

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6146559号
(P6146559)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 31/0256 (2006.01) H O 1 L 31/04 3 2 0

請求項の数 5 (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2013-67942 (P2013-67942) | (73) 特許権者 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 |
| (22) 出願日 | 平成25年3月28日(2013.3.28) | (74) 代理人 | 100101236 弁理士 栗原 浩之 |
| (65) 公開番号 | 特開2014-192413 (P2014-192413A) | (72) 発明者 | 細野 聡 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成26年10月6日(2014.10.6) | (72) 発明者 | 木村 里至 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成28年3月22日(2016.3.22) | (72) 発明者 | 岩下 節也 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子及び太陽電池セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体上に形成された強誘電体層と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられた第1電極と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられて前記第1電極との間に電圧を印加できる第2電極と、前記強誘電体層から電力を取り出す一対の取出電極とを具備し、

前記第1電極と前記第2電極とが所定方向に亘って交互に配置されており、

前記第1電極及び前記第2電極と、前記基体との少なくとも一方が、前記強誘電体層よりも大きなバンドギャップを有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

前記第1電極及び前記第2電極が、櫛形電極又は渦型電極であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】

前記取出電極が、前記第1電極及び前記第2電極が設けられた領域の外側に配置されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

【請求項4】

前記基体上に前記第1電極及び前記第2電極が形成され、前記基体、前記第1電極、及び前記第2電極上に前記強誘電体層が形成されていることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の光電変換素子。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の光電変換素子を用いたことを特徴とする太陽電池セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物半導体を用いた光電変換素子及び太陽電池セルに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、環境にやさしい電源として、シリコンを用いた太陽電池（光電変換素子）が注目を集めている。シリコンを用いた太陽電池としては、単結晶、多結晶シリコン基板にPN接合を形成したものである（特許文献1参照）。

10

【0003】

しかしながら、このような太陽電池は、製造コストが高く、また、製造条件を高度に制御する必要があり、さらに製造に多大なエネルギーを必要とし、必ずしも省エネルギーな電源とは言えない。

【0004】

また、これに替わる次世代の太陽電池として、製造コストが安く、また、製造エネルギーが少ないとされる色素増感型太陽電池が開発されている。しかしながら、色素増感型太陽電池には、蒸気圧の高い電解液を用いているため、電解液が揮発するという問題がある。

20

【0005】

さらに、最近新たに開発されるようになった方式の太陽電池として、強誘電体材料のドメイン構造を用いた方式（例えば、非特許文献1参照）がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平1 - 220380号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】S.Y.Yang, J.Seidel, S.J.Byrnes, P.Shafer, C.-H.Yang, M.D.Rossell, P.Yu, Y.-H.Chu, J.F.Scott, J.W.Ager, III, L.W.Martin, and R.Ramesh: Nature Nanotechnology 5(2010)143

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、非特許文献1は、単結晶の強誘電体にドメイン構造を有していると、光照射により発電されるという報告であり、実用化に向けては全く未知数である。

本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、新規な光電変換素子及び太陽電池セルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

上記課題を解決する本発明の態様は、基体上に形成された強誘電体層と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられた第1電極と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられて前記第1電極との間に電圧を印加できる第2電極と、前記強誘電体層から電力を取り出す一対の取出電極とを具備し、前記第1電極と前記第2電極とが所定方向に亘って交互に配置されており、前記第1電極及び前記第2電極と、前記基体との少なくとも一方が、前記強誘電体層よりも大きなバンドギャップを有することを特徴とする光電変換素子にある。

かかる態様では、第1電極と第2電極との間に電圧を印加すると、前記強誘電体層の電極間の領域に交互に異なる分極が生じ、電極に対向する領域である異なる分極を有する領

50

域の間にウォール部が形成されてドメイン構造が形成され、これにより、光照射により取出電極間から電力を取り出すことができる。また、前記強誘電体層が基体上に形成されているので、強誘電体層を簡便且つ効率的に形成することができ、第1電極及び第2電極と、基体との少なくとも一方が、強誘電体層よりも大きなバンドギャップを有するので、強誘電体層に効率よく光を取り込むことができる。

ここで、前記第1電極及び前記第2電極が、櫛形電極又は渦型電極であることが好ましい。これによれば、高密度で効率的に第1電極及び第2電極を配置でき、効率的にドメイン構造を形成できる。

