

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-517299

(P2010-517299A)

(43) 公表日 平成22年5月20日 (2010.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 E	5 F O 5 I
HO 1 L 51/42 (2006.01)	HO 1 L 31/04 D	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-547323 (P2009-547323)  
 (86) (22) 出願日 平成20年1月29日 (2008.1.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成21年8月24日 (2009.8.24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/001113  
 (87) 国際公開番号 W02008/094517  
 (87) 国際公開日 平成20年8月7日 (2008.8.7)  
 (31) 優先権主張番号 60/887, 212  
 (32) 優先日 平成19年1月30日 (2007.1.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/887, 206  
 (32) 優先日 平成19年1月30日 (2007.1.30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

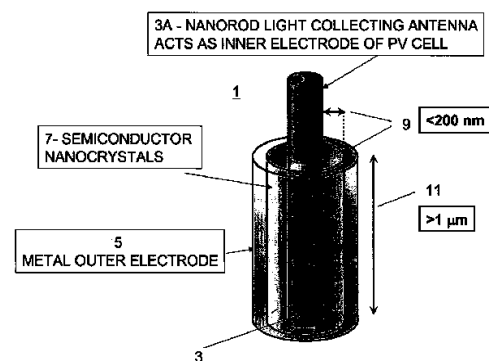
(71) 出願人 509212052  
 ソーラスタ インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国、02460、マサチュー  
 セッツ州、ニュートン、ブリッジ ストリ  
 ート 70  
 (74) 代理人 100075144  
 弁理士 井ノ口 壽  
 (72) 発明者 ケンパ, クシシュトフ  
 アメリカ合衆国、02460、マサチュー  
 セッツ州、ニュートン、ブリッジ ストリ  
 ート 70、ソーラスタ インコーポレイ  
 テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電池およびその作製方法

(57) 【要約】

光電池は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極との間で第1の電極および第2の電極に電氣的に接触して位置する光起電材料と、を含む。光起電材料は、(i) ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有して、太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示す半導体ナノ結晶、および/または、(ii) 半導体ナノ結晶の第1のセットおよび第2のセットを含み、第1のセットのナノ結晶は、第2のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する。第1の電極から第2の電極への方向における光起電材料の幅は、約200nm未満であり、一方、光起電材料の幅に実質的に垂直な方向における光起電材料の高さは、少なくとも1ミクロンである。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

光電池であって、  
第 1 の電極と、  
第 2 の電極と、  
第 1 の電極と第 2 の電極の間で、第 1 の電極および第 2 の電極に電氣的に接触して位置する半導体ナノ結晶を含む光起電材料と、を備え、

前記半導体ナノ結晶は、

( a ) 光起電材料が太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する半導体ナノ結晶、および

( b ) 半導体ナノ結晶の第 1 のセットと、前記第 1 のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する半導体ナノ結晶の第 2 のセットとを含む半導体ナノ結晶のうち少なくとも 1 つを含み、

第 1 の電極から第 2 の電極への方向における光起電材料の幅は、約 200 nm 未満であり、

光起電材料の幅に実質的に垂直な方向における光起電材料の高さは、少なくとも 1 ミクロンである光電池。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の光電池において、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に垂直な方向における光起電材料の幅は、電荷キャリア再接合および散乱による電荷キャリアエネルギー損を実質的に防ぐのに十分に薄く、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に平行な方向における光起電材料の高さは、50 ~ 2,000 nm の波長範囲内で光子の少なくとも 90 % を光電吸収するのに十分に厚い光電池。

**【請求項 3】**

請求項 1 記載の光電池において、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に垂直な方向における光起電材料の幅は、第 1 の電極および第 2 の電極のうち少なくとも 1 つに対する、光起電材料中の光生成された電荷キャリア飛行時間の間のフォノン生成を実質的に防ぐのに十分に薄く、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に平行な方向における光起電材料の高さは、入射太陽放射線中の入射光子の少なくとも 90 % を電荷キャリアに変換するのに十分に厚い光電池。

**【請求項 4】**

請求項 1 記載の光電池において、

光起電材料の幅は、10 ~ 20 nm であり、

光起電材料の高さは、少なくとも 2 ~ 30 ミクロンである光電池。

**【請求項 5】**

請求項 1 記載の光電池において、

第 1 の電極は、ナノロッドを含み、

光起電材料は、ナノロッドの少なくとも下部を囲み、

第 2 の電極は、光起電材料を囲んでナノコアックスを形成する光電池。

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の光電池において、

ナノロッドは、カーボンナノチューブまたは導電性ナノワイヤを含む光電池。

**【請求項 7】**

請求項 5 記載の光電池において、

ナノロッドの上部は、光起電材料を超えて延在し、光電池用の光学アンテナを形成する光電池。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8】

請求項 1 記載の光電池において、  
 ナノ結晶は、半導体ナノ結晶の第 1 のセットおよび第 2 のセットを含み、  
 第 1 のセットのナノ結晶は、第 2 のセットのナノ結晶とは異なる組成および異なる平均直径のうちの少なくとも 1 つを含む光電池。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載の光電池において、  
 光起電材料は、ナノ結晶の第 3 のセットをさらに含み、  
 第 3 のセットのナノ結晶は、第 1 のセットおよび第 2 のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する光電池。

10

## 【請求項 10】

請求項 8 記載の光電池において、  
 少なくとも第 1 のセットのナノ結晶は、光起電材料が、太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する光電池。

## 【請求項 11】

請求項 1 記載の光電池において、  
 ナノ結晶は、光起電材料が、太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する光電池。

20

## 【請求項 12】

請求項 11 記載の光電池において、  
 ナノ結晶は、 $0.1 \text{ eV} \sim 0.8 \text{ eV}$  のバンドギャップを有する光電池。

## 【請求項 13】

請求項 12 記載の光電池において、  
 ナノ結晶は、 $\text{Ge}$ 、 $\text{SiGe}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{SnTe}$ 、 $\text{SnSe}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{InAs}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{CdS}$  および  $\text{CdSe}$  からなる群から選択される光電池。

## 【請求項 14】

請求項 1 記載の光電池において、  
 PV 電池は、PV 電池のアレイの部分を含む光電池。

30

## 【請求項 15】

請求項 1 記載の光電池において、  
 ナノ結晶は、光学的に透明なポリマーまたは光学的に透明な無機酸化物マトリクス材料を含む光学的に透明なマトリクス材料内に位置する光電池。

## 【請求項 16】

請求項 1 記載の光電池において、  
 光起電材料は、第 1 の導電型の第 1 の半導体薄膜と、第 1 の導電型とは逆の第 2 の導電型の第 2 の半導体薄膜と、をさらに含み、

第 1 の半導体薄膜と第 2 の半導体薄膜とは、半導体ナノ結晶が第 1 の半導体薄膜と第 2 の半導体薄膜との間に位置するように位置付けされる光電池。

40

## 【請求項 17】

光電池であって、  
 第 1 の電極と、  
 第 2 の電極と、  
 第 1 の電極と第 2 の電極との間で第 1 の電極および第 2 の電極に電氣的に接触して位置する半導体ナノ結晶を含む光起電材料と、を備え、

光起電材料は、半導体ナノ結晶の第 1 のセットおよび第 2 のセットを含み、  
 第 1 のセットのナノ結晶は、第 2 のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する光電池。

## 【請求項 18】

50

光電池であって、

第1の電極と、

第2の電極と、

第1の電極と第2の電極との間で第1の電極および第2の電極に電氣的に接触して位置する光起電材料と、を備え、

光起電材料は、バルク無機半導体材料、ポリマー光活性材料、有機分子光活性材料または生体光活性材料を含み、

光起電材料は、太陽放射線による照射に応じてキャリア増倍効果を示し、

第1の電極から第2の電極への方向における光起電材料の幅は、200nm未満であり、

10

光起電材料の幅に実質的に垂直な方向における光起電材料の高さは、少なくとも1ミクロンである光電池。

【請求項19】

光電池を作製する方法であって、

第1の電極を形成するステップと、

第2の電極を形成するステップと、

第1の電極と第2の電極との間で第1の電極および第2の電極に電氣的に接触して位置する半導体ナノ結晶を含む光起電材料を形成するステップと、を含み、

前記半導体ナノ結晶は、

(a) 光起電材料が太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する半導体ナノ結晶、および

20

(b) 半導体ナノ結晶の第1のセットと、第1のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する半導体ナノ結晶の第2のセットとを含む半導体ナノ結晶のうちの少なくとも1つを含み、

