

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065592号
(P5065592)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 E

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-347096 (P2005-347096)	(73) 特許権者	502096543
(22) 出願日	平成17年11月30日(2005.11.30)		パロ・アルト・リサーチ・センター・イン コーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2006-157028 (P2006-157028A)		Palo Alto Research Center Incorporated
(43) 公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94 304、パロ・アルト、コヨーテ・ヒル・ ロード 3333
審査請求日	平成20年12月1日(2008.12.1)		
(31) 優先権主張番号	11/001, 330	(74) 代理人	100075258
(32) 優先日	平成16年12月1日(2004.12.1)		弁理士 吉田 研二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096976
			弁理士 石田 純
		(72) 発明者	トーマス ハンツシエル
			ベルギー ウェヴェルヘム テル カッセ イ 32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘテロ接合光電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電荷移送素材及び光吸収素材によるヘテロ構造と、このヘテロ構造の頂面上に配置された第1透明電極と、そのヘテロ構造の底面下に配置された第2電極と、を備え、

電荷移送素材及び光吸収素材が互いに同種の金属を含む互いに異種の化合物であり、

光吸収素材が約1.0～約1.8 eVのバンドギャップを有し、

電荷移送素材及び光吸収素材のうち一方又はその双方に対し両者の伝導帯間のエッジオフセットが約0.4 eV超となるようドーピングが施され、

前記電荷移送素材及び前記光吸収素材が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄(Fe_2O_3)及び硫化鉄(FeS_2)の組合せである太陽電池デバイス。

【請求項 2】

電荷移送素材及び光吸収素材によるヘテロ接合を有し、

電荷移送素材及び光吸収素材が互いに同種の金属を含む互いに異種の二成分化合物であり、

電荷移送素材及び上記光吸収素材のうち一方又はその双方に対し両者の伝導帯間のエッジオフセットが約0.4 eV超となるようドーピングが施され、

前記電荷移送素材及び前記光吸収素材が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄(Fe_2O_3)及び硫化鉄(FeS_2)の組合せである太陽電池デバイス用半導体層。

10

20

【請求項3】

ある金属による層を成長させるステップと、
この金属層内のある深さにかけてその金属層と同種の金属を含む第1化合物を発生させるステップと、

第1化合物及び第2化合物によるヘテロ接合が形成されるようこの金属層内のある深さにかけてその金属層に含まれるものと同種の金属を含むが第1化合物とは異なる第2化合物を発生させるステップと、

を有し、

前記第1化合物及び前記第2化合物が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄(Fe₂O₃)及び硫化鉄(FeS₂)の組合せである太陽電池デバイス用無機半導体ヘテロ接合形成方法。

10

【請求項4】

ある金属を含む第1化合物の層を第1電極上に成長させるステップと、

第1及び第2化合物によるヘテロ接合が形成されるようこの第1化合物層内のある深さにかけてその第1化合物層に含まれるものと同種の金属を含むが第1化合物とは異なる第2化合物を発生させるステップと、

第1及び第2化合物によるこのヘテロ接合上に第2電極を形成するステップと、

を有し、

前記第1化合物及び前記第2化合物が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄(Fe₂O₃)及び硫化鉄(FeS₂)の組合せである太陽電池デバイス用無機半導体ヘテロ接合形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体デバイスに関し、より詳細には太陽電池(太陽光起電力セル)に関する。

【背景技術】

【0002】

光電池(光起電力セル)は光を電気エネルギーに直接変換する部品である。

【0003】

ヘテロ接合光電池は、その伝導帯間にエッジオフセットが生じるよう二種類の異種素材を組合せ、発生した電子とホールとを電荷分離させるようにした光電池である。

30

【0004】

ヘテロ接合光電池は、少なくとも一層の光吸収層と、電荷移送層と、2個の電極とを有するものであり、変換対象とする光が太陽光である光電池は太陽電池と呼ばれている。

【0005】

太陽電池に対し理想として求められることは、低コストで毒性がなくありふれた材料を原材料としそれらの材料を安価な基板上で低温処理することによって、製造できるようにすることである。しかしながら、そうした材料には大抵その移動度が低いという問題がある。例えば、薄膜化した酸化銅(CuO)におけるバンドギャップは太陽電池デバイスとしてはほぼ理想的な1.6eVであるが、約400~500°Cで酸化したときの移動度は10⁻¹cm²/V・secという低い値に留まる。

40

【0006】

太陽電池を製作する際には異種半導体ヘテロ接合プロセスがしばしば使用されるが、異種素材ヘテロ接合製造プロセスは普通は複雑なプロセスであり製造コスト的に高つくものである。

【0007】

この点について言うと、異種無機半導体によるヘテロ接合太陽電池を製造するには、従来から、界面準位におけるキャリア再結合を回避するため非常に慎重なエンジニアリングを行うことが必須とされている。例えば、こうしたデバイスを製造する際には、界面品質

50

を確保するためエピタキシャル技術を使用せざるを得ないことがある。また、対をなしている電子とホールがそれぞれ対応する電極へと移動できるようにバルク内欠陥を最小に抑えねばならず、またそれらの電極間を最短でも入射光子吸収長だけ隔てねばならない。

【0008】

【非特許文献1】Patil et al., "Formation of textured WS₂ thin films by van der Waals rheotaxy process and their photoactivity," Indian Journal of Pure and Applied Physics 41 (May 2003), pp.369-73

【非特許文献2】Gong et al., "Titanium Oxide Arrays Prepared by Anodic Oxidation," J.Mater.Res., Vol.16, No.12 (Dec. 2001)

【非特許文献3】Masuda et al., "Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina," Appl.Phys.Lett. 71(19) (10 Nov. 1997)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、電子及びホールがその光電池の電極へと移動できるよう異種無機半導体により形成した異種半導体ヘテロ接合を有する光電池に関しては、できる限り低コストで毒性のないありふれた原材料から容易に製造できるようにすることが、求められている。

【0010】

本発明は、太陽電池及び関連方法について新規な改善策を提案することにより、上述した問題点を含む幾つかの問題点の解消を図るものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一実施形態に係る太陽電池デバイスは、電荷移送素材及び光吸収素材によるヘテロ構造と、このヘテロ構造の頂面上に配置された第1透明電極と、そのヘテロ構造の底面下に配置された第2電極と、を備える。電荷移送素材及び光吸収素材は互いに同種の金属を含む互いに異種の化合物とし、光吸収素材は約1.0～約1.8 eVのバンドギャップを有するものとする。電荷移送素材及び光吸収素材のうち一方又はその双方に対しては両者の伝導帯間のエッジオフセットが約0.4 eV超となるようドーピングを施す。電荷移送素材及び光吸収素材は、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄 (Fe₂O₃) 及び硫化鉄 (FeS₂) の組合せである。

