

# 電着法によるカルコパイライト構造半導体の作製と太陽電池への応用

小田 雄介

CuInSe<sub>2</sub> (CIS) やCu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) は、カルコパイライト構造を有する化合物半導体で低コストかつ高効率な次世代薄膜太陽電池材料である。本論文では、更なる低コスト化に向けて、材料利用効率が高く、製造時の投入電力が低減できる、溶液からの電解析出法（電着法）に着目して検討を行った。その手法として、電着法によるカルコパイライト構造半導体の問題点を明らかにし、それらの問題の解決策を講じ、実践していくことで高品質な膜の作製と太陽電池の高効率化を目指した。

具体的な問題として、元素によって析出電位が異なることから、4元素から構成されるCIGSをシングルステップで電着することが極めて難しいということがあげられる。特に、Gaの析出量を増加させようとする、Ga-O化合物が形成される。これにより、CIGS電着膜を用いた太陽電池の変換効率は低下する。さらに、CIGSあるいはCIS膜を電着成膜した場合は、Cuが過剰に堆積するため、熱処理による結晶化の際に、太陽電池性能を低下させるCu<sub>2-x</sub>Seが形成される。本論文では、KCNエッチングによってCu<sub>2-x</sub>Seを除去してきた。しかし、粒界やCIGS (CIS) /Mo界面に偏析したCu<sub>2-x</sub>Seの除去によりピットやクレバスが発生し、CIGS (CIS) /Mo界面の脆弱化が起こり、性能が低下した。

本論文では、これらの対策として、積層構造に注目し研究を行った。まず、シングルステップ成膜でのGa-O化合物の解決策として、酸素を含まないCuGaSe<sub>2</sub> (CGS) 膜を電着しCIS膜との積層構造を作製し、熱処理によりCIGS膜を作製した。Ga-O化合物が溶液のpHに強く依存することから、支持電解質 (pH緩衝剤) を導入した結果、酸素混入の少ないCGS膜の作製に成功した。さらに、平滑剤と光沢剤を加えることで、より平滑なCGS膜を作製するに至った。そこで、このCGS膜を用いたCIS/CGS積層膜を太陽電池へと応用し、2.9%の変換効率を得ることができた。さらに、KCNエッチングなしでの成膜法としてIn-Se/CIS積層構造を検討し、ピットやクレバスを形成しない高品質膜の作製を実現した。

これらの研究成果は、高効率太陽電池の超低コスト化への礎となり、エネルギー問題に必要な不可欠な太陽電池の普及促進の一翼を担うものである。