(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3681870号
(P3681870)
(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年5月27日(2005.5.27)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01L 31/04　H01L 31/04　E
// H01L 21/365　H01L 21/365

請求項の数 8　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-241549
(22)出願日　平成9年9月5日(1997.9.5)
(65)公開番号　特開平11-87747
(43)公開日　平成11年3月30日(1999.3.30)
審査請求日　平成13年10月12日(2001.10.12)

(73)特許権者　592199320
松下電池工業株式会社
大阪府守口市松下町１番１号
(74)代理人　100072431
弁理士　石井　和郎
(72)発明者　尾村　邦嘉
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　日比野　武司
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　西尾　剛
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化合物半導体膜の製造方法および太陽電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも一つの金属－硫黄結合を有する有機金属化合物の有機溶媒溶液を微粒子化する工程、および得られた微粒子を加熱された耐熱性基板に接触させ、前記基板に金属硫化物からなる化合物半導体膜を形成する工程を有し、前記溶液を微粒子化する工程が、超音波振動により溶液を微粒子化することからなる化合物半導体膜の製造方法。

【請求項２】

前記超音波振動の周波数が、１０ｋＨｚ～３ＭＨｚである請求項１記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項３】

前記微粒子の中心粒径が、１～２０μｍである請求項１記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項４】

前記有機金属化合物が、カドミウム、亜鉛、銅、鉛および水銀からなる群より選ばれた少なくとも１つの金属と硫黄とが結合した基が、１分子当たり少なくとも１つ含まれる有機金属化合物である請求項１記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項５】

前記有機金属化合物が、さらに炭素および窒素を有する化合物である請求項４記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項６】

前記有機金属化合物が、金属のメルカプチド、チオ酸塩、ジチオ酸塩、チオカルボナート塩、ジチオカルボナート塩、トリチオカルボナート塩、チオカルバミン酸塩およびジチオカルバミン酸塩からなる群より選ばれた少なくとも１つである請求項１記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項７】

前記溶媒が、１－メチル－２－ピロリドン、トルエン、γ－ブチロラクトン、テトラリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルムおよびアルコール類からなる群より選ばれた少なくとも１つである請求項１記載の化合物半導体膜の製造方法。

【請求項８】

前記加熱された耐熱性基板の温度が、３００～５００℃である請求項１に記載の化合物半導体膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光電変換素子に使用される化合物半導体膜、特に金属硫化物を主とする化合物半導体膜の製造方法と、この製造方法によって得られる化合物半導体膜を用いた太陽電池に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

化合物半導体薄膜、特に硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化鉛、硫化銅等の硫化物薄膜は、光電変換素子材料として光電子産業分野で幅広く用いられている。

これらの化合物半導体薄膜の多くは、減圧下でソースを蒸発させて、基板上に膜を形成するスパッタリング法または蒸着法などによって製造されており、このような方法で製膜された薄膜は、光電変換素子材料として所望される膜質を有している。

しかし、何れの方法でも真空装置を必要とするため、均質な膜を大面積に、かつ高速で連続して製膜することが困難であり、さらに装置が非常に高価になる問題があった。

【０００３】

より安価に大面積の薄膜を形成する方法として、ソースを溶解させた溶液中に基板を浸漬させた後、基板上でソースを熱分解することにより基板表面に化合物半導体膜を形成する溶液法と呼ばれる方法がある。しかし、この手法では、得られる薄膜の膜質の均一性および再現性に大きな問題があった。

そこで、大面積の化合物半導体薄膜を安価な装置で再現性よく製膜する方法として、塗布焼結法が提案された。これは、化合物半導体の微粉末を分散したペーストを基板上にスクリーン印刷した後、連続ベルト炉で焼結するものである。この方法は、硫化カドミウム焼結膜とテルル化カドミウム焼結膜を積層したテルル化カドミウム太陽電池を製造するのに利用されている（特公昭５６－２８３８６号公報）。

【０００４】

塗布焼結法は、安価な装置で、大面積の化合物半導体薄膜を、均一でかつ再現性よく連続して製膜でき、さらに製膜と同時にパターンニングが可能であるという極めて優れた特徴があった。

