

# 以共蒸鍍及濺鍍／硒化法發展高效率 CIGS 太陽能電池

## High Efficiency CIGS Solar Cell Developed by Co-evaporation and Sputtering/Selenization Methods

謝嘉民、戴寶通、沈昌宏、蕭育仁、薛丁仁、吳宗達

Jia-Min Shieh, Bau-Tong Dai, Chang-Hong Shen, Yu-Jen Hsiao, Ting-Jen Hsueh, Tsung-Ta Wu

銅銦鎵硒 (CIGS) 薄膜太陽能電池具有低成本、重量輕、可撓曲與壽命長等特點，故受到相當的矚目。國家奈米元件實驗室 (NDL) 擁有多腔體濺鍍研發系統及高精準度蒸鍍系統，可以在玻璃基板上成長高品質 *p*-型 CIGS 薄膜。NDL 已建立完整之 CIGS 太陽能電池製程技術，包括以共蒸鍍方式製作之無鎘高效率 CIGS 太陽能電池，其轉換效率可達 14%，CIGS 可撓式太陽能電池亦達 6%；而具大面積量產潛力之濺鍍／硒化法無毒 CIGS 太陽能電池轉換效率亦達 6.4%。

Copper indium gallium selenide (CIGS) thin film solar cells attracted a lot of attention due to the low-cost, light weight, flexible, long life and other features and advantages. National Nano Laboratory (NDL) possess G1 size ( $30 \times 40 \text{ cm}^2$ ) continues sputtering system and high precise co-evaporation deposition system that can deposit high-quality *p*-type CIGS thin film on glass. NDL has established the manufacturing technology of CIGS solar cells, included high-efficiency Cd-free CIGS solar cell with conversion efficiency of 14% and CIGS flexible solar cell with conversion efficiency of 6% both by co-evaporation method, and non-toxic CIGS solar cell with mass production possibility with conversion efficiency of 6.4% by sputtering/selenization methods.

### 一、前言

由於全球石油資源短缺，價格居高不下，在全球尋找替代能源、CO<sub>2</sub> 減量與環保觀念提升的潮流下，太陽能電池 (solar cells) 已成為一種非常重要的再生綠色能源資產。所謂再生能源，即可永續利用之淨潔天然資源<sup>(1)</sup>，其中包含太陽能、風力能、地熱能、水力能、海洋能與生質能等 (圖 1)，太陽能使用僅占所有能源來源的 0.01% 以下<sup>(2)</sup>。太陽能是最大無碳能源，一年約產生  $1.76 \times 10^5$  兆瓦。然

而，目前太陽能電池的發電成本相對於石油發電而言尚過於昂貴 (\$3.5/W)。若太陽能電池技術能持續發展，使其發電成本降至 \$0.5/W 以下 (其成本等同於現行火力發電的成本)，屆時全球的能源使用形態將會產生革命性改變。目前各類太陽能電池技術中太陽能電池價格與轉換效率發展 (圖 2)<sup>(3)</sup> 已進入第二代薄膜型太陽能電池 (generation II thin film solar cells)，其主要目標為大幅度降低電池材料成本，因此具有低原料需求、節省材料成本、重量輕、可大面積製造，甚至可撓曲等優點。

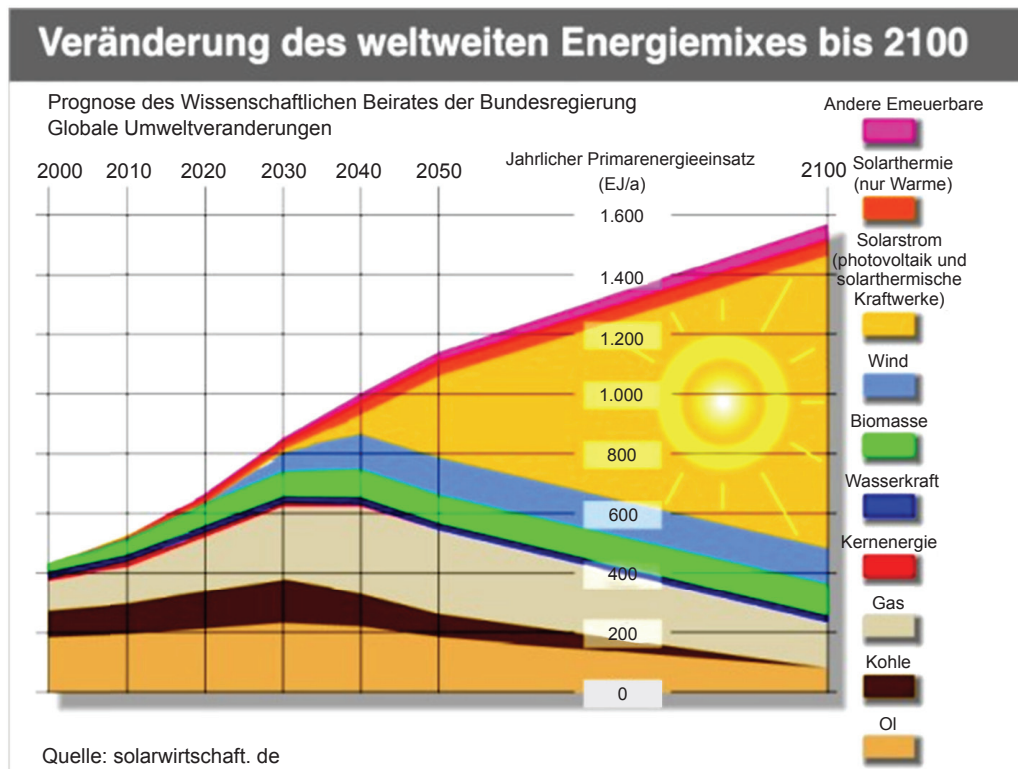


圖 1. 全球各種再生性能源<sup>(1)</sup>。

薄膜型太陽能電池是目前國際之間各太陽能電池大廠與技術研發團隊積極發展的目標。薄膜型太陽能電池種類眾多，主要包括兩類：矽薄膜類(非晶矽 (a-Si)、微晶矽 ( $\mu\text{c-Si}$ )、堆疊型 (a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ ) 等) 與半導體化合物類(銅銦鎵硒 (CIGS)、碲化鎘 (CdTe))。目前全球太陽能電池市佔率統計，其中矽晶太陽能電池約佔 80%，薄膜太陽能電池僅佔 20%。觀察目前全球太陽能產業發展趨勢，材料成本降低、轉換效率提高、美觀實用及系統鏈垂直整合為四大關鍵因素，「綠能產業」正式晉身為全球經濟的核心。然而目前太陽能電池市場佔有率最高的，還是以塊材的多晶矽和單晶矽太陽能電池為主，且矽元素具有在半導體的製程技術上較為成熟及地球上蘊含量第二的優點，但是矽的能隙為 1.12 eV，且矽為間接能隙半導體，對光的吸收度不好，因此矽並非理想的吸收材料。所以尋找其他新的材料，以取代太陽能電池中的矽，一直以來都是很重要的課題，雖然目前塊材太陽能電池的市場佔有率還是佔大部分，但就材料成本而言，塊材太陽能電池的半導體材料約 180–240  $\mu\text{m}$ ，而薄膜太陽能電池只需 1–10  $\mu\text{m}$  的半導體光電吸收層，所

以在材料的成本以及應用上，薄膜太陽能電池都較塊材太陽能電池更深具潛力。

在許多薄膜太陽電池種類中，碲化銅銦鎵 (CIGS) 目前最高光電轉換效率可達 20.3% (由德國 ZSW 太陽能研究中心開發)，是所有薄膜太陽電池中最高的<sup>(4)</sup>。此外，CIGS 目前雖然無法達到單晶矽的高轉換效率，但其成本卻有機會比單晶矽要低得多，省去需要長成大型晶體所需耗費的龐大能源成本。由於 CIGS 太陽能電池具有高轉換效率潛

