

(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
2011年2月10日(10.02.2011)

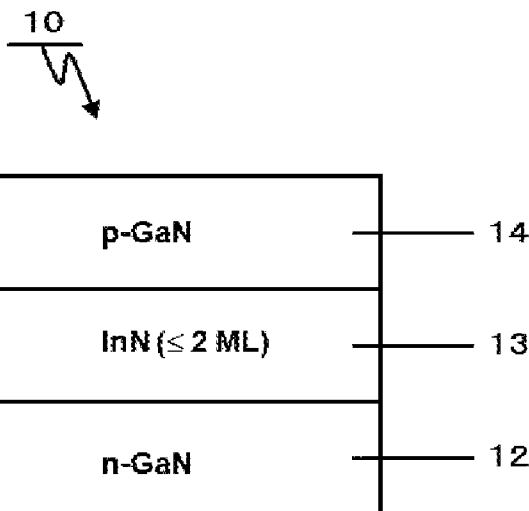
(10) 国際公開番号
WO 2011/016537 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/04 (2006.01) 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063336 (74) 代理人: 高橋 昌義(TAKAHASHI Masayoshi); 〒2900143 千葉県市原市ちはら台西1-3-70 3 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2010年8月5日(05.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ: 特願 2009-183263 2009年8月6日(06.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人千葉大学(National University Corporation Chiba University) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 Chiba (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉川 明彦(YOSHIKAWA Akihiko) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 Chiba (JP). 石谷 善博(ISHITANI Yoshihiro) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科内 Chiba (JP). 草部 一秀(KUSAKABE Kazuhide) [JP/JP]; 〒2638522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号

[続葉有]

- (54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE
- (54) 発明の名称: 光電変換装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a solar cell which is applicable to a wide wavelength range and has a high photoelectric conversion efficiency. A method for manufacturing such solar cell is also disclosed. The photoelectric conversion device is provided with: a first conductive layer composed of a first conductivity type material; a second conductive layer, which is formed on the first conductive layer and is composed of a second conductivity type material; and a photosensitizing layer formed between the first conductive layer and the second conductive layer. The charge carriers generated by means of photoelectric conversion in the photosensitizing layer can freely move to the first conductive layer and/or the second conductive layer.

(57) 要約: 広い波長範囲に対応し、かつ高い光電変換効率を有する太陽電池およびその製造方法を提供する。本発明の光電変換装置は、第1伝導型からなる第1伝導層と、前記第1伝導層上に形成され第2伝導型からなる第2伝導層と、前記第1伝導層と前記第2伝導層との間に形成される光増感層とを備え、前記光増感層における光電変換による電荷担体が、前記第1伝導層および前記第2伝導層の少なくともいずれかに移動自在である。

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： 光電変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線から赤外線までの広い波長領域に対応する光電変換装置、特に光増感機能を有する太陽電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、温室ガスによる地球温暖化に対する懸念から、エネルギー問題への取り組みの重要性は高まっている。特に、化石燃料への依存体質からの脱却は急務である。このような状況下において、太陽光エネルギーの光電変換による発電、すなわち太陽電池は上記問題解決のキーポイントである。

[0003] 現在、ほとんどの太陽電池はシリコン（Si）を原料としている。一方で、人工衛星搭載などの高い光電変換効率及要求される用途では、太陽光スペクトルとの整合性から化合物半導体である砒化ガリウム（GaAs）を用いた太陽電池が実用化されている。

[0004] 次に、このような太陽電池の構成について図12を参照して説明する。図12は一例として、従来の半導体pn接合型の太陽電池100の構成を示すブロック図であり、n型半導体層102と、前記n型半導体層102上に形成されるp型半導体層104と、の周知の構成からなり、これらが周知の半導体製造技術などによって単一セルとして形成されている。しかし、太陽電池はその材料がもつ禁制帯幅（バンドギャップエネルギー）に対応した波長範囲の太陽光しか利用できない。そのため、単一セルからなる太陽電池では、その光電変換効率には限界がある。

[0005] そこで、太陽光スペクトルの利用可能範囲を広げ、光電変換効率を向上させることを目的としたタンデム型太陽電池の構造が提案されている。このタンデム構造とは、図12に示した太陽電池100と同様の単一セル構造が複数から成り、それぞれの単一セルが異なる禁制帯幅を有し、受光面から光の進入方向に沿って、禁制帯幅が広い方から狭い方に順になるよう積層するも

のである。例えば、特許文献1に記載のタンデム型太陽電池は、禁制帯幅が $3.4\text{ eV} \sim 0.7\text{ eV}$ に対応するため、広い波長範囲の太陽光スペクトルに整合可能となっている。

[0006] また、他の技術として、量子井戸構造によって構成される太陽電池が提案されている。例えば、特許文献2に記載の太陽電池は、複数の凸部を量子井戸表面に有する構成となっている。

[0007] 特許文献1：米国登録特許 7, 217, 882号明細書

特許文献2：特開2002-141531号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] タンデム型太陽電池において、高い光電変換効率を実現するためには、タンデム構造を構成する各セルが同じ起電流を発生する電流保存条件を満足することが要求される。言い換えれば、各セルで発生する光起電流を揃えるために、各セルでの吸収端波長、すなわち禁制帯幅を精密に制御しなければならない。

[0009] 特許文献1に記載されるタンデム型太陽電池を構成する材料は、窒化インジウムガリウム混晶 (InGaN) である。 InGaN は熱力学的な非混和性が強く、ミクロスケールの混晶組成の不均一分布が生じる。これは、 InGaN の禁制帯幅が一義に決まらないことを意味している。このため、タンデム型太陽電池を InGaN で構成する場合、各セルの吸収端波長を精密に制御することが困難であることを発明者らは明らかにした。

[0010] 一方、特許文献2に記載される太陽電池を構成する材料は、 GaAs 系材料である。この材料系では、太陽スペクトルの一部分しか利用できないため、タンデム型太陽電池ほど高い光電変換効率は期待できない。

さらに、この特許文献2に記載される太陽電池は量子井戸層に複数の凸部を表面に有する構成となっている。これは、量子井戸層の凸部によって吸収端波長が変化することを意味している。このため、この特許文献2に記載される太陽電池は、セルの吸収端波長を精密に制御することが困難であり、タ

ンデム構造を構成するには不向きであることを発明者らは明らかにした。

[0011] また、量子井戸構造のポテンシャル障壁が高く、井戸層にキャリアが深く局在してしまうと、量子井戸層からキャリアを電流として取り出すことができなくなる。このことから、太陽電池を構成する材料の禁制帯幅を精密に制御することは重要な課題である。

[0012] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、タンデム型太陽電池における各セルの吸収端波長の精密な制御を容易とし、かつ高い光電変換効率を有する太陽電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の第1態様である光電変換装置は、第1伝導型からなる第1伝導層と、前記第1伝導層上に形成され、第2伝導型からなる第2伝導層と、前記第1伝導層と前記第2伝導層との間に形成される光増感層と、を備える光電変換装置であって、前記光増感層における光電変換による電荷担体が、前記第1伝導層および前記第2伝導層の少なくともいずれかに移動自在である。

[0014] 本発明の第1態様である光電変換装置は、前記第1伝導層は第1バンドギャップエネルギーを有し、前記第2伝導層は第2バンドギャップエネルギーを有し、前記光増感層は第3バンドギャップエネルギーを有し、前記第3バンドギャップエネルギーは前記第1および前記第2バンドギャップエネルギーよりも小さくてもよい。

[0015] 本発明の第1態様である光電変換装置は、前記第1伝導層と前記光増感層との間に形成され、第4伝導型からなる第4伝導層をさらに備えてもよく、前記第4伝導層は第4バンドギャップエネルギーを有し、さらに前記第1伝導層と前記光増感層とを電氣的に接続してもよい。

[0016] 本発明の第1態様である光電変換装置は、前記第2伝導層と前記光増感層との間に形成される第5伝導層をさらに備えてもよく、前記第5伝導層は第5バンドギャップエネルギーを有し、前記第5バンドギャップエネルギーは前記第2バンドギャップエネルギー以下かつ前記第3バンドギャップエネルギー以上でもよい。

