

(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  
2010年4月8日(08.04.2010)

(10) 国際公開番号  
WO 2010/038787 A1

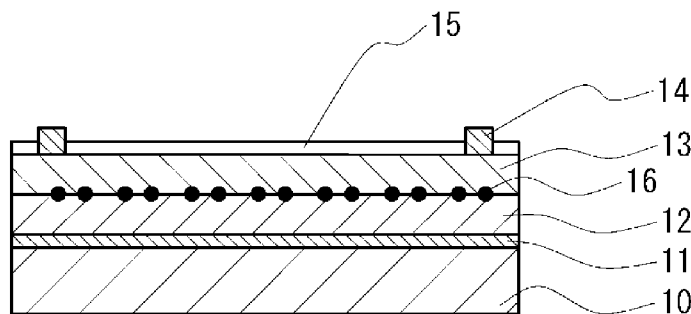
- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/04 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067048
- (22) 国際出願日: 2009年9月30日(30.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-255373 2008年9月30日(30.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 直 (IKEDA, Naoshi) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 久保園 芳博 (KUBOZONO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 神戸 高志 (KAMBE, Takashi) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学大学院自然科学研究科内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 森 寿夫, 外 (MORI, Hisao et al.); 〒7100047 岡山県倉敷市大島505-14 Okayama (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子及びその製造方法

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion element having a pn junction that can realize an improved photoelectric conversion efficiency. Also disclosed is a method for manufacturing the photoelectric conversion element. An electric conductivity variable material which causes a change in electric conductivity upon the reception of light is provided at the pn junction part. The electric conductivity variable material is formed of a compound having a layered triangle lattice structure represented by  $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$  wherein R represents at least one element selected from In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, and Hf; Ma and Mb, which may be same or different, represent at least one element selected from Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, and Cd; n is an integer of 1 or more; m is an integer of 0 or more; and  $\delta$  is a real number of 0 to 0.2. Alternatively, the electric conductivity variable material may be formed of a compound that is the same compound as described above except that a part of R in the compound has been replaced with a positive divalent or lower element.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/038787 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

p n 接合を有する光電変換素子及びその製造方法において、光電変換効率を向上させた光電変換素子及びその製造方法を提供する。 p n 接合を有する光電変換素子及びその製造方法において、受光することにより電気伝導度が増加する電気伝導度変化体を p n 接合部分に設ける。電気伝導度変化体は、R を、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hf から選ばれる少なくとも 1 種類の元素、Ma 及び Mb を、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cd から重複を許して選ばれる少なくとも 1 種類の元素、n を 1 以上の整数、m を 0 以上の整数、 $\delta$  を 0 以上 0.2 以下の実数として、 $(RMbO_{3-\delta})_n(MaO)_m$  として表される層状三角格子構造を有する化合物、またはその化合物の R の一部を正二価以下の元素により置換した化合物とする。

## 明 細 書

**発明の名称**： 光電変換素子及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池素子や受光素子として用いられる光電変換素子及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、p型半導体層とn型半導体層とを積層させることにより形成したpn接合を用いた太陽電池素子や受光素子などの光電変換素子が知られている。

[0003] pn接合を用いた光電変換素子では、pn接合部分に照射された光のエネルギーによってpn接合部分に電子の励起を生じさせており、励起された電子によってn型半導体層側が負電位となり、電子の励起にともなって生成された正孔によってp型半導体層側が正電位となることにより起電力を発生させている。

[0004] 太陽電池素子の場合には、発生した起電力を蓄電池などに蓄積させており、受光素子の場合には、発生した起電力を検出することにより光を検出可能としている。このように、光のエネルギーによって励起した電子を利用するpn接合を備えた素子を本発明では単に「光電変換素子」と称している。

[0005] 特に、太陽電池素子として用いる光電変換素子では、一般的にシリコンを用いてp型半導体層とn型半導体層を形成し、互いに積層させてpn接合の形成を行っている。このようにシリコンを用いた太陽電池素子では、シリコンのエネルギーバンドギャップのために、約1eV以上のエネルギーの光でなければ電子を励起させることができなかった。

[0006] したがって、太陽光の一部だけしか発電に利用できず、発電効率の向上の障害となっていた。

[0007] 一方、太陽光をより効果的に利用すべく、色素増感型太陽電池も提案されている（例えば、特許文献1参照。）。色素増感型太陽電池では、太陽光に

よって色素を励起させて電子を放出させているため、p n接合を利用した太陽電池よりも広い帯域の太陽光で電子の励起を生じさせることができる。

特許文献1：特開平01-220380号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、色素増感型太陽電池では、より広い帯域の光のエネルギーを利用して起電力を生じさせることはできるが、光電変換効率自体は高くないという不具合があった。

[0009] 本発明者らはこのような現状に鑑み、p n接合を利用した太陽電池においてより効果的に光エネルギーから電力を発生させるべく研究開発を行って、本発明を成すに至ったものである。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の光電変換素子では、p n接合を有する光電変換素子において、受光することにより電気伝導度が増加する電気伝導度変化体をp n接合部分に設けることとした。

[0011] さらに、本発明の光電変換素子では、以下の点にも特徴を有するものである。すなわち、

(1) 電気伝導度変化体を、Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nを1以上の整数、mを0以上の整数、 $\delta$ を0以上0.2以下の実数として、 $(RmB_{3-\delta})_n(MaO)_m$ として表される層状三角格子構造を有する化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換した化合物とすること。

