



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, 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： 太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンクラスターを用いた太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、変換効率の優れた実用的な太陽電池が望まれている。P-N接合太陽電池における変換効率は、表面温度6000Kの黒体輻射分布をもつ太陽光を吸収するエキシトン励起とエキシトンの脱励起により放出される輻射とが平衡状態にある理想的な場合の限界値がバンドギャップ V_g の関数として求められる。変換効率の限界値はシリコン結晶のバンドギャップに近い $V_g = 1.3 \text{ eV}$ において最大値31%に達し、その値がシリコン太陽電池の理論限界と考えられている。

[0003] この変換効率の理論限界値に対して、シリコンP-N接合太陽電池の変換効率は通常その半分以下であり、電極部の接合界面におけるキャリア寿命の低下、P-N接合空乏層におけるキャリア再結合などが変換効率低下の要因となっている。シリコンP-N接合太陽電池の変換効率は電極部の接合界面におけるパッシベーションによってキャリア寿命が伸長し、変換効率は最大24%を超えるまでに向上した。またヘテロ接合の中間層にバンドギャップの大きいアモルファスシリコン(a-Si:H)層をバッファ領域として挿間することにより、界面におけるキャリア再結合が抑えられ、高い開放電圧が得られるため、変換効率は20%を超える値を示した。

[0004] シリコン結晶基板をベースとする結晶シリコンP-N接合太陽電池は、従来太陽電池市場の大半を占めてきた。生産量が増加するにつれ、製造コストの大半を材料費が占めるようになり、材料費が70%を上回る報告もされている。薄膜シリコン太陽電池は、シリコン結晶基板を使用しないことから材料費が大幅に軽減され、代わって1m²のガラス基板上に薄膜シリコンを蒸着することにより、フレキシブルで大面積の太陽電池が実現し、近年急速に市

場進出を果たしている。太陽電池技術開発の目標とされる系統電力に負担のない「自立化」が進み、太陽光発電の利用が今後大きく拡大するためには、シリコンP-N接合太陽電池における変換効率の理論限界値31%を大きく上回る、更に高い変換効率を実現する新しいコンセプトの太陽電池技術の導入が必須である。

[0005] 従来、シリコン量子ドット太陽電池には、酸化シリコン (SiO_2) 層中に点在するシリコンナノ結晶 (nc-Si) が利用されてきた。 $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$ 量子ドット層は、初めにアモルファスシリコン (a-Si) と酸化シリコン (SiO_2) とを交互に積層したものを1050℃から1100℃で1時間程度アニーリングし、 a-Si 層のシリコンが析出して nc-Si を形成することで生成される。積層される SiO_2 層に代わって、窒化シリコン (Si_3N_4)、或いは炭化シリコン (SiC) が使用される場合もある (非特許文献1参照)。生成された $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$ 量子ドット層では、 nc-Si は粒径2nmの微小なものから5nm以上の巨大なものまで大きい粒径分散を以って分布する。 nc-Si の粒子間隔も一様ではなく、5nm以上の空間で隔てられる粒子も多々見受けられる。 $\text{nc-Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{nc-Si}/\text{SiC}$ 量子ドット層もほぼ同様である。シリコン量子ドットの密度は、各層において、単位面積 (1cm^2) 当り $\sim 10^{10}$ 個、最大でも 1×10^{11} 個である。

また、発明者らは、シリコンナノクラスターの研究開発を行ってきた (特許文献1, 2、非特許文献2, 3参照)。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1: 特開2001-158956号公報

特許文献2: 特開2007-162059号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1: G. Conibeer, 等 “Silicon quantum dot nanostructures for tandem ph

otovoltaic cells”, Thin Solid Films, 516 (2008) pp 6748–6756.

非特許文献2: Yasushi Iwata, 等 “シリコンナノブロックの配列秩序形成と薄膜生成システムの実用化”, レーザ加工学会誌, 10 (2003) pp 57–60.

非特許文献3: Yasushi Iwata, 等 “Narrow size-distributed silicon cluster beam generated using a spatiotemporal confined cluster source”, Chem. Phys. Lett., 358 (2002) 36–42.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の $nc-Si/SiO_2$ 量子ドット層は、量子ドット太陽電池が高い変換効率を実現するために必要な条件を満たしていない。なお、量子ドット (Quantum dot) とは、内包する全ての電子が3次元全ての方向に移動を制限された状態にある原子集団のことで、主に半導体の原子集団が、結晶成長や微細加工により内包する電子のド・ブロイ波長 (数 nm から 20 nm) と同程度のサイズを備えた粒状の構造を作ると、電子はその領域に閉じこめられバンドギャップが広がる。量子ドット層が太陽電池として機能するために必要な条件を求めることが要望されている。

[0009] 実際これまでに報告されているシリコン量子ドット太陽電池の効率は多結晶シリコン太陽電池の効率より遥かに小さく、10%前後に留まっている。また $a-Si$ と SiO_2 とを数 nm の間隔で交互に積層した後高温にて長時間アニーリングする手法では、積層する数だけ工程数が必要であり、生産性には乏しい手法でもある。更に $a-Si$ と $SiO_2/Si_3N_4/SiC$ とを交互に積層した太陽電池は、材料再生の点でも技術課題が残る手法である。

[0010] 本発明では、太陽電池として必要なバンド構造を明らかにする必要がある (技術課題1)。さらに、シリコンクラスター太陽電池製作において、実用

的な面においては先ず太陽電池の大量利用を想定し、環境負荷が小さく、リサイクル可能な材料であることが必要である（技術課題2）。また、生産性の向上を図るためには生産工程数の少ないデバイス構成を設計する必要がある（技術課題3）。また、従来の多結晶シリコン太陽電池の発電効率からシリコン材料費が経費の70%を占めるに至っている現状技術を鑑みれば、太陽光スペクトルに対する吸収係数の課題は、シリコンクラスター太陽電池の薄膜化技術としても重要な技術課題である。そのためには、クラスター層が太陽光スペクトルに対して高い吸収係数を示す必要がある（技術課題4）。シリコンクラスター太陽電池の効率を決める重要な要素がキャリア寿命であり、そのための界面制御が必要になる（技術課題5）。

本発明は、上述した従来の欠点や技術課題を鑑みてなされたもので、本発明の目的は、高起電力と、大きい吸収係数を有して高い量子変換効率を備え、キャリア伝導性に優れたシリコンクラスター太陽電池を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、前記目的を達成するために、以下の特徴を有するものである。

本発明は、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の中間エネルギー準位を有する多重エネルギー準位構造を備えた量子ドット層を備える。本発明において、前記量子ドット層は、平均粒径が2.5 nm以下で、量子ドット間距離が1 nm以下のシリコンクラスターからなるシリコン量子ドットを周期配列して構成される。平均粒径は、シリコンクラスターの観測領域でクラスターの粒径を測定し、統計平均をとって求めることができる。シリコンクラスターが周期配列構造を形成する場合には、一定の周期が継続する領域（coherent length）ごとに統計平均をとって求める。平均粒径が2.5 nm以下とすることにより、シリコンクラスターは表層にキャリア伝導性に優れたケージ構造を備え、また多結晶シリコンに比べて2桁高い吸収係数を示す優れた量子変換効率を備え、当該シリコンクラスターで構成されるシリコンクラスター層は薄膜化が可能なことなど、本願で解決すべき技術課題を克服することができる。また、量子ドット間距

離が1 nm以下とすることにより、クラスター間を越えて電子の波数が広がり、生成されたキャリアはクラスター間を直接移動することが可能になり、トンネル電流より高い電流密度が得られる。また、本発明において、前記量子ドット層は、前記シリコンクラスターの層を300層以下積層して、厚さ1 μ m以下を備えることが好ましい。また、前記シリコンクラスター層は、100層以上300層以下積層することにより、太陽光スペクトルに対して十分な光吸収機能をもち、本発明の効果が顕著となるので好ましい。

[0012] また、本発明の太陽電池は、前記量子ドット層の界面にグラフェン層が設けられてもよい。

本発明の製造方法は、太陽電池の製造方法であって、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の中間エネルギー準位を有する多重エネルギー準位構造を備える量子ドット層を、シリコンクラスターからなるシリコン量子ドットを周期配列して形成する。

発明の効果

[0013] 本発明のある実施形態によれば、シリコンP-N接合間に微細化シリコンクラスター（以下、「 μ -Si_nクラスター」という。）を挿間したP-Si_n-N接合型の太陽電池であるので、環境負荷が小さく、リサイクル可能な大量利用が可能である。さらに、本発明のある実施形態によれば、高い起電力を持つP-N接合間に挿間した μ -Si_nクラスター層は、従来の多結晶シリコンに比較して2桁高い量子変換効率と、 μ -Si_nクラスターの表層に現れるケージ構造に起因した優れたキャリア伝導性を備えるという効果がある。更にグラフェンの利用によるP-Si_n-N接合における接合界面のパッシベーション制御に基づき、シリコン太陽電池変換効率の限界値31%を越える高い変換効率を得られる。また、本発明のある実施形態によれば、生産工程数の少ないデバイス構成でありながら、従来の変換効率を越える高い変換効率が期待でき、かつ生産性の向上を図ることができ、これからのエネルギー需要に応えることができる。

また、本発明のある実施形態によれば、 μ -Si_nクラスター層の持つ高

い量子変換効率は、 μ -Si_Nクラスター層の厚み1 μ m以下の薄膜層で効率よく量子変換を行い得ることから、シリコン材料費を十分に抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] Abrupt P-N接合を説明する図である。

[図2] 本発明の μ -Si_Nクラスターを利用したP-Si_N-N接合を説明する図である。

[図3] 本発明のP-Si_N-N接合におけるバンド構造を示す図である。

[図4] 本発明の実施例1のシリコンクラスター太陽電池のデバイス構成を示す図である。

[図5] 本発明の製造に用いるシリコンクラスタービーム蒸着装置を示す図である。

[図6] 本発明のシリコンクラスター薄膜の吸収係数 (Tauc's plot に基づく換算値) を示す図である。

[図7] 本発明の実施例2のシリコンクラスター太陽電池のデバイス構成を示す図である。

[図8] 本発明の実施例2で用いるグラフェンのエネルギー分散関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の太陽電池を具体化した実施の形態について、原理及び実施例に基づいて詳しく説明する。

本発明の量子ドット太陽電池の高効率化原理を以下に説明をする。

シリコンP-N接合のP層とN層との間に、シリコンクラスターからなるシリコン量子ドットを周期配列して構成される量子ドット層を接合したシリコン量子ドット太陽電池では、量子ドット層に価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間のエネルギー準位をもつ多重エネルギー準位構造が形成される。量子ドット層では、量子ドットを構成する原子の周期配列によって、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位が禁制帯

