

博士論文

熱分解スプレー法と水溶性フラックスを用いた
Cu(In,Ga)(S,Se)₂系化合物薄膜太陽電池の開発

Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based compound-semiconductor thin-film solar-cell fabricated by
spray pyrolysis and water-soluble flux

栗原 正明

目次

	ページ
第1章 工業生産性に優れた製膜法を用い、実用レベルのエネルギー変換効率を有する化合物半導体系薄膜太陽電池の作製に向けて	
1-1. 背景	1
1-2. 太陽光発電の種類と実用化の状況	2
1-3. 太陽光発電の基本原理と性能支配因子	3
1-4. 太陽光発電の課題	7
1-5. CIGS系太陽電池への期待と現状	9
1-6. 本研究の狙い	11
1-6-1. 熱分解スプレー法への着眼	11
1-6-2. 目標の設定	14
1-6-3. 本論文の構成	15
第2章 熱分解スプレー法による $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) 前駆体膜の形成とセレン蒸気を用いたセレン化による $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSSe) 薄膜太陽電池の作製と評価	
2-1. 全体緒言	24
2-2. 熱分解スプレー条件、セレン雰囲気焼成条件の精査	25
2-2-1. 緒言	25
2-2-2. 実験方法	25
2-2-2-1. CIGSSe 光吸収層膜の作製と評価	25
2-2-2-2. 薄膜太陽電池の作製と評価	27
2-2-3. 結果と考察	28
2-2-3-1. 標準的な条件による熱分解スプレー法、セレン雰囲気焼成の挙動解析と太陽電池特性評価	28
2-2-3-2. セレン雰囲気焼成条件の影響評価	41
2-2-4. まとめ	48
2-3. 熔融液体型フラックス(NaNO_3)の混合による CIGSSe 薄膜太陽電池の作製と評価	50
2-3-1. 緒言	50
2-3-2. 実験方法	52
2-3-3. 結果と考察	53
2-3-3-1. NaNO_3 添加濃度水準の決定	53
2-3-3-2. NaNO_3 添加濃度 30 mol% (対 In+Ga) で作製した CIGS 前駆体膜及び CIGSSe 光吸収層膜の構造解析	56
2-3-3-3. CIGSSe 太陽電池の発電特性	69
2-3-3-4. CIGSSe 膜の電気的性質	73

2-3-4. まとめ	78
2-4. スプレー熱分解法原料溶液に添加する硫黄原料の代替の可能性評価	81
2-4-1. 緒言	81
2-4-2. 実験方法	81
2-4-3. 結果と考察	82
2-4-3-1. 有機硫黄原料種による熱分解スプレー前駆体水溶液の安定性と分解特性	82
2-4-3-2. 1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として作製した CIGS 前駆体膜から作製した CIGSSe 太陽電池の発電特性と不純物解析	88
2-4-4. まとめ	95
2-5. 結論	97
第 3 章 新規な NaCl-InCl ₃ フラックスを用いた CuInS ₂ の結晶成長	
3-1. 緒言	107
3-2. 実験方法	108
3-2-1. CuInS ₂ の結晶成長	108
3-2-2. CuInS ₂ 結晶のキャラクタリゼーション	109
3-3. 結果と考察	109
3-3-1. CuInS ₂ 結晶のフラックス成長に及ぼす成長条件の影響	109
3-3-2. NaCl-InCl ₃ 中での CuInS ₂ の結晶成長のモード	116
3-4. 結論	120
第 4 章 NaCl-InCl ₃ フラックスを用い、フラックスコーティング法を用いた CuInS ₂ (CIS)層形成の実現と薄膜太陽電池特性の評価	
4-1. 緒言	124
4-2. 実験方法	124
4-3. 結果と考察	126
4-3-1. Mo/SLG 上に成長した CuInS ₂ 結晶のキャラクタリゼーション	126
4-3-2. Mo/SLG 基板上での CuInS ₂ 結晶の成長モード	135
4-3-3. フラックスコーティング法で作製した CuInS ₂ 太陽電池の発電特性	136
4-4. 結論	138
第 5 章 NaCl-InCl ₃ フラックスを原料溶液に加えて熱分解スプレー法で作製した CuInS ₂ 光吸収層膜及びそれを用いた薄膜太陽電池の評価	
5-1. 緒言	140
5-2. 実験方法	141
5-2-1. CuInS ₂ 前駆体膜、光吸収層膜の作製とキャラクタリゼーション	141

5-2-2. CuInS ₂ 薄膜太陽電池の作製とキャラクタリゼーション	141
5-3. 結果と考察	142
5-3-1. NaCl-InCl ₃ フラックスの熱分解スプレー法による CuInS ₂ 製膜、硫黄雰囲気焼成での結晶成長への効果	142
5-3-2. 熱分解スプレー法で作製した CuInS ₂ 薄膜太陽電池の発電特性と性能に影響した因子の解析	149
5-4. 結論	157
第6章 まとめと今後の展望	159
論文リスト	167
謝辞	168

第 1 章 工業生産性に優れた製膜法を用い、実用レベルのエネルギー変換効率を有する化合物半導体系薄膜太陽電池の作製に向けて

1-1. 背景

文明はエネルギーを活用することによって発展し、現に、世界のエネルギー需要は増え続け、その 8 割以上を化石燃料に依存している。¹化石燃料の燃焼によってもたらされる二酸化炭素濃度の上昇は、温室効果をもたらし、地球温暖化の主因の 1 つとされる。そのため、温室効果ガス削減の取り組みが国際的になされ、1997 年に開催された第 3 回気候変動枠組条約締約国会議(COP3)において先進国の温室効果ガス削減目標を規定した「京都議定書」に合意し、更に、2015 年に開催された第 21 回気候変動枠組条約締約国会議(COP21)において、2020 年以降の新たな国際枠組みである「パリ協定」が採択されている。更に、化石燃料には限りがあり、現状の技術で採掘可能な可採年数は、石油が 50.2 年、天然ガスが 52.6 年などとされている。¹このような状況下、化石燃料の消費を抑制し、かつ、温室効果ガスを発生させない技術として再生可能エネルギーを活用する技術の開発に更なる期待が寄せられ、^{2,3}各国も固定価格買取制度などを用いて再生可能エネルギーの普及に取り組んでいる。再生可能エネルギーの代表的なものは、風力発電と太陽光発電であり、世界的には風力発電の導入量がやや多いが、日本では圧倒的に太陽光発電が普及しているのが現状である。その様子を表 1-1 に示した。¹

表 1-1. 全世界と日本と太陽光発電、風力発電の累積導入量

	日本	全世界
太陽光発電累積導入量[GW]	49.5	403.3
風力発電累積導入量[GW]	3.7	591.6

このように日本においては再生可能エネルギーの普及を太陽光発電が牽引し、2017

年度現在で水力を含む再生可能エネルギーの電源構成における割合は 16%に達し、2030 年目標の 22~24%に向けて着実に進んでいる。このような進展は、固定価格買取制度によるものが大きい。¹しかしながら、表 1-2 に示した通り、とりわけ太陽光発電の固定価格買取制度における買取価格は年々低下し、⁴より安価に太陽光発電を製造する技術の開発が求められている。

表 1-2. 日本における太陽光発電固定価格買取制度の価格推移

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
10kW未満	42	38	37	33	31	28	26	24
10kW以上	40	36	32	27	24	21	18	14

10 kW 未満：余剰 10 年買取、ダブル発電無、2015 年以降は出力制御対応機器設置義務なしの数値を記載
 10 kW 以上：20 年買取（税別）、2015 年は 7/1 以降の数値を記載、2017 年以降は 2000 kW 未満

1-2. 太陽光発電の種類と実用化の状況

太陽光発電には、様々な種類があり、現在も新しい取り組みがなされている。⁵⁻¹²その分類の概略を図 1-1 に示す。

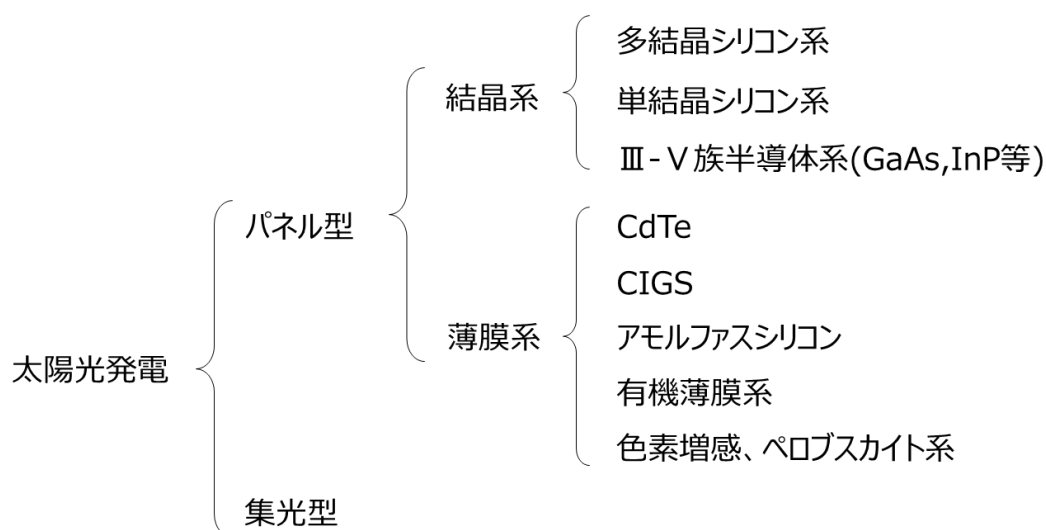


図 1-1. 太陽光発電の分類

これらの中で、実用レベルでエネルギーの創出に寄与しているのは、結晶系に分類される多結晶シリコン系、単結晶シリコン系のシリコン系と、薄膜系に分類される CdTe、CIGS、アモルファスシリコンである。それらの 2017 年の生産量を表 1-3 に纏める。⁹ なお、エネルギー変換効率が高い集光型太陽光発電¹⁰ は、2012 年頃 100 MW を超える生産量を有していたが現在では僅かである。^{12,13}

表 1-3. 各種太陽光発電の世界の生産量

	結晶系		薄膜系		
	多結晶 Si	単結晶 Si	CdTe	CIGS	アモルファス Si
2017 年生産量[GWp]	60.8	32.2	2.3	1.9	0.3

太陽光発電のようにエネルギーを創出する機器にとって、エネルギーペイバックタイムと機器寿命の関係は重要である。即ち、生産等に使用されるエネルギーを回収した後にエネルギーを産み出さなければ、エネルギー創出機器として持続可能社会の形成に対して貢献ができないためである。また、エネルギー収支の観点に加え、太陽光発電の設置には、太陽光発電パネルを固定する架台や設置作業の人件費などの費用が掛かるため、それらの費用も回収することが自立的に普及していくためには重要である。そのため、発電単価が安いことに加え、取り付けが容易であることや装置寿命が長いことも実用に資するためには重要である。上記のエネルギーの創出に実用されている太陽光発電は、これらの観点で優れている。^{9,12,14,15}

1-3. 太陽光発電の基本原理と性能支配因子

表 1-3 に示したような実用化されている太陽光発電の素子は、p 型半導体と n 型半導体の接合(pn 接合)に基づくダイオード構造を有する。光照射時の pn 接合のバンド図を模式的に図 1-2 に示す。照射された光は、そのダイオードの膜厚の範囲で吸収され、価

電子帯の電子を励起し、電子と正孔を形成する。そして、pn 接合の内蔵電界によって、電子は n 型半導体側(マイナス極側)、正孔は p 型半導体側(プラス極側)に移動する。正極と負極が接続された状態で光が当たると、図 1-2a)のように励起された電子が動き、電流が流れる。この短絡状態での電流を短絡電流(I_{sc})と呼ぶ。一方、図 1-2b)に示した開放状態では、両極が接続されていないため電流は流れず、各極に電子や正孔が蓄積され、光励起によって各極に流れようとする電子や正孔と平衡状態になる。その状態の正極と負極の電位差が開放電圧(V_{oc})である。

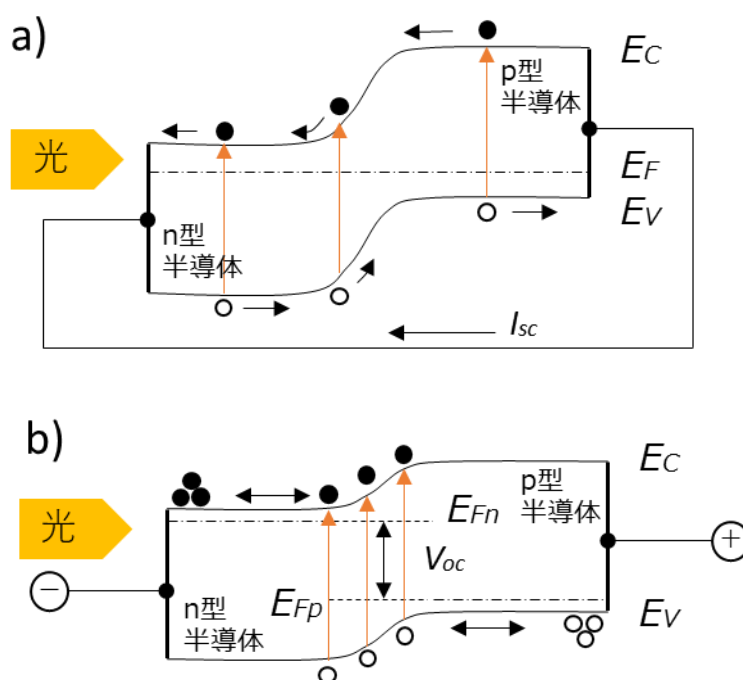


図 1-2. 光照射時の pn 接合のバンド図 a)短絡状態 b)開放状態 (E_C : 伝導帯準位, E_V : 価電子帯準位, E_F : フェルミ準位, I_{sc} : 短絡電流, V_{oc} : 開放電圧, ○: 正孔, ●: 電子)

このように pn 接合型の太陽電池は、ダイオードが光を吸収して発生した電子を取り出すという仕組みであるため、光の吸収特性は重要である。多くの太陽電池では、p 型半導体の表面に n 型半導体の層を設けて pn 接合を形成しているのです、その例で示すと、正孔が多く存在する p 型半導体中を、励起された電子が流れる必要があります、その移動過

程が長いと再結合して失活しやすくなり、電子として取り出すことが困難になる。従って、吸光係数が高い材料を用いることは、励起電子が拡散する距離を短縮できるために取り出しやすく、太陽電池に用いる材料としては好適である。また、 E_C-E_V で表されるバンドギャップエネルギー(E_g)は、光の吸収波長と発電電圧を決める重要因子である。太陽光のスペクトルは非常に波長の幅が広く、一光子一電子変換型の太陽電池においては、長波長までの光を吸収してより多くの電子を取り出すにはバンドギャップエネルギーが狭い半導体を使用する必要がある、その結果電圧が下がるというトレードオフが発生する。そのため、太陽電池のエネルギー変換効率を最大化するためには、電流と電圧の積が最大となる最適なバンドギャップエネルギーが存在する。一光子一電子変換型太陽電池のエネルギー変換効率の限界は、ショクレークエーサーリミットと呼ばれ、その最大値を与える半導体の E_g は、1.34 eV であり、そのような領域のバンドギャップを有する半導体を光吸収層として用いることが、高効率な太陽光発電を実現するためには重要である。⁷

これまで述べてきたように、太陽電池はダイオードであるので、暗状態でのダイオードを流れる電流と電圧の関係は、次式で表される。

$$I_d = I_0(\exp(qV_d/nkT)-1)$$

ここで、 I_d 、 I_0 、 V_d 、 k 、 n はそれぞれ、ダイオードに流れる電流、逆方向飽和電流、ダイオードの両端にかかる電圧、ボルツマン定数、ダイオード因子である。

実際のデバイスでは、ダイオードに並列する抵抗成分(並列抵抗(R_{sh}))や直列する抵抗成分(直列抵抗(R_s))があり、太陽電池の等価回路は、図 1-3 で示され、電流電圧特性は次式で表される。

$$I = I_{ph} - I_0(\exp(q(V+R_s I)/nkT)-1) - (V+R_s I)/R_{sh}$$

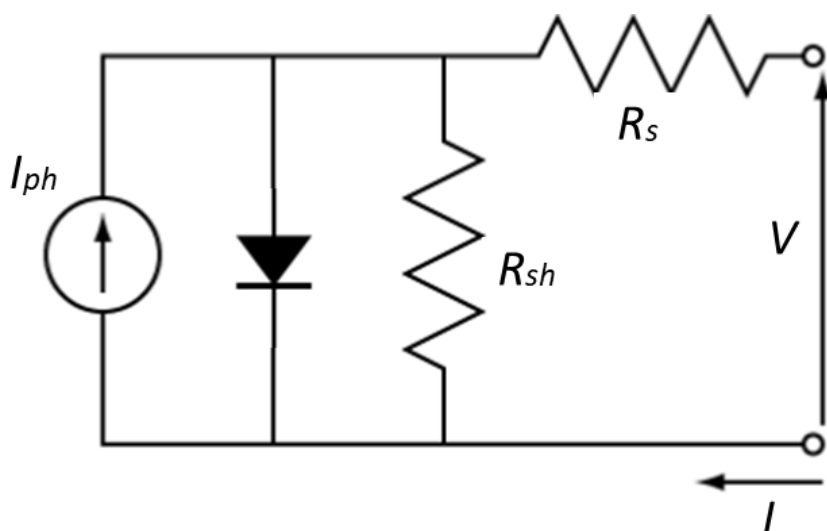


図 1-3. 太陽電池の等価回路図

従って、太陽電池は、図 1-4 に模式的に示すような電流電圧特性を示す。明状態の電流電圧特性の原点に対して得られた内接方形の最大値が最大出力(P_{max})であり、 I_{sc} と V_{oc} の積に対しては必ず小さくなる。その割合を曲線因子(Fill Factor)と呼ぶ。なお、電流電圧特性については、半導体デバイスのダイオード特性評価においては第 4 象限と第 1 象限が図 1-4 と逆に記されるのが一般的であり、太陽光発電の表現として図 1-4 のように示すため、第 4 象限と第 1 象限を逆に示すことがしばしばあることに留意されたい。また、太陽光の強度は、 100 mW cm^{-2} として扱い、通常は、大気中の水蒸気による特定波長の減衰なども鑑みた疑似太陽光を太陽光発電素子に照射して評価する。短絡電流 I_{sc} は単位面積当たりの電流値として $J_{sc}(\text{mA cm}^{-2})$ で表すことが一般的である。

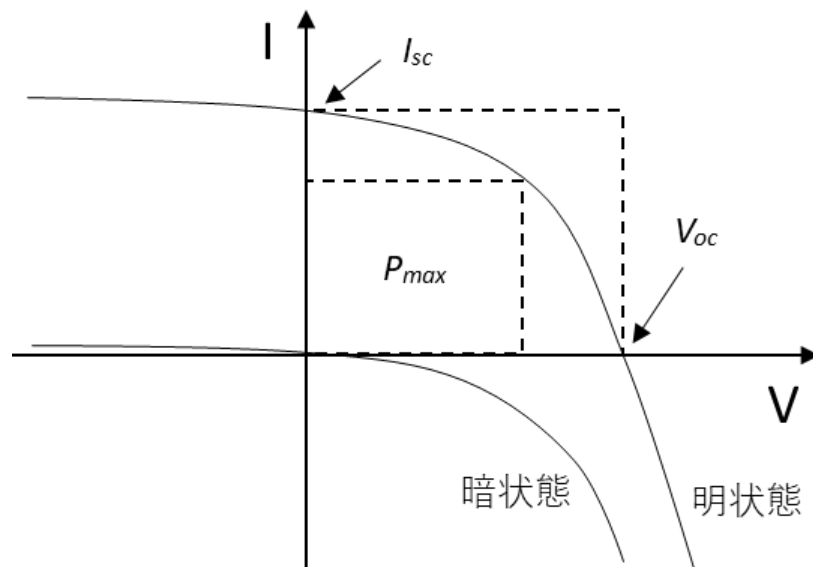


図 1-4. 太陽電池の電流電圧特性(模式図)

なお、既に最適化されて工業化されている太陽電池素子では、直列抵抗成分は最小化され、並列抵抗成分は最大化されているため、高い曲線因子が得られるが、研究途上の素子では、ラボスケールで制御できるレベルで素子を取り扱うため、制御可能な直列抵抗成分、並列抵抗成分に限界があり、それらの影響で曲線因子が低下してエネルギー変換効率が低く出る場合が発生し、本質的な太陽電池の性能評価ができていないことがある。そのため、技術的ポテンシャルを見間違わないよう配慮してデータを見る必要があることを付記しておく。

1-4. 太陽光発電の課題

前述のように実用レベルでエネルギーの創出に寄与しているのは、結晶系の多結晶シリコン系、単結晶シリコン系、薄膜系の CdTe、CIGS、アモルファスシリコンであるが、9割以上が結晶シリコンを発電素子の材料として用いている。現状市販されている結晶シリコン系の太陽電池のモジュールのエネルギー変換効率は、すでに 20%前後に到達

し、もはや一光子一電子変換系の非タンデム構造としては限界に近付きつつある状況である。このような実用デバイスでの性能は、結晶シリコン系でのみ実現されたものであるが、シリコンは間接遷移型半導体であるため吸光係数が低く、光吸収層としての結晶シリコンの厚い膜厚を必要とする。¹⁶そして、光吸収層が厚いことによって、励起電子の拡散長が長くなり、半導体として許容される不純物濃度が高くは無い。¹⁷更に、結晶成長後にスライスしてセルを作製し、そのセルを用いてモジュール製造を行うため、¹⁸セルの物理強度を一定以上に保たなければ製造時の歩留まりが低下するといった課題もあり、太陽光発電セルとして結晶シリコンを薄く利用することは困難であり、一般的には150~200 μm 程度の膜厚を有している。⁹このようにセルの厚みがあっても、光吸収の特性は不十分であって、近年は、光入射方向に対して裏面側の高誘電体を設置し、再結合の抑制と共に入射光を使い切る技術開発がなされている。^{19,20}この技術は、とりわけ結晶内での再結合の少ない単結晶シリコン太陽電池で有効に機能し、エネルギー変換効率の向上に寄与しているが、間接遷移型半導体であるシリコンを用いて太陽光発電素子を作ることは、限界に近付きつつあるのが現状と考えられる。

結晶シリコンそのものは高温で結晶成長してインゴットを作製するため、製造時に必要とするエネルギー量も多い。また、前述のように光吸収に必要な膜厚が厚く、更にはインゴットをスライスする際のロスなども多いので、安価とは言い難い物質であり、結晶シリコン系の太陽光発電には、この系特有の製造エネルギー、コストの削減限界があり、その点が、高性能でありながらエネルギーペイバックタイムが比較的長い^{9,12,14}ことなどに繋がっている。

そのような観点から、直接遷移型の半導体を用い、薄い膜厚で光を吸収できるCdTe、CIGS、アモルファスシリコンなどの薄膜系の太陽電池には、発電単価削減の余地がある。それらの中で、CdTeは、毒性元素のカドミウムを多量に含み、住宅の屋根上などの市街地内での使用には一定のリスクを伴う。とりわけ、日本においては過去の公害の

原因物質でもあり到底受け入れられない。また、アモルファスシリコンは、コーティングのような簡便な製法で製造できず、また、組成の調整幅は極めて限定的である。そのため、長期にわたって性能の向上が実現できていない。¹⁰

1-5. CIGS 系太陽電池への期待と現状

一方、 Cu(In,Ga)Se_2 、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 等の CIGS 系は、直接遷移型の半導体であるため、結晶 Si に比べて 2 桁程度高い 10^5 cm^{-1} レベルの吸光係数を有し、光吸収特性に優れるため 1~2 μm 程度の膜厚で太陽電池の光吸収層を形成できる点、²¹⁻²³CIGS を構成する In/Ga や S/Se の組成比が変わった場合も混晶を形成して半導体を構成し、例えば CuInSe_2 で 1.01 eV、 CuGaSe_2 で 1.64 eV (いずれも $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1$ の場合) のバンドギャップであり、ブロードなスペクトルを有する太陽光のエネルギー変換を行う太陽光発電において、電流と電圧の積が大きくなり、出力を高くとれる 1.4 eV 付近を挟む波長領域に吸収端を持つ組成を有する光吸収層を組成比変更によって形成できる点²⁴ など、太陽電池の光吸収層の構成材料としての基本物性に優れている。現に、真空蒸着法やスパッタで銅、インジウム、ガリウムの金属層を形成した後にセレン化するスパッタ+セレン化法の如くの精緻な製膜技術を用いれば高い変換効率を実現できる太陽光発電素子を形成できることが確認され、^{10,25-32} スパッタ+セレン化法では既に 1 GW/年スケールの生産が実現されている。³³ 更に、上述のバンドギャップ幅を有する混晶の半導体構造を形成しうる点は、光吸収層の膜厚方向において励起された電子を取りやすくするバンドの傾斜構造を組成比の調整によって実現できるという、実用化レベルにある太陽光発電素子の構成材料としては唯一の特徴を有し、光吸収特性に優れるなどの光吸収層としての特性と相まって、高いエネルギー変換効率の太陽電池を得るために優れた材料系である。³⁴⁻³⁷ このように CIGS の太陽光発電素子の構成材料としての優れた特性を有し、更に、多結晶で高性能な発電特性が得られることから、精緻な製膜手法に頼

らずとも高性能な太陽電池を作製できる期待が寄せられている。^{38,39} 実際に、上述の真空蒸着法やスパッタ+セレン化法の他に電析法や、インク、溶液、熱分解スプレーなどのコーティング技術を活用するものなど、様々な製法によって太陽光発電素子を作製する試みがなされている。⁴⁰⁻⁶⁶ それらを大別して分類し、図 1-5 に示した。

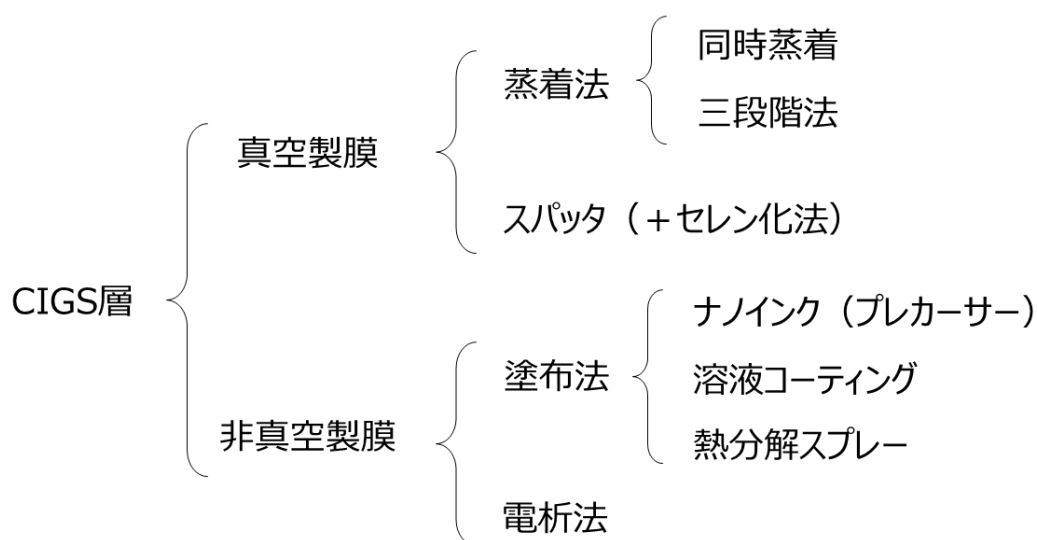


図 1-5. CIGS 層の各種製膜方法

前述の通り、エネルギー変換効率が 20%にも達する高性能な CIGS 系太陽電池を実現できている製法は、真空蒸着法とスパッタ+セレン化法である。これらの手法は、環境条件の整った高真空の装置を用いて CIGS 層を製膜するため、高エネルギー変換効率が得られ易い利点を有する。一方、高価な生産設備を必要とするとともに、装置の真空引きなどの時間を製造の過程で必要とするなど、低コストでの生産を行うための本質的な課題を有している。真空製膜を用いない方法としては、電析を用いる方法、⁴³⁻⁵⁰ インクや溶液をコーティングする方法⁵¹⁻⁶¹ と熱分解スプレーを用いる方法⁶²⁻⁶⁶ などがある。電析を用いる方法は、工業的に既に実施できている電析を用いる点において工業化に適した手法であり、金属製膜+セレン化という観点でスパッタ+セレン化法と類似し、

10%を超えるエネルギー変換効率が実現できているが、金属膜の組成制御の観点で難を有する。^{41,42} コーティング法は様々な手法が検討されているが、多くのものでは高いエネルギー変換効率の実現には至っていない。しかし、ヒドラジンを溶媒として用いる手法によって、15%を超えるエネルギー変換効率が実現されている。⁵⁴⁻⁵⁵ 溶液からのコーティングを用いて、このように高いエネルギー変換効率を実現できるのは、前述の通り CIGS が太陽光発電に適した材料であり、多結晶でも高い性能を実現できる材料であることによると考えられる。

1-6. 本研究の狙い

1-6-1. 熱分解スプレー法への着眼

前述のようにヒドラジン溶媒を用いたコーティング手法を用いれば、高いエネルギー変換効率を実現でき、4回のスピコーティングで製膜を行っているので、真空製膜装置を用いる手法に比べれば、装置を真空引きする時間などを要しないため、生産速度は速くなると予想される。しかしながら、ヒドラジンは毒性や爆発性を有する化合物であり、工業的に使用するためには、除害や防爆のための設備を併設する必要性が生じ、真空装置を用いる真空製膜法に対する製造コストの優位性を担保できない可能性が高いと推察される。このような、防爆に資する設備を使用しないためには、水溶液から製膜できることが望まれる。前述のヒドラジン溶媒系以外のコーティング手法においても、塗布液の溶媒として有機溶媒を用いるか、或いは、揮発性や熱分解性の乏しい高分子量の化合物を共存させる方法であり、防爆設備が必要になったり、有機残渣を CIGS 層に残す結果になるなどの課題を有する。^{41,42}

一方、本研究で扱う熱分解スプレー法は、金属硝酸塩や金属塩化物塩など水溶性金属塩を原料に用いることによって、完全に水系でもコーティングできる手法であり、引火性を有する有機溶媒を混合する必要がないため、防爆設備を必要とせず、また、高分子

量で難分解性の前駆体化合物などを混合する必要が無いため CIGS 層内への有機物残存のリスクを減ずることができる手法である。また、熱分解スプレー法に用いる製膜装置として、工業的に広く利用されているスプレーコーティング装置を応用することも工業化するに至っては大きな利点になる期待がある。更に、この手法は、溶液の濃度を調整することによって、CIGSSe 膜中の Ga/(In+Ga)などの組成比を変動させることも可能であるため、高性能な CIGSSe 系太陽電池でバンドの傾斜構造を作製する際に用いられている組成傾斜構造^{34-37,53,67}を作製することも容易であるという利点も有している。実際に、スプレー溶液中の In/Ga 比を変えて熱分解スプレー法で Cu(In,Ga)S₂の製膜を行い、続いてセレン蒸気雰囲気下で焼成することによって Cu(In,Ga)(S,Se)₂を作製する本研究の手法(詳細は第 2 章に記載)によって作製した光吸収層の In/Ga の組成傾斜の結果を図 1-6 に示す。

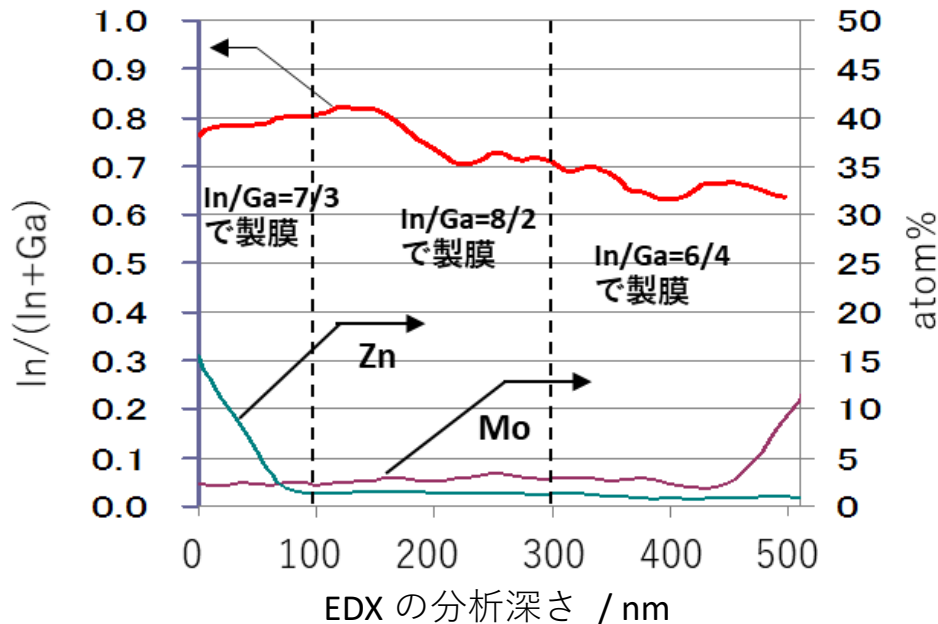


図 1-6. 原料水溶液中の In/Ga 比を変えて熱分解スプレー後 Se 雰囲気焼成を行って作製した CIGSSe 光吸収層の EDX を用いて測定した In/Ga 比のプロファイル

このように、スプレーに用いる原料水溶液中の In/Ga 比を変更することによって、In/Ga 組成比の異なる組成傾斜構造が作製できる。前述のように、 CuInSe_2 と CuGaSe_2 は、バンドギャップが異なる半導体であり、かつ、混晶を形成するため、In/Ga 組成比を意図的に変えて組成の傾斜構造を形成できることを示すこのような結果は、太陽電池の光吸収層内にバンドの傾斜構造を形成できることを示し、とりわけ、光吸収層膜厚が厚くなって励起された電子の取り出しが困難になってくる領域において、光吸収層深部からの励起電子の取り出しを可能にすることを示唆する。このような技術は、一定レベルのエネルギー変換効率が実現されたのち、更に性能向上を実現するために有効であり、基礎的な技術構築後、実用に向けてさらに性能向上を図れるということの意味する。この点において、水系を原料とするが組成の制御性に難のある電析法に比べ、熱分解スプレー法は高性能な CIGS 系太陽電池を実現するためのプロセスとして、優位性があると考えられる。なお、図 1-6 に示したサンプルは、In/Ga 比の異なるスプレー原料水溶液を、3 回に分けて重ね塗りし、その後にセレン雰囲気中で焼成して作製している。熱分解スプレー法による $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ 前駆体膜の付着率は、基板側の状況によって変化する。従って、このような重ね塗りを行った場合、各回のスプレーによって形成された $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ 前駆体膜の膜厚は、スプレーした溶液量には比例しない。そのため、SIMS による分析深さと In/Ga の組成比を変えて行った製膜の領域の関係の精度は高くない。複数回の重ね塗りを行った場合、2 回目以降の塗布では液量に対して膜厚が薄くなる傾向がある。図 1-6 中の破線で示した In/Ga 比を変えて製膜した層の膜厚は、それぞれのスプレーの塗布液量に比例した膜厚相当で示しているため、実際に形成された $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ 前駆体膜とは異なり、CIGSSe の表層側程、実際の膜厚は薄くなっている可能性が高いことを付記しておく。

1-6-2. 目標の設定

以上述べてきたように、熱分解スプレー法を製膜工程として用い、CIGS系太陽電池を作製することによって、製造コストを抑えながら、高いエネルギー変換効率の太陽電池を作製できる期待が高い。太陽電池モジュールは、発電素子に加え、封止材、ガラスやフレームなどの様々な副資材で構成される。発電単価は、これらの副資材も含めた太陽電池モジュール製造コストを発電量で割り返した値であるため、このような副資材コストの影響を小さくするためには、一定レベル以上のエネルギー変換効率を有することが必要である。また、溶液からのコーティング手法を用いて、高いエネルギー変換効率を得るためには、励起電子の再結合などの要因になりえる有機物原料由来の炭素系材料に代表される不要な不純物を発電素子中に含有させないようにする技術や光電変換に資する層の結晶成長を促進する技術が必要になる。^{41,42,68-73}

このような状況から、本報では、熱分解スプレー法をCIGS層の製膜方法として選択し、発電単価の観点から実用的な太陽電池として必要と考えられるエネルギー変換効率10%程度の実現を目指し、溶液からのコーティング法で太陽光発電素子を作製する際に多くの場合課題となる結晶成長技術、原料由来の不要不純物削減技術などに着眼し、熱分解スプレー法における性能向上に向けた課題と解決策を示すことを第一の目的とした。

また、CIGS系での結晶成長にフラックスとして Cu_xSe を用い、太陽電池性能向上を実現できることが知られている。⁷⁴⁻⁷⁶この手法は真空製膜法である三段階法で広く用いられ、高性能な太陽電池を実現することに活用されている。⁷⁷更に、この方法はコーティング法にも応用され、太陽電池性能の向上に活用されている。⁶⁸このように半導体特性を改善し、太陽電池特性の向上を実現するためには、結晶成長の技術は重要な要素の1つになる。とりわけ、熱分解スプレー法のように、原料水溶液(即ち金属原料はイオンとして存在する状態)から半導体を作製していく場合、結晶成長の技術は肝要である。

そのような観点から、熱分解スプレー法による製膜とそれに続くセレン雰囲気焼成を用いた CIGS 系太陽電池の高性能化の取り組みと並行し、結晶成長を低温で実現でき、かつ、熱分解スプレー法にも活用できるフラックスを用いた結晶成長技術の探索を行い、結晶成長に有効なフラックスを見出すことを第二の目的とした。CIGS の結晶成長に有効なフラックスとそれを用いた光電変換素子作製やその性能などを報告する。

1-6-3. 本論文の構成

第 1 章である本章では、地球環境問題解決に向けた太陽光発電技術への期待と現状、その原理、課題を記し、今後の発展が期待される CIGS 系太陽電池について、その優位性、製法分類を示すとともに、本研究の狙いである低コスト製法の確立を目指した水溶性原料からの熱分解スプレー法について述べる。

第 2 章では、熱分解スプレー法で $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ 前駆体膜を作製し、その後セレン雰囲気焼成することによって Cu(In,Ga)(S,Se)_2 太陽電池を作製する工程における高性能化要因を追究した。その結果、焼成雰囲気のセレン濃度、熔融液体型のフラックスとして機能する水溶性ナトリウム化合物の混合、セレン雰囲気焼成後の炭素残渣を軽減する硫黄源となる 1-メチルチオウレア原料の活用など、太陽電池性能向上に資する原料・条件を見出した。これらの技術によって実現された性能向上とその原理について述べる。

第 3 章では、CIGS 系太陽電池構成の材料の基本組成である CuInS_2 を題材とし、その結晶成長に有効な蒸発型の NaCl-InCl_3 フラックスを新たに見出したこと、並びに、それを用いた CuInS_2 結晶の成長メカニズム等について述べる。

第 4 章及び第 5 章では、第 3 章で見出した NaCl-InCl_3 フラックスを用いた CuInS_2 太陽電池作製の試みについて述べる。

第 4 章では、 Cu_2S を基板表面側から供給して行ったフラックスコーティング法を用いた太陽電池作製の試みについて、結果と課題を述べる。

第 5 章では、 NaCl-InCl_3 フラックスを熱分解スプレー法のスプレー原料水溶液から供給し、 CuInS_2 太陽電池の作製を試み、特性を評価し、その結果及び抽出された課題について述べる。

第 6 章では、本研究を総括するとともに、今後の展望について述べる。

引用文献

- (1) エネルギー白書 2019
(<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019pdf/>)
- (2) Obama, B., Science, 2017, 355, 6321, 126-129.
- (3) Liobikienė, G.; Butkus, M., Renew. Energy, 2017, 106, 298-309.
- (4) 固定価格買取制度推移
(https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/kakaku.html)
- (5) Sampaioa, P. G. V.; Gonzálezb, M. O. A., Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, 74, 590–601.
- (6) Haegel, N. M.; Margolis, R.; Buonassisi, T.; Feldman, D.; Froitzheim, A.; Garabedian, R.; Green, M.; Glunz, S.; Henning, H-M.; Holder, B.; Kaizuka, I.; Kroposki, B.; Matsubara, K.; Niki, S.; Sakurai, K.; Schindler, R. A.; Tumas, W.; Weber, E. R.; Wilson, G.; Woodhouse, M.; Kurtz, S., Science, 2017, 356, 6334, 141-143.
- (7) Polman, A.; Knight, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B. & Sinke, W. C., Science, 2016, 352, 6283, aad4424.
- (8) Nayak, P. K.; Mahesh, S.; Snaith, H. J.; Cahe, D., Nat. Rev. Mater. 2019, 4, 269–285.
- (9) Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, PHOTOVOLTAICS REPORT
(<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>)
- (10) National Renewable Energy Laboratory, Photovoltaic Research, Best Research-Cell Efficiency Chart (<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell->

efficiencies.20200218.pdf)

- (11) Gul, M.; Kotak1, Y.; Muneer, T., Energy Explor. Exploit., 2016, 34, 4, 485-526.
- (12) Bhandari, K. P.; Collier, J. M.; Ellingson, R. J.; Apul, D. S., Renew. Sustain. Energy Rev., 2015, 47, 133-141.
- (13) Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, Study: Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology (<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/cpv-report-ise-nrel.pdf>)
- (14) Wild-Scholten, M. J., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2013, 119, 296-305.
- (15) Celik, I.; Philips, A. B.; Song, Z.; Yan, Y.; Ellingson, R. J.; Heben, M. J., Apul, D., IEEE J. Photovolt., 2018, 8, 1, 305 – 309.
- (16) Tiedje, T.; Yablonovitch, E.; Cody, G. D.; Brooks, B. G., IEEE Trans. Electron Devices, 1984, 31, 5, 711-716.
- (17) Tao, M., Interface 2008, 1, 30 – 35.
- (18) Saga, T., NPG Asia Mater., 2010, 2, 96–102.
- (19) Min, B.; Müller, M.; Wagner, H.; Fischer, G.; Brendel, R.; Altermatt, P. P.; Neuhaus, H., IEEE Journal of Photovoltaics, 2017, 7, 6, 1541-1550.
- (20) Mochizuki, T.; Joonwichien, S.; Tanahashi, K.; Shirasawa, K.; Sakata, I.; Takato, H., Appl. Phys. Express, 2018, 11, 086601.
- (21) Kazmerski, L. L.; Hallerdt, M.; Ireland, P. J.; Mickelsen, R. A.; Chen, W. S., J. Vac. Sci. Technol., A, 1983, 1, 395–398.
- (22) Jaffe J. E.; Zunger, A., Phys. Rev. B, 1984, 29, 1882-1906.
- (23) Tuttle, J.; Albin, D.; Goral, J.; Kennedy, C.; Noufi. R., Solar Cells, 1988, 24, 67-79.
- (24) Hana, S-H.; Hasoon, F. S.; Pankow, J. W., Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 151904.

- (25) Friedlmeier, T. M.; Jackson, P.; Bauer, A.; Hariskos, D.; Kiowski, O.; Menner, Wuerz, R.; Powalla, M., *Thin Solid Films*, 2017, 633, 13-17.
- (26) Kato, T.; Wu, J.; Hirai, Y.; Sugimoto, H.; V. Bermudez, V., *IEEE J. Photovol.*, 2019, 9, 1, 325-330.
- (27) Kamada, R.; Yagioka, T.; Adachi, S.; Handa, A.; Tai, K. F.; Kato, T., 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016, 1287-1291.
- (28) Jackson P.; Würz, R.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Witte, W.; Powalla, M., *Phys Status Solidi-R* 2016, 10, 8, 583–586.
- (29) Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Kiowski, O.; Bauer, A.; Friedlmeier, T. M.; Powalla, M., *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.*, 2014, 9, 1, 28-31.
- (30) Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Kiowski, O.; Bauer, A.; Friedlmeier, T. M.; Powalla, M., *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.*, 2015, 9, 28.
- (31) Jackson, P.; Hariskos, D.; Wuerz, R.; Wischmann, W.; Powalla, M., *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.*, 2014, 8, 219.
- (32) Chirilă, A.; Reinhard, P.; Pianezzi, F.; Bloesch, P.; Uhl, A. R.; Fella, C.; Kranz, L.; Keller, D.; Gretener, C.; Hagendorfer, H.; Jaeger, D.; Erni, R.; Nishiwaki, S.; Buecheler, S.; Tiwari, A. N., *Nat. Mater.*, 2013, 12, 1107-1111.
- (33) Kato. T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56, 04CA02.
- (34) Dullweber, T.; Hanna, G.; Shams-Kolahi, W.; Schwartzlander, A.; Contreras, M. A.; Noufi, R.; Schock, H. W., *Thin Solid Films*, 2000, 361–362, 478–481.
- (35) Gloeckler, M.; Sites, J. R., *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, 66, 1891–1894.
- (36) Song, J.; Li, S. S.; Huang, C. H.; Crisalle. O. D.; Anderson, T. J., *Solid-Stat. Electro.*, 2004, 48, 73-79.

- (37) Nishinaga, J.; Nagai, T.; Sugaya, T.; Shibata, H.; Niki, S., *Appl. Phys. Express*, 2018, 11, 082302.
- (38) Yan, Y.; Noufi, R.; Al-Jassim, M. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 205501.
- (39) Yan, Y.; Jiang, C.-S.; Noufi, R.; Wei, S. H.; Moutinho, H. R.; Al-Jassim, M. M., *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99, 235504.
- (40) Kaelin, M.; Rudmann, D.; Tiwari, A. N., *Sol. Energy*, 2004, 77, 749–756.
- (41) Todorov, T.; Mitzi, D. B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 17–28.
- (42) Hibberd, C. J.; Chassaing, E.; Liu, W.; Mitzi, D. B.; Lincot, D.; Tiwari, A. N., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, 18, 434–452.
- (43) Ramdani, O.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D.; Grand, P. P.; Chassaing, E.; Kerrec, O.; Rzepka, E., *Thin Solid Films*, 2007, 515, 5909–5912.
- (44) Chassaing, E.; Ramdani, O.; Grand, P. P.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D., *Phys. Status Solidi C*, 2008, 5, 3445–3448.
- (45) Roussel, O.; Ramdani, O.; Chassaing, E.; Grand, P. P.; Lamirand, M.; Etcheberry, A.; Kerrec, O.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, D141–D147.
- (46) Taunier, S.; Sicx-Kurdi, J.; Grand, P. P.; Chomont, A.; Ramdani, O.; Parissi, L.; Panheleux, P.; Naghavi, N.; Hubert, C.; Ben-Farah, M.; Fauvarque, J. P.; Connolly, J.; Roussel, O.; Mogensen, P.; Mahé, E.; Guillemoles, J. F.; Lincot, D.; Kerrec, O., *Thin Solid Films*, 2005, 480–481, 526–531.
- (47) Bhattacharya, R. N.; Hiltner, J. F.; Batchelor, W.; Contreras, M. A.; Noufi, R. N.; Sites, J. R., *Thin Solid Films*, 2000, 361–362, 396–399.

- (48) Lincot, D.; Guillemoles, J. F.; Taunier, S.; Guimard, D.; Sicx-Kurdi, J.; Chaumont, A.; Roussel, O.; Ramdani, O.; Hubert, C.; Fauvarque, J. P.; Bodereau, N.; Parissi, L.; Panheleux, P.; Fanouillere, P.; Naghavi, N.; Grand, P. P.; Benfarah, M.; Mogensen, P.; Kerrec, O., *Sol. Energy*, 2004, 77, 725.
- (49) Wang, M.; Choy, K-L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 16640 – 16648.
- (50) Duchatelet, A.; Sidali, T.; Loones, N.; Savidand, G.; Chassaing, E.; Lincot, D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, 119, 241–245.
- (51) Kaelin, M.; Rudmann, D.; Kurdesau, F.; Meyer, T.; Zogg, H.; Tiwari, A. N., *Thin Solid Films*, 2003, 431–432, 58–62.
- (52) Basol, B. M., *Thin Solid Films* 2000, 361–362, 514–519.
- (53) Kapur, V. K.; Bansal, A.; Le, P.; Asensio, O. I., *Thin Solid Films*, 2003, 431–432, 53–57.
- (54) Todorov, T. K.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Mitzi, D. B., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2013, 21, 82–87.
- (55) Zhang, T.; Yang, Y.; Liu, D.; Tse, S. C.; Cao, W.; Feng, Z.; Chena, S.; Qian, L., *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 3674-3681.
- (56) Kaelin, M.; Rudmann, D.; Kurdesau, F.; Zogg, H.; Meyer, T.; Tiwari A. N., *Thin Solid Films*, 2005, 480–481, 486–490.
- (57) Guo Q.; Ford, G. M.; Agrawal, R.; Hillhouse, H., *Prog. Photovoltaics*, 2013, 21, 64.
- (58) Arnou, P.; Hest, M. F. A. M.; Cooper, C. S.; Malkov, A. V.; Walls, J. M.; Bowers, J. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 11893 – 11897.
- (59) Arnou, P.; Cooper, C. S.; Uličná, S.; Abbas, A.; Eeles, A.; Wright, L. D.; Malkov, A. V.; Walls, J. M.; Bowers, J. W., *Thin Solid Films*, 2017, 633, 76–80.

- (60) Uhl, A. R.; Katahara, J. K.; Hillhouse, H. W., *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 130-134.
- (61) Yadav, B. S.; Dey, S. R.; Dhage, S. R., *Solar Energy*, 2019, 179, 363-370.
- (62) Eslamian, M., *Potentials and Challenges. Coatings*, 2014, 4, 60–84.
- (63) Ikeda, S.; Nonogaki, M.; Septina, W.; Gunawan, G.; Harada, T.; Matsumura, M., *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 1849–1854.
- (64) Ho, J. C. W.; Zhang, T.; Lee, K. K.; Batabyal, S. K.; Tok, A. I. Y.; Wong, L. H., *ACS Appl. Mater. Interface*, 2014, 6, 6638–6643.
- (65) Shirakata, S.; Murakami, T.; Kariya, T.; Isomura, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35 (1R), 191–199.
- (66) Shirakata, S.; Kannaka, Y.; Hasegawa, H.; Kariya, T., Isomura, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38, 4997–5002.
- (67) Aissani, H.; Helmaoui, A.; Moughli, H., *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017, 12, 2, 227-232
- (68) Cai, Y.; Ho, J. C. W.; Batabyal, S. K.; Liu, W.; Sun, Y.; Mhaisalkar, S. G.; Wong, L. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1533–1537.
- (69) Uhl, A. R.; Fella, C.; Chirilă, A.; Kaelin, M. R.; Karvonen, L.; Wedenkaff, A.; Borca, C. N.; Grolimund, D.; Romanyuk, Y. E.; Tiwari, A. N., *Prog. Photovoltaics*, 2012, 20, 526-533.
- (70) Wang, W.; Han, S-Y.; Sung, S-J.; Kim, D-H.; Chang, C-H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 11154–11159.
- (71) Wang, G.; Wang, S.; Cui, Y.; Pan, D., *Chem. Mater.*, 2012, 24, 3993–3997.
- (72) Jeong, S.; Lee, B.-S.; Ahn, S.; Yoon, K.; Seo, Y.-H.; Choi, Y.; Ryu, B.-H., *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 7539-7542.

- (73) Lee, E.; Park, S. J.; Cho, J. W.; Gwak, J.; Oh, M-K.; Min, B. K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 2928-2932.
- (74) Albin, D.; Tuttle, J.; Noufi, R., *J. Electron. Mater.*, 1995, 24, 351 – 357.
- (75) Tuttle, J. R.; Contreras, M. A.; Bode, H. M.; Albin, D. S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennant, A.; Duda, A.; Noufi, R., *J. Appl. Phys.*, 1995, 77, 153–161.
- (76) Contreras, M. A.; Tuttle, J.; Gabor, A.; Tennant, A.; Ramanathan, K.; Asher, S.; Franz, A.; Keane, J.; Wang, L.; Scofield, J.; Noufi, R., *Proceedings of First WCPEC, Hawaii*, 1994, 68–75.
- (77) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. *Prog. Photovoltaics*. 2008, 16, 3, 235-239.

