

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)



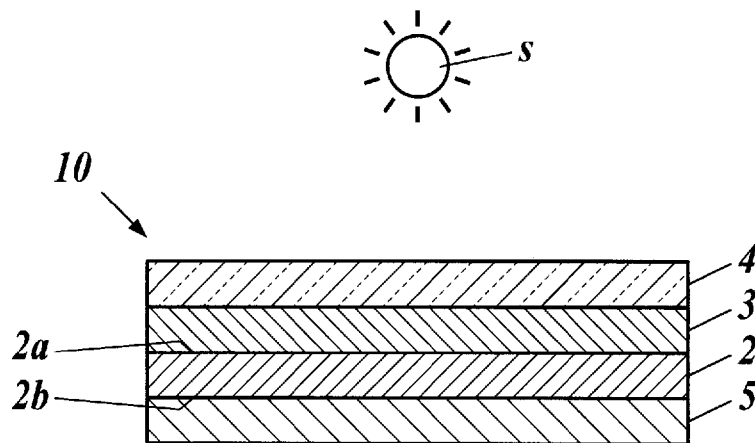
(10) 国際公開番号
WO 2014/156597 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/48 (2006.01) H01L 31/073 (2012.01)
C30B 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056230
- (22) 国際出願日: 2014年3月11日(11.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-072838 2013年3月29日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野田 朗 (NODA, Akira); 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番4号 J X 日鉱日石金属株式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP). 平野 立一 (HIRANO, Ryuichi); 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石金属株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 荒船 博司 (ARAFUNE, Hiroshi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 光陽国際特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTALS FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENTS, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND PRODUCTION METHOD FOR COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTALS FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENTS

(54) 発明の名称: 光電変換素子用化合物半導体単結晶、光電変換素子、および光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法



(57) Abstract: The present invention increases the conversion efficiency of a photoelectric conversion element that uses cadmium zinc telluride or cadmium telluride (Cd(Zn)Te) compound semiconductor single crystals containing a group 1A element as an impurity. A heat-resistant container is filled with raw material and a group 1A element, which is reacted with a portion of the raw material, and the container is heated, thereby melting the raw material into a melt and diffusing the dissociated group 1A element in the melt, producing single crystals from the melt. Compound semiconductor single crystals for photoelectric conversion elements having a hole concentration of $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ are produced in this manner. Using a substrate (2) that has been cut out from the compound semiconductor single crystals for photoelectric conversion elements enables the conversion efficiency of a photoelectric conversion element (10) to be increased.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/156597 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

1 A 族元素を不純物として含有する Cd (Zn) Te 化合物半導体単結晶を用いた光電変換素子の変換効率を高める。耐熱性の容器に、原料と、原料の一部と反応させた 1 A 族元素と、を充填し、容器を加熱することにより、原料を融解させ融液にするとともに、解離した 1 A 族元素を融液中に拡散させ、融液から単結晶を育成する。こうすることで、正孔濃度が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の光電変換素子用化合物半導体単結晶が製造される。そして、この光電変換素子用化合物半導体単結晶から切り出した基板 2 を用いれば、光電変換素子 10 の変換効率を高めることができる。

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子用化合物半導体単結晶、光電変換素子、および光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池の光電変換素子に用いるための化合物半導体単結晶、この化合物半導体単結晶を用いた光電変換素子、およびこの化合物半導体単結晶を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 放射線検出素子や赤外線検出素子の基板を形成する半導体材料の一つとして、II-VI族化合物半導体であるテルル化カドミウム (CdTe) やテルル化亜鉛カドミウム (CdZnTe) が知られている。CdTeやCdZnTe (以下Cd(Zn)Te) の結晶は、不純物を添加しない (アンドープの) 状態、或いはナトリウム (Na) やリチウム (Li) 等の1A族元素が添加された状態ではp型の電気特性を示す。つまり、p型のCd(Zn)Te結晶は、不純物としてNaやLiを適量添加することで得ることができる。