のエネルギーギャップを隔てて配置したエネルギー準位構造を形成するのに加え、更に原子の周期配列に比べて長い周期をもつ量子ドットの周期配列に起因して、禁制帯に離散的なエネルギー準位が形成される。この新たに形成された離散的なエネルギー準位は、式（１）、式（２）によって規定され、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の値をもつことから、中間エネルギー準位と称され、価電子帯と伝導帯のエネルギー準位と共に多重エネルギー準位構造を形成する。シリコンクラスターが３次元周期配列して構成されるシリコン量子ドット層は、その配列周期 d_p ($p = x, y, z$) 及び量子ドットサイズ ($a_x \times a_y \times a_z$) によって特徴付けられ、中間エネルギー準位 J_m を規定する。量子ドットが形成する周期ポテンシャルを簡単にバリアーの高さ V_0 、幅 b_p ($p = x, y, z$)、間隔 a_p ($d_p = a_p + b_p$) の矩形状周期ポテンシャル (Kronig-Penny potential) で規定すると、電子のエネルギーの分散関係 $E(k, a_p, b_p)$ は、電子の有効質量を m^* 、波数を k として、次式で表わされる。

[0016] [数1]

$$\cos(\alpha a_p) \cosh(\beta b_p) \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a_p) \sinh(\beta b_p) = \cos(k d_p) \quad (1)$$

[0017] [数2]

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m^* E}{\hbar^2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{2m^* (V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (2)$$

[0018] α 及び β は、量子ドット間がバリアフリー ($V=0$) 及び一定の高さ V_0 のポテンシャルで規定される夫々の場合において、電子の運動量を表す。式（１）の右辺は -1 から $+1$ までの間のみで変化するため、式（１）の左辺が -1 から $+1$ までの値をもつ E の領域のみが電子のエネルギー準位として許される。許容される電子のエネルギー準位は離散的となり、低い方から $J_1, J_2, \dots, J_m$ として中間エネルギー準位が規定される。式（１）及び式（２）に従えば、シリコン量子ドット層の周期ポテンシャルを規定する量子ド

ットサイズは一律に揃って分布する、若しくは特定サイズ毎の複数グループに規定されること、また周期配列する量子ドットのコヒーレント領域が量子ドット層の広い領域に亘るように量子ドットは周期的な長距離秩序をもって配列することが安定した中間エネルギー準位の形成に必要である。

[0019] これまでシリコン太陽電池における変換効率の理論限界値とされる 31% の値は、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位のみエネルギー準位構造を基に、太陽光からの輻射と太陽電池のエキシトン脱励起により放出される輻射との熱平衡状態を想定して算出された。シリコン量子ドット太陽電池において、量子ドット層の中間エネルギー準位を含めた多重エネルギー準位構造が 6000 K の輻射分布をもつ太陽光を吸収するのに最適なエネルギー準位構造を形成した場合、その変換効率の理論限界値はこれまでの理論限界値を大幅に上回る。シリコン量子ドット太陽電池の変換効率の理論限界値は、形成される中間エネルギー準位の数 n と共に増加し、 $n = 1$ における変換効率の理論限界値 31% に対して、 $n = 2$ における変換効率の理論限界値は 43%、 $n = 3$ における変換効率の理論限界値は 49%、 $n = \infty$ では変換効率の理論限界値は 70% となる。太陽電池表面での反射条件を最適にすることで、変換効率の理論限界値は最大 86.8% に達し、カルノー機関の変換効率の限界値 95% に近づく値が得られる。シリコン太陽電池の従来の変換効率の理論限界値を大幅に上回り、高い変換効率の理論限界値を示すシリコン量子ドット太陽電池が実用的に機能するためには、更に以下に示す 3 つの条件を満たす必要がある。

[0020] 微細化シリコンクラスター ($\mu\text{-Si}_n$) では、クラスターの表面と内部とは異なる原子配列の結晶構造をもつ。 $\mu\text{-Si}_n$ クラスターの内部はシリコン結晶と同じダイヤモンド構造を形成するのに対し、表面層には $\mu\text{-Si}_n$ クラスター特有のケージ構造が局在する。このケージ構造は π 電子をもち、 sp^2 混成軌道を形成してグラファイトと同様に伝導性に優れた電子構造状態を示す。 sp^3 混成軌道を形成するシリコン単結晶では結晶表面に不対電子が現れ、この不対電子がキャリアを捕獲するためにシリコン単結晶の表面ではキ

キャリア寿命が極端に短くなる。シリコンクラスター表面では不対電子が存在せずキャリア伝導性に優れるため、シリコン単結晶表面におけるキャリア寿命と比較して、数桁長いキャリア寿命が期待できる。 μ -Si_Nクラスターの化学反応性に関する報告例に拠れば、シリコン単結晶表面に比較して反応係数は3桁小さく、グラファイト表面同様に化学反応に対して不活性であり、長いキャリア寿命を裏付けている。

[0021] 次に μ -Si_Nクラスターに含まれるケージ構造とダイヤモンド構造を結晶構造の対象性、周期性の視点から比較すると、ダイヤモンド構造ではクラスター内部で隣接するSi原子間距離が構造を通じて一定の値をもってSi原子が周期的に配置した構造を示す。それに対してケージ構造ではクラスター内部のSi原子の配置に周期性が全く見られない。シリコンバルク結晶と同様な6000Kの輻射分布をもつ太陽光の可視光領域を吸収する μ -Si_Nクラスター内部の結晶バンド構造を形成するためには、 μ -Si_Nクラスターはダイヤモンド構造を含有する必要がある。 μ -Si_Nクラスターの2種類の結晶構造は、クラスターのサイズに依存して、そのクラスター中に含有される割合が変化する。ケージ構造は、Si原子数個から構成される極微小な μ -Si_NクラスターからSi原子数300個程度まで粒径にして2.2nmまでの μ -Si_Nクラスターで支配的な構造を占め、それ以上、例えばSi原子数420個、粒径にして2.5nmではクラスター表面に限定された局所的に含まれる。一方ダイヤモンド構造は、Si原子数190個以上、粒径にして2nm以上の μ -Si_Nクラスターに現れる。実測例では、ダイヤモンド構造を含む球状構造をもつ μ -Si_NクラスターがSi原子数40個程度以上、粒径にして1nm以上で観察された報告もある。即ち、比較的小さい μ -Si_Nクラスターではケージ構造が支配的であり、サイズが大きくなるに従ってダイヤモンド構造へと移行する。その構造転位を起こすサイズは、粒径にして1nm-3nmの範囲にあると考えられる。以上から、シリコン量子ドット層が実用的な太陽電池として機能するために μ -Si_Nクラスターが内部にダイヤモンド構造をもち、表層にケージ構造を形成するクラスターサイズの必

要条件は、粒径にして少なくとも $1\text{ nm} - 3\text{ nm}$ 程度であり、理想的な平均粒径は $2\text{ nm} - 2.5\text{ nm}$ と結論できる [条件 1]。

[0022] シリコン量子ドット層が太陽電池として機能するために必要な条件として、量子ドット層で高いキャリア伝導が期待できるためには、量子ドット間距離は電子が移動可能な 1 nm 以下になるべく接近すること、但し $\mu\text{-Si}$ クラスタ表層のケージ構造における sp^2 混成軌道の Si 原子間距離 $2.5\text{ \AA}$ 以下には接近しないこと、が望ましい [条件 2]。 $\mu\text{-Si}$ クラスタの表層に形成されるケージ構造の sp^2 混成軌道は、クラスタ半径方向へも波動関数は広がる。シリコン量子ドット層内で隣接する $\mu\text{-Si}$ クラスタ間の距離が 1 nm 以下に接近した状態では、波動関数同士が僅かに重なり、クラスタ間を越えて電子の波数の広がりが期待できる。周期配列した $\mu\text{-Si}$ クラスタ層では、クラスタ内部コアをプラスの有効電荷をもつ点電荷と見なす描像によって結晶中の原子モデルと同様な記述が可能になる。 $\mu\text{-Si}$ クラスタ表層電子の波数は、プラスの有効電荷をもつ点電荷周期に沿って広がり、 $\mu\text{-Si}$ クラスタ層に新たなバンド構造の形成が期待できる。 $\mu\text{-Si}$ クラスタ層で生成されたキャリアはそのバンド構造に沿って層内を移動する。本発明においては、シリコンクラスタ技術の導入によって平均粒径が 2.5 nm 以下に制御された $\mu\text{-Si}$ クラスタを生成し、 1 nm 以下に接近したクラスタの波動関数の重なりによるバンド形成が可能になる。量子ドット間を電子が移動する原理として、量子ドット太陽電池としては初めて該波動関数の重なりによるバンド形成を導入することができたものである。

[0023] 更に、量子ドット層界面におけるキャリア捕獲を軽減するため、量子ドット層の界面制御が必要になる [条件 3]。本発明においては、グラフェン (graphene) に代表されるグラフェン技術を初めて太陽電池の界面制御に導入し、量子ドット層界面におけるキャリア寿命の伸長を図るものである。

[0024] 太陽電池への応用の示唆のない非特許文献 2 に記載されたシリコンクラス

ター薄膜では、平均粒径 2.3 nm の μ -Si_N クラスタがサイズ分散 5% 以下に揃って生成される。生成された該シリコンクラスタ薄膜では、シリコンクラスタは配列周期 $d_p = 3.1$ nm、コヒーレント長 100 nm 以上の領域に亘り、周期構造が形成される。該シリコンクラスタ薄膜をシリコン量子ドット層に利用すれば、式 (1)、式 (2) に従って、価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の中間エネルギー準位を形成する可能性を示している。更に、該シリコンクラスタ薄膜における μ -Si_N クラスタは、間隔 1 nm で秩序を形成して配列することが観測されている。これはシリコンクラスタの配列密度にして $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である。従来報告されている量子ドットの配列密度に比較すると、最も高密度の量子ドットでも高々 $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ であり、該シリコンクラスタ薄膜はそれよりも 2 桁高い密度を示す。これは、シリコン量子ドット層が実用的な太陽電池として機能するために必要なシリコン量子ドットの粒径制御に関する条件 1 及び、量子ドット間距離に関する条件 2 を実現している。

