

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5732162号
(P5732162)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 31/0248 (2006. 01)	HO 1 L 31/04 3 0 0
HO 1 L 31/0693 (2012. 01)	HO 1 L 31/06 3 2 0
HO 1 L 31/0749 (2012. 01)	HO 1 L 31/06 4 6 0
HO 1 L 31/075 (2012. 01)	HO 1 L 31/06 5 0 0
HO 1 L 31/068 (2012. 01)	HO 1 L 31/06 3 0 0

請求項の数 7 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2014-85870 (P2014-85870)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成26年4月17日 (2014. 4. 17)		株式会社東芝
(62) 分割の表示	特願2012-509167 (P2012-509167) の分割		東京都港区芝浦一丁目1番1号
原出願日	平成22年4月2日 (2010. 4. 2)	(74) 代理人	100117787
(65) 公開番号	特開2014-150281 (P2014-150281A)		弁理士 勝沼 宏仁
(43) 公開日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)	(74) 代理人	100107582
審査請求日	平成26年5月19日 (2014. 5. 19)		弁理士 関根 毅
		(74) 代理人	100118876
			弁理士 鈴木 順生
		(74) 代理人	100187159
			弁理士 前川 英明
		(72) 発明者	益永 くみ
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二つの電極層と、前記2つの電極層の間に積層された二つの半導体層とで形成される光電変換層と、

隣接する2つの前記半導体層の間に挟まれた金属製の微小体を複数個有する層とを備え、

前記各微小体の体積の平均が 520 nm^3 以上 $6.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3$ 以下の範囲であり、隣り合う2つの前記微小体の間隔の平均は、 100 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

前記半導体層の少なくともひとつが、有機物を含む、請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記有機物が、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、フタロシアン誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、フラレンおよびその誘導体、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート)からなる群から選択される、請求項1または2に記載の光電

変換素子。

【請求項 4】

第 1 の半導体層を形成する工程と、
 前記第 1 の半導体層上に金属薄膜層を形成する工程と、
 前記金属薄膜層上に凸凹パターンを有するマスクを形成する工程と、
 前記マスクを用いて前記金属薄膜層から体積の平均が 520 nm^3 以上 $6.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3$ 以下で、且つ隣り合う 2 つの間隔の平均が、 100 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である微小体を形成する工程と、
 前記微小体上に第 2 の半導体層を形成する工程と、
 を備えたことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

10

【請求項 5】

請求項 4 記載のマスクを形成する工程は、スタンプを使って前記金属薄膜層上にレジストパターンを形成する工程を有することを特徴とする請求項 4 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 記載のマスクを形成する工程は、
 前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部上にレジストを塗布してレジスト塗布層を形成する工程と、
 前記レジスト塗布層の表面に微粒子の単粒子層を形成する工程と、
 前記単粒子層をエッチングマスクとして微細凹凸パターンを有するレジストパターンを形成する工程と、
 を有することを特徴とする請求項 4 に記載の光電変換素子の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 4 記載のマスクを形成する工程は、
 前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部の上に中間層を形成する工程と、
 前記中間層の表面にブロックコポリマーのマイクロドメインを生成させる工程と、
 を有することを特徴とする請求項 4 に記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、光電変換素子、およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

太陽電池の効率化における一つ的手段として、入射した太陽光をより光電変換に適した形態に変換する方法が考えられる。例えば、ナノ構造体を利用してプラズモン共鳴により増強電場を発生させキャリア励起を増大させる方法がある。プラズモン共鳴とは金属表面に電子の集団的な振動波が生ずる現象であり、これに伴い発生する増強された電磁場がキャリア生成を活性化することが知られている。

【0003】

40

例えば、特許文献 1 では、感光層の主要構成要素として金属ナノ構造を用いる事で表面プラズモンを利用して光を吸収する太陽電池が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】 WO 2007 / 118815 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、光電変換素子の光電変換効率を更に高めたいという要求がある。

50

【0006】

本発明の目的は、増強電場によりキャリア励起を増大させる効率が高い光電変換素子を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による光電変換素子は、2つの電極層と、該2つの電極層の間に積層された2以上の半導体層で形成される光電変換層を含む光電変換素子であって、前記半導体層のうちの2つの間に挟まれた金属製の多孔質薄膜を含み、前記多孔質薄膜が前記金属薄膜を貫通する複数の開口を有しており、前記開口1つあたりの面積の平均が 80 nm^2 以上 $0.8\text{ }\mu\text{ m}^2$ 以下の範囲であり、前記多孔質薄膜の膜厚が 2 nm 以上 200 nm 以下の範囲であることを特徴とする。

10

【0008】

または、本発明による光電変換素子は、二つの電極層と、前記2つの電極層の間に積層された2以上の半導体層で形成される光電変換層を含む光電変換素子であって、前記半導体層のうちの2つの間に挟まれた金属製の微小体を複数個有する層を含み、前記微小体1つあたりの体積の平均が 4 nm^3 以上 $0.52\text{ }\mu\text{ m}^3$ 以下の範囲であり、隣り合う2つの前記微小体の間隔の平均が 1 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることを特徴とする。

【0009】

本発明による光電変換素子の製造方法は、請求項1または2のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法であって、少なくとも1つの半導体層を形成する工程と、前記半導体層上に金属薄膜層を形成する工程と、開口に対応した微細凹凸パターンを表面に有するスタンプを準備する工程と、前記金属薄膜層の少なくとも一部に前記スタンプを利用してレジストパターンを転写する工程と、前記レジストパターンをエッチングマスクとして前記金属薄膜層にパターンを形成する工程と、パターンを形成した前記金属薄膜上に少なくとも1つ以上の半導体層を形成する工程と、を備えたことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、増強電場によりキャリア励起を増大させる効率が高い光電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】発明の一実施形態である太陽電池の概観図。

【図2】本発明の一実施形態である太陽電池の動作原理を説明するための概念図。

【図3】本発明の一実施形態である太陽電池の金属微細構造体の概略図。

【図4】電場増強効果のシミュレーション結果を示す図。

【図5】電場増強効果のシミュレーション結果を示す図。

【図6】電場増強効果のシミュレーション結果を示す図。

【図7】微細構造体の密度を説明する模式図。

【図8】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図9】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

40

【図10】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図11】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図12】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図13】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図14】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図15】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図16】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【図17】本発明の一実施形態による太陽電池の製造方法を説明するための概念図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

50

本発明者らは、半導体層に含まれる金属製の微細構造体が微小体であって、一つあたりの微小体の体積が 520nm^3 以上 $6.5 \times 10^{-2}\mu\text{m}^3$ 以下の範囲であり、隣り合う2つの微小体の間隔の平均が 100nm 以上 $1\mu\text{m}$ 以下である微小体であることによって、電場増強効果がおき、光電変換素子の変換効率が向上することを見出した。

【0014】

以下、本発明の詳細を図示の実施形態によって説明する。

【0015】

最初に、本発明の原理について、光電変換素子の一つである太陽電池を使って詳細に説明する。ここで、本発明の一実施形態である太陽電池は図1左側に示す断面図のように、光照射面電極10と、光照射面電極10と対向する裏面電極20との間に、光電変換層60を持つ。光電変換層60は、半導体層30と、この半導体層30に挟まれる金属性の微細構造体50を有する層(電場増強層)40を持つ。

10

【0016】

微細構造体50として多孔質薄膜を用いた場合でも微小体を用いた場合でも、断面は図1左側のようにして表すことができる。多孔質薄膜を用いた場合には、その開口は半導体層30で満たされている。微小体を用いた場合には、微小体同士の間は半導体層30で満たされている。

【0017】

半導体層30に、光照射面電極10側の面(受光面)から太陽光Lが入射すると、入射した太陽光Lは光電変換層60中で電子70・正孔71対を生成し、両面の電極(光照射面電極10、裏面電極20)を介して電流が流れる。

20

【0018】

図1右側は、図1左側の太陽電池の構造中の対応する位置におけるエネルギーバンド図を示している。エネルギーバンド図では、光の吸収により電子70・正孔71対が生成し、キャリアの移動により電流が流れる様子を表している。図1においては電子の流れを矢印72で示す。

【0019】

光電変換層60において、光の吸収により電子70・正孔71対を生成し有効にキャリアを回収できる範囲を光活性層31と称する。光活性層31は、エネルギーバンド図で示す内蔵電界 V_{bi} が存在している領域を含む。たとえば、pn接合における光活性層31とは、空乏層と空乏層の端から少数キャリア拡散長程度の広がりを含む部分である。あるいは、pin接合における光活性層31とは、i層である。光電変換層60の光活性層31以外の領域をバルク半導体層32と称する。すなわち、半導体層30は、光活性層31およびバルク半導体32を含む層である。図1の場合、電場増強層40の少なくとも一部は光活性層31に含まれる。また、半導体層30のうち、電場増強層40に近い一部分は光活性層31であり、その他の部分はバルク半導体層32である。

30

【0020】

本発明の一実施形態による太陽電池の特徴は、光電変換層60が、上述した微細構造体50が設けられた電場増強層40を有している点である。

【0021】

(原理)

上述したように、太陽電池を図1に示すような構造にすることで、半導体層30に伝播した光の量に応じた電流よりも、多くの電流を発生させることができることを本発明者らが見出した。

40

【0022】

図2に動作原理を説明するための概念図を示す。図2は、図1の微細構造体50の一部を表す拡大断面図である。上記の現象は、以下のようなメカニズムによるものと考えられる。まず、電場増強層40に含まれる金属製の微細構造体50に光Lを照射した場合、その微細構造体50の寸法が入射光の波長程度であると、表面プラズモンの励起が起こることが知られている。すなわち、図2(a)のように、電場増強層40に光Lが照射される

50

と、微細構造体 50 の自由電子が光 L の進行方向と垂直 (V 方向) に振動する。この自由電子は、光が照射される側 (701) ほど振動しやすい。光が照射される側と反対側 (702) の微細構造体 50 の自由電子は、電磁波が入り込めないため振動しにくい。この現象を表皮効果といい、電磁波が金属中に入り込める厚みを表皮厚 T という。

【0023】

図 2 (b) は金属製の微細構造体 50 に光が入射し、電子が振動しているある瞬間を模式的に表した図である。微細構造体 50 端部の上面側 A (光が照射される側) では自由電子の振動により電子が密な部分 703 と電子が疎な部分 704 が生じる。一方、下面側 B (光が照射される側の反対側) では自由電子が振動しないため電子の疎密が生じない。このため、微細構造体 50 端部の上面側 A (703、704) と下面側 B (705、706) とでは相対的な自由電子の疎密差が生じる (703 と 705 の疎密差、及び 704 と 706 の疎密差)。

10

【0024】

その結果、図 2 (c) のように、微細構造体 50 の端部近傍に光 L の進行方向と平行 (H 方向) に振動する局在交流電場 (局在電場) E1 が発生する。このとき生じる局在電場 E1 は入射光 L により発生する電場の数百倍にも及び、この増強電場 (E1) は電子 70・正孔 71 対の生成を促進させる。ここで、微細構造体 50 の端部とは、電場増強層 40 内における微細構造体 50 と半導体層 30 の境界であり、微細構造体 50 の自由電子が入射光によって振動する場合の振動の不連続点を指す。また、以下では、局在電場と増強電場は同意で用いる。

20

【0025】

しかし、この局在電場 E1 は非伝播であり、微細構造体 50 の寸法程度にしか広がらない。そのため、局在電場 E1 を発生できる微細構造体 50 が半導体層 30 外部にある場合、この局在電場 E1 が発生したとしても半導体層 30 表面のキャリア生成にしか寄与できない。本発明では、半導体内部において増強電場によりキャリア励起を増大させるような形状の微細構造体 50 を設けることで、局在電場 E1 をキャリア生成に有効に利用することができる。

【0026】

(金属製の微細構造体の定義)

ここで、金属製の微細構造体 50 の構造とは、多孔質薄膜 501、例えば図 3 (a)、(b)、(c) に示すように、連続した金属薄膜に入射光の波長程度の開口を複数設けた多孔質膜構造とする。図 3 (a) は多孔質薄膜 501 の斜視図であり、図 3 (b)、(c) は上面図である。

30

【0027】

あるいは、金属製の微細構造体 50 の構造とは、微小体 510、例えば微小球体 502 (図 3 (d))、あるいは微小柱体 503 (図 3 (e))、あるいは微小錐体 504 (図 3 (f)) とする。

【0028】

図 3 (a)、(b)、(c) に示すような構造を多孔質薄膜 501 と称し、図 3 (d)、(e)、(f) に示すような構造を微小体 510 と称す。

40

【0029】

(好ましい金属微細構造体の構造)

ここで、微細構造体 50 端部近傍に発生する強い局在電場の様子を示す。一例として Al 多孔質薄膜 501 について述べる。Finite Difference Time Domain (FDTD) 法によるシミュレーションを行った光学モデルを図 4 (a) に、その結果を図 4 (b) に示す。

【0030】

シミュレーションで仮定した構造は、Si 層 30 に挟まれた Al 多孔質薄膜 501 の構造である。Al 多孔質薄膜 501 の厚み d は 30 nm、多孔質薄膜 501 の開口は円形で直径 l が 140 nm、多孔質薄膜 501 の開口にはさまれた金属部位の幅 (開口間金属幅

50

) r が 60 nm である構造を仮定した。開口は半導体層 30 を形成する Si で埋められており、電場増強層 40 を形成している。図 $4(a)$ は仮定した構造において、電場増強層 40 に垂直な断面 (xz 平面) を示している。ここで、多孔質薄膜 501 の開口間金属幅 r と開口径 l は入射光 L の進行方向に垂直な成分である。多孔質薄膜 501 の厚さ d とは入射光 L の進行方向に平行な成分である。

【0031】

図 $4(b)$ は、上記構造に入射光 L ($\lambda = 1000 \text{ nm}$ 、進行方向 z) を与えた時の xz 平面における E_z 電場強度を示したものである。シミュレーションの結果から、 E_z 電場が $A1$ 多孔質薄膜 501 の開口の端部近傍で増強され、局在電場 LE が発生していることがわかる。

10

【0032】

図 5 は図 4 と同様の光学モデル (図 $5(a)$) を仮定し、 $A1$ 多孔質薄膜 501 の開口間金属幅 r と $A1$ 多孔質薄膜 501 の開口径 l を変化させた場合の $FDTD$ 計算結果である。図 $5(a)$ は光学モデルと観測点 D を示し、図 $5(b)$ は多孔質薄膜 501 の開口間金属幅 r と観測点 D における局在電場の強さの関係、図 $5(c)$ は $A1$ 多孔質薄膜 501 の開口径 l と観測点 D における局在電場の強さの関係を示す。図 5 における局在電場の強さ (電場強度) とは、 $A1$ 多孔質薄膜 501 の開口端部近傍に現れる E_z 電場の強度であり、電場強度の観測点 D は、多孔質薄膜 501 の開口の角 530 から 10 nm の距離にある。 E_z 電場は平面波では存在しない。

20

【0033】

< (1) 好ましい多孔質薄膜の開口径と間隔 (下限) >

図 $5(b)$ の結果から、多孔質薄膜 501 の開口間金属幅 r が 10 nm 以上の場合に局在電場が発生する。また、特に r が 20 nm 以上 500 nm 以下の場合に電場増強効果が強い事がわかっている。