第1の電極から第2の電極への方向における光起電材料の幅は、約200nm未満であり、

光起電材料の幅に実質的に垂直な方向における光起電材料の高さは、少なくとも1ミクロンである方法。

【請求項20】

30

請求項19に記載の方法において、

基材に垂直な第1の電極を形成するステップと、

第1の電極のまわりに光起電材料を形成するステップと、

光起電材料のまわりに第2の電極を形成するステップと、

をさらに含む方法。

【請求項21】

請求項20記載の方法において、

前記光起電材料を形成するステップは、ナノロッド状の第1の電極のまわりに蒸着技術を使用して、20nm未満の幅を有する少なくとも1つの連続半導体フィルムを蒸着してナノ結晶からなる光起電材料を形成するステップを含む方法。

40

【請求項22】

請求項20記載の方法において、

前記光起電材料を形成するステップは、半導体ナノ結晶を準備し、その後、準備された半導体ナノ結晶をナノロッド状の第1の電極の少なくとも下部に取り付けるステップを含む方法。

【請求項23】

請求項20記載の方法において、

前記光起電材料を形成するステップは、

半導体ナノ結晶を準備するステップと、

準備された半導体ナノ結晶を光学的に透明なポリマーマトリクス中に設置するステップ

50

と、

ナノロッド状の第 1 の電極のまわりに半導体ナノ結晶を含むポリマーマトリクスを蒸着するステップと、  
を含む方法。

【請求項 24】

請求項 20 記載の方法において、  
前記光起電材料を形成するステップは、

(a) ナノロッド状の第 1 の電極の下部のまわりに第 1 の透明酸化物層を蒸着するステップと、

(b) 透明酸化物を覆って半導体ナノ結晶を蒸着するステップと、

(c) 蒸着された半導体ナノ結晶を覆って第 2 の透明酸化物層を蒸着するステップと、  
を含む方法。

10

【請求項 25】

請求項 19 記載の方法において、

第 1 の電極、第 2 の電極、および光起電材料は、移動する導電性基材上に蒸着される方法。

【請求項 26】

請求項 25 記載の方法において、

基材上に光電池のアレイを形成するステップをさらに含む方法。

【請求項 27】

請求項 26 記載の方法において、

ウェブ状の導電性基材を第 1 のリールから第 2 のリールに巻くステップと、

導電性基材上に複数の金属触媒粒子を形成するステップと、

金属触媒粒子から複数のナノロッド状の第 1 の電極を成長させるステップと、

第 1 の電極のまわりに光起電材料を形成するステップと、

光起電材料のまわりに複数の第 2 の電極を形成するステップと、

をさらに含む方法。

20

【請求項 28】

請求項 19 記載の方法において、

ナノ結晶は、半導体ナノ結晶の第 1 のセットおよび第 2 のセットを含み、

第 1 のセットのナノ結晶は、第 2 のセットのナノ結晶とは異なる組成および異なる平均直径のうちの少なくとも 1 つを含む方法。

30

【請求項 29】

請求項 18 記載の方法において、

ナノ結晶は、光起電材料が太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する方法。

【請求項 30】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 1 の電極と第 2 の電極との間で第 1 の電極および第 2 の電極に電氣的に接触して位置する光起電材料と、を含む光電池を操作する方法において

40

、光電池を、第 1 の方向に伝搬する入射太陽放射線にさらすステップと、

光起電材料がキャリア増倍効果を示すように、前記さらすステップに応じて光電池から電流を生成するステップと、を含み、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に垂直な方向における光起電材料の幅は、(a) 第 1 の電極および第 2 の電極のうちの少なくとも 1 つに対する、光起電材料中の光生成された電荷キャリア飛行時間の間のフォノン生成を実質的に防ぐこと、および (b) 電荷キャリア再接合および散乱による電荷キャリアエネルギー損を実質的に防ぐことのうちの少なくとも 1 つを行うのに十分に薄く、

入射太陽放射線の対象とする方向に実質的に平行な方向における光起電材料の高さは、

(a) 入射太陽放射線中の入射光子の少なくとも 90 % を電荷キャリアに変換すること、

50

および (b) 50 ~ 2,000 nm の波長範囲内で光子の少なくとも 90% を光電吸収することのうちの少なくとも 1 つを行うのに十分に厚い方法。

【請求項 31】

請求項 30 記載の方法において、

光起電材料は、半導体ナノ結晶の第 1 のセットおよび第 2 のセットを含み、

第 1 のセットのナノ結晶は、第 2 のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する方法。

【請求項 32】

請求項 30 記載の方法において、

光起電材料は、光起電材料が前記さらすステップに応じて多重励起子効果を示すように、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有する半導体ナノ結晶を含み、

光起電材料の幅は、約 200 nm 未満であり、

光起電材料の高さは、少なくとも 1 ミクロンである方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には、光電池または太陽電池の分野に関し、より詳細には、多重バンドギャップを含むか、または多重励起子効果を示す光起電材料を含む光電池に関する。

【0002】

関連特許出願に対する相互参照

本願は、2007年1月30日に出願された米国仮特許出願第60/887,212号(特許文献1)および2007年1月30日に出願された米国仮特許出願第60/887,206号(特許文献2)の利益を主張するものであり、両者はその全体が本願明細書において参照により援用されている。

【背景技術】

【0003】

Schallerらの論文「Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers」, Nano Letters, 2006年, 第6巻, 第3号, 424~429ページ(非特許文献1)は、その全体が本願明細書において参照により援用され、いわゆる「多重励起子」効果について説明し、ここで、光起電(PV)材料に入射する1つの光子は、2対以上の電荷キャリア、つまり、2つ以上の励起子(つまり、2つ以上の電子-ホール対)を生じる。多重励起子効果は、光生成された電荷キャリアが2つ以上の励起子を含むPV材料についてのより一般的な「キャリア増倍」効果の1種である。SchallerらのPV材料は、30nm未満、例えば、約20nmの平均直径を有するPbSeナノ結晶(単結晶ナノ粒子または量子ドットとも称される)からなると考えられている。PbSeは、伝導帯と価電子帯とのギャップ(つまり、バンドギャップ)が約0.3eVであり、太陽放射線のピーク発光エネルギーの数分の1の大きさである。執筆者らは、7.8PbSeバンドギャップエネルギー(つまり、 $0.3\text{eV} \times 7.8 = 2.34\text{eV}$ 、約530nmの緑波長範囲におけるピーク太陽放射線のエネルギー)と等しいエネルギーを有する放射線を小さなバンドギャップのナノ結晶に照射することによって、各入射光子についてナノ結晶中に7つの励起子を発生することができ、量子効率、65%のエネルギー変換効率( )で、700%に近い。論文は、入射放射線が、PV材料の2.9バンドギャップエネルギーより大きいエネルギーを有する場合、多重励起子効果が生じることを示している。

【0004】

米国公開特許出願第2004/0118451号(特許文献3)は、効率が向上したバルク多接合PV装置について記載している。PV装置は、半導体材料中に2つ以上のp-n接合電池を含む。多接合電池は、それぞれが1.85/1.43/0.7eVのバンドギャップを有するGaInP/GaAs/Ge材料からなることができる。または、各電

10

20

30

40

50

池は、各電池に異なるバンドギャップをもたらす各電池において、Gaに対するInの異なる比率を有するInGa<sub>x</sub>N材料中にp-n接合を含むことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国仮特許出願第60/887,212号

【特許文献2】米国仮特許出願第60/887,206号

【特許文献3】米国公開特許出願第2004/0118451号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Schallerらの論文「Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers」, Nano Letters, 2006年, 第6巻, 第3号, 424~429ページ

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 78, 3541 (2001)

