

昭和 51 年度サンシャイン計画
委託研究開発成果報告書

太陽光発電システムの研究開発

(Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体太陽電池の研究開発)

昭和 52 年 3 月 31 日

松下電器産業株式会社

NEDO 図書・資料室



010017872-2

「Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体太陽電池の研究開発」

松下電器産業株式会社

昭和52年3月

195頁

研 究 目 的

Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体を用いた高性能太陽電池を、低価格、無公害で製造する技術を開発することにより、価格が実質で現在の約百分の一となる太陽光発電システムを構成する目途をつけることを目的とした。

I	概 要	1
1.	研究実施責任者	3
2.	受託研究テーマ	3
3.	研究の実施場所	3
4.	研究実施期間	3
5.	研 究 目 標	3
6.	研究成果の概要	3
6.1	Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体および接合の製造法の研究	3
6.1.1	焼 結 法 (Ⅰ)	4
6.1.2	焼 結 法 (Ⅱ)	6
6.1.3	化学的析出法	6
6.1.4	気 相 成 長 法	7
6.1.5	蒸 着 法	7
6.1.6	ま と め	8
6.2	太陽電池素子構成法の研究	9
6.3	劣化機構の解明と対策の確立	9
6.4	公害対策の確立	10
II	研 究 内 容	12
1.	Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体および接合の製造法の研究	14
1.1	概 要	14
1.2	焼 結 法 (Ⅰ)	15
1.2.1	CdS 焼結膜の焼成	15
(1)	は じ め に	15
(2)	Cd S 焼結膜の必要条件	15
(3)	Cd S 焼結膜の特性試験法	16
(4)	実験用主要材料および器具	17
(5)	実験および結果	18
a.	共通の実験条件	18

b.	分散剤（結着剤）の検討	18
c.	焼成容器の状態の影響	21
d.	焼成温度の影響	22
e.	異種生粉と相互作用	23
f.	CdS 混合生粉の効果	24
g.	埋込焼成法の検討	25
h.	CdS、CdO 混合物共存焼成効果	28
i.	酸素含有雰囲気中焼成効果	33
(6)	結論および問題点	37
(7)	引用文献	38
1.2.2	CdS 焼結膜の後処理効果	39
(1)	まえがき	39
(2)	実験および結果	39
a.	Cd 雰囲気中での熱処理	41
b.	空気中での熱処理	41
c.	H ₂ 雰囲気中での熱処理	44
(3)	考 察	45
(4)	結 論	46
(5)	引用文献	46
1.2.3	接合形成	47
(1)	まえがき	47
(2)	試料作成	47
a.	基 板	47
b.	CdS 焼結膜	47
c.	CdTe 焼結膜	50
d.	Cu ₂ Te 層形成	53
e.	電極、リード線付け、樹脂モールド	53
(3)	実験および結果	54
a.	焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の特性	54
1.	I - V 特性（変換効率の評価）	54

ロ. 分光感度曲線	55
b. 熱天秤による Cd S、Cd Te 焼成過程の解析	56
1. Cd Te の解析結果	57
ロ. Cd S の解析結果	59
c. 接合構造の解析	61
(4) 大面積素子 (4cm×4cm) の試作	74
a. 性 能	74
b. 構 造	74
(5) ま と め	75
(6) 引 用 文 献	76
1.3 焼 結 法 (Ⅲ)	78
1.3.1 は じ め に	78
1.3.2 試作検討用素子の構造および製造方法	78
1.3.3 検討結果および考察	79
(1) Cd Te の焼成条件の検討結果	79
(2) P 添加の効果	81
(3) Cd S への Ga 添加の効果	83
1.3.4 試作 n・Cd S—p・Cd Te ヘテロ接合素子の特性	84
1.3.5 大面積化の検討	84
1.3.6 結果のまとめ	85
1.4 化学的析出法	86
1.4.1 連続析出法による Cd S 析出膜の作成	86
(1) ま え が き	86
(2) 析出条件の検討	87
(3) 検 討 結 果	88
a. 連続析出法で析出させた結果	89
b. 繰り返しパッチ法で析出させた結果	90
(4) 膜 の 性 質	91
(5) 大面積基板への析出	93
1.4.2 Cd S—Cd Te ヘテロ接合太陽電池の検討	93

(1) ま え が き	93
(2) 基板温度480℃で作成した素子の特性	94
a. CdS析出膜の性質	94
b. CdTe 蒸着基板温度の検討	96
c. 太陽電池の特性 (A 素子)	100
d. 接合構造の考察	103
(3) 素子特性の改善	106
a. CdTe 層の低抵抗化	106
b. 蒸着法により Cu_{2-x}Te 層を形成した素子の特性 (B 素子)	107
c. 浸漬法により Cu_{2-x}Te 層を形成した素子の特性	110
d. 考 察	114
イ. R_s 、 R_{sh} 、 R_d の評価	115
ロ. 短絡電流と光生成電流	116
ハ. 開放端電圧	116
ニ. 曲線因子	117
ホ. 収集効率	118
ヘ. 効 率	120
(4) 大面積素子の試作	121
(5) 寿命特性	122
1.4.3 ま と め	124
1.4.4 引 用 文 献	125
1.5 気相成長法	126
1.5.1 ま え が き	126
1.5.2 接 合 形 成	127
1.5.3 CdS膜の低抵抗化処理	131
1.5.4 キャリアーの拡散長の測定	132
1.5.5 C - V 特 性	134
1.5.6 光起電力特性	135
1.5.7 寿命特性	138
1.5.8 考 察	140

1.5.9	ま と め	143
1.5.10	引 用 文 献	144
1.6	蒸 着 法	145
1.6.1	ま え が き	145
1.6.2	CdS—CdTe 系薄膜太陽電池の予備検討	145
(1)	p・CdTe 単結晶上への CdS 蒸着	146
a.	電流—電圧 (I—V) 特性	147
b.	容量—電圧 (C—V) 特性	149
c.	分光感度特性	149
(2)	素子構造と基板の検討	151
a.	Front Wall Type	152
b.	Back Wall Type	152
1.6.3	CdS および CdTe 蒸着膜の特性	153
(1)	CdS 蒸着膜	153
a.	膜 表 面	153
b.	蒸着膜の光学特性	155
c.	X 線 回 折	156
d.	膜の低抵抗化	156
(2)	CdTe 蒸着膜	156
a.	膜 表 面	156
b.	膜の透過特性	158
c.	X 線 回 折	159
d.	膜の低抵抗化	160
1.6.4	CdS—CdTe 蒸着薄膜太陽電池	160
(1)	素子の作成	160
(2)	試作素子の特性	161
1.6.5	CdS 蒸着膜の再検討	164
(1)	作成法に基づく膜特性の差異	164
(2)	EDAX による CdS 蒸着膜の組成検討	166
1.6.6	ま と め	171

(1) 蒸着膜素子の予備検討	171
(2) Back Wall Type 蒸着膜素子	171
(3) 蒸着 Cd S 膜の再検討	171
(4) 結 論	171
2. 太陽電池素子構成法の研究	173
2.1 概 要	173
2.2 ま え が き	173
2.3 実験および結果	173
3. 劣化機構の解明と対策の検討	177
3.1 概 要	177
3.2 ま え が き	178
3.3 焼結形 Cd S—Cu ₂ S 太陽電池の寿命特性	178
3.3.1 実 験	178
3.3.2 ま と め	181
3.4 焼結薄膜形 Cd Te 太陽電池の寿命特性	181
3.4.1 実 験	181
3.4.2 ま と め	183
4. 公害対策の確立	184
4.1 概 要	184
4.2 ま え が き	184
4.3 火災の際の温度	185
4.4 空气中で Cd S—Cd Te 焼結膜を加熱した場合の重量変化	185
4.5 窒素中で Cd S—Cd Te 焼結膜を加熱した場合の重量変化	187
4.6 考 察	189
4.7 ま と め	191
4.8 引 用 文 献	191

Ⅲ 今後の研究開発計画	192
1. II-VI族化合物半導体製造法および接合形成法の研究	194
2. 劣化対策の確立	194
3. 太陽電池素子構成法の研究	194

I 概 要

1. 研究実施責任者

松下電器産業株式会社 無線研究所長 飯 田 義 男

2. 受託研究テーマ

「太陽光発電システムの研究開発

（Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体太陽電池の研究開発）」

3. 研究の実施場所

大阪府守口市八雲町3丁目15番地

松下電器産業株式会社 中央研究所

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社 無線研究所

（再委託先）

神奈川県川崎市多摩区生田4896番地

松下技研株式会社

4. 研究実施期間

昭和51年5月10日～昭和52年3月31日

5. 研究目標

現在の技術で太陽光発電システムを構成した場合に比し、価格が実質で百分の一以下となる太陽光発電システムを製造可能な技術を開発する目途をつけることを目標にして、Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体の無公害製造技術の確立をはかり、あわせてそれを用いた革新的な太陽光発電システムの研究開発を行う。

6. 研究成果の概要

6.1 Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体および接合の製造法の研究

前年度までの研究で有望とされたCdTe系について、主として焼結法、化学的析出法、気相成長法、蒸着法の4種の製法により半導体および接

合の試作を行い、変換効率、寿命、価格の3点から評価を行った。それぞれの結果について述べる。

6.1.1 焼結法 (I)

ガラス基板の上にスクリーン印刷法により CdS ペーストを塗布し、これを窒素ガス中において焼結し、CdS 焼結膜を作る。さらにこの上に同様の方法で CdTe 焼結膜を作り、CdTe 膜の表面を浸漬法により Cu_2Te 層に変え、その後 200°C で熱処理し、CdS、 Cu_2Te 層にオーミック電極をもうけリード線を引出す。このようにして構成された図 6.1 のような焼結薄膜形 CdTe 太陽電池は 1 cm^2 以下の小面積の素子では効率 8% (AMO) を示した。この方法はスクリーン印刷、ベルト炉という量産性のある工程のみによって製造でき、低コストの太陽電池の製法として期待できる。そのため、CdS 膜の製造法、接合の形成法について詳細な検討を行った。

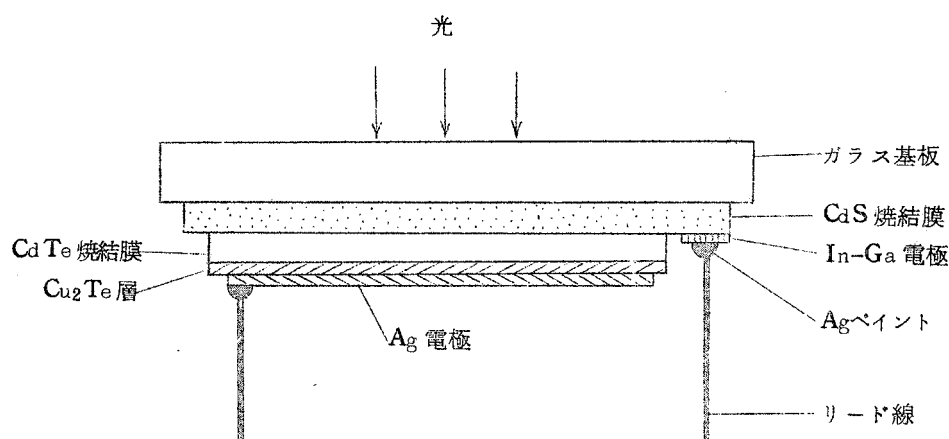


図 6.1 焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の構造

焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の高性能化と低コスト化のためには、透明電極兼窓材として使われる CdS 焼結膜の導電性と光透過性が高いことが重要であるので、スクリーン印刷によりこのような CdS 焼結膜を作製するための検討を行った。まず原料 CdS 中の硫酸根の量について検討し、量の多いものを使うと透過率が良く、量の少ないものを使うと低抵抗の焼結膜が得やすいことが判明した。次に CdS 膜の焼結過程において雰囲気中に微量の Cd 蒸気を含ませる方法（たとえば CdS 塗布基板と同一容器中に

CdS と CdO の混合粉末を置き焼成する方法)により、極めて低抵抗の CdS 焼結膜が得られることもわかった。上記焼成方法において焼成の前半を O_2 を含有する雰囲気中で行い、後半を不活性雰囲気で行うことにより透過率の改良ができる。

CdS 焼結膜の後処理による影響についても検討した。CdS 焼結膜を H_2 雰囲気中で、または Cd 金属とともに N_2 雰囲気中で $320^\circ C$ で熱処理することにより膜の低抵抗化が可能である。これらの方法を組み合わせることにより現在面抵抗 $5 \sim 10 \Omega/\square$ 、透過率 $80 \sim 85\%$ 、膜厚 $10 \sim 20 \mu m$ 程度のもつ CdS 焼結膜の作製が可能になっている。

次に焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の構成要素各層の役割を明確化するための検討を行った。この検討のための素子の作製条件としては、CdS ペーストには必要に応じて $GaCl_2$ を添加したものを使用し、CdTe ペーストには CdTe 原料中に In 添加有および無しの 2 種を使用した。素子の作製過程は、ガラス基板上の CdS ペーストの塗布・焼成、CdTe ペーストの塗布・ $700^\circ C$ での焼成、 Cu_2Te または Sb 化合物層の形成と熱処理の後、電極付とリード線の取付けを行うものである。これらの太陽電池素子について解析を行うと、まず CdTe 焼結の際蒸気圧の差から CdTe 膜の表面層は Te 過剰の p-CdTe 層となっている。この現象は CdTe への In 添加の有無にかかわらず観察される。また CdTe 膜内部の CdS 境界近傍は CdTe への In 添加の無い場合でも、基体の CdS 膜内に存在する過剰の Cd や Ga が拡散してきて n-CdTe となる。このため CdTe への In 添加の有無にかかわらず CdTe 膜内に p-n 接合が形成されと考えられる。また CdTe 膜表面に Cu_2Te または Sb 化合物層を形成したのち熱処理するのは、アクセプターとしての Cu や Sb を熱拡散させ接合の深さを最適位置に制御する過程と考えられる。これらの推察を確かめるため、X 線マイクロアナライザーにより、素子の接合断面近傍の S、Te 元素分布状態と同一視野内の電子線起電力分布状態を重畳させて観測した。その結果、CdTe のホモ接合の表面に CdS 層を窓材として付けた構造のヘテロ表面形接合と見なして

も差支えないとの結果を得た。ただしこの場合の素子は、研磨の都合上ガラス基板を CdS 単結晶に代えたものである。

これらの解析結果にもとづき、製造法の改善を進めている。

6. 1. 2 焼 結 法 (II)

スクリーン印刷—焼結方式において、浸漬法による Cu_2Te 層の形成工程を省略した、いわゆる $n\cdot\text{CdS}-p\cdot\text{CdTe}$ のヘテロ接合形の素子の試作検討を行った。

CdS 焼結膜上に形成する CdTe 焼結膜の p 形化および p^+ 化をはかるために、隣などのアクセプタ不純物の添加方法の検討および焼結条件の検討を行った結果、受光面積 1 cm^2 の素子で変換効率 8.7% (50 mW/cm^2) のものが得られるようになった。さらにこの方式の素子の大面積化の検討を行った。

6. 1. 3 化学的析出法

前年度試作した連続析出装置を用いて、CdS 析出膜の析出条件の検討を行い、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚の CdS 析出膜を 2 cm 角ガラス基板 172 枚上、または 5 cm 角ガラス基板 80 枚上に同時に均一に再現性よく析出させる条件を確立した。

この析出膜と $p\cdot\text{CdTe}$ 蒸着膜とのヘテロ接合においては、CdTe 膜の蒸着条件の改善を行い、蒸着基板温度の上昇につれて良好な接合が形成されることを確認した。また、このヘテロ接合は、階段形であり、空乏層は CdTe 側に拡がっていることが明らかとなった。さらに変換効率を向上させるためには、飽和電流の減少、CdTe 層の低抵抗化および電極のコンタクト抵抗の改善が必要であり、CdTe 層の膜厚の増大、アクセプタ不純物と CdTe 粉末との同時二源蒸着や、CdTe 層への不純物の熱拡散などを試みた。

その結果、CdTe 層上に、 Cu_2Te 膜を蒸着し、 250°C の温度で熱拡散させることにより、CdTe 層の抵抗を下げることもできるとともに、CdTe 表面層に p^+ 層ができ、コンタクト抵抗を減少させることができた。このよ

うにして作成した CdS-CdTe 薄膜太陽電池で 70 mW/cm^2 太陽光下で、変換効率 8.7% の性能の素子を得た。また同様の効果を得るために、 Cu^+ 水溶液浸漬置換法と熱処理拡散法の併用で Cu をドーブした素子でも効率 8.0% のものを得ている。

なお、素子の大面積化にも取り組み、5 cm 角ガラス基板上に素子面積約 13 cm^2 の太陽電池を試作し、効率 6% のものを得た。

6. 1. 4 気相成長法

CdTe 結晶上に低抵抗 CdS 膜を成長させることによって、太陽光下 (AM1.2 , 68 mW/cm^2) で効率 10% 以上の結晶形素子が得られたことは前年度に報告した。本年度は素子の結晶学的、半導体的な解析及び寿命特性についての測定、検討を行った。X 線ラウエ回折の結果、CdS (0001) 面が CdTe の (111) 面上にエピタキシャルに成長していることが確認された。光起電力 (短絡光電流) のスペクトルレスポンスは、波長 $0.51 \sim 0.86 \mu\text{m}$ の間で観察され、特に $0.58 \sim 0.81 \mu\text{m}$ の範囲ではレスポンスは一様であった。またレーザー光 ($0.63 \mu\text{m}$) を使って絶対量子効率を測定し、87% の値を得た。この高い値は CdS-CdTe 界面での光励起キャリアの再結合損失が少ないことを示している。C-V 特性の測定の結果、 $C^{-3}-V$ は直線関係にあり、リニアークレイデッドジャンクションが形成されていると考えられる。また、表面に保護膜をコートしない素子でも、室温放置テスト及び室温・80% 相対湿度中テストにおいて安定であった。順方向バイアス印加テストでも、劣化が見られなかった。従って、この CdTe-CdS 素子は少なくとも CdS-Cu₂S 又は CdTe-Cu₂Te 接合素子より安定であると考えられる。これらの結果は CdTe 系太陽電池が変換効率、寿命の両面から期待できることを示すものである。

6. 1. 5 蒸着法

蒸着法による p-CdTe-n-CdS 系高効率薄膜太陽電池の形成をめざし、予備実験として、p-CdTe 単結晶上への CdS の蒸着を行い、変換効率 3.0% を得た。さらに、薄膜系に移行するにあたり、基板決定の為に Mo 板、

Au 蒸着を行った Mo 板、ネサガラス、カリガラス、石英ガラス等の薄膜太陽電池基板としての適性、及び素子構造等の検討を行った。その結果、ネサガラス基板上に CdS—CdTe を順次蒸着するバック・ウォール形素子構造が良好という結論を得た。上記のバック・ウォール形素子構造による p·CdTe—n·CdS 薄膜太陽電池の高効率化をめざし、CdS 蒸着時における In、CdTe 蒸着時における P、Au、Sb 等のドーピングによる膜の低抵抗化、及び CdS、CdTe 連続蒸着等、各種方法による効率向上の試みを行ったが、変換効率は 2.2% 程度しか得られなかった。その原因究明のため、気相成長膜、化学析出膜、真空蒸着膜の特性比較及び EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray) による蒸着膜 CdS の組成検討を行い、CdS 蒸着薄膜組成の stoichiometry からの大巾なズレが変換効率の向上を妨げている要因の一つであることが明白となった。従って、このズレ防止即ち stoichiometry を保ち得る様な作製条件把握に努めているが、現在十分な解決はみられていない。

6. 1. 6 ま と め

以上 4 種の方法で試作された素子のうち、蒸着法では高効率のものは得られなかった。気相成長法では CdTe 単結晶太陽電池の有望性を明らかにしたものの、高効率薄膜形素子の試作には成功していない。化学的析出法、焼結法の 2 者では量産性のある過程のみによって、いずれも高効率素子の試作に成功しており、性能的には優劣はみられない。しかし化学的析出法の場合には、CdS 膜が薄く直列抵抗が高くなるため、ガラス基板上に In_2O_3 の補助透明電極が必要であることと、CdTe 膜が CdS と同じ化学的析出法によって形成されるのではなく、全く別の蒸着過程を用いて形成されねばならないこと、の 2 点で焼結法にくらべ價格的に不利と判断される。このように、効率、寿命、價格の観点から総合的に検討を加えた結果、スクリーン印刷方式・焼結法を採用した焼結薄膜形 CdTe 太陽電池がもっとも期待できる素子であるとの結論に達した。

6.2 太陽電池素子構成法の研究

太陽電池の構造は安価で、かつ使用時ならびに不慮の事故に際して、Cd、Te等の溶出・飛散を防止でき、しかも回収や補修が容易な構造にする必要がある。これらの問題点を想定して構成法の検討を行った。

現在、実用的な観点から大面積素子(4 cm×4 cm)の試作を行っているが、大面積化に伴う素子のシリーズ抵抗の増加による性能低下を防止する目的で、素子の太陽電池層を数個の細胞素子に分割し、且つ全受光面積に対する有効光発電層の面積比率を高めるための構造を検討した。

また、太陽電池は屋外暴露状態で使用するため、昼夜ならびに四季の変化に伴う温度サイクルにさらされることになるから、ガラス基板と太陽電池層およびモールド樹脂層間の熱膨脹係数の差によって太陽電池層にストレスが加わるためにひびやはがれ現象が発生し易い。これを防止する目的で同一熱膨脹係数をもった2枚のガラス(このうち1枚は太陽電池層を付けた基板ガラス)の間に太陽電池層およびその保護用樹脂を挟んだサンドイッチ構造の素子を試作した。この構造は樹脂硬化時のストレスによる太陽電池層やパッケージの破損を防止する目的も含まれている。この構造を採用することにより、CdS、CdTe膜からなる太陽電池層はガラス板で覆われることになり、耐湿性、耐候性および機械的強度のすぐれた太陽電池を形成することができる。

公害対策の項で述べるように低融点ガラスは火災時のCdの飛散を防止する効果がある。上記構造のガラスの一方に低融点ガラスを使用することの検討も進めている。

6.3 劣化機構の解明と対策の確立

前年度までは主としてCdS(磁器)-Cu₂S系太陽電池を対象として研究を行ってきた。その結果Cu₂S層を内部まで均一にすることが、この系の安定な太陽電池を得るための一つの要因であること、従来の製法でつくった

CdS—Cu₂S 接合を長時間水中に浸漬し、その後さらに電気化学的処理を繰返すという新しい後処理工程を採用することによって上記の要因を満足させうることを明らかにした。

本年度は前記の後処理工程を採用した CdS—Cu₂S 太陽電池の寿命試験を前年度に引きつづいて行うと共に、新らしくスクリーン印刷方式によってつくった焼結薄膜形 CdTe 太陽電池についてもその安定性を検討した。CdS—Cu₂S 系については、タングステン光照射加速寿命試験 1 ヶ月の平均劣化率は 2 % であった。又 50 mW/cm² の光照射時の最適負荷を出力端に接続し、太陽電池を屋外に暴露しておいた場合の 1 年の平均劣化率は 2 % であり、実用化にかなり期待のもてることが明らかとなった。

一方焼結形 CdTe 太陽電池については、まず CdS—CdTe—Cu₂Te 系の検討を行った。この系の太陽電池の接合部は CdTe 膜内に存在している。したがって Cu₂Te 層の主な役割はアクセプター源であり、二次的に電極としても役立っていると考えられる。Cu₂Te 層の変質が直接には接合の劣化に結びつかないため、劣化対策は比較的容易と考えられる。タングステン光照射加速寿命試験 2 ヶ月後の効率の劣化率は 7 % 程度である。この系の太陽電池の効率は 8 % と高く、劣化も比較的小さいので有望であるが、さらに安定な太陽電池を得る目的で、CdTe 中の拡散係数が Cu より小さいと考えられる Sb およびその化合物を、Cu₂Te の代りにスクリーン印刷方式で形成させた CdS—CdTe—Sb 系についても検討を進めた。この系の太陽電池の効率は現状では 3 % と低い、上記の加速寿命試験では 2 ヶ月で 3 % の劣化率を示すにすぎず、初期の試料としては安定であることが分った。これより、CdTe 系素子についての劣化対策の樹立も可能と考えられる。

6.4 公害対策の確立

Cd は人体に対して有害であると言われている。したがって Cd を含んでいる II—VI 族化合物半導体を太陽電池素材として使用する場合には、製造、

使用時における公害防止対策を確立しておく必要がある。

49年度には製造時における公害防止対策を、又50年度には太陽電池使用中に雨などがかかることによって生じるCd溶出の防止対策を検討し、それぞれ公害を防ぐ見透しを得ることができた。

本年度においては、不測の事故、特に火災が発生した場合の使用時の公害対策について検討を加えた。一般の火災の場合、温度は $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ にまで上昇すると言われている。そこでCdS-CdTe焼結膜をアルミナ基板上につけ、空気中で 900°C まで加熱した場合の重量変化を熱天びんによって測定し、この測定値からどれだけのCd等の化合物が蒸発したかを推定した。さらに低融点ガラスをCdS-CdTe焼結膜上にかぶせ、Cd等の化合物の蒸発をおさえることを試みた。まずCdS-CdTe焼結膜を空気中で加熱した場合、 600°C 位から重量がふえはじめ、 800°C で約30%ふえる。その後重量は減少しはじめ 900°C で2時間保持すると最初の重量にまで戻る。これは 800°C 近辺まではCdSおよびCdTeが空気中の酸素と反応し CdSO_4 、 CdO 、 TeO_2 等の化合物ができて、重量が増加するが、 800°C をこえるとこれらの化合物が分解又は蒸発をはじめ重量が減少するものと考えられる。CdS-CdTe焼結膜上の低融点ガラスをかぶせた場合は、約 800°C から重量が増加しはじめ 900°C で約30%増加するが、その後 900°C で2時間保持しても殆んど重量は変化せず、分解蒸発等がおさえられていることが分った。これは低融点ガラス中に CdSO_4 、 CdO 、 TeO_2 等がとけこんで蒸発がおさえられたものと考えられる。以上の結果から、焼結型CdTe太陽電池上に低融点ガラスをかぶせることにより火災の際の公害発生を少なくできることが明らかとなった。初年度以降検討してきた製造時の公害防止策に加え、使用時および事故（特に火災）発生時の対策を総合的に考慮しつつ素子構成法の研究を進める必要がある。

Ⅱ 研 究 内 容

1. II-IV族化合物半導体および接合の製造法の研究

1.1 概 要

前年度までの研究で、効率、寿命などの観点から CdTe 系について、主として焼結法、化学的析出法、気相成長法、蒸着法の 4 種の製法により半導体および接合の試作を行い、交換効率、寿命、価格の 3 点から製造法についての評価を行った。

まず蒸着法では、効率のよい薄膜太陽電池の製造には成功せず、その低効率の原因の解明にとどまった。気相成長法では、CdTe 単結晶—CdS 気相成長膜系太陽電池を試作し、この系の素子の高効率・高信頼性を確かめることができ、CdTe 太陽電池の研究を進める上での強い支持を与えたが、高性能薄膜素子の作成には至らなかった。

化学的析出法においては、量産性のある過程により大面積の高性能素子の作成に成功した。しかしこの方法による素子では透明電極がどうしても必要になると、CdS、CdTe 両膜の形成法が異なる点で、次の焼結法にくらべてコスト的に不利と考えられる。一方スクリーン印刷・焼結法を用いる焼結薄膜形 CdTe 太陽電池は、かなりの効率と信頼性を示す上、スクリーン印刷、ペルト炉による熱処理、という同一量産方式で CdS、CdTe 両膜の製造が可能であり、また現在の CdS 膜の製造技術からみても補助透明電極は不要である見通しである。効率、寿命のほか、このような価格の観点も加え焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の研究開発を進めるのことも望ましいとの結論を得た。

1.2 焼 結 法 (I)

1.2.1 Cd S 焼結膜の焼成

(1) は じ め に

光起電力素子において、基体となる半導体の表面に、禁止帯幅がより広いとともに光透過性の良い異種半導体層を形成することにより、いわゆる「窓効果」により変換効率が向上することが知られている。

昨年度より検討をはじめたスクリーン印刷方式による Cd Te 焼結薄膜型太陽電池素子¹⁾においては、窓材として Cd S 焼結膜を使用して来たが、従来の Cd S 焼結膜は面抵抗が十分低くなかったため、透明電極として酸化インジウム膜をつけたガラス基板を使用せざるを得なかった。しかしながら、このようなガラス基板は通常のガラス基板にくらべて光透過性が劣るばかりでなく、非常に高価なために、低コストの太陽電池の開発という目的を達成するための大きな障害になっていた。したがって、もし光透過性が良好でしかも面抵抗が酸化インジウム膜付ガラス基板と同程度の Cd S 焼結膜の製造法が開発されれば、透明電極を兼ねた窓材となりうるわけであり、太陽電池の性能およびコストの大幅引下げが可能になる筈である。

このような理由で上記の目的に適用しうるすぐれた特性をもつ Cd S 焼結膜を目指して検討をすすめることにした。なお Cd S 原料としては、市販の Cd S 高純度微粉末（生粉）を仮焼せず直接使用し、また Cd S ペーストの塗布もコスト的に有利なスクリーン印刷を用いることにした。

(2) Cd S 焼結膜の必要条件

- a. 面抵抗が小さいこと：透明電極を兼ねるので特に素子が大型化するにつれ十分低抵抗でないと変換効率に悪影響を及ぼす。
- b. 光透過性の良いこと：入射光線の利用率を低下させないためには Cd Te 太陽電池が感度を持つ 500 ~ 850 nm の波長範囲での吸収が少ないことが必要である。
- c. 膜の均一性が良いこと：巨視的、微視的に均一性が良く、緻密で

ピンホールなどの欠陥の少ないこと。

- d. 膜の安定性が良いこと：CdTe層の作成などの後工程中に導電性や透過率の低下などがないこと、経時的な変化の少ないこと、基板との密着性が良く、剝離などが生じないこと。
- e. 製造コストが安いこと：材料費が安く、工数が少なく、再現性の良い製造方法があること。

上記の条件の中には面抵抗と透過率のように相反する傾向を持つものがあり、両者を共存させる難しさがある。

(3) CdS焼結膜の特性試験法

- a. 面抵抗：CdS焼結膜とオーミックな接触をするIn-Gaの合金（液状）を図1.1に示すように、3mmの間隔を置いて3mmの長さに塗布し、その間の抵抗をテスターで測定する。

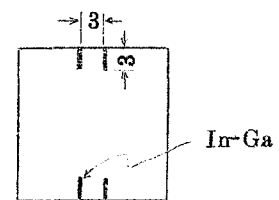


図 1.1 面抵抗測定法

相対する2辺での測定値を平均してその焼結膜の面抵抗とする。

- b. 膜厚：ガラス基板の重量を $W_0(g)$ 、CdS膜形成後のガラス基板の重量を $W_1(g)$ とすると膜厚 $t(\mu m)$ は次式で算出される。

$$t = \frac{W_1 - W_0}{4.82 \times S} \times 10^4 \quad \begin{array}{l} S : \text{基板面積 (cm}^2\text{)} \\ 4.82 : \text{CdS 密度 (g/cm}^3\text{)} \end{array}$$

- c. 透過率：図1.2に示すように、タングステンランプを光源とし、照度 $50 mW/cm^2$ の位置に受光素子としてCdS—Cu₂S系太陽電池「サンセラム」⁴⁾を置き、短絡電流 I_0 を測定する。

次に透過率を測定すべき基板のCdS焼結膜側を水で濡し、気泡の入らぬように太陽電池の上に重ね、密着した状態での短絡電流 I_1 を測し、次式により透過率 $T(\%)$ を算出する。

$$T = \frac{I_1}{I_0} \times 100$$

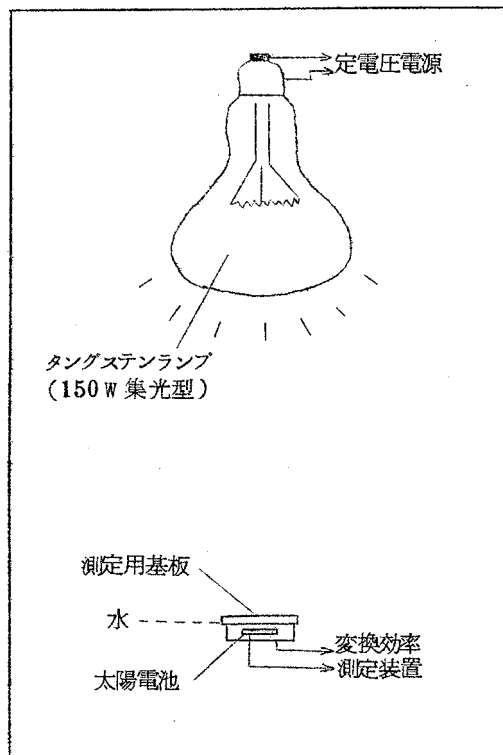


図 1.2 透過率測定法

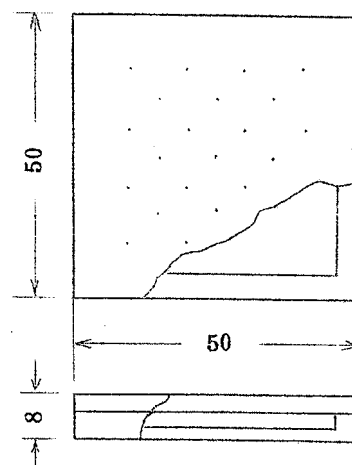


図 1.3 焼成用容器

(4) 実験用主要材料および器具

a. CdS 粉末

表 1 CdS 原料粉末

品 番	製 造 元	Cd (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	粒径 (μm)
#20151	堺 化 学	77.6	0.05	0.09
#S-53	〃	75.5	3.5	0.23
(#S-55)	(〃)	(75.3)	(3.4)	(0.08)

b. 融 剤 $\text{CdCl}_2 \cdot \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$ (半井化学特級)

c. ガラス基板 硼硅酸ガラス $20 \times 20 \times 0.8 \text{ mm}$
(ダウ・コーニング社製 #7059)

d. 焼成用容器 アルミナ磁器製 (図 1.3)

e. 石英ポート：焼成容器搭載用

f. 焼成用電気炉

加熱長 600 mm 3回路分割式 PID制御

炉心管 不透明石英 外径 $90 \times 1,500$ mm

雰囲気ガス調製機構付

ポート移動機構付

(5) 実験および結果

a. 共通の実験条件

i. CdSペーストの試作

高純度 CdS 微粉末（生粉）7.2 g、 $\text{CdCl}_2 \cdot \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$ 0.9 g、プロピレングリコール 4 g を乳鉢により十分混練してペースト状にする。

ロ. CdSペーストの塗布・乾燥

325 メッシュステンレススクリーンを用い、硼硅酸ガラス基板上全面にスクリーン印刷した基板を、約 50°C の温湯を用いてレベルリングしたのち、 120°C で2時間乾燥する。

ハ. 焼成

図 1.3 の焼成容器に試料基板 1～4 枚入れ、炉心管左端に石英ポートとともにセットし、真空中に排気したのち N_2 ガスを導入し、さらに 2 l/min の流量で1時間 N_2 を流してから、ポートを移動し、最高温度で20分間焼成したのち再びポートを移動し冷却する。

ニ. 第2次塗布・焼成

膜厚を厚くし、面抵抗を下げるため、必要により上記焼成基板の上に再度 CdS ペーストを塗布し、乾燥、焼成を行う。

b. 分散剤（結着剤）の検討

従来 CdS ペースト用分散剤（結着剤）としてはプロピレングリコールが使われて来たが、吸湿性が大きいためペーストの粘度などの状態が変りやすいという問題があった。このため、より安定性がよ

く、印刷性の良いペースト用に適した分散剤がないか検討することにした。分散剤選択に際しては、吸湿性、粘度、使い易さを考慮した。

イ. 測定条件と測定結果

吸湿率：試料約 1 g を 30 ㍻ ガラス秤量瓶に入れ、R.H 80 % の調湿槽に入れて、20℃にて放置後重量増加から算出。

粘 度：振動粘度計により 20℃で測定（**印のみ、他は便覧³⁾による）

表 1.2 各種分散剤の性質

分 散 剤	沸点 (℃)	吸湿率* (%)	粘度 (CP)	備 考
プロピレングリコール	188.2	19.9	56	
トリエチレングリコール	278.3	21.1	48	
シクロヘキサノール	161.1	4.7	50	
2メチルシクロヘキサノール	174	1.2	23**	
ベンジルアルコール	205.3	5.5	5.6	
ブチルカルビトール	230.4	4.1	6.5	
ブチルカルビトール アセテート	246.8	2.0	3.6	
エチルセルローズ		1.9	140**	ブチルカルビトールアセテート 4%溶液
ポリビニルアルコール		-5.2	33**	10%水溶液
ポリエチレングリコール		14.3	110**	分子量約420 (#400)

*20H 放置後の重量増加率

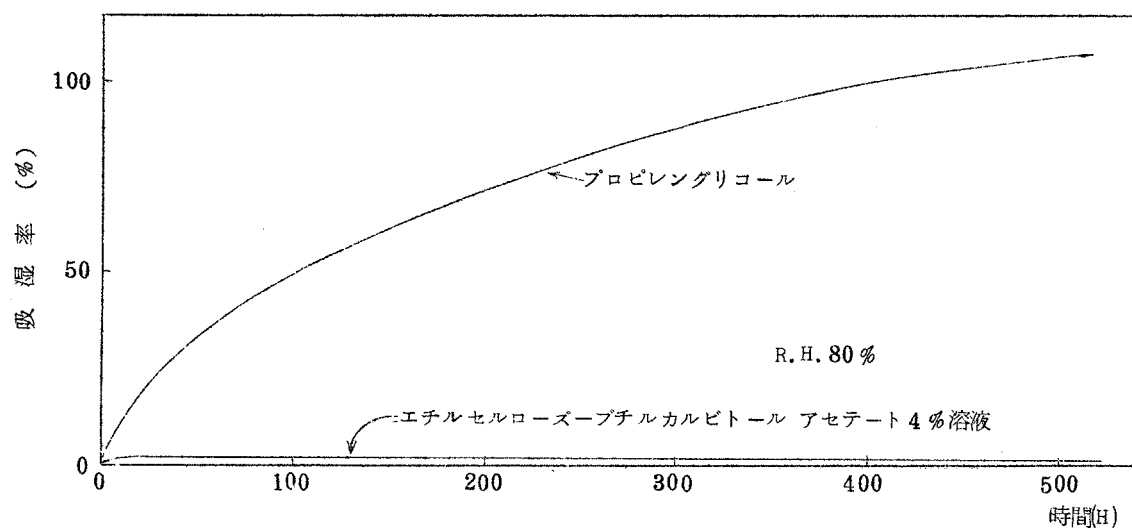


図 1.4 放置時間と吸湿率

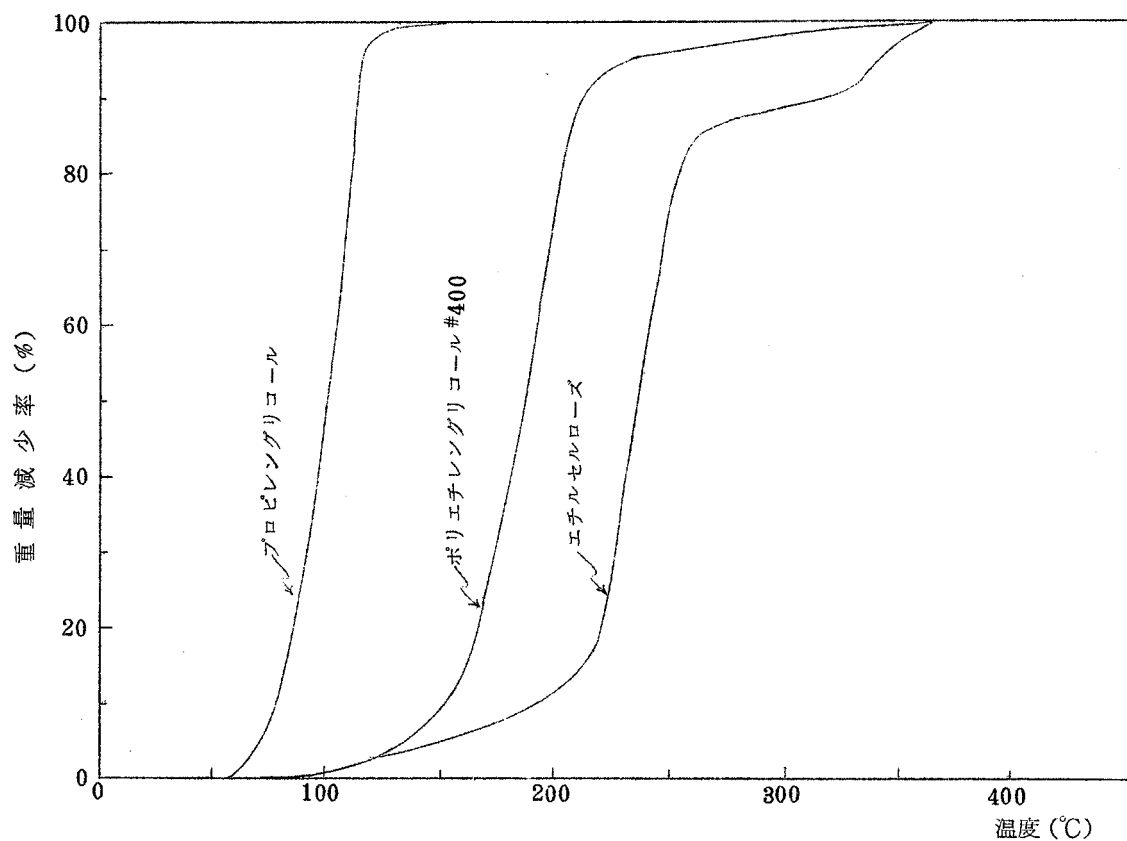


図 1.5 分散剤、結着剤の揮発・熱分解

(島津製作所製 Thermano Balance による)

試料量 200 mg、昇温速度 180°C/H、空気送入 200 ml/min

ロ. ま と め

各種分散剤の吸湿性、粘度、揮発・熱分解特性および各種分散剤によるCdSペーストの性質の測定結果を表1.2、表1.3、図1.4、図1.5に示す。

代表的な例としてプロピレングリコールおよびエチルセルローズ（ブチルカルビトールアセテート4%溶液）について、長・短を比較すると表1.4に示すようになり、いずれも十分なものではない。したがって、当面は取扱いやすいプロピレングリコールを使用し、他の検討が終了した時点で印刷性と安定性のすぐれたエチルセルローズ系をとり上げることにする。

表 1.3 各種分散剤によるCdSペースト

分 散 剤	吸 湿 率* (%)	印 刷 性	備 考
プロピレングリコール	3.5	○	揺変性有
シクロヘキサノール	0.5	○	
ペンジアルコール	0.9	△	
エチルセルローズ（ブチルカルビトールアセテート4%溶液）	0.4	◎	曳糸性有
ポリビニルアルコール（10%水溶液）	-1.4	◎	〃

*20日後

表 1.4 代表的分散剤の比較

	プロピレングリコール	エチルセルローズ-ブチルカルビトールアセテート
長所	比較的低温の加熱で揮発する。 水に溶け、毒性もなく取扱いやすい。	吸湿性小さく、状態変化が少ない。 曳糸性を持ち、印刷性が非常に良い。
短所	吸湿性が大きく、ペーストの状態が使用中に 変りやすい。	酸素の存在下で400℃程度に加熱し、有機質 を完全に分解する必要がある。

c. 焼成容器の状態の影響

図1.3に示す焼成容器の効果を確認するために、蓋をした場合とはずした状態で焼成した場合に焼結膜の特性がどのように変化するか調べた。CdS原料生粉は#20151と#S-53、CdSペースト塗布

焼成回数は1回と2回、焼成温度は650℃一定とし、その他は(a)項条件によった。

表 1.5 焼成容器の状態と焼結膜の特性

塗布焼成	CdS 生粉	焼成容器	面抵抗($K\Omega/\square$)	透過率(%)	膜厚(μm)
1 回	#20151	蓋 付	700	78.5	11.5
		開 放	2.7	63.0	8.8
	#S-53	蓋 付	700	80.9	9.1
		開 放	1.2	68.6	8.6
2 回	#20151	蓋 付	7.0	58.1	22.8
		開 放	1.6	50.1	18.6
	#S-53	蓋 付	40	65.1	18.5
		開 放	0.2	55.4	18.8

表 1.5 より蓋付焼結容器による焼成では、CdS 生粉の種類にかかわらず焼結膜の面抵抗、透過率とも高くなるのに対し、開放状態での焼成では面抵抗、透過率とも著しく低くなる傾向が見られる。

この原因は、融剤として添加されている $CdCl_2$ の挙動に関係すると考えられる。即ち、蓋付焼成容器では $CdCl_2$ の揮発が少ないため、融剤として有効に利用し、CdS 結晶が成長しやすく、焼結膜の透過率は高くなるが、 $CdCl_2$ が CdS 結晶粒界などに残留するため面抵抗が高くなりやすい。

これに対し、開放状態での焼成では、 $CdCl_2$ の揮発が早いため、CdS 結晶の成長が十分でなく透過率が低い、 $CdCl_2$ の残留が少ないため面抵抗は低くなりやすいと考えられる。

CdS 焼結膜の透過率を高めることは重要であり、面抵抗を引下げる方法は他にもあると思われるので焼成容器は蓋付の状態を使用する。

d. 焼成温度の影響

焼成温度を 590～700℃ の範囲でかえその影響を調べた。CdS 生粉は #20151 と #S-53、塗布焼成回数は 1 回と 2 回とし、他は

(a) 項の条件によった。

表 1. 6 焼成温度と焼結膜の特性

塗布焼成	CdS 生粉	焼成温度 (°C)	面抵抗 (k Ω /口)	透過率 (%)	膜厚 (μ m)
1 回	#20151	590	3000	70.2	10.0
		650	700	78.5	12.5
		700	0.2	78.0	10.5
	#S-53	590	2000	76.7	9.0
		650	700	80.9	9.1
		700	0.3	81.4	9.8
2 回	#20151	650	7	58.1	22.8
		700	0.02	66.6	20.3
	#S-53	650	40	65.1	18.5
		700	0.05	70.9	19.3

表 1. 6 より、焼成温度が高くなると、面抵抗は著しく小となり、透過率は高くなる。塗布焼成回数 2 回のもものは透過率はやや低くなるが、面抵抗は 20~50 Ω /口にまで低下し、塗布焼成回数 1 回のものにくらべ、膜厚の相違以上に面抵抗が低下することがわかった。

CdS 生粉については、硫酸根含有率の少ない #20151 生粉では、面抵抗がやや小さく、硫酸根含有率の多い #S-53 生粉では透過率がやや高くなる傾向が認められる。焼成温度による焼結膜の特性の変化の原因はやはり CdCl₂ の効果と考えられる。即ち高温焼成は CdCl₂ の融剤作用を高め、CdS の焼結を促進し透過率を向上すると同時に、CdCl₂ の残留量を少なくし、面抵抗を低下させるとして説明される。

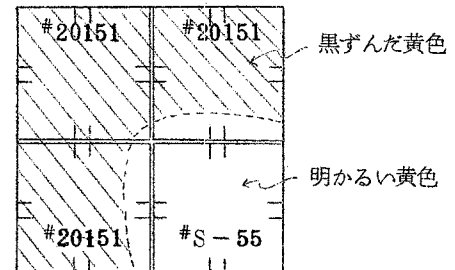
e. 異種生粉と相互作用

前項までの実験において、硫酸根含有率の異なる CdS 生粉によるペーストを塗布した基板を同一の焼成容器に入れて同時焼成すると、隣接部分と他の部分の特性が異なることが観察された。これは異種生粉間において相互作用が起っていると考えられるので確認した。

図 1.3 の焼成容器に #20151 生粉 (硫酸根 0.05% 含有) によるペーストを塗布した基板 3 枚と、#S-55 生粉 (硫酸根 3.4% 含有) によるペーストを塗布した基板 1 枚を入れ、N₂ 中 590℃ 25 分焼成した。

図 1.6 に焼成後の状態を示す。

#20151 生粉による CdS 焼結膜は黒ずんだ黄色であるのに対し、#S-55 生粉によるものは本来明かるい黄色というように色調が相違する。



(a)

しかし両方の基板を同一焼成容器に入れて焼成した場合は、図 1.6 (a) に示すように #S-55 に隣接する部分は #20151 の色調が明かるい黄色に変化していることが観察された。さらに面抵抗を測定したところ、図 1.6 (b) に示すように、上記隣接部分においては、他部分

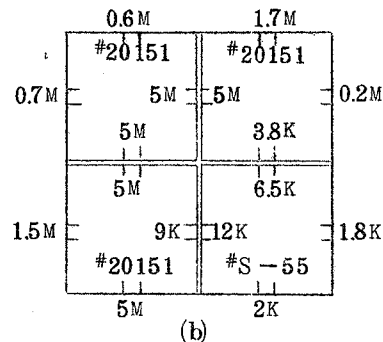
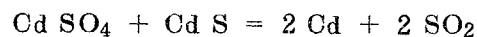


図 1.6 異種生粉相互作用の状態

と著しく異なっていることがわかった。この現象は焼成温度が低い場合に特に顕著に見られた。この原因としては #S-55 生粉中に含まれる硫酸根が関係した下記のような化学反応により生成した SO₂ や Cd の作用が考えられる。²⁾



熱天秤により硫酸根を含有する CdS 生粉の N₂ 雰囲気中の加熱減量を測定した結果、図 1.7 に示すように 550℃ 附近から上記反応によると思われる重量減少が認められた。

f. CdS 混合生粉の効果

硫酸根含有率を異にする 2 種の CdS 生粉を混合したペーストを作り、混合比率と焼結膜の特性との関係を調べた。

Cd S 生粉は
#20151と#S-
53、塗布焼成は
1回、焼成温度
は700℃とした。

表 1.7 に結果
を示すように、
焼結の色調は、
生粉中の硫酸根
含有率が0.4%
では黒ずんだ黄
色であるが、1.8
%では、明かる
い黄色となる。

面抵抗および透
過率は硫酸根含

有率が増すにつれ、わずかではあるが高まる傾向を示している。

硫酸根含有率の異なる生粉を混合する方法によっては、焼結膜の
特性を大幅に改良することは難しいと思われる。

表 1.7 原料生粉混合率と焼結膜の特性

#20151:#S-53	硫酸根 (%)	色 調	面抵抗 ($\Omega/\square$)	透過率 (%)	膜厚 (μm)
100: 0	0.05	黒ずんだ黄色	195	78.0	10.5
95: 5	0.4	"	200	77.4	11.3
75: 25	1.8	明かるい黄色	360	81.6	9.9
0: 100	3.5	"	340	81.4	9.8

g. 埋込焼成法の検討

異種生粉間の相互作用を積極的に利用するために、Cd S ペースト

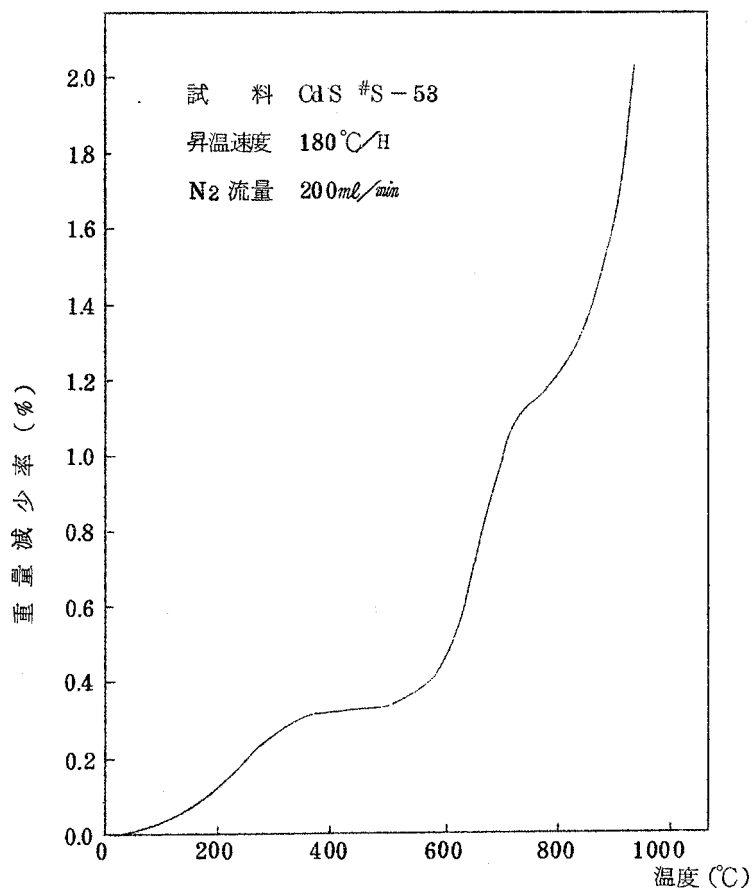


図 1.7 硫酸根含有 Cd S 生粉の加熱減量

を塗布した基板をCdS生粉中に埋込んだ状態で焼成し、効果を調べた。

ペースト用生粉は#20151および#S-53、埋込用生粉は硫酸根を多く含む#S-53を使用し、比較のために#20151についても試験した。塗布焼成は2回とし、第2次焼成の時のみ埋込焼成を行うこととした。埋込に使用したCdS生粉の量は1回当たり約1gである。なお埋込用生粉に含まれる硫酸根の作用をしらべる目的の実験も行った。