【0034】

また、図 $5(c)$ に示すように、多孔質薄膜 501 の開口径 l についても同様に、 10 nm 以上すなわち開口 1 つあたりの面積が 80 nm^2 以上の場合に局在電場が発生する。また、特に l が 20 nm 以上 500 nm 以下、すなわち開口 1 つあたりの面積が 300 nm^2 以上 $0.2 \mu\text{m}^2$ の場合に電場増強効果がより強い。また、開口が円形でない場合でも、開口 1 つあたりの面積が 80 nm^2 以上の場合に局在電場が発生し、特に開口 1 つあたりの面積が 300 nm^2 以上 $0.2 \mu\text{m}^2$ の場合に電場増強効果がより強い事がわかっている。

30

【0035】

< (2) 好ましい微小体の径と間隔 (下限) >

微細構造体 50 として微小体 510 を用いた場合にも多孔質薄膜 501 の場合と同様のシミュレーションを行ったところ、微小体 510 が球である場合、直径 r' が 2 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下、すなわち体積が 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ の場合に増強電場が強い事がわかっている。また特に、微小体 510 の径の平均値が 10 nm 以上 500 nm 以下、すなわち体積が 520 nm^3 以上 $6.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3$ の範囲である場合に電場増強効果がより強い。また、微小体 510 が球でない場合にも体積が 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ 以下であれば増強電場が強く、特に体積が 520 nm^3 以上 $6.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3$ の範囲である場合に電場増強効果がより強い事がわかっている。

40

【0036】

一方、微小体 510 間の距離 l' が近く、一つの粒子の局在電場の広がり内にもう一つの微小体 510 が存在する場合は、微小体 510 間で電場エネルギーの移動が起こり、エネルギー損失が発生してしまう場合がある。そのため、増強電場を半導体のキャリア励起に有効に利用するためには、微小体 510 間の距離 l' は小さすぎない方が良い。局在電場の広がり、微小体 510 の寸法によって異なる。図 6 は、球状の微小体について、微小体の半径と局在電場の広がる範囲を示した図である。微小体の半径は 1 nm から 1000 nm の範囲を示しており、これは上述した体積 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ 以下の範囲

50

に相当する。微小体 510 の寸法が小さい場合は局在電場の広がりはその寸法の 1 / 2 程度である。具体的には、微小体 510 が半径 1 nm (体積 4 nm^3) の微小球である場合、局在電場の広がり 1 nm 程度 (半径程度) である。しかし、微小体 510 の寸法が大きければ局在電場の広がりも大きいというわけではなく、微小体 510 の寸法が一定値以上になると局在電場は 100 nm 程度あるいはそれ以下にしか広がらない。具体的には、微小体 510 の半径が 100 nm (体積 $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$) 以上の球である場合、局在電場は 100 nm 程度あるいはそれ以下である。

【0037】

微小体 510 が球でない場合も同様に、微小体 510 の体積が $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 未満の場合には、その微小体を球とみなして、球の半径に相当する長さ (数 1) 程度に局在電場は広がりを持ち、体積が $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 以上の場合には、局在電場の広がり 100 nm 程度あるいはそれ以下である。

【数 1】

$$0.62 \times (\text{体積})^{1/3}$$

【0038】

そのため、微小体 510 の間隔 l' は、微小体の体積が $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 未満である場合には数 1 の値以上である事が好ましい。微小体の体積が $4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 以上である場合、微小体 510 の間隔 l' は 100 nm 以上である事が好ましい。

【0039】

< (3) 好ましい微細構造体の密度 (幅と間隔の上限) >

微細構造体 50 の構造が上記した範囲である場合、単位面積あたりの電場をより強くするために、端部の密度が高い構造が好ましい。図 7 は、電場増強層 40 の微細構造体 50 を入射面側から見た俯瞰図であり、図 7 を用いて微細構造体の好ましい構造について説明する。

【0040】

具体的に、該微細構造体 50 が微小体 510 であり、かつ微小体 510 の形状が球状であり、かつその微小体 510 が電場増強層 40 内に周期的に配置されている場合を示す。図 7 (a) に示すように、微小体 510 の間隔 l' がある一定値 L' である場合、微小体 510 の径 r' が小さい方が単位面積に含まれる微小体 510 の数が多く、微小体 510 端部の総量も大きい。一方、図 7 (b) に示すように、微小体 510 の径 r' がある一定値 R' である場合、微小体 510 の間隔 l' が小さい方が微小体 510 端部の総量が大きくなる。

【0041】

そのため、密度の観点から、微小体 510 の体積が $0.52 \mu\text{m}^3$ (球形の場合 1 μm 直径) 以下である事が好ましい。また、微小体 510 の間隔 l' が 1 μm 以下である事が好ましい。

【0042】

また、具体的に、該微細構造体 50 が多孔質薄膜 501 であり、かつ該多孔質薄膜 501 の開口の形状が円形であり、かつその開口が周期的に配置されている場合について図 7 (c) に示すように、該開口の径が一定値 L である場合には、開口間距離 r が小さいほうが単位面積当たりの開口の数も多く、開口外縁 (端部) の総量も大きい。一方、図 7 (d) に示すように、開口の間に存在する金属部位の幅が一定値 R である場合、開口の径 l が小さい方が金属端部の総量も大きい。

【0043】

そのため、密度の観点から、多孔質薄膜 501 の開口面積が $0.8 \mu\text{m}^2$ (円形の場合 1 μm 径) 以下である事が好ましい。また、開口径 l が 1 μm 以下である事が好ましい。

【0044】

よって、電場強度及び密度の観点から、好ましい微細構造体 50 の構造は下記の範囲で

10

20

30

40

50

ある。微細構造体 5 0 が多孔質薄膜 5 0 1 である場合、特に開口を円形とした場合、その開口の直径が 1 0 n m 以上 1 μ m 以下であるとして、開口 1 つあたりの面積が 8 0 n m² 以上 0 . 8 μ m² 以下の範囲であることが望ましい。特に、開口の直径が 2 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下、すなわち開口 1 つあたりの面積が 3 0 0 n m² 以上 0 . 2 μ m² 以下の範囲であることがより好ましい。ただし、開口の形状が円形でない場合も、開口 1 つあたりの面積が 8 0 n m² 以上 0 . 8 μ m² 以下の範囲であることが望ましく、3 0 0 n m² 以上 0 . 2 μ m² 以下の範囲であることがより好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、開口径は 1 0 n m 以上 1 μ m 以下であることが望ましく、2 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下であることがより好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

また、微細構造体 5 0 が微小体 5 1 0 である場合、特に微小体 5 1 0 が球形である場合、微小体 5 1 0 の径の平均値が 2 n m 以上 1 μ m 以下であるとして、微小体 5 1 0 の 1 つあたりの体積の平均が 4 n m³ 以上 0 . 5 2 μ m³ の範囲であることが望ましく、微小体 5 1 0 の径の平均値が 1 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下、すなわち微小体 5 1 0 の一つあたりの体積の平均が 5 2 0 n m³ 以上 6 . 5 × 1 0⁻² μ m³ の範囲であることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

また、微小体 5 1 0 の間隔の平均値は、微小体 5 1 0 の体積が 4 × 1 0⁻³ μ m³ 未満である場合には数 1 の値以上、微小体 5 1 0 の体積が 4 × 1 0⁻³ μ m³ 以上である場合には 1 0 0 n m 以上で、いずれの体積においても 1 μ m 以下であることが望ましい。

20

【 0 0 4 8 】

< (4) 好ましい微細構造体の厚さ >

電場増強効果は表皮効果による電子の疎密に起因するため、微細構造体 5 0 の厚さ d は、表皮厚程度である必要がある。表皮厚、すなわち振幅が 1 / e に減衰する電磁波の進入長は数 2 で表される。

【 数 2 】

$$\delta = \left[\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1)} \right]^{-1}$$

30

【 0 0 4 9 】

ここで、c は真空における光速 (3 . 0 × 1 0⁸ [m / s])、 ω は光の角周波数、 ϵ は金属の誘電率であり、 ϵ_1 は誘電率の実部、 ϵ_2 は誘電率の虚部である ($\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$)。ただし、誘電率は金属に依存するため、表皮厚も金属の種類によって異なる。例えば、波長 $\lambda = 5 0 0$ n m ($\omega = 3 . 8 \times 1 0^{15}$ [r a d / s]) での A l の誘電率を $\epsilon_1 = - 3 7$ 、 $\epsilon_2 = 9 . 5$ とすると、表皮厚は約 1 3 n m となる。波長 $\lambda = 3 1 8$ n m ($\omega = 5 . 9 \times 1 0^{15}$ [r a d / s]) での A g の誘電率を $\epsilon_1 = 0 . 6$ 、 $\epsilon_2 = 0$

40

【 0 0 5 0 】

< (5) 好ましい金属微細構造体の形状 >

また、例えば微細構造体 5 0 が多孔質薄膜 5 0 1 である場合、周期的に形成された開口である必要は必ずしも無く、擬周期開口、ランダムに形成された開口などでも本効果は得

50

られる。故に、本発明は開口の配列を限定するものではない。また、開口の形状も円形に限らない。むしろ、開口面積が同じであっても、円形（図3（a））よりも星型（図3（b））やC字型（図3（c））などの形状である方が開口の外縁部（端部）の長さが長くなるので、電場増強効果の点からは有利である。一方、開口の形状が円形である場合には、微細構造体50の製造が容易である。

【0051】

また、例えば微細構造体50が複数の微小体510からなる場合も、微小体510の形状は任意であり、図3に示すように、微小球502（図3（d））、あるいは微小柱体503（図3（e））、あるいは微小錐体504（図3（f））であっても良い。また、その配列も周期的、擬周期的、ランダムに形成された微小体510などでも本効果は得られる。

10

【0052】

<（6）好ましい微細構造体の配置>

上述したような微細構造体50の構造によって、微細構造体50端部近傍の電場が増強されるが、その電場増強効果が光活性層31中に及ぶことによって光電変換効率の改良が達成される。このため、電場増強層40の配置が、半導体層30中の光活性層31に上記微細構造体50の少なくとも一部が含まれる配置である場合に同在電場をキャリア生成に更に有効に利用することができる。

【0053】

<（7）好ましい金属微細構造体の材料>

以上、本発明の一実施形態による太陽電池の構造を、形状の観点から説明したが、このような構造を構成する材料は、従来知られている任意のものから選択して用いることができる。

20

【0054】

微細構造体50を形成する金属は、任意に選択される。ここで金属とは、単体で導体であり、金属光沢を有し、延性があり、常温では固体である金属元素からなるもの、およびそれらからなる合金をいう。電場増強効果は微細構造体50中への電磁波の進入により誘起されるため、一実施形態では、微細構造体50を形成する素材が金属光沢を有することが好ましい。また、微細構造体50を形成する素材は、用いようとする光の波長領域において光の吸収が少ないことが望ましい。

30

【0055】

このような材料として、具体的にはAl、Ag、Au、Pt、Ni、Co、Cr、Cu、Tiなどが挙げられ、上述した観点から、このうちAl、Ag、Au、Pt、Ni、Coが好ましい。また、Al、Ag、Au、Pt、Ni、Co、Cr、Cu、Tiから選択される少なくとも1種類を有する合金を微細構造体50の材料とすることも許容する。しかしながら、前記金属光沢を有する金属であれば、これらの限りではない。

【0056】

（太陽電池の半導体材料、接合構造）

太陽電池を構成する半導体層30の材料は種々のものが知られており、それらから任意のものを選択することができる。例えば材料として、単結晶、あるいは多結晶、あるいは微結晶、あるいはアモルファスSi、GaAsなどのIII-V族化合物半導体やII-VI族化合物半導体、カルコパイライト系化合物半導体を用いることができる。また、半導体層の材料として有機物を用いることもでき、具体的にはp型有機半導体、n型有機半導体、正孔輸送材料からなる。

40

p型有機半導体としては、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリピニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンお

50

よびその誘導体等が挙げられる。また、上記の共重合体を使用してもよく、例えば、チオフェン-フルオレン共重合体、フェニレンエチニレン-フェニレンビニレン共重合体等が挙げられる。

好ましいp型有機半導体としては、共役を有する導電性高分子であるポリチオフェンおよびその誘導体である。ポリチオフェンおよびその誘導体は、チオフェン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。ポリチオフェンおよびその誘導体の具体例としては、ポリ3-メチルチオフェン、ポリ3-ブチルチオフェン、ポリ3-ヘキシルチオフェン、ポリ3-オクチルチオフェン、ポリ3-デシルチオフェン、ポリ3-ドデシルチオフェン等のポリアルキルチオフェン；ポリ3-フェニルチオフェン、ポリ3-(p-アルキルフェニルチオフェン)等のポリアリールチオフェン；ポリ3-ブチルイソチオナフテン、ポリ3-ヘキシルイソチオナフテン、ポリ3-オクチルイソチオナフテン、ポリ3-デシルイソチオナフテン等のポリアルキルイソチオナフテン；ポリエチレンジオキシチオフェン等が挙げられる。また、カルバゾール、ベンゾチアジアゾールおよびチオフェンからなる共重合体であるPCDTBT(ポリ[N-9"-ヘプタ-デカニル-2,7-カルバゾール-アルト-5,5-(4',7'-ジ-2-チエニル-2',1',3'-ベンゾチアジアゾール)])などの誘導体が、優れた光電変換効率を得られる化合物として知られている。

n型有機半導体としては、フラレンおよびその誘導体等が挙げられる。フラレン誘導体は、フラレン骨格を有する誘導体であれば特に限定されない。具体的には、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₄等を基本骨格として構成される誘導体等が挙げられる。フラレン誘導体は、フラレン骨格における炭素原子が任意の官能基で修飾されていてもよく、この官能基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。フラレン誘導体には、フラレン結合ポリマーも含まれる。フラレン誘導体における官能基としては、例えば、水素原子；水酸基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基等が挙げられる。具体的には、C₆₀H₃₆、C₇₀H₃₆等の水素化フラレン、C₆₀、C₇₀等のオキサイドフラレン、フラレン金属錯体等が挙げられる。上述した中でも、フラレン誘導体として、60PCBM([6,6]-フェニルC₆₁酪酸メチルエステル)または70PCBM([6,6]-フェニルC₇₁酪酸メチルエステル)を使用することが特に好ましい。未修飾のフラレンを使用する場合、C₇₀を使用することが好ましい。

正孔輸送層の材料としては、PEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホネート))等のポリチオフェン系ポリマー、ポリアニン、ポリピロール等の有機導電性ポリマーが挙げられる。

また、光電変換のための構造として、pn接合型、pin型、タンデム構造型などの半導体層を用いることができる。

【0057】

(太陽電池の製造方法)

次に、本発明の一実施形態である、太陽電池の製造方法について説明する。

【0058】

本発明において製造される太陽電池は、光電変換層60に、半導体層30として少なくともp型半導体層、及びn型半導体層を含み、さらにアモルファスSiを用いた太陽電池ではi型半導体層を含んでいる。これらの半導体層30中あるいはこれらの半導体層30の接合部に金属製の微細構造体50からなる電場増強層40を具備していることを特徴としている。

【0059】

本発明で提案する太陽電池の製造方法において、光電変換層60を組み立てる順序は特に限定されない。また、半導体層30は、その種類によって、任意の方法を用いて形成させることができる。例えば、p型あるいはn型の半導体基板に、不純物を部分的にドーブ

する、または、ほかの半導体の層を蒸着などにより積層することなどにより半導体層 30 を形成させることができる。積層方法は、蒸着、PVD、各種CVD、スパッタリング、沈殿、スピンコーティング、ドロップコーティング等の既知の技術を用いて行うことができる。また、透明な基板の上に電極層を積層し、その上に p 型、n 型または i 型の半導体層を積層することで半導体層 30 を形成させてもよい。

【0060】

本発明の実施形態による太陽電池は、微細構造体 50 を含む電場増強層 40 が半導体層 30 中に存在する点に特徴があるが、p 型、n 型または i 型の半導体層 30 を形成するプロセスの途中に金属製の微細構造体を形成する事で本発明で提案する太陽電池の構造を形成することができる。