[0003] NaやLiは、結晶の製造時に用いるるつぼを形成する石英に微量に含まれており、Cd(Zn)Te結晶を製造すると、製造者の意図に拘らず混入してしまうものであった。しかし、放射線検出素子用のCd(Zn)Te結晶を製造する場合には、これらの濃度を低く抑える必要があるので、Cd(Zn)Te結晶を育成する際、その固化率を制限する、具体的には、融液を途中まで凝固させた時点で結晶成長を終わらせることにより、Na, Liを融液中に留める、といったことが行われていた (特許文献1参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-228299号公報

特許文献2：特開平05-347425号公報

特許文献3：特開平09-074210号公報

特許文献4：国際公開第2012-114803号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、Cd(Zn)Te結晶は、太陽電池のセル（光電変換素子）の基板材料としても用いられている。Cd(Zn)Te結晶を用いた光電変換素子においては、Cd(Zn)Te結晶からなるp型半導体層、硫化カドミウム(CdS)等からなるn型半導体層、前面電極、背面電極等で構成された素子構造が提案され、開発が進行している（特許文献2，3参照）。Cd(Zn)Te結晶を基板とする光電変換素子は、シリコン(Si)等の他の材料を用いた素子に比べて製造プロセスが簡素で大幅な低コスト化が可能であるため、今後の市場拡大が期待されている。

[0006] 光電変換素子用のCd(Zn)Te結晶は、放射線検出素子のように高電圧を印加して使用するものとは異なり、抵抗率を低く抑えることが求められる。抵抗率を下げるには結晶中のキャリア濃度を高めればよいことが知られており、キャリア濃度が高くなることは、変換効率の向上にも繋がる。このため、Na、Liを含有する光電変換素子用のCd(Zn)Te結晶を製造する場合には、るつぼからのNaやLiの拡散を制限しないようにすることで、結晶中のNaやLiの濃度を高めるようにしていた。

しかしながら、このような方法でNa、Liを添加した場合、正孔濃度は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度で頭打ちとなる。この濃度では、Si等他の半導体結晶を用いた光電変換素子よりも変換効率が劣ってしまうことになる。

[0007] また、アクセプタ濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のCdTeの粉末から、近接昇華(CSS)法によって、CdTe多結晶薄膜を製造することが従来行われている（特許文献4）。

しかしながら、ここにはアクセプタをアンチモンとした実施例しか開示されておらずNa、Liを不純物とした場合にも所望のアクセプタ濃度が得られるかは定かではない。更に、この方法では多結晶の薄膜しか製造すること

ができない。多結晶の場合、結晶内に多数の結晶粒界が存在し、光励起によって生成されたキャリアが散乱しやすく、キャリアの寿命が短くなり、単結晶の太陽電池に比べて高い変換効率を得ることは困難である。

[0008] 近年、Cd(Zn)Teを用いた光電変換素子において、変換効率の更なる向上が求められているが、現状では、上記特許文献1に記載されているるつぼからのNa, Liの拡散を利用する以外に、単結晶中にNa, Liを効率よく添加する方法は開発されていないのが実情である。

[0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、1A族元素を不純物として含有する化合物半導体単結晶を用いた光電変換素子において、変換効率を高めることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、光電変換素子用化合物半導体単結晶において、1A族元素を不純物として含有し、正孔濃度が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴としている。

[0011] 請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶において、前記1A族元素はナトリウムであり、前記ナトリウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴としている。

[0012] 請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶において、前記1A族元素はナトリウムおよびリチウムであり、前記リチウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴としている。

[0013] 請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶において、前記1A族元素はリチウムであり、前記リチウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴としている。

[0014] 請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶において、前記化合物半導体は、テルル化カドミウムまたはテルル化亜鉛カドミウムであることを特徴としている。