[0025] 非特許文献 2 に記載されたシリコンクラスタ薄膜を従来例と比較すると、シリコン量子ドットと SiO₂ 層とを交互に積層した従来報告されている量子ドット太陽電池では、発生したキャリアは絶縁層である SiO₂ 層をトンネル電流として移動する。これに対し、本発明の μ -Si_N クラスタを高密度に積層した該シリコン量子ドット層では、1 nm 以下に接近した μ -Si_N クラスタ間を表層電子の波数の広がりによって生成キャリアは直接移動する点が新たな原理として導入されたものである。 μ -Si_N クラスタ層に電位勾配がある場合にはその傾向は強くなり、太陽電池の効率を高める優れたキャリア伝導性が該シリコンクラスタ薄膜を利用した太陽電池に期待できる。

[0026] μ -Si_N クラスタを利用した P-Si_N-N 接合太陽電池の高効率化を図るために、まず μ -Si_N クラスタ層で発生したキャリアを効率よく集めることを目標に、バンド構造の設計を進める。

発生したキャリアの移動度を高めるためには、 μ -Si_N クラスタ層を挟

み込むP-N間に高い起電力 (built-in potential) が生まれ、その起電力によって μ -Si_Nクラスター層に急峻な電場勾配が形成されるP-N接合 (abrupt PN-junction) を考える。図1は、Abrupt PN接合を説明する図である。図1上段に、P-N接合の構造と各層の厚みを示し、該構造に対応して、下段にキャリアの密度を示す。Abrupt PN-junctionの境界面に形成される空乏層では、P層acceptorの負電荷とN層donorの正電荷とが均衡して空間電荷層を形成し、空乏層に電場勾配が出来る。この空間電荷層の厚さを、導入される μ -Si_Nクラスター層の厚さと同程度かそれ以上の厚さになるように設定することが望ましい。そのような設定の下では、 μ -Si_Nクラスター層は常に空間電荷層内に在って、そこで生成されたキャリアは、発生と同時に常に電場勾配を感じてドリフトし、効率よく集められることになる。

[0027] P-Si_N-N接合では、P-N接合間のbuilt-in potential 及び空乏層に現れる空間電荷層の厚みの設定が重要であり、それらはP層のacceptor密度 N_A 、厚み x_A 、及びN層のdonor密度 N_D 、厚み x_D によって規定される。以下、built-in potential V_b 、空間電荷層の厚み W 、及び空間電荷層における電場勾配について述べ、P-Si_N-N接合に必要なバンド構造 (技術課題1) を明らかにする。

[0028] 熱平衡にあるabrupt PN-junctionの空乏層では、厚み $x_p = 10\text{ nm}$ 以下の極めて薄いP層に高い密度 N_A で注入されるacceptorの負電荷とN層の空乏層の厚み x_n に密度 N_D で存在するdonorの正電荷とが均衡して空間電荷層を形成する。式(3)が成立する。

[0029] [数3]

$$N_A x_p = N_D x_n. \quad (3)$$

[0030] P層の急峻な電荷密度によって厚み $W (= x_p + x_n)$ の空間電荷層に高い電場 $\varepsilon(x)$ が生まれ、この電場勾配の高低差によりP層とN層の伝導帯バンドエッジ E_{CP} 、 E_{CN} の高低差built-in potential V_b を高

く設定することができる。実際にP層のacceptor注入密度 $N_A=1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、N層のdonor注入密度 $N_D=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ における室温 ($T=300 \text{ K}$)でのbuilt-in potentialは、室温におけるintrinsic siliconの励起キャリア密度を n_i 、キャリアの電荷素量を q 、誘電率を ϵ 、ボルツマン定数を k_B として、空間電荷層の厚み W 、最大電場 ϵ_m と共に、次の式(4)式(5)式(6)で与えられる。

[0031] [数4]

$$V_b = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) = 0.0259(\text{V}) \times \ln \left(\frac{1 \times 10^{19} \times 10^{16}}{(9.65 \times 10^9)^2} \right) = 0.896(\text{V}). \quad (4)$$

[0032] [数5]

$$W = \sqrt{\frac{2eV_b}{qN_D}} = \sqrt{\frac{2 \times 11.9 \times 8.85 \times 10^{-14} (\text{F/cm}) \times 0.896(\text{V})}{1.602 \times 10^{-19} (\text{C}) \times 1 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})}} = 3.43 \times 10^{-5} (\text{cm}). \quad (5)$$

[0033] [数6]

$$\epsilon_m = \frac{qN_D W}{e} = \frac{1.602 \times 10^{-19} (\text{C}) \times 1 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3}) \times 3.43 \times 10^{-5} (\text{cm})}{11.9 \times 8.85 \times 10^{-14} (\text{F/cm})} = 5.21 \times 10^4 (\text{V/cm}). \quad (6)$$

[0034] 式(5)に従えば、N層のdonor密度が $N_D=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の値を持つ場合、P-N接合の空間電荷層の厚みは $W=343 \text{ nm}$ から 1085 nm に変化する。この空間電荷層の厚みを $\mu\text{-Si}$ クラスタ層の厚み x_s と比較すると、クラスタ間距離を 3 nm として、 $x_s \leq W$ の条件を満たす $\mu\text{-Si}$ クラスタ層の最大積層数は110層から360層になる。N層のdonor密度の低下に伴い、式(4)に従ってP-N接合間のbuilt-in potential V_b も低くなるが、その差は僅かである。 $N_D=1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の違いでは、 V_b の低下は6.7%に留まる。むしろ空間電荷のバランスを考えた場合、式(3)に依れば、P層はなるべく薄く、高いキャリア密度を持つことが望ましい。

[0035] 真性半導体シリコン材料から生成された $\mu\text{-Si}$ クラスタ層を利用した

P-Si_N-N接合を考える。図2は、 μ -Si_Nクラスター層を利用したP-Si_N-N接合を説明する図である。図2上段に、P-Si_N-N接合の構造と各層の厚みを示し、該構造に対応させて、中段にエネルギー構造を示し、下段にキャリアの密度を示す。P層のacceptor密度を $N_A = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、N層のdonor密度を $N_D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の値に設定することに対応して、 μ -Si_Nクラスター層を100層から300層積層する。 μ -Si_Nクラスター層では、室温での熱平衡状態で $n_i = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子が価電子帯から伝導帯へ励起される。N層では、室温でdonorのほぼ100%がイオン化するため伝導帯には密度 N_D のキャリア電子が存在する。 μ -Si_Nクラスター層とN層との間には濃度差が生まれ、N層のキャリア電子が μ -Si_Nクラスター層の伝導帯へ移行する。N層のキャリア密度は μ -Si_Nクラスター層のキャリア密度に比べ十分高いため ($n_i \ll N_D$)、N層の空乏層から平均密度 $N_D x_N / (x_S + x_N)$ のキャリア電子が μ -Si_Nクラスター層へ移行する。N層の空乏層には、その負電荷欠損量に相当する平均 $N_D x_N / (x_S + x_N)$ の量のdonor正電荷が現れる。一方極めて薄いP層は全体が空乏層の空間電荷層内にあり、高濃度のacceptorは室温でほぼ100%イオン化され、価電子帯には密度 N_A のキャリアホールが存在する。 μ -Si_Nクラスター層とP層との間の濃度差により、P層のキャリアホールが μ -Si_Nクラスター層の価電子帯へ流入する。P層の空乏層には同様に正電荷欠損量に相当する平均密度 $N_A x_P / (x_S + x_P)$ の量のacceptor負電荷が生じる。両欠損量が等しい条件式(7)の下では、 μ -Si_Nクラスター層においてN層とP層からそれぞれ流入したキャリア同士が均衡し、空間電荷密度は平均的には0近傍となる。

[0036] [数7]

$$N_D \frac{x_N}{x_S + x_N} = N_A \frac{x_P}{x_S + x_P} \approx N_A \frac{x_P}{x_S}, \quad (x_P \ll x_S) \quad (7)$$

[0037] 局所的には、負電荷をもつP層側により多くのキャリアホール（正電荷）が偏在し、N層側により多くのキャリア電子（負電荷）が偏在するものの、

両電荷分布の境界においては空間電荷密度が零となり ($N=0$)、その境界においてフェルミ準位はバンドギャップの丁度中心に位置することになる ($E_F = \Delta E_g / 2$)。熱的平衡状態にある P-Si-N 接合ではキャリア移動が無く、従って P 層、 μ -Si クラスタ層、N 層の各フェルミ準位が一致する。実際の μ -Si クラスタ層では不純物が含まれるため、N 層および P 層からのキャリア移動以前に μ -Si クラスタ層には n_i をはるかに超える密度のキャリアがすでに存在する。不純物が donor の場合、キャリア電子が P 層へ移動し、 μ -Si クラスタ層には室温で予め正電荷が存在する。フェルミ準位は伝導帯エッジ方向へシフトする結果、バンドギャップの広い μ -Si クラスタ層の価電子帯エッジ E_{VS} が N 層の価電子帯エッジ E_{VN} より下方になり、キャリアホールの移動が制限される。不純物が acceptor の場合、キャリアホールが N 層へ移動し、 μ -Si クラスタ層は室温で負電荷を持つ。フェルミ準位が価電子帯エッジ方向へシフトする結果、 μ -Si クラスタ層の伝導帯エッジ E_{CS} が P 層の伝導帯エッジ E_{CP} より上方になり、キャリア電子の移動が制限される。

[0038] 以上の考察の結果、P-Si-N 接合における μ -Si クラスタは真性半導体に近い高純度シリコン材料すなわち donor もしくは acceptor となり得る不純物濃度を少なくとも 1 ppb 以下、理想的には 0.1 ppb 以下に制御可能な製法により製造されたシリコン材料から製作し、純度の高い μ -Si クラスタ層を形成することが望ましいと結論できる。

[0039] 真性半導体に近い高純度シリコンから生成した μ -Si クラスタ層を 100 層から 300 層積層した P-Si-N 接合におけるバンド構造を考察する。図 3 に、本発明の P-Si-N 接合におけるバンド構造を示す。図 3 上段に、P-Si-N 接合の構造と各層の厚みを示し、該構造に対応させて、下段にエネルギー構造を示す。P-N 接合の空乏層内に存在する μ -Si クラスタ層では、N 層と P 層のそれぞれからキャリア電子とキャリアホールが流入する。式 (7) が成り立つ条件の下では、 μ -Si クラスタ層では平均的な空間電荷が零になり、フェルミ準位はバンドギャップの丁度中心に

