



Title	STUDIES ON METHODS FOR FABRICATING CHALCOPYRITE-BASED THIN FILM SOLAR CELLS FROM ELECTRODEPOSITED METAL FILMS
Author(s)	Lee, Sun Min
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59096
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【43】

氏 名 LEE, SUN MIN (SUN MIN LEE)
博士の専攻分野の名称 博士 (工学)
学 位 記 番 号 第 24982 号
学 位 授 与 年 月 日 平成 23 年 12 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当
基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名 STUDIES ON METHODS FOR FABRICATING CHALCOPYRITE-BASED THIN FILM
SOLAR CELLS FROM ELECTRODEPOSITED METAL FILMS
(電気化学的に堆積した金属フィルムからカルコパイライト系薄膜太陽電
池を製造する方法に関する研究)
論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 松村 道雄
(副査)
教 授 平井 隆之 教 授 福井 賢一 准教授 池田 茂

論文内容の要旨

Recently, solar cells based on CuInS₂/CuInGaS₂ thin films demonstrate high efficiency. In this study, a two-stage process for formation of CuInS₂ thin films, consisting of sequential electrodeposition of Cu/In bilayers followed by a thermal treatment under H₂S atmosphere (sulfurization), is presented. We focused on developing and optimizing both electrodeposition and sulfurization conditions in order to obtain high quality CuInS₂ films for the solar cell applications.

First, the sulfurization condition of an electrochemically deposited Cu/In bilayer, specifically the effect of pre-treatment at 110 °C in Ar before converting the Cu/In bilayer into CuInS₂ films at 520 °C in H₂S (5% in Ar), was examined. By applying the pre-treatment, CuInS₂ films with good adherence to the Mo/glass substrate were formed, while the CuInS₂ film prepared without applying the pre-treatment had poor adhesion.

In order to examine influences of the structure and morphology of the Cu precursor layer on properties of resulting CuInS₂ film, electrodeposited Cu layers were studied. After sulfurization, the CuInS₂ film obtained from the less-compact Cu layer had a good adhesion between the CuInS₂ film and the Mo/glass substrate, whereas the CuInS₂ film derived from the latter compact Cu layer was partially exfoliated from the Mo/glass substrate because of large volume expansion stresses during the transformation of the Cu/In bilayer into the CuInS₂ film.

Effects of organic additives on growth behavior of the In layer on Cu-coated Mo/glass was also examined. When In film was deposited using a simple acidic InCl₃ solution, island-shaped growth with an appreciably rough surface morphology was observed, whereas a smooth and homogeneous In film was obtained from InCl₃ solution containing organic additives. The CuInS₂ film derived from the homogeneous In film had a uniform thickness with a smooth surface composed of large grains, while the CuInS₂ film obtained from the island-shaped In deposit shows a large variation in thickness with appreciable recessed areas. The solar cell derived from the homogeneous In film showed the best conversion efficiency of 7.8% with relatively good reproducibility.

Since Ga is known to be an effective dopant to enhance solar cell properties of the CuInS₂ film, electrochemical deposition was examined to form a Ga-doped CuInS₂ film (Cu(In,Ga)S₂). When the stacked layer containing Cu, In, and Ga was sulfurized, successful conversion into the desired Cu(In,Ga)S₂ was achieved. However, poor adherence at the Cu(In,Ga)S₂/Mo-glass interface, probably induced by the use of the compact Cu layer as the Cu precursor, was the matter to be solved.

論文審査の結果の要旨

エネルギー・環境問題の対策として、薄膜系太陽電池に対する期待が高まっている。中でもカルコバライド結晶構造を有するCu_(In, Ga)(Se, S)₃ (CIGS) 系の薄膜太陽電池は、薄膜系太陽電池として最も優れた性能を示すことから注目されている。しかし、現状のCIGS系太陽電池は、多元蒸着法やスパッタ法などの設備的に高価な真空工程により製造されているため、大幅な発電コストの低減が難しい。また、製造段階で毒性の強いSeを使用することも問題である。申請者は、Seを含まないCuInS₂ (CIS) 薄膜を用いた太陽電池を電気化学的堆積によって作製する方法を開発することを目的に研究を行った。具体的には、CuおよびIn層を電気化学的に堆積させて、これを硫化する方法であり、非真空の化学プロセスの強みを活かしたものである。CuおよびIn層の堆積方法、その後の熱処理条件を最適化することにより、7.8%の太陽電池の効率を得ることに成功した。また、その最適化条件が太陽電池特性を向上させる原因についての実験的検討を行った。

論文は、6章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。

1章 CIS, CIGS系化合物の基礎物性およびそれらを用いた太陽電池の動作原理を概説している。また、本学位論文の背景となる関連研究を紹介するとともに本論文の主要な目的を述べている。

2章 電気化学的に堆積したCu/In層薄膜の硫化条件に注目して検討を行った結果、硫化の前段階において110 °Cの低温アニーリングを施すことで大幅な特性向上が得られることを見出した。X線回折などの分析から、アニーリングによってCuIn合金やCu₁₁In₉化合物が形成されること、また、そのことにより漏れ電流の原因となるCu-S二元化合物の形成が抑制されることを明らかにした。

第3章 Cu膜の堆積条件の検討を行い、クエン酸ナトリウムを添加した硫酸銅水溶液から堆積したCu膜を用いることにより、CIS薄膜の剥離の問題が大きく改善されることを見出した。この条件で堆積したCu膜内部には微小空隙が含まれており、それにより硫化過程で発生する内部応力が緩和され、膜の剥離が起こりにくくなると考えられた。

第4章 Inは不均一島状に堆積されるとCIS薄膜の厚さが不均一となり、太陽電池特性も低下する。本章では、In膜を均質に堆積させる条件を検討し、添加剤の効果により均一性が向上できることを見出した。この条件では、In堆積時の水素発生が抑制され、より負電位でのIn堆積が可能になり、In膜の均一性が改善されたと考えられた。この条件で堆積したIn膜を用い、その他の条件も最適化することにより、7.8%の太陽電池効率を得た。

第5章 CIS薄膜のInの一部をGaと置換することにより、太陽電池特性が向上することが知られている。しかし、Gaの電気化学的堆積は一般には困難である。種々の条件を検討した結果、ある表面状態のCu膜上には比較的均一にGa層が堆積しうることを見出し、Gaを添加したCIS膜を作製することに成功した。

6章 以上の研究結果を総括するとともに、今後の研究課題を述べている。

上記のように、本論文は電気化学堆積法を利用したCIS系太陽電池の製造法に関する重要な知見をまとめたものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。