- [0017] 本発明の第1態様である光電変換装置は、前記第1伝導層下に形成され、第6伝導型からなる第6伝導層と、前記第2伝導層上に形成され、第7伝導型からなる第7伝導層と、の少なくともいずれかをさらに備えてもよく、前記第1伝導層と前記第6伝導層は電氣的に接続されてもよく、前記第2伝導層と前記第7伝導層は電氣的に接続されてもよい。
- [0018] 本発明の第2態様である太陽電池は、第1伝導型からなる第1層と、前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層上に形成され、第2伝導型からなる第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と、前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と前記第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層との間に形成される InN 光増感層と、を備える太陽電池であって、前記 x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ であり、前記 InN 光増感層の層厚は2分子層以下であり、前記 InN 光増感層での光励起キャリアが、前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層および前記第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層の少なくともいずれかに、熱励起またはバンド内光吸収過程によって移動自在である。
- [0019] 本発明の第2態様である太陽電池は、前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層は第1バンドギャップエネルギーを有し、前記第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層は第2バンドギャップエネルギーを有し、前記 InN 光増感の実効バンドギャップエネルギーは前記第1および前記第2バンドギャップエネルギーよりも小さくてもよい。
- [0020] 本発明の第2態様である太陽電池は、前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と前記 InN 光増感層との間に形成され、第4伝導型からなる第4 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層をさらに備えてもよく、前記第4 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層は第4バンドギャップエネルギーを有し、さらに前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と前記 InN 光増感層とを電氣的に接続自在な膜厚であってもよい。
- [0021] 本発明の第2態様である太陽電池は、前記第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と前記 InN 光増感層との間に形成される第5 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層をさらに備えてもよく、前記第5 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層は第5バンドギャップエネルギーを有し、前記第5バンドギャップエネルギーは前記第2バン

ドギャップエネルギー以下かつ前記前記 $I n N$ 光増感の実効バンドギャップエネルギー以上でもよい。

[0022] 本発明の第2態様である太陽電池は、タンデム型太陽電池に含まれる第1セルまたは第2セルのうち少なくとも1つを構成してもよい。

[0023] 本発明の第2態様である太陽電池では、前記タンデム型太陽電池は成長基板をさらに有してもよく、前記成長基板の一方の面上に前記第1セルと、前記成長基板の他方の面上に前記第2セルと、を備えてもよい。

[0024] 本発明の第2態様である太陽電池では、前記成長基板は窒化物半導体、酸化亜鉛、シリコン、または炭化珪素のいずれかであってもよい。

[0025] 本発明の第2態様である太陽電池では、前記第1セルに電氣的に接続された第1電極と、前記第2セルに電氣的に接続された第2電極と、前記成長基板に電氣的に接続された第3電極と、をさらに備えてもよい。

[0026] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法は、第1伝導型からなる第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層と、前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層上に形成され、第2伝導型からなる第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層と、前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層と前記第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層との間に形成される $I n N$ 光増感層と、を備え、前記 x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ であり、前記 $I n N$ 光増感層の層厚は2分子層以下である太陽電池の製造方法であって、前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層を形成する第1工程と、前記第2伝導型からなる第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y} N$ 層を形成する第2工程と、前記 $I n N$ 光増感層を形成する第3工程と、を具備する。

[0027] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法では、前記第3工程は、 $I n N$ を2分子層以上供給する工程を有してもよい。

[0028] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法では、前記第3工程は、 $I n$ 原料を供給しない工程を有してもよい。

[0029] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法では、前記第3工程は、成長中断を有してもよい。

[0030] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法では、前記第3工程は、成長

温度が600°C以上でもよい。

[0031] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法では、前記成長温度が650°C以上720°C以下でもよい。

[0032] 本発明の第3態様である太陽電池の製造方法は、成長表面の物理的または化学的状態を観察する工程を有してもよい。

発明の効果

[0033] 以上説明したように、本発明によれば、光起電圧を低下させることなく、吸収端波長の精密な制御が容易になるので、光起電流を向上させることができる。すなわち、光増感効果によって高い光電変換効率を有する太陽電池、およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の第1実施形態による太陽電池における構成例を示すブロック図である。

[図2] GaNとInNのバンドラインナップを示した概念図である。

[図3]第1実施形態における太陽電池の製造方法を示すフローチャートである。

[図4]本発明の第2実施形態によるタンデム型太陽電池を構成する、単一セルの構成例を示すブロック図である。

[図5] GaN、InGaN、およびInNのバンドラインナップを示した概念図である。

[図6]第2実施形態によるタンデム型太陽電池を構成する、単一セルの製造方法を示すフローチャートである。

[図7]本発明の第2実施形態によるタンデム型太陽電池を構成する、単一セルの構成例を示すブロック図である。

[図8] GaN、InGaN、およびInNのバンドラインナップを示した概念図である。

[図9]第2実施形態によるタンデム型太陽電池を構成する、単一セルの製造方法を示すフローチャートである。

[図10] 第2実施形態によるタンデム型太陽電池の構成例を示すブロック図である。

[図11] タンデム型太陽電池における、セル数に対する理論最大変換効率を示すグラフである

[図12] 従来例による太陽電池の構成を示すブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明の実施形態につき、図面を参照して説明する。但し、この実施例の記載は、本発明の範囲をそれに限定する趣旨ではなく、単なる説明例に過ぎない。

[0036] [第1実施形態]

図1は、本実施形態に係る太陽電池10の構成例を示すブロック図である。図1において、太陽電池10は、 n 型窒化ガリウム（以下、 $n\text{-GaN}$ ）層12と、 $n\text{-GaN}$ 層12上に形成される p 型窒化ガリウム（以下、 $p\text{-GaN}$ ）層14と、 $n\text{-GaN}$ 層12および $p\text{-GaN}$ 層14に挟まれ形成される窒化インジウム（ InN ）光増感層13と、 $n\text{-GaN}$ 層12に電氣的に接続される図示しない n 型電極と、 $p\text{-GaN}$ 層14に電氣的に接続される図示しない p 型電極と、によって構成される。

[0037] $n\text{-GaN}$ 層12は、光電変換によって生成された電子・正孔対を分離し、電子を n 型電極に輸送するために用いられる。 $p\text{-GaN}$ 層14は、光電変換によって生成された電子・正孔対を分離し、正孔を p 型電極に輸送するために用いられる。従って、 $n\text{-GaN}$ 層12および $p\text{-GaN}$ 層14の抵抗率および層厚はキャリア輸送を効率よく行うために、それぞれが好適に調整される。

InN 光増感層13は、 pn 接合を形成する GaN の禁制帯幅（バンドギャップエネルギー）に対応した光のみならず、より長波長の光をも光電変換に利用可能にする増感効果のために用いられる。したがって、光起電圧を低下させることなく、分光感度特性を向上させ、高い変換効率の太陽電池を得ることができる。

n型電極およびp型電極は、発生した光起電力を取り出すために用いられる。

[0038] 次に、本願発明の最も重要なポイントであるInNの物性とInN光増感層13の増感効果について説明する。

図1に示す本実施形態のInN光増感層13がそうであるように、一般にInNはGaN上に周知の半導体製造技術などで形成される。例えば、c面成長する場合には、InNとGaNでは約11%の格子不整合度を有しているため、結晶成長中に高密度の格子欠陥が導入されてしまう。この格子欠陥は、光電変換効率を著しく劣化させる。InNが格子欠陥を導入せずに弾性変形を保持し、GaNに対してコヒーレント成長可能な膜厚の上限、すなわち臨界膜厚、が2分子層(2ML)であることを発明者らは見出した。

[0039] さらに、この2分子層以下の超薄膜InNでは、GaNとの非混和性によって極めて構造完全性に優れた結晶成長が実現される。これによって、自己秩序的かつ自己停止的なプロセスが可能となり、原子層オーダーで急峻なInN/GaN界面が形成される。さらに、前記超薄膜InNは、組成不均一性が本質的に存在しない。このため、超薄膜InNの吸収端波長は、容易かつ精密に決定される。

[0040] また、InNの成長温度は、例えば分子線エピタキシー(MBE)法では約600°C以下に限られていたが、前記超薄膜InNでは、600°C以上の成長が可能となることも発明者らは見出した。この高温成長によって、超薄膜InNの結晶性は飛躍的に向上する。このように、通常のInNとは異なり、超薄膜InNは特有の物性を示し、この結果、高い光電変換効率(内部量子効率)を実現する。