(2) 電気伝導度変化体をn型電導体としてp n接合を形成したこと。

(3) p n接合を形成するp型電導体を有機物半導体で構成したこと。

[0012] また、本発明の光電変換素子の製造方法では、p n接合を有する光電変換素子の製造方法において、p n接合部分に受光することにより電気伝導度が増加する電気伝導度変化体を設ける工程を有することとした。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、pn接合を有する光電変換素子において、受光することにより電気伝導度が増加する電気伝導度変化体をpn接合部分に設けることにより、受光によって生成された電子または正孔の移動性を向上させて、広い帯域の光によって起電力を生じる光電変換素子を提供可能とすることができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図1は層状三角格子構造を有する化合物の平面視における各元素の配置の概略説明図である。

[図2] 図2は層状三角格子構造を有する化合物の側面視における各元素の配置の概略説明図である。

[図3] 図3はLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の光照射に対する電気伝導度の変化状態を示したグラフである。

[図4] 図4は第1実施形態の太陽電池素子の説明図である。

[図5] 図5は第1実施形態の太陽電池素子の変容例の説明図である。

[図6] 図6は第2実施形態の太陽電池素子の説明図である。

[図7] 図7は第2実施形態の太陽電池素子の変容例の説明図である。

[図8] 図8は第3実施形態の太陽電池素子の説明図である。

[図9] 図9は電気伝導度変化体とp型電導体とにより形成したpn接合の電流電圧計測結果のグラフである

## 符号の説明

- [0015]
- 10 絶縁基盤
  - 11 第1電極
  - 12 p型電導体
  - 13 n型電導体
  - 14 第2電極
  - 15 無反射コーティング膜
  - 16 電気伝導度変化体

## 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明の光電変換素子では、pn接合を有する光電変換素子において、受光することにより電気伝導度が増加する電気伝導度変化体をpn接合部分に設けているものである。
- [0017] 電気伝導度変化体は、具体的には、Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nを1以上の整数、mを0以上の整数、 $\delta$ を0以上0.2以下の実数として、 $(R\text{MbO}_{3-\delta})_n(\text{MaO})_m$ として表される化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換した化合物である。
- [0018] 以下において、RをLuとし、Ma及びMbをFeとした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ を代表例として、層状三角格子構造を有する化合物を説明する。
- [0019]  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ は、以下の手順により生成できる。
- (1) 酸化ルテチウム( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )と酸化鉄(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )とを1:2の割合で混合するとともに、ボールミルで約1時間混合し、混合物を生成する。
  - (2) 前記混合物を所定形状に成形して、酸素雰囲気下で、24時間、 $800^\circ\text{C}$ に加熱して仮焼成体を生成する。
  - (3) FZ (Floating Zone) 法によって前記仮焼成体を本焼成することにより、単結晶の $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ とする。このとき、一酸化炭素と二酸化炭素の混合ガスであるCO-CO<sub>2</sub>混合ガスの雰囲気下で結晶成長させている。
- [0020] なお、単結晶を生成する本焼成では、CO-CO<sub>2</sub>混合ガスの代わりにCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いてもよく、還元雰囲気中で酸素分圧を制御しながら焼成することにより酸素の量を調整している。
- [0021] 単結晶の $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ の結晶構造について、図1及び図2を用いて説明する。なお、説明の便宜上、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ の結晶構造は、結晶中のFeイオンにおいてFe<sup>3+</sup>とFe<sup>2+</sup>の規則構造が出現していない、いわゆる電荷秩序化前の状態としている。
- [0022] 図1は、平面視における各元素の配置の概略説明図であり、元素Aの三角格子と、元素Bの三角格子と、元素Cの三角格子の位置関係を示している。

以下において、元素Aの三角格子における格子点の位置を「A位置」、元素Bの三角格子における格子点の位置を「B位置」、元素Cの三角格子における格子点の位置を「C位置」と呼ぶこととする。

[0023] 図2は、側面視における各元素の配置の概略説明図であり、最上層から下方に向けて以下の順番で所定の位置に各元素が位置している。

Lu-B位置  
 0-C位置  
 Fe-C位置  
 0-B位置  
 0-C位置  
 Fe-B位置  
 0-B位置  
 Lu-C位置  
 0-A位置  
 Fe-A位置○  
 0-C位置○  
 0-A位置○  
 Fe-C位置○  
 0-C位置  
 Lu-A位置  
 0-B位置  
 Fe-B位置  
 0-A位置  
 0-B位置  
 Fe-A位置  
 0-A位置  
 Lu-B位置

[0024] このうち、○印を付した4層で構成される部分をW層(W-Layer)と呼んでお

り、このW層を有していることがLuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の特徴点となっている。

[0025] また、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以外の層状三角格子構造を有する化合物でも同様にW層が形成されていることが知られている。

[0026] W層は三角格子の積層構造となっており、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>において同数のFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>とを存在させることにより、電荷のフラストレーションを生じさせている。

[0027] これにより、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、W層中においてFe<sup>3+</sup>の多い領域が正電荷の役割を持ち、一方、Fe<sup>2+</sup>の多い領域が負電荷の役割を持つ電荷秩序が形成されることとなっている。

