

溶劑熱法合成銅銦硒粉體於太陽能電池之應用

Synthesis of CuInSe_2 Particles by Solvothermal Methode for Solar Cell Application

劉旺林、王彥超、朱筱鈞

Wang-Lin Liu, Yen-Chao Wang, Hsiao-Chun Chu

太陽能源之應用為近年來極為重要之研究發展領域，主要應用範圍為各類光電池與熱能，利用光能產生低成本之電力，將為未來潔淨能源供應之最終目標。目前以真空方法所製備之 CIGS 薄膜太陽電池具有較高光電轉換效率，其效率可達 20.3%，但大面積製備與價格成本仍需突破。本文將以 CIGS 薄膜太陽電池與多層薄膜結構元件進行為主要探討方向，針對 CIS 薄膜太陽電池之材料特性、真空／非真空製程技術以及材料應用特性依序作詳細介紹。

Solar energy related technology has become more and more important in recent years. Major applications include solar cells and solar-thermal technology. Especially, the utilization of solar energy into electrical power will be the ultimate goal for a clean energy society. The highest conversion efficiency of thin film CIGS solar cells based on physical vapor deposition technology is around 20.3%. The advances of low cost and high-efficiency thin film solar cells make this vision become possible. Current research directions focus on the development of CIGS thin-film solar cells and the integrations of tandem-cell structure for solar energy applications. In this article, we give an introduction to CIS thin-film solar cells for their material properties, vacuum/non-vacuum production technologies, and material applications.

一、前言

最近氣候異常變遷現象為全球極度關注的議題，起因為人類大量使用石化能源，將燃燒所產生的二氧化碳排放到大氣中，造成溫室效應、氣候變遷及空氣污染等問題，此議題的另一角度也反應出能源日趨短缺。為抵制能源短缺與氣候嚴重變遷所

造成的龐大威脅，替代性能源的開發已不可忽視，其中太陽能的應用受到各界矚目。近年來以矽晶為主的太陽電池市場快速成長，然而其發電成本高於傳統電力產生方式，因此目前市場均致力於投入其他種類太陽電池技術的研究，並開發其他能源材料，達到降低材料及製程成本，提高太陽電池發電效率。

在眾多太陽電池種類中，薄膜太陽電池的材料使用量相較於矽晶太陽電池減少很多，而且也可製作在軟性基材上，大幅提高應用性，預期在市場面將比矽晶太陽電池寬廣許多。目前已進入量產的薄膜太陽電池有非晶矽 (a-Si)、碲化鎘 (CdTe)、銅銦硒／銅銦鎵硒 (CIS/CIGS) 等三種。其中 CIS/CIGS 半導體材料具有較廣的吸收光譜特性，而且材料結構穩定性也相當好。在光電轉換效率方面，目前已可達 19.5%⁽¹⁾，足以媲美多晶矽太陽電池的最佳轉換效率；在大面積製程上，採用軟性塑膠基板的最佳轉換效率也已經達到 10%⁽²⁾。由於材料光電特性和轉換效率都已經相當優異，因此被視為未來最具發展潛力的薄膜太陽電池種類之一，如表 1 所示。

二、材料特性

薄膜太陽電池中的 I-III-VI₂ 族吸收層材料以銅銦硒 (CuInSe₂, CIS) 為代表性，主要由 I 族 (Cu、Ag) 與 III 族 (Al、Ga、In)，並配合 VI 族 (S、Se、Te) 而構成。CuInSe₂ 的能隙值為 1.01 eV，可藉由添加 Ga 與 S 提升，但過高的能隙值反而會導致太陽光吸收率降低，因此由理論推導得知最適當的能隙值落在 1.3–1.5 eV 範圍內。目前許多研究結果都呈現以 CuInSe₂ 添加 Ga 所形成的 Cu(InGa)Se₂，能使元件呈現最佳的光電轉換效率。

CuInSe₂ 材料以黃銅礦 (chalcopyrite) 結構呈現，研究中發現其化學組成 1:1:2 在數個 at.% 的偏離下，仍可維持此單一相結構，如圖 1 所示。而化學組成的偏離通常會導致本質點缺陷 (intrinsic point defect) 的產生，這些點缺陷具有 donor 或 acceptor 的淺能階，當彼此作用形成缺陷複合體

