

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199573 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/056 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002719
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-124780 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 正直(GOTO, Masanao); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 林 慎也(HAYASHI, Shinya); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 健太郎(WATANABE, Kentaroh); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 杉山

正和(SUGIYAMA, Masakazu); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 宮野 健次郎(MIYANO, Kenjiro); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中野 義昭(NAKANO, Yoshiaki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 森下 賢樹(MORISHITA, Sakaki); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-1-1 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD OF FABRICATING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子および光電変換素子の作製方法

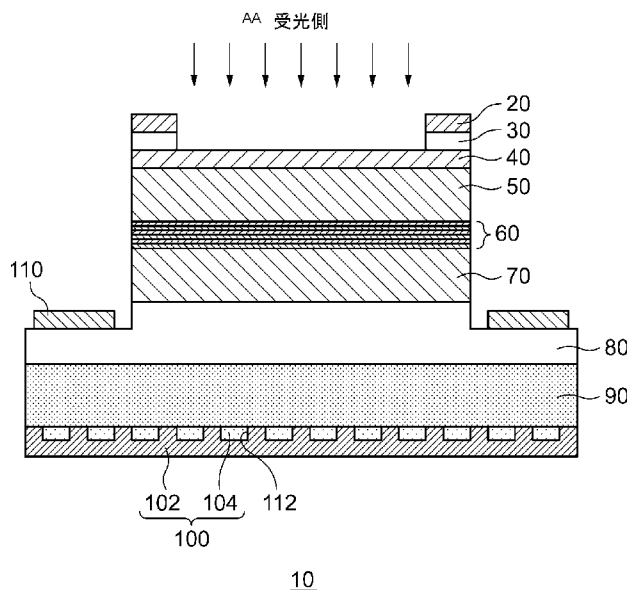


FIG. 1:
AA Light-receiving side

(57) Abstract: In a photoelectric conversion element (10) of an aspect of the present invention, a light-reflecting layer (100) is disposed on a main surface of a substrate (90) on the opposite side from a light-receiving side. The light-reflecting layer (100) includes a metal film (102) and dielectric bodies (104). The metal film (102) is disposed adjacent to the substrate (90). Metals configuring the metal film (102) include, for example, Ag, Al, Au, Cu, or an alloy of the metals. A plurality of rectangular prism recesses (112) are formed on a main surface of the metal film (102) on the side of a quantum structure layer (60). The plurality of recesses (112) are arranged so as to form a square lattice when the main surface of the light-reflecting layer (100) is in plan view, and each recess (112) is filled with a dielectric body (104).

(57) 要約: 本発明のある態様の光電変換素子 10 では、受光側とは反対側の基板 90 の主表面に光反射層 100 が設けられている。光反射層 100 は、金属膜 102 および誘電体 104 を含む。金属膜 102 は、基板 90 に接して設けられている。金属膜 102 を構成する金属としては、例えば、Ag、Al、Au、Cu またはこれらの金属の合金が挙げられる。金属膜 102 の量子構造層 60 の側の主表面には、四角柱状の

複数の凹部 112 が形成されている。複数の凹部 112 は、光反射層 100 の主表面を平面視したときに正方格子状になるように配列されており、各凹部 112 に誘電体 104 が充填されている。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子および光電変換素子の作製方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換により光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池などの光電変換素子は、省資源化や低コスト化を図るために光電変換層のさらなる薄膜化が望まれている。しかしながら、単純に光電変換層を薄膜化しただけでは光電変換層における光吸収量が減少し、光電変換効率が低下してしまう。そのため、光電変換層における吸収量を増加させる技術の開発が不可欠である。

[0003] このような技術として、光電変換層の表面および／または裏面にテクスチャ構造を作製し、光電変換層の表面、裏面において、それぞれ入射光、反射光を散乱させて、光電変換層での光路長を増大させる方法がある。また、光電変換素子に周期的な微細構造を加工する技術が知られている。この場合には、光電変換層を透過しようとする光が周期的な微細パターンによって回折する。そこで、反射した光が光電変換層において全反射する条件を微細パターンに設定することで光を光電変換層内に閉じ込めることができ、これにより光電変換効率の向上が図られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭61-288473号公報

特許文献2：特開平4-133360号公報

特許文献3：特開2000-294818号公報

特許文献4：特表2009-533875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、従来のように光電変換層の表面および／または裏面にテクスチャ構造を作製する構成では、比較的多くの光が光電変換層に向けて反射されずに光電変換素子の外部に漏れていた。また、太陽電池表面にテクスチャ構造や周期的な微細構造を設けると、太陽電池表層においてキャリアの再結合速度が大きく増加するため、光電変換性能が低下する、といった課題が生じる。

[0006] 本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、光電変換素子の光電変換効率を高めることができる技術の提供にある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のある態様は、光電変換素子である。当該光電変換素子は、光電変換層と、前記光電変換層の受光面側とは反対側に設けられている金属膜と、前記金属膜の前記光電変換層の側の主表面に設けられた複数の凹部にそれぞれ充填された誘電体と、を有する光反射層と、を備え、前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに前記誘電体の露出部が四角形状であり、前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに複数の前記誘電体が正方格子状に配列されていることを特徴とする。

[0008] 上記態様の光電変換素子において、前記光電変換層と前記光反射層との間に基板が設けられ、前記基板の裏面に前記金属膜および前記誘電体が接していてもよい。前記光電変換層が、受光面側に位置する第1の半導体層と、前記第1の半導体層の導電型と反対の導電型の第2の半導体層と、前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に設けられており、前記第1の半導体層および前記第2の半導体層のバンドギャップ以上のバンドギャップを有する1以上の第1の半導体領域と、前記第1の半導体層及び前記第2の半導体層のバンドギャップ以下のバンドギャップを有する1以上の第2の半導体領域と、を有する量子構造層とから構成されていてもよい。誘電体の露出部の1辺の長さ、隣接する誘電体の間隔の和が600nm～1000nmであってもよい。前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに、光反射層の主表面全体に対して前記誘電体の露出部の総面積が占め

る割合が0.4～0.8であってもよい。また、前記光反射層の主表面と直交する断面における前記誘電体の形状が、前記光電変換層側を長辺とする台形状であってもよい。

[0009] 本発明の他の態様は、光電変換素子の作製方法である。当該光電変換素子の作製方法は、光電変換層の受光面側とは反対側に誘電材料を塗布する工程と、前記誘電材料の上から正方格子状に凹部が配列されたパターンを有するモールドを押圧して、前記光電変換層の受光面側とは反対側に複数の誘電体を形成する工程と、前記複数の誘電体の上から金属膜を形成する工程と、を備え、前記凹部の内壁面が、前記凹部の開口に比べて凹部の底面が狭くなるようなテーパ状であることを特徴とする。

[0010] なお、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、光電変換素子の光電変換効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施の形態に係る光電変換素子の概略構成を示す断面図である。

[図2]光反射層を光電変換素子の受光面側から平面視したときの平面図である。

[図3]光反射層の作製方法を示す工程図である。

[図4]光反射層の作製方法を示す工程図である。

[図5]光反射層の作製方法を示す工程図である。

[図6]光反射層の作製方法を示す工程図である。

[図7]光反射層の作製方法を示す工程図である。

[図8]変形例に係る光反射層およびその作製方法を示す工程図である。

[図9]光反射層の主表面全体に対して誘電体の露出部の総面積が占める割合と、量子収率の向上効果との関係を示す。

[図10]光反射層を平面視したときに、誘電体の角部が丸みを帯びた形状となる場合を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0014] (実施の形態)