しかし、塗布・焼結法にも幾つかの問題があった。それは、

１）焼結温度が約７００℃と高温であるため基板として低価格の並ガラスが使えない、

２）２時間以上の長時間の焼結反応を必要とするため高速・大量生産に不向きである、

３）焼結時に融点降下剤の蒸発を制御するためのセラミック製の高価な焼結ケースが必要である、

４）焼結時に窒素等の不活性雰囲気が必要である、

５）原材料の粒径（通常２～４μｍ）よりも薄い膜ができない、

６）同焼結膜中には多数の空隙があり、膜質が均一でない、

等である。これらの問題は、原材料に用いる金属化合物の微粉末に起因することであり、解決が極めて難しいものである。

【０００５】
このように塗布焼結法によって得られた化合物半導体薄膜は、膜厚が厚く、さらに薄膜内に多数の空隙が存在するため、光線透過率が低い。そのため、この薄膜を太陽電池の窓材料として用いても、得られる太陽電池は、優れた性能を発揮することができない。
また、最近、基板に塗布した有機金属化合物を熱分解することにより、化合物半導体薄膜を形成する手法が考案されているが、基板への印刷塗布工程が必要であり、さらに膜厚が均一な薄膜を大面積で製造することは困難であった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
上記課題に鑑み、本発明は、大面積の化合物半導体薄膜を、安価で再現性よく製造する工業的な方法を提供することを目的とするものである。
さらに、この製造方法によって得られた化合物半導体膜を用い、低コストで製造でき、かつ変換効率の優れた太陽電池を提供することを目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明による化合物半導体膜の製造方法は、少なくとも一つの金属－硫黄結合を有する有機金属化合物の有機溶媒溶液を、超音波振動により微粒子化する工程、および得られた微粒子を加熱された耐熱性基板に接触させ、前記基板に金属硫化物からなる化合物半導体膜を形成する工程を有する。
さらに、本発明によって作製された金属硫化物からなる化合物半導体膜をｎ型半導体層に利用して太陽電池を構成することにより、優れた性能を有する太陽電池を得ることができる。
【０００８】
【発明の実施の形態】
上記のように、有機金属化合物の有機溶媒溶液を微粒子化し、この微粒子をそのまま、加熱された基板に接触させることにより、有機金属化合物を基板表面もしくはその近傍で熱分解させるので、不純物を介在させずに化合物半導体膜を形成することができ、高品質な硫化物薄膜を得ることができる。しかも、このような薄膜を低価格で形成できる。
【０００９】
超音波振動による方法を用いると、超音波エネルギーの量を調整することにより微粒子の中心粒径を自由に制御することができる。したがって、あらかじめ加熱した基板表面に微粒子が到達する時に、微粒子中の溶媒がすべて気化し、さらに微粒子中の有機金属化合物も気化するように粒子径をコントロールすることができるので、有機金属化合物の熱分解反応を均一に生じさせることができ、均一で良質な化合物半導体膜を得ることが可能となる。
【００１０】
このように、均一で良質な化合物半導体膜を得るためには、超音波振動の周波数を１０ｋＨｚ～３ＭＨｚの範囲にすることが好ましい。周波数がこの範囲内にあれば、化合物半導体膜の形成速度と膜質の安定化を図ることができる。
超音波振動の周波数が３ＭＨｚ以上の場合、微粒子の粒径は小さくなるが、超音波振動子に高出力のものがないため溶液の微粒子化量が少なくなり、化合物半導体膜の製膜速度が減少する。
また、超音波振動の周波数が１０ＫＨｚ以下の場合、微粒子の粒径が２０μｍより大きくなるため、基板表面での有機金属化合物の分解反応が不均一となり、形成された化合物半導体膜の膜質の均質性が低下する。
【００１１】
上記したいずれの方法で有機金属化合物溶液を微粒子化したとしても、得られる微粒子の中心粒径は、１～２０μｍであることが好ましい。
微粒子の中心粒径をこの範囲内であれば、均質な膜質の化合物半導体膜を高速に形成することが可能である。中心粒子径が１μｍよりも小さいと、基板表面に有機金属化合物が達