- [0015] 請求項 6 に記載の発明は、光電変換素子において、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶で形成された p 型半導体基板と、前記 p 型半導体基板の第 1 の主面に形成された n 型半導体層と、前記 n 型半導体層の表面に形成された第 2 電極と、前記 p 型半導体基板の第 2 の主面に形成された第 1 電極とを備えることを特徴としている。
- [0016] 請求項 7 に記載の発明は、1 A 族元素を不純物として含有する光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、耐熱性の容器に原料と前記原料の一部と反応させた 1 A 族元素とを充填し、前記容器を加熱することにより前記原料を融解させ融液にするとともに、解離した前記 1 A 族元素を前記融液中に拡散させ、前記融液から単結晶を育成することを特徴としている。
- [0017] 請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記 1 A 族元素をナトリウムとし、前記容器に前記原料と共に前記原料の一部と反応させたナトリウムを充填することを特徴としている。
- [0018] 請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記 1 A 族元素をナトリウムおよびリチウムとし、前記容器に前記原料および前記原料の一部と反応させたナトリウムと共に、前記原料の一部と反応させたリチウムを充填することを特徴としている。
- [0019] 請求項 10 に記載の発明は、請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記 1 A 族元素をリチウムとし、前記容器に前記原料と共に前記原料の一部と反応させたリチウムを充填することを特徴としている。
- [0020] 請求項 11 に記載の発明は、請求項 7 から 10 の何れか一項に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記原料を、テルルおよびカドミウム、またはテルル、亜鉛およびカドミウムとし、前記容器に前記原料と共に前記テルルと反応させた 1 A 族元素を充填することを特徴としている。

[0021] 請求項 1 2 に記載の発明は、請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記容器を窒化ホウ素で製造されたものを用いることを特徴としている。

[0022] 請求項 1 3 に記載の発明は、請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記容器を石英で製造されたものを用いることを特徴としている。

[0023] 請求項 1 4 に記載の発明は、請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、前記融液を垂直温度勾配凝固法で凝固させることを特徴としている。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、原料の一部と反応させた安定的な状態の 1 A 族元素を用いるため、任意の量の 1 A 族元素を容易に単結晶中に拡散させることができる。このため、光電変換素子用化合物半導体単結晶中の正孔濃度を従来の石英から拡散させる方法では実現できなかった $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にまで高めることができる。

従って、1 A 族元素を不純物として含有する Cd (Zn) Te 単結晶を用いた光電変換素子において、変換効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の実施形態に係る光電変換素子の縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] <第 1 実施形態>

以下、本発明の第 1 実施形態について詳細に説明する。

[0027] [光電変換素子の構成]

まず、本実施形態の光電変換素子の概略構成について説明する。図 1 は、本実施形態の光電変換素子 10 の縦断面の模式図である。以下、各層について、図 1 の上方向（太陽 s の方）を向く面を前面、下方向を向く面を背面として説明する。

本実施形態の光電変換素子 10 は、本実施形態の光電変換素子用化合物半

導体単結晶から切り出されたp型半導体基板（以下p型基板2）と、p型基板2の前面（第1の主面2a）に形成されたn型半導体層（以下n型層3）と、n型層3の前面に形成された前面電極4（第1電極）、基板2の背面（第2の主面2b）に形成された背面電極5（第2電極）等から構成されている。

[0028] 本実施形態のp型基板2は、II-VI族化合物半導体であるテルル化カドミウム（CdTe）またはテルル化亜鉛カドミウム（CdZnTe）の単結晶で板状に形成されている。また、ここで用いられるCdTe単結晶やCdZnTe単結晶は、1A族元素、具体的には、ナトリウム（Na）またはリチウム（Li）をドーパント（不純物）としており、その正孔濃度は $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下となっている。以下、CdTeとCdZnTeを区別しない場合には、Cd（Zn）Teと表記する。

n型層3は、例えば硫化カドミウム（以下CdS）の単結晶で薄膜状に形成されている。

前面電極4は、例えば酸化インジウム錫（ITO）等の透明導電性材料で薄膜状に形成されている。

背面電極5は、例えばグラファイト等で板状に形成されている。

[0029] [光電変換素子用化合物半導体結晶の製造方法]

次に、上記のCd（Zn）Te単結晶1の製造方法について説明する。Cd（Zn）Te単結晶の製造方法は、準備工程、加熱工程、単結晶育成工程からなる。

[0030] 初めの準備工程では、耐熱性の容器である石英製のるつぼ（以下るつぼ）に、Cd（Zn）Te単結晶の原料（CdおよびTe、またはCd、TeおよびZn）を充填し、さらに、テルル化ナトリウム（ Na_2Te ）またはテルル化リチウム（ Li_2Te ）を充填する。この Na_2Te に含まれるNaまたは Li_2Te に含まれるLiは、後にCd（Zn）Te単結晶のドーパントとなる。単体のNaは酸素と反応して表面が酸化されてしまうが、このようにNa、Liをテルル化物とした状態（原料の一部と反応させた状態）にして