図1は、実施の形態に係る光電変換素子10の概略構成を示す断面図である。光電変換素子10は、第1電極20、第1コンタクト層30、窓層40、第1半導体層50、量子構造層60、第2半導体層70、第2コンタクト層80、基板90、光反射層100および第2電極110を有する。本実施の形態では、光電変換素子10はIII-V族化合物半導体太陽電池であり、「光電変換層」の一例として、「第1半導体層50、量子構造層60、および第2半導体層70」を有するが、これに限らず、結晶Si太陽電池、微結晶Si太陽電池、アモルファスSi太陽電池、アモルファスSiGe太陽電池、CIGS太陽電池などでもよい。

[0015] 第1電極20は、窓層40の受光面側に設けられている表面電極であり、後述する第1コンタクト層30の上に形成されている。第1電極20は、本実施の形態では、p型電極である。第1電極20は、第1コンタクト層30とオーミックなコンタクトが取ればよく、たとえば、AuZn合金や、Ag/Auの積層薄膜などを用いることができる。

[0016] 第1コンタクト層30は、窓層40の受光面の周縁領域に設けられている。第1コンタクト層30は、p型のコンタクト層であり、例えば、GaAs、AlGaAs、InGaPなどの周期表の第III族元素および第V族元素からなる化合物半導体材料により形成される。第1コンタクト層30におけるp型不純物のドーピング量は、例えば、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

[0017] 窓層40は、第1半導体層で生成したキャリアが第1半導体層表面で再結合し失活するのを防ぐ半導体層である。窓層40における半導体層としては、光を十分に透過し、表面再結合速度が小さいものであれば特に限定されないが、例えば、AlGaAs、InGaPなどの周期表の第III族元素および第V族元素からなる化合物半導体材料により形成される。窓層40にお

ける p 型不純物のドーピング量は、例えば、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。窓層 40 の受光面側の表面にさらに反射防止膜を形成してもよい。反射防止膜は、屈折率が空気よりも高く、かつ窓層 40 より低い誘電体からなる。反射防止膜における誘電体としては、光を十分に透過し、屈折率が上記条件を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、フッ化マグネシウム、酸化チタン、硫化亜鉛等を好適に用いることができる。

[0018] 第 1 半導体層 50 は、第 1 コンタクト層 30 と同様な化合物半導体材料により形成される p 型化合物半導体層である。第 1 半導体層 50 における p 型不純物のドーピング量は、例えば、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

[0019] 量子構造層 60 は、第 1 半導体層 50 および後述する第 2 半導体層 70 のバンドギャップ以上のバンドギャップを有する第 1 半導体領域と、第 1 半導体層 50 および第 2 半導体層 70 のバンドギャップ以下のバンドギャップを有する第 2 の半導体領域とが交互に積層された量子井戸構造を有する。

[0020] 第 1 半導体領域には 1 種類以上の半導体層が含まれ、第 1 半導体領域のエネルギーギャップは、第 1 半導体領域と前記第 1 半導体層 50 が接する部分から第 1 半導体領域の中心方向へ向かって段階的に変化させることができ、さらに連続的に変化させることもできる。

[0021] 第 2 半導体領域には 1 種類以上の半導体層が含まれ、第 2 半導体領域のエネルギーギャップは、第 2 半導体領域と第 1 半導体領域が接する部分から第 2 半導体領域の中心方向へ向かって段階的に変化させることができ、さらに連続的に変化させることもできる。

本実施の形態では、第 1 半導体領域および第 2 半導体領域は真性半導体層からなるが、第 1 導電型（例えば p 型）や第 2 導電型（例えば n 型）を有する不純物をドーピングしてもよい。

[0022] 量子構造層 60 を形成する化合物半導体材料として、例えば InGaAs 、 InAs 、 GaAs 、 GaAsP などの周期表の第 III 族元素および第 V 族元素からなる化合物半導体材料を用いることができる。

- [0023] 第2半導体層70は、受光面側とは反対側の量子構造層60の主表面に積層されたn型化合物半導体層である。第2半導体層70は、例えば、GaAs、AlGaAs、InGaPなどの周期表の第III族元素および第V族元素からなる化合物半導体材料により形成される。第2半導体層70におけるn型不純物のドーピング量は、例えば、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。
- [0024] 第2コンタクト層80は、受光面側とは反対側の第2半導体層70の主表面に積層されている。第2コンタクト層80は、n型のコンタクト層であり、第2半導体層70と同様な化合物半導体材料により形成される。第2コンタクト層80におけるn型不純物のドーピング量は、例えば、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。第2コンタクト層80には、基板90側が幅広になるような段差が設けられており、受光面側に露出する露出面を有する。
- [0025] 基板90は、半導体層成長用の基板として利用される場合には、例えば、GaAsやGe等の半導体基板が用いられる。本実施の形態では、基板90は半絶縁性のGaAs基板である。なお、基板90は、半導体層成長後に、溶解ないしは剥離により取り除いてもよい。この場合、後述する光反射層100は、第2コンタクト層80に直に積層される。
- [0026] 光反射層100は、光電変換素子10の受光面とは反対側に設けられている。本実施の形態では、光反射層100は、基板90に接して設けられている。光反射層100の詳細については後述する。
- [0027] 第2電極110は、第2コンタクト層80の露出面に設けられているn型対向電極である。第2電極110として、例えば、Au、Ag、Al、Cuまたはこれらの金属を含む合金を用いることができる。第2電極110は、第2半導体層70と電氣的に接合していればよく、基板90の裏面に形成されていてもよい。
- [0028] (光反射層)
- 図2は、光反射層100を光電変換素子10の受光面側から平面視したときの平面図である。図1および図2を参照しながら、光反射層100の詳細について説明する。

[0029] 光反射層 100 は、金属膜 102 および誘電体 104 を含む。金属膜 102 は、基板 90 に接して設けられている。金属膜 102 を構成する金属は、量子構造層 60 の吸収が不十分である光の波長領域において、散乱性を有する金属材料であればよく、特に限定されないが、例えば、Ag、Al、Au、Cu またはこれらの金属の合金が挙げられる。金属膜 102 の厚さは、例えば、50 nm ~ 2000 nm である。なお、第 2 電極 110 を別途設ける代わりに、金属膜 102 に第 2 電極を兼ねさせることもできる。

[0030] 金属膜 102 の基板 90 の側の主表面には、複数の凹部 112 が形成されている。凹部 112 の形状は、四角柱状である。凹部 112 の深さは、150 nm ~ 400 nm が好ましく、200 nm ~ 300 nm の範囲がより好ましい。図 2 に示すように、複数の凹部 112 は、正方格子状に配列されている。各凹部 112 に誘電体 104 が充填されており、複数の誘電体 104 も正方格子状に配列されている。誘電体 104 の形状は凹部 112 で規定され、凹部 112 と同様に四角柱である。図 2 に示すように、光反射層 100 の基板 90 の側の主表面において、誘電体 104 の上面が露出しており、その形は四角形状である。誘電体 104 を形成する材料としては、光反射層 100 と接する層（本実施の形態では、基板 90）より屈折率が低い透明な材料であればよく、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、シクロオレフィンポリマー、フッ素樹脂、アルミナ、ZnO、SiO₂ などが挙げられる。なお、正方格子状とは、格子単位が正方形である場合に限られず、単位格子の短辺を L₁ と長辺を L₂ としたとき比 L₂/L₁ が 1 より大きく 1.1 以下の範囲に当てはまる場合も「正方格子状」に含まれる。

