

使用非真空塗佈法製備 銅銦硒薄膜太陽能電池特性研究

The Study of Fabricate CuInSe_2 Thin Film Solar Cell by Using Non-Vacuum Coating Process

王彥超、劉旺林、許朝凱、吳淑媛、朱筱鈞

Yen-Chao Wang, Wang-Lin Liu, Chao-Kai Hsu, Shu-Yuan Wu, Siau-Jyun Jhu

本研究利用溶劑熱法製備銅銦硒 (CIS) 奈米粉體，後以塗佈方式將 CIS 漿料塗佈於鈉玻璃基板上形成前驅層，再置於高溫管狀爐管中進行燒結製程，使之形成具有黃銅礦結構特性薄膜，改變製程參數調整材料本身的粒徑大小和結晶性。由本實驗之結果得到，熱處理溫度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、持溫 10 分鐘，即可得到具有黃銅礦結構特性之 CuInSe_2 薄膜。

In this research, we used the solvothermal method to synthesize CuInSe_2 nano powder. Then deposit thin layers of CuInSe_2 inks on sodium glass substrates using simple non-vacuum techniques. Chalcopyrite-type thin film CuInSe_2 was successfully prepared by using thermal processing. We had demonstrated it that by controlling and changing the thermal processing temperature, reaction time to control the particle size and crystal phase. We receive a result that thermal treatment of $500\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$ is the best parameter under environment.

一、前言

在過去的一年中原油的價格升到歷史的新高 (146 美元/桶)，而國內油價的漲幅也較前幾年上漲至 1.5 倍，油價的上漲帶動新興替代能源的需求，其中太陽能電池發電具備環保特性及取之不竭的優勢，使得太陽能相關產業需求也隨之蓬勃發展。由於 CIS 薄膜太陽能電池 (thin film solar cell) 成本優勢明顯、轉換效率還有提高的空間，都使得 CIS 薄膜太陽能電池在 2008 年受到許多廠商的青睞，邁入 2009 年，CIS 薄膜太陽能電池產業在金

融危機的背景下，更成為難得的投資熱點。據美國技術調查公司 iSuppli 預測，2010 年全球在太陽能電池產業的投資將趕上晶片製造業，這也為 CIS 薄膜太陽能電池在未來的發展形成相當好的利基。學術界和產業界普遍認為太陽能電池的發展已經進入第三代。第一代為單晶矽太陽能電池，第二代為多晶矽、非晶矽及銅銦鎵硒 CIGS (CIS 中摻入 Ga) 等化合物薄膜太陽能電池及薄膜矽太陽能電池。

CIS (CuInSe_2 , copper indium diselenide) 或是 CIGS (Cu(InGa)Se_2 , copper indium gallium diselenide) 都屬於化合物半導體。CIS 太陽能電池具有性能穩

定、抗輻射能力強，光電轉換效率為目前各種薄膜太陽能電池最高，標準環境測試下可達到 19.5%⁽¹⁾，接近於目前市場主流產品—結晶矽太陽能電池之轉換效率，但成本卻只有其三分之一。正是因為其性能優異，被國際上稱為下一代的廉價太陽能電池，無論是地面太陽光發電還是使用在衛星動力電源的應用上，均具有廣闊的市場前景。

CIS 電池具有與多晶矽太陽能電池接近的效率，結晶矽太陽能電池在原材料的短缺加劇與價格逐漸上漲的背景下，很多公司投入巨資，CIS 產業呈現蓬勃發展的態勢。目前全球有 30 多家公司投資 CIS 產業，主要採真空製程技術(蒸鍍與濺鍍)。這兩種技術設備成本高昂且產量低，在製程中以通入硒氣與硒化氫等有毒氣體來進行硒化，增加其風險。而隨著科技的進步，CIS 薄膜太陽能電池吸收層製備技術，逐漸開發出以非真空塗佈生產的方式，以符合未來大量生產與降低製造成本的發展趨勢。2008 年 6 月底知名廠商 Nanosolar 宣布研發成功，以金屬箔為基板、印刷噴塗的方式生產銅銦鎵硒薄膜太陽能電池技術，可大幅降低生產成本，如圖 1 所示。

