



<p>(51) 国際特許分類6 H01L 31/04, 21/363</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/45880</p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月4日(04.12.97)</p>
--	-----------	--

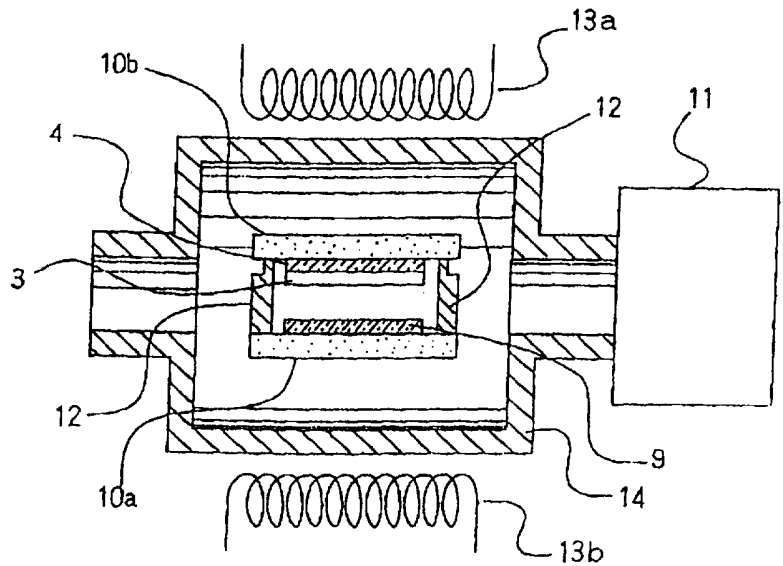
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01791</p> <p>(22) 国際出願日 1997年5月27日(27.05.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/132961 1996年5月28日(28.05.96) 特願平9/110727 1997年4月28日(28.04.97) 特願平9/110728 1997年4月28日(28.04.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電池工業株式会社 (MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒570 大阪府守口市松下町1番1号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 樋口 洋(HIGUCHI, Hiroshi)[JP/JP] 〒576 大阪府交野市天野が原町4-28-402 Osaka, (JP) 熊澤誠二(KUMAZAWA, Seiji)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市打越町20-3 Osaka, (JP) 有田 孝(ARITA, Takashi)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市星丘3-3-27 Osaka, (JP) 花房 彰(HANAFUSA, Akira)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市甲斐田町28-2 Osaka, (JP)</p>	<p>室園幹夫(MUROZONO, Mikio)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市東香里3-32-12 Osaka, (JP)</p> <p>新本哲也(ARAMOTO, Tetsuya)[JP/JP] 〒544 大阪府大阪市生野区中川4-14-8 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東島隆治, 外(HIGASHIMA, Takaharu et al.) 〒530 大阪府大阪市北区梅田3丁目2-14 大弘ビル 東島・石井特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
---	---

(54)Title: METHOD FOR FORMING CdTe FILM AND SOLAR BATTERY USING THE FILM

(54)発明の名称 CdTe膜の製造方法およびそれを用いた太陽電池

(57) Abstract

A method for forming a high-quality CdTe film by an improved proximity sublimation method. The method includes a step in which a film containing a CdTe semiconductor material is formed on the surface of a support by applying paste containing the semiconductor material to the surface of the support, a second step in which the support and a substrate on which the CdTe film is to be formed are placed closely to each other so that the film faces to the surface of the substrate, and a third step in which the CdTe film is formed on the substrate by vaporizing the semiconductor material in the film by heating the film and substrate.



(57) 要約

改良された近接昇華法により良質のCdTe膜を形成する方法が開示されている。この方法は、CdTe半導体の材料を含むペーストを支持体に塗布し、支持体表面に半導体の材料を含む塗膜を形成する工程と、支持体およびCdTe膜を形成しようとする基板を、塗膜が基板表面と対向するように近接して配する工程と、塗膜および基板を加熱することにより、塗膜中の半導体の材料を気化させて基板上にCdTe膜を形成する工程を含む。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FJ	フィジー	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

## 明 細 書

C d T e 膜の製造方法およびそれを用いた太陽電池

## 技術分野

本発明は、主に太陽電池に用いられる C d T e 半導体膜の製造法に関するもので、特に、近接昇華法による C d T e 膜の製造方法に関するものである。

## 背景技術

近年、炭酸ガスによる地球温暖化、オゾン層の破壊等、地球環境問題がクローズアップされている。そのため、新エネルギー開発、とりわけ太陽電池に対する期待はますます大きくなってきている。しかしながら、太陽電池の普及には、解決しなければならない多くの課題を有している。特に、太陽電池の変換効率の向上および価格の低減が求められている。

C d S / C d T e 太陽電池は、光吸収層として好ましい禁制帯幅 ( $= 1.44 \text{ eV}$ ) を有する C d T e を用いることから、高い変換効率を得られるとして期待される太陽電池の一つである。

C d S / C d T e 太陽電池の製造法においては、一般に、硫化カドミウム (C d S) 膜の表面にテルル化カドミウム (C d T e) 膜が形成される。C d T e 膜の形成

法としては、高品質のCdTe膜を得ることのできる近接昇華法が注目されている。近接昇華法は、蒸着法の一 種である。現在のところ世界最高水準の変換効率（15.8%）を有するCdTe系太陽電池は、この方法によっ て得られている。近接昇華法は、例えばT.L. Chuらによ る「HIGH EFFICIENCY CdS/CdTe SOLAR CELLS FROM SOLUTION-GROWN CdS FILMS」（The Conference Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference（1991）Vol.2, p.952）など に開示されてい る。この方法によると、CdTe膜を形成するための材 料（以下、ソースとする）および基板を、0.5～5m m程度の間隔で対向して配置し、減圧下で加熱する。こ れにより、ソースを昇華させたのち基板上に堆積させる。 この方法によると、昇華したソースが平均自由行程程度 の短い距離に配置された基板上に再配列して結晶化する ため、結晶性の高いCdTe膜が得られる。また、減圧 下で処理するために製膜速度が速い。

しかしながら、上記のような従来の近接昇華法は、以 下のような問題点を有する。

一般に、近接昇華法においては、ソースとして皿状の 容器に敷き詰められたCdTe粉末が用いられている。 例えば、上記文献では、ソースとして、市販の純度5N のCdTeの多結晶、または構成元素の一つとしてドー パントを直接注入して得られたCdTeの多結晶インゴ ットを粉砕した粉末が用いられている。

この方法は、高価であるCdTe粉末を用いる上、材料の利用効率が低い。この方法では、一度の膜の形成に用いるだけの量のソースを容器上に均一に敷き詰めることは困難である。そのため、同一のソースが繰り返しCdTe膜の形成に用いられる。しかしながら、ソースであるCdTe粉末は、昇華により、粒径、粉密度、化学量論比等が変化するため管理が難しく、膜形成の繰り返しにより、次第にCdTe膜の厚さや品質のバラツキが大きくなる。したがって、得られた太陽電池は、性能のバラツキが大きくなる。そのため、太陽電池の性能のバラツキを小さくするために、実際には敷き詰められたソースの約10%程度が膜形成に用いられるのみで、残りは使われずに廃棄される。

また、この方法によると、減圧下で膜を形成することから、ソースを交換する際には、一旦装置を停止しなければならない。したがって、生産効率も低い。

この方法で大面積の基板にCdTe膜を形成すると、ソースの中央部が周辺から熱が流入してこもりやすいのに対して、ソースの周縁部は熱が逃げやすいことから、得られるCdTe膜の中央部は周縁部より厚くなる。したがって、同一膜内の厚さのバラツキが大きい。

また、この方法によると、ソースを繰り返し使用すると、材料の粒径が徐々に小さくなり表面積が増大するとともに、粒子が焼結して結合するためソースの表面温度が上昇する。したがって、熱伝導性が向上して膜の形成

速度は徐々に速くなる。さらに同一のソースを繰り返して用いて残存するソースの量が少なくなると、粒子間にポアが生じてソースの熱伝導性は徐々に低くなり、膜の形成速度は逆に低下する。そのため、同一の条件で製造しても、膜形成ごとに得られるCdTe膜の厚さも変化する。

このように、従来の近接昇華法によると、同一膜内および複数の膜の間で品質および厚さが均一なCdTe膜を得ることが困難である。そのため、CdTeは理論上化合物半導体として太陽光を光電変換するのに最も理想的な禁制帯幅を持っているにもかかわらず、実際には従来の近接昇華法によっても理想的なp型半導体としてのCdTe膜は得られていない。

上記のようなCdTe系太陽電池の光電変換効率を向上させるために、例えばB.E.Mccandlessによって“A treatment to allow contacting CdTe with different conductors” (Conference record of the 24th IEEE photovoltaic specialists conference 1994 volume II p.107-110) に報告されているように、CdTe膜に電極側から銅等を拡散させることにより、CdTe膜を弱いp型にするという手法が広く用いられている。しかしながら、この方法によっても、十分な変換効率を有する太陽電池は得られていない。

## 発明の開示

本発明は、このような従来の課題を解決し、簡便に良質のCdTe膜を製造する方法を提供することを目的とする。

本発明のCdTe膜の製造方法は、CdTe半導体の材料を含むペーストを支持体に塗布し、支持体表面に半導体の材料を含む塗膜を形成する工程、支持体およびCdTe膜を形成しようとする基板を、塗膜が基板表面と対向するように近接して配する工程と、塗膜および基板を加熱することにより、塗膜中の半導体材料を気化させて基板上にCdTe膜を形成する工程を含む。

この方法によると、上記のような従来のソースを用いる場合と比較して、材料の利用率を大幅に改善することができる。すなわち、塗布により薄い塗膜を形成することができるため、従来10%程度であったソースの利用率を約50%にまで向上させることができる。そのため、ソースを繰り返し膜の形成に用いる必要がない。すなわち、ソースを使い捨てにして、膜形成に常に新しいソースを用いることが可能になるため、ソースの繰り返しの使用に起因するCdTe膜の特性のバラツキを抑制することができる。また、ソースを薄くすることができることから、あらかじめ形成されたCdS膜に過度の熱的ダメージを与えることなくCdTe膜を形成することができる。