10

【0061】

(ドーピング法)

たとえば、p 型、n 型または i 型の半導体層の形成過程で微細構造体 50 を形成することで、半導体層 30 中に微細構造体 50 を含む基板を作製し、該基板に不純物を部分的にドーピングしてもよい。

【0062】

(積層法)

あるいは、p 型、n 型または i 型の半導体層の積層プロセスの途中に微細構造体 50 を形成するプロセスを設けてもよい。

20

【0063】

(表面、裏面電極、他の高効率化法)

光照射面電極 10、裏面電極 20 は、接触する半導体層 30 とオーミック接触をとることができる材料であれば任意のものを採用することが出来る。具体的には Ag、Al、Ag/Ti などが一般に利用されている。あるいは透明電極なども用いる事ができる。また、一般的に、半導体層 30 の光照射面に反射防止膜を設ける、または、テクスチャエッチング、BSF を利用するなど、光電変換層の表面・裏面を改良することによる高効率化が検討されている。本発明の一実施形態による太陽電池には、これらの改良を本発明による効果を損なわない限り、組み合わせることができる。

【0064】

本発明の一実施形態による太陽電池の特徴である微細構造体 50 の製造方法の例を以下に述べる。

30

【0065】

<金属多孔質薄膜の製造方法>

例えば、微細構造体 50 が多孔質薄膜 501 である場合、p 型、n 型または i 型の半導体層の表面に金属薄膜を形成させてから開口を設けてもよいし、あらかじめ開口を有する金属薄膜を p 型あるいは n 型あるいは i 型の半導体層 30 に積層するのであってもよい。

【0066】

また、金属薄膜中に微細な開口を形成する方法も任意の方法を用いることができる。例えば、もっとも一般的に知られている方法は、超微細構造を形成することができる電子ビーム露光装置などを用いてエッチングする方法などがある。このような方法によると、容易に微細な開口を形成させることもできる。

40

【0067】

具体的には、以下の方法がある。

【0068】

(A. 粒子配列法)

多孔質薄膜 501 のもととなる金属薄膜上にレジストを塗布してレジスト層を形成させ、そのレジスト層の表面に微粒子の単粒子層を形成させ、その単粒子層をエッチングマスクとしてドット状のレジストパターンを形成させ、そのレジストパターンに無機物質を充填して、反転パターンマスクを形成させ、その反転パターンマスクを介して金属薄膜をエッチングして微細な開口を形成する方法。

50

【0069】

具体的には、半導体層を形成する工程も含めると、第1の半導体層を形成する工程と、前記第1の半導体層上に膜厚が2nm以上200nm以下の金属薄膜層を形成する工程と、前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部にレジストを塗布してレジスト塗布層を形成する工程と、前記レジスト塗布層の表面に微粒子の単粒子層を形成する工程と、前記単粒子層をエッチングマスクとして微細凹凸パターンを有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンあるいは前記レジストパターンを使って得たパターン層を用いて前記金属薄膜層に1つの開口面積の平均が 80nm^2 以上 $0.8\mu\text{m}^2$ 以下である開口を複数有するパターンを形成する工程と、パターンを形成した前記金属薄膜上に第2の半導体層を形成する工程と、を行う。

10

【0070】

(B. ブロックコポリマー法)

多孔質薄膜501のもととなる金属薄膜上にブロックコポリマーを含む組成物を塗布して、ブロックコポリマー膜を形成させ、ブロックコポリマーのドット状のマイクロドメインを生成させ、生成したドット状のマイクロドメインをエッチングして反転パターンマスクを形成させ、その反転パターンマスクを介して金属薄膜をエッチングして微細な開口を形成させる方法。

【0071】

具体的には、半導体層を形成する工程も含めると、第1の半導体層を形成する工程と、前記第1の半導体層上に膜厚が2nm以上200nm以下の金属薄膜層を形成する工程と、前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部の表面に中間層を形成する工程と、前記中間層の表面にブロックコポリマーのマイクロドメインを生成させる工程と、前記ブロックコポリマー膜の前記マイクロドメインのパターンを用いて前記金属薄膜層に1つの開口面積の平均が 80nm^2 以上 $0.8\mu\text{m}^2$ 以下である開口を複数有するパターンを形成する工程と、前記パターンを形成した前記金属薄膜上に第2の半導体層を形成する工程と、を行う。

20

【0072】

(C. ナノインプリント法)

形成させようとする多孔質薄膜501の形状に対応した微細凹凸パターンを表面に有するスタンプを準備し、多孔質薄膜501のもととなる金属薄膜上にそのスタンプを利用してレジストパターンを転写し、そのレジストパターンを介して金属薄膜にパターンを形成させる方法。

30

【0073】

具体的には、半導体層を形成する工程も含めると、第1の半導体層を形成する工程と、前記第1の半導体層上に膜厚が2nm以上200nm以下の金属薄膜層を形成する工程と、開口に対応した微細凹凸パターンを表面に有するスタンプを準備する工程と、前記スタンプを利用してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを用いて前記金属薄膜層に1つの開口面積の平均が 80nm^2 以上 $0.8\mu\text{m}^2$ 以下である開口を複数有するパターンを形成する工程と、前記パターンを形成した前記金属薄上に第2の半導体層を形成する工程と、を行う。

40

【0074】

(D. リフトオフ法)

半導体層30層の上に直接レジストや無機物質によるパターンを形成させ、その隙間に金属を蒸着などにより堆積させて多孔質薄膜501とする方法。

【0075】

<微小体の製造方法>

また、例えば、微細構造体50が微小体510である場合、p型、n型またはi型の半導体層30の表面に金属薄膜層を形成させてから不連続部分を設けて微小体510を形成してもよいし、あらかじめ微小体510をp型あるいはn型あるいはi型の半導体層30に積層するのであってもよい。

50

【 0 0 7 6 】

また、金属薄膜から微小体 5 1 0 を形成する方法も任意の方法を用いることができる。

【 0 0 7 7 】

具体的には、以下の方法がある。

【 0 0 7 8 】

(E . 粒子配列法)

微小体 5 1 0 のもととなる金属薄膜上にレジストを塗布してレジスト層を形成させ、そのレジスト層の表面に微粒子の単粒子層を形成させ、その単粒子層をエッチングマスクとしてレジストパターンを形成させ、そのレジストパターンを介して金属薄膜をエッチングして微小体 5 1 0 を形成する方法。

10

【 0 0 7 9 】

具体的には、半導体層を形成する工程も含めると、第 1 の半導体層を形成する工程と、前記第 1 の半導体層上に金属薄膜層を形成する工程と、前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部にレジストを塗布してレジスト塗布層を形成する工程と、前記レジスト塗布層の表面に微粒子の単粒子層を形成する工程と、前記単粒子層をエッチングマスクとして微細凹凸パターンを有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンあるいは前記レジストパターンを使って得たパターン層を用いて前記金属薄膜層から体積の平均が 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ 以下で、且つ隣り合う 2 つの間隔の平均が 1 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である複数の微小体を形成する工程と、前記微小体上に第 2 の半導体層を形成する工程と、を行う。

20

【 0 0 8 0 】

(F . ブロックコポリマー法)

微小体 5 1 0 のもととなる金属薄膜上にブロックコポリマーを含む組成物を塗布して、ブロックコポリマー膜を形成させ、ブロックコポリマーのドット状のマイクロドメインを生成させ、生成したマイクロドメインのパターンを介して金属薄膜をエッチングして微小体 5 1 0 を形成する方法。

【 0 0 8 1 】

具体的には、半導体層を形成する工程も含めると、第 1 の半導体層を形成する工程と、前記第 1 の半導体層上に金属薄膜層を形成する工程と、前記金属薄膜層の少なくとも一部あるいは前記半導体層の少なくとも一部の表面に中間層を形成する工程と、前記中間層の表面にブロックコポリマーのマイクロドメインを生成させる工程と、前記ブロックコポリマー膜の前記マイクロドメインのパターンを用いて前記金属薄膜層から体積の平均が 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ 以下で、且つ隣り合う 2 つの間隔の平均が 1 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である複数の微小体を形成する工程と、前記微小体上に第 2 の半導体層を形成する工程と、を行う。

30

【 0 0 8 2 】

(G . ナノインプリント法)

形成させようとする微小体 5 1 0 の形状に対応した微細凹凸パターンを表面に有するスタンパーを準備し、微小体 5 1 0 のもととなる金属薄膜上にそのスタンパーを利用してレジストパターンを転写し、そのレジストパターンを介して金属薄膜にパターンを形成する方法。

40

【 0 0 8 3 】

具体的には、半導体を形成する工程も含めると、第 1 の半導体層を形成する工程と、前記第 1 の半導体層上に金属薄膜層を形成する工程と、微細凹凸パターンを表面に有するスタンパーを準備する工程と、前記スタンパーを利用してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを用いて、前記金属薄膜層から体積の平均が 4 nm^3 以上 $0.52 \mu\text{m}^3$ 以下で、且つ隣り合う 2 つの間隔の平均が 1 nm 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下である微小体を形成する工程と、前記微小体上に第 2 の半導体層を形成する工程と、を行う。

【 0 0 8 4 】

(H . リフトオフ法)

50

半導体層 30 の上に直接レジストや無機物質による開口パターンを形成させ、その開口に金属を蒸着などにより堆積させて微小体 510 とする方法。

【0085】

(I. 固相析出法)

基板となる半導体層 30 中に微小体 510 を析出させる方法。

【0086】

(J. 開口拡張法)

多孔質薄膜 501 を形成する方法 (A) ~ (D) において隣り合う開口同士が連続した構造になるよう開口サイズを大きくすることで微小体 510 を形成する方法。

【0087】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0088】

【実施例 1】

本実施例では、微小体 510 からなる電場増強層 40 を有する単結晶 Si 型太陽電池の製造方法及びその特性について説明する。

【0089】

まず本実施例では、単結晶 Si 基板中にドーピングにより pn 接合を形成し、その後 pn 接合近辺に Cu 微小体 510 を析出させた例について図 8 を使って述べる。

【0090】

(pn 接合 Si 基板)

まず、半導体基板として p 型 Si 基板を用意した。ここでは、B ドープ $6 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^3$ 、厚さ $380 \mu\text{m}$ の p 型単結晶 Si 基板 30p を用意した (図 8 (a))。この単結晶 p 型 Si 基板の片側表面に熱拡散法により n+ 層 30n を形成させ、pn 接合を形成した (図 8 (b))。熱拡散法の条件は、 POCl_3 ガス雰囲気中において、 1100°C 、15 分間とした。なお、本実施例においては、半導体基板として多結晶シリコンを用いてもよいし、不純物として B、P 以外の一般的に知られている不純物をドーピングしてもよい。また、ドーピングの方法として、イオン注入法を用いても良い。

【0091】

(Si 基板に Cu 析出)

次に、形成した pn 接合近傍に Si 基板 30 中に微小体 510 を形成した (図 8 (c))。Si 基板に、加速エネルギー 60 keV の Cu イオンビームを照射し、Cu イオンを注入した。この場合の飛程距離は約 50 nm と見積もられる。線量率 $45 \mu\text{A/cm}^2$ 、積算線量 $3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ で照射したところ、断面 TEM の観測により、表面直下に約 10 nm 程の微粒子空乏層が存在し、その下に $10 \sim 15 \text{ nm}$ 径の Cu 微粒子 (微小体 510) が二次元的に分布していることが確認された。

【0092】

800°C でアニールを行い、SIMS で分析した結果、不純物のピーク濃度は約 $5 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3$ であり、空乏層は表面から 100 nm 程度のあたりに形成されていると見積もられた。また、アニールによって粒子深さ分布の拡幅化が起きたため、深さ 120 nm 以内の半導体層 30 中に微粒子が分散していた。半導体層 30 中の微粒子 510 が分散する部分が電場増強層 40 に相当する。

【0093】

ただし、微粒子のサイズは線量率によって、基板中の深さ分布はイオン注入後の熱アニール処理によって制御する事ができ、これらは任意に選択することができる。

【0094】

(電場増強層の構造)

以上の工程により、単結晶 Si の p 層と n 層に挟まれた、複数の Cu 微小体がランダムに配列した電場増強層を得た。微小体一つあたりの径の平均は 12 nm (体積の平均は 900 nm^3)、微小体の間隔の平均が 10 nm であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

(太陽電池セルの作製)

太陽電池セルにするために n + 型 S i 層 3 0 n 表面に光照射面電極 1 0、p 型 S i 層 3 0 p 表面に裏面電極 2 0 を作製した。電極の作製は、エポキシ系熱硬化型の A g ペーストを用いたスクリーン印刷法により行った。電極の形状は、裏面電極 2 0 としては厚さ約 4 0 μ m で一面に、光照射面電極 1 0 としては厚みが約 4 0 μ m、幅が約 2 0 0 μ m の細線電極を約 2 mm のピッチで複数本形成した (図 8 (d))。

【 0 0 9 6 】

(太陽電池セルの特性)

上記のようにして作製した実施例 1 の太陽電池に A M 1 . 5 の擬似太陽光を照射し、室温における光電変換効率を評価した。その結果、光電変換率は 1 0 . 1 % と良好な値を示した。このことから、電場増強層 4 0 の効果が現れていると言える。また、C u 以外の金属材料を微小体 5 1 0 の材料として用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、A u で 1 0 . 5 %、A g で 1 0 . 6 % を示し、本発明の効果が得られることが確認された。

10

【 0 0 9 7 】

〔 参照例 1 〕

実施例 1 と同様に単結晶 S i の p n 接合形成後、金属微粒子 (微小体 5 1 0) を析出せずに太陽電池セルを作製した場合の変換効率は 8 . 9 % であった。

【 0 0 9 8 】

〔 実施例 2 - 1 〕

本実施例では、多孔質薄膜 5 0 1 からなる電場増強層 4 0 を有する多結晶 S i 型太陽電池の製造方法及びその特性について説明する。本実施例では、多結晶 S i 基板の上に A l 薄膜をエッチングして A l 多孔質薄膜 5 0 1 を形成し、さらに C V D により多結晶 S i を堆積することで半導体層 3 0 中に多孔質薄膜 5 0 1 を形成した例について図 9 を使って述べる。

20

【 0 0 9 9 】

(p 型 S i 基板)

まず、半導体基板として B ドープ $1 0^{15}$ a t o m / c m ³、厚さ 3 0 0 μ m の p 型多結晶 S i 基板 3 0 p を用意した (図 9 (a))。なお、本実施の形態においては、不純物として B 以外の一般的に知られている不純物をドープしてもよいし、n 型基板を用意し、後に p 層を形成してもよい。

30

【 0 1 0 0 】

(S i 基板に A l 多孔質膜)

次に S i 基板の上に微細構造体 5 0 を形成した。ここでは A l 多孔質薄膜 5 0 1 を作製した。まず、前述の S i 基板 p 層 3 0 p の主面上に A l を真空蒸着により成膜して、3 0 n m の厚みを有する薄膜 5 2 0 を形成した。

【 0 1 0 1 】

i 線用ポジ型熱硬化性レジストを前記 A l 薄膜 5 2 0 を蒸着した基板の上にスピンコートし、窒素雰囲気下 2 5 0 で 1 時間アニール、熱硬化反応させて約 2 4 0 n m 厚のレジスト層 1 0 2 を形成した (図 9 (b))。