二、銅銦硒薄膜太陽能電池

1. 銅銦硒薄膜太陽能電池結構

關於銅銦硒太陽能模組之結構及其各層材料和膜厚⁽²⁾，一般以鈉玻璃為元件的基板 (substrate)，有研究指出在同一條件下，使用鈉玻璃上成長的



圖 1. NanoSolar 銅銦硒薄膜太陽能電池印刷噴塗技術 (資料來源：Nanosolar)。

CIS 膜表面較平整，晶粒排列緊密，晶粒尺寸較大，膜的附著性也較好，另外，在製程中鈉離子可因熱擴散進入 CuInSe_2 吸收層，提高元件轉換效率。鈉玻璃基板上濺鍍一層約 $0.5-1.5 \mu\text{m}$ 鉬 (Mo) 作為背電極，主要吸收層即為 $1.5-2 \mu\text{m}$ 厚度的 CuInSe_2 薄膜，往上則為厚度 $0.05 \mu\text{m}$ N 型的硫化鎘 (CdS) 和 $0.5-1.5 \mu\text{m}$ 本質氧化鋅層 (ZnO)，最上層為厚度 $0.1 \mu\text{m}$ MgF_2 抗反射層，減少入射光的反射及透明導電化物，元件的電極一般使用氧化鋅摻雜鋁或鎳。

2. 銅銦硒材料的基本性質

I-III-IV₂ 族化合物半導體，是由 II-VI 族化合物半導體衍生而來的半導體材料，具有黃銅礦 (chalcopyrite)、閃鋅礦 (sphalerite) 及未知結構的三種同素異形之晶體結構，III 族包括銦 (In)、鎵 (Ga) 和鋁 (Al)，VI 族包括硒 (Se) 和硫 (S)，屬於這類化合物之一的 CuInSe_2 三元化合物半導體，在室溫下具有 1.02 eV 的直接能隙 (direct energy band gap)，因此膜厚僅需約 $0.1 \mu\text{m}$ ，即可吸收大部分的入射光。由 CuInSe_2 二元 ($\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$) 相圖來看，在相轉換溫度 $810 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下為黃銅礦結構的 γ 相，由此可知，室溫下所能使用的 CuInSe_2 為黃銅礦結構，屬正方晶系 (tetragonal)，晶格常數為 $a = 5.782 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.782 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.620 \text{ \AA}$ 。常溫時， γ 相所存在的 Cu、In 及 Se，化學組成範圍可為 5 mole%，所以當 CuInSe_2 合金化合物組成偏離 1:1:2 定比組成，若其化學組成仍在該區間內，則依然具有黃銅礦結構的物性與化性。

3. 銅銦硒薄膜太陽能電池吸收層製程

銅銦硒薄膜太陽能電池在高光電效率、低材料成本的優勢下，仍面臨三項主要困難需待克服：(1) 製程複雜，投資成本高；(2) 關鍵原料 (銦，In) 的供應；(3) 緩衝層硫化鎘潛在毒害。為了降低成本，許多研究機構投入開發非真空製程技術，使用前驅物 (硒化物或金屬氧化物) 經由塗佈 (刮刀、網印、旋轉塗佈) 至基板上後燒結成薄膜。由於非真空製程技術可採捲繞製程，量產時將大幅降低生產成本，表 1 為銅銦硒薄膜太陽能電池各類製程的差異。

