

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月6日(06.03.2014)



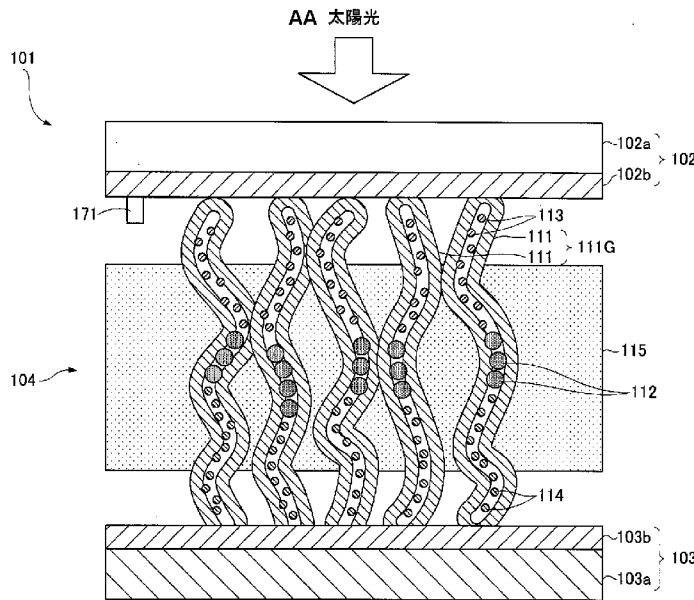
(10) 国際公開番号
WO 2014/034631 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072800
- (22) 国際出願日: 2013年8月27日(27.08.2013)
- (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 2012-189339 2012年8月30日(30.08.2012) JP
- (71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 平岡 和志 (HIRAOKA, Kazushi). 松田 一成 (MATSUDA, Kazunari). 宮内 雄平 (MIYAUCHI, Yuhei). 毛利 真一郎 (MOURI, Shinichirou).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所 (MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町1丁目4番1号オリックス本町ビル4階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICITY-GENERATING LAYER OF SOLAR CELL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLAR CELL

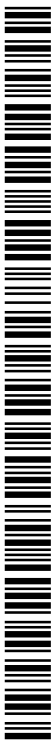
(54) 発明の名称: 太陽電池の発電層およびその製造方法並びに太陽電池



AA Sunlight

(57) Abstract: This electricity-generating layer (104) is of a solar cell (101) configured from a carbon nanotube group (111G), uses that which is vertically oriented as the carbon nanotubes (111) configuring the carbon nanotube group (111G), causes fullerenes (112) to be encapsulated in each of the carbon nanotubes (111), causes an n-type dopant (113) to be encapsulated at one end side of the fullerenes (112) and causes a p-type dopant (114) to be encapsulated at the other end side of the fullerenes (112).

(57) 要約: カーボンナノチューブ群 111G により構成される太陽電池 101 の発電層 104 であって、カーボンナノチューブ群 111G を構成するカーボンナノチューブ 111 として垂直配向性のものを用いるとともに、これら各カーボンナノチューブ 111 にフラーレン 112 を内包させ、且つフラーレン 112 よりも一端側に n 型ドーパント 113 を内包させるとともにフラーレン 112 よりも他端側に p 型ドーパント 114 を内包させたもの。



WO 2014/034631 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

太陽電池の発電層およびその製造方法並びに太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを用いた太陽電池の発電層およびその製造方法並びにこの発電層を用いた太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 既に、カーボンナノチューブを用いた太陽電池が提案されており、これに用いられるカーボンナノチューブ自身がp型およびn型にされている。

[0003] 従来、この種のカーボンナノチューブを製造する場合、例えば熱化学気相成長法（熱CVD法ともいう）により基板の表面にカーボンナノチューブを成長させるとともに、元素周期表の第3族または第5族の元素をドーピングすることにより行われていた。具体的には、カーボンナノチューブの表面に元素を付着させることにより行われていた（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-44511号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来のカーボンナノチューブを用いた太陽電池によると、カーボンナノチューブをp型およびn型にするのに、基板に成長されたカーボンナノチューブの外面にp型ドーパントおよびn型ドーパントを付着させていたので、ドーパントが酸化して耐久性が低くなるという問題があった。

[0006] そこで、本発明は、耐久性の向上を図り得る太陽電池の発電層およびその製造方法並びにこの発電層を用いた太陽電池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

[0007] 上記課題を解決するため、本発明に係る太陽電池の発電層は、カーボンナノチューブ群により構成される太陽電池の発電層であって、

上記カーボンナノチューブ群を構成するカーボンナノチューブとして垂直配向性のものを用い、且つこれらカーボンナノチューブの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させたものである。

[0008] また、本発明に係る他の太陽電池の発電層は、上記発電層における n 型ドーパントとしてカーボンナノチューブより電気陰性度が小さい元素を用い、p 型ドーパントとしてカーボンナノチューブより電気陰性度が大きい元素を用いたものである。

[0009] また、本発明に係る他の太陽電池の発電層は、上記発電層におけるカーボンナノチューブに内包された n 型ドーパントと p 型ドーパントとの間に、当該カーボンナノチューブの内径に近い径を有する原子または分子を内包させたものである。

[0010] さらに、本発明に係る他の太陽電池の発電層は、上記各発電層におけるカーボンナノチューブの内径に近い径を有する原子または分子としてフラーレンを用いたものであり、

また、本発明に係る太陽電池の発電層の製造方法は、上記各発電層の製造方法であって、

垂直配向性のカーボンナノチューブが複数集められてなるカーボンナノチューブ群を保持部材により層状に保持させるとともに、この層状に保持されたカーボンナノチューブ群を真空容器内に配置し、

次に真空容器に設けられた第 1 ドーパント供給部から n 型ドーパントを供給するとともに真空容器に設けられた第 2 ドーパント供給部から p 型ドーパントを供給することにより、カーボンナノチューブの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させる方法であり、

また上記製造方法において、n 型ドーパントおよび p 型ドーパントを内包させる前に、カーボンナノチューブに、当該カーボンナノチューブの内径に

近い径を有する原子または分子を内包させる方法である。

[0011] また、本発明に係る太陽電池は、上記各発電層を、光の入射側に配置される透光性を有する一方の電極部材と、光の入射側とは反対側に配置される他方の電極部材との間に配置したものである。

[0012] さらに、本発明に係る他の太陽電池は、上記各発電層を、光の入射側に配置される透光性部材と、光の入射側とは反対側に配置される電極部材との間に配置し、

上記電極部材を正の電極部および負の電極部により構成し、

上記発電層を構成するカーボンナノチューブ群の電極部材側の端部を、当該端部と同一極性の正の電極部または負の電極部に接触させ、上記カーボンナノチューブ群の透光性部材側の端部と同一極性の負の電極部または正の電極部の表面に絶縁材を配置するとともに、当該端部と同一極性の負の電極部または正の電極部とを導電部材により接続したものである。

発明の効果

[0013] 上述した各発明の構成によると、発電層を、カーボンナノチューブ群により構成し、しかもカーボンナノチューブの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させるようにしたので、従来のように、ドーパントを外面に付着させるものとは異なり、酸化するのが防止されるため、耐久性が向上する。

[0014] また、発電層におけるカーボンナノチューブに原子または分子を内包させるとともに、その一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させるようにしたので、n 型ドーパントと p 型ドーパントとは、原子または分子を介して両側に確実に分離された状態で配置されるため、両ドーパントが混在するものに比べて、発電効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施例 1 に係る太陽電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]同実施例 1 に係る太陽電池の発電層を製造する蒸発装置の概略断面図で

