

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6231258号  
(P6231258)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>H O 1 G</b>	<b>9/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 G</b>	<b>9/20</b>	<b>1 1 1 E</b>
<b>H O 1 L</b>	<b>51/42</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 G</b>	<b>9/20</b>	<b>3 0 7</b>
<b>H O 1 L</b>	<b>51/44</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 L</b>	<b>31/04</b>	<b>1 0 0</b>
			<b>H O 1 L</b>	<b>31/04</b>	<b>1 1 4</b>

請求項の数 18 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-603 (P2012-603)	(73) 特許権者	507342261
(22) 出願日	平成24年1月5日 (2012.1.5)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65) 公開番号	特開2012-146654 (P2012-146654A)		ンド マニュファクチャリング ノース
(43) 公開日	平成24年8月2日 (2012.8.2)		アメリカ, インコーポレイティド
審査請求日	平成27年1月5日 (2015.1.5)		アメリカ合衆国, ケンタッキー 4 1 0 1
(31) 優先権主張番号	12/987, 261		8, アーランガー, アトランティック ア
(32) 優先日	平成23年1月10日 (2011.1.10)		ベニュー 2 5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(73) 特許権者	000003609
			株式会社豊田中央研究所
			愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二重溝回折格子を有する太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気エネルギーを生成する光吸収層と、

前記光吸収層から電気エネルギーを導出するための反対極性の第 1 および第 2 の電極であって、前記第 1 および第 2 の電極は、前記光吸収層の対向する面に配置されており、さらに

対向する 2 つの面を有する透明基板であって、前記 2 つの面の一方は前記電極の一方に接触して被覆し且つ前記接触して被覆する面に埋め込まれた二重溝回折格子を有し、当該二重溝回折格子は、前記光吸収層表面に垂直に入射する S 偏光の選択された 1 次成分を前記光吸収層に主に結合する、前記透明基板と、を備える太陽電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の太陽電池において、前記光吸収層は色素増感材料を含んでいる、太陽電池。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の太陽電池において、前記光吸収層は有機質である、太陽電池。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の太陽電池において、前記光吸収層は平行な入射面と対向面とを有し、さらに前記二重溝回折格子は入射面側に位置している、太陽電池。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の太陽電池において、前記入射面に入る入射光は、少なくとも 2 回の内

部反射の後でのみ前記対向面から出射する、太陽電池。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の太陽電池において、さらに、前記対向面に隣接して配置された金属反射層を備える、太陽電池。

【請求項 7】

平行な入射面と対向面とを有する光吸収層と、

前記光吸収層から電気エネルギーを導出するための第 1 および第 2 の電極と、および

第 1 および第 2 の二重溝回折格子であって、前記第 1 の二重溝回折格子は第 1 の透明基板を備え、該第 1 の透明基板は前記第 1 の電極に接触する第 1 の表面と該第 1 の表面に対向する第 2 の表面とを有し、前記第 1 の二重溝回折格子は前記第 1 の表面にのみ埋め込まれており、それによって前記第 1 の透明基板の前記第 2 の表面上に入射する光が格子要素上に衝突する前に前記第 1 の透明基板を通過するようにされており、前記第 1 の二重溝回折格子は垂直に入射する S 偏光の選択された 1 次成分を主に前記光吸収層に結合するように適応され、前記第 2 の二重溝回折格子は第 2 の透明基板を備え、該第 2 の透明基板は前記第 2 の電極に接触する第 1 の表面と該第 1 の表面に対向する第 2 の表面とを有し、前記第 2 の二重溝回折格子は前記第 2 の透明基板の前記第 1 の表面にのみ埋め込まれており、前記第 2 の二重溝回折格子は、前記結合された 1 次成分の反射を、前記光吸収層を通る複数の反射の後に、前記光吸収層から出るように結合するように、前記第 2 の透明基板の前記第 2 の表面と関連付けられている、前記第 1 および第 2 の二重溝回折格子と、を備える、太陽電池。

10

20

【請求項 8】

第 1 の電極層と、

第 2 の電極層と、

光入射面を有する光吸収層と、

前記第 1 および第 2 の電極層と、前記光吸収層と電解質とを収容するセル構造と、および

垂直に入射する S 偏光の選択された 1 次成分を主に前記光吸収層に結合するための二重溝回折格子であって、前記二重溝回折格子は、対向する第 1 および第 2 の表面を有する透明基板を備え、前記第 1 の表面はその表面上に偏光が衝突する表面であり、前記第 2 の表面は前記光吸収層に最も近く、前記二重溝回折格子は、前記第 2 の表面に沿って且つその表面中にのみ埋め込まれた、規則的に配置された異なる溝幅の二重の格子要素を備える、前記二重溝回折格子と、を備える、太陽電池。