さらに、半導体材料として、カドミウム粉末およびテ

ルル粉末の混合物を用いることが好ましい。CdTe粉末に比べて非常に安価なカドミウム粉末およびテルル粉末の混合物、好ましくはその粉碎粉を用いることにより、材料コストを大幅に低減することが可能になる。特にCdおよびTeを混合して粉碎することにより、短時間で混合粉末を得られる。また、粉碎のエネルギーにより混合物の一部をCdTeに合成することができる。

さらに、ペースト中に塩化カドミウムを添加することにより、形成されたCdTe膜の結晶性が向上し、またCdTeの粒径が増大する。これにより、変換効率の高い太陽電池が得られる。CdTe膜の結晶性の向上は、テルルの格子位置の欠陥に塩素が置換し、CdTe膜の結晶性を向上させるものと考えられる。さらに塩化カドミウムをペースト中に混合して印刷して用いることから、均一に塩化カドミウムを分散させた新しいソースを常に用いることができる。したがって高品質のCdTe膜を、繰り返し安定して製造することができる。塩化カドミウムの添加量は、0.1重量%より小さいと太陽電池の性能の向上に大きな効果は得られない。一方、1.75重量%より大きいとかえって性能が低下してしまう。そのため、塩化カドミウムの添加量は、半導体の材料に対して0.1~1.75重量%、特に0.3~1.0重量%以下が好ましい。

また、ペーストがI族元素またはV族元素を混入させたものであることが好ましい。ペーストにキャリアとな

る不純物を混入させることにより、簡便な方法で CdTe 膜のキャリア濃度を制御することができる。ここで、I 族元素または V 族元素は、粉末状の半導体材料を容器に敷き詰めてソースに用いる従来の方法では、同一のソースで複数回、膜を形成すると、半導体材料と不純物の昇華速度の違いにより複数回の使用によってソースの組成が変化する。したがって、組成の安定した半導体膜が得られない。一方、本発明によれば、耐熱性の支持体の表面に形成された半導体材料の塗膜をソースに用いることから、ごく少量の半導体材料をソースに使用することができる。したがって、不純物の濃度が一定な半導体膜を形成することができる。混入させる I 族元素としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、銅、銀または金であることが好ましい。また、混入させる V 族元素としては、砒素、アンチモン、ビスマス、リンまたは窒素であることが好ましい。これらは、それぞれ単独または複数で用いることができる。

さらに、半導体膜を形成する際の加熱によっても組成的に安定で、加熱後も支持体上に残存する物質をペースト中に添加することにより、1 回の膜形成に必要な量のみの半導体材料をバラツキが小さくまた安定な状態で支持体に配置することができる。全ての半導体材料を昇華させることにより、厚さおよび品質の安定した大面積の CdTe 膜を製造することができる。たとえば、スクリーン印刷によっては、形成する塗膜の厚さを  $50 \mu\text{m}$  以

上にしないと、厚さの均一な塗膜を形成することが困難である。しかしながら、ペースト中に添加物を加えない場合、厚さ50 $\mu$ mの塗膜をすべて昇華させると、厚さが約20 $\mu$ mのCdTe膜が得られる。このような厚いCdTe膜を太陽電池に用いると、CdTe膜の厚さ方向の抵抗が大きいため、得られる太陽電池の特性は低い。すなわち、太陽電池に用いるためには、より薄いCdTe膜が望まれる。最適には厚さは約6 $\mu$ mである。すなわち、ペーストに添加物を加えないと、ソースが残存していながら途中で膜の形成を中止する必要がある。一方、本実施例のように、ペーストに添加物を加えることにより、塗膜中の半導体材料の量を容易に調整することができるため、好ましい厚さを有する半導体膜を形成することが可能になる。これにより、塗膜の厚さの制御が容易になるため、一回の膜形成に必要な量のみの半導体材料をソースとして用いることができる。添加する物質としては、カーボン、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素または窒化アルミニウムが好ましい。また、これらの物質を混合して用いることもできる。カーボンおよび炭化ケイ素は、輻射赤外線を吸収することができることから、これらを用いることによりソースを効率よく加熱できる。また、あらかじめ形成されたCdS膜を熱的ダメージから守ることができることから、CdS膜が昇華して膜が薄くなることによって引き起こされるマイク

ロシヨートの発生やCdS膜とCdTe膜の界面における過剰な相互拡散を抑制することができる。

また、ペーストを塗布する際に、加熱時に相対的に温度が低くなる支持体周縁部に支持体中央部よりも多くのペーストを付着させ、多めに半導体材料を配置してもよい。

ソースを保持するための支持体には、均熱性と熱容量が小さい板状の炭素材が好ましい。価格と取扱いやすさの点ではガラス基板が好ましい。ガラスとしては、ほう珪酸ガラス、低アルカリガラス、ソーダガラス等を用いることができる。ガラス基板を用いる場合には、ガラス基板の下にカーボンプレートを少なくとも一枚敷くことが好ましい。また、熱処理による支持体の膨張を考慮すると、線膨張係数の小さいセラミックスが好ましい。これらの支持体は、繰り返し使用することも可能である。

支持体が、表面に導電性の酸化物膜を備えたガラスからなることが好ましい。例えば酸化インジウム、酸化インジウム錫、二酸化錫、酸化亜鉛等からなる導電性酸化物の膜を備えたガラスを支持体に用いることにより、ソースの気化が終わった後において形成された半導体膜に到達する輻射熱を抑制し、CdS膜とCdTe膜の界面における過剰な相互拡散を防ぐことができる。また、支持体のペーストを塗布された側と反対の面を粗にすることによっても、同様に輻射熱を抑制することができる。この場合、支持体の表面の凹凸による散乱と、表面積の

増大による吸熱性の向上により、支持体を透過して形成された半導体膜に到達する赤外線量を減らすことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例のCdTe膜を用いた太陽電池の縦断面略図である。

図2は、同実施例でCdTe膜形成に用いた装置の構成を示す縦断面略図である。

図3は、同実施例のCdTe膜の形成回数と、同CdTe膜を用いて作製された太陽電池の変換効率の関係を示す特性図である。

図4は、本発明の他の実施例におけるソースへの塩化カドミウムの添加量と、得られたCdTe膜を用いた太陽電池の変換効率を示す特性図である。

図5は、本発明のさらに他の実施例のCdTe膜を用いた太陽電池の変換効率のバラツキを示す特性図である。

図6は、本発明のさらに他の実施例におけるソースへの塩化カドミウムの添加量と、得られた太陽電池の変換効率を示す特性図である。

図7(a)～図7(g)は、本発明の他の実施例における太陽電池の製造の各段階の状態を示す縦断面図である。

図8は、本発明の他の実施例に用いたソース基板の縦断面略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるCdTe膜の製造方法について図面を用いて詳細に説明する。

以下の実施例において、得られたCdTe膜を用いて図1に示す太陽電池を作製した。

透光性かつ絶縁性の基板1は、ホウケイ酸ガラス、低アルカリガラス、ローアイロンソーダライムガラス、ソーダライムガラス等からなる。この基板1の表面に、化学気相成長法またはスパッタリングにより、酸化錫、酸化インジウム錫(ITO)等からなる厚さ1,000~10,000Åの透明導電膜2を形成する。ここで、基板1と透明導電膜2の間に、基板1中のアルカリ成分が透明導電膜2に拡散するのを防止するために、シリカ膜

(SiO<sub>2</sub>膜)を形成することもある。ついで、透明導電膜2上にn型半導体として厚さが500~2,000ÅのCdS膜3を形成して、CdTe膜形成用の基板4が得られる。このCdS膜3は、例えば、イソプロピルキサントゲン酸カドミウム等の有機金属錯体を透明導電膜2上で熱分解して形成される。

以下、本発明のCdTe半導体膜の製造方法の実施例として、このようにして得られた基板4のCdS膜3の表面に近接昇華法によってCdTe膜5を形成する方法について説明する。

## 実施例 1

半導体材料としての CdTe 粉末および増粘剤としてのプロピレングリコールを混合してペーストを調製した。得られたペーストを支持体としてのガラス基板上に印刷し、乾燥することにより、ガラス基板上に半導体材料膜を形成し、ソース基板 9 を得た。

得られたソース基板 9 および基板 4 を、図 2 に示す製造装置に装着して、以下のようにして基板 4 の表面に CdTe 膜 5 を形成した。

チャンバ 14 は石英管からなり、その内部に均熱体としてカーボン製で厚さが 1 mm のサセプタ 10 a および 10 b が配されている。サセプタ 10 a および 10 b の互いに対向する側の面には、ソース基板 9 および基板 4 を、それぞれ半導体材料膜および CdS 膜 3 が対向するように配される。ここで、ソース基板 9 および基板 4 の間には、両者の間隔が一定になるようにスペーサ 12 が配される。ソース基板 9 および基板 4 は、上下逆のサセプタに配してもよい。

チャンバ 14 内部の雰囲気アルゴンガスに置換し、さらにロータリポンプ 11 で吸引してチャンバ 14 内の圧力を 1 Torr の圧力に保持しながら、ソース基板 9 および基板 4 を、それぞれランプヒータ 13 a および b により 30 秒～数分間加熱して、基板 4 の CdS 膜 3 上に CdTe 膜 5 を形成した。ここで、基板 4 の温度は、400～650℃に加熱保持し、ソース基板 9 の温度は、

基板 4 の温度よりも 5 ~ 100 °C 高い温度で保持した。

以上のようにして、基板 4 の CdS 膜 3 上に CdTe 膜 5 を形成したサンプル 100 個を作製した。ここで、サンプルごとにソースは取り替えた。なお、膜の形成においてソースの約半分が使用された。

上記のように形成された各サンプルの CdTe 膜 5 の表面に、塩化カドミウムのメタノール飽和溶液または水溶液を付着させ、ついで付着したメタノールまたは水を蒸発させた。さらに薄膜形成用の基板 4 を 400 °C で 30 分間熱処理した。この熱処理により、CdTe 膜 5 中のグレインを成長させる。