表 1.8 埋込焼成条件と焼結膜の特性

埋込用生粉	硫酸根 (%)	ペースト用生粉	焼成温度 (°C)		面抵抗 ($\Omega/\square$)	透過率 (%)	膜厚 (μm)
			一次焼成	二次焼成			
なし	—	#20151	700	700	70	70	17.8
	—	#S-53	"	"	83	66	18.6
#S-53	3.5	#20151	620	620	106	66	22.5
			700	"	270	70	21.5
			620	700	13	69	21.0
			700	"	10	70	23.6
			"	750	30	68	21.2
		#S-53	620	620	150	68	21.4
			700	"	270	70	24.8
			620	700	20	71	20.8
			700	"	20	70	23.8
			"	750	40	72	21.3
#S-53 (水洗)	?	#20151	"	700	63	68	19.9
		#S-53	"	"	42	72	17.4
#S-53 (硫酸根追加)	10	#S-53	"	"	64	54	20.7
#20151	0.05	#20151	"	"	4100	47	22.5
		#S-53	"	"	2600	44	18.2
#20151 (硫酸根追加)	3.5	#20151	"	"	88	67	19.9
		#S-53	"	"	44	65	19.3
なし (CdSO ₄ 単独)	46.0	#S-53	"	"	80	67	20.4

表 1.8 に示した実験結果の内容をまとめると次のようになる。

- イ. Cd S ペーストを塗布した基板を、硫酸根含有率の大きい生粉 (#S-53) に埋込み、700℃ 程度の高温で焼成すると、面抵抗10 Ω /口台の低抵抗の焼結膜が得られる。
 - ロ. 上記の場合面抵抗が小さくなるだけでなく、色調もペースト用生粉の種類にかかわらずいずれも明かるい黄色を呈し、透過率が比較的良い。
 - ハ. 硫酸根含有率の大きい生粉を水洗し、含まれる硫酸根の量を減したものに埋込み、焼成する場合は、面抵抗の低下が少なくなる。
 - ニ. 硫酸根の多い生粉にさらに Cd SO₄ を添加し、硫酸根含有率を高めたものを埋込焼成に使用すると、焼結膜は黄色のチョーク状を呈するようになり、面抵抗、透過率とも悪化するところから、適当な硫酸根含有率が存在する。
 - ホ. 埋込用生粉に硫酸根含有率の小さいもの (#20151) を使用すると、面抵抗が著しく高くなると同時に、黒ずんだ色調となり透過率は低下する。
 - ヘ. 硫酸根含有率の小さい生粉に Cd SO₄ を添加したものを使用すると、上記のような面抵抗が上昇し色調が変化するという現象は起らなくなる。
 - ト. 埋込用生粉を使用せず、Cd SO₄ を単独で焼成容器中に置いても、特別の効果は起らない。
 - チ. ペースト用生粉としてはいずれを用いても大差はないが、#20151生粉は面抵抗に #S-53 生粉は透過率に関してやや有利と思われる。
 - リ. 焼成温度は1次焼成は620°、700℃ のいずれでも良いが、2次焼成温度は700℃ が適当であり、それ以上でもそれ以下でも良くない。
- 上記の結果を総合的にみると、埋込焼成効果が得られる原因は(e)項にも記載したような、Cd S と適量の硫酸根とが共存した状態にお

いて、高温焼成する際、両者の化学反応により生成する Cd 蒸気および SO_2 にあると考えられる。即ち、上記反応により発生する Cd 蒸気が焼成容器内にたちこめ、Cd S 焼結膜内部に拡散してゆく結果、Cd S が Cd_{1+x}S のように化学量論的組成からずれを生ずるようになり、これが焼結膜の面抵抗を大幅に引下げる原因と考えられる。

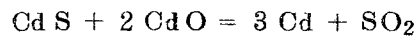
(付記) 高抵抗の Cd S 焼結基板を硫酸根含有率の高い Cd S 生粉中に埋込焼成することにより、面抵抗を引き下げることができる。

Cd S ペーストを塗布した基板の周囲に Cd S 生粉を堆積した状態で焼成しても、埋込焼成と同様の効果が得られる。

b. Cd S、Cd O 混合物共存焼成効果

1. Cd S、Cd O の化学反応

前項において、Cd S と CdSO_4 との高温における化学反応により、Cd 蒸気などを発生することがわかったが、これと類似のものとして、Cd S と Cd O との間で起る下記の反応があり、より低温からより強力に作用する可能性がある。²⁾



このため、上記混合物の熱天秤による重量変化の状態を、まず最初にしらべてみた。また比較のために各成分単独についても測定した。

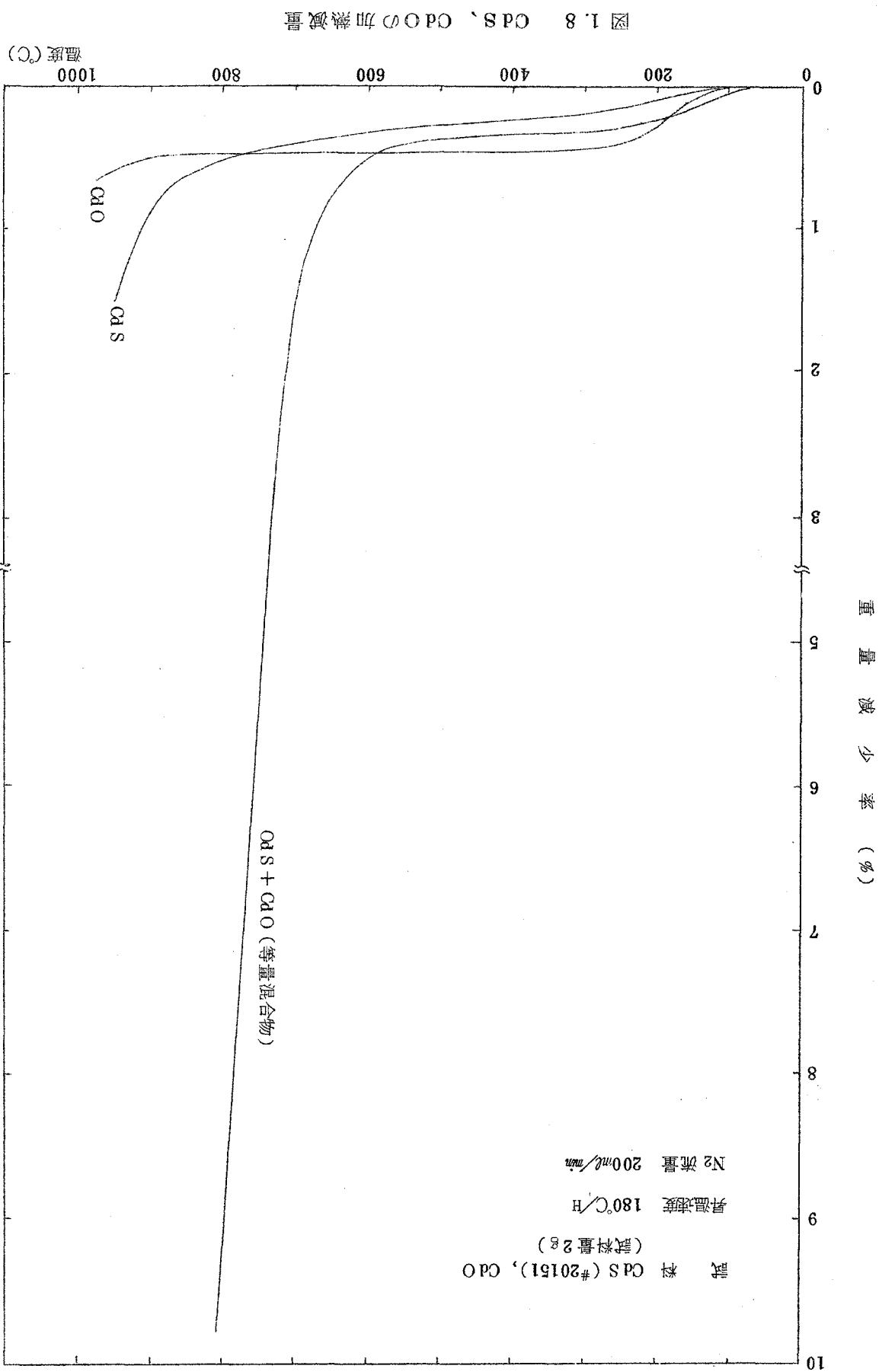


図 1.8 に島津製作所製サーモバランスによ昇温過程と CdS、CdO および両者の等量混合物の重量変化の状態を示した。CdS、CdO の各単独成分が、900℃ 附近まで大きな重量変化を示さないのに対し、両者の等量混合物は 600℃ 附近から重量減少がはじまり、700℃ 附近からはかなり急速な重量減少が見られる。このことは前記のような CdS と CdO との間の固相反応の進行を示しているものと考えられる。

ロ. CdS、CdO 混合物共存条件における CdS 基板の焼成

CdS ペーストを塗布した

基板を図 1.9 に示すように焼成容器中に 2 枚、対角線上に置き、空いている部分に CdS と CdO の混合粉末を置き、蓋をして焼成を行う。

焼成温度は図 1.8 の熱天秤による解折結果により 700℃ とした。

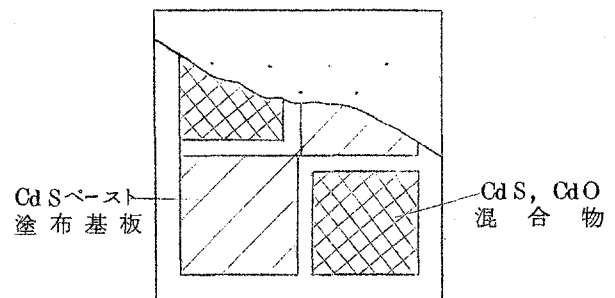


図 1.9 焼成容器の状態

表 1.9 に CdS、CdO の混合比率や、混合物の使用量をかえた条件と CdS 焼結膜の特性とをまとめて示した。なお塗布焼成回数 2 回のものは、2 回目の焼成の時にのみ CdS、CdO 混合粉末を添加するのを原則とした。また、ペースト用 CdS は #20151、CdO との混合用 CdS は #S-53 を使用した。

表 1.9 CdS、CdO混合物共存によるCdS焼結膜の特性

塗布焼成	CdS : CdO	混合物使用量 (g)	面抵抗 ($\Omega/\square$)	透過率 (%)	膜厚 (μm)
1 回	4 : 1	1.0	21.5	83.9	9.2
		0.5	16.5	80.7	9.3
		0.7	12.0	80.2	7.4
	2 : 1	1.0	16.0	81.2	6.8
		0.4	13.5	83.5	8.5
		0.4	9.0	76.4	10.7
	1 : 1	0.4	14.6*	79.5*	9.2*
		0.7	14.0	81.8	10.9
	1 : 2	0.3	21.0	82.1	8.7
		1.5	17.0	81.0	9.8
2 回	4 : 1	1.0	4.5	66.6	20.7
		0.6	4.0	68.1	20.4
	2 : 1	1.5	5.0	66.8	19.7
		1.5	9.5	57.8	18.8
	0 : 1	0.3	20.0	63.2	19.3
2 回**	3 : 1	1.2	14.0	85.4	10.1
	2 : 1	1.5	10.5	86.6	10.8
	0 : 1	0.4	12.5	84.2	11.6

* 10 個の試料の平均値を示す。

** 第 2 次塗布はスクリーン印刷後、直ちにスキージでこすり、焼結膜表面の凹凸を埋めるに必要とする以外の CdS ペーストを去除する方法によった。

図 1.9 に示した状態での焼成において、CdS、CdO 混合物の繰返し使用による影響をしらべるため、焼成の都度 CdS ペースト塗布基板のみを取換え、CdS、CdO 混合物はそのままの状態にして焼成し、CdS、CdO 混合物の繰返し使用回数とその重量変化および CdS 焼結膜の特性をしらべた。実験条件は、CdS 基板の塗布、焼成回数 1 回、CdS、CdO 混合物の混合比は 2 : 1、添加量は 1 g とし、最高温度 700℃ 20 分焼成した。

結果は表 1.10 に示した。

表 1.10 CdS、CdO混合物繰返し使用による影響

CdS 基板塗布焼成	CdS、CdO 混合物		面 抵 抗	透 過 率	膜 厚
	使用回数	重量減少			
1 回	1 (回)	0.89 (%)	25 ($\Omega/\square$)	80.6 (%)	6.3 (μm)
	2	0.58	20	81.2	6.8
	3	0.53	28	77.7	7.3
	4	0.60	18	79.5	7.1
	5	0.51	17	80.2	7.5

表 1.9 ~ 表 1.10 に示した実験結果および関連した追加実験結果をまとめると次のようになる。

- i. CdS ペーストを塗布した基板を CdS と CdO の混合物を共存させた状態で焼成すると、1 回塗りで面抵抗 $10\Omega/\square$ 台、透過率 80%、2 回塗りで面抵抗 $4\Omega/\square$ 、透過率 68% 程度の特徴が得られる。また第 2 次塗布を薄くする方法により、面抵抗 $10\Omega/\square$ 、透過率 85% という特性の得られる見込みがある。
- ii. CdS、CdO の混合比率は 4 : 1 ~ 1 : 2 の実験範囲では影響は少ない。
- iii. CdS、CdO の混合物の添加量は 0.3 ~ 1.5 g の範囲では影響は少ない。
- iv. CdO 単独で添加しても面抵抗が下がるが CdS、CdO 混合物には及ばない。
- v. CdO と混合する CdS は硫酸根の多いものでも少ないものでも使用できる。ペースト用 CdS としては面抵抗に関しては #20151 が有利である。
- vi. CdS、CdO 混合物を繰返し使用しても焼結膜の特性への影響は少ない。
- vii. 通常の条件での焼成では CdS、CdO 混合物の減量は非常に少ない。

viii. 石英ボートを焼成容器として使用し、多数の CdS 塗布基板を同時に焼成することが出来る。

へ. ま と め

上記の結果を総合すると、CdS、CdO の混合物を共存させる焼成方法は、硫酸根の多い CdS 生粉に埋込焼成する方法にくらべ、面抵抗の低い焼結膜が得やすく、また CdS、CdO 混合物は繰返し使用することができること。石英ボートにより多数の試料を同時に焼成できることなど、実用性の高い焼成方法と云うことができる。

i. 酸素含有雰囲気中焼成効果

CdS 焼結膜の量産の際には、ベルト炉を使用することが多いが、そのような場合には、雰囲気ガス中に酸素が混入しやすく、また焼成容器内部まで完全に窒素置換することは難しく、少なくとも焼成の初期段階は微量の酸素を含有した雰囲気になると考えられる。したがって、このような雰囲気中で焼成した場合の効果を確認することにした。

1. 全焼成過程を酸素含有雰囲気とした場合

実験条件はペースト用 CdS は #20151、塗布焼成回数 1 回、焼成温度 700℃、焼成雰囲気は酸素 0 ~ 5 % 含有する窒素静止雰囲気とした。

実験結果は図 1.10 に示すように、酸素含有雰囲気中の焼成により面抵抗は大幅に増加するが、透過率が向上することがわかる。また焼結膜はつやが出て来るように思われ、ピンホールができてくる。

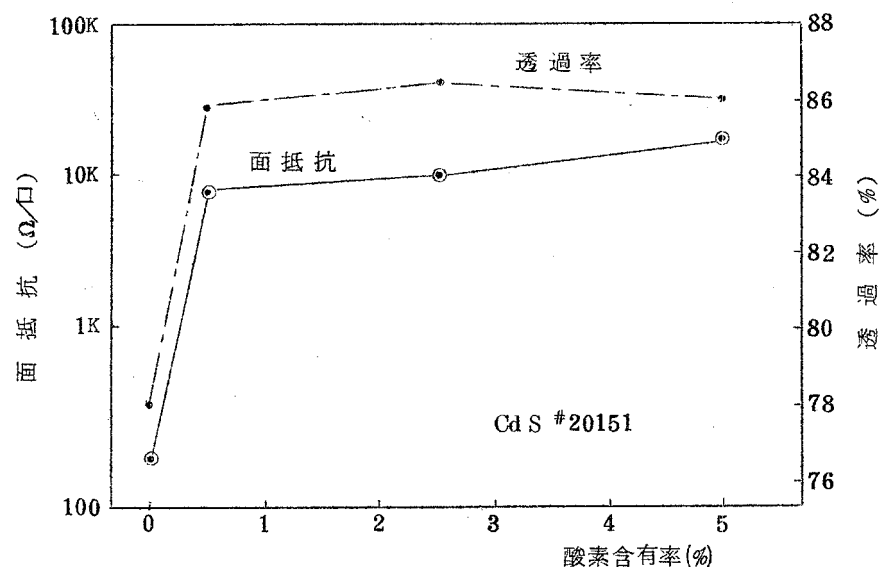


図 1.10 酸素含有雰囲気焼成と焼結膜の特性－1

酸素含有雰囲気焼成により上記のような結果があらわれる原因としては、面抵抗はアクセプターとして作用する酸素の吸着により増加すると考えられ、また透過率は CdS 塗膜表面において CdS と酸素との反応により生成する CdSO_4 が融剤として添加されている CaCl_2 との相互作用により、効果的な融剤作用をするために改良されると考えられる。

ロ. 焼成の初期段階のみ酸素含有雰囲気とした場合

前項の実験において、酸素含有雰囲気焼成が透過率の改良に有効なことがわかったので、これを生かすとともに面抵抗を引き下げるために、焼成の後半は酸素を含有しない雰囲気中に置換し、同時に CdS、CdO 混合物を共存させる実験を行った。混合粉末は $\text{CdS} : \text{CdO} = 2 : 1$ のもの 0.7 g 使用。焼成雰囲気は最初酸素を 2.5 ~ 20% 含有する窒素とし、最高温度 700℃ に到達した後 5 分後に酸素を含まない窒素雰囲気に置換し、さらに 15 分間 700℃ に保持したのち冷却するという焼成方法にしたがった。

図 1.11 に塗布焼成 1 回の焼結膜の初期焼成雰囲気中の酸素含有率と特性の関係を、また表 1.11 に塗布焼成の多いものを含めた CdS 焼結膜の特性例を示した。

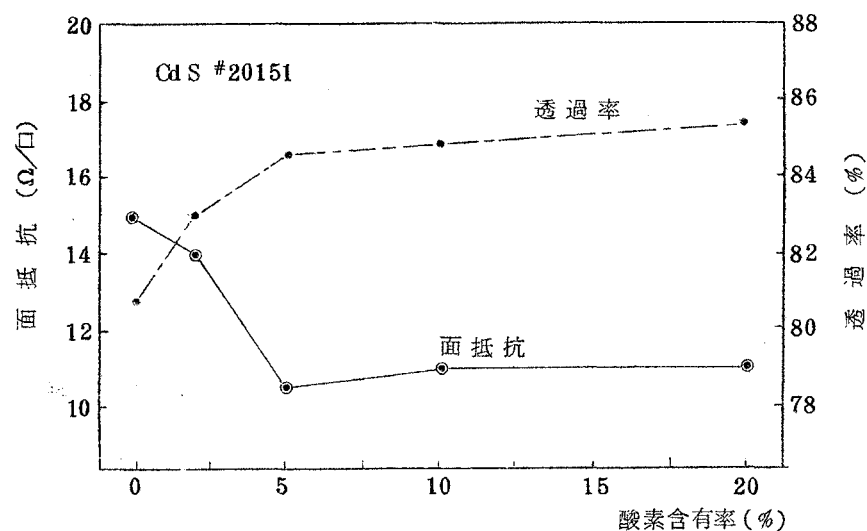


図 1.11 酸素含有雰囲気焼成と焼結膜の特性－2

表 1.11 酸素含有雰囲気焼成による焼結膜特性例

塗布焼成	ペースト用 CdS	O ₂ 含有率(初期) (%)	面抵抗 (Ω/□)	透過率 (%)	膜厚 (μm)
1 回	#20151	20	11.0	85.5	11.3
	#S-53	"	12.0	84.5	11.4
2 回	#20151	"	5.5	81.3	20.9
	#S-53	"	8.2	81.5	17.0
3 回	(#20151 #S-53)	"	3.0	69.4	36.2

上記のように新しい焼成法により、すぐれた特性の焼結膜が得られる。表 1.11 の特性を表 1.9 (酸素含有しない雰囲気焼成した場合) の特性と比較すると、前者の透過率がかなりすぐれていることがわかる。

酸素含有雰囲気焼成において、酸素が最後まで残留するような条件のときは、図 1.10 のように面抵抗が著しく増加するのに対し、焼成の後半部分を酸素を含まない雰囲気置換すると、面抵抗の低いものが得られるのは、高温においては、一旦吸着した酸素の脱着が起るとともに共存する CdS、CdO 混合物の反応により供給

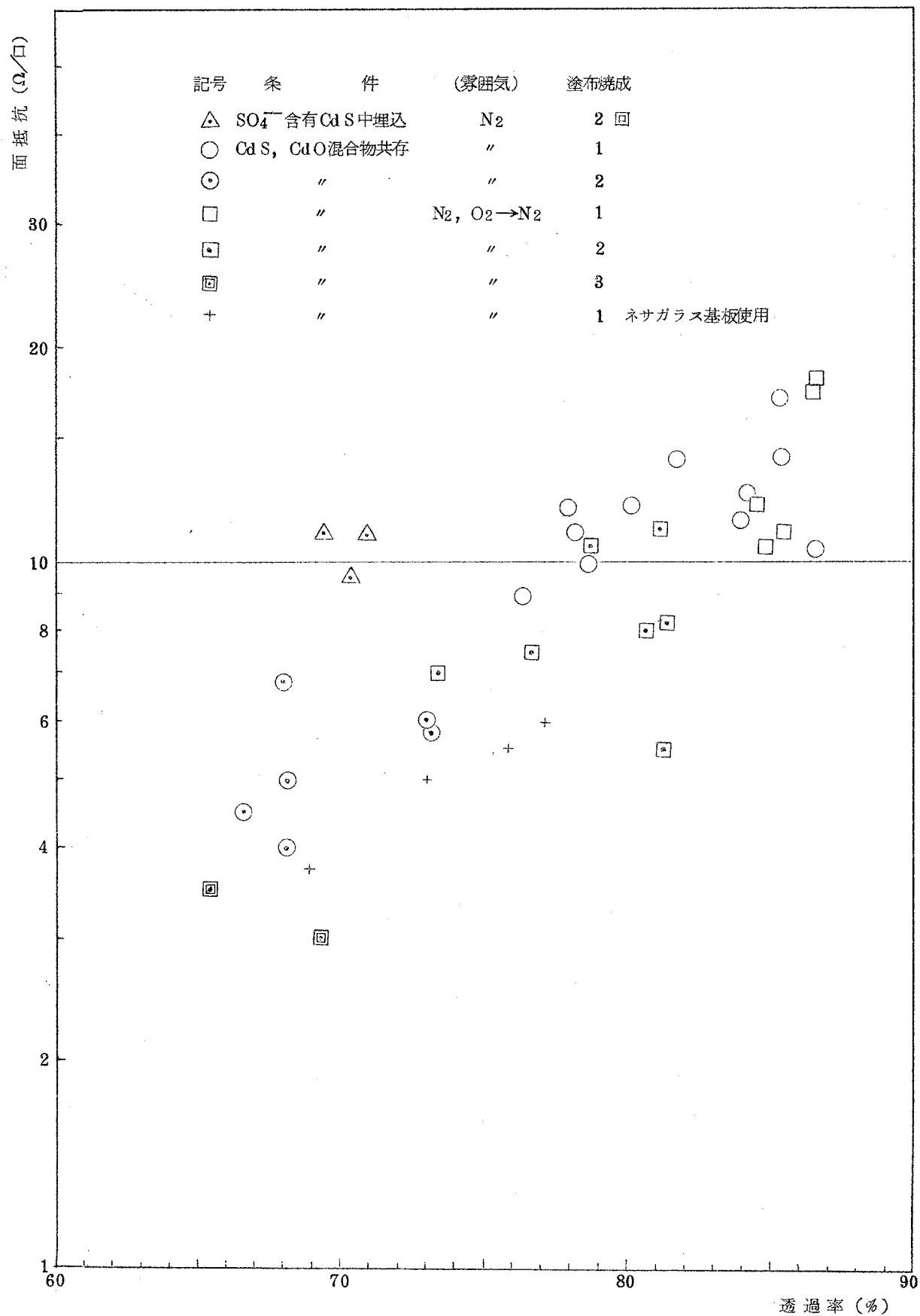


図 1.12 試作CdS焼結膜の面抵抗と透過率の関係

される微量のCd蒸気の拡散によるものと考えられる。

図1.12に試作した焼結膜の面抵抗と透過率の関係を示した。なお比較のため、これ迄に述べた他の方法ならびにネサガラス基板の上にCdS焼結膜を形成したものも同時に記載した。図1.12よりこの項の条件によるCdS焼結膜は他の条件によるものにくらべ面抵抗、透過率とも優位にあり、ネサガラス基板を使用したものにくらべても遜色ないと見られる。

(6) 結論および問題点

CdTe薄膜太陽電池の窓材兼透明電極として使用するCdS焼結膜の製造条件について種々の検討を行った。その結果CdSペーストを塗布した基板の焼成に際し、CdS、CdOの混合物を共存させ、この混合物の高温における反応を利用して焼成雰囲気中に微量のCd蒸気を含有させる方法が面抵抗の低いCdS焼結膜の形成に有効なことがわかった。即ちCdS塗膜の焼結と同時に雰囲気ガス中に含まれたCd蒸気のCdS焼結膜への拡散が起る結果CdSの化学量論的組成からのずれが生じ、 Cd_{1+x}S となるために、このような効果が得られると考えられる。またこのような方法において、焼成の前半のみ酸素を含む雰囲気を用いることにより透過率の改良が可能となる。

上記の製造法により、現在面抵抗 $5 \sim 10 \Omega/\square$ 、透過率 $80 \sim 85\%$ 、膜厚 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のもつCdS焼結膜が得られており、初期特性に関しては一応当初の目標を達成することが出来た。

しかし、この焼結膜は単独で高温長時間の再加熱を受けると、面抵抗の増加を起す傾向があることがわかった。このため再加熱を必要とする場合にはCdS、CdO混合物を共存させるか、あるいは、あとにつづく工程を面抵抗の増加の起らぬような条件となるよう検討する必要があるなどの問題点が残されており、ひきつづき検討する予定である。

再加熱による面抵抗の増加の少ないCdS焼結膜を得るために、In、Gaなどドナーとなる不純物を添加する方法が有効であり、今後の方向

のひとつになると考えられる。

(7) 引用文献

- 1) N, Nakayama et, al. : Japan. J. appl. Phys. 15 (1976) 2281.
- 2) D, M, Chiznikov : Cadmium (Pergamon Press, 1966), P. 26 ~ 31
- 3) 有機合成化学協会編：溶剤ポケットブック (オーム社 1967)
- 4) 中山他：National Technical Report 15 (1969) 154.

1. 2. 2 CdS 焼結膜の後処理効果

(1) ま え が き

CdS 焼結膜の抵抗値はどのような因子によって影響を受けるのかを調べるために、管状炉で窒素ガス中で焼結して得られた CdS 焼結膜を、色々な雰囲気中で再加熱し、その前後における抵抗変化を調べた。

(2) 実験および結果

a. Cd 雰囲気中での熱処理

1. 2. 1 で述べた様に微量の Cd 雰囲気の下で CdS 膜を焼結すれば低抵抗の焼結膜が得られる。そこで Cd 雰囲気の少ないところで焼結した抵抗の高い焼結膜でも、もう一度 Cd 金属と共に熱処理すれば低抵抗化できると思われる。ここではまず面抵抗が $5\text{K}\Omega/\square$ の 2 回塗布焼成 CdS 焼結膜を Cd 金属と共にアルミナケースの中に入れ、窒素ガス中で $200^{\circ}\text{C} \sim 630^{\circ}\text{C}$ の各温度で 20 分間保持した場合の抵抗変化について調べた。

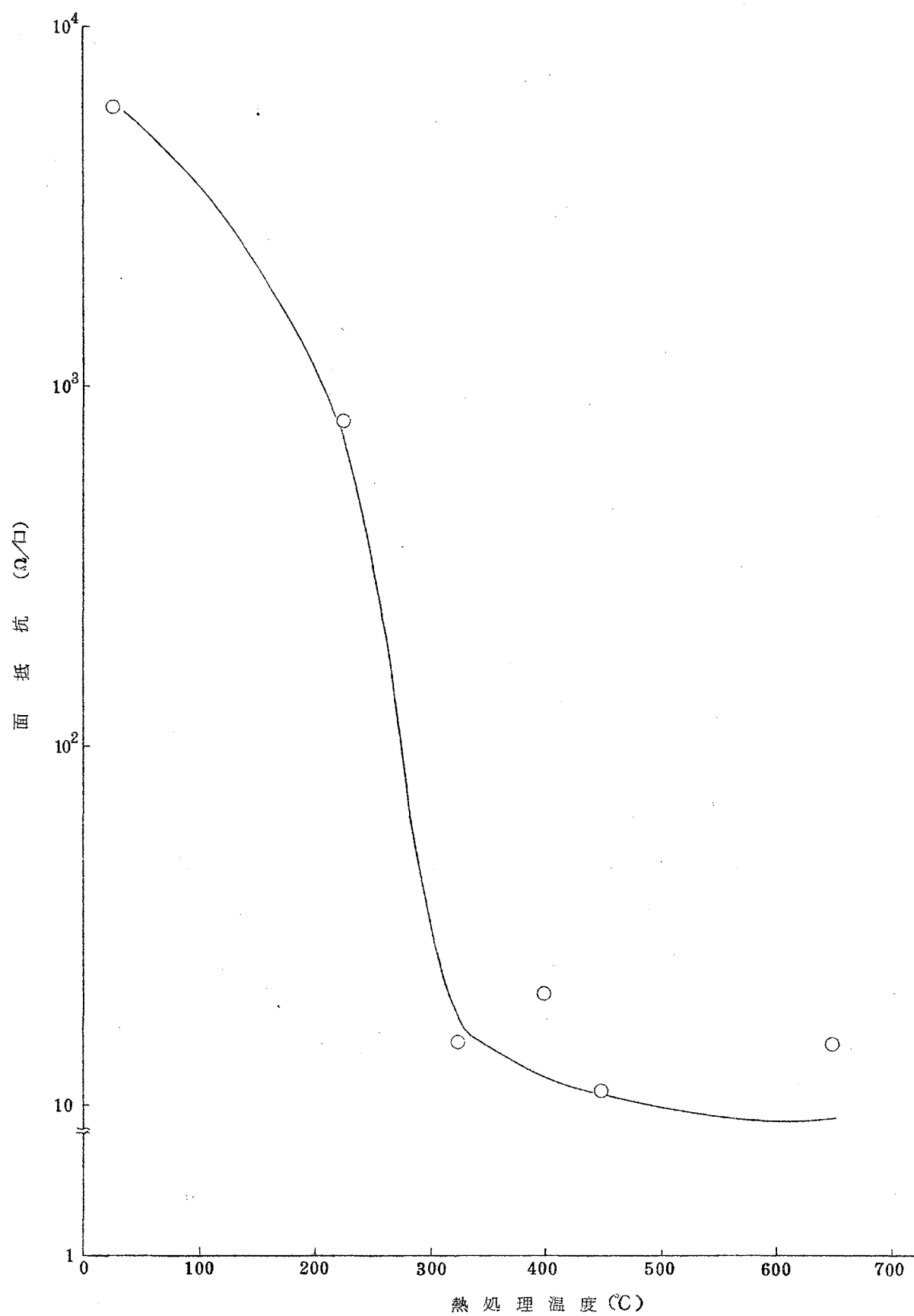


図 1. 13 Cd 雰囲気中での熱処理

図 1.13 は、その結果であり、 320°C 以上で熱処理すれば面抵抗を $\sim 10\Omega/\square$ 迄低くすることができる。しかし熱処理温度が 500°C を越えると焼結膜の色が黒っぽくなって来る。これは Cd が過剰になったためだと考えられる。したがって熱処理温度としては $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ が適当である。

次に 1.2.1 (5) h. で述べた方法 (CdS 膜を CdS と CdO の混合粉とともに焼成する方法) によってつくった面抵抗 $8\Omega/\square$ の低抵抗 CdS 膜を 330°C で 20 分間 Cd 雰囲気中で熱処理し、更に低抵抗化することを試みた。しかしこの場合は、これ以上面抵抗を下げることができず、 $8\Omega/\square$ のままであった。

b. 空気中での熱処理

CdS 薄膜を酸素のある雰囲気中で熱処理すると一般に抵抗が高くなる。これは酸素が CdS 膜の硫黄空孔の中に入り込んだり¹⁾、CdS 膜表面に吸着しアクセプター準位をつくる²⁾ ため高抵抗化すると説明されている。

ここでは Cd 雰囲気の少ないところで焼結した高抵抗の焼結膜①および微量の Cd 雰囲気の存在下で焼結した低抵抗の焼結膜②を空気中で熱処理した場合、その抵抗値がどの様に変化するかをまず調べ、次に抵抗変化の大きい焼結膜①についてさらに詳しく抵抗変化の模様を調べた。

図 1.14 は面抵抗が $5\text{K}\Omega/\square$ の焼結膜①および $50\Omega/\square$ の焼結膜②を空気中で熱処理した場合の面抵抗の変化を示したものである (焼結膜①、②共 1 回塗布焼結膜)。焼結膜①は 125°C の処理度でも抵抗が徐々に高くなるが、焼結膜②は 125°C では約 30 分間経過しても抵抗は変化しない。しかし 250°C に加熱すると 30 分間で $5\text{K}\Omega/\square$ と 100 倍にまで面抵抗は高くなる。

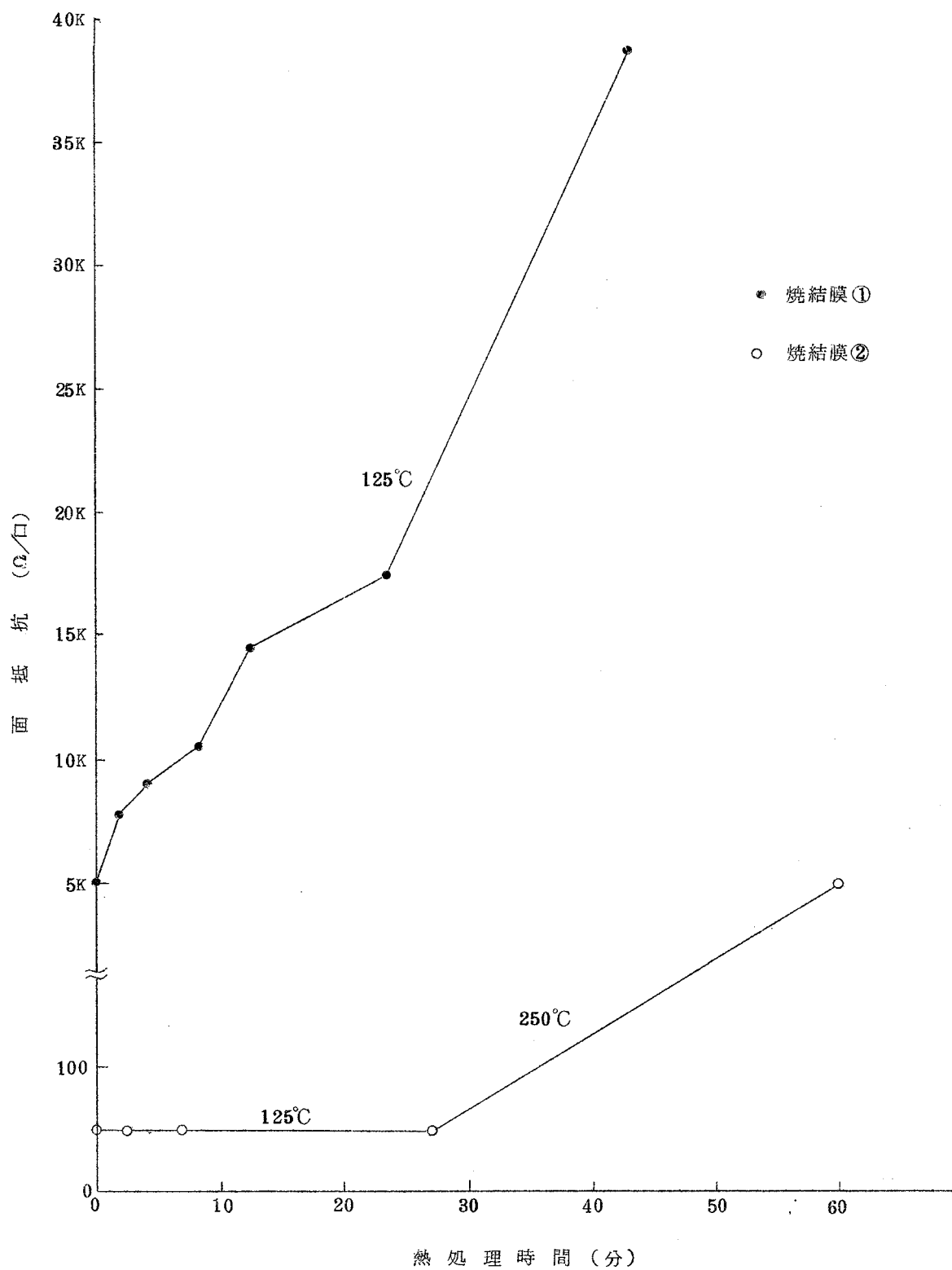


図 1.14 空気中での熱処理による CdS 焼結膜の抵抗変化

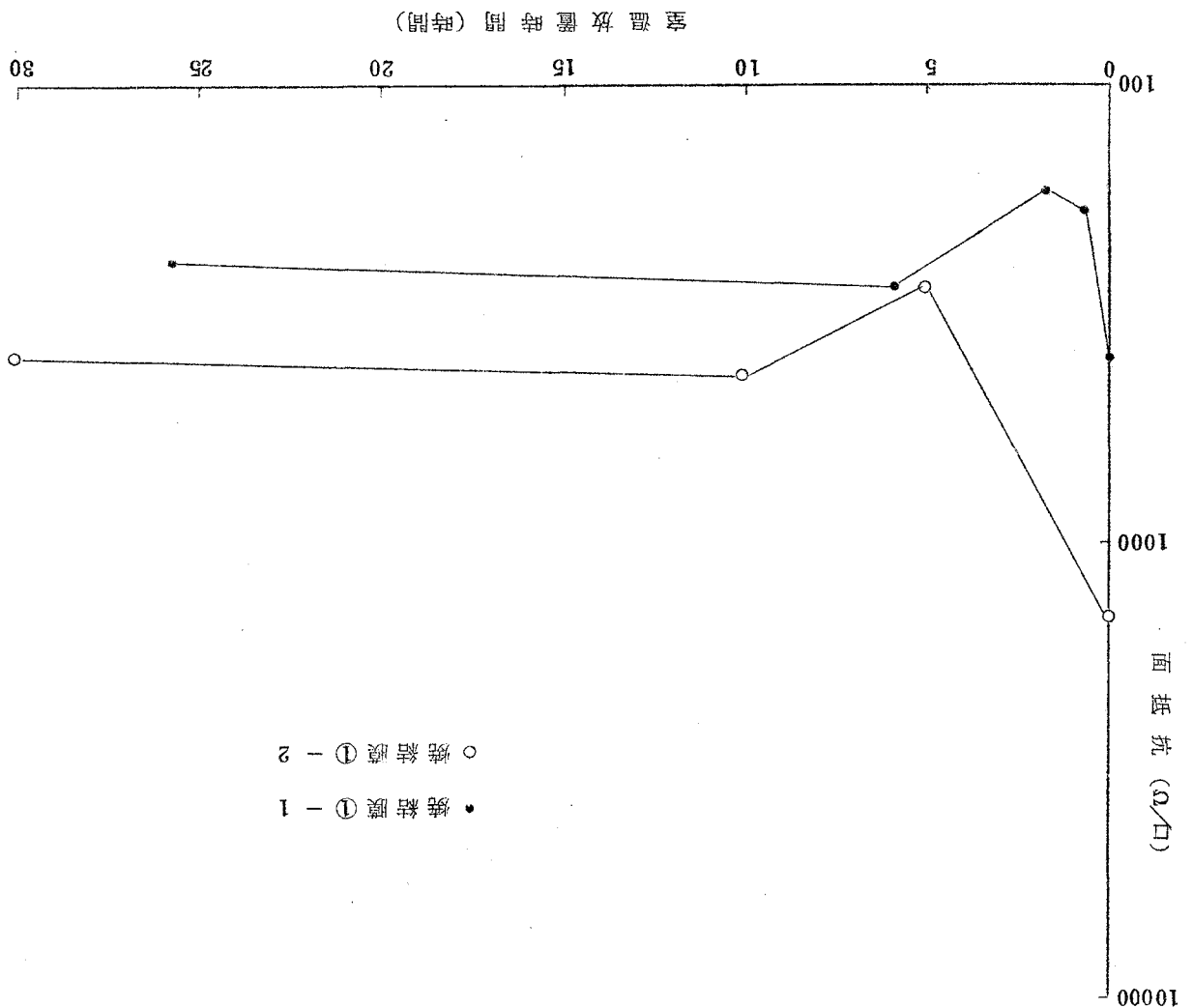
図 1.16 は、さらに詳しく焼結膜①の熱処理変化を調べた結果である。空气中での熱処理によって高抵抗になった焼結膜は室温では真

とはない。
すると一定値に近づく。しかし熱処理前の値 ($5\text{ K}\Omega/\square$) に近戻る。面抵抗は時間と共に低下し、次に少し高くなるが、長時間経過室温放置した場合、面抵抗がどの様に変化するかを示したものであ

て熱処理して面抵抗が $1.5\text{ M}\Omega/\square$ に上昇した焼結膜①-2を空气中で
が $400\text{ K}\Omega/\square$ に上昇した焼結膜①-1および 240°C で 20 分間空气中
図 1.15 は焼結膜①を 120°C で 90 分間空气中で熱処理して面抵抗

ODS 焼結膜を室温放置した場合の抵抗変化

図 1.15 空气中での熱処理によって高抵抗化した



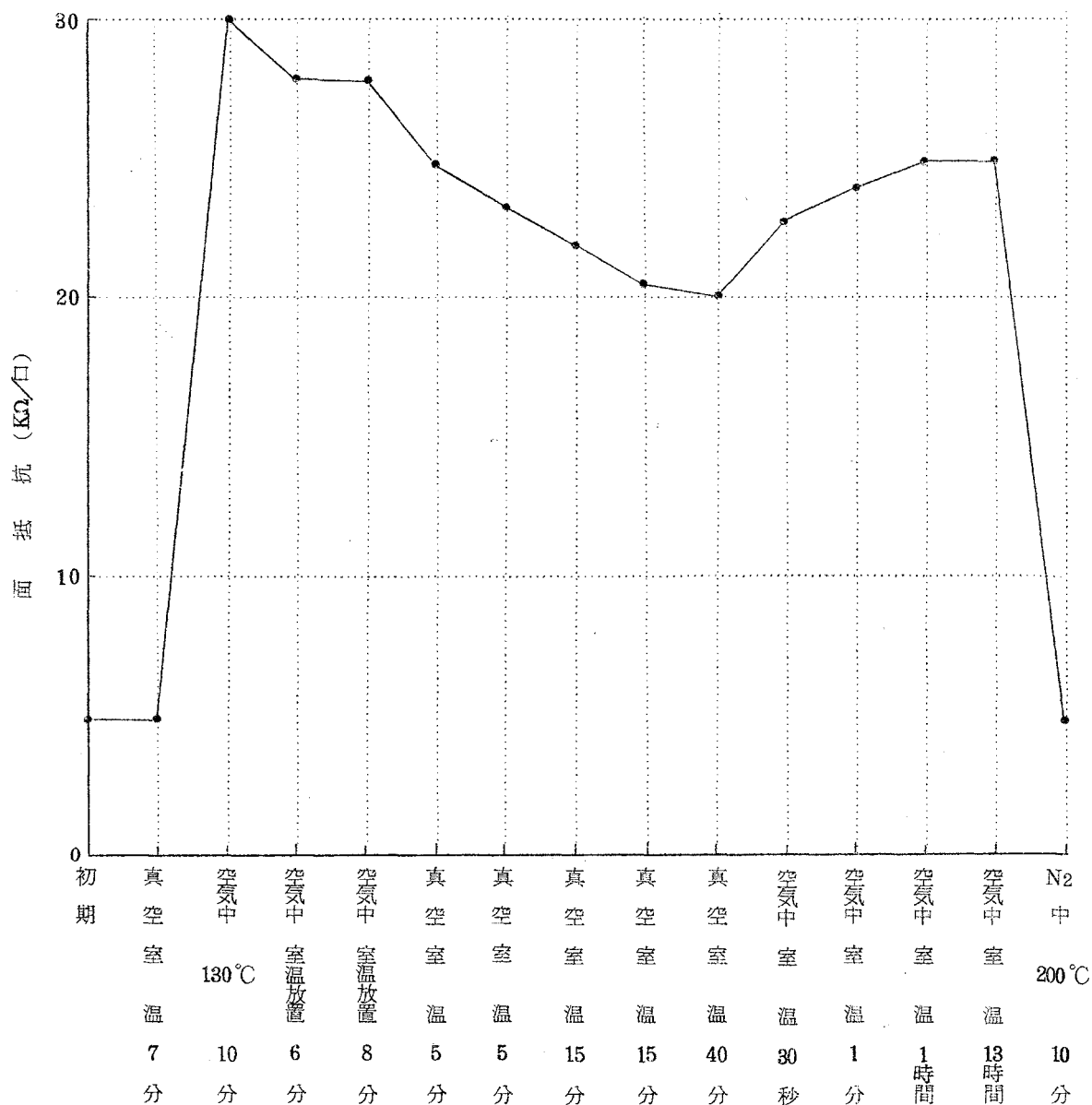


図1.16 空気中での熱処理によるCdS焼結膜の抵抗変化
およびその後の各種処理による抵抗変化

空にしても初期の抵抗値にまでは戻らないが、窒素ガス中で最初の空気中での熱処理温度以上の温度に加熱すれば初期の抵抗値(5 KΩ/□)にまで戻ることが分る。

c. H₂ 雰囲気での熱処理

前述した様に空気中での熱処理はCdS焼結膜の抵抗値を上昇させる。それでは還元性雰囲気であるH₂中での熱処理はCdS焼結膜の抵抗値に対しどのような影響をおよぼすであろうか。ここではまず面抵

抗が $2.5 \text{ K}\Omega/\square$ の 2 回塗布焼結膜を H_2 中で熱処理した場合の抵抗変化を調べた。結果は下記の様に、 H_2 中での熱処理は CdS 膜の抵抗を低くすることができる。

$$2.5 \text{ K}\Omega/\square \xrightarrow{\text{H}_2 \text{ 中 } 320^\circ\text{C } 20 \text{ 分}} 13 \Omega/\square$$

$$2.5 \text{ K}\Omega/\square \xrightarrow{\text{H}_2 \text{ 中 } 440^\circ\text{C } 20 \text{ 分}} 16 \Omega/\square$$

ここで 440°C で熱処理した CdS 膜は色が黒っぽくなっている。したがって熱処理温度は 320°C で充分である。次に面抵抗が $8 \Omega/\square$ の 2 回塗布焼成膜を 320°C で 20 分間 H_2 中で熱処理し、更に低抵抗化することを試みたが、この場合は面抵抗が $8 \Omega/\square$ のままで変化しなかった。

(3) 考 察

Cd 雰囲気中、 H_2 中、真空中で CdS 単結晶を熱処理すれば硫黄空孔が結晶表面にできて低抵抗化し^{1,3)}、酸素中で CdS 焼結膜を熱処理すれば硫黄空孔をつぶして高抵抗となると一般に言われている¹⁾。ここで得られた結果もこの雰囲気の効果を裏書きしたものであるが、ただ予想以上に低い熱処理温度で抵抗値が変化する点が異なっている。例えば空気中では 125°C で抵抗が変化するものもある。これに対して文献 1) の焼結膜では 300°C までは殆んど変化しないと記されている。太陽電池をつくる場合には、この CdS 膜の上に CdTe を塗布しもう一度 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼結するが、この過程で CdS 膜の抵抗が変化しない方が望ましい。抵抗が余り変化しない CdS 焼結膜を得るためには、例えば表面状態が変化しても内部までは変化しない様に膜厚を厚くするとか（現在は 2 回塗布焼成膜で $\sim 20 \mu\text{m}$ の厚さ）、あるいは欠陥の少ない、単結晶に近い膜をつくる方法等を検討しなければならない。

また Cd 雰囲気中、 H_2 中での熱処理は高抵抗の CdS 焼結膜を面抵抗 $\sim 10 \Omega/\square$ に迄下げることができるが、低抵抗の CdS 焼結膜 ($8 \Omega/\square$) をなお一層低抵抗化することはむづかしい。硫黄空孔で低抵抗化する

方法では、数 $\Omega/\square$ の面抵抗が一応の限界の様に思われる。

(4) 結 論

- a. CdS 焼結膜をCd雰囲気中または H_2 中で熱処理することによって面抵抗 $\sim 10\Omega/\square$ に迄低抵抗化することができる。処理温度は $300 \sim 400^\circ C$ が適当で、あまり高温で処理するとCdS焼結膜の色が黒っぽくなり、光透過率が悪くなる。
- b. Cd雰囲気中または H_2 中での熱処理は面抵抗 $10\Omega/\square$ 以下のCdS焼結膜の低抵抗化には効果がない。
- c. CdS焼結膜を空気中で熱処理すると高抵抗化する。この高抵抗化した焼結膜を、もう一度窒素中で空気中での熱処理温度より高い温度で処理すると最初の抵抗値に戻る。

(5) 引 用 文 献

- 1) S. Kitamura : J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 2343.
- 2) J. I. Pankove : "Optical processes in semiconductors",
(Prentice-Hall, Inc., 1971) P. 353.
- 3) J. S. Skarman : Solid-State Electronics 8 (1965) 17.