ある。

[図3]本発明の実施例2に係る太陽電池の概略構成を示す断面図である。

[図4]同実施例2に係る太陽電池の発電層を製造する蒸発装置の概略断面図である。

[図5]同実施例2に係る太陽電池の発電層の製造方法を説明する装置の概略断面図である。

[図6]本発明の実施例3に係る太陽電池の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施例に係る太陽電池の発電層およびその製造方法並びにこの発電層を用いた太陽電池を図面に基づき説明する。

実施例 1

[0017] 本発明の実施例1に係る太陽電池の主たる構成は、太陽光が入射される透光性を有する一方の電極部材とその反対側の他方の電極部材との間にカーボンナノチューブ群により構成される発電層が配置されるとともに、この発電層を構成するカーボンナノチューブに、n型ドーパントおよびp型ドーパントを内包させたものである。

[0018] 図1に示すように、この太陽電池1は、太陽光の入射側に配置される透光性電極（一方の電極部材の一例）2と、太陽光の入射側とは反対側に配置される金属電極（他方の電極部材の一例）3と、これら透光性電極2と金属電極3との間に配置されるとともに垂直配向性のカーボンナノチューブが複数集められたカーボンナノチューブ群からなる発電層4とから構成されている。

[0019] 上記透光性電極2は、窓部材としての透明基板（ SiO_2 、ガラスなどが用いられる）2aと、この透明基板2aの表面に形成されたITOなどの透明導電膜2bとから構成されており、負の電極部である。

[0020] 上記金属電極3は、例えばAg, Al, Au, Cu, Pdなどのいずれかからなる金属板3aと、この金属板3aの表面に形成された金属カーボンナノチューブ3bとから構成されており、正の電極部である。

- [0021] そして、上記発電層4は、上述したように、カーボンナノチューブ群により構成されており、以下、詳しく説明する。
- [0022] この発電層4におけるカーボンナノチューブ群11Gを構成するカーボンナノチューブ11としては、垂直配向性のもので且つ単層のもの（SWCNT：シングルウォールカーボンナノチューブ）が用いられ、しかもその内部の透光性電極2側にはn型ドーパント13が配置されるとともに金属電極3側にはp型ドーパント14が配置されている。すなわち、カーボンナノチューブ11に、n型ドーパント13およびp型ドーパント14が内包されている。
- [0023] 上記n型ドーパント13としては、カーボンナノチューブ11より電気陰性度が小さい金属、例えばBa, Ca, Cs, Fr, K, Li, Mg, Na, RbおよびSrのうち、いずれかの金属が用いられる。
- [0024] また、上記p型ドーパント14としては、カーボンナノチューブ11より電気陰性度が大きい元素、例えばCl, F, NおよびOのうち、いずれかが用いられる。
- [0025] 次に、上記発電層4の製造方法について、図2に基づき説明する。
- [0026] まず、発電層4の製造に用いられる蒸発装置について簡単に説明する。
- [0027] すなわち、図2に示すように、この蒸発装置21は、カーボンナノチューブ群11Gが配置される真空室22aを有する真空容器22と、この真空容器22内の気体を吸引管23を介して吸引する真空ポンプ24と、真空容器22の底壁部（下部）22bに設けられてn型ドーパント13を供給するための第1ドーパント供給部（蒸発部ともいえる）27と、真空容器22の上壁部（上部）22cに設けられてp型ドーパント14を真空室22aに供給するための第2ドーパント供給部28とから構成されている。
- [0028] 上記第1ドーパント供給部27は、上方に開口部41aを有するとともに当該開口部41aを開閉し得る開閉蓋（シャッターともいえる）42が設けられた容器部41と、この容器部41内の下部に配置されるとともにスイッチ43を介して電源44に接続された加熱手段としてのヒータ45とから構

成されている。

- [0029] したがって、容器部41内にn型ドーパント13の原料を充填しておき、ヒータ45により容器部41内を加熱すれば、n型ドーパント13は蒸発して分子レベルでカーボンナノチューブ11内に移動させることができる。
- [0030] また、上記第2ドーパント供給部28は、真空容器22の上壁部22cに設けられた筒状の導入部51および当該導入部51の内端開口部に設けられた開閉蓋（シャッターともいえる）52により構成され、またこの導入部51の外端には、ドーパント供給管53を介してp型ドーパントのガス供給源（例えば、ガスポンペなど）54が接続されている。
- [0031] したがって、開閉蓋52を開いて導入部51およびドーパント供給管53を介してガス供給源54からp型ドーパント14を供給すると、やはり、p型ドーパント14を分子レベルでカーボンナノチューブ11内に移動させることができる。
- [0032] すなわち、各ドーパント13, 14を各カーボンナノチューブ11に内包せさせることができる。
- [0033] また、上記真空容器22内の上下位置、すなわち第1ドーパント供給部27の直ぐ上方位置および第2ドーパント供給部28の直ぐ下方位置には、それぞれヒータ61, 62が配置されている。
- [0034] これら各ヒータ61, 62は、発電層4であるカーボンナノチューブ群11G全体を加熱するものであるが、特に、カーボンナノチューブ群11Gの端部を加熱することにより、開口しているカーボンナノチューブ11の端部を閉じることができる。
- [0035] 次に、ドーパントを注入して太陽電池を製造する方法、特に、発電層の製造方法について説明する。
- [0036] 図1に示すように、まず、シート状にされた垂直配向性のカーボンナノチューブ群11Gに保持部材15としての水ガラスなどの透明充填剤を注入して所定厚さの層状に保持（維持）する。
- [0037] そして、カーボンナノチューブ群11Gの保持部材15を溶剤（フッ酸な

どが用いられる)で溶かして、カーボンナノチューブ11の端部を露出させた後、強酸(硝酸などが用いられる)により各カーボンナノチューブ11の先端を開口させる。

[0038] 次に、この層状にされたカーボンナノチューブ群11Gを、例えば断熱材29を介して、真空容器22内の中間高さ位置に保持する。具体的には、保持部材15がねじ機構などを介して断熱材29に保持されることになる。

[0039] 次に、真空ポンプ24を駆動して真空室22aを粗引きした後、不活性ガス(例えば、アルゴンガス)にて置換し、所定の真空度、約0.001Pa以下の真空度になるまで真空引きを行う。

[0040] 真空度が十分な値になると、第1ドーパント供給部27の容器部41に設けられたヒータ45を作動させて、容器部41内のn型ドーパント13を昇華温度以上に加熱する。n型ドーパント13の昇華が始まると、容器部41の開閉蓋42を開くとともに、ドーパント供給部28における導入部51の開閉蓋52も開く。

[0041] すると、図2に示すように、n型ドーパント13が真空室22a内を上昇してカーボンナノチューブ11の下端開口部から内部に移動し(入り込み)安定状態となって、外に出てこなくなる。一方、上方からp型ドーパント14が真空室22a内に導かれ、やはり、カーボンナノチューブ11の上端開口部から内部に移動し安定状態となる。

[0042] なお、このとき、カーボンナノチューブ群11Gについては、その上下に配置されたヒータ61, 62により、所定温度に、例えば300℃程度に加熱されている。

[0043] したがって、カーボンナノチューブ11の上方位置にはp型ドーパント14が入り込むとともに下方位置にはn型ドーパント13が入り込んだ状態となる。

[0044] なお、n型ドーパント13およびp型ドーパント14を均等にカーボンナノチューブ11に内包させるために、それぞれの蒸気圧力が同一になるように、n型ドーパント13の温度が、またp型ドーパント14の供給圧力が制