また、前記取出電極が前記第1電極及び前記第2電極が設けられた領域の外側に配置されていることが好ましい。これによれば、ドメイン構造で発電された電力を効率的に取出電極から取り出すことができる。

10

また、前記基体上に前記第1電極及び前記第2電極が形成され、前記基体、前記第1電極、及び前記第2電極上に前記強誘電体層が形成されていることが好ましい。これによれば、強誘電体層の下層部にドメイン構造が形成できる。

本発明の他の態様は、光電変換素子を用いたことを特徴とする太陽電池セルにある。

かかる態様では、ドメイン構造により光電変換する光電変換素子を具備するので、比較的簡便に且つ再現性よく且つ低コストでの太陽電池が実現できる。

また、別の態様は、強誘電体層と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられた第1電極と、前記強誘電体層の表面又は表層部に設けられて前記第1電極との間に電圧を印加できる第2電極と、前記強誘電体層から電力を取り出す一対の取出電極とを具備し、前記第1電極と前記第2電極とが所定方向に亘って交互に配置されていることを特徴とする光電変換素子にある。

20

かかる態様では、第1電極と第2電極との間に電圧を印加すると、前記強誘電体層の電極間の領域に交互に異なる分極が生じ、電極に対向する領域である異なる分極を有する領域の間にウォール部が形成されてドメイン構造が形成され、これにより、光照射により取出電極間から電力を取り出すことができる。

【0010】

ここで、前記第1電極及び前記第2電極が、櫛形電極又は渦型電極であることが好ましい。これによれば、高密度で効率的に第1電極及び第2電極を配置でき、効率的にドメイン構造を形成できる。

30

【0011】

また、前記取出電極が前記第1電極及び前記第2電極が設けられた領域の外側に配置されていることが好ましい。これによれば、ドメイン構造で発電された電力を効率的に取出電極から取り出すことができる。

【0012】

また、前記強誘電体層が基体上に形成されていることが好ましい。これによれば、強誘電体層を簡便且つ効率的に形成することができる。

【0013】

また、前記第1電極及び前記第2電極と、前記基体との少なくとも一方が、前記強誘電体層よりも大きなバンドギャップを有することが好ましい。これによれば、強誘電体層に効率よく光を取り込むことができる。

40

【0014】

また、前記基体上に前記第1電極及び前記第2電極が形成され、前記基体、前記第1電極、及び前記第2電極上に前記強誘電体層が形成されていることが好ましい。これによれば、強誘電体層の下層部にドメイン構造が形成できる。

【0015】

本発明の他の態様は、光電変換素子を用いたことを特徴とする太陽電池セルある。

かかる態様では、ドメイン構造により光電変換する光電変換素子を具備するので、比較的簡便に且つ再現性よく且つ低コストでの太陽電池が実現できる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 6 】

【図 1】本発明の実施形態 1 に係る光電変換素子の概略構成を示す図である。

【図 2】図 1 の A - A 線断面図である。

【図 3】本発明の実施形態 2 に係る光電変換素子の概略構成を示す図である。

【図 4】図 3 の B - B 線断面図である。

【図 5】本発明の実施形態 3 に係る光電変換素子の概略構成を示す図である。

【図 6】図 5 の C - C 線断面図である。

【図 7】本発明の実施形態 4 に係る光電変換素子の概略構成を示す図である。

【図 8】図 7 の D - D 線断面図である。

【図 9】分極処理結果を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。かかる実施形態は、本発明の一態様を示すものであり、この発明を限定するものではなく、本発明の範囲内で任意に変更することが可能である。

【 0 0 1 8 】

(実施形態 1)

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係る光電変換素子(太陽電池)の概略構成を示す図であり、図 2 はその A - A 線断面図である。

図 1 に示すように、光電変換素子 1 は、板状に形成された強誘電体層 10 上に、一对の第 1 電極 21 及び第 2 電極 22 が相対向して設けられている。実施形態 1 の第 1 電極 21 及び第 2 電極 22 は、組み合った一对の櫛型電極であり、第 1 電極 21 及び第 2 電極 22 のそれぞれの櫛歯の歯の部分が一方向(櫛歯の歯の延びる方向とは直交方向)に所定間隔で交互に配置されるようになっている。第 1 電極 21 及び第 2 電極 22 の前記一方向の一端に電圧を印加するための端子部 21a 及び 22a が設けられている。また、第 1 電極 21 及び第 2 電極 22 の歯の部分が設けられた領域の前記一方向の両外側に取出電極 31 及び 32 が設けられている。

