

CdTe 和 CIGS 薄膜太陽電池技術

Introduction to CdTe and CIGS Thin-Film Solar Cells

曾百亨

Bae-Heng Tseng

薄膜太陽電池具材料成本低之優勢，以 CdTe 為主要光吸收層材料的太陽電池模組其每瓦量產成本已低達 0.86 美元，而 CIGS 太陽電池有高效率的特點也兼備可開發低成本製程的可行性。本文針對 CdTe 和 CIGS 兩類薄膜太陽電池就其材料特性、元件結構、製程技術等介紹與評論，同時也可看出二者之差異與未來發展之趨勢。

Thin-film solar cells have the advantage of low material cost. The production cost as low as USD 0.86/W has been realized and announced recently by First Solar, a company produces CdTe solar modules. CIGS is another kind of thin film product having the potential for high cell efficiency as well as the feasibility for the development of non-vacuum roll-to-roll processes with very low cost. In this article, we give an introduction to CdTe and CIGS thin-film solar cells for their material properties, device structures, and mass production technologies.

一、引言

目前已進入量產階段的薄膜太陽電池有非晶矽 (a-Si)、碲化鎘 (CdTe)、硒化銅銦鎵 (CIGS) 等三種。薄膜太陽電池的優勢在於其元件結構所需之材料用量極少，在成本比例上較當前市場主力產品即結晶矽太陽電池為低。表 1 列出現今市面上的太陽電池產品，比較其實際表現如電池效率、穩定性，以及可撓性、可降低生產成本至每瓦 1 美元以下之可能性等。顯然結晶矽太陽電池具有高效率以及製程易於掌握的優點，但其成本則受到材料源的供應情況所影響。而在薄膜太陽電池方面，非晶矽薄膜太陽電池的發電效率偏低和材料穩定性是其問題所在，CdTe 太陽電池雖已達每瓦 0.86 美元的低成本水準，但重金屬元素 Cd 却造成其應用上的限制，

CIGS 太陽電池有其高效率的特色，以及低成本製程的潛力，但其量產技術的成熟度却遜於其他二者。本文即針對 CdTe 與 CIGS 兩種具複晶 (polycrystalline) 結構的太陽電池，就其材料特性、元件結構及製程技術等介紹與分析，同時也比較二者之差異與未來發展趨勢。

由近年來太陽電池模組的銷售量及各類產品的市占率，可以看出整體的發展與趨勢，表 2 呈現此一市場的高成長率，雖有去年金融海嘯的衝擊，基於環保節能的考量，未來仍維持可觀的成長趨勢。另外，由各類產品的銷售量也可看到結晶矽 (包括單晶、多晶與帶狀多晶等) 與薄膜太陽電池這兩類產品從去年起已開始出現此消彼長的情形，薄膜產品市占率由常年低於 10%，到 2007 年突破 10%，以至於 2008 年突增為 12.5%，其中 CdTe 是薄膜太

表 1.
現有太陽電池模組產品
之比較。

Material	Crystalline	Thin films		
	Multi c-Si	a-Si	CdTe	CIGS
Champion cell efficiency	20.3%	13% Triple junction	16.3%	19.9%
Champion module efficiency	> 15%	7.5%	10.8%	13.4%
Production cost below \$1.00/W	Doubtful	Fair	\$ 0.86/W	Very good
Flexible modules	No	Yes	No	Yes
Stability	Very good	Intrinsic degradation	Contact degradation	No known degradation

表 2.
近年來各類太陽電池模
組的銷售量(單位：%)。

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Mono c-Si	37.4	34.6	36.4	32.2	36.2	38.4	43.4	42.2	38.3
Multi c-Si	48.2	50.2	51.6	57.2	54.7	52.3	46.5	45.2	47.7
Ribbon c-Si	4.3	5.6	4.6	4.4	3.3	2.9	2.6	2.2	1.5
a-Si	9.6	8.9	6.4	4.5	4.4	4.7	4.7	5.2	4.4
CdTe	0.3	0.5	0.7	1.1	1.1	1.4	2.7	4.7	7.3
CIGS	0.2	0.2	0.2	0.6	0.4	0.2	0.2	0.5	0.8
others	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0

資料來源：PV News, Photon International, 工業技術研究院產業經濟與趨勢研究中心整理 (2009/04)。

陽電池市占率反轉的主要因素，甚至在 2008 年超越 a-Si 成為薄膜太陽電池市場的最大宗產品。

二、材料特性

光吸收係數 (optical absorption coefficient) 高的材料才得較薄的厚度滿足薄膜太陽電池元件設計的條件 (見圖 1)，而具備結晶結構的材料才有穩定且良好的性質達到高效率的元件表現，CdTe 和 CIGS 兩種材料都能符合要求。