【非特許文献3】N. MalikovaらのLangmuir 18(9)(2002)3694

【発明の概要】

【0007】

本発明の実施形態は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極と第2の電極の間で、第1の電極および第2の電極に電気的に接触して位置する光起電材料と、を含む光電池を提供する。光起電材料は、(i)ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有して、太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果を示す半導体ナノ結晶、および/または(ii)半導体ナノ結晶の第1のセットおよび第2のセットを含み、第1のセットのナノ結晶は、第2のセットのナノ結晶とは異なるバンドギャップエネルギーを有する。第1の電極から第2の電極への方向における光起電材料の幅は、約200nm未満である一方で、光起電材料の幅に実質的に垂直な方向における光起電材料の高さは、少なくとも1ミクロンである。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】本発明の実施形態によるPV電池の概略立体図である。

【図1B】本発明の実施形態によるPV電池のバンド図の概略図である。

【図1C】図1BのPV材料のバンド間の放射遷移の概略図である。

【図1D】本発明の実施形態によるPV電池のバンド図の概略図である。

【図2】本発明の実施形態によるPV電池アレイの概略立体図である。

【図3】図3Aは、本発明の実施形態によるPV電池アレイを形成するためのマルチチャンパー装置の概略平面図であり、図3B~図3Gは、図3Aの装置内でPV電池アレイを形成する方法におけるステップの側面断面図である。

【図4】図4Aは、集積多層PV電池アレイの側面概略断面図であり、図4Bは、アレイの回路概略図である。

【図5】図5A~図5Hは、図4AのPV電池アレイを形成する方法におけるステップの側面断面図である。

【図6】CdTe量子ドット(QD)ナノ粒子でコンフォーマルに被覆されたカーボンナノチューブ(CNT)の透過電子顕微鏡(TEM)像である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

図1Aは、本発明の第1の実施形態による光電池1を示している。電池1は、第1の電極すなわち内部電極3と、第2の電極すなわち外部電極5と、第1の電極と第2の電極との間で、第1の電極および第2の電極に電気的に接触して位置する光起電(PV)材料7と、を備える。第1の電極3から第2の電極5の方向(つまり、図1Aの左右)における光起電材料の幅9は、約200nm未満、例えば100nm以下、好ましくは10~20nmである。光起電材料の幅に実質的に垂直な方向(つまり、図1Aの垂直方向)にお

10

20

30

40

50

る光起電材料の高さ11は、少なくとも1ミクロンであり、例えば2~30ミクロン、例えば10ミクロンである。用語「実質的に垂直」は、上端より広い、またはより狭い基部を有する中空円錐状のPV材料については1~45度垂直から外れる方向だけでなく、中空シリンダ状のPV材料7については正確に垂直な方向も含む。他の適切なPV材料の寸法が使用されてもよい。

#### 【0010】

PV材料7の幅9は、PV電池1に入射する入射太陽放射線に実質的に垂直な方向に延在することが好ましい。図1Aでは、入射太陽放射線(つまり、太陽光)は、水平幅9の方向に対して約70~110度、例えば85~95度の角度でPV材料7に当たるように意図されている。幅9は、電極に対する、光起電材料中の光生成された電荷キャリア飛行時間の間のフォノン生成を実質的に防ぐのに十分に薄いことが好ましい。言い換えれば、PV材料7の幅9は、多数のフォノンが生成される前に、電極3および/または電極5に十分な電荷キャリアを輸送することができるほど十分に薄くなければならない。したがって、入射太陽放射線の入射光子が、PV材料に吸収され、電荷キャリア(電子/ホールまたは励起子)に変換される場合、多量のフォノン(光生成された電流をもたらす電荷キャリアの代わりに、入射放射線を熱に変換する)が生成される前に、電荷キャリアは、それぞれの電極3、5に達する。例えば、入射光子の少なくとも40%、例えば40~100%が、それぞれの電極に達し、フォノン(つまり、熱)を生成する代わりに、光生成された電流を引き起こす光生成された電荷キャリアに変換されることが好ましい。図1Aに示す実施例についての約10nm~約20nmの幅9は、多数のフォノンの発生を防ぐのに十分に小さいと推定される。幅9は、キャリア再接合および/または散乱によるキャリア(例えば、電子および/またはホール)エネルギー損を実質的に防ぐのに十分に小さいことが好ましい。例えば、アモルファスシリコンについて、この幅は、約200nm未満である。幅は、他の材料では異なってもよい。

10

20

#### 【0011】

光起電材料7の高さ11は、入射太陽放射線中の入射光子の少なくとも90%、例えば90~100%を、電荷キャリアに変換するのに十分に厚いことが好ましい。したがって、PV材料7の高さ11は、太陽放射線をすべて集めるのに十分に大きいことが好ましい。高さ11は、50nm~2,000nmの波長範囲、好ましくは400nm~1,000nmの波長範囲内で、光子の少なくとも90%、例えば90~100%を光電吸収するのに十分に大きいことが好ましい。高さ11は、半導体材料における最長光子侵入深さより大きいことが好ましい。そのような高さは、アモルファスシリコンでは約1ミクロン以上である。高さは、他の材料では異なってもよい。高さ11は、幅9の少なくとも10倍の大きさ、例えば少なくとも100倍の大きさ、例えば1,000~10,000倍の大きさであることが好ましいが、必ずしもそうでなくてもよい。

30

#### 【0012】

第1の電極3は、導電性ナノロッド、例えばナノファイバ、ナノチューブまたはナノワイヤを含むことが好ましい。例えば、第1の電極3は、金属多層カーボンナノチューブなどの導電性カーボンナノチューブ、モリブデン、銅、ニッケル、金またはパラジウムナノワイヤなどの元素金属または合金金属ナノワイヤ、または、黒鉛部分を有するカーボン繊維材料のナノスケールローブを含むナノファイバを含んでいてもよい。ナノロッドは、2~200nm、例えば30~150nm、例えば50nmの直径、および1~100ミクロン、例えば10~30ミクロンの高さの円筒形状を有していてもよい。また、必要に応じて、第1の電極3を導電性高分子材料から形成してもよい。または、ナノロッドは、電気絶縁材料、例えば高分子材料を含んでいてもよく、導電性外郭構造によって覆われて電極3を形成する。例えば、導電性層は、ナノロッドのまわりに導電性外郭構造を形成して電極3を形成するように基材を覆って形成されていてもよい。ポリマーナノロッド、例えば、プラスチックナノロッドは、モールド内でポリマー基材を成形して基材の一方の表面上にナノロッドを形成することによって、または基材の一方の表面をスタンプしてナノロッドを形成することによって形成されてもよい。

40

50



## 【 0 0 1 3 】

光起電材料 7 は、図 1 A に示すように、ナノロッド電極 3 の少なくとも下部を囲む。第 2 の電極 5 は、光起電材料 7 を囲んで、図 1 A に示すいわゆるナノコアックスを形成する。電極 5 は、任意の適切な導電性材料、例えば導電性高分子、または元素金属または金属合金、例えば銅、ニッケル、アルミニウムまたはそれらの合金を含んでもよい。または、電極 5 は、透光性導電性材料、例えば透明導電性酸化物 ( T C O )、例えばインジウムスズ酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物またはインジウム亜鉛酸化物を含んでもよい。

## 【 0 0 1 4 】

ナノロッド 3 の上部は、光起電材料 7 の上端を超えて延在し、光電池 1 用の光学アンテナ 3 A を形成することが好ましいが、必ずしもそうでなくてもよい。用語「上端」は、P V 電池が形成された基材から遠位の P V 材料 7 側を意味する。したがって、ナノロッド電極 3 の高さは、P V 材料 7 の高さ 1 1 より大きいことが好ましい。アンテナ 3 A の高さは、ナノロッド 3 の直径の 3 倍より大きいことが好ましい。アンテナ 3 A の高さは、入射太陽放射線に適合されてもよく、入射太陽放射線のピーク波長の 1 / 2 の整数倍を含んでもよい (つまり、アンテナ高さ =  $(n / 2) \times 530 \text{ nm}$ 、ここで、 $n$  は整数である)。アンテナ 3 A は、太陽放射線の収集に役立つ。好ましくは、入射太陽放射線の 90 % より多く、例えば、90 ~ 100 % が、アンテナ 3 A によって集められる。

## 【 0 0 1 5 】

別の実施形態では、アンテナ 3 A は、ナノホーン光コレクタで補完、または置き換えられる。この実施形態では、外部電極 5 は、P V 材料 7 の高さ 1 1 を超えて延在し、太陽放射線を集めるための上下逆の円錐として概略的に形成されている。