30

【0012】

本発明の他の実施形態に係る太陽電池デバイス用半導体層は、電荷移送素材及び光吸収素材によるヘテロ接合である。電荷移送素材及び光吸収素材は互いに同種の金属を含む互いに異種の二成分化合物とする。電荷移送素材及び光吸収素材のうち一方又はその双方に対しては両者の伝導帯間のエッジオフセットが約0.4 eV超となるようドーピングを施す。電荷移送素材及び光吸収素材は、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄 (Fe₂O₃) 及び硫化鉄 (FeS₂) の組合せである。

【0013】

本発明の更に他の実施形態に係る太陽電池デバイス用無機半導体ヘテロ接合形成方法は、ある金属による層を成長させるステップと、この金属層内のある深さにかけてその金属層と同種の金属を含む第1化合物を発生させるステップと、第1化合物及び第2化合物によるヘテロ接合が形成されるようこの金属層内のある深さにかけてその金属層と同種の金属を含むが第1化合物とは異なる第2化合物を発生させるステップと、を有し、第1化合物及び第2化合物が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄 (Fe₂O₃) 及び硫化鉄 (FeS₂) の組合せである。

40

【0014】

本発明の更なる実施形態に係る太陽電池デバイス製造方法は、ある金属を含む第1化合物の層を第1電極上に成長させるステップと、第1及び第2化合物によるヘテロ接合が形成されるようこの第1化合物層内のある深さにかけてその第1化合物層に含まれるものと同種の金属を含むが第1化合物とは異なる第2化合物を発生させるステップと、を有し、

50

第1化合物及び第2化合物が、酸化タングステン及び硫化タングステンの組合せ、又は、酸化鉄 (Fe_2O_3) 及び硫化鉄 (FeS_2) の組合せである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態に関し説明する。但し、図示した実施形態は一例に過ぎず、図示に基づき本発明を限定解釈することは認められるべきでない。本発明は、多種多様な構成要素乃至ステップにより、またそれらの多種多様な組合せによって、実施し得るものである。

【0016】

まず、図1に示す太陽電池10は平板状デバイスであり、透明基板11及び透明導電膜12から構成された導電性支持体を有している。

【0017】

基板11を形成する素材については特に限定を要さない。各種の透明素材を使用できるが、好ましいのはガラスであろう。

【0018】

透明導電膜12を形成する素材についても特に限定を要さない。使用するのが望ましいのは透明な導電性の金属酸化物、例えば弗素ドーブ酸化錫 ($\text{SnO}_2:\text{F}$)、アンチモンドーブ酸化錫 ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$)、酸化インジウム錫 (ITO)、アルミニウムドーブ酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{Al}$)、ガリウムドーブ酸化亜鉛 ($\text{ZnO}:\text{Ga}$) である。中でも透明導電膜12として望ましいのはITOか弗素ドーブ酸化錫であろう。

【0019】

基板11上に透明導電膜12を形成する手法としては、例えば、真空気相成長、スパッタリング、形成すべき素材層の成分物質によるCVD(化学気相成長)、ゾルゲル法による被覆等の手法がある。中でも導電性支持体形成手法として望ましいのは、ガラス基板上にITOをスパッタリングして成長させる手法である。この手法は、本件技術分野における習熟者(いわゆる当業者)に周知の条件によるプロセスにて実施することができる。

【0020】

透明導電膜12の頂面上に位置しているのは、電荷移送素材14及び光吸収素材16によるヘテロ構造である。

【0021】

このヘテロ構造を作成するには、同種の金属を含む二成分化合物同士を組み合わせで使用する。例えば、同種金属の酸化物と硫化物の組合せや、同種金属の酸化物と燐化物の組合せである。なお、本願で言う金属とは、上に例示したアルミニウム、ガリウム、インジウム及び錫の他、周期律表で21~29番目(スカンジウム~銅)、39~47番目(イットリウム~銀)、57~79番目(ランタン~金)及び89番目以降(アクチニウム以降)にある全ての元素である。使用する金属として望ましいのは遷移金属である。

【0022】

同種金属による二成分化合物同士の組合せの中には、電子とホールを分離させ外部電極に電荷を伝搬させる異種無機半導体ヘテロ接合が生じるような、望ましいバンドギャップ幅、バンド配置及び多数キャリア種別を有する独特の組合せが何通りかある。

【0023】

適当な金属さえ与えられれば、その金属の異種二成分化合物同士の組合せによりヘテロ接合を形成することができる。その際には、そのヘテロ構造を構成している化合物のうち一方を光学的に励起可能な半導体即ち光吸収素材16として機能させ、他方を光吸収素材16より広いバンドギャップを有する電荷移送用の半導体即ち電荷移送素材14として機能させる。

【0024】

図2に、本実施形態に係る変成型(inhomogeneous)太陽電池10にて望ましいバンドギャップ構造を示す。太陽光 $h\nu$ を吸収する素材のバンドギャップは約1.0~約1.8

10

20

30

40

50

e Vの範囲内とするのが理想的であり、電子ホール対を電子 e^- とホール h^+ に分離させるには両素材の伝導帯間のエッジオフセット $|E_{c1} - E_{c2}|$ を 0.4 eV 超にするのが望ましい。この図の例では前者がおよそ 1.5 eV とされており、後者がおよそ 0.5 eV とされている。同種金属による異種二成分化合物同士の組合せは数あるが、その中でこれらの条件を満足するものの一つに酸化タングステンと硫化タングステンの組合せがある。より詳細には、硫化タングステンのバンドギャップは 1.4 eV であり、適当にドーピングしてやれば、酸化タングステンをn型、硫化タングステンをp型にして両者の伝導帯間のエッジオフセットを 0.4 eV より大きくすることができる。

【0025】

即ち、n型半導体にした WO_3 とp型半導体にした WS_2 との間のバンド構造の関係やこれらのバンドギャップは、図2に示した条件を満足するものとしてことができ、従ってこれらを用いれば本実施形態に係る太陽電池デバイスを好適に作成できる。n型 WO_3 のバンドギャップを約 2.7 eV と広めにすれば、そのn型 WO_3 を図1に示した太陽電池10における電荷移送素材14として機能させることができ、p型 WS_2 のバンドギャップを約 1.4 eV とすれば、そのp型 WS_2 を同じく光吸収素材16として機能させることができる。