CdTe 屬於 II-VI 族化合物，CIGS 則為 I-III-VI₂ 族化合物。I-III-VI₂ 族化合物可視為是由 II-VI 族所衍化而來，亦即第二族元素以第一族 (Cu、Ag) 與第三族 (Al、Ga、In) 取代，並配合第六族 (S、Se、Te) 而形成的三元素化合物。目前最高效率的 I-III-VI₂ 薄膜太陽電池，其主吸收層為 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (簡稱 CIGS)，x 值須維持在 0.3 以內，若高於 0.3，則導致太陽電池效率大幅降低。以三元化合物 CuInSe₂ 製成的太陽電池效率稍低，這是因為 CuInSe₂ 的能隙僅約 1.0 eV，Ga 的加入

讓材料成為四元化合物，可增大能隙，也使得電池的開路電壓 (open-circuit voltage) 提升，雖有一些電流損失，但兩者權衡之下，仍獲致更高的發電效率 (根據理論計算 p-n 同質界面 (homojunction)，太陽電池的能量轉換效率最高者，其能隙在 1.5 eV 左右)。

由第二族元素包括 Zn、Cd 以及第六族元素，即 S、Se 與 Te 等構成具半導體特性的 II-VI 族化合物中，CdTe 的能隙最小，在室溫下約 1.5 eV，理所當然的成為 II-VI 族化合物中最適用於太陽電池的材料。CdTe 材料易於製備，主要原因是其離子鍵結以及組成元素二者均有較高且差別不大的蒸氣壓，在薄膜蒸鍍過程中，即使數量不相等的兩種元素之原子被加熱到 500 °C 以上的基板，在其上已到達的原子形成鍵結的過程中，同類原子間 (Cd-Cd 或 Te-Te) 的鍵結容易受熱而被打斷蒸發，異類原子間 (Cd-Te) 的鍵結，則因強大的鍵力而留置蔓延，因此薄膜組成容易控制在極接近 1:1 化學計量比 (stoichiometry) 的範圍內，這與 CIGS 材料迥然不同。以 CuInSe₂ 三元化合物為例，其結晶構造稱

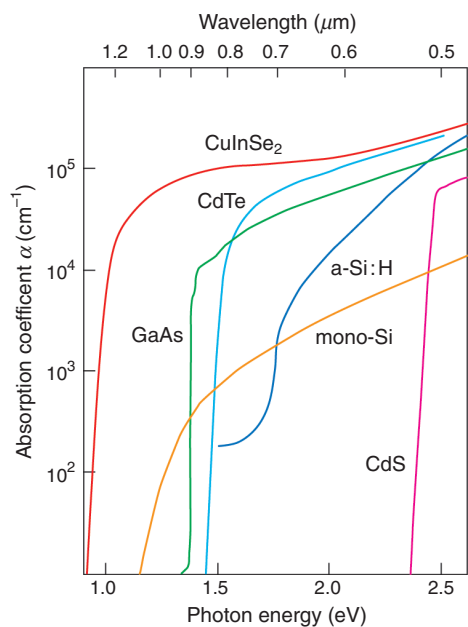


圖 1. 各種半導體材料的光吸收光譜⁽¹⁾。

之為黃銅礦 (chalcopyrite) 結構，實驗發現即使組成偏離 1:1:2 定比值達數個原子百分比 (at%)，仍可維持此結構在單一相 (single phase) 的範圍，見圖 2 中心附近之黑色橢圓區域，而 CdTe 僅有小於 0.01 at% 偏離值。

化學組成的偏離導致本質點缺陷 (intrinsic point defect)，如空位 (vacancy)、間隙 (interstitial) 與錯位 (anti-site) 的產生。以 CIS 而言，本質點缺陷就有十二種之多，而其數目和化學組成以及缺陷的形成能量有密切關係。這些點缺陷均具有如 donor 或 acceptor 的淺能階，對材料的光、電性質之影響與外加摻雜 (doping) 的效果相同；再者，某些點缺陷有可能因彼此間的作用，而形成點缺陷複合體 (defect complex)，它們也會產生不同淺能階，而對電性有所影響。因此 CIS 薄膜的電性可以在單一相之組成區間內，由化學組成如 Cu/In 或 (Cu + In)/Se 之比例來控制調整成 *p*-type 或 *n*-type 的導電形式。這是 CIS 之類材料相當特別之處，但是也因定比組成偏離範圍大，薄膜組成無法固定在預設值而呈現在一平均值附近上下漂動的現象，如果因此而使組成進入兩相區，而導致易導電的 Cu-Se 二次相的生成，當其出現在 *p-n* 接面附近，將使元件短路失效，即使組成的漂動仍在單相區，也應予

適切的控制，以保有元件的良好特性。如何藉由製程適當的掌控，是以大面積量產此類太陽電池的重要關鍵。以目前 CIS 的量產技術還未成功地克服此一問題，所以類似結晶矽用小面積晶片串聯成模組的方式會是較好的製造方法。