## 【 0 0 1 6 】

さらに、他の実施形態では、P V 電池 1 は、ナノコアックス以外の形状を有する。例えば、P V 材料 7 および / または外部電極 5 は、内部電極 3 のまわりの空間の一部のみに延在してもよい。さらに、電極 3 および 5 は、板状電極を含んでもよく、P V 材料 7 は、電極 3、5 間に薄く長い板状材料を含んでもよい。

## 【 0 0 1 7 】

図 2 は、各電池 1 のアンテナ 3 A が、入射太陽放射線を集めるナノコアックス P V 電池 1 のアレイを示し、入射太陽放射線は、ライン 1 3 として概略的に示されている。ナノロッド内部電極 3 は、図 2、図 3 B、図 3 D および図 3 G に示すように、導電性基材 1 5、例えば鋼基材やアルミニウム基材上に直接形成されてもよい。この場合、基材は、電極 3 と P V 電池 1 とを直列に接続する電気接点の 1 つとしての機能を果たす。導電性基材 1 5 について、図 3 E に示すように、任意の電気絶縁層 1 7、例えば酸化シリコンまたは酸化アルミニウムが、基材 1 5 と各外部電極 5 との間に位置して、基材 1 5 から電極 5 を電氣的に絶縁する。絶縁層 1 7 は、また、図 2 に示すように、隣接する P V 電池 1 の隣接する電極 5 間のスペースを満たしてもよい。または、P V 材料 7 が、図 3 F に示すように、基材 1 5 の表面を覆うならば、絶縁層 1 7 は省略されてもよい。別の構成において、図 3 G に示すように、P V 電池間の側部のスペース全体が、電極 5 のすべてを直列に接続することが望ましいならば、電極 5 の材料で満たされていてもよい。この構成では、電極 5 の材料は、P V 電池間のスペース内で基材を覆って位置する P V 材料 7 上に位置していてもよい。絶縁層 1 7 は、必要に応じて完全に省略されてもよく、または、図 3 G に示すように、P V 材料の下に位置する薄い層を含んでもよい。1 つの電気接触 (明確化のために図示せず) が、外部電極 5 になされる一方で、個別の電気接点、基材 1 5 を介して内部電極に接続されている。または、絶縁性基材 1 5 が、導電性基材の代わりに使用されてもよく、個別の電気接点は、P V 電池の下に各内部電極 3 にもたらされる。図 3 G に示される絶縁層 1 7 は、この構成では、導電性層と置き換えられる。導電性層 1 7 は、内部電極 3 の基部と接触してもよく、または、各内部電極 3 全体を覆ってもよい (特に、内部ナノロッドが絶縁材料からなる場合)。基材 1 5 が、光学的透明材料、例えばガラス、石英またはプラスチックを含むならば、ナノワイヤまたはナノチューブアンテナは、P V 電池か

10

20

30

40

50

ら基材の対向面上に形成されてもよい。透明基材の構成では、P V電池は、基材15を介して太陽放射線を照射されてもよい。導電性および光学的に透明な層17、例えば、インジウムスズ酸化物、アルミニウム亜鉛酸化物、インジウム亜鉛酸化物、または他の透明な導電性金属酸化物は、透明な絶縁性基材の表面上に形成されて、内部電極3に対するボトム接点として機能してもよい。そのような導電性透明層17は、内部電極3の基部と接触してもよく、または、内部電極3全体を覆ってもよい。したがって、基材15は、柔軟性があるかまたは剛体であってもよく、導電性または絶縁性であってもよく、可視光線に対して透明または不透明であってもよい。

#### 【0018】

1つ以上の絶縁性で、光学的に透明で、封止および/または反射防止層19が、電池1を覆って形成されていることが好ましい。アンテナ3Aは、1つ以上の封止層19内に封止されてもよい。封止層19は、透明ポリマー層、例えば、P V装置において封止層として一般的に使用されるEVAまたは他のポリマー、および/または無機層、例えば酸化シリコン、または他のガラス層を含んでいてもよい。

10

#### 【0019】

本発明の1つの態様では、光起電材料7は、2つ以上の異なるバンドギャップを有する材料を含む。バンドギャップは、 $0.1\text{ eV} \sim 4\text{ eV}$ 、例えば、 $0.3\text{ eV} \sim 3.4\text{ eV}$ 、例えば、 $0.3\text{ eV} \sim 1.85\text{ eV}$ に及んでいてもよい。光起電材料は、バルクおよび/またはナノ結晶材料を含んでいてもよい。P V電池のバンドギャップ図は、図1Bで説明され、P V材料7の伝導帯と、価電子帯と、中間バンドとの間の放射遷移が、図1Cで説明されている。

20

#### 【0020】

本発明の1つの実施形態では、光起電材料7は、異なるバンドギャップエネルギーを有する2つ以上のナノ結晶のセット(ナノ粒子または量子ドットとしても知られている)を含む。本願明細書では、「ナノ結晶」の1セットは、ほぼ同じバンドギャップを有するナノ結晶群を意味する。ナノ結晶は、 $1 \sim 100\text{ nm}$ 、例えば、 $1 \sim 10\text{ nm}$ 、例えば、 $1 \sim 5\text{ nm}$ の平均直径を有することが好ましい。ナノ結晶は、互いに物理コンタクトまたはトンネリングコンタクトして、内部電極3から外部電極5に電荷キャリア用の経路をもたらす。ナノ結晶は、光学的に透明なマトリクス材料、例えば光学的に透明なポリマーマトリクス(例えば、太陽電池で使用されるEVAまたは他のポリマー封止材料)、または光学的に透明な無機酸化物マトリクス材料、例えばガラス、酸化シリコンなどの中に封止されていてもよい。マトリクス中のナノ結晶間の小さな距離は、隣接するナノ粒子間の直接のキャリア輸送がない状態でキャリアトンネリングを確実にする。または、マトリクスは、省略されてもよく、ナノ結晶は、高密度で充填されたナノ結晶体を含んでいてもよい。ナノ結晶P V材料7は、図1および図2に示す垂直ナノコアックス型P V電池1の構成において使用されることが好ましい。しかし、2つの平面電極間にナノ結晶P V材料が位置する平面水平構成を含めて、任意の他のP V電池の構成が使用されてもよく、電極の1つは、放射線に対して透明である(つまり、太陽放射線は、水平透明電極の主面上に入射し、放射線は、透明電極を介してP V材料に伝えられる)。

30

#### 【0021】

異なるバンドギャップエネルギーは、ナノ結晶の材料を変えることによって、および/または同じ材料のナノ結晶の大きさを変えることによって得られる。例えば、同じ大きさであるが、異なるナノ結晶材料、例えば、Si、SiGeおよびPbSeからなるナノ結晶は、真性材料のバンドギャップ構造による異なるバンドギャップエネルギーを有する。さらに、ある臨界直径未満の直径を有するナノ結晶について、バンドギャップは、強い閉じ込め領域の量子効果により直径が減少するにつれて増加する。半導体ナノ結晶のバンドギャップが、大きさに応じて変わる臨界直径は、異なる材料では異なるが、特有の材料についての1励起子ボーア半径未満であると一般的に考えられる。例えば、励起子ボーア半径の大きさは、CdSeについて約 $5 \sim 6\text{ nm}$ であり、PbSeについて $40\text{ nm}$ を超えると考えられる。

40

50

## 【0022】

したがって、この実施形態では、光起電材料は、2つ以上の異なる材料のナノ結晶、および/または異なる平均直径を有する同じ材料または異なる材料のナノ結晶を含んでいてもよく、ここで、ナノ結晶の少なくとも1セットの直径は、ナノ結晶材料についての励起子ボーア半径より小さい。ナノ結晶は、I V族材料、I V - I V族材料、I I I - V族材料、I I - V I族材料、I V - V I族材料およびI - I I I - V I族材料の単一ナノ結晶、2成分ナノ結晶、3成分ナノ結晶または4成分ナノ結晶、または有機半導体材料、ポリマー半導体材料、または他の半導体材料を含んでいてもよい。例えば、光起電材料は、異なるバンドギャップを有するSi、SiGeおよびPbSeナノ結晶を含んでいてもよい。または、光起電材料は、40nm未満の2つ以上の直径のPbSeナノ結晶、例えば、異なる平均直径、したがって各セットで異なるバンドギャップエネルギーを有するナノ結晶の2~4セットを含んでいてもよい。もちろん、ナノ結晶のセットは、組成および直径の両方による異なるバンドギャップエネルギーを有するように選択されてもよい。一般的に、P V材料7は、2~10のナノ結晶のセットを含んで、2~10の異なるバンドギャップをもたらしてもよい。図1Cに示すように、Nバンド(ここで、N=3)を有するP V材料について、バンド間で $N(N-1)/2$ 吸収および放射遷移をもたらす $N(N-1)/2$ バンドギャップがある。