[0041] 図2は、GaNとInNのバンドラインナップを示した概念図である。図2において、図1と同様に、InN光増感層13がn-GaN層12とp-GaN層14とによって挟まれており、CBMとVBMは、伝導帯底部と価電子帯頂部をそれぞれ示し、図中左から右に向かってエネルギーが高くなる配置となっている。

InNとGaNのバンドギャップエネルギーはそれぞれ約0.65 eVと3.4 eVであり、伝導帯バンドオフセットが約2 eV、価電子帯バンドオフセットが約0.75 eVである。これら大きなポテンシャル障壁は、InN層内に光励起されたキャリアをほぼ完全に閉じ込めるため、このままではキャリアを電流として取り出すことができない。

[0042] 一方、InN層の層厚をナノメートルオーダーまで薄くしていくと、電子および正孔の量子準位 E_{c1} 、 E_{v1} が、図中点線のエネルギー位置に形成される。この量子サイズ効果により、InNの実効バンドギャップエネルギー（ E_{c1} と E_{v1} との差）は0.65 eVからシフトする。例えば、2分子層InNでは、前記実効バンドギャップエネルギーは、常にGaNのバンドギャップエネルギーより500 meV低くなり、1分子層InNでは前記実効バンドギャップエネルギーは、常にGaNのバンドギャップエネルギーより200 meV低くなることを発明者らは見出した。

[0043] 超薄膜InNが自己秩序的に得られるため、前記実効バンドギャップエネルギーとGaNのバンドギャップエネルギー差も、それぞれ2分子層では約500 meV、1分子層では約200 meVと自動的に制御される。これらの値は、上述した通常のInNとGaNの場合と比べて大幅に低減されている。つまり、InN光増感層13を2分子層以下の構成とすることで、室温における熱励起過程でも十分にInN光増感層13からn-GaN層12およびp-GaN層14へキャリアが移動自在となる。

さらに、InNのバンドギャップエネルギー0.65 eV未満の光を吸収するバンド内遷移過程は、InN光増感層13からn-GaN層12およびp-GaN層14へのキャリア移動が援助される。

これらの結果として、超薄膜InNは光増感効果を提供することができる。

[0044] 以上のことから、本実施形態に係る太陽電池10は、光起電圧を低下させることなく、pn接合を形成するGaNの禁制帯幅（バンドギャップエネルギー）に対応した光のみならず、InN光増感層13の実効バンドギャップ

エネルギーに対応した光をも光電変換に利用できる。したがって、より長波長成分の光増感効果によって、高出力の太陽電池を得ることができる。

[0045] なお、本実施形態では、GaNのpn接合による構成について述べてきたが、これだけに限定されず、例えば窒化インジウムガリウムアルミニウム（以下、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 、 x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ 、 $x + y = 1$ ）のpn接合による構成も可能である。この構成によれば、混晶比 x および y を変化させることで、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ の禁制帯幅を任意に変化させることができる。2分子層以下の層厚を有する超薄膜InNの実効バンドギャップエネルギーも、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ のバンドギャップエネルギーより数100meV程度小さくなるので、光増感効果を有しながら、太陽電池の吸収端波長が容易かつ精密に制御される。

[0046] また、本実施形態では、図1および図2に示したように、InN光増感層13は1層のみの構成について述べたが、例えば、InN光増感層13が複数挿入された多層構造とする構成も可能である。この構成によれば、複数挿入されたInN光増感層13の層数が増加するに従って、吸収する光量は増加するので、光増感効果をより増強することができる。この場合、pn接合界面の空乏領域からはみ出すInN光増感層13の多層構造であっても構わない。

さらに、InN光増感層13が単層および多層の双方において、InN層をノンドープGaN（以下、 $i-GaN$ ）層で挟む、またはキャップする構成も可能である。この構成によって、pn接合界面の空乏領域を好適に制御することができる。

[0047] [第1実施形態の太陽電池の製造方法]

第1実施形態の太陽電池10の製造方法について、図3を参照して説明する。なお、ここでは分子線エピタキシー（MBE）法を例にとって説明するが、結晶成長技術はこれだけに限定されず、その他の周知の半導体製造技術でも同様である。図3は、第1実施形態に係る太陽電池10の製造方法を示すフローチャートである。特に、本願発明の最も重要な構成であるInN光

増感層 13 の成長方法と、その前後のプロセスとについて示してある。その他、基板処理や下地層形成などの図示しない前工程、および表面層形成、電極形成、微細加工などの図示しない後工程は、周知の半導体製造技術によって行われる。

[0048] まず、上述した前工程が済んだ試料の表面状態観察を開始する（ステップ S 11）。この表面状態観察は、例えば、反射高エネルギー電子線回折（RHEED）や分光エリプソメトリ（SE）によって行われる。これによって、各層成長中ならびに成長前後における試料成長表面の物理的または化学的状态を、実時間で観察する。これは、超薄膜 InN の成長が、InN の非混和性を利用した自己秩序的かつ自己停止的プロセスによるものであるため、例えば、表面吸着原子の制御、すなわち表面ストイキオメトリ制御が要求されるためである。

[0049] 次に、GaN の成長を行う（ステップ S 12）。この GaN は、本実施形態の太陽電池 10 を構成する n-GaN 層 12 または p-GaN 層 14 のどちらでもよく、さらに、上述した i-GaN 層であっても構わない。その後、InN 光増感層 13 の形成プロセスを行う（ステップ S 18）。

[0050] ステップ S 18 は、成長温度の設定（ステップ S 13）と、成長表面制御過程（ステップ S 14）と、インジウム（In）および窒素（N）原料の供給（ステップ S 15）と、成長中断（ステップ S 16）と、を具備してなる。

一般に MBE 法では、ステップ S 12 で示される GaN の成長は、若干、ガリウム（Ga）リッチな表面ストイキオメトリ条件下で行われる。ところが、InN と GaN の非混和性を確実にするためには、超薄膜 InN 成長直前の成長表面に、吸着 Ga が存在するのは好ましくない。そこで、ステップ S 14 では、In 原料を供給せずに、N 原料だけを供給し表面吸着 Ga を GaN に結晶化するか、またはドライアップする。そして、ステップ S 15 では In 原料と N 原料双方を供給するが、2 分子層以下の超薄膜 InN を形成するために、2 分子層以上に相当する原料を過剰供給する。ステップ S 18

での成長表面の物理的・化学的状態は、ステップS 1 1で開始された表面状態観察によって把握されている。

[0051] InN光増感層13の層厚制御は、過剰供給されたInNの脱離過程を利用するので、ステップS 13で設定される成長温度と、ステップS 16として導入される成長中断時間によって行われる。通常、MBE法でInNの成長を行う場合は、成長温度は約600°C以下で行われる。ところが、この臨界温度である約600°C以上でも、2分子層以下の超薄膜InNが成長可能であることを、発明者らは見出した。具体的には、成長温度が600°Cから650°Cの範囲では、2分子層InNが自己選択的に形成される。成長温度を約650°Cとすると、1分子層InNが自己選択的に形成され、さらに温度を上げ、約650°Cから約720°Cの範囲では1分子層以下の分数超格子InNが形成される。この分数超格子InNとは、表面被覆率が1以下であることを意味し、例えば0.5分子層とは、1分層厚かつ表面被覆率が50%であるアイランド構造、すなわち、量子ディスク構造であることに対応する。また、上記成長中断については、0~1分程度の時間スケールを秒オーダーで制御する。これは、標準的なMBE装置では、十分制御可能な時間スケールである。

[0052] ステップS 18で示されるInN光増感層13の形成プロセス後に、GaNの成長を行う（ステップS 17）。ステップS 12同様に、このGaNは、本実施形態の太陽電池10を構成するn-GaN層12またはp-GaN層14のどちらでもよく、さらに、上述したi-GaN層であっても構わない。