40

【 0 1 0 2 】

次に、粒子径が 2 0 0 n m であるシリカ微粒子 1 0 6 s を含む分散液 (P L - 1 3 (商品名)、扶桑化学工業株式会社製) を、アクリルモノマーを含む組成物 1 0 6 a にて 5 w t % に希釈し、フィルタリングを行って二次粒子を取り除き、塗布用のシリカ微粒子分散液を得た。この溶液を、前記レジスト層 1 0 2 を形成させた基板の上に 2 0 0 0 r p m、6 0 秒で回転塗布を行ったのち (図 9 (c))、窒素雰囲気下 1 5 0 でさらに 1 時間アニールした。

【 0 1 0 3 】

その後、室温冷却することで、前記親水化処理したレジスト層 1 0 2 上にシリカ微粒子

50

106sの規則配列単粒子層が得られた(図9(d))。ここでは、微粒子106sとしてシリカ微粒子を用いたが、後述するようなエッチングの速度差を達成できるものであれば、無機または有機の任意の微粒子を用いることができる。また、微粒子106sの大きさは目的とする多孔質薄膜501の開口ピッチに応じて選択されるが、一般的には60~700nmのものが選択される。

【0104】

次に、シリカ微粒子106s単粒子膜に対して、反応性リアクティブエッチング(RIE)装置(サムコ株式会社製)を用いて、 O_2 :30sccm、10mTorr、RFパワー100Wで、20秒エッチングを行い余分なアクリルモノマーを含む組成物106aを除去した(図9(e))。次に、 CF_4 :30sccm、10mTorr、RFパワー100Wで、2分間エッチングを行い、シリカ粒子のスリミングを行った。電子顕微鏡にて観測したところ、シリカ微粒子106sの粒子系はおよそ120nm、シリカ微粒子106s間の隙間はおよそ80nmであった(図9(f))。

10

【0105】

次に、残ったシリカ微粒子106sをエッチングマスクに用いて、下地の熱硬化性レジストを O_2 :30sccm、2mTorr、RFパワー100Wの条件で270秒間エッチングした。以上の結果、初期にシリカ微粒子106sがあった部位に、アスペクト比の高い柱状のレジストパターンが得られた(図9(g))。

【0106】

次に、スピノングラス(以下、SOGという)(SOG-14000(商品名)、東京応化工業株式会社製)を前記柱状レジストパターン102上にスピノコートし、窒素雰囲気下250℃で1時間アニールした。これによりレジストパターン102の間の隙間にSOGが充填された(図9(h))。

20

【0107】

次に、前記工程によって形成されたSOG層103および前記SOG層103中に含有される微細化されたシリカ微粒子106sを、 CF_4 :30sccm、10mTorr、RFパワー100Wの条件で、11分間エッチングを行った。この処理によって柱状レジストパターン102上のSOG103およびシリカ微粒子106sが除去され、柱状レジストパターン102とその隙間にSOG103が充填された構造が形成された(図9(i))。

30

【0108】

次に、柱状の熱硬化性レジスト102を O_2 :30sccm、10mTorr、RFパワー100Wで、150秒間エッチングを行うことによって、前記柱状レジストパターンを反転した構造のSOGマスク103(第二のエッチングマスク)をAl薄膜520上に作成した(図9(j))。

【0109】

次に、Al薄膜520を前記SOGマスク103を介して、ICP-RIE装置(サムコ株式会社製)によりエッチングした。表面に形成された自然酸化膜 Al_2O_3 をAr:25sccm、5mTorr、ICPパワー50W、Biasパワー150Wの条件でスパッタエッチング1分間により除去し、次いで Cl_2 /Ar:2.5/25sccm混合ガスを用いて、5mTorr、ICPパワー50W、Biasパワー150Wの条件で50秒間、Al薄膜520をエッチングした(図9(k))。

40

【0110】

その後、 CF_4 :30sccm、10mTorr、RFパワー100Wの条件で、150秒間エッチングを行い、残ったSOGマスク103を除去した。

【0111】

(電場増強層の構造)

以上の工程によって、前記p層30p上に、厚み30nm、平均開口面積 $9.9 \times 10^3 \text{ nm}^2$ (開口径112nm)、平均開口率28.4%の開口を有するAl多孔質薄膜501を形成した(図9(l))。

50

【0112】

(Al 多孔質膜上に多結晶 Si 再成長)

作製した Al 多孔質薄膜 501 上に 50 nm 厚の n + 多結晶 Si 層 30 n をプラズマ CVD 法で形成した。このシリコン薄膜堆積層 30 n の形成条件は、基板温度 400、原料ガスとして SiH₄、H₂、及び PH₃ を用いた。このとき、Al 多孔質薄膜 501 の開口中には n + 多結晶 Si 30 n が充填された (図 9 (m))。

【0113】

(太陽電池セルの作製)

太陽電池セルにするために n + 型 Si 層 30 n 表面に光照射面電極 10、p 型 Si 層 30 p 表面に裏面電極 20 をスクリーン印刷法により作製した (図 9 (n))。電極の作製条件と仕様は実施例 1 と同様とした。

10

【0114】

(太陽電池セルの特性)

上記のようにして作製した実施例 2 - 1 の太陽電池を実施例 1 と同様に評価した。その結果、光電変換効率は 6.5 % と良好な値を示した。このことから電場増強層 40 の効果が現れていると言える。本実施例では p 層 30 p を先に形成した場合を述べたが、n 層 30 n を基板として微細構造体 50、ついで p 層 30 p を形成しても本実施例の効果は変わらない。また、Al 以外の金属材料を多孔質薄膜 501 の材料として用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、Au で 6.7 %、Ag で 6.8 %、Cu で 6.1 % の光電変換効率を示し、本実施例の効果が得られることが確認された。また、ここでの多孔質薄膜 501 の作製方法は上記した手法であればいずれでも可能であり、その手法を限定しない。

20

【0115】

[実施例 2 - 2]

本実施例では、実施例 2 - 1 における金属製の多孔質薄膜 501 の代わりに Au 微小体 510 層を形成した例について図 10 を使って説明する。

【0116】

(p 型 Si 基板)

実施例 2 - 1 同様、半導体基板として p 型多結晶 Si 基板 30 p を用意した。

【0117】

(Au 微粒子)

ここでは、ブロックコポリマーの相分離を用いた方法で作成した Au 微小体 510 について述べる。

30

【0118】

まず、透明基板 100 上に光照射面電極として光透過性電極 10、p 型多結晶 Si 30 p (図 10 (a)) を堆積したものを基板として、真空蒸着により Au を 30 nm 成膜し、Au 薄膜 520 を形成した。その上にレジストをスピコートして 250 で 1 時間アニールし、約 100 nm 厚のレジスト層 102 を形成した。更に、レジスト層 102 上に SOG 溶液をスピコートして 250 で 1 時間アニールし、約 30 nm 厚の SOG 層 103 を形成した。これにより、レジストと SOG からなる中間層を得た。

40

【0119】

次に、ポリスチレン (PS) - ポリメチルメタクリレート (PMMA) のブロックコポリマーに、PMMA (Mw : 1500) を重量比 6 : 4 で混合したポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に 3 wt % で溶かした溶液を、前記の基板の上にスピコート法で 2000 rpm、30 秒で塗布した。その後、110、90 秒でプリベークして溶媒を気化し 120 nm 厚の膜を得た。

【0120】

次いで、窒素雰囲気中で 210、4 時間のアニールを行い、PS と PMMA の相分離を行いブロックコポリマー層 104 を形成させた。ブロックコポリマーの分子量は、PS 部が 78000 g / mol、PMMA 部が 170000 g / mol であり、PMMA のマ

50

トリックスにPSのドット状のマイクロドメイン105が約50~90nm径で構成されるモルフォロジーが得られた(図10(b))。

【0121】

次に、ブロックコポリマー層104中のPMMAマトリックスが選択的に除去されるよう、ブロックコポリマー層104に、 O_2 :30sccm、100mTorr、RFパワー100Wの条件でエッチングを行い、PMMAドメイン直下のSOG層103を完全に露出させた(図10(c))。次に、残ったPS105をマスクに用いてSOG層103のエッチングを CF_4 -RIEで行った。このエッチングにより、PSのドット形状105がSOG層103に転写されて、ブロックコポリマーの相分離に応じたSOG層103のパターンが形成される。ついで、このSOG層103のパターンをマスクとして O_2 -RIEを行うことで、下地の熱硬化性レジストをエッチングし、PS105がある位置に、アスペクト比の高い柱状のパターンが得られた(図10(d))。

10

【0122】

得られたパターンをマスクとして、前記Au薄膜520のエッチングをイオンビームミリング装置により行った。エッチング条件は、Arガス:5sccm、イオンソース出力:500V、40mAで、エッチング時間を45sとした。

【0123】

以上の工程によって、厚み30nm、微小体単体での平均体積 $5.9 \times 10^4 \text{ nm}^3$ 、微小体同士の平均中心間距離76nmのAu微小体510配列を得た。電場増強層中のAu占有体積は39%であった。次いで、超音波洗浄によりAu微小体510配列上のマスクを除去した(図10(e))。

20

【0124】

その上に、実施例2-1と同様に、プラズマCVDによりn+層30nを形成した(図10(f))。さらに、実施例1と同様に電極を装着し太陽電池セルを作製した(図10(g))。

【0125】

上記のようにして作製した太陽電池の変換効率を実施例1と同様に評価した。その結果、変換効率は6.4%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Alで6.4%、Agで6.5%、Cuで6.1%の光電変換効率を示し、本実施例の効果が得られることが

30

【0126】

[参照例2]

実施例2-1、実施例2-2と同様の方法で光照射面電極10を備えた多結晶Siのp型基板30pを作製した。次いで、微細構造体50を形成せずに、n+層30n、裏面電極20を順次積層し太陽電池セルを作製した場合、光電変換効率は6.0%であった。

【0127】

[実施例3-1]

Si基板として多結晶p型Si薄膜を用いる場合を図11を使って説明する。基板となるp型Si薄膜30pは、 SiO_2 表面に裏面電極20を形成した基板100上に、ジクロロシラン、 H_2 及び N_2 を用いたプラズマCVDにより形成した。基板温度400で膜厚1 μm の多結晶Si薄膜30pが得られた(図11(a))。ついで実施例2-1と同様にAl多孔質薄膜501(図11(b))、n+層30nの堆積を行い(図11(c))、その上に光照射面電極10を装着し、太陽電池を作製した(図11(d))。上記のようにして作製した実施例3-1の太陽電池を実施例1と同様に評価した。その結果、光電変換効率は4.9%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Auで5.0%、Agで5.0%、Cuで4.7%の光電変換効率を示し、本発明の効果が得られることが

40

【0128】

50

多孔質薄膜 501 の電場増強により、薄膜半導体でも十分に光の吸収が起き、高い変換効率を得る事が出来た。

【0129】

〔実施例 3 - 2〕

実施例 3 - 1 の多結晶 Si 薄膜太陽電池における Al 多孔質薄膜 501 を Au 微小体 510 に置き換えた太陽電池を作製した。Au 微小体 510 は、実施例 2 - 2 と同様の方法で p 層 30p と n + 層 30n の境界に作製した。実施例 1 と同様の評価を行ったところ、光電変換効率は 4.9% と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜 520 として Au 以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Al で 4.8%、Ag で 4.9%、Cu で 4.6% の光電変換効率を示し、本発明の効果が得られることが

10

【0130】

微細構造体 50 の電場増強により、薄膜半導体でも十分に光の吸収が起き、高い変換効率を得る事が出来た。

【0131】

〔参照例 3〕

実施例 3 - 1、実施例 3 - 2 と同様の方法で SiO₂ 基板上に裏面電極 20、多結晶 Si の p 型薄膜基板 30p を作製した。次いで、微細構造体 50 を形成せずに、n + 層 30n、光照射面電極 10 を順次積層して太陽電池セルを作製した場合、光電変換効率は 4.2% であった。

20

【0132】

〔実施例 4 - 1〕

本実施例では、アモルファス Si の pin 構造の p 層 30p と i 層 30i の間に Au 多孔質薄膜 501 を形成させた。ここでは、p 型基板 30p 上の Au 薄膜をエッチングして Au 多孔質薄膜 501 を形成し、i 層 30i、n 層 30n を積層することで半導体層中に微細構造体 50 を形成した例について図 12 を使って述べる。

【0133】

(p 型 Si 基板)

最初の工程として、透光性を有するガラス基板 100 上に酸化錫 (SnO₂) を主成分とする膜を膜厚約 500nm ~ 800nm、熱 CVD 装置にて約 500℃ で成膜処理し、光照射面電極 10 を形成した。このとき、光照射面電極 10 の表面は適当な凹凸のあるテクスチャーが形成される。次いで、プラズマ CVD 装置を用いて p 層 30p を成膜した。p 層 30p は、SiH₄ ガスと H₂ ガスとを主原料に、B₂H₆ をドーピングガスとして混入し、光照射面電極 10 の上に 20nm 成膜された (図 12 (a))

30

(p 型 Si 基板上に Au 多孔質膜)

真空チャンバからこの基板を取り出し、30nm の厚みを有する Au からなる金属薄膜 520 を真空蒸着した (図 12 (b))。次いで、i 線用ポジ型熱硬化性レジストをスピコートし、膜厚約 150nm のレジスト層 102 を形成した。このレジスト層 102 に、鋳型であるスタンプを用いて、設計した開口構造に対応した微細凹凸パターンを転写した。本例では、石英上に電子線リソグラフィーにて、深さ 120nm、直径約 300nm のホールが 500nm 周期の最密充填配列で並んだ表面構造を有するスタンプを準備した。なお、太陽電池の製造方法では、スタンプの材料及びスタンプの微細凹凸構造作成手法は限定されない。例えば、スタンプを前述した微粒子を用いた方法や、ブロックコポリマーを用いた方法により形成することも可能である。離型用処理として、前記スタンプ表面をパーフルオロポリエーテル等のフッ素系離型剤でコーティングし、スタンプの表面エネルギーを低くすることで離型性を向上させた。前記レジスト層 102 に前記スタンプを、ヒータープレートプレスを用いて、基板温度 125℃、押印圧力 6.7kN/cm² にて押し付け、1 時間かけて室温に戻し、垂直に離型することでレジスト層 102 に鋳型の反転パターンを転写した。これにより、直径 320nm の柱状突起が周期的に配列した構造を有する周期開口レジストパターン 102 が作成された (図 12 (c))

40

50

）。なお、本実施の形態は、熱ナノインプリントに限定されるものではなく、光インプリントやソフトインプリントなど、種々のインプリント技術を用いて同様のパターンを形成しても本実施の形態が提供する太陽電池の機能を損なうものではない。

【0134】

このレジストパターンをエッチングマスクとして、前記Au薄膜520のエッチングをイオンビームミリング装置により行った(図12(d))。エッチング条件は、Arガス：5sccm、イオンソース出力：500V、40mAで、エッチング時間を45sとした。次に、Au薄膜520上のレジスト層102をO₂-RIEによって除去した。

【0135】

以上の工程によって、厚み30nm、平均開口面積 $8.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ (開口径320nm)、平均開口率37.1%、の開口を有するAu多孔質薄膜501が得られた(図12(e))。

【0136】

(Au多孔質膜上にi層、n層)

再び基板をチャンバに入れ、Au多孔質薄膜501上にアモルファスSiのi層30i、n層30nを形成した。p層30p同様、プラズマCVD装置を用い、SiH₄ガスによりi型Si層であるi層30iを300nm(図12(f))、PH₃とSiH₄混合ガスによりn層30nを30nm順次堆積し、pin型光電変換層60を形成させた(図12(g))。このとき、Au多孔質薄膜501の開口にはi型アモルファスSi30iが充填された。次いでn層30n表面に裏面電極20を装着した(図12(h))。

【0137】

(太陽電池セルの作製・特性)