表 1.
銅銦硒薄膜太陽能電池
各類製程的差異。

CIS 層製備法	材料	設備成本	最佳轉換效率	產品良率	產能
共蒸鍍	蒸鍍源材料	高	15%	優	佳
三階段蒸鍍	蒸鍍源材料	高	20%	佳	佳
濺鍍 + 硒化	金屬靶材 + 硒化氣體	中-高	16%	優	優
電鍍	電解液	低-中	11.5%	佳	優
溼式塗佈	奈米合金粉體/漿料	低-中	13.9%	可	優

4. 銅銦硒薄膜太陽能電池製造流程

量產化的銅銦硒薄膜太陽能電池製造流程如圖 2 所示，各層薄膜依序成長，經由切割分隔出個別太陽能電池後串聯完成模組組裝。

三、銅銦硒合金材料製備

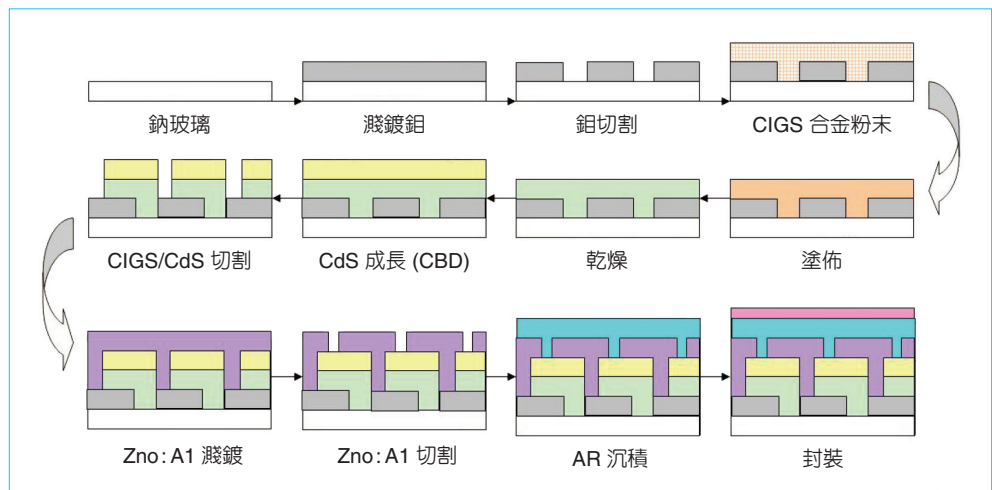
CuInSe_2 三元合金粉體的合成上，目前以高能量機械合金研磨 (high energy mechanical alloying) 與溶劑熱法 (solvothelmal method) 最為常見。前者經由高能量機械研磨合金粉體，具有許多延性奈米結構組織，產量大，但粉體粒徑大，且大小不均；後者可藉由控制合成過程中各項參數 (如前驅物種類、溫度、時間與壓力等)，以控制粉末粒徑的均勻性與外形。

筆者實驗室利用溶劑熱法合成 CuInSe_2 粉末⁽³⁾，將 Se 粉末、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合加入乙二醇作為螯合溶劑，製備 CuInSe_2 奈米粉體。為

觀察 CIS 材料於不同溫度下其相轉變及結晶性，若使用一般鈉玻璃作為基板，使用鑽石切割刀裁切成合適大小，以超音波清洗震盪 5 分鐘後，再以氮氣吹乾，利用均質機製作銅銦硒化合物漿料，並將其塗佈於基板上。將製備好之 CuInSe_2 硒化物前驅層，置入管狀爐實行熱處理 (thermal processing)，改變熱處理時的溫度 (400–700 °C)，通入氬氣作為保護氣氛，持溫一段時間後降至室溫。

本實驗以薄膜 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer) 型號 Philips X'PERT Pro MPD，進行 CuInSe_2 樣品結構分析，掃描速度設定為每分鐘一度，掃描範圍為 15–90°，X 光繞射儀的靶材為銅靶 (Cu ， $k\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$)。此外，為了瞭解 CIS 材料的顯微結構，筆者以場發射電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 型號 JEOL JSM-6700F、穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 型號 JEOL 1200EX 觀察樣品顯微結構及粒徑大小，並藉由 FESEM 所附掛的能量