表 1. 太陽能電池模組之比較⁽³⁾。

特性	種類	Thin Films			
	Crystalline	Multi-Si	a-Si	CdTe	CIGS
元件效率		20.4%	9.5%	16.7%	19.4%
模組效率		15.5%	7.5%	10.9%	13.5%
發電量 (\$1.00 per watt)		\$1.74	Fair	\$0.86	Very good
穩定性		高	低	低	未知
可撓模組		受限	可行	受限	可行

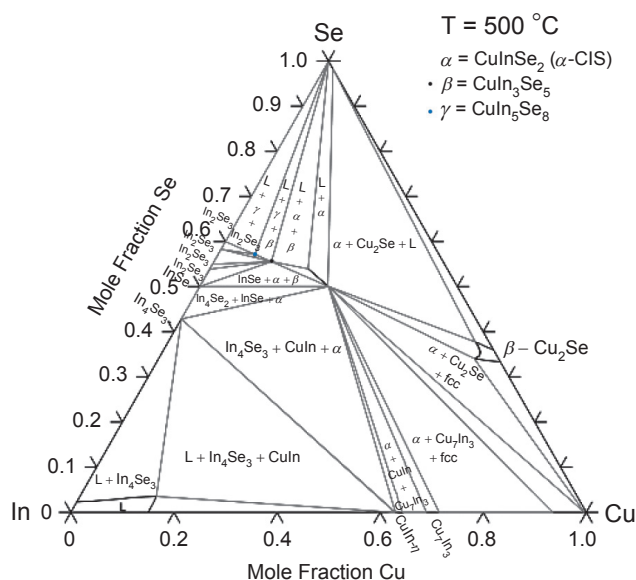


圖 1. 500 °C 時 Cu-In-Se 之三相圖。

(defect complex)，又會產生不同的淺能階，這些缺陷的形成都可能對電子電洞的傳遞與跳躍造成干擾，而導致材料的光電性質受影響。因此 CuInSe₂ 材料可在組成區間內經由化學組成比例的調整來控制材料以 *p*-type (Cu-rich) 或 *n*-type (In-rich) 的導電形式。在薄膜太陽電池中 CuInSe₂ 吸收層扮演 *p*-type 材料的角色，因此其化學組成需呈現 Cu-rich 以及 Se 含量不可低於 48 at.% 的比值，才具有高的光電轉換效率⁽⁴⁾。

三、製程技術

目前 CIS/CIGS 薄膜太陽電池的量產製造技術還未到達成熟階段。一般而言，CIS/CIGS 主吸收層製程技術可分為真空製程與非真空製程兩大類，真空製程又以共蒸鍍 (co-evaporation) 與濺鍍 (sputtering) 最常被應用，而非真空製程目前主要採用電鍍 (electroplate)、網印 (screen-printing) 及噴塗 (spin-coating) 技術。促使非真空製程技術崛起的因素在於此製程不需採購昂貴的真空設備，在非真空的環境下就可製作 CIS/CIGS 主吸收層，除降低設備成本，也提高材料的使用率，因此被視為未來低成本薄膜太陽電池模組製程之重要趨勢，如表 2 所示。去年 9 月美國 Nanosolar 公司已成功地

開發出硒化物奈米粉體以漿料方式塗佈於鋁箔後快速燒結硒化的捲軸式製程技術，模組轉換效率可達 11.34% (模組面積為 218.9 cm²)，這突顯出非真空製程發展的可行性。此新型塗佈式製程雖然具有低設備成本及高材料使用率，但衍生出許多需克服的製程技術。

新型塗佈式製程中所使用的塗佈液為整個製程的關鍵材料，其塗佈液由前驅物 (硒化物或氧化物)、分散劑以及添加少量黏著劑 (binder) 所組成，而前驅物材料大部分是由水熱法/溶劑熱法 (hydrothermal/solvothermal method) 所合成。此合成系統是指在溶液中加入適當比例的 Cu 和 In 陽離子前驅物與螯合劑，使得 Cu 與 In 離子形成穩定的金屬錯合物，此時加入陰離子並加熱反應溶液，當陰陽離子超過飽和濃度時，將進行沉積反應。其中錯合物種類與含量、陰陽離子濃度、溶液溫度及 pH 值都會影響最後合成粉體的純度、成分與形貌結構，此方法不需使用昂貴的製程設備，就可合成出高純度的 CIS/CIGS 粉體。本研究團隊在粉體合成方面不斷嘗試以不同合成條件生成 CuInSe₂ 粒子，研究期間發現隨參數的改變會直接影響粒子的形貌及成分比，如圖 2 所示。