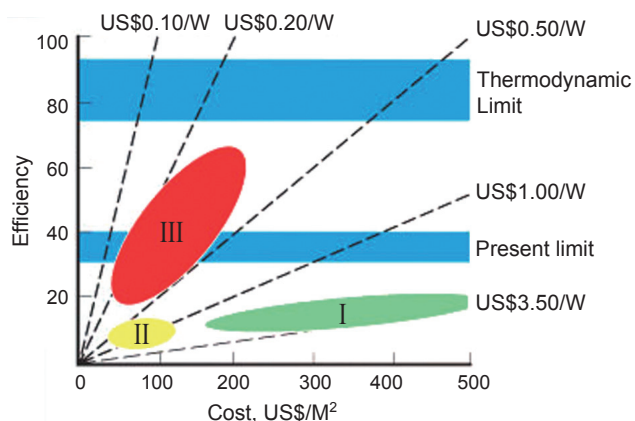


圖 2. 太陽能電池價格與轉換效率發展<sup>(3)</sup>。

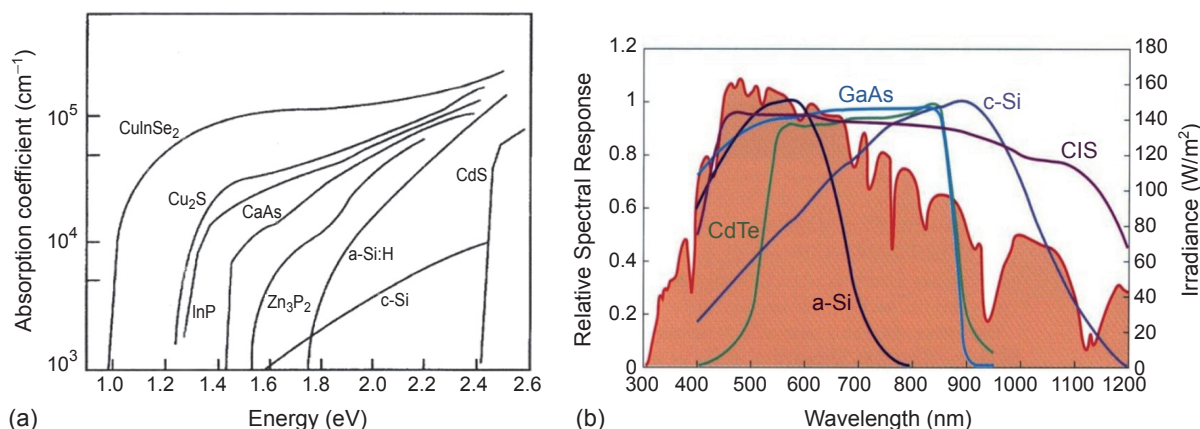


圖 3. CIS 太陽能電池的 (a) 吸收係數與 (b) 吸收頻譜<sup>(5)</sup>。

力、穩定度佳、低材料成本、可製成薄膜，且在材料中不使用污染環境的砷、鎘等以及目前面臨材料短缺的矽材料等優點，能吸收波長範圍較大的太陽光，且能調變自身組成，以達到  $P-N$  介面，是公認作為太陽能電池主吸收層的最佳材料之一。根據日本昭和殼牌的試作結果，利用 CIGS 材料所製作的太陽能發電電池，可以得到 13.5% 的模組轉換效率。更重要的是，CIGS 擁有最佳的吸收係數與最寬的光波吸收頻寬，如圖 3(a) 至 (b)<sup>(5)</sup>，意味著 CIGS 接收日照條件較寬，微弱光線能夠吸收，時間也較長，相對其每日可轉換的電能也會較多。以一般粗略估算在量產製造時，半導體材料費用只需要 \$0.03/W，極有競爭優勢。

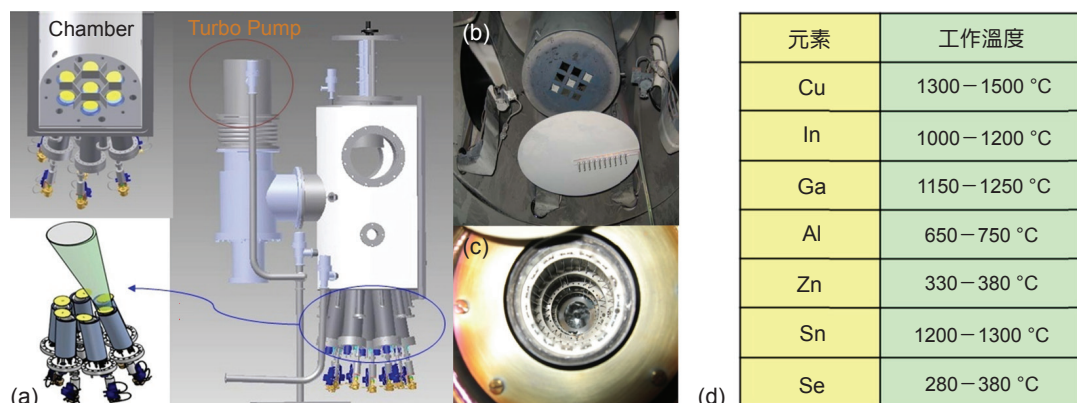
製作 CIGS 吸收層材料的方法很多，大致可分為真空與非真空製程。真空製程以共蒸鍍及濺鍍為主；非真空製程則以電鍍或合成各式化合物漿料，再以印刷塗佈方式製於基材上。以真空製程製備 CIGS 薄膜發展較早，技術較成熟，所發表的轉換效率也較高。以下將介紹國家奈米元件實驗室以 (1) 共蒸鍍法製作高效率無鎘 CIGS 太陽能電池及 (2) 可撓式 CIGS 太陽能電池，並開發具大面積能力之 (3) 濺鍍／硒化 CIGS 太陽能電池。

## 二、共蒸鍍 CIGS 太陽能電池

在 CIGS 太陽能電池應用中，使用熱蒸鍍技術 (thermal evaporation) 同時蒸鍍數種材料<sup>(6, 7)</sup>，以原

子或是分子的型態蒸鍍到加熱的基板上，與傳統的分束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 原理相同，利用熱阻絲加熱發射源乾鍋內的高純度原料，數種不同的原子、分子在加熱基板上遵守表面反應動力學及熱力學的條件下，形成 CIGS 吸收層。與 MBE 相較，本研究中蒸鍍使用的真空度稍低，可以省去較多的真空設備成本。目前蒸鍍系統發展工業化雖尚未成熟，需面對大面積均勻性問題，僅能小規模量產，但使用共蒸鍍技術製備 CIGS 薄膜有高效率、高穩定性及高良率的優點，值得未來進一步發展。本實驗室的設備架構如圖 4(a) 所示，包含真空腔體及四組蒸鍍源。本實驗室所使用之蒸鍍源為高精準熱發射源 (Kundsen-type effusion cells)，非一般加熱乾鍋的組件，嚴格而言，可藉由溫度的調變，精準地控制每種材料的蒸鍍速率，進而達到所需的鍍膜組成<sup>(8)</sup>，此發射源也常使用在分子束磊晶 (MBE) 技術的離子槍。每一個蒸鍍源都有獨立的熱電偶 (thermal couple) 溫度感測器、加熱絲、溫控器及擋板 (shutter)，蒸鍍源內部裝載材料的乾鍋是以氮化硼 (pyrolytic boron nitride, PBN) 製成，不能與裝載材料相互反應，加熱的溫度則隨著材料不同，不同的材料有不同的蒸氣壓，就原理來說，就是加熱各種不同的元素 Cu、In、Ga、Al、Zn、Sn 與 Se，同時蒸鍍各種元素到已加熱基板上，因伴隨著載具旋轉，目前蒸鍍面積達六吋圓型面積，如圖 4(b) 所示，較灰黑部分相當均勻。上述加熱溫度會隨著系統的設計有很大的不

圖 4. (a) NDL 使用之 CIGS 共蒸鍍系統示意圖，(b) 腔體內部試片載台，(c) 熱發射源上視圖與 (d) 熱蒸鍍源大致的操作溫度。



同，例如蒸鍍源與試片的距離、蒸鍍源的角度等，同時必須兼顧蒸鍍速率以及 CIGS 吸收層品質，此蒸鍍源是圓形孔，如圖 4(c) 所示，熱蒸鍍源大致的操作溫度如圖 4(d) 所示。

### 三、熱蒸鍍基本原理

該製程是以單一元素蒸發源用共焦方式對準基板進行蒸鍍，因各元素在加熱的基板上附著比例不一，藉由各元素源個別控溫產生的蒸氣壓，提供適量的原子或分子流率 (flux)，以獲得預定的化學組成。在 CIS 薄膜的共蒸鍍過程中，先有二元硒化物的形成 (如  $\text{Cu}_2\text{Se}$  和  $\text{In}_2\text{Se}_3$ )，再反應生成三元 CIS 化合物。波音公司使用的兩階段製程是先後以 Cu-rich 和 In-rich 的蒸鍍條件製備 CIS 薄膜<sup>(9, 10)</sup>，在 Cu-rich 的條件下銅化硒多於錫化硒，可得到晶粒大的 CIS 薄膜，推測原因是在薄膜成長過程中  $\text{Cu}_2\text{Se}$  為液態，並呈現於表面和晶界面 (grain boundary)，有助於晶粒長大。然而銅化硒的殘留，將因其易導電的特性而造成 *p-n* 接面短路，因此接著需以 In-rich 的成長條件產生較多的錫化硒與 Cu-rich CIS 膜中殘餘的銅化硒反應而消除之，最後得到大晶粒且單一相的 CIS 薄膜。若僅以單一階段 In-rich 條件蒸鍍 CIS 薄膜，則會是細小晶粒且表面平滑的結構。以上述兩階段共蒸鍍的方法所製備的薄膜中，先形成的組成含稍多的銅，而呈現 *p-type* 導電特性，而後形成的部分，則為錫偏多的組成而具高電阻率 *n-type*，接近本質 (intrinsic) 半導體的導電特性。根據有些研究發現，表層會有一很薄的  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  化合物形成<sup>(11, 12)</sup>。