第2章 熱分解スプレー法による Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) 前駆体膜の形成とセレン蒸気を用いたセレン化による Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) 薄膜太陽電池の作製と評価

2-1. 全体緒言

第1章に示した通り、熱分解スプレー法は、水系で塗布でき、製膜速度が速く、大面積コーティングにも適し、容易に組成調整を行って組成傾斜構造を形成できるなど、CIGS系太陽電池を作製する手法として、高い生産性と高い性能の双方を実現できる期待の高い技術である。熱分解スプレー法を用いた Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) に代表されるカルコパイライト類のデバイスの作製方法としては、いくつかの方法が提案されている。¹⁻⁸ 本研究では、第1章に示した通り、生産に資する際に、防爆設備や除害設備に対する投資を拡大させないという観点から、毒性の高いセレノウレアを原料に用いたり、セレン化水素によるセレン化工程を避け、チオウレアやその変性体を硫黄原料として用いて、熱分解スプレー法で CuInS_2 (CIS) や Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) を製膜し、続いてセレン蒸気雰囲気中で焼成する工程を経て CuIn(S,Se)_2 (CISSe)、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) 光吸収層を形成する手法を選択した。

本章では、熱分解スプレー法で CuInS_2 (CIS) や Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) を製膜し、続いて硫黄雰囲気中で焼成する工程を経て 5.8% のエネルギー変換効率を実現している方法⁶ を基本条件とし、下記の3つの検討を並行して行った。

- ① 熱分解スプレー条件、セレン雰囲気焼成条件の精査
- ② 熔融液体型フラックス (NaNO_3) の混合による CIGSSe 薄膜太陽電池の作製と評価
- ③ 硫黄供給源種探索によるスプレー溶液安定性の改善と不純物混合を抑制した CIGSSe 作製と評価

2-2. 熱分解スプレー条件、セレン雰囲気焼成条件の精査

2-2-1. 緒言

前述の通り、本章では、熱分解スプレー法で CuInS_2 (CIS) や Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) を製膜し、続いて硫黄雰囲気で焼成する工程を経る手法で培われた実験条件を参照している。熱分解スプレー法で CuInS_2 (CIS) や Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) に続いてセレン雰囲気焼成でセレン化する場合、硫黄元素をセレン元素で置換していく過程が必要になり、焼成中の硫黄の脱離を防ぐために硫黄雰囲気で焼成するのとは異なる。このような、熱分解スプレー法で製膜された硫化物をセレン化物に変換する方法は、既に提案され実現されている。⁷ 本項では、当該実験系に応じた条件の確認と、将来において低温での焼成を目指した際に起こる可能性がある課題を抽出することを狙いとして、セレン雰囲気の焼成条件検討を行った。その結果、真空アンプル中のセレン蒸気濃度を上昇させることによって、発電性能の改善が実現できることを見出した。また、400 °C の低温焼成では、セレン化率は 50% 程度にとどまり、約 11 mol m⁻³ 以下のセレン蒸気濃度領域では、520 °C 以上の焼成でセレン化率が 80% で飽和することなどが分かった。

2-2-2. 実験方法

2-2-2-1. CIGSSe 光吸収層膜の作製と評価

0.09 M の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (株式会社高純度化学研究所製)、0.1 M の $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (株式会社高純度化学研究所製)、および 0.8 M のチオウレア (和光純薬工業株式会社製) を含有する 6 cm³ の水溶液を基本のスプレー前駆体水溶液とした。金属源のモル濃度は、銅プア ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$) の前駆体膜が得られるように $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.9$ とした。また、チオウレアは、硫黄源過剰の $\text{S}/(\text{In}+\text{Ga}) = 8$ を選択した。これは、銅-チオウレア等の錯体に由来する可能性が高い白色析出物の生成をチオウレアの過剰添加で

抑制できることが知られている⁷ことに倣い、析出物生成を回避することを意図している。In/Ga 比を制御するときは、Ga 原料として、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (株式会社高純度化学研究所製) ($n=7\sim 9$ のため秤量時は $n=8$ として取り扱った)を用い、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が、トータルで 0.1 M になるように固定して、目的の組成になるようスプレー前駆体水溶液を調製した。

基板としては、予めモリブデン(Mo)層を 1 μm 形成したソーダライムガラス(SLG)基板を用いた。Mo 層表面に MoO_2 層が厚く形成されるのを回避するために窒素をキャリアガスとして使用し、扶桑精機株式会社製 Lumina STS-10SK のスプレーガンを用いて 20 cm 離して設置した基板に $2\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ の速度で前駆体水溶液 2 cm^3 ずつ 3 回に分けて噴霧した。

スプレー工程は、Mo 層付きガラス基板をホットプレートによって $330\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱しながら行い、 CuInS_2 (CIS)又は $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS)前駆体膜を堆積した。

このようにして得られた CIGS 前駆体膜を、約 24 cm^3 のホウケイ酸ガラスアンプル中にセレン粉末(和光純薬工業株式会社製)を共存させ、真空下封管した後、アンプルをマッフル炉に投入し、 $400\text{ }^\circ\text{C}\sim 560\text{ }^\circ\text{C}$ の条件下($560\text{ }^\circ\text{C}$ を標準とする)、10 分間焼成して、硫黄-セレン混合の CIGSSe 光吸収層膜を得た。ホウケイ酸ガラスアンプル中に投入するセレン粉末は、5 mg (蒸発時のホウケイ酸ガラスアンプル中濃度: 約 2.6 mol m^{-3}) を基本条件とし、2-2-3-2 項では 20 mg (蒸発時のホウケイ酸ガラスアンプル中濃度: 約 11 mol m^{-3}) までの間で振って条件検討した。

CIGSSe 膜の結晶構造は、株式会社リガク製 Mini Flex X 線回折計(XRD、Cu $K\alpha$ 、Ni フィルター)を用いて測定した。前駆体膜、光吸収層膜の形態は、株式会社日立ハイテック製 S-5000 FEG 走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。前駆体膜、光吸収層膜の元素組成は、SwiftED3000 エネルギー分散型 X 線分光計(EDX)を備えた株式会社日立ハイテック製 3000 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて決定した。

熱重量分析(TG)は株式会社リガク製示差熱天秤 Thermo plus TG8140 を用い、白金製の容器に試料を投入して、高純度アルゴン雰囲気下、 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱して測定した。

2-2-2-2. 薄膜太陽電池の作製と評価

CIGSSe 膜の太陽電池特性を評価するために、TCO (ITO 又は Al:ZnO) /ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構造のデバイスを 2-2-1-1 項で示した CIGSSe 膜に対し以下のようにして形成した。CdS バッファ層は $3\text{CdSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ をカドミウム源、チオウレアを硫黄源とし、アンモニア水を用いてアルカリ性にした水溶液中、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 7 分間、化学浴堆積法(CBD)を行い、およそ 70 nm 堆積した。次いで、ITO (又は Al:ZnO) /ZnO の二層($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)を、高周波(RF)マグネトロンスパッタリングによって CdS 層の上に堆積させて太陽電池セルを作製した。

このようにして得られたデバイスの AM1.5 の擬似太陽光(100 mW cm^{-2})下での J - V 特性を、分光計器株式会社製 CEP-015 光起電力測定システムを用いて評価した。セルのサイズは、光学顕微鏡を用いて測定した。

外部量子効率(EQE)スペクトルはロックイン技術を用いて光電流密度を測定することによって得た。^{9,10} 作製した太陽電池素子に対し、 10 Hz の周波数で可変波長の単色光を照射した。入射光子の数はフォトダイオードを備えた OPHIR Orion レーザーパワーメーターを用いて決定した。

CIGSSe 中の原子濃度は、ULVAC-PHI 株式会社製 ADEPT-1010 四重極動的二次イオン質量分析(SIMS)を使用することによって測定した。走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた断面観察と元素濃度分布の測定は、株式会社日立ハイテク製、集束イオンビーム装置 FB-2100 型を用いて、 40 kV の加速電圧で試料の切片を作製し、株式会社日立ハイテク製、走査透過型電子顕微鏡 HD-2300A 型を用いて、透過型電子顕微鏡像を観察

した。また、エネルギー分散型X線分光法測定はアメテック株式会社製 EDAX Genesis 型を用いて行った。観察及び測定は、加速電圧 200 kV の条件で行った。

2-2-3. 結果と考察

2-2-3-1. 標準的な条件による熱分解スプレー法、セレン雰囲気焼成の挙動解析と太陽電池特性評価

セレン雰囲気焼成の挙動を探るべく、ガリウムを含まない Cu/In/チオウレア =0.9/1/8 組成の前駆体水溶液を用いてスプレー熱分解法で前駆体の堆積膜を形成し、セレンをアンブル中に 5 mg 投入して、560 °Cで 10 分間セレン化を行ったサンプルの、カルコパイライト型構造の(1 1 2)面の XRD のピークトップは、 $2\theta = 26.99^\circ$ (n=3 の平均値)に観測された。熱分解スプレー法で製膜した時点では 27.9° 付近にブロードな CuInS_2 の(1 1 2)面由来のピーク(JCPDS 47-1372)が観測されており、セレン化により低角側にシフトすることが確認された。そのピーク位置は CuInSe_2 の 26.58° (JCPDS 40-1487)より高角側であり、 CuInS_2 前駆体膜にセレン雰囲気焼成を施すことによって硫黄が部分的にセレンに置換され、セレンスルフィドになることが確認された。

次に、前駆体水溶液に硝酸ガリウムを混合することによって、 $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ 前駆体膜を作製し、それに続いてセレン化する方法で作製した Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe)の、前駆体水溶液中の In/(In+Ga)比と(1 1 2)面の X 線回折ピークトップの関係を図 2-2-1 に示した。図中には、 CuInSe_2 (JCPDS 40-1487)、 $\text{Cu(In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (JCPDS 35-1102)、 $\text{Cu(In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})\text{Se}_2$ (JCPDS 35-1101)、 CuInSe_2 (JCPDS 31-0456)のそれぞれの(1 1 2)面の X 線回折ピークトップを参考のために併記した。

図 2-2-1 から、文献値の(1 1 2)面の X 線回折ピークトップは、In/(In+Ga)比に対して直線的に変化し、前駆体水溶液中の In/(In+Ga)比を変えることによって CIGSSe を作製した膜の(1 1 2)面の X 線回折ピークトップは、その文献値に対して、In/(In+Ga)

比によらず同程度、高角側に観測されることがわかる。

この結果より、前駆体水溶液中の $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比を変えることによって前駆体膜を作製しセレン雰囲気焼成によってセレノスルフィド化した CIGSSe 膜は、前駆体水溶液中の $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比に準じた In/Ga 組成比になっていることが強く示唆された。

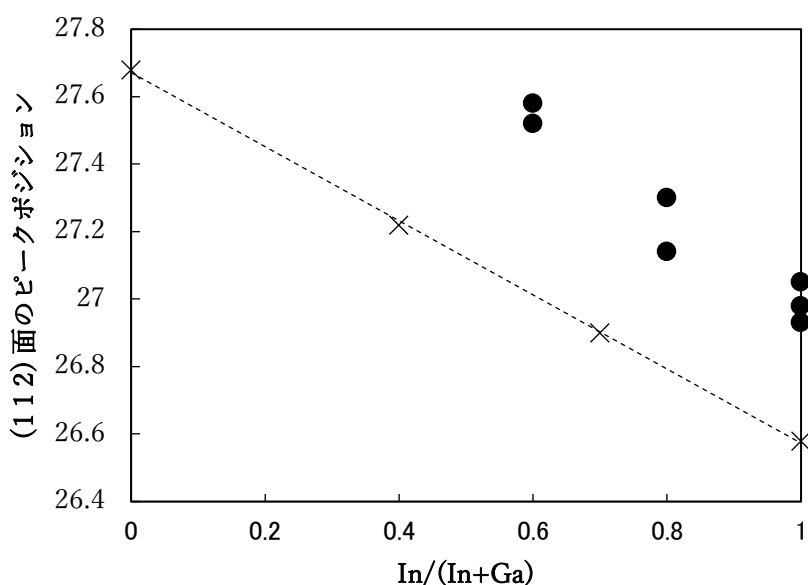


図 2-2-1. スプレー水溶液中の $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比と CIGSSe 膜の(1 1 2)面の X 線回折ピークトップの関係

前駆体水溶液中の組成比を調整することによって CIGSSe が形成できること、セレノスルフィド化時のセレン化率を確認するため、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})=0.7$ の組成比で前駆体水溶液を調製し、同様の方法で CIGSSe 層を作製したサンプルを、EDX を用いて組成分析したところ、 $\text{Cu}/\text{In}/\text{Ga}/\text{S}/\text{Se}=25/18/9/15/34$ (原子数比)であり、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ はおよそ 0.7 であり、セレン化率($\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ 原子数比)はおよそ 0.7 であった。図 2-2-2 に、このサンプルの熱分解スプレー直後とセレン雰囲気焼成後の X 線回折プロファイルを示す。

熱分解スプレー直後の膜(図 2-2-2(a))では 28.2° 付近、 46.7° 、および 56.1° の 2θ

における弱い回折ピークが観察された。CuInS₂(CIS)の(112)、(220)/(204)、および(312)/(116)反射では、それぞれ 27.8°、46.2°、および 55.1° の 2θ を与え(JCPDS47-1372)、それらは、高 2θ 角領域に向かってわずかにシフトしており、熱分解スプレー直後の段階で既に CIS 結晶格子中に Ga 成分が取り込まれて混晶 Cu(In,Ga)S₂(CIGS)を形成していることを示している。

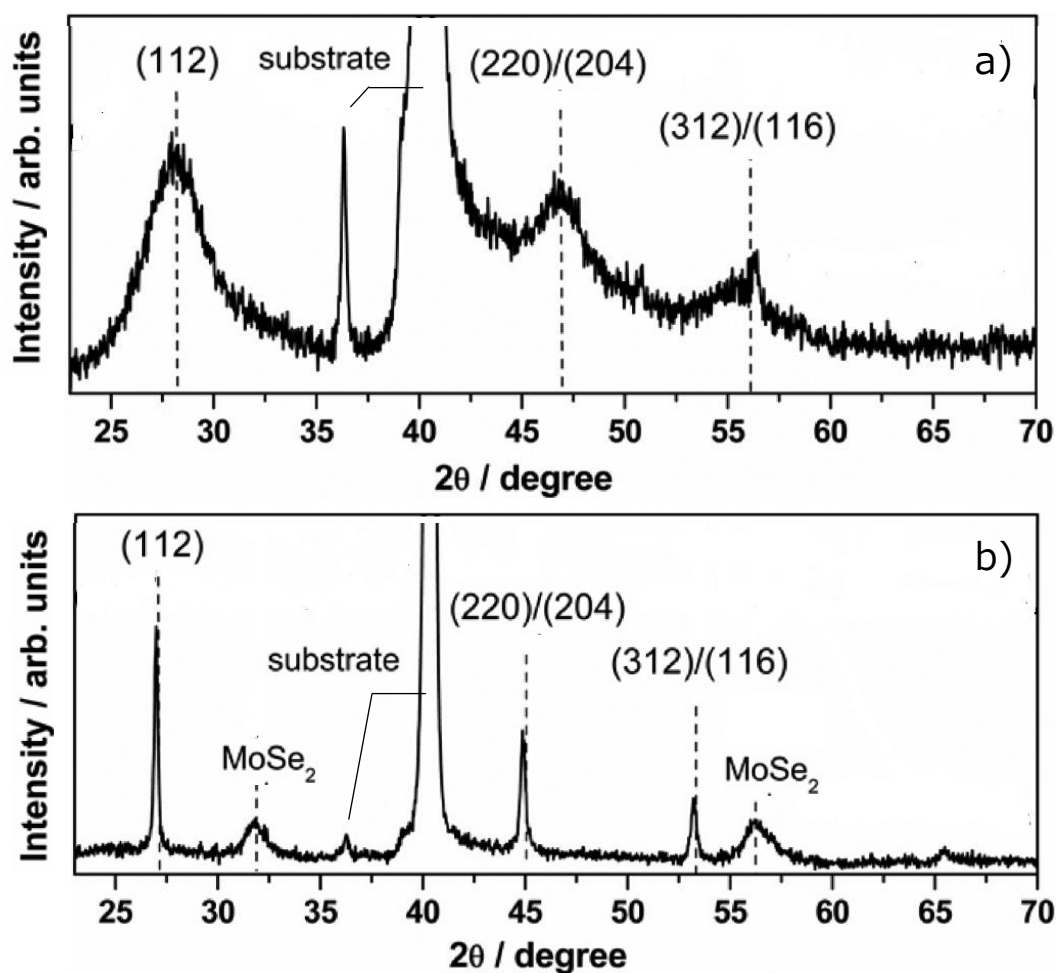


図 2-2-2. In/(In+Ga)=0.7 で作製した膜のスプレー熱分解直後 a) とセレン雰囲気焼成後 b) の X 線回折プロファイル

560 °C で 10 分間セレン雰囲気焼成を行うと、図 2-2-2(b) に示すように、結晶成長がかなり進行したことが XRD パターンからわかる。(112)、(220)/(204)、および(312)/(116)

2/116)の回折ピークはそれぞれ 27° 、 45.1° 、および 53.6° へと低角シフトし、前述したようにセレンが硫黄を部分的に置換し、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe)膜が形成していることが示されている。このようにセレンが硫黄を置き換えることによって、格子定数が大きくなるため、熱分解スプレー直後の膜で既に CIS が密に形成されている場合、セレン化後の膜では膜全体が膨張する方向に力が加わると推察される。

また、セレン雰囲気焼成したサンプルでは、Mo 基板のピークと共に MoSe_2 に帰属されるピークが観測され、Mo 基板がセレン雰囲気焼成によって部分的にセレン化されていることを示している。

次に、同様に作製したサンプルの膜のスプレー熱分解直後 a)とセレン雰囲気焼成後 b)の断面走査電子顕微鏡像を図 2-2-3 に示す。

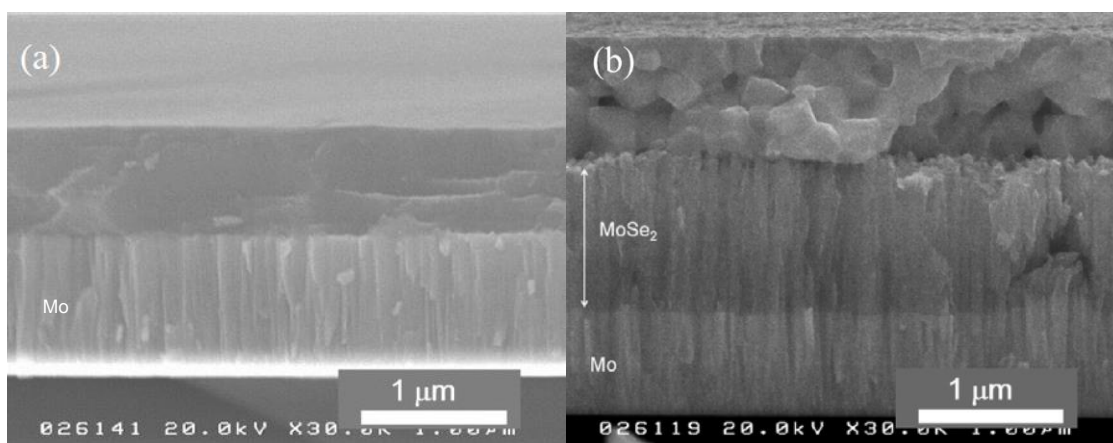


図 2-2-3. スプレー熱分解直後 a)とセレン雰囲気焼成後 b)の断面走査電子顕微鏡像

熱分解スプレー直後の膜では、際立った粒子状の形態は観測されず、概ね均質な膜のように見える。X線回折の結果から、この領域では既に CIGS の微粒子が形成されているが、粒子サイズが小さく断面の電子顕微鏡像で確認されるサイズに至っていない。また、チオウレアを硫黄源として熱分解スプレー法で製膜したサンプルでは、炭素由来や窒素由来の成分が観測されることが報告^{5,11}されており、そのような有機残渣が、CIGS

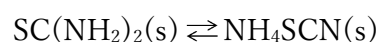
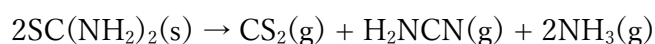
微粒子間に存在し、連続性のある膜状の形態になっていると推察される。セレン雰囲気
で焼成すると、明らかに粒子の成長が認められ、膜中の粒子のサイズは、約 200~400
nm であると推定される。基板の Mo 層は、セレン化され 1 μm 近い MoSe_2 を形成し
ている。元々 1 μm 厚の Mo 層は下層に依然残存しており、Mo がセレンと反応するこ
とによって体積が増し、膜の表面側に膨張していることが分かる。CIGS 系の太陽電池
においては、薄い MoSe_2 層は、光吸収層と Mo 金属層のコンタクト抵抗を下げ、性能
向上に資することが知られている¹²⁻¹⁴が、 MoSe_2 は、金属モリブデンに比べて高抵抗な
ため、このような厚い MoSe_2 層の形成は、太陽電池セルの直列抵抗の上昇に繋がるた
め望ましくはなく、高効率な太陽電池を作製していくためには、CIGSSe 層の膜厚の制
御と共にセレン化条件を最適化し、モリブデン基板のセレン化を制御するなどの取り組
みが必要になる。

セレン雰囲気焼成後の膜 (図 2-2-3b) では、CIGSSe 粒子間に僅かながら空隙部が観
測されている。このような空隙は、スプレー熱分解直後の膜 (図 2-2-3 a) では観測さ
れていない。熱分解スプレー法で製膜したサンプルでは、炭素由来や窒素由来の成分が
残存し、高温に熱せられて分解していくとされ、¹¹このようなガス状物質が、膜外に排
出される際に空隙部が形成された可能性を示すデータである。

熱分解スプレー法の原料水溶液においては、二価の銅イオンに由来する青色は観測さ
れず透明である。硝酸銅とチオウレアを混合すると硝酸銅：チオウレア = 1 : 2 (モル
比) 付近で、二価の銅イオン由来の青い水溶液は無色に変化する。これは、 Cu^{2+} が Cu^+
に変化したことによると考えられる。銅イオンとチオウレアの錯体は、1 配位と 3 配位
の構造が知られており、¹¹水溶液の着色の変化状況から、1 配位化合物と 3 配位化合物
が概ね等量存在すると考えられる。一方、インジウムイオンとチオウレアの錯体は、3
配位の構造が知られている。¹⁵前述のように、本実験系では熱分解スプレー原料水溶液
中の析出物の形成を避けるために CuInS_2 のストイキオメトリ組成比に対して過剰のチ

オウレアを用い、Cu/In/thiourea=0.9/1/8の割合で混合しているため、スプレー前駆体水溶液中には、銅のチオウレア錯体、インジウムのチオウレア錯体とチオウレアが存在すると推定される。これらのチオウレア錯体は、チオウレアの熱分解温度以上の300°C以下の温度領域で起こる分解の第一ステップにおいて、金属硫化物を形成する。^{11,16,17}従って、基板温度を330~360°Cの範囲に設定して行っている熱分解スプレー法において、それぞれの錯体は基板面に着弾したのち、その温度領域で分解してCuInS₂の微結晶を形成し、図に示したX線回折パターンが得られると考えられる。スプレー直後のCuInS₂膜は、やや灰色を帯びた黒色であり、既に、光吸収性に優れるCuInS₂が形成されていることの傍証でもある。一方、スプレー前駆体溶液は、長時間の放置などを行うことによって、白濁していく(図2-4-1参照)が、黒色にはならない。この現象から、少なくとも常温付近の水溶液中では、CuInS₂の形成は進行せず、銅イオンのチオウレア錯体、インジウムイオンのチオウレア錯体がそれぞれ分子としては安定に存在し、それぞれの高次構造体へと凝集しているに過ぎないと考えられる。なお、CdS層の形成などに用いる化学浴堆積法では、水溶液中でCdSが形成するが、この反応はアンモニア水を用いてアルカリ性溶液にして行われ、¹⁸この点において、スプレー前駆体水溶液の環境とは大きく異なる。

チオウレア単体は、イナートな雰囲気下200~250°Cの領域においてガス状の二硫化炭素、シアナミド、アンモニアに分解するとともに、チオウレアの加熱によって生じるイソチアン酸アンモニウムを経てガス状のアンモニアとイソチアン酸に分解される。¹⁹生成したシアナミドは、重合してメラミンに代表されるグアニジン誘導体やトリチオシアヌル酸になり、高温下まで徐々に分解されていくと考えられている。^{11,19}この反応を下記に纏める。





実際にアルゴン雰囲気下、 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で測定したTGの測定結果(図2-2-4)では、 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で大きな重量減少が観測され、ガス状成分への分解挙動と一致しているが、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ までの間に残留成分が存在する。このような成分は、上述のような環状化合物の形成により難分解性化合物が形成したことによると推定される。

熱分解スプレー法で製膜する際は、水(水蒸気)が共存するため、イナートガス中でのチオウレアの分解挙動とは必ずしも一致しないと予想されるが、熱分解スプレー法においてもシアナミドの重合体が高温まで分解せず残存することが報告されている。^{11,16}

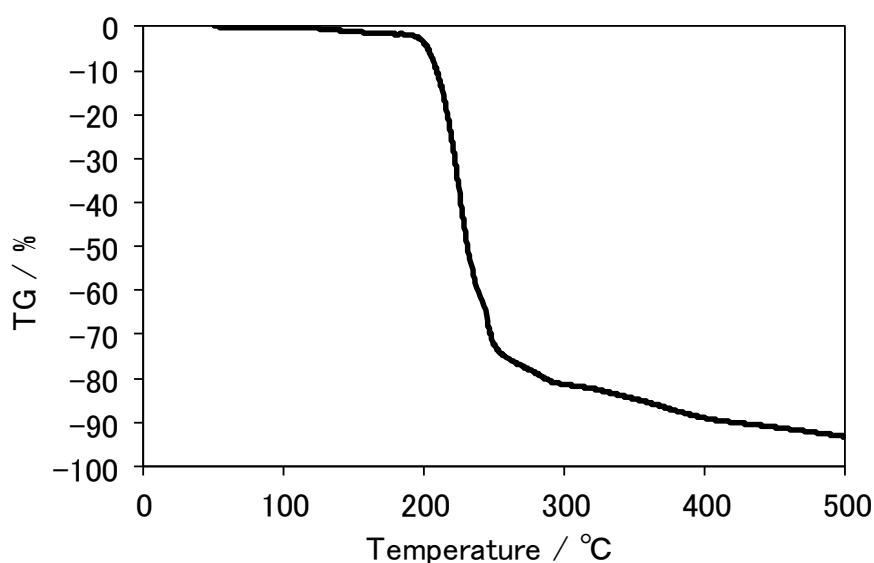


図2-2-4. チオウレアの熱分解挙動 (Ar 雰囲気)

熱分解スプレー法では、噴霧されるミストのサイズ等も CIGS 層の付着性に影響するパラメーターであり (第6章参照)、また、水滴が噴霧されている際の基板温度も瞬時値としては一定に保たれていない可能性などがあり、複雑なメカニズムで原料金属イオン錯体の分解、 CuInS_2 の生成と、過剰なチオウレアの分解、更には、分解物の重合などが進行する。このような分解過程で発生するガス状成分が、図2-2-3(b)に示したような、

セレン雰囲気焼成後の CIGSSe 膜で観察される空隙部の形成と強く関連していると考えられる。また、コーティング系の太陽電池開発で重視すべき有機残渣の除外²⁰⁻²⁴を実現するには、分解物の重合性などが低い原料などの方が望ましく、イナート雰囲気での TG 測定結果から読み取れる高温まで残存する成分の有無にかかわる情報は、太陽電池セル中への有機物の残存に関わる指標として有効な知見を与えると考えられる。

次に、図 2-2-5 に、 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})=0.6$ で作製した、ITO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構成のデバイスの断面 STEM-EDX 分析の結果を示す。

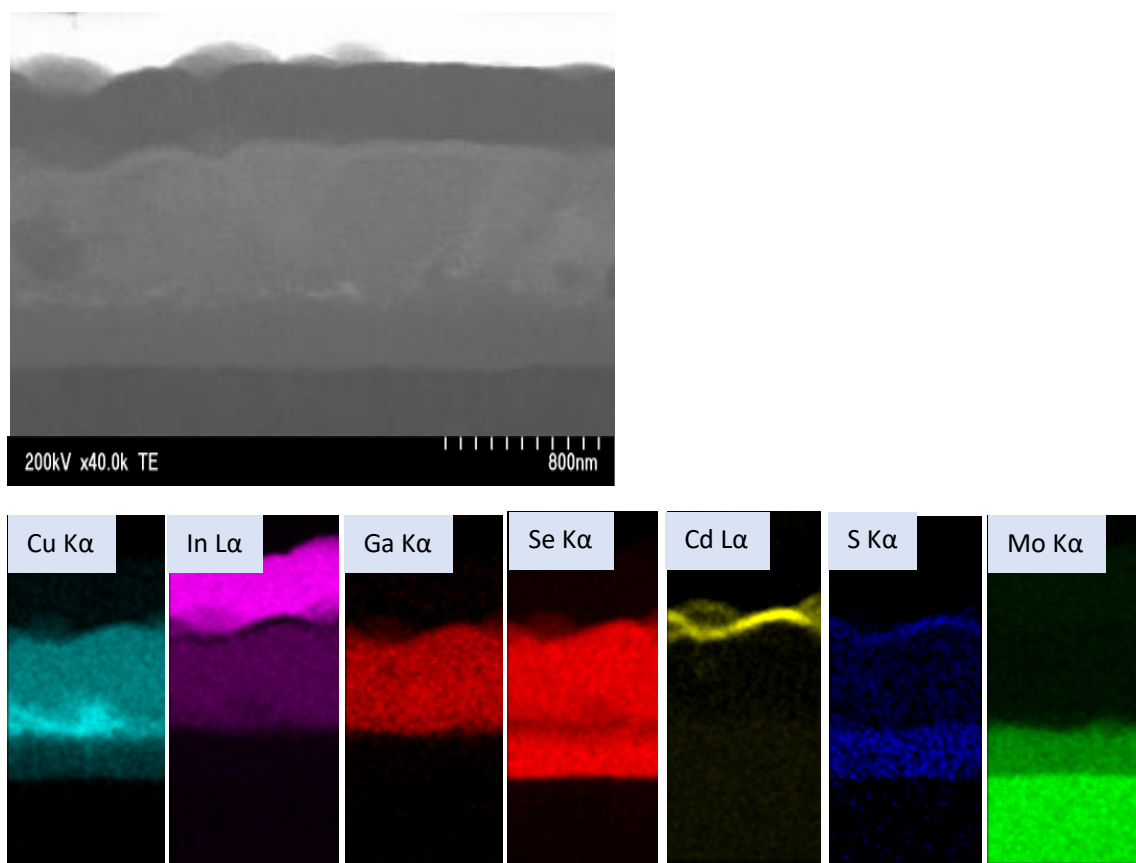


図 2-2-5. ITO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構造を有する太陽電池セルの断面 STEM-EDX 像

STEM 像と構成主要成分(Cu,Ga 等)の EDX 分布像から、CIGSSe 層はおよそ 800 nm の厚みであった。STEM 像より CIGSSe 粒子が図 2-2-3(b)で示したより、大きく成長

し、Mo 基板から CdS との間で形成される pn 接合領域に至るまで、局所的ではあるが単一粒子で層が構成されていることが確認された。CIGSSe 太陽電池では、このような単一粒子で光吸収層が形成されることは、光励起されたキャリアが CIGSSe 層内を拡散する際に粒界を通過する必要が無いことを意味し、再結合による失活のリスクを軽減できる可能性を示し、高いエネルギー変換効率の実現に望ましい方向性とされる。^{22,25,26}

しかしながら、図 2-2-3(b)で示したサンプルとこのサンプルの作製条件上の差異はない。図 2-2-1 に示した通り、セレン雰囲気焼成によるセレン化の程度にはばらつきがあり、このような CIGS から格子定数が大きい CIGSSe へのセレン化率のばらつきが、CIGSSe の粒子サイズにも影響を与えているものと推察される。

組成分布をみると、セレンは膜厚方向に均一に分布している。この結果は、X 線回折パターン(図 2-2-2 b)でシャープなカルコパイライト型の結晶が観測されている結果を支持する。前述の通り、セレンスルフィドのセレン化率は 70%程度であり、そのセレン化率が膜全体で概ね均一になっていることを示す。更に、基板のモリブデン層が平面方向に概ね均一にセレン化している。このような結果から、セレン蒸気は CIGS 層内で硫黄原子をセレン原子に置き換えながら膜の深い方向へと拡散するが、その拡散速度がこのような条件下ではセレン化反応速度に比べて速く、膜厚方向のセレン化が優先的に進行していくことを示していると考えられる。また、インジウム、ガリウムも CIGSSe 層内では均一であり、熱分解スプレー工程やそれに続くセレン化工程で際立った偏析などは生じていないことが確認できる。なお、銅については、多少の偏析があるように見える。銅の偏析については、原因が解明できていないが、EDX 像からは、銅が多い部分で僅かにインジウムとセレンが少なく観測されているように見える。しかしながら、X 線回折から際立った不純物相は観測されていない。そのため、測定用の切片作製時に発生した可能性も考えられる。仮に、組成上偏析が存在するとすれば、高温過程であるセレン雰囲気焼成で起こる可能性は低く、熱分解スプレー時の CIGS 前駆体膜中ですでに

偏析している可能性が高いと考えられる。この点については、将来、原因説明と解決手段の構築が必要になる可能性がある。モリブデン基板は表面近傍からセレン化が進行している。この結果は、X線回折の結果や断面走査型電子顕微鏡像からの結果とよく一致している。このような基板のセレン化は、CIGSSe層の膜厚とセレン化条件をパラメータとして制御する必要がある。CIGSSe光吸収層を有する太陽電池の光吸収層の膜厚は、その吸光係数などから、高性能化のためには少なくとも $1\ \mu\text{m}$ 以上は必要とされ、²⁷実際に高変換効率を実現しているCIGSSe太陽電池では、 $2\ \mu\text{m}$ 近い光吸収層厚を有する。^{26,28}一方、このサンプルの膜厚は前述の通り $800\ \text{nm}$ 程度である。従って、将来、更なる高性能化を目指す際には、光吸収層膜厚を厚くしていくことが必要であるため、第6章で触れるような手法などによって、厚い光吸収層を安定的に製膜できる条件を見出したのち、改めてセレン雰囲気焼成条件の最適化を行う必要がある。

次に、上述のようにして作製したCIGSSe(In/(In+Ga)=0.7)光吸収層を用いてAl:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLGの構造の太陽電池セルを作製し、その発電特性を評価し、結果を、図2-2-6に示した。図2-2-6(a)および(b)は、それぞれ典型的な光照射時と暗状態の J - V 曲線ならびに外部量子効率(EQE)スペクトルである。

この太陽電池の特性は、エネルギー変換効率が4.4%であり、短絡電流密度(J_{sc})= $17\ \text{mA cm}^{-2}$ 、開放電圧(V_{oc})= $0.50\ \text{V}$ であり、曲線因子(F.F.)= 0.53 であった。 J - V カーブより並列抵抗(R_{sh})= $196\ \Omega\ \text{cm}^2$ 、直列抵抗(R_s)= $5.7\ \Omega\ \text{cm}^2$ と見積もられ、低い並列抵抗と、高い直列抵抗を示していた。

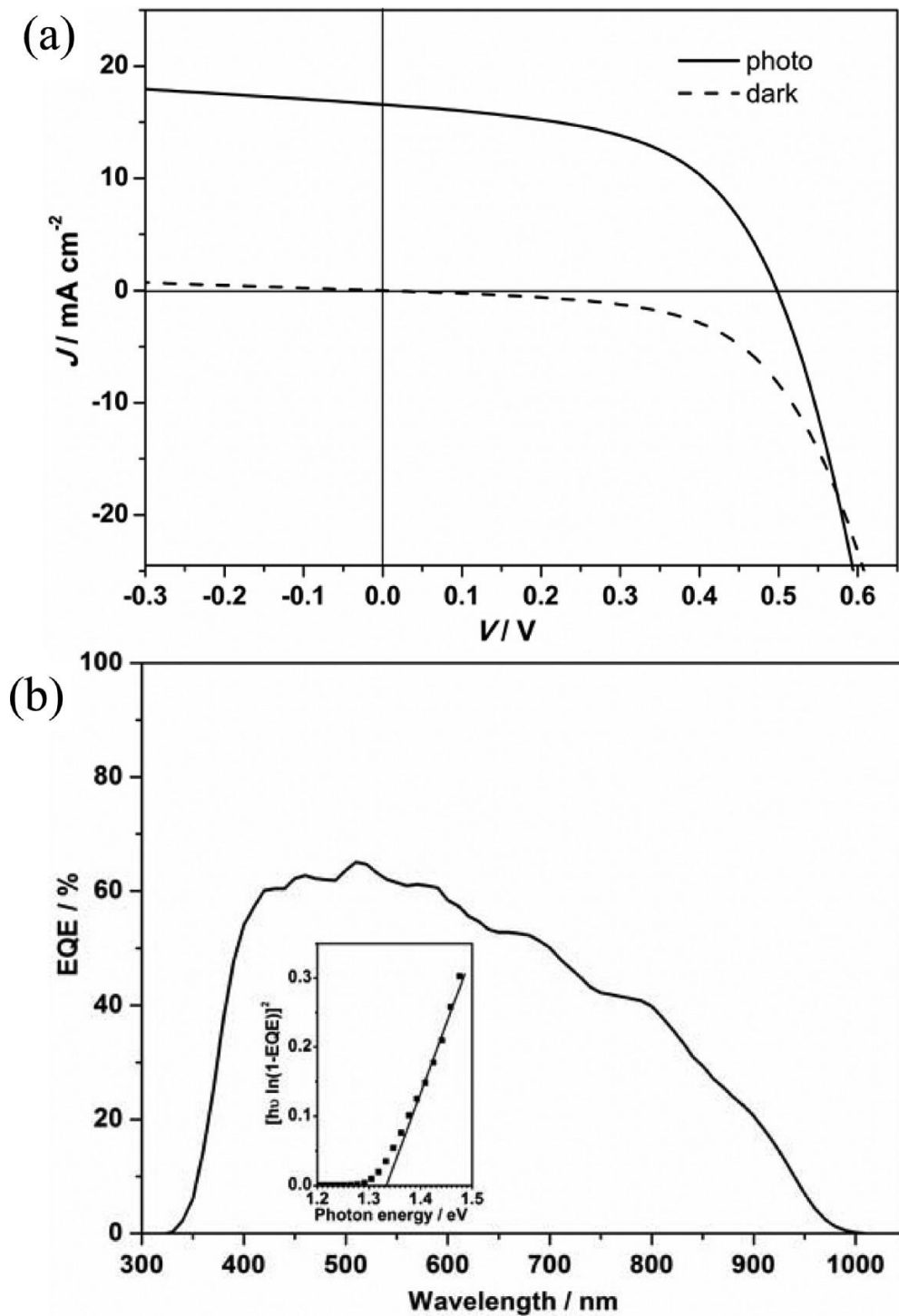


図 2-2-6. CIGSSe 太陽電池セルの(a) 代表的な J - V カーブ、(b)量子収率スペクトル

図 2-2-7 に太陽光発電の等価回路を再掲する。CIGSSe 太陽電池は、n 型の CdS 層と p 型の CIGSSe 層で pn 接合を形成し、ダイオードになる。本来ダイオードでは、降伏

領域までは逆方向には殆ど電流は流れないため、電圧を掃引して得られる IV カーブは、この範囲で X 軸に平行、即ち、 X 軸の電圧軸に対して Y 軸で示される電流は一定の値を示す。一方、単純に抵抗の場合、電圧を掃引すれば、電流は電圧に比例して流れ、一定の傾きを持った原点を通る直線となる。図 2-2-7 に示したダイオードに並列する抵抗成分が存在する場合、上述の 2 つの線の合成になるため、逆方向のダイオードの IV カーブが電圧軸 (X 軸) に対して水平でない傾きを持つことになる。従って、並列抵抗は、CIGSSe 光吸収層や CdS 層という光電変換に直接資する層の完成度が影響する 경우가多い。とりわけ CdS 層を溶液法で形成する本研究の手法の場合、CIGSSe 層中のピンホールなどを通じて CdS 層が CIGSSe 層に侵入し、時には、Mo 基板層と直接的に接する場合が発生し、低い並列抵抗になる場合がある。(図 2-S-1 参照) なお、その他の並列抵抗低下要素としては、デバイス(太陽電池セル)端部において p 層と n 層が部分的に接するなど、素子分離の作業等に関わるものが代表例として挙げられる。

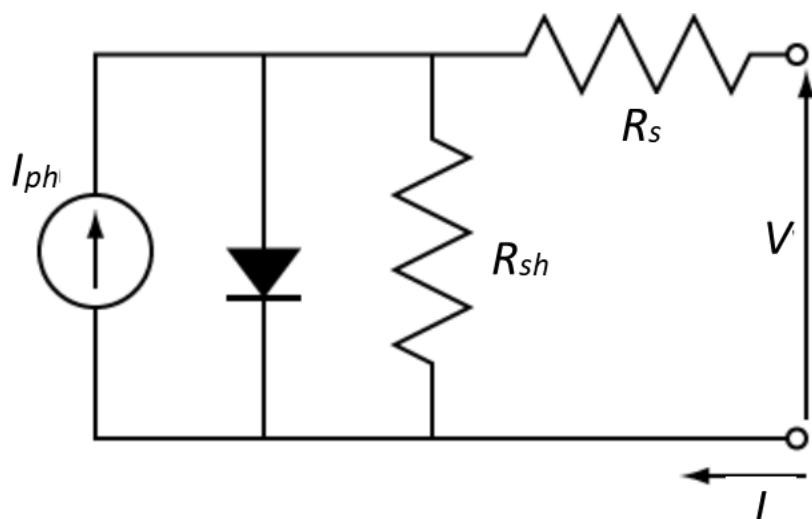


図 2-2-7. 太陽電池の等価回路図

一方、順方向では、ダイオードは閾値を超えると電流が指数関数的に流れる状態になる。このような電流が流れる状態において、図 2-2-7 直列抵抗が抵抗成分になって前述

のような一定の傾きを持つ直線成分をダイオードの IV カーブに加えることになる。そのため、 IV カーブは、電圧軸 (X 軸) と交差するところで、傾きが緩やかになっていく。図 2-2-7 の等価回路図から見ても分かる通り、直列抵抗は、ダイオードの外にある成分であり、Mo 層のセレン化による抵抗成分の増加の点を除けば、CIGSSe 層の完成度などの化学的要因よりは、透明導電膜や Mo 層の製膜品質など工学的要因に起因する場合が多い。

第 1 章に示した通り、曲線因子 (F.F.) は、短絡電流と開放電圧の積に対して、明状態のダイオードの曲線と X 軸、Y 軸で形成される内接方形の最大面積の比であるため、並列抵抗と直列抵抗が、それぞれの場所に傾きを形成することによって、F.F. が低下し、太陽電池特性は低下する。(図 2-S-2 参照) CIGSSe 太陽電池では、溶液法でも、ヒドラン溶媒を用いて高効率な発電特性が得られているデバイスでは、 $R_{sh}=5.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (0.17 mS cm^{-2})、 $R_s=0.75 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ が実現され、その結果、曲線因子 (F.F.) = 0.75 が得られている²⁸ ことに比して、図 2-2-6 に示した結果は、それぞれ 1 桁程度、低い並列抵抗と高い直列抵抗である。とりわけ、評価したセルの高い直列抵抗は、曲線因子を低下させる大きな要因になっている。前述の通り、本実験系では Mo 層が厚くセレン化されていることから、Mo に比して抵抗率の高い MoSe_2 を介して集電する結果となっていることが、このような高い直列抵抗になっている大きな要因の 1 つである。

EQE スペクトル(図 2-2-6 b)では、最も高い値が得られている 500 nm 付近で量子収率が 70% に満たない。この点は、光吸収層の膜厚が不足していることや CIGSSe 層の表層付近においても再結合などによって多くの励起電子が損失していることを示唆している。前述の Mo 層のセレン化による高い直列抵抗もセレン雰囲気焼成の条件と共に光吸収層膜厚の影響を強く受ける因子であり、熱分解スプレー法による光吸収層膜厚の安定した制御技術の確立は、重要な開発要素である。(第 6 章参照)

更に、長波長領域で EQE 応答の著しい低下がある。この現象は、膜厚が不足気味で

あるにもかかわらず、膜深部から励起電子が取り出せていないことを示している。膜厚の不足と共に、短絡電流密度が 17 mA cm^{-2} という低い値を示していることの大きな要因になっている。膜の深部から励起電子が取り出せていないことは、再結合が多く発生していることを意味し、メジャーキャリア（CIGSSe は p 型半導体層なのでホール）が多いことを強く示唆する結果である。EQE の開始領域付近で、バンドギャップエネルギーは $[h\nu\{\ln(1 - \text{EQE})\}]^2 - h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸への外挿によって推定できる。^{2,29}

そのようにして求めたこのデバイスの CIGSSe 吸収体のバンドギャップエネルギー (E_g) は 1.33 eV と推定された(図 2-2-6b の挿入図を参照)。同様の Ga 含有量(30%)を有する Cu プアの CIGSe のバンドギャップの文献値($E_g=1.22 \text{ eV}$)³⁰ と比較して大きい。

この E_g は、上記の XRD および元素分析から予想されるように、膜中に硫黄成分が残存し、CIGSSe のセレンスルフィドを形成していることに由来する。開放電圧は 0.50 V であり、バンドギャップとの差が 0.83 V と大きな値を示し、文献³¹に報告されている高効率 CIGSe のそれ(0.412 V)と比べ非常に大きな値である。さらに、フィルファクターは 0.53 と低く、明暗の J - V 曲線間の交差挙動も認められる。これは、前述の通りの CIGSSe 膜と Mo 基板間の高抵抗層の存在に加え、構造的欠陥、³² 更には、CdS-CIGSSe ヘテロ接合における欠陥³³などに由来する。

2-2-3-2. セレン雰囲気焼成条件の影響評価

セレン雰囲気焼成条件のセレン化に対する影響を見極めるため、ガリウムを含まない CuInS_2 組成、 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})=0.3$ の組成溶液を用いてスプレー熱分解法で堆積膜を形成し、セレンのアンブル中の投入量を標準条件の 4 倍である 20 mg (蒸発時のホウケイ酸ガラスアンブル中濃度：約 11 mol m^{-3}) に増やし、 $400 \text{ }^\circ\text{C} \sim 560 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で 10 分間セレン化を行った。図 2-2-8 に $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ 組成の XRD 測定結果を示す。

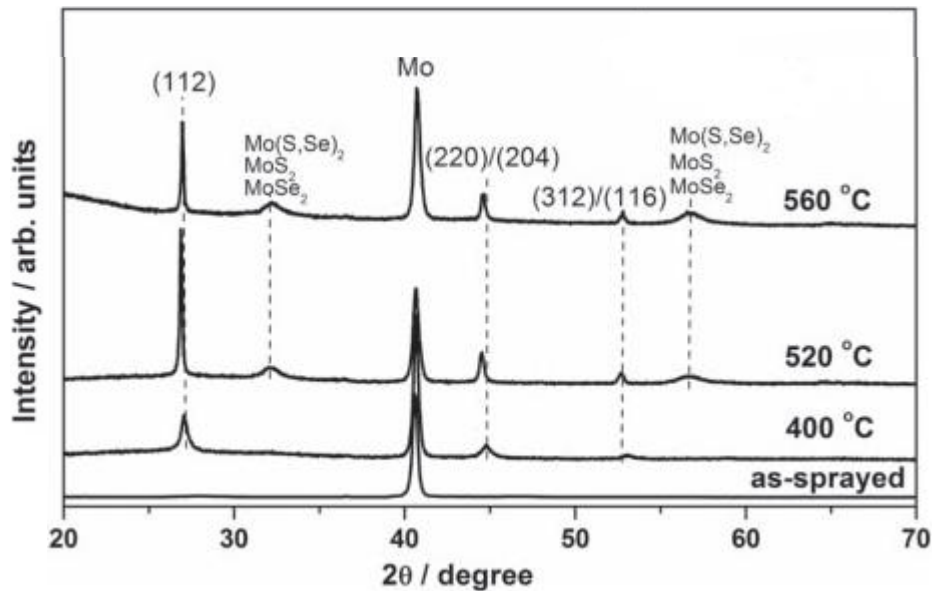


図 2-2-8. CuInS₂ 前駆体をセレン濃度を上げてセレン雰囲気焼成したサンプルの XRD パターン

400 °C、520 °C及び 560 °Cでセレン雰囲気焼成したサンプルの(112)面のピーク位置は、 $2\theta = 27.7^\circ$ 付近にあり、前述の通り、いずれのサンプルでもセレンスルフィドになっていることが確認された。詳細には、400 °Cで焼成したサンプルでは、セレン化率 ($\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$) は 50%と低く、520 °C、560 °Cで焼成したサンプルでは 80%程度と前述の真空アンブル中のセレン投入量が 5 mg (蒸発時のホウケイ酸ガラスアンブル中濃度: 約 2.6 mol m^{-3}) の結果に比してやや高い結果であった。なお、この数値は、EDX の分析においても支持されている。このように焼成温度とセレン濃度によってセレン化率が異なることから、セレン雰囲気焼成の制御因子は通常の化学反応と同様傾向を示し、セレン化率を狙って制御できることが分かる。セレン化条件については、前述の通り、Mo 層のセレン化による高抵抗化というネガティブな要素とも関連するため、熱分解スプレー法の膜厚を制御したのちに、Mo 層のセレン化進行厚みの目標値と共に、最終的な条件を決定していくことが必要となる。

上述のように、アンブル中に投入したセレン粉末量を増してセレン蒸気濃度の高い環境下で焼成することによって、CIGSSe 膜のセレン化率を向上できる可能性がある。そこで、真空アンブル中に添加したセレン量による発電特性への影響を評価した。図 2-2-9(a)に、セレン投入量と、得られた CIGSSe 光吸収層を有する太陽電池セルの短絡電流密度 (J_{sc}) の関係、図 2-2-9(b)に、セレン投入量と開放電圧 (V_{oc}) の関係を代表値で示した。

その結果、真空アンブルへのセレンを多く投入して、セレン化反応時のセレン雰囲気濃度を上げることによって、短絡電流密度、開放電圧とも向上し、太陽電池セルの性能が向上することが示唆された。