御されている。

[0045] そして、全てのカーボンナノチューブ11にドーパント13, 14が内包されたと思われる時間（例えば、10時間程度）が経過すると、容器部41のヒータ45を停止させるとともに開閉蓋42を閉じ、また導入部51の開閉蓋52も閉じる。

[0046] 最後に、カーボンナノチューブ群11Gの上下に配置されたヒータ61, 62によりカーボンナノチューブ11の端部を局部的に加熱することにより、カーボンナノチューブ11の開口端を閉じることができる。なお、内包物はカーボンナノチューブ11の内部の方が安定であるため、閉じなくてもよい。

[0047] ところで、上記得られた発電層4を用いて太陽電池1を製造する場合、図1に示すように、垂直配向性のカーボンナノチューブ11により形成された層状のカーボンナノチューブ群11Gのp型ドーパント14を内包した側に、Al, Ag, Au, Pd, Cuなどのいずれからなる金属板3aに金属カーボンナノチューブ（MWCNT：マルチウォールカーボンナノチューブ）3bのペーストが塗布されてなる金属電極3を貼り付ける。また、カーボンナノチューブ群11Gのn型ドーパント13を内包した側に、透明基板2aの表面に透明導電膜2bが形成されてなる透光性電極2を貼り付ける。この透光性電極2の表面には補助電極71が設けられている。なお、透光性電極については、楕型または網目状の金属を用いることもできる。

[0048] このように、発電層4を、カーボンナノチューブ群により構成し、しかもカーボンナノチューブ11の一端側にn型ドーパントを内包させるとともに他端側にp型ドーパントを内包させるようにしたので、従来のように、ドーパントを外面に付着させるものとは異なり、酸化するのが防止されるため、耐久性が向上する。

実施例 2

[0049] 本発明の実施例2に係る太陽電池の主たる構成は、太陽光が入射される透光性を有する一方の電極部材とその反対側の他方の電極部材との間にカーボ

ンナノチューブ群により構成される発電層が配置され、しかもこれらカーボンナノチューブの中央部分にフラーレンを内包させ、且つそのフラーレンよりも一端側にn型ドーパントを内包させるとともにフラーレンよりも他端側にp型ドーパントを内包させたものである。

[0050] 図3に示すように、この太陽電池101は、太陽光の入射側に配置される透光性電極（一方の電極部材の一例）102と、太陽光の入射側とは反対側に配置される金属電極（他方の電極部材の一例）103と、これら透光性電極102と金属電極103との間に配置されるとともに垂直配向性のカーボンナノチューブが複数集められたカーボンナノチューブ群からなる発電層104とから構成されている。

[0051] 上記透光性電極102は、窓部材としての透明基板（ SiO_2 、ガラスなどが用いられる）102aと、この透明基板102aの表面に形成されたITOなどの透明導電膜102bとから構成されており、負の電極部である。

[0052] 上記金属電極103は、例えばAg, Al, Au, Cu, Pdなどのいずれかからなる金属板103aと、この金属板103aの表面に形成された金属カーボンナノチューブ103bとから構成されており、正の電極部である。

[0053] そして、上記発電層104は、上述したように、カーボンナノチューブ群により構成されており、以下、詳しく説明する。

[0054] この発電層104におけるカーボンナノチューブ群111Gを構成するカーボンナノチューブ111としては、垂直配向性のもので且つ単層のもの（SWCNT：シングルウォールカーボンナノチューブ）が用いられるとともに、その内部の中央部分（中央付近が好ましい）には当該カーボンナノチューブの内径より少し小さい外径を有する原子または分子として例えばフラーレン112が配置され、さらにカーボンナノチューブ111内のフラーレン112よりも透光性電極102側にはn型ドーパント113が配置されるとともにフラーレン112よりも金属電極103側にはp型ドーパント114が配置されている。このように、中央部分にフラーレン112が配置される

ことにより、この部分が i 型（真性半導体）となる。

- [0055] すなわち、カーボンナノチューブ 1 1 1 に、n 型ドーパント 1 1 3、フラーレン 1 1 2 および p 型ドーパント 1 1 4 が順に内包されており、つまり、カーボンナノチューブ 1 1 1 自身に p i n 接合（p 型部分、i 型部分、n 型部分）が形成されている。
- [0056] 上記 n 型ドーパント 1 1 3 としては、カーボンナノチューブ 1 1 1 より電気陰性度が小さい金属、例えば Ba, Ca, Cs, Fr, K, Li, Mg, Na, Rb および Sr のうち、いずれかの金属が用いられる。
- [0057] また、上記 p 型ドーパント 1 1 4 としては、カーボンナノチューブ 1 1 1 より電気陰性度が大きい元素、例えば Cl, F, N および O のうち、いずれかが用いられる。
- [0058] さらに、フラーレン 1 1 2 としては、C₂₀ または C₆₀ が用いられる。フラーレンのサイズは、当然ながら、カーボンナノチューブ 1 1 の内部に移動可能な大きさ（カーボンナノチューブの内径よりも少しだけ小さい外径を有するもの）にされるが、ドーパント 1 1 3, 1 1 4 の移動を阻止するために、できるだけ、大きいサイズのものが選ばれる。例えば、直径が 1 nm 以下のカーボンナノチューブに対しては、フラーレン C₂₀ が選択され、直径が 1 nm を越え 2 nm 以下のカーボンナノチューブに対しては、フラーレン C₆₀ が選択される。なお、フラーレン 1 1 2 以外のものとして、例えばカーボンナノチューブの外径が 0.8 ~ 2 nm である場合には、Au, Pt などのナノ粒子（外径が 0.5 ~ 1.8 nm 程度のもの）が用いられ、またカーボンナノチューブの外径が 0.4 ~ 0.82 nm である場合には、外径が 0.22 nm の Xe 原子が用いられる。なお、フラーレン以外の原子または分子としては、当然ながら、内包されたカーボンナノチューブ部分が i 型になるものが選択される。
- [0059] 次に、上記発電層 1 0 4 の製造方法について、図 4 および図 5 に基づき説明する。
- [0060] まず、発電層 1 0 4 の製造に用いられる蒸発装置について簡単に説明する

- 。
- [0061] すなわち、図4に示すように、この蒸発装置121は、カーボンナノチューブ群111Gが配置される真空室122aを有する真空容器122と、この真空容器122内の気体を吸引管123を介して吸引する真空ポンプ124と、真空容器122の底壁部(下部)122bに配置されて(設けられて)フラーレン112を供給するためのフラーレン供給部(蒸発部ともいえる)126およびn型ドーパント113を供給するための第1ドーパント供給部127と、真空容器122の上壁部(上部)122cに設けられてp型ドーパント114を真空室122aに供給するための第2ドーパント供給部128とから構成されている。
- [0062] 上記フラーレン供給部126は、上方に開口部131aを有するとともに当該開口部131aを開閉し得る開閉蓋(シャッターともいえる)132が設けられた容器部131と、この容器部131内の下部に配置されるとともにスイッチ133を介して電源134に接続された加熱手段としてのヒータ135とから構成されている。
- [0063] したがって、容器部131内にフラーレン112を充填しておき、ヒータ135により容器部131内を加熱すれば、フラーレン112が昇華されて分子レベルでカーボンナノチューブ111内に移動させることができる。
- [0064] また、上記第1ドーパント供給部127は、上方に開口部141aを有するとともに当該開口部141aを開閉し得る開閉蓋(シャッターともいえる)142が設けられた容器部141と、この容器部141内の下部に配置されるとともにスイッチ143を介して電源144に接続された加熱手段としてのヒータ145とから構成されている。
- [0065] したがって、図5に示すように、容器部141内にn型ドーパント113の原料を充填しておき、ヒータ145により容器部141内を加熱すれば、n型ドーパント113は蒸発して分子レベルでカーボンナノチューブ111内に移動させることができる。
- [0066] また、上記第2ドーパント供給部128は、真空容器122の上壁部12