[0031] 光反射層 100 において、量子構造層 60 の主表面の法線に対して角度がついた状態で光が反射される。これにより、量子構造層 60 内での反射光の光路長を増大させることができ、ひいては、量子構造層 60 において光を効率的に吸収させることができる。基板 90 が GaAs 基板である場合を例にとると、波長 1000 nm での屈折率が約 3.5 であり、GaAs と大気との境界の法線に対して 16.6 度（法線に対して 16.6 度よりも小さい領域

で形成された円錐領域はエスケープコーンと称される)より大きい角度で基板90裏面で拡散反射された入射光は、大気中に放射されずに窓層40の表面で再度全反射され、光電変換素子10の中に閉じ込めることが可能である。

[0032] なお、誘電体104の露出部の一辺の長さDと隣接する誘電体104の間隔Wの和L(正方格子の周期L)は、600nm~1000nmが好ましい。また、図2に示すごとく、光反射層100の主表面を平面視した場合に、光反射層の主表面全体に対して各誘電体104の露出部の総面積Sが占める割合が0.4~0.8であることが好ましい。正方格子の周期L、総面積Sを上記範囲にすることにより、光反射層100における光反射をより効果的にすることができる。

[0033] 以上説明したように、本実施の形態の光電変換素子10によれば、光反射層100による反射光の光路長を増大させることにより、光電変換効率を一層高めることができる。

[0034] (光反射層の作製方法)

図3乃至7を参照して、光反射層120の作製方法について説明する。

[0035] <元型の作製>

まず、図3(A)に示すように、単結晶シリコンウエハー200を用意する。

[0036] 次に、図3(B)に示すように、単結晶シリコンウエハー200の一方の主表面上に熱酸化により二酸化ケイ素層202を形成する。二酸化ケイ素層202の厚さは、例えば100nmである。

[0037] 次に、図3(C)に示すように、二酸化ケイ素層202の上に電子線描画用のレジスト204を塗布する。レジスト204としては、例えば、日本ゼオン社製ZEP-520Aが挙げられる。レジスト204の厚さは、例えば400nmである。

[0038] 次に、図3(D)に示すように、電子線描画によりレジスト204を正方格子状に配列されたパターン状に現像する。

[0039] 次に、図4（A）に示すように、レジスト204をマスクとし、エッチングガスとしてArおよびCHF₃を用いて、二酸化ケイ素層202のドライエッチングを行い、レジスト204のパターンと同じ二酸化ケイ素層202のパターンを形成する。単結晶シリコンウエハー200に直にレジスト204を形成した場合には、後述する単結晶シリコンウエハー200のドライエッチングの際に必要な深さの溝を形成する前にマスクとなるレジスト204が消失する場合がある。これに対して、図4（A）に示すように、単結晶シリコンウエハー200とレジスト204との間に二酸化ケイ素層202を介在させることにより、後述する単結晶シリコンウエハー200のドライエッチングにおいて、レジスト204よりエッチングレートが低い二酸化ケイ素層202がマスクとして残存する。これにより、単結晶シリコンウエハー200に必要な深さの溝をより確実に形成することができる。

[0040] 次に、図4（B）に示すように、O₂アッシングによりレジスト204を除去する。

[0041] 次に、図4（C）に示すように、二酸化ケイ素層202をマスクとし、エッチングガスとしてCl₂を用いて、単結晶シリコンウエハー200のドライエッチングを行い、単結晶シリコンウエハー200をパターンニングする。以上の工程により、結晶シリコン製の元型300が作製される。

[0042] ＜ソフトモールドの作製＞

続いて、図5（A）に示すように、元型300の上にモールド材310を塗布する。モールド材310として、たとえば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）が用いられる。塗布後のモールド材310の厚さは、例えば、0.5mmである。

[0043] 次に、図5（B）に示すように、モールド材310を熱硬化後、元型300から剥離して、ソフトモールド320を作製する。

[0044] ＜誘電体の形成＞

一方、図6（A）に示すように、量子構造層の裏面側に設けられた基板90の裏面に誘電材料としてUV硬化樹脂330を塗布する。UV硬化樹脂3

30の厚さは、例えば、600nmである。

[0045] 次に、図6(B)に示すように、UV硬化樹脂330の上からソフトモールド320を押し付ける。ソフトモールド320押圧時の圧力は、例えば、3kPaである。

[0046] 次に、図6(C)に示すように、UV照射をした後、ソフトモールド320をUV硬化樹脂330から剥離する。

[0047] 次に、図7(A)に示すように、O₂アッシングにより基板90の裏面に付着した残膜を除去し、正方格子状に配列され、形状が四角形状の誘電体104を形成する。

[0048] 次に、図7(B)に示すように、誘電体104の上から銀を蒸着し、金属膜102を形成する。

[0049] 以上の工程により、金属膜102および誘電体104を有する光反射層100を形成することができる。

[0050] (変形例)

変形例に係る光電変換素子は、誘電体104の作製方法および形状が異なる以外は、実施の形態の光電変換素子と同様である。本変形例では、図4(C)に示すドライエッチング工程に代えて、図8(A)に示すように、二酸化ケイ素層202をマスクとし、エッチング剤としてCl₂の他にArを用いる。これにより、物理作用により二酸化ケイ素層202が意図的に削り込まれ、元型300に形成される凹部の内壁面が、凹部の開口に比べて凹部の底面が狭くなるようなテーパ状となる。こうして得られた元型300を用いて、実施の形態と同様な工程を経ることで、図8(B)に示すような、ソフトモールド320が得られる。このソフトモールド320を用いて、実施の形態と同様な工程を経ることで、図8(C)に示すように、光反射層100の主表面に直交する断面における形状が基板90側を長辺とする台形状の誘電体104が形成される。

[0051] 本変形例の誘電体104の作製方法によれば、ソフトモールド320を転写のために押圧した際のUV硬化樹脂303の変形が小さくなるため、誘電

体104に型抜けが生じることを抑制し、誘電体104の転写精度を高めることができる。

実施例

[0052] 以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

[0053] (実施例1)

<セルの作製>

有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて、光電変換素子(量子井戸型太陽電池)を作製した。具体的には、両面が鏡面の $350\mu\text{m}$ 厚さの絶縁性GaAs基板(キャリア濃度: $1\times 10^7\text{cm}^{-3}$)をMOVPE装置に投入し、温度 600°C 、圧力 10kPa で、トリメチルガリウム、トリメチルインジウム、ターシャリーブチルアルシン、ターシャリーブチルフォスフィンを原料、水素をキャリアガスに用いて結晶成長を行った。まず、第2コンタクト層としてn型のGaAs(キャリア濃度: $2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)を $1\mu\text{m}$ 形成した。続いて、第2半導体層(ベース層)としてn型のGaAs(キャリア濃度: $2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)を $2.5\mu\text{m}$ 成膜した。次に量子構造層として、まずi相のGaAsを $0.1\mu\text{m}$ 成膜し、その後、量子構造として、井戸層 $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}$ (8.54nm)、障壁層 $\text{GaAs}_{0.78}\text{P}_{0.22}$ (18.1nm)からなる層を20層積層した。さらに、i相のGaAsを $0.1\mu\text{m}$ 成膜した。この後、第1半導体層(エミッタ層)としてp型のGaAs(キャリア濃度: $2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)を $0.8\mu\text{m}$ 、窓層としてp型の $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$ (キャリア濃度: $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)を $0.04\mu\text{m}$ 、第1コンタクト層(表面コンタクト層)としてp型のGaAs(キャリア濃度: $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$)を $0.04\mu\text{m}$ 、順次成長させた。次に成長させたエピタキシャル層を、量子井戸層部分をマスクして第2半導体層までエッチング除去し、第2電極としてAuGe/Niを蒸着し、窒素中 380°C で熱処理を施した。さらに第1コンタクト層に電極パターンの窓明けをしたレジストを形成し、Ag/Auを蒸着後、リフトオフ法にて第1電極(表面電

