，既に全世界で20社を超える企業（start-up）が誕生しているといわれる．これまでの商業生産に向けた資金確保（起業）の背景は，親会社の100%子会社(注2)と欧州及び米国のベンチャーキャピタルからの投資を活用し商業生産に移行した企業群(注3)に大別できる．CIS系では後者のケースでの起業が大半である．特に顕著なのが2000年以降にNERLの再委託研究によりCIS系光吸収層を軽量フレキシブル基板上に製造することを提案する米国のフレキシブル基板グループ(注4)である．彼らはいずれも基盤となる生産技術開発に取り組んでいるが，商業生産への移行にはまだ時間が必要な状況である．このような状況の中で，他の太陽電池に比べれば微々たるものであるが，昭和シェルソーラーは2008年11月に年産60MW規模の第2プラントを完成し，年産規模を80MWに引き上げた．



(a) CIS系薄膜太陽電池のデバイス構造

(b) CIS系薄膜太陽電池モジュール構造

(c) 商品外観(昭和シェルソーラーの“ソラシス”，NEDO「大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証研究」における北杜サイト設置例)

図1　CIS系薄膜太陽電池のデバイス構造とモジュール

用　語　解　説

カルコパイライト形　自然界では「黄銅鉱(Chalcopyrite，$CuFeS_2$)」と同じ結晶構造で正方晶系に属す．$CuInSe_2$ではa軸とc軸の比が1：2になるため，せん亜鉛(ZnS)形の単位胞を2個積み重ねた構造になる．カルコパイライト形$CuInSe_2$は直接遷移形であり，その光吸収係数が太陽電池の光吸収層材料(p形半導体)の中で最大である．

多源同時蒸着法　CIS系光吸収層の製膜法の一種．CIS系光吸収層の構成金属である銅(Cu)，インジウム(In)，ガリウム(Ga)，セレン(Se)を固体状態で，るつぼあるいはラインソース中に保持し，加熱することでそれぞれの金属を高真空中で蒸発させ，加熱した基板上にCIS系光吸収層(この場合，Cu(In，Ga)Se_2の一種類に限定される)を作製する．

セレン化／硫化法　CIS系光吸収層の製膜法の一種．CIS系光吸収層の構成金属である銅(Cu)とガリウム(Ga)の合金及びインジウム(In)をスパッタ法で基板上に製膜し，プリカーサ膜とし，これをセレン(Se)あるいは硫黄(S)雰囲気中でアニールすることでCIS系光吸収層を作製する．プリカーサ膜の積層構造やアニール時の温度プログラムを変えることで，四元系のCu(In，Ga)Se_2やCu(In，Ga)S_2，五元系のCu(In，Ga)(Se，S)$_2$，表面にCu(In，Ga)(Se，S)$_2$を持つCu(In，Ga)Se_2など多様な膜構造が作製できる．

(注2)　昭和シェルソーラー，Würth Solar，ホンダソルテック，Solibro，AVANCISの5社

(注3)　Johanna Solar，Sulfurcell，Nanosolar，Solindraなど

(注4)　Global Solar Energy，International Solar Electric Technology，Nanosolar，Miasole，SoloPower，HelioVolt，Ascent Solarなど

表2　製膜法とCIS系光吸収層

製膜技術		CIS系光吸収層	開発企業
多源同時蒸着法[5],[6]		$Cu(In, Ga)Se_2$に標準化	Würth Solar, Solibro, Global Solar Energy
セレン化／硫化法	セレン化法[7]	$Cu(In, Ga)Se_2$	ホンダソルテック
	硫化法[8]	$CuInS_2$	Sulfurcell
	セレン化後の硫化(SAS)法	$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$表面層を持つ$Cu(In, Ga)Se_2$[3],[4]	昭和シェルソーラー
		$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$[9]	Johanna Solar Technology
	RTPによる同時セレン化・硫化法[10]	$Cu(In, Ga)(S, Se)_2$	AVANCIS

SAS：Sulfurization After Selenization
RTP：急速アニール法，Rapid Thermal Process

2.　CIS系薄膜太陽電池技術の現状

CIS系は，1980年初頭からの高効率化競争を中心とした技術開発の歴史により，p形CIS系光吸収層の製膜技術が多源同時蒸着法（Multi-source Coevaporation）[用語]とセレン化／硫化法[用語]の2種類に分かれている．表2[5]～[10]に製膜法とそのCIS系光吸収層，開発企業をまとめる．