20

【 0 0 1 9 】

ここで、強誘電体層 10 としては例えば、チタン酸鉛 $PbTiO_3$ 、チタン酸ジルコン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$)、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$)、ニオブ酸リチウム ($LiNbO_3$)、タンタル酸リチウム ($LiTaO_3$)、ニオブ酸ナトリウム ($NaNbO_3$)、タンタル酸ナトリウム ($NaTaO_3$)、ニオブ酸カリウム ($KNbO_3$)、タンタル酸カリウム ($KTaO_3$)、チタン酸ビスマスナトリウム ($(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$)、チタン酸ビスマスカリウム ($(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$)、鉄酸ビスマス ($BiFeO_3$)、タンタル酸ストロンチウムビスマス ($SrBi_2Ta_2O_9$)、ニオブ酸ストロンチウムビスマス ($SrBi_2Nb_2O_9$)、チタン酸ビスマス ($Bi_4Ti_3O_{12}$)、およびこれらのうち少なくとも一つを成分として有する固溶体が挙げられるが、強誘電性を有する材料であれば前記の材料に限定されるものではなく、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) や、フッ化ビニリデン (VDF) と三フッ化エチレン (TrFE) のコポリマー (P(VDF/TrFE)) 等の、有機強誘電体材料を用いることもできる。強誘電体層 10 の形成方法として、原料粉末あるいは原料溶液を所望の形状に成形して焼結する方法、単結晶あるいは多結晶基板を成長させて切り出す方法、等が例示されるが、塊状の強誘電体層 10 が得られれば前述の方法に限定されない。また、強誘電体層 10 の厚さは、後述するように表面近傍のみを分極させるため極薄くても構わないが、構造としての機械的強度を保つためある程度の厚さがあっても問題ない。また、強誘電体層 10 の電極を配置する面の平坦性は、平坦であるほど好ましいが、電極が導電性を有する範囲であれば、多少の表面粗さを有するものであっても問題ない。また、強誘電体層は、好ましくは、所定方向に配向、例えば、(100)面に配向しているものを用いるのが好ましい。

30

40

【 0 0 2 0 】

50

第1電極21及び第2電極22と、取出電極31及び32とを形成する材料としては、例えば、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、金(Au)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、チタン(Ti)、ステンレス鋼、等の金属元素、酸化インジウム錫(ITO)、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)等の酸化錫系導電材料、酸化亜鉛系導電材料、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3)、ニッケル酸ランタン(LaNiO_3)、元素ドーパチタン酸ストロンチウム、等の酸化物導電材料、導電性ポリマー、等が挙げられるが、導電性を有する材料であれば前記の材料に限定されるものではない。第1電極21及び第2電極22並びに取出電極31及び32の形成方法として、CVD法等の気相法、塗布法等の液相法、スパッタ法等の固相法、印刷法、等が例示されるが、この限りではない。第1電極21及び第2電極22並びに取出電極31及び32の厚さは導電性を有することができる範囲であれば限定されない。第1電極21及び第2電極22と、取出電極31及び32とは同じ材料で形成してもよいが、異なる材料としてもよいことは言うまでもない。

10

【0021】

本実施形態による光電変換素子1は、最初に強誘電体層10の分極処理を行う。図2には強誘電体層10の分極処理の模式図を示す。

第1電極21及び第2電極22の間に、櫛歯の歯の間隔および強誘電体材料の抗電界から求められる抗電圧以上の電圧を印加することで、分極処理を行う。これにより、図2に矢印で示したように、第1電極21及び第2電極22の歯の間の領域に交互異なる分極方向になるように分極が行われる。この分極は強誘電体層10の表層部に形成され、表面に平行な分極方向となる。また、分極方向は、第1電極21及び第2電極22の歯が交互に並ぶ並設方向(前記一方向)となる。また、第1電極21及び第2電極22の電極の下側には異なる分極の境界となるウォール部が形成される。

20

【0022】

この分極処理を行うことにより、強誘電体層10にはドメイン構造が確実に形成され、これにより、光電変換素子として機能することとなる。なお、分極処理は、最初に行っただけでもよいが、所定期間毎に行うようにしてもよい。