10

【0026】

同種金属による二成分化合物同士の組合せであって上述の条件を満足するものとしては、この他に、金属として亜鉛を用いる組合せがある。即ち、酸化亜鉛(ZnO)は図1に示した太陽電池10における電荷移送素材14(この場合は電子を移送する素材)として好適に機能させることができ、また燐化亜鉛(ZnP_2)は同じく光吸収素材16として好適に機能させることができる。特筆すべきことに、燐化亜鉛のバンドギャップは約 1.3 eV である。

20

【0027】

同種金属による二成分化合物同士の組合せであって上述の条件を満足するものとしては、更に、金属として鉄を用いる組合せがある。即ち、酸化鉄(Fe_2O_3)は電荷移送素材14に、また約 1.0 eV のバンドギャップを有する硫化鉄(FeS_2)は光吸収素材16に、それぞれ適している。

【0028】

いわゆる当業者であれば理解できるように、電荷移送素材14、光吸収素材16又はその双方に対して適当なドーピングを施してやれば、それらの伝導帯の間のエッジオフセット(接合部における伝導帯下縁準位間の相違分)を約 0.4 eV 超にすることができる。例えば、ヘテロ接合を形成する電荷移送素材14としてはn型 ZnO を、また光吸収素材16としてはp型 ZnP_2 をそれぞれ配することとし、それらによるヘテロ構造に接する透明導電膜12として $n^+\text{ITO}$ を、また逆側からヘテロ構造を裏打ちする電極18をプラチナ(Pt)から形成するものとする。これらのコンポーネントを用い適当にドーピングを施してやれば、例えば不平衡状態即ちヘテロ接合形成前の状態におけるバンドギャップの関係が図3に例示するような関係になる。この図の例では、 ZnO におけるフェルミ準位がそのエネルギーギャップの中心準位と伝導帯下縁準位 E_c との中間になるよう ZnO に対するドーピングが行われており、同様に、 ZnP_2 におけるフェルミ準位がそのエネルギーギャップの中心準位と価電子帯上縁準位 E_v との中間になるよう ZnP_2 に対するドーピングが行われている。いわゆる当業者にとっては明らかのように、一般に、ドーピングレベルは、素材堆積工程、アニーリングや水素化等の後処理工程、更には不純物の意図的導入工程といった工程における処理条件を適宜設定することによって、広範に変化させることができる。

30

40

【0029】

図4に、これらの素材同士を接触させフェルミ準位を平衡させた状態におけるバンドエッジ同士の準位関係を示す。この図に示したドーピングレベル例では、 ZnP_2 の伝導帯下縁準位と ZnO の伝導帯下縁準位との差が 0.2 eV しかない。これでは、界面にて電子ホール対を電子とホールに分離させる上で望ましいエッジオフセットに対し、不足して

50

しまっている。

【0030】

図5に、例えばアルミニウムを不純物として用い、ZnOをよりヘビーなn型にドーピングした例における不平衡状態を示す。そのドーピングレベルは、ZnOにおけるフェルミ準位が伝導帯下縁準位から約0.4 eV以内となるようにしてある。ZnOにおけるドーピングレベルがこのようなレベルであれば、平衡状態は図6に示す如きものとなる。この図においては、ZnP₂の伝導帯下縁準位とZnOの伝導帯下縁準位との差が今や0.6 eVに広がっている。

【0031】

いわゆる当業者であれば理解できるように、同種金属を含む二成分化合物の組合せ（例えば同種金属の酸化物と硫化物の組合せや同種金属の酸化物と燐化物の組合せ）であって図2に示した条件を満足するものであれば、ここで説明したもの以外も採用することができる。

10

【0032】

また、本実施形態にて形成される太陽電池10内のヘテロ構造は、単一層内で素材から素材への変成（convert）を発生させて形成することによって、機械的な面でも膜同士又は他の膜との固着という面でも不足のないものとされている。即ち、金属としてタングステンを使用したものを例として言えば、酸化タングステン（WO₃）層の表面からある深さにかけて硫化タングステン（WS₂）層への変成を引き起こし、そうして形成されたWS₂層を図1中の光吸収素材16としてまた残りのWO₃層を同じく電荷移送素材14として使用すればよい。こうした処理手法を用いることによって得られるWO₃層及びWS₂層は、そもそもが同じ層であるため良好に固着し合っている。

20

【0033】

加えて、このようにして形成したヘテロ構造内では原子の内部拡散が取り立てて問題にならない。即ち、使用している金属成分がただの一種であるから、接合を跨いで一方の側から他方の側へと異種金属原子が移動乃至拡散していく原子拡散という現象は生じるはずがなく、従って接合を挟んだ拡散先の特性が変化してしまうこともない。

【0034】

太陽電池10用のWO₃/WS₂ヘテロ構造作成プロセスは、基本的には、WS₂膜の部分酸化又はWO₃膜の部分硫化（スルフィド化）によるものである。なお、本願中、「部分」酸化、硫化又は燐化とは、膜乃至層の表面からある深さまでを酸化、硫化又は燐化する（例えば熱やプラズマにより酸化物、硫化物又は燐化物へと変成する）処理等を指している。図7に、代表例として、WO₃膜の部分硫化により太陽電池10を作成するプロセスのフローを示す。勿論のことであるが、この図に示すフローを利用して太陽電池10用Fe₂O₃/FeS₂ヘテロ構造を作成することもできる。

30

【0035】

この図に示すように、透明導電膜12は基板11（例えばガラス基板）上にスパッタリングにより成長させることができる。そのやり方はいわゆる当業者にとり既知のやり方でよく、またそのためのプロセスにて使用する条件も既知の条件でよい。

【0036】

40

更に、こうして形成された導電性支持体の上に、スパッタリングによって金属層13を成長させる。この例では金属層13としてタングステンの層を成長させているが、これは鉄や亜鉛等といった好適な金属に適宜置き換えることができる。形成する金属層13の厚みは約100～約1000 nmとする。次に、ここではタングステンから形成されているこの金属層を加熱することによって、当該タングステン層内のある深さまで変成してWO₃層を形成させる。この加熱は、ホットプレート上又は乾燥空気若しくは酸素雰囲気内のオープンにて500°Cで約30分間行えばよい。鉄から形成された金属層を酸化する際にも、ホットプレート又は乾燥空気若しくは酸素雰囲気内のオープンを用い500°Cで約30分間加熱するという概ね同様のやり方でよい。いわゆる当業者であれば理解できるように、酸化物層形成のために以上述べたものとは異なる長さの酸化時間、別の酸化環境又