[0028] この電荷秩序は入射光による外場によって乱れやすく、この電荷秩序の乱れが電気伝導度の変化として現れることとなっている。

[0029] 図3は、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に、白色光と、赤外光をカットするフィルタを介した白色光と、可視光のみを透過するフィルタを介した白色光をそれぞれ照射した際の電気伝導度の変化を示したグラフである。

[0030] 図3のグラフより、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、赤外領域の波長を有する入射光に対しても電気伝導度が大きく変化しており、広い波長領域にわたって電気伝導度が増加していることがわかる。

[0031] このように、希土類元素を含有した層状三角格子構造を有する化合物で構成した電気伝導度変化体を設けることにより、光の入射にともなって電気伝導度変化体部分での電気伝導度を向上させることができ、pn接合部分で生じた電子または正孔の移動性を向上させて、広い帯域の光によって起電力を生じる光電変換素子を提供可能とすることができる。

[0032] 以下において、図面に基づいて本発明の実施形態を詳説する。なお、以下においては、光電変換素子は太陽電池素子として説明するが、太陽電池素子に限定するものではなく、光センサなどの受光素子としてもよいし、あるいは逆に発光素子として用いてもよい。

[0033] [第1実施形態]

第1実施形態の太陽電池素子は、図4に示すように、支持基体となる絶縁基盤10と、この絶縁基盤10の上面に設けた第1電極11と、この第1電極11の



上面に設けた p 型電導体12と、この p 型電導体12の上面に設けた n 型電導体13と、この n 型電導体13の上面に形成した第 2 電極14と、n 型電導体13の上面を被覆する無反射コーティング膜15で構成しており、特に、p 型電導体12と n 型電導体13との間に電気伝導度変化体16を設けているものである。

[0034] p 型電導体12及び n 型電導体13は、それぞれ適宜の不純物がドーピングされたシリコンで形成される p 型半導体及び n 型半導体でもよく、本実施形態では、p 型電導体12及び n 型電導体13はシリコン半導体としている。p 型電導体12及び n 型電導体13には、可視光に対して透過性を有するものを用いるのが望ましい。

[0035] 電気伝導度変化体16は、本実施形態では $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ としている。なお、電気伝導度変化体16は $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ に限定するものではなく、Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも 1 種類の元素、Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも 1 種類の元素、nを 1 以上の整数、mを 0 以上の整数、 $\delta$ を 0 以上0.2以下の実数として、 $(\text{RMbO}_{3-\delta})_n(\text{MaO})_m$ として表される層状三角格子構造を有する化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換した化合物を用いることができる。以下においては、電気伝導度変化体16は $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ として説明する。

[0036] 電気伝導度変化体16は、微粒子状として p 型電導体12と n 型電導体13の間に配設している。あるいは、図 5 に示すように、電気伝導度変化体16は p 型電導体12と n 型電導体13の間に薄膜状に設けてもよい。

[0037] p 型電導体12と n 型電導体13の間に電気伝導度変化体16を設けることにより、電気伝導度変化体16を p n 接合部分に配設することができ、光の入射によって電気伝導度変化体16部分の電気伝導性を向上させて、p n 接合部分で生成された電子または正孔の移動性を向上させ、効果的に起電力を生じさせることができる。

[0038] 図 3 に示す第 1 実施形態の太陽電池素子は、以下のようにして形成している。

- [0039] まず、絶縁基盤10の上面にスパッタ法などによって金属層を形成して第1電極11としている。
- [0040] 次いで、第1電極11の上面にCVD (Chemical Vapor Deposition) 法などによって所望のp型電導体12を形成している。
- [0041] 次いで、p型電導体12の上面にCVD法、スパッタ法、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法、あるいはエアロゾルデポジション法などによって微粒子状とした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体16を配設している。なお、図5に示す太陽電池素子の場合には、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ の薄膜を形成している。
- [0042] 次いで、微粒子状または薄膜状の $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体16が設けられたp型電導体12の上面にCVD法などによって所望のn型電導体13を形成している。
- [0043] 次いで、n型電導体13の上面にはスパッタ法などによって金属層を形成し、この金属層の上面に所定形状としたマスクを設けて金属層をエッチングすることにより、第2電極14を形成している。
- [0044] その後、n型電導体13及び第2電極14の上面に、CVD法などによって無反射コーティング膜15を形成している。
- [0045] [第2実施形態]
- 第2実施形態の太陽電池素子は、図6に示すように、支持基体となる絶縁基盤20と、この絶縁基盤20の上面に設けた第1電極21と、この第1電極21の上面に設けたp型電導体22と、このp型電導体22の上面に設けたn型電導体23で構成している。図示しないが、n型電導体23には所定位置に電極を接続している。
- [0046] 第2実施形態の太陽電池素子では、n型電導体23を平板状のp型電導体22に対して凸状に設けており、n型電導体23の下面部分において露出状態のpn接合を形成している。なお、p型電導体22とn型電導体23とを逆に配置してもよい。
- [0047] 第2実施形態の太陽電池素子では、露出状態のpn接合部分に、微粒子状とした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体24を配設している。