### 四、CIGS 太陽能電池研究成果

本團隊在 CIGS 薄膜太陽能方面的研究已累積相當多經驗，並且獲致不錯的成果。目前本實驗室利用熱發射源共蒸鍍技術及各材料鍍膜的調控，在製程參數上以調控四種材料鍍率時間及基板的溫度 (400–650 °C) 為研究主軸，探討 CIGS 層的長晶品質及材料組成比例。CIGS 長晶除了表面孔隙少，減少漏電流之外，表面平整有助於後段製程，晶粒大小可達數微米，晶粒介面有緊密的接面，這些都是影響元件好壞的關鍵。此具有高結晶性的晶粒符合美國再生能源實驗室 (NREL) 高轉換效率的外觀，其對應的 X-ray 繞射頻譜如圖 5(a) 所示，可以看到對應峰值都屬於 CIGS 吸收層及背電極 Mo 頻譜，一般主要繞射峰值是晶面 CIGS(112) 及 (220)。從 XRD 圖譜中沒有發現  $\text{Cu}_2\text{Se}$  類似的二次相結構，只出現單相的黃銅礦結構，因此所使用的三階段蒸鍍法均勻的反應成單一層薄膜。從試片外觀配合 EDX 成分分析，In-rich 試片晶粒較小較平整，呈亮灰色，Cu-rich 試片晶粒較大，呈暗淺黑色，如圖 5(b) 所示。從 PL 光譜儀量測結果，可判斷 CIGS 薄膜的發光機制，從而推測特定的來源組成，主要峰值來自晶體 CIGS 直接能隙，仍有些屬於 CIGS 特有的能隙，極少部分來自晶體缺陷發出的光，如圖 5(c) 所示，經 UV-VIS 吸收光譜，得到能隙大約 1.2 eV 左右，如圖 5(d) 所示。

硫化鋅 (ZnS) 緩衝層製作方法為化學水浴沉積法 (chemical bath deposition, CBD)，CBD 有著大面積製作、低溫製程、成本費用低等優點，且鍍膜均勻平整的覆蓋，如圖 6(a) 所示，減少缺陷產生。

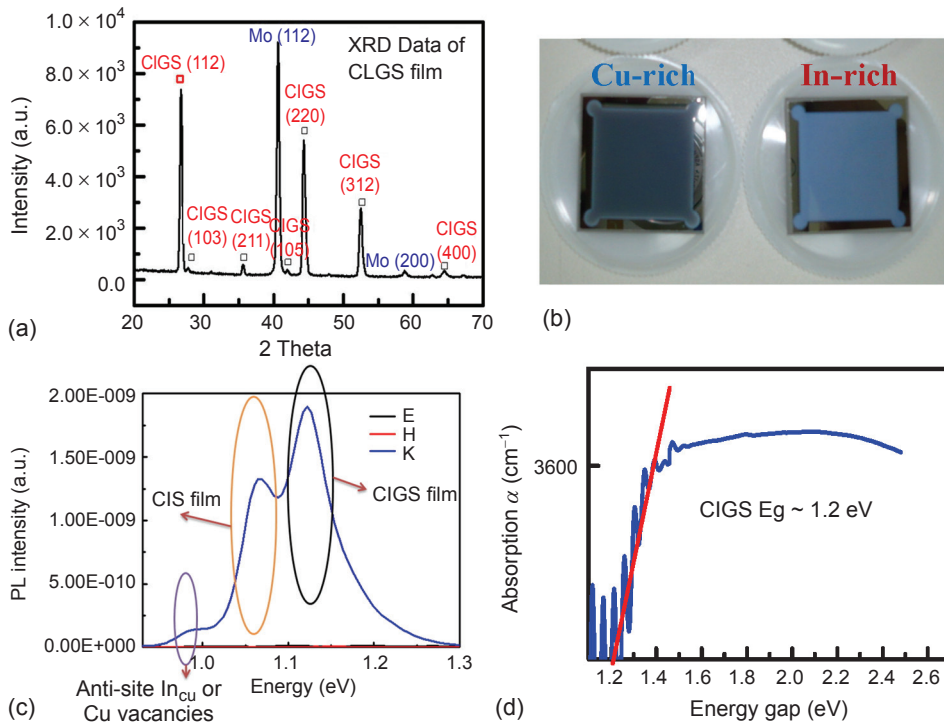


圖 5. (a) CIGS 薄膜在銅電極上之 XRD 圖譜，(b) 銅與銦 rich 之試片外觀，(c) 螢光光譜儀之放射光譜，(d) CIGS 薄膜之吸收能隙值。

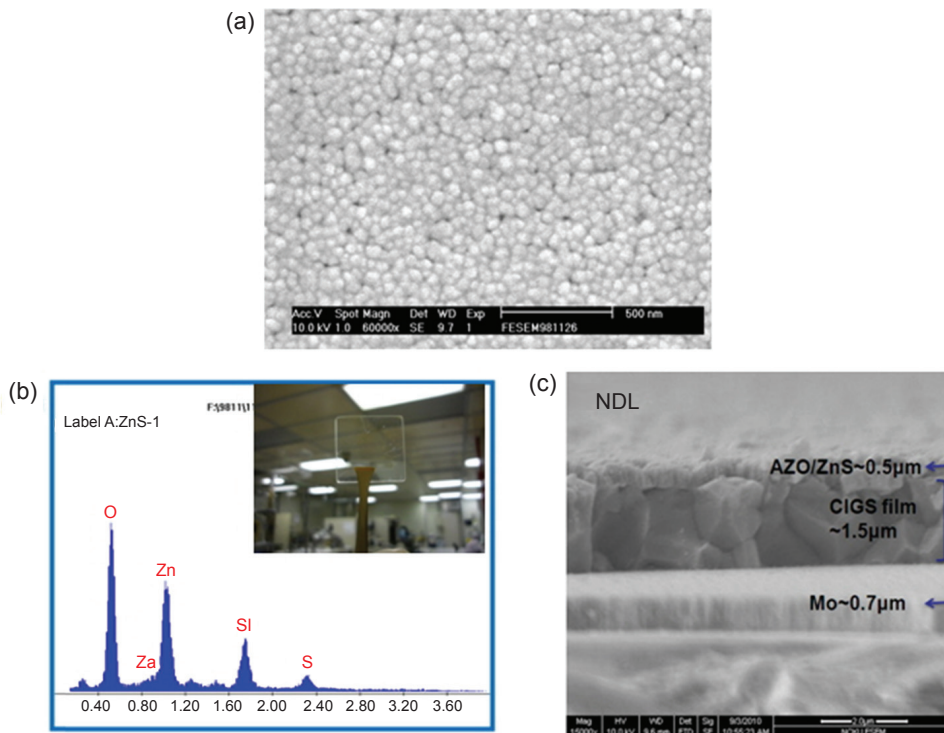


圖 6. (a) 水浴法後平整 ZnS 薄膜，(b) ZnS 薄膜之 EDX 成分組成，(c) CIGS 元件的掃描式電子顯微鏡剖面圖。

緩衝層製作要注意以下特點：為了使入射光能順利進入吸收層，要有高穿透率，所以厚度的控制極為重要，一般約在 50 nm 為佳，如圖 6(b) 所示，目前所量測到的能隙約 3.6 eV，也相當接近理論值。

透明電層所用之材料為氧化鋁摻雜進本質氧化鋅裡面 (又稱為 AZO)，具有高可見光穿透率，其厚度製作約在 500 nm 左右，穿透率及電阻率分別 > 85% 及  $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。透明導電層重點在於取

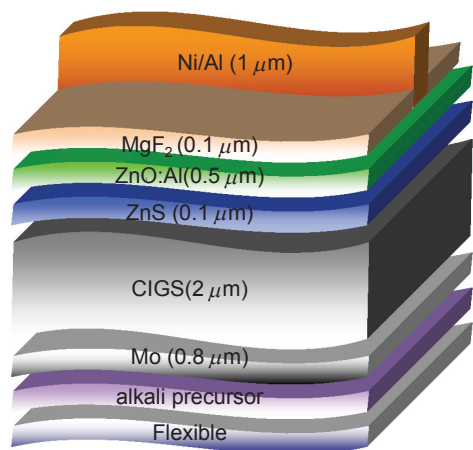


圖 7. 可撓式 CIGS 太陽能電池之結構。

得導電性與穿透率的最佳平衡。我們的三階段共蒸鍍製程製作的 CIGS 元件的掃描式電子顯微鏡剖面圖如圖 6(c) 所示，晶粒大小與堆疊的緻密性等與 NREL 所公布的參考資料很相近，目前緩衝層所得到硫化鋅 (ZnS) 之光電轉換效率達到 13% 以上，使用 ZnS 無鎘之 CIGS 太陽能電池進入生產線模組就非常具有競爭力，CIGS 的太陽能電池已經漸漸由實驗室邁向工業量產的階段，未來對於國內建立能源相關產業助益顯著。