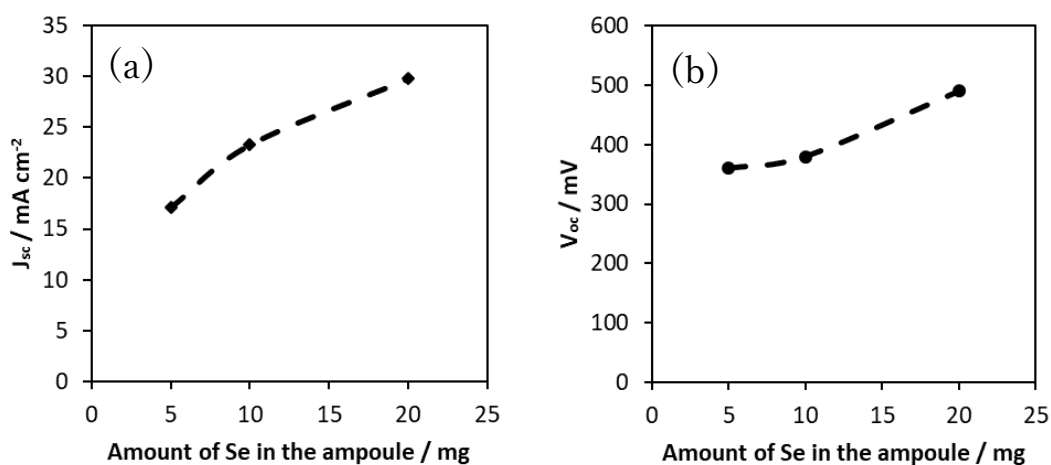


図 2-2-9. 焼成時のセレン粉末投入量の(a) J_{sc} 、(b) V_{oc} への影響

この現象を理解するために、それぞれのサンプルの分光感度測定を行った。結果を図 2-2-10 に示す。

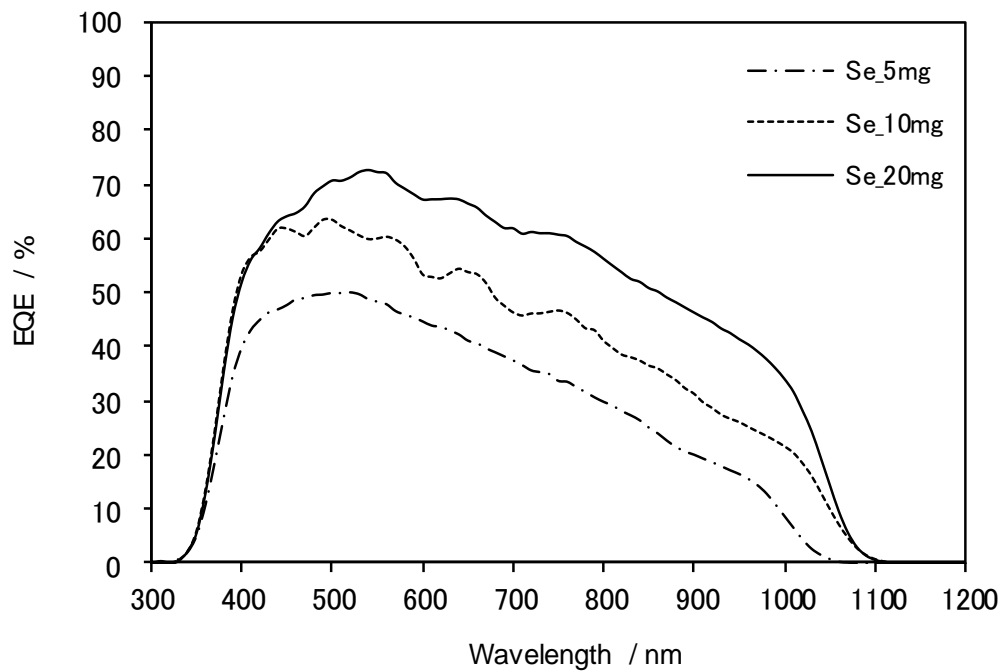


図 2-2-10. 焼成時のセレン粉末投入量の外部量子収率スペクトルへの影響

セレンの真空アンプルへの投入量を標準条件の 5 mg から 10 mg や 20 mg に増やし、セレン雰囲気焼成におけるセレン蒸気濃度を上げることによって、長波長側吸収端のレッドシフトが明確に観測されている。この結果より、光電流の増加は、セレン雰囲気濃度をあげることによって CIGSSe 膜のセレン化が進行し、光吸収層の吸収スペクトルが変化したことが一因になっていることが分かる。

しかしながら、分光感度測定の結果、セレン濃度が高い雰囲気焼成したサンプルほど全波長領域で量子収率が向上している点や、開放電圧が向上する点については、CIGSSe 層のセレン化率向上効果のみでは説明できない。また、セレン濃度が高い雰囲気焼成したサンプルほど長波長側の吸収端付近の量子収率の立ち上がりが良く、CIGSSe 層の深いレベルからの励起電子の取り出しが促進されていることを示唆している。このような、量子収率の向上と、それを伴う開放電圧の向上は、光吸収層内の再結

合過程の抑制に基づく可能性が高い。そこで、短絡電流密度、開放電圧の温度依存性の測定(J - V - T 測定)を行い、図 2-2-11 に開放電圧の温度依存性の結果を示す。

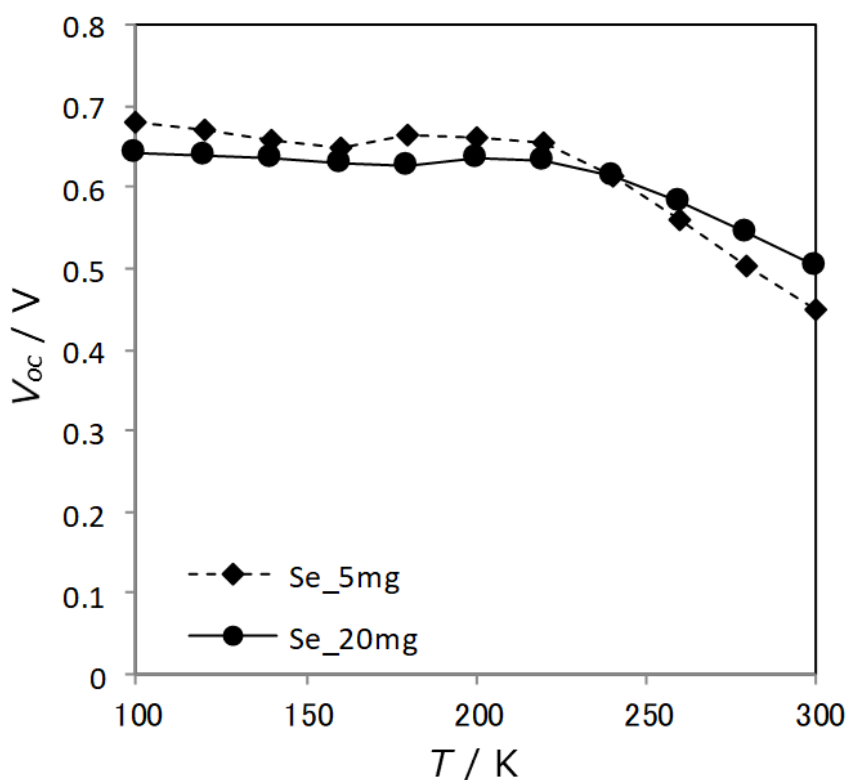


図 2-2-11. 焼成時のセレン粉末投入量による V_{oc} の温度依存性の変化

図 2-2-11 より、セレン投入量の多いサンプルでは、240 K 以上の常温領域における開放電圧の、温度上昇に伴う低下が小さいことが分かる。即ち、熱モード支配の再結合過程が、高いセレン濃度雰囲気下で焼成して作製したサンプルでは発生しにくくなっていることを示している。前述のように、真空アンブル中に投入するセレン粉末量を増加させることはセレン化率を向上させる。熱スプレー直後の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ 前駆体をセレン化すると結晶粒の増大が発生するとともに、格子定数が大きくなる (図 2-2-2 参照) ため、セレン化率が高い膜の方がより粒界を埋める力が作用すると考えられる。その結果、励起電子の再結合が抑制されて、全波長領域の外部量子収率の向上に寄与した可能性が

あると推察される。なお、それぞれのサンプルの常温付近の開放電圧の傾きから 0 K に外挿して得られるバンドギャップエネルギーはセレン化雰囲気中のセレン濃度が高い 20 mg 投入サンプルで 1.06 eV(1170 nm)、セレン濃度が低い 5 mg 投入サンプルで 1.27 eV(976 nm)であり、多少誤差を有している可能性はあるが、図 2-2-10 に示した分光感度の吸収端の変化を支持する結果である。

このような検討の結果得られた最も性能が高いデバイスの J - V 特性を図 2-2-12(a)に、外部量子効率 (EQE) スペクトルを図 2-2-12(b)に示す。図 2-2-12(a)から、このデバイスでは、 32 mA cm^{-2} の短絡電流密度 (J_{sc})、0.49 Vの開放電圧 (V_{oc})、および 0.50 の曲線因子(F.F.)で 7.8%のエネルギー変換効率を得られていることが分かる。 J_{sc} や V_{oc} は、1.18 eV のバンドギャップ(図 2-2-12(b)挿入図)から想定されると値としては、さほど低い値ではなく、エネルギー変換効率が 7.8%に留まっている最大の要因は、F.F.が小さいことである。F.F.が 0.50 と高くない一因として、並列抵抗(R_{sh})が $160 \ \Omega \text{ cm}^2$ と低く、直列抵抗(R_s)が $4.1 \ \Omega \text{ cm}^2$ と高いことが挙げられる。これらの結果を、図 2-2-6(a)に示した結果と比較すると、 J_{sc} が大幅に改善し V_{oc} が概ね同等であり F.F.が僅かに低下している。前述のように、 J_{sc} の上昇は、セレン化の進行によって、バンドギャップが狭い側にシフトし、長波長吸収端がレッドシフトしていること、光吸収層の再結合の抑制によって、深いレベルからの励起電子が取り出されていることなどによると考えられる。

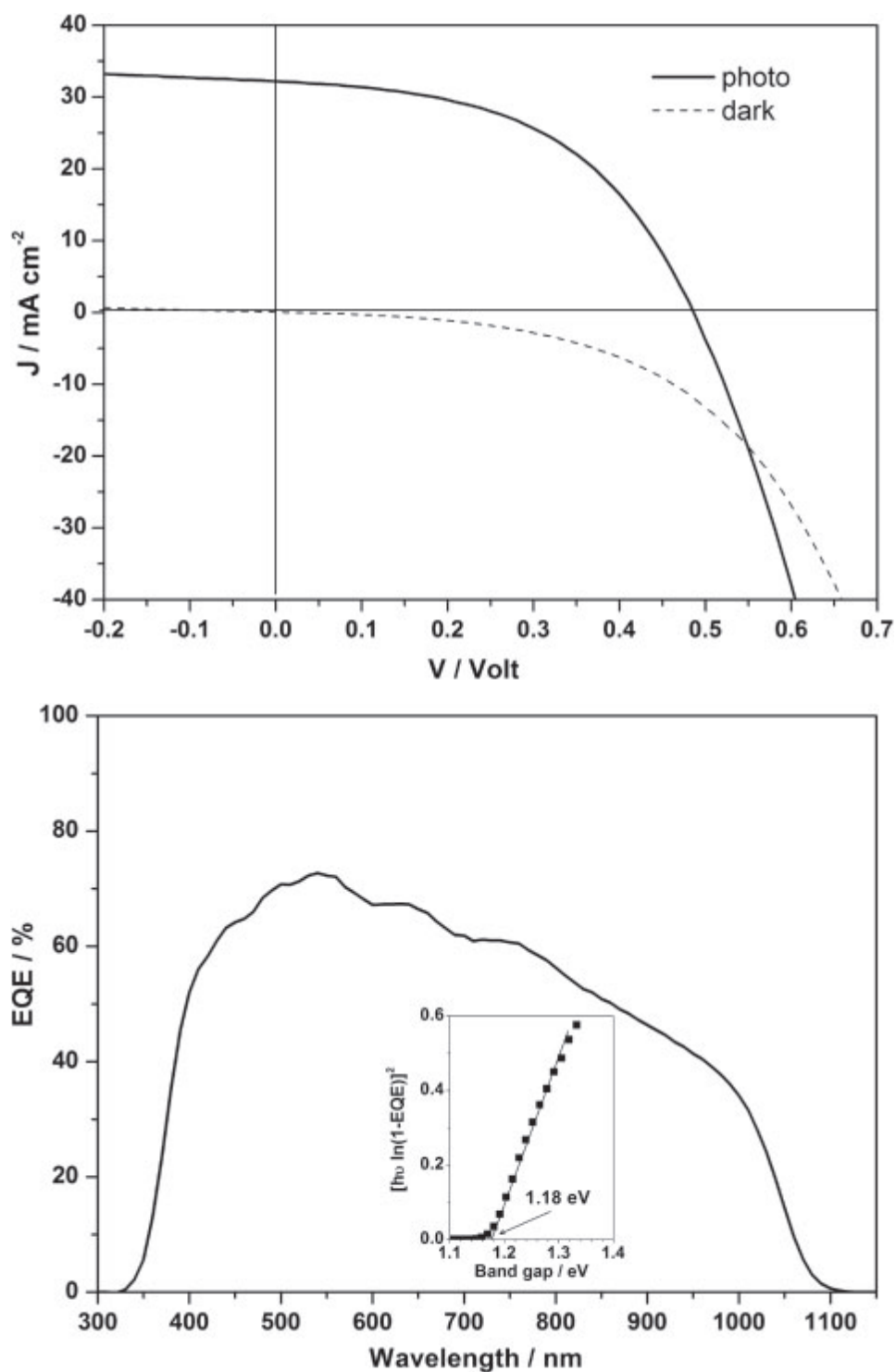


図 2-2-12. セレン濃度を向上して得られた最良の太陽電池セルの(a) J - V カーブ、(b)外部量子収率スペクトル

V_{oc} はバンドギャップが狭い側にシフトしたことによる低電圧側シフトと、再結合が抑制されたことによる高電圧側シフトによって相殺され、同等の結果になっていると考えられる。F.F. は R_{sh} が少し低下したことによって曲線因子が僅かに低下している。 R_{sh} は CdS/CIGSSe で形成されるダイオードと並列する抵抗成分であり、界面付近の膜の精緻さや、CIGSSe 層に侵入する CdS の影響などを受ける。このような膜の精緻さを担保するためには、熱分解スプレー法の制御技術の向上が必要になる。なお、本実験系で、真空アンプル中へ投入するセレンの量を 20 mg までに留めた理由は、セレン化をさらに進行させて MoSe₂ 層がさらに厚くなれば R_s が更に上昇し、この系の発電特性として最も不足している F.F. の更なる低下を招くと予見されたことによる。前述のように、CIGSSe を超えてモリブデン基板をセレン化が発生する工程の制御は、CIGSSe 層の膜厚とも関連するため、膜厚制御技術等の関連要素技術確立後に取り組むべき課題であると考えられる。

EQE スペクトルは、350 nm から長波長側に向かって急激に立ち上がり、約 500 nm で最大に達した。550 nm から 1000 nm まで徐々に EQE は減少し、1100 nm 付近で急速に減少した。この太陽電池セルでは、薄い CdS バッファ層 (~70 nm) を使用しているため、CdS の光吸収による EQE の顕著な減少を示さなかった。550~1000 nm の範囲の波長で EQE が徐々に低下することは、この太陽電池セルを構成する CIGSSe 光吸収層においても、発生したフォトキャリアを十分には回収できていないこと、即ち、再結合によって未だ損失している可能性が高いことを示している。

2-2-4. まとめ

2-2 項では、熱分解スプレー法原料水溶液に Ga 源として Ga(NO₃)₃·nH₂O を添加した場合の挙動やセレン雰囲気焼成時の挙動、セレン雰囲気焼成条件の影響などを調べた。Ga の熱分解スプレー法原料水溶液への投入は、概ね量論的に In/Ga 比を制御できるこ

とが確認された。そのような原料が混合された水溶液を用いて熱分解スプレーを行った直後の膜では、微結晶の $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ (CIGS) が形成し、セレン雰囲気焼成の結果、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) のセレンスルフィド化が進行する。そのセレン化率は、 24 cm^3 の真空ホウケイ酸ガラスアンプル中に 5 mg のセレン粉末を共存させ、 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 、 10 分間焼成する標準条件（蒸発時のアンプル中濃度：約 2.6 mol m^{-3} ）では、およそ 70% であった。熱分解スプレー法原料水溶液に $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3/\text{nH}_2\text{O}$ を添加した場合、セレン雰囲気焼成後に溶液組成中の In/Ga 比に応じた CIGSSe が形成されることが確認された。真空ホウケイ酸ガラスアンプル中に投入するセレン粉末量を 20 mg まで増量（蒸発時のアンプル中濃度：約 11 mol m^{-3} ）すると、セレン化率は、 80% 程度まで向上すると共に、太陽電池特性が大幅に改善した。なお、Mo 付ガラス基板上の CIGS 層はその厚みにも依存するが 1 mg 程度であり、ホウケイ酸ガラスアンプル中に投入されたセレン量は、標準条件の 5 mg ですでに CIGS 層の量に対しては過剰であり、セレンの雰囲気濃度によって、セレン化が進行したことを示唆する結果である。太陽電池特性は、Se のアンプル中への投入量を 5 mg で作製したデバイスでは短絡電流密度 (J_{sc}) = 17 mA cm^{-2} 、開放電圧 (V_{oc}) = 0.50 V 、曲線因子 (F.F.) = 0.53 でエネルギー変換効率が 4.4% であったのに対し、Se のアンプル中への投入量を 20 mg で作製したデバイスは J_{sc} = 32 mA cm^{-2} 、 V_{oc} = 0.49 V 、F.F. = 0.53 でエネルギー変換効率が 7.8% となった。このように真空アンプル中への Se の投入量を増量することによって焼成時の Se 雰囲気濃度を向上させて CIGSSe を作製することによって、短絡電流密度の値が大幅に改善した。短絡電流密度の増大は、外部量子収率測定や電流電圧特性の温度依存性評価などの結果より、CIGSSe のセレン化率向上が、光吸収の長波長側吸収端にレッドシフトを齎し、より広範囲の波長の光を吸収したことと、CIGSSe 層内の励起電子の再結合を抑制したことなどに因ると推定された。

2-3. 溶融液体型フラックス(NaNO_3)の混合による CIGSSe 薄膜太陽電池の作製と評価

2-3-1. 緒言

2-2 項で示した通り、熱分解スプレー法によって CIGS を製膜し、続いてセレン雰囲気中で焼成することによって数%台後半のエネルギー変換効率を有する CIGSSe 太陽電池を形成できることは確認された。しかしながら、第 1 章に示した、太陽電池パネルの副資材コスト等を鑑みて目標とした 10% 台のエネルギー変換効率の実現には至っていない。溶液からのコーティング手法を用いて、高いエネルギー変換効率を得るためには、励起電子の再結合などの要因になりえる炭素系材料に代表される不要な不純物を発電素子中に含有させないようにする技術や光電変換に資する層の結晶成長を促進する技術が必要になるとされる。^{20-24,34,35} 本項では、まず、結晶成長技術に着眼して検討を行うことにした。CIGSSe 太陽電池の結晶成長には、フラックスとして Cu_xSe が頻繁に用いられ、性能向上を図れることが知られている。^{25,26,36,37} 熱分解スプレー法に続く、セレン化の本報の工程であれば、熱分解スプレー法の段階では Cu_xS を製膜すればよく、熱分解スプレー法で Cu_2S を ITO 基板上に製膜可能であることは報告されている。³⁸ しかしながら、 Cu_xSe をフラックスとして用いる方法では、CIGSSe の構成元素比に影響を与えるため、蒸着の三段階法で用いられているように、精緻に膜厚等を制御する必要がある。²⁶ 第 1 章で述べたように、熱分解スプレー法のスプレーを複数回に分けて重ね塗りを行う場合は、基板側の状態によってスプレー液の付着率が異なるため、ラボレベルの実験では複数回の製膜過程で精緻に膜厚を制御することは極めて困難である。そのため、 Cu_xSe を用いず、他のフラックスを評価することをターゲットとした。

アルカリ金属ハライドに代表される溶融塩型のフラックスを用いて、無機結晶の成長や無機物の固相合成に活用することは古くから知られ、CIS の結晶成長や CZTS の固相合成でも活用されている。³⁹⁻⁴³ 一方、一般的に半導体のキャリア移動度は不純物濃度高

くなると低下し性能が落ちるため、高純度化して使用される。そのような観点から、不純物として許容され得る化合物を用いて結晶成長に活用することが望ましいと考えられる。

CIGSSe 太陽電池では、光吸収層にナトリウムを添加することによって性能向上が実現されることが古くから知られ、ナトリウムは混合可能な不純物であることは明らかである。⁴⁴⁻⁴⁶ このナトリウム添加による性能向上は、ソーダライムガラスからのナトリウムの拡散によることに端を発するが、ナトリウムに代表されるアルカリ金属の添加を外部から行って変換効率を向上させた例も多く報告されている。⁴⁶⁻⁵⁰ そして、その性能向上効果の発現理由については、例えば、結晶粒サイズの増大、^{44,46-49} 材料の導電性の増大、^{45,46,49,51} ナトリウム成分の存在によって増加する酸素成分による欠陥の補償⁵² などである。しかしながら、ナトリウムドーピングのメカニズムについては未だ結論が得られていない。⁵³

一方、熱分解スプレー法の特徴として、2-2 項で示した通り、水溶性の化合物であれば、スプレー原料水溶液に容易に成分を混合できることが挙げられ、結晶粒の成長は太陽電池性能の向上に重要であると考えられる^{22,25,26} ことから、アルカリ金属塩をフラックスとして活用し本研究系の CIGSSe 太陽電池の性能向上を試みた。本実験系の熱分解スプレー法では、硝酸塩を原料として用いているが、塩化物が原料として用いられることも多い。^{1,2,5,7} そこで、アルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属塩化物の融点を調べ、表 2-3-1 に纏めた。また、熱分解スプレー法では、水の存在下金属塩の分解が進行するため、フラックスとして添加したアルカリ金属硝酸塩やアルカリ金属塩化物は分解し水酸化物となる可能性があるため、各アルカリ金属の水酸化物の融点も併せて表 2-3-1 に記載した。なお、共蒸着法などでは、アルカリ金属塩としてその蒸発性などの観点からフッ化物をアルカリ金属塩として用いるケースがある^{50,54} が、熱分解時にフッ化水素酸を生成する懸念があり、除害設備等の使用を極力避ける本研究の考え方にそぐわないため、

本研究においては検討候補とはしなかった。

表 2-3-1. 各種アルカリ金属塩の融点 [°C]

	Li	Na	K	Rb	Cs
硝酸塩	255	308	334	310	414
塩化物	605	801	770	718	645
水酸化物	462	318	360	301	342

本研究の熱分解スプレー法では、ホットプレートを用いて基板を 330～360 °C に加熱しているが、原料溶液が水溶液であり、水の蒸発潜熱によって熱を奪われ、上記設定温度より基板温度は多少下がる傾向がある。このような温度域で、原料塩も水酸化物も融解するアルカリ金属塩として、硝酸ナトリウムと硝酸ルビジウムが選択できることが分かる。また、硝酸カリウムも、熱分解スプレー法の条件調整を行えば、候補材料になり得ることが分かる。CIGSSe 系太陽電池では、前述の通りナトリウムドープの研究例が多く、融点の観点からも硝酸ナトリウムは有力候補であることから、本研究では硝酸ナトリウムを選択し、熱分解スプレー法の原料溶液に積極的に添加した場合の効果を評価した。その結果、硝酸ナトリウムのスプレー前駆体水溶液への添加は、CIGSSe の結晶性の改善効果をもたらし、得られた太陽電池セルのエネルギー変換効率は 10.7%(反射防止層なしで 8.8%)に達することを見出し、水溶液法である熱分解スプレー法が、実用的レベルの太陽電池の製法として期待できることが分かった。

2-3-2. 実験方法

実験方法は、2-2-2 項に準ずるが、In/(In+Ga)は 0.7 に固定し、NaNO₃ (株式会社高純度化学研究所製) は、In+Ga の量に対して外割で添加した。スプレー工程時の Mo 層付きガラス基板を加熱するホットプレート温度は 360 °C とし、セレン雰囲気焼成時の

ホウケイ酸ガラスアンプル中に投入するセレン粉末(和光純薬工業株式会社製)量は 5 mg の標準条件で行った。

CIGSSe 膜の光電気化学(PEC)測定は、通常の 3 電極セルを使用して 0.2 M の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 電解液中で実施した。^{9,55} 対極および参照電極としてそれぞれ Pt ワイヤおよび Ag/AgCl 電極を使用し、北斗電工株式会社製 HB-151 型ポテンシャルーガルバノスタットを用いて光電流密度ー電圧(J - V)応答を得た。薄膜太陽電池特性評価時の透明導電膜は Al:ZnO とし、Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構造で評価した。また、反射防止層形成の効果の検証は、MgF をマグネトロンスパッタリング法で形成し、MgF/Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構造で評価した。

CIGSSe 中のナトリウムの原子濃度は、ULVAC-PHI 株式会社製 ADEPT-1010 四重動的二次イオン質量分析(SIMS)を使用することによって測定した。走査拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)モジュールを備えた Bluker AXS NanoScope IV Dimension 3100 走査プローブ顕微鏡システムによってデバイスの抵抗率プロファイルを得た。

2-3-3. 結果と考察

2-3-3-1. NaNO_3 添加濃度水準の決定

初めに NaNO_3 添加のフラックスとしての効果の検証を行うため、スプレー原料溶液中に添加する NaNO_3 濃度を振って、そのセレン雰囲気焼成後の膜の結晶成長に与える影響を (1 1 2)面の半値幅を活用して検証した。図 2-3-1 にスプレー原料溶液中の NaNO_3 濃度を変えて製膜し、セレン雰囲気焼成して作製した膜の X線回折の $2\theta \approx 27^\circ$ の (1 1 2)面のピーク(詳細 2-3-3-2 項参照)の半値幅の変化を示す。図 2-3-1 より、スプレー溶液中に混合する NaNO_3 濃度が 25~30 mol % (対 In+Ga)付近で、セレン化後に得られた CIGSSe 膜の結晶性が向上することが分かった。なお、実験項で示したように、 NaNO_3 の添加濃度は、硝酸インジウムと硝酸ガリウムの総量に対する外割の濃度であ

り、以降、上述のように（対 In+Ga）と表記する。

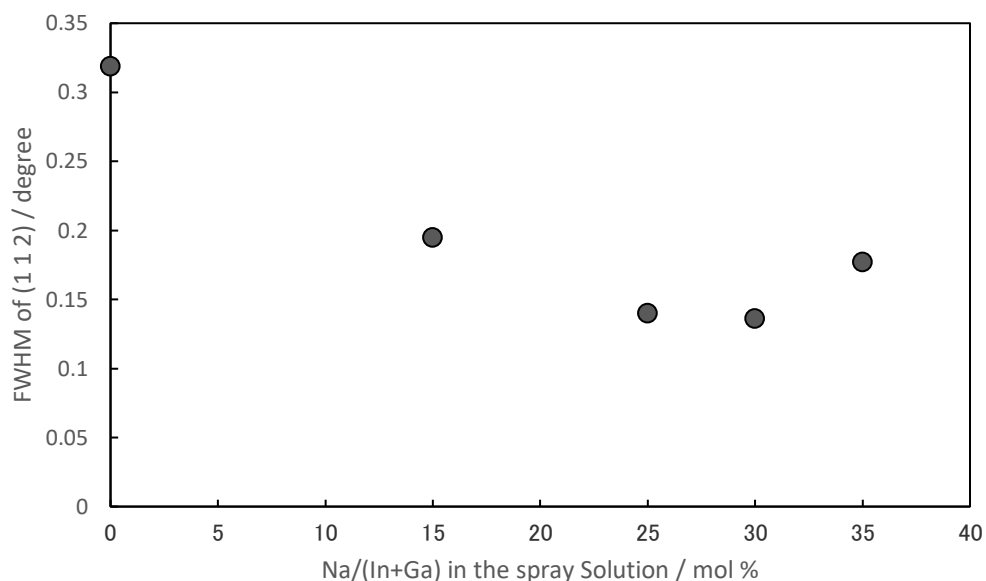


図 2-3-1. スプレー原料溶液中のナトリウム混合濃度による CIGSSe 膜の (1 1 2)面の半値幅の変化

このようにして得られた CIGSSe 光吸収層を有する薄膜太陽電池を作製し、特性評価を行った。発電特性と(1 1 2)面のピークの半値幅の関係を図 2-3-2 に、曲線因子 0.5 以上が得られている結果を代表値として抽出して示す。この結果より、スプレー原料水溶液への NaNO_3 の添加によってもたらされた、(1 1 2)面の半値幅を指標とする CIGSSe 層の結晶性の向上により、多くの条件で短絡電流密度(J_{sc})が向上する (図 2-3-2(a)) と共に、開放電圧(V_{oc})が徐々に向上し (図 2-3-2(b))、その結果、高い変換効率 (図 2-3-2(d)) が得られる傾向があることが示唆された。

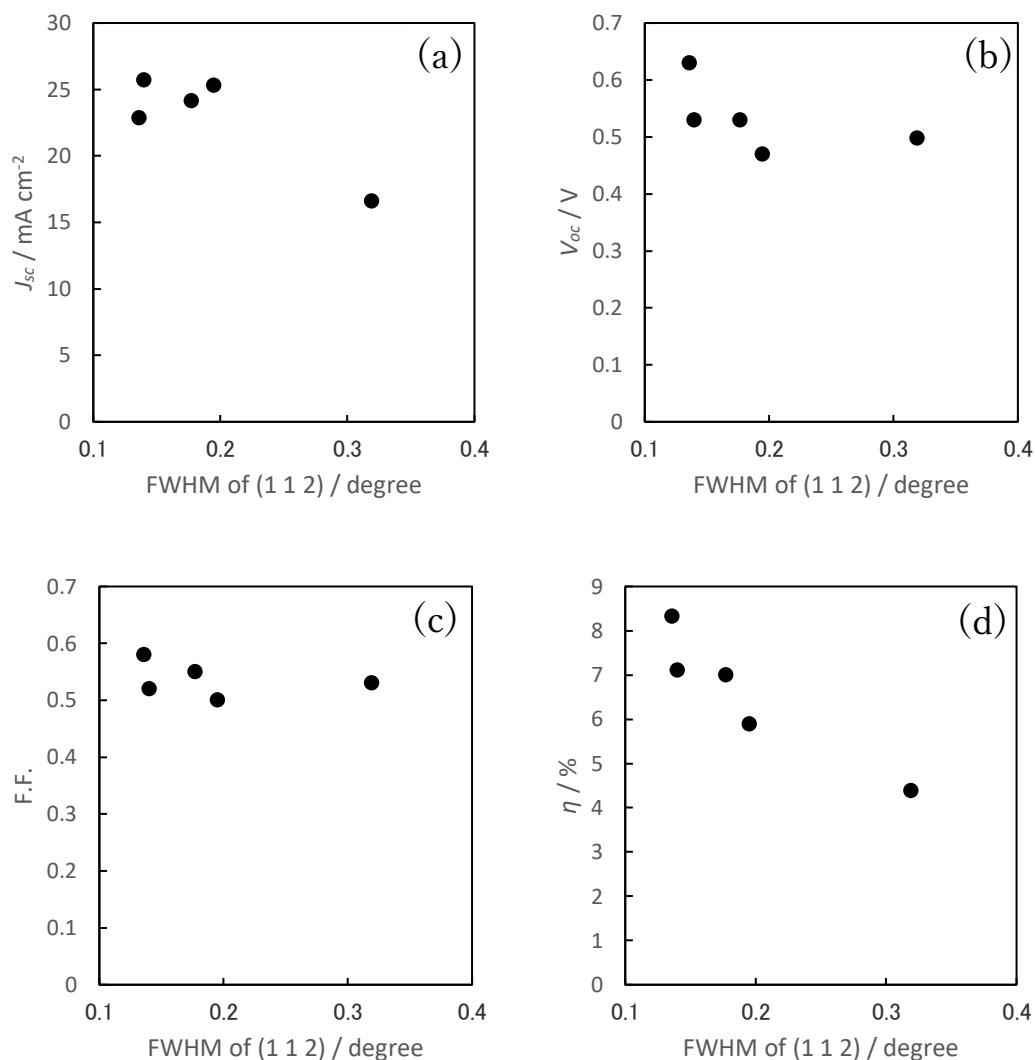


図 2-3-2. スプレー原料溶液中のナトリウム混合濃度の変更によって改善された CIGSSe 光吸収層の (1 1 2)面の半値幅の変化とそれを用いた太陽電池の発電特性の関係

なお、ここで曲線因子(F.F.)が同程度のサンプルの発電特性結果を代表値として選択して比較したのは、2-2 項で述べたように、熱分解スプレー法で製膜した後セレン雰囲気焼成し、次いで化学浴堆積法で CdS を設置する本実験系においては、CIGSSe 層の膜の均一性などの要因によって、CdS が CIGSSe 層に侵入するケースが多くあり、太陽

光発電の等価回路図のダイオード (CdS/CIGSSe) に並列する抵抗成分 (R_{sh}) を低下させ、結果として曲線因子の値が下がり、CIGSSe 層の性能評価が困難になるケースが散見されるためである。図 2-3-2 で示した CIGSSe 層の結晶性の改善による短絡電流密度の改善は、光励起されたキャリアが結晶中を通過する際の損出が結晶性の向上によって削減されたことを示唆し、また、開放電圧の向上は、結晶粒の乱れや粒界によるキャリアの再結合の抑制効果を示唆するデータである。

これら結果をうけ、スプレー水溶液中の NaNO_3 濃度が 30 mol % (対 In+Ga) の条件を選択し、それによって得られた CIGSSe 層、それを用いた薄膜太陽電池について、その性能向上のメカニズム等を調べるべく、詳細な検討を行った。

2-3-3-2. NaNO_3 添加濃度 30 mol % (対 In+Ga) で作製した CIGS 前駆体膜及び CIGSSe 光吸収層膜の構造解析

図 2-3-3 に、スプレー直後(a)とセレン雰囲気焼成後(b)の XRD パターンを、それぞれ、 NaNO_3 添加の有無無しで示す。以降、 NaNO_3 添加有りとは、 NaNO_3 添加濃度 30 mol % (対 In+Ga) のことを意味する。まず、スプレー直後の膜であるが、 NaNO_3 の添加の有無にかかわらず 28.2° 付近、 46.7° 、および 56.1° の 2θ における弱い回折ピークが観察された。この結果は、2-2 項で示した通り、カルコパイライト構造を有する CuInS_2 (CIS) の (112)、(220)/(204)、および (312/116) 反射では、それぞれ 27.8° 、 46.2° 、および 55.1° の 2θ を与え (JCPDS 27-0159)、それらが高 2θ 角領域に向かって僅かにシフトしており、CIS 結晶格子中に Ga 成分が取り込まれて混晶 Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) を形成していることを示している。従って、過剰量の NaNO_3 を混合することは、熱分解スプレーの段階で CIGS が形成されることの阻害になっていないことが確認された。スプレー溶液中に NaNO_3 を添加することによって得られる CIGS 前駆体膜の XRD パターンは、 NaNO_3 を添加しない場合と比較して僅かに強いピーク

強度を示す。この結果より、融点 308 °C の NaNO_3 、或いは、その熱分解で生成する可能性がある融点 318 °C の NaOH が、熱分解スプレー時の基板温度（ホットプレート設定温度 360 °C）によって熱分解で生成した CIGS の結晶性を向上させることに寄与した可能性が示唆される。しかしながら、この程度のピーク強度の太陽電池の光電変換性能が高くなることは期待し難い。560 °C で 10 分間セレン雰囲気焼成を行うと、図 2-3-3(b) に示すように、 NaNO_3 の添加の有無にかかわらず、結晶成長がかなり進行したことが XRD パターンからわかる。この結果も 2-2 項に示した通りである。 NaNO_3 を 30 mol % (対 In+Ga) 添加して得られた CIGSSe 膜 (CIGSSe(SNt) と表記) は、 NaNO_3 を添加しないで得られた CIGSSe 膜 (CIGSSe(non) と表記) の XRD パターンのピーク強度を比較すると、 NaNO_3 を添加して得られた CIGSSe 膜は、相対的にピーク強度が高く、結晶化が進行していることが示された。なお、Mo 基板の部分的セレン化による MoSe_2 に帰属されるピークの強度は、CIGSSe(SNt) では、CIGSSe(non) サンプルより弱かった。すなわち CIGSSe(SNt) サンプルでは、 MoSe_2 層が薄く形成されていることを示している。この結果は、ダイオードに直列する抵抗成分 (R_s) になる MoSe_2 層が少なく、発電特性の向上に資することを意味する。

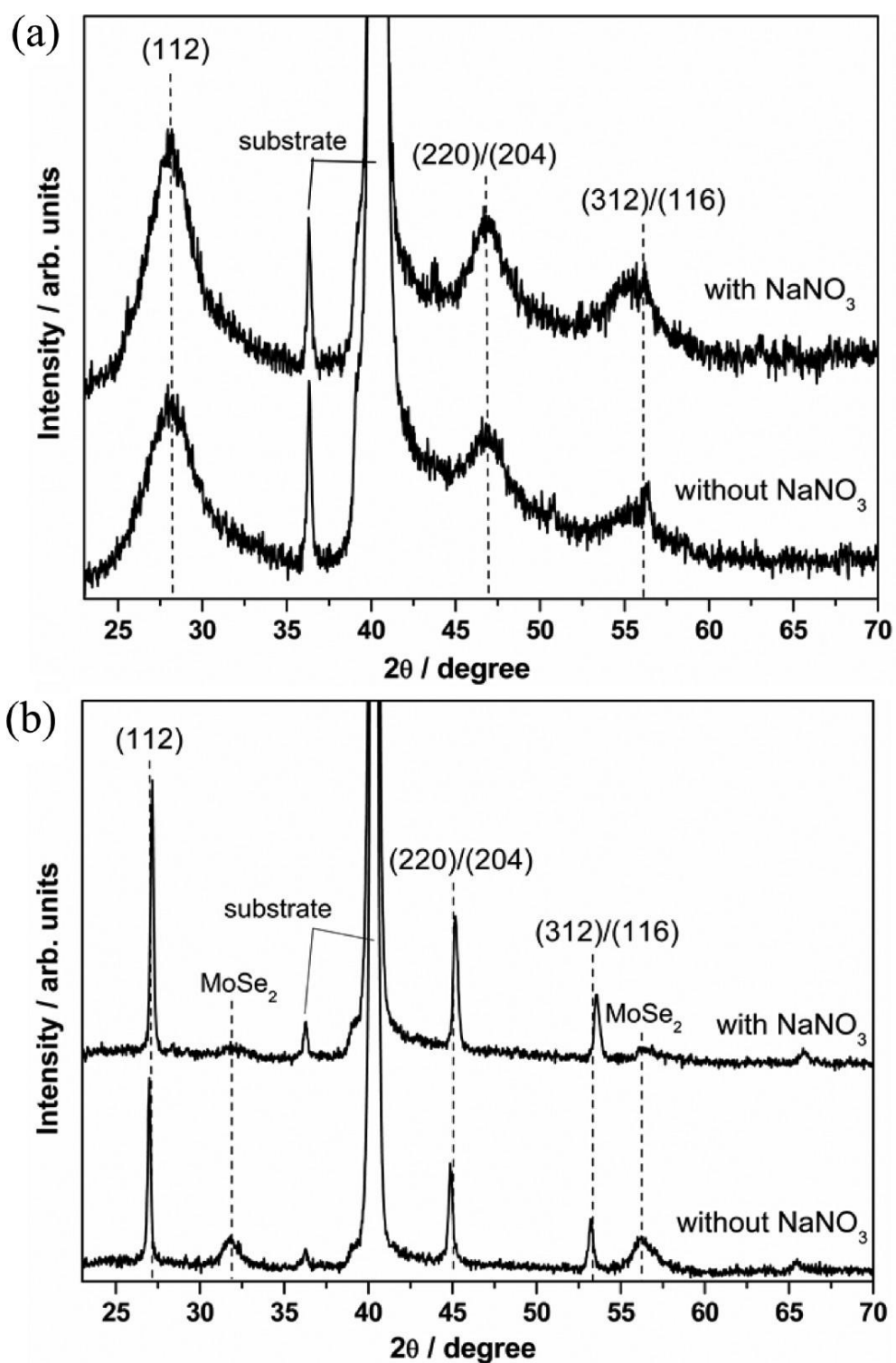


図 2-3-3. 熱分解スプレー直後(a)とセレン雰囲気焼成後(b)の XRD パターン

次に、スプレー直後の CIGS 前駆体膜とセレン雰囲気焼成後の CIGSSe 光吸収層膜の、表面および断面の形態観察結果を、それぞれ熱分解スプレー時の NaNO_3 の混合の有無で比較した。

図 2-3-4 に CIGS 前駆体膜の SEM 像を示す。図 2-3-4 の a と c、b と d の比較（倍率が異なることに注意）より、熱分解スプレー直後の CIGS 前駆体膜の段階で膜の形態に NaNO_3 混合の有無で差異が生じていることが分かる。即ち、 NaNO_3 を混合した前駆体溶液を用いて熱分解スプレーした膜(図 2-3-4d)では、ボイドのない部分において CIGS 前駆体膜が連続性のある膜になっている。2-2 項に示した通り、本実験系の熱分解スプレー法の過程においては、銅やインジウムなどの原料金属イオンのチオウレア錯体の分解、 Cu(In,Ga)S_2 の生成と、前駆体水溶液を安定化させるために添加している過剰なチオウレアの分解などが起こる。チオウレアの分解時は、二硫化炭素、シアナミド、アンモニアのガス状化合物が生成する。^{11,19} このように、熱分解スプレー法で CIGS を形成する過程においては、多くのガス状物質が、基板に液滴が着弾して加熱された際に発生する。従って、CIGS 層は、これらのガス成分が揮散しながら形成されるので、それらの通過するための隙間が必要になる。 NaNO_3 添加系では、熱分解スプレー直後に僅かながら CIGS の結晶成長が促進される傾向があり、後述のようにスプレー時の付着率向上傾向もみられる。これらの現象は、 NaNO_3 の添加が、熱分解スプレーの段階での膜形成に寄与している可能性を示唆する。このような膜形成と前述のようなガス状物質を膜外に排出は並行して進行する。このような過程が、 NaNO_3 を混合した前駆体溶液を用いて熱分解スプレーした膜(図 2-3-4c,d)で、連続性のある膜中のボイドが多く観察されることに繋がっていると推察される。

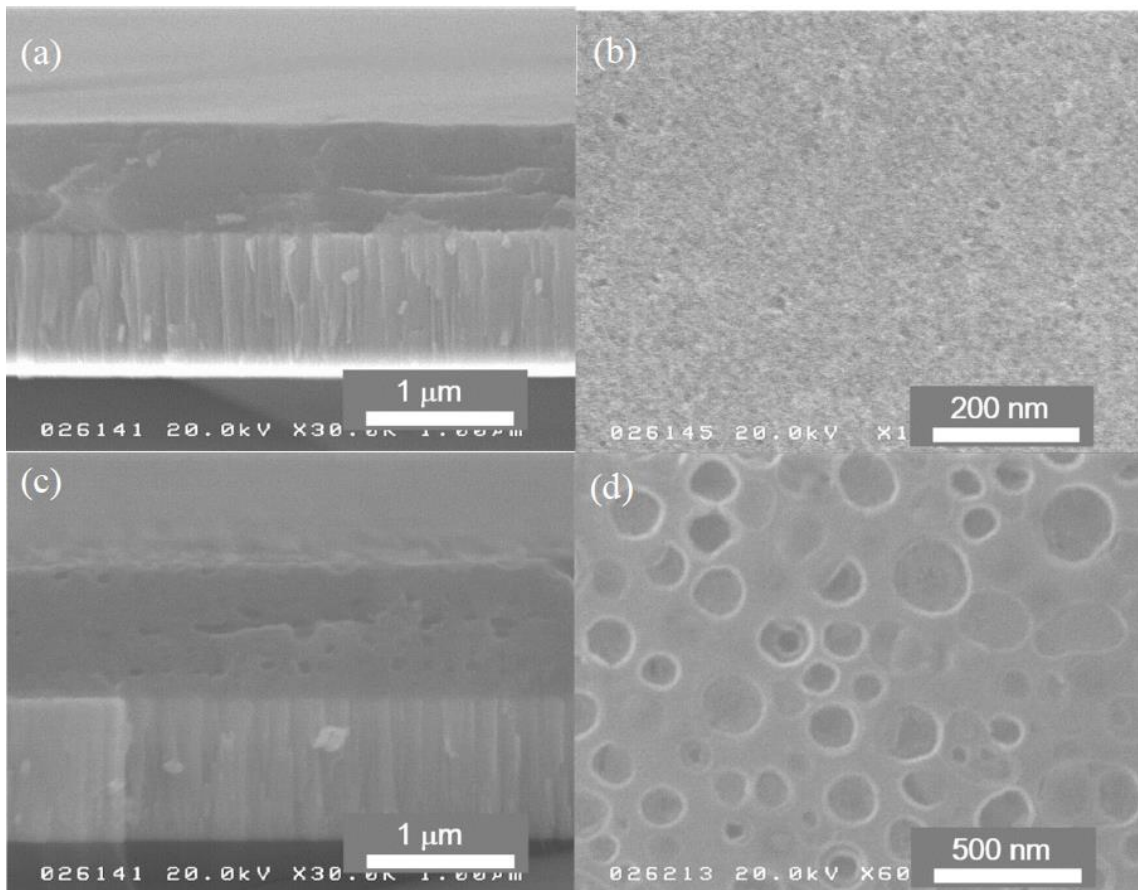


図 2-3-4. 熱分解スプレー直後の膜の表面(b,d)、断面(a,c)の SEM 像

NaNO₃ を添加せず製膜(a,b)、NaNO₃ を添加して製膜(c,d)

また、NaNO₃ を添加して得られた熱分解スプレー直後の膜(図 2-3-4c)は、NaNO₃ を添加しないで得られたもの(図 2-3-4a)よりも多少厚い膜が形成されている。この点は、NaNO₃ の添加によって、熱分解スプレーの付着率が多少改善されている可能性を示唆する。熱分解スプレーの付着率の改善は、工業的には原料の収率の改善に繋がるという価値がある。また、同一条件で製膜とセレン雰囲気焼成を行った場合には、基板側電極であるモリブデンのセレン化による高抵抗層の形成の抑制に繋がり、ラボレベルの実験においては、太陽電池セルの高性能化にも寄与する価値がある。なお、CIGSSe 層のセレン化については、図 2-3-7 に示した太陽電池セル化後に測定した断面 STEM-EDX 像

から見ても、概ね均一に進行し、 NaNO_3 添加で作製した太陽電池セルではモリブデンのセレン化は数十ナノメートルレベルに留まっている。

次に、 NaNO_3 添加の有無によって製膜した前駆体膜をセレン雰囲気焼成して作製した光吸収層膜の SEM による形態観察結果を図 2-3-5 に示した。図 2-3-5 a に示すように、 $\text{CIGSSe}(\text{non})$ 膜はポイドが観察されず、表面全体を覆う粒状粒子から構成されていた。また断面 SEM 像(図 2-3-5 b)から、膜中の粒子のサイズは、約 200~400 nm であると推定された。一方、 $\text{CIGSSe}(\text{Snt})$ 膜は、明確に異なる粒子の連結構造を示した。図 2-3-5c に示すように、粒子は相互に連結して緻密な膜構造を形成していた。そのような粒子が連結した構造は、その断面(図 2-3-5d)においても明らかであった。このような結果より、原料水溶液中に NaNO_3 を添加して熱分解スプレー法を行った場合、セレン雰囲気焼成時において、 CIGSSe 粒子が粒成長し、粒子間の相互拡散が進行した焼結体となっていることが強く示唆された。一方、粒子のサイズは $\text{CIGSSe}(\text{Snt})$ と $\text{CIGSSe}(\text{non})$ に大きな差異は認められず、原料水溶液中への NaNO_3 の添加は、 CIGSSe の結晶粒の増大への寄与は無かったと考えられる。また、 NaNO_3 添加系の熱分解スプレー直後の膜で観測されたポイドは、セレン雰囲気焼成後の表面では観測されるが、断面では多くは観測されなかった。この結果は、熱分解で形成した CIGS の硫黄がセレンに置き換わる際に結晶格子サイズが増大することによって、より緻密化が進行している可能性を示唆すると考えられる。なお、これらの膜の断面像から、 $\text{CIGSSe}(\text{Snt})$ が $\text{CIGSSe}(\text{non})$ よりも厚い層(~1 μm)を有することも分かった。

以上のように、 NaNO_3 を混合は熱分解スプレー直後において、CIGS 前駆体膜に形態的、結晶学的な変化を与え、セレン雰囲気焼成によって、より顕著に緻密で高結晶な膜を形成することに寄与していることが分かる。

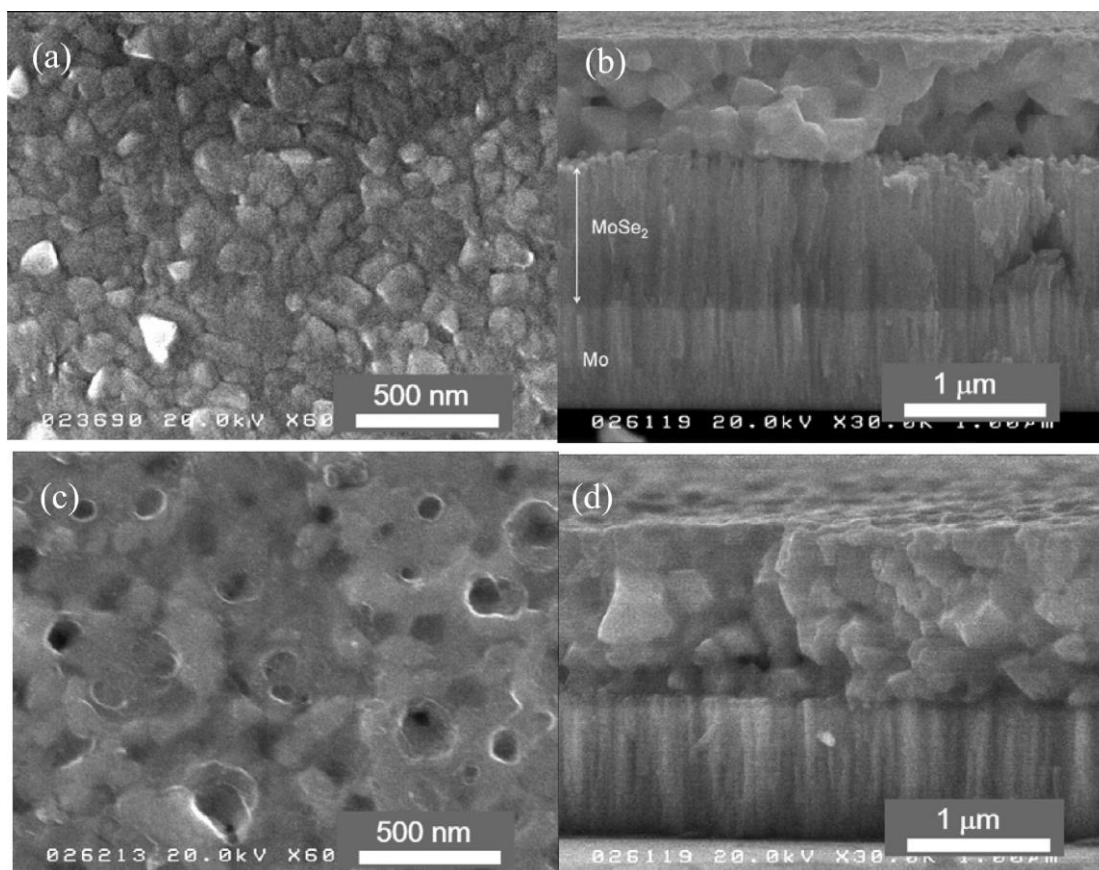


図 2-3-5. CIGSSe の表面(a,c)、断面(b,d)の SEM 像

NaNO₃ を添加せず製膜後に焼成(a,b)、NaNO₃ を添加して製膜後に焼成(c,d)

次に、このような変化をもたらしたメカニズムについて考察する。本系では、NaNO₃ の添加量を、図 2-3-1 及び図 2-3-2 に示した手法を用い、XRD チャートにおける (1 1 2)面由来のピークの半値幅と実際に NaNO₃ を添加して熱分解スプレー法を行い、セレン雰囲気焼成後の CIGSSe 太陽電池を作製して得られた太陽電池特性の結果を用いてサーベイして決定しているが、熱分解スプレーの前駆体水溶液に投入した NaNO₃ の割合は、Na/(In+Ga)=0.3 という高い濃度である。まず、この濃度を通常行われるドーピングレベルと比較する。