する前に熱分解反応が生じ、化合物半導体膜を形成することができない。また、２０μｍよりも大きいと、基板表面での有機金属化合物の分解反応が不均一となり、形成された化合物半導体膜の膜質の均一性が低下する。
有機金属化合物には、硫黄と結合する金属がカドミウム、亜鉛、銅、鉛または水銀であるものを用いることができる。
【００１２】
また、硫黄と金属以外に、さらに炭素と窒素を含有する化合物を用いることができる。化合物中に炭素と窒素が含有されることにより、熱分解反応をスムーズにすることができ、さらに良質な金属硫化物の半導体薄膜が得られる。
このような有機金属化合物としては、金属のメルカプチド、チオ酸塩、ジチオ酸塩、チオカルボナート塩、ジチオカルボナート塩、トリチオカルボナート塩、チオカルバミン酸塩またはジチオカルバミン酸塩が挙げられる。これらの化合物は、低温で熱分解し、緻密で光線透過性の高い金属硫化物膜を形成する性質を持っているので、良質な金属硫化物半導体膜を得ることができる。
【００１３】
有機金属化合物を溶解する溶媒としては、１－メチル－２－ピロリドン、トルエン、γ－ブチロラクトン、テトラリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、あるいはメチルアルコール、エチルアルコール、多価アルコールなどのアルコール類を用いることができる。
これらを２種以上混合したものを溶媒として用いてもよい。例えば、１－メチル－２－ピロリドンとメチルアルコールをモル比８：２で混合したものをジベンジルジチオカルバミン酸カドミウムの溶媒に、また１－メチル－２－ピロリドンとブチルアルコールをモル比で６：４で混合したものをチオ安息香酸カドミウムの溶媒用いることができる。
これらの溶媒を用いることにより、有機金属化合物を高濃度に溶解させた溶液を作製することができ、高い能率で化合物半導体膜を形成することができる。
【００１４】
化合物薄膜形成用基板の表面温度は、３００～５００℃にすることが好ましい。この温度範囲であれば、熱分解反応を能率良く行わせ、より一層短時間に良質な半導体薄膜を形成できる。また、耐熱温度が比較的低い基板を用いることができ、基板材料の選択幅が広がる。基板の表面温度が３００℃よりも低いと、基板表面で有機金属化合物の熱分解反応が生じないため、化合物半導体膜が形成できない。また、５００℃を超えると、急激な分解反応が生じるため、均質で、かつ良質な化合物半導体膜が生成しない。
【００１５】
さらに、本発明によって作製された金属硫化物膜をｎ型半導体層に利用して太陽電池を構成すると、金属硫化物薄膜の光線透過率が高く、また膜質も優れていることから、光電変換効率の優れた太陽電池を得ることができる。
例えば基板の片面に、酸化錫とインジウム酸化物や酸化亜鉛等の金属酸化物からなる透明導電膜を形成し、前記透明導電膜上に上記した方法で製造した金属硫化物からなる化合物半導体膜をｎ型半導体の窓層として形成し、さらにこの化合物半導体膜上にｐ型半導体層としてテルル化カドミウム膜を形成してｐ－ｎ接合を形成する。そして、ｐ型半導体膜上に集電体を形成し、この集電体と電気的に接続された＋側電極を形成し、ｎ型半導体膜と電気的に接続された－側電極を形成することにより化合物半導体太陽電池を構成することが好ましい。
【００１６】
また、導電性と耐熱性を有する基板上に＋側電極を形成し、この電極上にテルル化カドミウムまたは銅インジウムセレン化物からなるｐ型半導体層を形成し、このｐ型半導体層上に上記した方法で製造した金属硫化物からなる化合物半導体膜をｎ型半導体の窓層として形成してｐ－ｎ接合を形成する。そして、ｎ型半導体膜と電気的に接続された－側電極を形成することにより化合物半導体太陽電池を構成してもよい。
この導電性と耐熱性を有する基板には、銅板、または銅、鉄、ステンレス鋼、アルミ等の