高效率 CIS 太陽電池都是使用共蒸鍍 (co-evaporation) 或硒化 (selenization) 反應法鍍製 CIS 薄膜。其中硒化製程是先分別鍍製特定厚度的 Cu 和 In 金屬膜，以達成特定的原子數配比，再置於 H₂Se 氣體或 Se 蒸氣之中，以 400 °C 以上的溫度讓其反應成，CIS 化合物。其好處在於可使用大面積濺鍍製程、甚至是低成本的墨印 (ink printing) 製程，可適合於量產之規畫。新式硒化法採用快速退火 (rapid thermal annealing，升溫速率至少 10 °C/s 以上)，可將基板上 Cu/In/Se 三元素預鍍層 (precursor films) 以 400–500 °C 的溫度，在極短時間 (1–5 分鐘) 內完成硒化反應，顯然此一製程更具產量大與成本低的優勢。目前發電效率最高的 CIS 太陽電池是使用三階段蒸鍍法 (three-stage evaporation) 來製備，以三階段來調變基板溫度與控制不同的元素源及其蒸發溫度 (見圖 3)，實際上這是一種慢速加熱硒化的方法，以此方法製備的 CIS 薄膜，具有大晶粒且緻密的柱狀結晶，其組成偏離程度能夠良好的控制。運用此一概念可發展以二元硒化物為預鍍層的快速硒化製程，筆者實驗室正積極開發此製程。

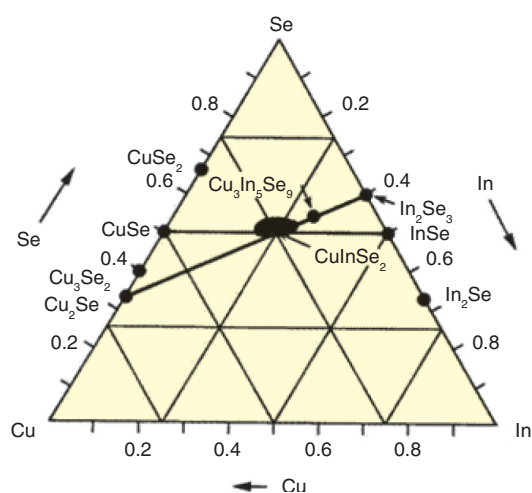


圖 2. 室溫時的 Cu-In-Se 之三元相圖⁽¹⁾。

三、元件結構

以 CIS 為主吸收層的太陽電池，其能量轉換效率目前最高可達 15.4%；而新近的 CIGS 太陽電池效率則為 19.9%，其元件結構如圖 4 所示。各層材料的搭配係自 1976 年第一個 CIS 太陽電池發表以來即有一脈相承的痕跡，但與 1980 年代波音公司突破 10% 之 CIS 太陽電池結構之材料相較，卻有了一些重要的變化，包括玻璃基板改用鈉玻璃 (soda lime glass)、以 CIGS 取代 CIS，在抗反射層與透光層部分也略有更動。鈉玻璃的選用是由於鈉在 CIGS 薄膜成長的過程中出現一些正面的影響，初步了解是：(1) 它抑制了結晶缺陷的形成，(2) 它對 *p*-type 的導電性有所貢獻；間接的實驗結果指出，這些影響使得電池效率有顯著的改善。長期以來 CdS 被認為是與 CIS 形成 *p-n* 接面的最佳搭配，在不少論文中針對兩者所形成的能帶結構多所探討。更有一些看法認為 Cd 會擴散進入 CIS，取代 Cu 成為 *n*-type 摻雜，導致 *p-n* 接面的位置內移至 CIS 中，讓 *p-n* 接面所形成的內在電場脫離原來 CdS/CIS 異質接面 (heterojunction) 因晶格不符 (lattice mismatch) 所致的缺陷，造成載子復合 (carrier recombination) 的區域。現今的研究對此層材料也傾向於使用不含 Cd 者，某些材料如 ZnS 等緩衝層搭配所製成的 CIGS 太陽電池，其效率已在伯仲之間。

不同於 CIGS 組成的難以掌控，CdTe 沒有這個問題，在大面積量產製程上有其優越處。CdTe 薄膜可用各種不同的方法來製備，包括蒸鍍 (evaporation)、近距昇華 (close-spaced sublimation,