圖 2.
銅銦硒薄膜太陽能電池
製造流程圖。



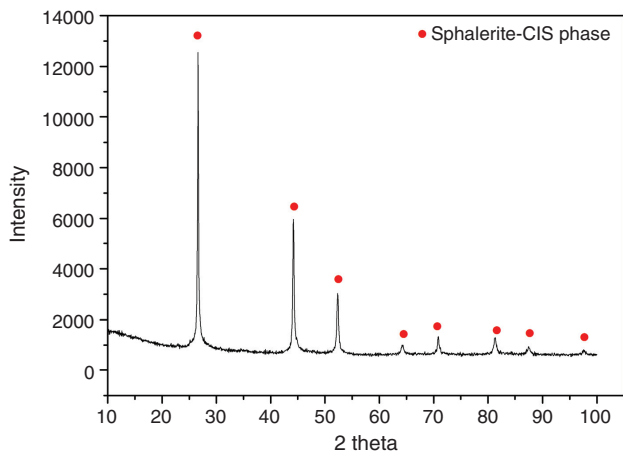


圖 3. 溶劑熱法製備銅銦硒樣品其 X-ray 繞射圖。

散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析 Cu、In 及 Se 原子之百分比。

四、結果與討論

由溶劑熱法製備 CIS 樣品其對應的 X 光繞射頻譜，如圖 3 所示，於 26.65° 、 44.22° 與 52.39° 出現 (112)、(204)、(116) 對應峰值，可看到對應峰值都屬於 CIS 閃鋅礦結構，樣品結晶性可由半高寬及繞射強度來鑑定。

筆者以均質機製作銅銦硒化合物漿料，圖 4 顯示黏結劑包覆 CIS 粉體的 TEM 顯微照片，圖 (a) 為尚未經過改質前 CIS 粉體，粉體因產生凝聚現象，所以很難應用於後段加工，圖 (b) 為 CIS 粉體利用分散劑與黏結劑改質後，粉體團聚情況已有改善。