上記のようにして作製した太陽電池の変換効率を実施例1と同様に裏面電極20を装着し、光電変換効率の評価を行った。その結果、変換効率は4.8%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、Alで4.7%、Agで4.9%、Cuで4.7%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0138】

またp層膜30pとi層膜30iとの間には界面特性の向上のためにバッファ層を設けても良い。

【0139】

(i層、n層の間にもAu多孔質膜)

また、p層とi層の間だけでなく、i層とn層の間にもAu多孔質薄膜501を形成した場合、4.9%と良好な値を示した。同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、Alで4.8%、Agで4.9%、Cuで4.7%を示し、本発明の効果が得られることが確認された。

【0140】

[実施例4-2]

本実施例では、実施例4-1のアモルファスSi太陽電池において、Au多孔質薄膜の代わりにAg微小体を利用した例について図13を使って述べる。

【0141】

まず、実施例4-1同様、ガラス基板100上に光照射電極10、p型アモルファスSi30pを積層した(図13(a))。

【0142】

次いでp型アモルファスSi30pの表面にAg微小体510を形成した。微小体510の作製方法は、下記の通りである。まず、p型アモルファスSi30p上にスピコート法にてレジスト薄膜102を積層した(図13(b))。

【0143】

該レジスト薄膜102に鋳型であるスタンパーを用いて、設計した微粒子構造に対応した微細凹凸パターンを転写した。本実施例では、石英上に電子線リソグラフィーにて、深

10

20

30

40

50

さ120nm、直径320nmのピラーが500nm周期の最密充填配列で並んだ表面構造を有するスタンパーを準備し、実施例4-1と同様の方法で多孔性レジストマスク102を形成した(図13(c))。ついで、多孔性レジストマスク上102にAgを30nm真空蒸着し(図13(d))、超音波洗浄にてレジストを除去することで、p型アモルファスSi30p上にAgのドットパターン510が形成された(図13(e))。

【0144】

Ag微粒子510を積んだp型アモルファスSi30pを基板としてCVDによりi層30i(図13(f))、n層30n(図13(g))を積層した。さらに、実施例4-1と同様に裏面電極20を装着し太陽電池セルを作製した(図13(h))。

【0145】

以上の手順により作製した太陽電池の光電変換効率を実施例1と同様の方法で評価したところ、4.7%と良好な値を示した。また同時に、金属微小体510としてAg以外の金属材料を用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、Alで4.6%、Auで4.6%、Cuで4.5%を示し、本発明の効果が得られることが確認された。

【0146】

また、p層とi層の間だけでなく、i層とn層の間にもAg微小体510を形成した場合、4.9%と良好な値を示した。同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の検討を行った。例えば、Alで4.8%、Auで4.8%、Cuで4.6%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0147】

〔参照例4〕

実施例4-1、4-2と同様の手法を用いて、金属微細構造体50を含まないアモルファスSi太陽電池を作製したところ、変換効率は4.5%であった。

【0148】

〔実施例5-1〕

本実施例では、プラズマCVDにより微結晶Siのpin構造を形成し、p層30pとi層30iの間にAg多孔質薄膜510を形成した場合について説明する。

【0149】

(微結晶Si(p、i、n)層の堆積)

最初の工程として、実施例4-1同様、ガラス基板100上に光照射面電極10を形成したものにp型の微結晶Si層30pを堆積した。微結晶Si層30pは、プラズマCVDを用いて、200以下の基板温度で形成した。微結晶Si層30pの作製には、H₂で希釈されたSiH₄を原料ガスとして、ドーピングガスとしてH₂で希釈されたB₂H₆を使用した。

【0150】

次いで、微結晶Si層30p上にAg多孔質薄膜501した。Ag多孔質薄膜501を配置する方法としては実施例4-1と同様の手法を用いた。

【0151】

Ag多孔質薄膜520上に、プラズマCVDによりi層30i、n層30nを形成した。このとき、Ag多孔質薄膜501の開口にはi型微結晶Si30iが充填された。次いで、n層30nの表面に裏面電極20を装着してセルを作製した。

【0152】

上記のようにして作製した太陽電池の変換効率を実施例1と同様に評価した。その結果、変換効率は4.8%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAg以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Alで4.5%、Auで4.6%、Cuで4.4%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0153】

〔実施例5-2〕

本実施例では、プラズマCVDにより微結晶Siのpin構造を形成し、p層30pと

10

20

30

40

50

i層30iの間にAu微小体510を形成した。

【0154】

基板100、光照射面電極10、微結晶Siのp層30pは実施例5-1と同様に作製した。次いで、p層30p上にAu微小体510を形成した。Au微小体510の作製方法としては、実施例4-1で説明したインプリント法を用いた。ただし、実施例4-1で用いたスタンプの反転パターンを有するスタンプを用いた。その結果、円柱形のAu微小体510が三角格子状に配列した層を得た。微小体510は、高さ30nm、平均径320nm、平均体積 $2.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 、2つの隣り合う円柱の中心間の平均距離は500nmであった。

【0155】

その上に、実施例5-1と同様に、プラズマCVDによりi層30i、n層30nを形成し、裏面電極20を装着してセルを作製した。

【0156】

上記のようにして作製した太陽電池の変換効率を実施例1と同様に評価した。その結果、変換効率は4.5%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAl以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Alで4.5%、Agで4.5%、Cuで4.4%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0157】

〔参照例5〕

実施例5-1、5-2と同様の手法を用いて、微細構造体501を含まない微結晶Si太陽電池を作製したところ、変換効率は4.1%であった。

【0158】

〔実施例6-1〕

本実施例では、多孔質薄膜501からなる電場増強層40を有するGaAsを用いた化合物半導体型太陽電池の製造方法及びその特性について図14を使って説明する。ここでは、多孔質薄膜501としてAl多孔質薄膜501を形成した。

【0159】

まず、p型GaAsウェハ30p上にAl多孔質薄膜501を形成した。

【0160】

多孔質薄膜501の作製方法は、下記の通りである。まず、p型GaAs基板30p上に実施例2-2と同様の方法でアスペクト比の高いレジストピラーパターン102を形成した(図14(a))。できあがった柱状のパターン102にAlを膜厚30nmまで蒸着した(図14(b))。その後、O₂プラズマによるアッシング処理をした後、水に浸漬し超音波洗浄を行い、柱状のパターン部位102を除去するというリフトオフ処理をした結果、所望の開口を有する多孔質薄膜501がp型GaAs基板30p上に得られた(図14(c))。

【0161】

以上の工程によって、厚み30nm、平均開口面積 $2.0 \times 10^3 \text{nm}^2$ (開口径50nm)、隣り合う開口の中心間距離の平均値70nm、平均開口率52%、の開口を有するAl多孔質薄膜501を得た。

【0162】

Al多孔質薄膜501が堆積したp型GaAs30pを基板としてMOCVDによりn+型GaAs30nを堆積させた(図14(d))。このとき、Al多孔質薄膜501の開口にはn+型GaAsが充填された。

【0163】

電極として、照射面であるp型GaAs30p表面にはAu/Au-Zn(3%)(光照射面電極10)、裏面であるn+型GaAs30n表面にはAu-Ge(0.5%)(裏面電極20)を用いた。電極(光照射面電極10、裏面電極20)の形状は実施例1と同様になるよう蒸着法により作製した(図14(e))。

10

20

30

40

50

【0164】

以上の手順により作製したGaAs太陽電池の光電変換効率を実施例1と同様の方法で評価したところ、6.2%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Auで6.5%、Agで6.6%、Cuで6.4%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0165】

〔実施例6-2〕

本実施例では、微小体510からなる電場増強層40を有するGaAsを用いた化合物半導体型太陽電池の製造方法及びその特性について図15を使って説明する。ここでは、微小体510としてAl微小体を形成した。

10

【0166】

まず、p型GaAsウェハの表面にAl微小体510を形成した。

【0167】

微小体510の作製方法は、下記の通りである。

【0168】

まず、p型GaAs基板30(図15(a))にAlを真空蒸着により成膜して、30nmの厚みを有する薄膜520を形成した(図15(b))。次いで、Al薄膜520上に、実施例2-1と同様にシリカ微粒子を用いて、アスペクト比の高いレジストピラー102を形成した(図15(c))。次に、Al薄膜520を前記レジストパターン102をマスクとして、ICP-RIE装置によりエッチングした(図15(d))。エッチング条件は実施例2-1と同じ条件を用いた。次に、反応性リアクティブエッチング装置を用いてO₂エッチングにより残ったレジストマスク102を除去し、Al微小体510を形成した(図15(e))。その結果、微小体510の平均径112nm、微小体の中心間距離の平均が200nmであった。

20

【0169】

Al微小体510が堆積したp型GaAs30pを基板としてMOCVDによりn+型GaAs30nを堆積させた(図15(f))。

【0170】

電極として、照射面であるp型GaAs30p表面にはAu/Au-Zn(3%)(光照射面電極10)、裏面であるn+型GaAs30n表面にはAu-Ge(0.5%)(裏面電極20)を用いた。電極の形状は実施例1と同様になるよう蒸着法により作製した(図15(g))。

30

【0171】

以上の手順により作製したGaAs太陽電池の光電変換効率を実施例1と同様の方法で評価したところ、6.4%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAl以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Auで6.5%、Agで6.6%、Cuで6.3%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

【0172】

〔参照例6〕

実施例6-1、6-2と同様の手法を用いて、微細構造体50を含まないGaAsを用いた化合物半導体型太陽電池を作製したところ、変換効率は5.5%であった。

40

【0173】

〔実施例7-1〕

本実施例では、多孔質薄膜501からなる電場増強層40を有するカルコパイライト(CIGS)系化合物半導体型太陽電池の作製方法について図16を使って説明する。本実施例では、まず、ソーダ石灰ガラスからなる基板100に下部電極となるMo電極20を真空蒸着によって成膜した。下部電極20には、Moの他にTiやW等を使用してもかまわない。次に、Cu、In、Gaをスパッタリングで付着させ、プリカーサと呼ばれる

50

層を形成させる。このプリカーサを炉に投入し、 H_2Se ガスの雰囲気中で約500程度の温度でアニールすることにより、プリカーサがCIGS層30となった(図16(a))。

【0174】

なお、光電変換層60を形成する工程には、Cu、In、Ga、およびSeを蒸着して膜を形成させたあとアニールをおこなう方法など、いくつかの技術が開発されており、本実施例は上記の方法に限定されず、任意の方法で光電変換層60を形成させることができる。

【0175】

次いで、CIGS層30上にAu多孔質薄膜501を形成した。Au多孔質薄膜501の作製方法は、実施例4-1と同様に、CIGS層30の上にAu薄膜520を30nm蒸着し、周期開口レジストパターン102を形成した(図16(b)左側)。図16(b)右側は、図16(b)左側をレジストパターン102側から見た俯瞰図である。実施例4-1と同様、レジストパターン102をマスクとしてAuをエッチングし、Au多孔質薄膜501を形成した(図16(c)左側)。図16(c)右側は、図16(c)左側をAu多孔質薄膜501側から見た俯瞰図である。

10

【0176】

以上の工程により作製したAu多孔質薄膜501は、平均開口径320nm、開口率37.0%であった。

【0177】

20

作製したAu多孔質薄膜501上にCdS層30を形成した(図16(d))。CdS層30は溶液成長法により70nmの厚みの層を形成した。このとき、Al開口にはCdS30が充填された。CdS層30の上には透明導電膜10としてZnOをMOCVDにより形成し、太陽電池セルを作製した(図16(e))。

【0178】

以上の手順により作製したカルコパイライト系化合物半導体型太陽電池の光電変換効率を実施例1と同様に評価した。その結果、変換効率は7.1%と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜520としてAu以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Alで7.0%、Agで7.3%、Cuで7.1%を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

30

【0179】

〔実施例7-2〕

本例では、微小体510からなる電場増強層40を有するカルコパイライト系化合物半導体型太陽電池の作製方法について図17を使って説明する。ここでは、微小体510としてAu微小体510を形成した。

【0180】

まず、実施例7-1同様、ソーダライムガラスからなる基板100、Mo電極20、CIGS層30を準備した(図17(a))。CIGS層30の上にAu薄膜520を30nm蒸着し、実施例4-1と同様の方法で周期開口レジストパターンを形成した(図17(b)左側)。図17(b)右側は、図17(b)左側をレジストパターン102側から見た俯瞰図である。次いで、RIEにて O_2 :5sccm、Ar:50sccm、0.7Pa、100mTorr、RFパワー100Wの条件で30sエッチングを行うことで、開口形状を拡張させ、三角錐状のレジストパターンを形成した(図17(c)左側)。図17(c)右側は、図17(c)左側をレジストパターン102側から見た俯瞰図である。得られたレジストパターン102をマスクとしてAuをエッチングすることで、三角錐状のAu微小体510を形成させた(図17(d))。図17(d)右側は、図17(d)左側をAu微小体510側から見た俯瞰図である。

40

【0181】

以上の工程により作製したAu微小体510は、平均体積 $6.2 \times 10^3 \text{ nm}^3$ 、平均中心間距離102nmであった。

50

【 0 1 8 2 】

作製した Au 微小体 5 1 0 を堆積した C I G S 3 0 上に C d S 層 3 0 を形成した (図 1 7 (e)) 。 C d S 層 3 0 は溶液成長法により 7 0 n m の厚みの層を形成した。 C d S 層 3 0 の上には透明導電膜 1 0 として Z n O を M O C V D により形成し、太陽電池セルを作製した (図 1 7 (f)) 。

【 0 1 8 3 】

以上の手順により作製したカルコパイライト系化合物半導体型太陽電池の光電変換効率を実施例 1 と同様に評価した。その結果、変換効率は 7 . 0 % と良好な値を示した。また同時に、金属薄膜 5 2 0 として Au 以外の金属材料を用いた場合についても、同様の実験を行った。例えば、Al で 6 . 9 % 、 Ag で 7 . 1 % 、 Cu で 6 . 8 % を示し、本実施の形態の効果が得られることが確認された。

10

【 0 1 8 4 】

〔 参照例 7 〕

実施例 7 - 1 、 7 - 2 と同様の手法を用いて、微細構造体 5 0 を含まないカルコパイライト系化合物半導体型太陽電池を作製したところ、変換効率は 6 . 4 % であった。

【 0 1 8 5 】

なお、本発明は、上記した各実施の形態には限定されず、種々変形して実施できることは言うまでもない。

【 0 1 8 6 】

すなわち、本発明は上記各実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記各実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の形態を形成できる。例えば、実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を省略してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