CIS/CIGS 半導體材料的運用雖然在近幾年才

圖 2. 以化學合成法生成不同形貌之銅銲硒粉體，(a) 片狀、(b) 片狀叢集、(c) 顆粒狀。

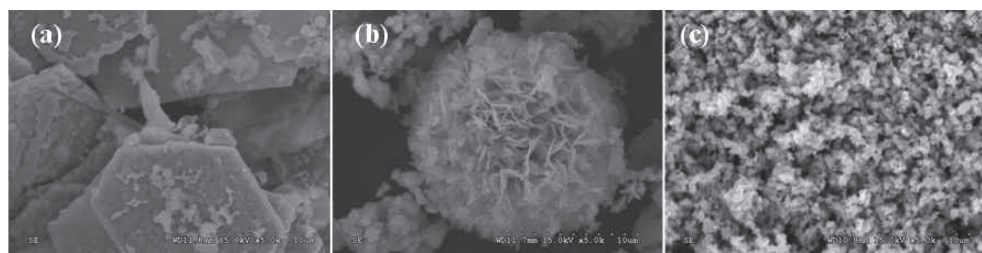


表 2. CIGS 吸收層製程比較。

特性 \ 製程	CIGS 真空製程		CIGS 非真空製程	
	共蒸鍍	濺鍍	電鍍	噴塗
生產穩定性	高	中	低	低
大面積生產	受限	可行	可行	可行
產率	低	中	高	高
設備成本	高	中	低	低
可撓模組	受限	可行	受限	可行

資料來源：DIGITIMES，2009/7。

開始崛起受矚目，但早在 1990 年就有學者開始投入材料合成的研究及探討，至今此原理不僅可應用在合成塗佈式製程所需的粉體外，也可將此粉體製作成靶材供真空製程使用，圖 3 詳細說明 CIS/CIGS 粉體的來源與應用流程。

四、銅銲硒合金粉體的製備

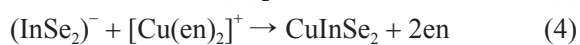
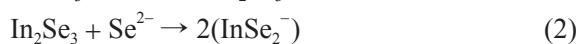
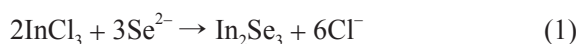
1. 溶劑熱合成法

本研究採用溶劑熱法合成 CuInSe₂ 合金粉體⁽⁵⁾。首先將 CuCl₂ 與 InCl₃、Se 粉末依序加入乙二胺 (ethylenediamine, en) 中，其中乙二胺扮演螯合劑 (chelating agents) 的角色，可與金屬形成配位共



圖 3. CIS/CIGS 粉體的應用。

價鍵的多牙配位子 (polydentate ligands)，以達到分散之效果，更可以吸收合成反應時所釋放出的熱量，提高前驅物在溶劑中的溶解度，以增加其完全反應，如圖 4 所示。其可能的反應機制分成幾個步驟，溶液中的 Se 被乙二胺反應成 Se^{2-} ，當溫度提高時首先形成低穩定態的 In_2Se_3 ，隨後 In_2Se_3 會與溶液中的 Se^{2-} 進行反應形成 InSe^{2-} (1) (2)； CuCl_2 在乙二胺中先被解離成 Cu^+ ，隨後 Cu^+ 與乙二胺形成 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 錯離子化合物 (3)； InSe^{2-} 與 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 進行成核結晶生成 CuInSe_2 (4)。合成反應經由加熱使核漸漸成長達到特定大小，或再結晶形成穩定狀態的粉體。在成核過程中，反應條件的變化(如時間、溫度及濃度)會影響粒子的大小與形貌，當成核與核成長的分界點受破壞時，粒子開始進行再成長，導致大小形貌分布不均。以下 (1) 至 (4) 為可能的反應機制。



2. 反應時間與溫度對粉體特性的影響

研究中將所合成的 CuInSe_2 粉體以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 分析晶體形貌大小、X 光繞射儀

