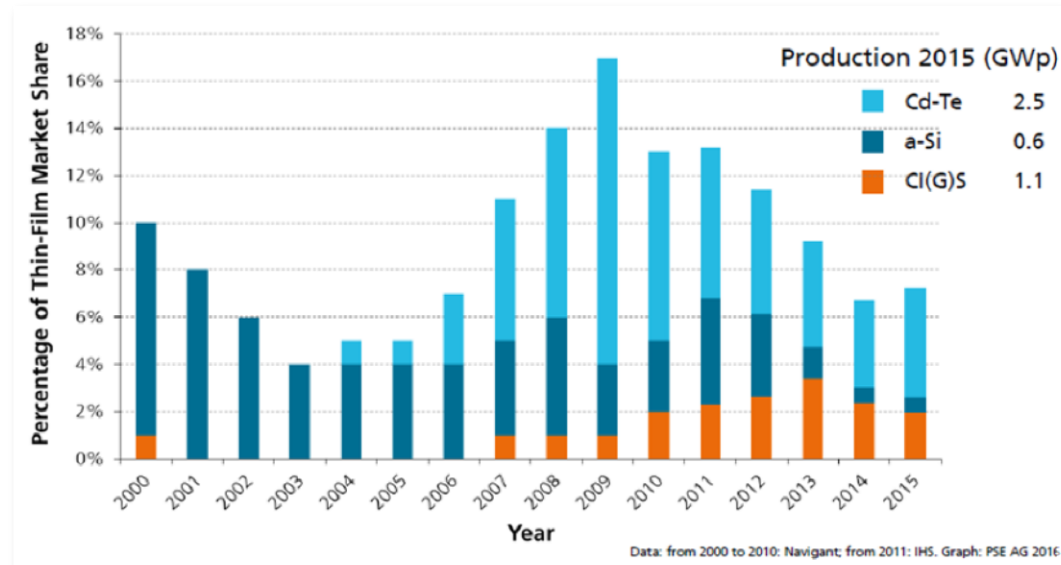


銅銦鎳硒(CIGS) 薄膜太陽能電池

江建志 蔡松雨 劉振邦
工研院綠能所

薄膜太陽能電池

- 依材料分類
 - 矽薄膜：非晶矽、微晶矽、低溫多晶矽。
 - 化合物半導體薄膜：鎘化鎘(CdTe)、銅銦鎳硒(CIGS)、銅鋅錫硫(CZTS)、砷化鎵。
 - 其他：有機太陽能電池(OPV)、染料敏化太陽能電池(DSSC)、鈣鈦礦太陽電池(Perovskite)
- 全球主要薄膜太陽電池目前以CdTe 產量最大，CIGS近年成長最快。
- 就技術成熟度，光電效率材料製程成本，應用範圍評估，CIGS 最具發展潛力。



什麼是CIGS太陽能電池

CIGS 是由銅銦鎵硒或硫四元構成吸收層的化合物半導體電池：

C : Copper

I : Indium

G : Gallium

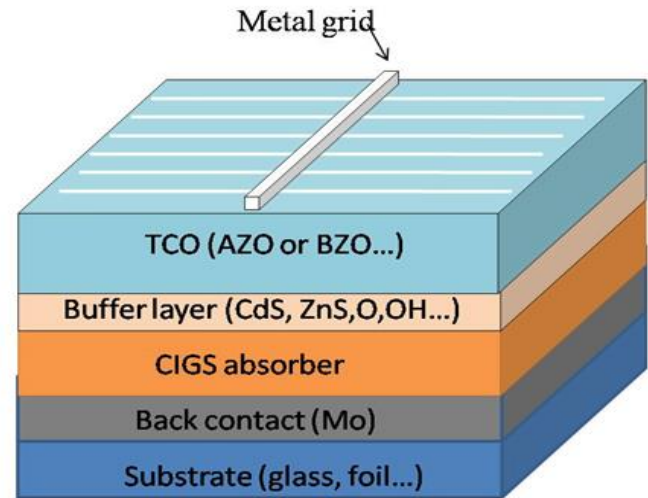
S : Selenium (or Sulfur)

I-III-VI groups :

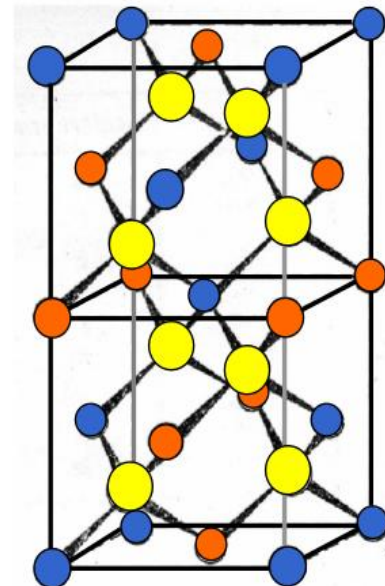
$CuInS_2$ 、 $Cu(In,Ga)S_2$

$CuInSe_2$ 、 $Cu(In,Ga)Se_2$

I	II	III	IV	V	VI
		5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>
		13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>
29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>
47 <u>Ag</u>	48 <u>Cd</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>

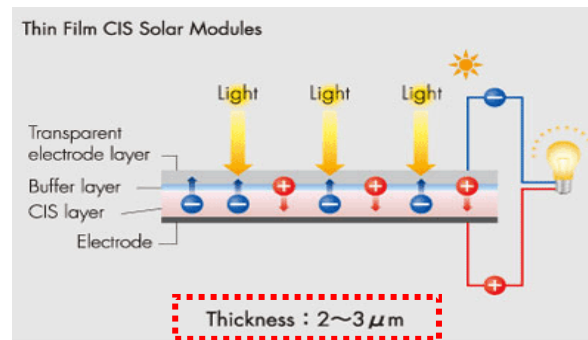


● Cu ● In or Ga ● S or Se

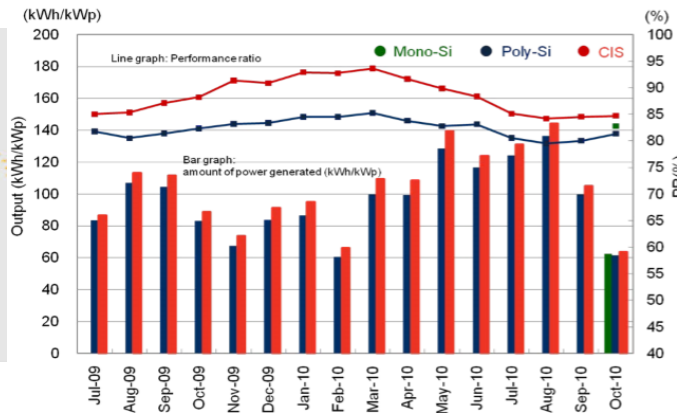


CIGS太陽電池的優點

- 高光電轉換效率，僅次於矽基太陽電池。cell :22.6%(ZSW), module 16.5%(TSMC solar)
- 吸收波長寬廣，介於UV至IR之間(300-1300nm)，相較於矽基可接收更大範圍的光源。
- 可於低入射角(如建築應用)，及弱光(如陰天)，有較好的發電效率。
- 輕、薄、可撓，溫度對效率影響較低。
- 低成本，module成本介於0.3-0.5USD/W(依產線規模變動)
- Solliance評估，15%效率的CIGS 相當於19%的c-Si，模組成本可低於0.4\$/Wp。