30

【請求項 9】

請求項 8 に記載の太陽電池において、前記光吸収層は色素増感材料を含んでいる、太陽電池。

【請求項 10】

第 1 および第 2 の平行で対向する表面を有する有機光吸収層と、

回折光を透過させるように働き且つ前記対向する表面の 1 つに結合された、光学的に透明な電極と、

回折光を反射させるように働き且つ前記対向する表面に結合された、光学的に反射性の電極と、および

40

2 つの対向する表面を有するガラス層であって、垂直に入射する S 偏光の 1 次成分を前記光学的に透明な電極を介して前記有機光吸収層に主に結合するために、前記表面の一方は前記光学的に透明な電極に接触して被覆し且つ前記接触して被覆する表面に埋め込まれた二重溝回折格子を有し、それによって前記垂直に入射する S 偏光の前記 1 次成分が、内部反射に基づいて複数回前記有機光吸収層を通過する、前記ガラス層と、を備える太陽電池であり、

前記太陽電池は有機太陽電池である、太陽電池。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の太陽電池において、前記二重溝回折格子は、540 nm から 800 nm

50

mの範囲内の波長を有するS偏光垂直入射光の少なくとも50%を、内部反射の臨界角よりも大きな角度で1次回折成分中に透過的に結合するように構成されている、太陽電池。

【請求項12】

請求項7に記載の太陽電池において、前記第1および第2の二重溝回折格子は主に垂直に入射するS偏光の正の1次成分を、内部反射の臨界角よりも大きな角度で前記光吸収層に結合する、太陽電池。

【請求項13】

請求項8に記載の太陽電池において、前記二重溝回折格子は主に垂直に入射するS偏光の正の1次成分を、内部反射の臨界角よりも大きな角度で前記光吸収層に結合する、太陽電池。

10

【請求項14】

請求項10に記載の太陽電池において、前記二重溝回折格子は主に垂直に入射するS偏光の正の1次成分を、内部反射の臨界角よりも大きな角度で前記有機光吸収層に結合する、太陽電池。

【請求項15】

請求項1に記載の太陽電池において、前記二重溝回折格子は、一連の広い溝とこれと交互の狭い溝とを備え、それぞれの広い溝の幅W1、それぞれの狭い溝の幅W2、広い溝とこれに最も近い狭い溝との間の中心間距離D1、溝深さD2および周期Pによって特徴づけられ、かつ、W1は170nm、W2は50nm、D1は190nm、D2は490nmおよびPは540nmである、太陽電池。

20

【請求項16】

請求項7に記載の太陽電池において、前記第1および第2の二重溝回折格子のそれぞれは、一連の広い溝とこれと交互の狭い溝とを備え、それぞれの広い溝の幅W1、それぞれの狭い溝の幅W2、広い溝とこれに最も近い狭い溝との間の中心間距離D1、溝深さD2および周期Pによって特徴づけられ、かつ、W1は170nm、W2は50nm、D1は190nm、D2は490nmおよびPは540nmである、太陽電池。

【請求項17】

請求項8に記載の太陽電池において、前記二重溝回折格子は、一連の広い溝とこれと交互の狭い溝とを備え、それぞれの広い溝の幅W1、それぞれの狭い溝の幅W2、広い溝とこれに最も近い狭い溝との間の中心間距離D1、溝深さD2および周期Pによって特徴づけられ、かつ、W1は170nm、W2は50nm、D1は190nm、D2は490nmおよびPは540nmである、太陽電池。

30

【請求項18】

請求項10に記載の有機太陽電池において、前記二重溝回折格子は、一連の広い溝とこれと交互の狭い溝とを備え、それぞれの広い溝の幅W1、それぞれの狭い溝の幅W2、広い溝とこれに最も近い狭い溝との間の中心間距離D1、溝深さD2および周期Pによって特徴づけられ、かつ、W1は170nm、W2は50nm、D1は190nm、D2は490nmおよびPは540nmである、太陽電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池に関し、さらに特定すると、垂直入射光の1次成分を光吸収層および/または光吸収層から結合するための、二重溝回折格子の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

2010年7月7日出願の同時継続中の米国特許出願第12/831,587号「回折格子を有する太陽電池装置」において、色素で増感した有機太陽電池と組み合わせて回折格子を使用することを議論している。ここで回折格子は、垂直入射光の1次回折成分を吸収層中に結合するように構成されている。一般に、この組合せは、色素増感および/また