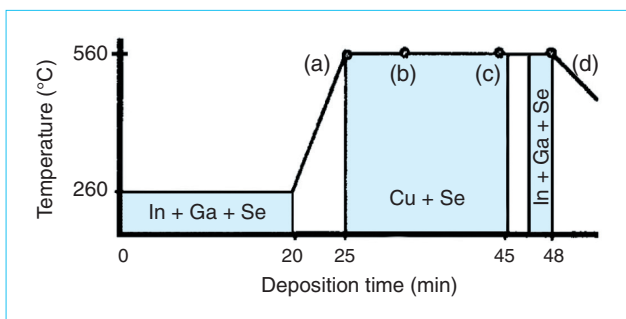


圖 3. 用於 CIGS 薄膜成長的三階段蒸鍍製程⁽²⁾。

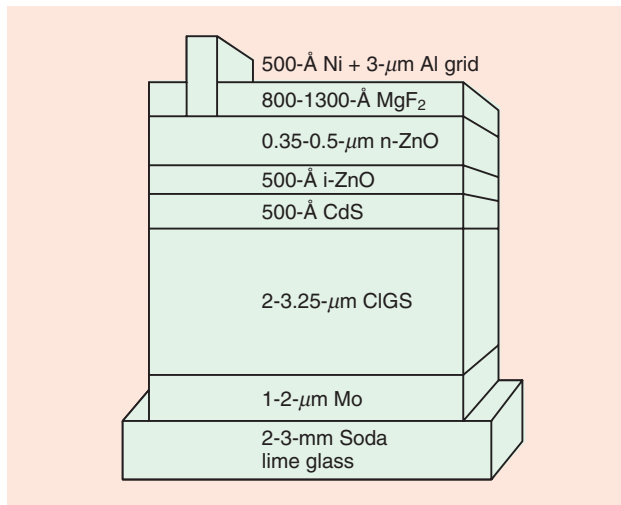


圖 4. 高效率 CIGS 太陽電池結構⁽³⁾。

CSS)、蒸氣輸送沉積 (vapor transport deposition, VTD)、化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD)、電化學沉積 (electrodeposition, ED)、網印 (screen printing)、熱版噴塗 (spray pyrolysis)、濺鍍 (sputtering) 等都曾經使用過。圖 5 整理 CdTe 鍍膜的各種製程及相關的製程條件，以提供讀者參考與比較，即使運用不同的鍍膜方法在定比組成的控制上並不困難，甚至可在室溫下先分別鍍製 Cd 與 Te 之元素態薄膜，再升溫讓其形成化合物。

典型的 *n*-CdS/*p*-CdTe 太陽電池元件結構如圖 6 所示，其發電效率可達 15.8%。NREL 以穿透率較高的 CTO 取代 SnO₂，並增加一 ZTO 緩衝層，經含氬的氣氛中退火後，Zn 得以混入 CdS，而形成較高能隙的 ZnCdS 三元化合物，有助於 CdTe 層之光吸收，使得電池效率提升至 16.5%，此為目前 CdTe 太陽電池效率的最高記錄。

CdTe 太陽電池的製程在完成 CdTe 薄膜鍍製之後，常需要外加一道熱處理程序，亦即在 CdCl₂ (通常是於空氣中摻入分壓為 0.04 Torr 的 CdCl₂) 氣氛下以 425 °C 的溫度進行 20 min 的熱處理，藉此促成 CdTe 晶粒成長與晶界面的鈍化 (passivation) 作用，而使得晶界面處之高電阻消失不見，也同時促成 *p-n* 異質接面間材料的相互擴散，形成三元化合物 (如 CdS/CdTe 之界面附近可產生組成漸變的 CdTe_{1-x}S_x)，因而降低 CdTe 與 CdS 兩材料之間晶格