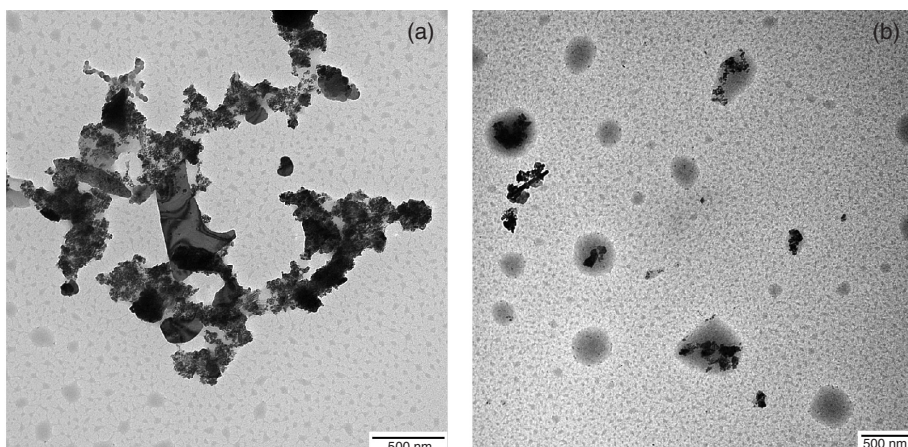


圖 4. 銅銦硒材料穿透式電子顯微鏡照片。(a) 尚未經過改質前銅銦硒材料，(b) 使用分散劑、黏結劑改質後銅銦硒材料。

在第一部分的研究中，探討熱處理下不同的退火時間 (10 分鐘、30 分鐘與 60 分鐘) CIS 材料的相轉變及結晶性，實驗依照二元相圖上的溫度來選擇熱處理參數，一般熱處理過程的最佳溫度為 $400-600^\circ\text{C}$ 之間，故選擇 500°C 作為熱處理時的溫度。由文獻得知⁽⁴⁾，黃銅礦和閃鋅礦結構的 CuInSe_2 差異，除了出現上述對應峰值外，還必須在 17.14° 、 27.74° 、 35.55° 出現 (101)、(103)、(211) 的對應峰值。由圖 5 所示為 CIS 薄膜在不同的退火時間下 XRD 圖譜，發現僅需持溫 10 分鐘，即可出現黃銅礦結構之 CIS 材料。

另外，利用 EDS 來分析薄膜之成分組成，可藉由表面之成分分析，判定 CIS 薄膜經過不同退火時間的成分比例，也可藉著所偵測的表面成分組成，間接得知各層間的擴散情形與變化。圖 6 為 CIS 薄膜在不同的退火時間下之 EDS 分析圖，隨著退火時間增加，Cu、In 與 Se 原子百分比並無明顯改變，顯示 CIS 樣品結構相當穩定。

在第二部分的研究，筆者探討 Cu-poor CIS 薄膜於不同退火溫度 ($400-550^\circ\text{C}$) 下之橫截面顯微結構。圖 7 顯示不同退火溫度下顯微結構圖，隨著溫度的升高，晶粒有明顯增大的趨勢。於較低的退火溫度 400°C 下，可看出 CIS 前驅層中有非常明顯的孔洞缺陷，CIS 晶粒細小，且形貌尖銳；當退火溫度升至 500°C 時，CIS 晶粒開始成長，變得較緻密；退火溫度為 550°C 時，CIS 已成長為明顯的片狀結構晶粒，薄膜緻密，孔洞缺陷也明顯減少。圖 8 為 CIS 薄膜在不同的退火溫度下之 EDS