充填することで、Na, Liの酸化を防ぐことができる。特に、単体のLiは、酸素と激しく反応するため取り扱いが困難であるが、この方法を用いることで、充填作業を安全に行うことができる。そして、このるつぼを石英製のアンプル（以下アンプル）内に設置する。この後、アンプル内を真空引きし、石英アンプルの開口を熔融封止する。その後、アンプルを単結晶育成炉に設置する。

[0031] アンプルを設置し終えた後は、加熱工程に移る。加熱工程では、アンプルを加熱して原料を熔融させる。本実施形態ではVGF法によってCd (Zn) Te単結晶の育成を行うため、単結晶育成炉としてVGF炉を用いる。アンプルを設置し、VGF炉を密封した後は、VGF炉内の昇温を開始し、原料であるCd, TeまたはCd, Te, Znを融解させCd (Zn) Te融液（以下融液）とする。このとき、るつぼに充填された Na_2Te または Li_2Te が解離し、NaまたはLiが融液中へと拡散する。また、るつぼの石英に含有されるNa, Liも融液中へと拡散する。

[0032] Na, Liを融液中に十分に拡散させた後は、単結晶育成工程に移る。単結晶育成工程では、VGF炉のヒータを調節し、炉内に設置されたるつぼの上部が低温、るつぼの下部が高温となるように、炉内の温度分布に勾配を付ける。そして、温度分布に勾配をつけながら徐々に融液の温度を下げていき、Cd (Zn) Te単結晶を融液の液面から下方に向かって育成する。

以上の工程を経ることにより、NaまたはLiを不純物として含有し、正孔濃度が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下と高く、光電変換素子の基板に適した本実施形態のCd (Zn) Te単結晶のインゴット（以下インゴット）が製造される。

[0033] [光電変換素子の製造方法]

次に、上記Cd (Zn) Te単結晶をp型基板2とする本実施形態の光電変換素子10の製造方法について説明する。光電変換素子10の製造方法は、切断工程、ラッピング工程、n型層形成工程、前面電極形成工程、背面電極形成工程、ダイシング工程からなる。

[0034] 初めの切断工程では、インゴットの上下両端部を切除し、残った中央部（直胴部）の表面を削ることにより、インゴットの形状を円柱状に整える。そして、インゴットを、単結晶の成長方向に対して垂直に（インゴット両端の円形の面と平行に）切断し、複数の円盤状のCd（Zn）Teウエハ（以下ウエハ1）を切り出す。

ウエハ1を切り出した後は、ラッピング工程に移る。ラッピング工程では、切り出したウエハ1の切断面をラッピング用の研磨材で研磨して凹凸を取り除く。

切断面を平坦化した後は、鏡面研磨工程に移る。鏡面研磨工程では、ウエハ1の研磨面を鏡面研磨用の研磨材で研磨して鏡面に仕上げる。

[0035] ウエハ1の研磨を終えた後は、n型層形成工程に移る。n型層形成工程では、気相成長装置にウエハ1およびn型層3の原料であるCd，Sをセットする。そして、ウエハ1の表面にCdSの薄膜をエピタキシャル成長させていく。こうして、薄膜が所定の厚さまで成長したものがn型層3となる。

n型層3を形成した後は、前面電極形成工程に移る。前面電極形成工程では、n型層3の表面にITOの薄膜で前面電極4を形成する。形成方法は従来どおりでよく、スパッタリングや、フィルム蒸着、イオンアシスト等を使った真空蒸着など、PVD（物理的気相法）を用いた方法の他、CVD（化学的気相法）、塗布、スピコート、スプレー法など何でも良い。

前面電極4を形成した後は、背面電極形成工程に移る。背面電極形成工程では、ウエハ1の表面にグラファイトの薄膜で背面電極5を形成する。形成方法は従来どおりでよく、塗布や蒸着など何でも良い。