もし、InN光増感層13を多層構造とする場合には、ステップS 17に引き続き、ステップS 18を所望の回数だけ繰り返すことになる。

ステップS 17が終了した後に、上述の後工程を経ると、本実施形態の太陽電池10が得られる。

[0053] 本実施形態の太陽電池10の製造方法について、ステップS 12およびステップS 17では、GaNの成長を例にとって述べてきたが、これだけに限

定されず、例えば、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ (x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$) の成長も含まれるものとする。

[0054] [第2実施形態]

第1実施形態では、 GaN によるpn接合に超薄膜 InN が挿入された構成の太陽電池について述べた。この太陽電池は、その変形例である $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ によるpn接合に置き換えることによって、超薄膜 InN が増感効果を提供しながら、禁制帯幅を $6.2\text{ eV} \sim 0.65\text{ eV}$ に対応させることができる。これによって、全太陽光パワーの約87.5%のスペクトル領域に整合する、タンデム型太陽電池の各セルを構成することができる。タンデム型太陽電池を構成するためには、前記変形例の太陽電池を単一セルとして、各単一セルが異なる禁制帯幅を有し、受光面から光の進入方向に沿って、禁制帯幅が広い方から狭い方に順になるよう前記単一セルを積層する。本実施形態では、前記単一セルの構成例として、 InGaIn によるpn接合に超薄膜 InN が挿入された太陽電池について、図4～図6を参照しながら述べる。

[0055] 図4は、本実施形態に係るタンデム型太陽電池を構成する単一セル20の構成例を示すブロック図である。図4において、単一セル20は、n型窒化インジウムガリウム（以下、n- InGaIn ）層22と、n- InGaIn 層22上に形成される窒化ガリウム（ GaN ）層25と、 GaN 層25上に形成される窒化インジウム（ InN ）光増感層23と、 InN 光増感層23上に形成されるp型窒化インジウムガリウム（以下、p- InGaIn ）層24と、によって構成される。

[0056] n- InGaIn 層22は、光電変換によって生成された電子・正孔対を分離し、電子を輸送するために用いられる。p- InGaIn 層24は、光電変換によって生成された電子・正孔対を分離し、正孔を輸送するために用いられる。従って、n- InGaIn 層22およびp- InGaIn 層24の抵抗率および層厚はキャリア輸送を効率よく行うために、好適に調整される。また、n- InGaIn 層22およびp- InGaIn 層24の禁制帯幅（バンドギ

ャップエネルギー)は、太陽光スペクトルとの整合性、さらにタンデム構造における各セルが同じ起電流を発生する電流保存条件を満足するように、その混晶組成比が好適に制御される。

InN光増感層23は、pn接合を形成するInGa_Nのバンドギャップエネルギーに対応した光のみならず、より長波長の光をも光電変換に利用可能にする増感効果のために用いられる。したがって、光起電圧を低下させることなく、分光感度特性を向上させ、高い変換効率の単一セル20を得ることができる。なお、本実施形態では、InGa_Nのpn接合による構成例について述べるが、これだけに限定されず、例えば、In_xGa_yAl_{1-x-y}N (xおよびyの範囲は0 ≤ x, y ≤ 1)によるpn接合による構成も可能である。

[0057] 次に、本実施形態に係る単一セル20を構成するGa_N層25について説明する。InN光増感層23の形成は、第1実施形態でも述べたように、下地Ga_N層との非混和性による自己秩序的かつ自己停止的プロセスを利用している。ところが、InGa_Nでpn接合を形成する場合は、InNとInGa_Nとの非混和性が十分に発現しないことが考えられる。

単一セル20をタンデム型構造に適合させるために、n-InGa_N層22およびp-InGa_N層24のIn組成比を増加させる必要がある。これは、pn接合をIn_xGa_yAl_{1-x-y}Nで構成した場合でも同様に、In組成比xを増加することに対応する。そのため、n-InGa_N層22上に直接InN光増感層23の形成を試みると、前記非混和性が抑制されているために、超薄膜InNの自己秩序的かつ自己停止的プロセスが、十分に機能しなくなることを発明者らは見出した。具体例を挙げれば、In組成20%程度(吸収端波長は約500nmに対応)のInGa_N上には、自己秩序的かつ自己停止的プロセスによる超薄膜InNの形成は確認されなかった。

[0058] 上記問題を解消することを目的として、InNの非混和性を利用するために、n-InGa_N層22とInN光増感層23の間に、Ga_N層25を挿入する構成とすることが、本実施形態のキーポイントである。この構成によ

って、InN光増感層23とGaN層25との間に非混和性が発現するので、自己秩序的かつ自己停止的プロセスによる超薄膜InNの形成が可能となる。

[0059] 図5は、GaN、InGaN、およびInNのバンドラインナップを示した概念図である。図5において、InN光増感層23とGaN層25とが、n-InGaN層22とp-InGaN層24とによって挟まれており、図4と同様に、CBMとVBMは、伝導帯底部と価電子帯頂部を示し、図中左から右に向かってエネルギーが高くなる配置となっている。InN光増感層23の実効バンドギャップエネルギーは、電子および正孔の量子準位 E_c2 、 E_v2 の差に対応している。

[0060] 本実施形態において、超薄膜InNが光増感効果を提供するためには、室温における熱励起過程、さらにInNのバンドギャップエネルギー0.65 eV未満の光を吸収するバンド内遷移過程の援用によって、InN光増感層23からn-InGaN層22およびp-InGaN層24へのキャリア移動が自在となる必要がある。

InN光増感層23とn-InGaN層22およびp-InGaN層24とのバンドギャップエネルギー差（バンドオフセット）は、数100 meV程度であり、第1実施形態の場合と同等か、それ以下になる。すなわち、バンドオフセットの観点から検討すれば、InN光増感層23からn-InGaN層22およびp-InGaN層24へのキャリア移動は自在である。しかし、InN光増感層23からp-InGaN層24への正孔移動に比して、n-InGaN層22への電子移動の観点で検討すれば、GaN層25は、前記電子移動を妨げる要因に成り得る。この問題を回避するために、すなわち、InN光増感層23とn-InGaN層22との電氣的接続を可能にするために、例えば、GaN層25の層厚は、電子が量子力学的トンネル可能な程度、具体的にはナノメートルオーダー、まで超薄膜化する。上記検討の結果、InN光増感層23は、光増感効果を提供することができることを発明者らは見出した。さらに、前記InN光増感層23は、組成不均一性の問

題が本質的に存在せず、成長過程も自己秩序的かつ自己停止的であることから、 n - InGaN 層22および p - InGaN 層24の In 組成に依存せずに、吸収端波長が容易かつ精密に制御される。

[0061] 以上のことから、本実施形態に係るタンデム型太陽電池を構成する単一セル20は、光起電圧を低下させることなく、 p n 接合を形成する InGaN の禁制帯幅（バンドギャップエネルギー）に対応した光のみならず、 InN 光増感層23の実効バンドギャップエネルギーに対応した光をも光電変換に利用できる。したがって、より長波長成分の光増感効果によって、高出力のタンデム型太陽電池の単一セルを得ることができる。

[0062] なお、本実施形態では、 InGaN の p n 接合による構成について述べてきたが、これだけに限定されず、例えば $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ （ x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ ）の p n 接合による構成も可能である。この構成によれば、混晶比 x および y を変化させることで、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ の禁制帯幅を任意に変化させることができる。2分子層以下の層厚を有する InN 層の実効バンドギャップエネルギーも、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ のバンドギャップエネルギーより数100meV程度小さくなるので、光増感効果を有しながら、吸収端波長が容易かつ精密に制御できることになる。

[0063] また、本実施形態では、図4および図5に示したように、 InN 光増感層23は1層のみの構成について述べたが、例えば、 InN 光増感層23が複数挿入された多層構造とする構成も可能である。この構成によれば、複数挿入された InN 光増感層23の層数が増加するに従って、吸収する光量は増加するので、光増感効果をより増強することができる。この場合、 p n 接合界面の空乏領域からはみ出す InN 光増感層23の多層構造であっても構わない。

さらに、 InN 光増感層23が単層および多層の双方において、 InN 層をノンドープ InGaN （以下、 i - InGaN ）層で挟む、またはキャップする構成も可能である。この構成によって、 p n 接合界面の空乏領域を好適に制御することができる。

[0064] [第2実施形態の太陽電池の製造方法]