【0023】

分極処理を容易に行なうためには第1電極21及び第2電極22の櫛歯の歯の間隔は狭い方がより好ましい。また、分極がされていない領域(ウォール部に対応する)が多く存在すると機能の一部が損なわれるため、第1電極21及び第2電極22の櫛歯の歯の部分の幅(電極幅)も狭い方がより好ましい。

30

【0024】

このように分極処理された光電変換素子1は、光が照射されると電力が発生する。かかる発電のための光は、第1電極21及び第2電極22が、対象とする光、特に可視光を反射、あるいは吸収する材料の場合、強誘電体層10の第1電極21及び第2電極22を配置していない面から照射させるのが好ましい。第1電極21及び第2電極22が、対象とする光を反射、吸収しない場合には、いずれの面から光を照射させても良い。

光を照射させることにより発生する電力は、取出電極31及び32より配線を通じて取り出され、外部の負荷に送ることができる。

【0025】

40

(実施形態2)

図3には、本実施形態の光電変換素子1Aの概略構成を示す図であり、図4はそのB-B線断面図である。

【0026】

本実施形態では、強誘電体層10Aは、基体40上に形成されている。

基体40として、例えば、各種ガラス材料、石英やサファイア等の透明セラミック材料、ポリイミド等のポリマー材料、Si等の半導体材料、その他SiC等の各種化合物が挙げられるが、後述の制約を満たせば前記の材料に限定されるものではない。

【0027】

強誘電体層10A、第1電極21A及び第2電極22A並びに取出電極31A及び32

50

Aについては実施形態1と同様な材料および条件を使うことができる。ここで、強誘電体層10Aの形成方法として、前述の塊状の強誘電体層を基体40に貼り付ける方法以外に、CVD法等の気相法、塗布法等の液相法、スパッタ法等の固相法、印刷法、等の薄膜形成方法も用いることができる。

【0028】

本実施形態においては、第1電極21A及び第2電極22Aと、基体40とが強誘電体層10Aの異なる面に配置されているので、これらの少なくとも一方が、強誘電体層10Aに用いられている強誘電体材料よりも大きなバンドギャップを有する材料であることが好ましい。このような材料を用いることにより、強誘電体層に効率よく光を取り込むことができる。例えば、強誘電体材料が BiFeO_3 （バンドギャップ=2.6eV）であれば、もし基体40がSi（バンドギャップ=1.1eV）であれば第1電極21A及び第2電極22Aの材料は酸化物導電材料（バンドギャップ>3.2eV）が好ましいし、第1電極21A及び第2電極22Aの材料が金属（バンドギャップなし）であれば基体40の材料はポリマー、ガラス、石英（バンドギャップ>7.8eV）等の材料が好ましい。

10

本実施形態の光電変換素子1Aの分極処理、及び発電については、上述した実施形態1と同様である。

【0029】

（実施形態3）

図5には、本実施形態の光電変換素子1Bの概略構成を示す図であり、図6はそのC-C線断面図である。

20

【0030】

本実施形態の光電変換素子1Bは、図5および図6に示すように、基体40上に第1電極21B及び第2電極22Bを形成し、その上に強誘電体層10Bを形成している。また、電力取り出し用の取出電極31B及び32Bは、強誘電体層10Bの基体40と接する面と反対側の面に配置されている。

【0031】

取出電極31B及び32Bは、本実施形態のように強誘電体層10Bの基体40と接する面と反対側の面に設けてもよいが、第1電極21B及び第2電極22Bと同じ面に設けてもよい。また、第1電極21B及び第2電極22Bは、本実施形態のように、基体40上に形成してもよいが、基体40に埋め込んで形成してもよい。

30

【0032】

その他の条件については実施形態2で前述した内容と同じであるが、分極処理を行う際に電圧を印加するため、第1電極21B及び第2電極22Bの端子部21a及び22aは、強誘電体層10Bから露出させて設けられている。