- [0048] p n 接合部分に電気伝導度変化体24を配設することにより、光の入射によって電気伝導度変化体24部分の電気伝導性を向上させて、p n 接合部分で生成された電子または正孔の移動性を向上させ、効果的に起電力を生じさせることができる。
- [0049] なお、電気伝導度変化体24は $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ に限定するものではなく、Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nを1以上の整数、mを0以上の整数、 $\delta$ を0以上0.2以下の実数として、 $(\text{RmB}_{3-\delta})_n(\text{MaO})_m$ として表される層状三角格子構造を有する化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換した化合物を用いることができる。
- [0050] 図6に示す第2実施形態の太陽電池素子は、以下のようにして形成している。
- [0051] まず、絶縁基盤20の上面にスパッタ法などによって金属層を形成して第1電極21としている。
- [0052] 次に、第1電極21の上面にCVD法などによって所望のp型電導体22を形成している。本実施形態でも、p型電導体22はシリコン半導体としている。
- [0053] 次に、p型電導体22の上面にCVD法などによって所望のn型電導体23を形成している。本実施形態でも、n型電導体23はシリコン半導体としている。
- [0054] n型電導体23の形成後、n型電導体23の上面には所要のエッチング用のマスクを形成し、p型電導体22が露出するまでn型電導体23をエッチングすることにより、凸状のn型電導体23を形成している。
- [0055] 次に、n型電導体23及びp型電導体22の上面に、CVD法、スパッタ法、MBE法、あるいはエアロゾルデポジション法などによって微粒子状とした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体24を配設している。
- [0056] このようにp型電導体22及びn型電導体23の形成後に電気伝導度変化体24

を配設することにより、n型電導体23の形成時の高温環境に電気伝導度変化体24が晒されることがなく、高温環境によって電気伝導度変化体24が劣化することを防止できる。

[0057] また、図6に示すように、n型電導体23を凸状に形成するのではなく、図7に示すように、p型電導体22の形成後、p型電導体22の上面に所要のエッチング用のマスクを形成してp型電導体22の一部をエッチングすることにより凹部を形成し、この凹部部分にn型電導体23を形成してもよい。

[0058] この場合、n型電導体23の形成後に適宜の平坦化処理を行って、上面を平坦化している。

[0059] このようにn型電導体23を埋め込み状に設けることによって、太陽電池素子の上面には余計な突出物が存在することがなく、pn接合部分に微粒子状とした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体24を配設しやすくすることができる。

[0060] また、電気伝導度変化体24の配設後に、p型電導体22及びn型電導体23の上面に無反射コーティング膜を形成しやすくすることができる。

[0061] [第3実施形態]

第3実施形態の太陽電池素子は、図8に示すように、支持基体となる絶縁基盤30と、この絶縁基盤30の上面に設けたp型電導体31及びn型電導体32と、p型電導体31とn型電導体32とが近接したpn接合界面部分に配設した電気伝導度変化体33とで構成している。図示しないが、p型電導体31及びn型電導体32にはそれぞれ所定位置に電極を接続している。

[0062] 第3実施形態の太陽電池素子では、p型電導体31及びn型電導体32は、それぞれ薄膜状としており、特に、平面視櫛歯形状としている。

[0063] すなわち、本実施形態のp型電導体31は、直線状の第1基部31aと、この第1基部31aからn型電導体32に向けて突出させた複数の第1歯部31bとで構成し、本実施形態のn型電導体32は、直線状の第2基部32aと、この第2基部32aからp型電導体31に向けて突出させた複数の第2歯部32bとで構成しており、第1歯部31b及び第2歯部32bの突出方向と直交する方向に沿って第1歯部3

1bと第2歯部32bを交互に配置している。

[0064] 図8では、説明の便宜上、第1歯部31bと第2歯部32bの間に隙間があるように描いているが、第1歯部31bと第2歯部32bは互いに接していたり、あるいは重なり合っていたりして、pn接合が形成されている。

[0065] p型電導体31及びn型電導体32をそれぞれ櫛歯状とすることにより、pn接合領域を大きくすることができ、pn接合領域部分に配設した電気伝導度変化体33によって、pn接合部分で生成された電子または正孔の移動性を向上させ、効果的に起電力を生じさせることができる。

[0066] なお、電気伝導度変化体33は $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ に限定するものではなく、Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれる少なくとも1種類の元素、Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選ばれる少なくとも1種類の元素、nを1以上の整数、mを0以上の整数、 $\delta$ を0以上0.2以下の実数として、 $(\text{RmB}_2\text{O}_{3-\delta})_n(\text{MaO})_m$ として表される層状三角格子構造を有する化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換した化合物を用いることができる。

[0067] 図8に示す第3実施形態の太陽電池素子は、以下のようにして形成している。

[0068] まず、所定形状とした絶縁基盤30の上面にp型電導体31及びn型電導体32をそれぞれ所定の櫛歯状に形成している。本実施形態では、p型電導体31及びn型電導体32はそれぞれシリコン半導体としている。

[0069] ここで、p型電導体31及びn型電導体32をCVD法やスパッタ法などで形成する場合には、はじめにp型電導体31またはn型電導体32の形成領域を開口したマスクを絶縁基盤30の上面に設け、p型電導体31またはn型電導体32をCVD法やスパッタ法などで形成し、マスクを除去することにより、所定の櫛歯状のp型電導体31またはn型電導体32を形成できる。

[0070] なお、p型電導体31を有機半導体で形成する場合には、スクリーン印刷による塗布によってp型電導体31を形成してもよい。

[0071] p型電導体31及びn型電導体32の形成後、CVD法、スパッタ法、MBE

法、あるいはエアロゾルデポジション法などによって微粒子状とした $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ からなる電気伝導度変化体33を絶縁基盤30の上面に配設している。