50

は別の酸化プロセスを用いることもできる。それらをどのようなものとするかは、どのようなものを作成しようとしているかによる。

【0037】

こうして形成される WO_3 膜は、続いて、部分硫化が生じるよう硫黄プラズマにさらされる。これによって WO_3 膜の表層部がある程度の厚みに亘って WO_3 から WS_2 へと変成される結果、 WO_3/WS_2 ヘテロ接合が生じる。このとき形成する硫化タングステン層の厚みは光吸収素材内での光子吸収長の約1～約3倍とするのが望ましい。

【0038】

W、 WO_3 等といった金属又は金属酸化物の表面をエネルギーシユな（即ち純粋な金属又は金属酸化物の表面を硫化物に変成できる程にエネルギーシユな）硫黄分子にさらして硫化できる手法であって、いわゆる当業者に知られているものには、大別して二種類がある。そのうち一つは金属又は金属酸化物の表面を炉内で硫黄蒸気にさらすという手法である。例えば、図7に示す例で言えば、 $1000^\circ C$ を超える硫黄蒸気に WO_3 をさらすことによって、その WO_3 層の表面からある深さにかけての部分 WS_2 に変成することができる。

10

【0039】

本実施形態で採用できる二番目の既知手法は、純粋な硫黄又は硫化水素 H_2S という形態を採る硫黄を含むプラズマに WO_3 の表面をさらして硫化する、という手順を含む手法である。常温で気体の物質である H_2S のプラズマを用いることによって、 WO_3 の表面からある程度の深さまでにかけて硫化物層を発生させることができる。

20

【0040】

いわゆる当業者であれば理解できるように、これら二種類の手法及びそのプロセス条件を使用し、 Fe_2O_3 をエネルギーシユな硫黄元素にさらすこともできる。

【0041】

また、 H_2S プラズマに毒性があることからすれば、純粋な硫黄のプラズマの方がよからう。

【0042】

硫黄プラズマを発生させるには、小さな高温壁反応装置例えばチューブ炉や加熱済ベルジャー（釣り鐘型容器）であって適当な電極が設けられているユニットの内部に、ある量の硫黄を仕掛品と共に入れ、このユニットを加熱することによって1～1000mTの圧力を有する硫黄蒸気を発生させ、更にいわゆる当業者に知られている通りそのユニットの電極に対し十分なパワーのRFエネルギーを供給して硫黄プラズマを持続発生させればよい。

30

【0043】

硫黄プラズマを発生させ高エネルギー化したその表面反応速度を高めるには、例えば、硫黄蒸気に水素、アルゴンその他のプラズマ活性種を添加すればよい。プラズマ反応のよいところは、非常にエネルギーシユな硫黄原子及び分子を高温環境無しで発生させられることである。プラズマ内の硫黄原子は素材層表面を金属硫化物に変成するのに十分なエネルギーを有しており、しかもこの変成を膜の表面から離れた部位に有害な影響を及ぼすこと無しに達成することができる。また、プロセス温度が低いためこのプロセスはガラス基板上の薄膜にも適用できる。そして、いわゆる当業者であれば宜しく理解できるように、プラズマのパワー又は基板温度を変化させることで硫化物層の厚みを制御することができる。

40

【0044】

図7に示したフローは基本的に金属酸化物膜の部分硫化によって太陽電池デバイス10を作成するプロセスのフローであるが、理解されるべきことに、まず金属膜（例えばタングステンや鉄の膜）を硫化しておいてからその金属硫化物膜を部分酸化することによっても、太陽電池10を作成できる。いわゆる当業者であれば理解できるように、金属層を部分硫化した後部分酸化するプロセスにおける酸化処理条件は、金属膜を部分酸化した後部分硫化するプロセスにおける酸化処理条件と、本質的に同じものとなる。

50

【0045】

WO₃/WS₂ヘテロ接合形成方法としては、更に、導電性支持体を形成した上でその導電性支持体上に化合物たるWS₂を熱蒸着して直に堆積させ、こうして直接成長させたWS₂膜を部分酸化させて光起電力のある接合を形成する、という方法がある。この硫化物直接堆積法を用いれば、大抵は、金属から変成して得た金属硫化物薄膜に比べその内部応力（内在歪み）が小さな膜を形成することができる。

【0046】

Fe₂O₃/FeS₂ヘテロ構造を形成する際にも、導電性支持体を形成した上でその導電性支持体上にFeS₂を熱蒸着して直に堆積させ、そうして形成したFeS₂膜を酸化させて光起電力のあるヘテロ接合を発生させる、という手法を使用できる。熱蒸着プロセス上の条件もまた酸化プロセス上の条件も、いわゆる当業者にとり既知又は周知の条件でよい。

10

【0047】

ヘテロ接合形成方法としては、更に、導電性支持体を形成した上でその導電性支持体上にWO₃又はFe₂O₃を熱蒸着して直に堆積させ、そうして形成されたWO₃膜又はFe₂O₃膜を部分硫化する、という方法がある。この方法を用いれば、大抵は、金属薄膜の酸化及び硫化による方法を用いた場合に比べ、その内部応力が小さな膜を得ることができる。

【0048】

これもまたいわゆる当業者であれば即座に理解できるように、太陽電池10用酸化亜鉛/燐化亜鉛ヘテロ構造を作成する際にも、図7に代表例として示したフローによるプロセスを变形適用することができる。その際には、導電性支持体を形成しその導電性支持体の上に金属層13（この場合亜鉛層）を約100～1000nmの厚みとなるまでスパッタリングにより成長させ、形成した金属亜鉛層をホットプレート上又は乾燥空気若しくは酸素雰囲気内のオープン内にて500℃で約30分間加熱することによってその亜鉛層内のある深さにかけて酸化亜鉛層を形成すればよい。但し、いわゆる当業者であれば理解できるように、酸化層形成のためにここで例示したものと異なる長さの酸化時間、別の酸化環境及び別の酸化プロセスを用いてもよい。これらをどのようなものにするかはどのようなものを得ようとしているかによる。

20

【0049】

こうして形成された酸化亜鉛膜を引き続いて燐プラズマにさらせば、その酸化亜鉛膜を部分燐化することができる。即ち、酸化亜鉛膜の表面からある深さまでを燐化亜鉛に変成することによって、酸化亜鉛/燐化亜鉛ヘテロ接合を形成することができる。燐化亜鉛層の厚みは、光吸収素材における光子吸収長の約1～約3倍にするのが望ましい。