【0033】

なお、本実施形態では、第1電極21B及び第2電極22Bと基体40が強誘電体層10Bの同じ面側にあるため、実施形態バンドギャップの制約がないことが挙げられる。

本実施形態の光電変換素子1Bの分極処理、及び発電については、上述した実施形態1、2と同様である。

【0034】

（実施形態4）

図7には、本実施形態の光電変換素子1Cの概略構成を示す図であり、図8はそのD-D線断面図である。

40

【0035】

本実施形態の光電変換素子1Cは、図7および図8に示すように、櫛型電極の代わりに、渦型に形成された第1電極21C及び第2電極22Cを強誘電体層10C上に有する以外は、実施形態1と同様である。また、電力取り出し用の取出電極31C及び32Cは、強誘電体層10Cの一方向両端に設けられているが、これに交差する方向の両側に設けてもよく、両方に設けてもよい。

【0036】

50

本実施形態の光電変換素子 1 C の分極処理、及び発電については、上述した実施形態 1 ~ 3 と同様である。なお、本実施形態の渦型電極の構造は、実施形態 2、3 の櫛型電極の代わりに設けてもよいことは言うまでもない。

【0037】

<実施例>

I T O 櫛型電極を形成したガラス基板上に $B i F e O_3$ 系強誘電体材料の薄膜を形成して、Pt からなる電力取り出し用の取出電極を形成した光電変換素子を作製した。

【0038】

まず、ガラス基板にレジストで櫛型電極のパターンを形成し、RF スパッタ法により I T O 電極を形成した後にレジストを除去して I T O 櫛型電極を形成した。この櫛型電極は、電極幅と電極間隔の組み合わせとして $120\ \mu\text{m}$ と $50\ \mu\text{m}$ 、 $70\ \mu\text{m}$ と $100\ \mu\text{m}$ 、の 2 種類の組み合わせにより形成されている。

【0039】

$B i F e O_3$ 系強誘電体材料の薄膜はスピコート法により形成した。配位子に 2 - エチルヘキサン酸を、溶媒に n - オクタンを使用した Bi、La、Fe、及び Mn の各種溶液を、80 : 20 : 95 : 5 の物質量比で混合することで、溶液を合成した。次に、合成した溶液を、I T O 櫛型電極のパターンを形成したガラス基板上にスピコート法にて 2,000 rpm で塗布し、150 で 2 分間加熱した後に 350 で 2 分間加熱した。この工程を 3 回繰り返した後に、RTA を使用し 650 で 5 分間加熱した。以上の工程を 3 回繰り返すことで、計 9 層、膜厚 650 nm の $B i F e O_3$ 系薄膜を作製した。

【0040】

次に、この $B i F e O_3$ 系薄膜にスパッタリング法で Pt 膜を 100 nm 作製することで、実施例に係る光電変換素子を作製した。

作製した素子に対して 700 V、25 Hz の三角波で分極処理を行なった。図 9 に分極処理結果を示す。電極間隔が複数ある櫛型電極パターンのために段差のあるヒステリシス曲線が描かれているが、分極処理されていることが確認された。

【符号の説明】

【0041】

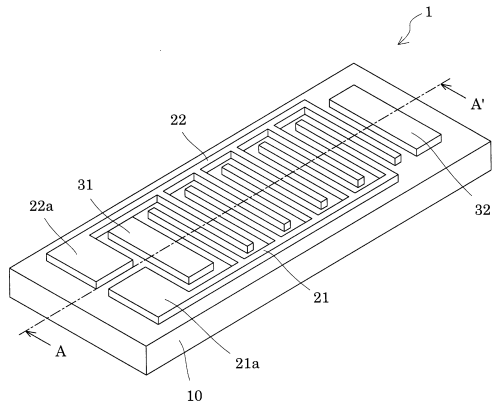
1、1 A ~ 1 C 光電変換素子、10、10 A ~ 10 C 強誘電体層、21、21 A ~ 21 C 第 1 電極、22、22 A ~ 22 C 第 2 電極、31、31 A ~ 31 C、32、32 A ~ 32 C 取出電極、40 基体