2cに設けられた筒状の導入部151および当該導入部151の内端開口部に設けられた開閉蓋（シャッターともいえる）152により構成され、またこの導入部151の外端には、ドーパント供給管153を介してp型ドーパントのガス供給源（例えば、ガスボンベなど）154が接続されている。

[0067] したがって、開閉蓋152を開いて導入部151およびドーパント供給管153を介してガス供給源154からp型ドーパント114を供給すると、やはり、p型ドーパント114を分子レベルでカーボンナノチューブ111内に移動させることができる。

[0068] 言い換えれば、フラーレン112および各ドーパント113、114を各カーボンナノチューブ111に内包せさせることができる。

[0069] また、上記真空容器122内の上下位置、すなわちフラーレン供給部126および第1ドーパント供給部127の直ぐ上方位置および第2ドーパント供給部128の直ぐ下方位置には、それぞれヒータ161、162が配置されている。

[0070] これら各ヒータ161、162は、発電層104であるカーボンナノチューブ群111G全体を加熱するものであるが、特に、カーボンナノチューブ群111Gの端部を加熱することにより、開口しているカーボンナノチューブ111の端部を閉じることができる。

[0071] 次に、ドーパントを注入して太陽電池を製造する方法、特に、発電層の製造方法について説明する。

[0072] 図3に示すように、まず、シート状にされた垂直配向性のカーボンナノチューブ群111Gに保持部材115としての水ガラスなどの透明充填剤を注入して所定厚さの層状に保持（維持）する。

[0073] そして、カーボンナノチューブ群111Gの保持部材115を溶剤（フッ酸などが用いられる）で溶かして、カーボンナノチューブ111の端部を露出させた後、強酸（硝酸などが用いられる）により各カーボンナノチューブ111の先端を開口させる。

[0074] 次に、この層状にされたカーボンナノチューブ群111Gを、例えば断熱

材129を介して、真空容器122内の中間高さ位置に保持する。具体的には、保持部材115がねじ機構などを介して断熱材129に保持されることになる。

[0075] 次に、真空ポンプ124を駆動して真空室122aを粗引きした後、不活性ガス（例えば、アルゴンガス）にて置換し、所定の真空度、約0.001 Pa以下の真空度になるまで真空引きを行う。

[0076] 真空度が十分な値になると、フラーレン供給部126の容器部131に設けられたヒータ135を作動させて、当該容器部131を500℃に加熱する。500℃になると、フラーレン112は昇華するため、開閉蓋132を開いて真空室122a内にフラーレン112を供給する。

[0077] なお、このとき、カーボンナノチューブ群111Gについては、その上下に配置されたヒータ161, 162により、所定温度に、例えば300℃程度に加熱される。

[0078] 容器部131から放出されたフラーレン112が真空容器122内に保持されたカーボンナノチューブ111の内部に、少なくとも1個以上移動したと思われる時間（例えば、5時間程度）が経過するまでは、フラーレン112の供給状態を維持する。

[0079] そして、フラーレン112がカーボンナノチューブ群111Gに内包されたと思われる時間が経過すると、容器部131のヒータ135を切るとともに、開閉蓋132を閉じる。

[0080] 次に、再度、真空室122a内の真空度が所定値以下であることを確認した後（勿論、所定値以下でない場合には、真空引きが行われる）、第1ドーパント供給部127の容器部141に設けられたヒータ145を作動させて、容器部141内のn型ドーパント113を昇華温度以上に加熱する。n型ドーパント113の昇華が始まると、容器部141の開閉蓋142を開くとともに、第2ドーパント供給部128における導入部151の開閉蓋152も開く。

[0081] すると、図5に示すように、n型ドーパント113が真空室122a内を

上昇してカーボンナノチューブ 1 1 1 の下端開口部から内部に移動し（入り込み）安定状態となって、外に出てこなくなる。一方、上方から p 型ドーパント 1 1 4 が真空室 1 2 2 a 内に導かれ、やはり、カーボンナノチューブ 1 1 1 の上端開口部から内部に移動し安定状態となる。

[0082] したがって、カーボンナノチューブ 1 1 1 のフラレン 1 1 2 より上方位置には p 型ドーパント 1 1 4 が入り込み、中間位置のフラレン 1 1 2 の下方位置には n 型ドーパント 1 1 3 が入り込んだ状態となる。

[0083] なお、n 型ドーパント 1 1 3 および p 型ドーパント 1 1 4 を均等にカーボンナノチューブ 1 1 1 に内包させるために、それぞれの蒸気圧力が同一になるように、n 型ドーパント 1 1 3 の温度および p 型ドーパント 1 1 4 の供給圧力がそれぞれ制御されている。

[0084] そして、全てのカーボンナノチューブ 1 1 1 にドーパント 1 1 3, 1 1 4 が内包されたと思われる時間（例えば、10 時間程度）が経過すると、容器部 1 4 1 のヒータ 1 4 5 を停止させるとともに開閉蓋 1 4 2 を閉じ、また導入部 1 5 1 の開閉蓋 1 5 2 も閉じる。

[0085] 最後に、カーボンナノチューブ群 1 1 1 G の上下に配置されたヒータ 1 6 1, 1 6 2 によりカーボンナノチューブ 1 1 1 の端部を局部的に加熱することにより、カーボンナノチューブ 1 1 1 の開口端を閉じることができる。なお、内包物はカーボンナノチューブ 1 1 1 の内部の方が安定であるため、閉じなくてもよい。

[0086] ところで、上記得られた発電層 1 0 4 を用いて太陽電池 1 0 1 を製造する場合、図 3 に示すように、垂直配向性のカーボンナノチューブ 1 1 1 により形成された層状のカーボンナノチューブ群 1 1 1 G の p 型ドーパント 1 1 4 を内包した側に、Al, Ag, Au, Pd, Cu などのいずれかからなる金属板 1 0 3 a に金属カーボンナノチューブ（MWCNT：マルチウォールカーボンナノチューブ）1 0 3 b のペーストが塗布されてなる金属電極 3 を貼り付ける。また、カーボンナノチューブ群 1 1 1 G の n 型ドーパント 1 1 3 を内包した側に、透明基板 1 0 2 a の表面に透明導電膜 1 0 2 b が形成され

てなる透光性電極 102 を貼り付ける。この透光性電極 102 の表面には補助電極 171 が設けられている。なお、透光性電極については、楕型または網目状の金属を用いることもできる。

[0087] このように、発電層 104 を、カーボンナノチューブ群 111G により構成し、しかもカーボンナノチューブ 111 の中間位置にフラーレン 112 を内包させ、さらにフラーレン 112 より一端側に n 型ドーパント 113 を内包させるとともに、フラーレン 112 より他端側に p 型ドーパント 114 を内包させるようにしたので、従来のように、ドーパントを外面に付着させるものとは異なり、酸化するのが防止されるため、耐久性が向上する。しかも、n 型ドーパントと p 型ドーパントは、フラーレンを介して両側に確実に分離された状態で配置されるため、両ドーパントが混在する場合に比べて、発電効率が向上する。

[0088] さらに、発電層における各カーボンナノチューブの金属電極側に n 型部分を形成するとともに透光性電極側に p 型部分を形成し、且つそれぞれの間部分にフラーレンを内包させて i 型部分としたので、カーボンナノチューブを p n 接合とする場合よりも電位勾配が緩やかにしかもその範囲が長くなるため（p n 接合の場合、電位勾配が急峻で短い範囲しかないので、この短い範囲で吸収した光しか利用できない）、すなわち太陽光を吸収できる範囲が長くなるため、太陽光の持つエネルギーの変換効率の向上を図ることができる。