金属板の片面に、銅、銀、白金、パラジウム、モリブデン等でメッキしたもの、あるいは電気絶縁性シートに形成された導電性電極を用いることができる。

【００１７】

【実施例】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

図１は、膜形成用基板表面に金属硫化物膜を形成する装置の第１の構成例を示す。

１は、耐熱性基板を表す。この基板１の表面に透明導電膜２が形成されている。基板１は、基板加熱用ヒータ１０の上に設置され、このヒータ１０によって有機金属化合物が熱分解をおこす温度に加熱されている。この透明導電膜２上に金属硫化物膜３が形成される。基板１とは隔離された位置に容器４が設置され、有機金属化合物の有機溶媒溶液９が入れられている。容器４内の上方空間部には、キャリアガス導入口７からのびる管が連結され、また底部には超音波振動子５が設置されている。容器４と基板１は管８で連結されている。管８の基板側は、基板１を覆う程度の幅に広がっている。

【００１８】

超音波振動子５を振動させると、有機金属化合物溶液９は微粒子化され、容器４の上部空間部に充満する。そして、キャリアガス導入口７から導入されたキャリアガスによって、微粒子は管８を流れて、基板１に吹き付けられて基板表面またはその近傍で有機金属化合物が分解し、基板１上の透明導電膜２上に化合物半導体膜３が形成される。

膜形成基板１には、ガラス基板やこの上に透明導電膜を形成したものを用いることができる。

【００１９】

図２は、膜形成用基板表面に金属硫化物を形成する装置の第２の構成例を示す。

表面に金属酸化膜（透明導電膜）２が形成された基板１は、基板加熱ヒータ１０の上に設置され、この基板加熱ヒータ７によってソース材料が熱分解できる温度に加熱されている。

この基板に対向させて、底部にソース粉末の噴出口６を設けたノズル１２がある。ノズル１２には、有機金属化合物溶液が入っている容器１１からのびる管とキャリアガス導入口７からのびる管が連結されている。

容器１１内の溶液は、キャリアガスをキャリアガス導入口７から噴出口６に向かって流すことにより、容器１１内の溶液は、噴出口６から噴出される。噴射された微粒子は、加熱された基板１に接して熱分解し、金属硫化物膜３として堆積する。

キャリアガスとしては、空気、あるいは窒素、Ａｒ、Ｈｅ、Ｎｅなどの不活性ガスを用いることができる。

【００２０】

《実施例１》

ジベンジルジチオカルバミン酸カドミウムを、１－メチル－２－ピロリドンに２．０ｍｏｌ／ｌ溶解させた。この溶液を遠心分離または濾過して、残留物や沈殿物を除去し、粘度約５０センチポアズの溶液を作製した。この溶液を図１の容器４に入れ、超音波振動の周波数を２ＭＨｚ、膜形成用基板１の温度を４００℃とし、キャリアガスとしてN_2を用いて、３５×３５ｃｍ^{2}角の大きさのガラス基板１の透明導電膜２上に硫化カドミウム膜３を形成させた。超音波振動によって発生した微粒子の平均粒径は６μｍであった。

得られた硫化カドミウム薄膜を図３に示すように９等分して、それぞれの領域での膜厚を測定した。その結果を、表１に示す。

【００２１】

【表１】

領域番号	膜厚（Å）
1	５００
2	５１０
3	５２０
4	５１０
5	５００
6	５２０
7	５１０
8	５００
9	５１０

【００２２】
表１に示されるように、得られた硫化カドミウム膜の膜厚は、５００～５２０オングストロームの範囲に制御できた。

【００２３】
《比較例１》
実施例１と同じ大きさの基板上に、従来の方法である真空蒸着法で硫化カドミウム膜を作製した。得られた硫化カドミウム薄膜を図３に示すように９等分し、それぞれの厚みを測定した。その結果を表２に示す。