極)を形成し、第1電極をマスクとして電極が形成されていない部分の第1コンタクト層をエッチングにより除去した。

[0054] <光反射層の作製>

絶縁性GaAs基板の受光面とは反対側に、上述した光反射層の作製方法に従い、表1に示す材料および厚さの金属膜と、表1に示す配置および寸法の誘電体を有する光反射層を形成した。

[0055] (実施例2～4、比較例1～9)

実施例2～4、比較例1～9の各光電変換素子は、表1に示す諸条件を除き、上述した実施例1の光電変換素子と同様に作製した。

[表1]

	金属膜 の材料	金属膜の厚さ (nm)	誘電体形状	誘電体配置	誘電体露出部の 一辺の長さD (nm)	誘電体間隔W (nm)	誘電体の厚さ (nm)	効果(倍)
実施例1	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	630	345	255	1.665
実施例2	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	574	305	257	1.705
実施例3	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	402	188	218	1.739
実施例4	Au	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	574	305	257	1.605
比較例1	Ag	1000	球	六方向格子	500	300	500	1.169
比較例2	Ag	1000	円柱	六方向格子	640	160	150	1.543
比較例3	Ag	1000	円柱	六方向格子	800	200	150	1.588
比較例4	Ag	1000	円柱	六方向格子	960	240	150	1.498
比較例5	Ag	1000	四角柱	正方向格子	800	200	400	1.365
比較例6	Ag	1000	四角柱	正方向格子	640	160	400	1.38
比較例7	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	253	147	205	1.495
比較例8	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	773	399	249	1.517
比較例9	Ag	1000	四角柱(テーパーあり)	正方向格子	574	305	453	1.55

[0056] (太陽電池性能の測定)

実施例1～4、比較例1～9の各光電変換素子について分光感度測定を行

った。分光感度測定装置はキセノンランプとハロゲンランプの二灯式で、モノクロメーターで分光した300～1100nmの単色光を太陽電池に照射しACモードで行い、それぞれの波長の照射光子数と光電流値から量子収率を算出した。また、絶縁性GaAs基板の裏面に光反射層を設けない、基準となる光電変換素子についても同様に量子収率を算出した。実施例1～4、比較例1～9の各光電変換素子の量子構造層に起因する波長範囲（900～1100nm）の量子収率が基準となる光電変換素子に対して何倍になるかを算出し、効果として表1に記載した。

[0057] 表1の結果が示すように、実施例1～4の各光電変換素子は、比較例1～9の各光電変換素子に比べて量子収率の向上効果が大きいことが明らかとなった。

[0058] （誘電体占有面積依存性）

誘電体の露出部の一辺の長さDを実施例1と共通の630nmとし、隣接する誘電体の間隔Wを変化させた光電変換素子に対して、それぞれ、基準となる光電変換素子に対して量子構造層に起因する波長範囲の量子収率が何倍になるか算出した。図9に、光反射層の主表面全体に対して誘電体の露出部の総面積が占める割合と、量子収率の向上効果との関係を示す。図9より、光反射層の主表面全体に対して前記誘電体の露出部の総面積が占める割合が0.4～0.8のときに量子収率の向上効果が顕著に大きいことが確認された。

[0059] 本発明は、上述の各実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

[0060] 誘電体104の露出部の形状が「四角形状」という用語については、角部が90°の形状であることに限定されず、図10のように、光反射層を平面視したときに、誘電体104の角部が丸みを帯びた形状となる場合も含まれる。ただし、誘電体104の一辺の長さDと、丸みを帯びた部分の当該一辺の長さ方向の幅rとの比、D:rは、1:0～1:0.2の範囲とする。

符号の説明

[0061] 10 光電変換素子、20 第1電極、30 第1コンタクト層、40 窓層、50 第1半導体層、60 量子構造層、70 第2半導体層、80 第2コンタクト層、90 基板、100 光反射層、102 金属膜、104 誘電体、110 第2電極

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、光電変換素子および光電変換素子の作製方法に利用することができる。

請求の範囲

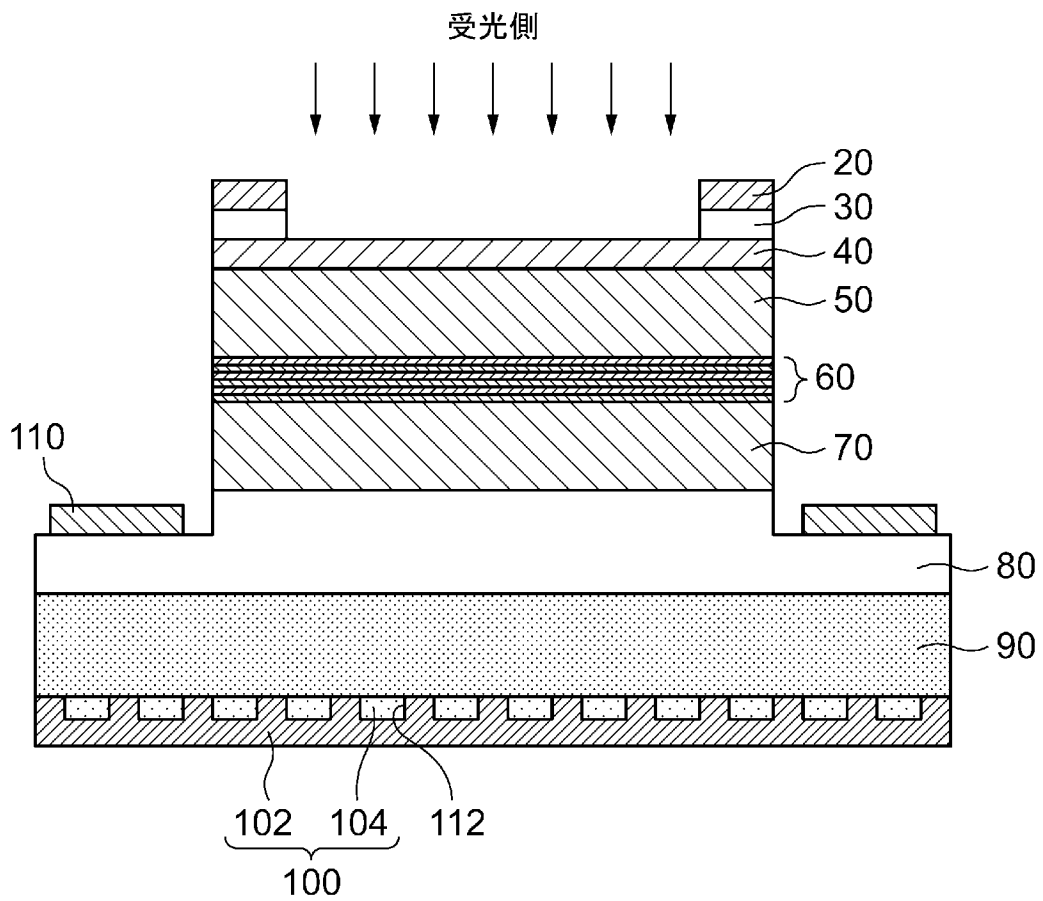
- [請求項1] 光電変換層と、
前記光電変換層の受光面側とは反対側に設けられている金属膜と、
前記金属膜の前記光電変換層の側の主表面に設けられた複数の凹部にそれぞれ充填された誘電体と、を有する光反射層と、
を備え、
前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに前記誘電体の露出部が四角形状であり、
前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに複数の前記誘電体が正方格子状に配列されていることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記光電変換層と前記光反射層との間に基板が設けられ、
前記基板の裏面に前記金属膜および前記誘電体が接している請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記光電変換層が、受光面側に位置する第1の半導体層と、
前記第1の半導体層の導電型と反対の導電型の第2の半導体層と、
前記第1の半導体層と前記第2の半導体層との間に設けられており、
前記第1の半導体層および前記第2の半導体層のバンドギャップ以上のバンドギャップを有する1以上の第1の半導体領域と、前記第1の半導体層及び前記第2の半導体層のバンドギャップ以下のバンドギャップを有する1以上の第2の半導体領域と、を有する量子構造層と、
から構成されている請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記誘電体の露出部の1辺の長さと、隣接する誘電体の間隔の和が600nm～1000nmである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記光電変換層と対向する前記光反射層の主表面を平面視したときに、前記光反射層の主表面全体に対して前記誘電体の露出部の総面積