実施例 3

[0089] 本発明の実施例 3 に係る発電層およびそれを用いた太陽電池について説明する。

[0090] 上述した実施例 2 においては、発電層の一方の表面に透光性電極を配置するとともに、他方の表面に金属電極を配置したが、本実施例 3 に係る太陽電池においては、発電層の一方の表面に透光性を有する透光性部材を配置するとともに、他方の表面には、正の電極部および負の電極部からなる電極部材を配置したものである。なお、本実施例 3 における発電層のカーボンナノチ

ューブ群の構成については、実施例2で説明したものと同一であるため、その詳しい説明を省略する。

[0091] 図6に示すように、本実施例3に係る太陽電池181の主たる構成は、複数のカーボンナノチューブ191からなるカーボンナノチューブ群191Gにより構成される発電層184を、太陽光の入射側に配置される窓部材としての透光性部材(SiO₂、ガラスなどの透明基板が用いられる)182と、太陽光の入射側とは反対側に配置される電極部材183との間に配置し、且つ上記電極部材183を正の電極部186および負の電極部187により構成したものである。

[0092] 勿論、各カーボンナノチューブ191の中央部分には、フラーレン192が内包され、且つ当該フラーレン192よりも一端側(太陽光の入射側とは反対側)にn型ドーパント193が内包されるとともにその他端側(太陽光の入射側)にはp型ドーパント194が内包されている。

[0093] そして、上記発電層184を構成するカーボンナノチューブ群191Gの電極部材183側の一端部であるn型部分が、当該一端部と同一極性である負の電極部187に接触され、且つカーボンナノチューブ群191Gの透光性部材182側の他端部であるp型部分と同一極性である正の電極部186の表面に絶縁材188が配置されるとともに、当該p型部分と正の電極部186とが導電部材189により接続されたものである。

[0094] 具体的に言えば、カーボンナノチューブ群191Gのn型ドーパント193が内包された部分は負の電極部187に電氣的に導通され、p型ドーパント194が内包された部分は導電部材189を介して正の電極部186に電氣的に導通されている。

[0095] すなわち、負の電極部187はカーボンナノチューブ群191Gの一端部に直接に接触されるとともに、正の電極部186とカーボンナノチューブ群191Gの他端部とは、カーボンナノチューブ群191Gの一端部であるn型部分を挿通され且つ表面に絶縁処理が施された導電部材189を介して電氣的に導通されている。

- [0096] この導電部材 189 は、正の電極部 186 の表面に所定間隔おきに立設されて当該正の電極部 186 とカーボンナノチューブ群 191G の p 型部分とを電氣的に接続するための導電性の金属ピン（電極ピンともいえる）189a と、カーボンナノチューブ群 191G の n 型部分およびフラーレン 192 が内包された i 型部分に対応する上記金属ピン 189a の外周面に形成された絶縁膜 189b とから構成されている。勿論、金属ピン 189a は、カーボンナノチューブ群 191G の n 型部分および i 型部分の合計厚さよりも長くされている。また、正の電極部 186 とカーボンナノチューブ群 191G の n 型部分とは、絶縁材 188 により導通しないようにされている。
- [0097] ところで、発電層 184 の製造方法については、基本的には、上述した実施例 2 で説明した製造方法と略同じであるが、導電部材 189 については、カーボンナノチューブ群 191G を保持部材 195 にて保持する前に、シート状にされたカーボンナノチューブ群 191G に突き立てられる（刺される）。
- [0098] この構成により、両電極部 186, 187 が片面に配置される場合でも、カーボンナノチューブ群 191G での pin 接合領域は電極部材 183 の全面に亘って形成されることになり、発電効率が低下することはない。
- [0099] この太陽電池 181 の構成によると、実施例 2 で説明した効果に加えて、正の電極部 186 および負の電極部 187、つまり電極部材 183 を発電層 184 の一方の表面（裏面）に配置したので、従来、必要とされた透明電極または櫛型電極などが不要となり、製造コストの低減化を図ることができる。
- [0100] さらに、透明電極を必要としないので、その分、電力損失も少なくなるとともに、櫛型電極のように、電極そのものに太陽光が遮蔽されることがないので、発電効率が低下するのを防止することができる。
- [0101] ところで、上述した実施例 3 に係る発電層 184 を構成するカーボンナノチューブ群 191G については、電極部材 183 側を n 型にするとともに、透光性部材 182 側を p 型にしたが、電極部材 183 側を p 型にするととも

に、透光性部材 182 側を n 型にしてもよい。

[0102] この実施例 3 に係る太陽電池の構成を概略的に説明すると以下のようになる。

[0103] すなわち、この太陽電池は、発電層を、光の入射側に配置される透光性部材と、光の入射側とは反対側に配置される電極部材との間に配置し、

上記電極部材を正の電極部および負の電極部により構成し、

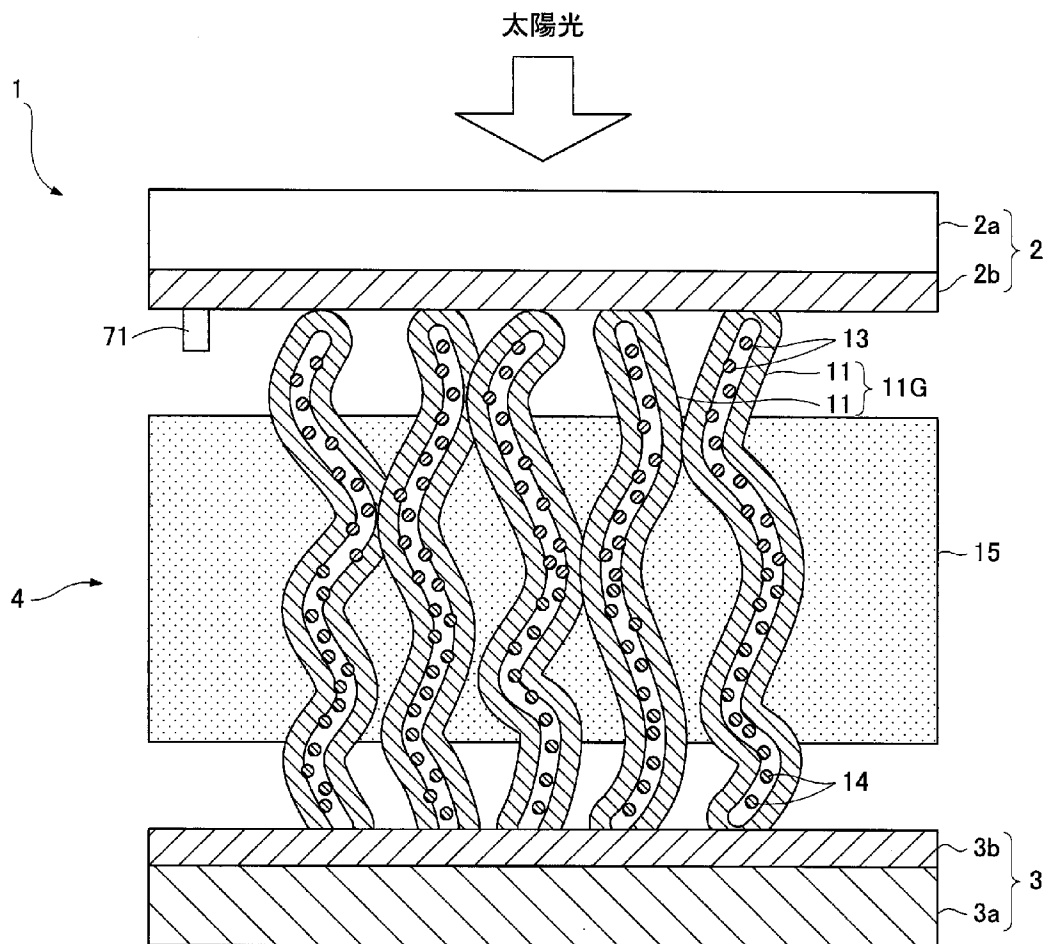
上記発電層を構成するカーボンナノチューブ群の電極部材側の端部を、当該端部と同一極性の正の電極部または負の電極部に接触させ、上記カーボンナノチューブ群の透光性部材側の端部と同一極性の負の電極部または正の電極部の表面に絶縁材を配置するとともに、当該端部と同一極性の負の電極部または正の電極部とを導電部材により接続したものである。