【００２４】
【表２】

領域番号	膜厚（Å）
1	５００
2	５５０
3	５５０
4	５８０
5	６００
6	５２０
7	５１０
8	５５０
9	５１０

【００２５】
表２に示されるように、得られた硫化カドミウム膜の膜厚は、５００～６００オングストロームの範囲にばらついた。

【００２６】
《実施例２》
表３に示すような各種金属有機化合物を用いて、実施例１と同様にして硫化カドミウム薄

膜を形成した。得られた硫化カドミウム膜をＸ線光電子分光法で分析したところ、薄膜中のカドミウム－硫黄結合状態が、単結晶硫化カドミウムのカドミウム－硫黄結合状態と同じであることがわかった。
また、得られた硫化カドミウム膜をＸ線回折したところ、（００２）に反射ピークが確認され、得られた硫化カドミウム膜は、六方晶系硫化カドミウムであることがわかった。
さらに、得られた硫化カドミウム薄膜のバンドギャップを光学的に測定した。その結果を表３に示す。
【００２７】
【表３】

錯体の種類	薄膜形成基板温度（℃）	光学的バンドギャップ(eV)
ジエチルジチオカルバミン酸カドミウム	４００	２．４２
ジブチルジチオカルバミン酸カドミウム	４００	２．４０
ジベンジルジチオカルバミ酸カドミウム	４００	２．４４
カドミウムメルカプチド	４００	２．４４
チオ酸カドミウム	４００	２．４３
ジチオ酸カドミウム	４００	２．４４
チオカルボン酸カドミウム	４００	２．４４
ジチオカルボン酸カドミウム	４００	２．４３
トリチオカルボン酸カドミウム	４００	２．４２
チオカルバミン酸カドミウム	４００	２．４４

【００２８】
表３に示すように、得られた硫化カドミウム薄膜の光学的バンドギャップの測定値は、２．４０～２．４４ｅＶの範囲にあり、標準値の２．４２ｅＶとほぼ一致していた。したがって、得られた硫化カドミウム薄膜は、格子欠陥が少ない良質な膜であった。
【００２９】
《参考例１》
チオ安息香酸カドミウムを１－メチル－２－ピロリドンに０．５ｍｏｌ／ｌ溶解させた後、この溶液を遠心分離あるいは濾過して、残留物もしくは沈殿物を除去し、粘度約５０センチポアズの溶液を作製した。
この溶液を、図２の容器１１に入れ、キャリアガスをキャリアガス導入口７から流入させて、微粒子をノズル１２から噴出させ、４００℃に加熱された基板１上に吹き付けて、基板１上に硫化カドミウム膜３を形成した。
得られた硫化カドミウム膜を実施例２と同様にして評価したところ、単結晶硫化カドミウムと同じカドミウム－硫黄結合状態を有する六方晶系硫化カドミウムであり、格子欠陥の少ない良質な硫化カドミウム膜であった。
【００３０】
《実施例３》

実施例１と同様にして、カドミウム以外の各種有機金属化合物を用いて、様々の金属硫化物薄膜を形成した。薄膜形成基板温度は、各有機金属化合物と金属硫化物により変化させた。表４に得られた金属硫化物薄膜の光学的バンドギャップをまとめて示す。

【００３１】

【表４】

錯体の類	生成硫化物	薄膜形成基板温度(℃)	光学的バンドギャップ(eV)
ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸銅	ＣｕＳ	380	1.40
ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸亜鉛	ＺｎＳ	500	3.60
ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸水銀	ＨｇＳ	330	1.80
ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾐﾝ酸鉛	ＰｂＳ	550	0.38

【００３２】

表４から明らかなように、得られた金属硫化物薄膜の光学的バンドギャップの測定値は、それぞれの標準値とほぼ一致していた。したがって、得られた金属硫化物は、格子欠陥の少ない良質な薄膜であった。