目前已成功地利用三階段熱發射源共蒸鍍法於基板溫度 560 °C 環境裡製作，成長高結晶性 (晶體顆粒大小約為 1.2 μm) 之 CIGS 多晶薄膜 (~2 μm 厚度)，且原子比例非常接近 NREL 所發表的結果，分別為 Cu : 22.3%、In : 17.1%、Ga : 12.3% 及 Se : 48.3%，顯示本團隊蒸鍍技術之精準及純熟。表 1 展示不同組成之 CIGS 薄膜太陽能電池，當鎘含量上升，電池之開路電壓隨之上升，但電流密度達到一定的高度，轉換效率皆可達 13% 以上。

藉由化學水浴沉積法所成長之無鎘 ZnS 緩衝層，其具有高均勻性、高穿透率 (~90%) 及寬能隙 (~3.9 eV) 之特性，能有效地與 CIGS 薄膜形成良好之 *p-n* 界面。並搭配高穿透度 (85%)、高導電度

( $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 摻雜鋁之氧化鋅 (ZnO:Al, AZO) 薄膜，本團隊已可實現各式高轉換效率之 CIGS 太陽能電池，轉換效率最高可達 14%，如圖 7 所示。

## 五、可撓式 CIGS 太陽能電池

近年來世界科技的發展趨勢，持續朝向節能、環保、人性化、行動化與個人化等方向發展，使得人性化、節能省電、便利穿戴、柔軟安全、自由捲曲、適合行動與多功能等數位化電子產品逐漸變成產業的主流。但現今國內產業所用「矽基板」與「玻璃基板」的技術，已經無法全面滿足這些需求。故行政院科技顧問小組在「2006 年產業科技策略會議中」已經宣示將軟性 (可撓式) 電子產業列為發展重點，期待我國可以結合在半導體、平面顯示器、資訊與通訊產業累積的實力，積極於軟性電子上整合發展，期待能在國際上佔有一席之地。可撓式電子 (flexible electronics) 具備低成本、輕薄、可撓性、利於各型態建築空間應用、易收放及環保的技術優越性，將顛覆傳統電子產品的型態，創新概念在電子產品上進行無窮的發揮，故軟性電子勢必將開啟新的產業技術發展方向。

## 六、可撓式 CIGS 太陽能電池基本原理

CIGS 太陽能電池因為只需幾微米 (μm) 厚度，就有如同單晶矽太陽能電池 200 至 300 μm 厚度所提供相近大約 20% 的轉換效率，非常適合可撓式薄膜太陽能電池發展。可撓式 CIGS 太陽能電池之結構 (如圖 8) 與傳統型 CIGS 太陽能電池大致上相同，相異處在於基板為軟性和須以鹼化合物 (alkali compounds) 代替 SLG 基板，填補 Na 元素所帶給 CIGS 薄膜之影響。如圖 9 為日本國立先進產業科學與技術協會 (AIST) 所製作不同可撓式基板的 CIGS 薄膜太陽能電池<sup>(13)</sup>。可撓式基板的選

表 1. 不同組成之薄膜太陽能電池。

Sample	EDS of Cu:In:Ga:Se	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	F.F. (%)	$\eta$ (%)
A	25.7 : 20.7 : 5.7 : 48.0	0.58	33.5	66.7	13.0
B	24.1 : 20.8 : 7.1 : 48.0	0.60	30	68.1	13.0
C	22.3 : 17.1 : 12.3 : 48.3	0.64	30	70.0	14.0

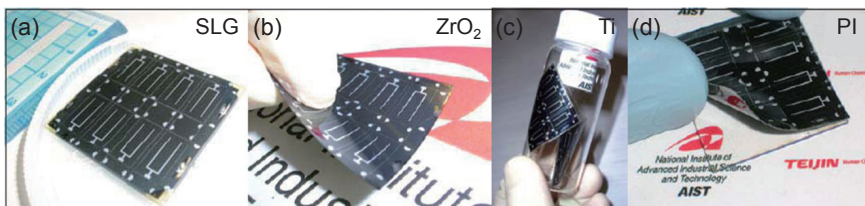


圖 8. 日本 AIST 所製作之不同可撓式基板 CIGS 太陽能電池<sup>(13)</sup>。

擇必須考量：化學穩定、抗腐蝕 (decompose)、不能與硫 (S) 或硒 (Se) 元素起化學作用、不能釋放雜質 (not release impurities) 進入 CIGS 層、能耐高溫 (400 °C – 600 °C)、於真空製程中不能擴散出毒氣 (degas) 及剝蝕，且 Mo 熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, CTE) 為 4.8，因此選擇基板的熱膨脹係數不能太高，例如：當 Mo 薄膜沉積於鋁 (Al) 基板 (CTE = 23.1) 時，將可能產生分層 (delamination) 和吸附 (adhesion) 等問題。故可撓式 CIGS 太陽能電池所使用的基板目前多為不鏽鋼 (stainless steel, CET = 11 – 16)、鈦 (Ti, CET = 8.6)、聚亞醯胺 (polyimide, PI, CET=12 – 24)、鉻 (Cr, CET = 4.9) 及氧化鋯 (ZrO<sub>2</sub>, CTE = 10) 等。除上述之外，還須考量金屬基板表面的粗糙 (roughness) 度，所以使用前還必須經過平坦化 (polishing) 才能使用<sup>(14)</sup>。而為了填補鈉元素帶給 CIGS 薄膜之影響，以共蒸鍍法研製可撓式 CIGS 太陽能電池，有三種摻雜方法填補鈉元素：

### 1. 加入一層鹼前驅物擴散摻雜法

加入一層鹼前驅物 (alkali precursors) 於可撓式基板上，當成長 CIGS 薄膜時，經由高溫基板 (450 °C – 620 °C) 產生 Na，穿過 Mo 電極，到達 CIGS 薄膜，進行擴散摻雜，以補鈉元素之不足，例如日本 AIST 使用鹼矽化合物玻璃 (alkali silicate glass) 薄膜製作<sup>(13)</sup>。

### 2. 共蒸鍍摻雜法

同時以共蒸鍍法摻雜鈉化合物 (Na compound) 於 CIGS 薄膜裡，以補鈉元素之不足。

### 3. CIGS 後擴散摻雜法

當成長 CIGS 薄膜後，在同腔體不破真空環境

裡，沉積鈉化合物於 CIGS 薄膜表面，再藉由熱擴散進入 CIGS 薄膜，以補鈉元素之不足。例如日本 Nakadar 教授的實驗室及日本 AIST 使用鈉鉀合金 (Na/K) 與二硒化鈉 (NaSe<sub>2</sub>) 當鹼前驅物<sup>(15)</sup>。德國 Hahn-Meitner-INstitut (HMI) Neisserr<sup>(16)</sup> 等人及 ZSW Wagner 等人<sup>(17)</sup> 使用氟化鈉 (NaF) 當鹼前驅物，且各別於鈦及 PI 基板上製作 CIGS 太陽能電池。

## 七、可撓式 CIGS 太陽能電池研究成果

目前本實驗室已擁有完整以共蒸鍍 (co-evaporation) 法製作無鎘 (Cd-free) CIGS 太陽能電池之設備及量測儀器，所製作無鎘 CIGS 太陽能電池，光伏轉換效率已達 14%。於可撓式 CIGS 太陽能電池，初步研究且無添加鹼前驅層的結果轉換效率已近 6%，其開路電壓 ( $V_{oc}$ ) 達 0.50 V，電流密度 ( $J_{sc}$ ) 達 23 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子 (F.F.) 為 50%。本研究團隊將繼續在可撓式 CIGS 太陽能電池的開發研究上琢磨且添加鹼前驅層，預期將提高可撓式 CIGS 太陽能電池的光伏轉換效率。



圖 9. 大型連續式蒸鍍機台



圖 10. 大型硒化爐設備。

## 八、濺鍍／硒化 CIGS 太陽能電池

本實驗室目前已具備大型連續式濺鍍機台，具備五個獨立真空腔體，可配備 10 種靶材，並同時提供直流 (DC)、直流脈衝 (DC pulse) 及射頻磁控 (RF) 等三種不同濺鍍源模式，可針對不同特性之靶材，達到所需的要求，如圖 9 所示。大型硒化爐設備可供 G1 尺寸 (40 cm × 30 cm) 的基板使用，如圖 10 所示，可成長大面積且均勻的無毒硒化反應薄膜，並預計擴充腔體，達到同時進行硒化 (selenization)、硫化 (sulfurization) 及電漿解離輔

助硒化製程的目標，可順利達到大面積生產目標。同時本實驗室在吸收層以外的元件結構亦可穩定製備，搭配共蒸鍍法的 CIGS 吸收層，可達到 9.4% 以上的太陽能電池轉換效率；以濺鍍後硒化法製備的 CIGS 吸收層，結合上述各結構，在六個月內已初步達到 6.4% 的太陽能電池轉換效率。