請求の範囲

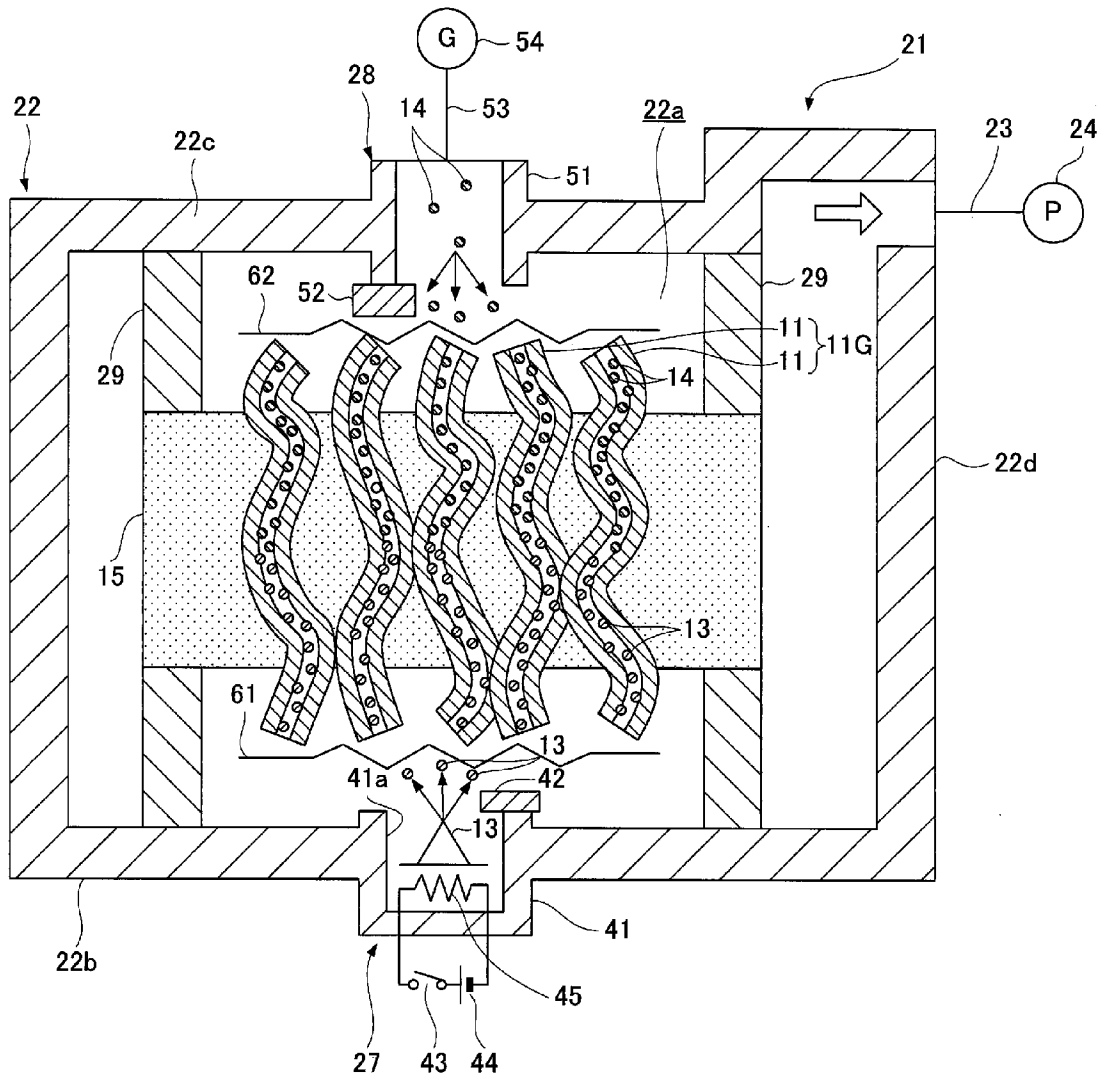
- [請求項1] カーボンナノチューブ群により構成される太陽電池の発電層であつて、
- 上記カーボンナノチューブ群を構成するカーボンナノチューブとして垂直配向性のものを用い、且つこれらカーボンナノチューブの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させたことを特徴とする。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の太陽電池の発電層において、
- n 型ドーパントとしてカーボンナノチューブより電気陰性度が小さい元素を用いるとともに、p 型ドーパントとしてカーボンナノチューブより電気陰性度が大きい元素を用いたことを特徴とする。
- [請求項3] 請求項 1 に記載の太陽電池の発電層において、
- カーボンナノチューブに内包された n 型ドーパントと p 型ドーパントとの間に、当該カーボンナノチューブの内径に近い径を有する原子または分子を内包させたことを特徴とする。
- [請求項4] 請求項 3 に記載の太陽電池の発電層において、
- カーボンナノチューブの内径に近い径を有する原子または分子がフラーレンであることを特徴とする。
- [請求項5] 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の太陽電池の発電層の製造方法であつて、
- 垂直配向性のカーボンナノチューブが複数集められてなるカーボンナノチューブ群を保持部材により層状に保持させるとともに、この層状に保持されたカーボンナノチューブ群を真空容器内に配置し、
- 次に真空容器に設けられた第 1 ドーパント供給部から n 型ドーパントを供給するとともに真空容器に設けられた第 2 ドーパント供給部から p 型ドーパントを供給することにより、カーボンナノチューブの一端側に n 型ドーパントを内包させるとともに他端側に p 型ドーパントを内包させることを特徴とする。

- [請求項6] 請求項5に記載の太陽電池の発電層の製造方法において、
n型ドーパントおよびp型ドーパントを内包させる前に、カーボンナノチューブに、当該カーボンナノチューブの内径に近い径を有する原子または分子を内包させることを特徴とする。
- [請求項7] 請求項1乃至4のいずれかに記載の発電層を有する太陽電池であって、
光の入射側に配置される透光性を有する一方の電極部材と、光の入射側とは反対側に配置される他方の電極部材との間に配置したことを特徴とする。
- [請求項8] 請求項1乃至4のいずれかに記載の発電層を有する太陽電池であって、
発電層を、光の入射側に配置される透光性部材と、光の入射側とは反対側に配置される電極部材との間に配置し、
上記電極部材を正の電極部および負の電極部により構成し、
上記発電層を構成するカーボンナノチューブ群の電極部材側の端部を、当該端部と同一極性の正の電極部または負の電極部に接触させ、
上記カーボンナノチューブ群の透光性部材側の端部と同一極性の負の電極部または正の電極部の表面に絶縁材を配置するとともに、当該端部と同一極性の負の電極部または正の電極部とを導電部材により接続したことを特徴とする。