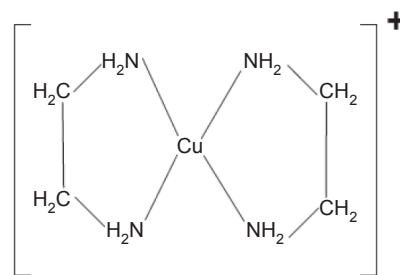


圖 4. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$ 配位結構 (資料來源：Adv. Mater.)。

(XRD) 分析晶體結構以及能量散布光譜儀 (EDS) 分析元素成分分布，瞭解反應時間與合成溫度的改變對粉體微觀組織的影響。圖 5 為溶劑熱法製配 CuInSe_2 粉體之 TEM 圖，由此得知固定反應溫度 180°C 時，晶體粒徑大小與形貌隨反應時間提高，而增大趨向片狀不規則結構；當固定反應時間 12 h 及 15 h，並降低合成溫度 ($120-180^\circ\text{C}$) 時，合成溫度低於 180°C 所得粉末呈現小結晶團聚的二次粒子結構，隨著溫度的提升 (180°C)，提供晶體成長及再結晶所需的能量，使晶體尺寸從原本數十奈米增加到數百奈米。從許多文獻中也提到溶劑熱法所得粉體粒徑分布偏廣，其形貌容易受參數的改變而呈現不同狀態^(6,7)。

圖 6 為溶劑熱法生成 CuInSe_2 粉體之 XRD 繞射圖，由此得知反應時間 12 h 與 15 h 於 120°C 下所生成的 CIS 粉體有少量 Se 的存在；當反應溫度