50

は有機吸収性タイプの太陽電池の効率を向上させる。

【0003】

同時継続中の出願に開示された回折格子は「単一溝」回折格子、即ち、単一の周期性と均一な溝幅と回折格子の溝間の間隔の非対称パターンとを有する、バイナリタイプ（2進形式）の格子である。

【発明の概要】

【0004】

本発明によれば、色素増感され且つ有機タイプの太陽電池（ソーラーセル）を含む太陽電池の動作における更なる向上が、二重溝回折格子、即ち、隣接する溝が周期的に配置されたセットを有する非対称回折格子であって、それぞれの溝のセットが、狭い溝とこれに隣接するより広い幅の第2の溝とを備える、二重溝回折格子の使用を通じて実現される。両方の溝は、ガラスのような透明基板中で、 $TiO_2$  またはこれと等価な材料によって充填されている。この配置を通して、1次回折成分のみを吸収層中に選択的に、且つ、吸収層を通過して結合入力光の複数の移動（偏位）を生じさせるように結合することを含む、複数の機能を向上させる、多くの能力を実行することができる。ここに記載した種々の配置において、太陽電池は透明または反射性であり、格子は吸収層の前面または背面に或いはその両方に適用できる。全反射率が望ましいが、前面の格子は背面金属層との組合せにおいて使用され、その詳細は以降に記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】前面即ち光の入射面上に二重溝格子を有する色素増感型太陽電池の側断面図。

【図2】異なる電極配置を有する第2の色素増感型太陽電池の断面図。

【図3】ガラス層上の反射防止膜と共に吸収層の光の入射面上に二重溝格子を有する有機太陽電池構造の側断面図。

【図4】4A～4Dは、種々の望ましい機能を実行するための、太陽電池吸収層を有する二重溝回折格子の種々の配置を示す図。

【図5】ガラスと $SnO_2:F$ 電極との界面における $TiO_2$ 二重溝格子の回折角を450nmから800nmの波長の関数として示す図。

【図6】6A、6Bはそれぞれ、S偏光およびP偏光に対する回折効率を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0006】

以下に図面を参照して本発明を説明するが、図面全体にわたって同様の構成部材は同様の参照符号によって示す。

【0007】

図1を参照すると、光の入射面上に二重溝格子24を有する色素増感型太陽電池10が示されている。太陽電池10は、 $SnO_2:F$ の正電極12と、これから間隔を置いて離れ、且つ同様に $SnO_2:F$ で構成された負電極14とを備えている。この二つの電極12、14は、不浸透性の樹脂壁16によって接続され且つ封止されて、その中に色素増感光電極18が配置される内部空洞を定義する。この場合、色素増感光電極は主に $TiO_2$ であるが、しかし、 $ZnO$ でも可能である。セルによって形成された空洞の残りは電解質によって充填されている。プラチナ粒子20が正電極12の底面に固着されている。

【0008】

ガラス層22が、負電極の光入射面上に形成されおり、非常に大きな周期数を有する反射防止格子23、即ち、格子24中の溝の何れよりも遥かに小さく且つ密接している格子23、を通して、矢印で示すように入射光を受光する。

【0009】

格子24は“二重溝”タイプであり、このタイプは、非対称でかつ周期的に配置された溝のセットを備えており、それぞれのセットは、前述の同時継続出願第12/831,587号に記載されたサイズを有する広い溝28に間隔を置いて隣接する、規則的な間隔の狭い溝26を備えている。この同時継続出願に記載されたサイズは、狭い溝幅が50nm

、大きい溝幅が170nm、中心間の距離が190nm、溝の深さが490nm、周期が540nmである。これによって、動作波長が540nmよりも長い場合、回折角は30°以上となる。二重溝格子24は、垂直入射光の1次の成分がSnO<sub>2</sub>:Fガラス界面で反射され光電極を複数回通過してセル内に戻るように、垂直入射光の1次成分を吸収層に結合する。この吸収層は、540nmよりも長い動作波長において、約30°の臨界角よりも大きな回折角を有する、光電極18によって示される。

#### 【0010】

図1に示す配置において、最上部のガラス層30はポリマーのフィルムまたは板に置き換えることができ、さらに、底面のガラス層22は透明ポリマー板によって置き換えることができる。ガラス層22、30の典型的な厚さは、0.5mmから5mmである。格子溝26、28中の材料は、典型的にはTiO<sub>2</sub>であるが、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>によって置き換えることができる。