20

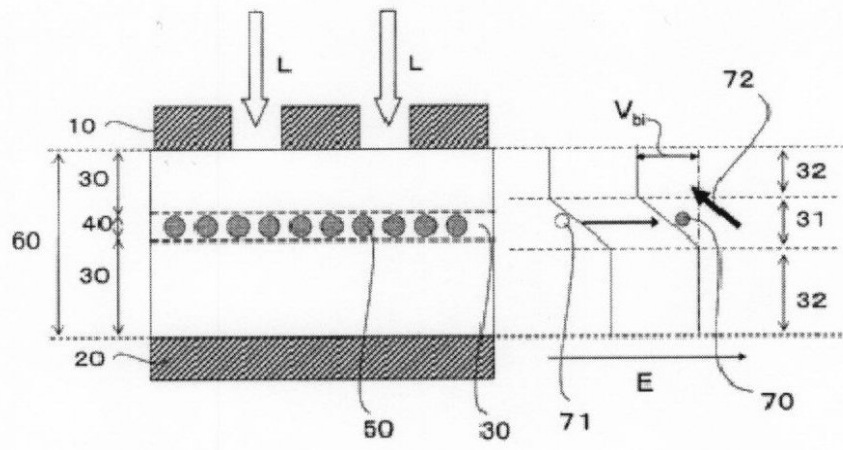
【 符号の説明 】

【 0 1 8 7 】

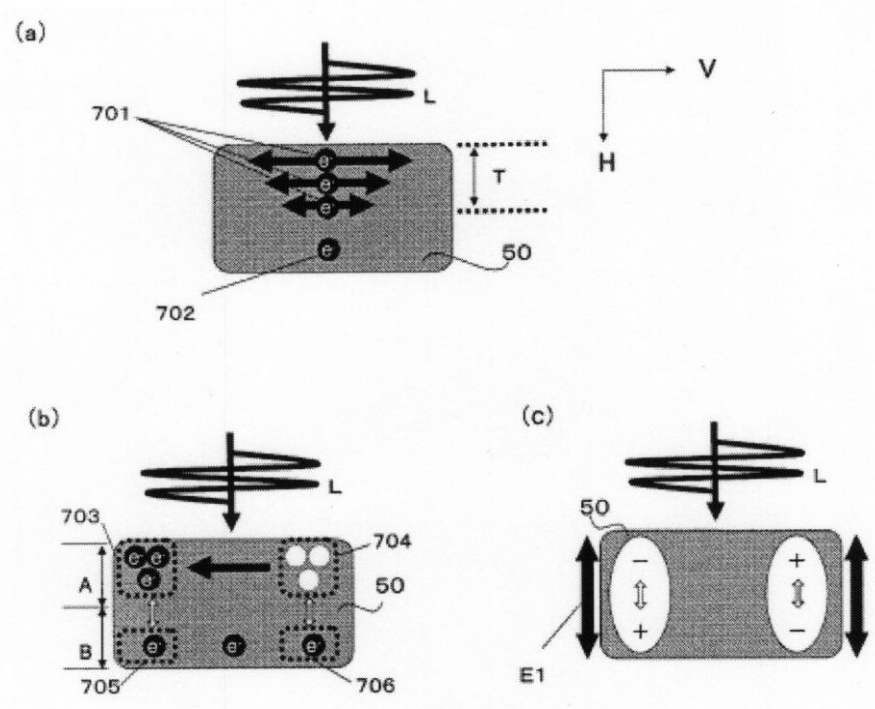
1 0 . . . 光照射面電極、 2 0 . . . 裏面電極、 3 0 . . . 半導体層、 3 1 . . . 光活性層、 3 2 . . . パルク半導体層、 4 0 . . . 電場増強層、 5 0 . . . 微細構造体、 6 0 . . . 光電変換層、 7 0 . . . 電子、 7 1 . . . 正孔、 7 2 . . . 電子の流れ、 V_{bi} . . . 内蔵電界、 1 0 0 . . . 基板、 1 0 2 . . . レジスト層、 1 0 3 . . . S O G 層、 1 0 4 . . . ブロックコポリマー層、 1 0 5 . . . ミクロドメイン、 1 0 6 a . . . アクリルモノマーを含む組成物、 1 0 6 s . . . シリカ微粒子、 5 0 1 . . . 多孔質薄膜、 5 0 2 . . . 微小球体、 5 0 3 . . . 微小柱体、 5 0 4 . . . 微小錐体、 5 1 0 . . . 微小体、 5 2 0 . . . 金属薄膜、 5 3 0 . . . 角、 p . . . 半導体 p 層、 i . . . 半導体 i 層、 n . . . 半導体 n 層、 7 0 1 . . . 光により振動する電子、 7 0 2 . . . 振動しない電子、 7 0 3 . . . 電子が密な部分、 7 0 4 . . . 電子が疎な部分、 7 0 5 、 7 0 6 . . . 微細構造体の端部の下面側、 L . . . 光、 T . . . 表皮厚、 E . . . 局在電場、 D . . . 電場強度の観測点

30

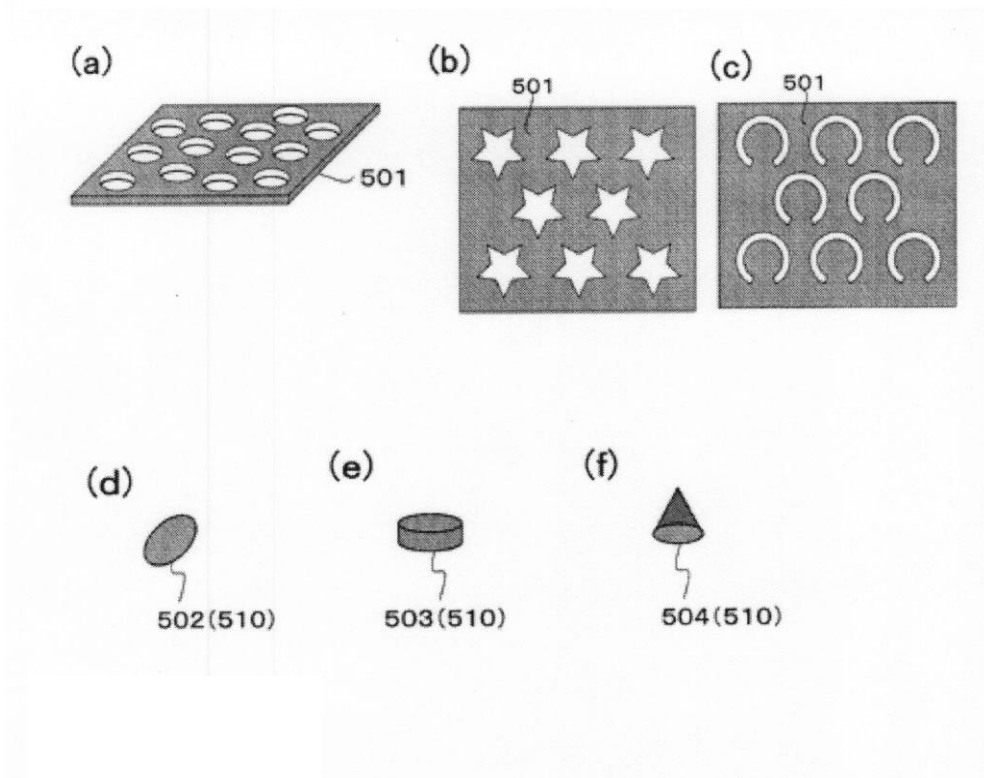
【 図 1 】



【 図 2 】

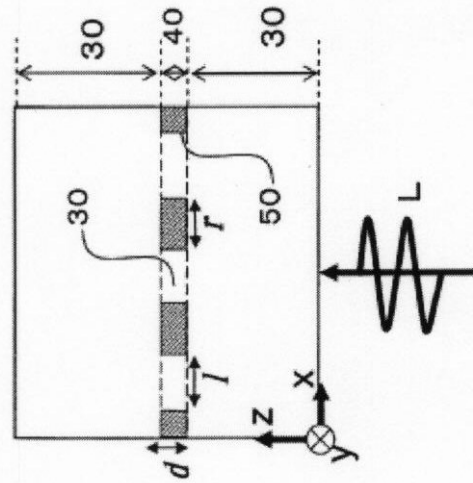


【 図 3 】

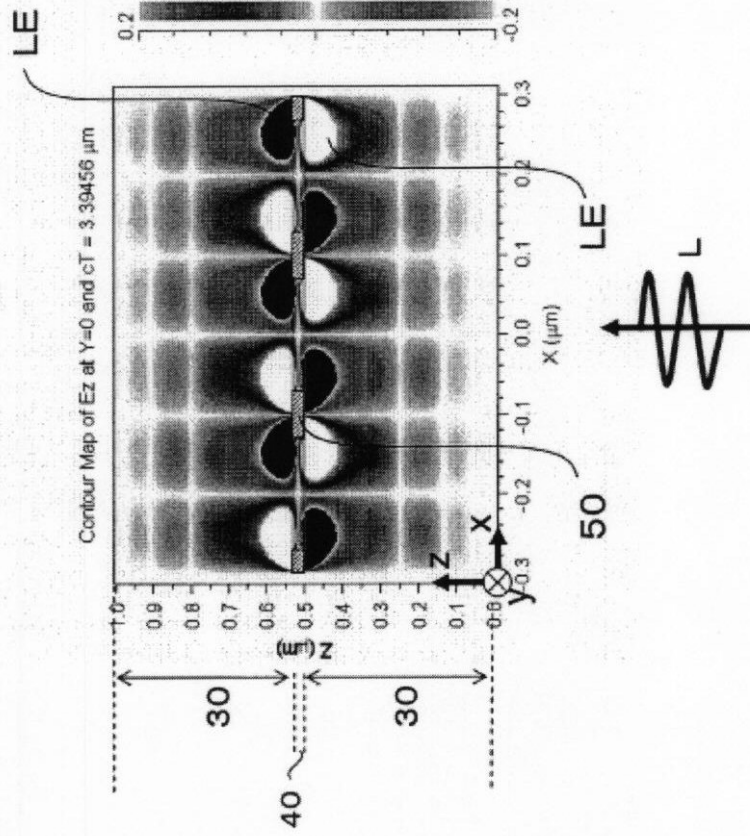


【 図 4 】

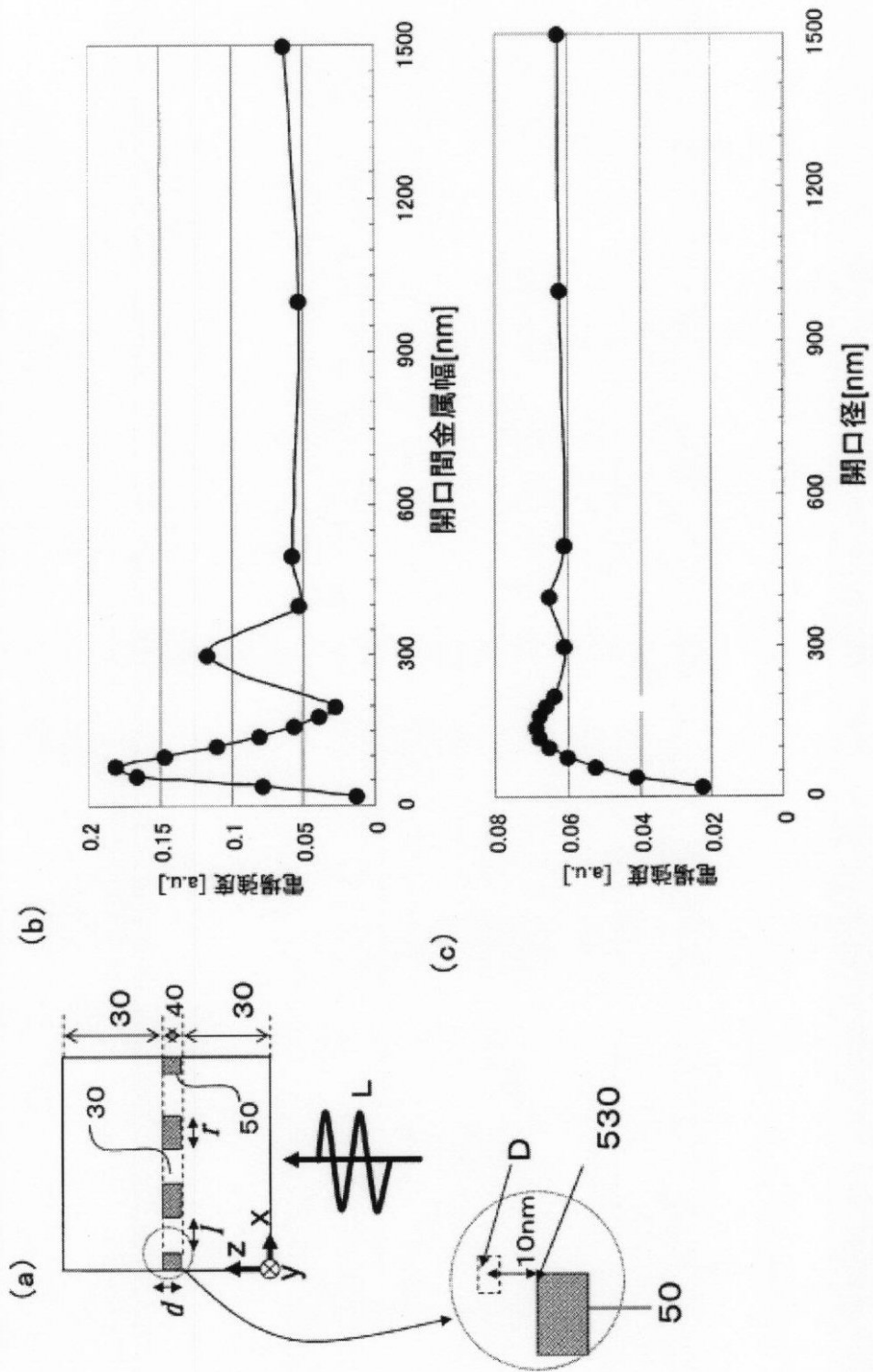
(a)



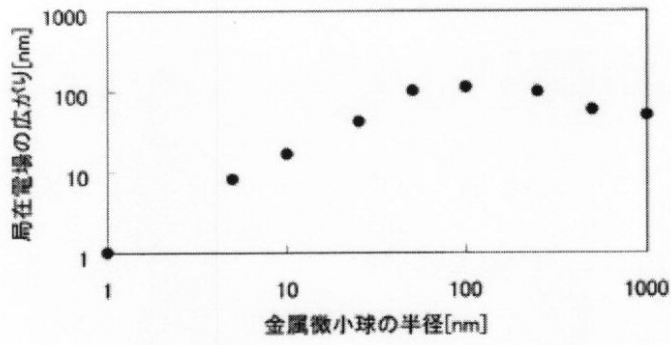
(b)