第2実施形態に係るタンデム型太陽電池を構成する単一セル20の製造方法について、図6を参照して説明する。なお、ここでは分子線エピタキシー(MBE)法を例にとりて説明するが、単一セル20の結晶成長方法はこれだけに限定されず、その他の周知の半導体製造技術でも同様である。図6は、第2実施形態に係る単一セル20の製造方法を示すフローチャートである。特に、本願発明の最も重要なポイントであるInN光増感層23の成長方法と、その前後のプロセスとについて示してある。その他、基板処理や下地層形成などの図示しない前工程、および表面層形成、電極形成、微細加工などの図示しない後工程は、周知の半導体製造技術によって行われる。

[0065] まず、上述した前工程が済んだ試料の表面状態観察を開始する(ステップS21)。この表面状態観察は、例えば、反射高エネルギー電子線回折(RHEED)や分光エリプソメトリ(SE)によって行われる。これによって、各層成長中ならびに成長前後における試料成長表面の物理的または化学的状态を、実時間で観察する。これは、超薄膜InNの成長が、InNの非混和性を利用した自己秩序的かつ自己停止的プロセスを利用しているため、例えば、表面吸着原子の制御、すなわち表面ストイキオメトリ制御が要求されるためである。

[0066] 次に、InGaNの成長を行う(ステップS22)。このInGaNは、本実施形態の太陽電池20を構成するn-InGaN層22またはp-InGaN層24のどちらでもよく、さらに、上述したi-InGaN層であっても構わない。その後、InN光増感層23の形成プロセスを行う(ステップS29)。

[0067] ステップS29は、成長温度の設定(ステップS23)と、GaN成長過程(ステップS24)と、成長表面制御過程(ステップS25)と、インジウム(In)および窒素(N)原料の供給(ステップS26)と、成長中断(ステップS27)と、を具備してなる。ステップS24で成長するのが、GaN層25に対応する。

一般にMBE法では、ステップS24で示されるGa_nNの成長は、若干、ガリウム（Ga）リッチな表面ストイキオメトリ条件下で行われる。ところが、In_nNとGa_nNの非混和性を確実にするためには、超薄膜In_nN成長直前の成長表面に、吸着Gaが存在するのは好ましくない。そこで、ステップS25ではIn原料を供給せずに、N原料だけを供給することで表面吸着GaをGa_nNに結晶化するか、またはドライアップする。そして、ステップS26ではIn原料とN原料を供給するが、2分子層以下の超薄膜In_nNを形成するために、2分子層以上に相当する原料を過剰供給する。ステップS29での成長表面の物理的・化学的状態は、ステップS21で開始された表面状態観察によって把握されている。

[0068] In_nN光増感層23の層厚制御は、過剰供給されたIn_nNの脱離過程を利用するので、ステップS23で設定される成長温度と、ステップS27として導入される成長中断時間によって行われる。通常、MBE法でIn_nNの成長を行う場合は、成長温度は約600°C以下で行われる。ところが、この臨界温度である約600°C以上でも、2分子層以下の超薄膜In_nNが成長可能であることを、発明者らは見出した。具体的には、成長温度が600°Cから650°Cの範囲では、2分子層In_nNが自己選択的に形成される。成長温度を約650°Cとすると、1分子層In_nNが自己選択的に形成され、さらに温度を上げ、約650°Cから約720°Cの範囲では1分子層以下の分数超格子In_nNが形成される。この分数超格子In_nNとは、表面被覆率が1以下であることを意味し、例えば0.5分子層とは、1分層厚かつ表面被覆率が50%であるアイランド構造、すなわち、量子ディスク構造であることに対応する。また、上記成長中断については、0～1分程度の時間スケールを秒オーダーで制御する。これは、標準的なMBE装置では、十分制御可能な時間スケールである。

[0069] ステップS29で示されるIn_nN光増感層23の形成プロセス後に、InGa_nNの成長を行う（ステップS28）。ステップS22同様に、このInGa_nNは、本実施形態のタンデム型太陽電池を構成する、単一セル20を構

成する $n\text{-InGaN}$ 層 22 または $p\text{-InGaN}$ 層 24 のどちらでもよく、さらに、上述した $i\text{-InGaN}$ 層であっても構わない。

もし、 InN 光増感層 23 を多層構造とする場合には、ステップ S 28 に引き続き、ステップ S 29 を所望の回数だけ繰り返すことになる。

ステップ S 28 が終了した後に、上述の後工程を経ると、本実施形態のタンデム型太陽電池を構成する、単一セル 20 が得られる。

[0070] 本実施形態のタンデム型太陽電池を構成する、単一セル 20 の製造方法について、ステップ S 22 およびステップ S 28 では、 InGaN の成長を例にとって述べてきたが、これだけに限定されず、例えば、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ (x および y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$) の成長も含まれるものとする。

[0071] [第 2 実施形態の変形例]

第 2 実施形態の変形例として、超薄膜 InN と窒化インジウムガリウム (InGaN) とで構成される量子井戸構造が、光増感効果を提供する場合について図 7 ~ 図 9 を参照しながら説明する。

[0072] 図 7 は、本実施形態の変形例である、単一セル 30 の構成例を示すブロック図である。図 7 において、単一セル 30 は、 n 型窒化インジウムガリウム ($n\text{-InGaN}$) 層 32 と、 $n\text{-InGaN}$ 層 32 上に形成される窒化ガリウム (GaN) 層 35 と、 GaN 層 35 上に形成される 2 分子層以下の超薄膜窒化インジウム (InN) 層 33 と、 InN 層 33 上に形成される窒化インジウムガリウム (InGaN) 層 36 と、 InGaN 層 36 上に形成される p 型窒化インジウムガリウム ($p\text{-InGaN}$) 層 34 と、によって構成される。超薄膜 InN 層 33 と InGaN 層 36 とは、量子井戸構造として光増感層 37 を構成する。光増感層 37 以外の構成は、図 4 に示した構成と同様なので、その説明は割愛する。

[0073] 図 8 は、 GaN 、 InGaN 、および InN のバンドラインナップを示した概念図である。図 8 において、 InN 層 33 と InGaN 層 36 とが、量子井戸構造として光増感層 37 を構成している様子が示されている。その他の配置は図 5 と同様なので、その説明は割愛する。光増感層 37 の実効バン

ドギャップエネルギーは、電子および正孔の量子準位 E_c3 、 E_v3 の差に対応している。

[0074] 本変形例の単一セル30は、量子井戸構造による光増感層37を含む構成が特徴となっている。この効果について述べる。

第1の効果として、単一セル30の吸収端波長の設計自由度を高めることができる。量子井戸での電子および正孔の量子準位 E_c3 、 E_v3 は、InGa_nN層36のバンドギャップエネルギー、すなわち、InGa_nN層36のIn混晶比によって制御される。これにより、量子準位 E_c3 、 E_v3 を好適に調整することで、光増感層37で生成されたキャリアが、効率よくn-InGa_nN層32およびp-InGa_nN層34へ移動されるために、光増感効果を向上することができる。

第2の効果として、量子井戸である光増感層37でのキャリア発光再結合確率が低減可能となる。超薄膜InNのみの構成では、内部電界の存在があったとしても、キャリアの発光再結合確率が高くなることもある。しかし太陽電池では、キャリア発光再結合は、光電変換効率の損失要因となる。図8に示す量子井戸構造の光増感層37では、キャリアの発光再結合確率が抑制されるので、光増感効果を向上することができる。

[0075] [第2実施形態の変形例の製造方法]

続いて、第2実施形態の変形例における単一セル30の製造方法について、図9を参照して説明する。なお、ここでは分子線エピタキシー(MBE)法を例にとって説明するが、単一セル30の結晶成長方法はこれだけに限定されず、その他の周知の半導体製造技術でも同様である。図9は、単一セル30の製造方法を示すフローチャートである。基板処理や下地層形成などの図示しない前工程、および表面層形成、電極形成、微細加工などの図示しない後工程は、周知の半導体製造技術によって行われる。

[0076] まず、上述した前工程が済んだ試料の表面状態観察を開始する(ステップS31)。次に、InGa_nNの成長を行う(ステップS32)。その後、光増感層37の形成プロセスを行う(ステップS40)。ステップS40は、