1. 2. 3 接 合 形 式

(1) ま え が き

50年度の研究で、スクリーン印刷方式による焼結薄膜形CdS、CdTe太陽電池素子の検討を行い、前者で4%、後者で5%台の素子が得られた。ここでは両者ともにFront-Wall形であった。^{1~3)}

本年度はIn₂O₃膜のついたガラス基板上に順次CdS、CdTe焼結膜をスクリーン印刷法で形成させたのち、CdTe膜上に浸漬法でCu₂Te層を形成させたBack-Wall形の素子で変換効率8%台のものが得られた。さらに最近ではCdS焼結膜の低抵抗化と光透過率の向上により、高価なIn₂O₃膜をつけない裸のガラス板を基板として使用し、上記とほぼ同等な素子を得ている。

さらに実用的な観点から大面積素子の試作も開始しているが、大面積化に伴うシリーズ抵抗の増加による性能の低下を防止し、且つ有効面積率を向上させる構造等についても検討している。

(2) 試 料 作 成

a. 基 板

基板として厚さ0.8mmの硼硅酸系ガラス板(商品名:ダウ-7059)を使用している。使用する際にはこのガラス基板を十分に洗浄、乾燥させておくことが必要である。

b. CdS焼結膜

市販の高純度CdS原料(純度:4N、粒度: $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu m$)を石英ボートに入れてN₂中、700℃、2時間、仮焼を行う。この工程によってCdS生粉中に吸着、含有している揮発性成分を除去することによりCdS原料の製造ロット間のばらつきを少なくすると同時に、あらかじめ粒成長させておくことにより、CdS焼結膜形成過程での収縮率を小さくし、より均質なCdS焼結膜を作成することを目的としている。このようにして得たCdS仮焼粉を純水とともにらいかい機中で粉碎する。粉碎時間はらいかい機内に充填するCdS粉末の量

はともに 6 N である。これを電気炉内に設置して約 1,100 °C に加熱して熔融後約 -50 °C/hr の冷却速度で徐冷して CdTe 多結晶塊を作成する。このようにして得られた CdTe 多結晶の抵抗率は $10^6 \Omega\text{-cm}$ 程度である。これに対して CdTe 中に不純物として 0.15 mol % の In または Al を添加して作成した n 形 CdTe 多結晶の抵抗率は $10^{-1} \sim 10^0 \Omega\text{-cm}$ 程度である。CdTe 合成の際、冷却速度を遅くすると抵抗率が低くなる傾向にある。

上記の方法で作成した CdTe 多結晶塊をあらかじめ直径 2 ~ 3 mm 以下に粗く粉碎しておき、これに融剤および結着剤として CdCl₂ とプロピレングリコールを添加してらいかい機中で粉碎混合し、スクリーン印刷用 CdTe ペーストを作成する。このようにして得られた CdTe ペーストの粘度は 1,030 CP であった。但し、粘度測定は振動法による。

次に、このようにして得られた CdTe ペーストを 325 メッシュのステンレス製スクリーンをつけた印刷機を用いて b 項で作成した CdS 焼結膜上にスクリーン印刷したのち、真空中で 120 °C、1 時間乾燥する。これをアルミナ製の焼成用ケースに入れ N₂ 雰囲気電気炉中で焼成して CdTe 焼結膜を形成させる。焼成条件は通常 650 ° ~ 700 °C、30 ~ 60 分間程度である。焼成温度の設定は後述の CdTe 焼成過程の熱天秤による解析結果を参考にしている。

図 1.20 に CdTe ペーストの電子顕微鏡写真を示す。これよりペーストを構成している CdTe 粒径は 1 μm 以下と評価される。

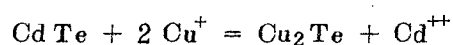
図 1.21 に上記条件で作図した CdTe 焼結膜表面の電子顕微鏡写真を示す。これより CdTe 焼結膜の粒径は $10 \sim 15 \mu m$ と評価される。膜厚は $10 \sim 15 \mu m$ 程度である。

CdTe 膜の厚さと粒径の関係から、ここで得られている CdTe 焼結膜は近似的には CdTe 粒子の単層から構成されているものと考えられる。

d. Cu_2Te 層形成

c 項で作成した CdTe 焼結膜を塩化第 1 銅 $CuCl$ の飽和熱水溶液 ($90^\circ \pm 5^\circ C$) 中に短時間浸漬することにより、CdTe の焼結膜の表面部分に Cu_2Te 層が形成される。

これは次の反応式で示されるように CdTe 中の Cd が液中の Cu^+ イオンによって置換されることにより CdTe の表面部分に Cu_2Te 層が形成されるからである。²⁾



これを十分水洗したのち乾燥する。

e. 電極、リード線付け、樹脂モールド

b 項で形成された CdS 焼結膜の一端に In-Ga 電極を付けて陰極、d 項で形成された Cu_2Te 層上に Ag ペイントを塗布して陽極とし、それぞれの電極からリード線を引き出したのち裏側のガラス板との間に樹脂層を挟んでサンドイッチ構造の素子を完成させる。素子構成の詳細は後述する。

図 1.22 に完成素子の模式断面図を示す。

図 1.23 に最近の改良された完成素子の模式断面図を示す。ここでは CdS 焼結膜の低抵抗化と光透過率の向上により、高価な In_2O_3 膜を付けない裸のガラス基板を採用している。

用光源として、ソーラーシミュレーター {ウツオ電機(株)製:UAM-

図 1.29 は図 1.23 で示した完成素子の I-V 曲線である。測定

1. I-V 特性 (変換効率の評価)

a. 焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の特性

(3) 実験および結果

CdS 焼結膜の低抵抗化と光透過率の向上により
In₂O₃ 膜を付けない裸のガラス基板を使用

図 1.23 改良された完成素子の模式断面図

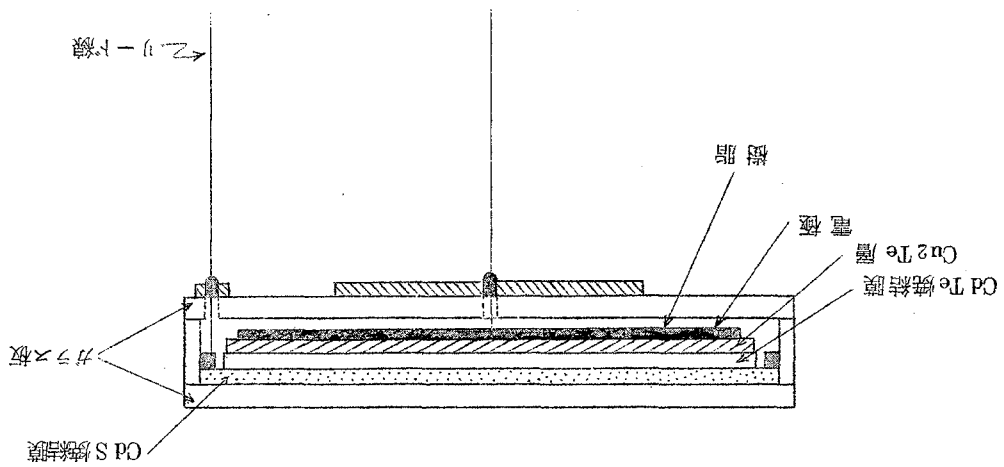
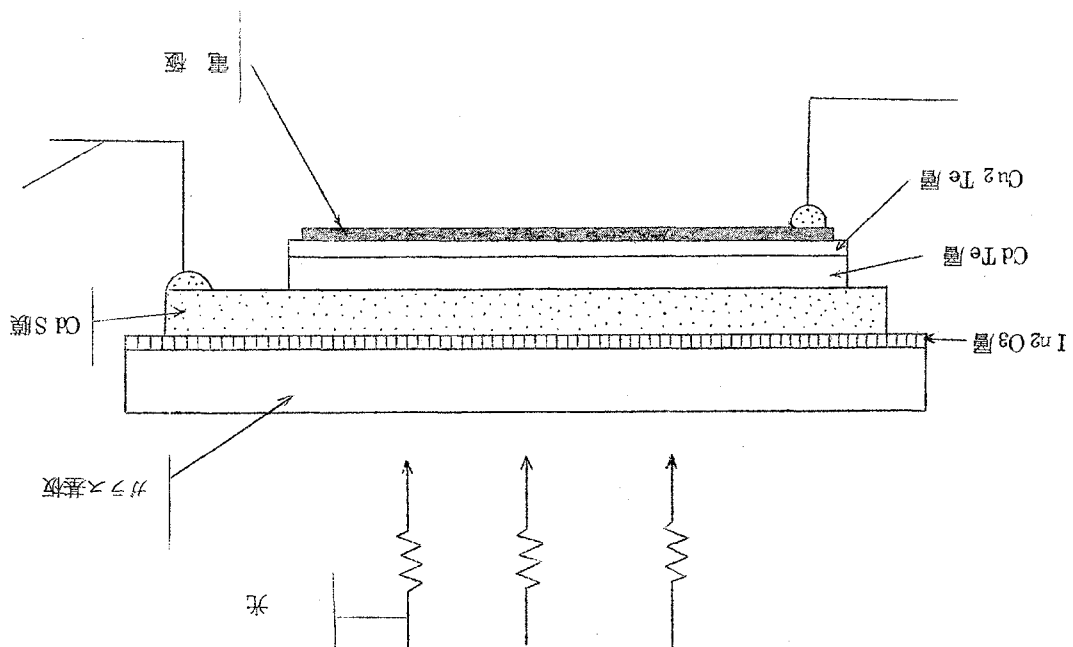


図 1.22 完成素子の模式断面図



1型}を使用し、 $AM0\ 140\text{ mW/cm}^2$ の条件で測定した。測定中の素子の表面温度を直接測定していないが室温 20°C の恒温室内で測定中の素子の温度上昇を空冷方式で防止した。このI-V曲線より同素子の変換効率は8.1%と評価される。

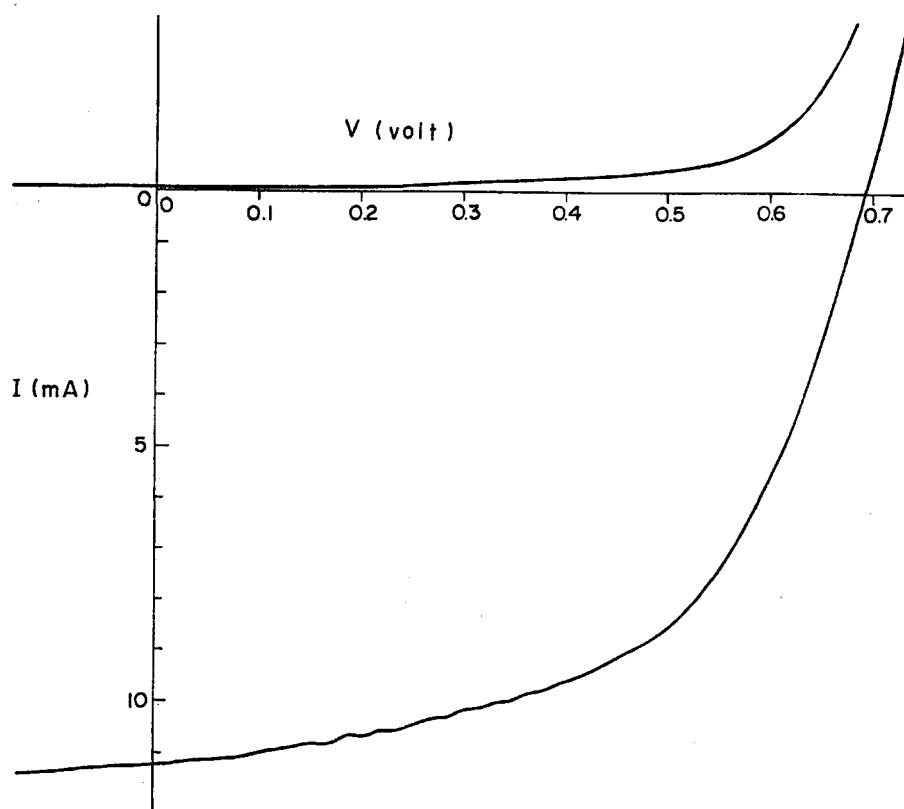


図 1.24 素子の I-V 特性 (素子面積: 0.36 cm^2)

光源: ウシオ電機(株)製ソーラーシュミレーター

UAM-1 ($AM=0$, 140 mW/cm^2)

ロ. 分光感度曲線

図 1.25 は同上素子 (図 1.23) の分光感度曲線を示す。測定に使用した分光光度計は JARRELL-ASH, Type JE-25 E である。

図中、短波長端および長波長端はそれぞれ CdS、CdTe の吸収端にほぼ対応している。

この図から同素子の CdS 焼結膜は窓材として作用しているものと考えられる。したがって CdS 膜の透過率を向上させると同時に抵抗

率を低くすることが太陽電池素子の変換効率の向上に寄与するものと考えられる。

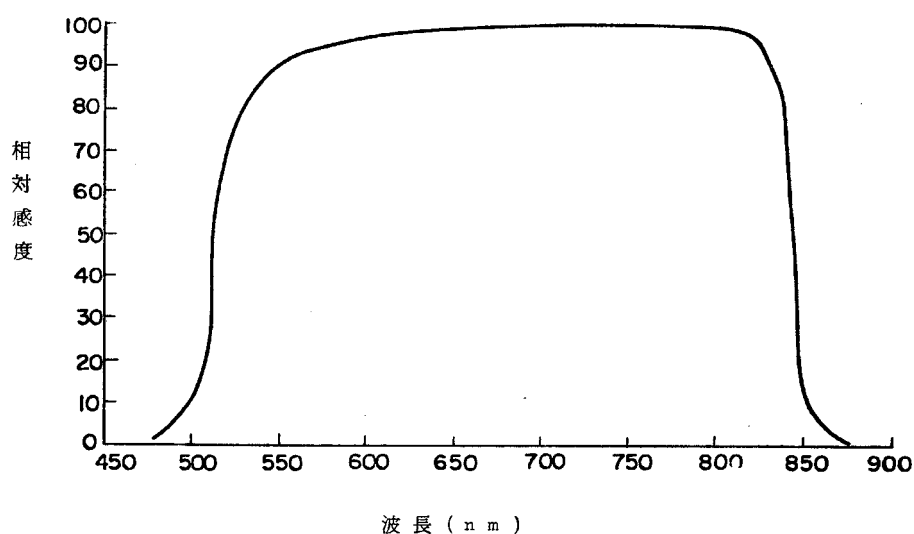


図 1.25 分光感度曲線

b. 熱天秤による CdS、CdTe 焼成過程の解析

この実験の目的は CdTe、CdS の焼結機構を解明し、それに基づいて最適焼成条件の確立を図ることである。この実験装置の原理は上皿天秤の一方に分銅をのせ、他方に測定用試料を入れた白金製容器を吊してバランスをとりながら、試料部分を小型電気炉で一定速度で加熱し、そのときの試料の重量変化分を測定することによって焼成過程中的反応を推定出来るようになっている。

CdS、CdTe 焼結膜の性質は、焼成温度、雰囲気、融剤の添加量等によって大きく左右される。例えば、平均粒度が $0.03 \sim 0.05 \mu m$ の CdS 原料に融剤を添加しないで不活性雰囲気中で焼成した場合、 $600^\circ C$ 、120 分間で $0.3 \sim 0.5 \mu m$ 程度にしか粒成長しないが、同一焼成条件下で融剤として $CdCl_2$ を 5Wt. %、10Wt. % 添加した場合にはそれぞれ $5 \sim 10 \mu m$ 、 $7 \sim 15 \mu m$ と粒成長が著しい。CdTe の場合にも同様な効果が認められる。このように融剤を使用することは粒成長の観点からは極めて有効な方法であるが、 $CdCl_2$ などの塩化物

を使用する場合には素子形成後、残存した塩素が素子の寿命特性に悪影響を与える可能性があるので CdS、CdTe 膜の焼成条件を決定する際にはこれらの点も含めて考慮する必要がある。ここでは以上の主旨に沿って CdS、CdTe 膜の焼成条件を決定するための参考資料を得る目的で熱天秤による CdS、CdTe 焼結過程の解析を行った。

以下、順次 CdTe、CdS についての解析結果を示す。

1. CdTe の解析結果

non dope CdTe にそれぞれ (A) 10 Wt.%, (B) 4 Wt.%, (C) 1 Wt.%, (D) 0 の CdCl_2 を添加した CdTe ペーストを真空中で 120°C 、1 時間乾燥したのち 1 g を秤量して測定用白金容器内に入れ、熱天秤装置内に挿入して、 N_2 雰囲気中で実験を行った。実験条件は N_2 流量 25 cc/min 、昇温速度は約 200°C/hr である。

この装置の原理は天秤を N_2 雰囲気中に閉じ込め、試料部分を一定速度で加熱しながら試料の重量変化を測定するもので、図 1.26 に示されるような焼成過程中的の試料の重量変化曲線が得られる。

図中 (A)、(B)、(C)、(D) の曲線はそれぞれ CdTe 中の CdCl_2 添加量が 10 Wt.%, 4 Wt.%, 1 Wt.%, 0 Wt.% の場合である。これらの曲線の全体的な傾向として、 CdCl_2 の添加量が増加するにつれて、より低温側から重量変化が観測されている。特に CdCl_2 無添加の曲線 (D) では約 750°C 以上ではじめて CdTe の昇華による重量変化が観測される。曲線 (A)、(B)、(C) は図中に示すように、(I)、(II) の 2 つの領域に大別され、(I) の領域における重量変化は融剤としての CdCl_2 が周囲の CdTe と反応し、粒成長と焼結反応を促進させると同時に主として CdCl_2 の蒸発によるものとして、また、(II) の領域における重量変化は CdTe の昇華によるものとして説明されよう。

したがって、(II) の領域に入る前に融剤としての CdCl_2 は飛散

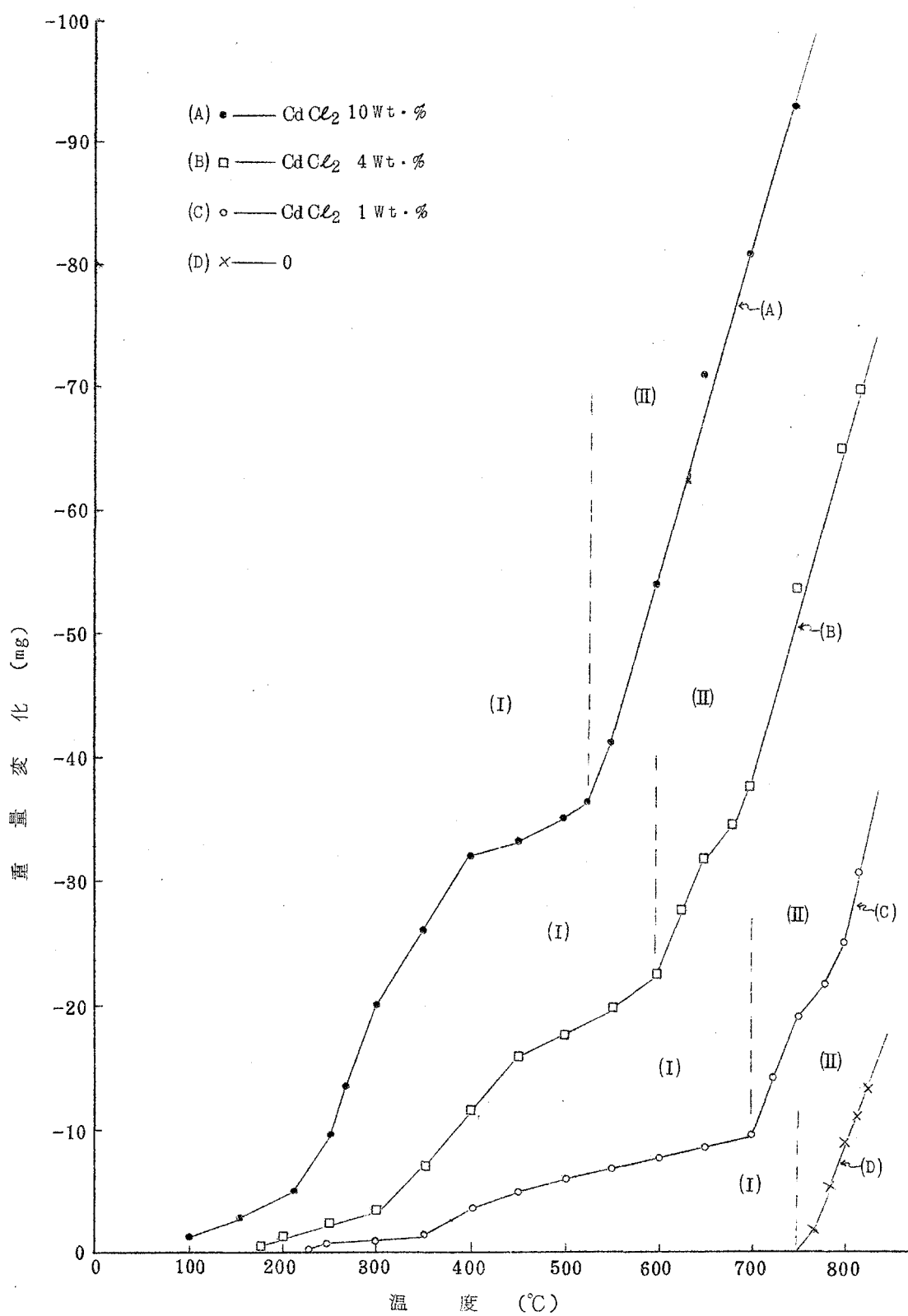


図 1.26 熱天秤による CdS の重量変化
 $\{\text{CdS} + \text{CdCl}_2 (5\text{Wt.}\%) \} = 1\text{g}$

しつくし、(II)の領域ではCdTeの昇華のみが起っているものと考えられる。(2)cで述べた、CdTe焼結膜の焼成温度の決定は、これらの曲線にもとづいて行ったものである。例えばCdTe中のCdCl₂添加量を1Wt.％とした場合のCdTeの焼成温度を700℃と決定した理由は次の通りである。図1.26中の(C)の曲線から(I)の領域における反応の完了温度は約690℃であり、この温度に達すると試料中のCdCl₂は飛散しつくすものと考えられる。したがってここで採用しているCdTeの焼成温度700℃の場合には試料中のCdCl₂は飛散しつくしているものと考えられ、実際にCdTeの昇華が一部発生していることが観測されている。

ロ. CdSの解析結果

(2)bで作成したCdSペースト(CdCl₂添加量5Wt.％)を真空中で120℃、1時間乾燥し、そのうちの1gを秤量して白金容器中に入れ、熱天秤内に設置して実験を行った。実験条件は前記CdTeの場合と同じである。

この場合には、図1.27に示すように500℃近傍から顕著な重量変化が観測されるが、これは重量変化分から考えてCdCl₂の蒸発とCdSの昇華が同時に起っている領域と考えられ、同時にこの近傍でCdS焼結膜の粒成長が著しく促進されはじめる温度帯でもある。

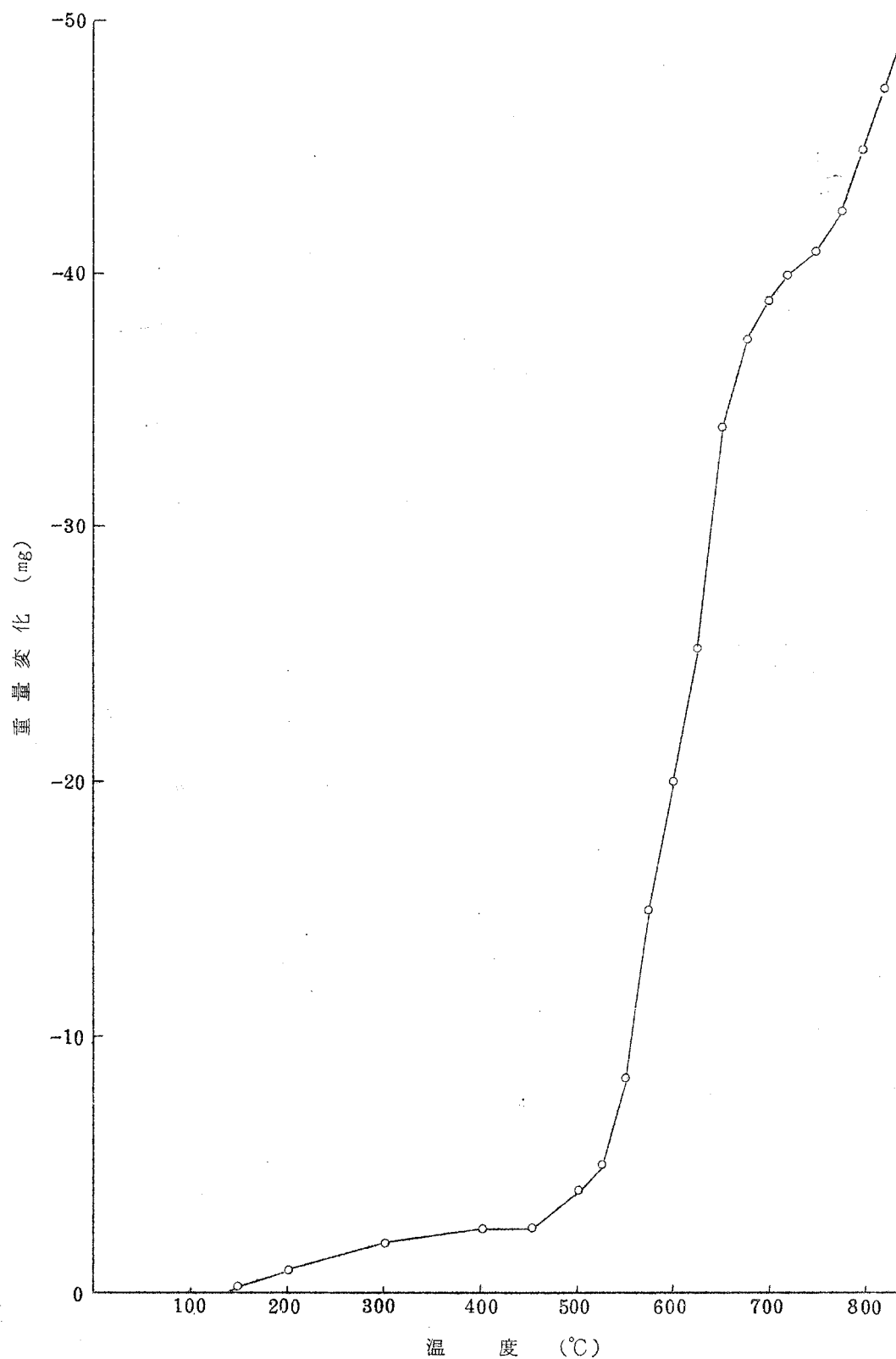


図 1.27 熱天秤による Cd S の重量変化
 $\{ \text{Cd S} + \text{Cd Cl}_2 \text{ (5 Wt. \%)} \} = 1 \text{ g}$

図 1.29 は XMA による CdS—CdTe 境界近傍の S、Te 元素分布と同一視野の CdTe 粒内 EV 分布曲線を示す。図中(1)は CdTe 中央部、(2)は CdTe 粒界近傍の解析結果を示す。これらの曲線から CdTe 粒界近傍の接合の深さは約 $0.5\mu\text{m}$ 、CdTe 粒子中央部の接合の深さは約 $2.5\mu\text{m}$ 程度と考えられる。

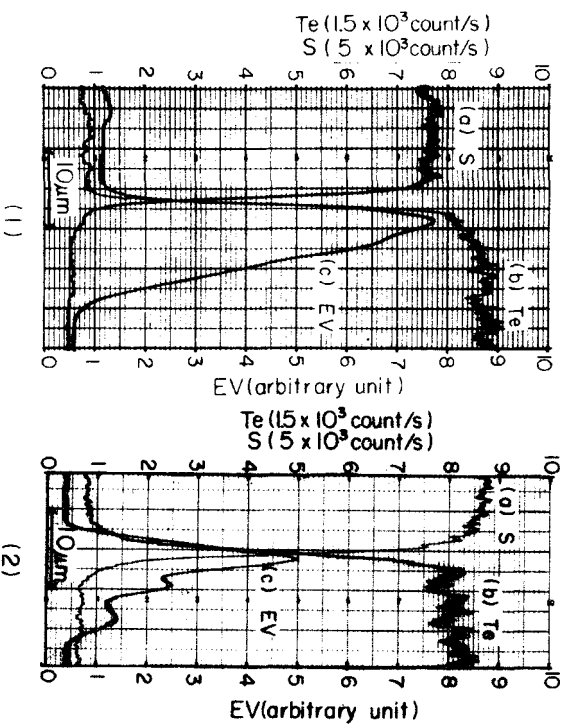


図 1.29 XMAによるCdS—CdTe境界近傍のS、Te元素分布と同一視野内のCdTe粒内EV分布曲線
(1)CdTeの粒子中央部 (2)CdTe粒界近傍

次に、CdTe粒子内の接合の深さの分布状態を調べる目的で、上記CdTe粒界から約 $2\mu\text{m}$ 間隔で解析した結果が図 1.30 の黒丸印の折線グラフである。他の2本の線はそれぞれ異なったCdTe粒子の粒界近傍および中央部の接合の深さを示す。

このように、CdTeの粒界近傍と中央部で接合の深さが異なるのはCdTe膜表面の Cu_2Te 層からCuがアクセプターとして拡散する際の粒界拡散と粒内拡散(格子拡散)の差によるものとして説明されよう。すなわち、CdTe焼結膜の表面に形成された Cu_2Te 層からCdTe粒子内にCuがアクセプターとして拡散することによってCdTe粒子内にp-n接合が形成されるものと考えられる。

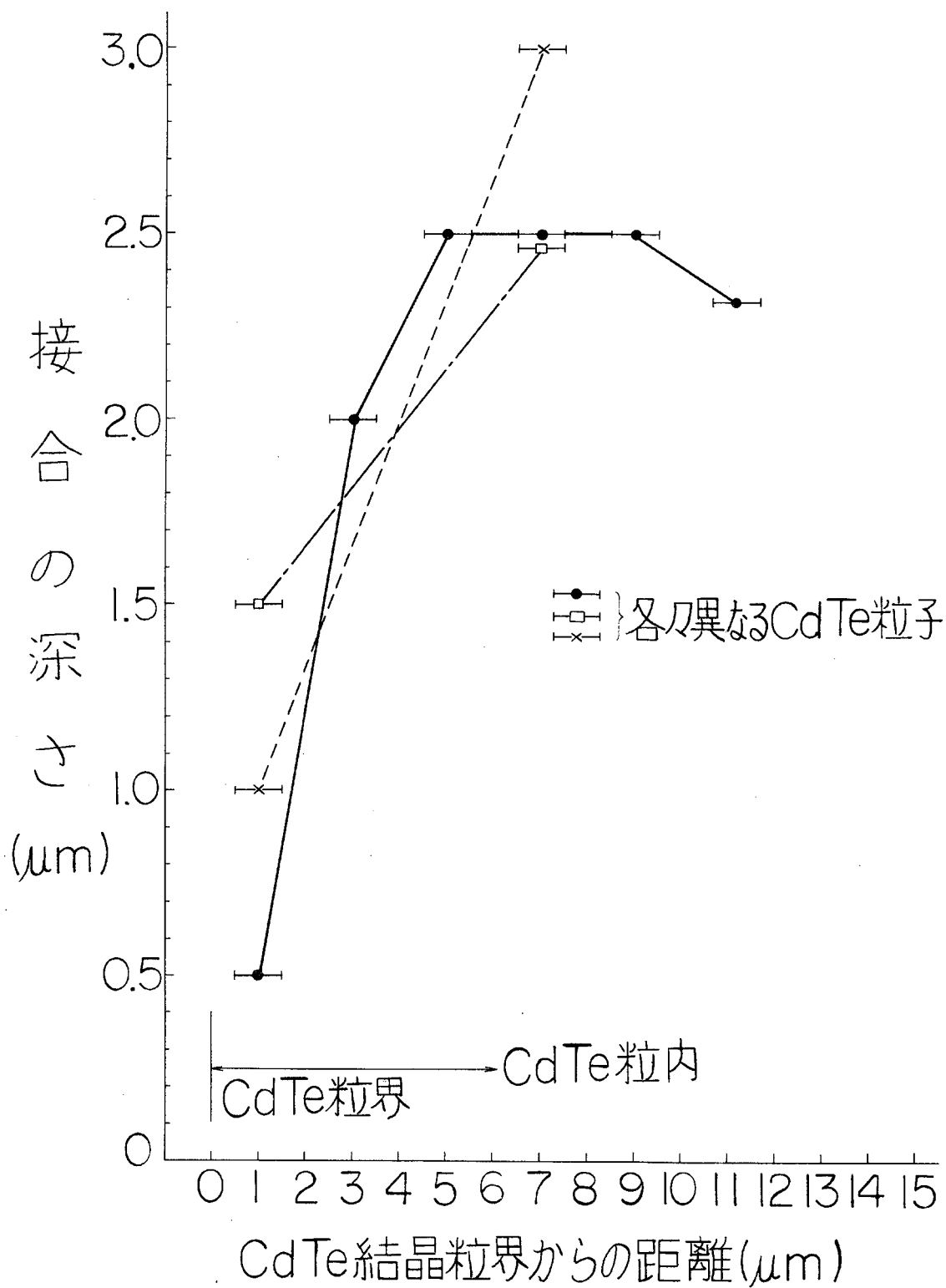


図1.30 CdTe粒子内における接合の深さの分布状態。

黒丸・実線は粒界から2 μm 間隔で解析した結果を示し、他の2本はそれぞれ異なったCdTe粒子の粒界近傍および中央部の解析結果を示す。

さらに詳しく接合構造を調べる目的で2次元的な解析を試みたのであるが、多量の電子線照射による局所的な発熱のため測定中にEV像が変化し明確な解析結果が得られなかった。これはCdTe中のCuの拡散係数が大きいので発熱によりCu拡散状態、すなわち接合状態が変化したためと考えられる。

このため、解析試料のCdTe表面にCu₂Te層の代りにCuよりも拡散係数が低いと考えられるSb層を形成させたのち、N₂中500℃で熱処理をすることによりCdTe中にSbをアクセプターとして拡散させた素子について上記2次元的な解析を行った。

この解析に先立ち、Sbの拡散温度と得られた素子の電流・電圧特性との関係を検討した。

図1.31にSbの熱拡散温度と得られた素子の電流・電圧特性との関係を示す。熱処理時間は各試料とも30分間に統一してある。この図から、CdTe中へのSb拡散は400℃以上で顕著に行われ、この最適温度は500℃近傍に存在するものと考えられる。400℃の点では電圧は最適温度の93.2%に達しているのに光電流値は7.5%に過ぎない。処理温度が200℃、120℃の場合にはこの差がさらに拡がっている。400℃以下ではSb拡散層が浅いために接合の位置がCdTe焼結膜表面部分に形成されており、入射光が接合まで殆んど到達していないことを意味している。

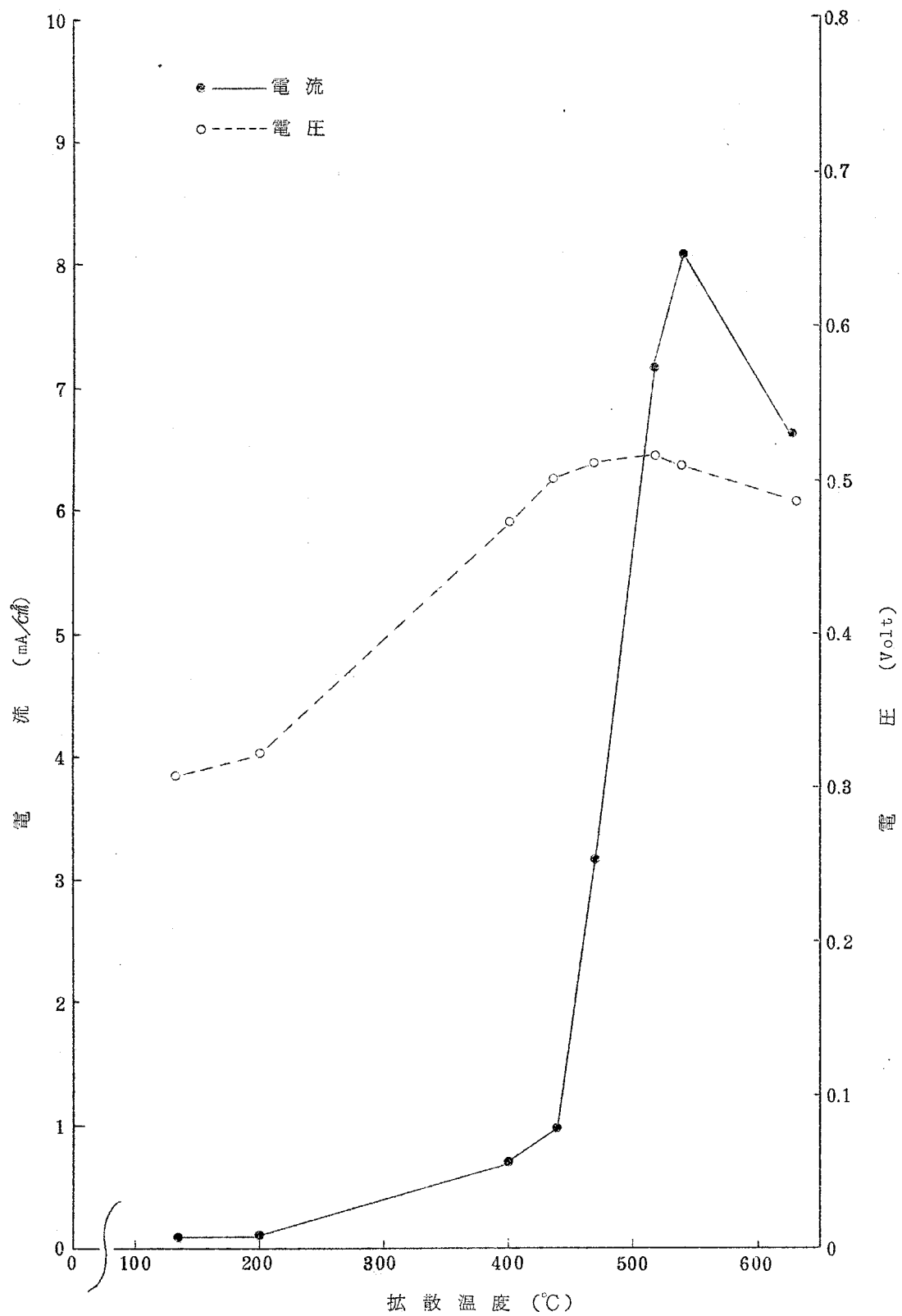


図 1.31 Sb 拡散温度と素子の電流・電圧特性
(熱処理時間は各素子とも 30 分間)

以上の結果にもとづいて、Sb層形成後の熱拡散条件を500℃、5分間と500℃、30分間に分けて解析を行った。前者については、図1.32と1.33で、後者については図1.34と1.35でその詳細を説明する。

図1.32は0.15 mol・%のInを添加したCdTe焼結膜上に、Sb層を形成させたのち、N₂中500℃、5分間熱処理を施した素子の接合近傍断面の(A)電子顕微鏡写真であり、(B)同一視野内の電子線起電力像である。(A)からCdTe焼結膜を形成しているCdTeの粒径は15～20 μm 程度であり、この視野内ではCdTe膜は単層になっている。(B)は同一視野の電子線起電力像であり、(A)と(B)の位置関係を対応させてみると、電子線起電力の発生個所はCdTe膜の表面部分に当る。この詳細を調べるために同視野内のCdTe粒子の中央部を一次元的にXMAによるS、Te元素分布と同一場所のEV分布を重畳させて解析したのが図1.33である。この図からも電子線起電力が発生しているのはCdTe膜の表面部分であることが分る。これらの結果からSbはCdTe膜のごく表面部分にのみ拡散していることが分る。

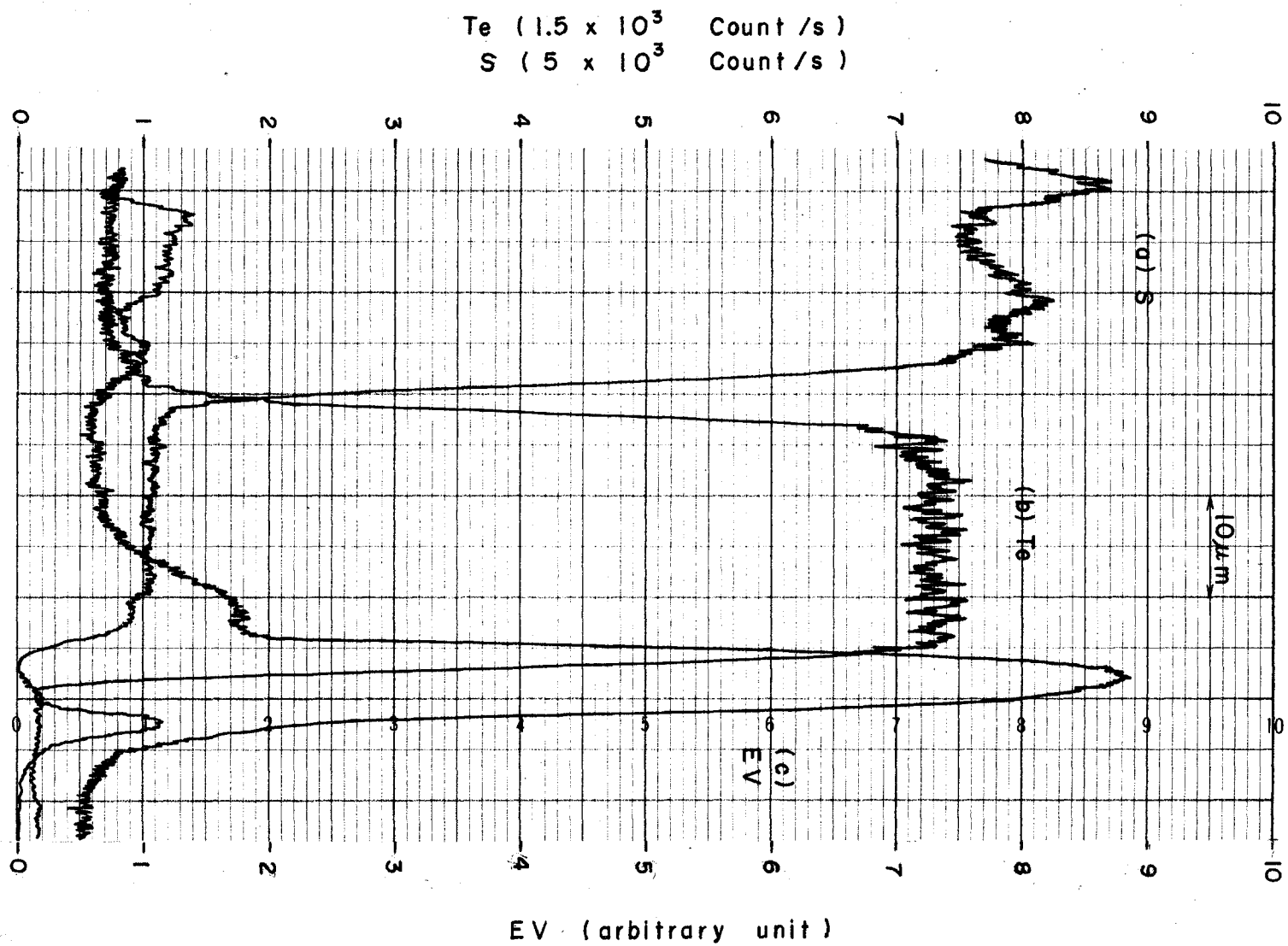


図1.33 CdS—CdTe境界近傍断面内におけるCdTe粒子中央部のXMAによるS、Te元素分布と同一場所のEV分布曲線(図1.32と同一視野内)

次に図 1.34 は N_2 中、 $500^{\circ}C$ 、30 分間熱処理した素子の接合近傍断面の (A) 電子顕微鏡写真と (B) 同一視野の電子線起電力像を示す。(A) と (B) の位置関係を対応させてみると、電子線起電力の発生個所は CdS 層と CdTe 層の境界近傍にあることが分る。この詳細を調べる目的で同視野内の CdTe 粒子の中央部を一次元的に XMA による S、Te 元素分布と同一場所の EV 分布を重畳させて解析したのが図 1.35 である。この図から、電子線起電力のピークの位置は CdS 層と CdTe 層の境界から CdTe 内約 $0.5\mu m$ のところに認められる。この結果から上記熱処理条件では Sb が CdTe 内にこの深さまで拡散しているものと考えられる。図 1.34 (B) 中、CdTe の粒界に対応している部分がくびれているのは CdTe 中への Sb の格子拡散と粒界拡散の差によるものと考えられる。一般に粒界拡散係数と格子拡散係数の差は大きいため、接合形成がアクセプターとしての Sb の拡散によるものであれば、接合の形状は可成り複雑なものになるであろうという予想を裏切ってこの写真で見られるような比較的平坦な形状を示している。この現象は次のように説明されよう。

すなわち、CdTe 焼結膜形成時に CdS 焼結膜内の過剰な Cd が CdTe 膜内にドナーとして拡散する際、特に CdTe 粒界に高濃度に拡散しているものと考えられる。これは CdTe 膜内への Cd の格子拡散係数と粒界拡散係数の差によるものである。

次に CdTe 焼結膜の表面に Sb 層を形成させたのち、熱処理することによって、Sb が CdTe 膜中、特に粒界に沿ってアクセプターとして高濃度に拡散するが、この際あらかじめ CdTe 膜内にドナーとして拡散している Cd との間に Cross doping が行われ、ドナー濃度とアクセプター濃度の差が 0 になる部分に接合が形成されるわけであるが、この Cross doping が CdTe 膜の粒内ならびに粒界を通じて行われた結果、前述のような予想外に平坦な形状の接合が形成されるものと考えられる。

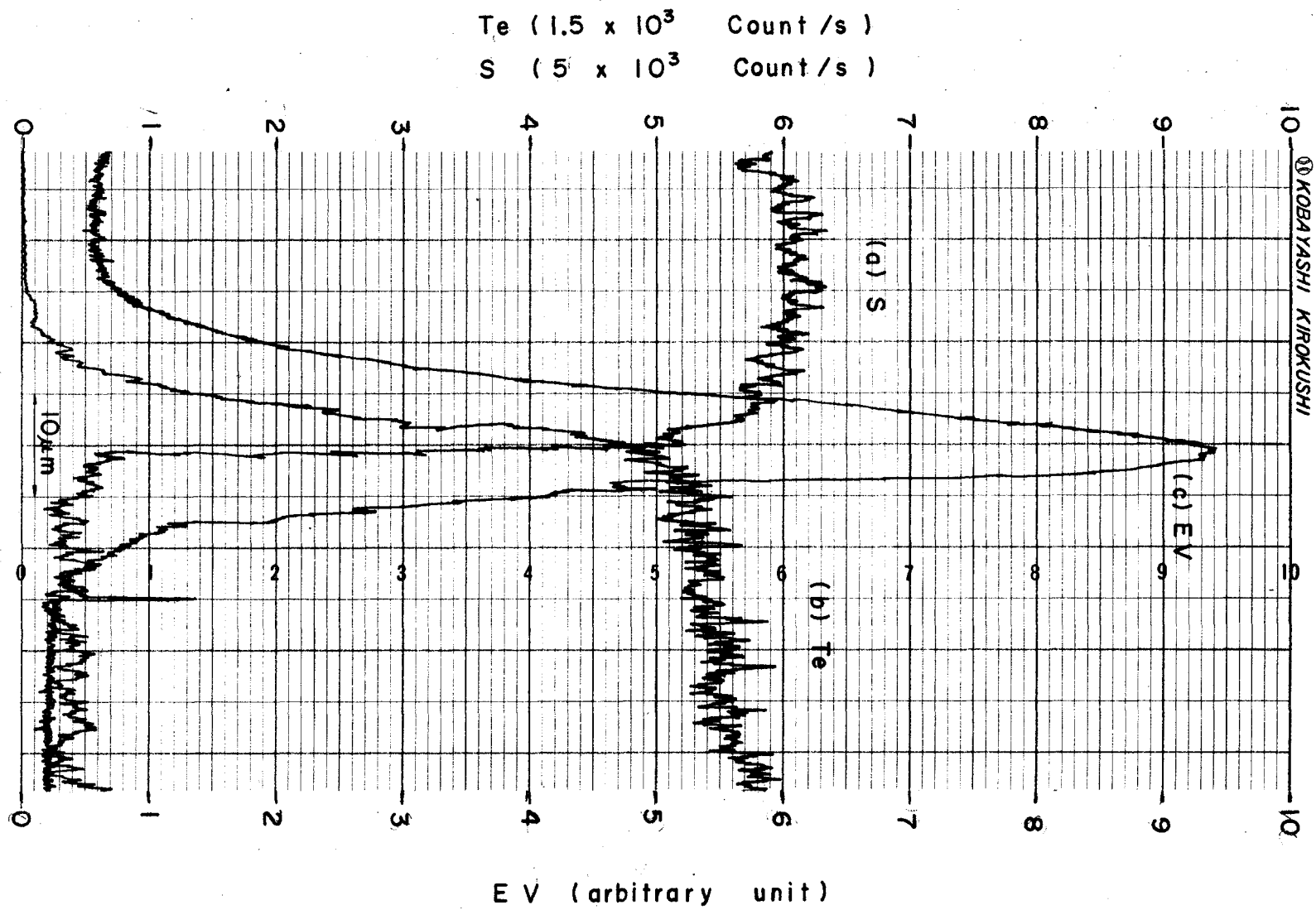


図 1.35 CdS-CdTe 境界近傍断面内における CdTe 粒子中央部の XMA による S、Te 元素分布と同一場所の EV 分布曲線 (図 1.34 と同一視野内)

図 1.36 は以上の結果にもとづいた、焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の接合構造の模式図である。この図から分るように、CdS 焼結膜側から光を照射した場合には、 $n\cdot\text{CdTe} - p\cdot\text{CdTe}$ のホモ接合の表面に $n\cdot\text{CdS}$ 層を付けた構造の、 $n\cdot\text{CdS} - n\cdot\text{CdTe} - p\cdot\text{CdTe}$ 系へテロ表面形接合が形成されているものと考えられる。

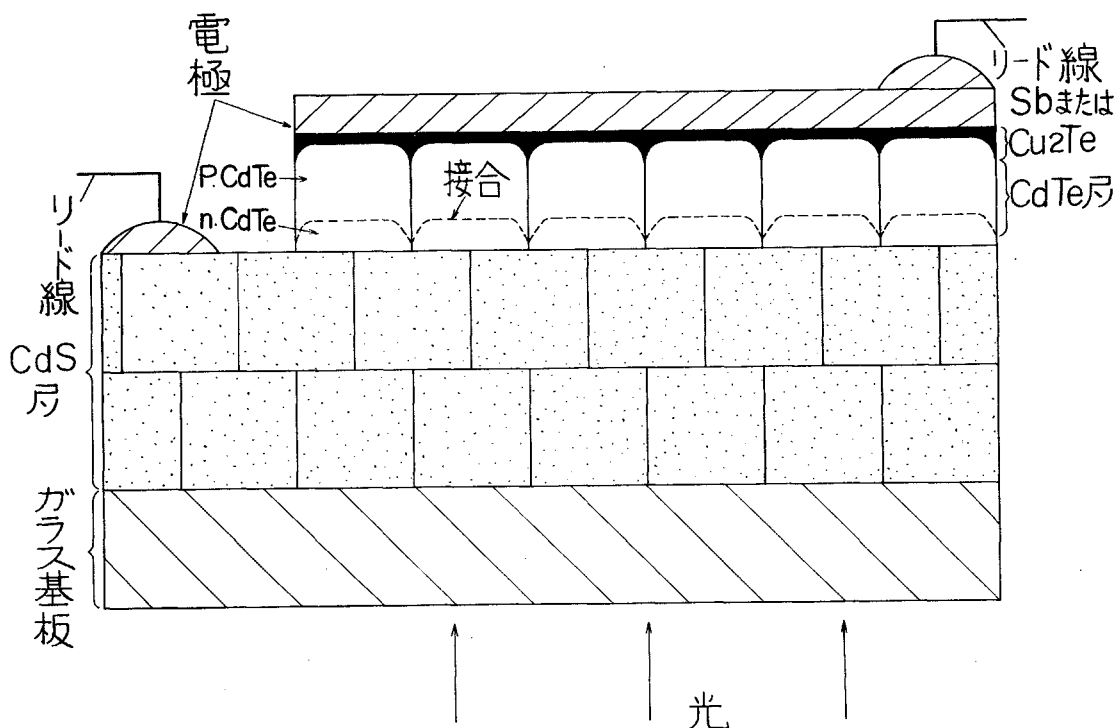


図 1.36 焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の接合構造の模式断面図

また、図 1.36 から Sb を過剰拡散させることにより、素子の電流・電圧特性が低下することが分るが、この拡散条件に対応した、 600°C 、30 分間熱処理した素子の接合近傍断面の解析結果を図 1.37 に示す。この場合は EV 分布のピークの位置は CdS 層と CdTe 層の境界に存在し、両層側に可成りブロードな分布を示している。

この場合は CdS と CdTe のヘテロ接合と考えられるが、前述のヘテロ表面形接合に比べて性能が低下しているのは CdS 層と CdTe 層の境界における結晶格子間の不整合や表面準位の存在によるものと考えられるが、これらの詳細に関しては今後の課題である。

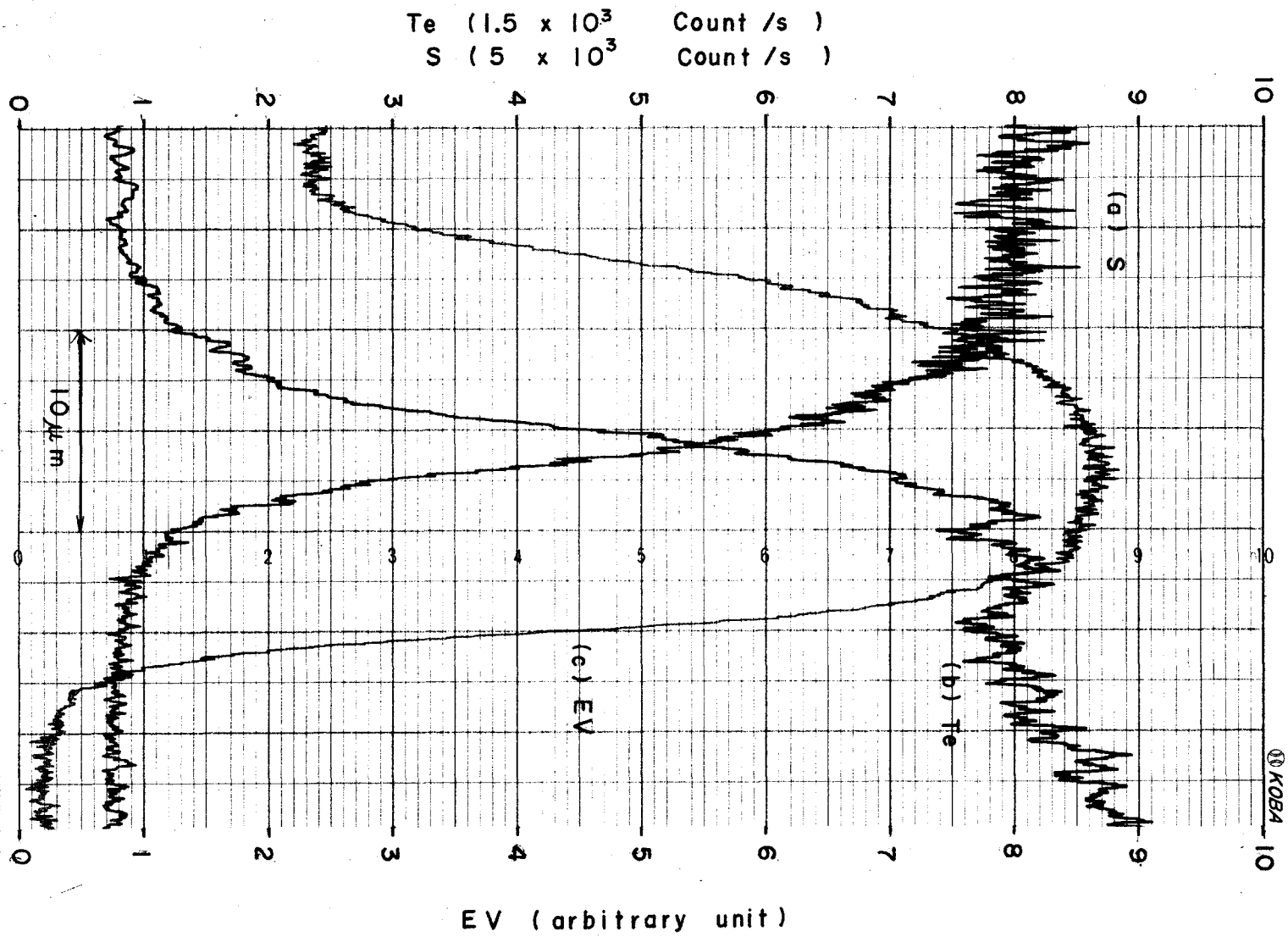


図 1.37 CdS—CdTe 境界近傍断面内における CdTe 粒子中央部の XMA による S、Te 元素分布と同一場所の EV 分布曲線 (CdTe 焼結膜表面に Sb 層を形成させたのち、N₂ 中、600℃ 30 分間熱処理した素子)

(4) 大面積素子 ($4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) の試作

a. 性 能

図 1.38 は浸漬法で接合を形成させた素子の $I-V$ 曲線であり、変換効率 6.3% (50 mW/cm^2 W 光) と評価される。この場合、浸漬面ならびに電極形成を手塗りで行っているため有効面積率は約 50% である。