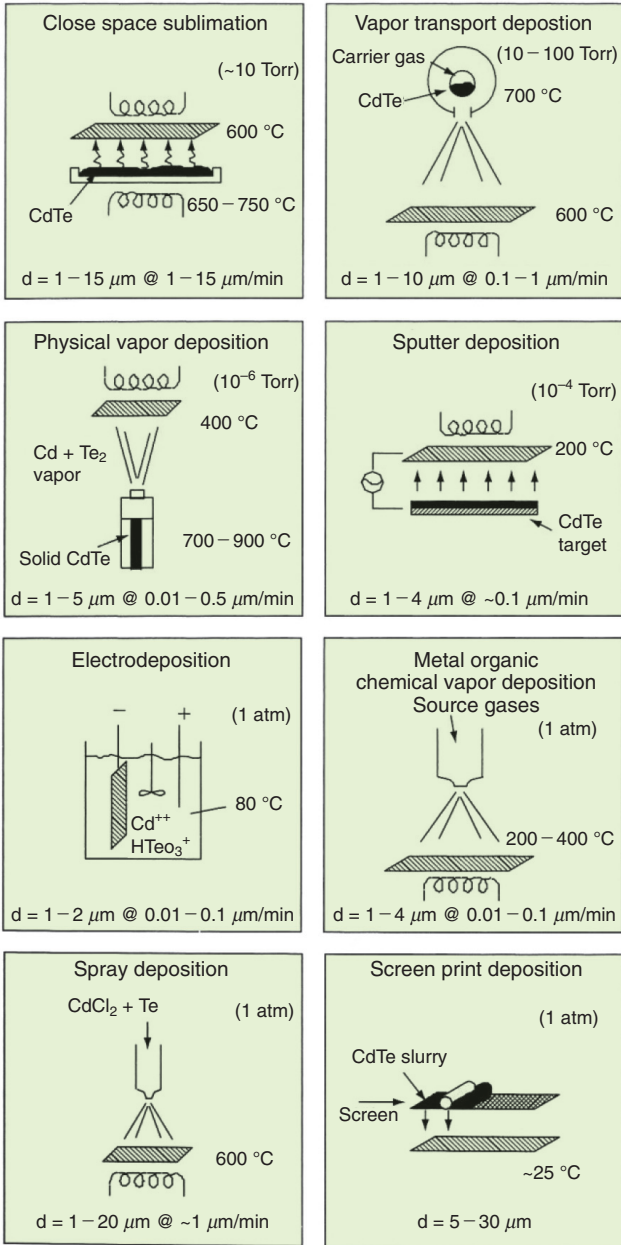


圖 5. CdTe 鍍膜的各種製程及相關的製程條件⁽⁴⁾。

不符所造成界面的缺陷數目，此一程序有助於大幅改善太陽電池的效率，而空氣中的 O_2 ，則有增加 CdTe 之 p -type 導電率和促進 CdS/CdTe 相互擴散之影響。

在歐姆接觸方面，因 p -CdTe 的功函數 (work function) 高達 5.7 eV，沒有任何金屬可與其形成理想的歐姆接觸，故常以含 Cu 的金屬合金 (如 $Cu_{0.12}Au_{0.88}$) 在經 $K_2Cr_2O_7:H_2SO_4$ 處理後，Te-rich 之表面由 Cu 擴散進入 CdTe 取代 Cd 之晶格位置，促

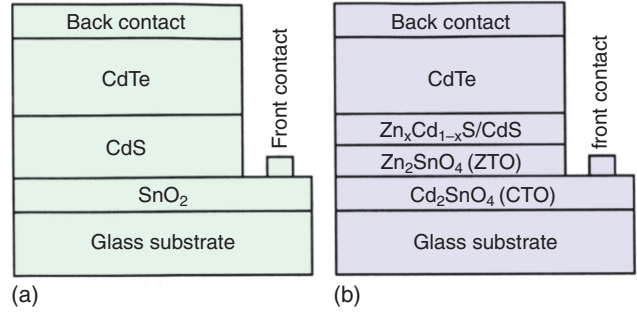


圖 6. 典型的 n -CdS/ p -CdTe 太陽電池元件結構⁽³⁾。

使 CdTe 表層形成高含量之 p -type 摻雜，電洞即藉由高電場穿隧 (tunneling) 方式傳導出來。在模組量產製程中，對於 p -CdTe 複晶薄膜之低接觸電阻接點之製作，常在 $CdCl_2$ 退火處理後，於 CdTe 表面以電子束蒸鍍一 Cu 薄層，再加熱促使 Cu 擴散進入 CdTe 達成表層摻雜。

上述 p -CdTe 的歐姆接觸易受濕氣影響而劣化，過量的 Cu 也易擴散到 CdS/CdTe 界面，而造成電池表現不良，這是 CdTe 太陽電池模組效率往上提升的一大障礙。筆者提出一種結合 CdTe 與 CIGS 兩種材質優點的元素結構，如圖 7 所示，可一次解決上述問題，並藉由 CIGS 層的加入，強化對 1.5 eV 以下的光吸收以及 Ga 濃度梯度所造成的背電場減少載子復合促進電荷的收集，有機會突破現有的記錄。

四、量產製程技術

近年來大面積 (60 cm × 120 cm) CdTe 太陽電池模組已進入量產階段，其能量轉換效率已逾 10%。主要的量產廠商有 Antec、BP Solar 及 First