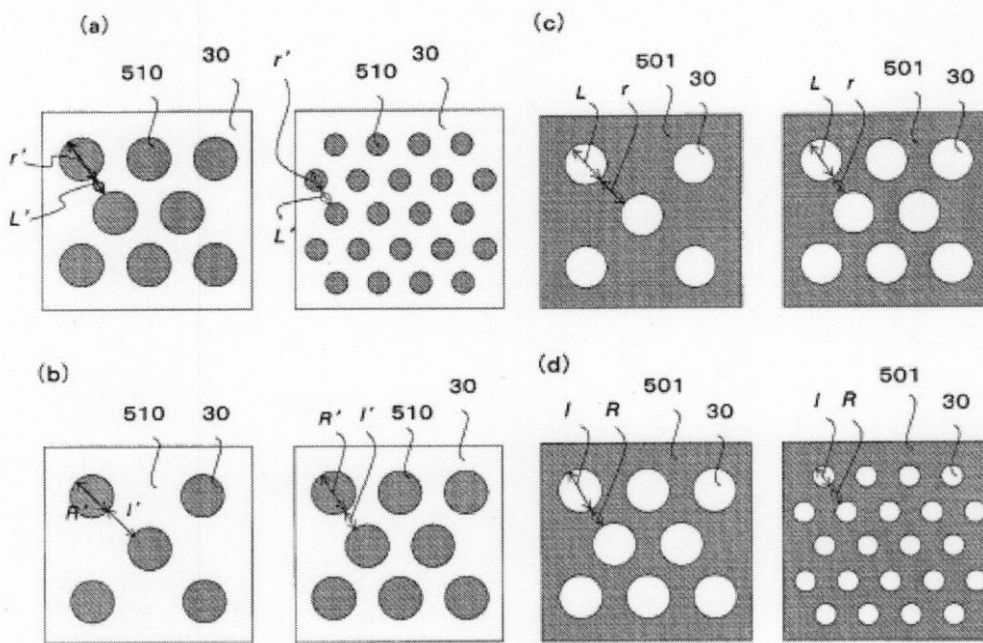
【 図 5 】



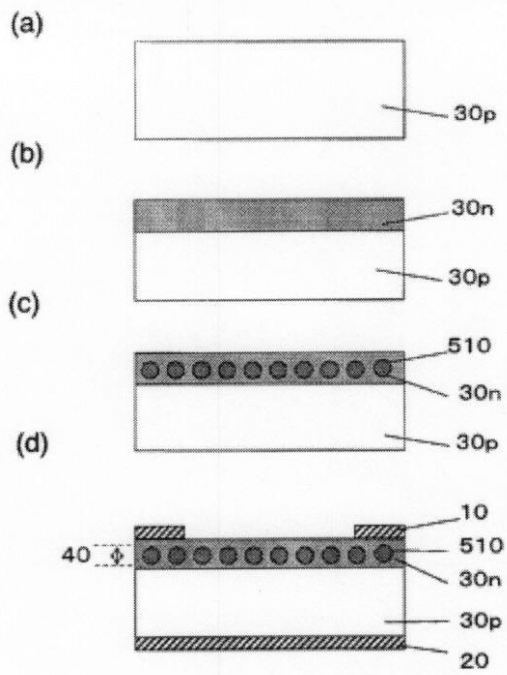
【 図 6 】



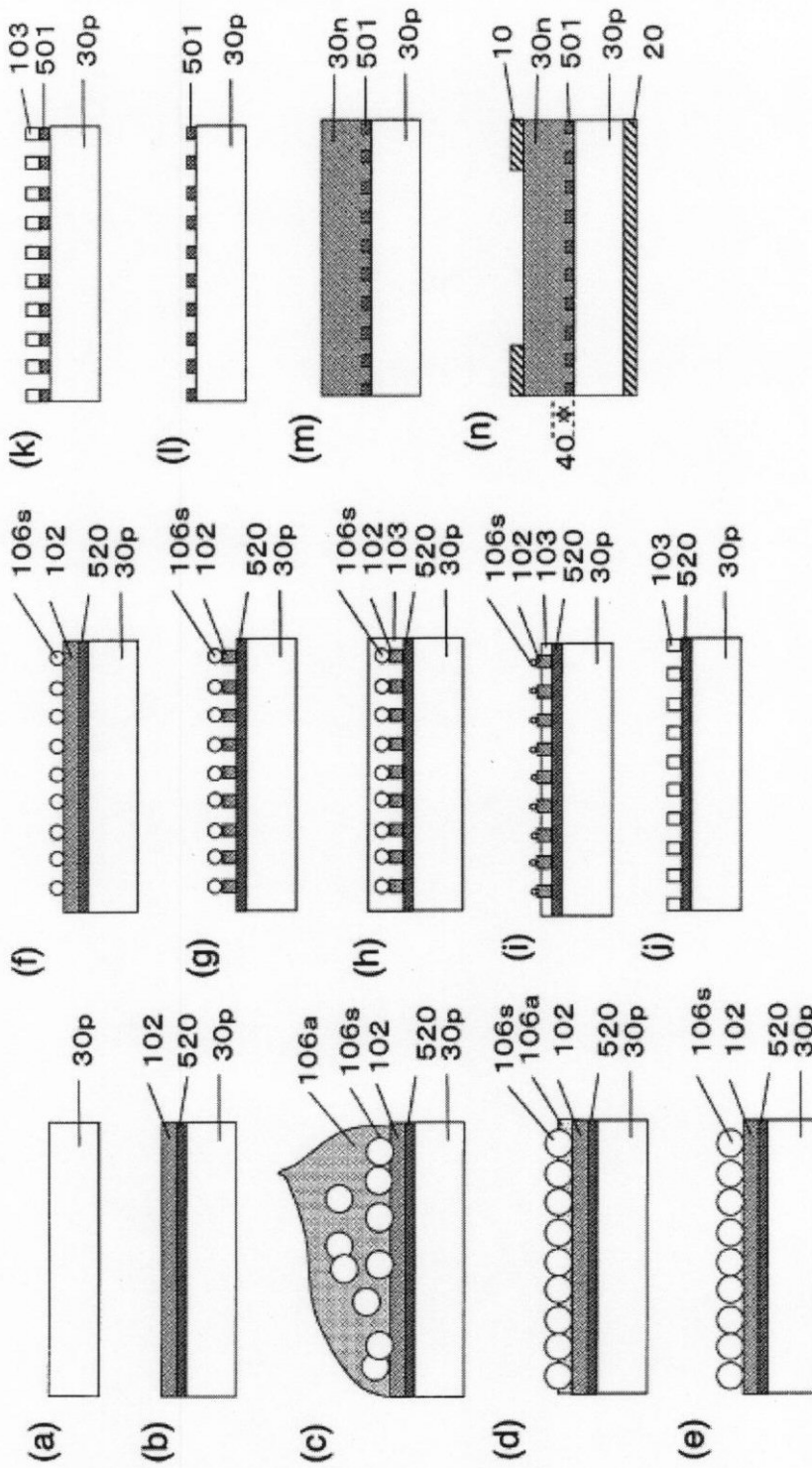
【 図 7 】



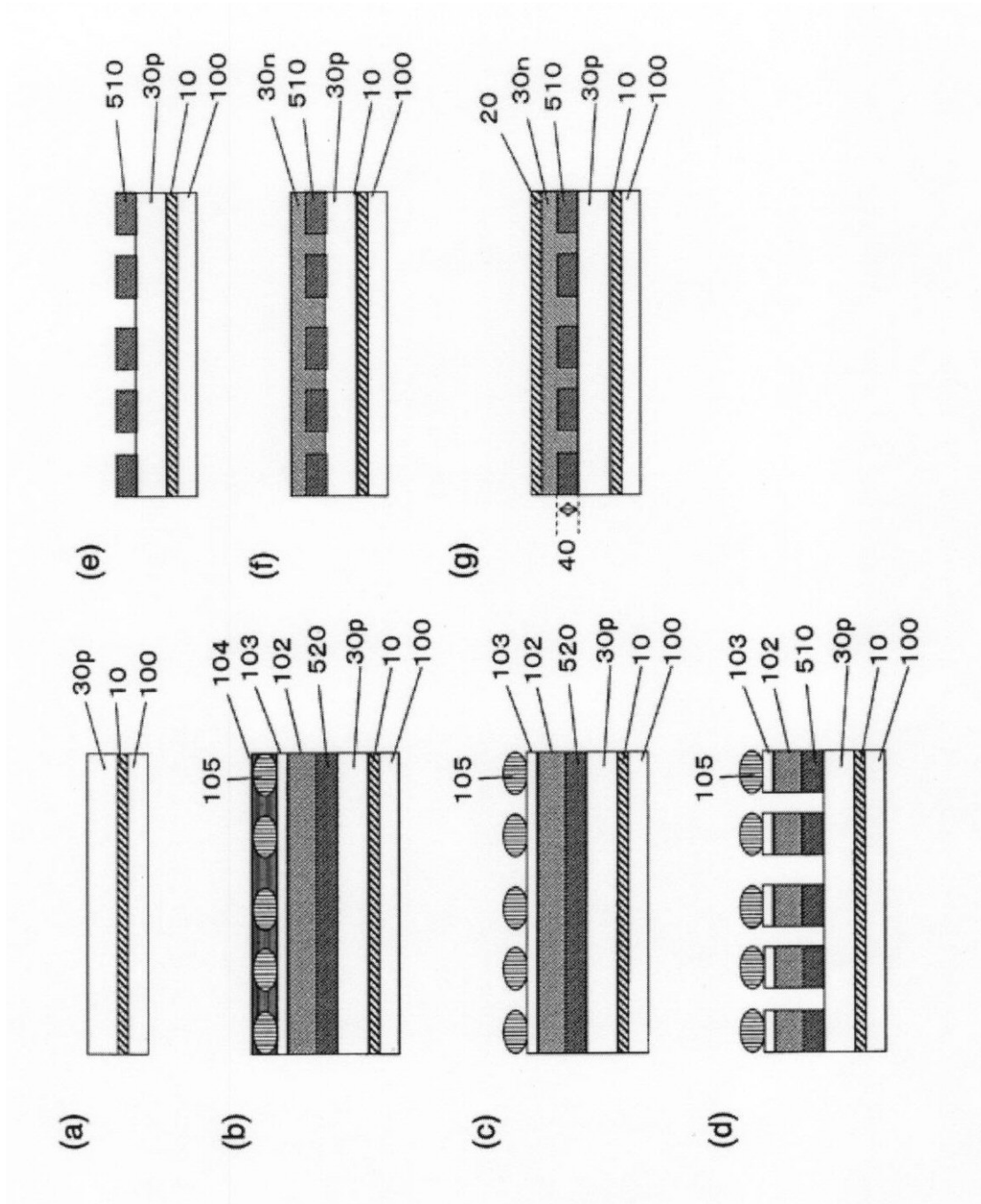
【 図 8 】



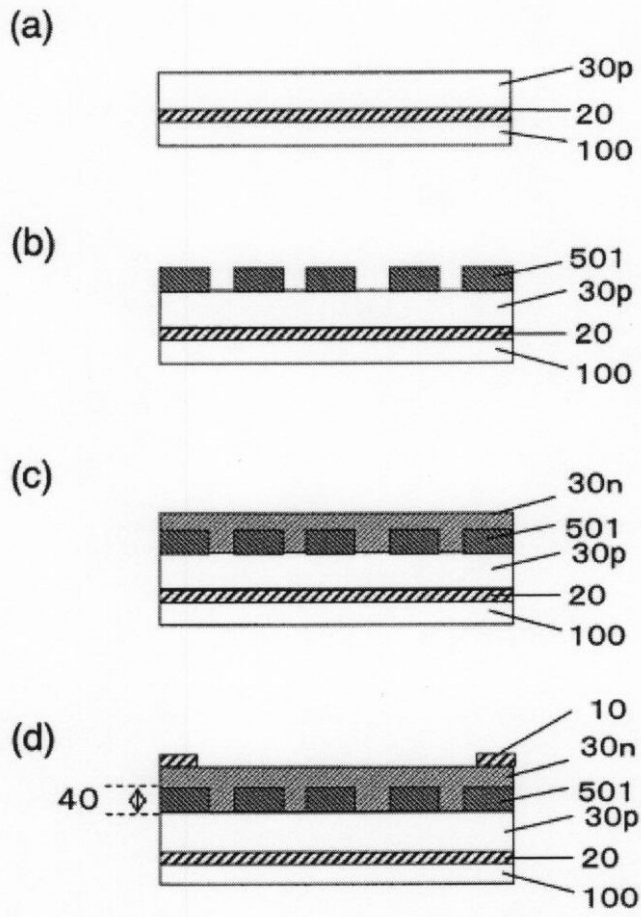
【 図 9 】



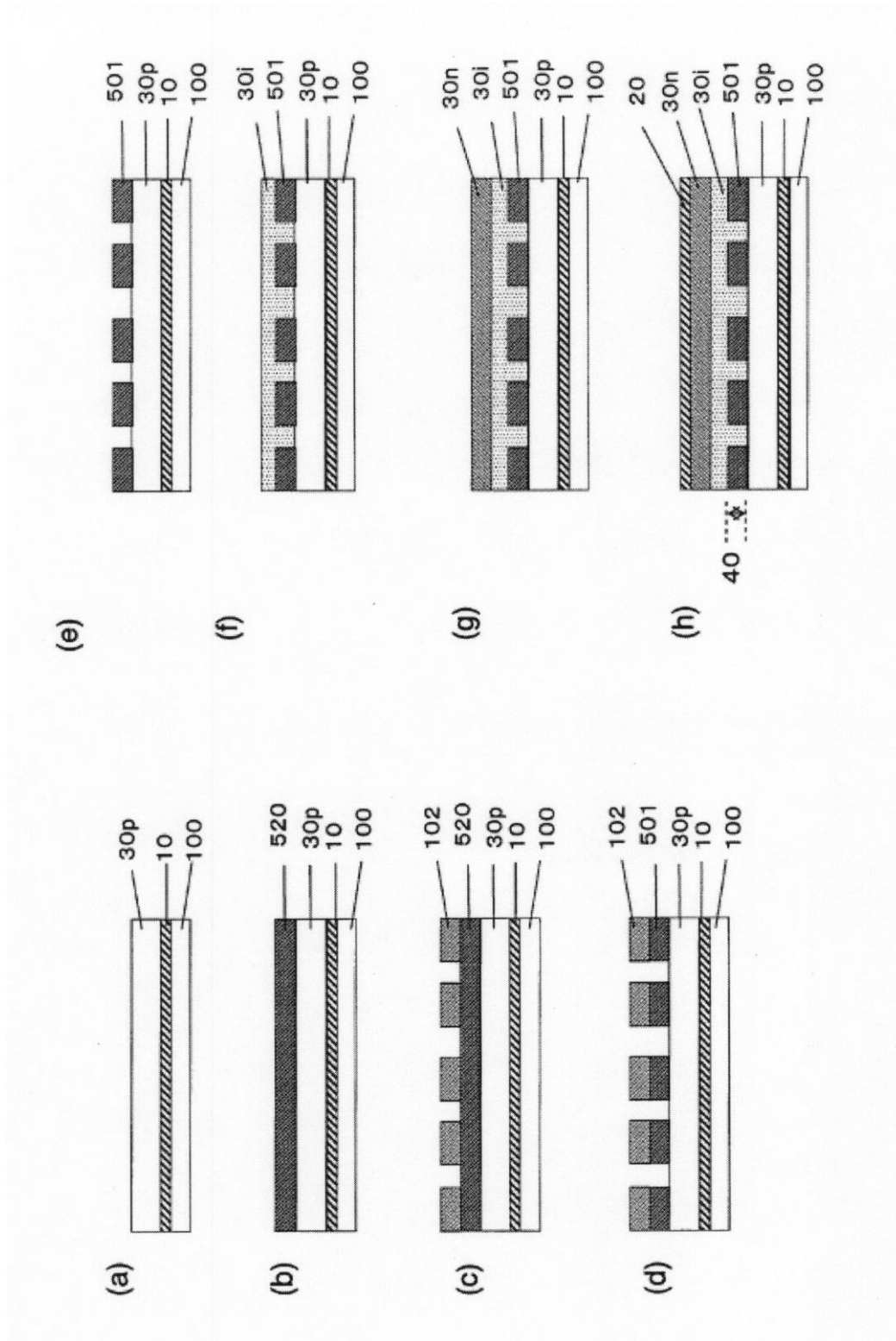
【 図 10 】



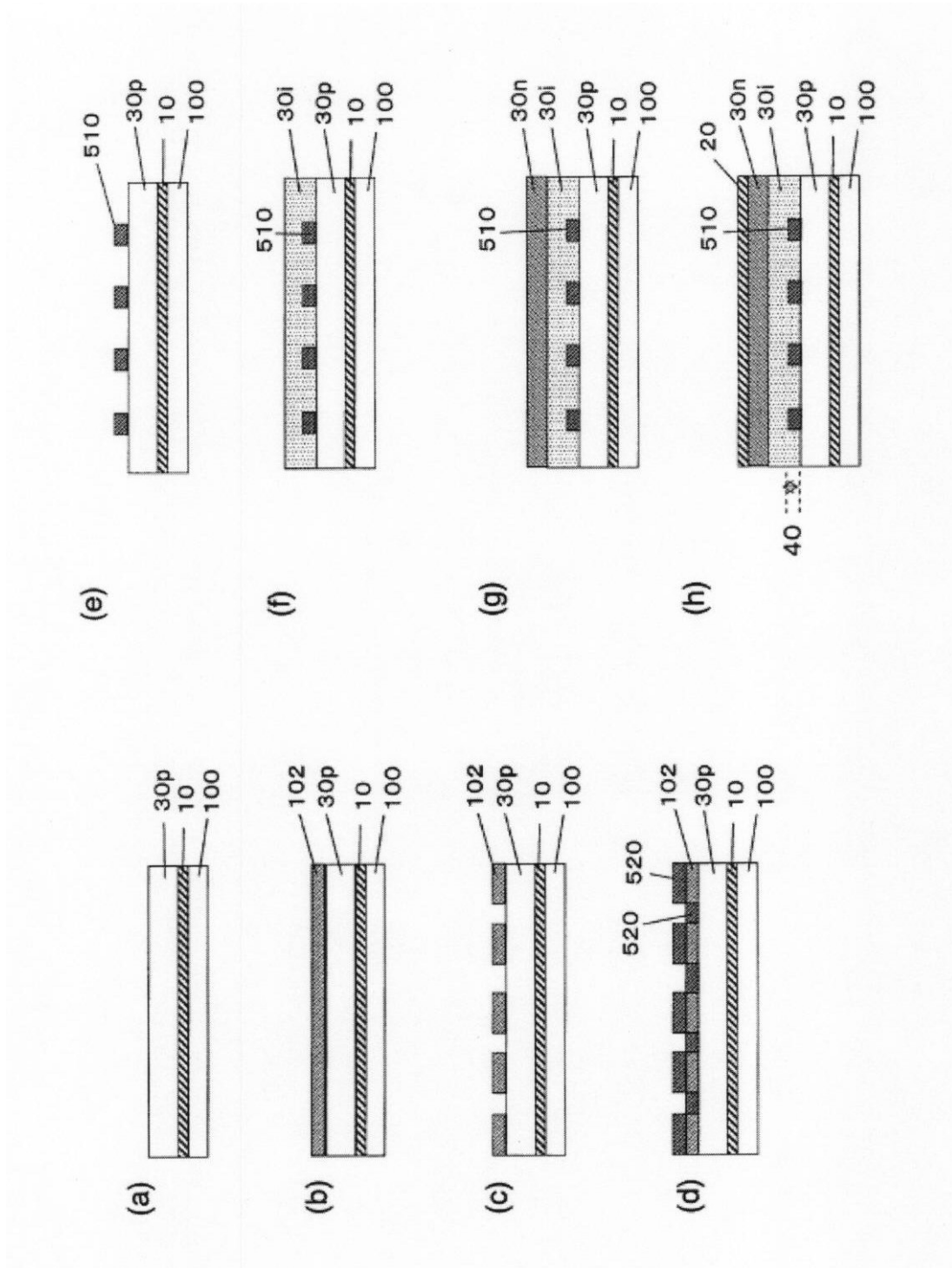
【図 11】



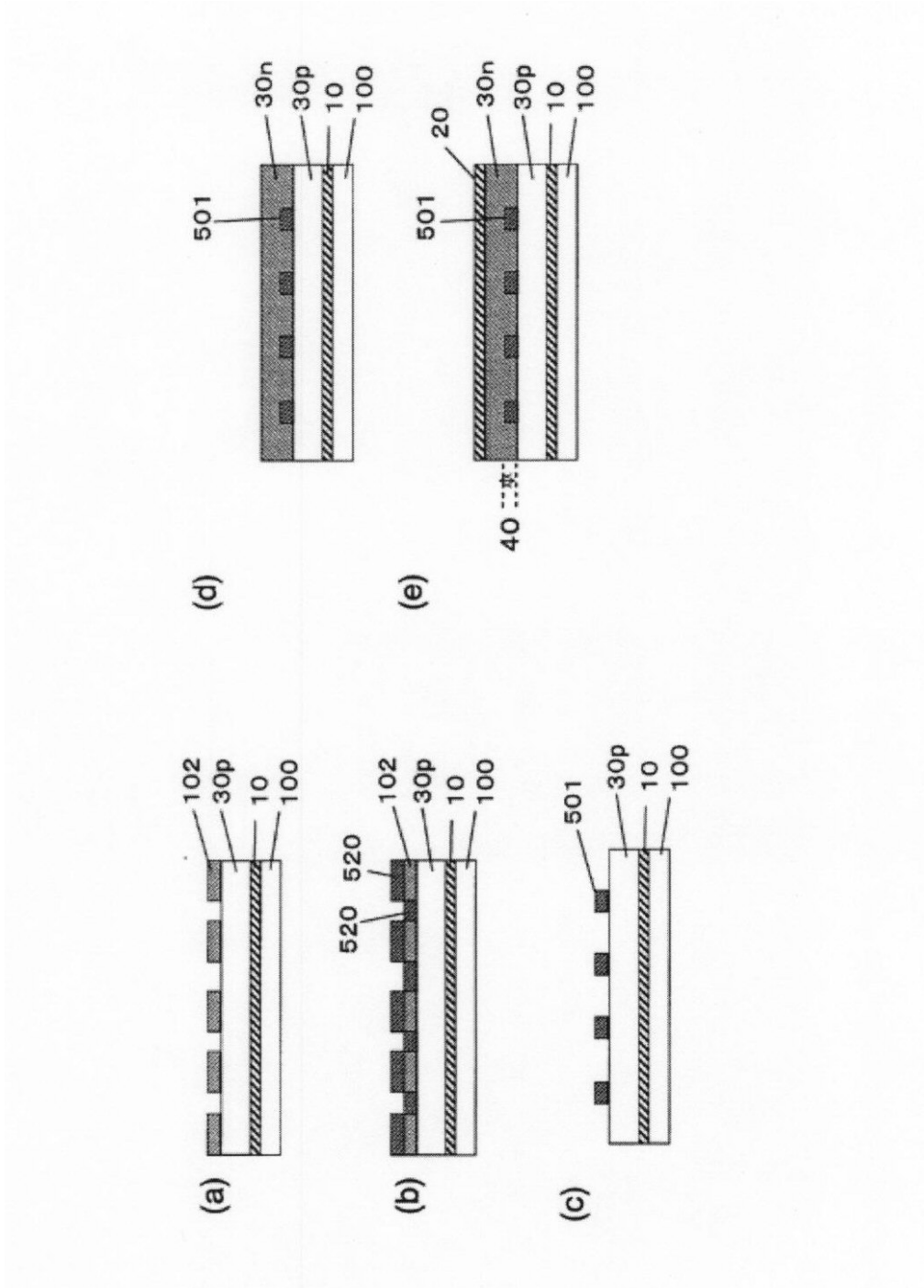
【 図 1 2 】



【 図 13 】



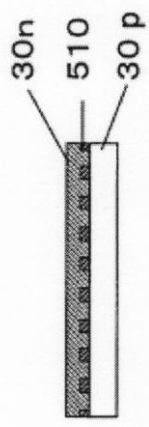
【 図 1 4 】



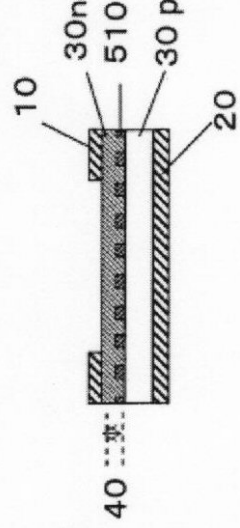
【 図 15 】



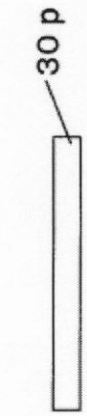
(e)



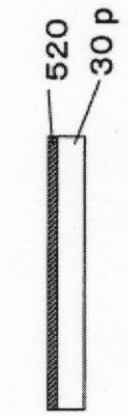
(f)



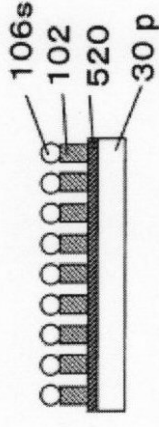