## 九、濺鍍／硒化 CIGS 太陽能電池製作方法

濺鍍後硒化法的優點是易於精確控制薄膜中各組成元素的化學計量比、膜厚和成分的均勻分布，且設備要求簡單，因此成為目前產業化的首選工藝，其著眼點在於獲致轉換效率適中 (小面積電池之  $\eta\%$  為  $\sim 16\%$ )，但高產量 (率)、高良率與高面積產品。製程程序是先在底電極上濺鍍沉積 Cu-In-Ga 預製層 (precursor)，接著在含硒氣氛下對預製層進行後續退火處理，得到滿足化學計量比的薄膜，流程如圖 11 所示。而硒化源大致上有三種：(1)  $H_2Se$  儘管可獲致最高光電轉換效率，但是其有劇毒，且揮發性強，因此需要高壓容器儲存，對操作人員也有風險存在。(2)  $DESe$  (二乙基硒) 可安全的以液相存在，同時也具備一定的硒化效率，但是

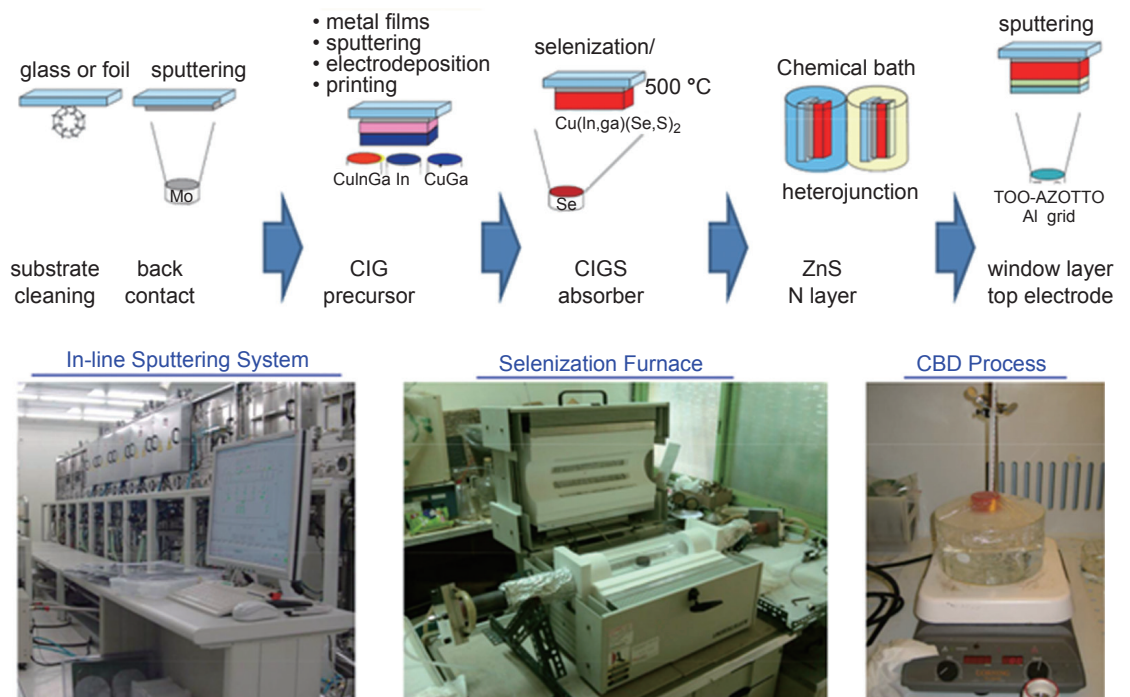


圖 11. 濺鍍後硒化法製程流程示意圖。

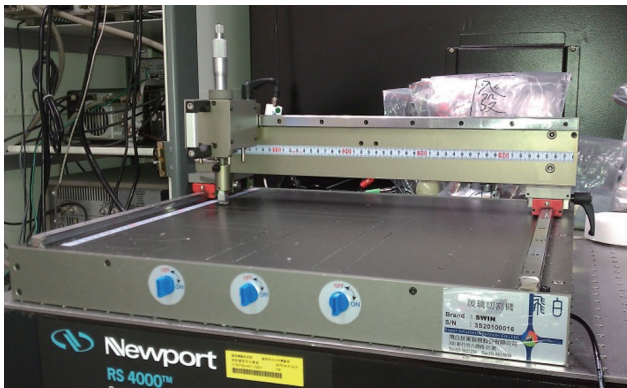


圖 12. 切割玻璃之精密劃線機。

成本較高，相關的研究仍在進行當中。(3) Se 蒸氣進行硒化是目前的趨勢，不具備毒性，且成本低，但是反應效率較差，未來可藉由電漿解離等方式輔助硒化。目前最好的成果為日本 Showa Shell 公司採用 CuGa/In 的前驅層濺鍍，後續以 H<sub>2</sub>Se 進行硒化，再利用 H<sub>2</sub>S 進行硫化，其最佳效率可達到在 30 × 30 cm<sup>2</sup> 的模組有 15.22% 的效率，並可達成 13% 以上的量產效率；中國南開大學採用 Cu/Ga/In 的前驅層濺鍍，後續只以 Se 蒸氣進行硒化，可以達到 9.4% 的轉換效率。與共蒸鍍法相比，濺鍍後硒化法的 Ga 含量及分布不易控制，很難形成 V 型 Ga 成分縱深分布，因此有時在硒化後加入硫化製程，在薄膜表面形成一層寬能隙的 CuInGaS<sub>2</sub>，可減少載子界面復合機率。

在濺鍍技術開發部分，本實驗室已成功地利利用 Cu-Ga 二元靶及 In 一元靶濺射沉積銅銻鎵 (CuInGa) 合金薄膜預製層 (目前最佳效率之組成比約為 Cu50% : In35% : Ga15%)。在 CuInGa 三元靶材濺鍍部分，目前已可藉由控制濺鍍功率、製程壓力，以及另行鍍製 In 薄膜等方式，精確控制 CuInGa 薄膜成分接近最佳效率之組成比。此外，此兩種合金薄膜預製層皆呈現良好的平整度，從研究指出，粗糙度較大的預製層在硒化氣氛退火中呈現出厚度及成分不均勻的薄膜，進而影響元件表現。

後續的硒化製程，我們採用在高溫金屬硒形成的硒蒸氣中進行退火，以過量的金屬硒補充形成 CIGS 薄膜，也避免使用高活性且具毒性的 H<sub>2</sub>Se 製程氣體，減少操作人員的風險及對環境的傷害。

## 十、濺鍍／硒化 CIGS 太陽能電池研究成果

### 1. 鉬 (Mo) 底電極的製備

在眾多金屬電極中，以鉑 (Pt)、鎳 (Ni)、金 (Au) 與鉬 (Mo) 具有容易製備以及和 CIGS 形成低阻值界面的特性，但鉑及金容易在高溫環境中擴散到 CIGS 中形成缺陷，唯有鉬具備：(1) 在 CIGS 結晶溫度範圍具有足夠熱穩定性 (低熱膨脹率及低熱應力)；(2) 不與銅、銻、鎵反應形成化合物；(3) 鉬與硒易形成化合物 (MoSe<sub>2</sub>)，將有助於改善 CIGS/Mo 界面的附著性，同時也具備良好歐姆接觸 (ohmic contact) 的特性<sup>(18, 19)</sup>。

首先鈉玻璃經大面積精密劃線機 (圖 12) 切割後，需經過清洗步驟：濃硫酸搭配異丙醇，可確實去除表面的有機物或雜質，而形成親水性的表面，將有助於改善鉬的附著性，若清洗不夠乾淨，則表面容易發現微孔洞的現象 (圖 13)；參考 NREL 採用的二階段直流濺鍍方法<sup>(20)</sup>，製備兼具良好附著性以及低電阻率的鉬底電極。所完成的鉬 (Mo) 底電極在微結構上呈現良好的柱狀晶，具有一定比例的晶界，可容許鈉離子的擴散，有助於後續元件特性的提升，電性方面以四點探針量測達到  $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  的電阻率，經過模擬硒化升溫過程的熱循環後，也通過了 Scotch tape 的附著性測試 [IPC-TM-650]，同時經水浴法緩衝層製程後，也不會發生微孔洞的現象。成果所示如圖 14。

### 2. CIG 預製層製作

採用直流 (DC) 濺鍍方式，可獲得平整的銅鎵／銻／銅鎵多層結構，其中藉由製程壓力及溫度的

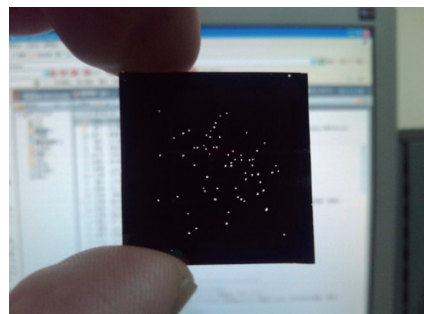
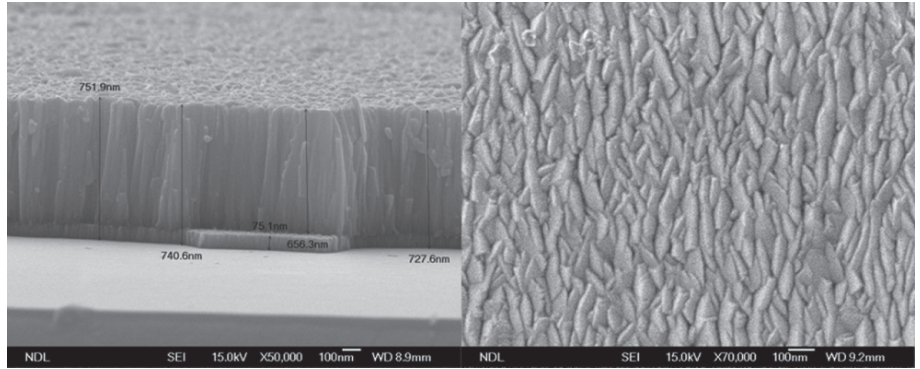


圖 13. 清洗不當產生的微孔洞。

圖 14.