10

## 【0023】

ナノ結晶の各セットは、P V材料7内に別々に設けられてもよく、または、ナノ結晶の他のセットと混合されてもよい。例えば、図1Aを参照して、ナノ結晶のセットは、高さ11の方向において分離されていてもよい。この構成では、最も小さなバンドギャップを有するナノ結晶の1つのセットは、P V材料の底(つまり、基材15に最も近い)に位置付けられていてもよい一方で、最大のバンドギャップを有するナノ結晶の他のセットが、P V材料の上端の最も近く(つまり、アンテナ3Aに最も近い)に位置付けられていてもよい。中間バンドギャップを有するナノ結晶のさらなる1つ以上のセットが存在するならば、そのとき、それらは、他の2つのセット間のP V材料の中央に設けることができる。

20

## 【0024】

他の構成では、ナノ結晶は、幅9の方向に分離されていてもよい。そのような1つの構成では、最も小さなバンドギャップを有するナノ結晶の1つのセットは、外部電極5に最も接近して位置付けられてもよい一方で、最大のバンドギャップを有するナノ結晶の他のセットは、内部電極3に最も接近して位置付けられてもよい。中間バンドギャップを有するナノ結晶のさらなるセットが存在するならば、それらは、他の2つのセット間のP V材料の中央に設けることができる。別の構成では、最も小さなバンドギャップを有するナノ結晶の第1のセットは、内部電極3に最も接近して位置付けられていてもよい一方で、最大のバンドギャップを有するナノ結晶の第2のセットは、外部電極5に最も接近して位置付けられていてもよい。

30

## 【0025】

他の構成では、ナノ結晶のセットは、分離されないが、ともに混合される。したがって、すべてのセットのナノ結晶は、マトリクス材料中に、または充填されたナノ結晶P V材料7中にもともに混合される。

40

## 【0026】

本発明の他の実施形態では、ナノ結晶は、ピーク太陽放射線エネルギーより著しく小さいバンドギャップを有し、太陽放射線による照射に応じて多重励起子効果(キャリア増倍効果としても知られている)を示す。ナノ結晶は、0.8eV以下、例えば0.1~0.8eV(つまり、太陽放射線の2.34eVピークエネルギーの少なくとも2.9分の1の大きさ)のバンドギャップを有することが好ましい。これらのナノ結晶は、それらのサイズではなくそれらの材料組成によってそれらのバンドギャップが決定されるように(つまり、バンドギャップは、サイズではなく材料の特性である)十分に大きくてもよい(つまり、励起子ボーア半径より大きな直径を有する)。したがって、多重励起子効果を示すための小さなバンドギャップ材料の選択およびP V材料7の幅に対する高さの大きな比は

50

、P V電池1に改善されたカラーマッチングをもたらす(つまり、フォノン/熱を多量に生成することなく、入射光子から電荷キャリアを生成するためのP V材料の改善された能力をもたらす)。図1Dは、この実施形態のP V電池1のバンド図を示す。この実施形態では、光起電材料7は、同じバンドギャップエネルギーまたは異なるバンドギャップエネルギー(つまり、光起電材料は、ナノ結晶の1つのセットまたは2つ以上のセットのいずれかを含んでいてもよい)のいずれかを有する半導体ナノ結晶を含んでいてもよい。したがって、P V材料7は、0.8 e V以下のバンドギャップを有するナノ結晶の第1のセットを含んでいてもよく、任意に、0.9 ~ 3.4 e V、例えば、1 ~ 2.34 e V、例えば、1.43 ~ 1.85 e Vのバンドギャップを有するナノ結晶の1つ以上の第2のセットを含んでいてもよい。

10

#### 【0027】

任意の適切な半導体ナノ結晶、例えば、小さな直接バンドギャップ半導体ナノ結晶が、太陽放射線に応じて光子当たり多重励起子を生成し、使用されてもよい。ナノ結晶材料の例として、無機半導体、例えば、Ge、SiGe、PbSe、PbTe、SnTe、SnSe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、PbS、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、InAs、InSb、CdTe、CdSまたはCdSe、他に、それらの3成分および4成分の組み合わせが挙げられる。

#### 【0028】

または、P V材料は、キャリア増倍効果を示す他のP V活性剤、例えば、0.8 e V以下のバンドギャップを有するバルク無機半導体層(前述したように)、光活性ポリマー(例えば、半導体ポリマー)、有機光活性分子材料、例えば、色素、または生体光活性材料、例えば、生体半導体材料を含んでいてもよい。光活性は、太陽放射線による照射に応じて電荷キャリア(つまり、電流)を生成する能力を意味する。有機材料および高分子材料として、ポリフェニレンビニレン、銅フタロシアニン(青または緑の有機顔料)、または炭素フラーレンが挙げられる。生体材料として、タンパク質、ばら輝石、またはDNA(例えば、本願明細書において参照により援用されているAppl. Phys. Lett. 78, 3541(2001)(非特許文献2)に開示されたデオキシグアノシン)が挙げられる。

20

#### 【0029】

P V材料7は、前述したナノ結晶から完全になってもよい。これは、ショットキー接合型P V電池1を形成する。別の構成では、p-nまたはp--n型P V電池1が形成される。p-n型P V電池またはp--n型P V電池では、P V材料は、p-n接合またはp--n接合を含む。例えば、P V材料7は、逆導電型の半導体薄膜間に位置する真性ナノ結晶を含んで、p--n型P V電池を形成してもよい。p--n型P V電池では、第1のp型半導体薄膜またはn型半導体薄膜が、内部電極3のまわりに形成されている。次いで、真性領域を含むナノ結晶は、第1の半導体薄膜のまわりに形成されている。次いで、第1の半導体薄膜に対して逆導電型の第2のn型半導体薄膜またはp型半導体薄膜が、ナノ結晶真性領域のまわりに形成されている。各半導体薄膜の厚みは、約2 ~ 500 nm、例えば、5 ~ 約30 nm、例えば、約5 ~ 約20 nmであってもよい。例えば、P V材料は、(i)バルク半導体層(例えば、高濃度にドーブされたp型アモルファスシリコンまたは多結晶シリコン、または他の半導体層)、(ii)半導体ナノ結晶層(例えば、真性シリコンまたは他のナノ結晶フィルム)、および(iii)バルクp型層とバルクn型層との間にナノ結晶真性層が位置するp--n型P V電池を形成するためのバルク半導体層(例えば、高濃度にドーブされたn型アモルファスシリコンまたは多結晶シリコン、または他の半導体層)を含む3層フィルムを含んでいてもよい。これらの層は、内部電極3から外部電極5に順番に配置されている。ナノ結晶層は、多層方法または他の方法によって作製されたシリコンナノ結晶を含んでいてもよい(例えば、多層方法の一般的説明に関して、本願明細書において参照により援用されている、N. MalikovaらのLangmuir 18(9)(2002)3694(非特許文献3)を参照されたい)。この構成は、約1 V(Siギャップ)の最大内部電場をもたらす、短絡を低減または取り除く。バルク

30

40

50

シリコン層は、厚みが約5～10nmであってもよく、ナノ結晶層は、厚みが約10～30nmであってもよい。一般的に、真性層は、厚みが10～200nmであってもよく、p型層およびn型層は、厚みが2～50nmであってもよい。各p型層、型層、n型層は、任意の適切な組み合わせで、シリコン半導体材料または非シリコン半導体材料を含んでいてもよい。例えば、真性層は、p型層およびn型層とは異なる半導体材料を含んでいてもよい。バルク/ナノ結晶/バルクp-n型PV電池は、コアックス構成以外の構成を有していてもよく、垂直の代わりに、水平に位置付けされていてもよい。