が占める割合が0.4～0.8である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

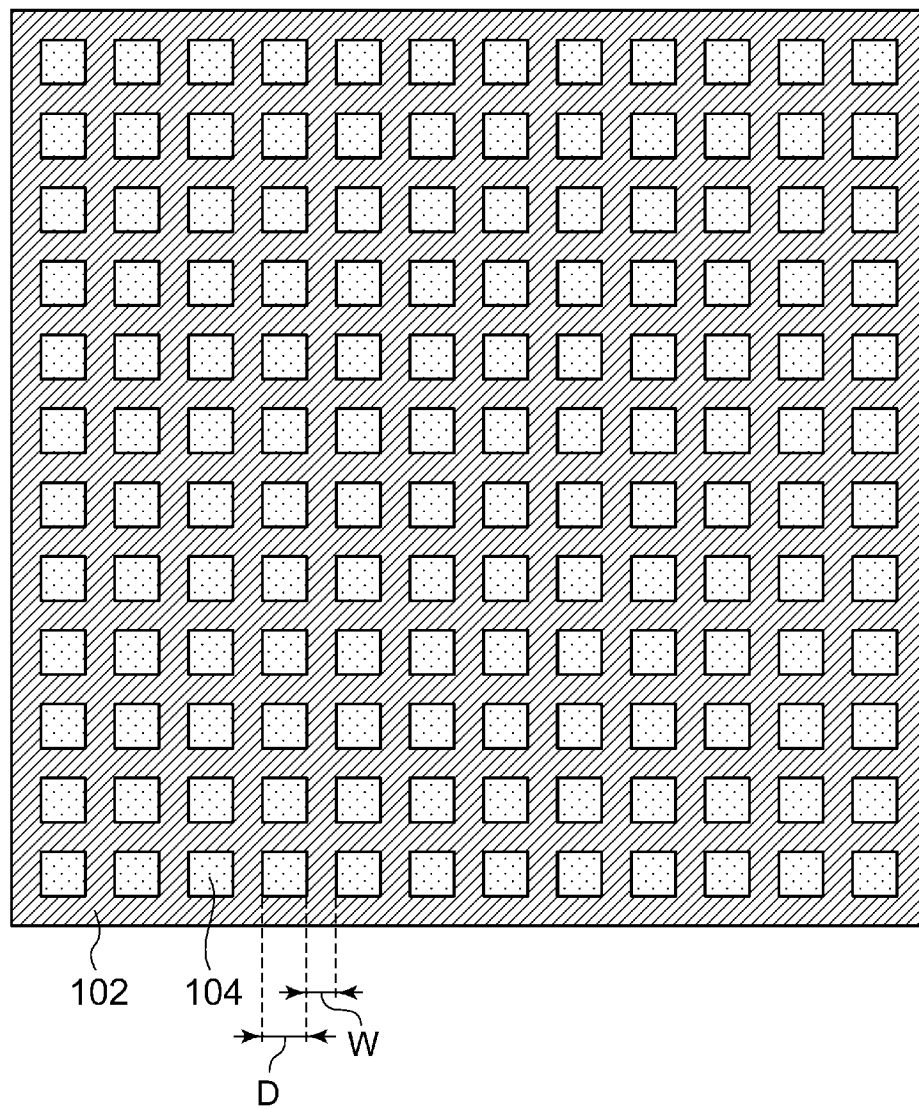
[請求項6] 前記光反射層の主表面と直交する断面における前記誘電体の形状が、前記光電変換層側を長辺とする台形状である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 光電変換層の受光面側とは反対側に誘電材料を塗布する工程と、
前記誘電材料の上から正方格子状に凹部が配列されたパターンを有するモールドを押圧して、前記光電変換層の受光面側とは反対側に複数の誘電体を形成する工程と、
前記複数の誘電体の上から金属を蒸着する工程と、
を備え、
前記凹部の内壁面が、前記凹部の開口に比べて凹部の底面が狭くなるようなテーパ状であることを特徴とする光電変換素子の作製方法。

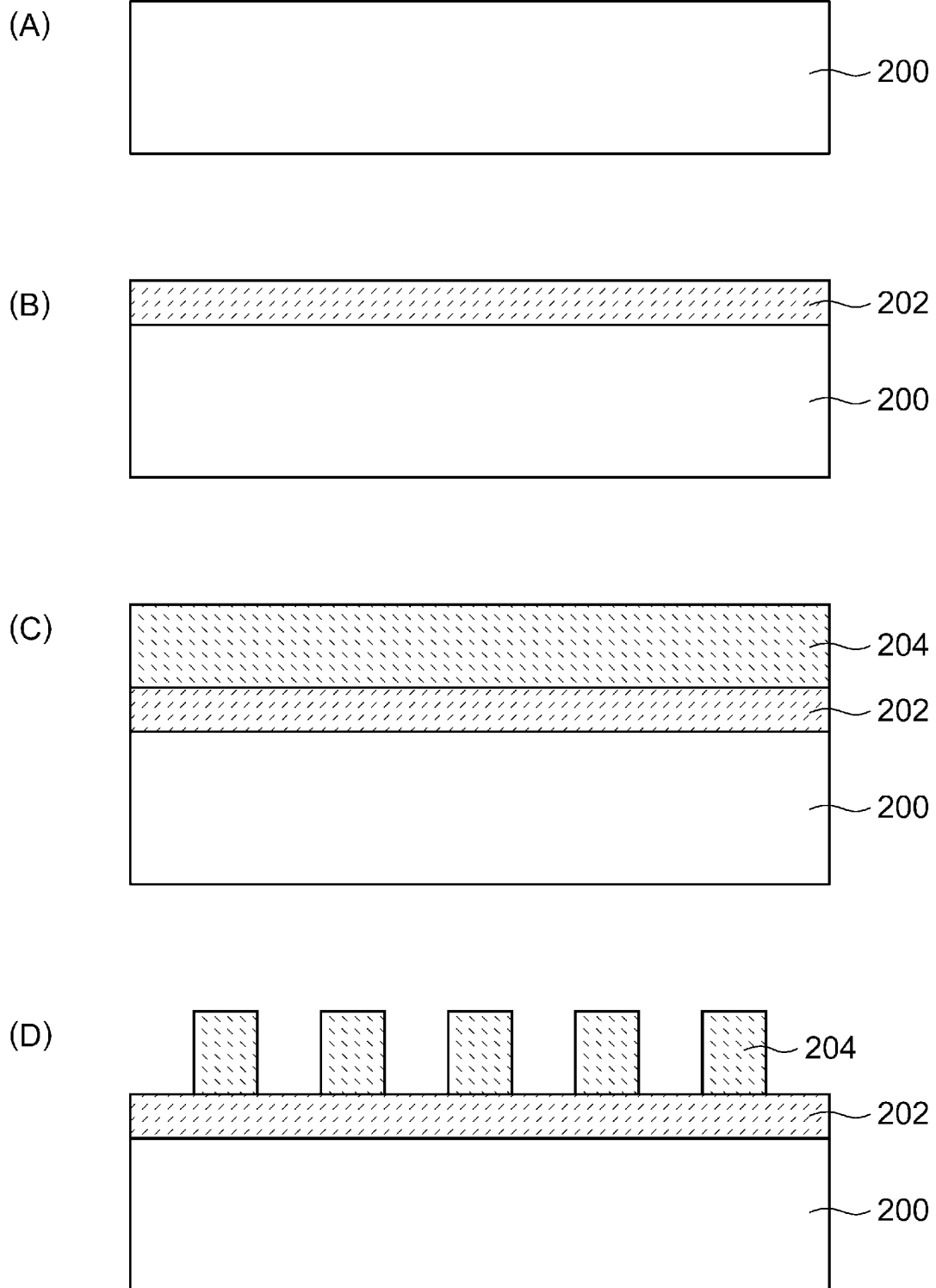
[図1]