炭素粉末、および増粘剤としてのポリビニルブチラールをジエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解させた溶液を混練してカーボンペーストを調製した。このカーボンペーストを CdTe 膜 5 の表面にスクリーン印刷した後、乾燥し、ついで焼きつけることにより、集電体としてのカーボン電極層 6 を形成した。一方、銀およびインジウムの混合粉末、エポキシ、およびテルピネオールを主成分とするアルコール溶液を混練してペーストを調製した。得られたペーストをスクリーン印刷により CdS 膜 3 およびカーボン電極層 6 の上にそれぞれ塗布したのち、乾燥し、さらに焼付けることにより、それぞれ + 側電極 7 および - 側電極 8 を形成した。

## 比較例 1

比較例として、実施例 1 で用いたものと同様の CdTe 粉末を皿状の容器に充填したものをソースに用いて、CdTe 膜を形成した。ただし、同一のソースを用いて複数回、CdTe 膜を形成した。この方法によると、100 回、CdTe 膜を形成したが、約 90% のソースが残存していた。得られた CdTe 膜を用いて実施例 1 と同様の太陽電池を作製した。

以上のようにして得られた実施例 1 および比較例 1 の太陽電池について、各 100 個ずつ、AM 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> のソーラーシミュレータで光電変換効率を調べた。その結果を図 3 に示す。ただし、図中、横軸は各太陽電池を CdTe 膜を形成した順に並べたものである。

図 3 より明らかのように、比較例 1 の製造方法によると、膜の製造を繰り返すにつれて、ソースの組成が変化するため、得られる CdTe 膜の品質および厚さが変化する。したがって、この CdTe 膜を用いて作製された電池は、特性が低下する。一方、実施例 1 の製造方法によると、少量のソースを均一にガラス基板上に保持させることができる。この方法では、上記のように膜の形成ごとにソースを取り替えても、比較例 1 の製造方法と比べて材料の利用度を大きく向上させることができる。すなわち、半導体材料をペースト状にし、このペーストを基

板に塗布して得られた塗膜をソースに用いることにより、常に安定したソースの供給が可能となる。したがって、高品質の半導体膜を安定してかつ安価に製造することができる。

## 実施例 2

本実施例では、CdTe膜を形成するためのペーストにあらかじめ塩化カドミウムを添加する場合について説明する。

半導体材料には実施例 1 と同様の CdTe 粉末を用いた。この CdTe 粉末に、CdTe 粉末 100 重量部に対して 0 ~ 2.0 重量% の塩化カドミウムを添加したペーストをそれぞれ調製した。

得られたペーストを用いて実施例 1 と同様にして CdTe 膜を形成して太陽電池を作製した。

CdTe 粉末に対する塩化カドミウムの配合比と、得られた太陽電池の変換効率の関係を図 4 に示す。

図 4 に示すように、塩化カドミウムを CdTe 粉末に対して 0.1 重量% 以上添加することにより、得られた電池の変換効率が向上することがわかる。しかしながら、1.75 重量% を超えて添加すると変換効率は低下する。したがって、塩化カドミウムの添加量は、CdTe 粉末に対して 0.1 ~ 1.75 重量% が望ましい。特に、0.3 ~ 1.0 重量% 以下で変換効率の向上が著しく、0.5 重量% 近傍が最も望ましい。

CdTe粉末100重量部および塩化カドミウム0.5重量部を混合した。得られた混合物を用いて上記と同様にペーストを調製した。このペーストを塗布して形成された半導体材料膜をソースに用いてCdTe膜を形成した。ただし、ソースは実施例1と同様にして1回の膜の形成ごとに取り替えた。

比較例として、皿状の容器に高密度に敷き詰めた同じ混合物をソースに用いて、CdTe膜を形成した。ただし、ソースを取り替えずに複数回連続して膜形成に用いた。

以上のようにして得られたCdTe膜を用いて同様に太陽電池を作製した。得られた太陽電池の特性を同様に調べた。その結果を表1に示す。

表 1

膜形成回数(回)	変換効率 (%)	
	実施例 2	比較例
1	14.6	13.6
20	14.5	13.5
40	14.7	13.2
60	14.5	12.5
80	14.5	11.3
100	14.6	8.5

表1に示すように、容器に粉末状の半導体材料を敷き詰めてソースに用いる場合、膜の形成回数が増えるごとに得られる半導体膜の特性が低下する。これは、上記の

ようにソースの塩化カドミウム濃度の変化および不均一に起因するものである。この方法によると、少量の半導体材料をソースに用いて、良質のCdTe膜を形成することは困難である。すなわち、ソースの一部のみを使うだけで、かなりの量の半導体材料を残したままでソースを廃棄する以外に、安定してCdTe膜を製造することはできない。

一方、半導体材料をペースト状にし、このペーストを基板に塗布して得られた塗膜をソースに用いる本実施例の製造方法によると、ソースを繰り返し膜の形成に用いる必要がないことから、得られる半導体膜を用いた太陽電池の特性のバラツキは小さい。したがって、高品質の半導体膜を安定してかつ安価で製造することができる。

雰囲気ガスとしては、上記実施例で用いたアルゴンに代えて、窒素等の不活性ガスや、水素あるいはヘリウムガスを用いた場合にも同様の効果が得られる。また、2気圧以下での膜形成においても同様の効果が得られる。

### 実施例 3

実施例 1 のように印刷したCdTeの塗膜をソースに用いることにより、良質なCdTe膜を形成することができる。しかしながら、原材料となるCdTe粉末は上記のように非常に高価であることから、製品のコストが高くなる。なぜならば、CdTeの単結晶は、一般的にブリッジマン法により製造されるためである。この方法

によると、1, 0 0 0 °C以上の高温で加熱する必要があり、さらに作業の安全性および結晶性の向上のため、昇温および冷却に長時間を要する。

そこで、本実施例では、CdTe粉末と比べて安価なCd粉末およびTe粉末を出発材料に用いて良質のCdTe膜を形成する方法について説明する。市販のCdTe粉末の価格が約250円/gに対して、市販のCd粉末およびTe粉末の価格はそれぞれ約20円/gである。したがって、本実施例の製造方法によると、材料費を格段に安くすることができる。

Cd粉末、Te粉末および液体（例えば水）を、リング状あるいは球状の媒体を用いて攪拌混合した。ついで、得られた混合物を乾燥した後、プロピレングリコールを添加してペーストを調製した。このようにして得られたペーストを用いて実施例1と同様にCdTe膜を形成し、太陽電池を作製した。

得られた太陽電池の変換効率を、実施例1と同様に測定した。その結果を図5に示す。ただし、図中、縦軸は、実施例3の太陽電池および比較例1の太陽電池の変換効率の平均値±標準偏差を示す。

図5より明らかかなように、本実施例の製造方法によると、安価な材料を用いて特性の優れた太陽電池を得ることができる。この理由としては、CdおよびTeを粉碎することにより粒径を均一にできること、ならびにこの粉碎された混合物を塗布して得られた膜をソースに用い

ることによりソースの量を少なくすることができ、ソース内の温度分布を均一にできることが挙げられる。

Cd粉末とTe粉末を等モル混合し、媒体攪拌ミルを用いて水中で1 $\mu$ m以下程度の粒径になるまで粉碎した。得られた粉碎粉を乾燥した後、この粉碎粉に、増粘剤としてのプロピレングリコールを加えて混練し、ペーストを調製した。このペーストを支持体としての厚さ1mmのカーボンプレート上に印刷し、120 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥して塗膜を形成してソース基板を得た。

形成された塗膜の組成をX線回折によって調べたところ、Cd単体、Te単体およびCdTeの回折ピークが観測された。このCdTeは粉碎時に粉碎エネルギーによって合成されたものと考えられる。

このソース基板9および基板4を、塗膜およびCdS膜を間隙2mmで対向させて配した。ついで、チャンバ14内の雰囲気アルゴンを置換し、圧力を1~5 Torrに保ちながら、ソース基板9を温度600~630 $^{\circ}$ Cに、基板4を580~600 $^{\circ}$ Cまでそれぞれ加熱し、1分間保持した。これにより、基板4のCdS膜上に、厚さが6 $\mu$ mのCdTe膜を形成した。

得られたCdTe膜の表面に濃度が0.3 mol/lのCdCl<sub>2</sub>の水溶液を付着させ、水を蒸発させた。ついでこのCdTe膜を400 $^{\circ}$ Cで30分間熱処理してCdTe膜の結晶性を向上させた。その後、CdTe膜側の電極としてカーボン膜、CdS膜側の電

極として AgIn 膜をそれぞれ形成し、太陽電池を作製した。

得られた太陽電池の特性を AM 1.5、100 mW / cm<sup>2</sup> のソーラシミュレータで測定したところ、短絡電流は 23.5 mA / cm<sup>2</sup> であり、開放電圧は 0.813 V であった。また、曲線因子は 0.696 であり、変換効率は 13.3% であった。これらの特性は、従来の皿状の容器に敷き詰められた CdTe 粉末をソースとして形成された CdTe 膜を用いて作製された比較例 1 の太陽電池の特性（短絡電流 23.4 mA / cm<sup>2</sup>、開放電圧 0.815 V、曲線因子 0.701、変換効率 13.4%）とほぼ同程度である。

次に、上記と同様の粉碎粉に、増粘剤としてのプロピレングリコールとともに、融点降下剤としての CdCl<sub>2</sub> を適量加えてペーストを調製した。得られたペーストを厚さ 1 mm のカーボンプレート上に印刷した後、120℃で1時間乾燥することにより、ペーストを乾燥させて、カーボンプレート上に半導体材料を含む塗膜を形成してソース基板 9 を得た。得られた塗膜の X 線回折パターンには、Cd 単体、Te 単体および CdTe の回折ピーク以外に CdCl<sub>2</sub> のピークも当然観測された。

得られたソース基板 9 を窒素雰囲気中 600℃～700℃の温度で1時間加熱し、塗膜を焼結した。得られた焼結膜の X 線回折パターンには、CdTe の回折ピークしか観測されなかった。