[0072] このように、p型電導体22及びn型電導体23の形成後に電気伝導度変化体33を配設することにより、p型電導体22やn型電導体23の形成時の高温環境に電気伝導度変化体33が晒されることがなく、高温環境によって電気伝導度変化体33が劣化することを防止できる。

[0073] 電気伝導度変化体33の配設後、p型電導体31とn型電導体32にそれぞれ接続した電極を形成し、無反射コーティング膜（図示せず）で上面を被覆している。

[0074] 上述した実施形態では、いずれもn型電導体とは別に電気伝導度変化体を設けているが、電気伝導度変化体である $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ でn型電導体を構成することもできる。

[0075] この場合、電気伝導度変化体である $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ で構成したn型電導体とは別に、電気伝導度変化体を設ける必要はない。

[0076] 特に、層状に形成した $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ に有機半導体を積層させて形成した積層構造においては、例えば、有機半導体をC60フラーレンで構成した有機半導体とした場合、図9の電流電圧計測結果のグラフに示すように整流特性を示し、pn接合が形成されていることが確認されている。

[0077] 有機半導体は、C60フラーレンで構成する場合に限定するものではなく、ピセンを用いた場合でも同様にpn接合が形成されていることが確認されており、有機半導体を用いることによりp型電導体の透光性を向上させることができ、光電変換効率を向上させることができる。

[0078] また、n型電導体を電気伝導度変化体で構成する場合には、別途、電気伝導度変化体を設ける必要がなく、製造コストを低減させることができる。

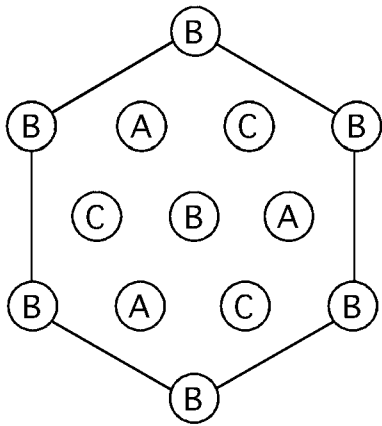
### 産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、光電変換効率を向上させた光電変換素子を提供できる。

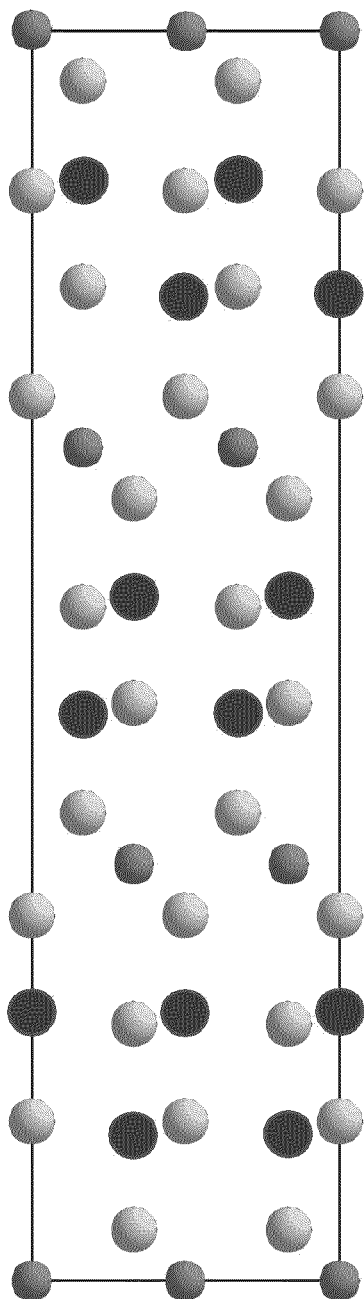
## 請求の範囲

- [請求項1]           p n接合を有する光電変換素子において、  
受光することにより電気伝導度が増化する電気伝導度変化体をp n  
接合部分に設けている光電変換素子。
- [請求項2]           前記電気伝導度変化体が、  
Rを、In, Sc, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Ca, Sr, Ce, Sn, Hfから選ばれ  
る少なくとも1種類の元素、  
Ma及びMbを、Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Zn, Al, Mg, Cdから重複を許して選  
ばれる少なくとも1種類の元素、  
nを1以上の整数、  
mを0以上の整数、  
 $\delta$ を0以上0.2以下の実数  
として、 $(R\text{MbO}_{3-\delta})_n(\text{MaO})_m$ として表される層状三角格子構造を有する  
化合物、またはその化合物のRの一部を正二価以下の元素により置換  
した化合物である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3]           前記電気伝導度変化体をn型電導体として前記p n接合を形成した  
請求項2に記載の光電変換素子。
- [請求項4]           前記p n接合を形成するp型電導体を有機物半導体で構成した請求  
項3に記載の光電変換素子。
- [請求項5]           p n接合を有する光電変換素子の製造方法において、  
受光することにより電気伝導度が増化する電気伝導度変化体をp n  
接合部分に設ける工程を有する光電変換素子の製造方法。

[図1]



[図2]