典型的な CIGSe 膜中のナトリウムの濃度として報告されている Na ドープの濃度は、 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ のオーダーである。⁵² 報告されている CIGSe 結晶の格子定数⁵⁶ か

ら、単結晶と仮定して求められる In+Ga の濃度は、 1.2×10^{22} atoms cm^{-3} 程度であり、典型的な Na ドープ濃度は 0.1%~1% のオーダーであることが分かる。本実験系で作製した太陽電池セルのソーダ石灰ガラスからの拡散によって供給されるナトリウムは、CIGSSe(non)膜の SIMS 分析結果(図 2-3-6a)から 2×10^{20} atoms cm^{-3} であり、典型的な値として報告されているレベルである。このように、CIGSSe(non)膜では、セレン雰囲気焼成時に、ソーダ石灰ガラスから Mo 層を介して典型例なレベルのナトリウムが CIGSSe 層に供給されていることが分かる。一方、本実験系で NaNO_3 の熱分解スプレー時に添加する濃度は、In+Ga に対して 30 mol % であり、上記の典型的な Na ドープ濃度と比較すると極めて高い。そして、セレン雰囲気焼成後に得られた、CIGSSe(SNt)膜で中のナトリウム濃度は、 $1 \sim 1.5 \times 10^{21}$ atoms cm^{-3} であり、CIGSSe のおよそ 10% の原子濃度のレベルとなる。この値は、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.9$ の銅プアの製膜条件の銅欠陥を埋める水準である。なお、図 2-3-6 の(a),(b)は、膜厚の異なる CIGSSe(non)と CIGSSe(SNt)の Na の濃度プロファイルを比較するため、SIMS 分析における Sputtering time のレンジを2つのグラフで変えて記載していることに留意されたい。このような過剰なナトリウムの混合は、性能低下の要因とされてきたが、⁵⁷後述のように性能向上に寄与している。

この NaNO_3 の添加が、前述の通り、熱分解スプレー直後、セレン雰囲気焼成後の形態的、結晶学的な変化をもたらしている。スプレー堆積中に他の金属成分のほとんどが分解して CIGS 系化合物を形成することが確認されているため、 NaNO_3 も分解される可能性がある。その場合は、スプレー溶液の水溶媒が水蒸気となって多量に存在するため、 NaNO_3 は水蒸気との反応により水酸化ナトリウム(NaOH)を形成すると推察される。前述のように NaNO_3 の融点は 308°C であり、 NaOH の融点は 318°C であり、熱分解スプレー時にこのいずれかの成分が、熔融液体型フラックスとして機能し、このような結晶学的変化をもたらしたと考えられる。

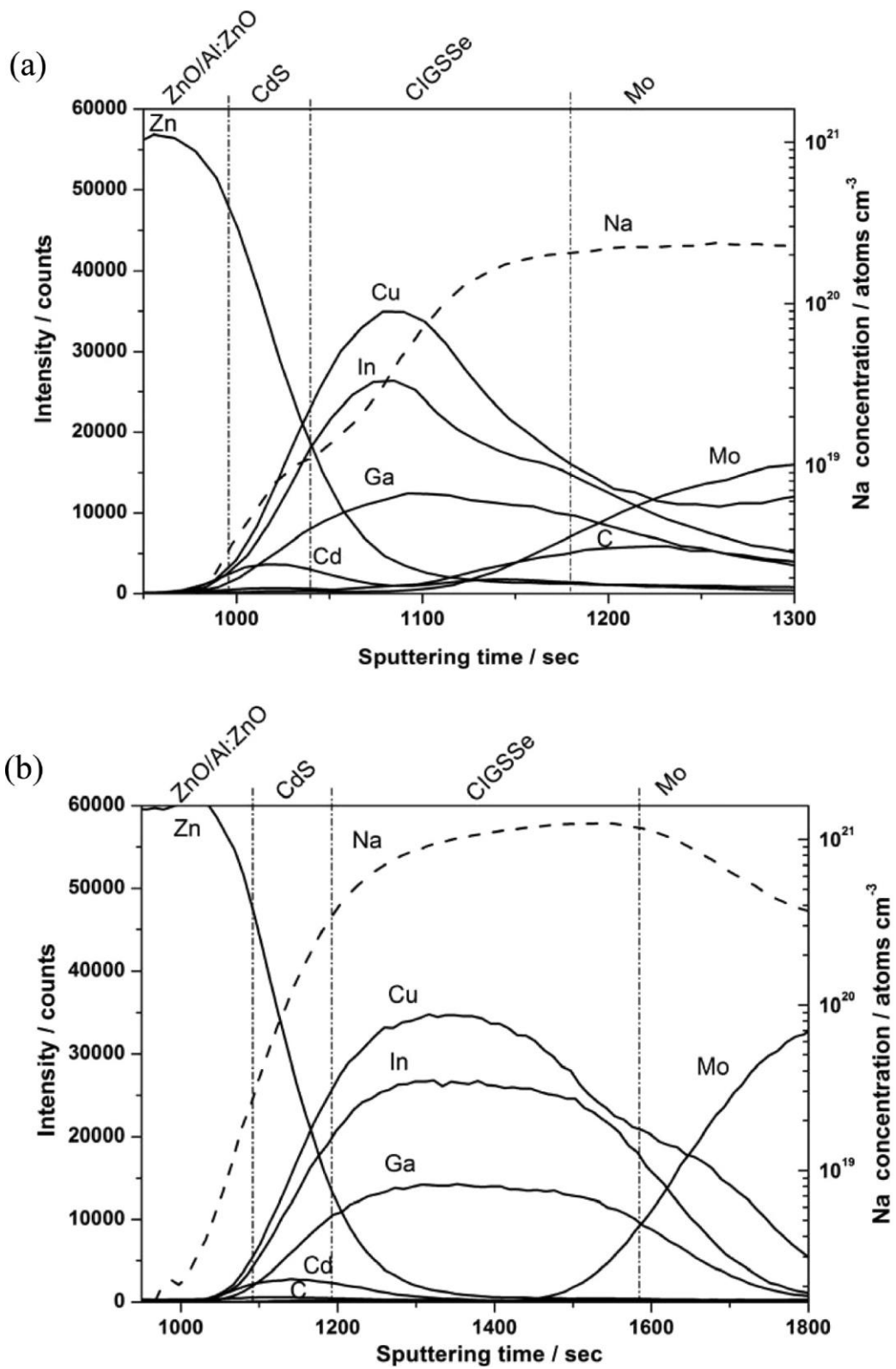


図 2-3-6. CIGSSe 太陽電池セルの SIMS プロファイル

NaNO₃ を添加せず製膜後に焼成(a)、NaNO₃ を添加して製膜後に焼成(b)

更に、セレン雰囲気焼成後の CIGSSe(SNt)膜の相互に連結して緻密な構造になったり(図 2-3-4 c)や XRD ピーク強度が増したりしている(図 2-3-3 b)ので、セレン雰囲気焼成時に、液相の NaNO_3 又は NaNO_3 添加によって形成された液相の NaOH が依然膜内に存在し、これらの化合物がセレン雰囲気焼成時にも熔融液体型フラックスとして機能したことを強く示唆する結果である。

前述のように、CIGSSe 太陽電池の結晶成長には、フラックスとして Cu_xSe が頻繁に用いられ、性能向上を図れることが知られている。^{25,26,36,37} しかしながら、今回の系では、銅プアな条件下で結晶成長を行っており、前述のようにセレン化後の CIGSSe 層においても銅プアな状態が維持されているため Cu_xSe が結晶成長に寄与したとは考えられない。更に、 NaNO_3 の添加の有無で結晶性に顕著な差があるため、 Cu_xSe が液体フラックスとして作用したのではなく、上記の如く NaNO_3 又は NaNO_3 添加によって形成された NaOH が熔融液体型フラックスとして作用したと考えるのが妥当である。

また、前述のようにセレン雰囲気焼成の段階では、 NaNO_3 又は NaOH のフラックス成分が残存していると考えられ、これらのナトリウム成分は、セレン化時にセレン化ナトリウム(Na_2Se_x)になる可能性がある。 Na_2Se_x をセレン源として用いた場合に、CIGSSe の粒子成長が促されるとの報告もあり、^{58,59} NaNO_3 添加によって、CIGSSe(SNt)膜が相互に連結して緻密な構造になった(図 2-3-5c 参照)のは、ナトリウム化合物が Na_2Se_x を経由して達成された可能性はある。

なお、後述の光電変換性能による比較による傍証ではあるが、 NaNO_3 に変えて、融点 802°C の NaCl を同濃度で添加した系では、CIGSSe の性能向上は認められていない。熱分解スプレー法による CIGS の形成においては、2-2 項に示した通り、CIGS を構成する金属成分は金属イオンの状態でチオウレアと錯体を形成して膜中に供給される。ナトリウムがそのようなルートを辿ると仮定すると、熱分解スプレー法の前駆体溶液は水溶液であるために金属塩はイオン乖離しているため、高融点の塩化ナトリウムを添加し

でも硝酸ナトリウムと同様の結果が得られると考えるのが妥当である。従って、塩化ナトリウムの添加では性能向上に寄与しないという結果は NaNO_3 が直接的或いは NaOH に変化して間接的に、ナトリウム化合物として熔融液体型フラックスとして機能した可能性を強く示唆していると考えられる。

いずれにせよ、 $\text{Na}/(\text{In}+\text{Ga})=0.3$ というスプレー溶液中に非常に高い濃度で NaNO_3 を添加したことによって、熔融液体型フラックスがスプレー直後の CIGS 膜やセレン雰囲気焼成後の CIGSSe 膜に対して機能し、XRD ピーク強度を増大させ、CIGS 粒子を増大し、CIGSSe 粒子間の相互拡散によって焼結が進行し、膜の緻密化を実現したと考えられる。

SIMS 測定結果の注目すべきもう 1 つの点は、CIGSSe(non)では、CIGSSe 膜と Mo 電極の間の界面にかなり多くの炭素が存在していることである。これは、スプレー堆積中に有機化合物の分解が不完全であったこと、更に、高温のセレン化工程でも分解せずに残存したことを示している。この結果は、チオウレアの分解生成物であるシアナミドの重合体が膜中に分解せずに残存するという既報^{11,16}の結果と一致する。また、Mo と CIGSSe 層の界面付近に多く有機残渣が存在することは、熱分解スプレー法の製膜時の初期に有機物が CIGS 層中に存在していたことを示し、図 2-3-4、図 2-3-5 のところで論じたボイド等の形成は、チオウレアやチオウレア分解物、並びにそれらを原料とする生成物などの物質の分解時に発生したとする考察の 1 つの傍証でもある。

一方、CIGSSe(SNt)膜では炭素の量は僅かであった。これは、 NaNO_3 の添加が、最終 CIGSSe 膜中の炭素不純物の低減にも寄与した可能性はある。しかし、 NaNO_3 の添加による直接的な影響の他に、メカニズムは特定できていないが、スプレー熱分解時の水滴が基板に着弾した際の基板温度の瞬時の変化などのプロセス因が影響している可能性もある。このような炭素残渣の除外は、コーティング系の太陽電池開発で重視すべき課題であり、²⁰⁻²⁴ 当該サンプルで発生した現象は 2-4 項で示す硫黄源の見直しなどと

共に、詰めていく必要がある課題である。

また、ナトリウムの分布については、CIGSSe(non)由来のサンプルでは、厚さ方向にナトリウム含有量の明らかな勾配が観測され、セレン化プロセス中にナトリウムが基板のソーダライムガラスから拡散したことを示唆しているが、一方、CIGSSe(SNt)由来のサンプルでは、多量のナトリウムが、CIGSSe 層内の厚さ方向に概ね均一に分布していた。このような、ナトリウムの分布は、CIGSSe(SNt)膜を用いて作製した太陽電池セルの断面 STEM-EDX の結果(図 2-3-7)を見てもナトリウムの極端な偏析はなく、CIGSSe 層に均一に存在することから確認できる。

この CIGSSe(SNt)サンプルで特筆すべきもう 1 つの点は、モリブデン基板のセレン化が進行していないことである。図 2-3-5 に示したように、CIGSSe(SNt)では、膜厚が $1 \mu\text{m}$ 程度と厚いことが効いている可能性がある。現に、2-2 項で示したように熱分解スプレー後にセレン雰囲気焼成した膜厚 $0.5\sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度のサンプルでは、モリブデンが厚くセレン化されている。このようにモリブデンのセレン化が抑制されたことが、低い直列抵抗を実現(図 2-3-8 参照)する 1 つの要因になっている可能性がある。一方、拡がり抵抗測定の結果(図 2-2-9 参照)では、膜厚の薄い CIGSSe(non)のサンプルでも CIGSSe 層とモリブデン層の間にモリブデンのセレン化に起因すると考えられる高い抵抗の層は観察されず、セレン雰囲気焼成の制御は、太陽電池セル性能にも影響する重要な検討課題である。

なお、図 2-3-7 中の Al:ZnO 層に $\text{NaK}\alpha$ 像が観測されているように示されているが、これは、Zn の L 線の影響である。

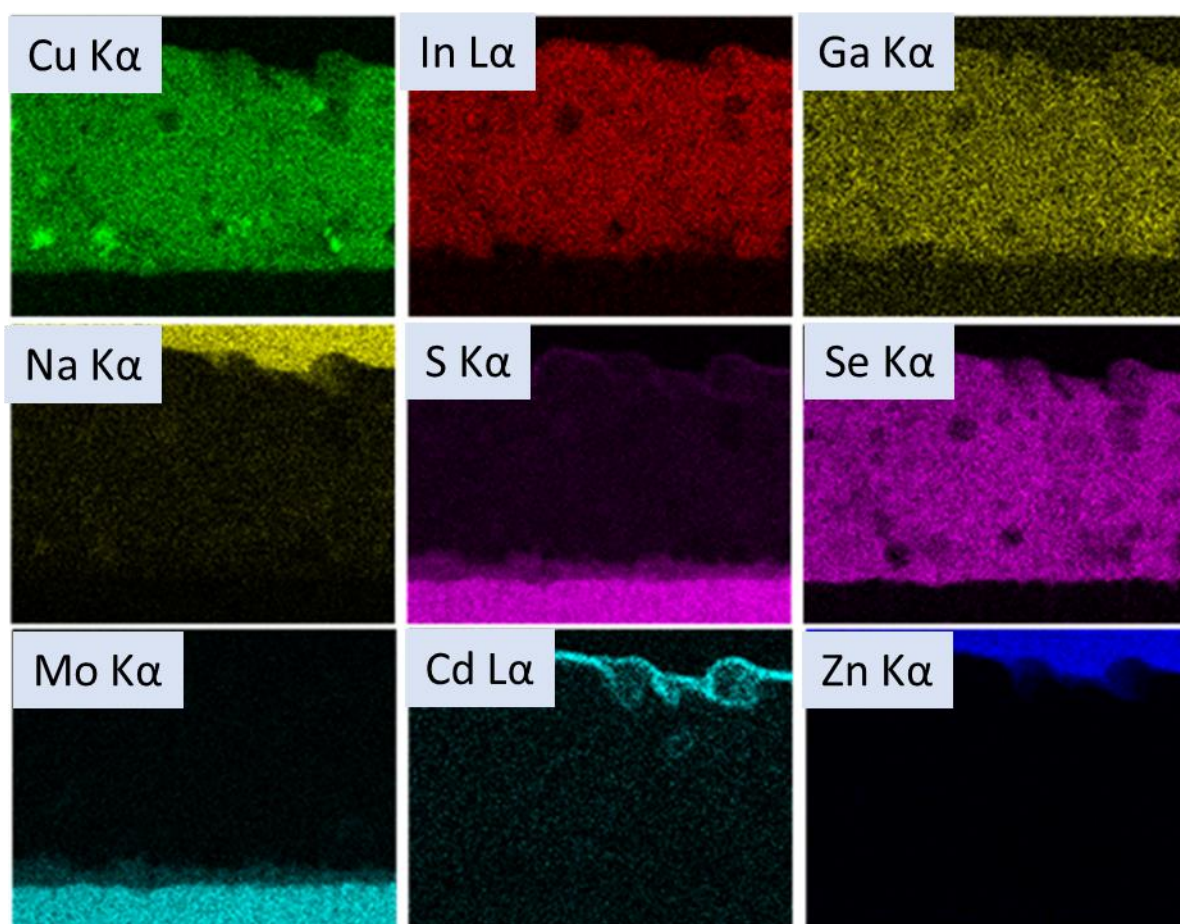
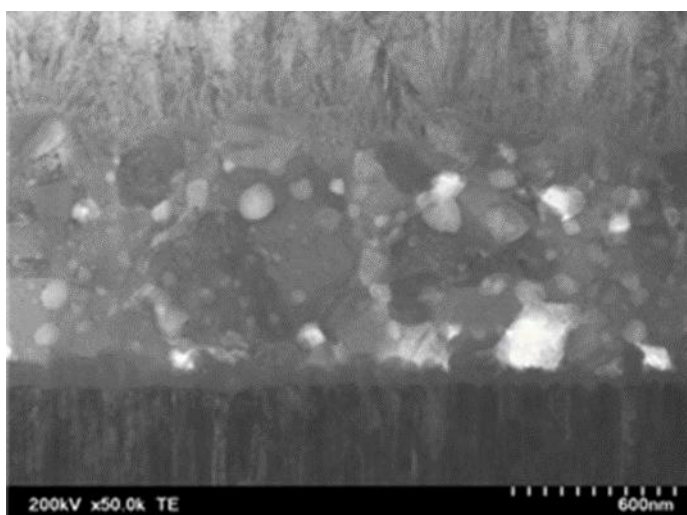


図 2-3-7. NaNO_3 を混合して作製した CIGSSe 太陽電池セルの断面 STEM-EDX 像

2-3-3-3. CIGSSe 太陽電池の発電特性

CIGSSe 膜を Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG の構造を有する太陽電池セルとして評価した。図 2-3-8a は、CIGSSe(SNt)膜に基づく太陽電池セルの発電特性を示し、図 2-3-8b はその外部量子収率である。比較のため、図 2-3-8c 及び d に CIGSSe(non)膜に基づくセルの発電特性と外部量子収率を示した。図 2-3-8 a に示したように、CIGSSe(SNt)膜に基づく太陽電池セルではエネルギー変換効率 8.8%、短絡電流密度 (J_{sc})=23 mA cm⁻²、開放電圧 (V_{oc})=0.63 V、および曲線因子 (F.F.)=0.61 であった。これらの値は、 J_{sc} =17 mA cm⁻²、 V_{oc} =0.50 V、F.F.=0.53 でエネルギー変換効率が 4.4% の CIGSSe(non)膜に基づく太陽電池セルと比較して、大幅に向上している。

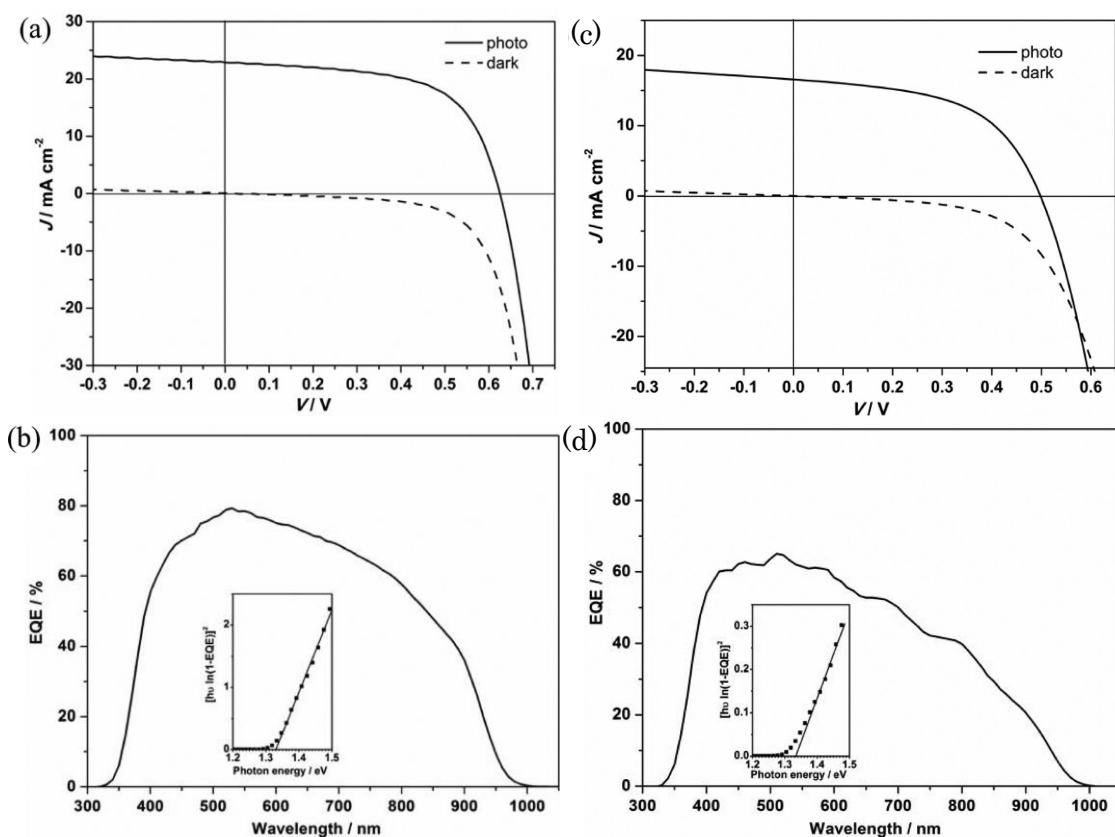


図 2-3-8. Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG の構造を有する太陽電池セルの J - V カーブ((a),(c))と外部量子収率((b),(d))、(a),(b)CIGSSe(SNt)、(c),(d) CIGSSe(non)

表 2-3-2. Al:ZnO/ZnO/ CdS/CIGSSe/Mo/SLG の構造を有する太陽電池セルの諸特性

	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	F.F.	$\eta/\%$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{sh}/\Omega \text{ cm}^2$	交差挙動
CIGSSe(SNt)	23	0.6	0.61	8.8	3.0	199	無
CIGSSe(non)	17	0.5	0.53	4.4	5.7	196	有

CIGSSe (SNt) に基づく太陽電池セルでは、短絡電流密度が大幅に改善されている。この現象の要因の 1 つは、図 2-3-5 に示したように、CIGSSe (SNt) は、CIGSSe(non) に比べて厚い CIGSSe 層が得られていることである。外部量子効率(EQE)の測定結果(図 2-3-8(b),(d))を比較すると CIGSSe (SNt) では、長波長側の量子収率が、大幅に改善されている。この点、膜厚が厚く、かつ、光の入射方向から見て、深い位置から電子が取り出せていること、すなわち、CIGSSe 層内の再結合が少なく、膜厚を有効に活用できていることを示している。このような CIGSSe 層内の再結合性の改善は、p 型半導体内のマイナーキャリアである電子の拡散長が長く取れていることを示し、CIGSSe 層中のメジャーキャリアであるホール生成に寄与するアクセプタ濃度が下がっている可能性を示唆している。^{60,61} 一方、CIGSSe (SNt) に基づく太陽電池セルでは、短波長側の外部量子収率も改善されている。この点は、膜厚に依存せず、CdS/CIGSSe 界面の再結合の抑制などの因子が大きく寄与している現象である。また、開放電圧も CIGSSe (SNt) に基づく太陽電池セルでは大きく改善されている。開放電圧は、第一義的にはバンドギャップエネルギーの影響を受けるが、EQE の開始領域付近の $[h\nu\{\ln(1 - \text{EQE})\}]^2 - h\nu$ プロットの $h\nu$ 軸への外挿によって推定される 2 つの太陽電池セルのバンドギャップエネルギー^{2,29} は、共に 1.33 eV であり、差は認められない。この結果は、CIGSSe の組成、すなわち、In/Ga 比やセレン化率が、2 サンプルで同等であることを意味している。前述のように、開放電圧、曲線因子共に影響を与える並列抵抗 R_{sh} (図 2-S-2 参照) は同程度であり、CIGSSe (SNt) に基づく太陽電池セルで V_{oc} が高かったことには影響を与えていない。曲線因子が高くなったことには、直列抵抗 R_s 成分

が効いている。この結果は、CIGSSe (SNt) では、Mo 基板のセレン化が抑制されている (図 2-3-7 参照) ことと関連していると考えられる。CIGSSe (SNt) と CIGSSe(non) のそれぞれに基づく対応電池セルの J - V カーブから、それらの性能差に大きく影響しているもう 1 つの因子は、明状態と暗状態の J - V カーブの交差挙動の有無である。即ち、CIGSSe(non)の太陽電池セルでは、明状態と暗状態の J - V カーブが正バイアス下で交差しているが、CIGSSe (SNt) の太陽電池セルでは、その現象が認められない。 J - V カーブの交差挙動は、正バイアス下光電流が発生している状態で正側の電流が流れやすくなる現象であり、光起電流の CdS/CIGSSe 層界面や Mo/CIGSSe 界面、更には、CIGSSe 層内などの再結合性と関連する要素である。⁶²⁻⁶⁴ この交差挙動の改善は、CIGSSe (SNt) の太陽電池セルの開放電圧の向上に大きく寄与し、 $E_g - V_{oc} = 0.72$ まで改善されている。従って、CIGSSe (SNt) の太陽電池セルにおけるエネルギー変換効率の向上の一因は、 J - V カーブ上は交差挙動の消失という形で表れている励起電子の再結合性の低下であると考えられる。 J - V カーブの交差挙動は、図 2-2-12 に示したセレン焼成雰囲気条件を改善してエネルギー変換効率が向上したサンプルでも観測されており、熱分解スプレー法とそれに続くセレン雰囲気焼成で作製した太陽電池セルでは、頻繁に観測される挙動であり、安定した製膜技術を獲得 (第 6 章参照) したうえでバンド構造をより精緻に制御する必要がある。

デバイス特性を最適化するために、CIGSSe(SNt)光吸収層を用いて作製した太陽電池セルに MgF_2 反射防止層を形成して評価した。表 2-3-3 は、いくつかの MgF_2 反射防止層を形成した CIGSSe(SNt)に基づく太陽電池セルの特性をまとめたものである。予想通り、反射防止層を形成することによって J_{sc} は、前述の代表値 23 mA cm^{-2} に比して、すべてのケースで増加した。そして、セルの 1 つでは、短絡電流密度が 28 mA cm^{-2} となり、10.7%の最大変換効率を示した。第 1 章に示した通り、太陽光発電モジュールは、様々な部材で構成されるため、変換効率が低いと結果的に発電単価が高くなる。このよ

うな 10%を超える変換効率が防爆型の製造設備等を必要としないと考えられる水系塗布である本手法で得られたことは、本研究の目指す太陽光発電の低コスト化の実現性を示す重要な1つの結果と考えられる。

表 2-3-3. NaNO₃を混合して作製した幾つかの CIGSSe 太陽電池セルに MgF₂層を形成した場合の太陽電池特性

No.	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	F.F.	$\eta / \%$
1	24	0.62	0.62	9.2
2	25	0.62	0.61	9.4
3	26	0.62	0.63	10.1
4	28	0.64	0.60	10.7
5	25	0.61	0.60	9.0
6	25	0.62	0.63	10.0
7	25	0.61	0.61	9.2

MgF₂層を形成していないセルの評価では、MgF₂付きレベルの高い特性は得られていないが、反射防止層の形成によって光を導入したことによって J_{sc} が向上することは、光吸収層深部からのキャリアを取りさせるポテンシャルを有する太陽電池セルであることを示している。即ち CIGSSe(SNt) に基づく太陽電池セルでは、1 μm 程度の CIGSSe 層内における励起電子の再結合性がかなり抑制されていることが分かる。従って、膜厚を最適化することなどによって、性能向上の余地がある光吸収層ができていることを MgF₂ 付きデバイスの性能が示していると考えられる。また、CIGSSe は p 型半導体であり、メジャーキャリアであるホールの形成に寄与するアクセプタ濃度が高いとマイナーキャリアである励起電子の拡散長は担保されない。従って、この現象は、2-3-3-4 項で説明する CIGSSe(SNt)光吸収層のアクセプタ濃度の減少を支持する1つの傍証である。また、このセルの特性は実験室レベルではあるが比較的安定しており、空気

中での長期暴露や反復測定下での顕著な性能劣化は観察されなかったことを付記しておく。

2-3-3-4. CIGSSe 膜の電気的性質

このような発電特性の理解を深めるために、CIGSSe(SNt)、CIGSSe(non)の電気的性質を測定した。まず、CIGSSe(SNt)と CIGSSe(non)の電気的性質を調べるため、それぞれの太陽電池セルの走査型拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)測定を行った。結果を図 2-3-9 に示す。この結果より、CIGSSe(SNt)光吸収層は、CIGSSe(non)光吸収層よりも高い抵抗値を示している。SSRM 測定は、絶対値測定には不向きな面を有し、サンプル間では相対値評価として扱われるが、⁶⁵図 2-3-9 における、CIGSSe(SNt)と CIGSSe(non)のそれぞれに基づく太陽電池セルの SSRM 測定結果を比較すると、導電性が高い金属 Mo 基板層及び透明導電膜である Al:ZnO 層の抵抗値、更に、高抵抗になる CdS/CIGSSe 界面層の抵抗値すべてにおいて、2つのサンプルが概ね同等の抵抗値を示している。そのため、これらの2つの測定において、測定操作に由来する2サンプル間の抵抗値の測定結果に与える影響は小さいと判断できる。従って、少なくとも、CIGSSe(SNt)の光吸収層は、CIGSSe(non)の光吸収層より抵抗が低いとは考えられない。

また、図 2-3-9 では、いずれのサンプルにおいても ZnO 層と CIGSSe 層の間に高抵抗の層が存在するが、これは n 型の CdS と p 型の CIGSSe で形成される p n 接合の空乏層に対応する。CIGSSe(SNt)を光吸収層として用いたサンプルでは、CIGSSe(non)を用いたサンプルより、空乏層が厚く、広がっていることを示す測定データである。SSRM 測定の空間分解能は 10~20 nm と高く、⁶⁷測定データの差は有意と考えるのが妥当である。この結果は、CIGSSe(SNt)では、CIGSSe(non)に比べ、アクセプタ濃度が減少し、空乏層が広がるとともに、高抵抗化したことを示唆する結果である。

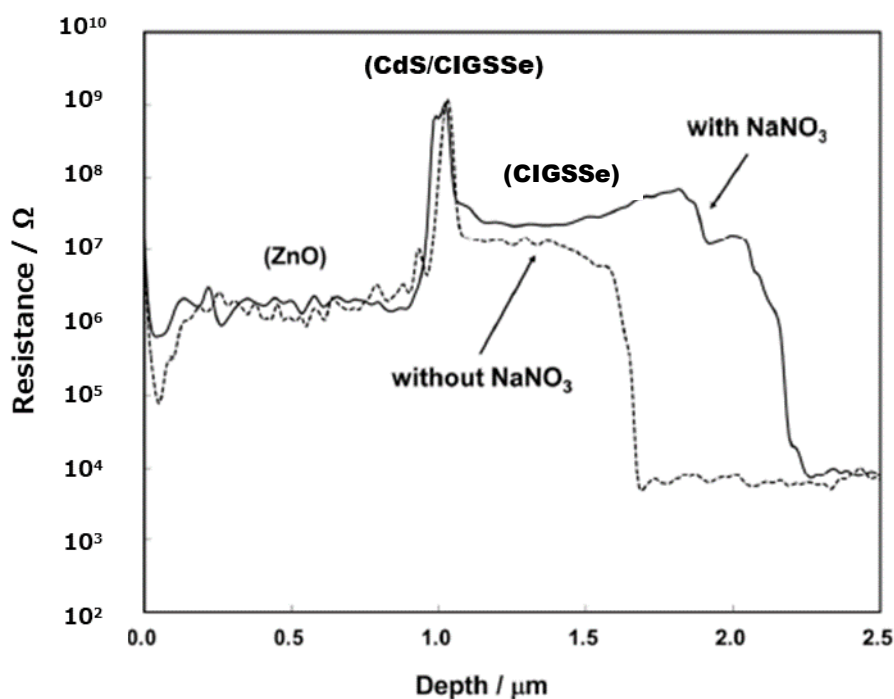


図 2-3-9. CIGSSe 太陽電池セルの拡がり抵抗測定結果

この結果は、ナトリウムを外部から添加した場合、材料の導電性が増大するとの報告例^{46,49,51}とは逆の結果である。このように抵抗が高くなるためには、CIGSSe 層が p 型半導体であるため、そのアクセプタ濃度が低くなったことを示唆している。なお、Na ドープはドナーの電荷補償を行う可能性があり、⁵³ その場合、膜全体としての抵抗値が高くなる可能性も考えられるが、Na ドープによる電荷補償の場合、結果として CIGSSe の p 型導電性を増大させ、CIGSSe 層は低抵抗化するとされている。⁶⁶

次に、CIGSSe(non)および CIGSSe(SNt)膜のアクセプタ濃度(N_a)を推定するために、0.2 M $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 電解質(pH=4)中での光電気化学(PEC)測定を行った。図 2-3-10 a に、CIGSSe(non)膜および CIGSSe(SNt)膜の典型的な光電流-電位応答を示す。いずれの膜も Ag/AgCl に対して約 0.1 V 負側で明らかな光電流の立ち上がりが観測された。大きな光電流が発生した Ag/AgCl に対して-0.4 V の固定電位で、これらの CIGSSe 膜の外部量子収率(EQE)スペクトルを測定した。結果を図 2-3-10b に示した。CIGSSe(SNt)

膜は、CIGSSe(non)膜に比べ、特に長い波長領域において、著しく高いEQE応答であった。長い波長領域における高いEQEは、光吸収層深部からの光電子の取り出しが可能になっていることを意味するため、CIGSSe(SNt)膜のEQEの高さは、スプレー溶液中にNaNO₃化合物を添加して膜を作製することによって、その品質、即ち、励起電子の拡散長が改善されたことを強く示唆している。

EQEは、以下の式に従って空間電荷領域の幅(W)と関連する。

$$EQE = 1 - \exp(-\alpha W)$$

ここで、 α は吸収係数を表す。この式から、図2-3-10cに示すように、 α と $-\ln(1 - EQE)$ の関係の傾きから空間電荷領域の幅(W)を求めることができる。Minoura等⁶⁸によって報告されたCIGSe光吸収層の値を使用して、1.15から1.33 eVまでのバンドギャップエネルギーで線形シフトを仮定して光吸収層の吸収係数 α を推定すると、CIGSSe(SNt)膜およびCIGSSe(non)膜の空間電荷領域の幅 W は、それぞれ、60および30 nmであった。この結果より、CIGSSe(SNt)では、CIGSSe(non)に比べ、広い空乏層を形成することが分かる。この結果は、図2-3-9で示したSSRM測定の結果でCIGSSe(SNt)に基づく太陽電池セルのCdS界面で形成される高抵抗層、即ち空乏層の幅が、CIGSSe(non)に基づく太陽電池セルのそれより広い結果とも合致する。

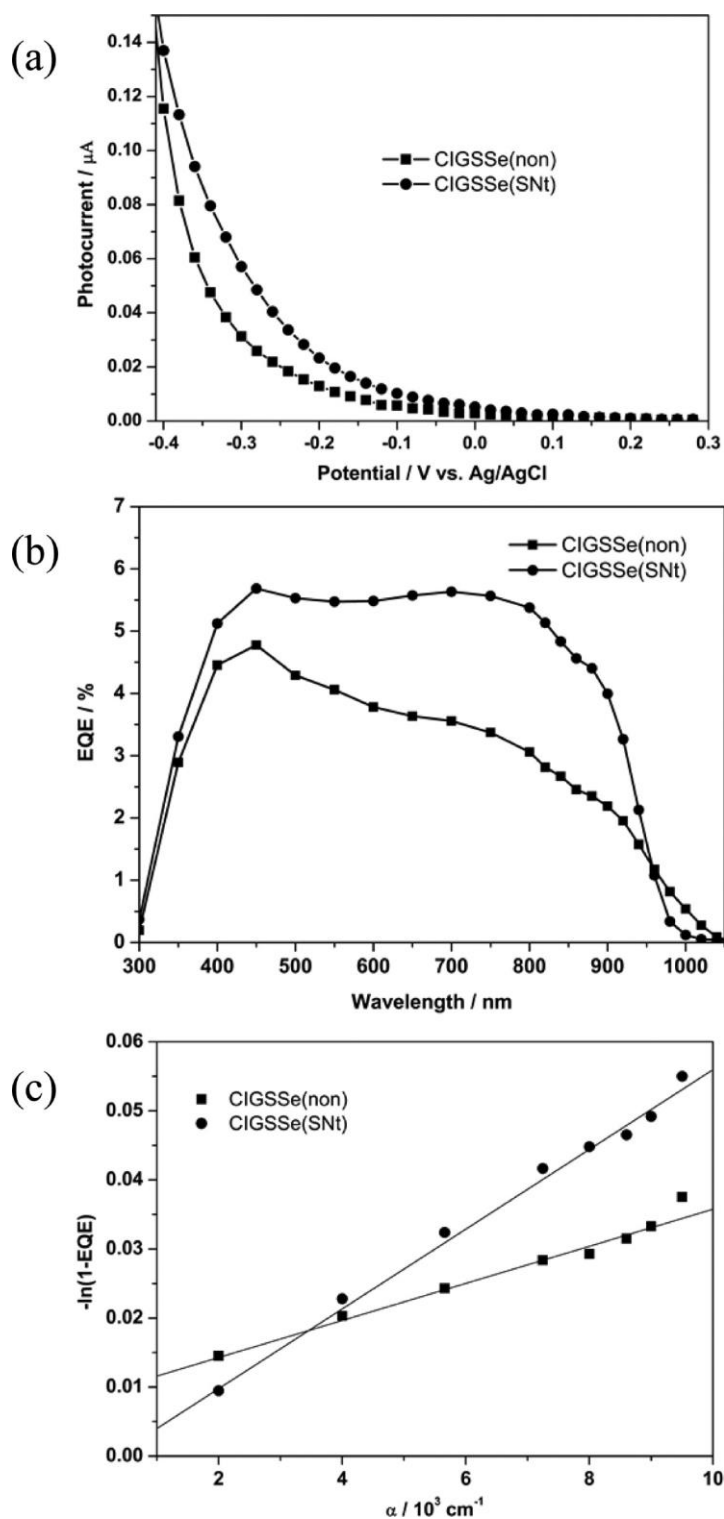


図2-3-10. (a)0.2 M $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 中で測定した 550 nm の単色光照射時の光電流の Ag/AgCl 電位に対する関係、(b)-0.4 V vs. Ag/AgCl で測定した外部量子収率、(c) 空間電荷領域の幅を求めるためのプロット

Wを用いれば、アクセプタ濃度(N_a)は次の関係式を使用して決定できる。

$$W = ((2(E_{FB}-E) \varepsilon_0 \varepsilon_r) / (qN_a))^{1/2}$$

ここで、 E_{FB} 、 E 、 ε_0 、 ε_r 、 q は、それぞれフラットバンド電位、印加バイアス電位、真空中の比誘電率、CIGSSeの比誘電率、電荷を表す。 E_{FB} は、 J - V 応答開始点の ~ 0.1 V (vs. Ag/AgCl(図 2-3-10a 参照))とし、 ε_r 値は、文献値³²の 11.7 として、アクセプタ濃度を計算したところ、CIGSSe(non)と CIGSSe(SNt)の値はそれぞれ、 7.2×10^{17} および $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。これらのアクセプタ濃度は、吸収係数と比誘電率を文献値等からの推定値を用いているため、絶対値としての精度は必ずしも高くはないが、CIGSSe(SNt)に基づく太陽電池セルで空乏層幅が広がっている事実とは矛盾せず、少なくとも CdS との界面付近において、CIGSSe(SNt)、即ち、 NaNO_3 をスプレー溶液に多量に添加し、後にセレン雰囲気焼成することによって作製した光吸収層では、アクセプタ濃度が大幅に減少していることが分かった。

このような、CIGSSe(SNt)に基づく太陽電池セルにおける CdS/CIGSSe 界面の空乏層の拡がり、この太陽電池セルで高性能が実現できている大きな要因である J - V カーブの交差挙動の消失と強く関連している可能性が高い。

更に、SSRM 測定 (図 2-3-9) に翻れば、CIGSSe(SNt)光吸収層を有するサンプルでは、膜の深いレベルの方が、高抵抗になっている。SSRM 測定では、同一サンプル内の相対抵抗値は精度があるとされ、⁶⁵この傾向は有意差と考えるのが妥当である。p型のCIGSSe層が高抵抗側に振れるのは、通常、アクセプタ濃度の減少に基づき、光電気化学測定によって求めた、CIGSSe(SNt)サンプルの界面付近におけるアクセプタ濃度の減少は、CIGSSe層全体に及んでいる可能性を強く示唆する結果である。

なお、今回用いたアクセプタ濃度を推定する手法では、光吸収係数 α と比誘電率 ε_r の2つのファクターに関して文献値を採用しているため、それらの値の妥当性の検証を行う必要がある。

高効率な($\eta > 15\%$)CIGSe 太陽電池では、光吸収層のアクセプタ濃度は、一般に $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のオーダーとされている。⁶⁹⁻⁷¹ そこで、 $\eta > 15\%$ を実現している共蒸着法で作製した光吸収層のアクセプタ濃度を同様の方法で評価する⁷² ことで、前述の CIGSSe(non)と CIGSSe(SNt)の光吸収層で得られたアクセプタ濃度の本手法による値の妥当性を検証した。

その結果、 $\eta > 15\%$ を実現している共蒸着法で作製した光吸収層を有する太陽電池セルの W は 95 nm であり、アクセプタ濃度は、 $6.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であると推定された。この結果は、前述のような文献に示されている高効率 CIGSe 太陽電池のレベルとしてはやや高い値ではあるが、オーダー的には整合している。従って、本手法がアクセプタ濃度の推定に、少なくともオーダーのレベルで使用可能であることが分かる。なお、前述のように CIGSSe(non)と CIGSSe(SNt)の光吸収層は層全体としては共蒸着法で作製した光吸収層に比べれば粒界が多く存在するため、光吸収層内全体のアクセプタ濃度の水準としての評価には更なる議論が必要であるが、空乏層近傍領域については、CIGSSe(SNt)膜でアクセプタ濃度が CIGSSe(non)に比べて低下し、そのオーダーは依然、共蒸着法で作製した光吸収層よりは高いと考えられる。

この結果は、一般的にドーパントレベル濃度のナトリウムを外部添加した系で報告されている結果とは異なる。本系では、 NaNO_3 添加が、ドーパント機能として作用しているのではなく、前述のようにフラックスとして作用し、膜が緻密な構造になったり(図 2-3-5 c)、XRD ピーク強度が増したりし(図 2-3-3b)、結果としてアクセプタの濃度が減少していることを示唆している。

2-3-4. まとめ

本項では、熱分解スプレー法により得られた CIGS 前駆体膜をセレン蒸気雰囲気中でセレン化することによって CIGSSe 光吸収層を作製し、スプレー溶液への NaNO_3 の添加

の効果を調べた。スプレー溶液への NaNO_3 の添加は、熱分解スプレーによる堆積後の前駆体膜の結晶化ならびにセレン化工程後の CIGSSe 膜の結晶化促進に効果的であった。その結果、ナトリウムを添加して作製した CIGSSe 膜は、ナトリウムを添加しないで得られた CIGSSe 膜と比較して、粒子が相互に連結した緻密な形態を有していた。そして、そのような効果は、スプレー溶液中への NaNO_3 の添加が、ナトリウム化合物として直接的または間接的に溶融液体型フラックスとして作用したことによると強く示唆された。 NaNO_3 をスプレー原料溶液に添加することによって作製した太陽電池セルは、反射防止コーティングを施した後、最大でエネルギー変換効率 10.7%を示し、水溶液を用いたコーティング手法で実用的な太陽電池レベルの変換効率の実現が可能であることを確認した。CIGSSe 膜への本手法によるナトリウムの添加は、高い濃度でナトリウムを含有する CIGSSe 光吸収層を与え、少なくとも空乏層領域、即ち、CdS/CIGSSe 界面付近において多数キャリアを生成するアクセプタ濃度を減少させるのに効果的であった。本手法においては、 NaNO_3 添加が、ドーパントとして作用しているのではなく、前述のようにフラックスとして作用し、緻密な膜を与え、結晶性を改善し、その結果アクセプタ濃度が減少している可能性が高いことが示唆された。しかしながら、変換効率 10.7%を記録したサンプルにおいても、共蒸着などの手法によって作製された高効率なサンプルと比較すると未だアクセプタ濃度は高く、更なる高効率化には、アクセプタ濃度を制御しつつ CIGSSe 層の結晶性を高めていく技術などの構築が必要であることが示唆された。

本項で示した結果により、不純物として系内に留まることが許容されるナトリウム化合物を溶融液体型フラックスとして機能させ、太陽電池セルとしての高性能化を実現できる道筋を示すことに成功した。これは、結晶成長の促進が膜の緻密性などを改善し、CIGSSe 光吸収層内の少なくとも空乏層近傍におけるアクセプタ濃度の減少を実現し、 J - V カーブの交差挙動などが改善されて実現したと推察されるが、一方、一般にナトリ

ウムの外部からの添加はアクセプタ濃度を増大させるパラメーターであるとされ、多量のナトリウム化合物添加のみによらない結晶成長促進法等の技術開発が必要であることが示唆された。

2-4. スプレー熱分解法原料溶液に添加する硫黄原料の代替の可能性評価

2-4-1. 緒言

2-2 項、2-3 項に示したように、熱分解スプレー法で CIGS 前駆体膜を形成し、それに続いてセレン雰囲気焼成でセレン化することによって、比較的高性能な CIGSSe 太陽電池を作製できることは分かってきている。更に安定して高性能な太陽電池を作製する技術確立を目指していくうえで、2-2 項に記したように、Cu/(In,Ga)/チオウレア=0.9/1/8 という有機硫黄源が過剰な組成に端を發し、シアナミドの重合残渣等の CIGSSe 膜中への有機残渣の残留や、チオウレアの分解過程で発生する二硫化炭素、シアナミド、アンモニア等のガス状成分^{11,19}に由来すると推察されるボイドの発生などは、改善していくことが望まれる課題である。また、Cu/(In,Ga)/チオウレア=0.9/1/8 という組成比においても、熱分解スプレー法に供する前駆体水溶液は不安定であり、実験の再現性を高めたり、工業的な生産を実現していくためには、解決すべき課題である。本項では、有機硫黄原料種に着眼し、スプレー前駆体水溶液の安定性、熱分解スプレーによる製膜後にセレン雰囲気焼成して作製した CIGSSe 太陽電池の特性や光吸収層に残留する有機成分に関わる評価を行った。

2-4-2. 実験方法

実験方法は、2-2-2 項並びに 2-3-2 項に準ずるが、溶液の安定性評価並びにそれによって変更した組成を用いた熱分解スプレー法の原料溶液は、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{チオウレア}$ 等有機硫黄原料=0.09/0.1/0.8 M を基準とし、有機硫黄原料の混合比を振る場合は、有機硫黄原料の濃度を減ずることによって行った。また、セレン雰囲気焼成時のおよそ 24 cm^3 のホウケイ酸ガラスアンプル中に投入するセレン粉末(和光純薬製)量は 20 mg (蒸発時のアンプル中濃度：約 11 mol m^{-3}) とし、セレン雰囲気焼成は 590°C 、10

分間とした。

2-4-3. 結果と考察

2-4-3-1. 有機硫黄原料種による熱分解スプレー前駆体水溶液の安定性と分解特性

まず、2-2 項の実験項に示した、熱分解スプレー溶液の不安定性について、溶液の調合後の状態を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{チオウレア}=0.09/0.1/0.8 \text{ M}$ の場合を用いて、図 2-4-1 に示す。調合された溶液は、静置状態(図 2-4-1. a)~d)) では 10 分間程度の間は透明であるが、30 分程度の時間経過によって白濁が観測される。この現象は、チオウレアと銅やインジウムの錯体が形成^{11,15}して、透明な溶液状態になった後、その錯体が凝集して高次構造体を形成し、可視領域で観察される白濁物を生成したことによると考えられる。⁷この現象は、熱分解スプレーの原料水溶液を攪拌した場合(図 2-4-1. e)~g)) には顕著になり、僅かな時間で白濁が開始し、攪拌 10 分後に攪拌を停止すると沈殿物が明確に観測される程度、析出物の凝集が進行していることが分かる。

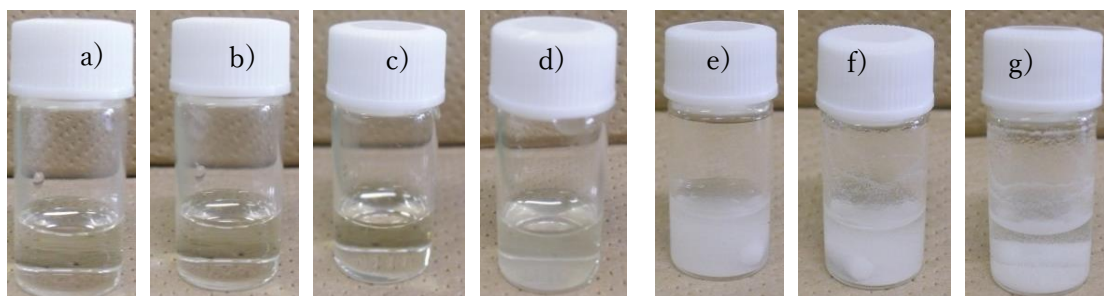


図 2-4-1. スプレー原料水溶液の光学顕微鏡像 a)混合後静置 1 分、b)同 5 分、c)同 10 分、d)同 30 分、e)攪拌 1 分、f)同 5 分、g)同 10 分

ラボ実験では、スプレーガンの詰まりがある頻度で発生するが、ガン内においては、溶液に剪断力がかかるため、攪拌した場合のような白濁の原因物質がスプレーガンの詰まりを発生させていると考えられる。このような状況から、熱分解スプレー法による製

膜を工業化していくためには、2種類の水溶液の直前混合等の手法を用いて、スプレーガンの詰まりを抑制するなどの対策をとる必要があると推察されるが、そのような対策を講じても製膜の不安定要因になることは避けられず、安定生産には足枷になると予想される。更に、これまで述べてきたように、熱分解スプレー法では、スプレー後に形成される CIGS 前駆体膜の状態が重要であり、安定した製膜には、熱分解スプレー原料水溶液の温度コントロールなども因子になってくると予想される。このような観点から、溶液を混合して安定な状態を維持できる技術を開発することが望まれる。

また、ラボ実験の条件で、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{チオウレア}=0.09/0.1/0.8\text{M}$ のようにチオウレアをストイキオメトリ組成に対して過剰に添加し、溶液の一定レベルの安定性を確保している。チオウレアは、2-2項に示した通り、熱分解スプレー法の工程において、多くの部分が二硫化炭素やアンモニアといったガス状成分になり、CIGS 前駆体層から除外されていく。一方で、二硫化炭素やアンモニアと共に生成するシアナミドは、重合してメラミンに代表されるグアニジン誘導体やトリチオシアヌル酸になり、容易に分解せず膜中に残存すると考えられる。^{11,16,19} 実際、図 2-3-6. a) に示した通り、本研究の手法で作製した CIGSSe 太陽電池膜においても、炭素残渣が存在している。コーティング系の太陽電池開発では有機残渣が性能に悪影響することが知られ、²⁰⁻²⁴ 更なる高性能化を実現するには、過剰な有機硫黄原料を添加せず、安定な熱分解スプレー原料溶液を作製できることが望ましいことは明らかである。

チオウレアは、対称性が高い化合物であり、銅やインジウムと形成する錯体の中心金属はチオウレアの中心部の硫黄原子の非共有電子対によって配位されている。従って、形成された錯体も対称性が高い構造を有していると考えられる。そのため、金属イオンとの錯形成^{73,74}を前提とした上で、安定な溶液を得る可能性を探るためには、硫黄が非共有電子対を有している化合物であって、配位後に高次構造を形成しにくい化合物、多くの場合は対称性が低い化合物やターシャリーブチル基などの嵩高い官能基を有する