次に、このソース基板 9 および基板 4 を 2 mm の間隙で対向させ、上記と同様の手順で CdS 膜 3 上に CdTe 膜 5 を形成した。CdTe 膜 5 の形成の後、CdTe 膜 5 上に濃度が 0.3 mol/l の CdCl<sub>2</sub> の水溶液を付着させ、さらに水を蒸発させた後、400℃で30分間熱処理した。その後、上記と同様に太陽電池を作製して、得られた太陽電池の特性を同様に評価した。太陽電池の特性を AM 1.5、100 mW/cm<sup>2</sup> のソーラーシミュレータで測定したところ、短絡電流は 23.6 mA/cm<sup>2</sup> であり、開放電圧は 0.816 V であった。また、曲線因子は 0.699 であり、変換効率は 13.5% であった。これらの値は、比較例 1 の太陽電池と同程度である。

以上のように、Cd と Te の単体または CdTe 化合物を粉砕して得られた微粉末を塗布、乾燥した膜、あるいはさらにそれを焼結した膜をソースに用いることにより、良質の CdTe 膜を得ることができる。

なお、出発材料に市販の CdTe を使用しても同様の結果が得られる。

#### 実施例 4

本実施例では、実施例 3 と同様の Cd および Te を出発材料として用い、この混合物にさらに塩化カドミウムを添加する方法について説明する。

実施例 3 で用いたものと同様の Cd および Te を湿式

粉碎して泥状の混合物を得た。次いで、この混合物を乾燥し、さらにこの混合物に塩化カドミウムおよび増粘剤としてのプロピレングリコールを添加してペーストを調製した。得られたペーストを用いて実施例 1 と同様に CdTe 膜を形成し、太陽電池を作製した。

得られた太陽電池の特性を上記実施例と同様に評価した。

ソースへの塩化カドミウムの添加量と、それぞれのソースを用いて作製した太陽電池の変換効率を図 6 に示す。

図 6 より、塩化カドミウムを、Cd および Te の重量の和に対して 0.1 重量% 以上添加することにより、塩化カドミウムを添加しない場合と比較して変換効率が向上することがわかる。しかしながら、塩化カドミウムを Cd および Te の重量の和に対して 1.75 重量% より多く添加すると変換効率が低下する。したがって、塩化カドミウムの添加量は、0.1 ~ 1.75 重量% が望ましい。特に、0.3 ~ 1.0 重量% で変換効率の向上が著しく、0.5 重量% 近傍が最も望ましい。

#### 実施例 5

本実施例では、ソース中にドーパントとしての I 族または V 族元素を混入させる方法について説明する。この方法によると簡便に CdTe 膜のキャリア濃度を制御することができる。添加する I 族および / または V 族元素は、単体または有機金属化合物等の化合物の状態で混入

される。これらの元素は、単独あるいは複数で用いられる。

厚さが1. 1 mmのホウ珪酸ガラスからなる基板1の表面にスパッタリングにより厚さが500～5,000 Åの酸化錫からなる透明導電膜2を形成した。ついで、CVD法により、厚さが500～2,000 ÅのCdS膜3を形成した。CdS膜3の形成には、その他の方法、例えば溶液成長法により形成してもよい。

装置の下部側のサセプタ12a上に不純物を混入した膜状のソースを備えたソース基板9を配する。一方上部側のサセプタ12bには、ソース表面と0.1 mm～数mmの空隙を隔てて基板4を配する。チャンバ14内の雰囲気アルゴンガスまたは窒素ガスに置換した上で、基板4を400～800℃程度の温度範囲に、ソース基板9を基板5よりも高温にして一定時間保持することにより基板5の表面に半導体膜を形成する。

ここで、アルゴンまたは窒素ガスの圧力は、1～20 Torr程度に保つことが好ましいが、1気圧で膜を形成することも可能である。このとき、基板4とソース基板9の温度差は50℃以上であることが好ましい。1気圧で膜を形成する場合には、チャンバ14は耐圧構造である必要はなく、装置を簡素化することが可能になる。さらに、この場合、装置への基板の出し入れを高速化することができるため、生産性は大幅に向上する。

ソースとしてテルル化アンチモンを0.01重量%混

入させた CdTe を用いてペーストを調製した。得られたペーストをガラス基板上に印刷し、乾燥してソース基板 9 を得た。

得られたソース基板 9 を用いて、アルゴン雰囲気下、1 Torr の圧力下で CdTe 膜 5 を形成した。ここで、基板 4 を 400 ~ 650 °C の温度範囲に、ソース基板 9 を基板 4 に対して 30 °C 高い温度に 2 分間保持し、CdS 膜 3 上に CdTe 膜 5 を形成した。

一方、炭素粉末と、ポリビニルブチラールをジエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解させた溶液を混練してカーボンペーストを調製した。

得られたカーボンペーストを、スクリーン印刷により、CdTe 膜 5 上に塗布し、乾燥後焼き付けることによってカーボン電極層 6 を形成した。

銀およびインジウムの混合粉末、エポキシ、およびテルピネオールを主成分とするアルコールを混練してペーストを調製した。得られたペーストをスクリーン印刷により、CdS 膜 3 上とカーボン電極層 6 上に塗布し、乾燥、焼き付けを行い、+電極 7 及び-電極 8 を形成した。

また、CdTe ペースト中に混入させる不純物としてテルル化アンチモンの代わりに砒素、アンチモン、ビスマス、リン、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、銅、銀、金、トリフェニルアンチモン、オクチル酸アンチモン、トリフェニルビスマス、トリフェニルホスフィン、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリフェニル、

トリアリルフォスフィンおよびトリアリルアミンの各々を用いて同様にCdTe膜を形成した。得られたCdTe膜5を用いて、それぞれ太陽電池を作製した。

また、比較例として、上記と同様の方法でCdTeペースト中に不純物を混入しなかったCdTe膜を用いた太陽電池を作製して、同様に評価した。

得られた太陽電池の変換効率と、CdTe膜のキャリア濃度の関係を表2に示す。

表 2

不純物	キャリア濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	変換効率 (%)
テルル化アンチモン	$9.5 \times 10^{14}$	14.1
リン	$8.4 \times 10^{14}$	14.5
砒素	$8.2 \times 10^{14}$	14.0
アンチモン	$8.1 \times 10^{14}$	14.2
ビスマス	$8.2 \times 10^{14}$	14.1
リチウム	$5.4 \times 10^{14}$	13.2
カリウム	$8.1 \times 10^{14}$	14.0
ナトリウム	$5.0 \times 10^{14}$	13.5
ルビジウム	$6.3 \times 10^{14}$	13.8
銅	$8.7 \times 10^{14}$	14.2
銀	$8.3 \times 10^{14}$	13.9
金	$8.4 \times 10^{14}$	14.0
トリフェニルアンチモン	$1.2 \times 10^{15}$	14.5
オクチル酸アンチモン	$1.4 \times 10^{15}$	14.6
トリフェニルビスマス	$1.3 \times 10^{15}$	14.4
トリフェニルホスフィン	$1.8 \times 10^{15}$	14.7
リン酸トリフェニル	$1.7 \times 10^{15}$	14.7
亜リン酸トリフェニル	$1.8 \times 10^{15}$	14.6
トリアリルフォスフィン	$1.8 \times 10^{15}$	14.5
トリアリルアミン	$1.6 \times 10^{15}$	14.2
無し	$3.5 \times 10^{14}$	13.0

表 2 より、I 族または V 族元素をソースに混入した場合、混入しない場合に比べて何れも得られた CdTe 膜のキャリア濃度が高くなり、太陽電池の変換効率も高くなっていることがわかる。

### 実施例 6

雰囲気ガスとしてアルゴンの代わりに窒素を用いた以外は実施例 5 と同様の方法で CdTe 膜を形成した。その条件としてチャンバ 14 内の圧力を 1 気圧とし、基板 4 を 400 ~ 650 °C の温度範囲に保ち、ソース基板 9 を基板 4 に対して約 100 °C 高い温度に 10 分間保持して CdTe 膜 5 を形成した。また、得られた CdTe 膜 5 を用いて同様に太陽電池を作製した。

また、ペースト中に混入させる不純物として、テルル化アンチモンに代えて砒素、アンチモン、ビスマス、リン、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、銅、銀、金、トリフェニルアンチモン、オクチル酸アンチモン、トリフェニルビスマス、トリフェニルホスフィン、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリフェニル、トリアリルフォスフィンおよびトリアリルアミンの各々を用いて CdTe 膜 5 を形成し、その CdTe 膜 5 を用いて太陽電池を作製した。

得られた太陽電池の変換効率と、CdTe 膜 5 のキャリア濃度の関係を表 3 に示す。

比較例として、上記と同様の方法で CdTe ペースト

中に不純物を混入しなかったCdTe膜を用いた太陽電池の変換効率と、CdTe膜のキャリア濃度の関係を表3に示す。

表 3

不純物	キャリア濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	太陽電池素子の 変換効率 (%)
テルル化アンチモン	$8.2 \times 10^{14}$	14.5
リン	$8.4 \times 10^{14}$	14.7
砒素	$7.1 \times 10^{14}$	14.2
アンチモン	$7.9 \times 10^{14}$	14.4
ビスマス	$6.1 \times 10^{14}$	14.1
リチウム	$5.4 \times 10^{14}$	14.0
カリウム	$5.2 \times 10^{14}$	14.0
ナトリウム	$4.9 \times 10^{14}$	13.8
ルビジウム	$5.8 \times 10^{14}$	14.1
銅	$8.5 \times 10^{14}$	14.7
銀	$7.1 \times 10^{14}$	14.1
金	$8.2 \times 10^{14}$	14.4
トリフェニルアンチモン	$1.0 \times 10^{15}$	14.9
オクチル酸アンチモン	$1.1 \times 10^{15}$	14.9
トリフェニルビスマス	$9.8 \times 10^{15}$	14.8
トリフェニルホスフィン	$1.3 \times 10^{15}$	15.1
リン酸トリフェニル	$1.2 \times 10^{15}$	15.0
亜リン酸トリフェニル	$1.3 \times 10^{15}$	15.1
トリアリルフォスフィン	$1.3 \times 10^{15}$	15.1
トリアリルアミン	$1.2 \times 10^{15}$	15.0
無し	$3.2 \times 10^{14}$	13.2