セレン化／硫化法は多源同時蒸着法に比べて，膜厚制御性に優れることと反応性の高いガスソースを使用することで，原材料の使用量削減(省資源化)の面で優位性がある．商品化レベルでは多源同時蒸着法の$Cu(In, Ga)Se_2$光吸収層の方がセレン化／硫化法のCIS系光吸収層より0.5～1μm厚く，薄膜化の研究を進めている．また，ロールツーロールプロセスを指向するフレキシブル基板グループは，Global Solar Energy（多源同時蒸着法でセレン化物の$Cu(In, Ga)Se_2$を製膜）以外は，製造プロセス開発段階であるが，セレン化法の採用も多い．

現在，n形薄膜層の高抵抗バッファ層とZnO系透明導電膜窓層の組合せとしてはCdS/ZnO:Al(AZO)が主流であるが，昭和シェルソーラーが$Zn(O,S,OH)_x$/ZnO:B(BZO)，ホンダソルテックが$In(S,OH)_x$/AZOを採用している．現状，多源同時蒸着法で$Cu(In,Ga)Se_2$光吸収層を作製しているグループのn形薄膜層は，CdS/AZOである．高抵抗バッファ層の製膜法は，溶液成長法（CBD法：Chemical Bath Deposition法）で統一されている[11]．バッファ層材料は，高効率化の観点から短波長側でのCdSバッファ層による光電流損を減らすためにCdSよりバンドギャップの広い材料の適用が検討されている．また，RoHS指令の規制対象のCdを使用しないデバイス作りの発想から，CdSを使用しないデバイス構造の開発が進められている．日本の2社(昭和シェルソーラー，ホンダソルテック）はCdSを使用しないデバイス構造での商業生産に成功している．バンドギャップの広い材料としては，昭和シェルソーラーの$Zn(O,S,OH)_x$が優位である．透明導電膜窓層はZnO系で統一されている．製膜法は，スパッタ法と有機金属化学的気相成長法（MOCVD法：Metal-organic Chemical Vapor Deposition法）の2種類あり，その結果，ドーパントが異なる．

基板材料としてはガラス基板，特に技術蓄積とコスト面で優位性のある青板ガラスの使用例が最も多い．現在の標準的な基板サイズは60cm×120cmサイズであるが，板厚は企業により異なる．このサイズの基板上にCIS系薄膜太陽電池を集積構造で製造できる企業は現在6社[注5]である．

以上より明らかなように，CIS系は複数の製造プロセス及び異なる半導体材料が混在した状況にある．このことが，製造技術がほぼ標準化されている結晶系Si太陽電池セルや薄膜太陽電池第1世代との大きな違いであり，ベンチャーキャピタルから大量に資金が流れ込む理由でもある．

3.　今後の展望

太陽電池の大量導入・大量普及に向けたギガワット時代に，CIS系が遅れることなく対応するためには商品レベルで13～15%を安定に生産できる製造技術開発とともに生産技術の完成度を高めることが最重要な技術課題である．また，製造過程での半製品，オフスペック品及び市場から回収された寿命の尽きた製品，廃棄物のリサイクル処理まで含めた一つの商品としてのトータルライフサイクル（すなわち，原材料調達→製造→販売（市場）→市場からの回収→資源リサイクル）を考慮した“もの作り”に取り組むことはすべての太陽電池に共通の重要課題である．特に，2008年に世界第2位の生産量を記録したFirst SolarのCdTe太陽電池と製造コスト面で競合できるかがすべての太陽電池に共通の試金石である．