[0036] 裏面電極5を形成した後は、ダイシング工程に移る。ダイシング工程では、主面1a，1bにn型層3、前面電極4、背面電極5が形成されたウエハ1の端部を切り取ることにより、1枚の光電変換素子10を切り出す、或いは、ウエハ1を複数の基板1，1・・・に分割することにより、複数の光電変換素子10を切り出す。

以上の各工程を経ることにより、本実施形態の光電変換素子10が製造さ

れる。この光電変換素子10は、正孔濃度が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下と高いため、従来に比べ変換効率が高い。

[0037] [具体例]

次に、上記製造方法を用いて実際に製造したCdTe単結晶について説明する。

まず、原料であるCdTe多結晶を3900g、 Na_2Te を1mg、それぞれ石英製のるつぼに充填し、そのるつぼをアンプルに設置した。そして、アンプルをVGF炉に入れ、原料を融解させ、融液に温度勾配をつけ、融液の上端部から下方に向かって単結晶を成長させた。

[0038] 製造したCdTe単結晶の表面を観察したところ、析出物は確認されなかった。また、CdTe単結晶中のNa濃度およびLi濃度を測定したところ、それぞれ $1 \text{ E} + 16 \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 \text{ E} + 15 \text{ cm}^{-3}$ であった。このことは、本実施形態のようにしてCdTe単結晶を製造すれば、不純物の濃度が高くなり過ぎないことを示している。

また、製造したCdTe単結晶の正孔濃度をホール測定装置で測定したところ、高い部位で $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度、濃度の低い部位でも $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

[0039] このように、実施形態では、Teの一部と反応させた安定的な状態のNaまたはLiを用いるため、任意の量のNaまたはLiを容易に単結晶中に拡散させることができる。このため、光電変換素子用化合物半導体結晶中の正孔濃度を従来の石英から拡散させる方法では実現できなかった $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にまで高めることができる。特に、本実施形態では、石英製のるつぼを用いているので、るつぼを加熱したときに、石英からもNaおよびLi融液中に拡散する。このため、光電変換素子用化合物半導体結晶中の正孔濃度を更に高めることができる。

従って、NaおよびLiを不純物として含有するCd(Zn)Te単結晶を用いた光電変換素子10において、変換効率を高めることができる。

[0040] <第2実施形態>

次に、本発明の第2実施形態について説明する。なお、第1実施形態と同様の箇所についてはその説明を省略する。

[0041] 第2実施形態は、原料等を充填するためのるつぼに、pBN（高純度窒化ホウ素）製のものを用いる点が第1実施形態と異なる。

このため、るつぼに原料等を充填してからVGF炉を密封するまでの工程を終えた後、VGF炉内の昇温を開始し、原料を融液にすると、るつぼに充填された Na_2Li または Li_2Te が解離し、NaまたはLiが融液中へと拡散する。なお、本実施形態では、pBN製のるつぼを用いるため、るつぼからのNa, Li拡散はない。

[0042] このように、第2実施形態では、pBN製のるつぼを用いたので、第1実施形態と同様に、光電変換素子用化合物半導体結晶中の正孔濃度を $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下にまで高めることができるだけでなく、るつぼからNa, Li以外の元素が拡散するのを防ぐことができる。

特に、Liは電気的活性化率がNaに比べて高いので、 Li_2Te を用いれば少ない量で正孔濃度を高めることができ、高濃度になりすぎた不純物が析出するのを防ぐことができる。

[0043] <第3実施形態>

次に、本発明の第3実施形態について説明する。なお、第1, 第2実施形態と同様の箇所についてはその説明を省略する。

[0044] 第3実施形態は、原料の一部と反応させた1A族元素に Na_2Li と Li_2Te の両方を用い、原料等を充填するためのるつぼの材質を限定しない点が第1, 第2実施形態と異なる。

このため、るつぼに原料等を充填してからVGF炉を密封するまでの工程を終えた後、VGF炉内の昇温を開始し、原料を融液にすると、るつぼに充填された Na_2Li および Li_2Te が解離し、NaおよびLiが融液中へと拡散する。

[0045] このように、第3実施形態では、 Na_2Li と Li_2Te の両方を用いたので、光電変換素子用化合物半導体結晶中の正孔濃度を、第1, 第2実施形態