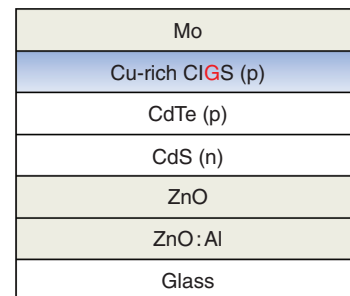


圖 7. 新型 CdTe 太陽電池的元件結構。

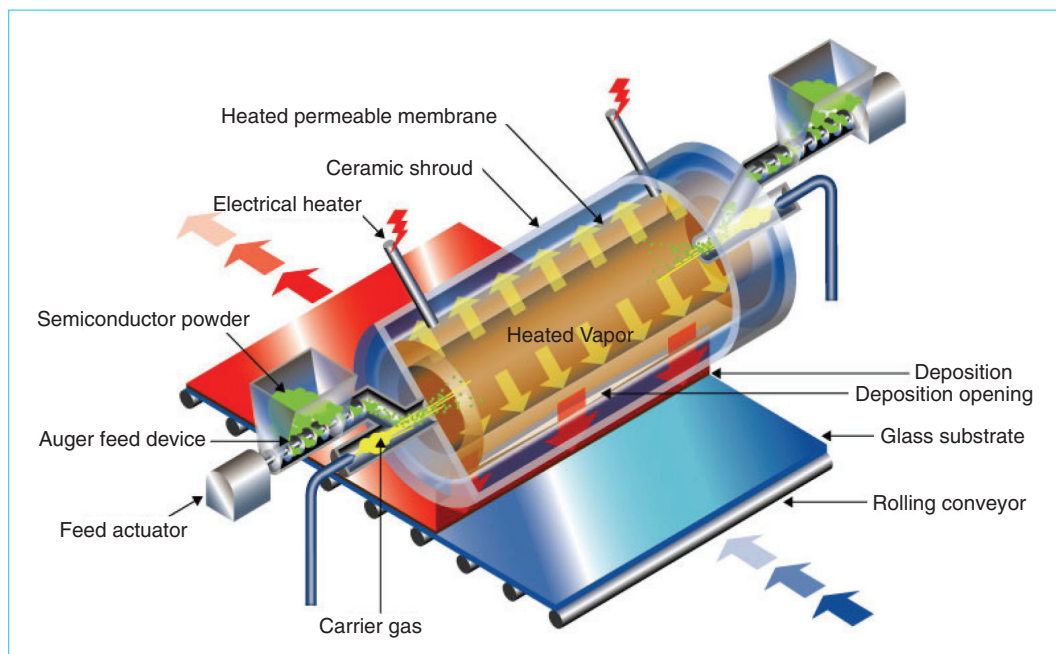


圖 8. 連續供料之量產型 CdTe 蒸氣輸送鍍膜示意圖 (本圖摘錄自 First Solar 公司)。

Solar 等，各公司對於該於元件結構中 p -CdTe 薄膜所使用的製備方法不一，分別為近距揮發、電化學及蒸氣輸送等鍍膜技術。First Solar 公司所使用量產型的蒸氣輸送鍍膜，如圖 8 所示，CdTe 粉末可由兩端持續不斷地送入，並由攜帶氣體 (carrier gas) 吹進圓筒型加熱器中，CdTe 蒸氣從線型隙縫送出到加熱的基板上沉積。此法之產出量 (throughput) 可達 $1.5 \text{ m}^2/\text{min}$ ，鍍膜所需時間低於 15 秒。

三階段蒸鍍法所製作的 CIGS 太陽電池擁有最高的電池效率，其量產製程得使用線型蒸發源 (line source) 之設計，如圖 9 所示。此法因鍍膜速率慢而產出量少，若能利用其製程特點，改以 Cu-Se、In-Se 及 Ga-Se 等二元硒化物作為前驅物疊

層，再予以快速加熱硒化，則因這些化合物在快速硒化反應過程中為液態，有助於晶粒成長與原子擴散的進行，因而易於得到大晶粒且組成均勻度高的薄膜。此一論點已在本實驗室得到驗證，見圖 10 所示，有利於以此方法開發高產出的量產製程。

美國 ISET 公司開發一種非真空的硒化製程，見圖 11 所示。該製程中 Cu 和 In 的先驅物薄膜是分別以其氧化物漿料塗佈的方式製作後再予以還原 (reduction)，此法進一步降低了設備成本，也因墨印 (ink printing) 製程的使用，大幅降低材料的成本。以此法在玻璃或可撓式基板上所製作的 CIGS 太陽電池與模組其效率均可達 10% 以上，顯然這是未來低成本薄膜太陽電池與模組製程的一個重要