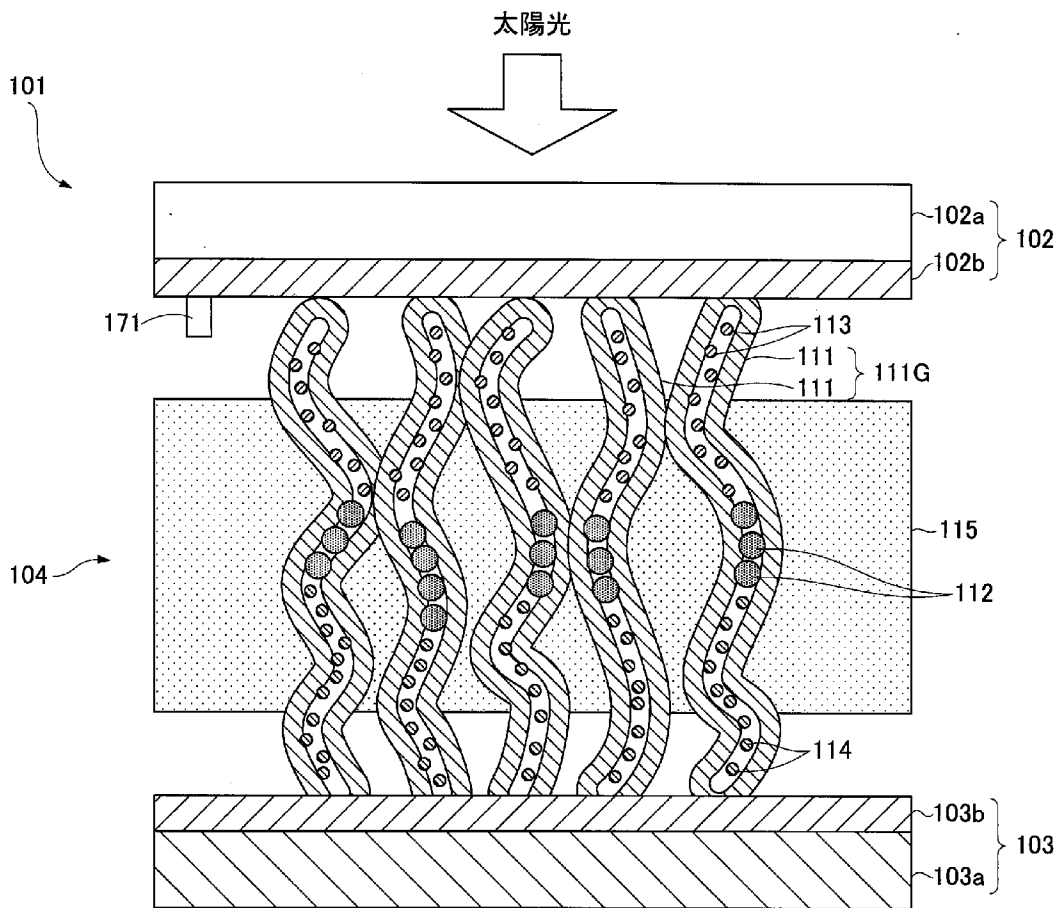
[図1]



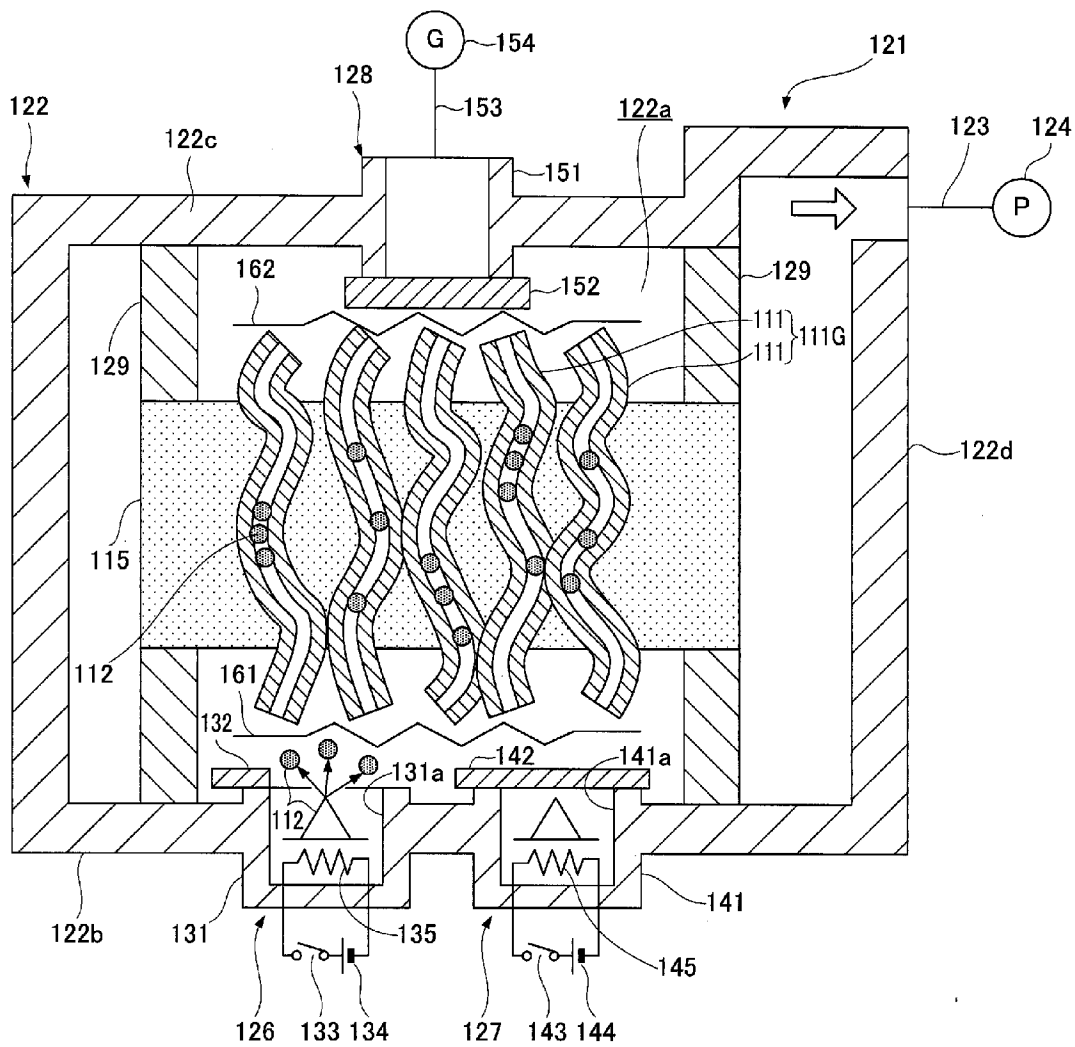
[図2]