位置する。熱的平衡状態ではキャリア移動が無く、 $P-Si_N-N$ 接合における P 層、 $\mu-Si_N$ クラスター層、 N 層の各フェルミ準位が一致する。電氣的に中性な $\mu-Si_N$ クラスター層を挟んで、 P 層側の負電位と N 層側の正電位との間の電位差によってbuilt-in potential V_b が規定される。 $\mu-Si_N$ クラスター層のフェルミ準位がバンドギャップの丁度中心に位置することで、built-in potential V_b を高く設定でき、大きな開放電圧の $P-Si_N-N$ 接合が形成される。

[0040] 周期配列した $\mu-Si_N$ クラスターを積層して形成される $\mu-Si_N$ クラスター層を矩形周期ポテンシャル (Kronig-Penny potential) で規定すると、電子のエネルギー分散関係 $E(k, a_p, b_p)$ を表す式(1)、式(2)に従って、許容される電子のエネルギー準位は離散的となり、中間エネルギー準位を形成する。バンドギャップ V_g によって規定されるシリコンの吸収端 (波長 $\lambda_m = 1.1 \mu m$) に対し、価電子帯のエネルギー準位と中間エネルギー準位とで基底される吸収端は更に長波長となり、長波長領域における量子効率を引き上げることになる。

[0041] (実施例1)

本発明のシリコンクラスター太陽電池のデバイスについて説明する。本発明で導入したシリコンクラスター技術によって、粒径 $2 nm - 2.5 nm$ に微細化した $\mu-Si_N$ クラスターを利用した実用的な太陽電池を製作するために必要な設計指針を述べる本実施例1は、上記の技術課題2及び技術課題3をも解決するものである。

[0042] 実施例1は、最も単純な $P-N$ 接合を基に、 $P-N$ 接合間に微細化シリコンクラスターを挿入したオールシリコンの $P-Si_N-N$ 接合に関し、本発明の基本的な太陽電池構造である。図4は、シリコンクラスター太陽電池のデバイス構成である。本実施例1について図4を参照して説明する。図4に示すように、本実施例1のデバイスは、ガラス基板1と、取り出し電極2と、透明電極3と、 P 型微結晶シリコン4と、シリコンクラスター ($\mu-Si_N$) の量子ドット5と、 N 型アモルファスシリコン若しくは N 型微結晶シリコン

6と、電極7とを備える。本実施例1のデバイス構成は、ガラス基板1上に、先ずAg取り出し電極2を電極表面が露出するように埋め込み、その上にITO等の透明電極3を蒸着する。次にP型微結晶シリコン(p-Si)4、粒径2nm-2.5nmに微細化したシリコンクラスター(μ -Si_N)の量子ドット5、N型アモルファスシリコン(a-Si)若しくはN型微結晶シリコン(p-Si)6を積層した後、最後にAl裏面電極7を蒸着する。なお、(a-Si)はアモルファスシリコン、(p-Si)は微結晶シリコンの略称として用いる。

[0043] P-Si_N-N接合をベースとする本デバイス構成では、量子ドット層に粒径が2nm-2.5nmに揃った微細化シリコンクラスター(μ -Si_N)薄膜を使用することが特徴である。 μ -Si_N薄膜はクラスタービーム法(特許文献1参照)を利用して、サイズの揃った μ -Si_Nクラスターを基板に蒸着することにより作成される。 μ -Si_Nクラスターは時空間閉じ込め型クラスター源内でレーザー蒸発法によって生成され、クラスター源内の気相中に発生する衝撃波の閉じ込めにより短時間でクラスター成長を制御し、サイズ分散の小さい(5%以下)粒径2.5nm以下の微小サイズシリコンクラスターが得られる。衝撃波によってクラスター源内において高圧縮状態で生成された μ -Si_Nクラスターはビームとして真空中に引き出され、Si原子当り1eV以上の高いエネルギーで真空中を飛来した後、基板上に入射する。基板上での蒸着密度が高くなるに従って μ -Si_Nクラスターの隣接距離は短くなり、クラスター間の相互作用が大きく広い範囲に及ぶようになると、 μ -Si_Nクラスターは再配列を繰り返し、大きな対称性をもって配列秩序が形成される。高角度環状暗視野(HAADF)法による透過電子顕微鏡(TEM)観察に拠れば、基板上で μ -Si_Nクラスターが1層全面に亘って被覆した場合(被覆率=1)の密度は $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ である。 μ -Si_Nクラスターの蒸着密度が $2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ では(被覆率=0.2)、Si_Nクラスターは78.3%の割合で隣接する2個のクラスター間距離が接近して対を形成した。蒸着密度が更に上昇して $6.5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ になると(被覆率=0.6

5)、近隣の複数の μ -Si_Nクラスターが集合して、正三角形の頂点の位置に配置した正6面体形状の最密充填構造を成し、局所的な配列秩序が形成された。そして全面被覆(被覆率=1)に至ると、平均粒径2.3 nmの μ -Si_Nクラスターは核間距離3.1 nmにまで接近し、100 nm×100 nmの広い領域に亘り対称性の高い正方構造の配列秩序が形成された。

[0044] 粒径2.5 nmの μ -Si_Nクラスターを構成するSi原子数は400個程度であり、Si原子が6個から11個で構成される微小なケージが積み重なって1個のクラスターを形成する μ -Si_Nクラスター特有のケージ構造が表層に現れる。このケージ構造はシリコン原子同士の最近接距離が結晶シリコンの場合の格子定数2.36 Åに対して2.5 Åをもち、 π 電子を含有している。グラファイトに見られる sp^2 混成軌道を形成し、伝導性に優れた電子構造を特徴にもつ。一方 μ -Si_Nクラスター内部では、 σ 電子が支配的であり、 sp^3 混成軌道を形成する。ナノ空間に閉じ込められた電子は量子力学に従って量子準位を形成する。 μ -Si_Nクラスターのエネルギーギャップ幅はサイズの減少と共に広がる。ダイヤモンド構造をもつシリコン単結晶のエネルギーギャップ幅1.17 eVに対して、粒径2 nm-2.5 nmの μ -Si_Nクラスターのエネルギーギャップ幅は2 eVを超える。

[0045] 本発明の実施例1のP-Si_N-N接合型量子ドット太陽電池に利用する μ -Si_Nクラスター薄膜は、本願において解決すべき課題であるシリコン量子ドット層が太陽電池として機能するために必要な条件をほぼ満足する優れた特性を示し、その μ -Si_Nクラスター薄膜で構成されるP-Si_N-N接合をベースとしたデバイス構造は、本発明のシリコンクラスター太陽電池の根幹を成している。

[0046] シリコンクラスター太陽電池の製造方法を以下に詳述する。透明基板に電極を形成する工程[工程1]、ITO透明電極を形成する工程[工程2]、P型微結晶シリコンを形成する工程[工程3]、シリコンクラスターを形成する工程[工程4]、N型微結晶シリコンを蒸着する工程[工程5]、裏面のAl接地電極を形成する工程[工程6]を行う。

ガラス基板には超精密加工された高品位ガラス（日本電気硝子株式会社、BDA／ABC）を使用した。端面部からの発塵が抑えられ、表面は超精密研磨された高い清浄度に仕上げられている。オーバーフロー法による超薄板（厚さ0.5mm）を使用し、高い透明度、熱的に高い寸法安定度、高い硬度と柔軟性を兼ね備えた機械特性をもち、耐化学薬品性に優れたガラス板である。ガラス基板の機械的、化学的、光学的特性を、表1に示す。

[0047] [表1]

密度	$\times 10^3 \text{kg/m}^3$	2.46
ヤング率	GPa	73
ポアソン比		0.2
ビッカース硬度		600
耐薬品性	10% HCl (80°C - 60min)	表面変質なし
	63BHF (20°C - 3min)	表面変質なし
アルカリ含有率	wt%	0.1以下
As、Sb含有率	wt%	非含有
水蒸気透過率	$\text{g/m}^2 \text{day}$	10^{-5} 未満
光学透過率	$\lambda=550\text{nm}$	92%
屈折率	$\lambda=587.6\text{nm}$	1.52

[0048] Ag取り出し電極を電極表面が露出するようにガラス板表面に埋め込み、洗浄後にRFスパッター蒸着システムの真空容器にセットする[工程1]。

RFスパッター蒸着システムでは、ITO透明電極を形成する工程[工程2]、P型微結晶シリコンを形成する工程[工程3]、N型微結晶シリコンを蒸着する工程[工程5]を行う。

[0049] RFスパッター蒸着システムは、超高真空の清浄環境下において高純度半導体薄膜を蒸着する装置であり、必要母材の標的試料をRFスパッタリングし、基板温度を制御した清浄表面をもつ基板に清浄環境下で蒸着する装置である。ITO透明電極の成膜用と、P型及びN型多結晶シリコンの成膜用とにそれぞれ専用に2基製作した。両基共に標的母材試料を水平上向きにRF電極板に装着し、Arを圧力1Pa～10Paで導入する。蒸着基板は標的母材試料に対向して水平下向きに装着し、13.56MHzのRFを最大電

力300WでRF電極板に印加する。ITO透明電極の成膜では、Arに併せてO₂を圧力10⁻²Pa〜10⁻³Paで導入して電極材の特性を制御する。多結晶シリコンの成膜においてはAr+H₂を導入した。両基ともに、RFスパッタリングにより発生したイオンの基板への衝突するエネルギーを規定する場合にはRF出力電圧を制御し、積層速度を規定する場合にはRF出力電力を制御して成膜を行う。基板の蒸着面は、蒸着前にRFスパッタリング及び加熱アニーリングにより清浄表面を形成する。蒸着中の基板温度は、多結晶シリコンでは200℃付近に、ITO透明電極においては最高500℃の一定温度に制御した。

[0050] 真空槽は清浄環境下における薄膜生成を実現するため、内径300mm以上の大口径をもつ成膜空間が確保され、到達真空度1×10⁻⁵Pa、排気速度800L/sをもつ水冷式ターボ分子ポンプとドライポンプの装着により5×10⁻⁸Pa以下の超高真空仕様を実現する。当該太陽電池の製作では、デバイス構成(図4)の接合界面に水分を始めとする不純物が混入することを避けるため、デバイスの製造を一貫して超高真空下で行う。RFスパッター蒸着システムとクラスタービーム成膜装置では、両装置間で真空下のまま蒸着基板を相互に搬送可能にするロードロック機能を備えている。