CdS 焼結膜の面抵抗は CdTe 膜形成後で $15\Omega/\square$ 程度のものを使用。

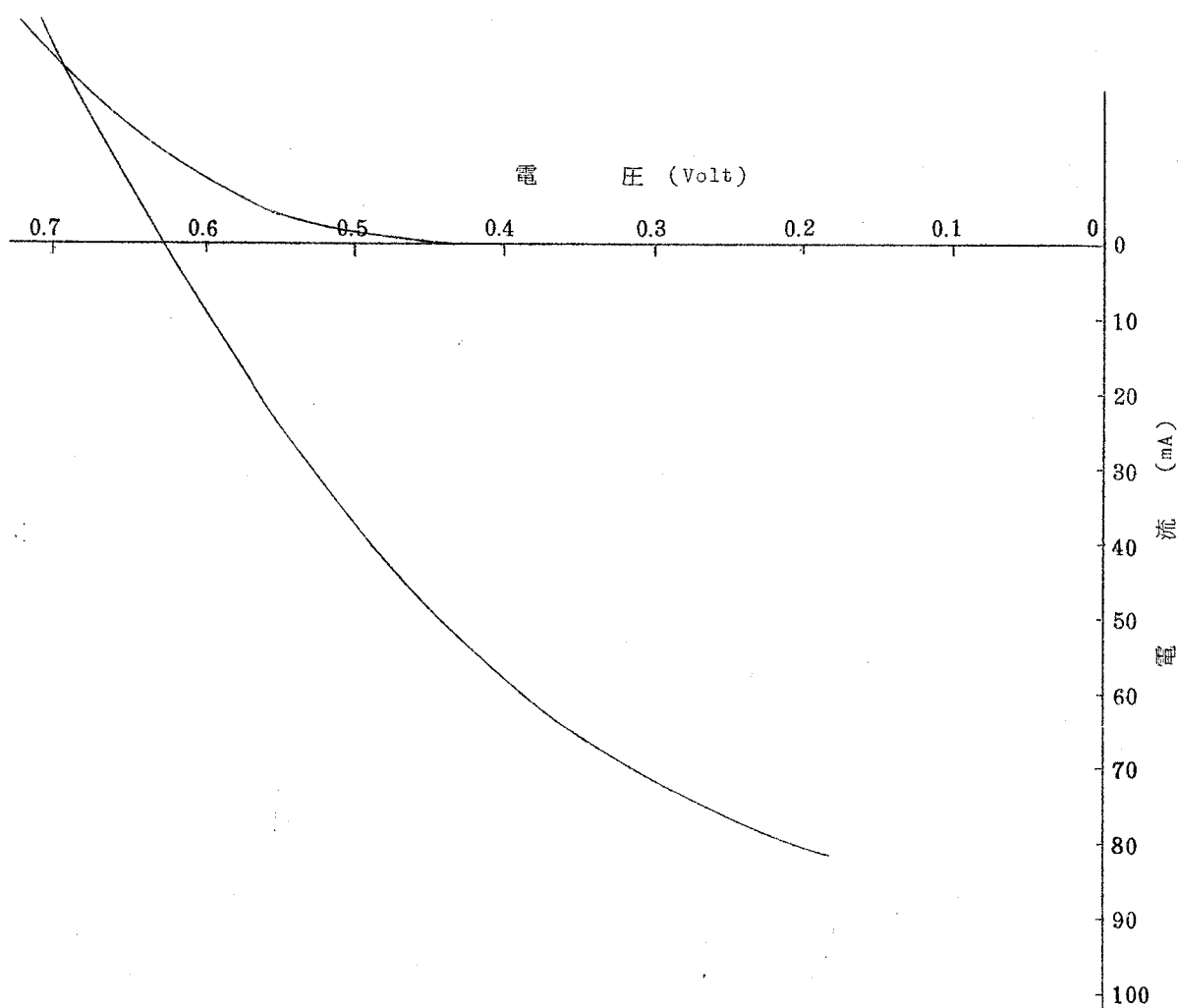


図 1.38 $I-V$ 曲線

b. 構 造

前回にも述べたように、大面積化に伴う素子のシリーズ抵抗の増加による矩形率の低下を防止する目的で図 1.39 に示すような、4ヶの細胞素子に分割した構造にしてある。図中、斜線部分が CdTe 膜

で、この上に有効面積率約50%の Cu_2Te 層を浸漬法で形成させている。ここで採用している有効面積率の定義は次のようである。

$$\text{有効面積率} = \text{接合面積}(\text{Cu}_2\text{Te層の面積}) / \text{全面積}(4\text{cm} \times 4\text{cm})$$

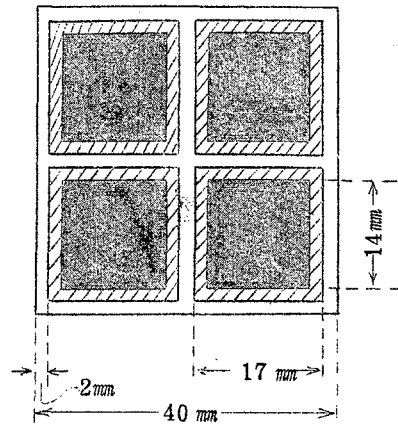


図 1.39 素子構造図

白い部分がCdS焼結膜

斜線部分がCdTe焼結膜

黒い部分が Cu_2Te 層

有効面積は Cu_2Te 層面積と一致する

有効面積率約50%

(5) ま と め

前述のように、CdS焼結膜の粒径は $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度であり、CdS膜の厚さが $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であるからCdS焼結膜はCdS粒子が精々2～3層から構成されていると考えられる。また、CdS膜の主な役割は接合構造の解析結果から窓材として作用している。この効果を十分に活用するには、CdS膜の光の透過率を向上させることと抵抗率を下げる必要がある。CdS焼結板の透過率に関する検討結果によれば⁹⁾ 透過率と気孔率との間に密接な関係が認められ、これよりちみつなCdS膜をつくる必要があると考えられる。

また、ドナーとなる不純物元素を添加しないCdSの抵抗率はSの格子欠陥濃度と結晶格子間隙に入ったCdイオン濃度に依存すると考えら

れている。(2) b で述べた方法で作成した CdS 焼結膜の抵抗は主として前者に依るものと考えられるが、この方法で現在得られている CdS 焼結膜の面抵抗は CdTe 膜形成後で $15 \sim 30 \Omega/\square$ 程度である。

CdTe 焼結膜の粒径は $10 \sim 15 \mu m$ 程度であり、膜の厚さが $10 \sim 15 \mu m$ であることから、CdTe 焼結膜は CdTe 粒子が精々 1~2 層から構成されていると考えられる。CdTe の焼成温度を CdTe が昇華する温度領域まで上げた場合には、Cd 蒸気圧と Te 蒸気の差により CdTe 膜表面部分は Te 過剰となり、弱い P 型 CdTe 層が形成される。

接合構造の解析結果によれば CdTe 焼結膜上に形成された Cu_2Te 層や Sb 層は主としてアクセプター源として作用し、2 次的に電極の役割を果たしている。また、同上の結果によれば、ここで得られている焼結薄膜形 CdTe 太陽電池は $n \cdot CdS - n \cdot CdTe - p \cdot CdTe$ 系のヘテロ表面形接合であると考えられ、接合の形成ならびに接合の最適位置の制御はアクセプターとしての Cu または Sb の CdTe 中への拡散によると説明される。太陽電池素子の大面積化に伴う素子のシリーズ抵抗の増加による変換効率の低下を防止するため CdS 焼結膜の抵抗率を下げることに CdTe 膜をいくつかの細胞素子に分割した構造にする 2 つの方法を併用している。この方法で、現在有効面積 $7.8 cm^2$ の素子で変換効率 6.3% を得ている ($50 mW/cm^2$ ・太陽光相当タングステン光下)。

(6) 引 用 文 献

- 1) S. Vojdoni, M. Doroudian, A. Parrizi : International Conference on Photovoltaic Power Generation ; Hamburg, Sept. 25-27 (1974) 217.
- 2) D. A. Cusano : Solid-State Electron. 6 (1963) 217.
- 3) D. A. Cusano : Revue de Physique Appliquee 1 (1968) 195.
- 4) D. Bonnet and H. Rabenhorst : Record 9th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1972) 129.
- 5) A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell and

- R. H. Bube : Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 605.
- 6) A. G. Milnes and D. L. Feucht : "Heterojunctions and Metal-Semiconductor junctions" (Academic Press, 1972), 128.
- 7) K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto, Y. Hioki and S. Ikegami : Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1397.
- 8) N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki : Japan. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2281.
- 9) 中山信男、松本仁 : エレクトロニク・セラミクス 1976 年春号, 9.

1.3 焼 結 法 (II)

1.3.1 は じ め に

スクリーン印刷、焼結方式による太陽電池の製造法は、厚膜集積回路の技術がそのまま使え、量産性の点で優れた方式であり、太陽電池の低コスト化の方式としては最も有望と考えられるが、前記焼結法 (I) の方式では、 $n\text{-CdTe}$ 層の表面に水溶液置換法で Cu_{2-x}Te 層を形成し、熱処理することによって CdTe 層内にホモ接合を形成しており、比較的不安定と考えられる水溶液置換法による Cu_{2-x}Te 層を含んでいるために、再現性と劣化の点で問題が生ずる恐れがある。

そこで、 Cu_{2-x}Te 層を必要としないいわゆる $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ ヘテロ接合方式の太陽電池のスクリーン印刷、焼結法による試作検討を行った。実験は主に、 $n\text{-CdS}$ 焼結膜上に印刷した CdTe 膜を焼成と同時に p 型にするための焼結条件や隣などの不純物添加の検討、 CdS 焼結膜の低抵抗化のための Ga 添加の検討などを行い、特性の向上をはかった。これらの結果について述べる。

1.3.2 試作検討用素子の構造および製造方法

試作検討した素子の構造は、図 1.40 に示す様に、 CdS 側を受光面とする後面照射形とした。また、試作した裸素子およびエポキシ樹脂で包埋した素子の外観写真を図 1.41 (a),(b) に示す。

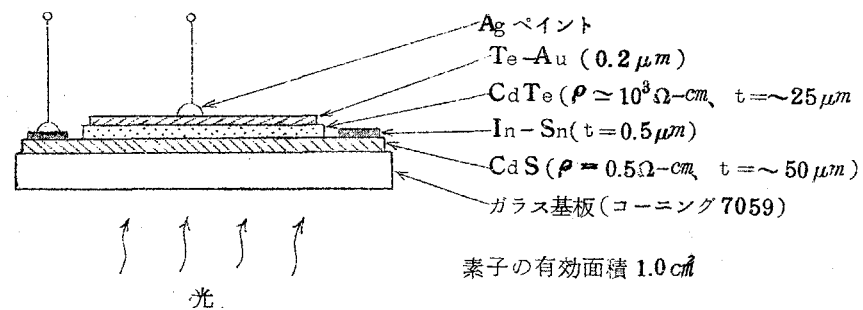


図 1.40 素子の構造

抗に関する比抵抗は、主に焼成条件と CdS に添加する。 CdCl_2 の量によって決まる。ここでは CdS に対して $10 \text{ Wt.}\%$ 添加した印刷用ペーストを上述の条件で印刷、焼成を2回繰り返し行ったもので、透過率 80% 以上、比抵抗 $0.5 \Omega\text{-cm}$ の膜を用いた。

アクセプター不純物をドーブしない CdTe 膜を焼成条件だけで p 形化する方法として CdTe と CdCl_2 の共晶温度は約 500°C であるが、あまり低い温度で焼成すると CdCl_2 中の Cl が CdTe に対してドナー不純物として作用し、n 形になる可能性があるのではじめから比較的高い温度で焼成を行った。

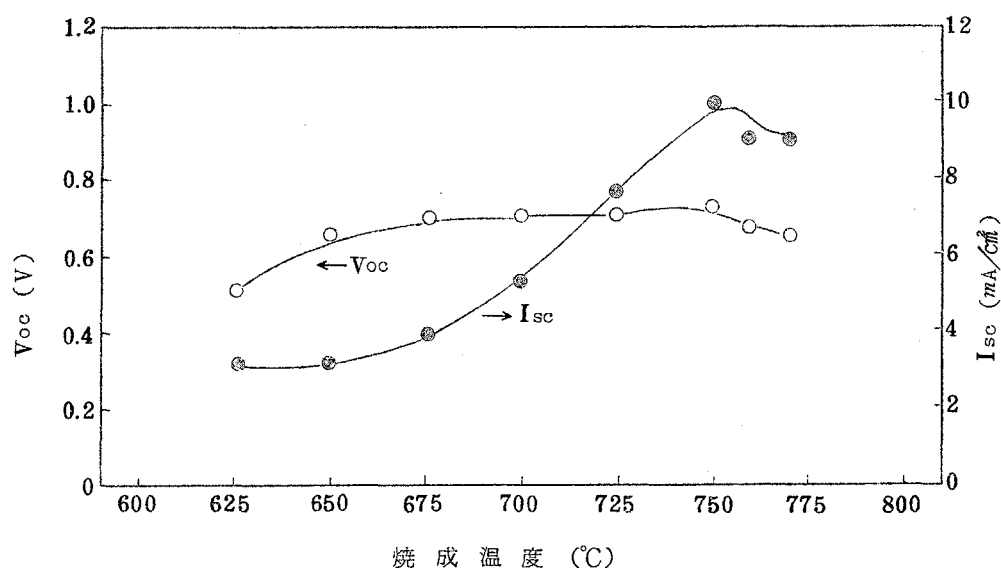


図 1.42 無添加 CdTe 膜の焼成温度と V_{oc} , I_{sc} の関係

図 1.42 は、 $5 \text{ Wt.}\%$ の CdCl_2 を加えた CdTe 印刷膜を 625°C 以上の温度で 30 分間焼成した時の焼成温度と素子の V_{oc} , I_{sc} の関係を示した。 V_{oc} は、温度を上げてても余り増大しないが、 I_{sc} は温度の上昇にともない大きく増大してゆく傾向がみられた。 V_{oc} , I_{sc} 共、最も大きい値を示した焼成温度は 750°C であった。

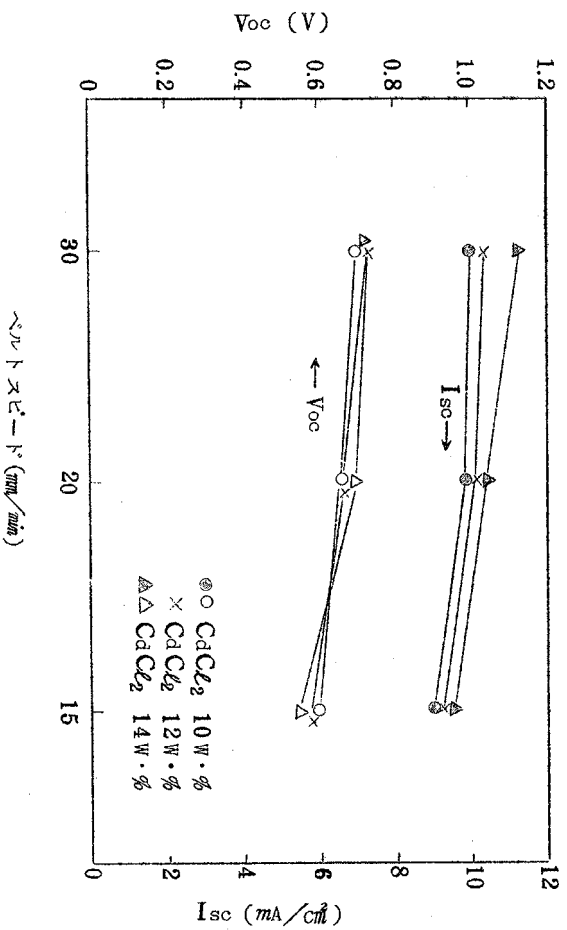


図 1.43 CdS 中の CdCl_2 の添加量とペルツスピードの関係

図 1.43 は、 CdCl_2 の量を変えて焼成した CdS 膜の上に印刷した CdTe 膜をペルツスピード、すなわち焼成時間を変えて CdS 中の CdCl_2 と焼成時間が素子の特性にどの様に影響するかを調べたものである。CdTe の焼成時間も CdS の焼成時間と同様にペルツスピード 30 mm/min が適当であった。焼成時間が長くなると CdTe の蒸気で黒褐色に汚れ、特性が悪くなった。CdS に添加する CdCl_2 の量は 10% より 14% のものが特に Isc の点で大きくなる傾向がみられた。これは CdS 焼結膜の結晶粒径がより大きくなり、光の透過性がよくなったためと考えられる。

(2) P 添加の効果

P 形不純物を添加しないで、焼成条件だけで CdTe の P 形化が可能となりかなりの特性のものが得られる様になったが、焼成温度が比較的高いので基板がわずかに反ってきた。2 cm 角程度の小面積の場合はそれほど問題にならないが、大面積基板を用いるとさらに反りが大きくなり、後の電極付けやパッケージ工程に支障をきたすものと考えられる。

そこで基板に反りが発生しない温度で焼成しても十分な特性のものが得られる方法として、CdTe を合成する工程で単体の隣を同時に入れる方法も考えられるが、この方法で均一にドーピングできる限界は約 0.1

mol・%程度で、それ以上になると偏析が起ってあまり好ましくない。

ここではCdTeに添加する磷の量を広範囲に変えて実験するために、磷の化合物の形でCdTeの印刷と同時に添加する方法を試みた。磷の5価のもの、たとえば五酸化磷、磷酸、その他加熱した際に磷または酸化磷以外の残渣を残さない化合物が考えられるが、五酸化磷は吸湿性や酸性を示すのでCdTeと同時に印刷するのは、あまり好ましくないと考え、中性の磷酸アンモニウムを使用した。

実験には、市販の磷酸アンモニウム $(\text{NH}_3)_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 150°C で5時間以上脱水した無水の磷酸アンモニウムを CdCl_2 やCdTeと一諸に混合して印刷ペーストを調整する際にCdTeに対して磷が0.1 ~ 5 mol・%になる様に添加した。

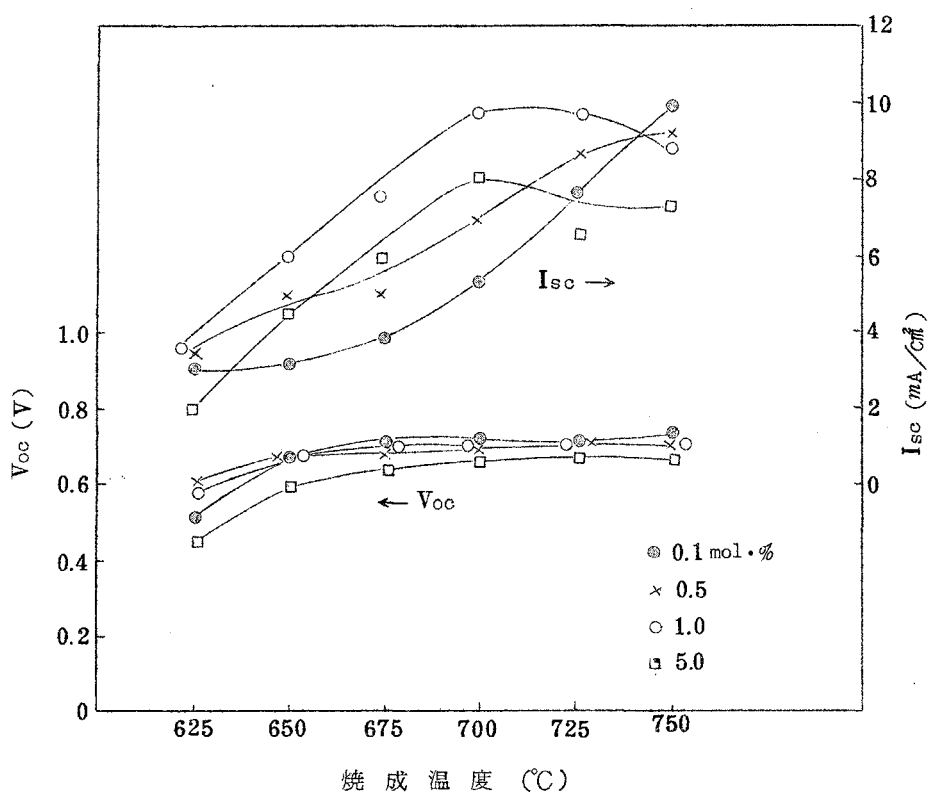


図 1.44 P 添加量と焼成温度の関係

図 1.44 は磷の添加量をパラメーターとしてCdTeの焼成温度と素子特性の関係を示したもので、磷の添加量が少ない場合ほとんど効果は

表われないが、1 mol・%の場合700℃で、無添加のときに750℃で得られた特性とほとんど変わらないものが得られ、また基板の反りもほとんど認められなかった。

(3) CdS への Ga 添加の効果

CdS の低抵抗化および n 性の増大をはかり、さらに特性の向上をはかるために、CdS 中にドナー不純物である Ga を GaCl_3 の形で CdS の焼成と同時にドーピングする方法を検討したが、結果は図 1.45 に示す様に CdS 膜の抵抗は Ga の添加量が増えるにしたがって低くなるが、特性はかえって悪くなった。これは CdTe の焼成過程で CdS 中の Ga が CdTe へ拡散してゆき、CdTe の p 性をコンペンセイトするために起るものと推測される。

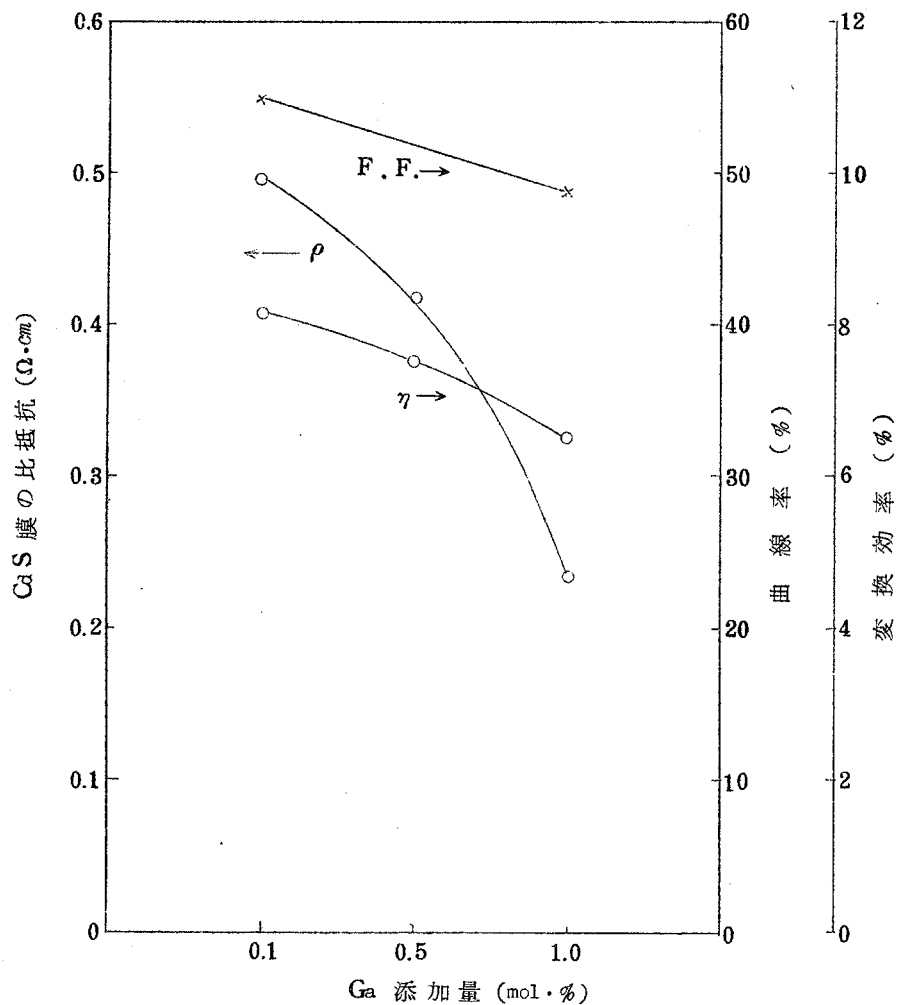


図 1.45 CdS 中の Ga 量と特性の関係

1. 3. 4 試作 n・CdS—p・CdTe ヘテロ接合素子の特性

図 1. 46 は今回の試作検討で得られた代表的な素子の出力特性を示したもので 50 mW/cm² 太陽光相当 タンクスランソング照射下で V_{oc} = 0.72 V、I_{sc} = 11.2 mA/cm²、F.F = 53.5%、変換効率 (η) = 8.7% のものが得られた。また、順方向電流を $I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{n k T}\right)$ と仮定すると、 $I_0 = 5 \times 10^{-10}$ A/cm²、 $n = 1.5$ となり、ダイオード特性も非常に優れた素子であった。

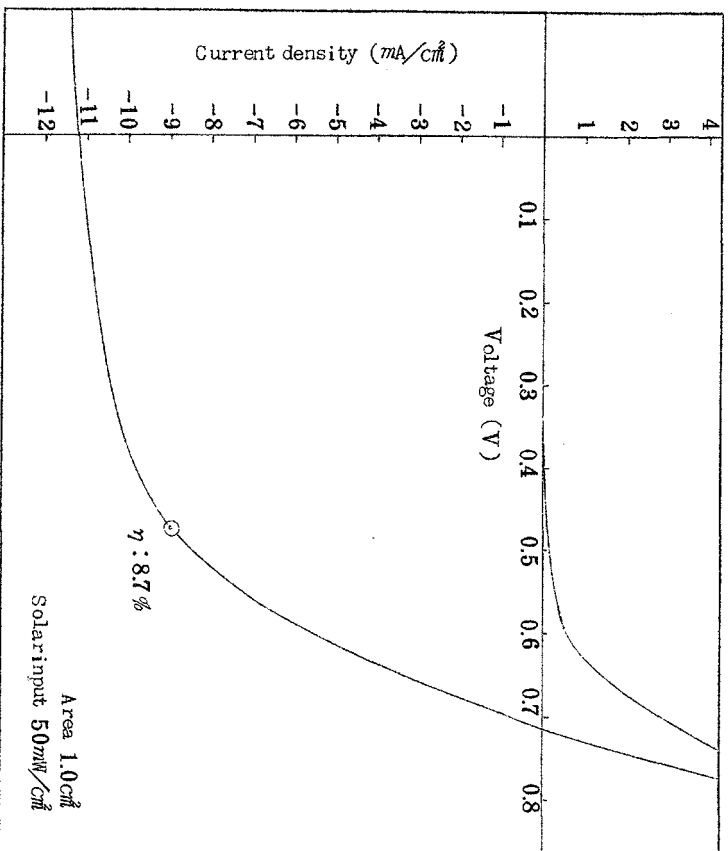


図 1. 46 n・CdS—p・CdTe ヘテロ接合素子の出力特性

1. 3. 5 大面積化の検討

上記の検討結果をもとに、大面積素子を試作するために、4 cm 角のガラス基板を用いて、検討中であるが現在のところ焼成炉の容量が小さくまたボートの形状にも問題があって CdTe の焼成が均一に行われないうえに、この n・CdS—p・CdTe 系では十分な特性のものが得られていない。今後、さらにボートの改良および大面積基板に適した焼成条件の再検討を行い、特性の向上をはかってゆきたい。

1.3.6 結果のまとめ

スクリーン印刷—焼成方式による CdS—CdTe 系太陽電池の製造工程をさらに改善するために、 Cu_2Te 形成工程を省略した n·CdS—p·CdTe ヘテロ接合形において CdTe 焼結膜の p 形化焼成条件や磷添加の検討などを行い、小面積基板（受光面積 1 cm^2 ）の素子で変換効率 8.7% のものが得られるようになった。しかし、この方式で大面積基板を用いた場合はまだ十分なものが得られていないので、さらに小面積基板と大面積基板との製造条件の違いや原因を明確にして特性の向上をはかってゆく予定である。

この連続析出装置を使用した場合、前者の濃度の低い溶液を使用した方が良質の膜が得られた。

後者の濃度の高い反応溶液を使用すると膜厚が厚くなるにしたがって超音波洗浄でも簡単に取りにくい粒径の大きい沈澱が付着し、透明度が悪くなるばかりか、後の素子製造工程で Cd Te にピンホールができ、不良を出す原因にもなった。

表 1.12 は、今回検討して得られた原液秤量系の原液容器に充填する各溶液の濃度、自動ビューレットで秤量する溶液の量および混合溶液中の濃度である。

表 1.12 連続析出装置による Cd S 析出膜の析出溶液組成

反応溶液の組成	濃 度	自動秤量液量	混合液の濃度
Cd Cl ₂	0.18 M	147 ml	0.042 M
NH ₄ OH	5.3 M (10%)	159 ml	1.3 M
NH ₄ Cl	0.5 M	165 ml	0.13 M
(NH ₂) ₂ CS	1.7 M	156 ml	0.42 M

a. 連続析出法で析出させた結果

前述の操作方法で表 1.12 に示した反応溶液を析出容器に入れ、恒温槽を 150℃ に設定して析出反応を開始してから 30 分後に新たに混合攪拌した溶液を 22 ml/min の速度で注入、排出を行い析出反応を続けた結果、図 1.51 に示すような反応液量と Cd S 析出膜厚の関係が得られた。Cd S 析出膜の膜厚は、約 1.5 μm 附近まで反応液添加量にほぼ比例して増大してゆくが、それ以上では膜厚の増大があまりみられず、かえって極部的に Cd S の沈澱粒子が付着して粗雑な透明度の悪い膜となった。これは、溶液の注入速度や基板の回転速度を変えても、ほとんど変らなかった。この連絡析出法で太陽電池用として十分使用できる良質な膜の膜厚の限界は 1.5 μm 程度でそれ以上の膜厚で良質の膜を得ることは困難であった。

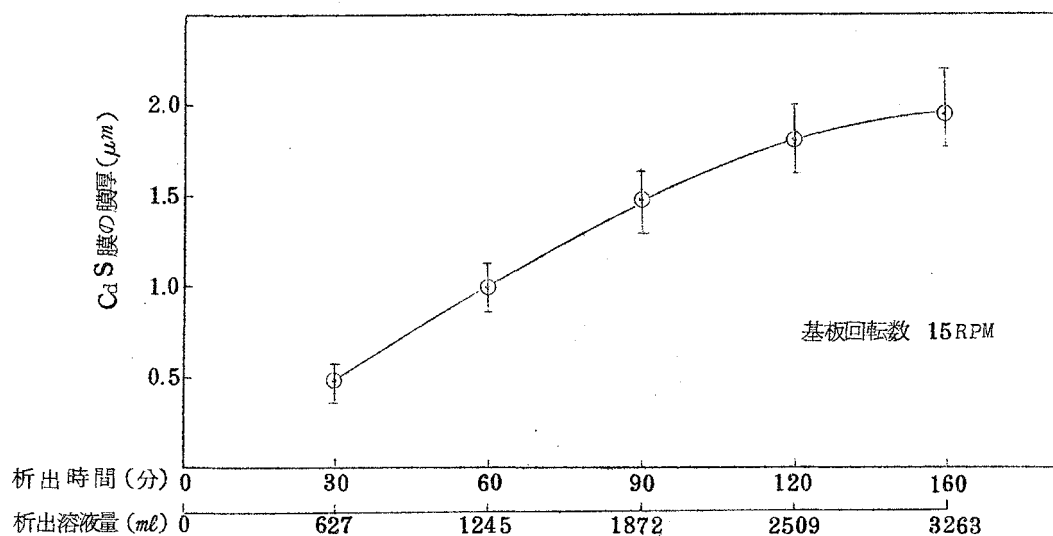


図 1.51 連続法における析出時間、析出溶液量と膜厚の関係

b. 繰り返しバッチ法で析出させた結果

図 1.52 は、くり返しバッチ方式で析出させた時の反応溶液量と CdS 析出膜厚との関係を示したもので、2 回析出させた後に超音波洗浄を行ったものであり、4 回くり返すことによって約 $2\mu\text{m}$ の良質な膜が得られた。

このように試作した連続装置を連続析出法で使用する場合は、操

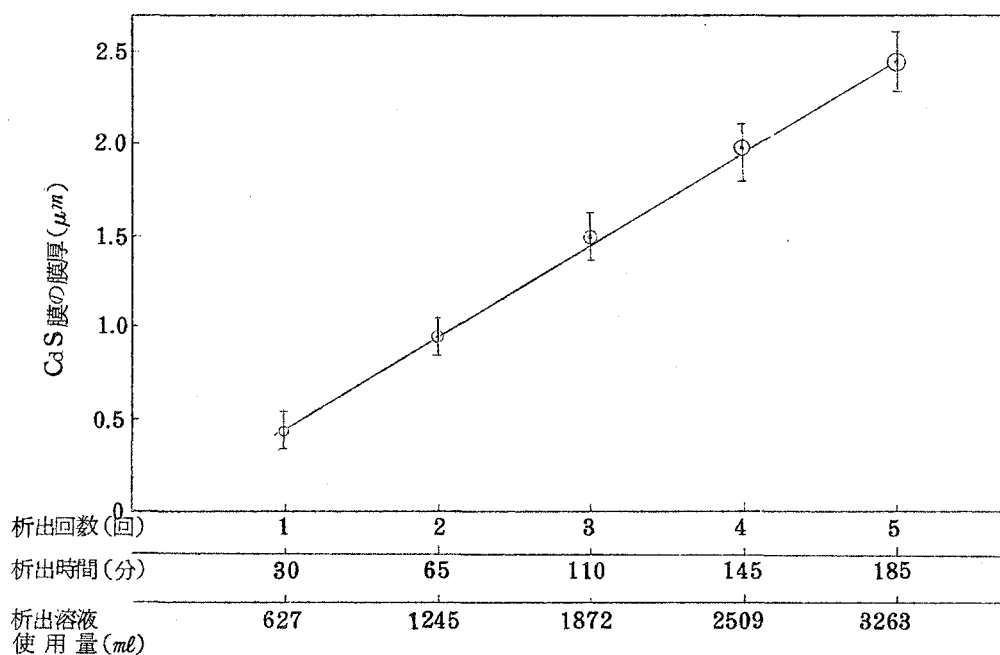


図 1.52 繰り返し法における析出回数と膜厚の関係

作も簡単で作業が行いやすく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の良質の膜をうるには適しているが、後で述べる特性の優れた太陽電池素子を作るために必要なCdS膜の膜厚は $2\ \mu\text{m}$ 程度が要求され、この方法では良質なCdS膜を得ることができなかった。一方繰返しバッチ方式では $2\ \mu\text{m}$ 程度の膜を得るためには、途中に一度洗浄工程が入るが、このような装置で行うと作業も比較的簡単となり、また反応溶液の使用量や析出時間も連続法と余り変わらないこと、および良質の膜が確実に得られる点で非常に有利であることがわかった。

(4) 膜 の 性 質

図 1.53 a)は、本装置を用いてくり返しバッチ法で2回析出させて得た約 $1\ \mu\text{m}$ のCdS膜の表面の電子顕微鏡写真(レプリカ法)である。b)は従来の小型バッチ方式で2回析出した膜の同じく表面写真である。表面状態の比較では、従来の膜の方が比較的緻密で結晶粒形がわずかに小さく全体になめらかである。

X線回折による結晶性の比較では、cubicとhex.との混晶の割合および配向性に関してほとんど差異は認められなかった。比抵抗も $1 \times 10^4\ \Omega\ \text{cm}$ 程度でほとんど変らなかった。

真空蒸着法でCdTe層を形成した薄膜太陽電池の開発で、主にCdTe層の形成条件について検討した。その結果、CdTe層の膜厚および蒸着基板温度が素子特性に大きな影響を与えることがわかり、 $\eta = 3.6\%$ の素子を得た。

本年度はこの素子の特性改善をはかるため接合構造の解析を行うとともに、素子の直列抵抗を減少させるため、CdTe層およびコンタクトの低抵抗化に取り組み、 70 mW/cm^2 太陽光下で $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$ 、 $I_{sc} = 14.0 \text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F. = 58.0\%$ 、 $\eta = 8.7\%$ の素子を得た。また、素子の大面積化にも取り組み、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ ガラス基板上に試作した太陽電池についても報告する。

(2) 基板温度 480°C で作成した素子の特性

a. CdS析出膜の性質

CdS析出膜の形成は、49年度、50年度成果報告書で報告した方法により行った。このCdS析出膜は約 $0.3 \mu\text{m}$ の微細な結晶粒よりなり、配向性のあるcubicとhexagonalの混晶の膜である。

図1.55にこの膜のX線回折パターンを示す。

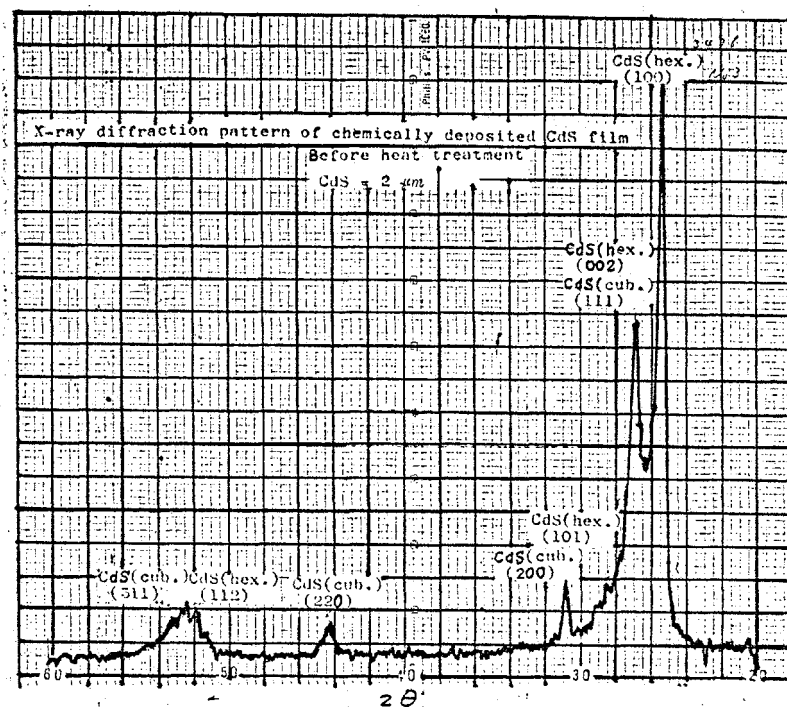


図1.55 CdS析出膜のX線回折パターン

この膜の横方向の比抵抗 (ρ_H) は、 $10^4 \Omega\text{-cm}$ 程度であるが、これを不活性ガス雰囲気あるいは真空中にて熱処理すると比抵抗をさげることができる。

図 1.56 に各温度で Ar 雰囲気中 20 分および真空中 10 分間熱処理した場合の比抵抗変化を示す。

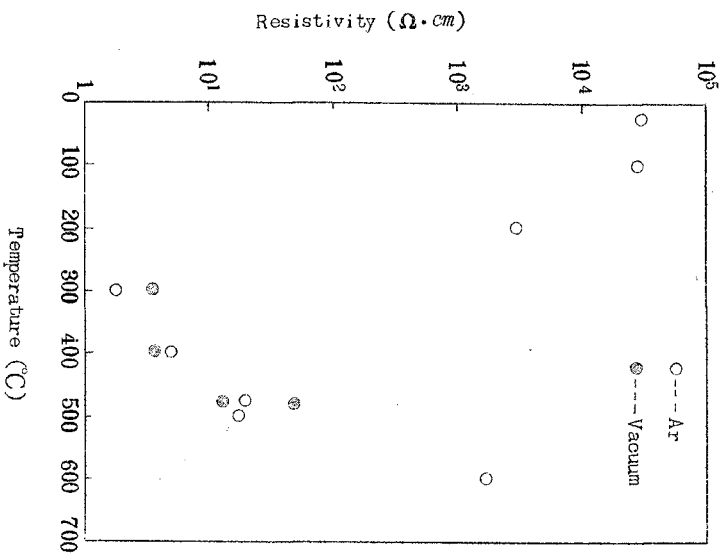


図 1.56 CdS 膜の熱処理による抵抗変化

熱処理温度 300 °C ~ 500 °C で 10 分 ~ 20 分熱処理した膜は、比抵抗が 3 ~ 4 桁さがっている。また、この熱処理により、CdS 膜は、hexagonal の配向性をより強く示すようになる。

熱処理後の CdS 析出膜のホール係数の測定を行った。その結果を表 1.13 に示す。

表 1.13 熱処理後の CdS 析出膜の電気的特性

熱 処 理 条 件	伝導形	比 抵 抗 $\rho_H (\Omega \cdot cm)$	移 動 度 $\mu_H (cm^2/V \cdot sec)$	キャリア濃度 $n (cm^{-3})$
真空中 (2×10^{-6} Torr) 480 °C 10 分	n	58	3.6	3.5×10^{15}
Ar 雰囲気中 480 °C 20 分	n	22	7.6	4.5×10^{16}

CdS 膜の比抵抗変化は、熱処理により S および Cd が CdS 表面より蒸発することや熱処理の温度上昇による熱平衡状態における空孔濃度の増加のためと考えられる。

次に、析出膜の光吸収を調べるために分光透過率の測定を行った。その結果を図 1.57 に示す。CdS 膜の膜厚の増加に因って、基底吸収端までの波長の光に対して吸収量が増加してくる。

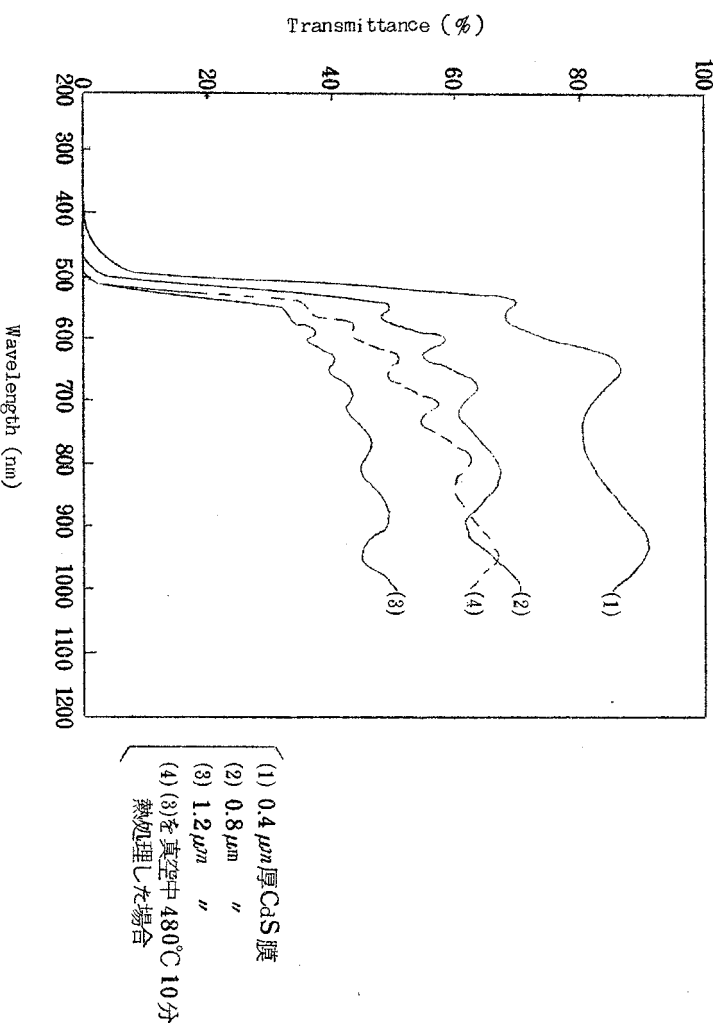


図 1.57 CdS 膜の分光透過率

また、熱処理により CdS 膜の長波長側での透過率が多少増加しているのがわかる。

b. CdTe 蒸着基板温度の検討

前年度 CdTe 蒸着基板温度の検討を行い、基板温度を上昇させると出力特性が向上するのがわかったので、本年度も引き続きこの検討を行い特性改善をはかった。

蒸着基板温度が出力特性に与える影響を約 1 μm 厚の CdS 膜上に CdTe 層を 1 μm ~ 2 μm の厚さに形成した場合について調べた結果を図 1.58 に示す。

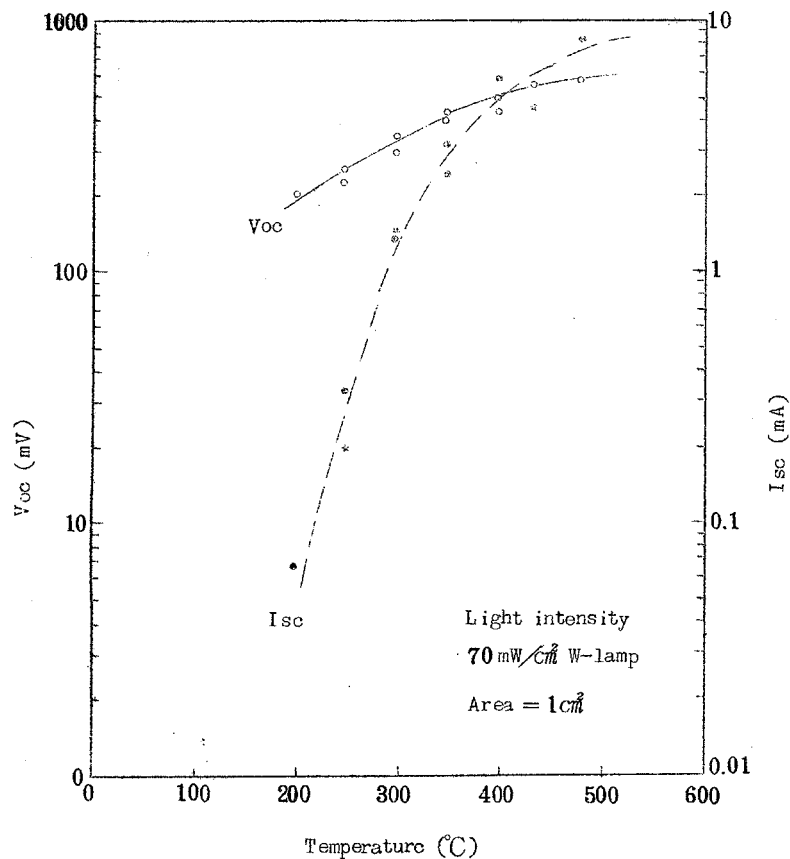


図 1.58 蒸着基板温度と出力特性

蒸着基板温度 560.°C の CdTe 膜も作成したが、500°C 以上の温度では、膜厚のコントロールが難しく、うまくいかなかったので、480°C までの結果を示してある。これより明らかなように、基板温度の上昇にしたがって Voc, Isc とも増加する。

これは、接合形成時の熱処理による CdS 膜の低抵抗化と蒸着温度上昇による CdTe 層の低抵抗化によるものと考えられる。

表 1.14 に基板温度を変えて作成した CdTe 膜の横方向の (ρ_{11}) 比抵抗を示す。480°C 作成した CdTe 膜は 300°C ~ 400°C で作成した膜に比べ、光照射下で 2 桁ほど大きな光電流を発生させることができる。

この現象は、次の 2 つの効果によるものと考えられる。

- i. 蒸着基板温度上昇により CdTe 膜の stoichiometry よりのずれが

表 1.14 CdTe 層の形成温度と横方向 (ρ_{11}) 比抵抗

蒸着基板温度	暗比抵抗	明比抵抗
300℃	$10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	$10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
400℃	"	"
480℃	"	$10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$

明比抵抗… 50 mW/cm²太陽光相当タングステン光照射下で測定

増大し、Cd vacancy ($E_a = 0.15 \text{ eV}$) が増加するため。

- ii. 300℃～400℃の基板温度で作成したCdTe膜の結晶粒径は約 0.5 μm であるが、480℃で作成した膜は約 2 μm と成長しており（前年度報告）、移動度 (μ_p) やライフタイム (τ_p) が増大するため。

以上のことにより、蒸着基板温度を上昇させるとCdTe膜の $\mu\tau$ 積が増大し、光電流の増加が生じ、 V_{oc} , I_{sc} を増大させることができる。

基板温度 480℃でCdS膜上に蒸着したCdTe膜のX線回折パターンを図 1.59 に示す。

このCdTe膜は(111)面に強い配向性を示す cubic (Zinc blende) のCdTeよりなっている。

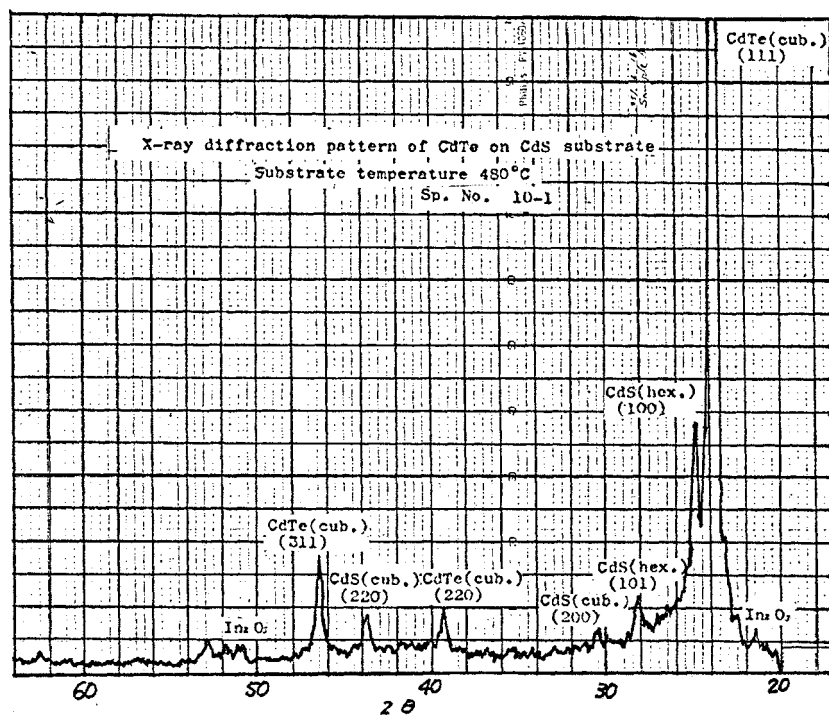


図 1.59 Cd S 膜上に蒸着した Cd Te 膜の X 線回折パターン

このようにして作成した素子の各層での分光透過率を調べたのが図 1.60 である。

ガラス基板を透過した光が一部 Cd S 層で吸収され、Cd S 層を透過した光の一部が Cd Te 層で吸収され、これが光電効果を生みだす。図 1.60 の測定は、試料を光検知器との間に空間がある場合のもので試料面での散乱光が検知されず、実際の素子では各層の透過率はこれよりも大きい。

この素子で光起電力特性をだすために利用される光は、500 nm ~ 820 nm の波長範囲である。

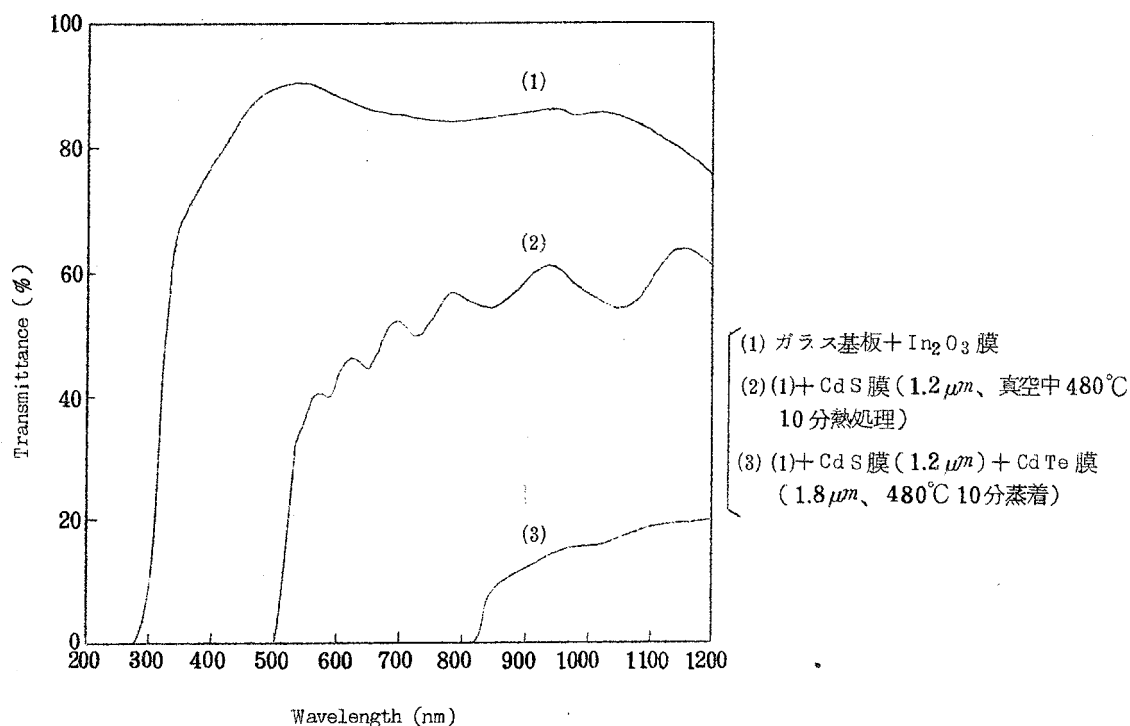


図 1.60 基板温度 480℃ で作成した素子の各層での分光透過率

c. 太陽電池の特性 (A 素子)

蒸着基板温度と出力特性との検討で明らかのように、基板温度を上げると出力特性が向上するので、我々は基板温度 480℃ で素子 (A 素子) を作成し、その特性を調べた。図 1.61 にその素子の構造
 図 1.62 にエポキシ系樹脂でモールドした場合の外観写真を示す。