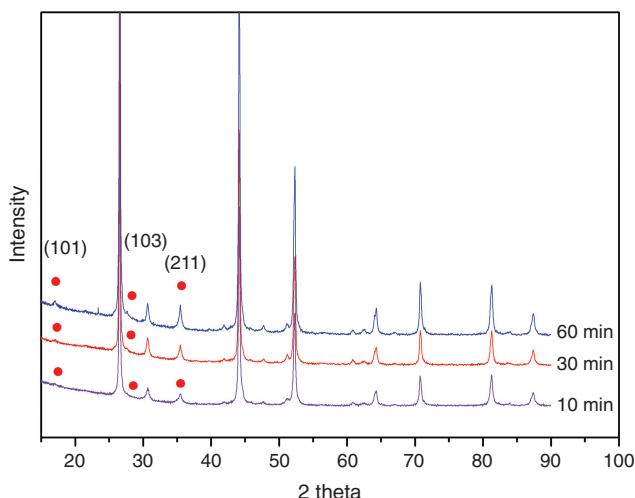


圖 5. 銅銦硒薄膜在不同退火時間下 X 光繞射儀圖譜。

分析圖，隨著退火溫度增加，Cu、In 與 Se 原子百分比並無明顯的改變，顯示 CIS 樣品結構相當穩定。

五、銅銦硒太陽能電池非真空製程技術產業發展近況

銅銦硒太陽能電池製作使用非真空製程技術，目前以美國 Nanosolar 公司效率最高，Nanosolar 是由 Google 的兩位創辦人 (Sergey Brin 和 Larry Page)、eBay 和美國能源部以 2000 萬美元的資助成立的公司，於 2007 年發表⁽⁵⁾，使用金屬硒化物漿料塗佈至基板上，經由快速退火爐 (rapid thermal processing, RTP) 長晶過程後，得到 14.5% 的光電轉換效率。此外，美國 ISET (Internation Solar Electronic Technology) 公司選擇不同於 Nanosolar 使用的金屬硒化物，這家公司將金屬氧化物漿料塗佈至基板上，使用硒化氫 (H_2Se) 氣體將之還原與硒化，如此可測得光電轉換效率 13.6%⁽⁶⁾。除了上述兩間公司外，國際上也有其他研究單位，在 CIS 太陽能電池非真空製程技術上有初步的成果。如 2008 年 Purdue University⁽⁴⁾ 發表通氫氣氛下，使用硒蒸氣燒結，可獲得 2.82% 光電轉換效率。亞洲則有 T. Wada 使用 Cu、In、Ga 與 Se 粉體，以高速機械球磨方式合成 CIGS 合金粉體，後續以網印方式塗佈於基板上，最佳光電轉換效率為

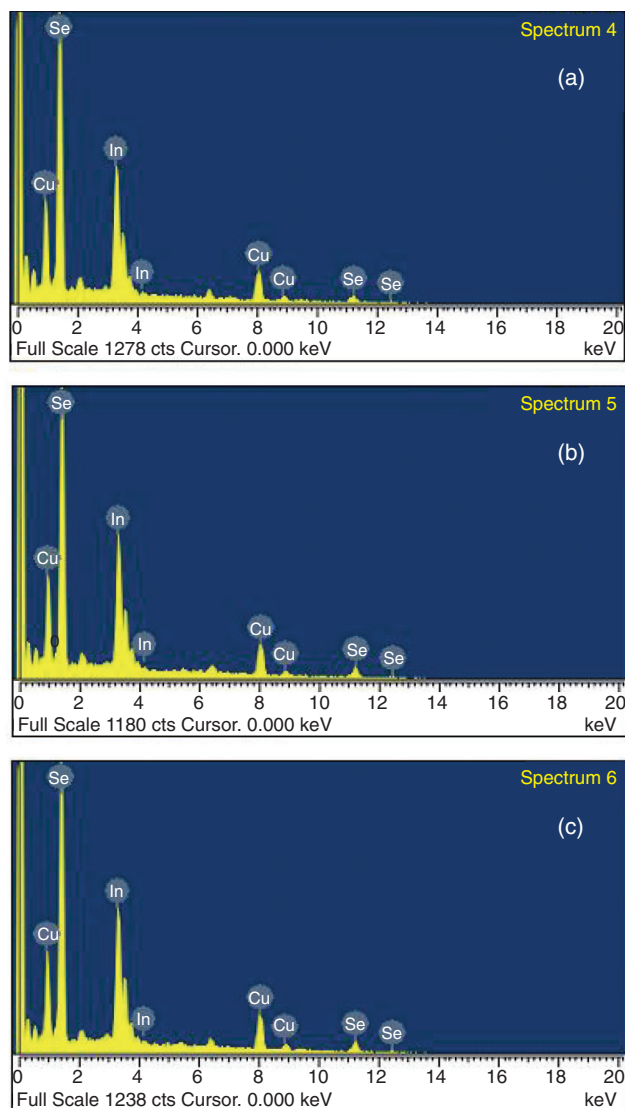


圖 6. 銅銦硒薄膜在不同退火時間下能量散佈光譜儀分析圖。(a) 10 分鐘、(b) 30 分鐘、(c) 60 分鐘。

2.71%⁽⁷⁾。另外，LG Chem, 公司發表以核殼結構 (core-shell) 合成 $InSe-CuSe$ 前驅物，經由快速退火爐長晶過程，獲得 1.11% 之轉換效率⁽⁸⁾。

六、結論

銅銦硒薄膜太陽能電池開發在全世界正受到相當的矚目，選擇使用非真空塗佈方式取代蒸鍍與濺鍍等真空製程，更有設備成本低及材料使用率高的優點。本研究使用溶劑熱法製備 $CuInSe_2$ 粉體，以