(g)



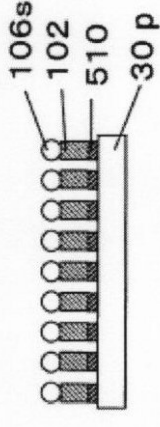
(a)



(b)

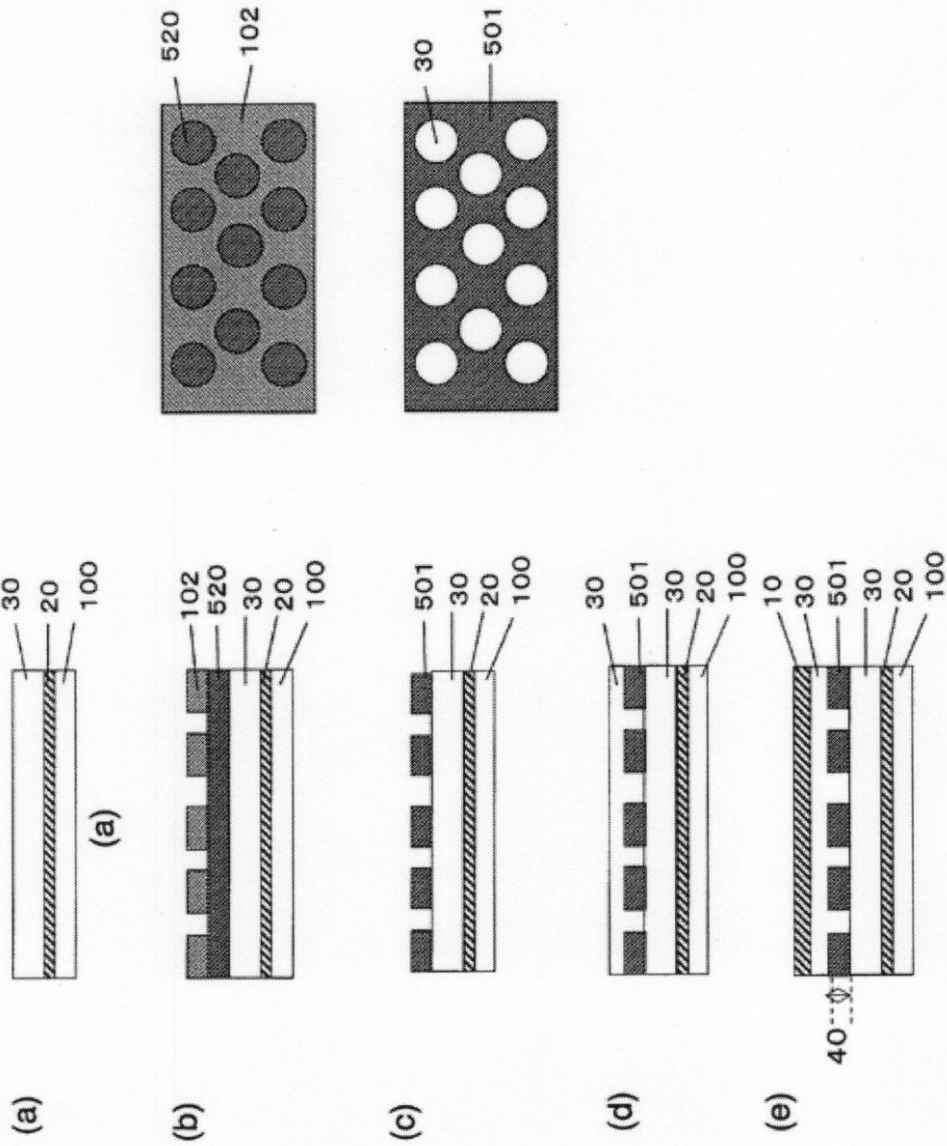


(c)

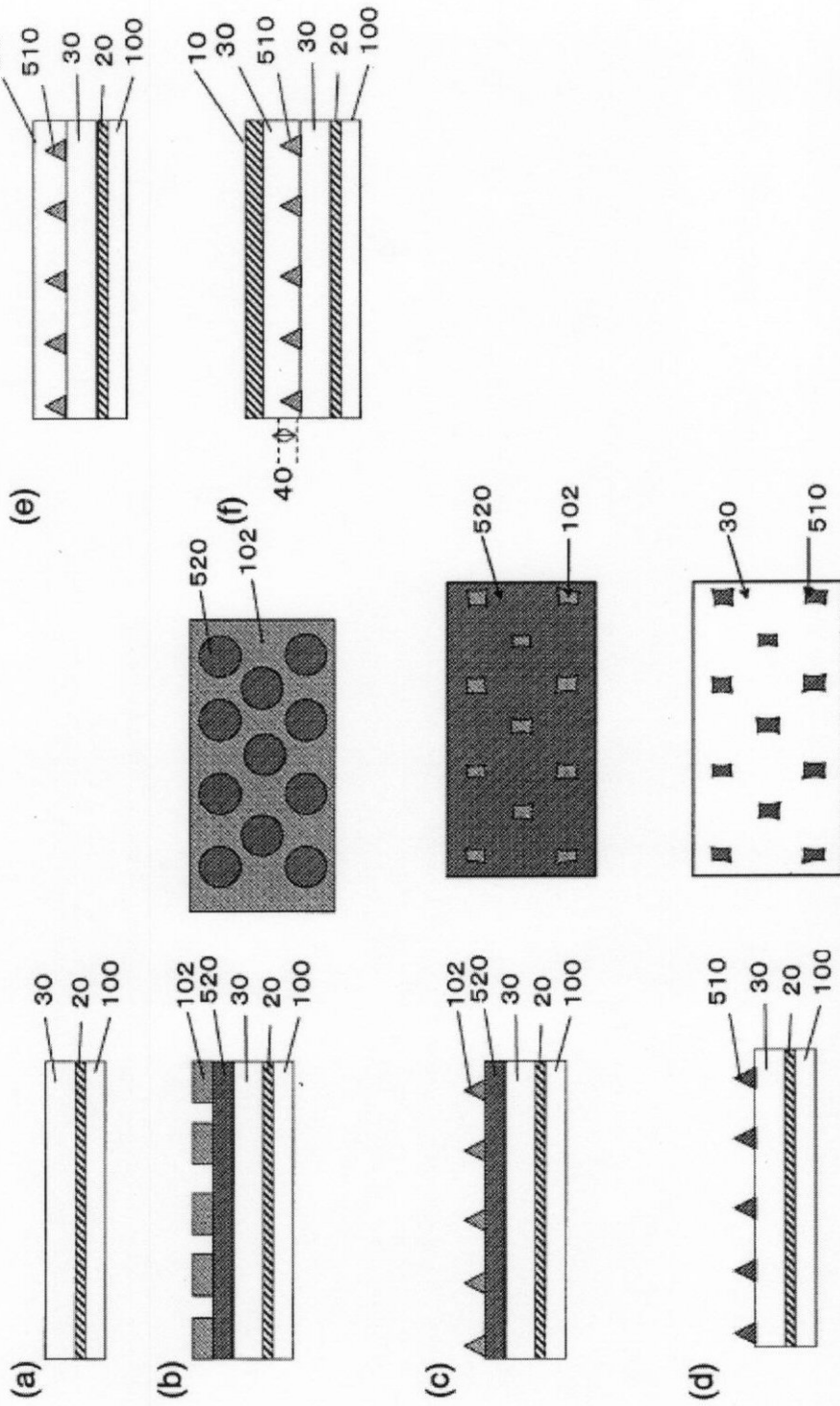


(d)

【 図 16 】



【 図 17 】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤本 明
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 堤 栄史
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 浅川 鋼児
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 中西 務
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 西沢 秀之
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 北川 良太
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 瀬川 勝久

(56)参考文献 特表2009-533857(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078