表3より、I族元素及びV族元素をソース材料に混入させた場合、混入させない場合に比べて何れもキャリア

濃度が高くなり、太陽電池の変換効率も高くなっていることがわかる。

#### 実施例 7

硫黄結合を有する有機金属化合物であるイソプロピルキサントゲン酸カドミウムを1-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液を調製した。

一方、図7(a)に示す長さおよび幅がいずれも35cmのガラス基板20(コーニング#1737)の上に厚さ約600nmの二酸化錫膜21を形成した。

上記のようにして得られた溶液を、二酸化錫膜21の表面に塗布し、これを110℃で乾燥して溶媒を揮発させた。その後、大気中にて450℃で3分間、熱処理を施し、イソプロピルキサントゲン酸カドミウムを分解させて、CdS膜22を形成した。その際、用いた溶液の濃度と、塗布の回数を調整し、CdS膜22の厚さを70nmとした。

その後、YAGレーザーを用いたレーザスクライブにより、図7(b)に示すような42セル直列接続用のパターンを形成した。

次いで、純度3Nで5 $\mu$ m以下の粒径のグラファイト粉末1gと、純度が5NのCdTe粉末6gを混合して、混合粉末を得た。

得られた混合粉末を幅および長さが35cmのガラス基板(コーニング#1737)の上に敷き詰め、粒子層

を形成して、ソース基板を得た。ついで、ソース基板および基板20を、粒子層およびCdS膜22を2mmの間隙で対向させて配置した。Ar雰囲気、圧力1 Torrで、基板20を600℃、ソースを630℃で、2分間加熱して、図7(c)に示すように、CdS膜22の上に厚さが約6μmのCdTe膜23を形成した。その後、図7(d)に示すように、基板20の表面にスクリーン印刷によってエッチングレジスト30を塗布し、さらに乾燥器で100℃、5分間熱処理を行った。

ついで、図7(e)に示すように、基板20を硝酸中に浸漬して5分間エッチングを施した後、基板20を水酸化ナトリウムの10%溶液に浸漬して、図7(f)に示すように、レジスト30を剥離した。この後、基板20を塩化カドミウムのメタノール飽和溶液中に浸漬し、乾燥させ、さらに大気中で400℃の熱処理を20分間行った。その後、純水中で超音波洗浄によって、塩化カドミウムの残渣を除去した。

さらに、基板20の表面に銅を微量添加したカーボン膜24をスクリーン印刷により形成した後、乾燥させ、さらに390℃で30分加熱して銅をCdTe膜23中に拡散させた。ついで、銀・インジウム膜25を、同様のスクリーン印刷および熱処理により形成し、図7(g)に示す42セル直列の太陽電池を得た。

## 実施例 8

長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 20 (コーニング # 1737) の上に厚さ約 600 nm の二酸化錫膜 21 を形成した。次いで、実施例 7 と同様に二酸化錫膜 21 の表面上に厚さが 70 nm の CdS 膜 22 を形成した。その後、YAG レーザを用いたレーザースクライブにより CdS 膜 22 を 42 セル直列接続用のパターンに加工した。

一方、純度 3 N で粒径が 5  $\mu$ m 以下のグラファイト粉末 50 g、純度 5 N の CdTe 粉末 500 g およびプロピレングリコールを混合してペーストを調製した。

得られたペーストを、長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 (コーニング # 1737) の上に塗布し、120  $^{\circ}$ C 大気中で 4 時間乾燥して、CdTe を主成分とする厚さ約 100  $\mu$ m の粒子層を形成し、ソース基板を得た。

ソース基板および基板 20 を、粒子層および CdS 膜 22 が 2 mm の間隙で対向するように配置した。Ar 雰囲気、圧力 1 Torr で、基板 20 を 600  $^{\circ}$ C、ソース基板を 630  $^{\circ}$ C で、2 分間加熱して、粒子層中のソースをすべて昇華させ、図 7 (c) に示すように、CdS 膜 22 の上に厚さが約 6  $\mu$ m の CdTe 膜 23 を形成した。その後、図 7 (d) に示すように、基板 20 にスクリーン印刷によりエッチングレジスト 30 を塗布し、さらに乾燥器中で 100  $^{\circ}$ C、5 分間熱処理を行った。

得られた CdTe 膜 23 を用いて、実施例 7 と同様の太陽電池を作製した。

また、グラファイトに代えて、いずれも純度 3 N で粒径が 5  $\mu$  m 以下のカーボンブラック、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化硼素、ジルコニア、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムの粉末を用いてペーストを調製し、同様に太陽電池を作製した。

#### 実施例 9

長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 20 (コーニング # 1737) の上に厚さ約 600 nm の二酸化錫膜 21 を形成した。次いで、実施例 7 と同様に二酸化錫膜 21 の表面上に厚さが 70 nm の CdS 膜 22 を形成した。その後、YAG レーザを用いたレーザスクライブにより、CdS 膜 22 を 42 セル直列接続用のパターンに加工した。

一方、純度 3 N で粒径が 5  $\mu$  m 以下のグラファイト粉末 100 g、純度 5 N の CdTe 粉末 500 g およびプロピレングリコールを混合してペーストを調製した。

得られたペーストを、長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 100 (コーニング # 1737) の上に塗布し、120  $^{\circ}$ C 大気中で 4 時間乾燥して、CdTe を主成分とする粒子層を形成し、ソース基板を得た。

ソース基板および基板 20 を、粒子層 120 および CdS 膜が 2 mm の間隙で対向するように配した。Ar

雰囲気、圧力 1 Torr で、基板 20 を 600 °C、ソース基板を 630 °C で、2 分間、ソース基板上の CdTe がすべて気化するまで（5 分間）加熱して、基板 20 の表面に厚さが約 6  $\mu$ m の CdTe 膜 23 を形成した。

得られた CdTe 膜 23 を用いて、実施例 7 と同様の太陽電池を作製した。

### 実施例 10

長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 20（コーニング # 1737）の上に厚さ約 600 nm の二酸化錫膜 11 を形成した。次いで、実施例 7 と同様に二酸化錫膜 21 の表面上に厚さが 70 nm の CdS 膜 22 を形成した。その後、YAG レーザを用いたレーザスクライブにより CdS 膜 22 を 42 セル直列接続用のパターンに加工した。

一方、純度 3N で粒径が 5  $\mu$ m 以下のグラファイト粉末 100 g、純度 5N の CdTe 粉末 500 g およびプロピレングリコールを混合してペーストを調製した。

長さおよび幅がいずれも 35 cm のガラス基板 200（コーニング # 1737）の一方の面に酸化インジウム膜を形成した後、エッチングにより、図 8 に示すように酸化インジウム膜 110 を局所的に残して除去した。ここで、面内中央部において酸化インジウム膜 110 のしめる比率を周辺部におけるそれより高くした。このガラス基板 200 の他方の面に上記のペーストを塗布し、大

気中で120℃で4時間乾燥して、CdTeを主成分とする粒子層220を形成し、ソース基板230を得た。

ついで、ソース基板230および実施例7で用いたものと同様の基板20を、粒子層220およびCdS膜22が2mmの間隙で対向するように配した。Ar雰囲気、圧力1 Torrで、基板20を600℃、ソース基板230を60℃で、ソース基板230上のCdTeがすべて気化するまで(5分間)加熱して、厚さが約6μmのCdTe膜を形成した。

得られたCdTe膜を用いて、実施例7と同様の太陽電池を作製した。

#### 実施例11

長さおよび幅がいずれも35cmのガラス基板200(コーニング#1737)の一方の面をフッ酸を用いたエッチングにより粗化した後、他方の面に実施例10と同様のペーストを用いて粒子層を形成して、ソース基板を得た。

得られたソース基板を用いて実施例8と同様にCdTe膜を形成し、太陽電池を作製した。

#### 比較例3

比較例として、グラファイトを添加せず、実施例8と同様の方法でペーストを調整した。得られたソースを実施例8と同様に厚さ6μmのCdTe膜の形成に必要な

量のみ塗布した。ただし、グラファイトを含まないことから、実施例 8 と比べて塗布するペースト量を少なくし、形成する塗膜の厚さを約 50  $\mu\text{m}$  にする必要があるが、ソースの量および塗膜の厚さを均一にすることが不可能であった。したがって、均一に塗布できる最低量を塗布して、ソース基板を作製した。得られたソース基板を用いて実施例 8 と同様に CdTe 膜を形成した。ここで、塗膜の厚さを均一にしたにもかかわらず、得られた CdTe 膜の厚さのバラツキは、実施例 8 で得られた CdTe 膜のそれと比べて大きかった。この CdTe 膜を用いて実施例 8 と同様に太陽電池を作製した。これを比較例 3 の太陽電池とする。

実施例 7 ~ 11 および比較例 3 の太陽電池について、AM ; 1.5、100  $\text{mW} / \text{cm}^2$  の条件下で開放電圧 ( $V_{oc}$ )、および出力特性の良否の判断基準となるフィルファクタ (FF) を測定した。それらの結果を表 4 に示す。

表 4

	添加材	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
実施例7	グラファイト	31.8	57	9.6
実施例8	カーボンブラック	33.0	61	10.1
	グラファイト	33.6	64	10.6
	二酸化ケイ素	32.7	59	9.8
	酸化アルミニウム	33.3	62	10.2
	酸化ジルコニウム	31.0	58	9.7
	窒化ホウ素	32.4	60	10.0
	窒化ケイ素	32.6	60	9.9
	窒化アルミニウム	32.0	57	9.7
	炭化ケイ素	33.0	60	10.0
	実施例9	グラファイト	33.4	62
実施例10	グラファイト	33.2	63	10.4
実施例11	グラファイト	33.6	64	10.5
比較例3	なし	24.2	52	6.8

表4から、ソースとしてのCdTe材料に加熱後も残存する材料を添加した混合物を用いて形成されたCdTe膜を用いた実施例7～11の太陽電池は、比較例3の太陽電池と比べていずれの特性においても優れることがわかる。これは、これらの材料を添加することにより、輻射熱によるCdS膜の熱的ダメージを防ぐことができるためと考えられる。