化合物に着眼していくことになる。一方、熱分解スプレー法の原料として用いるためには水溶性であることが必要であり、また、本研究では除害設備等を極力設置せずに製造できる構成を目指しているため毒性が高い物質は望ましくない。

水への溶解度や毒性の観点から、チオアセトアミド、1-メチルチオウレアおよび 1,3-ジメチルチオウレアをチオウレアに代わる有機硫黄源の代替候補として選択し、有機硫黄原料の熱分解特性と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{In}(\text{NO}_3)_3/\text{有機硫黄原料}=0.09/0.1/0.8 \text{ M}$ 組成の熱分解スプレー法前駆体水溶液の安定性とを評価した。

まず、候補とした有機硫黄原料の熱分解特性をイナートガスであるアルゴン雰囲気下で評価した。結果を図 2-4-2 に示す。

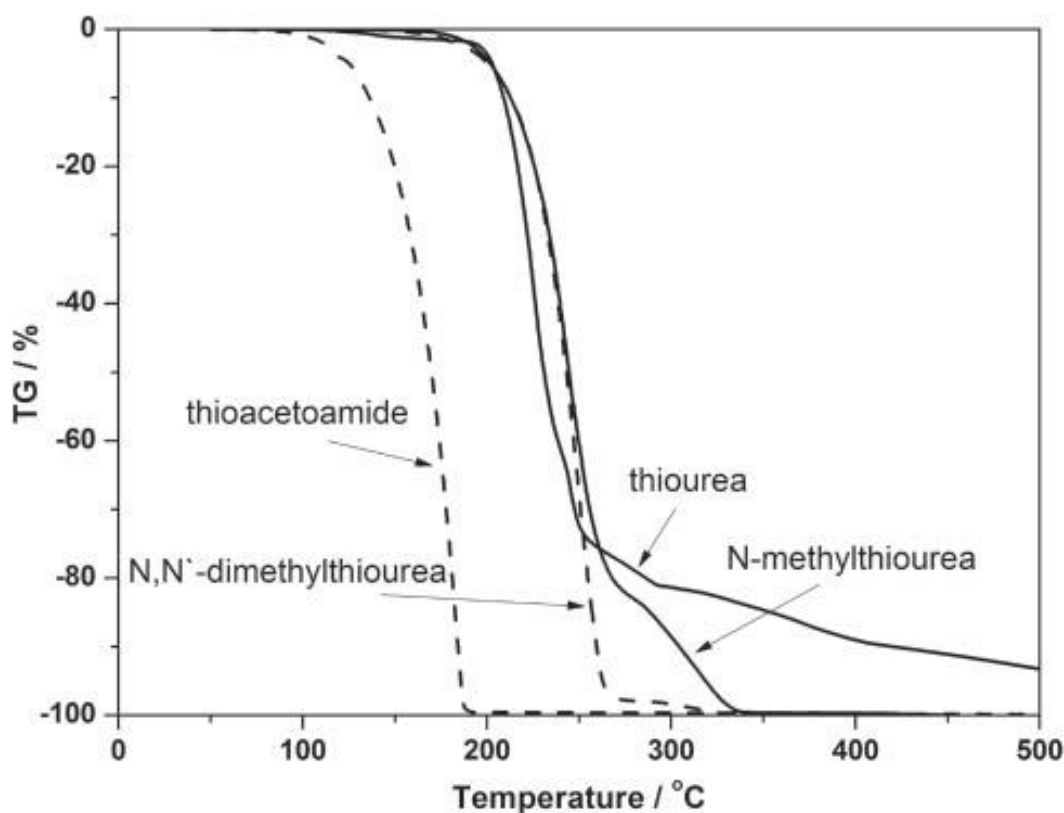


図 2-4-2. 各種有機硫黄源材料候補の熱分解挙動 (Ar 雰囲気)

この結果より、選択したすべての有機硫黄原料候補材料が、チオウレアと比較し、高

温まで分解しない残渣成分を生成せず、低い温度で完全に分解することが分かった。チオアセトアミドは、熱分解によって、アセトニトリルと硫化水素になると考えられ、チオウレア系化合物とは異なる挙動を示したと考えられる。一方、1-メチルチオウレアおよび1,3-ジメチルチオウレアは、チオウレアと同様に250℃付近で熱分解を起こしている。即ち、これらの化合物は、チオウレア同様の初期分解挙動を示し、ガス状成分への分解が進行したものと考えられる。一方、これらの化合物では、チオウレアで観測されたような500℃まで残存する非熱分解性の物質が存在せず、本研究の熱分解スプレー法で用いている基板温度の330℃付近で既に完全に熱分解され消失している。チオウレアで観測された高温まで残存する化合物はシアナミドの重合体であるとされ、¹⁹1-メチルチオウレアおよび1,3-ジメチルチオウレアを熱分解した際に生成すると予測されるメチルシアナミドは、チオウレア由来のシアナミドに比して、重合して高沸の難分解性化合物を形成しにくいと考えられる。このように、チオアセトアミド、1-メチルチオウレアおよび1,3-ジメチルチオウレアは、スプレー熱分解の過程でチオウレアよりも容易に完全分解されると予想され、熱分解挙動という観点からはチオウレア以上の性能を有し、熱分解スプレー法におけるチオウレアの代替原料候補になることが分かった。

なお、2-2項に前述の通り、熱分解スプレー法で製膜する際は、水（水蒸気）が共存するため、図2-4-2の測定時に用いたアルゴン等のイナートガス中での有機硫黄原料の分解挙動とは必ずしも一致しないと予想されるが、熱分解スプレー法においてもシアナミドの重合体が高温まで分解せず残存することが報告されており、^{11,16} イナート雰囲気でのTG測定結果にも、高温まで分解しない物質が実際に観測され、熱分解スプレー法でCIGS膜を形成する際の、有機硫黄原料の分解挙動の指標として扱えると考えられる。

次に、熱分解スプレー法前駆体水溶液の安定性の評価結果を表に示す。この結果より、チオアセトアミドは、チオウレアやその誘導体より凝集体を形成しやすいことが分かる。

一方、チオウレアとその誘導体である 1-メチルチオウレアおよび 1,3-ジメチルチオウレアの結果を比較すると、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として用いた場合に凝集体の形成による白濁の生成が起こりにくいことが分かる。この結果より、1-メチルチオウレアの分子の対称性の低さが、凝集体の形成を抑制することに有効であると推察される。

表 2-4-1. スプレー熱分解に用いる前駆体混合溶液の静置下での安定性 (Cu/In/硫黄源比=0.9/1/8)

Sulfur source	After 5 min	After 30 min
Thiourea	Clear	Slightly turbid (white)
Thioacetamide	Turbid (yellow)	Turbid (yellow)
1-Methylthiourea	Clear	Clear
1,3-Dimethylthiourea	Clear	Turbid (white)

前述の通り、チオウレアを有機硫黄原料として用いた場合、溶液を攪拌した場合に金属イオンと形成した錯体の高次構造化に伴う白濁が速やかに発生する。この現象は、熱分解スプレー時のスプレーガン中でシェアがかかった状態で凝集物が発生し、ガンのつまりを誘発していると推察される。1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として用いた場合は、表 2-4-1 に示した通り、静置状態ではスプレー原料水溶液は白濁しない。そこで、1-メチルチオウレアを硫黄原料とした $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{In}(\text{NO}_3)_3/1\text{-メチルチオウレア} = 0.09/0.1/0.8\text{ M}$ 原料水溶液を攪拌し、その場合の溶液の安定性を評価した。その溶液の様子を図 2-4-3 に示す。図 2-4-3 に示した通り、1-メチルチオウレアを硫黄原料として用いた場合も、溶液は二価の銅イオンの青色ではなく無色であり、チオウレアと同様に 1-メチルチオウレアが銅イオンと錯形成していることが分かる。そして、1-メチルチ

オウレアを硫黄原料として用いることにより、攪拌を行ってもスプレー原料水溶液には白濁は発生せず、長時間にわたって安定であったことから、白濁の原因である錯体の高次構造化が抑制されていることが分かる。このような結果より、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として用いた場合、原料水溶液がスプレーノズルを通過する際にも詰まりを誘発しないことが期待される。

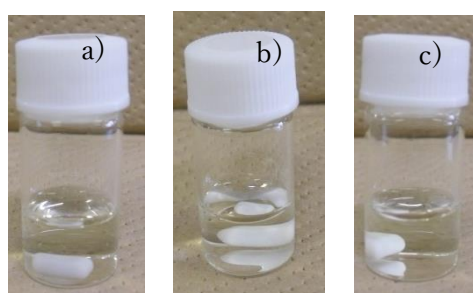


図 2-4-3. 1-メチルチオウレアを硫黄原料とした場合のスプレー原料水溶液の光学顕微鏡像 a)攪拌 1 分、b)同 5 分、c)同 10 分

以上のように、1-メチルチオウレアはチオウレアに比べて、低温で完全分解する可能性が高く、かつ、水溶液状態で金属イオンと形成する錯体の高次構造化による析出物が形成しにくく、熱分解スプレー法による CIGS 前駆体形成の有機硫黄原料として有望な材料である。チオウレアを硫黄原料として用いる場合、前述の通り溶液を安定化させるために $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ の量論比より過剰にチオウレアを添加することが必要であった。1-メチルチオウレアは、これまでの結果より原料水溶液の安定性を飛躍的に改善するため、有機硫黄源の混合量を削減できる期待がある。そこで、硫黄原料の混合量を振りチオウレアと比較し、強攪拌下での溶液安定性を評価した。結果を表 2-4-2 に示す。表 2-4-2 より、この系では、 CuInS_2 等量組成である $\text{Cu}/\text{In}/\text{S}=0.9/1/2$ の組成比の溶液においても安定であり、チオウレアとは異なり、溶液の安定化のために過剰量の有機硫黄原料を

添加する必要がないことが分かった。

表 2-4-2. スプレー熱分解に用いる前駆体混合溶液の Cu/In/硫黄源比による安定性の
変化 (1 分間強攪拌後)

Sulfur source	0.9/1/8	0.9/1/4	0.9/1/2
Thiourea	Turbid (white)	Turbid (white)	Turbid (white)
1-Methylthiourea	Clear	Clear	Clear

なお、1-メチルチオウレアを硫黄原料とした場合、10 ml の連続スプレーが実現でき、
1 μ m 程度の膜厚が得られることも確認できている。このような結果から、1-メチルチ
オウレアは、熱分解スプレー法のみならず、水溶液塗布系で硫化物等を製膜する際のチ
オウレアに代わる基本的な原料になることも期待できる。

有機硫黄源を過剰量必要としないことは、原料コスト的に有利になるばかりか、1-メ
チルチオウレアの熱分解特性が優れる性質と相まって、過剰な炭素残渣を光吸収層に導
入するリスクを下げ、CIGSSe 太陽電池を作製できる期待があり、コーティング系の太
陽電池開発で重視すべき有機残渣の低減²⁰⁻²⁴を実現するという観点で性能向上に寄与
する期待があることなど、熱分解スプレー法製膜、セレン雰囲気焼成の本研究の手法を
工業化していく技術としていくためにも、重要な知見となった。

2-4-3-2. 1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として作製した CIGS 前駆体膜から作製 した CIGSSe 太陽電池の発電特性と不純物解析

以上の結果を受けて、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料とすることによって、硫黄
原料のスプレー原料水溶液中への混合量を任意に振れるようになったことから、硫黄原
料/Ⅲ族モル比を Cu/In/Ga=0.9/0.7/0.3 の組成に対して振り、熱分解スプレー法で

CIGS 前駆体膜を製膜し発電特性への影響を評価した。本実験系では、真空アンプル中へのセレン投入量を 20 mg、590 °Cで 10 分間焼成して CIGSSe 光吸収層を作製し、Al:ZnO/ZnO/CdS/CIGSSe/Mo/SLG 構造で太陽電池性能評価を行った。スプレー熱分解原料水溶液中、有機硫黄原料のⅢ族元素に対するモル比による CIGSSe 薄膜太陽電池の発電性能変化を、図 2-4-4 に発電パラメーターごとに示した。

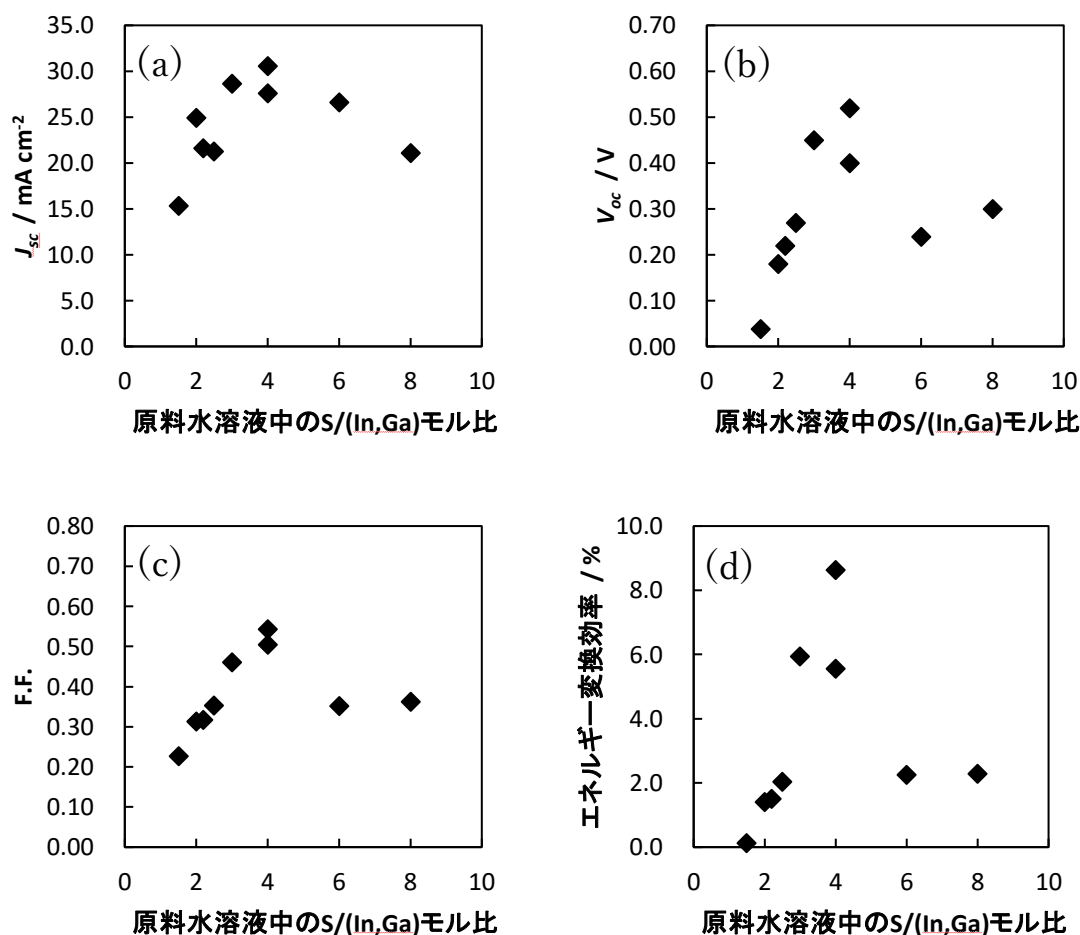


図 2-4-4. 熱分解スプレー水溶液中の硫黄原料／Ⅲ族モル比を変えて作製した 1-メチルチオウレアベースの薄膜太陽電池セルの発電特性 (a)短絡電流密度(J_{sc})、(b)開放電圧(V_{oc})、(c)曲線因子(F.F.)、(d)エネルギー変換効率

図 2-4-4 より、有機硫黄原料／Ⅲ族モル比が 3～4 付近で CIGSSe 薄膜太陽電池の曲

線因子(F.F.)と開放電圧(V_{oc})が高く、その結果、高い変換効率の薄膜太陽電池セルが得られていることが分かる。この現象は並列抵抗成分が有機硫黄原料/Ⅲ族モル比が3~4付近の領域で高い抵抗値を示していることに因ると考えられる。

有機硫黄原料/Ⅲ族モル比が3~4付近で並列抵抗成分の抵抗値が高い太陽電池セルが得られる理由の解明はできていないが、有機硫黄原料/Ⅲ族モル比が8の従来組成に対してこの領域で並列抵抗が向上した理由としては、次のような可能性が考えられる。2-2項に示した通り、過剰な有機硫黄成分がCIGS前駆体膜中に存在することによって、CIGS層からの揮散時に膜中を成分が通り抜ける際にピンホールを形成し、液相で生成するCdSがCIGSSe層に侵入することなどに因ってCIGSSe太陽電池の評価時に並列抵抗を低下させている可能性が高く、過剰に有機硫黄成分を含まない組成比で製膜を実現したことによってピンホールの形成を抑制し、並列抵抗の向上を実現した。一方、CIGSストイキオメトリ組成付近に近付くと極端に曲線因子が低下している現象は、次のような理由によると考えられる。過剰の有機硫黄成分は、熱分解スプレー直後のCIGS前駆体膜において、有機残留成分も含めた意味合いで緻密性を担保していることによると推察されることから、有機硫黄原料が少なくなることによって、CIGS前駆体膜の緻密性が損なわれ、結果として、CIGSSe太陽電池セルの並列抵抗が低下した。以上のようなバランス点が、有機硫黄原料/Ⅲ族モル比が3~4付近の領域で高い並列抵抗値を実現し、CIGSSe太陽電池の特性が向上したと推定される。なお、曲線因子は、セレン投入量20mgの条件であるため、2-2項に示した結果と同様に直列抵抗の影響を受け全体として高くはないが、最も高いサンプルでは0.54に達していた。

この検討の中で得られた最良のデバイスは、Cu/In/Ga/1-メチルチオウレア=0.9/0.7/0.3/4の1-メチルチオウレア含有水溶液を原料溶液として熱分解スプレーを行うことでCIGS前駆体膜を作製し、セレンの投入量20mg、590℃で10分間セレン化して作製したCIGSSe光吸収層を有する薄膜太陽電池である。その*J-V*カーブとEQE

スペクトルを図 2-4-5 に示した。

J_{sc} 、 V_{oc} 、および F.F. がそれぞれ 31 mA cm^{-2} 、 0.52 V 、および 0.54 でエネルギー変換効率は、 8.7% に達した。EQE スペクトルから見積もったセル中の CIGSSe 吸収体のバンドギャップエネルギーは 1.20 eV であり、チオウレア由来の CIGSSe 吸収体のバンドギャップエネルギー (図 2-2-12 (b) の挿入図参照) よりもわずかに大きかった (図 2-4-5 (b) の挿入図)。チオウレアを用いて作製した太陽電池セルの J - V 特性 (図 2-2-12 参照) と比較して、1-メチルチオウレアを用いて作製した太陽電池セルで観察された J_{sc} のわずかな減少は、この CIGSSe のバンドギャップのわずかな増加に起因すると予測される。 V_{oc} の増加は、上記のようなバンドギャップの変化量より僅かながら大きく、下記の F.F. の変化の影響も受けている。

曲線因子 (F.F.) については、1-メチルチオウレアベースの CIGSSe 光吸収層を有する太陽電池セルでは 0.54 であり、チオウレアベースの CIGSSe 太陽電池セル (図 2-2-12) の 0.50 に比べて明らかに大きい。したがって、硫黄原料変更によってエネルギー変換効率が 7.8% から 8.7% に向上したのは、主に曲線因子の増加によることが分かる。この曲線因子の向上は、チオウレアベースの CIGSSe 太陽電池セルでは、並列抵抗が $160 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であり、直列抵抗が $4.1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ あったのに対し、1-メチルチオウレアベースの CIGSSe 光吸収層を有する太陽電池セルでは、並列抵抗が約 $250 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 、直列抵抗が $4.6 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ であり、並列抵抗成分が大幅に改善されていることに因ることが分かる。前述のように、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として用いることによって、チオウレアを用いた場合のように、大過剰の有機硫黄原料を投入せずとも熱分解スプレー法の原料水溶液が安定し、本系では、Cu/In/Ga/1-メチルチオウレア = $0.9/0.7/0.3/4$ 組成で製膜している。

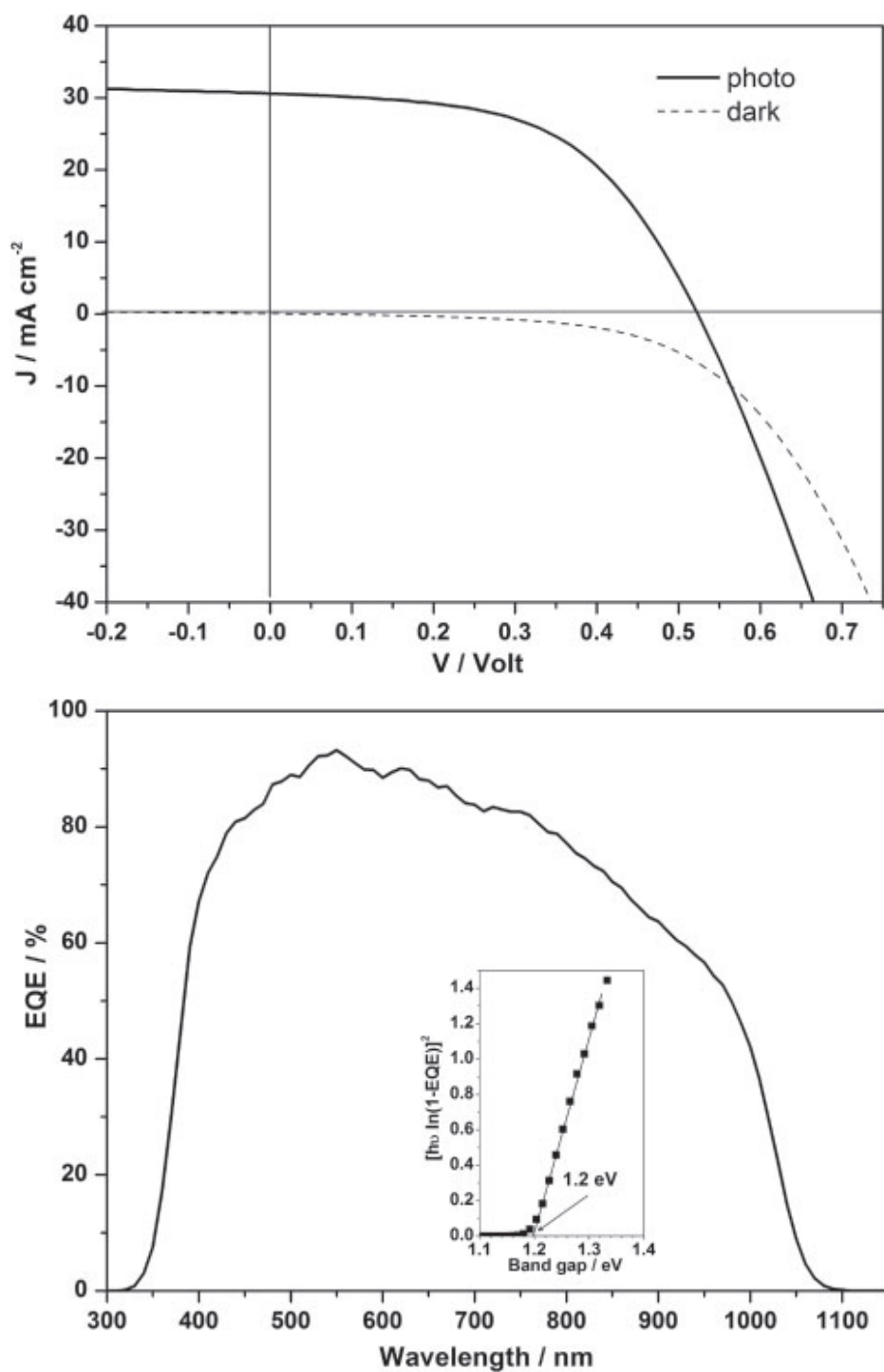


図 2-4-5. 1-メチルチオウレアベースで最良の太陽電池セルの(a) J - V カーブ、(b)外部量子収率スペクトル

過剰な有機硫黄成分は、熱分解スプレー後に一定量 CIGS 前駆体膜中に存在し、CIGS

層からの揮散時に膜中を成分が通り抜ける際にピンホールを形成し、CdS が光吸収層へ混入して CIGSSe 太陽電池の評価時に並列抵抗を低下させている可能性が高い。本系での並列抵抗の大幅な改善は、過剰に有機硫黄成分を含まない組成比で製膜を実現できたことによる CIGSSe 光吸収層中のピンホール形成の抑制効果であると考えられる。

チオウレアベースでも 1-メチルチオウレアベースでも直列抵抗は高い値を示している。これは、セレン化時の真空アンブル（約 24 cm³）中へのセレン投入量が 20 mg であり、セレン雰囲気濃度が高くモリブデン層のセレン化が進行しやすいことの影響である可能性が高い。また、このような F.F.の向上は、これまで述べてきたような再結合過程の改善による可能性もある。実際に本研究において最も高性能な 2-3 項に示した NaNO₃ をスプレー溶液に混合して結晶成長を実現したサンプルでは、モリブデン基板との界面に炭素残渣がほとんど検出されていない（図 2-3-6(b)参照）。本項で取り扱ってきた、1-メチルチオウレアは、前述の通り熱分解特性がよく炭素残渣等に好影響を与えている期待がある。そこで、SIMS を用いて、炭素残渣の量を測定した。結果を図 2-4-6 に示す。

図 2-4-6 よりチオウレアを有機硫黄原料として作製したサンプル(a)、1-メチルチオウレアを用いたサンプル(b)の両方のデバイスにおいて、CIGSSe 光吸収層と Mo 電極の間の界面に多くの炭素が存在していることが分かる。しかしながら、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として作製した CIGSSe 層における炭素/In 比は、チオウレア原料系に比べ大幅に減じている。チオウレアは炭素/硫黄原子数比 1 であり、1-メチルチオウレアでは 2 である。また、チオウレアベースのデバイス作製時のスプレー原料溶液中の硫黄原料/Ⅲ族モル比は 8 で 1-メチルチオウレアベースのデバイスでは 4 である。即ち、両デバイス作製時の水溶液中の炭素/Ⅲ族比は同一である。従って、1-メチルチオウレアを有機硫黄原料として用いて作製したデバイス中で炭素量が減少したのは、前述のように 1-メチルチオウレアの熱分解特性がチオウレアに比べて優れていて、高温ま

で分解しない残渣を形成しにくいことに因ると考えられる。

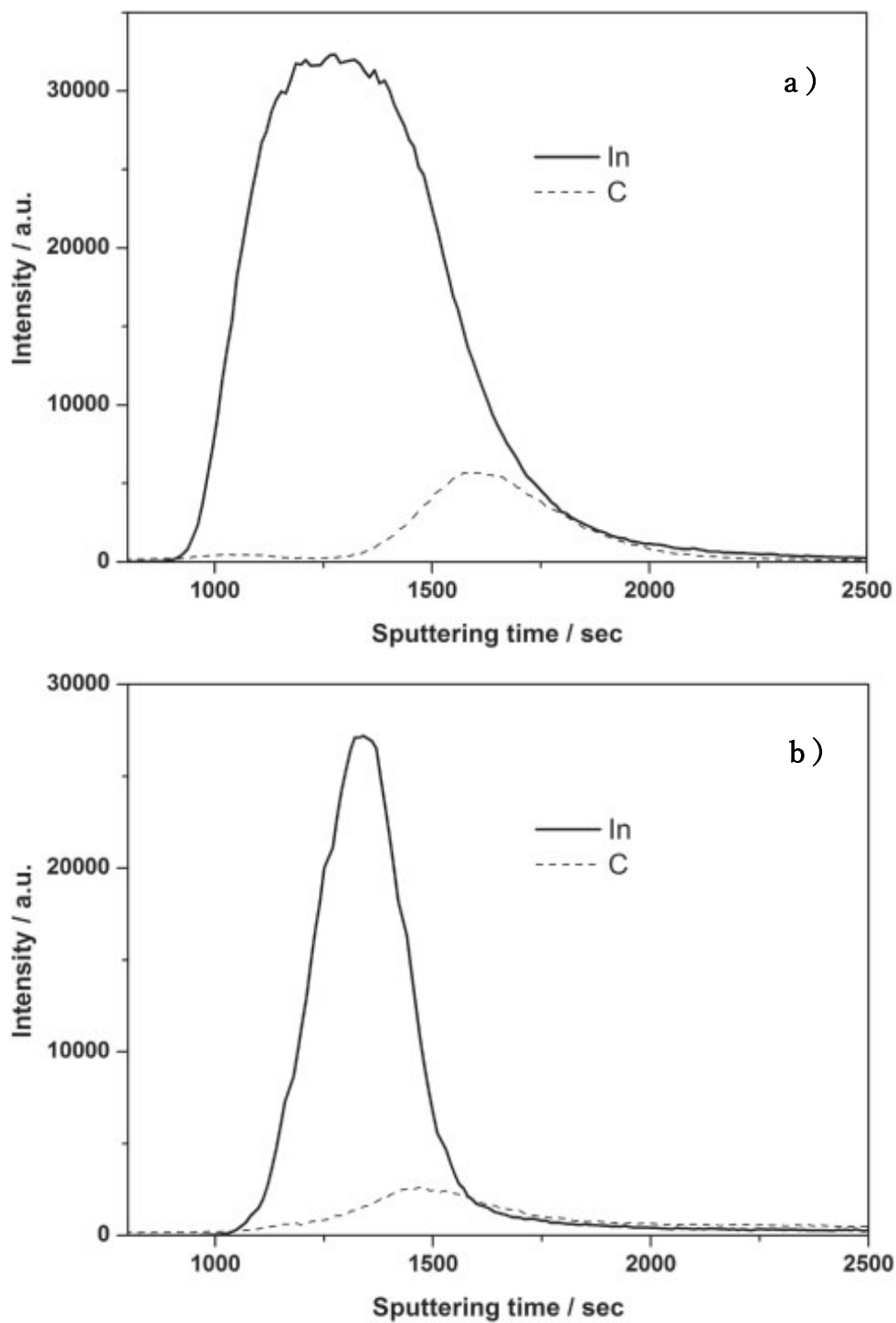


図 2-4-6. SIMS を用いた太陽電池セルの断面のインジウムと炭素の元素プロファイル

(a)チオウレアベースで作製(b) 1-メチルチオウレアベースで作製

このように、CIGSSe 層と Mo 電極の界面付近に炭素不純物が多く存在するが、CIGSSe 層全体においても 1-メチルチオウレアを硫黄原料として作製したデバイスでは炭素不純物量は少なく、このような結果が総合的に寄与して 1-メチルチオウレア系デバイスの高い F.F.の実現に寄与した可能性がある。なお、1-メチルチオウレアを原料に用いた場合と、チオウレア原料系の、それぞれの最高性能の本章で $J-V$ を記したサンプルの $V_{oc}-T$ プロットの高温部での傾きには大きな差は認められず、炭素残渣が、再結合抑制に直接的な影響を与えているか否かに関わる知見は本実験結果からは得られなかった。

2-4-4. まとめ

本項では、熱分解スプレー法で CIGS 前駆体膜を形成する際に用いる有機硫黄原料のチオウレアからの代替の可能性を検討した。チオウレアは、熱分解スプレー法に限らず有機硫黄原料として広く活用される化合物であるが、本手法では、熱分解スプレー法の原料水溶液の安定性を確保するために、 $\text{Cu}/(\text{In,Ga})/\text{チオウレア}=0.9/1/8$ という有機硫黄源が過剰状況で使用され、シアナミドの重合残渣に等の CIGSSe 膜中への有機残渣の残留や、チオウレアの分解過程で発生する二硫化炭素、シアナミド、アンモニア等のガス状成分に由来すると推察される CIGSSe 光吸収層中へのボイドの発生などが課題となっている。本項での検討の結果、1-メチルチオウレアがチオウレアを代替する原料として、その熱分解特性や、熱分解スプレー法の原料水溶液としての安定性、組成任意性などの観点から有望であることが分かった。1-メチルチオウレアを原料とした系では、チオウレアを原料とした系に比べ、セレン雰囲気焼成後の $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ とモリブデン基板の界面に存在する炭素含有成分の量を大幅に減ずることができることを確認した。また、このデバイスでは、曲線因子 (F.F.) が改善し、反射防止層を形成しない状態でエネルギー変換効率 8.7% のデバイスが得られた。この変換効率は反射防止層を

形成しない系では、本研究の結果の中で最高の水準の1つであり、高いセレン化率が得られる焼成条件下では、モリブデン基板のセレン化が進行し、高い直列抵抗になって曲線因子を低下させていることを参酌すれば、CIGSSe 光吸収層の品質という観点で、極めて優れたデータである。この性能向上は、主に並列抵抗の向上による曲線因子の改善に由来し、1-メチルチオウレア原料系で、大過剰な有機硫黄原料を用いずとも熱分解スプレー法原料水溶液の安定化が実現され、CIGS 前駆体膜中からの有機硫黄原料等の揮散時のガス通過に因るピンホール形成を抑制したことが効果をもたらしたものと考えられる。

原料水溶液の安定性は、1-メチルチオウレア系で効果が顕著であり、1,3-ジメチルチオウレア系では効果が発現しなかったことから、硫黄の非共有電子対と金属イオンの間で形成される錯体の高次構造形成が、1-メチルチオウレアの非対称性によって抑制されたことによる可能性が強く示唆された。1-メチルチオウレアを硫黄原料とした場合、10 ml の連続スプレーが実現できて厚膜のサンプルも得られることなどから 1-メチルチオウレアは、熱分解スプレー法を用いた硫化物等を製膜する際に、チオウレアに代わる基本的な原料として扱える化合物である。更に、その易分解性など優れた特性を有し、熱分解スプレー法のみならず、水溶液塗布系で金属硫化物等を製膜する際の基本的な原料になることも期待できる。

2-5. 結論

本章では、生産設備に対し過度な除害・防爆などの負荷が小さい水系塗布が可能で、製膜速度が速く、大面積コーティングにも適し、容易に組成調整を行って組成傾斜構造を形成できるなど、CIGS系太陽電池を作製する手法として、高い生産性と高い性能の双方を実現できる期待の高い熱分解スプレー法を用いて $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ (CIGS)前駆体層を形成し、それに続くセレン蒸気雰囲気焼成によって Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe)光吸収層形成する手法を用いて、CIGSSe 薄膜太陽電池の性能向上を実現する手法の開発を行った。とりわけ、コーティングによって、太陽電池のような半導体デバイスを作製する際に課題となる、結晶成長と不要な不純物の除去に着眼して検討した。

スプレー溶液へ NaNO_3 の添加した場合、熱分解スプレーによる堆積中の前駆体膜の結晶化ならびにセレン化工程後の CIGSSe 膜の結晶化促進に効果的であり、ナトリウムを添加した CIGSSe 膜は、ナトリウムを添加しないで得られた CIGSSe 膜と比較して、粒子が相互に連結した緻密な形態を有していた。そして、そのような効果は、スプレー溶液中への NaNO_3 の添加が、直接的または分解して NaOH を経由する間接的なルートを経て、熔融液体型フラックスとして作用したことによると強く示唆された。 NaNO_3 をスプレー原料溶液に添加することによって作製した太陽電池セルは、反射防止コーティングを施した後、最大で変換効率 10.7%を示し、水溶液を用いたコーティング手法で実用的な太陽電池レベルの変換効率を実現可能であることを確認した。

CIGSSe 膜への本手法によるナトリウムの添加は、高い濃度でナトリウムを含有する CIGSSe 光吸収層を与え、少なくとも空乏層領域、即ち、 CdS/CIGSSe 界面付近において多数キャリアを生成するアクセプタ濃度を減少させるのに効果的であった。本手法においては、 NaNO_3 添加が、ドーパント機能として作用しているのではなく、前述のようにフラックスとして作用し、緻密な膜を与え、結晶性を改善し、その結果アクセプタ濃度が減少している可能性があることが示唆された。

このような結果より、CIGSSe 層の結晶成長技術は、変換効率の向上に寄与し、重要な開発対象であることが分かった。

一方、CIGSSe 中の炭素残渣の低減や、原料の有機硫黄原料の分解時に形成すると推測されるピンホールの減少を目指し、Cu/(In,Ga)/チオウレア=0.9/1/8 というストイキオメトリ組成に対し過剰に添加する必要があるチオウレアの代替物質の探索を行った。その結果、1-メチルチオウレアがチオウレアを代替する原料として、その熱分解特性や、スプレー熱分解の原料水溶液としての安定性、組成任意性などの観点から有望であり、1-メチルチオウレアを原料とした系では、その溶液の安定化によって過剰に有機硫黄原料を添加せずとも CIGS 前駆体膜が形成でき、チオウレアを原料とした系に比べ、セレン雰囲気焼成後の Cu(In,Ga)(S,Se)_2 とモリブデン基板の界面に存在する炭素含有成分の量を減ずることができることを確認した。また、このデバイスでは、太陽電池性能評価において並列抵抗が改善され、その結果曲線因子 (F.F.) が向上し、反射防止層を形成しない状態でエネルギー変換効率 8.7% のデバイスが得られた。

このような結果より、不要な不純物を光吸収層に混合せずに、CIGSSe 光吸収層を形成する技術、更には、その結晶成長を促進する技術が、高い変換効率を有する薄膜太陽電池を作製するために重要であることが確認された。

引用文献

- (1) Shirakata, S.; Murakami, T.; Kariya, T.; Isomura, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35 (1R), 191–199.
- (2) Shirakata, S.; Kannaka, Y.; Hasegawa, H.; Kariya, T.; Isomura, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, 38, 4997–5002.
- (3) Weng, S.; Cocivera, M., *J. Appl. Phys.* 1993, 74, 2046–2052.
- (4) Beck, M.; Cocivera, M., *Thin Solid Films* 1996, 272, 71–82.
- (5) Krunk, M.; Kijatkina, O.; Rebane, H.; Oja, I.; Mikli, V.; Mere, A., *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, 71-75.
- (6) Ikeda, S.; Nonogaki, M.; Septina, W.; Gunawan, G.; Harada, T.; Matsumura, M., *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 1849–1854.
- (7) Ho, J. C. W.; Zhang, T.; Lee, K. K.; Batabyal, S. K.; Tok, A. I. Y.; Wong, L. H., *ACS Appl. Mater. Interface*, 2014, 6, 6638–6643.
- (8) Prathap, P.; Reddy, A.S.; Reddy, G.R.; Miles, R.W.; Reddy, K.T.R., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, 94, 1434–1436.
- (9) Lee, S. M.; Ikeda, S.; Otsuka, Y.; Septina, W.; Harada, T.; Matsumura, M., *Electrochim. Acta* 2012, 79, 189-196.
- (10) Peter, L. M., *Chem. Rev.* 1990, 90, 753-769.
- (11) Krunk, M.; Leskelä, T.; Niinistö, L., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39, 181-186.
- (12) Wada, T.; Kohara, N.; Nishiwaki, S.; Negami, T., *Thin Solid Films*, 2001, 387, 1–2, 118-122.
- (13) Assmann, L.; Bernède, J.C.; Drici, A.; Amory, C.; Halgand, E.; Morsli, M., *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 246, 159-166.

- (14) Kohara, N.; Nishiwaki, S.; Hashimoto, Y.; Negami, T.; Wada, T., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, 67, 209–215.
- (15) Otto, K.; Bombicz, P.; Madarász, J.; Acik, I. O.; Krunks, M.; Pokol, G., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, 105, 83–91.
- (16) Otto, K.; Acik, I. O.; Tõnsuaadu, K.; Mere, A.; Krunks, M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, 105, 615–623.
- (17) Fischereder, A.; Rath, T.; Haas, W.; Amenitsch, H.; Schenk, D.; Zankel, A.; Saf, R.; Hofer, F.; Trimmel, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 382–390.
- (18) Rieke, P. C.; Bentjen, S. B., *Chem. Mater.* 1993,5, 43-53.
- (19) Wang, S.; Gao, Q.; Wang, J., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17281-17289.
- (20) Todorov, T.; Mitzi, D. B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 17–28.
- (21) Hibberd, C. J.; Chassaing, E.; Liu, W.; Mitzi, D. B.; Lincot, D.; Tiwari, A. N., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, 18, 434–452.
- (22) Cai, Y.; Ho, J. C. W.; Batabyal, S. K.; Liu, W.; Sun, Y.; Mhaisalkar, S. G.; Wong, L. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1533–1537.
- (23) Wang, W.; Han, S-Y.; Sung, S-J.; Kim, D-H.; Chang, C-H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 11154–11159.
- (24) Wang, G.; Wang, S.; Cui, Y.; Pan, D., *Chem. Mater.*, 2012, 24, 3993–3997.
- (25) Tuttle, J. R.; Contreras, M. A.; Bode, H. M.; Albin, D. S.; Matson, R.; Gabor, A. M.; Tennant, A.; Duda, A.; Noufi, R., *J. Appl. Phys.*, 1995, 77, 153–161.
- (26) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. *Prog. Photovoltaics.*, 2008, 16, 3, 235-239.
- (27) Lundberg, O.; Bodegård, M.; Malmström, J.; Stolt, L., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003,11, 77-88.

- (28) Todorov T. K.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Mitzi, D. B., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2013, 21, 82-87.
- (29) Guo, Q.; Ford, G. M.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013, 21, 64-71.
- (30) Hana, S-H.; Hasoon, F. S.; Pankow, J. W., *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 151904.
- (31) Jackson, P.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Paetel, S.; Wuerz, R.; Menner, R.; Wischmann, W.; Powalla, M., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2011, 19, 894-897.
- (32) Eisenbarth, T.; Unold, T.; Caballero, R.; Kaufmann, C. A.; Schock, H. W., *J. Appl. Phys.* 2010, 107, No. 034509.
- (33) Burgelman, M.; Engelhardt, F.; Guillemoles, J. F.; Herberholz, R.; Igalson, M.; Klenk, R.; Lampert, M.; Meyer, T.; Nadenau, V.; Niemegeers, A.; Parisi, J.; Rau, U.; Schock, H. W.; Schmitt, M.; Seifert, O.; Walter, T.; Zott, S., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 1997, 5, 121-130.
- (34) Jeong, S.; Lee, B.-S.; Ahn, S.; Yoon, K.; Seo, Y.-H.; Choi, Y.; Ryu, B.-H., *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 7539-7542.
- (35) Lee, E.; Park, S. J.; Cho, J. W.; Gwak, J.; Oh, M-K.; Min, B. K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 2928-2932.
- (36) Albin, D.; Tuttle, J.; Noufi, R., *J. Electron. Mater.*, 1995, 24, 351 – 357.
- (37) Contreras, M. A.; Tuttle, J.; Gabor, A.; Tennant, A.; Ramanathan, K.; Asher, S.; Franz, A.; Keane, J.; Wang, L.; Scofield, J.; Noufi, R., *Proceedings of First WCPEC, Hawaii*, 1994, 68–75.
- (38) Kim, W-Y.; Palve, B. M.; Pathan, H. M.; Joo, O-S., *Mat. Chem. Phys.*, 2011, 131, 1–2, 525-528.
- (39) Parker, S. G.; Pinnell, J. E., *J. Cryst. Growth*, 1968, 3–4, 1968, 490-495.

- (40) Kawai, H.; Abe, T.; Hoshina, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, Volume 20, 2, 313-320.
- (41) Kimura, T.; Kanazawa, T.; Yamaguchi, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, Volume 66, 8, 597-600.
- (42) Mellikov, E.; Hiie, J.; Altosaar, M., *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, 2007, 28(3/4), 291-311.
- (43) Klavina, I.; Kaljuvee, T.; Timmo, K.; Raudoja, J.; Traksmäa, R.; Altosaar, M.; Meissner, D., *Thin Solid Films*, 2011, 519, 21, 7399-7402.
- (44) Hedstrom, J.; Ohlsen, H.; Bodegard, M.; Kylner, A.; Stolt, L.; Hariskos, D.; Ruckh, M.; Schock, H. W., *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 1993, 364-371.
- (45) Ruckh, M.; Schmid, D.; Kaiser, M.; Schaffler, R.; Walter, T.; Schock, H. W., *Proc. 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, 156.
- (46) Nakada, T.; Iga, D.; Ohbo, H.; Kunioka, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36, 732-737.
- (47) Guo, Q.; Ford, G. M.; Agrawal, R.; Hillhouse, H. W., *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013, 21, 64-71.
- (48) Chirilă, A.; Reinhard, P.; Pianezzi, F.; Bloesch, P.; Uhl, A. R.; Fella, C.; Kranz, L.; Keller, D.; Gretener, C.; Hagendorfer, H.; Jaeger, D.; Erni, R.; Nishiwaki, S.; Buecheler, S.; Tiwari, A. N., *Nat. Mater.* 2013, 12, 1107-1111.
- (49) Blösch, P.; Nishiwaki, S.; Kranz, L.; Fella, C.; Pianezzi, F.; Jäger, T.; Adelhelm, C.; Franzke, E.; Buecheler, S.; Tiwari, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2014, 124, 10-16.
- (50) Jackson, P.; Wuerz, R.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Witte, W.; Powalla, M., *Phys. Status Solidi RRL*, 2016, 10, 8, 583-586.
- (51) Rudigier, E.; Pietzker, C.; Wimbor, M.; Luck, I.; Klaer, J.; Scheer, R.; Barcones, B.; Colin, T. J.; Alvarez-Garcia, J.; Perez-Rodriguez, A.; Romano-Rodriguez, A., *Thin*

- Solid Films 2003, 431-432, 110-115.
- (52) Kronik, L.; Cahen, D.; Schock, H. W., *Adv. Mater.* 1998, 10, 31-36.
- (53) Salomé, P.M.P.; Rodriguez-Alvarez, H.; Sadewasser, S., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, 143, 9–20.
- (54) Raguse, J. M.; Muzzillo, C. P.; Sites, J. R.; Mansfield, L., *J. Photovolt.*, 2017, 7, 1, 303-306.
- (55) Scragg, J. J.; Dale, P. J.; Peter, L. M., *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 639-642.
- (56) Wei, S.-H.; Zhang, S. B.; Zunger, A., *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72, 3199–3201.
- (57) Rockett, A.; Britt, J. S.; Gillespie, T.; Marshall, C.; Al Jassim, M. M.; Hasoon, F.; Matson, R.; Basol, B., *Thin Solid Films*, 2000, 372, 212–217.
- (58) Braunger, D.; Hariskos, D.; Bilger, G.; Rau, U.; Schock, H. W., *Thin Solid Films*, 2000, 361-362, 161-166.
- (59) Mansfield, L. M.; Repins, I. L.; Glynn, S.; Carducci, M. D.; Honecker, D. M.; Pankow, J. W.; Young, M. R.; DeHart, C.; Sundaramoorthy, R.; Beall, C. L.; To, B., *Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, 003636–003641.
- (60) Nichterwitz, M.; Caballero, R.; Kaufmann, C. A.; Schock, H. W.; Unold, T., *J. Appl. Phys.* 2013, 113, No. 044515.
- (61) Nichterwitz, M.; Unold, T., *J. Appl. Phys.* 2013, 114, No. 134504.
- (62) Igalson, M.; Platzer-Bjrkman, C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, 84, 93-103
- (63) Köntges, M.; Reineke-Koch, R.; Nollet, P.; Beier, J.; Schäffler, R.; Parisi, J., *Thin Solid Films*, 2002, 403–404, 280-286.
- (64) Abe, Y.; Minemoto, T.; Takakura, H., *Jpn. J. Appl. Phys*, 2011, 50, 040201.

- (65) Ishizuka, S.; Koida, T.; Taguchi, N.; Tanaka, S.; Fons, P.; Shibata, H., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 31119-31128.
- (66) Ishizuka, S.; Yamada, A.; Islam, M. M.; Shibata, H.; Fons, P.; Sakurai, T.; Akimoto, K.; Niki, S., J. Appl. Phys., 2009, 106, 034908.
- (67) Álvarez, D.; Hartwich, J.; Fouchier, M.; Eyben, P.; Vandervorst, W., Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 1724.
- (68) Minoura, S.; Kodera, K.; Maekawa, T.; Miyazaki, K.; Niki, S.; Fujiwara, H., J. Appl. Phys., 2013, 113, 063505.
- (69) Dullweber, T.; Lundberg, O.; Malmström, J.; Bodegård, M.; Stolt, L.; Rau, U.; Schock, H. W.; Werner, J. H., Thin Solid Films, 2011, 387, 11-13.
- (70) Werner, J. H.; Mattheis, J.; Rau, U., Thin Solid Films 2005, 480-481, 399-409.
- (71) Bhattacharya, R. N.; Hiltner, J. F.; Batchelor, W.; Contreras, M. A.; Noufi, R. N.; Sites, J. R., Thin Solid Films, 2000, 361, 396-399.
- (72) Negami, T.; Satoh, T.; Hashimoto, Y.; Nishiwaki, S.; Shimakawa, S.; Hayashi, S., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2001, 67, 1-9.
- (73) Lane, T. J.; Yamaguchi, A.; Quagliano, J. V.; Ryan, J. A.; Mizushima, S., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3824-3826.
- (74) Jeng, H.; Tsai, C.; Chang, T., Fresenius J. Anal. Chem., 1990, 338, 902-904.