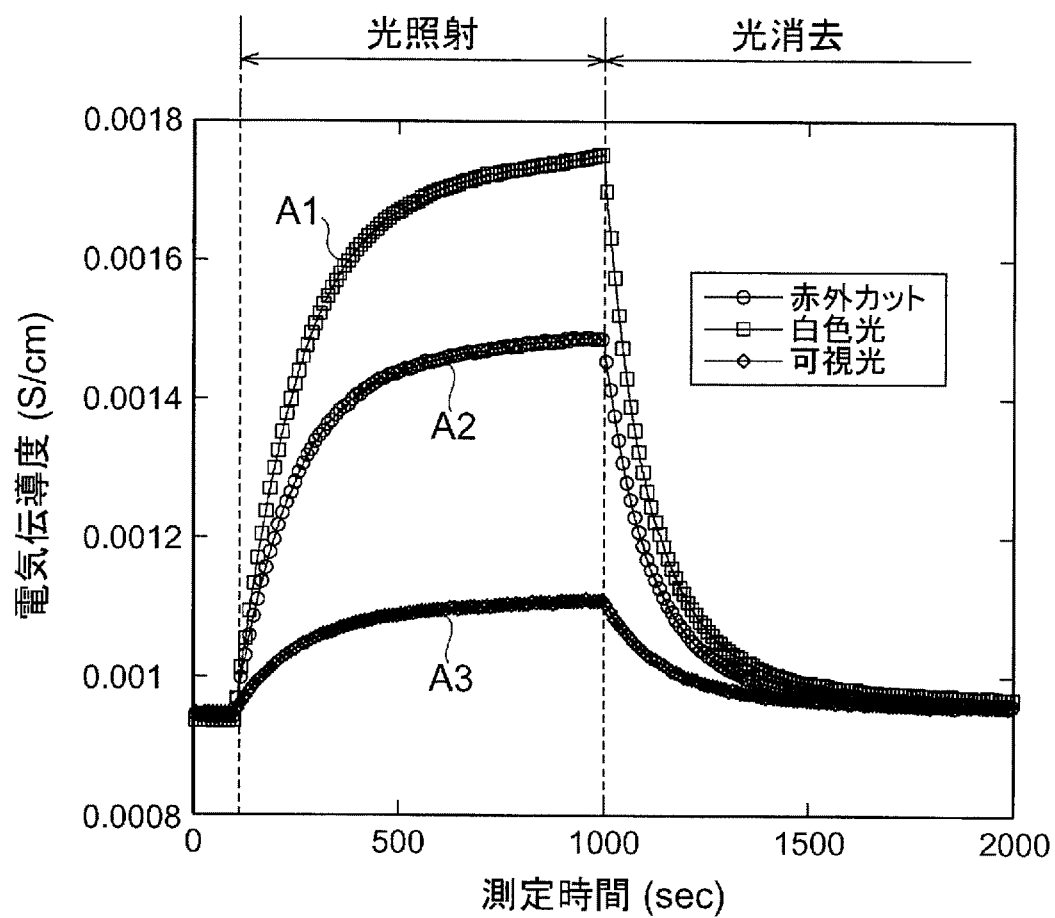


Lu (B)  
 O (C)  
 Fe (C)  
 O (B)  
 O (C)  
 Fe (B)  
 O (B)  
 Lu (C)  
 O (A)  
 Fe (A)  
 O (C)  
 O (A)  
 Fe (C)  
 O (C)  
 Lu (A)  
 O (B)  
 Fe (B)  
 O (A)  
 O (B)  
 Fe (A)  
 O (A)  
 Lu (B)

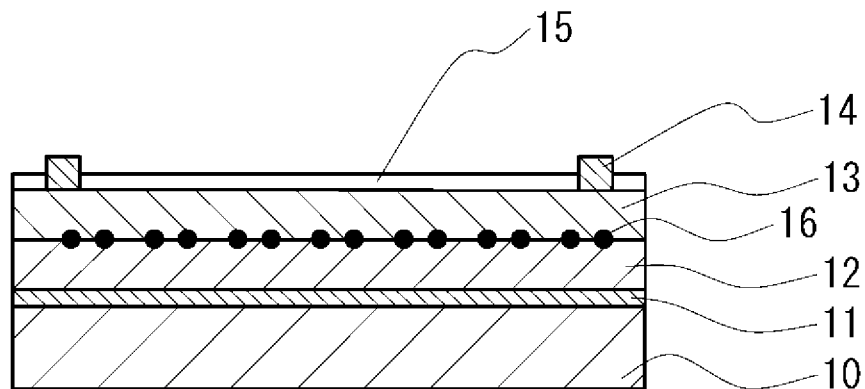
W-Layer



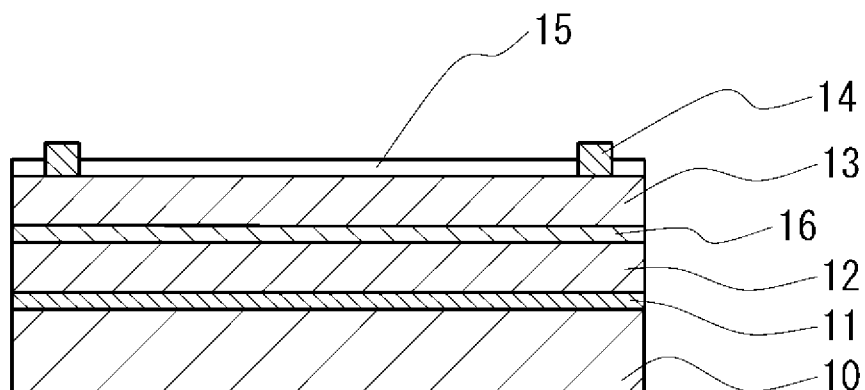
[図3]