30

【0050】

燐プラズマを発生させるには、小さな高温壁反応装置例えばチューブ炉や加熱済ベルジヤアであって適当な電極が設けられているユニットの内部に、ある量の硫黄を仕掛品と共に入れ、このユニットを加熱することによって1～1000mTの圧力を有する燐蒸気を発生させ、更にいわゆる当業者に知られている通りそのユニットの電極に対し十分なパワーのRFエネルギーを供給して燐プラズマを持続発生させればよい。

40

【0051】

燐プラズマを発生させ高エネルギー化しまたその表面反応速度を高めるには、例えば、燐蒸気に水素、アルゴンその他のプラズマ活性種を添加すればよい。プラズマ反応のよいところは、非常にエネルギー豊富な燐原子及び分子を高温環境無しで発生させられることである。プラズマ内の燐原子は素材層表面を金属燐化物に変成するのに十分なエネルギーを有しており、しかもこの変成を膜の表面から離れた部位に有害な影響を及ぼすこと無しに達成することができる。また、いわゆる当業者であれば宜しく理解できるように、プラズマのパワー又は基板温度を変化させることで燐化物層の厚みを制御することができる。

【0052】

ZnO/ZnP₂ヘテロ接合形成方法としては、更に、導電性支持体を形成した上でそ

50

の導電性支持体上に化合物たる ZnP_2 を直に蒸着して堆積させ、こうして直接蒸着した ZnP_2 膜を部分酸化させて ZnP_2 及び ZnO により光起電力のある接合を形成する、という方法がある。こうした金属燐化物直接堆積法を用いれば、大抵は、金属から変成して得た金属含有薄膜に比べその内部応力が小さな膜を形成することができる。

【0053】

ヘテロ接合形成方法としては、更に、導電性支持体を形成した上で酸素雰囲気内での DC マグネトロンスパッタリングによりその導電性支持体上に ZnO を堆積させ、そうして形成された ZnO 膜を部分燐化により燐化亜鉛に変成する、という方法がある。この酸化物直接堆積法を用いた場合も、大抵は、金属薄膜の酸化及び燐化による方法を用いた場合に比べ、その内部応力が小さな膜を得ることができる。

10

【0054】

そして、図7に示すように太陽電池10上に電極18を成長させる。電極18の素材としては例えばプラチナ、金、銀、銅、グラファイト、アルミニウム等を用いればよく、電極18を成長させるためのプロセスとしては周知のプロセス、例えば真空蒸着、スパッタリング、CVD等の手法を用いることができる。外部への出力電圧 V_{out} は、この電極18と先に形成してある透明導電膜12から取り出すことができる。

【0055】

図8に、図1に示した実施形態とはまた別の実施形態に係る太陽電池20を示す。前者に対する後者の相違点は、太陽電池20内に形成されているヘテロ接合が、電荷移送素材24と光吸収素材26による指交差状ナノ構造を有していること等である。この種の光電池デバイスについては、本願と同名義の出願人による2004年10月4日付米国特許出願第10/957946号「ナノ構造複合光電池 (Nanostructured Composite Photovoltaic Cell)」（Elrod et al.）に記載されているので参照されたい。なお、ここでの参照を以て当該出願の全内容を本願に繰り入れることとする。

20

【0056】

太陽電池20は、透明基板21及び透明導電膜22を含む導電性支持体を形成した上で、その導電性支持体上に金属層をスパッタリングで成長させることにより、製造することができる。

【0057】

導電性支持体上に金属層を形成するには電解メッキ、CVD、蒸着等の手法を用いてもよい。何れにせよその厚みが約100～約1000nmの金属層を得るようにする。

30

【0058】

透明基板21及び透明導電膜22を形成するための素材は、図1に示した基板11及び導電膜12を形成するための素材と同じでよい。導電性支持体を形成するためのプロセスも、図1に基づき説明したものと同一でよい。

【0059】

電荷移送素材24による層を形成するには陽極酸化乃至化成法を用いればよい（以下「陽極酸化」と総称する）。それによって生じる電荷移送素材24内には、ほぼ中空円筒状の孔が分散形成される。例えば、この参照を以てその全内容を本願に繰り入れるところの非特許文献2又は3による開示に従い、周知プロセスによりフッ化水素（HF）溶液内で陽極酸化すれば、アレイ状に整列した複数個の孔を有する金属酸化物層を形成することができる。

40

【0060】

こうして得られる孔は略直円筒状であり、またその直径が10～100nmの範囲内となるように形成プロセスを制御することができる。いわゆる当業者であれば理解できるように、この孔の直径をどのようにするかは光吸収特性をどのような特性とするか又はすべきかに応じて定めればよい。例えば、光吸収素材26における再結合距離より短くなるよう孔直径を制御するとよからう。また、こうして形成される孔の中にはそのアスペクト比即ち深さ/幅の値が高いものが含まれる。即ち、孔のアスペクト比は例えば約3:1～約10:1の範囲内の値となる。

50

【 0 0 6 1 】

WO₃による電荷移送素材 2 4 を発生させるには、まず 9 9 . 9 9 % の高純度タングステンを導電膜 1 2 上にスパッタリングにより堆積させる。或いは、いわゆる当業者にとり周知の条件を用いた電解メッキ、CVD、蒸着等のプロセスによって、タングステンを堆積させてもよからう。

【 0 0 6 2 】

その上で、磁気擾乱を加えつつ室温 (1 8 ° C) で陽極酸化を行う。その際には 0 . 5 ~ 3 . 5 w t % の H F を含む水溶液を使用する。いわゆる当業者であれば即座に理解できるように、ここで示したものは異なる陽極酸化温度、H F 濃度、化学溶液 (溶媒) 等を用いて陽極酸化工程を実施することもできる。それらをどのようにするかはどのような結果を得ようとしているかにより決めればよい。

10

【 0 0 6 3 】

陽極酸化工程においては、各種陽極酸化電圧をプロセス実行中はずっと一定電圧に保つのが望ましいが、プロセス実行中に変化させてもよい。それらの電圧を高め設定すれば、酸化タングステン膜内に中空円筒状の孔が互いに略平行となるよう分散形成される。特に、H F 濃度に応じ 1 0 ~ 4 0 V の範囲内で陽極酸化電圧を設定すれば酸化タングステン内に孔をアレイ状に形成することができる。例えば H F 溶液の濃度が低いなら、そうした管状構造を得るにはやや高めの電圧が必要となる。

【 0 0 6 4 】

また、望むなら、酸化工程を複数回実施してもよい。図 8 に示すように全面に亘り酸化された電荷移送素材 2 4 をより確実に得るには 2 回目以降の酸化工程を実施した方がよく、それによってそのバンドギャップが広く大半の太陽光スペクトラムに対して透明な半導体膜を形成することができる。