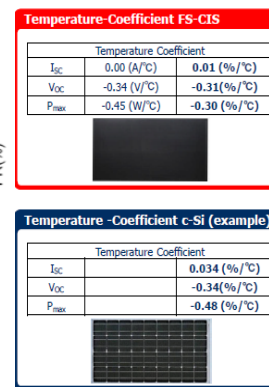


Reference:Solar Frontier

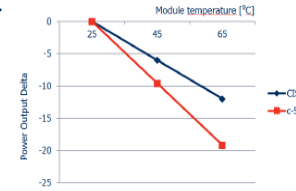


CIGS v.s. c-Si 長效性能測試

Reference:Solar Frontier



This means:
Less power reduction in case of high module temperatures
Example: 65 °C module temp.:
SF-CIS module: -12%
c-Si-module: -19.2%
> Delta: 7,2%

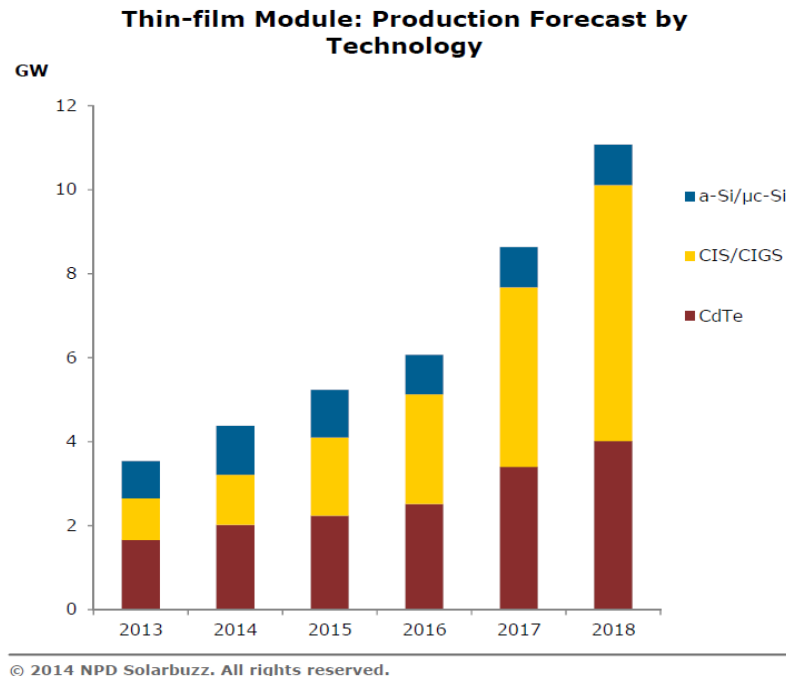


CIGS v.s. c-Si溫度效應

Reference:Solar Frontier

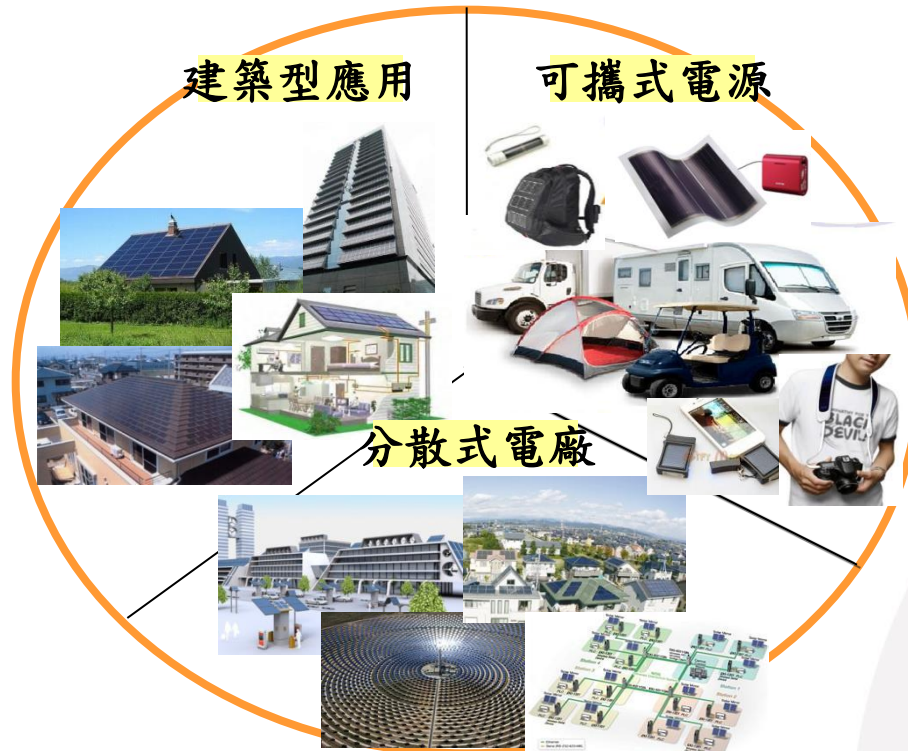
全球市場與產能

- 2014年全球CIGS產能約4GW，但產量僅約2GW。
- 主要產能分布在德國(Avancis, wurth solar)，日本 (Solar frontier)，中國(Hanergy，Global solar, Miasole'，)與美國(Nanosolar)
- 依據Solarbuzz評估，薄膜太陽電池佔比逐年增加，CIGS最具發展潛力，預計2018年可達到8GW的市場。