特に、実施例8のグラファイト、カーボンまたは炭化ケイ素を用いた場合、並びに実施例9～11によると、一度の膜形成に必要な量のみ塗膜をソースに用いることで、ソースが気化し終わった後に輻射熱により直接薄

膜形成用の基板が過度に加熱されるのを抑制することができる。テルル、カドミウムおよびテルル化カドミウムは、赤外線吸収率や熱伝導率が低い。したがって、これら半導体材料からなるソースが厚いと加熱の際にソースの温度は上昇しにくいいため、膜形成速度は遅く、ソースを通過した赤外線があらかじめ基板上に形成されたCdS膜に入射する。太陽電池のn型半導体として一般的なCdSは、赤外線吸収率がきわめて高いため、入射した赤外線により加熱され、気化しやすくなる。したがって、CdS膜は適切な厚さよりも薄くなり、さらにCdS膜の気化が進むとピンホールを生じさせ、微小短絡を引き起こす。そこで、本実施例のように、赤外線を吸収する材料をソースと混合して用いることにより、基板の過度の温度上昇を抑制するものである。したがって、CdS膜とCdTe膜との接合部での相互拡散が抑制され、高い開放電圧とフィルファクタを有する太陽電池が得られる。

また、実施例の方法によれば、ソースをすべて使いきることができるため、材料の利用率を大幅に向上させることができる。ソースと添加材の混合物を容器に充填して用いた実施例7においても上記と同様に良質のCdTe膜を得ることができるが、CdTe膜の形成へのソースの使用回数が少ない場合に限られる。すなわち、この方法では、ソースを繰り返し使用した際にソースの変化は避けられない。したがって、実施例1～9での説

明のように、塗膜をソースに用いることにより、より効果的に良質のCdTe膜を得ることができる。

さらに、実施例8で形成されたCdTe膜および比較例3で形成されたCdTe膜の同一膜内の厚さ分布を測定した。その結果を表5に示す。ただし、表中の距離は、基板中央部から対角線方向の距離を示す。

表 5

距離 (mm)	実施例8 ( $\mu\text{m}$ )	比較例3 ( $\mu\text{m}$ )
0	6.0	3.0
25	6.2	4.9
50	6.3	6.0
75	6.3	7.0
100	6.4	8.5
125	6.4	8.8
150	6.3	9.5
175	6.4	10.0
200	6.5	10.2
212	6.5	10.4

また、実施例8で得られたCdTe膜を用いた太陽電池と、比較例3で得られた太陽電池を、それぞれ5ロット、各ロット10個試作して、CdTeの膜厚及び太陽電池特性を測定した。その結果を表6に示す。

表 6

lot	実施例 8 (グラファイト)					比較例 3				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	6.5	6.8	6.4	6.7	6.0	6.0	8.5	5.0	9.9	6.2
	10.0	9.8	9.8	10.5	9.4	8.0	7.2	8.2	7.5	8.1
2	6.4	6.6	6.5	6.9	6.2	7.0	9.0	5.9	10.0	6.9
	9.9	9.9	10.0	9.5	9.1	8.5	6.9	8.8	7.3	8.2
3	6.7	6.7	6.3	6.2	6.8	6.5	7.6	6.5	9.1	6.5
	10.2	10.0	10.1	10.1	9.9	7.9	8.0	7.9	7.0	7.5
4	6.3	6.9	6.5	6.1	6.9	7.2	9.5	6.1	9.5	6.9
	10.1	9.8	9.9	9.7	9.6	6.9	7.0	5.9	6.9	8.5
5	6.6	6.7	6.7	6.9	6.2	5.3	8.7	5.1	8.7	6.8
	10.2	9.9	9.7	9.8	10.4	7.6	6.8	7.1	7.2	7.4
6	6.5	6.5	6.4	6.7	6.0	5.9	7.1	4.0	8.8	6.6
	9.9	10.1	9.5	9.7	10.2	9.2	5.9	6.9	6.1	7.8
7	6.7	6.9	6.5	6.5	6.9	7.8	6.6	4.9	7.9	6.0
	10.3	9.9	10.1	10.2	10.0	8.4	9.0	7.3	6.9	7.7
8	6.3	6.8	6.6	6.8	6.4	6.3	8.7	6.1	7.8	6.5
	10.0	10.0	9.8	10.5	9.3	8.6	6.4	7.5	7.0	6.3
9	6.6	6.7	6.7	6.7	6.8	6.9	7.5	5.9	10.0	6.8
	9.9	9.7	9.9	10.4	9.7	9.0	8.8	7.7	6.1	5.2
10	6.4	6.9	6.8	6.1	6.3	8.0	6.2	9.0	9.5	6.9
	10.3	9.8	9.6	10.1	9.5	7.1	6.5	8.1	6.8	8.1

上段：基板中央部のCdTe膜の厚さ ( $\mu\text{m}$ )

下段：変換効率 (%)

実施例 8 の CdTe 膜および比較例 3 の CdTe 膜の違いは、ペーストへのグラファイトの添加の有無のみである。すなわち、表 5 から明らかなように、ソースおよび添加材の混合物を用いて形成することにより、厚さの

安定したCdTe膜を得ることができる。

また、表6から、実施例8のCdTe膜は、比較例3のCdTe膜と比べてロット内及びロット間での厚さのバラツキも小さいことがわかる。そのため、実施例8によると、比較例3と比べて優れた特性の太陽電池を安定して得ることができる。

以上のように、添加材と混合されたソースを用いることにより、輻射による過剰な加熱によって引き起こされるCdSとCdTeの接合における相互拡散を抑制することができ、良質のCdTe膜を安定して得ることができる。

添加剤としては、加熱の際に支持体上で分解や化学反応を起こさない安定ないずれの物質をも用いることができる。

また、実施例11のように、ガラス基板の粒子層を形成された面と反対の面に凹凸の構造を持つ基板を用いることによっても、凹凸面によって赤外線を吸収することができ、同様の効果が得られる。

一方、実施例10によると、基板の周辺部の透明導電膜の占める割合を、中央部のそれと比べて低くすることにより、透明導電膜の赤外線の輻射を抑制する作用を利用して、基板表面の温度格差を小さくすることができる。この方法によると、基板表面に形成されるCdTe膜の厚さのバラツキを小さくすることができる。また、通常ソース基板に直接同様な構造を持つ別の基板を重ねて

も同様の効果が得られる。

なお、上記実施例では、太陽電池のn型半導体としてCdSを用いたが、CdZnSを用いた場合でも同様の効果が得られる。これらのn型半導体膜の形成には、有機金属を熱分解させる方法、液相製膜法、近接昇華法、蒸着法、スパッタリング法など、公知の方法を用いることができる。

また、透明導電膜としては、酸化錫に代えて酸化インジウム錫や、酸化亜鉛を用いることができる。透明導電膜の形成には、スパッタリング、化学気相成長法、蒸着法等を用いることができる。

上記実施例では、CdTeを形成するための基板として、その表面に透明導電膜およびCdS膜を備えたガラス基板を用いたが、これに代えて、硫化カドミウム亜鉛、砒化ガリウム、砒化インジウムガリウム、砒化インジウムガリウムリン、セレン化亜鉛、セレン化インジウム、シリコン、ゲルマニウム、セレン化インジウム銅、セレン化インジウムガリウム銅、窒化ガリウム等の半導体材料や鉄、ニッケル、モリブデン等の金属材料を基板として用いることも可能である。基板としては、ガラスの他、セラミックスを用いることができる。

さらに、上記実施例では、一例として、CdTe膜の形成方法について説明したが、CdS、硫化カドミウム亜鉛、セレン化亜鉛、セレン化インジウム、セレン化インジウム銅、セレン化インジウムガリウム銅等、他の半

導体の薄膜形成に適用することもできる。

ペーストを調製する際に用いる増粘剤としては、上記実施例で用いたプロピレングリコールの他、エチレングリコール、メチルセルロース等、他の材料を用いることもできる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によると、安価でかつ効率よく、良質のCdTe膜を形成することができる。本発明は、半導体素子、例えば太陽電池、赤外線受光素子、集積回路の製造に実施可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. C d T e 半 導 体 の 材 料 を 含 む ペ ー ス ト を 支 持 体 に 塗 布 し、 前 記 支 持 体 表 面 に 前 記 半 導 体 の 材 料 を 含 む 塗 膜 を 形 成 す る 工 程、

前 記 支 持 体 お よ び C d T e 膜 を 形 成 し よ う と す る 基 板 を、 前 記 塗 膜 が 前 記 基 板 表 面 と 対 向 す る よ う に 近 接 し て 配 す る 工 程、 お よ び

前 記 塗 膜 お よ び 前 記 基 板 を 加 熱 す る こ と に よ り、 前 記 塗 膜 中 の 前 記 半 導 体 の 材 料 を 気 化 さ せ て 前 記 基 板 上 に C d T e 膜 を 形 成 す る 工 程 を 含 む C d T e 膜 の 製 造 方 法。

2. 前 記 半 導 体 材 料 が、 カ ド ミ ウ ム 粉 末 お よ び テ ル ル 粉 末 の 混 合 物 で あ る 請 求 項 1 記 載 の C d T e 膜 の 製 造 方 法。

3. 前 記 ペ ー ス ト が 塩 化 カ ド ミ ウ ム を 含 む 請 求 項 1 記 載 の C d T e 膜 の 製 造 方 法。

4. 前 記 塩 化 カ ド ミ ウ ム の 添 加 量 が、 前 記 半 導 体 材 料 に 対 し て 0. 1 ~ 1. 7 5 重 量 % で あ る 請 求 項 3 記 載 の C d T e 膜 の 製 造 方 法。

5. 前 記 ペ ー ス ト が I 族 元 素 ま た は V 族 元 素 を 混 入 し た も の で あ る 請 求 項 1 記 載 の C d T e 膜 の 製 造 方 法。