#### 【0011】

図2を参照すると、第2の色素増感型太陽電池32が示されており、この太陽電池は、SnO<sub>2</sub>:Fの正電極34と、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn+Ptの負即ち“対向”電極36とを、電氣的直列化の便宜のために、側面コンタクト38と関連して備えている。コンタクト38はSnO<sub>2</sub>:Fが望ましい。封止用樹脂壁は、最上部のガラス層42と、正電極34の光入射面上に二重溝格子48と共に形成された底面ガラス層44と共に、電解室を完成する。なお、高周期の反射防止格子46をオプションとして使用しても良い。

#### 【0012】

吸収層はさらに、TiO<sub>2</sub>+色素電極50とSiO<sub>2</sub>分離子52を備える。この分離子52は色素増感光電極50と対向電極36との間に配置されている。二重溝回折格子48は、図1の格子24の構造仕様書に従い、実質的に同じ機能を実行する。対向電極36の材料はカーボンであっても良いが、この場合、プラチナ内容物は必要ではない。

#### 【0013】

図3は有機吸収層64を有する太陽電池54を示す。太陽電池54は、吸収層64の最上面または“対向”面に固着されたアルミニウムの電極56と、吸収層64の光入射面に固着されたインジウムスズ酸化物の負電極57と、負電極57の入射面に固着され且つ高周期の反射防止格子62と同様に二重溝回折格子60を載置する透明ガラス層58を備える。

#### 【0014】

図4の4A~4Dは、光吸収層の種々の構成を示し、全ての光吸収層は参照番号66で示されている。図4Aでは、吸収層66の光入射面と対向面の両方の上に、非対称の二重溝回折格子68、70があり、これらの二重溝層はガラスキャリア内に埋め込まれており、上記の1個またはその他の材料からなることが理解される。図4Aにおいて、垂直入射光の1次成分のみが、臨界角よりも大きな回折角で吸収層66に結合される。入射光が反対側の格子70に達すると、直ちに反射されて吸収層66を通過して入射格子68に戻り、そこで再びある角度で反射されて反対側に戻り、格子70に出会う。狭い溝と広い溝が配置されている順序は両面間で同じであるため、反対の境界への2度目の出会いは、光成分が吸収層66を出射する原因となり、これによって太陽電池が透明となる。要するに、図4Aに示すように、吸収層66は底面即ち入射面から照射され、入射光は回折されて吸収層内を斜めに通過し、次に上部格子によって回折されて垂直反射し、その後底面格子68によって回折されて斜め反射となり、その成分を、頂部格子70を介して垂直、即ち“z”方向に出射させる。太陽電池の透明性は、光路増進によって維持される。

#### 【0015】

図4Bにおいて、二重溝格子68は入射面上にのみ位置しており、一方、金属層72は吸収層66の上面即ち対向面上に固着されている。光路は、従って、矢印で示すように、吸収層66内で二重となる。従って、1個の格子のみを有する吸収層は、反射特性および臨界角よりも大きい屈折角に基づいて、光路増進を享受する。

#### 【0016】

図4Cにおいて、回折格子は再び入射面上にあり、吸収層66の対向面上には格子または金属層の何れもが無い。従って、光学増進があっても、透明性が同様に存在し、垂直即ち“z”方向成分が吸収層66を小さな横方向シフトと共に出射する。

【0017】

図4Dにおいて、二重溝層70は吸収層66の対向面上にのみ堆積される。図示するように、光学増進が存在する。

【0018】

図5は、ガラスと $\text{SnO}_2:\text{F}$ 電極との界面における $\text{TiO}_2$ 二重溝格子の回折角を、450nmから800nmの波長の関数として示している。ガラスは屈折率1.5を有し、一方、吸収層、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 電極および電解質は約2の屈折率を有している。二重溝格子の溝内の $\text{TiO}_2$ 材料は屈折率2.38を有している。

10

【0019】

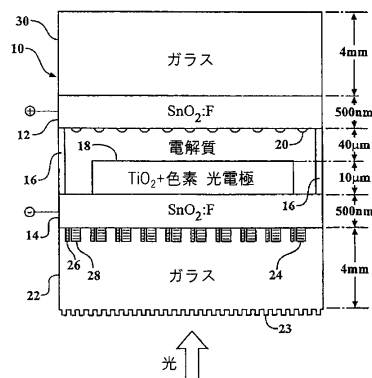
図6Aおよび6Bにおいて、S偏光およびP偏光に対する回折効率がそれぞれ示されている。S偏光は全波長範囲にわたって主に1次の回折成分に結合し、一方、P偏光は450nmから661nmにおいて正の1次の回折成分への大きな結合を有するが、これは、661nmから800nmにおいて0次の結合にスイッチする。