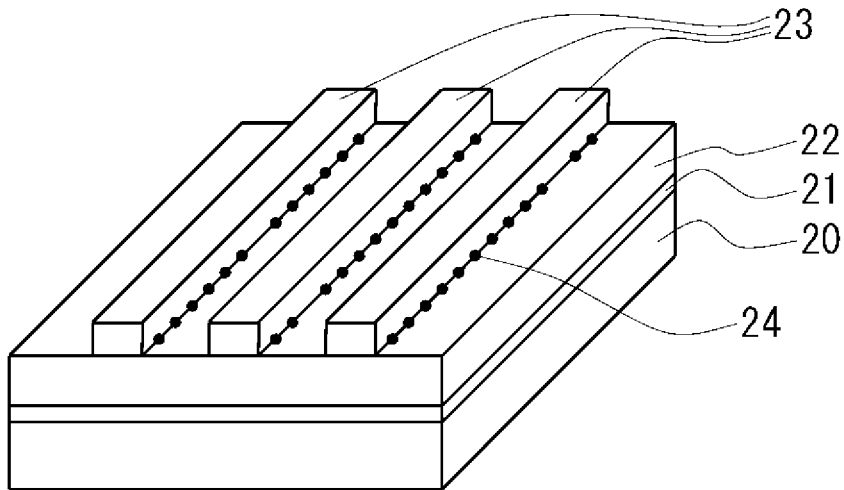
[図4]



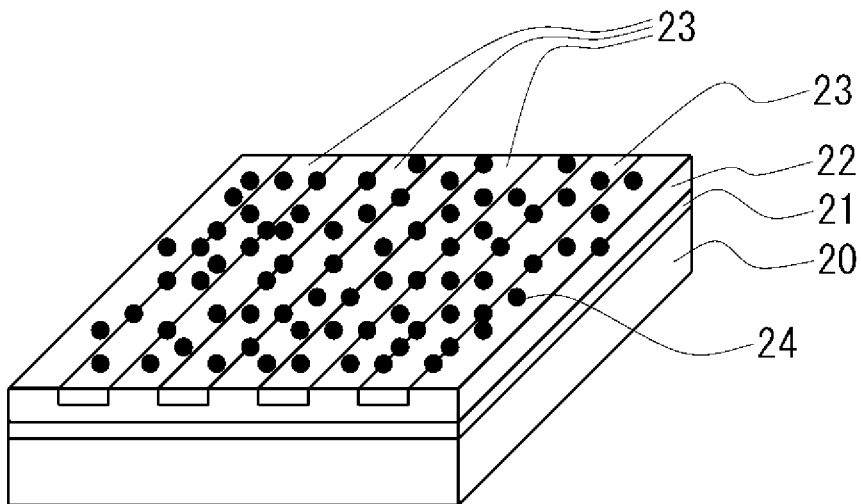
[図5]



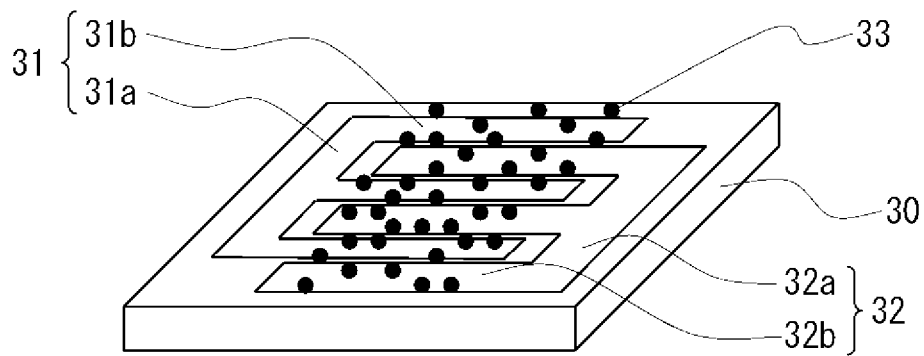
[図6]