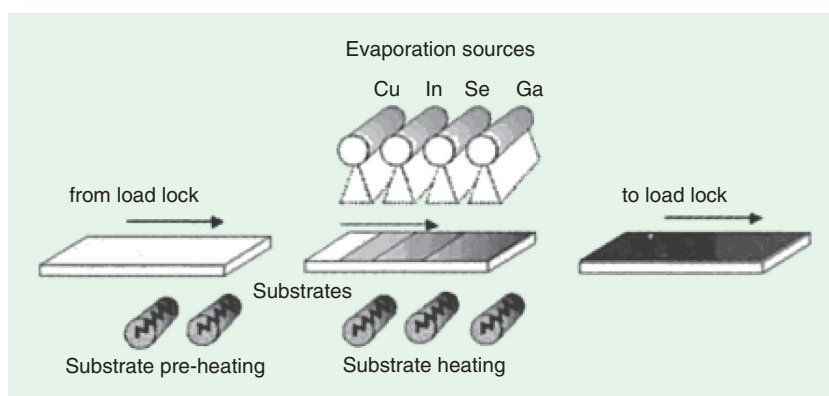


圖 9. 大面積 CIGS 薄膜蒸鍍製程⁽⁵⁾。

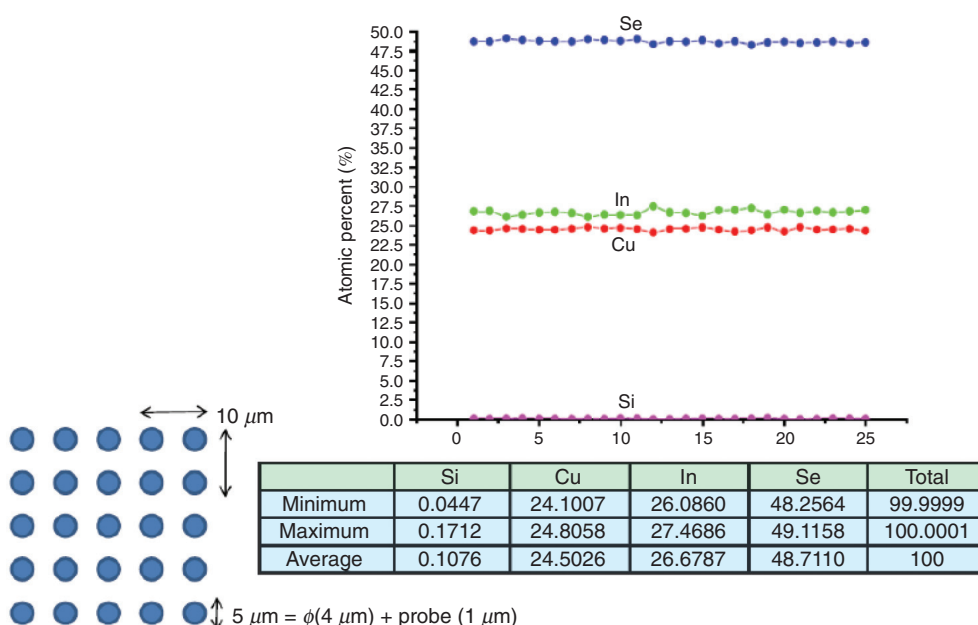
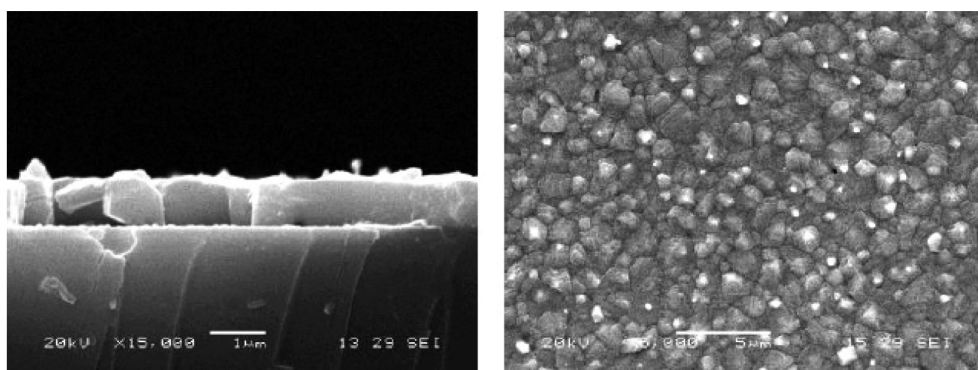


圖 10.

以 In-Se/Cu-Se 疊層之鈉玻璃試片經快速硒化後，可以得到大晶粒且緻密的薄膜結構，並有良好控制的化學組成。

趨勢。Nanosolar 公司即據此開發出硒化物奈米粉末以墨印方式塗佈於可撓式鋁片後快速硒化的 roll-to-roll (捲帶式) 製程，如圖 12 所示，宣稱已獲致發電效率分別達 15.31% (試片面積為 0.5 cm²) 和 11.34% (模組面積為 218.9 cm²) 之 CIGS 太陽電池與模組。

五、結語

太陽電池市場的竄起是最近幾年的事，國內不斷地投資成立新公司，先有結晶矽太陽電池設廠，因缺乏材料的問題，後來加入者絕大多數投向非晶矽薄膜太陽電池，且一致引進國外全套 turn key 製程技術來建廠生產，由於市場看好，有些非晶矽廠宣稱訂單已排至五年之後。但好景不常，去年的金

融海嘯使市場跌落谷底，非晶矽訂單轉向日本規格較佳的產品，彰顯國內廠商技術仍不如人的劣勢，也突顯太陽電池產業必得有能建立自有技術的競爭法則。CIGS 和 CdTe 太陽電池量產技術才在初始階段，雖然國外技術領先，但並不難於迎頭趕上，因此新近擬投入太陽電池的廠商轉而積極評估研發，尤其是 CIGS 薄膜太陽電池。

