

# 論文の内容の要旨

論文題目： 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)<sub>2</sub>系化合物薄膜太陽電池の開発

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

氏名： 栗原 正明

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

本研究では、地球温暖化やエネルギー資源の枯渇の問題を解決し、文明の持続可能な発展に資する太陽光発電の開発、実用化の現況を踏まえ、長期信頼性やエネルギー変換効率などの実用性の高さ、低コストでの生産を実現できる期待値の高さなどの観点から、Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGSSe) 系化合物薄膜太陽電池に着目し、生産性に優れる手法を用いて実用的なエネルギー変換効率を達成する要素技術の開発を行った。生産性の観点からコーティング法に着眼し、更に、生産設備の防爆構造化や毒性化合物の除外設備の併設などに因る製造負荷を低減することを念頭に、完全に水系でも製膜が可能な熱分解スプレー法による製膜とセレン蒸気雰囲気焼成に因るセレン化の2つの工程によって、CIGSSe光吸収層を形成する手法を選択した。

太陽光発電モジュールは、エネルギー変換に資する発電素子部以外にも多くの部材で構成されるため、エネルギー変換効率が低いと発電単価が上昇してしまう。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10%程度のエネルギー変換効率を実現することを要素技術開発の目標とした。また、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、多くの場合で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を熱分解スプレー法による製膜の技術開発の視点として取り組んだ。また、結晶成長を低温で実現でき、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に並行して取り組んだ。

第2章 熱分解スプレー法によるCu(In,Ga)S<sub>2</sub> (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)<sub>2</sub>(CIGSSe)薄膜太陽電池の作製と評価

熱分解スプレー法による製膜とセレン雰囲気焼成による CIGSSe 光吸収層の作製技術開発においては、CIGSSe 太陽電池のドーパントとして機能することが知られているナトリウム系化合物の活用に着眼した。融点 308 °C の  $\text{NaNO}_3$  を熱分解スプレー法の原料水溶液にドーパント量に比して大過剰に混合して CIGS 前駆体層を形成し、セレン雰囲気焼成して CIGSSe 光吸収層を形成することによって得られた太陽電池は、反射防止層付で最高 10.7% のエネルギー変換効率であった。この結果より、このような簡便な製造方法を用いて実用レベルと言えるエネルギー変換効率を有する太陽電池を製造し得ることを示すことができたと考えられる。添加した  $\text{NaNO}_3$  又はその誘導体は、熱分解スプレー時及びセレン雰囲気焼成時に熔融液体型のフラックスとして機能し、太陽電池の高性能化に繋がったことが各種の分析によって分かった。

p 型半導体である CIGSSe 層を光吸収層として用いる CIGSSe 系太陽電池では、光吸収層で発生した励起電子は正孔が多く存在する p 型の CIGSSe 層を通過して取り出される必要があり、CIGSSe 層の正孔形成に影響するアクセプタ濃度が適正な値であることは、エネルギー変換効率の高効率化の重要因子の 1 つである。 $\text{NaNO}_3$  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 (n 型の CdS との界面近傍) において、アクセプタ濃度は減少していることが確認され、更に CIGSSe 層全体においてもアクセプタ濃度の減少を示唆するデータが得られたが、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% 以上のもの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、 $\text{Cu/In/Ga}=0.9/0.7/0.3$  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技術を用いて、より高性能な CIGSSe 太陽電池を得るには、アクセプタ濃度の制御の観点から困難が伴う可能性が示された。

また、CIGSSe 層中の不要不純物の除去という観点では、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減ずることが可能であることを見出した。また、チオウレアを用いる熱分解スプレー法の原料水溶液は、チオウレアと原料金属イオンの間で錯体が形成され、その凝集物が水溶液を不安定化するが、1-メチルチオウレアを原料として用いることにより、熱分解スプレーの原料水溶液の安定性が著しく改善されることを見出した。チオウレアを原料に用いる場合、熱分