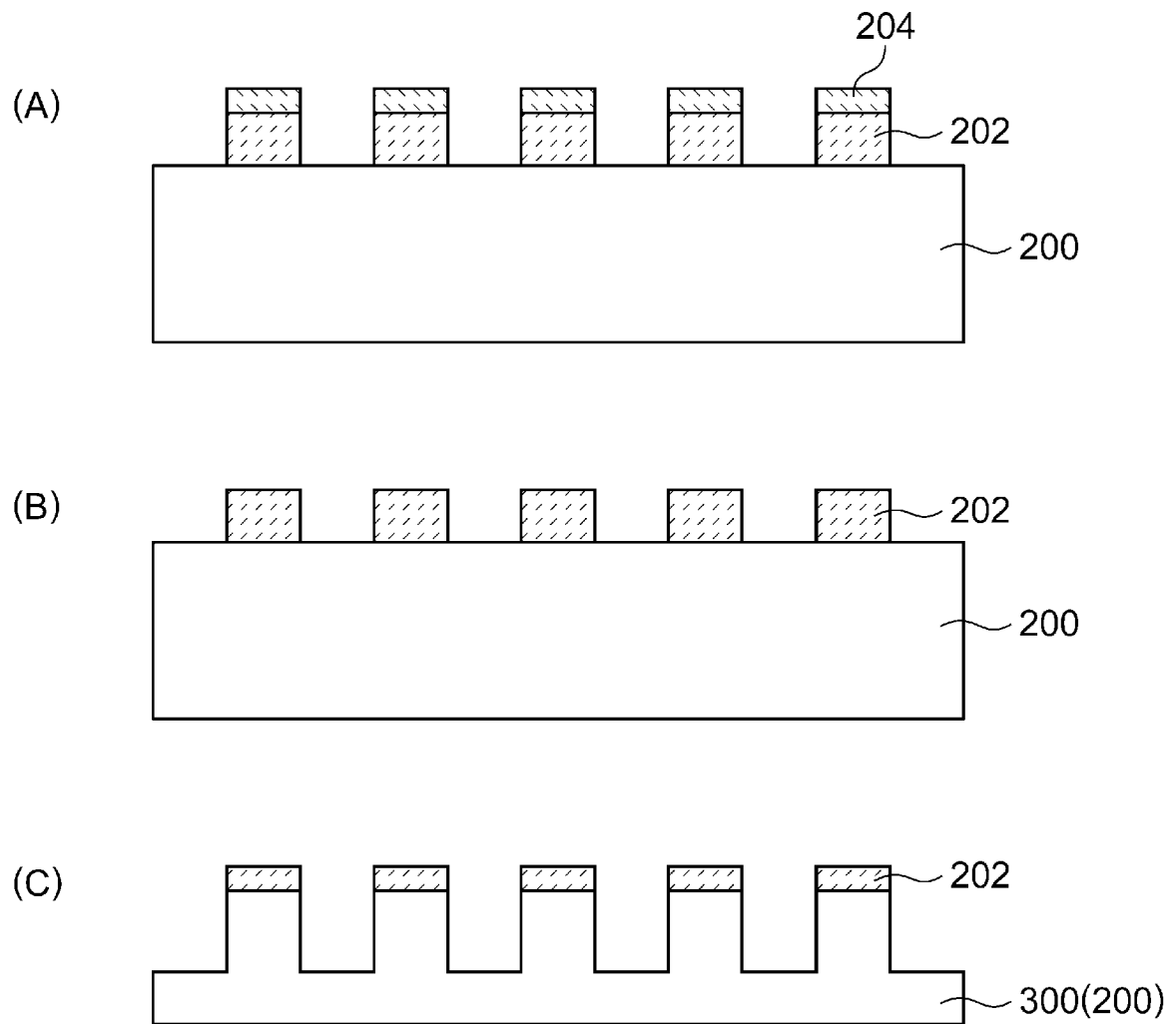
[図2]



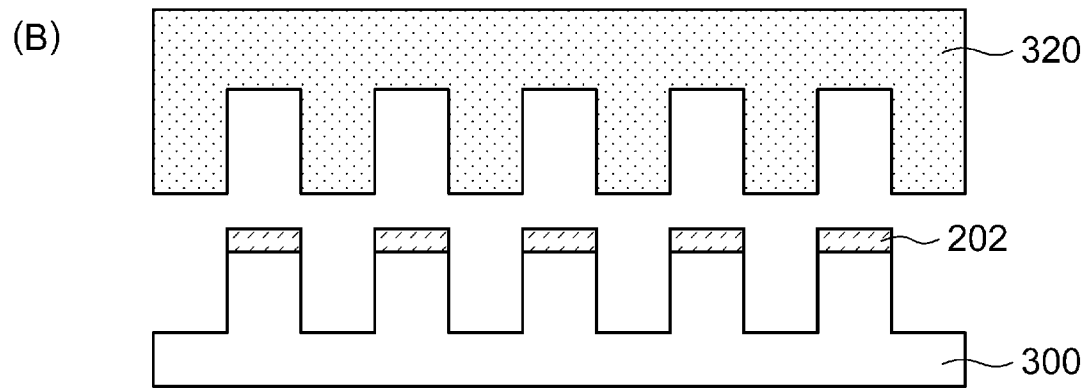
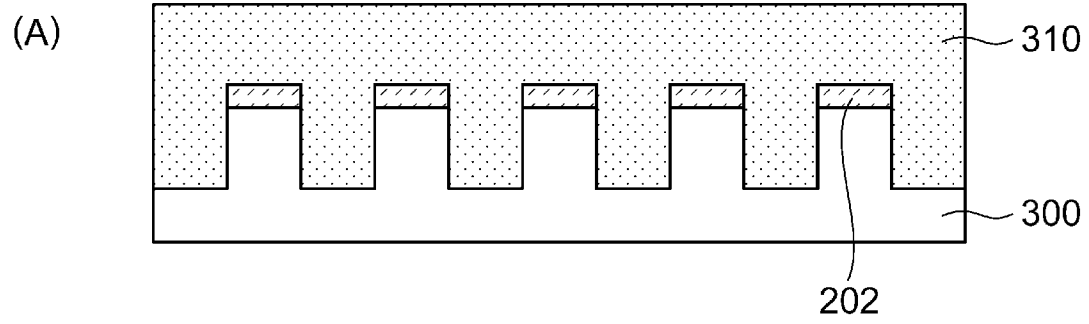
[図3]