#### 【0030】

図3Aは、PV電池を作製するためのマルチチャンバー装置100を示し、図3B～図3Gは、本発明の1つの実施形態によるPV電池1を作製する方法におけるステップを示す。図3Aおよび図3Bに示すように、PV電池1は、移動する導電性基材15上、例えば、1つのスプールまたはリールからスプールされ（つまり、広げられ）、巻き取りスプールまたはリールに巻き取られる連続アルミニウムまたは鋼ウェブまたは帯鋼上に形成されてもよい。基材15は、マルチチャンバー蒸着装置中のいくつかの蒸着ステーションまたはチャンバーを通る。または、固定不連続基材（つまり、連続ウェブまたは帯鋼でない矩形基材）が使用されてもよい。

10

#### 【0031】

まず、図3Cに示すように、ナノロッド触媒粒子21、例えば、鉄、コバルト、金、または他の金属ナノ粒子が、チャンバーまたはステーション101内で基材上に蒸着される。触媒粒子は、湿式電気化学、または他の任意の公知の金属触媒粒子蒸着方法によって蒸着されてもよい。触媒金属および粒子サイズは、形成されるナノロッド電極3（つまり、カーボンナノチューブ、ナノワイヤなど）の種類に基づいて選択される。

20

#### 【0032】

図3Dに示す第2のステップでは、ナノロッド電極3は、触媒粒子およびナノロッドの種類に依存して、先端成長または基部成長によって、ナノ結晶触媒サイトでチャンバーまたはステーション103内で選択的に成長させられる。例えば、カーボンナノチューブナノロッドは、低真空中でPECVDによって成長させられてもよい一方で、金属ナノワイヤは、MOCVDによって成長させられてもよい。ナノロッド電極3は、基材15の表面に対して垂直に形成されている。または、ナノロッドは、前述したように、成形またはスタンピングによって形成されてもよい。

30

#### 【0033】

図3Eに示す第3のステップでは、任意の絶縁層17が、チャンバーまたはステーション105内でナノロッド電極3のまわりで基材15の露出表面上に形成される。絶縁層17は、空気雰囲気または酸素雰囲気中で、露出金属基材の表面の低温熱酸化によって、またはCVD、スパッタリング、スピンオンガラス蒸着などによる絶縁層、例えば酸化シリコンの蒸着によって形成されてもよい。または、任意の層17は、スパッタリング、めっきなどによって形成された導電性層、例えば、金属または導電性金属酸化物層を含んでいてもよい。

#### 【0034】

図3Fに示す第4のステップにおいて、ナノ結晶PV材料7は、チャンバーまたはステーション107内で、ナノロッド電極3上を覆うとともにその電極のまわりに、任意の絶縁層17を覆って形成される。PV材料7を蒸着するために、いくつかの異なる方法が使用されてもよい。

40

#### 【0035】

PV材料を形成する1つの方法は、ナノロッド状の内部電極3のまわりに任意の適切な蒸着技術を使用して、連続半導体フィルムまたは20nm未満の幅9を有するフィルムを蒸着するステップを含む。フィルムは、ナノロッド3のナノスケールの表面曲率により、ナノ結晶または量子ドットを含むこととなる。異なるバンドギャップエネルギーを有するナノ結晶の少なくとも2セットを形成するために、互いに異なる組成を有する少なくとも2つのフィルムが順に蒸着される。

50

## 【0036】

PV材料を形成する他の方法は、工業用半導体ナノ結晶を別々に形成または得ることによって既製半導体ナノ結晶を提供するステップを含む。半導体ナノ結晶は、次いで、ナノロッド状の内部電極3の少なくとも下部に取り付けられて、ナノ結晶からなる光起電材料を形成する。例えば、ナノ結晶は、絶縁層17を覆うとともに電極3を覆ってナノ結晶の溶液または懸濁液から準備されてもよい。必要に応じて、ナノロッド電極3、例えば、カーボンナノチューブは、ファンデルワールス力または共有結合を使用してナノ結晶に結合する部分、例えば、反応基と化学的に官能化されてもよい。異なるバンドギャップエネルギーを有するナノ結晶の少なくとも2セットを形成するために、異なるナノ結晶は、蒸着前に予混合されることができる。

10

## 【0037】

PV材料を形成する他の方法は、既製のナノ結晶を準備するステップと、光学的に透明なポリマーマトリクス、例えば、EVAまたは他のマトリクス中に半導体ナノ結晶を設置するステップと、を含む。次いで、半導体ナノ結晶を含むポリマーマトリクスは、基材15を覆ってナノロッド状の内部電極3のまわりに蒸着されて、ポリマーマトリクス中にナノ結晶からなる複合光起電材料を形成する。異なるバンドギャップエネルギーを有するナノ結晶の少なくとも2セットを形成するために、ナノ結晶は、同じポリマーマトリクスに混合されることができる。または、ナノ結晶の各セットは、個別のマトリクス中にもたらされてもよく、そのとき、マトリクスは、別々にPV電池中に蒸着されることができる。

20

## 【0038】

PV材料を形成する他の方法は、基材15を覆って、ナノロッド状の内部電極3の下部のまわりに、第1の透明酸化層、例えば、ガラス層を蒸着するステップを含む。ガラス層は、スパッタリング、CVDまたはスピンオンコーティングによって蒸着されてもよい。この後、透明酸化層を覆って半導体ナノ結晶を蒸着する。ナノ結晶は、透明酸化層上にCVDによってその場で形成されてもよく、または、既製ナノ結晶は、溶液または懸濁液から酸化層上に蒸着されてもよい。次いで、第2の透明酸化層が、蒸着された半導体ナノ結晶を覆って蒸着されて、透明酸化層マトリクス中にナノ結晶からなる複合PV材料を形成する。前述した蒸着ステップは、所望の厚さが達成されるまで、数回繰り返されてもよい。異なるバンドギャップエネルギーを有するナノ結晶の少なくとも2セットを形成するために、ナノ結晶の両方のセットは、各ナノ結晶層に互いに混合されてもよく、または、ナノ結晶の各セットは、酸化層によって分離された個別のナノ結晶層にもたらされてもよい。

30

## 【0039】

図3Gに示す第5のステップにおいて、外部電極5は、チャンバーまたはステーション109内で、光起電材料7のまわりに形成される。外部電極5は、湿式化学法、例えば、NiまたはCu無電解めっきまたは電気めっき、それに続く焼きなましステップによって形成されてもよい。または、電極5は、PVD、例えば、スパッタリングまたは蒸着によって形成されてもよい。外部電極5およびPV材料7は、化学機械研磨によって研磨されてもよく、および/または選択的にエッチバックされてPV電池1の上面を平坦化し、ナノロッド3の上部をさらしてアンテナ3Aを形成する。必要に応じて、さらなる絶縁層が、PV電池間に形成されてもよい。次いで、封止層19は、アンテナ3Aを覆って形成されて、PV電池アレイを完成する。

40

## 【0040】

図4Aは、基材15を覆って形成されたPV電池の多層アレイを示す。このアレイにおいて、下レベルにおける各PV電池1Aは、上レベルにおけるPV電池1Bが重なった状態で内部ナノロッド状電極3を共有している。言い換えれば、電極3は、少なくとも2つのPV電池1A、1Bを介して垂直に（つまり、基材表面に対して垂直に）延在する。しかし、アレイの下レベルおよび上レベルの電池は、個別のPV材料7A、7B、個別の外部電極5A、5B、および個別の電気出力U1およびU2を含む。異なる種類のPV材料（つまり、異なるナノ結晶サイズ、バンドギャップおよび/または組成）は、上アレイレ

50

ベルの電池 1 A でよりも下アレイレベルの電池 1 A に設けられてもよい。絶縁層 2 1 は、上 P V 電池レベルと下 P V 電池レベルとの間に位置する。内部電極 3 は、この層 2 1 を通って延在する。2 つのレベルが示されている一方で、3 つ以上の素子のレベルが形成されていてもよい。さらに、内部電極 3 は、上 P V 電池 1 B を超えて延在して、アンテナを形成してもよい。図 4 B は、図 4 A のアレイの回路概略図を示す。