20

【 0 0 6 5 】

いわゆる当業者であれば理解できるように、他種の好適な金属 (亜鉛や鉄等) からその酸化物 (酸化亜鉛や酸化鉄等) を発生させ電荷移送層 2 4 として使用する際にも、同様の陽極酸化法による陽極酸化を行えばよい。

【 0 0 6 6 】

そして、図 8 に示す如き規則的な構成においては、電荷収集距離に対してそのピッチを最適化することができる。

30

【 0 0 6 7 】

次に、電荷移送素材 2 4 として使用される金属酸化物との反応によって、その金属酸化物に含まれる金属と同種の金属を含む第 2 の二成分化合物を発生させる。これによって、その金属酸化物とその金属の第 2 二成分化合物とによるヘテロ接合を形成することができる。

【 0 0 6 8 】

例えば図 8 においては、電荷移送素材 2 4 たる酸化タングステン又は酸化鉄の表層部を炉に入れ約 1 0 0 0 ° C を超える硫黄蒸気にさらして硫化することによって、その表層部のうち表面から所定深さにかけてその金属 (例えばタングステン) 酸化物をその硫化物に変成することができる。

40

【 0 0 6 9 】

また、他の方法としては、純粋な硫黄又は硫化水素 H₂S という形態を採る硫黄を含むプラズマに、この構造をさらすという方法がある。H₂S は常温では気体の物質であり、そのプラズマを用いて硫化タングステンを発生させることができるが、H₂S には毒性という問題がある。

【 0 0 7 0 】

H₂S に代えて純粋な硫黄によるプラズマを用いることもできる。そうした硫黄プラズマは、小さな高温壁反応装置例えばチューブ炉や加熱済ベルジャーであって適当な電極が設けられているユニットの内部にある量の硫黄を仕掛品と共に入れ、このユニットを加熱することによって 1 ~ 1 0 0 0 m T の圧力を有する硫黄蒸気を発生させ、更にいわゆる当

50

業者に知られている通りそのユニットの電極に対し十分なパワーのRFエネルギーを供給すれば、発生させることができる。

【0071】

硫黄プラズマを発生させ高エネルギー化したその表面反応速度を高めるには、例えば、硫黄蒸気に水素、アルゴンその他のプラズマ活性種を添加すればよい。プラズマ反応のよいところは、非常にエネルギー豊富な硫黄原子及び分子を高温環境無しで発生させられることである。プラズマ内の硫黄原子は素材層表面を金属硫化物に変成するのに十分なエネルギーを有しており、しかもこの変成を膜の表面から離れた部位に有害な影響を及ぼすこと無しに達成することができる。そして、いわゆる当業者であれば宜しく理解できるように、プラズマのパワー又は基板温度を変化させることで硫化物層の厚みを制御することができる。

10

【0072】

太陽電池デバイス20にて使用する遷移金属が亜鉛である場合は、形成した指交差状ナノ構造を燐プラズマにさらす。そのためのプロセス及び条件は、いわゆる当業者であれば理解できるように、硫黄プラズマについて説明したものと同様のものとすることができる。

【0073】

電荷移送素材24にあいている孔のうち光吸収素材26によって埋められていない部分は、透明導電膜22と同じ素材によって隙間がないように埋め尽くすようにする。

【0074】

20

また、図8中の電荷移送素材24に開いた孔を、透明導電膜22と同じ素材ではなく、電荷移送素材24を発生させるため透明導電膜22上に堆積・成長させた金属、即ちヘテロ接合形成に先立ちいわゆる当業者にとり周知且つ理解可能なプロセスにより堆積させた金属と同種の金属によって、部分的に又は全面的に埋める（沿面被覆又は充填する）ようにしてもよい。電荷移送素材24（例えば WO_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 等）にあいた孔を金属で沿面被覆又は充填するためのプロセスとしては、スパッタリング、電解メッキ、無電解メッキ、リフローCVD、蒸着等を使用できる。

【0075】

例えば、タングステン、鉄、亜鉛等の遷移金属であれば容易にスパッタリングすることができる。また、周知のプラズマ化条件を用いてスパッタリングを行うこと、例えば基板に対し高いバイアスを加えつつHDP（high-density plasma）スパッタリングを行うことによって、プラズマ中の金属原子を入射面に対しその直交方向からぶつけることができる。こうしたスパッタリングを行えば、2：1乃至3：1といった中庸のアスペクト比あるいは更に高いアスペクト比を有する孔をも沿面被覆又は充填することができる。

30

【0076】

HDPスパッタリングにおいては、アルゴンを含む作用気体乃至作動気体が励起されて高密度プラズマとなる。高密度プラズマとは、プラズマシースを除く全プラズマ充填空間に亘り最低 10^{18} cm^{-3} のイオン密度を有するプラズマである。通常、HDPスパッタリング用の反応装置においては、そのプラズマ存在領域に隣り合わせに誘導コイルが配置されており、この誘導コイルにRF電源を接続して高密度プラズマを発生させる。その際、アルゴン密度を高くすれば、スパッタリングする原子群の大部分がイオンになる。スパッタリングによる被覆の対象としているデバイスがペDESTAL電極に載っているなら、このペDESTAL電極を負に電気バイアスすることによって、イオン化されているスパッタリング粒子をそのデバイス方向へと加速し指向性ビームを発生させることができる。この指向性ビームは、入口が狭い孔の奥深くまで入り込む。

40

【0077】

溝やピアホール等の内部にタングステン、鉄、亜鉛等の遷移金属を堆積させる製造方法としては、電気化学的堆積/成長法乃至電解メッキも好適な手法である。こうした手法は、電荷移送素材24にあいた孔をタングステン、鉄、亜鉛等の金属で沿面被覆又は充填する際にも、使用することができる。高アスペクト比の孔を沿面被覆又は充填するには、い

50

わゆる当業者にとり周知の通り、電解メッキ槽内に硫黄を含む化合物等の反応加速剤や窒素を含む化合物等の界面活性剤を添加すればよい。このようにすれば、遷移金属の成長が孔の奥深くでは進むが入口近くではさほど進まなくなる。また、いわゆる当業者にとり周知の通り、電解メッキを行うには、その基板全体に亘り所要電圧を供給できるようひとつながりになったシード層が必要である。

【0078】

このシード層即ちタングステン、鉄、亜鉛等による金属層は、例えばPVD（物理気相成長）法を用いて成長させることができる。このシード層の成長場所は、通常はバリア層上とする。シード層を成長させるには、汚れを取るため事前に清掃工程を実施する必要がある。この事前清掃工程は、例えばアルゴンプラズマを用いたスパッタエッチングとして実施できる。このスパッタエッチングは、シード層を堆積させる際に使用するPVDチャンバとは別室のプロセスチャンバ内で実施するのが普通であろう。