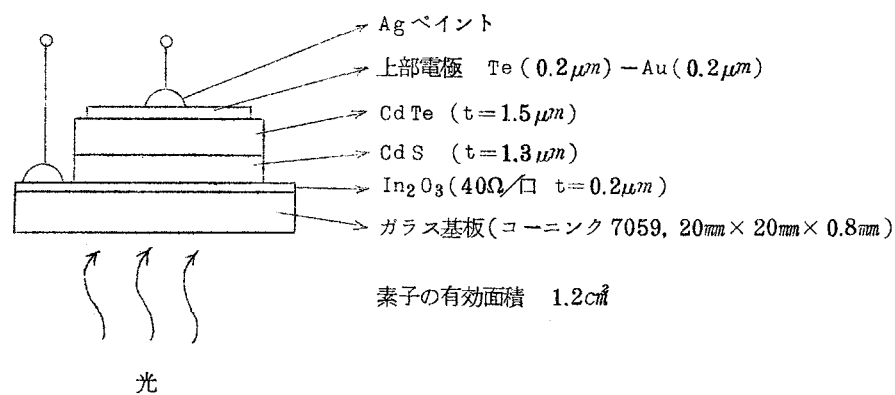


図 1.61 素子の構造

74 mW/cm² (AM 1.2) 太陽光下で $V_{oc} = 0.59$ V、 $I_{sc} = 19.0$ mA (15.8 mA/cm²)、 $F.F. = 42.0\%$ 、 $\eta = 5.3\%$ であり、50 mW/cm² (AM 2.6) 太陽光下で $V_{oc} = 0.57$ V、 $I_{sc} = 14.4$ mA (12.0 mA/cm²)、 $F.F. = 43.9\%$ 、 $\eta = 6.0\%$ である。

この素子の直列抵抗は $R_s \simeq 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ で、これが変換効率を規制しており、光エネルギー量による $F.F.$ の変化に影響している。

この素子の分光感度特性を図 1.64 に示す。CdS の基礎吸収端 520 nm から CdTe 基礎吸収端附近 820 nm の範囲でほぼフラットな感度を有しており、接合界面準位の影響が少なく、ヘテロ接合の窓効果の影響をよく表わしている。

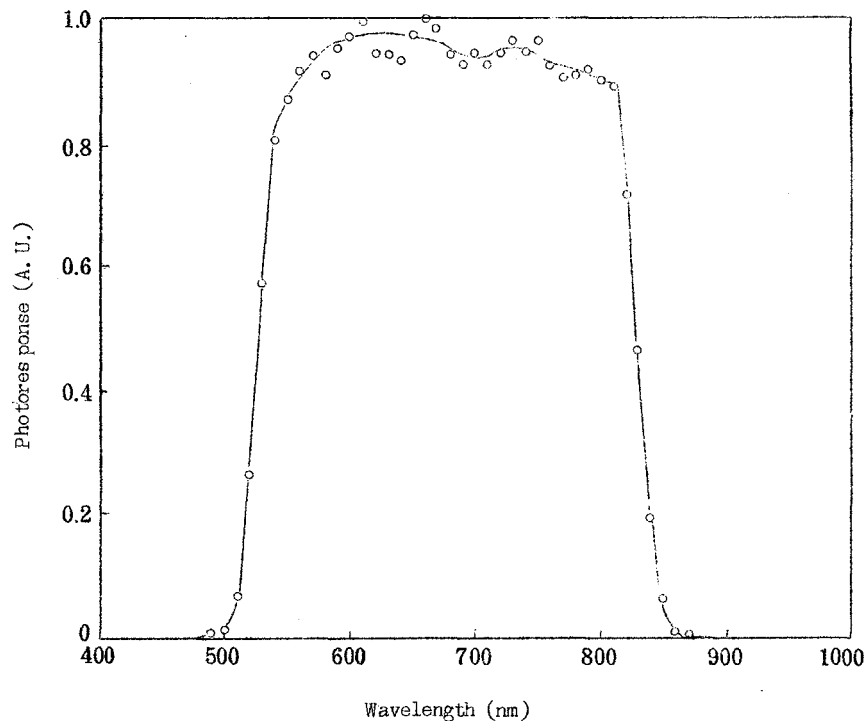


図 1.64 分光感度特性

次にこの素子の dark 時のダイオード特性を図 1.65 に示す。素子の順方向電流が

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right\} \text{----- (1)}$$

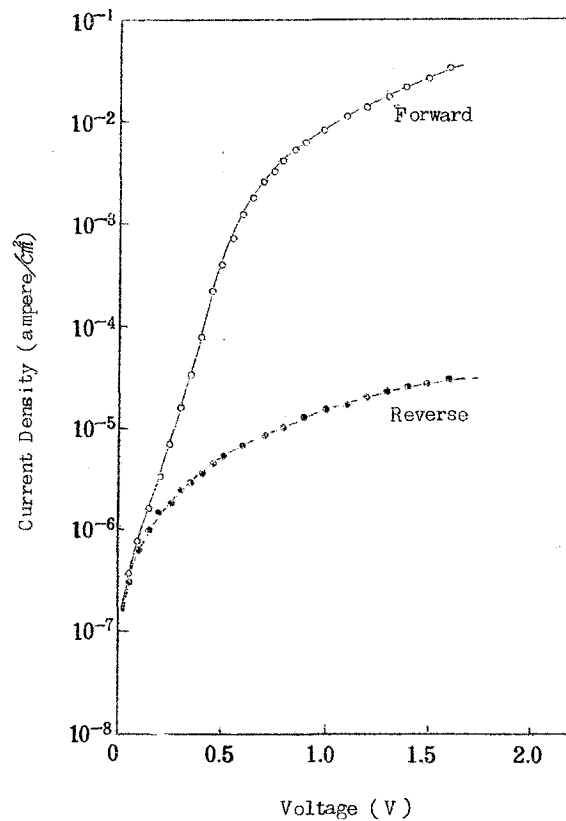


図 1.65 I - V 特性

の式にしたがって変化すると仮定して、室温 (25℃) でのこの素子の n およ
 I_0 を求めると、次のようになった。

$$n = 2.30 \quad I_0 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

また我々が作成した素子では、 $n = 1.7 \sim 2.3$ であり、このことよ
 り順方向電流は主に空乏層内での **Generation-Recombination current**
 により支配されているのがわかる。

d. 接合構造の考察

蒸着基板温度 480℃ で作成した素子の接合構造を調べるため CdS
 $= 2 \mu\text{m}$ 、 $\text{CdTe} \cong 6.5 \mu\text{m}$ と厚くした素子について容量 — 電圧特性の
 測定を行った。得られた静電容量 (C) の $1/C^2$ を縦軸に、印加電圧 (V)
 を横軸にプロットした結果を図 1.66 に示す。

$1/C^2$ と V との関係はほぼ直線で近似でき、この素子の $p-n$ 接合
 は階段形接合 (**abrupt junction**) であることがわかる。

$$N_{A2} = \frac{2 \epsilon_1 N_{D1}}{q N_{D1} \epsilon_1 \epsilon_2 \cdot \frac{dC^{-2}}{dV_a} - 2 \epsilon_2} \quad (3)$$

この直線の傾き $\frac{dC^{-2}}{dV_a} = \frac{2 (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})}{q N_{D1} N_{A1} \epsilon_1 \epsilon_2}$ より N_{A2} を求めると、

$V_d = 0.80V$ となる。

図 1.66 より直線を外挿し、横軸との交点より拡散電位を求めると

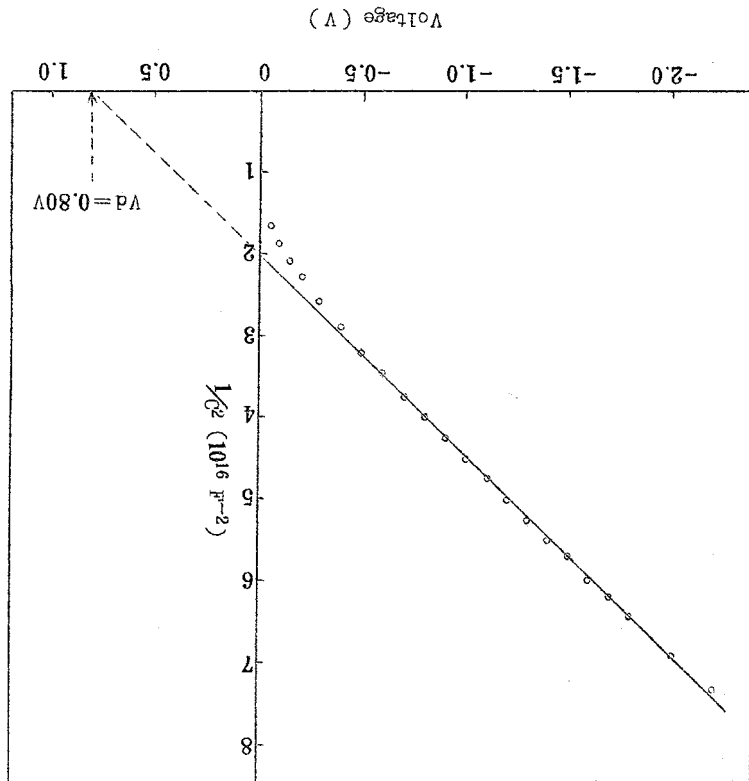
但し、

$$\frac{C}{S} = \left\{ \frac{q N_{D1} N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2}{2 (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \cdot \frac{1}{V_d - V_a} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

C : 静電容量 S : 素子の面積 q : 単位電荷
 ϵ_1 : n 側物質 (CdS) の誘電率 ϵ_2 : p 側物質 (CdTe) の誘電率
 N_{D1} : ドナー濃度 N_{A2} : アクセプタ濃度
 V_d : 拡散電位 V_a : 印加電圧

階段形ヘテロ接合の C-V 特性の理論式は次式で表わされる。¹⁾

図 1.66 C — V 特性



で表わせる。今、 $N_{D1} \gg N_{A2}$ であるので $\frac{dQ^{-2}}{dV_a} = \frac{2}{q N_{A2} \epsilon_2}$ となり、
 CdTe の比誘電率 $\epsilon_{s2} = 11.0$ $N_{D1} = 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (表 1.13 の Hall 係
 数の測定データより)、直線の傾き $\alpha = 2.5 \times 10^{16} \text{ F}^{-2} \text{ V}^{-1}$ より N_{A2} を
 求めると、

$$N_{A2} = 5.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ となる。}$$

上述のキャリア濃度の計算結果より、空乏層のほとんどは CdTe
 層内に拡がっているのがわかる。各層での空乏層の幅は次式で表わ
 せる。

$$(X_2 - X_0) = \left[\frac{2 N_{D1} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_d - V_a)}{q N_{A2} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right]^{\frac{1}{2}} \text{----- (4)}$$

$$(X_0 - X_1) = \left[\frac{2 N_{A2} \epsilon_1 \epsilon_2 (V_d - V_a)}{q N_{D1} (\epsilon_1 N_{D1} + \epsilon_2 N_{A2})} \right]^{\frac{1}{2}} \text{----- (5)}$$

$$\left(\begin{array}{ll} \text{但し } X_2 - X_0 & \text{CdTe 側での空乏層巾} \\ X_0 - X_1 & \text{CdS} \quad \quad \quad \text{"} \end{array} \right)$$

$N_{D1} \gg N_{A2}$ として $X_2 - X_0 = 1.37 \mu\text{m}$ 、 $X_0 - X_1 = 0.02 \mu\text{m}$ となり、空
 乏層は CdTe 側に約 $1.4 \mu\text{m}$ 拡がっているのがわかる。

以上の結果より CdS と CdTe のフェルミ準位を計算すると 0.11 eV
 と 0.23 eV となる。この計算に用いた CdS の電子の有効質量 m_n/m_0 およ
 び CdTe の正孔の有効質量 m_p/m_0 はそれぞれ 0.21 と 0.30 とした。
 これらと CdS と CdTe のエネルギーギャップ 2.42 eV 、 1.44 eV より実験
 的に得られた $\text{CdS}-\text{CdTe}$ ヘテロ接合のバンド構造を図 1.67 に示す。

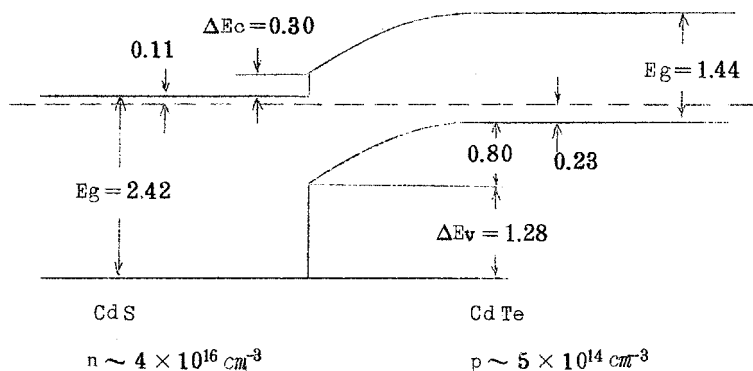


図 1.67 $\text{CdS}-\text{CdTe}$ ヘテロ接合のバンド構造

これからわかる様に伝導帯での不連続 $\Delta E_c = 0.30 \text{ eV}$ であり、
CdS と CdTe の電子親和力をそれぞれ 4.5 eV と 4.28 eV とすれば¹⁾ これらの差より $\Delta E_c = 0.22 \text{ eV}$ となり、実験で得られた値とほぼ一致する。

このバンド構造では、エネルギースパイクが正の値であるため、CdTe 側から CdS 側へ電子は阻止されることなく流れ、高効率の太陽電池が得られる可能性が大きい。これは $n\text{-CdS}/p\text{-InP}^{2,3)}$ $n\text{-Zn}_{0.35}\text{Cd}_{0.65}\text{S}/p\text{-CdTe}^{4)}$ などと同様のエネルギーバンド構造である。

(3) 素子特性の改善

上述の解析を行った素子では、 $I_0 \simeq 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 、 $R_s \simeq 15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と大きいことが、開放端電圧および曲線率を制限している。この素子の変換効率の向上を図るため、直列抵抗、短絡電流の改善を試みた。

a. CdTe 層の低抵抗化

我々の構造の太陽電池の直列抵抗は、 In_2O_3 透明電極を含む CdS 層の広がり抵抗、CdTe 層（ベース）の抵抗およびオーミックコンタクトの抵抗より成っている。表面層の広がり抵抗は主に In_2O_3 膜の抵抗分であり、約 3Ω である。したがって直列抵抗の大部分は、CdTe 層および電極部によるものであり、この部分の低抵抗化に取り組んだ。

1. 二蒸発源同時蒸着法による不純物の添加

Sb、Cu などのアクセプター不純物をチャージした蒸発源と、CdTe 粉末をチャージした蒸発源とを同時に加熱し、CdTe 層への不純物の添加を試みた。不純物の蒸発量を多くすることにより、CdTe 層の比抵抗を $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と下げることができたが、この膜とで接合を形成した太陽電池では、現在までのところ良好な特性のものは得られていない。

ロ. ホットウォール形蒸着装置による不純物の添加

蒸着基板温度 $400^{\circ}\text{C} \sim 480^{\circ}\text{C}$ 、ウォール温度 $450^{\circ}\text{C} \sim 530^{\circ}\text{C}$ とし、

(i) 不純物の添加していない CdTe 粉末

(ii) 0.1 モル %、P 添加 CdTe 粉末

(iii) 1 モル %、P 添加 CdTe 粉末

などを蒸発させ、CdTe 層の低抵抗化を試みたが、CdTe 膜への P 添加の効果は認められなかった。

ハ. 不純物金属の CdTe 表面よりの拡散

接合を形成した CdTe 層の表面に Te, Au, Cu, Sb, Bi, Ag などの金属を蒸着し熱処理によるこれら金属の CdTe 層への拡散を試みたが、現在までのところ次に示す Cu_{2-x}Te の拡散により得られた素子の特性には及ばない。 Cu_{2-x}Te 層の形成は、 Cu_2Te 粉末の蒸着および CdTe 膜を Cu^+ を含む水溶液へ浸漬することにより行った。以下にそれぞれの場合について報告する。

b. 蒸着法により Cu_2Te 層を形成した素子の特性 (B 素子)

CdTe 層へのアクセプター不純物の添加の方法として、CdTe 層の表面に Cu_{2-x}Te 層を蒸着で形成し、熱拡散を行うことにより、CdTe 層の低抵抗化の検討を試み、この方法で作成した素子は良好な変換効率を示すことがわかったので、以下に報告する。

$1 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚の CdS 析出膜に基板温度 $430^{\circ}\text{C} \sim 460^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、約 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}/\text{min}$ の蒸着速度で CdTe 層を $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 蒸着する。その表面に室温で Cu_{2-x}Te 層を $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 厚蒸着し、不活性ガス雰囲気中で 250°C 、20 分～30 分熱処理することにより不純物を拡散し、CdTe 表面に $\text{P}^+\text{Cu}_2\text{Te}$ 層を形成した後、金属電極をつけて素子を作成した (Cu_{2-x}Te 層のみでも十分電極として働く)。また、基板温度を低くしたのは、CdTe 層を厚くすることにより光吸収量の増大をはかることと、接合界面での欠陥を減し、 I_0 の減少をはかるためである。

次に $2\mu\text{m}$ 厚の CdS 膜の上に基板温度 430°C で 20 分かけ、CdTe 層を $6.5\mu\text{m}$ 形成し、その上に $0.2\mu\text{m}$ 厚の Cu_{2-x}Te と Au を蒸着し、 250°C Ar 雰囲気中で 20 分熱処理をした素子 (B 素子) の太陽光による出力特性を図 1.68 に示す。

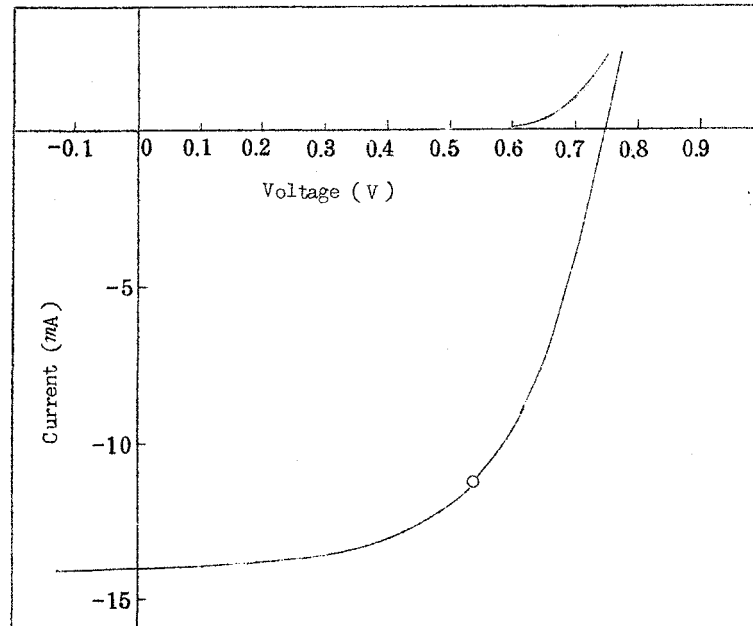


図 1.68 B 素子の出力特性

$70\text{ mW}/\text{cm}^2$ (AM1.5) の太陽光下で $V_{oc} = 0.75\text{ V}$ 、 $I_{sc} = 14.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $\text{F.F.} = 58.0\%$ 、 $\eta = 8.7\%$ の素子面積 1 cm^2 の素子を得た。この値は n-CdS/p-CdTe ヘテロ接合で、これまでに報告されている D. Bonnet⁵⁾、A. L. Fahrenbruch⁴⁾ の $\eta = 4 \sim 6\%$ よりも大きく、良好な接合が得られていることを示す。

この素子の dark 時の $I - V$ 特性を図 1.69 に示す。これより I_0, n を求めると $I_0 = 1.3 \times 10^{-9}\text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $n = 1.7$ となる。また、バイアス 1 V での順方向、逆方向電流の比を求めると 10^6 倍あり、良好な接合が形成されていることがわかる。

次に代表的な素子の出力特性の温度変化を調べたのが図 1.70 である。この測定光は $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ の太陽光に相当するタングステンランプ

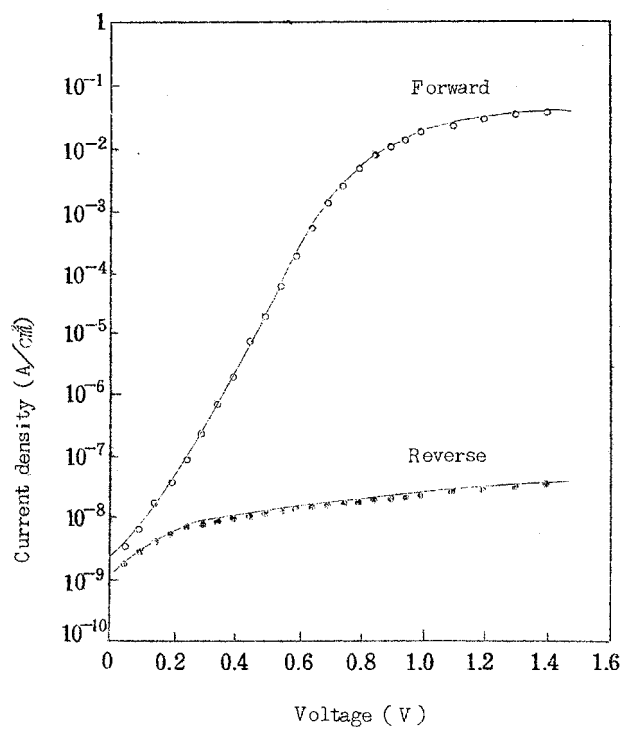


図 1.69 B 素子の I - V 特性

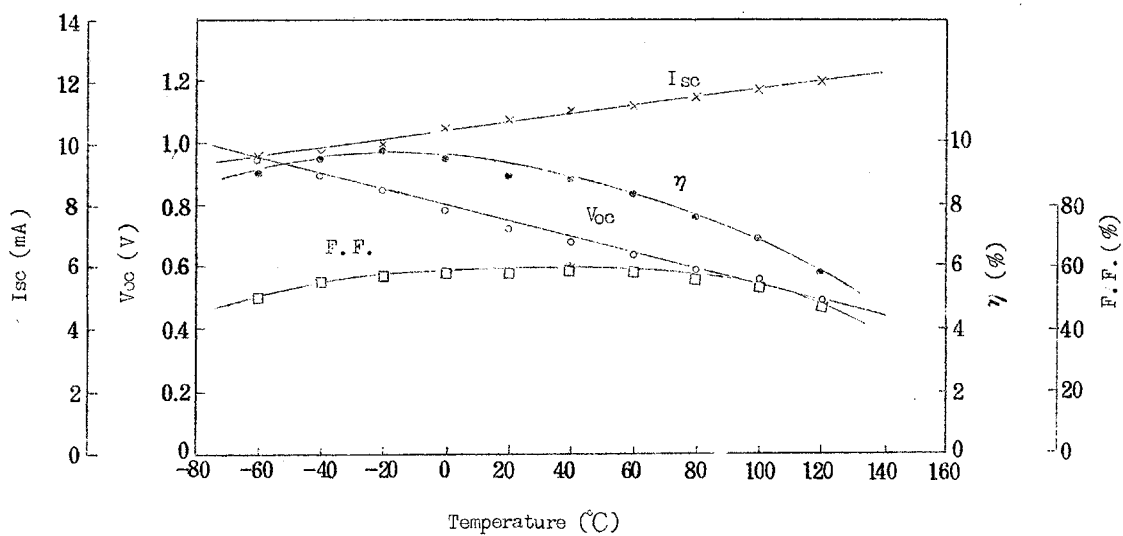


図 1.70 代表的な B 素子の温度特性

光を照射することにより行った。

温度上昇につれ、 I_{sc} が増大するが、これは CdTe の禁止帯の幅が温度上昇により、小さくなり長波長の光まで吸収するようになるため

であり、 V_{oc} は $0.23 \sim 0.26 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ の割合で温度が上がると、減少するが、これは接合のリーク電流が増えることによるものと考えられる。また開放端電圧が 0 になる温度を外挿すると約 300°C であり、Si の約 180°C より大きく、高温での使用にも適している。

c. 浸漬法により Cu_2Te 層を形成した素子の特性

浸漬法で n 型 CdTe 膜表面に、 Cu_{2-x}Te を形成して得られる薄膜形 CdTe ヘテロ接合太陽電池については、すでに D. A. Cusano⁶⁾ や E. W. Justi⁷⁾ らによって報告されているが、変換効率は 5 % 程度と低く、まだ十分なものが得られていない。

我々は現在検討中の n-CdS 析出膜—p-CdTe 蒸着膜からなる薄膜形ヘテロ接合素子の CdTe 層の低抵抗化をはかって、変換効率を向上させるために、浸漬法を検討した。

まず 2 cm 角の In_2O_3 透明電導膜を被着したガラス基板に連続析出装置で約 $2 \mu\text{m}$ の CdS 析出膜を析出させた後、この CdS 基板を 430°C に加熱しながら、 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ の面積で厚み約 $8 \mu\text{m}$ の CdTe を蒸着した。ついで CdTe 膜の表面のみに Cu_{2-x}Te 層が形成される様に、CdTe 膜の周辺と CdS 膜の面をタール系のワックスで保護して 80°C に加熱した Cu^+ を含む水溶液に浸漬して CdTe 膜の表面 1 cm^2 の面積に Cu_{2-x}Te 層を形成した。浸漬に用いた Cu^+ を含む水溶液の組成および濃度は 0.12 N の HCl 100 ml に塩酸ヒドラジン ($\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2\text{HCl}$) 0.1 g と塩化第一銅 (CuCl) 0.1 g を加えたもので $\text{pH}=3$ の酸性溶液である。

図 1.71 は浸漬時間を一定 (8 sec) にして、 Cu_{2-x}Te を形成した後の熱処理温度と、 V_{oc} 、 I_{sc} との関係をしらべたもので、特性の改善を得るためには、 200°C 以上の熱処理が必要で、 250°C から 280°C 附近が最適であった。図 1.72 は、浸漬後の熱処理温度を一定 (250°C) にして、浸漬時間を変えた場合の V_{oc} と I_{sc} の関係を示したもので、浸漬時間は $8 \sim 15$ 秒程度が適当であることがわかった。

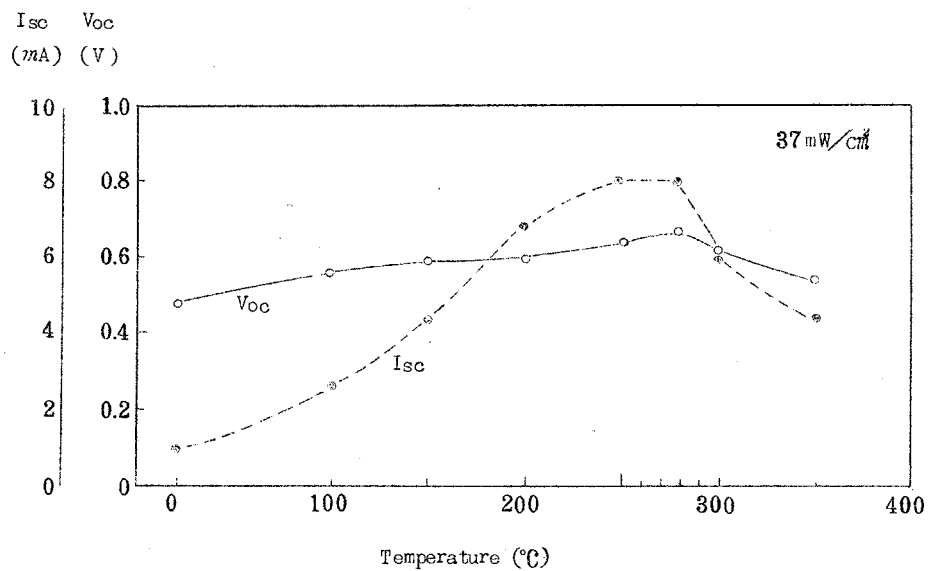


図 1.71 熱処理温度と V_{oc} 、 I_{sc} の関係

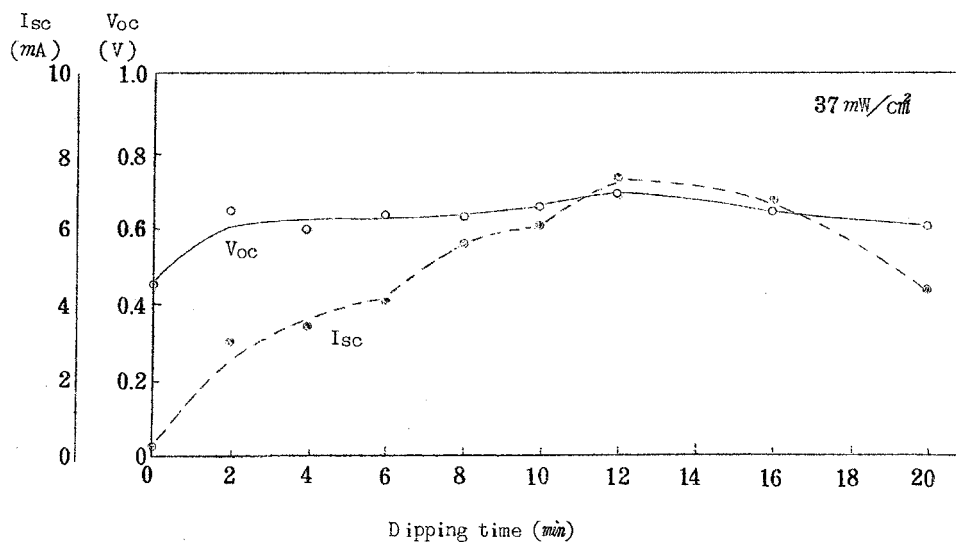


図 1.72 浸漬時間と V_{oc} 、 I_{sc} の関係

CdTe 膜上に形成した $Cu_{2-x}Te$ の挙動をしらべるために、X線回折、電子線回折および表面状態の観察を行った結果、熱処理しない膜は $Cu_{2-x}Te$ 層が薄いため X線回折のパターンは得られず、電子線回折写真でのみ $Cu_{2-x}Te$ の回折パターンが認められた。また 200℃ で熱処理すると、電子線回折写真でも $Cu_{2-x}Te$ の存在は認められず、浸

これらの試験結果から、浸漬法で CdTe 膜面に形成した Cu_{2-x}Te の膜厚は数 $100 \text{ \AA}$ 以下の非常に薄いものであり、熱処理によって Cu^+ が CdTe 中に拡散してゆき、CdTe 膜中でアクセプター不純物としてふるまい、低抵抗化に寄与しているものと考えられる。

これらの実験結果をもとに、再現性ある条件で試作した 1 cm^2 の受光面を有する素子の特性は、 50 mW/cm^2 太陽光相当のタングステンランプ照射下で、 $V_{oc} = 0.71 \text{ V}$ 、 $I_{sc} = 10.5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $\text{F.F.} = 55.6\%$ 、変換効率 (η) = 8% であった。図 1.74 は、その出力特性、図 1.75 は、ダイオード特性を示す。また順方向電流を $I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right)$ で仮定すると $I_0 = 7 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、 $n = 1.4$ となり、ダイオード特性も非常に優れていることがわかった。

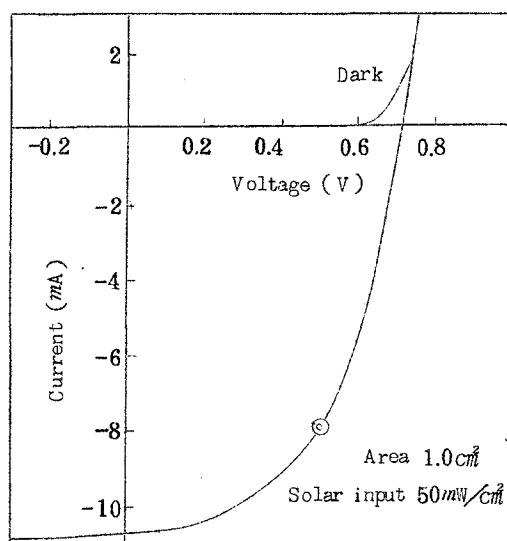


図 1.74 出力特性

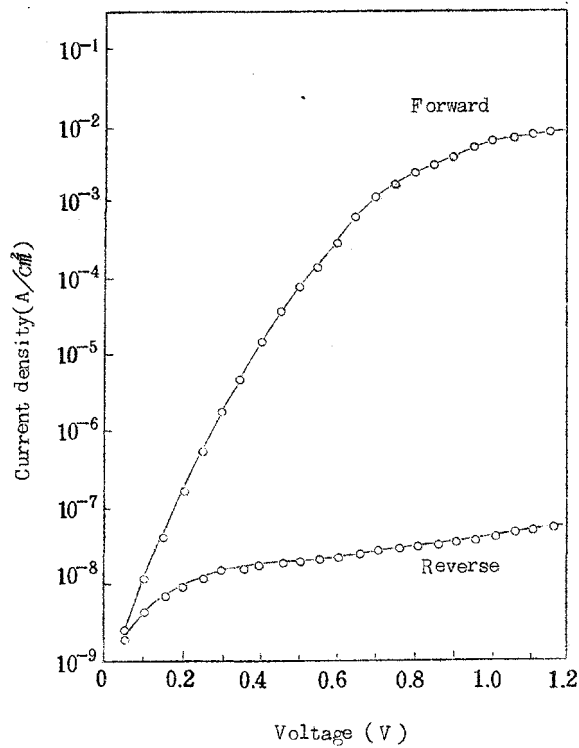


図 1.75 I - V 特性

d. 考 察

CdTe 層の表面に蒸着あるいは、浸漬法で Cu_{2-x}Te 層を形成し、熱処理をした薄膜太陽電池で変換効率の向上をはかることができたので、この特性改善の原因を考察するため蒸着で Cu_{2-x}Te 層を形成した素子について太陽電池としての特性の評価を行う。

表 1.15 A 素子、B 素子の出力特性

	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	F. F.	η (%)	I_0 (A/cm ²)	n	測定太陽光
A 素子	0.59	15.8	0.42	5.3	1.2×10^{-7}	2.3	74 mW/cm ²
B 素子	0.75	14.0	0.58	8.7	1.3×10^{-9}	1.7	70 mW/cm ²

太陽電池の等価回路⁸⁾として図 1.76 を用いると、I - V 特性は次の式で表わせる。

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{n k T} \right] - 1 \right\} + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad \text{----- (6)}$$

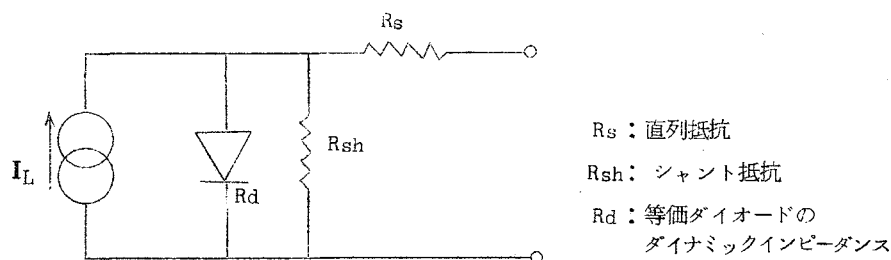


図 1.76 太陽電池の等価回路

4. R_s 、 R_{sh} 、 R_d の評価

直列抵抗 (R_s) を見積るためにダイオードの順方向特性の高電流領域での $I_F = I_0 \exp\left(\frac{qV_F}{nkT}\right)$ よりのずれを用いて求めると、次のようになった。

	R_{LS}	R_{DS}
A 素子	$14 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$39 \Omega \cdot \text{cm}^2$
B 素子	$10 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$14 \Omega \cdot \text{cm}^2$

R_{LS} : 表 1.15 に示した光照射条件下

R_{DS} : dark 時

直列抵抗が暗時と光照射時で変化するのは、光吸収のほとんどが起る CdTe 層の比抵抗が高く、photoconductive であるためと考えられる。このことが光照射時 free carrier が増え、接合の障壁が下がり、 I_0 が多少増大することおよび暗時と光照射時の $V-I$ 曲線が交叉することの原因となっていると考えられる。

ショント抵抗 (R_{sh}) を見積るため、ダイオードの逆方向特性のオーミック領域より求めると次のようになった。

$$\begin{cases} \text{A 素子} & R_{sh} = 2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ \text{B 素子} & R_{sh} = 4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2 \end{cases}$$

次に等価ダイオードのダイナミックインピーダンス (R_d)⁹⁾ を求めた。短絡条件下では、

$$R_d = \left. \frac{dV_F}{dI_F} \right|_{V_F=0} = \frac{nkT}{q I_0} \text{ で表わされる。}$$

表 1.15 の A 素子、B 素子の $I_{0,n}$ を用いて R_d を計算すると次のようになる。

$$\begin{cases} \text{A 素子} & R_d = 5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} \\ \text{B 素子} & R_d = 3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm} \end{cases}$$

以上のように B 素子では、 R_s が減少し、 R_{sh} が増大しているのがわかる。

ロ. 短絡電流と光生成電流

(6) 式で短絡条件での電流関係式を求めると、

$$I_L = \frac{R_d R_s + R_s R_{sh} + R_{sh} R_d}{R_d R_{sh}} I_{sc} \quad \text{----- (7)}$$

となる。これに前述の各抵抗分を代入すると、A 素子、B 素子とも

$$I_L = 1.000 I_{sc}$$

となり、測定された短絡電流は光生成電流に等しいことがわかる。

ハ. 開放端電圧

$V_{oc} \gg nkT/q$ であるので (6) 式を用い V_{oc} を求めると、

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} - \frac{V_{oc}}{I_0 R_{sh}} \right) \quad \text{----- (8)}$$

と表わせる。

V_{oc}/R_{sh} と $I_L \simeq I_{sc}$ との比較を前述の数値を用いて行くと、 $V_{oc}/R_{sh} \ll I_L$ となり (8) 式の第 2 項は無視できるので太陽電池の V_{oc} は (8) 式のカッコ内の第 1 項に依存している。

B 素子の I_0 は A 素子よりも 2 桁小さく、これが開放端電圧の増大をもたらしている。接合を流れる電流は空乏層内での発生—再結合電流により主に支配されているので、飽和電流は次式¹⁰⁾で表わせる。

$$I_0 = \frac{e n_i W}{2 \tau_0} \quad \text{----- (9)}$$

{

n_i : 真性キャリア数
 W : 空乏層の巾
 τ_0 : 少数キャリアの寿命

零バイアス時の A 素子、B 素子の空乏層の幅は、それぞれ $1.4 \mu m$ 、 $2.4 \mu m$ であり、 I_0 の減少は、小数キャリアの寿命が増大したことによるものと考えられる。その原因として CdTe 層の形成温度を低くしたことによる接合界面での欠陥の減少および蒸着速度を変えたことによる結晶性の改善などが考えられるが、定性的な議論の域をでない。

また、 $p\text{-CdTe} - p^+\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ 層での光起電圧 $0.02 \sim 0.03 V$ の寄与も V_{oc} 増大の一端を担っている。

二. 曲線因子

太陽電池の出力特性の曲線因子は定性的には $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{I=0}$ が大きいほど、また $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0}$ が小さいほど大きいといえる。

(6)式より開放端条件では、

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{I=0} = \frac{1}{R_s + A^{-1}} \quad \text{-----} \quad (10)$$

$$A = \frac{I_0 q}{nkT} \exp \frac{qV_{oc}}{nkT} + \frac{1}{R_{sh}} \quad \text{-----} \quad (11)$$

となる。

A 素子、B 素子について(11)式の右辺第 1 項を計算すると、

$$\begin{pmatrix} \text{A 素子} & 4.41 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \\ \text{B 素子} & 8.57 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \end{pmatrix} \text{ となる。}$$

$1/R_{sh}$ に比べこれらは大きく、A は右辺第 1 項に依存する。そこで A 素子、B 素子の $1/A$ を求めると、それぞれ $22.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となる。

$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{I=0}$ は、A 素子ではダイオードの n 、 I_0 、 R_s に、B 素子では R_s に依存することになる。

一方、短絡条件では、

$$\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} = \frac{1}{R_s + B^{-1}} \quad \text{-----} \quad (12)$$

$$B = \frac{I_0 q}{nkT} \exp \left(-\frac{q I_{sc} R_s}{nkT} \right) + \frac{1}{R_{sh}} \quad \text{-----} \quad (13)$$

が得られる。

(3) 式の右辺第 1 項は $10^{-8} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $1/R_{sh}$ より小さく、また $R_{sh} \gg R_s$ であるので、(2) 式は $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} \simeq \frac{1}{R_{sh}}$ となり、A・B 素子とも R_{sh} にのみ依存する。

したがって $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{I=0}$ 、 $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0}$ を A 素子、B 素子について求めると

	$\left. \frac{dI}{dV} \right _{I=0} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\left. \frac{dI}{dV} \right _{V=0} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	F. F. (%)
A 素子	2.7×10^{-2}	5.0×10^{-6}	42.0
B 素子	9.1×10^{-2}	2.5×10^{-8}	58.0

となる。

以上の結果より B 素子の F. F. の改善は、 R_s の減少および R_{sh} の増大によるものである。 R_s の減少は、Cd S 表面層の膜厚の増加、Cd Te 層への Cu^+ の拡散および Cd Te 表面 P^+ 層の形成によるものであり、 R_{sh} の増大は、接合界面での欠陥の減少によるものと考えられる。

ホ. 収 集 効 率

太陽電池より取り出す光電流を増加させるためには、収集効率を増加させる必要がある。

A 素子、B 素子について He-Ne レーザーを用い 633 nm での収集効率の測定を行った結果、A 素子 81.7%、B 素子 79.3%であった。これと分光感度特性とより A、B 素子の収集効率のスペクトル分布を計算した結果が図 1.77 である。

A 素子は短波長側での収集効率が大きく、B 素子は長波長側でやや増大している。これは A 素子では Cd S 層が $1.3 \mu\text{m}$ と B 素子に比べ薄いため、Cd Te 層への光透過量が増大することと、Cd Te 層も $1.5 \mu\text{m}$ と薄い場合接合より離れたところで発生したキャリアでも取出せることによるものであり、B 素子の長波長側での増大は、Cd Te

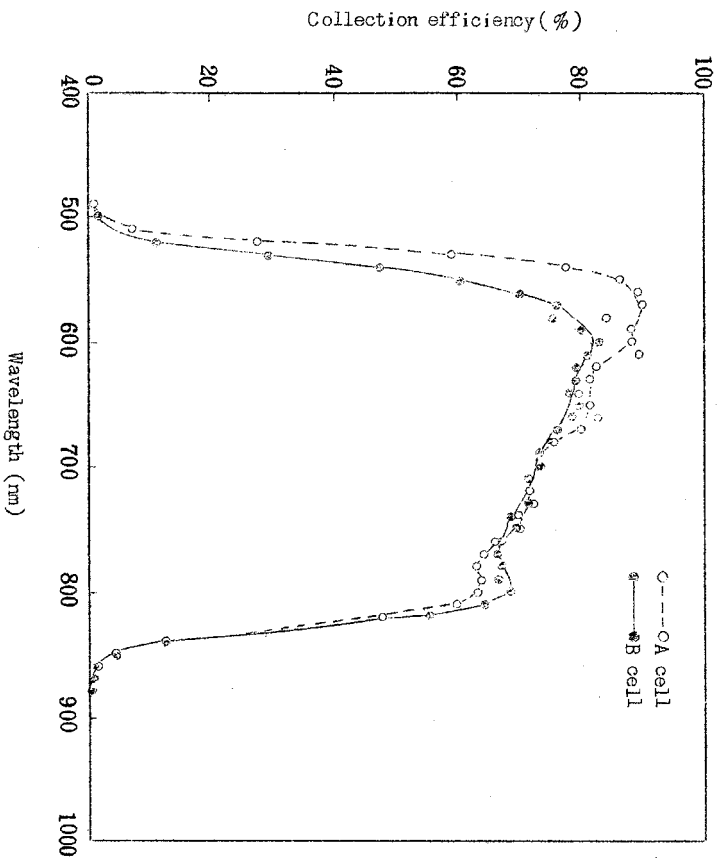


図 1.77 収集効率の波長依存性

層の厚みの増加によるものと考えられる。

図 1.77 の収集効率のデータと $P \cdot Moon^{(1)}$ による $AM2 (74 mW/cm^2)$ の太陽光スペクトルを用いて、これらの素子で生じる光電流の計算を行った結果は次のようである。

$$A \text{ 素子 } I_L(AM2) = 13.1 \text{ mA/cm}^2$$

$$B \text{ 素子 } I_L(AM2) = 12.3 \text{ mA/cm}^2$$

一方、 CdS と $CdTe$ の基礎吸収端 $520 \text{ nm} \sim 860 \text{ nm}$ での収集効率を 1 と仮定して理想的なモデルを考え、光電流の計算を行うと、次のようになる。

$$I_L(\text{ideal}) = 19.6 \text{ mA/cm}^2$$

以上より、これらの素子の全収集効率を計算すると、A 素子 B 素子それぞれ 66.8%、62.8% となる。今後収集効率を増加させるためには、P 層での電子の拡散長を増大させるような $CdTe$ 層を形成する必要がある。

へ. 効 率

太陽電池の効率には表面 CdS 層の不純物濃度や透過率、ベース CdTe 層の不純物濃度、少数キャリアの拡散長、膜厚、接合を流れる電流の輸送機構などが絡みあってくる。

そこで現在得られている B 素子の特性を用いて、どの程度の特性向上が可能かの考察を行った。

B 素子の特性

$$\begin{aligned} V_{oc} &= 0.75 \text{ V}, I_{sc} = 14.0 \text{ mA/cm}^2, \text{F. F.} = 58.0 \%, \eta = 8.7 \% \\ I_0 &= 1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2, n = 1.7, R_s = 10 \Omega \cdot \text{cm}^2 \end{aligned}$$

i. 直列抵抗の減少

この特性で素子の直列抵抗が現在の構造で In_2O_3 電極を含む表面層の抵抗分 $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで減少させることができたと仮定する。

(6) 式で $R_{sh} = \infty$ として、この式より計算すると $\eta = 10.6 \%$ 、 $\text{F. F.} = 70 \%$ と向上させることが出来る。

ii. 光電流の増大

前述のごとく、この素子の全収集効率は約 63 % と評価できるが、これを約 73 % まで増大させることができ $I_L = 16.0 \text{ mA/cm}^2$ になったと仮定すると、 $\eta = 12.1 \%$ 、 $\text{F. F.} \simeq 70 \%$ と改善することが出来る。

以上の様に現在の素子の特性を多少改善することにより、変換効率 10 % 以上の素子の実現の可能性もある。

iii. CdS-CdTe ヘテロ接合太陽電池の理論効率

地上で達成しうる理論効率を知るため、P. Moon の AM1¹²⁾ (103.4 mW/cm^2) 太陽光スペクトルと次に示す定数を用い計算を行った。

Cd S	Cd Te
Eg 2.42 eV	Eg 1.44 eV
N _D 10 ¹⁸ cm ⁻³	N _A 2 × 10 ¹⁶ cm ⁻³
m _n /m ₀ 0.11	m _p /m ₀ 0.30
	ε _s 11.0
	τ ₀ 10 ⁻⁸ sec

Cd S と Cd Te のバンドギャップ間で吸収される光量子がすべて光電流 (I_L) の発生に寄与した (収集効率 1) とすると、I_L = 22.6 mA/cm² となる。またヘテロ接合の電流は空乏層内での発生—再結合電流により支配されているとすると飽和電流 (I₀) は (9) 式で表わされる。これを求めるため、上述の数値を用い n_i、W を計算すると、それぞれ 1.6 × 10⁶ cm⁻³、W = 0.26 μm となり、これより I₀ = 3.2 × 10⁻¹⁰ A/cm² が求まる。開放端電圧 (V_{oc}) は $V_{oc} = \frac{2kT}{e} \ln(I_L/I_0 + 1)$ にしたがうとして、V_{oc} = 0.93 V となる。

(6) 式で R_{sh} = ∞、R_s = 0 と仮定した I - V 曲線より最大出力点を求め、変換効率を計算した。以上の結果をまとめると、表 1.16 になる。

表 1.16 Cd S—Cd Te ヘテロ接合太陽電池の理論効率

V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	V _p (V)	I _p (mA/cm ²)	F. F.	η (%)
0.93	22.6	0.79	21.0	0.79	16.1

87 mW/cm² の太陽エネルギーで計算した A. L. Fahrenbruch⁴⁾ の変換効率と合わせ Cd S—Cd Te ヘテロ接合太陽電池の地上での最大変換効率は 16 ~ 17% と考えられ、我々の素子の変換効率の向上の可能性が大きいことを示している。

(4) 大面積素子の試作

素子面積 1 cm² の太陽電池で変換効率 η = 7 ~ 8% のものを再現性よく作成できることがわかった。安価な太陽電池を開発するためには、大

うな条件下で寿命試験を行った。

寿命試験条件

① 高温試験

暗中100℃の恒温槽内で1日10時間動作

② 屋外試験

屋外の風雨曝露条件下で動作

③ 連続光照射試験

50～80 mW/cm^2 大陽光相当のタンステン光の連続照射下で動作
(ウエータフイルターを通して光を照射。試料温度約50℃)。

これらの寿命試験条件下に短絡、開放、負荷状態の素子を置き、寿命試験を行ったが、いずれの試験条件下でも、これら3つの状態による著しい変化の差は認められなかった。図1.79に3試験条件下の動作時間による変換効率の変化を示した。

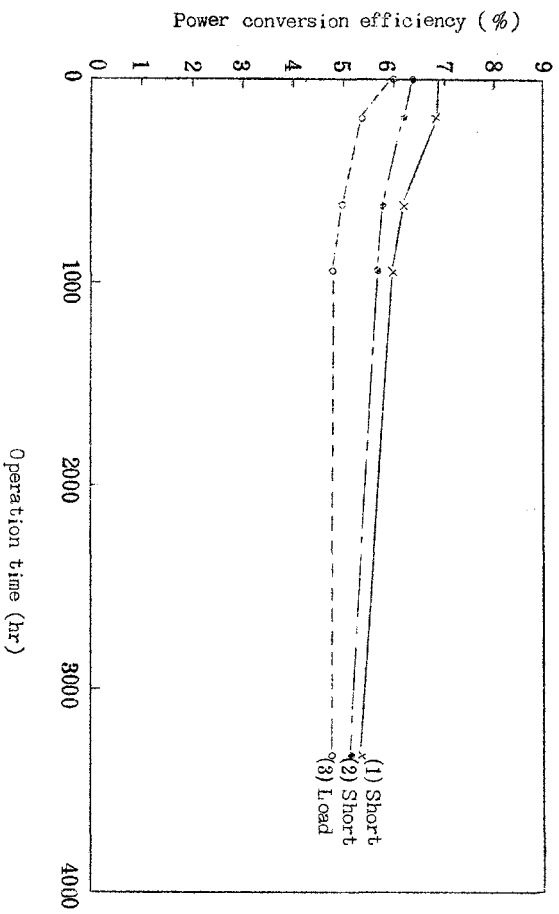


図 1.79 B 素子の寿命特性

図中の番号は上述の試験条件の番号を示す。

変換効率の変化は、動作初期に大きく500時間経過後は比較的ゆるやかに変化することかわかる。

n·CdS—p·CdTe の上に $Cu_{2-x}Te$ 層を形成する前に接合の熱処理を

500℃～600℃で約20～60分行い、その後 Cu_{2-x}Te 層を形成した素子は、接合の熱処理をしていないものとほとんど出力特性に変化なく、接合自体は安定であることに示しているので、この素子の劣化は主に $\text{P}^+\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ 層を含む、 $\text{p}\cdot\text{CdTe}$ 側の電極部に起っているものと考えられ、現在解析を行っている。

1.4.3 ま と め

前年度試作した連続析出装置を用いて、2 cm角および5 cm角のガラス基板へのCdS析出膜の析出条件の検討を行い、連続析出法で約1.5 μm 、バッチ法では4回析出で約2 μm の均質なCdS析出膜が2 cm角ガラス基板で172枚、5 cm角で80枚同時に析出できる条件を確立した。

接合形成法の研究は、本年度は連続析出装置により析出させたCdS析出膜と $\text{p}\cdot\text{CdTe}$ 蒸着膜とのヘテロ接合の検討を行い、変換効率を向上させるためには、CdTe層および電極の低抵抗化と、CdTe層と電極とのコンタクトの改善が必要であることから、CdTe層の膜厚の増大、CdTe層へのアクセプタ不純物の熱拡散などを試みた。その結果、CdTe層の膜厚を7 μm まで増大し、CdTe層上に Cu_2Te 層を蒸着法で被着し、250℃で熱処理することによって、CdTe層の抵抗が下がるとともに、CdTe表面層に P^+ 層ができ、コンタクト抵抗を減少させることができることがわかった。このようにして2 cm角ガラス基板を用いて試作した受光面積1 cm^2 の太陽電池で70 mW/cm^2 太陽光下で変換効率8.7%のものが得られた。また同様の効果を得るために、 Cu_2Te 層を水溶液置換法で形成した素子でも、効率8.0%のものが得られた。

さらに5 cm角ガラス基板を用いて、受光面積約13 cm^2 の太陽電池素子を試作し、50 mW/cm^2 太陽光相当タングステン光下で効率6%のものを得た。本方式の太陽電池素子の寿命を確認するために種々の条件で寿命試験を続行中であるが、変換効率の劣化は500時間までの初期に大きく、以後は比較的小さいこと。また劣化は主に Cu_{2-x}Te 層を含むCdTe側の電極部で起っていることなどがわかってきた。