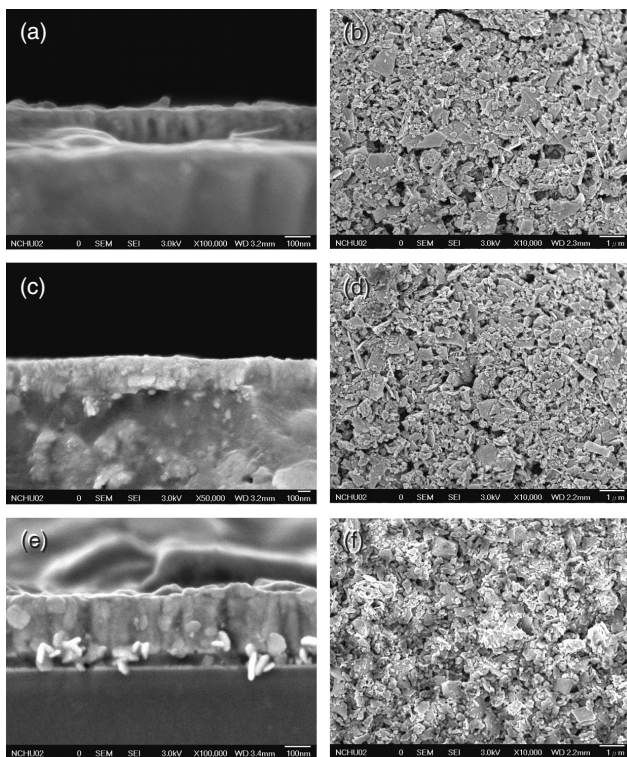


圖 7. 銅銦硒薄膜於不同退火溫度下之顯微結構。
(a) 與 (b) 400 °C，(c) 與 (d) 500 °C，(e) 與 (f) 550 °C。

塗佈法於常溫下製備 CuInSe_2 前驅層，再利用退火處理，使其形成黃銅礦結構之薄膜，從不同之熱處理溫度與持溫時間來分析薄膜的形成及結晶狀況與性質，發現加熱溫度 500 °C、持溫 10 分鐘，即可出現 (101)、(103)、(211) 黃銅礦結構的對應峰值。文中概括地介紹非真空製程技術之發展近況已有長足的進步及突破，但相較於美、日等研究機構在這方面的開發，國內相關產業應加速研究開發此技術，以增加國內產業的競爭力。

誌謝

感謝經濟部技術處對本研究之補助 (研究計畫編號：98-EC-17-A-02-02-0756)。另外，要感謝東海大學 X 光繞射實驗室研究生詹育霖同學提供本研究 X-ray 繞射量測數據；中興大學貴儀中心、嘉義大學貴儀中心顯微結構觀察上提供協助及陳嘉銘博士於 CIS 粉體合成給予協助等。