10

【0079】

また、無電解メッキ法を用いて電荷移送素材24の孔を沿面被覆又は充填することもできる。そのための反応は、絶縁分離されている物体をメッキできるよう槽内でのレドックス（酸化還元）反応によって押し進めるのが望ましい。この反応は本来的に選択性の反応であるから、タングステン、鉄、亜鉛等のメッキ先はそれと同種の金属上か又はその活性面例えば WO_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 等の表面上となる。

【0080】

無電解金属メッキ溶液には、堆積させるべき金属の可溶イオンに加え、還元剤や、所望のメッキ速度、析出形態その他の特性が得られるよう槽を安定化するのに必要な配位子、塩及び添加物を含めるとよい。含められる還元剤乃至還元洗浄剤には例えば次亜リン酸イオン、フォルムアルデヒド、ヒドラジン、ジメチルアミンボラン等があり、こうした還元剤は触媒コアにて非可逆的に反応し活性水素種を産生する。無電解金属メッキ溶液は、堆積物に対し望まれている特性（導電率、磁気特性、延性、粒径及び粒構造、耐腐食性等）に応じ、決定、選択すればよい。

20

【0081】

また、その組成物例えばタングステン、鉄、亜鉛等の表面移動度が十分高くなるような温度まで電荷移送素材24を加熱することによってタングステン、鉄、亜鉛等を拡散させ、拡散してくるタングステン、鉄、亜鉛等によりその電荷移送素材24にあいている孔を沿面被覆又は充填することも可能である。この原理によるリフロープロセスは本質的に場所を移さないで実施可能である。即ち、タングステン、鉄、亜鉛等が被着形成された仕掛品がCVD工程等から流れてくるのであれば、 $300 \sim 400$ °Cの温度にてその仕掛品上にその金属を更に多量にスパッタリングすることによって、孔を沿面被覆又は充填することができる。これによって、そのアスペクト比が高い孔を沿面被覆又は充填することができる。

30

【0082】

電荷移送層14に開いている孔を沿面被覆又は充填するのに、タングステン、鉄、亜鉛等によるCVDも使用することもできる。その際には無機物又は金属-有機物の前駆体乃至焼結体（プリカーサ）を使用する。例えばタングステンで孔を埋める際、主前駆体として使用できるのは商業的にも入手可能な六弗化タングステン（ WF_6 ）であろう。この反応では WF_6 からWへの還元が必要であり、それに使用できる適当な還元剤は例えば水素（ H_2 ）又はシラン（ SiH_4 ）である。また、孔内に亜鉛を堆積させる際には金属-有機物の前駆体源も使用可能であり、それによって形成される膜はアスペクト比が顕著に高い孔でも非常にコンフォーマルな（即ち膜厚が均等で膜質が均一な）ものとすることができる。金属パッド露出部分等の活性点上だけで反応が生じるような選択的堆積/成長法も使用でき、そうしたプロセスでは非常にアスペクト比が高い孔を底の方から順に満たしていくことができる。

40

【0083】

電荷移送素材24の孔を金属で沿面被覆又は充填した後は、そうして得られた指交差状

50

構造を硫化（タングステン又は鉄の場合）又は燐化（亜鉛の場合）することによって、電荷移送素材 2 4 と光吸収素材 2 6 との間にヘテロ接合を形成する。金属に対するこの部分硫化又は部分燐化プロセスは、図 8 中の太陽電池 2 0 に関して先に説明した金属酸化物に対する部分硫化又は部分燐化プロセスと同様にして実施する。金属はその酸化物より迅速に硫化又は燐化することができるため、金属硫化物又は金属燐化物への変成は、原理的に、孔が開いている金属酸化物よりも先にその金属酸化物の孔を沿面被覆又は充填している金属の方に生じる。

【 0 0 8 4 】

そして、図 8 に示してあるように太陽電池デバイス 2 0 上に電極 2 8 を成長させる。電極 2 8 を形成する素材は例えばプラチナ、金、銀、銅、グラファイト、アルミニウム等とすればよく、電極 2 8 を成長させるプロセスは例えば真空蒸着、スパッタリング、CVD 等の周知手法乃至プロセスでよい。

10

【 0 0 8 5 】

図 1 に示した太陽電池 1 0 及び図 8 に示した太陽電池 2 0 の厚みは、その基板を含めて約 0 . 5 ~ 約 2 . 0 mm の厚みとなる。

【 0 0 8 6 】

反射損失を抑えるには、図 1、図 8 に示した太陽電池 1 0、2 0 の底面に反射防止被覆を設ければよい。この被覆は 1 層、2 層或いは更に多層の構造とすることができる。

【 0 0 8 7 】

光電吸収率 (yield) をよくするには、図 1、図 8 に示した太陽電池 1 0、2 0 の裏側を、その太陽電池 1 0、2 0 を通り抜けようとした光が反射して太陽電池内に戻ってくるように構成しておけばよい。

20

【 0 0 8 8 】

太陽電池の効率を高めるには、この他に、例えば鏡やフレネルレンズを用いて太陽光を集光するという方法がある。

【 0 0 8 9 】

そして、本願に実施形態として記載した太陽電池をその一部として用いてタンデム型太陽電池（タンデムセル）を構成することができる。タンデムセルとは、複数個の太陽電池をそれぞれサブセルとして用いた太陽電池である。タンデムセルでは、例えば、各サブセルにて電気エネルギーに変換可能なスペクトル領域を、互いに異なるものにすることができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 0 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態に係る太陽電池の断面図である。