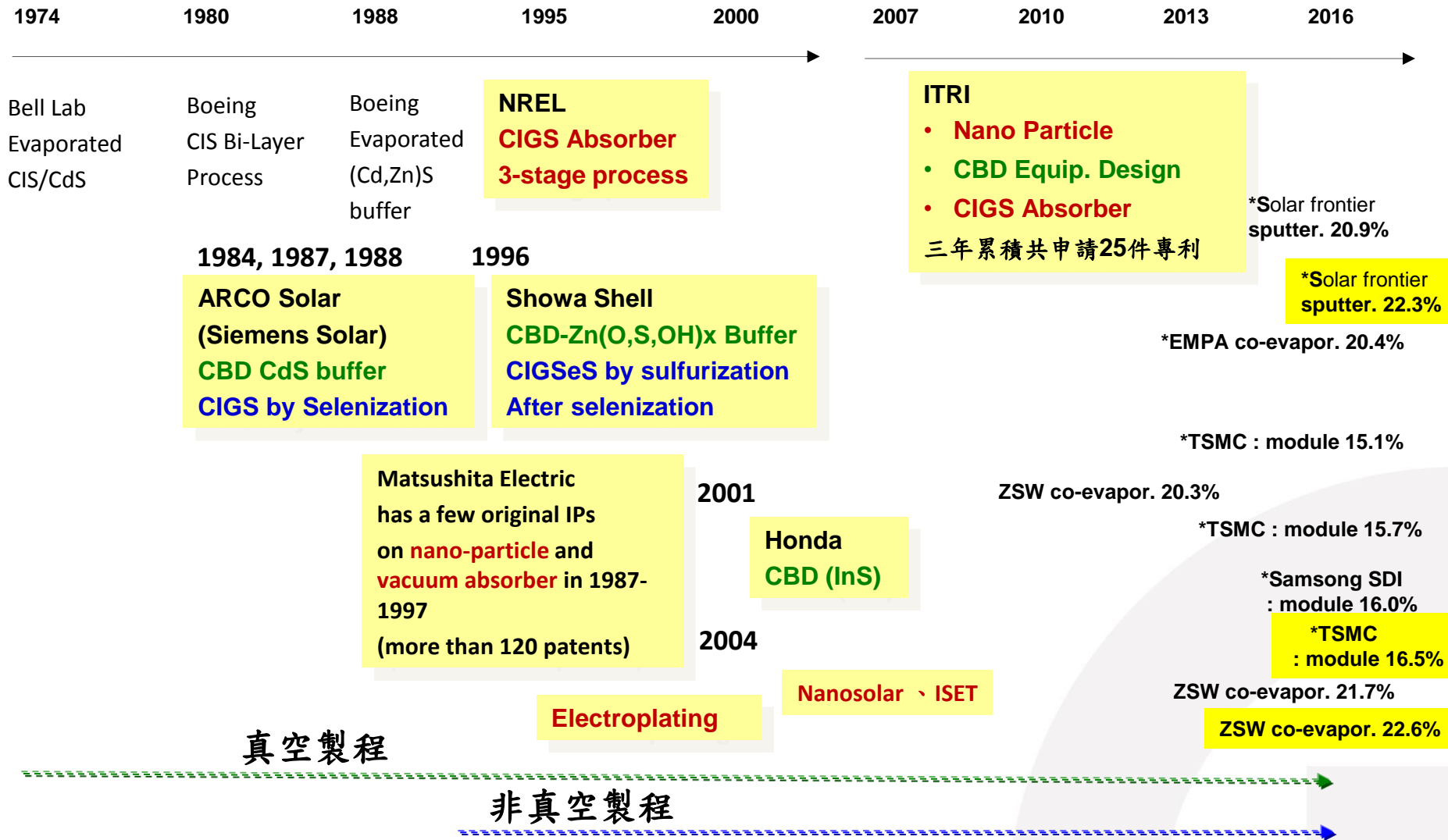


還沒有明確答案的問題

- 效率與成本
- 主流市場或利基市場
- 經營策略與商業模式



CIGS的發展與重要專利



重要IP：吸收層材料與製程、緩衝層材料與製程、硒化及硫化製程。

CIGS製程技術與基板

製程 \ 基板		玻璃		金屬箔	塑膠(PI)
真空	共蒸鍍	Würth Solar(manz) Solibro(漢能)	太陽海*	Global Solar (漢能) Solyndra*	Ascent Solar Solarion (華新科) Flisom (EMPA)
	濺鍍	Solar Frontier Honda* Avancis(凱盛科技) Stion	綠陽* 台積太陽能* 新能 正峰* 豪客	Miasolé (漢能) Midsummer	
非真空	印刷	ISET NANOCO		Nanosolar* ISET ITRI	ISET
	電鍍			Odersun* SoloPower	



第一代CIGS

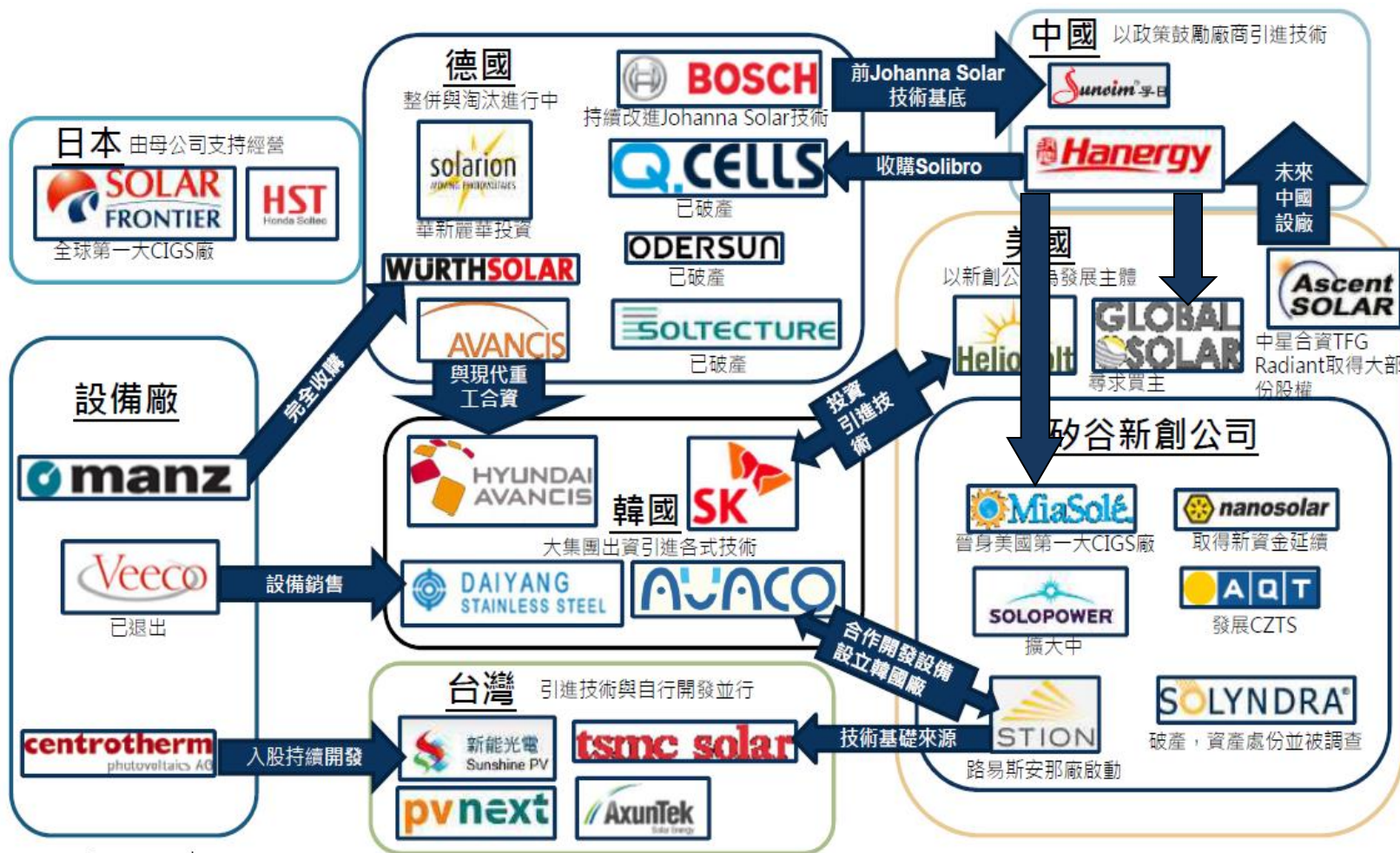


第二代CIGS



第三代CIGS

世界CIGS主要投入廠商



策略、技術、財務

資料來源：工研院IEK

台灣CIGS產業概況

- 曾經有10餘家投入技術發展，至去年實際生產僅有台積太陽能(30MW/100MW)，新能(30MW)，豪客(30MW)，綠陽(30MW)
- 台積太陽能2015年4月創CIGS模組效率16.5%新紀錄，2015年8月中止營運。
- 2015年豪客能源CIGS太陽能模組轉換效率近 14%，獲SGS認證。



◀ TSMC's booth at the Intersolar 2015 in Munich proudly presented a CIGS module with 16.5 percent efficiency. Now the company announced it is set to exit the solar energy business and to close its manufacturing facility in Taichung, Taiwan.