成長温度の設定（ステップS33）と、Ga₂N成長過程（ステップS34）と、成長表面制御過程（ステップS35）と、インジウム（In）および窒素（N）原料の供給（ステップS36）と、成長中断（ステップS37）と、InGa₂N成長過程（ステップS38）とを、を具備してなる。ステップS40で示される光増感層37の形成プロセス後に、InGa₂Nの成長を行う（ステップS39）。

もし、光増感層37を多層構造とする場合には、ステップS39に引き続き、ステップS40を所望の回数だけ繰り返すことになる。

ステップS28が終了した後に、上述の後工程を経ると、本実施形態に係るタンデム型太陽電池を構成する、単一セル30が得られる。

図9で示される単一セル30の製造方法は、図6で示される単一セル20の製造方法と、ステップS38が追加されている以外は同様である。このため、各工程の詳細な説明は割愛する。

[0077] [第3実施形態]

第1および第2実施形態では、光増感効果を有する太陽電池（単一セル）の構成について説明した。この太陽電池（単一セル）は、その変形例である $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ によるpn接合に置き換えることによって、超薄膜 InN が増感効果を提供しながら、禁制帯幅を $6.2\text{ eV} \sim 0.65\text{ eV}$ に対応させることができる。これによって、全太陽光パワーの約87.5%のスペクトル領域に整合する、タンデム型太陽電池の各セルを構成することができる。本実施形態では、前記単一セルによって構成されたタンデム型太陽電池について、図10を参照しながら述べる。

[0078] 図10は、本実施形態に係るタンデム型太陽電池50の構成例を示すブロック図である。図10において、タンデム型太陽電池50は、基板51と、基板51の一方の面上に形成される第1セル52と、基板51の他方の面上に形成される第2セル53と、第1セル52に接触されなる電極54と、第2セル53に接触されなる電極55と、基板51に接触されなる電極56と、によって構成される。

[0079] 基板 5 1 は、単なる成長基板としてだけでなく、第 1 セル 5 2 と第 2 セルとを電気的かつ光学的に接続可能であることが要求される。基板 5 1 の材料としては、例えば、窒化ガリウム (Ga N)、窒化アルミニウム (Al N)、および窒化アルミニウムガリウム (Al Ga N) などの窒化物半導体、酸化亜鉛 (Zn O)、シリコン (Si)、または炭化珪素 (Si C) のいずれかで構成される。

第 1 セル 5 2 または第 2 セル 5 3 のいずれかは、上述した第 1 および第 2 実施形態で示された太陽電池 1 0、または単一セル 2 0, 3 0 によって構成される。さらに、第 1 セル 5 2 および第 2 セル 5 3 は、異なる禁制帯幅を有し、受光面から光の進入方向に沿って、禁制帯幅が広い方から狭い方に順になるよう構成される。

[0080] 本実施形態では、図 1 0 に示したように、タンデム構造のセル数が 2 セルのみの構成について述べてきたが、例えば、第 1 セル 5 2 または第 2 セル 5 3 が、複数の単一セルからなる多層構造とする構成も可能である。この場合、それぞれの単一セルが異なる禁制帯幅を有し、受光面から光の進入方向に沿って、禁制帯幅が広い方から狭い方に順になるように積層される。この構成によれば、セル数の増加に伴い、太陽光スペクトルとの整合性が向上するため、高出力のタンデム型太陽電池を得ることができる。

[0081] また、電極 5 4, 5 5 による 2 端子構成では、第 1 セル 5 2 と第 2 セル 5 3 とは、電気的に直列接続されるので、各セルが同じ起電流を発生する電流保存条件を満足することが要求される。一方、電極 5 4, 5 5, 5 6 による 3 端子構成では、第 1 セル 5 2 と第 2 セル 5 3 とは、電極 5 6 によって区切られているので、お互いが独立動作することができる。

[0082] 上述したように、第 1 セル 5 2 または第 2 セル 5 3 が、複数の単一セルによって構成される場合では、第 1 セル 5 2 または第 2 セル 5 3 内で直列接続される前記複数の単一セル、すなわち、電極 5 4 と電極 5 6 間、または電極 5 5 と電極 5 6 間は、前記電流保存条件を満足する必要がある。ところが、第 1 セル 5 2 と第 2 セル 5 3 とは、電極 5 6 によって区切られているので、お

互いが独立動作をするので、電流保存条件を満足する必要がない。例えば、タンデム構造型太陽電池を、4タンデム構造とする場合、4セルすべてを直列に接続する必要はなく、それぞれ、第1セル52を2セル、第2セル53を2セルで構成すればよい。これによって、タンデム構造型太陽電池を構成するセルが同じ起電流を発生する電流保存条件を緩和することができる

[0083] 次に、本実施形態によるタンデム型太陽電池50の、光電変換効率について図11を参照しながら説明する。図11は、本願発明に係るタンデム型太陽電池における、セル数に対する理論最大変換効率を示すグラフである。入射太陽光は、AM1.5スペクトルであり、“ASTM G173-03 Reference Spectra Deviced from SMARTS v. 2.9.2”の標準スペクトルを用いた。図11において、黒丸(●)は、本願発明に係るタンデム型太陽電池での理論最大変換効率である。一方、白丸(○)は、特許文献1に記載のタンデム型太陽電池における理論最大変換効率であり、本願発明の従来技術に対する優位性を明らかにするため、参照データとして記載している。

[0084] 例えば、セル数6段において、従来技術の理論最大変換効率は51%であるのに対して、本願発明の理論最大変換効率は56%である。このように、本願発明に係るタンデム型太陽電池での光電変換効率は、従来技術の光電変換効率を上回っている。これは、InN超薄膜の光増感効果によって、光起電圧を低下させることなく、より長波長成分の光を利用できるためである。これより、従来技術からは予想し得なかった本願発明の顕著な優位性が確認できる。

さらに、前記光増感効果は、太陽光の集光時において、よりその有用性が顕著になる。図11には、本願発明に係るタンデム型太陽電池において、250倍集光した場合での理論最大変換効率を黒四角(◆)でプロットしてある。集光することによって、例えば、セル数6段において、理論最大変換効率は56%から65%へと大きく向上し、高出力のタンデム型太陽電池を得ることができることがわかる。

[0085] 以上述べた通り、上記実施形態により、タンDEM型太陽電池における各セルの吸収端波長の精密な制御を容易とし、かつ高い光電変換効率を有する太陽電池およびその製造方法を提供することが可能である。

[0086] また、本願発明は、上記実施形態によって限定されるものではなく、発明の意図から逸脱しない範囲での、変形、置換、省略がなされてもよいものとする。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明に係る光電変換装置は、地上用集光型の太陽電池、もしくは人工衛星搭載向け太陽電池として利用が可能である。

符号の説明

[0088] 10, 20, 30, 50, 100…太陽電池 12…n型Ga_{0.5}N_{0.5}層 13, 23, 33…InN光増感層 14…p型Ga_{0.5}N_{0.5}層 22, 32…n型InGa_{0.5}N_{0.5}層 24, 34…p型InGa_{0.5}N_{0.5}層 25, 35…Ga_{0.5}N_{0.5}層 36…InGa_{0.5}N_{0.5}層 51…基板 52…第1セル 53…第2セル 54, 55, 56…電極 102…n型半導体層 104…p型半導体層 37…光増感層

請求の範囲

- [請求項1] 第1伝導型からなる第1伝導層と、
前記第1伝導層上に形成され、第2伝導型からなる第2伝導層と、
前記第1伝導層と前記第2伝導層との間に形成される光増感層と、
を備える半導体装置であって、
前記光増感層における光電変換による電荷担体が、前記第1伝導層
および前記第2伝導層の少なくともいずれかに移動自在である光電変
換装置。
- [請求項2] 前記第1伝導層は第1バンドギャップエネルギーを有し、
前記第2伝導層は第2バンドギャップエネルギーを有し、
前記光増感層は第3バンドギャップエネルギーを有し、
前記第3バンドギャップエネルギーは前記第1および前記第2バン
ドギャップエネルギーよりも小さい請求項1に記載の光電変換装置。
- [請求項3] 前記第1伝導層と前記光増感層との間に形成され、第4伝導型から
なる第4伝導層をさらに備え、
前記第4伝導層は第4バンドギャップエネルギーを有し、さらに前
記第1伝導層と前記光増感層とを電氣的に接続する請求項1に記載の
光電変換装置。
- [請求項4] 前記第2伝導層と前記光増感層との間に形成される第5伝導層をさ
らに備え、前記第5伝導層は第5バンドギャップエネルギーを有し、
前記第5バンドギャップエネルギーは前記第2バンドギャップエネ
ルギー以下かつ前記第3バンドギャップエネルギー以上である請求項
2に記載の光電変換装置。
- [請求項5] 前記第1伝導層下に形成され、第6伝導型からなる第6伝導層と、
前記第2伝導層上に形成され、第7伝導型からなる第7伝導層と、
の少なくともいずれかをさらに備え、
前記第1伝導層と前記第6伝導層は電氣的に接続され、前記第2伝
導層と前記第7伝導層は電氣的に接続される請求項1に記載の光電変