[0051] シリコンクラスターを形成する工程[工程4]を説明する。 μ -Si_Nクラスター層は、クラスタービーム成膜装置において μ -Si_Nクラスターを積層して製作した。図5に、シリコンクラスタービーム成膜装置を示す。クラスタービーム成膜装置は、レーザー蒸発式時空間閉じ込め型クラスター源を装備し、サイズ制御して生成された μ -Si_Nクラスタービームにより μ -Si_Nクラスター薄膜を製造する装置である(特許文献2参照)。図5中、12と19は真空排気を示す。内壁に楕円形状をもつクラスター生成セル(楕円形状セル15)の楕円焦点にSi標的試料10をセットし、1Pa〜10Paの一定圧力でヘリウムを導入しながら、波長532nm、エネルギー800mJ、パルス幅11ns〜13nsのNd-YAGレーザー光20を標的試料に照射する。楕円形状セルの焦点で発生したSiプルーム(試料の蒸発)

11によりヘリウム中を伝搬する衝撃波（反射衝撃波13）がセル内壁で反射してSi蒸気を100 μ s－300 μ sの時間ヘリウム中に閉じ込め、ヘリウムとSi蒸気とが混合する局所的な境界層で μ -Si_Nクラスターが生成される。このクラスター生成領域を斜線円部分14で模式的に示した。100 μ s－300 μ sの限られた短時間に、ヘリウムとSi蒸気とが熱平衡にある局所領域に限ってクラスター成長が起きることで、粒径1nm－2.5nmにサイズの揃った微細な μ -Si_Nクラスターが生成される。生成された μ -Si_Nクラスターは、電荷成分が少なく9割以上が中性であり、標的試料10と対向して開けられたセル出口からヘリウム流に乗って噴出し、スキマー17を経由して μ -Si_Nクラスタービーム16として真空中に引き出される。当該 μ -Si_Nクラスター中性ビームは、Si原子当たり1eV以上の高い運動エネルギーで真空中を飛行し、クラスター源に隣接した真空槽にセットした基板18に蒸着する。1eV以上の高い運動エネルギーは、基板18との衝突の際に μ -Si_Nクラスターの内部エネルギーに変換され、基板18上で μ -Si_Nクラスター間の再配列を促し、 μ -Si_Nクラスター層における周期配列の形成を可能にしている。図5に示すように、本発明のシリコンクラスター層は、不活性ガスが層流状態で供給されるセルに設けたシリコンをレーザーによって蒸発させ、該蒸気と上記の層流とが接する面に該蒸気と不活性ガスとの混合領域を形成させ、上記の層流中に発生させた衝撃波を該混合領域と衝突させることによって該混合領域を局所空間に閉じ込めてクラスターを生成する手段によってシリコンクラスターを生成し、上記の層流が該衝撃波の衝突によって圧縮され、上記の層流の真空中への流出速度が自由膨張速度の少なくとも4倍以上、最大でシリコンクラスターの原子当りの運動エネルギーに換算してシリコンクラスターの結合エネルギー未満である高速度で以って上記の生成シリコンクラスターを輸送し、真空中において該シリコンクラスターを解離させることのない高エネルギーで基板と衝突させて蒸着して、成膜される。

[0052] μ -Si_Nクラスターを生成するための標的試料には抵抗率 $\geq 1000\Omega\cdot\text{cm}$

mの高純度シリコン単結晶を使用した。通常高純度シリコン単結晶に使われるFZ製法（浮遊帯熔融法）に代わって、CZ製法（チョクラスキー法）で作成した単結晶シリコンを原料にFZ製法にて高純度シリコン単結晶を製造する（CZ+FZ製法）。柱状ポリシリコンを原料として高純度シリコン単結晶を製造する通常のFZ製法と比較して、価格をおよそ1/5に抑えられる。CZ+FZ製法で製造したシリコン単結晶は抵抗率 $\geq 1000\ \Omega\text{cm}$ 、ライフタイム $200\ \mu\text{s}$ 以上の特性を示すP型シリコンである。製造した高純度シリコン単結晶は成形し、時空間閉じ込め型クラスター源の標的試料ホルダーに装着して使用した。

[0053] $\mu\text{-Si}_N$ クラスター薄膜を形成し〔工程4〕、N型微結晶シリコン（p-Si）を蒸着した〔工程5〕後に、最後に裏面のAl電極を蒸着する〔工程6〕。

P-Si-N-N接合における $\mu\text{-Si}_N$ クラスターは、真性半導体に近い高純度シリコン材料すなわちdonorもしくはacceptorとなり得る不純物濃度を少なくとも1ppb以下、理想的には0.1ppb以下に制御可能な製法により製造されたシリコン材料から製作し、純度の高い $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層を形成することが重要である。 $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層の積層数は、P-Si-N接合における空乏層領域と同程度、最大でもN層空乏層の2倍程度の厚み、すなわち粒径 $2\text{nm}-2.5\text{nm}$ の $\mu\text{-Si}_N$ クラスターの積層間隔を 3nm として、100層-300層積層することがP-Si-N接合における $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層が最も有効に作用すると結論できる。

[0054] シリコンクラスター太陽電池の効率を決める重要な要素が量子変換効率である。単結晶シリコンを材料とした太陽電池の変換効率の理論限界効率31%を超えるためには、単結晶シリコンの量子変換効率を上回る高い変換効率が $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層に求められる。上述した通り、 $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層が最も有効に作用する積層数は100層-300層であり、薄膜形状の太陽電池である。すなわちシリコンクラスター太陽電池の効率を高めるためには、上記技術課題4のように、 $\mu\text{-Si}_N$ クラスター層が太陽光スペクトルに

対して高い吸収係数を示す必要がある。

[0055] 粒径 2 nm－3 nm のシリコンクラスター薄膜の太陽光スペクトルに対する光吸収率が微結晶シリコンに対して 2 桁以上高いことが判明している。1998 年 Université Claude Bernard Lyon の光吸収データに拠れば、粒径 2 nm－3 nm のシリコンクラスター薄膜の光吸収係数 α_0 は波長域 1000 nm 付近において $\alpha_0 = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を示し、微結晶シリコン $\alpha_0 = 1 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ に比べ 2 桁大きい。図 6 に、Université Claude Bernard Lyon の光吸収データ (Tauc' s plot に基づく換算値) 及び微結晶シリコンの吸収係数を示す。また、図 6 に、地上における太陽光スペクトルの強度を示す。図 6 によれば、微結晶シリコンに比較して、シリコンクラスター薄膜の吸収係数は 2 桁以上大きい。すなわち波長 1000 nm の光を 90% 以上吸収するためには、微結晶シリコンの場合 230 μm の厚さが必要であるのに対し、粒径 2 nm－3 nm のシリコンクラスター薄膜では 1.2 μm である。波長 600 nm 付近では、シリコンクラスター薄膜の光吸収係数は $\alpha_0 = 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ になり、90% 吸収されるのに必要な厚さは 230 nm となる。粒径 2 nm－3 nm のシリコンクラスター薄膜の場合、シリコンクラスターの積層数は 70 層に相当する厚みである。図 6 の結果に基づくと、太陽光スペクトルに対して十分な吸収が得られるために必要なシリコンクラスター薄膜の厚みは 1 μm 程度である。このことはシリコンクラスター薄膜を量子ドット層にもつ太陽電池の薄膜化技術の可能性が十分見込めることを示している。なお、上記 Lyon の大学のデータにおけるシリコンクラスター薄膜は、平均粒径が 2 nm－3 nm であるものの、中間準位の形成はない。即ち、図 6 の波長 1100 nm に記した破線はシリコン結晶の吸収端、即ちバンドギャップ $V_b = 1.17 \text{ eV}$ に相当する波長で、Lyon 大学の吸収係数データの吸収端は量子サイズ効果により $V_b = 1.56 \text{ eV}$ とバンドギャップの拡がりが見られるものの、この吸収端付近で吸収係数が急激に下降していることから、量子ドット太陽電池の本来の目的である禁制帯に新たな中間エネルギー準位

の形成はないことを示している。本発明では、クラスターの配列に周期性を有するクラスター膜を形成することによって、中間エネルギー準位を実現するものである。即ち、時空間閉じ込め型クラスター源で生成されたシリコンクラスターは、従来のレーザー蒸発法で生成されたクラスターと比較して、一桁程度高い運動エネルギーを持って基板表面と衝突して蒸着される。原子、分子と違って多数原子で構成されるクラスターは大きな内部自由度を持ち、衝突と同時に運動エネルギーの大半は基板に移行せずにクラスターの内部エネルギー（クラスターの格子振動）として残る。蒸着の進行と共に基板上のクラスター間の距離が短くなるにつれて、隣接する複数のクラスターの間でより安定な配列構造（対称性の高い構造）を取ろうとする。1個のクラスターが高いエネルギーで基板に衝突すると、衝突したクラスターの内部エネルギーは隣接するクラスターに伝播され、再配列が進行する。クラスターが再配列する速度は、基板上で隣接するクラスター間の衝突頻度（クラスターが格子形状を組む場合は、その格子振動数）と、再配列に必要なエネルギーに対するクラスター内部温度との比によって決まる。一方クラスターが無秩序に配列する速度は、クラスターが無秩序に基板と衝突する頻度で決まる。基板上ではクラスターの再配列による秩序化と、基板への衝突による無秩序化とが競合した過程が生まれ、無秩序に配列する速度に対してクラスターの再配列速度が勝る場合、クラスターの配列秩序（周期構造）の形成が進行する。このように、クラスターの基板表面への入射エネルギーが高く設定される本実施例のシリコンクラスター技術では、シリコンクラスターが周期性を持って配列する可能性が高くなる。

[0056] （実施例2）

本発明の実施例2は、実施例1にさらにパッシベーション膜を設けている。図7を参照して実施例2を以下説明する。図7は、本実施例2のデバイス構成を示す図である。図4に示すように、本実施例2のデバイスは、ガラス基板21と、取り出し電極22と、透明電極23と、P型微結晶シリコン24と、パッシベーション膜25と、シリコンクラスター（ $\mu\text{-Si}$ ）の量子

ドット26と、N型アモルファスシリコン若しくはN型微結晶シリコン27と、電極28とを備える。代表的には、実施例2のデバイス構成として、ガラス基板21上に、先ずAg取り出し電極22を電極表面が露出するように埋め込み、その上にITO等の透明電極23を蒸着する。次にP型微結晶シリコン(p-Si、厚さ10nm)24、パッシベーション膜(graphene single layer)25、粒径1nm-3nmに微細化したシリコンクラスター(μ -Si_N)の量子ドット(100層-300層)26、N型アモルファスシリコン(a-Si)若しくはN型微結晶シリコン(p-Si)27(厚さ1 μ m)を積層した後、最後にAl裏面電極(接地電極)28を蒸着する。