また、実施例３と同様にして カドミウム以外の各種有機金属化合物を用いて、様々の金属硫化物薄膜を形成したところ、同様に格子欠陥の少ない良質な薄膜であった。

【００３３】

《実施例４》

実施例１で得られた硫化カドミウム薄膜をｎ型半導体膜として用いて、太陽電池を作製した。図４は、その縦断面図である。

ガラス基板２１の片面に透明導電膜２２を形成し、その面上に５００オングストロームの硫化カドミウム膜２３を実施例１のようにして形成する。この硫化カドミウム膜２３を窓層とし、硫化カドミウム膜２３上に、近接昇華法によりテルル化カドミウム膜２４を形成する。さらに、テルル化カドミウム膜２４上に炭素電極２５を取り付け、硫化カドミウム膜２３、炭素電極２５上にＡｇＩｎ電極２６を取り付けて、化合物半導体太陽電池を作製してある。

作製した太陽電池のＩＶ特性を、ＡＭ１．５、１００ｍＷ／ｃｍ^2、２５℃のソーラシュミレータ光を用いて測定した。その結果、開放電圧８２０ｍＶ、短絡電流密度２４．６ｍＡ／ｃｍ^{2}で最大動作出力は、１４．６ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。また、光電変換効率は、１４．６％と高い値であった。これは、硫化カドミウム薄膜が、非常に薄く、かつ空隙の無い緻密な膜であるため、短波長光感度が増し、短絡電流が増加したことによるものである。

【００３４】

《比較例２》

従来の方法である塗布焼結法で作製した硫化カドミウム薄膜をｎ型半導体膜として用いて、太陽電池を作製した。図５は、その縦断面図である。

ガラス基板２１上に、塗布焼結法を用いて、約２０μの硫化カドミウム焼結膜２３’を形成し、さらにこの硫化カドミウム焼結膜２３’上に、テルル化カドミウム焼結膜２４’を形成してある。このテルル化カドミウム焼結膜２４’上に炭素電極２５を形成し、さらにＡｇＩｎ電極２６を形成して太陽電池を作製してある。

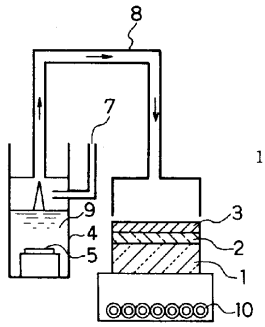
作製した太陽電池のＩＶ特性を、実施例５と同様にして測定した。その結果、開放電圧７５０ｍＶ、短絡電流密度２２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}で最大動作出力は、１１．３ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。

硫化カドミウム焼結層２３’の厚みが約２０μｍと厚いため、得られた太陽電池の光電変

換効率１１．３％であった。
【００３５】
《実施例５》
図６に、ＣＩＳ太陽電池の縦断面図を示す。
薄膜形成基板であるソーダライムガラス基板３１の片面に蒸着膜法によりモリブデン電極３２を形成し、さらに銅、インジウム、セレンをソースとした多元蒸着法により銅インジウムセレン化物（ＣＩＳ）膜３３を形成してある。さらに膜形成基板温度を３００℃にして、実施例１と同様にしてＣＩＳ薄膜３３の上に硫化カドミウム膜３４を形成し、次いで、酸化亜鉛膜３５、透明電極３６、フッ化マグネシウム膜３７を順次形成させて、薄膜太陽電池を作製してある。
作製した太陽電池のＩＶ特性を、実施例４と同様にして測定した。その結果、開放電圧５５０ｍＶ、短絡電流密度３９．５ｍＡ／ｃｍ^2、光電変換効率η＝１３．６％であった。
なお、本実施例ではＣＩＳ膜に、銅インジウムセレン化物膜を用いたが、これにゲルマニウムを加えた銅インジウムゲルマニウムセレン化物膜を用いてもよい。
【００３６】
【発明の効果】
上記のように、本発明は、安価で簡単な装置を用いることにより、大面積で均一、また緻密で高品質の金属硫化物を得ることができる。
また、このような金属硫化物を用いることにより、変換効率の良好な太陽電池を得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の一実施例に用いた化合物半導体膜の製造装置の構成を示す縦断面略図である。
【図２】本発明の他の実施例に用いた化合物半導体膜の製造装置の構成を示す縦断面略図である。
【図３】本発明の一実施例として得られた硫化カドミウム膜を９等分した平面図である。
【図４】本発明の一実施例により作製した硫化カドミウム膜を用いたＣｄＳ／ＣｄＴｅ太陽電池の縦断面図である。
【図５】　塗布焼結法により作製した硫化カドミウム膜を用いたＣｄＳ／ＣｄＴｅ太陽電池の縦断面図である。
【図６】本発明により作製した硫化カドミウム膜を用いて作製したＣＩＳ太陽電池の縦断面図である。
【符号の説明】
１　耐熱性基板
２　透明導電膜
３　化合物半導体膜
４　容器
５　超音波振動子
６　噴出口
７　キャリアガス導入口
８　管
９　有機金属化合物溶液
１０　ヒータ
１１　容器
１２　ノズル
２１　ガラス基板
２２　透明導電膜
２３　硫化カドミウム薄膜
２３’硫化カドミウム焼結膜