Supporting Information

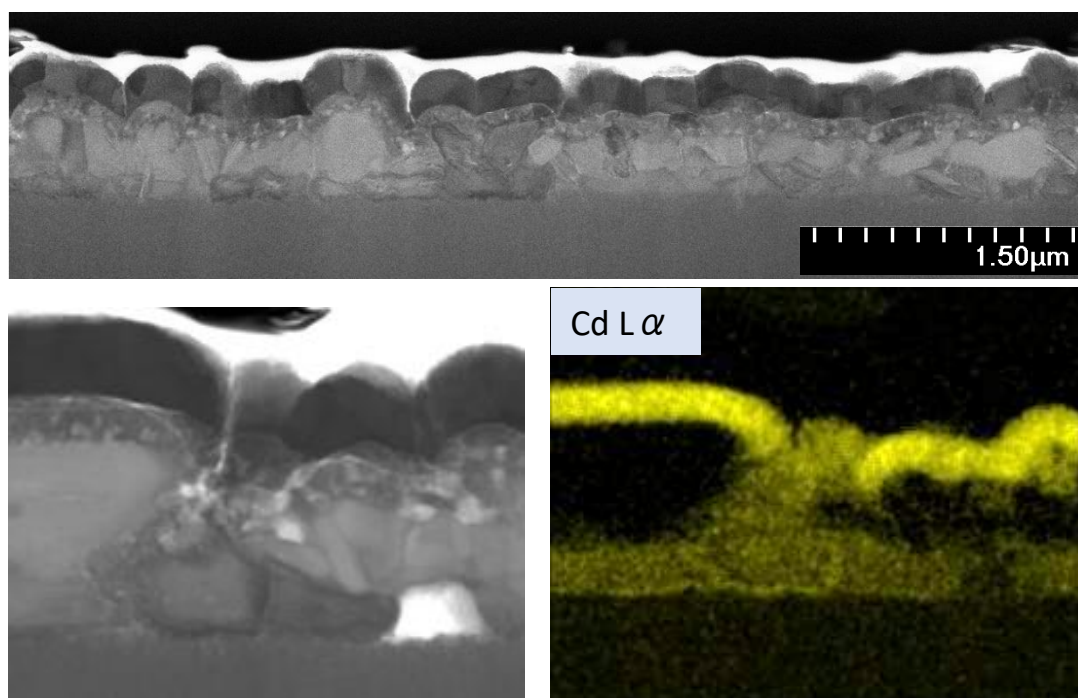


図 2-S-1. 1 回塗布で熱分解スプレーし、硫黄 5 mg で焼成した CuInS_2 光吸収層を有する太陽電池セルの断面 STEM-EDX

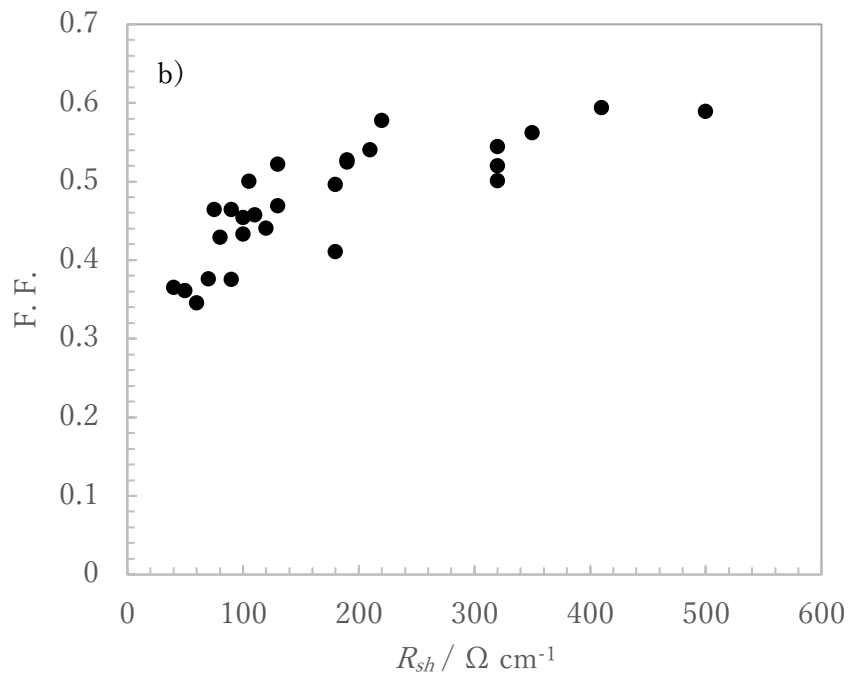
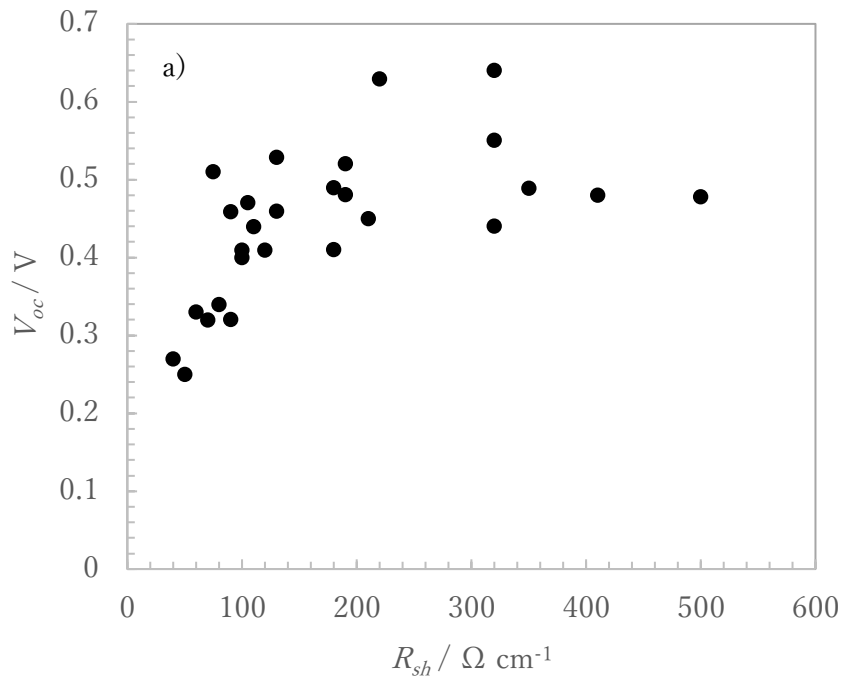


図 2-S-2 各種 CIGSSe 太陽電池セルの並列抵抗と a)開放電圧 b)曲線因子の関係

第3章 新規な NaCl-InCl₃ フラックスを用いた CuInS₂ の結晶成長

3-1. 緒言

第2章第3項に示した通り、NaNO₃ 又はその誘導体を熔融液体型フラックスとして添加して Cu(In,Ga)S₂(CIGS)膜を製膜し、セレン雰囲気で焼成することによって作製した Cu(In,Ga)(S,Se)₂(CIGSSe)光吸収層は、熔融液体型フラックスを添加しなかった系に比べて結晶の焼結が進行し、その光吸収層を用いて作製した太陽電池セルは、高い光電変換特性を示した。ナトリウムは、Cu(In,Ga)(S,Se)₂光吸収層のドーパントとして機能することが知られ、¹⁻³CIGSSe 系太陽電池に添加可能な元素であるが、Cu(In,Ga)(S,Se)₂光吸収層が高性能な共蒸着型の CIGSSe に比べ高めのアクセプタ濃度を有することなど、ドーパント量に比して過剰量のナトリウムを添加していることに起因すると推察される、更なる高性能化に向けての障害になる懸念がある課題を有する。第2章第3項に示した通り、熱分解スプレー法の原料水溶液にフラックスとして NaNO₃ のみを添加することによって、CIGSSe 層の結晶の焼結を進行させるには、熱分解スプレー法の原料溶液中の添加濃度で In 塩+Ga 塩の添加量に対し 30 mol %という大過剰量の Na 塩の添加が必要であり、フラックス添加の効果を NaNO₃ のみに依存するのは、太陽電池の性能向上にとって、必ずしも最適ではない可能性がある。また、セレン雰囲気焼成の条件によって CIGSSe のセレン化率を向上し、CIGSSe 粒子の粒径増大を実現できる可能性があることを第2章第2項で論じたが、セレン雰囲気条件を厳しくするとモリブデン電極表面のセレン化に因る高抵抗化が起り、高い曲線因子を有する太陽光発電素子が得られないというトレードオフの関係が発生していると考えられ、バランス点の探索が必要となる。そのような状況から、将来において NaNO₃ と併用できるような他の結晶成長法の開発が望まれる。とりわけ、高効率な CIGSSe 薄膜太陽電池で観察される、柱状結晶^{4,5}の CIGSSe 光吸収層を熱分解スプレー法で実現していくためには、

結晶面の整った結晶成長を促進させるような技術が望ましい。

フラックス法は、元来、溶質の融点以下の温度で多成分結晶を製造することに適した簡便かつ有用な方法であり、結晶面の整った結晶粒子を得られることが期待される技術である。⁶⁻⁸しかしながら、フラックス法を用いた結晶成長については、そのメカニズムについても、未だ十分には解明されていない。更に、これまで結晶成長が実現されている系の大半は酸化物であり、CIGSSe系の化合物に適用された報告例はない。そのため、本章ではカルコパイライト型結晶構造を有する $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ 光吸収層の基本組成である CuInS_2 をターゲットとし、フラックス法による高度な結晶成長の実現性を評価した。フラックスの選定に際し、熱分解スプレー法に用いる観点から、水溶性化合物であることを大前提とし、高度な結晶成長を実現した例からの類推、及び、仮に光吸収層内に一部の成分が残存してもその構成元素であったり、ドーパントとして添加可能な元素構成であるなどの理由で共有イオン系の組成を探索し、熱分解スプレーの基板温度 (330~360 °C) より低い共晶温度を有し、ガラス基板の軟化点より低い温度で蒸発する NaCl-InCl_3 をフラックスとして選択し、 CuInS_2 の高度な結晶成長を実現した。本章では、その結晶成長について論ずる。

3-2. 実験方法

3-2-1. CuInS_2 の結晶成長

試薬グレードの Cu_2S (和光純薬工業株式会社製) および In_2S_3 (株式会社高純度化学研究所製) を出発材料として使用した。フラックスとしては、 InCl_3 (和光純薬工業株式会社製)、 NaCl (同) を用いた。

CuInS_2 の結晶成長は、白金るつぼ中で、窒素雰囲気で行った。焼成は、異なる保持温度 (350、440、550、および 800 °C) および保持時間 (1 および 10 時間) で行った。加熱速度および冷却速度はそれぞれ 300 および 200 °C h^{-1} とした。得られた生成物を温

水で洗浄しそして 65 °C で乾燥した。成長条件を表 3-1 に纏める。

表 3-1. NaCl-InCl₃ フラックス中における CuInS₂ 成長条件

Run	Solute Conc. / mol%	Solute		Flux		Holding temperature / °C	Holding time / h
		Cu ₂ S / g	In ₂ S ₃ / g	NaCl / g	InCl ₃ / g		
1	20	0.0992	0.2032	0.1458	0.5518	350	1
2	20	0.0992	0.2032	0.1458	0.5518	440	1
3	20	0.0992	0.2032	0.1458	0.5518	550	1
4	20	0.0992	0.2032	0.1458	0.5518	550	10
5	20	0.0992	0.2032	0.1458	0.5518	800	1
6	10	0.0530	0.1085	0.1752	0.6632	550	10
7	50	0.2081	0.4261	0.0764	0.2893	550	10
8	70	0.2631	0.5387	0.0414	0.1567	550	10
9	90	0.3084	0.6314	0.0126	0.0476	550	10

3-2-2. CuInS₂ 結晶のキャラクタリゼーション

X線回折(XRD)は、リガク株式会社製 Miniflex II 回折計を用い Cu K α 線 ($\lambda = 0.15418$ nm、30 kV、20 mA) を用いて測定した。電子顕微鏡による画像は、日本電子株式会社製 JSM-7600F 装置を用いて得た。

また、200 kV での高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM; トプコン株式会社製, EM-002B)を使用して CuInS₂ 結晶を評価した。熱重量分析(TG)および示差熱分析(DTA)は、リガク株式会社製 Thermo plus EVO II を用いて行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. CuInS₂ 結晶のフラックス成長に及ぼす成長条件の影響

CuInS₂ 結晶の粒子形態に及ぼす結晶成長時の保持温度の影響を調べた。図 3-1 に、溶質濃度 20 mol %、保持時間 1 または 10 時間で、保持温度 350、440、および 550 °C

で成長させた CuInS_2 結晶の FE-SEM 画像を示す。フラックス成長条件は表 3-1 の Run No. 1~4 である。

350 °C で 1 時間保持したサンプルでは、成長が不十分であり結晶面が認められない粒子が得られた (図 3-1a)。 温度を 440 および 550 °C に上げると、粒子サイズが大きくなり、粒子形態が改善された (図 3-1b および 1c)。 結晶のサイズは薄膜太陽電池の膜厚 ($\sim 2 \mu\text{m}$) レベル^{4,5,9} に達し、結晶面が整った形状をしていることから、ガラス基板の軟化点 (約 600 °C) より低い温度で、有効に結晶成長を行えることを窺わせる結果である。

550 °C で、保持時間を 10 時間に増加させると、約 15 μm の大きさの八面体の結晶面がよく発達しシャープなエッジを有する粒子が形成され (図 3-1d)、 CuInS_2 の結晶成長が NaCl-InCl_3 フラックス中で効果的に進行することが示された。

この粒子サイズは、薄膜太陽電池の光吸収層として使用するには過大であり、薄膜太陽電池の生産過程で 10 時間の焼成を行うのは現実的では無いと考えられるが、 NaCl-InCl_3 が CuInS_2 の結晶成長に対し有効なフラックスであるという観点において重要な知見である。なお、薄膜太陽電池の薄膜層中においては、原料成分の量が膜厚範囲の量という制限を受けるため、このような大粒径化は光吸収層形成時には起こり得ないと推定される。

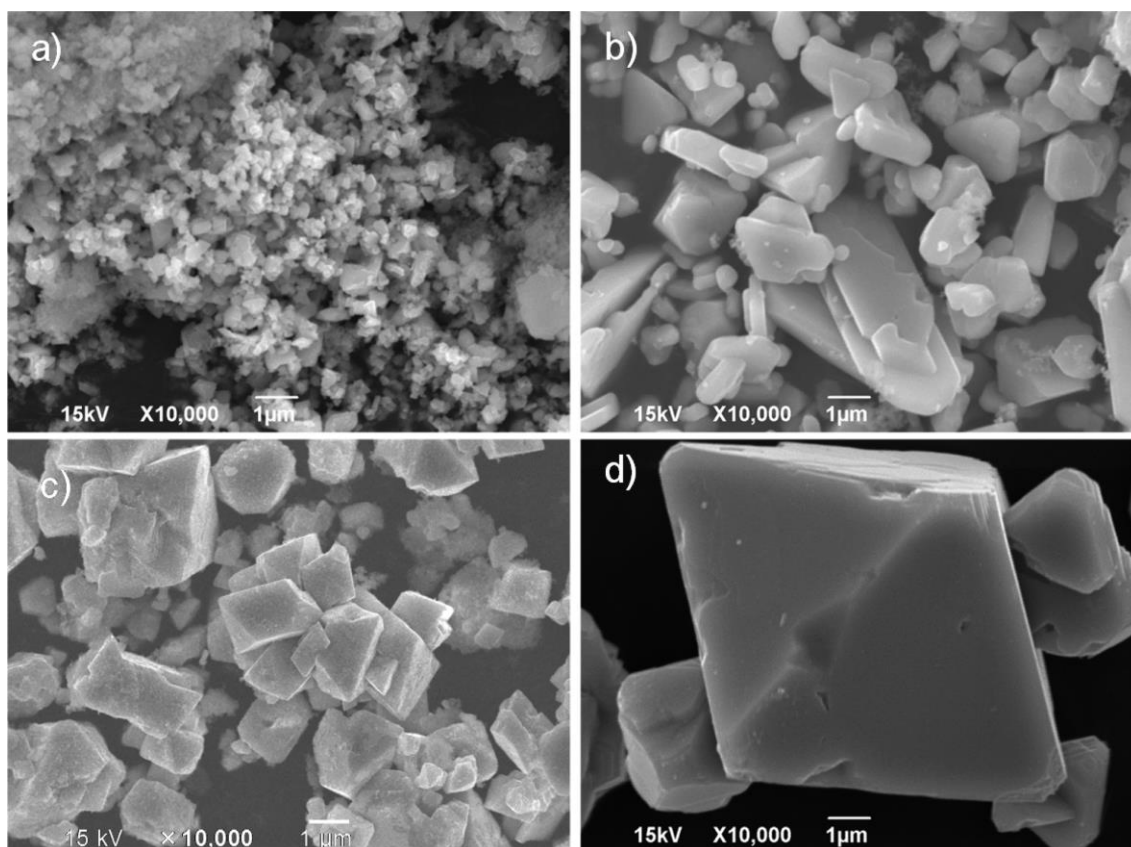


図 3-1. CuInS_2 の FE-SEM 像、(a)350 °C、1 時間保持 (b)440 °C、1 時間保持 (c) 550 °C、1 時間保持 (d) 550 °C、10 時間保持

図 3-2 に 350、440、550 及び 800 °C で成長させた CuInS_2 結晶の XRD パターンと、参考として CuInS_2 、 In_2S_3 、及び Si の XRD パターンを示す。FE-SEM 像からは結晶成長が不十分に見える 350 °C で成長させた CuInS_2 においても、不純物相に起因する未定のピークも存在するが、主相は CuInS_2 (ICDD PDF 00-047-1372) であった。(図 3-2a)。第 2 章で示した熱分解スプレー法の基板温度は 300~360 °C であり、熱分解直後において既に CuInS_2 が形成されている。熱分解スプレー法における CuInS_2 の生成過程は、本章の原料である Cu_2S 、 In_2S_3 を経た過程では無いと考えられるが、350 °C で既に CuInS_2 が主相であったことは、熱分解スプレーのスプレー時の CuInS_2 形成の妨げには少なくともならないであろうと推察させる結果であり、熱分解スプレー直後の CuInS_2

よりは高結晶性あることが XRD パターンから推定されることなどを参酌すれば、熱分解スプレー時に既に形成が始まる CuInS_2 の結晶成長に対しても NaCl-InCl_3 がフラックスとして機能する可能性を示唆する結果である。

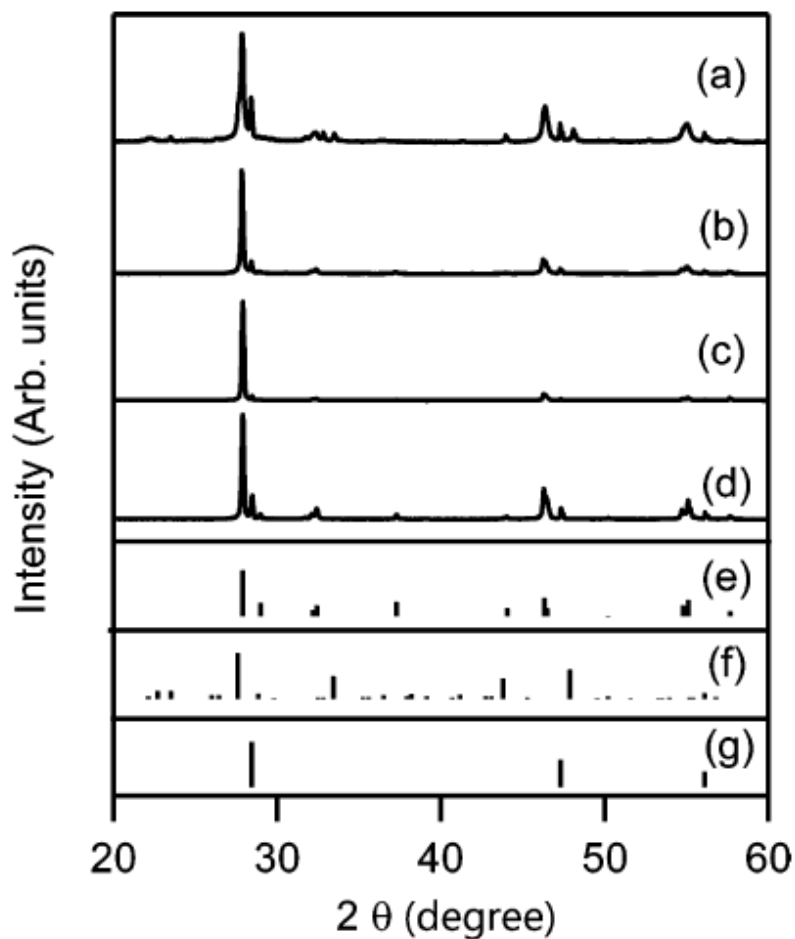


図 3-2. CuInS_2 の XRD パターン (a) 350 °C、(b) 440 °C、(c) 550 °C、(d) 800 °C、各 1 時間保持、(e) CuInS_2 (ICDD PDF 00-047-1372)、(f) In_2S_3 (ICDD PDF 00-025-0390)、(g) Si (ICDD PDF 00-005-0565)

焼成温度を 440、550、および 800 °C に上昇させると、副生成物の形成が抑制され、 CuInS_2 の単相が得られた (図 3-2b-d)。27.9° の (1 1 2) ピークと 46.3° の (0 2 4) ピークとの強度比は保持温度の上昇と共に変化した。図 3-2c において観察された高い

(112)ピークと(024)ピークの比率は、後で説明するようにフラックス蒸発の結果として効率的に CuInS_2 の結晶が成長したことによると推察される。

なお、 350°C で成長させた CuInS_2 の未同定の不純物相を同定することを目的として、FE-SEM 像 (図 3-3) に示す 6 か所について、EDX 測定を行ったが、表 3-2 に示した通り、 Cu/In/S が概ね $1/1/2$ の組成であり、 CuInS_2 以外の特別な相などは明確には観測されなかった。

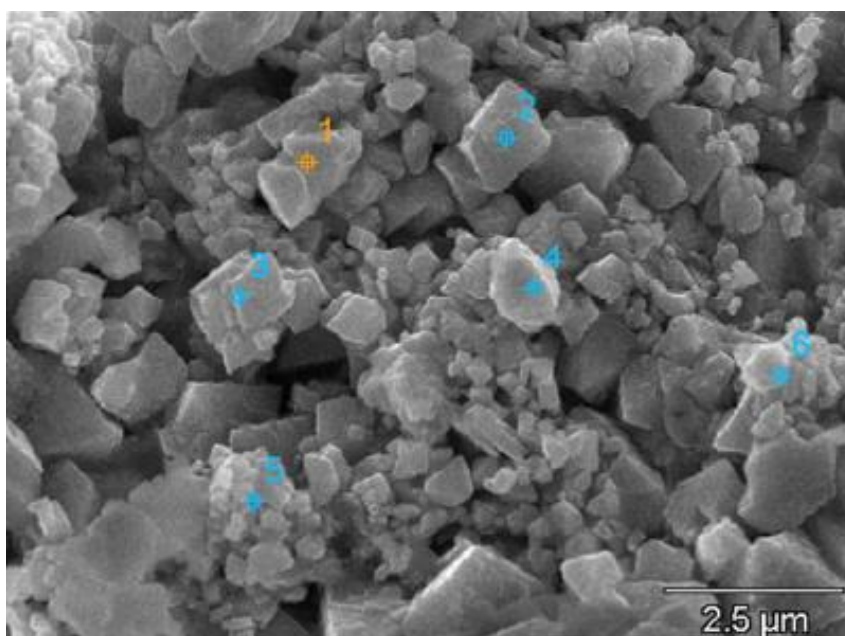


図 3-3. フラックス中 350°C で成長した CuInS_2 の SEM 像

表 3-2. EDX 測定による CuInS_2 の化学組成 (図 3-3 指示位置に対応)

Point	Atomic ratio (atm %)		
	Cu	In	S
1	1.00	1.09	2.07
2	1.00	1.06	2.05
3	1.00	1.05	2.08
4	1.00	1.07	2.08
5	1.00	1.17	2.01
6	1.00	1.08	2.07

次に、焼成条件を 550 °C、10 時間に固定し、溶質濃度と CuInS₂ 結晶の成長の関係を調べた。図 3-4 に溶質濃度 10~90 mol % で成長した CuInS₂ 結晶の FE-SEM 画像を示す。結晶面がシャープに発達し、細かく詰まった粒子は、50 および 70 mol % で明確に形成された (図 3-4b および 3-4c)。対照的に、溶質濃度 10 および 90 mol % では、球状または結晶面の未発達な粒子が得られた (図 3-4a および 3-4d)。次の項で説明するように、この溶質濃度依存性は、550 °C での保持中に溶解と再結晶が発生しているため、そのバランスが結晶成長に重要であることを示している。

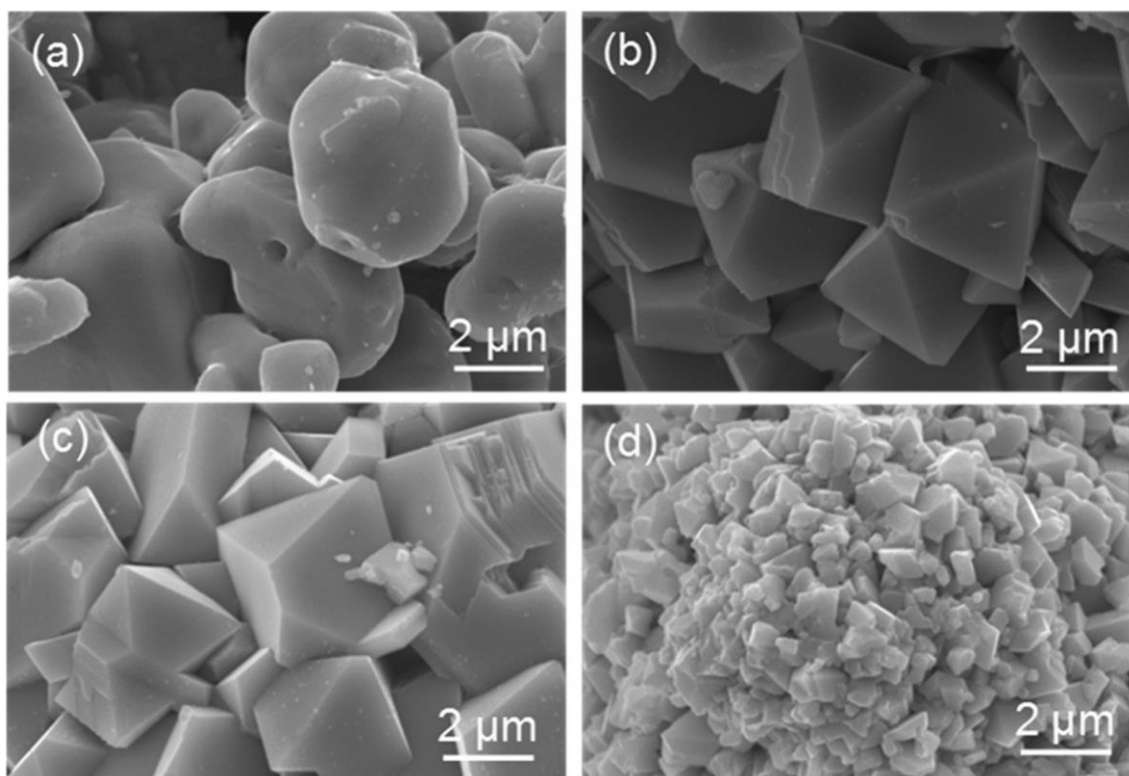


図 3-4. CuInS₂ の FE-SEM 像 (溶質濃度による変化) (a)溶質濃度=10 mol %、(b)同 50 mol %、(c) 同 70 mol %、(d) 同 90 mol %、いずれも 550 °C、10 時間保持の条件で成長

なお、溶質濃度 70 mol % 程度という高い濃度領域で CuInS₂ の結晶成長に有効であったことは、結晶成長機能だけを光吸収層に提供するフラックスの添加量が少なく済む

ことを表しているため、薄膜太陽電池製造に活用する際には、過剰成分の添加量を抑制し、有効に機能すると期待できる結果である。

図 3-5 は、同様の条件で成長させた CuInS_2 結晶の XRD パターンである。いずれも単相の CuInS_2 結晶のパターンであり、 CuInS_2 の生成に対して溶質濃度は関係ないことが分かる。

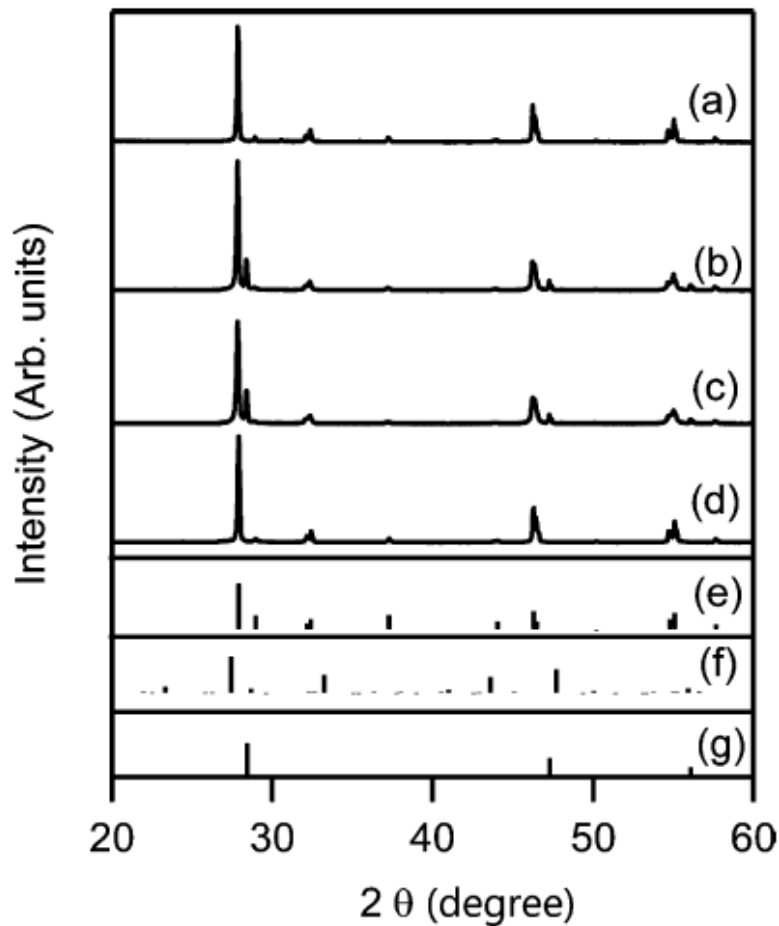


図 3-5. CuInS_2 の XRD パターンの溶質濃度による変化(a)溶質濃度=10 mol %、(b)同 50 mol %、(c) 同 70 mol %、(d) 同 90 mol %、いずれも 550°C 、10 時間保持で成長、(e) CuInS_2 (ICDD PDF 00-047-1372)、(f) In_2S_3 (ICDD PDF 00-025-0390)(g)、Si(ICDD PDF 00-005-0565)

これらの結果より結晶面がシャープに発達した CuInS_2 の結晶粒子の結晶成長に適した条件は、溶質濃度 50~70 mol %、550 °Cでの保持時間が 10 時間であることが示された。

3-3-2. NaCl-InCl_3 中での CuInS_2 の結晶成長のモード

NaCl-InCl_3 中での CuInS_2 の結晶成長のモードを調べるため、HR-TEM と TG-DTA 分析を行った。図 3-6 a および 3-6b は、550 °C、溶質濃度 70 mol %で 10 時間成長させた CuInS_2 結晶の HR-TEM 画像および選択領域の電子線回折パターンである。

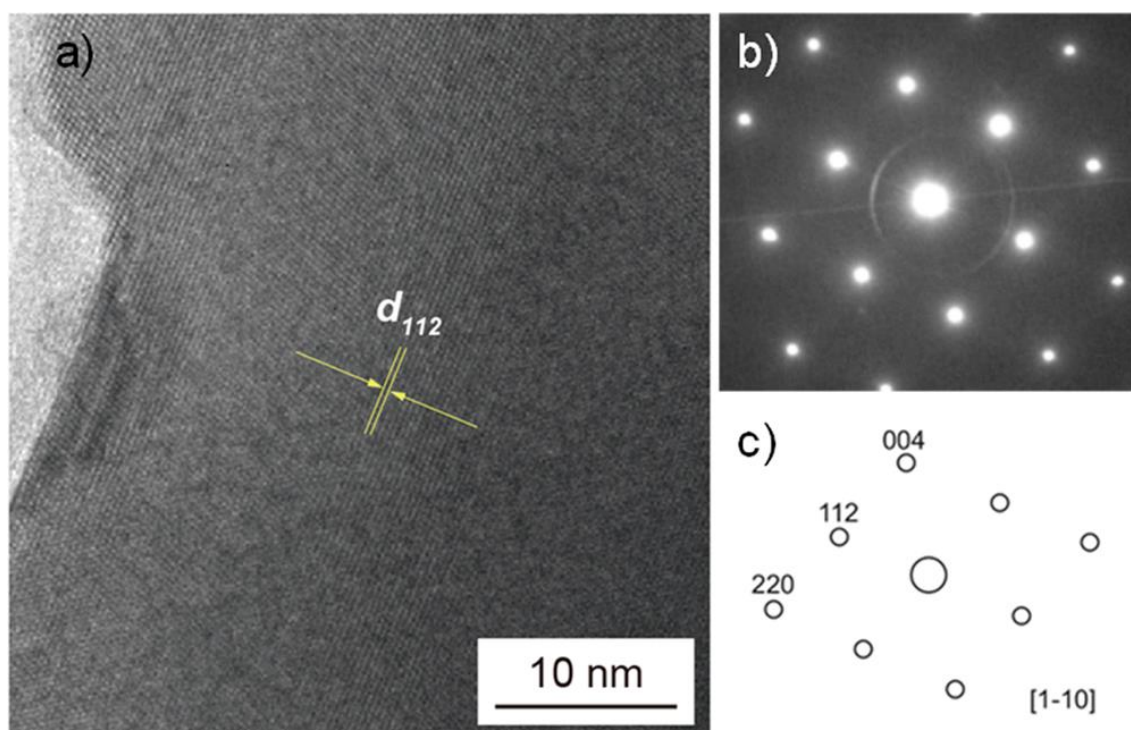


図 3-6. 溶質濃度 70%で 550 °C、10 時間成長させた CuInS_2 の(a)高分解能 TEM 像、
(b)選択したエリアの電子線回折像、及び (c) [1 -1 0]方向からみた電子線回折像
の帰属

図 3-6a では連続した格子縞が観察領域全体に連続的に広がっている。このような連続格子縞を有する明瞭な格子像は、この範囲で結晶上にほとんど欠陥がないことを示している。その結晶の縞の周期性は 0.32 nm であり、これはカルコパイライト型結晶構造を有する CuInS_2 の d112 (0.3195 nm) に対応する。[1 -1 0] 方向に沿って入射ビームで撮影した高次の回折スポット (図 3-6b) は、シミュレーションによる CuInS_2 に対する回折スポットの割り当て (図 3-6c) と一致し、 CuInS_2 結晶が単結晶であることが分かる。また、サテライトスポットが殆ど観測されない回折像が観測されていることは、連晶、粒界、および結晶性不純物が存在しなかったことを示し、この範囲において、高結晶性の単結晶が得られていることが分かる。

次に、溶質混合物 (Cu_2S 、 In_2S_3) と NaCl-InCl_3 フラックスの混合物の TG-DTA を測定した。測定結果を図 3-7a に示す。

図 3-7a の $\sim 100^\circ\text{C}$ および $\sim 120^\circ\text{C}$ にそれぞれ急激な重量減少ピークと吸熱ピークがある。これら両方のピークは、 NaCl-InCl_3 フラックスからの水分子の脱着に起因する。次に、 270°C 付近に吸熱ピークが観測される。このピークは、 NaCl-InCl_3 の相図¹⁰ を参照すれば、 NaCl-InCl_3 系における共晶温度点によると特定でき、 NaCl および InCl_3 フラックスの大部分がこの温度領域で一緒に融解することを示している。約 400°C の小さな吸熱ピークは、重量減少を伴っていないことから、 NaCl 成分比がやや高い状態での NaCl-InCl_3 の融解に基づく可能性があることが相図から示唆されるが、 CuInS_2 形成のための前駆体/中間体のフラックス融液に対する溶解/液相線に起因する可能性も考えられ、特定には至っていない。そして、およそ 500°C 付近から 580°C 付近にかけて、顕著な重量減少が観測される。この重量減少は NaCl-InCl_3 フラックスの蒸発に起因する。なお、塩化インジウムの融解温度は 585°C であるが、その温度領域には吸熱ピークは観測されず、TG-DTA 測定の条件下、 NaCl-InCl_3 フラックスの蒸発に際して、単相の InCl_3 が分離されて残存するような現象は発生しなかったと考えられる。

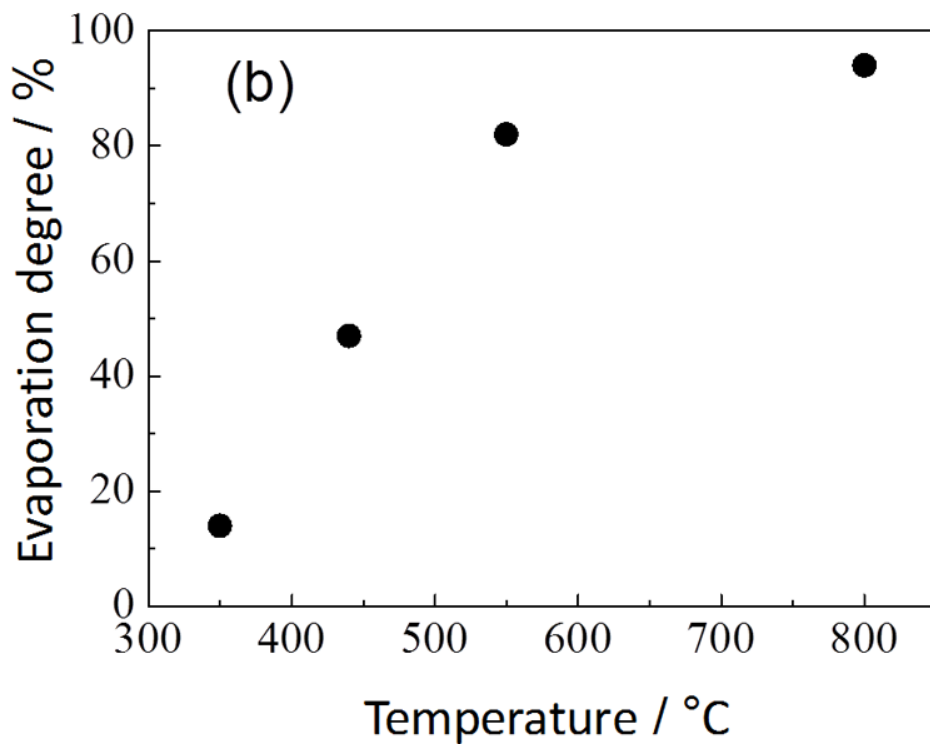
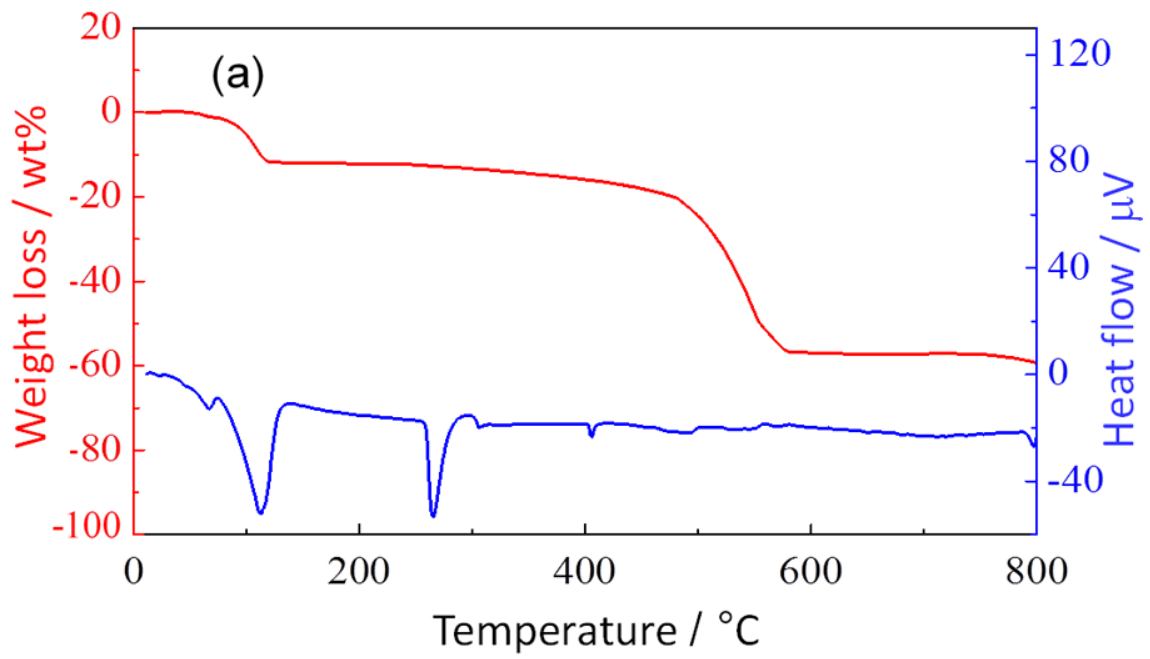


図 3-7. (a) Cu_2S 、 In_2S_3 と NaCl-InCl_3 フラックス混合物の TG-DTA プロファイル、
(b) NaCl-InCl_3 (1 : 1) の 10 時間加熱時の蒸発特性

図 3-7b は、保持時間を 10 時間としたときの NaCl-InCl₃ フラックスの蒸発度を示す。NaCl-InCl₃ フラックスの蒸発度は温度の上昇と共に直線的に増加し、550 °C でおよそ 81% に達した。TG で大幅な重量減少が観察される温度領域 (500 °C ~ 580 °C) である 550 °C を超えた領域から、結晶成長に用いた場合と同様のるつぼ中での 10 時間加熱の条件でも蒸発度が概ね飽和し、TG-DTA の結果と XRD および FE-SEM の結果との比較によって、CuInS₂ 結晶成長は、フラックス蒸発時に 550 °C 付近で効果的に進行したことが分かる。なお、このようなフラックスの蒸発による結晶成長の促進は、モリブデンベースのフラックスからのルビー¹¹ やチタン酸ナトリウム¹² の結晶成長の場合と同様である。

このような結果から、溶質濃度が高い領域での NaCl-InCl₃ フラックス中における結晶面がシャープに発達した CuInS₂ 結晶成長のモードについて纏める。図 3-8 にその概念図を示す。

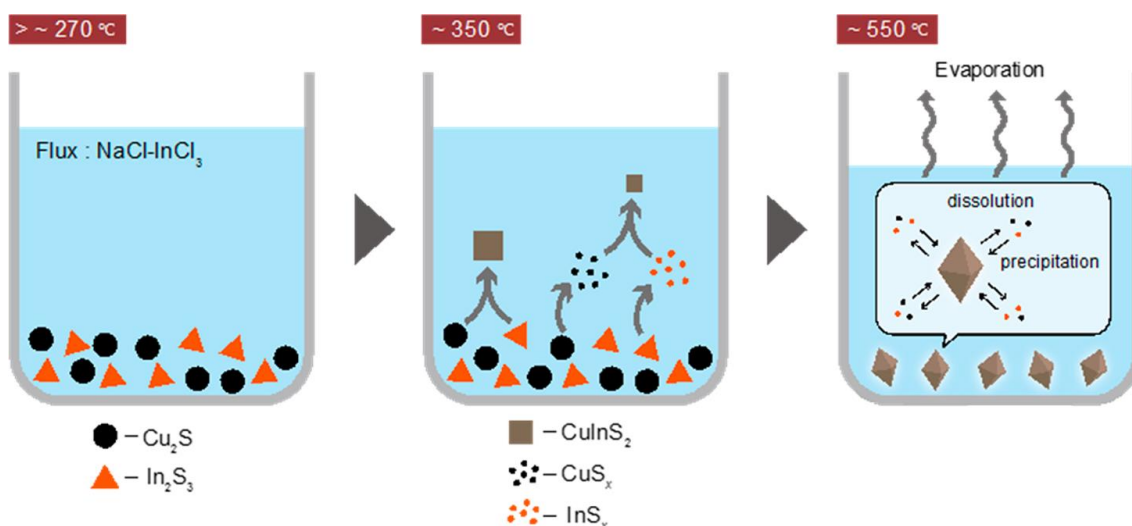


図 3-8. NaCl-InCl₃ フラックス中の CuInS₂ 成長の概念図

溶質である Cu₂S と In₂S₃ から CuInS₂ が生成する化学式は、式 3-1 で示される。



270 °C以下の温度領域では、NaCl-InCl₃ フラックスは固体状態であるため、CuInS₂の生成反応は進行しない。

図 3-2 等にしたように、350 °Cでは、既に CuInS₂の生成が進行している。この温度領域では、既に NaCl-InCl₃ フラックスは融液状態であり、Cu₂S と In₂S₃は、フラックス融液中で式 3-1 に示した反応が進行し CuInS₂を生成する。同時に、CuInS₂結晶の一部、特にそれらの表面は溶解して析出し、異方性の成長が開始される。結晶成長の最終段階では、フラックス中への CuInS₂の溶解と共に、550 °Cで NaCl-InCl₃ フラックスが蒸発するため、CuInS₂結晶の析出を促進する。図 3-1(c)(d)に示した成長時間による結晶成長の差を参酌すれば、この蒸発過程において、CuInS₂結晶粒の増大が進行すると考えられ、その時点で既に概ね完了状態にあると予測される式 3-1 に示した CuInS₂生成反応とともに、溶解-析出のプロセスが繰り返され、結晶面がシャープに形成された CuInS₂結晶が成長する。高溶質濃度でのこの種の成長モードは、酸化物のペロブスカイト型 SrSnO₃¹³ およびガーネット型 Li₅La₃Ta₂O₁₂¹⁴の成長モードに類似しているが、硫化物のフラックス成長では稀なケースである。

3-4. 結論

CIGSSe 光吸収層の構成成分、並びに、ドーパント等として CIGSSe 光吸収層に添加可能な成分からなり、共晶状態から蒸発する水溶性化合物で構成される NaCl-InCl₃ フラックスを用い、Cu₂S, In₂S₃原料からシャープな面が観測される高結晶性の CuInS₂を成長させる手法を開発することに成功した。得られた CuInS₂の結晶は、高性能な薄膜太陽電池の光吸収層が実現されているカルコパイライト型の結晶構造であり、概ね単結晶であった。NaCl-InCl₃フラックスを用いた CuInS₂の Cu₂S, In₂S₃原料からの合成は、フラックスの共晶温度(272 °C)以上で進行すると推定され、実際に 350 °Cで成長させた

場合には、少なくとも明確には不純物相を含まない CuInS_2 が生成していた。特徴的な高結晶性の CuInS_2 の結晶成長は、 NaCl-InCl_3 フラックスの 500°C 以上で起こる蒸発過程によって促進され、実際に 550°C 、10 時間での結晶成長において、上述の概ね単結晶のカルコパイライト型結晶構造を有する CuInS_2 が得られた。

このような特徴的な結晶面を形成させるフラックスを活用すれば、熱分解スプレー法による薄膜太陽電池の作製工程において、柱状結晶の如くの結晶形態の CIGSSe 光吸収層の形成できる可能性があると期待できる。この系では、熱分解スプレー法でスプレー時の基板温度付近の 350°C で CuInS_2 を生成させる能力があり、その後、 500°C 付近からのフラックスの蒸発を伴いながら結晶成長が進行するため、熱分解スプレー直後の低結晶性の CuInS_2 前駆体膜の結晶成長にも活用できる可能性が高い手法であると期待できる。また、溶質濃度が $50\sim 70\%$ 程度と高い状態で結晶成長の機能を発現しやすい点は、熱分解スプレー法を用いた薄膜太陽電池の作製工程においては、後に除去する過剰な添加物を多く必要としないことを意味し、製造コストなどの観点から有効な知見であると共に、フラックスの蒸発過程による CIGSSe 層のモルフォロジーへの影響なども小さくて済む可能性を示唆する。更に、 NaCl-InCl_3 フラックス系での CuInS_2 の結晶成長が顕著になるフラックスの蒸発温度が $\sim 550^\circ\text{C}$ 程度であり、基板に用いるガラスの軟化点(約 600°C)より低い温度領域であることなども、熱分解スプレー法を用いた CIGSSe 系の光吸収層のモリブデン基板付きガラス上での作製の際に、 CIGSSe 層の高結晶化に活用できる期待が高い技術である。

引用文献

- (1) Hedstrom, J.; Ohlsen, H.; Bodegard, M.; Kylner, A.; Stolt, L.; Hariskos, D.; Ruckh, M.; Schock, H. W., Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1993, 364–371.
- (2) Ruckh, M.; Schmid, D.; Kaiser, M.; Schaffler, R.; Walter, T.; Schock, H. W., Proc. 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 1994, 156.
- (3) Nakada, T.; Iga, D.; Ohbo, H.; Kunioka, A., Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 732-737.
- (4) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. Prog. Photovolt: Res. Appl., 2008, 16, 235-239.
- (5) Todorov T. K.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Mitzi, D. B., Prog. Photovolt: Res. Appl., 2013, 21, 82-87.
- (6) Oishi, S.; Teshima, K.; Kondo, H. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4768-4769.
- (7) Teshima, K.; Horita, K.; Suzuki, T.; Ishizawa, N.; Oishi, S., Chem. Mater. 2006, 18, 3693-3697.
- (8) Teshima, K.; Wagata, H.; Sakurai, K.; Enomoto, H.; Mori, S.; Yubuta, K.; Shishido, T.; Oishi, S., Cryst. Growth Des. 2012, 12, 4890-4896.
- (9) Lundberg, O.; Bodegård, M.; Malmström, J.; Stolt, L., Prog. Photovolt: Res. Appl., 2003, 11, 77-88.
- (10) Fedorov, P. I.; Zu-Liang, Z., ZhNKh, 1964, 9, 1, 231.
- (11) Teshima, K.; Kondo, H.; Oishi, S., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2005, 78, 1259-1262.
- (12) Teshima, K.; Tomomatsu, D.; Suzuki, T.; Ishizawa, N.; Oishi, S., Cryst. Growth Des. 2006, 6, 18-19.
- (13) Zettsu, N.; Shimizu, K.; Wagata, H.; Oishi, S.; Teshima, K. J. Flux Growth, 2014, 9, 14-17.

- (14) Xiao, X.; Wagata, H.; Hayashi, F.; Onodera, H.; Yubuta, K.; Zettsu, N.; Oishi, S.; Teshima, K., *Cryst. Growth Des.* 2015, 15, 4863-4868.