換装置。

[請求項6]

第1伝導型からなる第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と、
 前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層上に形成され、第2伝導型からなる第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と、
 前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と前記第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層との間に形成される $I n N$ 光増感層と、
 を備える太陽電池であって、
 前記 x 及び y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ であり、
 前記 $I n N$ 光増感層の層厚は2分子層以下であり、
 前記 $I n N$ 光増感層での光励起キャリアが、前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層および前記第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層の少なくともいずれかに、熱励起またはバンド内光吸収過程によって移動自在である太陽電池。

[請求項7]

前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層は第1バンドギャップエネルギーを有し、
 前記第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層は第2バンドギャップエネルギーを有し、
 前記 $I n N$ 光増感層の実効バンドギャップエネルギーは前記第1および前記第2バンドギャップエネルギーよりも小さい請求項6に記載の太陽電池。

[請求項8]

前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と前記 $I n N$ 光増感層との間に形成され、第4伝導型からなる第4 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層をさらに備え、
 前記第4 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層は第4バンドギャップエネルギーを有し、さらに前記第1 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と前記 $I n N$ 光増感層とを電氣的に接続自在な膜厚である請求項6に記載の太陽電池。

[請求項9]

前記第2 $I n_x G a_y A l_{1-x-y}$ N層と前記 $I n N$ 光増感層との間に

形成される第5 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層をさらに備え、前記第5 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層は第5バンドギャップエネルギーを有し、
前記第5バンドギャップエネルギーは前記第2バンドギャップエネルギー以下かつ前記 InN 光増感層の実効バンドギャップエネルギー以上である請求項7に記載の太陽電池。

[請求項10] タンデム型太陽電池に含まれる第1セルまたは第2セルのうち少なくとも1つを構成する請求項6に記載の太陽電池。

[請求項11] 前記タンデム型太陽電池は成長基板をさらに有し、
前記成長基板の一方の面上に前記第1セルと、
前記成長基板の他方の面上に前記第2セルと、を備える請求項10に記載の太陽電池。

[請求項12] 前記成長基板は窒化物半導体、酸化亜鉛、シリコン、または炭化珪素のいずれかである
請求項11に記載の太陽電池。

[請求項13] 前記第1セルに電氣的に接続された第1電極と、
前記第2セルに電氣的に接続された第2電極と、
前記成長基板に電氣的に接続された第3電極と、
をさらに備える請求項11に記載の太陽電池。

[請求項14] 第1伝導型からなる第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と、
前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層上に形成され、第2伝導型からなる第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と、
前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層と前記第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層との間に形成される InN 光増感層と、を備え、
前記 x 及び y の範囲は $0 \leq x, y \leq 1$ であり、
前記 InN 光増感層の層厚は2分子層以下である太陽電池の製造方法であって、
前記第1 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を形成する第1工程と、
前記第2伝導型からなる第2 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ 層を形成する

第2工程と、

前記InN光増感層を形成する第3工程と、を具備する太陽電池の製造方法。

[請求項15] 前記第3工程は、InNを2分子層以上供給する工程を有する請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項16] 前記第3工程は、In原料を供給しない工程を有する請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

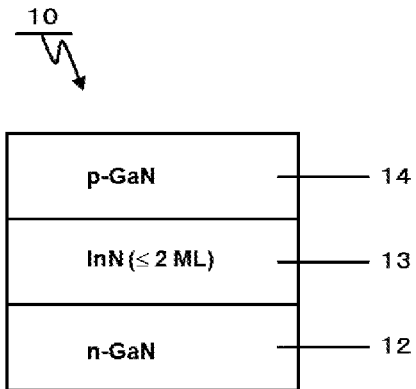
[請求項17] 前記第3工程は、成長中断を有する請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項18] 前記第3工程は、成長温度が600°C以上である請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

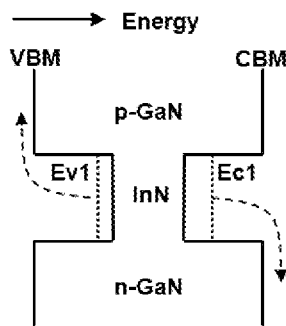
[請求項19] 前記成長温度が650°C以上720°C以下である請求項17に記載の太陽電池の製造方法。

[請求項20] 成長表面の物理的または化学的状态を観察する工程を有する請求項13に記載の太陽電池の製造方法。

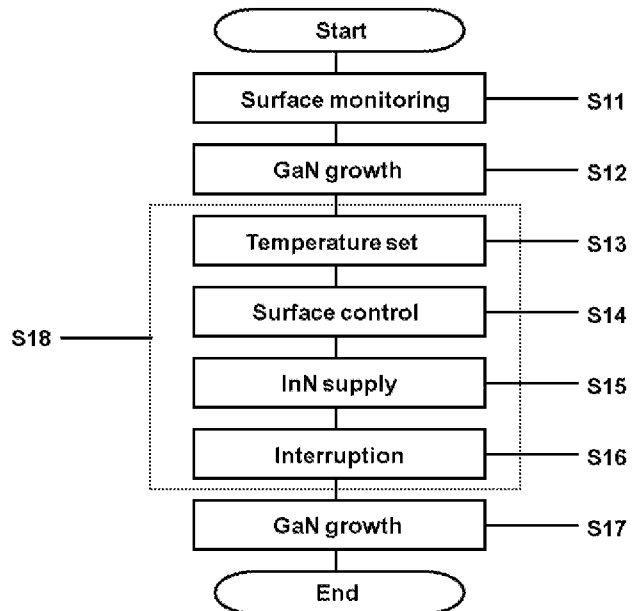
[図1]



[図2]

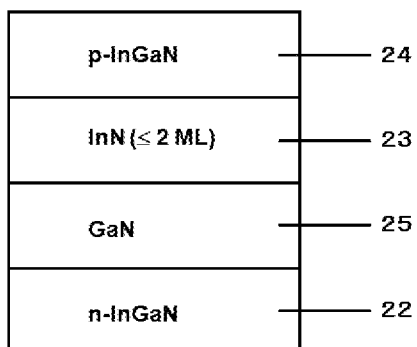


[図3]

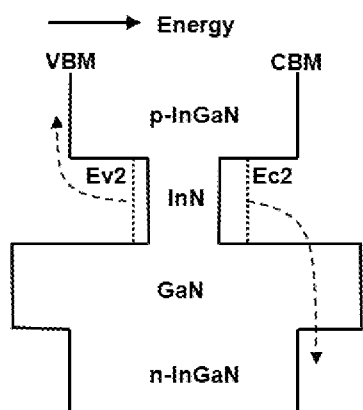


[図4]