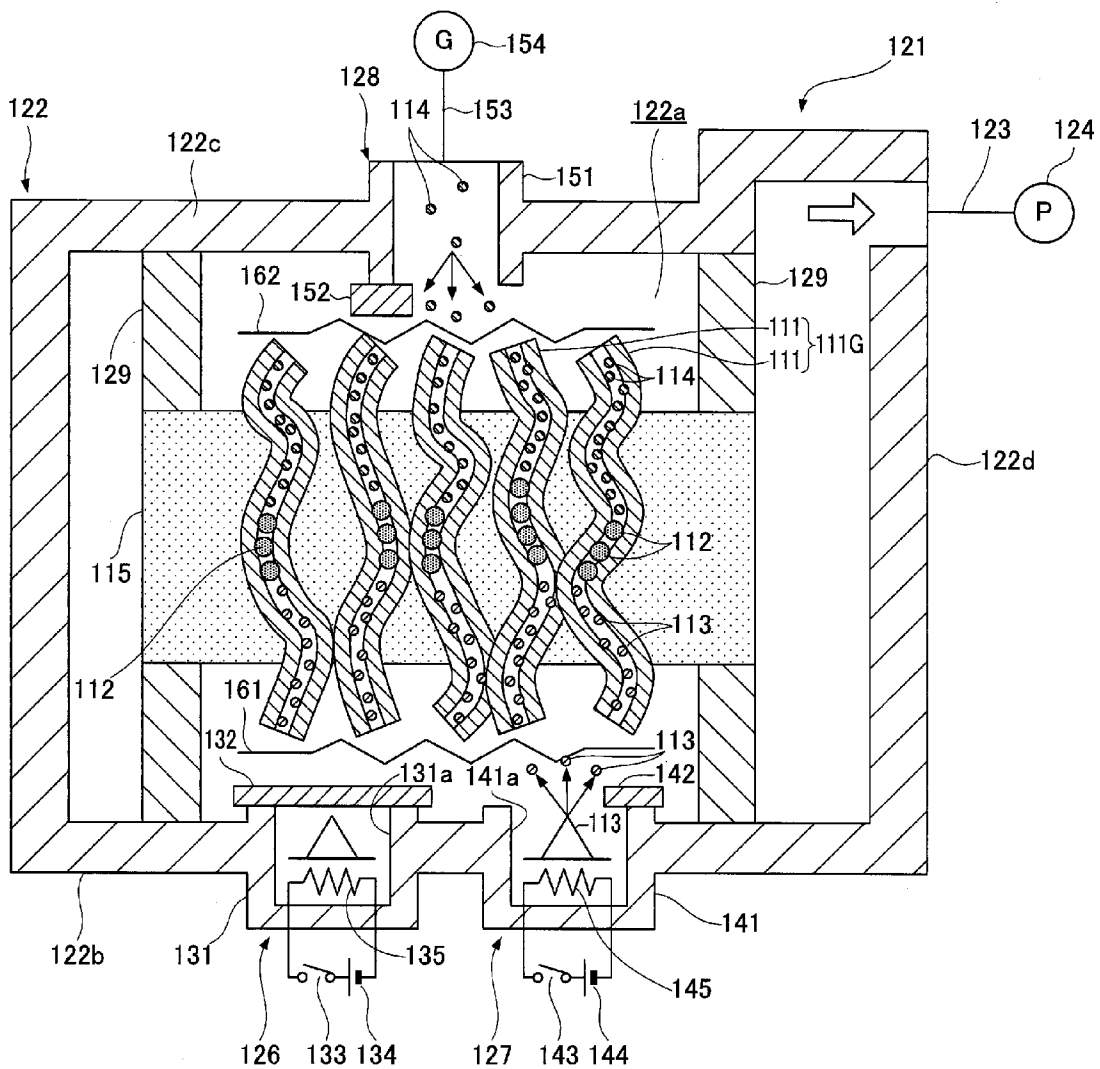
[図3]



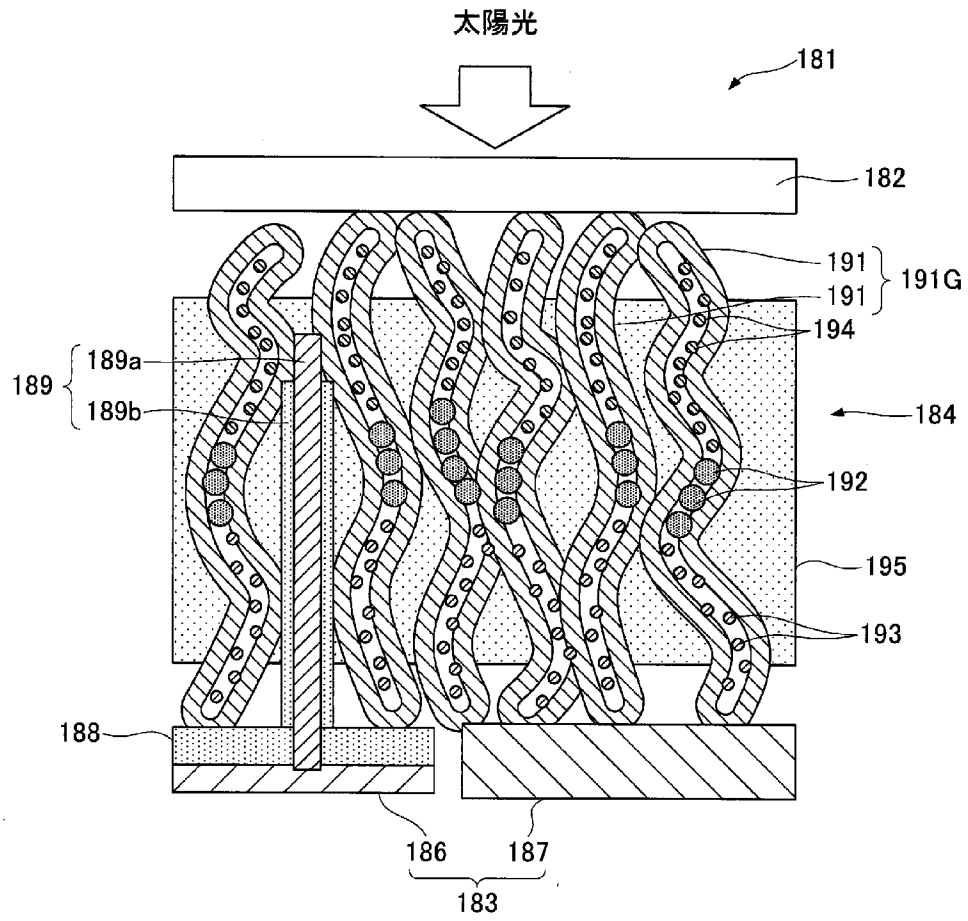
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)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, B82Y30/00, B82Y40/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2011-44511 A (Hitachi Zosen Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraphs [0058] to [0062]; fig. 6 & US 2012/0145230 A1 & WO 2011/021454 A1 & CN 102473752 A & KR 10-2012-0041694 A	1, 2, 7 3-6, 8
Y	JP 2002-97010 A (Japan Science and Technology Corp.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims; paragraphs [0022] to [0025] & WO 2002/024574 A1	1, 2, 7
Y	JP 2010-56478 A (Japan Science and Technology Agency), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0002] to [0003] (Family: none)	1, 2, 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 September, 2013 (30.09.13)Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)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, B82Y30/00, B82Y40/00		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 A	JP 2011-44511 A (日立造船株式会社) 2011.03.03, 【0058】 - 【0062】、 図 6 & US 2012/0145230 A1 & WO 2011/021454 A1 & CN 102473752 A & KR 10-2012-0041694 A	1, 2, 7 3-6, 8
Y	JP 2002-97010 A (科学技術振興事業団) 2002.04.02, 【特許請求の 範囲】、【0022】 - 【0025】 & WO 2002/024574 A1	1, 2, 7
Y	JP 2010-56478 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2010.03.11, 【0002】 - 【0003】 (ファミリーなし)	1, 2, 7
<input 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	30.09.2013	国際調査報告の発送日
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) 道祖土 新吾	2 K 9 8 1 4
		電話番号 03-3581-1101 内線 3255