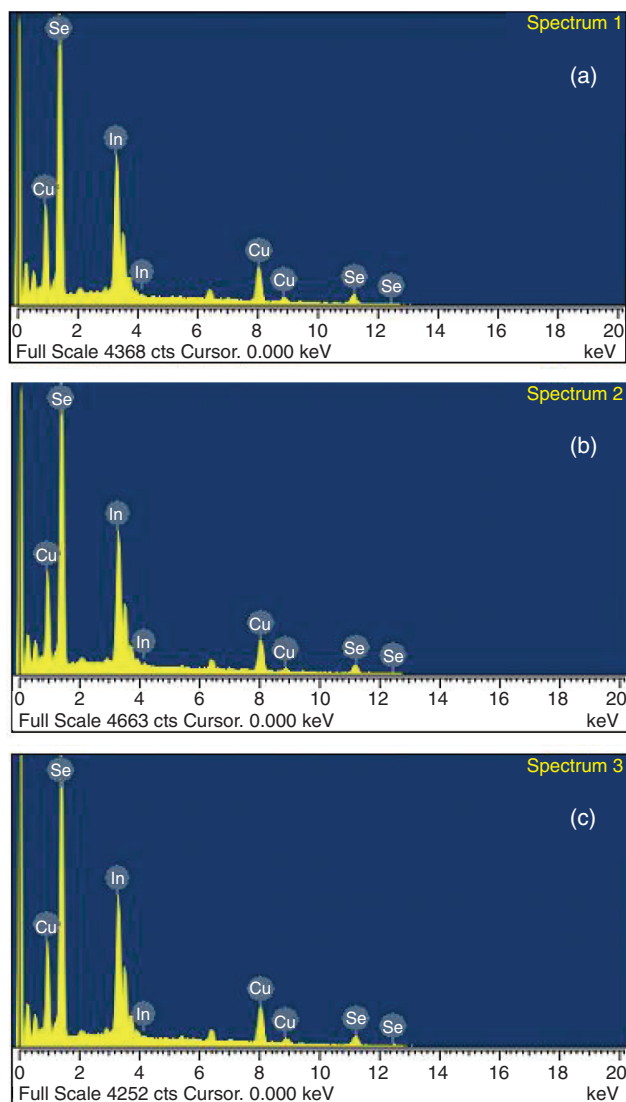


圖 8. 銅銦硒薄膜在不同退火溫度下的能量散佈光譜儀分析圖。(a) 400 °C、(b) 500 °C、(c) 550 °C。

參考文獻

1. M. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics*, **7**, 311 (1999).
2. D. L. Schulz, C. J. Curtis, and R. A. Flitton, *Journal of Electronic Materials*, **27** (5), 433 (1998).
3. B. Li, Y. Xie, J. Huang, and Y. Qian, *Adv. Mater.*, **11** (17), 1456 (1999).
4. Q. J. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal, and H. W. Hillhouse, *Nano Letters*, **8** (9), 2982 (2008).
5. *High-Performance Thin-Film Photovoltaics Using Low-Cost*

Process Technology, Nanosolar Inc., PVSEC 17, Tokyo, Japan.

6. V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O. I. Asensio, *Thin Solid Films*, **431-432**, 53 (2003).
 7. T. Wada, Y. Matsuo, and S. Nomura, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203** (11), 2593 (2006).
 8. S. Yoon, T. Toon, and K.-S. Lee, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2007).
-



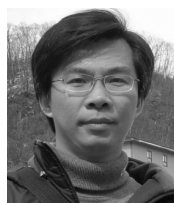
王彥超先生為國立中正大學物理碩士，現任財團法人精密機械研究發展中心工程師。

Yen-Chao Wang received his M.S. in physics from National Chung Cheng University. He is currently an engineer at Precision Machinery Research Development Center.



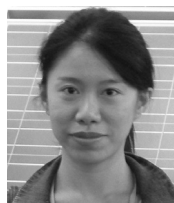
劉旺林先生為國立彰化師範大學電機工程博士，現任財團法人精密機械研究發展中心協理。

Wang-Lin Liu received his Ph.D. in electrical engineering from National Changhua University of Education. He is currently a director at Precision Machinery Research Development Center.



許朝凱先生為中華大學航空太空工程碩士，現任財團法人精密機械研究發展中心副理。

Chao-Kai Hsu received his M.S. in aeronautics and astronautics engineering from Chung Hua University. He is currently an assistant manager at Precision Machinery Research Development Center.



吳淑媛小姐為逢甲大學材料工程碩士，現任財團法人精密機械研究發展中心工程師。

Shu-Yuan Wu received her M.S. in materials sciences and engineering from Feng Chia University. She is currently an engineer at Precision Machinery Research Development Center.



朱筱鈞小姐為國立雲林科技大學化學工程與材料工程碩士，現任財團法人精密機械研究發展中心工程師。

Siau-Jyun Jhu received her M.S. in chemical and materials engineering from National Yunlin University of Science and Technology. She is currently an engineer at Precision Machinery Research Development Center.