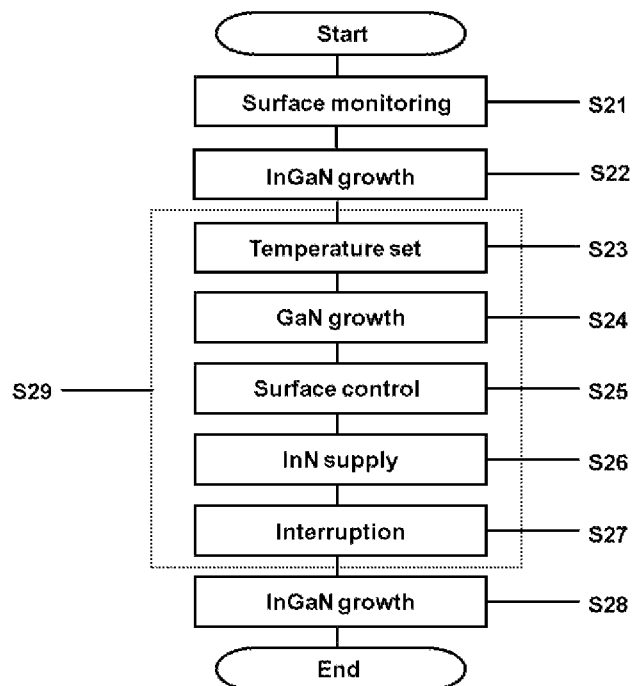
20 ↘



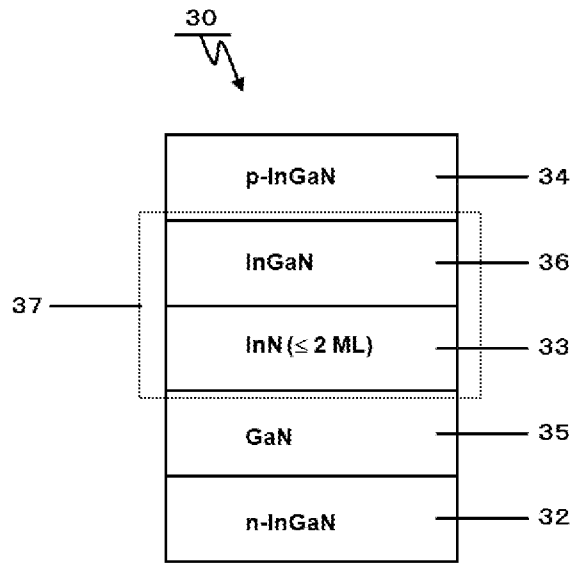
[図5]



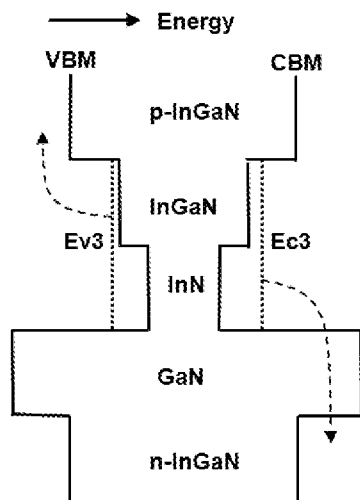
[図6]



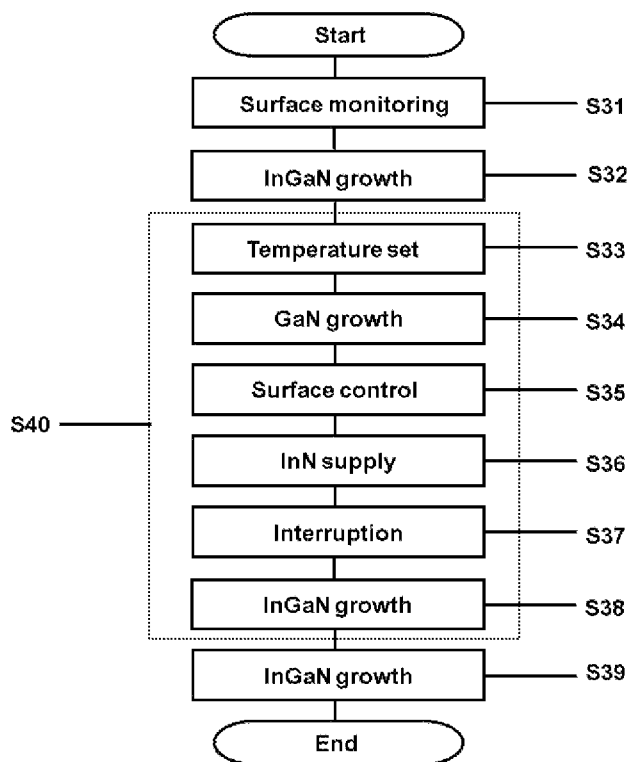
[図7]



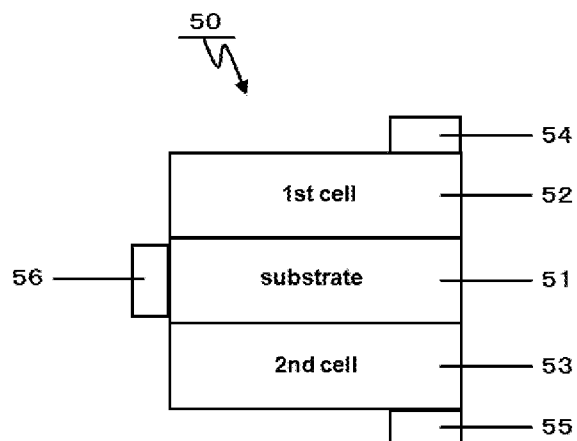
[図8]



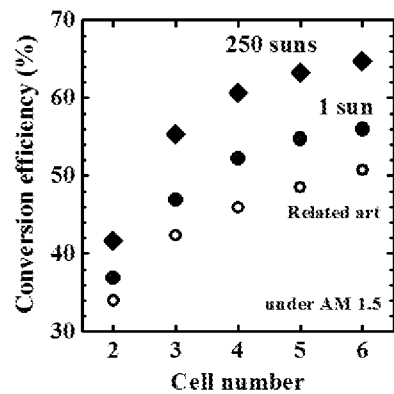
[図9]

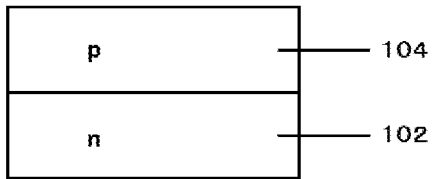


[図10]



[図11]



[12]100


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063336

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)

H01L31/04-31/078

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

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 Y	JP 2003-502847 A (AUGUST, Carlos, J.R.P), 21 January 2003 (21.01.2003), claims 1 to 10; paragraphs [0037], [0050] to [0080], [0157]; fig. 2 & US 2002/0101895 A1 & EP 1228537 A & WO 2000/077861 A1 & AU 5405400 A	1-5 6-20
Y	JP 2007-335854 A (National University Corporation Chiba University), 27 December 2007 (27.12.2007), paragraphs [0034] to [0076]; fig. 1 to 15 (Family: none)	6-20

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
28 October, 2010 (28.10.10)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2010 (09.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063336

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 2001-168390 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 22 June 2001 (22.06.2001), claims 1 to 6; paragraph [0001] (Family: none)	1-20
A	US 2004/0118451 A1 (Wladyslaw Waluklewicz), 24 June 2004 (24.06.2004), paragraphs [0017] to [0043]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-20
A	Akihiko YOSHIKAWA et al., "Epitaxy control of InN-based III-nitrides towards development of novel nanostructure photonic devices", Oyo Butsuri, 2007, vol.76, no.5, pages 482 to 488	6-20

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. H01L31/04-31/078		
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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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) 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 2003-502847 A (アウグスト, カルロス・ジヨタ・エルリ・ペー) 2003.01.21, 【請求項1】 - 【請求項10】, 段落【0037】, 【0050】 -	1-5
Y	【0080】, 【0157】, 第2図 & US 2002/0101895 A1 & EP 1228537 A & WO 2000/077861 A1 & AU 5405400 A	6-20
Y	JP 2007-335854 A (国立大学法人 千葉大学) 2007.12.27, 段落【0034】 - 【0076】, 第1-15図 (ファミリーなし)	6-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 28.10.2010	国際調査報告の発送日 09.11.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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	JP 2001-168390 A (日亜化学工業株式会社) 2001. 06. 22, 【請求項 1】 － 【請求項 6】, 段落【0001】 (ファミリーなし)	1-20
A	US 2004/0118451 A1 (Wladyslaw Walukiewicz) 2004. 06. 24, 段落 [0017] - [0043], 第 1-5 図 (ファミリーなし)	1-20
A	吉川明彦 外 2 名, I n N系窒化物半導体のエピタキシー制御とナ ノ構造作製, 応用物理, 2007, Vol. 76, No. 5, pp. 482-488	6-20