よりも容易に $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にまで高めることができる。

[0046] 以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づいて具体的に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で変更可能である。

[0047] 例えば、実施形態では、CdTe単結晶またはCdZnTe単結晶を製造する方法について説明したが、本発明は、CdTe多結晶、CdZnTe多結晶は勿論、テルル化亜鉛（ZnTe）単結晶等、1A族元素をドーパントとする光電変換素子用化合物半導体結晶全ての製造に適用することができる。

また、実施形態の光電変換素子10は、板状のCd（Zn）Te単結晶の主面に薄膜状のn型層3を形成したものとしたが、ガラス基板等の表面にCd（Zn）Te薄膜層を形成し、その表面にn型層3を形成したのもとしてもよい。その場合、本実施形態の製造方法でCd（Zn）Te多結晶を製造し、その多結晶から近接昇華法等によって薄膜を形成することができる。

また、実施形態では前面電極にITOを用いたが、透明かつ導電性を有する材料であれば他の材料でも良い。また、背面電極にグラファイトを用いたが、金属等でも良い。

[0048] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明は、太陽電池のセル等に利用することができる。

符号の説明

[0050] 10 光電変換素子

2 p型半導体基板（光電変換素子用化合物半導体単結晶、Cd（Zn）Te単結晶）

- 2 a 第1の主面
- 2 b 第2の主面
- 3 n型半導体層
- 4 前面電極（第1電極）
- 5 背面電極（第2電極）

請求の範囲

- [請求項1] 1 A族元素を不純物として含有し、
正孔濃度が $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする光電変換素子用化合物半導体単結晶。
- [請求項2] 前記1 A族元素はナトリウムであり、
前記ナトリウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶。
- [請求項3] 前記1 A族元素はナトリウムおよびリチウムであり、
前記リチウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶。
- [請求項4] 前記1 A族元素はリチウムであり、
前記リチウムの濃度が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶。
- [請求項5] 前記化合物半導体は、テルル化カドミウムまたはテルル化亜鉛カドミウムであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶。
- [請求項6] 請求項1から5の何れか一項に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶で形成されたp型半導体基板と、
前記p型半導体基板の第1の主面に形成されたn型半導体層と、
前記n型半導体層の表面に形成された第1電極と、
前記p型半導体基板の第2の主面に形成された第2電極と、を備えることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項7] 1 A族元素を不純物として含有する光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法において、
耐熱性の容器に原料と前記原料の一部と反応させた1 A族元素とを

充填し、

前記容器を加熱することにより、前記原料を融解させ融液にするるとともに、解離した前記 1 A 族元素を前記融液中に拡散させ、

前記融液から単結晶を育成することを特徴とする光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項8]

前記 1 A 族元素をナトリウムとし、

前記容器に前記原料と共に前記原料の一部と反応させたナトリウムを充填することを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項9]

前記 1 A 族元素をナトリウムおよびリチウムとし、

前記容器に、前記原料および前記原料の一部と反応させたナトリウムと共に、前記原料の一部と反応させたリチウムを充填することを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項10]

前記 1 A 族元素をリチウムとし、

前記容器に、前記原料と共に前記原料の一部と反応させたリチウムを充填することを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項11]

前記原料を、テルルおよびカドミウム、またはテルル、亜鉛およびカドミウムとし、

前記容器に、前記原料と共に、前記テルルと反応させた 1 A 族元素を充填することを特徴とする請求項 7 から 10 の何れか一項に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項12]

前記容器を窒化ホウ素で製造されたものを用いることを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項13]

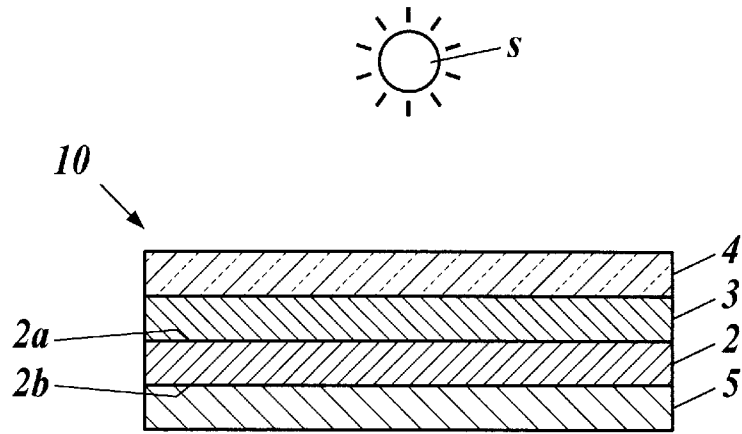
前記容器を石英で製造されたものを用いることを特徴とする請求項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[請求項14]