[0057] 先の技術課題5のように、シリコンクラスター太陽電池の効率を決める重要な一つの要素がキャリア寿命である。量子ドット太陽電池では表面積の多い量子ドット間の界面におけるキャリア捕獲によるキャリア寿命の短命化が懸念される。量子ドット層におけるキャリア寿命を伸ばす界面制御が必要になる。 μ -Si_Nクラスターを利用したP-Si_N-N接合では、クラスター表面層部に μ -Si_Nクラスター特有のケージ構造が局在することを先に指摘した。このケージ構造は π 電子をもち、sp²混成軌道を形成してグラファイトと同様に伝導性に優れた電子構造状態を示す。シリコンクラスター表面では不対電子が存在せずキャリア伝導性に優れるため、シリコン単結晶表面におけるキャリア寿命と比較して、数桁長いキャリア寿命が期待できることを述べた。

[0058] μ -Si_Nクラスター層とP層並びにN層との界面制御には、パッシベーション薄膜として優位性をもつ炭素原子層が1層-5層積層したグラフェン(graphene)層の利用が考えられる。グラフェン(graphene)とは、炭素原子が正六角形の頂点に配置した原子層が積層された結晶構造を持つことで知られている黒鉛(graphite グラファイト)から、1層から数層の原子層を単離して人工的に生成された薄膜をいう。厚さは原子層の1層から数層分と極めて薄い半面、大きいものでは100 μ mを越え

る大きさに広がる形状をもつ薄膜である。グラフェン中の電子は相対論的粒子としての挙動を示し、温度に依存しない高い移動度が得られる。相対論的粒子の電子に対して量子閉じ込め状態を形成する graphene 量子ドット (GQD graphene quantum dot) は高いキャリア移動度と量子状態制御性を併せもつナノエレクトロニクス材料として期待される。グラフェンでは、C原子核の近傍において電子がバンドギャップのない連続的なエネルギー帯域を形成し、固体中を自由に移動する。原子核から遠ざかるに従って電子のエネルギー帯域は次第に離散的になるが、エネルギー分散幅と原子核からの距離が線形になることから、相対論的量子力学に記載される状態、すなわち固体中を光速 c^* ($c^* = c_0 / 300$ 、 c_0 は真空中での光速) に近い状態で移動し、電子の質量はゼロに近づく ($m^* = 0$ 、 m^* は有効質量)。2007年 Lawrence Berkeley 国立研究所の 1.9 GeV 放射光リング (Advanced Light Source) 施設において、grapheneの相対論的量子力学に記載される電子状態が実証されている。grapheneと μ -Siナノクラスターとの相互作用について考察する。Graphene表面の π 電子と μ -Siナノクラスター表層部の π 電子との間に電子の波動関数の重なりが見られ、graphene中の電子が μ -Siナノクラスターへ移行することが計算機実験の結果明らかになった。この計算機実験の結果より、 μ -Siナノクラスターがgraphene表面上に吸着した場合、クラスターと接するgrapheneの局所領域では、graphene中の電子が μ -Siナノクラスター内に移行し、そこで局所的な量子閉じ込め状態が形成される。また μ -Siナノクラスターのgraphene表面上での吸着位置に関しては、Si原子がC原子核上、すなわちK、K'位置に吸着することが安定であると判明している。図8にグラフェンのエネルギー分散関係を図示する。図8の左はグラフェン結晶構造の逆格子を示し、右はその逆格子に対応した電子の波数とエネルギーとの関係(分散関係)を示す。Graphene表面上の μ -Siナノクラスターの吸着位置が規定されることにより、graphene表面上における μ -Siナノクラス

ターは高次対象性と原子レベルの高精度の周期性とを以って配列することが期待できる。

- [0059] 本実施例 2 では、シリコンクラスター太陽電池の接合部界面における有力なパッシベーション材料として、グラフェンを利用した $P-Si-N$ 接合をデバイス設計に組み入れる例を示す。

本実施例 2 のシリコンクラスター太陽電池の製造方法を以下に説明する。本実施例 2 では、実施例 1 の工程と同様であるが、実施例 1 の工程の P 型微結晶シリコン蒸着する工程 [工程 3] とシリコンクラスターを形成する工程 [工程 4] との間に、パッシベーション膜 (graphene) 成膜工程を設ける。

- [0060] パッシベーション膜 (graphene) は、グラファイトから化学剥離法によって精製した graphene をメタノールもしくは無水プロパノールに分散させた分散溶液を製造し、 Ar 雰囲気中で P 型微結晶シリコンを蒸着 [工程 3] し終えた基板表面に graphene 分散溶液を滴下して製作する。Graphene 分散溶液の濃度は分散液の溶媒が蒸発後、単層 graphene 薄膜が形成されるように調整しておく必要がある。

- [0061] P 型微結晶シリコン 24 を積層した上に graphene 単層膜 25 を積層した後、 $\mu-Si$ クラスター 26 を蒸着する。 Si 原子当り 1 eV 以上の高いエネルギーで飛来する $\mu-Si$ クラスターは graphene 表面上を動き、クラスターの Si 原子が graphene 表面の K, K' に吸着される安定な位置に付着する。 $\mu-Si$ クラスターが高精度に周期配列して $\mu-Si$ クラスター単層が graphene 25 表面上に形成された後、その $\mu-Si$ クラスター単層の周期配列に沿って 2 層目以降の $\mu-Si$ クラスター層が同じく高精度周期配列を形成する。300 層以下積層した $\mu-Si$ クラスター層では、高精度の周期配列した $\mu-Si$ クラスターに起因して、安定した中間エネルギー準位が形成され、高い効率のシリコンクラスター太陽電池が製作可能となる。更に $\mu-Si$ クラスター層 26 で生成されたキャリアは P 層 24 との界面に挿入された単層 graphene 25 によって消滅す

ることなく長い寿命でP層24の価電子帯へ運ばれる。すなわち μ -Si_nクラスタ層内部で生成されたキャリアは表層部の μ -Si_nクラスタに到達した後、P層24との界面に挿間された単層graphene25との間でキャリア粒子の波動関数が重なり、grapheneにスムーズに移行する。Graphene表面では相対論的量子力学に記載される極めて伝導性の高い状態を経て、P層の価電子帯へスムーズに移動する。 μ -Si_nクラスタ層で生成されたキャリア寿命が長くなることから、変換効率の高いシリコンクラスタ太陽電池が製作できる。

上記実施例で示した例は、発明を理解しやすくするために記載したものであり、この形態に限定されるものではない。

符号の説明

- [0062] 1、21 ガラス基板
2、22 取り出し電極（Ag）
3、23 透明電極（ITO）
4、24 P型多結晶シリコン（p-Si）
5、26 シリコンクラスタ層（ μ -Si_n量子ドット）
6、27 N型アモルファス層（a-Si）又はN型多結晶層（p-Si）
7、18 電極（Al）
10 Si標的試料
11 試料の蒸発（プルーフ）
12、19 真空排気
13 反射衝撃波
14 クラスタ生成領域
15 楕円形状セル
16 Siクラスタビーム
17 スキマー
18 基板試料

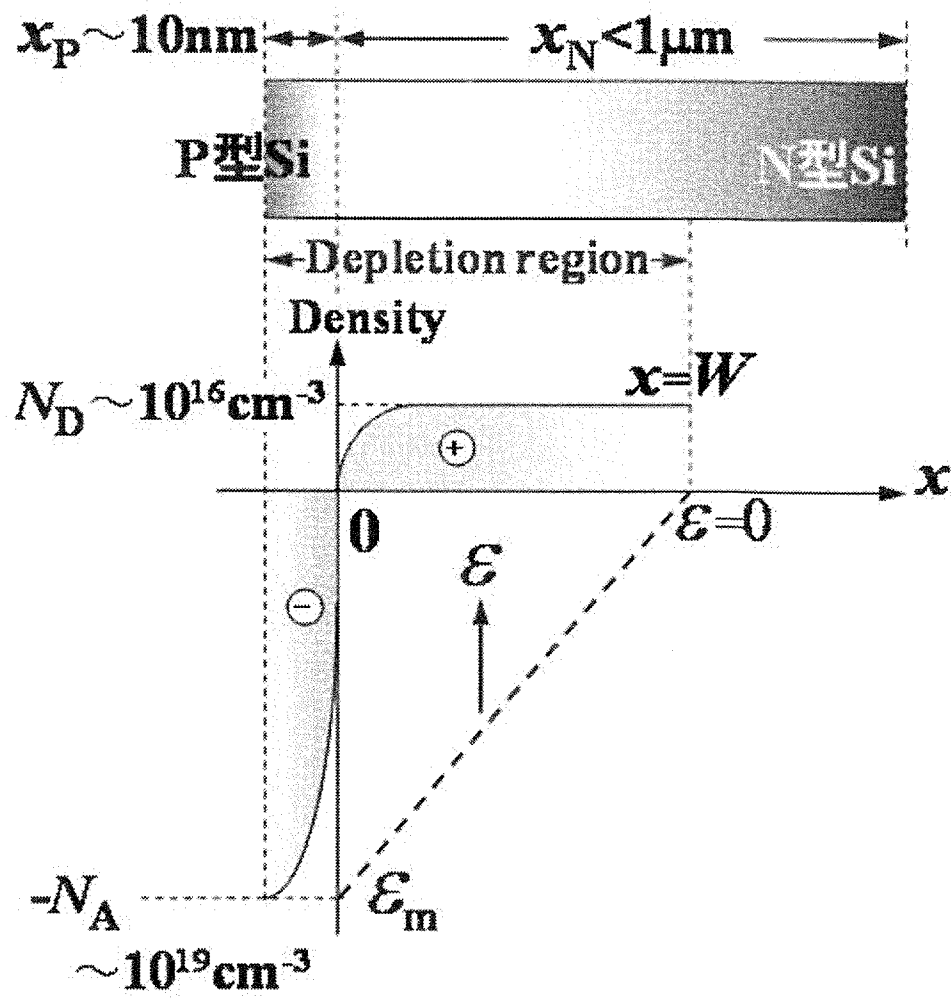
20	レーザー光
25	パッシベーション層
$\mu\text{-Si}_N$	微細化シリコンクラスター
x_P	P層の厚み
N_A	acceptor 密度
E_{CP}	P層伝導帯バンドエッジ
E_{VP}	P層価電子帯バンドエッジ
x_N	N層の空乏層の厚み
N_D	donor 密度
E_{CN}	N層伝導帯バンドエッジ
E_{VN}	N層価電子帯バンドエッジ
W	空乏層の厚み ($W = x_P + x_N$)
x_S	$\mu\text{-Si}_N$ クラスター層の積層厚み
ΔE_S	$\mu\text{-Si}_N$ クラスター層のバンドギャップエネルギー
ε_m	空乏層内にかかる最大電場