現時点では本方式の太陽電池は CdS、CdTe とともに薄膜を用いているにもかかわらず、高い変換効率が得られており、再現性もよいので、寿命の点さえ問題がなければ、太陽電池の低コスト化の一方式として有望なものと考えられるが、透明導電性膜、CdTe 膜および電極金属などを真空蒸着法によって形成しなければならないので、量産性の点で前記のスクリーン印刷・焼結方式と比較すると、少し不利となることから、来年度はスクリーン印刷・焼結方式一本に絞ることとし、本方式の研究は本年度末をもって中止することになった。

1.4.4 引用文献

- 1) A. G. Milnes and D. L. Feucht, "Heterojunction and Metal Semiconductor junction (Academic Press, New York, 1972)
- 2) J. L. Shay, S. Wagner, K. J. Backmann and E. Buehler :
J. Appl. Phys. 47 (1976) 614.
- 3) A. Yoshikawa and Y. Sakai : Solid-State Electron. 20 (1977) 133.
- 4) A. L. Fahrenbruch et al. : Appl. phys. Lett. 25 (1974) 605.
- 5) D. Bonnet and H. Rabenhorst : Record 9th IEEE photovoltaic Specialists Conference (1972) 129.
- 6) D. A. Cusano : Solid-State Electron. 6 (1963) 217.
- 7) E. W. Justi, G. Schneider and J. Serebinski : Energy Conversion 13 (1973) 53.
- 8) M. B. Prince : J. Appl. phys. 26 (1955) 534.
- 9) 藤迫他 : 信学技報 76 (1976) 11.
- 10) C. T. Sah, P. N. Noyce and W. Shockley : Proc. IRE 45 (1957) 1228.
- 11) P. Moon : J. Franklin Inst. 230 (1940) 580.
- 12) P. Moon : Dover Publication Inc. (1936)

1. 5 気相成長法

1. 5. 1 ま え が き

Ⅱ - Ⅵ 族半導体を用いた太陽電池として、既に $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{CdS}$ 接合、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}-\text{CdTe}$ 接合を用いた素子が研究されてきた。その結果、薄膜形素子¹⁾、焼結形素子²⁾で変換効率 5 ~ 8 % の高性能素子が得られているが、実用化に至っていない。その最大の問題点は素子の劣化にある。一般に Cu^+ 、 Ag^+ 、 Na^+ 等のⅠ族陽イオンはイオン伝導を起し易い。従って、その劣化の原因は光電流によって、または光起電圧によって誘起された Cu^+ イオンのマイグレーションにあると考えられている。³⁾ よって、より安定で高性能な太陽電池の開発を目的として、 Cu イオンを含まず、そして、p 形、n 形部ともにⅡ - Ⅵ 族半導体からなる $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 接合に注目した。D. Bonnet⁴⁾らは気相成長法で作られた CdTe 膜上に CdS を真空蒸着することにより、 $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 接合を形成し、効率 5 % の素子を得た。A. L. Fahrenbruch⁵⁾らは CdS 単結晶上に気相成長法 (close spaced method) で CdTe を成長させ、単結晶形で約 4 % の効率の素子を得た。

我われは将来の薄膜形 $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 太陽電池のための技術的な基礎を確立する目的で気相成長法による研究を行って来た。 CdTe 結晶上に低抵抗 CdS 膜を成長させることにより、太陽光下 (AM 1.2、68 mw/cm^2) で変換効率 10.5 % の太陽電池が得られることを前年度に報告した。本年度はこの素子の半導体的、結晶学的な解析と寿命特性について測定・検討を行った。

X 線ラウエ回折の結果、 CdS の (0001) 面が CdTe の (111) 面上にエピタキシャルに成長していることが確認された。⁶⁾ 光起電力 (短絡電流) のスペクトルレスポンスは波長 0.51 ~ 0.86 μm の間でみられ、特に波長 0.58 ~ 0.81 μm の間で収集効率は一定であった。またレーザー光 (0.63 μm) を用いて絶対収集効率を測定し、86 % の値を得た。この結果から光励起キャリアーの $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 界面での損失が少ないことが分る。

現状の効率と理論効率を比較・検討し、更に高性能化のためのポイント
を明らかにした。寿命テストにおいて、表面に保護膜をコートしない素
子でも室温放置テスト、室温 80%湿度中放置テスト のいずれにおい
ても劣化が見られなかった。従って、CdS-CdTe 接合素子は少なくとも、
 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{CdS}$ 、または $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}-\text{CdTe}$ 接合素子より安定であると考え
られる。気相成長法による膜形素子は低抵抗 p 形 CdTe 膜を得ることが
難しく、十分な結果が得られるまでに至らなかった。今後、適当な基板
材料の選択および p 形ドーピング材、ドーピング方法の開発が必要であ
る。以上の実験事実から、未だいくつかの解決しなければならない問題
を残してはいるが、CdS-CdTe 接合は高性能かつ安定なⅡ-V族太陽
電池として有望であると考えられる。

1. 5. 2 接 合 形 成

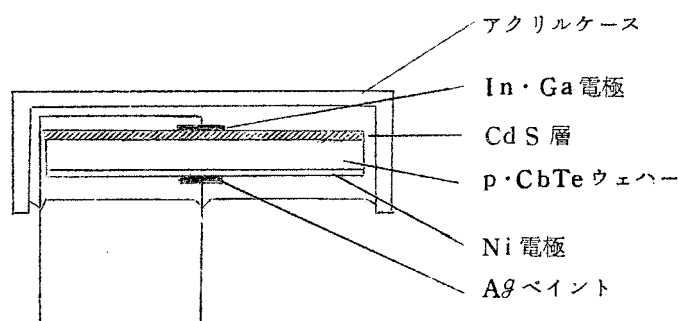


図 1. 8 0 素子の断面図

素子の断面を図 1. 8 0 に示す。基板はリンをドーブした p 形 CdTe 結
晶である。基板の正孔濃度、ホール移動度、抵抗率は夫々 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、
 $33 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、 $4.8 \Omega \text{ cm}$ である。基板の片面をラッピング、エッチングし
た後 CdS 層を図 1. 8 1 に示すような装置を用いて、基板上に析出させ
た。これは H_2-CdS 系気相成長技術の一種である。

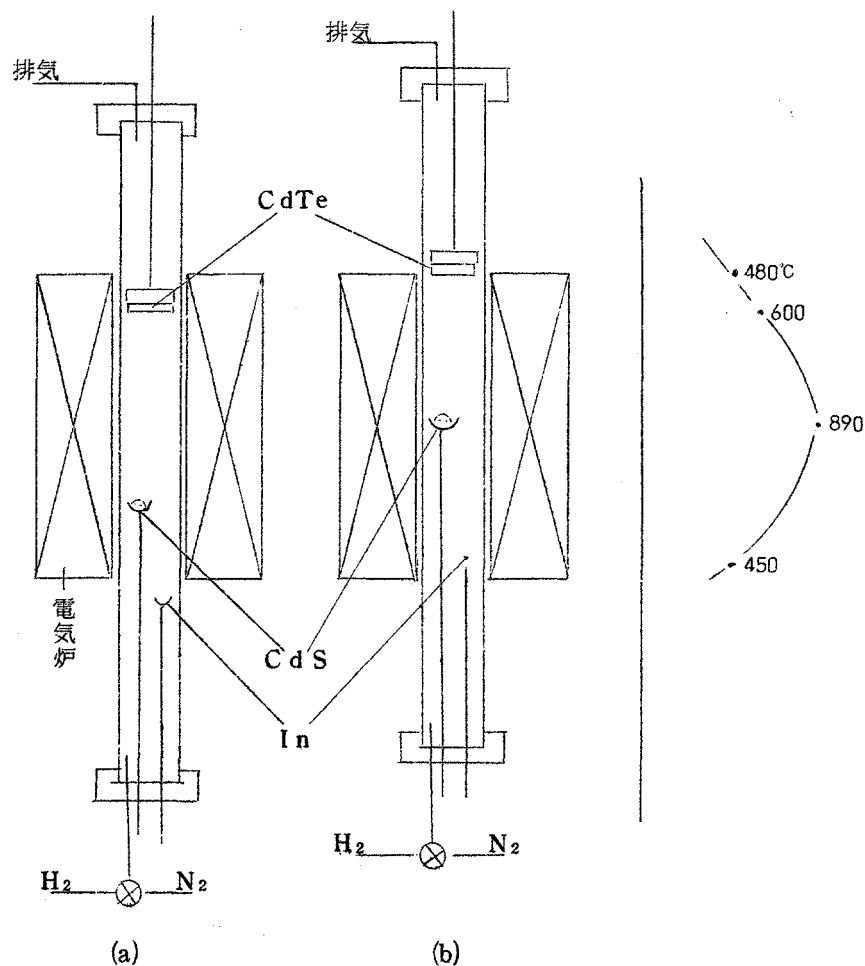


図 1.8 1 CdS 気相成長装置

よく知られた近接法 (close spaced method) と図 1.8 1 に示す方法との違いはソースと基板の間の距離にある。近接法では、その距離は数 μm 以下であるが、図 1.8 1 ではその距離は約 20 cm である。図 1.8 1 の方法ではソースと基板の広い空間にドーピング用不純物ソースを挿入することが可能であり、また近接法に比較して基板の温度を低くすることができる。図 1.8 1 (a) は CdS 析出前に行う CdTe 面のサーマルエッチングプロセスの場合の炉心管の位置を示す。

CdS 膜を CdTe 基板上にエピタキシャルに成長させるために、このサーマルエッチングプロセスが必要である。このプロセスは 600°C で 3 分間

に付け、エポキシ樹脂にモールドして素子を完成した。

1.5.3 CdS 膜の低抵抗化処理

この素子では表面 CdS 膜をワイドギャップ窓材として使用している。従って、素子の高性能化のためには CdS 膜は低抵抗でかつ高透過率を有するものでなければならない。ここでは特に低抵抗化処理に関する実験の結果を報告する。CdS 中にドナー不純物である In をドーピングすると伝導度が増大することおよび CdS を H_2 ガス中で熱処理すると伝導度が増大することは既に知られている。In 蒸気を含む H_2 雰囲気中で熱処理することによって CdS 膜の比抵抗を更に低下 ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot cm$) することが可能になったのでこの結果を報告する。

まず、CdS 蒸発源温度、基板温度を夫々 $890^\circ C$ および $450^\circ C$ の条件でガラス板上にアンドープ CdS 膜を厚さ約 $20 \mu m$ に析出させた。この膜の比抵抗は $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ であった。この膜を $430^\circ C$ 、20 分間熱処理をした時の抵抗の変化を、In ソース温度の関数としてプロットした結果を図 1.84 に示す。 $300^\circ C$ 以下のソース温度 (In の蒸気圧が非常に低い) では、膜の抵抗は In ソースの温度によらず、 $3 \sim 4 \Omega \cdot cm$ である。この値は初期抵抗の約 400 分の 1 である。 $300^\circ C$ より高温側では比抵抗はソース温度の上昇とともに急激に低下する。 $600^\circ C$ 処理で CdS 膜の比抵抗、キャリアー濃度、ホール移動度は夫々、 $0.01 \Omega \cdot cm$ 、 $6.7 \times 10^{18} cm^{-3}$ 、 $93 cm^2/V \cdot s$ となった。これらの実験結果から H_2 雰囲気中での処理によって、膜の比抵抗が $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ から $3 \sim 4 \Omega \cdot cm$ に低下し、更に In 蒸気を含む H_2 雰囲気中での処理により、 $10^{-3} \Omega \cdot cm$ のオーダーまで低下するものと考えられる。よって、In 蒸気を含む水素雰囲気中での処理は CdS の抵抗を下げるために非常に有効である。

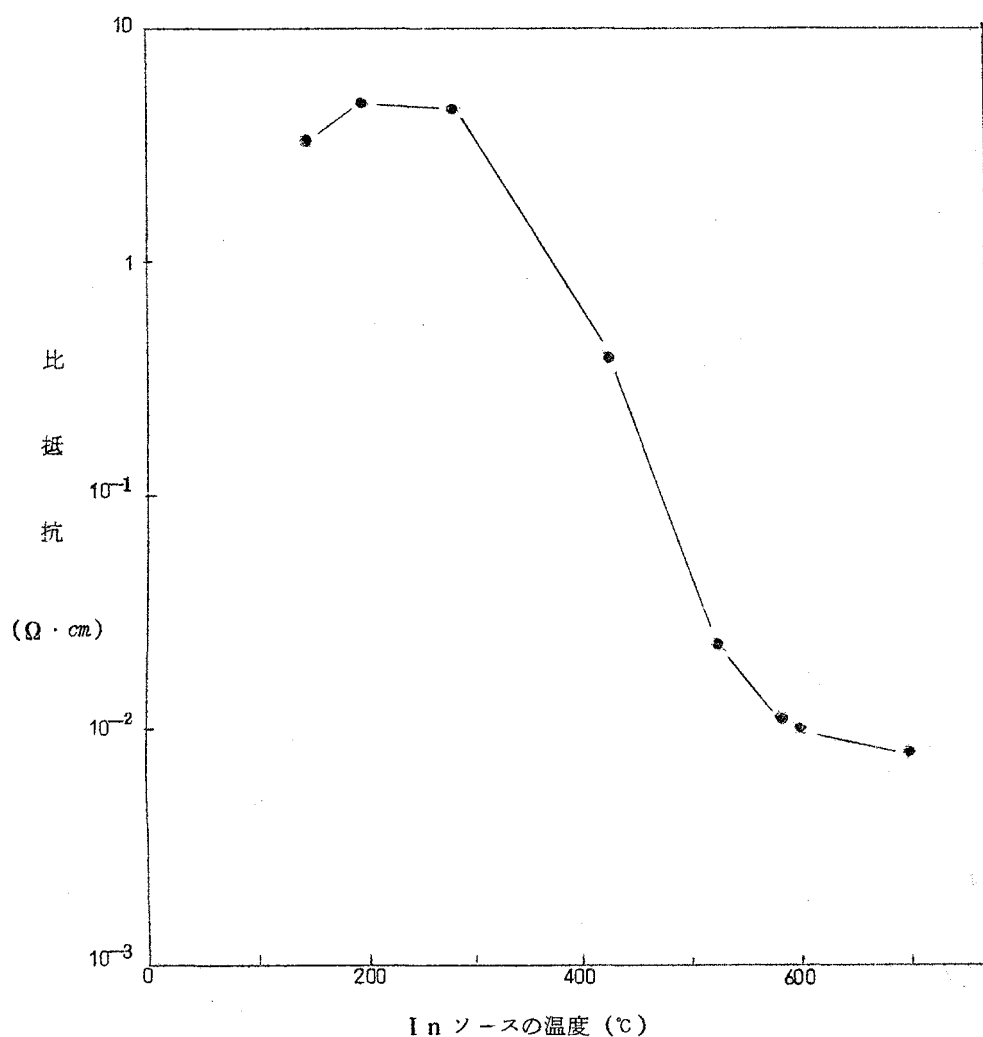


図 1.8.4 In 蒸気を含む水素雰囲気中での処理による CdS 膜の比抵抗の低下

1. 5. 4 キャリアーの拡散長の測定

光電変換の機構において、少数キャリアーの拡散長は基本的な物理量である。XMA を用いて接合近傍における電子線励起起電流 (EBIC) の分布を測定することによって CdTe 中の少数キャリアーの拡散を求めた。この方法は拡散長を測定するための最も直接的な方法である。表面 n 層中での

正孔の拡散長を正確に測定するために、この実験では接合の位置が 1. 5. 2 で述べた素子より深い ($\sim 3 \mu\text{m}$) 素子を用いた。図 1. 8 5 は EBIC の対数

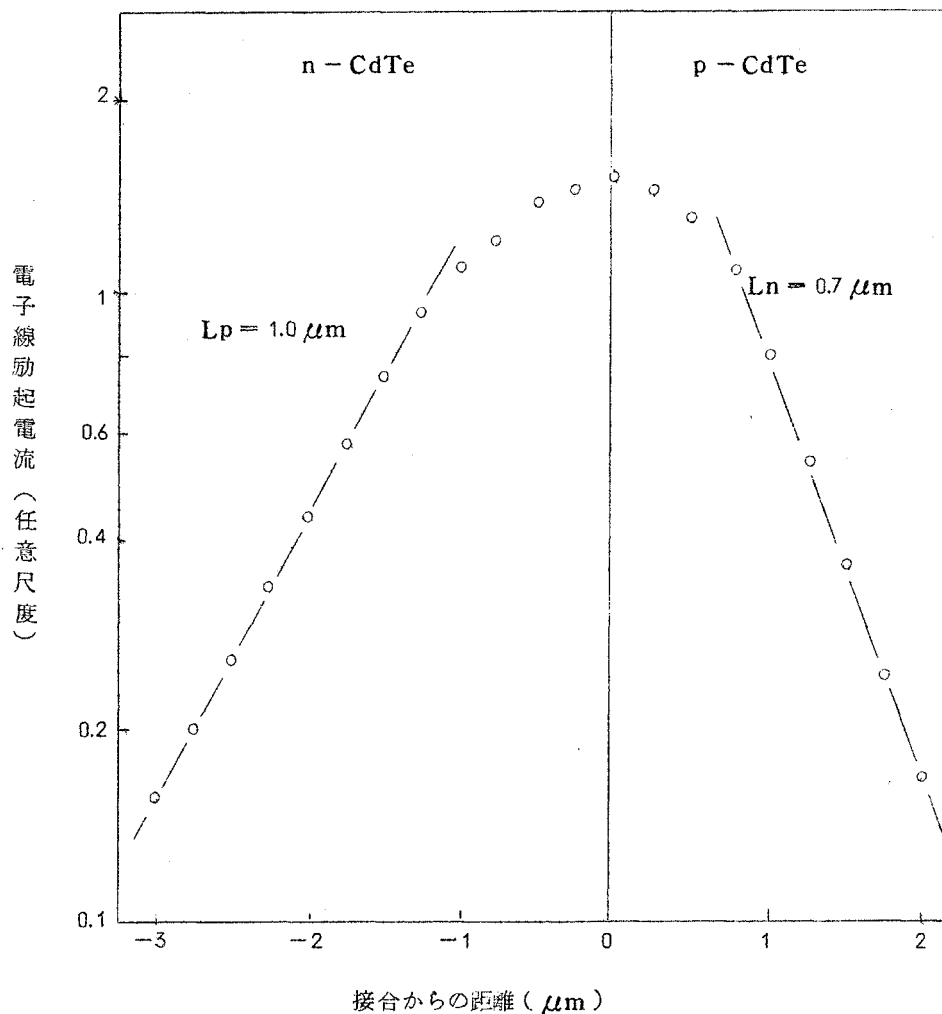


図 1. 8 5 電子線励起電流の分布と少数キャリアーの拡散長の測定

を接合からの距離の関数としてプロットしたものである。接合の両側の直線部分の傾斜から少数キャリアーの拡散長 (L_n , L_p) を求め、夫々 0.7 , $1.0 \mu\text{m}$ の値を得た。 L_p の値が L_n 値より大きいのは、これは拡散 n 層中に存在する内部電場のためと考えられる。これらの値は、GaAs の拡散長に比べて $\frac{1}{3}$ である。高性能化のためには基板 CdTe の高純度化および、正確に制

御された拡散のプロセスが必要である。

1. 5. 5 C - V 特性

素子の接合容量 (C) の電圧 (V) 依存性を図 1. 8 6 に示す。 C^{-3} と V の間にリニアな関係があり接合は直線傾斜形接合であることが分る。
 C^{-3} - V 特性の傾きから接合近傍での不純物の濃度勾配 (G) を計算することができる。その結果 $G = 5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ が得られ、また $V = 0$ での容量から空乏層の幅 (W) を求め $0.7 \mu\text{m}$ の値を得た。前に示したように CdS 中のキャリアーの濃度は 10^{18} cm^{-3} 以上であるから空乏層は主に CdTe 中に広がっていると考えられる。空乏層のエッジでの不純物濃度 (N) は $N = G \cdot \frac{W}{2}$ の関係から $1.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり、この値は基板のホール係数の測定から得られた値 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ より小さい。これは CdS 析出中に CdTe の不純物濃度が若干減少することによると考えられる。また図 1. 8 6 の直線部分の延長と

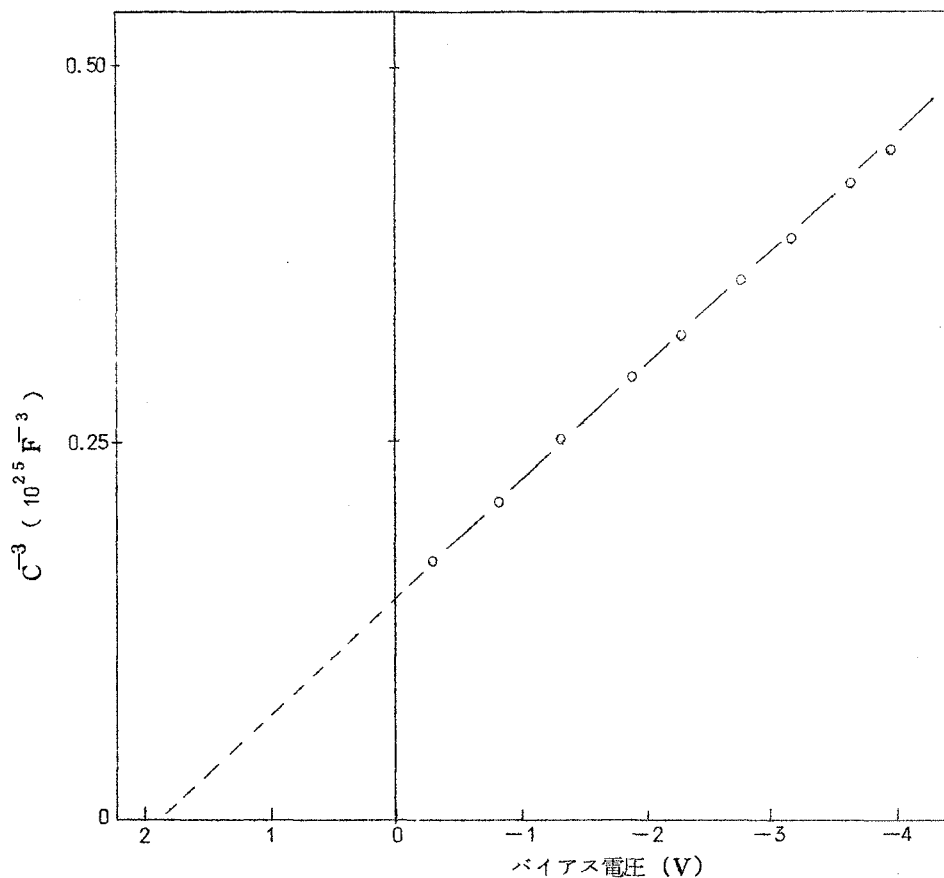


図 1. 8 6 接合容量とバイアス電圧の関係

V 軸との交点は 1.9 V である。この値は CdTe のバンドギャップから推定される拡散電位より大きい。従って接合は単純な p-n 接合ではなく、その間に i 層が存在する p-i-n 直線傾斜形 p-i-n 構造であると考えられる。この構造の接合の C-V 特性は、理論的に次のように表わされる。⁷⁾

$$\frac{1}{C^3} = \frac{1}{\epsilon^2 Q G A^3} \left[V_D + \frac{Q G}{12 \epsilon} W_i^3 - V \right] \quad (1)$$

そこで ϵ は CdTe の誘電率で $11\epsilon_0$ 、 A は接合面積で 0.57 cm^2 、 V_D は拡散電位、 W_i は i 層の厚さである。C⁻³-V 特性の電圧軸との交点の電圧 (V_{int}) は (1) 式で $C^{-3} = 0$ とおいて、その時の V の値から得られる。

$$V_{int} = V_D + \frac{Q G}{12 \epsilon} W_i^3 \quad (2)$$

図 1.8.6 から $V_{int} = 1.9 \text{ V}$ であり、また強い光を照射した時の飽和開放電圧から $V_D = 0.82 \text{ V}$ を得た。これらの値を (2) 式に代入して $W_i = 0.51 \mu\text{m}$ となった。この値は A. Fahrenbruch⁵⁾ の素子における i 層の厚さ $2 \mu\text{m}$ よりかなり薄い。我々の製作した素子の直列抵抗 (R_s) が比較的小さい ($\sim 2.5 \Omega$) のはこの薄い i 層によるものと考えられる。

1.5.6 光起電力特性

図 1.8.7 は、逆バイアス電圧をパラメータとした収集効率の波長依存性を示す。レスポンスの長波長端 ($\sim 0.86 \mu\text{m}$) および短波長端 ($\sim 0.51 \mu\text{m}$) は夫々、CdTe、CdS の吸収端の波長とよく一致している。特に波長 $0.58 \sim 0.81 \mu\text{m}$ の領域では収集効率は大体一定である。また He-Ne レーザー光を照射して波長 $0.63 \mu\text{m}$ での絶対収集効率を測定すると 0.86% であった。この値は表面での反射損失を補正すると 0.95% になる。逆方向バイアス電圧を印加すると収集効率は少し増加しているが、レスポンスの長波長および短波長端の波長はバイアスによらず一定である。p-n 接合の界面にかな

り厚い i 層またはバンドにスパイクがある時には、レスポンスの長波長端にバイアス依存性が見られることが報告されている。⁸⁾ これは接合の深部

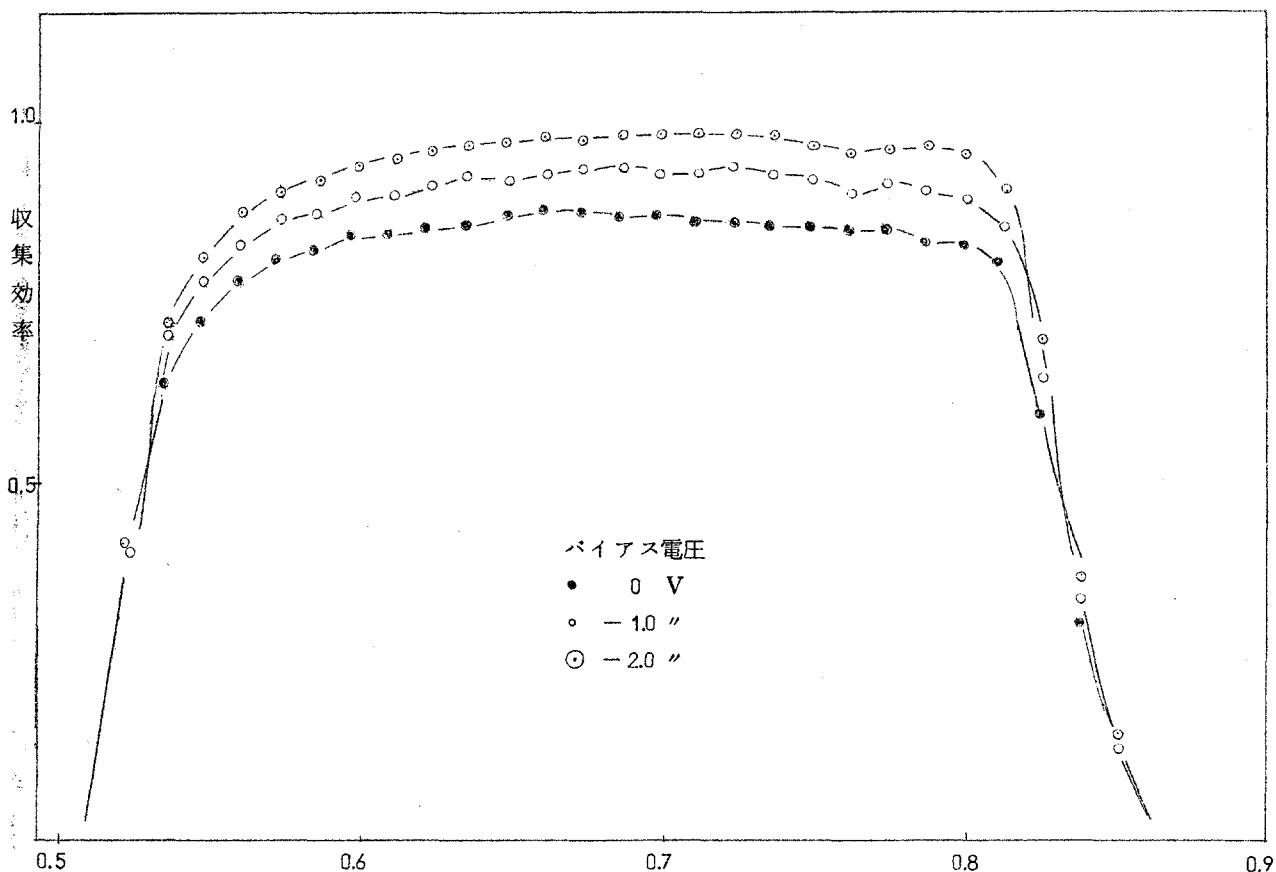


図 1.87 バイアス電圧をパラメータとした収集効率のスペクトルレスポンス

で光励起されたキャリアーも印加電圧による電場が強くなると光電流に寄与できるようになるためである。これらの実験からこの素子では、 i 層が薄くまたバンドにスパイクがないと考えられる。

これらの実験結果に基く接合のバンド構造を図 1.88 に示す。 $n\text{-CdS}$ 、 $p\text{-CdTe}$ のフェルミエネルギー 0.03 eV 、 0.16 eV の値は CdS および $p\text{-CdTe}$ のキャリアー濃度の測定値から計算した。伝導帯、価電子帯の不連続エネルギー ΔE_c 、 ΔE_v は前に求めた V_D および CdS 、 CdTe のバンドギャ

ップの値から計算し、夫々 0.43eV 、 1.41eV となった。また、 ΔE_c 、 ΔE_v は CdS 、 CdTe の電子親和力およびバンドギャップから計算され夫々

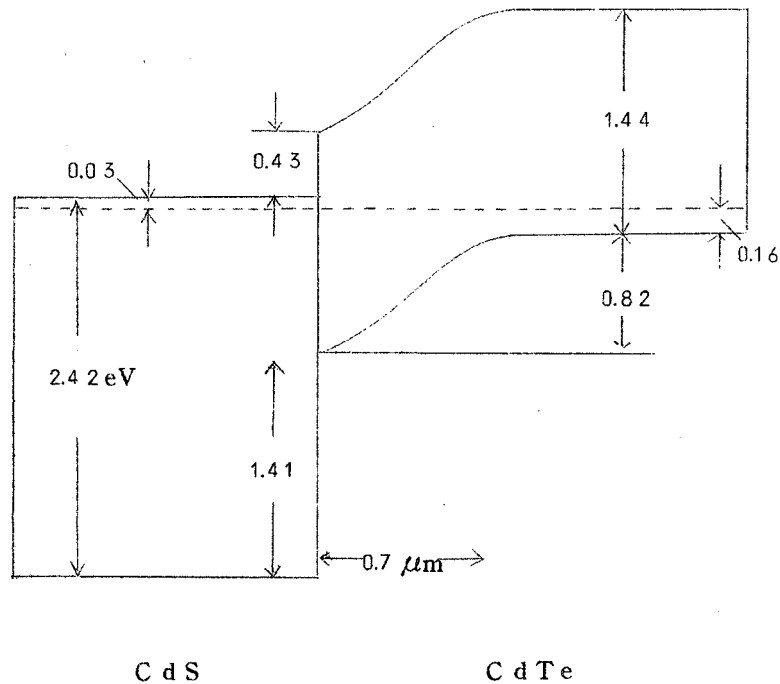


図 1.88 $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 接合のバンド構造

0.22eV 、 1.21eV となる。すると $V_D = 1.18\text{eV}$ の値が得られる。実験的に得られた V_D の値 (0.82eV) は計算値 1.18eV より 0.36eV 低い。これは接合部での不純物、欠陥界面準位によると考えられるが、この低い拡散電位 (V_D) が、素子の起電力 (0.68eV) が理論値⁵⁾ (0.96V) より低い原因であると考えられる。

表 1.17 は太陽光照射 ($\text{AM}1.2$ 、 $68\text{mW}/\text{cm}^2$) およびソーラーシュミレーター光照射 (AMO 、 $140\text{mW}/\text{cm}^2$) での開放電圧 V_{oc} 、短絡電流 (I_{sc})、効率 (η)、曲線率 ($C.F$) を示している。素子の面積は約 10% の面積を占める電極を含めて 5.7cm^2 である。太陽光とソーラーシュミレーター光によ

る効率の差は照射光の強さ、スペクトルの差によるものと考えられる。

表 1.17 太陽電池の諸定数

照 射 光	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	C.F (%)
太陽光 (AM、1.2)	0.67	20.1	10.5	59.2
疑似 太陽光 (AM、0)	0.69	23.7	6.0	57.5

1.5.7 寿命特性

素子の実用化のためには、その安定性が、特性と共に重要な因子である。Ⅱ－Ⅵ族太陽電池のうちで、 $Cu_{2-x}S-CdS$ 、 $Cu_{2-x}Te-CdTe$ 接合素子が詳しく調べられ薄膜形で6～8%の高効率の素子が製作された。しかしながら、これらの素子は湿度中テスト、光照射テスト、順方向バイアステストにおいて、かなりその特性が劣化した。特に順方向バイアステスト⁹⁾では、わずか数分間にⅠ－Ⅴ特性が整流性からオーミック特性に変化した。これらの劣化の原因は発生起電力によって誘起されたCuイオンのマイグレーションによるものと考えられている。ここで製作したCdS-CdTe素子はイオン伝導を起し易いCuの化合物を使っていないこと、および接合が高温でドライなプロセスで製作されること等の理由で高い安定性を示すと考えられる。

図 1.89 は、室温放置および80%湿度中放置におけるモールドなしの素子の寿命特性を示す。そこで P_{mo} は出力電力の初期値であり、 P_m は寿命テスト後の出力電力である。

図 1.90 は約40mA/cm²の順方向電流を流した時の順方向バイアス寿命特性である。モールドなしでも素子自身、外気・湿気に対して耐え得る性質を持ち、また、順方向バイアステストでも安定な特性が見られる。よって、

CdS-CdTe 接合素子は少くとも $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{CdS}$ 、 Cu_{2-x}Te 素子より安定であると考えられる。

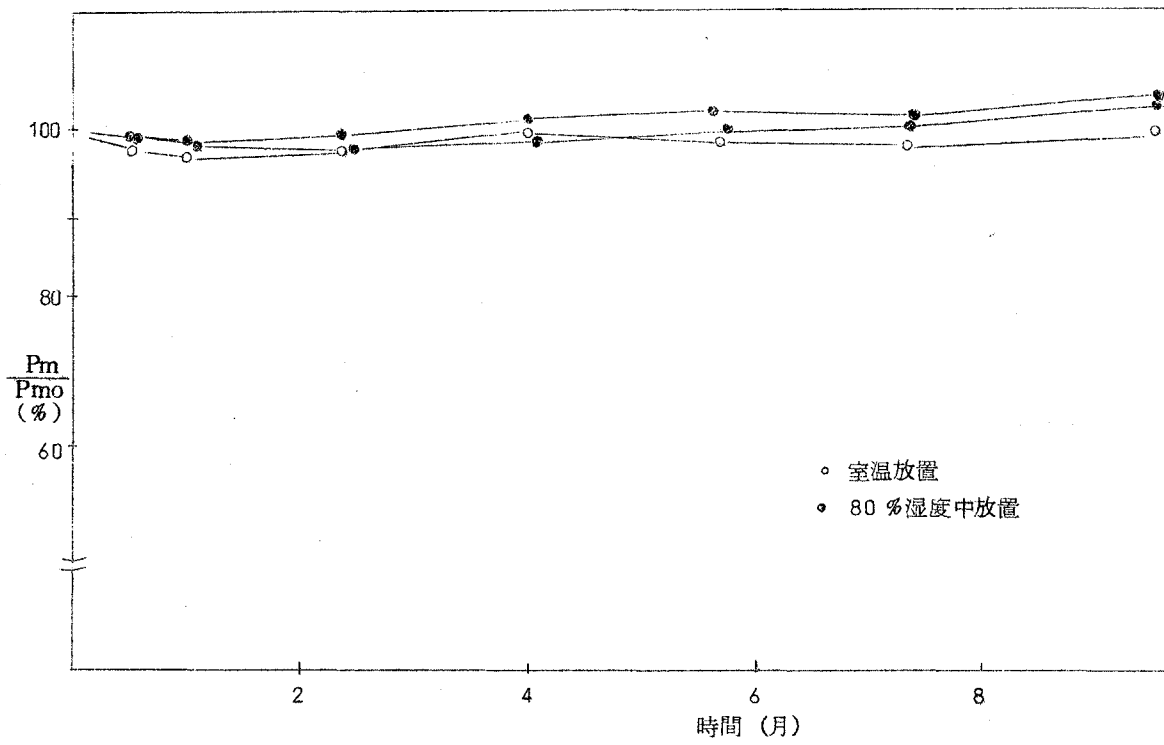


図 1.89 寿命特性 (室温放置、80%湿度中放置)

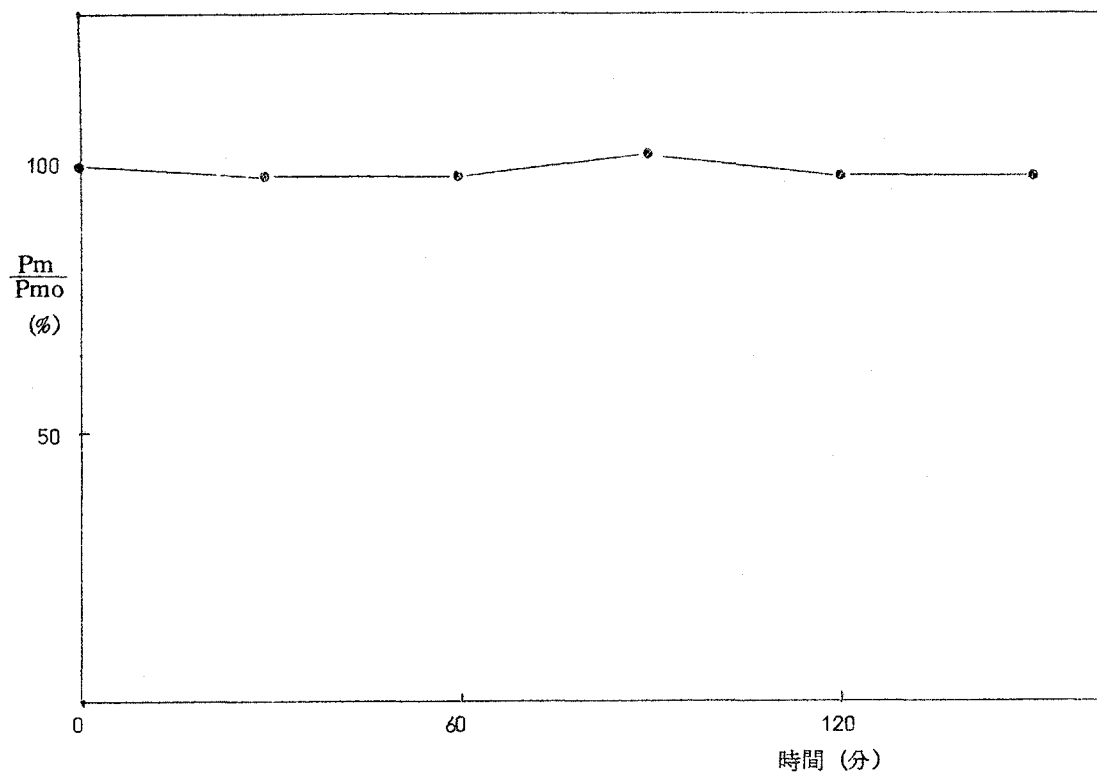


図 1.9.0 寿命特性 (順方向バイアステスト 順方向電流 40 mA/cm^2)

1.5.8 考察

XMA による接合位置の決定および、C-V 特性から空乏層の厚みの測定を通して、素子の接合は図 1.9.1 に示すような構造になっていると考え

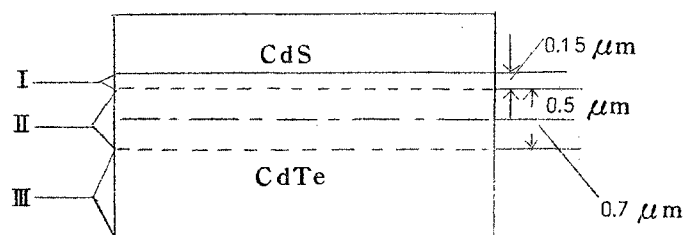


図 1.9.1 接合構造の模式図

られる。この構造では、光起電力は CdTe 中の深さ約 $0.5\mu\text{m}$ の位置に存在する接合によって発生する 実験的に得られた少数キャリアーの拡散長、CdTe の吸収係数 $K = 4 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ¹⁰⁾ ($\lambda = 0.8\mu\text{m}$) を使って、CdS-CdTe 界面での再結合定数 ($\alpha = \tau S / L_p$) をパラメーターとして収集効率を計算した。空乏層中には大きな電場が存在するため、ここで励起されたキャリアーの収集効率は 100% であると仮定した。

図 1.91 の領域 I、II、III で励起されたキャリアーによる 接合電流は、T. S. Moss ¹⁾ の計算に従って次のように表わされる。

$$J_{sc}^I = qN \left[\frac{\alpha + KL_p}{\cosh \frac{t}{L_p} + \alpha \sinh \frac{t}{L_p}} - KL_p e^{-kt} - e^{-kt} \tanh\left(\alpha + \frac{t}{L_p}\right) \right] \times \frac{KL_p}{K^2 L_p - 1}$$

$$J_{sc}^{II} = qN \left\{ e^{-kt} - e^{-kt'} \right\}$$

$$J_{sc}^{III} = qN e^{-kt'} \cdot \frac{KL_n}{KL_n + 1}$$

そこで $\alpha = \frac{\tau S}{L_p} = \tanh \alpha'$ 、S : CdS-CdTe 界面での再結合速度

τ : n-CdTe 中 τ のホールのライフタイム L_p : ホールの拡散長

L_n : 電子の拡散長 K : 吸収係数 ($= 4 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$)

N : 入射光子束 ($1/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)

従って収集効率 (Q) は次のように表わされる。

$$Q = \frac{J_{sc}^I + J_{sc}^{II} + J_{sc}^{III}}{qN} = Q^I + Q^{II} + Q^{III}$$

上式に各値を代入し、収集効率を界面再結合定数の関数として求めたものを図 1.92 に示す。絶対収集効率約 95% が得られたという事実は、界面再結合損失が非常に少ないことを意味する。つまり図 1.92 で 95% の値は $\alpha \cong 0.2$ に相当する。 $S = \frac{\alpha L_p}{\tau}$ の関係から $L_p = 10^{-4} \text{cm}$ 、 $\tau = 10^{-8}$ 秒

として界面再結合速度を求めると $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ となる。以上のように実験的に高い収集効率が得られているので今後、性能改善のためには V_{oc} の増大が必要である。 V_{oc} の実験値 0.69 V は理論的に計算された値 0.96 V よりか

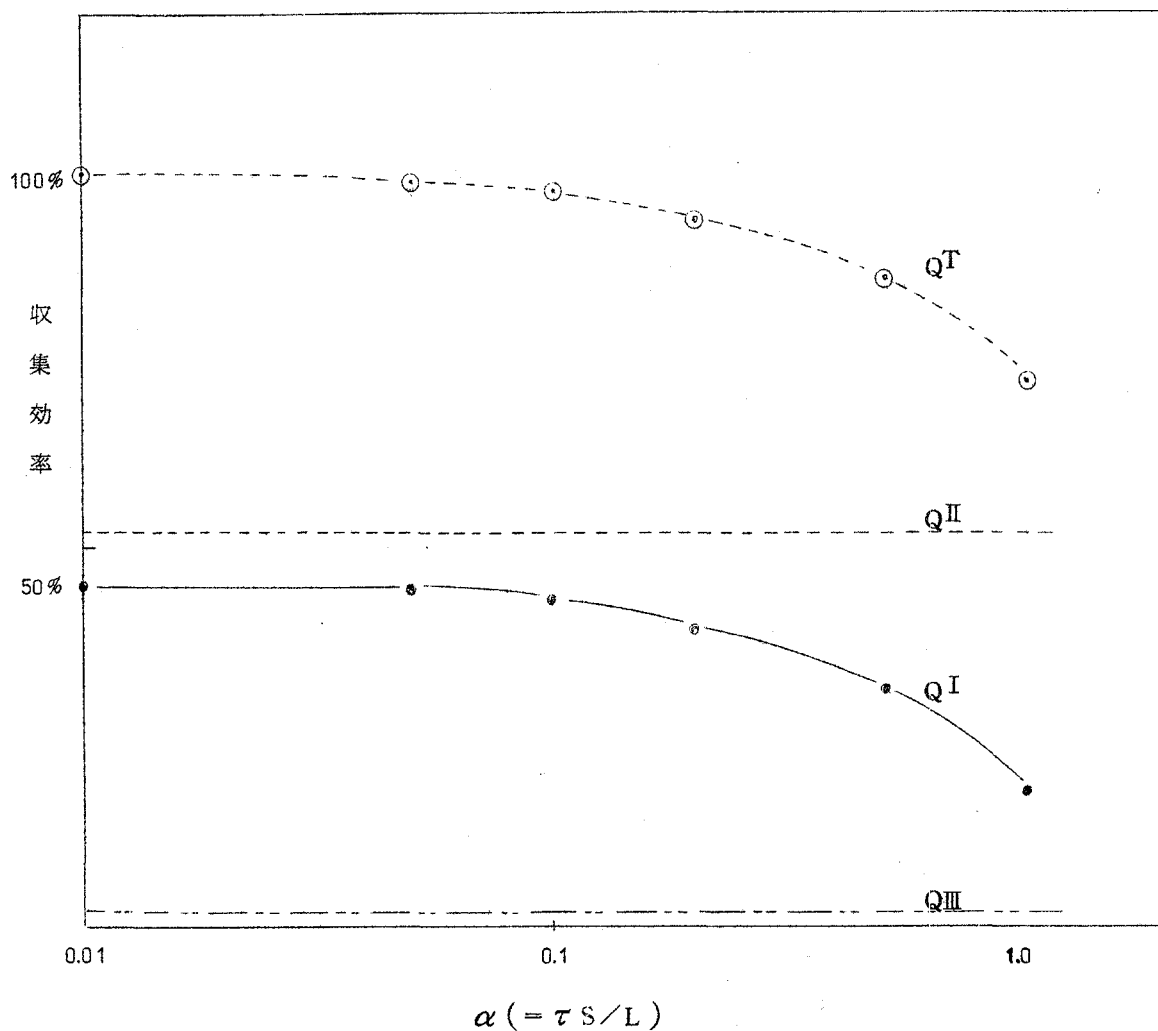


図 1.9.2 収集効率と表面再結合の関係

なり小さい。 V_{oc} と逆方向飽和電流 (I_0) の間には次のような関係がある。

$$V_{oc} = \frac{n k T}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right)$$

$I - V$ 特性の測定から $I_0 = 5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 、 $n = 1.9$ であった。 I_0 、 n の値を上式に代入して、 $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$ が得られるが、この値も理論値よりかなり

低い。よって V_{oc} は大きな I_0 値によって制限されていると考えられる。だから I_0 の発生機構を検討し、その値を減少させるための新しいプロセスの開発が必要である。今までに得られた経験から I_0 の減少は CdTe 結晶の電気的性質および CdS 膜の成長法の改善によって達成されることが考えられる。

1. 5. 9 ま と め

H_2 -CdS 気相成長法によって、p-CdTe ウェハー上に CdS をエピタキシャルに成長させることによって、CdS-CdTe 太陽電池を製作した。CdS の (0001) 面が CdTe の (111) 面上にエピタキシャルに成長していることが X 線ラウエ回折によって確認された。接合は n·CdS-(n または i)·CdTe-p·CdTe の構造からなり、高性能素子ではその接合の深さ (n または i·CdTe 層の厚さ) は $0.5\mu m$ であった。C-V 特性の測定から p-i-n 直線傾斜形接合であり、i 層の厚さは $0.5\mu m$ であることが分った。XMA で EBIC の分布を測定し、少数キャリアーの拡散長 $L_n=0.7\mu m$ 、 $L_p=1.0\mu m$ の値を得た。

光レスポンスは波長 $0.51\sim 0.86\mu m$ の領域でみられ波長 $0.58\sim 0.81\mu m$ の間では収集効率は一様であった。He-Ne レーザーを用いて、絶対収集効率を測定し、86% の値を得た。これらの高い収集効率の値は CdS-CdTe 界面でのキャリアーの界面再結合損失が少ないことを示唆している。

太陽光照射 (AM1.2) 及びソーラーシュミレーター光照射 (AMO) による効率測定の結果、夫々 10.5% および 6.0% の値を得た。これらの値は II-VI 族太陽電池の中では最も高い水準にある。この素子に於てワイドギャップ窓材としての低抵抗 CdS 膜が、 R_s の低下および界面再結合損失の減少に十分寄与しているものと考えられる。低抵抗 CdS 膜は In 蒸気を含む H_2 中でアニールすることによって、光透過率の減少を抑え、比抵抗を $7.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ まで下げることができた。 V_{oc} の実験値 0.69V は理論値 0.96V よりかなり低く、逆方向飽和電流によって制限されているためである。 V_{oc} の向上のためには I_0 の発生機構を検討し、その値を減少させるための新しいプ

ロセスの開発が必要である。

寿命特性の測定の結果、樹脂モールドを施していない素子でも、室温放置、湿気中放置において安定である。また、順方向バイアステストでも劣化が見られなかった。従って CdTe-CdS 接合は $\text{Cu}_{2-x}\text{S-CdS}$ 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Te-CdTe}$ 接合にかわって安定なⅡ-Ⅵ族太陽電池となり得ると考えられる。

1.5.10 引用文献

- 1) F.A. Shirland: Advanced Energy Conversion 6 (1966) 201.
- 2) D.A. Cusano: Solid-State Electronics 6 (1963).
- 3) J. Besson, T. Ngugen Duy, A. Gauthier, W. Palz, C. Martin and J. Vedel: Proc. Photovoltaic Conference., 1975 p. 468.
- 4) D. Bonnet and H. Rabenhorst: Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialist Conference 1972 p. 129.
- 5) A.L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell and R.H. Bube: Appl. Phys. Letters 25(1974) 605.
- 6) K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami: Japan J. Appl. Phys. 15(1976) 1575.
- 7) C. van. Opdorp: Solid State Electronics 11(1968) 397.
- 8) S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper: Appl. Phys. Letters 25(1974) 434.
- 9) D. T. Bernatowicz and H.W. Brandhorst: Proc. 8th IEEE Photovoltaic Specialist Conference 1970 p. 24.
- 10) C. Konak, J. Dillinger and V. Prosser: Ⅱ-V Semiconducting Compounds 1967 International Conf. p. 850.
- 11) T. S. Moss: Solid State Electronics 2(1961) 222.