【0020】

図面に示し上記で説明した実施例は典型例であって、本発明の実施は、その他種々の構成において実現可能である。

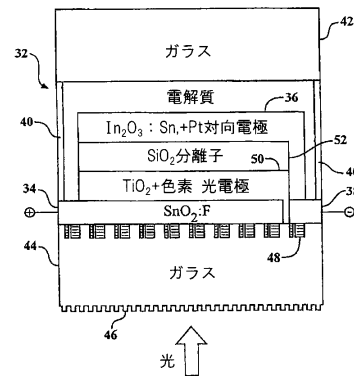
【図1】

図1



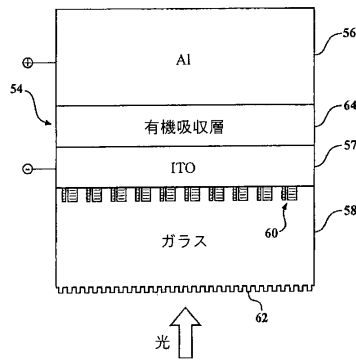
【図2】

図2



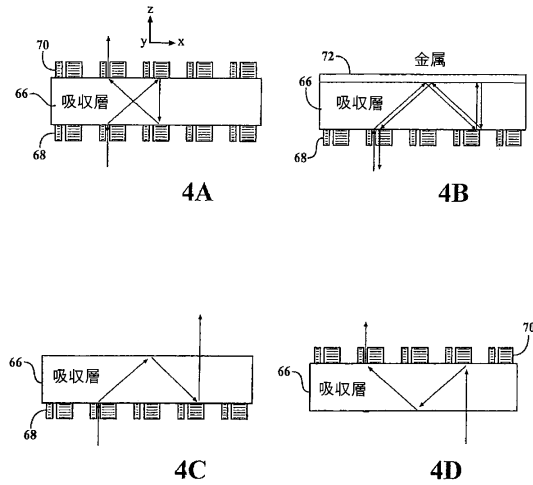
【図 3】

図3



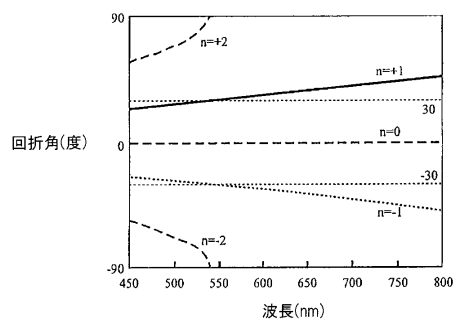
【図 4】

図4



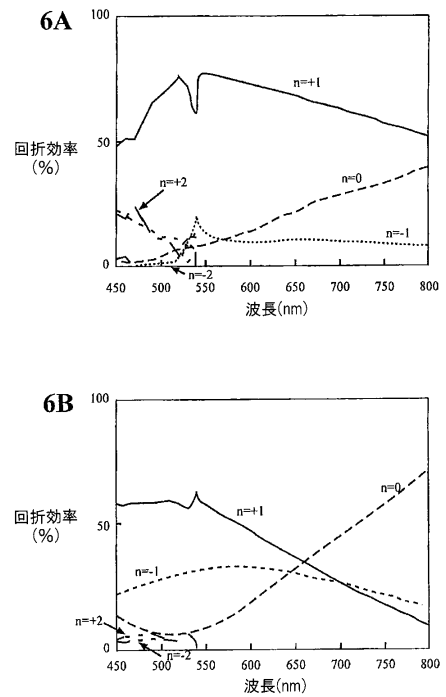
【図 5】

図5



【図 6】

図6



---

フロントページの続き

(74)代理人 100122965

弁理士 水谷 好男

(74)代理人 100141162

弁理士 森 啓

(72)発明者 飯塚 英男

アメリカ合衆国, ミシガン 48105, アナーバー, ラビーン コート 4949

(72)発明者 竹田 康彦

愛知県長久手市山野田207-5

(72)発明者 藤川 久喜

愛知県瀬戸市北松山町2-238-18

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開昭58-027379(JP,A)

特開2012-018924(JP,A)

特開2007-005620(JP,A)

特開2002-260746(JP,A)

米国特許出願公開第2009/0242019(US,A1)

特開2012-042955(JP,A)

Hideo IIZUKA et al., Role of propagating modes in a double-groove grating with a +1st-order diffraction angle larger than the substrate-air critical angle, OPTICS LETTERS, 2010年12月 1日, Vol.35, No.23, pp.3973-3975

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/20

H01L 51/42

H01L 51/44

H01M 14/00

G02B 5/18