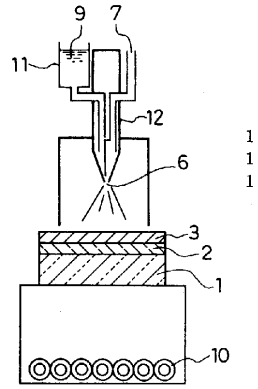
２４　テルル化カドミウム膜
２４’テルル化カドミウム焼結膜
２５　炭素電極
２６　ＡｇＩｎ電極
３１　ガラス基板
３２　モリブデン電極
３３　ＣＩＳ膜
３４　硫化カドミウム膜
３５　酸化亜鉛膜
３６　透明電極
３７　フッ化マグネシウム膜

【図１】



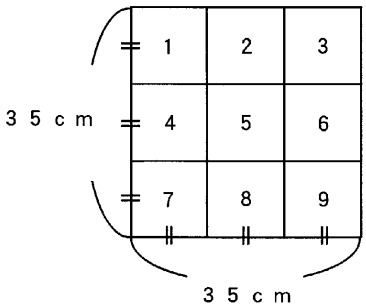
1　耐熱性基板
2　透明導電膜
3　化合物半導体膜
4　容器
5　超音波振動子
7　キャリアガス導入口
8　管
9　有機金属化合物溶液
１０　基板加熱用ヒータ

【図２】

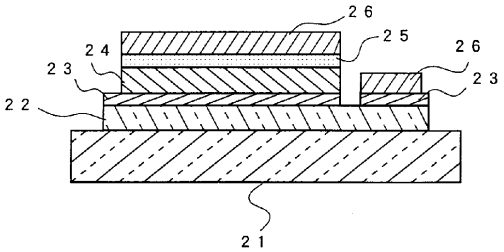


1　耐熱性基板
2　透明導電膜
3　化合物半導体膜
6　噴出口
7　キャリアガス導入口
9　有機金属化合物溶液
１０　基板加熱用ヒータ
１１　容器
１２　ノズル

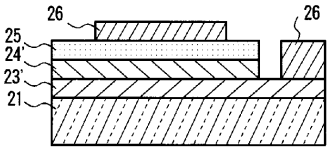
【図３】



【図４】

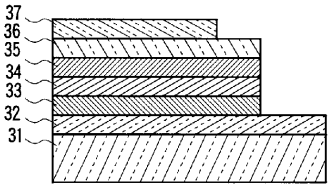


【図５】



21 ガラス基板
23'硫化カドミウム膜
24'テルル化カドミウム膜
25 炭素電極
26 Ａｇｌｎ電極

【図６】



31 ガラス基板
32 モリブデン電極
33 ＣＩＳ膜
34 硫化カドミウム膜
35 酸化亜鉛膜
36 透明電極
37 フッ化マグネシウム膜

フロントページの続き

(72)発明者　澁谷　聡
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　室園　幹夫
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

審査官　柏崎　康司

(56)参考文献　特開平０９－０７４２１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０７４０６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１８１３４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２４４０２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01L 31/04