#### 【 0 0 4 1 】

図 5 A ~ 図 5 H は、図 4 A のアレイを作製する方法におけるステップを示す。方法は、図 3 B ~ 図 3 G の方法に類似し、図 3 A の装置内で行われてもよい。具体的には、内部電極の大部分が P V 材料および外部電極上に露出されることを除いて、図 3 B ~ 図 3 G に示されたステップが、図 5 A ~ 図 5 D で繰り返されて、アレイの下レベルにおいて P V 電池 1 A を形成する。図 5 E ~ 図 5 H に示すように、図 3 E ~ 図 3 G に示すステップは、再度繰り返されて、アレイの P V 電池 1 B の上レベルを形成する。さらなる素子のレベルが、図 3 E ~ 図 3 G のステップをさらに 1 回以上繰り返すことにより形成されてもよい。具体的には、図 5 A に示すように、ナノロッド内部電極 3 は、基材 1 5 上に形成される。次いで、図 5 B に示すように、任意の導電性または絶縁層 1 7 A、および光起電層 7 A は、電極 3 を覆って、その電極間に形成される。例えば、図 5 B に示す層 1 7 A は、接点の役割をする導電性層であってもよい。次いで、外部電極 5 A は、図 5 C に示すように、P V 層 7 A で覆われた内部電極 3 間のスペース内に形成される。外部電極 5 A が、内部電極 3 を覆って導電性層（例えば、金属または導電性金属酸化物層）を形成し、次いで、導電性層を選択的にエッチングしてその厚みを低減し電極 3 の側面上で P V 層 7 A をさらすことにより形成されてもよい。または、外部電極 5 A は、電極 3 の高さ未満である厚みに蒸着されて、エッチングを回避してもよい。第 1 の光起電層 7 A および任意の層 1 7 A は、図 5 D に示すように、選択的にエッチングされて、電極 5 A と同じ高さになるとともに内部電極 3 の側面をさらす。次いで、図 5 E に示すように、第 1 の素子レベル 1 A を覆って層間絶縁層 2 1 が形成される。層 2 1 は、酸化シリコン、窒化ケイ素、スピノオン誘電体などの層であってもよく、内部電極 3 は、その層を通してさらされる。次いで、図 5 F に示すように、任意の導電性または絶縁層 1 7 B、および第 2 の光起電層 7 B が、電極 3 を覆ってその電極間に形成される。例えば、図 5 F に示す層 1 7 B は、接点の役割をする導電性層であってもよい。次いで、外部電極 5 B は、図 5 G に示すように、P V 層 7 B で覆われた内部電極 3 間のスペース内に形成される。次いで、図 5 H に示すように、絶縁パッシベーションおよび/または反射防止層 1 9 が、外部電極 5 B を覆って形成されて、内部電極間のスペースを満たす。P V 層 7 A、7 B 材料は、最初に太陽放射線にさらされる材料が、次に太陽放射線にさらされる材料より大きなバンドギャップ（より短い波長/大きなエネルギー放射線を吸収する）を有するように選択されてもよい。したがって、太陽放射線に最初にさらされる材料（基材 1 5 を通って、または素子設計に依存して対向面から基材 1 5 に）は、より短い波長放射線を吸収し、より長い波長放射線が他の材料へ通ることを可能にし、そこでそのようなより長い波長放射線が吸収される。図 6 は、C d T e ナノ結晶（量子ドット（Q D）ナノ粒子）でコンフォーマルに被覆されたカーボンナノチューブ（C N T）の例示の T E M 像である。

#### 【 0 0 4 2 】

P V 電池 1 を操作する方法は、図 2 に示すように、第 1 の方向に伝搬する入射太陽放射線 1 3 に電池 1 をさらすステップと、このさらすステップに応じて P V 電池から電流を生成するステップと、を含み、その結果、P V 材料 7 は、異なるバンドギャップを有するナノ結晶の少なくとも 2 セットを含み、および/または、キャリア増倍効果、例えば、キャリア増倍効果の一部である多重励起子効果を示す。前に検討したように、放射線 1 3 の方向に実質的に垂直な方向における、内部電極 3 と外部電極 5 との間の P V 材料 7 の幅 9 は、電極の少なくとも 1 つに対する、光起電材料中の光生成された電荷キャリア飛行時間の間フォノン生成を実質的に防ぎ、および/または電荷キャリア再接合および散乱による電荷キャリアエネルギー損を実質的に防ぐのに十分に薄い。放射線 1 3 方向に実質的に平行な方向における P V 材料 7 の高さ 1 1 は、入射太陽放射線中の入射光子の少なくとも 9 0

10

20

30

40

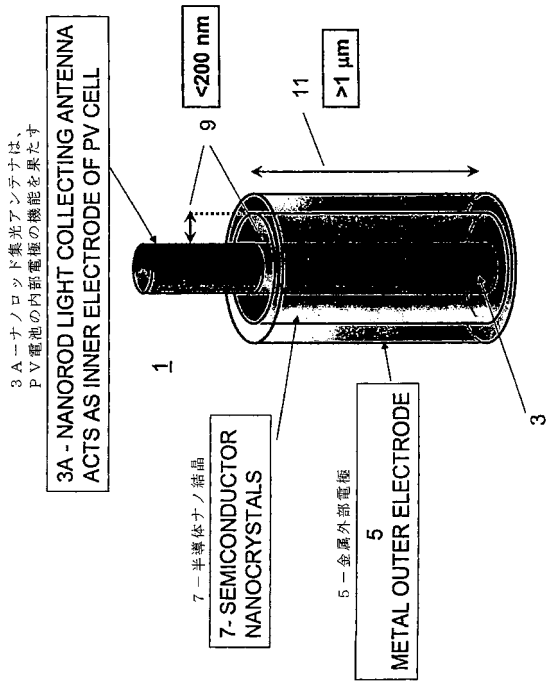
50

%、例えば、90~100%を電荷キャリア、例えば励起子に変換、および/または50~2,000nm、好ましくは、400nm~1,000nmの波長範囲において、光子の少なくとも90%、例えば、90~100%を光電吸収するのに十分に厚い。

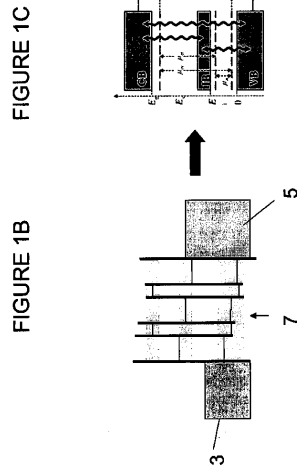
【0043】

本発明の前述した説明は、実例および説明の目的のために示されたものである。前述した説明は網羅的であることは意図されず、また開示された正確な形態に発明を限定することも意図されず、修正例および変形例は、前述した教示を考慮して可能であり、または本発明の実行から得られてもよい。説明は、本発明の原理およびその実用化について説明するために選択されたものである。本発明の範囲は、本願明細書に添付された特許請求の範囲とそれらの均等物によって定めることを意図されている。