日本Solar Frontier的發展概況

- Solar frontier成立於2006年，其前身是Showa shell(1978年起投入PV研發)
- 自2007年開始商業銷售CIGS PV模組，2014年前90%是國內市場，2016年後50%成功推向海外市場，目前在全球47個國家中已安裝2,000萬片CIS模組，累計容量達到3 GW。
- 宮崎縣國富町廠年產能900MW(全球最大)，東北廠150MW
- 採濺鍍H₂Se硒化，H₂S硫化製程技術，使用玻璃基板。
- Solar Frontier 在2015年宣布0.5cmX0.5cm小電池效率22.3%世界紀錄，目前量產模組平均效率為 13.8%，最佳模組轉換率 14.6%。Solar Frontier 同時表示成本可壓低到加計折舊US0.4/W，未加計折舊 US0.3/W。

中國漢能集團的發展與問題

- 漢能集團(Hanergy)成立於1994年，業務包括水力發電，風力發電，薄膜太陽能，員工超過1萬人。
- 2012年起收購Solibro、Miasole、Global solar 等國際大廠。

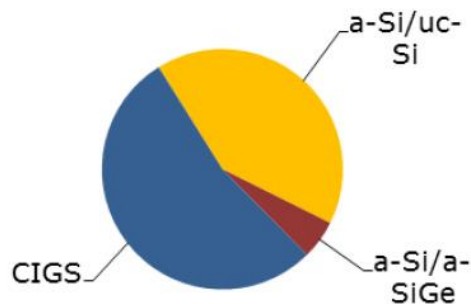


共蒸鍍製程@玻璃基板
Cell 效率：21%
Module 效率：16.2%
規劃產能：145MW(2016)

共蒸鍍製程@不鏽鋼基板
Cell 效率：17.7%
Module 效率：~14.7%
@7870cm²
規劃產能：50MW(2016)

濺鍍硒化製程@不鏽鋼基板
Cell 效率：N.A
Module 效率：~17%
規劃產能：100MW(2016)

Hanergy's 10 GW of Thin-Film
(per proposal October 2013)



漢能薄膜規劃的10GW產能技術占比
[資料來源：Solarbuzz]

- 2014年財務危機，2015年香港股市停止交易，2016年集團重整，仍面臨巨大財務危機及商譽衝擊。
- 由電廠到BIPV到電動車，充電站，3C應用。



www.auto-online.com.tw

國際真空共蒸鍍製程現況



Using co-evaporation method

Cell efficiency : **19.9%**
(at 0.42cm² on glass)

**No production planning
or scheduling**



Using co-evaporation method

Cell efficiency : **22.6%**
(at 0.5cm² on glass)

**High efficiency processes transfer
to Würth solar and Manz.**



Materials Science & Technology

Using co-evaporation method

Cell efficiency : **20.4%**
(at flexible substrate)

**No production planning
or scheduling**



大面積量產良率問題，設備成本高。

國際真空濺鍍製程現況



Using sputtering metal precursor

Cell efficiency : N.A.

Module efficiency : 16.5%

(645mmX1645mm glass substrate)

Average module efficiency : **~13%**



Using sputtering metal precursor

Cell efficiency : **22.3%**

(at 0.5cm² on glass)

Module efficiency :

30cmX30cm : **17.8%**

Average module efficiency : **~13%**
(640mmX1240mm glass substrate)

Cd free buffer layer : ZnS,(O,OH)

MIASOLÉ



Solibro, MiaSole, Global solar

Sold to China's Hanergy

Cell efficiency : **17.3%**

(at 0.5cm² on s.s foil)

Module efficiency : **~15%**

(connect with 34 modules to form
1.68m² s.s. substrate)

真空濺鍍製程目前**模組成本(約0.6-0.8 USD/Wp)**，
材料使用率不高，真空設備昂貴。

國際非真空製程Benchmark



*Ink material: Cu, In, Ga oxide nano-particles

Cell efficiency : **14.3%**
(at 0.098cm² on glass)

16cmX16cm : 12%

On flexible substrate:

Molybdenum Foil 13.0%

PI Foil (Upilex) 10.4%

Stainless Steel Foil 9.6%

**Ink material: Cu, In, Ga binary selenide

Cell efficiency : 17.1%
(at 0.47cm² on Al foil)

Sub-module efficiency: 11.34%
(218.9 cm²~15cmX15cm)

***Ink material: Cu, In, Ga oxide nano-particles

Cell efficiency : **14.5%**
(at 0.141cm² on **metal foil**)

10cmX20cm : 13.98%

Using **Cd-free materials as the buffer layer

→ **InS**/CIGS : 13%

→ **ZnS**/CIGS : 14.5%

- 國外印刷製程CIGS廠商以ISET(氧化物)或Nanosolar(硒化物)為主，採用CdS緩衝層。
- 工研院採用氧化物**奈米漿料**、**不銹鋼基板**與**無鎘緩衝層**，轉換效率達**14.5%**(約0.14cm²)。

