

審査の結果の要旨

氏名 栗原 正明

本論文は「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)」と題し、新規な薄膜太陽電池合成の手法と、その高い性能を有する結果の要素技術を議論したものである。本文は日本語で 6 章にわたり書かれている。

第 1 章では、研究背景と研究目的がまとめられた。太陽電池材料として、実用化の現況、長期信頼性、エネルギー変換効率や低コスト生産への期待等の観点から、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) 系を選択した理由を述べた。生産性の高い製法で、実用的なエネルギー変換効率 (>10%) の実現を目標とし、それに資する要素技術の開発を行うことが述べられた。

第 2 章では、SPD 法と Se 化焼成によって作製する CIGSSe 層の結晶性向上を、低融点の NaNO_3 を原料水溶液にドーパント量に比して大過剰混合することによって実現したことをまとめた。 NaNO_3 又はその誘導体は、SPD 時及び Se 化焼成時に熔融液体型フラックスとして機能した。この CIGSSe 層を有する太陽電池は、反射防止層付で 10.7% のエネルギー変換効率に達したことが記述された。高性能化要因として、 NaNO_3 混合で作製した CIGSSe 光吸収層は、非混合系に比べ、表面近傍のアクセプタ濃度が減少し、CIGSSe 層全体においてもアクセプタ濃度の減少が示唆され、励起電子の再結合が抑制されたことが挙げられた。また CIGSSe 層中の不要不純物削減を、SPD 法の硫黄原料のチオウレア (TU) 由来の炭素残渣の削減で実現したことがまとめられた。水溶液中で金属種の凝集抑制のため SPD 原料溶液では TU を過剰に添加するが、1-メチルチオウレア (MMTU) を用いることで凝集を解消し過剰添加を不要にし、MMTU の熱分解特性と共に CIGSSe 中の炭素残渣量を低減できたことがまとめられた。

第 3 章では新規な NaCl-InCl_3 フラックスを用いた CuInS_2 の結晶成長について記述された。 NaNO_3 は熔融液体型フラックスとして機能し太陽電池性能の向上に成功したが、更なる高性能化を目指すため、蒸発型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、SPD 法の原料水溶液に混合できる水溶性の

NaCl-InCl₃ フラックスが、CuInS₂(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の CIS の単結晶が得られることが記述された。この系では、NaCl-InCl₃ 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議論された。

第4章では 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が議論された。Cu₂S をプレコートした場合に CIS 結晶粒からなる密な層を形成することに成功し、原料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ことが記載された。得られた CIS 層は p 型半導体として機能し、太陽電池として発電を確認したが、CIS 層の粒子欠損等の課題が顕在化し、議論された。

第5章では 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が記述された。SPD 法の原料水溶液に NaCl-InCl₃ フラックスを混合して CIS 前駆体膜を製膜し、続いて硫黄雰囲気下で短い焼成時間でも、フラックスが結晶成長に寄与することを確認したことが記述された。CIS 系太陽電池としては高い光電流が得られたが、曲線因子が低く、NaCl-InCl₃ のように独立性が高い結晶粒子を成長させるフラックスは、光連続性が必要な光吸収層の製膜に対しては、難しい側面を有する可能性が高いことが示唆された。

第6章ではまとめと今後の展望が議論された。本論文では、本研究の過程で開発された技術は、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の実現に繋がっていくばかりか、高品位なカルコゲナイド化合物の製膜技術に応用できる。

以上のように本論文では CIGSSe 光吸収層を、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し、10%超の高いエネルギー変換効率の薄膜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、SPD 法に適用できることを確認した。更に、原料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な要素技術を確立することもできた。本論文で述べられた研究成果をベースに、薄膜太陽電池およびそれに関連する材料開発に大きな指針を与えると考えられ、本研究は化学システム工学に大きく貢献するものと判断される。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。