【図1A】

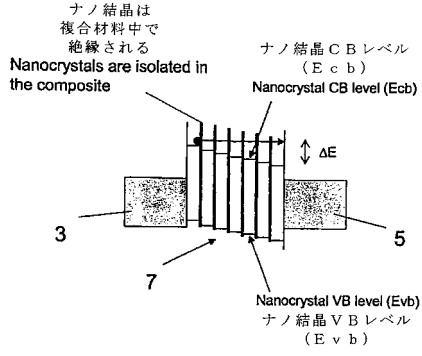


【図1B - 1C】

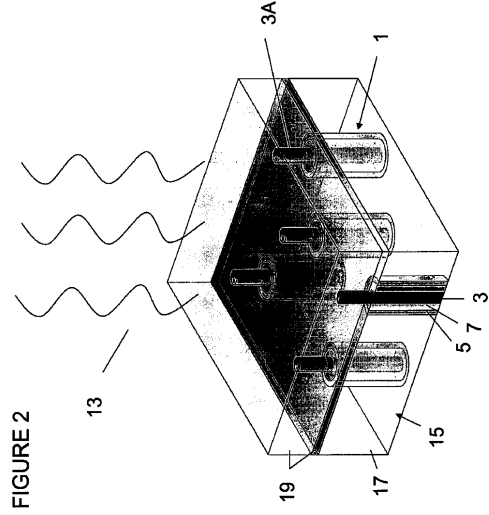




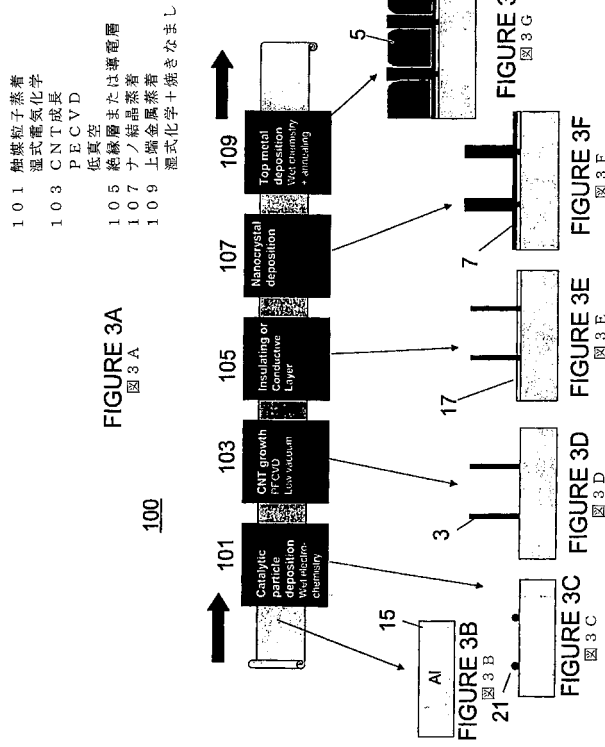
【 図 1 D 】



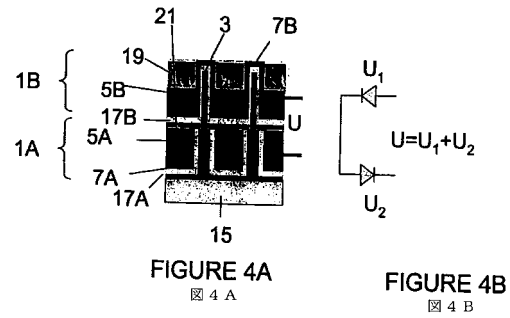
【 図 2 】



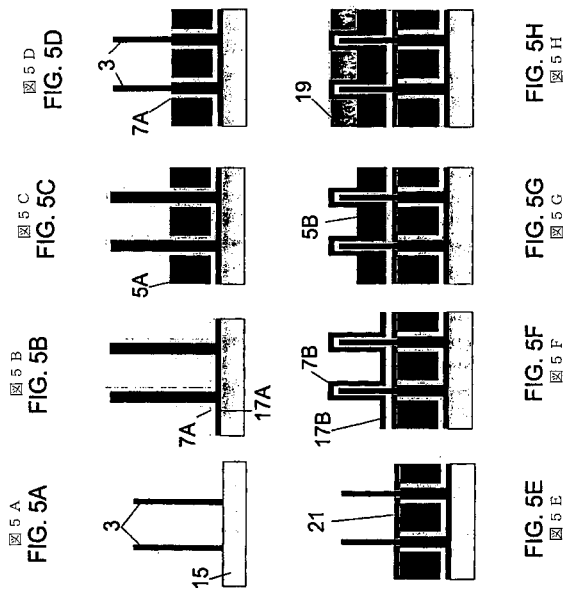
【 図 3 】



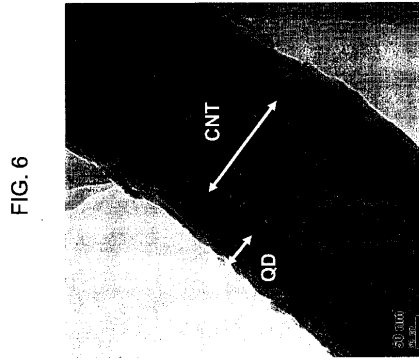
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成21年11月18日 (2009.11.18)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】明細書

【 補正対象項目名 】0 0 2 9

【 補正方法 】変更



## 【 補正の内容 】

【 0 0 2 9 】

PV材料7は、前述したナノ結晶から完全になってもよい。これは、ショットキー接合型PV電池1を形成する。別の構成では、p-nまたはp-i-n型PV電池1が形成される。p-n型PV電池またはp-i-n型PV電池では、PV材料は、p-n接合またはp-i-n接合を含む。例えば、PV材料7は、逆導電型の半導体薄膜間に位置する真性ナノ結晶を含んで、p-i-n型PV電池を形成してもよい。p-i-n型PV電池では、第1のp型半導体薄膜またはn型半導体薄膜が、内部電極3のまわりに形成されている。次いで、真性領域を含むナノ結晶は、第1の半導体薄膜のまわりに形成されている。次いで、第1の半導体薄膜に対して逆導電型の第2のn型半導体薄膜またはp型半導体薄膜が、ナノ結晶真性領域のまわりに形成されている。各半導体薄膜の厚みは、約2~500nm、例えば、5~約30nm、例えば、約5~約20nmであってもよい。例えば、PV材料は、(i)バルク半導体層(例えば、高濃度にドーブされたp型アモルファスシリコンまたは多結晶シリコン、または他の半導体層)、(ii)半導体ナノ結晶層(例えば、真性シリコンまたは他のナノ結晶フィルム)、および(iii)バルクp型層とバルクn型層との間にナノ結晶真性層が位置するp-i-n型PV電池を形成するためのバルク半導体層(例えば、高濃度にドーブされたn型アモルファスシリコンまたは多結晶シリコン、または他の半導体層)を含む3層フィルムを含んでいてもよい。これらの層は、内部電極3から外部電極5に順番に配置されている。ナノ結晶層は、多層方法または他

の方法によって作製されたシリコンナノ結晶を含んでいてもよい（例えば、多層方法の一般的説明に関して、本願明細書において参照により援用されている、N. Malikova らの *Langmuir* 18(9)(2002)3694（非特許文献3）を参照されたい）。この構成は、約1V（Siギャップ）の最大内部電場をもたらし、短絡を低減または取り除く。バルクシリコン層は、厚みが約5～10nmであってもよく、ナノ結晶層は、厚みが約10～30nmであってもよい。一般的に、真性層は、厚みが10～200nmであってもよく、p型層およびn型層は、厚みが2～50nmであってもよい。各p型層、型層、n型層は、任意の適切な組み合わせで、シリコン半導体材料または非シリコン半導体材料を含んでいてもよい。例えば、真性層は、p型層およびn型層とは異なる半導体材料を含んでいてもよい。バルク/ナノ結晶/バルクp-i-n型PV電池は、コアックス構成以外の構成を有していてもよく、垂直の代わりに、水平に位置付けられていてもよい。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2008/001113
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 31/04(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 : H01L 31/042		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "nanocrystal", "solar cell"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6,869,545 B2 (PENG, XIAOGANG et al.) 22 MARCH 2005 See Claims 1-24, Figure 1	1-32
A	US 6,872,249 B2 (PENG, XIAOGANG et al.) 29 MARCH 2005 See Claims 1-74, Figure 1	1-32
A	US 7,019,209 B2 (SPIVACK, JAMES L. et al.) 28 MARCH 2006 See Claims 1-57, Figure 2	1-32
A	US 7,078,613 B2 (SPIVACK, JAMES L. et al.) 18 JULY 2006 See Claims 1-18, Figure 7	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 JUNE 2008 (12.06.2008)		Date of mailing of the international search report <b>12 JUNE 2008 (12.06.2008)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer HAN, SANG SOO Telephone No. 82-42-481-8513 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2008/001113**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US06869545 B2	22.03.2005	US2003173541A1	18.09.2003
US06872249 B2	29.03.2005	US20020066401A1	06.06.2002
US07019209 B2	28.03.2006	US20040112420A1	17.06.2004
US07078613 B2	18.07.2006	US20040112422A1	17.06.2004

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ノートン, マイケル

アメリカ合衆国、02460、マサチューセッツ州、ニュートン、ブリッジ ストリート 70、  
ソーラスタ インコーポレイテッド内

(72)発明者 レン, チーフオン

アメリカ合衆国、02460、マサチューセッツ州、ニュートン、ブリッジ ストリート 70、  
ソーラスタ インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 5F051 AA01 AA08 AA09 AA11 AA12 BA11 CB12 CB15 DA03 DA05  
DA20 FA02 FA04 FA06 HA01 JA02 JA12 JA20