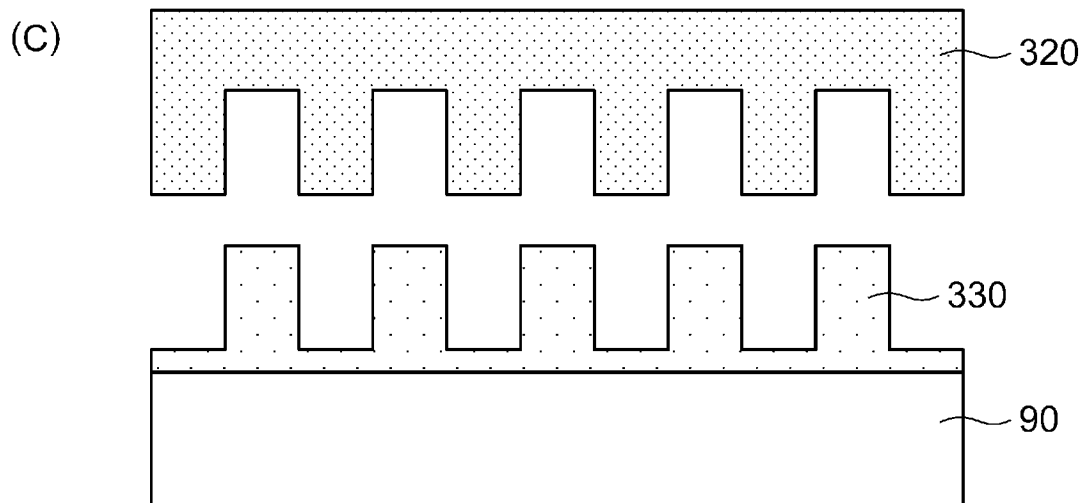
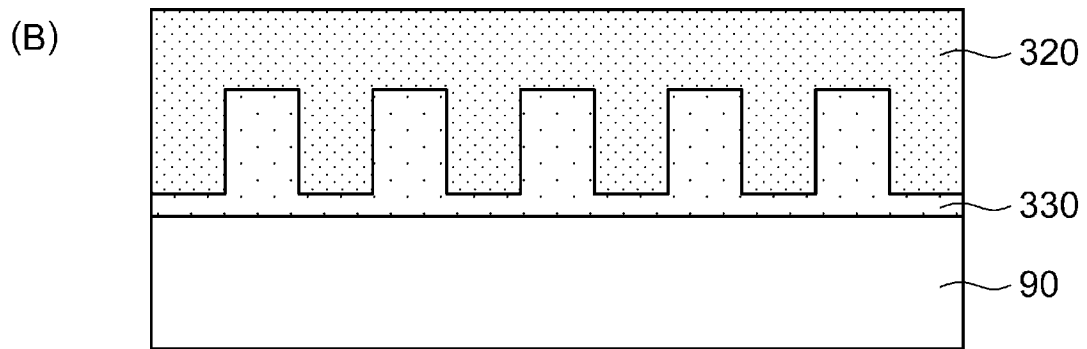
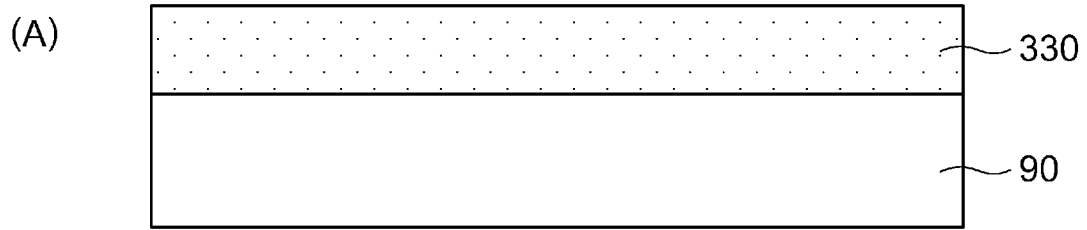
[図4]



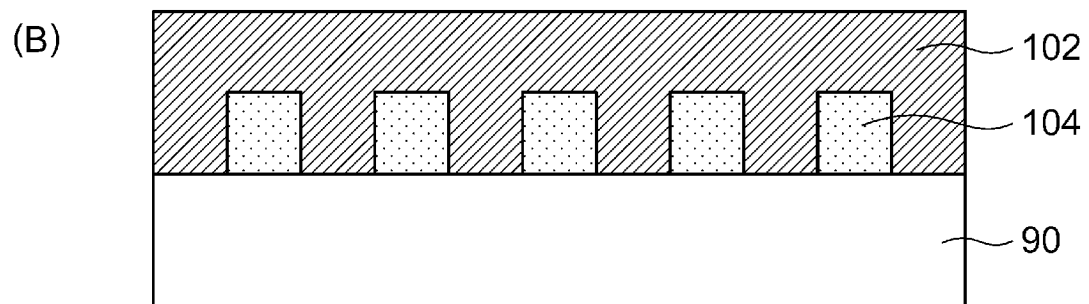
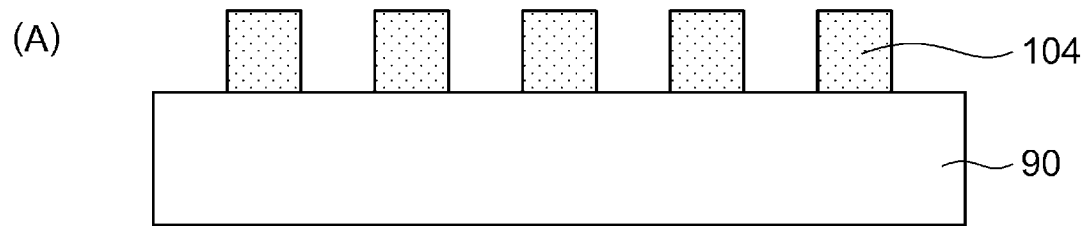
[図5]