1. 6 蒸 着 法

1. 6. 1 ま え が き

気相成長法による安価で高効率な CdTe 系薄膜太陽電池 (CdTe ホモ、CdTe 系ヘテロ接合) の実現を目標として前年度迄は

- i. CdTe バルク結晶を用いた不純物の熱拡散法によるホモ接合形成技術の確立、並びに太陽電池素子の試作
- ii. CdTe、および ZnTe バルク基板上への CdTe エピタキシャル層形成によるホモ、およびヘテロ接合素子の試作検討

を行い、最終目標となるべき薄膜相互間の接合を得る為の基礎的検討を実施してきた。

これらの結果、CdTe 系ヘテロ接合、或は CdTe ホモ接合の場合、前者では接合部分での拡散層がキャリアーの拡散長に比して厚く、後者では試料表面の“荒れ”等の問題から低温成長を行う必要があり、その為キャリアー濃度が不十分で直列抵抗損失が大きく、効率としては 3~4% にとどまり、特に薄膜相互間の接合形成を考慮した場合、これらの熱拡散法を基調とした上記問題点の制御は極めて困難であることが明らかとなってきた。

従って本年度においては熱拡散法によらないで直接的な接合形成を目標として、現在特に有望な素材の一つと考えられている CdTe-CdS 系蒸着薄膜による素子検討を行った。

1. 6. 2 CdS-CdTe 系薄膜太陽電池の予備検討

蒸着法による CdS-CdTe 系薄膜-薄膜太陽電池の可能性の予備的検討を目的として燐ドーピング p 形 CdTe 単結晶上への CdS 蒸着薄膜の育成、ヘテロ接合形成条件と太陽電池としての特性検討、更には各種基板上への CdS、CdTe 蒸着薄膜の育成実験を通じて素子構造の検討を行った。これらの結果、初期的な段階ではあるが CdS 蒸着薄膜と p-CdTe 結晶の間でのヘテロ接合の形成確認と共に作製条件の違いによる太陽電池としての特

性変化、並びに最終的な目標である薄膜－薄膜系素子構成への基礎的資料を得た。

(1) p-CdTe 単結晶上への CdS 蒸着

燐ドープした p-CdTe 基板上への CdS の蒸着は図 1.93 に示したような装置で、BN ルツボ中にセットされた CdS 粉末 (99.999%) の抵抗加熱により行い (蒸着真空度 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr)、図 1.94 に示したように CdS 側は In ハンダ、CdTe 側は AuCl₃ を用いた Au メッキにより電極を取出し、ヘテロ構造の素子試作を行った。

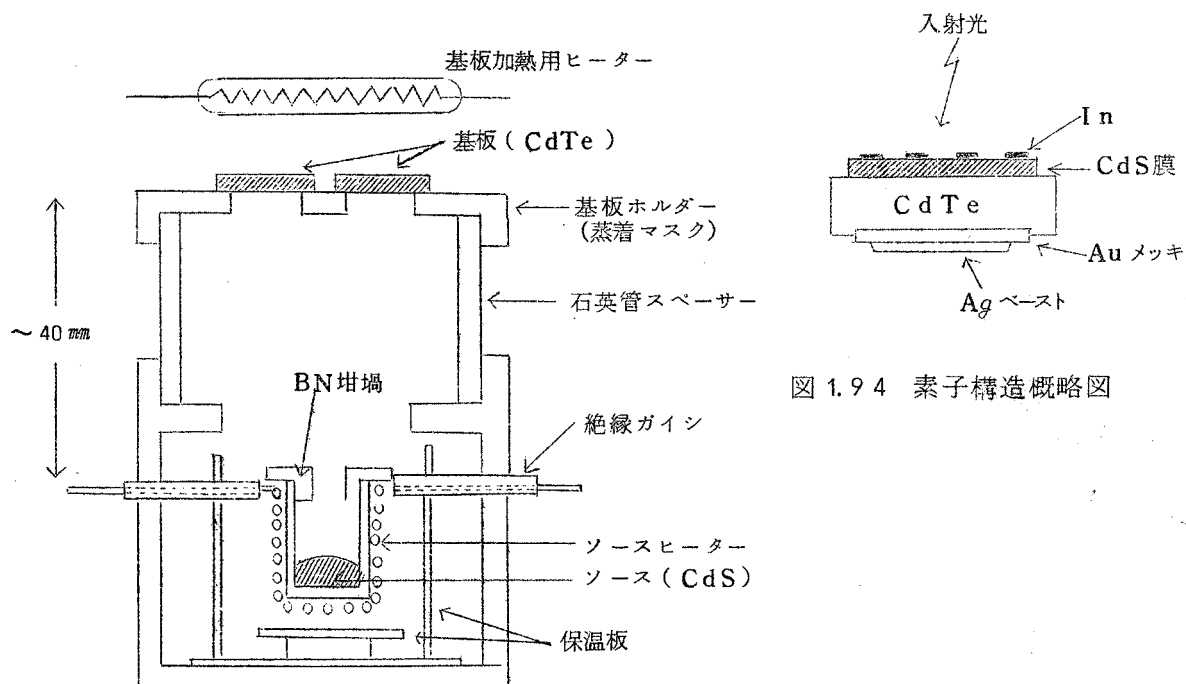


図 1.94 素子構造概略図

図 1.93 ベルジャー内蒸着装置概略図

表 1.18 に p-CdTe 基板上への CdS 蒸着条件と太陽電池特性の一例を示す。同表中、熱処理 I、II はいずれも A1 試料を用いて熱処理を行った結果である。

表 1.18 CdS の蒸着条件、および試作素子の特性

素子名	基 板 温 度 (℃)	ソ ー ス 温 度 (℃)	膜 厚 (μm)	蒸 着 速 度 ($\text{\AA}/\text{min}$)	R_s (Ωcm^2)	J_o (A/cm^2)	A 値	J_{sec} (mA/cm^2)	V_{ocv} (V)	(f. f.)	η (%)
A 1	350	600	1.5	200	2.5	1.5×10^{-7}	1.69	8.64	0.498	0.535	3.0
A 2	400	620	1.6	300	—	—	—	6.85	0.460	0.527	1.7
熱処理 I	基板温度 600℃にて ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) ガ ス中 35 分熱処理				4.8	1.2×10^{-9}	1.70	2.38	0.622	0.381	0.72
熱処理 II	基板温度を 600℃ に保ち、500℃ の温度の所に In を置き ($\text{N}_2 +$ H_2) ガス中 40 分熱処理				5.4	6.0×10^{-8}	2.03	5.12	0.565	0.377	1.4

但し、 R_s ：シリーズ抵抗、 J_o ：ダイオード飽和電流密度、 A ：ダイオード定数

J_{sec} ：短絡電流密度、 V_{ocv} ：開放端電圧、 $f. f.$ ：矩形率、 η ：変換効率

R_o 、 J_o 、 A は後述の電流－電圧 ($I-V$) 測定から、 J_{sec} 以下の値は

$78\text{mW}/\text{cm}^2$ の太陽光入射時の素子特性測定からの結果である。

a. 電流－電圧 ($I-V$) 特性

ダイオード素子の $I-V$ 特性は

$$I = I_o \cdot \left\{ \exp \left\{ \frac{q(V - I \cdot R_s)}{kT} \right\} - 1 \right\} \quad (1-1)$$

但し、 q ：電荷素量、 k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度、

I_o ：飽和電流

で与えられ、表 1.18 の R_s 、 J_o 、 A は上式と図 1.95 に示した試料
A-1、および熱処理 I、II の $I-V$ 特性の測定結果から導かれた。

表 1.18 および図 1.95 の結果から明らかなように試料の熱処理はダ
イオード飽和電流、 J_o 、および開放端電圧、 V_{ocv} の改善をもたら
しているのに反し、逆方向 $I-V$ 特性では著るしい劣化が観測された

(未処理のA-1試料の逆方向特性は極めて良好で微弱電流の為、測定不能)又、ダイオード定数 $A \sim 2$ より電流機構は recombination current が主たるものとなっている。

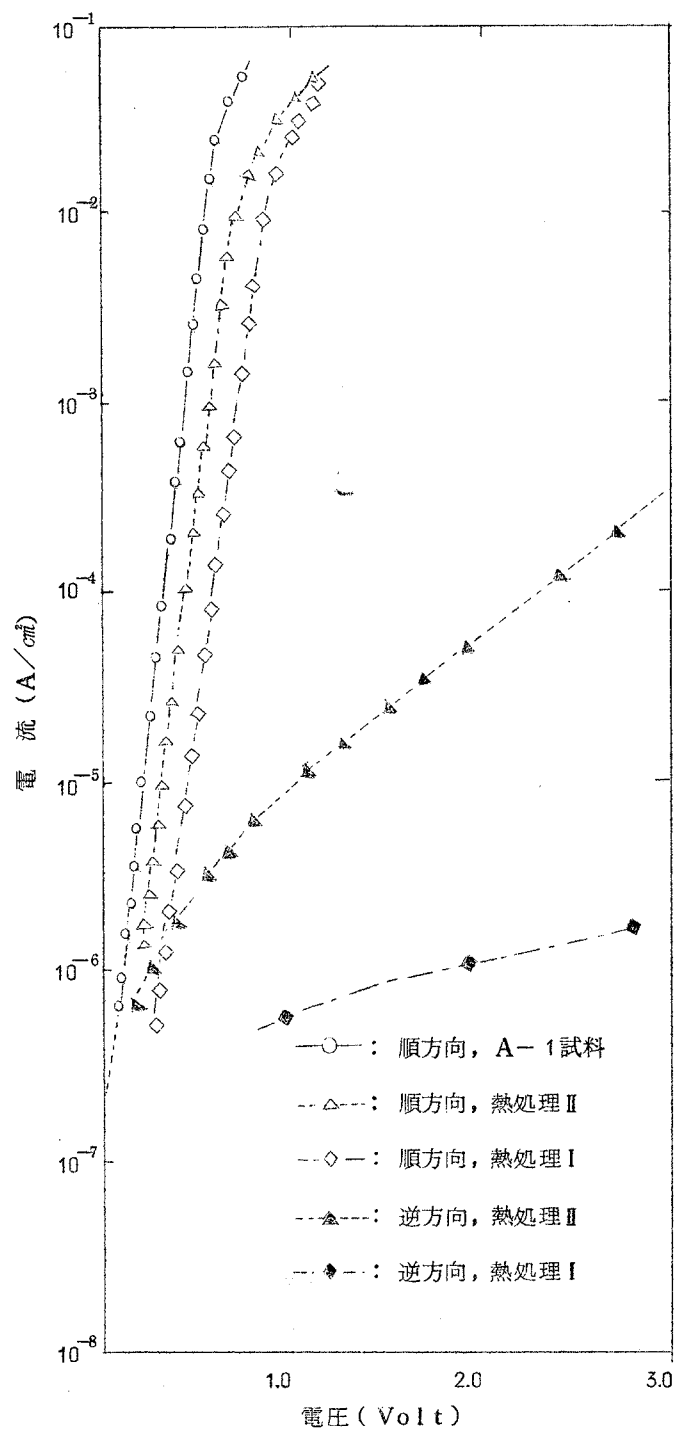


図 1.95 素子の電流-電圧特性

b. 容量－電圧（C－V）特性

素子A－1のC－V特性の測定結果を図1.96に示す。同図から明らかなように逆バイアス印加時の容量の測定値を $1/C^2 - V$ でプロットした場合、印加電圧が－1ボルト附近を境にして直線の傾きに多少の変化がみられるもののほぼ直線上に測定点がついていることからCdS－CdTeにおける接合は明らかに階段形接合を形成していることが結論される。

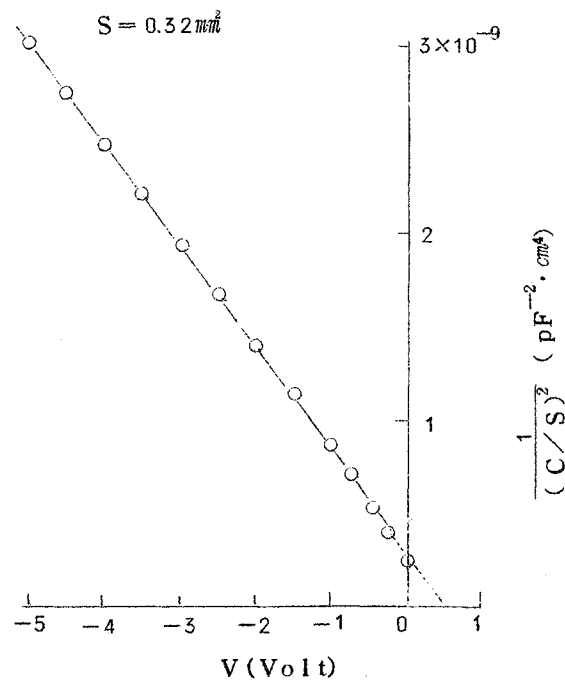
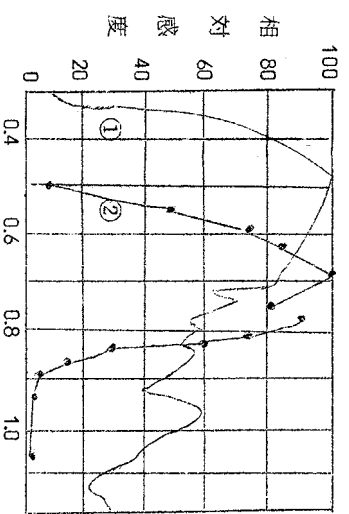


図 1.96 A－1素子のC－V特性

c. 分光感度特性

図1.97は地上における太陽光のスペクトル分布と素子A－1の分光感度の相対的な特性分布を示したもので、太陽光スペクトルとの一致は十分でなく、特に短波長への感度特性の改善が効率向上への大き

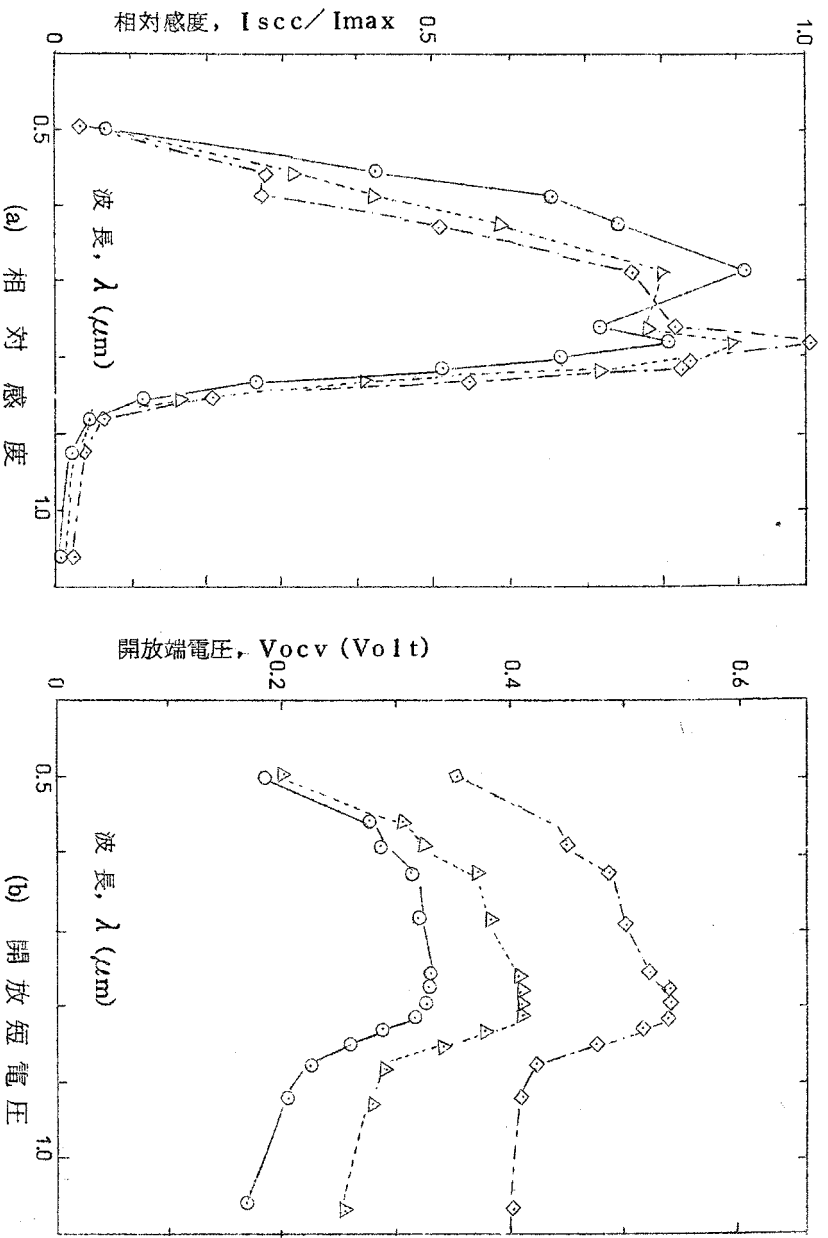


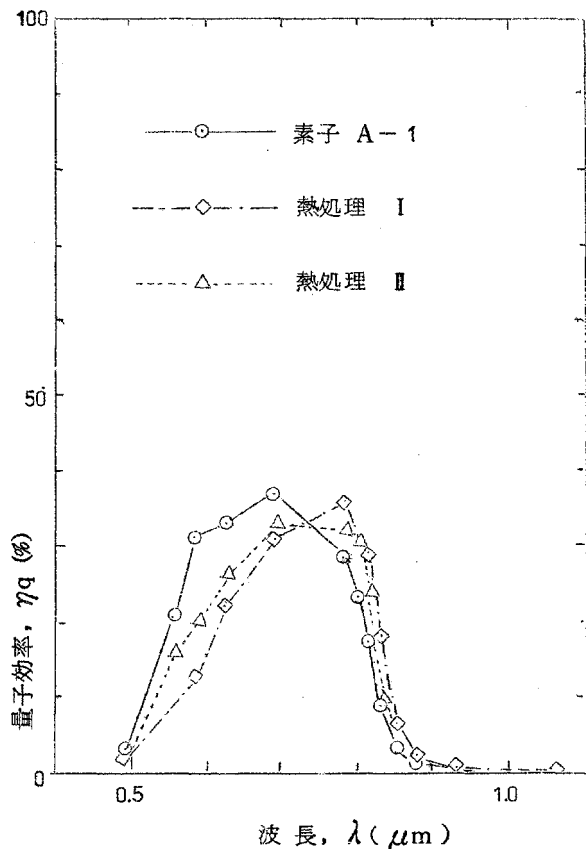
波長 λ (μm)

①地上における太陽光の分光分布
②素子A-1の分光感度特性

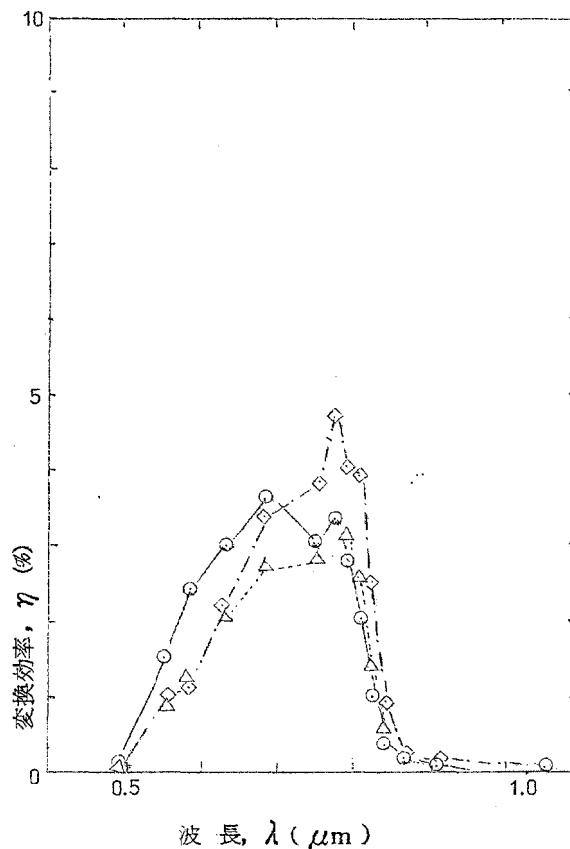
図 1.97 素子A-1の分光感度特性

傾向にあり、図 1.97 で示した太陽光スペクトルとのマッチングの悪化と共にシリーズ抵抗、 R_s 、矩形率 ($f.f.$) の減少が観測され、本素子における熱処理効果は as grown 素子に較べて太陽電池特性の劣化をもたらし、表 1.18 に示した如く良好な結果は得られなかった。





(c) 量子効率



(d) 変換効率

図 1.98 As grown および熱処理素子の太陽電池特性

(2) 素子構造と基板の検討

蒸着薄膜による CdS-CdTe 太陽電池の構成法としては金属基板等の上に CdTe 蒸着、次いで CdS 蒸着を行った Front Wall Type (図 1.99 a) の素子と透明基板上にまず CdS 蒸着を行い、その上に CdTe 蒸着膜を形成する Back Wall Type (図 1.99 b) が考えられ、夫々のタイプに関する初期的検討の為、まず各種基板上への CdS、CdTe 薄膜形成の検討を行った。

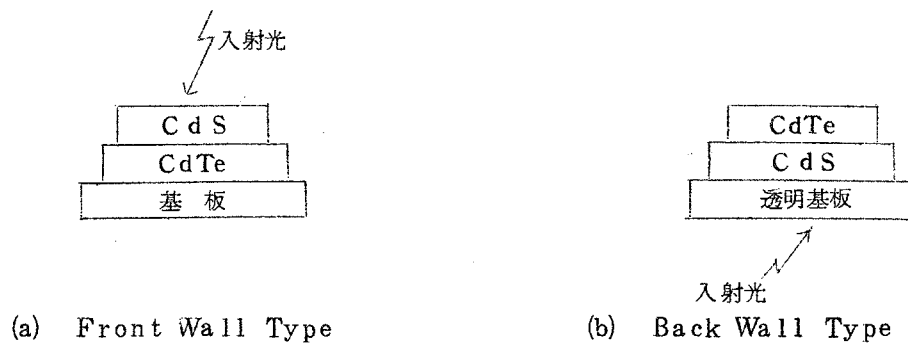


図 1.99 素子構成の概略

a. Front Wall Type

基板として Mo 板、Au 蒸着した Mo 板、石英ガラス、カリガラスを用い、基板温度 $150^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、ソース温度 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、蒸着時間 $30\sim 60$ 分の間の各種条件で CdTe 蒸着膜の試作検討を行った。その結果、

イ. Mo、Au 蒸着 Mo 基板の場合

全ての条件下で蒸着薄膜の形成は極めて困難であり、基板温度を変化させた場合でも数 $100\text{\AA}$ 以上の膜形成は出来なかった。

ロ. 石英ガラス、カリガラス基板の場合

基板温度が低い場合 ($\sim 150^{\circ}\text{C}$)、表面光沢のある滑らかな膜形成がみられるが、結晶粒径は $1\mu\text{m}$ 以下と小さい。一方、基板温度を高くすると ($\sim 450^{\circ}\text{C}$) 結晶粒径は $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度迄成長するが、いずれの場合にも膜の基板への付着力は弱く実用性に乏しい。

b. Back Wall Type

Back Wall Type の素子では太陽光入射は基板側より行われる為、透明基板が必要であり、その為、カリガラス、石英ガラス、ネサガラス (In_2O_3) を基板として CdS 蒸着を行った。基板温度を $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、ソース温度を $550\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、蒸着時間 $60\sim 120$ 分の各種条件下での検討結果は、

イ. カリガラス、石英ガラスの場合

蒸着初期の段階では基板上で局所的に付着が進み結晶性は不良であり蒸着の進行と共に全体に膜形成はみられるに至るが不均一な膜成長である。

ロ．ネサガラス (In_2O_3) の場合

可視光の透過特性も比較的良好で均一な膜形成が可能である。一般的に基板温度が低い場合は橙黄色で基板温度が高い場合は黄色が強くなる傾向にあるが、これらについては後述するように CdS の stoichiometry に依存しているものと考えられる。

以上の結果から蒸着薄膜による CdS-CdTe ヘテロ接合太陽電池の構成に際してはネサガラス基板を用いた Back Wall Type の素子が最も可能性が大きく、且つ素子の電極形成、或は素子の表面コート等の点からも有利であろうと考えられる。

1. 6. 3 CdS、および CdTe 蒸着膜の特性

前項 1. 6. 2 (2) で予備的検討を行った結果から蒸着薄膜による太陽電池として Back Wall Type の素子構成を基本的な形態とし、ここでは主としてネサガラス上への CdS、および CdS 上への CdTe の蒸着膜形成とそれらの膜特性の把握を目的とした実験検討を実施した。

(1) CdS 蒸着膜

a. 膜表面

ネサガラス基板上へ真空度 10^{-6} Torr., ソース温度 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 、蒸着時間 60 分の条件下で基板温度をパラメータとした CdS 蒸着膜の金属顕微鏡写真を図 1. 100 に示す。これらの場合、いずれも基板温度に殆ど依存することなく結晶粒径は $1\mu\text{m}$ 程度で、基板温度を更に上昇させ 500°C としても顕著な変化はみられなかった。一方、ネサ膜自体の電気抵抗は 450°C 以下では殆ど変化しないが、 500°C では数倍上昇し最終的にはシリーズ抵抗の増加をもたらす為、高温での蒸着は好ましくないものと考えられる。

b. 蒸着膜の光学特性

蒸着CdS膜の透過特性の測定から次式を用いて吸収係数の評価を行い、光学的にみた蒸着膜作製条件の検討を行った。

$$I = I_0 (1 - R) \exp(-\alpha \cdot d) \quad (1-2) \text{式}$$

但し、上式でI、I₀は夫々膜の透過および入射光量、Rは反射係数、dは膜厚、αは吸収係数である。

実際の太陽電池としてみた場合、CdS膜の光学的立場からの膜特性の良否は、膜の光透過特性に依存するものであるが、各種の条件下で作製した種々の膜厚のものを一義的に評価する為、ここでは便宜上光透過率よりはむしろ吸収係数としての評価を行った。この場合、(1-

2)式の適用に際しては、

反射係数Rは近似的に単結晶における値0.16を仮定し膜厚αはタリ-スラブによる測定値を用いた。

図1.102に各種の試作膜の

吸収係数-波長特性の関係を示したが、全般的に膜厚が薄い為干渉効果による吸収係数の振動がみられ、且つ全ての膜に対して吸収係数は比較的大きく、吸収端での切れは良くない。特に基板温度の低い場合、およびカリガラス基板への成長膜はCdSの吸収端から長波長側にかけてゆるやかな変化

吸収係数, α (cm⁻¹)

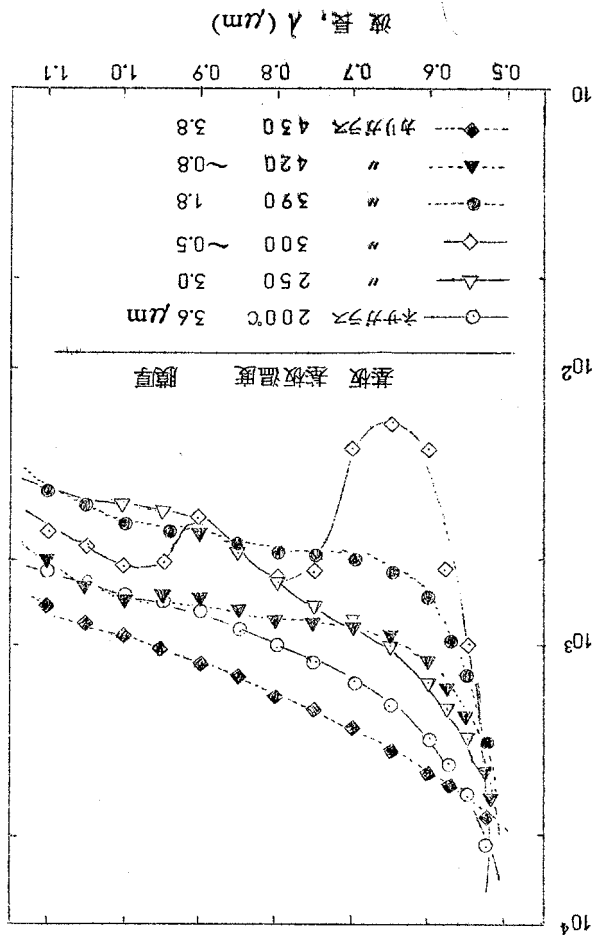


図1.102 CdS蒸着膜の吸収係数

を示しているにすぎない。

以上の結果は反射係数の仮定、或は多重反射項の無視等の面からみて或る程度近似的なものにすぎないが、少なくとも比較的高い基板温度（400℃近傍）で蒸着を行った方が低温の場合よりも良好な光学特性が得られている。

c. X 線 回 折

CdS 蒸着膜の X 線回折の結果、蒸着時の基板温度（200～500℃）による結晶構造、もしくは配向面の顕著な相異は認められず、いずれも hexagonal 構造で配向面における最大強度ピークは（002）面、もしくは（103）面でそれ以外の面信号は微弱であった。これらの配向面の現われ方は基板温度、ソース温度、蒸着速度、真空度等に依存することなく、この決定要因について現在明確な解答が得られていない。

d. 膜の低抵抗化

太陽電池の構成に際してはシリーズ抵抗の低下が重要な要素の 1 つであり、その為 pure CdS、および不純物として In を用いた、CdS と In との同時蒸着膜について各種の条件下で実験を行ったが、膜の作製条件に対する抵抗値の依存性は殆ど認められず、ソース材料に依存して抵抗値がほぼ規制され、且つ同一条件、同一ソースによる膜でも 1 桁程度のバラツキがみられた。一般的には pure CdS をソースとした膜では比抵抗としては $50 \sim 500 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であったが、In-doped CdS 膜では $5 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ と 1 桁程度の抵抗低下は比較的容易であり、特殊な場合には $0.01 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ の極めて低抵抗の蒸着膜もみられ、十分実用に耐え得るものと思われる。

(2) CdTe 蒸着膜

a. 膜 表 面

当初、図 1.9.3 に示したような方式で CdTe 蒸着膜の試作を行っていたが、この場合、恐らく蒸着時の初期汚染に起因するものと思われる蒸着膜中での pin hole の発生がしばしばみられ（図 1.103）、太陽電

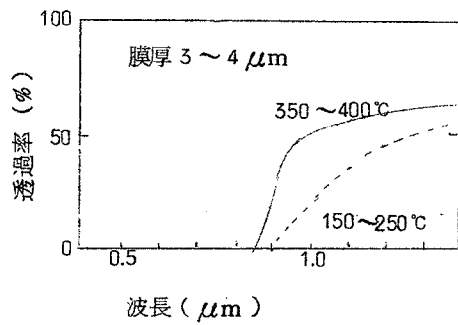


図 1.106 基板温度と透過率

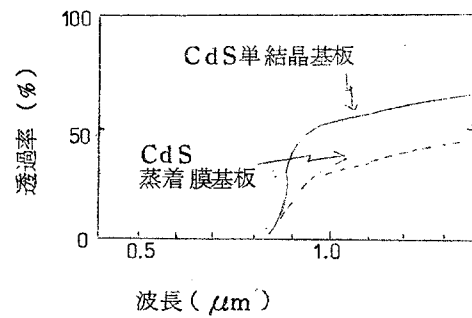


図 1.107 基板の相違による透過率の差

c. X 線 回 折

CdTe 蒸着膜の X 線回折測定から cubic 構造を確認すると共に回折信号強度のピーク値はガラス基板上の CdTe 膜では (111) 面に、CdS 蒸着膜上の CdTe では (220) 面に現れ、基板による配向性の相違が認められた。

一方、ネサガラス上への CdS 蒸着膜は前述の如く (002) 面が最も一般的であり、これに CdTe 蒸着膜の (220) 面配列パターンを重ねて描いた結果が図 1.108 である。同図および表 1.19 の格子定数から得られる CdS-CdTe 間の格子の不整合率は縦方向で 10.7%、横方向で 9.6% となり、現状では CdS-CdTe ヘテロ接合特性に及ぼす影響は余り明らかでないが、究極的には膜形成時における不整合に起因する諸問題の把握が必要と思われる。

表 1.19 CdS、CdTe の格子定数

	a-軸	c-軸
CdS(hexagonal)	4.316Å	6.713Å
CdTe(cubic)	6.477Å	—

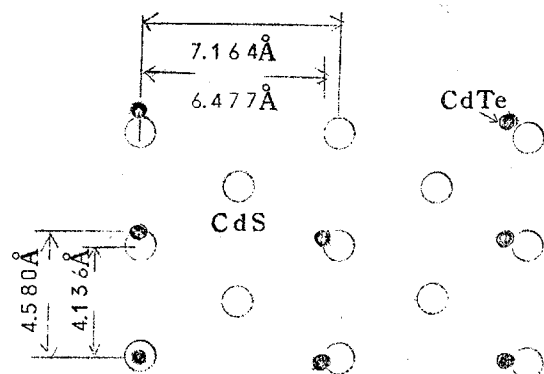


図 1.108 CdS蒸着膜上の CdTe 蒸着膜

d. 膜の低抵抗化

p 形 CdTe で比較的浅いアクセプターレベルを形成する不純物としては P、Au、Sb、Li 等があり、ここでは P、Au、P+Au、Sb 等を用いて、

i. CdTe ソース中に不純物を混合し同時蒸着

ii. CdTe ソースと不純物ソースを分離し、不純物蒸気圧の制御下における 2 元蒸着

により、CdS 膜基板上への CdTe 膜形成を行ったがいずれの場合においても膜比抵抗の顕著な低下は認められず、 $\rho \sim 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ であった。一方、ガラス基板上で基板温度 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の比較的低温で且つ P-雰囲気中における CdTe 蒸着では比抵抗 $30 \sim 250 \Omega \cdot \text{cm}$ と低い結果が得られたが、このような条件下での CdS 膜上への CdTe 蒸着では CdS-CdTe ヘテロ接合特性を示さず、且つ各種後処理においても良好な結果を得ることが出来なかった。以上の結果からみて CdTe 蒸着膜自体の低抵抗化は極めて困難であり、太陽電池の構成に際しては例えば膜厚制御等による外因的な面からの低抵抗化が必要である。

1. 6. 4 CdS-CdTe 蒸着薄膜太陽電池

以上述べてきた各種の予備実験、或は蒸着条件、膜特性等を考慮してここでは CdS-CdTe 蒸着薄膜太陽電池素子の試作とその特性検討、および素子作製上の各種問題点の抽出を行った。

(i) 素子の作製

前述した夫々の膜特性として比較的良好な条件下、即ち主として基板温度 400°C 近傍とし、数 $100 \text{ \AA}/\text{min}$ の蒸着速度となるようなソース温度設定下で CdS-CdTe 薄膜太陽電池の試作検討を大別して次の 2 つの蒸着形式で、図 1.99 (b) のような Back Wall Type の素子試作を行った。

i. CdS 膜と CdTe 膜の分離蒸着

ii. CdS 膜と CdTe 膜の連続蒸着

表 1.20 CdS-CdTe 薄膜素子の各種特性値

S (cm^2)	J _{sc} (mA/cm^2)	V _{oc} (V)	J ₀ (A/cm^2)	A	R _s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f. f.	η (%)
0.20	6.75	0.48	7.0×10^{-9}	1.42	40	0.52	2.2

(注) $76.6 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の太陽光での測定

S : 素子面積、J_{sc} : 短絡電流密度、V_{oc} : 開放端電圧

J₀ : 飽和電流密度、A : ダイオード定数、R_s : シリーズ抵抗

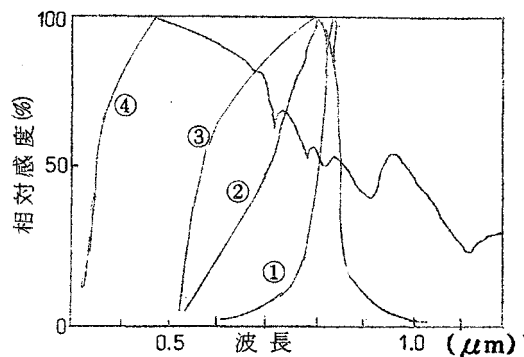
f. f. : 短形率、 η : 変換効率

1.20 の数値に対して 10% 以内に収まっている。

In-doped CdS 薄膜を用いた場合には、pure CdS の場合の開放端電圧が 0.3~0.5 V (ロット間のバラツキ) であるのに対して、0.42~0.53 V と多少の増加はみられるものの短絡電流密度、および変換効率に関しては顕著な向上はなく、シリーズ抵抗の低下による効率改善といった立場からみた場合、蒸着 CdTe 膜の抵抗が主な要因の 1 つであることが推測される。

次に各種試作素子の全般的な分光特性をみると、大別して図 1.111 のような傾向を示し^{*} いずれの場合も短波長側での感度特性の低下が著しく、同図④に示した太陽光スペクトル分布と比較した場合、エネルギー強度の大きい短波長領域での太陽光の利用率を著しく低下させ、変換効率低下の一因となっている。これらの結果は恐らく窓材として用いている蒸着 CdS 膜に依存しているものと考えられ、後述の CdS 膜の再検討も含めて蒸着 CdS 膜自体の可否といった面からの詳細な検討が必要と思われる。

※ 大まかな傾向としては CdTe の蒸着速度が $1000\text{\AA}/\text{min.}$ 以上では図 1.112 の ①、②、 $1000\text{\AA}/\text{min.}$ 以下では ③ になる。



- ①：最も悪い特性例
- ②：悪い場合
- ③：比較的良好の場合
- ④：地上における太陽光のスペクトル分布

図 1.112 分光感度特性の傾向

1.6.5 CdS 蒸着膜の再検討

前述の如く CdS-CdTe 蒸着薄膜太陽電池における変換効率 η は 2% 程度で、例えば化学析出法、或はスクリーン印刷法等による CdS 膜を用いた CdS-CdTe 素子 ($\eta=6\sim 8\%$) に比して極めて低い値であり、この原因の明確化を目的として蒸着 CdS 膜の再検討を行った。

(1) 作製法に基づく膜特性の差異

CdS の化学析出膜、気相成長膜および各種条件下で育成した蒸着膜についての特性比較を行った結果を表 1.21 に示す。同表に関する限り、膜の配向面、比抵抗等に差異がみられるもののこれらの点からの蒸着膜の基本的な欠陥は余り明確ではない。一方、化学析出 CdS 膜と蒸着 CdS 膜を用いて両者共に全く同様のプロセスで CdTe 蒸着後、CdS-CdTe

表 1.21 CdS膜の特性比較

	気相成長膜※1	化学析出膜※2	蒸着膜
基板	ガラス	ネサガラス	ネサガラス
基板温度	470℃	100℃	300~550℃各種
膜厚	21μm	2μm	1~4μm各種
結晶粒径	13~15μm	2μm	1~2μm
比抵抗	0.05Ω・cm (In-dope)	~10 ⁴ Ω・cm※3 (non-dope)	5~50Ω・cm (In-dope) 50~500Ω・cm (non-dope)
透過率 (波長0.6~10μm)	—————	41~51%	58~65% (膜厚1.8μm) 30~55% (膜厚3.6μm)
X線回折top peak パターン2nd peak	(1, 0, 3) (0, 0, 2)	(1, 0, 0) (0, 0, 2)	(0, 0, 2) (1, 0, 3)

※1 無線研究所における試作膜

※2 中央研究所における試作膜

※3 In雰囲気中の処理により低抵抗化(~10Ω・cm)可能

薄膜太陽電池を構成した場合、表 1.22 にみられるように変換効率で6.86%と0.92%と大きな差異がみられ、CdS蒸着膜自体に変換効率の向上を

表 1.22 蒸着CdS及び化学析出CdS膜による素子特性

	S (cm ²)	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	(f. f)	η (%)
CdS蒸着膜	1.0	2.65	0.44	0.39	0.92
CdS化学析出膜	1.0	10.2	0.66	0.51	6.86

(注) CdS膜上へのCdTe蒸着、素子試作、特性測定は中研に於いて実施されたもので、CdS蒸着膜のみ技研において作製。

妨げる原因が内在しているものと推測される。

(2) EDAXによるCdS蒸着膜の組成検討

EDAX(Energy Dispersive Analysis of X ray)は被測定試料に照射されたX線によって励起された電子が示す元素固有の2次X線のエネルギー分布測定により含有元素(量)を決定するもので、今問題としている“S”および“Cd”の固有2次X線は表1.23に示したようなエネルギーを持っている。

測定は“S”に対応する(2300 ± 100) eVのエネルギーを持つ2次X線が100,000カウントに達する量を基準値として、この量に対応した(3140 ± 100) eV、および(3300 ± 300) eVの範囲における“Cd”の2次X線量をカウントしてCdSの組成を求めた(図1.113)。

表1.23 “S”及び“Cd”の固有2次X線

元素	エネルギー(eV)	名称	比率
S	2307	$K\alpha_{1,2}$	100
	2322	$K\alpha_1$	50
	2465	$K\beta$	7
Cd	3133	$L\alpha_1$	104
	3316	$L\beta_1$	42
	3528	$L\beta_2$	25

この際、CdS自体のエネルギー分布の標準としては図1.114に示した単結晶CdSを用いて蒸着膜の組織評価を行った。

図1.115(a)および(b)は夫々CdS単結晶とCdS粉末(蒸着用ソース)およびCdS単結晶とCdS蒸着膜のEDAX測定結果を示すもので、図中点(dot)で示されているカーブは単結晶CdSに、棒線(bar)で示されているのはCdS粉末(図1.115a)蒸着CdS膜(図1.115b)に夫々対応している。これらの測定結果を一覧表にまと

“S”に対応するエネルギー範囲で2次X線が100,000カウントになるように定める。

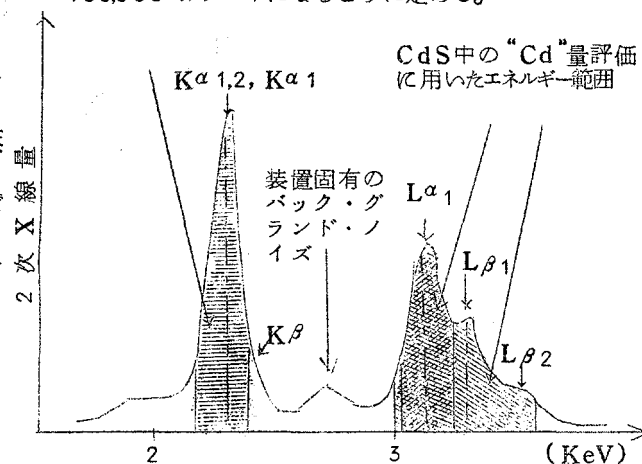


図1.113 CdSの2次X線のエネルギー分布、及び組成評価に用いたエネルギー範囲

めたのが表 1.24 で、同表は CdS 中の “S” からの 2 次 X 線 信号のカウン
ト数を 100,000 とし、それに対応した CdS 粉末および CdS 蒸着膜中の
“Cd” からの 信号カウント数を単結晶中の “Cd” からの 信号カウント数
に対する比率で表示したものである。なお CdS 化学析出膜の場合は CdS
粉末の場合と殆ど同一の結果であった。

以上の結果から明らかなように CdS 単結晶と CdS 粉末、化学析出 CdS
膜の場合は “S” および “Cd” の含有量はほぼ良好な一致を示しているが、

表 1.24 CdS 単結晶、CdS 粉末、CdS 蒸着膜のエネルギー別
2 次 X 線量と単結晶に対する比率

試 料	信号源	S	Cd	
	エネルギー	2300±100 (eV)	3140±100 (eV)	3300±300 (eV)
CdS 単結晶		100,018 (カウント)	70,545 (カウント)	135,941 (カウント)
			100%	100%
CdS 粉末 (CdS 化学析出膜)		100,000 (カウント)	68,273 (カウント)	131,857 (カウント)
			97%	97%
CdS 蒸着膜		100,043 (カウント)	57,847 (カウント)	110,112 (カウント)
			82%	81%

CdS 単結晶 或は CdS 粉末 (蒸着用ソース)、化学析出 CdS 膜と蒸着膜を比較
した場合、“Cd”含有量に著しい不一致がみられ、蒸着膜においては、“S-rich
CdS 膜”になっているものと考えられる。

以上の結果からみて CdS-CdTe 蒸着薄膜太陽電池の低い変換効率は恐
らく CdS 蒸着膜にその大きな原因があると思われ、stoichiometric 蒸
着 CdS 膜の実現を目的として各種条件下での膜試作と EDAX による検討
を行った。表 1.25 にそれらの結果を示したが、同表の結果、低温基板上

1. 6. 6 ま と め

蒸着法による高効率、低コスト CdS-CdTe 薄膜太陽電池を目的として各種の実験検討を行ってきたが、以下ではそれらの検討結果を簡単に示しまとめとする。

(1) 蒸着膜素子の予備検討

a. CdTe 単結晶上への CdS 蒸着膜の育成とヘテロ接合形成の可能性を検討し、階段型接合の形成を確認した。

b. CdTe、CdS 共に蒸着薄膜とする為の予備的検討として基板の適性、素子構造に関する基礎的実験の結果、基板に対する蒸着膜の付着力、結晶性、電極等の面から“ネサガラス-CdS 蒸着膜-CdTe 蒸着膜”から成る Back Wall Type 構造を採用した。

(2) Back Wall Type 蒸着薄膜素子

a. 各種の条件下で作製した素子の特性はいずれも 550~600 nm 以下の短波長側の入力に対して極端な効率低下が見られ、試作素子の代表的な特性値として $I_{sc} \sim 6.8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} \sim 0.48 \text{ V}$ 、 $(f.f.) \sim 0.52$ 、 $\eta \sim 2.2\%$ 程度にとどまった。

b. 低効率の原因を明確にする為、化学析出 CdS 膜を用いた素子との比較検討の結果、蒸着 CdS 膜に主たる原因があるものと結論された。

(3) 蒸着 CdS 膜の再検討

a. EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray) による各種 CdS 膜の組成検討の結果、蒸着 CdS 膜では組成の著るしいズレが観測された。

b. stoichiometric な蒸着 CdS 膜の実現を目指して各種の実験検討を行ったが現在十分な解決をみるに至っていない。

(4) 結 論

化学析出 CdS 膜、焼結 CdS 膜を用いた CdS-CdTe 太陽電池の変換効率は 6~8% 得られているのに反し蒸着 CdS 膜を用いた場合 2% 程度にとどまり、両者の差異は恐らく stoichiometric な CdS 膜の形成に起因

するものと考えられるに至った。現状の蒸着技術ではこのstoichiometryの完全な制御、並びに膜の特性上のバラツキ等の面からの安定性にまだ幾多の問題があり、CdS-CdTe系薄膜太陽電池の作製手法としての蒸着法は多くの技術的困難を内蔵しているように思われる。

2. 太陽電池素子構成法の研究

2.1 概 要

太陽電池の構造は安価で、かつ、使用時ならびに火災などの不慮の事故に際して、Cd、Te等の溶出や飛散を防止でき、しかも回収や補修が容易な構造にする必要がある。さらに、実用的な観点から大面積素子(4cm×4cm)の試作を行っているが大面積化に伴う素子のシリーズ抵抗の増加による性能低下の問題も発生している。これらの諸問題点を想定して素子構成法の検討を行った。

2.2 ま え が き

50年度においてはCdS太陽電池の寿命および使用時の公害問題を考慮して、10~20年を周期として回収または補修を想定した構造を提案し実験を行った。また、樹脂硬化時のストレスや使用時の劣化に伴うパッケージの破損によるCd溶出の問題も無視し得ないことが分った。

しかしながら、太陽電池素子構成法の最も大きな変化は本研究の主流がCdS-Cu₂系のFront-Wall形から、CdS膜を窓材とした薄膜形CdTe太陽電池のBack-Wall形に変わった点である。この場合にはガラス基板が保護ケースの役割も果しているという長所はあるが、ガラス基板上に形成されたCdSは窓材として使用されるため素子の面積化に伴うシリーズ抵抗の増加により性能が低下するという現象が附随してくる。

本年度はこれらの問題点を考慮して太陽電池素子構成法を検討した。

2.3 実験および結果

50年度から持越された問題点に加えて、太陽電池のコスト試算の結果によれば樹脂は高価であるため、太陽電池の構成材料としてアクリルケースの使用やモールド用樹脂を多量に使用することは困難であり、基板ならびに容器の主材料としてガラスを使用した方が有利であることが分った。

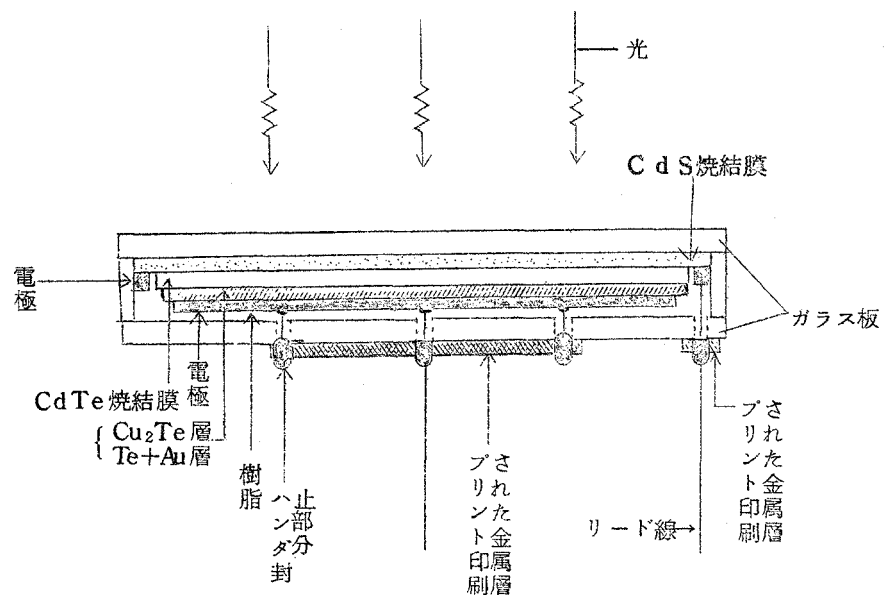
太陽電池は屋外曝露状態で使用するため、昼夜ならびに四季の変化に伴

う温度サイクルにさらされることになるから、ガラス基板と太陽電池層およびモールド樹脂間の熱膨張係数の差によって太陽電池層にストレスが加わるため、ひびやはがれ現象が発生し易い。これを防止する目的で図 2.1 に示すように同一熱膨張係数をもった 2 枚のガラス板（このうち 1 枚は太陽電池層を付けた基板ガラス）の間に太陽電池層および厚さ $50\sim 100\mu\text{m}$ 程度の樹脂層を挟んだサンドイッチ構造の素子を試作した。この構造は樹脂硬化時のストレスによる太陽電池層やパッケージの破損を防止する目的も含まれている。

図 2.1 (A) に示すように金属層をプリント印刷したガラス板に穴をあけ、そこからリード線を引き出したのちハンダ封止する。この構造を採用することにより、CdS、CdTe 膜からなる太陽電池層はガラス板で覆われることになり、耐湿性、耐候性および機械的強度のすぐれた太陽電池をより安価に作成することが可能である。

また、実用的な観点から大面積素子（ $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ ）の試作を行っているが、大面積化に伴う素子のシリーズ抵抗の増加による性能低下を防止する目的で図 2.1 (B) に示すように太陽電池層を 4 ケの細胞素子に分割し、細胞素子間の CdS 層の露出部分に図のような補助電極を付けることにより、素子のシリーズ抵抗を実効的に下げる構造を採用している。

(A) 素子の模式断面図



(B) 素子の模式平面図

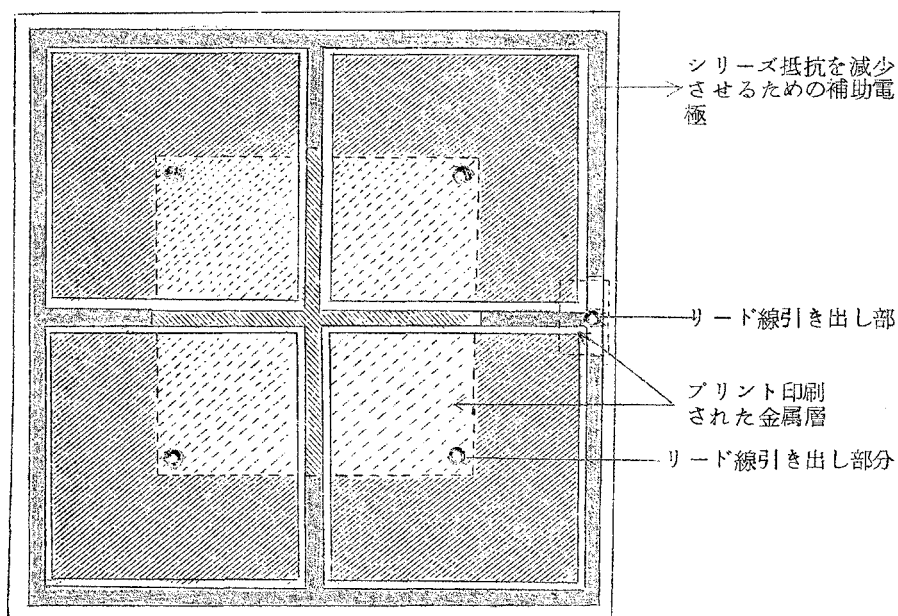


図 2.1 改良した太陽電池素子の構造

細胞素子に分割した際、全受光面積に対する有効光発電層の面積比率を高めるために、図 2.2 で示すような構造を検討した。図中のガラス基板の周縁部分に図のような傾斜を付けておき、この上に CdS ペーストをスクリーン印刷して焼き付けることにより、図のように CdS 膜の外縁がガラス基板の斜面にまわり込んだ状態で CdS 焼結膜が形成される。次に、この CdS 膜の外縁部分から図のように電極を引き出すことによって、図 2.1 (B) の外周電極による面積損失が防止され、この結果、有効面積率を 90 % 以上まで高めることが可能である。

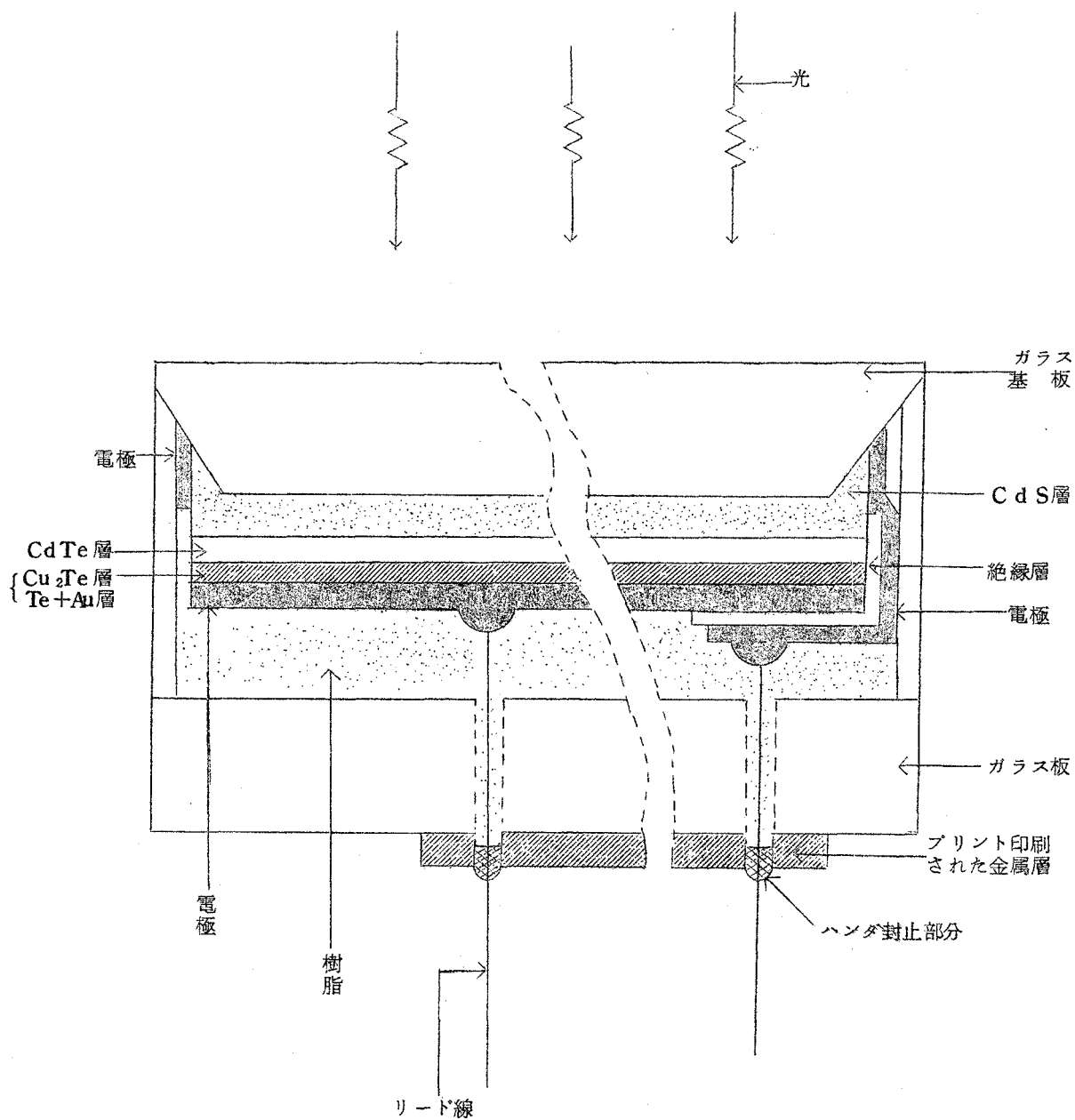


図 2.2 有効面積率を高めた構造の素子の断面図

また、公害対策の項で述べるように低融点ガラスは火災時にCdTeの飛散を防止する効果があるので、図2.1または図2.2の構造の一部を低融点ガラスで置き替えることを検討中である。