6. 前 記 I 族 元 素 が、 リ チ ウ ム、 カ リ ウ ム、 ナ ト リ ウ ム、 ル ビ ジ ウ ム、 銅、 銀 お よ び 金 か ら な る 群 よ り 選 択 さ れ る 少 な く と も 一 種 で あ る 請 求 項 5 記 載 の C d T e 膜 の

製造方法。

7. 前記 V 族元素が、砒素、アンチモン、ビスマス、リン及び窒素からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 5 記載の CdTe 膜の製造方法。

8. 前記 V 族元素が、アンチモンであり、テルル化アンチモンの状態で前記ペースト中に含まれる請求項 5 記載の CdTe 膜の製造方法。

9. 前記 V 族元素が、トリフェニルアンチモン、オクチル酸アンチモン、トリフェニルビスマス、トリフェニルホスフィン、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリフェニル、トリアリルフォスフィンおよびトリアリルアミンからなる群より選択される少なくとも一種の状態で前記ペースト中に含まれる請求項 5 記載の CdTe 膜の製造方法。

10. 前記ペーストが、加熱する工程において組成が安定な粉末状の添加物を含む請求項 1 記載の CdTe 膜の製造方法。

11. 前記添加物が、カーボン、炭化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素および窒化アルミニウムからなる群より選択される一種である請求項 10 記載の CdTe 膜の製造方法。

12. 前記ペーストを塗布する工程において、前記基板の周縁部のペースト塗着量を前記基板の中央部のペースト塗着量よりも多くする請求項 1 記載の CdTe 膜の製

造方法。

13. 前記支持体が、ガラス、セラミックスおよびカーボンからなる群より選択される一種からなる請求項1記載のCdTe膜の製造方法。

14. 前記支持体がガラスからなり、表面に導電性酸化物膜を備えた請求項1記載のCdTe膜の製造方法。

15. 前記支持体の、前記ペーストを塗布する面との逆の面が粗である請求項1記載のCdTe膜の製造方法。

16. 絶縁性かつ透光性の基板、前記基板上に形成された透明導電膜、前記透明導電膜上に形成されたn型半導体膜、前記n型半導体膜上に形成された光吸収層としてのp型半導体層、前記p型半導体層上に形成された集電体、前記集電体と電氣的に接続された+側電極、および前記n型半導体層と電氣的に接続された-側電極を具備し、前記p型半導体膜が、請求項1の方法により形成されたCdTe膜である太陽電池。