前記融液を垂直温度勾配凝固法で凝固させることを特徴とする請求

項 7 に記載の光電変換素子用化合物半導体単結晶の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/48(2006.01)i, C30B11/00(2006.01)i, H01L31/073(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/48, C30B11/00, H01L31/073

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-133898 A (Fujitsu Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), paragraph [0024]; fig. 3 (Family: none)	1-5
X	JP 2-255600 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 October 1990 (16.10.1990), claims 1 to 2; examples (Family: none)	1, 3, 4
X	JP 2001-226200 A (Japan Science and Technology Corp.), 21 August 2001 (21.08.2001), claim 2; paragraph [0011]; examples (table 1, 4) (Family: none)	1, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2014 (04.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056230

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-228299 A (Japan Energy Corp.), 24 August 1999 (24.08.1999), claims 9 to 10; paragraph of mode for carrying out the Invention (Family: none)	7-14
P,X	JP 2013-84921 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 09 May 2013 (09.05.2013), claims 1 to 10; paragraph of mode for carrying out the Invention (Family: none)	1-4, 6
A	WO 2012/114803 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1 to 7; paragraph of mode for carrying out the Invention; examples (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056230

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056230

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions in claims 1 and 7, which are independent claims, have a technical feature common therebetween which is "a compound semiconductor crystal for photoelectric conversion elements which contains one or more Group 1A elements as an impurity". As apparent from the fact that the technical feature is shown in, for example, JP 8-133898 A, JP 2-255600 A, JP 2001-226200 A, and JP 11-228299 A, the feature was known before the priority date for this application (the claimed product includes products that are indistinguishable based on "a compound semiconductor crystal which contains one or more Group 1A elements as an impurity"). Consequently, the technical feature cannot be "a special technical feature" for the requirement of unity of invention.

(It should be also noted that the hole concentration is unspecified in claim 7.)

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-14 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C30B29/48(2006.01)i, C30B11/00(2006.01)i, H01L31/073(2012.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C30B29/48, C30B11/00, H01L31/073

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 8-133898 A（富士通株式会社）1996.05.28, 【0024】、図3（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2-255600 A（三洋電機株式会社）1990.10.16, 請求項1-2、実施例（ファミリーなし）	1, 3, 4
X	JP 2001-226200 A（科学技術振興事業団）2001.08.21, 請求項2、【0011】、実施例（表1中の4）（ファミリーなし）	1, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.06.2014	国際調査報告の発送日 17.06.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 植前 充司 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G 9445

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-228299 A (株式会社ジャパンエナジー) 1999. 08. 24, 請求項 9-10、発明の実施の形態の項 (ファミリーなし)	7-14
P, X	JP 2013-84921 A (富士フィルム株式会社) 2013. 05. 09, 請求項 1-10、発明を実施するための形態の項 (ファミリーなし)	1-4, 6
A	WO 2012/114803 A1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2012. 08. 30, 請求項 1-7、発明を実施するための形態の項、実施例 (ファミリーなし)	1-14

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

独立形式で記載されている請求項1, 7に係る発明は、「1A族元素を不純物として含有する光電変換素子用化合物半導体結晶」である点を、共通する技術的特徴とするものであるが、当該特徴は、当該技術的特徴は、JP 8-133898 A, JP 2-255600 A, JP2001-226200 A, JP 11-228299 A等に例示されるように、本願優先権主張日前において公知である(ものとして「1A族元素を不純物として含有する化合物半導体結晶」で区別がつかないものも含まれる)から、当該技術的特徴は、発明の単一性を満たすための「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

(請求項7では正孔濃度が特定されていない点にも留意されたい。)

してみれば、請求項1-14に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。