3. 劣化機構の解明と対策の検討

3. 1 概 要

前年度までは主として焼結形 $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 太陽電池を対象として研究を行ってきた。その結果、従来の製法でつくった $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 接合を長時間水中に浸漬し、その後さらに電気化学的処理をするという新しい後処理工程を採用することによって安定な太陽電池が得られることを明らかにした。

本年度は前記の後処理工程を採用した焼結形 $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 太陽電池の寿命試験を前年度にひきつづいて行なうと共に、新らしくスクリーン印刷方式によってつくった焼結薄膜形 CdTe 太陽電池についてもその安定性を検討した。焼結形 $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 太陽電池についてはタングステン光照射加速寿命試験1ヶ月の平均劣化率は2%であった。又 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ の光照射時の最適負荷を出力端に接続し、太陽電池を屋外に暴露しておいた場合の1年の平均劣化率は2%であり、実用化にかなり期待のもてることが明らかとなった。

一方、焼結形 CdTe 太陽電池についてはまず $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{Te}$ 系の検討を行なった。この系の太陽電池の接合部は CdTe 膜内に存在している。したがって Cu_2Te 層の主な役割はアクセプター源であり、二次的に電極としても役立っていると考えられる。 Cu_2Te 層の変質が直接には接合の劣化に結びつかないため、劣化対策は比較的容易と考えられる。タングステン光照射加速寿命試験2ヶ月後の効率の劣化率は7%程度である。この系の太陽電池の効率は8%と高く、劣化も比較的小さいので有望であるが、さらに安定な太陽電池を得る目的で、 CdTe 中の拡散係数が Cu より小さいと考えられる Sb およびその化合物を Cu_2Te の代りにスクリーン印刷方式で形成させた $\text{CdS}-\text{CdTe}-\text{Sb}$ 系についても検討を進めた。この系の太陽電池の効率は現状では3%と低いが上記の加速寿命試験では2ヶ月で3%の劣化率を示すにすぎず安定であることが分った。これより CdTe 系素子についての劣化対策の樹立も可能と考えられる。

3.2 ま え が き

49年度においては、焼結形 CdS-Cu₂S 太陽電池を対象にして劣化機構の解明を進め、「焼結形 CdS-Cu₂S 太陽電池においては、光照射・出力端短絡時にもっとも劣化が顕著であり、この劣化は光電流に伴ない、p 層 (Cu₂S) 内を Cu イオンが移動し、p 層の組成が変化することによって起こること。および電極構造を工夫することによって p 層内横方向の Cu イオンの移動はおさえることができるが、p 層内たて方向、即ち CdS 焼結体の粒界にそって形成された p 層を流れる光電流による劣化は防ぐことができないということ」を明らかにした。

50年度においては、ひきつづき焼結形 CdS-Cu₂S 太陽電池の劣化機構の解明と対策を検討し「高変換効率でしかも安定な CdS-Cu₂S 太陽電池を得るための一つの重要な要因は p 層内の粒界に形成される硫化銅を内部まで均一に Cu₂S 相にすることであり、従来の製法でつくった裸の太陽電池を長時間水中に浸漬し、その後もう一度電気化学的処理するという新しい後処理工程を採用することによって、上記の条件を満足する太陽電池が得られること」を見出した。

本年度は 50 年度に開発された後処理工程を採用した焼結形 CdS-Cu₂S 太陽電池の寿命試験を前年度にひきつづいて行なうと共に、値段の安い太陽電池として期待されている焼結薄膜形 CdTe 太陽電池についてもその安定性を検討した。

3.3 焼結形 CdS-Cu₂S 太陽電池の寿命特性

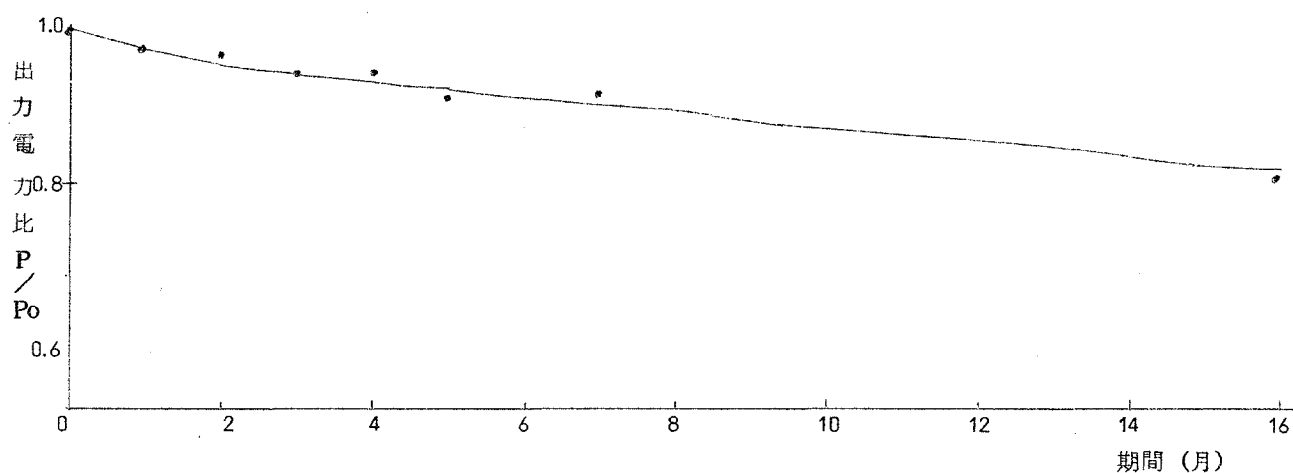
3.3.1 実験結果

水洗－電気化学的処理を 2 回繰返した太陽電池をエポキシ樹脂（主剤：硬化剤＝1：0.5 の配合比で混合したもの）に埋込み、タングステン光照射（太陽光 50mW/cm² 相当）45℃の加速寿命試験および屋外放置寿命試験を行なった。

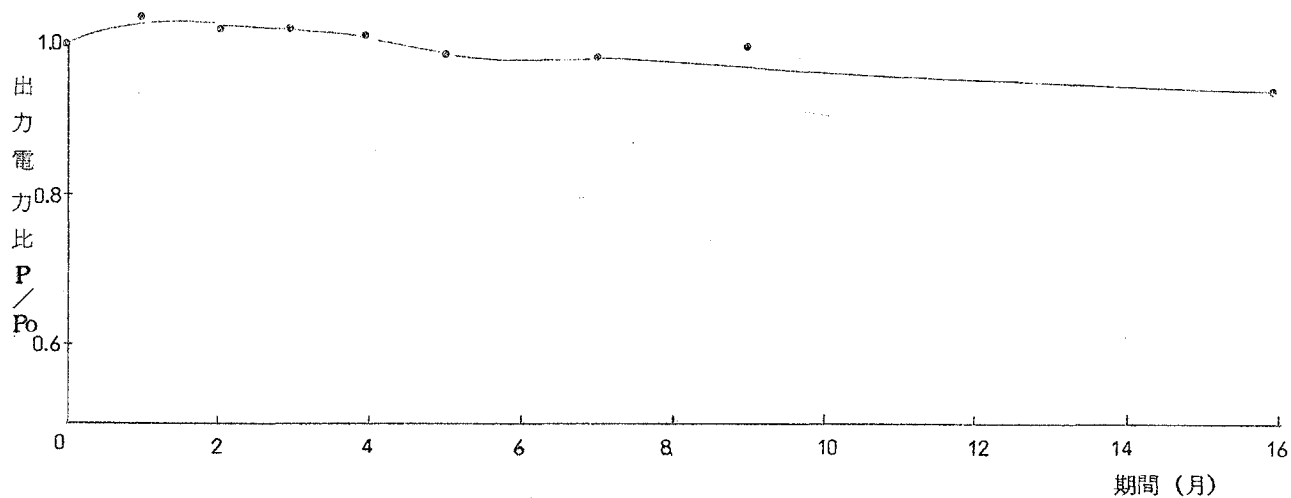
加速寿命試験については出力端短絡、開放および最適負荷をかけた状

態で、又屋外放置寿命試験については出力端短絡および最適負荷 ($50\text{mW}/\text{cm}^2$ の光に対して) をかけた状態で変換効率の変化を測定した。

図 3. 1 の結果はそれぞれ 3 ケの太陽電池の平均した値である。期間は 1 年 4 ケ月経過しているが、屋外放置で最適負荷をかけた場合の平均劣化率は $2\%/年$ であり、安定であることが分る。タングステン光照射端子短絡の場合、最初 3 ケ月間の劣化は比較的早く進行するが、長時間たてば劣化は幾分ゆるやかになる。最初 3 ケ月の平均劣化率は $2\%/月$ であり、屋外放置で最適負荷をかけた場合と比較して加速倍率 10 倍程度とすることができる。



(a) タングステン光照射端子短絡



(b) タングステン光照射端子開放

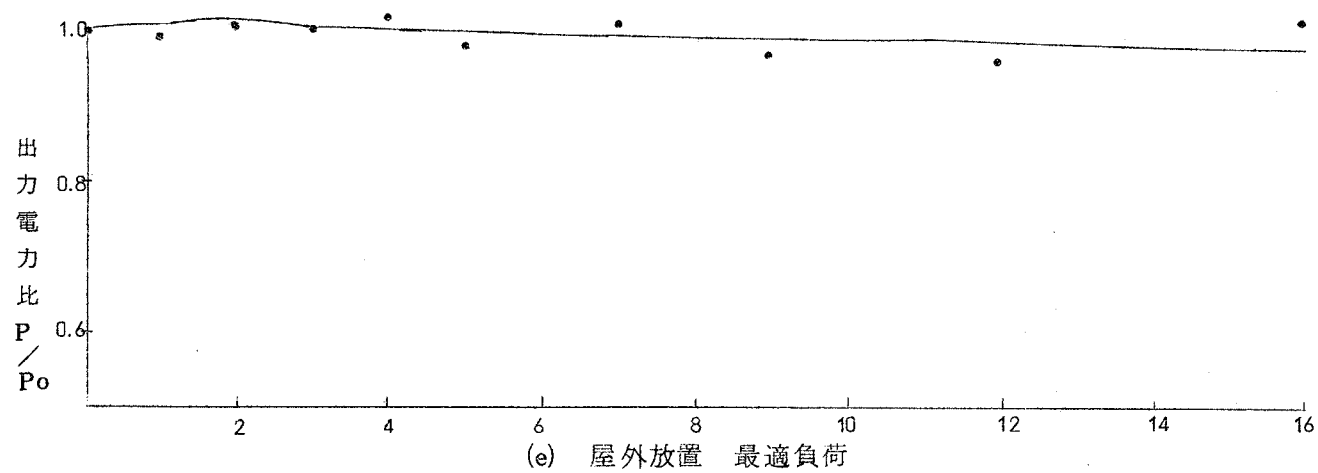
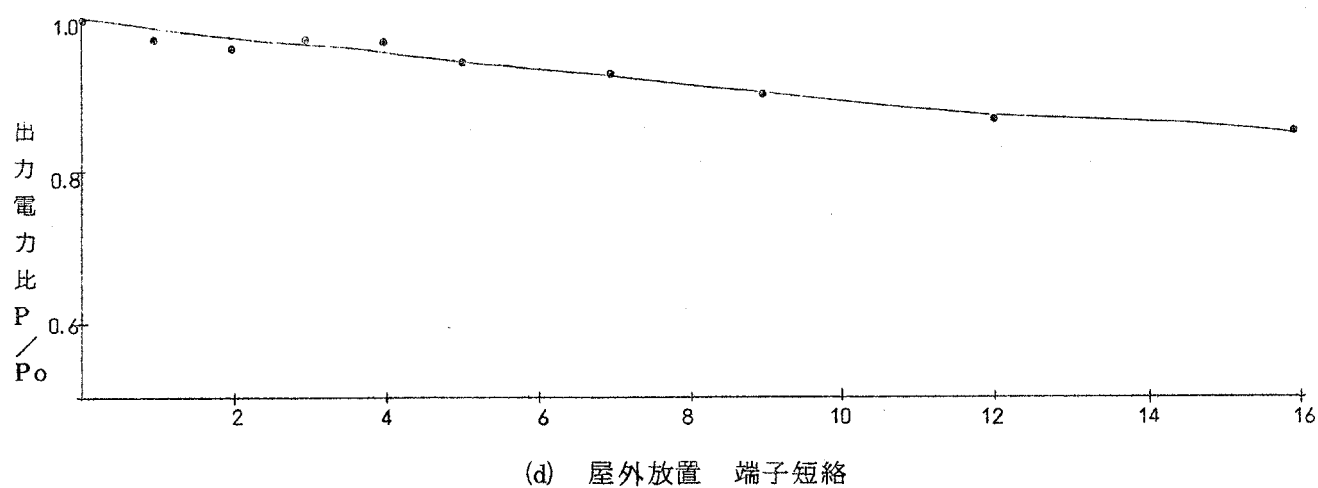
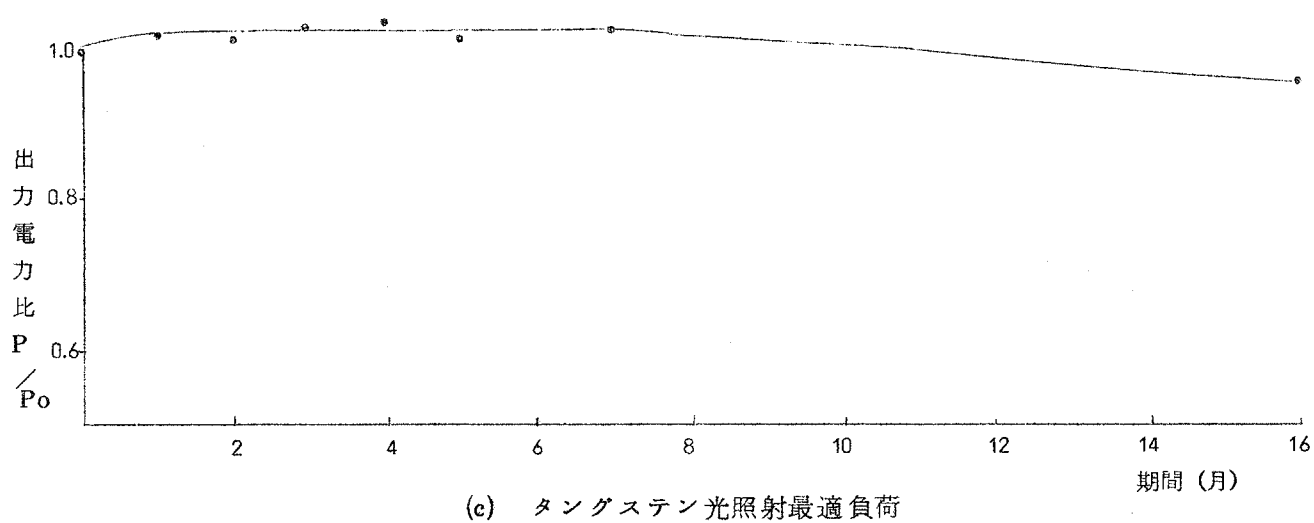


図 3. 1 水洗－電気化学的処理を繰返した太陽電池の寿命特性

3.3.2 ま と め

従来の製法で作った裸の太陽電池を長時間水中に浸漬し、その後もう一度電気化学処理するという新しい後処理工程を2回繰返した太陽電池をエポキシ樹脂に埋込み長期寿命特性を測定したところ、屋外最適負荷状態で平均劣化率2%/年と安定であることが分った。

3.4 焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の寿命特性

3.4.1 実 験

1. 2. 3 - (2) で作成した焼結薄膜形 CdTe 太陽電池素子の接合構造を解析した結果、接合は $n \cdot \text{CdTe} - p \cdot \text{CdTe}$ のホモ接合であり、 Cu_2Te 層の主な役割はアクセプター源であり、2次的に電極としての役割も果していると考えられる。この点が従来の $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系ヘテロ接合型太陽電池と異なる点であり、 Cu_2Te 層の変質が直接には接合の劣化に結びつかないため、劣化対策は比較的容易と考えられ、短期間寿命テストの結果もこれを示唆するデータが出始めている。

しかしながら、CdTe 中における Cu の拡散係数は可成り大きいので、さらに安定な素子を得る目的で拡散係数が Cu よりも小さいと考えられる Sb およびその化合物層を CdTe 膜上に形成させたのち N_2 中で熱拡散させた素子の寿命特性についても検討しはじめた。

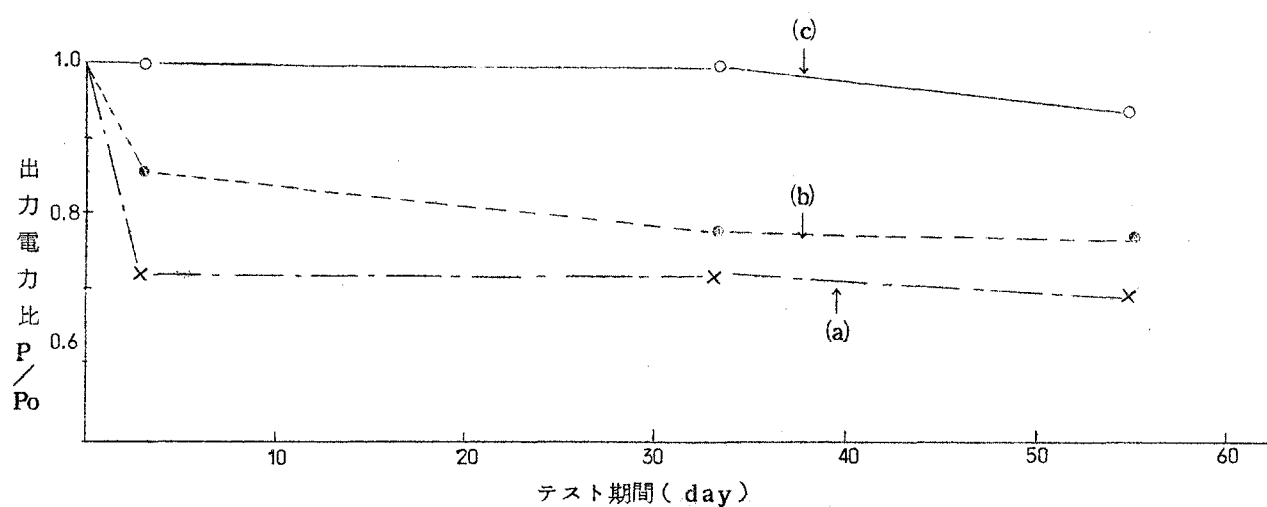
現在、これらの素子について $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 太陽光相当タングステン光照射・短絡状態で加速寿命テストを行っている。

以下、寿命テストの結果について述べる。

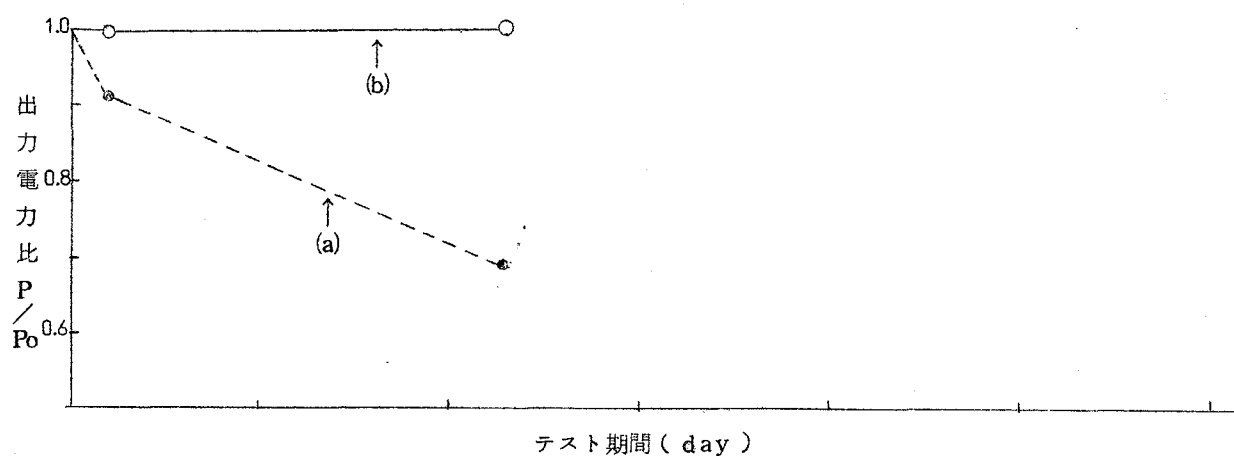
図 3.2 (A) は In 0.15% 添加 CdTe 焼結膜を使用した素子の寿命特性を示す。図中(a), (b), (c) のグラフはそれぞれ、 CuCl 熱水溶液 ($90^\circ \pm 5^\circ \text{C}$) 中への浸漬時間を 3 sec, 6 sec, $6 + 5 + 5 + 5$ sec にした場合の寿命特性を示す。各グラフとも素子数 2 ケの平均値を示す。この図から、55 日後の出力電力比は(a) 0.69, (b) 0.77, (c) 0.93 となっており Cu_2Te 層の形成条件によって寿命特性に可成りの差が生ずることが分る。

図 3. 2 (B) は non-dope CdTe 焼結膜を使用した素子の寿命特性を示す。図中(a), (b) はそれぞれ CuCl 熱水溶液 ($90^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$) 中への浸漬時間を 5 sec, $5 + 3 + 3 + 3 \text{ sec}$ にした場合の寿命特性を示す。(a) は素子数 4 ケの平均値、(b) は素子数 2 ケの平均値を示す。この図から、23 日経過後の出力電力比は(a) 0.69、(b) 1.02 となっている。

図 3. 2 (A)、(B) の結果から、多重浸漬法により Cu_2Te 層を厚くすることが寿命特性向上に顕著な効果があることがわかる。



(A) タングステン光照射端子短絡



(B) タングステン光照射端子短絡

図 3. 2 焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の寿命特性

CdTe 膜に Sb_2Te_3 を拡散して得た素子についても同上寿命テストを開始しはじめた。この系の素子の変換効率 は現在 3 % 程度と低い が 1. 2. 3 で述べたように 500℃ 前後の高温処理を経ているのでより安定な素子が得られるものと期待している。

3. 4. 2 ま と め

i . 接合構造は $n^+ \text{CdS} - n \cdot \text{CdTe} - p \cdot \text{CdTe} (\text{Cu}_2\text{Te}, \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ からなっていて、 $\text{Cu}_2\text{Te}, \text{Sb}_2\text{Te}_3$ はアクセプター源 + 電極の役割を果している。図 3. 2 (A), (B) で示すように Cu_2Te 層を厚くした素子の寿命特性は可成り良好であることから、電極としての Cu_2Te 層の厚さを光電流の通電に耐える厚さにすれば、少なくとも光発電時の劣化は防止できると考えられる。

ii . 同上素子の耐熱寿命特性については今後の課題であるが、アクセプター源となり得る物質で CdTe 中への拡散係数が Cu よりも小さいと考えられる物質、例えば Sb_2Te_3 などの使用がその特性の向上に役立つと思われる。

4. 公害対策の確立

4.1 概 要

Cd は人体に有害であると言われている。したがってCdを含んでいるⅡ-V族化合物半導体を太陽電池素材として使用する場合には、製造、使用時における公害防止対策を確立しておく必要がある。49年度には製造時における公害防止対策を、又50年度には太陽電池使用中に雨などがかかることによって生じるCd溶出の防止対策を検討し、それぞれ公害を防ぐ見透しを得ることができた。

本年度においては火災など不測の事故が発生した場合の使用時の公害対策について検討を加えた。一般の火災の場合、温度は700℃~900℃にまで上昇すると言われている。そこでCdS-CdTe焼結膜をアルミナ基板上につけ空気中で900℃まで加熱した場合の重量変化を熱天びんによって測定し、この測定値からどれだけのCd等の化合物が蒸発したかを推定した。さらにCdS-CdTe焼結膜の表面を低融点ガラスで覆い、加熱時にCd等の特定化学物質を低融点ガラスにとけこませ、蒸発を防止することを試みた。その結果、CdS-CdTe焼結膜を空気中で加熱した場合、SO₂やTeO₂が生じ蒸発するが、CdS-CdTe焼結膜上に低融点ガラスをかぶせることによって、これらの物質の蒸発をおさえることができることが分った。

4.2 ま え が き

49年度においてはCdS太陽電池を量産した場合の工程を想定し、各製造工程において各種公害防止基準が達成しうるか否かを検討した結果、現在までに確立されているCd公害防止技術を組合わせることにより、各種公害防止基準を充分満たしつつ量産できるとの見透しを得た。

50年度においては、CdS系太陽電池の使用時における公害対策の一環として、CdS-Cu₂S系接合を樹脂中にモールドした太陽電池完成素子やCdS焼結体からのCd溶出試験を行った。この結果、完成素子のケーシングやリード引き出し部に注意すれば、完成素子からのCdの溶出はほとんど問

題にならないことが明らかとなった。

本年度は、火災、地震など不測の事故が発生した場合の製造時および使用時の公害対策について検討を加えた。Cdなどの特定化学物質を含む太陽電池の使用中に地震が発生した場合はパネルが崩壊するのみであるから、直ちに公害の発生には至らないが、その後の雨水による流出を防ぐため速かに回収する必要がある。製造工程での地震対策で特に重要なのは、クロードシステムをとっている工程での沈澱槽などの水槽の破壊による特定化学物質含有溶液の流出で、これを防ぐには耐震構造の二重防護壁などを設置すると良いと考えられる。

太陽電池の使用中の事故で重大なのは火災である。火災発生時には、家庭の屋上などに設置した太陽電池が加熱され、特定化学物質が蒸発飛散する可能性がある。これに対する対策として、Cdなどがガラス化しやすい性質を利用して、半導体材料の表面を低融点ガラスで覆い、加熱時に特定化学物質を低融点ガラスにとけこませ、蒸発飛散を防止することが考えられる。ここでは半導体材料としてCdS-CdTe焼結膜を選び、これを加熱した場合の重量変化からどれだけのCd等特定化学物質が蒸発したかを推定した。

さらにCdS-CdTe焼結膜の表面を低融点ガラスで覆い、特定化学物質の蒸発をおさえることを試みた。

4.3 火災の際の温度

まず一般の火災に於て、温度が何度位まで上昇するのかを「建築防災計画指針」（監修 建設省住宅局建築指導課）にて調べた。それによると色々な物が燃える時の温度は700℃～900℃であり、最高950℃まで上昇することがあると記されている。

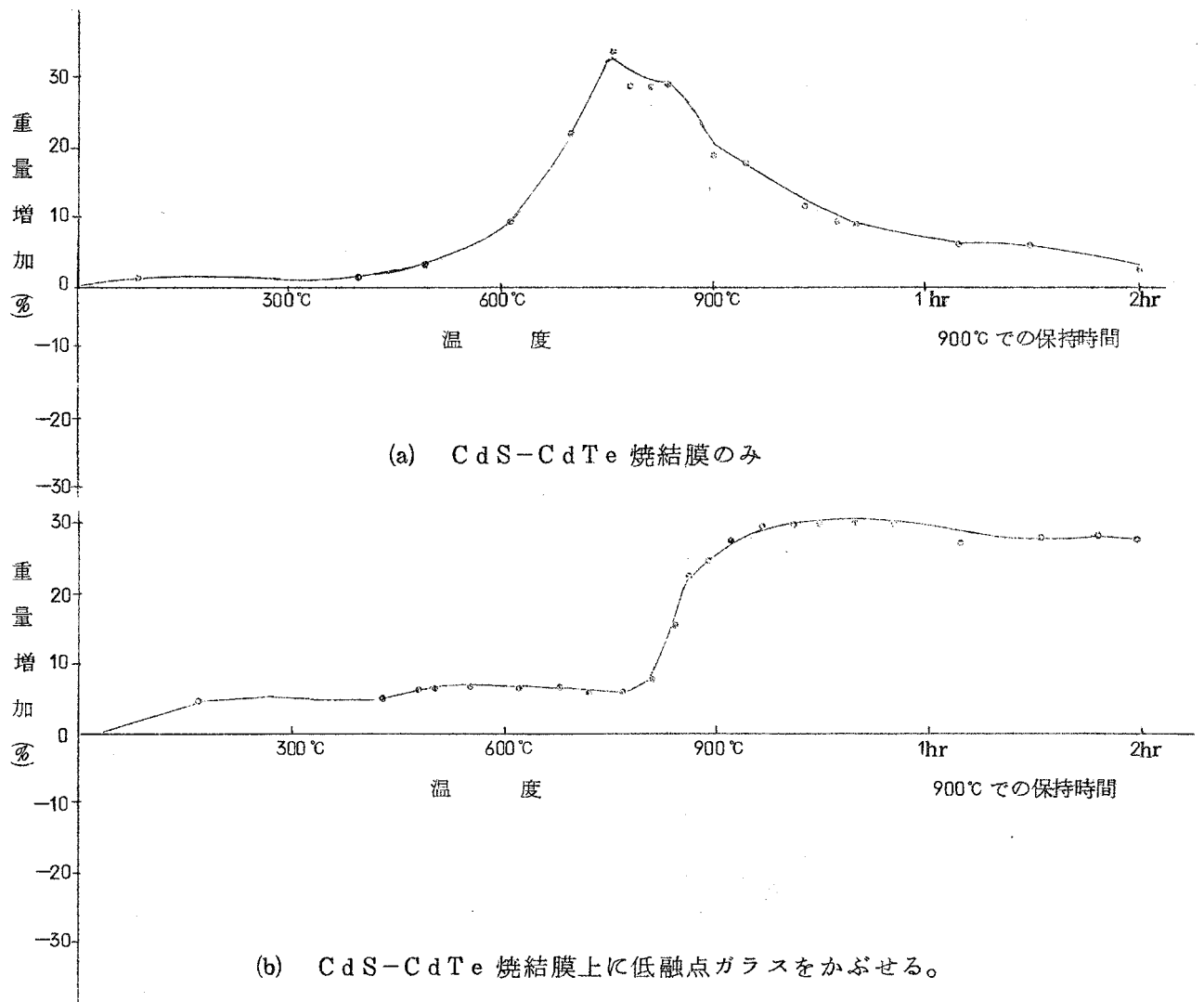
4.4 空气中でCdS-CdTe焼結膜を加熱した場合の重量変化

アルミナ基板上にCdSおよびCdTe焼結膜をそれぞれ約20 μ mの厚さにつけ空气中で加熱した場合の重量変化を島津サーマノバランスにより測定した。昇温スピ

ードは 400°C/hr 、最終加熱温度および時間は火災の場合を想定して 900°C で 2 時間保持した。

図 4.1(a)はその結果であり、約 600°C から重量がふえはじめ、 800°C で 30% 近く増加する。その後重量は減少しはじめ 900°C で 2 時間保持すると最初の重量にまで戻り、蒸発が起っていることが分る。

一方、酸化鉛、酸化硼素、酸化硅素および酸化亜鉛からなる低融点ガラス（約 500°C でとける。低融点ガラスだけを 900°C で 2 時間加熱しても重量変化はない）を CdS-CdTe 焼結膜上にかぶせた場合は、図 4.1(b) に示すように約 800°C から重量が増加しはじめ 900°C で 30% 近く増加するが、その後 900°C で 2 時間保持しても殆ど重量変化せず、蒸発は起っていない。



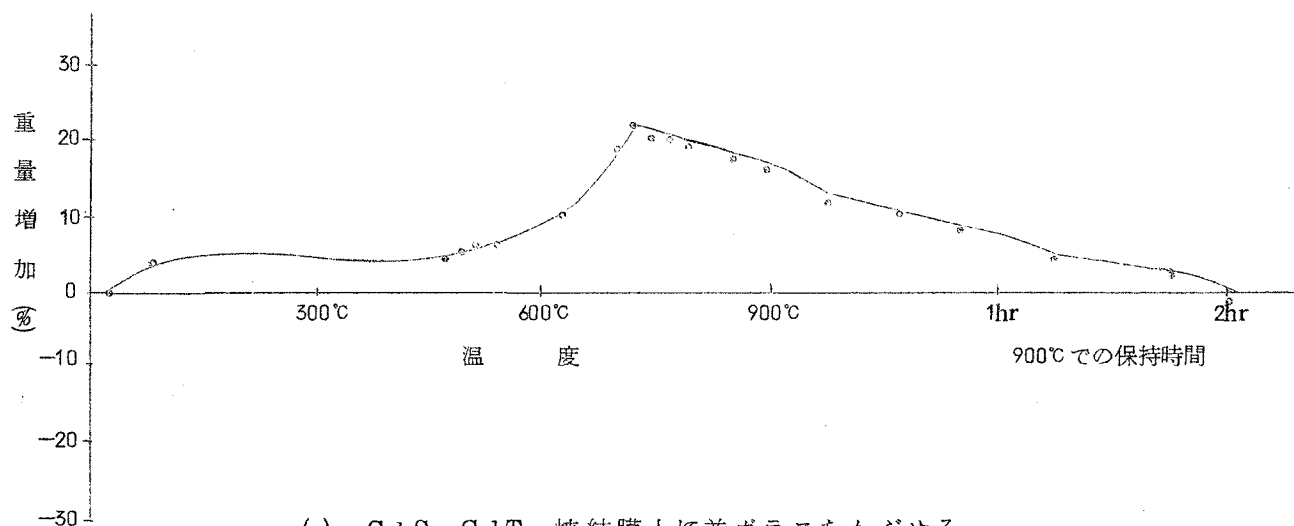


図 4. 1 空气中で CdS-CdTe 焼結膜を加熱した場合の重量変化

又並ガラス（ソーダ石灰ガラス、軟化温度 700℃）を低融点ガラスのかわりに CdS-CdTe 焼結膜上にかぶせた場合は図 4.1(c)に示すように、何もかぶせない場合とあまり変わらず 800℃近くまでは重量は増加するがその後減少しはじめる。したがって並ガラスでは蒸発をおさえる効果がないことが分る。

4. 5 窒素中で CdS-CdTe 焼結膜を加熱した場合の重量変化

火災の場合、常に酸化性の雰囲気中で太陽電池が加熱されるとは限らない。樹脂等が不完全燃焼して還元雰囲気となる場合も多い。ここでは酸素の存在しない雰囲気中で CdS-CdTe 焼結膜が加熱されるとどうなるかを調べるため、窒素雰囲気中で加熱した場合の CdS-CdTe 焼結膜の重量変化を測定した。

実験方法は加熱雰囲気が空気から窒素に変っただけで、あとは 4. 4 と全く同じである。図 4. 2 (a) はその結果であり、窒素雰囲気中では重量増加はなく、約 800℃ から直線的に減少しはじめる。

一方、低融点ガラスを CdS-CdTe 焼結膜上にかぶせた場合は、図 4. 2

(b)に示すように、重量減少は900℃迄は起らないが、900℃で2時間加熱すると約30%減少し、空气中で加熱した場合程の顕著な効果はない。しかし一般の火災では温度は900℃以下である。したがって低融点ガラスをかぶせることによりCdSやCdTeの蒸発の開始を900℃迄抑えることができるということは、これらの物質の蒸発を少なくするのに大きな威力を発揮するものと思われる。

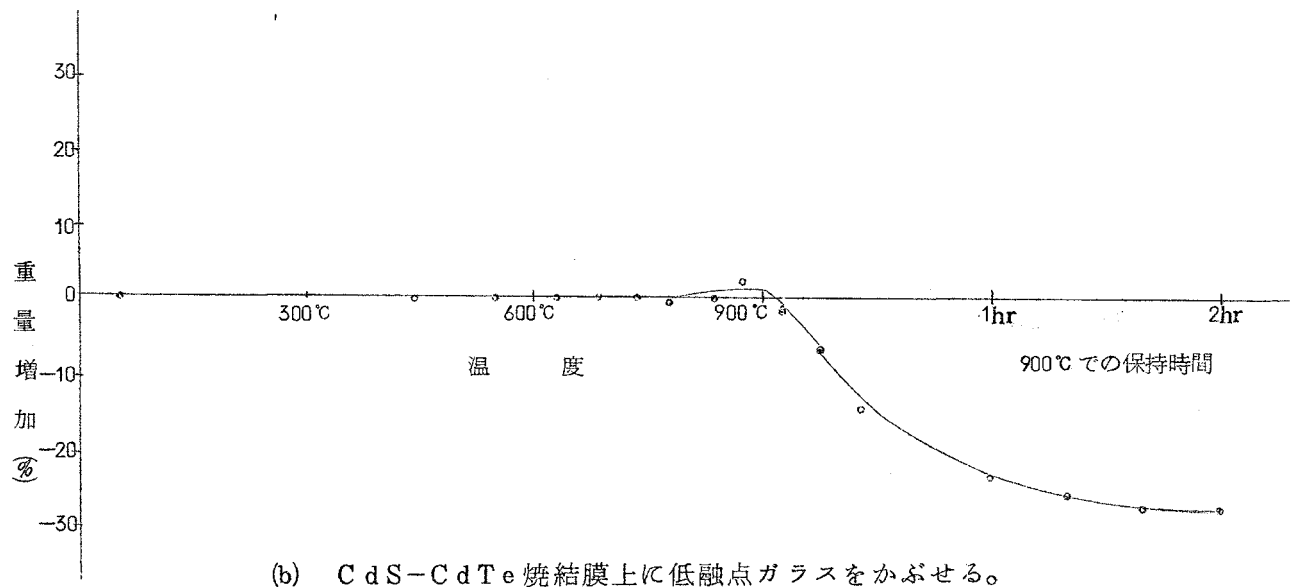
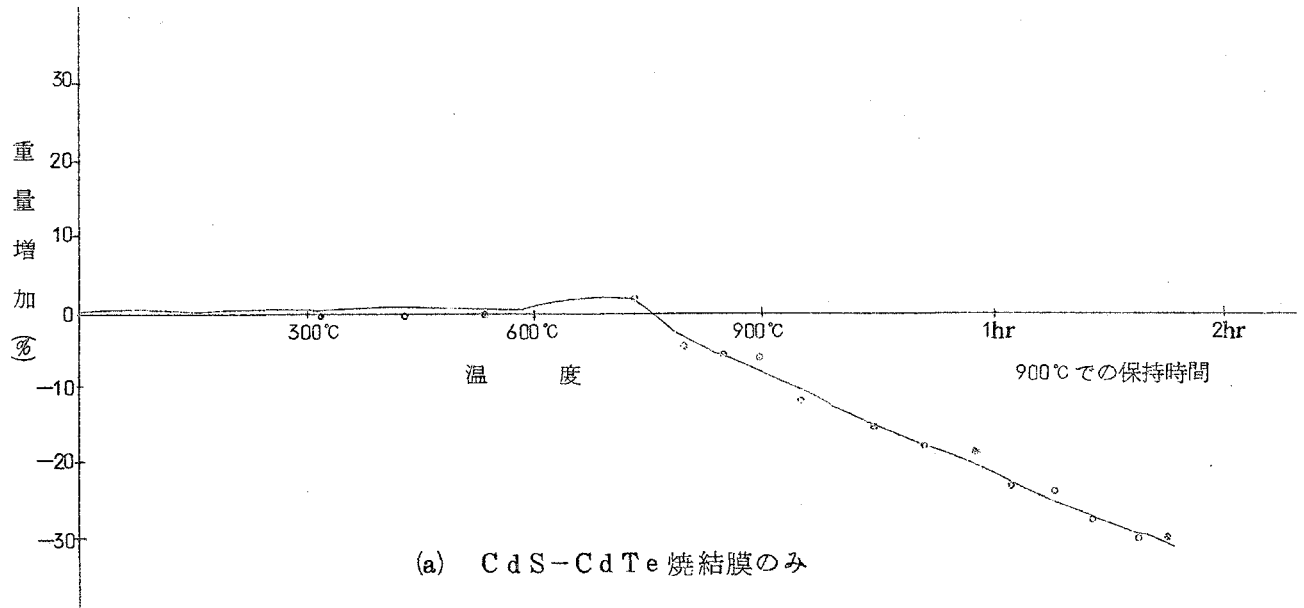
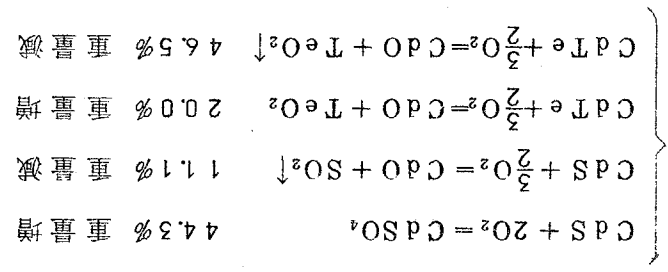


図 4.2 窒素中でCdS-CdTe 焼結膜を加熱した場合の重量変化

空气中で $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 焼結膜を加熱すると、 CdS および CdTe は酸素と次の様に反応する。



したがって 800°C 近辺までは CdSO_4 , CdO , TeO_2 等の化合物ができて、重量は増加するが、 800°C を越えたとこれらの化合物が分解又は蒸発をはじめ重量が減少するものと考えられる。¹⁾

図 4.3(a) は CdO 粉末を空气中で加熱した場合の重量変化を示したものである。 CdO 粉末は水や炭酸ガスを吸着して $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdCO_3 に一部変化している。 300°C 近傍での重量減少はこれらの化合物から水や炭酸ガスが出ていくことによるものであり $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は 300°C で CdO と H_2O に分解、 CdCO_3 は 357°C で CdO と CO_2 に分解)、 CdO は 900°C で 2 時間加熱しても全く蒸発しない。したがって $\text{CdS}-\text{CdTe}$ 焼結膜を空气中で加熱した場合、 800°C 以上で徐々に重量が減少するのは (図 4.1(a)) CdO の蒸発のためではないとが分る。

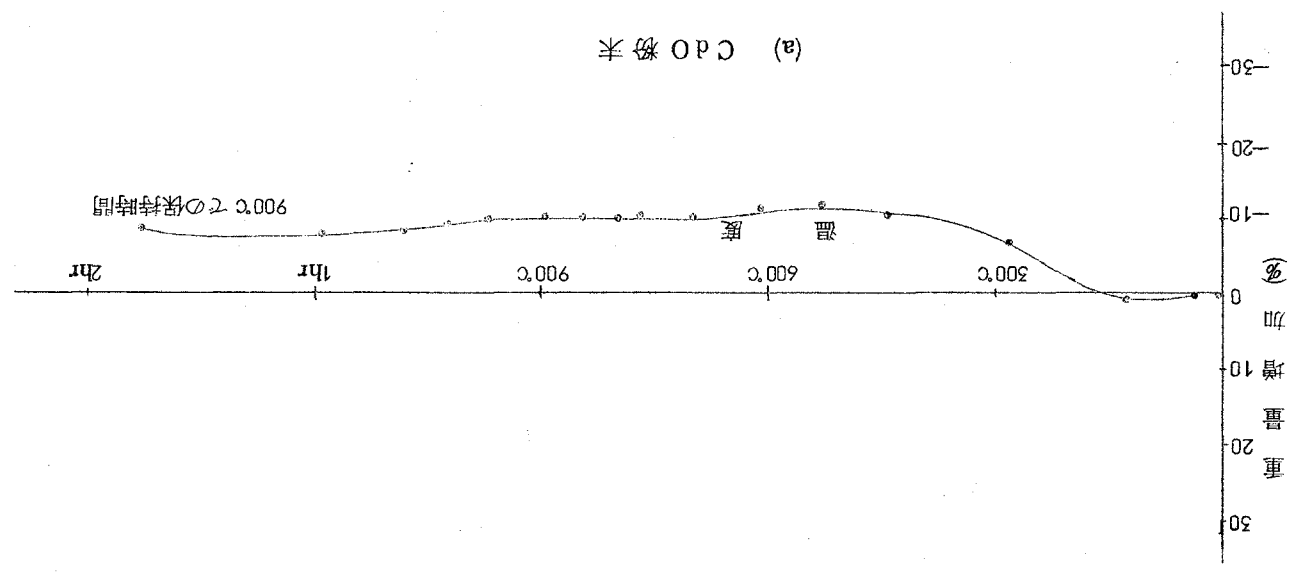
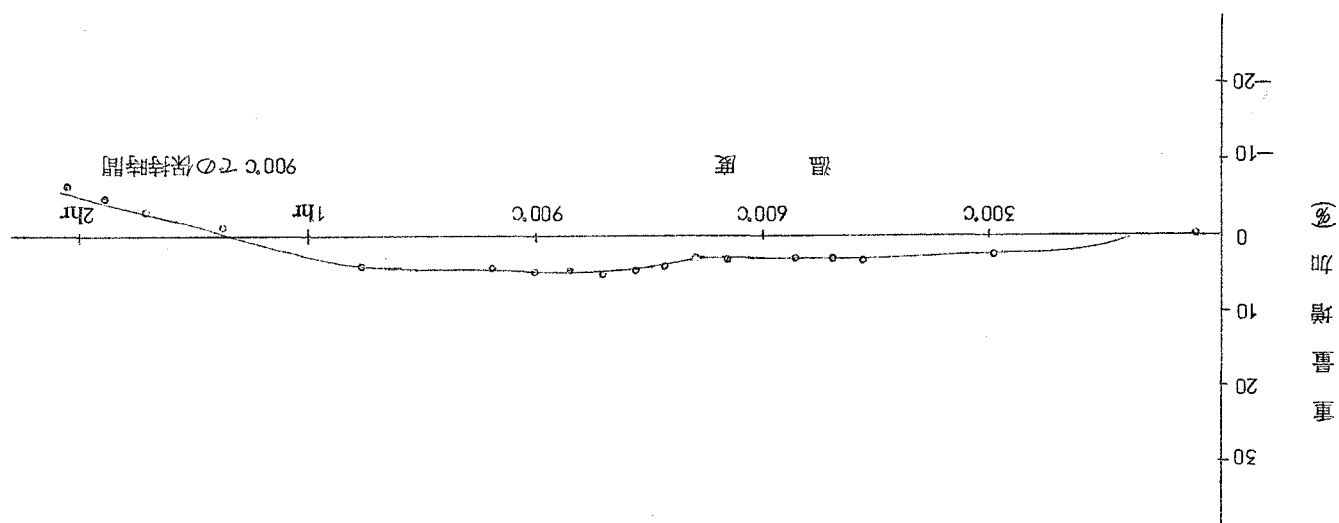


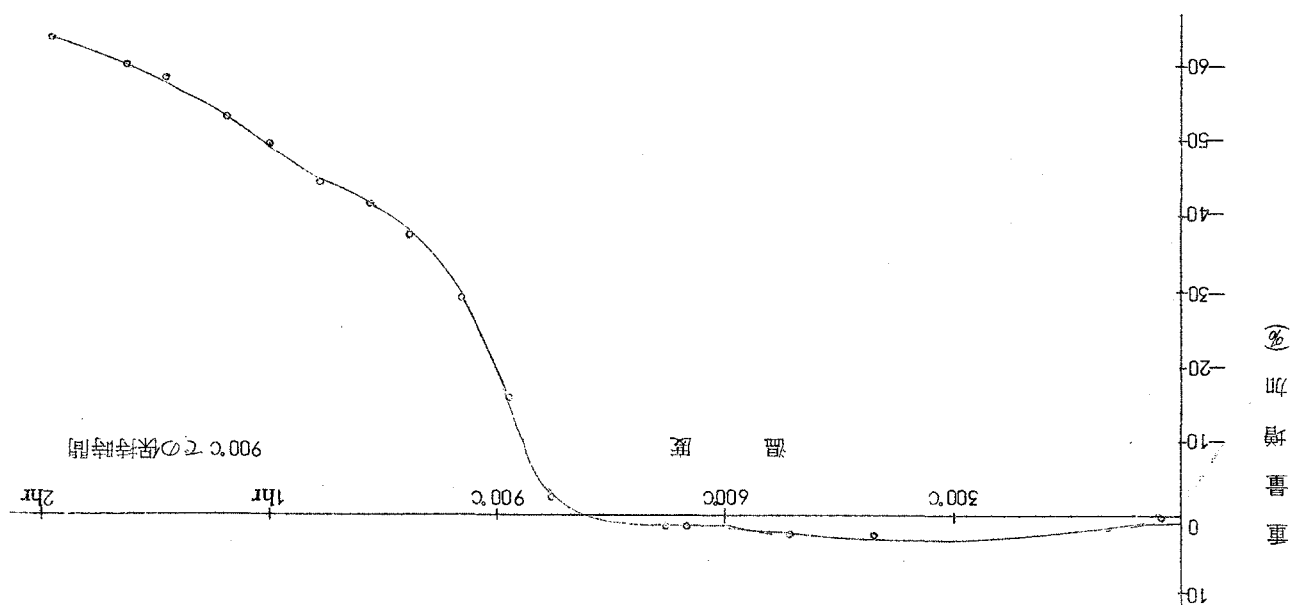
図 4.3(b) は TeO_2 粉末を空气中で加熱した場合の重量変化で 800℃ 近傍から蒸発がはじまっていることが分る。図 4.3(c) は TeO_2 粉末上に低融点ガラスをかぶせた場合で、殆ど重量減少はない。これは TeO_2 がガラス中にとけこんで蒸発がおさえられたものと考えられる。

図 4.3 CdO および TeO_2 粉末を空气中で加熱した場合の重量変化

(c) TeO_2 粉末上に低融点ガラスをかぶせる。



(b) TeO_2 粉末



以上の結果より空気中で CdS-CdTe 焼結膜を加熱した場合、低融点ガラスをかぶせると重量減少がないのは(図 4.1(b))、CdS や CdTe が O_2 と反応して生じた $CdSO_4$ や TeO_2 がガラスのネットワーク中に組み込まれて、分解や蒸発がおさえられたことによると思われる。

窒素中で加熱した場合の重量減少は CdS や CdTe の昇華によるものである。これらの化合物は酸化物でないのでガラスのネットワーク中に組み込まれにくい²⁾ため、低融点ガラスをかぶせても空気中で加熱した場合程の顕著な効果はあらわれなかったものと思われる。しかし低融点ガラスをかぶせると CdS や CdTe の昇華は $900^{\circ}C$ 迄起らないし、又例え昇華しても実際の火災の場合は空気中に出ていくのであるから、酸素とふれて酸化物となり低融点ガラスにとけこむことは充分考えられる。したがって、この場合にも低融点ガラスをかぶせるのは有効だと考えられる。

4.7 ま と め

CdS-CdTe 焼結膜を用いた太陽電池を使用中に火災が発生した場合の公害対策を検討した。その結果、CdS-CdTe 焼結膜上に低融点ガラスをかぶせることにより、火災の際の公害発生を少なくできることが明らかとなった。初年度以降検討してきた製造時の公害防止対策に加え、使用時および事故(特に火災)発生時の対策を総合的に考慮しつつ素子構成法の研究を今後進める必要がある。

4.8 引 用 文 献

- 1) Chizhikov: "Cadmium" (Pergamon Press, 1966)。
- 2) "ガラス工学ハンドブック" (朝倉書店, 1963)。

Ⅲ 今後の研究開発計画

本年度までの研究結果にもとづき、今後以下の3つの主題につき研究開発を進める計画である。

1. II-VI族化合物半導体製造法および接合形成法の研究

本年度までの研究の結果、スクリーン印刷方式による焼結薄膜形 CdTe 太陽電池について重点的に研究を進めることになった。この太陽電池の主要構造は

ガラス基板／CdS 焼結膜（電極兼窓材）／CdTe 焼結膜（接合形成部）／電極となっているが、太陽電池各部の次のような諸点について検討・改善を加え最適製造条件の確立をはかる。

- i. ガラス基板：透光性、CdS との反応、熱膨脹、強度、面積
- ii. CdS 焼結膜：スクリーン印刷用ペーストの調合（原料、粒度、融剤、結着剤）、印刷条件、焼成条件（温度、時間、雰囲気）、透光性、比抵抗、一素子面積。
- iii. CdTe 焼結膜：ペーストの調合、印刷条件、焼成条件、比抵抗。
- iv. 接合形成：接合形成法、添加物、処理条件。
- v. 電 極：材料、塗布法、塗布条件。

2. 劣化対策の確立

今後試作される焼結薄膜形 CdTe 太陽電池の劣化テストを行い、この種太陽電池の信頼性についての実態を把握するとともに、テストの結果に応じて対策を検討し、製造法の改善を進める。また CdS-Cu₂S 系太陽電池の劣化テストの結果を評価して、CdTe 系太陽電池の劣化対策に反映させる。

3. 太陽電池素子構成法の研究

劣化、公害防止の観点から、特にパッケージング法に検討を加え、最適構成法の確立を図る。

以上に述べた半導体製造法、接合形成法、劣化対策、素子構成法についての研究開発がある程度進んだ段階で、本研究の最終的目標である光発電システムについての検討を開始する必要がある。

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ
工業技術院の許可を受けて下さい