図 1

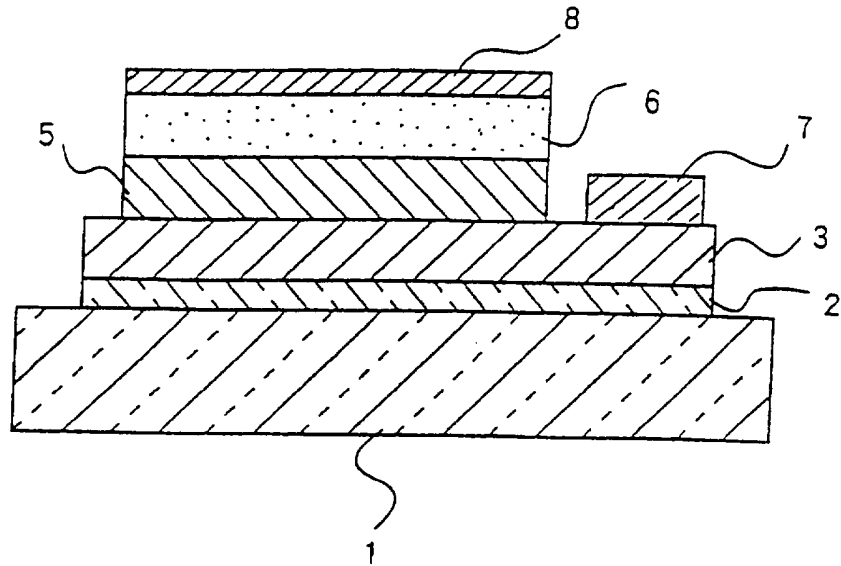


図 2

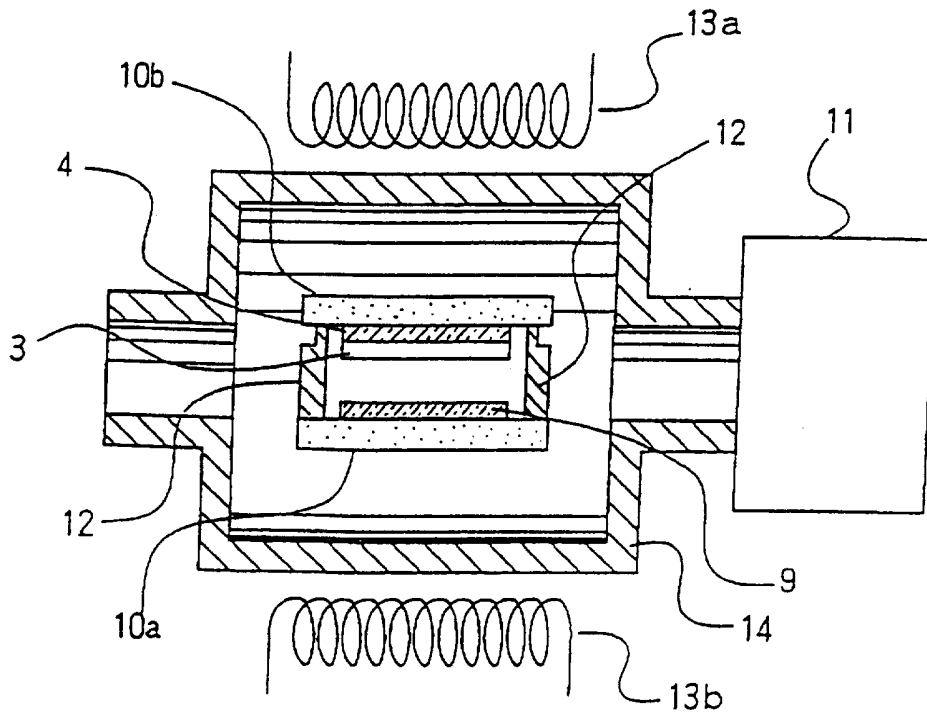


図 3

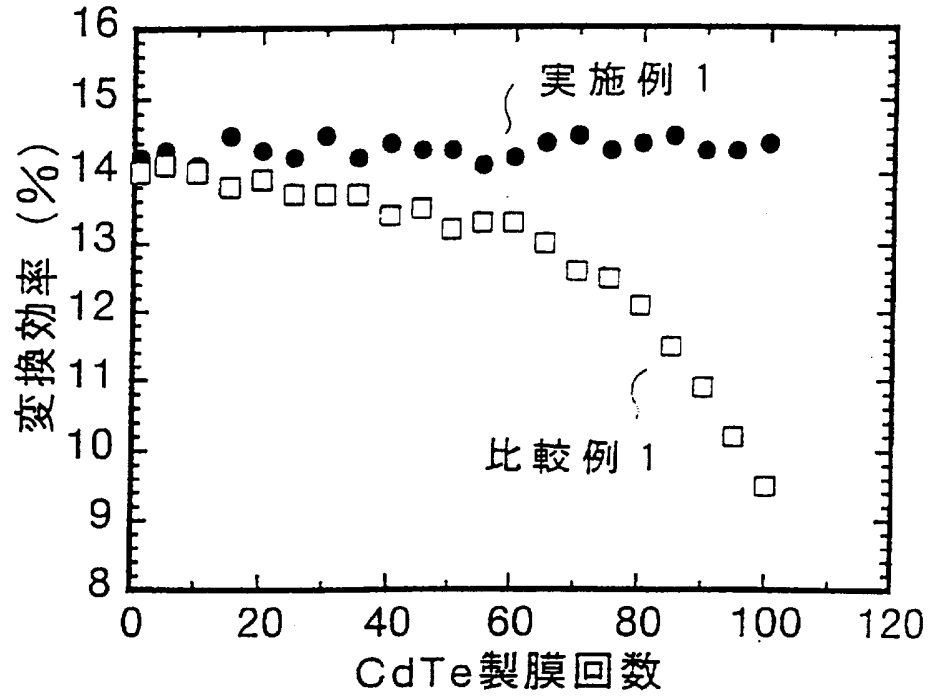


図 4

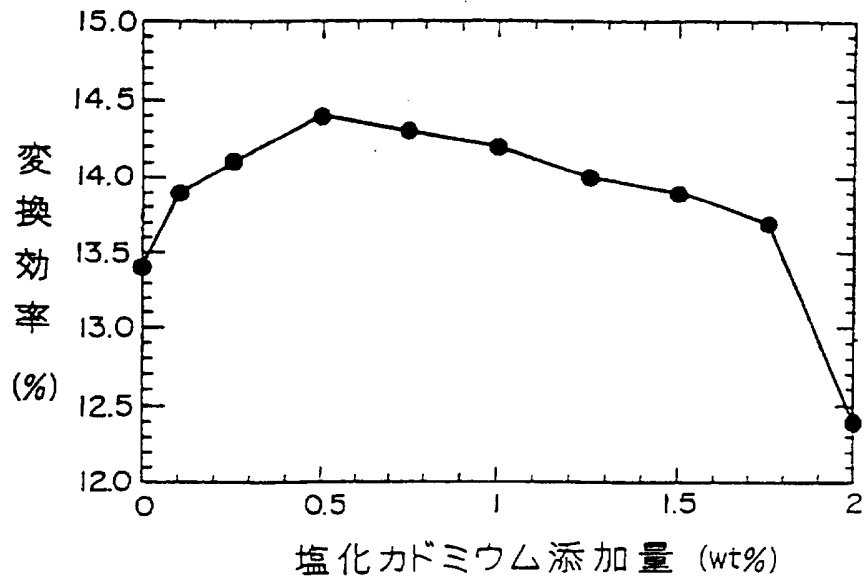


図 5

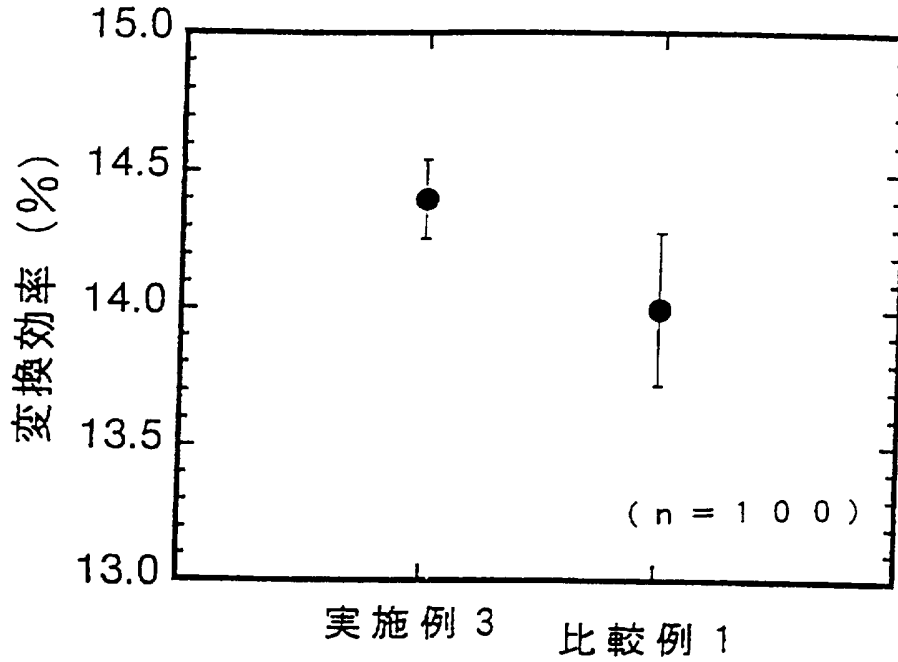


図 6

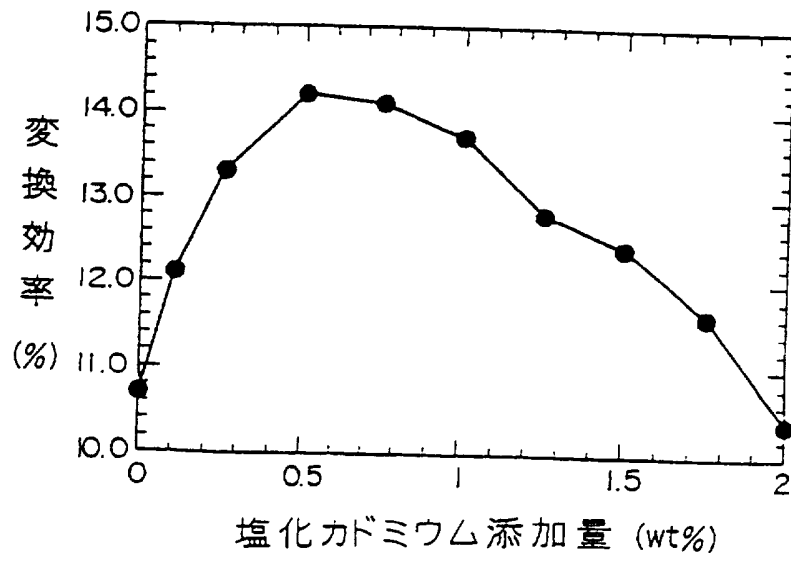
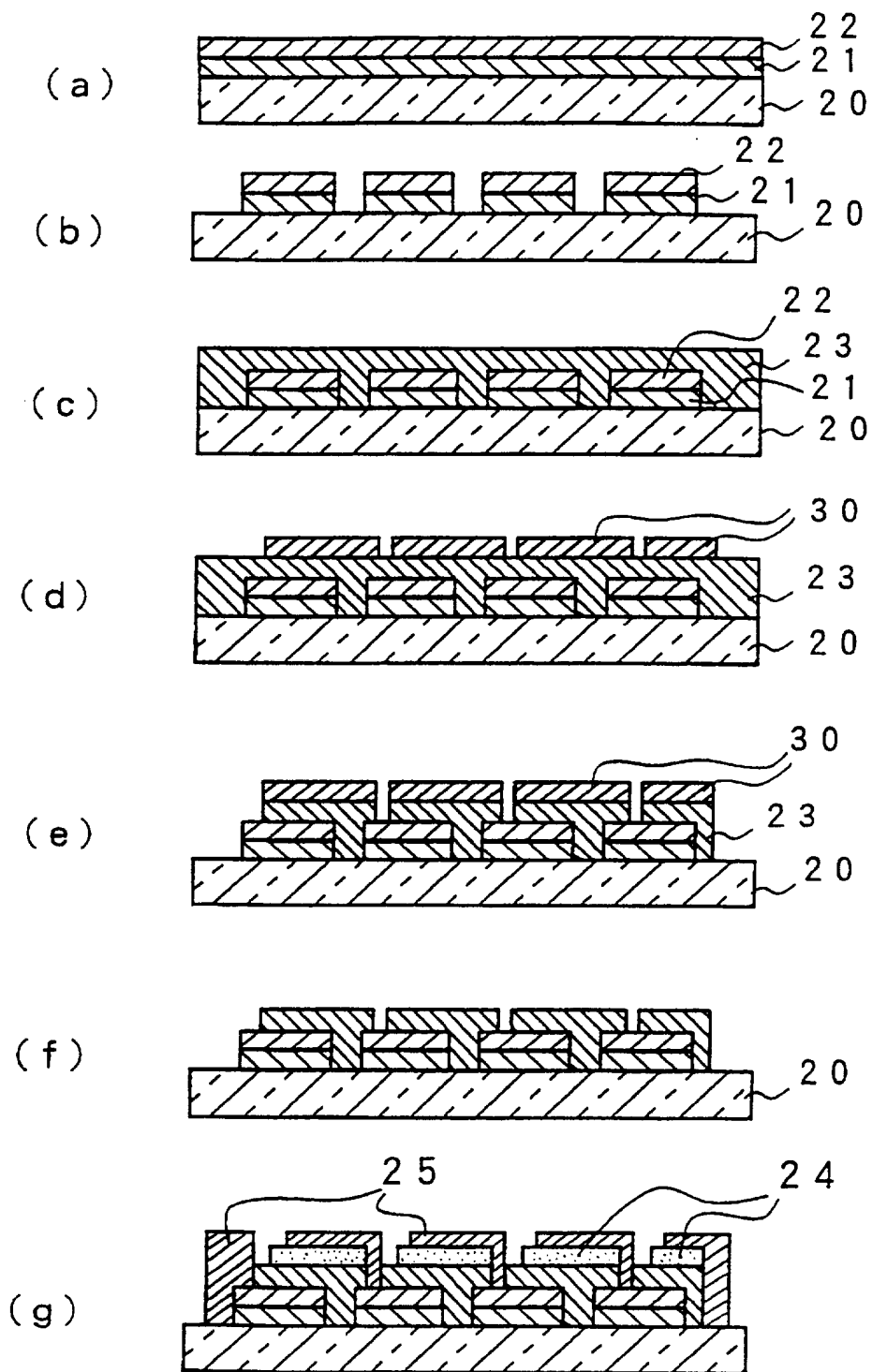
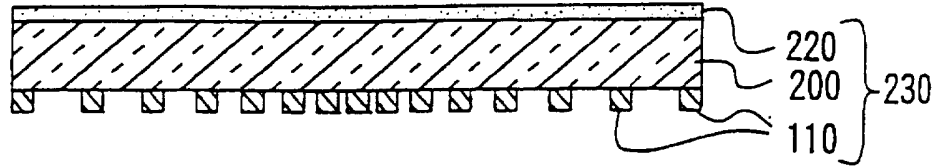


図 7



5/5

図 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01791

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L31/04, H01L21/363

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)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L31/04, H01L21/363

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

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.
Y A	JP, A1, 6-45626 (Batelle-Institut), February 18, 1994 (18. 02. 94) & EP, A2, 535,522 & DE, A1, 4,132,882 & US, A, 5,304,499	16 1 - 15
Y A	JP, A1, 7-94769 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), April 7, 1995 (07. 04. 95)	16 1 - 15
Y A	JP, A1, 7-147421 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), June 6, 1995 (06. 06. 95)	16 1 - 15
Y A	JP, A1, 59-115569 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), July 4, 1984 (04. 07. 84)	16 1 - 15
A	JP, A1, 52-4167 (Futaba Corp.), January 13, 1977 (13. 01. 77)	1 - 16
Y	T.L. Chu et al., "High Efficiency CdS/CdTe	16

 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 document 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  
July 22, 1997 (22. 07. 97)Date of mailing of the international search report  
July 29, 1997 (29. 07. 97)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Solar Cells from Solution-Grown CdS Films", The Conference Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Vol. 2 (1991), p. 952-956	1 - 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int C1<sup>6</sup> H01L31/04, H01L21/363

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 C1<sup>6</sup> H01L31/04, H01L21/363

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 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1996

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 請求の範囲の番号
Y A	JP, A1, 6-45626 (パテレーンステイテュート) 18, 2月, 1994 (18. 02. 94) &EP, A2, 535, 522&DE, A1, 4, 132, 882 &US, A, 5, 304, 499	16 1-15
Y A	JP, A1, 7-94769 (松下電器産業株式会社) 7, 4月, 1995 (07. 04. 95)	16 1-15
Y A	JP, A1, 7-147421 (松下電器産業株式会社) 6, 6月, 1995 (06. 06. 95)	16 1-15
Y A	JP, A1, 59-115569 (松下電器産業株式会社) 4, 7月, 1984 (04. 07. 84)	16 1-15
A	JP, A1, 52-4167 (双葉電子工業株式会社) 13, 1月, 1977 (13. 01. 77)	1-16

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  
 「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  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「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)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「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  
 「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  
 「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  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 22. 07. 97

国際調査報告の発送日  
 29.07.97

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  
 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)  
 浜田 聖司



2K 9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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 請求の範囲の番号
Y A	T.L.Chu et al., "High Efficiency CdS/CdTe Solar Cells from Solution-Grown CdS Films", The Conference Record of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Vol. 2 (1991), p.952 - 956	16 1-15