

氏名	佐藤 琢也
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3885号
学位授与の日付	平成18年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	高効率太陽電池のための Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub> 薄膜の形成技術に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 谷垣昌敬 教授 藤田静雄 教授 宮原 稔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、太陽電池として今後普及が期待されている薄膜太陽電池の中でも最も期待の大きい Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池に関するものであり、量産化に必要な大面積化と高速形成に関する技術、さらにロール・トゥ・ロール・プロセスへの適用を踏まえたフレキシブル薄膜太陽電池に関してまとめたものである。

第1章では本研究の歴史的背景として、太陽光発電と Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の過去と現状、さらに本研究の目的について述べている。

第2章では、CIS系薄膜太陽電池の構造やプロセスフロー、太陽電池の評価に必要なパラメータに関して述べている。さらに CIS系材料の基礎物性について、太陽電池の光吸収層として用いられる CuInSe<sub>2</sub> はその組成が重要であること、量論比を超えて Cu を過剰に含んだ CuInSe<sub>2</sub> は CuInSe<sub>2</sub> と Cu<sub>2</sub>Se に分離するという特徴を持つことを示している。また、理論変換効率に適したバンドギャップの CuInSe<sub>2</sub> 膜を得るには同族元素の固溶により可能である、特に Ga を添加して Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> とした場合について膜厚方向へのバンドギャップ・プロファイリングによる変換効率の向上が可能であることを示している。

第3章では、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 膜の大面積形成技術について、バッチ式の多元蒸着法による 3-stage 法を紹介し、基板温度の常時モニタリングによる組成の判別について述べている。バッチ式の多元蒸着法で用いた基板温度モニタリングによる組成判別はインライン型のプロセスには用いることができないため、新しい組成判別法として薄膜形成後の基板温度の降下速度による判別法を提案し、3-stage 法に適用した結果、Cu/(In+Ga) 比を簡単に制御できることを示している。この原理に関しては Cu/(In+Ga) 比が 1 を超えた場合に表面に形成される Cu<sub>2</sub>Se が Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 膜と熱輻射が異なるからであると考察している。この温度降下速度による判別方法は真空チャンバー外から放射温度計によって測定をおこなうために、短時間で判別可能、測定系の Se による汚染がないなど工業的にも優れた方法である。

第4章では、プロセスコストの低下に大幅に貢献することができる Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の高速形成技術について述べている。高速形成のメカニズムを踏まえて3種類の形成方法について比較検討をおこなった結果、結晶粒の成長と Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 膜中の元素分布、さらに太陽電池特性の結果からバイレイヤー法が最も優れていることを述べている。バイレイヤー法が高速形成に適しているのは液相 Cu-Se を利用した結晶成長メカニズムによるものであると考察している。

第5章では、さらなる高速連続形成プロセスであるロール・トゥ・ロール・プロセスへの適合や新しいアプリケーション拡大につながるフレキシブル Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池の作製について述べている。

はじめにステンレス基板上への Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の形成に関して述べ、さらに絶縁層の検討を行っている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> といった酸化物を真空プロセス技術によって形成し、それらの層が Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 層に影響を及ぼさないことを示し、また、これらの絶縁層を施した太陽電池を試作し、ステンレス基板上の太陽電池特性がソーダライムガラス基板上よりも低下する要因は絶縁層に起因することでないことを示している。

次に金属基板上の太陽電池特性低下の原因を Na の欠落によるものと仮定し、金属基板上の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜形成にお

ける Na 添加を検討した結果について述べている。NaF 化合物の蒸着や Na 含有ガラス層のスパッタリング法での形成によって Na 添加をおこない、ガラス基板上と同等の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜および Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池を作製できることを示している。特に Na 含有ガラス層を用いた太陽電池では変換効率17.0%を達成し、この値はフレキシブル基板上の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池として世界トップレベルの値である。

第6章は総括であり、本論文で得られた内容について要約と今後の課題について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代太陽電池として期待の大きい薄膜太陽電池の中で最も変換効率が高く研究開発段階から実用化段階へと移行しつつある Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池の量産化に関する研究、特に大面積化と高速形成を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 大面積化技術に関しては、インライン型の蒸着プロセスを用いて Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の多段階形成に取り組んだ。太陽電池用の光吸収層として用いるためにはその組成を制御する必要がある。特に最も重要である Cu/(In+Ga) 比 (I 族元素である Cu と III 族元素である In, Ga の比) の判別方法として、従来のバッチ式で用いられてきた方法は基板加熱ヒーターへの投入電力を一定として蒸着中の基板温度をモニタリングするものであるが、インライン型の形成プロセスには用いることはできない。そこで、基板温度の降下速度を指標として用いる新しい方法を考案し、この方法が有用であることを示した。
2. 高速形成技術に関しては、バイレイヤー法、2段階法、シンタリング法の異なる3種類の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜形成方法について、結晶成長のメカニズムを踏まえて取り組んだ。その結果、Cu-Se 液相を利用することにより薄膜形成初期段階から Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 結晶粒が成長することを見出した。Cu-Se 液相を利用したバイレイヤー法で最も高い変換効率を得られ、高速形成に最も適していることを確認した。
3. 大面積化技術と高速形成技術で得られた知見を展開し、さらなるコストダウンが可能なロール・トゥ・ロール・プロセスへの適合を踏まえて、従来のガラス基板とは異なるフレキシブル基板を用いた太陽電池の作製に取り組んだ。フレキシブル基板としてステンレス基板を用い、基板および絶縁層による Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の特性への影響を検討した。その結果、基板や絶縁層による Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜の特性への影響はないが、ステンレス基板に Na が含まれていないために特性が低下していることが確認された。そこで、ステンレス基板上の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜に意図的に Na を添加し、特性向上を試みた。その結果、変換効率17.0%というフレキシブル Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太陽電池として世界最高レベルの値を得ることができた。

以上要するに本論文は、薄膜 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> 太陽電池の量産化のための大面積化と高速形成を目標に研究した成果についてまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認められた。