第4章 NaCl-InCl₃ フラックスを用い、フラックスコーティング法を用いた CuInS₂(CIS)層形成の実現と薄膜太陽電池特性の評価

4-1. 緒言

第3章に示した通り、NaCl-InCl₃フラックスは、Cu(In,Ga)(S,Se)₂系太陽電池の基本組成である CuInS₂ の結晶成長に有効であることを見出した。このフラックスを用い、フラックスコーティング法を用いて CuInS₂ の作製を試みた。フラックスコーティング法は、穏やかな条件下で基板上に高結晶性機能性酸化物および窒化物層を製造するのに適している。¹代表的な成功例はヒドロキシアパタイト²および Ta₃N₅³であり、硫化物について成功例の報告は認められない。硫化物は熱力学的安定性と化学的性質に関して酸化物や窒化物とは明らかに異なり、それがフラックスからの硫化物結晶成長に関する情報が少ないことの原因である可能性がある。また、第3章で示した通り、NaCl-InCl₃フラックスを用いて結晶成長させた CuInS₂ は、シャープな結晶面を有する粒子になるため、太陽電池セルの光吸収層の如くの連続層を形成するのは困難である可能性がある。そのような観点から、原料になる物質をガラス基板上にプレコートし、その層を原料として活用し、フラックスコーティング法で CuInS₂ 層の形成を試みた。また、このようにして作製した CuInS₂ 層を光吸収層として用いて作製した太陽電池セルの特性上の課題について評価した。

4-2. 実験方法

Cu₂S、In₂S₃、NaCl-InCl₃の原料は、第3章に準ずる。モリブデン付きガラス基板は、第2章と同様のものを使用した。原料層等を予め製膜した4種の基板、即ち、In/Mo/SLG（ソーダライムガラス）、Cu/Mo/SLG、Cu₂S/Mo/SLG、および In₂S₃/Mo/SLG の各最上層は、圧力：5×10⁻³ Pa、電流：35～40 A の条件下スパッタリング法を用いて作製し

た。このように作製した CuInS_2 の原料層付の基板の走査型電子顕微鏡(FE-SEM)のよる像を図 4-1 に示す。

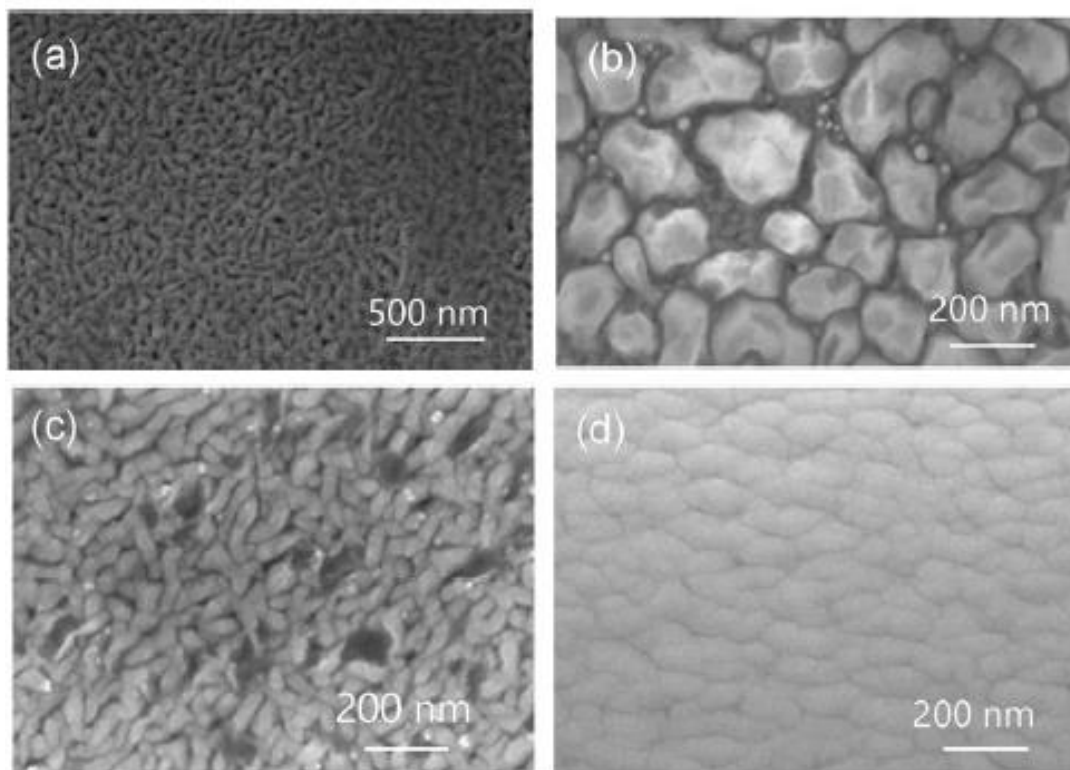


図 4-1. 基板の FE-SEM 像 (a)Mo/SLG、(b)In/Mo/SLG、(c)Cu/Mo/SLG、(d) Cu_2S /Mo/SLG

In 層(図 4-1b)、Cu 層(図 4-1c)は Mo/SLG 基板の上に、50~200 nm サイズの島状の層として堆積している。一方、 Cu_2S は Mo/SLG 基板の上に密に堆積している(図 4-1 d)。そして、Mo/SLG 基板の形態(図 4-1 a)と比較して、各原料層はいずれも概ね均一に、被覆していることが分かる。なお、 Cu_2S については、XRD によって、 Cu_2S と同定し、断面 FE-SEM を用いて、厚さが約 120 nm であることを確認した。(いずれも図示せず)

CuInS_2 の成長条件を表 4-1 に纏めた。ここで、フラックス中の NaCl と InCl_3 の組成比は第 3 章で CuInS_2 の結晶成長に効果的であった組成と同じであり、 $\text{NaCl}:\text{InCl}_3=50:50$

mol %の共晶組成である。

表 4-1. CuInS_2 の NaCl-InCl_3 フラックス中での成長条件

Run No.	Solute Conc. (mol%)	Solute		Flux		Holding temp. / °C	Holding time / h	Under-layer
		Cu_2S / g	In_2S_3 / g	InCl_3 / g	NaCl / g			
1	50	0.2081	0.4261	0.2893	0.0764	550	1	none
2	70	0.2631	0.5387	0.1567	0.0414	550	1	In
3	70	0.2631	0.5387	0.1567	0.0414	550	1	Cu
4	70	0.2368	0.5387	0.1567	0.0414	550	1	In_2S_3
5	70	0.2368	0.5387	0.1567	0.0414	550	1	Cu_2S

CuInS_2 層の成長は、窒素雰囲気中で行い、550 °C、1 時間の焼成を行った。加熱速度および冷却速度はそれぞれ 300 および 200 °C h⁻¹ であり、得られた生成物を温水で洗浄して 65 °C で乾燥した。

CuInS_2 結晶の形状、サイズおよび化学組成は、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を搭載した日本電子株式会社製の SEM (JSM-6710F) によって 15 kV の加速電圧で行った。

Cu_2S 、 In_2S_3 、および CuInS_2 の溶解度は、それぞれの 10 × 10 × 5 mm³ の塊状結晶を NaCl-InCl_3 フラックス中に投入し 400 °C で測定した。

太陽電池セルの作製及び評価に関しては、上記のようにしてフラックスコーティング法で形成された CuInS_2 膜を光吸収層として用いた以外は、第 2 章に示した方法を用いた。

4-3. 結果と考察

4-3-1. Mo/SLG 上に成長した CuInS_2 結晶のキャラクタリゼーション

異なる前駆体層 (CuInS₂の原料層) を Mo/SLG 基板上に形成して作製した CuInS₂ 結晶層の成長に対する前駆体のプレコーティング効果を X線回折 (XRD) を用いて評価した。その結果を参照材料の XRD パターンと共に図 4-2 に示す。

いずれのサンプルにおいても、CuInS₂ に起因する、27.8° および 46.2° の鋭い回折ピークが観測され、Mo/SLG 基板上に CuInS₂ が形成していることが分かる。~14° の非常に小さい回折ピークは、Mo 基板の硫化によって生じる MoS₂ に対応する。Cu₂S/Mo/SLG 基板を用いて CuInS₂ 層の形成を試みた系では、ほとんど単相の CuInS₂ が形成されている (図 4-2 d) ことが確認できる。

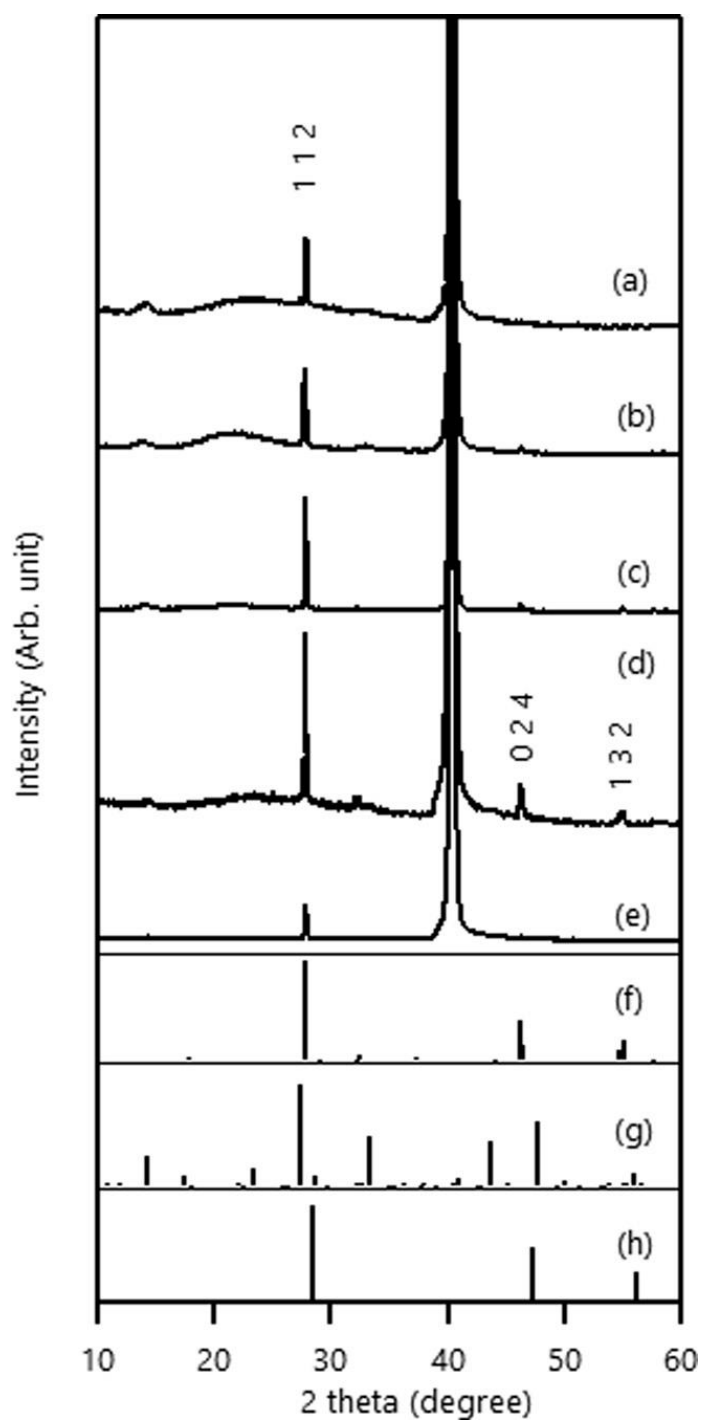


図 4-2. 各基板上で成長した CuInS_2 の XRD パターン (a) Mo/SLG、(b) In/Mo/SLG、(c) Cu/Mo/SLG、(d) Cu_2S /Mo/SLG、(e) In_2S_3 /Mo/SLG、(f) CuInS_2 (ICDD PDF 00-047-1372) (g) MoS_2 (ICDD PDF 00-025-0390)、(h) Si (ICDD PDF 00-005-0565)

次に、図 4-3 に、このように基板側から原料を供給して作製した CuInS_2 層の光学画像を示す。

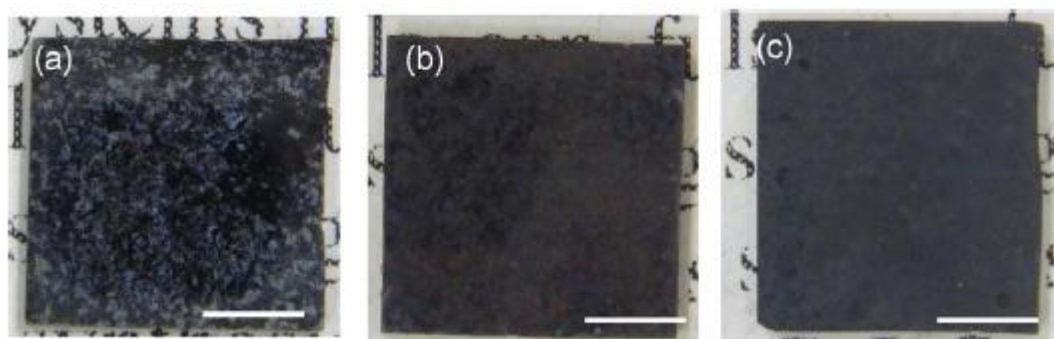


図 4-3. 各基板に成長した CuInS_2 の光学像(a)In/Mo/SLG 基板、(b)Cu/Mo/SLG 基板、(c) Cu_2S /Mo/SLG 基板(スケールバーは 5 mm)

インジウムの蒸着膜を前駆体層として用いた系 (図 4-3 a) では、均一な膜が形成されていないことが分かる。これは、インジウムの融点が 156°C と低いため、 550°C で行った結晶成長過程において、インジウムの融解が先行し、膜として維持できなかったことに起因すると推察される。対照的に、銅蒸着膜を前駆体層に用いたケース (図 4-3 b) や Cu_2S 蒸着膜を前駆体層に用いたケース (図 4-3 c) では、均一な表面色が観察されている。

次に、それぞれの前駆体膜を用いた場合に形成された CuInS_2 結晶の表面 FE-SEM 像を図 4-4 に示す。いずれの系においても、1 時間焼成の条件下、第 3 章で示したような結晶面がシャープな CuInS_2 結晶が形成され、基板上での焼成である本実験系においても NaCl-InCl_3 フラックスが CuInS_2 の結晶成長に有効に寄与してことを示す結果であった。(図 4-4b,d,f,h 参照)

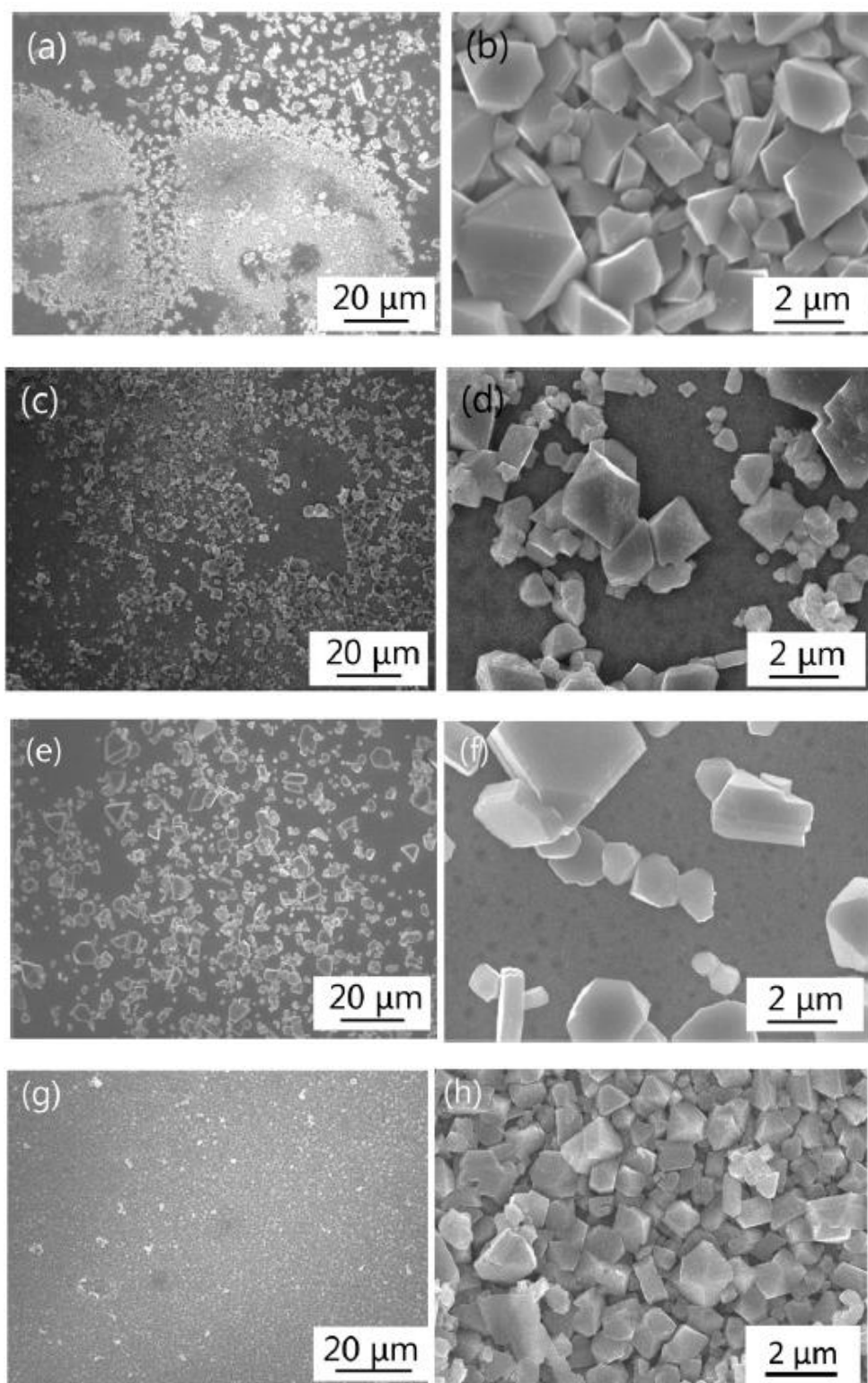


図 4-4. 各基板上で成長した CuInS_2 の SEM 像 (a,b)Mo/SLG、(c,d) In/Mo/SLG、
(e,f)Cu/Mo/SLG、(g,h)Cu₂S/Mo/SLG

前駆体層を形成していない系（図 4-4a,b）、インジウム層を形成した系（図 4-4c,d）、銅層を形成した系（図 4-4e,f）上に形成された CuInS_2 は、 $2 \mu\text{m}$ を超えるより大きな結晶粒になっているが、基板上にまばらに粒子が存在する状態であって、層は形成されていない。一方、 Cu_2S 層を前駆体層として形成した系（図 4-4g,h）では、 CuInS_2 の粒子サイズは $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ で、基板上に概ね均一に層を形成している。この結果は、基板上に予め形成した Cu_2S 層が CuInS_2 層形成の原料として有効に機能した可能性を示す。図 4-2 に示した XRD パターンから、前駆体層の組成に関わらず、 CuInS_2 は形成されていることを参酌すれば、層状の Cu_2S が CuInS_2 の結晶成長の種として機能し、層状の CuInS_2 が形成されたと考えられる。

次に、図 4-5 に Cu_2S を前駆体層として用い Mo/SLG 基板上に作製した CuInS_2 層の断面 FE-SEM 像とそれに対応する EDX マッピングを示す。断面 FE-SEM 像から CuInS_2 の粒子サイズは $300\sim 600 \text{nm}$ であり、基板上に接合して形成されていることが分かる。スパッタリング法で形成した Cu_2S の前駆体層厚が 120nm であったことから、 CuInS_2 の粒子の層は、供給された原料から成長していることが確認できる。EDX マッピングからは Cu/In/S が概ね均一に分布し、モリブデン基板付近に銅や硫黄の濃度が高い領域は存在しない。即ち、 Cu_2S の前駆体層は、 CuInS_2 に変換していることが確認できる。また、モリブデン基板の表面に硫化層が形成している。焼成雰囲気は窒素であり、モリブデンの硫化は、 Cu_2S 前駆体層や形成された CuInS_2 等から硫黄が供給されたことを意味する。

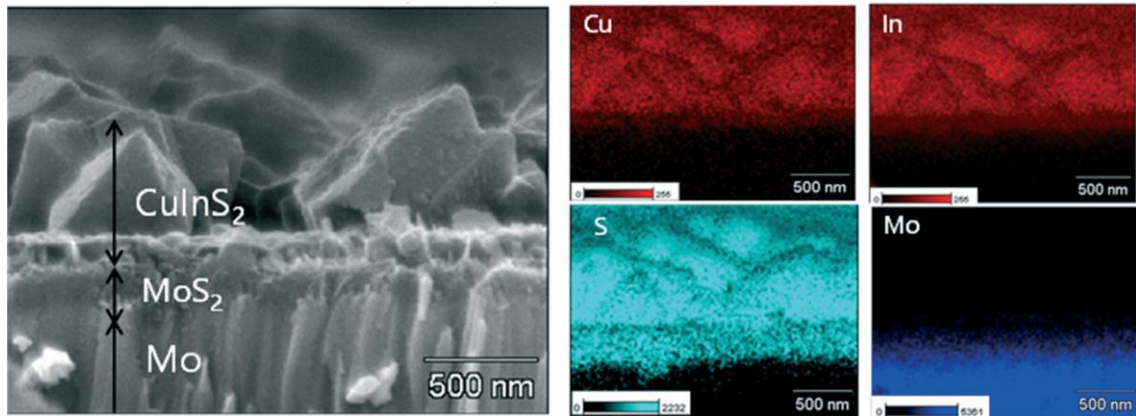


図 4-5. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 上に成長した CuInS_2 の断面 FE-SEM 像と EDX マッピング

第 2 章で述べてきたように、モリブデン基板のカルコゲナイド化は、太陽電池の直列抵抗を上げ、発電特性を低下させる原因となる。この実験系で、窒素雰囲気での焼成においても、モリブデンの硫化が進行したことは、第 2 章で行ってきたようなカルコゲン元素雰囲気焼成の場合にも、雰囲気から供給された蒸気の拡散以外に、 CuInS_2 層などからのカルコゲン元素が拡散する可能性を示すため、実験系に応じて注視していくべき現象である。なお、本実験系では、1 時間という長い焼成を施していることが、モリブデン基板の硫化に大きく影響している可能性が高い。

次に、形成された CuInS_2 結晶の EDX 測定結果から求めた化学組成を表 4-2 に示す。基板上的結晶の化学組成は、 CuInS_2 の理論組成と概ね同一であり、更に、図 4-5 の Cu, In, S の色分布が均一であることから、 CuInS_2 の結晶成長は概ね均一に進行したことがわかる。なお、硫黄に関しては、モリブデン基板側に移行し、形成された CuInS_2 では硫黄プアな状況が発生している可能性が高いが、下表では概ねストイキオメトリの組成比になっている。定量精度の限界に因るのか、フラックス中に溶解していた成分の硫黄がモリブデン基板を硫化したのかいずれかの理由が考えられる。

表 4-2. EDX 測定結果から求めた CuInS₂ の元素組成比

Cu	In	S
1.00	0.98	2.03

このように前駆体膜として形成した Cu₂S は完全に CuInS₂ に変換されたと考えられる。この結晶成長は、基板上の前駆体層が直接目的とする結晶へ変換している点において、Ta₃N₅ 膜の形成に関して報告された現象³ と非常によく似ている。一方、前述のように、Mo 基板の表面には、MoS_x 層が形成している。即ち、一定量の硫黄が、Mo の硫化によって消費されていることを意味し、形成された CuInS₂ 層には一定レベルの硫黄欠陥が生じている可能性が高い。このような状況の回避には、第 2 章などで実施しているが如くの手法によって硫黄雰囲気などで結晶成長する必要があると推察される。

これまで述べてきたように、フラックスコーティング法を用いた CuInS₂ 結晶の成長は、予め Mo/SLG 基板上に形成された前駆体層の種類に影響される。NaCl-InCl₃ フラックスの存在下で、550 °C まで焼成して行った今回の CuInS₂ 結晶成長の条件下、インジウムは前述の通り容易に熔融し、フラックスと均一に混合されてしまうため CuInS₂ 層が形成されなかったと考えられる。銅については、Sherif と Park によって報告⁴ されているように、CuCl/CuCl₂ 種が形成して溶解し、CuInS₂ 層を形成するに至らなかった可能性がある。その結果、CuInS₂ の結晶成長核が Mo/SLG 基板の界面に形成されず、CuInS₂ 層の形成に至らないと考えられる。この現象は、総じて反応性が乏しい Mo 層のみ場合も同様であると推察される。

一般にフラックス成長法では、フラックスの蒸発および冷却プロセス中の結晶の溶解および析出によって、結晶面がシャープな無機結晶の成長を可能にする。⁵ 従って、フラックス中への溶質の溶解は結晶層の形成にとって重要である。そこで、400 °C の NaCl-

InCl₃ に対する Cu₂S, In₂S₃, CuInS₂ の溶解度を実験的に解析し、結果を表 4-3 に纏めた。

表 4-3. 原料、生成物の NaCl-InCl₃ への溶解特性

Sample	Solubility in NaCl-InCl ₃ / mol %
In ₂ S ₃	Not determined
Cu ₂ S	0.648
CuInS ₂	0.208

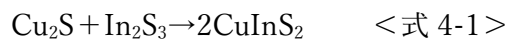
In₂S₃ は、NaCl-InCl₃ 中での加熱時に形態を維持できなかつたために溶解度の定量化はできなかつたが、他の成分に比して容易に溶解していた。今回は、In₂S₃ を前駆体層とした系の評価は行っていないが、このような高い溶解度は、基板界面での CuInS₂ 核の形成を妨げ、密に充填された CuInS₂ 層の形成を妨げるであろうと推察される。一方、Cu₂S および CuInS₂ のフラックスへの溶解度は、それぞれ 0.65 および 0.21 mol % である。これらの値は酸化物系⁶の溶解度の結果と比較すると低い値である。このようなフラックスへの低い溶解度が、Cu₂S 層を前駆体層として用いた場合に、Mo/SLG 基板の界面に CuInS₂ 核を形成させ、密集した CuInS₂ 結晶の層を形成するのに効果的であった可能性が示唆される。一方、投入したフラックス量に対して、Cu₂S 前駆体層の Cu₂S の量は 6 ppm 程度であり、その低い溶解度を参酌しても、十分にフラックスに溶解することが可能な量である。前駆体の Cu₂S が、CuInS₂ の結晶成長の前の過程で完全溶解すると、モリブデン基板上で直接 CuInS₂ の結晶成長を行うのと成長開始段階で同等の条件になるため、図 4-4(a,b)で示したように、疎らな CuInS₂ 粒子形成に留まるはずである。従って、前駆体の Cu₂S がフラックスに対して完全に溶解する前に、CuInS₂ の核形

成がモリブデン基板表面付近で進行し、モリブデン基板上に連続的に CuInS_2 の粒子の層が形成されたことが示唆される。なお、前駆体の Cu_2S 層がフラックスに早期に溶出しなかった要因として、その表層部からの CuInS_2 の形成によって Cu_2S の溶解が阻害された可能性と、溶質として加えた Cu_2S がフラックスに溶解することによって、フラックス中の Cu_2S 濃度が Cu_2S 前駆体層の溶出の前に飽和濃度に達した可能性が考えられるが、本研究の結果からは特定できていない。

4-3-2. Mo/SLG 基板上での CuInS_2 結晶の成長モード

次に Cu_2S 前駆体層から形成された Mo/SLG 基板上の充填された CuInS_2 結晶の層の成長様式について論じる。図 4-6 は、 CuInS_2 結晶成長メカニズムを概念的に示した図であり、本章の検討結果と、第 3 章に示した NaCl-InCl_3 フラックスを用いた CuInS_2 の結晶成長の結果を組み合わせで記載している。

NaCl-InCl_3 フラックスは約 270°C で融解する。溶質 In_2S_3 は、フラックスへの溶解性が高いため、 350°C の温度で NaCl-InCl_3 フラックスに部分的に溶解する。更に、温度を上昇させることによって、式 4-1 に示すように、 Cu_2S と In_2S_3 および溶解した InS_x との固相反応が進行する。



このようにして、前駆体層の Cu_2S は基板表面において CuInS_2 結晶層を生じさせる。前述のように、前駆体の Cu_2S がフラックスに完全に溶解する前に、 CuInS_2 の結晶がモリブデン基板表面付近に形成されている。この CuInS_2 の初期過程での形成が、前駆体層を用いない系では CuInS_2 結晶層が形成されず、 Cu_2S 前駆体層を用いた系で CuInS_2 結晶層が形成されることの重要なトリガーになっている。そして、 CuInS_2 はフラックスに対する溶解度が Cu_2S より更に低いために、結晶成長核として機能する。形成された CuInS_2 結晶はプロセス中に継続的に部分的な溶解および析出をし、基板との界面付近

で結晶面がシャープな CuInS_2 結晶を形成する結晶成長を可能にする。温度がさらに上昇すると、フラックスの蒸発に伴って結晶成長が更に進行すると共に、Mo 基板表面の硫化が促進される。後者は、結果として生じる MoS_2 層の表面上の密に充填された CuInS_2 結晶層の形成を促進する。

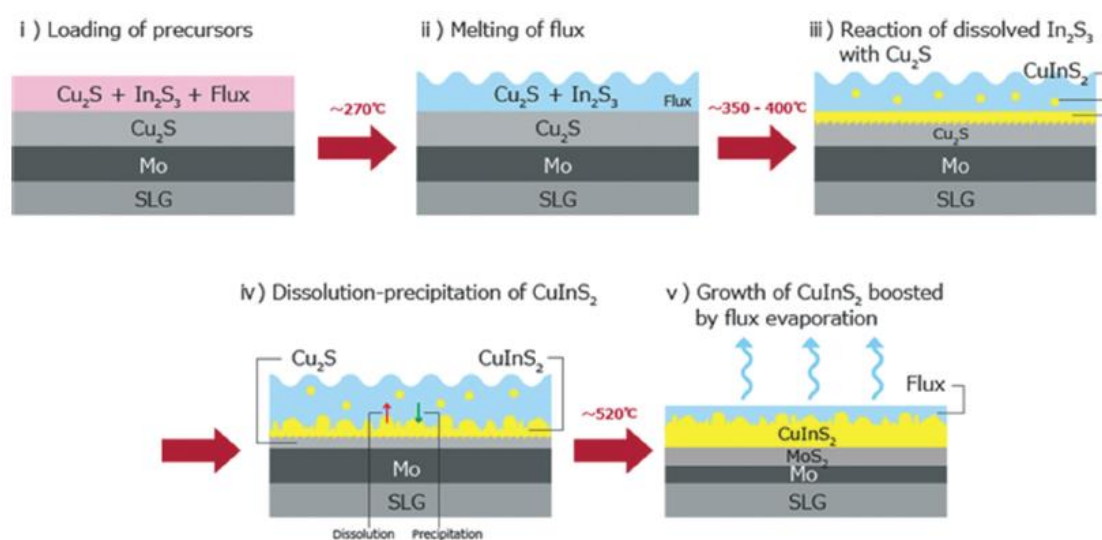


図 4-6. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 上で CuInS_2 結晶成長メカニズム (推定)

4-3-3. フラックスコーティング法で作製した CuInS_2 太陽電池の発電特性

このように $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Mo}/\text{SLG}$ 上にフラックスコーティング法で形成された CuInS_2 層を光吸収層として用い、 $\text{Al}:\text{ZnO}/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Mo}/\text{SLG}$ 太陽電池セルを作製して、性能評価を行った。結果を図 4-7 に示す。

結果は短絡電流密度(J_{sc})が 1.64 mA cm^{-2} 、開放電圧(V_{oc})が 0.07 V 、曲線因子(F.F.)が 26% で変換効率 0.03% であった。 J - V カーブが通常の $n\text{-CdS}/p\text{-CuInS}_2$ と同様の方向で整流特性は示し、光電流が観測されていることから CuInS_2 層と CdS 層の間で pn 接合を形成し、光電変換素子として機能していることを示している。

一方、F.F.は 0.26 であり、単純な抵抗をシフトした場合の値 (0.25) と大差がない。

J - V カーブからも明らかなように、 n -CdS/ p -CuInS₂ 間に形成されたダイオードに並列する抵抗が極めて小さく、発電素子としての機能が不十分であることを示している。

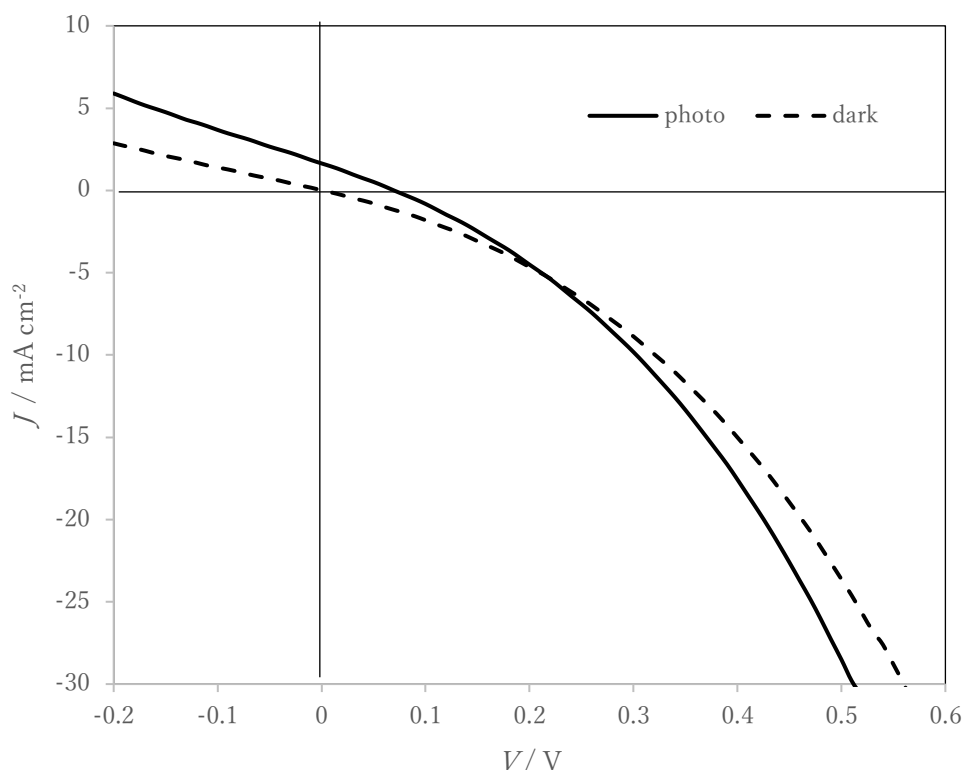


図 4-7. Cu₂S/Mo/SLG 上にフラックスコーティング法で成長した CuInS₂ 光吸収層を有する太陽電池セルの J - V カーブ

この現象は、図 4-4 g に見られる、幾つかの粒子不在の部分や CuInS₂ の結晶粒子間などに液相で形成される CdS が流入して基板との間にオーミック接合が形成されていることによると推察される。なお、CdS 層の液相合成の際に、CuInS₂ の膜からの離脱も観測され、CuInS₂ 層と電極層の接合強度が十分では無い部位が存在する可能性も示唆されている。

4-4. 結論

前駆体層として Cu_2S を Mo/SLG 基板上に形成することによって、 NaCl-InCl_3 フラックスを用いて Mo/SLG 基板上に CuInS_2 層を形成することに成功した。得られた CuInS_2 は、第 3 章で示したようなシャープに結晶面の発達した結晶であった。この結果より、本研究を通じて新たに見出した NaCl-InCl_3 フラックスを用いて、 CuInS_2 層を有する CIS 型薄膜太陽電池の層構成を実現できることが確認された。この結晶成長は、前駆体層として形成した Cu_2S 層が NaCl-InCl_3 フラックスに溶解する前に CuInS_2 の結晶成長核が基板表面付近に形成され、その後、原料として供給された Cu_2S 、 In_2S_3 と共に、基板との界面付近で CuInS_2 結晶の溶解-析出を繰り返すことによって実現されたものと推定された。得られた CuInS_2 結晶粒子の層は p 型半導体として作用し、n 型の CdS と共に形成された薄膜太陽電池構造で整流特性を示し、僅かながら発電を確認した。一方、 CuInS_2 結晶粒子の層には、粒子が存在しない欠陥部などが残存し、形成されたダイオードに並列する抵抗成分が極めて低い値を示していた。従って、光電変換素子の光吸収層として、 NaCl-InCl_3 フラックスを用いて形成した CuInS_2 結晶粒子層を用いるためには、より均一で緻密な CuInS_2 層の形成条件を見出す必要があることも分かった。また、Mo 基板が硫化することから前駆体層の Cu_2S 或いは形成された CuInS_2 などから硫黄が基板へと拡散することも示された。これらの結果より、このような手法で CIGSSe 系光吸収層を形成する場合は、硫黄やセレン雰囲気での焼成が必要であり、モリブデン基板のカルコゲナイド化を抑制するためには、短時間で焼成するか、或いは、カルコゲナイド化に対して耐性が高い金属を使用する必要があることも改めて確認された。

引用文献

- (1) Teshima, K.; Lee, S.-H.; Ishizaki, T.; Mori, S.; Mori, C.; Yubuta, K.; Ichiki, T.; Shishido T.; Oishi, S., *CrystEngComm*, 2011, 13, 1749.
- (2) Teshima, K.; Wagata, H.; Sakurai, K.; Enomoto, H.; Mori, S.; Yubuta, K.; Shishido T.; Oishi, S., *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 4890.
- (3) Suzuki, S.; Wagata, H.; Komatsus, M.; Minegishi, T.; Domen, K.; Oishi S.; Teshima, K., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 13946.
- (4) Sherif, E. M.; Park, S.-M., *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152, B428.
- (5) Teshima, K.; Horita, K.; Suzuki, T.; Ishizawa, N.; Oishi, S., *Chem. Mater.*, 2006, 18, 3693.
- (6) Claisse, F., *The International Centre for Diffraction Data*, 2006, 50, 71.

第5章 NaCl-InCl₃フラックスを原料溶液に加えて熱分解スプレー法で作製した CuInS₂ 光吸収層膜及びそれを用いた薄膜太陽電池の評価

5-1. 緒言

第3章に示した通り NaCl-InCl₃ は、CuInS₂ の結晶成長に有効なフラックスとして機能する。第4章では、Cu₂S 前駆体膜を予めスパッタリング法で製膜したモリブデン層付きソーダライムガラス(Mo/SLG)基板上で CuInS₂ 膜の成長を NaCl-InCl₃ フラックスの共存下行うことによって、CuInS₂ 光吸収層膜を形成することが可能であることを論じた。しかしながら、太陽電池セル特性評価においては、高い性能は発現せず、CuInS₂ 層のピンホール等に由来する CuInS₂ 層や CdS 層との間に形成する pn 接合に並列する並列抵抗パスの存在が発電性能を高めることの阻害になったと推定された。

一方、緻密な光吸収層を作製し、高い発電性能を実現する手段として、第2章で示した、熱分解スプレー法によって低結晶性の CuInS₂ 膜を製膜し、それに続くカルコゲン元素共存下での焼成による光吸収層の形成方法がある。第3章に示した通り、NaCl-InCl₃ フラックス系は、350℃以下の温度で CuInS₂ を形成し、その後の加熱による 500℃付近から明確に起こる NaCl-InCl₃ の蒸発過程によって CuInS₂ の結晶成長が促進されるという特徴を有する。この温度領域であれば、SLG を含む基板を焼成することが可能である。更に、NaCl, InCl₃ 共に水溶性であることから、熱分解スプレー法の原料水溶液に混合することが可能であるため、CuInS₂ の熱分解スプレー法による製膜時に混在させることが可能である。従って、NaCl-InCl₃ フラックスによる CuInS₂ の結晶成長技術と熱分解スプレー法及びそれに続くカルコゲン元素雰囲気下での焼成による光吸収層形成技術との組み合わせによって、高結晶性の CuInS₂ 光吸収層膜を形成できる期待があり、その光吸収層膜を用いて作製した太陽電池セルの光電変換性能の向上が期待される。本章では、NaCl-InCl₃ フラックスの熱分解スプレー法を活用した太陽電池セルの作

製並びにセルの性能評価結果について論ずる。

5-2. 実験方法

5-2-1. CuInS₂ 前駆体膜、光吸収層膜の作製とキャラクタリゼーション

熱分解スプレー法の装置設定、スプレー条件等は、第 2 章に準ずる。Cu/In/チオウレア比は、0.9/1/8 とした。フラックスは、硝酸銅、硝酸インジウムの溶液側に、溶質濃度 20%、50%および 80%になるように NaCl と InCl₃ を添加した。NaCl と InCl₃ の混合比は第 3 章に準じ、50:50(モル比)の共晶組成とした。溶質濃度の計算は、スプレー原料溶液中の Cu, In, S の成分が全て CuInS₂ に変換することを前提として算出した。基板は、モリブデン層とソーダライムガラス層の間に、モリブデンのソーダライムガラスへの接着強度向上を意図してクロム層を挟んだ構造のものを用いた。カルコゲン元素雰囲気下での焼成工程は、セレンに変えて硫黄 5 mg を約 24 cm³ の真空アンプル中に添加し、蒸発時の硫黄蒸気濃度を約 6.5 mol m⁻³ とした以外は、第 2 章に準じて行った。

X線回折は、D/texUltra 検出器を備えたりガク株式会社製 Ultima-IV(Cu K α)を使用した。走査型電子顕微鏡像は、株式会社日立ハイテク製キャリースコープおよび S-4700 走査型電子顕微鏡を用いた。

5-2-2. CuInS₂ 薄膜太陽電池の作製とキャラクタリゼーション

透明電極層として Al:ZnO に変えて、ITO を用いた以外は、第 2 章に示した方法で同様の構造の太陽電池セルを作製し、同様の方法で光電変換特性評価を行った。

ラマン分光は、532 nm レーザーを用いて日本分光株式会社製 NRS-3200 により測定した。

走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた断面観察と元素濃度分布の測定は、第 2 章第 2 項に準じ、株式会社日立ハイテク製、集束イオンビーム装置 FB-2100 型を用いて、40

kV の加速電圧で試料の切片を作製し、株式会社日立ハイテク製、走査透過型電子顕微鏡 HD-2300A 型を用いて、透過型電子顕微鏡像を観察し、エネルギー分散型 X 線分光法測定はアメテック株式会社製 EDAX Genesis 型を用いて行った。観察及び測定は、加速電圧 200 kV の条件で行った。観察及び測定は、加速電圧 200 kV の条件で行った。

デバイスの抵抗率プロファイルの測定は、第 2 章第 3 項に準じ、走査拡がり抵抗顕微鏡(SSRM)モジュールを備えた Bluker AXS NanoScope IV Dimension 3100 走査プローブ顕微鏡システムによって行った。

5-3. 結果と考察

5-3-1. NaCl-InCl₃ フラックスの熱分解スプレー法による CuInS₂ 製膜、硫黄雰囲気焼成での結晶成長への効果

NaCl-InCl₃ フラックスを混合して熱分解スプレー法で製膜し、次いで焼成した膜で CuInS₂ の結晶成長が実現できていることを確認するため、断面 SEM を測定した。結果を図 5-1 に示す。図 5-1a は、熱分解スプレーで製膜した CuInS₂ 前駆体膜で、図 5-1b と 5-1c は、フラックスなしでそれぞれ 520 °C および 600 °C で 10 分間成長させた CuInS₂ 層の画像である。これらの画像より、CuInS₂ 前駆体膜の CuInS₂ 粒子(図 5-1a)は 520 °C(図 5-1b)および 600 °C(図 5-1c)で 10 分間焼成することによって、結晶成長と粒子間の焼結が進行していることが分かる。とりわけ、600 °C の焼成で、CuInS₂ 粒子は大きく成長するとともに、焼結も進行し、CuInS₂ の緻密な膜が形成していることが分かる。図 5-1d は、溶質濃度 50% で NaCl-InCl₃ フラックスを含有した前駆体膜から 520 °C で 10 分間、成長させた CuInS₂ 層の断面 SEM 画像である。CuInS₂ 粒子は、フラックスなしで成長させたもの(図 5-1b 等)より遥かに大きかった。第 3 章、第 4 章では、1 時間以上の結晶成長時間において Cu₂S、In₂S₃ 原料からの CuInS₂ の結晶成長を確認してきたが、10 分間という短時間の成長時間で熱分解スプレー法を用いて製膜した低結晶性

の CuInS_2 の結晶成長を実現できたことにより、 NaCl-InCl_3 フラックスは薄膜太陽電池製造プロセスに使用可能であることが示唆された。熱分解スプレー法の製膜直後の CuInS_2 の結晶成長に NaCl-InCl_3 フラックスが効果的であったことから、第3章、第4章で示した、 NaCl-InCl_3 フラックスによる CuInS_2 の結晶成長は CuInS_2 の核ができた後の成長であることを支持する結果であった。以上のように、スプレー熱分解法の原料に NaCl-InCl_3 フラックスを混合することが、 CuInS_2 の結晶成長に効果的であることが分かる。

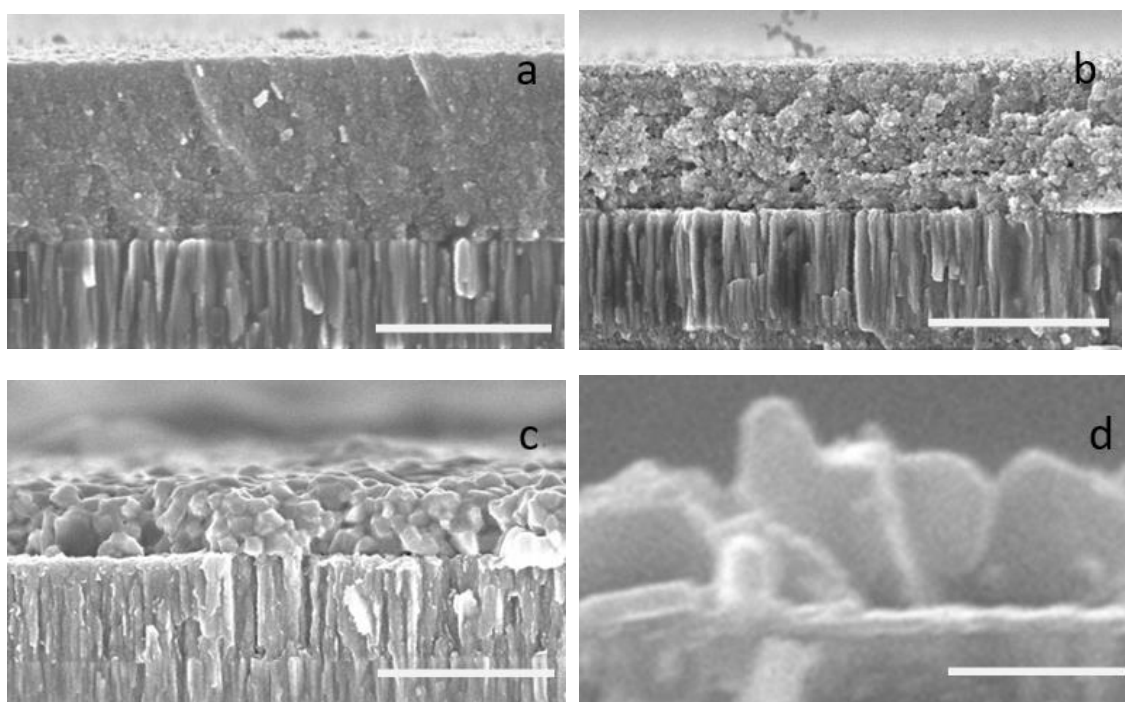


図 5-1. (a)熱分解直後、(b)硫黄雰囲気でフラックスなしの条件下 520 °C、10 分間成長したサンプル、(c)フラックスなしの条件下 600 °C、10 分間成長したサンプル、(d) NaCl-InCl_3 フラックスを混合して 520 °C、10 分間成長したサンプルの断面 FE-SEM 像(スケールバーは 1 μm)

次に、溶質濃度の効果について XRD を用いて調べた。結果を、図 5-2 に示す。これ

らのデータは、熱分解スプレー法で製膜した CuInS_2 前駆体膜を硫黄雰囲気下で 520°C 、10 分間結晶成長させた後に測定した。各パターンの主相は CuInS_2 (ICDD PDF 00-047-1372) であった。不純物相に起因する未同定のピークが溶質濃度 20% (図 5-2a)、50% (図 5-2b) のサンプルでは観測され、溶質濃度が高くなるに従って不純物相のピークが減じ、溶質濃度 80% (図 5-2c) では CuInS_2 の単相であった。このような不純物相が溶質濃度の向上に伴って減じ、溶質濃度が高い領域である 80% で単相の CuInS_2 が得られる現象は、第 3 章で示した結果と同様の傾向であった。より詳細な検討が本来は必要であるが、第 3 章に示した Cu_2S , In_2S_3 を原料とする CuInS_2 の結晶成長と、熱分解スプレー法の原料溶液中の、Cu, In, S 成分が CuInS_2 に変換する仮定に基づいて算出した溶出濃度に基づく CuInS_2 の結晶成長において、同水準の効果が得られたことについては、 NaCl-InCl_3 フラックスが熱分解スプレー法で製膜した CuInS_2 前駆体の結晶成長に効果を及ぼすことの一つの傍証であると考えられる。また、このように溶質濃度が高い領域において結晶成長に有効であることは、結晶成長の過程にのみ使う、ある種の犠牲材としてのフラックスを多量に必要としないことばかりか、 NaCl-InCl_3 の蒸発過程において CuInS_2 の光吸収層に多くの空孔を形成させないことを期待させる結果である。

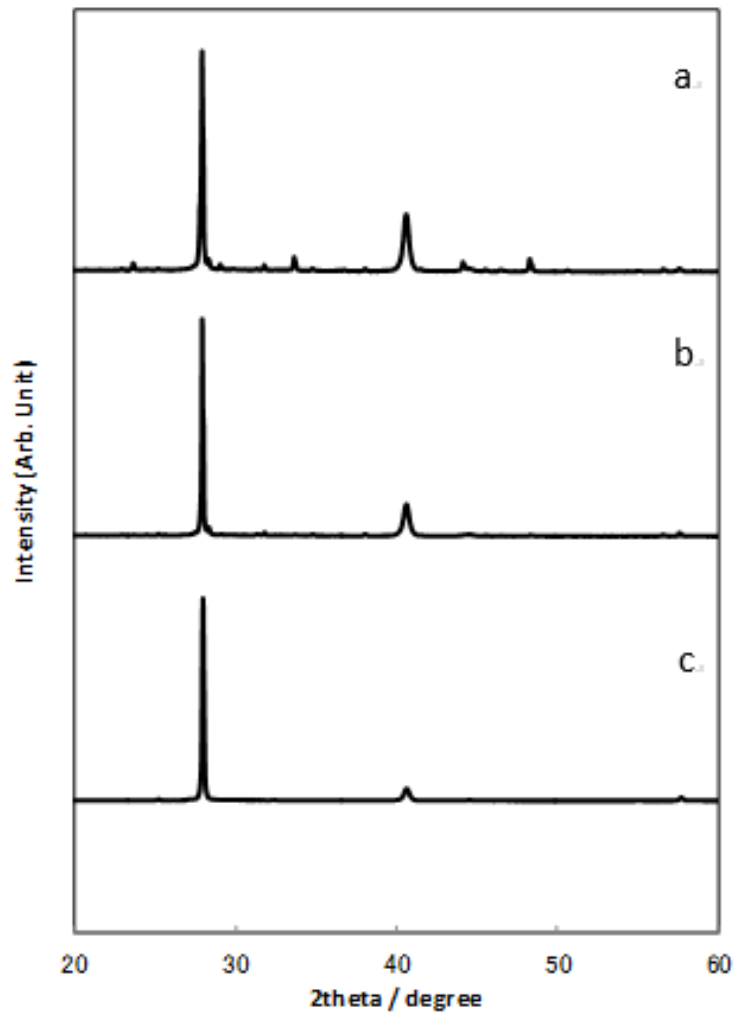


図 5-2. 溶質濃度を変えて熱分解スプレー法で製膜し、520℃、10 分間、硫黄雰囲気中で成長した CuInS₂ の XRD パターン(a)20%、(b)50%、(c)80%

次に溶質濃度 80%で NaCl-InCl₃ を混合して熱分解スプレー法で CuInS₂ 前駆体膜を作製し、硫黄雰囲気焼成を 600℃、10 分として作製した CuInS₂ 光吸収層を含む太陽電池セルの断面 SEM 像を図 5-3a に示す。フラックスを混合せずに熱分解スプレー法で形成した CuInS₂ 前駆体から同条件で成長させた CuInS₂ 光吸収層の粒子(図 5-3b)は小さく球形であり、NaCl-InCl₃ フラックスを用いて前駆体から成長させた CuInS₂ 粒子(図 5-3a)は板状で大きく成長していることが確認された。

第3章に示した通り、NaCl-InCl₃フラックスを用いてCuInS₂の結晶成長を、フラックスの蒸発温度以上で行った場合、結晶面がシャープに観測されるCuInS₂が得られることが特徴の1つであり、加熱時間が10分という短い本実験系においても、その特徴を受け継ぐ結晶成長モードを実現できる可能性を強く示唆する結果であった。

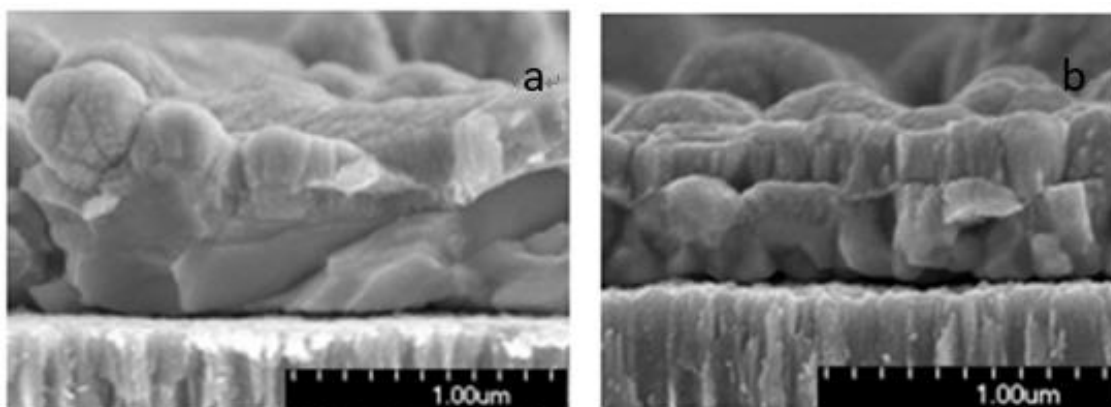


図 5-3. 600 °C、10 分間硫黄雰囲気中で結晶成長して得られた CuInS₂ 光吸収層を有する太陽電池セルの断面 FE-SEM 像(a)フラックス混合あり、(b)フラックス混合なし

より詳細に解析するために断面 STEM-EDX を用いて、太陽電池セルを形成した後の断面構造と組成分布を解析した。結果を図 5-4 に示す。断面の形状より、NaCl-InCl₃ フラックスを混合して熱分解スプレーを行った後焼成したサンプル(図 5-4a)では、板状の結晶成長が認められる。しかしながら、結晶粒の間に空隙が存在し、EDX 分析データからカドミウムが CuInS₂ 層内に侵入していることが分かる。カドミウムは、化学浴堆積法で硫化カドミウム層を形成する際に、溶液から粒子間空隙を通過して供給されていると考えられる。一方、フラックスを混合せず作製したサンプル(図 5-4b)では CuInS₂ は粒子状であり緻密な膜が形成され、カドミウムの CuInS₂ 層への侵入は認められない。