請求の範囲

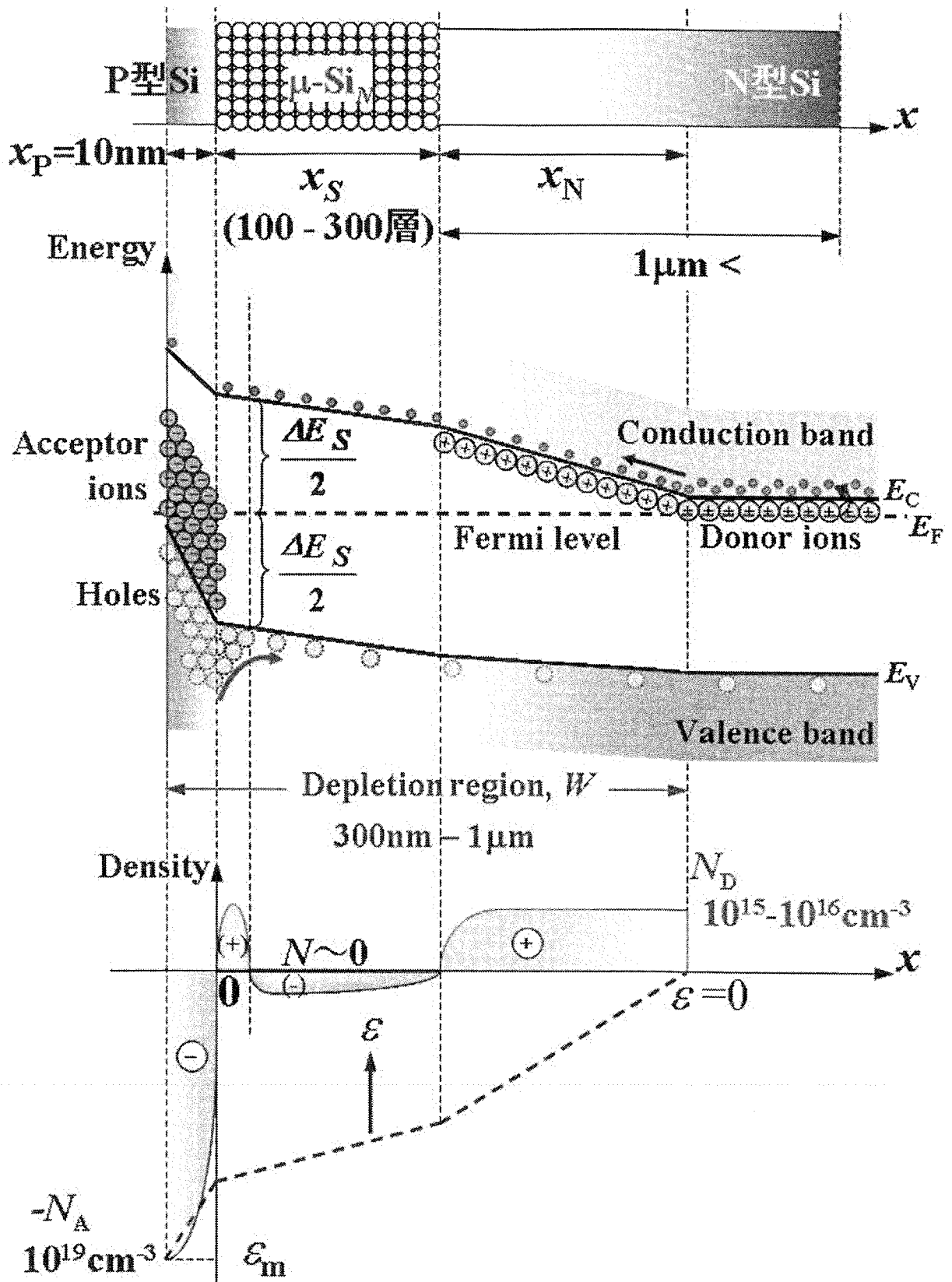
- [請求項1] 価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の中間エネルギー準位を有する多重エネルギー準位構造を備えた量子ドット層を備え、
- 前記量子ドット層は、平均粒径が2.5 nm以下で、かつ量子ドット間距離が1 nm以下のシリコンクラスターからなるシリコン量子ドットを周期配列して構成されることを特徴とする太陽電池。
- [請求項2] 前記量子ドット層は、前記シリコンクラスターの層を300層以下積層したものからなり、厚さ1 μm以下であることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。
- [請求項3] 前記量子ドット層は、P型シリコン層とN型シリコン層の間に設けられた層であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池。
- [請求項4] 前記量子ドット層は、界面にグラフェン層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の太陽電池。
- [請求項5] 前記グラフェン層は、前記量子ドット層と前記P型シリコン層との間に設けられていることを特徴とする請求項4記載の太陽電池。
- [請求項6] 太陽電池の製造方法であって、
- 価電子帯のエネルギー準位と伝導帯のエネルギー準位との間の中間エネルギー準位を有する多重エネルギー準位構造を備える量子ドット層を、シリコンクラスターからなるシリコン量子ドットを周期配列して形成することを特徴とする太陽電池の製造方法。
- [請求項7] 前記量子ドット層は、不活性ガスが層流状態で供給されるセルに設けたシリコンをレーザーによって蒸発させ、該蒸気と前記層流とが接する面に該蒸気と不活性ガスとの混合領域を形成させ、前記層流中に発生させた衝撃波を該混合領域と衝突させることによって該混合領域を局所空間に閉じ込めてクラスターを生成する手段によってシリコンクラスターを生成し、前記層流が該衝撃波の衝突によって圧縮され、前記層流の真空中への流出速度が自由膨張速度の少なくとも4倍以上

、最大でシリコンクラスターの原子当りの運動エネルギーに換算してシリコンクラスターの結合エネルギー未満である速度で以って前記生成シリコンクラスターを輸送し、真空中において該シリコンクラスターを解離させることのないエネルギーで基板と衝突させて蒸着する成膜方法によって、形成することを特徴とする請求項 6 記載の太陽電池の製造方法。

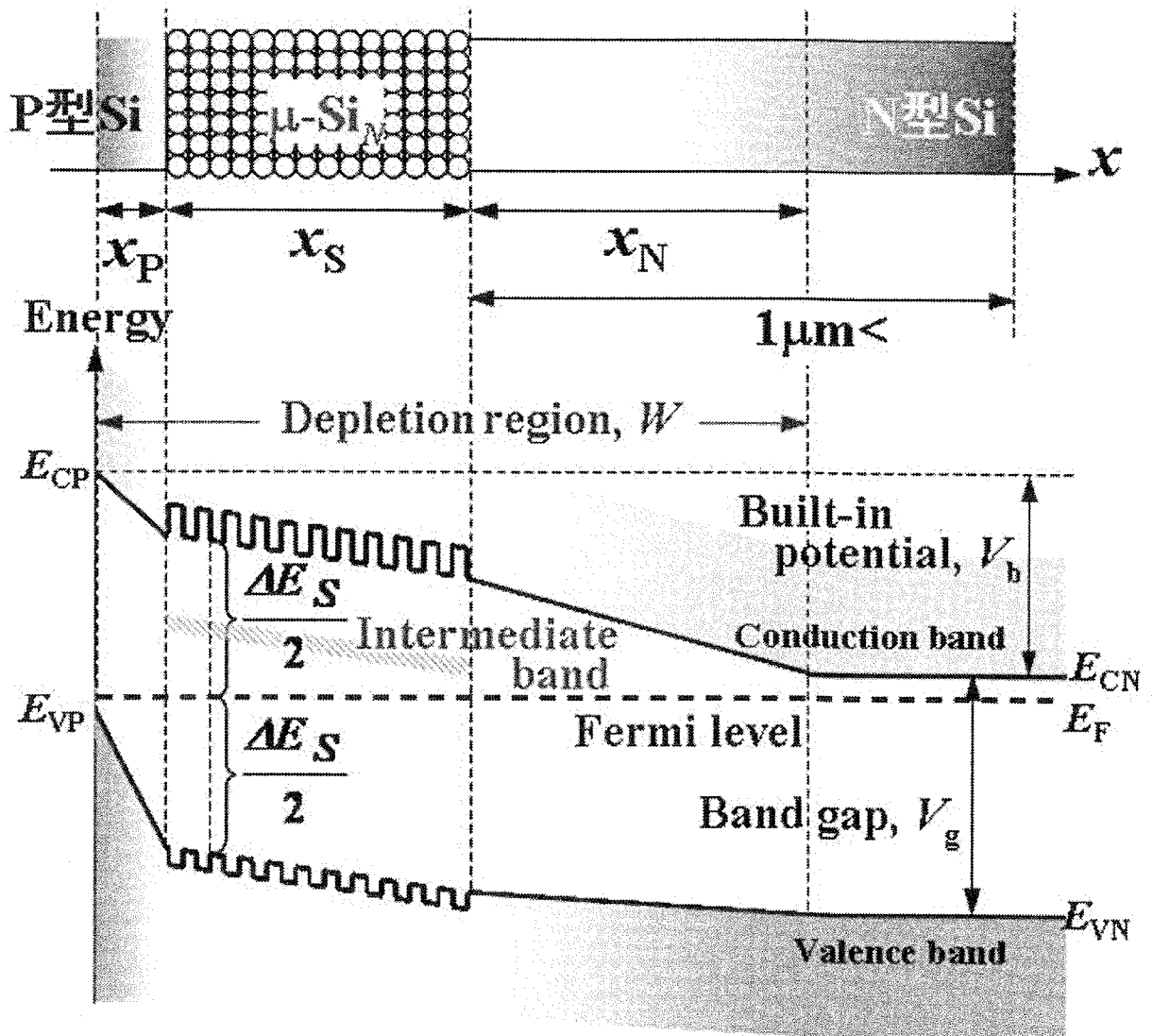
[図1]