10

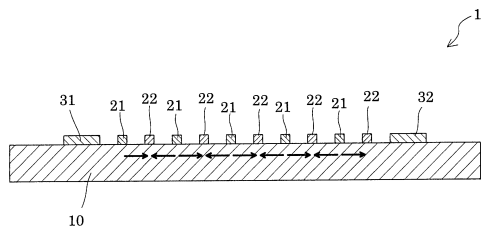
20

30

【図1】

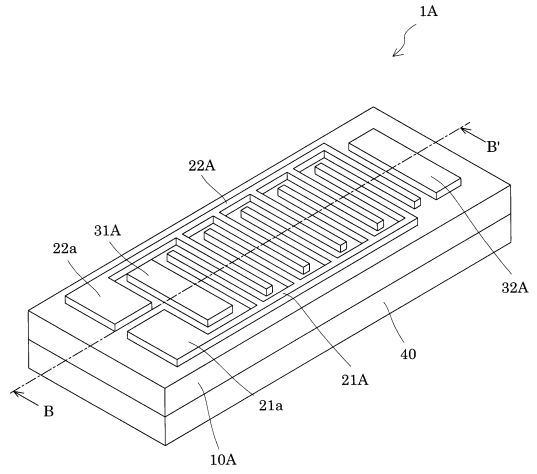


【図2】

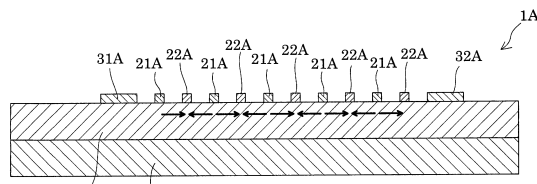


A-A'

【図3】

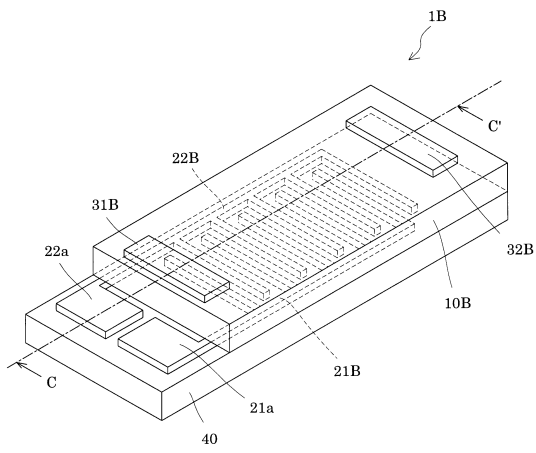


【図4】

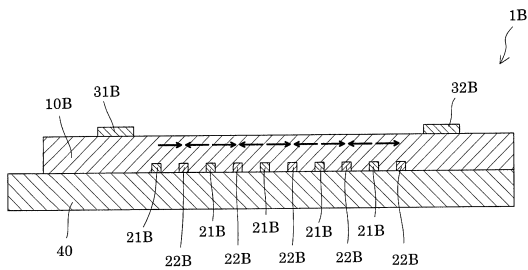


B-B'

【図5】

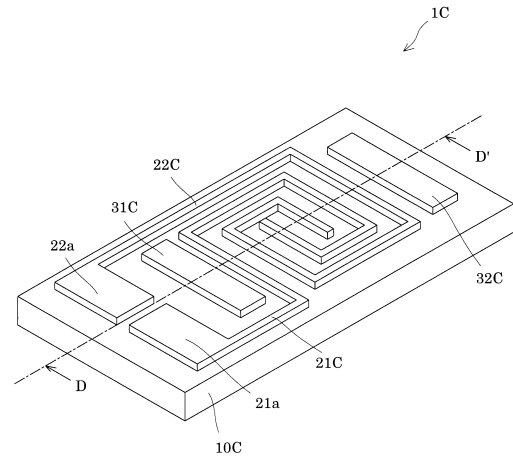


【図6】

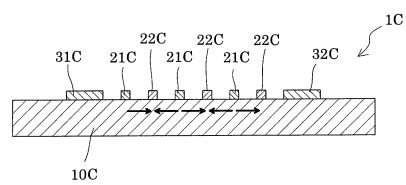


C-C'

【図7】

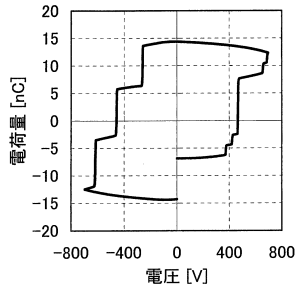


【図8】



D-D'

【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 濱 田 泰彰

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 吉岡 一也

(56)参考文献 特開2006-019649(JP,A)

米国特許出願公開第2006/0213549(US,A1)

特開平05-055616(JP,A)

特表2010-526450(JP,A)

特開昭61-009692(JP,A)

特開2006-286825(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01L 31/02-31/078

H01L 31/18-31/20