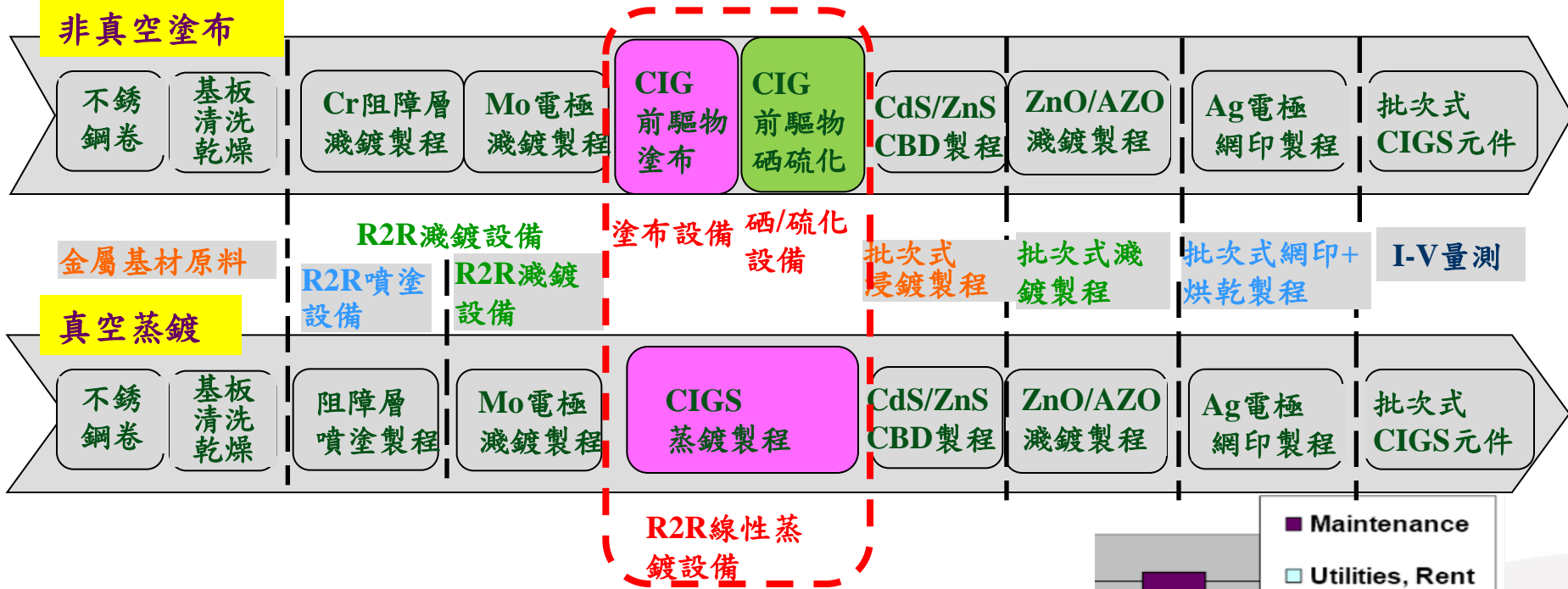
非真空製程為目前全世界認為最有機會達到模組成本0.4USD/Wp以下之技術。

資料來源: *www.isetinc.com/pdf/tech_white_paper4.pdf

**www.nanosolar.com/sites/default/files/NanosolarCellWhitePaper.pdf

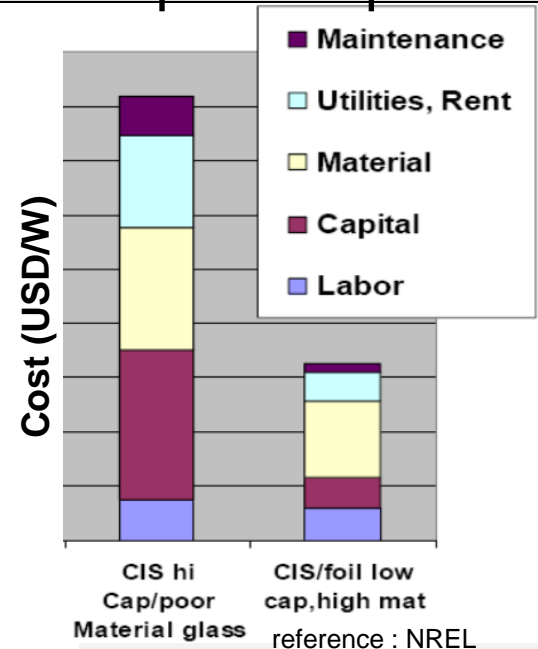
***Teodor K. Todorov, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, David B. Mitzi. Progress in Photovoltaics, in press

真空與非真空CIGS吸收層製程技術差異

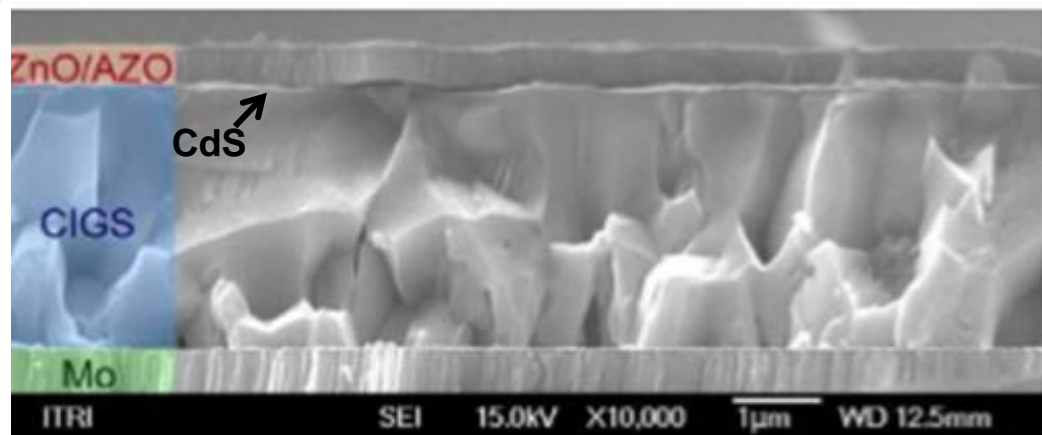
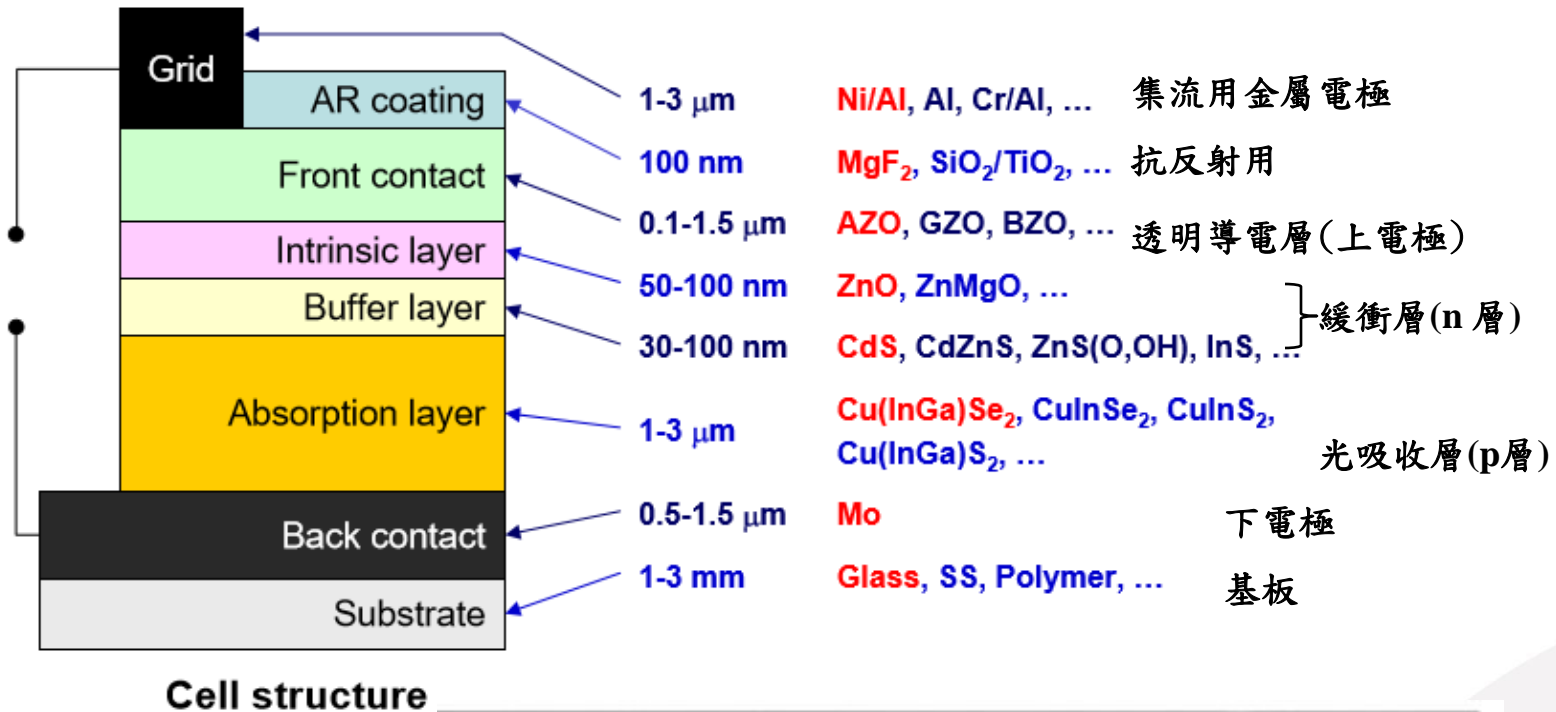