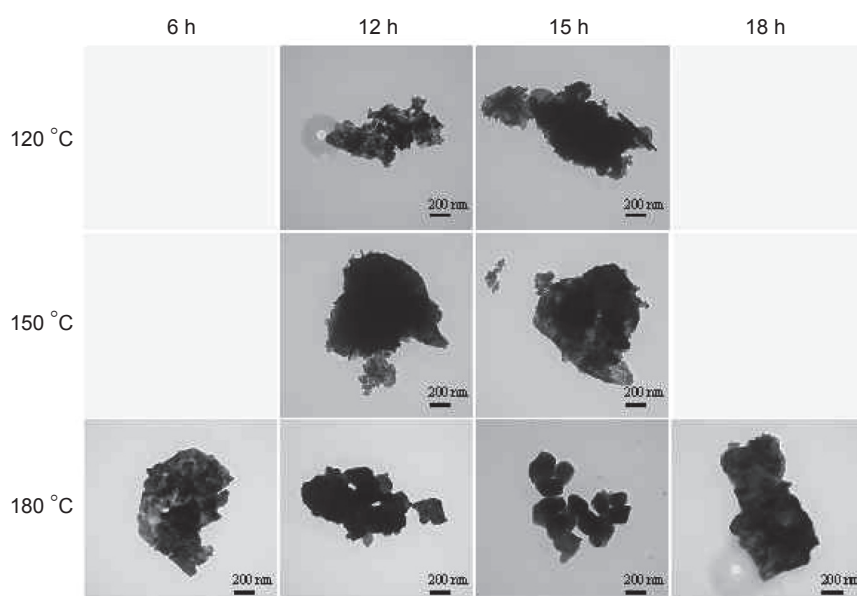


圖 5. 不同反應時間及合成溫度下進行溶劑熱合成所得 CuInSe_2 粉末之 TEM 圖。

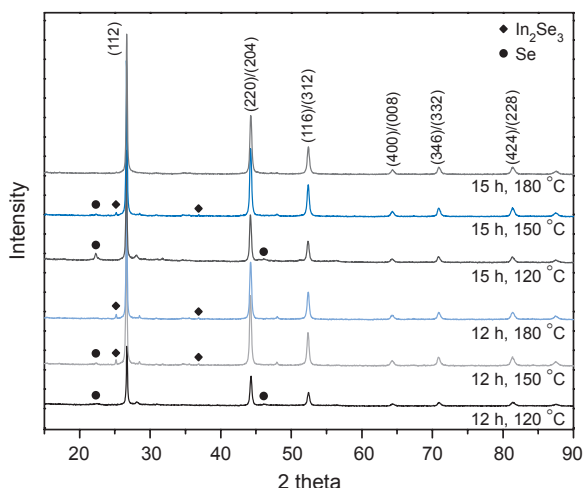


圖 6. 不同反應時間及合成溫度進行溶劑熱合成所得粉末之 XRD 繞射圖。

為 150 °C 時，除 Se 相的存在外還出現 In_2Se_3 中間產物，顯示此條件所提供的能量與成核時間無法使反應物完全轉換成 CuInSe_2 相；當合成溫度提高到 180 °C (反應時間 15 h) 時，所生成的粉末無雜相的存在，推測此條件下 In_2Se_3 有足夠熱能與 Cu 進行反應轉換成 CuInSe_2 。本研究以溶解熱法所得 CuInSe_2 粉體，隨參數的變動對成分比並無明顯的變化，整理均呈現 rich-Cu 及 Se 含量偏低的情況，由表 3 所示。

3. 燒結溫度對粉體特性的影響

於前面製程技術中曾提到溶劑熱法所合成的 CuInSe_2 粉體，除了可配置成漿料也可運用在製作靶材，而 CuInSe_2 粉體在運用過程中均需經過高溫熱處理等步驟，因此材料受熱的穩定性也成為重要的考量因素。故本研究將所合成的 CuInSe_2 粉體 (合成溫度 180 °C 下反應 15 h 所得粉體) 在通氮的氣氛下，升溫速率控制在 10 °C/min 進行熱處理 (200–600 °C) 且持溫 30 min，從實驗結果觀察熱處理溫度對 CuInSe_2 粉體重量與成分的影響。由圖 7 可得知 CuInSe_2 粉體重量損失與 Se 含量隨熱處理溫度上升而急速下降，當熱處理溫度從 400 °C 升到 600 °C 時，重量損失與 Se 含量分別已嚴重降低到 87.46% 與 31.80 at.%，推測此情況已足以破

表 3. 溶解熱法的合成條件對 CuInSe_2 成分比之影響。

Sample		Cu	In	Se
120 °C	12 h	30.34	28.63	41.03
	15 h	29.85	25.49	44.66
150 °C	12 h	30.05	25.59	41.36
	15 h	30.31	26.14	43.55
180 °C	6 h	27.56	27.07	45.37
	12 h	28.37	27.50	44.13
	15 h	31.25	25.43	43.32
	18 h	28.75	27.10	44.15

壞 CuInSe_2 的相結構。

常見 CuInSe_2 薄膜的熱處理都必須通入 H_2Se 或 Se 蒸氣，進行硒化步驟^(8,9)，這個硒化步驟主要是增加薄膜的硒含量以及促使晶粒成長，以提高電池轉換效率，如圖 8 所示。許多文獻中提到粉體材料的粒徑會影響熱處理與硒化過程後薄膜的組成比以及結晶狀態，當粉體材料粒徑縮小到數十奈米時，由於奈米粒子具有高活性，在 400 °C 下就可燒結完成，大幅降低材料組成比的偏離。新式硒化法採用快速退火製程 (rapid thermal annealing, RTA, 升溫速率可達 10 °C/s 以上)，在極短時間內 (< 10 min) 完成硒化反應，此製程在量產時將有助於產量的提升以及降低退火處理過程中所消耗的成本。