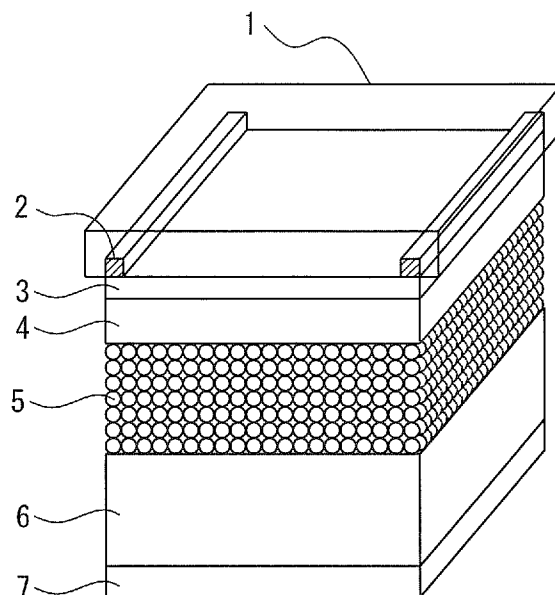
[図2]



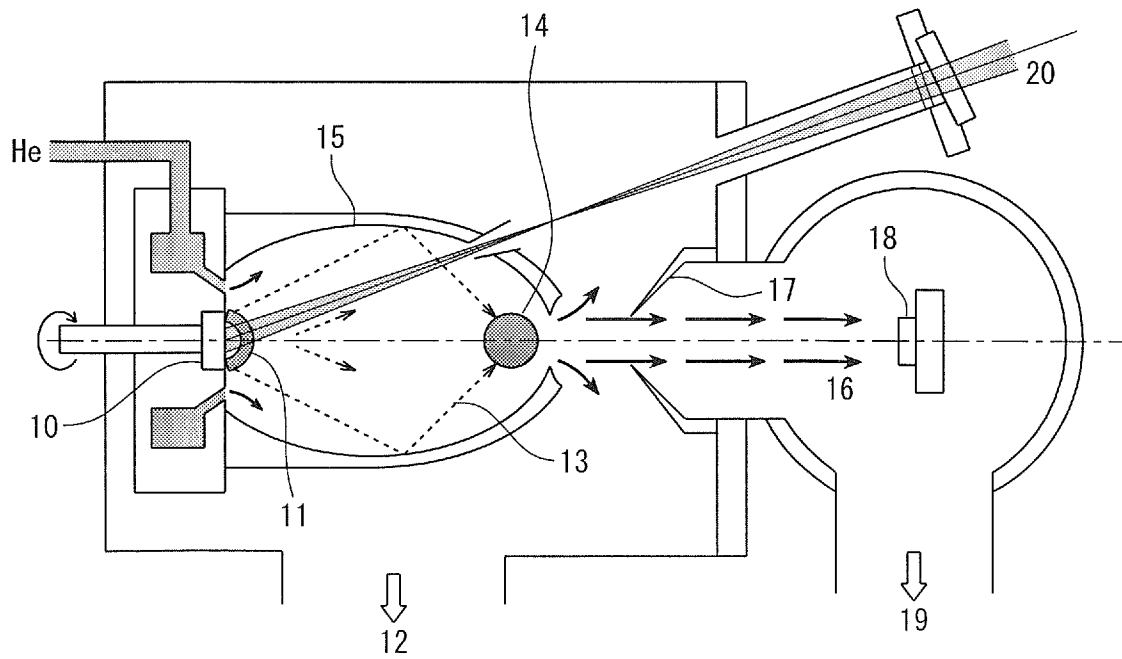
[図3]



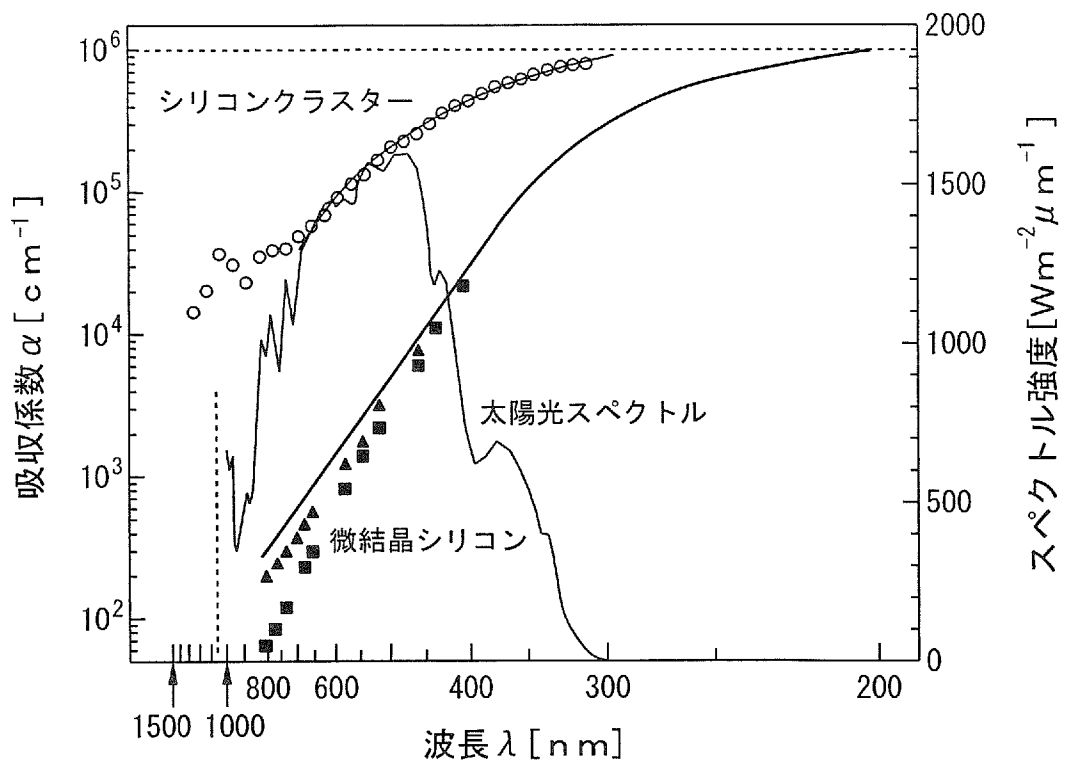
[図4]



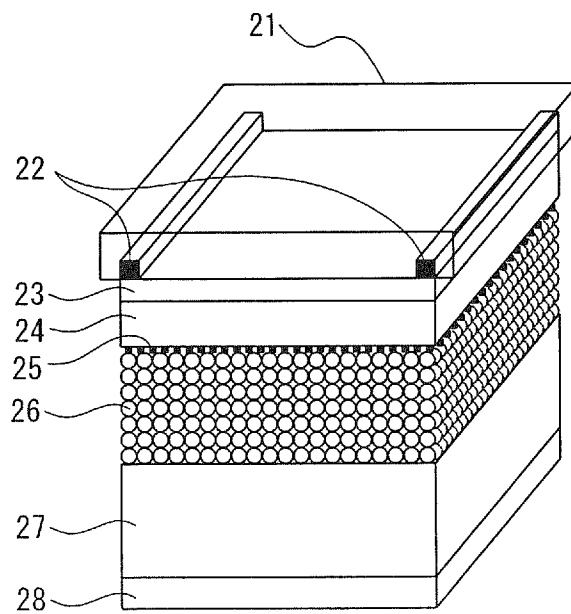
[図5]



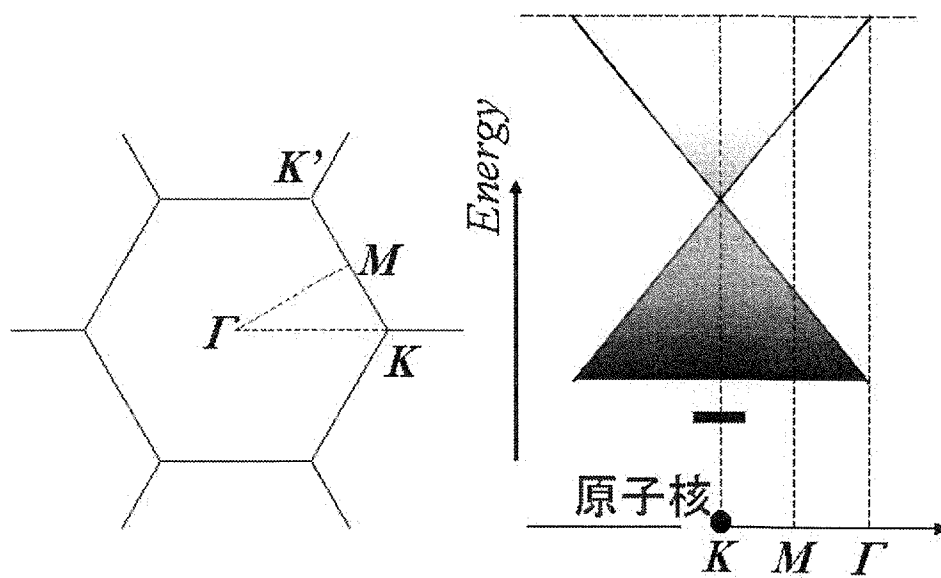
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) 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)

H01L31/04

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2004-356163 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	JP 2005-322877 A (Toyota Motor Corp.), 17 November 2005 (17.11.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
Y	"Cluster Seicho Ryoiki no Jikukan Kyokusho Tojikome ni Seiko -Kinosei Cluster Process Gijutsu no Shin Tenkai-", ETL News, vol.600, pages 4 to 9 (2000.01)	1-7

☒ 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
30 May, 2011 (30.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"Rittai Nano Chitsujo o Keisei suru Silicon Nano Cluster Zairyo -Silicon no Kinosei ni Aratana Hirogari o Motomete-", Expected Materials for the Future, vol.4, no.10, pages 38 to 44 (2004)	1-7
Y	JP 2007-162059 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text; all drawings & US 2009/0114848 A1 & WO 2007/069528 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04 (2006.01) 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 (IPC))

Int.Cl. H01L31/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
Y	JP 2004-356163 A (株式会社豊田中央研究所), 2004. 12. 16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2005-322877 A (トヨタ自動車株式会社), 2005. 11. 17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
Y	クラスター成長領域の時空間局所閉じ込めに成功 ー機能性クラス タープロセス技術の新展開ー, ETL News, Vol. 600, pp. 4-9 (2000. 01)	1-7

☒ 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

30. 05. 2011

国際調査報告の発送日

07. 06. 2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

吉野 三寛

2K

9010

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	立体ナノ秩序を形成するシリコンナノクラスター材料 —シリコン の機能性に新たな広がりを求めて—, 未来材料, Vol. 4, No. 10, pp.38-44 (2004)	1-7
Y	JP 2007-162059 A (独立行政法人産業技術総合研究所), 2007.06.28, 全文, 全図 & US 2009/0114848 A1 & WO 2007/069528 A1	1-7