鉬底電極的剖面及平面微觀結構。



調整，可使緻密度持續獲得改善，如圖 15 所示；採用射頻磁控 (RF) 濺鍍方式，則可獲得平整且緻密的銅銦鎵結構，與直流濺鍍方式相比，更可觀察到緻密度有明顯的改善，此外，樣品外觀以目視檢視更呈現金屬光澤，代表平整度也有顯著的改善，如圖 16 所示；兩種方式皆可得到大面積 (G1 尺寸) 的均勻預製層。本實驗室另外於 2011 年 3 月增購直流脈衝 (DC pulse) 濺鍍源，預料將可獲得直流濺鍍高鍍膜速度及射頻磁控濺鍍緻密化的特性，達到兼顧高量產效率及高鍍膜品質的優點。此外，透過預製層的參數控制 (如：濺鍍功率及濺鍍壓力導致不同原子的濺鍍率差異，透過密度 / 原子量的計算，可由薄膜厚度調控成分比例，製程同時加溫，以額外提供原子移動及晶粒成長的動能等方式)，我們可以獲得富銅相或是富銦相的預製層，如圖 17 為  $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.73$ 、 $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga}) = 0.27$  的富銦相比例。

### 3. 濺鍍後硒化

經硒化後的 CIGS 吸收層，呈現平整且晶粒粗

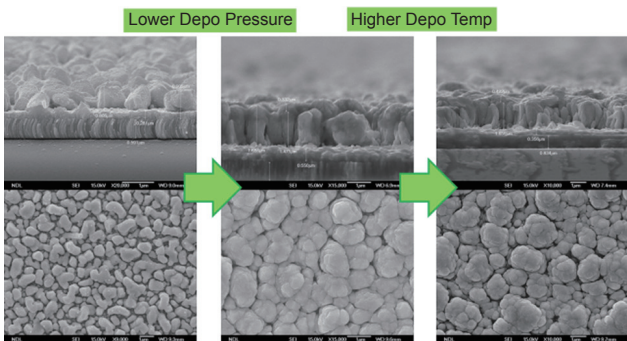


圖 15. 直流濺鍍銅鎵 / 銦 / 銅鎵微觀結構。

大的微結構，如圖 18 所示；成分分析結果顯示為富銦相成分比例的 CIGS 吸收層，如圖 19 所示；透過結晶繞射分析結果，具備較強的 CIGS(112) 及 CIGS(220/224) 結晶方向，如圖 20。我們也發現不同堆疊順序的預製層經硒化後呈現不同的結構：因為金屬原子擴散速度及 Cu-In 與 Cu-Ga 硒化反應速率的差異，使得 CuInGa 三元靶沉積之預製層硒化後，呈現局部晶粒團簇的現象，In/CuGa 預製層與

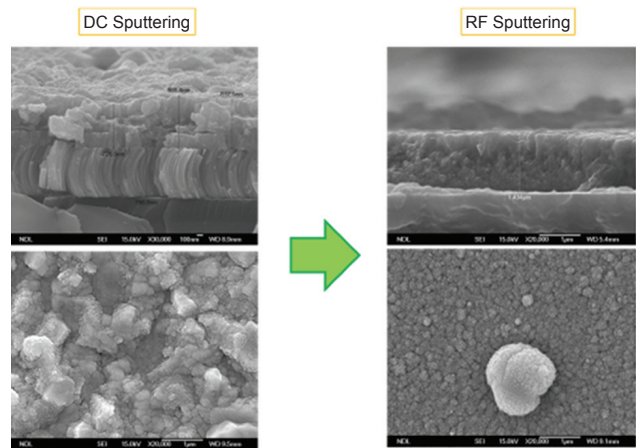


圖 16. 射頻濺鍍銅銦鎵微觀結構。

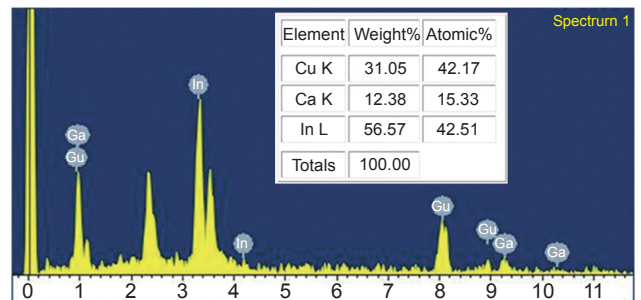


圖 17. 接近理想成分比例的銅銦鎵預製層。

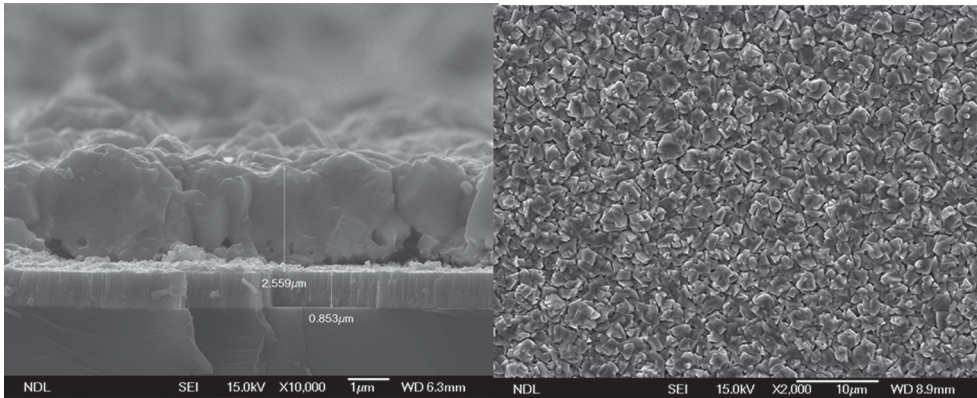


圖 18. 硒化後的 CIGS 吸收層呈現平整且晶粒粗大的微結構。

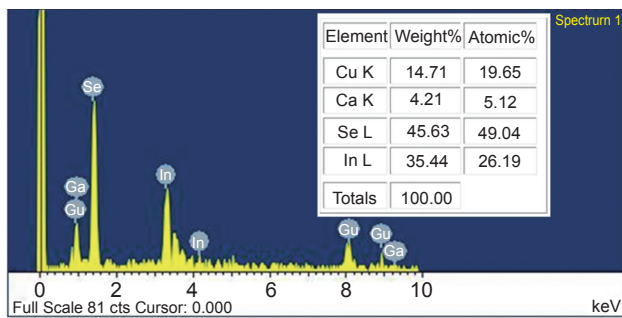


圖 19. 硒化後的 CIGS 吸收層成分比例。

Mo 間發現剝離的現象，CuGa/In 預製層則與 Mo 呈現較佳的附著性，如圖 21，也將持續進行成分比例的微調、吸收層緻密化及晶粒粗大化的研究，以獲得更好的吸收層特性。

#### 4. CdS 緩衝層、TCO 層及上電極製作

本實驗室目前已可藉由化學水浴沉積法製備均勻且覆蓋率良好的 CdS 薄膜，做為 *n*-layer 及緩衝層結構；配合吸收層粗糙度進行 CdS 厚度最佳化實驗，可使效率由 2% 提升至 6%。未來配合大面積、模組化及量產的趨勢，將開發 G1 size (40 × 30 cm<sup>2</sup>) 的化學水浴法技術，初步將以自行設計的設備，如圖 22 所示，進行 10 × 10 cm<sup>2</sup> 的製程。

近年來鋁鋅氧化物 (AZO) 漸漸取代了 ITO 在透明導電層上的應用，主要是因為：(1) ZnO 礦產產能大，(2) 價格比 ITO 便宜 (> 200% cost saving)，(3) 部分 AZO 靶材可在 100% 氬氣 (Ar) 環境下成膜，製程容易控制。AZO 使用氧化鋅 (ZnO) 參雜鋁的方法，藉以控制薄膜特性，影響參