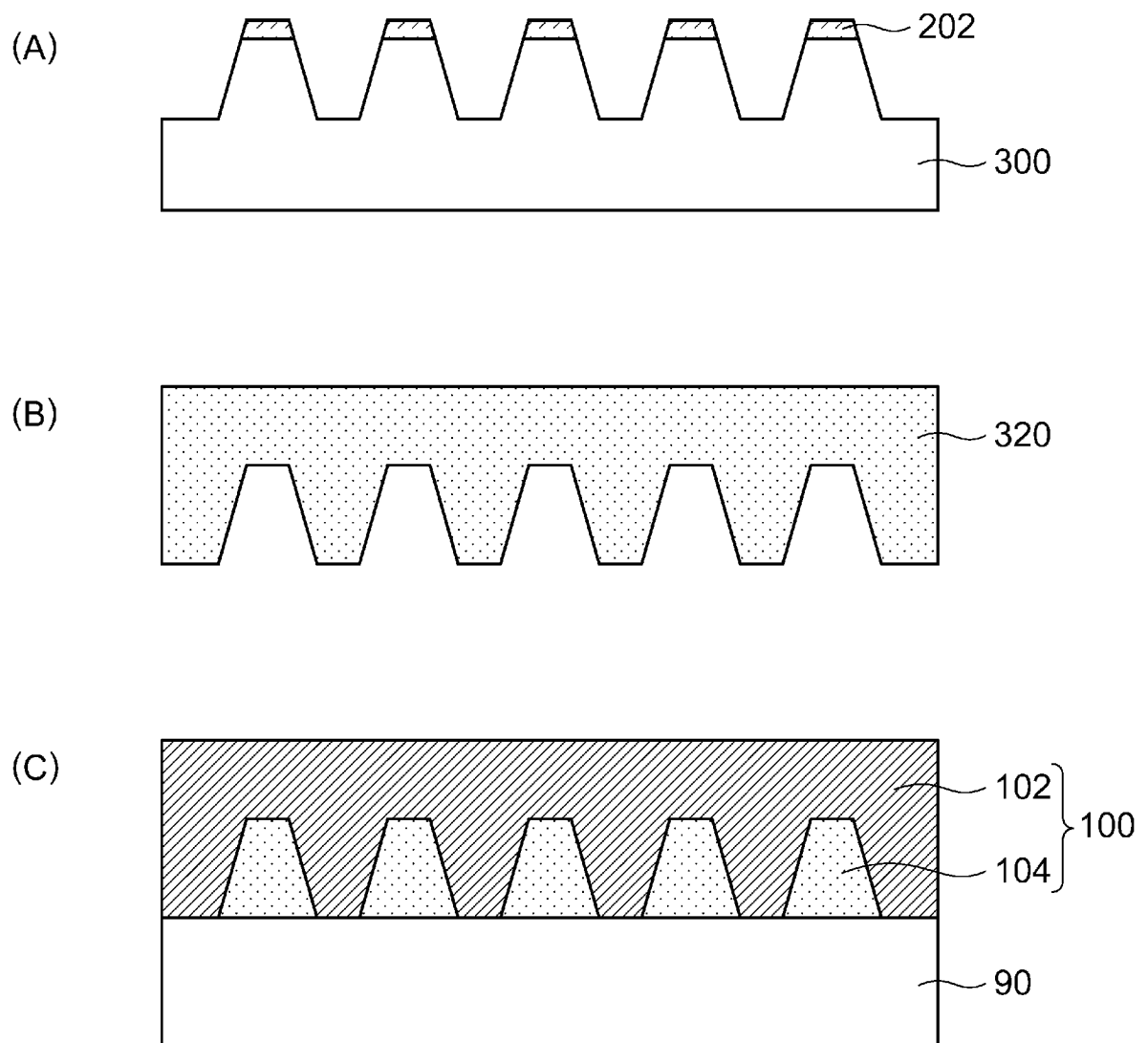
[図6]



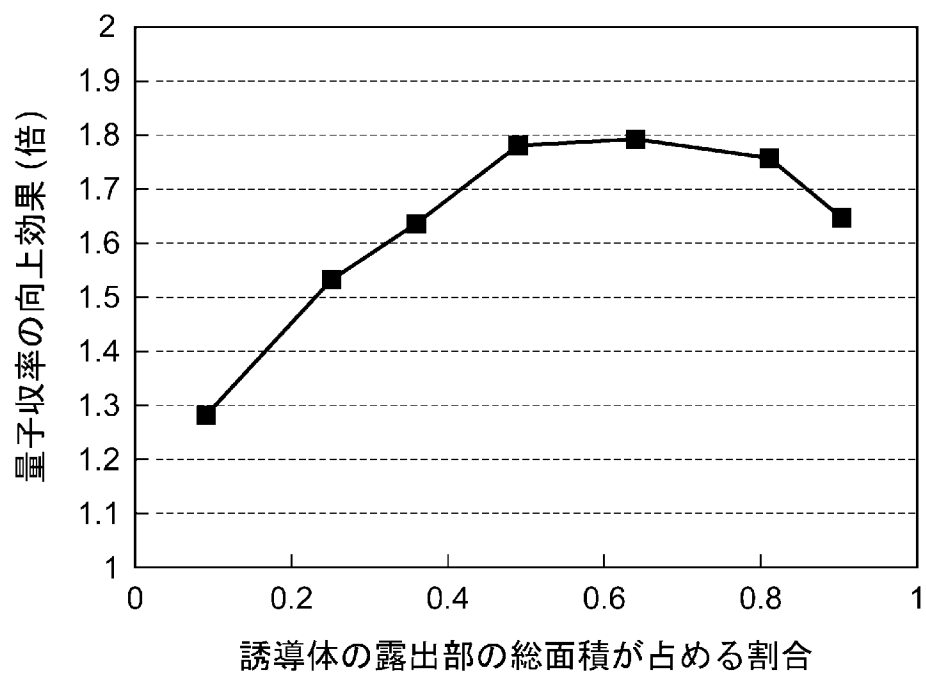
[図7]



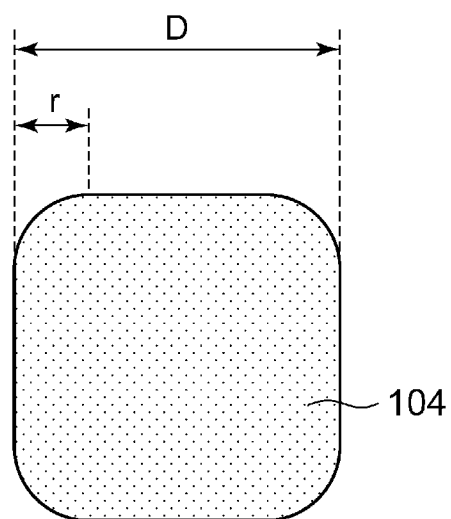
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/056(2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/02-31/078, 31/18-31/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/169123 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraphs [0092] to [0157]; fig. 5 to 10 & JP 2013-4535 A & TW 201304172 A	1, 2, 4-7 3
Y	JP 11-220150 A (Hitachi, Ltd.), 10 August 1999 (10.08.1999), paragraphs [0002] to [0027]; fig. 1 to 2 (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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 another 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
23 June, 2014 (23.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-505911 A (Gesellschaft zur Foerderung Industrieorientierten Forschung an den Schweizerischen Hochschulen und Weiteren Institutionen), 26 August 1993 (26.08.1993), page 3, upper left column, line 5 to page 4, upper left column, line 20; fig. 2a to 4b & EP 525139 A1 & WO 1992/014270 A1 & AU 1185392 A	1-7
P,X	JP 2013-219073 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 24 October 2013 (24.10.2013), paragraphs [0041] to [0047]; fig. 3 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/056 (2014.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/02-31/078, 31/18-31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/169123 A1（J X 日鉱日石エネルギー株式会社）2012.12.13, 段落 [0092] - [0157], 第 5-10 図 & JP 2013-4535 A & TW 201304172	1, 2, 4-7
Y	A	3
Y	JP 11-220150 A（株式会社日立製作所）1999.08.10, 段落【0002】 - 【0027】, 第 1-2 図（ファミリーなし）	3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-505911 A (ゲゼルシャフト・ツール・フェルデルング・インデ ユストリーオリエンテイルテン・フオルシユング・アン・デン・ シユヴァイツエリツシエン・ホツホシユーレン・ウント・ヴァイテ ルン・インステイトウテイオーネン) 1993.08.26, 第3頁左上欄第5 行-第4頁左上欄第20行, 第2a-4b図 & EP 525139 A1 & W0 1992/014270 A1 & AU 1185392 A	1-7
P, X	JP 2013-219073 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.10.24, 段落【0041】-【0047】, 第3図 (ファミリーなし)	1-3