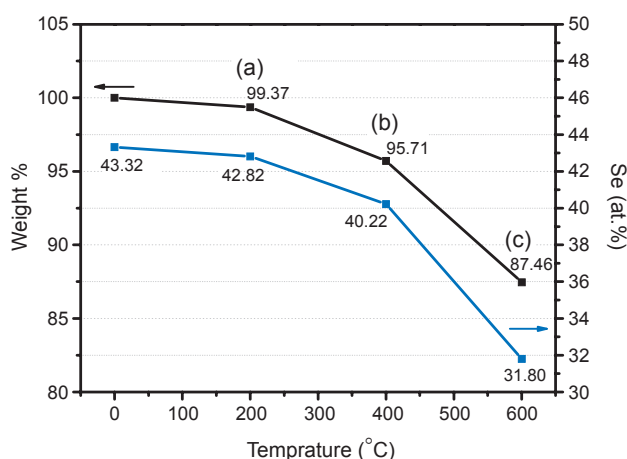


圖 7. CuInSe_2 粉體經 (a) 200、(b) 400、(c) 600 °C 熱處理 30 min 之重量與成分損失關係圖。

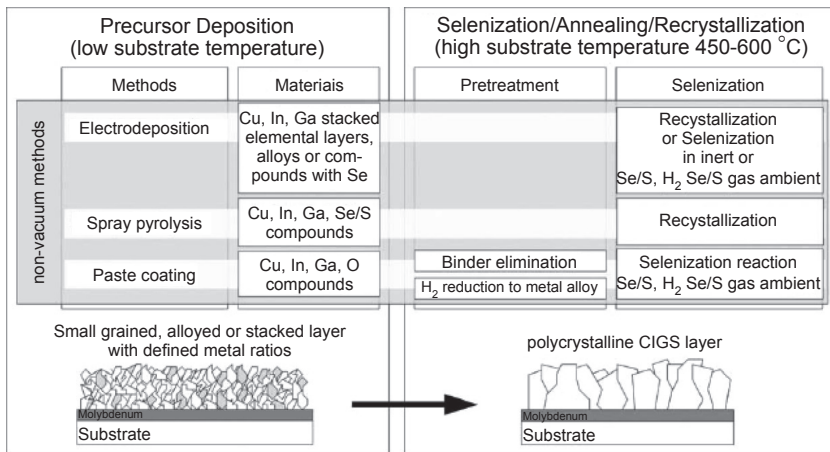


圖 8. CIGS 膜層之非真空製程與硒化處理⁽⁸⁾。

五、結語

傳統太陽能產業由於製程成本過高，導致無法普及運用，為降低成本問題因而衍生出薄膜型太陽電池，此製程技術正處於開發階段，尚有許多技術問題需克服，其中銅銦硒材料取得不易，需仰賴國外，因此材料的開發也將是國內發展 CIGS 薄膜型太陽電池產業的重要關鍵技術之一。

本研究結果說明如下。(1) 以溶劑熱法製配 CuInSe₂ 粉體，得知固定反應溫度 180 °C 時，晶體粒徑大小與形貌隨反應時間提高，而增大趨向片狀不規則結構；當固定反應時間 12 h 及 15 h 並降低合成溫度 (120–180 °C) 時，合成溫度低於 180 °C 所得粉末呈現小結晶團聚的二次粒子結構，隨溫度的提升 (180 °C) 提供晶體成長及再結晶所需的能量，使晶體尺寸從原本數十奈米增加到數百奈米。(2) CuInSe₂ 粉體重量損失與 Se 含量隨熱處理溫度上升而急速下降，當熱處理溫度從 400 °C 升到 600 °C 時，粉體重量損失 87.46% 與 Se 含量降低到 31.80 at.%。(3) 粉體材料的粒徑會影響熱處理與硒化過程後薄膜的組成比以及結晶狀態，當粉體材料粒徑縮小到數十奈米時，由於奈米粒子具有高活性，在 400 °C 下就可燒結完成，大幅降低材料組成比的偏離。

在石化資源日漸耗盡與地球暖化的龐大威脅下，長期以來能源的再利用已成為國際上關注的議題，因此高效率低成本太陽能的開發將扮演今日與未來不可忽視的角色，為掌握關鍵角色投入太陽能材料及製程設備的開發，將是產學研各界值得投入之方向。

誌謝

感謝經濟部技術處科專計畫 (計畫編號：99-EC-17-A-02-02-0756) 的支持及財團法人精密機械研究發展中心參與同仁：吳淑媛小姐等人之共同研究。

參考文獻

1. M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics*, **7**, 311 (1999).
2. V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O. I. Asensio, *Thin Solid Films*, **431-432**, 53 (2003).
3. 曾百亨, 科儀新知, **31** (3), 7 (2009).
4. H. J. Moller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House (1993).
5. B. Li, Y. Xie, J. Huang, and Y. Qian, *Adv. Mater.*, **11**, 1456 (1999).
6. Y. H. Yang and Y. T. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17370 (2006).
7. Y. A. Wang, C. Pan, N. Bao, and A. Gupta, *Solid State Sciences*, **11**, 1961 (2009).
8. M. Kaelin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, *Solar Energy*, **77**, 749 (2004).
9. M. Kemellm, M. Ritala, and M. Keskela, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **30**, 1 (2005).



劉旺林先生為國立雲林科技大學工業工程碩士，現任財團法人精密機械研究發展中心協理。

Wang-Lin Liu received his M.S. in industrial engineering from National Yunlin University of Science and Technology. He is currently a director at Precision Machinery Research Development Center.



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.



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

Hsiao-Chun Chu 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.