CIS系にはCdTe太陽電池に比べて優位な点が幾つか

（注5）昭和シェルソーラー，Würth Solar，Johanna Solar Technology，Solibro，AVANCIS，Sulfurcellの6社

ある．すなわち，① CIS 系は， Cd を含まないデバイス構造でモジュール効率 13.5％を，小面積では 20％のセル効率が達成できており， CdTe 太陽電池より高い出力を達成できるポテンシャルが極めて高いこと[2]，②高効率化の要求から， CIS 系は Cd を含まないワイドギャップの高抵抗バッファ層を採用したデバイス構造に移行しつつあり，CdTe 太陽電池との差別化が進んでいること，③ CIS 系は， CdTe 太陽電池より簡単なマテリアルリサイクル（構成材料の回収）処理法が適用でき，リサイクル処理の低コスト化が見込めること，④ CIS 系も CdTe 太陽電池も結果的にガラス―ガラス・サンドイッチ構造のパッケージング構造を採用することで長期耐久性を確保できているが， CIS 系は酸性雨レベルの酸や強アルカリ性レベルでも溶解することなく安定で， CdTe 太陽電池より環境安定性が高いこと，などが挙げられる．総合的に見て， CIS 系は CdTe 太陽電池より優れたビジネスモデルを形成できるポテンシャルを持っている．しかしながら，CIS 系は現状，生産技術の研究開発段階にあり，生産規模において既にギガワットレベルに移行した CdTe 太陽電池に遠く及ばない． CIS 系本来の優位性が実証できるのは，昭和シェルソーラーが年産 1GW 規模の生産段階に移行する 2011 年以降と思われる．既に始まったギガワット時代に， CIS 系を中心とした「薄膜太陽電池の時代」を迎えるためには，現在商業生産中の CIS 系各社が迅速に「量産技術の完成度」を高めることが必要条件であり，太陽電池技術としての生き残りを賭けた競争が始まっている．

文　　献

（1） 昭和シェル石油(株)ホームページ， 2008 年 7 月 3 日付けプレスリリース，
www.showa-shell.co.jp/press_release/pr2008/0703.html

（2） M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, “Solar cells efficiency tables (version 34),” Prog. Photovolt., Res. Appl., vol.17, pp.320-326, 2009.

（3） K. Kushiya, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kijima, T. Aramoto, Y. Fujiwara, Y. Chiba, H. Sugimoto, Y. Kawaguchi, and K. Kakegawa, “Improvement in the FF over 0.700 by controlling the interface quality,” Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.1165, no.1165-M06-06, 2009.

（4） K. Kushiya, “Key near-term R&D issues for continuous improvement in CIS-based thin-film PV modules,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.93, no.6-7, pp.1037-1041, 2009.

（5） M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, and R. Noufi, “Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu($In_{1-x}Ga_x$)Se_2 solar cells,” Prog. Photovolt., Res. Appl., vol.13, pp.209-216, 2005.

（6） M. Powalla, M. Cemernjak, J. Eberhardt, F. Kessler, R. Kniese, H.D. Mohring, and B. Dimmler, “Large-area CIGS modules : pilot line production and new developments,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.90, pp.3158-3164, 2006.

（7） K. Matsunaga, T. Komaru, Y. Nakayama, T. Kume, and Y. Suzuki, “Mass-production technology for CIGS modules,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.93, no.6-7,pp.1134-1138,2009.

（8） A. Meeder, A. Neisser, U. Rühle, and N. Meyer, “Manufacturing the first MW of large-area $CuInS_2$-based solar modules-recent experiences and progress,” Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, pp.1935-1939, 2007.

（9） V. Alberts, “A comparison of the material and device properties of homogeneous and compositional-graded Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ chalcopyrite thin films,” Semicond. Sci. Technol., vol.22, pp.585-592, 2007.

(10) J. Palm, S. Visbeck, W. Stetter, T. Nielsen, M. Fuerfanger, H. Vogt, H. Calwer, M. Wendl, V. Probst, and F. Karg, “CIS process for commercial power module production,” Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, pp.1796-1799, 2006.

(11) D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla, “Buffer layers in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and modules,” Thin Solid Films, vol.480-481, pp.99-109, 2005.

（平成 21 年 10 月 4 日受付　平成 21 年 11 月 8 日最終受付）

櫛屋（くしや）　勝巳（かつみ）

1976 東北大・工・金属卒． 1978 同大学院工学研究科金属工学専攻修士課程了．同年昭和石油(株)入社． 1985 昭和シェル石油(株)発足．同年から太陽電池システム開発に従事， 1988 から現在まで CIS 系薄膜太陽電池の高効率化・大面積化，製造技術開発に従事．ソーラー事業本部担当副部長．工博（電気電子工学専攻）．東大客員教授．太陽光発電関連国際会議での最優秀論文賞受賞など 6 回．第 54 回電気科学技術奨励賞（オーム技術賞），第 2 回ものづくり日本大賞「製品・技術開発部門」優秀賞各受賞．分担執筆著書 10 冊以上．