【 図 2 】 本実施形態におけるバンドギャップ構造を示すグラフである。

【 図 3 】 本実施形態における不平衡状態でのバンドギャップの一例を示す図である。

【 図 4 】 図 3 に示した例における平衡状態でのバンドギャップを示す図である。

【 図 5 】 本実施形態における不平衡状態でのバンドギャップの他の例を示す図である。

【 図 6 】 図 5 に示した例における平衡状態でのバンドギャップを示す図である。

【 図 7 】 本発明の一実施形態に係る太陽電池製造方法のフローチャートである。

40

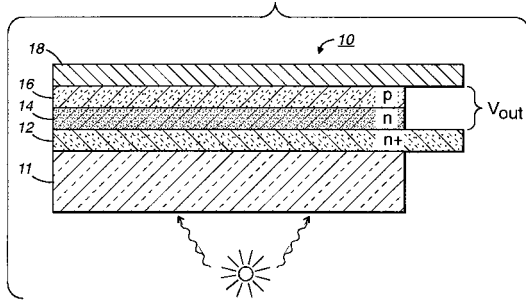
【 図 8 】 本発明の他の実施形態に係る太陽電池の断面図である。

【 符号の説明 】

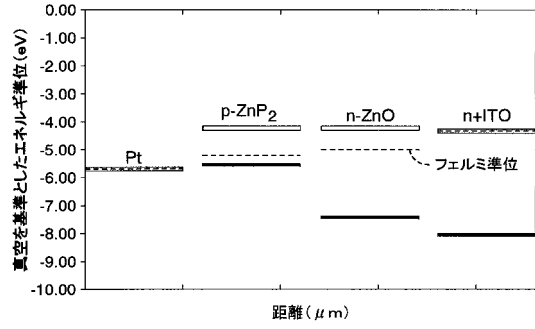
【 0 0 9 1 】

1 0 , 2 0 光電池、 1 1 , 2 1 透明基板、 1 2 , 2 2 透明導電膜、 1 3 金属層、 1 4 , 2 4 電荷移送素材、 1 6 , 2 6 光吸収素材、 1 8 , 2 8 電極、 | 1 - 2 | エッジオフセット。

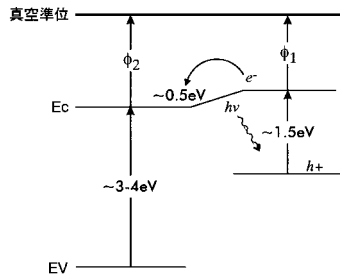
【図1】



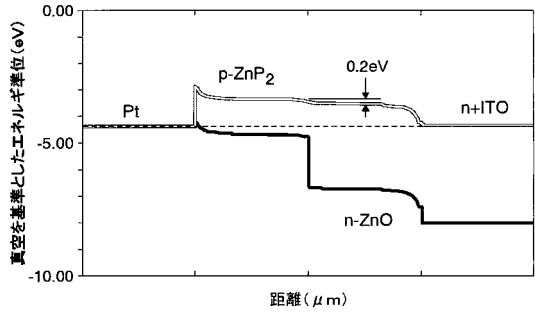
【図3】



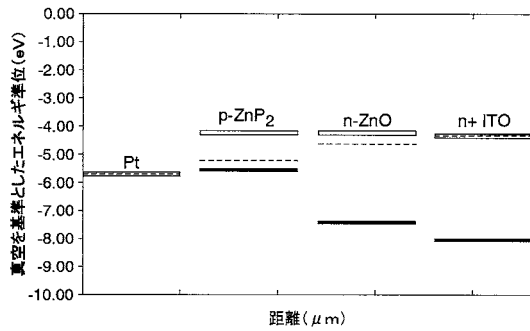
【図2】



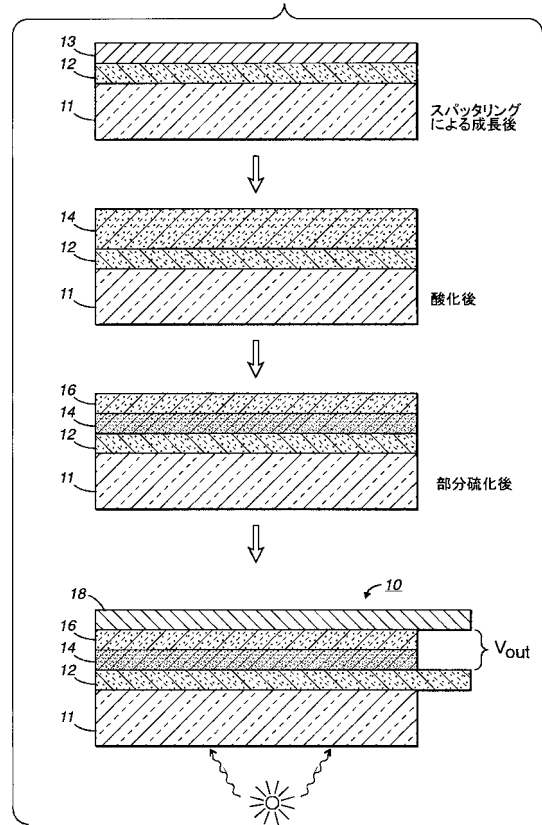
【図4】



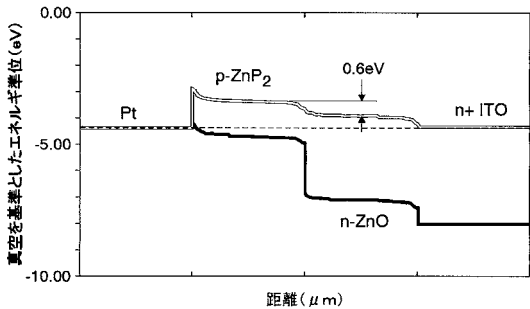
【図5】



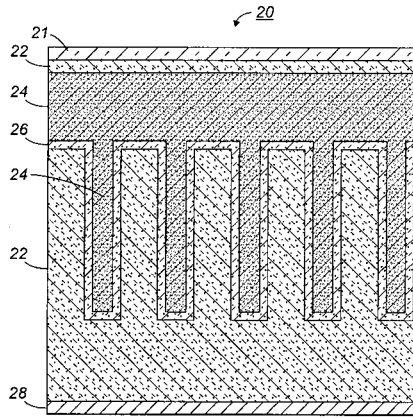
【図7】



【図6】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 カール エイ リトー
アメリカ合衆国 カリフォルニア パロ アルト ブライアン ストリート 3278
- (72)発明者 スコット エイ エルロッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア ラ ホンダ シーニック ドライブ 401

審査官 濱田 聖司

- (56)参考文献 特開昭55-50584(JP,A)
特開昭62-123777(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0084080(US,A1)
P.S.Nayar, "Zinc phosphide zinc oxide heterojunction solar cells", Applied Physics Letters, Vol.39, No.1, 1 Jul 1981, pp.105-107
A.M.Fernandez, "Conversion of chemically deposited ZnS films to photoconducting ZnO films", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.26, No.11, 14 November 1993, pp.2001-2005
W.Sienicki, "Tungsten diselenide heterojunction photoelectrodes", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.43, No.1, 15 August 1996, pp.67-72
A.Di Paola, "Coupled Semiconductor Systems for Photocatalysis. Preparation and Characterization of Polycrystalline Mixed WO₃/WS₂ Powders", Journal of Physical Chemistry B, Vol.103, No.39, 1999, pp.8236-8244

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/04 - 31/078