解スプレー直後に形成される  $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$  (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が、1-メチルチオウレアを原料に用いることによって、CIGS ストイキオメトリ組成でも溶液が安定になることが分かった。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。条件サーベイの結果好適であった 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用いて作製した CIGSSe 太陽電池のエネルギー変換効率は、反射防止層なしで 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、炭素残渣減少に因る p 型 CIGSSe 層中の励起電子の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よって CdS/CIGSSe で構成されるダイオードに並列する抵抗の低抵抗化の抑制が性能向上に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優れ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結果である。

### 第 3 章 新規な $\text{NaCl-InCl}_3$ フラックスを用いた $\text{CuInS}_2$ の結晶成長

熱分解スプレー法の原料水溶液に  $\text{NaNO}_3$  を添加することによって、熔融液体型のフラックスとして機能し太陽電池性能を向上することに成功したが、更に高性能化を目指すには、過剰なナトリウムの系内への残留によると推察される課題があることが分かったため、蒸発型のフラックスの探索を行った。低温蒸発型フラックスとしては、熱分解スプレーの原料水溶液に混合できる水溶性化合物で構成される  $\text{NaCl-InCl}_3$  フラックスが、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$  原料からの  $\text{CuInS}_2$ (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の 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、 $\text{NaCl-InCl}_3$  の共晶温度(272 °C)でフラックスは融解し、500 °C超で蒸発し、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 4 章 $\text{NaCl-InCl}_3$ フラックスを用い、フラックスコーティング法を用いた $\text{CuInS}_2$ (CIS)層形成の実現と薄膜太陽電池特性の評価

$\text{NaCl-InCl}_3$  フラックスを用いて結晶成長した  $\text{CuInS}_2$  (CIS) の太陽電池の光吸収層としての性能を評価すべく、CIS の原料となり得る物質を基板上にプレコートし、その層を原料

として活用したフラックスコーティング法による CIS 層の形成を試みた。各種原料を用いた試みの中で、 $\text{Cu}_2\text{S}$  を Mo/SLG 基板上にプレコートした場合に密な CIS 結晶粒からなる層を形成することに成功し、原料などのフラックスに対する溶解度等から、CIS 層の形成メカニズムを解明した。得られた CIS 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が、CIS 結晶粒子の層には、粒子が存在しない欠陥部などが残存するなどの課題が顕在化し、より均一で緻密な CIS 層の形成条件を見出す必要があることも分かった。

## 第 5 章 $\text{NaCl-InCl}_3$ 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 $\text{CuInS}_2$ 光吸収層膜及びそれを用いた薄膜太陽電池の評価

熱分解スプレー法の原料水溶液に  $\text{NaCl-InCl}_3$  フラックスを混合して CIS 前駆体膜を製膜し、続いて硫黄雰囲気中で焼成して CIS 光吸収層を形成した薄膜太陽電池を作製した。10 分間という短い時間の硫黄雰囲気焼成でも、フラックスを混合して作製した CIS の結晶はフラックスを混合しない場合の粒状とは異なり、板状の形状になる傾向が観察され、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% のエネルギー変換効率であり、性能向上に向けた課題分析の結果、 $\text{NaCl-InCl}_3$  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、熔融液体型フラックスとの併用の必要性など、更に高性能化を実現していくために必要な知見が得られた。

## 第 6 章 まとめと今後の展望

以上のように、本研究では、高エネルギー変換効率の 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作製することに資する要素技術を多く見出すことができ、10% 超という高いエネルギー変換効率の太陽電池を得るに至った。また、CIS の単結晶成長を実現する新しいフラックスを見出し、熱分解スプレー法にも適用できることを見出した。更に、水溶液の安定化技術、製膜の再現性を高める技術など生産時に重要となる要素技術を確立することもできた。これらの知見は、実用的なエネルギー変換効率を有する太陽光発電の低コスト生産を実現していくことに繋がっていくと確信する。