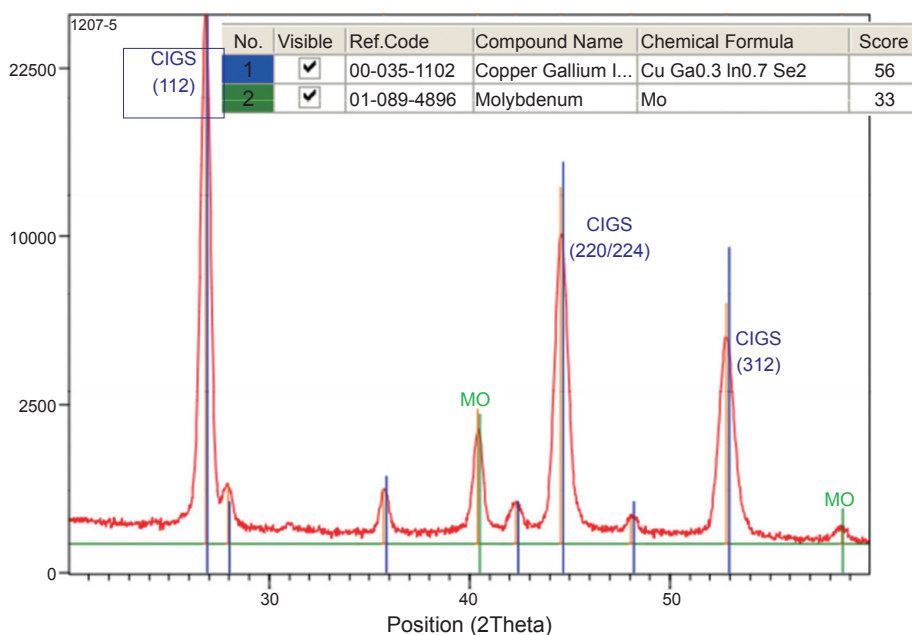


圖 20. 良好的 CIGS 薄膜結晶取向。

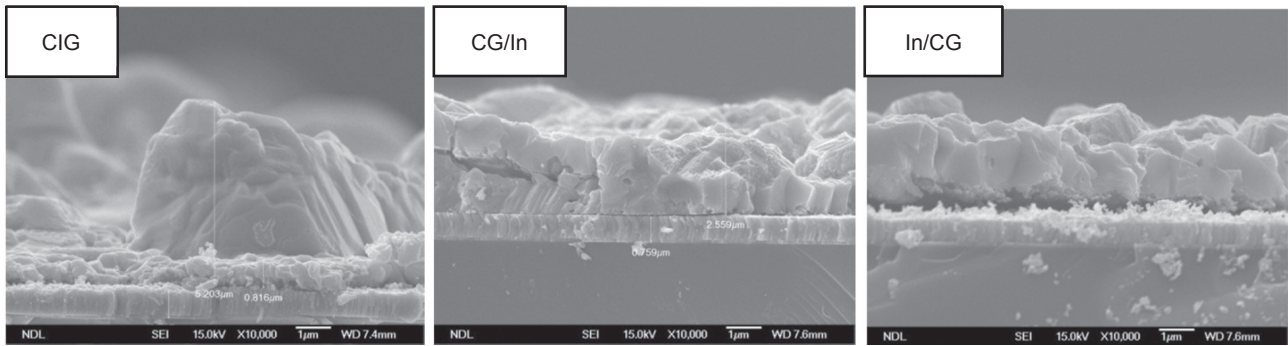


圖 21. 不同堆疊順序的預製層硒化後之結構。



圖 22. 自主設計之  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  CdS 薄膜化學水浴法沉積設備。

數包括：鋁含量、基板溫度、製程壓力與濺鍍功率等因素<sup>(24, 25)</sup>。本團隊以射頻 (RF) 磁控濺鍍系統所沉積之摻雜鋁的氧化鋅 (ZnO:Al) 薄膜，透過製程同時加熱，以降低電阻率，當厚度小於 50 nm 時，電阻率小於  $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，當厚度大於 200 nm 時，電阻率則可降低至  $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  (如圖 23)，可同時應用在 CIGS 透明導電薄膜、奈米粒子覆蓋及矽基太陽能電池織構化 (texturing) 等多方面用途；而在不同濺鍍功率下的 AZO 薄膜穿透率皆可大於 85%，如圖 24。最後以直流濺鍍金屬鋁作為上電極，在厚度 500 nm 的情況下，可達到  $4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  的電阻率。

### 5. 元件特性

我們也發現透過光激發螢光頻譜 (photoluminescence, PL) 的分析，元件效率展現與

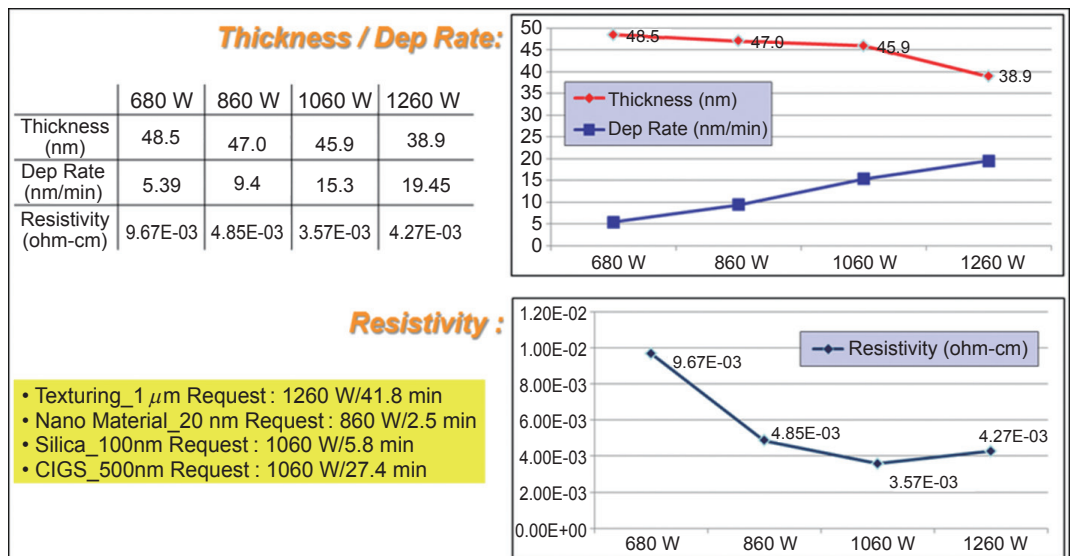


圖 23. AZO 在不同濺鍍功率下的電阻率表現。

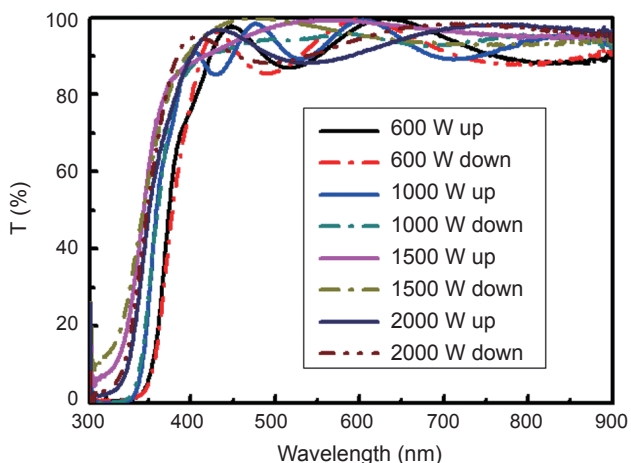


圖 24. 良好的 AZO 薄膜穿透率。

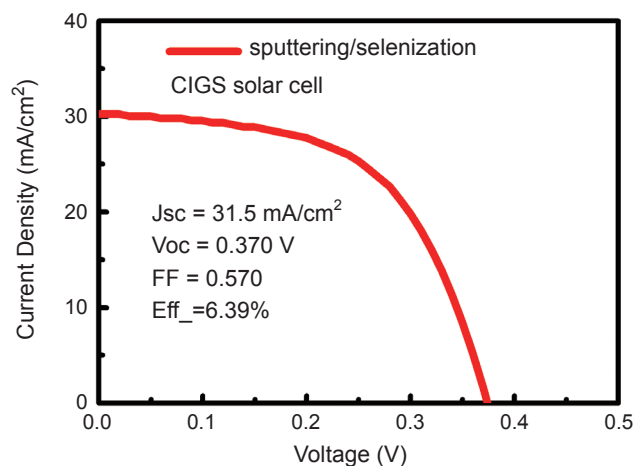


圖 26. 元件光電轉換效率達 6.4%。

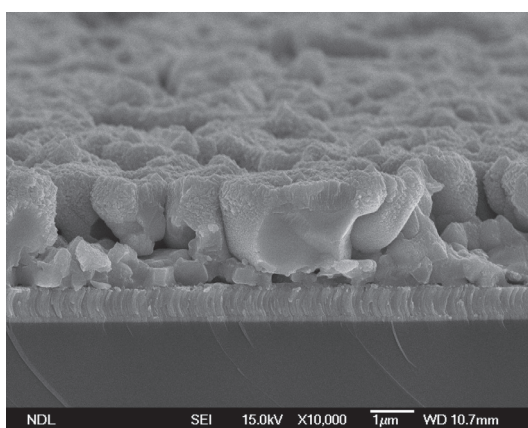


圖 25. 平滑之吸收層結構。

否和頻譜峰值產生呈現高度正相關，代表好的元件應該具備良好的光吸收特性，此元件無顯著的缺陷光譜產生，因此可利用 PL 分析結合顯微結構觀察，作為元件篩選的有力工具。目前在近六個月的開發中，元件光電轉換效率可達到 6.4%，顯微結構如圖 25 所示，呈現之平滑的吸收層表面，I-V 特性如圖 26；而大面積 G1 尺寸 (40 cm × 30 cm) 也可達到均勻硒化退火的效果，分別取中央及邊緣區域做成元件，顯微結構如圖 27 所示，轉換效率分別可達到 5.2% 及 5.3%，如圖 28。