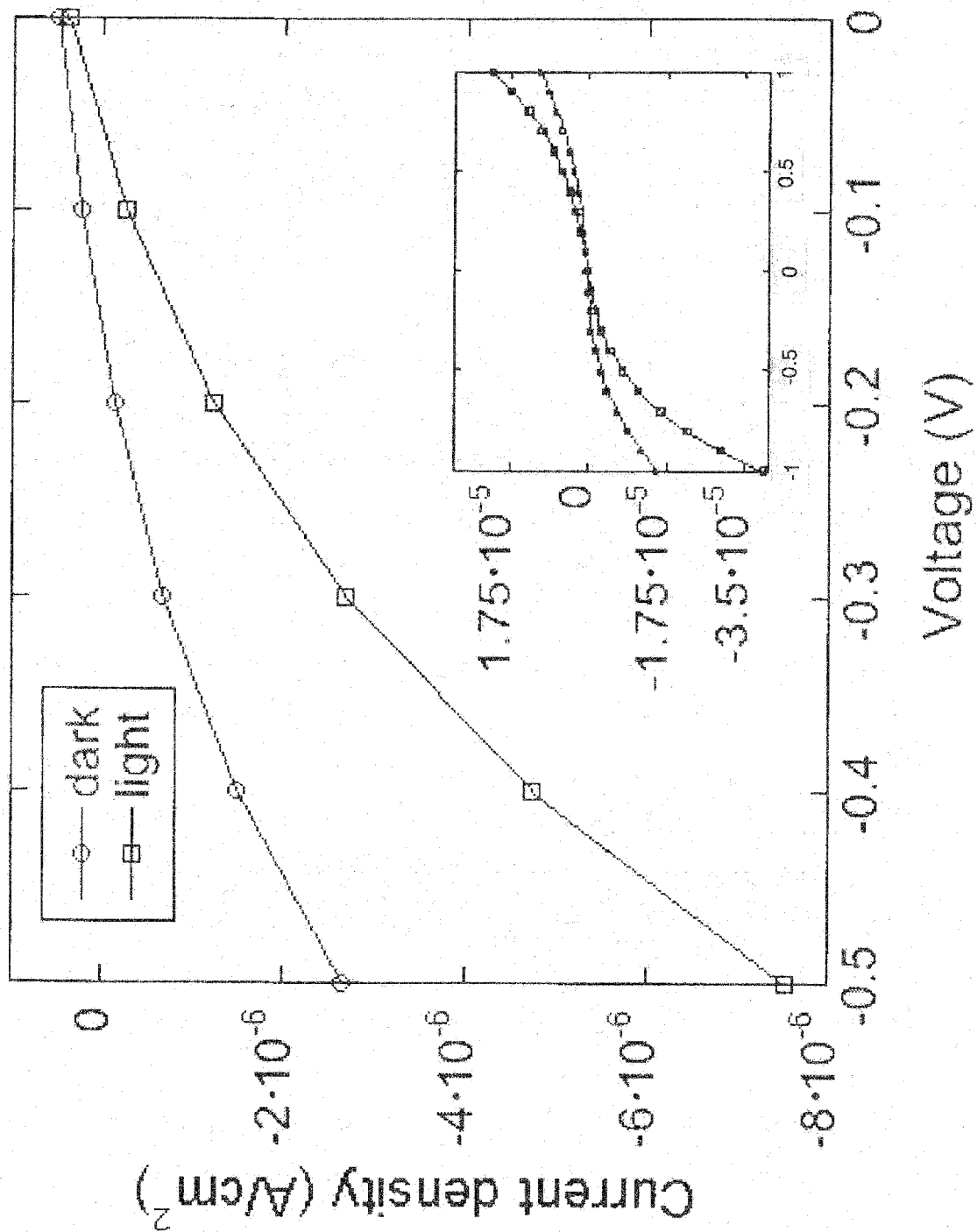
[図7]



[図8]



[9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067048

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, H01L31/10(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)

H01L31/04-31/078, H01L31/10, H01L51/42-51/48

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CiNii, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-150935 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 May 2000 (30.05.2000), paragraphs [0011] to [0033]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1, 5 2-4
A	N.Ikeda et al., "Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ", Journal of the Physical Society of Japan, 2000.05, Vol.69, No.5, May 2000, pp.1526-1532	2-4
A	N.Ikeda et al., "Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ", Nature, 2005.08.25, Vol.436, No.7054, August 2005, pp.1136-1138	2-4

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 December, 2009 (16.12.09)Date of mailing of the international search report  
28 December, 2009 (28.12.09)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067048

## 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 2007-223886 A (Japan Synchrotron Radiation Research Institute), 06 September 2007 (06.09.2007), entire text; all drawings & KR 10-2007-0054069 A	2-4
A	JP 2007-194559 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 August 2007 (02.08.2007), paragraphs [0015] to [0034]; fig. 1 (Family: none)	2-4
A	JP 3-110872 A (Konica Corp.), 10 May 1991 (10.05.1991), page 2, lower right column, line 13 to page 3, upper left column, line 8; fig. 1 (Family: none)	3, 4
P, A	WO 2009/028424 A1 (Okayama University), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text; all drawings (Family: none)	2-4

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, H01L31/10(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. H01L31/04-31/078, H01L31/10, H01L51/42-51/48										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border:none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border:none;">1971-2009年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border:none;">1996-2009年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border:none;">1994-2009年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2009年									
日本国実用新案登録公報	1996-2009年									
日本国登録実用新案公報	1994-2009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) CiNii, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)										
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	JP 2000-150935 A (三洋電機株式会社) 2000.05.30, 段落【0011】 - 【0033】, 第1-5図 (ファミリーなし)	1, 5								
A		2-4								
A	N. Ikeda et al., "Charge Frustration and Dielectric Dispersion in LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ", Journal of the Physical Society of Japan, 2000.05, Vol.69, No.5, May 2000, pp.1526-1532	2-4								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;">                     * 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                 </td> <td style="width:50%; border:none;">                     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                      「&amp;」同一パテントファミリー文献                 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 16.12.2009	国際調査報告の発送日 28.12.2009									
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) 山本 元彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 3914								

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	N. Ikeda et al., “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ”, Nature, 2005.08.25, Vol.436, No.7054, August 2005, pp.1136-1138	2-4
A	JP 2007-223886 A (財団法人高輝度光化学研究センター) 2007.09.06, 全文, 全図 & KR 10-2007-0054069 A	2-4
A	JP 2007-194559 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.08.02, 段落【0015】 - 【0034】, 第1図 (ファミリーなし)	2-4
A	JP 3-110872 A (コニカ株式会社) 1991.05.10, 第2頁右下欄第13行 - 第3頁左上欄第8行, 第1図 (ファミリーなし)	3, 4
P, A	WO 2009/028424 A1 (国立大学法人岡山大学) 2009.03.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2-4