薄膜太陽電池在市場上已漸嶄露頭角，由 CdTe 挾其低成本之優勢擴大市占率，CdTe 雖含重金屬元素，但其材質穩定，不會在一般狀況下釋出 Cd，在住家使用上仍可能因火災燒毀而有疑慮，因此較利於太陽電廠的應用。長遠來看，CIGS 若能在低廉的非真空捲帶式製程有所突破，以其高效率和高穩定性之特質，極有可能取代 CdTe，而成為薄膜太陽電池中的主力產品。

圖 11.
美國 ISET 公司開發的
非真空硒化製程。

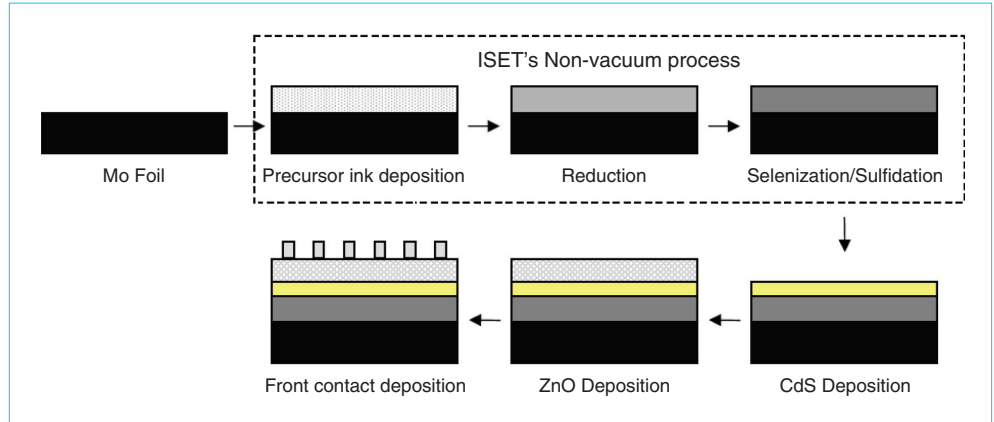
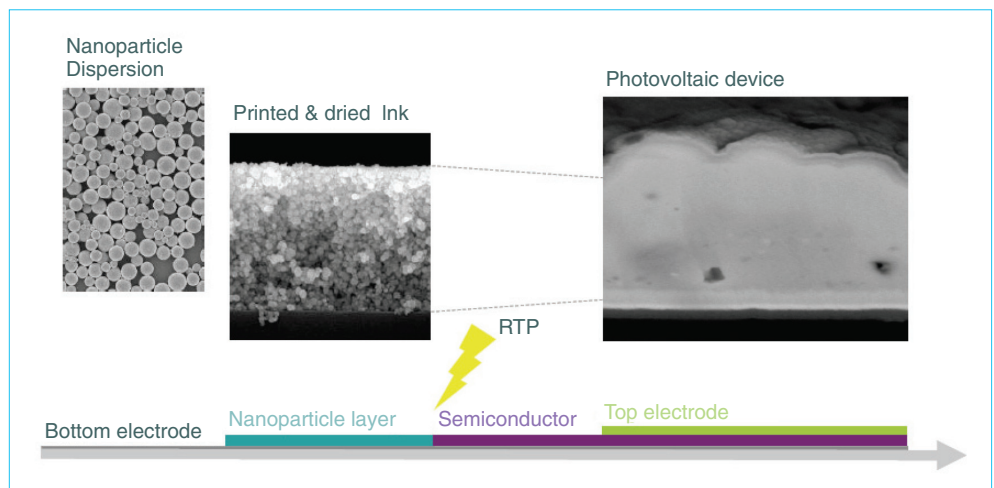


圖 12.
美國 Nanosolar 公司的
墨印硒化製程。



太陽電池的領域有不同材料、不同製程、不同產品等各擅勝場，高效率、低成本是勝出的關鍵。這方面的研究仍有許多可能性，包括不同材料的組合，如前文中所述的 CdTe 和 CIGS 的搭配均可探討。新技術與材料組合不斷地推陳出新，今天太陽電池的研究與發展已跳脫舊有框架，迎向嶄新的未來，將來很有機會進入人類日常生活中成為廉價的潔淨能源。

參考文獻

1. H. J. Moller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House (1993).
2. K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. A. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **11**, 225 (2003).
3. Y. Hamakawa, *Thin-Film Solar Cells: Next Generation*

4. A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons (2003).
5. T. Markvart and L. Castaner, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier Science (2003).
6. 黃惠良, 曾百亨, 太陽電池, 五南圖書公司 (2008).



曾百亨先生為美國伊利諾大學香檳分校材料科學與工程博士，現任國立中山大學材料與光電科學系教授。

Bae-Heng Tseng received his Ph.D. in materials science and engineering from the University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. He is currently a professor in the Department of Materials and Optoelectronic Science at National Sun Yat-sen University.