● 真空製程與非真空製程主要差異在於吸收層之材料/製程/設備差異

● 非真空製程優勢在於：材料使用率高、設備成本較低、放大面積製程容易



各功能層厚度及所需材料/製程



光吸收層

功能:

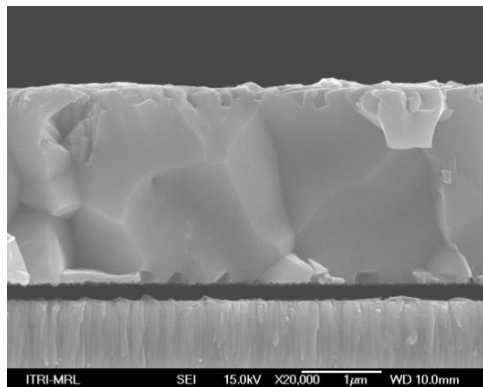
CIGS為直接能隙的p-type半導體，表面可利用鎵或硫離子摻雜來提高能隙。高光吸收係數($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)，厚度約1-2微米，可吸收350-1300nm光源，光進入吸收層後因內建電場分離出電子電洞對，再由上下電極收集。

關鍵因素:

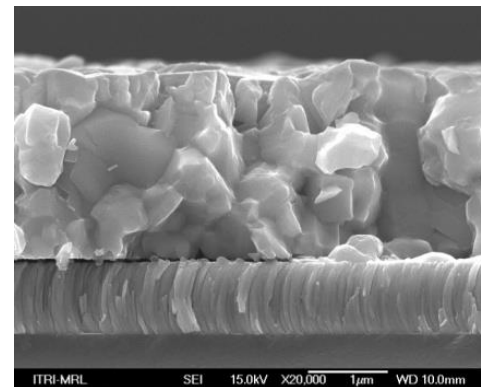
組成均勻，晶粒大且緻密，厚度均勻，鎵離子濃度梯度自表面至底部呈v型notch分布，可同時獲得高開路電壓及高短路電流。

需求性能:

高品質晶粒: carrier density $>10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ，life time $\sim 200\text{ns}$ ，表面(約200nm)高Ga/(In+Ga)比。



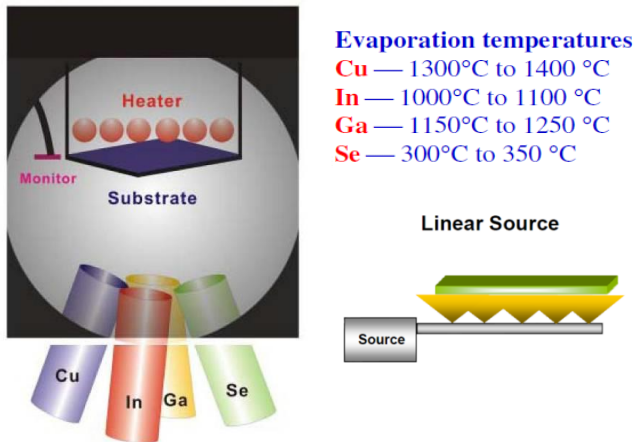
高品質、高效率(~15%)、大晶粒CIGS



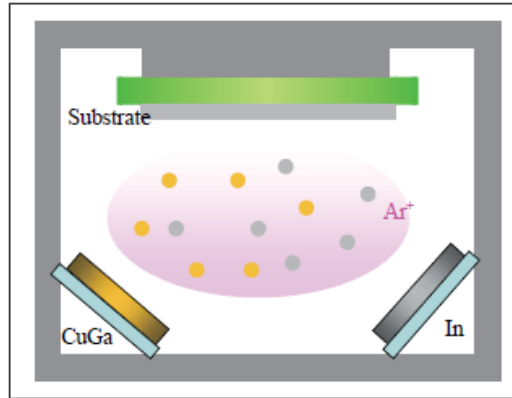
低品質、較低效率(~11%)、小晶粒CIGS

光吸收層製程

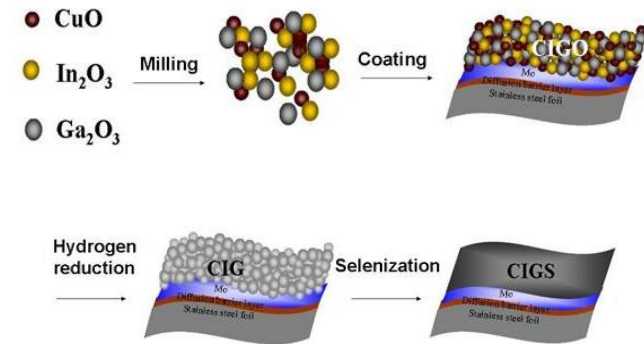
共蒸鍍系統示意圖



濺鍍製程示意圖



非真空塗布製程示意圖



CIGS 成膜技術	前驅物種類	設備成本	轉換效率	材料利用率	輸出速率
共蒸鍍法	無	高	高	低	中
濺鍍硒化法	濺鍍金屬層	中-高	高	低	高
奈米粒子印刷法	奈米粒子	低-中	中	高	高

硒/硫化製程

簡介:

硒/硫化製程是CIGS製程中最重要的一道製程，此製程決定了吸收層的**晶粒大小**、**組成分布**、甚至可以決定**光電轉換效率**，主要是藉由硒/硫的氣氛下，將金屬前驅物，轉換成硒化物/硫化物半導體材料，製程控制複雜。

製程種類:

一般硒硫化製程分為**快速熱退火(RTP)**硒化與**H₂Se/H₂S熱處理**兩種。

RTP熱處理:

使用固態硒源加熱。優點是**產速快**，缺點是氣氛**均勻性控制不易**，無法調整晶粒組成導致**效率不高**。

H₂Se/H₂S熱處理:

使用H₂Se/H₂S進行硒/硫化。優點是可藉由氣氛控制得到**高效率**元件，缺點是**反應時間長**(8-10小時)，批次**管狀爐**反應**產速慢**與**溫度均勻性**須提升。

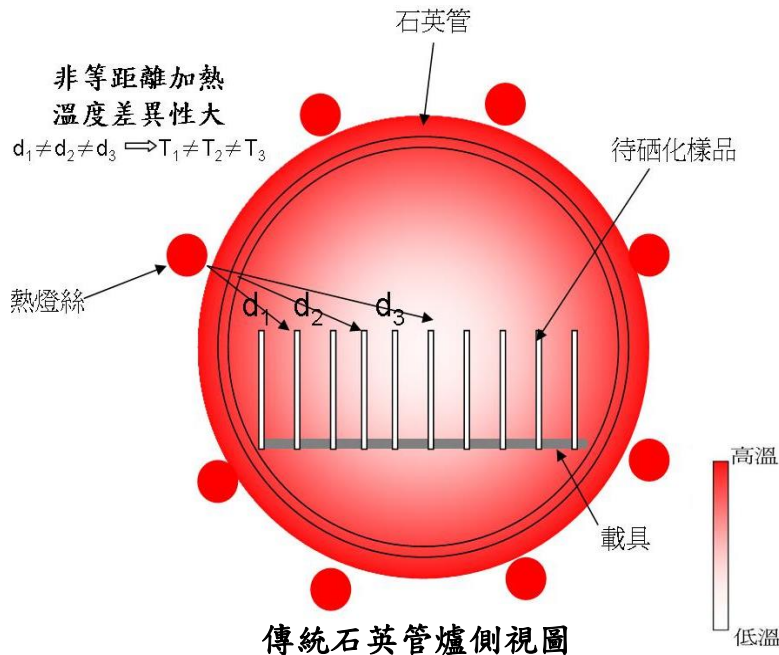
需求性能:

利用硒化後硫化方式提高S/Se比例。提高元件表面band gap解決開路電壓(Voc)過低之問題。提高產速，開發具**毒氣防護**、**大面積**、**高溫度均勻性**之硒/硫化設備。

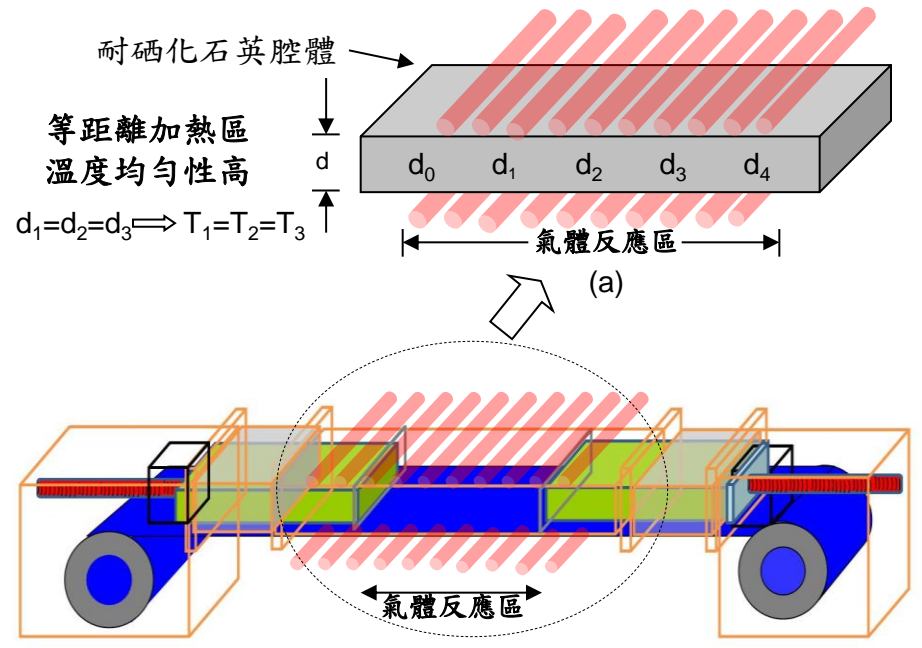
關鍵硒/硫化設備

傳統硒/硫化設備(quartz furnace)

工研院開發之新型硒/硫化設備



➡ 尺寸越大溫度差異越大，產物良率不佳



全封閉系統具毒性氣體防護

	石英管式硒化爐	高效硒化設備
製程時間	長(約30min/pcs)	短(約15min/pcs)
H ₂ Se使用量	多(約0.28M ³ /pcs)	少(約0.03M ³ /pcs)
設備總價	高(數千萬元)	低(1000萬元以下)
溫度均勻性	低(±10°C)	高(±3°C)

緩衝層

功能簡介:

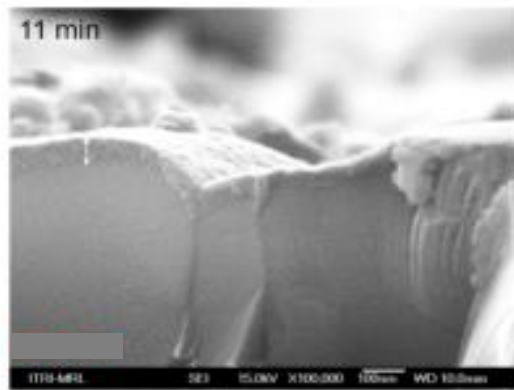
緩衝層為n-type半導體，緩衝層必須與吸收層能隙匹配，形成足夠厚度的空乏區（Depletion region）。緩衝層可避免CIGS在高能量的 ZnO 濺鍍過程中被破壞，沉積過程亦可在CIGS 上進行表面鈍化作用。

發展現況:

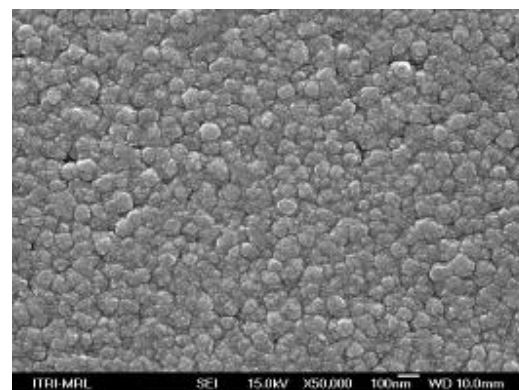
目前最常被使用的緩衝層材料為CdS，CdS 與 CIGS 層間適度的Cd擴散反應有助於電池效能提升。近年來各研發機構均投入環保的無鎘緩衝層材料，並依無鎘材料組成微調進行pn界面的性能調整。

需求性能:

大面積下覆蓋完整且無孔洞的緩衝層，鍍膜設備具高材料使用率，低廢液量(溶液法)，製程時間短，鍍膜厚度均勻，厚度約30-50nm，高穿透度 $T > 85\%$ 。



Cross section SEM



Top view SEM

緩衝層製程

傳統CBD (Dipping process)



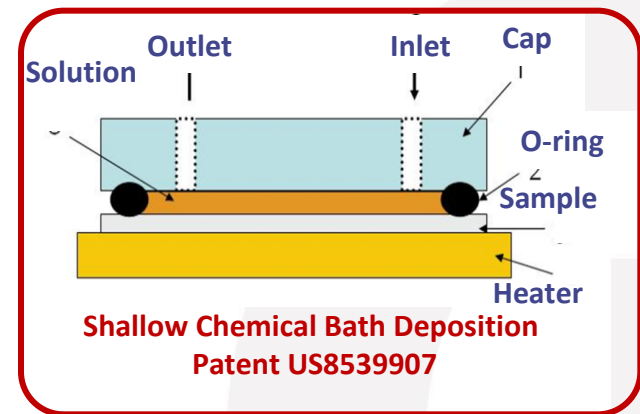
工研院開發之新型SCBD製程與設備



60cmX120cm



緩衝層製程比較		CBD	SCBD
鍍膜品質	覆蓋均勻性	普通	佳
成本	化學品成本	高	低(1/5)
	設備成本	高	低(1/2)
	廢液量	高	低(1/5)
製程	背面清洗	需要	否
	氣泡問題	有	否
	製具/夾具	需要	否
產率	製程時間	較長	短(1/2)



上電極

功能簡介:

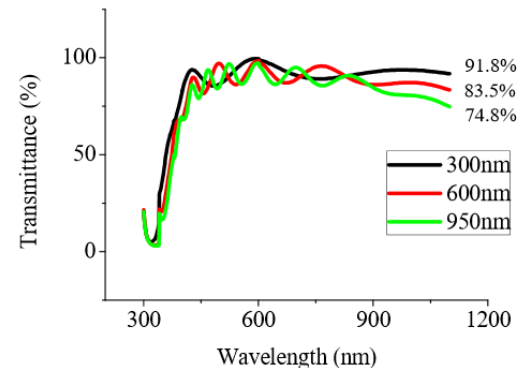
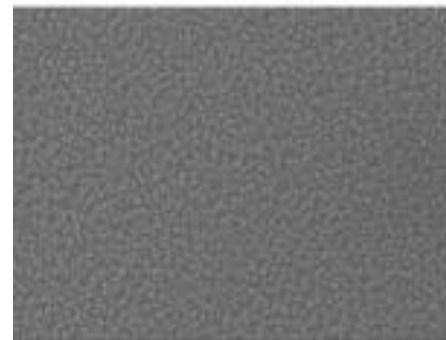
透明導電層(ITO,AZO,BZO..等)為CIGS薄膜太陽能電池最上層結構，同時兼做上電極(front contact)與光入射視窗層，在波長350-1250 nm必須具備**高穿透度**，降低光穿透過時的被吸收，並且要有**良好的導電性質**，減少因電阻造成的損失。

關鍵因素:

- ✓ 選擇適合的**濺鍍參數**，兼具高導電與高透光
- ✓ 適當的**基板溫度**
- ✓ 適當的**沉積氣氛**
- ✓ 搭配元件製作，選擇適合的**薄膜厚度**
- ✓ **增加攙雜元素**提高導電或透光度，或使兩者兼具

需求性能:

滿足**大面積均勻性**，**良好導電性**、**附著性**及**高穿透度**，例如 450 nm 的AZO層厚度，穿透度大於85% ，片電阻可低於 $35\Omega/\square$ 。



厚度 (nm)	T% (% , 400-1100nm)	T% (850-1100nm)
300	92.26	92.98
600	89.04	86.39
950	86.19	81.60

下電極

功能:

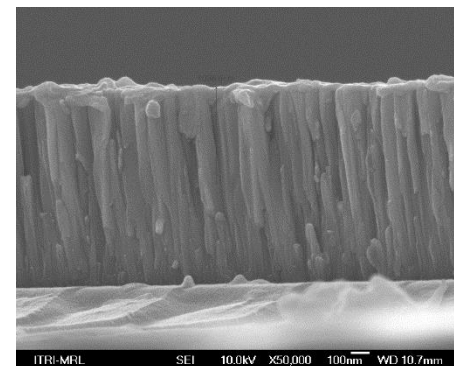
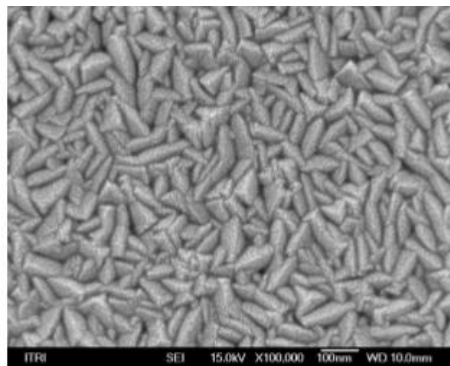
鉬電極由於具有良好的**化學穩定性**、**高機械強度**、**低電阻率**及**高熔點**等功能，還具有**高熱傳導係數**及**低熱膨脹係數**的優點。且其與CIGS薄膜之間具有良好的**歐姆接觸**特性，適合做為CIGS的下電極。

關鍵因素:

藉由調整功率及工作氣壓等鍍膜製程參數控制，製備具有**良好附著性**、較佳之**導電性**及**平坦的表面**之**雙層金屬鉬電極**。此雙層結構具耐硒化特質，**上層可滿足良好導電性**、**下層具高附著性**。

需求性能:

滿足大面積均勻性，良好導電性、附著性，濺鍍後金屬鉬總厚度約 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ ，片電阻小於 $0.2\ \Omega/\text{sq}$ 間，且能通過CIGS後段製程中， 550°C 硒化過程的嚴苛條件而不剝落。



玻璃基板上濺鍍雙層鉬背電極

關鍵技術問題與突破構想

關鍵技術問題：

- a. 小電池相關電性及效率需再提升
- b. 提高大面積高效率電池分布之均勻性
- c. 減少模組化過程因串並聯所造成之電性損失

技術突破構想：

- a. 提高元件表面band gap，增加Ga/In比例，或是以硒化後硫化方式提高S/Se比例。解決開路電壓(Voc)過低之問題。
- b. 改善各層均勻性，降低各層介面contact resistance，以提升短路電流(Jsc)
- c. FF提升方案：
元件表面roughness改善，使用etching or polishing 改善表面平整度。
- d. 以自動化設備取代人工操作，減少製程不穩定之因素。
- e. 次模組表面電流收集最適化，包含電極材料、形狀、電極間距離設計等。

CIGS產業未來發展要素

資金：

依據Greentech Media (GTM)評估未來扮演薄膜太陽電池重要廠商，擁有充沛的資金是必須的，可能的廠商是：Solar Frontier、漢能(Hanergy)、SK Innovation、台積太陽能(TSMC)、現代(Hyundai)、LG、三菱(Mitsubishi)、三星(Samsung) 或 Nanosolar的收購者。

成本：

開發低成本高效率的技術。Solar Frontier 表示成本可壓低到加計折舊US0.4/W，未加計折舊US0.3/W。

效率：

Sharc25計畫為例 (super high efficiency CIGS thin-film solar cells approaching 25%)，由德國研究機構ZSW為首，共有八個國家11個合作夥伴加入，並由Horizon 2020 框架計畫中取得460萬歐元(約NT\$1億6仟萬元)的資金，瑞士政府則提供額外的160萬歐元(約NT\$5仟5佰萬元)，目標以共蒸鍍法使CIGS太陽能電池效率提升至25%。

產品定位：

過去 CIGS量產後立刻面臨傳統矽晶產品的效率與價格競爭，這也是過去CIGS廠商失敗的主因。在研發的同時，思考適合技術特性（如可撓、輕量等）以定出應用市場方向，才能使得研發過程更有效率。

參考資料：王孟傑,IEK/IT IS,2015年8月

未來的技術挑戰

- 吸收層效率的再提升
- 碲硫化製程的改善及High through put製程設備
- 無鎘緩衝層的導入與高原料利用率的生產設備
- 大面積化技術精進，降低小面積/次模組/量產尺寸效率差距
- 製程與設備的標準化
- 良率與可靠度
- 應用設計

Integrated Shingles



Flexible Modules



Solar roofs



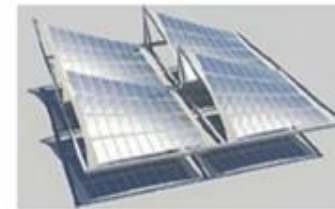
Golf carts



Billboards



eBike



Carports



Consumer

結語

- ❑ CIGS solar cell 是目前薄膜太陽能電池中最具效率與成本優勢的太陽能電池。
- ❑ 市場樂觀成長，但在主流市場(電廠)尚無法與矽基太陽電池競爭，而利基市場(BIPV, Mobil, Portable)尚不具規模且分散。
- ❑ 日本Solar Frontier是全球唯一較大規模(1GW)的實質量產銷售的公司，其他大多是數十至數百MW的小型或試量產。
- ❑ 多種製程技術同時發展，尚未能定論，資金的支撐是目前競爭市場中存續的重要因素之一。
- ❑ 在技術上有大幅提升空間，實驗與量產效率落差仍大。
- ❑ 製程與設備標準化才有利規模的放大與成本的降低。
- ❑ 未來的挑戰和競爭還是在大面積效率，成本，與市場定位/商業模式。



謝謝
敬請指教