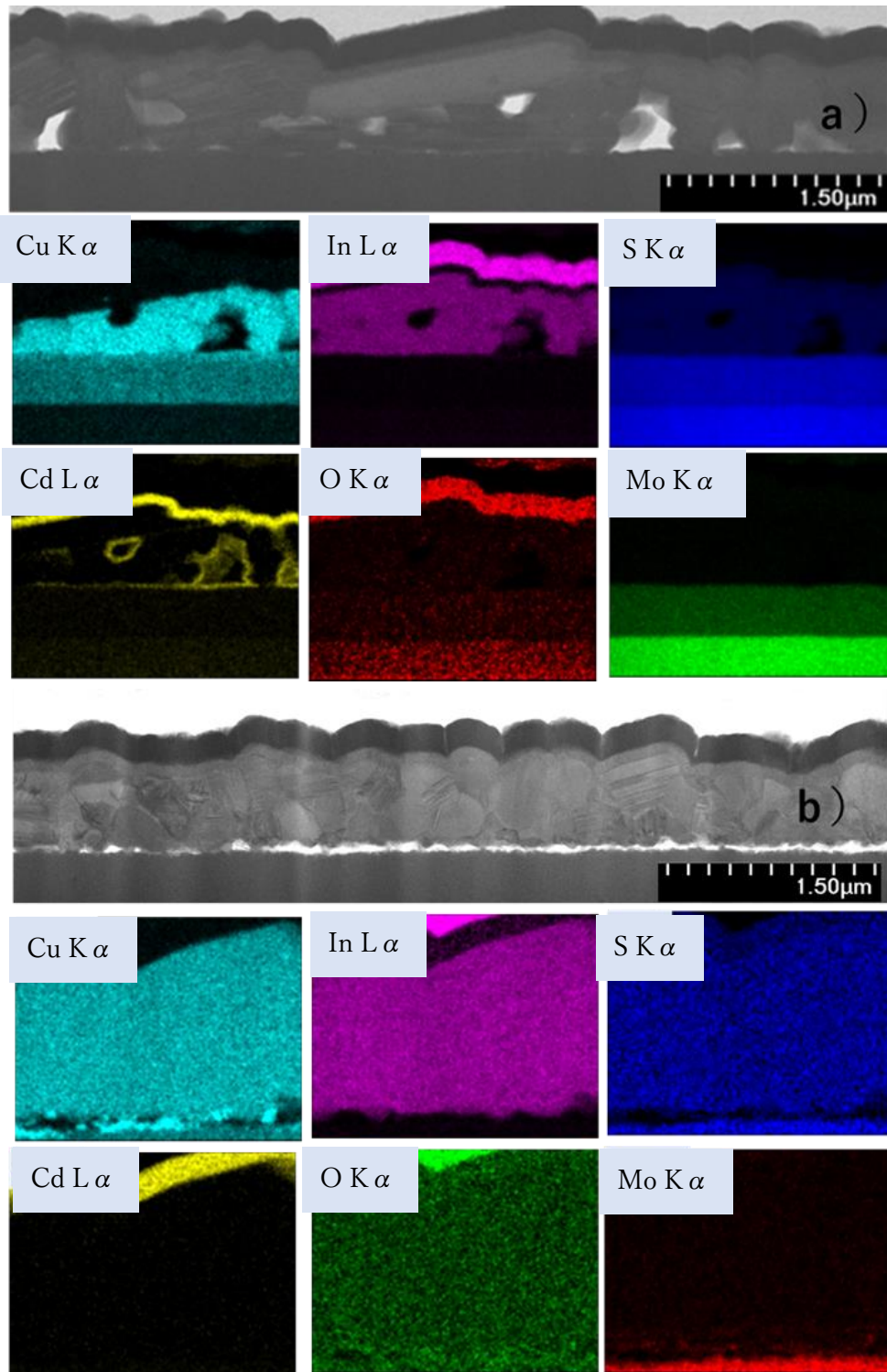


図 5-4. 600 °C、10 分間結晶成長して得られた CuInS_2 層を有する太陽電池セルの断面

STEM-EDX マッピング像(a)フラックス混合あり、(b)フラックス混合なし

NaCl-InCl₃ フラックスを用いた結晶成長においては、図 5-1d においても、粒子間の焼結の進行による膜の緻密化の進行よりも粒子成長が優先している傾向がある。この傾向は、第 3 章、第 4 章で示した通り、NaCl-InCl₃ フラックスによる CuInS₂ の結晶成長の系では、形成された CuInS₂ がフラックスに対して溶解と析出を繰り返しながら結晶成長し、特徴的な形状の独立性が高い粒子状へと成長していくが、その過程において、粒子間の焼結が優先されていないことと強く関連していると考えられる。このように、NaCl-InCl₃ フラックスを CuInS₂ 光吸収層の結晶成長に用いていくためには、粒子成長と粒子間焼結の進行のバランスを取ることが必要であることが示唆される。粒子間の焼結の進行による膜の緻密化の進行に関しては、第 2 章で示した NaNO₃ 又はその熱分解誘導体のような溶融液体型のフラックスを NaCl-InCl₃ フラックスと併用するなど、粒子成長と膜の緻密化を両立し、高性能な薄膜太陽電池の作製に繋げていく必要がある。また、高性能な CIGS 系薄膜太陽電池はセレン化物で得られており、セレン化の条件と共に、既に提案されている結晶成長手法¹⁻⁴などの併用も検討し、粒子成長と膜の緻密化の両立を総合的に検討する必要があると考えられる。

また、図 5-4a に示した NaCl-InCl₃ フラックスを混合して作製したサンプルの中央部に観測される大きな結晶では明らかに銅が少ない。フラックスとして混合した InCl₃ 成分の蒸発が不十分であった可能性を示唆するデータである。この原因としては、第 3 章に示した蒸発残渣に InCl₃ 由来の成分が存在し、硫黄雰囲気焼成で InS_x を形成したことによる可能性と InCl₃ の蒸発過程において、硫黄と反応して InS_x を形成し、その場で結晶成長した可能性が挙げられる。

後者の場合は、図 5-4a のように表面付近に InS_x 層が形成される形態が優先的に発現すると予想される。In₂S₃ は、CIGSSe 系薄膜太陽電池のバッファ層として使用できることが知られており、^{5,6} 表面でのみの InS_x の生成のみであれば逆方向の整流特性を発揮するような、発電性能に対して著しく大きな負の影響は与えないと予想される。

カルコゲン元素共存雰囲気での焼成過程は、光吸収層膜の結晶成長や粒子間の焼結、それにかかわるフラックスの溶融や蒸発、更には、モリブデン層のカルコゲナイド化など様々な過程が混在するプロセスであり、ラボレベルでは制御が困難な側面を有するが、工業化時には多段加熱などの手法で制御する技術を構築すれば、克服できる課題であると推察される。

5-3-2. 熱分解スプレー法で作製した CuInS_2 薄膜太陽電池の発電特性と性能に影響した因子の解析

まず、 NaCl-InCl_3 フラックスを原料水溶液に加えた場合の発電特性に与える影響を確認するため、溶質濃度を結晶成長に有利な 80% に固定し、 NaCl-InCl_3 を原料水溶液に混合して熱分解スプレー法で前駆体膜を作製し、硫黄雰囲気焼成の温度を変えて行い、評価した。結果を図 5-6 に示す。

この太陽電池セルは光吸収層をバンドギャップが 1.53 eV と大きい CuInS_2 で構成しているため、第 2 章に示した CIGSSe に比べれば、全体に低短絡電流密度、高開放電圧の傾向があり、一連のサンプルで、曲線因子(F.F.)が低かった。 NaCl-InCl_3 フラックスを混合して作製したサンプルで、フラックスの蒸発が進行して結晶成長が促進される 520℃ で焼成したサンプルでは、フラックス混合なしのサンプルに比べて、高性能な太陽電池が得られた。このような、フラックスの蒸発温度付近で、フラックス混合なしに比べてフラックス混合ありで製膜したサンプルが高い性能を示す傾向は、フラックス添加による光吸収層粒子の結晶成長が太陽電池性能の向上に対して、一定レベル寄与をしている可能性を示している。しかしながら、更に高温で焼成したフラックスなしのサンプルに比べると性能が低い傾向がある。本系で用いたフラックスの蒸発過程を活用した光吸収層粒子の結晶成長の手法では、図 5-4 に示した通り、フラックス混合系での CIS 光吸収層が均一な膜になっていないことなどが課題である。前述の通り、本系では、結

晶成長は進行するものの、粒子焼結が進行しにくいことが、このような膜の不均一性をもたらしめていると考えられる。そのため、粒子焼結が進行するフラックス混合なしの600℃付近の高温焼成(図 5-1c 参照)に比べて、高い発電特性が得られず、本手法を用いて高性能の発電特性を実現するためには、更なる条件確立が必要になると推定される。

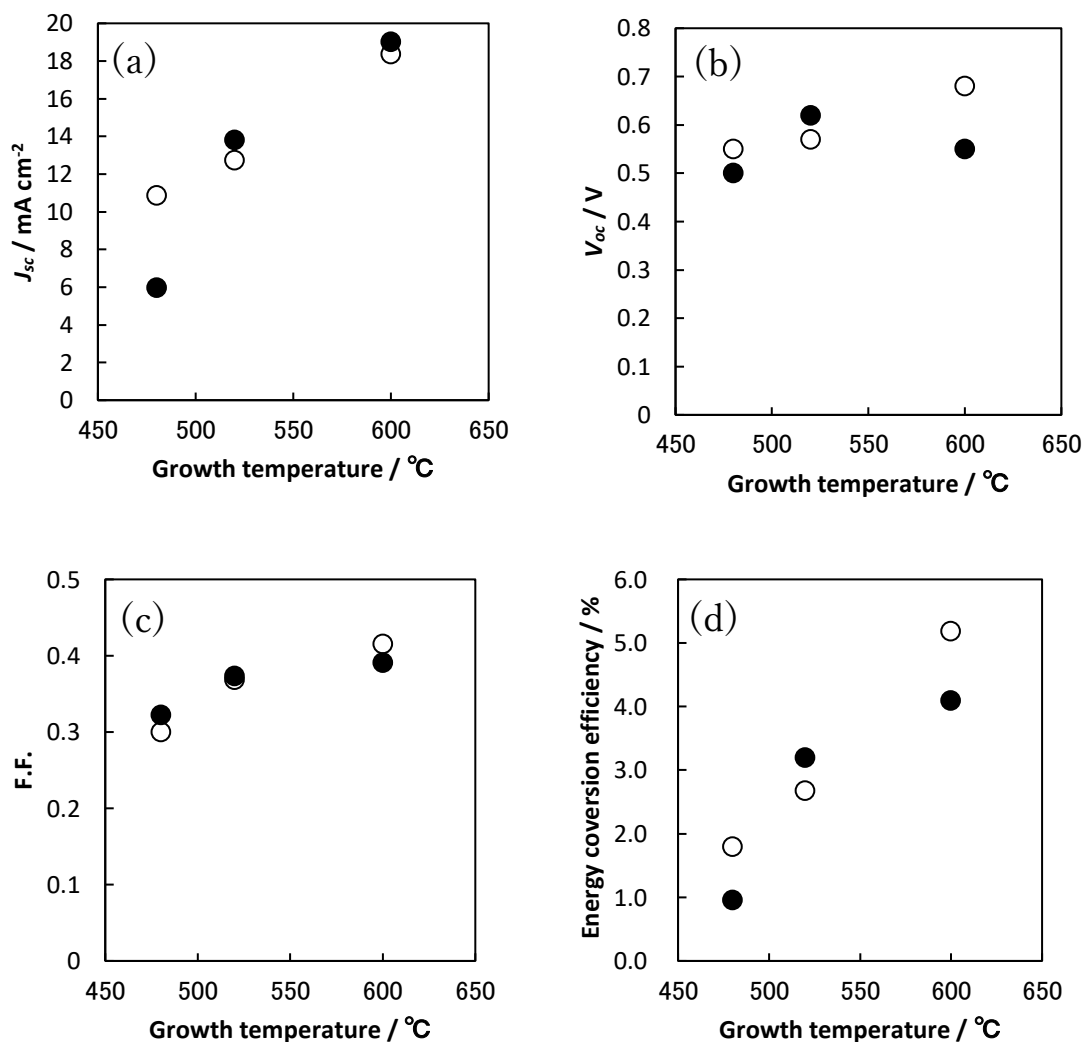


図 5-5. NaCl-InCl₃ フラックスを混合して作製した CIS 太陽電池セル諸特性の成長温度依存性(a)短絡電流密度(J_{sc})、(b)開放電圧(V_{oc})、(c)曲線因子(F.F.)、(d)エネルギー変換効率、各図において(○)フラックス混合なしで焼成した場合の結果、(●)溶質濃度 80%のフラックスを混合して焼成した場合の結果

次に、溶質濃度 80% で NaCl-InCl₃ を混合して熱分解スプレー法で前駆体膜を作製し、硫黄雰囲気焼成を 600 °C で 10 分として作製した CuInS₂ 光吸収層を有する太陽電池セルの性能評価を行い、*J-V* 特性を図 5-6 に示した。

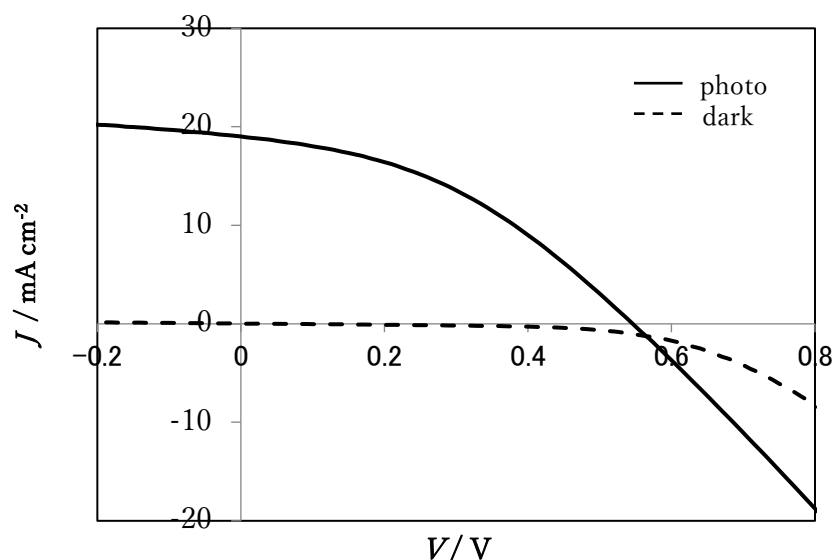


図 5-6. フラックスありで成長して得られた CuInS₂ 光吸収層を有する太陽電池セルの *J-V* カーブ

J_{sc} 、 V_{oc} 、および F.F. がそれぞれ 19 mA cm⁻²、0.55 V、および 0.39 でエネルギー変換効率は、4.1% であり、このセルは高い光起電力を有することが分かる。CuInS₂ のバンドギャップ (1.53 eV) から想定される AM-1.5 疑似太陽光照射下における光電流の理論限界は 27 mA cm⁻¹ 強程度であり、実際、エネルギー変換効率が 11% を超える高性能な CuInS₂ 系の太陽電池の報告値⁷ における J_{sc} は 21.8 mA cm⁻¹ である。一方、図 5-4 の断面 STEM 像より得られるこのサンプルの膜厚が 0.6 μm 程度と薄いこと、更に、高性能な Cu(In,Ga)S₂ では 2 μm 強の膜厚で実現されている⁸ ことなどを参酌すれば、本実験結果における短絡電流密度 (J_{sc}) の値は、膜厚が十分でないわりに高い領域に達して

いると言える。一方、pn 接合(ダイオード部)に直列する抵抗(R_s)が $88 \Omega \text{ cm}^2$ と高く、また並列する抵抗(R_{sh})が $8.2 \Omega \text{ cm}^2$ と著しく低く、その結果、曲線因子(F.F.)が 0.39 と低い値を示している。更に、それらの影響も受け、開放電圧も CuInS_2 のバンドギャップ(1.53 eV)に対して低い値となっている。高性能な Cu(In,Ga)S_2 太陽電池では、 R_s が $0.8 \Omega \text{ cm}^2$ と低く R_{sh} が $1200 \Omega \text{ cm}^2$ あることによって、F.F.が 0.7 程度得られており、⁸ この差が、本系のサンプルの光電変換性能が高くならなかった大きな要因になっている。とりわけ、フラックスを混合して 600°C で焼成したサンプルでは、フラックス混合なしのサンプルに比べて、開放電圧(V_{oc})と曲線因子(F.F.)が劣る (図 5-5 参照)が、フラックス混合なしのサンプルでは、直列抵抗(R_s)が $12 \Omega \text{ cm}^2$ と低く並列抵抗(R_{sh})が $130 \Omega \text{ cm}^2$ あり、これらの差がフラックス混合系とフラックス混合なしの 600°C 焼成品での光電変換性能差に繋がっていると考えられる。

ダイオードに直列する抵抗(R_s)は、図 5-7 に示した等価回路図を参酌すれば、透明導電層(TCO)やモリブデン基板といった集電に関わる長距離の層に因る抵抗成分の他に $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{MoS}_x/\text{Mo}$ という膜厚方向の層構成に因る抵抗成分等で構成される。集電に関わる TCO や Mo といった低抵抗ではあるが膜厚に比べて距離が長く直列抵抗成分として効く層は、第 2 章に示した高い変換効率を得られている太陽電池セルと同等の構成であり、また、フラックスの混合の有無などの影響を受けるパラメータとは考えにくい。従って、本実験系の高い直列抵抗は光電変換に関わる層の構成に因るものであると推察される。また、先述の通りこのサンプルの膜厚は $0.6 \mu\text{m}$ 程度と薄く、かつ、光電流が膜厚のわりには高く観測されていることから、過剰な膜厚がある場合に直列抵抗成分になることが懸念される内部電界がかからない CuInS_2 層の存在は考えられず、高い直列抵抗の主原因になっているとは考えられない。

この直列抵抗成分が高い点については、図 5-4a の $\text{Mo K}\alpha$ 、 $\text{S K}\alpha$ の EDX マッピング像で見て取れるように、S の光吸収層から Mo 基板に達する拡散量が多く、Mo 層表

面に 0.4~0.5 μm 程度の厚い MoS_x 層を形成したことが大きな要因であると考えられる。

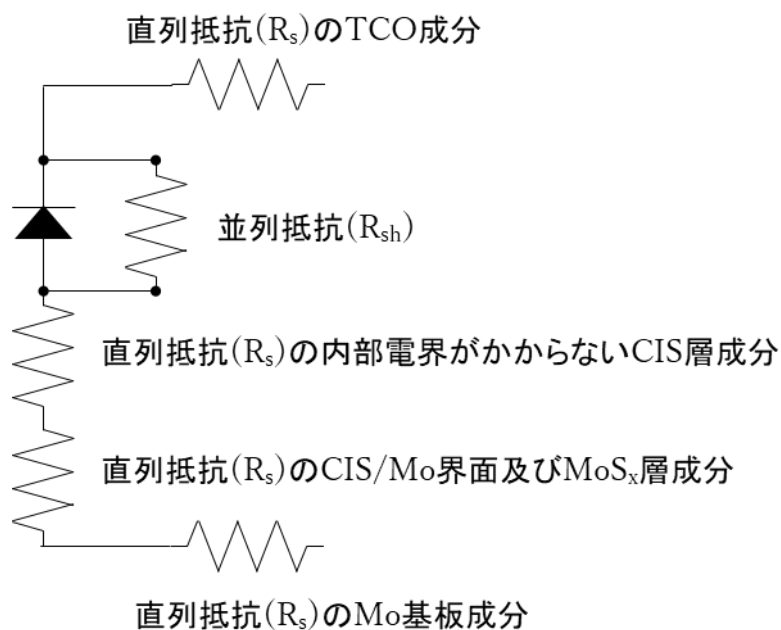


図 5-7. CIS 太陽電池の等価回路

この結果は、図 5-8 に示した断面方向の拡がり抵抗測定結果からも理解できる。Mo 基板と CuInS_2 層の間には、Mo 基板に対し 3 桁程度高い抵抗を有する MoS_x 層が存在する。そして、高抵抗層は Mo 基板膜厚の半分程度に及んでいる。第 2 章でも述べたように、この高抵抗層の膜厚を薄い範囲に制御することは、高性能な太陽電池セルを得るためには重要であり、硫黄雰囲気焼成の制御は重要な課題になる。このサンプルで MoS_x 層が厚くなった原因として、光吸収層の膜厚が 0.6 μm 程度と薄く、S が Mo 基板に到達し易かったことなどが挙げられる。

熱分解スプレー法で CuInS_2 前駆体層を製膜し、それに続いて硫黄やセレン雰囲気焼成する本研究で用いている手法では、熱分解スプレー後の膜厚を一定に保つことが困難であり、結果として、Mo 基板の高抵抗化による直列抵抗の制御が困難になっている。

膜厚の制御については、ラボ機による実験での解消は困難であった。その改善策については第6章で説明する。

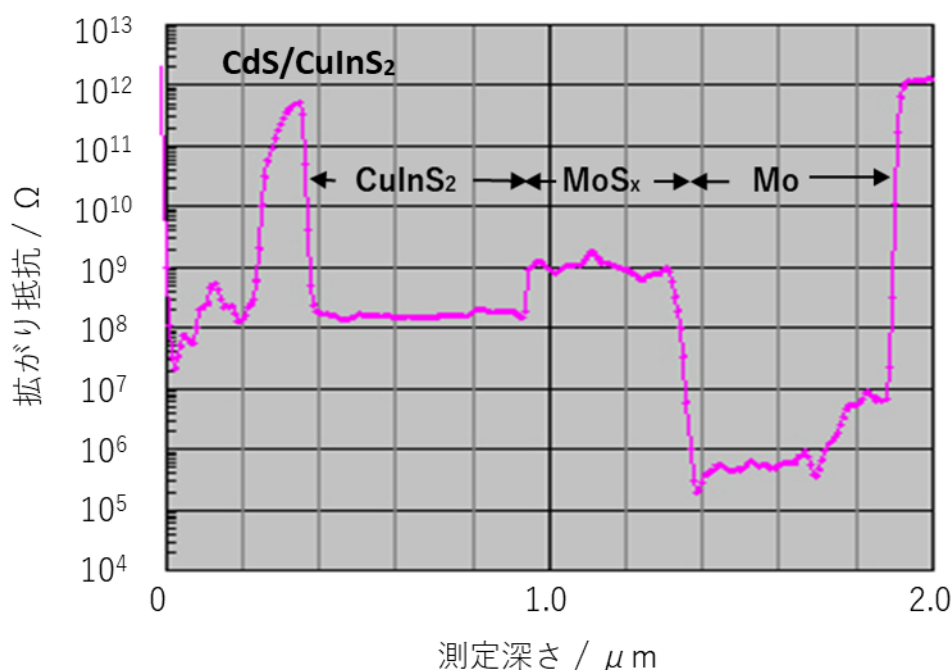


図 5-8. フラックスありで成長して得られた CuInS_2 光吸収層を有する太陽電池セルの断面拡がり抵抗分布

一方、本研究では、熱分解スプレー時の付着率等にも影響を与え、実験系が複雑になることもあって、実際に太陽電池セルを作製し性能評価するには至らなかったが、硫化やセレン化に対して抵抗上昇の少ない材料を基板として用いる方法も選択肢となる。硫黄雰囲気での焼成による金属種による抵抗(テスターを用いた仮評価)の変化を評価し結果を表 5-1 に示した。

表 5-1 よりニオブは硫化耐性が高く硫黄雰囲気での焼成しても抵抗上昇を起こさない。また、モリブデンベースの場合も、予め銅膜を形成することによって、抵抗上昇を抑制できる。銅は硫化するが、アクセプタ濃度の高い p 型の Cu_2S を形成するためであると推察される。p 型光吸収層を有する CIGSSe 系太陽電池にとって、光吸収層と金属基板

の界面に p^+ の層を形成することは、半導体-金属間の接合抵抗を下げ、高性能化に資する可能性がある技術になることが期待される。これらの知見は、基板としてモリブデンを使用せず高性能な CIGSSe 系薄膜太陽電池を作製できる可能性を示しており、将来においてロールトゥロールで製造することを想定する際に、金属箔の如くの基板選定の範囲を拡げるといふ観点で重要である。このような基材種の選定は、前述のように、第 6 章で示す熱分解スプレー法の膜厚制御技術を確立後にコストと性能制御のバランス点を模索していくことが必要な課題となる。

表 5-1. 金属・基板種による硫黄雰囲気焼成に因る抵抗変化

金属/基板種	テスターで測定した抵抗値 (Ω)		雰囲気焼成前後の抵抗変化の評価
	before S anneal	after S anneal	
Mo/SLG (標準)	1.0	700	Δ
Cu(50nm)/Mo/SLG	0.8	5 ~ 10	\bigcirc
In(50nm)/Mo/NAG	1.0	20 ~ 40 M	\times
Mo 箔	0.3	1.0 ~ 1.5 k	\times
Ta 箔	0.2	2 ~ 25	\bigcirc
Nb 箔	0.1	0.1	\odot
W 箔	0.2	900	Δ

* NAG : 無アルカリガラス

一方、低い並列抵抗は、図 5-4a の Cd $L\alpha$ の EDX マッピング像から、n 型の硫化カドミウム層が CuInS₂ 層に入り込んでいることが観測されていることから、pn 接合が存在していない部分が太陽電池の面内にあることに起因すると推察される。断面 STEM 像では切片のため奥行き方向の情報が得られず、CdS の連続性についての情報は不十分であるが、光吸収層形成後の化学浴堆積法という CdS 層の形成過程から、CdS がモ

リブデン基板表面付近に到達するためには CdS の連通層が形成されていることは容易に想像できる。そして、この CdS が太陽電池セルの面内にリークパスが存在させ、低い並列抵抗に留まったと考えられる。この点は 600 °C 焼成という CIS の結晶成長に有利な条件下で、フラックス混合系サンプルの並列抵抗成分(R_{sh})が低下したことも矛盾なく説明できる結果である。また実際に、このような CdS の侵入が STEM-EDX 像で殆ど認められない第 2 章に示した CIGSSe ベースのデバイス (図 2-3-8、表 2-3-2) では、200 Ω cm² 程度の並列抵抗が得られ、F.F. が 0.6 を超えている。さらに、CuInS₂ 層に由来する 300 cm⁻¹ のラマンマッピング像の中に、408 cm⁻¹ の MoS₂ 由来⁹ のラマンマッピング像が観測されることが図 5-9 に示したラマン分光分析結果でも確認されている。

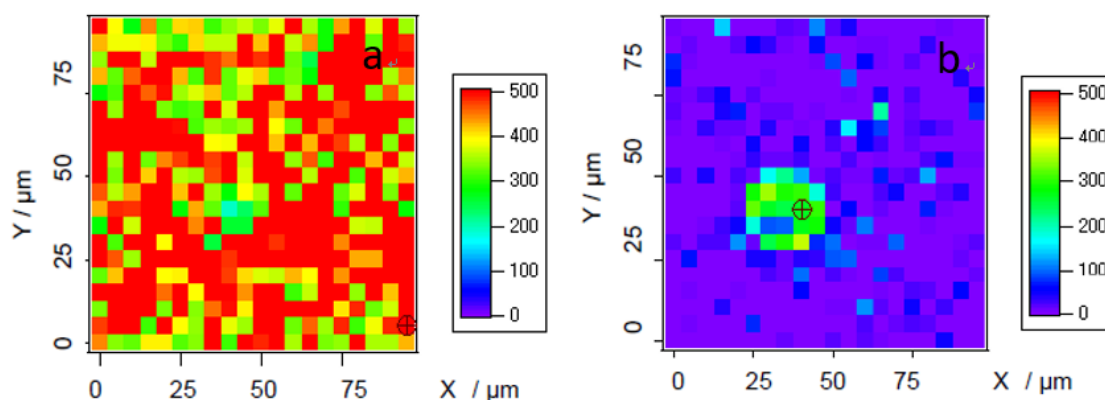


図 5-9. フラックスありで成長して得られた CuInS₂ 光吸収層を有する太陽電池セルのラマンマッピング(a)300 cm⁻¹ (b)408 cm⁻¹

即ち、NaCl-InCl₃ フラックスを用いて結晶成長させた CuInS₂ 光吸収層には、CuInS₂ 層厚が明確に不足する欠陥部が存在することを意味する。この欠陥部が、極端に CuInS₂ 層の膜厚が不足していることに由来するのか、或いは CdS が入り込んでいるかについては、レーザーラマンのマッピング像からは結論できないが、その大きさは 10 μ m 角を超えていて、並列抵抗の低下に因る発電性能低下の大きな要因になっていることは容易に推察される。

5-4. 結論

本章では第3章で見出した、NaCl-InCl₃フラックスを、原料水溶液に混合することによって、熱分解スプレー法で製膜したCuInS₂前駆体の結晶成長が可能であることを示した。NaCl-InCl₃フラックスは、共晶温度(272 °C)以上で融液状態になり、CuInS₂の溶解-析出を繰り返しながら結晶成長を促進し、最終的に蒸発する際に、CuInS₂の結晶がシャープな結晶面を有する結晶へと成長させる機能を有する。第3章では、長時間の焼成過程で、結晶面が形成された単結晶が得られたが、熱分解スプレー法で形成したCuInS₂前駆体膜では10分間という短時間の焼成過程でも結晶成長に特異性を与える結果となった。このような蒸発性を有するフラックスを用い、高性能な太陽電池を実現できるポテンシャルを有する熱分解スプレー法で形成したCuInS₂の結晶成長を実現できたことにより、過剰な残留成分を系内に残しにくい点において、太陽電池セルとしての性能向上の実現に資する技術へと発展させていくことに道が拓かれたと考えられる。一方、第3章に示した通り、NaCl-InCl₃フラックスを用いた結晶成長においては、高い溶質濃度でスタートし、かつフラックスが蒸発する環境、即ち、CuInS₂のフラックスに対する割合が極めて高い濃度の存在下で、特徴的な形状を有する粒子が得られている。即ち、このフラックスを用いたCuInS₂の結晶成長系では、粒子間の焼結が進行して塊状になるより、シャープな面を有する独立的な粒子形成が優先されている。この点は、液相合成のCdSが流入するようなピンホールが無い連続性の高いCuInS₂光吸収層の形成には不向きな面がある。従って、高性能な薄膜太陽電池の作製にNaCl-InCl₃フラックスを活用して結晶成長を促していくためには、熔融液体型などの粒子焼結が進行しやすいフラックスとの組み合わせなどを総合的に検討する必要があると考えられる。

引用文献

- (1) Albin, D.; Tuttle, J.; Noufi, R., *J. Electron. Mater.*, 1995, 24, 351 – 357.
- (2) Contreras, M. A.; Tuttle, J.; Gabor, A.; Tennant, A.; Ramanathan, K.; Asher, S.; Franz, A.; Keane, J.; Wang, L.; Scofield, J.; Noufi, R., *Proceedings of First WCPEC, Hawaii*, 1994, 68–75.
- (3) Braunger, D.; Hariskos, D.; Bilger, G.; Rau, U.; Schock, H. W., *Thin Solid Films*, 2000, 361-362, 161-166.
- (4) Mansfield, L. M.; Repins, I. L.; Glynn, S.; Carducci, M. D.; Honecker, D. M.; Pankow, J. W.; Young, M. R.; DeHart, C.; Sundaramoorthy, R.; Beall, C. L.; To, B., *Proc. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, 003636 – 003641.
- (5) Naghavi, N.; Spiering, S.; Powalla, M.; Cavana, B.; Lincot, D., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003, 11, 437.
- (6) Spiering, S.; Eicke, A.; Harikos, D.; Powalla, M.; Naghavi, N.; Lincot, D., *Thin Solid Films*, 2004, 451-452, 562-566.
- (7) Siemer, K.; Klear, J.; Luck, I.; Bruns, J.; Klenk, R.; Braunig, D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, 159.
- (8) Merdes, S.; Abou-Ras, D.; Mainz, R.; Klenk, R.; Lux-Steiner, M. Ch.; Meeder, A.; Schock, H. W.; Klaer, J., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2012, 12.
- (9) Li, X.-L.; Li, Y.-D., *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 37.

第6章 まとめと今後の展望

本研究は、太陽電池の低コスト生産への道筋を切り拓くことを目的とし、工業化時に除害や防爆という設備を必要とせず、生産設備上の課題が小さいことが期待される水溶液からの熱分解スプレー法と金属セレン蒸気雰囲気によるセレン化というプロセスを用い、材料としては、光電変換性能が十分商用化レベルに達する光吸収層組成である CIGSSe 系を題材として行った。

太陽電池を簡略化したプロセスで製造すると、概ね均質な膜ができ、太陽光を十分に吸収した場合においても、多くの場合で、励起電子の再結合によってその性能低下が起こり、エネルギー変換効率が 10% に遠く満たない太陽電池になることが多い。即ち、光吸収層で励起された少数キャリアを如何にして取り出せるか否かということが一定レベルの品質以上の領域では太陽電池特性を決定づけるので、光吸収層においては、その多数キャリアを減らすことや再結合を促進する部位を減らすことが重要になる。

材料化学的には、光吸収層の結晶の品質向上に資する技術の構築と不要不純物の系外への除去技術などの多数キャリアを減らす技術の確立が重要である。結晶品質の観点からは、本研究では、CIGSSe デバイスの作製という観点から、系内に残留することが許容されるナトリウム系化合物を用いた熔融液体型のフラックスや最終的に系外に除外できるということを主眼に太陽電池セル作製工程の温度内で蒸発性を有するフラックスなどに着眼した。CIGSSe 太陽電池のドーパントとして機能するナトリウム系化合物として、融点 308°C の硝酸ナトリウムを用い、熱分解スプレー法の原料水溶液に過剰に混合して CIGS 前駆体層を形成し、セレン雰囲気焼成して CIGSSe 光吸収層を形成して作製した CIGSSe 薄膜太陽電池では、反射防止層付で最高 10.7% のエネルギー変換効率を得るに至った。この結果より、このような簡便な製造方法で、実用レベルと言える太陽電池が製造できることの実証に至った。また、二重傾斜構造に代表される CIGSSe 太

陽電池の高効率に特化した特別なテクニックを用いずに 10%超のエネルギー変換効率を有する太陽電池が得られたことは、本手法で作製した CIGSSe 層が半導体として一定レベル高性能であることの傍証でもあり、原料の水溶液からの水系塗布による半導体製膜技術として、適切な溶融液体型のフラックス併用する熱分解スプレー法が有効な手法であることを示すことができたと考えられる。硝酸ナトリウムを混合して製膜して作製した CIGSSe 太陽電池では、混合しなかったものに比べ、少なくとも表面近傍 (CdS との界面近傍) において、アクセプタ濃度は減じていたが、真空蒸着法によって作製されるエネルギー変換効率が 15%以上のもに比べると高いアクセプタ濃度であった。このアクセプタ濃度の減少は、主として結晶成長や CIGSSe 粒子の焼結の進行による光吸収層膜の緻密化に因る可能性がある。この際の CIGSSe 層は、Cu/In/Ga=0.9/0.7/0.3 の組成比で製膜したものであるが、Na はおよそ 0.1 の比率で導入されていた。このような高い Na 濃度に因るか否かは確定できていないが、高い Na 濃度はアクセプタ濃度を上げるとされており、当手法単体での結晶成長で更に高性能な CIGSSe 太陽電池を得るには、困難が伴う可能性が示された (第 2 章第 3 項)。

低温蒸発型フラックスとしては、水溶性化合物で構成される塩化ナトリウム-塩化インジウム系フラックスが、CIS の結晶成長に有効であり、特徴的な形状を有するカルコパイライト型結晶構造を有する CIS の単結晶が得られることが分かった。この系においては、塩化ナトリウム-塩化インジウムの共晶温度(272 °C)でフラックスは融解し、500 °C超で蒸発するが、その蒸発過程で、CIS の結晶成長が顕著になることが分かった (第 3 章)。このフラックスを用い、予めモリブデン基板上に製膜した Cu₂S 層を種にして CIS 光吸収層を形成することはでき、CdS/CIS の pn 接合を形成して僅かながら発電することは確認されたが、ダイオード部に並列する並列抵抗が極めて低く、良好な太陽電池にはならなかった(第 4 章)。

そこで、熱分解スプレー法の原料水溶液に塩化ナトリウム-塩化インジウムのフラッ

クスを混合して CIS 前駆体膜を製膜し、それに続く硫黄雰囲気焼成で CIS 光吸収層を形成した薄膜太陽電池を作製し評価した。この硫黄雰囲気焼成は、10 分間という短い時間であったが、CIS の結晶は、通常の粒状とは異なり、板状を帯びる傾向が観察され、フラックスが結晶成長に寄与していることが示された。太陽電池としての性能は 4.1% の変換効率であり、CIS 系としてはまずまずの性能ではあったが、CIS 粒子間に空隙が存在し、CdS 層が光吸収層に混入して並列抵抗を下げるなどの課題があることが分かった。このような結果より塩化ナトリウム-塩化インジウム系フラックスのように、独立性が高い結晶粒子の成長に有効なフラックスは、光吸収層の膜としての連続性の高さを要求する薄膜太陽電池の製膜に対しては、単体では難しい側面を有する可能性が高いことが示唆された(第 5 章)。

この塩化ナトリウム-塩化インジウム系フラックスは、前述のように 500 °C 超の温度領域で蒸発することによって、シャープな結晶面を有する CuInS_2 粒子を形成する。このアナロジーを用い、結晶成長の低温化を目指して、フラックスを探索したところ、ヨウ化インジウム-ヨウ化カリウム系 (組成比 85/15, 共晶温度=100 °C) やヨウ化インジウム-ヨウ化セシウム (組成比 82/18, 共晶温度=122 °C) 系が候補として見いだされた。いずれの系も 350 °C 付近で蒸発し、 CuInS_2 の低温結晶成長に一定の寄与をすることを確認した。(図 6-1, 6-2)

これらの中で、結晶面の成長という観点で優れるヨウ化インジウム-ヨウ化カリウム系をフラックスとして用い、熱分解スプレー法を用いて作製した CIS 太陽電池の光電変換性能の挙動は、塩化ナトリウム-塩化インジウムフラックスと同様であり、フラックスの蒸発温度付近ではフラックス混合なしに比べて優れるものの、高温で焼成すると、フラックス混合なしの系が発電性能として勝る結果であった。

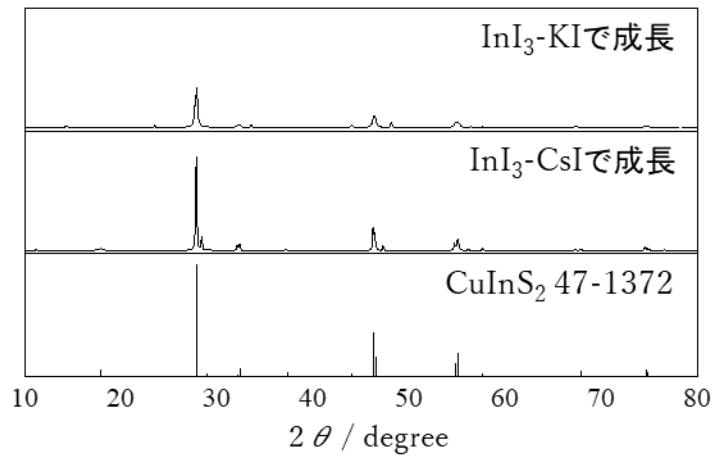


図 6-1. InI₃-KI, InI₃-CsI をフラックスとして用いて結晶成長した CuInS₂ の XRD パターン (550 °C、1 時間焼成)

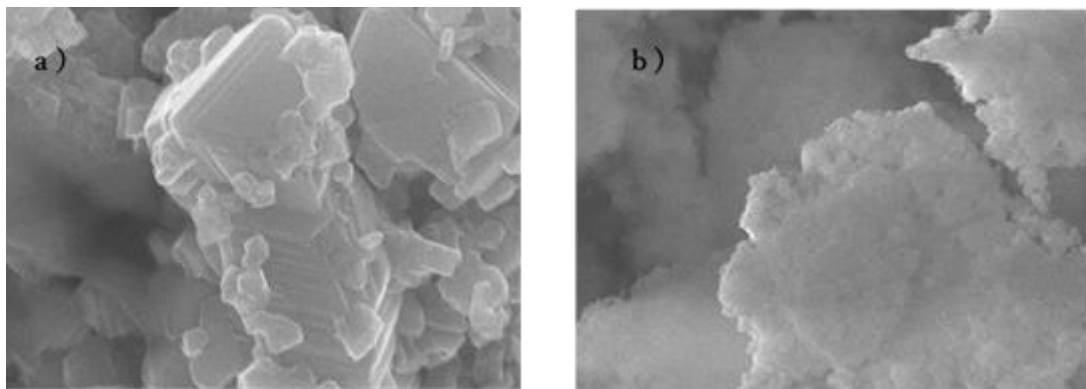


図 6-2. (a) InI₃-KI, (b) InI₃-CsI をフラックスとして用いて成長した CuInS₂ の電子顕微鏡像

CIGSSe の結晶成長の観点からは、熱分解スプレー法で製膜した CIGS 前駆体層をセレン雰囲気中で焼成する際のセレン雰囲気条件等の精査によって、CIGSSe 結晶粒の増大が起こり得ることを見出した。その CIGSSe 粒子のサイズは、局所的に 800 nm 程度の膜厚レベルに達する場合があった。セレン焼成雰囲気の制御によって CIGSSe のセレン化率は 80%程度まで向上するが、CIGS と CIGSSe の結晶格子サイズの異なりに因る粒

子の成長が、粒界を埋める方向の応力となり、粒子成長に寄与した可能性がある。このような方法で製膜した CIGSSe 層を有する薄膜太陽電池では、セレン化率が上昇する条件下でモリブデン基板表面のセレン化が進行し、高抵抗層を形成して高い直列抵抗の太陽電池セルになったにもかかわらず、反射防止層なしで 7.8%という高いエネルギー変換効率を与えた(第 2 章第 2 項)。

また、CIGSSe 層中の不要不純物の除去という観点では、原料水溶液からの熱分解スプレー法による硫化物膜形成で多用される硫黄原料であるチオウレアからの炭素残渣を、チオウレアより易分解性の 1-メチルチオウレアを原料として用いることによって大幅に減ずることが可能であることを見出した。また、1-メチルチオウレアを原料として用いることにより原料水溶液の安定性が著しく改善され、チオウレアでは CIGS ストイキオメトリ組成の 4 倍等量のチオウレアの混合が溶液の安定化のため必要であったところ、1-メチルチオウレアでは CIGS ストイキオメトリ組成でも溶液が安定であった。この溶液の安定性は、1-メチルチオウレアの分子としての非対称性が、硫黄の非共有電子対と原料イオンで形成される錯体の高次構造形成の阻害になっていることによると推定された。このような状況を踏まえ硫黄原料の組成比変更が可能になり、条件をサーベイした結果を受け、CIGS ストイキオメトリ組成の 2 倍等量の 1-メチルチオウレアを原料として熱分解スプレー法を行って CIGS 前駆体膜を製膜し、セレン雰囲気中で焼成することによって作製した太陽電池では、前述のように高い直列抵抗を有しながらも、反射防止層なしでエネルギー変換効率が 8.7%に達した。

この結果は反射防止層を有さないデバイスの性能としては最も優れているものの 1 つであり、高性能な CIGSSe 層が形成されていることを意味するデータであるが、炭素残渣に因る再結合抑制効果を明確に示す情報は得られず、硫黄原料の分解時に発生するガス等の流路が CIGSSe 層から減じたことに因ると推察される並列抵抗の抑制が効いている可能性があることが示唆された。1-メチルチオウレアを硫黄原料に用いることは、

金属塩水溶液と混合した際の卓越した溶液安定性などから、熱分解スプレー法のみならず、広く水溶液塗布系で硫化物等を作製する場合に有効になることが期待される（第2章第4項）。

熱分解スプレー法の安定化については、装置側からのアプローチも行った。第1章に示した通り、熱分解スプレー法のスプレーガンは、工業的にスプレー塗装で用いられているガンを使用できるという工業化時の優位性を有する。また、第2章に示した通り、熱分解スプレー時に形成する CIGS 前駆体膜を安定した膜厚に制御し、均一な膜を製膜できるようにすることは重要な技術である。

そこで、工業用に用いられるスプレーガン（旭サナック株式会社製）を備える、熱分解スプレー装置を製作した。図 6-3 にその外観と基本スペック、図 6-4 のホットプレートの外観を示した。



図 6-3. 熱分解スプレー装置の外観と基本スペック

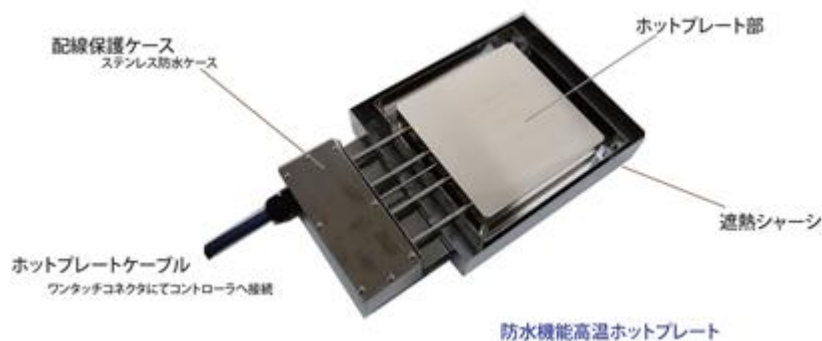


図 6-4, ホットプレートの外観

上記の熱分解スプレー装置で、CIGS 前駆体膜の製膜、セレン雰囲気焼成で太陽電池を作製し、光吸収層の膜厚や太陽電池特性の評価を行った。その結果、スプレー時のミストサイズを制御する霧化エア圧を上げて流量を増やし、ミストを微小化することによって、CIGS 前駆体膜の表面の粗度が抑制されるとともに、スプレー原料水溶液の基板への付着率を改善し、均一かつ厚膜の CIGS 前駆体層の製膜に貢献することが分かった。粗度の改善は、霧化エア圧の上昇に伴い、スプレーされる霧状の前駆体溶液の水滴が微細化されたことに因る結果と考えられる。また、膜厚の増加は、CIGS 前駆体層の基板への付着率が改善されたことを意味し、原料の有効活用の観点からも意味のある結果となった。この付着率が改善された要因として、熱分解スプレー装置では、スプレーガンによる原料水溶液の霧化が進行して微細な水滴で加熱されたモリブデン基板に広く均一に接触し、局所で見ると水滴の厚みが小さく水分の蒸発が起りやすいことや、ホットプレートの熱供給力が高く、水分の蒸発が速く進行して、CIGS 前駆体膜の付着率が向上したことなどが挙げられる。霧化エアは、 60 l min^{-1} と 75 l min^{-1} の 2 水準で行ったが、 75 l min^{-1} で 2 回塗布して作製した CIGS 前駆体膜は、 $1.4\ \mu\text{ m}$ 程度の膜厚を有し、太陽電池セルの性能の膜厚依存性が大きい領域以上の膜厚であり、将来実用化の際に必要なレベルと期待できる膜厚領域に達することが分かった。

このように制御された厚膜の CIGSSe が形成できるようになったことで、セレン雰囲気

気焼成時の基板のセレン化進行の抑制(基板材料種に因る硫化時の抵抗変化は第 5 章に記載)や二重傾斜構造形成に因る CIGSSe 太陽電池の発電特性の最大化研究への展開(組成傾斜が可能であることは第 1 章に記載)などが可能となり、熱分解スプレー法による CIGS 前駆体の製膜とそれに続くセレン雰囲気焼成による CIGSSe 光吸収層の形成の研究においては大きな進歩となる。

以上述べたように、本研究では、高効率の CIGSSe 薄膜太陽電池を、水溶液からの熱分解スプレー法製膜とセレン蒸気雰囲気焼成という、極めて簡便な手法で得ることに資する要素技術を材料化学的・工学的な観点から多く見出すことができた。これらの要素技術は、本研究のアプローチを深耕化していくうえで重要な位置づけになると考えられる。これらの技術を組み合わせる最適点の探索に加え、実工業プロセスにおける制御技術の確立など、工業生産に資するまでには多くの課題を解決する必要があることは言うまでもないが、本研究で得られた様々な知見は、太陽電池の低コスト生産への道を拓くものであると確信する。

論文リスト

第2章

1. Wilman Septina, Masaaki Kurihara (0.4), Shigeru Ikeda, Yasuhiro Nakajima, Toshiyuki Hirano, Yoshihito Kawasaki, Takashi Harada, and Michio Matsumura, “Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin Film Solar Cell with 10.7% Conversion Efficiency Obtained by Selenization of the Na-Doped Spray-Pyrolyzed Sulfide Precursor Film”, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 6472 – 6479.

2. Masaaki Kurihara (0.9), Wilman Septina, Toshiyuki Hirano, Yasuhiro Nakajima, Takashi Harada, and Shigeru Ikeda, “Fabrication of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells via spray pyrolysis of thiourea and 1-methylthiourea-based aqueous precursor solution”, Jpn. J. Appl. Phys. 2015, 54, 091203.

第3章

3. Masaaki Kurihara (0.8), Fumitaka Hayashi, Kosuke Shimizu, Hajime Wagata, Toshiyuki Hirano, Yasuhiro Nakajima, Kunio Yubuta, Shuji Oishi, and Katsuya Teshima, “Flux-Boosted Sulfide Crystal Growth: Growth of CuInS₂ Crystals by NaCl–InCl₃ Evaporation”, Cryst. Growth Des. 2016, 16, 1195 – 1199.

第4章

Masaaki Kurihara (0.8), Fumitaka Hayashi, Kosuke Shimizu, Hajime Wagata, Toshiyuki Hirano, Yasuhiro Nakajima, Hiromasa Nishikiori, Shuji Oishi, Kazunari Domen and Katsuya Teshima, “Flux-boosted coating of idiomorphic CuInS₂ crystal layers on Mo-coated glass substrate”, CrystEngComm, 2016, 18, 3612–3616.

論文評点: 2.9

謝辞

本研究の過程並びに原著論文作成の過程において、多大なるご指導とご助言を頂きました、大阪大学（現甲南大学）の池田茂先生、信州大学の手嶋勝弥先生、林文隆先生、我田元先生（現明治大学）、東京大学の堂免一成先生をはじめ、多くの先生方に感謝いたします。熱分解スプレー法、フラックス結晶成長法といった、先生方の培われた技術を基盤とした開発により、本研究の成果が産まれたものであると考えています。

本研究は、旭化成株式会社、先端エネルギー材料開発センターにおいて実施し、当時同センターに所属した皆様、とりわけ、本研究を共に遂行し、苦楽を共にした平野稔幸氏、中嶋泰大氏に心より感謝します。2年程度の短い期間で、本論文に記載した多くの研究成果を実現できたことは、両氏の力あってのことと感じています。更には、精緻な分析のアドバイスをして頂いた同社基盤技術研究所の皆様に感謝します。物創りの技術開発と分析技術がうまく融合し、短い時間で多くの結果を得ることができた研究例の1つと考えています。

本論文の審査過程においてご助言をいただきました、東京大学の高鍋和広先生、明治大学の渡邊友亮先生、東京大学の辻佳子先生、大久保將史先生、嶺岸耕先生、片山正士先生に感謝いたします。先生方の適切なアドバイスで、本論文を完成することができました。

本研究は、上記の皆様のみならず、多くの皆様との議論や、頂いたアドバイスがあって実現できたと考えています。末筆ながら、これまで様々にご指導やご議論を頂いた皆様に感謝申し上げます。

2021年3月 栗原 正明