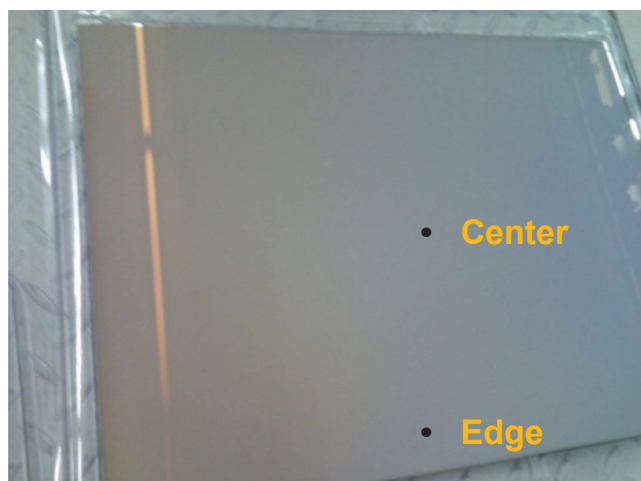
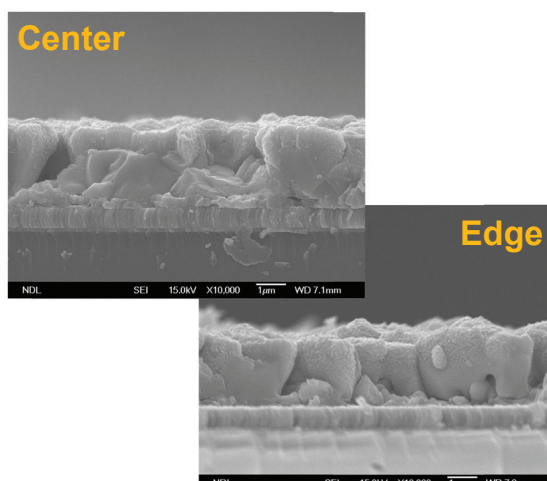


圖 27. G1 尺寸之中央及邊緣元件結構。



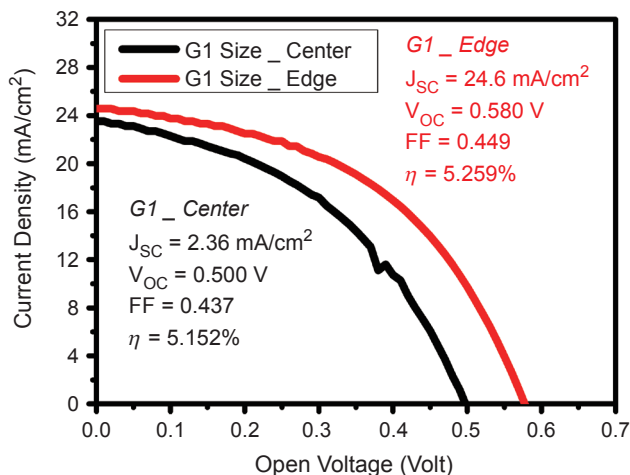


圖 28. G1 尺寸之元件光電轉換效率。

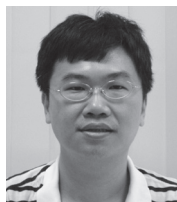
## 十一、結論及未來規劃

國家奈米元件實驗室擁有多腔體濺鍍研發系統及高精準度蒸鍍系統，已成功地在玻璃基板上成長高品質 *p* 型 CIGS 薄膜。NDL 並已建立完整之 CIGS 太陽能電池平台，包括以共蒸鍍方式製作之無鎘高效率 CIGS 太陽能電池轉換效率可達 14%，CIGS 可撓式太陽能電池亦達 6%；而具大面積量產潛力之濺鍍／硒化法無毒 CIGS 太陽能電池轉換效率亦達 6.4%。藉由這些元件製程能力與薄膜沉積技術，NDL 將持續提升 CIGS 太陽能電池之轉換效率及實用性。

### 參考文獻

1. National Renewable Energy Laboratory (NREL) <http://www.nrel.gov/>.
2. J. A. Turner, *Science*, 285, 687 (1999).
3. G. Conibeer, Third-Generation Photovoltaics, *Materialstoday*, **11**, 42 (2007).
4. I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **16**, 235 (2008).
5. J. H. Möller, *Semiconductors for Solar Cell*, Boston, London: Artech House, 1 (1993).
6. M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, and R. Kniese, *Thin Solid Films*, **517**, 2111 (2009).
7. T. Nakada and M. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L 165 (2002).

8. 林純平, 共蒸鍍硒化銅銦薄膜鍍膜條件與組成成分之關聯性, 國立東華大學碩論 (2009).
9. 曾百亨, *工業材料雜誌*, 285 (2010).
10. A. Catalano, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 205 (1996).
11. S. Yoon, S. Kim, V. Craciun, W. K. Kim, R. Kaczynski, R. Acher, T. J. Anderson, O. D. Crisalle, and S. S. Li, *Journal of Crystal Growth*, **281**, 209 (2005).
12. J. M. Merino, S. Diaz-Moreno, G. Subias, and M. León, *Thin Solid Films*, **480-481**, 295 (2005).
13. [http://www.aist.go.jp/aist\\_e/latest\\_research/2008/20080811/20080811.html](http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2008/20080811/20080811.html)
14. D. J. L. Brémaud, Investigation and Development of CIGS Solar Cells on Flexible Substrates and with Alternative Electrical Back Contacts, DISS. ETH No. 18194 (2009).
15. A. Neissei, C. A. Kaufmann, M. A. Kroon, R. Klenk, and R. Scheer, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osab, Japon, May 11-18 (2003).
16. K. Zajac, S. Brunner, C. A. Kaufmann, R. Caballero, A. Rahm, C. Scheit, H. Zachmann, F. Kessler, and M. Wagner, *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 000055 (2009).
17. Kevin Bullis (張彥文譯), 太陽能大躍進, *Industrial Technology* September, 4 (2010).
18. Ankur A. Kadam *et. al*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 23** (4), 1197 (2005).
19. G. Gordillo *et. al*, *Brazilian Journal of Physics*, **36** (3B), 982 (2006).
20. J.-H. Yoon *et. al*, Optical diagnosis of the microstructure of Mo Back Contact for CIGS Solar Cell.
21. T. Wada *et. al*, *Thin Solid Films*, **387**, 118 (2001).
22. D. Abou-Ras, *Thin Solid Films*, **480**, 433 (2005).
23. SeJin Ahn *et. al*, MoSe<sub>2</sub> Formation from Selenization of Mo and Nanoparticle Derived CIGS/Mo films.
24. K. H. Kim *et. al*, *J. Appl. Phys.*, **81** (12), 15 (1997).
25. R. K. Shukla *et. al*, *J. Crystal Growth*, **294**, 427 (2006).
26. C. R. M. Grovenor, Adam Hilger, *Microelectronic Materials*, 433 (1989).



謝嘉民先生為國立交通大學光電工程博士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室研究員兼組長。

Jia-Min Shieh received his Ph.D. in photonics from National Chiao Tung University. He is currently a researcher/manager at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.

National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



戴寶通先生為美國南加州大學電機工程博士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室研究員兼技術長。

Bau-Tong Dai received his Ph.D. in electrical engineering from the University of Southern California, USA. He is currently a researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



沈昌宏先生為國立清華大學物理博士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室副研究員。

Chang-Hong Shen received his Ph.D. in physics from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



蕭育仁先生為國立成功大學材料博士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室副研究員。

Yu-Jen Hsiao received his Ph.D. in materials science and engineering from National Cheng Hung University. He is currently an associate researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



薛丁仁先生為國立成功大學微電子工程博士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室副研究員。

Ting-Jen Hsueh received his Ph.D. in microelectronics from National Cheng Hung University. He is currently an associate researcher at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.



吳宗達先生為國立清華大學材料所碩士，現任財團法人國家實驗研究院國家奈米元件實驗室副工程師。

Tsung-Ta Wu received his M.S. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently an associate engineer at National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories.